

설계적 특성 개선을 위한 Ag 그리드를 가지는 대면적 염료감응형 태양전지의 새로운 디자인

論 文

56-1-18

The New Design of a Large Area Dye-sensitized Solar Cell with Ag Grid for Improving a Design Characteristics

崔 津 英[†] · 李 任 根^{*} · 弘 知 兌^{*} · 金 美 廷^{*} · 金 輝 榮^{**} · 金 熙 濟^{***}

(Jin-Young Choi · Im-Geun Lee · Ji-Tae Hong · Mi-Jeong Kim · Whi-Young Kim · Hee-Je Kim)

Abstract - Up sizing of dye-sensitized solar cell(DSC) is the important technology to bring about commercialization of DSC. Several studies to obtain a stable large area DSC have been investigated in overseas laboratories, but have been hardly done in our country.

In this study, up sizing technology of dye sensitized solar cells(DSCs) was investigated. We investigated low dark current materials for the current collecting grid. From the result, a new DSC module with metal grid was designed, and fabricated. For a new interconnection, both working and counter electrodes are alternately coupled on 10[cm]×7[cm] substrate. We have achieved 68% of fill factor and photoelectric conversion efficiency of around 2.6% as the best results of new designed DSC structure.

Key Words : Large area dye-sensitized solar cell, Ag grid, fill factor, I-V characteristics curve

1. 서 론

신·재생에너지 중에서 태양광에너지의 대표 주자인 실리콘(Si)계 태양전지는 고가의 공정설비와 복잡한 제조과정으로 인해 상업적인 측면에서 한계를 나타내고 있다. 이런 시점에서 낮은 제조단가, 간편한 제작 공정, 다양한 응용성 등의 장점을 가지고 있는 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell: DSC)는 Si계 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로서 주목을 받고 있다.[1,2]

염료감응형 태양전지를 상업적으로 이용하기 위해서 태양전지의 고효율 및 안정성에 대한 연구가 국내외적으로 다방면에서 이루어지고 있다. 염료감응형 태양전지의 긴 수명과 안정성을 위해서 전자전달 메카니즘, quasi-solids와 solid hole transfer 등의 새로운 물질 개발에 대한 연구[3,4] 및 저가로 대량생산을 하기위해서 flexible 전도성 기판에 TiO₂를 저온 제작하는 연구[5,6]가 행해지고 있다. 염료감응형 태양전지의 상업화를 위한 중요한 기술의 하나인 태양전지의 대면적화 역시 국외에서는 활발한 연구가 진행되고 있으나 [7,8] 국내에서는 그 연구가 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다.

태양전지의 대면적화에 있어서 셀의 크기와 기판의 전도성은 태양전지의 내부저항에 영향을 주고, 궁극적으로 태양전지의 fill factor와 변환 효율에도 영향을 미친다. 이러한

이유로 인하여 연구용으로 제작되는 작은 크기의 염료감응형 태양전지(>1cm)는 일반적으로 높은 변환 효율(약 11%)[9]을 나타내지만, 대면적으로 제작되는 단일의 염료감응형 태양전지는 높은 변환효율을 기대하기 어렵다. 대면적 태양전지 내부의 전자 이동 효율을 개선하기 위해서 태양전지 내부에 그리드 전극을 삽입하고 있다. 그리드를 삽입할 경우 태양전지의 간극이 액체 전해질로 채워져 있는 염료감응형 태양전지는 그리드 전극과 내부 물질과의 안정성이 고려되어야 한다.

본 연구에서는 대면적 염료감응형 태양전지 모듈을 제작하기에 앞서 Pt, Ag, Ni 그리드 전극으로 염료감응형 태양전지를 각각 제작하여 변환 효율, Fill Factor, 안전성 등을 비교검토하고, 그 결과로 얻어진 가장 우수한 Ag 그리드 전극을 이용하여 새로운 염료감응형 태양전지 구조를 고안·제작하여 그 전기적 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 Pt 상대 전극막의 제조

상대전극은 FTO(fluorine doped SnO₂) 전도성 유리기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Pt막을 형성시켰다. base pressure은 1×10⁻⁵ torr, working pressure는 5×10⁻³ torr에서 기판의 온도를 100°C로 유지하고 150W의 sputter power를 인가하였다.

2.2 광전극 및 Pt, Ni, Ag 그리드 전극 제작

염료감응형 태양전지의 기본적인 제작공정을 기반으로 광전극 및 상대전극의 유리기판위에 Pt, Ag, Ni 3가지 금속을

[†] 교신저자, 正會員 : 釜山大學 電氣工學科 博士課程
Email : dipper02@pusan.ac.kr

^{*} 正會員 : 釜山大學 電氣工學科

^{**} 正會員 : 東洲大學 醫療器工學科 助教授 · 工博

^{***} 正會員 : 釜山大學 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2006年 10月 30日

最終完了 : 2006年 11月 18日

증착시키는 공정을 추가하여 금속 그리드를 제작하였다. 그리고 특성 비교를 위해 다음과 같은 절차로 만들었다.

나노 다공질 TiO₂는 FTO(9.3 ohm/square)위에 두께 10μm로 스크린 프린팅하였다. 프린팅 후 450°C, 30분 소성하고 공기 중에서 3시간에 걸쳐 냉각하였다. 냉각 직후 TiO₂에 단분자층 염료를 코팅하기 위해 염료(Ruthenium 535 bis-TBA (N719, *cis*-bis (isothiocyanato) bis (2,2'- bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutyl-lammonium)에 30°C, 24시간의 조건으로 침지 시켰다. 침지 후 무수에탄올 속에 1시간(상온)동안 침지를 시켜서 단분자층 이외의 염료를 제거하였다. 광전극과 상대전극은 hot-melt sealing sheet를 이용해서 120°C로 1분 동안 heating으로 실링하고 산화·환원 전해질은 상대 전극의 pin hole을 통해 주입했다. 그리고 hot-melt sealing sheet으로 pin hole을 실링하였다.

그림 1은 Pt, Ni, Ag 그리드 염료감응형 태양전지의 단면을 보여주고 있다. Pt, Ni 그리드는 Pt와 Ni를 각각 10μm, 5μm의 두께로 RF 스퍼터링 방식을 이용하여 그림 1 (a)와 같이 제작하였다. Ag 그리드는 산화·환원 전해질에 대한 weight loss가 Pt나 Ni에 비해 매우 높다. 즉 Ag 그리드는 전해질과의 반응으로 빠르게 소실되므로 Ag 그리드와 전해질 사이를 hot-melt sealing sheet을 이용하여 그림 1 (b)와 같은 구조로 실링하였다. Ag 그리드는 10μm의 두께로 스크린 프린터로 프린팅하였다.

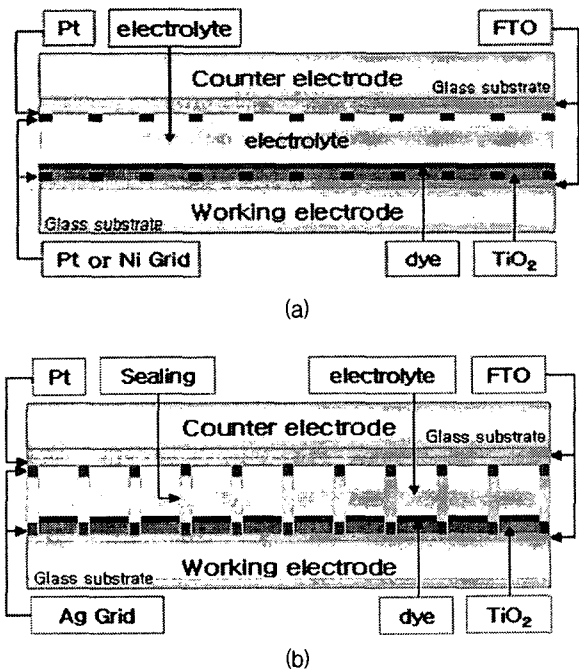


그림 1 금속 그리드 염료 감응형 태양전지의 단면도
(a) Pt, Ni 그리드 (b) Ag 그리드

Fig. 1 A cross section of metal grid dye-sensitized solar cell
(a) Pt, Ni grid (b) Ag grid

2.3 새로운 디자인의 직렬모듈 염료감응형 태양전지 제작

태양광이 염료감응형 태양전지에 조사되면 다공질 TiO₂ 전극막에 흡착되어 있는 광감응형 염료가 빛을 흡수하여 여

기된 전자를 방출한다. 전자가 빠져나가서 산화된 염료는 전해질 속의 요오드 이온과의 반응을 통해서 정상상태로 회복되고 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 redox반응에 의해 전자를 획득한다. 이때 여기전자는 전계에 의해서 광전극에서 외부 부하로 이동하게 된다. 하지만 내부전자는 전계에 의한 이동뿐만이 아니라 확산에 의해서 전계방향과 다른 방향으로 이동을 하게 되어 태양전지의 효율에 나쁜 영향을 미치게 된다. 작은 크기의 셀은 전자가 내부적으로 이동해야 하는 거리가 큰 셀에 비해서 짧기 때문에 확산에 의한 영향을 적게 받게 되므로 전계에 의한 이동성이 상대적으로 우수하다. 즉 대면적 셀을 내부적으로 분할해서 적절하게 연결할 수 있다면 셀의 변환 효율은 향상될 것이다.

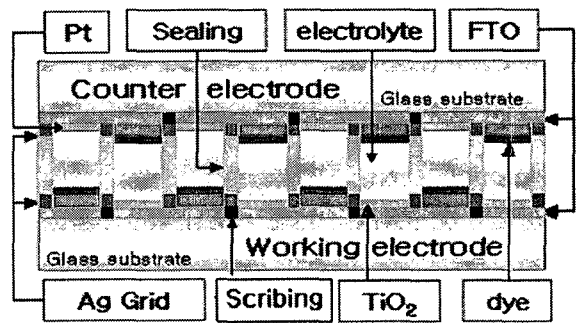


그림 2 새로운 디자인의 직렬모듈 염료감응형 태양전지 단면도

Fig. 2 The new design scheme of the series module in DSCs

본 연구에서 새롭게 제안한 모듈은 내부적인 직렬연결법이다. 부가적인 연결선 없이 매우 간단하게 연결할 수 있는 방법으로 그림 2와 같이 TiO₂와 상대전극의 Pt를 교차해서 10cm x 7cm의 셀 구조를 형성하였다. 내부적 직렬연결을 위해 광전극과 상대전극을 번갈아 연결하고 각 셀 사이를 식각하면 단위 셀의 집합형태가 된다. 식각두께는 출력 18W인 CO₂레이저를 이용하여 20μm이하로 형성하였다.

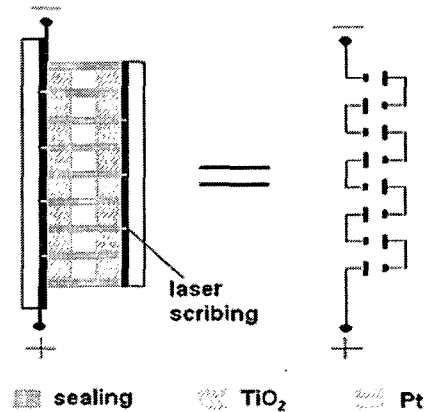


그림 3 새롭게 제안된 직렬모듈 염료감응형 태양전지의 측면과 전기 회로도

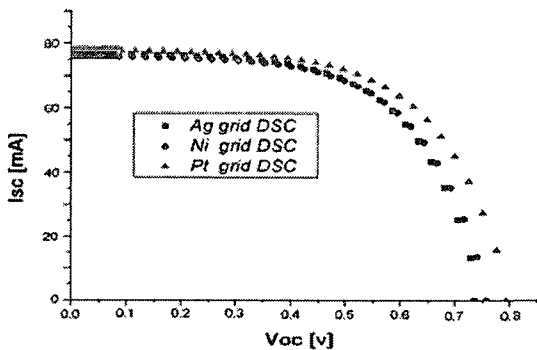
Fig. 3 The new proposed lateral diagram and electric circuit of series module in DSC

그림 3은 새롭게 제안된 직렬모듈 염료감응형 태양전지의 측면과 등가 회로도를 보여준다. 부가적인 연결선없이 TiO₂와 Pt 상대전극을 교차해서 셀모듈을 형성한 염료감응형 태양전지는 출력전압이 내부 셀의 분할한 수의 배수만큼 늘어나게 된다. 8개의 단위 DSC가 직렬로 연결되어 있는 것과 같은 구성을 보여준다.

3. 결과 및 검토

3.1 Pt, Ni, Ag 그리드 특성 비교

그림 4는 Pt, Ni, Ag 그리드 염료감응형 태양전지의 I-V 특성 곡선을 보여준다. I-V 특성 곡선의 결과는 Pt 그리드 DSC의 효율이 2.4%로 Ni 그리드 DSC의 2.1%, Ag 그리드 DSC의 2.0%에 비해서 약 0.4% 정도의 효율이 높은 것을 알 수 있다. Pt, Ni, Ag 그리드 DSC의 I_{sc}, V_{oc}, FF, 변환효율은 그림 4에서 블록으로 각각 표시하였다. Pt 그리드의 I_{sc}가 79mA로 가장 높았고 V_{oc} 또한 Pt 그리드가 가장 높았다. FF는 3개의 샘플 모두 유사한 특성을 보였고 효율은 Pt 그리드가 다른 2개의 샘플에 비해 광전변환 효율이 약 0.4% 정도의 높은 특성을 보였다.



Pt grid DSC	Ni grid DSC	Ag grid DSC
I _{sc} = 79mA	I _{sc} = 73mA	I _{sc} = 76mA
V _{oc} = 0.78V	V _{oc} = 0.76V	V _{oc} = 0.74V
FF = 0.61	FF = 0.60	FF = 0.61
efficiency = 2.4%	efficiency = 2.1%	efficiency = 2.0%
Sun = 100mW/cm ²	Sun = 100mW/cm ²	Sun = 100mW/cm ²
Active area = 28cm ²	Active area = 28cm ²	Active area = 28cm ²

그림 4 Pt, Ni, Ag 그리드 염료감응형 태양전지의 I-V 특성 곡선

Fig. 4 I-V characteristics curve of DSC with Pt, Ni, Ag grid

그림 5는 3가지의 다른 그리드를 가지는 염료감응형 태양전지의 시간경과에 따른 효율변화를 관찰한 것으로서 각 샘플의 life time 즉 안정성을 보여준다. Pt 그리드 DSC는 다른 두 개의 그리드를 가지는 DSC에 비하여 시간이 경과함에 따라 변환효율도 떨어져서 30일 경과 후 변환효율이 30% 이상 급격히 저하되었다. 이것은 Pt 그리드 DSC의 안정성이 Ni, Ag 그리드 DSC에 비해 상대적으로 낮은 것을 보여주고 있다. Pt 그리드는 시간이 지날수록 전해질과 반응하여 그리드가 소실되고 Pt 이온이 dye와 결합하여 전자의 이동경로를 차단하는 것으로 생각할 수 있다. 결과적으로 Pt는

높은 변환효율을 보여주지만 낮은 life time 특성을 가지기 때문에 염료감응형 태양전지를 위한 금속 그리드로써 적합하지 않다는 것을 알 수 있다. 그에 비하여 Ni, Ag 그리드 염료감응형 태양전지는 시간에 경과에 따른 효율 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

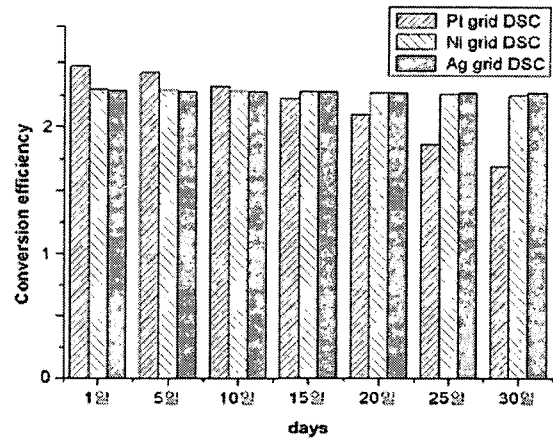


그림 5 Pt, Ni, Ag 그리드 염료감응형 태양전지의 안정성 Fig. 5 Stability data of DSCs with Pt, Ni, Ag grid

Pt 그리드는 가장 높은 변환효율을 보여주지만 낮은 안정성과 높은 제조 단가 측면을 고려하면 DSC의 최대 장점인 낮은 제조 단가의 이점을 저해하는 요소로 작용하기 때문에 DSC의 그리드로서 적합하지 않다. Ni 그리드의 효율, 안정성, 제조단가는 Ag 그리드 DSC와 유사한 특성을 가지지만 Ni 그리드는 낮은 이온화 특성으로 인하여 증착이 쉽지 않다. 그리고 450°C로 30분 동안 소성한 후에는 Ni의 높은 응축력 때문에 5μm 이상의 그리드 두께를 확보하는 것이 어렵다는 단점이 있다. Ag 그리드는 산화 환원 전해질에 대한 weight loss가 크고 Ag 실링 공정의 추가로 인한 active area의 감소를 야기하지만 효율, 안정성, 낮은 제조단가의 장점을 가지므로 실제 염료감응형 태양전지의 그리드로 Ag가 가장 적합하다.

3.2 새로운 직렬모듈 염료감응형 태양전지 특성

위의 결과를 바탕으로 제작된 직렬모듈구조의 Ag 그리드 DSC와 일반적인 Ag 그리드 DSC의 I-V 특성 곡선을 그림 6에서 비교하고 있다. Ag 그리드 DSC는 그림 1 (b)와 같은 구조로 단일기판 위에 식각없이 Ag 그리드가 삽입되어 있는 기본적인 DSC이다. Active area는 새롭게 고안된 DSC 직렬모듈과 같은 28cm²이다. 그림 6 (a)는 AM 1.5(100mW/cm²)의 입력광원에서 얻은 Ag 그리드 DSC의 I-V곡선 특성으로 2.0%의 변환효율을 보이고 있다. 새롭게 고안된 내부적으로 직렬연결 구조의 DSC는 그림 6 (b)와 같은 I-V곡선 특성을 보이고 있고 효율은 2.6%이다. 그림 6의 블록으로 나타낸 특성에서 알 수 있듯이 Ag 그리드 DSC와 직렬모듈 구조의 Ag 그리드 DSC는 fill factor(FF)가 61%에서 68%로 7%의 향상을 보였고, 변환효율이 2.0%에서 2.6%로 약 0.6%의 효율 향상의 결과를 얻었다. 두개의 다른 구조의 DSC는

같은 active area를 가지고 있지만 새롭게 고안된 DSC가 더 우수한 특성을 보여주고 있다. 사진 1은 새로 고안된 대면적 염료감응형 태양전지 모듈의 실제 이미지를 나타내고 있다.

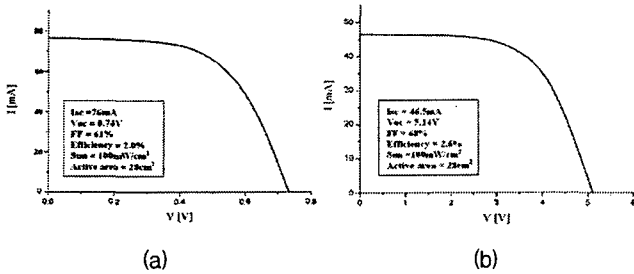


그림 6 기본적인 Ag 그리드 DSC와 새로 고안한 직렬모듈 DSC의 I-V 특성곡선
(a) 기본적인 Ag 그리드 DSC (b) 새로 고안한 직렬 모듈의 DSC

Fig. 6 I-V Characteristics curve of a basic Ag grid DSC and a new designed series DSC module
(a) a basic Ag grid DSC (b) a new designed series DSC module

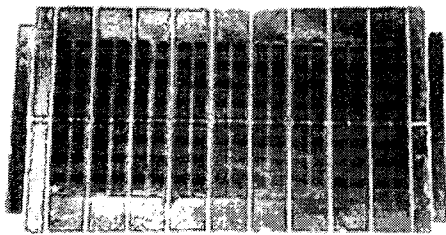


사진 1 새로운 디자인의 대면적 염료 감응형 태양전지
Photo 1 A new designed DSC module with series interconnecting

4. 결 론

본 연구에서는 Pi, Ni, Ag 3가지 종류의 금속 그리드 염료감응형 태양전지를 제작하고 태양전지의 I-V 특성 및 안정성을 각각 확인하였다. 그 결과로 얻어진, 가장 안정한 Ag 그리드를 이용하여 상대전극과 광전극이 교대로 위치한 10[cm]x7[cm]의 새로운 직렬 염료감응형 태양전지 모듈을 설계 제작하였고 일반적인 Ag 그리드 병렬 염료감응형 태양전지 모듈과 비교해본 결과, fill factor와 효율이 각각 7%, 0.6% 증가한 것을 알 수 있었다. 나아가서 이 연구결과를 기반으로 염료감응형 태양전지 모듈디자인을 최적화시킨다면 더 높은 광전변환효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업기금(No. R01-2004-000-10318-0)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, "Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode", Chemical Physics Letters, Vol. 183, pp. 89-93, 1991

[2] W.Kubo, T.Kitamura, K.Hanabusa, Y. Wada, S.Yanagida, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator", Chem. Commun., Vol. 4, pp. 374-375, 2002

[3] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M.Kottegoda, K.G.U.Wijayantha, V.P.S. Perera, "A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex", J.Phys.D: Appl.Phys., Vol. 31, pp. 1492-1496, 1998

[4] D.Zhang, T.Yoshida, H.Minoura, "Low Temperature Synthesis of Porous Nanocrystalline TiO₂ Thick Film for Dye-Sensitized Solar Cells by Hydrothermal Crystallization", Chem.Lett., Vol. 30, pp. 874-875, 2002

[5] T. Miyasaka, Y.Kijitori, T.N. Murakami, M.Kimura, S. Uegusa, "Efficient Nonsintering Type Dye-sensitized Photocells Based on Electrophoretically Deposited TiO₂ Layers", Chem.Lett., Vol. 30, pp. 1250-1251, 2002

[6] Songyuan Dai, Jian Weng, Yifeng Sui, Chengwu Shi, Yang Huang, Shuanhong Chen, Xu Pan, Xiaqin Fang, Linhua Hu, Fantai Kong, Kongjia Wang, "Dye-sensitized solar cells, from cell to module", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 84, pp. 125-133, 2004

[7] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, "100mmx100mm large-sized dye sensitized solar cells", J. Photochem. Photobio. A-Chem., Vol. 164, pp. 193, 2004

[8] Michael Grätzel, "Photoelectrochemical cells", Nature, Vol. 414, pp. 338-344, 2001

저 자 소 개



최진영 (崔津英)

1979년 11월 13일생. 2002년 신라대 광학공학과 졸업. 2004년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : 051-510-2770

Fax : 051-513-0212

Email : dipper02@pusan.ac.kr



이 임 근 (李 任 根)

1978년 10월 7일생. 2004년 부경대 전기 공학과 졸업. 2006년 부산대 대학원 전기 공학과 졸업(석사).

Tel : 051-510-2770

Fax : 051-513-0212

Email : firesungyork@nate.com



홍 지 태 (弘 知 兌)

1981년 11월 30일생. 2005년 한국해양대학교 제어컴퓨터정보공학부 졸업. 현재 부산대 대학원 메카트로닉스 협동과정.

Tel : 051-510-2770

Fax : 051-513-0212

Email : hjt611@yahoo.co.kr



김 미 정 (金 美 廷)

1982년 8월 27일생. 2001년 부산대 전자 전기통신공학부 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

Tel : 051-510-2770

Fax : 051-513-0212

Email : now82mj@nate.com



김 휘 영 (金 輝 榮)

1962년 10월 12일생. 2001년 부산대 전기 공학과 졸업(공박). 현재 동주대학 의료 기공학과 조교수.

Tel : 051-200-3449

Fax : 051-200-3449

Email : ndyag@dongju.ac.kr



김 희 제 (金 熙 濟)

1955년 10월 23일생. 1980년 부산대 전기 공학과 졸업. 1982년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년~1983년 동 대학원 전기과 조교. 1983년~1985년 한국전기연구소 연구원. 1985년~1990년 일본 큐슈대학원 연구생 및 박사과정. 1990년 동 대학원 에너지변환공학전공 졸업(공박). 1990년~1995년 한국전기연구소 선임연구원. 1995년~현재 부산대 전기공학과 교수.

Tel : 051-510-2364

Fax : 051-513-0212

Email : heeje@pusan.ac.kr