

염료감응형 태양전지용 상대전극 Pt의 AFM을 이용한 표면 연구

김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성

한국전기연구원

AFM study of Pt as the Counter electrode for Dye-sensitized solar cell

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

KERI

Abstract

최근 고유가 시대를 맞으면서 대체 에너지로서 무한자원인 태양빛을 이용하는 염료감응형 태양전지에 대한 관심이 급증하고 있으며, 이미 오래전부터 이에 대한 연구는 이루어져왔다. 한편, 염료감응형 태양전지를 구성하는 여러 분야 중 산화물 전극이나 전해질 또는 염료에 대한 연구는 많은 관심속에 진행되어오고 있는데 반해 상대전극에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는, 일반적으로 태양전지의 상대전극으로 사용되어오고 있는 Pt를 스퍼터링법 및 전기도금법을 이용하여 증착한 후 AFM을 통한 표면 형상 및 전기화학적 특성을 바탕으로 비교하여 태양전지의 상대전극으로서 적합한 제조 조건을 결정하였다.

key Words : DSSC, Pt, sputtering, electroplating, AFM

1. 서 론

염료감응형 태양전지 상대전극의 특성평가에 있어 전극의 전기화학적 거동 비교 연구가 중요하다. 이에 본 연구실에서 상대전극 재료로 안정하다고 알려진 Pt에 대해 제조방법을 달리하여 cyclic voltammetry 및 impedance 특성을 중심으로 측정하여 결과를 비교한바 있다[1]. 이러한 전기화학적 거동을 설명하기 위한 한 방법으로 재료의 표면형상 연구가 중요하다. 그러한 현재 전극 표면에 대한 연구는 미비한 실정이다. 일반적으로 표면연구라 하면 FE-SEM 등의 원자현미경을 이용한 표면 이미지를 얻는다. 그러나 원자현미경의 경우 수직 해상도가 낮아 재료의 표면을 형상화하는데 한계가 있다. 그래서 본 실험에서는 FE-SEM 및 AFM을 통해 표면 이미지 비교 관찰하고 이를 이용하여 전기화학적 거동을 뒷받침하고자 한다.

이를 위해 전극막을 스퍼터링법 및 전기도금법

으로 제조하고 FE-SEM 및 AFM을 이용하여 표면 형상을 관찰하고 비교하였다.

2. 실험

2.1 백금 상대전극의 제조

본 연구에서 사용된 백금 상대전극막의 제조 방법은 스퍼터링법과 전기도금법이다. 전기도금법은 0.002mol H_2PtCl_6 수용액을 만들고 3cm×3cm 백금 판과 $SnO_2:F$ 기판을 각각 양극 및 음극으로 하고 여기에 10mA의 전류를 3초간 흘려 $SnO_2:F$ (FTO) 기판위에 Pt 막을 형성시켰다. 스퍼터링법에 의한 백금막은 RF Magneto sputtering 장비를 이용하여 제조하였으며, 타겟은 직경 4"의 Pt를 사용하였으며, 초기 진공도 1×10^{-6} Torr 이하였고, 작업 중 진공도와 방전전력은 각각 3×10^{-3} Torr와 150W로 고정시켰으며, 가스는 Ar으로 50 sccm 이었다.

2.2 백금 상대전극 특성 측정

위의 두 방법으로 제조된 백금 상대전극은 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)과 AFM (atomic force microscopy)을 통해 표면상태를 비교·관찰하였다. AFM topography 이미지는 직접 얻었으며, 비접촉식 모드로 측정되었다.

또한 전극으로서 특성을 평가하기 위해 전기도급과 스퍼터링법으로 제조된 상대전극을 working-electrode로 하고, 반대측에 백금을 전기화학적 상대전극으로 하는 샌드위치형 셀 [그림 1]을 제조하여 전기화학적 특성은 측정하였다. Cyclic voltammetry (CV) 및 impedance spectroscopy 등의 전기화학적 특성은 일반적으로 잘 알려진 3-전극 시스템인 potentiogalvanostat (EG&G 273A)와 lock in amplifier (EG&G 5210)을 사용하여 측정하였으며, 모든 측정은 상온, 공기 중에서 이루어졌다.

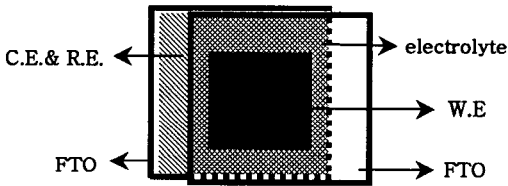


그림 1. 측정용 샘플의 윗면
Fig. 1. Top view of a sample for measurement

3. 결과 및 고찰

그림 2는 태양전지 제조 공정에 있어 전극의 기판으로 사용되고 있는 FTO 및 Sn-doped In_2O_3 (ITO) glass 기판의 표면 형상을 AFM을 통해 관찰하여 나타낸 것이다. 두 종류의 기판 표면은 확연히 다른 형상을 보이며, root mean square roughness (R_q)값은 각각 29.895 그리고 3.765 nm로 큰 차이를 보이므로 전극막 및 재료의 특성에 따라 적절한 기판을 사용해야 할 것이다. 그림 2에서 보여진 것과 같은, 두 종류의 기판 중 본 실험에서는 염료감응형 태양전지의 제조 공정 과정에 유용하게 사용되고 있는 FTO 기판을 우선 사용하여 전극제조 공정과정이 다른 두 종류의 Pt전극 막을 제조한 후 전기화학적 특성을 측정하고

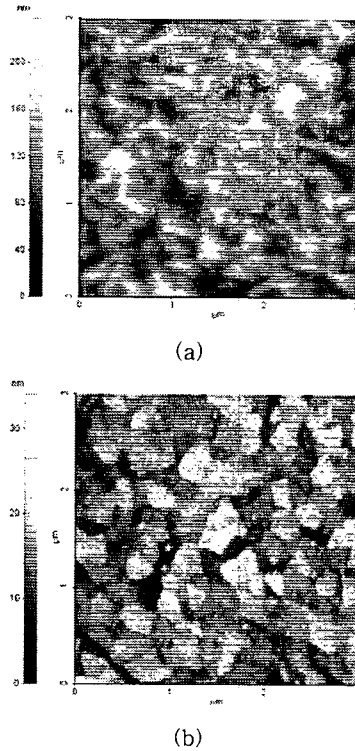


그림 2. (a) FTO 및 (b) ITO 기판의 AFM 이미지
Fig. 2. AFM images of (a) FTO and (b) ITO glass substrate.

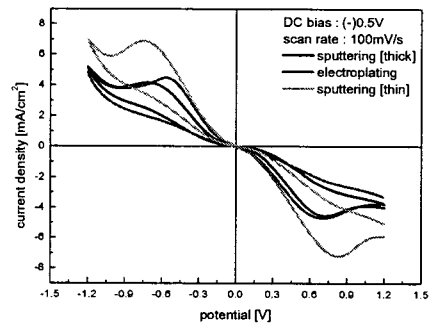


그림 3. Pt 전극에 대한 C-V 측정 결과
Fig. 3. Cyclic voltammogram of Pt electrode.
Scan rate was 100mV/s.

표면 형상을 비교하였다.

염료감응형 태양전지 상대전극용으로서의 적합성 판단을 위해 증착 방법이 다른 두 종류 Pt 전

극막의 cyclic-voltammetry (C-V) 특성을 측정하여 그림 3에 비교하였다.

측정을 위해 9 mm × 9 mm 크기의 Pt 전극막을 다양한 조건으로 만들고, 보조전극 및 기준전극으로 제조된 기판 크기의 Pt 전극과 접합하여 셀을 제조하였다. 태양전지 상대전극에서의 반응은 $I_3 + 2e \rightarrow 3I^-$ 로서, C-V특성 곡선으로부터 다양한 제조조건의 Pt 전극에서의 환원반응을 보고자 한다. C-V 곡선에서 전극반응의 속도는 곧 전류의 세기를 나타내며, J-V 면적은 총 반응량을 의미한다. 그림 3으로부터, 스퍼터링법에 의해 제조된 전극막 보다 전기도금법에 의해 제조된 전극막의 경우 반응속도가 결정되는 전위값이 각각 약 -0.67 그리고 -0.56V로 작지만, 전체 전류 밀도가 높고 총 반응량이 약 150% 이상으로 전체적인 촉매 특성은 우월하게 나타나는 것을 알 수 있다.

그림에서 peak가 생기는 것은, 전체 전압-전류 관계가 전위값이 커짐에 따라 전류가 지수함수적으로 급격히 증가하게 되는데 전극에서의 반응이 빨라지면 전류세기에 한계가 오게 되기 때문이다. 즉, 반응물이 전극 근처에 도달하는 것은 주로 확산에 의한 것인데 그 확산에 의하여 도달하는 분자(또는 이온)의 수가 반응에 의하여 소모되는 수를 따르지 못하면 확산이 전류 증가를 제한하는 속도결정단계가 되어 전류 곡선의 양쪽 끝이 지수함수로부터 벗어나 전압축 쪽으로 구부러지는 것으로 나타나는 것이다[2, 3].

그림 4는 염료감응형 태양전지에서 일반적인 상대전극 제조방법으로 알려진 스퍼터링법 및 전기도금법에 의해 FTO 기판위에 증착된 Pt 전극막의 FE-SEM 사진이다. 그림과 같은 FE-SEM 결과로부터 Pt가 제조방법에 따라 두껍고 완만하게 혹은 나노 입자로 균일하게 FTO 표면을 따라 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 FE-SEM의 경우 수직 해상도가 낮기 때문에 특히 나노 크기의 경우 정확한 표면을 형상화하기 힘들다. 따라서, Pt 전극막의 표면 이미지를 실제에 가깝게 형상화하기 위해 3차원 이미지 형상을 얻기 위해 AFM을 통한 관찰이 필요하다. 이에 그림 5에 AFM을 이용하여 관찰된 표면 사진을 나타내었다. 그림 5(a)는 스퍼터링법에 의해 두껍게 증착된 Pt 표면이며, 그림 5(b)는 전기도금법에 의해 증착된 Pt 막의 표면이다. 두 개의 AFM 결과를 비교해보면, 스

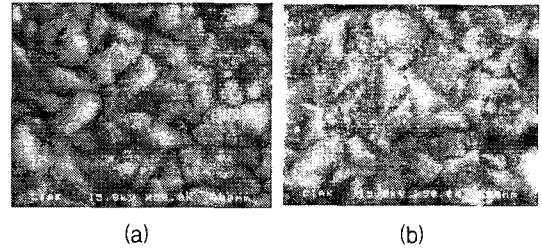


그림 4. FTO 기판위에 (a) 스퍼터링법 및 (b) 전기도금법에 의해 증착된 Pt의 FE-SEM 이미지
Fig. 4. FE-SEM images of (a) sputtered and (b) electroplated Pt electrode on the FTO substrate.

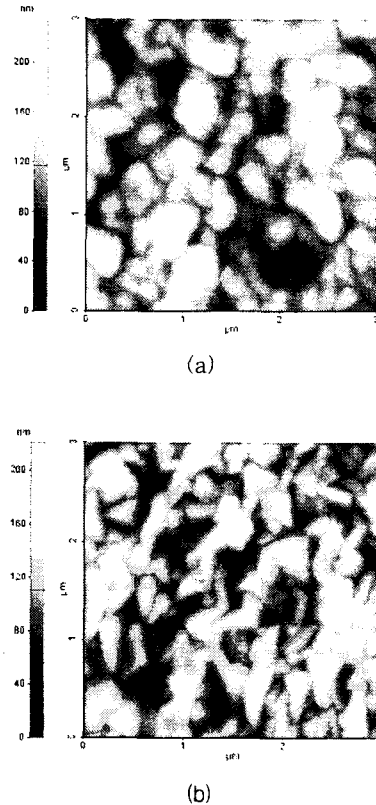


그림 5. FTO 기판위에 (a) 스퍼터링법 및 (b) 전기도금법에 의해 증착된 Pt의 AFM 이미지
Fig. 5. AFM images of (a) sputtered and (b) electroplated Pt electrode on the FTO substrate.

퍼터링법에 의한 증착의 경우는 거친 FTO 표면을 따라 두껍게 증착되어 표면이 완만함을 확인할

수 있으며, 증착된 Pt의 두께는 약 $0.5\mu\text{m}$ 이다. 스퍼터링법에 의해 증착된 Pt 막의 면저항은 약 $0.6\ \Omega/\square$ 로 기판으로 사용된 FTO에 비해 우수한 전도성을 나타내었다. 이에 비해 전기도금법에 의해 증착된 Pt 막은 수 nm 크기의 극히 미세한 Pt가 구형 입자로 FTO의 날카로운 면을 따라 균일하게 덮혀 있음을 확인 할 수 있다. 증착된 Pt의 두께는 표면을 덮고 있는 나노입자 크기 정도로 매우 얇았다. 전기도금된 필름의 면저항은 $11.5\ \Omega/\square$ 로 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 기판의 면저항과 거의 유사하였다.

증착된 Pt 막의 R_s 값은 각각 32.364 및 33.498 nm로 큰 차이는 없었지만, 이미지로 보는 것과 같이 염료감응형 태양전지의 상대전극으로서 촉매작용을 할 수 있는 Pt 막의 표면적은 FTO 표면을 따라 nm 크기의 입자들로 코팅된 전기도금법의 경우가 월등히 높음을 알 수 있다.

위의 결과를 그림 3과 비교하여 보면, 전기도금법에 의해 제조된 전극막이 스퍼터링법에 의해 제조된 전극막보다 큰 비저항에 의해 반응전위가 다소 낮게 나타나는 것으로 사료되며, 이에 비해 전체적인 촉매 특성이 우월하게 나타나는 것은 FTO 표면을 덮고 있는 nm 크기 입자에 의한 효과와 넓은 표면적에 의한 효과로 사료되어진다.

한편, 그림 3에서 스퍼터링법에 의해 얇게 증착된 전극막의 경우 앞서 비교된 두 종류에 대해, 스퍼터링법에 의해 두껍게 증착된 경우와 비교해 보면 전류값이 높고 촉매 특성이 우월하게 나타나고, 전기도금법에 의해 제조된 경우와 비교하면, 반응량은 유사하나 전류밀도 및 반응전위값이 높게 나타나므로 전기도금법에 비해서도 촉매 반응 특성이 좋다 할 수 있다. 그러나, 스퍼터링법의 경우 고가의 진공 장비이며, 작업 효율이 떨어지고 두께 제어가 힘들기 때문에 제조 조건을 명확히 하기가 힘들다. 이에 비해 전기도금법은 상온 상압의 일반적인 조건에서 제조하므로 작업 효율이 좋고 값이 저렴하며 촉매 특성도 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 적용하기에 충분하므로 양산화를 위한 전극으로 적절하다고 판단된다.

4. 결론

염료감응형 태양전지의 상대전극에 있어 우수한 촉매 재료로 알려진 Pt 전극막을 일반적으로 알려진 스퍼터링법과 전기도금법을 이용하여 제조하고,

전기화학적 특성 및 AFM을 이용한 표면 형상 비교를 통해 적절한 제조방법을 평가하였다.

전기화학적 특성인 C-V 측정 결과로부터 일반적으로 특성이 좋다고 알려진 두껍게 스퍼터링된 전극막보다 전기도금된 전극막이 촉매 특성이 우수하고, 얇게 스퍼터링된 전극막과 위의 두 경우를 비교하였을 때 얇게 스퍼터링된 전극막이 가장 우수한 특성을 보였다.

AFM을 통한 표면 이미지를 관측 결과 전기도금법에 의해 제조된 전극막의 경우가 스퍼터링법에 의해 제조된 전극막에 비해 반응면적이 월등히 높음을 확인하였다.

위의 결과로부터, 반응 면적이 촉매특성에 큰 영향을 미치는 요소로 작용하며, 전극막 제조방법에 따른 제조가격, 작업효율 및 전체적인 촉매 특성을 고려해 봤을 때, 스퍼터링법에 비해 전기도금법의 경우가 실용전극으로 적절할 것으로 사료되어진다.

참고 문헌

- [1] 구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성, “백금 상대전극의 제조법에 따른 염료감응형 태양전지의 효율비교”, 한국전기전자재료학회 2004년도 하계학술대회 논문집, p. 385, 2004.
- [2] 백운기, 박문수, “electrochemistry”, 청문각 p.59-202, 2003
- [3] F. Scholz (Ed.), “Electroanalytical Methods”, Springer, pp. 51-97, 2002