

하이드로퀴논 전해질 중간체에 의한 염료-수화젤 기반 태양전지 효율 향상

구형준[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과

Improvement of Dye-Hydrogel Based Photovoltaics via Hydroquinone Electrolyte Mediators

HYUNG-JUN KOO[†]

Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Republic of Korea

Abstract >> Besides high-efficient photovoltaics based on silicon, polymers, dye-sensitization and hybrid perovskite materials, biomimetic solar cells inspired by a leaf in nature has also been actively studied. As one example, a hydrogel based photovoltaics (HGPV) is a low-cost, environmentally friendly device and requires easy fabrication process. In this paper, the effect of hydroquinone additive on the performance of the HGPV is discussed. The photocurrent increases ~14 times upon the addition of hydroquinone into the agarose hydrogel medium. The photocurrent increase is maximum at the optimum dye concentration, while the photovoltage is barely affected by the dye concentration. The effect of the agarose content in the hydrogel and the types of dyes on the photocurrent is also investigated. Finally, it is shown that the photovoltaic performance of HGPV with hydroquinone can be drastically improved when TiO₂ film is deposited on the anode electrode.

Key words : Solar Cells(태양전지), Hydrogels(수화젤), Dye(염료), Hydroquinone(하이드로퀴논), Photocurrent(광전류)

1. 서 론

태양광전지는 차세대 신재생 에너지 소자의 대표적인 예로서 태양으로부터 오는 빛을 받아 여기된 전자가 방출되는 광전 효과를 이용하여 전기 에너지를 생산하는 친환경 에너지 생산 소자이다. 20세기 중반 이후, 반도체 실리콘을 기반으로 하는 태양전지를 필

두로,¹⁾ 유기 태양전지(organic photovoltaics, OPVs)와²⁾ 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)³⁾ 등 다양한 태양전지가 개발되어 오고 있으며, 최근에는 저비용, 고효율 측면에서 잠재력이 큰 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트 기반 태양전지가 활발히 연구되고 있다^{4,5)}. 이러한 태양전지 연구와 더불어, 자연의 나뭇잎을 모사한 생체 모방형 태양전지에 대한 연구도 지속적으로 진행되고 있다. 광계(photosystem)나 엽록소 등 자연에 존재하는 광반응 물질을 추출하여 이용하거나, 물, 리피드 등의 자

[†]Corresponding author : hjkoo@seoultech.ac.kr

Received : 2016.7.23 in revised form : 2016.8.17 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

연 친화적인 재료를 기반으로 소자를 개발한 연구들이 대표적인 예시이다⁶⁻⁸⁾. 또한, 손상된 광반응 물질의 재생 메커니즘이나 플라스토퀴논과 같은 퀴논 분자의 광전자 전달 현상 등, 나뭇잎에서 일어나는 여러 프로세스들을 태양전지 소자 내에서 구현한 연구들이 발표되기도 하였다⁹⁻¹¹⁾. 그러나, 지금까지 보고된 이러한 생체 모방형 태양전지는 아직 에너지 생산 효율이 많이 낮아서 성능 향상을 위해 더 많은 연구가 필요한 상황이다.

앞서 발표된 수화젤 기반 태양전지(hydrogel-based photovoltaics, 이하 HGPV)는 생체 모방형 태양전지 중 하나로, 98% 물로 이루어진 수화젤에 염료나 엽록소/광계 등의 광반응 물질을 주입하여 광전류를 생산한다¹²⁾. 구조가 간단하고 자연 친화적인 물질을 사용한다는 장점은 있으나, 다른 생체 모방형 태양전지와 마찬가지로 낮은 광전류 생성 값을 향상시킬 필요가 있다. 본 논문에서는 나뭇잎의 광합성 과정에서 전자 전달에 사용되는 퀴논 계열 물질을 첨가하여 HGPV의 광전류 성능을 향상시킨다. 실험에서 사용된 하이드로퀴논은 환원제로서, 광전류를 발생하고 산화된 염료를 효과적으로 환원 할 수 있다. 먼저, 하이드로퀴논의 첨가에 따른 HGPV의 광전류 및 광전압 변화를 살펴본다. 그리고, 염료의 양과 종류, 그리고 수화젤을 이루는 고분자 물질의 함량이 광전류에 미치는 영향에 대해서 논의한다. 마지막으로, 광전극에 다공성 반도체 TiO₂ 필름을 도포하여, HGPV의 성능 향상의 가능성을 확인한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 HGPV는 앞서 발표된 논문의 제조과정을 따랐으며, Fig. 1은 대략적인 소자의 구조를 보여준다¹²⁾. 제조방법을 간단히 서술하면, 2 wt.%의 아가로스 고분자를 포함하는 수화젤 표면에 빛에 반응하는 염료가 5 mM 농도로 녹아있는 에탄

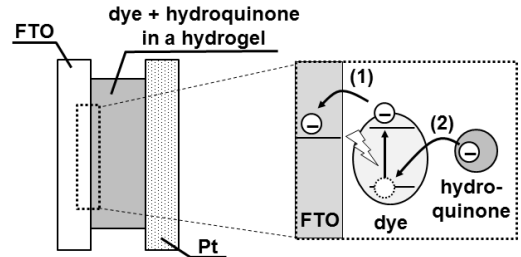


Fig. 1 Schematic of the structure of HGPVs with hydroquinone and the reduction process of dyes by hydroquinone at the FTO/hydrogel interface. (1) and (2) on the right indicate the electron transfer processes of photoelectron injection and dye regeneration, respectively

올 용액을 5 ml 떨어뜨리면 에탄올이 증발되면서 염료는 수화젤 내부로 자연 확산되어 주입된다. 이 때 주입된 염료의 양은 2.5×10^{-8} mol 이다. 염료를 포함하는 수화젤을 FTO 투명 전극 (fluorine-doped tin oxide, Pilkington)과 백금 전극 (Pt foil, Alfa Aesar) 사이에 넣어 접합 시킨다. FTO 전극을 통해 빛이 조사되면, 염료 분자에서 여기된 전자가 FTO 전극을 통해 외부 회로로 흐르게 된다. 염료는 Tris (2,20-bipyridine) dichlororuthenium(II) hexahydrate(이하 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, Sigma-Aldrich) 염료를 기본으로 사용하였으며, 염료에 따른 광전류 비교를 위해 9,10-Dimethoxy-2-anthracenesulfonic acid sodium salt(이하 DAS⁻, Sigma-Aldrich), eosin Y (Sigma-Aldrich), N-719 (Solaronix) 등을 추가로 사용하였다. 본 연구에서는 하이드로퀴논의 영향을 보기 위하여, 염료가 포함된 수화젤에 염료와 동일한 방식으로 하이드로퀴논(50 mg = 4.5×10^{-7} mol, Sigma-Aldrich)을 첨가하였다. 실험에 사용된 수화젤의 면적은 ~ 0.2 cm²이며 두께는 ~ 450 nm 이다. 실험에 사용된 모든 시약은 추가적인 처리나 정제과정 없이 사용되었다. TiO₂ 다공성 필름은 TiO₂ 나노 입자 페이스트(Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix)를 FTO 전극 위에 닥터 블레이드 기법을 이용하여 도포한 후, 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 제조 되었으며, 최종 TiO₂ 필름의 두께는 ~ 6 nm이다. 시간에 따른 생성 광전류 및 광전압은

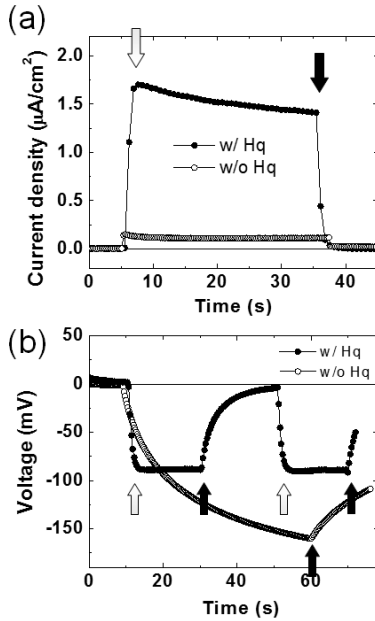


Fig. 2 (a) Photocurrent and (b) photovoltage responses of the HGPVs with or without hydroquinone, upon light illumination. The $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dye was used. The white and black arrows indicate the times when light is turned on and off, respectively

소스미터(Keithley 2602, Keithley Instruments Inc.)를 사용하여 측정하였으며, 광원은 제논 램프가 장착된 solar simulator ($\sim 88 \text{ mW/cm}^2$, Newport)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서 히드로퀴논은 유무에 따른 HGPV의 광전류 및 광전압 생성 곡선을 비교하였다. 염료는 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 를 사용하였다. 히드로퀴논을 첨가할 경우, 광전류 생성 값은 0.1 mA/cm^2 에서 1.4 mA/cm^2 로 크게 상승함을 알 수 있다. 이렇게 광전류가 크게 상승하는 이유는 환원제인 히드로퀴논이 광전자를 잃고 산화된 염료에 전자를 공급하여 효과적으로 염료를 환원/재생시키기 때문으로 해석된다(Fig. 1). 히드로퀴논을 첨가한 후, 광전압은 150 mV 이상에서 약 80 mV 정도로 감소하였으며, 빛이 켜지고 꺼지는 변화에 대한 반응 속도는 빨라졌다.(히드로

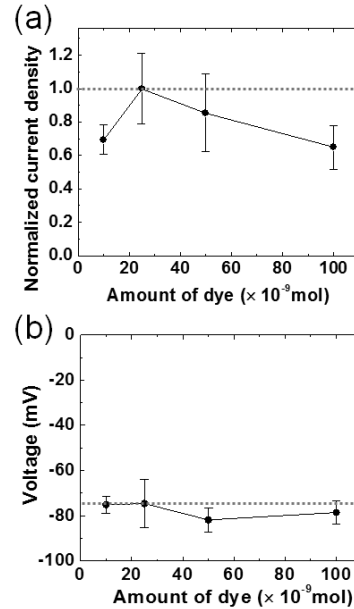


Fig. 3 Effect of the dye amount on (a) photocurrent and (b) photovoltage of the HGPVs with hydroquinone. The dotted lines indicate the values for the reference device with $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$

퀴논이 없는 경우, 광전압이 안정될 때까지, 50초 이상의 시간이 걸린다(Fig. 2(b)). 광전압은 광전극의 페르미 준위와, 대전극에서 전해질의 산화/환원 전위의 차에 의해 결정된다³⁾. 히드로퀴논은 첨가 시 광전압이 감소하는 이유는, FTO 전극의 전자가 산화된 히드로퀴논으로 역이동하면서(재결합 (recombination) 과정), 광전극의 페르미 준위가 낮아지기 때문일 것으로 예상된다^{13,14)}.

Fig. 3은 HGPV에 포함되는 염료의 주입 양에 따른 광전류와 광전압의 변화를 보여주는 그래프이다. 광전류의 경우, 본 연구에서 기준으로 사용한 염료 양인 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ($\sim 2.8 \text{ mM}$)에서 가장 높은 전류 생성 값을 보이며, 그 보다 더 높은 염료 양에서는 전류 값이 조금씩 낮아지는 경향을 보인다. HGPV에서 광전류 생성은 (1) 염료로부터 FTO 전극으로 광전자 이동과 (2) 히드로퀴논에 의한 염료의 환원 재생 두 단계로 일어난다(Fig. 1). $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 보다 더 많은 염료가 주입되었을 때는 히드로퀴논에 의한

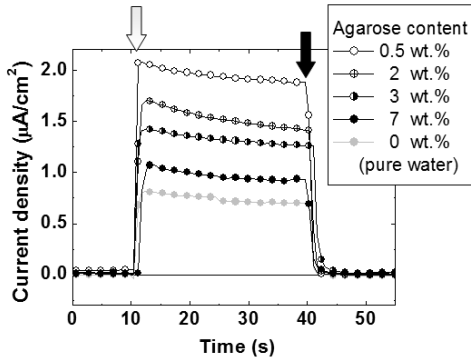


Fig. 4 Effect of the gel composition on photocurrent of the HGPVs. 0 wt.% means pure water without agarose polymer

염료의 환원(Fig. 1의 단계 (2))이 광전류 값을 결정하는 단계가 되어, 염료 양 증가에도 광전류가 증가하지 않는 경향을 보이며, 오히려 과량의 염료 분자가 하이드로퀴논의 이동을 방해하여 환원 과정을 저해하기 때문에 광전류가 감소하는 것으로 생각된다. 광전압은 Fig. 3(b)에서 보듯이, 염료 양과는 무관하게 거의 일정하다. 앞서 언급했듯이, 광전압은 FTO의 페르미 준위에 의해 결정되는데, 하이드로퀴논의 양이 일정하기 때문에 FTO로부터 하이드로퀴논으로 유출되는 전자의 양이 염료의 농도와는 무관하기 때문일 것이다. 이렇듯, 하이드로퀴논이 첨가된 HGPV는 특정 염료 양 또는 농도에서 최대 광전류를 보이며, 광전압은 염료의 양과 무관하게 일정하다. 본 논문의 해석에 따르면 하이드로퀴논의 양이 광전류와 광전압에 영향을 줄 것으로 예상되는데, 이 부분에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

HGPV에 사용된 아가로스 젤은 아가로스 고분자의 함량이 증가할수록 세공(pore)의 크기가 작아져 더욱 조밀한 다공성 구조를 가진다. 그 결과, 아가로스 고분자 함량에 따라 수화젤 내에서 이온들의 이동도(mobility)가 영향을 받게 된다. Fig. 4는 아가로스 고분자 함량에 따른 HGPV의 광전류를 비교한 그래프로 0.5 wt.%에서 가장 높은 광전류를 보이며, 아가로스의 함량이 증가할수록 광전류가 감소한다. 이

는 아가로스 고분자 함량이 많아질수록 세공 구조가 더욱 조밀해져, 이온들의 이동도가 감소하기 때문이다. 한 가지 특이한 점은 아가로스 수화젤 대신 순수한 물을 미디어로 사용할 경우, 광전류가 가장 낮은 것이다. 이는 아가로스 고분자 사슬이 약한 음전하를 띄고 있어 이온전도도 향상에 기여하기 때문으로 보이며, 이러한 경향은 앞선 연구 결과에서도 확인된 바가 있다¹⁵⁾. 이와 같이, 아가로스 고분자는 물 기반 전해질 부분을 고체 상태의 젤 형태로 만들어 주어 소자의 안정성을 증가시켜 줄 뿐만 아니라, 이온 전도를 원활하게 해줌으로써 광전류 향상에도 기여한다.

하이드로퀴논이 첨가된 HGPV에 [Ru(bpy)₃]²⁺ 외에 다른 다양한 종류의 염료를 주입하여 광전류를 비교하였다. 비교된 염료로는 기존 HGPV 연구에서 사용되었던 DAS⁻, 금속을 포함하지 않는 유기 염료 eosin Y, 그리고 염료 감응형 태양전지에 대표적으로 사용되는 Ru 기반 염료인 N-719를 사용하였다. Fig. 5(a)는 각 염료의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다. 모든 염료는 350~600 nm 사이에서 최대 흡수 파장을 가지며, 이 영역에서 높은 세기를 가지는 태양광을 효과적으로 흡수할 수 있는 염료들이다. Fig. 5(b)는 각 염료를 사용하였을 경우, 하이드로퀴논이 첨가된 HGPV에서 발생하는 광전류를 보여주고 있다. N-719 염료를 사용하였을 경우, ~1.7 mA/cm²로 가장 큰 광전류를 발생한 것에 비해, eosinY나 DAS⁻는 0.3 mA/cm² 이하의 비교적 적은 광전류를 발생하였다. DAS⁻ 염료는 앞선 연구에서 보고되었듯이¹²⁾, 빛을 흡수하여 광전류를 발생시킴과 동시에, 자체적으로 환원제 역할을 수행함으로써 자기 재생 (self-regeneration)을 한다. 그러므로 환원제인 하이드로퀴논에 의한 추가적인 염료 재생 효과가 크게 나타나지 않아 광전류가 가장 낮게 나온 것으로 보인다.

대표적 태양전지 종류 중 하나인 염료 감응형 태양전지에서, TiO₂ 필름은 적절한 전도도와 원자가띠

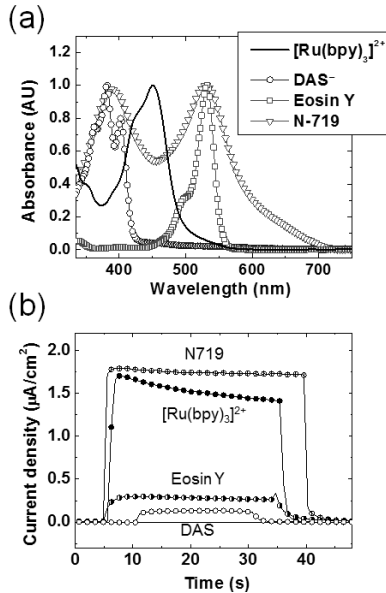


Fig. 5 (a) UV-vis absorption spectra of various dyes used. (b) Photocurrent of the HGPVs with the dyes

의 위치 덕분에, 염료로부터 여기된 전자를 효과적으로 FTO 전극으로 전달하는 역할을 하여 높은 광전류와 광전압을 생성할 수 있도록 해준다. 또한 TiO_2 입자로 이루어진 다공성 필름을 FTO 전극 위에 도포하여 광전극으로 사용하면, 염료가 흡착할 수 있는 표면적을 극대화함과 동시에 필름 내부로 전해질의 출입을 원활히 할 수 있기 때문에, 태양전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있다³⁾. 염료 감응형 태양전지와 유사한 구조를 가지는 HGPV도 다공성 TiO_2 필름을 적용하면 큰 성능의 향상을 기대할 수 있다. Fig. 6은 하이드로퀴논을 포함하는 HGPV에, 다공성 TiO_2 필름이 도포된 FTO 전극을 사용하였을 때 광전류, 광전압 그래프이다. 광전류는 $\sim 50 \text{ mA/cm}^2$, 광전압은 $\sim 600 \text{ mV}$ 로, TiO_2 가 없는 경우와 비교해 볼 때 각각 ~ 36 배, ~ 9 배 향상된 값이다. 태양전지의 성능은 광전류, 광전압, 그리고 소자의 저항과 연관된 채움 지수 (fill factor)의 곱으로 판단되는데, 채움 지수가 크게 다르지 않다고 가정하면, HGPV 성능은 TiO_2 적용 시 무려 324배나 증가하는 셈이다.

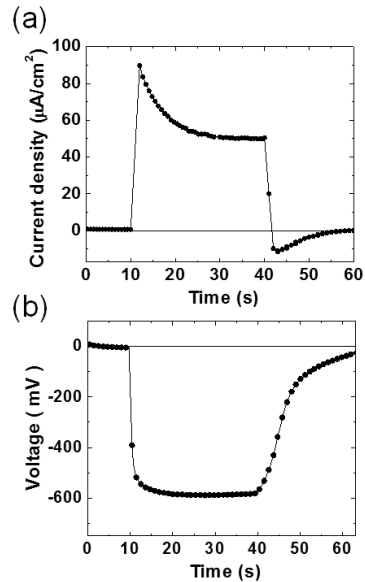


Fig. 6 (a) Photocurrent and (b) photovoltage of HGPVs with the TiO_2 porous film deposited on the anode

4. 결 론

광합성 과정의 전자 전달 물질에서 착안한 하이드로퀴논을 전해질 첨가제로 사용할 경우, 수화젤 기반 태양전지의 광전류 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 광전류 향상은 환원제인 하이드로퀴논이 광전자를 방출한 후 산화된 염료에 효과적으로 전자를 공급할 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 일정한 하이드로퀴논 양에서 염료 함량에 따른 광전류/전압 특성을 살펴본 결과, 특정 염료 함량에서 최대 광전류 값을 보였으며, 광전압은 염료 양에 무관한 경향을 나타내었다. 수화젤의 아가로스 고분자는 이온의 이동을 원활하게 해주는 것으로 보이나, 최소 함량에서 가장 좋은 태양전지 성능을 나타냈으며 고분자 함량이 증가할수록 광전류 값이 낮아짐을 확인하였다. 하이드로퀴논이 첨가된 HGPV에 다양한 흡수 스펙트럼을 가지는 염료를 적용해본 결과, Ru 포함한 염료에서 가장 높은 광전류가 발생하였다. 마지막으로 TiO_2 다공성 필름이 도포된 FTO 전극을 사용할 경

우, HGPV의 광전류와 광전압이 각각 ~36배, ~9배로 크게 향상됨을 확인하였다. 이처럼 하이드로퀴논 환원제를 첨가하여 HGPV의 성능을 향상시킬 수 있었다. 하이드로퀴논 함량의 영향, 하이드로퀴논의 짝 산화물인 벤조퀴논 혼합의 효과, 다양한 염료의 활용, 하이드로퀴논의 독성 등을 고려한 추가적인 연구를 통해 수화젤 기반 태양전지의 효율을 크게 향상시킨다면, 자연 친화적이고 경제적인 생체 모방형 태양전지 상용화를 더욱 앞당길 수 있을 것이다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 신입교수 연구경 채택비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson. "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, No. 5, 1954, p. 676-677.
2. D. Wöhrlé and D. Meissner. "Organic Solar Cells", *Adv. Mater.*, Vol. 3, No. 3, 1991, p. 129-138.
3. B. O'Regan and M. Gratzel. "A Low-cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films", *Nature*, Vol. 353, No. 6346, 1991, p. 737-740.
4. S. Collavini, S. F. Völker and J. L. Delgado. "Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, No. 34, 2015, p. 9757-9759.
5. D.-Y. Son, J.-W. Lee, Y. J. Choi, I.-H. Jang, S. Lee, P. J. Yoo, H. Shin, N. Ahn, M. Choi, D. Kim and N.-G. Park. "Self-Formed Grain Boundary Healing Layer for Highly Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells", *Nat. Energy*, Vol. 1, No.16081, 2016, p. 1-8.
6. N. Terasaki, N. Yamamoto, T. Hiraga, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ohmori, M. Sakai, M. Fujii, A. Tohri, M. Iwai, Y. Inoue, S. Yoneyama, M. Minakata and I. Enami. "Plugging a Molecular Wire into Photosystem I: Reconstitution of the Photoelectric Conversion System on a Gold Electrode", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 48, No. 9, 2009, p. 1585-1587.
7. T. N. Murakami, H. Saito, S. Uegusa, N. Kawashima and T. Miyasaka. "Water-based Dye-Sensitized Solar Cells: Interfacial Activation of TiO₂ Mesopores in Contact with Aqueous Electrolyte for Efficiency Development", *Chem. Lett.*, Vol. 32, No. 12, 2003, p. 1154-1155.
8. K. Jiang, H. Xie and W. Zhan. "Photocurrent Generation from Ru(bpy)₃²⁺ Immobilized on Phospholipid/Alkanethiol Hybrid Bilayers", *Langmuir*, Vol. 25, No. 18, 2009, p. 11129-11136.
9. H.-J. Koo and O. D. Velev. "Regenerable Photovoltaic Devices with a Hydrogel-Embedded Microvascular Network", *Sci. Rep.*, Vol. 3, No. 2357, 2013, p. 1-6.
10. M.-H. Ham, J. H. Choi, A. A. Boghossian, E. S. Jeng, R. A. Graff, D. A. Heller, A. C. Chang, A. Mattis, T. H. Bayburt, Y. V. Grinkova, A. S. Zeiger, K. J. Van Vliet, E. K. Hobbie, S. G. Sligar, C. A. Wraight and M. S. Strano. "Photoelectrochemical Complexes for Solar Energy Conversion that Chemically and Autonomously Regenerate", *Nat. Chem.*, Vol. 2, No. 11, 2010, p. 929-936.
11. M. Cheng, X. Yang, F. Zhang, J. Zhao and L. Sun. "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hydroquinone/Benzoquinone as a Bioinspired Redox Couple", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51, No. 39, 2012, p. 9896-9899.
12. H.-J. Koo, S. T. Chang, J. M. Slocik, R. R. Naik and O. D. Velev. "Aqueous Soft Matter Based Photovoltaic Devices", *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, No. 1, 2011, p. 72-79.
13. Man Gu Kang, Kwang Sun Ryu, Soon Ho Chang, Nam Gyu Park, Jin Sup Hong and K.-J.

- Kim. "Dependence of TiO_2 Film Thickness on Photocurrent-Voltage Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 25, No. 5, 2004, p. 742-744.
14. C.-L. Wang, C.-M. Lan, S.-H. Hong, Y.-F. Wang, T.-Y. Pan, C.-W. Chang, H.-H. Kuo, M.-Y. Kuo, E. W.-G. Diau and C.-Y. Lin. "Enveloping Porphyrins for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", Energ. Environ. Sci., Vol. 5, No. 5, 2012, p. 6933-6940.
15. H.-J. Koo, S. T. Chang and O. D. Velev. "Ion-Current Diode with Aqueous Gel/ SiO_2 Nanofilm Interfaces", Small, Vol. 6, No. 13, 2010, p. 1393-1397.