

탄소나노튜브 상대전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 초기안정성 연구

구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성  
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Study on Initial Stability of Dye-sensitized Solar Cell with Carbon Nanotube Counter Electrode

Bo-Kun Koo, Dong-Yoon Lee, Hyun-Ju Kim, Won-Jae Lee and Jae-Sung Song  
Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract** - 염료감응형 태양전지에 대한 연구 분야에서 다공질 산화물 전극이나 염료 및 전해질 연구에 비해, 상대전극에 대한 연구는 상대적으로 미비한 상태이다. 또한 일반적으로 사용되고 있는 고가의 백금 상대전극을 대체하면서도, 촉매 특성이 우수한 새로운 상대전극에 대한 연구의 필요성이 요구된다. 본 연구에서는 우수한 신소재로서 높은 전기전도도 및 전자방출 특성 그리고 높은 표면적을 지니고 있어 전자기기 분야의 다방면에 이용되고 있으며, 최근 대량생산 기술의 개발에 따라 가격이 급격히 하락하고 있는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 이용하여 상대전극을 제조하였다. 이 탄소나노튜브 상대전극을 이용하여 단위 셀을 만들고, 유사 태양광 하에서의 전지의 광전 특성을 측정하였다. 이를 바탕으로 탄소나노튜브 상대전극이 염료감응형 태양전지의 특성 및 수명 안정화에 미치는 영향을 백금 상대전극의 광전 특성과 비교하여 탄소나노튜브의 상대전극으로써의 가능성을 제시하였다.

2. 본 론

2.1 염료감응형 태양전지의 구성

그림1은 본 실험에서 제조되어진 DSSC의 구조이다. TiO<sub>2</sub> 전극막은 Degussa AG사의 P25 TiO<sub>2</sub> 나노분말과  $\alpha$ -terpineol을 사용하여 유계 paste를 제조하여 SnO<sub>2</sub>:F 기판위에 6mm×6mm 크기로 스크린 프린팅 한 후 480℃ 1시간 소결하여 제조하였다. 스크린 프린팅으로 제조된 나노다공성 TiO<sub>2</sub> 전극막을 Ru계(N3) 광감응형 염료에 24시간 침지시켜 염료를 흡착시켰다. 상대전극막은 SnO<sub>2</sub>:F 기판 위에 CNT paste를 doctor-blade법으로 코팅시켜 제조하였다. 이렇게 제조되어진 두개의 기판을 샌드위치 형으로 조합하고, 두 기판사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 Solaronix SA(Amosil 4) 접착제로 밀봉하여 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다.

1. 서 론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)는 나노 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다.

본 연구 팀에서는 염료감응형 태양전지 분야에서 상대전극으로 연구 결과가 미비한 상대전극부에 대한 연구를 착수하였다. 염료감응형 태양전지의 상대전극은 외부전극을 통해 전자를 전달받아서, 액체 전해질과 접촉하고 있는 계면에서의 redox반응을 통해 전해질 내의 요오드 이온에 전자를 전달하는 역할을 담당하고 있다. 이에 따라, 상대전극은 표면에서 요오드 이온의 redox 반응이 발생하여야 하고, redox couple의 환원 시 낮은 전압을 유지해 주며, 전해질과 반응하여 열화 되지 않아야 한다. 또한 높은 비표면적과 높은 전기전도도를 지니고 있어야 한다.

본 연구팀에서는 근래에 대량 생산 기술 개발에 따라 생산 가격이 급격히 하락하고 있으며, 10<sup>4</sup>Ωcm 정도의 높은 전기전도도와 높은 비표면적을 가지며 뛰어난 전자방출 특성을 지니고 있는 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)를 이용하여 상대전극을 제조하였다.

또한 CNT 전극막을 이용하여 단위 셀 태양전지를 만들어 유사태양광 하에서의 전지의 광전 특성을 측정하여 CNT 전극막이 태양전지의 광전변환 효율 및 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 바탕으로 탄소나노튜브 상대전극이 염료감응형 태양전지의 특성 및 수명 안정화에 미치는 영향을 백금 상대전극의 광전 특성과 비교하여 탄소나노튜브의 상대전극으로써의 가능성을 제시하였다.

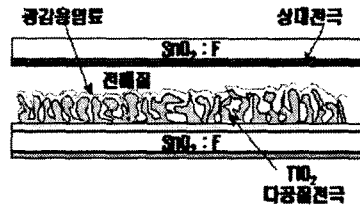


그림 1. 염료감응형 태양전지의 구조.  
Fig. 1. Structure of dye sensitized solar cell.

2.2. CNT 상대전극의 제조

본 실험에서 사용된 CNT powder는 (주)카본나노텍에서, Fe 촉매를 사용하여 열 화학기상증착 법으로 제조한, 평균 직경은 10-20nm이고 평균 길이는 5μm multi-wall 타입의 carbon nano tube이다. 표1에서본 실험에 사용된 CNT powder의 특성을 나타내었다.

그림2는 CNT상대전극의 제조방법을 보여주고 있다. CNT powder, DI water, CMC를 칭량한 후 혼합하여 ball-milling기를 이용하여 24시간 혼합시켜 균일한 상태의 paste로 제조하였다. 이렇게 제조된 paste를 이용, SnO<sub>2</sub>:F 기판위에 9mm×9mm 크기로 doctor blade법으로 프린팅 하여 20~25μm 두께의 막을 형성시켰다.

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

표 1. 본 실험에 사용된 CNT powder의 특성

Table 1. Specific properties of Carbon Nano Tube Powder used in this work.

powder	type	diameter	length	surface area	bulk density
CNT	multi-wall	10~20nm	~5 $\mu$ m	100~700 $\mu$ g	0.08~0.15 $\mu$ g/ $\mu$

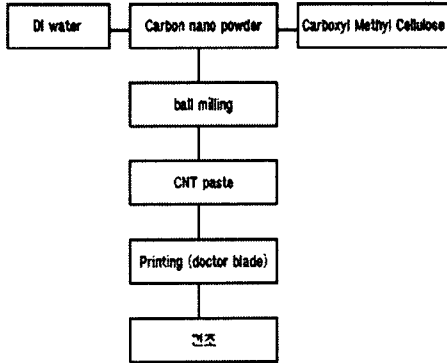


그림 2. CNT 상대전극 제조 공정도

Fig. 2. The schematic diagram of experimental processes used for the manufacturing of CNT electrode

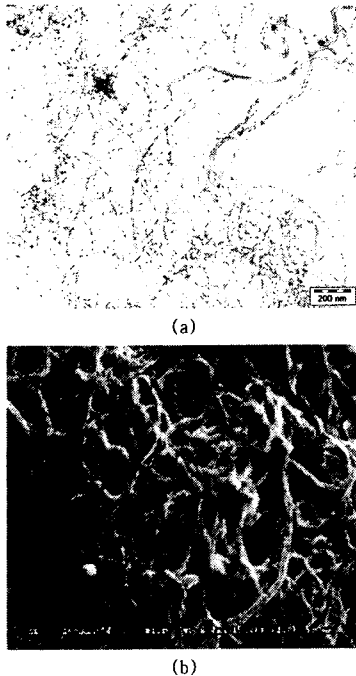


그림 3. 탄소나노튜브 분말의 TEM 사진(a) 및 doctor-blade법에 의해 제조된 CNT 상대전극 막의 표면형상을 보여주는 FE-SEM 사진(b).

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 결과 및 고찰

그림 3(a)에서 보는 것과 같이, 사용된 CNT의 평균 직경은 약 20nm이하이고 평균 길이는 약 5 $\mu$ m이하이다.

이러한 초기 분말을 사용하여 제조된 막의 형상을 그림 3(b)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, CNT를 이용하여 전극막을 형성함으로써 전해질과 접촉할 수 있는 반응면적이 일반적으로 사용되는 금속 재료에 비해 매우 넓음을 알 수 있다. 또한, CNT 자체저항이 약  $10^{-4} \Omega \cdot \mu$ 로 전도성이 매우 좋고, 막 제조 후 4-point probe를 이용하여 측정된 면저항 또한 약  $10 \Omega/\square$ 으로, 기판으로 사용된 투명전극과 유사하여 전극재료로서 손색이 없음을 확인하였다.

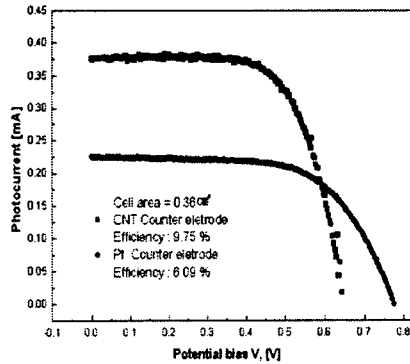


그림 4. 백금 상대전극과 CNT 상대전극을 이용하여 제조된 태양전지의 I-V 특성.

Fig. 4. I-V characteristics of DSSCs using Pt electrode and CNT electrode.

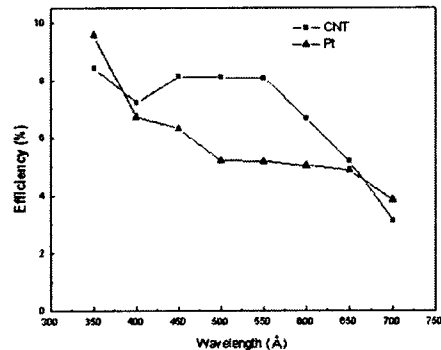


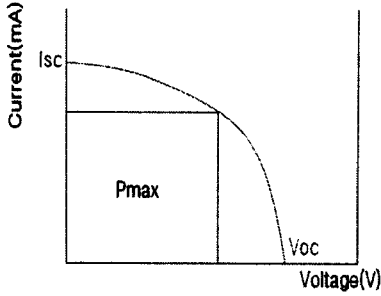
그림 5. 백금 상대전극 과 CNT 상대전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지에 대한 파장별 효율 특성.

Fig. 5. Variation of efficiency of DSSCs using Pt electrode and CNT electrode with wavelength.

그림 4는 백금상대전극과 CNT 상대전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 I-V특성이다.

그림 5는 백금상대전극 막과 CNT 상대전극 막을 이용하여 제조된 태양전지의 파장별 효율 변화를 보여주고 있다.

CNT 상대전극 염료감응형 태양전지의 경우가 백금 상대전극을 이용한 태양전지에 비해 전반적으로 높은 효율을 나타내고 있다. 이는 CNT가 실라래처럼 엉켜있는 전극의 경우 전해질과의 접촉 면적이 월등히 넓고 CNT가 뛰어난 전도도를 나타내기 때문인 것으로 판단되어진다.



$$FF = \frac{(IV)_{\max}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{P_{\max}}{V_{OC} I_{SC}}$$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}}$$

$P_{\max}$  : 태양전지의 최대출력,

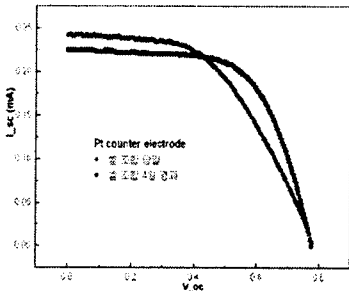
$P_{in}$  : 태양전지의 최대입력

$\eta$  : 광전변환 효율

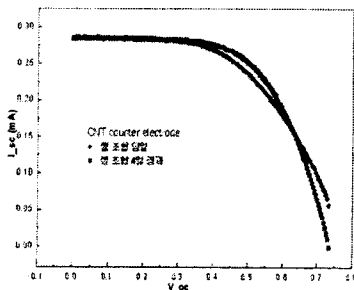
그림 6. 염료감응형 태양전지의 I-V 특성 곡선으로부터 광 특성 평가

염료감응형 태양전지의 특성을 정량적으로 평가하는 변수에는 open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), Short-circuit current ( $I_{sc}$ ) 그리고 Fill Factor (FF)가 있고, 이들 값으로부터 염료감응형 태양전지의 효율을 계산한다.

그림 6에 염료감응형 태양전지의 광전특성 평가와 광전변환 효율 계산 식을 나타내었다.



(a)



(b)

그림 7. 백금(a) 과 CNT 상대전극(b)을 갖는 염료감응형 태양전지의 초기 I-V 특성 변화

Fig. 7. I-V variation on characteristics of DSSCs having Pt and CNT counter electrodes in initial stage

그림 7는 백금상대전극과 CNT 상대전극을 갖는 염료감응형 태양전지의 조합 후 4일 경과된 시점에서의 I-V 특성이다. 그림7 (a)에서 보는 바와 같이, 조합 후 4일 경과된 시점에서, 백금 상대전극을 갖는 염료감응형 태양전지는 조합 당일에 비해 FF 값은 좋아지나  $I_{sc}$  값이 떨어진다. 반면 그림7 (b)의 CNT 상대전극을 갖는 염료감응형 태양전지는  $I_{sc}$  값이 떨어지지 않았고, 작은 값이지만 FF값이 좋아졌음을 볼 수 있다. 이는 백금 상대전극을 갖는 전지에 비해 CNT 상대전극을 갖는 전지가 안정화 되어 있음을 뜻한다.

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

### 3. 결 론

본 연구에서는 높은 전도도 및 비표면적을 가지며, 최근에 생산 가격이 급격히 하락하고 있는 탄소나노튜브로 상대전극을 제조한 뒤, CNT 상대전극을 갖는 염료감응형 태양 전지의 광전특성을, Pt 상대전극을 갖는 전지의 광전 특성 과 비교하여 탄소나노튜브의 상대전극으로서의 가능성을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CNT 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지의 효율특성이 Pt 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지 보다 전반적으로 높은 효율을 나타냄을 확인 할 수 있었다.
2. CNT 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지의 광전특성이 Pt 상대전극막을 이용한 염료감응형 태양전지의 광전특성 보다 초기 안정화 면에서도 뛰어 남을 알 수 있다.
3. 위의 특성에 따라 탄소나노튜브가 염료감응형 태양전지 상대전극으로서의 가능성이 확인되어졌다.

### [참 고 문 헌]

- [1] J. Wienke, J.M. Kroon, P.M. Sommeling, R. Kinderman, R. Kinderman, M. Spath, J.A.M. van Roosmalen, W.C. Sinke, "Effect of  $TiO_2$ -electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dye-sensitized solar cells(nc-DSC)"
- [2] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 이대열 "염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로서의 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료논문집 Vol.17 No. 10, p.1090. 2004
- [3] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [4] B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, W. J. Lee, and J. S. Song, "Comparison of efficiency between dye-sensitized solar cells with Pt counter electrodes manufacture by different methods", Proceeding of the KIEEME Annual Conference 2004, p. 385, 2004.