

백금/니켈 전기 도금 상대전극을 사용한 염료 감응형 태양전지 광전 변환 효율 특성

황기섭 · 도석주* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *대구경북과학기술연구원 NT 연구부 나노·신소재연구팀
(2010년 11월 10일 접수, 2011년 1월 10일 채택)

Photovoltaic Efficiency Characteristics of DSSC with Electroplated Pt/Ni Counter Electrode

Ki Seob Hwang, Seok Joo Doh*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

*Department of Nano Technology Advanced Nano·Materials Research Team, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST), Daegu 704-948, Korea

(Received November 10, 2010; Accepted January 10, 2011)

DSSC의 광전 효율 증대와 Pt 상대전극의 접착성 향상을 위하여 FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) 유리면에 Ni underlayer를 전기 도금 후 Pt 층을 전기 도금하였다. Ni underlayer는 10 mA/cm²에서 2 min 동안 도금한 경우 Ni 층과 FTO 면 사이의 접착성이 가장 우수하게 나타났으며, Ni underlayer를 10 mA/cm²에서 2 min, Pt 층을 5 mA/cm²에서 1 min 동안 전기 도금한 상대전극의 XRD 분석 결과 Ni 및 Pt의 금속 회절 peak들을 관찰 할 수 있었다. 이렇게 제조한 상대전극을 사용하여 DSSC의 impedance 측정 결과 75 ohm의 가장 낮은 저항을 나타냈으며, 광전 효율은 5.6%로서 가장 높은 값을 나타내었다.

We prepared a counter electrode by electroplating Ni as underlayer and Pt as plating layer on the FTO glass to increase the efficiency of dye-sensitized solar cell (DSSC). We found an excellent adhesion between Ni underlayer and FTO glass when Ni underlayer was electroplated at 10 mA/cm² for 2 min on FTO glass. We observed Ni and Pt metal diffraction peaks by XRD analysis when Ni underlayer was electroplated at 10 mA/cm² for 2 min, and Pt layer was electroplated at 5 mA/cm² for 1 min on the Ni underlayer. Photovoltaic performance and impedance analysis of DSSCs fabricated with this counter electrode shows the highest efficiency of 5.6% and the lowest resistance of 75 ohm.

Keywords: counter electrode, electroplating, platinum, nickel, impedance

1. 서 론

화석 연료는 인류에게 문명의 발달과 편리한 생활을 제공했지만 자원 고갈에 따른 위기와 심각한 환경오염 문제들도 동시에 제공하고 있다. 인류는 이러한 문제점들을 극복하기 위하여, 최근 여러 대체에너지 개발에 많은 노력을 기울이고 있으며, 태양전지를 통하여 빛을 전기로 변환하려는 노력도 활발히 시도되고 있다. 현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 실리콘을 이용하는 태양전지는 25%에 도달하는 효율과 제조 공정 확립 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 대형 고가 장비가 사용되고 높은 원료 가격의 한계 때문에 발전 단가가 높은 단점이 있다[1]. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 1991년 O'Regan과 Grätzel에 의하여 염료 감응형 태양전지가 제작 되었다[2]. 염료 감응형 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비해 가격적인 측면에서 경쟁력이 있다.

염료감응형 태양전지의 구조는 빛이 들어오는 작업 전극으로는 transparent conducting oxide (TCO) 유리 위에 염료가 흡착된 TiO₂가 사용되며, 상대전극으로 TCO 유리 위에 환원 촉매 역할을 하는 platinum (Pt) 등이 사용되고, 작업 전극과 상대전극 사이에 전해질이 존재한다. 전자를 주는 환원 촉매 역할의 상대전극으로 가장 널리 사용되는 금속 촉매는 Pt이며[3], 이외에 저가의 carbon[4,5] 혹은 고분자[3,6]를 사용하여 염료 감응형 태양전지에 적용하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 금속 촉매를 사용한 상대전극의 경우 Pt paste의 열분해법[7], H₂PtCl₆의 열분해법[8], H₂PtCl₆의 전기 도금[9], 금속 증착법[10] 등의 연구가 수행되었다. 상대전극은 DSSC 내에서 I₃⁻를 환원시키는 중요한 역할을 담당하고 있다[8].

Pt의 전기 도금법은 제조 공정의 에너지 사용량이 적고, 비교적 높은 효율을 나타내는 장점을 갖고 있다. 그러나 본 연구팀의 연구 과정에서 Pt의 전기 도금법으로 상대전극 제조과정에서 부착성이 좋지 않은 단점을 발견하게 되었다. 이에 본 연구는 Pt를 활용한 상대전극 제조에서 광전 변환 효율 증대와 접착성 향상, 그리고 저가 공정을 위한

† 교신저자(e-mail: ryongi@kmu.ac.kr)

Pt/Ni 전기 도금 상대전극 제조에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

DSSC를 제조하기 위해 Dyesol의 TiO₂ paste (DSL 90T)를 사용하였고, TCO 유리로는 Fluorine-doped Tin Oxide (FTO)를 사용하였다. 전해질(EL-ILE)과 Pt paste (PT1)는 Dyesol의 상용등급을 사용하였으며, 염료는 N719 (Dyesol, 0.42 mM in ethanol), 분산 용매는 ethanol (Merck, absolute)을 사용하였다. Ni 도금을 위해 도금액(Naiko ME-N, 신동케미칼)과 Ni 판을 사용하였으며, Pt 도금을 위해 도금액(PTP-H, 신동케미칼)과 Pt wire (diam. 0.5 mm, Aldrich)를 사용하였다. 도포되는 TiO₂ 층의 두께 조절을 위한 spacer는 3M의 Scotch magic tape를 사용하여 약 10 μm의 두께로 제작하였다[7].

2.2. TiO₂ 전극 제조

TiO₂ 전극 제조는 본 저자들이 수행한 연구에서 가장 높은 효율을 나타낸 실험 조건으로 수행하였다[7]. 그 TiO₂ 전극 제조 방법과 같다. Ethanol과 계면활성제로 깨끗이 세척한 FTO 코팅 유리판 위에, TiO₂ paste를 doctor blade 방법으로[11,12] 단층의 spacer를 사용하여 도포한 후 500 °C에서 30 min 동안 소성로에서 소성하여 사용하였다. 소성이 끝난 전극을 상온까지 냉각한 후 0.42 mM 농도의 N719 염료의 ethanol 용액에 24 h 침지하여 염료가 흡착되도록 하였다. 염료가 흡착된 전극을 2회 ethanol에 담가 흔들어 줌으로써 FTO 면과 유리에 과잉으로 흡착된 염료를 제거하였다.

2.3. 비교용 2 종류의 Pt 상대전극 제조

본 실험에서 Pt/Ni 전기 도금 상대전극의 비교 전극으로 열분해법을 이용한 Pt 상대전극과 Pt 층만을 전기 도금한 상대전극 2종류를 제작하여 사용하였다.

열분해법을 이용한 상대전극의 제작 방법은 FTO 유리에 전해질 주입을 위한 두 개의 구멍을 TiO₂와 접합할 면적 주변에 뚫고 Scotch magic tape를 이용하여 doctor blade로 Pt paste를 FTO 면에 도포하였다. Pt paste를 도포한 면의 Scotch magic tape를 FTO 면에 손상 없이 떼어낸 후 소성로에서 열을 가하여 유기물을 제거하였다. 이 때 열처리하는 400 °C에서 30 min 동안 공기 분위기에서 소성시켰다.

전기 도금을 이용한 Pt 상대전극 제조는 Pt 도금액(PTP-H, 신동케미칼)을 50 °C로 가열하고 Pt wire를 양극에, FTO glass를 음극에 두고 2 cm² 잠기도록 한 후 2.5 mA/cm²에서 30 s 동안 전기 도금을 실시하여 제조하였다.

2.4. 부착성 향상을 위한 Pt/Ni 상대전극 제조

본 실험에서는 Pt 전기 도금 시 Pt 층과 FTO 면 사이의 접착(adhesion) 불량을 해결하기 위하여, FTO 면에 underlayer로 Ni 층을 형성하고 그 위에 Pt 도금 층을 형성시켜 접착 문제의 해결을 시도하였다. 본 실험에서는 먼저 Ni 도금 조건을 확보하는 실험을 10 mA/cm²의 전류 밀도로 pH 4.6에서 실시하였다. 기판은 FTO glass를 사용하였고 도금 시간은 30 s, 1, 2, 3 및 4 min으로 변화시켰다.

FTO 유리에 Ni underlayer를 형성한 후 Pt 층을 전기 도금 방법으로 형성하는 실험을 진행하였다. 전기 도금된 Ni 층 위에 Pt의 층의 전기 도금은 Pt 도금액(농도 6 g/L, pH 1.5)과 Pt wire로 욕온 50 °C에서 실시하였으며, 전기 도금이 끝나면 증류수에 담가 흔들어 남아있는 Pt

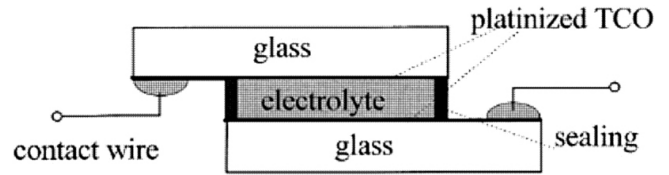


Figure 1. Schematic diagram of impedance analysis cell.

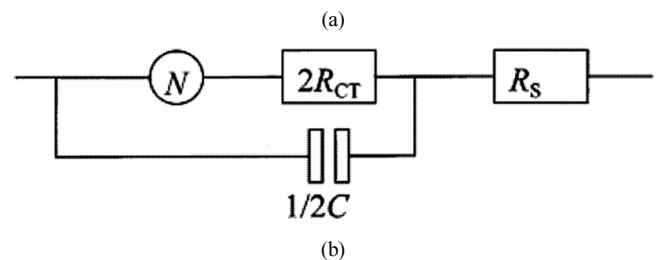
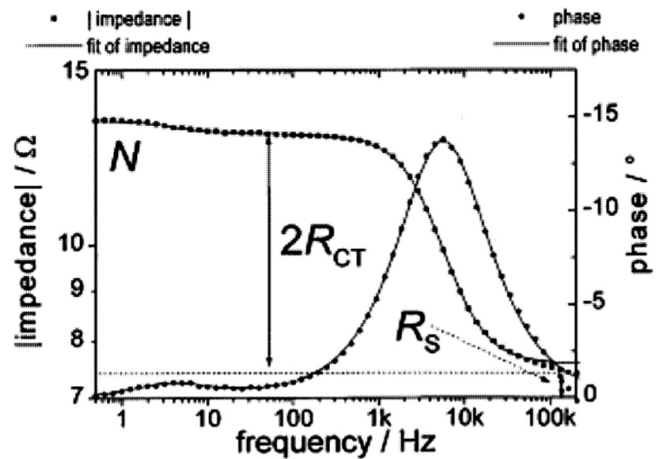


Figure 2. Interpretation methods and equivalent circuit for the impedance spectrum.

도금액을 제거하였다. Pt 전기 도금 조건은 전류밀도 2.5 및 5 mA/cm², 전기 도금 시간은 15, 30 s 및 1 min으로 각각 실시하였다.

2.5. Pt/Ni 층이 전기 도금된 상대전극 분석

본 실험에서 FTO 유리에 Ni 층 전기 도금 후 그 두께를 측정하기 위하여 FE-SEM (Hitachi, SU-70)을 사용하였다. 그리고 XRD로 분석하여 Ni 층이 전기 도금 되었는지 확인하고 Ni 전기 도금 층 위의 Pt 층 전기 도금도 각각 확인하였다.

2.6. Pt/Ni 층이 전기 도금된 상대전극 Impedance 측정

Ni 층 전기 도금 후에 Pt 층을 전기 도금한 상대전극의 저항 측정을 위하여 상대전극 두 장을 이용하여 Figure 1과 같이 cell을 제작 후 Electrochemical Impedance spectroscopy system (1480A Potentiostat/1260A Impedance Analyzer, Solartron Analytical)을 이용하여 cell의 impedance를 측정하였다.

DSSC의 impedance 측정 후 Figure 2(a)의 결과로부터 Figure 2(b)와 같은 도식이 가능하다. 측정 결과는 Figure 2(a)에서 나타내는 바와 같이 N은 전해질 내의 I⁻/I₃⁻이온들의 확산으로 인한 Nernst diffusion impedance이고, R_{CT}는 전해질에서 TCO로 전달되는 전해질 한쪽의 charge transfer resistance이며, C는 전해질 한쪽의 double layer capacity이고,

Table 1. Adhesion Test of Ni Layer on FTO Glass Plate

pH	Electroplating conditions	Adhesion test
4.6	10 mA/cm ² , 30 sec	○
	10 mA/cm ² , 1 min	○
	10 mA/cm ² , 2 min	○
	10 mA/cm ² , 3 min	×
	10 mA/cm ² , 4 min	×

○ : Good adhesion

× : Detachment

R_s 는 TCO/전해질의 전도도 차이에 의해 생기는 serial resistance이다 [13]. R_{CT} 는 전해질 양쪽으로 TCO와 접촉하고 있으므로 $2R_{CT}$ 라 계산한다. 전체 저항은 $N+2R_{CT}+R_s$ 로 계산하였다.

2.7. Pt 전기 도금된 상대전극을 사용한 광전 변환 효율 측정

비교용 상대 전극과 Ni 층 전기 도금 후 Pt층을 전기 도금한 상대전극을 활용하여 DSSC 셀을 제작하여 광전변환 효율을 평가하였다. TiO₂ 열처리 조건은 500 °C에서 30 min으로 수행하였다. 양극과 음극의 결합을 위하여 양면접착 tape인 spacer tape (3M, Scotch 양면테이프 #665)를 붙인 후 Pt 전극면에 TiO₂ 전극면이 대면하도록 결합시켰다. 이 때, 전해질이 양면테이프 밖으로의 누출이 일어나지 않도록 잘 접착시켰다. 전해질은 상대전극에 미리 뚫어 둔 구멍으로 주사기를 이용하여 주입한 후, 두 개의 구멍을 3M의 Scotch magic tape로 막아 전해질의 누출을 방지하였다. 본 실험에서는 태양전지 평가 시스템을 통하여 DSSC의 셀 효율을 평가하였으며, 사용한 기기는 solar simulator (Newport, #91192 1KW) 및 J-V measurement (Keithley) 장비를 이용하였다. 먼저, AM 1.5 조건(100 mW/cm²)의 빛을 셀에 조사한 후, J-V curve를 측정하여 다음과 같은 식에 의해 셀의 효율을 측정하였다. 아래 식 (1)과 식 (2)는 FF (Fill Factor)와 η (효율)에 관한 수식을 각각 나타내고 있다.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (1)$$

$$\eta (\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{intensity}} \times 100 = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{intensity}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 V_{max} (V)와 J_{max} (mA/cm²)는 J-V curve에서 최대 출력에서의 voltage와 current density를 나타낸다. V_{OC} (V)와 J_{SC} (mA/cm²)는 open circuit voltage와 short circuit current density를 나타내며 $P_{intensity}$ 은 light intensity를 나타낸다[14]. 본 실험에서의 $P_{intensity}$ 는 100 mW/cm²이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ni 전기 도금

FTO 유리에 30 s, 1, 2, 3 및 4 min으로 전기 도금 시간을 변화시켜 Ni 층 전기 도금을 행한 후 3M Scotch magic tape를 활용하여 Ni 층 전기 도금 면과 3M Scotch magic tape 사이에 공기층이 없도록 부착 후 빠르게 떼어내는 실험의 수행 결과를 Table 1에 나타내었다. 도금된 Ni 층이 떨어지는 것과 떨어지지 않는 것으로 불량과 양호로 평가하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 30 s, 1 및 2 min 전기 도금의

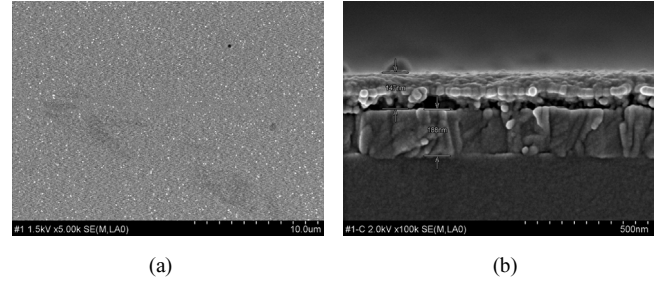


Figure 3. FE-SEM images of Ni electroplated for 2 min on FTO glass. (a) Top view and (b) Cross section.

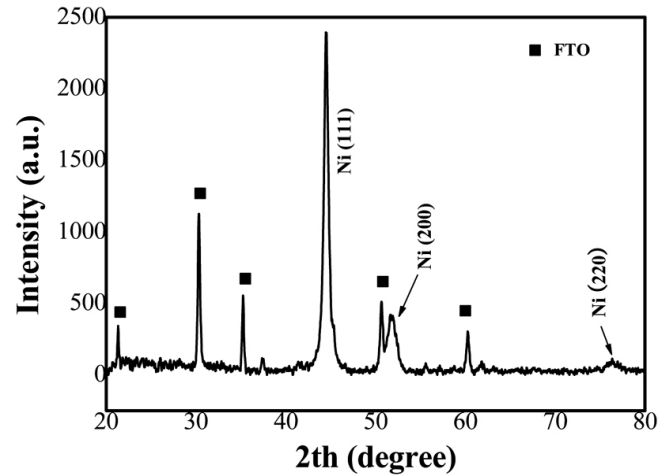


Figure 4. XRD diagram of Ni underlayer electroplated on FTO glass.

경우에는 Ni 층과 FTO 유리 사이의 접착이 양호하나 3, 4 min은 접착이 불량한 것으로 나타났다. 따라서 Ni underlayer의 전기 도금은 30 s, 1 및 2 min으로 제한하여 전기 도금을 행한 후 Pt 층을 전기 도금하였다.

Figure 3은 FTO glass 위에 Ni 층 전기 도금을 2 min 간 실시한 FE-SEM image로 Figure 3(b)를 통해 Ni 층의 두께가 ~147 nm, TCO 층은 188 nm인 것으로 확인되었다.

Figure 4는 Ni 층을 전기 도금의 방법으로 형성한 후 측정된 XRD diagram이다. Figure 4에서 보는 것과 같이 (111), (200) 및 (220) Ni 금속 회절 peak들이 관찰되었으며, 형성된 Ni는 face centered cubic (fcc) 구조를 갖는[15,16] 것으로 관찰되었다.

3.2. Pt 층 전기 도금

비교용의 Pt 전기 도금 상대전극과 Ni 층 전기 도금 후 Pt 층을 전기 도금한 상대전극이 FTO면과의 부착성 시험을 위하여 다음과 같은 조건으로 전기 도금을 실시하였다. 비교용 Pt 전기 도금 상대전극은 2.5 mA/cm² 전류로 30 s 동안 전기 도금을 실시하였다. Ni 도금 후 Pt 도금 상대전극은 Ni의 전기 도금 전류를 10 mA/cm²에서 시간은 30 s, 1 및 2 min으로 실시하고 도금욕의 온도는 55 °C, pH는 4.6이었다. Ni 도금 후 Pt 도금의 경우 각각의 Ni underlayer 위에 2.5 및 5 mA/cm²의 전류 값으로, 15, 30 s 및 1 min 동안 실시하였으며, 도금욕의 온도는 50 °C, pH는 1.5를 유지하였다.

Table 2는 Ni underlayer의 전기 도금 조건 및 Pt 층 전기 도금 조건에 따른 부착성을 나타낸 것이다. 부착성 시험은 Ni 층 전기 도금 후 실시한 것과 같이 3M Scotch magic tape를 활용하여 Ni 도금 층과 3M

Table 2. Adhesion Test of Pt/Ni Electroplated on FTO Glass Plate

Ni	Pt	Adhesion
-	2.5 mA/cm ² , 30 s	×
	2.5 mA/cm ² , 15 s	×
10 mA/cm ² 30 s	2.5 mA/cm ² , 30 s	×
	5 mA/cm ² , 30 s	×
	5 mA/cm ² , 1 min	×
	2.5 mA/cm ² , 15 s	△
10 mA/cm ² 1 min	2.5 mA/cm ² , 30 s	△
	5 mA/cm ² , 30 s	△
	5 mA/cm ² , 1 min	△
10 mA/cm ² 2 min	2.5 mA/cm ² , 15 s	○
	2.5 mA/cm ² , 30 s	○
	5 mA/cm ² , 30 s	○
	5 mA/cm ² , 1 min	○

× : Detachment
 △ : Partial adhesion
 ○ : Good adhesion

Scotch magic tape 사이에 공기층이 없도록 부착 후 빠르게 떼어내는 방법으로 FTO 면에서 Ni 도금 층이 떨어져 나오는지를 확인하는 방법으로 실시하였다.

Ni 전기 도금 없이 FTO 면 위에 Pt를 바로 전기 도금한 상대전극의 부착성은 3M Scotch magic tape를 부착 후 떼어낸 결과 대부분이 떨어져 나오는 현상이 관찰되었고, Ni underlayer를 30 s 간 전기 도금을 실시한 경우에는 Pt의 전기 도금 조건에 관계없이 접착 특성이 나쁜 것으로 관찰되었다. Ni underlayer를 1 min 간 전기 도금 실시할 경우에는, Pt 전기 도금 층 일부가 떨어지는 것이 관찰되었다. Ni underlayer를 2 min 간 전기 도금 실시한 경우에는, Pt층의 전기 도금 조건에 관계없이 부착성이 좋은 것으로 관찰되었다. Ni 층의 전기 도금에서는 30 s, 1 및 2 min에서 접착성이 양호하게 나타났으나, 같은 조건에서 Ni 층의 전기 도금 후 Pt 층의 전기 도금에서는 Ni 층이 2 min 간 전기 도금을 실시한 것만 접착성이 좋게 나타났다. 이러한 이유는 Pt 도금액의 pH가 원인인 것으로 판단된다. 전기 도금의 경우 같은 전류 조건에서 시간이 지남에 따라 전기 도금 층은 두꺼워지기 때문에 30 s와 1 min 동안 전기 도금한 Ni 층의 두께는 2 min 전기 도금한 Ni 층 보다 두께가 얇아 Pt 도금액의 pH가 1.5인 강산조건에서 Ni 층의 재용해에 의해 부착성이 저하 되는 것으로 판단된다.

Figure 5는 Ni underlayer 위에 Pt 층을 전기 도금한 상대전극의 XRD diagram을 나타내고 있다. FTO 기판 위에 Ni 층 전기 도금은 10 mA/cm²로 1 min 간, Pt 층 전기 도금은 5 mA/cm²로 1 min 간 실시한 것이다. XRD peak들을 살펴보면 (111) 및 (200) Ni 금속 회절 peak 및 (111), (200) 및 (220) Pt 금속 회절 peak들이 나타나 fcc 구조임을 확인하였다[15-17]. 따라서 Ni과 Pt의 모두 결정질 금속으로 형성되어 있음을 알 수 있다.

3.3. Ni 전기 도금 층 위에 Pt 층을 전기 도금한 상대전극의 Impedance 측정

Figure 6은 Ni underlayer 위에 Pt 층을 전기 도금한 상대전극으로 cell을 제작하여 impedance를 측정한 결과이다. Figure 6의 *N*, *R_s* 및 *R_{CT}* 값들을 정리하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는바와

Table 3. Impedance Analysis of Pt/Ni Electroplated Counter Electrode

Number	Pt counter (Cathode)	<i>R_s</i> (Ohm)	<i>R_{CT}</i> (Ohm)	Nernst diffusion impedance (Ohm)
1	Pt paste, 400 °C, 30 min	43	37	78
2	Pt : 2.5 mA/cm ² , 15 s	50	38	76
3	Pt : 2.5 mA/cm ² , 30 s	25	33	63
4	Pt : 5 mA/cm ² , 30 s	25	14	40
5	Pt : 5 mA/cm ² , 1 min	23	14	24

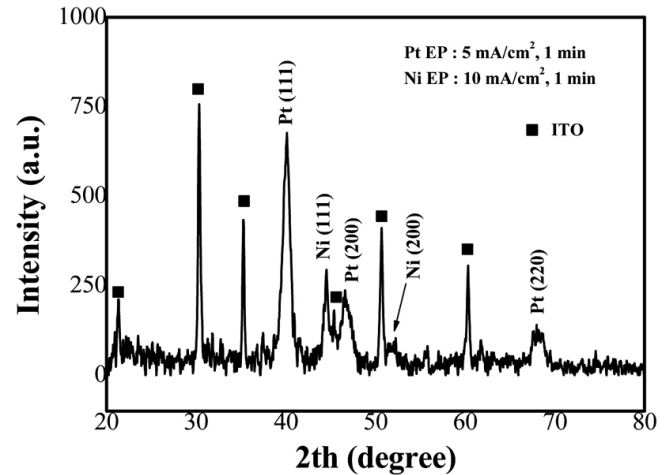


Figure 5. XRD diagram of Pt electroplated on Ni underlayer.

같이 1번의 Pt paste를 thermal deposition한 counter electrode는 *N*이 78 ohm, *R_s*가 43 ohm, *R_{CT}*는 37 ohm이 나타났다. 2, 3, 4 및 5번은 Ni 층을 10 mA/cm²로 2 min 동안으로 고정하여 전기 도금 후 Pt를 각각의 다른 조건으로 전기 도금을 실시한 결과이다. Pt를 2.5 mA/cm²로 15 s 간 도금한 2번은 *N*은 76 ohm, *R_s* 50 ohm, *R_{CT}* 38 ohm으로 나타났다. 반면, Pt를 2.5 mA/cm²로 30 s 간 도금한 3번, Pt를 5 mA/cm²로 30 s 간 도금한 4번, Pt를 2.5 mA/cm²로 1 min 간 도금한 5번은 *N*이 63, 40, 24 ohm, *R_s*는 25, 25, 23 ohm, *R_{CT}*는 33, 14, 14 ohm로 각각 나타났다. Table 3의 결과에서 보면 *R_s*는 5번이 가장 작은 23 ohm으로 관찰되었고, *R_{CT}*는 4번과 5번이 가장 작은 14 ohm으로 관찰되었다. 1, 2, 3, 4 및 5번의 *N*+*R_s*+2*R_{CT}*로 계산한 전체 저항은 각각 195, 202, 154, 93 및 75 ohm으로 계산되었다. Impedance 측정 결과에서 2, 3, 4 및 6번의 전체 저항들이 1번 보다 낮은 이유는 island로 도금된 Pt (전도율 9.4 × 10⁶ S/m) 보다 전면에 도금된 Ni (전도율 14.5 × 10⁶ S/m) 층의 영향으로 판단된다.

3.4. 전기 도금된 Pt 상대전극을 이용한 셀의 효율 측정

Figure 7은 Ni underlayer 위에 Pt 층을 전기 도금하여 상대전극을 제작하고, 이를 이용하여 제조한 셀과 비교용으로 사용되는 Pt 열분해법 및 전기 도금법으로 제조된 상대전극들을 이용하여 제작된 셀들의 J-V 곡선을 나타내고 있다.

Figure 7의 J-V 곡선들의 결과를 Table 4로 정리하여 J-V 곡선의 특성들을 각각 나타내었다. Pt paste를 열분해하여 형성한 1번의 상대전극의 경우에는 약 5.3%의 효율을 가지는 것으로 관찰되었다. 반면 FTO 면에 Pt를 전기 도금한 상대전극의 효율은 5.7%로 가장 높은 것으로 나타났지만 부착성 시험에서 Pt 층이 많이 떨어져 나오는 현상으

Table 4. Photovoltaic Efficiencies of DSSCs Made by Electroplated Pt/Ni Counter Electrode

No.	Semiconductor	Pt counter (Cathode)	V _m (V)	J _m (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)
1	Dyesol TiO ₂ Annealing : 500 °C, 30 min	Pt paste, 400 °C, 30 min	0.43	12.4	0.68	15.7	0.50	5.3
2		Pt/Ni : 2.5 mA/cm ² , 15 s	0.44	12.0	0.68	14.8	0.53	5.3
3		Pt/Ni : 2.5 mA/cm ² , 30 s	0.46	12.1	0.68	14.8	0.55	5.6
4		Pt/Ni : 5 mA/cm ² , 30 s	0.43	11.8	0.65	14.6	0.53	5.1
5		Pt/Ni : 5 mA/cm ² , 1 min	0.45	12.5	0.68	14.9	0.56	5.6
6		Pt : 2.5 mA/cm ² , 30 s	0.45	12.5	0.77	15.2	0.49	5.7

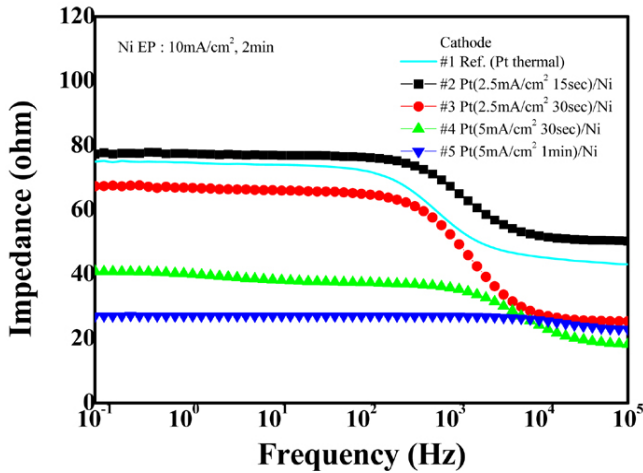


Figure 6. Impedance diagram of electroplated Pt/Ni counter electrode.

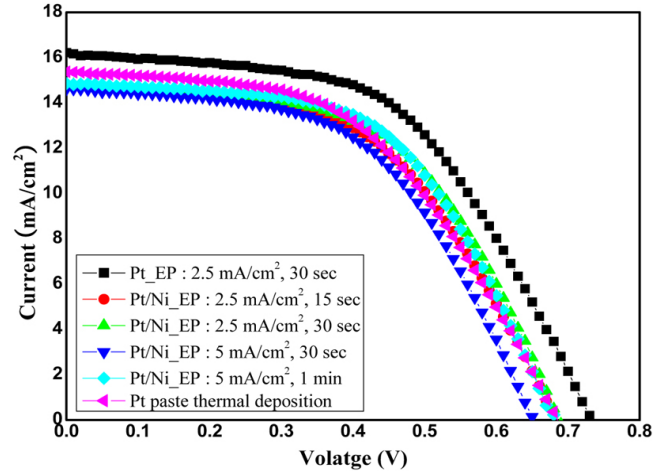


Figure 7. J-V curves of DSSCs by electroplated Pt counter electrode.

로 인하여 이를 해결할 필요가 있었다. 이에 대한 해결 방법으로 Ni 전기 도금 후 Pt 전기 도금한 상대전극을 전기 도금 시간과 전류를 변화 시켜가며 제조하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 전기 도금 시간과 전류 변화에 따른 셀 효율은 5.1~5.6%로 그 차이는 크지 않은 것으로 관찰되었으며, 의 효율을 가지는 것으로 관찰되어 열분해법과 Pt 전기 도금법과 비교하여 큰 차이를 나타내지는 않았다. Ni 전기 도금 후 Pt 전기 도금한 상대전극을 사용한 셀의 효율이 FTO 면에 Pt 층만을 전기 도금한 상대전극을 사용한 셀의 효율보다 약간 낮게 나타났지만 부착성이 향상됨을 알 수 있었다.

V_{oc}는 염료의 특성에 의존하므로 모든 cell에서 비슷한 값이 나타났다. 그 외 DSSC의 광전 변환 효율에 미치는 중요한 요인으로는 FF와 J_{sc}이다. 전기 도금의 경우 열분해로 제조된 1번의 FF 0.5 보다 상대적으로 향상된 것이 확인되었고, J_{sc}는 열분해로 제조된 1번의 15.7 mA/cm²와 비교하여 다소 작은 값을 나타내었다.

J_{sc}는 Pt 층의 두께와 양에 의존하는 경향이 있다. Pt paste를 열분해하여 형성된 1번의 상대전극이 가장 높은 J_{sc}를 나타내어 Pt 층 형성 양이 많은 것으로 판단되며, impedance 측정 결과 전체저항이 낮은 2, 3, 4, 5 및 6번이 1번 보다 효율이 낮거나 비슷하게 나타나는 이유는 환원 촉매 역할을 하는 Pt 양의 영향이라 판단된다. 전기 도금에 의해 Pt 층이 형성된 2, 3, 4 및 5번은 열분해에 의한 상대전극보다 낮은 J_{sc}와 거의 일정한 V_{oc} 값을 가지기 때문에 Pt 층 형성양이 낮은 것으로 판단된다.

6번과 같이 FTO 면에 Pt 층만을 전기 도금한 DSSC가 가장 높은 효율을 나타내었으나, 부착성 시험에서 대부분 떨어져 나오는 문제점을 갖고 있었다. 본 실험의 주된 목적은 전기 도금된 Pt 층의 부착성 향상

과 이에 따른 효율증대를 위한 연구로, Ni 도금 층 위에 Pt를 도금함으로써 부착성이 양호하고, 효율 또한 증가 되는 것으로 나타났다.

전기 도금 층의 Pt 층의 양이 J_{sc}에 미치는 영향에 관한 연구가 추가로 수행된다면 J_{sc}를 증가 시킬 수 있을 것으로 판단되며, 이에 따라 광전 변환 효율도 크게 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

DSSC의 효율 증대와 상대전극 Pt 환원 촉매의 접착성 향상을 위하여 underlayer로 Ni 층을 전기 도금 후 Pt 층을 전기 도금하여 상대전극을 제조하는 실험을 실시하였다. Pt 층만을 FTO 면에 전기 도금한 상대전극의 셀 효율이 5.7%로 가장 높게 나타났으나 부착성이 나쁜 단점이 있었다. 반면 Ni 층을 FTO 유리에 10 mA/cm²에서 30 s, 1 그리고 2 min을 전기 도금한 경우에는 접착성이 우수하게 나타났으나, 3, 4 min의 Ni 전기 도금은 FTO 유리와의 접착성이 나쁘게 나타났다. 전기 도금 시간이 증가할수록 Ni 층의 두께가 두꺼워져 Ni층과 FTO 간의 접착성이 나쁘게 나타나는 것으로 판단된다. Ni 층을 10 mA/cm²에서 2 min 동안 전기 도금 한 두께는 ~147 nm로 나타났다. Underlayer로 Ni 층을 전기 도금 후 Pt 층을 전기 도금한 상대전극의 접착성은 Ni 층을 10 mA/cm²에서 2 min 동안 전기 도금 후 Pt 층을 전기 도금한 모든 샘플에서 우수하게 나타났다. FTO 기관 위에 Ni 층을 10 mA/cm²로 2 min 간 전기 도금 후, Pt 층을 5 mA/cm²에서 1 min 동안 전기 도금하여 제작된 상대전극의 DSSC impedance 측정 결과 M+R_s+2R_{CT}로 계산한 전체 저항이 가장 낮은 75 ohm을 나타내고, 다른 샘플에 비하여 비교적 높은 5.6%의 광전 변환 효율을 나타내었다.

참고 문헌

1. S. H. Jung, K. J. Hwang, S. W. Kang, H. G. Jeong, S. I. Jeong, and J. W. Lee, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **20**, 227 (2009).
2. B. O'Reagan and M. Grätzel, *Nature*, **335**, 739 (1991).
3. W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, and G. Shi, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1555 (2008).
4. Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen, and Q. Meng, *Electrochem. Commun.*, **9**, 596 (2007).
5. E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1087 (2008).
6. J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, and S. Hao, *J. Power Sources*, **181**, 172 (2008).
7. K. S. Hwang and K. R. Ha, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 405 (2010).
8. C. H. Yoon, R. Vittal, J. Lee, W. S. Chae, and K. J. Kim, *Electrochim. Acta*, **53**, 2890 (2008).
9. P. Li, J. Wu, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, and Q. Li, *Electrochim. Acta*, **53**, 4161 (2008).
10. S. S. Kim, K. W. Park, J. H. Yum, and Y. E. Sung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 283 (2006).
11. A. I. Kontos, A. G. Kontos, D. S. Tsoukleris, M. C. Bernard, N. Spyrellis, and P. Falaras, *J. Mat. Proc. Tech.*, **196**, 243 (2008).
12. J. H. Yoon, S. R. Jang, R. Vittal, J. Lee, and K. J. Kim, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **180**, 184 (2006).
13. S. Gagliardi, L. Giorgi, R. Giorgi, N. Lisi, Th. D. Makris, E. Salenitano, and A. Ruffoloni, *Superlattices Microstruct.*, **46**, 205 (2009).
14. G. P. Kalaignan, M. S. Kang, and Y. S. Kang, *Solid State Ionics*, **177**, 1091 (2006).
15. D. H. Chen and C. H. Hsieh, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2415 (2002).
16. S. Kumar and S. K. Chakarvarti, *J. Mater. Sci.*, **39**, 3249 (2004).
17. H. Wakayama and Y. Fukushima, *Ind. Eng. Chem. Red.*, **39**, 4641 (2000).