

## TiO<sub>2</sub>/D102/P3HT/C단기판고체색소증감형 태양빛전지에서 나노다공성탄소대극의 성능에 미치는 백금함량의 영향

리 광 호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《세계선진과학기술을 받아들여 우리의 과학기술을 높은 수준으로 발전시켜야 우리 나라 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 성과적으로 풀어나갈수 있으며 자력갱생의 원칙도 더 잘 관철할수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 500페이지)

쌍기판전지에 비해볼 때 단기판전지의 내부저항은 대극의 성능에 기인된다.[2, 3] 대극의 단기판전지전체내부저항에 영향을 주는것은 크게 두가지인데 하나는 대극과 전해질계면의 전하전달저항이며 다음으로는 대극자체의 저항이다. 비록 다공성 TiO<sub>2</sub>/D102/P3HT/C단기판고체색소증감형태양빛전지에서의 나노탄소와 흑연의 비율을 조절하여 전지의 성능을 높일수 있[1]지만 재료자체의 성능이 제한된것으로 하여 순 탄소전극의 성능은 여전히 효율 높은 단기판전지의 요구를 만족시킬수 없다. 효율을 높이기 위해서는 탄소대극의 성능을 높이기 위한 연구를 하여야 하는데 기본은 전극의 촉매활성을 높이는것과 전극자체의 저항을 낮추는것이다.

우리는 탄소대극의 촉매활성을 높이고 대극과 전해질의 접촉을 개선하며 나아가서 전체 전지의 내부저항을 낮추기 위하여 간단한 열분해법으로 탄소전극에 미량의 백금립자를 침적시켜 백금수식탄소전극을 만들 때 백금함량과 전극의 두께를 합리적으로 결정하기 위한 최적조건을 검토하였다.

### 재료와 기구 및 방법

재료 실험에 리용한 재료들은 선행연구[1]에서와 같다.

기구 실험에 리용한 기구들도 기본적으로 선행연구[1]에서와 같고 이밖에 X선회절분석기(《Advance 8》, Cu K<sub>α</sub>)와 순환볼탐메터(《Cyclic Voltammetry》)를 더 리용하였다.

백금탄소전극파스라의 제조 2g의 나노탄소분말을 20mL의 염화백금산의 이소프로판올액에 넣고 교반한다. 다음 이것을 380℃에서 30min간 소결하여 백금탄소분말을 얻는다. 얻은 백금탄소분말과 편상흑연을 1 : 3의 비율로 혼합한다. 이소프로판올액속에서의 염화백금산농도는 이 혼합분말에서의 백금량이 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00%(w/w)되게 한다. 여기에 30mL의 테르파놀을 넣고 30min간 불밀하다가 1g의 히드록시프로필셀유소를 넣고 다시 3h동안 불밀한다.

단기판DSSC제조 부식 및 세척한 전도성유리우에서 디아세틸아세톤티탄산이소프로폭시

드용액을 열분해시키는 방법으로 이산화탄밀집층을 형성한다. 다음 채인쇄기로  $\text{TiO}_2$ 과 스타를 입히고  $450^\circ\text{C}$ 에서 30min간 소결한다.(소결 후의 두께가  $2\mu\text{m}$  되게)  $\text{ZrO}_2$  격리층의 두께를  $4\mu\text{m}$ 로 하고 백금탄소전극의 두께를 서로 다르게( $10\sim 100\mu\text{m}$ ) 한다. 다음 여기에 D102 색소와 LiTFSI, P3HT용액을 방울적심법으로 전지에 침투시킨다.

## 결과 및 논의

### 1) 백금탄소전극의 현미경상과 구조적특징

나노탄소전극에 흡착된 백금립자의 모양과 크기를 확인하기 위해 백금탄소에 대해 X선회절스펙트럼분석(XRD)과 투과식전자현미경분석(TEM)을 하였다.(그림 1)

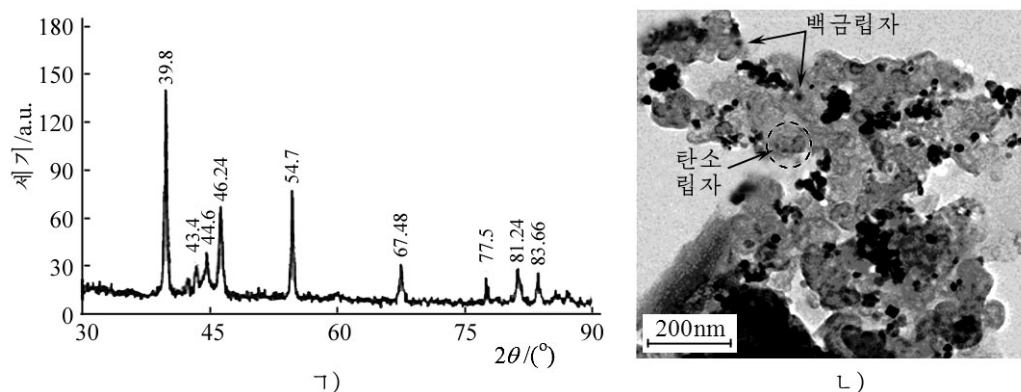


그림 1. 백금수식탄소전극의 XRD상(ㄱ)과 TEM상(ㄴ)

그림 1의 ㄱ)는 제조한 백금나노탄소의 XRD상인데 XRD표준회절자료와 비교해볼 때  $39.8^\circ$ ,  $46.24^\circ$ ,  $67.48^\circ$ ,  $81.24^\circ$  위치에서의 회절봉우리가 각각 대응된다. 이것은 백금립자의 면심립방결정속에서의 (111), (200), (220), (311)결정면이며 Debay-Scherrer식으로부터의 (111)결정면회절봉우리의 반높이봉우리폭에 대한 계산결과 백금탄소전극에서 백금립자직경은 대략 23nm정도였다. TEM상(그림 1의 ㄴ)에서 보는것처럼 나노탄소속에서의 백금립자의 분포는 비교적 균일하였고 립자직경은 대략 20~25nm로서 XRD계산과 비교적 일치하였다.

백금함량이 0.5, 1.0%인 탄소파스타로 형성한 한층박막의 SEM상은 그림 2와 같다.

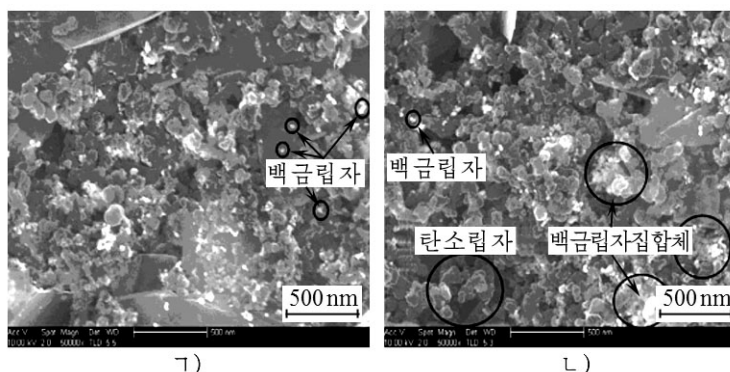


그림 2. 백금수식탄소의 SEM상

ㄱ) 백금의 포함량이 0.5%일 때, ㄴ) 백금의 포함량이 1%일 때

SEM상에서 볼수 있는바와 같이 제조한 백금탄소전극은 다공성구조를 가지었다. 백금 함량이 0.5%인 백금탄소전극에서 백금립자는 비교적 균일하게 분포되어있었지만 1%인 경우에는 백금립자들의 집합체가 나타났다. 이것은 백금함량이 높아지면 회합되면서 탄소에 대한 수식효과를 떨어뜨린다는것을 말해준다. BET측정에 기초하면 평균기공크기는 14nm였으며 이것은 구멍전달재료의 침투 및 확산에 충분하다. 동시에 박막의 비표면적은 92m<sup>2</sup>/g에 달하였다.

## 2) 백금함량이 백금탄소전극의 전기화학적성능에 미치는 영향

우선 백금함량이 대극의 전기화학적성능에 미치는 영향을 보기 위하여 요드전해질에서 순환볼탐메터측정을 하였다.(그림 3)

그림 3에서 보면 모든 전극의 순환볼탐곡선은 모두 대칭의 전형적인 산화환원봉우리를 가지었다. 또한 백금이 없는 순 나노탄소흑연전극의 전류밀도는 최대로 낮다. 이것은 나노탄소흑연전극표면에 백금을 입힐 때 전극의 촉매활성이 높아진다는것을 말해준다. 백금은 높은 촉매활성을 가지고있기때문에 일반적으로는 백금이 더 많을수록 활성이 세진다. 그러나 실험에서는 오히려 전극의 활성이 백금의 함량에 따라 증가하지 않았다. 백금의 함량이 0.5%인 경우 산화환원반응의 전류밀도가 가장 높았다.

백금탄소전극의 백금함량이 탄소전극과 전해질계면에서의 전하전달과정에 주는 영향을 보기 위하여 각이한 함량의 백금탄소전극으로 대칭전지를 형성하고 그것의 임피던스를 측정(EIS)하였는데 그 결과는 그림 4와 같다. 전극의 두께는 50  $\mu$ m, 면적은 0.25cm<sup>2</sup>, 측정 주파수범위는 0.1~10<sup>5</sup>Hz, 진폭은 10mV였다.

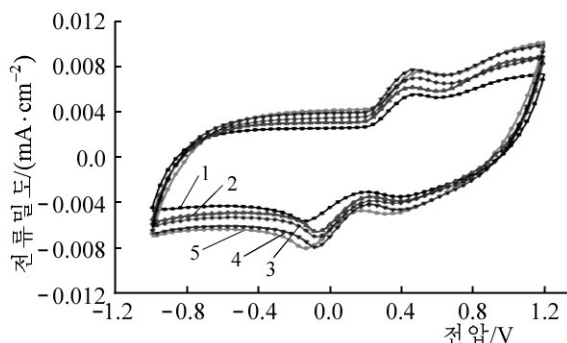


그림 3. 백금탄소전극에서 백금의 함량에 따른 순환볼탐메터상

1-5는 백금의 함량이 각각 0(■), 0.25(▲), 0.50(▼), 0.75(●), 1.00질량%(◆)일 때; 전해질 0.1mol/L LiClO<sub>4</sub>, 10mmol/L LiI, 1mmol/L I<sub>2</sub>의 아세토니트릴용액

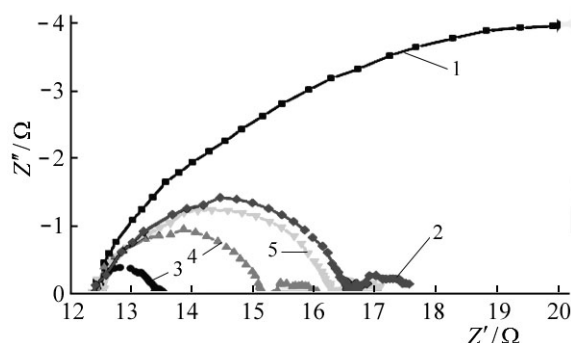


그림 4. 백금함량에 따른 탄소전극의 임피던스곡선

1-5는 백금의 함량이 각각 0(■), 0.25(◆), 0.50(●), 0.75(▲), 1.00질량%(▼)일 때

그림 4에서 보는바와 같이 백금함유탄소전극에서 전극으로부터 전해질로의 전하전달속도는 높아졌고 전하전달저항( $R_{ct}$ )은 낮아졌다. 백금원소가 없을 때의 탄소전극의  $R_{ct}$ 는 16.4 $\Omega$ cm<sup>2</sup>였고 0.5%의 백금이 들어갈 때에는 급격히 감소하여 0.47 $\Omega$ cm<sup>2</sup>에 이르는데 이것은 보통의 열분해백금대극의  $R_{ct}$ (대략 1.3 $\Omega$ cm<sup>2</sup>)보다 작다. 그러나 백금함량이 0.5%에서 1.0%까지 증가할 때  $R_{ct}$ 는 반대로 커져서 2 $\Omega$ cm<sup>2</sup>에 이른다. 이 결과는 백금의 함량이 0.5%이상으로 높아질 때 전극의 촉매활성이 반대로 점점 떨어진다는것을 보여준다. 동시에 전기화학저항으로서의 다른 하나의 변수인 CPE전기용량에 의한 저항  $Z_{CPE}$ 의  $\alpha$ 는 0.86으로부터 0.76

까지 떨어진다. 이것은 백금전극의 전극표면의 기공률이 떨어진다는것을 의미한다. 이 현상은 순환볼탐메터곡선에서의 경향성과 일치하는데 이것은 탄소전극의 촉매활성이 백금의 첨가량에 따라 점차 높아지다가 0.5%에서 최대로 되며 백금첨가량이 그이상으로 높아지면 활성이 오히려 떨어진다는것을 말해준다.

### 3) 백금탄소전극에서의 백금함량이 단기관고체DSSC의 성능에 미치는 영향

각이한 함량의 백금탄소전극(두께  $50\mu\text{m}$ )으로 제조한 단기관전지의 빛-전기변환특성을 보면 표 1과 같다.

표 1. 백금탄소전극의 백금함량에 따르는 단기관전지의 빛-전기변환특성

Pt함량 /질량%	$J_{sc}$ /( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}/\text{mV}$	$FF$	$\eta/\%$
0	7.64	622.4	0.66	3.14
0.25	9.91	625.6	0.66	4.09
0.50	11.84	637.7	0.69	5.21
0.75	11.72	633.6	0.68	5.05
1.00	10.46	631.9	0.67	4.43

표 1에서 보는바와 같이 보통의 나노탄소흑연대극으로 제조한 단기관전지와 비교해볼 때 백금탄소전극을 리용한 단기관전지의 성능은 현저히 올라갔다. 특히 전극중의 백금함량의 변화에 따르는 단기관전지의 개방전압( $V_{oc}$ )의 변화는 작았으나 전지의 단락전류( $J_{sc}$ )의 변화는 매우 크다. 이러한 단락전류의 큰 변화는 다음의 공식으로 해석할수 있다.[4-7]

$$J_{sc} = \frac{RT}{nFR_{ct}}$$

공식에서  $J_{sc}$ 와  $R_{ct}$ 는 반비례관계이다. 따라서 전하전달저항이 가장 큰 백금이 없는 탄소전극으로 만든 전지의 단락전류는 최대로 작다. 실험에서 보면 탄소전극에 백금이 들어가면 전극의  $R_{ct}$ 가 작아지며 이에 따라 전지의 단락전류는 올라간다. 백금함량이 0.5%일 때 백금탄소전극의  $R_{ct}$ 는 최소값에 이르며 동시에 전지의  $J_{sc}$ 도 최대값에 이른다.

백금함량의 변화에 따라 충만인자  $FF$ 도 영향을 받는다.  $FF$ 는 전지의 내부저항의 상태를 반영한다. 단기관전지에서  $FF$ 는 전하전달저항  $R_{ct}$ 의 영향을 크게 받는것으로 하여 백금함량이 0.5%일 때 최대로 된다고 볼수 있다.

### 4) 백금탄소전극의 두께가 단기관전지의 성능에 미치는 영향

먼저 백금탄소전극두께에 따르는 대극의 저항을 측정하였다.

백금탄소전극은 채인쇄기로 백금탄소파스타를 보통유리우에 인쇄하고  $450^{\circ}\text{C}$ 에서 30min간 소결하였다.(소결후의 두께가  $10\sim 100\mu\text{m}$ 되게) 이렇게 만든 전극들의 전기저항을 4전극저항측정기로 측정하였다.(그림 5)

전극박막이 비교적 얇을 때( $10\mu\text{m}$ ) 전극의 저항은  $38.2\Omega/\text{cm}^2$ 였는데 이것은 전도성유리기판의 저항보다 훨씬 큰것이다. 전극의 두께가  $20\mu\text{m}$ 로 증가할 때 전극의 저항은 급속히 낮아져  $14.1\Omega/\text{cm}^2$ 에 이른다. 이것은 일반적인 전도성유리와 비슷한 수준이다. 이후 전극의 저항은 전극의 두께가 증가하는데 따라 미미하게 낮아진다. 두께

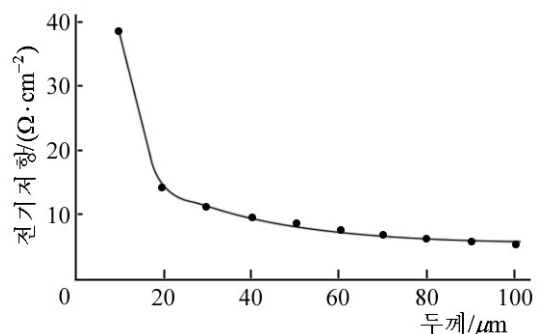


그림 5. 백금탄소전극의 두께에 따르는 전극의 전기저항변화

가 100  $\mu\text{m}$ 로 되면 전극의 전기저항은  $5.5\Omega/\text{cm}^2$ 로 낮아진다. 여기로부터 전극의 두께는 20  $\mu\text{m}$  이상으로 하는것이 좋다는것을 알수 있다.

다음 우리는 백금탄소대극의 두께에 따르는 단기판전지의 빛전기변환특성을 보았다.(표 2)

표 2. 백금탄소대극의 두께에 따르는 단기판전지의 빛전기변환특성

두께 / $\mu\text{m}$	$J_{\text{sc}}$ / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{oc}}/\text{mV}$	$FF$	$\eta/\%$	두께 / $\mu\text{m}$	$J_{\text{sc}}$ / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{oc}}/\text{mV}$	$FF$	$\eta/\%$
10	11.81	604.9	0.39	2.79	60	11.84	638.4	0.69	5.22
20	11.81	618.2	0.58	4.23	70	11.83	636.8	0.69	5.20
30	11.82	622.7	0.63	4.64	80	11.84	645.2	0.68	5.19
40	11.83	631.4	0.65	4.86	90	11.84	637.8	0.69	5.21
50	11.84	637.7	0.69	5.21	100	11.84	644.2	0.68	5.19

표 2에서 보는바와 같이 백금탄소전극의 두께에 따라 단기판전지의  $J_{\text{sc}}$  변화는 거의 없었다. 그러나 전지의  $V_{\text{oc}}$ 는 약간씩 증가하였다. 이것은 전극두께의 증가에 따라 전극의 전기저항과 전해질사이의 전하전달저항값이 모두 낮아져 대극으로 인한 전압강하를 낮추기 때문이다. 전지의 특성변수들중에서 변화가 가장 명백한것은 전지의  $FF$ 이다. 백금탄소전극 두께가 10~30  $\mu\text{m}$  까지 증가할 때  $FF$ 는 0.39~0.63까지 급격히 증가하다가 30  $\mu\text{m}$  이상에서는 비교적 완만하게 커진다. 전지의  $FF$ 의 변화는 전지의 내부저항변화에 의한것인데 전극의 두께가 증가함에 따라 전지의 내부저항이 작아지므로  $FF$ 도 커진다. 백금탄소전극두께의 증가에 따르는  $FF$ 의 변화는 빛전기변환효율( $\eta$ )에 큰 영향을 준다.  $\eta$ 는 10~60  $\mu\text{m}$  구간에서 크게 증가하다가 60  $\mu\text{m}$  이상에서는 비교적 변화가 없다. 이 실험결과와 두께에 따르는 전기저항측정결과를 고려해볼 때 백금탄소전극의 두께는 30~60  $\mu\text{m}$  구간에서 선정하는것이 좋다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

백금함량이 0.5%일 때 백금탄소전극의 촉매활성이 가장 높았으며 전극의 두께가 30~60  $\mu\text{m}$ 일 때 전지의 빛전기변환특성이 가장 좋았다. 백금함량이 0.5%이고 두께가 60  $\mu\text{m}$ 인 백금탄소전극을 대극으로 하였을 때 단기판고체색소증감형태양빛전지의 단락전류는  $14.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 개방전압은 0.64V, 충만인자는 0.69, 빛전기변환효율은 5.22%였다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 60, 9, 116, 주체103(2014).
- [2] K. Fredin et al.; Journal of Physical Chemistry, C 111, 35, 13261, 2007.
- [3] H. Pettersson et al.; Solar Energy Materials and Solar Cells, 77, 4, 405, 2003.
- [4] T. N. Murakami et al.; Inorganica Chimica Acta, 361, 3, 572, 2008.
- [5] T. N. Murakami et al.; Journal of the Electrochemical Society, 153, 12, A2255, 2006.
- [6] L. Kavan et al.; ACS Nano, 5, 1, 165, 2011.
- [7] J. D. Roy-Mayhew et al.; ACS Nano, 4, 10, 6203, 2010.

주체103(2014)년 7월 5일 원고접수

## Effect of Platinum Content on the Performance of Nanoporous Carbon Counter Electrode in Monolithic All-Solid-State Dye Sensitized Solar Cells based on $\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{P3ht}/\text{C}$

*Ri Kwang Ho*

Platinum-carbon electrode with 0.5% platinum had the greatest catalytic activity and the electrode with  $30 \sim 60 \mu\text{m}$  thickness showed the best characteristics of photoelectric conversion. The monolithic all-solid-state dye sensitized solar cells with  $60 \mu\text{m}$  thick of platinum-carbon electrode containing 0.5% platinum as counter electrode presented short circuit current( $J_{\text{SC}}$ ) of  $14.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , open circuit voltage( $V_{\text{OC}}$ ) of 0.64V, fill factor( $FF$ ) of 0.69 and photoelectric conversion efficiency(PCE) of 5.22%.

Key words: dye sensitized solar cells, titanium dioxide, platinum-carbon electrode