

염료감응 태양전지용 고성능 탄소 상대전극 제작

장연익^{a,b} · 이승용^a · 김동환^b · 박종구^{a,*}

^a한국과학기술연구원 나노과학연구본부, ^b고려대학교 신소재공학과

Fabrication of High-performance Carbon Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells

Yeon-Ik Jang^{a,b}, Seungyong Lee^a, Donghwan Kim^b and Jong-Ku Park^{a,*}

^aNano-materials Research Division, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

^bDepartment of material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 31, 2007; Accepted February 20, 2007)

Abstract In the fabrication of dye-sensitized solar cells (DSSCs), carbon counter electrode has been tested for replacing the platinum counter electrode which has two drawbacks: limited surface area and high material cost. Poor mechanical stability of carbon layer due to weak bonding strength to electrically conductive TCO (transparent conducting oxide) glass substrate is a crucial barrier for practical application of carbon counter electrode. In the present study a carbon counter electrode with high conversion efficiency, comparable to Pt counter electrode, could be fabricated by adaption of a bonding layer between particulate carbon material and TCO substrate.

Keywords : Dye-sensitized solar cells, Counter electrodes, Carbon, Bonding layer, Bonding strength

1. 서 론

염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSC)는 높은 광-전 에너지 변환 효율, 낮은 제조원가 등의 이유로 박막 태양전지를 대신할 차세대 태양전지로 각광받고 있으며 세계적으로 많이 연구되고 있다.

일반적으로 염료감응 태양전지는 광전극(photo electrode)과 상대전극(counter electrode) 사이에 전해질(액체 혹은 고체)이 차 있는 형태로 구성된다. 그 중 광전극은 투명전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 기판 표면에 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 금속산화물 나노입자를 다공질 형태로 배치하고 다공체 표면에 감광성 염료를 흡착시켜 제작한다. 상대전극은 TCO 기판 표면에 백금(Pt)을 코팅하여 제작한다.

이러한 염료감응 태양전지에 태양광이 입사되면, 태양광을 흡수한 감광성 염료는 여기상태(excited state)가 되어 전자를 금속산화물의 전도대로 보낸다. 전도된 전자는 전극으로 이동한 후 외부 회로로 흘러가서 전기에너지를 전달하고, 낮은 에너지 상태가 되어 상대전극으로 이동한다. 그 후, 감광성 염료는 금속산화물에 전달한 전자 수만큼 전해질 용액으로부터 전자를 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 된다. 이때 사용하는 전해질은 산화-환원 반응에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 감광성 염료에 전달하는 역할을 한다.¹⁻⁴⁾ 특히, 상대전극에 사용하는 백금은 전 기전도도 및 촉매 특성(산화-환원 반응)이 우수한 장점이 있으나, 원료 가격이 비싸고, 강한 촉매작용을 얻는데 필요한 넓은 표면적을 확보하는데 한계가 있어 염료감응 태양전지의 효율을 높이는데 한계가 있다. 또한, 대면적 태양전지 모듈을 제작할 경우, 백금

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5492; E-mail : jkpark@kist.re.kr]

상대전극을 제조하기 위해서는 대형 스퍼터링 장치와 같은 고가 장비를 사용하거나 고가의 백금 화합물을 대량으로 사용하여 습식코팅 방법으로 제작해야 하기 때문에 비용 부담이 크고 경제성이 낮다. 또한 백금은 tri-iodide(I_3^-)를 포함하는 전해질에서 부식되어 PtI_4 를 생성한다는 보고도 있어 장기 안정성에 문제가 있다.⁵⁻⁶⁾ 백금이 갖고 있는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 백금을 대체할 수 있는 상대전극 소재에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

탄소소재는 값이 싸고 우수한 전기전도성, 내열성 및 내부식성, 강한 촉매작용 등의 이유로 백금 상대전극의 대체재료로 연구되어 왔다.⁷⁻⁸⁾ 1996년 Kay와 Grtzel은 루틸상(rutile phase) 이산화티타늄(TiO_2)을 결합제(binder)로 사용하고 흑연과 카본블랙을 혼합하여 제작한 탄소 상대전극을 이용하여 광-전 변환효율 6.7%의 DSSC를 제작하였다.⁵⁾ Akahashi 그룹에서는 물, 에탄올, carboxymethylcellulose를 섞은 결합제에 다양한 탄소 소재와 카본블랙을 혼합하여 탄소 상대전극을 만들었다.¹¹⁾ 최근 몇 년간 다양한 결합제 재료들과 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNT), 카본블랙, 활성탄소, 흑연 등 다양한 탄소 소재들을 조합하여 제작한 탄소 상대전극들이 개발되어 왔다.^{5,9-13)} 하지만 대부분의 경우 탄소 페이스트(carbon paste)를 만들어 기판에 도포하여 탄소 상대전극을 제작하는데 Pt 상대전극에 비하여 기판과의 접착 안정성이 좋지 않고 광-전 변환효율도 여전히 충분하지 않다.¹⁴⁻¹⁵⁾ 본 연구에서는 탄소 상대전극이 갖고 있는 이러한 문제들을 해결하기 위해 페놀수지(phenol resin)를 이용하여 탄소 소재층과 TCO 유리 기판 사이에 접합층을 구성하여 내구성이 높고 Pt 상대전극에 버금가는 광-전 변환효율을 갖는 탄소 상대전극을 제작하였다.

2. 실험방법

2.1. 탄소상대전극 제조

2.1.1. 접합층 구성

본 연구에서 제조한 탄소 상대전극은 그림 1과 같은 구조를 갖고 있다. 먼저 탄소 분말을 TCO 기판 위에 고정시켜줄 접합층을 구성하기 위하여 불소가 도핑된 산화주석 코팅 유리(F-doped SnO_2 coated glass, FTO glass) 기판 위에 스카치테이프(3M)를 마스크 테이프로 이용해 0.5 cm^2 면적의 공간을 만들

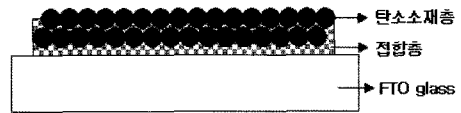


Fig. 1. Schematic illustration of carbon counter electrode incorporating an intermediate bonding layer.

었다. 접합층의 재료로는 페놀수지를 사용하였다. 페놀수지 분말 0.1 g 을 THF(tetra-hydrofuran) 2 ml 에 넣고 녹인 후 FTO 기판 표면에 떨어뜨린 후 닥터블레이드법(doctor blade technique)을 이용하여 코팅하였다. 코팅된 페놀수지 층을 상온에서 건조시키면 접합층이 완성된다.

2.1.2. 접합층을 포함한 탄소 상대전극 제조

건조한 페놀수지 층을 약 100°C 의 열판(hot plate) 위에 올려놓고 약 30초 정도 가열하여 페놀수지 층이 연화(softening)되었을 때 탄소 분말을 페놀수지 층 위에 적층하고 압력을 가해 눌러준다. 탄소 소재 종류의 영향을 조사하기 위하여 탄소 소재로 카본블랙(carbon black), 활성탄소(activated carbon), 흑연(graphite) 분말을 사용하였다. 마스크 테이프로 제거한 후 접합층과 탄소 소재층이 배치된 기판을 대기 중 400°C 에서 30분간 열처리하면 탄소 상대전극이 완성된다.

2.2. 염료감응 태양전지 제작

이산화티타늄(TiO_2) 광전극은 일반적으로 사용하고 있는 Grtzel의 제작방법에 따라 제작하였다.¹¹⁾ 본 연구에서는 탄소 상대전극의 종류에 따른 영향을 비교하기 위하여 광전극 제작조건은 동일하게 하였다. FTO 유리기판 위에 스카치테이프(3M)를 마스크 테이프로 이용하여 0.5 cm^2 면적의 공간을 만들고 TiO_2 페이스트를 써서 닥터블레이드법으로 한차례 코팅하였다. TiO_2 페이스트로는 상용 페이스트(solaronix Ti-HT)를 사용하였다. 마스크 테이프로 제거하고 약 80°C 에서 건조시킨 후 500°C 에서 30분간 열처리하여 광전극을 제작하였다. 이 광전극을 12시간 이상 N719 염료 용액에 담궈 염료분자를 흡착시켰다.

탄소 분말을 이용해 만든 탄소 상대전극과 TiO_2 광전극을 조립하고 두 전극 사이에 전해질을 주입하였다. 전해질의 조성은 다음과 같다: DMII 0.6M , LiI 0.1M , I_2 0.05M , tbp 0.5M in acetonitrile.

2.3. Pt 및 탄소 상대전극 제조

Pt 상대전극과 탄소 상대전극의 광-전 변환특성을 비교하기 위하여 이온코팅기(ion coater)를 이용하여 FTO 유리기판 위에 두께 10 nm 이상의 Pt 박막을 형성시켜 Pt 상대전극을 제작하였다. 또한 본 연구에서 만든 탄소 상대전극의 내구성을 평가하기 위하여 기존에 보고되었던 탄소 페이스트를 이용한 상대전극 제조방법과 유사한 방법으로 상대전극을 제조하였다. 에틸셀룰로오스(ethylcellulose) 0.5g 및 카본블랙 분말 1.5g을 알파-테르피네올(α -terpineol) 9 ml에 혼합한 후 밀링하여 탄소 페이스트를 제조하였다. FTO 유리기판 위에 닥터블레이드법으로 탄소 페이스트를 코팅한 후 400°C에서 30분간 열처리하여 상대전극을 완성하였다. 광전극과 전해질 등 다른 제조조건은 2.2에서 서술한 내용과 같았다.

2.4. 측정

접합층 및 탄소 상대전극의 전기적 특성 및 촉매 특성을 평가하기 위하여 I-V 특성을 측정하였다. I-V 특성은 인공태양(solar simulator: Xe 램프(300W, Oriol), AM1.5 filter, Keithley SMU2400)을 이용하여 태양광과 유사한 AM1.5-100 mW/cm² 조건 하에서 측정하였다. 탄소 상대전극의 표면 및 단면 형상은 환경주사전자현미경(E-SEM, environmental scanning electron microscope)을 써서 관찰하였다. 탄소 상대전극의 내구성(접착강도)은 초음파 세척기를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기적 특성 및 촉매 특성

그림 2는 서로 다른 탄소 소재를 사용한 상대전극을 사용했을 때 나타난 염료감응 태양전지 셀의 I-V 특성을 나타낸다. 표 1은 그림 2에서의 측정에서 나타난 충전계수와 광-전 변환효율 값을 정리한 것이다. 페놀(phenol)의 경우는 접합층으로 사용하기 위한 페놀수지 층 위에 탄소 소재 층을 배치하지 않고 페놀수지 층만을 400°C에서 30분간 열처리하여 상대전극으로 사용했을 때 나타난 결과이다. 그 결과 0.07%의 광-전 변환효율을 얻었고 접합층 위에 탄소 소재 층을 배치한 셀과 비교했을 때 충전계수와 광-전 변환효율이 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이는 접

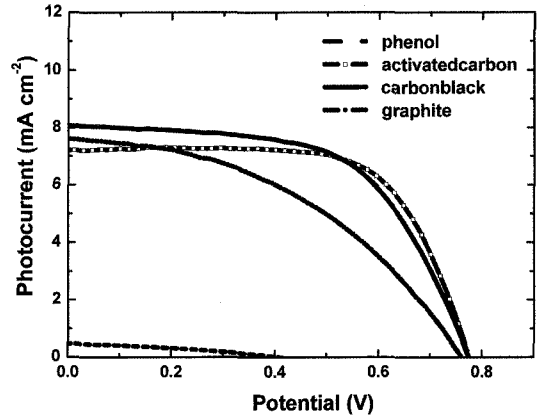


Fig. 2. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs with different carbon counter electrodes.

Table 1. Photoelectric performance of the cells shown in Fig. 2

Catalyst	fill factor(%)	efficiency(%)
phenol	33.8	0.07
carbon black	58.4	3.65
activated carbon	67.3	3.76
graphite	43.1	2.5

합층만으로는 촉매역할을 할 수 없고 탄소 소재 층이 필요함을 보여주는 결과이다.

세 종류의 탄소 소재 중 흑연 분말을 사용하였을 경우 충전계수 43.1%, 광-전 변환효율 2.5%로 카본블랙이나 활성탄소를 사용하였을 경우보다 광-전 변환효율이 낮았다. 일반적으로 판상 모양을 갖고 있는 흑연 분말을 상대전극으로 사용했을 때 카본블랙이나 활성탄소에 비해 전자전달이 용이하지 못하고 충전계수가 좋지 않았다. 카본블랙이나 활성탄소를 사용한 상대전극은 충전계수 값이 약 60%로 비교적 안정된 값을 나타내었으며 탄소 소재 층 소재로 사용하기에 적절함을 알 수 있었다. 그림 3은 세 종류의 탄소 소재를 사용하여 제작한 탄소 상대전극의 표면을 E-SEM으로 관찰한 결과이다. 입자가 매우 미세한 카본블랙의 경우는 표면이 비교적 덜 거친 반면, 입자가 크고 크기가 불균일한 활성탄소의 경우는 표면이 매우 거칠었다. 흑연 분말을 사용한 경우는 판상의 흑연입자들이 불규칙한 성긴 구조로 배열되어 있음을 알 수 있다. 그림 3의 결과는 그림 2의 측정에서 나타난 결과를 정성적으로 뒷받침해 주는 결과이다.

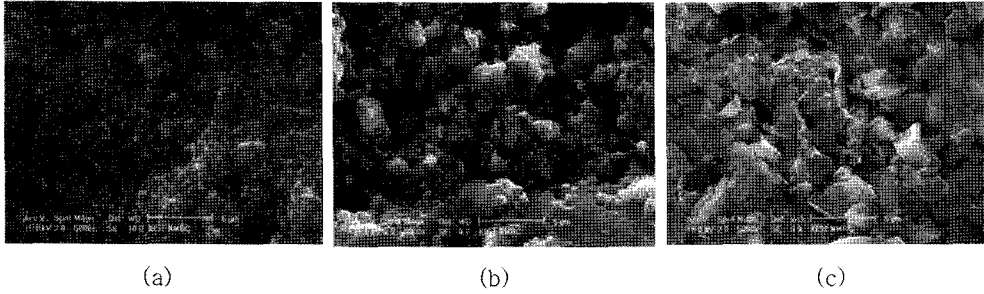


Fig. 3. SEM images of top surfaces of carbon counter electrode fabricated with: (a) carbon black, (b) activated carbon, (c) graphite.

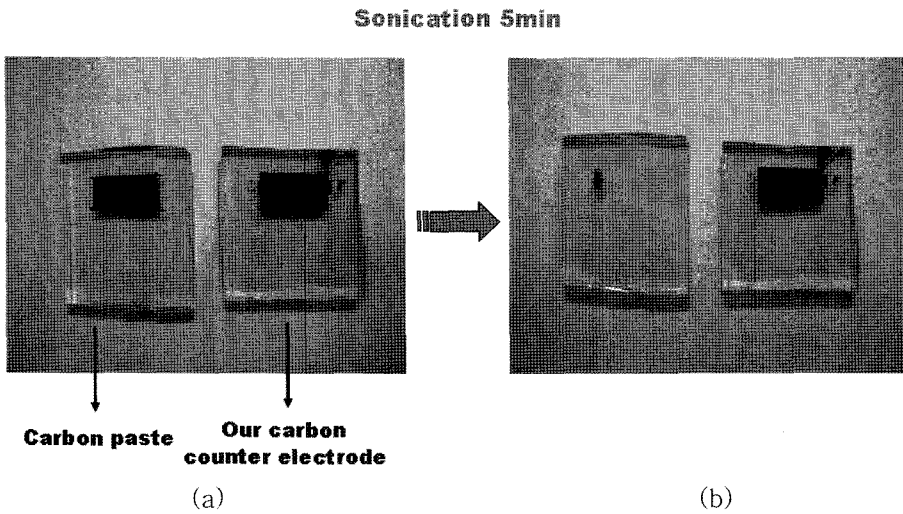


Fig. 4. Result of durability test under supersonic sonication : (a) as-prepared electrodes and (b) after 5-minute sonication.

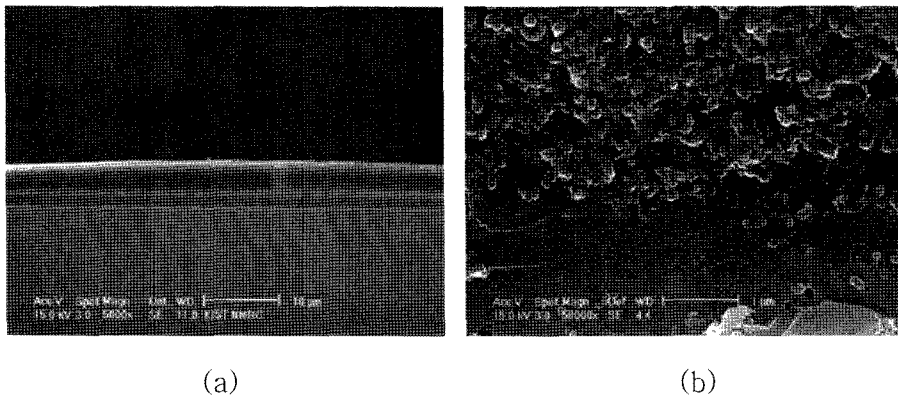


Fig. 5. SEM images of the cross-section of a counter electrode: (a) phenol layer and (b) phenol-bonded carbon black layer.

3.2. 기계적 특성

그림 4는 탄소 페이스트로 만든 탄소 상대전극과 본 연구에서 결합층을 배치하여 만든 탄소 상대전극

의 내구성을 서로 비교한 사진이다. 두 종류의 탄소 상대전극을 알콜에 담근 상태로 약 5분간 초음파 진동을 가하였다. 카본 페이스트만을 써서 제작한 탄소

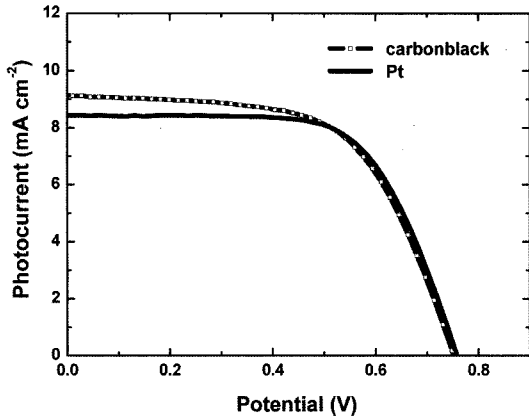


Fig. 6. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs with Pt and carbon counter electrodes.

Table 2. Photoelectric performance of the cells shown in Fig. 6

Catalyst	fill factor(%)	efficiency(%)
carbon black	60.4	4.2
Pt	65.4	4.2

상대전극은 초음파 충격에 의해 그림 4(b)와 같이 탄소 층이 모두 떨어져 나간 반면 본 연구에서 만든 탄소 상대전극은 탄소 층을 그대로 유지하고 있었다. 이는 접합층을 도입함으로써 기판과 탄소 소재와의 결합력이 강해졌고 기계적인 안정성이 현저히 개선된 것을 보여주는 결과이다.

기판 위에 접합층으로 페놀수지 층을 배치하였을 경우 약 3 μm 두께의 비교적 균일한 층이 형성되었다(그림 5(a)). 이 페놀수지 층 위에 탄소 분말을 압력을 가해 붙이고 열처리하여 기판과 접합층, 탄소 소재층 사이의 결합력을 높일 수 있었다(그림 5(b)).

3.3. Pt 상대전극과 탄소 상대전극의 광-전 변환특성 비교

카본블랙을 탄소 소재 층으로 사용한 탄소 상대전극과 Pt 상대전극을 이용해 만든 셀의 I-V 특성을 비교하였다(그림 6). 탄소 상대전극과 Pt 상대전극을 이용한 셀 모두 충전계수는 60% 이상이었고 광-전 변환효율은 약 4.2%로 유사한 결과를 보여주었다. 탄소 소재는 고가의 Pt에 비해 가격이 훨씬 저렴하고 넓은 비표면적을 가지고 있어 대면적의 상대전극을 제작할 경우 상대적으로 유리한 조건을 가질 수 있

다. 동일한 조건에서 탄소 상대전극이 Pt 상대전극과 비슷한 광-전 변환성능을 나타내었고 이는 본 연구에서의 탄소 상대전극이 Pt 상대전극을 대체할 수 있는 큰 가능성을 보여주는 결과로 해석할 수 있다.

4. 결 론

Pt 상대전극을 대체하기 위하여 기존의 방법과 다른 결합제 층을 도입하여 탄소 상대전극을 제조하였다. 기판과 탄소 소재 사이에 페놀 수지를 이용하여 접합층을 구성하였다. 접합층의 도입으로 탄소 소재 층의 접합강도가 현저히 향상되어 안정적인 탄소 상대전극을 제조할 수 있었다. 이 탄소 상대전극을 이용한 셀은 전기적 특성, 촉매 특성도 우수하여 Pt 상대전극에 버금가는 충전계수, 광-전 변환효율 값을 나타내었다. 접합층을 도입한 탄소 상대전극은 Pt 상대전극을 대체할 만한 충분한 가능성을 갖고 있음이 확인되었다.

참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grtzel: Nature **353** (1991) 737.
2. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grtzel: J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 6382.
3. M. Grzel: J. Photochem. Photobiol., A, **164** (2004)3.
4. Z. Xu, X. Zou, X. Zhou, B. Zhao, C. Wang, and Y. Hamakawa: J. Appl. Phys., **75** (1994) 588.
5. A. Kay and M. Grtzel: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **44** (1996) 99.
6. E. Olsen, G. Hagen, and S. E. Lindquist: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **63** (2000) 267.
7. H.S. Wroblowa and A. Saunders: Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. **42** (1973) 329.
8. M.R. Tarasevich and E.I. Khrushcheva: in: B.E. Conway, J. O'M. Bockris and R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 19 (plenum press, New York, 1989) 295.
9. K. Suzuki, M. Yamamoto, M. Kumagai, and S. Yanagida: Chem. Lett., **32** (2003) 28.
10. H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist, and A. Hagfeld: Nano Lett., **1** (2001) 97.
11. K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **79** (2003) 459.
12. Zhen. Huang, Xizhe Liu, Kexin Li, Dongmei Li, Yanhong

- Luo, Hong Li, Wenbo Song, LiQuan Chen, Qingbo Meng: *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 596.
13. Takuro N. Murakami, Seigo Ito, Qing Wang, Md. Khaja Nazeeruddin, Takeru Bessho, Ilkay Cesar, Paul Liska, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Peter Pechy, and Michael Grtzel: *Journal of Electrochemical Society*, **153** (2006) A2255.
14. S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, M. Jirousda, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, and M. Grtzel: *Prog. Photovoltaics*, In press.
15. T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S. Fukumoto, A. Ito, T. Tohyama, M. Yoshida, T. Kanagawa, T. Motohiro, T. Shiga, K. Higuchi, H. Tanaka, Y. Takeda, T. Fukano, N. Katoh, A. Takeichi, K. Takechi, and M. Shiozawa: *J. Photochem. Photobiol., A*, **164** (2004)187.