

## ITO/CNT 나노 복합체의 염료감응형 태양전지의 이용

박종현<sup>1</sup>, S.V.N Pammi<sup>1</sup>, 정현준<sup>1</sup>, 조태연<sup>1,3</sup>, 윤순길<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> 충남대학교 신소재공학과

<sup>2</sup> 충남대학교 분석과학기술대학원

<sup>3</sup> 한국에너지기술연구원

## ITO/CNT Nano Composites as a Counter Electrode for the Dye-Sensitized Solar Cell Applications

Jong-Hyun Park<sup>1</sup>, S.V.N Pammi<sup>1</sup>, Hyun-June Jung<sup>1</sup>, Tae-Yeon Cho<sup>1,3</sup>,  
and Soon-Gil Yoon<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> School of Nano-Science and Technology, Chungnam National University,  
Daejeon 305-764, Korea

<sup>2</sup> Graduate of Analytical Science and Technology (GRAST), Chungnam National University,  
Daejeon 305-764, Korea

<sup>3</sup> Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research,  
Daejeon 305-343, Korea

(Received November 1, 2010; Revised November 16, 2010; Accepted December 17, 2010)

**Abstract:** The ITO/Carbon Nano Tube (CNT) nano composites were deposited by nano cluster deposition (ITO) and arc discharge deposition (CNT) on glass substrates. The structural, optical and photovoltaic performance of ITO/CNT nano composites as a counter electrode of dye-sensitized solar-cells (DSSCs) such films were investigated. At low temperature below 250°C, the ITO films deposited on CNT. The ITO/CNT nano composite showed a good optical and electrical property for the counter electrode of DSSCs. When the as-prepared ITO/CNT nano composites are used for the counter electrodes, the photovoltaic parameters are  $V_{oc} = 0.69$  V,  $J_{sc} = 5.69$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.32, and  $\eta = 0.53$  %. The ITO/CNT nano composites showed the possibility for the counter electrode applications of DSSCs.

**Keywords:** ITO, CNT, ITO/CNT nano composite, Dye-sensitized solar cell, Counter electrode

### 1. 서 론

현재 우리 사회는 에너지 자원의 고갈 및 가격상승, 환경오염 문제로 인하여 친환경 무공해 대체에너지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이에 전 세계적으로 무한 무해한 대체에너지 (태양광, 풍력, 바이오

등) 보급의 폭발적인 붐이 일고 있다. 그 중에서 태양전지는 대체에너지의 핵심 분야로 인식되고 있고, 개발동향은 고효율화와 저가의 태양전지 셀을 제조하는 기술에 맞추어져 있다. 따라서 에너지 효율을 높일 수 있는 기본재료 개발에 많은 연구비가 투입되고 있으며, 특히 여러 종류의 태양전지 중에서 염료감응 태양전지의 기본재료인 투명 전도성 박막에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 현재 사용되고 있는

a. Corresponding Author ; sgyoon@cnu.ac.kr

대표적인 투명 전도성 물질은 ITO (Indium Tin Oxide), ZnO:Al (Aluminium doped ZnO), SnO<sub>2</sub>:F (Fluorine doped SnO<sub>2</sub>) 등이 있으며 이러한 물질을 목적에 맞게 혼합하여 사용하기도 한다. 투명 전도성 박막의 가장 중요한 물성은 빛에 대한 높은 투과도와 우수한 전기전도성 그리고 화학적, 열적 안정성이다. 이와 함께 더욱 효율적인 새로운 투명 전도성 물질 개발과 나노 표면 구조제어를 통한 빛 흡수율 증대 기술 등이 주목받고 있다.

염료감응 태양전지의 상대전극 (counter electrode) 으로는 높은 전도성과 뛰어난 촉매 반응을 가진 Pt 가 많이 이용되지만, Pt는 가격이 매우 비싸다. Pt를 대체할 수 있는 다양한 물질이 연구되었는데, 그중에서 CNT가 가장 유망하다. 한편, ITO는 display 산업에서 광범위하게 이용되고 있을 뿐만 아니라 태양 전지 및 EL lighting, 여러 종류의 광 및 전자 소자에도 이용되고 있다. CNT는 고가의 Pt를 상대전극으로 사용하는 것에 비해 가격이 저렴하고, 화학적인 안정성이 뛰어나면서도 촉매특성이 우수한 것과 ITO의 뛰어난 전기 전도도와 함께 두 재료의 장점을 살려 본 연구를 하였다.

본 연구에서는 유리 기판 위에 ITO/CNT 나노 복합체를 각각 Nano Cluster Deposition (NCD)과 아크 방전 증착법을 이용하여 증착하여 전기적, 광학적 특성들을 평가하고, 최근 저비용 및 그린에너지 변환소자로 각광받고 있는 염료감응 태양전지의 [1-4] 상대전극으로 사용하여 전기적 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 ITO/CNT 나노 복합체를 유리 기판 위에 증착시키기 위하여 아크 방전 증착법을 이용하여 CNT를 증착시키고, NCD 법을 이용하여 [9] 1 torr 압력하에 250 °C 에서 ITO를 성장시켰다. NCD 법은 (그림 1) 증발기에 의해 증기화 된 소스증기를 반응 챔버 내에 있는 샤워헤드에서 열분해 되도록 가열한 후 나노크기의 단일상 (single phase)으로 변환된 이 소스증기를 반응챔버 내에 별도로 낮은 온도로 가열된 유리 기판에 ITO를 증착하는 화학증착법이다. 유리 기판에 CNT [6-8]를 증착시키기 위하여 아크 방전 증착법 (그림 2)을 이용하였다. 이는 graphite rod

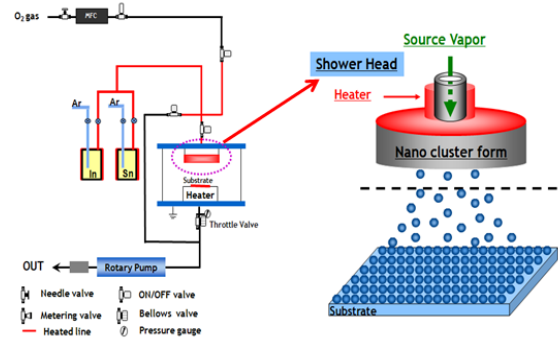


Fig. 1. Schematic diagram of the NCD method of ITO film growth, and the detailed NCD process occurring at the showerhead.

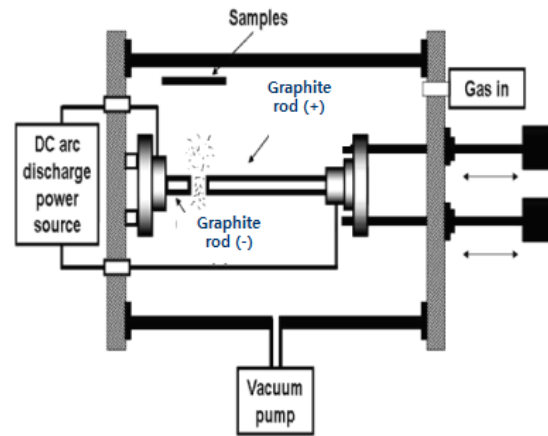


Fig. 2. Schematic diagram of the arc discharge deposition method of CNT film growth.

사이에서 전기 방전을 일으켜서 기판 위에 CNT를 증착시킨다.

### 2.2 나노 복합체 분석

위의 방법으로 합성된 ITO/CNT 나노 복합체를 다음과 같은 다양한 분석 방법을 이용하여 복합체 특성을 확인하였다. 증착된 ITO/CNT 나노 복합체의 결정구조를 분석하기 위하여 x-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 이용하였고, 증착된 복합체의 두께와 미세조직을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM, FEI company Nova 230)를 사용하였다. 또한 광투과도를 측정하기 위하여

UV-Visible spectrophotometer (SINCO, S-3100)을 이용하여 측정하였다.

### 2.3 염료감응형 태양전지 제조 및 광특성 평가

본 연구에 사용된 셀 제작을 위한 광전극 (working electrode) 재료로는 Fluorine doped SnO<sub>2</sub> (Philkington, FTO)를 사용하였고, TiO<sub>2</sub> paste는 PST-18NR (CCIC)을 사용하여 doctor blade 법으로 11  $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다. 그 후, 500°C에서 30분 동안 열처리하고, TiO<sub>2</sub>에 염료를 흡착시키는데, 0.5 mM의 Ru 염료 (ECIC N719, Dyesol) 용액에 담근 후 상온에서 12시간 동안 암실 안에서 유지하였다. 이때, 용매는 무수 에탄올을 사용하였다. 그 다음으로 상대전극을 준비한다. 위의 증착방법으로 제조된 ITO/CNT 나노 복합체 전극, 아크 방전 증착방법으로 제조된 CNT 전극, FTO, Pt가 코팅된 FTO를 상대전극으로 준비하였다. Pt를 코팅한 방법은 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>을 7mM 농도로 2-Propanhol에 용해시켜서 이 용액을 FTO 전극에 dropping 하였다. 그 후 450°C, 30분 동안 열처리하여 상대전극을 제작하였다. 이와 같이 광전극과 여러 종류의 상대전극이 완성되어지면 surlyn (60 $\mu\text{m}$ , solaronix)을 이용해 두 전극을 접합한 후 염료감응 태양전지용 전해질 (EL-HSE, Dyesol)을 채워 넣는다. 이렇게 완성된 셀의 효율을 측정하기 위하여 solar simulator를 이용하여 1.5 AM과 1 sun (100mW/cm<sup>2</sup>) 조건하에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유리 기판 위에 증착된 ITO/CNT 나노 복합체의 XRD 회절패턴을 그림 3에 나타내었다. ITO/CNT 나노 복합체는 cubic bixbyite 구조의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 (222) 면에서 single wall CNTs 위의 ITO의 두께가 두꺼워짐에 따라 결정화가 되고 있는 것이 두드러지게 나타나고 있다 [9,10]. 이것은 (222)면 뿐만 아니라 (400), (211), (440)면과 함께 같이 나타나고 있다. (222)면은 이웃의 다른 peak와 비교하여 볼 때 우세하게 남아있는 것으로 보아 ITO 박막은 (222)면으로 우선성장함을 알 수 있다.

그림 4 (a)는 ITO/CNT 나노 복합체의 단면구조를 보여주고 있고, 그림 4 (b)의 단면구조는 CNT 위에 ITO 증착 후에 기판 위에도 ITO 박막이 동시

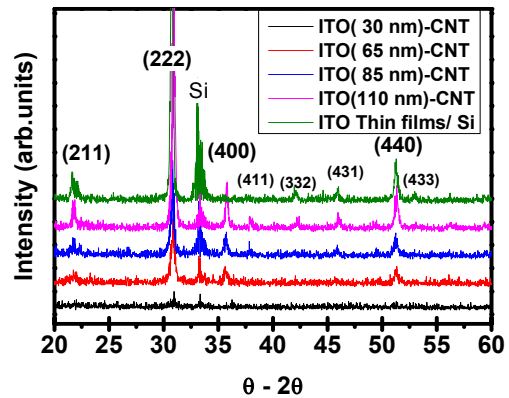


Fig. 3. XRD patterns of the ITO/CNT nano composite as a function of ITO thickness.

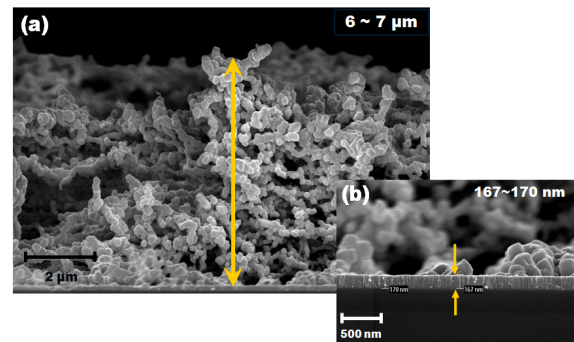


Fig. 4. The cross sectional SEM images of ITO coating on CNT. (a) CNT/ITO nano composite, (b) ITO thin film on glass substrate.

에 형성되었음을 보여주고 있다. 그림 4 (a)로부터 ITO/CNT 나노 복합체는 약 6~7  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 형성하고 있으며, 그림 4 (b)로부터 유리 기판 위에 ITO 두께는 약 170nm를 보여준다. 이는 CNT 위에 ITO가 증착되면서 ITO/CNT 나노 복합체를 형성하는 것뿐만 아니라 ITO가 유리 기판 위에 증착됨을 보이고 있다.

그림 5는 염료감응 태양전지의 전극으로 사용하기 위해서 CNT의 증착시간과 ITO의 두께를 조절하였다. 이에 따른 최적화 된 조건을 찾기 위해 증착시간 및 두께별로 광투과도를 나타내었다. ITO 증착시 O<sub>2</sub> 가스량은 100 sccm 이었다. 그림 5에서 보면 CNT 4min - ITO 25nm가 가장 좋은 광특성을 보이지만, ITO의 두께가 25nm인 면저항은 67  $\Omega/\text{square}$  이었다. 반면에 ITO의 두께가 50 nm인 면저항은 30  $\Omega$

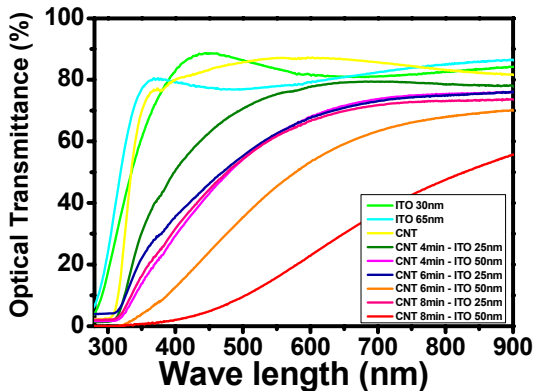


Fig. 5. Optical transmittance spectra of various thickness ITO/CNT nano composite.

/square 이다. 따라서 광투과도와 면저항의 상관관계에 의해 최적화된 조건은 CNT 4min - ITO 50nm 으로 확인되었다.

상대전극으로서는 ITO/CNT 뿐만 아니라 CNT/FTO, ITO/CNT/FTO, Pt/FTO, 그리고 FTO 만을 이용한 전극들을 제작하여 염료감응 태양전지를 제작한 후에 특성을 비교하였다. 그림 6은 여러 종류의 상대전극을 이용하여 나타낸 I-V curve 특성을 나타낸 것이다. 또한 표 1은 I-V curve 로부터 얻어진 염료감응 태양전지의 광 변수들을 요약한 것이다.

그림 6에서 보면 Pt/FTO/Glass 구조의 상대전극이 Pt의 우수한 광촉매 특성으로 4.49%의 효율을 나타내었다. 이 구조에서 얻어진 효율이 일반적으로 보고된 것 [1-8, 11-15] 보다는 다소 낮은 것은 공정상의 문제와 사용되는 상용화된 TiO<sub>2</sub> paste 나 염료 등에 의해 발생되어진다고 판단된다. 아크 방전 증착법으로 제조된 CNT/FTO/Glass 구조의 효율은 1.39%로 다소 낮게 측정되었다. 이것은 Pt의 J<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub> 값과 차이가 거의 없지만 fill factor의 값이 매우 낮아서 차이가 발생하였다. 이는 계면간의 저항, 낮은 투과율, 높은 표면저항 때문에 fill factor가 낮았음을 유추할 수 있다.

ITO/CNT/FTO/Glass, ITO/CNT/Glass 구조의 효율은 각각 0.32%, 0.53%로 나타났다. 이것은 상대전극에 Pt를 코팅한 것보다 ITO/CNT 나노 복합체 구조의 광변환 효율이 낮지만, 염료감응 태양전지의 상대전극으로서의 사용 가능성이 보였다. 이는 계면간의 저항, CNT와 유리 기판과의 낮은 접착력으로 인해 효율이 낮은 것으로 보인다. CNT 증착법 개선 및 다

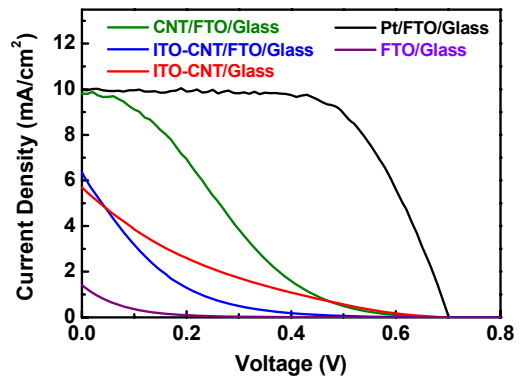


Fig. 6. The current density-voltage relationship (I-V curve) for various counter electrodes in DSSCs.

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSCs with various counter electrode.<sup>[a]</sup>

Counter electrode	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
CNT/FTO/Glass	9.82	0.68	0.21	1.39
ITO/CNT/FTO/Glass	6.36	0.65	0.14	0.32
ITO/CNT/Glass	5.69	0.69	0.32	0.53
Pt/FTO/Glass	9.97	0.70	0.64	4.49
FTO/Glass	1.41	0.45	0.06	0.04

[a] J<sub>sc</sub>: Short-circuit current density; V<sub>oc</sub>: Open-circuit voltage; FF: Fill factor; η: energy conversion efficiency.

른 증착법을 이용해 이러한 문제점을 개선할 필요가 있다. 이는 Pt 보다는 값이 싼 CNT의 사용과 CNT 만으로는 저항이 높은 것을 더 낮게 낮출 수 있는 ITO 증착과 더불어 유리 기판 위에 동시에 ITO 증착층을 형성할 수 있어 상대전극으로서의 활용 가능성을 보여준다.

한편, CNT/FTO/Glass 전극 구조가 CNT/ITO 전극구조들에 비해 높은 효율을 나타내는 것은 CNT와 전해질이 닿는 표면적이 CNT/FTO/Glass 전극 구조가 좀더 높아 전자의 산화-환원 작용이 활발해진 것으로 보인다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 상대전극으로서 ITO/CNT 나노 복합체를 사용하기 위하여 ITO는 NCD 법으로 250°C에

서 CNT는 아크 방전 증착법으로 유리 기판 위에 상온에서 각각 증착하였다. 일반적으로 사용되는 투명 전도막으로서 FTO 대신에 CNT 위에 ITO를 복합체를 형성하기 위한 NCD 공정에서는 나노 복합체 형성과 동시에 CNT와 유리 기판 사이에 ITO 투명전도막이 형성되었다. 따라서 FTO/Glass를 이용해서 상대전극으로 이용할 때보다 유리 기판 위에 ITO 박막과 ITO/CNT 나노 복합체가 하나의 공정으로 동시에 형성됨으로써 제조원가가 저렴해지고, 공정이 단순해지는 효과가 있어 보인다. 이들을 이용한 염료감응 태양전지의 효율은 약 0.53%로서 일반적인 Pt/FTO/glass의 효율인 4.49% 보다는 낮지만 향후 저렴한 가격으로 Pt를 대체할 수 있는 상대전극으로 많은 가능성을 가질 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지인력양성사업, 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 (2009-0079164, 2009-008146) 및 BK21 지원사업의 지원으로 수행되었습니다.

### REFERENCES

- [1] B. O'Regan, and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] The Future of Energy Supply.: Challenges and Opportunities, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, (2007) p.52.
- [3] L. M. Peter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2630 (2007).
- [4] T. W. Hamann, R. A. Jensen, Alex B. F. Martinson, Hal Van Ryswyk, and J. T. Hupp, *Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells*, *Energy & Environmental Science*, **1**, 66 (2008).
- [5] N. Papageorgiou, Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations, *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 1421 (2004).
- [6] H. Zhu, H. Zeng, V. Subramanian, C. Masarapu, K. H. Hung, and B. Wei, Anthocyanin- sensitized solar cells using carbon nanotube films as counter electrodes, *Nanotechnology*, **19**, 465204 (2008).
- [7] E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide ( $I_3^-$ ) reduction in dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, **10** (7), 1087 (2008).
- [8] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, and S. Yanagida, Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Chemistry Letters*, **32** (1), 28 (2003).
- [9] S.V.N. Pammi, A. Chanda, N. J. Seong, and S. G. Yoon, Growth of high-quality ITO thin films at low temperature by tuning the oxygen flow rate using the nano-cluster deposition (NCD) technique, *Chemical Physics Letters*, **490**, 234 (2010).
- [10] S.V.N Pammi, N. J. Seong, and S. G. Yoon, Indium tin oxide thin films crystallized at a low temperature using a nanocluster deposition technique, *Scripta Materialia*, **61**, 867, (2009).
- [11] X. Fang, T. Ma, G. Guan, M. Akiyama, T. Kida, and E. Abe, Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell, *J. Electroanalytical Chem.*, **570**, 257 (2004).
- [12] T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, and E. Abe, Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Electroanalytical Chem.*, **574**, 77 (2004).
- [13] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, and M. Grätzel, A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003).
- [14] F. T. kong, S. Y. Dai, and K. J. Wang, Review of recent progress in dye-sensitized solar cells, *Advances in Optoelectronics*, 13 (2007).
- [15] S. I. Cha, B. K. Koo, S. H. Seo, and D. Y. Lee, Pt-free transparent counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared from carbon nanotube micro-balls, *J. Mater. Chem.*, **20**, 659 (2010).