



## 나노튜브 전극 기반 양자점 감응 태양전지 구현을 위한 투명한 상대전극

김재엽\*

호서대학교 화학공학부

### Transparent Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with Nanotube Electrodes

Jae-Yup Kim\*

Division of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

(Received 1 February, 2019 ; revised 19 February, 2019 ; accepted 20 February, 2019)

#### Abstract

Anodic oxidized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays are promising materials for application in photoelectrochemical solar cells as the photoanode, because of their attractive properties including slow electron recombination rate, superior light scattering, and smooth electrolyte diffusion. However, because of the opacity of these nanotube electrodes, the back-side illumination is inevitable for the application in solar cells. Therefore, for the fabrication of solar cells with the anodic oxidized nanotube electrodes, it is required to develop efficient and transparent counter electrodes. Here, we demonstrate quantum dot-sensitized solar cells (QDSCs) based on the nanotube photoanode and transparent counter electrodes. The transparent counter electrodes based on Pt electrocatalysts were prepared by a simple thermal decomposition methods. The photovoltaic performances of QDSCs with nanotube photoanode were tested and optimized depending on the concentration of Pt precursor solutions for the preparation of counter electrodes.

*Keywords* : Quantum dot-sensitized solar cells, Nanotube electrodes, Counter electrodes

## 1. 서 론

전기화학 양극 산화법 (electrochemical anodic oxidation)은 나노구조의 금속 산화물을 합성하기 위한 단순하고 경제적인 방법으로 주목 받아왔다. 양극 산화법에 의해 합성한 나노튜브, 나노채널 등 일차원적 구조의 나노 소재는 독특한 물리적, 광학적 특성을 지니기 때문에 광결정 (photonic crystal), 바이오센서, 이차전지, 태양전지 등 다양한 분야에 폭넓게 응용가능 하다 [1-4]. 특히 최근 양극 산화법으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 (nanotube) 전극이 염료 감응 태양전지

등에 효과적으로 응용되면서 각광을 받게 되었다. 태양전지 광전극 (photoanode)으로 응용 시에 나노튜브의 일차원적인 구조가 전자 이동에 광전자의 전달에 유리하며, 우수한 광산란 효과 및 효율적인 전해질 확산에 유리함이 보고되었다 [1-3].

염료감응 태양전지와는 달리 양자점 감응 태양전지 (quantum dot-sensitized solar cells)는 비슷한 소자 구조를 지님에도 불구하고 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 전극을 응용한 연구가 많지 않다. 양자점은 일반적으로 보어 반지름 (Bohr radius) 이하의 나노 크기를 지니는 반도체 입자를 일컫는다. 이러한 양자점은 양자 구속효과 (quantum confinement effect)에 의해 그 물질의 벌크 상태 (bulk state) 보다 더 큰 광학 밴드갭 (optical band-gap)을 지니며, 양자점의 크기가 작을수록 밴드갭이 커지기 때문에 광학 성질의 조절이 쉽다는 장점을 지닌다. 또한, 하나의 광자 (photon)를

\*Corresponding Author: Jae-Yup Kim

Division of Chemical Engineering, Hoseo University  
Tel: +82-41-540-5759 ; Fax: +82-41-540-5758  
E-mail: jykim17@hoseo.edu

흡수해서 두 개 이상의 광전자 (photoelectron)를 여기 (excitation)시킬 수 있는 특성을 지니기 때문에 태양전지에 응용 시 태양전지 이론 효율을 뛰어넘을 수 있다는 가능성이 입증되었다 [5-7].

이러한 많은 가능성을 지닌 양자점 감응 태양전지의 경우  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극이 적용된 연구 사례는 많지 않은데, 가장 큰 이유는 양자점 감응 태양전지 상대전극 (counter electrode)의 불투명성에 있다.  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극은 불투명한 Ti 금속 기판을 기반으로 제작되기 때문에, 태양전지에 응용 시 소자 뒷면으로 빛을 조사해야만 한다. 따라서 반투명한 상대 전극의 사용이 요구되는데, 양자점 감응 태양전지는 보통 불투명한  $\text{Cu}_2\text{S}$  가 상대전극으로 사용되기 때문에 소자 뒷면으로 빛을 조사하는 것이 불가능 하다. 따라서,  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극을 양자점 감응 태양전지에 응용하려면 이와 함께 활용할 반투명 상대전극의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 투명 전도성 기판인 F-doped  $\text{SnO}_2$  (FTO) 유리 기판 표면 위에 열분해 (thermal decomposition) 방법을 통해 반투명한 Pt 상대전극을 제작하고, 이를 양자점 감응 태양전지에 응용하였다. 광전극으로는 양극 산화법에 의해 합성한 길이  $15 \mu\text{m}$ 의  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극을 활용하였다. 특히 Pt 상대전극 제작 시 전구체 (precursor) 용액 농도에 따라 상대전극의 전기화학 촉매 활성, 광학적 특성 및 태양전지 성능이 어떻게 달라지는 지 분석하였다.

## 2. 실험방법

$\text{TiO}_2$  나노튜브 전극을 two-step 양극 산화법에 의해 합성하였다 [3]. Ti foil (Goodfellow, 0.25 cm 두께)을 0.25 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 wt% 증류수 용액에 넣어 양극 산화를 진행하였으며, Pt 를 상대전극으로 활용하였다. 60 V의 직류 전압을 가하여 2시간 동안 양극 산화를 진행한 후 증류수에 넣어 초음파 분산기를 통해 표면에 생성된  $\text{TiO}_2$  나노튜브를 제거하였다. 이렇게 전처리를 한 기판에 다시 같은 조건으로 1시간 동안 양극 산화를 진행하여  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극을 제작하였다. 이후 결정화를 위해 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  열처리를 4 시간 동안 진행하였다.

Cu-In-Se 콜로이드 양자점을 기존 문헌에 나온 방법대로 합성하여 활용하였다 [5]. 열처리를 거친  $\text{TiO}_2$  나노튜브 전극을 dichloromethane에 분산된 콜로이드 양자점 용액에 24 시간 담지하여 양자점을 전극 표면에 코팅하였다. 이후, successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) 방법을 통해 ZnS 층을 전극에 코팅하였다. 즉, 0.05 M

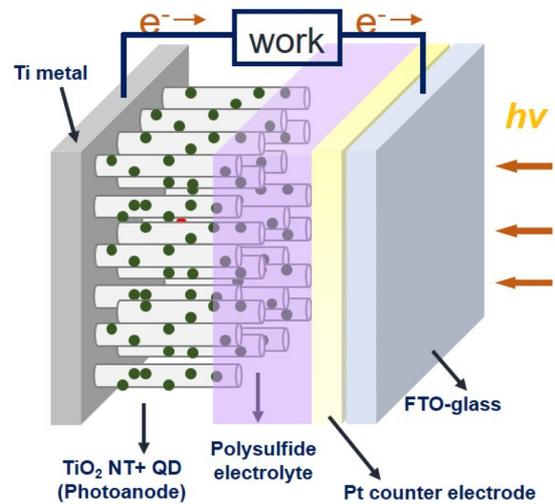


Fig. 1 Schematic device structure of quantum dot-sensitized solar cells employing a  $\text{TiO}_2$  nanotube electrode with a semitransparent Pt counter electrode.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 에탄올 용액에 1분간 담지 하였고, 이후 0.05 M  $\text{Na}_2\text{S}$ 의 메탄올/증류수 (v:v = 1:1) 용액에 1분간 담지 하여 ZnS 층을 코팅하였다 [5]. 이러한 SILAR 공정을 2회 반복하였다. 반투명한 Pt 상대전극을 제작하기 위해 FTO 유리기판 표면에 5~50 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 의 isopropanol 용액을 떨어뜨린 뒤 공기 중에서 15분 동안  $400^\circ\text{C}$  열처리를 진행하였다. 이후 열접착 필름 (Surllyn, 두께:  $60 \mu\text{m}$ )을 사용하여 나노튜브 전극에 부착하고, 1 M S, 1 M  $\text{Na}_2\text{S}$ 의 증류수 용액을 전해질로 주입하였다. 최종적으로 그림 1과 같은 구조의 양자점 감응 태양전지를 구현하였다.

$\text{TiO}_2$  나노튜브의 구조 및 Pt 상대전극 표면을 주사전자 현미경 (scanning electron microscope; SEM, Carl Zeiss SUPRA55VP)을 통해 관찰하였다. Pt 상대전극의 투과도는 UV-vis spectroscopy (Agilent 8453)으로 분석하였다. 제작한 양자점 감응 태양전지의 전류밀도-전압 ( $J$ - $V$ ) 특성은 solar simulator (XIL model 05A50KS, 500 W 제논 램프 사용)를 활용하여 AM 1.5G, one sun 조건에서 분석하였다. 또한 전기화학 임피던스 분석은 Solartron 1287 potentiostat과 Solartron 1260 frequency-response detector를 사용하여 bias potential을 가하지 않고 수행하였다. 10 mV의 sinusoidal perturbation을 가하였으며 주파수는 0.1~100 kHz에서 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 일차 양극산화 후 열처리를 거친  $\text{TiO}_2$

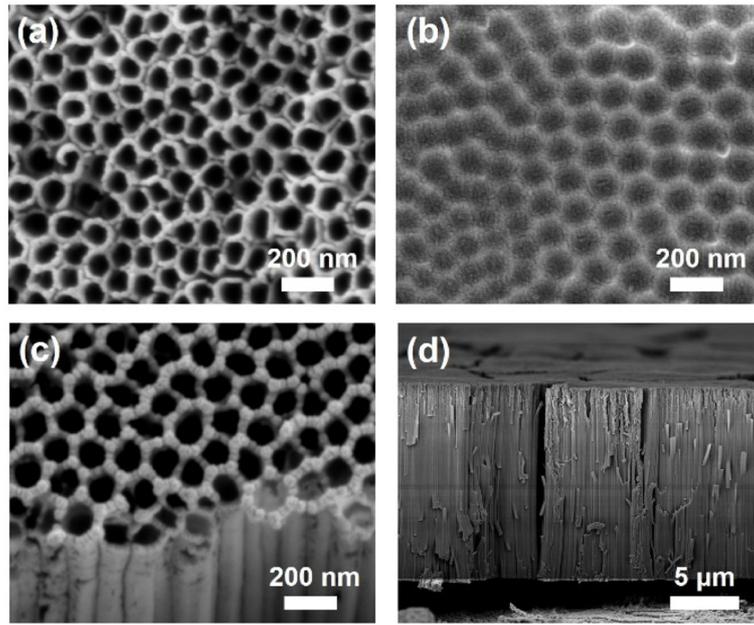


Fig. 2 SEM images of the surface of (a) one-step anodic oxidized TiO<sub>2</sub> nanotube electrode, (b) pre-treated Ti substrate, and (c) two-step anodic oxidized TiO<sub>2</sub> nanotube electrode. (d) Cross-sectional SEM image of two-step anodic oxidized TiO<sub>2</sub> nanotube electrode.

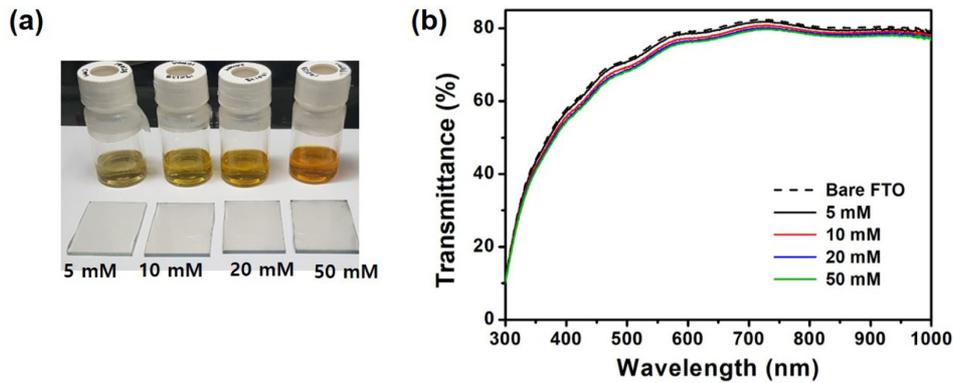


Fig. 3 (a) Photographs of the Pt precursor solutions and Pt-coated FTO glasses according to the concentration of Pt precursor solution. (b) Specular transmittance of Pt-coated FTO glasses according to the concentration of Pt precursor solution.

나노튜브 전극 표면의 SEM 사진이다. 튜브 안 지름 및 벽 두께는 각각 60~70 nm, 15~20 nm 가량 인 것을 알 수 있다. 두 단계 (two-step) 양극 산화를 통하여 보다 더 규칙적인 구조의 나노튜브 전극을 합성하기 위하여 일차 양극 산화를 통해 생성된 나노튜브를 초음파분산기로 제거하였다. 그림 2(b)에서 보듯이 제거된 나노튜브 자국이 Ti foil에 남게 된다. 이 후 이와 같이 전처리된 거친 기판을 재차 양극 산화하여 최종적으로 그림 2(c),(d)와 같은 형태의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 전극을 얻을 수 있었다. 그림 2(c)를 통해 튜브의 안 지름 및 벽 두께는 각각 80~90 nm, 20~25 nm 가량 인 것을 확인할 수 있다. 튜브의 길이는 양극 산화 시간에 비례하여 조

절 가능한데, 1 시간 양극 산화 진행 시 그림 2(d)에서 보듯이 튜브 길이는 약 15 μm 인 것을 알 수 있다. 두 단계 (two-step) 양극 산화의 경우 그림 2(c)에서 보듯이 나노튜브 위에 얇은 두께의 연결된 나노기공층 (interconnected nanoporous) 이 위치하여 나노튜브가 좀 더 균일하게 성장하도록 유도 되었다고 할 수 있다 [3].

그림 3(a)는 열분해 방법을 통해 제작한 Pt 상대 전극 및 Pt 전구체 용액을 농도에 따라 보여주고 있다. 그림 3(b)와 같이 전구체 용액의 농도가 진해 질수록 상대전극의 투과도는 조금씩 감소함을 알 수 있다. 그러나 가장 농도가 진한 50 mM의 경우에도 가시광선 영역 전체 및 근적외선 영역까지

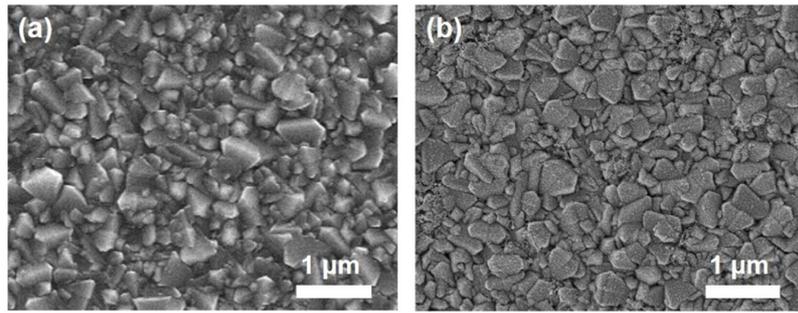


Fig. 4 Surface SEM images of (a) bare FTO glass and (b) Pt-coated FTO glass.

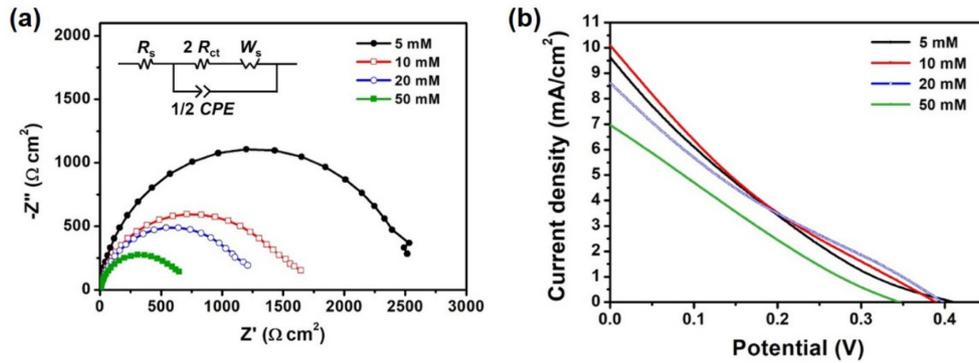


Fig. 5 (a) electrochemical impedance spectra and (b) photocurrent density-voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics of Pt counter electrodes according to the concentration of Pt precursor solution. The inset in (a) shows the equivalent circuit model.

50~75% 가량의 높은 투과도를 나타내고 있다. 이는 열분해 방법으로 제작한 Pt 상대전극을 사용했을 시 충분히 태양전지 뒷면으로 빛을 조사하는 back-illumination이 가능함을 알 수 있다.

그림 4는 bare FTO 기판과 FTO 기판 표면 위에 10 mM 전구체 용액을 떨어뜨려 제작한 Pt 상대전극의 표면을 비교하고 있다. 그림에서 보듯이 Pt 코팅이 FTO의 전반적인 형태 (morphology)에 영향을 미치지 않았으며, Pt 입자가 나노스케일의 작은 크기로 균일하게 분포함을 알 수 있다. 코팅된 Pt 입자가 가시광선 파장에 비해 매우 작은 스케일을 지니므로 가시광선 투과도에 큰 영향을 미치지 않았다고 판단할 수 있다.

Pt 전구체 용액의 농도가 증가하여 코팅된 Pt의 양이 증가할수록 상대전극의 촉매 활성이 어느 정도로 변화하는지 전기화학 임피던스 분석을 통해 알아보았다. 동일한 Pt 상대전극을 열접착 필름으로 조립하여 더미 셀 (dummy cell)을 만들고, 이 사이에 polysulfide 전해질을 주입하였다. 전해질과 접한 전극 면적은 약  $1 \text{ cm}^2$ 였다. 이러한 더미 셀 (dummy cell)을 전기화학 임피던스 방법으로 분석한 결과가 그림 5(a)에 나와 있다. 이를 그림 5(a) inset에 표현된 등가회로로 피팅하였다. 등가회로의

Table 1. Summary of  $J$ - $V$  characteristics for quantum dot-sensitized solar cells with Pt counter electrodes according to the concentration of Pt precursor solution.

Concentration of Pt precursor solution (mM)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
5	9.65	0.410	18	0.71
10	10.08	0.389	19	0.75
20	8.64	0.398	20	0.69
50	6.98	0.345	22	0.53

각 요소 중  $R_{ct}$ 의 경우, 상대전극과 전해질 계면 사이에 일어나는 전하 전달 (charge transfer)과 관계된 저항 (resistance)을 나타내며, 이 값이 클수록 전기화학 촉매 활성이 떨어진다고 판단할 수 있다 [3]. 피팅의 결과, Pt 전구체 용액 농도가 5, 10, 20, 50 mM로 증가할수록  $R_{ct}$  값이 각각 1185, 843, 620,  $368 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타내었다.

이와 같은 Pt 상대전극을 양자점 감응 태양전지에 적용하였을 때 나타내는 광전특성을 그림 5(b)와 같이 분석하였다. 그림 5(b)의  $J$ - $V$  특성을 통해 얻은 태양전지 성능 수치 (parameter)를 표 1에 정리하였다. 표 1에서 보듯이 Pt 전구체 용액의 농도가

20, 50 mM 일 경우 광전류 ( $J_{sc}$ ) 값이 다소 감소함을 알 수 있다. 이는 상대전극의 투과도가 일정 이하로 낮아질 때 후면 빛조사 (back-illumination) 시 상대전극에 의해 흡수되는 가시광선이 증가하기 때문이다. 광전압 ( $V_{oc}$ ) 또한 상대전극의 투과도가 일정 이하로 낮아지면 감소하는 경향을 보였는데, 상대전극에 의한 입사광의 손실로  $TiO_2$  전도대 (conduction band) 내에 주입되는 광전자 (photoelectron)의 양이 감소하기 때문이다. 그러나 임피던스 분석을 통해 분석한 바와 같이 Pt 전구체 용액의 농도가 진해질수록 촉매 활성이 증가하기 때문에 fill factor ( $FF$ )는 계속적으로 상승하였다. 이러한 trade-off 관계 속에서 Pt 전구체 용액 농도가 10 mM 일 때 가장 높은 광변환 효율인 0.75%를 기록하였다.

절대적인 광변환 효율 값은 전반적으로 낮은 편이었는데, 이는 몇가지 원인을 이야기 할 수 있다. 먼저 Pt 상대전극을 최적화 시켰음에도 불구하고 Pt가 polysulfide 전해질에 대해 지니는 촉매 활성이 기본적으로 낮기 때문이다. 또한, 나노튜브 array와 Ti 금속 기판 사이에 고온 열처리에 의해 다소 두껍고 조밀한 (dense)  $TiO_2$  층이 형성됨이 알려져 있는데, 이는 낮은  $FF$ 로 이어졌다고 할 수 있다 [1-3]. Polysulfide 전해질에 대해 Pt 보다 더 높은 촉매 활성을 지니며 동시에 투명성을 확보할 수 있는 재료를 개발한다면 확연히 증가한 광변환 효율을 얻을 것이라 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 양극 산화법으로 합성한  $TiO_2$  나노튜브 전극을 양자점 감응 태양전지에 적용하기 위하여 반투명한 Pt 상대전극 제작 및 최적화하는 과정을 진행하였다. UV-vis 데이터와 SEM 분석을 통하여 FTO 기판 위에 코팅된 Pt가 상대전극의 투과도에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있었다. 양자점 감응 태양전지에 적용했을 시에는 코팅된 Pt의 양이 일정 이상일 경우 상대전극의 투과도가 떨어짐에 따라 태양전지 성능이 다소 감소함을 알 수 있었다. 전기화학 임피던스 결과는 코팅된 Pt의 양이 증가할수록 polysulfide 전해질에 대한 촉매 활성이 계속적으로 향상됨을 보여준다. 이러한 trade-

off 관계 속에서 Pt 전구체 용액 농도를 10 mM로 하여 제작할 경우가 가장 높은 광변환 효율로 이어짐을 관찰하였다.

#### 사 사

이 논문은 2018년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임 (20180138).

#### References

- [1] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, Use of Highly-Ordered  $TiO_2$  Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.*, 6 (2006) 215.
- [2] 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  $TiO_2$  Nanotubes Arrays, *Nano Lett.*, 7 (2007) 69.
- [3] J.-Y. Kim, K. J. Lee, S. H. Kang, J. Shin and Y.-E. Sung, Enhanced Photovoltaic Properties of a Cobalt Bipyridyl Redox Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Vertically Aligned  $TiO_2$  Nanotube Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 19979.
- [4] J.-Y. Kim, J. S. Kang, J. Shin, J. Kim, S.-J. Han, J. Park, Y.-S. Min, M. J. Ko and Y.-E. Sung, Highly Uniform and Vertically Aligned  $SnO_2$  Nanochannel Arrays for Photovoltaic Applications, *Nanoscale*, 7 (2015) 8368.
- [5] J.-Y. Kim, J. Yang, J.H. Yu, W. Baek, C.-H. Lee, H.J. Son, T. Hyeon and M.J. Ko, Highly Efficient Copper-Indium-Selenide Quantum Dot Solar Cells: Suppression of Carrier Recombination by Controlled ZnS Overlayers, *ACS Nano*, 9 (2015) 11286.
- [6] P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 908.
- [7] A. J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson and J.C. Johnson, Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6873.