

전기화학형 광전변환 셀의 고효율 전해질 제작에 관한 실험적 고찰

논 문

60-1-15

Experimental Investigation on High Efficient Electrolytes of Electrochemical Photovoltaic Cells

김 두 환* · 한 치 환** · 성 열 문†

(Doo-Hwan Kim · Chi-Hwan Han · Youl-Moon Sung)

Abstract - In this work, an optimum condition of electrolytes preparation for photovoltaic cells application was investigated experimentally in terms of impedance and conversion efficiency of the cells. 3-methoxypropionitrile and redox pairs with LiI and I₂ were used as stable solvents for fabrication of electrolyte. Efficiency comparison of the prepared cells carried out for various additives and ionic liquids. From the results, there was an optimum concentration (about 0.3 M) of ionic liquids for efficient cell fabrication. For case of electrolyte using single DMAp additive, the maximum conversion efficiency of the cell was 6.4% (V_{oc} : 0.78V, J_{sc} : 14.4 mA/cm², ff: 0.57). For case of electrolyte using both DMAp and CEMim additives, the maximum conversion efficiency of the cell was 7.2% (V_{oc} : 0.79V, J_{sc} : 16 mA/cm², ff: 0.57). From the result of electrochemical impedance measurement, both Z₁ and Z₃ values of binary additives-based cell decreased compared to those of single additive-based. This is due to the decreased in internal and charge transfer resistivities of the cells.

Key Words : Electrochemical photovoltaic cells, Dye-sensitized solar cell, Electrolyte, Photovoltaic, Oxidation, Reduction

1. 서 론

염료 감응 태양전지(Dye-sensitized solar cells, DSCs)와 같은 전기화학형 광전변환 소자는 나노기술과 광전변환 기술이 융합된 초저가, 고효율이면서 반투명성에 Flexible한 이점은 살릴 수 있어 전 세계적으로 관심이 집중되고 있다 [1, 2]. 현재 10% 이상의 변환효율이 보고되고 있고[3], 변환효율 향상과 더불어 내구성 향상, 고체형 전해질이나 겔형 전해질 등, 상업화를 지향하는 연구결과들이 매년 보고되고 있다[4, 5]. 최근에는 ITO-PET 필름 위에 TiO₂를 소결시킨 필름형 염료 태양전지와 모듈에 이르기 까지 시작품들도 선보이고 있다[6]. 더욱이 염료 태양전지는 기존의 pn접합형 태양전지와는 달리, 광 에너지를 일단 화학 에너지로 변환시킨 다음에 전기 에너지로 변화시키는 독특한 반응 기구를 지니고 있어서 2차 전지와의 일체형 구조 또한 가능하다는 장점이 있다[7]. 상용화의 관점에서 염료 태양전지의 당면과제들을 요약하면 다음과 같다. 첫째, 나노입자 산화물의 입자크기, 형상, 결정성, 표면 상태를 조절하는 기술 개발과 둘째, 전자 교환능력이 탁월해야하고 장기 안정성도 뛰어나야 한다. 셋째, 빛과 열 안정성이 확보되며 나노 산화물 반도체 표면과 견고한 화학적인 결합을 가지고 넓은 파장의 빛을

흡수할 수 있는 염료의 개발이 요구되며, 넷째, 고체형 염료 태양전지 구현을 위한 고분자 전해질의 개발도 필수적이다. 그동안의 염료 태양전지 연구는 주로 루테늄(Ru)계 염료와 이산화티타늄(TiO₂, 등의 산화물 반도체를 대상으로 하는 효율 향상의 관점에서 소자의 구조개선 측면과 새로운 물질 개발이라는 두 가지의 큰 틀에서 진행되어 왔으며, 현재 단위 셀의 효율은 A.M. 1그동 조건에서 최고 11%대에 달하고 있다[3]. 그러나 상용화 단계로 진입하기 위해서는 아직도 많은 개선이 요구되고 있다. 특히 염료와 산화물 반도체 외에도 전해질의 최적 조건을 구하는 것은 셀 내의 전하전달 및 반응효율을 향상시키는 측면에서 매우 중요한 당면과제 중 하나이다. 염료 태양전지의 초기 연구단계에서는 수용성 전해액이 주로 사용되었으나[8], Ru계 염료가 수용성이며 알카리 측에서 용해, 석출되는 문제가 있어서, 유기용매 계를 사용하여 효율을 개선하는 방향으로 연구가 진전되고 있다. 유기용매로서는 높은 효율을 얻을 수 있는 니트릴(Nitrile)계가 주로 사용되고 있는 추세이다[9, 10]. 니트릴계의 전해액에 카본(Carvone)산을 첨가하는 것에 의해 전류-전압 특성의 안정성이 향상되어 단락전류가 증가하고, 개방전압이 감소하며[11], 피리미딘(Pyrimidine)을 첨가하면 개방전압과 변환효율이 큰 폭으로 향상되지만, 단락전류가 감소한다는 연구보고도 있다[12]. 최근들어 첨가제에 의한 전해질의 성능 개선과 전극과의 친화성을 유도하는 방식들이 시도되고 있지만, 셀 효율의 측면에서 최적의 전해질 제작 조건에 대해서는 체계적으로 조사된 사례가 거의 없다.

본 연구에서는 염료 태양전지의 효율향상을 위한 최적의 전해질 조건을 구하고자, 다양한 재질의 전해질 성분을 제작하여 이를 기반으로 제작된 셀의 광전변환 효율과 임피던스 특성을 비교 조사하였다. 전해질 제작에 도입된 용매는 그

* 정회원 : 경성대학교 전기공학과 특별연구원 · 공박

** 정회원 : 한국에너지기술연구원 태양광연구단 책임연구원 ·
공박

† 교신저자, 정회원 : 경성대학교 전기공학과 부교수 · 공박

E-mail : ymsung@ks.ac.kr

접수일자 : 2010년 10월 26일

최종완료 : 2010년 11월 25일

동안의 선행연구에서 안정성이 비교적 높은 것으로 알려진 3-methoxypropionitrile을 사용하였고, 산화/환원 쌍으로는 LiI와 I₂를 도입하였다. 전해질 재료로써 다양한 첨가제와 이온성 액체를 도입하였고, 각각의 전해질에 대해 염료 분자(Ru계)가 화학적으로 흡착된 나노 입자 다공질 구조의 TiO₂ 산화물 반도체를 동작전극으로 하는 염료 태양전지를 제작한 후, 임피던스 및 광전변환 특성을 중심으로 셀 효율이 최대로 되는 최적의 전해질 조건을 고찰하였다.

2. 실험방법

그림 1은 염료 태양전지의 구조 및 에너지 준위를 나타낸다. 그림 1에서 알 수 있듯이, 염료 태양전지는 투명전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO) 유리, 염료가 흡착된 나노 다공질 구조의 TiO₂, 전해질, 백금촉매가 도포된 TCO 구조의 상대전극으로 구성되어 있다. 염료 태양전지의 전해질은 아래 식(1)에 나타낸 Iodine의 산화환원체(Redox Couple)가 주로 사용되고 있다.



전해질은 대체로 산화/환원 쌍, 이온성 액체, 첨가제와 이를 녹일 수 있는 용매로 구성된다. 산화/환원체(Redox couple)를 형성해주기 위해서는 요오드(I₂)와 요오드 음이온을 포함하는 염을 같이 넣어주고, 이온성 액체는 주로 이미다졸(Imidazole)계를 사용하며, 첨가제는 피리дин(Pyridine)계를 사용하고, 용매는 주로 니트릴(Nitrile)계가 사용된다. 현재 Iodine의 산화 환원체를 사용하면 모든 면에서 만족되는 것은 아니고, 계속해서 새로운 전해질의 개발이 요구된다. 전해질과 용매에 요구되는 성질을 요약하면 다음과 같다.

- ① 음이온과 양이온의 상호작용이 거의 없다.
- ② 유전율이 높다. (용매)
- ③ 전해질은 잘 용해시키지만, 색소는 용해되지 않는다.
- ④ 점도가 낮다.
- ⑤ 화학적으로나 열적으로 안정하다.

염료 태양전지에서 개방 전압 V_{oc}는 이론적으로 TiO₂의 페르미레벨과 전해액 내의 산화/환원 쌍의 산화/환원 전위 차에 의해서 결정되며 약 0.9V 정도이다. 하지만 실제적으로 0.7~0.8V에서 개방전압이 나오는데, 이는 전해질 내의 이온 전도도, 첨가제의 TiO₂ 흡착에 의한 페르미레벨 상승, 전해질과 전극간의 접촉저항 등 매우 복잡한 과정에 의해서 결정된다.

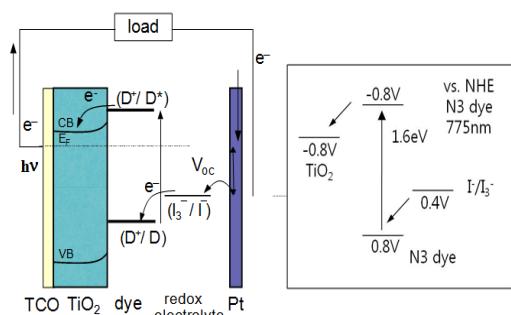


그림 1 셀 구조 및 에너지 준위

Fig. 1 Cell structure and energy band.

본 실험에서는 다양한 조성의 전해질을 제조하고 이를 염료 태양전지의 전해질로써 적용하여 그 성능을 측정 비교하였다. 셀 효율은 광전변환효율과 임피던스를 측정, 평가하였으며, 측정을 위해 Solar simulator (XES-301S)와 Impedance meter (PSM 1700)을 사용하였다. 본 실험에서 제작된 다양한 구조의 첨가제들의 사양에 대해서는 표 1에 정리하여 나타내었고, 전해질 조성은 표 2에 나타내었다. 첨가제는 TiO₂의 표면에 흡착되어 전자를 줄 수 있는 구조의 시약들로 선정하여 대부분의 구조에 비 공유 전자쌍을 가진 질소 원자가 포함되어 있다. E1-E4의 전해질은 전해질 내의 이온성 액체의 농도를 최적화하기 위하여 선정된 전해질이며, E5-E11은 전해질 내에 단일 종류의 첨가제를 적용하였을 경우의 효율변화를 알아보기 위한 전해질의 선정에 해당한다. 그리고 E12-E17은 전해질 내에 두 종류의 첨가제를 적용하였을 경우의 효율변화를 조사하기 위해 선정된 전해질이다. 첨가제의 농도는 선행 실험을 통해 가장 좋은 결과를 보인 0.5 M로 고정하였다.

표 1 전해질에 적용된 다양한 구조의 첨가제들

Table 1 Electrolyte additives with various chemical structures.

Additives (abbreviation)	Chemical structure
1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII)	
2,4-diaminopyrimidine(DApm)	
2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine(ADMpm)	
2-amino-1-methylbenzimidazole (AMBim)	
4-bromo-3-methylpyrazole(BMpz)	
2-(dimethylamino)-pyridine(DMAp)	
4-tert-butylpyridine(TBp)	
5-Chloro-1-ethyl-2-methylimidazolium (CEMim)	

표 2 다양한 조성의 전해질

Table 2 Electrolytes with various compositions.

#No.	Solvent	Redox couple	Ionic liquid / additive(s)
E1	EC and GBL	0.1M LiI + 0.05M I ₂	0.1M DMPII
E2	2	2	0.2M DMPII
E3	2	2	0.3M DMPII
E4	2	2	0.4M DMPII
E5	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DApm
E6	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M ADMpm
E7	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M AMBim
E8	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M BMpz
E9	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DMAp
E10	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M TBp
E11	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M CEMim
E12	2	2	0.3M DMPII + 0.5M DMAp+0.5MDApm
E13	2	2	0.3M DMPII + 0.5M DMAp+0.5MADMpm
E14	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DMAp + 0.5 M AMBim
E15	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DMAp+0.5MBMpz
E16	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DMAp+0.5MTBp
E17	2	2	0.3M DMPII + 0.5 M DMAp+0.5CEMim

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 실험에 사용된 전해질 용매들의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 각각의 용매들이 염료 태양전지용 재료로써 적용되기 위해서는 가시 광 영역에서 흡수파장이 없어야 한다. 그림에서 알 수 있듯이 대부분의 용매는 300 nm이상의 파장에서 흡수 피크를 가지지 않는 것으로 나타나 염료 태양전지에 적용이 가능할 것으로 판단되나, Valeronitrile의 경우, 300 nm 이상의 파장에서 흡수 피크를 가지고 있어서 태양전지에의 적용이 곤란함을 확인할 수 있었다.

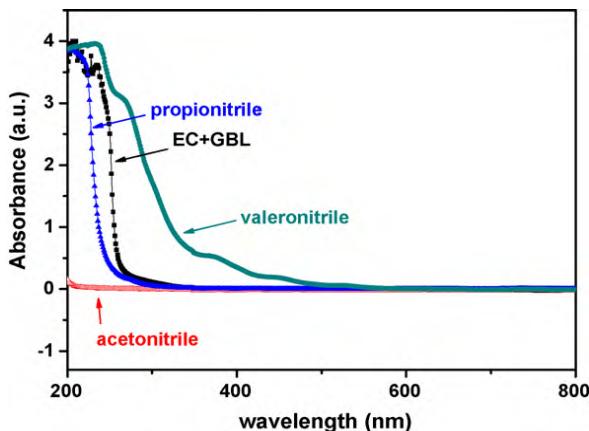


그림 2 전해질 용매들의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼
Fig. 2 UV-visible absorption spectrum of various solvents

이온성 액체로써 주로 사용되고 있는 물질인 Dimethylpropyl imidazolium iodide (DMPII)의 농도를 변화시키면서 셀에 적용하였을 경우의 효율 변화를 조사하였다. 그 결과, 0.3 M 농도 조건에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 즉, 0.3 M을

기준으로 제작된 셀의 광전변환 효율이 최대로 되며, 그 이하나 그 이상의 범위에서는 효율이 저하되는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 이온성 액체의 농도가 기준치보다 낮을 경우 산화/환원 쌍의 이온 전도도가 낮아지며, 이온성 액체의 농도가 기준치보다 높을 경우 산화/환원 쌍의 전하전달을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

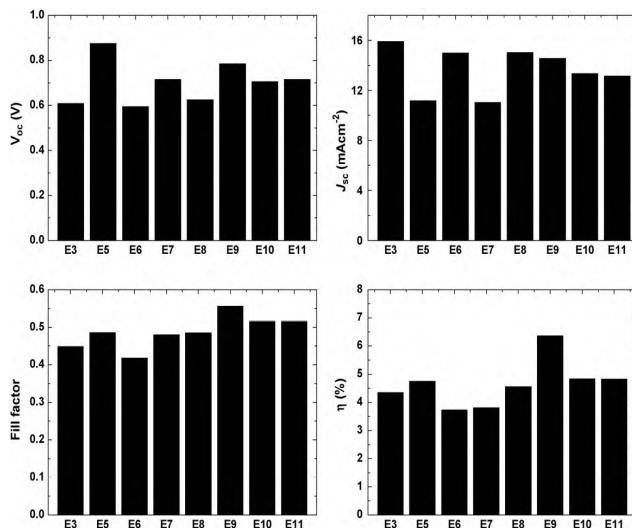


그림 3 E3-E11 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성

Fig. 3 Photovoltaic properties of DSCs samples prepared with E3-E11 electrolytes

그림 3은 단일 종의 첨가제를 넣은 E5-E11 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성을 조사한 실험 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 E9 전해질의 효율이 6.4%(V_{oc} : 0.78 V, J_{sc} : 14.4 mA/cm^2 , ff: 0.57)로서 상대적으로

높게 나타났다. E9 전해질의 첨가제는 DMAp로 그 구조는 표 1에 나타내었듯이 피리딘의 알파 위치에 2차 아민이 붙어 있는 구조이다.

한편, 단일 종의 첨가제를 넣은 전해질에 다시 첨가제를 추가로 주입할 경우 광전변환 효율이 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 그림 4는 그에 대한 실험결과로서 E12-E17 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성을 나타낸다. 실험을 위해 그림 3에서 가장 좋은 특성을 보였던 DMAp를 기본 첨가제로 사용하고 다시 다른 첨가제들을 추가로 넣어 제작된 전해질을 대상으로 셀의 광전변환 특성을 조사하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이 E17 전해질의 경우 가장 좋은 광전변환 효율인 7.2%(V_{oc} : 0.79V, J_{sc} : 16 mA/cm², ff: 0.57)를 나타내었다. E17 전해질에 사용된 첨가제는 DMAp에 CEMim을 추가로 첨가한 것이다.

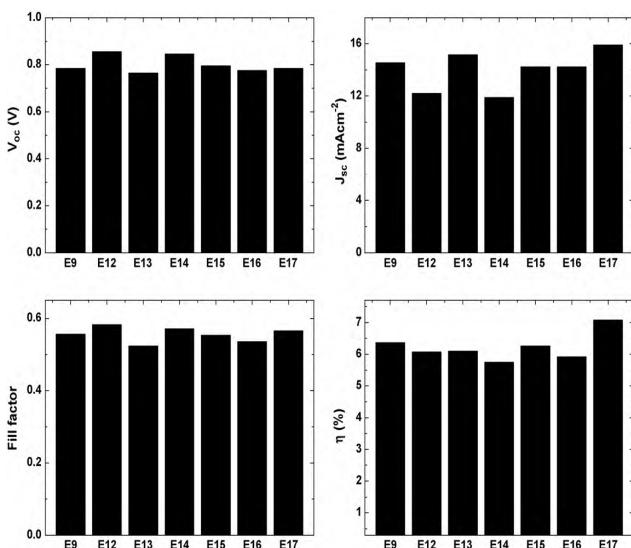


그림 4 E12 - E17 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성

Fig. 4 Photovoltaic properties of DSCs samples with E12-E17 electrolytes.

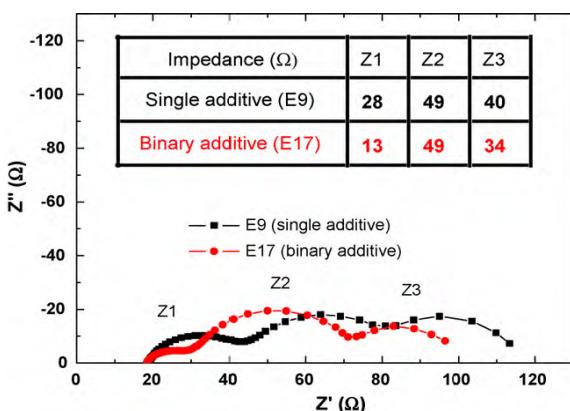


그림 5 단일 종의 첨가제를 넣은 전해질과 두 종류의 첨가제를 넣은 전해질의 임피던스 특성 비교

Fig. 5 Comparison of the impedance properties of the cells with single and binary additives electrolytes.

그림 5에서는 단일 종의 첨가제를 넣은 전해질과 두 종류의 첨가제를 넣은 전해질을 적용하여 제작된 셀의 전기화학적 임피던스 특성을 비교한 결과를 나타내었다. 여기서 Z₁은 상대전극의 전자이동에 관한 임피던스, Z₂는 TiO₂/염료/전해질 사이의 임피던스, Z₃는 전해질 내의 산화/환원 반응에 의한 임피던스이다. 그림에서 알 수 있듯이 두 가지 첨가제를 적용할 경우 전기화학적 임피던스 스펙트럼의 반원의 크기가 전체적으로 줄어드는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 두 종류의 첨가제를 적용할 경우 단일 종만을 사용하였을 경우보다 전해질 내부 저항 및 전극과 전해질 간의 전자 전달이 용이해 진다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 염료 태양전지용 전해질 제작의 최적 조건에 대하여 실험적으로 고찰하였다. 전해질 제작에 있어서, 용매는 안정성이 높은 3-methoxypropionitrile를 기반으로 하였고, LiI와 I₂를 산화/환원 쌍으로써 사용하였다. 다양한 첨가제와 이온성 액체를 대상으로 제작된 셀의 임피던스 특성과 광전변환 효율을 비교 실험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 이온성 액체는 0.3 M의 농도에서 가장 좋은 효율을 나타내었다.
- 2) 단일 첨가제를 사용한 경우, DMAp를 첨가한 전해질이 6.4% (V_{oc} : 0.78V, J_{sc} : 14.4 mA/cm², ff: 0.57)의 높은 효율을 나타내었다.
- 3) 두 종류를 첨가제를 사용할 경우, DMAp와 CEMim을 조합한 전해질이 가장 좋은 효율인 7.2%(V_{oc} : 0.79V, J_{sc} : 16 mA/cm², ff: 0.57)를 나타내었다.
- 4) 단일 종과 두 종류의 첨가제를 각각 사용한 셀의 전기화학적 임피던스 특성을 비교한 결과, 두 종류의 첨가제를 사용할 경우가 단일 종만을 사용할 경우보다 전해질의 내부저항 및 전극과 전해질 간의 전자전달이 용이해짐을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다.(No.2010-0013541).

참 고 문 헌

- [1] Michael GratzelL, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Col. 8, issue 1, pp. 171-185, 2000.
- [2] Jong-Hyun Heo et al., "Fabrication of Titanium-Doped Indium Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cells Application Using Reactive RF Magnetron Sputter Method, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 37, No. 8, pp.1586-1592, 2009.
- [3] Michael Gratzel, "Review: Dye-sensitized solar cells",

- Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews 4, pp. 145–153, 2003.
- [4] 허종현, 성열문, “나노 다공질 구조의 이산화티타늄 박막 제작과 광전변환 특성 고찰”, 전기학회논문지, 58권, 2호, pp. 322–326, 2009.
- [5] 팽성환, 김두환, 박민우, 성열문, “티타늄 메쉬 전극구조를 이용한 염료 태양전지 제작”, Trans. KIEE, Vol 58, No 12, pp.2436–2440, 2009.
- [6] Seigo Ito et. al., "High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode", Chem. Commun., No. 38, pp. 4004–4006, 2006.
- [7] Hiroki Nagai and Hiroshi Segawa, "Energy-Storable Dye-Sensitized Solar Cell With a Polypyrrole Electrode", Chemical Communication, Vol. 8, pp. 974–975, 2004.
- [8] P. Liska, N. Vlachopoulos, P. Comte, M. Graetzel, "cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible", J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, No. 11, pp. 3686–3687, 1988.
- [9] B. O'Regan, L. Moser, M. Anderson, M. Graetzel, "Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation", J. Phys. Chem, Vol.94, No. 35, pp. 8720–8726, 1990.
- [10] S. Y. Huang, G. Schlichthoerl, A.J. Nozik, M. Graetzel, A.J. Frank, "Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells", Vol. 101, No. 14, pp. 2576–2585, 1997.
- [11] T.-S. Kang et al., "Enhanced stability of photocurrent-voltage curves in Ru(II)-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes with carboxylic acids", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 147, No. 8, pp. 3049–3053, 2000.
- [12] H. Kusama, H. Arakawa, "Influence of pyrimidine additives in electrolytic solution on dye-sensitized solar cell performance", Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, Vol. 160, pp. 171–179, 2003.

저자 소개



김 두 환 (金斗煥)

1961년 4월 13일생. 1988. 2 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1993. 2 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998. 2 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(박). 1998~2002년 남해대학교 전기공학과 조교수. 2002~2004년 (주)펄스텍 펄스 파워시스템 개발팀장. 현재 경성대학교 전기공학과 에너지 재료 및 응용 연구실 특별연구원.

E-mail : kdh4066@paran.com



한 치 환 (韓治煥)

1994년 고려대 화학과 졸업. 1996년 고려대 화학과 졸업(석사). 2001년 고려대 화학과 졸업(박사). 2002년~2003년 프랑스 보르도 1대학(박사후과정). 2003년~현재 한국에너지기술연구원 태양광연구단 책임연구원.

E-mail : hanchi@kier.re.kr



성 열 문 (成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2. 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2. 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996. 8. 동대학교 대학원 졸업(박). 1998. 7. 일본 Kyushu 대학 Post-doc. 연구원. 1999. 7. Kyushu 대학 조수. 2006. 2. Miyazaki 대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기공학과 부교수. 관심분야: 광전변환 및 발광소자.

Tel : 051-663-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr