

# 염료계 태양전지

김영기 · 크로스링크

## 1. 태양전지

태양전지(solar cell)는 태양으로부터 오는 열 및 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 디바이스를 일컫는 말로 광전 디바이스(photovoltaic device)로도 불리는데, 1839년에 Becquerel이 용액상에서 광전효과를 발견한 것에서 그 효시를 삼는다. Table 1에 나타낸 것처럼 그 이후에 괄목할 만하게 여러 종류의 태양전지들이 개발되어 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 미래의 그린 에너지로 각광받고 있다. 이 중에서 실리콘 태양전지는 연 3기가와트에 이르는 에너지 생산량을 나타내며 약 40% 이상의 증가율을 나타내고 있다. 이러한 무기질 태양전지는 상대적으로 높은 생산비용이 그동안 범용화의 발목을 잡아 왔지만, 최근에 Cd/Te를 기본으로 하는 박막형 태양전지는 1 와트당 1.25 달러의 생산 비용이 드는 것으로 알려져 생산가격에 대한 우려를 상당부분 감소시켜 주고 있다. 또한, 최근에는 태양 에너지 변환효율이 40%를 넘어서는 무기물을 기본으로 하는 태양전지가 발표되어 향후 태양에너지 이용에 대한 큰 기대감을 갖게 하고 있다.

유기질 태양전지는 2000년 들어서 본격적인 연구개발이 진행되어 상대적으로 짧은 연구 개발 기간을 감안하면 놀라운 연구결과들을 보여주고 있는데, 초기에 염료중심의 연구에서 점차 전도성 고분자들을 이용한 고분자 태양전지 연구분야로 확대되어 가고 있다. 최근에는 약 4-6%에 이르는 에너지 변

환효율을 나타내는 단분자 다층형 태양전지나 고분자 전지들이 개발되고 있는 것으로 보고되고 있다.

이와 함께 앞서 언급한 무기질 또는 유기질의 장점을 살려 복합상승효과를 나타내기 위한 유무기 복합형 태양전지에 대한 연구가 진행되어 오고 있다.

## 2. 염료계 태양전지

1980년 후반에 나노크기를 가지는 결정성 티타늄 산화물을 사용하여 7-12% 가량의 태양에너지 변환효율을 가지는 염료감응형 태양전지가 M. Grätzel 등에 의해 발표되었다. 이 태양전지에 사용된 나노결정성 티타늄 산화물들은 고온에서 sintering 된 후 다공성을 가지는 얇은 필름을 형성하여 사용되었다. 이러한 다공성 티타늄 필름에 전자를 효과적으로 공급하기 위해 카복실기를 가지는 Ru(II) 복합물이 흡착되어서 사용되어졌는데, 지난 20여 년간 이러한 Ru 복합물 외에도 Pt 또는 Re 복합물, 그리고 유기물형 염료나 전도성 고분자 등이 염료형 태양전지의 성능을 향상 시키기 위한 목적으로 활발하게 연구되어져 왔다. 특히 카복실기를 가지는 전도성 고분자들이 기존의 Ru(II) 복합물이 보여주던 감응성을 보여주는 연구 결과들이 발표되어 앞으로 모바일 시대에 요구되는 경량성 및 유연성을 만족시킬 수 있는 모바일 에너지원에 대한 대안으로서 선택될 수 있을 것으로 기대되어 진다. 일반적으로 염료감응형 태양전지는 무기질 태양전지에 비해 상대적으로 얇고 가벼우며 무엇보다도 높은 유연성을 가지고 있어 여러가지 필요한 용도에 응용이 가능하다고 알려지고 있다. 또한, 상대적으로 저렴한 가격으로 대량생산이 가능한 태양전지로 알려져 왔다.

Table 1. 태양전지의 종류

구분	종류	에너지 변환 효율(%)
무기질	GaInP <sub>2</sub> /GaAs/Ge Triple Junction (Spectrolab)	Over 30
	Amorphous Si(UNI-SOLAR)	12
복합형	DSSC(M. Grätzel)	Over 10
	P3HT/PCBM(Y. Yang/A. Heeger)	4-6
유기질	CuPc/C60/Ag Multi-Layer(S. Forrest)	5-6
	MDMO-PPV/PCBM(N. Sariciftci)	3
복합형	P3HT/CdSe(A. Alivisatos)	1-2

## 3. 염료계 태양전지의 구조와 작동원리

Figure 1, 2는 전형적인 염료형 태양전지의 구조와 작동원리, 그리고 이에 사용되는 염료의 화학적 구조를 보여 주고

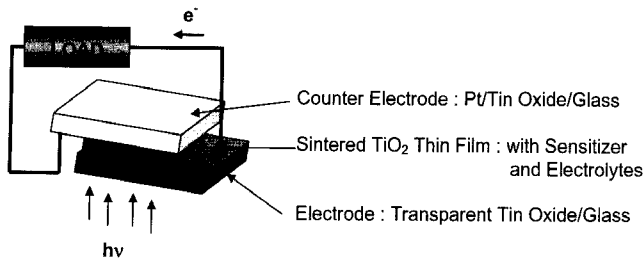


Figure 1. 염료 감응형 태양전지의 구조.

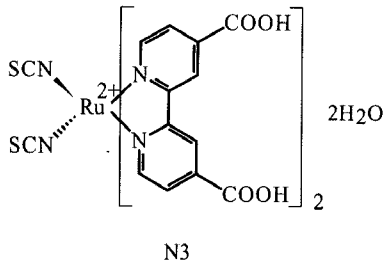


Figure 2. 카복실기를 가지는 Ru(II) 복합물의 화학적 구조.

있다. 일반적으로 태양전지는 두개의 electrode, wide band gap 을 가지는 반도체 티타늄 산화물 나노 입자, 태양광을 흡수 하는 염료, 그리고 regenerative redox 전해물로 이루어져 있다. 일반적으로 fluorine-doped tin 산화물(SnO<sub>2</sub>:F)이 티타늄 산화물 쪽 electrode로 사용되고 반대쪽에는 platinum electrode 가 사용된다. 용액상 전해물에는 LiI/I<sub>2</sub>이 기본적으로 사용되 어져 왔지만 이외에도 다양한 전해물들이 사용되어져 왔다. 고체상 유기전자 디바이스들에서 hole transporting agents 로 알려진 polythiophene과 같은 전기 전도성 고분자등이 이 태양전지에 사용된 경우가 보고되기도 하였다.

결정성을 가지는 티타늄 화합물 나노입자들은 빛을 흡수 하는 기작을 하는 염료로부터 광전자를 전달 받게 되는데, 이 나노입자의 크기가 작아지게 되면 그에 따라 염료가 흡착할 수 있는 표면적이 크게 증가하게 되어 좀 더 효과적인 전자 전이를 기대해 볼 수 있게 된다. 일반적으로 이러한 티타늄 화합물의 결정성은 anatase, brookite, 그리고 rutile 세가지 종류로 나누어 지는데, 이 중에서 염료 감응형 태양전지에는 hexagonal-close packing arrangement를 가지는 anatase가 사용된다. 나노구조를 가지는 결정성 티타늄 화합물은 티타늄 alkoxide와 티타늄 tetrachloride와 같은 화합물로부터 산이나 염기하에서 합성되어 지는데, 일반적으로 2-100 nm의 크기를 가지는 나노입자를 원재료 화합물이나 반응시간, 온도 및 농도와 같은 반응 조건을 변화시킴에 따라 제조할 수 있다. 이러한 티타늄 화합물은 여기에서 언급하고 있는 염료 감응형 태양전지 이외에도 저렴한 생산비와 그 특성에 기인한 것

점들 때문에 플라스틱이나 화장품에 첨가하는 첨가제등 다양한 용도로 우리들의 실생활에도 사용되고 있다.

#### 4. 염료계 태양전지의 과학적 원리

이 염료감응형 태양전지 내에서 일어나는 광전하이동과 관련한 물리화학적 과정을 다음과 같이 정리해서 설명할 수 있다(Figure 3).

- 염료의 태양 에너지 흡수
- 염료의 HOMO 준위에 있는 전자의 LUMO 준위로의 여기
- 티타늄 산화물의 전도대로의 전자 이동
- fluorine-doped tin 산화물(electrode)로의 전자 이동.
- 태양전지 외부로 전자 이동
- regenerative 전해물로부터 염료로 전하이동
- 외부로부터의 전자유입으로 산화된 전해물의 환원

태양에너지-전기 에너지 변환 효율( $\eta$ , %)은 다음과 같은 공식을 통해 얻을 수 있다.

$$\eta(\%) = \frac{i_{ph} \times V_{oc} \times FF \times 100}{I} \quad (1.1)$$

여기서,  $i_{ph}$ 는 광전류 밀도(photo-current density),  $V_{oc}$ 는 the open circuit photovoltage, FF는 the fill factor, 그리고 I는 입사광의 세기(the intensity of incident light)를 뜻한다. 그리고 fill factor는 다음과 같이 얻을 수 있다:

$$FF = \frac{V_{max} \times i_{max}}{V_{oc} \times i_{sc}} \quad (1.2)$$

여기서,  $V_{max}$ 와  $i_{max}$ 는 전압과 전류의 최대치이고  $V_{oc}$ 와  $i_{sc}$ 는 각각 open circuit voltage와 short circuit current가 된다. the incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency(IPCE)는 다음과 같은 공식을 통해 일반적으로 얻어지게 된다.

$$IPCE = \frac{(1.25 \times 10^3) \times i_{ph}}{\lambda \times P} \quad (1.3)$$

여기서,  $i_{ph}$ 는 광전자 밀도(photo-current density),  $\lambda$ 는 파장(wavelength), 그리고 P는 photon flux이다. 이 IPCE는 단파장을 가지는 입사광의 조사하에서 염료의 태양전지 내에서의 감응성을 평가하는데 중요하게 사용된다.

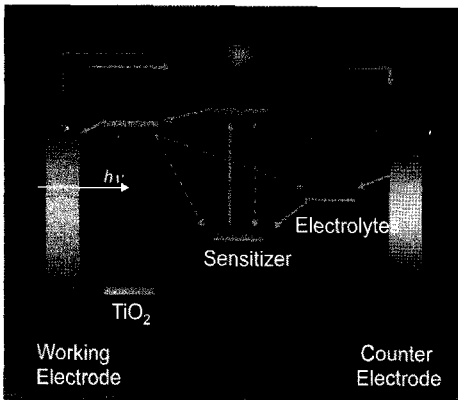


Figure 3. 염료 감응형 태양전지의 구조와 화살표로 나타난 태양 빛에 의해 야기된 전자 이동경로(점선 화살표: 전자의 역방향 이동 경로).

### 5. 감광성 염료의 선택요소

염료계 태양전지는 Figure 4에 나타난 것처럼 다양한 종류의 염료를 사용하고 있는데 염료와 티타늄 산화물간의 전자 이동을 촉진시키기 위해 티타늄 산화물 표면에 잘 흡착할 수 있는 카복실기와 같은 작용기를 대부분의 염료에 붙여서 사용하게 된다. 이러한 카복실기는 티타늄 산화물 표면에서 Ti-O-C 공유결합을 이루어서 금속(Ru)으로부터 리간드로 이동 (MLCT; Metal-to-Ligand Charge Transfer) 되었던 전자를 티타늄 산화물의 전도대로의 효과적이면서도 신속한 이동이 가능하도록 한다.

염료 감응형 태양전지를 위한 염료의 선택요소로는 다음 몇 가지를 들 수 있는데, 첫째는 태양광 흡수 능력이다. 가능한 많은 에너지를 태양으로부터 흡수할 수 있는 능력이 요구되는데 이를 평가하기 위해서 자외선-가시광선-적외선 흡수 스펙트럼이 사용된다. 이 경우 가능한 한 입사 태양광선 흡수 스펙트럼에 가까운 광 흡수 특성을 보이는 염료를 선택하는 것이 좋다. 둘째로 염료의 에너지 준위(HOMO준위-LUMO 준위)가 주위의 티타늄 화합물과 전해질의 에너지 준위와 잘 맞는지 평가하는 것이 중요한 항목이 된다(Figure 5). 이를 통하여 여기된 전자가 티타늄 산화물로 신속하게 이동하게 되고, 또 한편으로는 전해질로부터 전자가 순조롭게 산화되었던 염료로 잘 유입되도록 유도한다. 다음으로 평가되어야 하는 것은 염료가 티타늄 산화물 표면에 충분한 전기화학적 안정성을 가지고 흡착하는지 여부이다. 이러한 anchoring 작용을 통하여 염료의 여기전자들이 티타늄 산화물의 전도대로 효과적으로 이동하게 된다. transient absorption spectra를 통하여 티타늄 산화물과 염료간의 전자 이동 mechanism을 일반적으로 sub-pico second 단위까지

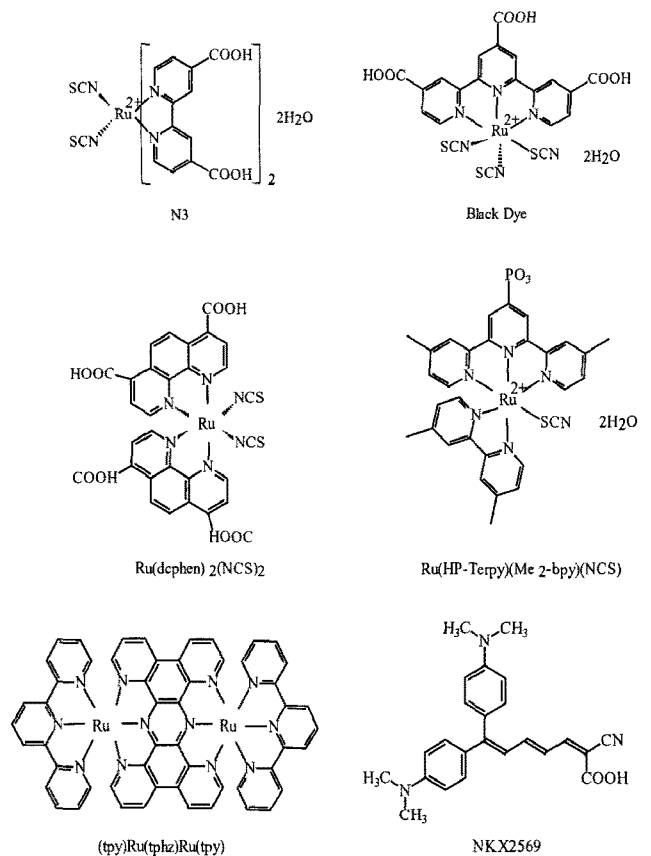


Figure 4. 감광성 염료들.

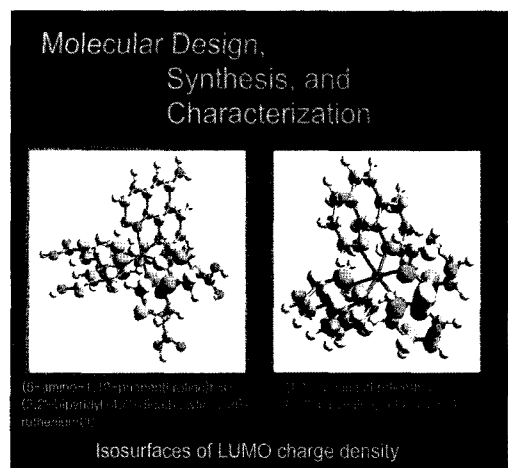


Figure 5. Ru(II) metal complexes.

도 살펴볼 수 있다.

### 6. 염료계 태양전지 관련 연구 및 시장 동향

현재 미국, 일본, 그리고 유럽 등지에서 활발하게 염료 감응형 태양전지에 관한 연구가 진행되고 있고 일부 상업화를

**Table 2.** 미국 DOE에서 밝히고 있는 Solar America Initiative의 Goal

시장구분	현재 미국 시장 가격(¢/kWh)	벤치마크 2005 비용(¢/kWh)	2010 목표 비용(¢/kWh)	2015 목표 비용(¢/kWh)
거주용	5.8-16.7	23-32	13-18	8-10
상업용	5.4-15.0	16-22	9-12	6-8
발전용	4.0-7.6	13-22	10-15	5-7

**Table 3.** 미 학계의 대표적인 염료감응형 태양전지 관련 연구자 목록

기관명	연구자	연구분야
Washington State Univ.	James K. Hurst	Water oxidation mechanism by Ru complexes
Brookhaven National Lab.	Carol Creutz	Hydride ion transfer
MIT	Daniel G. Nocera	Proton coupled electron transfer
Univ. of Rochester	Richard Eisenburg	Platinum complexes
Univ. of Notre Dame	Prashant V. Kamat	Quantum dot solar cells
Univ. of Florida	John R. Reynolds	Multilayered DSSCs
Univ. of Florida	Kirk S. Schanze	Conjugated polymer electrolytes
Penn State Univ.	Craig A. Grimes	Vertically oriented TiO <sub>2</sub>
Johns Hopkins Univ.	Gerald J. Meyer	MLCT
Univ. of North Carolina	Thomas J. Meyer	MLCT
NREL	Arthur J. Frank	Sensitized and nanostructured electrodes

위한 시도들이 보고되고 있다. 특히, 2006년 State of the Union Address를 통해 미행정부가 내건 the Advanced Energy Initiatives(AEI)의 일환으로 진행 중인 Solar America Initiatives(SAI)를 통해, 미행정부가 2015년까지 태양전지를 통해 얻는 에너지 비용이 기존 방식을 통해 얻어지는 에너지 비용과 충분히 경쟁가능한 수준까지 내려갈 수 있도록 연구 개발을 독려해오고 있다(Table 2). 특히, 주목할 점은 염료 감응형 태양전지 제조 및 생산을 주로 하고 있는 미국의 회사가 이러한 SAI의 한 파트너로 참여하고 있어 향후 염료 감응형 태양전지의 상품화와 대중화에 기여하게 될 역할에 대해 주목하고 있다.

이러한 염료감응형 태양전지는 미 정부와 산업계 뿐만 아니라 미 학계에서도 활발하게 진행되고 있다(Table 3).

## 7. 염료계 태양전지의 미래

염료계 태양전지는 지난 20여 년간 기존의 화석연료와 무



**Figure 6.** 가볍고 유연한 전도성 고분자 감응형 태양전지의 전구체.

기질을 기본으로 하는 태양전지의 대안으로 각광을 받아 왔으며 최근에는 각국에서 상품화의 초입 단계에 접어든 것으로 파악된다. 특히 최근에는 액상의 전해액을 겔 상태 혹은 고체상의 전해물로 대체하여 leaking 문제를 해결하려는 시도들이 계속 진행되고 있으며, 이러한 분야에서 괄목할 만한 에너지 변환 효율을 가지는 디바이스들이 활발하게 발표되고 있다. Figure 6에서 보여지는 것처럼, 유연성과 경량성이 요구되는 용도에 사용될 수 있는 고분자 감응형 태양전지 또한 앞으로 관심을 가지고 살펴보아야 할 분야 중 하나이다.

무엇보다 태양에너지 변환효율에 대한 지속적인 증가와 전기 화학적 안정성을 개선하는 연구를 계속 진행한다면 가까운 미래에 경험하게 될 화석연료의 고갈에 따른 에너지 자원 부족시대에 요구되는 그린 에너지의 공급원의 역할을 적절하게 수행할 수 있는 가능성의 창문을 이러한 염료계 태양전지가 열어두고 있다고 볼 수 있다.

## 참고문헌

1. Kim, Young-Gi "Studies on electro-optical properties of conjugated polymers and novel metal complexes for nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells and sensors." Ph.D. Thesis, 2003, University of Massachusetts Lowell.
2. Fleischer, E. "Harnessing materials for energy", MRS bulletin, April 2008, Materials Research Society.
3. Kim, Young-Gi; Walker, John; Samuelson, Lynne; Kumar, Jayant. "Efficient Light Harvesting Polymers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photovoltaic Cells." Nano Letters, 2003, 3, 523-525.
4. Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. "Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films", J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 1216-1220.
5. 미국 DOE web site, [http://www1.eere.energy.gov/solar/solar\\_america/](http://www1.eere.energy.gov/solar/solar_america/)

## ● 김 영 기

1989. 한양대학교 섬유공학과 졸업  
 1991. 한양대학교 섬유공학과(석사)  
 2003. University of Massachusetts Lowell, Polymer Science and Plastic Engineering(박사)  
 2003-2007. University of Florida, Prof. J. R. Reynolds' group, Postdoctoral Fellow  
 2007-현재. 크로스링크, Senior Research Scientist  
 e-mail : younggikim00@yahoo.co.kr