

염료감응태양전지의 Au/Pt 이중 촉매층의 전해질과의 반응에 따른 열화

노윤영¹, 송오성^{*}

¹서울시립대학교 신소재공학과

Degradation of a nano-thick Au/Pt bilayered catalytic layer with an electrolyte in dye sensitized solar cells

Yunyoung Noh¹, Ohsung Song^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

요약 염료감응형 태양전지 상대전극부에 Au/Pt 이중 촉매층 적용에 따른 전해질과의 반응안정성 확인과 에너지변환효율 변화를 확인하기 위해 0.45cm² 면적을 가진 glass/FTO/blocking layer/TiO₂/dye/electrolyte/50nm Pt/50nm Au/glass 구조의 소자를 준비하였다. 비교를 위해 평탄한 유리기판 위에 증착된 100nm 두께의 Pt 상대전극을 채용한 소자도 동일한 방법으로 확인하였다. 솔라 시뮬레이터와 퍼텐쇼 스텝을 통해 단락전류밀도, 개방전압, 필팩터, 에너지변환효율의 광전기적 특성을 확인하였다. Au/Pt 이중층과 전해질의 반응을 확인하기 위해 광학현미경을 통해 전해질 주입 후 0~25분 후 이중층의 미세구조를 확인하였다. 광전기적 특성 분석 결과, 평탄한 유리기판 위의 단일층 Pt의 에너지변환효율은 4.60%를 나타내고 시간 의존성이 없었다. 반면, Au/Pt의 경우 전해질 주입 직 후, 5분 후, 25분 후의 에너지 변환 효율이 각각 5.28%, 3.64%, 2.09%로 시간이 지남에 따라 감소하였다. 광학현미경 분석을 통하여, 전해질 주입 직 후, 5분 후, 25분 후의 부식면적이 각각 0, 21.92, 34.06%로 Au와 전해질이 반응하여 부식되는 것을 확인하였고, 이를 통해 Au/Pt가 전기적으로 시간이 지남에 따라 촉매활성도와 효율이 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 염료감응태양전지에 Au/Pt 촉매는 단기적으로는 기존 Pt only보다 우수하였으나 장기적으로는 전해질과의 안정성이 미흡함을 확인하였다.

Abstract A 0.45 cm² DSSC device with a glass/FTO/blocking layer/TiO₂/N719(dye)/electrolyte/50 nm-Pt/50 nm-Au/FTO/glass was prepared to examine the stability of the Au/Pt bilayered counter electrode (CE) with electrolyte and the energy conversion efficiency (ECE) of dye-sensitized solar cells (DSSCs). For comparison, a 100 nm-thick Pt only CE DSSC was also prepared using the same method. The photovoltaic properties, such as the short circuit current density (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), and ECE, were checked using a solar simulator and potentiostat with time after assembling the DSSC. The microstructure of the Au/Pt bilayer was examined by optical microscopy after 0~25 minutes. The ECE of the Pt only CE-employed DSSC was 4.60 %, which did not show time dependence. On the other hand, for the Au/Pt CE DSSC, the ECEs after 0, 5 and 15 minutes were 5.28 %, 3.64 % and 2.09 %, respectively. The corrosion areas of the Au/Pt CE determined by optical microscopy after 0, 5, and 25 minutes were 0, 21.92 and 34.06 %. These results confirmed that the ECE and catalytic activity of Au/Pt CE decreased drastically with time. Therefore, a Au/Pt CE-employed DSSC may be superior to the Pt only CE-employed one immediately after integration of the device, but it would degrade drastically with time.

Key Words : Solar cells, Sputtering, Optical properties, Solar simulator, Bilayer

이 논문은 2013년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었음.

*Corresponding Author : Ohsung Song(University of Seoul)

Tel: +82-2-6490-2410 email: songos@uos.ac.kr

Received February 25, 2014 Revised (1st April 22, 2014 2nd May 20, 2014) Accepted June 12, 2014

1. 서론

작동전극, 상대전극, 전해질, 염료 등으로 구성되어 있는 염료감응형 태양전지의 광변환 에너지 효율을 높이기 위해 각 구성요소를 개선하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-6]. 특히 상대전극부의 개선을 위해 Pt 촉매재료의 표면적을 증가시키거나 Pt 하부에 저저항 금속을 도입하여 전체 유효저항을 감소시키거나 Pt 하부에 일반 금속들을 도입하여 Pt층에 스트레인을 발생시켜 효율을 증가시키는 등의 연구가 이루어지고 있다.

상대전극부의 비표면적을 증가시키기 위해 노윤영 등[7]은 FTO 기판을 직접 레이저로 식각하여 비표면적을 늘려 Ru를 채용한 상대전극의 유효 표면적이 평판형 유리기판에 비해 188% 증가하면서 3.32%의 최종 효율이 나타남을 보고하였으며, 노윤영 등[8]은 500 nm beads / 100 nm ZnO / 34 nm Ru 전극의 상대전극 적용을 통해 비표면적을 늘려 전자이동을 활발하게 하고 계면저항을 줄여 2.91 % 효율을 나타남을 보고하였다.

또한 상대전극부의 유효저항을 감소시키기 위해 노윤영 등[9]은 저항이 $2.65 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 로 작은 Al를 비저항이 $10.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 인 Pt 하부에 도입함으로써 전체적인 전극 자체의 유효저항을 감소시키고 촉매기능을 향상시켜 기존 Pt가 4.60%의 효율을 나타내는 것에 비해 5.36%의 효율을 나타내었다고 보고한 바 있다.

한편, Pt 하부에 일반 금속들을 도입하여 Pt층에 스트레인을 발생시켜 효율을 증가시키기 위해 노윤영 등[10]은 W를 Pt 하부에 도입하여 이에 따른 Pt층의 -6.21×10^{-3} 의 압축 스트레인 효과가 발생하여 촉매활성도가 증가되어 단일 Pt의 경우 4.60% 효율을 나타내는 것에 비해 6.54%의 효율을 나타내었다고 보고하였다.

본 연구에서는 Pt보다 저항이 작으면서도 내식성이 우수한 Au를 하지층으로 채용하여 효율을 높이고자 하였다.

그러나, 이러한 염료감응 태양전지용 상대전극부의 촉매재료는 I_3^- 레독스 쌍을 포함하는 전해질과의 안정성을 고려해야 하며, 이러한 안정성은 나노급 Pt층 하부의 하지층도 태양전지의 효율에 직접적인 영향을 주게 된다.

서영준 등[11]은 벌크이종접합 폴리머 태양전지에서 Ag층이 시간이 지남에 따라 PEDOT:PSS와 반응하여 열화된다고 보고한 바 있으며, 노윤영 등[12]은 Pd 촉매층과 아세트나이트릴 용액에 10mM LiI, 1mM I_2 , and 0.1M

$LiClO_4$ 로 구성되어 있는 전해질과의 반응을 확인하기 위해 셀을 제작한 후 1시간, 12시간 후의 촉매활동도와 효율을 비교한 결과 시간이 지남에 따라 Pd가 전해질과 반응하여 심각하게 열화가 되는 현상을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 TCO가 없는 평탄한 유리기판 위에 50 nm-Au/50 nm-Pt 층을 상대전극으로 채용하고 요오드계 전해질과의 반응을 확인하여 촉매 안정성을 확인하기 위해 소자를 제작한 후 0~25분 후의 효율을 확인하고 이에 대한 현상에 대해 확인하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 염료감응형 태양전지 소자의 Au/Pt 상대전극 이층에 따른 광전기적 특성 평가와 전해질과의 반응 안정성을 확인하기 위해 평탄한 유리기판 전면에 RF 스피터(MHS-1800, 300W, 13.56MHz)를 이용하여 Au를 상대전극에 50 nm를 증착하였다. 그리고 그 위에 Pt를 50 nm를 증착하였다. 상대전극에 Au 그리고 Pt 박막 증착을 위한 타겟으로는 각각 99.99 % Au 그리고 99.99 % Pt를 사용하고, 반응기체는 40 ml Ar를 사용하여 상온에서 66.5 pa 공정 압력으로 박막을 생성시켰다. 비교를 위해 평탄한 유리기판 위에 100 nm 두께의 Pt를 동일한 공정으로 증착하였다.

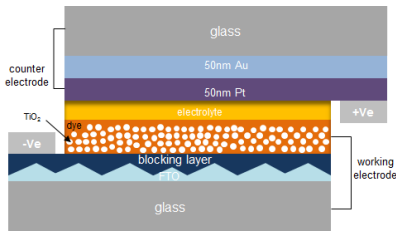
작동전극 제작은 스핀코팅(spin coating) 방법으로 블록킹층(blocking layer)을 코팅한 후, 닥터블레이드(doctor blade) 방법으로 20 nm 입도를 가진 TiO_2 산화물 페이스트(Dyesol DSL 18NR-T of 10)를 코팅 후 500 °C, 30 분간 열처리하여 TiO_2 필름을 만들었다. 이 후 0.5 mM cis-vis bis-ruthenium (II) bis-tetrabutylammonium(N719)을 흡착시켜 최종적으로 Fig. 1의 하단부와 같이 glass/FTO/blocking layer/ TiO_2 의 구조를 갖는 작동전극을 완성하였다.

위에서 제작한 Au/Pt, Au, Pt 상대전극을 작동전극부와 고정클립으로 고정한 후, 전해질을 주입하여 최종적으로 Fig. 1과 같이 glass/FTO/blocking layer/ TiO_2 /dye/electrolyte/50nm Pt/50 nm Au/glass의 수직단면을 가진 유효면적 0.45 cm^2 DSSC 소자를 완성하였다.

전해질 주입 후 0, 10, 20, 25분 후의 소자의 광전기적 특성 확인을 위해 시간별로 솔라시뮬레이터(PEC-L11, P eccell)와 퍼텐쇼스탯(Iviumstat, Ivium)을 이용하여 I-V

(current-voltage)를 측정하였다. 이때 광원은 100 W 제논 램프를 사용하여, 1 sun(100 mW/cm²) 조건으로 분석하였다. I-V 분석은 단락전류밀도(short circuit current density), 개방전압(open circuit voltage), 필팩터(fill factor), 에너지 변환 효율(energy conversion efficiency)을 함께 확인하였다.

전해질 주입 후 0~25분 후의 소자의 광학현미경 분석을 위해 매크로 사진기(Nikon사 coolpix 4500)를 이용하였다. 이때 상대전극부의 Au/Pt층의 부식정도를 확인하기 위해 전해질 주입부의 이미지로부터 1.28 cm² 면적을 기준으로 시간에 따른 부식면적을 포토샵을 이용하여 컨트라스트 조절 후에 명암차이로 부식면적을 확인한 후, 전체면적 1.28 cm² 대비부식면적을 확정하여 %로 정량화 하였다.



[Fig. 1] The illustration of the DSSC.

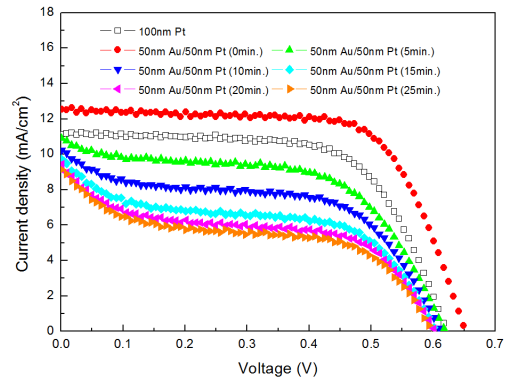
3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Au/Pt 이중층 상대전극과 전해질의 0~25분 후의 반응시간에 따른 소자의 IV 결과이다. 비교를 위해 100nm-Pt 상대전극을 채용한 소자의 IV 측정 결과를 나타내었다. 전해질 주입 직후 Au/Pt 이중 상대전극이 도입된 소자의 경우 Pt만이 채용된 경우에 비해 단락전류 밀도가 크고 전압 증가에 따른 전류밀도의 값이 대체로 큰 특징이 있었다. 이는 glass/50 nm-Au/50 nm-Pt의 경우 Pt하부에 Au의 도입으로 Pt층에 압축스트레인이 걸리고 전체 유효저항이 감소하여 상대전극부의 촉매활성이 향상된 것으로 판단하였으며, 노윤영 등[13]이 Pt하부에 저저항 금속인 Cu의 도입으로 Cu/Pt 이중층 상대전극의 전체 저항을 감소시켜 촉매활성을 증가시켰다는 보고와 일치하였다. 또한 노윤영 등[14]이 Pt 하부에 Au의 도입으로 Pt층이 -5.51×10^{-3} 의 압축스트레인 효과가 발생

하여 촉매활성을 증가시켰다는 보고와 일치하였다. 이러한 스트레인에 의한 촉매기능 향상은 촉매물질이 스트레인을 받는 경우 d 밴드 구조에 영향을 미쳐 전자 밀도가 커지게 되어 촉매 향상 효과가 나타난다는 보고와 잘 일치하였다[15].

그러나 그래프에 나타난 바와 같이 전해질 주입 후 시간이 지남에 따라 glass/50 nm-Au/50 nm-Pt가 채용된 소자의 경우 전압 증가에 따른 전류밀도의 값이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 Au/Pt 이중층 상대전극과 전해질이 반응하여 열화되기 때문에 나타나는 현상으로 판단되었다. 결국 이러한 전류밀도의 감소가 최종 효율 감소에 가장 직접적인 영향을 미치고 있음을 보였다.

한편, 개방전압의 경우 상대전극보다는 작동전극부의 전해질의 산화-환원 준위과 TiO₂ 전극의 페르미준위에 영향을 받는 요소로서 본 실험에서는 동일한 작동전극을 채용하였으므로 오차범위에서 차이가 나는 것을 확인하였다. 그러나 전해질 주입 직후 소자의 경우 개방전압이 증가하는 것을 확인하였는데, 개방전압의 경우 앞서 설명한 바와 같이 동일한 작동전극을 채용하였으므로 변화가 없어야 하나 전해질 주입 후 상대전극부와 전해질과의 급격한 반응에 따른 작동전극부의 계면저항이 증가하여 개방전압이 증가하는 현상으로 판단되었다.



[Fig. 2] Current-voltage (I-V) characteristic of Au/Pt CE employed DSSCs with time.

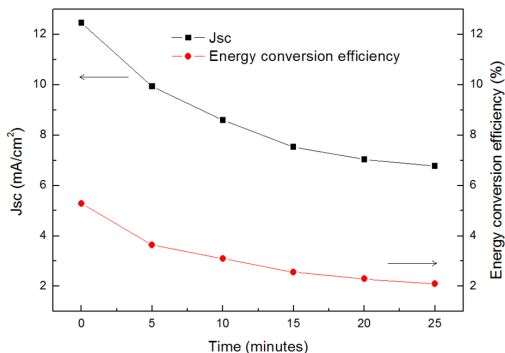
Fig. 3은 앞서 Fig. 2에서 판단한 단락전류밀도와 효율 결과를 시간에 따라 비교하여 나타내었다. Pt 하부에 Au를 채용한 glass/50 nm-Au/50 nm-Pt의 단락전류밀도의 경우는, 전해질 주입 직후, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분 후

에 각각 12.45, 9.93, 8.59, 7.53, 7.03, 6.77 mA/cm²를 나타내었다. 즉, 전해질 주입 후 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 것을 확인하였으며, 전해질 주입 후 5분 후에는 감소폭이 큰 것을 확인하였다.

단락전류밀도의 영향을 미치는 요인에는 상대전극의 촉매층, 전해질, TiO₂ 입자에 흡착된 염료의 양, TiO₂ 입자간의 접합성, TiO₂ 내에 결합구조 등이 있는데[16], 본 연구에서의 단락전류밀도의 감소는 상대전극부 촉매층의 열화와 작동전극의 열화 두 가지 원인인 것으로 판단하였다.

먼저 상대전극부의 열화는, Au/Pt 촉매층은 전해질 주입 후 시간이 지남에 따라 Au층의 입계를 따라 부식이 생성되고, 하지층인 Au가 전해질과 반응하여 없어진다면 Pt가 나노사이프로 탈락되어 전해액에 부유됨에 따라 상대전극 촉매층의 유효면적이 작게되어 결국 촉매층과 전해질간의 계면저항이 증가하여 단락전류밀도가 감소된다. 두 번째로 작동전극의 열화 기구는, Au/Pt 이중층과 전해질이 반응함에 따라 Au가 전해액에 용해하면서 전해액 자체 저항이 증가되어 TiO₂와 전해액간의 저항이 커지면서 결국 단락전류밀도의 감소에 영향을 미치게 된다.

한편 에너지변환효율은 전해질 주입 직후, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분 후에 각각 5.28, 3.64, 3.10, 2.56, 2.29, 2.09 %를 나타내었다. 이는 단락전류밀도의 그래프개형과 비슷하게 나타났으며, 결국 단락전류밀도의 감소로 인해 에너지변환효율이 감소하는 것을 확인하였다.



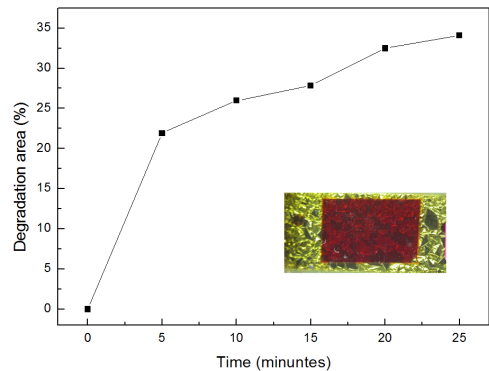
[Fig. 3] Jsc and Energy conversion efficiency change of the Au/Pt CE employed DSSCs with time.

Fig. 4에는 glass/50 nm-Au/50 nm-Pt 이중층 상대전

극과 전해질의 0~25분 후의 반응시간에 따른 열화면적을 앞서 실험방법부에 나타낸 바와 같이 Fig. 4의 우하단 이미지의 열화 영역을 확인하여 그래프로 나타내었다. 전해질 주입 직후, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분 후의 열화면적은 각각 0, 21.92, 25.98, 27.82, 32.46, 34.06 %를 나타내었다.

전해질을 주입직 후 5분까지 급격한 열화를 보이다가 이후에는 선형적으로 조금씩 열화된 면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 앞서 보인 IV결과에서 전해질 주입 후 시간이 지남에 따라 5분까지 급격하게 효율이 감소하고 이후에도 조금씩 효율이 감소하는 현상이 Au/Pt 이중층이 전해질과 반응하여 열화되어 나타나는 것임을 보이는 직접적인 원인이라고 판단할 수 있었다.



[Fig. 4] Degradation area of counter electrode after injecting electrolyte of Au/Pt with time.

4. 결론

염료감응형 태양전지 상대전극에 50 nm-Au/50 nm-Pt 이중전극과 전해질과의 반응 안정성을 확인하였다. 제한한 50 nm Au/50 nm Pt 상대전극을 채용한 염료감응형 태양전지에 전해질 주입 직후에는 효율 5.28 %를 나타내어, 평판형 100 nm Pt 단일층 경우의 효율 4.60 % 보다 우수한 효율을 나타내었다. 하지만 Au/Pt 상대전극을 채용한 염료감응형 태양전지는 전해질 주입 후 시간이 경과함에 따라 5분 후와 25분 후의 효율은 각각 3.64 %, 2.09 %를 나타내어 시간이 지남에 따라 급격히 감소하였

다. 이러한 에너지변환 효율의 감소는 전해질 주입 후 시간이 지남에 따라 Au/Pt층이 전해질과 반응하여 부식되며 열화되어 나타나는 것이었다. Au/Pt 촉매층을 채용한 염료감응형 태양전지는 단기적으로 기존 단일층 Pt보다 우수하였으나 장기적으로는 전해질과의 안정성이 미흡함을 확인하여, 이러한 Au/Pt 촉매층을 도입하기 위해서는 다른 전해질을 채용할 필요가 있었다.

References

- [1] M. Grätzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells", *Inorg. Chem.* 44, pp. 6841-6851, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic0508371>
- [2] Y. Ooyama, Y. Harima, "Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Org. Chem.* 18, pp. 2903-2934, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200900236>
- [3] B. O'Reagan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* 353, pp. 737-740, 1991. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>
- [4] M. Adachi, Y. Murata, J. T. Kao, J. T. Jiu, M. Sakamoto, F. M. Wang, "Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO₂ nanowires made by the oriented attachment mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* 126, pp. 14943-14949, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja048068s>
- [5] S. Ngamsinlapasathian, S. Sakulkaemaruethai, S. Pavasutree, A. Kitiyanan, T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 164, pp. 145-151, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.11.016>
- [6] K. J. Hwang, W. G. Shim, S. H. Jung, S. J. Yoo, J. W. Lee, "Analysis of Adsorption Properties of N719 Dye Molecules on Nanoporous TiO₂ Surface for Dye-Sensitized Solar Cell", *Applied Surface Science* 17(15), pp. 5428-5433, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.128>
- [7] Y. Noh, K. Yoo, M. J. Ko, O. Song, "Dye-Sensitized Solar Cells Employing Laser Patterned Counter Electrodes", *Korean J. Met. Mater.* 51(3), pp. 239-243, 2013.
- [8] Y. Noh, O. Song, "Dye-Sensitized Solar Cells for Ruthenium Counter Electrodes Employing Polystyrene Beads and ZnO", *Korean J. Met. Mater.* 51(12), pp. 901-905, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2013.51.12.901>
- [9] Y. Noh, O. Song, "Properties of the Nano-Thick Al/Pt or Ti/Pt Bilayered Catalytic Layer Used in Dye Sensitized Solar Cells", *Korean J. Met. Mater.* 52(1), pp. 61-65, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.1.061>
- [10] Y. Noh, O. Song, "Properties of the nano-thick Pt/W bilayered catalytic layer employed dye sensitized solar cells", *Electron. Mater. Lett.* 10(3), pp. 627-630, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13391-013-3257-1>
- [11] Y. J. Suh, S. Y. Park, T.H. Lee, W. S. Chung, K. K. Kim, M. J. Kim, "TEM Study of Stability of Inverted Photovoltaic (PV) Cells", *Microscopy and Microanalysis* 16, pp. 1378-1379, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927610062057>
- [12] Y. Noh, O. Song, "Degradation of the Pd catalytic layer electrolyte in dye sensitized solar cells", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society* 14(4), pp. 2037-2042, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.4.2037>
- [13] Y. Noh, O. Song, "Properties of The Cu/Pt Bilayered Counter Electrode Employed Dye Sensitized Solar Cells", *Korean J. Met. Mater.* in press, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.3.237>
- [14] Y. Noh, O. Song, "Properties of an Au/Pt Bilayered Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cells", *Electron. Mater. Lett.* in press, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13391-013-3043-0>
- [15] M. Mavrikakis, B. Hammer, "Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces", J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 81, pp. 2819-2822, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2819>
- [16] L. Andrade, J. Sousa, H. A. Ribeiro, A. Mendes, "Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions", *Solar Energy* 85, pp. 781-793, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.014>

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)

[준회원]



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

<관심분야>

태양전지, 박막재료