

# 염료감응 태양전지용 고안정성 전해질 기술

한치환 <한국에너지기술연구원 태양에너지연구단 책임연구원>

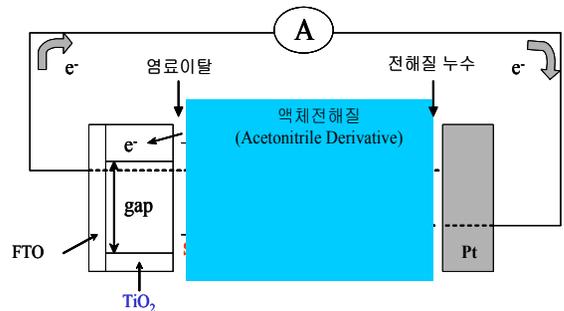
## 1 서 론

일 년에 태양으로부터 지구에 제공 되는 에너지는  $3 \times 10^{24}$  J로 현재 지구 전체의 에너지 소비량의 10,000배에 해당하며, 계산상으로 0.1%의 지구 표면을 10% 효율의 태양전지로 덮을 경우 현재의 에너지 소비를 충족시킬 수 있는 양으로 태양에너지의 효율적 이용을 위한 태양전지의 개발은 현재의 에너지 난과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 매우 중요한 기술이다.

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cell; DSSC)기술은 기존의 실리콘 타입 태양전지와 비교하였을 때 높은 가격경쟁력과 반투명 필름형태의 특장점 때문에 건물에 적용하여 전력생산을 하기가 용이하므로, 차세대 친환경 전력생산 시스템이 될 가능성이 높은 태양전지이다. DSSC기술은 1991년 스위스 Grätzel 교수연구그룹의 최초 개발 이후 양산화를 위한 연구개발이 진행되어 최근 영국의 G24에서 금속 전극형 DSSC를 양산하여 판매 중이며, 일본에서는 공공기관의 건물에 실증을 위한 적용테스트를 하고 있는 성숙된 기술이다.

DSSC 활성화의 관건은 높은 광변환 효율(Photon-to-current Conversion Efficiency)과 장기안정성(Long Term Stability)의 확보로 현재 효율향상에 대한 연구가 많이 진행되었으나, 상대적

으로 장기안정성 확보에 대한 연구가 미비하며, 장기안정성이 확보된다면 큰 시장을 형성하여, 국가의 에너지기술 확보 및 친환경 녹색성장에 기여할 수 있을 것으로 예상된다. 현재 많이 연구되고 있는 DSSC(FTO전극/나노TiO<sub>2</sub>/염료/전해질/상대전극)는 그림 1에서와 같이 액체전해질을 사용하는 기술로 전해액 pH변화에 의한 염료 이탈현상과 전해액 누수, 등의 문제점을 가지고 있으며, 80°C이상에서는 성능저하가 현격히 일어난다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 안정성 문제를 개선할 수 있는 겔형 전해질에 많은 관심이 집중되고 있으며, 몇몇 겔형 전해질의 경우 상용화에 근접한 기술이 개발되었다. 겔형 전해질은 크게 고분자 겔형 전해질과 나노겔형 전해질로 나뉘지는데, 고분자 겔형 전해질은 이미 리튬이온 전지에 적용되어 상용화에 성공한 경험이 있다.



S : 염료, S\* : 여기된 염료, I<sup>-</sup> : 전자주개

그림 1. 액체 전해질을 사용하는 염료감응 태양전지

본 논문에서는 겔형 전해질의 종류별 재료 및 성능에 대해서 알아보도록 하고, 특히 양산화가 유리한 형태의 UV 경화형 겔 전해질에 대한 연구결과를 논의 하겠다.

## 2. 고분자 겔형 전해질

유기용매와 이온성 액체 모두를 사용하는 액체전해질은 올리고머와 혼합된 후 경화되어 겔형 전해질을 형성할 수 있으며, 또한 중합된 고분자와 액체전해질을 혼합해서도 겔형 전해질을 형성할 수 있다. 이러한 유형의 고분자 겔형 전해질은 산화환원 매개체(거의 요오드화 이온/삼요오드화 이온쌍이 독점적임)가 포함되며, 전형적으로, 이들 준-고체 전해질은 호스트 액체 산화환원 전해질보다 약간 낮은 변환효율을 나타낸다. 이 효과의 가장 큰 원인은 아마도 준-고체 전해질 내 산화환원쌍 성분의 이동도가 제한되기 때문 일 것이다.

이미 많은 연구자들에 의해서 겔형 전해질에 대한 다양한 연구가 보고되었다. 폴리메틸히드로실록산으로 형성되는 망상 구조를 이용하여 유기 카르보네이트 혼합물을 겔화시켰더니 거의 3%에 이르는 효율이 나타났다고 보고되었고, 5wt% 폴리(비닐리덴플루오라이드-공-헥사플루오로프로필렌(PVDFHFP))을 사용하는 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)계 전해질을 겔화시켜 약 6%의 높은 효율이 보고되었으며, 이를 이용하여 전하수송효율에 있어 상대적으로 낮은 손실을 나타내는 열안정성이 높은 DSSC를 얻었다고 보고되었다. 유사한 성능이 디메틸벤질리텐 소르비톨(DMDBS)을 사용하는 또 다른 겔화제에서도 달성되었다. 아마이드-쌍을 형성하는 중합체 겔의 결과도 우수하였다.

최근에 Wang 등은 겔화된 고상 전지와 정공-전도성 고상 전지의 개발하였고, 특히 중합체성 전해질의 문제와 가능성에 대해 논의하였다. 폴리(비닐피리딘-

공-아크릴로니트릴)에서 요오드와 요오드화 이온 농도를 변화시켰을 때 나타나는 효과를 연구하였으며, 서로 다른 요오드화 알칼리금속(양이온)은 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)계 겔 전해질의 이온반경이 증가함에 따라 재조합 반응 감소 때문에 광전압을 증가시키는데, 이온성 전해질에서 관찰된 것에 비해 그 경향성이 매우 뚜렷하였다. 시판 중인 초강력 순간 접착제(superglue)는 겔 매트릭스로서 성능이 놀랄 만큼 우수하다고 보고되었다. Hayase와 그의 공동연구자들은 서로 다른 알킬 디할라이드와의 반응을 이용하여 가교된 폴리비닐피리딘에 의한 이온성 액체계 전해질의 겔화를 연구하여 알킬 사슬이 길수록 태양전지 성능이 더 우수해진다는 것을 발견하였다. 히드록시스테아르산은 최근에 저분자량 겔화제로서 사용되었다. 겔화제로서 서로 다른 유리전이온도를 갖는 일련의 중합체는 전이온도와 최종 변환효율 간에 상관관계가 있음을 보여 주었다. 이미다졸 중합체에 의한 겔화의 상세한 연구에서, 광전변환 성능에 대한 중요한 인자로서 전해질에서 계면 전하이동을 확인하였다. 겔형 전해질 연구에서 유기용매보다는 매질로서 이온성 액체의 사용이 점점 증가하는 경향이 뚜렷해지고 있다. 예를 들면, 비스(이미다졸) 이온성 액체를 이용하여 요변성 겔을 제조하였고, 이원소 이온성 액체 혼합물로부터 유래되는 겔에서 실리카 입자가 성능을 향상시키는 것으로 밝혀졌다. PEO-형 중합체와 함께 이원소 이미다졸류 이온성 액체를 사용하기도 하였다. 실란-관능화된 요오드화 벤즈이미다졸류는 60°C의 온도에서 겔화되었다. 흥미로운 것은, 겔화 후 DSSC 성능이 향상되었다는 것이다.

다수의 겔화된 전해질은 다소 복잡한 복합체들이다. 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO) 중합체는 지난 5년간 매트릭스 재료로서 많이 보급될 만큼 크게 성장하였고 고체 전지에서 전해질 지지체로서 몇 가지 형태로 존재한다. 다양한 순수 전해질(서로 다른 분자량을 갖는), 혼합 전해질(대부분 PVDF와 혼합) 및

복합 전해질들이 실리카, 티타니아 및 많은 다른 무기 첨가제와의 나노복합체를 포함하여 사용되어 왔다. 올리고머 크기 또는 분자량은 전도성과 광전기화학 특성에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌고 최적의 사슬 길이가 존재할 수 있음을 시사한다. 이온성 전해질과 마찬가지로, 특히 리튬 양이온을 대상으로 하는 금속 이온 봉쇄제(sequestering agent)의 효과는 광전류를 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 요오드/요오드화 이온의 고농도에서 폴리요오드화 이온종이 형성되는 것으로 밝혀졌다. 또한 폴리(에틸렌 옥사이드 디메틸 에테르)(PEODME)를 사용하는 복합체는 강화된 이온 전도성에 의해 매우 높은 성능을 보였다. 금속산화물, 탄소재료, 이온 전도재료 및 정공 전도재료 등을 함유하는 다양한 조성을 갖는 무기/유기 나노복합체의 겔화 연구가 이루어졌다. PEO 전해질의 전도도는 올리고머를 도입함으로써 개선될 수 있다. 올리고머의 말단기는 예를 들면 요오드계 산화환원쌍과의 상호작용에 의해 DSSC 성능에 대해 큰 효과를 갖는다. 최근의 발전 방향은 더 복잡하고 다성분의 전해질 시스템으로 발전한 액체 전해질과 유사한 것으로 보인다. 이러한 발전 방향의 예에는 중합체, 올리고머 및 나노필러로 구성된 삼원소 준-고체 시스템이 포함되며, 이들은 전체 효율을 약간 상승시킨다. 전도성은 액체 전해질과 비교하여 높은 것으로 나타나지만, 이온전도와 전극 계면 효과가 제한 요소이다. 또한 이와 같이 높은 전도성이 우수한 변환효율을 보장하지 않으며 우수한 변환효율을 보장하는 것은 산화환원-활성종의 이동도 또는 전도성이며 산화물/염료/전해질 계면에서 반응속도가 특히 중요하다. 또한 4급 암모늄 관능화된 폴리(에틸렌 옥사이드), 기타 다른 중합체와 관능성 중합체 군이 전도성 전해질로서 채용되어 왔다. 다당류가 전해질 고화제로서 기능한 것으로 밝혀졌다. PEO-계 중합체 시스템에서 첨가된 요오드화 이온의 양이온 크기는 성능에 큰 영향을 주는 것으로 밝혀졌고 중간삽입과 표면흡착 측면에서 논의되

었다. 2004년 De Paoli 등은 겔화된 전해질과 정공-전도성 전해질을 조사하였다. 이 분야의 현황에 대해 De Paoli와 그의 공동연구자들 및 Wang은 2개의 중요한 논문을 최근 발표하였는데, 특히 준-중합체성 전해질을 사용하는 대형 가요성 태양전지의 가능성에 대해 언급하고 있다. 이들 시스템에 투자한 연구량을 고려할 때 5% 전후의 최대 변환효율이 꽤 일정하다는 것은 주목할 만하다. 성능을 크게 개량하기 위해서는 계면 과정에 대한 기본적인 깊은 이해력이 필요할 것으로 보인다.

### 3. UV 경화형 고분자 전해질

UV 경화는 고분자 경화의 한 방법으로 아크릴계 올리고머를 네트워크 물질로 사용한다. 아크릴계 올리고머에는 용매와 친화성이 좋은 작용기가 있어 물리적 가교 고분자(열경화성 고분자)와 동일하게 팽창한다. 국내의 아크릴계 올리고머 제조회사로는 미원상사와 SK 케미컬 등이 있으나 종류가 다양하지 않고, 소량씩의 구매가 용이하지 않다. 국외의 아크릴계 올리고머 제조회사로는 미국의 Sartomer사가 대표적이다. Sartomer사에서 시판하고 있는 모노머 및 올리고머 중 가능성 있는 물질들을 선정하여 [표 1]에 나타내었다. 대표적인 물질이 PEO형 고분자 네트워크와 우레탄형 고분자 네트워크이다.

Poly ethylene oxide (PEO)는 이미 젤형 고분자 전해질로 적용되어 높은 효율을 나타낸다고 알려진 물질이다. 특히 PEO를 기반으로 삼차원 네트워크 구조를 형성하면 이온의 움직임이 원활해져 높은 이온전도도를 가지게 되고 염료태양전지에 적용하면 좋은 효율을 나타낸다. 세 개의 작용기를 가지는 Trimethylpropane triacrylate를 이용하면 UV 경화에 의해서 쉽게 삼차원 구조의 네트워크를 형성할 수 있다. 그림 2는 PEO를 기초로 한 삼차원 네트워크의 형성과정을 나타낸 것이다.

표 1. UV 경화형 고분자 전해질 네트워크 물질용 모노머 및 올리고머

시약명	분자량	비중	점도 (cps@ 25℃)	표면 장력 (20℃)	Tg (℃)	Elongation (%)
Polyethylene glycol (600) diacrylate	742	1.117	90	43.7	-42	
Polyethylene glycol (1000) dimethacrylate	1142					
Tripropylene glycol diacrylate	300	1.038	15	33.3	62	
Trimethylolpropane triacrylate	296	1.109	106	36.1	62	
Urethane acrylate(CN962)				58,250	-38	106
Urethane acrylate(CN972)				4,155	-47	50
Siliconized urethane acrylate oligomer				50,000	-37	57

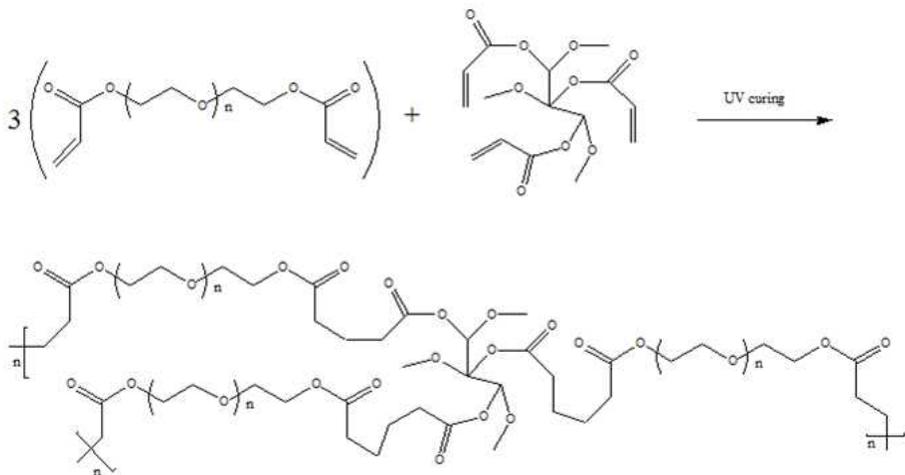


그림 2. Polyethylene glycol diacrylate와 Trimethylolpropane triacrylate를 이용한 삼차원 네트워크

Poly urethane의 경우 탄력적인 성질이 있어 PEO 구조의 고분자에 비해 물성이 좋은 장점이 있다. Urethane 형 고분자 매트릭스는 특히 플렉시블 태양전지에 적용되면 전지 전극간의 단락을 막을 수 있으며, 전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 그림 3는 Poly urethane에 기초하는 매트릭스 형성과정을 나타낸 것이고 그림 4는 이를 적용하여 고분자

겔형 전해질 염료감응 태양전지 제조과정을 나타낸 것이다. 그림 5는 UV 경화형 고분자 겔형 전해질을 적용하여 제작된 염료감응 태양전지의 효율을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 우레탄이 8wt% 들어갈 경우 액체 전해질과 대등한 효율을 나타내었다. 그림 6에는 우레탄 겔형 전해질 적용 태양전지의 온도별 효율 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이

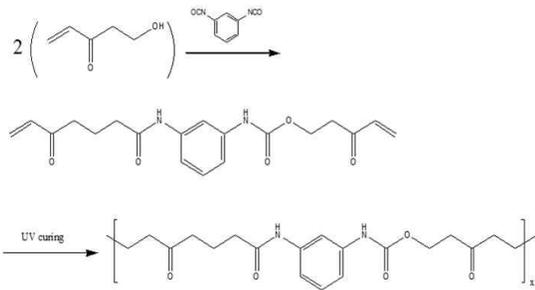


그림 3. Poly urethane을 이용한 고분자 네트워크

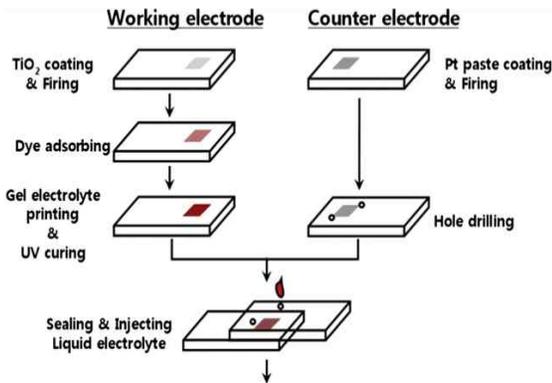


그림 4. 고분자 젤형 전해질 적용 염료감응 태양전지 제조공정

60도 이상에서는 우레탄이 8wt 들어간 젤형 전해질의 경우 액체 전해질을 적용한 DSSC에 비해서 효율이 나은 것을 확인하였다. 이는 고분자 젤형 전해질이 고온에서 액체전해질에 비해서 월등히 안정적임을 의미한다.

#### 4. 결론

태양전지 시장의 90% 이상을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지 기술은 고가의 장비와 고비용 제조공정을 사용하기 때문에 현재까지 다른 에너지 기술에 비해서 가격경쟁력을 확보하지 못하고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 보다 저렴한 재료를 이용

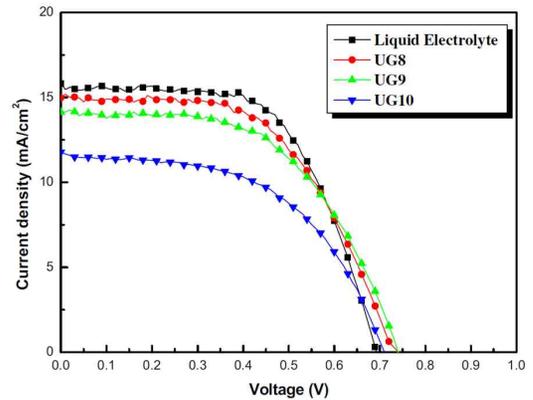


그림 5. UV 경화형 우레탄 고분자 적용 염료감응 태양전지 효율 측정 결과, UG8; 우레탄 8wt%, UG9; 우레탄 9wt%, UG10; 우레탄 10wt%

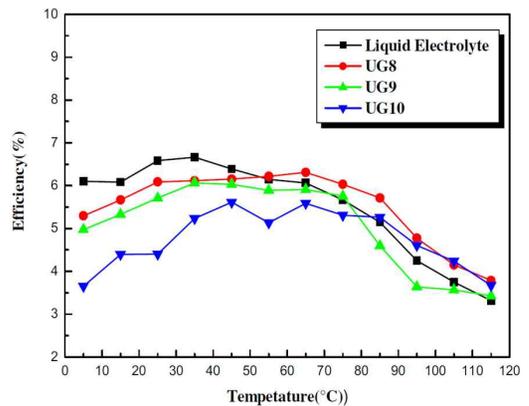


그림 6. 우레탄 젤형 전해질 적용 염료감응 태양전지의 온도별 효율 변화, UG8; 우레탄 8wt%, UG9; 우레탄 9wt%, UG10; 우레탄 10wt%

하고 공정비용을 줄여 태양전지의 가격을 낮추면서 우수한 성능을 얻으려는 노력이 계속되고 있다. 박막 형태의 실리콘 태양전지 개발이나 박막 화합물 반도체 태양전지 기술개발은 이러한 노력의 일환이다. 최근에는 보다 단순한 공정에 의해서 태양전지의 제조

가 가능한 유기물을 이용한 태양전지 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 DSSC 태양전지의 경우 조만간 상용화 될 것으로 예측될 만큼 기술이 성숙되고 있다. 하지만 장기안정성의 문제로 여전히 염료감응 태양전지의 상용화는 불투명한 상황이다. 본 연구에서는 UV 경화형 우레탄 고분자 겔형 전해질을 DSSC에 적용하여 고온 안정성을 크게 향상 시켰다.

### 참 고 문 헌

[1] D. C. Young, G. A. Mill, Rob Wall, "Feasibility of renewable energy storage using hydrogen in remote communities in Bhutan", International J. of Hydrogen Energy, 2006, in press.  
[2] V. A. Goltsov, T. N. Veziroglu, "A step on the road to hydrogen civilization", International J. of Hydrogen Energy, vol. 27, pp.719-723, 2004.  
[3] M. A. DeLuchi, "Hydrogen vehicles: an evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts and costs", International J. of Hydrogen Energy, vol. 14, pp. 81-130, 1989.  
[4] S. H. Browne, D. R. Neill, P. K. Takahashi, "The Hawaii hydrogen from renewable energy program", International J. of Hydrogen Energy, vol. 13, pp. 483-488, 1989.  
[5] 에너지관리공단 신재생에너지 연구센터, <http://www.knrec.or.kr/>  
[6] 이지원, "태양전지 기술 전망 및 동향" 화학세계 2월호 pp. 34-41, 2008.  
[7] "Basic research needs for solar energy utilization" Report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21, 2005.  
[8] 지식경제부 태양광 사업단, <http://www.solarkorea.org/>.  
[9] ECPE Seminar "Renewable Energies" 9.-10. Feb.2006, Kassel.  
[10] Energy Research Center of the Netherlands, <http://www.ecn.nl/>

[11] Xing Fan, Fuzhi Wang, Zengze Chu, Lin Chen, Chao Zhang, and Dechun Zou, "Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells", APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 073501 2007.  
[12] J. M. Kroonl, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien and G. E. Tulloch, "Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells Having Maximum Performance", Prog. Photovolt: Res. Appl. 2007, 15, 1-18.  
[13] Yohei Kashiwa, Yorikazu Yoshida, and Shuzi Hayase, "All-metal-electrode-type dye sensitized solar cells „transparent conductive oxide-less dye sensitized solar cell consisting of thick and porous Ti electrode with straight pores" APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 033308 2008.

### ◇ 저 자 소개 ◇



#### 한치환

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

Tel : 042-860-3061

Fax : 042-860-3307

E-mail : hanchi@kier.re.kr