

고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지

이용건 · 차국헌 · 강용수

1. 서론

화석연료의 고갈, 환경오염, CO₂ 및 SO₂ 발생 등으로 환경 및 에너지 문제로 인해 청정 및 대체에너지의 필요성 및 요구가 사회적으로 고조되고 있다. 이러한 에너지 가운데 태양에너지는 무한 청정 에너지로서 환경친화적이며, 세계 어느 곳에서나 사용이 가능하여 차세대 대체에너지로서 각광 받고 있다. 이러한 태양에너지를 이용하는 태양전지는 태양광을 전류(전압)으로 직접 변환할 수 있는 소자로서 기존의 무기물 반도체의 pn junction을 이용한 pn junction 태양전지 외 저가의 유기태양전지 연구가 활발히 진행 중에 있다. 유기태양전지의 장점은 저가, 환경친화적 요소 이외에 indoor 응용 및 power window를 실현시킬 수 있는 투명성, 얇고 가벼운 유연성 태양전지의 구현 등을 들 수가 있다. 이러한 유기태양전지 중 가시광선을 흡수하는 염료(dye)를 넓은 밴드갭을 갖는 반도체에 흡착을 시켜 dye-sensitization을 이용한 태양전지가 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)이다. 본 총설에서는 염료감응 태양전지에서 젤형 및 고체형 고분자 전해질에 대한 최근 연구 동향을 정리하였다.

2. 염료감응 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells)의 구성

염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 그림 1과 같이 크게 몇 가지 중요한 구성요소로 나눌 수 있다. 양쪽

전극의 기판으로 사용되는 fluorinated tin oxide(FTO), indium tin oxide(ITO)와 같은 투명전극(transparent conducting oxide electrode)과 TiO₂, ZnO와 같은 nanoparticulated oxide semiconductor layer, ruthenium과 같은 inorganic 또는 organic dye와 같은 sensitizer, 그리고 산화/환원쌍(redox couple)이 포함된 전해질과 상대전극의 역할을 하는 백금과 같은 metallic catalysts가 중요 구성 요소이다. 각 구성 요소는 염료감응 태양전지의 복잡한 메커니즘 안에서 특정한 역할을 수행하게 되고 전체 에너지 변환 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 전체 셀 효율을 높이기 위해서는 염료감응 태양전지 각 구성 요소의 성능 향상은 물론 각 계면의 성능 향상 역시 중요한 이슈이다.

1991년 Grätzel 그룹에 의해 액체 타입의 염료감응 태양전지가 발표된 이후 현재까지 많은 연구들이 진행되어 왔으며,¹ 현재는 inorganic p-type semiconductor, organic hole transport materials 이나 고분자전해질, 이온성 액체를 이용한 젤형 전해질



차국헌

1981 서울대학교 화학공학과(학사)
1983 한국과학기술원(KAIST) 화학공학과(석사)
1989 미국 Stanford 대학교(박사)
1990 미국 IBM Almaden Research Center (Visiting Scientist)
1991 LG화학 고분자연연구소(선임연구원)
1991~ 서울대학교 화학생물공학부 교수
현재



이용건

2005 서울대학교 화학생물공학부(학사)
2005~ 서울대학교 화학생물공학부(석사과정)
현재



강용수

1976 서울대학교 공업화학부(학사)
1978 한국과학기술원(KAIST) 화학부(석사)
1986 미국 Tufts University(박사)
1993 미국 NIST(객원연구원)
1998 KIST 책임연구원
2005 KIST 축진수송분리막연구단 단장
2005~ 한양대학교 화학공학과 교수
현재

Dye-Sensitized Solar Cells Employing Polymer Electrolytes

서울대학교 공과대학 화학생물공학부(Yong-Gun Lee and Kookheon Char, School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Silim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea) e-mail : khchar@plaza.snu.ac.kr
한양대학교 공과대학 화학공학과(Yong Soo Kang, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haeng-dang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea) e-mail : kangys@hanyang.ac.kr

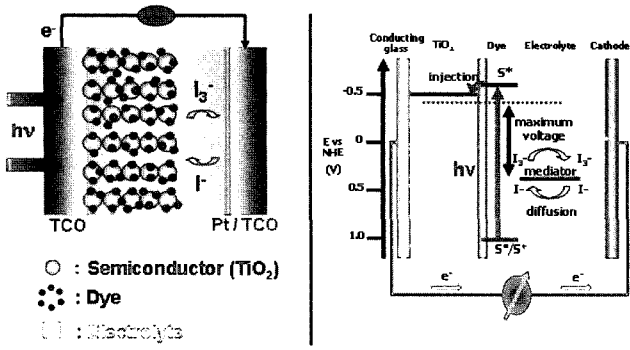


그림 1. 염료감응 태양전지의 구성 및 원리.

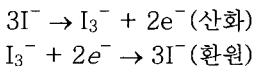
제조 등을 통해 “quasi-solid state” 또는 “solid-state” 의 염료 감응 태양전지의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻¹¹ 이는 기존 액체형 염료감응 태양전지의 전해액 누액 및 휘발, 약한 기계적 물성 등에 따라 나타나는 장기 안정성의 약화에 대한 대안으로 제시되고 있는 방법들이다. 이러한 고체형 염료감응 태양전지에 대한 연구는 실링(sealing)에 대한 문제와 셀 제작 디자인에 대한 한계를 해결해 주어, 셀 디자인에 대한 자유로운 변형 또는 유연성을 제공해 준다.

하지만 현재 이러한 고체형 염료감응 태양전지는 액체형 염료감응 태양전지보다 낮은 에너지 변환 효율을 나타내고 있으며, 이는 고체형 전해질의 낮은 전도도와 전해질과 전극의 불완전한 접촉이 주요 원인이다. 이로 인해 광전극과 고체형 전해질 사이의 높은 전자 재결합(recombination) 속도가 생성되어 전체 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 준고체형 염료감응 태양전지 역시 전해질 내에 여전히 휘발성을 갖는 물질이 상당량 존재하므로 실링에 대한 문제가 남아있는 것이 큰 이슈이다.

본 총설을 통해 현재까지 연구되어 오고 있는 고체형 또는 준고체형 염료감응 태양전지에 대한 결과들을 검토하여 보고 특히 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지에 대한 이슈들을 집중하여 다루겠다. 또한 이를 통해 유연성 태양전지 및 대면적 태양전지 제조를 통한 상업화에 대한 가능성을 검토해 볼 수 있다.

3. 고분자 전해질(Polymer Electrolytes)

고분자 전해질은 대개 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propylene oxide) (PPO), poly(acrylonitrile), poly(methyl methacrylate), poly(vinyl chloride) 와 같은 낮은 유리전이 온도를 갖고 극성 그룹을 포함한 고분자를 기본 골격으로 하고, 산화/환원 쌍을 제공하는 낮은 격자 에너지를 갖는 알칼리 계열의 금속염(LiI, NaI, KI) 또는 imidazolium iodide와 같은 이온성 액체와 I₂(iodine)으로 구성되며, 젤 타입의 전해질을 구성할 경우 유기용매와 같은 가소제(plasticizer)가 첨가된다. 전해질 내에서 금속염의 양이온과 고분자의 산소 또는 질소와 같은 극성그룹이 Lewis acid-base 상호작용을 통한 배위결합을 이뤄 I⁻, I₃⁻와 같은 산화/환원 쌍이 생성된다. 생성된 산화/환원 쌍은 다음과 같은 산화/환원 반응을 통해 필요한 전자를 생성하거나 소비한다.



이때 사용되는 용매에 따라 액체형, 준고체형 그리고 고체형 염료 감응 태양전지로 구분할 수 있다.

고분자 전해질의 대부분 PEO를 기본으로 하며, PEO는 분자량에 따라 다양한 특성을 나타내고 특히 화학 안정성이 우수하며, 액체 전해질에 비해 높은 기계적 강도를 갖는 장점이 있어 고체형 염료 감응 태양전지에 적용 가능하다. 또한 고체형 염료감응 태양전지의 제조시 모양에 대한 변형이 가능하여 유연성을 제공해주고, 일반적으로 스펀코팅 등과 같은 방법을 이용하여 박막제조가 가능하기 때문에 이 역시 장점으로 작용한다. 마지막으로 액체 전해질에 비해 우수한 계면 접촉을 구현할 수 있어 thermal stress나 light soaking 하에서 안정적인 성능을 유지할 수 있으며, 장기 안정성의 향상에 기여할 수 있고 제조단가가 싼 장점이 있다.^{24,27}

하지만 높은 분자량의 PEO는 높은 결정성(crystallinity) (~80%)을 갖게 되고, 이러한 높은 결정성은 상온에서 낮은 이온 전도도 (10⁻⁸~10⁻⁵ Scm⁻¹)와 확산계수를 갖는 단점으로 작용하게 된다. 또한 고분자의 사슬 크기에 따라, TiO₂ semiconductor의 기공 속으로 고분자 전해질이 얼마나 침투할 수 있는지가 중요한 관건이 된다. 따라서 이러한 PEO를 기본으로 한 전해질의 결정성을 낮추며 이온 전도도와 확산계수를 높이고, 계면 접촉을 향상시켜 에너지 변환 효율을 높이기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다. 고체 고분자에서의 이온 전도성은 본질적으로 느리기 때문에, 액체와 고체의 중간 특성을 이용한 준고체형 혹은 젤형 고분자 전해질에 대한 연구도 아울러 활발하게 진행되고 있다.

고분자 전해질 내에서의 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절 운동에 의한 무정형 영역에서 일어나게 되며, 젤형 전해질과 고체 고분자 전해질 내에서의 이온의 이동은 그림 2와 같이 다른 경향을 보인다. 이와 같이 이온 전도도는 고분자 사슬의 이동도에 의존하며, 전하 운반체의 농도 역시 큰 영향을 미친다.³⁶

현재까지 발표된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 효율은 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte)의 경우에는 최대 5% 미만이며, 고분자 젤 전해질(polymer gel electrolyte)의 경우는 최대 7~8%이다. 이는 액체 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 11% 에너지 변환 효율에는 미치지 못하지만, 앞으로의 지속적인 연구에 의한 발전 가능성이 크다.^{15,22,28,29,43}

효율을 나타내는 전류-전압 특성에서 그림 3과 같이 액체형 염료감응 태양전지에서는 광량(light intensity)에 따른 효율 변화가 거의 없으나, 고체형에서는 다음 그림과 같이 큰 차이가 나타난다.

위와 같이 용매 또는 가소제가 포함되어 있지 않는 경우를 고체

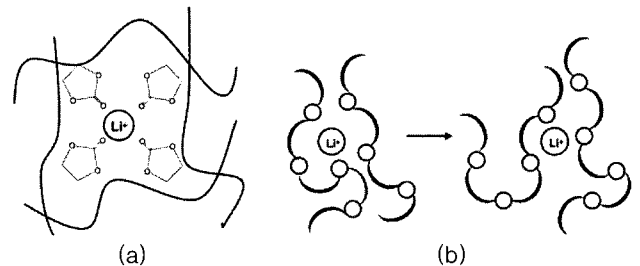


그림 2. 고분자 매트릭스 내에서의 이온의 이동 (a) 가소화된 고분자 전해질(gel polymer electrolyte), (b) 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte).³⁶

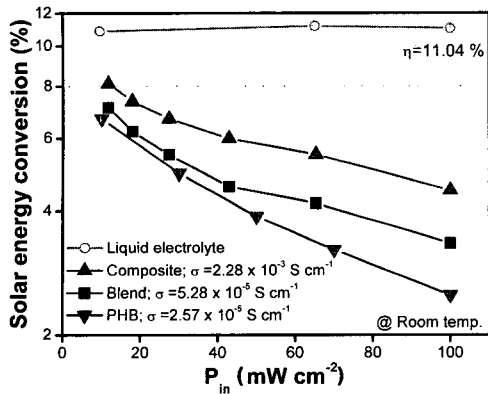


그림 3. 액체형 염료감응 태양전지와 고체형 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성.^{15-17,43}

고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)라 하고, EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate), γ -butyrolactone(γ -BL), dimethylformamide(DMF), dimethylsulfoxide(DMSO) 등과 같은 점도가 낮고, 유전상수가 높은 가소제 역할의 용매가 포함된 경우를 가소화된 고분자 전해질(polymer gel electrolyte)이라 하여, 크게 이 두 부분으로 나눠 현재 진행되고 있는 연구 동향에 대해 살펴보겠다.

3.1. 고체 고분자 전해질(Solid Polymer Electrolyte)

앞서 언급한 바와 같이 고체 고분자 전해질은 대부분 poly(ethylene oxide) PEO를 기본으로 이루어지며, PEO의 결정성과 유리전이 온도를 낮추어 무정형 영역을 늘리는 것이 중요하다. 이를 위한 공중합체 형성 또는 블렌드, 가교화, 나노입자의 첨가 등을 통한 결정성 감소 및 이온 전도도 향상이 고체 고분자 전해질의 주요 연구 분야이며, 고분자의 분자량이나 말단기 등을 조절하여 추가적인 성능 향상을 얻을 수 있다. 또한 고분자 전해질에서는 고분자가 평균 10~20 nm 크기를 갖는 TiO₂ 기공으로 얼마나 침투할 수 있느냐가 전체 에너지 변환 효율에 큰 영향을 미치게 된다.

3.1.1. 공중합체(Copolymer) 또는 블렌드를 이용하는 방법

2001년 브라질의 De Paoli 그룹에 의해 본격적으로 고분자 전해질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지가 연구되었는데, 이 그룹은 그림 4와 같은 poly(epichlorohydrin-co-ethyleneoxide) P(EPI-EO)/NaI₂을 고분자 전해질로 이용하여 5.6×10⁻⁶ Scm⁻¹의 이온 전도도와 1 cm²의 면적에서 1.6%(AM 1.5, 100 mWcm⁻²), 2.6%(AM 1.5, 10 mWcm⁻²)의 효율을 발표하였으며 고분자와 각 구성요소 간의 조합에 대한 연구를 지속하고 있다.¹² 이는 PEO를 기본구조로 한 copolymer로서 순수 고분자량의 PEO와는 달리 결정성이 거의 없는 구조를 갖는 것이 큰 특징이며, 이로 인해 TiO₂ 광전극과의 산-염기 상호작용이 더욱 촉진되어 dark current를 억제한다. 또한 긴 사슬 길이를 갖는 고분자를 TiO₂의 기공 속에 효율적으로 침투시키기 위해 60 °C의 고온과 묽은 고분자 용액을 사용하여 점도를 낮춰 침투율을 증가시켜 높은 효율을 얻었다.

2006년 이 그룹은 위의 고분자 전해질에 가소제 역할을 하는 낮은 분자량의 poly(ethylene glycol) methyl ether(PEGME) (M_w: 350)를 첨가시켜 I⁻/I₃⁻ 이온 전도도의 향상(1.7×10⁻⁴ Scm⁻¹)과 약 5배 증가된 확산계수(2×10⁻⁶ cm² s⁻¹)를 얻었으며, 이를 유연성 염료감응 태양전지에 적용하여 효율 향상(0.88%

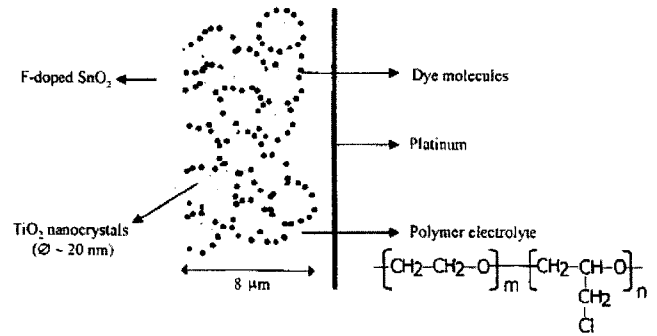


그림 4. P(EPI-EO) 고분자 전해질과 이로 구성된 고체형 염료감응 태양전지의 구성 및 원리.양전지.¹²

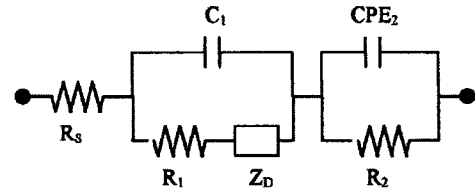


그림 5. P(EPI-EO) 고분자 전해질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지의 등가회로(equivalent circuit)(R : resistance, C : capacitance, Z₀ : finite-length Warburg diffusion, CPE : constant phase element).¹³

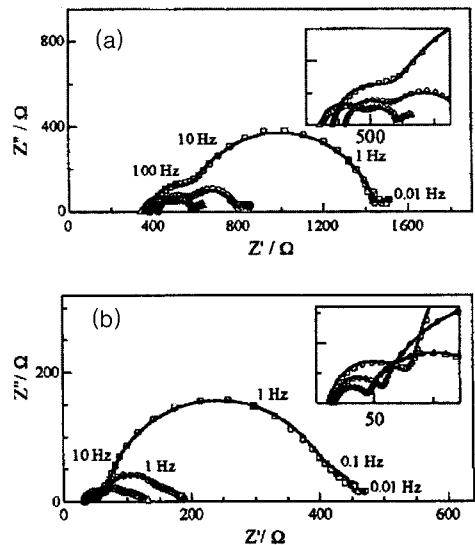


그림 6. 광 조사 하에서의 고분자 전해질과 (a) glass-FTO 전극 (b) flexible PET-ITO 전극으로 구성된 염료 감응 태양전지부터 얻은 임피던스의 Nyquist 곡선(Light intensity : (□) 10mWcm⁻²; (○) 50 mWcm⁻²; (△) 100 mWcm⁻²).¹³

→ 1.75%, AM 1.5, 10 mWcm⁻²)을 보였다.⁴⁰

EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 이용하면 전지의 각 구성요소와 계면의 저항에 대한 여러가지 정보를 주며, 그림 5와 같은 등가회로(equivalent circuit)를 이용하여 결과를 해석할 수 있다. 그림 6은 전형적인 세 개의 반원을 포함한 Nyquist 곡선을 나타냈으며, 염료감응 태양전지의 V_{oc}(open-circuit voltage)에 ±10 mV의 perturbation을 주고, 광량을 조절하며 측

정한 impedance spectra로부터 얻어진 것이다. 각 반원은 주파수 영역에 따라 서로 다른 특징을 보인다. 높은 주파수 영역은 광량에 따른 변화가 거의 없으며, Pt 상대전극과 전해질 계면 특성을 의미한다(C_1 과 R_1). 중간 주파수 영역은 광량에 따른 변화가 큰 TiO_2 광전극과 전해질의 계면을 의미한다(R_2CPE_2). 마지막으로 낮은 주파수 영역은 전해질의 확산과정과 관련되고, 고분자 전해질에서의 I^-/I_3^- 이온 이동도에 기인한다. **그림 6**을 통해 glass-FTO 전극을 이용한 경우($R_s : 35 \sim 50 \Omega$) 보다 유연 PET-ITO 전극을 이용할 때($R_s \sim 400 \Omega$) 높은 계면저항을 나타냄을 보여주었고, 이는 큰 폭의 전류밀도 감소로 나타나게 된다. 이러한 원인은 유연성 태양 전지의 TiO_2 광전극 제조시 저온 소성 공정의 어려움으로 설명할 수 있다. 또한 약 40Ω 의 높은 직렬 저항을 보이는데, 이는 고분자 전해질의 낮은 이온 전도도와 관계된다.¹³

그림 7을 통해 광조사 시간에 따라 유연성 태양전지의 series resistance가 증가함을 확인하였고, 이는 장기 안정성과 셀 효율 저하에 큰 영향을 미치게 된다. 한편 유리 전극을 사용하였을 때는 그 효과가 덜하게 되며, 이를 통해 유연성 태양전지에서 TiO_2 광전극 제조에 어려움이 있음을 확인할 수 있다.¹⁴

한편 2006년 Durrant 그룹에서는 **그림 8**과 같이 유연성 태양 전지에서의 poly([epichlorohydrin] $_x$ -co-[ethyleneoxide] $_y$) P (EPI-EO) 공중합체 조성에 따른 성능 변화에 대해 발표하였다. 기존의 EP-16($x=16, y=84$)에서 ethylene oxide 비율을 줄인 EP-50($x=50, y=50$)을 이용하여 더 높은 에너지 변환 효율(3.9% \rightarrow 5.2%, 10 mWcm^{-2})을 얻었는데, 이는 EP-50이 EP-16과

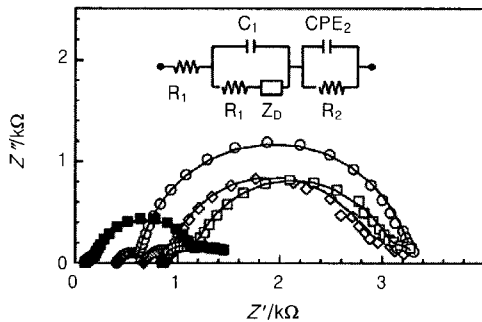


그림 7. 광 조사(10 mWcm^{-2}) 조건에서의 고분자 전해질과 flexible PET-ITO 전극으로 구성된 염료 감응 태양전지로부터 얻은 시간에 따른 임피던스의 Nyquist 곡선(\circ) 1일 후;(\diamond) 9일 후;(\square) 50일 후;(\blacksquare) 50일 후 glass-ITO 전극.¹⁴

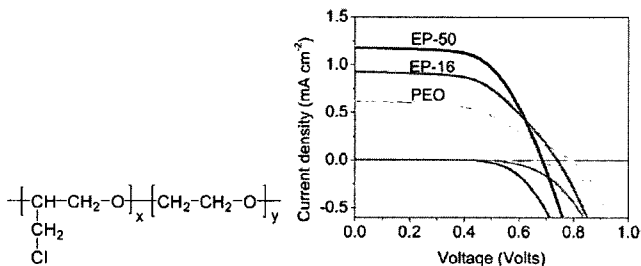


그림 8. poly(epichlorohydrin-co-ethyleneoxide) P(EPI-EO) 공중합체와 epichloromer/NaI/I₂/EC/PC를 이용한 유연성 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선.³⁷

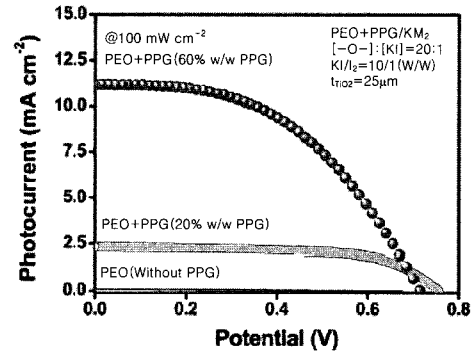
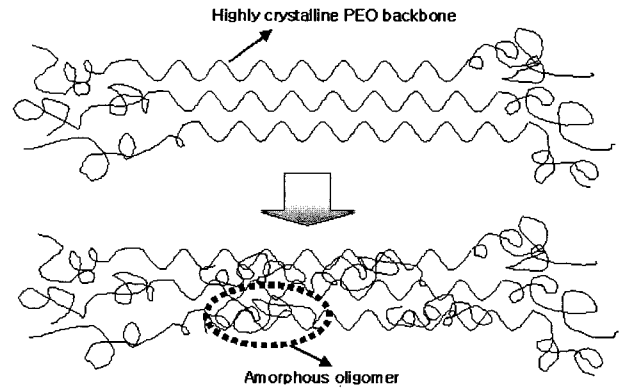


그림 9. PEO/PPG/KI/I₂ 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선(active area = 0.126 cm^2 , AM 1.5, 100 mWcm^{-2}).¹⁷

PEO에 비해 상대적으로 약한 염기 환경이므로 I^- 이온에 의한 염료의 환원이 빠르게 일어난다고 해석하였다. 또한 epichlorohydrin 비율의 증가로 인한 무정형 영역의 확장으로 이온 전도도가 향상되었다($2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$). 한편 염기성이 증가된 전해질은 TiO_2 전도띠 에너지 레벨을 증가시켜 dark current를 감소시키고, 이는 PEO의 가장 높은 V_{oc} 와 EP-50의 감소된 V_{oc} 를 통해 확인할 수 있다.^{37,38}

2004년 본 연구팀에서는 **그림 9**와 같이 높은 분자량($M_w: 1,000$ K)의 poly(ethylene oxide) (PEO)에 낮은 분자량($M_w: 725$)의 올리고머 poly(propylene glycol) (PPG)를 첨가하여 블렌드형 전해질을 구성한 경우, $2.57 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 의 이온 전도도와 3.84% (AM 1.5, 100 mWcm^{-2})의 효율을 얻었다.¹⁷ 이는 높은 분자량의 PEO($M_w: 1,000$ K, radius of gyration, $R_g \sim 60 \text{ nm}$)에 1~2 nm 크기의 낮은 R_g 값을 가지는 올리고머를 블렌드시켜 높은 분자량의 PEO의 결정성을 낮추고, TiO_2 의 기공 속으로의 침투율을 높이기 위한 방법이다. 또한 낮은 분자량의 올리고머를 첨가함으로써, 이온 전도도와 확산계수의 향상을 보여주었다.

3.1.2 나노입자의 첨가를 통한 고분자 전해질 제조

2002년 그리스의 Falaras 그룹은 높은 분자량의 PEO($M_w: 2000$ K)에 TiO_2 나노입자를 첨가하여 고분자의 결정성을 줄이고 I^-/I_3^- 의 이동도를 향상시켜 **그림 10**과 같은 4.2% (AM 1.5, 65.6 mWcm^{-2})의 고효율을 발표하였다.¹⁸ TiO_2 나노입자는 넓은 표면적으로 인하여 PEO의 재결정화를 억제하고, 표면의 hydroxyl 그룹과 PEO 사슬의 산소와의 Lewis acid-base 상호작용에 의하여 금속염의 용해를 증가시켜 상온에서 10^{-5} Scm^{-1} 의 향상된 이

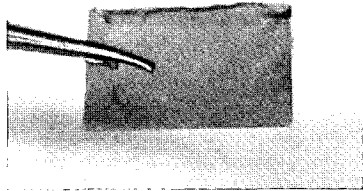
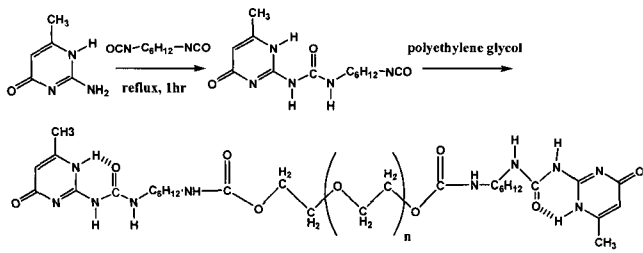


그림 14. PHB(polymer with 4-hydrogen bonding site) 전해질의 합성.¹⁶

이 가능한 작용기를 가지고 있어, 이를 염료 감응 태양전지에 적용하면 용매 증발 과정에서 각 올리고머들의 말단기들이 서로 수소결합을 형성해 고체화가 진행되게 된다. 낮은 분자량의 올리고머를 사용하여 TiO₂ 기공 속으로의 침투율이 높고, 말단기의 영향으로 우수한 계면 접촉을 나타낸다. 흥미있는 것은 90 °C에서 위의 PHB는 고체에서 액체로 전이되었으며, 그 원인은 수소결합이 파괴되었기 때문이라 판단된다.¹⁶

3.2 가소화된 고분자 전해질(Polymer Gel Electrolyte)

가소화된 고분자 전해질은 고체 고분자 전해질에 비해 높은 이온 전도도($10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$)를 보이고, 가소제가 TiO₂ 입자와의 표면 접촉을 향상시켜 상대적으로 더 높은 에너지 변환 효율을 보인다. 고체 고분자 전해질로 구성된 염료감응 태양전지와는 달리, 가소화된 고분자 전해질에서는 고분자는 전해질의 지지체 역할을 하는데 반해, 가소제는 염을 해리시키고 이온을 전달시키는 역할을 담당한다. 젤(gel) 타입의 고분자 전해질은 대개 이온성 액체(room-temperature ionic liquids, RTILs)를 사용하는 경우와 액체 전해질을 고분자 또는 나노 입자 등을 첨가하여 준고체화 혹은 젤화시키는 경우로 나뉘며, 높은 효율과 안정한 특성을 보여준다. 이러한 가소화된 고분자 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 1995년 Cao 등에 의해 최초로 시도되어 3~5%(AM 1.5, 30 mWcm⁻²)의 효율을 보였고,²⁴ 현재 최대 7~8%의 에너지 변환 효율을 보이고 있다. 하지만 이 역시도 용매를 포함하므로 전해액의 누액이나 휘발과 같은 문제가 여전히 남아있으며 실링 문제를 해결해야만 한다.

2002년 Grätzel 그룹은 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)와 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)를 이용한 이온성 액체 고분자 젤 전해질을 제조하였다.²⁵ 이온성 액체는 화학적, 열적 안정성을 지니고 비휘발성과 높은 이온전도도와 같은 우수한 특징을 지닌다. 액체 전해질 대신 이러한 이온성 액체를 염료감응 태양전지에 적용할 경우 높은 전기화학적 안정성을 유도할 수 있고 준고체 타입 전지의 구현이 가능하다. 현재 약 최대 7~8%의 에너지 변환 효율이 보고되고 있다.²⁶

고분자는 대개 분질적인 광분해 특성 때문에 UV 조사하에서의 안정성에 대한 보장이 어렵다. 하지만 위의 같은 fluorinated된 고분자는 TiO₂와 Pt 나노입자의 존재 하에서도 광화학적으로 안정

성을 갖기 때문에 적용 가치가 높다.

그림 15와 같이 hydrophobic 한 염료인 Z-907을 사용하고 PVDF-HFP(10 wt%) RTIL 고분자 젤 전해질을 통해 5.3%의 에너지변환 효율과, 540 nm에서 74%의 incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) 값을 보여주었다. 이는 고분자가 포함되어 있지 않은 액체 타입의 염료감응 태양전지를 구성하였을 때와 거의 차이가 없는 결과이며, 따라서 고분자의 존재가 에너지변환 효율에 악영향을 미치지 않음을 증명한다.

한편, 앞선 이온성 액체를 기본으로 고체화된 전해질과는 달리 2003년 3-methoxypropionitrile(MPN)을 기본으로 한 액체전해질에 5%의 PVDF-HFP와 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(DMPII), iodine, N-methylbenzimidazole(NMBI)를 첨가하여 고체화를 유도하여 그림 16와 같은 6.1%(AM 1.5, 99.8 mWcm⁻²)의 높은 효율을 얻었고, 이는 액체 전해질을 이용한 6.2%의 에너지변환 효율과 큰 차이를 보이지 않는다. 이는

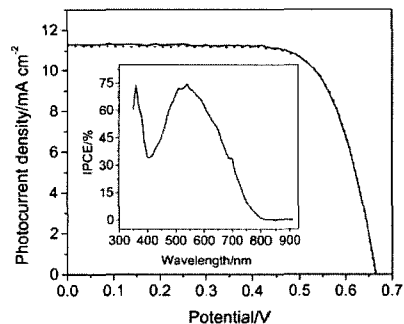
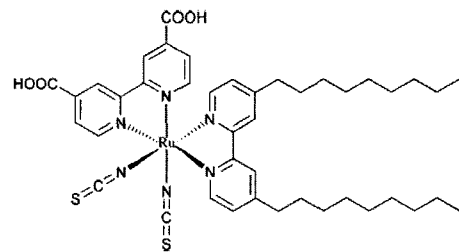


그림 15. Hydrophobic Z-907 염료와 PVDF-HFP RTIL-고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선(active area=0.152 cm², AM 1.5, 100 mWcm⁻²).²⁵

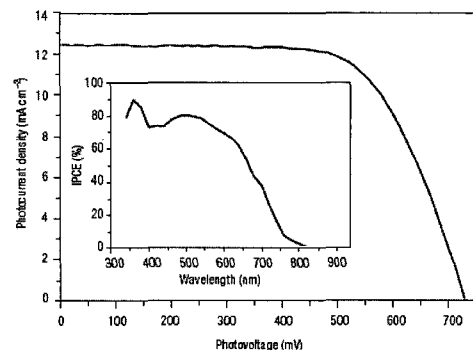


그림 16. Hydrophobic Z-907 염료와 PVDF-HFP MPN 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선(active area=0.152 cm², AM 1.5, 99.8 mWcm⁻²).²⁷

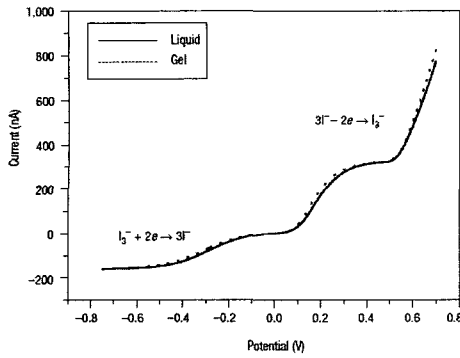


그림 17. 백금 미세전극(Pt ultramicroelectrode)을 이용한 액체 전해질과 고분자 젤 전해질의 전압-전류 곡선(steady-state voltammogram).²⁷

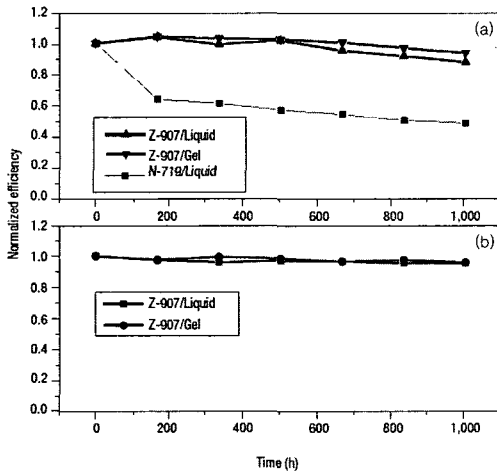


그림 18. 액체 전해질과 고분자 젤 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 장기 안정성.²⁷

그림 17과 같이 액체 전해질과 젤 타입 전해질의 확산계수가 거의 같은 결과($I_3^- : 3.60 \times 10^{-6}$, $I^- : 4.49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)를 통해 해석 가능하다. 액체 전해질 내에서 PVDF-HFP가 네트워크 구조를 형성하였을 때, I^-/I_3^- 산화/환원 쌍이 네트워크 안의 액체 도메인에서 자유롭게 이동함을 의미한다. 또한 그림 18에서 볼 수 있듯이, Z-907 염료를 적용하여 80°C의 온도와 1000시간의 광조사 조건 하에서 높은 장기 안정성을 유지하였으며, 이는 N-719 염료를 사용했을 때보다 더 우수한 성능을 보였다.²⁷

앞선 두 결과와 더불어 2004년 이 그룹은 3-methoxypropionitrile(MPN)을 기본으로 한 액체 전해질을 고체화시키기 위해 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) (Gel A) 또는 silica 나노입자(Gel B)를 사용하였으며, 1-methyl-3-propylimidazolium iodide을 iodide의 소스로 사용하였다. 그림 19와 같이 위의 두 고분자 젤 전해질을 이용한 염료감응 태양전지는 각각 6.7, 6.6%(AM 1.5, 100 mWcm⁻²)의 효율을 보였고, 기존의 액체 전해질을 이용한 태양전지의 에너지 변환 효율(6.8%)과 거의 같은 값을 보였다. 기존의 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(DMPII)를 iodide의 소스로 사용하였던 결과에 비해 MPII를 사용한 결과 이온 전도도의 향상(10.4 → 12.0 mScm⁻¹)과 약화된 ion-pairing을 보였고, 이것이 광전극 내의 전자에 대한 스크린 효과와 염료의 regeneration을 향상시

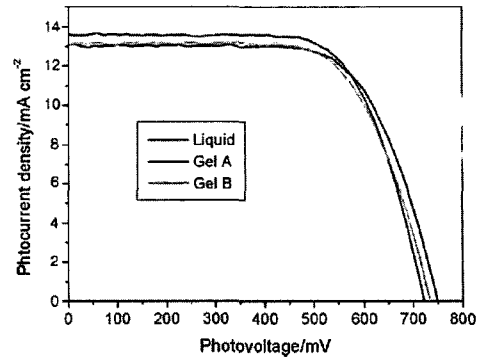
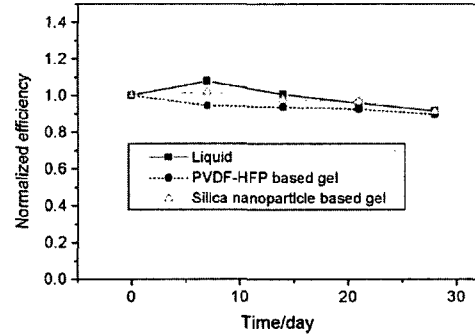


그림 19. Z-907 염료를 사용한 액체 타입과 젤 타입 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성 및 장기 안정성 테스트.²⁸



켜 전체 에너지 변환 효율 향상의 원인이 되었다. 또한 30일 동안 80 °C의 조건하에서 안정성 테스트를 한 결과 초기값의 90%의 성능을 유지하였으며, Z-907 염료의 높은 안정성을 나타냄을 보였다.²⁸

2004년 Mitate 그룹은 준고체형 염료감응 태양전지(quasi-solid state DSSCs)의 에너지변환 효율을 높이려면, 고분자 네트워크가 화학결합(chemical bond)을 통한 구조를 이뤄 많은 양의 액체 전해질을 함유하여야 한다고 제시하였다. 이들은 그림 20과 같은 세 개의 중합반응이 가능한 반응성 그룹이 포함된 올리고머인 poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) trimethacrylate를 사용하였다. 이 반응성 그룹들 간의 가교화 반응(crosslinking)을 통해 올리고머들은 화학결합으로 연결되고, 3-D 네트워크 구조를 형성한다. 오직 7% 농도의 고분자를 이용하여 안정한 준고체상 구조와 3-D 고분자 네트워크 구조 형성이 가능하였고, 0.2 M DMPII, 0.5 M LiI, 0.05 M I₂와 ethylene carbonate(EC)/ γ -butyrolactone(γ -BL) (30:70 v/v) 두 유기 용매를 이용하여 고분자 젤 전해질을 구성하였다. 이 전해질은 9 mScm⁻¹의 높은 이온 전도도를 나타냈으며, quasi-solid state DSSCs를 구성하였을 때 8.1%(AM 1.5, 100 mWcm⁻²)의 높은 효율을 보여주었다. 이 고분자 젤 전해질로 구성된 염료감응 태양전지는 액체 전해질보다 높은 V_{oc} 를 보였는데, 이는 고분자 사슬을 통한 TiO₂ 광전극 표면에서의 전자 재결합 방지 효과 때문이라 설명하였다.²⁹

2002년 Yanagida 그룹에서는 이온성 액체 고분자 전해질을 제조하여 quasi-solid state DSSCs에 적용하였다. 기존의 유기 용매 대신 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide(HMII)를 용매로 하고 poly(hexa(oxyethylene)methacrylate)를 사용하여 3.8%(AM 1.5, 100 mWcm⁻²)의 효율을 보였고, 실링 없이 장기 안정

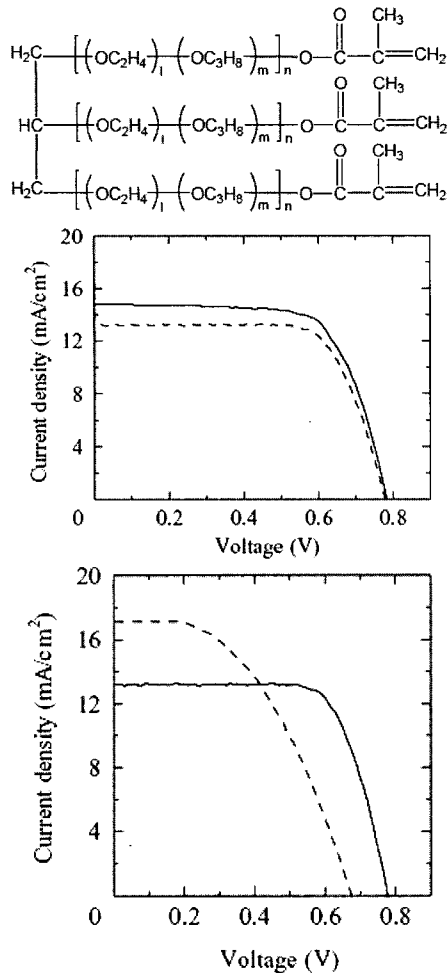


그림 20. poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) trimethacrylate 올리고머와 이를 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성.²⁹

성을 구현하였다.³⁰

2003년 Hayase 그룹에 의하면, PMII를 이용하여 기존의 acetonitrile 용매를 대체하였고 polyvinylpyridine(PVP)와 tetra-bromomethylbenzene(B4Br)을 젤화용 crosslinker로 사용하였다. 특히 전도성 고분자인 PEDOT-PSS를 상대전극으로 적용하여, 액체 전해질을 적용할 때와는 달리 젤 전해질을 적용하였을 경우 Pt를 상대전극으로 썼을 때보다 더 낮은 계면저항을 나타냈고, 이는 전류밀도의 향상으로 나타났다. 이는 전도성 고분자가 기존의 상대전극으로서의 Pt를 대체할 가능성이 있음을 보여주었다.³¹

이 밖에도 2006년 발표중인 결과들에 의하면, Sato 그룹에서는 poly(acrylamide)-poly(ethylene glycol)를 고분자 매트릭스로 사용하고, ethylene carbonate(EC)와 propylene carbonate(PC) 두 가지 유기 용매와 4-*tert*-butylpyridine(tBP)를 첨가하여 고분자 젤 전해질을 제조하였으며, 1.94 mScm⁻¹의 이온 전도도와 3%의 효율(AM 1.5, 60 mWcm⁻²)을 얻었다.³² 또한 poly(acrylonitrile-co-styrene)을 기본으로 *N*-methyl pyridine iodide을 소스로 사용하고 ethylene carbonate(EC)와 propylene carbonate(PC) 두 가지 유기 용매를 동시에 사용하여 고분자 젤 전해질을 구성하였다. 이 전해질은 30 °C에서 4.63 mScm⁻¹의 이온 전도도와 3.10%(AM 1.5, 100 mWcm⁻²)의 효율을 얻었다.³³

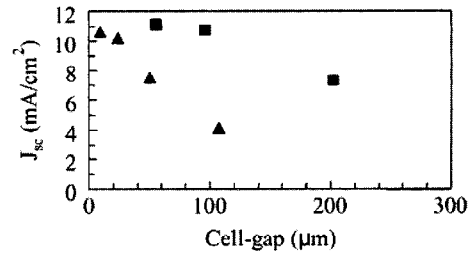


그림 21. 전극 간 거리에 따른 전류 밀도(■:액체전해질, ▲:고분자 젤 전해질).³⁵

2006년 Xia 그룹에서는 ZnO 나노입자에 poly(ethylene glycol methyl ether)를 그래프트시켜 고분자 젤 전해질을 제조하였다. 이 젤 전해질은 30 °C에서 3.34×10⁻⁴ Scm⁻¹의 이온 전도도와 5.0%(AM 1.5, 75 mWcm⁻², 0.15 cm²)의 효율을 보여주었고, 특히 4-*tert*-butylpyridine(tBP)를 이용하여 전류밀도를 큰 폭으로 향상시켰다. 기존의 액체 전해질에 ZnO 나노입자를 분산시켰을 때보다 고분자를 이용하여 더 높은 효율과 장기 안정성을 보여주었다.³⁴

한편 이러한 고체 또는 준고체식의 염료감응 태양전지는 액체 전해질에 비해 I₃⁻의 확산계수와 전극 간의 거리가 전류 밀도 및 전체 에너지 변환 효율을 결정하는데 아주 중요한 역할을 한다. 이는 고체형 염료감응 태양전지는 셀 제작 디자인의 최적화에 따라 효율 증가를 얻을 수 있음을 의미한다. Nishikitani 그룹의 결과에 따르면, PVDF-HFP를 고분자 매트릭스로 하고 γ -butyrolactone을 유기용매로 하며, 0.5M 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium iodide(DMPII), 0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-*tert*-butylpyridine(tBP)을 첨가하여 구성한 고분자 젤 전해질을 사용하여 셀 갭에 따른 전류밀도를 분석하였다. 그림 21과 같이 20 μm의 셀 갭에서 액체 전해질을 이용한 전류밀도 값의 97%를 얻었고, 셀 갭이 증가함에 따라 고체 타입에서는 전류밀도의 뚜렷한 감소를 확인할 수 있다.³⁵

4. 결론

염료감응 태양전지는 현재 상업화 단계에 있으며, 본격적인 생산이 머지 않았다고 기대된다. 본 총설에서는 고체 및 가스화된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지에 대한 연구 동향에 대해 살펴보았다. 고분자는 염료감응 태양전지의 내구성 향상뿐만 아니라 연속 제조 공정에서 매우 중요한 역할을 하기 때문에, 비록 액체형 태양전지보다 에너지 변환 효율이 낮지만, 새로운 응용이 기대되어 많은 연구가 진행되고 있다. 고분자 전해질은 대부분 poly(ethylene oxide)(PEO)계 고분자가 기본으로 되어 있으며, 이온 전도도 향상을 통한 에너지 변환 효율과 내구성 향상을 중요한 연구 목표로 하고 있다. 아울러 고체 고분자 전해질과 전극간의 고체-고체간의 접촉(contact)도 액체상 전해질과 매우 다르기 때문에, 즉 저항이 커지기 때문에 계면에서의 물질전달에 대한 이해와 해결 방법 또한 에너지 변환 효율을 추가적으로 향상시킬 수 있으리라 판단된다.

고체형 염료감응 태양전지를 제조하기 위해서 전해질 대신 *p*-type 전도성 고분자, 유기 홀 전도체 등을 사용하는 흥미로운 연구

도 새롭게 진행되고 있다. 이 이외에도 전도성 고분자를 이용한 상대전극 제조 및 블록공중합체 template를 이용한 메조포러스 반도체층 구조 개선 등 고분자의 활용 범위가 점점 넓어져가고 있다.

염료감응 태양전지의 성능과 내구성을 향상시켜 조기에 상업화를 달성하기 위해서는, 새로운 투명 전극의 개발이나, 새로운 반도체 소재 및 제조 기술, 넓은 범위의 빛을 흡수하여 전자를 생성할 수 있고 내구성이 우수한 염료 기술, 상대전극의 새로운 소재 및 제조 기술 개발 등이 추가적으로 필요하다. 이와 같은 기술 개발을 통하여 염료감응 태양전지가 상업화되고 실생활에 응용되어, 우리의 에너지 문제를 해결하는데 조금이나마 기여할 수 있는 기회가 되었으면 한다.

참고문헌

- B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Peccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2085 (2001).
- B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, and J. Wienke, *Chem. Mater.*, **14**, 5023 (2002).
- W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 374 (2002).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
- K. Tennakone, G. K. R. Sanadeera, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, and L. A. A. DeSilva, *Chem. Mater.*, **11**, 2474 (1999).
- M. Durr, A. Bamedi, A. Yasuda, and G. Nelles, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3397 (2004).
- H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **1**, 26 (2001).
- B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **12**, 1263 (2000).
- A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M.-A. De Paoli, G. K. Boschloo, and A. Goossens, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5925 (2002).
- U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).
- A. F. Nogueira, J. R. Durrant, and M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **13**, 826 (2001).
- C. Longo, A. F. Nogueira, and M.-A. De Paoli, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5925 (2002).
- C. Longo, J. Freitas, and M.-A. De Paoli, *J. Photoch. Photobio. A.*, **159**, 33 (2003).
- J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, and Y. S. Kang, *Chem. Commun.*, 1662 (2004).
- Y. J. Kim, J. H. Kim, M.-S. Kang, M. J. Lee, J. Won, J. C. Lee, and Y. S. Kang, *Adv. Mater.*, **16**, 1753 (2004).
- M.-S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, and Y. S. Kang, *Chem. Commun.*, 889 (2005).
- T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros, and P. Falaras, *Nano letter*, **2**, 1259 (2002).
- G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, K. G. Papadokostaki, and P. Falaras, *J. Photoch. Photobio. A.*, **149**, 191 (2002).
- A. G. Kontos, M. Fardis, M. I. Prodromidis, T. Stergiopoulos, E. Chatzivasiloglou, G. Papavassiliou, and P. Falaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 767 (2006).
- H. Han, W. Liu, J. Zhang, and X.-Z. Zhao, *Adv. Func. Mater.*, **15**, 1940 (2005).
- E. Stathatos, P. Lianos, U. Lavrencic-Stangar, and B. Orel, *Adv. Mater.*, **14**, 354 (2002).
- E. Stathatos, P. Lianos, A. S. Vuk, and B. Orel, *Adv. Func. Mater.*, **14**, 45 (2004).
- F. Cao, G. Oskam, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17071 (1995).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nature Materials*, **2**, 402 (2003).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Journal of Fluorine Chemistry*, **125**, 1241 (2004).
- R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, and T. Mitate, *J. Photoch. Photobio. A.*, **164**, 123 (2004).
- W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 948 (2002).
- Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, and S. Hayase, *Chem. Commun.*, 2730 (2003).
- J. Wu, Z. Lana, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Wei, S. Yin, and T. Sato, *J. Photoch. Photobio. A.*, **181**, 333 (2006).
- J. Wu, Z. Lana, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Wei, Y. Huang, S. Yin, and T. Sato, *Electrochimica Acta*, **51**, 4243 (2006).
- X. Zhang, H. Yang, H.-M. Xiong, F.-Y. Li, and Y.-Y. Xia, *J. Power Sources*, In Press (2006).
- T. Asano, T. Kubo, and Y. Nishikitani, *J. Photoch. Photobio. A.*, **164**, 111 (2004).
- A.F. Nogueira, C. Longo, and M.-A. De Paoli, *Coordin. Chem. Rev.*, **248**, 1455 (2004).
- H. M. Upadhyaya, N. Hirata, S. A. Haque, M.-A. de Paoli, and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, 877 (2006).
- S. Pelet, J. E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1791 (2000).
- B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1718 (2000).
- V. C. Nogueira, C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. Soto-Oviedo, and M.-A. De Paoli, *J. Photoch. Photobio. A.*, **181**, 226 (2006).
- E. Chatzivasiloglou, T. Stergiopoulos, N. Spyrellis, and P. Falaras, *J. Mater. Process. Tech.*, **161**, 234 (2005).
- B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 549 (2006).
- M. Grätzel, *J. Photoch. Photobio. A.*, **164**, 3 (2004).
- T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, *Science*, **296**, 519 (2002).