

염료감응형 태양전지용 활성화탄소 상대전극의 전기화학적 특성

박경희*, 김태영, 조성용¹, 김승재^{1,2}

전남대학교 공업기술연구소, ¹전남대학교 환경공학과, ²전남대학교 환경연구소
(see0936@chonnam.ac.kr*)

Electrochemical Properties of Activated Carbon Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

Park Kyung-Hee*, Kim Tae-Young, Cho Sung-Yong¹, and Kim Seung-Jai^{1,2}

Engineering Research Institute, ¹Department of Environmental Engineering,

²Environment Research Institute, Chonnam National University

(see0936@chonnam.ac.kr*)

서론

태양전지를 이용한 태양광발전은 환경친화적으로 화석연료를 사용하는 다른 발전방식과 같이 대기오염이나 소음의 발생이 없고, 에너지원이 무한하여 석유자원과 같이 고갈의 염려가 없다는 가장 큰 매력을 가지고 있다. 다양한 태양전지 중 나노 결정의 다공성 TiO_2 를 기초로 하는 염료감응형 태양전지는 높은 에너지 변환효율과 낮은 제조 비용으로 인해 많은 관심과 연구가 진행되어왔다¹. 염료감응형 태양전지를 구성하는 3가지 중요한 자는 광전극, 상대전극, 요오드이온(I^-)과 삼요오드 이온(I_3^-)의 레독스쌍의 전해질로 구성되어있다. 염료감응형 태양전지의 원리는 태양광이 전지에 조사되면, 다공질 TiO_2 전극막에 흡착되어있던 광감응형 Ru계 염료가 빛을 흡수하여 여기된 전자를 방출하고 여기된 전자는 TiO_2 전도대로 이동하여 외부회로를 통해 상대전극에 전달된다. 염료에서 빠져나간 전자 정공은 전해질 속의 I^- 에 의해 채워지고, 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 산화환원 반응에 의해 전자를 얻게 된다. 이때 상대전극은 외부회로로부터 제공받은 전자를 산화환원반응의 전해질 용액에 전자를 전달하는 역할을 한다. 상대전극에서 에너지 손실을 줄이기 위해서는 레독스 쌍의 삼요오드화 이온(I_3^-) 환원시 낮은 과전압과 높은 전기전도도를 가지고 전기화학적 환원반응의 촉매적 특성이 필요하다. 이러한 조건을 충족시키는 소재로는 백금과 탄소가 대표적이며 일반적으로 염료감응 태양전지에는 스퍼터링(sputtering) 또는 열분해법(thermal decomposition)등에 의해 TCO에 얇게 코팅된 백금전극이 사용되어왔다. 그러나 백금전극은 장시간 요오드 전해액에 접촉하는 경우 소량의 백

금이 산화-용출되어 요오드와 착제(PtI_4 또는 H_2PtCl_6)를 이루는 것으로 알려져 있으며 또한 광전극으로 부터 탈착된 염료분자가 백금표면에 흡착하여 산화-환원쌍의 재생을 방해하는 단점을 가지고 있다². 따라서 최근 고가의 백금전극을 대체할 수 있는 소재로 탄소전극이 부각되고 있으며 탄소는 높은 전기전도도와 열안정성 그리고 우수한 촉매특성 및 강한 내부식성 등의 장점을 지니고 있어 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 연구가 필요한 시점이다. 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 상대전극으로 적용 가능성은 더욱 연구가 필요하다.

본 연구에서는 백금 상대전극과 활성탄소에 TiO_2 분말을 바인더로 이용한 상대전극을 제작하여 에너지 변환 효율을 비교하고, 탄소 상대 전극에 대한 전기화학적 특성을 고찰하여 염료감응형 태양전지의 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

실험

상대전극의 구성 성분 중 활물질은 활성탄(비표면적: $400m^2/g$, 250~350mesh, Yakuri pure chemical Co.), 도전체는 카본 블랙(Super-P, MMM carbon), 바인더로는 carboxymethyl-cellulose (이하 CMC), TiO_2 powder(Deggusa P25)를 사용하였으며, 활물질: 도전체: 바인더=100: 5: 1~3 %의 구성 성분들간 중량비로 전극을 형성하였다. 활성탄에 증류수(Millipore Q: 18.2Ω)를 넣고 CMC를 용해시킨 후 도전체인 SP와 ZrO_2 ball 과 함께 150rpm으로 24시간 동안 혼합하였다. 이러한 혼합물에 TiO_2 분말을 일정량 첨가한 후 막자사발에서 혼합하고 초음파로 기포를 제거하였다. 이 슬러리는 FTO(F-doped SnO_2 , $20 \Omega/cm^2$, Asahi Glass Co.) 전도성 유리기판에 닥터 블레이드법으로 $0.5 \times 0.5cm^2$ 크기의 전극을 제조하여 $150^\circ C$ 에서 1시간 동안 진공건조하여 카본상대전극을 제작하였다.

전기화학적 측정은 CHI 660A(USA)를 이용하여 전극의 산화 환원반응을 조사하기 위해 Cyclic voltammetry(CV)법으로 3전극 방식을 사용하여 측정하였다. 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 백금선, 작업전극은 전기도금 된 백금전극과 탄소전극을 사용하였다. 전해질은 0.5M LiI와 0.05M I_2 를 아세트 나이트릴 용매에 용해시키고 지지전해질로 4-t-butylpyridine(4TBP)를 첨가하여 측정하였다.

계면저항측정은 개로전압(open circuit voltage)에서 impedance spectroscopy analyzer로 주파수를 100kHz에서 0.01Hz까지 변화시키면서 임피던스 거동을 기록하여 측정하였으며 전압 증폭은 50mV를 유지하였다.

전지의 특성은 제논 광 소스와 AM 1.5 filter, Thermo-Orial solar simulator system을 이용하여 전압-전류 곡선으로부터 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc}), 단락전류(short-circuit current, J_{sc}), 그리고 fill factor (FF) 값을 얻어 상대전극으로 스퍼터된 백금과 탄소전극 제조시 바인더로 TiO_2 가 첨가 유무에 따른 효율을 구하였다.

결과 및 토론

그림 1은 단일 바인더 중에서 전기적 특성이 우수한 CMC만으로 제조한 전극의 표면과 단면의 SEM사진을 그림 1의 (a)와 (b)에 나타내었고 CMC와 TiO_2 분말이 혼합된 표면과 단면을 (c)와 (d)에 각각 나타내었다. 활성탄소의 입자는 수백 nm 크기의 카본 블랙과 섞여있으며 CMC 바인더는 입자 사이에 결합되어있는 것을 볼 수 있다. 단일 바인더로 CMC만을 사용하는 경우 FTO 전도성 유리표면에서 쉽게 떨어져 나와 접착특성이 좋지 않게 나타났다. CMC에 TiO_2 분말이 첨가된 혼합바인더의 경우 그림 1의 (d)에서 단면에서 볼 수 있듯이 도전재인 카본블랙과 활성탄소의 공극사이를 TiO_2 가 채워지면서 단위면적당 밀도가 커져 기계적 특성뿐만 아니라 전해질에 전자를 전달하기 용이할 것으로 판단된다.

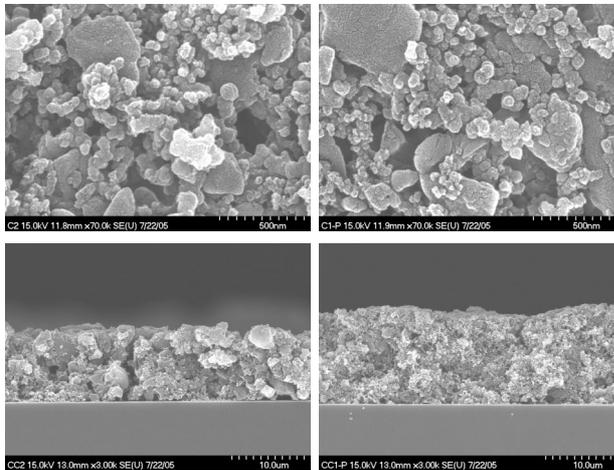


Fig. 1. FE-SEM images of ITO glass substrate (a) without TiO_2 and (b) with TiO_2 carbon electrode.

전해질과 상대전극 사이의 계면에서의 저항은 전자가 전기이중층을 넘어 전해질로 전자가 전달되면서 발생하는 임피던스를 측정함으로써 전극의 특성을 비교해 볼 수 있다. 교류저항 측정은 100kHz ~ 0.01Hz의 주파수 범위에서 이루어졌으며 작업전극에 전해질이 산화 또는 환원될 수 있도록 -0.5V를 걸어주었다. 그림 2의 Nyquist 도시로부터 작업전극과 전해질 용액의 계면특성 비교해 보면 높은 주파수 쪽에서 나타나는 반원은 전극표면에서의 전자이동과 관계된 저항(charge transfer resistance, R_{ct})과 두상이 접촉하는 곳에서의 전하축적으로 표현되는 커패시터(double layer capacitance, C_{dl}) 값을 알 수 있다. 상품화된 유리질 탄소(Glassy carbon, GC)의 경우 R_{ct} 는 27k Ω , TiO_2 가 첨가되지 않은 탄소전극인 경우 56k Ω , 혼합 바인더로 TiO_2 가 첨가된 경우는 39k Ω 값을 나타내었고, GC 보다는 TiO_2 가 첨가된 경우 전자전이 저항이 크지만 단일 바인더를 사용하는 경우보다 전극 계면에서의 저항값이 적음을 알 수 있으며 이것은 전해질에 전자를 전달하는 속도가 빨라질 수 있음을 의미한다.

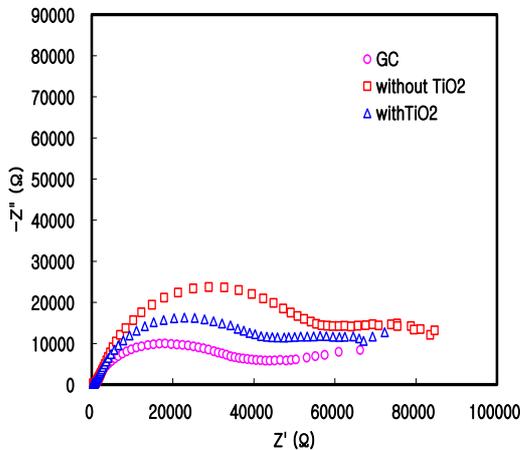


Fig. 2. Electrochemical impedance spectroscopes of the glassy carbon electrode (a), without TiO_2 (b) and with TiO_2 carbon electrode (c).

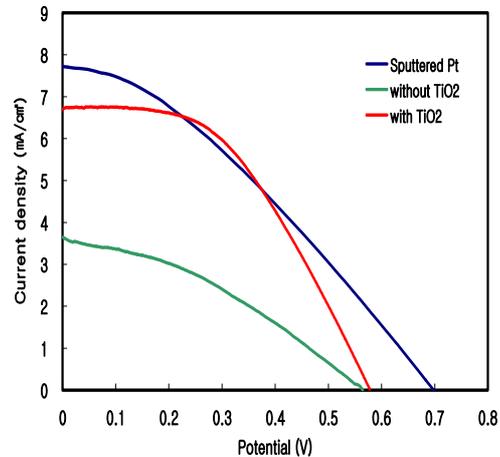


Fig. 3. I-V curves of DSSC fabricated by pt sputtered (a), without TiO_2 (b), and with TiO_2 electrode (c).

염료감응형 태양전지의 상대전극물질로 일반화된 백금과 바인더로 TiO_2 를 첨가 유무에 따라 제작된 상대전극의 에너지 변환 효율을 비교하기 위해 염료감응형 태양전지로 제작하여 전압-전류 곡선을 그림 3에 나타내었다. 혼합바인더로 TiO_2 가 첨가된 경우 개방전압은 0.57V, 단락전류밀도는 $6.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 스퍼터된 백금 전극에 비해 개방전압과 단락전류 밀도는 낮지만 FF(fill factor)는 향상되어 에너지 변환효율은 높게 나타났다.

결론

염료 감응형 태양전지의 상대전극 물질로 활성탄에 TiO_2 를 혼합 바인더로 사용한 경우 스퍼터된 백금전극에 비해 최대전류밀도(P_{max})가 향상되어 에너지 변환효율이 향상되었다. TiO_2 는 CMC와 함께 활성탄과 카본블랙 사이의 결합특성 향상에 크기 기여하여 백금전극을 대체할 수 있는 저가형 염료감응형 탄소상대전극으로 가능성을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 광소재부품연구센터 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. O' Regan B, Grätzel M. Nature 1991, 353, 737.
2. A. Kay and M. Grätzel, Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 44, 99 (1996).