

카본나노튜브 상대전극을 가지는 염료감응형 태양전지의 광전특성

구 보근¹⁾, 이 동윤¹⁾, 김 현주¹⁾, 이 원재¹⁾, 송 재성¹⁾,
Easwaramoorthi Ramasamy¹⁾, 서 선희¹⁾, 김 선재²⁾

Photo-Electric Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells with Carbon Nano Tube Counter Electrode

Bo-Kun Koo, Dong-Yoon Lee, Hyun-Ju Kim, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song,
Easwaramoorthi Ramasamy, seon-hee seo and Sun-Jae Kim

Key words : Dye-Sensitized Solar Cell(염료감응형태양전지), Counter Electrode(상대전극), Carbon Nano Tube(카본나노튜브)

Abstract : 탄소나노튜브는 화학적 안정성 과 고전도성을 갖는 동시에 높은 비표면적을 지니고 있다. 이와 같은 특징으로 염료감응형태양전지의 상대전극으로 사용 가능성이 기대되어 지고 있으나, 아직 성공적인 연구가 발표되고 있지 않다. 많은 연구자들이 CNT 자체만으로 원하는 효과를 얻지 못하고 있기 때문에, CNT 조작(가공)을 통해 CNT 특성을 올리고자 노력하였다. 그러나 본 연구에서, 가공하지 않은 CNT powder를 이용하여 paste를 제조하고 doctro-blade법으로 코팅하여 CNT counter electrode를 제조하여 DSSC의 상대전극으로써의 적용 가능성을 조사 해 보았다. 제조된 CNT counter electrode에 대한 CNT 자체만의 전기화학적 특성을 측정하였다. 그리고 DSSC에 직접 적용하여 전지의 광전특성을 측정하였다. 그 결과 탄소나노튜브의 고전도성 특성과 넓은 비표면적 특성에 의해 상대전극의 전해질/전극계면에서의 전해질의 산화환원 반응에 대한 촉매 작용을 향상시키고, 상대전극 표면에서의 전자전달 속도를 높여 염료 감응형 태양전지의 효율을 높이는 것으로 확인되어졌다.

1. 서 론

탄소나노튜브 (carbon nano-tube, CNT)는 탄소로 구성되어 있는 속이 빈 튜브모양의 구조체로 직경의 크기가 수 내지 수십 나노미터이다. 직경이 수 나노미터의 크기가 되면 원주방향으로 움직이는 전자의 운동이 제한을 받게 되고 따라서 물리에서 말하는 저차원 양자현상이 나타나게 된다. 이 양자현상은 또 튜브의 축에 대해 감긴 형태(chirality)에 따라 아주 다르게 나타나 금속이나 반도체성질을 띠기도 한다. 이러한 성질은 탄소나노튜브에만 나타나는 특이한 현상으로 탄소나노튜브의 다양한 응용성의 요인이기도하다. CNT는 그 형태로부터 만들어지는 그물구조와 CNT 사이의 넓은 공간들은 전자의 빠른 흐름을 유도하고 촉매효율을 최대화 시키는 데 큰 효과가 있으며, 화학적 안정성과 고전도성을 갖는 동시에 높은 비표면적을 지니고 있다.⁽¹⁾ 이러한 CNT의 특성 및 이

점을 최대한 이용할 수 있는 여러 가지 분야 중 하나가, 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)의 상대전극 분야이다.

DSSC는 투명전극, 나노 다공질 TiO₂ 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어져 전기화학적 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양 전지이다.⁽²⁾ 태양광이 전지에 조사되면, 우선 다공질 TiO₂ 전극막 (n-type 산화물반도체)에 흡착되어 있는 광감응형 염료가 빛을 흡수하여, 여기된 전자를 방출한다. 이 여기전자들은 n-type 산화물물반도체인 TiO₂의 전도대로 이동되어 TiO₂와 접합하고 있는 투명전극을 통해 외부회로로 전달된다. 그리고 염료에서 전

1) 한국전기연구원 재료응용연구단
E-mail : bps9@keri.re.kr
Tel : (055)280-2524 Fax : (055)280-1590
2) 세종대학교 나노공학과
E-mail : sjkim1@sejong.ac.kr
Tel : (02)3408-3780 Fax : (02)3408-3912

자가 빠져나간 전자공공은 전해질 속의 요오드 이온에 의해 채워지며, 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 redox 반응에 의해 전자를 획득한다. 이에 따라 DSSC의 상대전극은 양호한 redox 반응 촉매이어야 하고, 전해질과 반응하여 열화 되지 않아야 한다. 또한, redox couple의 환원 시 낮은 전압을 유지해 주고, 높은 전기전도도를 지니고 있어야 한다.

본 연구에서는 DSSC의 상대전극에 CNT를 적용하기 위해, 가공하지 않은 CNT powder를 이용하여 paste를 제조하고 SnO₂:F 도전성 유리 기판 위에 코팅하여 막상으로 CNT counter electrode를 제조하였다. 그리고 DSSC에 직접 적용하여 전지의 광전특성을 측정하였다. 또한 제조된 CNT 상대전극에 대한 CNT 자체만의 전기화학적특성을 측정 하였다.

2. 실험 방법

2.1 CNT 상대전극 제조

CNT전극 막을 제조하기 위한, CNT 분말은 Fe 촉매를 사용하여 열화학기상증착 법으로 제조하였다. 평균 직경은 10~20nm, 평균 길이는 5 μ m, surface area가 100~700m²/g 인 multi-wall 형태의 CNT 이다.

용매, deionized water (D.I water)에 바인더, carboxymethylcellulose (CMC)를 용해시킨후, CMC 혼합 용액에 CNT 분말을 ZrO₂ ball과 함께 넣어 72시간 볼밀링 법으로 혼합하여 CNT 페이스트를 제조 하였다. CNT 페이스트의 적정 비를 결정하기 위한 조건으로는 페이스트와 기판과의 접착력, CNT 전극막의 표면저항 등이 있다. 이러한 조건을 고려하여 결정된 CNT 분말, D.I water, CMC의 최적 무게 비는 8: 91: 1 이다. 제조된 paste를 이용하여 SnO₂:F 기판위에 6mm x 6mm 크기로 doctor blade법으로 프린팅하였으며, 230 $^{\circ}$ C에서 열처리시켜 CNT 전극막을 제조하였다. 그림 1은 CNT 전극의 제조 순서를 나타낸 것이다.⁽³⁾

2.2 CNT 상대전극 특성 측정

제조된 CNT전극의 표면과 단면은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)로 관찰하였다. 그림 2는 본 연구에서 제조되어진 CNT 전극막의 표면현상이다.

또한 제조된 CNT counter electrode에 대한 전기화학적특성을 하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 보조 전극 및 기준전극으로는 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링 장비 (SHIMADZU)를 이용하여 Pt 막을 제조하여 사용하였다. 스퍼터링 조건은, 타겟은 직경 4" 의 Pt를 사용하였으며, 초기 진공도 1 \times 10⁻⁶ torr 이

하였고, 작업 중 진공도와 방전전력은 각각 3 \times 10⁻³ torr 와 150W로 고정시켰으며, 가스는 Ar으로 50 sccm 이었다. 전기화학적 특성 측정을 위해 작업전극(CNT 전극)과 보조전극(Pt 막)을 실링제(solaronics SA, Amosil 4)를 사용하여 샌드위치형으로 접합하고 요오드 이온을 함유하고 있는 전해질 주입 후 최종 밀봉하여 측정용 샘플을 준비하였다. 사용된 전해질은 염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로 적용을 위해 선택된 것이다. Cyclic-voltammetry (C-V) 및 impedance spectroscopy 등의 전기화학적 특성은 일반적으로 잘 알려진 3-전극 시스템인 potentiogalvanostat (EG&G 273A)와 lock-in amplifier (EG&G 5210)를 사용하여 측정하였다. 모든 측정은 상온, 공기 중에서 이루어졌다.

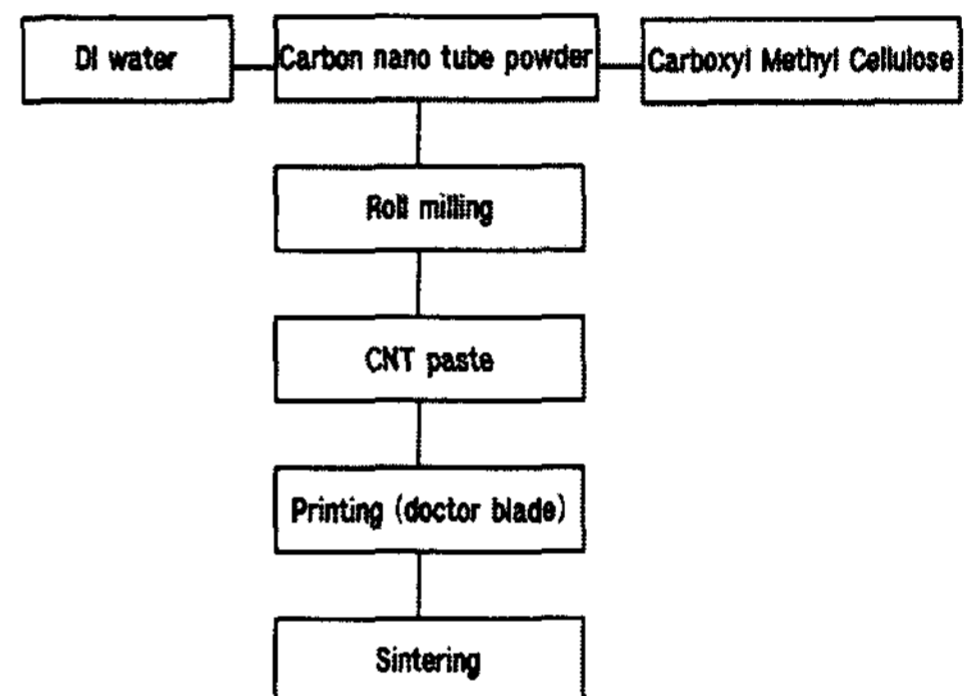


Fig. 1 CNT 상대전극 제조 공정도

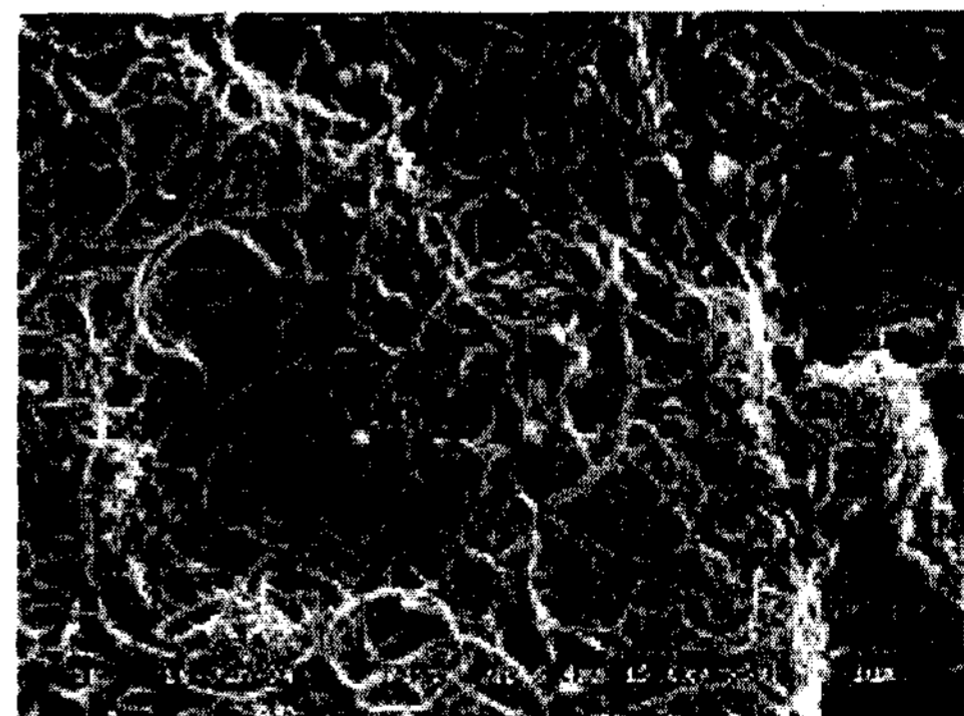


Fig. 2 CNT 상대전극막의 표면 형상

2.3 CNT 상대전극을 가지는 DSSC 단위셀 제조

CNT 상대전극을 가지는 DSSC의 광전 특성을 측정하기 위해, CNT 상대전극을 가지는 DSSC 단위셀을 제조하였다. DSSC의 광전극(TiO₂전극)은 solaronix사의 TiO₂ 유계 paste를 이용하여 SnO₂:F 기판위에 6mmx6mm 크기로 doctor-blade 법으로 프린

팅 한 후 480°C 1시간 소결하여 제조하였다. 제조된 나노다공성 TiO₂전극막을 Ru계(N3) 광감응형 염료에 24시간 침지 시켜 염료를 흡착시켰다. 염료 흡착된 TiO₂전극과 CNT상대전극을 샌드위치 형으로 조합시켜 hat melt(surlyn)을 이용하여 봉합하고 전해질을 주입하여 단위 셀 DSSC를 만들었다.

제조된 단위셀을 유사태양광 조사 장치를 이용 표준 global AM 1.5조건(100mW/cm²)에서 short-circuit photocurrent (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill-factor (FF) 등을 측정함으로써 CNT 상대전극을 가지는 DSSC의 광전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

CNT 전극막을 Pt 보조전극과 접합하여 전기화학적 특성 측정용 셀을 제조한 후 C-V 거동특성 및 임피던스 스펙트럼을 측정하고 분석하였다. CNT 상대전극 특성을 본 연구실에서 선행 연구된 Pt전극과 비교 분석하였다. 이 샘플의 작업전극과 전해질 사이에서 일어나는 전극반응은 $I_3 + 2e \rightarrow 3I^-$ 로서, C-V특성 곡선으로부터 환원 반응에 대한 정보를 얻고자한다. 그림3은 100 mV/s의 주사속도로 측정된 CNT의 C-V 곡선으로, Pt의 결과와 함께 나타내었다. 그림에서 전극반응의 속도는 곧 전류의 세기를 나타내며, J-V 곡, peak의 내부 면적은 총 반응량을 의미한다. 이러한 CNT의 결과는 그림에서 보는 것과 같이 DSSC의 상대전극으로 가장 많이 사용되어지는 Pt 보다 태양전지의 상대전극으로서의 촉매 및 전극 특성이 월등히 좋게 나타남을 확인할 수 있다.⁽⁴⁾

그림 4은 CNT전극막과 백금전극막의 impedance spectroscopy를 보여주는 것으로써 이를 통해 CNT 전극과 전해질사이의 계면 특성을 알 수 있다. CNT 전극의 경우 Pt 전극에 비해 계면에서의 복합저항이 약 1/5 정도로 작아서 촉매 반응에 대한 저항이 작고, 전자전달이 쉽게 일어남을 예측할 수 있다.

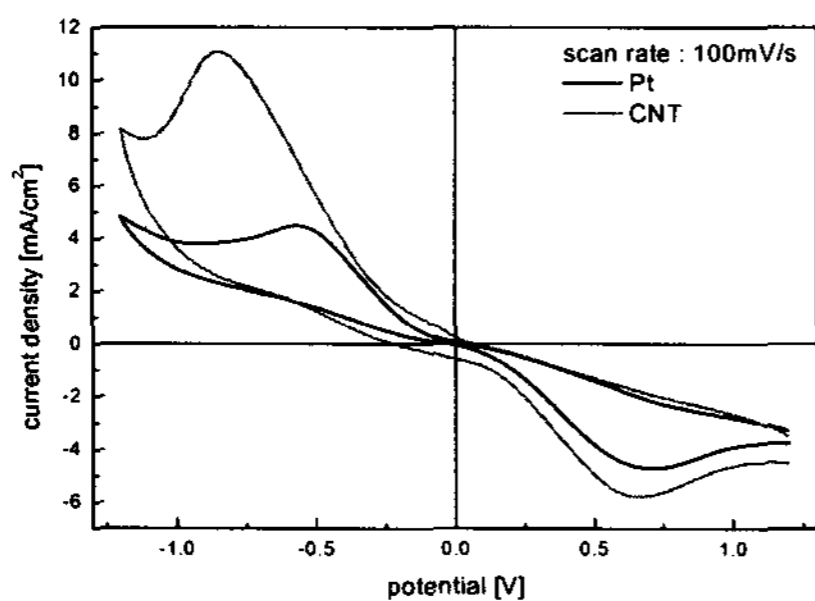


Fig. 3 CNT 및 Pt 전극에 대한 CV 측정결과

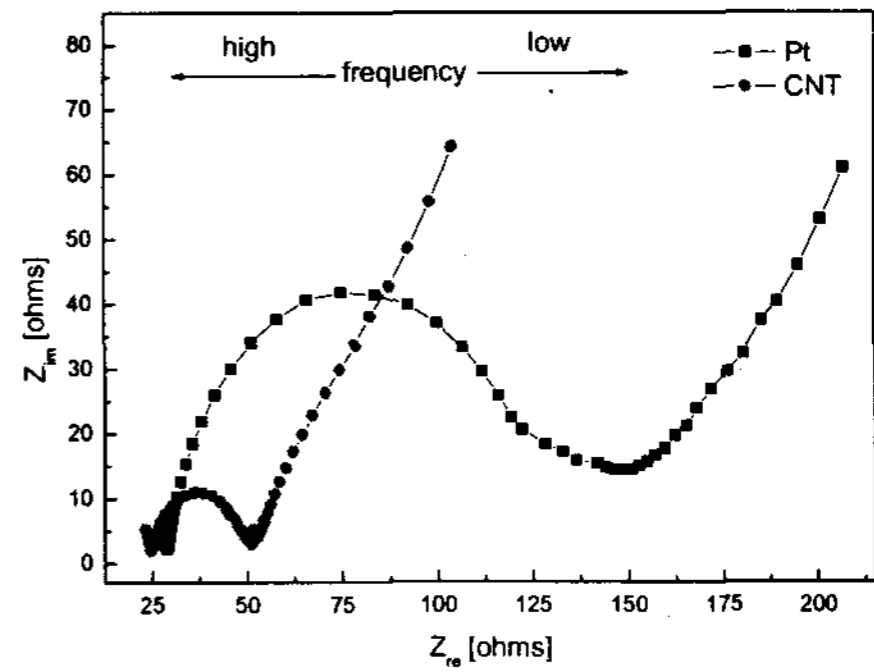


Fig. 4 CNT 및 Pt 전극의 DC 바이어스 전압에서의 Nyquist plots

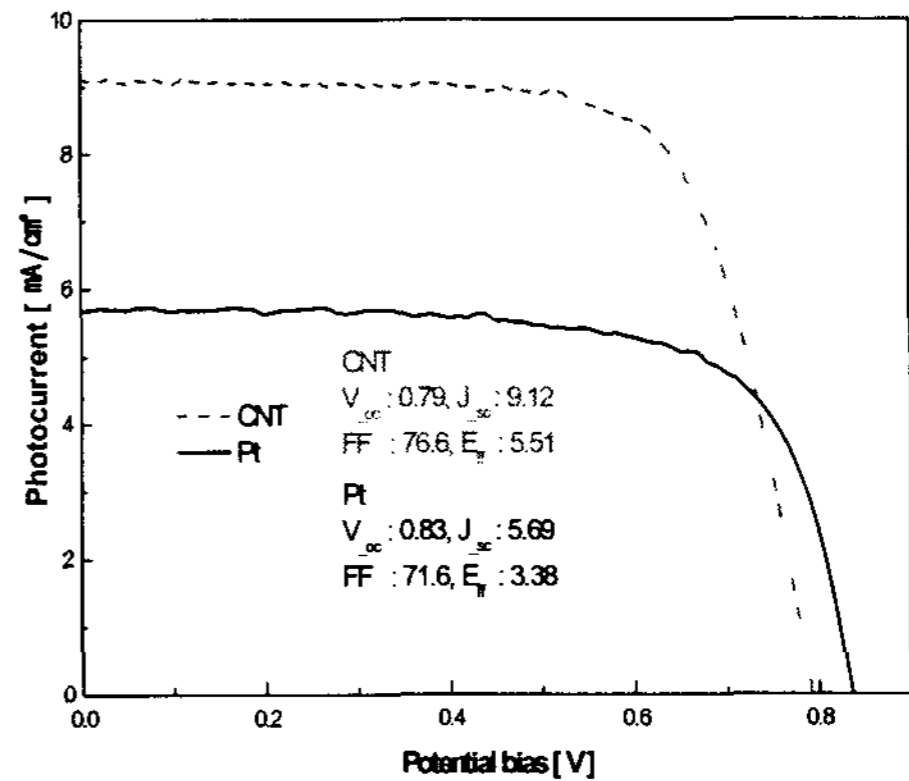


Fig. 5 CNT 상대전극을 가지는 DSSC의 I-V 특성 곡선

그림5는 CNT 상대전극을 가지는 DSSC 단위셀을 유사태양광 조사 장치를 이용하여 short-circuit photocurrent (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill-factor (FF) 등의 광전특성을 측정한 것이다. 본 연구실에서 제조된 CNT 상대전극을 가지는 DSSC의 단위 셀 광전효율은 5.51%이었다. 또한 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 넓어, 전해질/전극계면에서의 전해질의 산화환원 반응에 대한 촉매 작용을 향상시키고, 상대전극 표면에서의 전자전달 속도를 높여 염료감응형 태양전지의 효율을 높이는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT의 화학적 안정성, 고전도성과 높은 비표면적 특징에 착안하여, CNT를 염료감응형 태양전지의 상대전극 적용 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 측정결과 CNT 전극막이 Pt 전극막에 비해, 전해질의 환원 반응 특성이 우수함을 알 수 있다.

2. impedance spectroscopy 측정결과를 통해 CNT 전극과 전해질사이의 계면에서, CNT 전극의 경우 Pt 전극에 비해 계면에서의 복합저항이 작아 촉매 반응에 대한 저항이 작고, 전자전달이 쉽게 일어남을 알 수 있다.

3. 본 연구에서, 상대전극부 만 각각 CNT 상대전극과 Pt 전극으로 다르게 제조되어진 DSSC의 광전 특성 비교 시, CNT 상대전극을 가지는 단위 셀의 J_{sc} 와 fill-factor 값이 Pt 상대전극을 가지는 단위 셀에 비해 높은 값을 나타냈다.

4. Pt 상대전극에 비해 CNT 상대전극의 높은 J_{sc} 와 fill-factor 값은 광전효율의 상승으로 나타났다.

5. 따라서, 본 연구결과 CNT가 현재 전극재료로서 널리 사용 중인 Pt에 비해 전기화학적 특성이 떨어지지 않으므로, 태양전지의 상대전극 재료로서 충분히 적용가능성 있는 재료라고 생각되어진다.

References

- [1] 이영희, 2005, "탄소나노튜브의 물성과 응용," The Korean Physical Society, Vol. 51, No. 2, pp. 84-144, 2005.
- [2] M. Grätzel, 2000, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells," Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [3] Bo-Kun Koo, Dong-Yoon Lee, Hyun-Ju Kim, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song, Hee-Jae Kim 2006, "seasoning effect of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes," J Electroceram 17, pp. 79-82 2006.
- [4] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 2005, "탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성", Trans.KIEE, Vol. 54C, No. 2, pp.139-143, 2005