

염료감응태양전지에서의 졸겔공정 응용

글 _ 이상욱, 정현석*

서울대학교 신소재공동연구소, *국민대학교 신소재공학부

1. 염료감응태양전지 개요

전세계적인 에너지 및 환경문제로 인하여 대체에너지 개발이 절실한 가운데, 경제성장으로 인하여 향후 50년 내로 에너지 요구량이 현재의 2배 이상 될 것이라 예측되고 있다¹⁾. 가까운 미래에 여러 대체에너지 중에서도 태양에너지가 핵심적으로 이용될 것임에 이견이 없다. 태양에너지 활용방법 중 태양빛을 전기에너지로 변환하는 태양전지에 관한 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다. 태양전지의 주된 장점중의 하나는 장소의 제약을 받지 않고 필요로 하는 곳에 바로 에너지를 공급해줄 수 있다는 것이다.

지난 50년 동안 주로 Si 계 태양전지에 관한 연구가 많이 진행되어져 왔으나 여전히 생산단가 및 제조공정 측면에서 문제가 제기되고 있다²⁾. 아울러 현재 Si 태양전지 기술은 성숙화 단계에 접어들어 따라서 더 이상의 큰 성능개선은 없을 것으로 예상된다. 또 다른 반도체 물질인

GaAs, CdSe, PbS, CuInSe₂ 등의 화합물 반도체계 태양전지는 높은 생산단가와 낮은 내구성 및 Cd, Pb 등 중금속 물질을 쓴다는 점으로 실용화에 큰 문제점을 갖고 있고, 역시 오랜 기간동안 많은 연구가 진행되어 성능개선에 정체현상을 보이고 있는 실정이다.

이러한 문제들의 대안으로, 1991년 스위스 연방기술원의 Grätzel 교수팀에 의해 개발된 염료감응형 태양전지 (Dye-sensitized solar cells, DSSC)가 최근 세계 각국에서 활발히 연구중이다^{3,4)}. DSSC는 매우 간단한 제조공정, 낮은 생산단가 및 환경 친화성의 장점을 지니고 있다. 특히 DSSC는 염료색깔에 따라서 다양한 색을 갖는 모듈을 구현할 수 있고, 투광성을 부여할 수 있기 때문에 심미적인 측면에서 다른 태양전지보다 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한 특성은 DSSC가 BIPV (Building Integrated Photovoltaic System)에 적용하기 매우 적합한 태양전지임을 보여준다.

Fig. 1(a)에 도식되어 있는 바와 같이 일반적으로 DSSC

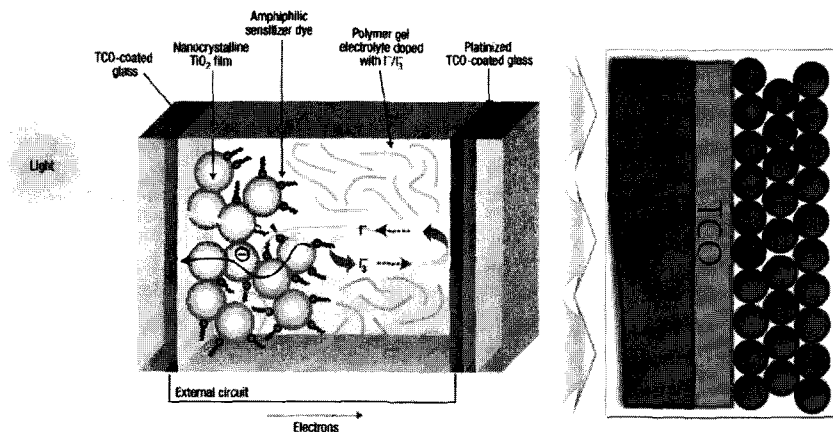


Fig. 1. (a) DSSC의 모식도⁵⁾ (b) 광전극의 모식도

는, 투명전도체 (Transparent conducting oxide, TCO) 위에 TiO_2 (혹은 ZnO) 나노입자 후막이 형성된 광전극 (Photoelectrode)과 태양광 감응제인 Ru계 염료, 요오드계 전해질, 그리고 Pt가 코팅된 상대전극 (Counter electrode)로 구성된다.⁵⁾ 특히 광전하를 생성하는 염료분자와 전하전달체인 무기 반도체간의 이중접합구조를 갖는 광전극을 사용한다는 점에서 DSSC는 일종의 유기 하이브리드 태양전지로 분류될 수 있다.

Fig. 1(b)는 DSSC에서의 전형적인 광전극의 모식도로써, 유리기판위에 TCO가 코팅되어져 있고, 그 위에 무기 나노입자 후막이 코팅되어 있다. DSSC가 작동되는 순서는 다음과 같다; (1) 태양광 흡수에 의한 염료 내에서 전자의 여기, (2) 여기된 전자의 나노반도체로의 주입, (3) 나노반도체 내에서 전자의 확산, (4) 나노반도체/TCO 계면에서 TCO쪽으로는 전자의 이동, (5) 외부회로를 통한 상대전극으로의 전하이동 및 (6) 요오드계 전해질의 redox 반응 및 이동

각 과정 모두가 DSSC의 효율에 매우 큰 영향을 끼치며, 특히 광전극은 태양광의 흡수, 전하의 생성 및 전달이 이루어지기 때문에 매우 중요한 요소이다. 자세히 살펴보면 다음과 같다.

1.1. 효율적인 광수집 (Efficient light harvest)

입사되는 태양광을 효율적으로 이용하기 위해서는 (i) 염료가 주로 흡수하는 550 nm 근처 대역의 빛을 효과적으로 흡수해야만 하고, (ii) 태양광에서 큰 비율을 차지하고 있는 600 nm 이상의 장파장 대역 또한 효율적으로 이용하여야 한다. 이를 위해서 염료 흡착량을 극대화시키고 장파장 빛의 산란/재입사를 통해 빛을 효율적으로 이용하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

1.2. 효율적인 전하포집 (Efficient charge collection)

빛의 흡수를 통하여 생성된 전하를 효과적으로 TCO로 전달하기 위해서는 나노 반도체의 전자 이동특성(transport)이 우수해야하고, 반도체 내 전자와 전해질 내 정공간의 재결합(recombination)이 억제되어야 한다. 이로써 전하량이 증대되어 전류밀도가 커지고, 전자의 포텐셜에

너지 또한 증대되어 단락전압이 높아져 결과적으로 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

본 논문에서는 DSSC에서 효율적인 수광 및 전하포집을 이룩하기 위하여 지난 몇 년간 본 연구실에서 진행하였던 소재개발연구 중, 특히 졸겔기술을 적용한 사례들을 소개함으로써 졸겔 합성공정이 DSSC에서 매우 중요한 공정임을 보여주고자 한다.

2. 2단계 졸겔공정을 적용한 TiO_2 나노입자 합성⁶⁾

DSSC 광전극의 염료 흡착, 광투과, 전자 이동특성 등은 산화물 반도체 나노입자의 크기, 형상, 균일도 등의 특성에 의해 크게 좌우된다. 따라서 본 연구실에서는 매우 간단하고 효과적인 2단계 졸겔법을 이용하여 다양한 형상의 TiO_2 나노 입자를 균일하게 합성하고, 이를 광전극에 적용하여 전자 이동 및 광학 특성의 관점에서 연구하였다(Fig. 2).

2단계 졸겔법은 Fig. 3와 같이 두 단계의 반응을 거쳐 입자를 합성하는 방법이다. 첫 번째 단계에서 전구체의 수화를 통해 겔 네트워크가 형성되고, 두 번째 반응단계

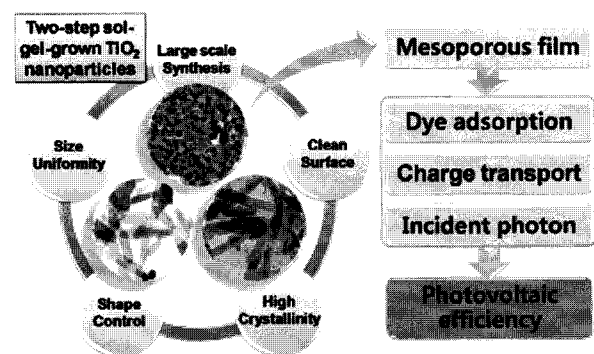


Fig. 2. 2단계 졸겔법을 이용한 다양한 형상의 나노입자 합성 및 나노입자를 적용한 태양전지의 구동 특성 연구 개요도⁶⁾

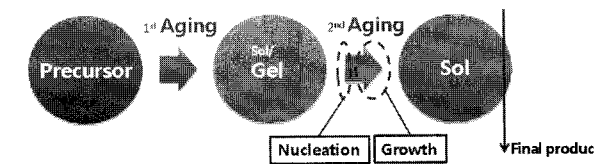


Fig. 3. 2단계 졸겔 합성법의 개요도

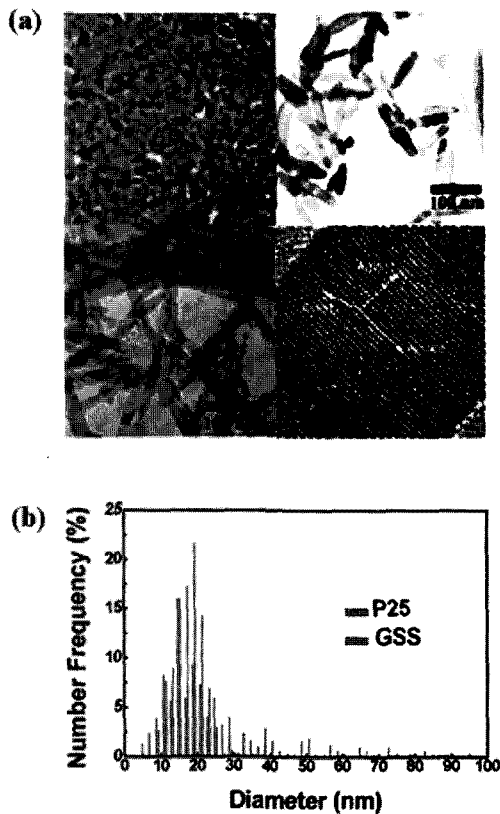


Fig. 4. (a) 2단계 졸겔법으로 합성한 다양한 형상의 나노입자, (b) 합성된 구형 나노 입자의 입도 분포⁶⁾

동안 겔의 용출 및 재결정화를 통해 겔 네트워크 상에서 핵생성과 성장이 이루어진다. 겔이 모두 사용되고 나면, 균일한 나노 입자로 이루어진 졸이 얻어진다. 매우 높은 밀도의 겔 네트워크를 이용하여 나노 입자를 합성하기 때문에, 입자끼리 뭉치는 것을 방지하고, 반응속도의 제어가 용이하며, 합성 수율이 높다는 장점을 가진다. 이 합성법을 이용하여, 평균 입도 20 nm의 구형의 나노 입자와 종횡비 5인 막대형 나노 입자, 종횡비 10인 선형 나노 입자를 성공적으로 합성하였다 (Fig. 4(a)). 합성된 나노 입자는 매우 균일한 입도 분포 (Fig. 4(b))와 높은 결정성을 나타냈고, 표면 결함과 잔류 유기물을 거의 가지고 있지 않았다.

상용으로 널리 쓰이는 P25 이산화티탄 나노입자 기반 광전극과의 비교를 통해서 2단계 졸겔법으로 합성한 나노 입자 기반 광전극의 에너지변환 특성을 연구하였다. 결과, 2단계 졸겔법으로 합성한 나노 입자가 P25에 비하여 태양광 에너지 변환 효율이 32.5%나 높았다. 이는 합성된 나노 입자가 매우 균일한 입도 분포를 가지고 분산성이 높아서 다공성의 막구조를 형성하기 때문인 것으로 분석하였다. 다공성의 막구조 (Fig. 5(a))는 높은 비표면적으로 인한 광전자 생성 증가, 광전하 이동 증가 (Fig. 5(b)),

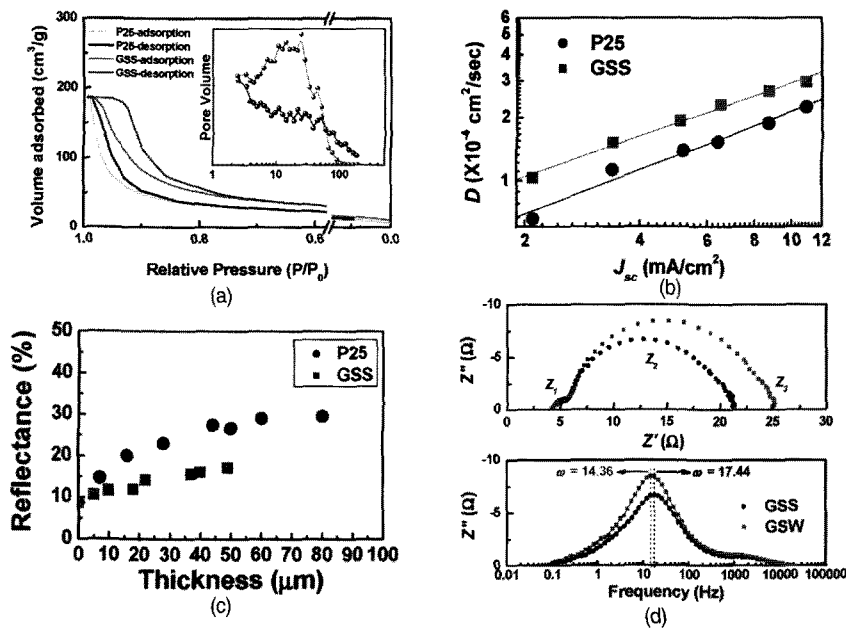


Fig. 5. (a) 2단계 졸겔법으로 합성한 구형 나노입자와 P25의 N_2 sorption isotherm 과 기공 크기 분포 (inset), (b) 전자 확산계수, (c) 반사율, (d) 광전극의 Nyquist (위)와 Bode (아래) plot.⁶⁾

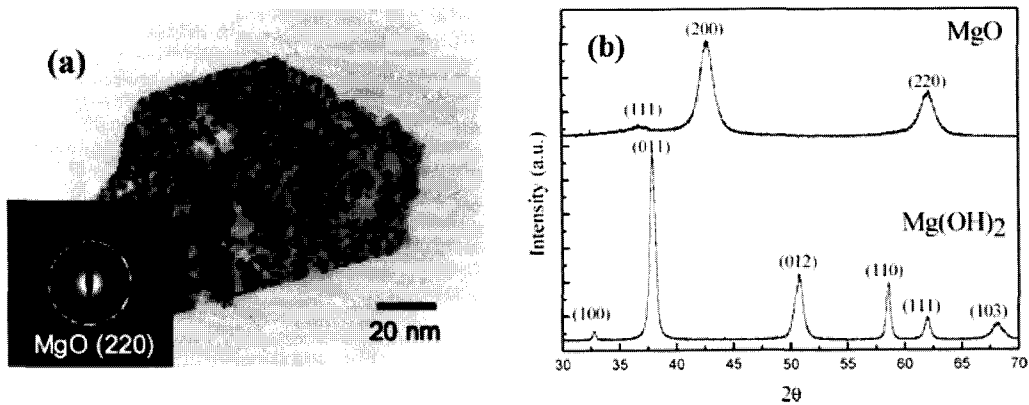


Fig. 6. (a) 졸겔법으로 합성된 나노기공을 갖는 MgO 나노입자 (b) 합성된 수산화마그네슘과 열처리후에 얻어진 MgO 나노입자의 X-선 회절패턴.⁷⁾

낮은 반사율 (Fig. 5(c))로 인한 광 흡수량 증가 등의 우수한 특성을 보여주었다. 또한, 전기화학적 임피던스 분석을 통해 종횡비에 따른 광전극의 계면 저항 및 전하수명에 관한 분석을 한 결과, 합성된 나노 입자의 종횡비가 증가할수록 입자내 전하수명이 증가하는 것을 확인하였다 (Fig. 5(d)). 이는 전자가 투명전극에 도달하기까지 거쳐야 하는 입계 (grain boundary) 수의 감소로 전자-정공간 재결합이 줄어들었기 때문으로 분석하였다.

결과적으로, 2단계 졸겔법으로 균일하게 합성된 나노입자만을 사용해서 DSSC를 제작하여 6.72%의 높은 광전변환 효율을 달성하였다. 이 연구는 고효율의 광에너지 변환 소자를 위한 나노입자 합성법으로서 2단계 졸겔법의 가능성을 보여준다.

3. 나노기공을 갖는 MgO 및 CaCO₃ 코팅층을 이용한 TiO₂ 나노입자 표면개질^{7,8)}

TiO₂ 나노입자의 표면개질을 통하여 염료흡착량 증대 및 전하의 재결합을 억제시킬 수 있다. 본 연구실에서는 졸겔 공정을 통하여 나노기공을 갖는 MgO 및 CaCO₃층을 TiO₂ 나노입자에 코팅시킴으로써 DSSC 효율의 증대를 관찰하였다. Fig. 6(a)는 육각형의 Mg(OH)₂ 입자를 열처리하여 얻어진 MgO로서 나노입자의 크기는 약 1~3 nm로 나노기공이 매우 많은 구조를 갖고 있다. 이는 수산화마그네슘의 열처리를 통해 밀도가 높은 MgO로 상

전이하는 동안에, topotactic 반응에 의하여 전체 모양을 유지한 채로 OH기가 제거되며 기공이 생성되었기 때문이다. Fig. 6(b)는 합성된 수산화마그네슘과 열처리 후 얻어진 산화마그네슘의 X선 회절패턴으로서 산화마그네슘 회절 피크의 반가폭이 열처리 전의 수산화마그네슘의 반가폭에 비해 현저히 증가함을 관찰할 수 있으며, 이는 생성된 MgO의 입자크기가 수산화마그네슘에 비해 매우 작아졌음을 보여준다. 다공성 MgO 코팅층은 졸겔공정에 의하여 생성되었는데 마그네슘 메톡사이드와 TiO₂ 분말이 혼합된 용액을 매우 균일하게 혼합한 후 건조공정을 거친 후 열처리하여 합성하였다. 마그네슘 메톡사이드 함량에 따라 코팅층의 두께가 제거가 가능하다.

MgO를 코팅한 TiO₂ 나노입자 기반 광전극은 순수 TiO₂ 나노입자 광전극에 비하여 약 2배 이상의 효율을 보였다. 단락전류의 증가는 MgO 코팅층의 매우 높은 기공률로 인한 염료 흡착량의 증대 때문으로 밝혀졌으며, 높은 개방전압은 암전류특성 (dark current characteristics) 결과로 보아 MgO의 절연특성이 전하의 재결합을 억제하는 역할을 하기 때문으로 분석되었다. 즉, DSSC에서 전하손실의 주요요인중의 하나인 TiO₂로 주입된 전자와 요오드 전해질간의 역반응이 MgO 코팅층 적용으로 억제된 것으로 분석되었다.

MgO 코팅기술과 유사한 기술로 나노기공을 갖는 탄산칼슘 (CaCO₃)층으로 표면을 개질한 TiO₂ 나노입자를 합성하였다. 대기중에서 산화칼슘은 이산화탄소와의 반

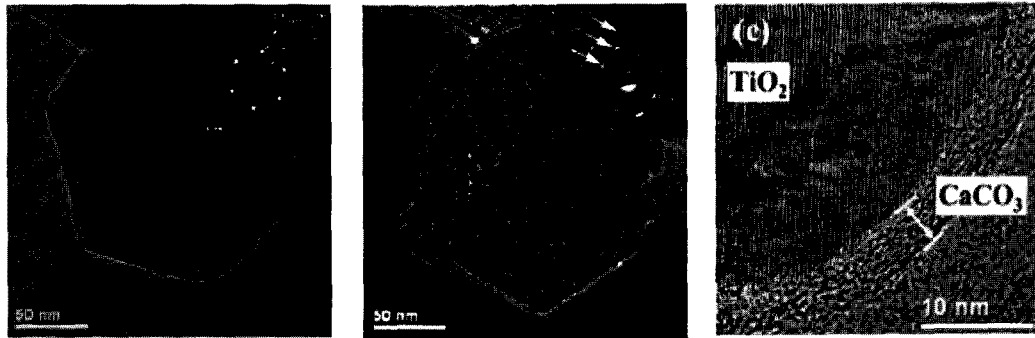


Fig. 7. (a) 졸겔법으로 합성된 수산화칼슘입자의 TEM 이미지 (b) 열처리후 얻어진 산화칼슘 나노입자의 TEM 이미지, (c) 나노기공을 갖는 탄산칼슘이 코팅된 TiO₂ 나노입자의 TEM 이미지.⁸⁾

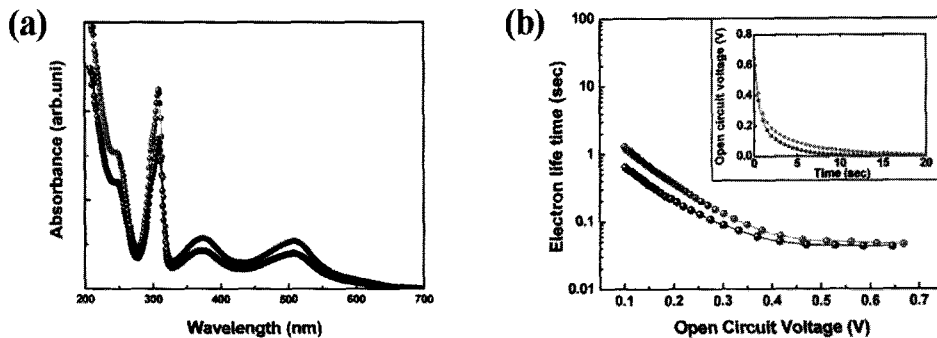


Fig. 8. (a) 나노기공을 갖는 탄산칼슘층을 적용한 광전극과 순수 TiO₂ 기반 광전극에 흡착된 염료의 UV-vis 흡광도 (회색: 탄산칼슘층을 적용한 DSSC, 검은색: 순수 TiO₂ 기반 DSSC) (b) 전하의 수명시간 특성 (회색: 탄산칼슘층을 적용한 DSSC, 검은색: 순수 TiO₂ 기반 DSSC).⁸⁾

응성이 매우 크기 때문에, 먼저 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 열분해하여 나노기공을 갖는 산화칼슘(CaO)을 합성한 후, 최종적으로 대기중에서 안정적인 탄산칼슘(CaCO₃)을 합성하였다.

수산화칼슘 입자 (Fig. 7(a))로부터 열처리를 통하여 나노기공을 갖는 산화칼슘 나노입자 (Fig. 7(b))가 합성될 수 있음을 TEM으로부터 관찰하였고, MgO 코팅층 합성법과 유사한 방법으로 탄산칼슘 나노층을 TiO₂ 나노입자에 코팅할 수 있음을 확인하였다.

나노기공을 갖는 탄산칼슘층이 코팅된 TiO₂ 광전극의 경우 순수 TiO₂ 광전극에 비해 높은 단락전류 및 개방전압을 나타내었으며, 이는 Fig. 8(a)와 같이 나노기공층과 높은 등전위값 (isoelectric point, IEP)으로 인한 높은 염료흡착특성에 기인함을 밝혔다. 또한 전자수명 (electron lifetime)을 측정함으로써 탄산칼슘층을 적용한 DSSC의 전자의 수명이 연장되었음을 밝혔고, 이는 앞서 언급한

바와 같이 전자의 역반응 억제에 기인하는 것으로 분석된다. (Fig. 8(b))

따라서 졸겔코팅을 이용한 표면재질은 염료흡착량을 증대시키고 전자의 역반응을 줄일 수 있는 등, 나노 입자에 특수한 기능을 부여할 수 있기 때문에 DSSC에 있어 매우 중요한 기술이라고 할 수 있다.

4. 산란층용 고결정성 TiO₂ 나노입자 기반 준역오파 개발⁹⁾

앞서 기술한 2단계 졸겔공정으로 제조한 고결정성의 아나타제 나노입자를 이용하여, Fig. 9와 같이 준역오파층을 제조하는 연구도 진행하였다.

카르복실기가 표면에 있는 폴리스티렌 (polystyrene, PS) 콜로이드 졸과 TiO₂ 콜로이드 졸을 혼합하면 TiO₂ 입자가 PS에 코팅되어진다. 얻어진 TiO₂/PS 입자를 미리 준

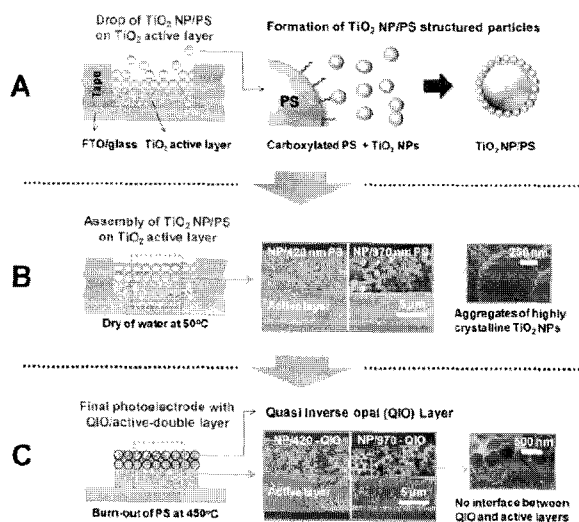


Fig. 9. 준역오팔층의 제조공정.⁹⁾

비워진 TiO_2 후막층 (활성층) 위에 떨어뜨리면 자기조립과정이 이루어져 TiO_2/PS 입자가 규칙적으로 배열된다. 이후 약 450°C 에서 PS를 제거하여 최종적으로 역오팔층을 얻을 수 있다. Fig. 9의 SEM 사진과 같이, 얻어진 역오팔층의 기공이 완벽하게 배열되지는 않았기 때문에 이를 준역오팔 (quasi-inverse opal)이라 명명하였다. 준역오팔층에 사용된 TiO_2 나노입자는 활성층을 이루고 있는 TiO_2 입자와 동일한 소재이기 때문에 준역오팔층과 활성층 사이에는 계면이 존재하지 않아 준역오팔층에서 생성된 전하의 이동이 계면의 제약없이 매우 수월하게 진행될 수 있다.

Fig. 10(a)와 같이 준역오팔층의 광전극 특성을 알아보기 위하여 산란층이 없는 순수 활성층, 상용 산란층 (CCIC, 일본), 420 nm 또는 970 nm의 기공크기를 갖는 준역오팔층이 산란층으로 적용된 DSSC를 제작하였다. 먼저 준역오팔층의 산란층으로써의 기능을 광학적 반사도 측정을 통하여 평가하였다. 420 nm 준역오팔층은 염료흡착 전후 장파장 (700 nm 이상)에서 상용 산란층의 반사도와 성능이 유사함을 알 수 있었다 (Fig. 10(b)와 (c)). 파장에 따른 입사광자 전류변환 효율 (Incident photon-to-current efficiency, IPCE)을 측정된 결과 (Fig. 10(d)), 420 nm 준역오팔층을 적용한 DSSC가 상용 산란층을 적용한 것에 비해 전파장대역에서 높은 IPCE값을 나타내는

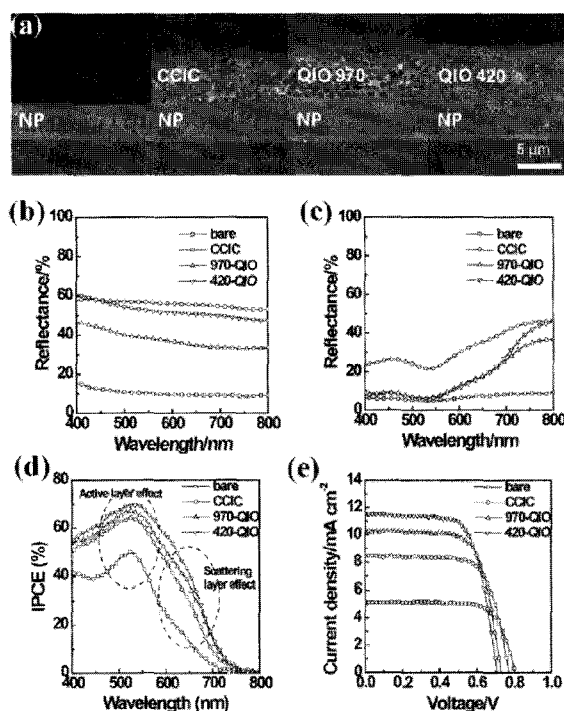


Fig. 10. (a) 순수 TiO_2 활성층기반 광전극, CCIC 산란층이 적용된 광전극, 420 nm 및 970 nm 준역오팔층이 적용된 광전극의 SEM 단면이미지, (b) 염료흡착전 광전극의 반사도, (c) 염료흡착후의 광전극의 반사도, (d) 파장에 따른 IPCE (e) I-V 특성.⁹⁾

것을 알 수 있다. 먼저 약 520 nm 근처에서 높은 IPCE 값은 준역오팔층을 적용한 광전극이 상용산란층을 적용한 것에 비해 높은 염료흡착량을 갖는 것을 의미한다. 상용 산란층에서 이용되는 TiO_2 입자의 크기는 약 400 nm의 아나타제 입자로서 활성층을 이루고 있는 나노입자의 크기 (약 10-20 nm)에 비하여 매우 크기 때문에 비표면적이 매우 작으며, 실제로 측정된 상용 산란층이 적용된 광전극에서의 염료흡착량은 약 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 으로 420 nm 준역오팔층 적용 광전극 ($5.7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$)에 비해 매우 적었다.

장파장 대역 (600 nm 이상)에서 420 nm 준역오팔층을 적용한 DSSC의 높은 IPCE값은 앞서 측정된 바와같이 준역오팔층이 산란층으로써 역할을 수행하는 것을 보여준다. 최종적으로 420 nm 준역오팔층을 적용한 DSSC의 효율은 약 5.7%로써 상용 산란층 적용 DSSC (4.6%)에 비해 높은 값을 보였다.

5. 결론

DSSC의 핵심적인 요소인 광전극의 구동특성을 증가시키 위해, 졸겔공정을 이용하여 TiO₂ 나노입자 합성, 표면 개질, 기능성 산란층 형성 등에 관한 연구를 진행하였다. 이 뿐만 아니라, 투명전도체 및 여러종류의 기능층이 졸겔공정을 이용하여 충분히 형성될 수 있으며, 향후 DSSC가 양산되어 시판된다면 생산단가를 낮추기 위한 졸겔공정의 중요도가 매우 커질 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단에서 지원하는 나노원천기술 개발 사업 (과제번호 2009-0082659)과 일반연구자 사업 (2009-0065889) 및 2011년 국민대학교 연구지원 프로그램의 지원을 받아 작성되었습니다.

참고문헌

1. Basic Energy Science Advisory Panel (Chair: John Stringer, Co-chair: Linda Horton), 2003, Basic Research Needs to Assure a Secure Energy Future, DOE OBES, OSTI No. 811872.
2. Bube R. H., Photovoltaic Materials, Imperial College Press, London, 1998.
3. O'Regan O, Gratzel M., *Nature* **335** 7377, 1991.
4. Gratzel M., *Nature*, **414** 338, 2001.
5. Durrant J. R., Haque S. A., *Nature Materials*, **2** 362, (2003).
6. Lee S., Cho I.-S., Lee J. H., Kim D. H., Kim D. W., Kim J. Y., Shin H., Lee J.-K., Jung H. S., Park N.-K., Kim K., Ko M. J., Hong K. S., *Chem. Mater.*, **22** 1958 (2010).
7. Jung H. S., Lee J.-K., Nastasi M., Lee S.-W., Kim J.-Y., Park J.-S., Hong K. S., Shin H., *Langmuir*, **21** 10332 (2005).
8. Lee S., Kim J. Y., Youn S. H., Park M., Hong K. S., Jung H. S., Lee J.-K., Shin H., *Langmuir*, **23** 11907 (2007).
9. Han S.-H., Lee S., Shin H., Jung H. S., *Adv. Energy Mater.*, online published, DOI: 10.1002/aenm.201100084.

●● 이상욱



- 2003년 서울대학교 재료공학부 학사
- 2009년 서울대학교 재료공학부 박사
- 2009년-현재 서울대학교 신소재공공연구소 연구원

●● 정현석



- 1997년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1999년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 2004년 서울대학교 재료공학부 박사
- 2005년 미국 로스앨라모스 국립연구소 Director's Post Doc.
- 2006년 국민대학교 신소재공학부 전임강사
- 2008년-현재 국민대학교 신소재공학부 조교수