

CNT 및 Pt를 상대전극으로 하는 DSSC의 직병렬연결에 관한 비교특성

김희제*, 김정훈*, 박성준*, 최진영*, 홍지태*, 이동윤*
부산대학교*, 한국전기연구원**

Comparative properties for a serial-parallel connection of DSSC with CNT and Pt counter electrodes

Hee-Je Kim*, Jeong-Hoon Kim*, Sung-Jun Park*, Jin-Young Choi*, Ji-Tae Hong*, Dong-Yoon Lee**
Pusan National University*, K.E.R.I.**

Abstract - Carbon nanotube(CNT) materials are expected a stable current collector without the phenomena such as oxidizing and melting of grid by redox electrolyte and with low cost. In this paper, two types of dye-sensitized solar cells(DSSCs) with Pt and CNT as a counter electrode were fabricated, then the energy conversion efficiency characteristics were investigated. The main purpose of this study is to find out the possibility of CNT material as cheap current collector of a large scale DSSC module. In addition, the Hall coefficient was measured by using FCM analysis.

1. 서 론

현대 사회는 지난 반세기 이상동안 화석연료의 과도한 소비로 인하여 온실효과, 환경오염 등 심각한 지구 환경 문제와 급격한 자원 고갈 문제에 직면해 있다.[1] 이러한 문제를 극복하고자 세계의 여러 연구자들은 태양광, 태양열, 풍력, 수소 에너지와 같은 재생가능하고 깨끗한 에너지를 개발하기 위해 노력하고 있다. 그 중에서 태양광 에너지는 지구로 연간 약 1×10^{18} kWh 에너지를 방사하는 무한한 잠재력을 가진 에너지원으로서 개발되고 있다.[2]

태양전지의 약 74%를 차지하고 있는 실리콘 태양전지는 고가의 제조단가로 인하여 태양전지의 상업화에 그 한계성을 보이고 있다. 이러한 태양전지의 한계성을 극복하기 위한 차세대 태양전지로서 염료감응형 태양전지 (DSSC, dye-sensitized solar cell)는 실리콘 태양전지의 20%에 불과한 제조단가와 11%의 높은 효율과 간단한 제조공정으로 주목을 받고 있다. 염료감응형 태양전지의 상업화를 위한 노력의 일환으로 DSSC의 구성요소를 보다 안정하고 값싼 물질로 대체하는 연구가 진행되고 있다.[3]

그 중에서도 상대전극은 전자전도성이 매우 높으며, 동시에 산화-환원쌍에 대한 환원 과전압이 낮아야 한다. 이러한 조건을 충족시키는 소재로는 백금(Pt)과 탄소가 대표적이다. 그러나 Pt은 장시간 요오드 전해액에 접촉할 경우 소량의 Pt이 산화용출되어 산화-환원쌍의 재생을 방해하는 단점을 보인다. 반면에 탄소는 경제적이며, 높은 전자전도도와 열안정성 그리고 우수한 촉매 특성 및 강한 내부식성을 지니고 있다.[4]

따라서, 본 연구에서는 현재 DSSC에서 사용되고 있는 Pt 상대전극을 값이 싸고 촉매 특성이 우수한 탄소나노튜브 (CNT, carbon nanotube) 상대전극으로 대체하였다. CNT 상대전극을 가지는 DSSC를 외부적으로 직병렬 연결하여 전류-전압 특성곡선으로 셀의 특성을 검토해 본 결과 직병렬 연결된 Pt 상대전극의 DSSC에 비해 우수한 셀의 특성을 가지는 것을 알았다. 더욱이 CNT가 DSSC의 전하수집자로서의 가능성이 있는지를 조사하기 위하여 FCM 분석법으로 Hall 계수를 측정하여 CNT의 전기적 특성을 검토해본 결과 우수한 전하 이동성을 가지는 것을 확인하였다. 또한, CNT 전하수집자를 DSSC에 적용하여 셀의 특성을 조사하여 값싸고 안정한 특성을 가지는 CNT가 금속 그리드를 대체하기 위한 재료로서 충분한 가능성이 있음을 확인하였다.

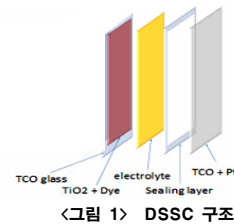
2. 본 론

2.1 염료감응형 태양전지(DSSC)의 제작

그림 1은 DSSC의 전체 제작 단면 구조를 보여주고 있다. 기본 제작공정은 염료가 흡착된 TiO₂ 나노입자 표면을 가지는 광전극과 촉매제로써 Pt 박막을 가지는 상대전극을 sealing layer를 이

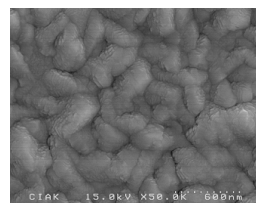
용하여 두 개의 전극을 붙인 뒤, 양쪽 전극의 sealing layer의 두께만큼의 간격 사이로 전해질을 주입한다. 주입한 전해질의 누수가 없도록 봉입을 하게 되면 기본적인 DSSC의 제작공정이 완료된다. 실험에 사용된 TiO₂는 solaronix사의 Ti-Nanoxide HT이며 닥터 블레이드(Doctor-blade)기법으로 50 μ m 두께로 페이스트를 프린팅 하였다. 준비된 각 시료는 450 $^{\circ}$ C에서 30분간 소성하여 3시간 동안 자연냉각하여 에탄올 방식으로 준비된 염료(Ruthenium계, N719)에 소성시킨 후, 시료를 30 $^{\circ}$ C에서 24시간 침지하여 염료를 흡착시킨다. 염료가 흡착된 TiO₂ 단분자층에 불순물을 제거하기 위하여 무수에탄올로 1시간 동안 세척하였다.

본 실험에 이용되는 Pt을 상대전극으로 하는 DSSC 제작과정에서는 Pt 전극은 압력 1×10^{-5} torr 및 5×10^{-3} torr에서 스퍼터링하여 F-doped SnO₂ 유리 위에 코팅하였으며, 전하수집자 역할을 하는 CNT는 직경 10~20nm, 길이 5 μ m의 다중벽 타입을 사용하였다. TCO 기판에 CNT 파우더를 증착시키기 위하여 CVD(chemical vapour deposition) 방법을 쓸 경우, FTO 기판의 열적 손상이 커져 닥터 블레이드 방법을 이용하였다. 이때 제작된 CNT 박막의 두께는 약 20~25 μ m이며, DSSC 단위셀의 유효 면적은 10mm \times 10mm(100mm²)이다.

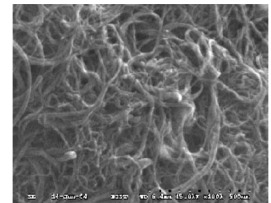


<그림 1> DSSC 구조

그림 2는 0.5 μ m 두께를 가지고, 표면저항이 약 5 Ω /□인 Pt 박막의 FE-SEM 이미지이다. 그림 3은 닥터 블레이드 방법에 의해 준비된 CNT 박막이며, CMC(carboxy methyl cellulose) 바인더로 결합된 직경 20nm의 CNT 구조를 보여 주고 있다. CNT의 저항율은 10^{-4} Ω m에 불과한 좋은 도전성을 가지고 있으며, 본 실험에 이용된 CNT 박막의 경우 10 Ω /□의 저항을 가진다. 이는 CNT가 DSSC의 좋은 도전성으로 인하여, DSSC의 상대전극으로 이용됨이 적절함을 나타낸다.



<그림 2> 백금 박막의 FE-SEM 이미지



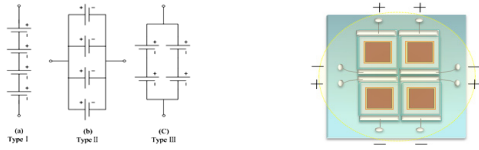
<그림 3> CNT 박막의 FE-SEM 이미지

2.2 Pt과 CNT를 상대전극으로 한 DSSC셀 간의 연결방법

그림 4에서 보여주듯이, 제작된 DSSC 각 단위셀 샘플들을 직렬연결, 병렬연결, 직병렬연결의 3가지 타입으로 나누어 실험하였다. (+)(-)는 DSSC의 전극을 뜻하며, 각 연결형태에 따라 4개의 DSSC를 연결하였음을 뜻한다. 따라서 Pt와 CNT를 상대적인 전하수집자로서 특성 우위를 비교하기 위해, Pt을 상대전극으로 한 4개의 DSSC와 CNT를 상대전극으로 한 4개의 DSSC를

각 연결형태에 따라 각각 따로 실험하였다.

그림 5는 측정을 하고자 한 단위셀들간의 외부 도선에 의해 연결된 모습을 보여주며, 그 단위셀들은 Xe 램프에 의해 빛이 조사될 때 5cm×5cm 유효면적(25cm²)에 입사하게 된다.



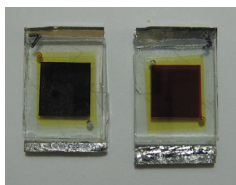
〈그림 4〉 DSSC의 단위 셀들간의 연결형태 (a) 직렬연결 (b) 병렬연결 (c) 직병렬연결

그림 5. 외부도선으로 연결된 단위 셀들간의 연결도

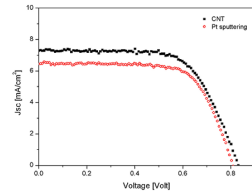
3. 실험 결과

3.1 CNT와 Pt를 상대전극으로 한 DSSC의 광전변환 특성

그림 6은 각각 CNT와 Pt를 상대전극으로 한 DSSC의 실제 모습 사진이고, 그림 7은 CNT와 Pt가 적용된 각 DSSC의 전류-전압 특성 그래프이다. AM 1.5의 조건하에 10mm×10mm의 유효 면적에서, 상대전극으로 CNT가 적용된 DSSC의 경우 약 3.92%의 에너지 변환효율을 갖는 반면, Pt의 경우는 3.62%에 그친다. 또한 CNT 상대전극 DSSC의 경우 Voc=8.32[V], Isc=7.29[mA]인 반면, Pt 상대전극 DSSC의 경우 개방전압(Voc)은 8.10[V], 단락전류(Isc)는 6.44[mA]임을 표 1에서 볼 수 있고, 이러한 특성은 CNT의 FE-SEM의 사진에서나 낮은 면저항을 고려할 때 충분히 예상할 수 있는 수치이다.



〈그림 6〉 CNT(왼쪽) 및 Pt(오른쪽) 상대전극의 DSSC



〈그림 7〉 CNT 및 Pt 상대전극 DSSC의 전류-전압 특성

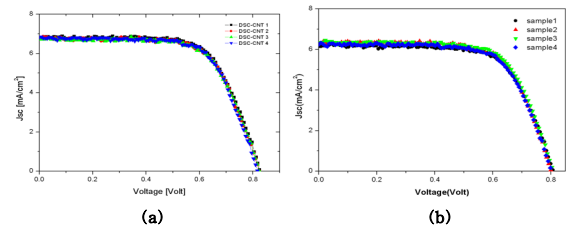
〈표 1〉 CNT 및 Pt 상대전극 DSSC의 전류 밀도-전압 변수간의 측정 수치

전류 밀도-전압간 변수	CNT 상대전극의 DSSC	Pt 상대전극의 DSSC
개방전압(Voc)	8.32 Volt	8.10 Volt
단락전류밀도(Jsc)	7.29 mA/cm ²	6.44 mA/cm ²
Fill factor	3.96 %	3.62 %
에너지 변환효율	66.2 %	68.4 %
유효면적	1 cm ²	1 cm ²

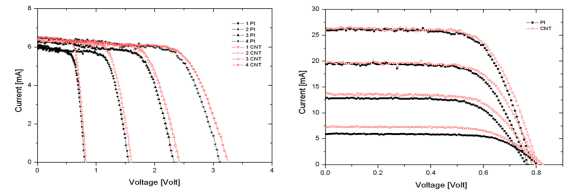
3.2 단위 DSSC셀의 연결형태에 따른 광전변환 특성

그림 8은 CNT 상대전극의 DSSC와 Pt 상대전극의 DSSC 각 샘플간 전류-전압 특성이다. 다른 성능을 가지는 셀의 연결시에 나타날 수 있는 성능저하를 줄이기 위하여 가장 비슷한 셀 특성의 단위셀을 준비하였다. 그림 9와 그림 10은 DSSC가 직렬 혹은 병렬로 연결되는 수가 증가함에 따라 나타나는 전류-전압 특성을 나타내며, CNT를 상대전극으로 한 DSSC의 광전특성이 Pt를 상대전극으로 한 DSSC의 광전특성보다 일반적으로 높다. 그림 11과 그림 12는 DSSC가 직렬 혹은 병렬로 연결되는 수가 늘어남에 따른 전력-전압 특성을 나타내며, 이때 CNT를 상대전극으로 한 DSSC의 전력 수치가 CNT를 상대전극으로 한 DSSC의 수치보다 높다. 그림 13은 직병렬로 연결된 DSSC의 전류-전압-전력 특성을 나타내었다. 이 역시 CNT를 상대전극으로 한 DSSC의 광전특성은 Pt를 상대전극으로 한 DSSC의 광전특성보다 높다. CNT를 상대전극으로 한 DSSC는 단위셀에서 뿐만 아니라 단위셀로 연결된 모듈에서도 Pt를 상대전극으로 한 DSSC보다 광전 특성이 높다. 표 2는 CNT를 상대전극으로 한 DSSC와 Pt를 상대전극으로 한 DSSC의 연결형태에 따른 개방전압(Voc), 단락전류밀도(Jsc), 전력(W), fill factor(FF) 그리고 효율을 보여주고 있다. 그림 14에서 알 수 있듯이 외부적으로 4개의 단위셀이 병렬연결된 Pt를 상대전극으로 한 DSSC가 같은 유효

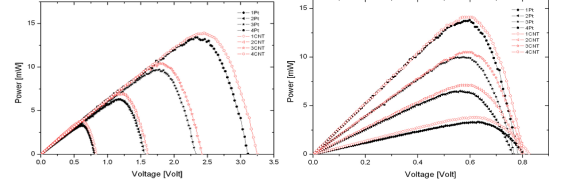
면적을 가지는 단일면적 셀에 비하여 높은 성능을 보인다. 즉, 셀크기와 전극의 전도도는 태양전지의 내부 저항의 크기에 영향을 받고 있음을 확인하였다.



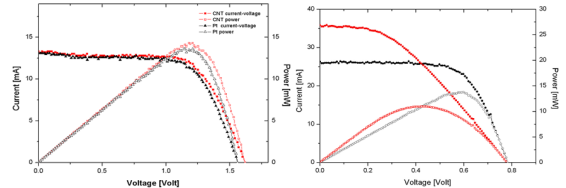
〈그림 8〉 CNT 상대전극의 DSSC(a) 및 Pt 상대전극의 DSSC(b)의 각 샘플간 전류-전압 특성



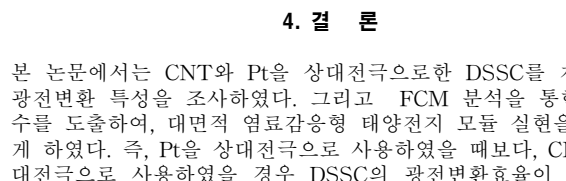
〈그림 9〉 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC 직렬연결시의 전류-전압 특성



〈그림 10〉 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC 병렬연결시의 전류-전압 특성



〈그림 11〉 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC 직병렬연결시의 전력 특성



〈그림 12〉 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC 병렬연결시의 전력 특성

〈그림 13〉 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC 같은 유효면적 (4cm²)의 병렬 연결시 CNT 및 Pt 상대전극의 DSSC의 전류-전압-전력 특성

4. 결론

본 논문에서는 CNT와 Pt를 상대전극으로 한 DSSC를 제작하여, 광전변환 특성을 조사하였다. 그리고 FCM 분석을 통한 홀 계수를 도출하여, 대면적 염료감응형 태양전지 모듈 실현을 가능하게 하였다. 즉, Pt를 상대전극으로 사용하였을 때보다, CNT를 상대전극으로 사용하였을 경우 DSSC의 광전변환효율이 약 9.4% 개선되었으며, CNT를 상대전극으로 이용한 DSSC의 직병렬 연결시, Pt를 상대전극으로 이용하였을 때보다 광전변환 효율 특성이 각 0.13%, 0.07%, 0.23% 개선됨을 확인하였다.

[참고 문헌]

[1] M. Grätzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. Prog. Photovolt", Res. Appl., vol. 8, pp. 171, 2000.
 [2] B.O'Regan, M. Graetzel, "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
 [3] M. Graetzel, "Photoelectrochemical Cell", Nature, vol. 414, pp. 338-344, 2001.
 [4] M.A. Green, K. Emery, et.al., "Prog. Photovoltaics", Res. Appl., vol. 6, 1998.
 [5] H.J. Kim, D.Y. Lee, B.K. Koo, W.J. Lee, J.S. Song, and D.Y. Lee, "Electrochemical properties of carbon nano-tube as the counter electrode of dye-sensitized solar cell", KIEEME, vol. 17, pp. 1090, 2004.