

염료 감응형 태양전지에서 시간의 경과에 따른 셀의 특성 저하 연구

서현우 · 김기수 · 백현덕 · 김동민[†]
홍익대학교 재료공학부

Time Dependent Degradation of Cell in Dye-Sensitized Solar Cell

HYUN WOO SEO, KI SOO KIM, HYUN DUK BEAK, DONG MIN KIM[†]

Department of Materials science and Engineering, Hongik University, 2639 Sejongro, Jochiwon, Sejong, 339-701, Korea

Abstract >> We report on the time dependent degradation of cell in dye-sensitized solar cells (DSSC). The photovoltaic performance of DSSC over a period of time was investigated in liquid electrolyte based on triiodide/iodide during six days. It was found that the short circuit current density (j_{sc}) of the cell dropped from 9.9 to 7mA/cm² while efficiency (η) of the cell decreased from 4.4 to 3.3%. The parameters corresponding to fundamental electronic and ionic processes in a working DSSC are determined from the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at open-circuit potential (V_{oc}). EIS study of the DSSC in the this work showed that the electron life time τ_r and chemical capacitance C_{μ} decreased significantly after six days. It was correlated the j_{sc} and efficiency decreased after six days.

Key words : DSSC(염료 감응형 태양 전지), degradation(성능 저하), Electrochemical Impedance spectroscopy(임피던스), j - V curve(전류-전압 곡선), efficiency(효율)

1. 서 론

에너지 자원이 부족한 우리나라는 높은 해외 의존도로 인해 에너지 공급이 불안정하다. 국내 에너지 소비의 점진적인 증가로 에너지 공급에 소모되는 국가 경제 부담이 점차적으로 커지고 있다. 에너지 소비의 증가는 에너지 자원 가격의 상승을 가져오게 되므로, 국가 경쟁력 향상과 경제의 발전을 위해서는

에너지원 및 관련 기술을 개발해야 한다^{1,2)}.

현재 지구상에서 소모되는 에너지의 비율 중 70% 이상이 화석연료이다. 화석연료는 시간이 지날수록 고갈되고 있으며, 화석 연료 사용 시 발생하는 이산화탄소 배출 문제는 지구 온난화의 주원인으로 대두되고 있다. 이로 인해 화석 연료 대체 에너지 개발의 필요성은 날이 강조되고 있다. 다양한 대체에너지 중 청정, 무한에너지 기술 연구의 관심이 고조되고 있는데, 환경 문제를 개선하기 위해 화석연료가 아닌 신재생에너지에 대한 연구가 관심을 받고 있다^{3,4)}. 신재생 에너지들 중에서도 태양 에너지는 고갈되는 자

[†] Corresponding author : dmkim@hongik.ac.kr

[접수일 : 2013.8.12 수정일 : 2013.9.10 게재확정일 : 2013.10.31]

Copyright © 2013 KHNES

원과 환경오염 두 가지를 해결할 수 있는 가장 적합한 에너지 자원이라고 할 수 있다. 실제로 지구상의 1% 면적에서 10%의 효율의 태양전지가 사용된다면 현재 인류가 사용하는 에너지의 2배 이상을 공급할 수 있다. 그러므로 고갈되는 에너지, 환경문제를 극복할 수 있는 태양전지에 대한 연구가 어느 때보다 활발하게 진행되고 있다⁵⁾.

태양전지는 1839년 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel이 태양광에 노출시킨 금속과 전해질로 구성된 셀에서 전류가 발생하는 광기전 효과를 발견하면서 시작되었다⁶⁾. 고효율 실리콘 반도체 태양전지가 1940년대 개발되었고 현재는 약 25% 수준의 높은 에너지 변환 효율을 나타내고 있다. 광전 기술 및 사업규모는 2000년 이후로 매년 높은 성장률을 보이며 급속한 성장을 하고 있다⁷⁾. 하지만 실리콘 반도체 태양전지는 대량 생산에 적합하지 않은 특수한 공정이 이용되고 원재료 생산단가가 비싸기 때문에 화석 에너지, 원자력에너지에 비해 비효율적이라는 분석이 나오고 있다. 이를 보완하기 위해 다결정, 비정질, 박막 형 실리콘 태양전지가 개발되었으나, 이들의 현재 최고 효율은 단결정 실리콘 계열에 비해 낮은 것으로 알려져 있다⁸⁾. 실리콘 반도체 태양전지를 보완하기 위해 III-V화합물계, II-IV화합물계 물질로 제조된 태양전지가 개발되었다. III-V화합물계 태양전지는 현재 태양전지 중 가장 높은 효율을 기록하였다. 또 II-IV화합물계 태양전지는 제조 공정이 단순하여 기존의 태양 전지의 문제점으로 지적받던 생산 단가를 절감할 수 있는 기대를 받았지만, 제조 공정 중 유해물질이 사용되기 때문에 논란이 끊이지 않고 있다^{9,10)}. 최근 청정에너지 측면에서 이러한 문제점을 보완하기 위해 유기 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다.

유기 태양전지 중 염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)는 1991년 Michael Gratzel 그룹에서 개발하였다¹¹⁾. 염료 감응형 태양전지는 Fig.

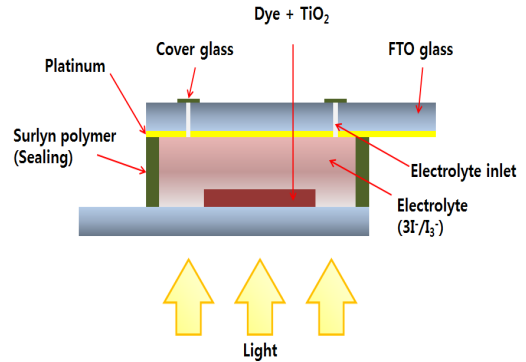


Fig. 1 A schematic diagram of a DSSC (Dye-sensitized solar cell)¹⁵⁾

1에서 나타난 구조로 이루어져 있으며, 식물의 광합성 원리를 응용한 전지로서 기존의 태양전지의 원리와는 달리 태양에너지의 흡수 과정은 염료에서, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 차이점이 있다.

염료 감응형 태양전지의 장점은 제조 공정이 단순하며 제조 단가를 실리콘 태양 전지의 약 1/5까지 낮출 수 있어 경제적이며, 다양한 응용이 가능하며 유기 태양 전지 중 높은 효율을 기록하고 있다는 점이다. 게다가 환경 친화적이라는 요소 외 셀의 전도성 기판으로 유리를 사용하여, 얇고 가벼울 뿐만 아니라 염료 특유의 색상을 통해 다양한 디자인이 가능하기 때문에 심미적인 장점까지 가지고 있다^{12,13)}. 하지만 염료 감응형 태양 전지는 1991년 발표 당시 7%의 효율 이후 현재 큰 발전이 없이 11-12%¹⁴⁾의 최고 효율에 그치고 있어 다른 태양 전지들의 비해 효율이 낮은 편이다. 또한 대부분의 염료 감응형 태양전지는 보통 액상형 전해질을 사용하기 때문에 누액의 문제가 있고, 장기 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이러한 단점으로 인해 액상형 염료 감응형 태양 전지의 장기 안정성에 대한 연구는 꾸준히 이어지고 있다¹⁶⁻¹⁹⁾.

본 연구에서는 태양 전지 셀의 제조 후 시간의 경과에 따른 안정성과 성능의 변화를 보고자 하였다.

셀 제조 후 6일 후까지의 $j-V$ 커브를 측정하여 V_{oc} (open circuit voltage), j_{sc} (short circuit current), Fill Factor (ff) 및 효율을 비교하고, Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) 데이터 분석을 통해 시간의 경과에 따른 셀 내부에서 일어나는 물리화학적 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

광 전극에 사용되는 투명 전도성 기판은 FTO glass (F-doped Tin Oxide, $8\Omega/\square$, 2.2mm, Pilkington)을 사용하였다. 가장 먼저 FTO glass의 유기물을 제거하기 위하여 Triton X-100(Samjun chemical), DI water, Ethanol을 이용하여 각각 20분씩 초음파 세척하였고, 세척 후 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 세척이 끝난 FTO glass 위에 screen-printer(AMX-1240M, Automax)를 이용하여 TiO_2 paste를 코팅하였다. 광 전극의 코팅 면적은 $0.25cm^2$ 이고 TiO_2 paste는 E&B Korea에서 TTP-20N 제품을 구매하여 사용하였다. 코팅을 한 후 FTO glass는 Ethanol 분위기의 박스에서 약 5분간 유지하며 표면을 고르게 했으며 그 후 $110^\circ C$ 로 가열된 Hot-plate에서 약 6분간 건조하였다. 건조된 TiO_2 가 코팅된 FTO glass는 $325^\circ C$ 와 $375^\circ C$ 에서 5분 그리고 $450^\circ C$ 와 $500^\circ C$ 에서 15분의 조건하에서 순차적으로 열처리 하였다.

열처리가 끝난 후 TiO_2 전극 막이 코팅된 FTO glass는 N-719 (Ruthenizer 535-bisTBA, Solaronix) 염료 용액에 넣었다. 전극 막 위에 염료가 충분히 흡착되도록 약 18시간동안 유지하였다. 염료 용액은 Acetonitrile (Alfa aesar), tert-butyl alcohol (Alfa aesar) 을 1:1 비율(v/v)로 혼합한 용매에 N-719를 혼합하여 0.5mM 농도로 제조되었다. 18시간 후 염료가 흡착된 광 전극은 Ethanol로 씻어낸 후 질소 가스로 건조시켰다.

상대 전극을 만들기 위해 광전극을 만들 때 사용되었던 동일한 FTO glass가 사용되었다. FTO glass



Fig. 2 DSSC measurement system

에 드릴을 이용하여 두 개의 구멍을 뚫었다. 구멍을 뚫은 유리를 광 전극 세척방법과 동일하게 Triton X-100, DI water, Ethanol을 이용하여 각각 20분씩 초음파 세척하고 질소 가스로 건조하였다. 건조 후 FTO glass 위에 spin-coater(ACE-200, DONG AH Trade CORP. Kr)를 이용하여 Chloroplatinic acid hexahydrate($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 용액을 코팅하였다. Chloroplatinic acid hexahydrate 용액은 Ethanol을 용매로 10mM 농도로 제조되었다. 코팅 후 FTO glass는 $380^\circ C$ 에서 20분 유지하는 조건하에 열처리 하였다.

염료가 흡착된 광 전극과 Pt가 코팅된 상대 전극 사이에 Surlyn (60 μm , Solaronix)을 이용하여 접합하여 샌드위치 형태로 조립하였다. 셀의 접합은 Hot-press (QM900M, Qmesys)를 이용하여 $80^\circ C$ 에서 Surlyn을 녹이며 압력을 가해주어 접합하였다. 접합 후 상대 전극에 뚫려 있는 구멍을 통해 전해액을 투입하였다. 투입한 전해액은 Acetonitrile, Valeronitrile (Alfa aesar) 를 85:15(v/v) 비율로 혼합한 용매에 각각 0.6M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMII, Sigma aldrich), 0.03M I_2 (Sigma aldrich), 0.1M Guanidinium thiocyanate (Alfa aesar), 0.5M 4tert-butylpyridine (Sigma aldrich) 의 농도로 첨가하여 제조하였다. 전해액 투입 후 주

입 부위의 누액을 방지하기 위해 투명 테이프로 상대 전극의 두 구멍을 막았다. 완성된 셀을 암실에서 1시간 보관 후 j - V 곡선과 EIS를 측정하였다. 측정을 마친 셀은 암실에서 보관, 유지하였으며 셀을 만든 후 1일, 2일, 3일, 6일 후 꺼내어 측정하였다.

셀의 측정을 위해 3A solar simulator (XES-40S1, San-Ei Electric Co. Ltd., Japan)가 이용되었다. 빛의 세기는 1 sun 강도($100\text{mW}/\text{cm}^2$)로 보정 되었다. j - V 커브는 potentiostat (IviumStat, Ivium Technologies, NL)을 이용하여 측정되었다. EIS 데이터 또한 같은 potentiostat을 이용하여 측정되었으며, 측정은 100kHz 에서 100mHz 의 진동수 영역에서 주파수를 변화시키며 측정되었다. 셀의 측정된 EIS 데이터는 적절한 등가 회로로 Zview software (version 3.1, Scribner Associates Inc., USA)에서 일치시켰다. Fig. 2는 태양 전지 측정 장비의 모습을 보여준다.

3. 결과 및 분석

본 연구에서는 광 전극으로 TiO_2 를 이용하고 I^-/I_3^- redox couple 바탕의 전해질을 이용하여 염료 감응형 태양전지 셀을 제작하였으며, Fig. 3은 측정 직전의 완성된 셀의 모습을 보여준다.

Fig. 4는 제작된 염료 감응형 태양전지의 제조 후 6일까지의 current density-voltage (j - V) 커브를 보여준다. 또한 j - V 커브로부터 계산된 셀의 결과 값은 Table 1에 나타내었다. day-0은 만든 직후이며, day-1은 셀이 만들어진 후 하루가 지났음을 의미한다. 만든 직후 하루 동안 j_{sc} 값은 9.9 에서 $8.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 변했고 V_{oc} 값은 0.68 에서 0.69V 로 거의 같다. 또한 셀의 효율은 4.4 에서 4.1% 로 감소했으며, fill factor (ff)는 거의 같았다. 전체적인 결과 값을 보면 시간이 지남에 따라 셀의 j_{sc} 값은 점점 감소하는 경향성을 보이며 V_{oc} 값은 아주 작은 증가를 보인다. j_{sc} 값의 감소로 효율 또한 감소하는 경향을 보여 6일 후에는 3.3% 까

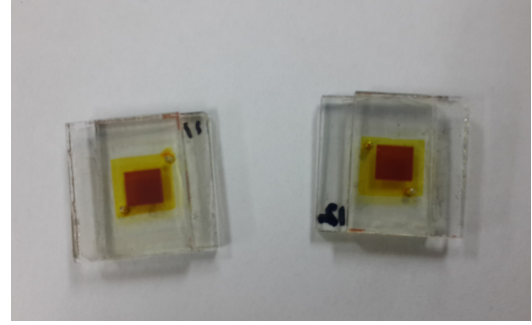


Fig. 3 Photos of samples produced

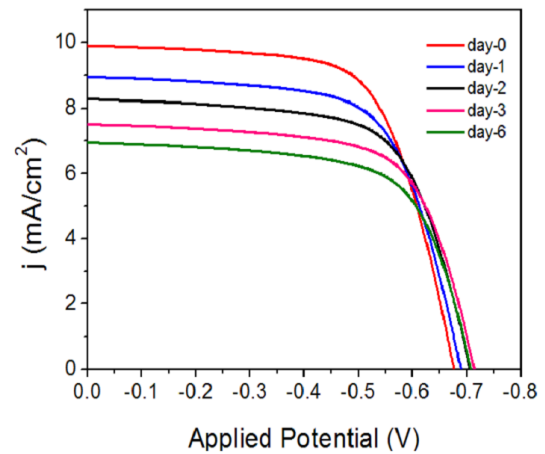


Fig. 4 Current density-Voltage (j - V) curves of a DSSC observed for six days after fabrication of the cells

Table 1 Photovoltaic parameters open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (j_{sc}), fill-factor (ff), and efficiency (η) of the DSSCs measured in six days

	V_{oc} (V)	j_{sc} (mA/cm^2)	ff	η (%)
day-0	0.68	9.9	0.66	4.4
day-1	0.69	8.9	0.66	4.1
day-2	0.71	8.3	0.66	3.9
day-3	0.71	7.5	0.67	3.6

지 감소한다.

EIS는 작동하는 DSSC의 근본적인 전자, 이온 과정에 대응하는 변수를 알아내는데 아주 유용한 도구로 폭넓게 쓰인다. 본 실험에서는 6일 동안 셀의 EIS 변화를 비교, 분석했다. Fig. 5는 셀의 임피던스 패턴을 보여 준다. 그래프에 나타내는 임피던스 데이터는

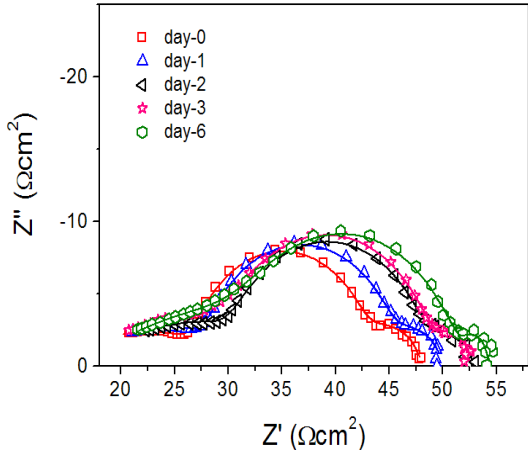


Fig. 5 Impedance spectra at five different days

Table 2 Transport, Back reaction parameters of photoelectrode in DSSC

	R_r (Ωcm^2)	R_t (Ωcm^2)	$C\mu$ (Fcm^{-2})	τ_r (ms)	τ_t (ms)
day-0	3.70	0.57	1.24×10^{-03}	4.60	0.711
day-1	3.88	0.60	1.19×10^{-03}	4.63	0.718
day-2	3.88	0.77	1.11×10^{-03}	4.30	0.856
day-3	4.44	4.38	8.29×10^{-04}	3.68	3.630
day-6	4.46	6.24	7.69×10^{-04}	3.43	4.793

3가지 반원 형태를 보인다. 왼쪽 반원(high frequency)은 Pt 상대 전극에서 전하 이동 과정과 대응되고, 가운데 반원은 TiO_2 에서의 전하 이동과 재결합 과정에서 발생되며, 오른쪽 반원(low frequency)은 Γ/I_3^- 전해질에서의 이온 확산 결과로 본다. Fig. 5를 보면 셀 제조 후 시간이 흐를수록 가운데 반원의 길이가 넓어짐을 알 수 있다. 이로 보아 시간에 지남에 따라 TiO_2 /전해질 사이에서의 전하이동의 저항이 증가한 것을 알 수 있다. transmission line 모델에서 TiO_2 내의 전자 이동과 재결합은 the chemical capacitance $C\mu$, the electron transport resistance R_t , charge transfer resistance R_r (TiO_2 /전해질 사이에서의 전자 재결합과 관련)으로 특징지어진다²⁰⁾.

Table 2는 TiO_2 /전해질 사이에서의 관련 변수들이다. 표의 데이터는 fitting을 통해 얻어진 데이터와 다

음 관련 식을 이용해서 계산되었다.

$$f = \frac{1}{\tau}$$

$$\tau_r = R_r \times C\mu$$

$$\tau_t = R_t \times C\mu$$

τ_r 는 전자 재결합 시간 혹은 conduction band electron life time 이며, τ_t 는 전자 이동 시간이다. Table 2 결과를 보면 R_r 값이 시간이 흐를수록 증가한다. 하지만 그에 비해 $C\mu$ 값은 시간이 흐를수록 감소하는 경향성을 보이며, 특히 전자의 이동과 관련이 있는 R_t 값은 2일 후와 3일 후의 경우 6배로 증가하였다. 또한 τ_r 값 역시 R_r 값이 높은 6일 후보다 셀 조립 직후의 결과가 높게 나오는 것은 $C\mu$ 의 차이로 보인다. τ_r 값 역시 셀 조립 직후와 1일 후는 비슷한 값을 보이지만 시간이 흐를수록 감소하는 경향성을 보이며, τ_t 값도 시간이 흐를수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유로 재결합 저항과 관련 있는 R_r 값이 높음에도 시간이 흐른 후 효율이 낮아짐을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전형적인 DSSC의 제조 후 시간에 경과에 따른 $j-V$ 커브와 EIS 변화를 분석해 보았다. 셀 내부의 활동에 대한 이해는 성능 저하를 이해하는데 있어 매우 중요한 점이다. $j-V$ 통해 효율의 변화와 EIS 분석을 통해 셀 내부의 저항 변수들의 변화를 고찰하였다. 그 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다.

- 1) 셀 제작 후 시간이 흐를수록 셀의 j_{sc} 값은 감소하며, V_{oc} 값은 일정 값까지 아주 천천히 증가하는 경향성을 띤다. 즉, 시간에 따라 효율은 점점 감소한다.
- 2) 시간이 흐를수록 R_r 값과 R_t 값은 증가한다. 그

러나 TiO_2 광 전극 층에서의 전자의 재결합과 관련이 있는 R_r 값의 증가 폭보다 전자의 이동과 관련 있는 R_i 값의 증가 폭이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

- 3) 시간이 흐름에 따라 $C\mu$ 값이 감소한다. 이로 인해 시간이 흐른 뒤 셀의 τ_r 값은 낮으며, τ_i 값은 가장 높다.

DSSC 성능 저하의 자세한 메커니즘을 이해하는 것은 염료가 함침 된 TiO_2 와 전해질 용액의 특성을 이해하는 데 있어서 매우 중요하다. 셀의 높은 효율과 안정성의 개선을 위해서는 셀 내부에서 일어나는 메커니즘을 이해 할 필요가 있다.

후 기

이 논문 또는 저서는 2012년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2012-014844).

References

1. T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy, R. Williams (eds) "Renewable energy: sources for fuels and electricity", Washington, D.C.: Island Press, 1993. p. 1.
2. G. Jose, "Ethanol for a Sustainable Energy Future", Science Vol. 315, 2007, p. 808.
3. A.J. Appleby, F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
4. V. Noto, E. Negro, "Pt-Fe and Pt-Ni carbon nitride-based "Core-Shell" ORR electrocatalysts for application in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", Fuel Cells Vol. 10, 2010, p. 234.
5. H. Cachet, A. Gamand, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, "Tin dioxide thin films prepared from a new alkoxyfluorotin complex including a covalent Sn F bond", Thin Solid Films Vol. 388, 2001, p. 41.
6. M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", Nature Vol. 414, 2001, p. 338.
7. L.L. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. Vol. 150, 2006, p. 105.
8. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables(version 39)", Prog. Photovoltaics Vol. 20, 2012, p. 12.
9. M.A. Green, "Solar cells: Operating principles, technology, and system applications", Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 1982, p. 288.
10. J.H. Lee, D.G. Lim, J.S. Lee, "Principles of Solar Cells", Hong Reunggwahakchulpansa, 2005.
11. B. O'Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature Vol. 353, 1991, p. 737.
12. C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 80, 1997, p. 3157.
13. M.G. Kang, N.-G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, K.-J. Kim, "A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO_2 solar cells using stainless steel substrate", Sol. Energy Mater. Sol. Cells Vol. 90, 2006, p. 574.
14. A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, Md.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S.M Zakeeruddin, M. Grätzel, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", Science Vol. 334, 2011, p. 629.
15. H.S. Park, S.Y. Kwon, W. Yang, "DSSCs Efficiency by Thickness of TiO_2 Photoelectrode and Thickness Differences Between Two Substrates", J. KIEEME Vol. 25, 2012, p. 537.
16. A. Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, "Long-term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells", Prog. Photovo-

- Itaics Vol. 9, 2001, p. 425.
17. E. Leonardi, S. Penna, T.M. Brown, A.D. Carlo, A. Reale, "Stability of dye-sensitized solar cells under light soaking test", *J. Non-Cryst. Solids* Vol. 356, 2010, p. 2049.
 18. S.J. Lue, P.W. Lo, L.Y. Hung, Y.L. Tung, "Application of micro-porous polycarbonate membranes in dye-sensitized solar cells: Cell performance and long-term stability", *J. Power Sources* Vol. 195, 2010, p. 7677.
 19. R. Harikisun, H. Desilvestro, "Long-term stability of dye solar cells", *Sol. Energy* Vol. 85, 2011, p. 1179.
 20. C. He, L. Zhao, Z. Zheng, F. Lu, "Determination of Electron Diffusion Coefficient and Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy at High Fermi Level Conditions", *J. Phys. Chem. C* Vol. 112, 2008, p. 18730.