

2 탄소나노튜브 전극과 유/무기박막 태양전지

글_ 서영호 연구원·한지에 박사·전일 교수 | 성균관대학교 성균나노과학기술원(SAINT) 나노과학기술학과

1. 서론

최근 기후변화와 에너지 부족에 대한 문제가 두드러지면서 국제사회부터 일반인까지 친환경 대체 에너지에 관한 관심이 높아지고 있다. 또한, 정부도 2050 탄소제로 정책을 필두로 온실가스 배출량 감소를 위한 여러 방안을 검토하고 있다. 그 방법의 하나로 재생가능 에너지의 적극적인 사용이 있다. 그중에서도 태양에너지를 이용한 태양광 발전이 차지하는 비중이 크다. 태양광 발전 시장은 연 40%를 초과하는 급성장을 지속해오고 있으며, 앞으로도 이 추세는 당분간 지속될 전망이다. 현재, 전체 태양전지의 80% 이상은 다결정 실리콘(Si) 태양전지인데 Si 웨이퍼의 원료인 폴리실리콘의 사용량은 태양전지로 인한 수요급증으로 반도체를 상회하고 있지만, 생산량이

만족하지 못하는 상황이며 정제과정에서 심각한 환경오염이 발생한다. 이러한 이유로 최근 주목받아 온 것이 차세대 유/무기박막 태양전지이다. 머리카락보다 얇은 나노 단위의 초박막 두께로 초정량 용액공정이 가능한 유연소자 라는 굉장한 장점을 갖고 있으며, 이는 태양광 발전을 넘어 다양한 전자기기에 부착되어 실내조도를 활용하는 발전으로 이용되거나 투명한 특성을 이용하여 건물 일체형 태양광 발전시스템(BIPV) 등에 적용될 수 있다. 이러한 가능성을 보유한 차세대 유/무기박막 태양전지에는 크게 유기박막 태양전지와 유/무기 페로브스카이트 태양전지로 나누어지는데 각각 공정성, 기능, 그리고 성능면에서 뚜렷한 특징과 그에 따른 장단점이 존재한다. 유/무기박막 태양전지의 상용화를 위해서는 공통적으로는 해결해야 하는 부분이 있는

데, 이는 바로 완벽한 소자 유연화와 가격경쟁력 확보를 위한 생산단가 감소이다. 실리콘 태양전지와 달리 유/무기박막 필름은 매우 유연하기 때문에 구부러지는 유연소자는 물론이고, 접히고 구겨지고 늘어날 수도 있다. 다만, 투명전극으로 사용되는 기존 산화인듐주석(ITO) 산화물 반도체가 유연하지 못하고 희귀 금속인 인듐은 자원고갈 문제를 안고 있으므로 자연스럽게 높은 가격을 수반한다. 이는 생산단가에 치명적인데 비슷한 맥락에서 상부전극으로 사용되는 금속전극도 생산단가가 증가하는 데 많은 영향을 미친다. 특히 쉽게 산화되지 않는 금과 은이 전극의 소재로 사용되는데, 이는 높은 가격과 함께 높은 수분 투과율, ion-migration과 같은 소자 안정성에 악영향을 미치며 높은 반사율로 인한 눈부심은 심미성 관점에서 단점으로 작용한다(그림 1(a)). 따라서 기존 투명 전극과 상부 금속전극을 대신할 수 있는 대체전극 개발이 중요하다. 이미 액체금속, 금속나노와이어와 같은 다양한 종류의 대체 전극이 개발되었고 투명 전극으로는 그래핀, 상부 전극으로는 카본블랙이 박막태양전지에서 가장 높은 광전효율과

대기 안전성을 보여왔다. 이를 통해 우리는 나노카본이 대체 전극 소재로는 가장 유망하다는 것을 알 수 있다.

그래핀, 폴리렌 등과 같은 다양한 나노 탄소 중에서 탄소나노튜브(CNT)가 전극으로 주목을 받고 있다. 탄소나노튜브는 발견된지 30년이 넘었기 때문에, 그동안 기초 물성뿐 아니라 응용을 위한 연구도 많이 행해져 왔다. 또한 전기 전도성이 우수한 실린더 모양의 중공 구조를 갖는 CNT는 리튬 이온 전지의 흑연 음극 대체재료로 이미 양산되고 있다. 그 외 태양전지를 포함하는 광전소자에서도 투명전극 및 상부전극으로서 뛰어난 성능을 보이는데 금속나노와이어와 같은 기존 전극 대비 90% 이상의 초고투과도 확보가 가능하며 전도성, 유연성, 안정성의 관점에서도 우위를 점하고 있다(그림 1(b)). 그것뿐만 아니라 상부 전극으로는 건식전사가 가능한 CNT가 있는데, 소자 공정 시 직접적인 손상을 주지 않고 고분자와 전하 수송 나노복합체를 형성할 수 있어 높은 광전효율을 확보할 수 있다. 또한 추가적인 도핑 및 배열 최적화를 통해 CNT의 전기전도도를 더욱 높일 수 있다

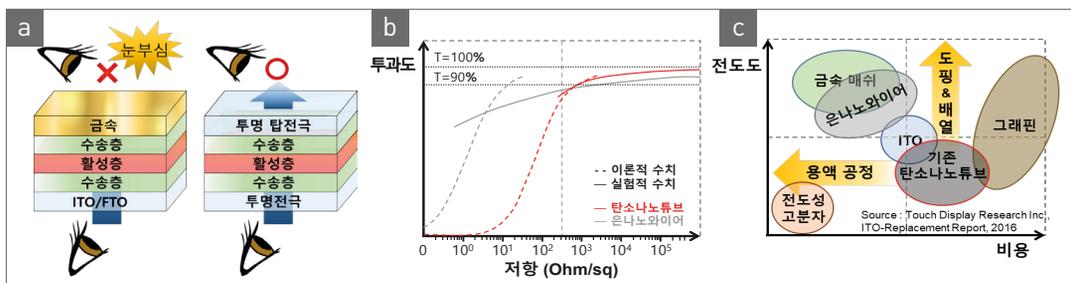


그림 1 ▶ (a) 기존 태양전지와 투명 태양전지의 모식도, (b) 탄소나노튜브 전극과 은나노와이어 전극의 투과도&전도도 비교 데이터 [1-3], (c) 다양한 대체 전극들의 전도도&비용 비교 데이터 [4].

(그림 1(c)). 본고에서는 박막태양전지에서 사용된 CNT 전극 중 대표적인 사례로 유기박막 태양전지와 페로브스카이트 태양전지 그리고 투명전극과 상부전극으로 나누어 소개한다.

2. 투명전극용 CNT

2.1 유기 박막 태양전지

전도성고분자, 폴리렌 유도체와 같은 유기물 전자주계와 전자받계를 적절히 섞어 만드는 유기박막 태양전지 또한 투명전극으로 ITO에 의존하고 있다. 그러나 위에서 언급하였듯이 유기박막 태양전지를 대량으로 생산하는 경우, 희귀한 금속인 인듐이 사용되므로 수요 대비 공급량을 맞추지 못하는 위험을 감수해야 한다. CNT의 경우 거의 무한에 가까운 공급이 가능한 탄소로만 이루어져 있으므로 자원고갈 및 공급에 전혀 차질이 없으며, 아울러 우수한 전하수송 특성, 화학적 안정성, 기계적 안정성 및 유연성까지 겸비하고 있다. CNT를 이용한 유기계 태양전지의 연구개발은 지금까지 많은 보고가 있었지만, 투명 전극으로 사용된 유기박막 태양전지의 변환 효율은 약 2% 수준이었다. 획기적으로 높은 광전효율이 2015년 동경대에서 보고되었는데, 유기박막 태양전지의 에너지 변환 효율을 6% 이상으로 대폭 향상시켰다 [5]. 그 내용은 고순도 단일벽 CNT를 에어로졸 방식으로 합성하여 건식

으로 전사하였고 MoO_x 도펀트를 사용하여 투명도와 전도도를 향상시켰다. CNT박막의 일함수 또한 소자 특성에 맞게 최적화하여 유기활성층에서 플러스 전하(홀)만을 선택적으로 포집하도록 MoO_x-CNT 합체전극을 개발하였다. 또한, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 위에 카본 나노튜브 박막을 전사하여 유연한 탄소나노튜브 유기박막 태양전지 제작에도 성공했다. 탄소나노튜브는 저렴한 염화철 등의 철 촉매와 알코올이나 일산화탄소 등의 탄소를 이용하여 합성되므로 저렴하게 제조할 수 있어 태양전지의 가격 감소로 이어질 수 있다 (그림 2).

최근에는 일본 나고야 대학교에서 eDIPS 방식을 활용한 용액공정 가능 건식 CNT 투명 전극을 유기 박막 태양전지에 적용하였다 [6]. 마찬가지로 ITO를 사용하지 않는 유기박막 태양전지를 개발한 것이다. 지금까지의 건식 공정이 아닌 용액을 사용하여 제작되었다는 점에서 투명 전극의 대면적화 및 공정단가 절감

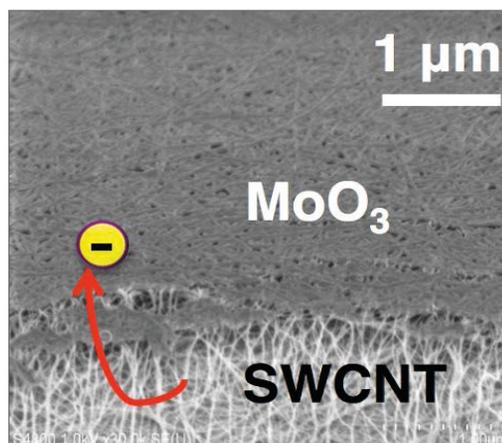


그림 2 ▶ 산화 몰리브덴으로 변형된 단일벽 CNT(SWCNT) 박막의 주사전자현미경(SEM) 사진.

을 이루는 방식이라고 할 수 있다. CNT 전극을 유리 기판에 스프레이 도포하는 방식으로 유기박막 태양전지의 에너지 변환 효율 4.93%를 달성하였다. 이는 습식 공정성 막에 의해 제작된 CNT 박막을 최초로 투명 전극으로 사용했다. 이 방식은 CNT의 분말만 있으면 용매에 분산시켜 스프레이로 도포하는 방법으로 유기박막 태양전지 전극을 제작할 수 있음을 나타내는 것으로, 다양한 종류의 CNT를 합성하고 적용함으로써 추가적인 최적화가 가능하다.

2.2 페로브스카이트 태양전지

페로브스카이트 태양전지는 유기박막 태양전지와 다르게 유기물과 무기물이 혼합되어 형성된 페로브스카이트 결정성 막을 광활성층으로 활용하는 또 다른 타입의 차세대 박막 태양전지 소자이다. 유기박막 태양전지는 더 높은 25%대의 광전효율을 보고하고 있으며, 이는 기존 실리콘 태양전지와 비슷한 수준이다. 페로브스카이트 태양전지 또한 투명 전극으로 ITO 혹은 플루오린이 도핑된 산화주석(FTO)을 사용한다. 따라서 유기박막 태양전지와 마찬가지로 CNT 전극이 대체전극으로 사용될 수 있다. 최초 보고는 건식방식의 CNT 투명 전극 기반 유기박막 태양전지를 보고한 일본 동경대학교에서 동일한 종류의 SWCNT를 사용하여 유기태양전지 보다 높은 10% 이상의 광전효율이다 [7]. 여기서 MoO_x 를 도펀트로 사용하려 하였으나 페로브스카이트 활성층과의 에너지 레벨 준위 차이로 질산 도핑으로 바꾸어야 했는데 이는 추후 2 nm 수준의

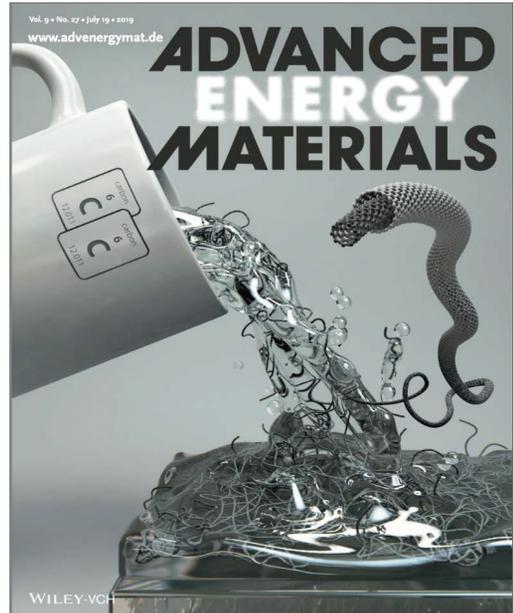


그림 3 ▶ 용액공정 CNT 대체 전극이 보고된 논문의 프런트 커버 이미지.

초박막 MoO_x 를 사용하여 해결되었다. 페로브스카이트 태양전지에도 eDIPS 방식의 용액 분산 CNT 투명 전극을 적용할 수 있는데, 서울대와 일본 동경대가 공동연구를 진행하여 태양전지에서 최초로 용액분산 CNT 대체 전극을 페로브스카이트 태양전지에 적용하였고 17%의 고효율을 기록하였다 (그림 3) [3].

3. 상부전극용 CN

3.1 유기 페로브스카이트 태양전지

유기 태양전지에서 보고된 CNT 상부전극 대체는 현재까지 한 건뿐인데, 이 또한 광전효율이 금속전극에 비하여 매우 낮다 [8]. 이에 대

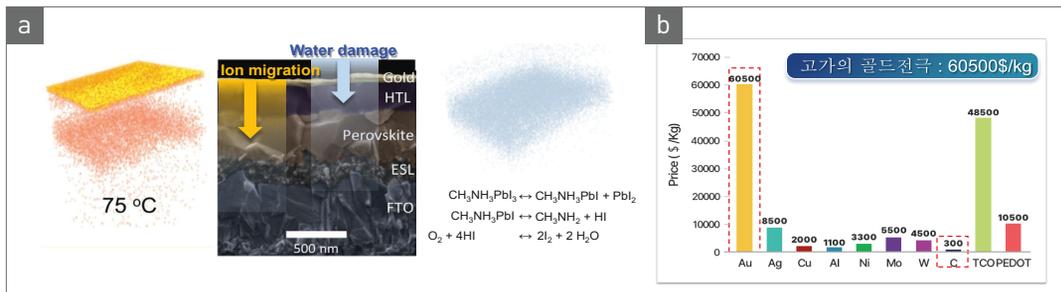


그림 4 ▶ (a) 페로브스카이트 내 Ion과 수분 침투, (b) 탄소 대비 금속 전극 원가.

한 이유 중 하나는 낮은 강도의 유기박막 필름에서 기인하는 부분이 크다. 하지만 페로브스카이트 태양전지의 경우 단단한 무기박막 결정으로 되어있어 기계적으로 단단하다. 따라서 건식전사를 통해 CNT 전극을 화학적 그리고 기계적 손상 없이 상부전극으로 사용할 수 있다. 현재 페로브스카이트는 효율이 높게 나오는 정구조 태양전지는 금속전극 원료로 골드(Au, 금)를 사용하고 있다. 기존 골드기반의 금속전극의 경우 수분 침투가 쉬울 뿐만 아니라 금속이온 확산에 따른 열화현상을 초래하는 것으로 알려져 있으며, 공정 단가가 상승하

여 저비용 태양전지 상용화의 걸림돌이 되고 있다 (그림 4). 또한 골드 금속을 진공 분위기에서 열 증착기로 코팅하는 공정이 비용 상승의 또다른 요인으로 작용한다.

상부용 대체전극에는 대표적으로 carbon paste, metal oxide, EGaln, silver paste 등이 있으나, 각각이 가지고 있는 단점으로 인해 페로브스카이트 태양전지 적용 및 고효율 보고가 전혀 없다. 현재까지 연구된 골드프리 페로브스카이트 태양전지 중 최고효율은 에어로졸 형태의 CNT가 가지고 있다. 2014년에 최초로 보고된 CNT 상부전극 골드프리 페로

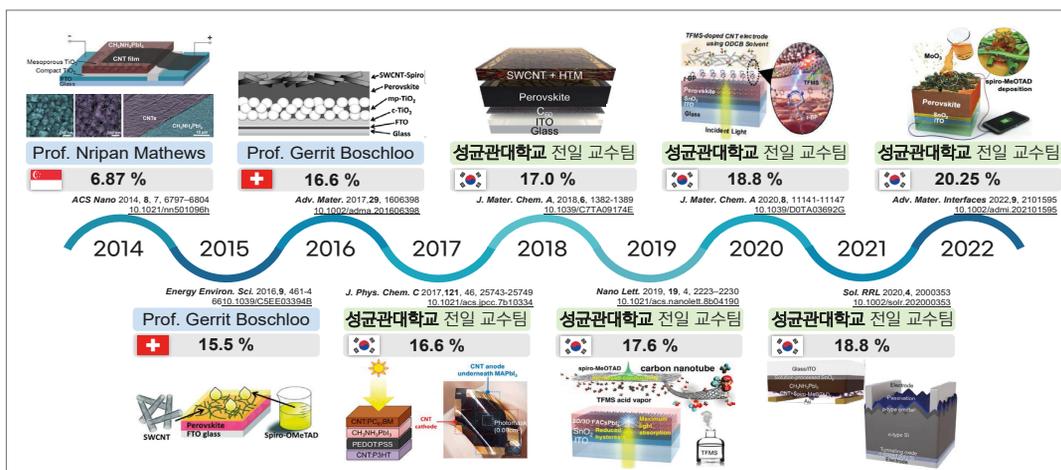


그림 5 ▶ 에어로졸 CNT 상부전극을 적용한 페로브스카이트 태양전지의 대표적 보고들.

브스카이트 태양전지는 2021년 CNT가 적용된 태양전지 소자에서 18.8% (골드전극 소자 18.4%)를 보고하였으며, 2022년에는 20.3%가 보고되었다. 현재 골드기반 페로브스카이트 태양전지와 함께 골드프리 페로브스카이트 태양전지 또한 국내기관이 최고효율을 보유하고 있다 (그림 5).

금속전극과 산화물 투명 전극을 동시에 CNT 전극으로 대체한 페로브스카이트 태양전지도 존재한다 [9]. 일반적으로 CNT 전극은 정공을 포집하는 Anode로만 보고되는데 본 태양전지 시스템에서는 Cathode로써도 활약을 하였다. 폴리렌 유도체를 CNT에 침투시키면 전자만을 포집하는 전하 선택 전극으로 바뀌는데, 이러한 특성을 활용하여 양면 CNT 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. 제작 공정은 다음과 같다. 플라스틱 기판에 전사된 CNT 박막에 폴리티오펜(P3HT) 용액이 도포되고, Anode 역할을 하는 폴리티오펜이 감긴다. 이어서 정공을 흐르게 하는 홀 수송 재료인 (PEDOT:PSS)가 도포되고 그 위에 페로브스카이트층이 도포된다. 마지막으로 CNT 상부전극이 다시 전사되고 거기에 폴리렌 유도체를 침투시켜 Cathode가 형성된다. 이처럼 플라스틱 기판 양면에 CNT 전극 페로브스카이트 태양전지가 올라가 있어 유연소자 굽힘 평가 시 금속이 벗겨지는 기존 소자보다 훨씬 우수한 것으로 확인되었다. 또한 단순한 구조 양면에 CNT 전극을 모두 Lamination으로 전사할 수 있어 소자 제작 시 진공 공정이 필요하지 않아 Roll-to-Roll을 넘어서는 Roll-to-

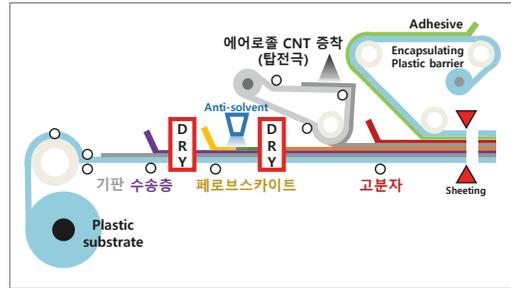


그림 6 ▶ 양면 CNT전극 페로브스카이트 태양전지의 Roll-to-Product 공정.

Product 공정을 가능케 한다 (그림 6). 이는 롤모양의 플라스틱을 필요한 재료로 전사 또는 도포하여 제작하기 때문에 굉장한 비용 절감을 실현할 수 있다.

4. 맺음말

이러한 연구들이 지속된다면 실리콘 태양전지가 90% 이상의 시장을 점유하고 있는 태양전지 산업에서 차세대 태양전지의 보급화를 촉진시킬 것으로 기대되며, 특히 효율면에서도 실리콘 태양전지와 비교하여도 뒤지지 않으며 다양한 분야에 응용이 가능하다는 강력한 장점이 있다. 하지만 태양전지의 상용화를 위해서는 낮은 안정성을 극복해야 하는데 CNT 전극은 기존 골드중심의 금속전극에 비해서 가격경쟁력이 우수할 뿐만 아니라 탄소 자체의 고유한 성질에 의해 수분을 잘 흡수하지 않는 성질을 가지고 있어 페로브스카이트의 수분 접촉을 최소화한다. 이러한 특성은 다양한 분야로의 응용 가능성도 크게 높일 것으로

로 기대된다. 또한, 페로브스카이트 태양전지는 실리콘 태양전지가 구현할 수 없는 유연성, 반투광, 색상 조절 등을 구현할 수 있으므로 심미성을 강화하고 특수디자인 등에 쉽게 적용 가능하므로 지붕형, 벽면형, 창호형 등으로 사용될 미래도시형 태양광에 널리 사용될 수 있기 때문에 미래에는 태양전지의 활용도가 지금보다 더욱 높아질 것이다. 가격 측면에서도 기존의 태양전지는 골드 등의 금속전극을 활용하여 고가일 뿐만 아니라 고진공이 필요한 증착 방법을 사용하기 때문에 결과적으로 많은 비용과 시간이 필요하다는 단점이 있었는데, 골드 금속전극을 CNT 전극으로 대체할 경우 제조된 필름을 페로브스카이트층에 덮는 방식으로 제조되기 때문에 제조 비용, 제조 시간 등 가격경쟁력을 비롯한 많은 부분에서 기존보다 우수한 제품을 만들 수 있으며, 향후에는 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 기술로 부각될 것으로 예상된다. 그러므로 CNT 전극 기반 페로브스카이트 태양전지는 상용화에 필요한 저렴한 가격과 높은 성능을 달성하였기 때문에 가까운 미래에 상용화를 위한 기반이 마련될 것으로 기대되며, 이를 실현하기 위해서는 다양한 연구개발을 통한 CNT 전극 관련 소재·부품·장비 등의 관련 산업의 육성이 필요할 뿐만 아니라 페로브스카이트 태양전지 상용화에 필수적인 CNT 전극 분야와 관련된 산업도 꾸준히 육성되어야 한다. 🌐

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] Zhang R, Engholm. M, Recent Progress on the Fabrication and Properties of Silver Nanowire-Based Transparent Electrodes. *Nanomaterials*, , 8, 628 (2018).
- [2] Vangeel. T, Schutyser., and W, Renders. T, et al, Perspective on Lignin Oxidation: Advances, Challenges, and Future Directions. *Top Curr Chem*, , 376, 30 (2018).
- [3] Jeon. Il, et al, High-Performance Solution-Processed Double-Walled Carbon Nanotube Transparent Electrode for Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, , 9 27 (2019).
- [4] Jennifer Colegrove, 2019 Top 15 Technology Trends, <https://touchdisplayresearch.com/?cat=41> (2019).
- [5] Jeon. Il, et al, Direct and Dry Deposited Single-Walled Carbon Nanotube Films Doped with MoOx as Electron-Blocking Transparent Electrodes for Flexible Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, , 137, 7982-7985 (2015).
- [6] Hao-Sheng Lin et al, Scalable eDIPS-based single-walled carbon nanotube films for conductive transparent electrodes in organic solar cells. *Appl. Phys. Express*, , 15, 046505 (2022).
- [7] Jeon. Il, et al, Single-Walled Carbon Nanotube Film as Electrode in Indium-Free Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells: Investigation of Electron-Blocking Layers and Dopants. *Nano Lett.*, , 15, 6665-6671 (2015)
- [8] Jeon. Il, et al, Metal-electrode-free window-like organic solar cells with p-doped carbon nanotube thin-film electrodes. Scientific reports, *Sci. Rep.*, , 6, 31348 (2016).
- [9] Jeon. Il, et al, Perovskite solar cells using carbon nanotubes both as cathode and as anode. *The Journal of Physical Chemistry C*, , 46, 25743-25749 (2017).

저/자/약/력

	성명	서영호	
	학력	2017년	연세대학교 환경/기계공학과 공학사
		2019년	연세대학교 기계공학과 공학석사
		2022년 ~ 현재	성균관대학교 성균나노과학기술원(SAINT) 박사과정생
경력	2021년 ~ 2022년	연세대학교 기계공학과 석사후연구원	
	성명	한지예	
	학력	2015년	신라대학교 에너지응용화학학과 공학사
		2017년	부산대학교 나노융합기술학과 공학석사
		2022년	부산대학교 나노융합기술학과 공학박사
경력	2022년 ~ 현재	성균관대학교 성균나노과학기술원(SAINT) 박사후연구원	
	성명	전 일	
	학력	2007년	영국 옥스퍼드대학교 화학과 학사
		2008년	영국 옥스퍼드대학교 화학과 석사
		2016년	일본 동경대학교 화학과 박사
	경력	2008년 ~ 2013년	LG Display Co.Ltd Senior Research Engineer
		2016년 ~ 2017년	일본 동경대학교 JSPS Postdoctoral Fellow
2017년 ~ 2020년		일본 동경대학교 조교수	
	2020년 ~ 2021년	부산대학교 부교수	
	2021년 ~ 현재	성균관대학교 부교수	