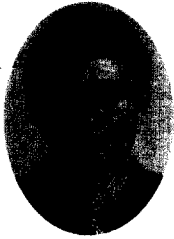


염료감응 태양전지 (Dye-sensitized Solar Cell)



김강진

고려대학교 화학과
분석화학연구실 교수
관심분야: 반도체 광전기화학



강태식

고려대학교 화학과
분석화학연구실

1. 서론

무궁한 에너지원인 태양광을 활용하기 위한 연구중 반도체 박막의 표면에서 광전기화학 반응을 일으킴으로써 광전류를 얻을 수 있는 광전기화학 전지 (photo-electrochemical cell, PEC)의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. PEC에서 광전류가 생성되는 메커니즘은 단결정 또는 다결정을 사용하는 고체상태의 태양전지와는

다르다. 전자에서는 빛의 흡수로 생기는 전하운반체들이 대체로 용액과 접하는 반도체 표면에서 10^{-6} cm 정도 두께의 공간 전하층에서 분리가 이루어진다. 따라서 고체상태의 태양전지에 비하여 PEC에서는 반도체의 결정구조가 그다지 순수하지 않아도 무방한 점이, 대규모 태양에너지 전환을 필요로 할 경우에 커다란 장점이 된다.

반도체로는 주로 $Si^{1,2}$, $GaAs^{3,4}$, $CdTe^5$, CdS^6 등이 전극의 대상물질로 쓰이고 있다. 이러한 반도체들은 전도띠 (conduction band)와 원자가띠 (valence band) 사이의 띠간격 (bandgap energy)이 각각 1.12, 1.43, 1.56, 2.40 eV⁷로 비슷하여 태양광을 효과적으로 흡수할 수 있는 장점이 있다. 그러나 띠간격이 좁은 반도체들은 원자가띠로부터 전자가 전이되고 정공은

반도체 표면에서 용액내의 환원종을 산화시키게 되는 것이 이상적이긴 하나 전극의 산화도 동시에 일어나기 때문에 반도체 표면에서 부식이 일어나서 기능을 상실하게 된다.⁸⁻¹⁰ 이를 개선하기 위한 한 가지 방안으로 최근에 스위스의 Grätzel 연구진은 비교적 값이 싼 TiO_2 반도체와 $Ru(II)$ 계열의 염료를 이용해서 10%의 효율로 태양빛을 전기에너지로 바꿀 수 있는 연구결과를 발표하여, 광전기화학 분야에 종사하는 연구자들의 관심을 불러 일으키고 있다.^{11,12} 이 연구에 사용된 태양전지는 우선 15~25 nm 크기의 콜로이드성 TiO_2 입자를 사용한 것이 종래의 것과 차이가 있다. TiO_2 ($E_g = 3.2$ eV)와 같이 띠간격이 넓은 반도체는 부식이 적어서 안정성이 좋은 장점을 가지지만, 태양스펙트럼 중에서 일부만을 흡수할 수

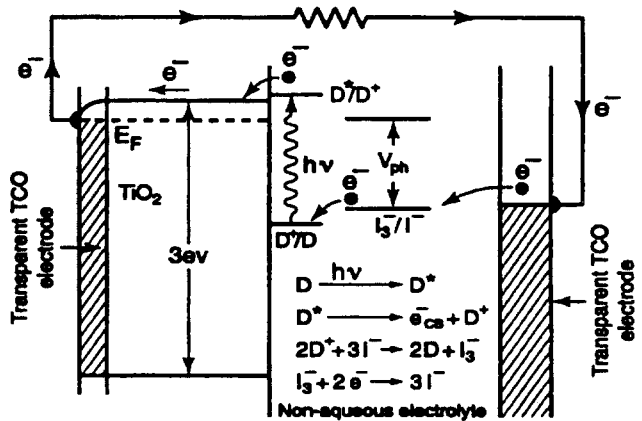


그림 1. Band diagram of photoelectrochemical cell.

있는 단점이 있으므로, 광전환 효율을 향상시키기 위해서 염료를 반도체 표면에 흡착시키는데 이 방법을 염료감응법 (dye sensitization)이라 한다. TiO_2 이외에 ZnO ($E_g = 3.2$ eV), SnO_2 ($E_g = 3.7$ eV), WO_3 ($E_g = 3.0$ eV) 등의 반도체를 이용한 염료감응이 연구되어 오고 있으나 효율은 약 7.0 % 정도로서 TiO_2 에 비해 다소 떨어진다.

그림 1에서 나타낸 것과 같이 염료감응법에서는 반도체가 직접 빛을 흡수하여 생산하는 전류보다, 주로 반도체 표면에 흡착된 염료 (dye, D)가 빛을 받아 들뜬 상태에서 반도체의 전도띠로 전자를 주입함으로써 전류를 형성한다. 전자를 잃고 산화된 염료분자가 다시 전자주입이 가능하도록 대체로 halide 이온이나, hydroquinone 등의 초감응제를 첨가한다. 염료감응법의 가장 큰 단점은 반도체 전극 가까이 있거나 흡착된 염료만이 전자주입이 가능하다는 점인데, 그러한 염료의 양은 많지 않으므로 얻어지는 광전류가 적은 편이다. 이를 극복하기 위해서는 전극의 유효 표면적을 넓히는 것이 바람직하다. 앞서 언급한 Grätzel 연구진에서 사용한 나노미터 (nanometer) 크기의 TiO_2 입자는 염료가 흡착할 수 있는 면적을 넓히는데 큰 기여를 한다고 본다. 뿐만 아니라, 전극을 제조하기 위해 열처리하는 과정에서 스폰지와 같은 다공성 막이 형성될 수 있는 것도 표면적이 늘어나는 효과가 있으므로 바람직하다고 생각된다.

TiO_2 에 입혀진 전이금속 착물 형태의 염료에 의해 빛 \rightarrow 전기로의 전환에 대한 효율은 다음과 같은 요인들에 의해서 달라지게 된다. 첫째로, 염료의 중심 금속 원자에서 들뜬 전자가 리간드를 거

쳐 TiO_2 전극 표면으로 이동하게 될 때 리간드의 구조에 의해 전자전달의 속도가 영향을 받는다. 둘째로 산화된 염료와 반도체 표면으로 전이된 전자 사이의 재결합에 의해 광전환 효율에 영향을 미치게 된다. 셋째로 염료의 산화환원 전위값에 의한 요인으로, 예를 들면 Ru(II) 착물에 비해 같은 형태의 Os(II) 착물은 광전환 효율이 현저하게 떨어지는데 이는 Os(II) 착물이 다른 산화환원 전위값을 갖는 것에 기인한다. 이는 Ru(II) 착물과 Os(II) 착물의 경우 흡수 스펙트럼은 비슷하지만 Os(II) 착물의 경우 빛을 받아 들뜬 상태의 에너지 준위가 TiO_2 의 전도띠와 잘 일치하지 않기 때문에 얻어지는 결과이다.¹³ Ru(II)착물의 bipyridine 리간드의 카르복실기 대신에 아민기를 부착시켜서 산화환원 전위를 변화시킬 수 있다.¹⁴

여기서는 TiO_2 를 사용해서 태양에너지를 실용화하기 위하여 활발히 연구되고 있는 염료감응 태양전지의 최근 동향을 살펴보고 해결해야 할 과제들을 부각시키고자 한다.

2. 연구내용과 방법

염료감응을 이용하는 태양 전지는 TiO_2 와 같은 반도체 물질과 염료, 전해질, 초감응제 등의 화합물로 구성된다. 광전환 효율을 높이고 부식에 잘 견디는 실용적 태양광 전지를 개발하기 위해서는 (i)반도체 물질의 제조, (ii)염료, 전해질, 초감응제 등의 합성, (iii)이들을 조합하여 태양전지 구성 등 세 분야가 긴밀히 협력해야 한다.

따라서 태양 전지의 개발을 효과적으로 추진하기 위해서는 여러 가지 염료와 전해질의 합성 및

그 특성을 조사하는 기초연구와 태양전지의 제작 및 효율의 극대화를 추구하는 재료·금속연구가 공동으로 이루어지는 것이 바람직하다.

2.1 염료의 합성

염료감응에 쓰일 효과적인 염료는 가시선 영역의 흡수특성, 장시간 사용에 따르는 빛안정성, TiO_2 에 흡착성이 적절해야 한다. 특히 TiO_2 가 흡수하지 못하는 영역에서 흡광계수가 클 뿐 아니라 그 들뜬상태 (단일항 또는 삼중항)가 TiO_2 의 전도띠와 알맞는 에너지 위치를 가져야 한다. Carboxylate기를 갖고 있는 염료가 TiO_2 에 흡착능이 좋은 것으로 현재 많이 쓰이고 있다. 흡착능만으로는 phosphonate기를 가진 염료가 carboxylate기를 가진 것보다 더 좋으나 아직도 에너지 효율은 저조한 편이다.¹⁵ 유사한 구조를 가

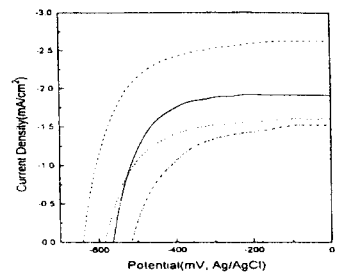


그림 2. Photocurrent density-potential curves of Ru(II) complexes adsorbed on the TiO_2 electrodes in 0.3 M LiI/0.003 M I_2 acetonitrile solution at 45 mW/cm^2 light intensity.
 ——— Ru(tpy)(bpy(COOH)₂)₂H₂O²⁺,
 ····· Ru(tpy)(bpy(COOH)₂)CN⁺,
 - · - · Ru(tpy)(bpy(COOH)₂)Cl⁺,
 - - - - Ru(tpy)(bqu(COOH)₂)Cl⁺.

지는 몇 가지 Ru(II) 화합물을 합성하여 그들 염료감응에 대한 전류-전압 곡선을 얻어본 결과 그림 2와 같이 광전환 특성이 큰 차이를 보인다.¹⁶ 화학적 구조가 유사하더라도 빛의 흡수 특성과 들뜬 에너지 차이를 보이기 때문에 풀이된다. 더 정확한 메커니즘을 밝히기 위해서는 많은 연구가 추가로 수행되어야 할 것이다.

2.2 TiO₂ 제조¹⁷

나노결정성 TiO₂는 입자의 크기와 결정구조에 따라 광전환 효율이 달라진다. 상업적으로는 anatase와 rutile이 섞여 있고 평균 입자의 크기가 30 nm 가량인 Degussa의 P-25 제품을 활용할 수 있다. 이 보다 성능을 향상시킬 수 있는 실험실적 제조 방법은 다음과 같다. 투명하면서 표면적이 매우 큰 TiO₂는 titanium isopropoxide로 졸-겔 방법으로 제조할 수 있다. 그 중에서도 초임계 온도에서 말려서 만든 TiO₂ aerogel의 표면적은 607 m²/g에 이르므로 염료 흡착량을 크게 늘릴 수 있으리라 전망된다. 입자의 크기를 줄이고자하면 액체상 실험으로 7 nm 크기의 anatase형 TiO₂와 12 nm 크기의 rutile형 TiO₂를 만들 수 있다. 그 밖에 titanyl sulfate를 열적 가수분해시켜 순수 anatase형 TiO₂ 졸을 얻고 450 °C에서 30분간 열처리하면 50 nm 크기의 입자로 만들 수 있다.

2.3 전극의 구성

염료감응 TiO₂를 태양광 전환에 처음으로 사용한 것은 1978년 미국 특허로서,¹³ 그 때 사용한 염료는 N-methylphenazinium 이온이었다. 그러나 태양광 전환 효율이 낮았을 뿐 아니라 염료도 안정하지 못하였다. 1991년에 M. Grätzel과 O'Regan이 더 효율적

이고 안정한 Ru(II)(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂ (흡수 피크, 550 nm)를 사용할 때 7-10 % 효율이 얻어지며,¹² 4,9,14-tricarboxy-2,2'-6,6'-terpyridyl Ru(II) trithiocyanate로는 거의 11 %에 가까운 효율을 얻을 수 있다.¹⁴ 그 밖에 Fe(II)-bipyridyl 착물로서 염료감응을 시도하여 290 μA/cm²의 단락회로 전류와 360 mV의 개방회로 전압을 얻은 연구가 있다.¹⁸

염료감응 TiO₂ 태양전지는 세 부분으로 구성된다(그림 3): 투명 전도성 산화물 (TCO)을 입힌 유리 위에 염료로 덮힌 나노미터 크기의 TiO₂ (직경 10-30 nm), I⁻/I₃⁻ 산화환원 전해질, 그리고 백금과 TCO로 입힌 유리 등이다. 전해질은 아세트니트릴과 같은 비수용성 용매에 녹여 사용한다. Pt 전극과 염료에 입힌 TiO₂ 전극 사이에 25 μm 두께의 Surlyn (Du Pont)을 끼우고 120 °C에서 약 900 psi 압력으로 두 전극을 누르면 밀봉된다. 전해질 용액은 모세관 작용으로 밀봉한 두 전극 사이에 채울 수 있다.

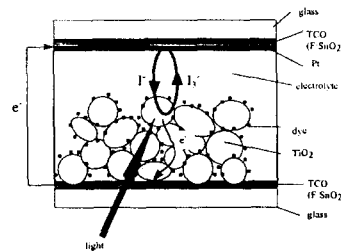


그림 3. Schematic structure of a dye-sensitized solar cell (DSC).

2.4 표면변형

현재의 염료감응 TiO₂ 태양전지의 광전환 효율을 제한하는 주

요인은 낮은 광전압이다. 광전압을 제한하는데 주 역할을 하는 것은 TiO₂ 나노결정체와 산화환원 전해질 경계에서 전하 재결합으로 보여지고 있다. 그 경계에서 일어나는 재결합 경로는, 여기된 염료로부터 TiO₂의 전도띠로 주입된 전자와 산화된 염료분자와 재결합하는 것과 전해질 내에 있는 산화환원 화학종과 결합하는 것 두 가지로 생각된다. TiO₂로 주입된 전자가 재결합되는 것을 막아 개방회로 광전압 (V_{oc})을 높이는 데에는 4-tert-butylpyridine과 같은 표면흡착제를 TiO₂ 표면에 입히는 것이 효과적이라는 보고가 있다.¹⁹ 예를 들면, 표면 처리하지 않았을 때 V_{oc} = 0.57 V이던 것이 vinylpyridine으로 처리하면 0.64 V, polyvinylpyridine으로 처리하면 0.93 V로 증가한다. 그 밖에도 벤젠 유도체들이 V_{oc}를 증가시킨다.²⁰ 또 NH₃로 처리하면 0.81 V까지 V_{oc}가 증가하며 이때 광전환 효율은 7.8 %에 이른다.

2.5 유리대신 폴리머 제질

유리판 대신 폴리머 호일을 사용할 수 있으면 전극을 두루마리로 제조할 수 있어 태양전지의 응용분야가 다양해지리라는 장점이 예상된다. 더구나 유리보다는 폴리머 호일로 된 장치는 일반적으로 처리 및 취급이 더 용이할 것이다. 이러한 실용적 아이디어를 근거로 polyethyleneterephthalate foil로 제조된 태양전지에 대한 특성 연구가 최근에 이루어졌다. 그 결과 보완해야 할 가장 큰 단점은 소결 온도를 150 °C까지 밖에 높일 수 없다는 점이다. 이로 인해 태양전지의 수명이 수 주 밖에 되지 못하고 또 광전류도 그다지 크지 않았다. 다만 실내에서 사용이 가능한 계산기, 시계, 스마트 카드 등에 대해서는 충분한 전압과 전

류가 얻어진다.²¹ 그러므로 소결 온도를 높일 수 있는 폴리머가 개발되는 것이 바람직하다. 그러나 높은 온도에서 안정한 폴리머는 방향족 화합물이 포함되는데 이들은 대체로 얼마간의 색깔을 띠므로 입사광의 일부를 흡수하는 단점이 있다. 따라서 열적 안정성과 빛투과 특성이 알맞게 조화를 이루는 폴리머 개발이 요망된다.

2.6 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 활용²²

작동 중인 환경에서 태양전지의 전기적 특성을 조사하는 것은 중요하다. 그 중에서 TiO_2 와 TiO_2 /전해질 경계의 특성은 EIS로써 얻을 수 있다. 태양전지에 대해 얻은 전형적 임피던스 스펙트럼은 그림 4와 같다. 그림으로부터 fitting 과정으로 얻어지는 등가회로는 그림 5처럼 꾸밀 수 있다. 그림에서 R_s 와 R_{CT} 는 ohmic저항이고, C 는 capacitance, N 은 Nernst impedance이다. R_s 는 TCO와 전해질의 저항, R_{CT} 는 전하이동, 저항 C 는 전기적 이중층의 capacitance, 그리고 N 은 전해질내에서 I_3 의 확산을 각각 기술

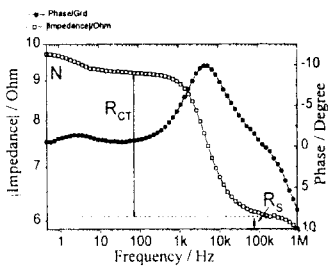


그림 4. A typical impedance spectrum of a photoelectro-chemical cell. R_s : series resistance, N : Nernst impedance, R_{CT} : charge-transfer resistance.

할 수 있다. 이런 실험을 거쳐 용매, TCO에 백금 코팅, 전극의 표면, Surlyn으로 밀봉후 가열할 때의 온도, 전해질 농도, 인가전압, 산화환원 화학종 등이 태양전지의 작동에 미치는 영향을 분석할 수 있다.

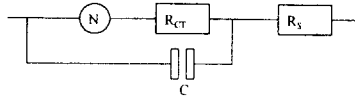


그림 5. Equivalent circuit for the impedance spectrum in Fig. 4.

2.7 당면과제

위에서 염료감응을 이용하는 TiO_2 태양전지를 실용화 시키려는 노력과 관련된 여러 연구 내용들을 검토하였다. 이를 토대로 앞으로 이 분야의 연구에서 더 추구해야 할 몇 가지 연구 분야는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) TiO_2 입자 크기: 나노 크기의 TiO_2 입자와 함께 커다란 TiO_2 입자를 입혀 전극을 구성하면 그림 6에서 보인 바와 같이 산란에 의해 염료에 의한 빛 흡수를 증가시킬 것으로 예상된다.²³ 이러한 광학적 confinement는 얇은 TiO_2 film일수록 더욱 유리할 것이다.
- (2) 새로운 염료의 개발: 염료분자

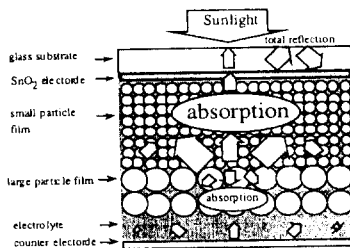


그림 6. An application of optical confinement to the nano-crystalline solar cells.

내에서 빛으로 들뜬 전자가 쉽게 분리되도록 설계함으로써 계면에서의 재결합을 방지할 수 있다는 가, 식물의 광합성 과정에서 볼 수 있는 안테나 효과를 활용하여 유효 흡수 단면적을 넓히도록 염료가 개선되어야 한다. 전이금속의 유기착물이 이러한 목적으로 전망이 밝아 보인다.

- (3) 전극의 안정성: 비교적 오랫동안 염료가 분해되지 않아야 하며 전류, 전압이 안정해야 하는 점이 필수적이다. 대체로 빛에 의해서 생긴 정공(hole)이 전극의 부식에 관여할 수 있기 때문에 부식을 방지하기 위해서는 hole scavenger를 사용하거나, 전극보다 더 쉽게 광전기 화학반응을 일으키는 산화환원 쌍을 추가로 첨가하는 방법을 고안할 수 있다. 실험실에서 제작하는 소규모 광전지는 Torr Seal과 같은 epoxy 수지 또는 silicon 접착제 등을 써서 전극을 보호하는데, 2~3개월은 사용할 수 있다. 접착제 안쪽에 전해질이 담겨있으므로 실용화를 고려하면 바깥 환경에 얼마나 오래 견디는가에 대한 조사가 이루어져야 한다.
- (4) 전해질을 고분자로 대체: 전해질 대신 전하를 운반할 수 있는 투명한 고분자를 사용하면 광부식이나 접착제 분해가 다소 덜 심각한 것으로 예상된다. 자동차 유리창을 통해 들어오는 빛의 양을 조절하기 위해 연구가 되고 있는 전기변색(electrochromic)에 쓰이는 고분자 물질을 검토해 볼 가치가 있다.

3. 맺는 말

현재 전 세계적으로 지구 온난화를 초래하는 이른바 "온실가스"의 배출을 90년 수준에서 동결시키자는 제안이 선진국을 중심으로 강력히 추진되고 있으며, 따라서 환경문제를 초래하지 않는 새로운

에너지를 개발해야 할 당위성이 있다. 앞으로는 틀림없이 실현될 태양전지의 기술이 상용화되어 대량 생산되면 생산 단가의 대부분은 재료비가 차지하게 될 것이다. 따라서 기본 재료의 가격이 태양전지 생산가의 한계를 결정짓게 되는데 이러한 측면에서 TiO₂ 염료감응형 태양전지는 큰 장점을 갖추고 있다. 즉 이러한 염료감응형 태양전지의 재료는 대부분 저가이므로 유리판이 단가의 거의 전부를 차지하게 된다. Smestad 그룹의 계산에 의하면,²⁴ TiO₂ 태양전지의 단가는 \$0.48 ~ 0.80/Wp에 이를 것이며 생산 전력비도 \$0.07 ~ 0.10/kWh가 될 것이므로 화석연료에 의한 전력비와 충분히 가격 경쟁력이 있다. TiO₂를 사용하는 염료감응 태양전지를 개발하면서 얻는 기술은 전지용도 외에도 건물의 창유리를 대용하여 전기공급, 태양빛 차단 및 방열 열손실을 감소할 수 있고, 건물의 천장 및 옥외 주차장에 전기공급, 전기 자동차의 배터리 충전, 빛 → 전기전환을 이용한 sensor의 개발 그리고 염료의 합성 산업발전에도 기여한다. 이러한 TiO₂ 태양전지를 실용화하기 위해서는 앞에서 지적한 과제들에 대한 연구가 더 활성화되어야 할 것이다.

4. 참고문헌

- C. N. Kenyon, G. N. Ryba and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.* 97, 12982(1993).
- E. Propst and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* 140(5), L78(1993).
- Y. Roseuwaks, B. R. Thacker, K. Bertness and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 99, 7871(1995).
- D. K. Watts and C. A. Koval, *J. Phys. Chem.* 100, 5509(1996).
- Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatannaka, *J. Appl. Phys.* 33, 3383(1994).
- K. M. Choi and K. T. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9052(1994).
- H. O. Finklea, *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, 1988, pp.241-248, pp.277-278, 373.
- Y. Rosenwaks, R. K. Athrenkiel and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 96, 10096(1992).
- M. L. Rosenbluth and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.* 93, 3735(1989).
- J. F. McCann and D. Haneman, *J. Electrochem. Soc.* 129(5), 1134(1982).
- B. O'regan and M. Grätzel, *Nature*. 353(24), 737(1982).
- M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, E. Humphry-Baker, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382(1993).
- S. Chen, S. K. Deb and H. Witzke, *U. S. Patent* 4, 080, 488, March 21, 1978.
- M. Grätzel, *AIP Conf. Proc.* 404, 119(1997).
- P. Bonhôte, J. E. Moser, N. Vlachopoulos, L. Walder, S. M. Zakeerudain, R. Humphry-Baker, P. Péchy and M. Grätzel, *Chem. Commu.* 1163(1996).
- J. H. Bae, D. Kim, Y. I. Kim and K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 18, 567(1997).
- M. M. Halmann, *Photodegradation of Water Pollutants*, CRC Press, Inc., New York, 1996, p25.
- S. K. Deb, R. Ellingson, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Gregg, A. J. Nozik, N. Park and G. Schlichthorl, *2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna 1998.
- M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.* 38, 151(1994).
- A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95, 49(1995).
- P. M. Sommelng, M. Späth, J. A. M. Roosmalen, J. B. Meyer, A. F. Meyer and O. Kohle, *2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, 1998.
- A. Hauch, R. Kern, J. Ferber, A. Georg and J. Luther, *2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna 1998.
- A. Usami, *2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, 1998.
- G. Smestad, C. Bignozzi and R. Argazzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32, 259-272(1994).

< 이준신 위원 >