

염료감응형 태양전지와 열전발전소자를 결합한 복합 태양전지의 구조 및 특성

Structure and Characteristics of Tandem Solar Cell Composed of Dye-sensitized Solar Cell and Thermoelectric Generator

이동윤^{1,a}, 송재성¹, 이원재¹, 김인성¹, 정순종¹

(Dong-Yoon Lee^{1,a}, Jae-Sung Song¹, Won-Jae Lee¹, In-Sung Kim¹, and Soon-Jong Jeong¹)

Abstract

The tandem solar cell composed of a dye-sensitized solar cell (DSC) and a thermoelectric generator (TEG) was designed. In such new cell, the characteristics of DSC and TEG were investigated. DSC uses the wavelength range of 380~750 nm and has the maximum efficiency of below 10 %. If the solar light transmitted through DSC can be converted to heat energy, TEG can generate electric energy using this heat energy. By this means, it is possible to utilize most of solar energy in the wavelength range of 350~3000 nm for electric generation and it can be expected to obtain higher solar energy conversion efficiency exceeding the known limit of maximum efficiency. For this purpose we suggest the tandem solar cell constructed with DSC and TEG. In this structure, DSC has a carbon nanotube film as a counter electrode of DSC in order to collect the solar light and convert it to heat energy. We measured the I V characteristics of DSC and TEG, assembled to the tandem cell. As a result, it was shown that DSC with carbon nanotube and TEG had the efficiency of 9.1 % and 6.2 %, respectively. From this results, it is expected that the tandem solar cell of the new design has the possibility of enhanced conversion efficiency to exceed above 15 %.

Key Words : Tandem solar cell, Dye-sensitized solar cell, Thermoelectric generator, Carbon nanotube

1. 서론

염료감응형 태양전지(dye sensitized solar cell, DSC)는 낮은 가격, 친환경성, 유연성, 투명성 등의 특성을 지니고 있어, 고가의 Si계 태양전지를 대체할 유력한 전지로 많은 관심을 받고 있다[1-7]. 이 전지는 그림 1에 보이는 것과 같이 투명전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 전극을 지닌 유리기판, TiO₂로 대표되는 나노다공질 산화

물반도체 전극, 광감응성 염료, 촉매 상대전극, 전해질로 구성된 전기화학적 태양전지이다. 빛이 전지 내에 투입되면, TiO₂ 전극의 표면에 단분자 두께로 흡착되어 있는 광감응성 염료가 이 빛을 흡수한다. 이 때, 염료의 전자점유궤도의 상위 레벨에 있는 전자가 빛에너지 흡수하여 전자비점유궤도로 여기하고, 이 여기전자는 TiO₂ 전극을 통해 TCO 전극으로 이동한다. 광감응 염료에서 전자점유궤도에서 전자가 빠져나간 자리는 전해질과 염료의 계면에서 일어나는 $3I \rightarrow I_3 + 2e$ 의 반응에 의해 요오드 이온으로부터 전자를 받음으로 채워진다. 다시 전자를 염료에 전달해준 요오드 이온은 상대전극의 표면으로 이동하여, $3I + 2e \rightarrow 3I$ 의 환원반응에 의해 상대전극으로부터 전자를 전달받는다. 이와 같은 광양극(photo anode)에서의

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : dylee@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 1. 7

1차 심사 : 2005. 3. 8

심사완료 : 2005. 3. 15

염료 → TiO₂전극 → TCO → 외부회로의 전자전달과정과 상대전극에서의 외부회로 → TCO → 백금촉매전극 → 요오드이온의 전자전달과정이 합쳐져서 광전발전 (photovoltaic generation)이 이루어진다.

DSC가 많은 장점을 지니고 있음에도 불구하고 상용화가 지연되고 있는 것은, 아직 효율이 10% 이하로 낮고, 안정하지 못한 단점을 지니고 있기 때문이다. 이에 따라, 그 효율을 높이기 위해서, 전자 전달 매커니즘에 관한 연구, 다공질 전극과 상대전극용의 새로운 물질 개발, 새로운 구조 (new design)에 대한 연구가 널리 행해지고 있다. 이 중 신구조에 관한 연구는 흡수과장영역이 다른 2종 이상의 염료를 지닌 전지를 여러 층으로 쌓아 광흡수효율을 높이는 방법, DSC의 투명성을 이용하여 이중 태양전지와 복층으로 구성하는 방법 등이 제안되고 있으나, 실질적으로 이러한 방법으로 제작된 태양전지 소자에 대해서는 보고된 바가 거의 없다. 이는 복층으로 태양전지를 구성할 경우, 제조하기에도 까다로울 뿐 아니라, 첫번째 층에서 광의 흡수가 너무 크기 때문에 그 하부의 층에 도달하는 광량이 매우 작아서 효율의 향상에 크게 기여하지 못하기 때문이다.

본 저자들은 이러한 복층 태양전지의 효율을 높이기 위한 노력으로, 염료감응형 태양전지 하부에 태양전지가 사용하지 못하는 태양광의 나머지 전체 파장 범위의 에너지를 흡수하는 광흡수체를 두고, 그 아래에 광흡수체가 열로 변환하여 전달하는 열에너지 이용하여 발전을 일으키는 열전소자를 넣음으로 태양전지의 효율을 높이려고 하였다. 여기서 광흡수체로는 흑체이면서도, 상대전극으로써 사용될 수 있는 탄소나노튜브(CNT)를 사용함으로써, DSC와 열전소자 사이에 따로 열흡수체를 둠으로써 발생하는 열손실을 줄이고 복합소자의 구조를 보다 간단하게 하고자 하였다. 이렇게 함으로써, 태양광의 350~3000 nm의 파장에 해당하는 전체 에너지를 발전에 사용하고자 시도하였다.

이러한 복합전지에서 상대전극으로서 CNT의 장점으로는, 첫째, 요오드 이온의 환원반응을 위한 촉매로서의 특성이 양호하고, 둘째, 표면적이 매우 넓은 흑체이므로 다양한 파장의 빛과 복사에너지를 효율적으로 흡수할 수 있고, 셋째, 전기전도도가 높다는 것 등을 들 수 있다.

열전발전소자는 소자의 양단 사이의 온도차에 의한 열의 흐름을 전기로 바꾸는 소자이다. 열전발

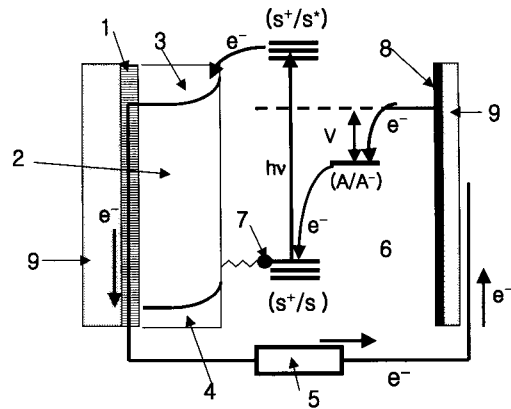


그림 1. 본 실험에서 사용한 탄소나노튜브를 지닌 염료감응형 태양전지의 구조와 원리를 나타내는 모식도. 1-TCO, 2-TiO₂ 전극, 3-TiO₂의 전도대, 4-TiO₂의 가전차대, 5-외부부하, 6-전해질, 7-염료, 8-탄소나노튜브 상대전극, 9-투명유리기판.

Fig. 1. Schematic plot showing the structure and principles of dye-sensitized solar cell with carbon nanotube (CNT) counter electrode in this experiment. 1-TCO, 2-TiO₂ electrode, 3-conduction band of TiO₂, 4-valence band of TiO₂, 5-external load, 6-electrolyte, 7-dye molecule, 8-CNT counter electrode, and 9-transparent glass plate.

전소자는 p형과 n형의 열전반도체를 교대로 배치하고 이들을 직렬 연결함으로써 가장 큰 효율을 얻을 수 있다. 여기에 사용되는 열전반도체 재료로는 300 °C 이하의 온도에서는 도핑원소를 첨가한 Bi₂Te₃계가 주로 사용된다. 이 논문의 복합전지에서 열전발전소자의 고온부 열원(heat source)은 상부에 있는 DSC의 CNT가 되고, 하부의 냉각부가 열흡수원(heat sink)이 된다. 냉각부로는 일반적으로 물재킷(water jacket)에 의한 수냉 또는 냉각핀과 냉각팬을 이용한 공냉이 주로 이용된다. 지속적인 열전발전을 위해서는 열흡수원과 열원 사이에 지속적인 온도차를 유지할 수 있도록 지속적인 냉각이 이루어지도록 하여야 한다.

본 연구는 이러한 새로운 구조의 복합소자에서 상부의 탄소나노튜브를 사용하는 염료감응형 태양전지의 특성과 하부의 열전발전소자의 특성을 조

사하여, 이 구조가 태양광의 광전변환 범위를 확장함으로써, 실질적으로 염료감응형 태양전지의 효율을 높일 수 있는 구조임을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험

본 논문에서 제시된 DSC와 열전발전소자를 복합화한 태양전지의 구조는 그림 2에 나타내었다.

DSC의 TiO₂ 전극은, Degussa의 P25 분말을 α -terpineol을 용매로하여 페이스트(paste) 상태로 만들고, 이를 이용하여 스크린 프린팅법에 의해 SnO₂:F(FTO)막을 지닌 유리 기판위에 10~20 μ m 두께로 코팅한 후, 480 °C에서 1시간 소결하여 제조하였다. 광감응성 염료는 (RuL₂(NCS)₂[L=2,2'-bipyridine-4,4' dicarboxylic acid] (N3 red dye) 를 사용하였으며, 요오드 전해질은 DMPII계를 사용하였다. DSC의 상대전극으로 사용된 카본나노튜브는 평균직경 10~20 nm, 길이 5 μ m, 전기비저항은 10⁴ Ω ·cm인 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)이다. 이 탄소나노튜브를 CMC 결합제 및 용제를 혼합하여 페이스트상태로 만들고, 이를 스크린 프린팅법에 의해 TCO 기판의 표면에 막상으로 코팅하였다. 이후 이를 다시 70 °C에서 열처리하여 용제를 제거하였다. 셀의 유효면적은 0.36 cm²였으며, 열전발전소자의 유효면적도 동일한 면적을 지닌 것을 선택하였다. CNT전극과의 특성비교를 위해 사용된 백금상대전극은 RF magnetron sputtering법에 의해 FTO유리를 기판 상에 제조되었으며, 그 평균 두께는 200 nm이었다.

그림 3에서 보이는 것과 같은 구조의 열전반도체를 이용한 열전발전소자를 DSC의 하부에 결합하였다. 이 때 열전발전소자와 DSC를 열전도율이 높은 열그리스(thermal grease)를 사용하여 접촉함으로써 계면에서의 열손실을 최소화하였다. 본 실험에서 사용된 열전소자는 러시아 NORD사에서 제조한 Bi₂Te₃계 소자를 사용하였다. 열전발전소자의 하부에는 수냉자켓을 설치하여 열전소자의 하부가 20 °C로 일정하게 유지되게 하였다.

DSC 및 열전발전소자의 I-V측정은 태양광모사장치(solar simulator)를 사용하여 AM 1.5 global의 조건으로 조사되는 광원 하에서, Keithley 2440 source meter를 사용하여 측정하였다. DSC의 파장에 따른 흡수율의 변화는 노모크로메터를 이용하여 측정하였으며, 열전발전소자의 상, 하부 사이의 온도차는 J형 열전대를 이용하여 직접 측정하였다.

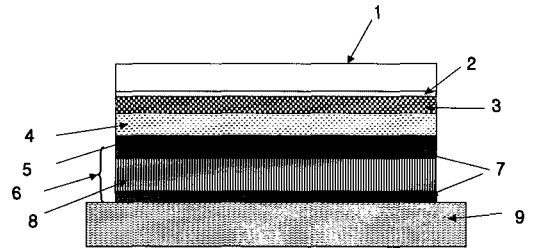


그림 2. 염료감응형 태양전지와 열전발전소자를 결합한 복합 태양전지의 모식도. 1-투명 기판, 2-투명전도성박막, 3-광감응염료가 흡착된 TiO₂ 나노다공질 전극, 4-전해질, 5-탄소나노튜브 상대전극, 6-열전발전모듈, 7-절연 기판, 8-열전반도체, 9-냉각판.

Fig. 2. Schematic plot of tandem solar cell composed of dye-sensitized solar cell and thermoelectric generator. 1-transparent glass substrate, 2-transparent conducting oxide, 3-nanoporous TiO₂ electrode with adsorbed photosensitizing dye, 4-electrolyte, 5-CNT counter electrode, 6-thermoelectric module, 7-electric insulator, 8-thermoelectric semiconductor, and 9-cooling plate.

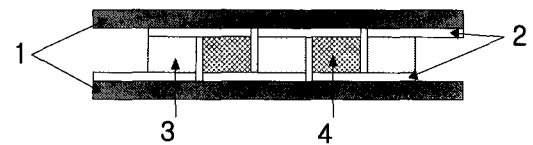
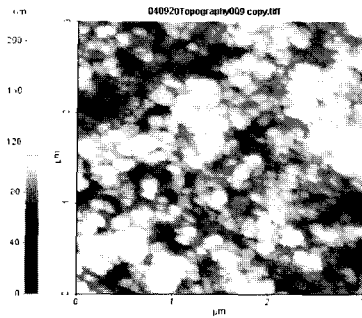


그림 3. 본 실험에서 사용된 열전발전소자의 모식도. 1-절연기판, 2-금속전극, 3-n형 열전반도체, 4-p형 열전반도체.

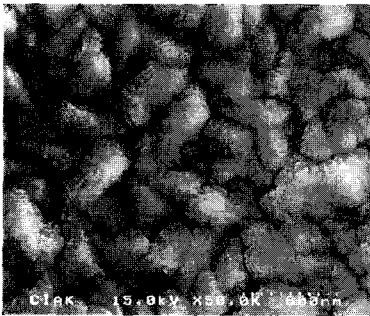
Fig. 3. Schematic plot of thermoelectric generator module used in this experiment. 1-electric insulator, 2-metallic electrode, 3-n-type thermoelectric semiconductor, and 4-p-type thermoelectric semiconductor.

3. 결과 및 고찰

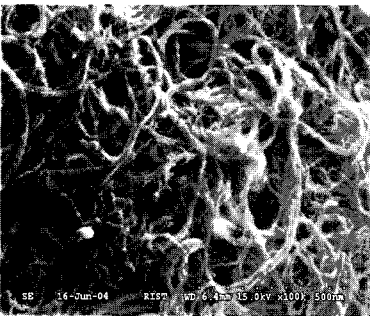
그림 4는 본 실험에서 제조된 나노다공질 TiO₂ 전극의 atomic force microscopy(AFM) 표면 사진



(a)



(b)



(c)

그림 4. 본 실험의 염료감응형 태양전지에 사용된 TiO_2 전극, 백금전극과 CNT 상대전극의 표면 형상. (a) TiO_2 의 AFM 사진, (b) RF magnetron sputtering에 의해 제조된 백금전극의 FE-SEM 사진, (c) MWCNT 전극의 FE-SEM 사진

Fig. 4. Surface morphologies of TiO_2 electrode and CNT counter electrode used in the dye-sensitized solar cell of this experiment. (a) AFM image of TiO_2 electrode, (b) FE-SEM image of Pt electrode prepared by RF magnetron sputtering and (c) FE-SEM image of CNT electrode.

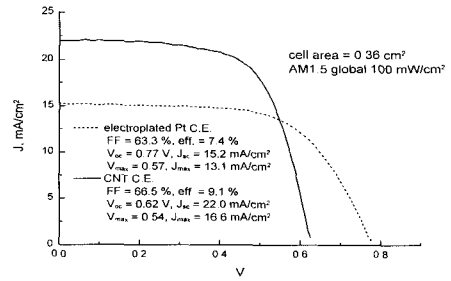


그림 5. 백금상대전극과 CNT 상대전극을 사용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 I-V 특성 곡선.

Fig. 5. The I-V characteristic curves of the dye-sensitized solar cells with Pt counter electrode and CNT counter electrode.

과 백금상대전극과 CNT 상대전극의 표면형상을 보여주는 전계방출 전자현미경(FE-SEM) 사진이다. TiO_2 전극은 약 50 nm의 TiO_2 입자로 구성된 미세한 세공을 지닌 골격구조를 지니고 있으며, sputtering에 의해 제조된 백금전극은 많은 주름을 지닌 약 300 nm 정도의 폭을 지닌 완만한 산을 형성하고 있으며, CNT는 CMC 결합제와 결합된 상태에서 매우 표면적이 넓은 상태임을 알 수 있다.

그림 5는 백금 상대전극을 이용하여 제작한 DSC와 탄소나노튜브 전극을 지닌 AM1.5 광원조건 하에서 DSC의 I-V 특성 곡선이다. 기존의 백금 상대전극을 사용하여 제작한 DSC는 개방전압 (Open voltage, V_{oc})은 0.77 V, 단락전류(short circuit current, J_{sc})는 15.2 mA/cm^2 이며, fill factor (FF)는 63.3 %, 효율 (η)은 7.4 %의 특성을 지니고 있다. 이에 비해 CNT 상대전극을 사용한 DSC의 경우, $V_{oc} = 0.62 \text{ V}$, $J_{sc} = 22.0 \text{ mA/cm}^2$, FF = 66.5 %, $\eta = 9.1 \%$ 로 나타나고 있다. CNT 전극을 사용한 DSC의 효율이 높은 것은 CNT 전극이 백금전극에 비해 본 실험에서 사용된 요오드 전해질 내에서의 전기화학적 반응특성이 우수하기 때문이다. 본 저자들은 두 전극에 대한 cyclic voltammeter와 ac impedance analysis 실험을 통하여 탄소나노튜브 전극이 백금전극에 비해 요오드 이온의 환원반응에 대해 높은 환원전압과 환원전류 및 빠른 응답시간 (response time)을 지니고 있음을 보고하였다[8,9]. 또한 이 보고에서 이러한 CNT의 특성은 CNT 전극의 높은 표면적에 기인하는 것으로 해석하였다.

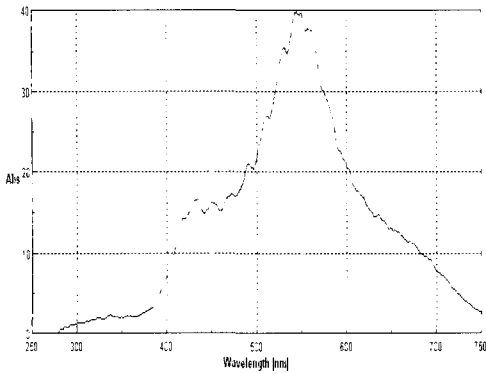


그림 6. 파장에 따른 염료감응형 태양전지의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 6. Absorption spectrum of dye sensitized solar cell with wavelength.

그림 6은 본 실험에서 제조된 탄소나노튜브 상대전극을 제거한 상태의 DSC의 태양광 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이 그림에서 DSC는 약 540 nm의 파장을 점점으로하여 380~750 nm의 범위에서 태양광을 흡수하고, 750 nm 이상의 파장은 거의 흡수하지 못하고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 이 흡수파장 범위 이외의 파장 범위와 이 흡수파장의 범위 내에서도 DSC가 사용하지 못하고 투과하는 빛은 모두 CNT 상대전극 막에 도달하게 된다. 이렇게 CNT막에 도달한 태양 에너지는 CNT에 의해 흡수되어 열로 변환하게 된다. CNT에 의해 얼마나 많은 열이 집열되는 지는 CNT막의 조건에 따라 달라진다.

CNT를 이용한 DSC를 AM1.5 조건의 유사 태양광에 노출 시킬 때, DSC의 하부에는 CNT의 집열효과에 의해 DSC의 온도가 크게 상승한다. DSSC의 하부에 방열을 위한 장치가 없이 공기 중에 놓여 있을 경우, DSSC의 온도는 최대 70 ℃까지 상승한다. 이러한 높은 온도는 이 열을 이용하여 열전반도체 소자가 충분한 발전을 할 수 있음을 의미한다. DSC의 하부에 열전발전소자를 놓고, 열전반도체의 하부가 20 ℃로 유지되도록 물재킷을 설치할 경우, DSC의 표면 온도와 열전반도체의 최하부 사이에는 열의 흐름이 안정화된 상태에서 최대 15 ℃ 가량의 온도차가 발생하였다. 그림 7은 이 때 열전발전소자의 J-V특성을 나타내는 그래프으로써, 본 실험에서 사용한 것과 같은 초소형의 열전발전소자는 태양전지와 같이 양호한 FF를 지니

지 못하고 전압-전류는 직선적으로 나타남을 알 수 있다. 이 때, $V_{oc} = 0.1 \text{ V}$, $I_{sc} = 228 \text{ mA}$ 으로써, 입사광에 대한 효율을 계산하면 $\eta = 6.2 \%$ 로 높은 값을 나타내고 있다. 열전소자와 태양전지의 발전 특성을 비교하면, 태양전지는 상대적으로 높은 개방전압 (0.77 V)과 낮은 단락전류 (15 mA/cm^2)값을 보이면서 반면, 열전소자는 낮은 개방전압 (0.1 V)과 높은 단락전류 (500 mA/cm^2)를 지니고 있다. 단순히 산술적으로 이들 두 종류의 서로 상이한 발전소자의 효율을 합하면, 15.3 %에 해당하는 높은 발전효율을 지니게 할 수 있다. 그러나 실질적으로 인버터를 통해 두 소자를 조정(regulation)시켜 결합하면, 다소의 효율 감소가 있을 것이므로, 15 % 이하의 복합소자 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 투명태양전지라는 DSC의 장점과 탄소나노튜브를 이용한 전과장의 태양에너지의 활용이 가능하다는 측면에서 기존의 태양전지의 효율을 상승시킬 수 있는 가능성을 제시한 것은 중요한 의미를 지닌다. DSSC의 예상 도달 효율이 20 % 정도이고, 조만간 열전발전소자의 효율도 10 % 이상으로 상승할 것을 감안하면, 두 소자 사이의 열흡수 및 열전달 구조를 잘 개선하면 기존의 태양전지의 효율 한계를 넘어서는 고효율의 복합 태양전지의 제작도 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

태양광 발전의 효율을 높이기 위하여, 전 파장의 태양광을 사용할 수 있도록, 염료감응형 태양전지와 열전발전소자를 결합한 복합 태양전지 소자를 고안하고 이에 대한 특성을 측정하였다. 이 때 염료감응형 태양전지는 전 파장의 태양광을 흡수하기 위하여 상대전극으로 탄소나노튜브를 사용하였다. 태양광이 들어오는 방향을 향해 염료감응형 태양전지를 놓고, 그 후면에 열전발전소자를 놓을 때, 탄소나노튜브 상대전극을 지닌 광투과형 염료감응형 태양전지는 9.1 %의 효율을 나타내었으며, 하부의 열전발전소자는 냉각 측에 20 ℃의 수냉자켓을 설치할 경우 상하부에 발생된 최대 15 ℃의 온도차에 의해 6.2 %의 효율을 나타내었다. 이로부터 이러한 구조의 복합 태양전지가 기존의 염료감응형 태양전지의 낮은 효율을 보완하여 15 % 이상의 효율을 지닌 실험 복합태양전지로 사용될 수 있음을 확인하였다.

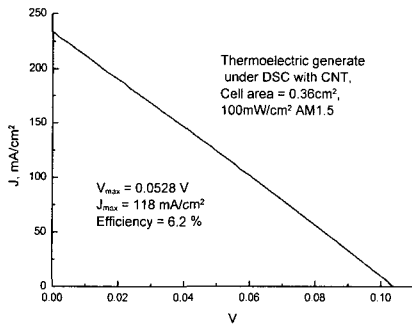


그림 7. 유사태양광 하에서 염료감응형 태양전지의 하부에 설치된 열전발전소자의 I-V 특성곡선.

Fig. 7. The I-V characteristic curve of thermoelectric generator module attached under DSC with the illumination of solar simulated light.

참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] 구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성, "스핀 코팅법에 의해 제조되어진 나노다공질 TiO₂ 전극막을 이용한 염료감응형 태양전지", 한국전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 1001, 2004.
- [3] B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, W. J. Lee, and J. S. Song, "Comparison of efficiency between dye-sensitized solar cells with Pt counter electrodes manufacture by different methods", Proceeding of the KIEEME Annual Conference 2004, p. 385, 2004.
- [4] Y. B. Jeong, D. Y. Lee, J. S. Song, S. S. Kim, Y. E. Sung, and D. W. Kim, "A solid dye-sensitized solar cell constructed using a gel polymer electrolyte", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No. 4, p. 499, 2004.
- [5] W. J. Lee, B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, and J. S. Song, "Preparation of spray-coated TiO₂ electrode and I-V characteristics for dye-sensitized solar cells", Proceeding of the KIEEME Annual Conference 2004, p. 687, 2004.
- [6] H. J. Kim, D. Y. Lee, B. K. Koo, W. J. Lee, and J. S. Song, "AFM study of Pt as the counter electrode for dye-sensitized solar cell", Proceeding of the KIEEME Annual Conference 2004, p. 695, 2004.
- [7] H. J. Kim, J. S. Song, D. Y. Lee, and W. J. Lee, "High-energy-photon dividing effects for increasing the efficiency of nano-sized TiO₂ solar cells", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No. 6, p. 940, 2004.
- [8] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, "염료 감응형 태양전지의 상대전극 재료로서 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1090, 2004.
- [9] B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, W. J. Lee, and J. S. Song, "Carbon nano-tube as the counter electrode for dye-sensitized solar cell", Proceeding of the KIEEME Annual Conference 2004, p. 691, 2004.