

고분자 전해질 염료감응 태양전지 개념 및 이론

연세대학교 화공생명공학과

김종학 교수

1. 서론

태양은 약 50억년 동안이나 막대한 양의 복사 에너지를 계속 방출하고 있다. 태양 에너지 중 대기권에 도달하기 전 30%는 반사되어 소멸되고 나머지 70%가 대기권에 도달한다. 이 중 67%가 지표면에 도달하여 결국 지구에 도달한 양의 절반이 우리가 이용할 수 있는 에너지원이 되고 있다. 태양에너지는 크게 빛에너지와 열에너지로 나눌 수 있는데, 그 중 태양의 빛에너지를 이용해 전기를 만들어내는 것이 바로 태양전지이다. 태양전지의 전원인 태양 빛에너지는 무공해이고 고갈될 염려가 없으므로 매우 훌륭한 에너지원이라 할 수 있다.

태양빛을 전기에너지로 변환하는 방법은 1839년 프랑스 Becquerel에 의해 최초로 발견되었다. 그는 빛을 받을 때 전해질에 담긴 전극 사이에서 적은 양의 전류가 흐르는 것을 관찰하였다. 이런 현상을 광전효과라고 하며, 이와 같은 장치를 태양전지라고 부르기 시작하였다. 그 당시의 빛 전환 전류 효율은 고작 1% ~ 2% 정도였을 뿐이었다. 본격적인 태양전지 연구는 1940년대에 처음 발명된 실리콘 태양전지를 통해서 시작되었다. 실리콘 태양전지는 매우 높은 효율 (30 ~ 40%)을 보여주었고, 따라서 화석연료를 대체할 차세대 에너지로서 각광을 받게 되었다. 실리콘 태양전지 개발을 시작으로 1970년대 말 구리계 및 카드뮴계의 물질들이 태양전지용으로 개발되어 왔다. 그러나 이들 물질의 대부분은 높은 제조 단가 또는 환경적으로 유해한 화학물질을 사용하기 때문에 이를 해결해야 하는 문제점을 안고 있었다. 또한 제조단가를 낮추기 위해 비싼 단결정 실리콘 대신 비교적 값싼 비정질 실리콘으로 전환하고자 노력하고 있었지만, 비정질 실리콘의 제조단가 또한 상업화 수준을 만족시키지는 못하고 있었다.

이러한 연구 진행중, 1991년 스위스의 Grätzel 그룹은 세계최초로 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell)를 개발하였으며, 이로써 태양전지는 새로운 국면을 맞이하게 되었다. 이들이 개발한 태양전지는 유/무기 복합형으로써 에너지 전환효율이 7 ~ 10 % 에 이르렀다. 그림 1에 보다시피 전해질을 이용한 염료감응 태양전지는 두 개의 전극, 즉 광전극 (photo electrode)와 대전극(counter electrode), 염료 (dye), 반도체 (semiconductor) 입자 그리고 전해질로 구성되어 있다. 염료감응 태양전지는 환경적으로 무해한 재료들을 사용할 뿐 아니라, 기존 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지변환 효율을 가지면서 제조단가가 실리콘

태양전지의 5분의 1 수준이어서 현 발전 단가 수준의 전력변환소자로 대두되었다. 하지만, 이러한 높은 효율에도 불구하고 상업화의 가장 큰 걸림돌은 태양전지 성능의 장시간 운전 가능성이었다. 전해액의 누수와 용매 증발로 인한 안정성과 유해성이 해결해야 할 또 다른 문제로 떠오르게 되었다. 따라서 안정성이 향상된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지를 개발하고자 하는 연구가 최근에 진행되기 시작하였다.

2. 염료감응 태양전지의 구성

전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 구성이 그림 1에 나와 있다. 빛을 흡수하여 염료쪽으로 전달하는 광전극으로는 흔히 전도성 indium tin oxide (ITO)가 코팅되어 있는 투명유리가 사용된다. 전극사이의 단락전류를 막기 위해 광전극에 방해층 (blocking layer)를 얇게 코팅한다. 그 위에 TiO_2 (혹은 SnO_2) 나노입자 막을 5 - 10 μm 정도로 캐스팅한 뒤, 이 전극을 염료용액 (흔히 Ru 계열의 염료 사용)에 하루동안 담가놓아 염료를 TiO_2 나노입자 표면에 흡착시킨다. 대전극으로는 광전극과 같은 ITO가 코팅되어 있는 투명유리 전극을 사용하며, 여기에 스퍼터링 혹은 스프인코팅 방법에 의해 Pt 를 코팅하여 사용한다. 두 전극 사이에는 고분자 전해질 층이 존재하며, 전해질은 외부회로와 대전극을 통해 전달되어진 전자를 산화-환원 반응에 의해 이미 산화된 염료에 다시 공급하는 역할을 한다. 따라서 전해질이 염료에 효과적으로 전자를 공급하기 위해서는 두 물질간의 접촉 표면적이 최대한 넓어야 한다. 고분자 전해질의 경우, 전해질의 이온전도도 못지 않게 이 부분이 전지 성능과 직접적인 관련이 있다.

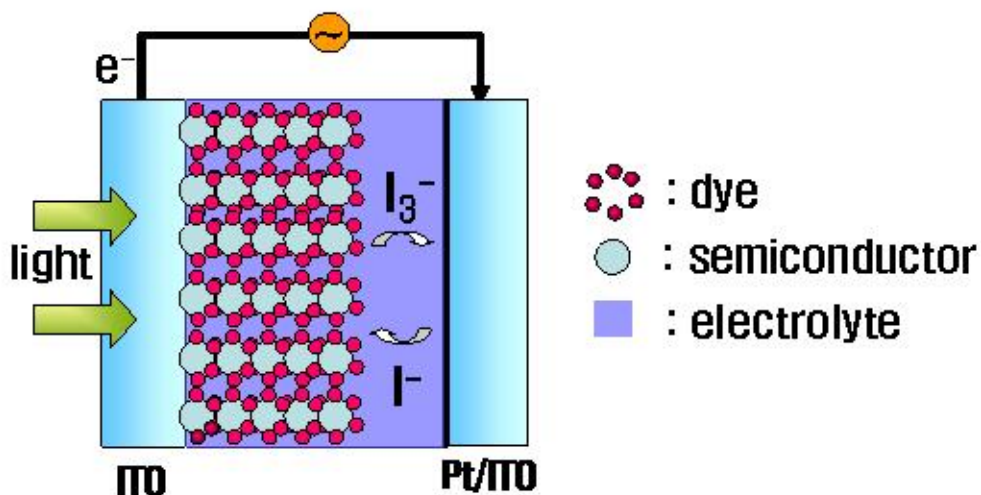


그림 1. 염료감응 태양전지의 구조.

3. 염료감응 태양전지의 원리

염료감응 태양전지의 작동원리가 그림 2에 나타나 있다. 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n형 나노입자 반도체 산화물 전극에 광선이 흡수되면 염료분자는 기저상태 (D^*/D^*) 로 전자 전이하여 전자-홀 쌍을 이루며, 여기상태의 전자 (e^-) 는 반도체 산화물의 전도띠 (conduction band, CB)로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 입자간 계면을 통하여 투명 광전극 (photo electrode)으로 전달되고, 광전극에 연결된 외부 전선을 통하여 플라티늄 대전극 (counter electrode)으로 이동된다. 광흡수에 의한 전자전이 결과로 산화된 염료분자 ($D \rightarrow D^*$) 는 전해질 내의 요오드 이온의 산화 ($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$) 로 제공되는 전자를 받아 다시 환원되며, I_3^- 이온은 대전극에 도달한 전자에 의해 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성된다. 광전류는 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자의 확산으로 얻어지며, 광전압은 반도체 산화물의 페르미 에너지 (E_F) 와 전해질의 산화-환원 전위의 차이에 의해 결정된다.

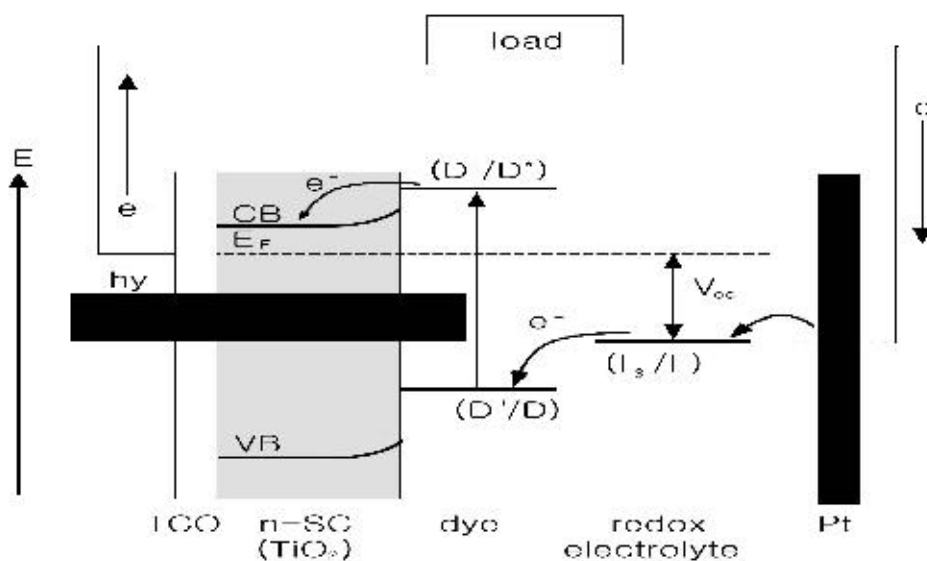


그림 2. 염료감응 나노입자 태양전지의 작동원리

4. 염료감응 태양전지의 특성 변수

빛을 쬐었을 때의 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성 곡선이 그림 3에 나타나 있다. 태양전지의 효율을 특징 지워주는 변수로는 개방전압 (open-circuit voltage, V_{oc}), 단락전류(short-circuit current, J_{sc}), 그리고 fill factor (FF) 등이 있다. 개방전압 (V_{oc}) 는 회로가 개방된 상태, 즉 무한대의 임피던스가 걸린 상태에서

빛을 받았을 때 태양전지의 양단에 형성되는 전위차이다. 얻을 수 있는 최대한의 V_{oc} 값은 반도체의 밴드갭에 의해 결정되므로 밴드갭이 큰 재료를 사용하면 대체로 높은 V_{oc} 값이 얻어진다. 단락전류(J_{sc})는 회로가 단락된 상태, 즉 외부저항이 없는 상태에서 빛을 받았을 때 나타나는 전류밀도이다. 이 값은 우선적으로 입사광의 세기와 파장분포에 따라 달라지지만, 이러한 조건이 결정된 상태에서는 광흡수에 의해 여기된 전자와 정공이 재결합하여 손실되지 않고 얼마나 효과적으로 전지 내부에서 외부회로 쪽으로 보내어지는가에 의존된다. 이 때 재결합에 의한 손실은 재료의 내부 혹은 계면에서 일어날 수 있다. 또한 J_{sc} 를 크게 하기 위해선 태양전지 표면에서의 태양 빛의 반사를 최대한으로 감소 시켜야 한다. 가능한 모든 파장의 빛을 흡수하기 위해선 반도체의 밴드갭 에너지가 작을수록 유리하지만 그렇게 되면 V_{oc} 도 감소하게 되므로 적절한 밴드갭을 가진 재료가 필요하다. FF 는 최대전력점에서의 전류밀도와 전압값의 곱($V_{max} \times J_{max}$) 을 V_{oc} 와 J_{sc} 의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 FF는 빛이 가해진 상태에서 J-V곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이다. 태양전지의 효율 η 은 전지에 의해 생산된 최대 전력(P_m)과 입사광 에너지 (P_{in}) 사이의 비율이다.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{in}} \times 100$$

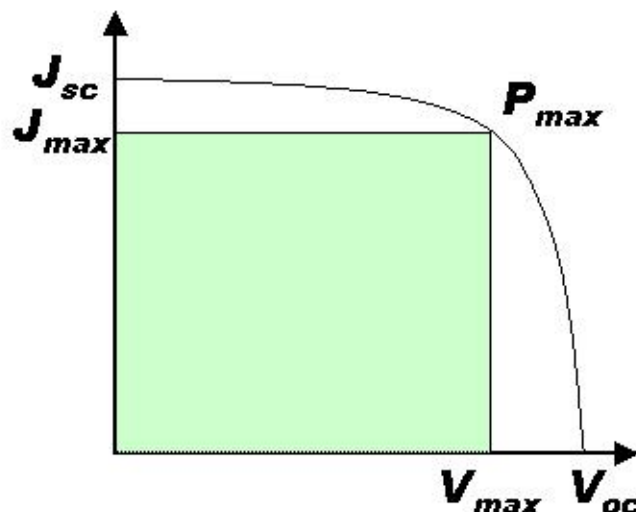


그림 3. 빛을 받았을 때 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성 곡선.

5. 고분자 전해질

고체 고분자 전해질에서의 이온전도도는 1975년 Wright 그룹에서 poly(ethylene oxide) (PEO)와 알칼리 염의 착체를 제조함으로써 처음 발견되었다. 그 후 1978년 Armand 등에 의해 고분자 전해질의 리튬전지 및 전기화학에의 응용이 시작되었다. 고분자 전해질은 크게 고체 고분자 전해질 (solid polymer electrolyte)과 가소화된 고분자 전해질 (plasticized polymer electrolyte)로 나눌 수 있다. 전자는 고분자와 금속염으로 구성됨에 반해, 후자는 고분자, 염 그리고 가소제로 구성된다.

5.1. 고체 고분자 전해질 (solid polymer electrolyte)

고체 고분자 전해질은 격자에너지가 작은 금속염과 이를 해리시킬 수 있는 극성그룹을 갖는 고분자로 구성되는 고체상태의 물질로 상온에서 대략 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm의 이온전도도를 나타낸다. 고분자는 산소나 질소와 같이 전자를 줄 수 있는 원소를 포함하고 있고, 이러한 원소들은 금속 양이온과 배위결합을 함으로써 고분자-금속염의 착체를 형성한다. 고체 고분자 전해질 내에서 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절운동에 의해 무정형 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 따라서 흔히 사용되는 고분자는 PEO, poly(propylene oxide) (PPO), poly(ethylene imine) (PEI), poly(ethylene sulphide) (PES), poly(vinyl acetate) (PVAc), poly(ethylene succinate) (PESc) 등과 같이 낮은 유리전이온도를 갖는다. 그 중 가장 널리 연구된 고분자 전해질은 PEO와 알칼리 금속염의 착체이다. 하지만, PEO의 경우 상온에서의 높은 결정성 (80%) 때문에 낮은 이온전도도 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm)를 보인다. 따라서 1980년 중반부터 고체 고분자 전해질내 결정성 영역을 최소화시키는 연구가 활발히 진행되었다.

고체 고분자 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위해서는 유리전이온도가 낮은 고무상 고분자 및 비결정성 고분자를 개발해야 한다. 고분자 전해질의 이온전도도를 증가시킬 수 있는 방법으로 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫째는 고분자 사슬의 결정성을 줄여 사슬의 움직임을 향상시키는 것이다. 대표적인 방법으로는 1) 가교화 (crosslink), 2) 공중합 (copolymerization), 3) 빗모양 형성 (comb-like polymer), 4) 상호침투 고분자 (interpenetrate network), 5) 무기물 충전제 사용 (inorganic filler) 등이 있다. 두번째 방법은 운반체의 농도를 증가시키는 것이다. 이는 1) 격자에너지가 낮아 쉽게 해리가 되는 염을 사용하는 것과 2) 염의 농도를 증가시킴으로써 가능하다. 다양한 고체 고분자 전해질 재료의 발전과정을 그림 4에

요약하였다.

5.2. 가소화된 고분자 전해질 (plasticized polymer electrolyte)

가소화된 고분자 전해질은 극성기를 갖는 고분자, 금속염 및 유기용매로 구성되어 겔 (gel) 상태를 띄며, 상온에서 대략 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 이온전도도를 나타낸다. 고분자는 고분자 전해질의 지지체 역할을 하며, 가소제는 염을 해리시키고 이온을 전달시키는 역할을 담당한다. 대표적인 고분자 매질로는 poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(acrylonitril) (PAN), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinyl chloride) (PVC) 등이 있다. 가소제는 점도가 낮고, 유전상수가 높은 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), γ -butyrolactone (γ BL) 등의 유기용매가 사용된다. 하지만 가소제로서 무엇보다 중요한 것은 쉽게 증발되지 않을 만큼의 낮은 증기압과 고분자 매질과의 높은 상용성이라 할 수 있다.

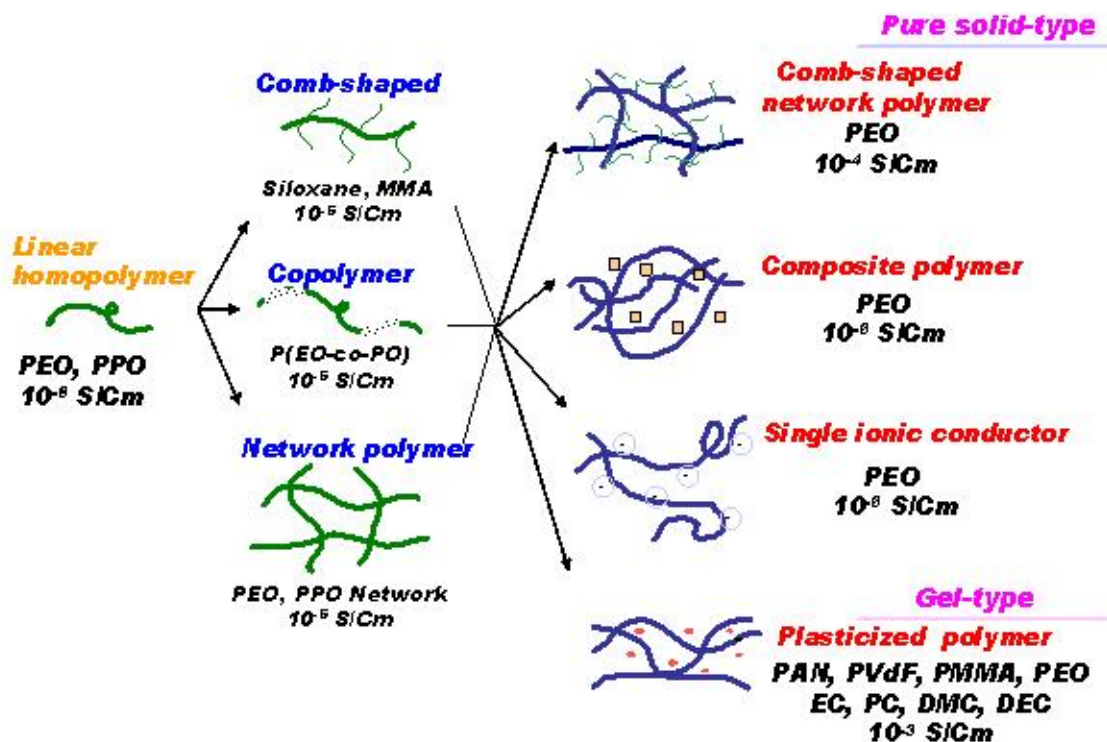


그림 4. 고분자 전해질의 발전 과정.