

염료감응 태양전지 개발 동향 및 전망

강문성 · 강용수*

한국과학기술연구원 촉진수송분리막 연구단

Development Trends and Perspectives of Dye-Sensitized Solar Cells

Moon-Sung Kang and Yong Soo Kang

Center for Facilitated Transport Membranes, Korea Institute of Science and Technology (KIST),
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, South Korea

Abstract Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been under investigation for the past decade due to their attractive features such as high energy conversion efficiency and low production costs. The basis for energy conversion is the injection of electrons from a photoexcited state of a dye sensitizer into the conduction band of the nanocrystalline TiO_2 semiconductor upon absorption of light. It is believed that the DSSC is one of the most promising technologies to solve the significant energy problems. In this article, the development trends and perspectives of DSSCs were reviewed.

Keywords : Dye-sensitized solar cells (DSSCs), Dye sensitizer, Nanocrystalline TiO_2 , Energy problems

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈과 지구온난화 등 환경파괴 문제로 인해 청정 대체 에너지원의 확보가 국가적인 주요현안으로 대두되고 있다. 태양에너지는 인류가 이용할 수 있는 에너지 중에서 환경파괴를 일으키지 않는 청정에너지원으로 크게 빛 에너지와 열 에너지로 구분할 수 있다. 이중 태양광의 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 발전 소자가 바로 태양전지이다.

태양광을 전기에너지로 변환하는 광기전 효과 (photovoltaic effect)는 19세기 초에 최초로 발견되었다. 그 당시의 빛 전환 전류 효율은 고작 1~2% 정도였으며 본격적인 태양전지 연구는 1940년대 이후 고효율 실리콘 반도체 태양전지가 개발됨에 따라 시작되었다. 실리콘 반도체 태양전지는 20% 이상의 매우 높은 태양광 발전 효율을 나타내었고, 화석연료를 대체할 차세대 에너지로서 각광을 받게 되었다. 또한 실리콘 태양전지 개발을 시작으로 1970년대 말 구리계 및 카드뮴계의 물질들이 태양전지의 소재로서 개

발되어 왔다. 그러나 이들 소재들의 대부분은 높은 제조 단가와 더불어 제조과정 중 환경적으로 유해한 화학물질을 사용하기 때문에 이를 해결해야 하는 문제점을 안고 있다. 또한 제조단가를 낮추기 위해 비싼 단결정 실리콘 대신 비교적 값싼 다결정 혹은 비정질 실리콘 태양전지 제조를 위한 연구 개발이 진행되었지만 아직도 다른 에너지원에 비해 발전단가가 높다는 약점이 있다.

한편, 기존의 실리콘 반도체 태양전지의 단점을 보완할 수 있는 새로운 형태의 태양전지가 1990년대 초 스위스의 Grätzel 박사팀에 의해 개발되었다¹⁾. 즉, 기존의 반도체의 p-n 접합형식에서 벗어나, 넓은 표면적과 밴드갭 (band gap) 특성을 가진 나노산화물 입자, 빛을 흡수하여 전자를 생성할 수 있는 염료 (dye), 그리고 산화/환원쌍 (I/I_3^-)을 포함하는 전해질로 구성된 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSC)가 고비용의 실리콘 반도체 태양전지에 대한 새로운 대안으로써 제시되었다. Grätzel 박사팀이 개발한 염료감응 태양전지는 10% 이상의 에너지 전

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5362; E-mail : yskang@kist.re.kr]

환효율을 나타내었으며, 특히 제조단가가 기존 실리콘 반도체 태양전지의 약 1/5 수준이어서 태양전지의 보급화에 큰 기여를 할 것으로 예상되고 있다²⁾. 또한 흥미롭게도 실험실 조건에서의 에너지 전환효율은 실리콘 반도체 태양전지에 비해 다소 낮은 결과를 나타내지만, 최근 일본에서 발표된 내용에 따르면 반년 이상의 옥외 테스트 결과 동일한 출력의 단결정 실리콘 반도체 태양전지 모듈에 비해 염료감응 태양전지 모듈의 발전량이 약 40% 가량 높은 것으로 관측되었다³⁾. 이러한 결과는 태양광의 입사각도 및 강도 등에 큰 영향을 받는 실리콘 반도체 태양전지에 비해 상대적으로 안정적인 광기전 효과를 나타내는 염료감응 태양전지의 특징을 나타내며 염료감응 태양전지의 상용화 가능성을 높여주는 결과이다. 그러나 염료감응 태양전지의 상용화를 위해서는 향후 내구성 향상 및 성능대비 제조단가의 절감 등의 문제점들을 해결해야 할 것이다. 상기 이온전도체를 사용한 염료감응 태양전지 외에도 홀전도체(hole conductor)를 사용한 고체형 이질접합(heterojunction) 염료감응 태양전지와 반도체 고분자 태양전지 역시 최근 세계적으로 많은 연구 및 개발이 진행 중이다. 본 총설에서는 염료감응 태양전지의 최신 연구동향 및 향후 전망에 대해 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 염료감응 태양전지의 원리

그림 1⁴⁾은 염료감응 태양전지의 작동 원리를 나타내고 있다. 염료감응 태양전지의 작동원리는 식물의 광합성과 매우 닮았으며 실제로 식물로부터 추출된 천연염료를 이용하여도 작동이 가능하다. 그림 1에 보이는 바와 같이 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자-홀(S^+/S^*) 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠(conduction band, CB)로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 입자간 계면을 통하여 투명 전도층으로 전달되고, 전도층에 연결된 외부 전선을 통하여 백금 대전극(counter electrode)으로 이동된다. 광흡수에 의한 전자전이 결과로 산화된 염료분자($S \rightarrow S^*$)는 전해질 내의 요오드 이온의 산화($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)로 제공되는 전자를 받아 다시 환원되며, I_3^- 이온

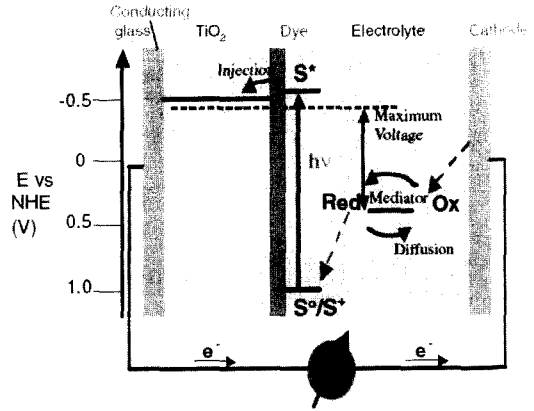


Fig. 1. Photovoltaic mechanism in dye-sensitized nanocrystalline solar cell⁴⁾.

은 대전극에 도달한 전자에 의해 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성된다. 광전류는 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자의 확산으로 얻어지며, 광전압은 반도체 산화물의 페르미 에너지(EF)와 전해질의 산화-환원 전위의 차이에 의해 결정된다. 이러한 과정에서 전지의 성능을 좌우하는 중요한 작용들을 간략히 정리해보면 다음과 같다.

- 1) 염료에 의한 여기전자의 생성 및 반도체 산화물 입자로의 전자의 주입이 소멸보다 빨리 이루어져야 한다.
- 2) 염료로부터 반도체 산화물 입자로 전자가 주입되는 시간이 전자가 반도체 입자에서 생성된 정공과 결합하는 시간보다 짧아야 한다. 일반적으로 염료에서 반도체 입자로 전자가 주입되는데 걸리는 시간은 나노초(nanosecond)이고, 정공이 여기전자와 결합하기 위해 이동하는 시간은 마이크로초(microsecond)이므로 큰 비율로 전자-정공의 결합에 의한 손실이 일어나지는 않지만, 만일 이러한 반응이 일어나면 전지의 효율이 나빠지게 된다.
- 3) 반도체 산화물 입자의 전도띠에 있는 전자가 산화-환원쌍과 재결합하지 않아야 한다. 이를 위해서는 반도체 산화물 입자와 전해질간의 직접 접촉을 최소화해야 하는데 실제로 염료분자가 반도체 산화물의 표면을 모두 가리지 못하므로 많은 표면들이 전해질과 직접 접촉하게 된다.
- 4) 전자를 전달하여 산화된 염료가 산화-환원쌍으로부터 전자를 받아 다시 환원될 동안에 분해되지 않아야 한다. 각 주요 요소별 상세설명은 뒤에서 다루기로 한다.

2.2. 염료감응 태양전지의 성능평가

빛을 쬐었을 때의 염료감응 태양전지의 전류-전압 특성 곡선을 그림 2에 나타내었다. 태양전지의 효율을 결정하는 주요 인자로는 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 전류밀도이며 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 감소시켜야 한다. 가능한 모든 파장의 빛을 흡수하기 위해선 반도체의 밴드갭 에너지가 작을수록 유리하지만 그렇게 되면 V_{oc} 도 함께 감소하게 되므로 적절한 밴드갭을 가진 재료가 필요하다. FF는 최대전력점에서의 전류밀도와 전압값의 곱($V_{max} \times J_{max}$)을 V_{oc} 와 J_{sc} 의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 FF는 빛이 가해진 상태에서 전류-전압 곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이다. 태양전지의 효율 η 는 전지에 의해 생산된 최대 전력과 입사광 에너지(P_{ini}) 사이의 비율로 나타내어진다.

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{max} \times J_{max} \times 100}{P_{ini}} \quad (2)$$

2.3. 전도성 기재(conductive substrates)

염료감응 태양전지에 일반적으로 사용되는 전극기재는 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide, TCO)이 코팅된 유리 또는 유연성 고분자이다. 일반적으로 인듐-틴 옥사이드(indium-tin oxide, ITO)

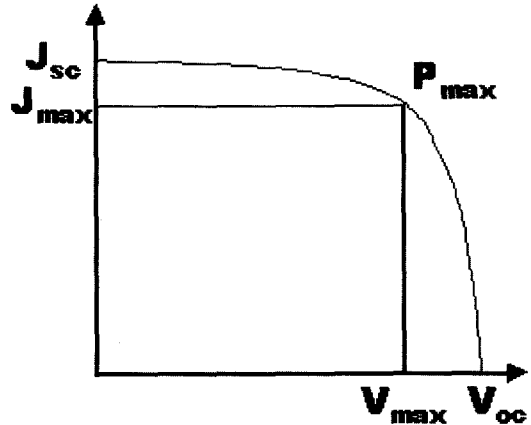


Fig. 2. Current-voltage characteristic of dye-sensitized solar cell under illumination.

또는 불소-틴 옥사이드(fluoride-doped tin oxide, FTO)가 코팅된 전극기재를 사용한다. ITO는 매우 우수한 투명성 및 전기전도성을 가지고 있으나 300°C 이상의 고온에서 처리 시 전기저항이 3배 이상 증가하는 단점을 가지고 있다⁵⁾. 이와 비교하여 FTO는 전기전도성 측면에서는 ITO에 비해 불리하지만 상대적으로 우수한 열적 안정성을 가지고 있어 최근 염료감응 태양전지의 전도성 기재로써 널리 사용되고 있다. 그림 3은 널리 사용되고 있는 FTO 전도유리 기판의 표면 및 단면의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 기판의 시트 저항(sheet resistance)은 코팅된 FTO 층의 두께와 밀접한 관계를 가지며 시트저항이 약 $8\Omega/\square$ 인 FTO 기판의 경우 약 500~600 nm 두께의 FTO 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 최근에는 ITO와 FTO의 장점을 살리기 위해 FTO와 ITO의 혼합층으로 구성된 전도성 기판의 개발⁵⁾ 및 FTO 대용으로 인듐-징크 옥사이드(indium-zinc oxide, IZO) 등의 새로운 TCO 소재를 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다⁶⁾. 유연성 태양전지의 전극 소재로는 보통 poly(ethylene terephthalate) (PET) 혹은 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) 필름 위에 ITO를 증착시킨 전도성 기재를 널리 사용한다.

2.4. 나노결정 반도체 산화물(nanocrystalline semiconductor oxides)

그림 4는 염료감응 태양전지에 일반적으로 사용되

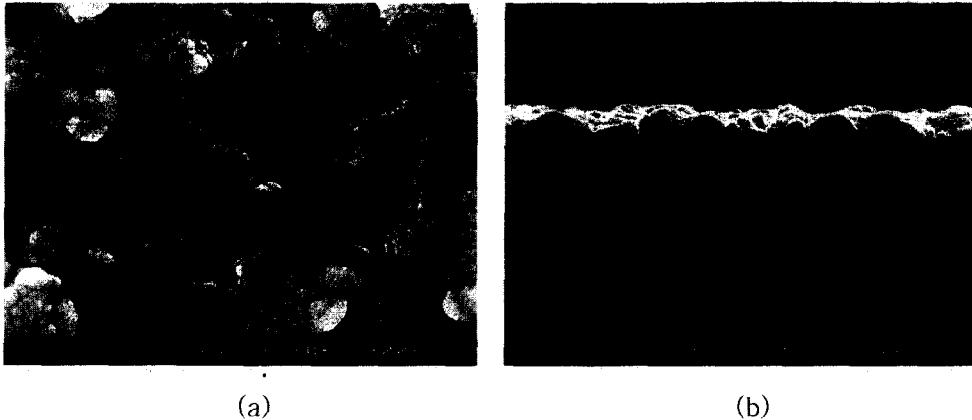


Fig. 3. FE-SEM images of surface (a) and cross-section (b) of commercialized FTO glass (Pilkington, UK).

는 메조포러스(mesoporous) 나노결정 산화티타늄(nc-TiO₂) 입자층의 전자현미경 사진을 나타내고 있다⁷⁾. 나노결정 TiO₂ 입자를 만드는 방법은 일반적으로 티타늄 알콕사이드 등의 전구체를 산성분위기 하에서 수화시킨 후, 450°C 이상의 고온에서 수분동안 소결하는 과정이 많이 이용된다. 이렇게 제조된 100 nm 이하의 나노결정 반도체 입자들은 양자크기효과(quantum sized effect)에 의해 큰 크기의 분말과는 매우 다른 특성을 가지게 된다. 즉, 일반적으로 반도체 전극과 전해질 계면에서 형성되는 Schottky 장벽

이 나노결정 반도체 입자-전해질 계면에는 발생이 억제되는데 이는 양자크기효과에 의한 반도체 입자의 밴드갭의 증가에 기인한 것이다^{8,9)}.

또한 메조포러스(mesoporous) 나노결정 반도체 산화물 입자 층은 빛의 산란을 유도해 광기전 효과를 증가시킬 수 있으며 또한 염료분자의 흡착에 요구되는 넓은 표면적을 제공하게 된다. 태양광의 흡수량은 염료분자가 흡착된 반도체의 표면적이 크게 좌우하게 된다. 따라서 nc-TiO₂의 입자가 작고, 기공도가 높을수록 전지의 효율은 향상되는데, 보통 15-30 nm의 입경을 지닌 것이 주로 이용된다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 또한 염료감응 태양전지에는 일반적으로 약 10~20 μm 이내의 두께로 형성된 nc-TiO₂ 입자층이 사용된다. 태양광의 흡수량을 많게 하기 위해서는 nc-TiO₂ 입자층의 두께가 두꺼운 것이 좋겠으나 나노결정 반도체 입자층의 두께가 일정 이상 증가하면 전자의 재결합 효과가 커질 수 있어 서로 상반된 효과를 나타낼 수 있다^{10,11)}.

태양전지에 사용되는 nc-TiO₂ 입자는 결정형태에 따라 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)의 두 종류로 구분할 수 있는데, 이중 아나타제는 비표면적이 넓고 밴드갭이 3.2 eV로 높아서 염료분자가 가시광선을 흡수하는 염료감응 태양전지에 보다 적합하며 루타일에 비해 널리 사용되고 있다. 그러나 루타일 nc-TiO₂는 제조비용이 아나타제에 비해 상대적으로 저렴



Fig. 4. Scanning electron microscope picture of a nanocrystalline TiO₂ (anatase) film used in the dye-sensitized solar cell⁷⁾.

하고 화학적으로 안정하며 동시에 빛의 산란 특성이 우수하여 표면특성의 개선 시 아나타제 nc-TiO₂와 더불어 염료감응 태양전지의 전극 소재로서 널리 이용될 것으로 기대되고 있다¹²⁾. 현재 nc-TiO₂ 입자를 사용한 태양전지가 가장 높은 효율을 나타내고 있으나 이와 유사하거나 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있는 SnO₂, ZnO, Nb₂O₅ 등도 염료감응 태양전지의 소재로서 활발히 연구되고 있다^{7,13-16)}. 아래 그림 5는 다양한 반도체 소재들의 밴드갭 특성을 나타내고 있다¹⁷⁾.

또한 반도체 소재의 밴드갭 특성뿐만 아니라 반도체 층의 형태(morphology)에 많은 연구자들이 주목하고 있다. 지금까지는 주로 불규칙성 나노결정 반도체 입자층을 이용한 염료감응 태양전지가 주를 이루었으나 최근에는 더욱 바람직한 구조로 알려진 메조포러스 채널 혹은 규칙적으로 배열된 나노막대(nanorods) 배열 형태의 반도체 산화물을 이용한 염료감응 태양전지의 개발이 주목받고 있다^{7,18,19)}. 나노결정 반도체 구조물의 형태는 반도체 층에서의 전자의 확산속도와 염료의 흡착량에 큰 영향을 미칠 수 있다¹⁸⁾. 그 예로서 계면활성제를 주형으로 이용하여 제조된 단결정 TiO₂ 나노튜브와 Degussa P-25 TiO₂ 나노입자를 사용하여 제조된 염료감응 태양전지의 염료흡착량과 단락전류와의 상관관계를 그림 6¹⁸⁾에 제시하였다. 구형 나노입자 대신 큰 종횡비(aspect ratio)를 가진 나노튜브를 사용할 경우 TiO₂ 결정간 접촉점을 크게 줄일 수 있어 전자의 이동을 간결하게 하고 또한 염료분자의 흡착량을 증가시킨 것으로

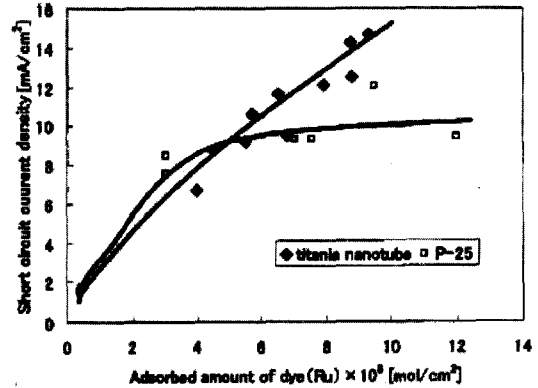


Fig. 6. Relationship between the short-circuit photocurrent density and the dye amount¹⁸⁾.

생각할 수 있다.

이밖에 나노결정 반도체 광전극에서의 빛의 산란 효과를 향상시키기 위한 연구들도 활발히 진행 중에 있다. 염료감응 태양전지의 광전변환 효율을 크게 하기 위해서는 염료의 흡착량을 증가시켜야 하는데 이를 위해서는 반도체 산화물 층의 두께를 두껍게 해야 한다. 그러나, 앞서 기술한 바와 같이, 반도체 산화물 층의 두께가 일정 이상 두꺼워지면 전자의 재결합도 증가하게 된다. 따라서 염료감응 태양전지의 효율을 극대화하기 위해서는 반도체 산화물 층의 두께를 적정수준 유지하면서 대신 광전극에서의 빛의 흡수를 최대화 하여야 한다. 이를 위해 제시된 방법이 입경이 상이한 TiO₂ 층을 배열하여 전극을 제조함으로써 빛의 산란 및 흡수를 증가시키는 방법이다¹¹⁾. 이 방법의 장점은 다양한 파장의 빛을 골고루 흡수할 수 있다는 데 있다. 또한 TiO₂ 페이스트의 제조 시 다양한 입경 또는 형태의 입자들을 혼합함으로써도 이러한 효과를 얻을 수 있다. 그 예로써 최근 일본에서 광산란에 적당한 입경 및 형상을 지닌 육각상 TiO₂ 입자를 보고하였다. 그림 7²⁰⁾은 제조된 별 모양의 TiO₂ 광산란 입자의 전자현미경 사진이다. 연구자들은 이 광산란 입자를 사용하여, 입자의 첨가량 및 반도체 구조의 최적화를 검토한 결과, 세계 최고 수준의 광전변환 효율 10%를 달성하였다(그림 8²⁰⁾).

한편, 염료감응 태양전지의 광전변환 효율의 이론치는 약 30% 전후이며 이에 근접하기 위해서는 나노결정 반도체 층과 전해질 계면에서의 전자 재결합(electron recombination) 효과를 최소화하여야 한다.

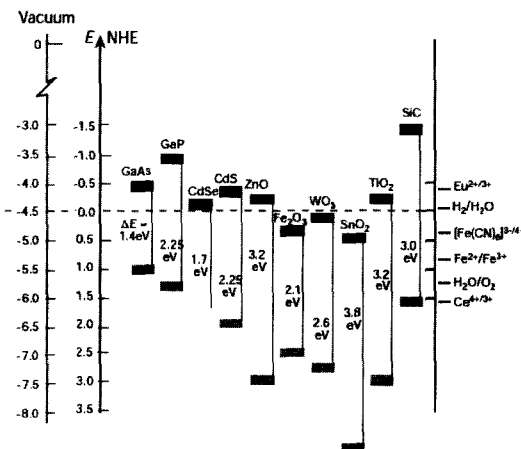


Fig. 5. Band positions of several semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 1¹⁷⁾.



Fig. 7. SEM image of star-like TiO₂ particles²⁰.

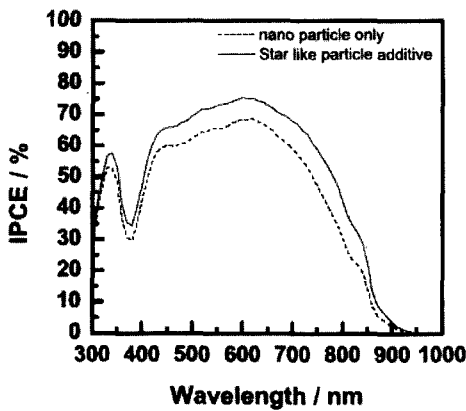
이를 위해 nc-TiO₂ 입자위에 전자 재결합을 방지할 수 있는 산화물 박막 층을 도입하는 방법이 제시되었다²¹⁻²³. 그림 9²¹는 nc-TiO₂ 입자에 코팅된 Nb₂O₅ 박막층의 구성도와 에너지 준위를 나타내고 있다. 코팅된 Nb₂O₅ 박막층은 TiO₂ 전해질 계면에서 전자의 재결합을 방지하기 위한 에너지 장벽(energy barrier)의 역할을 나타낸다²¹. 또한 이와 유사하게 전자의 재결합 속도를 늦추기 위해 밴드갭이 다른 ZnO 및

Al₂O₃ 등 다른 금속 산화물을 코팅하는 방법도 보고되었다²²⁻²⁵. 또한 이러한 금속 산화물 박막층의 도입은 SnO₂와 같은 특정 나노산화물 입자의 표면 특성까지 개선시킬 수 있는 것으로 확인되었다²⁴.

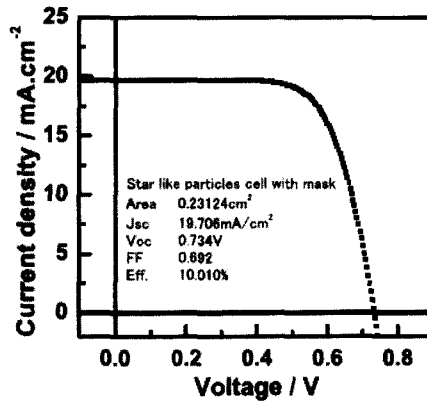
이상과 같은 나노결정 반도체 입자 및 다공층 형성제 기술의 진보는 현재 담보상태에 있는 염료감응 태양전지의 광전변환 효율을 향후 크게 향상시킬 수 있을 것으로 전망된다.

2.5. 광감응 염료

염료감응 태양전지의 광감응제(photo sensitizer)로서 가장 이상적인 염료의 조건은 AM(air mass)1.5 글로벌 표준조건에서 920 nm 이하의 모든 파장의 빛을 전기로 전환할 수 있으며 동시에 반도체 산화물 표면에 부착할 수 있는 관능기(예 : carboxylate or phosphonate)를 가져야 한다. 염료감응 태양전지의 광감응제로 사용되는 염료는 루테늄(Ru)계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점(quantum dot) 무기화합물이 알려져 있다. 이들 광감응제 중에는 현재까지 루테늄계 유기금속화합물이 가장 우수한 광전변환 효율을 나타내고 있다⁷. 그림 10에 루테늄계 착체(complex) 중 가장 널리 알려진 N3 착체(RuL2(NCS)2, L = cis-4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridine)의 화학구조를 나타내었다. 현재 가장 우수한 광전변환 효율을 나타내고 있는 루테늄계 염료들은 N3 착체의 구조를 기본으로 하여 개발되었다. 그림 11⁷에 N3 염료와 흑색 염료 (black dye: RuL'



(a)



(b)

Fig. 8. The incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) properties (a) and I-V curve (b) of dye-sensitized solar cell used star-like particles²⁰.

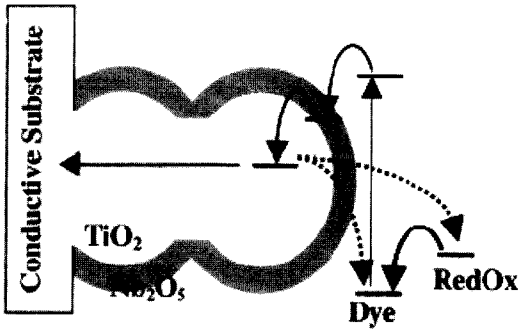


Fig. 9. A schematic view of the bilayer nanoporous electrode which consists of a nanoporous TiO₂ covered with a thin layer of Nb₂O₅ to form an inherent energy barrier at the electrode-electrolyte interface²¹.

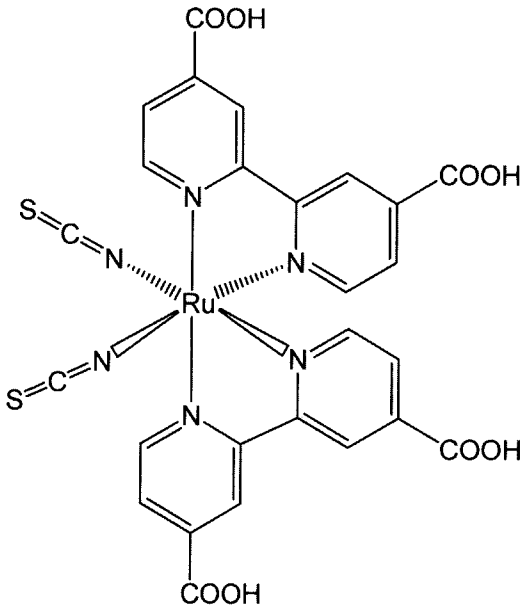
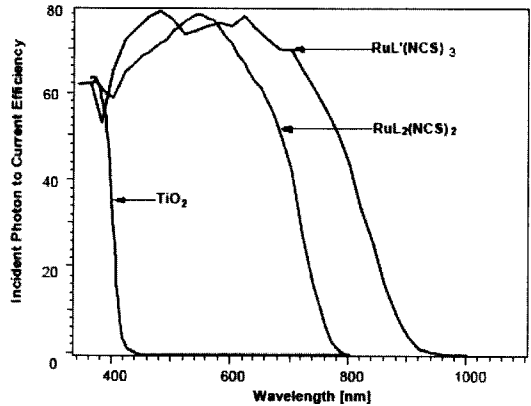


Fig. 10. Chemical structure of the N₃ (RuL₂(NCS)₂, L = cis-4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridine) ruthenium complex as a charge transfer sensitizer in dye-sensitized solar cells.

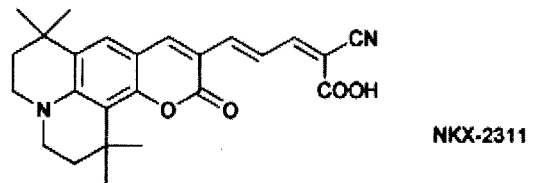
(NCS)₃; L'=2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate)의 파장에 따라 광자를 전류로 변환시키는 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency) 특성을 비교하였다. 최근에는 염료의 안정성 향상과 가격저하를 위해 무금속(metal-free) 유기염료의 개발이 주목받고 있다. 특히 일본의 Arakawa 그룹에서 발표한 쿠마린(coumarin) 계 유기염료(그림 12²⁶)는 광전효율이 루테튬 염료에 근접하는 효율(7.7% @ AM1.5,



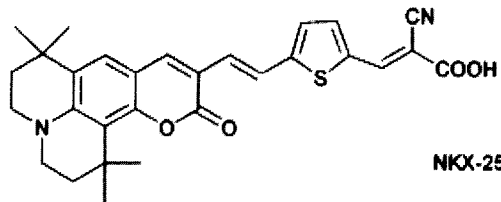
L = 4, 4'-COOH-2,2'-bipyridine
L' = 4,4',4''-COOH-2,2':6',2''-terpyridine

Fig. 11. Photocurrent action spectra obtained with the N₃ (ligand L) and the black dye (ligand L') as sensitizer⁷.

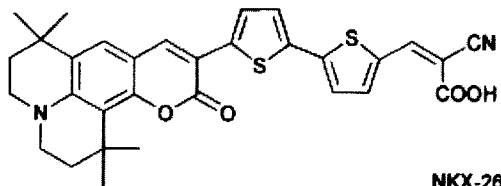
100 mW/cm²)을 기록하였다^{26,27}. 이러한 결과는 염료의 분자구조의 적절한 튜닝을 통해 지금까지의 광전 효율을 뛰어넘는 고효율 태양전지의 제조가능성을 높여주는 결과이다. 또한, 반도체 양자점(semiconductor quantum dots)을 광감응제로 이용하면 다양한 색을 가진 태양전지를 구성할 수 있다. 보통 II-VI와 III-V형의 반도체 소립자를 사용하며 예로 InAs와 PbS



NKX-2311



NKX-2593



NKX-2677

Fig. 12. Molecular structures of coumarin dyes²⁶.

소립자의 크기를 조절하여 흡수 스펙트럼을 태양광 흡수에 적합하게 조절할 수 있어 매우 높은 흡광 계수를 가진다는 점이다. 그러나 반면에 액상 산화환원 전해질과 접촉시에 반도체 양자점의 광부식(photo-corrosion) 현상이 일어나는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점은 습식 태양전지 대신에 고체상태의 이질접합(solid-state hetero-junction) 형 태양전지를 제조함으로써 해결할 수 있을 것으로 전망된다²⁸⁾.

2.6. 상대 전극(counter electrodes)

염료감응 태양전지에서 상대 전극은 광전극에서 발생된 전자들을 외부회로를 통해 다시 전해질로 전달하며 즉, 광전극에서 I_3^- 이온으로 산화된 I^- 이온을 다시 I^- 이온으로 환원시키는 역할을 한다. 따라서 상대 전극은 매우 전자전도성이 높으며 동시에 산화환원쌍에 대한 환원 과전압(reduction overpotential)이 낮아야 한다. 이러한 조건을 충족시키는 소재로는 백금과 탄소가 대표적이며 일반적으로 염료감응 태양전지에는 스퍼터링(sputtering) 또는 열분해법(thermal decomposition) 등에 의해 TCO에 얇게 코팅된 백금 전극이 사용된다^{29,30)}. 백금의 사용은 염료감응 태양전지의 제조단가를 증가시키는 한 요인이 되나 고효율 태양전지의 성능을 위해 약 2 nm 이내의 매우 얇은 박막층을 요구하기 때문에 염료감응 태양전지의 경제성에 심각한 영향을 미치지 않는다³⁰⁾. 그러나 백금 전극은 장시간 요오드 전해액에 접촉하는

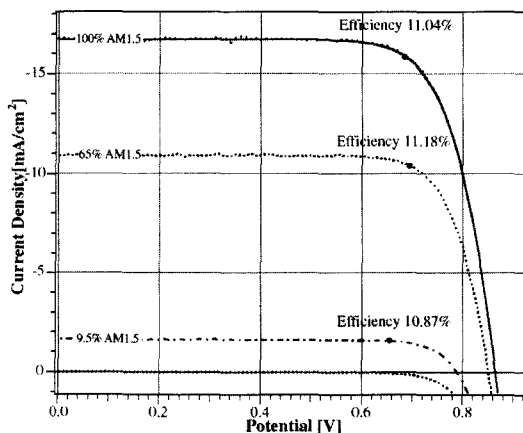


Fig. 13. Photocurrent-voltage curve of a DSSC at different light intensities. The conversion efficiency in full AM1.5 sunlight was 11.04% and it increased to 11.18% at 65% full sunlight⁴⁾.

경우 소량의 백금이 산화·용출되어 요오드와 착체(예, PtI_4 또는 H_2Pt_{16})를 이루는 것으로 알려져 있으며 또한 광전극으로부터 탈착된 염료분자가 백금표면에 흡착하여 산화·환원쌍의 재생을 방해하는 단점을 안고 있다²⁹⁾. 최근에는 나노 구조물에 백금을 담지하여 백금의 사용량을 최소화하며 동시에 염료감응 태양전지의 광전효율을 향상시키려는 연구가 진행 중이다.

또한 무정형 금속 산화물과 백금을 함께 스퍼터링(co-sputtering)하여 상대전극에서의 빛의 굴절률(refractive index)을 증가시키며 동시에 비표면적을 증가시킨 연구결과도 보고되었다³¹⁾. 경제적인 측면에서는 탄소전극이 백금전극에 비해 유리하며 높은 전도도와 열안정성 그리고 우수한 촉매특성 및 강한 내부식성 등의 장점을 지니고 있다²⁹⁾. 고분자 기재를 사용한 유연성 태양전지의 상대전극은 주로 PET 필름위에 백금을 증착하여 제조되며 최근에는 백금을 대신하여 poly(styrene sulfonate)가 도핑된 poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT-PSS) 등의 전도성 고분자 촉매층 또는 스테인리스 스틸이나 니켈소재의 얇은 금속판을 이용한 흥미로운 연구결과도 발표되었다^{32,33)}.

2.7. 산화·환원쌍/ 전해질

염료감응 태양전지는 전해질의 종류에 따라 액상 전해질을 사용한 습식(또는 액체상) 태양전지, 겔(gel)상 전해질을 사용한 준고체상(quasi-solid state), 그리고 고분자 전해질을 사용한 고체식 태양전지로 구분

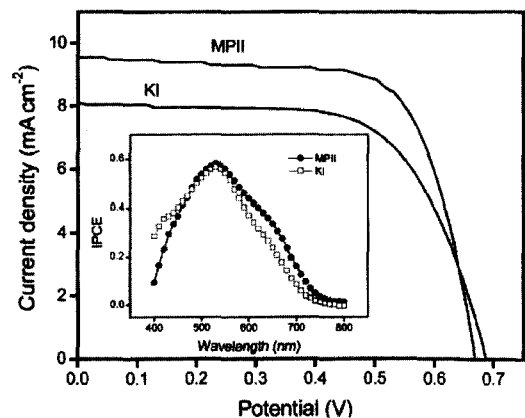


Fig. 14. Photocurrent-voltage curves of DSSCs employing PEODME/MI/I₂/fumed silica electrolytes, measured at 100 mW/cm². The inset shows the IPCE spectra of the DSSCs as a function of the wavelength of the light³⁴⁾.

할 수 있다. 현재까지 주로 액상 전해질을 이용한 태양전지 개발 연구가 진행되어 왔으며 최근 스위스 그라첼 교수가 발표한 내용에 따르면 습식 염료감응 태양전지의 최고 효율은 AM1.5에서 약 11.04%인 것으로 알려져 있다(그림 13⁴⁾). 습식 염료감응 태양전지는 높은 광전변환 효율의 장점을 가지고 있지만 반면 휘발성이 강한 유기용매(예, acetonitrile)를 사용하기 때문에 전해액의 누액 및 휘발 등으로 인한 내구성 저하의 문제점을 또한 안고 있다. 따라서 최근에는 내구성 문제를 향상시키고자 겔상 또는 고체상 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 개발이 큰 관심을 끌고 있다. 특히 고체 고분자 전해질은 유연성 태양전지의 제조에 적합하여 현재 많은 관심을 받고 있다. 고체 고분자 전해질을 이용한 태양전지의 제조 시에는 전해질과 전극과의 계면특성 조절 및 전해질의 이온전도도 향상이 중요한 의미를 가진다. 최근 본 연구단에서는 고분자 전해질과 전극과의 계면 접촉 특성 및 이온전도도를 개선함으로써 고체 고분자 전해질 염료감응 태양전지의 효율을 기존 1.6%에서 4.5%(AM1.5, 100 mW/cm²) 으로 향상시킨 연구 결과를 발표하였다(그림 14)³⁴⁻³⁷⁾. 전극과 고분자 매질과의 전기화학적 접촉특성 및 이온전도도의 향상이 이루어진다면 향후 염료감응 태양전지의 상용화 전망은 더욱 밝아질 것으로 기대되어진다.

3. 요약

염료감응 태양전지는 현재 미래의 에너지문제와 환경문제를 극복할 수 있는 신재생에너지원으로써 주목받고 있다. 특히 소재 및 제조공정이 환경친화적이며 제조단가 역시 저렴하여 향후 다양한 응용 가능성을 가지고 있다. 또한 본 총설에 소개된 염료감응 태양전지의 각 요소 별 성능이 최적화되면 머지않아 실용화가 가시화될 것으로 확신된다. 이미 일본, EU 및 미국 등 각 선진국에서는 염료감응 태양전지의 상용화를 위한 원천기술을 확보하고 상용화 준비단계에 접어들었다. 현재 국내에는 상대적으로 염료감응 태양전지 개발에 관련한 연구기반이 부실한 현실이며 정부 및 기업의 적극적인 관심이 요구되는 상황이다.

참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, **353** (1991) 737.
2. R. F. Service, *Science*: **300** (2003) 1219.
3. <http://www.nikkei.co.jp/rim/nano/business/v03/03.htm>.
4. M. Grätzel: *Chem. Lett.*, **34** (2004) 8.
5. T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **164** (2004) 199.
6. J.-G. Doh, J. S. Hong, R. Vittal, M. G. Kang, N.-G. Park, K.-J. Kim: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 493.
7. M. Grätzel: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4** (2003) 145.
8. S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, S. Sodergren, H. Lindstrom: *Electrochemistry of Nanomaterials*, ed. G. Hodes, 174, WILEY-VCH, Weinheim (2001).
9. L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein: *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 6632.
10. A. Hagfeldt and M. Grätzel: *Chem. Rev.*, **95** (1995) 49.
11. A. Usami: *Chem. Phys. Lett.*, **277** (1997) 105.
12. N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 8989.
13. Y. Tachibana, K. Hara, S. Takano, K. Sayama, H. Arakawa: *Chem. Phys. Lett.*, **364** (2002) 297.
14. A. B. Kashyout, M. Soliman, M. El Gamal. M. Fathy: *Mater. Chem. Phys.*, **90** (2005) 230.
15. B. V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam, G. J. Meyer: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 937.
16. P. Gao and M. A. Aegerter: *Thin Solid Films*, **351** (1999) 290.
17. M. Grätzel: *Nature*, **414** (2001) 338.
18. M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa: *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) G488.
19. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos: *Science*, **295** (2002) 2425.
20. Sumitomo Osaka Cement, Technical Report, **36** (2005).
21. A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappel, B. A. Gregg: *Chem. Commun.*, (2000) 2231.
22. S. A. Haque, E. Palomares, H. M. Upadhyaya, L. Otley, R. J. Potter, A. B. Holmes, J. R. Durrant: *Chem. Commun.*, (2003) 3008.
23. E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant: *Chem. Commun.*, (2002) 1464.
24. N.-G. Park, M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, D.-K. Kim, J. van de Langemaat, K. D. Benkstein, A. J. Frank: *Langmuir*, **20** (2004) 4246.
25. S.-S. Kim, J.-H. Yum, Y.-E. Sung: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **171** (2005) 273.
26. K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa: *New J.*

- Chem, **27** (2003) 783.
27. K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa: Chem. Commun., (2001) 569.
28. R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, U. Bach: J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 7578.
29. A. Kay and M. Grätzel: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **44** (1996) 99.
30. A. Hauch and A. Georg: Electrochim. Acta, **46** (2001) 3457.
31. S.-S. Kim, K.-W. Park, J.-H. Yum, Y.-E. Sung: US patent, US20050016586A1 (2005).
32. Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase: Chem. Commun., (2003) 2730.
33. X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, E. Abe: Thin Solid Films, **472** (2005) 242.
34. J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, Y. S. Kang: Chem. Commun., (2004) 1662.
35. M.-S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, Y. S. Kang: Chem. Commun., (2005) 889.
36. J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, Y. S. Kang: Solid State Ionics, **176** (2005) 579.
37. Y. J. Kim, J. H. Kim, M.-S. Kang, M. J. Lee, J. Won, J. C. Lee, Y. S. Kang: Advanced Materials, **16** (2004) 1753.