

Polypyrrole을 이용한 Photoelectrochemical Cell의 광전기화학적 특성에 관한 연구

이원필·오준식*·박영우†

서울대 물리학과

(1994년 11월 14일 접수)

The Photoelectrochemical Characteristics of a Photoelectrochemical Cell Using Polypyrrole

W. P. Lee, J. S. Oh*, and Y. W. Park†

Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742

(Received November 14, 1994)

요약: 무기반도체인 n-type Si위에 전기화학적 방법으로 백금과 유기고분자인 p-type polypyrrole을 차례로 증합시킴으로써 n-Si | Pt | Polypyrrole 이중접합을 형성하였다. 0.4 M KI + 0.02 M I₂ + 0.5 M KCl 수용액에서 n-Si | Pt | Polypyrrole 이중접합을 작업전극으로, 백금판을 보조전극으로 하여 photoelectrochemical cell(PEC)을 형성하고 이에 대한 정류 효과, 광전지효과, 그리고 시간에 따른 안정성을 조사하였다. 광전지효과 실험결과, short circuit전류 밀도는 2.9 mA/cm², open circuit전압은 320mV로 측정되었고 이로부터 fill factor는 0.30, 출력 효율은 0.46%로 계산되었다. 동일한 수용액에서 형성된 n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt 이나 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC와 비교하였을 때 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC가 시간에 대해 상대적으로 더 안정된 결과를 보여주었다.

Abstract: A photoelectrochemical cell (PEC) was made by depositing platinum and polypyrrole film electrochemically in sequence on an n-Si substrate. The photoelectrochemical generation of thin polypyrrole films on the Si surface was performed with a tungsten-halogen lamp. The photovoltaic effect under illumination of 60 mW/cm² tungsten-halogen light, and the rectification effect of the dark current as well as the long-term stability were investigated in n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC with an iodine/triiodide electrolyte.

The maximum short circuit current density was 2.9 mA/cm², and the maximum open circuit voltage was 320 mV. The calculated power conversion efficiency was 0.46% and the corresponding fill factor was 0.30. Comparing with the n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt or the n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC, the n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC showed better long-term stability as a solar cell.

Keywords: photoelectrochemical cell, polypyrrole, photovoltaic effect, rectification effect.

* 현근무처: 삼성전판(주)

서 론

GaAs, InP, Si, Ge 등을 사용하는 기존의 상업적인 태양전지는 높은 에너지 변환 효율을 보이나 복잡한 제조공정을 거쳐야 한다. 이러한 점을 개선하기 위한 방법의 하나로서 photoelectrochemical cell (PEC)에 관한 연구가 수행되어 왔다.¹ 그런데 Si 또는 GaAs 같이 band gap 이 작은 반도체를 PEC 의 전극으로 사용한 경우 쉽게 photo-corrosion을 일으킨다는 단점이 있다. 때문에 PEC 내의 반도체/용액 사이의 계면상태를 안정시키는 방법이 연구되어 왔다. 예를 들면 반도체위에 얇은 금속막을 입히는 방법,² band gap이 큰 반도체를 사용하는 방법,³ 수용액이 아닌 다른 용매를 사용하는 방법,⁴ molten salts를 사용하는 방법,⁵ 전기화학적으로 반도체위에 전도성고분자를 얇게 입히는 방법^{6~8} 등을 들 수 있다.

본 논문에서는 이 여러가지 방법중의 하나인 전기화학적으로 n-type Si위에 백금막을 아주 얇게 입힌 뒤 전도성고분자인 polypyrrole(PPy)을 중합시켜 이를 작업전극으로 사용하는 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC를 제작하고⁹ 이에 대한 장류효과와 광전지효과를 조사하였다. 또한, n-Si 만을 또는 n-Si | (Pt)전극을 작업전극으로 사용한 PEC를 제작하여 그 성능을 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC와 비교하여 보았다.

Polypyrrole의 구조 및 특성. PPy는 화학적으로¹⁰ 또는 전기화학적으로¹¹ 산화된 상태로 중합될 수 있으며 특히 전기화학적인 방법은 상대적으로 간단하고 환원된 상태로 만들 수 있는 장점을 지니고 있다. 화학적으로 중합시키는 경우 보통 분말형태로 중합되지만 고체 또는 액체 표면에 중합시킴으로써 필름형태로도 중합될 수 있다. 그러나 이렇게 중합된 필름은 대부분 상태가 좋지 않고 전기전도도 역시 그리 높지 않다. Diaz등¹²이나 Street 등¹³이 전기화학적으로 중합한 PPy필름은 필름상태도 좋고 전기전도도도 40~100 S/cm 정도로 알

려져 있다.

PPy 가 주로 α' 탄소에 의한 결합으로 이루어져 있다는 사실은 전기화학적 중합시 탄소의 결합을 방해하면 중합이 되지 않는다는 점¹⁴ 에서 확인될 수 있다. PPy의 결정상태는 그리 좋지 않기 때문에 그 구조에 대한 연구가 XPS¹⁵와 같은 간접적 방법으로 이루어져 왔다. 한편이^{13C-NMR}이나 IR실험결과에 의하면 극히 일부는 탄소를 통하여 결합이 이루어져 PPy 사슬간의 crosslinking을 유발하는 것으로 알려져 있다.^{13, 16}

이 산화된 PPy는 앞에서 기술한 것과 같이 상온에서 $\sigma_{RT} \sim 10^2$ S/cm^{12, 13}의 최고 전기전도도를 지니는 것으로 알려져 있다. 또한 PPy의 conduction band와 valence band사이에 polaron이나 bipolaron에너지 상태가 존재한다는 것이 ESR 실험¹⁷에 의해 확인되었다.

실 험

전기화학적 중합방법. PPy를 전기 화학적으로 중합하기 위하여 3개 전극을 가진 전형적인 전기화학 cell을 사용하였다. 즉 작업전극으로는 n-Si 전극을, 기준 전극으로는 SCE (saturated calomel-electrode)를, 보조 전극으로는 백금판을 사용하여 3극 cell을 구성하였다. n-Si 전극은 1~20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 비저항을 갖는 0.5mm 두께의 (100)

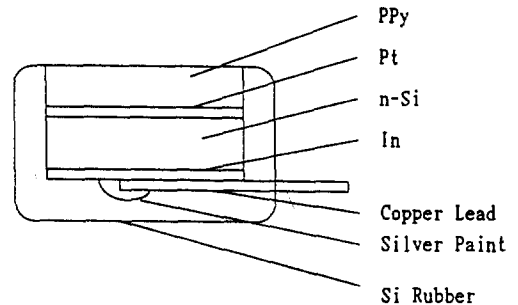


Fig. 1. n-Si | (Pt) | PPy 이중접합의 구조.

방향 단결정 웨이퍼를 사용하였고 반응표면 면적은 0.15-0.20 cm²이었다. 균일한 PPy필름을 얻기 위해 PPy중합 전에 n-Si 전극표면을 0.01M (NH₄)₂ PtCl₆ + 0.1M LiClO₄ 수용액에서 기준전극 Ag/AgCl에 대해 -0.7 volt로 약 5초간 전위를 걸어줌으로써 작업전극인 n-Si위에 백금막을 얇게 입혔다.¹⁸ 이때 형성된 백금막은 두께가 1~2 nm정도이고 균일한 박막형태라기 보다는 일종의 섬(island)구조의 형태인 것으로 알려져 있다.¹⁸ 이렇게 만들어진 n-Si(Pt)전극을 다시 작업전극으로 하여 acetonitrile용매에 0.1M pyrrole+0.1M tetrabutylammonium tetrafluoroborate를 녹인 용액에서 60mW/cm²의 텅스텐 할로젠 빛을 비추면서 전기화학적으로 PPy를 얇게 중합한 결과 Fig.1과 같은 n-Si | (Pt) | PPy 이종접합이 만들어졌다.

시료준비 및 특성측정. 깨끗한 n-Si표면을 얻기 위하여 트라이클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올 순으로 (100)방향의 n-Si단결정 웨이퍼를 세척하였다. 백금막 형성시 작업직전에 다시 46% HF 수용액에서 약 10초간 에칭하고 증류수, 메탄올 순으로 세척한 다음 앞서 기술한 방법으로 n-Si위에 백금막을 얇게 입혔다. n-Si반응 표면 뒷면은 백금막 형성 작업과 같은 방법으로 에칭, 세척한 다음 인듐(indium)을 진공 증착시켰다. 이를 질소 가스속에서 350-400℃로 1분간 열처리 (annealing)함으로써 ohmic contact¹⁹을 형성하였고 silver페인트로 구리선을 고정시켰다. 반응표면 이외의 부분이 용액 속에서 반응하는 것을 방지하기 위해 Si 고무로 n-Si 전극 뒷면을 봉하였다. Pyrrole의 정제는 수산화나트륨으로 건조시킨 다음 감압증류시킴으로써 이루어졌다.²⁰ 감압증류할 때, 불순물을 제거하기 위하여 나트륨을 첨가하였다. 0.4M KI + 0.02M I₂ + 0.5M KCl 수용액에서 n-Si | (Pt) | PPy 이종접합을 작업전극으로, 백금관을 보조전극으로 하여 PEC를 만들고 이 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 정류효과와 광전지효과를 측정하였다. 먼저 빛이 차단된 상태

에서 정방향 전압과 역방향 전압을 각각 가했을때 흐르는 전류 밀도를 측정함으로써 정류효과를 조사하였다. 광전지효과는 60 mW/cm²의 텅스텐 할로젠 빛을 비추었을때 PEC에 흐르는 광전류 밀도를 PEC 양단에 광전류를 억제시키는 방향으로 전압 (suppression voltage)을 가하면서 측정하였다. 텅스텐 할로젠 빛은 순수한 증류수로 이루어진 물 필터를 통과시켰다. PPy 박막의 효과를 조사하기 위하여 자체제작한 n-Si | (Pt)을 작업전극으로 하여 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC를 만들고 이에 대한 정류효과와 광전지효과를 같은 방법으로 측정하였다. n-Si위에 백금막을 입히는 작업과 PPy 중합작업은 AMEL model 563-Potentiostat와 BAS CV-1B, MFE 815A X-Y recorder를 사용하여 이루어졌고 정류효과와 광전지효과는 Lambda model LPD - 421A - FM Power Source와 Hewlett Packard 3465A Digital Multimeter를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

전기화학적으로 PPy를 중합할 때 cyclic voltammetry를 조사한 결과 PPy가 중합되기 시작하는

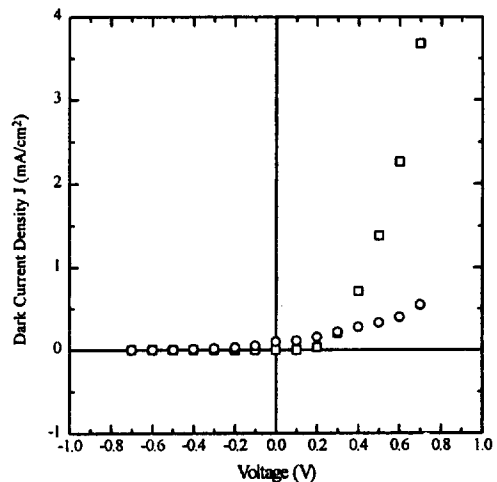


Fig. 2. n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC (□)와 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC (○)의 정류효과 비교.

전압이 기준전극 SCE에 대해 약 +0.65volt 정도임을 알 수 있다. PPy 박막의 두께는 정확히 측정할 수 없었으나 증합시 흐르는 전류량을 측정하여 계산해보면 100~300 monolayer 정도가 형성되는 것으로 추정된다.⁶

Fig. 2는 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC와 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 정류효과를 측정된 것이다. 즉 빛을 차단한 상태에서 전압을 가했을 때 흐르는 전류를 측정하여 전류-전압 (I-V)곡선인데 정방향 전압과 역방향 전압에 대해 흐르는 전류의 크기로부터 명백한 정류효과가 있음을 알 수 있다. n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우, 낮은 전압(V = 0.40 volt 이하)에서는 정방향 전류밀도의 로그 값이 가해진 전압에 대하여 선형적으로 증가하고 있다. n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC에서 보이는 이같은 경향은 보통 고체상태의 반도체/금속 Schottky접합의 경우와 비슷하므로 Schottky 접합의 I-V 특성곡선식을 써서 V = 0.40 volt 이하의 영역에서 구한 diode quality factor n은 2.4로 계산되었고 이 값은 n = 1인 이상적인 diode의 경우와 많은 차이를 보이고 있다. 이는 generation recombination process²¹에 기인한 것으로 보인다. 한편 이 PEC는 I⁻, I₃⁻ 산화·환원 쌍이 존재하고 이온성 전도체인 수용액이 존재하는 전기화학적 산화·환원계로서 단순히 Schottky접합과는 다른 점이 있다. 그런데 전기화학적 산화·환원 반응속도에 따른 전류의 크기도 전압의 지수함수임²²을 생각할 때 PEC 양단간의 전위차에 따라 log J가 선형적으로 증가함은 쉽게 이해될 수 있다. 역방향 전압을 가하여 주었을 때에는 Fig. 2에서 보듯이 leakage 전류가 아주 느리게 증가하였고 정방향 전류보다 1/10내지는 1/100정도의 값을 가짐을 알 수 있다. PPy 박막의 효과를 조사하기 위하여 자체제작한 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 정류효과 측정결과도 Fig. 2에서 비교하였다. Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 경우 n-

Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC에 비하여 정류효과가 떨어진다는 것을 알 수 있다. 이처럼 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC가 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC보다 정류효과가 더 좋은 것은 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우 백금막위에 얇게 입혀진 PPy 박막이 space filling 효과를 주고 그 결과 반도체의 광산화 효과나 반도체 표면의 전해질 용액 침투정도가 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우에 비해 줄어들기 때문으로 추정된다.⁹

태양전지의 가능성을 조사하기 위해 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 광전지효과를 측정하였다. Fig. 3은 시간에 따른 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 광전지효과 측정결과이다. n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 제조 직후와 12시간후의 open circuit 전압은 각각 320mV, 280mV, short circuit 전류밀도는 각각 2.9mA/cm², 2.1mA/cm², fill factor는 0.30, 0.20로 측정되어 출력효율은 각각 0.46, 0.20%로 계산되었다. 이때 fill factor (FF)와 출력효율은 다음과 같은 관계식에 의해 계산되었다.²¹

$$\text{출력효율} = I_m V_m / P_m = FF I_L V_{oc} / P_m \quad (1)$$

여기서 I_m 과 V_m 은 광전지효과 특성을 나타내는 그림에서 maximum power rectangular를 보이는 값이고 P_m 은 비취진 입력 power, $I_L = I_{sc}$ (short circuit 전류), V_{oc} 는 open circuit 전압이다. 한편, n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC, n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 및 n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 시간에 따른 short circuit 전류밀도 변화를 측정해 보았다. n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 경우, 측정 시작시의 short circuit 전류밀도는 5.8mA/cm² 로서 상당히 높은 값을 보여주나 photodegradation에 의해 1분안에 광전지효과가 사라지는 것으로 측정

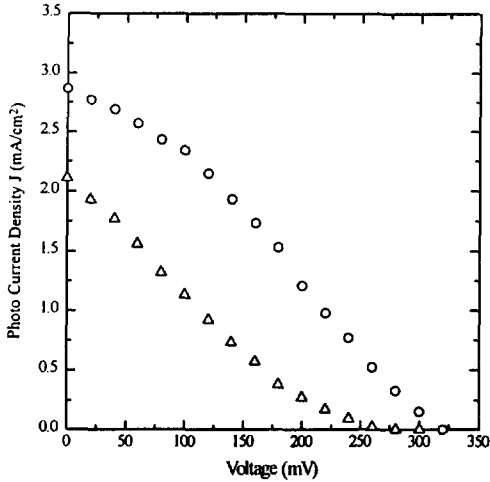


Fig. 3. 시간에 따른 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 광전압 효과 : 제조 직후(○)와 12시간후(△)의 비교.

측정되었고 n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC의 경우, 측정 시작시 9.0mA/cm²의 높은 값을 보여주나 12시간후에는 초기값의 1/9정도로 떨어지고 36시간후면 태양전지로서의 기능을 상실하는 것으로 조사되었다. 반면에 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우에는 측정 시작시 2.9mA/cm² 정도의 상대적으로 낮은 short circuit 전류밀도를 보이나 Fig. 3에서와 같이 12시간후에도 초기값의 약 2/3정도인 2.1mA/cm²의 short circuit 전류밀도를 보여 태양전지로서의 기능이 상대적으로 안정한 것을 알 수 있다. 실제로 시간에 따른 short circuit 전류밀도를 측정해본 결과 약 60시간후에도 2.0mA/cm²의 short circuit 전류밀도값을 유지하고 있었다. n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우 용액과 n-Si 사이에 Schottky diode와 비슷한 접합이 형성되어 측정 시작시 상당히 큰 short circuit 전류밀도를 측정할 수 있었다고 추정되지만 광전류에 의해 수용액 안에서 형성된 부도체 SiO₂층이 형성되고 이에 의해 photodegradation이 일어나 결국 수분 내에 광전지효과가 사라진다고 추측된다. PPy의 전기전도도가 높기 때문에 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻

(aq) | Pt PEC 경우 PPy가 단순히 용액으로부터의 보호기능뿐만 아니라 PPy의 space filling factor도 좋기 때문에 n-Si(Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우 다른 경우보다 용액으로부터 훨씬 더 나은 상태로 n-Si를 보호한다고 추측된다. 이로 인해 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC 경우 태양전지의 기능이 좀 더 오랫동안 유지되는 것으로 해석할 수 있다. 하지만 본 실험에서 구한 출력효율 최고값 0.46%는 이미 T. Skotheim 등⁹에 의해 보고된 값 5.5%의 1/12 정도이다. 이는 n-Si표면처리, 백금막 형성작업 등의 최적화가 이루어지지 않아 PPy박막에 의한 n-Si 표면의 space filling 효과가 완전하지 않았기 때문인 것으로 추정된다. 실제로 실험 초기에는 short circuit 전류밀도가 현재값의 1/10정도밖에 되지 않았으나, 수십차례 실험을 반복한 결과 현재값에 이르게 되었다. 따라서 앞으로 n-Si 표면처리, 백금막 형성작업의 최적화 연구, 전기화학 cell의 구조 개선을 통하여 전해질 용액이 빛을 흡수하는 정도를 줄이는 문제 등에 관하여 좀더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

결 론

전기 화학적인 방법으로 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC을 제작한 뒤 이 PEC의 정류 효과와 광전지효과를 측정하였고, 또한 시간에 따른 안정성을 조사하였다. Short circuit 전류밀도는 최대 2.9mA/cm², open circuit 전압은 최대 320mV 정도의 값을 보여 주었고 이로부터 계산된 출력효율은 0.46% 이고 fill factor는 0.30이었다. n-Si | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt, n-Si | (Pt) | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC와 비교하였을 때 n-Si | (Pt) | PPy | I⁻(aq), I₃⁻(aq) | Pt PEC가 좀 더 오랫동안 태양전지로서의 안정성을 유지하고 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 서울대학교 발전기금 대

우학술연구비에 의한 것임을 밝히고 아울러 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1 (1980).
2. Y. Nakato, T. Ohnishi, and H. Tsubomura, *Chem. Lett.*, 883 (1975).
3. S. Wagner and J. Shay, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 446 (1977).
4. K. Nakatani and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 783 (1977).
5. P. Singh, R. Singh, K. Rajeshwar, and J. DuBow, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1145 (1981).
6. J. Skotheim, I. Lundsrtom, and J. Prejza, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1625 (1981).
7. F. Garnier and G. Horowitz, *Synth. Met.*, **18**, 693 (1987).
8. R. Noufi, D. Tench, and L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2310(1980).
9. T. Skotheim, L. G. Petterson, O. Ingnas, and I. Lundstrom, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1737 (1982).
10. G. P. Gardini, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **15**, 67 (1973).
11. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, and J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **1**, 329 (1980).
12. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comn.*, 635 (1979).
13. G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, P. Pflunger, J. C. Scott, and G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 253 (1982).
14. A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa, and M. Salmon, *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 181 (1981).
15. P. Pfluger and G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, **80**, 544 (1984).
16. T. C. Clarke, J. C. Scott, and G. B. Street, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 313(1983).
17. P. Pflunger, M. T. Krounbi, G. B. Street, and G. Weiser, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3212 (1983).
18. G. Horowitz and F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 634 (1985).
19. A. A. Lakhani, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1888 (1984).
20. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and Dawn R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., p. 406, Pergamon Press, 1980.
21. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., 1981.
22. P. T. Kissinger, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Eds. by P. T. Kissinger and W. R. Heineman, p. 36, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1984.