

## 염료감응 태양전지용 전해질

김동원\* · 강용수  
한양대학교 화학공학과

### Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cells

Dong-Won Kim\* and Yong Soo Kang  
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

#### 1. 서 론

화석연료의 고갈, 환경오염, CO<sub>2</sub> 감축에 능동적으로 대처하기 위하여, 전 세계적으로 태양광 발전에 대한 사회적 요구가 증대되고 있다. 현재 세계 태양광 산업은 일부 선진 국가들에 의해 이끌어져 가고 있는데, 일본, 미국, 독일 등이 그 대표적인 나라로, 태양광 발전 분야에 있어서 해결해야 할 가장 큰 과제인 저비용과 고효율을 달성하기 위한 다양한 연구를 활발히 수행하고 있다. 이는 태양전지에 의한 발전이 기존의 전력 생산 방법에 비해 비싸 특수 용도에만 한정적으로 사용되고 있기 때문에, 태양전지의 고효율화, 저가화를 통해 태양전지 시스템의 경제성을 확보하기 위함이다. 현재는 결정계 실리콘 태양전지가 가장 널리 적용되고 있지만, 높은 제조 비용 등이 대규모의 보급을 가로막고 있다. 한편으로 차세대 태양전지의 하나로 염료감응 태양전지가 활발하게 연구되고 있는데, 낮은 제조 비용과 고성능을 기대할 수 있어 최근 주목을 받고 있다. 1991년 스위스 EPFL(Ecole Polytechnique Federale de Lausanne)의 Grätzel 박사 연구팀에 의해 감광성 염료분자와 15-20 nm 크기를 갖는 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>)을 이용한 신 개념의 염료감응 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)가 소개되었다.<sup>1)</sup> 염료감응 태양전지는 기존의 p-n형 태양전지에 비해 제조단가가 낮으면서 에너지 변환효율이 높기 때문에 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 염료감응 태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지

(photoelectrochemical cell)이다. 일반적으로 염료감응 태양전지에 사용되는 전해질은 I<sub>3</sub>/I 레독스 쌍을 포함하는 액체, 젤 또는 고체 상태의 물질이다. 본 기술해설에서는 염료감응 태양전지에 적용 가능한 전해질, 특히 태양전지의 장기 안정성을 향상시키고, 태양전지의 크기나 모양을 원하는 대로 다양하게 제조할 수 있는 젤 및 고체형 고분자 전해질에 자세하게 다루고자 한다.

#### 2. 염료감응 태양전지의 구성 및 원리

염료감응 태양전지는 그림 1과 같이 크게 몇 가지 중요한 구성요소로 나눌 수 있다. 나노결정의 반도체 산화물(TiO<sub>2</sub>)과 광감응 염료(sensitizer)로 구성된 광전극(photoelectrode), I<sub>3</sub>/I 레독스 쌍을 포함하는 전해질(electrolyte) 그리고 상대전극(counter electrode)이 중요한 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 성능을 향상시키는 것이 중요한 이슈이다.

1991년 Grätzel 그룹에 의해 액체 타입의 염료감응 태양전지가 발표된 이후 현재까지 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 현재는 inorganic p-type semiconductor, organic hole transport materials 이나 고분자 전해질, 이온성 액체를 이용한 젤형 전해질 제조 등을 통해 준고체 또는 고체 염료감응 태양전지의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2-11)</sup> 이들은 기존 액체형 염료감응 태양전지의 전해액 누액 및 휘발 등에 따라 나타

\*Corresponding Author: [Tel: +82-2-2220-2337; E-mail: dongwonkim@hanyang.ac.kr]

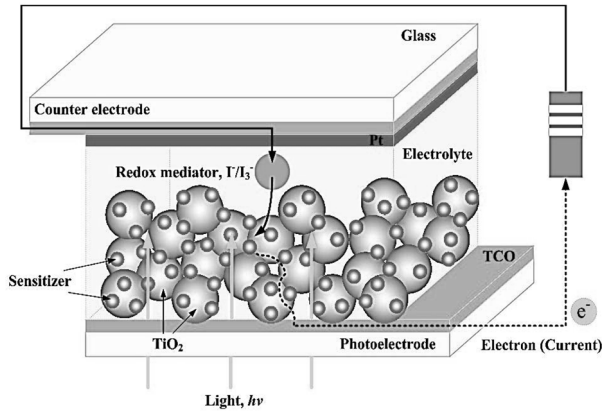


Fig. 1. Operating principles of a dye-sensitized solar cell.

나는 장기 안정성의 약화에 대한 대안으로 제시되고 있는 방법들이다. 이러한 고체형 염료감응 태양전지에 대한 연구는 실링(sealing)에 대한 문제와 셀 제작 디자인에 대한 문제를 해결해 주어, 셀 디자인에 대한 자유로운 변형 또는 유연성(flexibility)을 제공해 준다. 그러나 현재 이러한 고체형 염료감응 태양전지는 액체형 염료감응 태양전지보다 낮은 에너지 변환 효율을 나타내고 있으며, 이는 고체 전해질의 낮은 이온 전도도와 전해질과 전극과의 불완전한 접촉이 주요 원인이다. 또한 젤 고분자 전해질 역시 전해질 내에 여전히 휘발성을 갖는 물질이 상당량 존재하므로 실링에 대한 문제가 남아있는 것이 큰 이슈이다.

### 3. 염료감응 태양전지용 전해질

전해질은 이온 전도성 매개체로서 전하를 운반하는

이온을 포함하는 물질이다. 일반적으로 용매에 염을 첨가하여 전하운반체인 자유이온(free ion)을 형성하기 때문에 이온 용액으로써 알려져 있지만, 이온성 액체(ionic liquid)와 같은 용융 전해질(molten electrolyte)도 이에 포함된다. 용매가 액체인 경우 액체 전해질, 무기 화합물 또는 고분자와 같은 고체인 경우에는 고체 전해질이라 하며, 이온 전도도 향상을 위해 고체 고분자 전해질에 유기 용매가 첨가되는 경우에는 젤 고분자 전해질이라 한다. 전해질의 종류와 상(phase)에 따라 이온 전도도 값은 큰 차이를 나타내는데, 상온에서 대략  $10^{-8} \sim 10^{-1}$  S/cm 범위의 이온 전도도를 갖는다. 이는 금속과 같은 전자 전도체의 전도도와 비교해볼 때 매우 낮은 값이다(그림 2).

염료감응 태양전지에서 전해질의 주요 기능은 광전극에서 산화된  $I_3^-$  이온을 상대전극으로, 상대전극에서 환원된  $I^-$  이온을 광전극으로 운반하는 역할이다. 이 때

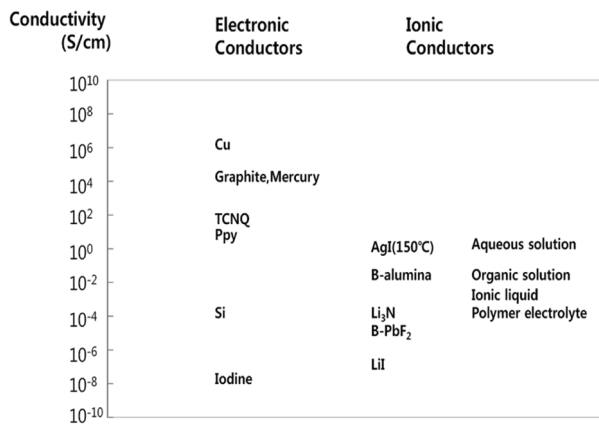


Fig. 2. Electrical conductivities of electronic and ionic conductors.

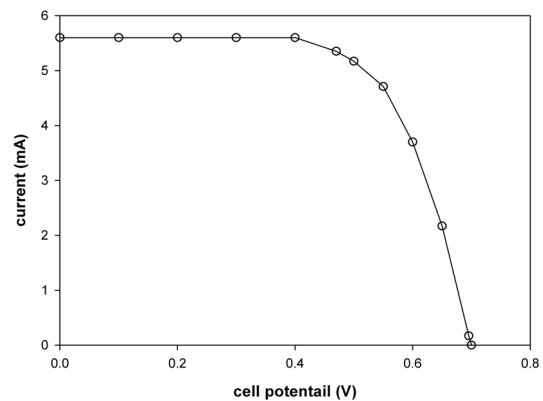
**Table 1.** Characteristics of different electrolytes for dye-sensitized solar cells

	액체 전해질	이온성 액체 전해질	젤 고분자 전해질	고체 고분자 전해질
구성	유기용매 + 염	이온성 액체 + 염	고분자 + 염 + 유기용매	고분자 + 염
이온전도도	높음 ( $\sim 10^{-2}$ S/cm)	비교적 높음 ( $10^{-3}$ S/cm)	비교적 높음 ( $10^{-3}$ S/cm)	낮음 ( $10^{-5}$ S/cm)
광변환효율	높음	비교적 높음	비교적 높음	매우 낮음
장기안정성	열악함	양호함	양호함	우수함
대표 예	LiI + I <sub>2</sub> in acetonitrile	I <sub>2</sub> in MHImI	LiI + I <sub>2</sub> + MPN + P(VdF-HFP)	Li + I <sub>2</sub> in PEO

전해질은 산화·환원종(I<sub>3</sub>/I)을 모두 포함하고 있기 때문에 레독스 전해질(redox electrolyte)이라고도 한다. 기본적으로 염료감응 태양전지의 광특성인 개회로 전압(open circuit voltage), 단락전류(short circuit current), fill factor, 광변환 효율, 장기안정성(long-term stability) 등은 전해질의 선택에 큰 영향을 받게 되며, 따라서 우수한 태양전지 성능과 장기안정성을 확보하기 위해서는 적절한 전해질을 선택하는 것이 무엇보다도 중요하다. 염료감응 태양전지에 적용 가능한 전해질의 종류를 표 1에 나타내었다.

### 3.1. 액체 전해질

염료감응 태양전지용 전해질은 I/I<sub>3</sub>와 같은 산화·환원 종으로 구성되며, I 이온의 source 로는 LiI, NaI, KI, 알킬암모늄 요오드 등이 사용되며, I<sub>3</sub> 이온은 I<sub>2</sub>를 용매에 녹여 생성시킨다. 이들 염을 용해하기 위해 사용되는 용매로는 acetonitrile, 3-methoxypropionitrile 등과 같은 고극성 용매가 사용된다. 높은 이온 전도 특성을 나타내기 위해서는 용매의 유전율 상수가 높고 점도가 낮은 유기 용매가 바람직하는데, 일반적으로 유전율 상수가 높을수록 극성이 높아지기 때문에 점도가 증가하는 경향을 나타낸다. 전해질 내에서 I는 염료 분자에 전자를 제공하는 역할을 하고 산화된 I<sub>3</sub>는 상대 전극에 도달한 전자를 받아 다시 I로 환원된다. 지금까지 보고되고 있는 염료감응 태양전지의 높은 광변환 효율( $\sim 11\%$ )은 거의 대부분 액체 전해질을 적용하여 얻어진 결과이다. 이는 액체 전해질의 경우 산화·환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문이다. 그러나 전극 간의 접촉이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있기 때문에 장기 안정성을 확보하는데 많은 어려움이 있다. 액체 전해질이 염료감응 태양전지에 적용되기 위해서는 넓은 온도 영역에서 높은 이온 전도도를 보이



**Fig. 3.** Photocurrent-voltage curve of dye-sensitized solar cell assembled with liquid electrolyte (active area : 0.31 cm<sup>2</sup>, light intensity : 90.0 mW/cm<sup>2</sup>).

며, 휘발성이 낮아 장기 안정성을 확보하는 것이 필수적이다.

그림 3에 액체 전해질을 사용하여 얻은 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 나타내었다.<sup>12)</sup> 이 때 사용된 전해질은 acetonitrile/3-methyl-2-oxazolidinone(부피 비 90/10) 혼합 용매에 [LiI] = 0.3 M, [I<sub>2</sub>] = 0.03 M, tert-butylpyridine을 용해시켜 제조되는 물질이다. 빛의 세기에 따라 광변환 효율을 측정한 결과, 10.0 ~ 10.4% 범위의 일정하면서 높은 효율을 보여주고 있으며, 96.0 mW/cm<sup>2</sup>의 세기 하에서 10.0%의 높은 광변환 효율을 보인다. 그러나 염료감응 태양전지 내에 휘발성을 갖는 전해질 물질이 상당량 존재하므로 실링에 대한 문제가 남아있으며, 이에 따라 장기 안정성을 확보하는 것이 액체 전해질을 이용하는 염료감응 태양전지 분야에서 풀어야 할 가장 큰 숙제이다.

### 3.2. 이온성 액체 전해질

이온성 액체는 이온만으로 구성되는 액체 상태의 염을 의미하며, 특히 상온에서 액체로 존재하는 물질을

상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라 한다. 이온성 액체에 대한 실질적인 연구는 1950년대 이후에 시작되어 pyridinium이나 imidazolium의 염화물과 염화 알루미늄의 혼합물이 이온성 액체를 형성함을 발견한 일이 계기가 되었다.<sup>13),14)</sup> 일반적으로 유기 전해액은 증기압이 높아 사용 시간에 따른 손실로 장기 안정성이 떨어지는데 비해, 이온성 액체는 높은 이온 전도도와 낮은 휘발성을 나타내기 때문에 우수한 장기 안정성을 나타낼 수 있다. 이와 같은 이유로 이온성 액체는 염료감응 태양전지의 전해질 재료로서 매우 많은 관심을 받고 있다. 이온성 액체는 유기 양이온과 무기 또는 유기 음이온으로 구성되어 있으며, 양이온은 N, O, P, S 등을 중심 원소로 하는 피리디늄(pyridinium), 이미다졸륨(imidazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 암모늄(ammonium), 포스포늄(phosphonium) 등 매우 다양한 구조를 갖고 있다. 따라서 이온성 액체를 구성하는 양이온의 구조를 변화시킴으로써 다양한 특성을 갖는 이온성 액체를 합성할 수 있기 때문에, 이들의 무한 조합에 의한 구조 설계 및 기능 제어가 가능하다. 염료감응 태양전지에 적용하기 위해 실용적인 관점에서 많이 연구되어 온 이온성 액체 전해질 시스템은 대부분 이미다졸륨 양이온을 포함하고 있다. 이는 이미다졸륨계 이온성 액체가 다른 이온성 액체에 비해 점도가 낮아 높은 이온 전도도를 나타내기 때문이다. 동일한 양이온을 갖는 경우라도 상온에서 액체인지 여부는 음이온의 종류에 따라 다르다. 예를 들면, 1-ethyl-3-methylimidazolium(EMI) 양이온을 포함하는 이온성 액체의 경우, 상대 음이온에 따라 융점이 크게 차이나는데, 음이온이 Br<sup>-</sup>인 경우에는 상온에서 흰색 결정 고체(융점 78°C)이지만, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>나 TFSI<sup>-</sup>이온의 경우에는 무색 투명한 액체가 되며, 융점은 각각 15, -16°C까지 낮아진다.

이온성 액체를 염료감응 태양전지에 적용한 연구를 간단히 소개하면, Grätzel 그룹에서 1-propyl-3-methylimidazolium iodide(PMII), 1-methyl-3-ethyl imidazolium dicyanamide로 구성되는 이온성 액체에 LiI를 용해시켜 염료감응 태양전지에 적용한 결과, AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 조건에서 6.6%의 높은 광변환 효율을 얻었다.<sup>15)</sup> 이와 같은 결과는 휘발성 유기용매 없이 이온성 액체 전해질만으로 얻은 것으로, 이온성 액체 전해질을 적용하여 염료감응 태양전지에 적용하여 고효율과 장기 안정성을 얻을 수 있다는 새로운 가능성을 제시해 주었

다. 또한 같은 그룹에서 새로운 이온성 액체를 염료감응 태양전지에 적용하고자 하는 연구가 진행되었다.<sup>16)</sup> 이들은 iodide 음이온 대신 SeCN<sup>-</sup> 음이온을 포함하는 1-ethyl-3-methylimidazolium selenocyanate(EMISeCN)를 사용하였는데, 상온에서 나타내는 이온 전도도가 14.1 mS/cm로 PMII가 갖는 0.5 mS/cm의 30배 높은 값을 갖는다. 또한 이들을 염료감응 태양전지에 적용하는 경우 이온성 액체 전해질에 포함된 SeCN<sup>-</sup> 이온이 산화된 dye에 매우 신속하게 전자를 제공할 수 있어, AM 1.5 sunlight 조건 하에서 7.5-8.3 %의 높은 효율을 나타내는 것으로 보고하였다.

### 3.3. 고체 고분자 전해질

고체 고분자 전해질은 고분자와 염으로 구성되어 있으며, 지금까지 주로 고분자의 분자설계 및 합성에 초점이 맞추어 연구가 진행되어 왔다. 고체 고분자 전해질로 사용되는 고분자는 유리전이온도가 낮아 상온에서도 고분자 사슬의 움직임이 활발하고, 염을 해리할 수 있는 산소(O), 질소(N), 황(S) 등의 극성 원소를 포함해야 하며, 무정형 구조를 가져야 한다. 주로 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(propylene oxide)(PPO), polyphosphazene, polysiloxane 등의 유도체에 대한 연구가 진행되어 왔는데, 그 중에서도 PEO를 기본 골격으로 하는 고분자에 대한 연구가 가장 활발하다. 염료감응 태양전지에 적용하기 위해서, 위에서 나열한 고분자에 낮은 격자 에너지를 갖는 알칼리 계열의 금속염(LiI, NaI, KI)과 요오드(I<sub>2</sub>)를 첨가하여 고체 고분자 전해질을 제조하게 된다. 고분자 전해질 내에서 금속염의 양이온과 고분자의 산소 또는 질소와 같은 극성그룹이 Lewis acid-base 상호작용을 통한 배위결합을 이뤄 I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>와 같은 산화/환원쌍(redox couple)이 생성된다. 고체 고분자 전해질의 이온 전도 특성은 매트릭스 고분자의 구조 및 특성과 매우 밀접한 관계를 가진다. 지금까지 연구가 진행되어 온 고체 고분자 전해질은 대부분 PEO를 기본으로 하고 있다. PEO에서는 methylene과 산소 사이의 회전 에너지 장벽이 낮아 고분자 사슬이 유연하기 때문에 양이온 배위에 필요한 conformation을 쉽게 형성할 수 있다. 이로부터 crown ether에서 보는 것처럼 양이온과 ether 산소의 고립 전자쌍에 의한 이온-쌍극자 상호작용(ion-dipole interaction)에 의해 착체가 형성되고, 알칼리염은 PEO 내에 용해되어 해리된 상태가 된다. 이온 전도성을 발현하기 위해서는 이

해리된 이온이 고분자 내를 효과적으로 이동할 필요가 있다. 유연한 구조를 가지는 이 고분자의 유리전이 온도( $T_g$ )는 상온보다 훨씬 낮기 때문에 상온 부근에서 고분자 사슬은 활발하게 열운동하고 있다. 이 운동에 의하여 양이온은 국부적 위치를 바꾸게 되고, 고분자 사슬로 배위자를 교환하는 것과 같은 과정에 의해 이동을 하게 된다. 따라서 양이온은 자유부피(free volume) 내를 자유로이 움직일 뿐만 아니라, 고분자의 국부적 구조변화와 협동적으로 작용한다. 한편 음이온은 폴리에테르의 완화운동에 지배받고 있는 고분자 내 자유부피의 재분배에 따라 비교적 구속 없이 자유로이 이동할 수 있다. 그러나 PEO를 매트릭스로 하는 착체에서는 이온-쌍극자 사이의 상호작용이 강하기 때문에 일반적으로 결정성이 높아지며, 상온 이하에서는 충분한 이온 전도성이 나타나지 않는다. 따라서 지금까지 연구의 대부분은 이온 전도도 향상을 위한 새로운 고분자 합성에 집중되어 왔다. 이를 위해 다양한 접근이 시도되고 있는데,<sup>17-19)</sup> 그 중의 하나가 길이가 짧은 EO 단위를 고분자 측쇄에 도입하는 것이다(그림 4). 이와 같은 방법을 통해서 무정형 구조를 유지하면서  $T_g$ 를 낮추는 것이 가능해져 상온에서  $10^{-4}$  S/cm의 높은 전도도를 얻을 수 있다. 또 다른 방법으로 저온상의 결정화 영역을 배제하고, 고온상의 무정형 영역을 확보함과 동시에 기계적 강도의 향상을 위해 가교구조를 도입하는 시도가 진행되었다.

또한 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 실리카( $SiO_2$ ), 산화티타늄( $TiO_2$ ) 등의 세라믹 미립자를 고체 고분자 전해질에 첨가함으로써 이온 전도도, 기계적 강도, 전극/전해질 계면 특성 등의 향상을 기대할 수 있다. 이는 세라믹 충전재 첨가에 의해 고분자의 결정화가 억제되고, 전해질 내 잔류 수분이나 불순물이 세라믹 입자 표면에 흡

착되기 때문이다. 고체 고분자 전해질을 염료감응 태양전지에 적용하는 경우, 다양한 모양과 변형이 가능하여 유연성을 제공해주고, 스펀코팅 등과 같은 방법을 이용하여 박막제조가 가능하며, thermal stress나 light soaking 하에서 안정적인 성능을 유지할 수 있으며, 장기 안정성의 향상에 기여할 수 있고, 제조단가가 싼 장점이 있다.<sup>20,21)</sup> 현재까지 발표된 고체 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 효율은 최대 5% 미만이다. 이는 액체 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 11% 에너지 변환 효율에는 미치지 못하지만, 앞으로의 지속적인 연구에 의한 발전 가능성이 크다.

2001년 브라질의 De Paoli 그룹에 의해 본격적으로 고분자 전해질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지가 연구되었는데, poly(epichlorohydrin-co-ethyleneoxide)/NaI/I<sub>2</sub>을 고분자 전해질로 이용하여  $5.6 \times 10^{-6}$  S/cm의 이온 전도도와  $1 \text{ cm}^2$ 의 면적에서 1.6% (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>), 2.6% (AM 1.5, 10 mW/cm<sup>2</sup>)의 효율을 발표하였다.<sup>22)</sup> 이는 PEO를 기본구조로 하는 공중합체로서 단독 PEO와는 달리 결정성이 거의 없는 구조를 갖는 것이 큰 특징이며, 이로 인해  $TiO_2$  광전극과의 산-염기 상호작용이 더욱 촉진되어 dark current를 억제한다. 또한 긴 사슬 길이를 갖는 고분자를  $TiO_2$ 의 기공 속에 효율적으로 침투시키기 위해 60°C의 고온과 묽은 고분자 용액을 사용하여 점도를 낮춰 침투율을 증가시켜 높은 효율을 얻었다. 한편 2006년 Durrant 그룹에서는 유연성 태양전지에서의 poly(epichlorohydrin-co-ethyleneoxide) 공중합체 조성에 따른 성능 변화에 대해 발표하였다.<sup>23)</sup> 기존의 EP-16(epichlorohydrin/ethyleneoxide=16/84)에서 ethylene oxide 비율을 줄인 EP-50(epichlorohydrin/ethyleneoxide=50/50)을 이용하여 더 높은 에너지 변환 효율(3.9% → 5.2%, 10 mW/cm<sup>2</sup>)을 얻었는데, 이는 EP-

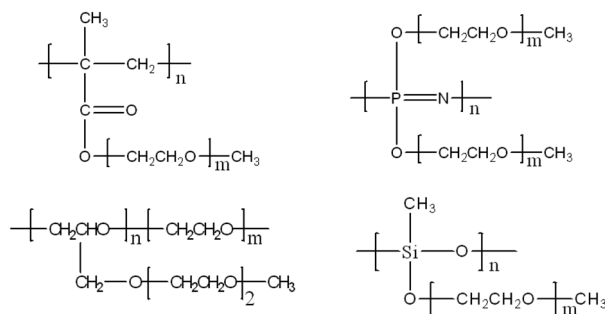


Fig. 4. Matrix polymers for preparing solid polymer electrolytes.

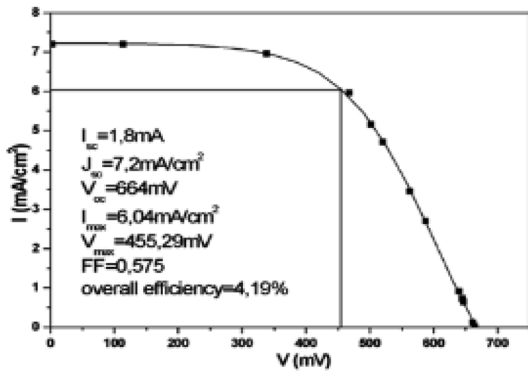


Fig. 5. Current-voltage curve of dye-sensitized solar cell assembled with solid polymer electrolyte(active area=0.25 cm<sup>2</sup>, AM 1.5, 65.6 mW/cm<sup>2</sup>).<sup>24)</sup>

50이 EP-16과 PEO에 비해 상대적으로 약한 염기 환경이므로 I<sup>-</sup> 이온에 의한 염료의 환원이 빠르게 일어난다고 해석하였다. 또한 epichlorohydrin 비율의 증가로 인한 무정형 영역의 확장으로 이온 전도도가 향상되었다. 2002년 그리스의 Falaras 그룹은 높은 분자량의 PEO(Mw : 2,000,000)에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가하여 고분자의 결정성을 줄이고 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 이동도를 향상시켜 그림 5와 같은 4.2%(AM 1.5, 65.6 mW/cm<sup>2</sup>)의 고효율을 발표하였다.<sup>24)</sup>

2002년 Lianos 그룹에서는 sol-gel 법을 이용하여 고체형 나노컴포지트 젤 전해질을 제조하였다.<sup>25)</sup> Poly(propylene oxide)의 말단기에 triethoxysilane 그룹이 치환되어 있는 ureasil이라 불리는 precursor를 이용하여 전해질을 제조하였다. 특히 acetic acid를 이용하여 느린 젤화를 유도함으로써 균등하고 안정한 젤을 얻을 수 있었고, 이를 통해 약 4%에 가까운 높은 효율을 보여주었다(AM 1.5, 90 mW/cm<sup>2</sup>).

3.4. 젤 고분자 전해질

젤 고분자 전해질은 고분자, 유기용매, 염으로 구성되는 시스템으로, 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 한 것이다. 젤 고분자 전해질에서는 고분자가 화학 결합 또는 분자간 상호작용 의한 물리적 결합에 의해 3차원적 망상구조를 형성하기 때문에 전해질 필름 내에 용매 분자를 보유, 유지할 수 있는 팽윤체의 형태를 띠게 된다. 이들은 외형상으로는 고체 필름상태이지만, 분자수준에서는 고분자내 스며든 전해액에 의해 이온 전도도 값이 10<sup>-3</sup> S/cm 이상이므로, 고체 고분자 전

해질이 갖는 가공성 및 안전성과 액체 전해질의 높은 이온전도 특성을 모두 갖고 있다.<sup>19)</sup> 젤 고분자 전해질의 매트릭스 고분자로 사용되는 대표적인 고분자에는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)) 및 그의 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate)), 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide)) 등이 있다. 일반적으로 젤 고분자 전해질 내에서 이온은 액체를 매개로 이동하고, 고분자 자체는 필름의 기계적 강도 유지와 함께 액체 성분을 저장하는 역할을 맡는다. 형태적으로는 부드럽고 약간의 유동성을 가지는 것에서부터 딱딱하고 강한 기계적 강도를 가지는 강직형 필름까지 매우 다양한 물성을 갖는다. 젤 고분자 전해질의 이온 전도도는 액체 전해질의 전도도에 거의 근접하며, 고체 고분자 전해질보다 높은 특징을 갖는다. 젤 고분자 전해질은 크게 다시 물리가교형과 화학가교형으로 나눌 수 있다. 물리 가교형에서는 고분자 전해질이 3차원 망목구조를 형성할 때 화학결합이 아니라 고분자 사슬간 엉킴이나 고분자 사슬의 부분적인 분자배향에 의해 형성되는 가교를 이용하게 된다. 이들의 특징은 가교 부분을 형성하고 있는 고분자 사슬간 엉킴(entanglement)이 가열 등에 의해 풀려 유동화되고, 이것을 냉각시키면 젤이 된다는 것이다. 이와 같은 성질을 이용하면 염료감응 태양전지의 전해질로 사용될 때 유동 상태에서 셀에 주입하고, 냉각함에 따라 젤화하는 방법으로 태양전지 제조공정을 다양화 할 수 있다. 그러나 고온과 같은 경우에는 젤 고분자 전해질의 유동화 또는 누액의 가능성이 있기 때문에 주의해야 할 필요가 있다.

젤 고분자 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 1995년 Cao 등에 의해 최초로 시도되어 3~5%(AM 1.5, 30 mW/cm<sup>2</sup>)의 효율을 보였고,<sup>20)</sup> 현재 최대 7~8%의 에너지 변환 효율을 보이고 있다. 그러나 젤 고분자 전해질 역시 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.<sup>5)</sup> 전술한 바와 같이 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 유

도할 수 있고 준고체 타입 전지의 구현이 가능하다. 이 온성 액체를 기본으로 고체화된 전해질과는 달리 2003년 3-methoxypropionitrile(MPN)을 기본으로 한 액체 전해질에 5%의 PVDF-HFP 공중합체와 1,2-dimethyl-3-propylimidazoliumiodide(DMPIO), iodine N-methylbenzimidazole(NMBI)를 첨가하여 6.1%(AM 1.5, 99.8 mW/cm<sup>2</sup>)의 높은 효율을 얻었고, 이는 액체 전해질을 이용한 6.2%의 에너지변환 효율과 큰 차이를 보이지 않는 결과이다.<sup>21)</sup> 이와 같은 결과는 액체 전해질과 젤 고분자 전해질의 확산계수가 거의 같은 결과( $I_3^-$ :  $3.60 \times 10^{-6}$ ,  $\Gamma$ :  $4.49 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s)를 통해 해석 가능하다. 액체 전해질 내에서 PVDF-HFP가 네트워크 구조를 형성하였을 때,  $I_3^-$  산화/환원 쌍이 네트워크 안의 액체 도메인에서 자유롭게 이동함을 의미한다. 2004년 이 그룹은 MPN을 기본으로 한 액체 전해질을 고체화시키기 위해 P(VdF-HFP)(Gel A) 또는 silica 나노입자(Gel B)를 사용하였으며, 1-methyl-3-propylimidazolium iodide를 iodide의 소스로 사용하였다. 위의 두 젤 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지는 각각 6.7, 6.6%(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)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(DMPIO)를 iodide의 소스로 사용하였던 결과에 비해 DMPIO를 사용한 결과 이온 전도도의 향상(10.4→12.0 mS/cm)과 감소된 ion-pairing을 보였고, 이것이 광전극 내의 전자에 대한 스크린 효과와 염료의 regeneration을 향상시켜 전체 에너지 변환 효율 향상의 원인이 되었다. 2005년 본 연구자는 poly(acrylonitrile-co-methylmethacrylate) 다공막을 이용한 젤 고분자 전해질을 제조하여 준고체 염료감응 태양전지에 적용하였다.<sup>26)</sup> 이는 다공막(porous membrane)을 제조하여, 이들을 전해액에 함침시킴으로써 전해액에 의해 물리적으로 젤화된 고분자 전해질을 얻는 방법이다. 이와 같은 다공막을 전해액에 침적하게 되면 다공막에 존재하는 수많은 기공들 내부로 전해액이 침투하게 되고, 결국 전해액과 고분자와의 상호작용에 의해 다공막은 젤화된 상태로 변하게 된다. 이들을 DSSC에 적용하는 경우, 초기 효율은 액체 전해질을 사용한 셀에 비해 낮았지만, 6일이 경과한 후에는 오히려 액체형 DSSC에 비해 높은 효율을 보여 우수한 장기 안정성을 나타냄을 확인하였다. 다공막을 전해액에 직접 침적하는 대신 염료감응 태양전지를 먼저 제조한 후,

전해액을 후 주입함으로써 젤화된 고분자 전해질을 얻을 수도 있다. 이와 같은 다공성막 침적법은 다양한 종류의 전해액을 적용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 젤 고분자 전해질내 전해액의 균일한 분산을 위해서는 숙성(aging) 등의 과정이 요구된다. 2004년 Mitate 그룹은 화학가교형 젤 고분자 전해질을 이용한 준고체형 염료감응 태양전지(quasi solid-state DSSC)를 제작하여 에너지변환 효율을 측정하였다.<sup>27)</sup> 이들은 3개의 중합반응이 가능한 반응성 그룹이 포함된 올리고머인 poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) trimethacrylate를 사용하였다. 이 반응성 그룹들 간의 가교화 반응을 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 DMPIO, 0.5 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>와 ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC)/ $\gamma$ -butyrolactone(GBL) 혼합 유기용매를 이용하여 젤 고분자 전해질을 구성하였다. 이 전해질은 상온에서 9 mS/cm의 높은 이온 전도도를 나타냈으며, quasi-solid state DSSCs를 구성하였을 때(그림 6), 8.1%(AM1.5,

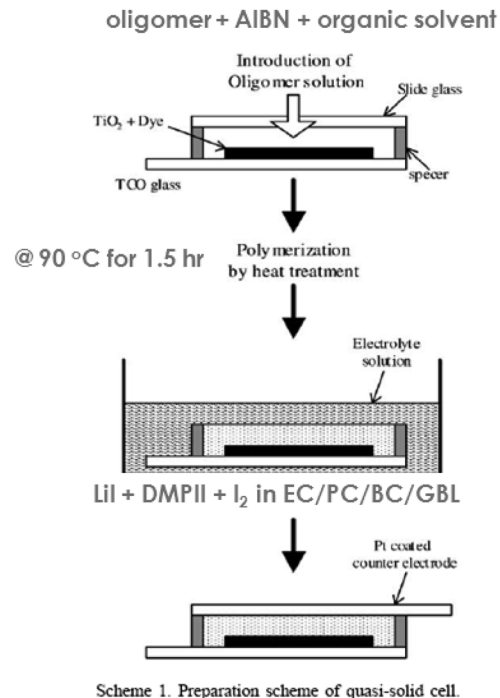


Fig. 6. Quasi solid-state dye-sensitized solar cell assembled with cross-linked gel polymer electrolyte.<sup>27)</sup>

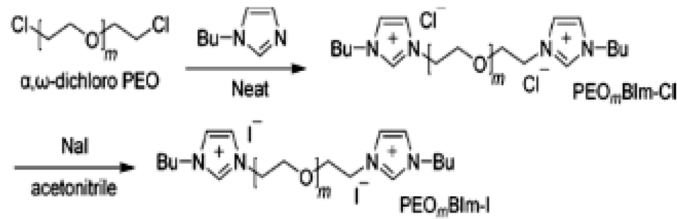


Fig. 7. Reaction scheme of PEO<sub>13</sub>BIm-I.

100 mW/cm<sup>2</sup>)의 높은 효율을 보여주었다. 이 젤 고분자 전해질로 구성된 염료감응 태양전지는 액체 전해질보다 높은 개방전압을 보였는데, 이는 고분자 사슬을 통한 TiO<sub>2</sub> 광전극 표면에서의 전자 재결합 방지 효과 때문이라 설명하였다.

2002년 Yanagida 그룹에서는 이온성 액체를 적용한 젤 고분자 전해질을 제조하여 quasi solid-state DSSC에 적용하였다. 기존의 유기 용매 대신 이온성 액체인 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide(HMII)를 용매로 하고 poly(hexa(oxyethylene) methacrylate)를 사용하여 3.8%(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)의 효율을 보였고, 실링 없이 장기 안정성을 구현하였다.<sup>28)</sup> 2003년 Hayase 그룹에 의하면, PMII를 이용하여 기존의 휘발성 아세토니트릴 용매를 대체하였고 polyvinylpyridine(PVP)와 tetrabromomethylbenzene을 젤화용 crosslinker로 사용하였다. 특히 전도성 고분자를 상대전극으로 적용하여, 액체 전해질을 적용할 때와는 달리 젤 전해질을 적용하였을 경우 Pt를 상대전극으로 사용하였을 때보다 더 낮은 계면저항을 나타냈고, 이는 전류밀도의 향상으로 나타났다. 이는 전도성 고분자가 기존의 상대전극으로서의 Pt를 대체할 가능성이 있음을 보여주었다.<sup>29)</sup> 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 첨가한 젤 고분자 전해질을 제조하였으며, 1.94 mS/cm의 이온 전도도와 3%의 효율(AM 1.5, 60 mW/cm<sup>2</sup>)을 얻었다.<sup>30)</sup> 또한 poly(acrylonitrile-co-styrene)을 기본으로 N-methyl pyridine iodide을 iodide 소스로 사용하고 ethylene carbonate(EC)와 propylene carbonate(PC) 두 가지 유기 용매를 동시에 사용하여 젤 고분자 전해질을 구성하였다. 이 전해질은 30°C에서 4.63 mS/cm의 이온 전도도와 3.10%(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)의 효율을 얻었다.<sup>31)</sup> 한편 이러한 젤 고분자 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 액체 전해질에 비

해 I<sub>3</sub>의 확산계수와 전극 간의 거리가 전류 밀도 및 전체 에너지 변환 효율을 결정하는데 아주 중요한 역할을 한다. 이는 준고체형 염료감응 태양전지는 셀 제작 디자인의 최적화에 따라 효율 증가를 얻을 수 있음을 의미한다. Nishikitani 그룹에서는 PVDF-HFP를 고분자 매트릭스로 하고 γ-butyrolactone을 유기용매로 하며, 0.5M 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium iodide(DMPII), 0.1M LiI, 0.05M I<sub>2</sub>, 0.5M 4-tert-butylpyridine(tBP)을 첨가하여 구성한 젤 고분자 전해질을 사용하여 셀 갭에 따른 전류밀도를 분석하였다.<sup>32)</sup> 이 때 20 μm의 갭에서 액체 전해질을 이용한 전류밀도 값의 97%를 얻었고, 갭이 증가함에 따라 고체 타입에서는 전류밀도의 뚜렷한 감소를 확인할 수 있다. 2008년 Ahn 그룹에서는 thixotropic 젤 전해질을 DSSC에 적용하여 셀 특성을 평가하였다.<sup>33)</sup> Thixotropic 젤이란 기계적 응력(예를 들면 shaking)을 준 상태에서는 sol 상태를 유지하고, 다시 응력을 제거하면 젤 상태로 바뀌는 물질을 말한다. PEO<sub>13</sub>BIm-I(그림 7), I<sub>2</sub>(0.15 M), 5 wt % hydrophilic fumed silica (Aerosil 300, 7 nm)로 구성되는 물질을 MPN에 녹여 제조된 용액을 이용하여 shear rate에 따라 점도를 측정하게 되면 그림 8과 같은 거동을 보이

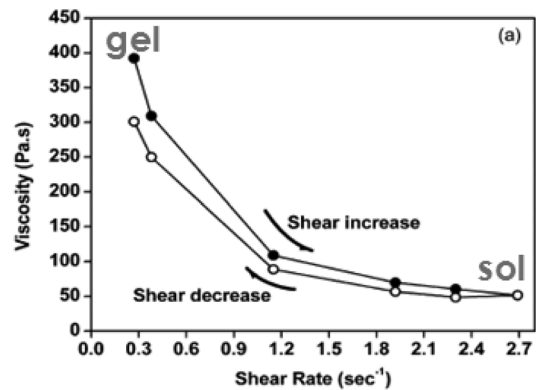


Fig. 8. Viscosity behavior of thixotropic gel polymer electrolyte as a function of shear rate at 25°C.<sup>33)</sup>



게 된다. 따라서 제조된 용액을 shearing과 같은 응력을 주면서 셀에 주입하면 전해질이 점도가 낮은 sol 상태에서  $\text{TiO}_2$  기공 속으로 쉽게 침투해 들어갈 수 있으며, 기공 내부로 침투한 이후에 전해질은 젤 상태로 바뀌게 되어 셀 내에서 준고체 상태를 유지하게 되며, 이를 통해 양호한 전극/전해질 접촉 특성을 얻을 수 있다. 이들을 염료감응 태양전지에 적용하여 5.25%(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 0.15 cm<sup>2</sup>)의 효율을 얻었다.

#### 4. 결 론

지금까지 염료감응 태양전지용 전해질에 대해 알아보고, 특히 고체 및 젤 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지에 대한 연구 동향에 대해 살펴보았다. 고분자 전해질은 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. 주로 이온 전도도 향상을 통한 에너지 변환 효율과 내구성 향상을 중요한 연구 목표로 하고 있다. 아울러 고체 고분자 전해질과 전극간의 고체-고체간의 접촉도 액체 전해질과 매우 다르기 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 연구도 진행되고 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 가까운 장래에 염료감응 태양전지가 상업화되고 실생활에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel: Nature, 353 (1991) 737.
- 2) J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Peccirelli, M. Grätzel and U. Bach: Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 2085.
- 3) B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis and J. Wienke: Chem. Mater., 14 (2002) 5023.
- 4) W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida: Chem. Commun., 374 (2002).
- 5) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar and M. Grätzel: Chem. Commun., 2972 (2002).
- 6) K. Tennakone, G. K. R. Sanadeera, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda and L. A. A. DeSilva: Chem. Mater., 11 (1999) 2474.
- 7) M. Durr, A. Bamedi, A. Yasuda and G. Nelles: Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 3397.
- 8) H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito and Y. Miyazaki: Chem. Lett., 1 (2001) 26.
- 9) B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin and M. Grätzel: Adv. Mater., 12 (2000) 1263.
- 10) A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M.-A. De Paoli, G. K. Boschloo and A. Goossens: J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 5925.
- 11) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel: Nature, 395 (1998) 583.
- 12) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel: J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 6382.
- 13) J. Devynck, R. Mossina, J. Pingarron and B. Tremillon: J Electrochem. Soc., 131 (1984) 2274.
- 14) C. Scordilis-Kelly and R. T. Carlin: J Electrochem. Soc., 141 (1994) 873.
- 15) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser and M. Grätzel: J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 13280.
- 16) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker and M. Grätzel: J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 7164.
- 17) B. Scrosati: Applications of Electroactive Polymers, Chapman and Hall, London (1993).
- 18) F. M. Gray: Polymer Electrolytes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997).
- 19) J. Y. Song, Y. Y. Wang and C. C. Wan: J. Power Sources, 77 (1999) 183.
- 20) F. Cao, G. Oskam and P. C. Searson: J. Phys. Chem., 99 (1995) 17071.
- 21) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel: Nature Materials, 2 (2003) 402.
- 22) A. F. Nogueira, J. R. Durrant and M.-A. De Paoli: Adv. Mater., 13 (2001) 826.
- 23) H. M. Upadhyaya, N. Hirata, S. A. Haque, M.-A. de Paoli and J. R. Durrant: Chem. Commun., 877 (2006).
- 24) T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros and P. Falaras: Nano letter, 2 (2002) 1259.
- 25) E. Stathatos, P. Lianos, U. Lavrencic-Stangar and B. Orel: Adv. Mater., 14 (2002) 354.
- 26) D. W. Kim, Y. B. Jeong, S. H. Kim, D. Y. Lee and J. S. Song: Journal of Power Sources, 149 (2005) 112.

- 27) R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam and T. Mitate: J. Photoch. Photobio. A., 164 (2004) 123.
- 28) W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida: Chem. Lett., 948 (2002).
- 29) Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, and S. Hayase: Chem. Commun., 2730 (2003).
- 30) J. Wu, Z. Lana, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Wei, S. Yin and T. Sato: J. Photoch. Photobio. A., 181 (2006) 333.
- 31) J. Wu, Z. Lana, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Wei, Y. Huang, S. Yin and T. Sato: Electrochimica Acta, 51 (2006) 4243.
- 32) T. Asano, T. Kubo and Y. Nishikitani: J. Photoch. Photobio. A., 164 (2004) 111.
- 33) J. Y. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, N. G. Park and K. D. Ahn: J. Power Sources, 175 (2008) 692.