

염료감응형 태양전지 광전극 초음파 열처리에 관한 연구

홍지태, 김미정, 심지영, 서현웅, 김희재
 부산대학교 전기공학과 레이저 및 센서응용실험실

A study of DSC using Ultrasonic and Thermal treatment on Photo-Electrode

Ji-tae Hong, Mi-jeong Kim, Ji-yong Sim, Hyun-won Seo, Hee-je Kim
 Laser & Sensor Application Lab in the Department of Electrical Engineering

Abstract - Recently, there were many researches for efficiency improvement of DSC. Among of these works, research of surface treatment is still a prerequisite for electron diffusion, light-harvesting and surface state of DSC.[1] Using of the surface treatment, it can be raise up porosity of TiO₂ nano-crystalline structure on photo-electrode.[2],[3] There are chemical, physical, electrical and optical methods which raise up its porosity.

In this paper, we have designed and manufactured MOPA-type ultrasonic circuit (100W, frequency and duty variable). Manufactured ultrasonic circuit to use to force cavity density and power into TiO₂ paste. Then, we have optimized forcing time, frequency and duty of ultrasonic irradiation for surface treatment of photo-electrode of DSC. In I-V characteristic test of DSC, ultrasonic and thermal treated DSC shows 19% improved its efficiency against monolithic DSC. And it shows stability of light-harvesting from drastically change of light irradiation test.

1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye sensitized solar cell, 이후 DSC)는 Gratzel교수가 발명한 이래로 Si계 태양전지와 비교해 우수한 상업적 특성을 가지고 있는 유기 태양전지이다. 기존의 Si계 태양전지와 비교할 때 기반 재료의 양이 풍부하여 상용화가 될 경우 제조 단가가 기존의 amorphous Si계 태양전지와 비교하여 25%이하로 줄일 수가 있다. 또한 제작 공정이 간단하여 Si계 태양전지와 실 제품의 가격 면에서도 상당한 이점이 있다. 또한 transparency, flexible, 다양한 색상 구현 등은 DSC 제품의 상용화 가능성을 보여준다. 최근에는 이러한 DSC의 상업화를 목표로 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 많은 연구들이 있었다. 그중 광전극의 표면의 다공성을 높여 염료의 집광효과를 개선하고 전자의 재결합(detrap)현상을 줄이기 위한 여러 방법들이 소개되었다.

DSC는 Si계 태양전지와 동일 출력을 내기 위하여 그 면적이 3~5배 정도 커져야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 효율개선을 위한 연구가 여러 방면으로 진행 중이다[3]-[6]. 투명 전도성 기판(TCO : Trans- parency Conductive Oxide), 광전극(Photo-electrode), 상대전극(Counter- electrode), 감응제(Sensitizer), 전해질(Electrolyte) 등의 재료 개발 및 각 전극의 처리과정, 제작 공정의 최적화 등은 염료감응형 태양전지의 효율을 높이기 위한 필수 요건들이다. 이 중 광전극의 집광 효과를 높이기 위해 다공질의 나노 입자 구조를 얻어야 하며 이러한 다공질을 높이기 위한 여러 가지 표면 처리방법이 연구 되어 왔다 [3]-[9].

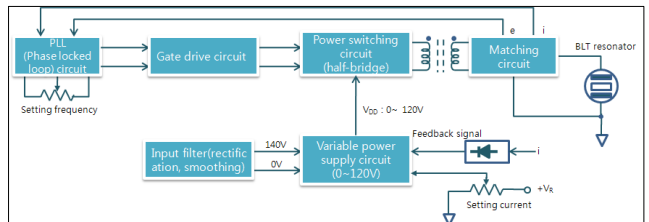
본 논문에서는 염료감응형 태양전지 광전극의 나노 입자 다공성을 높이기 위해 초음파 열처리를 이용한 방법을 소개 하였으며 실제 초음파 회로를 설계 하였다. 초음파 열처리를 통하여 기존의 제작 방식에 비해 단위면적 셀(5×5)에서 19% 효율 향상을 보였으며, SEM(Scanning electron microscope)을 이용하여 실험해 본 결과 표면상태의 crack현상이 개선됨을 알 수 있었다.

2. 본 론

2.1 초음파 회로의 설계

초음파 회로는 염료감응형 태양전지의 TiO₂ 나노입자의 다공성을 높이기 위해 사용된다. 본 논문에서 사용한 초음파는 볼트 체결 란주반형 진동자(BLT: Bolted Langevin type Transducers)에 교류전압(정확회로를 부가한 하프브리지회로의 고전압 출력)

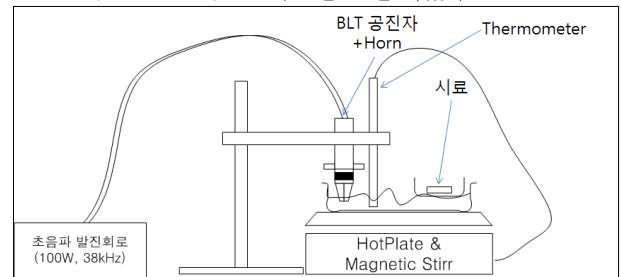
을 가하여, 기계적으로 진동시킴으로써 초음파를 발생시킨다. 그림 1에 전체 초음파 회로의 구성을 나타내었다. 안정된 발진 동작을 기대할 수 있는 타러(MOPA=Master oscillating power amplifier)방식으로 PLL(Phase locked loop) 발진회로로 타러하고, 정전류 방식으로 구동한다. 발진주파수는 38kHz, 100W 출력의 초음파 발진기이다. 하프브릿지로 입력되는 값은 교류주파수를 생성하는 Power MOSFET 입력신호와 가변전원으로부터 들어오는 PWM방식의 가변직류(0~120V) 전압 값이다.



<그림 1> 전류전압 위상차와 전류 값을 피드백 하는 38kHz, 100W급 초음파 회로의 구조

2.2 실험 장치의 제작

그림 2에는 DSC의 광전극 초음파 열처리를 위한 실험장치를 나타낸다. BLT공진자에 100W급 38kHz교류 고전압을 인가하여 BLT공진자를 발진시킨다. BLT공진자가 수중부하를 가지게 되므로 임피던스의 변화가 심하기 때문에 전류 값을 피드백 하여 PWM제어와 공진주파수 제어를 동시에 행한다. 열처리하기위해 Hot-Plate(MS300TSD)으로 수온을 조절 하였다.

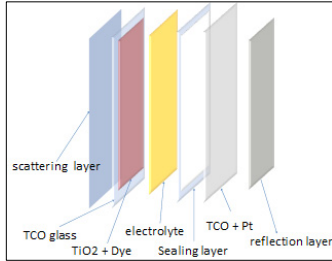


<그림 2> 초음파 열처리 실험장치의 구성

2.3 염료감응형 태양전지 제작

그림 3은 염료감응형 태양전지의 전체 제작 단면 구조를 보여 주고 있다. 기본 제작 공정은 염료가 흡착 된 TiO₂ 나노입자 표면을 가지는 광전극과 촉매제로써 Pt박막을 가지는 상대전극을 sealing layer를 이용하여 양전극을 붙인 뒤 양 전극의 sealing layer의 두께만큼의 간격 사이로 전해질을 주입한다. 주입한 전해질의 누수가 없도록 봉입을 하게 되면 기본적인 염료감응형 태양전지의 제작공정이 완료된다. 여기에 sand-blaster 식각장비를 이용하여 빛의 반사를 막도록 식각하는 scattering layer와 태양전지 내부로 들어온 빛을 상대전극에서 다시 반사시켜 빛의 수습을 높였다. 실험에 사용된 TiO₂는 solaronix사의 Ti-Nanoxide HT 이며 Doctor-Blade기법으로 50μm두께로 페이스트를 프린팅 하였다. TiO₂의 프린팅 후에 TiO₂ 페이스트의 점도를 낮추는 방법과 외부에서 물리적인 힘을 가하는 방법 그리고

TiO₂의 점도를 낮추어 외부에서 힘을 가하는 방법으로 TiO₂ 페이스트를 처리하였다. 점도를 낮추기 위하여 열처리하는 75℃의 대기 중에 방치 하였으며, 초음파처리는 상온 25℃, 60kHz의 조건에서 행하였다. 준비된 각 시료는 450℃에서 30분간 소성하여 3시간 동안 자연 냉각하였다. 에탄올 방식으로 준비된 염료(Ruthenium계, N719)에 소성 직후의 시료를 30℃에서 24시간 침지하여 염료를 흡착 시킨다. 염료가 흡착 된 TiO₂ 단분자층에 불순물을 제거하기 위하여 무수에탄올로 1시간 동안 세척하였다.



〈그림 3〉 빛 확산층과 반사층을 가지는 DSC의 구조

2.4 실험 결과

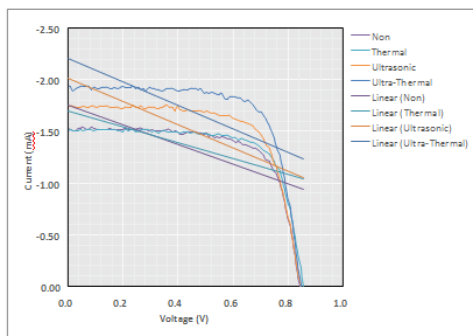
표 1에는 각각의 TiO₂처리 방식에 따른 결과를 나타내었다.

일반적인 셀과 출력 특성을 비교하였을 때 단순한 열처리 과정(thermal)에서는 Pmax와 Efficiency는 평균 2% 효율 상승으로 높은 효과를 얻지 못하였다. 하지만 초음파 처리(Ultrasonic) 후 Pmax값과 Efficiency가 평균 기존의 제작 방식보다 평균 12%정도 좋게 나타났으며 열처리와 초음파 처리(ultra-thermal)를 동시에 함으로써 Pmax는 평균24%, Efficiency의 경우 평균 19%정도 효율 향상을 보였다. 또한 Fill Factor가 일반 제조 방식에 비하여 6%정도 향상 되었다.

〈표 1〉 각 실험조건에서의 개방 전압, 단락 전류 측정 값

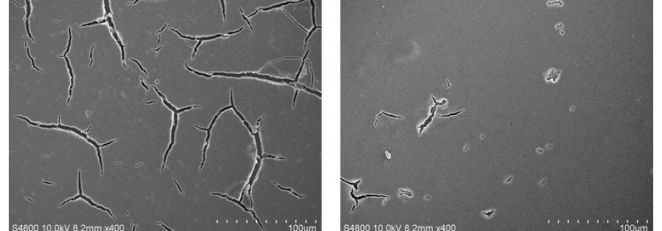
	treated time (min)	Pmax (mW)	Efficiency (%)	Fill Factor (%)
non	non	0.914	3.66	70
Thermal (75℃)	10	0.934	3.73	69.4
	20	0.932	3.75	71.1
	30	0.941	3.76	71.7
	40	0.915	3.68	69.7
Ultrasonic (25℃)	10	1.01	4.1	69.8
	20	1.04	4.18	70.6
	30	1.04	4.15	71.3
	40	1.03	4.02	71.2
ultra-Therma (75℃, 40kHz)	10	1.11	4.07	72.3
	20	1.13	4.11	74.6
	30	1.18	4.71	73.4
	40	1.14	4.51	73.1

그림 4에서는 기존의 제작 방식(non), TiO₂ 페이스트의 점도를 낮추는 열처리 방식(thermal), 초음파처리(Ultrasonic)와 초음파 열처리(ultra-thermal) 후 제작 되어진 DSC셀의 AM1.5 조도에서의 각 조건에서의 평균 I-V 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 제작되어진 셀에 비하여 초음파 열처리의 경우 I_{sc}가 30%정도 개선됨을 알 수 있다.



〈그림 4〉 각 조건에서 최적화된 셀의 I-V 특성 곡선

그림 5에는 일반적인 상온에서 제작 되어진 TiO₂ 광전극(a)과 상온에서 제작 후 30분간 열처리를 한 TiO₂광전극 (b)의 표면 상태를 SEM(Scanning electronic microscopy)으로 나타낸 것이다. 일반적으로 TiO₂표면에 Crack이 생기게 되면 그 사이로 전해질이 침투하여 전자의 흐름을 방해하는 재결합이 일어나게 된다. 그림 5(a)에서 보듯이 일반 상온에서 제작 후 바로 450℃소성 과정을 거치게 되면 이러한 Crack현상이 심하게 일어나게 되어 전체 I_{sc}(short circuit current)가 줄어들게 되어 Fill factor가 높게 나타나지 않는다. 하지만 그림 5(b)에서 알 수 있듯이 75℃의 열처리 과정을 거침으로서 Crack이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다.



(a)

(b)

〈그림 5〉 (a)상온에서 제작된 TiO₂광전극 (b)상온에서 제작 후 75℃열처리 과정을 거친 TiO₂광전극 SEM사진

3. 결 론

DSC 태양전지의 광전극의 다공성을 높이는 방법으로 나노결정구조의 산화물을 많이 사용하며, 나노산화물을 광전극으로 사용할 경우 일반적으로 colloid paste와 고온의 소성과정을 필요로 하게 된다. 이러한 방식은 colloid paste의 프린팅 과정 중 생기는 paste두께의 불균일성과 고온 소성 과정으로 생기는 나노결정의 crack현상으로 여러 문제점이 생길 수 있다. 특히 광전극 표면의 crack이 발생하는 부분과 나노결정 산화물의 두께가 두꺼워지는 부분에서 전해질의 전자 재결합(detrap)이 문제 시 될 수 있다. 본 논문에서는 이러한 문제를 초음파와 열처리를 이용하여 해결 하였으며, 기존의 제작 방식과 비교하여 1.5AM(10mW/cm²)조도 조건에서 광전 변환 효율을 조사한 결과 19%의 효율 개선을 보였다.

[참 고 문 헌]

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature, 353, 737, 1991
- [2] Nam Kyu Park, Chemical world, 07, 74-83, 2006
- [3] Mi Yeon Song et al. Synthetic Metal, 155, 635-638, 2005
- [4] Xiaoming Fang, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 570, Issue 2, 1, 257-263, 2004
- [5] G. K. Kiema, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 85, Issue 3, 31, 321-331, 2005
- [6] W. Guiqiang, Electrochimica Acta, 50, 5546-5552, 2005
- [7] D.H. Kim, H.W. Ryu, Journal of Power Sources 163, 196 - 200, 2006
- [8] A. Hagfeldt, Chem. Rev., 248, 1501 - 1509, 2004
- [9] P. Laurenc., Journal of Electroanalytical Chemistry, 559, 233-240, 2007
- [10] Man Gu Kang et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, Issue 5, 574-581, 2006