

염료감응형 태양전지의 탄소대항전극 제조 시 바인더 함량 변화에 따른 전기적 특성

Electrical Characteristics by Changing Binder Contents in the Carbon Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells (DSSCs)

이현석^{1,a}, 김성준¹, 권정열¹, 박정철², 이현용¹

(Hyeon-Seok Lee^{1,a}, Seong-Jun Kim¹, Jung-Youl Kwon¹, Jeong-Cheol Park², and Heon-Yong Lee¹)

Abstract

In this paper, we studied counter electrodes that carbon materials is used for dye-sensitized solar cells. Carbon electrodes characterized by changing of CMC wt. %. We investigated a porous structure of electrodes and a specific resistance of carbon electrodes for identification of electric conductivity. The specific resistance of carbon electrodes increased by an increase of CMC wt. % and this result affected an efficiency of the cells.

Key Words : Carbon electrode, Counter electrode, Dye-sensitized solar cells, CMC

1. 서론

현재 주로 연구되어지고 있는 고효율 염료감응 태양전지 (DSSCs: Dye-Sensitized Solar Cells)의 개발은 1980년부터 스위스 로잔에 있는 EPFL (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne)의 Grätzel 교수의 연구팀에 의해 이루어졌다. 그들은 저가의 나노기공 TiO₂ 반도체를 전도성 유리 위에 접착시키고, Ru계 염료 및 I⁻/I₃⁻ 전해질을 사용함으로써 1993년 효율 10 %대의 최고 효율을 지닌 전지를 개발 하였다. 이 때문에 염료감응태양전지를 통칭하여 Grätzel 전지라고 부르고 있다[1-4,6].

염료감응형 태양전지를 구성하는 3가지 중요한 자는 광 전극, 대항전극, 요오드이온 (I⁻)과 삼요오드 이온 (I₃⁻)의 산화환원 (Redox)쌍의 전해질로 구성되어 있다. 염료감응 태양전지의 중요한 요소인 광전극은 TiO₂가 일반적으로 사용되며, 대항전극으

로는 스퍼터링 (sputtering) 또는 열분해 (thermal decomposition)등에 의해 TCO (Transparent Conductive Oxide)에 얇게 코팅된 백금전극이 사용되어 왔다. 그러나 백금전극은 장시간 요오드 전해액에 접촉하는 경우 소량의 백금이 산화-용출되어 요오드와 착제 (PtI₄ 또는 H₂PtCl₆)를 이루는 것으로 알려져 있으며 또한 광 전극으로부터 탈착된 염료분자가 백금표면에 흡착하여 산화-환원 쌍의 재생을 방해하는 단점을 가지고 있다[7]. 따라서 최근 고가의 백금전극을 대체할 수 있는 소재로 탄소전극이 부각되고 있다. 탄소는 높은 전기전도도와 열안정성 그리고 우수한 촉매특성 및 강한 내 부식성 등의 장점을 지니고 있어 염료감응형 태양전지의 대항전극으로서 가능성이 제시되었다 [9]. 탄소전극물질로는 탄소분말, 탄소나노튜브, 활성화 탄소 등 다양한 탄소물질이 연구되었으나 탄소분말의 경우 TCO와의 결합특성이나 Pt전극에 비해 단락전류가 낮다는 단점을 가지고 있으며, Pt 전극에 근접한 개방전류나 단락전류를 보이는 탄소나노튜브 또한 장기 안정성에 문제점을 가지고 있어 대항전극으로 적용 가능성은 더욱 연구가 필요하다.

본 연구에서는 활성탄소에 바인더 (CMC)의 함량을 변화시켜 제작한 대항전극에서 바인더의 함

1. 명지대학교 전기공학과
(경기도 용인시 처인구 남동 산 38-2)
2. 경원대학교 전자정보통신공학과
a. Corresponding Author : hslee611@hanmail.net
접수일자 : 2007. 2. 12
1차 심사 : 2007. 2. 16
심사완료 : 2007. 3. 12

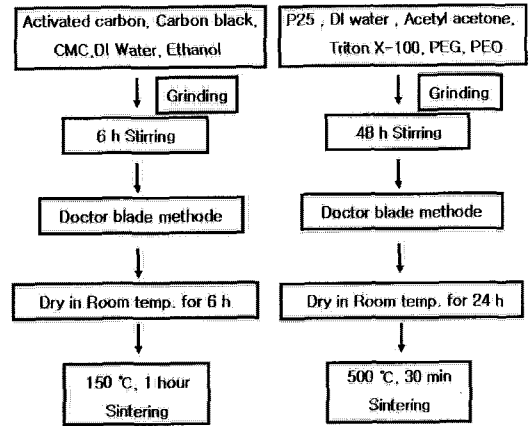
량에 따른 전기적 특성을 살펴보았다. 또한 제작한 탄소 대향전극을 사용하여 셀을 제작하여 에너지 변환 효율을 비교하고, 탄소 대향 전극에 대한 전기화학적 특성을 고찰하여 염료감응형 태양전지에 적용 가능성을 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1 탄소대향전극의 제조

대향전극의 구성 성분 중 활물질은 활성탄 (BET Surface Area : 348 m²/g, Yakuri pure chemical Co.)을 사용하고 전기전도도를 높이기 위하여 도전제로 카본블랙 (Vulcan XC72R, Cavot)을 사용하였다. 점성을 높이고 ITO (Indium Tin Oxide) 전도성 유리기판과의 결합특성을 좋게 하기 위해 바인더로는 CMC (Carboxy Methyl Cellulose), PVDF (Polyvinylidene fluoride), 폴리이미드 (Polyimide) 등이 쓰이나, 이들 중 친수성, 수용액의 상태에서 고점성이며 피막 형성능력이 우수하고 무독성 보호 콜로이드성으로서 접착성의 성능이 우수하며 반응 시 점도의 저하가 없으며 다른 고분자 물질보다도 전도성이 뛰어난 CMC를 사용하였다. 활물질과 도전제의 비율을 5 : 1로 고정하고, 변수로서 활성탄과 카본블랙의 혼합물에 대한 바인더의 질량비로 하여 CMC의 함량을 각각 6 wt. %, 7 wt. %, 8 wt. %로 변화시켜 대향전극을 제작하였다. 몇 가지 기초실험들을 통하여 관찰한 결과 질량비의 백분율이 5 wt. %이하일 때, 탄소대향전극 제작 시 carbon paste와 ITO 전도성 유리기판과의 접착성이 떨어지고, 9 wt. %이상일 경우에는 ITO 위의 탄소입자들의 응집이 심해져 제작된 탄소대향전극을 상온건조 후, 현미경을 통하여 표면에 보게 되면 표면에 미세구멍들이 관찰되었다. 따라서 전극제작 시 이러한 결함이 생기지 않는 조건으로 6 wt. %, 7 wt. %, 8 wt. %를 선정하였다.

제작과정은 활성탄에 증류수를 넣고 CMC를 용해시킨 후 도전제인 카본블랙과 에탄올 5 ml를 넣고 막자사발로 10분 동안 분쇄하였다. 그 후 마그네틱바를 이용하여 6시간동안 교반하였다. 이렇게 만들어진 carbon paste를 ITO전도성 유리 기판에 독터 블레이드법을 이용하여 1×1 cm² 크기의 전극을 제작하였다. ITO 위에 입혀진 전극을 상온에서 12시간 동안 건조 후 전기로에서 150 °C에서 1시간동안 건조하여 탄소대향전극을 제작하였다. 탄소전극 제작의 전체 개요도는 그림 1의 (a)에 나타내었다.



(a) Carbon electrode (b) TiO₂ electrode

그림 1. 전극 제작의 개요도.

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of electrodes.

2.2 TiO₂ 막의 제조

TiO₂막을 제조하기 위해 같이 P25 (Degussa, 평균입자크기: 21 nm), DI water를 사용하였고 응집되어 있는 TiO₂ 나노입자를 분산하기 위해 계면활성제인 Triton X-100 (동양)을 사용하였고 안정제로 Acetyl acetone (Aldrich)를 사용하였다. 그리고 점성을 높이고 작업성을 좋게 하기 위해 바인더로 각각 20 wt. % PEG (Poly Ethylene Glycol)와 PEO (Poly Ethylene Oxide)를 첨가하여 막자사발에 갈았다. 막자사발에 갈아진 용액은 48시간 동안 마그네틱 바를 이용해 교반해서 TiO₂ 콜로이드용액을 제조하였다[8]. 이 용액을 3 × 2 cm² 크기의 ITO 전도성유리에 독터 블레이드법으로 1 × 1 cm²의 크기로 제작하고, 제작된 TiO₂ 막은 암실에서 24시간 동안 자연건조를 거친 뒤 전기로에서 500 °C에서 30분 동안 소결하여 최종적으로 TiO₂ 막을 제조하였다. TiO₂ 막 제작 전체 개요도는 그림 1의 (b)에 나타내었다. 이렇게 제작된 막막을 0.03 M N719 dye 용액에 담가 12 시간 후에 꺼내어 제작된 탄소대향전극과 샌드위치 모양으로 접합하여 제작하였다. 두 전극간의 단락을 방지하기 위해 separator (Entek, 16 μm)를 넣어준다. 전해질로는 acetonitrile을 용매로 0.5 M의 lithium iodide (Aldrich), 0.05 M의 iodide (Samchun)을 혼합하여 제작하였다[8].

2.3 특성조사 및 기기

변수를 달리 하여 제작된 각각의 탄소대향전극

의 전기전도도를 측정하기 위해 4-point probe (Lucas Labs, Pro4-440N)를 사용하여 면 저항을 측정하였다. 또한 공정조건을 달리한 막들의 화학적 또는 물리적인 결합상태를 살펴보고, ITO전도성 유리기판 위에 입혀진 탄소막의 두께를 측정하기 위해서 IntelPlay QX3 Compute Microscope와 SEM (Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-3500N)을 이용하여 5만 배의 배율로 측정하였다. 위에서 측정된 면 저항 값과 막 두께를 이용하여 각각의 저항률 (Specific Resistance)을 계산하였다.

광전류, 광 전압 특성을 조사하기 위해서 광원은 조도계 (LX1330B, Sampo)를 이용하여 50 W 할로젠램프 (MR16, Lampkorea)의 빛의 세기를 100 mW/cm² 상태로 유지하였다. 또한 측정 장비로 전류, 전압 측정을 위해서 Keithley 236을 이용하여 개방전압과 단락전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소대항전극의 특성

그림 2는 바인더의 양의 변화에 따른 저항률의 값을 그래프로 나타내었다. 바인더의 함량이 6 wt. % 일 때 가장 적은 저항률 값을 나타내었고, 바인더 함량이 증가함에 따라서 저항률도 증가하는 경향을 알 수 있었다. 이는 활성탄과 카본블랙의 혼합물 내에 섞여있는 바인더가 일종의 절연체이므로 100 °C 건조 후에도 여전히 남아있기 때문에 탄소전극의 도전성에 영향을 끼친다[7].

따라서 함량이 증가할수록 탄소대항전극의 저항률이 커진다고 미루어 짐작할 수 있다. 하지만 바인더의 함량이 너무 적게 되면 점성이 떨어져서 ITO 전도성 유리 기판 표면과의 흡착성이 나빠지게 되므로 적절한 바인더의 함량을 맞추는 것이 요구된다.

그림 3의 (a), (b), (c)는 바인더의 함량을 각각 6 wt. %, 7 wt. %, 8 wt. %로 해서 제작된 탄소전극 표면을 SEM을 사용하여 5만 배의 배율로 찍은 사진이고 (d), (e), (f)는 탄소전극 표면을 현미경을 사용하여 60배의 배율로 찍은 사진이다.

그림 3의 SEM사진을 보면 바인더 함량에 따른 뚜렷한 변화는 발견할 수 없었지만 활성탄소의 입자는 수십 나노크기의 카본 블랙과 함께 섞여 있으며 이것들 사이에 바인더가 결합되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 대체적으로 입자가 균일하게 잘 분포되어 있고 입자간의 상호연결도 양호한 것을

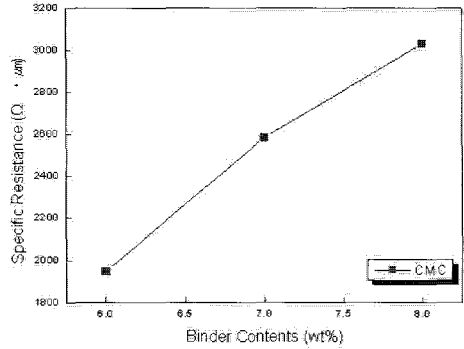


그림 2. CMC의 함량에 따른 탄소대항전극의 저항률 변화.
Fig. 2. Resistivity of carbon electrode by changing of CMC wt. %.

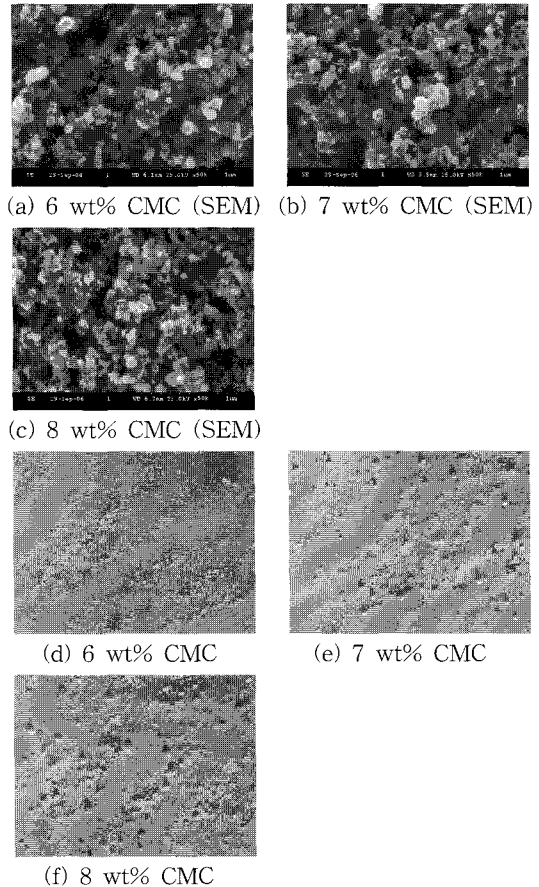


그림 3. CMC 함량에 따른 표면상태.
Fig. 3. Surface morphology of carbon electrodes by changing of CMC wt. %.

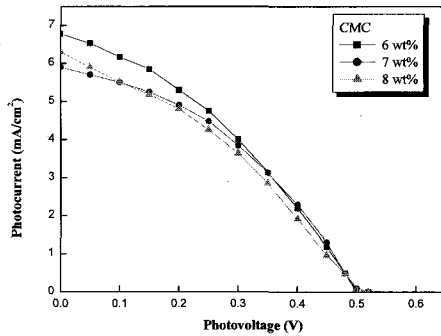


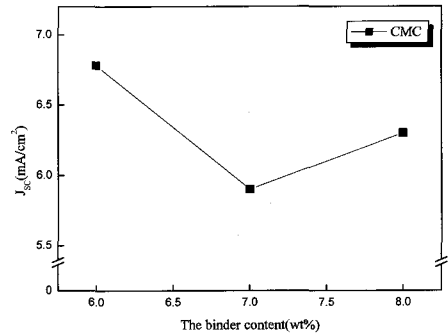
그림 4. CMC함량에 따른 DSSCs특성곡선의 변화.
Fig. 4. Characteristic curve of DSSCs by changing of CMC wt. %.

볼 수 있었다. 표면을 고배율 현미경을 사용하여 조금 낮은 배율로 관찰해 보면 바인더의 양에 따라서 뚜렷하게 전극표면의 특징이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 바인더의 함량이 6 wt. %일 때가 가장 평평하고 매끄러웠으며 함량이 증가함에 따라 점차 표면이 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었고 8 wt. %가 되었을 때 그 정도가 가장 심하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 것으로 볼 때 바인더의 함량이 증가할수록 입자간의 응집되는 정도와 표면의 거칠기가 증가되고 있다고 볼 수 있다. 그러나 일반적으로 두꺼운 필름의 제작 시에는 고분자의 영향으로 표면이 부드럽고 매끄러워지나, 본 실험에 의해 제작된 막은 두께가 얇아 고분자가 많이 첨가될수록 입자간의 응집이 증대되어 이와 같은 결과를 보이는 것으로 사료된다.

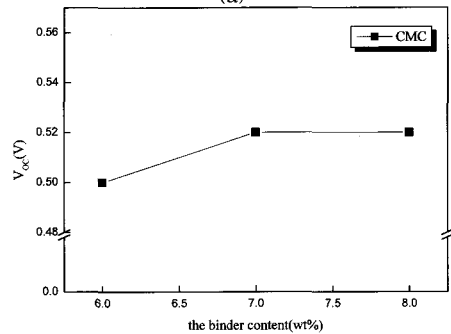
3.2 제작된 셀의 특성

그림 4는 탄소대향전극을 제작 시 바인더의 변화량에 따른 I-V 특성을 나타내었다. 바인더 함량이 6 wt. %일 때 6.78 mA로 가장 높게 측정되었다. 이는 그림 1에서 6 wt. %일때 가장 낮은 저항률이 측정된 것과 일치한다. V_{oc} 는 6 wt. %일 때 0.50 V, 7 wt. %일 때 0.52 V, 8 wt. %일 때 0.52 V로 거의 비슷한 수치를 나타내었다. 이러한 특성은 광 전압의 세기는 TiO_2 막의 밴드 갭과 전해질의 산화-환원준위와 관련이 있기 때문에 탄소대향전극의 바인더의 함량의 변화와는 거의 관련 없는 것으로 생각된다.

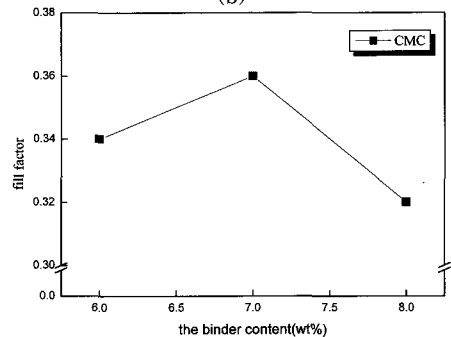
광전환 효율에서는 그림 5에 나타난 것처럼 6 wt. %일 때 효율 1.20 %로 가장 높은 효율을 보였고, 8 wt. %가 가장 낮은 1.05 %를 나타내었다.



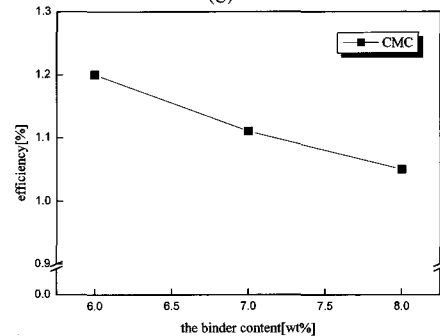
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 5. CMC함량에 따른 (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF, (d) Efficiency 의 변화.

Fig. 5. Variation of (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF, (d) Efficiency by changing of CMC wt. %.

이는 그림 2의 저항률 그림과 일치하는 결과를 보이는데 저항률이 작을수록 효율은 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 일반적으로 표면의 거칠기가 증가하면 효율이 향상되는 경향을 보이나[5], 비표면적이 500내지는 1000 m^2/g 의 차이가 나는 물질을 사용한 Saito 그룹의 연구와는 달리 본 논문에서는 동일한 비표면적을 갖는 물질을 사용했고 첨가된 미량의 바인더에 의해 나타난 거칠기의 변화는 매우 미미하여 저항률에 큰 영향을 끼칠 수 없었던 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 염료감응형 태양전지에서 대항전극물질로 탄소를 이용하여 상대전극 제조 시 바인더의 함량 변화에 따라서 탄소대항전극의 전기적 특성 변화에 조사하였다.

그 결과 바인더의 함량이 6 wt. %일 때 탄소전극의 저항률이 가장 낮게 측정되었으며 바인더의 함량이 효율에 큰 영향을 끼치는 것을 볼 수 있었다. 따라서 바인더의 적절한 함량은 carbon paste와 ITO 전도성 유리 기판의 계면에 흡착성을 좋게 하고, 전기전도도를 향상시켜서 저항률을 낮추게 되지만 바인더의 함량이 증가 시키게 되면 절연체인 바인더의 증가로 인하여 저항률을 증가된다는 것을 알 수 있었다.

나노 다공성 TiO_2 전극을 바인더의 함량이 20 wt. %의 조건으로 박막을 제작하고 실험 변수로 탄소대항전극 제조 시 바인더의 함량 변화에 따른 셀을 제작한 염료감응형 태양전지의 I-V특성곡선을 관찰한 결과는 다음과 같이 나타난다.

- (1) 바인더의 함량의 증가에 따른 I_{sc} 는 각각 6.78 mA, 5.9 mA, 6.3 mA로 6 wt. %일 때가 가장 높게 나타났다.
- (2) 바인더의 함량의 증가에 따른 V_{oc} 는 각각 0.5 V, 0.52 V, 0.52 V로 대체적으로 일정한 값을 보였다.
- (3) 바인더의 함량의 증가에 따른 광전효율은 6 wt. %에서 1.20 %로 가장 높게 측정되었다. 이는 바인더의 함량에 따른 저항률과 반비례하여 효율이 증가되는 것으로 사료된다.

이상의 실험으로 DSSC용 탄소전극의 제작 시 바인더의 양에 따른 전기적인 특성의 변화를 살펴 보았고 대항전극으로서의 가능성을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, "Dye sensitized zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum", *Nature*, Vol. 261, p. 402, 1976.
- [2] M. Gratzel, "Mesoporous oxide junctions and nanostructures solar cells", *Current opinion Colloid&Interface Science*, Vol. 4, p. 314, 1999.
- [3] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Molecular photovoltaics", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 33, p. 369, 2000.
- [4] Y. Saito, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Morphology control of mesoporous TiO_2 nanocrystalline films for performance of dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 83, p. 1, 2004.
- [5] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, and K. Murata, "High performance carbon counter electrode for dye sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 79, p. 459, 2003.
- [6] M. Gratzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [7] 구보근, 이동운, 김현주, 이원재, 송계성, "탄소 나노튜브 상대전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 초기 안정성 연구", *대한전기학회 하계 학술대회논문집*, p. 2007, 2005.
- [8] 이현석, 권정열, 김성준, 박정철, 이현용, "염료 감응형 태양전지의 이산화티타늄막 제조시 바인더에 따른 영향", *한국전기전자재료학회 2006추계학술대회논문집*, 19권, p. 230, 2006.
- [9] A. Kay and M. Gratzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 44, p. 99, 1996.