

염료감응형 태양전지의 투명 전극 식각을 통한 효율 향상 연구

*서 현웅¹⁾, 손 민규¹⁾, 이 경준¹⁾, 김 정훈¹⁾, **김 희제²⁾

A Study on the Improvement of Efficiency by Scribing Transparent Conducting Oxide of Dye-sensitized Solar Cell

*Hyunwoong Seo, Minkyu Son, Kyoungjun Lee, Jeonghoon Kim, **Heeje Kim

Key words : dye-sensitized solar cell(염료감응형 태양전지), transparent conducting oxide(투명전극), scribing(식각), sheet resistance(표면저항)

Abstract : Dye-sensitized solar cell using transparent conducting oxide as electrode has large resistance such as surface resistance, charge transportation impedance in counter electrode and electrolyte, impedance between each interface. Among that resistances, surface resistance of transparent conducting oxide is relatively large. So the change of transparency has a large effect on internal resistance of dye-sensitized solar cell. Consequently, that change cause to increase or decrease the conversion efficiency. We tried to reduce the surface resistance by laser-scribing. The active area is separated from total transparent conducting oxide by Nd:YAG laser-scribing. As a result, we achieved the improvement of efficiency about 7% and 11% in case of 0.25cm² and 1.00cm² dye-sensitized solar cells.

1. Introduction

결정질 실리콘 태양전지가 대부분을 점유한 태양전지시장에서 염료감응형 태양전지는 저렴한 제조비용과 투명성, 광흡사각 둔감성 등의 장점을 바탕으로 기존 시장 구조를 변화시킬 유력한 후보로 부상하고 있다. 식물의 광합성 원리에 기초한 염료감응형 태양전지는 투명전극, 나노입자의 다공질 TiO₂, 염료 고분자 층으로 구성된 광전극과 투명전극, 백금 층으로 구성된 상대전극 사이의 산화환원용 전해질 용액으로 구성되는 샌드 위치 구조를 갖는다. 태양광이 전지에 입사되면 염료분자가 포톤 에너지를 흡수해 여기하면서 전자를 방출해 기전력을 발생시키는 원리로 동작한다.⁽¹⁾

염료감응형 태양전지는 이론적인 효율이 33%에 이르지만, 실제로는 Grätzel 셀의 11.6% 효율이 현재 최고를 기록하고 있다. 실제 효율이 낮은 이유로는 투명전극의 높은 저항과 서로 다른 층간의 커패시턴스 성분 및 저항 성분, 백금 상대전극의 전자 전달 저항, 그리고 전해질 내에서의 이온 이동으로 인한 전자 이동 방해와 효율 저하 유도 등이 있다.⁽²⁾

그 중에서도 8Ω/sq. 이상인 투명전극의 표면 저항은 다른 도체에 비해 저항이 큰 편으로 염료

분자로부터 발생한 전자의 상당한 손실을 초래한다. 이러한 손실을 줄이기 위해서는 투명전극의 면적을 줄여야 하지만, 염료감응형 태양전지의 제조상, 이는 한계가 있다. 넓은 투명전극은 큰 표면저항으로 인해 전자의 손실을 초래하고, 결국 출력전류를 감소시켜 효율을 저하시킨다.

본 연구에서는 이러한 한계를 개선하고자 레이저 식각을 이용했다. 1064nm 파장의 Nd:YAG 레이저 식각을 통해 유효면적 밖의 투명전극을 전기적으로 분리시킴으로써 확산에 의해 부채꼴 형태로 퍼져나가는 전자의 퍼짐을 막고, 투명전극의 실 면적을 줄임으로써 표면저항 감소를 유도했다. 0.25mm², 1mm²의 두 가지 유효면적 전지로 레이저 파라미터를 다변화시키면서 투명전극의 식각 상태를 SEM으로 확인해 적절한 식각 파라미터를 도출했고 그 결과, 각각 7.04% 및 11.45% 향상된 출력전류를 얻을 수 있었다.

1) 부산대학교 전자전기공학과

E-mail : woong_1980@pusan.ac.kr

Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212

2) 부산대학교 전자전기공학과

E-mail : heeje@pusan.ac.kr

Tel : (051)510-2364 Fax : (051)513-0212

2. Experiment

본 연구에서 사용한 Nd:YAG 레이저는 입력 전압 650V, 주사 속도 3pps, 이동 속도 1.11mm/s로 투명전극을 식각했다.

염료감응형 태양전지는 다음과 같이 제조한다. 9nm 크기의 균일 TiO₂ 입자(Solaronix, HT/SP)를 투명전극 위에 약 50μm의 두께로 doctor-blade 법으로 프린팅하고 450°C에서 0.5시간동안 소성해 약 13μm 두께의 다공성 TiO₂ 층을 제조했다. 이 후, 20mM 농도의 N719 염료(RuC₅₈H₈₆N₈O₈S₂) 용액에 24시간동안 광전극을 침착시켜 염료분자를 TiO₂에 흡착시킨 후, 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 침지시켜 복층의 염료 분자를 제거함으로써 염료 단분자층을 형성함으로써 광전극을 완성했다. 상대전극은 Sand-blast(NORMEK, FG 1-93)로 5μm 크기의 모래 입자를 4bar의 압력으로 분사해 투명전극에 pin-hole을 형성했다. 이 후, 진공 챔버 내에 불활성원소인 아르곤(Arg)을 매개로 주입하고 2.8×10⁻³Torr, 100°C의 조건 하에서 150W를 60초간 인가하는 Radio Frequency Sputtering 방식을 이용해 투명 전극 위에 100nm 두께의 백금 박막을 제조했다.

위 방식을 통해 만든 광전극과 상대전극을 60μm 두께의 Thermoplast hot-melt sealing sheet(SX 1170-60)를 사용해 5초간 열압착하고 pin-hole을 통해 산화환원용 전해질을 주입한다. 본 연구에서 사용한 전해질은 iodolyte AN-50으로 iodide를 기반으로 50mM의 triiodide를 포함한 낮은 점성의 성질을 갖는다. 이 후, cover glass로 pin-hole을 실링 함으로써 염료감응형 태양전지를 완성했다.

완성된 전지의 I-V curve는 source meter(Model 2400, Keithley Instrument, Inc.)로 1sun (100mW/cm², AM 1.5)의 광 입사하에서 측정되었다. 입사면적은 0.25cm² 및 1.00cm²이었고 I-V curve와 식 1, 2를 통해 V_{oc}, J_{sc}, FF, Eff.가 계산되었다.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{\infty}} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

3. Result & Discussion

그림 1은 일반적인 염료감응형 태양전지의 등가회로 모델이다. 여기서, R_{TCO}는 투명전극의 표면 저항에 의한 성분이고, C_{Pt}와 R_{Pt}는 상대전극의 백금 표면에서 전하 전달에 대한 impedance이다. 또, C_{ELEC}과 R_{ELEC}은 전해질 내에서 이온에 의한 전하 전달과 관련된 impedance이며, TiO₂/염료/전해질 계면에서의 전자 전달과 관련해서는 다이오드와 같이 동작한다. R_{SH}는 역전자 전달에 의한 병렬 저항 성분이다.⁽³⁾ C_{Pt}, C_{ELEC}의 값이 10 μF/cm², 1F/cm²으로 상당히 크다는 점과 직류 전류 원(I_{CELL})으로 동작하는 염료감응형 태양전지의 특성상, 커페시터 성분은 회로 해석에서 무시할 수 있다. 물론, 큰 커페시턴스로 인해 커진 시정수 때문에 느린 응답을 갖기는 하지만, 여기에서는 정상상태에서 해석을 한다.

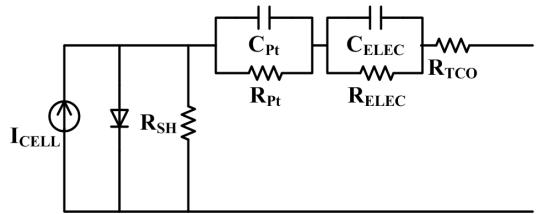


Fig. 1 염료감응형 태양전지의 등가회로

커페시턴스를 제외한 후의 직렬 저항 R_{Pt}, R_{ELEC}, R_{TCO}를 합해 저항 R_S라고 두면, 그림 1의 회로는 그림 2와 같이 전류원과 다이오드, 직, 병렬 저항으로 간략화 할 수 있다.

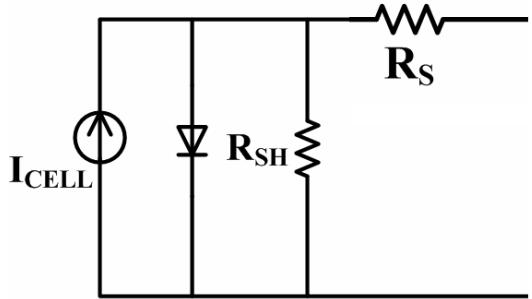


Fig. 2 염료감응형 태양전지 등가회로의 간략화

이때의 출력 전류 I는 최초의 전류원 I_{PH}에서 다이오드와 병렬저항 R_{SH}로 흐른 전류 I_D 및 I_{SH}를 제외한 나머지 값이 된다. 다이오드에 흐르는 전류 I_D와 병렬저항 R_{SH}에 흐르는 전류 I_{SH}는 식 3, 4와 같이 나타낼 수 있고, 출력 전류 I는 식 5와 같이 정리된다.

$$I_D = I_O [\exp(q \frac{V + IR_S}{nkT}) - 1] \quad (3)$$

$$I_{SH} = \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (4)$$

$$I = I_{PH} - I_O [\exp(q \frac{V + IR_S}{nkT}) - 1] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (5)$$

R_S의 구성에 있어서, R_{Pt}, R_{ELEC}, R_{TCO}의 실험적 인 비율은 4:7:7이다.⁽⁴⁾ 즉, 투명전극의 표면저항의 증감이 전체 직렬저항 R_S에 미치는 영향이 크다는 것을 의미한다. 투명전극의 표면저항 증가는 R_S의 증가를 유도하고, R_S의 증가는 앞서 언급한 식 3과 4를 통해 다이오드 전류 I_D와 병렬저항에 흐르는 전류 I_{SH}의 증가를 유도한다. 결국, 투명전극의 표면저항 증가로 인해 출력전류 I는 감소하게 된다.

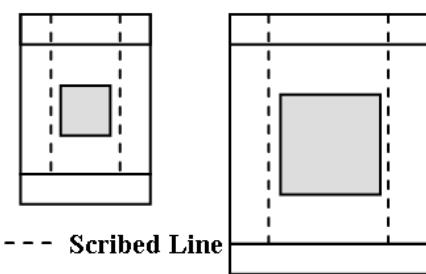


Fig. 3 광전극의 레이저 식각

하지만, 역으로 R_s 에서 비중이 큰 투명전극의 표면저항 R_{TCO} 가 작아진다면 I_p , I_{SH} 의 감소를 통해 출력전류의 향상을 유도할 수 있다. 그럼 3과 같이 광전극에서 유효면적을 제외한 부분을 레이저 식각을 통해 전기적으로 분리시키면 투명전극 면적에 비례하는 표면저항은 감소하게 된다.

결국, R_{TCO} 는 감소하게 되고, I_p , I_{SH} 의 감소에 의해 I 가 증가하게 된다.⁽⁵⁾

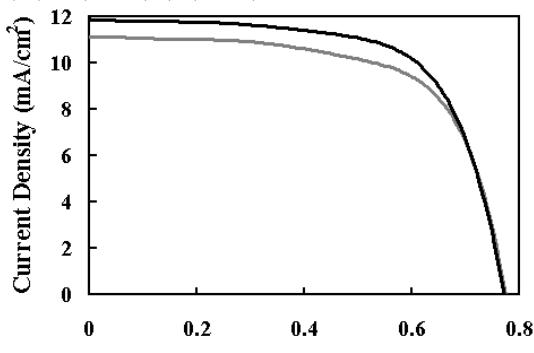


Fig. 4 유효면적 0.25cm^2 DSC의 I-V curve

그림 4와 5는 유효면적 0.25cm^2 , 1.00cm^2 인 염료 감응형 태양전지의 I-V curve이다. 검은 선이 투명전극이 식각된 염료감응형 태양전지이고, 회색 선이 기존 방식의 염료감응형 태양전지이다. 그래프를 통해 출력 전류 향상에 따른 효율 향상을 쉽게 확인할 수 있다. 0.25cm^2 의 셀은 약 7%, 1cm^2 의 셀은 약 11.5%의 출력 전류 향상을 나타내었고, 이는 약 8%의 효율 향상으로 이어졌다. 0.25cm^2 과 1cm^2 셀의 향상도 비교를 통해 유효면적이 더 넓을수록 레이저 식각에 따른 개선 효과는 더 크다는 것을 알 수 있다.

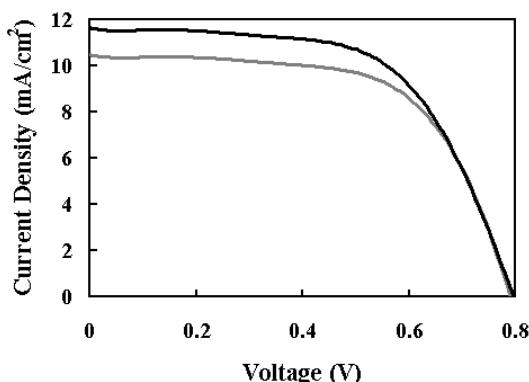


Fig. 5 유효면적 1.00cm^2 DSC의 I-V curve

그림 6은 레이저 식각을 적용한 것과 기존 방식으로 실제 제작한 유효면적 0.25cm^2 의 염료감응형 태양전지의 사진이다. 오른쪽 셀의 투명전극 표면이 레이저 식각된 것을 확인할 수 있다.

4. Conclusion

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 등가회로에서, 직렬저항의 큰 부분을 차지하는 투명전극 표면저항을 감소시켜 전지의 출력 특성을 개

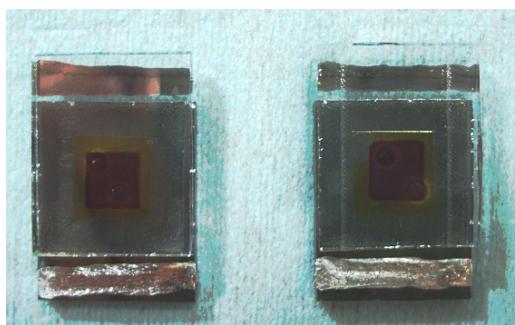


Fig. 6 기존 셀과 레이저 식각된 셀의 비교

선하는 시도를 했다. 1064nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 이용해 투명전극을 식각함으로써 전자의 확산 이탈을 막고 투명전극 자체의 표면저항을 줄일 수 있었다. 염료감응형 태양전지의 제조상, 투명전극의 면적을 줄이는데는 한계가 있다. 하지만, 본 연구의 방법과 같이 투명전극의 전도성만을 차단하게 되면 투명전극의 면적을 줄이지 않고도 표면저항을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다. 이와 같이 기존 공정을 따르면서도 새로운 방법을 추가함으로써 지속적인 효율 개선이 가능할 것이라 기대한다.

후기

본 연구는 기초연구지원기초과학: 단독연구(과제번호: D00283) 염료감응형 태양전지 연구의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, 1991, "Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 183, Pages 89-93
- [2] Michael Grätzel, 2003, "Dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.*, Vol. 4, Pages 145-153
- [3] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, L. Han, 2006, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, Vol. 182, Pages 296-305
- [4] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, T. Mitate, 2006, "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance", *C. R. Chimie*, Vol. 9, Pages 645-651
- [5] M. Murayama, T. Mori, "Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis", *Thin Solid Film*, Vol. 509, Pages 123-126