

염료태양전지 기술의 개요 및 흐름

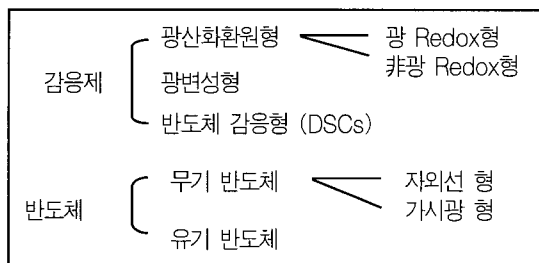
성열문 (경성대학교 전기전자공학부 교수)

1 기술의 개요

최근 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells: DSCs)로 대표되는 광전기화학셀(Photo-electrochemical cell)의 원리는 광여기상태에서 화학반응을 경유하여 광전류가 발생하는 것이다. 광전기화학셀은 광여기의 주체가 염료와 같은 감응제인 경우와 반도체인 경우로 나뉘어진다. 표 1에 광전기화학셀의 분류를 나타내었다. 표 1에서 감응제를 사용하는 종류는 크게 3가지로 나뉜다.

- ① 감응제의 광여기상태에서 전자이동 반응이 일어나는 광산화환원형
- ② 감응제의 광여기상태에서 전자의 이동없이 광변화만 발생하는 광변성형
- ③ 감응제에 의해 반도체가 감응되는 반도체 증감형

표 1. 광전기화학셀의 분류



이 중, 맨 첫번째의 광산화환원형은 이른바 식물의 광합성계와 같은 구조로 광반응이 진행되는 것이다. 그리고 그 형태로서 다음 2가지로 세분된다.

- ① 광 반응의 평형이 광생성측으로 쏠트하는 이른바 광Redox계
- ② 광조사하에서도 역방향 전자이동이 너무 빨라 반응의 평형이 광생성측으로 쏠트하지 않는 비광Redox계

둘째로, 광변성형은 인간의 눈이 광을 감지하는 것과 같은 원리인 감응제의 입체구조인 cis-trans 구조 등의 광변성화를 이용한다. 즉 눈이 광을 감지하는 원리는, 같은 광여기 상태의 반응이지만, 전자이동이 아닌 광특성의 변화만을 이용해서 광응답을 얻는 것이 가능하다. 지금까지 연구되고 있는 전형적인 예는, Azobenzene의 광변성인데, trans형은 자외선 조사에서 cis형으로 변화하고, cis형은 가시광 조사에서 trans형으로 복원된다고 알려져 있다. 세번째의 반도체 증감형에는 DSCs가 포함된다. 원래 금속이나 그 산화물을 전극으로써 전해질 용액에 침적시키면 광기전력이 발생하는 현상은 19세기 전반부터 Becquerel 효과로서 알려져 있고, 20세기 중반이 되자 다양한 반도체 전극에 관련된 연구결과가 계속해서 발표되었다[1]. 한편, TiO₂와 같은 자외선영역의 반도체를 염료로써 감응시키는 아이디어도 1980년대 초반부터 있었지만[1], 종래의 방식에서는 광전류치가 겨우 수

10($\mu\text{m}/\text{cm}^2$)범위였기에, 별로 주목을 받지 못했다. 그런데 1991년에 발표된, Graetzel-Cell[2]은 TiO_2 미립자막에 Ru계 색소의 단분자층을 흡착시켜, 여기에 Γ/I_3^- 를 도입한 셀이 약 10[%]라고 하는 높은 변환효율을 얻는데 성공한 것이다. 이것은 아몰퍼스Si 태양전지의 성능에 필적하는 레벨이었다. 그 후 Graetzel Cell은 유럽 각국으로부터 많은 주목을 받음과 동시에, 태양전지분야에 있어서, 효율향상을 목표로 하는 DSCs연구개발에 불을 이루는 원동력이 되어 왔다. 그리고 10[%]이상의 높은 광전변환효율을 가능하게 하는 DSCs의 개발을 위해서는, TiO_2 광전극, 염료, 전해질, 상대전극 등의 핵심 요소기술에서의 최적화가 필요하다. 다음은 DSCs 기술의 흐름을 각 요소기술별로 정리하였다.

2. 광전극(Photoelectrode)

1970 년대에 반도체 전극에 관한 개발연구가 활발히 진행되기 시작하였으며, 그 중의 하나가 염료감응 효과에 관한 테마도 있었다. 반도체 광전극으로서는 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 등이 다루어졌으나, 이론적인 이해가 쉽다는 인식으로부터 n-형 반도체의 결정층을 사용한 연구가 주로 실시되었다. 그 중, 일본의 Matsumira 연구팀에 의해서 ZnO 의 소결체에 Rose Bengal을 흡착시킨 광전극을 이용한 현재의 DSCs의 원형이 제안되었다[3]. 그러나, 변환효율이 1.5[%]로 낮았기 때문에, 그 후의 연구 성과는 보고된 바 없다.

1991년에 스위스의 Graetzel 교수팀에 의해서 Nanoporous TiO_2 전극과 Ru착체 염료의 조합에 의한 태양전지가 변환효율 10[%]의 고효율을 실현했다는 발표가 있는 후, 갑자기 연구가 활발해졌다. 그 후, 10년 이상 경과하고 있지만, 아직까지 TiO_2 와 Ru 착체염료 이상의 성능을 내는 조합은 발표되고 있지 않다.

광전극을 구성하는 반도체로서의 기본 요건은 다음의 2가지이다.

- 1) 증감염료로부터 반도체 전극으로의 전자주입이 효율적으로 일어날 것
- 2) Band gap이 충분히 넓고, 가시광 영역은 흡수하지 않을 것

이러한 조건을 충족시키는 산화물 반도체는 많이 존재하지만, 그 중에서 TiO_2 가 부각되는 이유는 다음의 몇가지 측면에서 해석되고 있다. 먼저, 산화물 반도체의 Band gap의 관점에서, 광전극의 개발전압은 전극 반도체의 Flat Band Potential과 전해질의 산화환원 전위로 규정된다. 높은 전압을 얻기 위해서는 반도체의 Flat Band Potential이 가능한 Negative쪽인 것이 바람직 하다[4]. 예를 들면, TiO_2 의 결정형 가운데, Rutile의 Band gap은 3.0[eV](흡수역: 413[nm]), Anatase는 3.2[eV](흡수역: 388[nm])인 것으로부터 Anatase TiO_2 가 적합함을 알 수 있다. 그러나, TiO_2 의 적합성은 Flat Band Potential만으로 설명할 수는 없다. 광전도성 등의 다양한 물성이 DSCs의 특성에 영향을 주기 때문이다.

광에 의해 여기된 염료로부터 반도체가 전자를 받는 것이 제1의 진행 과정이라면, 동일한 전극체적에 대해 많은 염료분자를 함유할수록, 전류량이 증가하게 된다. 그러므로 전극을 구성하는 산화물 반도체를 미세 결정화해서 비 표면적을 크게 할 필요가 있다. 또한, 나노 사이즈의 입자로 구성되는 광전극에서는 전자 분리가 아주 효율적으로 진행된다고 알려져 있다. 앞서 기술한 Graetzel 교수팀의 경우, 전극기판의 단위면적에 대한 다공질막 내부의 실효 표면적의 비율(Roughness Factor)이 1000을 넘고 있다. 그러므로, TiO_2 는 나노 사이즈의 결정을 용이하게 만들 수 있는 것도 장점이라 하겠다[5].

다음으로, 염료분자와 반도체 입자와의 결합상태의 관점에서 볼 때, 염료는 여기수명이 짧은 편이다. 그러므로, 높은 변환효율을 얻기 위해서는 반도체 표면에 염료가 직접 부착해야 한다. Ru착체는 TiO_2 의 표면과 화학적으로 Ester 결합을 형성하고 있다. 이로 인해, 염료와 산화물 반도체의 에너지 밴드에서 Overlap이 형성되면서, 염료로부터 반도체로의 전자주입이 신속하고 효율적으로 진행된다. 이 점에서도 TiO_2 는 다른 산화물 반도체보다 우수하다.

또한, 반도체 전극상의 전자이동의 관점에서, TiO_2 와 Ru착체간에는 전자주입으로 인해 TiO_2 내에 들어간 전자와, 전자를 공급한 염료 산화체와의 재결합 속도가, 다른 산화물 반도체의 경우와 비교할 때, 더딘 것으로 추정되고 있다. 즉, 전자가 되돌아가기 어려운 것이 고효율의 중요한 요인이다.

이상의 몇가지 이유로부터 TiO_2 가 고성능을 발휘하게 되고 추정되지만, 아직 해명 안된 부분도 남아 있다. 최근의 동향을 살펴보면[1], 산화물 반도체 단독으로는 TiO_2 의 성능을 우회하는 재료가 당분간 없다는 관점에서, TiO_2 를 대상으로, 더욱 최적화해서 극한까지 성능을 높이는 방법과[2], 몇 개의 산화물 반도체의 복합화를 통해, 개개의 장점을 중첩시켜 상승효과를 노리는, 두 갈래의 관점에서 연구가 진행되고 있다.

TiO_2 성능을 최적화하는 방법으로서, 제작된 TiO_2 막에 $TiCl_4$ 나 Ti Alcoxide등을 처리하여, 나노입자간의 접합정도를 향상시키는, 미세구조의 개선을 들 수 있다. 또한, Arakawa등은 광의 효과적인 이용 즉, 광 Trap효과를 노려 입자의 사이즈를 달리하여 다중구조를 형성시킴으로써 변환효율 9.7(%) 이상을 얻고 있다[6].

복합전극에 대해서는, Graetzel 등이 SnO_2 표면에 ZnO , TiO_2 , ZrO_2 등의 금속 산화물로서 표면처리한 복합막을 제작하여, SnO_2/Y_2O_3 복합막의 경우, 4.9(%)의 변환효율을 얻고 있다. 또한, Zaban

교수팀은 TiO_2/Nb_2O_5 복합막을 이용한 DSCs에서, TiO_2 표면을 Nb_2O_5 층이 커버하고 있는 것을 확인하여, Nb_2O_5 가 전극과 전해질 용액간의 경계면에서의 역전자 이동을 효과적으로 억제하는 장벽층으로서 기능한다고 발표하고 있다. SnO_2/MgO 복합 전극을 사용하는 것에 대해서도, SnO_2 단독일때 보다 성능이 향상됨이 알려져 있으며, 복합전극에 의한 성능향상의 가능성은 향후에도 기대된다[7].

한편, DSCs의 실용화를 목표로, 저 비용의 광전극 제작공정법이 검토되고 있다. 현재, 수 (μm)에서부터 수십 (μm)의 Nanoporous 반도체 박막을 형성하는 방법에는 Doctor Blade법, Screen 인쇄법, Spin coat법 등, 이전부터 알려져 있는 성막기술을 적용하고 있다. 전기영동, 전석 등, 전기화학적 방법이나 CVD, 진공증착법, Spray법 등의 건식법도 검토되고 있지만, 공정이 비교적 간단한 앞의 3가지 방법들이 주류가 되고 있다.

그리고, DSCs 모듈의 대면적화의 관점에서, 전도성을 향상시키기 위한 방편으로 도전성 Glass기판 표면에 금속전극의 배선을 고려할 필요가 있다. 실제로 금속 배선을 도입함으로써 그동안 대면적화에서 문제시 되어 왔던 모듈의 Ohmic 저항손실을 줄일 수 있었고, 효율향상에도 큰 효과가 있음이 입증되고 있으나, 셀 내부의 전해질 성분과의 접촉으로 인한 금속선의 열화가 또 다른 문제로 지적되고 있다. 그리고, 공정 또한 그만큼 복잡해 진다. 이 부분에 있어서는 현재, 일부 연구진들에 의해 개선책이 발표되고 있지만, 좀 더 확실한 개선책을 필요로 한다.

3. 상대전극(Counter electrode)

DSCs를 구성하는데 있어서, 상대전극은 중요한 파트이지만, 그다지 관심도가 크지 않다. 그 이유는 현재 주로 사용되고 있는 Pt 박막이 상대전극으로서 충분한 성능을 발휘하고 있기 때문이다. 일반적으로

는 FTO(SnO₂:F) Glass 기판상에 Pt를 스퍼터한 Pt박막 전극이나 염화 Pt산(H₂PtCl₆) 수용액을 도포한 후, 소성 환원 처리하여 제작한 Pt박막 전극이 사용되고 있다. 따라서, 상대전극에 있어서의 당면과제는 Pt의 전해질 용액에 대한 안정성과 자원적 문제이며, Pt에 대신하는 신규재료의 개발도 주요 포인트라 할 수 있다.

상대전극으로서 요구되는 특성은 산화된 Redox Mediator에 전자를 공급할 때의 촉매작용과 전해질에 대한 안정성이다.

촉매작용에 대해서는 Redox의 Ox로부터 Red에의 환원과정에서의 촉매 작용이 중요하다. 상대전극에서의 산화된 Redox Mediator I₃의 환원반응의 과전압을 10(mV) 이내로 하기 위해서는 적어도 상대전극상에서의 반응에 의한 전하이동 저항이 0.5(Ωcm) 이하, 교환 전류밀도로 환산해 26(mAcm⁻²) 이상이 필요하다. 이에 대해 촉매물질인 Pt를 도포한 반투명의 TCO 전극의 교환 전류밀도는 10~200(mAcm⁻²) 범위이므로, 상기의 조건을 만족한다. 한편, ITO 막이나 SnO₂ 막의 경우, 과전압이 높아서 사용상 문제가 있다.

한편, Pt는 자원적으로 희소가치가 높으며 가격도 비싼 재료이다. 이 때문에 Pt의 대체재료에 대한 연구도 진행되고 있다. 제1 후보로서는 Carbon이며, 활성탄, Carbon Black 등이 검토되고 있다. Carbon 블랙과 Graphite 등으로 구성된 전극이 매우 높은 도전율을 나타내는 것이 Kay 등에 의해서 보고되고 있다. 그 외에, 활성탄에 Polymer를 첨가하는 연구, 도전성 Polymer, 예를 들면 Poly(3,4-ethyleny dioxy thiophene)(PEDOT)를 상대전극으로써 사용하는 방법 등이 시도되고 있다[9].

상대전극과 광전극의 공통의 문제이지만, Polymer Film을 사용하는 경우, 고온처리를 요하는 FTO를 사용하지 못하고, 내열성 등이 떨어지는 상온증착 ITO Film을 사용해야 하는 것도 당면과제이다.

4. 염료(Dye)

4.1 Ruthenium금속착체 염료

DSCs에 사용된 염료가 Ruthenium·Bipyridyl 착체(cis-dithiocyanatobis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium, Ru(dcbpy) 2(NCS)[2] (통칭 N3)이며, Ruthenium을 시작으로 하는 금속착체 염료가 DSCs의 감응제로서 주목 받아 많은 연구가 진행중에 있다[10].

Ruthenium의 Polypyridine착체는 안정된 광감응 효과를 지니고 있지만, TiO₂ 등 광전극과의 조합에서 감응효과를 충분히 발휘하기 위해서는, 전극재료와의 결합력을 증대시키는 관능기를 보유하고 있을 필요가 있다. 일례로서, Bipyridyl-carvone을 비롯하여, Carboxyl기, Phosphonic산기[10], 그 외의 관능기를 가진 수많은 Ruthenium 착체[11]가 제안되어 왔다.

그 중, N3염료를 시작으로 하는 Ruthenium의 Polypyridyl 착체가, 그전에 보고된 감응염료와 비교해서, 넓은 범위의 광 에너지 흡수를 나타내며 뛰어난 염료증감효과를 발휘한다. 그러나, Ruthenium의 Polypyridyl 착체에서도 아직 광 에너지의 변환 효율이 충분하다고 보기는 어렵다. 이러한 배경 하에서, Bipyridine 배위자보다 훨씬 넓은 범위의 광 에너지를 흡수하는 배위자가 제안되었다. 그중 하나가 Phenanthroline 배위자이며, 이것을 관능기로서 이용한 것이 Ruthenium Phenanthroline 착체 염료이다. 이 염료를 증감제로 하는 DSCs의 성능을 측정 한 결과, 변환효율 6.1(%)를 얻었다[12].

그 다음으로, Bipyridine의 Pyridine환에 Benzene환을 조합시킨 Biquinoline 유도체를 배위자로 하는 Quinoline계 Ruthenium착체가 염료로서 제안되었다. Quinoline계 Ruthenium 염료는 N3염료에 비해, 장파장 영역의 광을 보다 많이 흡수하는

것이 확인되고 있지만, 광전변환효율을 측정된 결과, 최대 흡수 파장영역의 IPCE가 3.0[%]로서 충분한 광전류를 얻지 못한 것으로 보고되고 있다. 그 원인을 해석하기 위해, 단파장측의 IPCE를 측정된 결과, 충분한 광전류를 얻을 수 있었다고 한다. 그리하여, TiO_2 보다 전도대의 에너지 레벨이 낮은 SnO_2 -DSCs를 제작, Quinoline계 Ruthenium 염료를 적용한 결과, 흡수 Spectrum과 거의 동일한 광전류 응답 특성을 얻게 되어, SnO_2 -DSCs의 유효함을 확인할 수 있었다고 한다[13].

또한, β -Diketonate를 배위자로 하는 새로운 Ruthenium 착체가 제안되어, 변환효율 6.6~8.2[%]를 얻고 있다[14]. β -Diketonate는 Anion성의 Chelate배위자이며, Thioilcyanate 배위자에 비해, 전자 공여성이 크고, 낮은 에너지 영역의 가시광을 효율적으로 흡수할 뿐만 아니라, 화학적으로도 안정하여, DSCs의 수명연장에도 효과를 발휘할 것으로 기대되고 있다. 또한, β -Diketonate의 특징으로는, 3개의 관능기를 자유롭게 설정할 수 있다는 이점이 있다. 이로 인해, 광흡수나 산화환원 등의 기능성 관능기를 도입하는 것이 가능하여, 다양한 염료를 설계할 수 있다는 점에서, 향후 연구성과가 기대된다.

4.2 그 외의 금속착체 염료

Ruthenium 이외의 금속착체 염료의 증감효과에 대해서는, 지금까지 Fe, Cr, Co, Os등이 연구되어 왔고, DSCs와 천연의 광합성의 유사점에 주목한 연구도 진행되어 왔지만, Ruthenium 착체 염료의 출현 이후, 이를 대체될 수 있는 염료로서, 여기상태의 에너지 준위가 비교적 낮은 오스뮴(Os), 철(Fe), 레니움(Re), 동(Cu) 등 Polybipyridyl 배위자 천이 금속착체가 연구되고 있다. 그 중, Os는 가장 활발히 연구가 진행되어, 고성능의 염료로서 개발되고 있지만, 아직도 Ru를 능가하는 특성의 염료는 보고되고

있지 않다. 그 외, Fe, Re, Cu착체의 연구도 일부 보고되고 있으나, 아직 주목할만한 성과는 없다[15].

4.3 유기 염료

염료 증감효과의 연구에는, 당초, Rhodamine, Eosin 등의 Xanthene계 염료나, Anthosyanin등의 Methine계 염료를 중심으로 하는 유기염료가 이용되고 있었다. 1991년 EPFL의 Graetzel 등의 발표 이후, Ruthenium을 중심으로 하는 금속착체 염료가, 높은 성능으로부터 주목을 받고 있지만, 이들 염료는 가격이 비싸고 자원적인 문제가 있다. 그래서 염가인 유기염료가 다시 재검토되면서, 신규 유기염료의 개발 등, 연구가 활발히 진행되고 있다. Polymethine염료 중에서 특히, Cyanine염료와 Merocyanine염료가 주목받아 많은 연구성과가 보고되고 있다.

Cyanine 염료는 기수개의 공역된 Methine쇄의 양단에 복수환을 가진 구조이며, Carbon쇄의 길이뿐만 아니라, 복소환이나 Methine쇄의 치환기의 도입이 가능하며, 다양하게 변환시킬 수 있어서, 초기의 Anthocyanin에서부터, Squaliliumcyanine, Hemicyanine 등 다수의 Cyanine계 염료가 검토대상이 되고 있다. Cyanine계 염료는 단독으로 사용가능할 뿐만 아니라, 여러종의 염료와의 혼합 사용시에도 그 효과를 발휘한다는 보고가 있다[16]. 또한, Cyanine 염료는 TiO_2 외에 Nb_2O_5 , ZnO , SnO_2 에 대해서도 증감효과가 검토되어 $Nb_2O_5 < TiO_2 < ZnO < SnO_2$ 의 순서로 IPCE 특성이 증대되는 것이 확인되었다.

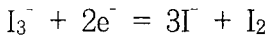
Merocyanine 염료는 Cyanine 염료의 복소환과 Carbonyl기를 포함한 복소환을 우수의 Methine쇄에 결합시킨 염료로서, 상당히 평면성이 높은 분자 구조를 가져, 이 염료 또한 수많은 변환처리가 가능하다[17]. Merocyanine 염료는 TiO_2 표면에 흡착하면,

J-회합체를 형성하여, Monomer로서의 광흡수 뿐만 아니라, J-회합체로서도 광흡수를 하는 특징을 가져, 변환효율 4.5(%)를 얻을 수 있었다는 보고가 있다. 이 성과는, 유기염료를 증감제로 하는 DSCs에서도 높은 변환효율을 얻을 수 있음을 입증하는 좋은 예이다.

5. 전해질(Electrolytes)

5.1 액체 전해질

현재 DSCs용 전해질은 주로 Iodine의 산화환원체(Redox Couple)가 이용되고 있다.



물론 계속해서 새로운 전해질의 개발이 요구되며, 전해질이나 용매에 요구되는 성질을 간단하게 정리하면 다음과 같다.

- ① 음이온과 양이온의 상호작용이 거의 없다.
- ② 유전율이 높다. (용매)
- ③ 전해질은 잘 용해시키지만, 염료는 용해되지 않는다.
- ④ 점도가 낮다.
- ⑤ 화학적으로나 열적으로 안정하다.

DSCs의 연구 초기에는, Graetzel등에 의해서 수용성 전해액이 주로 사용되었다. 그러나 Ru착체계 증감염료가 수용성이며, 특히 Alkali측에서 용해, 석출되는 문제가 있어서, 전해액으로써 유기 용매계를 사용하여 효율을 개선하는 방향으로 연구가 진전되어 왔다. 유기용매로서는, Carbonate계나 Nitrile계가 검토되다가, 나중에 가장 높은 효율을 얻을 수 있는 Nitrile계 용매으로써 주로 이용되고 있다.

Nitrile계의 전해액에 Carvone산을 첨가하는 것에 의해, 전류-전압 특성의 안정성이 큰 폭으로 향상되어, 단락전류가 증대하고, 개방전압이 저하한다라

는 보고가 있다[18]. 또한, 전해액에 Pyrimidine을 첨가하는 것에 의해 개방전압과 변환효율이 큰 폭으로 향상되지만, 단락전류는 대체로 감소한다는 보고도 있다[19]. 그 외에도, 전극의 표면처리나 첨가제에 의한 성능개선을 비롯하여, 전해액과 전극과의 친화성을 유도하는 방식들에 의해 DSCs의 특성을 개선하는 것을 목표로 하고 있다.

전해액내에서의 이온의 이동속도를 향상시키려는 목적으로 Iodine Ion농도에 주목하여 전해액의 점도를 최적화하거나, Anion과 Cation의 상호작용을 줄이는 검토도 수행되고 있으며, 그 외에 전하의 표면밀도를 낮추는 방법 등도 검토되고 있다. 그리고 광전극에 있어서의 전하의 재결합 속도에 주목하여, 전해질의 변화에 따라, 재결합 속도가 10^6 배 변화한다라는 보고도 있다[20]. 그리고 같은 목적으로 전해액내의 I₂ 농도에 주목한 연구도 보고되고 있다.

한편, 전해액으로써 MgI₂나 CaI₂를 첨가함으로써, 전해액의 UV 내구성이 큰 폭으로 향상된다는 보고도 있으며, 또한 전해액의 UV 내구성에 주목해서, 전해액내의 I₂, Li I 농도와와의 상관관계를 조사한 연구결과도 보고되고 있다[21].

온도에 관해서는, 고온 하에서의 증발이 문제로 지적되고 있지만, 이를 해결하기 위해 높은 비등점의 용매를 선택하면, 저온에서 점도가 상승하는 또다른 문제가 발생하여, 이러한 밸런스를 최적화하는 연구도 진행되고 있다.

그리고 Miyasaka 등에 의하면 수용액계 전해액의 연구도 시작되어, 수용액계 전해액으로써 변환효율 2.2(%)를 얻었다는 보고도 있다[22].

5.2 상온 용융염 전해질

이온성 액체라고도 불리는 상온 용융염은 용점이 상온 이하이기 때문에, 외관은 무색 투명한 액체이지만, 상온 부근에서 증기압이 거의 제로로 되어, 전해

액의 휘발에 의한 열화가 없어서 주목받고 있다. Graetzel 등은 1996년, 용점이 상온 이하의 Iodine 염, Hexyl methyl imidazolium Iodine 염을 찾아 내어, 비휘발성의 전해질로써 DSCs에 적용한 연구를 보고하고 있으나, 상온 용융염의 점도가 현저하게 높기 때문에, 좋은 성능은 보이지 않았다. 그 후, 각종 상온 용융염이 제안되어 왔지만, 이들 용융염의 Cation은, Graetzel 등의 보고와 마찬가지로 Imidazolium Cation이 대부분이다.

한편, Anion에 관해서는, 다양한 종류가 제안되고 있지만, 상압하에서 안정적이고, 전기 화학적으로도 안정한 BF_4^- 등의 F함유 Anion이 주목받고 있다.

또한, 상온 용융염의 개발은 상온 용융염을 Iodine Redox의 용매로써 이용하는 "희석계" 상온 용융염과 [23] Iodine Redox계 자체가 상온 용융염인 "Iodide계" 상온 용융염의 두 방향으로 연구가 진행되고 있다. 그리고 최근에는 이온성 액체에 Gel화제를 사용해 Gel화하는 연구도 진행되고 있어 Carbon Nanotubes를 이용하여, 이온성 액체를 Gel화함과 동시에, Gel화하기 전보다 그 성능을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다. 그 보고에 의하면, Gel화는 Carbon Nanotubes만으로 한정되는 것이 아니고, Carbon Nanofiber, Carbon Nano입자, TiO_2 Nano 입자에서도 가능하다고 보고하고 있다.

5.3 준고체화 전해질

액계 전해질은 용매의 휘산이나 전해액의 누설에 의한 열화문제가 지적되고 있어서, 이를 해결하기 위한 방안으로써 전해질의 고체화가 검토되고 있다. 그리고, DSCs를 고체화함으로써 Film화가 가능해져, 그 용도 범위가 투명성을 이용한 각종 커버용도나, Flexible에다 Colorful한 구성이 가능하므로, 이러한 특성을 살린 Interior용도 등, 그 사용범위가 대폭적으로 확대될 수 있고, 이러한 측면에서도 고체화 전

해질의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 단, 완전 고체화할 경우, 전해액과 전극과의 계면에 있어서의 접촉불량이 해결해야 할 과제로 남아 있어서, 이에 대한 방안으로써 용액의 Gel화 기술이 검토되어 왔다. 그 개요로서는 액체 전해액에 Gel화제를 첨가하여, 낮은 점도상태에서 다공질 전극에 함침시킨 후, Gel화제의 효과로 인해 전해액이 고체화된다고 한다. Gel화 방법에 따라 "물리 Gel형"과 "화학 Gel형"으로 분류된다[24].

또한, 저분자 Gel화제로서 총칭되는 화합물은 유기용매에 용해시키면 상온에서는 Gel, 과열시에는 용액으로 되는 열가역성을 띄는 것으로 알려져 있는데, Yanagida 등은 이를 DSCs 제작에 도입하여, 높은 조사광 조건 하에서 변환효율을 향상시키고, 내구성도 큰폭으로 개선시키는데 성공했다고 보고하고 있다.

5.4 고체 전해질(무기계 p형 반도체 등)

p형 반도체에 의한 DSCs의 고체화를 위해서는, 우선 전극의 다공질막 내부에 그러한 재료를 삽입시킬 필요가 있으므로, 용매에 용해시켜 침투시킨 후, 다시 용매를 증발시키는, 소위 "용매 침투법"이라고도 불리우는 "전해석출법"이 제안되고 있다. 재료로써는 주로 Cu화합물(CuI , $CuSCN$)을 베이스로 하여, 여기에 각종 염료를 조합시키는 연구가 진행되고 있다. 최초로 다공질 TiO_2 전극에 p형 반도체를 도입해서 고체형 DSCs를 제작한 것은, 1995년, CuI 를 사용한 Tennakone 교수팀이다[25]. 처음에는 Cyanidin를 염료에 사용해, CuI 을 Acetonitrile에 용해시켜, 전극에 침투시킨 후, 다공질막 내부에서 CuI 를 석출시키는 방법으로 고체형 DSCs를 제작했다. 이때의 광전변환 특성은, 단락전류 2.5(mA), 개방전압 375(mV), 변환효율 0.8(%)였다.

그 후, 다양한 방안이 검토되었는데, 결과적으로 최선의 광전변환특성을 보인 것은, 액상과 같이 Ru 착체 염료를 사용했을 때, 변환효율 6(%)가 보고되

있으나, 내광성이 현저히 낮아져서, 이에 대한 개선이 지적되고 있다[26]. 한편, O'Regan 등은 1996년, Rhodamine을 증감염료로 하여 TiO₂ 다공질막 내에서 CuSCN을 전석시켜 고체형 DSCs를 제작했는데, 광전특성은 낮은 것으로 확인되고 있다. 그 후, 2000년경에 증감염료로써 Ru착체 염료를, 다공질 전극으로는 ZnO를 사용하여, CuSCN에 LiClO₄염을 첨가하는 방식에 의해, 변환효율을 1.5[%]까지 향상시킨 보고가 있었고, 2002년경에 2[%]까지 향상시킨 것으로 보고하고 있다[27].

그 외에도 유기계 Hole 수송제에 의한 고체화 연구나 전해질 용액 대신, 고체의 Polydimethylsilane이나 Sol-Al₂O₃를 이용하는 방법 등도 제안되어 왔고, 그동안의 성과들 가운데에는 상당히 기대되는 방법들도 있으나, 전극재료와의 젖음성 확보 등 아직 많은 해결과제가 남아있다. 발상의 전환을 통한 새로운 기술의 제안이 기다려지고 있다.

6. 맺음말

현재 DSCs의 개발연구가 가장 활발한 유럽의 EURO Project나 일본의 NEDO Project 등을 참고로 하면, 변환효율이 8[%]에서 11[%]인 고성능의 DSCs 모듈을 2015년까지 개발하는 것을 목표로 하고 있다. 그 추산 근거로서는 태양광 발전의 대량 보급을 실현하기 위해서는 2015년까지, 현재의 업무용 전력요금(~100[원/kWh]), 나아가서는 기존 전력량에 해당하는 모듈제조 비용(~500[원/W])을 실현 가능한 고효율 저비용의 태양광 발전 기술의 개발이 필수불가결하기 때문이다. 여기서 주목할 점은 500원/W이라는 설정치에서 알 수 있듯이, 태양전지의 제조 코스트는 일반적으로(가격/W)로 표시 된다는 점이다. 이는 태양전지의 출력(W), 즉, 전지의 에너지 변환효율(☼)은 전지의 제조비용에 대한 나눗셈의 형태로서 바로 구할 수 있다는 것을 의미한다. 이

러한 에너지 변환효율은 태양전지의 제조 코스트를 생각하는데 있어서, 매우 중요한 지표로서, 상기의 목표 변환효율은 한편으론 개발 과제의 달성 난이도를 나타낸다고 볼 수도 있다.

또한, 이들 수치들은 화력발전의 총 변환효율(최고 40[%]선)과 비교할 때, 낮은 수치라고 할 수 있지만, 자원적으로 소중한 중유를 태워서 60[%]의 손실을 낳고, 대기오염을 초래한다는 것을 고려하면, 미개척의 태양 에너지를 1[%]라도 유효하게 전기로 변환시킬 수 있다는 점에서, 그 수치의 의의는 근본적으로 다름을 알 수 있다. 서구 유럽이나 일본 정부는 이러한 차세대 연구테마를 성공적으로 추진시키시 위해, 해마다 그에 상응하는 예산을 적극적으로 투입해 왔다. 한국 또한 DSCs 분야에 대한 정부차원의 보다 과감한 기술개발 투자와 민간기업의 적극적인 참여가 절실히 요구되는 시점에 와 있다고 하겠다. DSCs의 실용화를 위해서는 효율, 제조비용 그리고 장기 안정성 등, 아직 해결해야 할 기술적 과제가 남아 있다. 하지만 요즘은 이미 재료, 자동차, 광기술 분야의 많은 업체들이 DSCs에 관심을 보이고 있으며, 더욱이 지금까지의 태양전지분야에서는 반도체 기술 등의 전자공학 관련업체가 주도해 왔지만, 앞으로의 DSCs분야에서는 화학, 재료관련 기업의 활약이 기대되며, 앞으로도 개발경쟁이 한층 더 가속화될 것으로 예상된다.

본 연구는 2008년도 Brain Busan 21사업에 의하여 지원되었음.

Reference

- [1] Brian O'Regan and Michael Gratzel, A Low cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353, (1991), 737.
- [2] N. Papageorgiou, W. F. Maier and M. Gratzel, An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, J. Electrochem. Soc., 144, (1997), 876.

[3] Tsubomura, H., et al. Nature, 261, 402 (1976).
 [4] Kalyanasundaram, K., et al. Coordination Chemistry Reviews, 177, 347 (1998).
 [5] Nazeeruddin, M. K., et al. J. Am. Chem. Soc. 115, 6382 (1993).
 [6] Arakawa, H., et al. Proceeding of Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Osaka, Japan) 19 (2003).
 [7] Tennakone, K., et al. Japanese J. Appl. Phys. Part 2 Letters 40, L732-734 (2001).
 [8] Olsen, E., et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, 267 (2000).
 [9] Saito, Y., et al. Chemistry Letters, 1060-1061 (2002).
 [10] S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, F.P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, V. Shklover, Inorganic Chemistry, 36, 5937 (1997).
 [11] V. Aranyos, H. Grennberg, S. Tingry, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, Solar Energy Materials and Solar Cells, 64, 97 (2000).
 [12] H. Sugihara, L.P. Singh, K. Sayama, H. Arakawa, M.K. Nazeeruddin, M. Graetzel, Chemistry Letters, , 1005 (1998).
 [13] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Kato, Y. Nagawa, M. Yanagida, S. Murata, Y. Takahashi, H. Arakawa, Inorganica Chimica, Acta, 322, 7 (2000).
 [14] A. Islam, H. Sugihara, M. Yanagida, K. Hara, G. Fujihashi, Y. Tachibana, R. Kato, S. Murata, H. Arakawa, New Journal of Chemistry, 26, 966 (2002).
 [15] C. Kleverlaan, M. Alebbi, R. Argazzi, G.J. Meyer, Inorganic Chemistry, 39, 1342 (2000).
 [16] A. Ehret, L. Stuhl, M.T. Spitler, Journal of Physical Chemistry B, 105, 9960 (2001).
 [17] K. Saito, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 38, L1140 (1999).
 [18] T.-S. Kang et al., Journal of the Electrochemical Society, 147, 3049 (2000).
 [19] H. Kusama, H. Arakawa, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 160, 171 (2003).
 [20] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Graetzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, Journal of Physical Chemistry B, 104, 538 (2000).
 [21] R. Kern, N. Van Der Burg, G. Chmiel, J. Feber, G. Hasenhiindl, A. Hinsch, R. Kinderman, J. Kroon, A. Meyer, T. Meyer, R. Niepmann, J. Van Roosmalen, C. Schill, P. Sommeling, M. Spath, I. Uhlendorf, Opto-Electronics Review, 8, 284 (2000).

[22] T.N. Murakami, H. Saito, N. Kawashima, T. Miyasaka, Chemistry Letters, 32, 1154 (2003).
 [23] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, Chemistry Letters, 26 (2001).
 [24] A. F. Nogueira, M. M.-A. De Paoli, Solar Energy Materials and Solar Cells, 61, 135 (2000).
 [25] K. Tennakone, G.R.R. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne, Semiconductor Science and Technology, 10, 1689 (1995).
 [26] K. Tennakone, G.K.R. Senadeera, D.B.R. DeSilva, I.R.M. Kottegoda, Applied Physics Letters, 77, 2367 (2000).
 [27] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, Chemistry of Materials, 14, 5023 (2002).

◇ 저 자 소 개 ◇



성열문 (成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992년 부산대 전기공학과 졸업. 1994년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1997~1998년 일본 Kyushu대학(Pos-doc.).

1998~1999년 Kyushu대학 조수. 2000~2006년 Miyazaki대학 조교수. 2006년부터 경성대학교 전기전자공학부 교수. 현재 과학재단 특정기초 연구, Brain Busan 21(BB21) 사업, 지역혁신인력양성사업 등, 염료 태양전지 관련 연구 책임자 수행 중.

Tel : 051-620-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr