

염료감응 태양전지의 열적 내구성을 위한 열화 분석

이선묵^{1,*}, 백제현¹, 곽철환², 허윤석²
 한국건설생활환경시험연구원¹, 인하대학교²
 (sunmooklee@kcl.re.kr*)

Degradation Analysis for Thermal Stability of Dye-Sensitized Solar Cells

Sunmook Lee^{1,*}, Jae-Hyun Baek, Cheol-Hwan Kwak², Yun Suk Huh²
 Korea Conformity Laboratories¹, Inha University²
 (sunmooklee@kcl.re.kr*)

서론

현재 지구상에서 사용되고 있는 에너지 중에서 화석연료의 형태로 소모되는 비율이 약 70% 이상이지만, 화석연료의 경우 시간이 지날수록 고갈되는 근본적인 문제점이 있을 뿐만 아니라, 화석연료 사용 시 필연적으로 배출되는 이산화탄소의 배출 문제는 지구 온난화의 주요 원인으로 대두됨에 따라 화석연료의 대체 에너지 개발에 대한 필요성 및 중요성은 점차 증가하고 있다. 다양한 대체 에너지 중 청정하면서 그 사용량에 제한이 없는 지속가능한 형태의 에너지 기술 연구에 대한 관심이 고조되고 있는데, 이에 대한 대표적인 예가 신재생에너지들 중에서 태양 에너지이다. 태양 에너지는 자원고갈과 환경오염 두 가지를 동시에 해결할 수 있는 가장 적합한 에너지 자원이다. 특히 에너지 자원이 부족한 우리나라의 경우에는 높은 해외 의존도로 인해 에너지 공급이 불안정한데, 국가 경쟁력 향상과 경제의 발전을 위해서는 신재생 에너지 관련분야의 연구개발이 절실한 상황이다.

유기 태양전지 중 염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)는 1991년 Michael Gratzel에 의해 최초로 개발이 된 후, 최근 들어, 결정질 및 박막형 태양전지에 이어 차세대 태양전지로 주목을 받고 있으며, 상업화를 위해 수많은 연구그룹 및 기업에서 연구개발에 박차를 가하고 있는 상황이다. 염료 감응형 태양전지는 식물의 광합성 원리를 응용한 전지로서, 태양 에너지의 흡수 과정은 염료에서 발생되고 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당해 전기가 생산되는 원리를 가지고 있다. 이러한 염료 감응형 태양전지는 제조 공정이 매우 단순하고 제조 단가를 실리콘 태양전지의 약 1/5까지 낮출 수 있어 매우 경제적이라는 장점을 지니고 있다. 이와 더불어, 여러 유기 태양전지 중 높은 효율을 기록하고 있으며, 친환경적일 뿐만 아니라, 셀의 전도성 기판으로 유리를 사용하지 때문에 얇고 가볍다. 뿐만 아니라, 염료를 사용하는 근본적인 특성으로 인해 염료 특유의 색상을 통해 다양한 디자인을 이용함으로써 최종 제품에 대해 심미적인 효과까지 얻을 수 있다.

하지만, 염료 감응형 태양전지는 1991년 발표 당시 그 효율이 7%이었는데 이후 현재까지 11~12%의 최고 효율에 그치고 있어 다른 태양전지들과 비교해 효율이 낮은 편이다. 뿐만 아니라, 염료 감응형 태양전지는 보통 액상형 전해질을 사용하기 때문에 누액의 문제가 있고, 유기염료의 특성상 장기내구성이 떨어진다는 단점이 있다. 이러한 단점으로 인해 염료 감응형 태양전지의 장기 안정성에 대한 연구가 꾸준히 이어지고 있다.

본 연구에서는 염료감응 태양전지를 단위 셀이 아닌 모듈로 제조 후 모듈의 열이 장기 안정성에 미치는 영향을 Raman Scattering을 통해 분석해 보고자 한다.

본론

1. 실험방법

광전극에 사용되는 투명 전도성 기판은 FTO glass(F-doped Tin Oxide)를 사용하였다. FTO glass 위에 screen-printer를 이용하여 TiO₂ paste를 코팅하였다. Fig.1 과 같이 광전극의 코팅 면적은 단위 셀당 26.28 cm² 이고, 모듈은 총 22셀로 구성되어 있다. TiO₂ 전극막이 코팅된 FTO glass를 Z-907 hydrophobic dye(RuLL'(NCS)₂, Dyesol)로 흡착시켰다. 상대전극은 Pt전극을 사용하였다. 염료가 흡착된 광 전극과 Pt가 코팅된 상대전극 사이에 sealant로 접합하여 샌드위치 형태로 조립 후, 상대전극에 뚫려있는 구멍을 통해 전해액을 투입하였다. 완성된 셀은 암실에서 보관하고, 열 안정성 테스트를 위해서는 Temp./Humidity Chamber (TS60, SENES, Korea)을 이용해 85℃에서 1,000hr 동안 노출시켰다.

모듈의 측정을 위해 Solar Simulation Environmental Chamber (SEC2100, ATLAS, USA)가 사용되었다. I-V 커브는 Solar Cell I-V Tester (Capturestar, Ontest Co., Ltd., Korea)을 이용하여 측정하였다. Fig. 2는 태양전지 측정 장비의 모습을 보여준다.

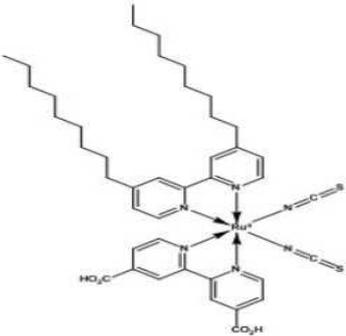
	
<p>모듈 사이즈 : 300 X 300 (mm²)</p>	<p>사용 염료 : Z-907 (C₄₂H₅₂N₆O₄RuS₂ , Mol. Wt.: 810.10)</p>

Fig. 1 DSSC 모듈(좌)과 모듈 제작에 사용된 염료(우)

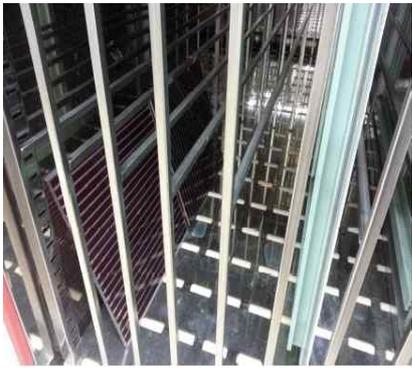
	
<p>발전 성능 시험</p>	<p>온도 내구성 시험</p>

Fig. 2 발전 성능 시험(좌)과 온도 내구성 시험(우)

염료 감응형 태양전지의 안정성에 대한 고찰을 위해 라만분광기를 이용하였으며, 외부 온도변화에 따른 셀 구성 물질들의 구조변화에 대한 분석을 진행하였다. 라만분석에 사용된 레이저 파장은 532nm이고, 라만신호의 accumulation time은 5초, 그레이팅(grating)은 600 gr/mm와 1200 gr/mm 조건에서 Raman spectrometer (UniRAM, UniNanoTech)를 이용해 라만 스펙트럼을 얻었다.

2. 실험결과

85°C에서 1,000hr 동안 노출 후 모듈의 발전 성능 변화를 측정해 Table 1과 같은 결과를 얻었다.

Table 1. 85°C & 1,000hr 스트레스 전후의 DSSC 모듈 발전성능 변화

Sample		Pmax(W)	Voc(V)	Isc(A)	Eff(%)	F.F(%)	실험조건
DSSC 모듈	시험 전	2.04	15.27	0.21	2.33	63.67	85°C & 1,000hr
	시험 후	1.50	12.20	0.18	1.72	65.98	

85°C에서 1,000hr 동안 노출 전후의 최대 출력량을 비교해 보면, 약 26.5%의 성능 감소를 보여주고 있다. 이러한 온도 스트레스에 대한 모듈의 성능감소에 대해 분자 수준의 원인 고찰을 위해 라만 분석을 진행했고 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

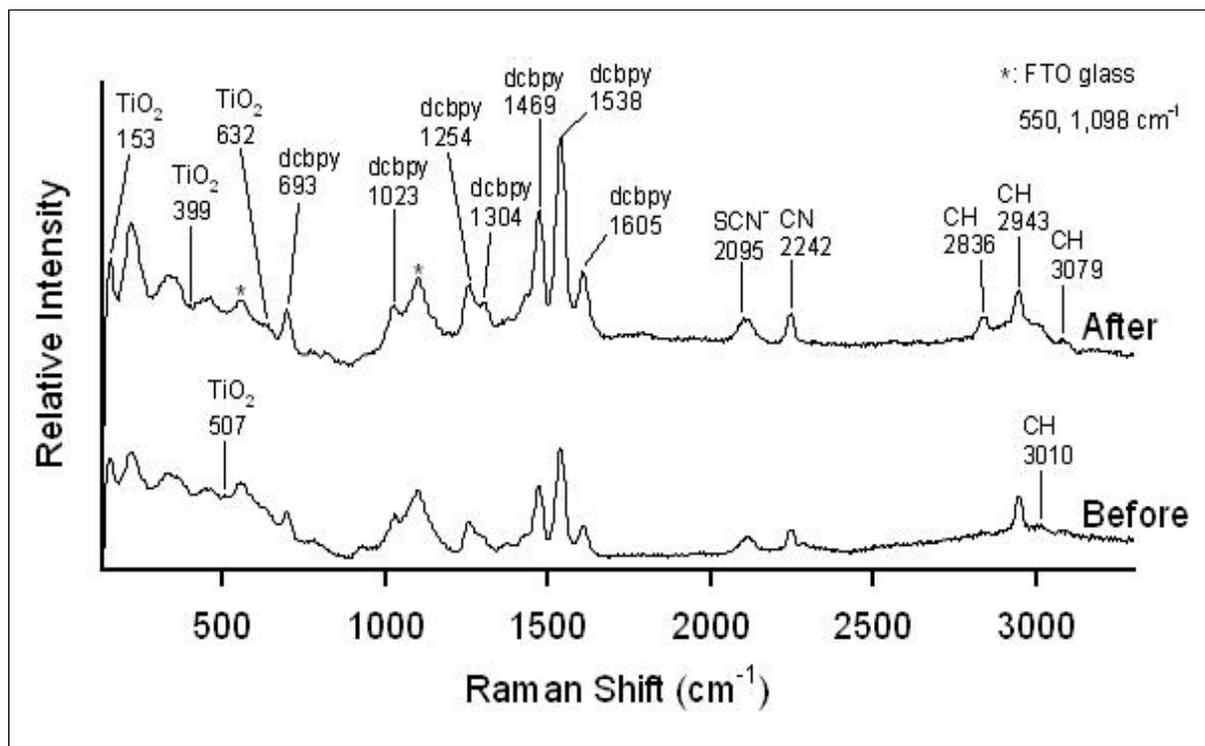


Fig. 3 85°C, 1,000hr 스트레스 전후의 모듈의 라만 스펙트럼 변화

DSSC 모듈의 라만 스펙트럼은 크게 4개의 영역으로 나눌 수 있다: (a) 100-670 cm^{-1} : 153, 399, 507, 632 cm^{-1} 의 TiO_2 모드; (b) 670-2,000 cm^{-1} : 693, 1,023, 1,254, 1,304, 1,469, 1,538, 1,605 cm^{-1} 의 염료 분자내의 dicarboxybipyridine(dcbpy) group; (c) 2,000-2,200 cm^{-1} : 2,095 cm^{-1} 의 SCN^- 리간드 모드; (d) 2,200-3,100 cm^{-1} : 2,242 cm^{-1} 의 CN vibration 모드, 2,836, 2,943, 3,010, 3,079 cm^{-1} 의 CH vibratiion 모드.

Raman spectra를 분석 결과 thiocyanato 리간드가 I_2SCN^- 형태의 Iodine complex를 형성하는데, 이는 Z-907 염료로부터 SCN^- 리간드가 온도 스트레스에 의해 손실되어 전해질에 녹아나와 형성되는 것에 기인한다. SCN^- 리간드 농도 감소가 염료의 재생을 억제함에 따라 모듈의 short-circuit current density에 영향을 미치는 것으로 해석된다. I_3^- 농도 감소는 TiO_2 의 conduction band에서 I_3^- 로의 전자 전달을 어렵게 함에 따라 발전성능이 저하되는 것으로 해석할 수 있다.

결론

본 연구에서는 차세대 신재생에너지로 각광받고 있는 염료 감응형 태양전지의 장기 내구성에 대해 고찰을 진행했다. 태양전지 모듈의 열적 안정성에 대한 분석을 위해 염료의 온도 스트레스 전후의 변화를 Raman Scattering을 이용해 분석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 염료 감응형 태양전지의 열적 안정성에 가장 영향을 미치는 요소 중 하나가 염료의 열적 안정성이다.
2. Raman spectra를 분석 결과 thiocyanato 리간드가 I_2SCN^- 형태의 Iodine complex를 형성하는데, 이는 Z-907 염료로부터 SCN^- 리간드가 온도 스트레스에 의해 손실되어 전해질에 녹아나와 형성되는 것에 기인한다.
3. SCN^- 리간드 농도 감소가 염료의 재생을 억제함에 따라 모듈의 short-circuit current density에 영향을 미치는 것으로 해석된다.

참고문헌

1. Thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye Z-907 by 3-methoxypropionitrile and 4-tert-butylpyridine at elevated temperature, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 1939-1945
2. Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy, Solar Energy 75 (2003) 169-180
3. Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 893-897
4. Promotion of strongly anchored dyes on the surface of titania by tetraethyl orthosilicate treatment for enhanced solar cell performance, Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 2250-2255
5. Degradation Mechanisms Investigation for Long-term Thermal Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 1496-1151

감사의 글

본 연구는 2012년 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : SUBJID_0000000014867).