

염료감응형 태양전지 광전극의 초음파 열처리를 통한 광전효율 개선에 관한 연구

論 文
57-5-11

A Study of Photo-electric Efficiency Improvement using Ultrasonic and Thermal Treatment on Photo-electrode of DSC

金熙濟* · 金龍哲** · 崔津英*** · 金昊成 · 李東吉 · 洪知兌†

(Hee-Je Kim · Yong-Chul Kim · Jin-Young Choi · Ho-Sung Kim · Dong-Gil Lee · Ji-Tae Hong)

Abstract - A making process of DSC(dye sensitized solar cell) was presented. In general, Photo electrodes of DSC was made by using colloid paste of nano TiO_2 and processing of Doctor-blade printing and high temperature sintering for porous structure. These methods lead to cracks on TiO_2 surface and ununiform of TiO_2 thickness. This phenomenon is one factor that makes low efficiency to cells. After TiO_2 printing on TCO glass, a physical vibration was adapted for reducing ununiform of TiO_2 thickness. And a thermal treatment at low temperature(under $75^\circ C$) was adapted for reducing cracks on TiO_2 surface.

In this paper, we have designed and manufactured an ultrasonic circuit (100W, frequency and duty variable) and a thermal equipment. Then, we have optimized forcing time, frequency and duty of ultrasonic irradiation and thermal heating 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.

Key Words : Dye sensitized solar cell, Photovoltaic, Ultra sonic, Thermal, Surface treatment,

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 Si계 태양전지가 가지지 못하는 여러 가지 장점을 가지는 태양전지이다. 기존의 Si계 태양전지와 비교할 때 기반 재료의 양이 풍부하여 상용화가 될 경우 제조 단가를 기존의 Si계 태양전지와 비교하여 25%이하로 줄일 수가 있다. 또한 제작 공정이 간단하여 Si계 태양전지와 실 제품의 가격 면에서도 상당한 이점이 있다[1]. 또한 투명성, 유연성, 다양한 색상 구현 등은 염료감응형 태양전지 제품의 상용화 가능성을 보여준다[2~4].

염료감응형 태양전지는 Si계 태양전지와 동일 출력을 내기 위하여 그 면적이 3~5배정도 커져야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 효율개선을 위한 연구가 여러 방면으로 진행 중이며[4], 투명 전도성 기판(TCO : Trans-parency Conductive Oxide), 광전극, 상대전극, 감응재, 전해질 등의 재료 개발 및 각 전극의 처리과정, 제작 공정의 최적화 등은 염료감응형 태양전지의 효율을 높이기 위한 필수 요건들이다[5~9]. 이 중 광전극의 집광 효과를 높이기 위해 다공질의 나노 입자 구조를 얻어야 하며 이러한 다공질성을 높이기 위한 여러 가지 표면 처리방법이 연구되어왔다[10~12].

기존의 제조방법에서는 이러한 다공성을 얻기 위해 콜로이드형 TiO_2 페이스트를 이용하여 닥터블레이드 혹은 스크린팅 기법으로 투명 전극 위에 프린팅 하고 바인더물질의 제거 및 아나타제형의 결정구조를 얻기 위하여 $450^\circ C$ 의 고온 소성과정을 사용하였다. 하지만 이러한 공정에서는 문제점이 생기게 된다. 그중 하나는 두께의 불균일성이다. 일반적으로 닥터블레이드나 스크린프린팅기법으로 TiO_2 페이스트 프린팅 시 가장자리는 두껍고 중심부위는 얇은 두께를 가지는 TiO_2 층을 만들게 된다. 같은 TiO_2 광전극에서도 최적 두께보다 얇은 두께를 가지는 부분에서는 전류밀도가 낮아지게 되고 최적 두께보다 두꺼운 TiO_2 에서는 전류포화현상으로 전해질과의 재결합이 일어나게 된다. 이러한 전류밀도의 감소와 전해질과의 재결합을 가지는 부분으로 인하여 TiO_2 결정내부에서의 전류흐름이 발생되고 이는 효율저하의 원인이 된다.

다른 하나는 고온 소성시 발생하는 표면의 크랙 현상이다. 고온소성시에 TiO_2 페이스트 외부에서부터 가열이 되고 내부로 열이 전달되며 외부의 TiO_2 가 결정구조가 생성되는 동안 내부의 바인더 물질이 가열되고 증발하는 바인더물질이 외부로 빠져나가기 위해 TiO_2 표면에 크랙을 생성하게 된다.

본 논문에서는 TiO_2 페이스트 프린팅시 발생하는 두께의 불균일성과 고온 소성과정에서 발생하는 크랙현상을 줄여 광전효율개선을 유도하였다. 두께의 불균일성을 제어하기 위하여 물리적 진동인 초음파처리를 사용하였고 크랙현상을 줄이기 위하여 저온 열처리를 행하였다. 실제 초음파 열처리를 하기위한 100W급 초음파장치와 열처리 장치를 제작하였으며 제작된 초음파 열처리 방식을 통하여 기존의 제작 방

* 正 會 員 : 釜山大學 電子電氣工學科 教授
** 正 會 員 : 釜山大學 電子電氣工學科 博士課程
*** 正 會 員 : 釜山大學 電子電氣工學科 博士
† 교신저자, 正會員 : 釜山大學 電子電氣工學科 博士課程
E-mail : hjt611@yahoo.co.kr
接受日字 : 2008年 3月 10日
最終完了 : 2008年 4月 11日

식에 비해 단위면적 셀(5×5 mm²)에서 19% 효율 향상을 보였고 scattering layer와 reflection layer를 적용하여 기존의 셀과 비교해 보았을 때 집광 효과 측면에서 높은 안정성을 나타내었다.

2. 시료 및 시험방법

그림 1은 염료감응형 태양전지의 전체 제작 단면구조이다. 기본 제작 공정은 염료가 흡착된 TiO₂ 나노입자 표면을 가지는 광전극과 촉매제로써 Pt박막을 가지는 상대전극을 sealing layer를 이용하여 양전극에 붙인 뒤 양 전극의 sealing layer의 두께만큼의 간격 사이로 전해질을 주입한다. 주입한 전해질의 누수가 없도록 봉입을 하게 되면 기본적인 염료감응형 태양전지의 제작공정이 완료 된다. 여기에 sand-blaster같은 식각장비를 이용하여 빛의 반사를 막도록 식각하는 scattering layer와 태양전지 내부로 들어온 빛을 상대전극에서 다시 반사시켜 빛의 수집도를 높였다.

실험에 사용된 TiO₂는 solaronix사의 Ti- Nanoxide HT이며 Doctor-Blade기법으로 50μm두께로 페이스트를 프린팅 하였다. TiO₂의 입자를 분산시키는 방법으로 프린팅 한 후 그림 1과 같은 방식으로 실험을 하였다.

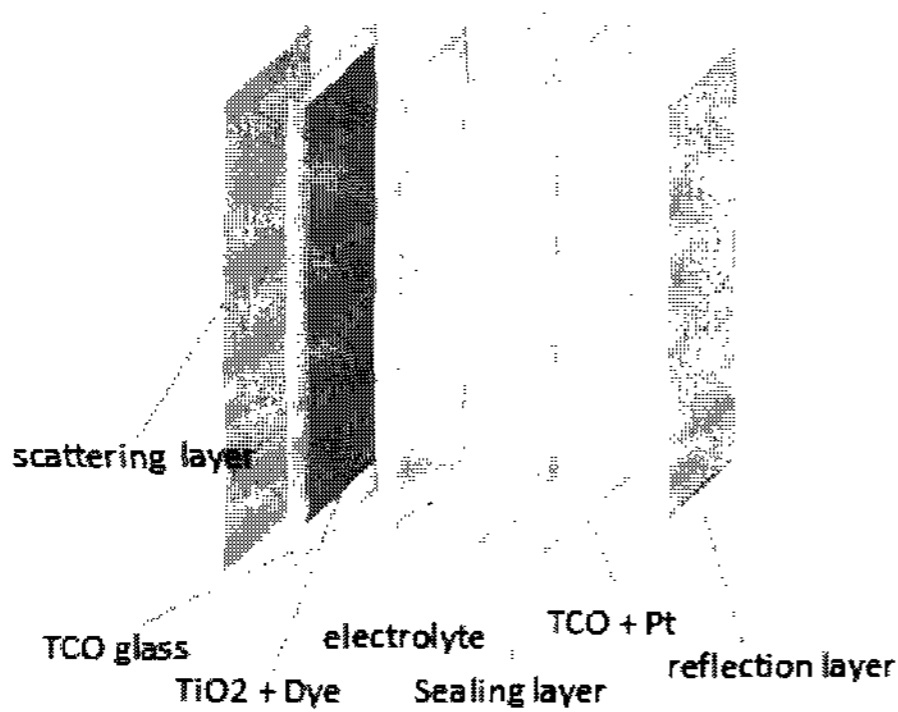


그림 1 염료감응형 태양전지의 제작 단면 구조
Fig. 1 A cross section diagram of a DSC manufacturing

그림 2는 TiO₂ 광전극 초음파 열처리를 위한 실험 장치를 나타낸 것이다. 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 열 처리는 75℃의 대기 중에 방치하였으며, 초음파처리는 상온 25℃, 60kHz의 조건에서 행하였다. 초음파 열처리의 경우 점도를 낮추기 위하여 75℃의 대기 중에 초음파 처리 주파수 39kHz 조건에서 방치하였다.

실험에 사용된 DSC제작 공정은 그림 3과 같다. 여기서 실험조건은 TiO₂ 페이스트를 TCO 플레이트에 프린팅 한 뒤, 실험 조건으로 기본 제작 공정과 열처리를 하였을 경우, 초음파 처리를 하였을 경우 그리고 초음파 열처리를 하였을 경우로 나뉜다. 각각의 실험 조건을 거쳐 TiO₂ 페이스트가 프린팅 된 TCO플레이트는 소성 과정을 거치며 기존의 제작 공정방식을 수행 하였다.

전체 염료감응형 태양전지의 제작공정은 사람의 수작업으로 완성된다. 그러므로 각 셀마다의 광전 변환 특성이 약간씩은 달리 나오게 된다.

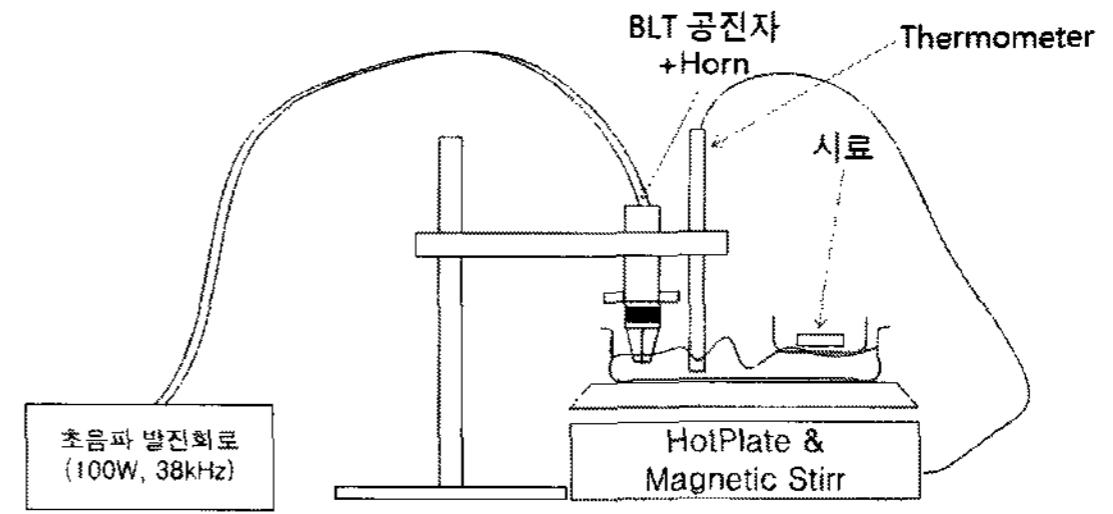


그림 2 TiO₂ 광전극 초음파 열처리 실험장치의 개략도
Fig. 2 A schematic diagram of ultrasonic & thermal treating system

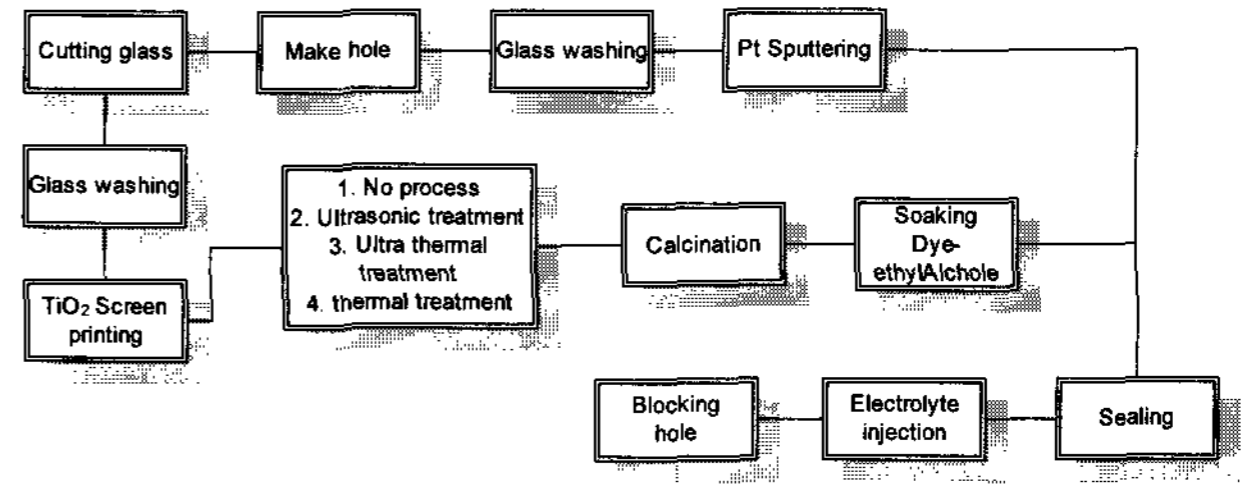


그림 3 염료감응형 태양전지의 제조 공정과 실험조건
Fig. 3 A manufacturing process of a DSC & experimental conditions

표 1에서는 염료감응형 태양전지제작 후의 각 셀에 대한 기본적인 저항과 광전극과 상대전극 사이의 두께를 비교하여 나타낸 것이다. 기본 DSC 제조 과정은 동일하게 구성 하였으며, 광 전극 제조과정 중에서 소성 공정 이전의 조건을 달리하여 제작하였다. 상대전극은 RF sputtering (13.56MHz, 150W)기법으로 제작 하였으며 75μm Hot Melt paper를 이용하여 100℃에서 30초간 두 전극을 접합 하였다. 각 셀의 제작 후의 조건은 표 1과 같다. 염료감응형 태양전지의 물리적인 특성 및 제작조건을 동일하게 진행 하였으며 제작 되어진 셀의 특성을 AM1.5 조도 조건에서 측정 하였다. 제작된 염료감응형 태양전지의 평균 면 저항은 3.4±5Ω, 전극간의 두께는 66±5μm로 측정 되었다.

표 1 제작한 DSC전지의 면저항과 광전극-상대전극의 두께
Table 1 TCO sheet resistance and thickness between photo-electrode and counter electrode

	treated time (min)	sheet resistance (Ω)	Thickness (μm)
non	non	3.27	64
thermal	10	3.32	71
	20	3.46	60
	30	3.56	66
	40	3.86	68
Ultrasonic (25℃)	10	3.19	68
	20	3.22	66
	30	3.27	62
	40	3.56	72
Ultra-thermal (75℃, 40kHz)	10	3.47	61
	20	3.57	60
	30	3.7	62
	40	3.8	67

3. 실험결과 및 고찰

일반적인 염료감응형 태양전지 제작 과정에서 colloid형 TiO₂ 나노분말 페이스트를 사용하며, 광전극 프린팅 시에 Doctor blade 혹은 스크린프린팅 기법을 많이 사용하게 된다. 실제 프린팅 과정에서는 페이스트의 점도, 페이스트 프린팅 시의 압력 등에 따라 같은 면의 TiO₂층에서도 두께의 변화 폭이 심하게 일어난다. 이러한 두께 변화를 물리적 진동인 초음파를 이용하여 두께의 평탄화를 유도 하였다. 그림 4는 기존의 Doctor-Blade방식 일 때의 열처리를 하기 전과 저온열처리를 한 뒤의 TiO₂ 광전극 층 일부 두께의 SEM (scanning electron microscope)사진을 나타내었다. 실험 결과 최대 두께 13.54 μ m에서 최소두께 7.09 μ m로 약 1.9배 정도의 두께 차이가 나타남을 알 수 있다.

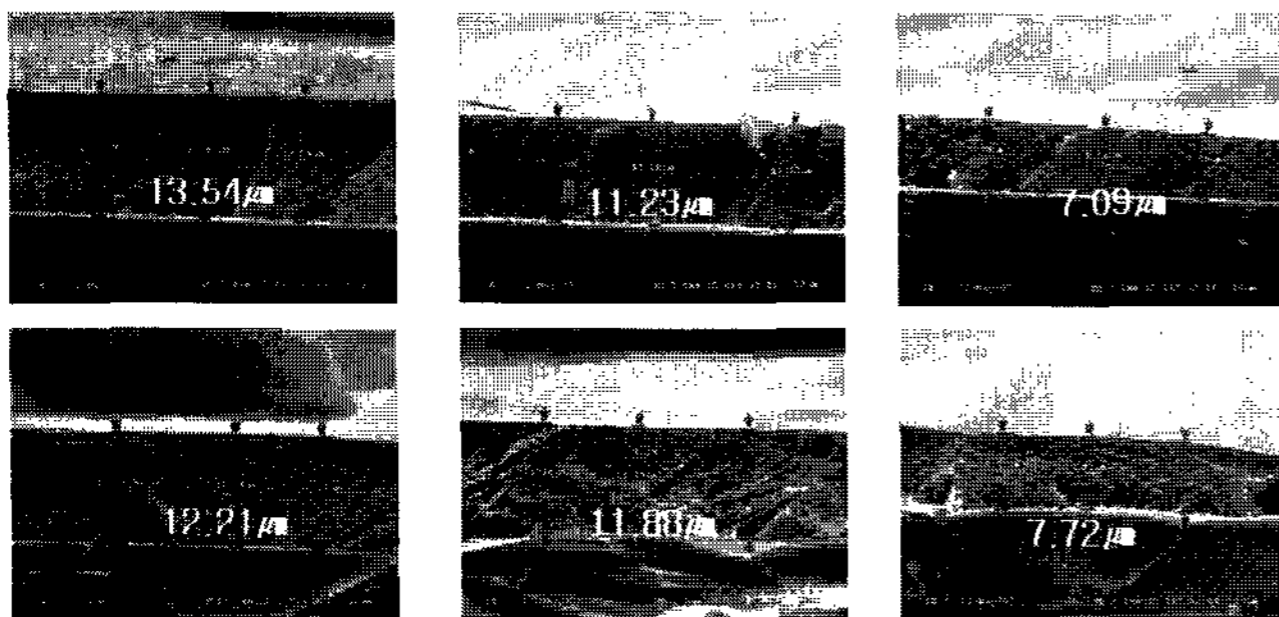


그림 4 기존의 방식(상)과 열처리(하)로 제작되어진 TiO₂ 광전극의 최대두께, 평균두께, 최소두께

Fig. 4 The SEM graph of maximum, average and minimum TiO₂ layer thickness of preexistence method(upper) and thermal method(lower).

그림 5는 초음파 처리를 적용한 후의 기존의 제작방식(상)과 열처리(하)를 한 SEM사진이다. 초음파 처리를 적용하면서 최대 두께 10.75 μ m에서 최소 두께 8.18 μ m로 1.9배 정도의 차이를 보였던 기존의 제작 방식과 비교하여 안정적인 평탄도를 얻었다.

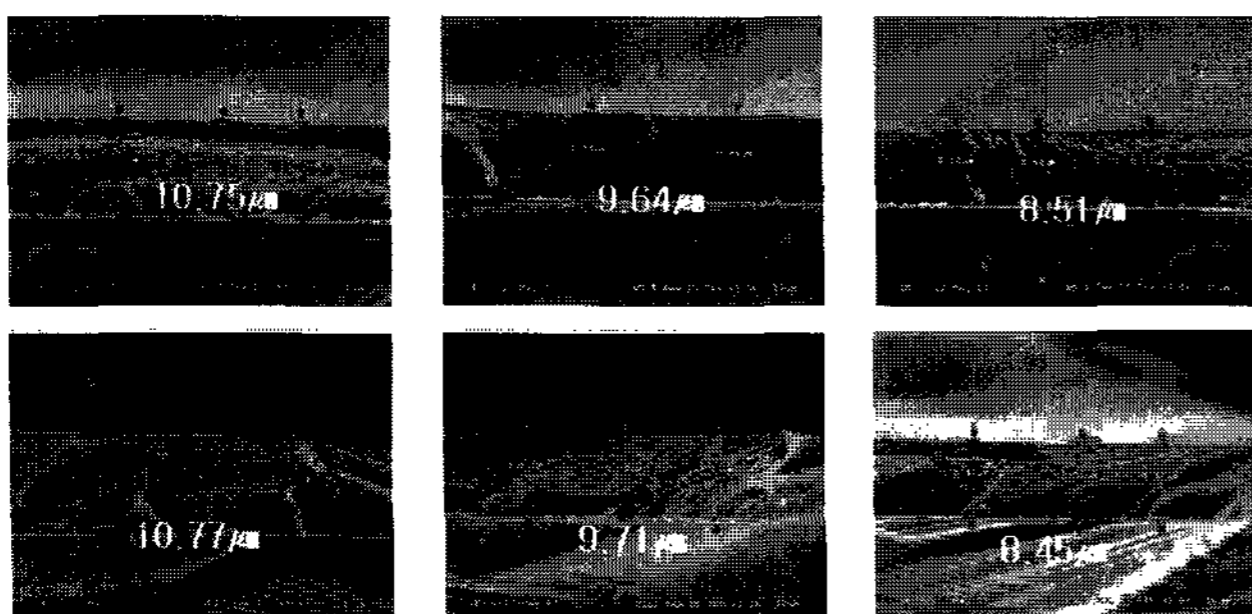


그림 5 초음파처리 방식(상)과 초음파 열처리방식(하) 으로 제작되어진 TiO₂ 광전극의 최대두께, 평균두께, 최소 두께 SEM 사진

Fig. 5 The SEM graph of maximum, average and minimum TiO₂ layer thickness of ultrasonic method (upper) and ultrasonic-thermal method(lower)

그림 6은 상온에서 제작한 기본 방식의 TiO₂ 광전극(좌)과 초음파 처리를 한 TiO₂ 광전극(우)의 표면을 SEM (Scanning electronic microscopy)으로 나타낸 것이다. 일반적으로 TiO₂표면에 균열이 생기게 되면 그 사이로 전해질이 침투하여 전자의 흐름을 방해하는 재결합이 일어나게 된다. 일반 상온에서 제작 후 바로 450 $^{\circ}$ C소성 과정을 거치게 되면 이러한 균열현상이 심하게 일어나게 되어 전체 Isc(short circuit current)가 줄어들게 되어 Fill factor가 높게 나타나지 않는다.

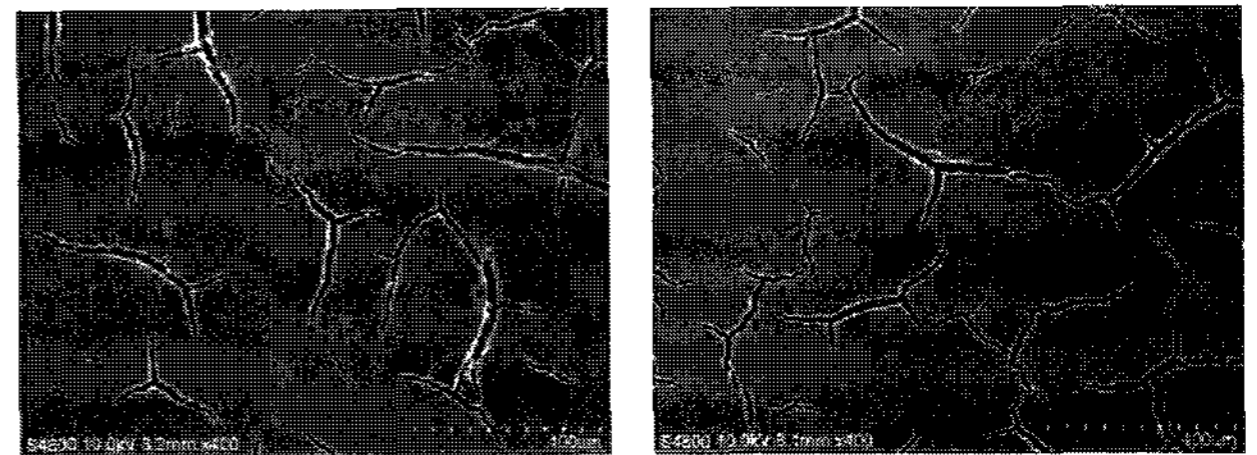


그림 6 기존의 방식(좌)과 초음파처리 방식(우)을 적용한 TiO₂광전극의 표면 SEM사진

Fig. 6 The SEM graph of TiO₂ surface with preexistence method(left) and thermal method(right)

그림 7은 열처리를 한 TiO₂ 광전극의 표면과 초음파 열처리를 한 TiO₂ 광전극의 표면의 SEM 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 75 $^{\circ}$ C의 열처리 과정을 거침으로서 균열이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 열처리 과정을 거치면서 표면상의 문제점을 해결할 수 있는 것을 알 수 있다.

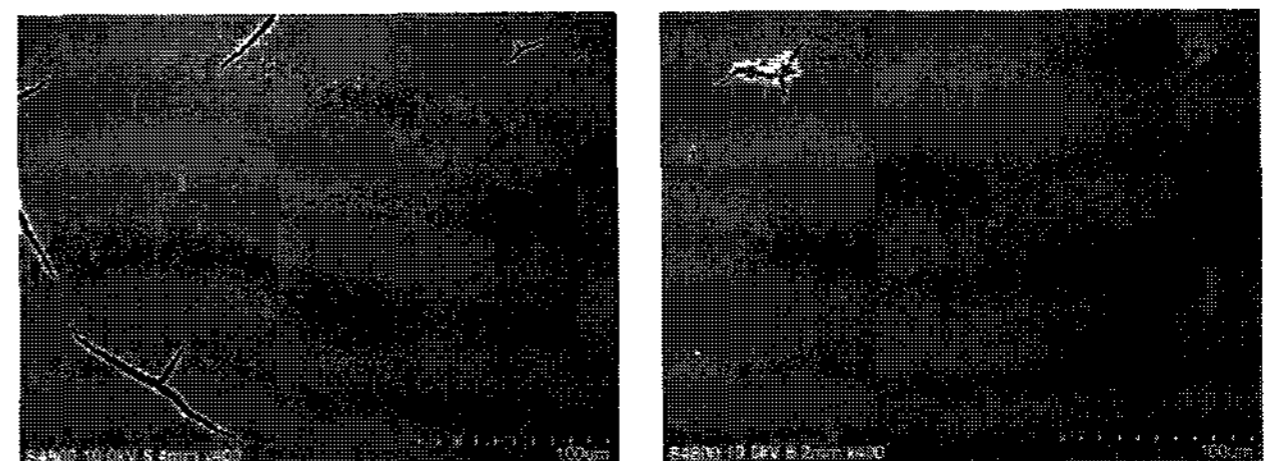


그림 7 열처리 방식(좌)과 초음파열처리 방식(우)을 적용한 TiO₂광전극의 표면 SEM사진

Fig. 7 The SEM graph of TiO₂ surface with thermal method (left) and ultrasonic-thermal method(right)

표 2는 각 조건에서의 최적 조건을 찾기 위하여 각 처리 과정을 10분에서 40분까지 변경하여 제작한 셀의 효율 AM1.5조도에서 비교한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 각 조건에서 최적의 효율은 열처리의 경우 30분간 처리하였을 때이며, 초음파 처리의 경우는 20분간 처리를 하였을 때, 초음파 열처리의 경우 30분간 처리하였을 때, 최적의 효율을 나타내었으며, 초음파 열처리의 경우 기존의 제작 방식에 비하여 19%정도 광전 변환 효율이 높아짐을 알 수 있다.

그림 8은 위의 최적 조건 실험에서의 최고 효율을 나타내는 각 조건의 태양전지의 I-V특성 곡선을 나타낸 것이다. 맨 아래부터 기존의 제작 방식, 열처리 방식, 초음파 처리 방식, 초음파 열처리 방식의 곡선을 나타낸다. 기존의 제작 방식과 열처리만 한 경우의 태양전지의 특성은 P_{max}만 약간

개선되었다. 이는 그림 7에서처럼 표면상의 크랙이 사라졌음에도 불구하고 효율이 개선되지 않았음을 의미한다. 표면상의 크랙이 사라지긴 하였지만 그림 4에서처럼 두께의 불균일성이 여전히 존재하기 때문에 내부적인 전류의 흐름으로 전체 효율의 변화에는 크게 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다. 그림 8에서 기존의 제작방식과 초음파처리만 한 셀과의 비교했을 때 초음파처리를 한 셀이 전류가 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 그림 5에서처럼 두께의 균일성을 높임으로써 TiO₂ 결정 내부로의 전류흐름이 줄어든 것을 의미한다. 그림 8에서 초음파열처리를 병행한 셀은 초음파만 처리하였을 때보다 높은 특성을 나타내고 있다. 이는 두께의 균일성으로 얻어진 결과이지만 표면상의 개선으로 초음파처리만 한 것보다 더 높은 결과를 얻은 것으로 보기는 힘들다. 표면 개선이라는 효과보다는 가열로 인하여 콜로이드 페이스트의 점도가 낮아져 물리적 진동으로 초음파처리만 하였을 경우보다 높은 균일성을 얻은 것이라 볼 수 있을 것이다.

표 2 각각의 제작되어진 셀의 효율과 출력 비교 (유효면적 : 0.25cm²)

Table 2 Comparing efficiency and Pmax of manufactured cells. (Active area : 0.25cm²)

	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-Thermal (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

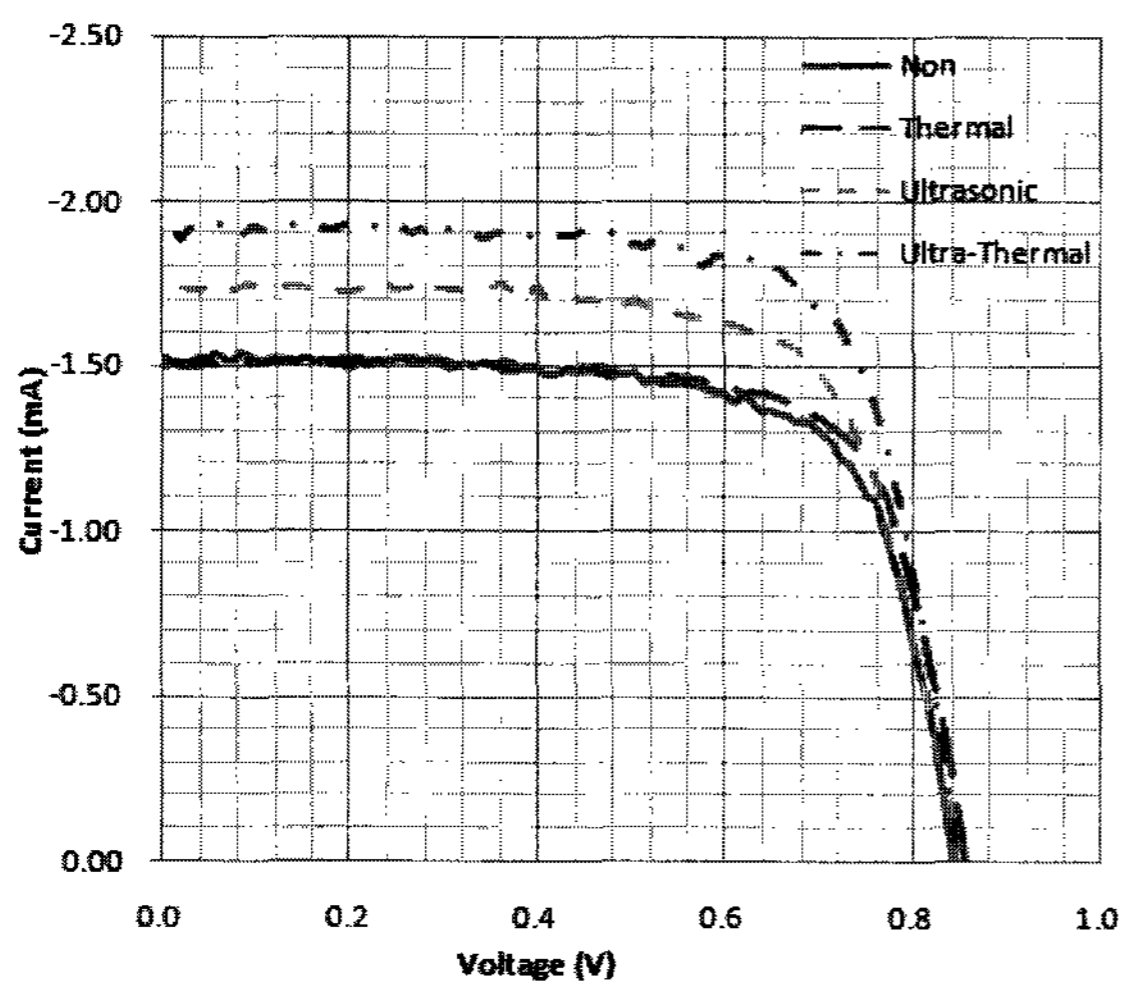


그림 8 각 제작 되어진 셀의 I-V 곡선 (유효면적 : 0.25cm²)
Fig. 8 I-V curve of each manufactured DSC (Active area : 0.25cm²)

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 제작 방식에서 발생할 수 있는 TiO₂ 광전극의 두께의 불균일성과 광전극 표면의 크랙현상을 줄이기 위하여 초음파 열처리방법을 사용하였다. 실험은 DSC제조과정 중에서 TiO₂프린팅 과정과 고온 소결 과정 사이에 초음파 열처리를 조건을 달리하여 광전극의 두께의 불균일성과 표면의 크랙현상을 관찰하였으며 각 조건마다 여러 샘플을 두고 광전 효율을 측정하였다. 그림 6, 7에서 볼 수 있듯이 초음파 처리는 광전극 표면의 크랙현상을 줄이지 못하였지만 그림 5에서 광전극의 두께의 균일성 향상 및 그림 8에서 전체 광전 효율의 개선을 가져왔다.

또한 열처리를 통하여 그림 7에서와 같이 표면의 크랙현상을 줄일 수가 있었다. 하지만 그림 8에서 알 수 있듯이 열처리만 할 경우 광전효율의 향상을 가져 올수 없다. 초음파열처리를 하였을 경우 상온에서의 초음파처리보다 높은 온도에서 초음파를 처리하게 됨으로써 콜로이드 페이스트의 점도를 낮추어 입자의 진동을 원활하게 하여 상온에서 초음파 처리를 하였을 때보다 높은 균일성을 가져오는 것을 알 수 있었다.

표 2에서는 초음파 입력 시간과 유지온도를 달리하여 염료감응형 태양전지를 제작하고 제작된 태양전지의 효율을 비교하였다. 염료감응형 태양전지 제조 공정 중 태양전지 유효면적 0.25cm²크기의 셀의 초음파·열처리 실험에서 용액 온도 75℃에서 30분간 초음파 처리 했을 때 가장 높은 효율 4.71%를 보였으며 Fill factor = 0.734를 보여 안정적인 출력을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 과제 연구비에 의하여 수행된 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.
과제번호: R01-2004-000-10318-0

참 고 문 헌

- [1] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 3157-3171.
- [2] P. Laurence. Journal of Electroanalytical Chemistry 559 (2007) 233-240.
- [3] Man Gu Kang et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, Issue 5, (2006) 574-581.
- [4] Nam Kyu Park. Chemical world, 07 (2006) 74-83.
- [5] Mi Yeon Song et al. Synthetic Metal 155 (2005) 635-638.
- [6] G. K. Kiema, M. J. Colgan and M. J. Brett. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 85, Issue 3, 31 (2005) 321-331.
- [7] Xiaoming Fang, Tingli Ma, Guoqing Guan, Morito Akiyama, Tetsya Kida and Eiichi Abe. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 570, Issue 2, 1

(2004) 257-263.
 [8] J. N. Hart, R. Cervini, Y. -B. Cheng, G. P. Simon and L. Spiccia. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 84, Issues 1-4, (2004) 135-143.
 [9] W. Guiqiang, L. Ruifeng. Electrochemica Acta 50 (2005) 5546-5552.
 [10] D. Gutierrez-Tauste et al, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 175(2005) 165-171.
 [11] D.H. Kim, H.W. Ryu, Journal of Power Sources 163 (2006) 196 - 200.
 [12] A. Hagfeldt, G. Boschloo, H. Lindström, E. Figgemeier, A. Holmberg, V. Aranyos, E. Magnusson, L. Malmqvist, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1501 - 1509.

저 자 소 개



김 호 성 (金 昊 成)

1984년 7월 3일생. 2007년 부산대학교 공대 전자전기통신공학부 졸업. 현재 동 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



이 동 길 (李 東 吉)

1982년 6월 30일생. 2008년 부산대학교 공대 전자전기통신공학부 졸업. 현재 동 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



홍 지 태 (洪 知 兌)

1981년 11월 30일생. 2004년 한국해양대학교 공대 제어컴퓨터정보공학과 졸업. 2007년 부산대학교 대학원 메카트로닉스 과정 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기공학과 박사과정 재학 중.



김 희 제 (金 熙 濟)

1955년 10월 23일생. 1980년 부산대학교 공대 전기공학과 졸업. 1982년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 규슈대학교 대학원 에너지공학과 졸업(박사). 현재 부산대학교 전기공학과 교수 재직 중.



김 용 철 (金 龍 哲)

1959년 2월 28일생. 2002년 부경대학교 공대 전기공학과 졸업. 2005년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 부산대학교 대학원 전기공학과 박사과정 재학 중. 현재 한국전력 북부산발전소 근무 중.



최 진 영 (崔 津 英)

1979년 11월 13일생. 2002년 신라대학교 공대 광공학과 졸업. 2004년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2007년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사).