

## 고효율 염료감응형 태양전지를 위한 탄소나노튜브 기반 나노 하이브리드 상대전극

김지수 · 심은주\* · 다오 반 두옹\* · 최호석\*<sup>†</sup>

충남대학교 에너지과학기술대학원  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99  
\*충남대학교 화학공학과  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2015년 9월 7일 접수, 2015년 10월 2일 수정본 접수, 2015년 10월 5일 채택)

## Carbon Nanotube-based Nanohybrid Materials as Counter Electrode for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells

Ji-Soo Kim, Eun-Ju Sim\*, Van-Duong Dao\* and Ho-Suk Choi\*<sup>†</sup>

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 7 September 2015; Received in revised form 2 October 2015; accepted 5 October 2015)

### 요 약

본 연구에서는 건식플라즈마 환원방법을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 코팅 층 위에 백금, 금, 백금/금 이중 나노입자를 쉽고 균일하게 고정화 시킬 수 있는 방법을 제시한다. 나노입자는 다중벽 탄소나노튜브 위에 안정적이고 균일하게 고정화되어 나노하이브리드 소재가 되며, 이렇게 합성된 나노하이브리드 소재는 염료감응형 태양전지의 상대전극에 적용된다. CV, EIS, Tafel 측정을 통해 준비된 상대전극의 전기화학적 특성을 분석한 결과, PtAu alloy/MWNT 상대전극이 가장 높은 전기화학적 촉매 활성과 전기 전도도를 보여준다. PtAu alloy/MWNT 상대전극을 이용한 염료 감응형 태양전지는 7.9%의 에너지 변환 효율을 보임으로써 MWNT (2.6%), AuNP/MWNT (2.7%) 그리고 PtNP/MWNT (7.5%) 상대전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 효율과 비교하였을 때, 가장 높은 효율을 보여주고 있다.

**Abstract** – In this study, we present an excellent approach for easily and uniformly immobilizing Pt, Au and bimetallic PtAu nanoparticles (NPs) on a multi-walled carbon nanotube (MWNT)-coated layer through dry plasma reduction. The NPs are stably and uniformly immobilized on the surface of MWNTs and the nanohybrid materials are applied to counter electrode (CE) of dye-sensitized solar cells (DSCs). The electrochemical properties of CEs are examined through cyclic voltammogram, electrochemical impedance spectroscopy, and Tafel measurements. As a result, both electrochemical catalytic activity and electrical conductivity are highest for PtAu/MWNT electrode. The DSC employing PtAu/MWNT CE exhibits power conversion efficiency of 7.9%. The efficiency is better than those of devices with MWNT (2.6%), AuNP/MWNT (2.7%) and PtNP/MWNT (7.5%) CEs.

**Key words:** Dry Plasma Reduction, Hybrid Materials, Counter Electrode, Dye-sensitized Solar Cells, Bimetallic PtAu Nanoparticles

### 1. 서 론

최근 과도한 화석연료의 사용으로 인한 에너지 고갈과 환경 문제로 인해 차세대 에너지로써 신재생 에너지 분야가 크게 대두되고 있다. 특히, 1991년 스위스 로잔 공대의 Gratzel 교수에 의해 처음 보고된 염료감응형 태양전지는 낮은 가격, 환경 친화성 그리고 높은 효율의

가능성을 가지고 있어 차세대 태양전지로 큰 주목을 받고 있다[1,2]. 염료감응형 태양전지는 작동전극(working electrode), 상대전극(counter electrode), 염료(dye), 전해질(electrolyte)로 구성되며 각 구성부를 중심으로 염료감응형 태양전지의 효율향상을 위한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-6]. 특히, 높은 전기 전도도와 iodide/triiodide 산화-환원을 위한 상대전극의 높은 촉매 활성도는 고효율 염료감응형 태양전지의 제조에 있어서 중요한 이슈이다. 현재 상대전극의 촉매 층으로는 백금(Pt)이 가장 많이 사용되고 있는데, 백금은 촉매적 특성이 우수하고, 높은 전기전도도를 가진다는 장점이 있지만 가격이 비싸고, 장시간 요오드 전해액에 접촉 할 경우, 소량의 백금이 산화되어 촉매기능의 내구성이 떨어진다는 단점이 있다[7,8]. 이러한 백금의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

Ji-Soo Kim and Eun-Ju Sim equally contributed to this work.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

단점을 보완하고 경제성 있는 다른 소재로 대체하는 연구가 활발히 진행 중이다[9-11]. 그 중, 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNT)는 우수한 전기적 특성[12] 및 높은 표면적을 가지며, 화학적으로 안정되어 있기 때문에 촉매효율을 증가 시키는데 큰 효과가 있다 [13]. 최근에는 탄소나노튜브의 가격 경쟁력이 높아지고, 요오드 전해질과의 안정적인 반응으로 염료감응형 태양전지용 상대전극으로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다[14,15].

최근 Dao 등은 FTO, PET/ITO, 그래핀, 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) 등의 표면에 백금 나노입자를 합성하기 위한 경제적이고 친환경적인 건식 플라즈마 환원공정을 보고 했다[16]. 건식플라즈마 환원공정으로 합성된 백금 나노입자를 적용한 염료감응형 태양전지의 효율은 기존의 백금 스테퍼링 방법으로 만들어진 상대전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 효율과 유사한 값을 나타냈다[16-18]. 가장 최근에는 건식플라즈마 환원방법을 이용하여 FTO 유리나 그래핀 표면에 백금(Pt)/금(Au) 이중 나노입자를 합성하고, 이를 양자점 태양전지에 적용하여 우수한 전기 촉매 활성도와 전도성을 나타냈다[19,20].

본 연구에서는 건식플라즈마 환원방법을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 표면 위에 백금(Pt), 금(Au), 백금(Pt)/금(Au) 나노입자를 합성하고 이를 염료감응형 태양전지의 상대전극에 적용하여 전기화학적 특성을 비교 분석 하였다. 금의 경우 iodide 전해질 내에서 쉽게 에칭이 되기 때문에 염료감응형 태양전지의 전극소재로는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나, 백금/금 나노입자를 MWNT 표면 위에 나노합금 형태로 합성하여 사용할 경우, 백금/금 나노합금과 MWNT의 나노하이브리드 소재가 요오드화물 전해질 내에서 안정하게 촉매활성을 보이는 지에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 이에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 재료

염료감응형 태양전지를 제조하기 위해  $\text{TiO}_2$  페이스트(series T/SP, series DSL 18NR-AO)와 ruthenium based-dye (N719)염료를 스위스의 Solaronix 회사로부터 구입하였고, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)는 한화나노테크 회사로부터 공급받아 사용하였다. TCO (transparent conducting electrode) 유리로는 FTO 유리(Pilkington,  $\sim 8 \Omega/\square$ )를 사용하였고, 표면은 초음파 조사를 이용하여 아세톤(Fluka)으로 세정 한 후, 아르곤 기류 하에서 건조하였다. Pt 전구체 용액은 10 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 37.5\%$  Pt basic, Sigma-Aldrich)를, Au 전구체 용액은 10 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 37.5\%$  Au basic, Sigma-Aldrich)를 각각 iso-propyl alcohol(IPA)(99.5%, Sigma-Aldrich)용매에 넣어 제조하여 사용하였다. N719 염료는 부피비 1:1인 acetonitrile (Sigma-Aldrich)과 tertbutyl alcohol (Aldrich)의 혼합 용액에 넣어 0.3 mM로 제조한 후 사용하였다. 전해질 용액은 부피비 85:15인 acetonitrile과 valeronitrile 혼합 용액에 0.60 M 1-methyl-3-butylimidazolium iodide (Sigma-Aldrich), 0.03 M  $\text{I}_2$  (Sigma-Aldrich), 0.10 M guanidinium thiocyanate (Sigma-Aldrich), and 0.50 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich)의 비율로 제조하여 사용하였다.

### 2-2. MWNT 상대전극 제작

MWNT의 표면개질을 위해 470 °C에서 30분 동안 열처리를 하였

다[21]. 그 후, 불순물을 제거하기 위해 hydrochloric acid (37%, Jin chemical)로 1시간 동안 산 처리를 하고, 남아있는 잔여물을 제거하기 위해서 5회의 여과를 통해 정제된 MWNT 분말을 얻었다[22]. 정제된 MWNT 분말을 three-roll miller를 이용하여 1 wt% ethyl cellulose (Sigma-Aldrich) 용액과 혼합하였다. 전해질 주입을 위하여 FTO 유리 기판 위에 드릴을 이용하여 2개의 구멍을 뚫고, 혼합물을 닥터블레이드 방법을 이용하여 FTO 유리 기판 상에 도포하고 300 °C에서 30분 동안 건조 하였다[23].

### 2-3. 백금/금-MWNT 상대전극 제작

비교 실험을 위하여 10 mM Pt 전구체 용액, 10 mM Au 전구체 용액과 Pt 전구체 용액과 Au 전구체 용액을 부피비 1:1로 섞은 10 mM Pt/Au 전구체 용액을 준비하였다. 준비한 전구체 용액을 MWNT 상대전극위에 3  $\mu\text{l}$  떨어트린 후 70 °C에서 15분간 건조시킨다. 그 후 상온 대기압 하에서 150 W의 전력, 5 lpm의 가스유량, 5 mm/s의 기판 이동속도의 조건으로 아르곤 플라즈마를 이용하여 15분간 플라즈마 처리를 하였다[16,17].

### 2-3. 염료감응형 태양전지 제작

작동전극 제작을 위해 세척된 FTO 유리를 40 mM  $\text{TiCl}_4$  용액에 70 °C에서 30분간 처리하여 blocking layer를 코팅한 후, 잔여물을 증류수와 에탄올로 세척하였다. 서로 다른 입자 크기를 가지는  $\text{TiO}_2$  페이스트를  $0.7 \times 0.7 \text{ cm}$  면적에 다층으로 도포하고 500 °C에서 30분간 열처리를 하였다. 열처리 후 같은 방법으로 blocking layer를 코팅하고 500 °C에서 30분간 열처리를 하였다. 열처리가 끝난 전극을 0.3 mM 농도의 N719염료 용액에 24시간 침지하여 염료가 흡착되도록 하였다. 작동전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하고, 60  $\mu\text{m}$  두께의 설린(Surllyn, DuPont)에 의해 접합을 시켰다. 전극 간의 접합은 150 °C의 온도에서 고분자인 설린이 녹아서 형성되어진다. 접합된 셀의 상대전극의 구멍으로 전해액을 주입시킨 뒤, 고분자 필름과 커버 글라스를 이용하여 구멍을 막아주었다.

### 2-4. 분석 방법

각각의 상대전극 샘플은 고해상도 주사전자현미경(high resolution scanning electron microscope, Jeol JSM 7000F)으로 표면 상태를 확인하였고, Al K Alpha 소스를 사용하여 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, MultiLab 2000, Thermo)를 측정하여 각 샘플의 결합 상태를 확인하였다. 준비된 소자의 광 전류-전압 특성(photocurrent-voltage characteristics)을 보기 위해 더미 셀을 제작하고, IviumStat (IVIUM Technologies, NL)장비를 이용하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)을 측정하였다. EIS 측정은 100 kHz에서 100 mHz의 진동수 영역에서 주파수를 변화시키며 측정하였고, 셀의 측정된 EIS결과는 Z-view software (v3.2c, Scribner Associates, Inc.) 에서 적절한 등가회로에 피팅하여 얻었다. Tafel 측정은 -0.6~0.6 V의 전압범위 내에서 5  $\text{mVs}^{-1}$ 의 속도로 측정하였고, IviumStat 장비로 전류밀도를 분석하였다. 순환전압법(Cyclic voltammetry) 측정으로 촉매활동도를 확인하기 위해 세 가지 구성요소로 상대전극(Pt mesh), 기준전극( $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$ ), 작동전극을 이용하여 -300~600 mV 범위에서 50  $\text{mVs}^{-1}$ 의 속도로 측정하였다, 사용된 전해질은 10  $\text{mmol L}^{-1}$  LiI, 1  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{I}_2$ , 1  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ 로 구성되어 있다. 염료감응형 태양전지의 전기적 특성인 개방전압( $V_{oc}$ ), 단락

전류밀도( $J_{sc}$ ), 충진율(FF) 및 광전변환효율( $\eta$ )은 솔라시뮬레이터(Sun 3000 solar simulator, ABET technology)를 이용하여 측정하였다. 이때 광원은 100W Xenon lamp를 사용하였으며 AM 1.5 ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) 조건으로 광전변환효율을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. MWNT 상대전극 위에 Pt, Au, PtAu 나노입자 합성 및 특성 분석

Fig. 1은 각각 FTO 유리위에 (a) MWNT, (b) PtNP/MWNT, (c) AuNP/MWNT 그리고 (d) PtAu alloy/MWNT를 코팅한 상대전극의 SEM 사진이다. 전구체용액을 떨어뜨린 (b), (c) 그리고 (d) 모두에서 MWNT 위에 나노입자가 성공적으로 합성됨을 확인하였다. Fig. 1을 통해 (a)Pt와 (b)Pt/Au를 같이 사용할 때, 형성된 입자들이 작고 매우 균일하게 분산되어 있는 반면 (c)Au만을 사용한 경우 입자들 사이의 뭉침 현상이 발생됨을 확인하였는데 이는 기질 표면과 금속 전구체 사이의 상호작용 에너지로 설명되어 진다. 금속 전구체와 산소 기질표면 사이의 강한 상호작용은 금속 입자가 기질표면에 균일하게 분산될 수 있도록 도와준다[24,25]. 반면, 약한 상호작용은 금속 입자가 기질표면의 불균일한 입자형성과 금속 입자들 간의 뭉침 현상을 야기 시켜 커다란 클러스터를 만들게 된다[25]. 또한, Au는 산소 기질 표면에서 이동도(mobility)가 크다고 보고되어 있다[26-28]. 때문에 Au 입자가 FTO 유리 와 MWNT 표면에서 환원이 일어나는 동안 금속의 손실이 발생되기 때문에 입자형성이 불균일하고 입자의 형성이 잘 되지 않는다. 또한, 환원되는 장소에  $\text{H}_2$ 의 존재 유무도 입자의 크기 조절과 균일한 분포를 해석하는데 중요한 요소로 작용한다. FTO 유리 와 MWNT 표면에서 Pt 입자가 형성되는 동안 Pt의 표면에서  $\text{H}^+$ 가 환원이 되게 된다[29,30]. Pt 표면에서 환원된  $\text{H}_2$ 분자는 Pt이온이 Pt 핵 주위로 이동하는 것을 차단하여 Pt가 기질 표면에서 환원이 되는 동안 뭉침을 방지하고 입자가 기질 표면에서 작고 고르게 퍼질 수 있는 역할을 수행한다[31]. 때문에 Au만을 사용할 경우에는 형성된 입자의 뭉침이 발생하고 불균일한 분산도를 보이게 된다.

형성된 입자의 화학적 결합 구조를 분석하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. MWNT 표면 위의 Pt와 Au 입자의 존재는 Pt 4f와 Au 4f

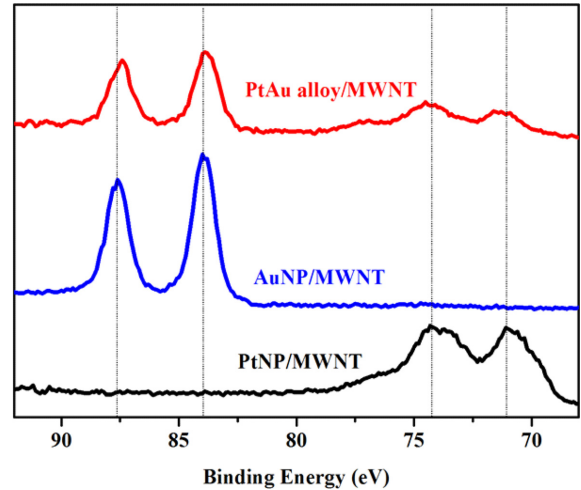


Fig. 2. XPS spectra of bimetallic PtAu nanoparticles. Evolution of the emission intensities of the Au 4f and Pt 4f core levels with different volume ratio of Pt to Au precursors, used during the synthesis. The electron emissions from the Au 4f and Pt 4f core levels at a binding energy of 70.9/74.1 and 84.0/87.7 eV identify the Au and Pt elements, respectively.

그래프의 존재로서 확인할 수 있다. 66~90 eV 사이에서 나타나는 그래프 중 70.9/74.1 eV와 84.0/87.7 eV 부근의 피크는 각각  $\text{Pt}^0$ 와  $\text{Au}^0$ 에서 기인한 값이다[32]. XPS 분석 결과, Pt와 Au를 혼합하였을 때 Pt 4f의 피크 위치가 up shift 되는 것을 확인하였다. 이는 합성된 입자의  $\text{Pt}^0$ 에 대한 결합에너지 변화의 명백한 증거로 해석되어 지며, 이러한 Pt의 결합에너지의 up shift는 Au에서 Pt로 전자가 이동하였기 때문으로 해석된다[33,34]. 게다가, 이러한 결과는 Pt 원자의 비어있는  $d_z^2$  준위 또는 이중 Pt 원자의 비어있는  $d_{xz}$ 와  $d_{yz}$  준위의 형성을 나타낸다[33]. 따라서 Pt와 Au의 이중 나노입자의 형성은 Pt의 d-vacancy를 증가시키고 금속과 삼요오드화물 사이의 강한 상호작용을 야기 시킴으로써 Pt 표면과 삼요오드화물 사이의 흡착 에너지를 증가시키고, 전극의 촉매 활동도를 증가시킨다.

#### 3.2. PtNP/MWNT, AuNP/MWNT, PtAu/MWNT, MWNT 상대전극의 전기화학적 촉매 활성도

순환전압법(CV)을 이용하여 만들어진 상대전극의 촉매 특성을 측정하였고, Fig. 3에 나타내었다.  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  산화환원에 따라 두 가지 루프가 나타나는데 우상단의 루프는 요오드화물(iodide)이 순차적으로  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ 와  $2\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{e}^-$ 의 산화반응을 나타내고, 좌하단의 루프는 요오드가  $3\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}_3^-$ 와  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ 로의 환원반응을 나타낸다[35]. CV 측정 결과 Au와 MWNT는 촉매 특성을 거의 나타내지 못하는 것을 확인하였다. 하지만 Pt와 Au를 혼합하여 사용한 경우 Pt의 양이 감소함에도 불구하고 Pt만을 사용한 경우보다 전체적인 촉매 특성이 증가하였다. 이러한 이유는 크게 두 가지로 설명이 가능하다. 첫 번째로, 전류밀도 피크의 면적은 전극 활성 표면적과 관계가 있다[36]. PtAu-MWNT 전극은 다른 전극들과 비교하여 전류밀도 피크의 면적이 가장 크게 측정되었는데 이는 SEM 사진에서 확인하였듯이 Pt와 Au를 혼합하여 사용하였을 때 가장 많은 입자가 형성됨으로써 상대적으로 큰 전극 활성 표면적을 가지기 때문이다. 두 번째로, 위에서 설명하였듯이 Pt의 d-vacancy 증가이다. Pt의 d-vacancy 증가로 인해 Pt와 삼요오드화물 사이의 상호작용이 강화되고 이는

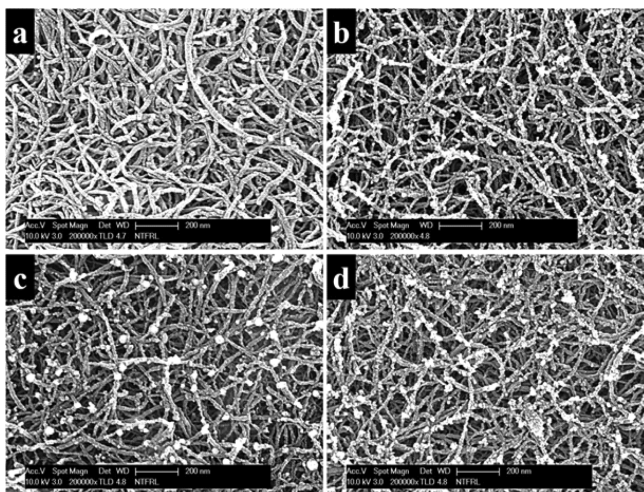


Fig. 1. HRSEM images of (a) MWNT, (b) PtNP/MWNT, (c) AuNP/MWNT and (d) PtAu alloy/MWNT.

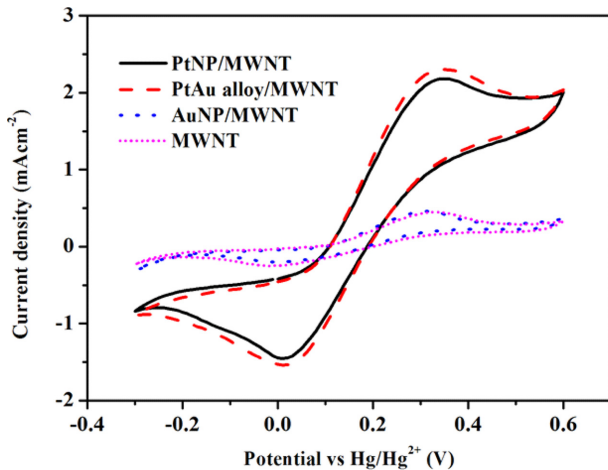


Fig. 3. Cyclic voltammogram of various CEs.

전극의 촉매 활동도의 증가로 연결된다.

또한, CV 측정을 통해 전위차(half-wave potential)가 각각 330 mV (PtNP/MWNT), 350 mV (AuNP/MWNT), 310 mV (PtAu/MWNT), 360 mV (MWNT)로 PtAu alloy/MWNT 상대전극이 가장 작은 값을 나타냄을 확인하였다. 전위차는 삼요오드화물/요오드화물 레독스 쌍의 에너지 레벨의 변화와 관련이 있고 이는 태양전지 소자의 개방전압( $V_{oc}$ )과 직접적으로 연결되어 진다[37]. 삼요오드화물/요오드화물 레독스 쌍 에너지 레벨의 증가는 태양전지 소자의 개방전압을 감소시킨다. 따라서, 전위차 값이 가장 작은 PtAu/MWNT 상대전극을 적용한 염료감응형 태양전지 소자의 개방전압 값이 가장 클 것이라 예상할 수 있다.

만들어진 상대전극의 전기화학 촉매특성의 영향을 알아보기 위해 EIS 분석을 하였다. 동일한 두 개의 상대전극으로 만든 더미 셀에 인가된 주파수에 대해 실수항( $Z'$ )과 허수항( $Z''$ )으로 이루어진 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 얻고 Fig. 4에 나타내었고 각각의 파라미터 값을 Table 1에 자세히 나타내었다. 점선은 IVIUMSTAT로 측정된 원본 데이터 이고, 실선은 Z-view 프로그램으로 fitting한 데이터 이다. 측정결과 TCO기판의 면저항에 주로 영향을 받는 직렬저항(ohmic internal resistance,  $R_h$ )은 모든 샘플에서 비슷한 값을 나타내었다. 반면 전해질과 상대전극 계면의 전하이동 저항(charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )은 각각 2.1  $\Omega$  (PtNP/MWNT), 1.5  $\Omega$  (PtAu alloy/MWNT), 93  $\Omega$  (AuNP/MWNT), 103  $\Omega$  (MWNT)으로 PtAu alloy/MWNT 상대전극이 가장 작은  $R_{ct}$  값을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 위에서 설명한 바와 같이 Pt와 Au를 혼합하여 사용함으로써 FTO 유리 와 MWNT 표면에 많은 입자의 형성으로 인하여 상대적으로 큰 활성 표면적을 나타내고 Pt의 d-vacancy의 증가로 인한 전극의 촉매 활동도가 증가하였기 때문이다.

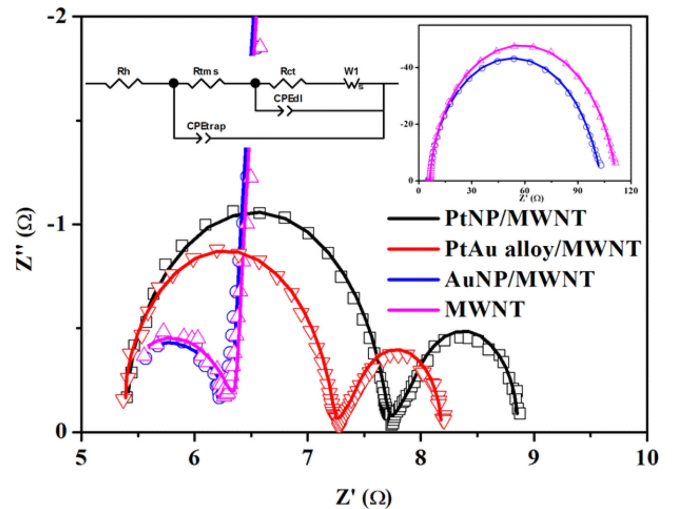


Fig. 4. Nyquist plots of symmetrical dummy cells fabricated with two identical CEs. The top image (left) shows the equivalent circuit diagram used to fit EIS spectra and the Nyquist plots of symmetrical dummy cells assembled with MWNT and AuNP/MWNT electrodes (right). Note that  $R_h$  is the ohmic internal resistance;  $R_{trms}$  and  $CPE_{trap}$  are the charge transport resistance and constant phase element in MWNT, respectively;  $R_{ct}$  and  $CPE_{dl}$  are charge transfer resistance and constant phase element at the electrode/electrolyte interface, respectively;  $W$  is the Warburg impedance.

작은  $R_{ct}$  값은 높은 전류 밀도를 나타내는데 이러한 경향은 Fig. 5의 Tafel 분석의 결과와 잘 일치 한다. Fig. 5는 만들어진 상대전극에 따른 Tafel 곡선이다. 분석결과 측정된 상대전극의 전류밀도( $J_0$ )는 각각 26.03  $\text{mA cm}^{-2}$  (PtNP/MWNT), 33.46  $\text{mA cm}^{-2}$  (PtAu alloy/MWNT) 5.5  $\text{mA cm}^{-2}$  (AuNP/MWNT), 4.5  $\text{mA cm}^{-2}$  (MWNT)으로 앞선 실험 결과들과 마찬가지로 PtAu alloy/MWNT 상대전극이 가장 큰 전기 화학적 촉매특성을 나타내었다.

### 3-3. 제조된 상대전극을 이용한 셀의 효율 측정

Fig. 5는 각각 PtNP/MWNT, PtAu alloy/MWNT, AuNP/MWNT, MWNT 상대전극을 적용한 염료감응형 태양전지 소자의 I-V 측정 결과이고 각각의 파라미터 값을 Table 2에 자세히 나타내었다. PtAu alloy/MWNT 상대전극을 사용한 경우 7.9%의 가장 높은 에너지 변환 효율을 보였으며  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , FF는 각각 14.88  $\text{mA cm}^{-2}$ , 745 mV, 0.67의 값을 나타내었다. 단락전류의 경우 EIS 분석과 Tafel 분석을 통해 알아본 바와 같이 전해질과 상대전극 계면사이의 전하이동 저항이 작고 높은 전류 밀도 값을 가짐으로써 전압 증가에 따른 전류밀도의 값이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 개방전압은 CV 측정을 통해 예상했던 대로 가장 작은 전위차 값을 보임으로써 가장 큰  $V_{oc}$  값을 나타내었다.

또한 AuNP/MWNT, MWNT 상대전극을 적용한 태양전지 소자의

Table 1. EIS parameters of the symmetrical dummy cells shown in Fig. 4

Counter electrode	$R_h$ ( $\Omega$ )	$R_{trms}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$J_0$ (mA)	$J_0^a$ (mA)	W			CPE <sub>trap</sub>		CPE <sub>dl</sub>	
						R	T	P	T ( $\mu$ F)	P	T ( $\mu$ F)	P
PtNP/MWNT	5.4	-	2.36	122.26	12.75	1.17	0.36	0.5	-	-	9.82	0.94
PtAu alloy/MWNT	5.3	-	1.9	171.16	16.40	0.96	0.29	0.5	-	-	103.1	0.95
Au/MWNT	5.6	0.97	93.11	2.74	2.70	5.16	2.16	0.5	10.6	0.91	745	0.95
MWNT	5.6	0.95	103.2	2.50	2.21	4.18	2.21	0.5	20.6	0.82	742	0.95

<sup>a</sup>The data were calculated from Tafel curves

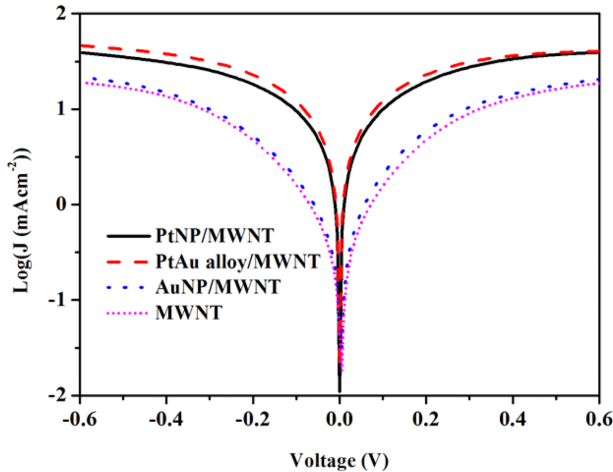


Fig. 5. Tafel curves of various dummy cells that are similar to the ones used for the EIS measurements.

Table 2. Photovoltaic parameters of DSCs with different counter electrodes and simulated data from EIS spectra

Counter Electrode	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
PtNP/MWNT	14.88	745	0.67	7.5
PtAu alloy/MWNT	16.33	760	0.64	7.9
AuNP/MWNT	9.97	735	0.36	2.7
MWNT	9.22	750	0.36	2.6

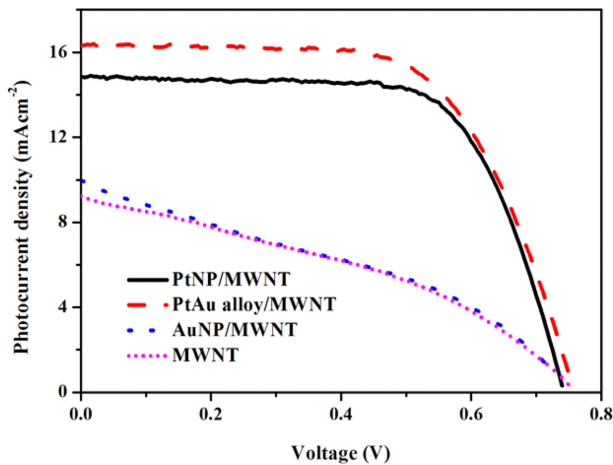


Fig. 6. Photocurrent voltage characteristics of DSCs fabricated with different CEs.

I-V 측정 결과를 비교하였을 때 개방전압, 단락전류, FF 모두 비슷한 값을 가지는 것을 보아 Au 자체로는 요오드화물 전해질에 대한 촉매역할을 하지 못하는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에 상온 대기압 조건에서 건식플라즈마 환원방법으로 제작된 PtNP/MWNT, PtAu-MWNT, AuNP/MWNT, MWNT 상대전극을 적용하고 각 전극의 전기화학적 특성을 측정하여 그 성능을 비교하였다. 제작된 상대전극의 SEM 사진을 통해 MWNT 표면위에 Pt와 Au 입자들이 성공적으로 형성된 것을 확인하였으며, Pt와 Au를 혼합하여 사용한 경우 작은 나노입자

들이 매우 균일하게 형성된 것을 확인하였다. 염료감응형 태양전지에 각각의 상대전극을 적용하여 광전변환효율을 측정한 결과 PtAu alloy/MWNT 상대전극을 채용한 경우 효율이 7.9%로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이는 MWNT 표면에 많은 입자의 형성으로 인하여 상대적으로 큰 활성 표면적을 나타내고, Pt의 d-vacancy 증가로 인해 Pt와 삼요오드화물 사이의 상호작용이 강화되어 전극의 촉매 활동도가 증가되었기 때문이다.

#### 감 사

본 논문은 2014년도 한국연구재단 중견연구자지원사업(과제관리번호: NRF-2014R1A2A2A01006994), 한국 CCS 연구센터 지원사업(과제관리번호: 2014M1A8A1049345), NRF-RFBR 공동연구사업(과제관리번호: NRF-2013K2A1A7076282), 미래핵심기술개발사업(과제관리번호: 2E23964-13-045), 해외우수신진연구자유치사업(과제관리번호: 2015H1D3A1061830)의 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

#### Notation

FF	: Fill Factor
$J_{sc}$	: Short-circuit current density
$V_{oc}$	: open-circuit voltage
$\eta$	: power conversion efficiency
$J_0$	: exchange current density
Z	: impedance
Z'	: real part of impedance
Z''	: imaginary part of impedance
$R_h$	: ohmic internal resistance
$R_{trms}$	: charge transfer resistance of MWNT/MWNT interface
$CPE_{trap}$	: constant phase element of MWNT/MWNT interface
$R_{ct}$	: charge transfer resistance of electrode/electrolyte interface
$CPE_{dl}$	: constant phase element of electrode/electrolyte interface
W	: Warburg impedance
$\Omega$	: Ohm
□	: square

#### References

- O'Regan, B. and Gratzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films," *Nature.*, **353**, 737-740(1991).
- Gratzel, M., "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells," *Inorg. Chem.*, **44**(20), 6841-6851(2005).
- Jiang, K. Manseki, K. Yu, Y. Masaki, N. Suzuki, K. Song, Y. and Yanagida, S., "Photovoltaics Based on Hybridization of Effective Dye-Sensitized Titanium Oxide and Hole-Conductive Polymer P3HT," *Adv. Funct. Mater.*, **19**(15), 2481-2485(2009).
- Chang, J. A., Rhee, J. H., Im, S. H., Lee, Y. H., Kim, H. J., Seok, S. I., Nazeeruddin, Md. K. and Gratzel, M., "High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells," *Nano Lett.*, **10**(7), 2609-2612(2010).
- Sastrawan, R. Beier, J. Belledin, U. Hemming, S. Hinsch, A. Kern,

- R. Vetter, C. Petrat, F. M., Prodi-Schwab Lechner, A. and Hoffmann, W., "A Glass Frit-Sealed Dye Solar Cell Module with Integrated Series Connections," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **90**(11), 1680-1697(2006).
6. Ahn, S. H., Kim, H. W., Lee, S. H., Chi, W. S., Choi, J. R., Shul, Y. G. and Kim, J. H., "Effect of Oligomer on Dye-sensitized Solar Cells Employing Polymer Electrolytes," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 138-142(2011).
7. Kay, A. and Gratzel, M., "Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **44**(1), 99-117(1996).
8. Olsen, E. Hagen, G. and Lindquist, S. E., "Dissolution of Platinum in Methoxy Propionitrile Containing  $\text{LiI/I}^2$ ," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **63**(3), 267-273(2000).
9. Lee, S. U., Choi, W. S. and Hong, B., "A Comparative Study of Dye-Sensitized Solar Cells Added Carbon Nanotubes to Electrolyte and Counter Electrodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **94**(4), 680-685(2010).
10. Nam, J. G., Park, Y. J., Kim, B. S. and Lee, J. S., "Enhancement of the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell by Utilizing Carbon Nanotube Counter Electrode," *Scripta Mater.*, **62**(3), 148-150(2010).
11. Kim, K. M., Kang, K. Y., Choi, M. G., Lee, Y. G., "Anode Properties of Sn-Ni Nanoparticle Composites for Rechargeable Lithium Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(6), 846-850(2011).
12. Bonard, J., Maier, F., Stockli, T., Chatelain, A., Heer, W. A., Salvetat, J. and Forro, L., "Field Emission Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes," *Ultramicroscopy*, **73**(1), 7-15(1998).
13. Trancik, J. E., Barton, S. C. and Hone, J., "Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films," *Nano Lett.*, **8**(4), 982-987(2008).
14. Lee, W. J., Lee, D. Y., Kim, I. S., Jeong, S. J. and Song, J. S., "Spray-Coated Carbon Nanotube Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Trans. Electr Electron. Mater.*, **6**(4), 140-143(2005).
15. Cha, S. I., Koo, B. K., Seo, S. H. and Lee, D. Y., "Pt-Free Transparent Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells Prepared from Carbon Nanotube Micro-balls," *J. Mater. Chem.*, **20**(4), 659-662(2010).
16. Dao, V. D., Tran, C. Q., Ko, S. H. and Choi, H. S., "Dry Plasma Reduction to Synthesize Supported Platinum Nanoparticles for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Mater. Chem. A.*, **1**(14), 4436-4443(2013).
17. Dao, V. D., Nang, L. V., Kim, E. T., Lee, J. K. and Choi, H. S., "Pt Nanoparticles Immobilized on CVD-Grown Graphene as a Transparent Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells," *ChemSusChem.*, **6**(8), 1316-1319(2013).
18. Dao, V. D. and Choi, H. S., "Dry Plasma Synthesis of a MWNT-Pt Nanohybrid as an Efficient and Low-Cost Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cell," *Chem Comm.*, **49**(79), 8910-8912(2013).
19. Dao, V. D., Choi, Y., Yong, K., Larina, L.L., Shevaleevskiy, O. and Choi, H. S., "A Facile Synthesis of Bimetallic AuPt Nanoparticles as a New Transparent Counter Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells," *J. Power Sources.*, **274**(15), 831-838(2014).
20. Dao, V. D., Larina, L. L., Suh, H., Hong, K., Lee, J. K. and Choi, H. S., "Optimum Strategy for Designing a Graphene-Based Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells," *Carbon.*, **77**, 980-992(2014).
21. Baba, K. Kaneko, T., Hatakeyama, R., Motomiyac, K. and Tohji, K., "Synthesis of Monodispersed Nanoparticles Functionalized Carbon Nanotubes in Plasma-Ionic Liquid Interfacial Fields," *Chem Comm.*, **46**(2), 255-257(2010).
22. Lordi, V., Yao, N. and Wei, J., "Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst," *Chem. Mater.*, **13**(3), 733-737(2001).
23. Dao, V. D., Ko, S. H., Choi, H. S. and Lee, J. K., "Pt-NP-MWNT Nanohybrid as a Robust and Low-Cost Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Mater. Chem.*, **22**(28), 14023-14029(2012).
24. Fenennll, J., He, D., Tanyi, A. M., Logsdaile, A. J., Johnston, R. L., Li, Z. Y. and Horswell, S. L., "A Selective Blocking Method To Control the Overgrowth of Pt on Au Nanorods," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(17), 6554-6561(2013).
25. Chen, C. W., Serizawa, T. and Akashi, M., "In Situ Formation of Au/Pt Bimetallic Colloids on Polystyrene Microspheres: Control of Particle Growth and Morphology," *Chem. Mater.*, **14**(5), 2232-2239(2002).
26. Shen, J., Hill, J. M., Ramachandra, M. W., Podkolzin, S. G. and Dumesic, J. A., "Ethylene Adsorption on Pt/Au/SiO<sub>2</sub> Catalysts," *Catal. Lett.*, **60**(1), 1-9(1999).
27. Wolf, A. and Schuth, F., "A Systematic Study of the Synthesis Conditions for the Preparation of Highly Active Gold Catalysts," *Appl. Catal. A.*, **226**(1), 1-13(2002).
28. Yang, C. M., Kalwei, M., Schuth, F. and Chao, K. J., "Gold Nanoparticles in SBA-15 Showing Catalytic Activity in CO Oxidation," *Appl. Catal. A.*, **254**(2), 289-296(2003).
29. Boujday, S., Lehman, J., Lambert, J. F. and Che, M., "Evolution of Transition Metal Speciation in the Preparation of Supported Catalysts: Halogenoplatinate (IV) on Silica," *Catal. Lett.*, **88**(1), 23-30(2003).
30. Shelimov, B., Lambert, J. F., Che, M. and Didillon, B., "Application of NMR to Interfacial Coordination Chemistry: A <sup>195</sup>Pt NMR Study of the Interaction of Hexachloroplatinic Acid Aqueous Solutions with Alumina," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(3), 545-556(1999).
31. Ranasinghe, A. D. (Ph.D. thesis), University of California, Santa Barbara, CA, (2007).
32. Brillson, L. J., "Surface and Interface of Electronic Materials", WILEY-VCH Verlag 413 GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
33. Xu, C., Hou, J., Pang, X., Li, X., Zhu, M. and Tang, B., "Nanoporous PtCo and PtNi Alloy Ribbons for Methanol Electrooxidation," *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**(14), 10489-10498(2012).
34. Toda, T., Igarashi, H. and Watanabe, M., "Enhancement of the Electrocatalytic O<sub>2</sub> Reduction on Pt-Fe Alloys," *J. Electroanalytical Chemistry.*, **460**(1), 258-262(1999).
35. Yoon, C. H., Vittal, R., Lee, J., Chae, W. S. and Kim, K. J., "Enhanced Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell with an Electrodeposited-Platinum Counter Electrode," *Electrochim. Acta.*, **53**(6), 2890-2896(2008).
36. Dao, V. D. and Choi, H. S., "An Optimum Morphology of Platinum Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Activity for a Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell," *Electrochimica Acta.*, **93**, 287-292(2013).
37. Imoto, K., Takahashi, K., Yamaguchi, T., Komura, T., Nakamura, J. I. and Murata, K., "High-Performance Carbon Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **79**(4), 459-469(2003).