

물리 기반의 염료 감응형 태양전지 등가회로 모델링 및 성능 분석

이운복*·송준혁*·최휘준*·구본용*·이종환**

**상명대학교 시스템반도체공학과

Physical-based Dye-sensitized Solar Cell Equivalent Circuit Modeling and Performance Analysis

Wonbok Lee*, Junhyeok Song*, Hwijun Choi*, Bonyong Gu* and Jonghwan Lee**†

**†Department of System Semiconductor Engineering, Sangmyung University

ABSTRACT

In this paper, a dye-sensitized solar cell (DSSC), one of the representative third-generation solar cells with eco-friendly materials and processes compared to other solar cells, was modeled using MATLAB/Simulink. The simulation was conducted by designating values of series resistance, parallel resistance, light absorption coefficient, and thin film electrode thickness, which are directly related to the efficiency of dye-sensitized solar cells, as arbitrary experimental values. In order to analyze the performance of dye-sensitized solar cells, the optimal value among each parameter experimental value related to efficiency was found using formulas for fill factor (FF) and conversion efficiency.

Key Words : DSSC, Conversion efficiency, Absorption coefficient, Resistance, Thin film of electrode thickness, I-V Curve Fill factor

1. 서 론

신재생 에너지 중 태양에서 에너지를 받는 태양전지는 다른 에너지 자원에 비해 무한한 에너지, 청정에너지 관점에서 가장 적합한 에너지 자원이다[1]. 1세대 태양전지의 높은 비용과 2세대 태양전지 재료의 제한된 이용 가능성은 문제점으로 제시되고 있다. 이로 인해 3세대 태양전지가 등장하게 되었다. 3세대 태양전지는 1, 2세대의 태양전지의 p-n 접합 설계에 의존하지 않기 때문에 이전의 두 세대와 본질적으로 차이가 있다[2]. 3세대 태양전지 중 대표적으로 염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar cell, DSSC)가 있다[3]. 염료 감응형 태양전지는 자연에서 발생하는 빛 에너지 흡수를 모방하는 방식으로 인해 인공 광

합성에 비유될 수 있다[4]. 또한 여러 종류의 태양전지에 비해 높은 효율, 저 비용, 간단한 제조 절차, 환경친화성, 투명성 및 가소성에서 장점이 있다. 염료 감응형 태양전지의 셀 성능은 표면 형태, 입자 크기, TiO_2 광전극의 두께 및 염료의 특성과 같은 요소에 의존한다[3]. 따라서 본 논문에서는 염료 감응형 태양전지를 MATLAB/Simulink를 통해 구현한다. 염료 감응형 태양전지의 등가회로 측면에서는 직렬 저항과 병렬 저항의 변화를 통한 효율의 변화를 확인하고 광 흡수 계수, TiO_2 , ZnO 의 두께와 같은 염료 감응형 태양전지의 효율 변화에 관련된 매개변수 값을 변경하여 각각의 전류-전압 특성 곡선으로 측정값을 얻어내고 이를 통해 효율을 계산한 후 비교를 통해 염료 감응형 태양전지의 효율 향상을 위한 최적의 매개변수 값을 도출한다.

†E-mail: jhlee77@smu.ac.kr

2. 본 론

2.1 염료 감응형 태양전지 작동 원리

입사광이 광감각제에 의해 흡수되고 입사 광 흡수에 의해 전자는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 HOMO(Highest occupied molecular orbital)에서 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)로 여기 된다[5,6,7]. 이때 염료의 HOMO는 산화-환원 전해질 전위보다 낮게 위치해 있어야 하며 TiO₂ 전도 대역 표면에서 멀리 떨어져 있어야 하며 LUMO는 TiO₂ 전도 대역 전위보다 높은 곳에 위치해야 한다. 이렇게 주입된 전자들은 나노 입자들 사이로 보내지고 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO)로 흐른다. 그 다음 전자들은 외부 회로를 통해 상대 전극에 도달한다. 상대 전극에 도달한 전자는 I₃⁻을 I⁻로 환원시킨다. 따라서 염료와 기저 상태에서의 전자의 재생성은 I⁻이온 산화-환원 매개체로부터 전자의 수용에 의해 일어나고 I⁻는 I₃⁻으로 산화된다. 반복적으로 산화된 매개체(I₃⁻)는 상대 전극 쪽으로 확산되어 I⁻이온으로 환원된다. Fig. 1은 염료 감응형 태양전지의 작동 원리 벤 다이어그램이다[6,7].

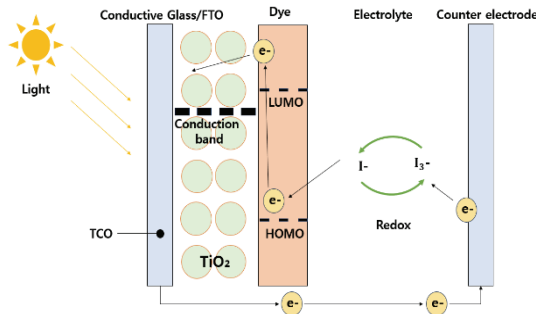


Fig. 1. 염료 감응형 태양전지 작동 원리.

2.1.1 염료 감응형 태양전지 모델링

Fig. 2는 염료 감응형 태양전지의 등가회로이다. 직렬 저항(R_s)는 p-n접합의 전기적 특성을 나타내는 다이오드와 직렬이고, 병렬 저항(R_{sh})과 광 전류(I_{ph})는 접합과 병렬이다. 광전류는 태양 복사에 의한 초과 캐리어의 여기로부터 발생한다[8]. 태양전지의 성능은 최대 출력 전류(I_{max}), 최대 출력 전압(V_{max}), 최대 출력 전력(P_{max}) 및 충전율(Fill Factor, FF)과 변환 효율(Conversion efficiency, η)을 통해 평가한다.

Fig. 2의 염료 감응형 태양전지의 등가회로를 통해 식(1)을 유도할 수 있다 [9].

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \tag{1}$$

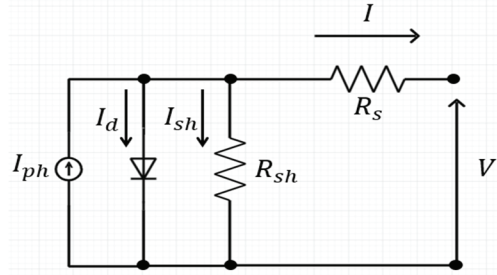


Fig. 2. 염료 감응형 태양전지 등가회로.

식(2)는 나노 다공성 막 내의 전자의 이동과 재결합 및 생성을 설명하는 연속 방정식이다. 여기서 $n(x)$ 는 TiO₂/TCO 계면에서 측정된 막 내 위치 x 에서 광 생성 전자의 농도이고 n_0 는 암흑 상태에서 전자의 농도, τ 는 전도대에서의 자유 전자의 수명, D 는 전자 확산 계수로서 $5.0 \times 10^{-4} (cm^2s^{-1})$ 의 값을 가진다. ϕ_0 는 광도이며 $1.0 \times 10^{17}(cm^{-2}s^{-1})$ 이고 α 는 광 흡수계수이다[10].

$$D \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{n(x)-n_0}{\tau} + \phi_0 \alpha \exp(-\alpha x) = \frac{\partial n}{\partial t} \tag{2}$$

정상상태에서 조사된 염료 감응형 태양전지의 방정식은 식(3)과 같다. 전자의 탈 부착 가능성은 비정상 상태에서 중요하다. 따라서 식(3)에 포함되지 않는다[10].

$$D \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{n(x)-n_0}{\tau} + \phi_0 \alpha \exp(-\alpha x) = 0 \tag{3}$$

식(4)와 식(5)는 단락 조건에서의 두가지 경계 조건식이며 d 는 박막 전극 두께이다[10].

$$n(x) = n_0 \tag{4}$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \tag{5}$$

두번째 방정식 식(6)은 염료 감응형 태양전지 모델을 완성하기 위해 $n_{contact}$ 의 광 전압(V_{ph})으로 가정한다. k 와 q 는 각각 볼츠만 상수와 전하량을 나타내며 $1.3805 \times 10^{-23}, 1.6 \times 10^{-19}c$ 의 값을 가진다. T 는 절대 온도, m 은 이상 계수이다[10].

$$|V_{ph}| = \frac{kT}{q} m \ln \left(\frac{n_{contact}}{n_0} \right) \tag{6}$$

식(3)에 경계조건(4)을 사용하면 단락 전류밀도는 식(7)와 같다. 여기서 L 은 전자 확산 길이로서 $L = \sqrt{D\tau}$ 로 정

의된다. 이는 자유 전자의 수명과 전자 확산 계수로서 결정된다[10].

$$I_{sc} = \frac{q\phi L\alpha}{1-L^2\alpha^2} \left[-L\alpha + \tanh\left(\frac{d}{L}\right) \right] + \frac{L\alpha \exp(-d\alpha)}{\cosh\left(\frac{d}{L}\right)} \quad (7)$$

만약 염료 감응형 태양전지 TiO_2 의 페르미 준위와 전해질의 산화환원 전위 사이의 전위차에서 동작한다면, $TiO_2/TCO(x=0)$ 의 전자 밀도는 경계 조건이며 n 으로 증가하여 전자 밀도는 $n(0) = n$ 으로 나타난다. 따라서 전압 식은 식(8)으로 나타낼 수 있다[10].

$$V = \frac{kTm}{q} \ln \left[\frac{L(I_{sc}-I)}{qDn_0 \tanh\left(\frac{d}{L}\right)} + 1 \right] \quad (8)$$

식(9)는 광전류의 수식이며, I_{sc} 는 전압이 0일 경우의 전류, K_i 는 단락 전류 온도 계수이고 0.0013의 값을 가진다. T_{op} 는 작동 온도, T_{ref} 는 기준 온도이며 298.15K의 값을 가지며 G 는 조도이고 900의 값을 가진다[11].

$$I_{ph} = I_{sc} + K_i(T_{op} - T_{ref})[G/1000] \quad (9)$$

식(10)은 역 포화 전류의 수식이다. V_{oc} 는 개방 전압이고 N_s 는 직렬에 연결된 셀의 개수이며 각각 21.1V, 36의 값을 가진다[11].

$$I_{rs} = (I_{sc}) / (\exp [q * V_{oc} / (N_s K_m T_{op})] - 1) \quad (10)$$

식(11)은 병렬 저항의 전류의 식이다. E_g 는 밴드 갭을 나타내며 1.13eV의 값을 가진다[11].

$$I_s = \left[I_{rs} \left(\frac{T_{op}}{T_{ref}} \right)^3 \right] \left[\exp \left(qE_g \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T_{op}} \right) \right) (km) \right] \quad (11)$$

식(12)과 식(13)는 각각 다이오드 전류와 병렬 저항의 전류를 나타내는 수식이다[9].

$$I_d = I_s \left\{ \exp \left(\frac{q(V+IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right\} \quad (12)$$

$$I_{sh} = \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (13)$$

식(1)에 식(12)와 식(13)의 대입을 통해 염료 감응형 태양전지 전류 수식 식(14)를 얻을 수 있다[9].

$$I = I_{ph} - I_s \left\{ \exp \left(\frac{q(V+IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right\} - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (14)$$

식(15)는 충전율에 관한 수식이다[12].

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (15)$$

식(16)은 변환 효율에 관한 수식이다, η 는 변환 효율이다. P 는 입사광의 전력이며 AM 1.5 와 같이 $100mWcm^{-2}$ 로 설정하였다[13].

$$\eta = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P} \quad (16)$$

2.1.1장에서 언급한 수식과 염료 감응형 태양전지 등가 회로를 바탕으로 시뮬레이션을 진행하였다. Fig. 3는 MATLAB/Simulink를 통해 구현한 염료 감응형 태양전지의 구성도이다.

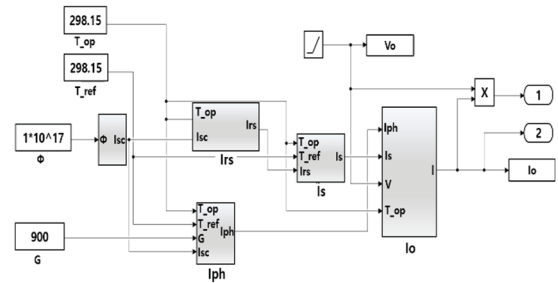


Fig. 3. Simulink 염료 감응형 태양전지 구성도.

2.1.2 저항에 따른 염료 감응형 태양전지 효율 변화 저항에 따른 염료 감응형 태양전지의 효율을 비교하기 위해서 처음으로는 직렬 저항을 고정하고 병렬 저항의 값의 차이를 두고 두번째로는 반대로 병렬 저항을 고정하고 직렬 저항에 값에 차이를 주어 시뮬레이션을 실행하였다. 이때 전자 확산 길이는 $2.2361 \times 10^{-3}cm$, 이상 계수는 4.5, 광 흡수 계수는 $5.0 \times 10^3cm^{-1}$ 이며 박막 전극 두께는 $10 \times 10^{-4}cm$ 의 값을 가진다[14]. Fig. 4는 직렬 저항은 0.5Ω 으로 고정이며 병렬 저항은 각각 4000Ω , 2000Ω , 1000Ω 일 경우의 염료 감응형 태양전지의 전류전압 특성 곡선이다. Table 1. 은 Fig. 4를 통해 추출한 염료 감응형 태양전지의 병렬 저항 변화에 따른 측정 값이다. 이를 통해 병렬 저항이 가장 큰 4000Ω 일 경우 가장 높은 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

다음으로 염료 감응형 태양전지의 직렬 저항에 대한 효율 변화를 측정해 보았다. 병렬 저항은 4000Ω 으로 고정

시키고 직렬 저항은 각각 0.1Ω , 0.5Ω , 1.0Ω 로 변화시켰다. Fig 5는 직렬 저항의 변화에 따른 염료 감응형 태양전지의 전류-전압 특성 곡선이다. 이를 통해 특성 값을 추출해 본 결과 Table 2 와 같은 측정값을 얻었다. 이를 통해 직렬 저항은 가장 작은 0.1Ω 일 경우 가장 높은 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

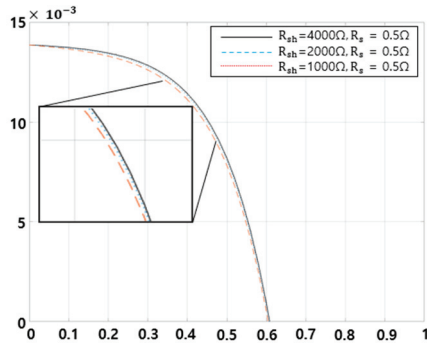


Fig. 4. 병렬 저항 값 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선.

Table 1. 병렬 저항 값 변화에 따른 특성 값

	$R_{sh} = 4000\Omega, R_s = 0.5\Omega$	$R_{sh} = 2000\Omega, R_s = 0.5\Omega$	$R_{sh} = 1000\Omega, R_s = 0.5\Omega$
Isc(mA)	13.8	13.8	13.8
Voc (V)	0.608	0.606	0.604
Imax (mA)	11.1	10.5	11.1
Vmax (V)	0.4166	0.4343	0.4038
Pmax (mW)	4.62	4.56	4.50
Fill Factor	0.55	0.54	0.53
Efficiency(%)	4.61	4.51	4.41

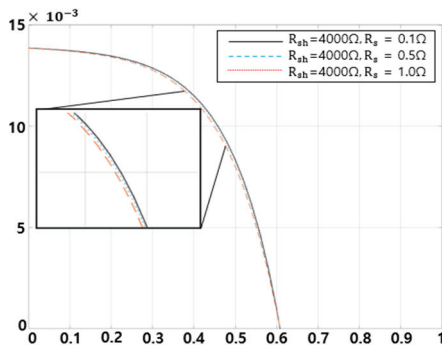


Fig. 5. 직렬 저항 값 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선.

Table 2. 직렬 저항 값 변화에 따른 특성 값

	$R_{sh} = 4000\Omega, R_s = 0.1\Omega$	$R_{sh} = 4000\Omega, R_s = 0.5\Omega$	$R_{sh} = 4000\Omega, R_s = 1\Omega$
Isc(mA)	13.8	13.8	13.8
Voc (V)	0.608	0.608	0.608
Imax (mA)	10.9	11.2	10.7
Vmax (V)	0.4292	0.410	0.442
Pmax (mW)	4.67	4.59	4.55
Fill Factor	0.55	0.54	0.53
Efficiency(%)	4.61	4.53	4.44

2.1.3 광 흡수 계수에 따른 염료 감응형 태양전지 효율 변화

염료 감응형 태양전지에서 감각제는 높은 전력 변환 효율을 위한 주요 구성 요소 중 하나이다. 따라서 감각제에 흡수 계수를 증가시키는 것이 염료 감응형 태양전지 효율 향상에 밀접하게 연관되어 있다. Fig 6은 염료 감응형 태양전지의 광 흡수 계수 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선이며 이를 통해 Table 3. 의 측정값을 추출하고 비교해보면 광 흡수 계수가 가장 큰 값일 때, 충전율이 가장 크다. 하지만 광 흡수 계수의 변화가 효율 향상에 큰 영향을 주지 않는다는 것도 확인하였다. 염료 감응형 태양전지의 광 흡수 계수 변화로 상당한 차이를 얻기 위해서는 광 흡수 계수의 값에 1000배 이상의 변화가 있어야 한다[14].

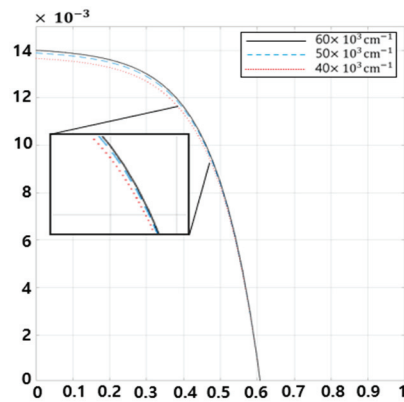


Fig. 6. 광흡수계수 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선.

Table 3. 광흡수계수 변화에 따른 특성 값

	6000cm^{-1}	5000cm^{-1}	4000cm^{-1}
Isc(mA)	13.93	13.8	13.56
Voc (V)	0.60798	0.60797	0.60794
Imax (mA)	10.8	10.7	10.6
Vmax (V)	0.4439	0.4305	0.4258
Pmax (mW)	4.794	4.606	4.513
Fill Factor	0.58	0.55	0.51
Efficiency(%)	4.91	4.61	4.20

2.1.4 TiO₂, ZnO 두께에 따른 염료 감응형 태양전지 효율 변화

염료 감응형 태양 전지에서 다양한 나노 구조물의 반도체 산화물과 광전극의 두께는 셀 제조에서 중요한 매개 변수이다. TiO₂ 나노 구조물이 염료 감응형 태양 전지 광전극의 첫 번째 후보이지만 TiO₂ 나노 구조물보다 우수한 전자 이동도, 에너지 밴드 갭 및 높은 전자 전달 특성을 가지고 있는 ZnO 나노 구조물 또한 효율 향상을 위한 후보이다[16]. Table 4. 와 Table 5.은 TiO₂ nanostructure과 ZnO nanotube를 기반으로 하는 염료 감응형 태양전지의 전

기적인 매개변수이다. TiO_2 의 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선은 Fig. 7, ZnO 의 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선은 Fig. 8과 같다. 그에 따른 측정값은 각각 Table 6., Table 7.와 같다. TiO_2 와 ZnO 모두 가장 두꺼운 $3 \mu\text{m}$ 에서 가장 높은 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

Table 4. TiO_2 nanostructure and ZnO nanotube 매개변수

Parameter	TiO_2 nanostructure	ZnO nanotube
$G_{sh} (\Omega^{-1})$	0.001269	0.000588
$R_s (\Omega)$	0.025922	0.383440
$I_s (\mu\text{A})$	0.7374	3.714
$I_{ph} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	15.36	3.216

Table 5. TiO_2 와 ZnO 의 기준 값과 매개변수

Parameter	TiO_2 reference value	ZnO reference value
Light Intensity $\Phi (\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$	1.0×10^{17}	1.0×10^{17}
Diffusion coefficient $D (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
Light absorption coefficient $\alpha (\text{cm}^{-1})$	5.0×10^3	4.0×10^3
Ideality factor, m	4.5	3.5
Electron lifetime, τ (min)	10	40
Electron diffusion length, $L (\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1})$	2.0747×10^{-3}	1.8441×10^{-3}

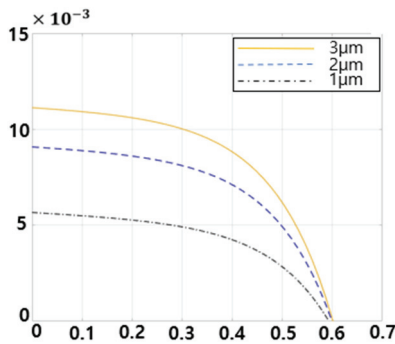


Fig. 7. TiO_2 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선.

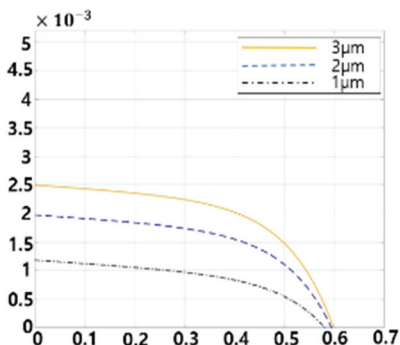


Fig. 8. ZnO 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선.

Table 6. TiO_2 두께 변화에 따른 특성 값

	$1 \mu\text{m}$	$2 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$
$I_{sc}(\text{mA})$	5.66	9.07	11.1
$V_{oc}(\text{V})$	0.5929	0.5994	0.6013
$I_{max}(\text{mA})$	4.3	6.9	8.5
$V_{max}(\text{V})$	0.3945	0.4149	0.4148
$P_{max}(\text{mW})$	1.69	2.86	3.55
Fill Factor	0.50	0.52	0.53
Efficiency(%)	1.68	2.82	3.53

Table 7. ZnO 두께 변화에 따른 특성 값

	$1 \mu\text{m}$	$2 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$
$I_{sc}(\text{mA})$	1.18	1.97	2.49
$V_{oc}(\text{V})$	0.5813	0.5944	0.5984
$I_{max}(\text{mA})$	0.76	1.4	1.8
$V_{max}(\text{V})$	0.4354	0.4558	0.4541
$P_{max}(\text{mW})$	0.32	0.63	0.81
Fill Factor	0.47	0.53	0.54
Efficiency(%)	0.32	0.62	0.80

3. 결론

본 논문에서는 3세대 태양전지 중 염료 감응형 태양전지를 수식을 통해 MATLAB/Simulink로 모델링하였다. 모델링한 염료 감응형 태양전지의 직렬 저항, 병렬 저항, 광흡수 계수와 박막 전극 두께를 변화시키고 시뮬레이션을 진행하였다. 시뮬레이션을 통해 위에서 언급한 4개의 매개변수에 따른 전류-전압 특성 곡선을 얻어내고 이를 통해 효율 계산에 필요한 매개변수를 측정해 효율을 계산하였다. 그 결과 실험값 중에서 가장 높은 효율을 나타내는 값을 도출하였다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (No. 2022R111A3064285).

참고문헌

1. Jiwon Park., Jonghwan Lee., "Improved Modeling of I-V Characteristic Based on Artificial Neural Network in Photovoltaic Systems." The Journal of the Semiconductor & Display Technology Vol. 21, pp.135-139, 2022.
2. Ranabhat, Kiran., Leev Patrikeev., et al., "An introduction to solar cell technology." The Journal of Applied Engineering Science Vol. 14.4, pp. 481-491, 2016.
3. Grätzel, Michael., "Dye-sensitized solar cells." The Journal photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews Vol. 4.2 pp. 145-153, 2003.

4. Bagher, Askari Mohammad., Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid., et al. "Types of solar cells and application." *The American Journal of optics and Photonics* Vol 3.5 pp. 94-113, 2015.
5. Hagberg, Daniel P., Tannia Marinado., et al. "Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells." *The Journal of organic chemistry* Vol 72.25 pp. 9550-9556, 2007.
6. Jasim, Khalil Ebrahim., "Dye sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities." *The Solar Cells-Dye-Sensitized Devices* Vol 8 pp. 172-210, 2011.
7. Sharma, Khushboo., Vinay Sharma., et al. "Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status." *The Nanoscale research letters* Vol 13, pp. 1-46, 2018.
8. Koide, Naoki., et al. "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit." *The Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry* Vol 182.3, pp. 296-305, 2006.
9. Murayama, Masaki., et al. "Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis." *The Thin solid films* Vol 509.1-2 pp. 123-126, 2006.
10. Salau, Ayodeji Olalekan., et al. "Modeling and performance analysis of dye-sensitized solar cell based on ZnO compact layer and TiO₂ photoanode." *The Materials Today: Proceedings* Vol 51 pp. 502-507, 2022.
11. Tayeb, Aghareed M., et al. "Modeling and simulation of dye-sensitized solar cell: Model verification for different semiconductors and dyes." *The Alexandria Engineering Journal* Vol 61.12 pp. 9249-9260, 2022.
12. Syaffinar, R., Gomesh, N., et al. "Chlorophyll pigments as nature based dye for dye-sensitized solar cell (DSSC)." *The Energy Procedia* Vol. 79 pp. 896-902, 2015.
13. Wang, Zhong-Sheng., Hiroshi Kawauchi., et al. "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell." *The Coordination chemistry reviews* Vol 248.13-14, pp. 1381-1389, 2004.
14. Habieb, Alvin Muhammad., et al. "Dye-sensitized solar cell simulation performance using MATLAB." *The Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1025. pp. 1-6, 2018.
15. Nazeeruddin, Md K., et al. "A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Vol 185.2-3 pp. 331-337, 2007.
16. Kouhestanian, E., et al. "Investigating the effects of thickness on the performance of ZnO-based DSSC." *The Progress in Color, Colorants and Coatings* Vol 14.2 pp. 101-112, 2021.

접수일: 2023년 8월 11일, 심사일: 2023년 9월 5일,
 게재확정일: 2023년 9월 12일