

염료태양전지용 고온안정성 전해질

한치환, 이학수

*한국에너지기술연구원 태양광연구단(hanchi@kier.re.kr), **고려대학교 화학과(rio4720@nate.com)

High Temperature Stable Electrolyte for Dye Solar Cell

Chi-Hwan Han*, Hak-Soo Lee**

*Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research(hanchi@kier.re.kr),

*Department of Chemistry, Korea University(rio4720@nate.com)

Abstract

The effect of addition of single and binary additives on the performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells based on 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII) in ethylene carbonate (EC) and gamma-butyrolactone (GBL) has been evaluated at different cell temperatures in the 30-120°C range. The electrolyte containing a single additive, 2-(dimethylamino)-pyridine (DMAP) showed best performance, which showed further enhancement for an electrolyte containing binary additives, DMAP and 5-chloro-1-ethyl-2-methylimidazole (CEMI) in equal molar ratio. The performance of the dye sensitized solar cell (DSC) based on electrolyte containing binary additives were found to be better than an acetonitrile based electrolyte. The dependence of different photovoltaic parameters (Voc, Jsc, ff, n) of the DSC upon temperature has been studied over the 30-120°C range and only a small decrease in conversion efficiency has been observed. Thus the electrolyte containing binary additives (DMAP, CEMI) in EC/GBL solvent and show better performance in the investigated temperature range (30-120°C)

Keywords : Dye-sensitized solar cell; additives; high temperature stability ionic liquid; back electron transfer; photo-voltage enhancement.

접수일자 : 2000년 00월 00일, 심사완료일자: 2000년 00월 00일
교신저자 : 한치환(hanchi@kier.re.kr)

1. 서 론

태양전지의 발전은 오일쇼크와 관련이 깊다. 인공위성과 우주선에 적용하기 위해서 50년대 중반부터 연구되기 시작한 태양전지가 질적, 양적으로 크게 성장한 것은 1973년 1차 오일 쇼크시기이다. 1973년 10월 6일 발발한 아랍과 이스라엘간의 제4차 중동 전쟁을 계기로 1973년 10월16일, OPEC의 중동 6개국 석유장관들이 쿠웨이트에 모여 역사상 처음으로 석유수출국들의 이름으로 원유 수출가격을 일시에 70% 올리기로 합의하면서 1차 오일쇼크가 발발하였고, 이를 계기로 태양에너지 전기에너지로 변환하는 태양전지에 대한 연구개발 분야가 크게 성장하였다. 최근에도 지난해 7월 14일 국제유가가 배럴당 145\$까지 급격히 치솟으면서 3차 오일쇼크에 대한 우려가 제기되었고, 이에 따라 최근 태양전지를 포함한 그린에너지에 대한 관심이 급증하고 있다.

현재의 기술수준에서 태양전지의 발전과정을 세대별로 분류하면 1세대 태양전지는 벌크형 태양전지로 발전 비용이 높은 단점이 있고, 2세대 태양전지는 박막형 태양전지로 유리나 유연성 있는 기판에 태양전지 물질을 박막으로 증착하여 제조하기 때문에 원재료가 적게 들어가 태양전지 제조비용이 낮은 장점이 있다. 최근에는 국내에서도 박막 태양전지 양산화가 추진되고 있으며 효율이 낮음에도 불구하고, 발전단가가 1세대 태양전지보다 낮기 때문에 시장점유율이 꾸준히 향상될 것으로 예상된다. 하지만 태양전지에 의한 발전은 여전히 다른 발전방법에 비해서 단가가 높은 편이고, 낮은 가격의 고효율 태양전지인 3세대 태양전지에 대한 시장의 요구는 계속되고 있다.

상대적으로 최근에 개발된 염료감응 태양전지는 분류 기준에 따라 2세대에 속하기도 하고, 3세대에 속하기도 하는데, 고가의 증착

장비 없이 프린팅 법에 의해 제조 가능하고, 반투명한 특징을 가지고 있어 전망이 좋다. 염료감응 태양전지의 기술개발 수준은 현재 상용화 연구의 결과로 파일릿 플랜트를 시험 가동하는 단계이다. 미국의 Konarka, 호주의 Dyesol, 이스라엘의 Orion Solar, 영국의 G24i에서 파일릿 라인을 운영 중에 있으며, 작은 규모이지만 G24i에서는 휴대폰 충전용 플렉시블 염료감응 태양전지 키트를 시판하고 있다. 하지만 염료태양전지는 전해질의 휘발성 때문에 장기안정성의 문제점을 가지고 있어 장기안정성 확보 연구가 시급하다.

본 연구에서는 염료태양전지의 장기안정성 확보를 위한 고온안정성 전해질의 최적화 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1 광전극제조

광전극 제조를 위해서 FTO유리 (TEC 8/2.3 mm, 8 /□, Pilkington)에 나노타이타니아 페이스트 (Ti-nanooxide D, Solaronix)를 스크린 프린팅법을 이용하여 코팅하고 470도에서 30분 동안 열처리 하였다. 이후 염료 (N719, Solaronix) 용액에 48시간 동안 담지하여 염료를 흡착시켰다.

2.2 염료태양전지 제조 및 측정

상대전극은 FTO유리에 hydrogen hexachloroplatinate(IV) hydrate (99.9%, Aldrich) 용액을 떨어뜨린 후 450도에서 2시간 열처리하여 제조하였다. 제조된 상대전극과 작업전극은 60 μ m 두께의 썰린을 이용하여 접합하였고, 두 전극사이에 전해질을 주입하여 염료태양전지를 완성하였다. 제조된 염료태양전지는 쏘라시플레이트 (AM 1.5, 100 mW/cm², Oriol) 하에서 Potentiostat/Galvanostat (Model 273A, EG & G) 을 이용하여 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 논의

본 연구에서 고온 안정성 전해질을 개발하기 위해서 끓는점이 높은 용매인 ethylene carbonate (EC) 와 gamma-butyrolactone (GBL)을 30:70의 부피비로 섞어서 사용하였다. 산화환원쌍은 LiI와 I₂를 사용하였고, 이온화산제는 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(DMPPI)를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 첨가제의 종류 및 구조는 표 1에 나타내었다.

표 1. 첨가제의 종류 및 구조

첨가제	화학구조
1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (IL)	
2,4-diaminopyrimidine	
2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine	
2-amino-1-methylbenzimidazole	
4-bromo-3-methylpyrazole	
2-(dimethylamino)-pyridine	
4-tert-butylpyridine	
5-Chloro-1-ethyl-2-methylimidazole	

표 2에는 본 연구에서 실험한 전해질 조성을 나타내었다.

표 2. 전해질 조성

No.	조성
E1	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.1M DMPPI
E2	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.2M DMPPI
E3	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI
E4	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.4M DMPPI
E5	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DAP
E6	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M ADMP
E7	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M AMBI
E8	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M BMD
E9	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DMAP
E10	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M TBP
E11	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M CEMI
E12	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5M DMAP + 0.5 M DAP
E13	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5M DMAP + 0.5 M ADMP
E14	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DMAP + 0.5 M AMBI
E15	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DMAP + 0.5 M BMD
E16	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DMAP + 0.5 M TBP
E17	0.1M LiI + 0.05M I ₂ + 0.3M DMPPI + 0.5 M DMAP + 0.5 M CEMI

본 연구에서 실험한 전해질은 세 종류로 분류될 수 있다. E1-E4는 이온화산제인 DMPPI의 농도를 최적화하기 위한 조성, E5-E11은 한가지 첨가제를 넣은 전해질 조성, E12-E17까지는 두 가지 첨가제를 넣은 전해질 조성이다.

각각의 전해질의 성능 측정한 결과는 그림 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이온화산제인 DMPPI의 조성은 0.3M인 경우에 가장 좋은 것으로 나타났다. 그리고 한가지 종류의 첨가제를 넣을 경우에는 2-(dimethylamino)-pyridine의 경우 가장 좋은 성능을 나타내

었고, 두가지 전해질을 적용한 경우에는 2-(dimethylamino)-pyridine 과 5-Chloro-1-ethyl-2-methylimidazole을 넣은 경우에 가장 좋은 성능을 나타내었다.

최고의 성능을 나타낸 E17전해질의 경우 O_{cv} 는 0.785 V, J_{sc} 는 15.92 mA/cm², fill factor는 0.565, 효율은 7.07% 이었다.

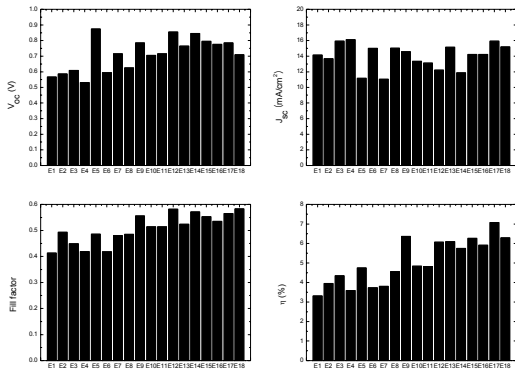


그림 1 전해질 조성별 염료태양전지 성능 측정 결과

그림 2는 본 연구에서 수행한 고온안정성 전해질(E17)과 아세트니트릴 용매를 사용한 전해질(E18)의 외부 온도 변화에 따른 효율 변화를 나타내었다.

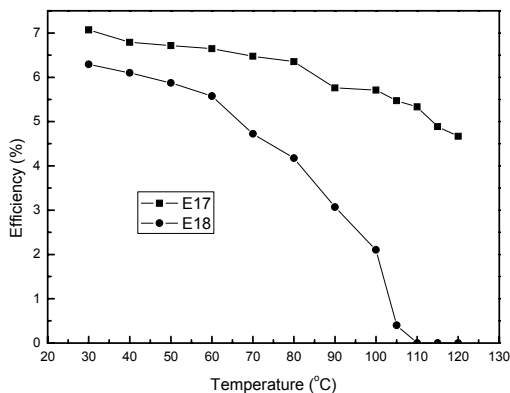


그림 2 전해질의 온도별 효율 변화

그림 2에서 알 수 있듯이 고온 안정성 전해질의 경우 30 ~ 120도 범위 내에서 아세트니

트릴 용매의 전해질 보다 좋은 효율을 나타내었다. 또한 고온안정성 전해질의 경우 100도 이상에서도 5% 이상의 효율을 보여준 반면 아세트니트릴 용매의 전해질의 경우 100도 이상에서는 효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

5. 결론

고온안정성 전해질 최적화 실험을 하였다. 실험결과 2-(dimethylamino)-pyridine과 5-Chloro-1-ethyl-2-methylimidazole의 두가지 첨가제를 넣은 경우에 가장 좋은 효율을 나타내었고, O_{cv} 는 0.785 V, J_{sc} 는 15.92 mA/cm², fill factor는 0.565, 효율은 7.07% 이었다.

30 ~ 120도에서의 온도별 성능 측정결과 고온안정성 전해질의 경우 100도 이상에서도 5% 이상의 효율을 보여준 반면 아세트니트릴 용매의 전해질의 경우 100도 이상에서는 효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B.O'Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 1991, 353, 737-740.
2. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte Chem. Commun. 2002 2972-2973.
3. S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, T. Kato, S. Hayase, Quasi-solid dye sensitised solar cells filled with phase-separated chemically cross-linked ionic gels Chem. Commun. 2003 1534-1535.
4. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel,

- A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nat. Mater.* 2 2003, 402-407.
5. Chi-Hwan Han, Hak-Soo Lee, Sang-Do Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008, 29(8), 1495-1498.
 6. Chi-Hwan Han, Hak-Soo Lee, Kyung-Won Lee, Sang-Do Han, Ishwar Singh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30(1), 219-223.
 7. Soon Hyung Kang, Jae-Yup Kim, Yung-Eun Sung, Role of surface state on the electron flow in modified TiO₂ film incorporating carbon powder for a dye-sensitized solar cell, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 5242-5250.
 8. Soon Hyung Kang, Jae-Yup Kim, Yu-Kyung Kim, Yung-Eun Sung, Effects of the incorporation of carbon powder into nanostructured TiO₂ film for dye-sensitized solar cell, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, 186, 234-241.
 9. Xiong Yina, Weiwei Tana, Jingbo Zhanga, YuxiangWengb, Xurui Xiaoa, Xiaowen Zhoua, Xueping Li, Yuan Lina, The effect mechanism of 4-ethoxy-2-methylpyridine as an electrolyte additive on the performance of dye-sensitized solar cell, *A:Physicochem. Eng. Aspects* 326, 2008, 42 - 47
 10. Zhang Lan, Jihuai Wu, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Pingjiang Li, Qinhua Li., Influence of ionic additives NaI/I₂ on the properties of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 53, 2008, 2296 - 2301.