

광전극 폭 변화에 따른 W-상호연결 염료감응 태양전지 모듈의 전기적 특성 연구

오병윤^{1,a}, 김상기¹, 김두근²

¹ (주)링크라인아이엔씨 광부품연구소

² 한국광기술원 광융합시스템 연구센터

Study on the Electrical Properties of W-interconnected DSSC Modules According to Variation of the Working Electrode Width

Byeong-Yun Oh¹, Sang-Ki Kim¹, and Doo-Gun Kim²

¹ Renewable Energy Team, Research and Development Division, LINKLINE I&C, Gwangju 500-470, Korea

² Photonics Fusion System Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Korea

(Received March 18, 2013; Revised March 23, 2013; Accepted March 24, 2013)

Abstract: In this study, the W-interconnected dye-sensitized solar cell (DSSC) modules composed of a number of rectangular cells connected in series were investigated, where neighboring cells are processed in reverse. The DSSC modules, a module of dimension about 200 mm × 200 mm, were fabricated with different working electrode width ranging from 5 mm to 21 mm. The short-circuit current of the module increased as the working electrode width increased. Whereas, the decrease in the working electrode width resulted in the increase of the conversion energy efficiency, fill factor, and open-circuit voltage, which is explained by the fact that the possibility that electrons are recombined along their path on the transparent conductive oxide substrate decreases. The module with the conversion energy efficiency of 3.59% was obtained with the working electrode width of 5 mm.

Keywords: Dye-sensitized solar cell (DSSC), W-interconnected DSSC module, Working electrode width, Electrical property

1. 서 론

인류가 시작되면서 화석연료를 사용한 연소기술의 발전은 인류의 생활을 윤택하게 만들었다. 그러나 대

부분의 화석연료는 그 매장량의 한계를 가지고 있으며, 무분별한 사용은 지구온난화 및 환경에 커다란 문제를 야기시키고 있다. 세계의 연구진들은 환경오염을 일으키지 않으면서 인류가 필요로 하는 에너지를 충분히 공급하기 위한 연구를 시작하였으며, 태양, 수력, 풍력, 조력 그리고 지력을 이용한 그린에너지 생산 연구에 박차를 가하고 있는 실정이다 [1]. 현재 전 세계적으로 태양광발전시설은 국가의 정책 보조에 의해 추진되고 있으나, 앞으로 신재생에너지 시장에서 경제성을 확보하기 위해서는 염료감응 태양전지

a. Corresponding author; ohnleeu@nate.com

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

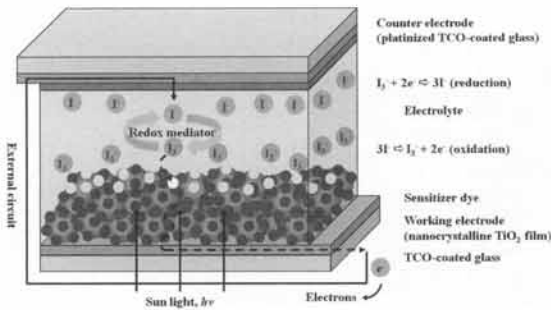


Fig. 1. Structure and working principle of DSSC.

(dye-sensitized solar cells, DSSC)와 같은 저가의 고효율 태양전지 개발 기술이 절실히 요구된다. 염료감응 태양전지는 기존의 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 변환효율을 가지면서 제조 단가가 실리콘 태양전지보다 저렴한 수준이며, 저온 및 비진공 공정으로 이루어지므로 초기 투자비 부담이 적다. 나노기술을 이용한 다중접합 박막 기술로서 일본, 미국, 유럽 등이 초기에는 실리콘 태양전지와 박막 태양전지에 집중되어 있으나, 최근에 염료감응 태양전지 등에 관심이 커지고 있다. 염료감응 태양전지는 유기염료와 나노 다공층으로 인해 표면의 빛 반사가 어려워 낮은 입사각에서도 빛의 흡수율이 높으며, 산란광이나 확산광이 대부분을 차지하는 구름 낀 날에도 빛의 이용률이 높다. 또한, 유연성이 가능하기 때문에 휴대용 기기 보조전원 등 응용 범위가 다양하고 경량화가 가능하다.

그림 1은 염료감응 태양전지의 구조 및 작동원리를 나타내고 있다. 이산화 타이타늄 (TiO₂) 나노입자 반도체 산화물 표면에 화학적으로 흡착된 염료분자에 태양광 (가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자 (electron)-홀 (hole) 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 주입된 전자는 나노입자 간 계면을 통하여 투명전도막 (transparent conductive oxide, TCO)으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 산화된 염료분자는 전해질 I⁻에 의해 다시 환원되어 중성분자가 된다. 생성된 전자는 외부회로를 통하여 양극으로 이동하고 확산에 의해 양극 표면에 도달한 산화된 전해질 I₃⁻를 환원시키게 된다. 양극은 백금 (Pt) 나노입자로 환원반응의 촉매 역할을 한다 [2].

그림 1과 같이 단위전지의 경우 발생하는 전압이 ~0.9 V까지 출력이 가능하지만, 실생활에 사용하기에는 너무나 작은 전압이기 때문에 상용화하기 위해

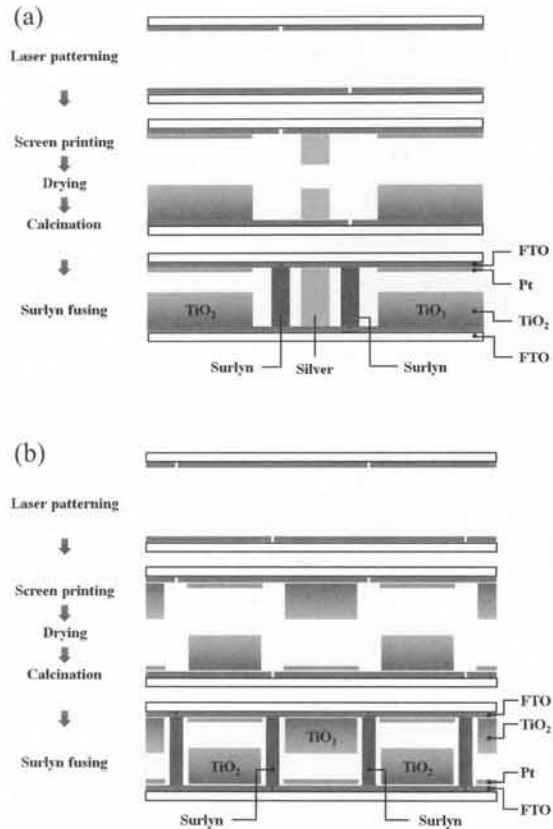


Fig. 2. Structure of DSSC modules. (a) Z-interconnected module, (b) W-interconnected module.

서는 염료감응 태양전지 모듈 개발이 필수적이다 [3]. 모듈의 구조는 Z, W, Parallel, 그리고 Monolithic 상호연결 모듈 등이 있다. 대부분 높은 출력전압으로 인해 Z-상호연결 모듈이 많이 연구 개발되고 있으나, 그림 2(a)와 같이 전도매체 (conducting medium)를 보호하기 위한 실링제 사용으로 인해 셀 간 (cell-to-cell)에 3개의 층 (Surlyn/Silver/Surlyn)이 형성되어 유효면적 (effective dimension)이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 전도매체를 사용하지 않는 W-상호연결 모듈을 제작하여 전기적 특성을 평가하였다. 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이, 이 모듈은 구조가 간단하며, 제작이 쉽고, 전도매체를 없기 때문에 셀 간 간격을 좁힐 수 있어 높은 유효면적을 확보할 수 있다. 일반적으로 모듈의 광전변환 효율을 향상시키기 위해서 광전극 셀의 폭이 10 mm 미만으로 설계되어지는 데, 이로 인해 동일면적내의 집적도가 높아져 전압이

상승하고 전자손실이 적어 에너지변환효율이 증가하게 된다 [4]. 반면 동일면적내의 집적도가 떨어지는 모듈에 비해 셀당 생성되는 전류의 양은 작아지게 된다. 염료감응 태양전지를 보조 배터리 (auxiliary battery)를 응용하기 위해서 통합 (integration)할 경우 태양전지의 효율도 중요하지만, 생성되는 전류의 양도 중요하므로 광전극의 폭을 5 mm에서 21 mm까지 변화하여 생성되는 전류의 변화량을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 염료감응 태양전지 제작

W-상호연결 염료감응 태양전지 모듈은 그림 3과 같은 방법으로 제작되었다. 모듈의 크기는 광전극 폭에 따라 약간의 차이는 있지만, 약 200 mm × 200 mm 면적으로 제작되었다.

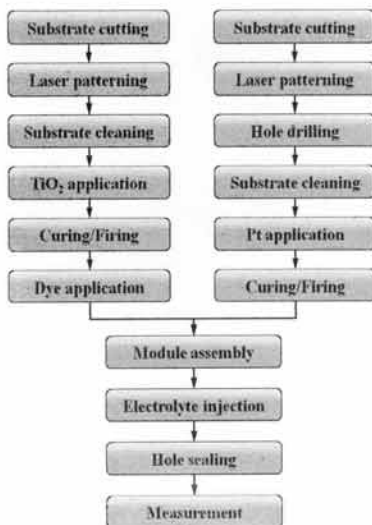


Fig. 3. Fabrication procedure of DSSC module.

우선, 불소 주석 산화물 (FTO) 유리 ($8 \Omega/\text{sq.}$, 두께 2.2 mm, Pilkington)에 존재하는 유기 오염물들을 제거하기 위해서 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 10분 간씩 초음파 세척하였다. 레이저 스크라이빙 장비 (laser scribing system, Dyesol)를 이용하여 유리표면에 증착된 FTO막을 일정한 간격으로 패터닝한 후 불순물을 제거하기 위해서 동일한 방법으로 세척하였다.

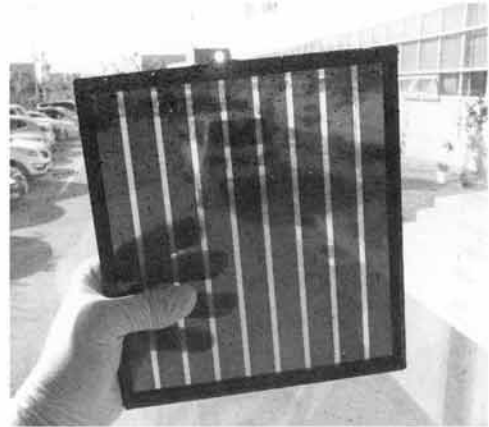


Fig. 4. W-interconnected DSSC module composed of 9 rectangular cells connected in series with LED and frame.

스크린 프린팅 방법을 이용하여 티타니아 (TiO_2 , TTP-20N, 이엔비코리아) 페이스트를 패터닝된 FTO 유리기판 위에 인쇄하여 광전극을 형성하였다. 인쇄 횟수에 따라서 광전극의 두께 조절이 가능하며, 광전극의 두께는 염료가 흡착할 수 있는 영역을 제공하므로 에너지변환효율과 투과도에 영향을 미치게 된다. 최적의 조건을 도출하기 위해 인쇄 횟수를 달리하여 박막의 두께를 조절하였다. 상대전극은 백금 (platisol T/SP, Solaronix) 페이스트를 이용하여 FTO 유리기판에 인쇄하였다. 외부 회로를 연결하기 위한 버스바 (busbar)는 은 (silver, Heraeus) 페이스트를 사용하여 인쇄하였다.

인쇄를 마친 FTO 유리기판은 120°C 에서 10분 간 건조시킨 후 400°C 에서 30분 간 소성하였다. 소성된 기판을 0.5 mM T719 (ruthenizer, TNF) 염료에 침지시켜 40°C 에서 4시간 동안 염료를 흡착시킨 후, 무수에탄올을 이용하여 세척하였다. 염료가 흡착된 광전극 기판과 상대전극 기판을 $60 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 Surlyn(meltonix 1170-60 series, Solaronix)을 사용하여 120°C 에서 10분 간 열을 가해 접합하였다. 최종적으로 전해질을 주입하고 외부를 실링하여 염료감응 태양전지 모듈을 제작하였다. 사용한 전해액은 acetonitrile 용액 내에 0.6 M IonLic DMPII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, Solaronix), 0.1 M lithium iodide(LiI), 0.05 M iodine(I_2), 0.5 M 4-tert-Butylpyridine으로 구성되어 있다. 그림 4는 완성된 W-상호연결 모듈을 보여주고 있다.

2.2 염료감응 태양전지 모듈 특성 평가

소성된 TiO₂ 박막은 주사전자현미경 (FE-SEM, Quanta 200)을 이용해서 박막의 두께를 관찰하였고, 흡수율은 UV-vis 분광기 (UV-2600, Shimadzu)를 이용하여 400~700 nm 파장에서 측정되었다. 염료감응 태양전지 모듈 측정은 AM 1.5 (100 mW/cm²) solar simulator (WXS-450S-65, WACOM)를 이용하여 측정되었으며, 충전율 (FF, fill factor)과 에너지 변환효율(η)은 아래의 식을 이용해서 계산되었다 [5].

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_o} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서 J_{sc} 는 단락전류밀도, V_{oc} 는 개방전압, P_o 는 입사되는 태양광에너지이다.

3. 결과 및 고찰

염료감응 태양전지 모듈제작에 앞서 광전극의 두께를 결정하는 것은 모듈의 전기적 특성에 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 인자이다.

그림 5(a)~(c)는 광전극 TiO₂ 페이스트를 이용하여 인쇄 횟수에 따른 박막의 두께 변화를 보여주고 있다. 그림 5(d)는 인쇄 횟수가 증가함에 따라 광전극의 두께가 비례적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 따라서, 박막의 두께가 두꺼울수록 염료의 흡착량이 증가하게 되며 이로 인해 생성되는 전자의 수가 증가하기 때문에 모듈의 에너지변환효율은 증가하게 된다. 높은 에너지변환효율을 확보하기 위해서는 광전극의 두께는 일반적으로 대략 10 μ m를 사용하는데, 염료를 흡착하게 되면 흡수율이 증가하게 된다. 본 연구에서는 공정효율 및 경제성을 고려해서 인쇄 횟수는 3회로 선정하였으며, 이때 광전극의 두께는 대략 7.1 μ m였다. 실제로 광전극 두께를 더 두껍게 하면 에너지 변환효율은 증가하게 되는 반면 투과율은 상대적으로 감소하게 된다. 외부전선을 연결하기 위한 버스바는 은 (Ag) 페이스트를 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 2회 인쇄하였다. 그 두께는 대략 10 μ m였다. Ag 페이스트는 외부전선을 연결하기 위한 전극

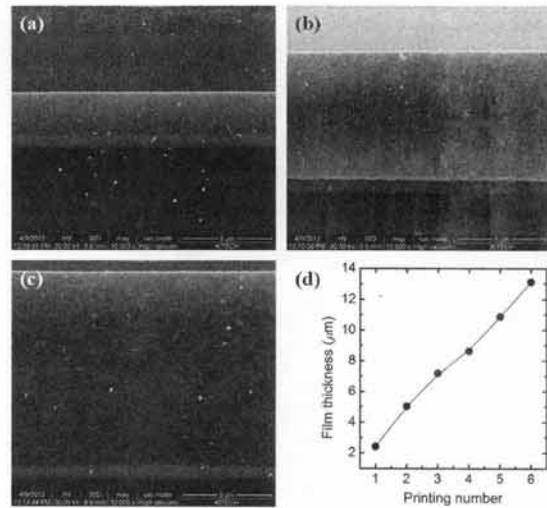


Fig. 5. Cross-sectional FE-SEM photograph of TiO₂ film as a function of the printing number. (a) 1 time, (b) 3 times, (c) 5 times, (d) relationship between the printing number and the TiO₂ film thickness.

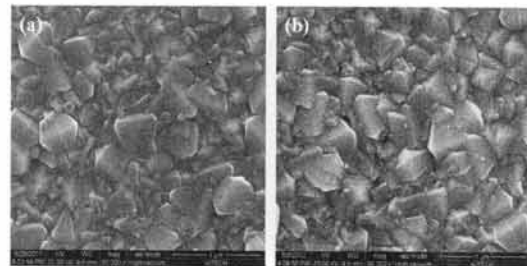


Fig. 6. Surface morphology of films. (a) FTO film, (b) FTO film coated by Pt dots after calcination.

으로도 사용되지만, 직렬로 상호 연결되는 Z-타입 모듈의 경우 셀과 셀 사이로 전자를 이동시켜 주는 역할도 한다. 외부전선을 연결하기 위한 버스바로 사용되는 Ag 페이스트는 1회 인쇄 후 400°C에서 소성되면 대략 면저항이 10 Ω /sq. 이하이며, 2회 인쇄하게 되면 1 Ω /sq. 이하로 감소하게 된다. 이 경우 FTO 유리기관의 면저항값보다 훨씬 적은 저항값을 가지게 되므로, 전극재료로 사용이 가능하다. 하지만, 전해질에 노출될 경우 부식의 위험이 있으므로 실링제를 이용해서 전극을 보호해야만 한다. W-상호연결 모듈의 경우는 전자의 이동 통로 역할을 하는 그리드 (grid)가 필요 없는 구조이기 때문에 재료비가 절감되고, 셀 간 간격을 단축시켜 모듈의 전기적 특성을 향상시

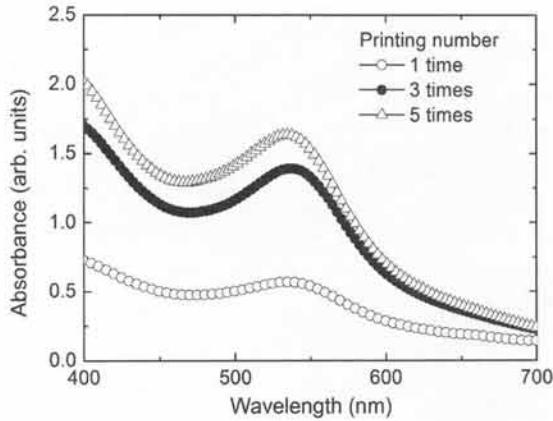


Fig. 7. UV-vis absorption spectra of the dye-adsorbed TiO₂ films as a function of the printing number.

킬 수 있다. 상대전극으로 사용하는 Pt 페이스트는 인쇄한 후 소성을 하게 되면 박막을 형성하지 않고 그림 6에서 볼 수 있듯이 Pt 점(dot)들이 FTO 유리기판 표면에 뿌려져 있는 듯한 형상으로 보이게 된다.

그림 7은 인쇄 횟수에 따라 염료가 흡착된 광전극 박막의 흡수율을 나타내고 있다. 여기서 가로축은 측정 파장의 범위를 나타내며, 세로축은 흡수율의 세기를 나타낸다. 파장이 540 nm 부근에서 TiO₂ 박막 표면에 흡착된 루테늄 염료에 의해 흡수율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 앞서 설명한대로 인쇄 횟수가 증가함에 따라 박막의 두께가 두꺼워짐과 동시에 표면적이 증가하게 되는데, 이로 인해 염료의 흡착량이 증가해 빛의 흡수율이 증가하게 되었다고 볼 수 있다.

반면 흡수율이 증가하면 상대적으로 투과율은 떨어지게 되므로 염료감응 태양전지의 장점이 퇴색될 수 있기 때문에 용도에 맞게 박막의 두께를 조절하는 것도 중요하다. 이와 더불어 박막의 두께가 필요이상으로 두꺼워지게 되면 염료의 흡착량은 늘어나지만 전하운송자(charge carrier)가 재결합할 확률이 증가하기 때문에 에너지변환효율을 감소시키는 결과를 초래하게 된다.

그림 8은 약 200 mm × 200 mm 면적의 W-상호 연결 염료감응 태양전지 모듈의 광전극 폭 변화에 대한 전기적 특성을 나타내고 있다.

그림 8(a)은 솔라 시뮬레이터 장비를 이용해서 전기적 특성을 측정된 결과이며, 8(b)~(e)는 측정 결과 값을 항목별로 세분화하였다. 광전극의 폭이 5 mm일 때 효율이 3.59%로 가장 높게 나타났으며, 광전극의

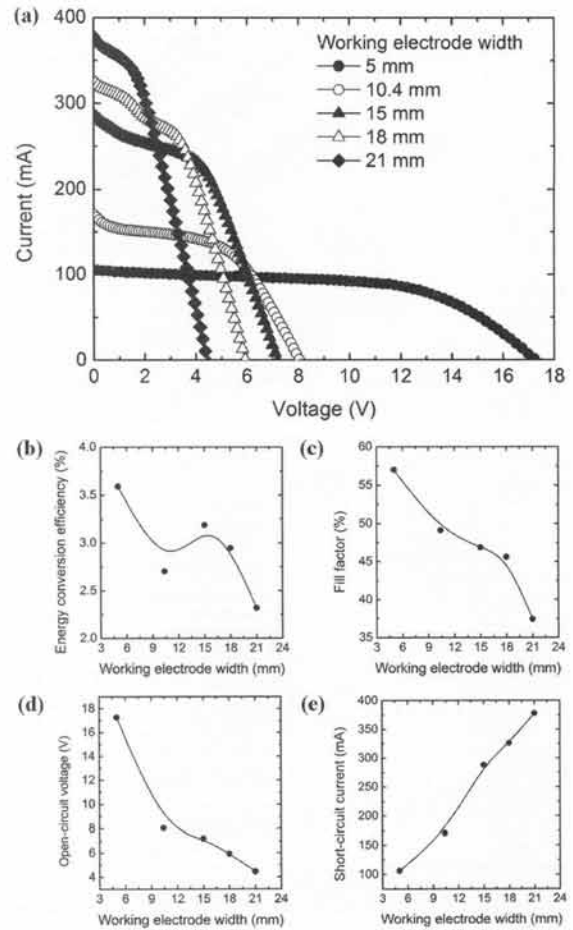


Fig. 8. Electrical properties of W-interconnected DSSC modules with different working electrode width. (a) *I-V* characteristics, (b) energy conversion efficiency, (c) fill factor, (d) open-circuit voltage, (e) short-circuit current.

폭이 점차 증가할수록 효율은 감소하는 경향을 보였다. 광전극 폭이 10.4 mm의 경우 경향에서 벗어나는 결과를 확인할 수 있는데, 이것은 모듈 제작 과정에서의 실험적 오차라 판단되며, 재현성 실험을 통해 원인을 규명할 예정이다. 일반적으로 태양전지 활성전극의 폭이 10 mm 이상일 경우 효율이 급격히 감소되는데, 이것은 광흡수에 의해 생성된 전자가 이송되는 과정에서 반도체 내부의 결함 및 정공과 재결합하여 소실될 확률이 커지기 때문이다. 반도체 박막에서 확산되는 전자는 원칙적으로 반도체의 전도띠 에너지준위를 유지하지만, 상당 부분의 전자는 반도체 박막 표면에 존재하는 낮은 에너지 상태 (surface state)를 점유하여 낮은 에너지준위를 띠면서 호핑과

정을 통해 전도성 박막에 도달하기도 한다 [6]. 한편 표면상태 전자 중 일부는 산화된 염료와 다시 결합하거나, 전해질의 I_3^- 이온을 환원시키기도 한다. 이와 같은 과정은 암전류(dark-current)를 증가시키면서 반도체 전극막의 성능을 전해하는 주원인이 된다. 그림 8에서 볼 수 있듯이, 광전극 폭이 10.4 mm 이상에서는 암전류가 발생하는 것을 알 수 있다. 광전극 폭이 증가되면서 내부저항이 발생하여 전류의 흐름이 원활하지 않음을 의미한다. 또한, 광전극 폭이 18 mm에서는 W 모듈에서 관찰되는 계단현상이 발생하였고, 21 mm에서는 FTO 유리기판의 높은 저항으로 인해 충전율이 급격히 떨어지는 현상이 관찰되었다. 즉, 광전극 폭의 면적이 증가하면서 전하운송자의 재결합이 커져 전자가 소실되는 양의 증가로 인해 변환효율이 감소되는 것이다. 따라서 대면적 모듈을 제작함에 있어 전자의 흐름이 정공과 재결합하여 소실되지 않고 외부로 원활히 포집될 수 있도록 설계되어야 한다. 저자는 충전율을 높이기 위해서 최대한 셀과 셀 사이의 간격을 좁혀 전자의 재결합 사이트를 줄여서 모듈을 설계하였으며, 염료의 흡착조건도 충전율을 향상시키는데 많은 영향을 미쳤다. 그림 8(b)에서 볼 수 있듯이 효율측면만 고려한다면 동일면적 내에 광전극 폭을 줄이게 되면 충전율 [그림 8(c)] 및 개방전압 [그림 8(d)] 향상으로 인해 효율은 증가하게 된다. 하지만 셀의 간격을 너무 줄이게 되면 동일면적 내에 많은 셀들을 집적해야 하기 때문에 제작공정의 어려움이 발생할 수 있으며, 단락전류[그림 8(e)]의 양은 상대적으로 감소하게 된다. 태양전지의 응용분야를 선택함에 있어 배터리 충전용으로 사용한다면 전류값도 중요한 부분을 차지하기 때문에 셀의 면적도 충분히 고려해야만 한다. 그림 8(e)를 보면 광전극 폭의 증가로 활성면적이 증가함에 따라 생성되는 전류의 양이 증가하는 것을 볼 수 있으나, 이는 반듯이 효율 증가에 좋은 영향을 미치는 것은 아니다. 왜냐하면 동일면적 내에서 광전극 폭이 증가함에 따라 셀의 수는 감소되기 때문에 상대적으로 전압이 감소하게 된다. 결과적으로 모듈의 효율향상과 용도에 맞게 사용하기 위해서는 모듈의 설계가 상당히 중요하다. W-상호연결 모듈은 각 기판 상에서 교차하는 광전극과 상대전극으로 이루어져 있다. 교차되는 전극으로 인해 입사하는 태양광의 세기가 직접적으로 광전극에 도달하거나 또는 상대전극과 전해질을 통과해서 광전극에 도달하게 된다. 결국 셀 간 발생하는 전류의 값이 달라지게 된다. 따라서 전류의 흐름이 원활히 될

수 있도록 셀 간의 매칭이 필요하다. 본 연구에서는 이 부분까지는 고려를 하지 못했으며, 집적도도 낮게 설계되어 다소 낮은 효율을 얻었다. 추후 연구에서는 집약된 설계와 더불어 양 전극 간의 매칭을 고려해 높은 효율을 얻고자 한다.

4. 결론

본 연구에서는 광전극의 폭 변화가 염료감응 태양전지의 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 대략 200 mm × 200 mm 면적의 W-상호연결 모듈내에 광전극의 폭을 5 mm에서 21 mm로 변화하였다. 이에 따라 모듈내의 셀의 수는 변화되었다. 광전극과 상대전극은 스크린 프린팅 방법을 이용해서 형성하였고, 염료가 흡착될 수 있는 광전극 박막의 표면적을 증가시키기 위해서 3회 인쇄를 실시하여 대략 7.1 μm 두께를 형성시켰다. 염료가 흡착된 광전극은 두께가 두꺼워짐에 따라 광의 흡수율은 증가하였다. 광전극 폭이 감소함에 따라 집적도 향상으로 인해 셀의 수가 증가해 생성되는 전압이 증가되었고, 충전율이 향상되어 결국 에너지변환효율이 증가되었다. 이에 반해 생성되는 전류의 양은 상대적으로 감소하였다. 최종적으로 광전극의 폭이 5 mm일 때 효율이 3.59%로 가장 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 연구개발특구육성사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. (과제번호: 2012D001)

REFERENCES

- [1] S. G. Kim, C. W. Hong, and K. S. Lee, *J. KIEEME*, 25, 372 (2012).
- [2] N. G. Park and K. Kim, *Phys. Stat. Sol. A*, 205, 1895 (2008).
- [3] Y. Jun, *NICE*, 27, 700 (2009).
- [4] Y. Jun, J. H. Son, D. Sohn, and M. G. Kang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 200, 314 (2008).
- [5] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 4, 145 (2003).
- [6] Y. J. Shin, *Polymer Science and Technology*, 17, 446 (2006).