

카본나노튜브 분산도에 따른 DSSC 상대전극 미세구조와 효율 변화

유병관*, 한정조*, 노윤영*, 장현철**, 석중현**, 송오성**

*서울시립대학교 신소재공학과

**서울시립대학교 나노소재공학과

e-mail : songos@uos.ac.kr

The microstructure evolution and the efficiency of DSSC Counter Electrode with MWCNT addition

Byung-Kwan Yu*, Jeung-Jo Han*, Yun-Young Noh*, Hyun-Chul Jang**
Jung-Hyun Sok**, Oh-Sung Song*†

*Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

**Department of Nano Science & Technology, University of Seoul

요 약

염료감응형 태양전지의 상대전극으로 MWCNT(multi-walled carbon nanotube)의 농도 (0.01~0.06g)를 달리하여 FTO(fluorine-doped tin oxide) glass에 분산시켜 상대전극을 만들었다. 그리고 glass/FTO/TiO₂/Dye(N719)/electrolyte(C6DMII,GSCN)/MWCNT/FTO/glass 구조를 가진 0.45cm²급 DSSC(dye-sensitized solar cells) 소자를 만들었다. 소자의 미세구조, 분산정도, 광특성은 각각 광학현미경, SEM, source measure unit (Keithley model 2400) 장비를 이용하여 확인하였다. MWCNT 농도 증가와 FTO의 거친 표면형상에 따라 비선형적으로 MWCNT 분산면적이 증가하였고, MWCNT 농도 0.06g 일 때 FTO 표면에 전체적으로 MWCNT가 완전히 분산됨을 확인하였다. 소자의 광변환 효율은 MWCNT 분산면적에 비례하는 효율을 보였고, MWCNT 분산농도인 0.06g 일 때 4.49%의 광변환 효율을 얻을 수 있었다.

1. 서론

염료감응형 태양전지는 비정질실리콘 태양전지와 비슷한 수준의 높은 전환효율과 경제적인 셀 제작비용으로 다음세대 태양전지로 각광 받고 있다.[1-2]

DSSC는 counter electrode, electrolyte, working electrode로 구성된다. DSSC는 Working electrode의 염료에서 태양빛을 받아 전자와 정공쌍인 엑시톤이 형성되는데 전자는 TiO₂ 나노산화물을 통해 전극으로 이동 하게 되고, 정공은 전해질의 산화 환원 반응으로 전자를 다시 받아 작동되는 광전기 화학적 태양전지이다.[3]

결정질실리콘 태양전지와 비교하여 DSSC는 전환효율이 낮기 때문에 높은 효율을 얻기 위해 Ga-TiO₂ 복합물사용, 금속이온 도핑을 통한 TiO₂ 전극 효율향상, 나노 ZnO/SnO₂를 이용한 전극효율향상, TiO₂ nanocrystal/nanotube double-layer를 이용한 효율향상 등 Working electrode의 직접적 효율향상에 많은 연구가 진행 중이지만 이에 반해 상대전극 효율연구는 상대적으로 미흡한 상태이다.[4-7]

DSSC의 기존 상대전극은 염료에서 생성된 홀과 전해질과의 반응을 촉진시켜 전자를 이동시키는 촉매역할을 하게된다. 일반적인 DSSC 제조공정에서 상대전극에 사용되는 촉매는 Pt층으로 Pt는 높은 전기전도도를 가지고 있고, 전기화학분야에 폭넓게 이용이 되지만 높은 가격과 전해액과의 접촉으로 인하여 요오드화물이 생성되어 촉매기능이 떨어지는 단점을 가지고 있어 대체하고자 하는 연구가 필요하다.[8]

상대전극의 대체 물질로 탄소재료는 화학적 안정성, 낮은 질량밀도, 고전도도, 넓은 표면적, 우수한 촉매 특성과 경제적으로 저비용 제조가 가능하여 관심 받고 있는 물질이다. 탄소물질 중 CNTs(carbon nanotubes)는 높은 기계적 강도, 열적 안정성, 전기적 특성으로 트랜지스터, 배터리, field emission display, 나노스케일 inter-connects로 사용이 되고, 빠른 전자이동, 높은 전도도, 넓은 비표면적으로 전기촉매를 필요로 하는 분야에서 많은 관심을 받고 있다.[9-11]

본 연구에서는 DSSC 상대전극 효율 향상을 위해

MWCNT를 채용하여 MWCNT 분산농도에 따른 미세구조를 확인하고, 이를 이용하여 최종 DSSC 소자를 제작하여 MWCNT 분산도에 따른 효율변화를 확인 하였다.

2. 실험방법

고순도로 정제된 순도 95 wt%, 평균직경 13nm가진 MWCNT(multi-walled carbon nanotube)의 농도 0.01g, 0.02g, 0.03g, 0.05g, 0.06g에 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfonate)를 각각 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.5g, 0.6g 와 DI water 100g과 혼합하여 탄소나노튜브 용액을 만들었다. 그리고 준비된 콜로이드 용액을 glass/FTO에 분무 처리하여 분산시켰다.

glass/FTO 기판에 나노산화물과의 흡착력 향상과 염료의 정공과의 결합을 억제 하기위해 스핀코팅 방법으로 blocking layer 인 TiO₂ 막을 코팅하였다. 그리고 doctor blade 방법으로 TiO₂ 산화물 paste를 코팅 후 500℃온도에서 30분 동안 소성하여 필름 두께 8μm의 TiO₂ 필름을 완성하였다. 염료는 0.5 mM cis-vis bis -ruthenium (II) bis-tetrabutylammmonium (N719) 을 무수성 ethanol 용액에 용해된 곳에 2시간 동안 담가 상온에서 흡착시켰다.

상대전극은 glass/FTO 기판에 농도별로 분산된 MWCNT와 working electrode와 샌드위치 타입으로 60um 두께의 Surlyn 으로 실링 한 후 전해질을 주입하여 최종적으로 glass/FTO/TiO₂/Dye(N719)/electrolyte(C6DMIL,GSCN)/MWCNT/FTO/glass의 구조를 갖는 0.45cm²급 최종 DSSC 소자를 완성하였다.

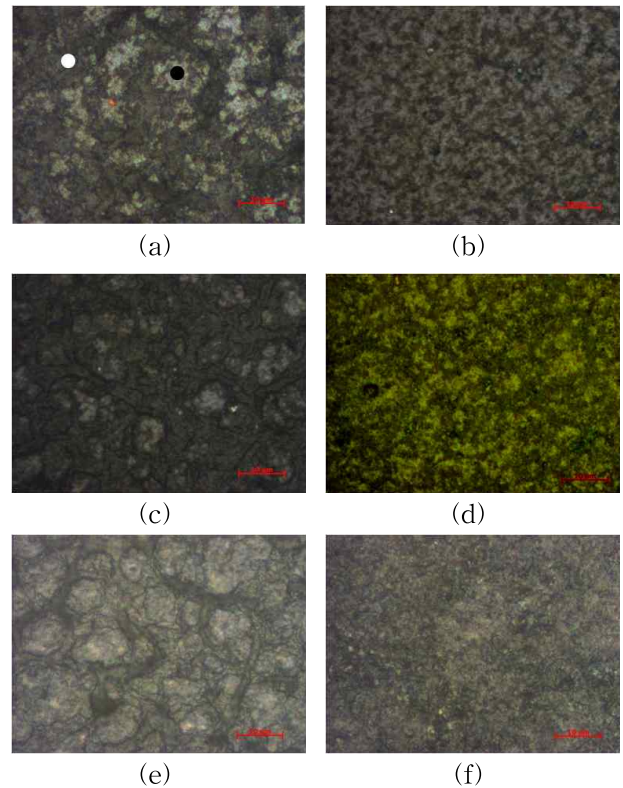
상대전극의 CNT 분산도를 확인하기 위해 광학현미경 이미지와 Sketchup 프로그램을 이용하여 MW CNT 농도에 따라 분산된 MWCNT의 분산 면적을 확인 하였다. 탄소나노튜브가 코팅된 glass/FTO에 MWCNT 코팅 전과 후의 미세구조와 표면구조를 분석하기 위해 FE-SEM(XL30FEG)을 이용하였다. 완성된 DSSC 소자는 Source measure unit (Keithly model 2400) 장비를 이용하여, 1 sun (100mW/cm²) 조건에서 광특성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 토의

[그림 1] (a)는 CNT-0.01, SDS-0.1g, (b)는 CNT-0.02, SDS-0.2g, (c)는 CNT-0.03, SDS-0.3g, (d)는 CNT-0.04, SDS-0.4g, (e)는 CNT-0.05, SDS-0.5g,

(f)는 CNT-0.06, SDS-0.6 조건으로 분산된 상대전극모습을 광학현미경으로 분석한 이미지 이다.

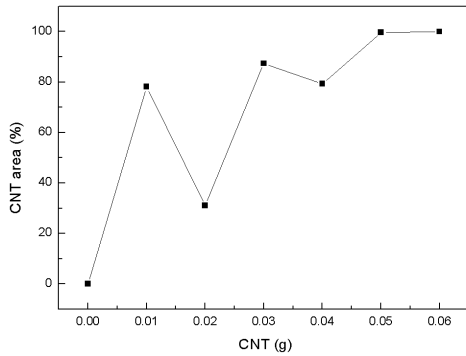
(a) 이미지에서 ○ 의 면적은 CNT 0.01g의 농도로 분산된 모습을 나타내며 ● 의 면적은 FTO 표면을 나타낸다. (b)는 (a)보다 MWCNT의 증가된 농도로 더 많은 면적으로 MWCNT가 분산 될 것이라 예상 했지만, 일반적인 FTO는 표면이 거칠고, 요철이 있는데 FTO 골 주변에 MWCNT가 응집이 되어 균일하게 분산 되지 않았다. (c)는 MWCNT 0.03g의 농도로 분산된 모습을 나타내며 FTO 표면은 거의 보이지 않았다. (d)는 (b)와 마찬가지로 MWCNT 응집으로 MWCNT가 불균일하게 분산되었으며, (e)와 (f)는 이전 결과보다 MWCNT가 균일하게 분산되었다는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 MWCNT 농도가 증가 할수록 FTO 표면에 MWCNT가 고르게 분산된다는 것을 확인 할 수 있었다.



[그림 1] CNT가 FTO 기판에 농도별로 분산된 표면의 광학현미경 사진 (a) CNT-0.01, SDS-0.1g, (b) CNT-0.02, SDS-0.2g, (c) CNT-0.03, SDS-0.3g, (d) CNT-0.04, SDS-0.4g, (e) CNT-0.05, SDS-0.5g, and (f) CNT-0.06, SDS-0.6g

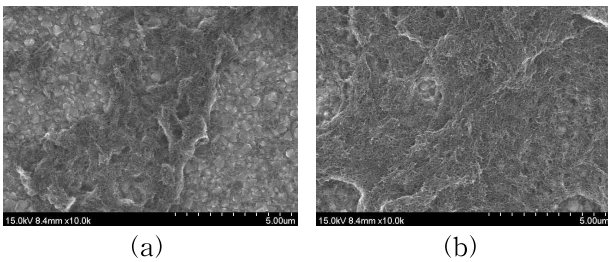
[그림 2]는 glass/FTO에 MWCNT 농도별로 분산된 MWCNT 분산면적을 측정된 결과를 나타낸다. MWCNT분산 농도가 증가할수록 선형적으로 분산면적이 증가 할 것이라 예상되었으나 [그림 1]에서 나타난 결과와 비슷하게 MWCNT 0.02g, 0.04g에서

MWCNT의 면적이 분산농도가 적은 0.01g, 0.03g 농도로 분산된 MWCNT 면적보다 적은 MWCNT 면적이 나타남을 확인하였다. 이러한 이유는 하지층 FTO의 요철 때문에 MWCNT가 FTO의 골에 먼저 분산되어 MWCNT가 FTO 기판에 균일하게 분산되지 않은 것으로 판단된다.



[그림 2] glass/FTO에 MWCNT 분산농도에 따른 분산된 면적

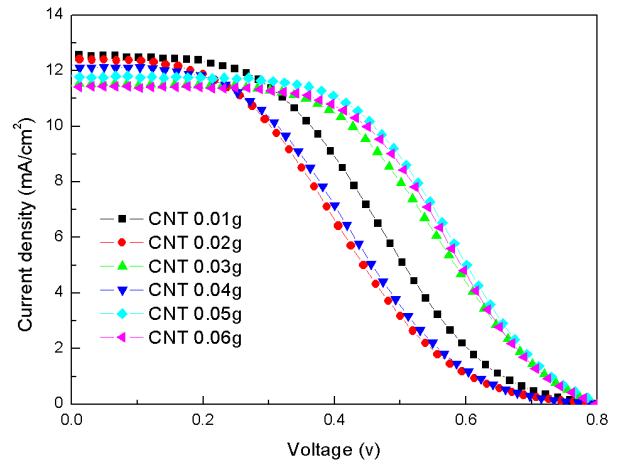
[그림 3]은 MWCNT의 농도에 따른 분산된 모습을 나타낸 SEM 사진이다. (a)는 MWCNT 0.01g 농도로 분산된 것으로 FTO 표면에 가느다란 실모양이 엉켜 있는 모습을 가졌고, MWCNT 분산농도가 적어 FTO 표면이 드러났다. 이에 반에 (b)는 MWCNT 0.06g 으로 분산된 그림으로 MWCNT가 FTO 표면에 넓은 면적으로 분산 되어 MWCNT가 층을 이루는 구조를 보였다. MWCNT 농도가 증가함에 따라 FTO 표면에 분산된 MWCNT의 면적이 커지는 것을 확인 할 수 있었다.



[그림 3] MWCNT가 농도별로 분산된 SEM 사진 (a) CNT-0.01, SDS-0.1g (b) CNT-0.06, SDS-0.6g

[그림 4]는 MWCNT를 농도별로 분산시킨 전극체를 이용하여 DSSC의 최종 소자를 만들어 1 sun (100mW/cm²) 조건에서 측정된 광전류와 광전압의 관계를 나타내는 I-V 곡선이다. MWCNT 농도가 증가함에 따라 전체적으로 fill factor (FF)는 증가함을 보였으나, [그림 2]에서 볼 수 있듯이 MWCNT 분산면적이 적은 농도인 0.02g, 0.04g에서 FF가 낮아짐을 확인하였다. 이는 MWCNT 분산면적이 DSSC

C 소자 효율 변화에 큰 영향을 미치는 요인으로 판단된다.



[그림 4] FTO/glass와 MWCNT 농도에 따른 I-V 곡선

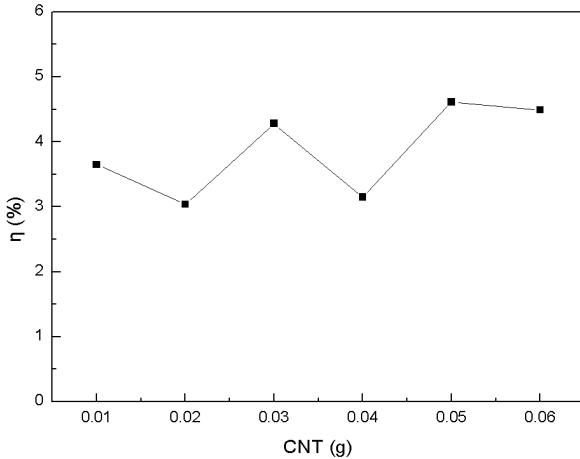
[표 1]은 [그림4]에서 추출한 자세한 광전압-광전류 결과를 나타내었다. MWCNT 분산농도에 따른 DSSC 소자 각각의 특성은 open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), FF로 구분된다. 앞서 확인한 결과와 같이 MWCNT 0.02g, 0.04g 농도에 따른 효율은 MWCNT 분산된 면적의 영향으로 낮은 효율을 보였다. 전체적으로 MWCNT 분산농도가 증가할수록 DSSC 에너지 변환 효율이 높아지는 경향을 보였다. MWCNT 분산이 FTO 표면에 완전히 이루어진 MWCNT 농도 0.06g 으로 분산된 DSSC 소자의 V_{oc} , J_{sc} , FF, 효율은 각각 0.800, 11.43, 0.491, 4.49%로 나타남을 확인하였다. 또한 위의 결과로부터 MWCNT가 DSSC 소자의 상대전극에서 촉매 역할을 할 수 있는 가능성을 확인 하였다.

[표 1] MWCNT 분산농도에 따른 DSSC 소자의 광특성 결과

MWCNT	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
0.01g	0.797	12.56	0.364	3.65
0.02g	0.819	12.42	0.299	3.04
0.03g	0.794	11.54	0.467	4.28
0.04g	0.808	12.10	0.322	3.15
0.05g	0.805	11.80	0.486	4.61
0.06g	0.800	11.43	0.491	4.49

[그림 5]는 MWCNT 분산농도에 따른 효율변화를 나타낸다. 앞선 [그림 2]와 비교하여 MWCNT 분산면적이 적은 농도 0.02g과 0.04g에서 효율은 분산면

적에 비례하여 낮은 효율을 보였고, 전체적으로 MWCNT 분산농도 증가에 따른 MWCNT 분산면적의 증가로 효율은 증가하여 [그림 2]와 잘 일치함을 확인하였다. 즉 상대전극의 MWCNT의 면적 변화에 따라 최종 소자의 효율이 영향을 받음을 확인하였다.



[그림 5] MWCNT 분산 농도에 따른 DSSC의 효율 변화

4. 결론

MWCNT를 농도 0.01~0.06g으로 달리하여 glass/FTO 상대전극에 분산시켰다. 분산된 MWCNT는 농도에 따라 다른 분산면적을 가졌다. 표면에 요철을 가진 FTO의 특성상 MWCNT 농도 0.02g, 0.04g에서 상대적으로 적은 MWCNT 분산면적을 확인하였고, 농도 0.06g에서 MWCNT가 FTO 표면에 완전히 분산됨을 확인하였다. 이에 따른 광특성 결과 MWCNT가 분산된 면적의 증가와 비례하여 효율이 나타났고, 이는 MWCNT 분산된 면적이 DSSC 상대전극 효율에 큰 영향을 미치는 요인으로 판단하였다. 그리고 MWCNT가 FTO 표면에 완전히 분산된 농도 0.06g 일 때 V_{oc} , J_{sc} , FF, 효율은 각각 0.800, 11.43, 0.491, 4.49%로 상대적으로 MWCNT 분산농도가 낮은 소자들 보다 높은 효율을 보였고, MWCNT의 DSSC 상대전극에서의 촉매의 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원(과제번호: 2011K000202)으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, Vol, 353 pp. 737-740, Oct, 1991
- [2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, J. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, "Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol, 115, pp. 6382-6390, July, 1993
- [3] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, Vol, 414, pp. 338-344, Nov, 2001
- [4] J. H. Chae, D. Y. Kim, S. J. Kim, M. S. Kang, "Photovoltaic efficiency on dye-sensitized solar cells (DSSC) assembled using Ga-incorporated TiO₂ materials," *J. Industrial. Engineering Chemistry*, Vol, 16, Issue, 6, pp. 906-911, Nov, 2010
- [5] K. H. Ko, Y. C. Lee, Y. J. Jung, "Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions," *J. Colloid Inter. Sci*, Vol, 283, pp. 482-487, 2005
- [6] H. Xu, X. Tao, D. T. Wang, Y. Z. Zheng, J. F. Chen, "Enhanced efficiency in dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanocrystal/nanotube double-layered films," *Electrochimica Acta*, Vol, 55, pp. 2280-2285 2010
- [7] J. H. Lee, N. G. Park, Y. J. Shin, "Nano-grain SnO₂ electrodes for high conversion efficiency SnO₂-DSSC," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol, 95, Issue, 1, pp. 179-183, Jan, 2011
- [8] A. Kay, M. Gratzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol, 44, Issue, 1, pp. 99-117, Oct, 1996
- [9] J. M. Bonard, F. Maier, T. Stockli, A. Chatelain, W. A. Deheer, J. P. Salvetat, L. Forro, "Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes," *Ultramicroscopy* Vol, 73, pp. 7-15, 1998
- [10] J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan, "Fast Electron Transfer Kinetics on Multiwalled Carbon Nanotube Microbundle Electrodes," *Nano Lett*, Vol, 1, pp. 87, Jan, 2001
- [11] W. J. Jong, S. H. Lai, K. H. Hong, H. N. Lin, H. C. Shin, "The Effect of Catalysis on the Formation of 1-D Carbon Nanostructured Materials," *Diam. Relat. Mater.*, Vol, 11(3-6), pp. 1019-1025, 2002