

탄소나노튜브 상대전극을 이용한 염료감응형 태양전지

구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Carbon nano-tube as the Counter electrode for Dye-sensitized Solar cell

Bo-Kun Koo, Dong-Yoon Lee, Hyun-Ju Kim, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song

KERI

Abstract

염료감응형 태양전지는 다공질 TiO₂ 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성된, 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다. 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 주로 Pt가 사용되고 있는데 본 연구에서는 탄소나노튜브를 사용하여 상대전극으로서의 가능성을 조사하였다. 제조된 탄소나노튜브 상대전극은 cyclic voltammetry와 Impedance spectroscopy을 이용하여 전기화학적 특성을 측정하였다. 또한 탄소나노튜브 상대 전극이 태양전지의 효율 및 그 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 단위 셀 태양전지를 제조하여 단파장 하에서의 광전특성을 측정하고, 이를 바탕으로 탄소나노튜브의 상대전극으로서의 가능성을 제시하였다.

Key Words: Carbon nano tube, Counter electrode, Dye-sensitized solar cell, efficiency

1. 서 론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)는 나노 다공질 TiO₂ 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다.[1,2] 염료감응형 태양전지는 전기화학적인 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양전지이다. 태양광이 전지에 조사되면, 우선 다공질TiO₂ 전극막 (n-type 산화물반도체)에 흡착되어 있는 광감응형 염료가 빛을 흡수하여 여기된 전자를 방출한다. 이 여기전자들은 n-type 산화물반도체인 TiO₂의 전도대로 이동되어 TiO₂와 접합하고 있는 투명전극을 통해 외부회로로 전달된다. 그리고 염료에서 전자가 빠져나간 전자공공은 전해질 속의 요오드 이온에 의해 채워지며, 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 redox 반응에 의해 전자를 획득한다.[3] 이에 따라 상대전극은 우수한 요오드 이온의 redox 반응 특성을 지니며, 높은 전도도 및 redox couple의 환원

시에는 낮은 전압을 유지해 주는 역할을 할 수 있고, 전해질과의 반응에 의해 열화되지 않아야 한다. 이러한 촉매 상대전극용으로 사용되고 있는 재료로서는 Pt, 카본 또는 은 등의 귀금속이 있다. 본 연구에서는 10⁻⁴Ωcm 정도의 높은 전기전도, 뛰어난 전자방출 특성 및 활성화 탄소보다도 높은 표면적을 지니고 있는 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)를 SnO₂:F 도전성 유리 기판 위에 막상으로 성형하였고 이렇게 제조된 CNT막의 전기화학적 특성은 cyclic voltammetry와 impedance spectroscopy법으로 측정하였다.[5,6] 또한 태양전지의 광전변환 효율 및 특성에 미치는 영향은 CNT 전극막을 이용 단위 셀 태양전지를 제조하여 단파장 하에서 직접 측정하고, 이를 바탕으로 탄소나노튜브의 상대전극 물질로서의 가능성을 제시하였다.

2. 실험

2.1 염료감응형 태양전지의 구성

그림1은 본 실험에서 제조되어진 DSSC의 구조이다. TiO_2 전극막은 Degussa AG사의 P25 TiO_2 나노분말 과 α -terpineol을 사용하여 유계 paste를 제조하여 $SnO_2:F$ 기판위에 6mm×6mm 크기로 스크린 프린팅 한 후 480°C 1시간 소결하여 제조하였다.²⁾ 스크린 프린트법으로 제조된 나노다공성 TiO_2 전극막을 Ru계(N3) 광감응형 염료에 24시간 침지 시켜 염료를 흡착시켰다. 상대전극막은 $SnO_2:F$ 기판 위에 CNT paste를 doctor-blade법으로 코팅시켜 제조하였다. 이렇게 제조되어진 두개의 기판을 샌드위치 형태로 조합하고, 두 기판 사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 Solaronix SA(Amosil 4)접착제로 밀봉하여 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다.[4]

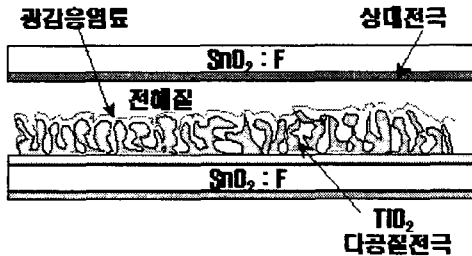


그림 1. 염료감응형 태양전지의 구조.
Fig. 1. Structure of dye sensitized solar cell.

2.2 CNT 상대전극의 제조

사용된 CNT powder는 (주)카본나노텍에서, Fe 촉매를 사용하여 열 화학기상증착 법으로 제조한, 평균 직경은 10~20nm이고 평균 길이는 5 μ m multi-wall 타입의 carbon nano tube이다. CNT상대전극의 제조방법은 그림 2에 나타내었다. CNT powder, D.I water(deionized water), CMC(carboxymethylcellulose)를 목표 조성비에 따라 칭량한 후 혼합하여 paste를 만들었다. 혼합된 paste를 ball-milling기를 이용하여 24시간 혼합시켜 균일한 상태의 paste로 제조하였다. 이렇게 제조된 paste를 이용, $SnO_2:F$ 기판위에 9mm×9mm 크기로 doctor blade법으로 프린팅 하고, 70°C에서 건조시켜 20~25 μ m 두께의 막을 형성시켰다.

그림 3은 본 실험에서 사용된 CNT와 이를 이용하여 제조된 상대전극막의 표면형상을 보여주고 있다.

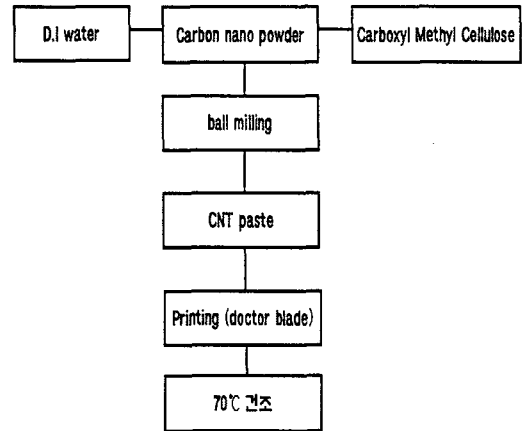
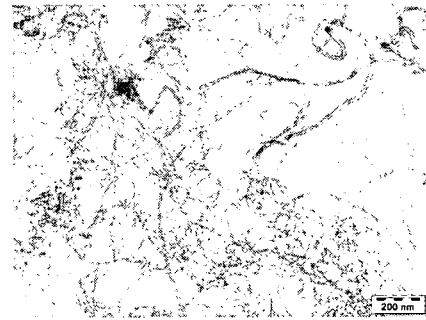
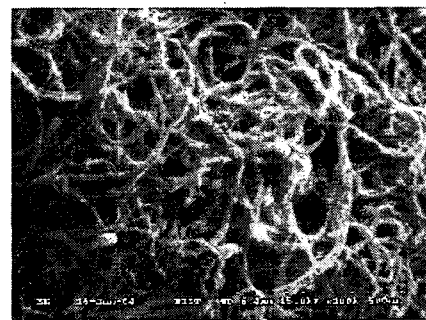


그림 2 . CNT 상대전극 제조 공정도
Fig. 2. The schematic diagram of experimental processes used in this work.



(a)



(b)

그림 3. 탄소나노튜브 분말의 TEM 사진(a) 및 doctor-blade법에 의해 제조된 CNT 상대전극 막의 표면형상을 보여주는 FE-SEM 사진(b).

Fig. 3. TEM image of carbon nanotube powder(a) and FE-SEM photograph showing the surface morphology of CNT film prepared by the doctor-blade method (b).

2.3 CNT 상대전극 특성 측정

위의 방법으로 제조된 CNT 상대전극은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope), 4-point probe법, 단차측정기를 이용하여 상대전극의 표면상태, 면저항 및 CNT막 두께 측정을 하였다.

상대전극의 전기화학적 특성 측정을 위한 셀은 CNT 상대전극을 working-electrode로 하고, 이에 상대되는 전극으로 반대 측에 백금 전극을 놓고, 50 μ m의 간격을 둔 상태로 실링제 (solaronisSA, Amosil 4)를 사용하여 샌드위치형으로 집합하고, 두 전극의 사이에 있는 공간에 요오드 이온을 함유하고 있는 전해질을 주입 한 후 최종 밀봉하여 제작하였다.[그림. 4] 이 셀을 이용한 CNT의 전기화학적 특성 측정은 Galvanostat/Potentiostat를 이용하여 상온, 공기 중에서 Cyclic voltammogram(CV) 및 impedance spectroscopy를 사용하여 이루어졌다.

또한 CNT 상대전극이 태양전지의 효율 및 특성에 미치는 영향은 직접 염료감응형 태양전지를 제조하고, monochromator와 Keithley 2400 source meter를 이용하여, short-circuit photocurrent (Jsc), open-circuit voltage (Voc), fill-factor (FF) 등을 측정함으로써 조사하였다.

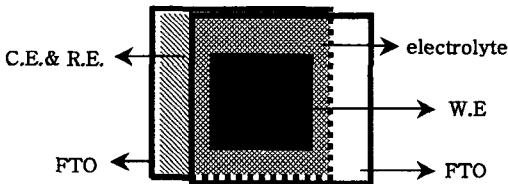


그림 4. 전기화학적 특성 측정용 샘플
Fig. 4. Structure of sample for measurement

3. 결과 및 고찰

그림 5에 CNT전극막과 백금전극막의 CV 특성 측정 결과를 나타내었다. CV 곡선에서 전극반응의 속도는 곧 전류의 세기를 나타내며, J-V 면적은 총 반응량을 의미하는데 그림 5로부터 CNT 전극막의 전체 전류밀도가 높고 백금 전극 막의 반응량 보다 2배 이상으로, 전체적인 촉매특성이 우월하게 나타남을 알 수 있다.

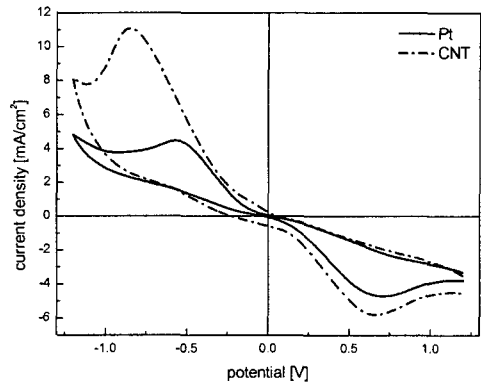


그림 5. CNT 및 Pt 전극에 대한 CV 측정 결과
Fig. 5. Cyclic voltammogram of Pt and CNT. scan rate was 100mV/s

그림 6은 CNT전극막과 백금전극막의 impedance spectroscopy를 보여주며, CNT 전극의 경우 Pt 전극에 비해 계면에서의 복합저항이 약 1/5 정도로 작아서 촉매 반응에 대한 저항이 작고, 전자전달이 쉽게 일어남을 예측할 수 있다.

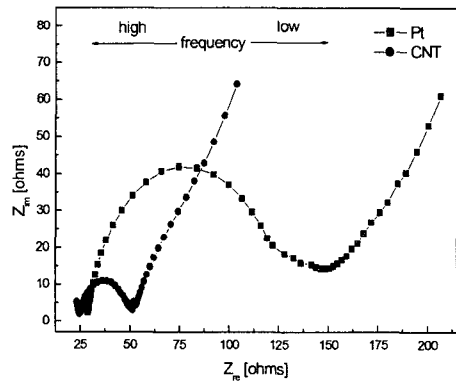
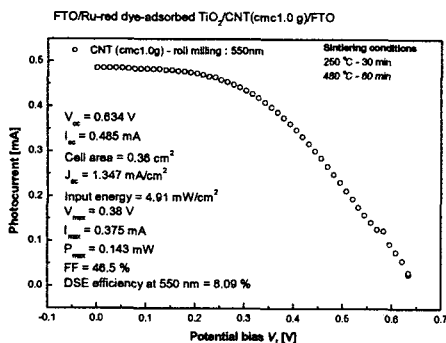


그림 6. CNT 및 Pt 전극의 임피던스 측정 결과
Fig. 6. Impedance spectrum of Pt and CNT electrode

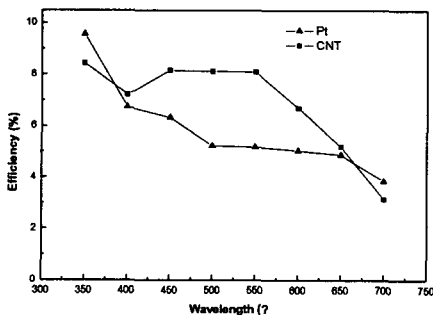
그림 7의 (a)는 CNT 상대전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 550nm 파장에서의 J-V 특성이며, 그림 7의 (b)는 백금상대전극 막과 CNT 상대전극 막을 이용하여 제조된 태양전지의 파장별 효율 변화를 보여 주고 있다. CV와 impedance

spectroscopy 측정 결과에서 예측된 바와 같이 CNT 상대전극 염료감응형 태양전지의 경우가 백금 상대전극을 이용한 태양전지에 비해 전반적으로 높은 효율을 나타내고 있다. 이는 CNT가 실타래처럼 엉켜있는 전극의 경우 전해질과의 접촉 면적이 월등히 넓고 CNT 자체저항 또한 약 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 작아 뛰어난 전도도를 나타내기 때문인 것으로 판단되어진다.

이상으로부터, 탄소 나노튜브가 염료감응형 태양전지의 상대전극으로서 충분히 가능성 있는 재료라고 사료되어진다.



(a)



(b)

그림 7. CNT 상대전극을 이용하여 제조된 태양전지에 대한 550nm에서의 I-V 특성 및 백금 상대전극 과 CNT 상대전극을 이용하여 제조된 태양전지에 대한 파장별 효율 특성.

Fig. 7. I-V characteristics in 500nm monochromatic light (a), and the variation of efficiency of DSSC using Pt electrode and CNT electrode with wavelength (b).

4. 결론

염료감응형 태양전지의 상대전극으로 탄소나노튜브 전극을 제조 하여 Pt 상대전극의 특성과 비교하여 탄소나노튜브의 상대전극으로서의 가능성을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CV와 Impedance spectroscopy 측정결과 CNT 상대전극막이 Pt 상대전극막 보다 우수한 반응특성을 나타냄을 알 수 있다.
2. 또한 CNT 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지의 효율특성이 Pt 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지 보다 전반적으로 높은 효율을 나타냄을 확인 할 수 있었다.
3. 위의 특성에 따라 탄소나노튜브의 염료감응형 태양전지 상대전극으로서의 가능성이 확인되어졌다.

참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] J. Wienke, J.M. Kroon, P.M. Sommeling, R. Kinderman, R. Kinderman, M. Spath, J.A.M. van Roosmalen, W.C. Sinke, "Effct of TiO_2 -electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dye-sensitized solar cells(nc-DSC)"
- [3] 백운기, 박문수, "전기화학" p.59~202.
- [4] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 이대열 "염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로서의 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료논문집 Vol.17 No. 10, p.1090. 2004
- [5] John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy, and Maria Gamboa-Aldeco, "Modern Electrochemisty", KA/PP, Vol. 2A, pp.1127-1139, 2000
- [6] C.G .Hu, W.l. Wang, S.X. Wang, W.Zhu, Y.Li "Investigation on electrochemical properties of carbon nanotubes",Diamond and Related Materials 12 p.1295~1299. 2003