

염료감응형 태양전지의 상대전극용 Pt의 제조방법에 따른 전기화학적 특성

김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성
한국전기연구원

Electrochemical properties of Pt electrodes fabricated by other methods as counter electrode of DSC

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

Abstract - Dye-sensitized solar cell (DSC) consist of oxidation semiconduction electrode, electrolyte and counter electrode. Among these, Pt as counter electrode of DSC plays a role in helping redox reaction of iodine ions in electrolyte, also, transferring electrons into electrolyte. In this case, it is expected that characteristics of Pt electrodes strongly depend on fabrication process and its surface condition. In this study, electrochemical behavior of the electro-plated Pt electrode was compared with that of the sputtered Pt electrode, using cyclic-voltammetry and impedance spectroscopy (PARSTATE 2273, by AMETEK). Surface morphology of Pt electrode was investigated by AFM (XE-100, by PSIA). As a result, it was considered that electrochemical properties of sputtered Pt electrode is superior to that of electro-plated Pt electrode.

1. 서론

염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSC)는 그림 1에 나타난 것과 같이 투명전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 전극을 지닌 유리 기판, TiO₂로 대표되는 나노다공질 산화물반도체 전극, 광감응성 염료, 촉매 상대전극, I⁻/I₃⁻ redox couple을 포함하는 전해질로 구성된 전기화학적 발전소로서, 낮은 가격, 친환경성, 유연성, 투명성 등의 특성을 지니고 있어, 고가의 Si계 태양전지를 대체할 유력한 전지로 많은 관심을 받고 있다[1-2].

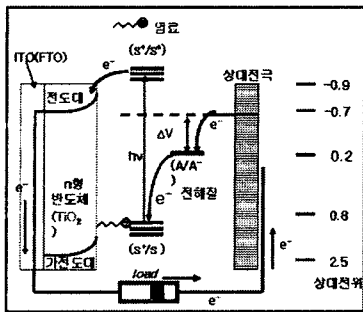


그림 1. 염료감응형 태양전지의 원리와 구조를 나타내는 모식도
Fig. 1. Schematic plot showing the structure and principles of DSC.

그림과 같은 원리에 의해 광발전하는 DSC는 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 상용화가 지연되고 있는

것은, 아직 효율이 10% 이하로 낮고, 그 특성이 안정하지 못한 단점을 지니고 있기 때문이다. 이러한 단점을 극복하기 위해 전자 전달 매커니즘에 관한 연구, 다공질 전극과 상대전극용의 새로운 물질 개발, 태양전지 시스템의 새로운 구조 (new design)에 대한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다[3-5].

본 논문에서는 이러한 연구의 일환으로, 전해질에 대해 안정하고 전기전도도가 높으며 촉매 특성이 우수하여 DSC에서 상대전극 재료로 일반적으로 많이 사용되고 있는 Pt의 제조 방법에 따른 전기화학적 특성을 비교하고 고찰해보았다.

2. 실험 방법

2.1 Cell preparation

측정을 위해 사용된 전기화학 셀의 구조는 그림 2에 보이는 것과 같이 실제 염료감응형 태양전지(DSC)에 적용되는 구조와 유사하게 디자인 되었다. 전극이 증착된 두 개의 glass는 spacer로서 고체 접착 필름을 두고 짐개로 집어 간이 sealing되었으며, 내부는 solaronix SA에서 시판중인 Iodolyte TG-50 전해질로 채워졌다. 이와 같이 제조된 셀은 전형적인 DSC의 구조를 가진다[6,7]. 두 전극 사이의 거리는 약 60mm이며, 작업전극의 면적은 약 0.8cm²이다. 기판으로는 유리 위에 약 80nm의 면저항을 가지는 F doped SnO₂ (FTO)가 증착된 것을 사용하였다.

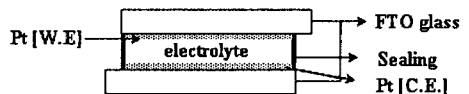


그림 2. 측정용 전기화학 셀
Fig. 2. The electrochemical cell used for the measurement. [W.E.:working electrode, C.E.: counter electrode]

작업전극으로 사용된 Pt 막은 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법과 전기도금법에 의해 제조되었으며, 이에 대한 제조조건은 참고문헌에 잘 나타나있다.

전기화학 특성측정을 위한 상대전극 및 기준전극은 작업전극용 스퍼터링 과정과 동일하게 준비되었으며, 면적은 약 5.8cm²이다.

2.2 Apparatus

형성된 막의 구조적 특성은 Atomic force microscopy (AFM)을 사용하여 확인하였으며, 제조된 전지의 단락전류 (short-circuit photocurrent, Isc)와 개방전압 (open-circuit voltage, Voc)는 solar simulator와 Keithley 2400 source meter로 측정하였다. 제조된 전기

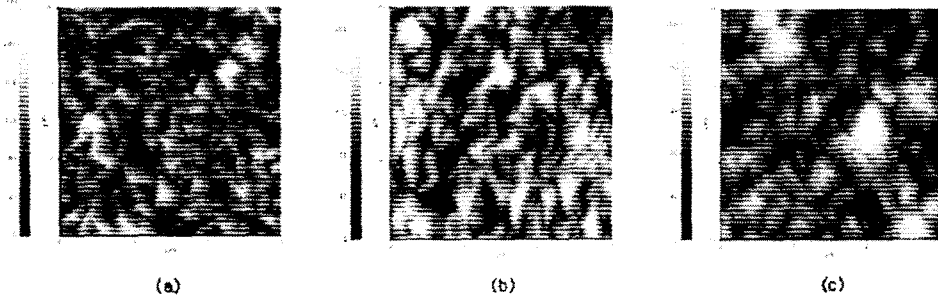


그림 3. FTO 및 제조방법이 다른 Pt의 AFM 이미지
Fig. 3. AFM images of (a) FTO, (b) electroplated Pt and (c) sputtered Pt

화학 셀의 전기화학적 특성인 cyclic-voltammetry (C-V)와 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)는 AMETEK PARSTAT 2273을 사용하여 측정하였으며, 모든 측정은 상온에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 본 실험에서 사용된 FTO 유리 기판의 AFM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 3(b)는 그림 3(a)의 FTO 위에 전기도금법에 의해 형성된 백금상대전극의 형상을 나타낸 것이다. FTO 위에 Pt가 nm 크기의 극히 미세한 구형입자로 코팅되어 있음을 알 수 있고, 코팅된 Pt의 두께는 AFM 이미지는 판단 할 수 없을 정도로 얇았다. 전기도금된 필름의 면저항은 $11.5\Omega/\square$ 로 FTO 유리기판의 면저항과 거의 유사하였다. 그림 3(c)는 FTO 위에 스퍼터링법에 의해 제조된 Pt의 AFM 이미지이다. Pt가 FTO 기판의 거친 표면을 따라 약 300nm 정도의 폭을 지닌 완만한 산 모양으로 두께가 증착되어 있음을 알 수 있다. 스퍼터링법으로 증착된 막의 두께는 대략 0.5 μm 였으며, 스퍼터링된 막의 면저항은 $0.6\Omega/\square$ 으로 FTO 유리기판에 비해 우수한 전도성을 나타내었다.

그림 4는 전기도금 및 스퍼터링에 의해 제조된 두 종류의 작업전극에 대해 전극전위 변화에 따른 전류의 세기를 측정하여 나타낸 cyclic voltammogram을 보여주고 있다. 도출된 결과는 다양한 주사 속도에 대해 측정된 결과 중에서 반응 전위 peak가 뚜렷하게 나타나 전극반응을 비교 분석하기에 적절한 것으로 판단되는 100 mV/s에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이같은 전기화학 반응은 전해질의 확산과 밀접한 관계가 있으며, 그림에 나타난 y축의 전류값으로부터 계에서의 전자의 흐름의 크기가 예측가능하며, x축의 전압값으로부터 전극 반응속도에 대해 비교 예측할 수 있다. 즉, 그림 4에서 나타난 그래프의 peak에 해당하는 전극전위 값은 반응속도가 확산 속도에 못 미치거나 혹은 확산 속도가 반응속도에 대응하지 못해 속도가 결정되는 단계라 볼 수 있다. 따라서 전해질의 조건이 같을 때, peak potential이 클수록 반응 속도가 크다 할 수 있다. 그리고, J-V 즉, 내부 면적은 총반응량을 의미하는 것으로 이 역시 면적이 넓을수록 전극 반응량이 큰 것으로 태양전지의 효율과 직접적인 영향을 가지는 부분이다.

그림 4의 C-V 결과에서 볼 때, 전기도금법 및 스퍼터링법에 의해 제조된 전극의 peak potential은 각각 약 0.5V와 약 0.8V로 스퍼터링법의 경우가 약 1.5배 이상 큰 결과를 보였다. 이에 비해 총 반응량의 경우는 전기도금법의 경우가 더 크게 나타난 것을 확인할 수 있다.

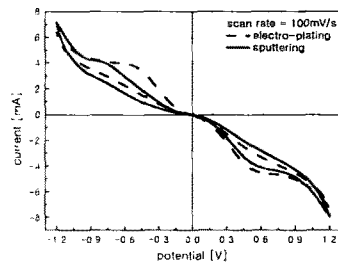
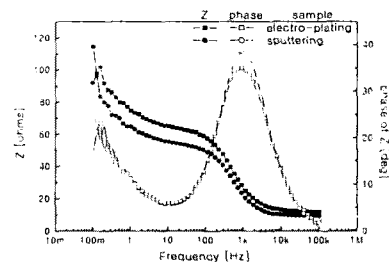
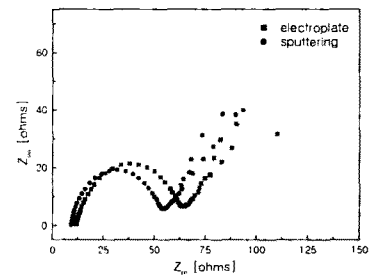


그림 4. 백금상대전극의 Cyclic-Voltammetry 측정 결과.
Fig. 4. Cyclic voltammogram of the electroplated and the sputtered Pt electrodes. Scan rate was 100 mV/s.



(a)



(b)

그림 5. 백금상대전극의 impedance spectroscopy 측정결과
Fig. 5. The Bode plots (a) and the Nyquist plots (b) of impedance spectroscopy of Pt counter electrodes.

peak potential 차이는 스퍼터링법에 의해 제조된 전극의 두께가 0.5 μ m로 상대적으로 두꺼워 전기전도도가 향상되어 나타나는 결과로 사료되며, 총 반응량의 차이는 표면형상 비교에서 볼 수 있듯이 FTO 표면위에 나노입자 형태로 코팅되어 전해질의 반응 면적이 넓은 것에 의해 나타나는 효과로 사료되어진다. 전기화학적 특성에 있어 C-V 결과만으로, 염료감응형 태양전지의 효율 향상에 기여하는 상대전극 Pt의 제조방법이 어느 쪽이 우수하다고는 말할 수 없다. 따라서 이 결과를 뒷받침하기 위해 그림 5에 EIS를 측정하고 대표적인 도시 방법인 Bode 및 Nyquist plot으로 나타내고 결과를 비교하였다 [그림 5].

단위 셀의 교류 저항 측정은 100mHz-100kHz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 작업전극에 전해질이 환원될 수 있도록 -0.3, -0.5 그리고 -0.7 V의 전위를 걸어주어, 셀에 가해주는 DC 바이어스 값의 변화에 따라 전해질과 전극 사이 계면에서의 임피던스 특성이 달라지는 결과를 얻었다[8]. 이를 바탕으로 본 절에서는, solar simulator 광 조건 하에서 최적 효율을 가지는 DSC의 전위가 -0.5 V 인 점을 미루어 이때의 결과를 이용하여 스펙트럼 특성을 설명하였다.

전해질과 전극 계면에서의 임피던스 특성 측정 결과를 볼 때, Bode plots의 경우 반응이 일어나는 주파수의 위치는 거의 일치하며 임피던스의 실수값과 허수값 사이의 위상각은 스퍼터링에 의한 Pt가 크게 나타났다. 한편, 주파수 변화에 대한 저항 그래프를 보면, 직렬저항 값의 경우 약간의 차이는 있으나 거의 비슷한 것으로 사료되고 전극과 전해질이 계면 임피던스는 각각 약 56.0 ohms 및 65.5 ohms로 전기도금법에 의해 제조된 Pt가 더 크게 나타났다. 그림 5 (a)의 임피던스 그래프에서, 주파수 변화에 따른 위상각 그래프에서 나타나는 peak의 주파수와 같은 대역에서 기울기가 나타나게 되는데 이것은 Pt 전극과 전해질 사이 전기이중층에 의한 커패시터에 대한 정보를 제공하는 부분으로 기울기가 큰 전기도금의 경우가 전기이중층을 두껍게 형성하고 있는 것으로 사료되며 이로 인해 계면 임피던스도 크게 나타나는 것으로 사료된다.

그림 5(b)의 Nyquist plots 으로부터 전체적인 결과 값은 유사한 경향을 가지나 복잡저항값으로 정의되어지는 반원의 오른쪽 x 축 절편값이 전기도금된 Pt가 스퍼터링된 Pt보다 큰 저항값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 스퍼터링법에 의해 제조된 Pt가 상대적으로 두껍게 증착되면서 반응면적은 작아지는 경향은 있으나 이에 비해 전도도가 좋아짐에 따른 계면저항의 감소효과로 나타나는 것으로 사료되어진다.

이상과 같은 전기화학적 결과를 전체적으로 종합해 볼 때, 총반응량에 있어 전기도금법에 의해 제조된 전극이 우수한 특성을 보이나, 계면 저항을 비롯한 다른 특성에서는 스퍼터링법에 의해 제조된 전극이 월등하진 않으나 양호한 특성을 나타내는 것으로 보아 Pt를 상대전극으로 적용하기 위한 적절한 제조방법은 스퍼터링법인 것으로 사료된다.

4. 결 론

염료감응형 태양전지의 상대전극으로 일반적으로 사용되고 있는 Pt를 사용하여, 전기화학 셀을 제조하고 C-V 및 계면 임피던스 측정하는 등의 전기화학적 측면에서 접근하여 제조방법에 따른 Pt의 특성을 평가하고 태양전지의 상대전극으로 적정 제조 방법을 평가해보았다.

작업전극으로서 Pt는 전기도금법 및 반응성 스퍼터링법에 의해 제조되었다.

표면저항 측정 결과 전기도금 법에 비해 스퍼터링법에 의한 Pt 전극이 상대적으로 높은 전기전도도를 가짐을 알 수 있었다. C-V 및 Impedance 스펙트럼 결과 전기도금 된 경우가 총 반응량에서는 우수하게 나타났으나,

반응속도 및 계면 저항 특성을 포함한 나머지 특성에서는 스퍼터링된 Pt가 우수한 결과를 나타내었다. 결과적으로 염료감응형 태양전지에 Pt를 적용하기 위한 적절한 제조방법은 스퍼터링법이라 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] Y. B. Jeong, D. Y. Lee, J. S. Song, S. S. Kim, Y. E. Sung, and D. W. Kim, "A solid dye-sensitized solar cell constructed using a gel polymer electrolyte", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, No. 4, p. 499, 2004.
- [3] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Molecular Photovoltaics", Acc. Chem. Res., vol. 33, p. 269, 2000.
- [4] Pellicano R, Iannantuono M, Di Ciommo A, Bisceglia M, Gratzel M, and Kay A. "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", Solar Energy Materials and Solar Cells, 44 p. 99, 1996.
- [5] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, J. Mater. Sci. 34 (1999) 3721
- [6] T. W. Choi, C. S. Lee, and S. C. Yoo, "Electrical ceramics", Proc. 2002 Summer Conf. KIEEME, p. 10, 2002.
- [7] 김현주, 이동윤, 이원재, 구보근, 송제성, "탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성", 전기화학논문지 제54C권 제4호, 2005