

논문 17-10-11

염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로서 탄소나노튜브의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Carbon Nano-tube as the Counter Electrode of Dye-sensitized solar cell

김현주^{1,a}, 이동윤¹, 구보근¹, 이원재¹, 송재성¹, 이대열²

(Hyun-Ju Kim^{1,a}, Dong-Yun Lee¹, Bo-Kun Koo¹, Won-Jae Lee¹, Jae-Sung Song¹, and Dae-Yeol Lee²)

Abstract

Studies on porous oxide electrode, dye and electrolyte for dye-sensitized solar cells have been intensively carried out until now. However, counter electrode have not been much studied so far. Accordingly, it is needed to investigate new counter electrode materials with superior catalyst property and to substitute for Pt electrode. In this case, carbon nano-tubes (CNTs) are one of alternatives for counter electrodes as following merits : low resistivity, excellent electron emission property, large surface area and low cost due to development of mass production technique. Such advantages gave us to select multiwalled CNTs (MWCNT) as counter electrode for dye-sensitized solar cell. Also, cyclic voltammetry and impedance spectroscopy were used to investigate electrochemical properties of both CNT electrode and Pt electrode. It was found that sheet resistance of CNT electrode was similar to that of Pt electrode, also, electrochemical properties of CNT electrode was superior to that of Pt electrode on the basis on the measurement of CV and impedance spectrum. It was found that CNT is likely to be a very promising electrode material for dye solar cells.

Key Words : Dye-sensitized solar cell, Counter electrode, Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)

1. 서 론

염료감응형 태양전지의 상대전극은 외부전극을 통해 전자를 전달받아서, 액체 전해질과 접촉하고 있는 계면에서의 redox 반응을 통해 전해질 내의 요오드 이온에 전자를 전달하는 역할을 담당하고 있다.

이에 따라, 상대전극은 양호한 redox 반응 촉매이어야 하고, 전해질과 반응하여 열화되지 않아야

한다. 또한, redox couple의 환원 시 낮은 전압을 유지해 주고, 높은 전기전도도를 지니고 있어야 한다. 이러한 촉매 상대전극용으로 사용되고 있는 재료로서는 Pt, 카본 또는 은 등의 귀금속이 있고[1], 이 중에 가장 널리 사용되고 있는 것이 Pt이다.

백금 전극은 스퍼터링법, 전기도금법 또는 스크린 프린팅법에 의해 제조된다. 탄소전극은 Pt 전극에 비해 촉매특성 및 전기전도도는 못하지만, 가격이 저렴한 장점을 지니고 있다. 염료감응형 태양전지에 대한 연구에서 산화물 다공질 전극이나 염료 및 전해질 연구에 비해 상대전극에 대한 연구는 상대적으로 미비한 상태이다. 그러나 이들 연구를 통한 효율 향상은 이미 많은 연구로 인해 한계 시점에 이르러 있고, 이에 따라, 태양전지의 전체 효율 향상의 측면에서 고가의 Pt를 대체하고 촉매

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 위덕대학교 창업보육센터 (주)카본나노텍

a. Corresponding Author : hjk9123@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 6. 17

1차 심사 : 2004. 8. 24

심사완료 : 2004. 9. 13

특성이 우수한 새로운 상대전극에 대한 연구가 필요한 시점에 와있다.

본 연구에서는 고가의 Pt 상대전극을 대체하기 위한 재료로 최근 대량생산 기술의 개발에 따라 급격히 가격이 하락하고 있는 탄소나노튜브를 선택하였다. 탄소나노튜브는 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 정도의 높은 전기전도도를 지니고 있고, 뛰어난 전자방출 특성을 지니고 있으며, 활성화 탄소보다도 높은 표면적을 지니고 있는 우수한 신소재로써, 백금과 활성화 탄소의 특성을 동시에 지니고 있어 촉매전극으로 활용성이 높을 것으로 기대되고 있다. 본 연구는 이러한 탄소나노튜브가 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 적합한지를 조사하기 위하여, 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT, 이하 CNT라함.)를 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 도전성 유리 기판 위에 막상으로 성형하였다. CNT막은 CV 및 계면 임피던스 측정 등의 전기화학적인 측정법에 의해, 전기도금법으로 제조된 Pt 막과 그 특성을 비교하여 상대전극으로의 적합성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 CNT 및 Pt 작업전극막의 제조

CNT 작업 전극 제조를 위한 CNT 분말은 (주) 카본나노텍에서 Fe 촉매를 사용하여 열화학기상증착법으로 제조된 것으로, 평균 직경이 10~20 nm 이고 평균 길이가 5 μm 인 MWCNT이다. 그림 1은 CNT 작업전극 제조순서를 나타낸 것이다. 우선, CNT 분말, D.I water (deionized water), CMC (carboxymethylcellulose)를 목표 조성비에 따라 칭량한 후 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 혼합된 페이스트는 볼밀을 이용하여 24시간 혼합시켜 균일한 상태로 만들었다. 이렇게 제조된 페이스트를 이용하여 닥터 블레이드법으로 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 기판위에 9 mm \times 9 mm 크기로 프린팅한 후 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 전극막을 형성하였다. CNT 전극막을 제조하기 위한 CNT 페이스트의 조성은 CNT 분말량, 용매 (D.I water)의 량, 바인더 (CMC)량, 혼합방법을 변화시켜 실험 하였다. CNT 페이스트의 적정 비를 결정하기 위한 조건은 페이스트와 기판과의 접착력, CNT 전극막의 표면저항이다. 접착력의 경우, 염료감응형 태양전지 셀을 구성한 상태에서 직접적인 외력이 작용하지 않기 때문에 셀 조립시 손상되지 않을 정도면 충분하고 본 실험에서 결정된 조건 범위내에서 충분한 접착력을 가지

로 접착력에 대한 정량적인 측정은 하지 않았다. 표면저항의 경우는 4-point probe를 사용하여 측정하였다. 이러한 조건을 고려하여 결정된 CNT 분말, D.I water, CMC의 최적 무게 비는 10: 88.5: 1.5 이었다.

Pt 작업 전극은 전기도금법에 의해 제조되었고 전기도금 조건은 다음과 같다. 우선, 0.002 mol H_2PtCl_6 수용액을 만든 후, 3 cm \times 3 cm 백금판과 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 기판을 각각 양극 및 음극으로 하고, 10mA의 전류를 3초간 흘려 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 기판 위에 Pt 막을 형성시켰다. 보조전극 및 기준전극으로는 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링 장비 (SHIMADZU)를 이용하여 Pt 막을 제조하여 사용하였다. 조건은, 타켓은 직경 4"의 Pt를 사용하였으며, 초기 진공도 1×10^{-6} Torr 이하였고, 작업 중 진공도와 방전전력은 각각 3×10^{-3} Torr와 150 W로 고정시켰으며, 가스는 Ar으로 50 sccm 이었다.

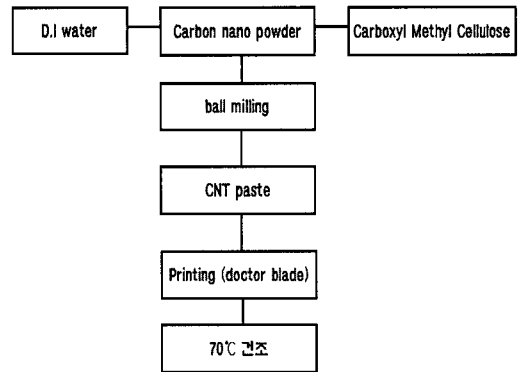


그림 1. CNT 상대전극 제조 공정도.

Fig. 1. The schematic diagram of experimental processes used in this work.

2.2 특성 측정

전기화학적 특성 측정을 위해 위 2.1에서 준비된 작업전극과 보조전극을 실링제 (solaronisSA, Amosil 4)를 사용하여 샌드위치형으로 집합하고 요오드 이온을 함유하고 있는 전해질 주입 후 최종 밀봉하여 측정용 샘플을 준비하였다[Fig. 2]. 그림2에서 C.E & R.E는 보조전극 (counter electrode)과 기준전극 (reference electrode)을, W.E는 작업전극 (working electrode)을 의미하고, FTO는 F-doped SnO_2 가 증착된 도전성 유리 기판이다.

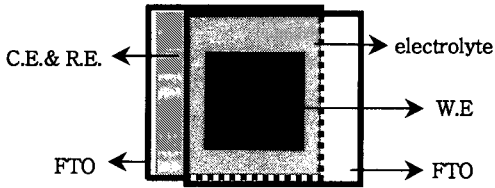


그림 2. 측정용 샘플의 윗면.
Fig. 2. Top view of a sample for measurement.

Cyclic voltammetry (CV) 및 impedance spectroscopy 등의 전기화학적 특성은 일반적으로 잘 알려진 3-전극 시스템인 potentiogalvanostat (EG &G 273A)와 lock in amplifier (EG&G 5210)을 사용하여 측정하였다. 작업전극으로는 전기도금 된 Pt와 doctor blade 법으로 제조된 CNT 전극을 사용하였고, 보조 전극 및 기준전극으로 스퍼터링된 Pt 전극을 사용하였다. 모든 측정은 상온, 공기 중에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Pt 대체 전극 재료로 선택한 CNT의 TEM사진이다. 그림에서 나타난것과 같이 사용된 CNT의 평균 직경은 약 20 nm이하 이며, 길이는 평균 5 μm 이다. 이러한 CNT를 사용하여 막을 만들고 Pt 보조전극과 접합하여 측정용 셀을 제조한 후 CV 특성을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 염료감응형 태양전지의 상대전극에서의 반응은 $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ 로서, 본 연구의 CV특성 곡선에서 작업 전극에서의 환원반응을 보고자 한다. CV 곡선에서 전극반응의 속도는 곧 전류의 세기를 나타내며, J-V 면적은 총 반응량을 의미한다. 또한, 전체 전압-전류 관계가 전위값이 커짐에 따라 전류가 지수함수적으로 급격히 증가하게 되는데 전극에서의 반응이 빨라지면 전류세기에는 한계가 온다. 즉, 반응물이 전극 근처에 도달하는 것은 주로 확산에 의한 것인데 그 확산에 의하여 도달하는 분자(또는 이온) 수가 반응에 의하여 소모되는 수를 따르지 못하면 확산이 전류 증가를 제한하는 속도결정 단계가 되어 전류 곡선의 양쪽 끝이 지수함수로부터 벗어나 전압축 쪽으로 구부러지는 것으로 나타나는 것이다[2,3]. 따라서 그림 4로부터, Pt보다 CNT의 경우 반응속도가 결정되는 전위값은 큰 편

이지만, 전체 전류 밀도가 매우 높고 총 반응량이 약 200 % 이상으로 전체적인 촉매 특성은 우월하게 나타나는 것을 알 수 있다.

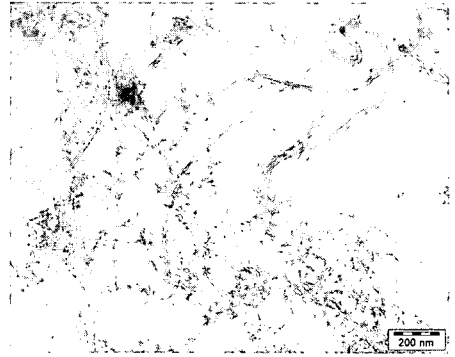


그림 3. CNT 분말의 TEM 사진.
Fig. 3. TEM image of carbon nanotube powder.

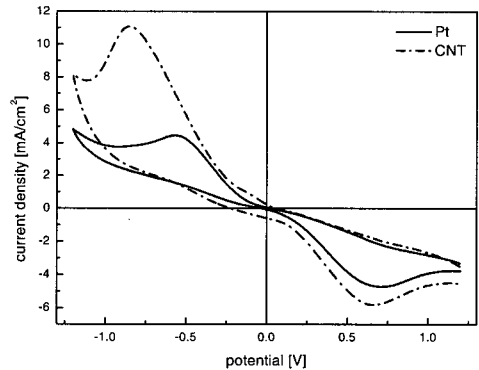
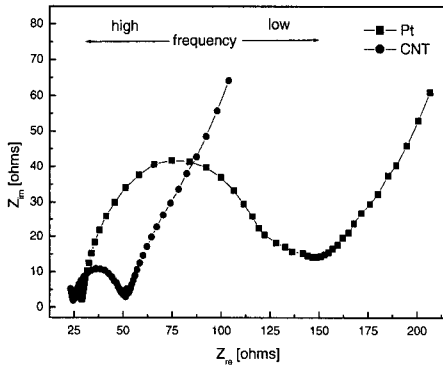


그림 4. CNT 및 Pt 전극에 대한 CV 측정 결과.
Fig. 4. Cyclic voltammogram of Pt and CNT.
Scan rate was 100 mV/s.

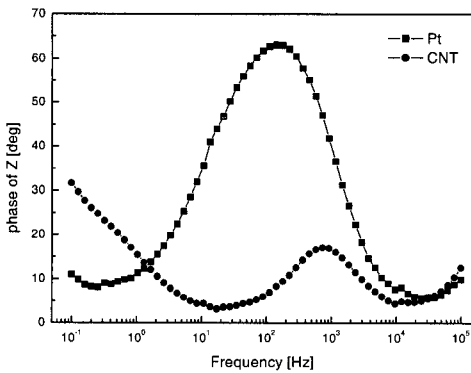
단위 셀 내에서 전기화학 반응이 일어나는 경로를 작업전극에서 전해질을 경유해서 상대전극으로 구성되는 하나의 전기회로로 본다면 저항이라는 개념으로도 전기화학 반응을 설명할 수 있다. 실제로 셀 내에서 반응이 일어날 때 전자는 전극과 전해질의 계면에 있는 전기이중층을 건너뛰어야 하며 일단 이 과정을 거친 뒤에는 전해질 용액을 통과해야한다. 이는 작업전극-전해질-상대전극으로 연결되는 회로의 전기적 특성, 즉 저항과 축전기의 용량을 측정해서 전기화학계를 기술 할 수 있는

것이다[2]. 이에 본 절에서는 impedance spectroscopy를 이용하여 Pt 및 CNT 작업전극과 전해질 사이 계면에서의 임피던스를 측정하여 전극 특성을 비교해 보고자 한다. 단위 셀의 교류 저항 측정은 100 kHz~100 mHz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 작업전극에 전해질이 산화 또는 환원될 수 있도록 -0.5V의 전위를 걸어주었다. 이와 같은 조건에서 측정된 샘플의 저항특성을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)의 Nyquist 도시로부터 우리는 작업전극과 전해질 용액의 계면 특성을 예측해 볼 수 있다. 일반적인 전기화학 반응계로부터 얻어지는 임피던스 신호는 걸어준 교류 전위의 주

파수에 따라 높은 주파수 쪽에는 반원이 낮은 주파수 쪽에는 약 1의 기울기를 가지는 직선이 나타난다. 이때 직선이 나타나기 전의 반응은 반응속도의 지배를 받지만, 이 선이 나타나기 시작하는 영역 즉, 매우 낮은 주파수 영역에서 전극 반응은 반응물질의 확산에 의하여 지배를 받는다[2,4]. 이로부터, 그림 5(a)에서 나타나는 것과 같이, 본 실험에서의 전극 샘플의 측정 결과는 전기화학 시스템은 저항과 커패시터의 간단한 구조로 하나의 반응만 가짐을 알 수 있다. 또한 CNT 전극의 경우 Pt 전극에 비해 계면에서의 복합저항이 약 1/5 정도로 작으며 전극 반응이 쉽게 일어남을 예측할 수 있다. 그림 5(b)에 나타난 주파수 변화에 따른 실수 및 허수 임피던스 사이의 위상각 도시로부터 역시 우리는 CNT 전극이 Pt 전극에 비해 전극과 전해질 사이의 저항 값이 매우 작고, 높은 주파수에서 반응 특성을 보임으로써 요오드의 redox 반응이 잘 일어나고 있음을 알 수 있다.



(a)

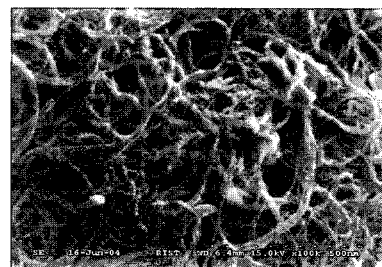


(b)

그림 5. CNT 및 Pt 전극의 임피던스 측정 결과.
Fig. 5. Impedance spectrum ; (a) Nyquist plots (b) Bode plots.



(a)



(b)

그림 6. FTO 위에 형성된 Pt 및 CNT 전극의 FE-SEM 사진.
Fig. 6. FE-SEM image of (a) Pt and (b) CNT electrode.

위의 전기화학적 특성을 종합해 볼 때 염료감응형 태양전지의 상대전극으로서 가져야 할 redox 반응 특성이 Pt 전극에 비해 CNT 전극이 월등히 뛰어난 것을 알 수 있다. 이는 총반응량이 반응면적에 비례하는 점에서 볼 때, 그림 6에서처럼 FTO 기판 표면을 따라 수 나노 크기로 코팅된 Pt 전극보다 평균 직경 20 nm 이하의 CNT가 실타래처럼 엉켜있는 전극의 경우가 요오드를 포함한 전해질과의 접촉 면적이 월등히 넓기 때문에 나타나는 결과로 사료되어진다. 또한 CNT와 Pt전극의 표면저항을 비교해 볼 때 크게 차이가 나지 않으며 CNT 자체저항 또한 약 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 작아 뛰어난 전도도를 나타내기 때문이다.

이상으로부터, CNT가 염료감응형 태양전지의 상대전극으로서 Pt를 대체하기 위한 재료로서 충분히 가능성 있는 재료라고 사료되어진다.

4. 결론

현재 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 일반적으로 사용되고 있는 고가의 Pt를 대체할 재료로서 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 선택하고, 태양전지의 상대전극으로 적정 여부를 CV 및 계면 임피던스 측정 등의 전기화학적 측면에서 접근해보았다.

표면저항 측정 결과 CNT 전극은 Pt 전극과 유사한 값을 보여, 높은 전기전도도를 가짐을 알 수 있었다. CV 및 Impedance 스펙트럼 결과 CNT가 Pt에 비해 월등히 우수한 특성을 나타냄을 확인하였다. 이는 예상되는 전극 형상 모델로부터 CNT 전극의 경우 전해질과 접촉할 수 있는 표면적이 월등히 넓기 때문에 나타나는 것으로 사료되어진다. 따라서, 본 연구결과 CNT 전극이 현재 널리 사용중인 Pt 전극에 비해 염료감응형 태양전지 상대전극으로서의 성능이 결코 떨어지지 않으며, 대체 가능성 있는 재료라는 것을 확인하였다.

참고 문헌

[1] Pellicano R, Iannantuono M. Di Ciommo A. Bisceglia M. Gratzel M. and Kay A. "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", Solar Energy Materials and Solar Cells, 44 p. 99, 1996.

[2] 백운기, 박문수, "electrochemistry", 청문각 p. 59, 2003.

[3] F. Scholz (Ed.), "Electroanalytical Methods" Springer, p. 51, 2002.

[4] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy and Maria Gamboa-Aldeco, "Modern Electrochemistry", KA/PP, Vol. 2A, p. 1127, 2000.