

KIER-A82409

고체전해질 염료감응형 태양전지 개발(III)
Development of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell(III)

연 구 기 관
한 국 에 너 지 기 술 연 구 원

산 업 기 술 연 구 회

제 출 문

산업기술연구회 이사장 귀하

본 보고서를 “고체전해질 염료감응형 태양전지 개발(III)”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2008. 12. 31.

주 관 연 구 기 관 : 한국에너지기술연구원

세 부 연 구 책 임 자 : 전명석

단 위 연 구 책 임 자 : 한치환, 윤경훈

연 구 원 : 진창수, 한상도

김종휘, 전영갑

이범석, 신경희

곽지혜, 전일수

송진수, 신기식

윤재호, 안세진

이정철, 김석기

요 약 문

I. 제 목

고체전해질 염료감응형 태양전지 개발(III)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

석유에너지의 제한성과 환경오염에 대한 문제점으로 에너지자원에 대한 중요성이 나날이 증가해 가는 이때에 태양전지는 태양에너지의 무제한성과 친환경적인 자원으로서 이미 그 가능성을 입증 받고 있으며 그 중 염료감응형 태양전지는 저 가격과 고 효율성으로 중요성을 인정 받았다. 따라서 본 연구는, 염료감응형 태양전지의 연구에 바탕을 두고 mesoporous TiO_2 물질을 전극물질로 사용한 효율의 향상과 고분자를 이용한 겔형 전해질을 제조하여 액체형 염료 감응형 태양전지의 최대 약점인 액체누수와 용매증발의 전해질의 휘발문제를 해결하고 태양 전지의 장기 안정성을 향상시키기 위한 연구이다.

태양광발전이 기존발전방식과 경쟁하기 위해서는 그 핵심인 태양전지의 저가 고효율화가 선결과제이다. 그 대안으로 원재료 사용을 최소화 할 수 있고, 대량생산 공정이 가능한 박막 태양전지 기술이 부각되고 있다. 현재 I-III-VI₂ 화합물 박막 태양전지는 19.5%의 최고 효율을 나타내고 있는데 이는 다결정 실리콘 태양전지에 버금가는 것으로 차세대 박막 태양전지로서의 가능성을 보여주는 것이다. 하지만 궁극적으로 화합물 박막 태양전지가 상용화되기 위해서는 효율이 25%는 되어야 한다. 2개 이상의 다른 밴드갭을 가진 광흡수층을 적층하는 탠덤 태양전지 구조를 형성하게 되면 태양빛 에너지의 손실을 최대한 줄여 보다 효과적으로 사용할 수 있게 되어 태양전지의 효율을 극대화 할 수 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

세부과제 1과 2는 무수 겔형 전해질로 이온전도도와 기계적 열적 특성이 우수한 고분자 전

해질을 제조하기 위하여 모노머로서 butyl acrylate(BA) and acrylonitrile(AN)을 사용하여 co-polymer를 합성하였고 이에 iodide couple (I^-/I_3^-)을 첨가하여 염료감응형 태양전지용 고분자 전해질을 제조하였으며 이를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하여 그 성능을 평가하였다. 또한, 상대전극 물질로 CNTs를 도입하여 염료감응형 태양전지에 적용시켜 그 특성을 분석하였다. 또한 올리고머와 광개시제의 조합을 선정하여 UV 경화형 고분자 전해질을 개발한다. 개발된 UV/열 경화형 고체전해질을 사용하여 고성능 고체형 염료감응태양전지 (solid state dye sensitized solar cell, DSSC)를 개발한다. 또한 제조된 전극물질과 전해질의 전기적 특성을 분석하고 이를 DSSCs의 성능향상에 적용한다.

세부과제3은 LG/Mo/CIS($CuInSe_2$)/CdS/ZnO/Al로 대표되는 기존의 Low Bandgap (밴드갭 : 1.0 eV) I-III-VI₂계 화합물태양전지와 유사한 구조를 가지되 에너지 밴드갭 1.4 eV - 1.8 eV를 가진 광흡수층 소재를 개발하는 것이 가장 첫 번째 과제이다. 그 다음은 이 소재를 광흡수층으로 한 고효율의 태양전지를 개발하고, 그에 따른 최적 제조공정을 규명하는 것이 본 연구의 주요 내용이다. 따라서 본과제에서는 CIS에서 In을 Ga으로 치환한 $CuInGaSe_2$ (CIGS)을 광흡수층으로 하는 태양전지를 그 대상 소재로 하였다. 또한 진공증발법 및 스퍼터링 공정을 이용한 와이드 밴드갭 물질 합성을 그 내용으로 하였다.

태양전지를 구성하는 각 단위박막의 제조설비를 구축하고, 이어서 각 단위박막의 조건을 분석하였다. 태양전지 단위박막을 적층하여 제조하였는데, 핵심인 광흡수층은 원소의 동시 진공증착법 혹은 스퍼터링 및 셀렌화 공정으로 제조하였다. 각 단위박막의 조건 확립을 위해 각종 성능을 측정 평가하였고, 최종 결과물인 태양전지는 변환효율을 측정하여 그 성능을 평가하였다. 그리고 본 과제를 통하여 와이드 밴드갭 태양전지의 효율 10%를 목표로 설정하였다. 또한 4단자형 탠덤구조 태양전지 제조를 위한 투명전극을 이용한 와이드 밴드갭 태양전지를 제조하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

세부과제 1과 2에서는 개발한 CNTs-PEO를 DSSC에 적용하여 A.M. Global 1.5 ($100mW/cm^2$)에서 확인한 결과 3.48%의 효율을 보여 PEO만을 사용한 경우의 1.9% 효율 보다 83%의 효율 향상을 이룰 수 있었다. 또한, 과년도 과제를 통해 제조한 PEGME 전해질과 PAN-PBA 전해질, 그리고 당해 연도 과제를 통하여 제조한 CNTs-PEO 전해질을 대면적 모

들에 적용하여 1.42%, 2.20%, 1.87%의 결과를 얻었다. 단위 셀과 비교하여 봤을 때 효율의 저하를 보였지만, 계속되는 연구를 통하여 그 차이를 줄일 수 있을 것이라 예상된다. Polyethylen oxides와 Urethane-based UV경화 젤형 고분자 전해질은 $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 제작된 산란층이 있는 젤형 고분자 전해질 염료감응형 태양전지는 90°C에서 안정적이었으며, 표준조건(AM Global 1.5 (100 mW/cm^2))에서의 광전변환효율 8.13%이었다. 고체전해질 염료감응형 태양전지는 연구 개발을 거듭하여 곧 액체전해질과 비슷한 효율을 보일 것으로 기대되어진다. 이러한 기술은 DSSC의 상업화에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

세부과제3에서는 Wide bandgap 박막태양전지기술개발을 위해 소재 합성 및 태양전지 제조를 위한 설비 구축하였다. 세부내용으로 광흡수층 제조를 위해 Effusion cell을 이용한 Cu, In, Al, Ga, Se 5개 원소 동시 증발 장비 구축, 기판온도 모니터링 시스템 구축, Mo 이면전극, ZnO 투명전극 제조를 위한 DC, RF-Sputter, E-beam, Evaporator 구축, Buffer 층 증착을 위한 chemical bath deposition system을 구축하였다. 단위박막 최적화를 통한 와이드밴드갭 태양전지 효율 개선으로 Mo 및 ZnO 박막 특성 최적화, SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al 태양전지 제조 및 성능 측정 평가하여 $E_g = 1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$, 변화 효율 : 10.5 %, 유효면적 : 0.44 cm^2 의 결과를 얻었다.

투명전극을 이용한 와이드 밴드갭 태양전지 개발로서 SnO_2 전극을 이용한 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지를 제조하여 $E_g = 1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$, 변환효율 : 5.1%, 유효면적 : 0.44 cm^2 의 결과를 얻었다. 활용방안으로는 고효율 Wide bandgap 태양전지 제조, 4-terminal, 2-terminal 탠덤구조 태양전지 제조, 저가 고효율 화합물 박막 태양전지 모듈화에 활용될 수 있다

SUMMARY

I. Title

Development of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell(III)

II. Objectives and Significance

Extensive studies and applications of DSSC have been focused, because DSSC can achieve over 10% efficiency with significantly low cost. For the practicalize of DSSCs, which may have some potential problems such as leakage and vaporization of liquid electrolyte, we have tried to prepare anhydrous gel electrolytes and enhance stability and efficiency of conventional liquid electrolyte type dye-sensitized solar cell. Copolymer gel electrolytes were prepared by heat treatment and characterized the performances of DSSCs.

In order for photovoltaic power system be economically competitive with the conventional power generation technology, the solar cells, which are key component of photovoltaic system, should be much cheaper and more efficient than now. One of the most promising technologies is to develop thin film solar cells because thin film solar cells use much less raw materials and automatic mass-production process can be easily adapted. CuInGaSe_2 , which is the most typical I-III-VI₂ chemical compound, was successfully used as the absorber layer for thin film solar cells, and the record conversion efficiency of 19.5% was obtained. However, it is generally agreed that economically viable solar cells needs at least the efficiency of 25%.

One alternative to achieve high efficiency is through the realization of tandem structure by stacking one cell on the top the other which has different energy bandgap.

III. Contents and Scope of Project

For the enhancement of ion conduction and mechanical properties of polymer electrolyte in DSSC, copolymer electrolyte materials were prepared from butyl acrylate(BA) and acrylonitrile(AN) monomers materials by heat treatment (60°C & 80°C) method. Thus synthesized materials were used solid electrolyte for DSSCs fabrication and characterized the physical, chemical, mechanical and PV properties. Counter electrode materials were prepared by using carbon nanotubes (CNTs) and characterized its electrochemical properties.

UV hardening polymer electrolyte were prepared with selected couple of oligomer and photo-initiator. Thus prepared materials were characterized. DSSCs fabricated with these materials were tested and characterized.

The most important task is to develop appropriate absorber material based on I-III-VI₂ chemical compound with a bandgap in the range 1.4 - 1.8 eV, which can be used for thin film solar cells which has the same typical structure as low bandgap(about 1.0 eV) solar cells - Glass/Mo/CIS(CuInSe₂)/CdS/ZnO/Al. In order to increase bandgap energy of CIS-based absorbers, this year study targeted CGS (CuGaSe₂) and wide-gap CuInGaSe₂(CIGS) which can be fabricated by adjustment of Ga composition in the CIGS layers. Our choice on fabrication process of wide bandgap absorber are co-evaporation of elements and two step process, which consist of sputtering of metal element and selenization. Optimization of fabrication process for absorber layer and the other unit layers was studied by varying experimental conditions. Various properties on unit thin films were measured and analysed. The performance of final product - solar cells - was evaluated through the measurement of I-V curve. With the development of optimized absorber materials, this study aims at the achievement of 10% conversion efficiency and fabrication of wide bandgap CIGS on transparent back contact this year. The details are listed as follow. Improvement of conversion efficiency by optimization of unit layer: Modification of crystallographic property of CIGS absorber by optimization of Mo layer, Optimization of ZnO property, Development of high efficiency wide bandgap CIGS solar cell. Development of wide band gap CIGS solar cell on transparent back contact: Deposition of CIGS absorber by means of substrate monitoring, Band-gap energy control by adjustment of Ga composition.

IV. Result and Recommendations

As the result of fabricated DSCs using CNTs-PEO nanocomposite electrolyte, under the A.M. Global 1.5(100mW/cm²) the efficiency of CNTs-PEO was 3.48%. This performance is 83% higher than that(1.9%) of PEO. And we could confirm the commercial possibility of DSCs throughout the fabrication of large area modules using some electrolytes(PEGME, PAN-PBA, CNTs-PEO), which were made through the serial projects. In this process, the large area modules have trend of lowering efficiency in comparison to the unit cell. But continuous research can narrow the gap between modules and lab scale unit cells.

Gel type polymer electrolyte prepared by UV curing of Polyethyleneglycoldiacrylate and Urethane acrylate have $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ion conductivity. DSSC fabricated with UV cured gel-type electrolyte with dispersion layer showed stable state in 90°C, produced power of 8.13 mW/cm² (Ocv: 0.842 V, Jsc :15.58 mA/cm²) with 8.13% overall conversion efficiency at AM Global 1.5 (100 mW/cm²). This advanced technique could be applied to make commercial DSSCs with high stability.

- Set-up of fabrication equipments for wide bandgap absorber layer and solar cells
- Co-evaporator with five effusion cells for Cu, In, Al, Ga, Se
- Installation of real-time substrate temperature monitoring system
 - Improvement of existing DC, RF-Sputter, E-beam Evaporator for Mo back contact, ZnO transparent electrode
- Chemical bath deposition system for buffer layer
 - Improvement of conversion efficiency by optimization of unit layer
- Optimization of Mo and ZnO layer
- Fabrication SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al solar cells and characterization
 - Control of bandgap (Eg) = 1.4~1.6 eV, conversion efficiency : 10.5 % , cell area : 0.44cm²
 - Development of wide band gap CIGS solar cell on transparent back contact
- Fabrication of wide bandgap CIGS solar cell on SnO₂ contact
 - Control of bandgap (Eg) = 1.4~1.6 eV, conversion efficiency : 5.1 % , cell area : 0.44cm²
- Future application plan of the results are
 - Development of new wide bandgap absorber layers and optimization of its

fabrication process

- Development of high-efficiency and low-cost cells using developed absorber layer
- Development of 4-terminal and 2-terminal tandem structure using low and high bandgap I-III-VI₂ chemical compound solar cells

여백

CONTENTS

I. Development of Solid-Electrolyte Dye-Sensitized Solar Cell	1
Chapter 1. Introduction	3
Section 1. Necessity of research & Development	3
1. Social & cultural importance	3
2. Economic & Industrial importance	5
3. Technical Importance	8
Section 2. Research objective & Proposal	9
1. Objective of research & development	9
2. Scope of research & Development	10
Section 3. Prospects	11
1. Prospect of technical development	11
2. Benefit of research	12
Chapter 2. Result & Discussion	13
Section 1. Introduction of research	13
1. Theory of DSSC	13
2. Polymer electrolyte	14
Section 2. Experiment	15
1. Experimental Procedure	15
Section 3. Result & Discussion of research	21
1. Summary of the result in previous years	21
2. The results of the Nanocomposite polymer electrolyte	26
Chapter 3. Conclusion	34
Chapter 4. Application Plans of Research of Results	35
References	36

II. Development of Polymer Electrolyte for DSSC using	
UV hardening Process	37
Chapter 1. Introduction	39
Section 1. An outline	39
Section 2. Necessity of research & Development	39
Section 3. Research objective & Proposal	41
Chapter 2. Result & Discussion	42
Section 1. Experimental Results and Discussion	42
1. Preparation of Nano-sized TiO ₂ by Sol-Gel and combustion method and application for DSSC	42
2. Preparation of Nano-sized Yb ³⁺ , Er ³⁺ doped TiO ₂ by Sol-Gel and combustion method and application for dispersion layer of DSSC	48
3. High efficient Electrolyte	54
4. High temperature stable Electrolyte	56
5. High Voc Electrolyte	59
6. UV hardening Gel-type Polymer Electrolyte	61
7. UV hardening Gel-type Polymer Electrolyte included in dispersion layer	69
Chapter 3. Conclusion	72
Section 1. Results	72
Section 2. Application Plans and Expecting Results	72
References	74
III. I-III-VI₂ Wide Bandgap Thin Film Solar Cells for Tandem Structure	75
Chapter 1. Introduction	77
Section 1. Necessity of the I-III-VI ₂ compound wide bandgap thin film solar cell	77
Section 2. Status of the compound wide bandgap and Tandem structure	83

Chapter 2. Process and characterization for compound wide bandgap thin film solar cell	87
Section 1. Substrate temperature monitoring system	87
Section 2. Depositions of unit layers and fabrications of solar cell	89
Section 3. Characterization	93
Chapter 3. Photovoltaic properties of wide bandgap CIGS solar cells by co-evaporation process	95
Section 1. Effect of Mo layer on crystallographic property of CIGS absorber ..	95
Section 2. Optimization of Three stage process and development of wide bandgap CIGS solar cell	100
Section 3. Development of wide bandgap CIGS solar cell on transparent back contact	105
Chapter 4. Conclusion	108
Reference	109

목 차

I. 고체전해질 염료감응형 태양전지 개발	1
제 1 장 서 론	3
제 1 절 연구 개발의 필요성	3
1. 사회·문화적 측면	3
2. 경제·산업적 측면	5
3. 기술적 측면	8
제 2 절 연구개발의 목표 및 내용	9
1. 연구개발의 목표	9
2. 연구개발의 범위	10
제 3 절 국내외 기술개발 현황	11
1. 기술 개발 현황	11
2. 국내·외 기술개발현황에 미치는 영향	12
제 2 장 연구개발 수행 내용 및 결과	13
제 1 절 연구내용	13
1. 염료감응형 태양전지의 원리	13
2. 고분자 전해질	14
제 2 절 실험적 접근	15
1. 실험 방법	15
가. Carbon nanotubes 나노 필러를 적용한 Polyethylene oxide(PEO) 고분자 전해질의 제조	15
나. 염료감응형 태양전지의 제작	17
다. 고분자 전해질 및 태양전지의 특성평가	18
라. 제조한 고분자 전해질을 적용한 모듈의 제작	19
제 3 절 연구 결과 및 고찰	21
1. 전년도 연구결과 요약	21
가. 1차년도	21

나. 2차년도	24
2. 당해연도 Nanocomposite 고분자 전해질의 연구결과	26
가. XPS 분석	26
나. FE-SEM 분석	27
다. AFM 분석	28
라. TGA 분석	29
마. 광전류-전압 특성분석 결과	30
바. 고분자 전해질을 이용한 염료감응 전해질의 안정성 테스트	31
사. 고분자 전해질을 이용한 모듈 특성분석 결과	32
제 3 장 결 론	34
제 4 장 연구개발 결과의 활용계획	35
참 고 문 헌	36
II. 유기태양전지용 UV경화 고분자 전해질 개발	37
제 1 장 서 론	39
제 1 절 개 요	39
제 2 절 연구의 필요성	39
제 3 절 연구의 목표 및 범위	41
제 2 장 연구개발 수행내용 및 결과	42
제 1 절 연구결과 및 고찰	42
1. 졸겔 연소복합법에 의한 나노입자 TiO ₂ 합성 및 염료감응형 태양전지적용	42
2. 졸겔 연소복합법에 의한 나노입자 Yb ³⁺ , Er ³⁺ 도핑된 TiO ₂ 합성 및 염료 감응형 태양전지 산란층 적용	48
3. 고효율 전해액	54
4. 고온 안정성 전해액	56
5. 고전압 전해액	59

6. UV 경화 젤형 고분자 전해질	61
가. PEO형 3차원 고분자 네트워크	62
나. Urethane형 고분자 네트워크	63
다. UV 경화형 고분자 전해질 적용 DSSC 제작	64
라. UV 경화형 고분자 전해질 적용 염료태양전지 성능 측정	66
7. 산란층 포함 UV 경화 젤형 고분자 전해질	69
제 3 장 결 론	72
제 1 절 결과	72
제 2 절 활용 방안 및 기대 효과	72
1. 기술적인 측면	72
2. 경제적인 측면	73
3. 활용방안	73
참 고 문 헌	74
· 탠덤구조 화합물 와이드 밴드갭 박막태양전지 기술 개발	75
제 1 장 서 론	77
제 1 절 화합물 와이드 밴드갭 박막 태양전지 연구의 필요성	77
1. 탠덤 구조 태양전지	77
2. CIS 계 화합물 탠덤구조 태양전지	79
3. 에너지 밴드갭에 따른 CIS 계 화합물 태양전지의 활용	81
제 2 절 화합물 와이드 밴드갭 및 탠덤구조 박막태양전지 연구동향	83
제 2 장 화합물 와이드 밴드갭 박막 태양전지의 제조 및 특성 평가	87
제 1 절 기판온도 모니터링 시스템	87
1. 기판온도 모니터링의 원리	87
2. 기판온도 모니터링 시스템의 구성과 적용	88
제 2 절 단위박막 및 태양전지 제조공정	89

1. Mo 이면전극 제조	90
2. co-evaporation 법에 의한 광흡수층 제조	91
3. CdS 완충층 제조	92
4. ZnO 투명전도막	93
제 3 절 태양전지 특성 평가	93
1. 단위박막 물성 분석	93
2. 태양전지 광전압 특성 평가	93
제 3 장 동시진공증발법을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 태양전지의 광전압 특성	95
제 1 절 Mo 박막 특성에 따른 광흡수층 결정 구조	95
제 2 절 Three stage process 공정 최적화 및 와이드 밴드갭 태양전지 개발	100
제 3 절 투명전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지	105
제 4 장 결 론	108
참 고 문 헌	109

그림 목 차

1. 고체전해질 염료감응형 태양전지 개발

[그림 1- 1] 월평균 국제 유가 추이	5
[그림 1- 2] 태양광발전 시장 전망	6
[그림 1- 3] 한국 태양광 발전의 경제성 확보 시기	6
[그림 1- 4] Variation of insolation and generated electricity from sunup to nightfall on April 16 for the DSC modules and the Si module. Output power is converted as a 1kW module..	7
[그림 1- 5] Example of generated electricity for (a) clear and sunny days, (b) cloudy days between December and July for the DSC modules and the Si module. Output power is converted as a 1kW module.	7
[그림 1- 6] Structure and Energy transfer mechanism of DSC	9
[그림 1- 7] Principle of the DSCs	13
[그림 1- 8] Principle of the solid-state DSCs.	14
[그림 1- 9] Plastic-based flexible DSSCs in America Konarka	15
[그림 1-10] CNTs-PEO 제조 과정	16
[그림 1-11] The schematic diagram of dye-sensitized solar cells with CNTs-PEO nanocomposite electrolyte.	16
[그림 1-12] The schematic diagram of a typical dye-sensitized solar cell with (a) surface image and (b) cross-section image; (c) the real surface image.	18
[그림 1-13] Experimental set-up for I - V curve characterization	19
[그림 1-14] 염료의 흡착 과정	20
[그림 1-15] 염료가 흡착된 Working Electrode	20
[그림 1-16] Working Electrode 및 Sealing sheet, Counter electrode의 결합을 통한 Fabrication.	21
[그림 1-17] N ₂ adsorption and pore distribution	21
[그림 1-18] TGA of Polyethylene glycol methyl ether nanocomposite electrolyte	22
[그림 1-19] I-V of DSCs fabricated with nanocomposite polymer electrolyte (Area: 0.25 cm ² & Irradiance: 100 mW/cm ²)	23
[그림 1-20] Structure of poly acrylonitrile (PAN)-co-polybutyl acrylate (PBA)	24

[그림 1-21] 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도의 측정	25
[그림 1-22] Photocurrent densities of DSSCs with the counter electrode of CNTs and Pt. ..	25
[그림 1-23] XPS of CNTs-PEO electrolyte	27
[그림 1-24] FE-SEM Image of CNTs-PEO electrolyte	28
[그림 1-25] AFM Image of CNTs-PEO electrolyte	29
[그림 1-26] TGA of various contents nanocomposite electrolyte	30
[그림 1-27] Photocurrent densities of DSCs with the various CNTs-PEO electrolyte ...	30
[그림 1-28] sealing 작업을 한 셀(a)과 sealing 작업을 하지 않은 단위 셀	31
[그림 1-29] nanocomposite 전해질을 적용하여 제작한 염료감응형 태양전지 모듈	32
[그림 1-30] I-V curve of PEGME, PAN-PBA, CNTs-PEO	33

II. 유기태양전지용 UV 경화 고분자 전해질 개발

[그림 2- 1] 액체전해질 염료감응 태양전지	41
[그림 2- 2] 졸겔연소복합법에 의한 TiO ₂ 합성과정	43
[그림 2- 3] 열처리 온도에 따른 분말 사진	44
[그림 2- 4] TiO ₂ 합성을 위한 전구체의 열분석 결과	44
[그림 2- 5] 온도를 변수로 합성한 다양한 분말의 XRD 결과	45
[그림 2- 6] 합성된 나노입자 TiO ₂ 의 SEM 결과	46
[그림 2- 7] 합성된 TiO ₂ 를 적용한 염료감응형 태양전지	47
[그림 2- 8] 제작된 염료감응형 태양전지의 전지효율 측정	47
[그림 2- 9] 산란층 적용 전극의 구조	48
[그림 2-10] Yb ³⁺ , Er ³⁺ 도핑된 TiO ₂ 의 합성과정	49
[그림 2-11] Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ 전구체와 도핑 되지 않은 전구체의 열분석 결과. (a) 도핑된 전구체, (b) 도핑되지 않은 전구체	50
[그림 2-12] 700°C에서 합성한 Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ 와 도핑되지 않은 TiO ₂ 의 XRD 결과	51
[그림 2-13] Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ (a)와 도핑되지 않은 TiO ₂ (b)의 SEM 결과	52
[그림 2-14] Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ 와 도핑되지 않은 TiO ₂ 를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지의 성능 측정 결과	53
[그림 2-15] 아세토니트릴을 용매로 사용한 최적조건의 전해질 적용 염료감응 태양전지 성능측정	55
[그림 2-16] 첨가제별 고온 안정성 태양전지 성능 시험 결과	57

[그림 2-17] 이중 첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 측정 결과	58
[그림 2-18] 고전압 염료태양전지용 첨가제	60
[그림 2-19] 전해질의 에이징 전과 후의 색깔변화	60
[그림 2-20] 에이징에 의한 고전압 전해질 적용 염료태양전지 성능 측정 결과	61
[그림 2-21] Polyethylene glycol diacrylate와 Trimethylolpropane triacrylate를 이용한 삼차원 네트워크	63
[그림 2-22] Poly urethane을 이용한 고분자 네트워크	63
[그림 2-23] 염료감응형 태양전지 제작과정	64
[그림 2-24] UV 경화 젤형 고분자 전해질 염료태양전지 제작과정	65
[그림 2-25] 폴리머 양에 따른 젤형 전해질의 전도도 변화	66
[그림 2-26] 우레탄 고분자 매트릭스와 W30전해액을 적용한 젤형 염료태양전지 성능측정 결과 ..	68
[그림 2-27] 산란물질을 적용한 젤형 고분자 전해질 구조	69
[그림 2-28] 산란물질 적용 액체전해질 염료태양전지 성능 측정 결과	70
[그림 2-29] 산란물질 적용 젤형고분자 전해질 염료태양전지 성능 측정 결과	70

III. 탠덤구조용 와이드 밴드갭 박막태양전지 기술 개발

[그림 1- 1] 결정질 실리콘 태양전지의 손실요인 분석	78
[그림 1- 2] 탠덤구조의 photon 이용률	78
[그림 1- 3] I-III-VI ₂ 화합물 탠덤 박막태양전지 구조	80
[그림 1- 4] 첨가 원소에 따른 밴드갭 에너지 변화	80
[그림 1- 5] 전산 모사에 의한 탠덤구조 밴드갭의 최적 조합	81
[그림 1- 6] 밴드갭 에너지에 따른 CIS계 태양전지의 활용	82
[그림 1- 7] I-III-VI ₂ 화합물의 에너지 밴드갭	83
[그림 1- 8] 미국의 High Performance Proejct 의 와이드 밴드갭 태양전지 연구동향	85
[그림 1- 9] 일본의 AGU의 와이드 밴드갭 태양전지 연구동향 [7]	85
[그림 1-10] 탠덤 구조 태양전지 연구동향	86
[그림 2- 1] 3단계 동시 진공증발 공정의 열이력 고선 및 상변화 모식도	88
[그림 2- 2] CIS계 박막 태양전지 제조 공정 개략도	90
[그림 2- 3] DC magnetron sputtering system 개략도	91

[그림 2- 4] co-evaporation system의 개략도	92
[그림 2- 5] WACOM WXS-155S-L2 인공태양	94
[그림 3- 1] Mo 최적화 실험 방법	96
[그림 3- 2] Ar 분압에 따른 CIGS 박막 결정성	96
[그림 3- 3] Ar 분압에 따른 Mo 박막의 미세구조	97
[그림 3- 4] Ar 분압에 따른 Mo 박막의 표면 거칠기	98
[그림 3- 5] Ar 분압에 따른 Mo 박막 모식도	98
[그림 3- 6] Ar 분압에 따른 Mo/CIGS XRD 패턴 및 미세구조	99
[그림 3- 7] Mo 박막에 따른 first stage후의 (In,Ga) ₂ Se ₂ 의 미세구조	100
[그림 3- 8] Three stage process의 열이력곡선 및 조성 변화	101
[그림 3- 9] Ga/(In+Ga) 조성에 따른 단면 미세구조 (a) 0.18, (b) 0.22, (c) 0.27, (d) 0.34, (e) 0.64, (f) 0.78	102
[그림 3-10] Ga/(In+Ga) 조성에 따른 태양전지 광전압 특성	103
[그림 3-11] 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지 광상태 전류-전압 곡선	104
[그림 3-12] 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지 분광응답곡선	104
[그림 3-13] 4단자형 탠덤구조 태양전지 모식도	105
[그림 3-14] SnO ₂ 후면전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 광상태 전압-전류 곡선	106
[그림 3-15] SnO ₂ 후면전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 분광응답곡선 및 광투과도	107

표 목 차

I. 고체전해질 염료감응형 태양전지 개발

<표 1- 1> 각국의 이산화탄소 배출량 및 변화율	3
<표 1- 2> 에너지원별 세계 발전량 추이	4
<표 1- 3> I-V data of mesoporous substrate for DSCs	22
<표 1- 4> I-V data of nanocomposite polymer electrolyte for DSCs	24
<표 1- 5> Summary of I-V curve data	31
<표 1- 6> Summary of stability data	31
<표 1- 7> Summary of I-V curve data of modules	33

II. 유기태양전지용 UV경화 고분자 전해질 개발

<표 2- 1> Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ 와 도핑되지 않은 TiO ₂ 를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지의 성능 측정 결과	54
<표 2- 2> 다양한 종류의 첨가제에 따른 의한 전지성능 변화	54
<표 2- 3> 실험에 사용된 전해질 첨가제와 기대효과	56
<표 2- 4> 고온 안정성 전해질 첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 변화	58
<표 2- 5> 고온 안정성 전해질 이중첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 변화	59
<표 2- 6> UV 경화형 고분자 전해질 네트워크 물질용 모노머 및 올리고머 선정	62
<표 2- 7> PEO 올리고머 양에 따른 젤형 염료태양전지 성능변화	67
<표 2- 8> 우레탄 올리고머 양에 따른 염료태양전지 성능변화	68

단위과제 I

고체전해질 염료감응형 태양전지 개발

Development of Solid-Electrolyte Dye-Sensitized Solar Cell

연구책임자 : 전 명 석

연구 원 : 진 창 수

김 중 휘

전 영 갑

신 경 희

이 범 석

여백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 사회·문화적 측면

인류는 산업혁명 이후 화석에너지를 생산의 동력으로 사용함에 따라 경제활동의 자연력에 의한 제한이 사라지고 인류 역사상 유래 없는 경제성장이 시작되었다. 하지만, 자연자원의 획득을 위해 자연환경이 훼손되고 생산 및 소비과정에서 각종 오염물질 및 폐기물의 배출이 늘어나고 있다. 그러한 것 중의 하나가 지구온난화로서, 산업혁명 이후 화석연료 사용 급증으로 대기 중 이산화탄소 농도 및 지구온도(18세기 CO₂의 농도는 280ppm, 2005년 379ppm으로 지구 평균 온도 0.4~0.8℃증가)가 증가하였다. 그 중 한반도의 경우는 상당히 급격한 상황을 보이고 있다. 기후 변화로 인한 경제적 피해가 급증(450달러(1950) --> 7,040달러(1990))하고 있고, 미래에는 더 증가할 것으로 예상(매년 전세계 GDP의 5~20%, Stern review)된다. 각국의 이산화탄소 배출량을 보면 다음과 같고, 우리나라의 경우 2013년 이후 온실가스 의무감축국으로 편입될 가능성이 높다.

<표 1- 1> 각국의 이산화탄소 배출량 및 변화율.

구분	단위	한국	미국	독일	일본	중국	OECD
이산화탄소 배출량	백만톤	448.9	5,817.0	813.5	1,214.2	5059.9	12,909.7
1990년 대비 변화율	%	97.6	19.9	-15.9	14.8	128.9	16.4
CO ₂ /GDP	kg/달러	0.70	0.53	0.41	0.26	2.68	0.45
CO ₂ /인	톤/인	9.3	19.61	9.86	9.5	3.88	11.02

자료: OECD. 2007. "OECD in Figures"

우리나라의 경우 2013년 이후 온실가스 의무감축국으로 편입될 가능성이 높다.

그러한 결과로, 대체 에너지로서 원자력과 수소에너지가 관심을 끌었으나, 다음과 같은 한계에 부딪히게 된다. 원자력의 경우 원자력 발전소 및 그 폐기물 처리의 안정성에 대한 우려가 있어 독일의 경우 2020년 경 까지 모든 원자력발전소를 폐쇄할 예정이다. 또한 우라늄 역

시 고갈에너지로서 현재 가채 연한이 65년으로 한계가 있다. 원자력 발전소는 열에너지 손실로 인한 경제성 문제가 있는데, 전기, 열을 동시 생산/이용하는 열병합 발전소에 비해 생산성이 낮을 수도 있다. 수소에너지의 경우, 현재의 기술로는 수소생산에 에너지가 필요하여 '대체' 에너지의 기능이 없을 뿐 아니라, 저장 등의 기술적인 문제점이 미해결 상태이다. 기술발전에 대한 매우 낙관적인 전망에도 불구하고 2050년 수소에너지의 수송 부담율은 9% 정도로 예상된다(IEA, Energy Technology Perspectives. 2006).

위와 같은 이유로 신·재생에너지 발전이 최근 들어 급속히 늘어 2004년에는 처음으로 비중이 2%대에 진입하였다(0.4%(1980년) --> 2.0%(2004년)).

<표 1- 2> 에너지원별 세계 발전량 추이

에너지원별 세계 發電量 추이 (1980~2004년)

(단위: TWh, %)

구분		1980년	1990년	2000년	2004년
기존 에너지	화력	5,589 (69.6)	7,138 (63.0)	9,256 (63.4)	10,899 (65.7)
	원자력	684 (8.5)	1,909 (16.9)	2,450 (16.8)	2,619 (15.8)
	수력	1,723 (21.5)	2,149 (19.0)	2,648 (18.1)	2,747 (16.6)
신·재생에너지		31 (0.4)	127 (1.1)	243 (1.7)	334 (2.0)
총계		8,027	11,323	14,596	16,599

주: 1. ()내는 총발전량에서 차지하는 비중
 2. TWh는 Terawatt hour의 약자로 1조 와트를 의미
 자료: EIA, "International Energy Annual 2004", 2006.5.

-삼성경제연구소-

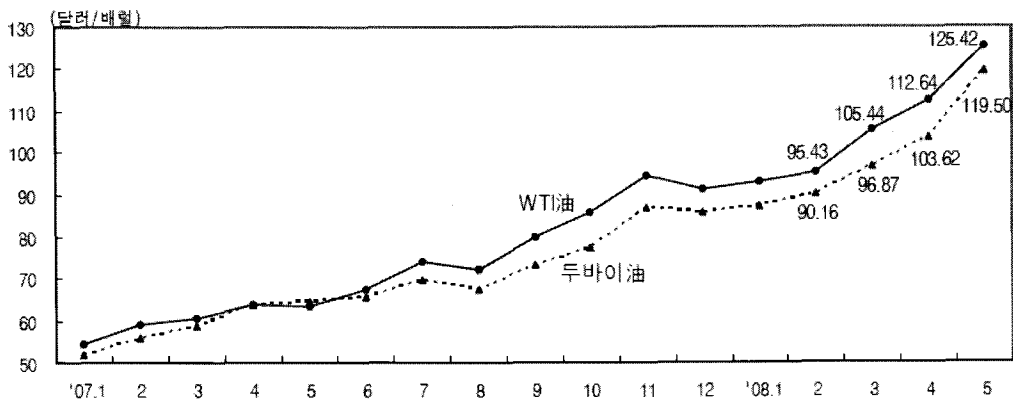
그 중 태양광 발전은 화력, 원자력 등 기존 에너지원과 달리 온실가스 배출, 소음, 환경파괴 등의 위험성을 초래하지 않는 무공해 에너지원이며, 석유, 천연가스처럼 수입에 의존할 필요가 없이 자체 조달이 가능해 에너지 안보 측면에서도 매우 유리하다. 또한, 막대한 부존량을 바탕으로 적용영역의 확대와 기술혁신을 통한 효율성 제고의 가능성이 매우 크다. 이는 입지 조건이 까다로운 풍력, 해수력 발전과 달리 지역 및 규모(가정용 또는 대형 발전소)에 관계없이 설치 가능하며 유지비용도 저렴하다. 향후 기술혁신에 따른 원가절감 및 효율성 제고의 가능성도 풍부한데 일본의 경우 태양광발전 단가가 10년간 1/3수준으로 하락(1994년 140엔

/kWh → 2004년 48엔/kWh)하였고, 박막형 태양전지가 이미 상용화 단계에 접어들었고, 향후 나노, 신물질기술 등을 기반으로 한 태양전지도 개발될 것으로 예상된다.

2. 경제 · 산업적 측면

최근 국제유가가 급등세를 지속하면서 배럴당 100달러를 돌파하여, 지난 5월에는 125.42달러까지 상승하였다. 유가 급등의 상승요인으로는 타이트한 수급상황, 달러화 약세, 각종 지정학적 불안요인이 악화되면서 공급차질에 대한 우려 고조 및 중국, 인도, 중동국가 등의 급속한 석유 수요 증가와 OPEC의 고유가 정책으로 타이트한 수급상황이 이어지고 있는 상황 등을 꼽을 수 있다.

월평균 국제유가 추이



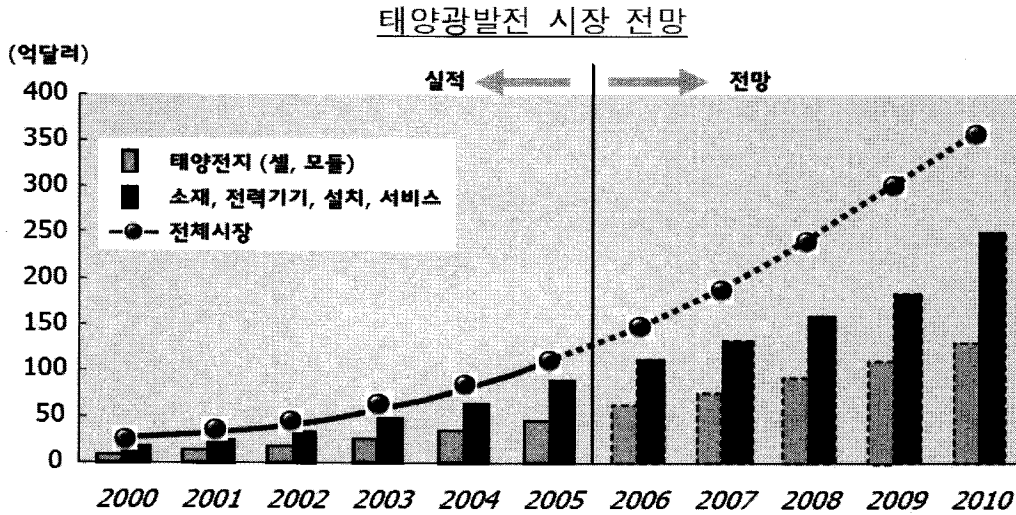
자료: 한국석유공사, Petronet DB.

[그림 1- 1] 월평균 국제 유가 추이

우리나라의 경우 자원의 대부분을 해외에 의존하고 있으며 특히, 석유는 100%를 수입해서 쓰는 미산유국으로서 국제유가에 따라 국가 자원 안보에 큰 타격을 입을 수 있다. 따라서 우리나라는 신·재생에너지의 개발이 절실한 상황이다.

이러한 대체에너지 중 하나로 떠오른 것이 바로 무해, 무궁, 무진, 무상의 태양에너지 기술이고 이를 이용한 태양전지이다. 태양광 발전의 장점으로는 태양에너지의 이용 가능량이 전 세계 연간 에너지 소요량의 2,850배에 달하는 무궁한 에너지라는 점과 입지조건이 까다로운 풍력, 해수력발전과 달리 지역 및 규모(가정용 또는 대형 발전소)에 관계없이 설치 가능하며 유지비용도 저렴하다는 점, 향후 기술혁신에 따른 원가절감 및 효율성 제고의 가능성이 풍부하다는 점 등을 들 수 있다.

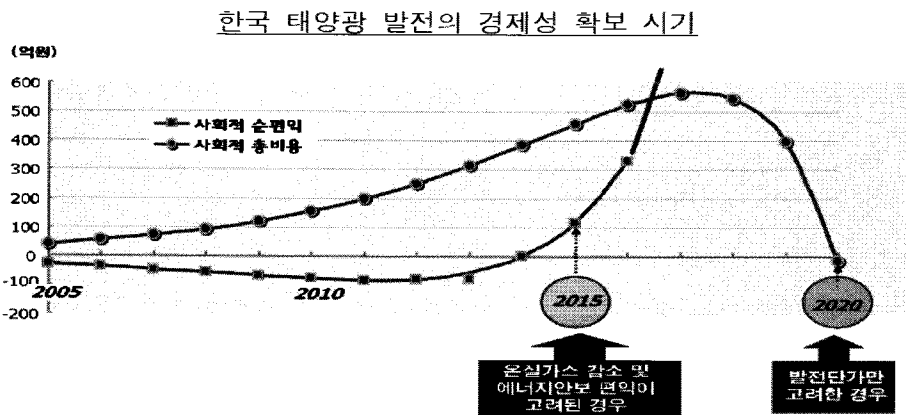
태양전지의 시장을 살펴보면, 2010년 경에는 2005년 대비 2배 이상 확대될 것으로 예상할 수 있다.



자료: CLSA, "Solar Screen II-Investment Opportunities in Solar Power", 2005, CleanEdge, "Clean Energy Trends 2006", 2006.

[그림 1- 2] 태양광발전 시장 전망

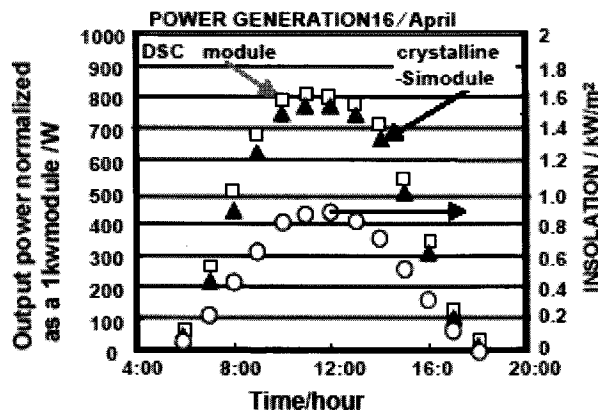
향후 태양광발전 시장의 성장은 발전단가의 감축여부에 좌우될 전망이다. 현재 태양광발전 단가는 기존 발전보다 3-10배 높은데다가 최근에는 실리콘의 수급불균형으로 가격부담이 가중되는 실정이다. 현재의 기술수준을 고려할 때 태양광발전이 기존 화석연료에 대해 발전단가 측면에서 경제성을 갖는 것은 일본 2010년, 미국 2015년, 한국 2020년이나 가능할 것으로 보인다.



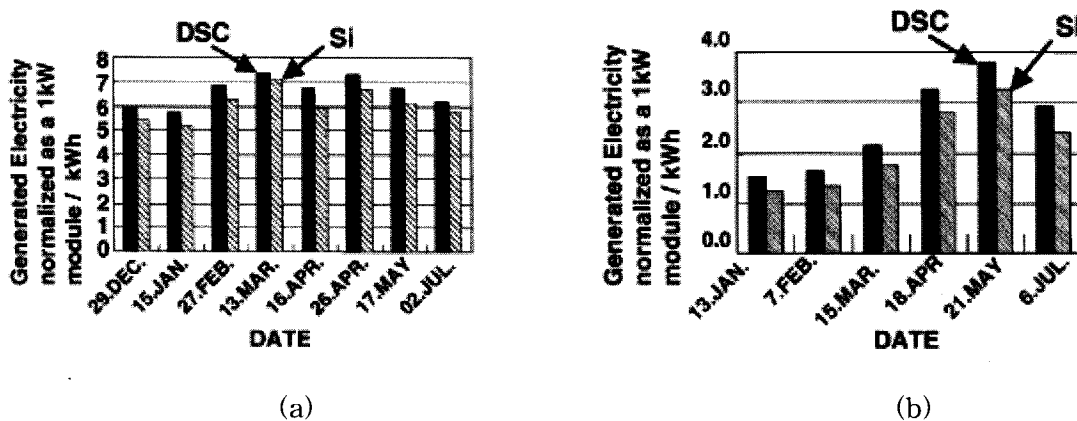
자료: 삼성경제연구소

[그림 1- 3] 한국 태양광 발전의 경제성 확보 시기

따라서, 여기에 염료감응형 태양전지에 주목해야할 이유가 있다. 염료감응형 태양전지는 기존의 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 변환효율을 가지면서 제조단가가 실리콘 태양전지의 1/5 수준이어서 현 발전단가 수준의 전력 변환 소자로까지 인식되고 있다 실제로 도요타 중앙연구소의 연구에 따르면 염료감응형 태양전지의 모듈의 옥외테스트 결과 맑은 날은 실리콘 보다 약 10%, 흐린 날은 실리콘보다 약 20% 우수한 성능을 보인다.



[그림 1- 4] Variation of insolation and generated electricity from sunup to nightfall on April 16 for the DSC modules and the Si module. Output power is converted as a 1kW module.



[그림 1- 5] Example of generated electricity for (a) clear and sunny days, (b) cloudy days between December and July for the DSC modules and the Si module. Output power is converted as a 1kW module.

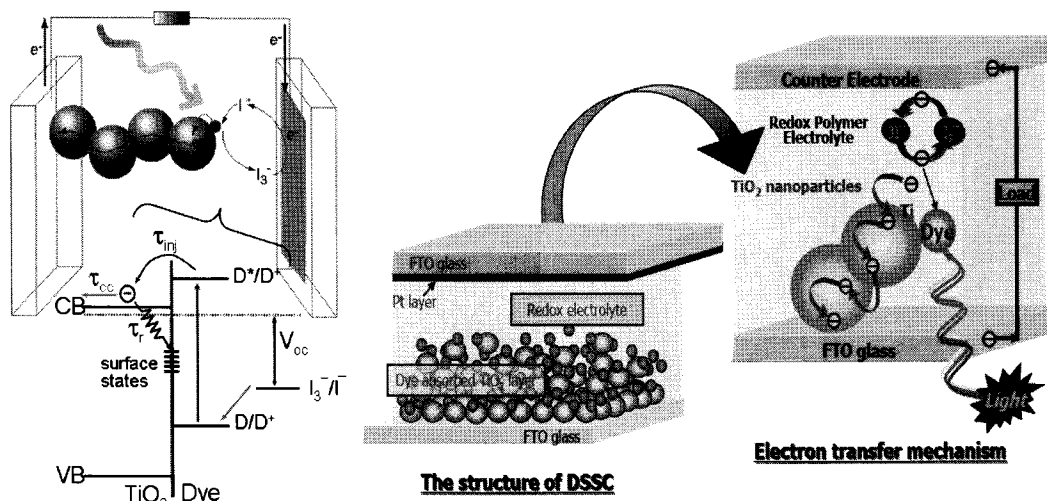
자료 : T. Toyoda et al. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 164 , 203 (2004)

고가격의 실리콘 태양전지에 비해 염료감응형 태양전지는 제조공정이 간단하고 제조 단가 역시 낮으며 투명박막 조성이 용이하고 이미 그 안정성 역시 입증 받은바 있어 많은 가능성을 가지고 연구 개발되어지고 있으나 상용화에 앞서 액체 전해질의 용매증발과 액체 누수와 같은 약점이 나타나고 있다. 따라서 이러한 문제점을 안고 있는 액체의 전해질을 전도성 고분자나 전도성 무기 나노입자를 포함한 겔타입의 고체 전해질을 사용하는 고체 태양전지를 개발함으로써 이러한 단점을 해결할 수 있다. 하지만 아직도 고체 태양전지는 효율에 대해서 개발해야 할 많은 과제가 남아있다.

3. 기술적 측면

태양에너지로부터 전기를 얻는 Photovoltaic뿐만 아니라 태양전지기술, 염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell)기술들은 이미 그 효율이 입증되었으며, 대체 에너지로서 무한한 가능성을 약속하고 있다. 기존의 실리콘을 이용한 이른바 PV는 고순도의 결정이 요구되어 그 제조 공정이 어려울 뿐만 아니라 그 효율 면에서도 한계가 있다. 이러한 점을 극복하기 위한 대안으로 염료감응형 태양전지가 제안되어졌고, 여기에 사용되는 나노 구조 재료는 현대 산업에 있어서 그 위치의 중요성이 매우 클 뿐만 아니라 생산과 사용이 급성장 하고 있는 추세이다.

기존의 염료감응형 태양전지(DSCs)의 구조는 다음과 같고, 기존 DSCs는 액체형 전해질을 사용하여 전자의 이동시키는 원리를 이용하고 있으나 액체전해질을 이용하는 DSCs는 항상 전해질의 누수문제와 휘발의 문제를 안고 있다. 이러한 문제점을 안고 있는 액체전해질을 전도성 고분자나 전도성 무기 나노 입자를 이용하여 겔타입의 고체전해질을 사용하는 고체형 태양전지를 개발함으로써 이러한 단점을 해결하고자 하는 연구들이 진행 중이다. 그러나 아직도 고체형 태양전지는 효율 면에서 액체전해질의 효율을 넘어설 수 없어 개발해야할 과제가 남아있는 부분이다.



[그림 1- 6] Structure and Energy transfer mechanism of DSC

따라서 본 연구는 전도성 고분자와 무기 나노입자를 이용하여 겔 타입의 전해질을 제조하고 이를 염료감응형 태양전지에 적용시켜 그 성능을 향상시키고자 한다. 특히, 본 연구에서 중점적으로 연구하고자 하는 nanocomposite 고분자 전해질의 특성에 대해서 설명하자면 기존의 액체 전해질의 단점을 보완하고자 연구된 고분자 전해질의 경우 용매증발 면에서는 장점을 가지지만 낮은 이온 전도도를 보여 전기 소자로서 사용하기에 다소 낮은 성능을 보였다. 하지만 고분자와 고분자를 무기 나노입자를 filler로 사용하여 물리적 가교를 시킨 nanocomposite 고분자 전해질은 높은 이온전도도와 향상된 안정성으로 염료감응형 태양전지의 전해질로 적용되었을 때 나은 성능을 보일 것으로 기대한다.

제 2 절 연구개발의 목표 및 내용

1. 연구 개발의 목표

최근의 연구는 환경에 유해하고 안정적인 차세대 에너지원에 집중되어있고, 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지는 이미 그중 무한한 가능성과 효율을 입증 받고 있어서 많은 발전 잠재력을 지니고 있다. 그러나 기존 실리콘 태양전지는 고 순도의 결정이 요구되고 제조과정이 어려울 뿐만 아니라 가격이 비싸 대중적인 상용화에 이르기에는 한계를 보이고 있다. 이에 반면 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cells)는 이러한 실리콘 태양전지의

단점을 극복하고자 제안되어 실리콘 제조가격의 1/5수준과 제조공정의 간편함, 그리고 비교적 안정한 장점으로 그 두각을 나타내고 있다.

그러나 염료감응형 태양전지의 가장 큰 단점으로 보이고 있는 것은 액체형 전해질이 가지는 전해질의 누수와 용매의 휘발의 문제와 실리콘 태양전지보다 높은 효율의 개발이 남아있다는 것이다. 따라서 최근 염료감응형 태양전지의 연구 방향은 전극물질의 개선으로 기대되는 효율향상과 액체형 전해질을 고체형 전해질로 전환하여 장기안정성을 증가 시키는 노력으로 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 과년도에 제작한 고체형 전해질 Polyethylene glycol methyl ether(PEGME), poly acrylonitrile-co-polybutyl acrylate(PAN-PBA)를 모듈에 적용시키고 탄소나노튜브 나노필러를 적용한 Polyethylene oxide(PEO)를 이용하여 전해질의 이온 전도성을 향상 시켜 태양전지의 효율을 향상 시키고, 제작한 전해질을 모듈에 적용하여 염료감응형 태양전지의 실용성 향상에 목표를 두고 있다.

2. 연구 개발 범위

- CNTs 나노 필러를 적용하여 높은 효율의 고분자 전해질 제조 기술 확보.
 - Polyethylene oxide에 CNTs를 첨가하여 기존의 PEO 고분자 전해질에 비해 높은 열적 안정성을 가지며, 상대적으로 높은 이온 전도도를 갖는 고분자 복합 전해질을 제조한다.
- 고체형 고분자 전해질 적용 염료감응형 태양전지 모듈제작
 - 1차년도에 제조한 Polyethylene glycol methyl ether 전해질, 2차년도에 제조한 poly acrylonitrile (PAN)-co-polybutyl acrylate (PBA) 전해질 및 3차년도에 제조한 Carbon nanotubes-polyethylene oxide를 이용하여 대면적 모듈을 제작한다.
- 고분자 전해질 적용 태양전지의 성능 시험 및 평가
 - XPS를 이용하여 화학 결합 정도의 분석
 - FE-SEM을 이용한 고분자 전해질의 morphology 분석.
 - AFM을 이용한 고분자 전해질의 morphology 분석.
 - TGA를 이용한 고분자 전해질의 열적 특성 분석.
 - IV-curve를 통한 cell의 효율 분석.
- 염료감응형 태양전지 제조기술 및 효율향상
 - 제조된 전해질을 이용하여 태양전지를 제조하고 광전류-광전압 특성을 파악하고 그 효율을 파악한다.

제 3 절 국내외 기술개발 현황

1. 기술 개발 현황

염료감응형 태양전지의 상업화를 위한 선진국의 동향은 다음과 같다.

- Dye-sensitized solar cells(DSCs)의 최고 효율은 Michael Gratzel 교수의 주도하에 Ecole Polytechnique Fdrale de Lausanne (EPFL)에서 이루어진 11.3%이다. 최근에 EPFL은 소위 sensitized nano structured heterojunction이라 불리는 n-type의 나노결정질 TiO_2 와 p-type의 반도체를 접합하여 혁신적인 구조를 시도하고 있다.
- Lawrence Peter가 이끌고 있는 University of Bath에서는 DSCs의 보다 높은 효율을 위해 전하의 이동, 가둠, 재결합에 초점을 맞추고 있다.
- Arthur Nozik와 Arthur Frank가 책임자로 있는 The National Renewable Energy Laboratory (NREL)는 미국의 연구기관 중에 이 분야에서 가장 높은 성과를 가지고 있으며 나노결정질 TiO_2 의 뛰어난 감광제로의 역할을 가능케 하는 perylene-based dye의 사용을 시도하고 있다.
- 한국전기연구원 이동윤 박사팀이 탄소나노튜브를 이용한 염료감응형 태양전지(DSCs)를 독자적인 기술로 세계 최초로 개발 성공.
- KIST 박남규 박사팀이 광 산란과 광전류 생성을 극대화할 수 있는 나노 동공 엠보싱 소재 개발.

전해질이 가진 단점을 보완하고자 전도성 고분자와 무기 나노 입자를 이용한 고분자 전해질이 연구 개발되어 지고 있으나 고체형 전해질의 경우 액체 전해질과 비교했을 때 안정성은 좋으나 효율면에서 성능이 낮기 때문에 많은 연구 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 기 제작한 Polyethylene glycol methyl ether(PEGME) 및 poly acrylonitrile-co-polybutyl acrylate(PAN-PBA) 고체형 전해질을 모듈에 적용하고 Carbon nanotubes(CNTs) 나노 필러를 적용한 Polyethylene oxide(PEO)를 이용하여 고체형 전해질의 효율 향상을 꾀하였으며, 이를 이용한 고체 염료감응형 태양전지 모듈을 제작하여 상용화 가능성을 확인하는데 연구 목표를 두었다.

2. 국내·외 기술개발현황에서 차지하는 위치

현재 국내·외적으로 염료감응형 태양전지에 관한 연구는 최근 신재생 에너지가 받는 관심과 차세대 에너지로서의 충분한 가능성으로 활발하게 진행되고 있다. 그중 액체형 전해질을 고체형 전해질로 개선하여 향상된 안정성을 가진 염료감응형 태양전지의 연구가 최근의 중요 과제로 나타나고 있다. 그러나 고체형 전해질을 이용한 염료감응형 태양전지는 그 효율면에서 액체형 전해질을 능가 할 수 없어서 여전히 과제로 남아 있다.

본 연구의 결과는 이러한 고체형 전해질이 가진 저효율 문제를 해결하고자, 지난 과제를 수행하며 제작한 Polyethylene glycol methyl ether(PEGME), poly acrylonitrile-co-polybutyl acrylate(PAN-PBA) 및 Carbon nanotubes(CNTs)를 나노 필러로 적용한 Polyethylene oxide(PEO) 고분자 전해질을 이용하여 고분자 전해질의 이온 전도성을 향상 시키려는 시도이다. 본 연구에서 활용한 CNTs는 염료감응형 태양전지의 무기 나노 필러로 적용된 사례가 없어 향후 실험에 대한 기본적 성향을 가질 수 있다고 사료된다.

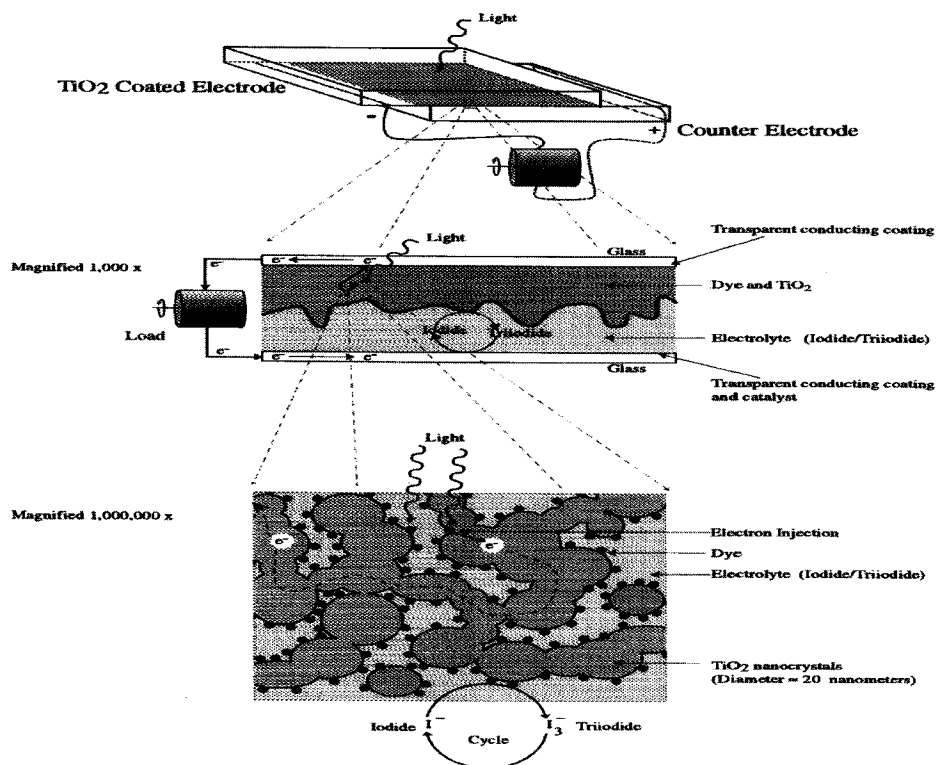
또한 본 실험의 결과는 현재 상업화가 진행 중인 염료감응형 태양전지가 액체형 전해질을 사용할 경우 낮은 장기 안정성을 보여 고체형 전해질이 연구개발 되었으나 이는 안정성은 좋으나 효율면에서 낮은 성능을 보여 상용화를 늦추고 있다 그러나 무기 나노 필러를 이용한 고체형 고분자 전해질은 안정성은 물론 고효율까지 더해 향상된 태양전지 기술이 기대되어진다.

제 2 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 연구 내용

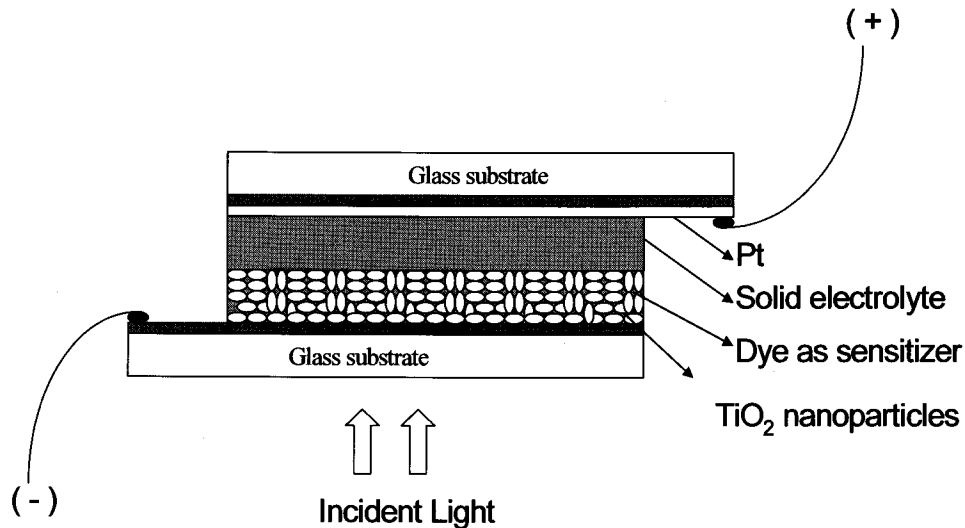
1. 염료감응형 태양전지의 원리

그림 7은 염료감응 태양전지의 작동원리 및 셀 구조를 보여주고 있다. 염료감응 태양전지의 원리는 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자 간 계면을 통하여 투명 전도성 기판으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 염료분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동과정이 완성된다.



[그림 1- 7] Principle of the DSCs

이러한 원리에 의해 작동되는 염료감응형 태양전지는 앞서도 재차 설명한 바와 같이 working 전극과 counter 전극 사이에 채워지는 액체 전해질의 누수와 용매 휘발의 문제를 갖고 있어 안정성을 저하 시키는 요인이 되었다. 따라서 최근 고체형 전해질로 개선한 Solid-state Dye-sensitized Solar Cells가 개발되고 있고 다음 그림과 같다.



[그림 1- 8] Principle of the solid-state DSCs

2. 고분자 전해질

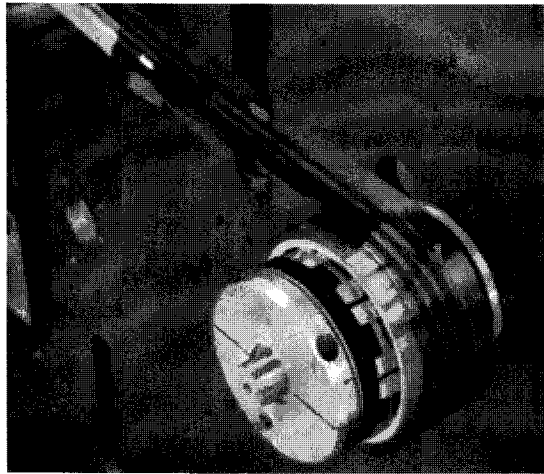
최근 액체 전해질을 대신하여 개발되고 있는 고분자를 이용한 고체상 전해질에는 Plasticized 전해질과 겔 전해질 등으로 나눌 수 있다. 전자는 겔과 고분자 전해질 사이의 중간 상으로 낮은 분자량을 가진 고분자에 극성 유기 용매를 도입하여 고분자 사슬 간 운동을 증가시켜 유리 전이온도를 낮춘 상태를 의미하고, 후자는 전도성 고분자를 이용하여 고분자 네트워크가 용매 속에서 팽윤된 상태로 액체와 고체의 성질을 모두 갖고 있어 높은 이온 전도도를 가진다.

따라서 에너지 변환효율과 장기 안정성의 향상을 위해 고체형 혹은 겔 형 전해질에 고분자 전해질과 상온 용융염, 유기 고분자 전해질, 전도성 고분자 전해질 등이 적용되고 있다. 하지만 이러한 여러 전해질들도 문제점이 나타나고 있는데 그것은 기대 이하의 에너지 변환 효율을 가지고 전극물질과 전해질 간의 낮은 전기 전자적 접촉이다.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근 nanocomposite 고분자 전해질의 개발이 진행되고 있고 이는 더 나은 이온 전도도와 기계적 안정성 향상 그리고 계면간의 좋은 접촉으로 그 발전 가능성을 입증 받고 있으며 연구도 활발히 진행 중이다.

또한 최근 고체형 고분자 전해질은 향후, 태양전지의 상업화에 가장 큰 기여를 할 것으로 사료되어지는데, 이것은 고체형 전해질의 효율이 보장될 경우 [그림 1- 9]에서와 같이 태양전지 제조의 모든 공정이 단일 라인에서 가능해지기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 연구 발전 방향의 흐름에 맞추어 nanocomposite 고분자 전해질의 연구를 진행 중이며 고분자 물질로는 Polyethylene oxide 등에 filler로서 탄소나노튜브를 이용하여 물질적 가교를 시킨 후 Iodine 이온을 적용시킨 nanocomposite 고분자 전해질을 제조하여 그 특성을 분석하며, 제조된 고분자 전해질을 염료감응형 태양전지에 적용함으로써 그 성능을 분석하고 평가한다.



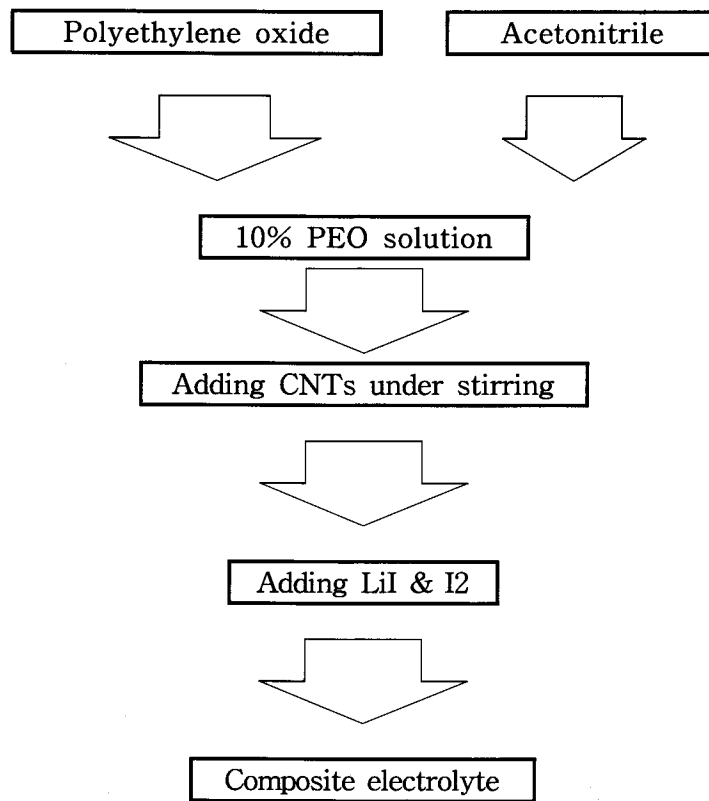
[그림 1- 9] Plastic-based flexible DSSCs in America Konarka

제 2 절 실험적 접근

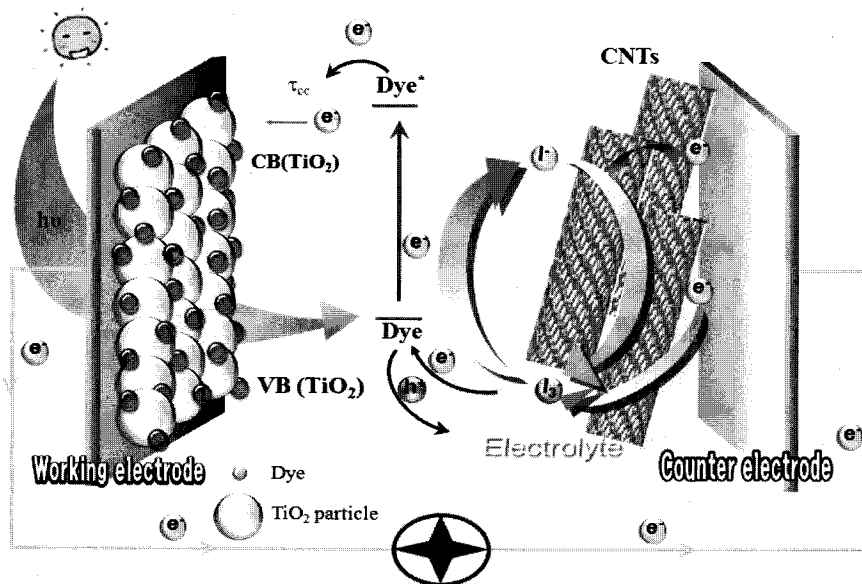
1. 실험방법

가. Carbon nanotubes 나노 필러를 적용한 Polyethylene oxide(PEO) 고분자 전해질의 제조

Polyethylene oxide(PEO)와 Acetonitrile을 혼합하여 한시간 가량 충분히 교반시켜 10% PEO solution을 만든다. CNTs를 교반 중인 10% PEO solution에 첨가한 후 LiI 및 I₂를 첨가하여 복합 전해질을 제조한다. 자세한 제조 공정은 다음과 같다.



[그림 1-10] CNTs-PEO 제조 과정



[그림 1-11] The schematic diagram of dye-sensitized solar cells with CNTs-PEO nanocomposite electrolyte.

나. 염료감응형 태양전지의 제작

1) Working Electrode 제조

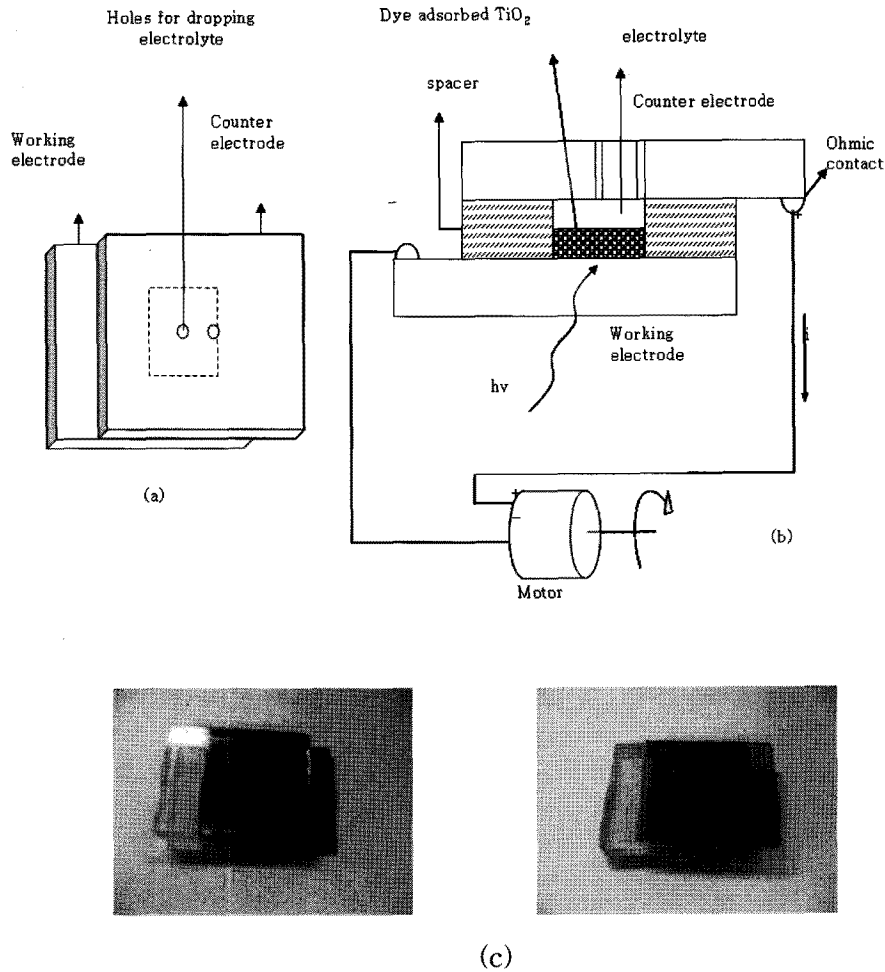
제조된 mesoporous TiO_2 & P-25 각각 0.5g과 Poly Ethylene Glycol (Junsei, average MW of 20,000) (2.5g/37.5ml in H_2O) 수용액 2 ml를 이용하여 슬러리를 만들고 IPA(Iso propaneol), Acetone, 증류수에서 각각 15분 동안 초음파 세척한 TCO glass(FTO, $8\Omega/\text{cm}$, Libbey-Owens-Ford) 위에 doctor blade법을 이용하여 약 $10\mu\text{m}$ 의 두께로 얇게 코팅한다. TiO_2 가 코팅된 TCO glass를 450°C 에서 30분 동안 소결시킨 후 Dye bath에 24시간 동안 염료를 흡착시키고 에탄올로 세척한 후, 건조한다.

2) Counter Electrode 제조

Pt counter 전극은 TCO glass(ITO)에 hole을 만들고 세척하여 electron beam deposition을 사용하여 약 10nm 두께로 증착하여 준비한다.

3) Cell Fabrication

준비된 working 전극과 counter 전극을 sealing sheet(SX 1170-60, Solaronix)로 sealing 하고 만들어진 홀을 이용하여 준비된 전해질(LiI, I_2 , 4-tert butyl pyridine, acetonitrile)을 주입 후 다시 홀을 sealing 한다.]



[그림 1-12] The schematic diagram of a typical dye-sensitized solar cell with (a) surface image and (b) cross-section image; (c) the real surface image.

다. 고분자 전해질 및 태양전지의 특성평가

1) XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

제조된 CNTs-PEO 복합 전해질의 화학적 결합 정도를 파악하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, AXIS - NOVA, Kratos Inc.)를 사용하였다.

2) FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Miroscopy) 분석

제조된 CNTs-PEO 복합 전해질의 입자 크기, 형상 구조를 알아보기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi 4700)를 사용하였다.

3) AFM(Atomic Force Microscope) 분석

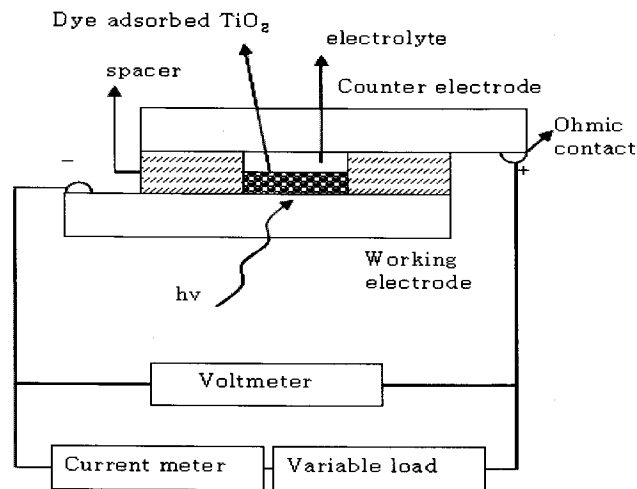
제조된 CNTs - PEO 복합 전해질의 입자 크기, 형상 구조를 알아보기 위하여 Atomic Force Microscope(AFM, MultiMode/BioScope, CJ104)를 사용하였다.

4) TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석

TGA(Thermogravimetric Analysis)는 제조된 nanocomposite 물질의 열적 안정성을 테스트하기 위해서 이를 염료감응형 태양전지에 적용하였을 때, 발생 가능한 열에 대하여 DSCs의 안정성을 실험한 것이다.

5) 광전류-전압 특성분석

광전류-전압(I - V) 곡선은 두 대의 digital multimeters(Model 2000, Keithley), EG & G potential stat/galvonostat for the measurmeant of potocurrent 와 가변저항을 사용하여 측정하였다. 1500W halogen lamp를 광원으로 사용하였고 AM-1.5의 세기로 조사하였다. 빛의 세기는 표준전지를 사용하여 측정하여 효율을 계산하였다.



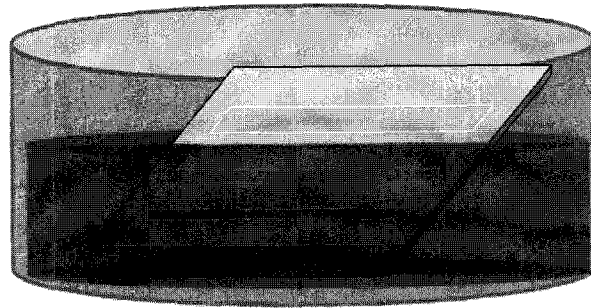
[그림 1-13] Experimental set-up for I - V curve characterization.

라. 제조한 고분자 전해질을 적용한 모듈의 제작.

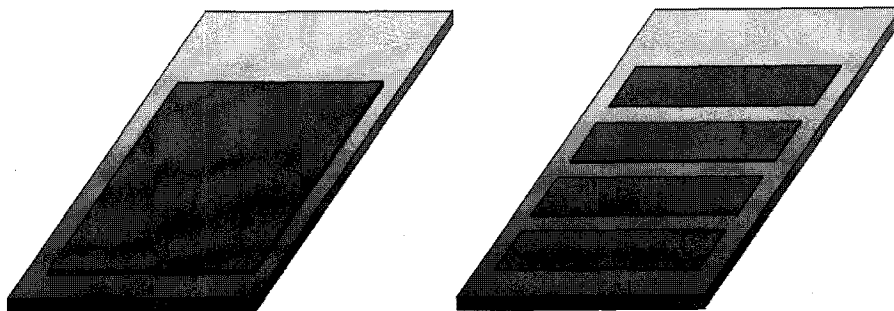
1) Working Electrode 제조

P-25 1g과 Poly Ethylene Glycol (Junsei, average MW of 20,000) (2.5g/37.5ml in H₂O) 수용액 4 ml를 이용하여 슬러리를 만들고 6 × 7 사이즈로 자른 TCO

glass(FTO, $8\Omega/\square$, Libbey-Owens-Ford)를 IPA(Iso propanol), Acetone, 증류수에서 각각 15분 동안 초음파 세척한다. 세척한 TCO glass 위에 doctor blade법을 이용하여 약 $10\mu\text{m}$ 의 두께로 얇게 코팅한다. TiO_2 가 코팅된 TCO glass를 450°C 에서 30분 동안 소결시킨 후 Dye bath에 24시간 동안 염료를 흡착시키고 에탄올로 세척한 후, 건조한다.



[그림 1-14] 염료의 흡착 과정



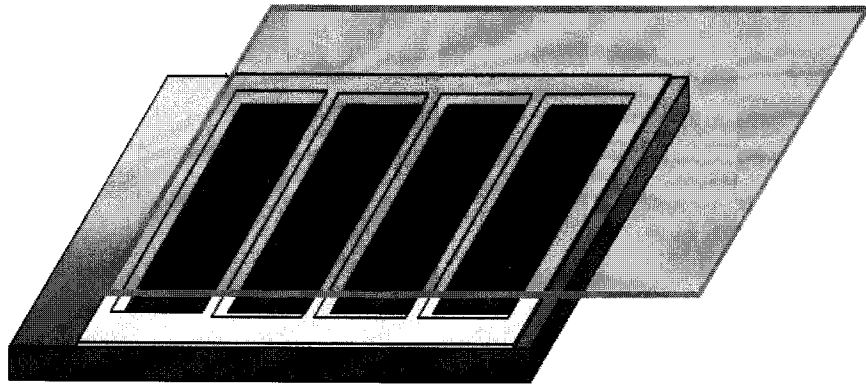
[그림 1-15] 염료가 흡착된 Working Electrode

2) Counter Electrode 제조

Pt counter 전극은 TCO glass(ITO)에 hole을 만들고 세척하여 H_2PtCl_6 용액을 이용하여 dip coating 법으로 코팅한다.

3) Module Fabrication

준비된 working 전극과 counter 전극을 sealing sheet(SX 1170-60, Solaronix)로 sealing 하고 만들어진 홀을 이용하여 준비된 전해질(CNT-PEO)을 주입 후 다시 홀을 sealing 한다.



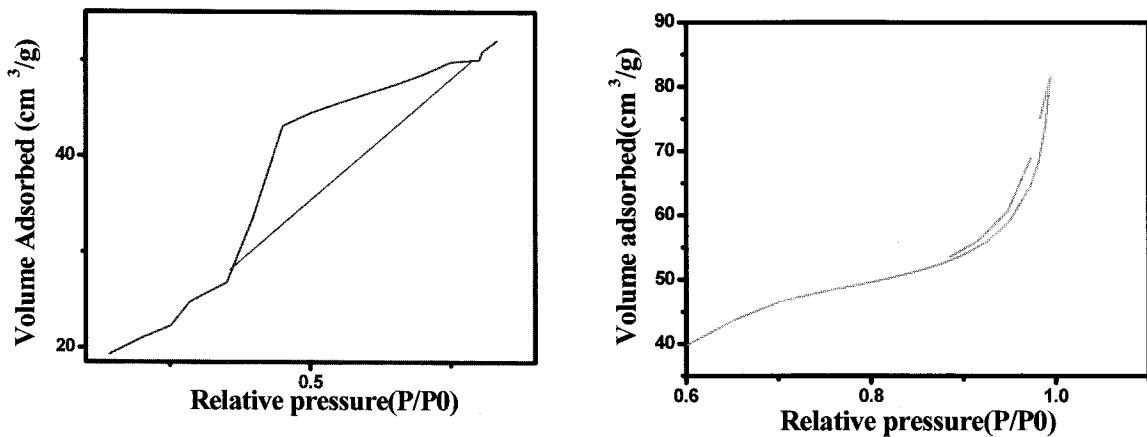
[그림 1-16] Working Electrode 및 Sealing sheet, Counter electrode의 결합을 통한 Fabrication.

제 3 절 연구 결과 및 고찰

1. 전년도 연구결과 요약

가. 1차년도

- TTIP와 Heptane을 선행물질로 합성하여 Mesoporous TiO_2 를 얻을 수 있었다. 합성된 Mesoporous TiO_2 전극물질의 특성분석 결과, 400°C 에서 소결한 것이 종래의 $\text{TiO}_2(\text{P}-25)$ 의 비표면적 ($50\text{m}^2/\text{g}$) 보다 넓은 표면적($80\text{m}^2/\text{g}$)을 갖는 것으로 나타났다.



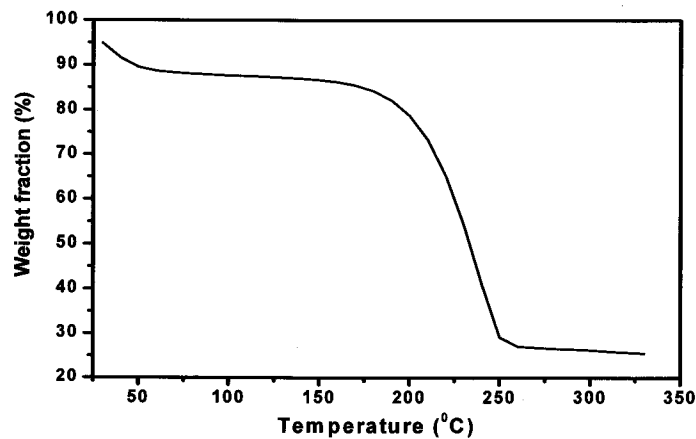
[그림 1-17] N_2 adsorption and pore distribution

- Mesoporous TiO₂를 전극물질로 사용한 염료감응형 태양전지는 넓은 표면적으로 인한 염료의 흡착량을 증가시켜 7.33%의 효율을 나타내 6.59% 효율을 나타내는 종래의 TiO₂(P-25)를 사용한 DSC 보다 전환효율이 약 10% 향상하였다.

<표 1- 3> I-V data of mesoporous substrate for DSCs

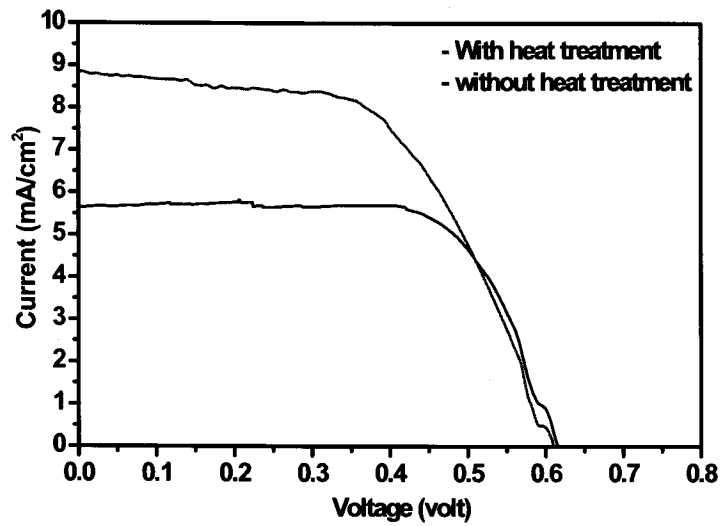
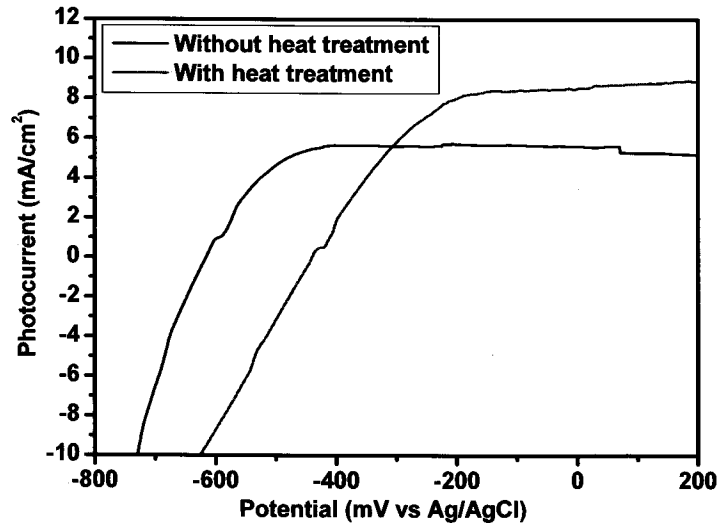
Substrate Mesoporous	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Surface area (m ² /g)
TiO ₂ -400 °C	0.778	17.43	51.12	7.33	80
TiO ₂ -600 °C	0.6061	5.71	53.24	1.87	46
P25-raw	0.676	22.30	43.8	6.59	50

- Polyethylene glycol methyl ether에 산기에 타이타니아 졸을 filler로 이용하고 여기에 열 경화 기술을 적용한 nanocomposite 물질은 고분자의 분자 사슬과 타이타니아 졸이 잘 가교되어 단일 고분자 물질일 때와 비교하여 향상된 열 안정성과 전도도를 확인할 수 있었다.



[그림 1-18] TGA of Polyethylene glycol methyl ether nanocomposite electrolyte.

- 제조된 nanocomposite 물질을 열경화 기술을 사용한 고체형 전해질로 적용시킨 결과, 액체전해질의 약 50% 정도의 낮은 성능을 보였으나 (efficiency 3.03%) 열 경화 기술을 사용하지 않은 경우의 효율 2.43% 보다 전환효율이 약 25% 향상하였다.



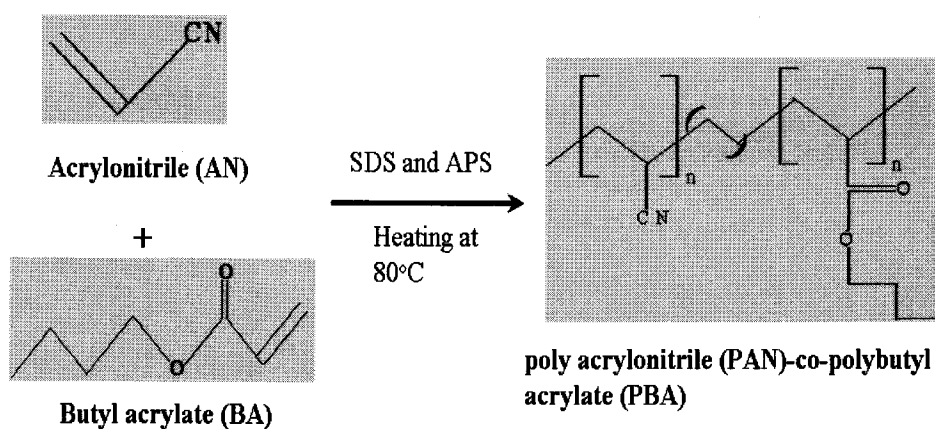
[그림 1-19] I-V of DSCs fabricated with nanocomposite polymer electrolyte
(Area: 0.25 cm² & Irradiance: 100 mW/cm²)

<표 1- 4> I-V data of nanocomposite polymer electrolyte for DSCs

	Isc(mA/cm ²)	Voc(Volt)	FF (%)	η (%)
Liquid electrolyte	16.2	0.7	56	6.38
Composite electrolyte with heat	8.85	0.609	70.7	3.03
Composite electrolyte without heat	5.59	0.615	56.2	2.43

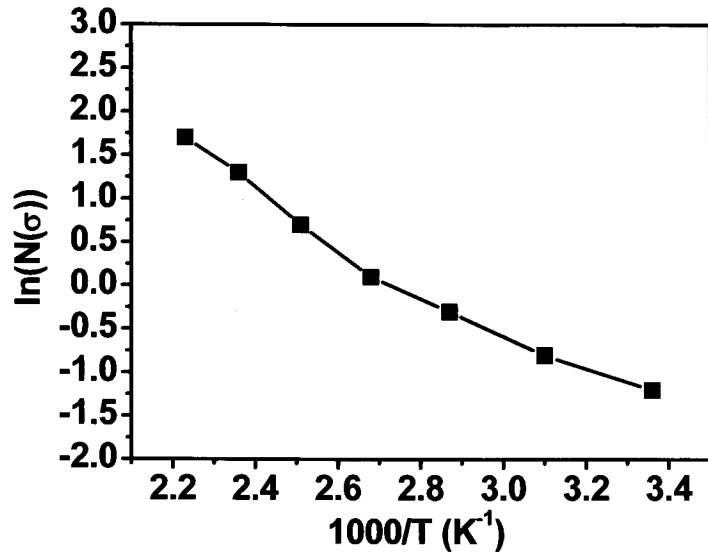
나. 2차년도

- 높은 이온 전도도와 flexibility를 가지는 high cross-linked co-polymer를 합성하였다. 올리고머로 Acrylonitrile(AN) and Butyl acrylate(BA)을 1:1의 비율로 혼합하여 60℃와 80℃에서 Heat curing 하여 최종적으로 high cross linked된 super absorbent의 co-polymer를 합성하여 이를 염료감응형 태양전지의 고분자 전해질로 사용하였다.



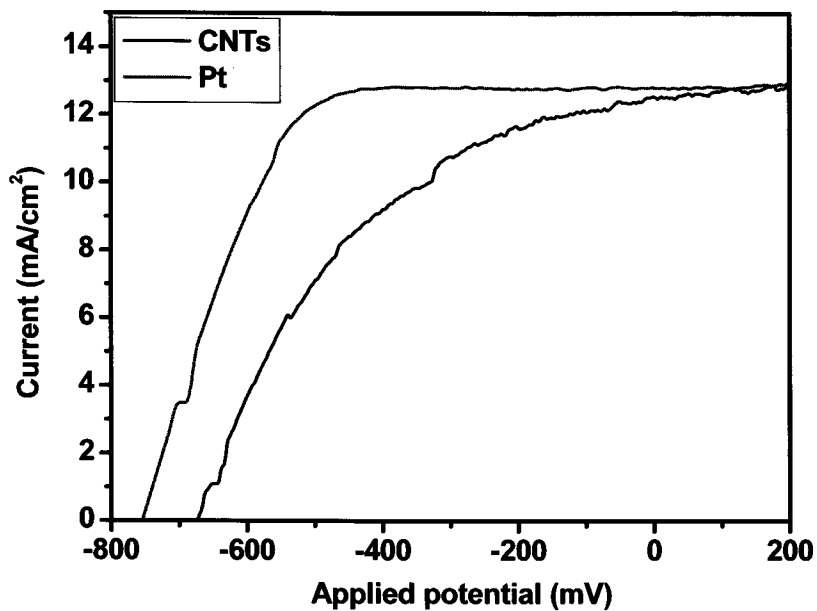
[그림 1-20] Structure of poly acrylonitrile (PAN)-co-polybutyl acrylate (PBA).

- 제조된 고분자 전해질은 높은 ion conductivity (3.86×10^{-3} S/cm)를 나타내며 전기 화학 device에의 적용가능성을 보였으며 실제 염료감응형 태양전지에 적용시켜 그 performance를 평가하였을 때 4.48%의 높은 전환효율을 보여 그 성능의 우수함을 나타내었다. 이 결과는 전년도(1차년도)의 고분자 nanocomposite 물질을 적용시킨 결과(efficiency 3.03%)에 비하여 33% 향상된 결과로서 타 연구진에 의하여 발표된 고체형 염료감응형 태양전지의 연구 개발 수준과 비교하여서도 상당히 높은 수준이라고 할 수 있다.



[그림 1-21] 고분자 전해질의 온도에 따른 이온 전도도의 측정

○ 또한, 고가의 Pt 촉매를 대신할 수 있는 물질로 CNTs (Carbon Nano-Tube)를 사용하여 그 촉매적 특성을 확인하였다. 이를 염료감응형 태양전지에 적용하였을 때 Pt 촉매를 사용할 경우 보다 낮은 효율을 보였으나, CNTs의 넓은 표면적 (300 m²/g)과 낮은 저항값 (10.2 Ω)으로 Pt 촉매와 거의 비슷한 우수한 photocurrent density를 보여 solar cell의 상대 진극으로 사용이 기대되어진다.

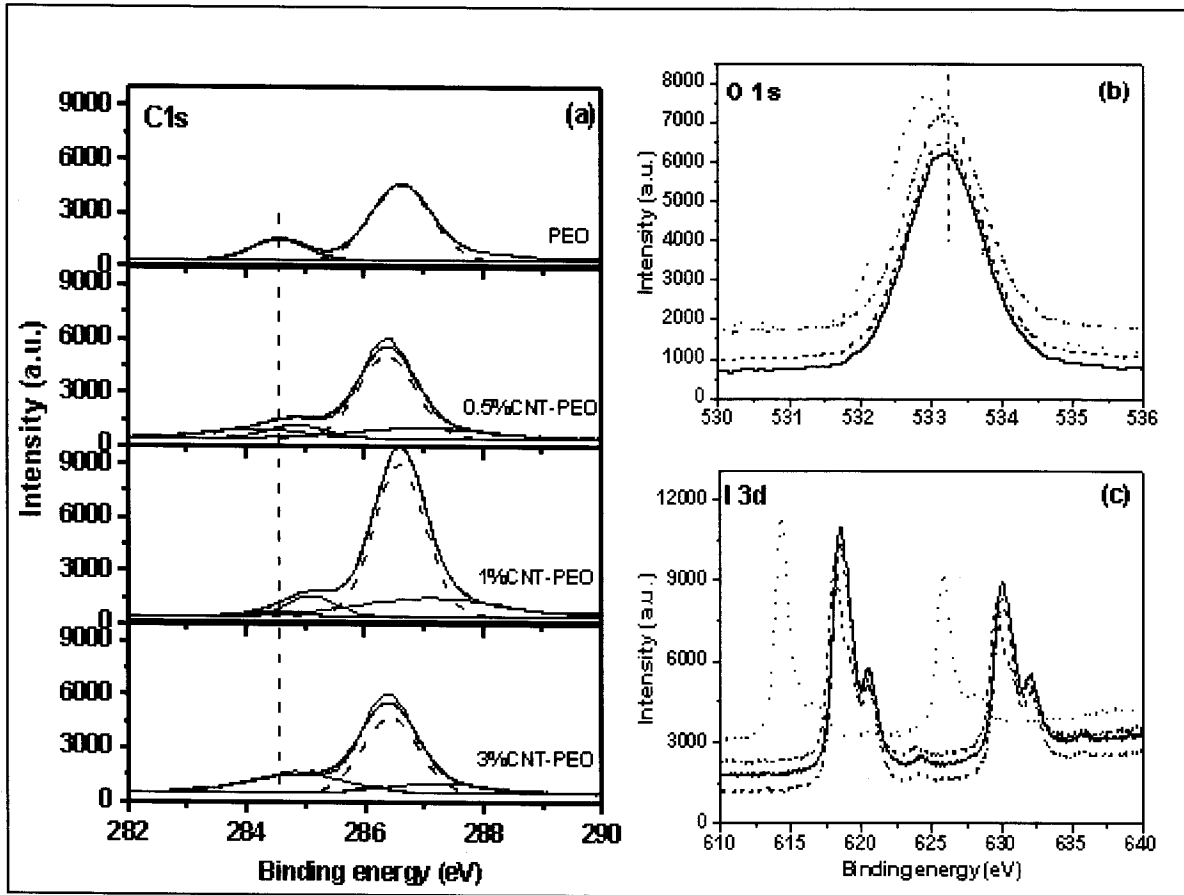


[그림 1-22] Photocurrent densities of DSSCs with the counter electrode of CNTs and Pt.

2. 당해연도 Nanocomposite 고분자 전해질의 연구결과

가. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

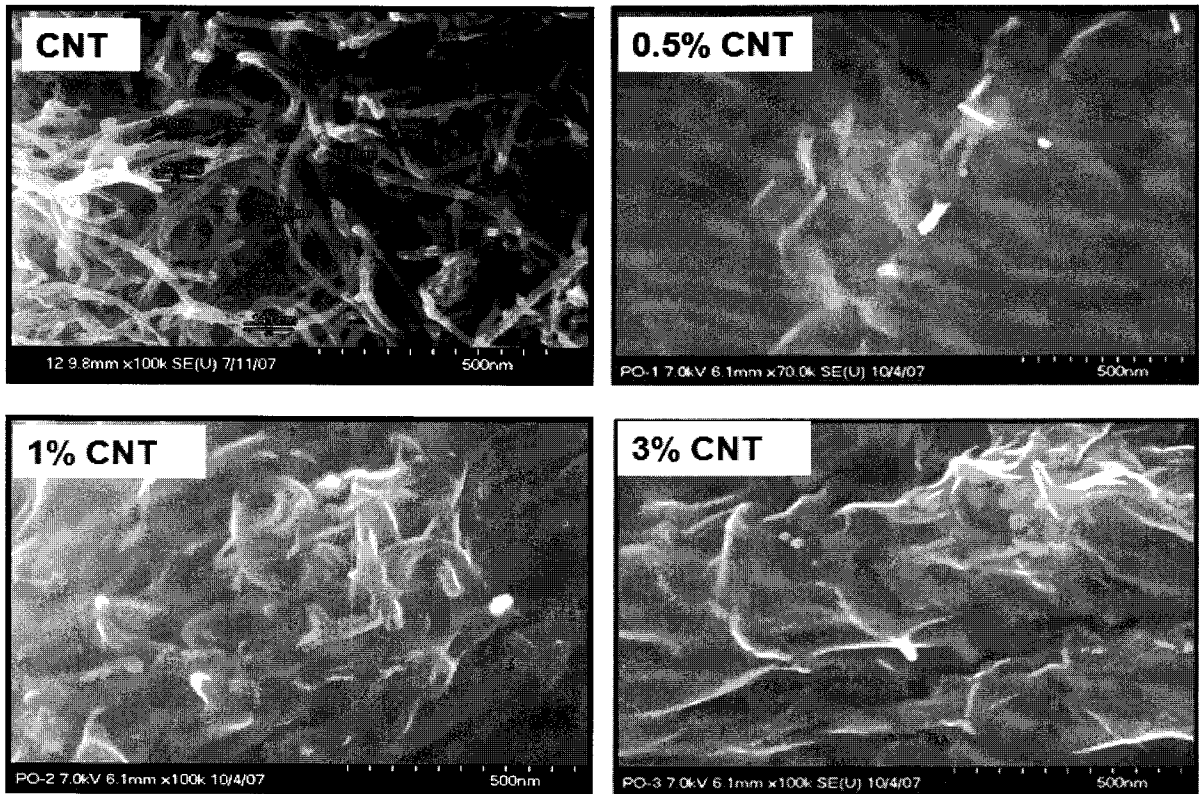
- 그림 23은 CNTs-PEO 복합 물질의 XPS 분석 결과를 보여준다. Carbon(c 1s), Oxygen(O 1s), iodine(I 2p) 세 개의 peak들은 CNTs와 PEO 분자들 간의 결합 위치를 나타낸다. C 1s는 CNTs가 PEO 구조에 주입되면서 급격하게 변한다(그림 23a). 순수한 PEO(그림 23a)는 294.8 과 286.6 eV에서 두개의 잘 분리된 C 1s peak를 보이며, 이것은 각각 CH₂와 C-O-C의 진동에 해당한다. 그것은 다른 연구의 결과와도 일관된 결과이다. CH₂의 C 1s 분광은 순수 PEO 의 284.8 eV 로부터 CNTs의 1%를 주입함으로써 더 높은 결합에너지인 285.2 eV로 이동되었다. 더욱이, CNTs-PEO 복합체에서 작은 C 1s peak가 287.2 eV에서 새롭게 나타났으며, 그것은 CNTs와 PEO 사이 C-O-O-결합 때문인 것으로 보인다. 순수한 PEO, 0.5% CNTs-PEO, 3% CNTs-PEO의 O 1s 분광(그림 23b)은 533.2eV에서 관찰된다. 그러나, 1% CNTs-PEO의 경우 532.9eV의 낮은 결합 에너지로 감소되었다. 추가적으로 1% CNTs-PEO에서 C 1s의 이동 정도는 순수한 PEO, 0.5% CNTs-PEO와 3% CNTs-PEO의 경우보다 더 높으며, CNTs와 PEO 간의 결합력과 가교의 정도가 1% CNTs-PEO의 겨우가 가장 강함을 의미한다. I 3d XPS 분광(그림 23c)은 618.2eV와 619.8eV에서의 두개의 peak를 보여주며, 그것은 각각 I₂와 LiI에 해당한다. 629.2eV에서의 peak는 triiodide(I₃⁻)이온의 구조에 기인한다. 그러나, 1% CNTs-PEO의 I 3d peak는 순수한 PEO, 0.5% CNTs-PEO, 3% CNTs-PEO와 비교하여 614.4 eV (I⁻)와 626 eV (I₃⁻)의 상당히 낮은 결합에너지로 이동하였다. 그것은 1% CNTs-PEO에서 iodine 원자들과 CNTs-PEO 복합 전해질 간 더욱 강한 결합력을 의미하며, 그것은 triiodide(I₃⁻) 이온의 높은 범위를 뜻한다. 일반적으로, I₃⁻의 구조는 DSCs의 전하 전달 과정에 기여하는 I⁻와 I₃⁻사이의 산화·환원 반응에서 중요한 역할을 한다. 또한, 겔이나 액체 전해질의 이온 전도도의 향상은 I₃⁻이온의 농도에 달려 있음이 증명되었다. 따라서, 1% CNTs-PEO 복합 전해질은 I₃⁻이온이 높은 농도로 존재함에 따라 최대 이온 전도도를 얻었다. 결과적으로, XPS 분석은 복합체 중 강한 C-O-O-의 높은 범위의 결과로 CNTs와 PEO 간의 강한 결합이 1% CNTs-PEO에서 형성됨을 보여준다. 이 강한 결합은 1% CNTs-PEO에서 비정질 상을 확대시킴으로서 전도도를 향상시킨다.



[그림 1-23] XPS of CNTs-PEO electrolyte

나. FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 분석

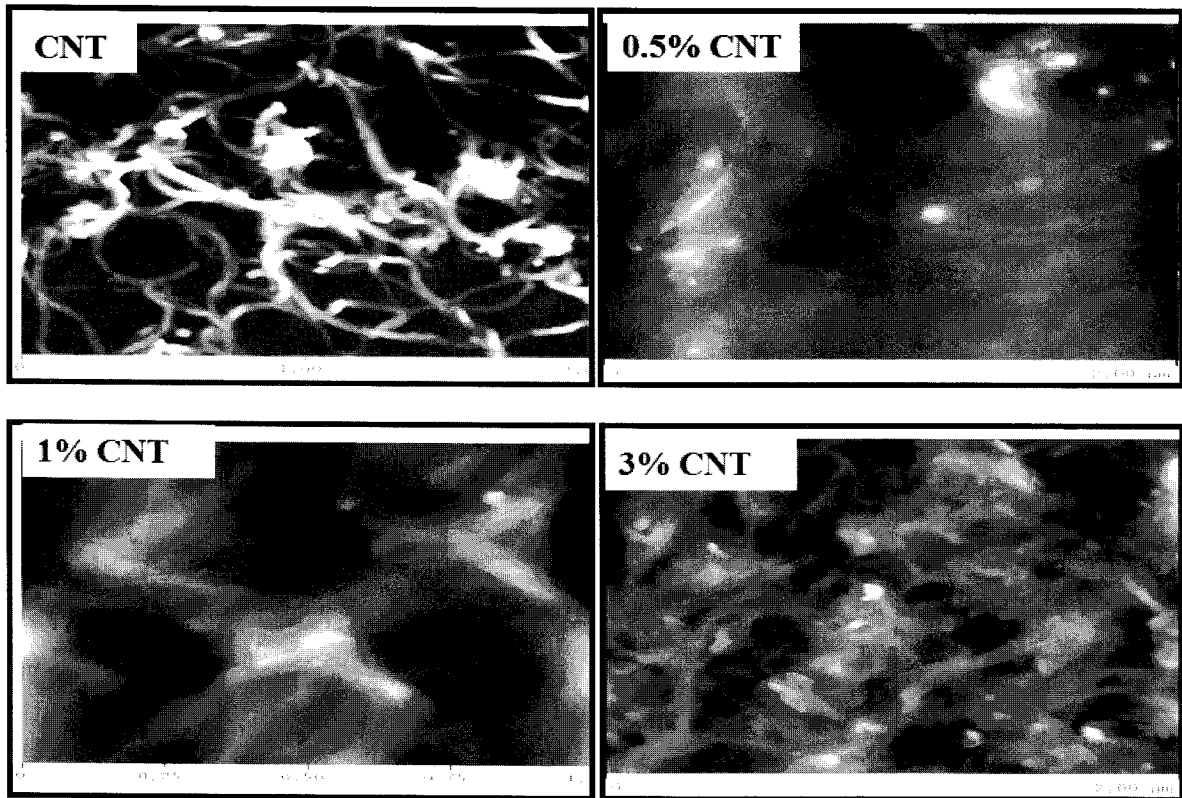
- CNTs와 CNTs-PEO 복합 전해질의 FE-SEM 분석 결과는 그림과 같다. 분석 결과에 따르면 CNTs는 길이가 500-700nm, 직경 10-15nm인 길고 튜브형인 구조를 가지며, 모든 나노튜브는 눈에 잘 띄며 잘 분리되어 있다. 그림 24c는 나노튜브가 PEO에 의해 완전하게 덮여 있음을 보여주며, 그것은 다른 CNTs 함량을 갖는 복합 전해질과 비교해 PEO의 표면에 CNTs가 잘 분산되어 있으며 잘 접촉되어 있음을 뜻한다. 따라서, PEO가 CNTs에 높은 비율로 침투함으로써 가교가 잘 이루어지고 이온 전도도가 향상됨을 알 수 있다.



[그림 1-24] FE-SEM Image of CNTs-PEO electrolyte

다. AFM(Atomic Force Microscope) 분석

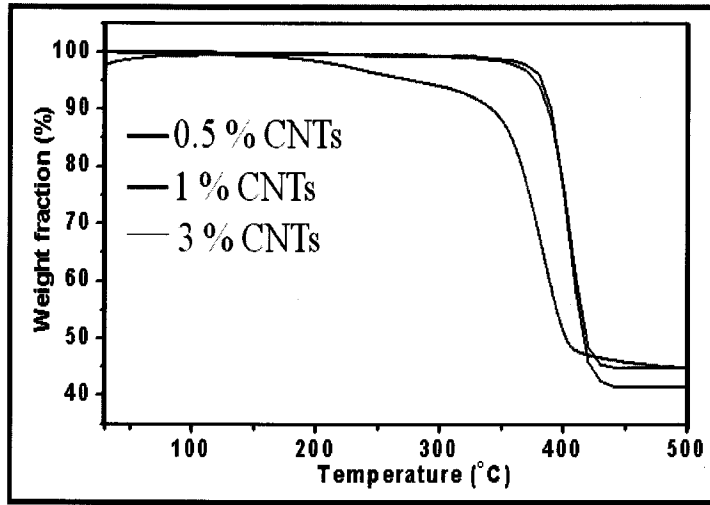
- 그림 25a는 AFM의 tapping 모드로 얻은 CNTs 박막의 표면이다. 그것은 잘 분산되어 있고 길이가 500-700nm이고, 직경이 10-15nm인 가늘고 긴 튜브형 구조를 보여준다. 그림b는 CNTs-PEO 복합 전해질의 AFM 이미지를 보여준다. CNTs의 표면은 복합 전해질 중의 PEO에 의해 완전하고, 균일하게 덮여있다. 그것은 CNTs의 크기와 길이가 본래의 CNTs의 그것과 비교해 더 증가하였음을 나타내며, 그것은 고분자와 CNTs의 접촉의 영향이다. 이 결과는 CNTs-PEO 복합 전해질의 FE-SEM 이미지로도 또한 확인된다. 따라서, 고분자 구조 내부로 CNTs를 주입하는 것은 고분자의 결정성을 낮추며, DSCs의 결과와도 훌륭하게 부합된다.



[그림 1-25] AFM Image of CNTs-PEO electrolyte

라. TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석

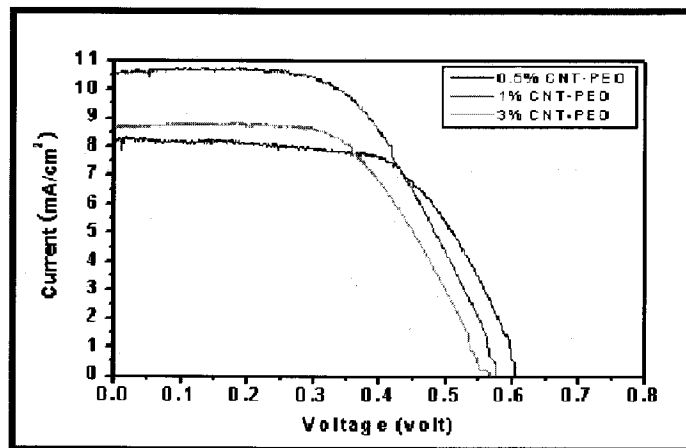
- 그림은 TA Instruments TGA2950으로 질소 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 10℃/min의 온도 상승률로 분석한 TGA 분석결과이다. CNTs-PEO 전해질은 400℃ 부근에서 아주 낮은 질량 손실률로 분해된다. CNTs-PEO의 분해 온도는 분해 온도가 300℃인 PEO에 비해 상대적으로 높다. 그것은 제조한 CNTs-PEO 복합 전해질이 단일 PEO보다 높은 열적 안정성을 가짐을 뜻한다. 나타난 바대로 1% CNTs-PEO 복합 전해질은 다른 함량의 복합 전해질에 비해 낮은 분해 온도(~350℃)를 보였다. 그림으로부터 5% 가량의 최대 질량 손실이 관찰되는데 OH 그룹과 화학적으로 흡수된 물 분자로 예상된다. 이것은 다른 시료에 비해 강한 결합을 갖는 1% CNTs-PEO 복합 전해질의 낮은 결정성을 뒷받침해준다. 따라서, 1% CNTs-PEO 복합 전해질은 높은 열적 안정성을 갖는 높은 비정질 특성을 보이는 것이다.



[그림 1-26] TGA of various contents nanocomposite electrolyte.

마. 광전류-전압 특성분석 결과

○ CNTs-PEO 복합 전해질을 적용한 고체형 DSCs의 전류 - 전압 곡선이 그림에 나타나 있다. 단락 회로 광전류(J_{sc}), 개방 회로 전압(V_{oc}), fill factor(FF) 및 전환 효율(η) 등과 같은 광전 특성이 표에 나타나 있다. 가장 높은 J_{sc} 인 10.64 mA/cm^2 이 1% CNTs-PEO 복합 전해질을 적용한 DSCs에서 확인 되었으며 결과적인 광전변환효율은 3.48%로서 다른 함량의 복합 전해질에 비해 높은 효율을 보였다. DSCs의 성능 향상은 다른 고체형 태양전지에 비해 비교적 잘 이루어졌다. J_{sc} , V_{oc} 및 광전변환효율의 향상은 복합 전해질 중 CNTs와 PEO 분자간 강한 상호 작용과 결합으로 이해되며, 그것은 표면에서의 재결합을 억제하고 전해질 표면과 TiO_2 전극 간 접촉을 향상시킨다.

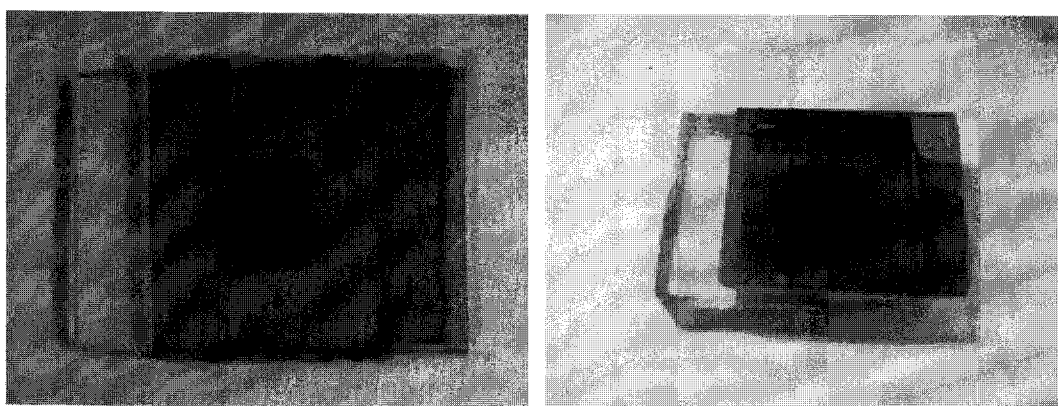


[그림 1-27] Photocurrent densities of DSCs with the various CNTs-PEO electrolyte

<표 1- 5> Summary of I-V curve data

Samples	Isc (mA/cm ²)	Voc(Volt)	FF(%)	η (%)
0.5% CNTs-PEO	8.16	0.618	69.7	3.12
1% CNTs-PEO	10.64	0.589	55.9	3.48
3% CNTs-PEO	8.44	0.594	55.3	2.78

바. 고분자 전해질을 이용한 염료감응 전해질의 안정성 테스트



(a)

(b)

[그림 1-28]. sealing 작업을 한 셀(a)과 sealing 작업을 하지 않은 단위 셀.

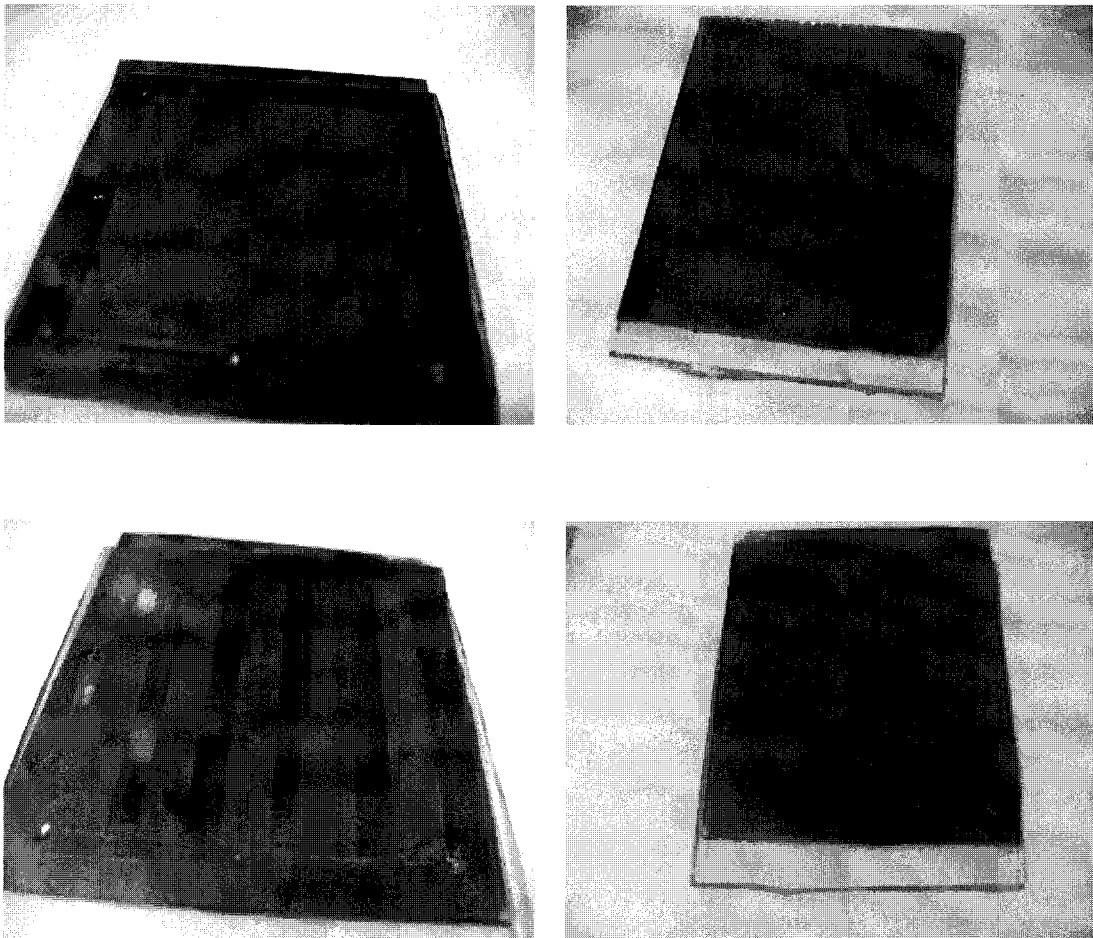
○ 그림 28과 같이 전해질을 주입 후 특별한 sealing 작업 없는 상태에서 4주간의 성능 평가를 시험 해 보았다.

<표 1- 6> Summary of stability data.

기간	Samples	Isc (mA/cm ²)	Voc(Volt)	FF(%)	η (%)
1주일	1% CNTs-PEO	10.57	0.589	55.9	3.48
2주일		10.56	0.589	55.8	3.47
3주일		10.56	0.586	55.9	3.46
4주일		10.58	0.587	55.9	3.47

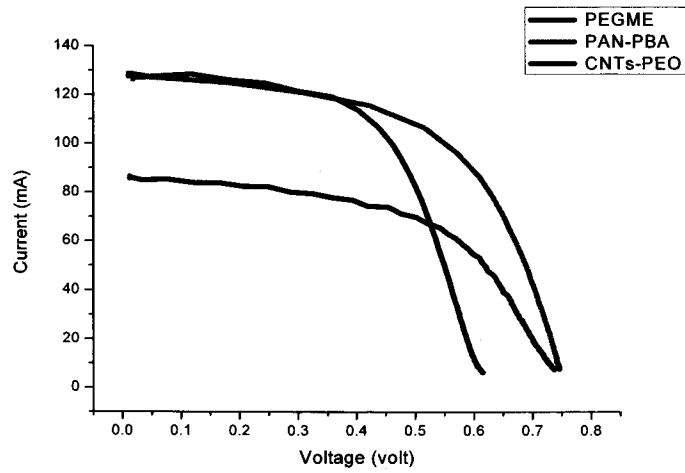
- 표 6에서 보는 것과 같이 4주간의 안정성 테스트를 실시한 결과 특별한 sealing 작업 없이 고분자 전해질을 이용하여 단위 셀을 만들었고 4주 후 셀 효율 저하가 별로 일어나지 않아 안정성에 문제가 없는 것으로 판단되었다.

사. 고분자 전해질을 이용한 모듈 특성분석 결과



[그림 1-29]. nanocomposite 전해질을 적용하여 제작한 염료감응형 태양전지 모듈

- 그림 29와 같이 제조된 고분자 전해질을 주입하여 모듈을 제작하였으며, 각 전해질에 따른 I-V curve는 다음 그림 30과 같으며 내용은 표 7과 같다. 내용을 살펴보면 PAN-PBA가 가장 높은 효율을 보여 본 연구에서 제조한 세가지 전해질 중 가장 상용화에 적합한 전해질임을 알 수 있다.



[그림 1-30] I-V curve of PEGME, PAN-PBA, CNTs-PEO

<표 1- 7> Summary of I-V curve data of modules

Samples	Isc (mA)	Voc(Volt)	FF(%)	η (%)
PEGME	86.14	0.74	56.07	1.42
PAN-PBA	126.37	0.75	58.46	2.20
CNTs-PEO	128.07	0.62	62.01	1.87

제 3 장 결 론

본 연구 개발 과제는 액체형 전해질을 사용한 염료감응형 태양전지의 단점을 개선하여 그 안정성을 향상시키고자 고분자-겔 전해질을 사용한 고체형 염료감응형 태양전지를 개발함을 목표로 하고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 저가 재료인 고분자 물질을 사용하여 전기 화학적 특성이 향상된 co-polymer 를 제조하고 이를 염료감응형 태양전지용 고분자 전해질로 적용하여 그 성능을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PEO에 CNTs를 무기 나노 필러로 적용하여 새로운 복합 전해질을 얻을 수 있었다. 제조된 CNTs-PEO 복합 전해질을 분석한 결과 1%함량의 CNTs-PEO 복합 전해질이 CNTs와 PEO간의 가교가 잘 이루어져 이온전도도가 향상함을 확인할 수 있었다.
2. CNTs-PEO 복합 전해질을 사용한 염료감응형 태양전지는 높은 이온 전도도로 인하여 3.48%의 높은 효율을 나타내 PEO만을 전해질로 사용하였을 경우의 1.9%(※ 당해연도 연구실적 2번 참조)보다 83%의 효율 향상을 보였다.
3. PEO에 CNTs를 무기 나노 필러로 적용했을 경우 PEO에 비해 열 안정성이 향상되어 효율과 안정성 모두 향상됨을 확인할 수 있었다.
4. 과년도 과제에서 제조한 PEGME 및 PAN-PBA와 새로 제조한 CNTs-PEO 복합 전해질을 대면적 모듈에 적용한 결과 각각 1.42%, 2.20%, 1.87%의 효율을 얻었다. 그 중 PAN-PBA가 가장 높은 효율을 보였다. 따라서, 고체형 전해질 중 상용화에 더욱 적합한 전해질을 확인할 수 있었다.

제 4 장 연구개발 결과의 활용계획

염료감응형 태양전지의 효율은 사용되는 소자의 특성에 따라 좌우되므로 이들에 대한 이해와 특성 조절 및 새로운 물질 개발들이 앞으로의 태양전지 개발에 있어 당연한 문제라고 할 수 있다. 특히, 효율향상을 위한 전해질의 개발과 액체형 전해질 염료감응형 태양전지의 문제점을 해결하기 위한 고분자 소재 응용에 대한 연구가 진행되어지고 있으나, 고분자 소재 자체의 열적 안정성 및 전도도 특성에 한계를 보이고 있다. 그러나 고분자물질은 저가이고 대량생산이 가능하며 가볍고 공정이 쉬운 장점이 있어 염료감응형 태양전지에의 응용이 기대되고 있는 추세이다.

본 연구에서는 액체형 전해질의 염료감응형 태양전지의 단점을 개선하기 위하여 저가의 고분자 소재를 도입하였고, 현재 고분자 전해질은 저가이면서 다루기 쉽다는 장점에도 불구하고 낮은 전기 화학적 특성과 열적 안정성과 같은 한계점을 가지고 있어 이를 개선하기 위해 진행되었으며 이를 대면적 모듈에 적용하였고 고체형 염료감응형 태양전지의 상용화에 좋은 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

고분자를 도입한 염료감응형 태양전지는 고분자 전해질과 전극 간 접촉이 액체 전해질에 비해 적으며, 전해질 분자 간 간격이 생길 수 있어 이온의 이동이 용이하지 못하다. 따라서, CNTs를 전해질 중의 필러로 활용하여 간격을 채워 이온의 이동을 용이하도록 하였다. 이것은 CNTs 뿐 아니라 다른 무기 나노 필러의 응용이 예상되어지며 이러한 경향을 따라 무기 나노 필러에 대한 연구가 확대되어 CNTs보다 더 나은 무기 나노 필러의 등장을 예상할 수 있다. 또한 염료감응형 태양전지 뿐 아니라 고분자 전해질을 이용한 다른 전지 기술에도 적용될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. OECD, OECD in figures.
2. 삼성경제연구소, 부상하는 태양광발전 산업.
3. 한국석유공사, Petronet DB.
4. CLSA, "Solar Screen II-Investment Opportunities in Solar Power 2005"
5. CleanEdge, "Clean Energy Trends 2006"
6. T. Toyoda et al. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 164 , 203 (2004)
7. M. Shaheer Akhtar, Ji-Min Chun, O-Bong Yang, Electrochemistry Communications, 9, 12(2007)
8. M. Shaheer Akhtar, K.K. Cheralathan, Ji-Min Chun, O.-Bong Yang, Electrochimica Acta, 53, 22(2008)
9. Smestad, G. P. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 55, 157 (1998).
10. O'Regan, B.; Gratzel, M. Nature (London) 353, 737 (1991)
11. George Marsh, Can dye sensitised cells deliver low-cost PV?, Renewable Energy Focus, 9, 5(2008)
12. Jilian Nei de Freitas, Claudia Longo, Ana Flávia Nogueira, Marco-Aurelio De Paoli, Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 9(2008)
13. Yongseok Jun, Jung-Ho Son, Dongwook Sohn, Man Gu Kang, A module of a TiO₂ nanocrystalline dye-sensitized solar cell with effective dimensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, in press.

유기태양전지용 UV경화 고분자 전해질 개발

Development of Polymer Electrolyte for DSSC using UV
hardening Process

연구책임자 : 한 치 환

연구 원 : 한 상 도

곽 지 혜

전 일 수

여백

제 1 장 서 론

제 1 절 개 요

1991년 스위스 EPFL의 Gratzel 연구팀에 의해 소개된 염료감응 태양전지는 나노입자 반도체 산화물인 TiO_2 와 광감응 염료인 루테늄계착물을 이용한 광전기화학형태의 태양전지로서, 높은 에너지변환효율과 낮은 제조단가의 장점을 가지고 있다. 염료감응 태양전지는 작업전극 및 상대전극과 전극에 코팅되어 광변환 효율을 향상시키는 염료, 전하를 이동시켜주는 전해질로 구성되어 있고, 일반적인 태양전지의 기본이 되는 p-n 접합형 태양전지와는 달리 액체 전해질이 홀 전도성 물질 역할을 한다.

기존 태양전지에서 n-형 반도체 물질 역할을 하는 TiO_2 는 나노입자의 분말을 페이스트화하여 투명전도성 기판위에 코팅하고, 열처리를 통해 메조포로스한 구조의 전극으로 형성된다. 메조포로스한 TiO_2 전극층은 표면적이 매우 넓어 빛을 흡수하는데 유리한 구조로 되어 있지만 가시광선을 흡수하지 못하는 단점을 가진다. 이러한 단점은 가시광흡수 염료를 TiO_2 표면에 흡착시켜 염료에 의한 전자 여기가 일어나도록 한 특이한 작동방식을 갖고 있다. 방출된 전자는 염료 내부의 반도체 전도대로 이동되어 외부회로를 통해 일을 하고 저에너지 준위로 떨어지며, 뒷면전극에서 포집된 저에너지 상태의 전자는 전해액에서 전기화학반응을 통해 최초의 염료 쪽으로 순환된다.

염료감응형 태양전지는 기존의 결정질 실리콘형 태양전지에 비해 재료가격이 저렴하고, 기존의 모든 태양전지와는 달리 접합공정의 생략이 가능하며, 반도체형 태양전지 제조공정을 단순화할 수 있고, 고가의 장비 대신 비교적 간단한 장비에 의해서도 제조가 가능하기 때문에 제조원가를 대폭 절감시킬 수 있는 장점을 가진다.

제 2 절 연구의 필요성

일 년에 태양으로부터 지구에 제공 되는 에너지는 3×10^{24} J로 현재 지구 전체의 에너지 소비량의 10,000배에 해당하며, 계산상으로 0.1%의 지구 표면을 10% 효율의 태양전지로 덮을 경우 현재의 에너지 소비를 충족시킬 수 있는 전력을 생산할 수 있다. 따라서 태양에너지의

효율적 이용을 위한 태양전지의 개발은 현재의 에너지난과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 매우 중요한 기술이다.

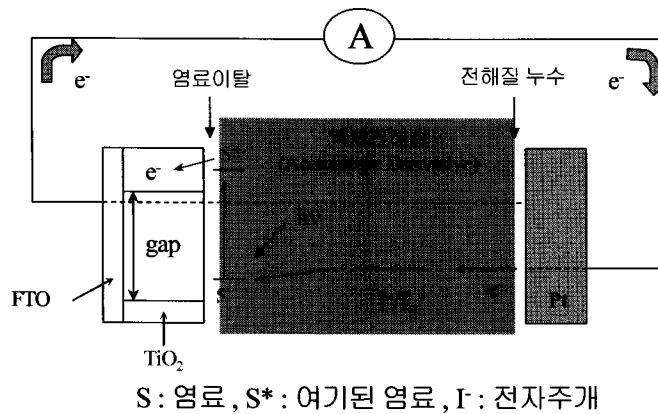
염료감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cell; DSSC)기술은 기존의 실리콘 타입 태양전지와 비교하였을 때 높은 가격경쟁력과 반투명 필름형태의 장점 때문에 건물에 적용하여 전력생산을 하기가 용이하므로, 차세대 친환경 전력생산 시스템이 될 가능성이 높은 기술이다.

염료감응형 태양전지 기술은 최근 호주의 DyeSol사가 Grätzel 교수연구그룹으로부터 원천 기술을 도입하여 양산화하였으며, 일본에서도 공공기관의 건물에 실증을 위한 적용테스트를 하고 있는 단계의 성숙된 기술이다. 컨설팅 회사로 유명한 프랑스의 Yole Development사의 분석자료를 보면 2010년부터 염료감응 태양전지의 상용화가 가능할 것으로 파악하고 있으며, 미국의 Konarka, 호주의 Dyesol, 이스라엘의 Orion Solar와 영국의 G24i에서 파일럿 라인 운영중에 있으며, 특히 G24i에서는 휴대폰 충전용 시제품을 개발하여 판매 중에 있다.

DSSC 활성화의 관건은 높은 광변환 효율(Photon-to-current Conversion Efficiency)과 장기안정성(Long Term Stability)의 확보로 현재 효율향상에 대한 연구가 많이 진행되었으나, 상대적으로 장기안정성 확보에 대한 연구가 미비하며, 장기안정성이 확보된다면 큰 시장을 형성하여, 국가의 에너지기술 확보 및 친환경 기술에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

현재 양산화에 성공한 DSSC(FTO전극/나노TiO₂/염료/전해질/상대전극)는 액체전해질을 사용하는 기술로 전해액 pH변화에 의한 염료 이탈현상과 전해액 누수, 등의 문제점을 가지고 있으며, 80℃ 이상에서는 성능저하가 현격히 일어난다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 안정성 문제를 크게 개선할 수 있는 고분자 전해질에 대한 연구가 필요하며, 구체적으로 열경화성 고분자 전해질과 UV 경화형 고분자 전해질에 대한 연구가 요구된다.

본 과제에서는 다양한 구조 및 형태의 UV 경화형과 열경화형 고분자 전해질에 대한 연구를 통하여 기존 액체 전해질형 DSSC에 버금가는 효율의 고안정성 DSSC를 개발할 것이다. 본 과제에서 개발하는 열경화 및 UV 경화형 고분자 전해질을 적용한 유기태양전지는 기존 액체전해질형 DSSC의 안정성 문제를 해결하여, DSSC의 활성화에 크게 기여할 것으로 판단된다.



[그림 2- 1] 액체전해질 염료감응 태양전지

제 3 절 연구의 목표 및 범위

1. 연구목표

- UV 경화형 고성능 고분자 전해질 개발
 - 이온전도도 10^{-3} S/cm 의 UV 경화형 고분자 및 겔형 전해질 디자인
 - 변환효율 8%의 겔형 고분자 전해질 개발

2. 연구내용

- 고분자 전해질 적용한 태양전지 모듈제작
- 고밀도 나노 TiO₂ 전극 형성기술 연구
- 산란제 첨가에 의한 고분자 전해질 효율 향상 연구
- 고분자 전해질 적용 태양전지의 성능 시험 및 평가
- 고분자 전해질 적용 태양전지의 안정성 평가
- 실링 및 프레스에 의한 고분자 전해질 태양전지의 성능향상 기술연구

제 2 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 연구결과 및 고찰

염료감응 태양전지가 기존의 상용화된 실리콘 및 화합물 태양전지와 비교해 갖는 가장 큰 차이점은 빛의 흡수와 전하운반 체제가 분리되어 있다는 것이다. 이러한 특성은 DSSC제작에 있어 낮은 순도의 물질 사용을 가능케 하며, 이것이 낮은 제조단가와 상업적으로 실현 가능한 에너지 전환효율을 가져온다는 것이다. 또한 염료감응 태양전지에 사용되는 대부분의 물질은 환경친화적이다.

액상 전해질을 이용한 염료감응 태양전지는 AM 1.5하에서 10%에 이르는 높은 효율을 보이지만, 이러한 액상 전해질을 사용한 전지가 완벽히 밀봉되지 못할 경우, 액체가 증발하거나 좀 더 일반적으로 공기 중의 물 분자나 산소분자가 침투하여 전해질과 반응함으로써 전지의 효율을 떨어뜨릴 수 있다.

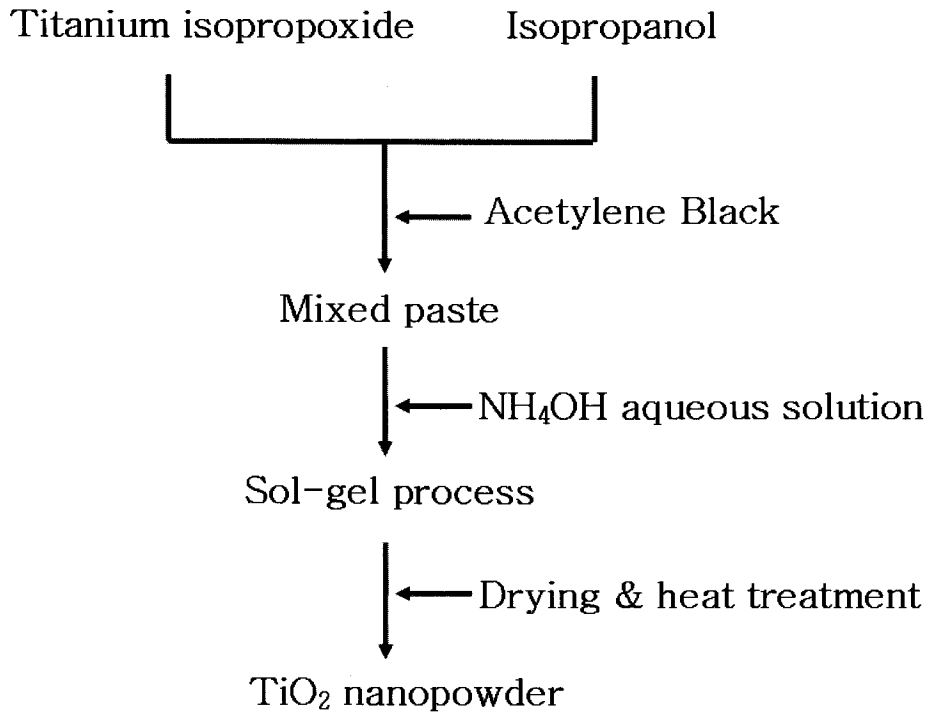
이러한 문제를 해결하기 위해 액상 전해질을 고체상 혹은 준고체상 홀전도체로 대체하는 연구가 수행되어 왔다. 본 연구에서는 DSSC의 안정성의 향상을 위한 겔형 고분자 전해질을 양산화에 있어 매우 유리한 UV 경화형으로 개발하여 DSSC의 안정성을 확보하고자 한다.

고분자 전해질의 gel networking 특성을 이용하면 고체 전해질과 메조포러스 구조 TiO_2 층 사이의 접촉성을 향상시켜 액체 전해액과 견줄 수 있는 고분자 전해질을 만들 수 있다. 겔형 고분자 전해질의 전구체는 처음에는 액상이었다가 UV를 쬐어줌으로써 전극 내부에서 3차원의 고분자 네트워크를 형성한다. UV 경화형 겔형 전해질에 대한 연구와 병행하여 염료감응 태양전지의 성능 향상을 도모하기 위해 TiO_2 의 제조방법, 다양한 산란물질 적용, 전해질 첨가제 실험 등을 수행하였다.

1. 졸겔연소복합법에 의한 나노입자 TiO_2 합성 및 염료감응형 태양전지 적용

현재 염료감응형 태양전지에 적용되는 나노입자 TiO_2 는 대체로 수열법에 의해서 합성되고 있으나 수열법의 특성상 많은 유기물이 요구되고, 대량생산을 위해서는 대용량의 오토클레이브가 요구되며, 반응시간이 긴 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 대량생산에 유리한 새로운 합성법인 졸겔연소복합법을 이용하여 나노입자 TiO_2 산화물을 합성하고 염료감응 태양전지에 적용하였다. 아세틸렌블랙을 적용한 졸겔연소복합법은 졸

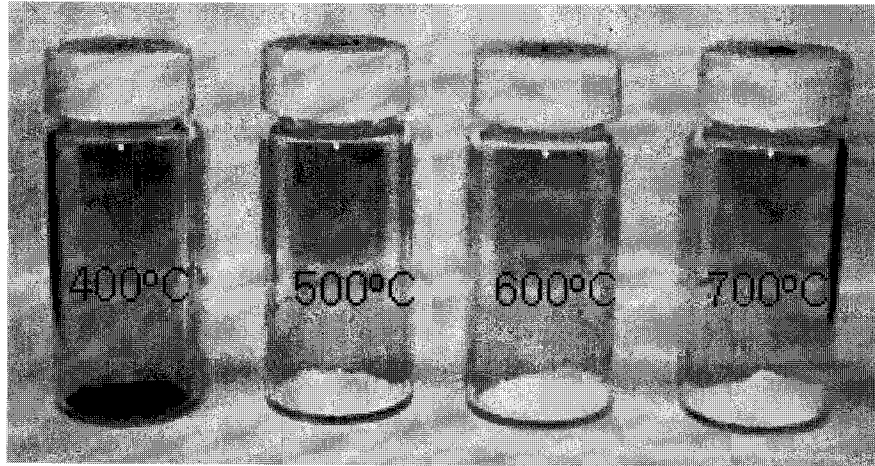
겔법을 이용하기 때문에 고른 조성의 산화물을 얻을 수 있고, 고온에서 합성하기 때문에 다른 합성법에 비해서 결정성이 좋은 분말을 합성할 수 있으며, 아세틸렌 블랙이 연소하여 입자의 성장을 방해하기 때문에 나노입자 산화물을 합성할 수 있다. [그림 2-2]은 합성과정을 나타내는 공정도이다.



[그림 2- 2] 졸겔연소복합법에 의한 TiO₂ 합성과정

- 합성과정

비이커에 Ti[OCH(CH₃)₂]₄ 2g과 이소프로필알코올 3g을 혼합하고, 0.2g의 아세틸렌 블랙을 넣어 잘 섞어 검은색의 혼탁한 액을 만든다. 여기에 암모니아수용액(NH₄OH 4wt%, 증류수 96wt%)을 1 중량부 만큼을 천천히 첨가하여 주면 처음에 졸(Sol)이 형성되고 이후에 겔(Gel)이 형성된다. 형성된 겔을 130℃의 오븐에서 하루 정도 말리면 검은색 분말을 얻게 된다. 이 분말을 400 ~ 600℃에서 5시간 열처리하여 TiO₂ 분말을 합성하였다. 열처리한 분말의 사진을 [그림 2- 3]에 나타내었다.



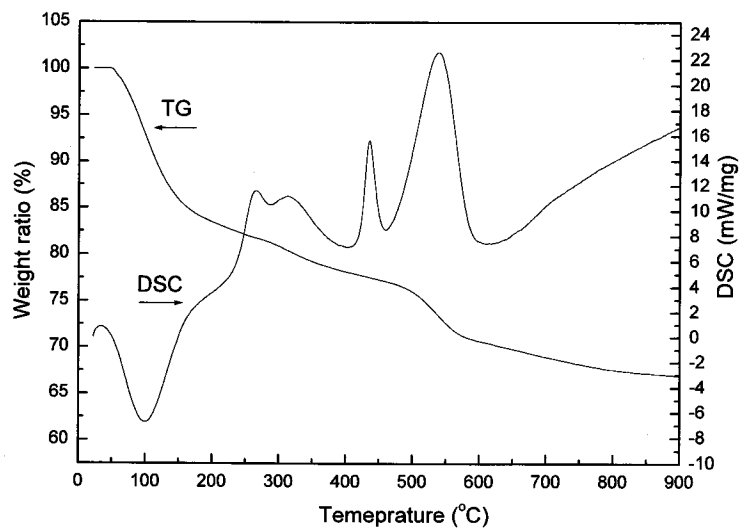
[그림 2- 3] 열처리 온도에 따른 분말 사진

[그림 2- 3]에서 알 수 있듯이 400°C에서 열처리할 경우 아세틸렌 블랙이 연소되지 않고 남아 있었다. 500°C에서는 약간의 아세틸렌 블랙이 남아 열은 회색을 띠고, 600°C 이상에서는 아세틸렌 블랙이 모두 연소하여 백색분말을 얻을 수 있었다.

- 열분석 및 XRD 결과

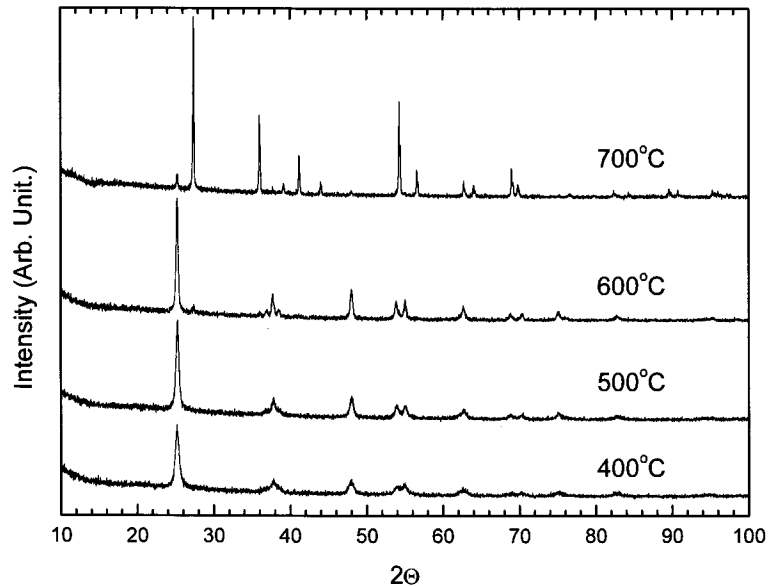
합성과정 및 결정화 온도 등을 알아보기 위해서 겔 전구체를 30 ~ 900°C 범위에서 열분석 하였다.

[그림 2- 4]에 열분석 결과를 나타내었다.



[그림 2- 4] TiO₂ 합성을 위한 전구체의 열분석 결과

[그림 2- 4]의 100℃에서의 흡열반응은 물의 증발에 의한 것으로 판단되며, 200℃ ~ 400℃에 있는 여러개의 발열반응은 유기물의 연소에 의한 것으로 판단된다. 아세틸렌 블랙의 연소 반응은 520℃에서 일어나는 것으로 확인되었다.



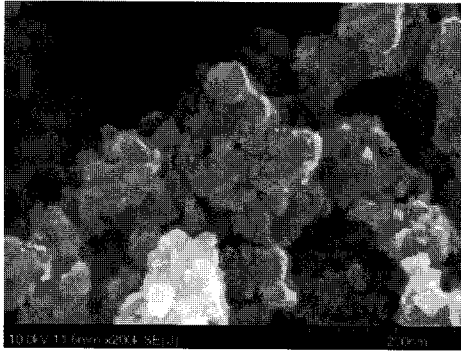
[그림 2- 5] 온도를 변수로 합성한 다양한 분말의 XRD 결과

[그림 2- 5]에서 알 수 있듯이 400℃에서도 아나타아제 구조의 TiO₂가 합성되었다. 열처리 온도가 600℃까지 증가함에 따라 결정성이 좋아지는 것을 피이크의 세기 증가로 확인하였으며, 700℃에서는 결정이 아나타아제 구조에서 루타일 구조로 변화하는 것을 확인하였다.

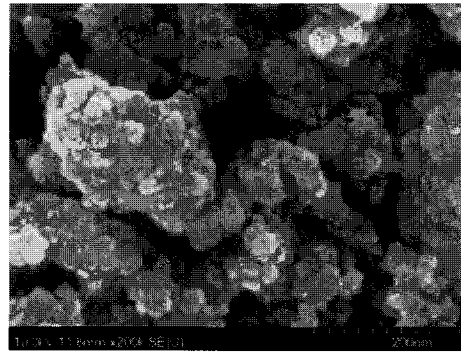
- SEM 결과

합성된 나노입자 TiO₂ 분말의 미세구조 분석을 위해서 SEM 실험을 하였다. 염료감응형 태양전지용 TiO₂의 경우 입자의 크기 및 결정도가 전지성능을 좌우한다. 대개 10 ~ 20 nm 크기의 입자가 가장 좋은 효율을 나타낸다고 알려져 있다. 본 연구에서 합성한 TiO₂의 경우 400 ~ 600℃에서 합성한 분말의 경우 10 ~ 20 nm 크기임을 SEM을 통하여 확인할 수 있었다. 700℃의 경우 입자의 크기가 성장하여 전혀 다른 모폴로지를 가지는 입자가 합성되었음을 확인하였다. [그림 2- 6]에 SEM 결과를 나타내었다.

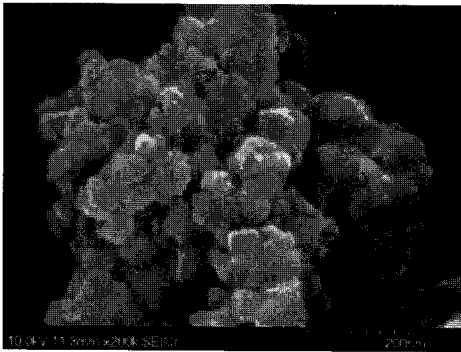
400°C



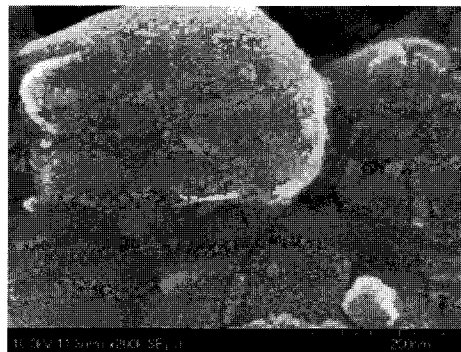
500°C



600°C



700°C

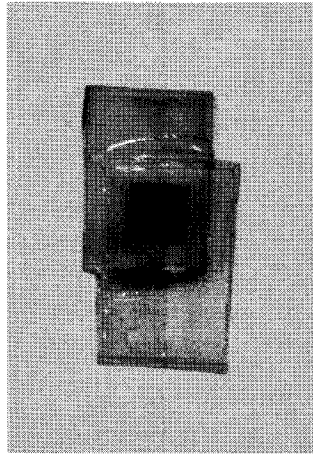


[그림 2- 6] 합성된 나노입자 TiO₂의 SEM 결과

- 염료감응형 태양전지 적용 결과

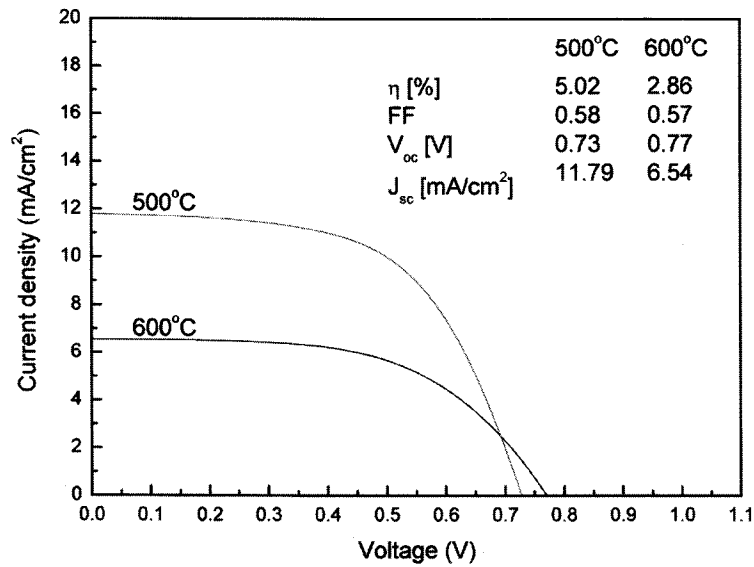
합성된 TiO₂ 나노분말 중에서 아세틸렌 블랙이 남아있지 않은 600°C에서 합성된 분말을 이용하였다. 페이스트는 TiO₂ 분말 2 g을 에탄올 50 ml 용매에 초음파 세척기를 이용하여 분산시킨 후, 0.6g의 에틸 셀룰로오스와 4g의 터핀올을 섞은 후 로타이베퍼레이터를 이용하여 에탄올을 증발시켜 제조하였다. 제조된 페이스트는 닥터 블레이드 법을 이용하여 TCO 전극에 코팅하였고, 500°C에서 30분간 열처리 후 24시간 동안 N719염료에 담지시켜 염료를 흡착시켰다. 전해액은 WWS (acetonitrile에 0.70 M 1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolium iodide(Sanko), 0.10 M LiI(Aldrich), 40 mM iodine(Aldrich), 0.125 M 4-tert-butylpyridine(Aldrich)를 녹인 전해액)을 사용하였으며, 상대전극은 TCO 전극에 H₂PtCl₆ 용액을 코팅한 후 500°C에서 30분간 열처리하여 제작하였다.

제작된 염료감응형 태양전지의 사진을 [그림 2- 7]에 나타내었다.



[그림 2- 7] 합성된 TiO_2 를 적용한 염료감응형 태양전지

[그림 2- 8]에 제작된 염료감응형 태양전지의 I-V 그림을 나타내었다.

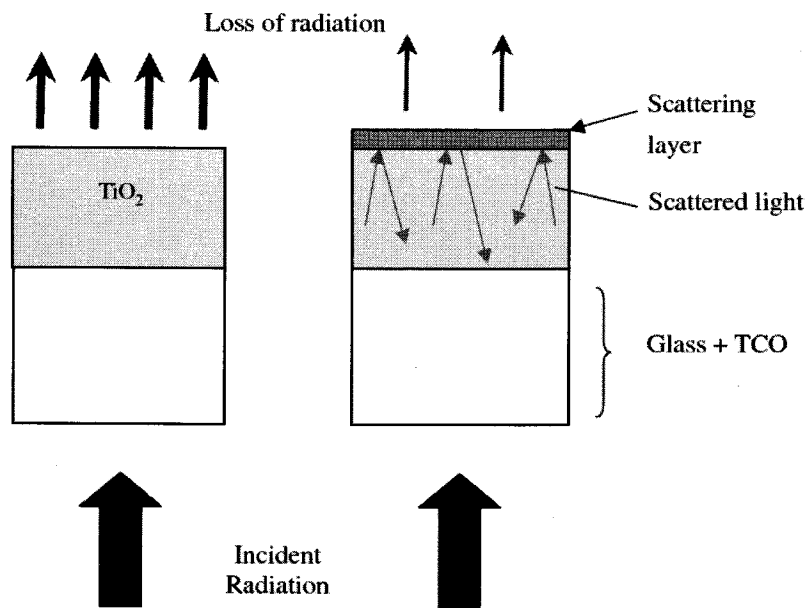


[그림 2- 8] 제작된 염료감응형 태양전지의 전지효율 측정

그림 8에서 알 수 있듯이 500°C에서 합성된 분말의 경우 효율이 5.02%인 반면 600°C에서 합성한 분말의 경우 효율이 2.86%에 불과하였다. 이는 600°C에서 합성한 분말의 비표면적이 500°C에서 합성한 분말에 비해서 좁기 때문인 것으로 판단된다. BET 측정 결과 표면적은 500°C 분말이 242.7 m^2/g , 600°C 분말이 97.6 m^2/g 이었다.

2. 졸겔연소복합법에 의한 나노입자 Yb^{3+} , Er^{3+} 도핑된 TiO_2 합성 및 염료감응형 태양전지 산란층 적용

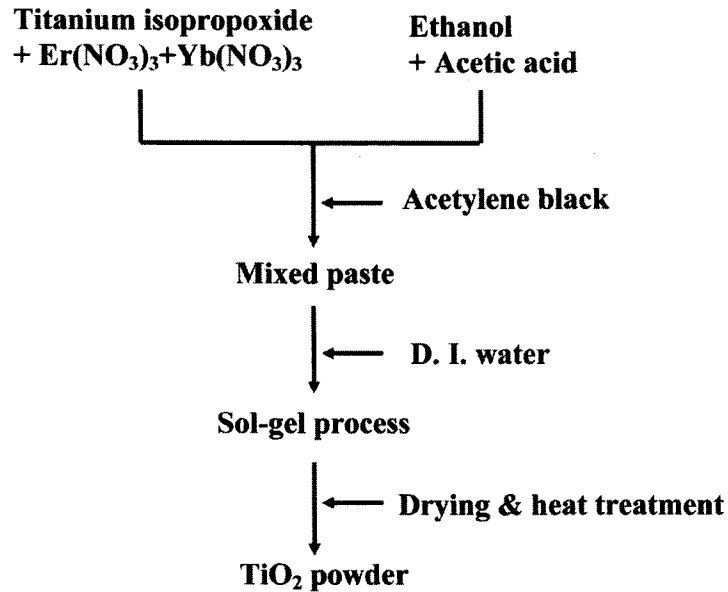
염료감응 태양전지의 효율을 향상시키는 한 방법으로 메조포로스한 구조의 TiO_2 층 뒤에 산란층을 코팅하는 방법이 있다. 산란층은 나노구조의 TiO_2 층을 통과한 빛을 산란시켜 다시 나노구조 TiO_2 층에서 좀 더 많은 전자여기가 발생하도록 도와준다. 그림 8에 산란층 적용 염료태양전지의 구조를 나타내었다.



[그림 2- 9] 산란층 적용 전극의 구조

대체로 염료감응 태양전지의 산란층 물질로는 TiO_2 가 많이 사용되고 있는데, 산란층의 조건은 밀도가 높아서 빛을 잘 산란시켜야 하고 입자의 크기가 가시광선의 파장보다 커서 빛을 투과하지 말아야 한다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서 본 연구에서는 졸겔연소복합법에 의한 나노입자 Yb^{3+} , Er^{3+} 도핑된 TiO_2 를 합성하고 산란층으로 적용하였다.

- 합성과정

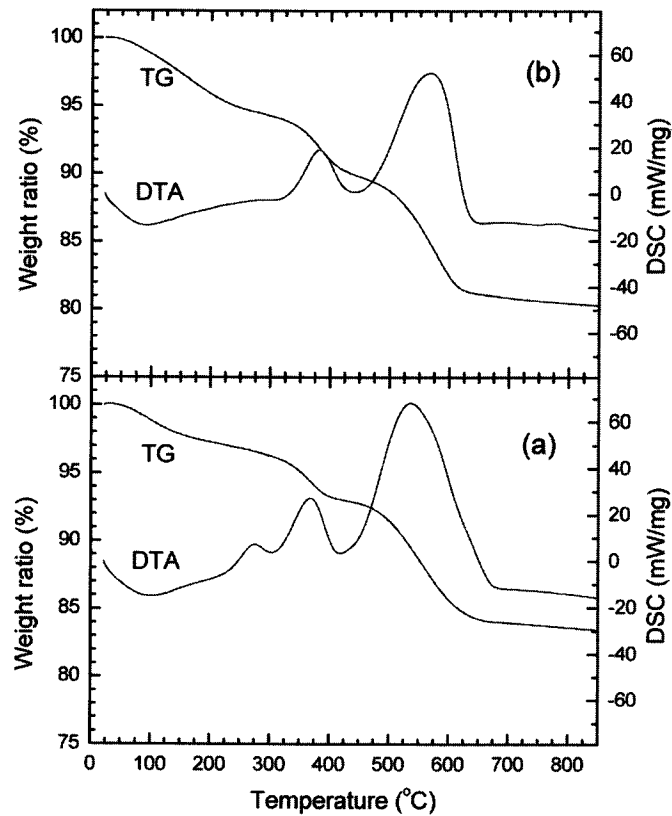


[그림 2-10] Yb³⁺, Er³⁺ 도핑된 TiO₂의 합성과정

[그림 2- 1]0에 Yb³⁺, Er³⁺ 도핑된 TiO₂의 합성과정을 나타내었다. Yb³⁺, Er³⁺ 도핑된 TiO₂의 합성에도 TiO₂ 나노분말의 합성과 마찬가지로 졸겔연소복합법을 적용하였다. 합성을 위해서 티타늄이소프로폭사이드와 이터븀나이트레이트, 어븀나이트레이트를 에탄올 아세트산 혼한 용액에 넣은 후 연료로 사용되는 아세틸렌블랙을 넣어 교반시켰다. 교반에 의해 형성된 검은 용액에 물을 첨가하여 졸겔반응을 일으켰고, 형성된 겔을 오에서 말린 후 열처리 하였다. 비교실험을 위해서 Yb³⁺, Er³⁺이 도핑 되지 않은 TiO₂의 합성도 병행하였다.

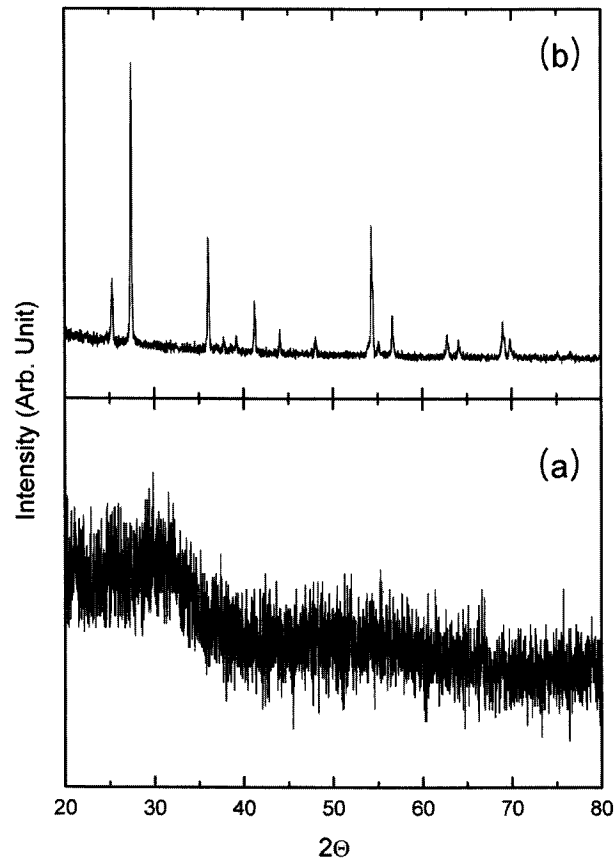
- 열분석 및 XRD 결과

열분석은 Yb³⁺, Er³⁺이 도핑된 TiO₂ 전구체와 도핑 되지 않은 전구체 두개에 대해서 실시하였고 [그림 2- 11에 그 결과를 나타내었다.



[그림 2-11] Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 전구체와 도핑 되지 않은 전구체의 열분석 결과. (a) 도핑된 전구체, (b) 도핑되지 않은 전구체

[그림 2-11]에서 알 수 있듯이 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 전구체의 경우 250°C와 350°C에서 유기물 산화 피크가 나타나고, 550°C에서 아세틸렌 블랙의 연소가 일어나는 것을 확인하였다. 반면 도핑되지 않은 전구체의 경우 350°C에서 유기물의 산화 피크가 나타나고, 550°C에서 마찬가지로 아세틸렌 블랙의 연소에 의한 피크가 나타났다. 도핑된 경우의 250°C에서의 피크는 질산염 형태의 이터븀과 어븀을 사용하였기 때문에 이로 인한 피크로 예측된다. 결과적으로 두 반응 모두 600°C 이상에서 반응이 완결될 것으로 예측되었다.

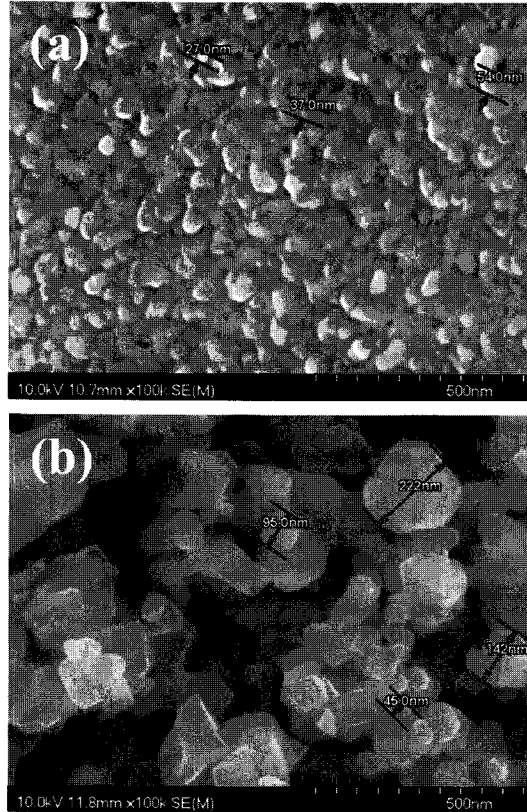


[그림 2-12] 700°C에서 합성한 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 의 XRD 결과

XRD 결과에서 알 수 있듯이 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 의 경우 전혀 다른 구조를 가지고 있음이 확인되었다. 도핑되지 않은 TiO_2 의 경우 약간의 아나타아제 구조를 포함한 루타일 구조로 확인된 반면 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 의 경우 결정이 거의 형성되지 않은 아몰포스한 구조이었다. 아몰포스한 구조의 TiO_2 의 경우 밀도가 루타일 구조의 TiO_2 보다 크기 때문에 산란층으로 적용할 경우 보다 나은 효율을 나타낼 것으로 예측된다.

- SEM 결과

합성된 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 의 표면구조 및 입자 크기를 확인하기 위해서 SEM 분석을 실시하였고, [그림 2- 13]에 나타내었다.



[그림 2-13] Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 (a)와 도핑되지 않은 TiO_2 (b)의 SEM 결과

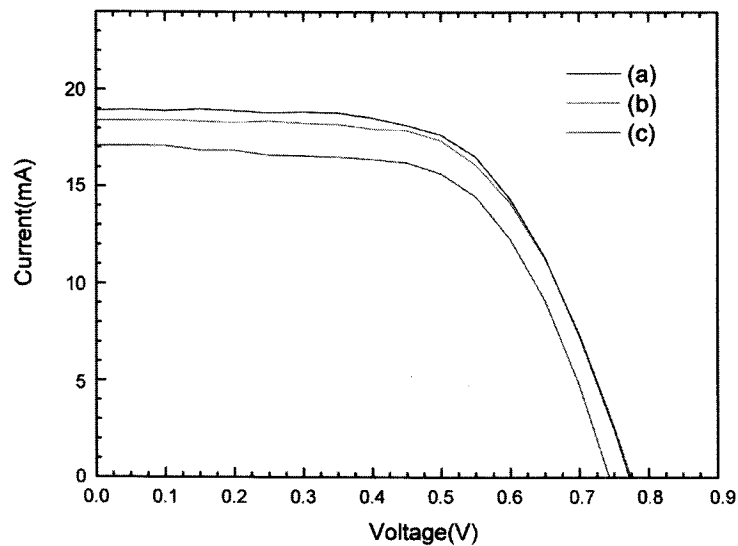
SEM 분석결과 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 의 표면구조 및 입자 크기도 전혀 다른 것을 확인하였다. 도핑되지 않은 TiO_2 의 경우 입자크기 45 nm ~ 222 nm의 결정화된 구조를 확인한 반면 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 의 경우 27 nm ~ 54 nm의 작인 입자들이 엠보싱 구조를 형성하며 이루어진 분말의 크기는 1 μm 이상임을 확인하였다.

- 염료감응 태양전지 산란층 적용 결과

합성된 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 를 염료감응 태양전지의 산란층으로 적용하여 전지 성능을 측정하였다. 산란층으로 적용하기 위해서 합성된 분말을 에탄올에 분산시킨 후 에틸셀룰로오스와 터핀올을 이용하여 페이스트를 제조한 후 메조포로스한 TiO_2 코팅층의 뒷면에 스크린 프린팅법을 이용하여 코팅하였다.

전지제조 및 성능측정은 위의 1. 졸겔연소복합법에 의한 나노입자 TiO_2 합성 및 염료감응형 태양전지 적용에서의 방법과 동일하게 하였다.

[그림 2- 14]에 Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지의 태양전지 성능 측정 결과를 나타내었다.



[그림 2-14] Yb^{3+} , Er^{3+} 이 도핑된 TiO_2 와 도핑되지 않은 TiO_2 를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지의 성능 측정 결과

수치상의 비교를 위해서 전지 성능 측정 결과를 [표 2-1]에 나타내었다.

<표 2- 1> Yb³⁺, Er³⁺이 도핑된 TiO₂와 도핑되지 않은 TiO₂를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지의 성능 측정 결과

	Voc(V)	Jsc(mA)	FF	Efficiency (%)
Yb ³⁺ , Er ³⁺ 이 도핑된 TiO ₂ 산란층	0.773	18.9	0.615	8.98
TiO ₂ 산란층	0.773	18.4	0.614	8.72
산란층 없는 태양전지	0.743	17.1	0.613	7.80

실험결과에서 알 수 있듯이 Yb³⁺, Er³⁺이 도핑된 TiO₂를 산란층으로 적용한 결과 도핑하지 않은 TiO₂를 산란층으로 적용한 염료감응 태양전지 보다 전지효율이 0.26% 높았으며, 산란층을 적용하지 않은 염료태양전지에 비해서는 1.18% 효율이 높음을 확인하였다.

3. 고효율 전해액

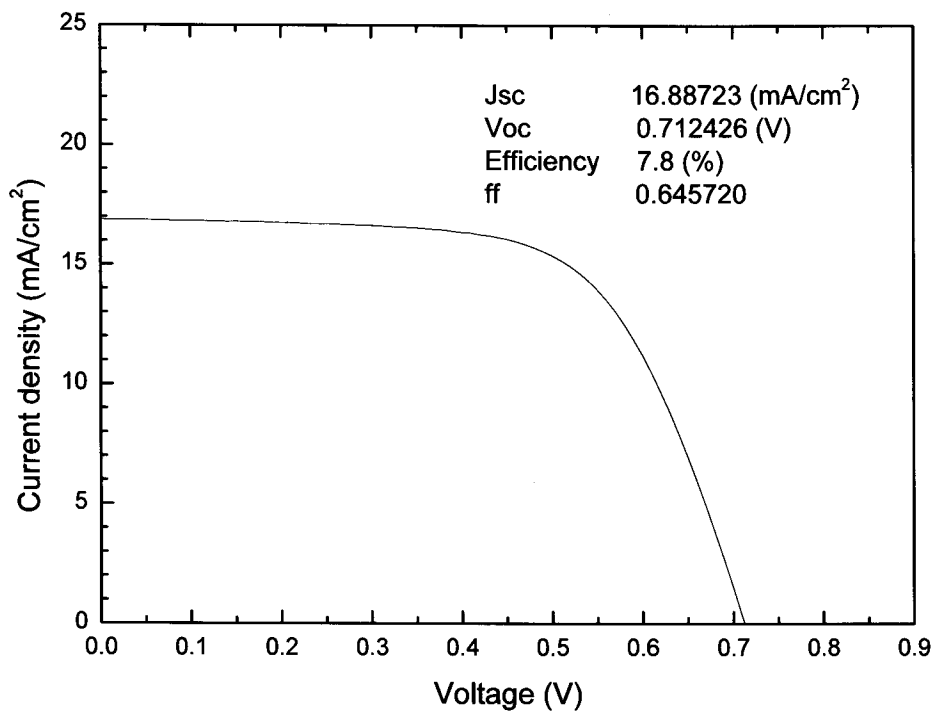
염료감응형 태양전지는 크게 TCO, TiO₂, 염료, 전해질, 전자전달촉매로 구성되며 각각의 구성요소가 변함에 따라 그 성능이 현격히 변하게 된다. 본 연구에서 개발하는 전해질 역시 성능을 좌우하는 구성요소이며, 전해질의 용매 및 첨가제에 의해서 전지성능을 향상시킬 수 있다. 아래표에 기존의 아세트니트릴 용매를 사용한 태양전지에 염료 및 첨가제 변화에 따른 성능변화를 조사하여 나타내었다.

<표 2- 2> 다양한 종류의 첨가제에 따른 의한 전지성능 변화

염료	상대전극	전해질	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF	η(%)
N719	Pt	AN, 0.05M I2 +0.7M DMPII	14.5	0.66	0.64	6.1
"	"	AN, 0.05M I2 +0.1M LiI + 0.6M DMPII +0.5M 2,6-Dimethylquinoline	13.75	0.73	0.69 5	7.25
"	"	AN, 0.05M I2 +0.6M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 4TBP	13.5	0.73	0.67 5	6.7
"	"	AN, 0.05M I2 +0.6M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 5-chloro-1-ethyl-2-methylbenzimidazole	14.7	0.73	0.72	7.65
"	"	AN, 0.05M I2 +0.6M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 2-(1-hydroxyethyl)benzimidazole	14.65	0.755	0.7	7.65
"	"	AN, 0.05M I2 +0.6M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 4-Pyrrolidinopyridine	3.8	0.88	0.73	2.4
"	"	AN, 0.05M I2 +0.62M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 4-Amino-6-methoxypyrimidine	15.3	0.74	0.67 5	7.7
"	"	AN, 0.05M I2 +0.62M DMPII + 0.1M LiI +0.5M 2,4-Diaminopyrimidine	11.1	0.85	0.75	7.1

기존의 연구에서는 quinoline, alkylaminopyridine, benzimidazole, pyrazole, pyrimidine 계열의 첨가제에 대해서 일본에서 많이 진행되었으며, 그 중 성능이 우수한 것들을 표 1에 정리한 것이다. 본 연구에서는 이러한 계열의 첨가제 외에 EMI-DCA (1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanoamide)와 같은 이미다졸리움 아마이드 계열의 첨가제와 기존의 첨가제를 병행하여 사용할 경우의 전해질 특성 향상에 대한 연구를 진행하였고, 특히 t-butyl pyridine과 EMI-DCA를 같이 사용할 경우에 최적의 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

본 연구에서 확인한 최적조건은 아세토니트릴 용매에 0.1M의 LiI, 0.05M의 I₂, 0.3M의 1,2-디메틸-3-옥틸-이미다졸륨 아이오다이드(1,2-dimethyl-3-octyl-imidazolium iodide), 0.5M t-butyl pyridine, 0.5M EMI-DCA를 녹인 경우였다. [[그림 2- 2- 9]에 N719염료와 백금 전자전달촉매를 적용하고 본 전해질을 적용하였을 경우의 전지 성능 측정 결과를 나타내었다.



[그림 2-15] 아세토니트릴을 용매로 사용한 최적조건에서의 전해질 적용 염료감응 태양전지 성능측정

[그림 2-15]에서 알 수 있듯이 OCV는 0.7124V이었고, 효율은 7.8% 이었다. 7.8%의 효율은 반사방지막 코팅과 산란막을 적용하지 않은 경우에는 매우 높은 효율이며 차후 반사방지막 코팅과 산란막 이중코팅에 의해서 효율향상이 가능할 것으로 예상된다.

4. 고온 안정성 전해액

기존의 전해질의 용매로 가장 많이 사용되는 아세토니트릴의 경우 끓는 점이 낮아서 80℃ 이상에서는 급격한 성능저하를 나타내며, 특히 증기압 때문에 전해질 누액 현상 등이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 고온안정성 용매와 고분자 전해질을 적용한 염료감응형 태양전지의 개발이 필요하며 본 연구에서는 고분자 전해질을 적용하기 전에 고온 안정성 전해액의 최적화 실험을 하였다. 본 연구에서는 끓는 점이 200℃ 이상인 에틸렌 카보네이트와 감마 부티로락톤을 고온안정성 전해질의 용매로 선정하였고, 본 용매에 다양한 염과 첨가제를 적용하여 최적조건의 전해질에 대한 연구를 진행하였다.

에틸렌 카보네이트와 감마부티로락톤을 1:1로 혼합한 용액에 0.1M의 LiI, 0.05M의 I₂, 0.3M의 1,2-디메틸-3-옥틸-이미다졸륨 아이오다이드(1,2-dimethyl-3-octyl-imidazolium iodide)염을 녹인 용액을 기본 전해액으로 삼고 여기에 0.5M의 다양한 첨가제를 첨가하여 성능변화를 측정하였다.

첨가제의 종류는 <표 2- 3>에 나타내었다.

<표 2- 3> 실험에 사용된 전해질 첨가제와 기대효과

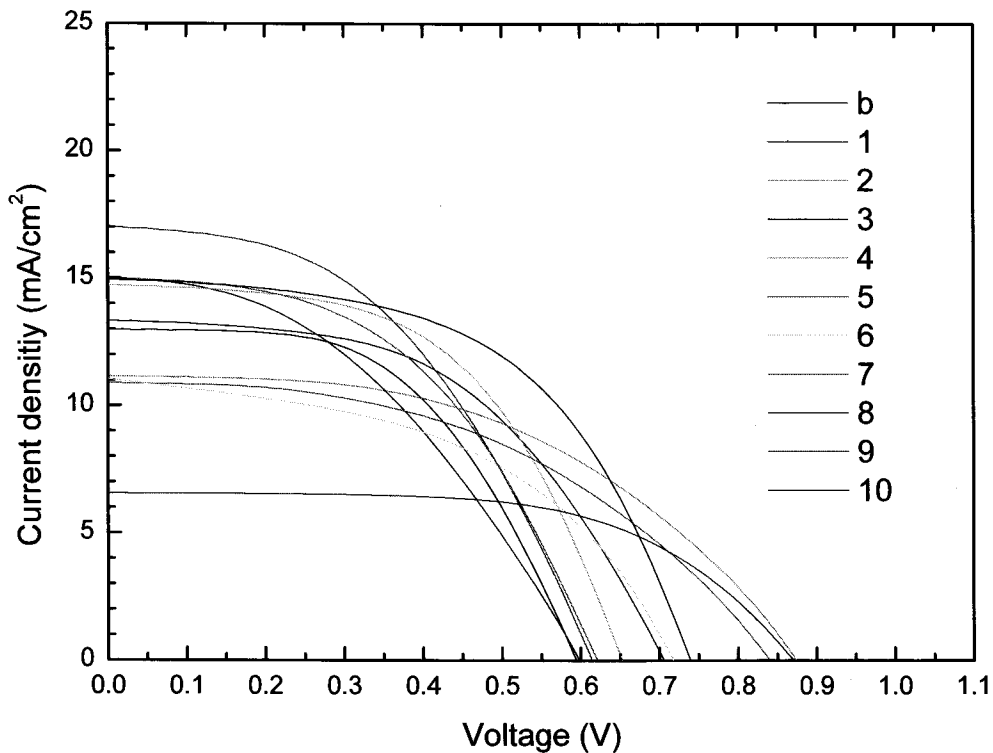
	첨가제	기대효과
1	nano-silver	Jsc
2	2,4-diaminopyridine	Voc
3	2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine	Jsc
4	2-aminopyrimidine	η
5	2-amino-1-methylbenzimidazole	ff
6	5-amino-1,3-dimethylpyrazole	η
7	4-bromo-3-methylpyrazole	Jsc
8	2-(dimethylamino)-pyridine	Jsc
9	4-pyrrolidinopyridine	Voc
10	4-tert-butylpyridine	η

첨가제의 선정은 기존의 Acetonitrile-base 전해질에 적용되어 좋은 특성을 보인 첨가제들 중에서 선정하였다. 보통 전해질에 첨가제로 사용되는 물질은 유기물로서 전해질에 첨가되면 전지의 전압을 높이거나 전류밀도를 높이는 역할을 한다. 본 실험에서는 유기물만이 아닌 나

노실버와 같은 무기물질이 첨가제로 사용될 경우 어떠한 역할을 하는지와 기존의 첨가제가 EC를 용매로 하는 전해질에서 어떠한 역할을 하는지에 대한 연구에 중점을 두어 실험하였다.

첨가제 1번의 나노실버의 경우 5nm 크기의 금속 실버를 합성한 후 유기용매에 용해가 잘 되도록 분산제를 코팅한 형태의 첨가제를 사용하였고, 나머지 유기 첨가제들의 경우에는 Aldrich사로부터 구매하여 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

[그림 2-16]는 다양한 첨가제를 적용한 염료감응형 태양전지의 성능을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 첨가제를 넣은 대부분의 경우에 태양전지 효율이 넣지 않은 태양전지에 비해서 높은 것을 확인 할 수 있었다. 특히 본 실험에서 처음 적용한 나노실버를 첨가한 태양전지의 경우에 전류밀도가 가장 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다. OCV의 경우에는 2,4-diaminopyridine을 첨가한 2번 샘플의 경우에 가장 높게 나왔다. 효율의 경우에는 8번 샘플인 2-(dimethylamino)-pyridine을 첨가한 경우에 가장 좋았으며, 약 6%의 효율을 보여주었다. [표 2-3]에 첨가제를 적용할 경우 전지 성능 변화를 나타내었다.

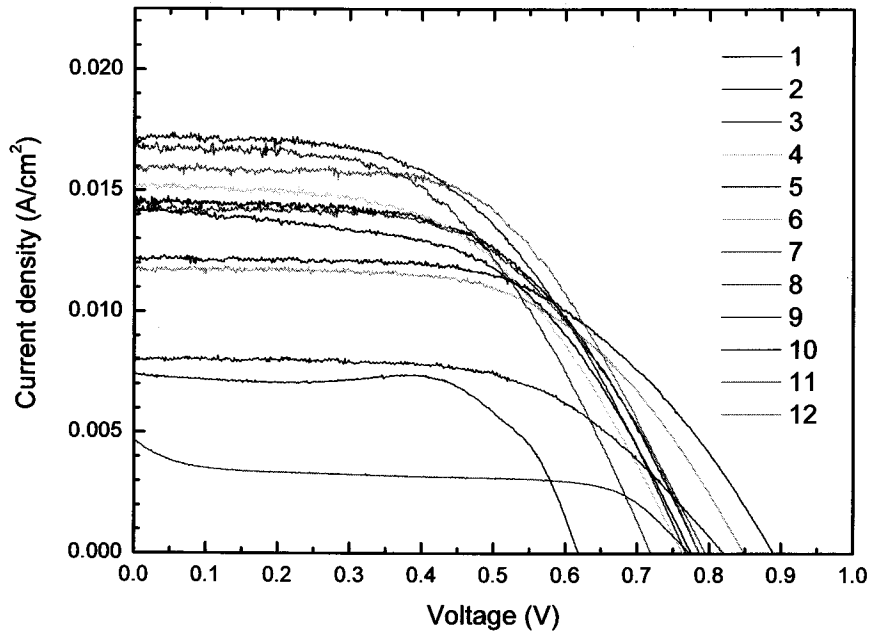


[그림 2-16] 첨가제별 고온 안정성 태양전지 성능 시험 결과

<표 2- 4> 고온 안정성 전해질 첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 변화

첨가제 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Efficiency[%]	4.85	4.75	3.73	5.20	4.27	3.80	4.56	6.00	3.41	4.84
FF	0.46	0.49	0.42	0.54	0.47	0.48	0.49	0.54	0.60	0.51
Voc[V]	0.61	0.87	0.60	0.65	0.84	0.72	0.62	0.74	0.87	0.71
Jsc[mA/cm ²]	17.00	11.15	15.00	14.73	10.88	11.04	15.02	14.94	6.54	13.33
Area[cm ²]	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500

두 종류의 첨가제를 병행하여 사용할 경우에 전지성능의 변화를 측정하기 위해서 실험에서 성능이 가장 좋게 나온 8번 첨가제인 2-(dimethylamino)-pyridine을 적용한 고온안정성 전해질에 다른 첨가제들을 추가로 첨가하는 실험을 하였다. 전지성능 측정결과를 [그림 2-17]에 나타내었다. 2번 첨가제인 2,4-diaminopyrimidine의 경우에는 Voc가 0.88로 매우 높은 전압의 염료감응 태양전지를 제조할 수 있는 것으로 나타났으며, 전류 밀도의 경우에는 8-Methylquinoline을 첨가제로 사용한 11번의 경우에 17.44 mA/cm²의 전류밀도를 나타내는 것으로 확인되었다.



[그림 2-17] 이중 첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 측정 결과

이중 첨가제의 고온안정성 전해질 적용 염료감응 태양전지의 성능 측정 결과를 [표 2- 5]에 정리하였다.

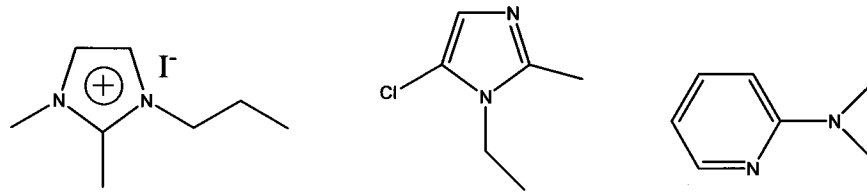
<표 2- 5> 고온 안정성 전해질 이중첨가제 적용 염료감응 태양전지 성능 변화

	Additives(0.5M)	Jsc(mA)	Voc(V)	ff	Eff(η)
A1	2-(dimethylamino)-pyridine + nano-silver	7.4	0.618	0.680	3.11
A2	2-(dimethylamino)-pyridine + 2,4-diaminopyrimidine	11.88	0.88	0.584	6.11
A3	2-(dimethylamino)-pyridine + 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine	15.16	0.76	0.531	6.12
A4	2-(dimethylamino)-pyridine + 2-aminopyrimidine	15.8	0.737	0.586	6.83
A5	2-(dimethylamino)-pyridine+ 2-amino-1-methylbenzimidazole	12.52	0.833	0.552	5.76
A6	2-(dimethylamino)-pyridine+ 5-amino-1,3-dimethylpyrazole	4.656	0.772	0.500	1.80
A7	2-(dimethylamino)-pyridine + 4-bromo-3-methylpyrazole	14.88	0.742	0.568	6.28
A9	2-(dimethylamino)-pyridine + 4-pyrrolidinopyridine	8.08	0.82	0.578	3.83
A10	2-(dimethylamino)-pyridine + 4-tert-butylpyridine	16.68	0.753	0.473	5.95
A11	2-(dimethylamino)-pyridine + 8-Methylquinoline	17.44	0.751	0.478	6.27
A12	2-(dimethylamino)-pyridine + 5-Chloro-1-ethyl-2-methylimidazole	16	0.786	0.566	7.13

5. 고전압 전해액

염료감응 태양전지용 전해질의 경우 산화환원커플 뿐만 아니라 다양한 형태의 첨가제를 적용하기 때문에 전해질 내에서 분자간 결합에 의한 착물의 형성이나 고분자화 등이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 LiI와 I₂를 적용하여 I⁻/I₃⁻를 산화환원 커플로 사용하는 전해질에 피리딘과 이미다졸 계열의 첨가제를 넣고 오랫동안 에이징을 한 경우에 전압상승효과를 알아보았다.

첨가제로 사용한 유기물질을 [그림 2- 18]에 나타내었다.



1,2-dimetyl-3-propyl imidazolium iodide 5-chloro-1-etyl-2-metyl imidazole 2-dimethylamino-pyridine

[그림 2-18] 고전압 염료태양전지용 첨가제

전해질은 용매로 EC와 GBL을 3대7로 섞은 용매에 0.5M LiI, 0.05M I₂를 넣고, 여기에 첨가제인 0.2M DMPII, 0.5M 5-chloro-1-ethyl-2-methyl imidazole, 0.5M 2-dimethylamino-pyridine을 넣어 제조하였다. 제조된 용액은 뚜껑을 닫아 공기중의 수분으로부터 보호한 상태로 상온에서 1년 동안 에이징 하였다. 에이징 한 후의 전해질의 색은 약간 더 짙게 변하였고, 전해질의 점도도 약간 증가하였다. [그림 2- 19]에 색이 변하기 전과 후의 전해질의 사진을 나타내었다.

(a) 에이징 전

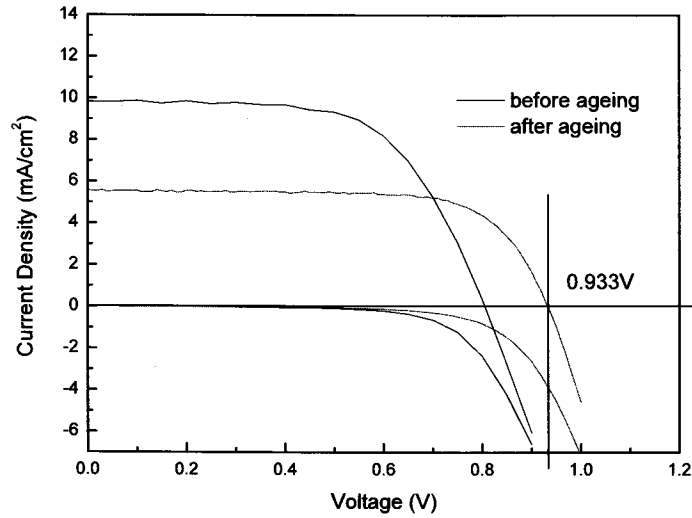
(b) 에이징 후



[그림 2-19] 전해질의 에이징 전과 후의 색깔변화

전해질의 에이징 전과 후의 염료태양전지 적용 성능 측정을 위해서 염료태양전지를 제조하였다. 태양전지 제조를 위해서는 쉘라로닉스사의 D 페이스트를 이용하여 3M 테이프를 테두리로 붙인 상태에서 두 번 코팅하고 열처리 하여 메조포러스 TiO₂ 층을 제작하였고, 상대 전극은 H₂PtCl₆ 용액을 떨어뜨린 후 열처리 하여 제조하였다. 단지 전해질의 성능 비교를 위한 실험으로 염료태양전지 성능 향상을 위한 고밀도 TiO₂층이나 산란층 적용은 하지 않았다.

[그림 2- 20]에 전지성능 측정결과를 나타내었다.



[그림 2-20] 에이징에 의한 고전압 전해질 적용 염료태양전지 성능 측정 결과

결과에서 알 수 있듯이 에이징을 하기 전 전해질을 적용한 염료태양전지의 경우 0.805V의 Ocv를 가지고 효율은 약 4.03%였다. 반면에 에이징을 한 전해질의 경우 Ocv가 0.933V까지 증가하였고, 효율은 약 3.73%였다. Ocv가 0.933V의 염료태양전지는 이론적으로 매우 높은 전압의 전해질이며 여러가지 실험을 통해 에이징에 의해서 왜 높은 전압의 염료태양전지의 제조가 가능한지를 규명하게 되면 고전압의 고효율 염료태양전지의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

6. UV 경화 젤형 고분자 전해질

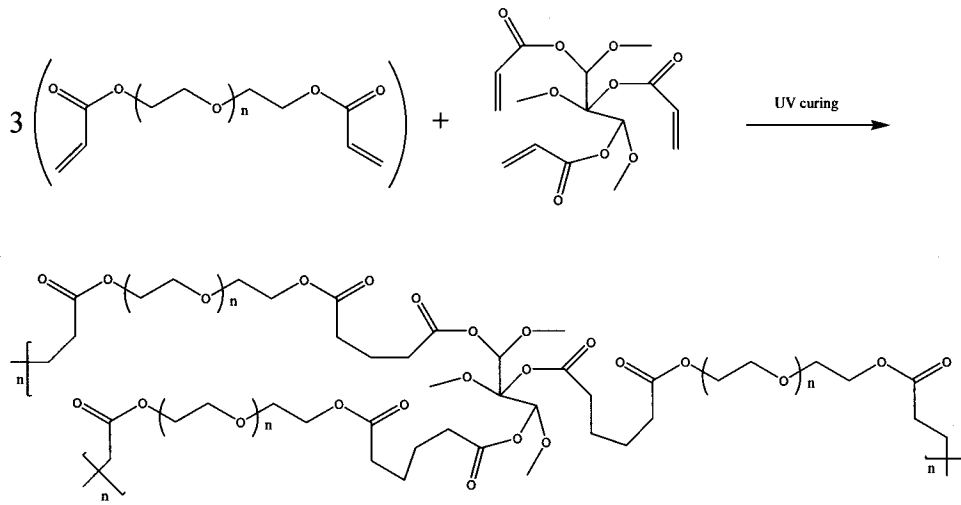
UV 경화는 고분자 경화의 한 방법으로 아크릴계 올리고머를 네트워크 물질로 사용한다. 아크릴계 올리고머에는 용매와 친화성이 좋은 작용기가 있어 물리적 가교 고분자(열경화성 고분자)와 동일하게 팽창한다. 국내의 아크릴계 올리고머 제조회사로는 미원상사와 SK 케미컬 등이 있으나 종류가 다양하지 않고, 소량씩의 구매가 용이하지 않다. 국외의 아크릴계 올리고머 제조회사로는 일본의 Sartomer사가 대표적이다. Sartomer사에서 시판하고 있는 모노머 및 올리고머 중 가능성 있는 물질들을 선정하여 [표 2- 6]에 나타내었다.

<표 2- 6> UV 경화형 고분자 전해질 네트워크 물질용 모노머 및 올리고머 선정

시약명	분자량	비중	점도 (cps @25℃)	표면장 력 (20℃)	Tg(℃)	Elongatio n (%)
Polyethylene glycol (600) diacrylate	742	1.117	90	43.7	-42	
Polyethylene glycol (1000) dimethacrylate	1142					
Tripropylene glycol diacrylate	300	1.038	15	33.3	62	
Trimethylolpropane triacrylate	296	1.109	106	36.1	62	
Urethane acrylate(CN962)				58,250	-38	106
Urethane acrylate(CN972)				4,155	-47	50
Siliconized urethane acrylate oligomer				50,000	-37	57

가. PEO형 3차원 고분자 네트워크

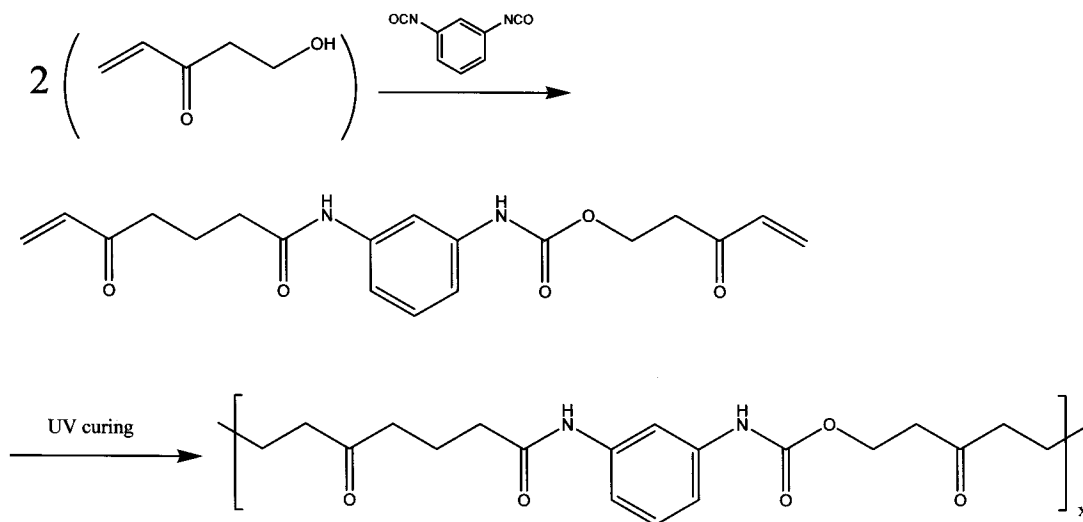
Poly ethylene oxide (PEO)는 이미 젤형 고분자 전해질로 적용되어 높은 효율을 나타낸다고 알려진 물질이다. 특히 PEO를 기반으로 삼차원 네트워크 구조를 형성하면 이온의 움직임이 원활해져 높은 이온전도도를 가지게 되고 염료태양전지에 적용하면 좋은 효율을 나타낸다. 세 개의 작용기를 가지는 Trimethylpropane triacrylate를 이용하면 UV 경화에 의해서 쉽게 삼차원 구조의 네트워크를 형성할 수 있다. [그림 2-21]은 PEO를 기초로 한 삼차원 네트워크의 형성과정을 나타낸 것이다.



[그림 2-21] Polyethylene glycol diacrylate와 Trimethylolpropane triacrylate를 이용한 삼차원 네트워크

나. Urethane형 고분자 네트워크

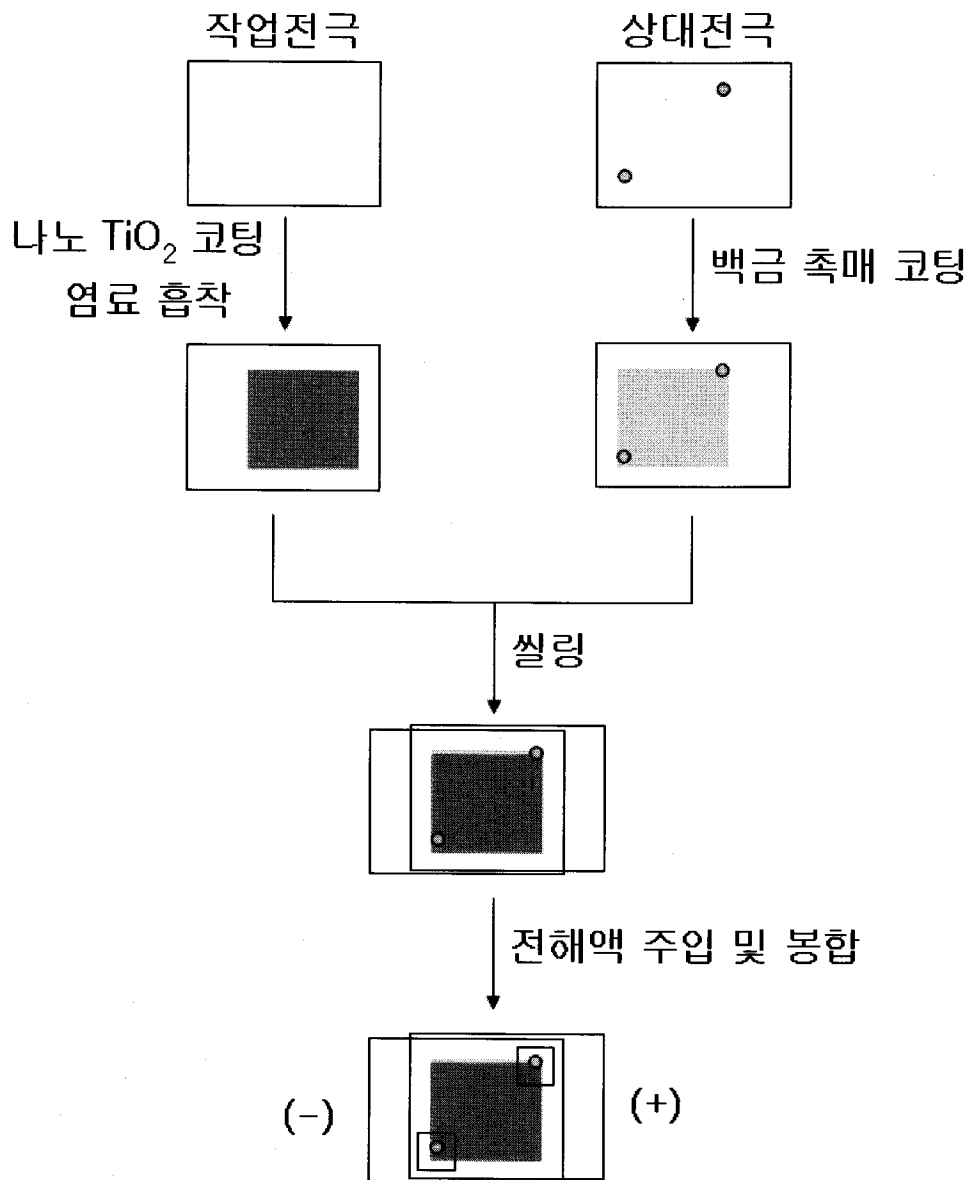
Poly urethane의 경우 탄력적인 성질이 PEO 구조의 고분자에 비해 물성이 좋은 장점이 있다. Urethane 형 고분자 매트릭스는 특히 플렉시블 태양전지에 적용되면 전지 전극간의 단락을 막을 수 있으며, 전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. [그림 2-22]는 Poly urethane에 기초하는 매트릭스 형성과정을 나타낸 것이다.



[그림 2-22]. Poly urethane을 이용한 고분자 네트워크

다. UV 경화형 고분자 전해질 적용 DSSC 제작

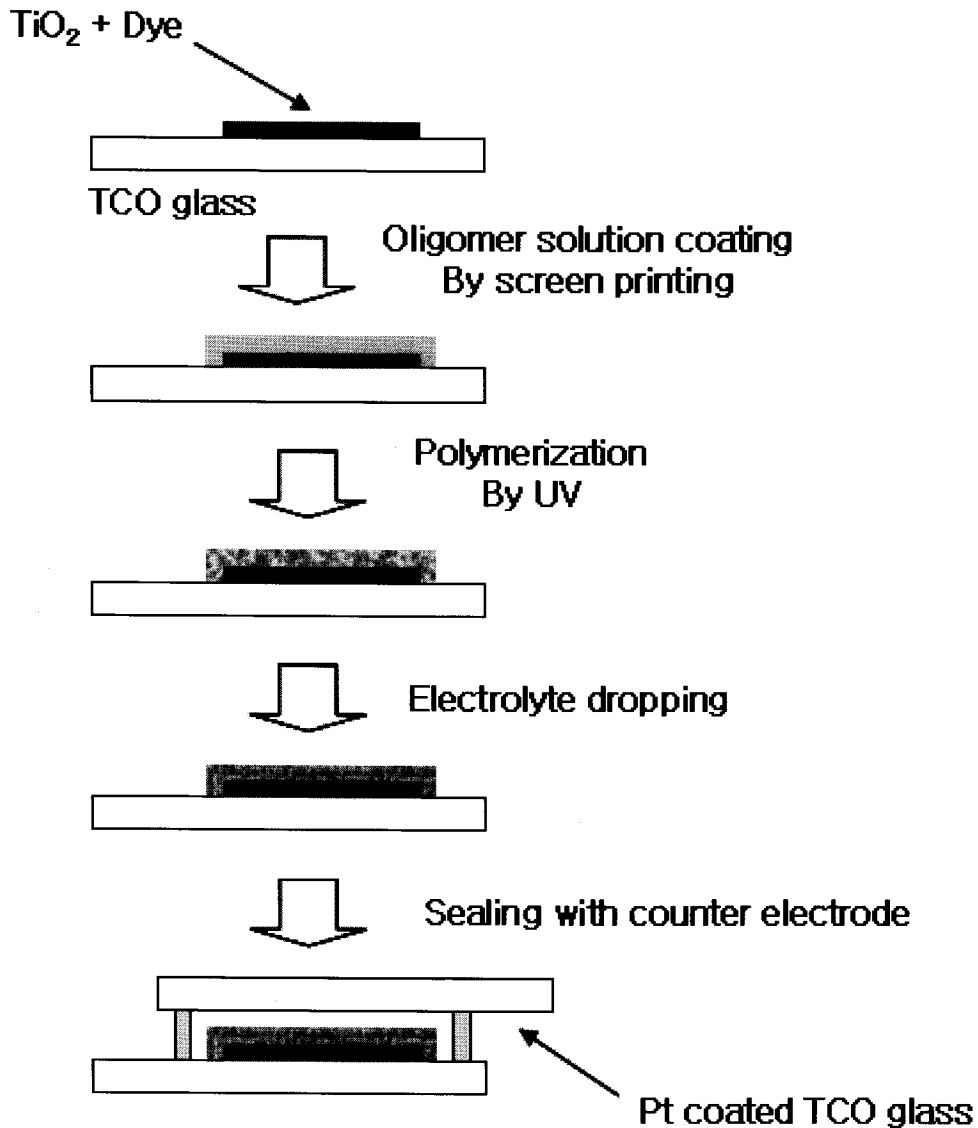
일반적으로 염료감응형 태양전지는 [그림 2-23]와 같은 과정에 의해서 제작된다.



[그림 2-23] 염료감응형 태양전지 제작과정

위와 같은 방법은 일반적으로 낮은 끓는 점을 가지는 아세토나이트라일(CH₃CN)을 용매로 사용할 경우에 많이 사용하는 방법이다. 하지만 200℃ 이상의 끓는 점을 가지는 용매인 ethylene carbonate, γ -butyrolactone 등의 용매와 UV 경화형 고분자 네트워크를 적용하게 되

면 좀더 단순한 방법에 의해서 염료감응형 태양전지를 제작할 수 있다. [그림 2-24]에 본연구에서 제작한 염료감응형 태양전지의 제작과정을 나타내었다.



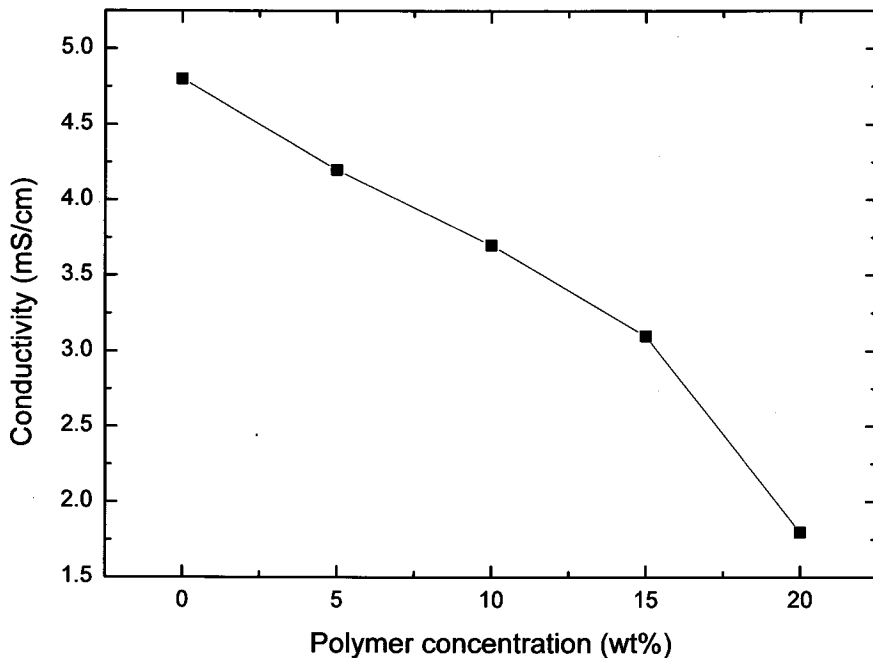
[그림 2-24] UV 경화 젤형 고분자 전해질 염료태양전지 제작과정

우선 TCO glass 위에 나노입자 TiO_2 를 10 μm 두께로 코팅한다. 염료감응형 태양전지의 효율이 가장 좋은 TiO_2 두께는 10 ~ 15 μm 라는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 두께 10 μm 의 TiO_2 를 코팅하기 위해서 ethylcellulose 바인더와 terpineol을 사용하여 TiO_2 페이스트를 만든 후 닥터 블레이드법을 이용하여 TCO glass (Pilkington 8 Ω , 2.3mm)위에 코팅하였다. 코팅한

TiO₂는 130℃의 오븐에서 건조한 후 전기로에서 470℃ 30분 동안 열처리 한 후 그 위에 UV 고분자 전해질용 페이스트를 스크린 프린팅법을 이용하여 코팅하였다. 다음으로 UV 경화기를 이용하여 경화를 하였다. 유리 및 염료는 UV 빛에 민감하기 때문에 UV 램프의 세기와 속도를 적절히 맞추어 경화를 하였다. 경화가 완료되면 상대전극을 덮고 실링하여 UV 경화형 고분자 젤형 전해질 DSSC를 완성하였다.

라. UV 경화형 고분자 전해질 적용 염료태양전지 성능 측정

UV 경화를 이용한 젤형 고분자 전해질을 적용한 DSSC의 성능은 Solar Simulator와 IM6를 이용하여 1.5 A.M. (100mW/cm²)에서 측정하였다. 젤형 고분자 전해질을 만들 경우 이온 전도도가 매우 중요하기 때문에 이온전도도가 좋은 최적의 조건을 확립하기 위하여 전해액과 폴리머의 비율에 따른 이온전도도를 측정하였다. [그림 2-16]는 폴리머 양과 전도도간의 관계를 측정하여 나타낸 실험결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 고분자 양이 많아지면 전도도가 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 고분자가 이온들의 이동을 방해함에 기인하는 것으로 생각된다.



[그림 2-25] 폴리머 양에 따른 젤형 전해질의 전도도 변화

PEO에 기초하는 젤형 고분자 전해질의 경우 물성이 좋지 않기 때문에 액체전해질의 양이 많아지면 필름을 형성하지 못하고 깨어지는 경향을 나타내었다. 따라서 높은 이온전도도를 가지는 5wt% ~ 15wt% 범위에서 가장 근접하는 20wt% ~ 25wt% 범위의 젤형 전해질을 만들고, 염료태양전지에 적용하였고, [표 2-6]에 그 결과를 나타내었다. 아래 표에서 알 수 있듯이 고분자가 20wt% 들어간 젤형 염료태양전지의 경우 액체전해질을 적용한 경우(A4)에 비해서 전압이 약 0.01V 상승하였으며, 효율은 1.39% 감소하였다. 고분자의 양이 늘어난 25wt%의 경우에는 전압과 효율이 모두 감소함을 알 수 있었다.

<표 2- 7> PEO 올리고머 양에 따른 젤형 염료태양전지 성능변화

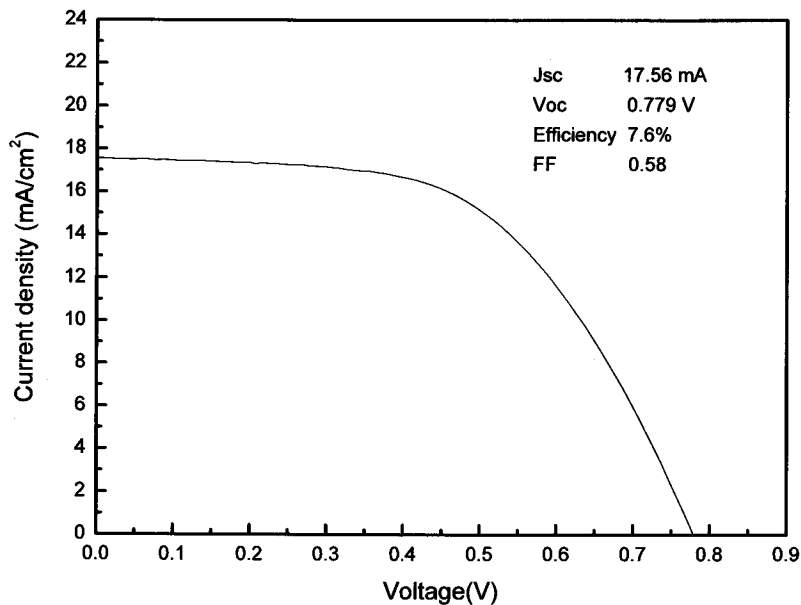
	Voc	Jsc	ff	η
A12 (고온안정성 전해질)	0.786	16.0	0.566	7.13
PEG 20wt%	0.795	12.32	0.586	5.74
PEG 25wt%	0.785	11.13	0.586	5.12

폴리우레탄에 기초하는 매트릭스의 경우 탄력이 좋아서 PEO에 기초하는 매트릭스보다 적게 들어가도 필름을 잘 형성하는 특징을 가지고 있다. 표 7은 우레탄 고분자 양에 따른 성능 변화를 나타낸다. 액체 전해질 대비 경화개시제(IRG-184)는 5wt% 첨가하였고, 우레탄 고분자 첨가량 wt%로 5, 10, 15, 25, 20, 25까지 변화시키면서 성능변화를 측정하였다. 아래 표에서 알 수 있듯이 전해질을 적용할 경우 전반적으로 액체전해질 만을 적용 하였을 경우(A4)에 비해서 성능전하가 나타나지만 우레탄의 양이 15wt%를 넘어가면 전압은 약간 상승하는 것을 보였다. 우레탄 고분자의 비율이 25wt%일 경우에 가장 좋은 성능을 나타내는 것을 확인하였으며, 액체 전해질만을 사용하였을 경우와 비교하여 약 0.97%의 효율이 감소한 것을 확인하였다.

<표 2- 8> 우레탄 올리고머 양에 따른 염료태양전지 성능변화

	Voc	Jsc	ff	η
A12 (고온안정성 전해질)	0.786	16.0	0.566	7.13
U5	0.784	10.94	0.588	5.04
U10	0.786	12.29	0.543	5.25
U15	0.795	12.52	0.549	5.46
U20	0.795	13.3	0.583	6.16
U25	0.793	13.04	0.559	5.65

이제까지의 실험은 고온안정성 전해액을 젤형고분자에 적용한 결과이다. 현재까지 가장 좋은 효율을 나타내는 액체 전해질인 아세토니트릴을 용매로 사용한 W30을 적용할 경우 효율은 액체 전해액만을 사용한 결과와 거의 대등한 7.6%의 효율을 나타내었다. [그림 2-26]에 W30을 적용하고 우레탄 고분자를 매트릭스로 사용하는 젤형 고분자 전해질 염료태양전지의 전지성능 테스트 결과를 나타내었다.



[그림 2-26] 우레탄 고분자 매트릭스와 W30전해액을 적용한 젤형 염료태양전지 성능측정 결과

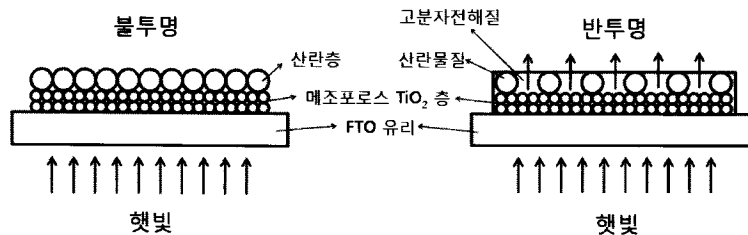
7. 산란층 포함 UV 경화 젤형 고분자 전해질

염료감응 태양전지의 효율을 높이는 방법은 다양하다. 고순도의 염료를 사용하고, FTO 유리와 TiO_2 층 사이에 고밀도층을 형성하고, 산란층을 적용하고, 반사방지막 코팅을 하면 효율을 높일 수 있다.

이중 대표적인 효율향상 방법인 산란층 적용 염료태양전지는 불투명하기 때문에 염료태양전지의 반투명한 장점이 사라지게 된다. 이러한 단점을 극복하면서도 동시에 효율을 향상시키는 방법으로 본 연구에서 고안한 방법은 젤형 전해질 내에 산란물질을 적용하는 것이다.

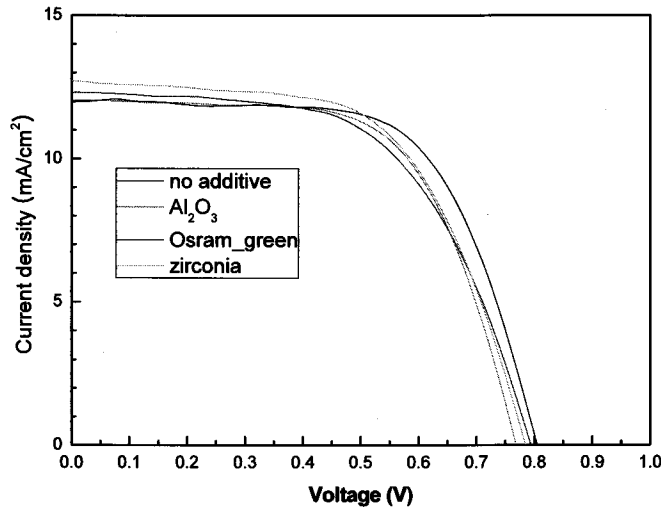
산란물질을 젤형 전해질의 올리고머와 섞은 후 산란물질이 잘 빛을 산란할 수 있도록 TiO_2 층에 도달할 때까지 시간을 둔 후 UV로 경화를 하게 되면 산란물질의 양에 따라 반투명하거나 불투명한 태양전지의 제조가 가능하다.

[그림 2- 27]에 산란물질을 적용한 젤형 고분자 전해질 구조를 그림으로 나타내었다.



[그림 2-27] 산란물질을 적용한 젤형 고분자 전해질 구조

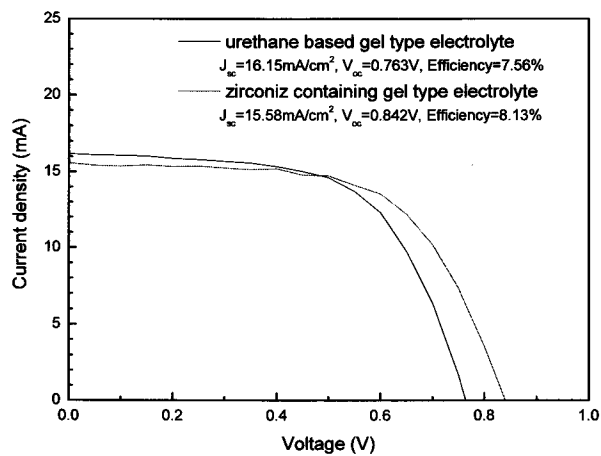
산란물질로 적용할 경우에 어떤 산란물질이 효과적으로 효율을 높일 수 있는지 알아보기 위해서 산란물질을 액체 전해액에 넣은 비교실험을 하였다. 산란물질로는 TiO_2 , Al_2O_3 , Phosphor, zirconia 등을 실험하였다. [그림 2- 28]에 산란물질을 포함하는 액체 전해질을 적용한 염료태양전지의 성능 측정 결과를 나타내었다.



[그림 2-28] 산란물질 적용 액체전해질 염료태양전지 성능 측정 결과

그림에서 알 수 있듯이 액체 전해질에 어떠한 형태의 산란물질을 적용해도 전지효율은 향상되었으며, 특히 EL용 형광체인 오슬람실비니아사의 그린형광체를 적용한 경우에 가장 효율이 좋았다. 그러나 오슬람 실바니아사의 그린형광체는 입자 크기가 30 μm 에 이르기 때문에 겔형 전해질에 적용하기에는 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 그린형광체와 대등한 성능향상을 보여준 zirconia 분말을 겔형 고분자 전해질에 적용하여 성능향상 정도를 확인하였다.

[그림 2-29]에 산란물질 적용 겔형태양전지의 성능측정 결과를 나타내었다.



[그림 2-29] 산란물질 적용 겔형고분자 전해질 염료태양전지 성능 측정 결과

그림에서 알 수 있듯이 지르코니아 산란물질을 적용한 겔형 고분자 전해질의 경우 산란물질을 적용하지 않았을 때와 비교하여 전류밀도는 약간 떨어지지만 전압이 상승하여 전반적인 효율을 향상시키는 것으로 나타났으며, O_{cv} 는 0.842 V, J_{sc} 는 15.58 mA/cm^2 , 효율은 8.13%였다. 염료감응 태양전지는 프린팅, 열처리, 염료흡착, 밀봉, 전해질 주입 등이 전부 수작업으로 이루어지고, 실험실 환경이 태양전지를 제조할 때마다 약간씩 차이가 있기 때문에 만들 때 마다 전압과 효율이 약간씩 차이가 있다. 또한 같은 조건에서 5개의 셀을 만들어도 5개의 셀이 동일한 전지 성능을 보이지 않고 조금씩 성능 차이를 보인다. 위에 나타낸 지르코니아 적용 겔형 고분자 전해질 염료태양전지는 여러 번 실험하여 가장 좋은 성능을 낸 태양전지의 성능 측정결과이다. 본 연구를 통하여 겔형 고분자 전해질의 성능이 액체전해질 염료태양전지와 비교하여 크게 떨어지지 않으며, 염료태양전지의 장기안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

제 3 장 결 론

제 1 절 결 과

현재까지의 연구로 UV경화형 젤 고분자 전해질을 적용한 경우에 액체전해액을 적용한 경우에 비해서 전압이 상승하고 전류밀도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 전압상승은 고분자 매트릭스가 여기 했던 전자가 전해질의 산화환원 반응에 참여하는 것을 막는 것에 기인하고, 전류밀도 감소는 매트릭스에 의한 이온 전도도 감소에 기인한다고 알려져 있다. 또한 삼차원 네트워크를 형성하는 PEO에 기초하는 겔형 전해질보다 물성이 좋은 우레탄 전해질을 적용하였을 경우에 좀 더 나은 특성을 가지는 것을 확인하였다.

특히 산란물질을 적용한 겔형 고분자 전해질을 개발하여 반투명 하면서도 전지효율이 개선된 겔형 고분자 전해질 염료태양전지를 개발하였다. 개발된 산란물질 겔형 고분자 전해질의 Ocv는 0.842 V, Jsc는 15.58 mA/cm², 효율은 8.13%였다. 이러한 연구개발 결과를 바탕으로 염료의 정제 및 반사 방지막 코팅, 이중 TiO₂ layer 등에 대한 연구개발을 통하여 좀 더 높은 효율의 겔형 고분자 전해질의 제조가 가능할 것으로 판단된다. 이러한 고효율 겔형 고분자 전해질의 개발은 염료태양전지의 장기 안정성을 향상시켜 염료태양전지 상용화에 기여할 수 있을 것이다.

제 2 절 활용 방안 및 기대 효과

1. 기술적인측면

- 가격이 저렴하고 안정성이 높은 대면적의 실용 DSSC 제조기술 확보
- 전해질, 염료 및 나노소재 국내 독자 개발로 핵심 요소 기술의 국가 기술경쟁력 확보
- kW급 유기태양전지 module화 기술 개발(전자장치 구동 전원용)
- 전자 및 정공 이동 및 결합 메카니즘 규명에 의한 전기화학 기초연구
- 스크린 프린팅 및 스핀 코팅 기술 개발을 통한 후막 및 박막 형성 기술
- 이온 전도성 고분자 전해질 개발을 통한 안정성 있는 패키지 기술 확보 및 타 전지

분야에 활용

- 고체물리, 나노분광학, 광전기화학, 유기소재 개발 등의 기초과학 및 공학분야의 기술 집약 및 상호교류를 촉진할 수 있음.

2. 경제적인 측면

- DSSC의 상품화를 통한 에너지 전환기술의 국산화 및 해외 주도 태양전지기술에 대한 역수출
- 공정이 복잡하고 생산단가가 높은 기존 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 광감응 염료 태양전지 기술의 전문화·체계화 및 신 공정기술 개발을 통해 범세계적으로 확산되고 있는 친환경적 대체에너지 기술의 산업화를 위한 기반기술 확립에 기여할 수 있음.
- 태양전지에 의한 전력생산이 가능한 사막 지역(고비사막 등) 개척효과
- 화석연료사용 감소에 따른 온실가스 방출 저감 등 환경오염 저감효과 기대 및 에너지 수입의존도 감소로 인한 국가 경쟁력 상승효과 기대
- 대면적 DSSC module의 아파트, 공동건물 등 건설 사업 진출로 시장형성 기대 및 친환경 전력생산 기술 활성화에 기여
- 기술기반의 확충으로 고부가가치 산업의 창출 및 기존 관련 산업의 활성화를 유도할 수 있음.
- 대면적 염료감응형 BIPV 모듈의 아파트, 공동건물 등 건설 사업 진출로 시장형성 기대
- 에너지 수입의존도 감소로 인한 국가 경쟁력 상승효과 기대

3. 활용방안

- 본 센터에서 개발된 EL(Electroluminescence: LED 전광판과 같은 효과를 낼수 있는 면발광 소자로 현재 휴대폰 키패드에 적용되고 있음)광고판넬과 DSSC를 연결하여 연구원 버스 등에 부착, 홍보효과 기대
- 제로에너지 타운등에 DSSC module 시범 사업 추진
- 경쟁성의 대형 국가연구과제 추진 및 기업기술이전
- DSSC 제조 키트를 개발하여 태양전지 교육용 및 홍보용으로 활용

참고문헌

1. O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
2. Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 269.
3. Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Gratzel, M. *Nature* 1998, 395, 583.
4. Pichot, F.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 10, 6.
5. Gratzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2000, 8, 171.
6. Benko, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundstrom, V. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 489.
7. Asbury, J. B.; Ellingson, R. J.; Ghosh, H. N.; Ferrere, S.; Nozik, A. J.; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3110.
8. Hinsch, A.; Kroon, J. M.; Kern, R.; Uhlendorf, I.; Holzbock, J.; Meyer, A.; Ferber, J. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2001, 9, 425.
9. Gratzel, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, 4, 314.
10. (a) Nogueira, A. F.; Durrant, J. R.; De Paoli, M. A. *Adv. Mater.* 2001, 13, 826. (b) Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Yoshida, S.; Haruki, M.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12809.
11. Kumara, G. R. A.; Konno, A.; Shiratsuchi, K.; Tsukahara, J.; Tennakone, K. *Chem. Mater.* 2002, 14, 954.
12. Schlichthorl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 8141.
13. Gratzel, M. *Platinum Metals Rev.* 1995, 95, 49.

탠덤구조 화합물 와이드 밴드갭 박막태양전지 기술개발

Wide Bandgap Thin Film Solar Cells for Tandem Structure

연구책임자 : 윤 경 훈

연구 원 : 송 진 수

신 기 식

윤 재 호

안 세 진

이 정 철

김 석 기

여백

제 1 장 서 론

제 1 절 화합물 와이드 밴드갭 박막 태양전지 연구의 필요성

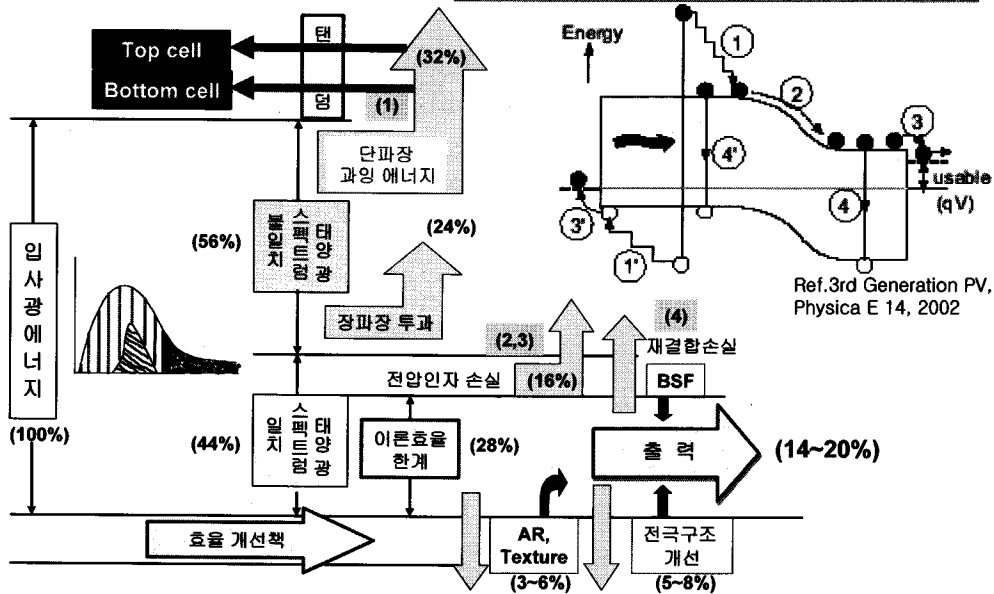
1. 탠덤 구조 태양전지

태양광발전시스템의 상용화를 위해서 가장 중요한 것은 태양전지의 효율을 증가시키는 것이다. 태양전지의 효율은 결국 입사한 광에너지는 얼마나 효율적으로 전기 에너지로 전환하는가를 나타내는 것으로 [그림 1-1]에 나타난 바와 같이 손실요인들로 인해 효율이 감소되게 된다. 따라서 손실요인을 분석하고 그 속에서 개선점을 찾는 것이 태양전지 효율을 증가시키는 중요한 방도가 된다.

[그림 1-2]는 결정질 실리콘 태양전지의 손실요인을 분석한 것이다. 전체 입사광 에너지를 100이라고 가정했을 때 실리콘의 밴드갭 불일치로 인한 손실이 전체의 56%에 이른다. 밴드갭 불일치라고 하는 것은 두 가지 측면에서 설명할 수가 있다. 입사광의 에너지가 실리콘의 밴드갭보다 작은 장파장 빛의 경우에는 빛이 흡수되지 않고 반대로 입사광의 에너지가 실리콘의 밴드갭보다 큰 단파장의 경우에는 생성된 전하의 과잉 에너지가 열에너지로 소모된다. 따라서 전체 입사광 에너지의 44% 만이 전자와 정공을 생성하는데 기여한다. 이 중에서 전압인자 손실을 제외한 28%가 이론 효율이 되며 그 밖의 재결합 손실등의 전기적, 광학적인 손실이 발생하고 이를 극복하기 위한 반사방지막 및 표면 texturing 그리고 전극 구조 개선 등으로 인해 태양전지는 14-20% 정도의 효율을 나타낸다.

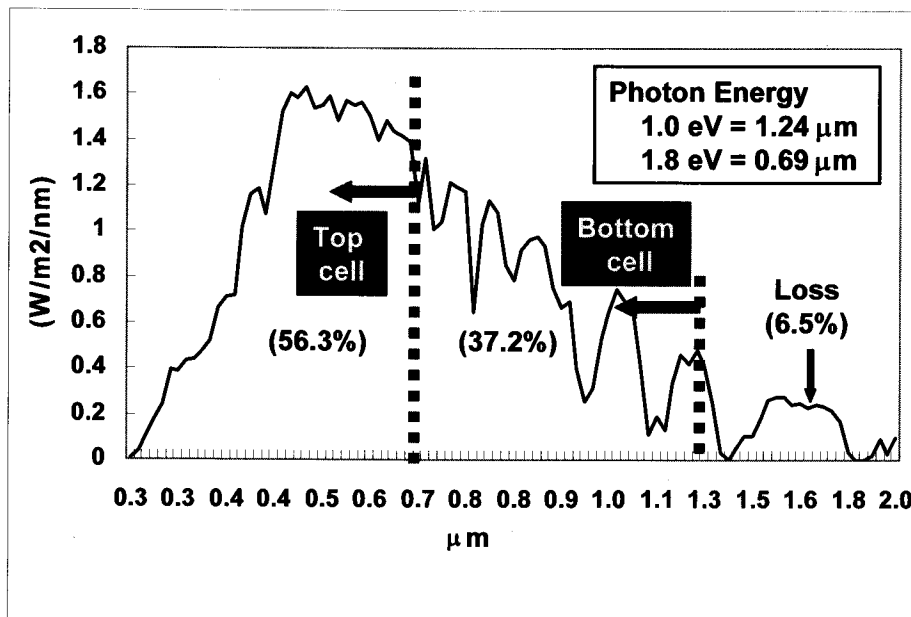
즉 전체 입사광에너지에서 가장 크게 손실되는 부분이 밴드갭 불일치에 의한 손실이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 원천적인 문제를 극복하기 위해 제안된 것이 탠덤구조 태양전지이다. 탠덤구조의 기본 원리는 상이한 밴드갭을 가진 물질을 적층함으로써 빛을 효율적으로 사용하는 것이다. 2개의 밴드갭을 가진 물질을 top cell 과 bottom cell로 구성할 경우 입사한 빛이 top cell을 지나면서 에너지가 높은 단파장 영역의 빛이 흡수되며 투과된 장파장 영역의 빛은 bottom cell을 통하여 흡수된다. 이렇게 되면 태양광의 이용률이 매우 높아지게 되며 손실은 최소화된다. 이미 이러한 원리는 GaAs와 같이 고효율 태양전지에 적용되어 활용되고 있으며 2중뿐만 아니라 3중이상의 다중 접합 태양전지도 연구되고 있다. 실리콘 박막 태양전지의 경우도 비정질 실리콘/비정질 실리콘 적층뿐만 아니라 비정질/마이크로 결정질 적층구조 태양전지를 통하여 효율을 향상시킬 뿐만 아니라 기존의 비정질 실리콘이 가지고 있는 열화문제를 해결하고 있다.

c-Si 태양전지의 에너지 변환과 손실요인



Ref. Hideyuki Takakura, 太陽光發電, CMC, 2000년 9월

[그림 1- 1] 결정질 실리콘 태양전지의 손실요인 분석



[그림 1- 2] 탠덤구조의 photon 이용률

2. CIS 계 화합물 탠덤구조 태양전지

CIS계 화합물 태양전지는 앞서 언급한 바와 같이 빛의 광흡수계수가 매우 높기 때문에 CIGS를 광흡수층으로 사용할 경우 19% 이상의 고효율을 나타내고 있다. 따라서 연구 초기에는 실리콘 박막 태양전지에 비해 탠덤구조 태양전지에 대한 요구가 크지 않았다. 하지만 결정질 실리콘 및 기존의 화석연료에 의한 발전 방식을 뛰어넘어 상용화되기 위해서는 20% 이상의 고효율 태양전지 개발이 필요하기 때문에 세계적인 선진 연구기관들을 중심으로 탠덤구조 태양전지에 대한 연구가 진행되고 있다.

[그림 1-3]은 2단자형 CIS계 I-III-VI₂ 화합물 탠덤 구조 박막 태양전지의 구조를 나타내고 있다. 2단자형 탠덤 구조 태양전지는 밴드갭 에너지가 큰 top cell과 밴드갭 에너지가 상대적으로 작은 bottom cell 그리고 그 가운데의 tunnel junction으로 구성된다. 반면에 4단자형인 경우 top cell과 bottom cell은 동일하지만 가운데 tunnel junction이 없이 기계적으로 혹은 전기적으로 연결하는 방식을 의미한다. 연구초기에는 구현하기가 용이한 4단자형 탠덤 구조 태양전지가 적합하지만 최종적으로 탠덤구조 태양전지를 구현하기 위해서는 tunnel junction 을 포함한 2단자형 태양전지의 개발이 필요하다고 할 수 있다.

기존에 연구되고 있는 CIS계 태양전지의 광흡수층의 경우 밴드갭 에너지가 1.0-1.2 eV 이기 때문에 bottom cell로 적합하다고 할 수 있다. 따라서 CIS계 화합물 탠덤 태양전지에서 가장 중요한 것은 와이드 밴드갭 태양전지는 개발하는 것이다.

CIS 계 태양전지는 Ga, Al 등을 첨가한다거나 첨가물의 조성을 조절하면 밴드갭 에너지를 다양하게 변화시킬 수 있다. [그림 1-4]는 첨가 원소에 따른 밴드갭 에너지 변화를 나타내고 있다. Ag는 Cu를 대체하면서 밴드갭 에너지를 증가시킬 수 있으며 Ga 혹은 Al 등의 3족 원소들은 In을 대체할 수 있다. 또한 S는 Se를 대체하여 밴드갭 에너지를 증가시킨다.

이와 같이 와이드 밴드갭 태양전지는 탠덤 구조 태양전지의 top cell의 역할을 할 뿐만 아니라 그 자체의 단일 접합 태양전지로도 중요한 의미를 가진다. 태양전지 광흡수층의 밴드갭 에너지가 증가하면 개방전압이 증가하게 되는데 이는 출력전압이 높다는 것을 의미한다. 전압이 증가하면 저항에 의한 전력 손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 온도에 의한 효율 감소 현상을 줄일 수 있기 때문에 와이드 밴드갭 태양전지의 중요성이 부각되고 있다. 특히 탠덤 구조 태양전지 제조시 top cell의 전류가 전체 전류를 결정하기 때문에 고효율의 와이드 밴드갭 태양전지를 개발하는 것은 매우 중요하다.

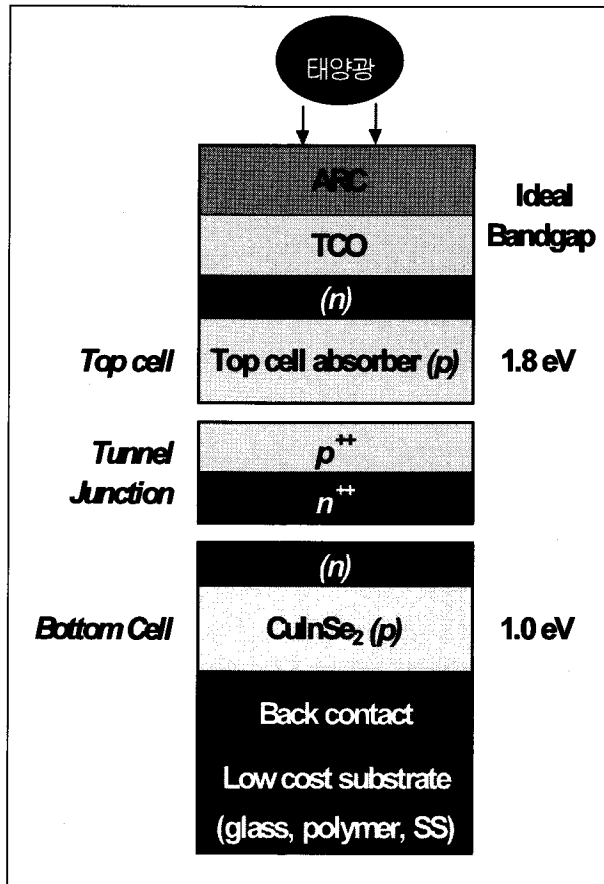
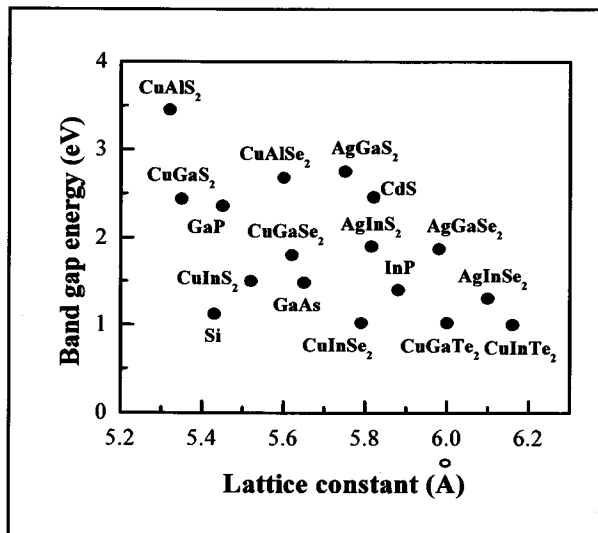
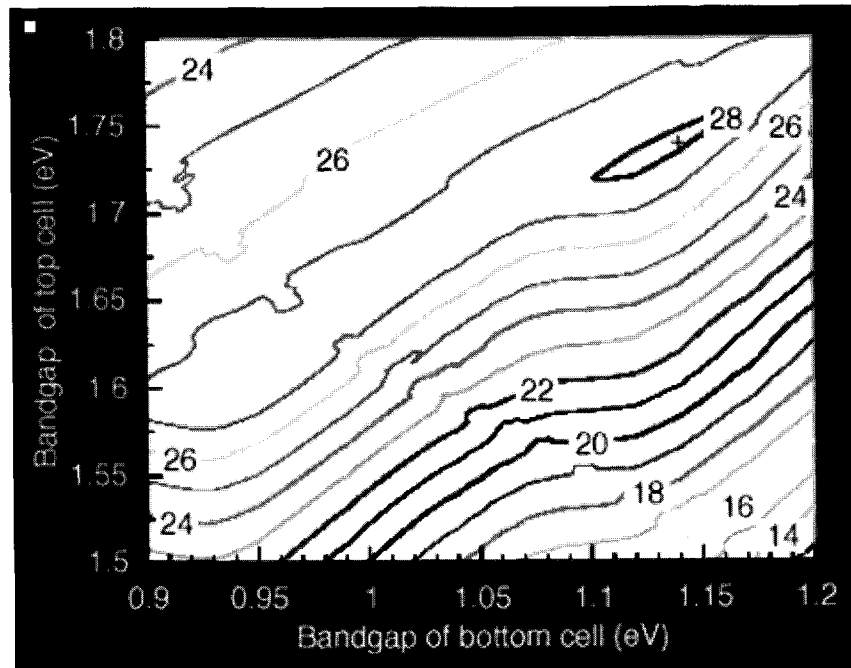


그림 1- 3] I-III-VI₂ 화합물 텐덤 박막태양전지 구조



[그림 1- 4] 첨가 원소에 따른 밴드갭 에너지 변화

[그림 1-5]는 전산모사 방법으로 산출한 밴드갭 에너지 조합에 따른 탠덤구조 태양전지 효율이다. 따라서 탠덤구조 태양전지 제조에 있어서 가장 이상적인 밴드갭 조합을 나타내고 있다. Top cell은 밴드갭 에너지가 1.7 eV, bottom은 밴드갭에너지가 1.13 eV일 때 가장 높은 효율을 나타내었다. 따라서 top cell 은 CuGaSe_2 (1.68), Cu(In,Al)Se_2 (1.8), Cu(Ga,Al)Se_2 (1.7-1.8), Cu(In,Ga)S_2 (1.5-1.7), Cu(In,Al)S_2 (1.5-1.8) 등이 적합하다고 보인다. Bottom cell의 경우는 기존의 CIS에서 Ga을 첨가한 CIGS가 적합할 것으로 생각된다.



I-III-VI₂ 탠덤구조 밴드갭의 최적조합
: 태양전지 변환효율 28.2%
: Top 1.7, Bottom 1.13 eV

[그림 1- 5] 전산 모사에 의한 탠덤구조 밴드갭의 최적 조합

3. 에너지 밴드갭에 따른 CIS 계 화합물 태양전지의 활용

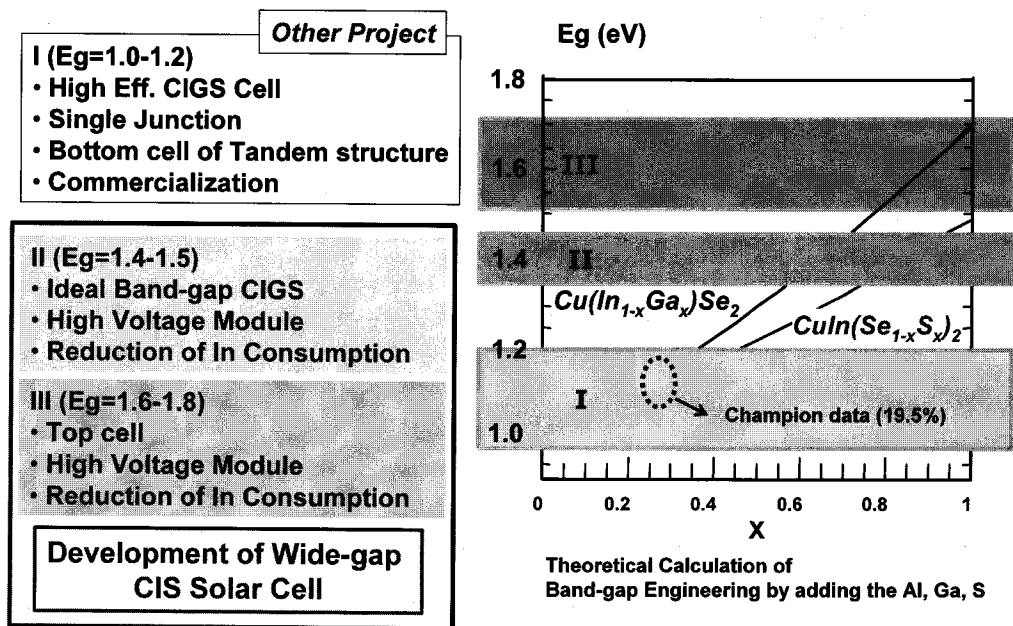
앞 절에서 서술한 것과 같이, Cu계 I-III-VI₂ 화합물인 CIS계 화합물 박막 태양전지는 밴드갭 에너지에 따라 활용이 달라진다. [그림 1-6]에 나타나 있는 것과 같이 기본적인 CIS 구조에 Ga, Al, S 등을 첨가하면 밴드갭 에너지가 증가하게 된다. [그림 1-6]의 영역 I

은 밴드갭 에너지가 1.0-1.2 eV 정도의 구간으로 Ga이 30% 이하 포함된 화합물을 의미한다. 이 영역은 주로 단일 접합 태양전지의 광흡수층이나 탠덤구조 태양전지의 bottom 층으로 활용된다. 특히 세계 최고 효율인 19.5%의 태양전지가 이 영역에 해당된다. 따라서 가장 오랜 기간 연구되어진 광흡수층이며 현재는 상용화가 진행 중이다.

반면, 영역 II는 밴드갭 에너지가 1.4-1.5 eV의 구간을 나타낸다. 이 영역은 태양빛의 스펙트럼을 고려했을 때 가장 이상적인 광흡수층의 밴드갭 에너지 구간이라고 할 수 있다. 따라서 이후 단일 접합 태양전지의 효율이 증가할 수 있는 가능성이 있다고 볼 수 있다. 하지만 현재의 기술 수준에서는 영역 I의 태양전지에 비해 효율이 낮다. 하지만 영역 I의 태양전지 보다 개방전압이 높다. 개방 전압이 높다는 것을 모듈 제조시 직렬저항에 의한 손실을 줄일 수 있는 장점이 있기 때문에 최근에는 이 구간의 태양전지 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 또한 밴드갭 에너지를 증가시키기 위해 In을 Ga으로 치환하기 때문에 In의 사용량을 줄일 수 있다. In은 디스플레이 산업의 급신장과 더불어 ITO의 사용량이 증가함에 따라 가격이 상승하고 있다. 따라서 In의 일부분을 Ga으로 치환할 경우 In의 사용량을 감소시킬 수 있다.

마지막으로 영역 III은 밴드갭 에너지가 1.6-1.8 eV 인 영역으로써 탠덤 구조 태양전지의 top cell로 연구되고 있다. 이영의 광흡수층의 경우 단일접합 태양전지를 제조할 경우 단락 전류 밀도가 낮기 때문에 변환 효율이 매우 낮은 한계를 가지고 있다.

본 연구에서는 영역 II와 III의 CIS계 와이드 밴드갭 태양전지를 내용으로 설정하고 있으며 단일접합 태양전지 모듈뿐만 아니라 탠덤 구조 태양전지의 top cell로 적용하는 것을 그 목적으로 하고 있다.

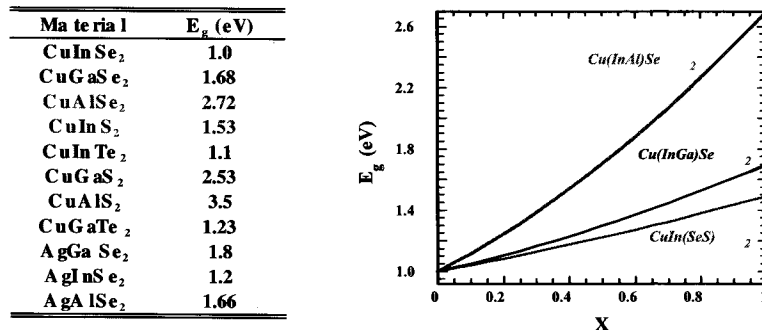


[그림 1- 6] 밴드갭 에너지에 따른 CIS계 태양전지의 활용

제 2 절 화합물 와이드 밴드갭 및 탠덤구조 박막태양전지 연구동향

앞서 언급한 2단자형 탠덤구조 태양전지를 실제적으로 구현하여 25% 이상의 효율을 얻기 위해서는 여러 가지 기술적 문제를 해결해야 한다. 탠덤구조 태양전지는 기본적으로 2개의 태양전지가 직렬 연결된 형태이기 때문에 전압은 두 태양전지 전압의 합이며 전류는 작은 쪽의 전류이다. Top cell로 쓰이는 와이드 밴드갭 태양전지는 전압이 높인 반면 전류가 낮다. 따라서 전체 전류는 와이드 밴드갭 태양전지의 전류에 의해 결정되므로 와이드 밴드갭 태양전지의 전류를 증가시켜야 한다. 일반적으로 1.4-1.7 eV 밴드갭 영역에서 16%의 효율을 얻어야 25%의 탠덤구조 태양전지의 실현이 가능하다고 알려져 있다. 한편, 와이드 밴드갭의 전류를 증가시키기 위하여 밴드갭을 줄일 경우 top cell에서 흡수하는 빛의 영역대가 넓어지는데, 이 경우에는 top cell을 투과하여 나온 빛의 세기가 너무 약하여 오히려 bottom cell에서 발생한 전류가 최저전류가 되어 전체 전류를 결정하는 상황이 발생할 수 있다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해서는 동일한 밴드갭 조합에서 top cell에서 투과된 빛이 손실 없이 bottom cell로 전달되어야 하며, 이를 위하여 터널 접합용 소재가 개발되어야 한다. 기존에 사용하고 있는 투명전극에 비해 더욱더 밴드갭은 크고 저항은 낮은 차세대 투명전극이 개발되어야 한다. 공정 온도의 측면에서는 top cell의 저온 공정을 개발하는 한편 bottom cell의 온도 저항성을 높이기 위한 연구가 필요하다. 정리하자면, 전세계적으로 CIGS계 탠덤 구조 태양전지를 구현하기 위해서 고효율 와이드 밴드갭 태양전지 개발, 차세대 투명전극 개발, CIGS계 저온공정 개발 등에 대한 연구를 진행하고 있다.

[그림 1- 7]은 I-III-VI₂ 화합물에서 첨가 원소 및 조성에 따른 밴드갭을 나타내고 있다. 앞서 Chalcopyrite 구조 화합물의 장점에서도 언급한 바와 같이 밴드갭의 변화가 매우 용이하다. 따라서 다양한 물질과 조성으로 와이드 밴드갭 물질이 연구되고 있으며 이를 광흡수층으로 이용한 태양전지에 대한 연구가 진행되고 있다.



[그림 1- 7] I-III-VI₂ 화합물의 에너지 밴드갭

미국의 경우 High Performance Project를 통하여 CIS계 와이드 태양전지에 대한 연구가 수행되고 있으며 장기적으로 탠덤 구조 태양전지를 구현하여 25%의 효율을 목표로 하고 있다. 일본의 경우도 탠덤구조 태양전지를 구현하기 위하여 AGU 및 AIST 등에서 CIS계 와이드 밴드갭 태양전지에 대한 연구를 진행 중이다.

CIS계 와이드 밴드갭 태양전지 중에서 가장 많은 연구가 진행된 것은 CuGaSe_2 (CGS)이다. 독일 HMI의 Shuler 등은 진공증발법을 이용하여 CGS 광흡수층을 제조하였다[1]. 특히 Cu rich CGS/Ga rich CGS 의 bi layer process를 적용하여 제조하였으며 추가적인 Se의 공급을 위해서 기판온도가 250°C 가 될 때까지 Se를 공급하였다. 그리고 CdS 버퍼층을 용액의 온도를 60°C 와 80°C 로 변화시켜 용액성장법으로 제조하였다. 이를 통하여 용액의 온도가 높을 경우 계면에서의 acceptor의 농도가 감소하여 개방전압이 증가하여 결과적으로 7.1%의 효율을 보고 하였다. Nadenau 등도 동시진공증발법을 이용한 CGS 태양전지를 제조하여 9.3%의 효율을 보고하였다[2]. 특히 표면의 Ga rich layer가 태양전지의 효율을 증가시키는 요인이 된다는 것을 규명하였다. Negame 등은 서로 다른 진공증발법을 이용하여 태양전지의 효율을 비교하였다. 특히 3단계 공정보다 bi-layer process로 태양전지를 제조하였을 경우 더 높은 효율을 나타낸다는 것을 발표하였다. 하지만 Kniese 등은 bi-layer process 보다 동시 진공증발법으로 제조한 태양전지의 효율이 더 높다고 보고하였다. 이는 이후에도 CGS 박막의 공정 조건의 최적화가 필요하다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 미국 NREL의 David Young 등은 3단계 동시진공증발법을 이용하여 9.5%의 효율을 보고하였다[3]. Second stage의 기판온도를 550°C 이상으로 설정하였으며, 광흡수층의 두께도 $2\mu\text{m}$ 이하로 얇게 한 것이 그 특징이다. 또한 CGS 박막의 경우 acceptor의 농도가 높아 공핍층에서의 전기장이 증가하며 이로 인하여 tunneling에 의한 재결합이 증가한다고 주장하였다. 이러한 결과를 바탕으로 미국 NREL의 Abusama 등은 표면에 In을 첨가하여 10.2%의 효율을 보고하였다[4]. 하지만 이 경우는 표면에 포함된 In으로 인해 밴드갭 에너지가 1.64 eV를 나타내었다.

Shafarman등은 CIS계 화합물에 Al을 첨가한 $\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2$ (CIAS)박막을 진공증발법을 이용하여 제조하였다. Al/(In+Al)의 조성비에 따라 밴드갭 에너지가 1.16 eV에서 1.74 eV까지 변화하였는데, 1.16인 경우 태양전지의 효율이 16.9% 였으며 1.74인 경우 7.0%의 효율을 보고하였다. Kaigawa 등은 다원소 진공증발법을 이용하여 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ 광흡수층을 제조하였다. 밴드갭 에너지가 1.53 eV일 경우 12.3%의 효율을 보고하였고 1.65 eV의 경우 10.1%의 효율을 보고하였다.

한편 밴드갭 에너지가 1.4-1.5 eV 정도인 와이드 밴드갭 광흡수층도 연구되고 있는데 대표적인 것이 CdTe와 CIGS 이다. CdTe의 경우 단일접합 태양전지도 이미 상용화 되고

있는 물질이지만 탠덤 구조 태양전지의 중요성이 부각되면서 top cell 물질로도 적용되고 있다. 특히 기존의 제조 기술을 바탕으로 투명한 후면전극을 사용하여 13.9%라는 높은 효율을 보고하고 있다. CIGS의 경우 Ga의 비를 증가시켜 밴드갭 에너지를 1.4 eV 로 증가시키는 것으로 단일접합 태양전지 물질 뿐만 아니라 top cell 물질로도 주목받고 있다. 일본 AIST의 Niki 등은 17% 이상의 고효율을 보고하고 있다. 또한 최근에는 water vapor를 이용하여 에너지 밴드갭 1.3 eV에서 변환 효율 18.1%을 보고하였다[5]. [그림 1- 8]과 [그림 1- 9]는 미국과 일본에서 연구하고 있는 와이드 밴드갭 태양전지의 특성을 나타내고 있다.

Organization	Structure	Voc	Jsc	FF	EFF.	Comments
NREL	SLG/Mo/CGS/CdS/ZnO (1.64)	0.823	18.61	66.8	10.2	Surface modified CGS
NREL	SLG/Mo/CGS/CdS/ZnO (1.68)	0.905	14.8	70.9	9.53	
NREL	SLG/SnO2/CGS/CdS/ZnO(1.5)	0.864	15.36	51.25	6.8	60-70% transmission
IEC	SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ITO (1.5)	0.826	20.4	64.5	10.9	
IEC	SLG/Mo/CIGSS/CdS/ZnO/ (1.54)	0.8	17.9	70.7	10.1	
NREL	Glass/Cd ₂ SnO ₃ /nano-CdS:O/CdTe/Cu _x Te(1.5)	0.806	24.97	69.22	13.9	60-40% transmission

[그림 1- 8] 미국의 High Performance Project 의 와이드 밴드갭 태양전지 연구동향[6]

Cell Structure	E _g (eV)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)
ZnO/CdS/AIGS/Mo	1.62	949	17.0	0.577	9.3*
ZnO/CdS/AIGS/ITO	1.62	842	16.3	0.400	6.0*
ZnO/CdS/CGS/ITO	1.68	673	13.4	0.438	4.0
ZnO/CdS/CIGS/ITO	1.2	651	34.4	0.682	15.2

*: Total area efficiency, AIGS = Ag(In_{0.2}Ga_{0.8})Se₂, CGS = CuGaSe₂
 Details will be presented at the MRS meeting in San Francisco

[그림 1- 9] 일본의 AGU의 와이드 밴드갭 태양전지 연구동향 [7]

[그림 1-10]은 와이드 밴드갭 태양전지를 top cell로 사용하여 제조한 탠덤구조 태양전지의 특성을 나타내고 있다. 탠덤 구조 태양전지의 경우 아주 일부 기관에서만 연구가 진행되고 있다. 미국의 NREL의 경우 4단자 mechanical stack 방식으로 CGS/CIS 탠덤 구조를 사용하여 9.7%의 효율을 보고하였고 CdTe/CIS의 경우 15.3%의 효율을 보고하고 있다.

Tandem cell structure	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Eff. _{Total} (%)	Institute
4-terminal mechanical stack Top cell: ZnO/CdS/CGS/SnO ₂ /SLG Bottom cell: ZnO/CdS/CIS/Mo/SLG	1290 864 456	15.36 12.46	0.5125 0.6917	<u>9.7</u> 6.8 3.9	NREL
4-terminal mechanical stack Top cell: SLG/Cd ₂ SnO ₄ /ZnSnO ₂ / CdS:O/CdTe/CuTe Bottom cell: ZnO/CdS/CIS/Mo/SLG	1140 806 357	24.97 6.059	0.699 0.680	<u>15.3</u> 13.8 1.47	NREL
Monolithic ZnO/ITO/CdS/CGS/ZnO/ CdS/CIS/Mo/SLG	688	10.4	0.528	<u>3.8</u>	Delaware Univ
2-terminal mechanical stack Top cell: ZnO/CGS/ITO/SLG Bottom cell: ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG	1180 700 520	10.6 12.8 10	0.595 0.485 0.621	<u>7.4</u> 4.3 3.3	HMI
2-terminal mechanical stack Top cell: ZnO/AIGS/ITiO/SLG Bottom cell: ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG	1307 846 473	8.7 16.5 8.8	0.762 0.579 0.697	<u>8.7</u> 8.1 2.9	AGU
2-terminal mechanical stack Top cell: ZnO/AIGS/ITiO/SLG Bottom cell: ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG	1304 827 484	9.8 14.0 9.8	0.718 0.583 0.699	<u>9.2</u> 6.7 3.3	AGU

CGS: CuGaSe₂, CIGS: Cu(InGa)Se₂, AIGS: Ag(InGa)Se₂,
HMI: Hahn-Meitner-Institute, NREL: National Renewable Energy Laboratory

[그림 1-10] 탠덤 구조 태양전지 연구동향

제 2 장 화합물 와이드 밴드갭 박막 태양전지의 제조 및 특성 평가

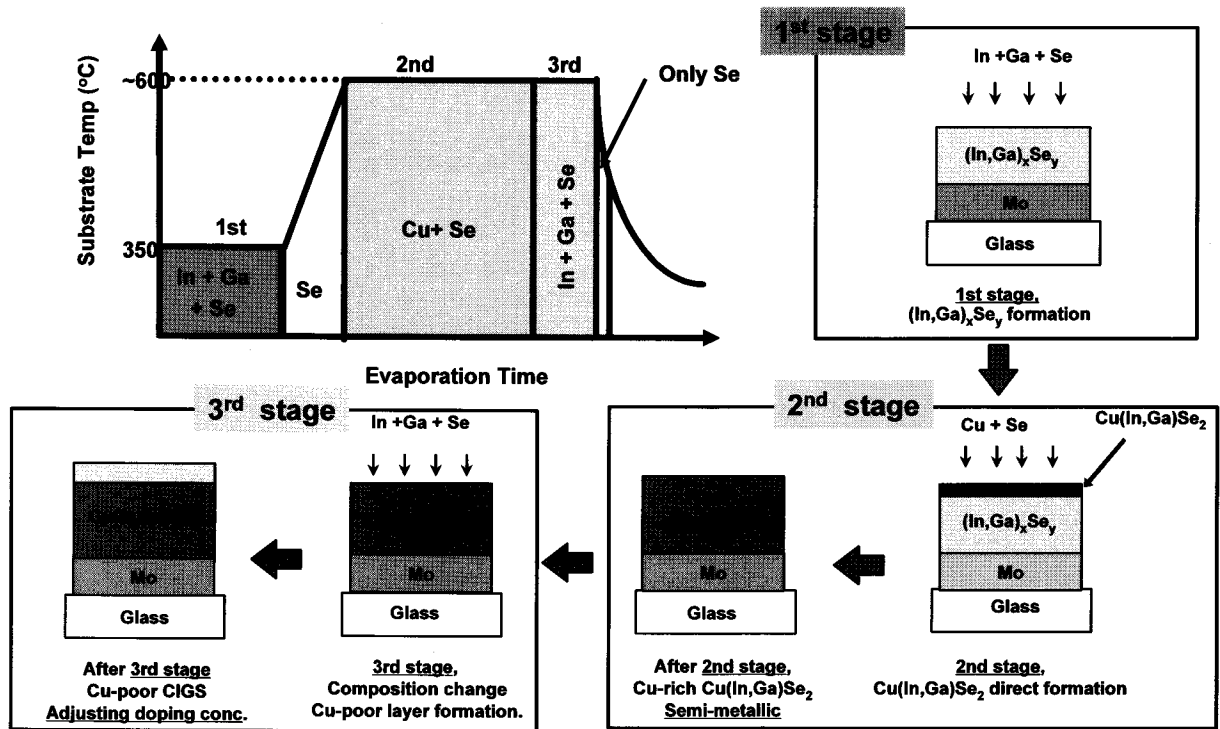
제 1 절 기판온도 모니터링 시스템

1. 기판온도 모니터링의 원리

CIS계 태양전지의 특성을 결정하는 가장 중요한 요인은 빛을 흡수하여 전하를 생성하는 광흡수층 즉 CIS 화합물이라고 할 수 있다. 따라서 태양전지 제조 공정 중에서도 가장 중요한 부분이 광흡수층 제조 공정이며 특히 CIGS의 경우 4원계 화합물이기 때문에 공정 조건의 조절과 재현성의 확보가 매우 중요하다.

앞서 언급한 바와 같이 CIGS를 제조하는 방법은 매우 다양하다. 물리적인 박막제조방법으로는 evaporation, sputtering + selenization, 화학적인 방법으로는 electrodeposition 등으로 제조하고 있으며 각 방법에 있어서도 출발물질(금속, 2원 화합물 등)의 종류에 따라 다양한 제조방법이 적용될 수 있다. 하지만 어떠한 방법을 사용할 경우에도, 다원화합물의 조성 및 결정성을 조절하기가 매우 어렵다. 현재까지 가장 좋은 효율(19.9%)을 얻을 수 있었던 것은 evaporation 방법으로 출발물질로 4개의 금속원소-Cu, In, Ga, Se-를 사용하여 CIGS를 광흡수층으로 사용한 것이다.

3단계 동시진공발법은 [그림 2-1]에서와 같이 낮은 기판온도에서 In, Ga, Se을 증발시켜 전구체를 형성하고 두 번째 단계에서 기판의 온도를 상승시켜 Cu를 공급하여 전체적으로 Cu-rich 한 박막을 형성한 후 다시 In, Ga을 공급하여 표면에 Cu-poor한 조성을 만들어 주는 공정이다. 공정의 재현성을 확보하고 결정립계가 큰 광흡수층을 얻기 위해서는 실시간으로 기판의 온도 및 조성을 제어하는 것이 중요하다. 3단계 동시진공증발로 증착시 second-stage 동안 Cu가 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 에 공급되는데 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 상을 형성하고 남은 잉여의 Cu는 금속성의 이차상을 생성하며 이는 상대적으로 낮은 520°C 근처에서 액상으로 존재한다. 또한 액상으로 존재하는 Cu-Se 이차상은 확산속도가 빨라 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 의 결정립을 성장시키는 매체가 된다. 따라서 이차상이 생성할 수 있도록 충분한 Cu의 공급과 함께 액상으로 존재하기에 충분한 기판온도가 결정립 성장에 있어서 필수적이다. 하지만 이러한 금속성의 Cu-Se 이차상은 전기적으로 태양전지의 특성을 저하시키기 때문에 third-stage에서 제거되어야 한다. 따라서 Cu-Se 이차상의 생성과 제거는 광흡수층의 특성을 결정하게 되므로 미세한 조절이 매우 필요하다.



[그림 2- 1] 3단계 동시 진공증발 공정의 열이력 고선 및 상변화 모식도

일반적으로 Cu-Se 이차상은 금속성의 물질이기 때문에 열방사율이 높다고 알려져 있으며, 이는 이차상 생성시 기판의 온도가 감소한다는 것을 의미한다. 이러한 원리를 이용하여 기판의 온도를 thermocouple 혹은 pyrometer 로 측정하여 이차상을 조절할 수 있다. 최근에는 기판에 빛을 조사하여 scattering 된 빛의 차이에 의해 기판 표면에서의 상변이를 감지하고 있다.

2. 기판온도 모니터링 시스템의 구성과 적용

본 연구에서는 이러한 기판위에서의 상변화를 감지하기 위하여 열전도대를 사용하였다. 앞서 언급한 바와 같이 기판온도를 비접촉식 방법으로 모니터링 하는 방법도 있지만 이 경우 기판 홀더의 회전을 위해서 열전대와 기판이 접촉되지 못함으로 인해 측정감도가 떨어졌으며 파이로미터의 경우 대면적 모듈 제작시 용이하지 않을 뿐만 아니라 원거리 비접촉식 측정으로 인해 감도가 떨어지는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기판에 열전대를 기판에 직접 접촉하는 방식으로 기판의 온도를 측정하였다. 또한 카본 블록을 이용한 몰드히터 타입의 히터를 디자인함으로써 기판으로 차단함으로써 원소 침입에 의한 히터 손상

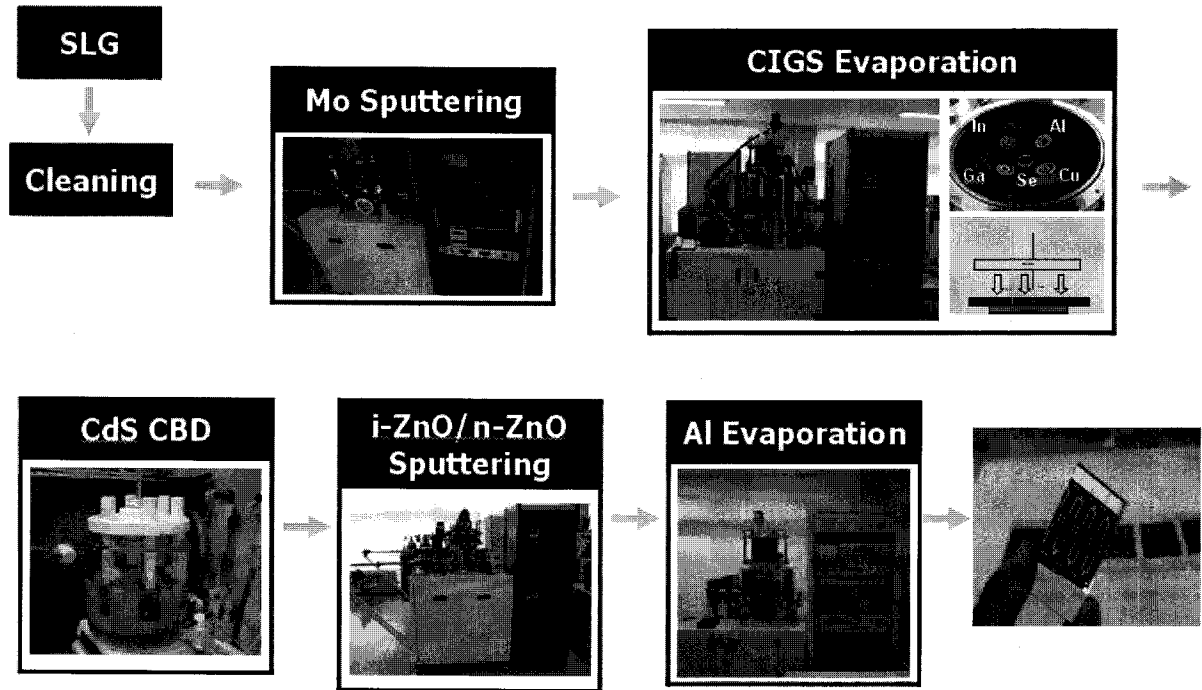
요인을 제거하고자 하였다.

열전대를 통하여 측정된 온도는 RS 232C 통신방법을 이용하여 PC에서 온도를 모니터링 하도록 하였다. 또한 열전대가 기판에 접촉한 상태에서 박막의 균일도 증가를 위한 기판 회전이 가능하도록 하기위하여 접촉식 feedthrough를 사용하였다. 즉 도선에 의한 전원 및 열전대의 연결이 아니라 회전자와 그에 접촉된 전도체에 의한 연결을 통하여 기판과 열전대 및 열선의 전원이 같이 회전할 수 있도록 하였다. 특히 회전자 및 접촉된 전도체를 전기전도도가 높은 graphite(혹은 구리)로 사용하여 오차를 감소하였을 뿐만 아니라 회전으로 인한 마모 현상도 최소화 하였다.

또한 기판 가열을 위한 램프를 밀폐함으로써 CIS계 화합물 증착시 금속 물질의 침입에 의한 램프 파손을 방지하였으며 하단부를 graphite plate로 사용함으로써 히터에서 기판으로 직접 열이 전달되는 것이 아니라 graphite plate를 통해 가열하는 방식을 채택하였다. 이는 기판을 하단부에 접촉시켰을 때 열이 전도뿐만 아니라 방사에 의해서도 전달되도록 하여 기판 히팅을 용이하도록 한 것이다. 즉 기존의 램프가열 타입의 기판 가열이 아니라 mold heater 타입의 기판 가열이 가능하도록 하였다. 즉 램프가 외부와 완전히 차단되었으며 하단부에 구멍을 내어 열전도대가 나오도록 하였다. 기판과 직접 접촉하는 열전도와 히터의 온도를 측정하는 열전도대를 사용하여 열원과 독립적으로 기판의 온도를 측정할 수 있도록 하였다.

제 2 절 단위박막 및 태양전지 제조 공정

[그림 2-2]는 CIS계 박막 태양전지의 제조 공정을 나타내고 있다. 기판 세척 후 전극 물질은 Mo을 DC sputtering 방법으로 증착하고 광흡수층인 CGS 박막은 금속원소들의 동시증착법을 이용하여 증착하게 된다. CGS 증착 후 완충층으로 사용되는 CdS 박막은 Chemical Bath Deposition (용액성장법)에 의해 증착된다. 전면전극인 ZnO는 RF sputtering 법으로 증착하고 마지막으로 Al 전극은 E-beam Evaporator로 증착한다. 이와 같이 CGS 박막 태양전지는 CdS 박막을 제외하고는 고진공에서 물질을 증착하는 방법으로 제조된다. CdS 박막은 기존의 보고에 의하여 용액성장법으로 제조하는 것이 태양전지 효율이 높았기 때문에 많은 연구 그룹들이 용액성장법을 사용하고 있다.

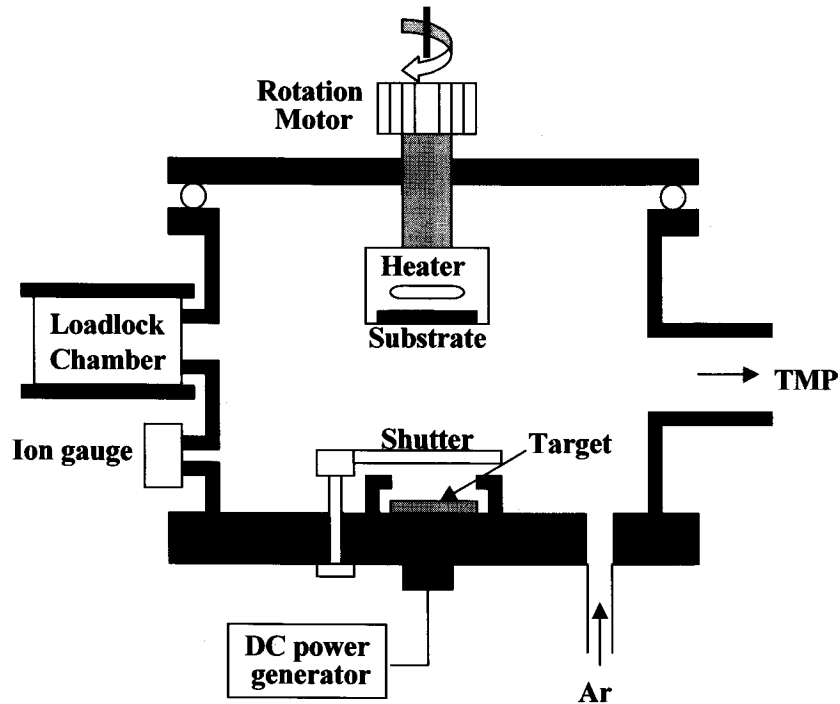


[그림 2- 2] CIS계 박막 태양전지 제조 공정 개략도

1. Mo 이면전극 제조

[그림 2-3]은 몰리브덴 전극의 제조에 이용된 DC 마그네트론 스퍼터링 장치이다. 기판으로는 50×50 mm의 소다석회 유리(soda-lime glass)를 사용하였다. 박막 제조시 사용된 반응가스로 99.9999%의 고순도 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 몰리브덴 타겟(target)의 크기는 지름 10mm×두께 6mm로 Cerac Co.에서 제조한 순도 99.999%를 사용하였다.

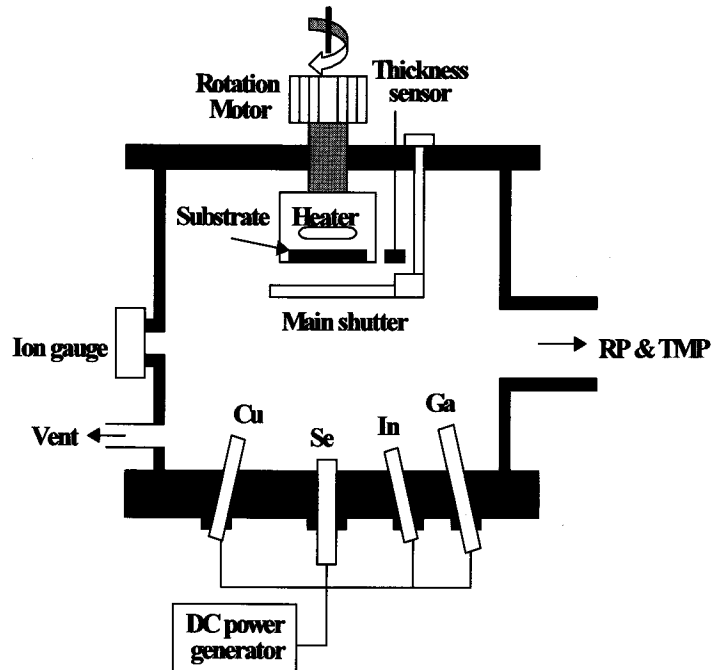
박막 제조장치의 초기진공은 로터리펌프와 터보 분자펌프를 이용하여 진공도 5×10^{-7} Torr이하로 낮춘 후, 반응실과 펌프와의 사이에 위치한 밸브와 정밀 유량계를 이용하여 0.5 ~ 20 mTorr로 진공압력을 조정하였다. 기판과 타겟과의 거리는 60 mm이며, 박막의 균일성 향상을 위해 15 rpm의 속도로 회전시켰다. 입력 전력밀도는 4.44 W/cm^2 이며, 타겟은 약 5분 정도 예비 스퍼터한 후 실험하였다. 이때 박막의 두께를 시간으로 나누어 증착속도를 구하였다. 제조된 박막의 두께는 $0.85 - 1.1 \mu\text{m}$ 이었다. 제조된 Mo 박막의 접착력은 테이프 시험법을 이용하였다.



[그림 2- 3] DC magnetron sputtering system 개략도

2. co-evaporation 법에 의한 광흡수층 제조

[그림 2-4]는 CIS계 박막의 제조에 사용된 동시증발장치의 개략도이다. 초기진공은 5×10^{-7} Torr이하로 로터리펌프와 터보 펌프(Turbo Molecular Pump)를 이용하였다. 기판 가열은 약 800℃까지 온도상승이 가능한 할로젠 전구를 이용하였다. 박막 두께의 균일성을 증가시키기 위하여 15 rpm의 속도로 기판을 회전시켰다. 박막 제조시 사용된 원재료는 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se)으로 99.999%의 순도를 갖는 Cerac사 제품으로 3mm 알갱이 형태이다. Cu는 2000℃까지 가열이 가능한 고온용 증발히터를 사용하였으며, Ga은 이중 필라멘트 히터(dual filament cell)를 이용하여 약 1300℃내에서 제어하였다. Se은 기타 원소에 비해 상대적으로 저온에서 급격한 증발이 일어나기 때문이다. 각 원소의 증착속도는 수정진동자(quartz crystal)의 주파수 변화를 이용한 디지털 두께측정기(Sycon STM-100)로 측정하였다. 광흡수층의 조성을 조절하기 위해서는 각 원소마다 증발되는 양을 조절하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 고성능이 effusion cell을 이용하여 증착했기 때문에 cell 온도를 조절하여 전체 조성을 조정하였다



[그림 2- 4] co-evaporation system의 개략도

3. CdS 완충층 제조

CdS는 2.42 eV의 밴드갭을 가지며 p-CIGS/n-CdS 접합형성이 우수한 물질이다. 광투과층인 CdS막이 높은 광투과도를 가져야 많은 양의 빛을 손실 없이 투과시킬 수 있으며, CdS박막 두께를 얇게 할수록 CdS의 밴드갭이 증가하며, 이는 단파장의 빛도 최종적으로 CGS에 흡수토록 하여 태양전지의 효율증가를 얻을 수 있다. 대면적 고효율 CGS 태양전지의 구현을 위해서 균일하면서 얇은 두께의 CdS막을 성장시키는 것이 중요하다. 상온에서 CdSO_4 0.156g과 $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ 11.416 g M을 탈이온수에 섞은 용액과 암모니아수 (ammonia solution)로 pH를 12로 맞춘 후 용액을 1000 ml로 고정하였다. 결국 용액 속에 [Cd] 이온의 농도는 1.5×10^{-3} M 이며 [S]의 농도는 1.5 M 이다[15]. Thermostat에서 가열된 물이 bath 외벽을 지나가게 하는 방식으로 반응 용액을 가열 하였으며, 가열 온도는 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 이다. 박막의 두께는 용액 속에 진동자(QCM)을 장입하여 박막 두께 증가에 따른 진동수 감소를 측정하는 방법으로 조절하였다.

4. ZnO 투명전도막

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링법을 사용해 ZnO 박막을 제조하였다. 본 실험에서 사용된 스퍼터링 장치의 개략도는 Mo 박막 증착시 사용된 장치와 유사하다. 본 장치는 3개의 타겟을 동시에 장착할 수 있도록 설계되어 있는데, 이중 2개를 사용해 순수(undoped) ZnO target(순도:99.99%)와 Al₂O₃가 2.5 wt% 함유된 ZnO target(순도:99.99%)을 각각 장착하였다. 기판과 타겟의 거리는 타겟의 기울기를 고려해 약 5 cm로 고정시켰다. 반응가스로는 Ar 100%와 Ar 95% + O₂ 5%의 두 종류를 각각 사용하였으며, 유량조절기(mass flow controller)를 통해 반응실내로 주입시켰다. 공정 중 반응실내의 압력은 자동압력조절기(auto pressure controller)를 사용하여 제어하였다. 기판은 할로겐램프를 사용하여 가열하였으며, 증착 중 박막 두께의 균일성을 높이기 위해 모터를 사용해 기판을 회전시켰다. 또한 모든 시료는 반응실의 진공도를 유지하기 위해 loadlock실을 통해 주입시켰으며, 반응실의 base pressure는 2×10⁻⁶ torr를 유지시켰다. 장착 가능한 기판의 크기는 5cm×5cm 이다.

제 3 절 태양전지 특성 평가

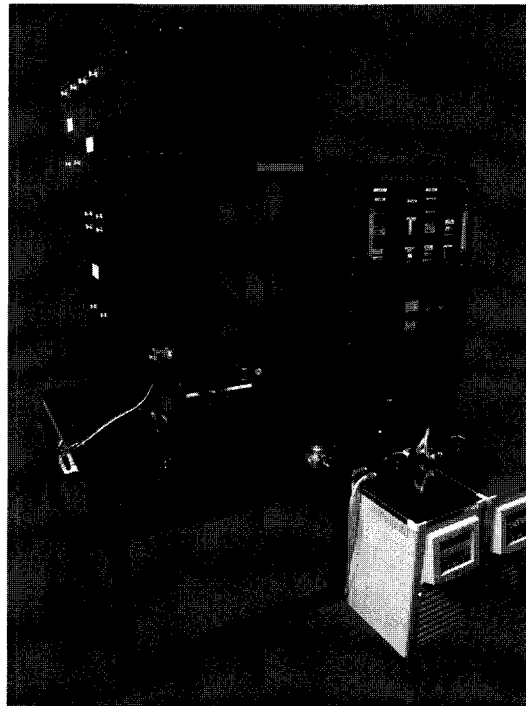
1. 단위박막 물성 분석

증착된 박막의 두께는 표면 단차측정기(Alpha-step 200)를, 미세구조는 SEM(scanning electron microscope, Philips)을 이용하여 측정하였다. 박막의 화학양론 조성비는 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석하였다고, 결정구조는 X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 사용하였다. XRD로 좁은 영역의 측정시 주사속도는 0.5. /min으로 고정하고 입사각을 변화시키면서 측정하였다. 일반적인 범위인 10~70°의 측정에는 주사속도 4. /min, 4 kW의 강도로 측정하였다. 광투과도는 UV-VIS-3101PC (Shimazu)을 사용하여 300~2000 nm의 영역에서 측정하였다.

2. 태양전지 광전압 특성 평가

태양전지의 광전압 특성은 암상태 전류-전압 곡선, 광상태 전류 전압 곡선, 분광응답 특성

등이 있다. 암상태 전류-전압 곡선은 Keithley 236 기기를 사용하여 측정하였으며 측정 전압은 -1 V에서 1V 로 고정하였다. 광상태 전류전압 곡선은 [그림 3-5]와 같이 일본 WACOM사의 인공 태양을 이용하였으며 빛의 세기는 Frounhofer에서 제작한 기준전지를 이용하여 AM 1.5, 강도 100 mW/cm^2 로 고정하였다. 태양전지 효율을 비롯한 광전압 parameter등은 전류-전압 특성 곡선을 통하여 측정하였다. 또한 효율 계산에 필요한 태양 전지의 유효 면적은 CCD 카메라 영상의 pixel 분석법을 통하여 측정하였다. 분광 응답 특성 측정은 제논램프로부터 나오는 빛의 스펙트럼을 이용하였다. 빛의 스펙트럼은 광미터를 이용한 모노크로메터(monochrometer)를 통과한 빛이 전지에 조사되면 각 파장에서의 단락 전류가 측정된다. 이때 측정된 입사광의 밀도로 단락전류밀도를 나누어 분광특성을 계산하였다.



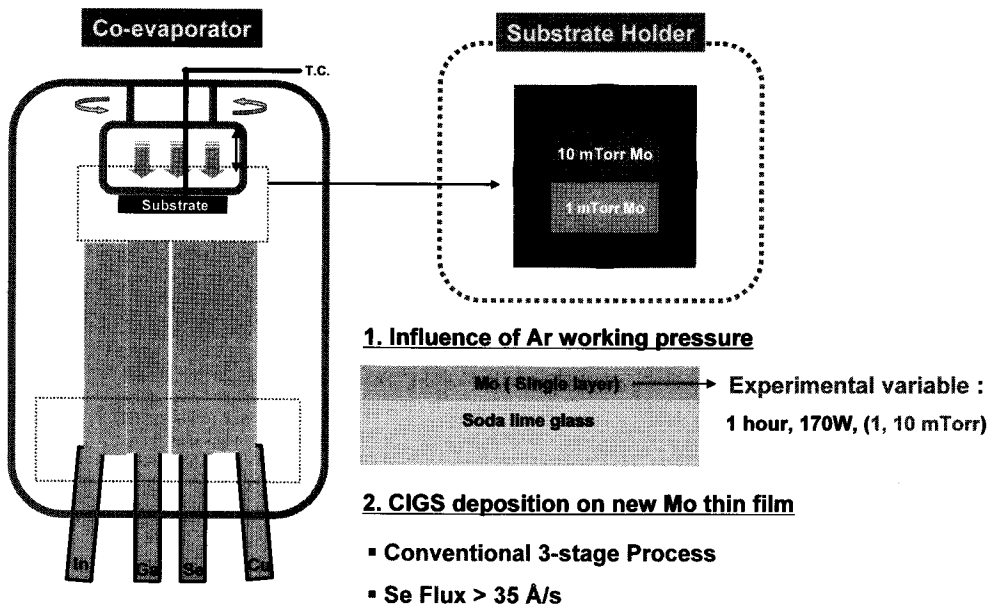
[그림 2- 5] WACOM WXS-155S-L2 인공태양

제 3 장 동시 진공증발법을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 태양전지의 광전압 특성

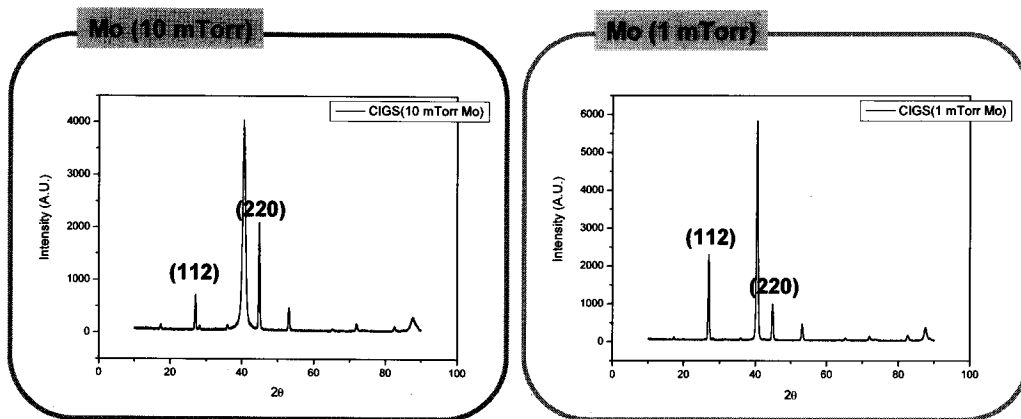
제 1 절 Mo 박막 특성에 따른 광흡수층 결정구조

Mo 박막은 태양전지의 후면전극으로 사용되며 전기저항이 낮아야 할 뿐만 아니라 광흡수층의 결정방향을 결정하는 역할을 한다. 또한 버퍼층의 chemical 공정 중에 박리 현상이 발생하지 않도록 adhesion 특성 또한 우수해야 한다. 기존에 사용하던 Mo를 이용하여 광흡수층을 제조하였을 경우, 조성에 관계없이 (112) 방향이 우선적으로 성장하였다. 그러나 세계 최고효율을 보유하고 있는 NREL의 경우 광흡수층의 밴드갭 에너지에 관계없이 (220) 방향이 우선적으로 성장한다고 알려지고 있다. 따라서 본 연구에서는 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 효율을 증가시키기 위하여 (220) 방향이 우선적으로 성장한 광흡수층의 제조를 목표로 Mo 박막을 최적화하였다.

[그림 3-1]은 Mo 증착시 Ar 분압에 따른 CIGS 박막의 결정성을 조사하기 위한 실험 방법을 나타내고 있다. CIGS 광흡수층은 동시진공증발 공정을 이용하여 증착하였으며 Se 은 35Å/s 이상의 조건에서 실험을 진행하였다. 동일한 기판에서 Mo 증착시 Ar 기체의 분압을 달리하여 전극을 제조한 후 CIGS 박막을 증착하였다. 일반적인 CIGS 박막 태양전지 제조의 경우 앞서 설명한 바와 같이 10 mtorr 조건에서 하층 전극을 제조하고 다시 3 mtorr 조건에서 상층 전극을 제조한다. 이는 미세구조 변화에 따른 박막의 전기저항과 점착성을 최적화하기 위함이다. 본 연구에서는 이러한 이중층 구조를 적용하지 않고 단일층을 적용하여 Mo 박막 특성에 따른 CIGS 박막의 특성 변화를 살펴보고자 하였다. Ar 분압이 1 mtorr인 경우 기존의 결과와 동일하게 CIGS가 (112) 우선배향을 나타내었으나 Ar 분압이 10 mtorr인 경우 (220) 우선배향을 나타내었다. 하지만 본 연구에서는 Ar 10 mtorr 조건에서도 박리현상은 발생하지 않았다. Ar 분압에 따른 CIGS 결정성 변화의 원인을 찾기 위하여 Mo 박막에 대한 분석을 수행하였다.



[그림 3- 1] Mo 최적화 실험 방법

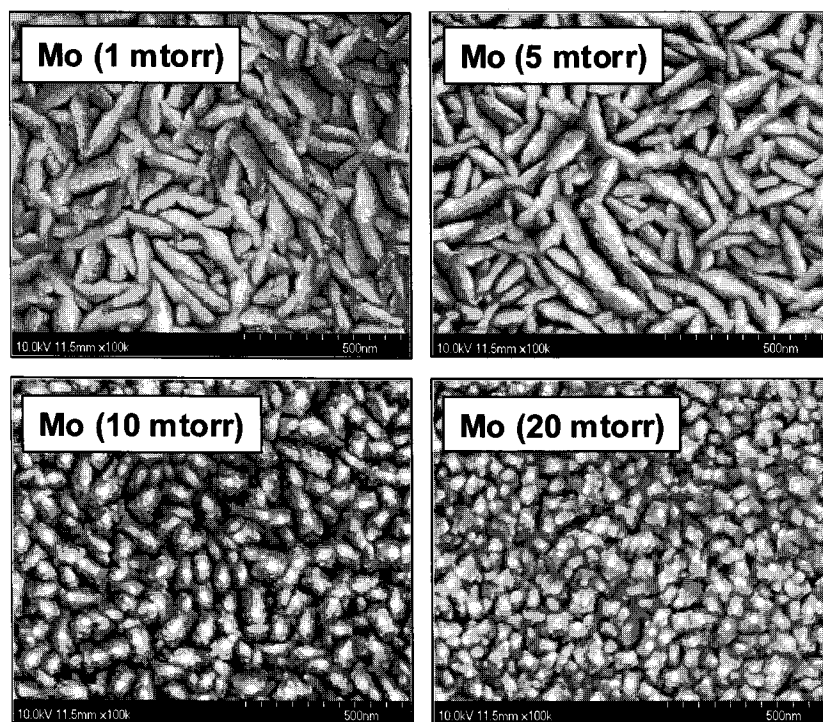


$$I(220)/I(112) = 724 / 2094 = 2.892 : (220)\text{-Preferred Orientation}$$

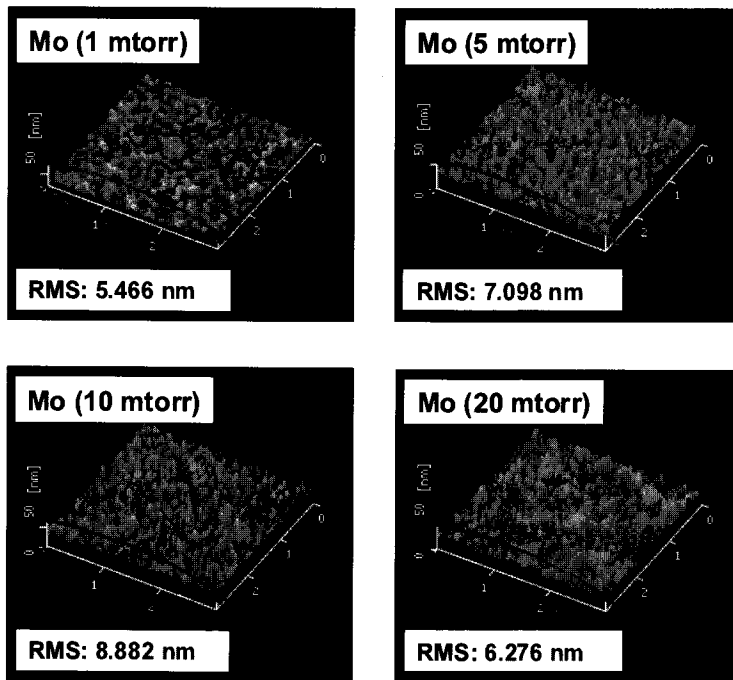
$$I(220)/I(112) = 2307 / 1004 = 0.435 : (112)\text{-Preferred Orientation}$$

[그림 3- 2] Ar 분압에 따른 CIGS 박막 결정성

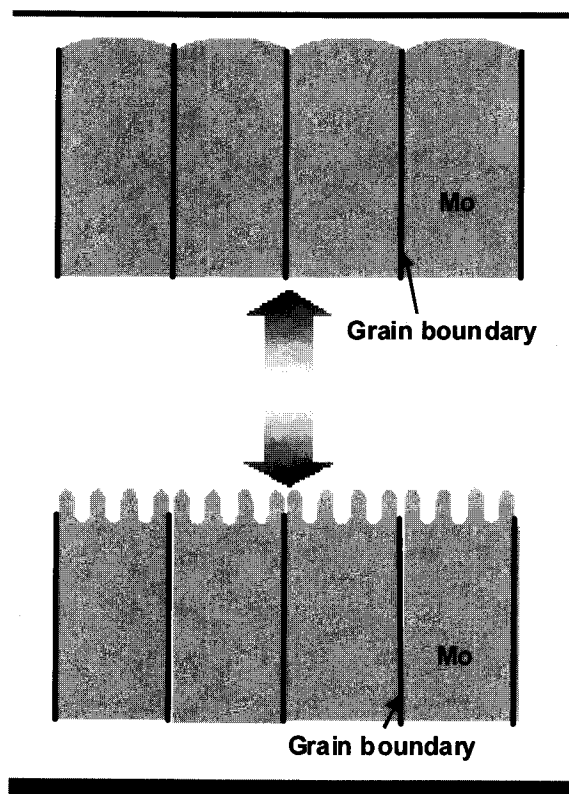
[그림 3- 3]는 Ar 분압에 따른 Mo 박막의 미세구조를 나타내고 있다. Ar 분압이 높을 때에는 porous한 구조를 나타내고 있으며 open grain boundary를 가지며 분압이 낮을 때에는 치밀한 구조를 가지며 일방향으로 성장한 구조를 나타내고 있다. 이러한 미세구조는 AFM 측정을 통한 표면 거칠기에서는 확인할 수 있다. [그림 3-4]는 Ar 분압에 따른 Mo 박막의 표면 거칠기를 나타내고 있다. 미세구조와 마찬가지로 분압이 낮아질수록 표면 거칠기 정도 역시 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 하여 분압에 따른 미세구조 모식도를 [그림 3-5]와 같이 나타내었다.



[그림3- 3] Ar 분압에 따른 Mo 박막의 미세구조

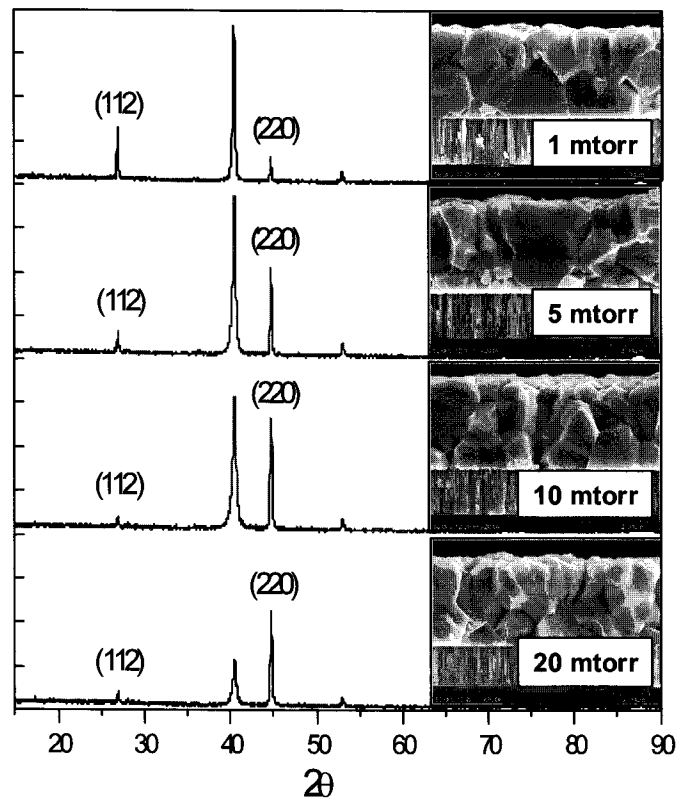


[그림 3- 4] Ar 분압에 따른 Mo 박막의 표면 거칠기

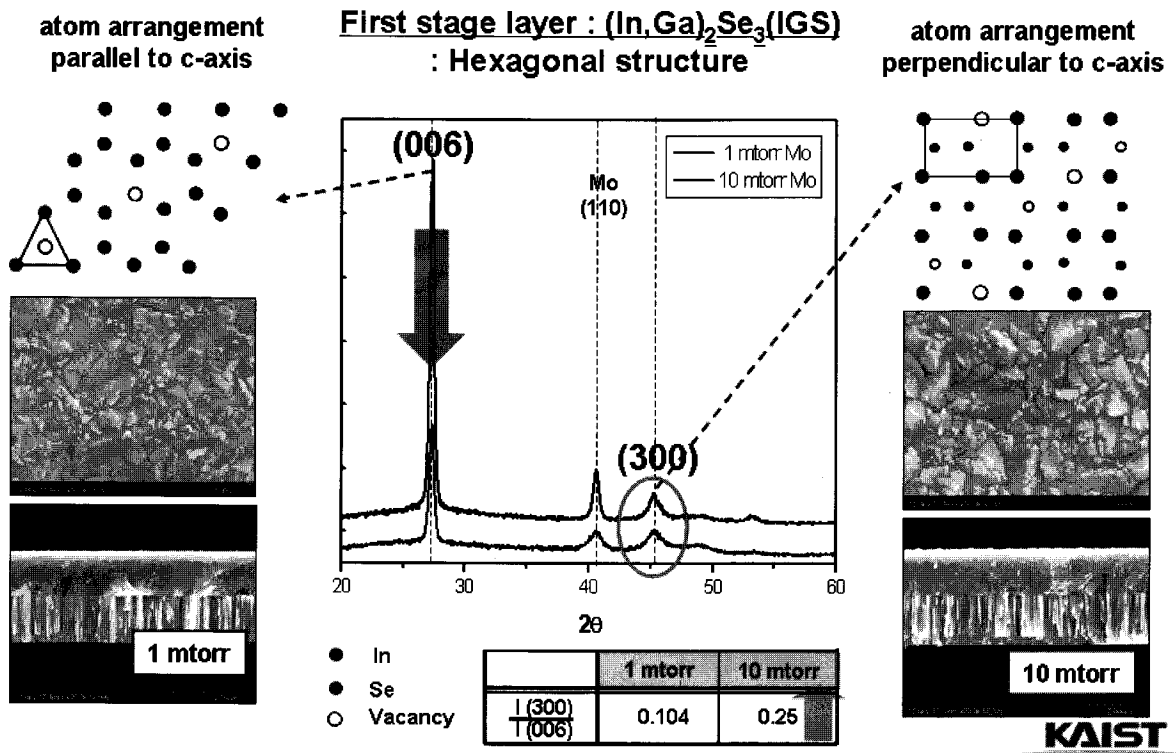


[그림 3- 5] Ar 분압에 따른 Mo 박막 모식도

[그림 3- 6]은 위에서 설명한 Mo 박막의 특성 변화에 따른 Mo/CIGS 박막의 XRD 패턴과 미세구조이다. Mo 박막 증착시의 Ar 분압이 높을 수록 상대적으로 CIGS (220) peak 이 우선 성장하는 것을 알 수 있다. 즉 open-structure를 가진 기판위에 CIGS 박막을 증착할 경우 (220) 우선배향한다는 것을 의미한다. 이러한 현상의 원인을 살펴보기 위하여 CIGS 박막 증착시의 단계에 따른 결정구조의 변화를 살펴보았다. [그림 3-7] 은 Mo 박막에 따른 first stage 후의 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 의 미세구조이다. 분압이 낮은 조건에서는 c 축과 평행한 (006)면으로 우선 성장하고 분압이 높은 조건에서는 c 축과 수직인 (300) 면으로 우선 성장함을 알 수 있다. 즉 Mo 분압에 따라 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 의 미세구조가 달라지고 그에 따라 CIGS 박막의 미세구조가 달라진다는 것을 의미한다. c 축과 평행한 (006)으로 성장한 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 의 경우 향후 Cu의 공급에 의하여 close packed plane인 (112)면으로 성장하게 되고 c 축에 수직인 (300)으로 성장한 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 의 경우 (220) 면으로 성장하게 되는 것이다.



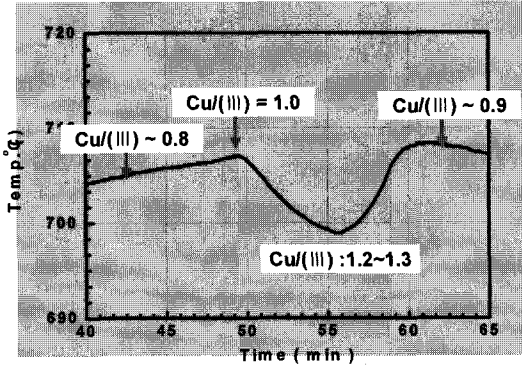
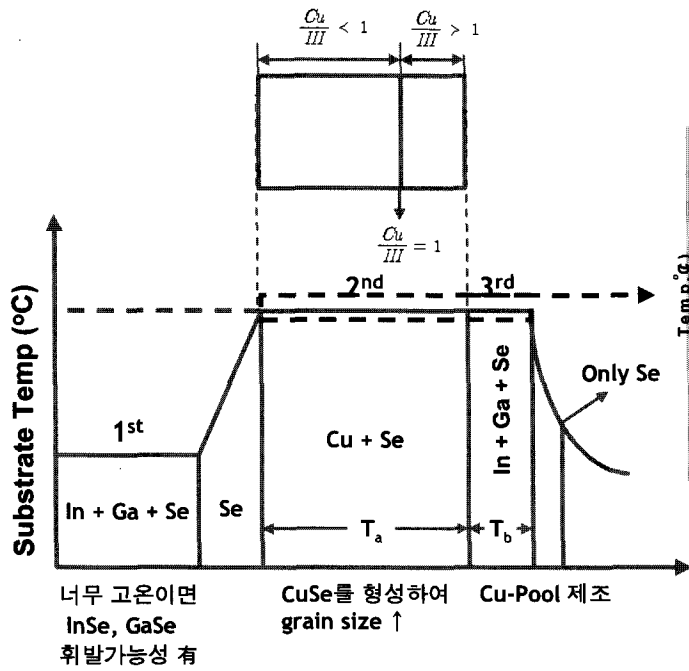
[그림 3- 6] Ar 분압에 따른 Mo/CIGS XRD 패턴 및 미세구조



[그림 3- 7] Mo 박막에 따른 first stage후의 $(\text{In, Ga})_2\text{Se}_2$ 의 미세구조

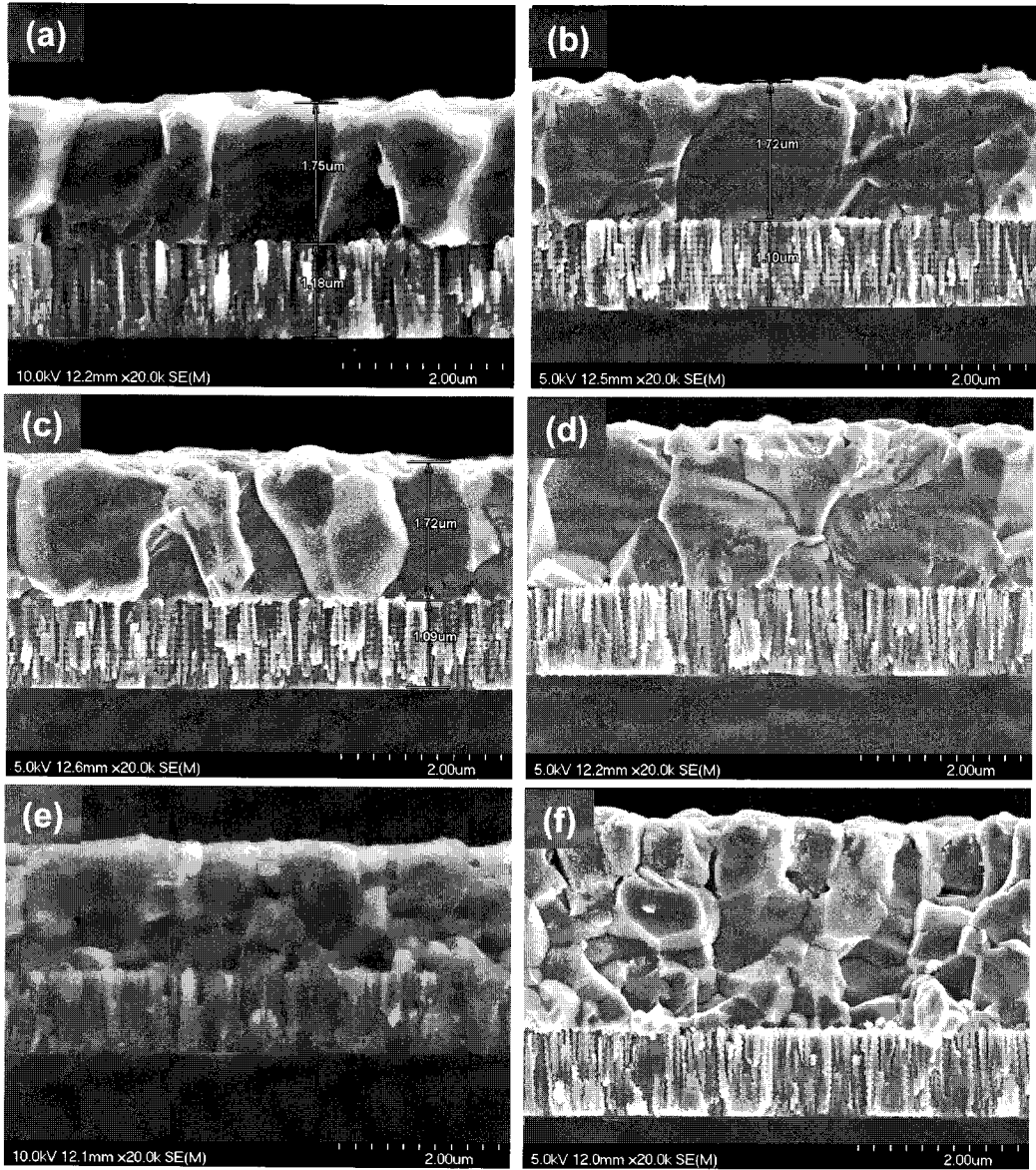
제 2 절 Three stage process 공정 최적화 및 와이드 밴드갭 태양전지 개발

[그림 3- 8]은 three stage process의 열이력곡선과 조성변화를 나타내고 있다. 첫 번째 단계에서 $(\text{In, Ga})_2\text{Se}_3$ 를 형성하고 두 번째 단계에서 Cu를 공급한다. Cu의 공급량이 증가하면서 CIGS가 형성되고 Cu를 과잉공급하고 난후 세 번째 단계를 통하여 In, Ga을 추가 공급한다. Cu에 대한 In, Ga의 조성은 세 번째 단계의 시간에 의해 결정되며 In, Ga의 비는 In과 Ga의 증발량에 의해 결정된다.



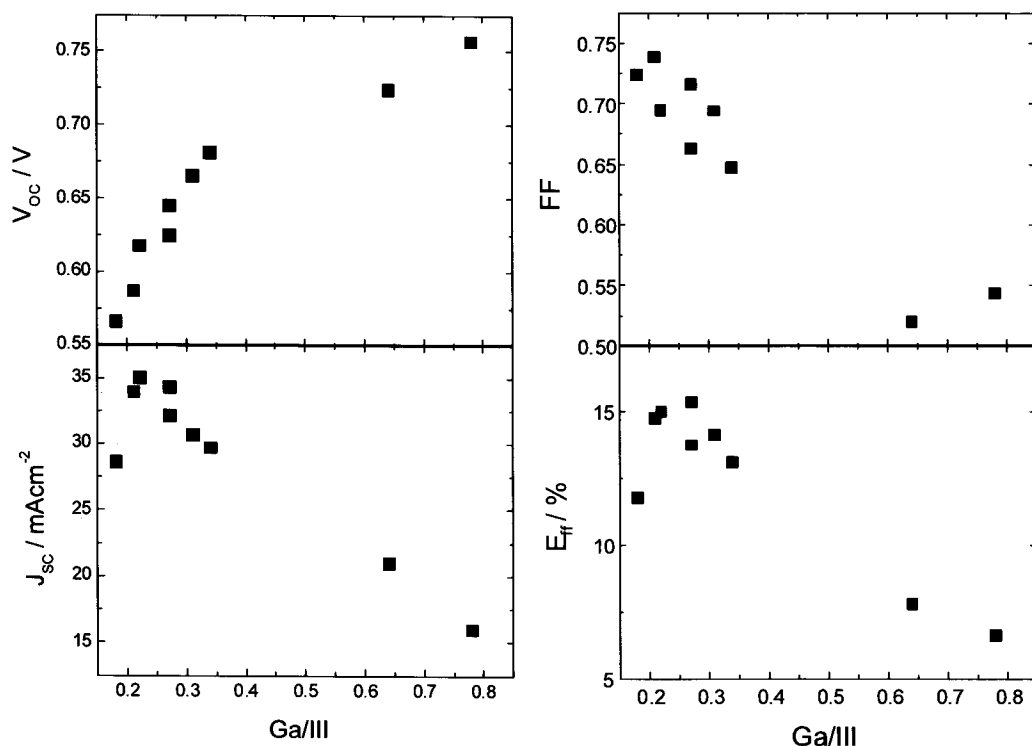
[그림 3- 8] Three stage precess의 열이력곡선 및 조성 변화

일반적으로 CIGS 화합물에서 밴드갭을 증가시키기 위해서는 In에 대한 Ga의 상대적 비를 높이거나 Se을 S로 치환하는데 본 연구에서는 In에 대한 Ga의 비를 증가시켰다. 그림 [3-9]는 Ga 조성비의 증가에 따른 미세구조를 나타내고 있다. Ga의 비율이 증가할수록 단면의 결정립 크기가 감소한다. 이는 In에 비해 Ga의 이동도가 떨어지기 때문이며 Ga 증가에 따라 광흡수층의 막 특성이 저하되는 중요한 이유 중의 하나라고 알려져 있다.



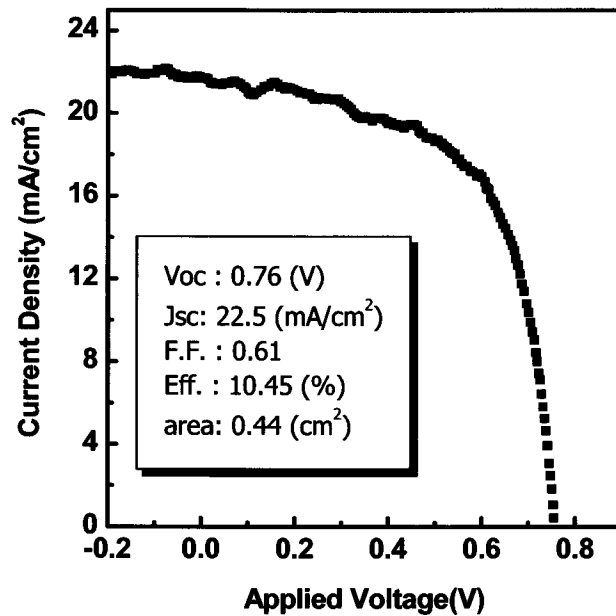
[그림 3- 9] Ga/(In+Ga) 조성에 따른 단면 미세구조
 (a) 0.18, (b) 0.22, (c) 0.27, (d) 0.34, (e) 0.64, (f) 0.78

[그림 3-10]는 Ga비 증가에 따른 CIGS 박막 태양전지의 광전압 특성을 나타낸다. 개방전압은 Ga비 증가에 따라 증가하다가 0.6 이상에서 증가세가 감소하고 있다. 반면 단락전류밀도는 Ga비 증가에 따라 선형적으로 감소한다. 충실도도 단락전류밀도와 같은 경향으로 감소한다. 일반적으로 밴드갭 증가에 따라 개방전압은 증가하고 단락전류밀도는 감소한다. 하지만 본연구에서는 개방전압이 밴드갭 증가에 따라 선형적으로 증가하지 않고 있고 이로 인하여 전체적인 효율이 감소한다. 이러한 현상은 여러 그룹에서도 보고되고 있다. 밴드갭이 큰 물질이 버퍼층과 band bending 되면서 narrow bandgap에 비해 상대적으로 계면에서의 페르미 에너지 준위가 밴드갭이 가운데 쪽으로 이동하게 된다. 이는 계면에 defect level이 존재할 경우 밴드갭 에너지의 midgap 쪽으로 이동하는 것을 의미하며 이는 재결합 확률 및 속도가 증가되는 것을 의미한다. 즉 광흡수층과 버퍼층의 계면에서 전하 재결합이 발생할 가능성이 높다는 것으로 이는 누설전류 발생을 의미하고 결국 개방전압이 감소하게 된다. 따라서 밴드갭 에너지 증가에 비례적으로 개방전압이 증가하지 않게 된다.

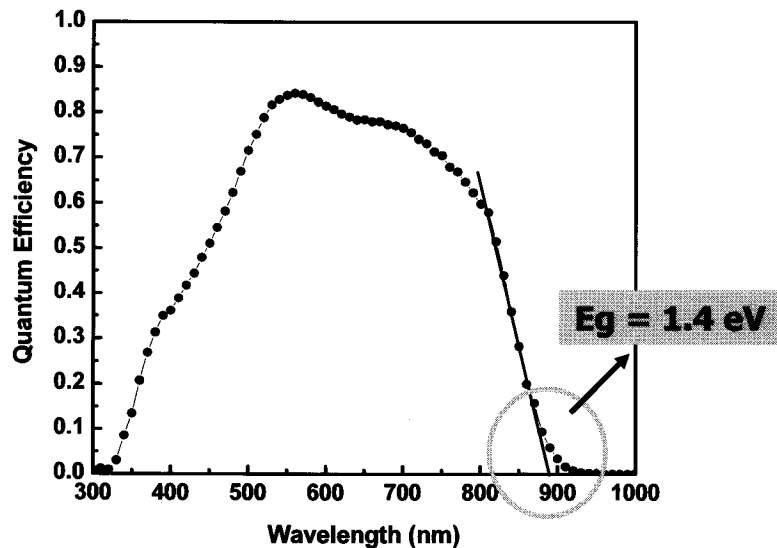


[그림 3-10] Ga/(In+Ga) 조성에 따른 태양전지 광전압 특성

[그림 3-11]은 최적 조건의 밴드갭 1.4 eV의 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 광상태 전류-전압 곡선을 나타내고 있다. 개방전압 0.76 V, 단락전류밀도 22.5 mA/cm², 충실도 0.61, 그리고 변환효율 10.5%를 나타내었다. 광흡수층의 에너지 밴드갭은 개방전압 수치와 [그림 3-12]의 분광응답곡선에서도 1.4 eV 이상이라는 것을 알 수 있다.



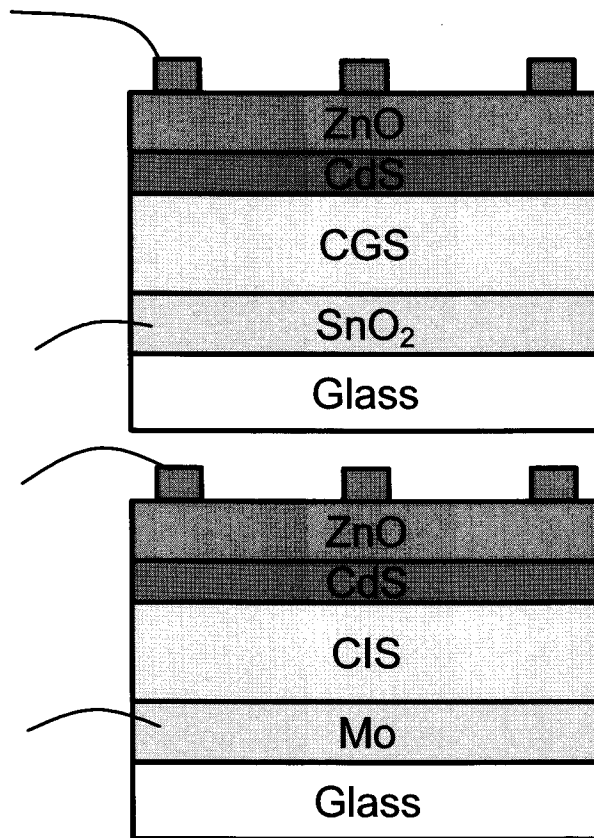
[그림 3-11] 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지 광상태 전류-전압 곡선



[그림 3-12] 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지 분광응답곡선

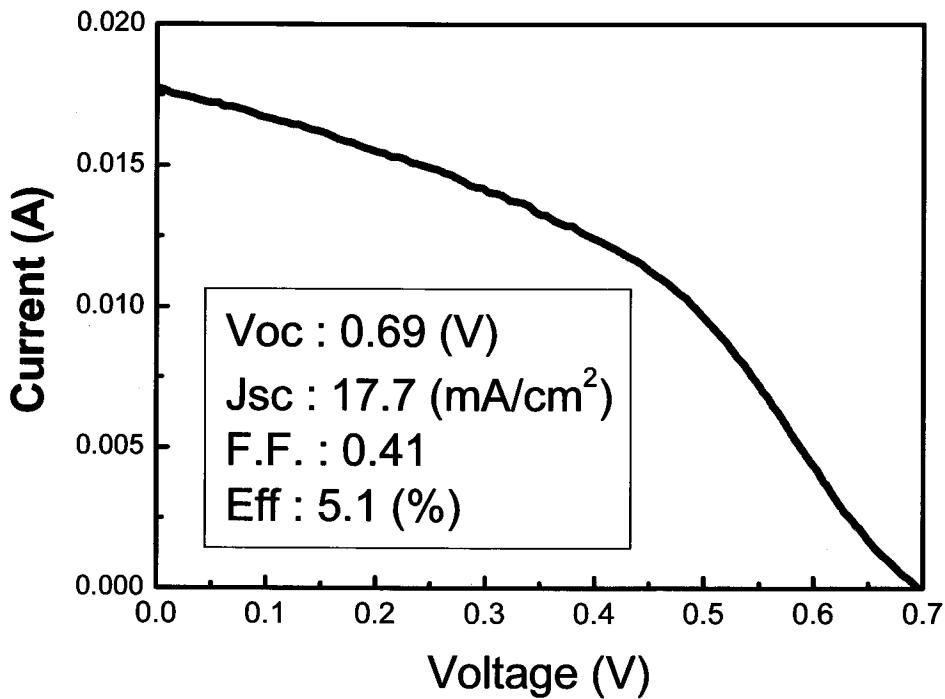
제 3 절 투명전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지

[그림 3-13]은 4단자형 탠덤구조 태양전지의 기본구조를 나타내고 있다. 기존의 밴드갭 에너지가 작은 CIS 태양전지와 투명후면전극을 사용하는 와이드 밴드갭 태양전지로 구성된다. 본질적인 의미에서의 탠덤구조 태양전지는 모든 박막을 적층하고 가운데 터널 접합을 사용하는 2단자형 탠덤구조 태양전지이다. 하지만 이 경우 bottom 셀 제조 후 top 셀을 제조할 경우 공정온도가 낮아야 한다. 또한 터널 접합도 개발해야 하기 때문에 장기적인 과제라고 할 수 있다. 따라서 탠덤구조의 특성을 간편하기 구현하기 위하여 4단자형 탠덤구조 태양전지에 대한 개발이 필요하다. 또한 4단자형 탠덤구조의 구현 및 고효율화를 위해서는 투명전극을 이용한 와이드밴드갭 태양전지의 개발이 필수적이다. 본 과제에서는 앞서 설명한 단위박막 최적화를 통하여 개발된 와이드밴드갭 광흡수층을 투명전극위에 성막 하여 태양전지를 구현하였다.

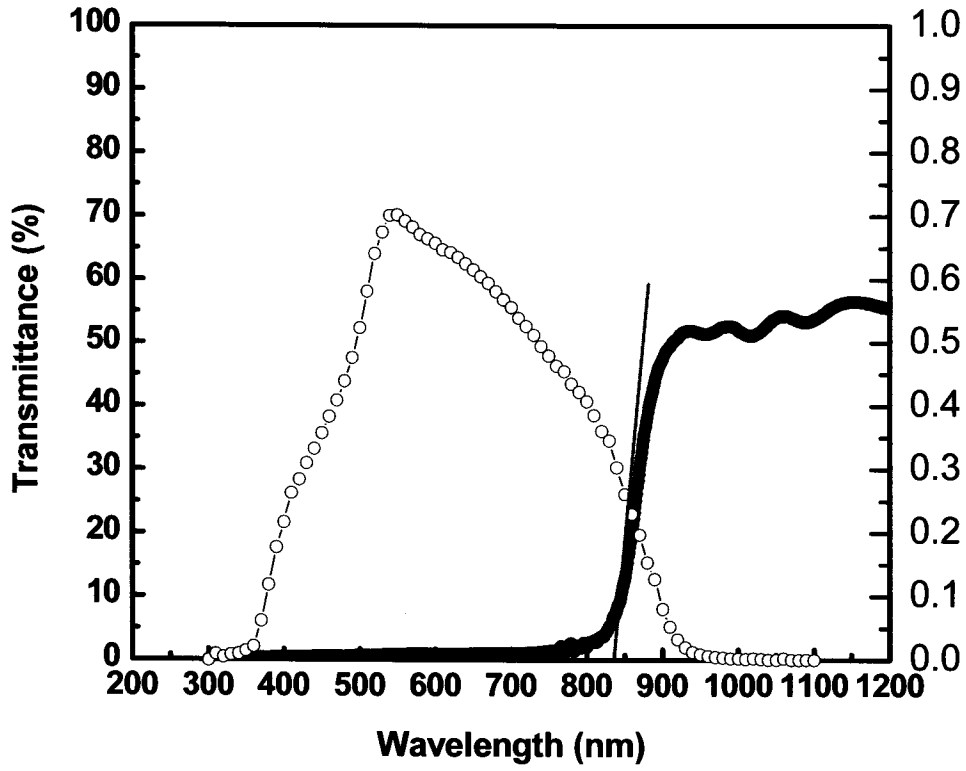


[그림 3-13] 4단자형 탠덤구조 태양전지 모식도

[그림 3-14]는 SnO₂ 기판위에 제조한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지 광상태 전류-전압 곡선이다. 개방전압 0.69 V, 단락전류밀도 17.7 mA/cm², 충실도 0.41, 그리고 변환효율 5.1 %를 나타내었다. Mo 전극과 비교하였을 때 광흡수층과의 계면 특성이 저하되기 때문에 전반적인 광전압 특성이 저하된 것으로 판단된다. [그림 3-15]는 투명전극을 후면전극으로 사용한 와이드 밴드갭 태양전지의 분광응답곡선 및 광투과도를 나타내고 있다. Mo을 전극으로 사용한 태양전지와 달리 분광반응이 일어나지 않는 장파장영역의 빛은 투과되었음을 알 수 있다. 이는 향후 4단자형 혹은 2단자형 탠덤구조 태양전지 제조를 위한 top cell이 형성되었음을 의미한다. 하지만 앞서 설명한 바와 같이 25% 효율을 가지는 탠덤구조 태양전지를 위해서는 16% 이상의 top cell이 필요한 것을 고려한다면 효율이 매우 낮은 상황이다. 투명전극을 적용한 것이 본 연구에서 처음으로 시도한 것이기 때문에 향후 효율 증가를 위한 분석이 필요할 것으로 사료된다.



[그림 3-14] SnO₂ 후면전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 광상태 전압-전류 곡선



[그림 3-15] SnO₂ 후면전극을 이용한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 태양전지의 분광응답곡선 및 광투과도

제 4 장 결 론

태양전지 시장의 급속한 성장으로 인한 실리콘 원재료의 부족은 박막형 태양전지의 중요성을 더욱더 부각시키고 있다. CIS계 화합물 박막형 태양전지는 물질 자체가 가지는 태양전지 광흡수층으로서의 장점들로 인하여 매우 높은 효율을 보고하고 있어 기존의 발전방식과 가격경쟁력을 가질 수 있을 것으로 전망하고 있다. 특히 20% 이상의 효율을 얻기 위해서는 탠덤 구조 태양전지 개발이 필수적이라고 할 수 있으며 이를 위하여 핵심적으로 선행되어야 하는 것이 와이드 밴드갭 물질 및 태양전지 개발이다. 또한 와이드 밴드갭 태양전지는 태양광 스펙트럼을 고려하였을 때 기존의 CIGS 태양전지 보다 장점을 가질 수 있으며, 모듈 제조시 저항에 의한 손실을 줄일 수 있기 때문에 단일접합 태양전지로도 매우 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 CIS계 chalcopyrite 물질에서 In을 Ga으로 치환한 와이드 밴드갭 CIGS 박막 및 태양전지와 투명전극을 기판으로 한 와이드밴드갭 태양전지 제조에 대한 연구를 진행하였다.

CIGS 박막의 경우 3단계 동시 진공 증발법을 이용하여 제조하였다. 특히 기판 온도를 실시간으로 모니터링 할 수 있는 시스템을 적용하여 기판온도의 변화를 통하여 박막의 조성을 감지하고 증착시간을 결정함으로써 연구의 재현성을 확보하였고 결정립이 매우 큰 박막을 얻을 수 있었다. In과 Ga의 성분비를 조절하여 광흡수층의 밴드갭 에너지를 조절하였다. Ga의 성분비가 증가할 수록 밴드갭에너지는 증가하였고 단면미세구조에서의 결정립은 감소하였다. 태양전지를 제조하였을 때 밴드갭 에너지가 증가하면서 태양전지의 개방전압이 증가하였지만 밴드갭 에너지가 1.5 eV이상에서는 개방전압의 증가가 둔화되면서 결국 일정한 값을 나타내었다. 또한 Mo박막의 증착 조건에 따른 CIGS 박막의 결정 구조 최적화와 ZnO 박막 특성 최적화 연구를 수행하였다. 그 결과 최적의 조건에서 10.5 %의 효율을 얻었다.

4단자형 탠덤 구조 태양전지 구현을 위해서 필요한 투명전극 기판 CIGS 박막 태양전지의 경우 SnO₂ 박막을 후면전극으로 사용하였고 5.1%의 변환효율을 얻었다. Mo 후면전극의 경우 CIGS와의 계면에 MoSe₂가 생성되어 점착성 및 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 따라서 SnO₂의 경우에도 계면에 대한 연구가 더 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] S. Siebentritt, et. al, Thin Solid Films, 403-404(2002) 1-8
- [2] V. Nadenau, Rau U, Jasenek A, H.W. Schock, J. Appl. Phys 200; 87: 584-593
- [3] David L. Young et. al, "Improved Performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ Thin-Film Solar Cells", Progress in PV : Research & Applications, Vol. 11(4), pp.535-541, 2003.
- [4] J. Abusama et. al., MRS Symposium 2005, San Francisco 2005.
- [5] S. Ishizuka et. al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 44 , 2005.
- [6] R. Noufi et. al., 20th European PVSEC, Barcelona, Spain.
- [7] T. Nakada et. al, MRS Symposium 2005, San Francisco 2005.

서 지 정 보 양 식		1. 보고서 번호 KIER-A82409
2. 서명 고체전해질 염료감응형 태양전지 개발 (Ⅲ)		
3. 보고서 종류 최종보고서	4. 수행부서명 미래원천기술연구본부	
7. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 전명석, 한치환, 윤경훈, 진창수, 한상도, 김종휘, 전영갑, 이범석, 신경희, 곽지혜, 전일수, 송진수, 신기식, 윤재호, 안세진, 이정철, 김석기		
6. 보고서 발행일 2008.12.31	7. 페이지(서문, 본문) xx, 109	8. 참고사항 도표(15)개/그림(89)개/참고문헌 (33)개
9. 위탁기관 전북대학교	10. 공개여부 공개(<input type="radio"/>) 비공개(<input type="checkbox"/>)	
11. 초록(250 단어내외) 본 연구는 겔형 전해질을 제조하여 액체형 염료감응형 태양전지의 최대 약점인 액체누수와 용매증발의 전해질의 휘발문제를 해결하고 태양전지의 장기 안정성을 향상시키기 위한 연구이다. 세부과제 1과 2에서는 Polyethylen oxides와 Urethane-based UV경화 겔형 고분자 전해질은 $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 제작된 산란층이 있는 염료감응형 태양전지는 90℃에서 안정적이었으며, 표준조건(AM Global 1.5 (100 mW/cm ²))에서의 광전변환효율 8.13%이었다. 세부과제3에서는 Wide bandgap 박막태양전지기술개발을 위해 소재 합성 및 태양전지 제조를 위한 설비 구축하였다. 단위박막 최적화를 통한 와이드밴드갭 태양전지 효율 개선으로 SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al 태양전지 제조하여 $E_g = 1.4 \sim 1.6\text{eV}$, 변화 효율 : 10.5 %, 유효면적 : 0.44 cm ² 의 결과를 얻었다. 투명전극을 이용한 와이드 밴드갭 태양전지 개발로서 SnO ₂ 전극을 이용한 와이드밴드갭 CIGS 박막 태양전지를 제조하여 $E_g = 1.4 \sim 1.6\text{eV}$, 변화 효율 : 5.1 %, 유효면적 : 0.44 cm ² 의 결과를 얻었다.		
12. 주제코드 : 140501, 400500, 400400, 360101		
13. 키워드(10개 내외) 태양전지, 염료감응, 나노입자, 티타니아, 고분자 전해질, 화합물태양전지, 와이드밴드갭 흡수층		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1 REPORT NO. KIER-A82409
2. TITLE : SUBTITLE Development of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell (III)		
3. TYPE OF REPORT Final Report	4. PERFORMING LAB. Future Fundamental Technology Research Department	
5. RESEARCHER m.s.jeon;c.h.han;k.h.yoon;c.h.jin;c.d.han;c.h.kim;y.g.chun;b.s.lee;k.h.shin;j.h.kwak;l.s.chun;y.s.ahn;j.k.yeo;j.s.song;k.s.shin;j.h.yoon;s.j.ahn;j.c.lee;s.k.kim		
6.REPORT DATE 2008.12.31	7. TOTAL PAGES xx, 109	8. REFERENCE Tabs.(15) Figs. (89) Refs. (33)
9. SPONSORING ORGANIZATION Chunbuk National University		10. CLASSIFIED OPEN (○) NOT OPEN ()
11. Abstracts We have tried to enhance stability and efficiency of conventional liquid electrolyte type dye-sensitized solar cell which may have some potential problems such as leaking and vaporization of liquid electrolyte. Gel type polymer electrolyte prepared by UV curing of Polyethylenglycoldiacrylate and Urethane acrylate have $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ion conductivity. DSSC fabricated with UV cured gel-type electrolyte and dispersion layer showed stable state in 90°C, produced power of 8.13 mW/cm ² with 8.13% overall conversion efficiency at AM Global 1.5 (100 mW/cm ²). We have established fabrication equipments for wide bandgap absorber layer and solar cells. Improvement of conversion efficiency by optimization of unit layer of Mo and ZnO layer, the SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al solar cells have Control of bandgap (E _g) = 1.4~1.6 eV, conversion efficiency :10.5 % (cell area : 0.44cm ²). Wide band gap CIGS solar cell on transparent back contact have Control of bandgap (E _g) = 1.4~1.6 eV, conversion efficiency : 5.1 %(cell area : 0.44cm ²)		
12. SUBJECT CATEGORY : 140501, 400500, 400400, 360101		
13. KEYWORD solar cell, dye-sensitized, Nanoparticle, titania, polymer electrolyte, chemical compound solar cell, wide bandgap absorber,		

주 의

1. 이 보고서는 산업기술연구회에서 시행한 기본연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 산업기술연구회에서 시행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다