

유연 염료감응형 광전지 저온공정법 연구개발 동향

장준환 · 유기천 · 강형철 · 이재준*
융합에너지신소재공학과, 동국대학교, 서울, 04620

A Brief Review on Low-temperature Techniques for Flexible-Dye Sensitized Photovoltaics

Jun Hwan Jang · Kicheon Yoo · Hyeong Cheol Kang · Jae-Joon Lee*

Department of Energy and Materials, Dongguk University, Seoul, 04620

Received February 2, 2023; Revised March 15, 2023; Accepted March 15, 2023

ABSTRACT: Flexible dye sensitized photovoltaics (f-DSPVs) based on plastic substrates have attracted significant interest due to their light-weight, flexibility, and compatibility with roll-to-roll processing, as well as their potential application to ubiquitous power sources. However, f-DSPVs exhibit inferior power conversion efficiencies (PCE) compared to conventional DSPVs since the fabrication process must be conducted at a low-temperature ($\leq 150^\circ\text{C}$) to prevent thermal damage of the plastic substrates, which generally results in poor interconnection between the TiO_2 nanoparticles. Numerous novel low-temperature manufacturing approaches for flexible photoanode and counter electrode have been developed. In this review, current progress on low temperature strategies for f-DSPVs technology are discussed.

Key words: Dye-sensitized photovoltaics, Flexible, Low temperature processing, Plastic substrates

Nomenclature

PCE : power conversion efficiency, %

Subscript

PV : photovoltaic

DSPV : dye sensitized photovoltaic

BIPV : building integrated photovoltaics

VIPV : vehicle integrated photovoltaics

IoT : internet of things

f-DSPV : flexible-dye sensitized photovoltaic

FTO : fluorine doped tin oxide

ITO : indium doped tin oxide

PEN : polyethylene naphthalate

PET : polyethylene terephthalate

TiO_2 : titanium dioxide

ZnO : zinc oxide

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: chloroplatinic acid hexahydrate

IoT : internet of things

CNF : carbon nano fiber

EDOT : 3,4-ethylenedioxythiophene

PEDOT : poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

DBEDOT : 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene

CoS : cobalt sulfide

EtOH : ethanol

TiCl_4 : titanium chloride

IPA : isopropyl alcohol

NaBH_4 : sodium borohydride

ALD : atomic layer deposition

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: cobalt(II) chloride hexahydrate

NaOH : sodium hydroxide

LiTFSI : bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt

1. 서론

전 세계적인 국제 분쟁 발 에너지 위기, 온실가스 배출에 따른 이상기후 심화로 지속 가능한 재생 에너지원에 대한 필요성과 중요성은 날이 증가하고 있다. 염료감응형 광전지(DSPV)는

*Corresponding author: jjlee@dongguk.edu

1991년 M. Grätzel 그룹에서 소개된 이래¹⁾, 낮은 제조단가, 투과성, 심미성 등의 경쟁력을 바탕으로 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있는 차세대 대체 에너지원이다.

3세대 PV인 DSPV는 넓은 면적의 공간에 설치되어 태양광을 통해 전력을 생산하고 공급하던 기존 태양전지의 전형적인 발전 패러다임에서 벗어나, 저조도 광원 환경에서의 뛰어난 광전 변환효율을 바탕으로 광원의 종류와 세기에 구애받지 않은 발전이 가능하다. 이러한 특성을 기반으로 DSPV는 도시화 현상 심화 및 에너지 하베스팅 시장 성장과 함께 BIPV, VIPV, IoT 기기 결합형, wearable 기기 등의 형태로 활용되고 있다.

경량성, 유연성을 갖춘 유연 염료감응형 광전지(f-DSPV)는 위와 같은 DSPV의 미래 활용성과 성공적인 상용화를 위한 핵심 기술로 주목받고 있다. 하지만 기존 DSPV의 경직된 유리 전극 소재를 유연 전극소재로 대체하여 제작되는 f-DSPV는 전극소재 본연의 낮은 열적 안정성으로 인해 저온공정에 적합하게 설계 및 제작되어야 하며, 이에 따른 광전특성, 장기 안정성 등의 전반적인 성능 저하는 상용화를 위해 아직까지 해결되어야 할 연구 과제로 남아있다.

이에 본 논문에서는 현재까지 보고된 유연 광전극 및 상대전극의 저온공정법 연구동향을 정리하여 살펴보고, 더 나아가 f-DSPV 상용화를 위한 연구가 나아가야 할 방향에 대해 서술하고자 한다.

2. 유연 염료감응형 광전지

2.1 활용성 및 한계

f-DSPV는 광전극, 전해질, 상대전극으로 이루어진 전지의 기본적인 구성요소 및 염료의 광 여기에 의한 구동원리는 기존 DSPV와 유사하지만, 전극소재의 경량성과 유연성을 바탕으로 설치되는 장소, 표면 형상에 구애받지 않고 다양한 분야에 적용이 가능하다. 이는 새로운 발전 형태인 BIPV나 VIPV로서의 간편한 설치, IoT sensor나 휴대용 전자기기와 결합 등을 가능하게 한다. 또한 roll-to-roll 공정 적용 가능성에 따른 대량생산성 증대는 생산시간과 제조단가를 크게 낮추는 효과를 가진다. 하지만 유리 소재 전극 기판을 기반으로 제작되어 400°C 이상의 고온소성 공정 적용이 가능한 기존 DSPV와 달리 f-DSPV를 구성하는 유연전극 기판은 플라스틱 소재의 낮은 열적 안정성과 ITO의 온도 증가에 따른 표면저항 증가현상으로 인해 모든 제조공정이 150°C 이하의 온도로 제한된다. 이러한 제약에 가장 큰 영향을 받는 DSPV 구성요소는 고온공정을 통해 제작되는 광전극의 금속산화물층과 상대전극의 촉매활성층이다. 먼저 금속산화물층의 경우, 금속산화물 나노 입자 간 상호 연결성 및 금속산화물 박막 기판 간 접착력이 저해되어 전지의 전반적인 광전특성과 기계적 내구성의 저하를 야기한다. S. Yanagida 그룹 연구에서는 금속산화물, 특히 TiO₂ 금속산화물층의 다양한 소성온도

에 따른 diffusion coefficient, electron life time 등의 변화를 확인하여 소성온도가 낮아짐에 따라 TiO₂층의 나노입자 간 연결성이 현저히 저하되는 현상을 입증하였다²⁾. 상대전극의 촉매활성층의 경우 일반적으로 H₂PtCl₆가 용해된 isopropanol 용액을 전극표면에 도포한 뒤 400°C 이상의 고온에서 열처리하여 제작되는데, 소성 온도가 150°C 이하로 제한될 경우, PtCl₆²⁻ (Pt염)을 대부분 환원시키지 못해 전반적인 촉매활성능력을 저해한다는 사실이 M. Grätzel 그룹과 H. Bonnemenn 그룹 연구에서 확인된 바 있다^{3,4)}.

2.2 소재

2.2.1 전극 소재

f-DSPV의 전극소재는 ITO와 같은 투명전도성 물질이 도포된 PEN 또는 PET 등의 투명 전도성 플라스틱 기판 또는 Ti foil, Ti mesh, Ti wire와 같은 유연 금속 기판을 기반으로 제작된다. 플라스틱 기판 소재의 경우 높은 전도성, 투과성, 유연성, roll-to-roll 기반 대량생산성을 바탕으로 가장 보편적인 유연기판으로 사용되고 있다. Titanium 소재의 유연 금속기판은 높은 열 내구성과 비교적 낮은 표면저항을 바탕으로 많은 연구가 진행되어 왔으나, 재료의 높은 단가와 투과도 부재 등의 한계는 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다. 따라서 본 논문에서는 저온공정이 필수적인 플라스틱 소재 전극을 기반으로 제작되는 f-DSPV를 중점적으로 논의하고자 한다.

2.2.2 광전극 금속산화물 소재

f-DSPV 시스템에서 금속산화물은 다공성 구조 기반의 넓은 염료 흡착 면적과 높은 전하수송력을 제공하는 전자수송층으로서 필수적인 역할을 수행한다. 대표적으로 TiO₂와 ZnO가 있으며, 두 소재 모두 높은 전자 이동성과 넓은 band gap (TiO₂: 3.2 eV, ZnO: 3.3 eV)을 가져 DSPV 금속산화물층에 적합한 물질로 여겨져 많은 연구가 진행되어 왔으나, ZnO는 낮은 전자주입 속도, 염료 간 반응성에 따른 surface aggregation 등의 문제로 인해 실질적인 적용에 있어 TiO₂가 가장 적합한 소재로 평가받고 있다.

2.2.3 상대전극 촉매 소재

상대전극 촉매소재는 높은 촉매활성 능력과 전도성을 바탕으로 광전극에서 생성된 전자를 재수집하고 산화된 redox mediator를 환원시키는 전하 전달 과정에 주요한 영향을 미친다. 대표적인 촉매소재인 Pt는 뛰어난 안정성과 촉매활성능력을 바탕으로 f-DSPV 상대전극에 가장 보편적으로 활용된다. 하지만 소재 자체의 높은 단가로 인해 이를 대체할 수 있는 탄소나노물질(CNF, MWCNT), 전도성 고분자(PEDOT, polypyrrole), 전이금속 화합물소재(CoS) 등의 소재가 지속적으로 연구되고 있다.

3. 유연 광전극 저온공정법

유연 광전극 금속산화물층을 저온에서 형성하기 위한 가장 직접적인 방법은 TiO₂를 EtOH에 분산시킨 TiO₂ 슬러리를 기판에 doctor-blading, spin coating 등의 공정을 통해 도포하고, 이를 150°C 이하의 온도에서 열처리하는 것이다. 하지만 이러한 방법을 통해 제작된 광전지는 B. Gregg 그룹 연구에서 1.22% (FTO-glass)의 저조한 광전변환효율을 나타내었다⁵⁾. 이에 위와 같은 한계를 극복할 수 있는 다양한 저온공정법이 개발되었다.

3.1 저온공정용 페이스트

TiO₂ 소재의 페이스트화 기술은 높은 점도의 재료를 요하는 screen-printing, roll-to-roll 공정 기반 대량생산에 필수적인 요소로 DSPV 금속산화물층 형성에 가장 보편적으로 이용된다. 유연 광전극용 TiO₂ 페이스트의 경우, 온도 제약에 따라 기존의 열분해 온도가 높은 고분자 유기 binder 물질의 사용이 제한되어 페이스트의 높은 점도와 장기 보관 안정성을 구현하는데 제약이 존재한다. 이에 이를 대체하면서 박막 내 입자 간 연결성을 향상시킬 수 있는 다양한 저온공정용 페이스트 제조법이 연구되었다.

3.1.1 Chemical sintering

Chemical sintering 법은 특정 화합물을 페이스트에 첨가하여 산-염기의 화학적 특성 또는 화합물-금속산화물 간 상호작용으로 페이스트의 점도와 박막 내 입자 간 연결성을 향상시키는 방법이다. 박남규 교수 그룹 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 아세트산-암모늄염을 활용한 높은 점도의 저온공정용 TiO₂ 페이스트를 개발하였다⁶⁾. TiO₂ 합성과정에서 형성된 아세트산을 포함한 TiO₂ 슬러리에 암모니아를 첨가하여 아세트산-암모늄염을 형성하면 TiO₂ 입자 간 응집력을 강화시켜 페이스트의 점도를 크게 향상시키고 제조공정을 단순할 수 있다. 또한 아세트산염

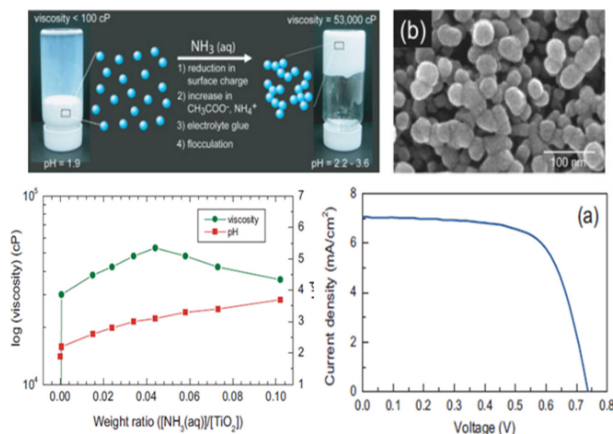


Fig. 1. Chemical sintering method based on acid-base chemistry. Reproduced with permission from ref. 6

은 페이스트의 박막화 과정에서 아세트산의 형태로 증발하여 TiO₂ 입자 간 연결성을 향상시킴으로써 2.55% (FTO-glass) 효율을 기록하였으며, TiCl₄ 후처리 공정을 통해서 4.76% (FTO-glass) 효율을 달성하였다⁷⁾. Y. Cheng 그룹 연구에서는 EtOH 기반 TiO₂ 용액에 염산을 화학적 binder로 첨가하여 TiO₂ 입자 간 double layer repulsion을 줄이고 TiO₂ 표면의 hydroxyl group 양을 늘려 페이스트 점도와 입자 간 연결성을 향상시켜 5.00% (ITO-PEN) 효율을 기록하였다⁸⁾. 최근에는 이재준 교수 그룹 연구에서 염화탄화수소와 TiO₂ 간 수소결합과 Rault's Law에 따른 증기압 감소효과를 바탕으로 낮은 eutectic point를 가지는 새로운 저온공정용 TiO₂ 페이스트를 개발하였으며, 이를 통해 6.0% (FTO-glass) 효율을 달성한 연구가 소개되었다⁹⁾.

3.1.2 Nano-glue

Nano-glue 법은 상대적으로 표면 hydroxyl group이 풍부한 작은 TiO₂ 입자 또는 titanium tetraisopropoxide (TTIP), titanium tetrachloride (TiCl₄) 등의 Ti 전구체를 TiO₂ 페이스트에 첨가하여 페이스트의 점도와 TiO₂ 입자 간 연결성을 증대시키는 방법이다. M. Hideki 교수 연구팀에서는 소량 (0.1 M)의 TTIP를 TiO₂ 용액에 첨가하여 추가적인 열처리 없이 상온에서 TiO₂ 박막을 형성하였으며, UV-Ozone 후처리 공정을 통해 잔여유기물을 제거하여 3.27% (ITO-PEN) 효율을 기록하였다¹⁰⁾. 이후 고민재 교수 그룹 연구에서는 Fig. 2와 같이 보편적으로 이용되는 입자 크기의 P25 (20 nm)와 sol-gel법을 통해 합성된 작은 입자 크기의 TiO₂ (5 nm)를 혼합하여, 페이스트의 점도를 높이고 작은 크기의 TiO₂ 입자가 150°C 열처리 과정 중 탈수-축합 반응을 통해 비교적 큰 입자들 간 화학적 연결다리를 형성하여 입자 간 연결성을 향상시켜 3.71% (FTO-glass) 효율을 기록하였다¹¹⁾. 이후 산란층 (scattering layer)과 열압착 후처리 공정의 도입을 통해 플라스틱 기반 f-DSPV 최고효율인 8.55% (FTO-glass), 7.79% (ITO-PEN) 효율을 달성한 연구가 보고되었다¹²⁾.

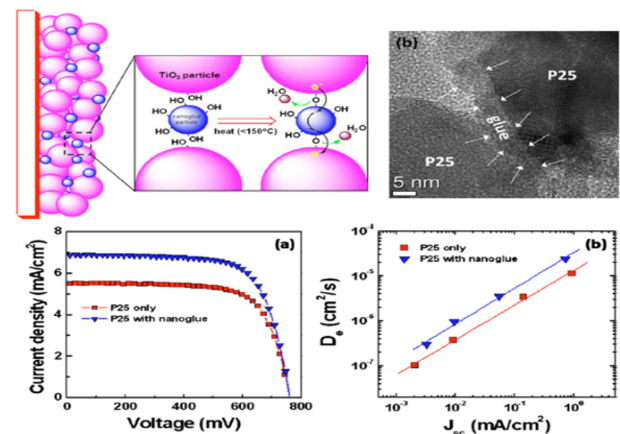


Fig. 2. Nano-glue method with scattering layer and hot-compression. Reproduced with permission from ref. 11

3.2 전자기파 소성법

전자기파 소성법은 상기 소개된 저온공정용 TiO₂ 페이스트를 개발하는 방식과 달리 마이크로파, 자외광선, pulsed laser 등의 전자기파를 활용하여 전극 전반의 온도를 크게 올리지 않고 TiO₂ 박막을 형성하는 방법이다. S. Uchida 그룹 연구에서는 stoichiometric semiconductor인 TiO₂에 28 GHz의 마이크로파 (1 kW)를 조사하여도 온도가 크게 오르지 않는다는 점에 착안하여, ITO-PET 전극에 TiO₂ 박막을 형성하였으며 2.16% 효율을 기록하였다¹³⁾. 이후 H. Kim 그룹 연구에서는 매우 짧은 간격으로 laser를 조사하여 열전달을 줄이는 quasi-continuous laser를 통해 잔여유기물을 제거하고 박막 내 나노입자 간 연결성을 증대시켜 일반적인 열처리 대비 약 40%의 효율 증가를 보였다¹⁴⁾.

3.3 전기영동 증착법

전기영동 증착법은 증착하고자 하는 이온화된 물질이 포함된 전해질에 작용전극, 상대전극을 넣어 전극 간의 DC current 전기장을 발생시킬 때 electrophoresis와 particle coagulation 반응을 통해 작용전극에 박막이 형성되어 성장하는 현상을 이용하여 증착시간이 빠르고 별도의 binder 물질이 필요하지 않다는 장점을 가지는 저명한 박막 형성법이다¹⁵⁻¹⁶⁾. T. Miyasaka 그룹 연구에서는 상용 TiO₂ tert-butanol 전해질, 200 V/cm DC 전기장 조건에서 ITO-PET 전극에 TiO₂ 박막을 증착하여 전기영동 증착법을 유연 광전극 금속산화물층 형성에 최초로 적용하였으며, 마이크로파 및 Ti(OC₃H₇) 처리와 함께 4.1% (ITO-PET) 효율을 기록하였다¹⁷⁾. 이후 압착 후처리 공정을 적용해 물리적으로 입자 간 연결성을 증대시켜 광전특성을 향상시키기 위한 연구가 지속되었다¹⁸⁻²⁰⁾. 대표적으로 W. Hsieh 그룹 연구에서는 TiO₂ IPA 기반 전해질, 20 μ A/cm² DC 전기장 조건에서 21 nm

와 100 nm TiO₂를 차례로 증착하고 압착 처리 하였으며, 두 번의 증착으로 첫 번째 과정에서 형성된 결함을 복구하고 scattering 효과를 증가시켜 6.63% (ITO-PEN) 효율을 기록하였다¹⁸⁾.

3.4 후처리 공정

낮은 에너지를 활용한 저온공정법의 효과를 극대화시켜 f-DSPV의 성능을 향상시키기 위해서는 후처리 공정이 필수적으로 적용되어야 한다. f-DSPV 유연 광전극 제작에 적용되는 후처리 공정은 크게 UV-Ozone 처리법, 압착법, 냉간정수압성형법(cold isostatic pressing) 등이 있다. 먼저 UV-Ozone 처리법의 경우, 저온 증착과정으로 인해 남은 잔여 유기물을 제거하고 TiO₂ 표면의 functional group을 활성화시키는 효과를 가진다. M. Hideki 그룹에서는 열처리 공정 없이 상온에서 TiO₂ 박막을 형성하고 UV-Ozone 후처리 공정을 통해 electron collection efficiency를 향상시킴으로서 광전변환효율이 향상되는 현상을 확인하였다²¹⁾. 압착법은 TiO₂ 박막에 물리적인 압력을 가하여 TiO₂ 입자 간 연결성을 증대시키는 후처리 공정으로 H. Lin 그룹 연구에서 박막 내 전자기동성을 향상시키고 recombination을 억제하는 효과를 입증하였다²²⁾. 냉간정수압성형법은 압착법의 일종으로 모든 방향으로 압력이 균일하게 전달되는 유체의 원리를 활용하여 효과적인 금속산화물층 후처리 공정으로 이용된다. L. Ming 그룹 연구에서는 적외선(1064 nm) laser sintering으로 형성된 TiO₂ 박막을 200 MPa 압력으로 냉간수압성형법을 적용하여 5.7% (ITO-PEN) 효율을 달성하였다²³⁾.

4. 유연 상대전극 저온공정법

4.1 저온증착법

앞서 언급되었듯이 기존의 H₂PtCl₆를 이용한 고온공정을 단

Table 1. Performance of DSPVs based on the different low-temperature preparation methods of photoanode

Method	Substrate	Post-treatment	CE	Dye	EL	PCE	J _{sc}	V _{oc}	FF	Ref
Chemical sintering	FTO-glass	-	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.52	7.06	0.738	67.5	6
	FTO-glass	TiCl ₄	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.76	8.37	0.776	73.2	7
	ITO-PEN	-	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	5	10.03	0.735	69	8
	FTO-glass	UV-Ozone	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	6	12.07	0.73	68	9
Nano-glue	ITO-PEN	UV-Ozone	Pt	N3	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.27	6.66	0.72	63.8	10
	FTO-glass	-	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.71	6.87	0.763	70.93	11
	ITO-PEN	Compression	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	7.79	15.94	0.719	67.9	12
Electro-magnetic wave sintering	ITO-PET	-	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	2.16	4.91	0.685	64	13
	ITO-PET	-	Pt	N3	I ⁻ /I ₃ ⁻	1.84	4.42	0.64	65	14
	ITO-PEN	Cold isostatic pressing / Compression	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.7	10.4	0.716	77	23
Electrophoretic deposition	ITO-PET	Microwave irradiation / Ti(OC ₃ H ₇) treatment	Pt	N3	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.1	9	0.73	62	17
	ITO-PEN	Compression	Pt	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	6.63	12.06	0.763	72	18

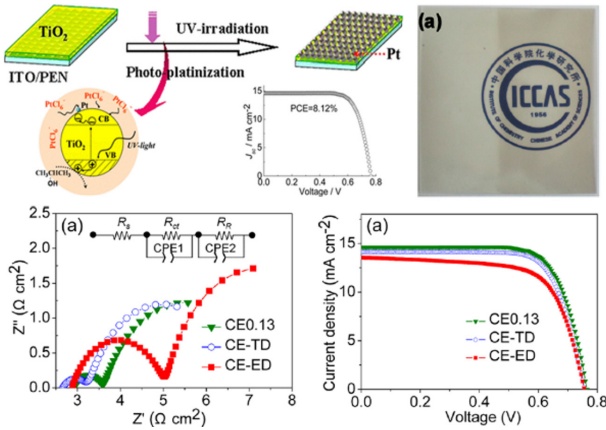


Fig. 3. Photoplatinization technique for flexible Pt counter electrode. Reproduced with permission from ref. 25

순히 저온공정으로 대체할 경우, $PtCl_6^{2-}$ (Pt염)이 대부분 환원되지 못해 촉매활성능력이 저해된다. 이를 해결하기 위해, Y. Lin 그룹에서는 $NaBH_4$ 를 활용하는 화학적 환원법²⁴⁾과 Fig. 3과 같이 TiO_2 의 자외선 광장 흡광 특성을 이용한 광환원법을 통해 Pt염을 효과적으로 환원시켰으며 Ti sheet 소재 광전극 기반 f-DSPV를 제작하여 최종적으로 8.12% (ITO-PEN) 효율을 기록하였다²⁵⁾. J. Wu 그룹에서는 진공환경에서 spray coating된 H_2PtCl_6 용액을 120°C 온도로 열처리하여 환원반응을 가속화하고 MWCNT를 첨가함으로써 촉매활성 능력을 증대시키는 방법 역시 제안되었다²⁶⁾. 이외에도 Pt를 유연기판에 저온증착 할 수 있는 방법으로는 ALD 공정을 100-150°C 온도창 조건에 최적화하거나²⁷⁾ 강한 전압차에 따른 플라즈마를 이용하는 sputtering 공정이 있으며, Pt sputtered ITO-PEN 유연 상대전극은 유연 염료감응형 광전지 연구에 가장 보편적으로 활용되어 높은 광전 변환효율을 기록하고 있다^{12, 28)}. 저온증착법을 활용한 Pt 이외의 소재로는 앞서 언급된 전도성 고분자(PEDOT, polypyrrole),

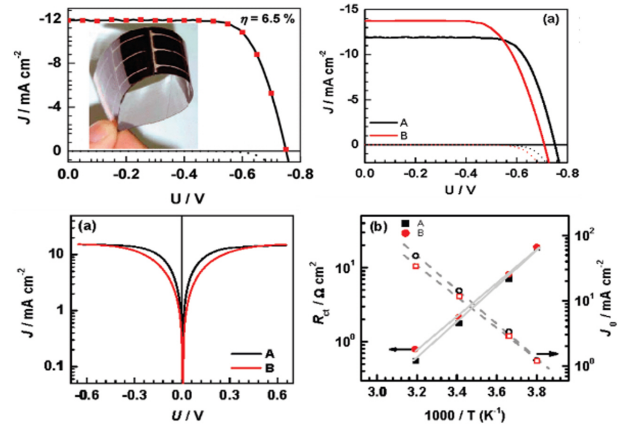


Fig. 4. Electrochemical deposition of CoS for Pt substitution. Reproduced with permission from ref. 35

탄소나노물질(CNF, MWCNT)이 있으며 spin-coating, doctor blading, drop casting 등의 방법으로 물질을 플라스틱 유연기판에 도포하고 150°C 이하의 온도에서 열처리하여 촉매활성층을 형성한다²⁹⁻³²⁾. 특히 M. He 그룹 연구에서는 DBEDOT 단량체 용액을 spin-coating 공정으로 도포하고 80°C에서 열처리하여 PEDOT 박막을 형성하였으며, Pt sputtered ITO-PEN 전극 (5.38%)에 근접한 4.65% (ITO-PEN) 효율을 기록하였다³¹⁾.

4.2 전기증착법

전기증착법은 크게 전기화학증착법과 앞서 유연 광전극 저온공정법으로 언급된 전기영동증착법으로 나누어지며, 유연상대전극 제작에는 두 가지 방법 모두 활용된다. 두 방법은 화학결합과정의 유무로 구분되며³³⁾ 증착과정에서 단량체 간의 화학결합과정이 존재하는 전기화학증착법의 경우, J. Pringle 그룹 연구에서 0.1 M LiTFSI와 0.1 M EDOT acetonitrile 전해질, 1.5 mA constant current 조건으로 ITO-PEN 기판 위에서 EDOT을

Table 2. Performance of DSPVs based on the different low-temperature preparation methods of counter electrode

Method	Substrate	Catalyst	Photoanode (substrate)	Dye	EL	PCE	J _{sc}	V _{oc}	FF	Ref
Chemical reduction	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (Ti foil)	N3	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.41	10.10	0.682	78.0	24
	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (Ti foil)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.96	11.20	0.750	71.0	26
Photo reduction	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (Ti sheet)	N3	I ⁻ /I ₃ ⁻	8.12	14.63	0.736	73.6	25
ALD deposition	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (Ti foil)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.71	7.05	0.718	73.3	27
Sputtering	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (ITO-PEN)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	7.60	14.98	0.732	69.2	28
Low-temperature sintering	ITO-PEN	Ppy/f-MWCNT	TiO ₂ (ITO-PEN)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.04	9.30	0.708	61.3	29
	ITO-PET	Carbon-nanofiber	TiO ₂ (FTO-glass)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.40	12.60	0.779	55.2	30
	ITO-PEN	PEDOT	TiO ₂ (ITO-PEN)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.65	11.90	0.726	54.0	31
	ITO-PEN	PEDOT:PSS	TiO ₂ (ITO-PEN)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.74	9.73	0.640	60.0	32
Electrochemical deposition	ITO-PEN	PEDOT	TiO ₂ (FTO-glass)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	8.00	14.10	0.787	73.0	34
	ITO-PEN	CoS	TiO ₂ (FTO-glass)	Z907	I ⁻ /I ₃ ⁻	6.50	11.91	0.750	73.0	35
Electrophoretic deposition	ITO-PEN	Pt	TiO ₂ (ITO-PEN)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.80	11.44	0.780	65.0	36

5초의 매우 빠른 속도로 electropolymerization 시켜 PEDOT을 합성 및 증착하여 8.0% (FTO-glass) 효율을 기록하였다³⁴⁾. 또한 M. Grätzel 그룹 연구에서는 Fig. 4와 같이 5 mM CoCl₂·6H₂O와 150 mM thiourea 혼합용액 전해질, -0.8 V vs. Ag/AgCl 전압 조건에서 ITO-PEN에 CoS를 증착하여 6.5% (ITO-PEN) 효율과 G24i 사의 상용 Pt sputtered ITO-PEN 전극과 동등한 수준의 촉매활성능력을 확인하였다³⁵⁾. 전기영동증착법의 경우, B. Liu 그룹 연구에서 H₂PtCl₆를 NaOH glycol 용액으로 환원시킨 Pt 나노입자 전해질, 1.6 V 전압, 2 전극 시스템 조건에서 Pt 나노입자를 ITO-PEN에 증착하여 Ti foil 소재 광전극 기반 f-DSPV에서 sputtering 공정으로 제작된 상대전극보다 높은 5.8% (ITO-PEN) 효율을 달성하였다³⁶⁾.

5. 결론

앞서 살펴본 바와 같이, 유연 염료감응형 광전지는 경량성, 유연성을 바탕으로 광원의 종류와 장소에 구애받지 않는 새로운 광에너지 발전 패러다임에 적합한 차세대 광전지이지만, 유연 전극소재의 열악한 열적 안정성은 기존의 고온공정을 제한하여 성능 및 장기 안정성 측면에서 아직까지 많은 개선여지가 남아 있다. 이에 따라 유연 광전극, 상대전극 제작을 위한 여러 저온공정 기술들이 제시되었다. 일례로 chemical sintering과 nano-glue 기술은 저온공정용 TiO₂ 페이스트 제조를 가능하게 하여 유연 전극의 특성을 활용한 roll-to-roll 대량생산 공정 적용 가능성을 확인했으며, 기존 고온공정 DSPV에 버금가는 높은 광전변환 효율을 기록하였다. 이와 같은 기존 연구를 기반으로 활용성과 상용화 가능성이 뛰어난 유연 염료감응형 광전지 저온공정에 대한 다양한 후속연구가 진행될 필요가 있다.

후 기

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기후변화대응기술개발사업(No: NRF-2016M1A2 A2940912)을 통해 수행한 과제입니다. 본 연구는 과학기술정보통신부의 지원을 받아 중견연구사업(No: 2021R1A2C2094554)을 통해 수행한 과제입니다.

References

- O'regan, B., Grätzel, M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, 353, 737-740 (1991).
- Nakade, S., Matsuda, M., Kambe, S., Saito, Y., Kitamura, T., Sakata, T., Wada, Y., Mori, H., Yanagida, S., "Dependence of TiO₂ nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem.*

- B, 106, 10004-10010 (2002).
- Khelashvili, G., Behrens, S., Weidenthaler, C., Vetter, C., Hirsch, A., Kern, R., Skupien, K., Dinjus, E., Bönnemann, H., "Catalytic platinum layers for dye solar cells: a comparative study," *Thin Solid Films*, 511, 342-348 (2006).
- Papageorgiou, N., Maier, W., Grätzel, M., "An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media," *J. Electrochem. Soc.*, 144, 876-884 (1997).
- Pichot, F., Pitts, J. R., Gregg, B. A., "Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells," *Langmuir*, 16, 5626-5630 (2000).
- Park, N. G., Kim, K. M., Kang, M. G., Ryu, K. S., Chang, S. H., Shin, Y. J., "Chemical sintering of nanoparticles: a methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO₂ films," *Adv. Mater.*, 17, 2349-2353 (2005).
- Kim, K., Lee, G.-W., Yoo, K., Kim, D. Y., Kim, J.-K., Park, N.-G., "Improvement of electron transport by low-temperature chemically assisted sintering in dye-sensitized solar cell," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 204 (2-3), 144-147 (2009).
- Weerasinghe, H., Sirimanne, P., Franks, G., Simon, G., Cheng, Y., "Low temperature chemically sintered nano-crystalline TiO₂ electrodes for flexible dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 213, 30-36 (2010).
- Rahman, M. M., Kang, H. C., Yoo, K., Lee, J.-J., "Low-Temperature Chemical Sintered TiO₂ Photoanodes Based on a Binary Liquid Mixture for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 13(4), 453-461 (2022).
- Zhang, D., Yoshida, T., Oekermann, T., Furuta, K., Minoura, H., "Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO₂ films for flexible dye-sensitized solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1228-1234 (2006).
- Li, Y., Lee, W., Lee, D.-K., Kim, K., Park, N.-G., Ko, M. J., "Pure anatase TiO₂ "nanoglue": An inorganic binding agent to improve nanoparticle interconnections in the low-temperature sintering of dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, 98, 103301 (2011).
- Li, Y., Carretero-Palacios, S., Yoo, K., Kim, J. H., Jiménez-Solano, A., Lee, C.-H., Míguez, H., Ko, M. J., "Maximized performance of dye solar cells on plastic: a combined theoretical and experimental optimization approach," *Energy Environ. Sci.*, 9, 2061-2071 (2016).
- Uchida, S., Tomiha, M., Takizawa, H., Kawaraya, M., "Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 164, 93-96 (2004).
- Kim, H., Auyeung, R., Ollinger, M., Kushto, G., Kafafi, Z., Piqué, A., "Laser-sintered mesoporous TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. A*, 83, 73-76 (2006).
- Boccaccini, A., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of biomaterials," *J. R. Soc. Interface*, 7, S581-S613 (2010).
- Noorasid, N., Arith, F., Mustafa, A., Azam, M., Mahalingam, S., Chelvanathan, P., Amin, N., "Current advancement of flexible dye sensitized solar cell: A review," *Optik*, 254, 168089 (2022).

17. Miyasaka, T., Kijitori, Y., Murakami, T. N., Kimura, M., Uegusa, S., "Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO₂ layers," *Chem. Lett.*, 31, 1250-1251 (2002).
18. Chiu, W.-H., Lee, K.-M., Hsieh, W.-F., "High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions," *J. Power Sources*, 196, 3683-3687 (2011).
19. Yum, J.-H., Kim, S.-S., Kim, D.-Y., Sung, Y.-E., "Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 173, 1-6 (2005).
20. Augello, C., Liu, H., "Surface modification of magnesium by functional polymer coatings for neural applications," *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, Elsevier, 335-353 (2015).
21. Oekermann, T., Zhang, D., Yoshida, T., Minoura, H., "Electron transport and back reaction in nanocrystalline TiO₂ films prepared by hydrothermal crystallization," *J. Phys. Chem. B*, 108, 2227-2235 (2004).
22. Zhao, X., Lin, H., Li, X., Li, J., "The effect of compression on electron transport and recombination in plastic TiO₂ photoanodes," *Electrochim. Acta*, 56, 6401-6405 (2011).
23. Ming, L., Yang, H., Zhang, W., Zeng, X., Xiong, D., Xu, Z., Wang, H., Chen, W., Xu, X., Wang, M., "Selective laser sintering of TiO₂ nanoparticle film on plastic conductive substrate for highly efficient flexible dye-sensitized solar cell application," *J. Mater. Chem. A*, 2, 4566-4573 (2014).
24. Chen, L., Tan, W., Zhang, J., Zhou, X., Zhang, X., Lin, Y., "Fabrication of high performance Pt counter electrodes on conductive plastic substrate for flexible dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, 55, 3721-3726 (2010).
25. Fu, N.-Q., Fang, Y.-Y., Duan, Y.-D., Zhou, X.-W., Xiao, X.-R., Lin, Y., "High-performance plastic platinized counter electrode via photoplatinization technique for flexible dye-sensitized solar cells," *ACS nano*, 6, 9596-9605 (2012).
26. Xiao, Y., Wu, J., Yue, G., Lin, J., Huang, M., Lan, Z., "Low temperature preparation of a high performance Pt/SWCNT counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, 56, 8545-8550 (2011).
27. Garcia-Alonso, D., Zardetto, V., Mackus, A. J., De Rossi, F., Verheijen, M. A., Brown, T. M., Kessels, W. M., Creatore, M., "Atomic Layer Deposition of Highly Transparent Platinum Counter Electrodes for Metal/Polymer Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, 4, 1300831 (2014).
28. Yamaguchi, T., Tobe, N., Matsumoto, D., Nagai, T., Arakawa, H., "Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 812-816 (2010).
29. Peng, S., Wu, Y., Zhu, P., Thavasi, V., Mhaisalkar, S. G., Ramakrishna, S., "Facile fabrication of polypyrrole/functionalized multiwalled carbon nanotubes composite as counter electrodes in low-cost dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 223, 97-102 (2011).
30. Veerappan, G., Kwon, W., Rhee, S.-W., Carbon-nanofiber counter electrodes for quasi-solid state dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 196, 10798-10805 (2011).
31. Yin, X., Wu, F., Fu, N., Han, J., Chen, D., Xu, P., He, M., Lin, Y., "Facile synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) film via solid-state polymerization as high-performance Pt-free counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8423-8429 (2013).
32. Ke, C.-R., Chang, C.-C., Ting, J.-M., "Modified conducting polymer films having high catalytic activity for use as counter electrodes in rigid and flexible dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, 284, 489-496 (2015).
33. Augello, C., Liu, H., "Surface modification of magnesium by functional polymer coatings for neural applications," *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, Elsevier, 335-353 (2015).
34. Pringle, J. M., Armel, V., MacFarlane, D. R., "Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.*, 46, 5367-5369 (2010).
35. Wang, M., Anghel, A. M., Marsan, B., Cevy Ha, N.-L., Pootrakulchote, N., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., "CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15976-15977 (2009).
36. Yin, X., Xue, Z., Liu, B., "Electrophoretic deposition of Pt nanoparticles on plastic substrates as counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, 196, 2422-2426 (2011).