

저장형 광전기화학 셀

(Energy Storable Photo-Electrochemical Cell, ES-PEC)

박민우 (경성대학교 신소재공학과 교수) · 한영수 ((주) 코리녹스 상무이사)

태양 에너지를 직접 전력으로 변환하는 태양전지는 재생 에너지 기술 중에서 가장 일반화되어 있다. 반면, 출력이 태양광의 입사강도에 의존하기 때문에 단독적인 용도로는 한계가 있고, 2차 전지와와의 조합을 필요로 한다. 염료감응 태양전지(Dye-sensitized Solar Cells; DSCs)에서의 광전 변환 과정은 광 에너지에서 화학 에너지로의 변환을 거치게 된다. 이는 DSCs가 본질적으로 에너지의 저장에 적합하다는 장점을 갖는다[1]. 따라서 단순히 태양전지의 개념에서 한 발 더 나아가, 에너지 저장형 광전기화학 셀(Energy Storable Photo-Electrochemical Cell, ES-PEC)로의 개발 가능성이 크며 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. ES-PEC는 2차 전지와 태양전지를 조합하여, 광 어노드(Photo Anode)와 광 캐소드(Photo Cathode) 외에 도전성 카본 재료나 고분자 등을 이용한 전하축적 전극을 추가한, 3전극 형인 하이브리드 형 광전 소자(Hybrid PV Cell)이다. 이 방식은 외부 전원을 사용하지 않고 광 조사만으로도 축전이 가능하며, 광 충전 후 암실에서도 전력을 얻을 수 있는 장점이 있다. 비교적 ES-PEC의 구조 및 작동원리를 설명하기에 앞서 DSCs의 간단한 구조 및 작동원리를 먼저 설명하고, DSCs에 비해 복잡한 구조를 갖는 ES-PEC의 구조 및 작동원리를 설명하도

록 한다.

1. DSCs의 기본구조 및 원리

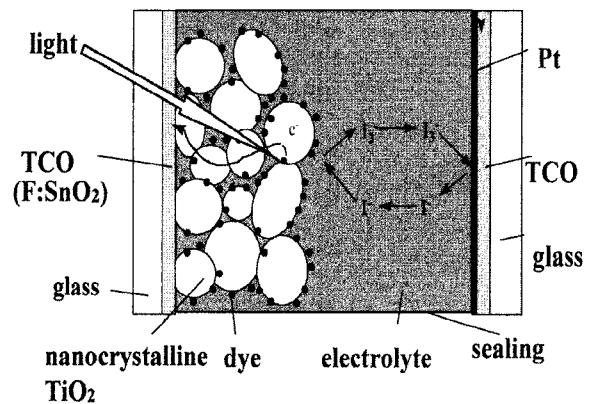


그림 1. DSCs의 구조

1.1 DSCs의 기본구조

DSCs의 기본적인 구조를 나타내는 개략도를 그림 1에 나타내었다. DSCs의 구조는, 먼저 SnO₂:F의 투명 도전막을 코팅한 Glass기판위에, 나노사이즈의 Anatase 결정구조를 갖는 TiO₂ 입자로 이루어진 다공질막을 10~20(μm) 적층해서 소결한다. 이 다공

질막의 표면적은 투영면적의 1,000배 정도로서 상당히 크다. 이 다공질 막의 표면에 광을 흡수해서 전자와 Hole을 방출하는 색소(증감색소)를 화학 흡착시켜서 광전극으로 한다. 증감색소는, 가시광을 넓게 흡수하는 Ru계 색소(그림 2)를 사용하는데, Carboxyl기의 효과로 TiO₂의 표면에 단단히 고정된다. N3 색소에 Tetrabutylammonium(TBA)을 첨가시킨 색소가 N179색소이다. 한편 대전극측의 Glass판에는 투명 도전막 위에 소량의 Pt(5~10(μm/cm²))을 코팅해서 대전극으로 한다. 두장의 전극 Glass기판 사이에는 Spacer 등은 사용하지 않고, 그 사이의 극히 좁은 간극에 모세관 현상을 이용해서 I⁻/I₃⁻ 산화환원체로 된 Redox 전해질용액이 주입된다. 구체적으로, 이 전해질 용액은 Ethylene Carbonate(EC)와 Acetonitrile의 혼합용매를 사용한 Tetra-n-propylammoniumiodide(TPAI3)와 I를 용질로 한 것으로, I⁻/I₃⁻의 산화환원대를 포함한 것이다. 또한, 대전극에 코팅된 Pt는, 이 산화환원대의 I₃⁻을 I로 음극성으로 환원하는 촉매작용을 한다. 그림 1의 구조를 가진 DSCs는, 색소의 광흡수에 의해 생긴 전자가 TiO₂ 입자막으로 이동하고, Hole은 Redox 전해질용액측으로 이동해 광전변환을 일으키게 된다[2-4].

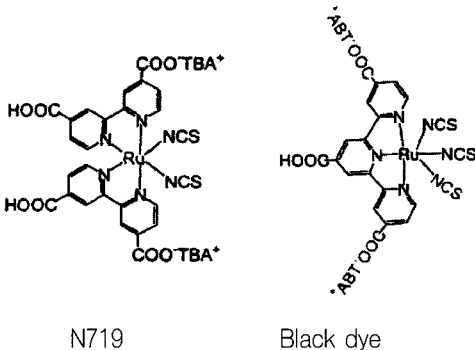


그림 2. 스위스의 EPFL에서 개발한 DSCs용 색소10)
(TBA : Tetrabutylammonium)

상기와 같은 DSCs의 구조를 단적으로 표현하면 이 광전지는 TiO₂ 반도체의 미립자막에 흡착시킨 색소 증감제의 광 여기상태에서 반도체로의 전자주입과, 이것과 공존하는 용액계에서의 Redox대의 산화환원 반응을 조합한 것으로 인해 광전류를 발생시키는 것으로 광채생형전지라고 불리는 범주에 속한다[5].

또한, 이 전지는 관점을 바꾸어 보면 액정 표시장치와도 유사한 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 2장의 도전성 Glass사이에 액체가 봉입되는 구조이다. 액정 표시장치의 경우는 액정이지만, DSCs의 경우는 전해액이 봉입되어 있다. 소형 대용량전지로서 급속하게 성장한 Li 배터리의 구조와도 유사하여, 오히려 액정 표시장치와 리튬 배터리의 절충구조를 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서 봉입된 전해질의 누설방지를 비롯해 여러가지의 검토에 있어서 이들의 기존기술이 큰 참고가 될 것이라 생각된다[6].

1.2 DSCs의 작동원리

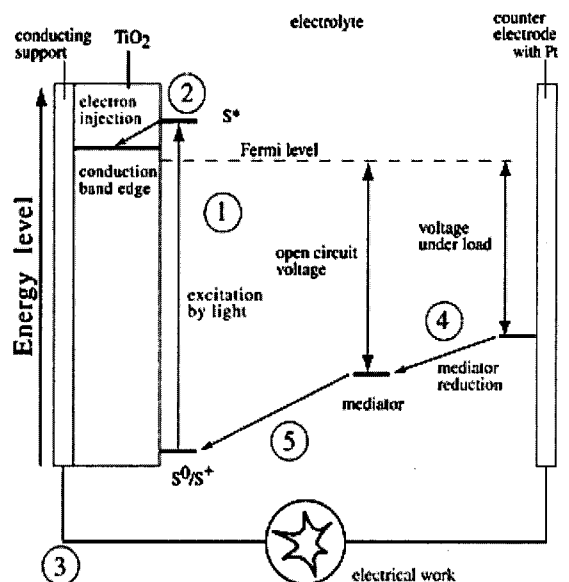


그림 3. DSCs의 구조와 발전기구

DSCs의 광유기전자이동에 의한 작동원리를 그림 3에 나타낸다. DSCs의 작동원리는 다음과 같은 사이클에 의해 설명될 수 있다. TiO_2 의 표면에 흡착된 색소분자가 태양광을 흡수한다. 그때 기저(基底)상태에 있는 색소 S_0 는 가시광을 흡수한다. 이 광흡수에 의해 기저상태의 색소분자 S_0 는, 분자중의 한개의 전자가 고에너지 준위로 여기되어 여기상태의 색소 S^* 로 된다. 이 Ru착체는 광여기 상태 하에서 쉽게 전자이동을 일으키는 성질을 가진 화합물이기 때문에 여기색소 S^* 는 여기전자를 신속하게 TiO_2 반도체의 전

도대에 주입한다. 전자를 잃은 색소분자 S^* 는 산화되어 S^+ 가 된다. 한편 TiO_2 에 주입된 전자는 확산에 의해 도전성 Glass기판에 도달하게 되고, 도선을 지나 대전극으로 유도된다. Pt 표면으로부터 전해질내의 전자 캐리어인 I_3^- 에 전자를 전달된다. 거기서 I_3^- 은 환원되어서 I^- 가 된다. I^- 는 TiO_2 광전극의 표면까지 확산되어, S^+ 에게 전자를 주고, S^+ 는 환원되어 다시 S_0 가 된다(7-8).

이러한 Graetzel Cell에 의해 구할 수 있는 최대의 광기전력(V_{oc})은, TiO_2 반도체의 Fermi준위와 I^-/I_3^- 의 산화환원 전위와의 차에서 구해지고 그 값은 0.9V 이다[10]. 또 최대의 광전류(j_{sc})는 Ru색소의 광흡수 갭(S^*-S_0) 이상의 에너지를 갖는 태양광의 흡수된 Photon양에 상당한다. 즉 N3 과 N719 색소에서, ($S^*-S_0 = 1.6[eV]$)이기 때문에, 최대 광전류(j_{sc})는 약 26[mA/cm²]이다. 실제로는 광의 흡수와 전자의 이동과정에 있어서 손실이 있기 때문에 V_{oc} , j_{sc} 는 그 이론치 보다는 낮다(참고 그림 6).

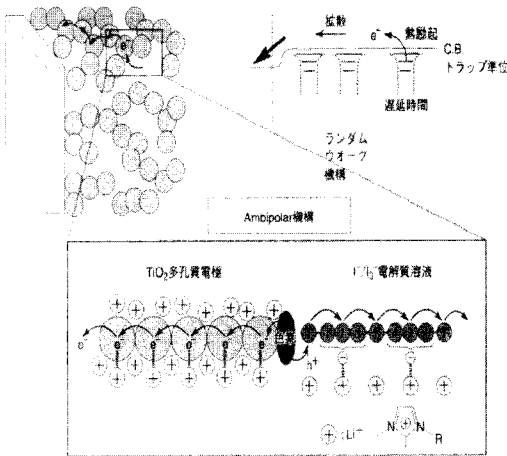


그림 4. 다공질 Titania - 전해질 용액간의 전자이동 기구

The electron transfer mechanism coupled with electron hopping and bond exchange of I_3^-/I^- should contribute to the high conductivity of the electrolyte in the dye-sensitized solar cells.

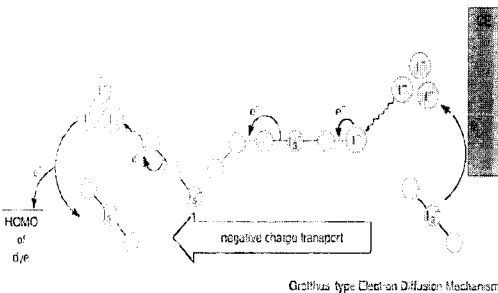


그림 5. 전해질 용액내의 전자이동 기구

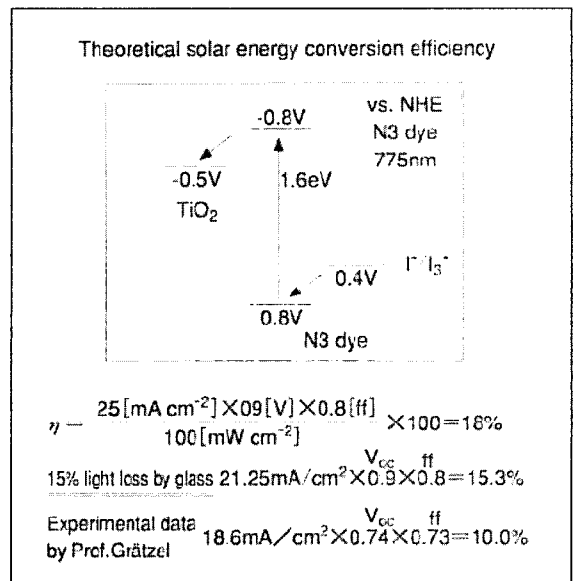


그림 6. DSCs내의 전위 및 이론적 효율산출

이상과 같은 Graetzel Cell의 작동 원리가 종래의 태양전지와 크게 다른 점은, 나노레벨의 미립자 박막(두께는 수 μm)을 이용함으로써 실효 표면적이 1,000배 가까이 증대하여, 이로 인해 광전류밀도가 1,000배 가까이 향상되었고 보는 것이 가능하다는 점에 있다. 이와 같은 TiO_2 나노입자막의 SEM사진을 그림 7에 나타낸다.

에너지 변환효율에 관해서는, Graetzel 교수팀의 발표 후, 많은 연구자가 확인하려 하였으나, 사실상 그다지 재현되지는 못했다. 최근에서야 겨우 몇몇 연구소에서 7~8(%)의 변환효율이 확인되어, 그 실현성이 국제적으로 인정받게 되었다. 이론적인 변환효율은 Si계에서는 29(%), DSCs는 33(%)이다(7-9).

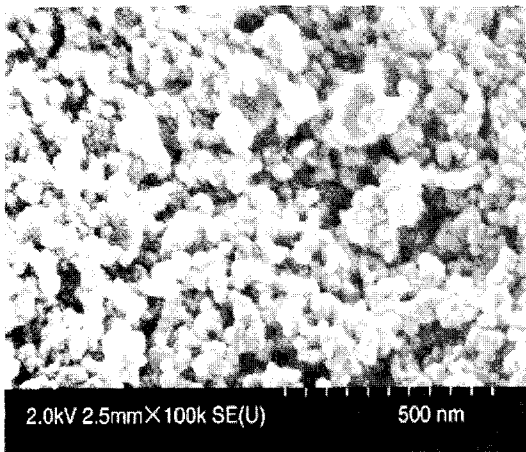


그림 7. 막두께 수 μm 에서 투영면적의 1,000배의 면적을 가진 TiO_2 입자층

2. ES-PEC의 기본구조 및 원리

그림 8은 본 연구그룹에서 개발 중에 있는 ES-PEC의 기본 구조와 동작원리를 나타낸다. ES-PEC는 그림에서 알 수 있듯이 DSCs와 2차 전지의 융합 형으로 구성되어 있다. 태양전지와 2차 전지를 외부 회로에서 연결시킨 방식과 비교할 때, 코스트나 사이즈의

측면에서 장점이 있다. ES-PEC에서는 DSCs 부분 이외에 전하를 축적할 수 있는 산화 환원 대를 포함한 반 전지(half cell)를 필요로 한다. 이 반 전지와 DSCs 부분은 이온 교환막에 의해 분리시키는 경우가 보다 효율적이다. DSCs 부분은 Gratzel 셀과 동일한 구조이며, TiO_2 전극은 FTO 전극에 10~30(nm)의 TiO_2 나노 입자가 10(μm) 정도의 막 두께로 도포된 구조이다. 이 TiO_2 막에 염료(N3 , N719 등)를 흡착시킨 것이 광 어노드(Photo Anode)가 된다. 광 어노드 층의 전해질 용액은 Iodine(I/I_3^-) 산화 환원 대를 사용한다. 상대전극으로는 Pt를 도포한 전극이 주로 사용되고, 혹은 금속 Mesh 형태의 전극이 사용가능하다. 전하축적 부분의 산화환원 전위는 TiO_2 의 전도대(E_c) 보다 낮고, DSCs 내의 I/I_3^- 산화 환원 전위보다도 충분히 높을 필요가 있다(10-13).

ES-PEC의 기본구조에 따른 동작원리를 그림 8에서 볼 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 광 조사 시에는 A-B 구간을 단락시키고, C-D간에 부하가 없을 경우, 광에 의한 충전만이 발생한다. C-D간에 부하가 있을 경우에는, 태양전지의 출력과 함께 광 충전도 일어난다. 광이 차단되었을 때, 그리고 C-D간에 부하가 있을 경우, 충분히 충전되어 있는 상태에서 출력을 얻을 수 있다. 여기서 광 조사에 의해 발생한 에너지는 전위 $E(\text{I}/\text{I}_3^-)$ 와 전하축적 부분의 산화 환원 중((도전성 고분자 혹은 다공질 카본)의 산화환원 전위 $E(\text{redox})$ 와의 차에 해당하는 화학 에너지로써 변환되어 축적된다(14-15).

그리고 가역성이 높은 전자 이동이 용이한 재료가 적합하다. 이 값은 이상적인 모델에서 회로 전압의 최대치 V_{max} 이다($V_{\text{max}} = E(\text{I}/\text{I}_3^-) - E(\text{redox})$). 또한 TiO_2 의 전도대의 준위는 $-0.5(\text{V})$ vs. SCE이며, Iodine Redox의 산화환원 준위는 $+0.2\sim 0.3(\text{V})$ vs. SCE정도이다. 캐패시터의 산화환원 준위는 상기 두 수치의 중간에 해당하는 부 전위이면서 가역성이다

높은 전자 이동도를 지닌 도전성 고분자를 적용하고 있다. 그리고 축전재료에는 주로 전도성이 높은 Polypyrrole(PPy)와 다공질 카본계 재료들이 주목되고 있다[16-17].

이 가능하고, 출력 특성이 Polypyrrole (PPy)의 중합 전기량에 의존하고 있음을 보여 준다[18].

3. ES-PEC의 최적 구조에 대한 검토

현재 ES-PEC의 효율증대를 위해 셀의 최적 구조에 대한 검토가 진행 중에 있다. Cation 교환 막을 사용한 전하축적 전극을 도입한 개량된 ES-PEC의 구조를 그림 10에 나타내었다. 전하축적 전극은 PPy를 스텐레스 메쉬 전극위에 전해 중합하여, 그 위에 직접 Nafion117을 도포한 것을 사용하였으며, 상대전극에는 FTO층 위에 백금(Pt)을 증착시킨 것을 사용하였다. ES-PEC는 그림 8의 구조와 비교할 때, 충방전 속도가 한층 향상되었으며, 방전 전하량도 증가하였다. 더욱이 전하축적 전극의 충전 용량을 증가시키기 위해, PPy의 중합 전하량을 5C/cm²까지 증가시켜, 큰 방전 전기량을 나타냄과 동시에, 500mV이상의 높은 전압을 보유할 수 있음을 알 수 있었다. 전하축적 전극의 기판에 Mesh-Ti를 사용할 경우, 더욱 안정성이 향상된 셀 특성을 얻을 수 있음이 확인되었다. 이 경우, 전자를 축적시키는 전하축적 전극을 셀 중간부에 위치시킬 수 있어서, 상대전극인 Pt 전극은 복잡한 Mesh 구조가 아닌 평판형으로 가능하며, 전체적으로 셀 구조를 간략화 할 수 있다. 그리고 전하축적 전극을 복수로 늘리게 되면(그림 10), 충전용량을 대폭 증가시킬 수가 있을 것으로 기대된다. 계산에 의하면, 축적 전극의 개수를 늘려서 제작한 ES-DSC에서 방전 전하량을 최대 58(mC/cm²)까지 증가시킬 수 있었다. 여기서 전극 1개당 PPy 중합량은 5(C/cm²)이다. 단 PPy 전극 1개에서 2개로 늘리면 약 2배의 방전 전하량이 증대되지만, 3개에서는 3배로 증가하지는 않는다. 그 원인으로서 ES-PEC에서는 정공의 저장을 전해액 중의 I⁻가 담당하기 때문에, 전해액중의 I⁻의 양이 부족하게 되어 충전량이 포화하게 되는 것으로 해석 된다.

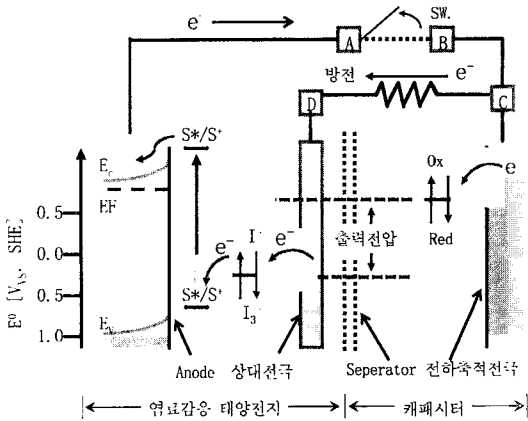


그림 8. ES-PEC의 기본구조와 동작원리

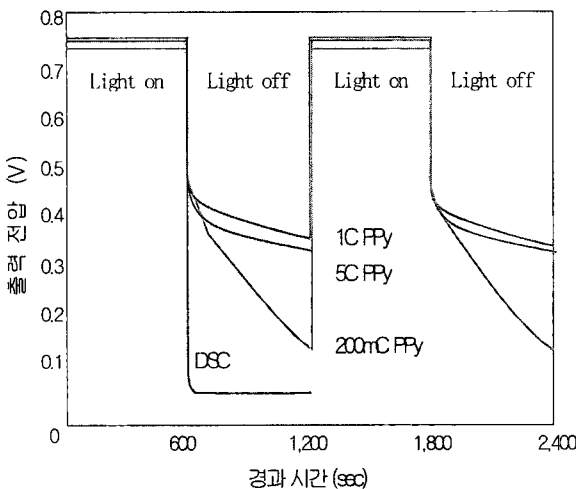


그림 9. ES-PEC 샘플의 출력전압 특성

그림 9는 ES-PEC 샘플의 출력 특성을 평가한 결과의 한 예를 나타내고 있다. 30분 광 충전 후에 10(kΩ)의 부하 접속 상태에서 광 조사 및 차단을 10분 간격으로 반복하였을 때의 전압 변화를 나타내고 있다. 아직 충분하지는 못하나, 광 차단 시에도 출력

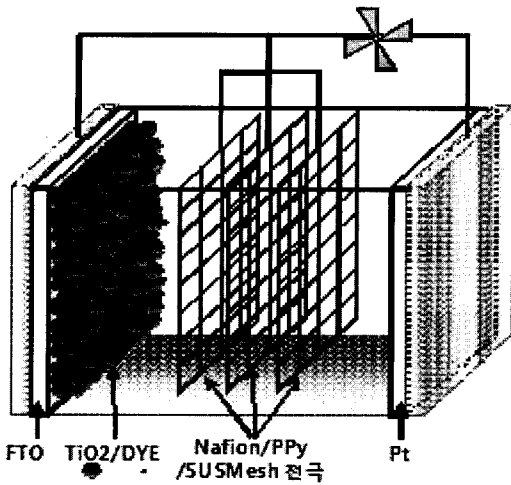


그림 10. 스텐레스 금속망을 소재로 한 ES-PEC

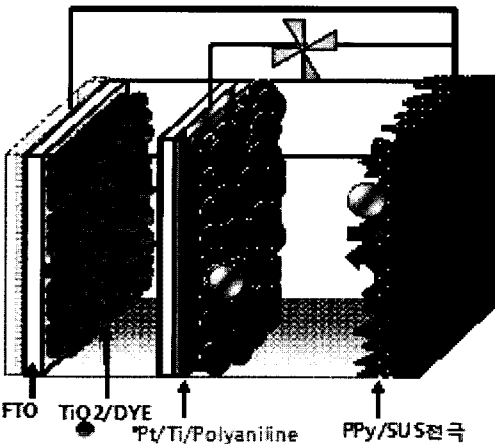


그림 11. Polyaniline막을 도입한 ES-PECES-PEC

중의 I의 양이 부족하게 되어 축전량이 포화하게 되는 것으로 해석된다.

이러한 결과로부터 한층 더 대용량화를 실현시키기 위해서는 정공을 저장시키는 전극 또한 별도로 필요하게 됨을 알 수 있다. 이에 본 연구에서는 정공의 저장까지 고려한 새로운 재료로서, 도전성 고분자의 하나인 Polyaniline을 도입한 개선된 ES-PEC를 검토 중에 있으며, 그림 11에 개략적인 구조를 나타내었다. Polyaniline은 Ti 금속판에 전해중합 또는 스퍼터

에 의해 형성된 박막을 사용하였다. Ti 전극의 뒷면은 Iodine Redox와의 산화환원 작용을 원활하게 수행할 수 있도록 Pt막을 증착시켰다. 이 셀 구조에서는 Mesh 전극을 사용하지 않고 모두 평판전극을 사용하게 되므로, 대면적화에 용이하다는 장점이 있을 것으로 기대된다. 그러나 구조가 다소 복잡하기 때문에 소 그러나 구조가 다소 복잡하기 때문에 소형화 및 양산화의 측면에서 이에 대한 개선책이 요구된다.

4. 결 론

이상에서 살펴 본 바와 같이, ES-PEC는 크게 두 개의 셀이 하나로 합쳐진 구조이다. 하나는 전해액이 자유롭게 이동할 수 있는 구조인 메쉬 형태의 상대전극을 적용한 염료 태양전지이고, 다른 하나는 PPy를 증착하여 전하가 저장될 수 있는 구조를 가진 캐패시터이다. 최근 들어 기술 선진국에서는 염료 태양전지를 베이스로 하는 광 캐패시터에 대한 연구가 많은 관심과 함께 발표되고 있다. 그리고 염료 태양전지와 박막 2차 전지와와의 복합화에 대한 검토도 활발히 진행 중에 있다. 미래 산업응용의 관점에서 염료 태양전지의 다기능화의 일환으로 추진되고 있는 축전기능을 겸비한 ES-PEC의 성능향상에 기대하는 바가 크다. 현재 본 연구 그룹에서는 ES-PEC의 핵심 요소기술(특히 전하축적용 전극 및 금속 메쉬 전극을 중심으로)을 확립하고자 하고 있으며, 셀에 적용하였을 경우 구조 개선을 통한 효율 향상에도 주안점을 두고 연구를 진행하고 있다.

본 연구는 2008년도 Brain Busan 21사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

- [1] Brian O'Regan and Michael Grawtzel, A Low-cost, high efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353,(1991),737.
- [2] 柳田祥三、北村隆之、ケミカルエンジニアリング、2000년12월.
- [3] 三木健、?田博史、太陽エネルギー、Vol.25, No.2(1999).
- [4] N. Papagorgiou, W. F. Maier and M.Graetzel, An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, J. Electrochem. Soc., 144, (1997), 876.
- [5] 金子正夫、太陽エネルギー、Vol.25, No.2, p.2~(1999).
- [6] 小林嗣雄、?媒化成技法、Vol.17(2000).
- [7] 三木健、埜田博史、太陽エネルギー、Vol.25, No.2(1999).
- [8] 荒川裕則、科學と工業、第55卷 第7号(2002).
- [9] 箕浦秀樹、岐阜縣工業會新春講演會試料、平成13年2月1日.
- [10] H.Nagai, H. Segawa, Chem. commun, 2004, 974-975.
- [11] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-baker, I. Muller, P. Iiska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, J.Am.Chem. Soc. 1993, 115, 6382.
- [12] H. Isubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, Nature 1976, 261, 402.
- [13] A.Fujishima and K. Honda, Nature 1972, 238, 37.
- [14] T. Tennakone, G.R.Ra. Kumara, I.R.M. Kottegeda, K.G.U. Wijajantha, U.P.S. Perera, J. phys. D. 1998, 31, 1492.
- [15] I.Miyasaka, T.N. Murakami, Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 3932.
- [16] 三木健、埜田博史、太陽エネルギー、Vol.25, No.2(1999).
- [17] 荒川裕則、科學と工業、第55卷 第7号(2002).
- [18] 箕浦秀樹、岐阜縣工業會新春講演會試料、平成13年2月1日.

◇ 저자 소개 ◇



박민우(朴民雨)

1957년 9월 14일생. 1988년 8월~1993년 5월, 미국 Arizona 주립대 재료공학 박사. 1993년 4월~1995년 2월 현대전자 반도체 연구소 선임 연구원.

1995년 3월~현재 경성대학교 신소재공학과 교수. 2002년 8월~2003년 7월 미국 University of Michigan, 재료공학과 방문교수.



한영수(韓英洙)

1961년 8월 21일생. 1982년 3월~1987년 2월 인하대학교 금속공학 졸업.

1987년 3월~2004년 8월 (주)풍산 부평공장(생산부). 2004년 8월~2008년 4월 (주) 코리녹스 생산이사. 2008년

5월~현재 (주)코리녹스 상무이사.