

염료감응태양전지에서 Pd 촉매층의 전해질과의 반응에 따른 특성 저하

노윤영¹, 송오성^{1*}

¹서울시립대학교 신소재공학과

Degradation of the Pd catalytic layer electrolyte in dye sensitized solar cells

Yunyoung Noh¹ and Ohsung Song^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

요약 기존 DSSC의 상대전극을 TCO-less로 하여 도전성과 촉매기능을 동시에 가지고 있는 Pd의 안정성 확인을 위해 열증착기를 채용하여 유리기관 전면에 Pd를 90nm 두께로 증착하고 전해질과의 반응 안정성을 확인하였다. 0.45cm²급 면적을 가진 glass/FTO/blocking layer/TiO₂/dye/electrolyte(10 mM LiI + 1 mM I₂ + 0.1 M LiClO₄ in acetonitrile solution)/Pd/glass 구조의 DSSC 소자를 만들고, 시편제작 1시간, 12시간 후의 변화를 육안분석, 광학현미경과 FESEM을 이용하여 미세구조 분석을 진행하고, 전기적 분석은 각각 C-V(cyclic voltammetry measurements), I-V(current voltage) 분석을 통해 확인하였다. 미세구조 분석을 통하여 시간이 지남에 따라 확연히 Pd와 전해질이 반응하여 부식되는 것을 확인하였고, 전기적으로도 시간이 지남에 따라 촉매활동도와 효율이 감소하는 것을 확인하였다. 최종 효율은 1시간 후에는 0.34%의 광전효율을 보였으나 12시간 후에는 0.15%를 나타내어 약 44%로 감소하였다. 따라서 염료감응태양전지에 Pd 촉매를 채용하기 위해 I⁻/I₃⁻ 전해질이 아닌 다른 전해질을 사용하거나 Pd 전극이 아닌 다른 촉매재를 사용해야 함을 확인하였다.

Abstract A TCO-less palladium (Pd) catalytic layer on the glass substrate was assessed as the counter electrode (CE) in a dye sensitized solar cell (DSSC) to confirm the stability of Pd with the I⁻/I₃⁻ electrolyte on the DSSC performance. A 90nm-thick Pd film was deposited by a thermal evaporator. Finally, DSSC devices of 0.45cm² with glass/FTO/blocking layer/TiO₂/dye/electrolyte(10 mM LiI + 1 mM I₂ + 0.1 M LiClO₄ in acetonitrile solution)/Pd/glass structure was prepared. We investigated the microstructure and photovoltaic property at 1 and 12 hours after the sample preparation. The optical microscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), cyclic voltammetry measurement (C-V), and current voltage (I-V) were employed to measure the microstructure and photovoltaic property evolution. Microstructure analysis showed that the corrosion by reaction between the Pd layer and the electrolyte occurred as time went by, which led the decrease of the catalytic activity and the efficiency. I-V result revealed that the energy conversion efficiency after 1 and 12 hours was 0.34% and 0.15%, respectively. Our results implied that we might employ the other non- I⁻/I₃⁻ electrolyte or the other catalytic metal layers to guarantee the long term stability of the DSSC devices.

Key Words : Dye sensitized solar cell, electrolyte, Pd, thermal evaporation

1. 서론

최근 심각한 환경오염 문제와 화석 에너지 고갈로 인

세계적으로 에너지 자원의 확보는 각국의 생존 전략과 관련된 문제로 대두되고 있으며, 차세대 신재생 에너지에 대한 중요성이 증대되고 있다. 신재생 에너지 중에서도

본 논문은 2012년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음.

*Corresponding Author : Oh-Sung Song(University of Seoul)

Tel: +82-2-2210-2604 email: songos@uos.ac.kr

Received December 4, 2012

Revised (1st March 8, 2013, 2nd March 20, 2013)

Accepted April 11, 2013

태양전지는 무한하며 환경문제를 극복할 수 있어 주목받고 있다. 최근에는 차세대 태양전지로 각광을 받고 있는 염료감응 태양전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. pn 접합형 구조와 달리, 광전기화학형 구조를 지닌 염료감응 태양전지는 저가이고, 11% 이상의 에너지 변환효율이 이미 보고되었다. 또한 앞으로의 효율 향상이 기대되고 있어 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-6].

염료감응 태양전지는 주로 나노결정질 TiO_2 로 이루어진 작동전극(working electrode), Pt로 이루어진 상대전극(counter electrode), 산화환원작용을 하는 전해질(electrolyte), 염료(dye)로 구성되어 있다[7].

상대전극은 주로 I_3^- 의 환원과정 속도를 높이기 위해서 전기화학적 촉매 역할을 하는 Pt를 코팅한다. Pt는 높은 전기전도도를 가지고 있으며 삼요오드(tri-iodide)에 대한 환원작용이 우수하고 다른 전기화학 분야에서도 폭넓게 사용되고 있다. 하지만 고가이며(2012. 현재 \$1402/oz), 염료에 의해 전극표면이 열화되고, 장시간 요오드 전해액에 접촉하는 경우 소량의 Pt가 산화에 의해 용해되어 PtI_4 또는 H_2PtCl_6 등의 요오드화물이 생성되어 촉매기능의 내구성이 떨어지는 단점이 보고되었다.[8, 9] 반면 Pd는 백금족 금속 중 가볍고 녹는점이 낮은 금속으로 전성과 연성이 좋고 상대적으로 Pt 보다 약 40%로 가격이 저렴하여(2012. 현재 \$576/oz) 백금의 대용으로 쓰일 수 있고, 이미 Pd가 Pt를 대신하여 자동차 배출가스 정화 촉매 분야, 화학 공정 촉매 분야, 석유화학 촉매 분야에 성공적으로 응용된 사례가 다수 보고되었다[10-12].

염료감응 태양전지용 전해질은 I_3^- 레독스 쌍을 포함하는 액체 또는 고체 상태의 물질이며, 전해질에 따라서 태양전지의 성능과 장기안정성에 영향을 받게 된다. 액체 전해질에서는 요오드 계의 I^- 이온의 소스와 I_2 를 용매에 녹여 생성시키는 I_3^- 와 같은 산화, 환원 종으로 구성되며, 용매로는 acetonitrile과 같은 고극성용매가 사용된다. 지금까지 보고되고 있는 염료감응 태양전지의 높은 광전환효율은 거의 대부분은 액체 전해질을 적용하여 얻어진 결과이며, 이러한 액체전해질은 이온전도도가 높고, 전극에 대한 전기화학적 안정성이 높아야 하며 휘발성이 낮아야 한다. 그러나 염료감응 태양전지 내에서 기존에 알려진 것 외의 물질을 채용할 경우 화학적 반응이 일어날 수 있는 문제가 남아있다.

본 연구에서는 90nm 두께의 Pd 증착을 위해 열증착기(thermal evaporator)를 사용하였다. 대표적인 PVD(physical vapor deposition)의 방법 중의 하나인 열증착법은 원재료를 가열하여 VLS(vapor-liquid-solid)과정을 거쳐 증착하는 방법으로 비교적 공정 변수가 간단하고 기존 스퍼터링(sputtering)에 대비하여 경제성이 우수하여 채택하였다.

또한 Pd 촉매층과 acetonitrile solution에 10 mM LiI, 1 mM I_2 , and 0.1 M $LiClO_4$ 로 구성되어 있는 전해질과의 반응을 확인하였으며, 촉매 안정성을 보기위해 셀을 제작한 후 1시간, 12시간 후의 촉매활동도와 효율을 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 열증착(thermal evaporation) 공정을 이용하여 Pd 박막을 90nm 두께를 목표로 유리 기판에 증착하였다. 열증착은 2개의 필라멘트(filament)를 이용하였으며, 압력 9.0×10^{-6} torr, 증착속도(deposition rate) 1A/sec. 조건으로 진행하였다. 상대전극에 Pd 박막 증착을 위해 99.99% Pd를 사용하고, 텅스텐 도가니(W crucible)를 이용하였다.

DSSC 소자의 작동전극 제작은 glass/FTO 기판에 나노산화물과의 흡착력 향상과 염료의 정공과의 결합을 억제하기 위해 스퍼코팅 방법으로 블로킹 층(blocking layer)인 TiO_2 막을 코팅하였다. 이 후 doctor blade 방법으로 TiO_2 산화물 페이스트(paste)를 코팅하여 두께 8 μ m의 TiO_2 필름을 만들고 0.5 mM cis-vis bis-ruthenium (II) bis-tetrabutylammonium(N719)을 흡착시켜 최종적으로 glass/FTO/blocking layer/ TiO_2 /dye 의 구조를 갖는 작동전극을 완성하였다. 위에서 제작한 작동전극과 Pd 상대전극을 접합시켜 실링한 후, 전해질(10 mM LiI + 1 mM I_2 + 0.1 M $LiClO_4$ in acetonitrile solution)을 주입하여 최종적으로 Fig. 1과 같이 glass/FTO/blocking layer/ TiO_2 /dye /electrolyte/Pd/glass의 수직단면을 가진 유효면적 0.45cm² DSSC 소자를 완성하였다[13].

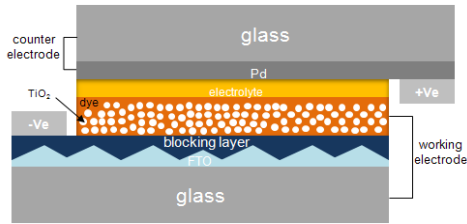
육안분석을 위해 매크로 사진기(Nikon사 coolpix4500)를 이용하였다. 또한 Pd과 전해질 반응의 표면확인을 위해 광학현미경을 이용해 100배율로 확대하여 관찰하였다.

FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM의 메인 챔버에 샘플을 장입하고 15kV 가속전압을 사용하여 관찰하였다.

C-V(cyclic voltammetry) 측정으로 촉매활동도(catalytic activity)를 확인하기 위해 세 가지 구성요소로 작동전극, 상대전극 그리고 기준전극(Ag/AgCl)를 이용하였고, C-V 곡선은 CHI660B 전기화학적인 측정 시스템(sweep condition : 100mVs⁻¹)을 이용하여 촉매활동도를 확인하였다.

I-V(current-voltage) 광특성 측정은 source measure unit (Keithley model 2400)를 이용하였다. 광원은 1000W Xe lamp를 사용하였으며 1 sun (100mW/cm²)조건으로 광전

효율(efficiency)을 분석하였다.

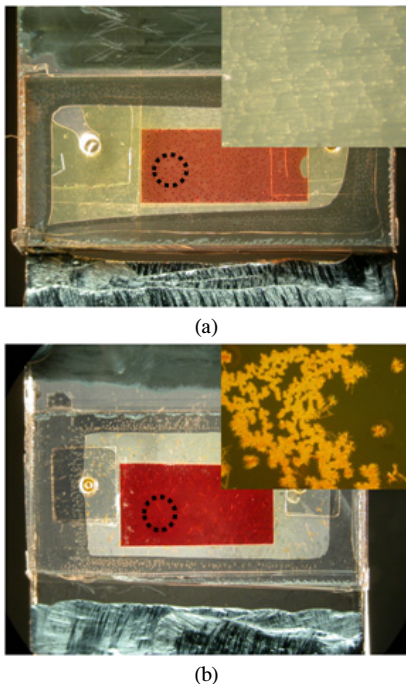


[Fig. 1] The illustration of the DSSC.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Pd와 전해질의 반응 전 후의 매크로 이미지이다. (a)의 좌측이미지는 전해질을 주입한 직후의 이미지로 Pd 상대전극이 변화 없이 그대로 유지되고 있으며, 좌측의 표시부를 확대한 우상단 이미지에서도 반응 없이 균일한 Pd 전극부의 표면을 확인하였다.

(b)의 경우는 시편 제작 후 12시간이 지난 후의 이미지이다. 좌측 이미지와 같이 육안으로도 Pd이 전해질과 반응하여 Pd 입자들이 박리한 것을 알 수 있었고, 좌측의 표시부를 확대한 우상단의 이미지는 전해질과 반응한 Pd 필름들이 막대 모양으로 응집하여 부유하는 것을 보였다.

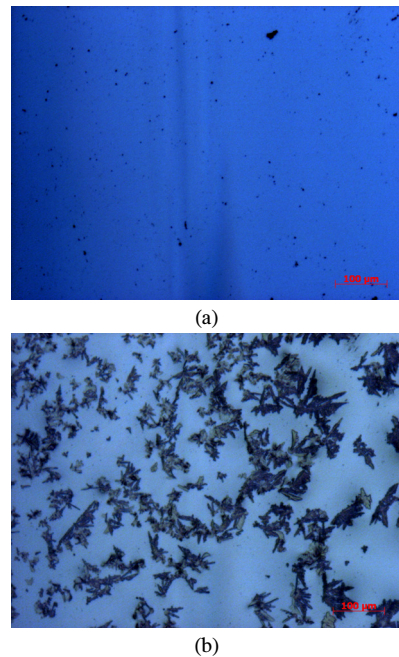


[Fig. 2] Macro-images of the DSSCs (a) as prepared, and (b) after 12 hours.

Fig. 3은 Pd와 전해질의 반응 전 후의 동일한 배율로 관찰한 광학이미지이다. (a)는 전해질과 반응하기 전의 Pd 박막의 이미지이다. 검은 불순물을 제외한 전면부에 코팅된 Pd의 균질한 박막 표면을 확인하였다. 또한 전해질과의 반응 안정성을 확인하기 위해 Pd 전극부를 전해질 용매인 acetonitrile 안에 침지시킨 경우에도 Pd 전극부에 아무런 반응이 일어나지 않고 (a)와 동일한 이미지를 보임을 확인하였다.

(b)의 경우 시편제작 후 12시간이 지난 후의 Pd와 전해질이 반응한 이미지로써 표면 전반부에 Pd이 벗겨지고 응집하여 막대 모양을 나타내는 것을 확인하였으며, 이는 앞서 보인 육안 분석과 일치하였다.

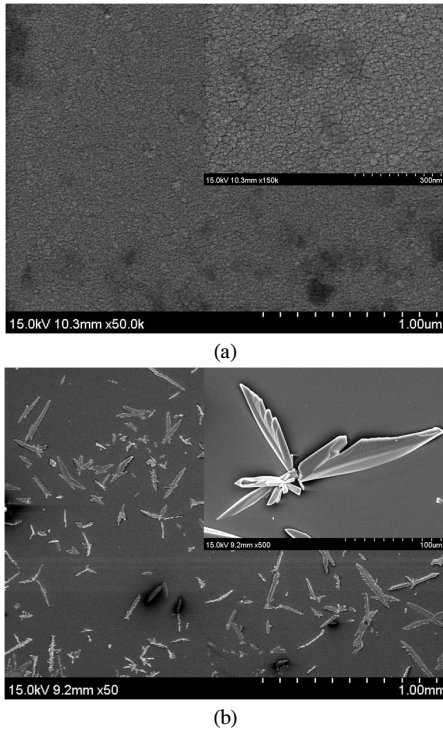
따라서 Pd의 경우 요오드계 전해질과 반응하여 벗겨지는 것을 확인하였으며, 이러한 반응은 전해질 용매인 acetonitrile과는 상관이 없이 요오드 성분과의 반응임을 확인하였다.



[Fig. 3] Optical microscopy images of Pd counter electrodes (a)as-prepared, and (b) after 12hours.

Fig. 4는 Pd와 전해질 반응 전 후의 FESEM 결과이다. (a)의 경우 전해질 첨가 전의 Pd 박막의 미세구조를 나타낸 것으로, 앞서 보인 광학현미경과 같이 검은 점의 불순물을 확인하였고, 그 외 표면 전반부에 증착된 Pd 박막을 확인하였다. 우상단에 확대된 그림에서는 전반적으로 크랙이 보여 불균일한 박막이 형성되었음을 확인하였다. 이는 열증착기로 증착을 하여 기판과 박막 간의 열팽창계

수 차이 때문에 나타난 것으로 판단하였다. (b)는 시편제작 12시간 이후 Pd와 전해질 반응 후의 미세구조를 나타낸 것으로 Pd가 막대 모양으로 형성된 것을 확인하였고, 위상단의 확대된 이미지에서 약 100 μm 크기의 막대모양으로 응집하는 것을 확인하였다.



[Fig. 4] FESEM images of Pd counter electrodes (a) as-prepared, and (b) after 12hours.

Fig. 5는 Pd와 전해질의 반응시간에 따른 C-V 결과이다. 비교를 위해 노윤영 등[14]이 보고한 FTO 기판 위에 스퍼터를 이용하여 증착한 Pd 90nm 전극의 C-V 측정 결과를 나타내었다.

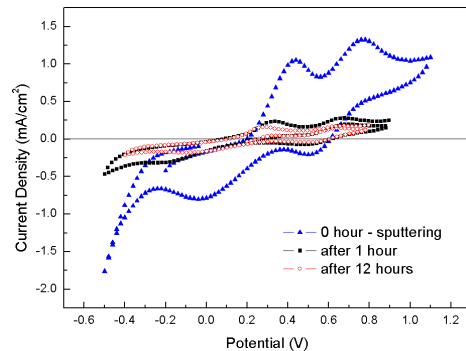
C-V에서 I_3^-/I^- 산화환원에 따라 두 가지 루프가 나타나는 것으로 잘 알려져 있다. 위상단의 루프들은 요오드화물(iodide)이 순차적으로 $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ 와 $2\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{e}^-$ 의 산화반응을 나타내고, 좌하단의 루프들은 요오드가 $3\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}_3^-$ 와 $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ 로의 환원반응이 일어나는 것을 나타낸다.

좌하단부의 전류밀도와 전압의 면적을 고려해 볼 때, 반응 12시간 후의 Pd의 촉매활동도는 반응 1시간 후보다 현저하게 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 시간이 지남에 따라 Pd와 전해질의 반응이 계속 진행되어 촉매활동도에도 영향을 미치는 것을 확인하였다.

한편 0 hour-sputtering은 유리기판 위의 증착된 Pd의 경우 전해질과 접촉한 순간 너무 빠르게 반응하여 열화되기 때문에 좀 더 효율적인 비교를 위해 노윤영 등[14]이 보고한 동일한 두께의 Pd가 스퍼터를 이용하여 FTO 기판에 증착된 상대전극으로 채용된 결과를 이용하였다. 이 FTO/Pd의 경우는 상대적으로 열화 속도가 느려 시편 제작 직후 측정이 가능하였기 때문이다.

따라서 Pd의 경우 상대전극으로 채택할만한 우수한 촉매기능을 가지고 있으나, 이를 채용하기 위해서는 기존 전해질과의 반응성을 고려하여 다른 전해질을 이용해야 함을 확인하였다.

즉, 기존에 DSSC의 상대전극 촉매층으로 가능하다고 보고된 Ru[15], Ir 등과 같은 백금족과는 달리, Pd는 요오드 전해질과 반응하여 열화된다는 특성을 고려해야 함을 확인하였다.



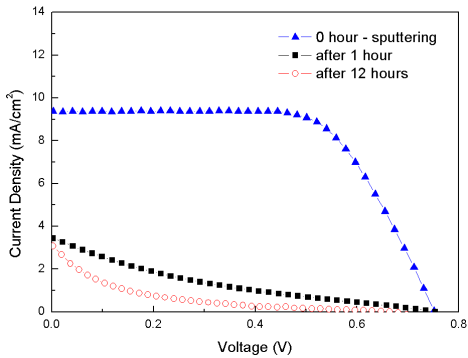
[Fig. 5] The C-V for the Pd counter electrode based on DSSC.

Fig. 6은 Pd와 전해질의 반응시간에 따른 I-V 결과이다. 열증착한 Pd의 경우, 반응 1시간 후(12시간 후)의 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), fill factor(FF) 그리고 에너지변환 효율은 각각 0.752(0.666), 3.58(3.16), 0.155(0.073), 0.34%(0.15%)를 나타내어 반응시간이 길어짐에 따라 J_{sc} , V_{oc} , FF가 감소하여 최종적으로 효율 또한 감소하는 것을 확인하였다.

한편 앞서 설명한 C-V 데이터에서 비교 기준으로 FTO기판 위에 스퍼터를 이용하여 Pd를 채용한 경우(0 hour-sputter)는 유리기판 시편의 경우 열화속도가 너무 빨라 측정이 불가하여 부득이 이 시료가 열증착법으로 제조한 Pd의 열화되기 전의 특성과 비슷한 정도라고 가정하여 그림에 같이 표현하였다. 이때의 V_{oc} , J_{sc} , FF는 각각 0.752, 9.37, 0.656의 특성을 보였고, 에너지변환 효율은 4.63 %로 나타남에 따라 전해질과 반응하여 열화된 열증착 Pd보다 전체적으로 매우 우수한 특성을 보였다

[14].

이는 앞서 보인 C-V 결과와 일치하였으며, 이러한 사실에 근거하여 염료감응 태양전지에 Pd를 채용하기 위해서는 기존 요오드계 전해질이 아닌 전해질을 채용하거나, 다른 기존 촉매와의 안정성이 입증된 촉매층을 채용해야 함을 확인하였다.



[Fig. 6] I-V characteristic of the Pd counter electrode based on DSSC.

4. 결론

염료감응형 태양전지의 촉매층으로 적용한 열증착된 나노급 Pd 박막은 시편제작 후부터 I/I_3^- 전해질과 반응하여 12시간 이후에는 완전히 기판과 박리되는 문제가 있음을 확대분석으로 확인하였다. 육안분석과 광학현미경 분석 결과 전해질을 주입한 직후의 Pd 상대전극은 변화 없이 그대로 유지되고 있었으며, 시편 제작 후 12시간이 지난 후에는 Pd 입자들이 박리되는 것을 확인하였다. FESEM으로 미세구조분석을 한 결과 전해질 첨가 전의 Pd박막은 표면 전반부에 생성된 크랙을 확인하였고, 시편 제작 12시간 이후에는 약 $100\mu\text{m}$ 크기의 막대모양으로 박리된 Pd를 확인하였다. C-V, I-V 분석 결과, 이러한 Pd층의 분해는 12시간까지의 시간이 지남에 따라 촉매활동도의 저하와 최종 광변환효율이 급격히 저하되었다. DSSC의 제조에는 이러한 Pd층의 특성저하를 고려하여 BiI_3^- 계의 전해질의 채택 또는 다른 백금계 촉매층의 채용이 필요하였다.

References

[1] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", Nature. 414, pp. 338, 2001.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/35104607>

[2] J. Chang, et al., "High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells", Nano Lett. 10, pp. 2609-2612, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl101322h>

[3] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", J. Photochem. Photobiol. A. 164, pp. 3-14, 2004.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>

[4] B. O'Regan, et al., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, 353, pp. 737, 1991.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>

[5] K. Jiang, et al., "Photovoltaics based on hybridization of effective dye-sensitized titanium oxide and hole-conductive polymer P3HT", Adv. Funct. Mater. 19, pp. 2481-2485, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900283>

[6] K. Kim, et al., "Improvement of electron transport by low-temperature chemically assisted sintering in dye-sensitized solar cell", J. of Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 204, pp. 144-147, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic0508371>

[7] M. Grätzel, "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells", Inorg. Chem. 44, pp. 6841-6851, 2005.

[8] E. Olsen, et al., "Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I_2^- ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 63, pp. 26-273, 2000.

[9] A. Kay, et al., "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 44, pp. 99-117, 1996.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00063-3](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248(96)00063-3)

[10] K. Kohler, et al., "Highly active palladium/activated carbon catalysts for heck reactions: correlation of activity, catalyst properties, and Pd leaching", Chem. Eur. J. 8, pp. 622, 2002.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1522-3765\(20020201\)8:3<622::AID-CHEM622>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/1522-3765(20020201)8:3<622::AID-CHEM622>3.0.CO;2-0)

[11] L. X. Yin, et al., "Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts", Chem. Rev. 107, pp. 133-173, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr0505674>

[12] D. Balachari, et al., "Efficient synthesis of 5-aryl-2-vinylfurans by palladium catalyzed cross-coupling strategies", Tetrahedron Lett. 40, pp. 4769-4773, 1999.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)00817-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00817-5)

- [13] G. W. Lee, et al., "Evaluation on over photocurrents measured from unmasked dye-sensitized solar cells", Solar Energy, 84, pp. 418-425, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2009.12.012>
- [14] Y. Y. Noh, et al., "Property of palladium counter electrode for dye sensitized solar cells", J. Kor. Inst. Met. & Mater. in pressed, 2012.
- [15] J. J. Han, et al., "Effect of the Thickness of the Ru-coating on a Counter Electrode on the Performance of a Dye-sensitized Solar Cell", J. Kor. Inst. Met. & Mater. in pressed, 2012.
-

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학박사)
- 1996년 3월 : NTT 기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU 기술팀
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

태양전지, 반도체재료, 자성재료, 주얼리 소재

노 윤 영(Yun-Young Noh)

[정회원]



- 2011년 2월 : 충남대학교 재료공학과 (공학사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석·박사 통합과정

<관심분야>

태양전지