

염료감응 태양전지 모듈의 장기안정성 향상을 위한 실링기술 연구

이광수 · 고민재*

광전하이브리드연구센터, 한국과학기술연구원, 서울특별시, 02792

The Effect of Sealing Technology on the Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cell Module

Kwangsoo Lee · Min Jae Ko*

Photo-Electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, 02792, Korea

ABSTRACT: Long-term stability of dye-sensitized solar cell (DSSC) module is critical for the commercialization. We investigated the effect of sealing technology on the long-term stability of the 10 cm × 11 cm sized DSSC modules. We applied the concept of secondary sealing to the module and then performed several stability tests such as humidity cycle, 1 sun light soaking and outdoor stability tests. The enhanced stability was confirmed for the DSSC module employing optimized sealing materials and architectures.

Key words: Dye-sensitized solar cell, Long-term stability, Secondary sealing

subscript

DSSC	: dye sensitized solar cell
ACN	: acetonitrile based electrolyte
MPN	: 3-methoxypropionitrile based electrolyte
PVDF-HFP	: poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) included gel type electrolyte
EUT	: eutectic melt electrolyte (solvent free)

1. 서론

염료감응 태양전지는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 교수 연구그룹에서 나노입자 산화물을 이용하여 보고한 이후 세계적으로 큰 주목을 받으며 꾸준히 연구되어왔다¹⁾. 염료감응 태양전지 광전극은 직경 약 20 nm의 나노입자 산화물을 사용하여 다공성 박막을 형성하고 그 표면에 흡착된 염료로 구성된다. 외부의 빛을 받아 염료분자에 의해 생성된 광전자는 나노입자 전도대에 주입된 후, 나노입자 계면을 통하여 확산되고 외부도선까지 흐르게 된다. 나노입자 산화물의 다공성 박막은 전해질로 둘러싸여있으며, 전해질 내의 산화 환원 쌍은 광전극과 상대전극 사

이 전자를 순환시키는 역할을 한다. 산화 환원 쌍은 일반적으로 요오드 기반(I⁻/I₃⁻) 이온이 사용되며, 상대전극으로는 백금이 얇게 코팅된 투명 전도성 전극이 일반적으로 사용된다.

이러한 셀을 대면적화하고 효율적으로 전력을 얻기위한 염료감응 태양전지 모듈은 전압을 증가시키는 직렬연결 모듈과 전류를 수집, 증가시키는 병렬연결 모듈로 구분할 수 있다. 직렬연결 모듈은 단위셀을 연결하는 구조에 따라서 Z-type, W-type, monolithic 방식이 있고 병렬연결 모듈은 전류를 수집하기 위한 전도성 grid가 배열되어있다²⁻³⁾.

이러한 염료감응 태양전지 모듈의 상용화를 위해서 고효율화와 장기안정성 확보에 대한 많은 연구가 진행되고 있다⁴⁻⁷⁾. 특히 지난 20년간 염료감응 태양전지의 장기안정성에 대한 연구가 이루어져왔고 발전되어왔지만, 여전히 상용화를 위해서 극복해야할 과제로 남아있다⁸⁾. 특히 염료감응 태양전지 모듈에서의 전해질 누액문제가 장기안정성 확보 문제의 원인 중 한가지이다. 본 연구에서는 전해질 누액문제를 개선하기 위해 모듈의 실링과 전해질에 대한 장기안정성 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

2.1 Z-type DSSC 모듈 제작

10×10.5 cm 크기의 전도성 FTO 유리기판(TEC8, Pilkington, 8 Ω/□, glass thickness of 2.3 mm)을 에탄올 용매에 10분간 초

*Corresponding author: mjko@kist.re.kr
Received December 2, 2016; Revised December 7, 2016;
Accepted December 8, 2016

파 세척한 후 사용하였다. FTO 위에 blocking layer 형성 용액을 스프인코팅법으로 코팅하고 500°C에서 10분간 소성하였다. Laser scribe 장비로 모듈 내부 셀 간의 절연을 위해 레이저 식각하고, TiO₂ 페이스트를 스크린 프린트하여 염료가 흡착될 광전극(가로 7 mm, 세로 96 mm 단위셀 10개)을 형성하고 500°C에서 30분간 소성하였다. TiO₂ 광전극 소성후 셀과 셀사이 dead space 에 스크린 프린트 방법으로 Ag 코팅하고 470°C에서 30분간 소성하여 Ag conductor 형성하였다. 이렇게 형성된 모듈의 TiO₂ 광전극 기판을 N719 염료가 0.5 mM 농도로 에탄올에 녹은 용액에 12시간동안 침지시켰다. 상대전극은 드릴을 이용하여 전해질 주입하기위한 작은구멍을 낸 후 에탄올 용매에 10분간 초음파 세척하고, Pt 용액(35 mM H₂PtCl₆ in 2-propanol)을 스프인코팅한 후 400°C에서 10분간 소성하여 Pt 전극을 형성하였다. 그리고 TiO₂ 광전극 기판과 마찬가지로 레이저 식각과 Ag conductor 형성 공정을 진행하였다. 이렇게 제작된 TiO₂ 광전극과 Pt 상대전극 기판을 Ag conductor가 일치하여 접촉되도록 맞추어 60 μm surlyn으로 실링하였고 UV resin, Epoxy, Silicone 등으로 보조 실링하였다. 그리고 전해질을 전해질 투입구멍으로 주입시킨 후 60 μm surlyn을 이용해서 실링하여 10개 셀이 직렬연결된 10×11 cm Z-type DSSC 모듈을 완성하였다.

2.2 장기안정성 테스트 및 측정

DSSC 모듈의 실링재료에 따라 수분 및 온도변화에 따른 내구성을 확인하기 위해 습도 80%에서 60°C에서 2시간 유지, -10°C에서 1시간 유지하며 반복적으로 cycle 테스트 진행하였다. 온도상승 및 하강 속도는 5°C/min 이다. 온습도 Cycle 테스트 진행시 Cycle 2회마다 효율 측정 진행하였다. 온습도 Cycle 테스트하며 모듈 실링재의 특성을 최대한 극한 조건에서 비교해보기로 하였다. 따라서 DSSC 모듈 전해질로 사용되는 용매 중 가장 휘발성이 높아서 모듈 내부 압력을 높여 장기안정성이 가장 낮은 Acetonitrile를 용매로 만든 전해질을 주입하였다.

1 sun light soaking 1000 시간 테스트는 PLS (Plasma Lighting System, LG electronics) 광원을 사용하여 테스트 진행하였다.

전해질 종류에 따른 모듈의 옥외테스트는 Silicone을 보조 실링 재료로 사용하고, 4가지 조건의 전해질을 주입하여 제작된 모듈을 실제 옥외환경에서 장기안정성 테스트 진행하였다.

염료감응 태양전지 모듈의 효율 측정은 Solar simulator (Yamashita denso, model YSS-200A) 장비를 이용하여 전류 전압 측정하고 효율 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 검토

실린으로 실링한 DSSC 모듈을 옥외테스트 하면 외부환경의 온도변화와 수분에 의해 Surlyn과 FTO 유리기판의 실링부에 균열이 발생하고, 이로 인해 모듈 전해질의 누액 현상이 발생한다.

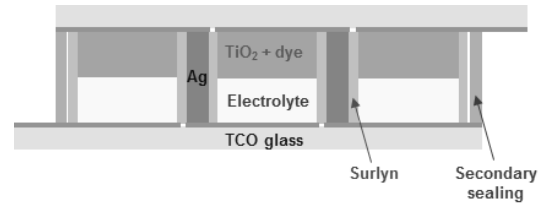


Fig. 1. Secondary sealing structure of Z-type DSSC module

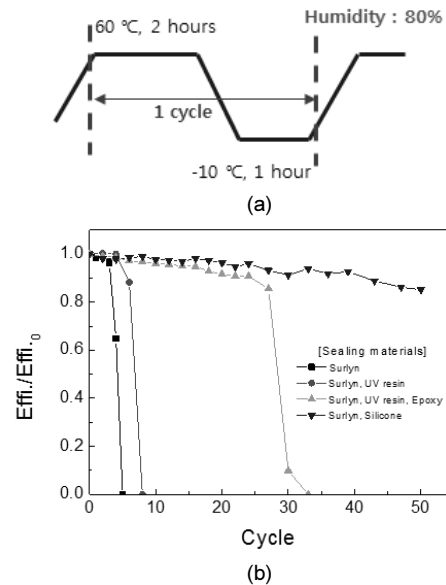


Fig. 2. (a) Heat-humidity cycle test (Relative humidity: 80%) condition of DSSC module. (b) Heat-humidity cycle test results according to sealing material of DSSC module

특히, 외부의 수분 침투가 가장 먼저 이루어지는 모듈 외곽 가장자리 셀부터 전해질이 유출되는 것을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1과 같이 DSSC 모듈의 외곽 실링부에 온도변화와 수분침투에 강한 재료를 사용하여 보조실링을 함으로써 이러한 문제를 해결하고자 하였다.

보조실링 재료에 따라서 모듈의 장기안정성을 확인하고자 습도 80% 유지하며 온습도 Cycle 테스트 진행하였다. 테스트 조건은 Fig. 2(a)와 같이 습도 80% 유지하며 60°C에서 2시간, -10°C에서 1시간 테스트를 1 Cycle로 하였다. 온도상승 및 하강 속도는 5°C/min 이다. 온습도 Cycle 테스트하며 모듈 특성을 극대화하여 비교해보기 위하여 DSSC 모듈 전해질로 사용되는 용매 중 가장 휘발성이 높아 장기안정성이 낮은 Acetonitrile를 주입하였다.

DSSC 모듈의 실링은 Surlyn으로 기본 실링하였고, UV resin, Epoxy, Silicone으로 보조 실링하여 실링 재료에 따라 온습도 Cycle 테스트 특성 비교하였다. Fig. 2(b)와 같이 보조실링 없이 Surlyn으로만 실링되어있는 모듈은 Cycle 5회만에 전해질이 모두 누액되어 효율 0%로 하락하였고, UV resin으로 보조실링한 모듈은 8회 Cycle에서 전해질이 모두 누액되어 효율 0% 되었다. UV resin과 Epoxy로 보조실링 하였을 경우에는 26회 Cycle

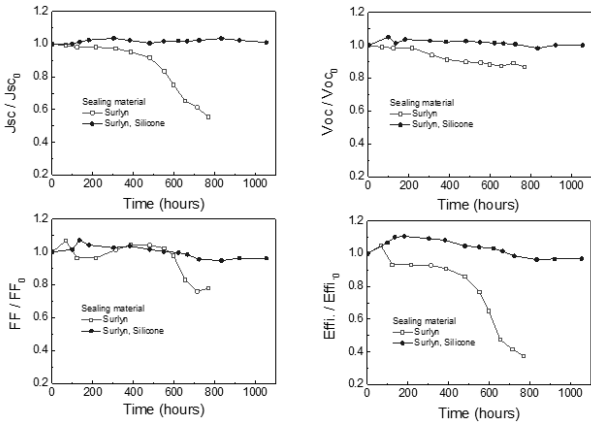


Fig. 3. 1 sun light soaking 1000 hours test

까지 전해질 누액없도록 실링 특성을 유지하였으나 27회부터 실링부의 균열이 발생하여 전해질 누액이 시작되었고, 32회에는 실링재가 테스트 조건을 견디지 못하고 모든 전해질이 모듈에서 빠져나왔다. 하지만 Silicone으로 보조 실링한 모듈은 50회 Cycle 테스트 진행하는 동안 모듈의 수분 차단 특성이 우수하였고, 온습도 Cycle 진행시 열 충격에 효과적인 특성을 보이면서 전해질의 누액없이 초기효율의 85%이상을 유지하였다. Silicone의 수분에 강한 특성과 온도변화 및 열 충격에 탄력적으로 신축성을 갖음으로써 보조실링재로 우수한 특성을 확인하였다. 전해질의 누액이 없음에도 15%의 효율 하락 원인은 온도변화 및 열에 의한 염료 및 전해질과 같은 소자 내부 물질의 열화현상 때문으로 보인다.

온습도 Cycle 테스트에서 보조 실링재로 가장 우수한 특성이 확인된 Silicone의 모듈 장기안정성을 더 확인해보기 위하여 Fig. 3과 같이 1 sun light soaking 1000시간 테스트 진행하였다. Surlyn으로 실링한 DSSC 모듈은 테스트 시작 후 시간이 지남에 따라 J_{sc} 하락하였고, 500시간 이후에는 전해질 누액 현상이 빠르게 발생하며 급격히 J_{sc} 감소하였다. 따라서 테스트 시작 후 770시간에 초기효율 대비 37% 유지하는데 그쳤다.

반면에 surlyn으로 실링하고 silicone으로 보조 실링한 모듈은 1050시간동안 초기효율을 유지하였다. J_{sc} , V_{oc} , FF 등 모든 태양전지 특성이 초기효율 대비 크게 하락하지않고 일정하게 유지되었다. 테스트 시작 후 200시간까지는 모듈의 TiO_2 pore에 전해질이 완전히 침투하며 초기효율 대비 10%정도 효율 상승이 이루어졌다. 이후 1050 시간까지 서서히 효율 하락하였지만, 전해질의 누액 현상은 없었고 1050시간에 초기효율을 유지하였다. 테스트에 사용한 DSSC 모듈의 전해질 용매는 휘발성이 높은 Acetonitrile를 사용하였는데, Silicone이 1 sun light soaking 테스트 1000 시간동안 실링재료로써 충분히 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

온도 변화 cycle 테스트와 1 sun light soaking 테스트에서 가장 특성이 우수한 Silicone을 보조실링재로 적용하여 전해질 중

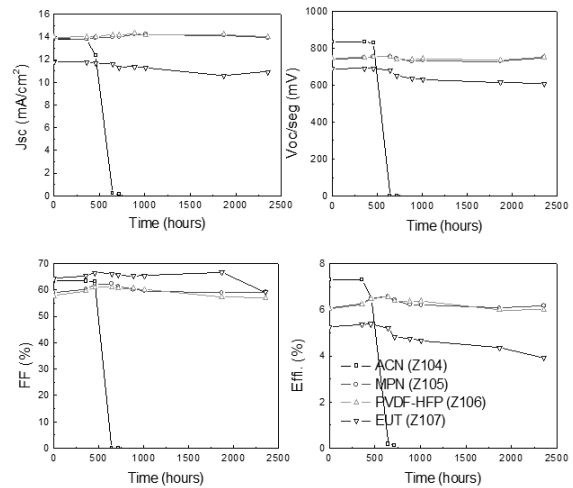


Fig. 4. Outdoor long-term stability depending on the electrolyte

류에 따라 모듈을 옥외 장기안정성 테스트 실시하였다. ACN 전해질은 450시간 테스트 진행했을 때 전해질 누액이 발생하기 시작해 650시간 되었을 때 모듈 내의 모든 전해질이 유출되어 효율 0%로 태양전지 특성이 사라졌다. EUT 전해질은 테스트 진행하면서 서서히 효율이 하락하여 2350시간 테스트 시 초기효율 대비 75% 유지하였다. 전해질 누액은 발생하지 않았고, 모듈 내부 전해질의 특성 저하로 인한 효율하락으로 보인다. MPN 전해질과 PVDF-HFP 전해질은 그 특성이 유사했는데, 2350시간 지난 후에도 초기효율을 유지함으로써 안정성이 가장 우수함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 염료감응 태양전지 모듈의 실링 재료 및 전해질 종류에 따라 장기안정성 테스트 실시하여 특성 확인하였다.

실험 결과 모듈의 보조실링이 장기안정성 향상에 큰 영향을 주었고, Silicone을 보조실링 재료로 사용했을 때 가장 특성이 우수함을 확인하였다. 특히 온습도 Cycle 테스트 50회에 초기효율 대비 85% 이상 유지하였다. 또한 1 sun light soaking 1000 시간 테스트에서 초기효율을 유지하는 실링재료임을 알수있었다.

또한 염료감응 태양전지 모듈의 실제 옥외환경에 가장 적합한 전해질을 확인하는 실험을 ACN, MPN, PVDF-HFP, EUT 등 4 종류의 전해질을 테스트 하였다. 옥외환경에서 MPN, PVDF-HFP 전해질이 2350 시간동안 초기효율을 유지함으로써 가장 안정성이 뛰어난 것을 확인하였다.

이러한 실험결과를 바탕으로 염료감응 태양전지 모듈의 상용화의 가능성을 확인할 수 있었고, 또한 실링 재료 및 전해질의 지속적인 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 섬유스트림간협력기술개발사업(10052064) “드레이프성이 우수한 텍스타일 염료 감응 태양전지 소재 및 아웃도어 응용제품 개발” 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. B.O'Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, Vol. 353, pp. 737-740, 1991.
2. F. Giordano, E. Petrolati, T. M. Brown, A. Reale, A. D. Carlo, "Series-connection designs for dye solar cell modules," *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 58, No. 8, pp. 2759-2764, 2011.
3. A. Fakhruddin, R. Jose, T. M. Brown, F. F.-Santiago, J. Bisquert, "A perspective on the production of dye-sensitized solar modules," *Energy Environmental Science*, Vol. 7, pp. 3952-3981, 2014.
4. H. Arakawa, T. Yamaguchi, K. Okada, H. Matsui, T. Kitamura, N. Tanabe, "Highly durable dye-sensitized solar cells," *Fujikura Technical Review*, pp. 55-60, 2009.
5. C. H. Kwak, J. H. Baeg, I. M. Yang, K. Giribabu, S. Lee, Y. S. Huh, "Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module consisting of 22 unit cells for thermal stability: raman spectroscopy study," *Solar Energy*, Vol. 130, pp. 244-249, 2016.
6. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, "Electrolytes in dye-sensitized solar cells," *Chemical Reviews*, Vol. 115, pp.2136-2173, 2015.
7. A. Tiihonen, K. Miettunen, S. Rendon, D. Mavrynsky, J. Halme, R. Leino, P. Lund, "The effect of electrolyte purification on the performance and long-term stability of dye-sensitized solar cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 9, pp. H661-H670, 2015.
8. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11, pp. 6595-6663, 2010.