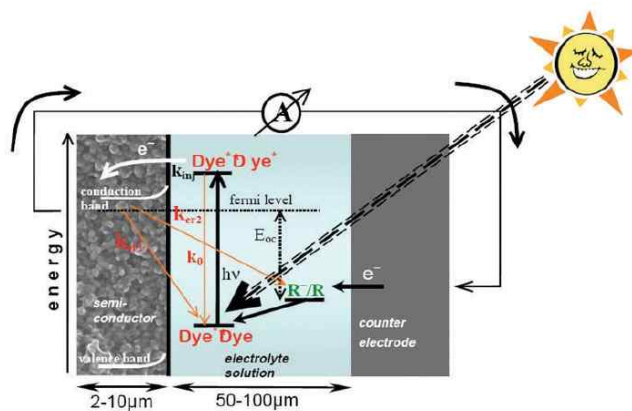


그래핀 투명전극 - DSSC 전극 활용

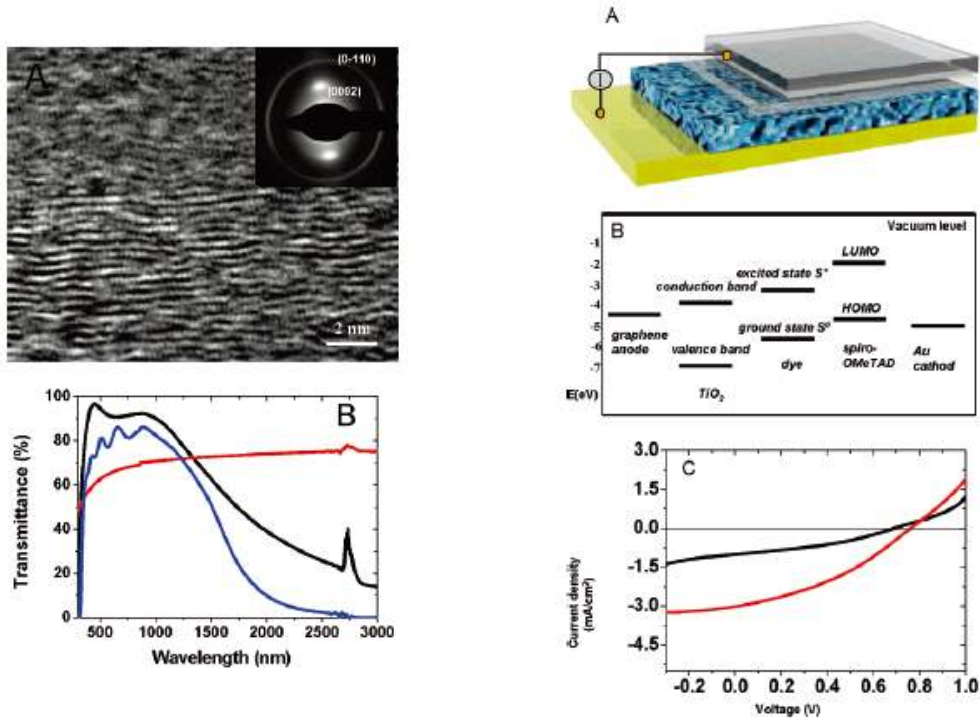
중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

앞서 살펴보았던 유기태양전지(OPV) 이외에 현재 많은 각광을 받고 있는 태양전지로서는 염료감응형 태양전지(DSSC:Dye Sensitized Solar Cell)가 있다. DSSC는 1985년에 스위스의 그레첼 교수가 광합성 반응 원리를 이용해 고안하였다. 당시에는 반도체 기판에 광합성 특성을 가진 염료를 수용액 상에서 도금하여 수 마이크로 암페어의 전류가 흐르게 하였다. 그러나 1991년 처음으로 TiO_2 나노입자 개념을 도입하여 비수용액 상태의 샌드위치 셀을 만들게 되고 지금의 염료감응형 태양전지로 발전하게 되었다[그림 1].^[1] DSSC는 TiO_2 나노입자 전극 표면에 부착된 광활성 염료가 태양광을 받아 전자를 생성하면서 작동을 시작한다. 생성된 전자는 TiO_2 나노입자를 징검다리 삼아 이동하게 되고 전도성 유리 기판에 이르고, 전선을 따라 외부 연결단자로 흐르면서 전기를 생산한다. 전자는 반대편 전도성 유리 기판 표면에 형성된 백금막에 도달해 두 전도성 유리 기판 사이에 들어 있는 전해질로 전달된다. 투명전도성 산화물은 박막태양전지에서 공통적으로 사용되는 핵심소재로, 전체 제조원가의 약 20%를 차지할 정도로 중요한 기초소재이다. 현재까지는 Indium tin oxide (ITO)나 Fluorine tin oxide (FTO) 물질이 광범위하게 사용되었으나 indium 자원 고갈, 산과 염기에의 취약성, 유기물로의 확산현상, 적외선 영역에서의 낮은 광투과도, 그리고 FTO 구조 결함에 의한 누설 전류 발생 등의 요인으로 인하여 대체 투명전극 개발이 시급한 상태이다.^[2] 이러한 문제를 해결하기 위한 DSSC용 대체 투명 전극으로서 그래핀과 관련된 연구동향에 대해서 살펴보도록 하자.



[그림 1] DSSC 원리 모식도

(1) FTO를 대체한 그래핀 음극^[3]



[그림 2] (A) 그래핀 필름의 HRTEM 이미지와 SAED pattern (B) 10 nm 두께의 그래핀(붉은색), ITO(검정색), FTO(파란색) 광 투과도
 [그림 3] (A) 제작된 DSSC 구조 (B) 에너지 밴드 다이어그램 (C) 1AM 조건에서 측정된 그래핀 기반 DSSC(검정색)와 FTO 기반 DSSC(붉은색)의 J-V curve

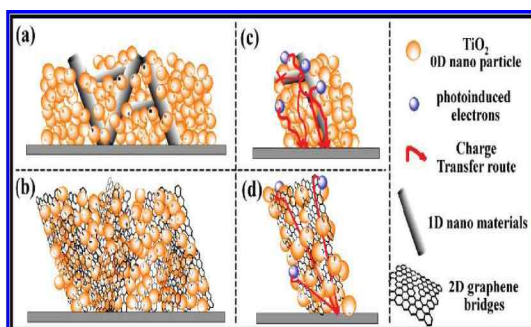
본 실험에서는 Hummer's 방법으로 제작된 그래핀 산화물을 사용하였다.^[4] 표면 처리된 유리 기판을 그래핀 산화물 분산 용액에 dip coating을 통하여 그래핀 산화물 박막을 제작하였다. 그래핀 산화물 박막의 두께는 dip coating의 회수로 제어하였다. 그래핀 산화물은 Ar과 H₂ 기체의 보호 하에 열처리를 통하여 환원되었다. 색깔이 옅은 갈색에서 옅은 회색으로 변하는 것을 관찰하였다. 열처리 이후에 10 x 10 μm² 에서의 거칠기 정도는 0.78 nm 로 낮게 측정되었는데 이러한 낮은 거칠기 정도는 FTO 기판에서 주로 발생하는 short-circuit 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대한다. 10 nm 두께의 그래핀의 경우 1100 °C 열처리 이후에 1.8 kΩ/sq, 550 S/cm 이었다. [그림 2(A)]에 보이고 있는 high resolution transmission electron micrograph (TEM) 사진을 살펴보면 그래핀이 약 10개 층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. [그림 2(B)]는 파장에 따른 광 투과도가 나타나 있다. 1000 nm 파장에서는 그래핀의 투과도는 70.7 %로서 FTO (82.4 %), ITO (90.0 %)보다 낮았으나 1500

nm 이상의 적외선 영역에서는 오히려 광 투과도가 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 그래핀이 광대 영역의 태양 전지 전극으로 활용이 가능함을 보여준다. [그림 3(A)]는 제작된 DSSC의 구조를 보여준다. 양극으로 그래핀, 전자 수송층으로 TiO_2 , 정공 수송층으로 spiro-OMeTAD, 그리고 음극으로 Au 층이 사용되었다. 에너지 레벨 다이어그램은 [그림 3(B)]에 나타나 있다. 그래핀의 일함수는 일반적인 FTO의 일함수와 비슷하다고 가정하였다. 태양광을 받으면 dye 가 excited 상태로 바뀌면서 발생한 전자가 TiO_2 의 전도대 영역으로 옮겨지게 되고 TiO_2 의 다공성 구조를 통하여 그래핀 전극으로 전달된다. 그와 동시에 spiro-OMeTAD 물질에 의해 산화된 dye는 다시 발생하게 된다. [그림 3(C)]에 1AM 조건에서 측정된 DSSC의 전류밀도-전압 (J-V) 특성이 나타나 있다. 소자의 면적은 0.11 cm^2 이었다. 소자 특성을 FTO 전극을 사용한 경우와 비교하면 아래와 같다.

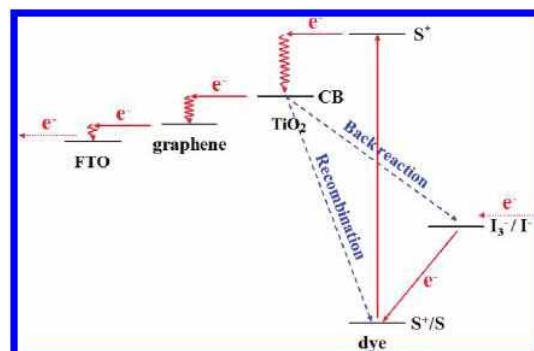
	Short-circuit current density	Open circuit voltage	Fill factor	Power conversion efficiency
그래핀 전극	1.01 mA/cm^2	0.7 V	0.36	0.26 %
FTO 전극	3.02 mA/cm^2	0.76 V	0.36	0.84 %

그래핀을 사용하였을 때 특성이 낮은 이유로서는 그래핀의 낮은 투과도, 높은 저항, 그리고 표면 전기 상태의 변화라고 생각된다. CVD를 이용한 그래핀을 이용하거나 물리적 방법으로 떼어낸 그래핀을 활용한다면 더 우수한 특성을 보일 것으로 생각된다.

(2) FTO와 TiO_2 연결성을 증대시킨 그래핀^[5]



[그림 4](a,c) 1D 나노 복합체 (b,d) 2D 나노 복합체. 2D 나노 복합체의 경우 TiO_2 와의 결속력이 1D 경우보다 우수하기에 전자 전달 능력이 우수함



[그림 5]소자 작동 원리 : 그래핀이 TiO_2 로 전달된 전자를 받아서 빠르게 FTO로 전달하여 줌으로서 recombination과 back reaction 현상을 감소시킴

DSSC의 특성을 저하시키는 주된 원인 중의 하나로서 빛에 의해 발생된 전자가 TiO_2 층을 통과하면서 전하 재결합 현상이 일어나는 것이 지적되고 있다. 이러한 재결합 현상을 방지하고 전자 수송 능력을 향상시키기 위해서 밴드갭이 다른 반도체로서 금속 산화물 복합체 사용, 전도성 기판에 수직인 방향으로 다공성 구조체 형성, 그리고 전자 전달 방향으로 전자 수송체인 1D 나노 물질 사용 등이 시도되고 있다.^[6-8] 하지만 1D 물질의 경우 (CNT) TiO_2 나노 물질과 점접촉을 하기 때문에 효율 향상에 제한이 따른다 (그림 4(a)). 하지만 2D 구조를 지닌 그래핀의 경우 전도성이 우수할 뿐 아니라 TiO_2 와 면접촉을 할 수 있다는 장점이 있다 (그림 4(b)). 따라서 $TiO_2 - TiO_2$ 접촉을 감소시켜 재결합을 방지하고 그래핀의 뛰어난 전도성을 이용하여 전자를 FT0 전극으로 빠르게 전달시킬 수 있다 (그림 4(d)). 본 실험에서는 Hummer's 방법으로 제작된 그래핀 산화물을 사용하였다. TiO_2 와 poly(vinylalcohol)을 섞은 suspension에 그래핀 산화물을 첨가하여 doctor blade 방법을 이용하여 FT0 기판위에 형성하였다. 그래핀 산화물을 환원시키기 위해서 hydrazine vapor를 이용해서 40 °C 24시간 처리하였다. 세정수로 세척한 후에 진공 분위기에서 40 °C 3시간 열처리를 하였고 Ar 가스 분위기에서 3시간동안 400 °C 열처리를 행하여 그래핀 산화물을 그래핀으로 완전히 환원시켰다. 그 이후 공기 분위기에서 1시간동안 450 °C 열처리를 통해 소결하였다. 3×10^{-4} M 루테늄 다이를 포함하고 있는 에탄올 용액에 필름을 24시간 담그어 sensitization 시켰다. DSSC는 이렇게 형성된 photoanode, 백금 상대전극, 그리고 0.5 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.5 M tert-butylpyridine, 3-methoxypropionitrile에 0.6 M의 비율로 섞여있는 1-propyl-3-methylimidazolium iodide을 electrolyte를 사용하여 제작되었다. 소자 특성은 아래와 같다. V_{oc} 는 open-circuit 전압을, I_{sc} 는 short-circuit 전류 밀도를 의미한다.

그래핀 산화물 비율 (wt %)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	Fill Factor (%)	변환 효율 (%)
0	0.69	11.26	64.5	5.01
0.6	0.69	16.29	62.0	6.97
2.5	0.51	4.40	67.9	1.52
8.5	0.49	1.49	62.8	0.46
0.4 (CNT)	0.42	3.35	41.1	0.58

(References)

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* **353**, 737 (1991).
- [2] L. Wang, Y. Yang, T. J. Marks, Z. F. Liu, and S. T. Ho, "Near-infrared transparent electrodes for precision Teng-Man electro-optic measurements: In₂O₃ thin-film electrodes with tunable near-infrared transparency", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 161107 (2005).
- [3] X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells", *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [4] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [5] N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, and L. Jiang, "Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells", *ACS Nano* **4**, 887 (2010).
- [6] F. T. Kong, S. Y. Dai, and K. J. Wang, "Review of recent progress in dye-sensitized solar cells", *Adv. Optoelectron.* **2007**, 1 (2007).
- [7] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, "Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays", *Nano Lett.* **7**, 69 (2007).
- [8] C. Y. Yen, Y. F. Lin, S. H. Liao, C. C. Weng, C. C. Huang, Y. H. Hsiao, C. C. M. Ma, M. C. Chang, H. Shao, M. C. Tsai et al., "Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology* **19**, 1 (2008).