

# 백금상대전극의 제조법에 따른 염료감응형 태양전지의 효율비교

구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성  
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

## Comparison of Efficiency between Dye-sensitized solar cells with Pt Counter Electrodes Manufactured by Different Methode

Bo-Kun Koo, Dong-Yun Lee, Hyun-Ju Kim, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song

### Abstract

염료감응형 태양전지는 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성된, 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다. 본 연구에서는 백금 상대전극의 제조 방법에 따른 태양전지의 효율 및 특성을 비교하였다. 본 연구에 사용된 백금 상대전극막의 제조 방법은 스퍼터링(sputtering)법 과 전기도금(electroplating)법이다. 두 상대전극의 전기화학적 특성은 cyclic voltammetry와 Impedance spectroscopy 측정을 통하여 비교하였다. 두 전극이 태양전지의 효율 및 특성에 미치는 영향은 단위 셀 태양전지를 제조하여 단파장 하에서 350nm~700nm의 파장별 효율을 측정함으로써 조사하였다.

**Key Words** : TiO<sub>2</sub>, Pt counter electrode, Dye-sensitized solar cell, efficiency

### 1. 서 론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)는 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다.<sup>1)</sup> 이 전지는 기존의 p-n 접합 태양전지들이 빛의 흡수에 의해 형성된 전자-정공 쌍의 분리에 의해 발전을 일으키는 것과 달리, 전기화학적 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양전지이다. 태양광이 전지에 조사되면, 우선 다공질TiO<sub>2</sub> 전극막 (n-type 산화물반도체)에 흡착되어 있는 광감응형 염료가 빛을 흡수하여 여기된 전자를 방출한다. 이 여기전자들은 n-type 산화물반도체의 전도대로 이동되어 TiO<sub>2</sub>와 접합하고 있는 투명전극을 통해 외부회로로 전달된다. 그리고 염료에서 전자가 빠져나간 전자공극은 전해질 속의 요오드 이온에 의해 채워지며, 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 redox 반응에 의해 전자를 획득한다. 이에 따라 상대전극은 우수

한 요오드 이온의 redox 반응 특성을 지니며, 높은 전도도 및 redox couple의 환원시에는 낮은 전압을 유지해 주는 역할을 할 수 있어야 한다. 지금까지 알려진 물질 중에서는 백금이 가장 우수한 촉매 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 전기도금법과 스퍼터링법으로 백금상대전극을 제조하고, cyclic voltammetry와 impedance spectroscopy 측정을 통하여 상대전극의 전기화학적 특성을 비교하고, 두 전극이 태양전지의 효율 및 특성에 미치는 영향을 단위 셀 태양전지를 제조하여 태양전지의 효율 및 특성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 태양전지의 구성

그림1은 본 실험에서 제조되어진 DSSC의 구조이다. TiO<sub>2</sub> 전극막은 Degussa AG사의 P25 TiO<sub>2</sub>

나노분말 과  $\alpha$ -terpineol을 사용하여 유계 paste를 제조하여 SnO<sub>2</sub>:F 기판위에 6mm×6mm 크기로 스크린 프린팅 한 후 480℃ 1시간 소결하여 제조하였다.<sup>2)</sup> 스크린 프린트법으로 제조된 나노다공성 TiO<sub>2</sub>전극막을 Ru계(N3) 광감응형 염료에 24시간 침지 시켜 염료를 흡착시켰다. 상대전극은 SnO<sub>2</sub>:F 위에 전기도금법 또는 스퍼터링법으로 Pt박막을 코팅하여 제조하였다. 이렇게 제조되어진 두개의 기판을 샌드위치 형으로 조합하고, 두 기판사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 Solaronix SA(Amosil 4)접착제로 밀봉하여 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다.

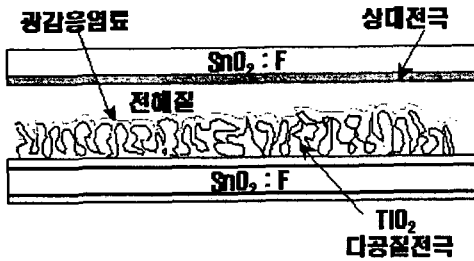


그림 1. 염료감응형 태양전지의 구조.  
Fig. 1. Structure of dye sensitized solar cell.

### 2.2 백금 상대전극의 제조

본 연구에서 사용된 백금 상대전극막의 제조 방법은 스퍼터링법과 전기도금법이다. 전기도금법은 0.002mol H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 수용액을 만들고 3cm×3cm 백금 판과 SnO<sub>2</sub>:F 기판을 각각 양극 및 음극으로 하고 여기에 10mA의 전류를 3초간 흘려 SnO<sub>2</sub>:F 기판위에 Pt 막을 형성시켰다. 스퍼터링법에 의한 백금막은 RF Magneto sputtering 장비를 이용하여, 백금 타겟으로 작업 진공도 5×10<sup>-6</sup> torr 이하, Ar 유량 50sccm 상태에서 150W의 투입전력을 사용하여 백금박막을 성장 시켰다.

### 2.3 백금 상대전극 특성 측정

위의 두 방법으로 제조된 백금 상대전극은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)과 4-point probe법을 이용하여 상대전극의 표면상태와 면저항을 측정하였다.

상대전극의 전기화학적 특성은 전기도금과 스퍼터링법으로 제조된 상대전극을 working-electrode

로하고, 반대측에 백금을 전기화학적 상대전극으로 하는 샌드위치형 셀을 제조하여 측정하였다. Galvanostat/Potentiostat를 이용하여 cyclic voltammogram(CV) 및 impedance spectroscopy를 측정하였다. 그리고 최종적으로 두 전극을 이용하여 단위셀 염료감응형 태양전지를 제조하고, 본 실험실에 구비된 monochromator 와 Keithley 2400 source meter 통하여, 제조된 전지의 short-circuit photocurrent (Jsc), open-circuit voltage (Voc), fill-factor (FF) 등을 측정함으로써 두 전극이 태양전지의 효율 및 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰



그림 2. 전기도금법으로 제조된 Pt 상대전극의 표면형상 SEM 사진  
Fig. 2. SEM photograph showing the surface morphology of Pt film prepared by the electroplating method.

그림2는 전기도금법으로 제조된 백금상대전극의 SEM 사진이다. SnO<sub>2</sub>:F 위에 Pt가 수nm 크기의 극히 미세한 구형입자로 코팅되어 있음을 알 수 있고, 코팅된 Pt의 두께는 SEM사진으로도 판단할 수 없을 정도로 얇았다. 전기도금된 필름의 면저항은 11.5Ω/□ 로 SnO<sub>2</sub>:F 기판의 면저항과 거의 유사하였다.

그림3는 스퍼터링법으로 제조된 백금상대전극의 SEM 사진이다. Pt가 SnO<sub>2</sub>:F 기판의 거친 표면을 따라 두껍게 증착되어 있음을 알 수 있다. 스퍼터링법으로 Pt 코팅된 필름의 두께는 0.5μm정도였다. 스퍼터링된 필름의 면저항은 0.6Ω/□ 로 SnO<sub>2</sub>:F 기판에 비해 우수한 전도성을 나타내었다.

그림4는 두 종류의 상대전극에 대해 측정된 cyclic

voltammogram과 impedance spectroscopy 결과를 보여주고 있다. 이 그림(a)의 CV 특성곡선에서 전기도금법을 제조된 백금상대전극이 낮은

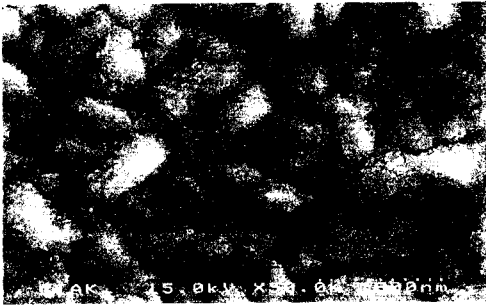
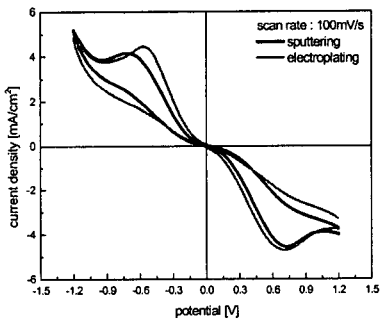
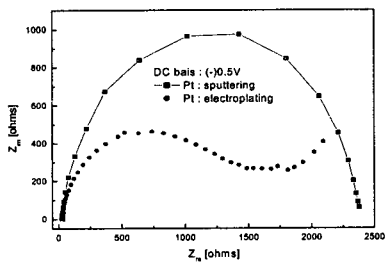


그림 3. 스퍼터링법으로 제조된 Pt 상대전극의 표면형상을 보여주는 SEM 사진

Fig. 3. SEM photograph showing the surface morphology of Pt film prepared by the sputtering method.



(a)



(b)

그림 4. 백금상대전극의 cyclic voltammery (a)와 impedance spectroscopy (b) 측정 결과

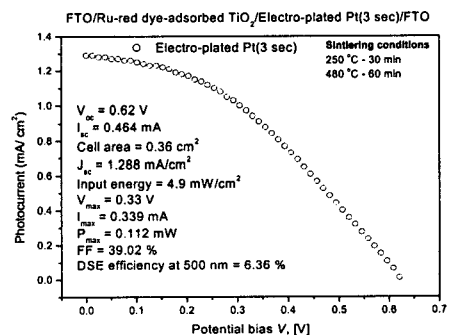
Fig. 4. The cyclic voltammogram (a), and The Nyquist plots of impedance spectroscopy (b) of Pt counter electrodes.

환원전압 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림(b)에서 전기도금법으로 제조된 경우가 반응저항 및 높은 주파수 특성을 보임으로써 요오드의 redox 반응이 빠르게 일어나고 있음을 보여주고 있다.<sup>3)</sup>

그림 5와 6은 전기도금법과 스퍼터링 법으로 백금 코팅된 상대전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 500nm 파장에서 J-V 특성 및 파장에 따른 효율의 변화를 보여 주고 있다. CV와 impedance spectroscopy 측정 결과에서 예측된 바와 같이 전기도금법으로 제조된 태양전지의 경우가 높은 효율을 나타내고 있다.

이로부터 일반적으로 두껍게 증착된 스퍼터링법으로 제조된 박막이 가장 우수한 상대전극이라는 사실과는 달리, 전기도금법으로 제조된 상대전극의 경우가 더 우수한 효율특성을 나타낸다는 사실을 확인 할 수 있다. 이 이유는 실제적으로 두 종류의 백금이 다른 촉매특성을 가진다기보다, 전기도금법으로 제조된 박막이 그림2에서 보듯이 표면적이 월등히 높아, 반응면적이 넓기 때문에 나타나는 효과라 생각되어진다.

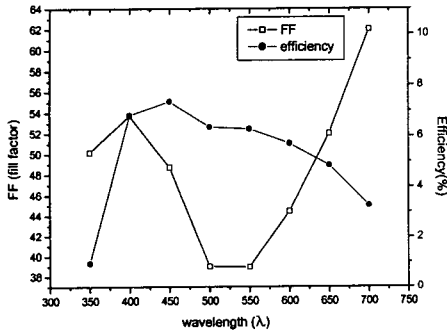
이에 따라 스퍼터링법으로 제조된 상대전극을 이용할 때 특성이 우수하다는 것은 반응적인 특성보다는 전기전도도와 광반사도가 태양전지의 효율에 기여하는 부분이 크기 때문인 것으로 여겨진다.



(a)

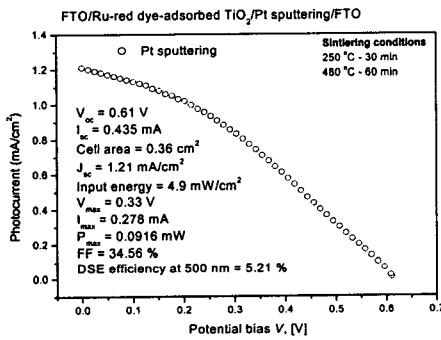
그림 5. 전기도금법으로 제조된 상대전극을 이용하여 제조된 태양전지에 대한 500nm에서의 I-V 특성 및 파장별 효율 특성.

Fig. 5. I-V characteristics in 500nm monochromatic light (a), and the variation of efficiency with wavelength (b) of DSSC using Pt electrode manufactured by the electroplating method.

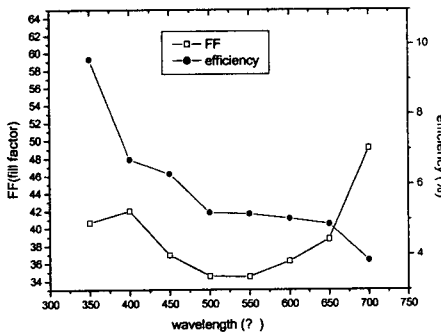


(b)

그림 5. 계속



(a)



(b)

그림 6. 스퍼터링법으로 제조된 상대전극을 이용하여 제조된 태양전지에 대한 500nm에서의 I-V 및 파장별 효율 특성.

Fig. 6. I-V characteristics in 500nm monochromatic light (a), and the variation of

efficiency with wavelength (b) of DSSC using Pt electrode manufactured by the sputtering methode.

#### 4. 결론

백금 상대전극의 두 제조 방법인 전기도금법, 스퍼터링법을 이용하여, 염료감응형 태양전지의 상대전극을 제조하는 실험을 행하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Fe-SEM 관측결과 전기도금법에 의해 제조된 상대전극이, 스퍼터링법에 의해 제조된 상대전극의 표면적 보다 넓음을 관측 할 수 있었다.
2. C-V와 Impedance spectroscopy 측정결과 전기도금법을 채용한 경우가 스퍼터링법 보다 우수한 반응특성을 나타냄을 알 수 있다.
3. 이와 같은 특성에 따라 태양전지의 효율특성 또한 전기도금법이 스퍼터링법 보다 양호한 특성을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] J. Wienke, J.M. Kroon, P.M. Sommeling, R. Kinderman, R. Kinderman, M. Spath, J.A.M. van Roosmalen, W.C. Sinke, "Effcet of TiO<sub>2</sub>-electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dye-sensitized solar cells(nc-DSC)"
- [3] 백운기, 박문수, "전기화학" p.59~202.