

TiO₂/D102/P3HT/C단기판고체색소증감형태양 빛전지에서 탄소대극의 성능에 미치는 나노탄소와 흑연함량의 영향

리 광 호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 제15권 증보판 487페이지)

색소증감형태양빛전지(DSSC)는 20세기 90년대에 와서 출현한 새로운 형의 제3세대빛전지로서 재료의 원가가 낮고 생산공정이 단순한것으로 하여 연구자들과 투자자들의 관심을 모으고있다.

DSSC는 전해질의 종류에 따라 액체DSSC와 고체DSSC로 나눈다.

액체DSSC는 리용과정에 액체전해질이 휘발되거나 루실되는것으로 하여 그 응용에서 제한을 받고있다. 반면에 고체DSSC는 고체전해질 혹은 구멍전달재료(Hole Transporting Materials: HTMs)가 액체전해질을 대신하고있는것으로 하여 전해질의 휘발이나 루실문제는 제기되지 않는다. 또한 고체DSSC는 액체DSSC와 달리 빛전극 및 대극을 한기판상에 형성한 단기판구조를 가지고있어 제조가 간단하고 원가가 낮다. 그러므로 고체DSSC가 최근의 연구중점으로 되고있다.[1-7] 그가운데서 D102색소와 P3HT구멍전달재료를 리용한 고체DSSC가 효율이 높은것으로 하여 많이 연구되고있다.[2, 8, 9] 그런데 D102/P3HT 단기판고체DSSC연구에서 백금이나 금, 은같은 귀금속을 대극으로 많이 리용하였지만 탄소대극에 대해서는 매우 적게 연구되였다.

론문에서는 D102/P3HT단기판고체DSSC의 원가를 낮출 목적으로부터 인쇄가능한 다공성탄소대극을 제조하고 거기에서 나노탄소와 흑연의 함량이 전지의 성능에 주는 영향을 검토하였다.

재료, 기구 및 방법

1) 재료

실험에 리용한 재료들은 표 1과 같다.

표 1. 실험재료

재료명	화학식 또는 영문이름	규격	회사명
흑연분말	Graphite	5 000—8 000목	Aldrich
나노탄소분말	Carbon black	20nm	〃

재료명	화학식 또는 영문이름	규격	회사명
아나타즈형이산화티탄	Anatase TiO ₂	P25	Degussa
디아세틸아세톤티탄산- 이소프로폭시드	Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)	99%	Aldrich
이산화지르코늄	ZrO ₂	20nm	"
히드록시프로필셀룰로스	Hydroxypropyl cellulose	MW 7 830	"
테르핀유	Terpineol	99%	"
무수알콜	C ₂ H ₆ O	분석순	중국제약
폴리(3-헥실티오펜-2, 5-다이)	Poly(3-hexylthiophene-2, 5-diyl)	99%	Merck
LiTFSI	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	99%	Aldrich
클로로벤젠	Chlorobenzene	분석순	중국제약
D102색소	C ₃₇ H ₃₀ N ₂ O ₃ S ₂	99%	"
아세토니트릴	Acetonitrile	99%	Aldrich
초산	C ₂ H ₄ O ₂	분석순	중국제약
염산	HCl	분석순	"
불소도핑산화석전도성유리	FTO	TEC-15	Pilkington

2) 기구

실험에 리용한 기구들은 표 2와 같다.

표 2. 실험기구

기구명	형식	회사
태양빛모의기	《Oriol 91192》	Newport
임피던스측정장치	《Potentiostat M2273》	PAR
투과식전자현미경(TEM)	《Tecnai G220》	FEI
주사식전자현미경(SEM)	《Sirion 200》	"
막두께측정기	《Dektak150》	Veeco
4전극저항측정기	《KDY-1》	중국
마플로	《TM-0914p》	"
진공건조기	《Bpz-6033lc》	"
회전증발기	《CCA-20》	"
행성식볼밀기	《QM-3SP2》	"

3) 실험방법

탄소파스타의 제조 우선 나노탄소분말과 흑연분말을 잘 씻어 원료중의 잡물을 제거한다. 건조기에서 건조한 후 나노탄소와 흑연의 질량비가 1 : 5, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1로 되게 혼합한다. 이렇게 혼합한 나노탄소와 흑연분말 8.5g, 히드록시프로필셀룰로스 1g, 테르핀유 20g을 혼합한 후 행성식볼밀기에서 12h동안 볼밀하고 수집한다.

단기판고체DSSC의 제조 부식 및 세척한 전도성유리우에서 디아세틸아세톤티탄산이소프로폭시드용액을 열분해시키는 방법으로 이산화티탄밀집층을 형성한다. 다음 채인쇄기로 TiO₂ 파스타를 입히고 450℃에서 30min간 소결한다.(소결후의 두께가 2 μm 되게) ZrO₂격리층의 두께를 4 μm로 하고 탄소전극의 두께는 50 μm 되게 한다. 다음 여기에 D102색소와 LiTFSI, P3HT 용액을 방울적심법으로 전지에 침투시킨다.

결과 및 고찰

1) 탄소전극의 전자현미경상구조측정

탄소전극에 대한 전자현미경관측결과는 그림 1, 2와 같다.

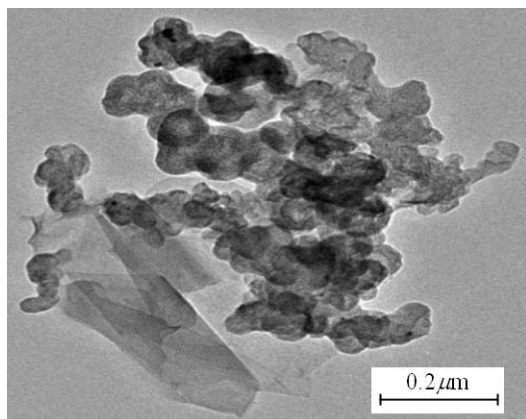


그림 1. 탄소전극의 TEM상

TEM과 SEM상으로부터 알수 있는것은 나노탄소립자와 편상흑연이 충분히 혼합될수 있으며 거기서 나노탄소립자의 크기는 20nm로서 비교적 균일하지만 편상흑연은 크기가 μm 수준에서 일정하지 않고 표면이 비교적 매끈하다는것이다. SEM상에서 알수 있는바와 같이 고온소결후 유기접합제인 히드록시프로필셀유소가 모두 소실되기때문에 다공성의 탄소대극층이 형성된다. BET측정결과 다공성대극막의 비표면적은 $91.08\text{m}^2/\text{g}$ 로서 매우 높았으며 막의 평균기공크기는 14.7nm, 평균기공체적은 $0.33\text{m}^3/\text{g}$ 였는데 이것은 면적이 1.2cm^2 , 두께가 $50\mu\text{m}$ 인 탄소막은

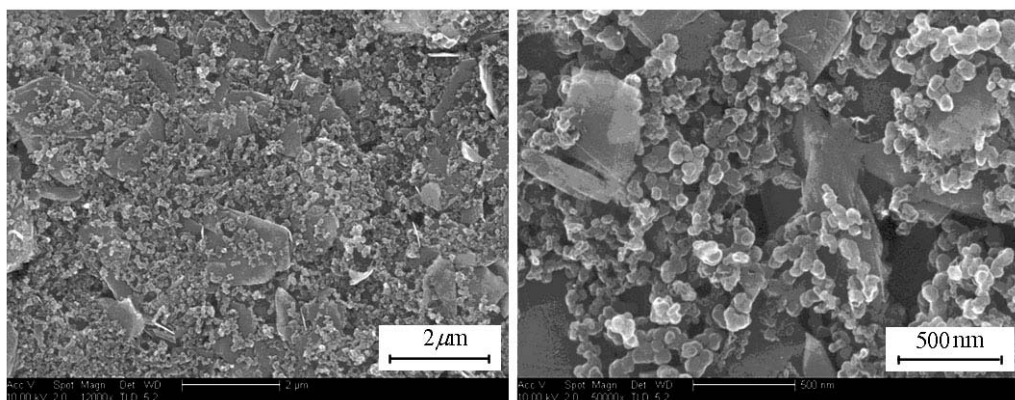


그림 2. 탄소전극의 저배율(Γ)과 고배율(L) SEM상

3825cm^2 의 표면적과 24%의 기공률을 가진다는것을 의미한다. 이러한 다공성구조라면 탄소대극의 비표면적을 대대적으로 늘일수 있는것으로 하여 전극의 촉매활성을 높일수 있으며 더우기는 색소가 탄소대극을 통과하여 TiO_2 층에 흡착하는것과 전해질의 충전에 매우 유리하다.

탄소재료중에서 나노탄소립자는 비표면적이 크고 활성부위가 많기때문에 전극의 활성화에 큰 영향을 미친다. 편상흑연은 좋은 전도성을 가지고있어 전극의 전도성을 높여주며 동시에 흑연립자의 크기가 비교적 큰것으로 하여 탄소막의 지지골격작용을 할수 있어 박막의 막형성에 일정한 영향을 준다. 전통적인 쌍극판구조의 DSSC에서는 대다수 활성부위가 풍부한 나노탄소만을 탄소대극재료로 리용하였다.[10] 그러나 단극판고체DSSC에서는 탄소대극이 높은 촉매활성을 가지면서도 좋은 전도성을 가질것을 요구한다. 그리하여 탄소전극의 나노탄소와 흑연의 비율은 전체 전지의 성능에 영향을 주게 된다.

2) 나노탄소와 흑연의 함량비가 탄소전극의 전기화학적특성에 미치는 영향

먼저 나노탄소와 흑연의 함량비가 탄소전극의 전기화학적특성에 미치는 영향을 보기 위하여 탄소대극과 액체전해질로 구성된 대칭전지를 구성하고 임피던스측정을 통한 분석을 하였다. 이를 위해 압조건하에서 $-0.6V$ 의 편기전압을 걸어주고 $0.4Hz$ 로부터 $1MHz$ 주파수구간의 진폭이 $10mV$ 인 교류파를 주사하면서 저항을 측정하였다.

그림 3은 탄소대극과 액체전해질로 구성된 대칭전지의 임피던스상(EIS)을 보여준 것이다. 이 EIS곡선을 통해서 탄소전극과 전해질사이의 전하전달저항(R_{ct})과 탄소전극이 액체 전해질의 I_3^- 에 대한 환원능력의 세기를 알아낼수 있다. 이 실험에서는 전지의 기타 부분(테를 들어 TiO₂빛전극, 색소 등)이 본실험의 정확도에 주는 영향을 피하기 위해 완전한 단기판전지의 EIS를 측정하지 않았다.

그림 3의 EIS상해석에서 우리는 탄소전극의 막두께가 비교적 두텁고 게다가 전극이 거친 다공성구조인것으로 하여 선행연구[11]에서 제기한 개선된 등가회로를 가진 모의저항스펙트럼상을 참고하였다.

선행연구[11]에서는 Nyquist그래프상의 높은 주파수구역(위상각차가 령인 구역)에서 측정시편의 움직임이 결정되기때문에 그림 3에서 그래프의 시작점은 회로의 움직임(R_s)으로 된다고 주장하였다. 이 실험에서 R_s 는 기본 2장의 전도성유리판의 수평저항성분이다. Nyquist그래프상의 높은 주파수구역($50Hz \sim 2.5kHz$)에서 첫반원이 표시한것은 전해질의 산화환원쌍이 대극의 기공에서의 확산에 의한 Nernst확산저항이다. 이 저항이 비교적 작고 다음층들에서 큰 저항의 영향을 받는것으로 하여 그림 3에서는 거의 나타나지 않았다.

Nyquist그래프상의 중간주파수구역($25 \sim 500Hz$)의 반원은 등가회로의 저항-콘덴샤 병렬저항(RCnetwork)을 결정한다. 여기서 저항은 전하가 대극계면으로부터 전해질의 산화환원쌍으로 전달하는 R_{ct} 로서 이것은 전극의 전기화학적특성을 평가하는 중요한 하나의 지표로 된다. 콘덴샤는 전극과 전해질의 반응계면의 상태를 반영하고있다. 그러나 콘덴샤의 순 용량은 하나의 리상적인 모형일뿐 전극표면의 거칠음을 고려하여 전기용량에 의한 저항은 일반적으로 위상각을 리용하여 대치한다.

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

니크위스트상의 낮은 주파수구역의 반원은 액체전해질중의 산화환원전하쌍이 두 대칭전극사이에서의 체적확산저항(N_{bulk})이다. 전해질용액중의 산화환원전하쌍인 I^- 과 I_3^- 중에서 I^- 의 농도가 I_3^- 의 농도보다 훨씬 크기때문에 체적확산저항은 매질의 I_3^- 의 확산에 따라 결정된다.

DSSC에서 대극의 중요한 작용은 외부전기회로의 전자를 산화환원전하쌍 혹은 구멍전달재료에 전달하는것으로서 탄소전극의 전기화학적성능에서 기본은 R_{ct} 이다.

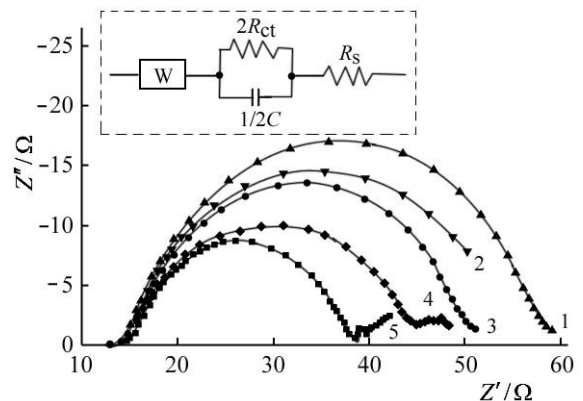


그림 3. 나노탄소와 흑연의 각이한 함량비를 가진 탄소전극의 EIS곡선

W는 Nernst확산저항 R_{ct} 는 한전극에서 전하전달저항, C는 전극의 2중층콘덴샤, R_s 는 직렬저항
1-5는 나노탄소와 흑연의 함량비가 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6일 때

그림 3에 기초하여 전하전달저항 R_{ct} 를 계산하면 표 3과 같다.

표 3. 나노탄소와 흑연의 함량비에 따르는 R_{ct} 의 변화

함량비	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
$R_{ct}/(\Omega\text{cm}^2)$	12.3	15.2	16.8	21.7	24.5

표 3에서 보는바와 같이 나노탄소와 흑연의 함량이 1 : 1일 때 탄소대극의 전하전달저항 R_{ct} 는 $12.3\Omega\text{cm}^2$ 이며 탄소전극의 흑연함량의 증가에 따라 R_{ct} 값도 크게 변하여 1 : 5일 때에는 1 : 1인것보다 2배로 커져 $24.5\Omega\text{cm}^2$ 에 달하였다. 이것은 중요하게 탄소재료의 촉매활성부위가 탄소재료의 모서리와 흡집부위에 있는것으로 하여 립자크기가 크고 표면이 넓은 흑연의 활성은 비교적 낮기때문이다. 반면에 립자가 작고 표면이 거친 나노탄소는 풍부한 활성부위를 가지고있는것으로 하여 전하전달저항을 크게 낮춘다.

3) 나노탄소와 흑연분말의 함량비가 탄소전극의 전기전도성에 미치는 영향

흑연과 탄소의 함량변화에 따르는 탄소전극의 저항변화를 측정 한 결과는 그림 4와 같다. 박막의 전기저항은 4전극저항측정기로 측정하였는데 전도성유리의 영향을 피하기 위해 고온탄소재료파스타를 보통유리에 칼도포법으로 입히고 450°C 에서 30min간 소결한것으로 전기저항을 측정하였다.(두께는 $50\mu\text{m}$)

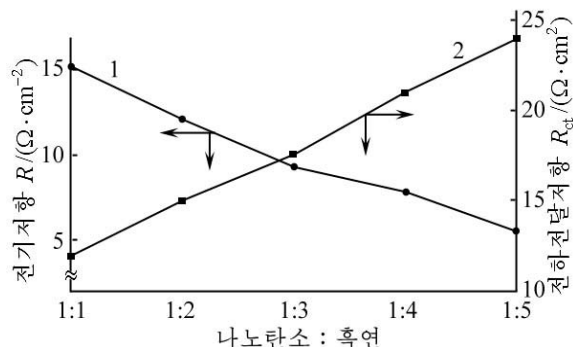


그림 4. 나노탄소와 흑연의 함량비에 따르는 전기저항 R (1)와 전하전달저항 R_{ct} (2)의 변화

그림 4에서는 탄소전극의 R_{ct} 의 변화를 전기저항의 변화와 함께 보여주었다. 흑연의 함량이 증가함에 따라 탄소전극의 R 는 작아지지만 R_{ct} 는 증가한다. 따라서 나노탄소와 흑연의 비가 1 : 3일 때 전기저항과 전하전달저항의 값이 비교적 최적값으로 된다고 볼수 있다.

4) 나노탄소와 흑연분말의 함량비가 단기판고체DSSC의 성능에 미치는 영향

이를 위하여 탄소와 흑연의 배합비율이 각이한 탄소전극을 응용한 단기판고체전지를 만 들고 표준빛조건(AM 1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$)에서 태양빛모의기를 리용하여 그 특성을 검토하였다.(표 4)

표 4에서 알수 있는것은 탄소대극중의 나노탄소와 흑연과의 비에 따라 전지의 특성값 중에서 충만인자 FF 의 변화가 0.59(1 : 1)로부터 0.66(1 : 3)으로 명백하게 차이난다는것이다. 그러나 흑연의 비가 더 커질 때 충만인자는 점점 작아져 1 : 5일 때는 0.58로 떨어진다. 개

방전압(V_{OC})은 비교적 커지는 경향을 나타내는데 이것은 탄소대극의 전기저항의 영향을 일정하게 받는다는것은 말해준다. 변화가 명백한 충만인자와 개방전압과는 달리 단락전류는 기본상 변화가 적었다. 이것은 주요하게 DSSC의 단락전류(J_{SC})는 TiO₂빛전극과 색소의 성능에 따라 결정되기때문이다.[12] 충만인자의 변화는 주요하게 단기판전지의 내부저항의 변화에 의한

것이다. DSSC의 등가회로에서 전기저항과 전하전달저항은 직렬관계이므로 양자의 합저항이 최소이면 전극으로 인한 전지의 내부저항은 최소로 된다. 앞에서의 전기화학 및 전기학적성능분석에서 알수 있는바와 같이 흑연량이 최소(1 : 1)일 때 전지의 내부저항은 전극의 전도성으로 하여 제약을 받다가 흑연함량이 최대(1 : 5)일 때에는 전극의 촉매활성의 영향을 받는다. 비가 1 : 3일 때 전기저항과 전하전달저항의 합은 최소값으로 되어 단기판전지의 충만인자가 최대로 되고 전지의 효율이 최대로 된다.

나노탄소와 흑연분말의 함량비가 1 : 3인 탄소대극으로 제조한 단기판고체DSSC의 전하전달특성을 고찰하기 위해 우리는 TiO₂/D102/P3HT/C단기판고체DSSC에 대한 임피던스를 측정하였다. 이 임피던스측정에서는 대극과 구멍전달재료간의 전자전달성능을 분석할뿐아니라 나노결정TiO₂전극과 구멍전달재료간의 복합속도도 분석할수 있다.[13, 14]

그림 5는 1 : 3의 나노탄소/흑연대극을 리용한 TiO₂/D102/P3HT/C단기판고체DSSC의 EIS곡선을 보여준다.

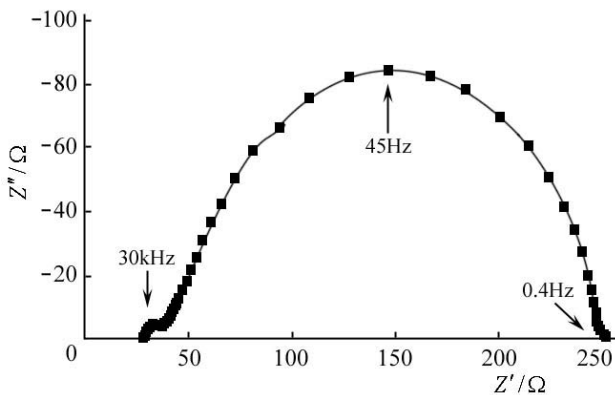


그림 5. 나노탄소/흑연대극의 TiO₂/D102/P3HT/C 전지의 EIS곡선

그림 5에서 높은 주파수구역(1kHz—1MHz)의 반원은 탄소대극과 P3HT간의 전자전달성능을 나타내며 낮은 주파수구역(0.4—500Hz)의 반원은 나노결정TiO₂전극과 P3HT간의 복합성능을 나타낸다. 다시말하여 높은 주파수구역의 반원의 직경은 탄소대극과 P3HT간의 전하전달저항에 대응되며 낮은 주파수구역의 반원의 직경은 TiO₂전도띠중의 전자와 P3HT원자가끼의 구멍복합저항에 대응된다. 그림 5에 기초하여 계산한 결과 탄소대극과 P3HT간의 전달저항은

9.7Ωcm²로서 비교적 작으며 TiO₂과 P3HT간의 복합저항은 203.6Ωcm²로서 비교적 크다.

일반적으로 대극과 구멍전달재료간의 전하전달저항이 클수록 DSSC의 전자수집효율은 낮아지며 단락전류도 대응하게 낮아진다. 그러나 다른 각도에서 보면 대극과 구멍전달재료

표 4. 나노탄소와 흑연의 함량비가 각이한 탄소대극으로 제조한 TiO₂/D102/P3HT/C단기판 고체DSSC의 빛전기변환특성

함량비	J_{SC} /(mA·cm ⁻²)	V_{OC} /mV	FF	η /%
1 : 1	7.5	602.4	0.59	2.7
1 : 2	7.5	611.8	0.63	2.9
1 : 3	7.6	623.2	0.66	3.1
1 : 4	7.6	635.6	0.60	2.9
1 : 5	7.6	637.4	0.58	2.8

간의 전자전달속도가 느릴수록(전하전달저항이 클수록) 구멍전달재료의 구멍농도는 높아진다. 구멍농도가 높을수록 구멍전달재료와 TiO_2 간의 복합확률도 커진다. 즉 복합저항이 작아진다. 구멍전달재료의 원자가띠의 구멍과 TiO_2 전도띠의 전자의 복합저항이 작아지는것은 또한 구멍전달재료와 TiO_2 의 페르미준위가 각각 오르고내리기때문이며 이것은 결과적으로 개방전압이 낮아지게 한다.

한편 전자복합시간(τ)은 전자와 구멍복합의 속도를 표시하는데 전자복합시간이 길수록 복합저항이 커지고 반대로 전자복합시간이 짧을수록 복합저항은 작아진다. 전자복합시간은 $1/(2\pi f_{\text{mid}})$ 로부터 얻을수 있는데 여기서 f_{mid} 는 낮은 주파수구역의 반원의 봉우리정점의 주파수이다.(실험에서는 45Hz) 계산을 통한 전자복합시간은 3.5ms이다. 그런데 이것은 나노탄소/흑연대극의 복합저항이 $203.6\Omega\text{cm}^2$ 로서 큰값을 가지는것과 서로 일치한다.

총적으로 볼 때 함량비가 1 : 3인 나노탄소/흑연탄소전극은 비교적 낮은 전하전달저항과 큰 복합저항을 가지고있는것으로 하여 $\text{TiO}_2/\text{D102/P3HT}$ 단기판고체DSSC의 대극으로서 충분히 리용할수 있는 가능성을 가지고있다.

맺 는 말

나노탄소와 흑연의 함량비가 1 : 3일 때 탄소전극은 좋은 전기화학적특성을 나타내었으며 이 탄소전극을 대극으로 한 $\text{TiO}_2/\text{D102/P3HT/C}$ 단기판고체DSSC의 단락전류는 $7.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 개방전압은 0.62V, 충만인자는 0.66, 빛변환효율은 3.1%였다.

참 고 문 헌

- [1] S. J. Thompson et al.; Journal of Physical Chemistry, C 114, 5, 2365, 2010.
- [2] K. Skupien et al.; Progress in Photovoltaics, 17, 1, 67, 2009.
- [3] H. Pettersson et al.; Progress in Photovoltaics, 18, 5, 340, 2010.
- [4] H. Pettersson et al.; Solar Energy Materials and Solar Cells, 77, 4, 405, 2003.
- [5] H. Pettersson et al.; Progress in Photovoltaics, 15, 2, 113, 2007.
- [6] H. Ma et al.; Journal of Inorganic Materials, 26, 12, 1261, 2011.
- [7] H. Wang et al.; Energy & Environmental Science, 4, 6, 2025, 2011.
- [8] J. Xia et al.; Acs Applied Materials & Interfaces, 2, 7, 2136, 2010.
- [9] S. Wenger et al.; Applied Physics Letters, 94, 17, 1736, 2009.
- [10] T. N. Murakami et al.; Journal of the Electrochemical Society, 153, 12, A2255, 2006.
- [11] J. D. Roy-Mayhew et al.; ACS NANO, 4, 10, 6203, 2010.
- [12] A. Hagfeldt et al.; Chemical Reviews, 110, 11, 6595, 2010.
- [13] C. Longo et al.; Journal of Physical Chemistry, B 106, 23, 5925, 2002.
- [14] M. K. Wang et al.; Advanced Functional Materials, 19, 13, 2163, 2009.

주체103(2014)년 5월 5일 원고접수

Effect of the Ratio of Carbon Black to Graphite on the Electrochemical Efficiency of the Carbon Counter Electrode in Monolithic All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on TiO₂/D102/P3HT/C

Ri Kwang Ho

The carbon electrode with ratio of carbon black to graphite 1:3 had advantageous electrochemical properties and monolithic all-solid-state dye-sensitized solar cells based on TiO₂/D102/P3HT/C with this carbon electrode as counter electrode presented short circuit current(J_{SC}) 7.6 mA cm⁻², open circuit voltage(V_{OC}) 0.62V, fill factor(FF) 0.66, power conversion efficiency(PCE) 3.1%.

Kew word: dye-sensitized solar cell