

염료감응형 태양전지의 원리 및 소재 특성

인인식 교수 (충주대 나노고분자공학과, 태양광기술연구소)

1. 서론

염료감응형 태양전지 (Dye-Sensitized Solar Cell : 이하 DSSC로 표기 함.)는 박막형 태양전지에 속하는 새로운 저가형 태양전지이다. DSSC는 광감응형 음극과 전해질 사이에서 형성된 반도체에 기반을 둔 구조로서 광전기화학 반응시스템의 하나이다. 처음으로 DSSC를 개발한 것은 스위스의 그레첼 그룹으로써 이들은 1991년 Nature에 첫 번째 DSSC를 보고하였고 이후의 그레첼 그룹을 중심으로 하여 세계 각국의 연구진들이 기존의 실리콘 기반의 태양전지를 대체할 새로운 DSSC시스템 개발에 매진하고 있다 [1].

DSSC가 미래 태양전지시장 분야에서 엄청난 각광을 받고 있는 이유는 먼저 그것이 고가의 실리콘 소재를 사용하는 대신에 저가의 유기, 무기소재를 사용하기 때문에 실리콘 태양전지에 비교하여 가격 경쟁력이 월등하여 태양전지 설치 시에 초기 투자비용을 현저히 줄일 수 있다는 점, 그리고 제조공정 자체도 비교적 단순하여 태양전지 제조설비 투자비용을 낮출 수 있다는 점 등을 들 수 있겠다. 또한 DSSC는 플렉시블한 기판 위에서도 제조가 가능하고 다양한 기상 조건하에서도 기계적으로 안정하기 때문에 기존 실리콘 태양전지를 사용하여 구현할 수 없었던 다양한 응용 분야에서 독점적으로 사용가능하다는 장점도 가지고 있다. DSSC의 발전효율은 박막형 태양전지에 비교하여 어느 정도 떨어지는 것이 사실이

지만 DSSC의 가격 당 발전량이 기존의 화석연료에 필적하기 때문에 향후 화석연료 고갈과 병행하여 더욱 더 많은 관심을 받으리라고 여겨진다. 현재 상업화에는 거의 근접하여 있으나 DSSC가 가지고 있는 화학적 안정성 문제가 완전히 해결되고 그 효율이 더욱 향상된다면 2020년경에는 전 세계 신재생에너지 분야에서 아주 큰 역할을 하리라고 유럽 연합이 태양전지 로드맵을 통하여 발표하기도 하였다.

DSSC의 구동 원리와 소재특성에 대한 기술적 이해를 위해서는 먼저 실리콘 등을 기반으로 한 반도체 태양전지에 대한 이해가 필요하다. 그림 1에서 전통적인 반도체 태양전지는 여분의 자유 전자를 가지는 n형 반도체 (n-Type Semiconductor)와 자유 전자가 부족한 p형 반도체 (p-Type Semiconductor)로 이루어져 있다. 이 두 반도체가 서로 접합될 경우 n형 반도체의 전자의 일부가 p형 반도체의 전자 부족을 메워주기 위하여 이동하게 되는데 두 반도체의 Fermi Level이 같게 될 때까지 충분한 양의 전자가 이 둘 사이의 계면을 가로질러 이동하게 된다. 이와 같이 전자의 이동이 이루어질 수 있는 계면 내의 특정 영역을 p-n 접합 (p-n Junction)이라고 일컫고 이 p-n 접합의 각 방향의 계면은 전하의 축적 혹은 결핍 상태를 나타내게 된다. 실리콘의 경우 이와 같은 전자의 전달이 약 0.6 V에서 0.7 V 사이의 포텐셜 장벽을 형성한다고 알려져 있다 [2]. 이와 같은 반도체 태양전지가 태양광에 노출될 경우 태양광의 광자가 p형 반도체 쪽의 결핍 전자에 에너지를 전달하여 광여기 (Photoexcitation)를 일으키게 된다. 실리콘의

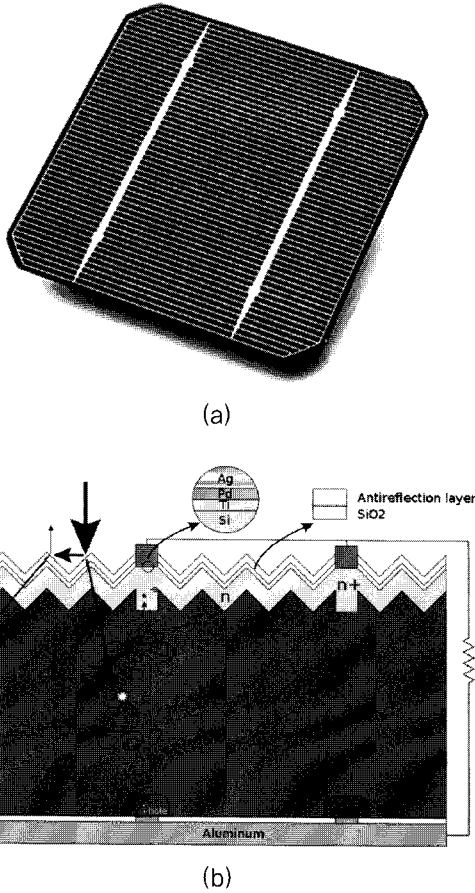


그림 1. 실리콘 반도체 태양전지 셀의 사진과 구동 원리.

경우 태양광의 광자에너지 크기가 충분하여 전자가 낮은 에너지의 원자가 전자대 (Valence Band)에서 더 높은 에너지의 전도대 (Conduction Band)로의 여기가 용이하여 원자가 전자대에는 정공을, 전도대에는 여분의 전자를 발생시킬 수 있다. 전체적으로 반도체 태양전지를 연결하게 되면 앞에서 전도대로 여기된 전자들이 p형 반도체 쪽 계면으로부터 흘러 나와 n형 반도체 계면으로 이동하게 되고, 외부 회로로 전달된 전자는 태양전지에 연결된 소자 구동을 위하여 에너지를 잃은 다음 다시 p형 반도체 물질로 돌아오게 되는데 여기에서 전자들은 다시 남겨져 있던 원자가 전도대의 정공과 재결합하게 된다. 바로 이와 같은 방식으로 태양광이 반도체 태양전지에서 전

기를 생산해 내게 된다. 다른 반도체의 경우에도 태양광의 에너지가 물질의 밴드갭 (Band Gap) 에너지보다 더 커야만 이와 같이 전기를 생산할 수 있다. 실리콘의 경우에는 빨강색부터 보라색 파장까지의 가시광선이 대부분의 가시광선 파장이 전기의 생산을 가능하게 하여 준다. 그런데 이 경우 파란색과 보라색의 파장을 가지는 태양광은 밴드갭보다 더 큰 에너지를 가지고 있게 되고 이 여분의 에너지로 약간의 전기가 더 생산되기는 하지만 대부분은 열로써 소모되게 되는 문제점이 발생한다. 또한 p형 반도체 층이 광자와 충분히 접촉하기 위해서는 충분히 두꺼운 p형 반도체 층이 사용되어야 한다는 제약도 따르게 되는데 이와 같이 두꺼운 p형 층을 사용하게 되면 방출된 전자들이 p-n 접합에 도달하기 이전에 정공과 결합하게 되는 문제점도 야기된다. 이와 같은 요소들은 실리콘 태양전지의 효율이 실제 연구로서는 25%에 달하는 태양전지 모듈이 제작되기도 하였지만 대부분의 실제 활용 시에 최대 12%에서 15% 정도로 그 효율이 제한되게 하는 이유이기도 하다.

현재 반도체 태양전지의 가장 큰 문제점은 그 제조단가인데 이것은 충분히 태양광을 이용하기 위하여 실리콘 층을 두텁게 제작하여야 했기 때문이다. 지난 십여 년간 반도체 태양전지의 제조단가를 줄이려는 수많은 연구가 진행되었고 결과적으로 박막형 태양전지가 탄생하게 되었는데 현재 박막형 태양전지는 실제 구동 시에 나타나는 다양한 문제점들로 인하여 그 활용이 제한적이다. 다른 방향으로서는 단일 p-n 접합 대신에 멀티접합 (Multi-Junction)을 사용하여 반도체 태양전지의 효율을 현저히 증가시키려는 연구가 시도되고 있다. 이 경우 더 높아진 제조단가 때문에 주로 태양광 발전에 제한적으로 사용되고 있다. 일반적으로 생각하는 가정의 지붕 등에 사용되는 반도체 태양전지는 그 제조단가가 많이 줄어들 건에 반하여 예전의 반도체 태양전지 형태에서 그다지 큰 변화가 없는 상태이다.

2. 염료감응형 태양전지의 원리

염료감응형 태양전지는 전통적인 실리콘 태양전

지에서의 중요한 두 가지 기작을 분리해 놓은 형태를 띠고 있다. 일반적으로 실리콘은 광 여기의 출발점이기도 하고 또한 전하를 분리하여 전기를 발생시키는 전기장의 제공자이기도 하다. DSSC에서 반도체는 오직 전하의 전달 목적으로만 사용되고 광전자는 따로 존재하는 염료의 광 여기에 의하여 생성된다. 전하의 분리는 이들 염료와 반도체, 그리고 전해질 사이의 표면에서 일어난다. 염료 분자들은 일반적으로 수 나노미터 크기 이하의 분자들로써 DSSC에 조사되는 태양광을 충분히 흡수하여 작용되기 위하여 분자 자체의 크기보다 더 두꺼운 층을 이루어야 한다. 이를 기술적으로 해결하기 위하여 염료 분자가 3차원의 매트릭스에 분산시켜서 많은 염료가 얇은 두께에서도 존재할 수 있게 하는 방법이 사용되었다. 일반적으로 이 3차원의 매트릭스로는 다양한 반도체 소재가 사용될 수 있다.

2.1 일반적인 제작 방법

그림 2에서 일반적인 DSSC의 제작방법은 다음과 같다. 먼저 태양빛이 들어오는 맨 윗부분에는 불소가 도핑된 산화주석 ($\text{SnO}_2\text{:F}$)이 한쪽 면에 코팅된 유리판이 음극으로 사용된다. 이와 같은 투명 전극의 전도성 면에 산화티타늄 (Titanium Oxide(TiO_2))의 층이 도입하는데 이 층은 주로 매우 높은 다공성을 지닌 상태로 제작되어 큰 표면적을 가질 수 있게 된다. 또한 산화티타늄은 염료로 가는 태양광에서 주로 소량의 자외선만을 흡수하기 때문에 DSSC 효율을 거의 저해하지 않는다. 다음으로 이 유리판을 감

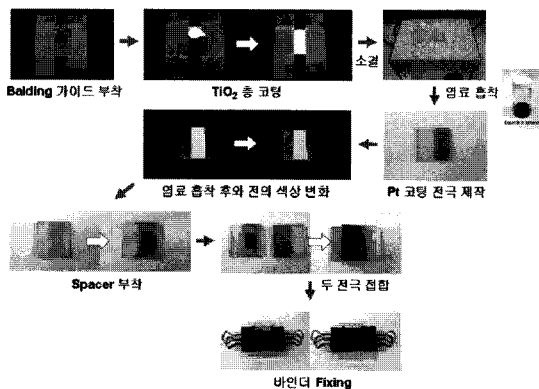


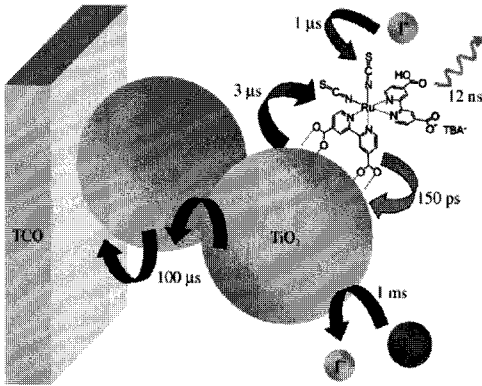
그림 2. 간이 DSSC 샘플 제작 과정.

광성 염료 (일반적으로 Ruthenium-Polypyridine Dye)가 녹아있는 용액에 얼마동안 담가 놓으면 이 산화티타늄의 다공성 표면에 많은 수의 염료 분자들이 결합을 하게 된다. 반대편 전극으로는 주로 백금이 코팅된 유리 기판이 양극으로 사용되는데 이 두 전극 기판을 그 사이에 빈공간이 있는 상태로 접합하고 이 공간에 요오드화합물로 이루어진 전해질을 주입한 후 전해질이 유출되지 않도록 밀봉처리하면 DSSC의 제작은 마무리가 된다. 이와 같은 간단한 DSSC 제조공정과 더불어 실리콘과 비교하여 상대적으로 저가인 소재의 사용이 DSSC가 실리콘 반도체 태양전지에 대하여 가지는 큰 장점이라고 할 수 있다. 예로써, 다공성 반도체 층 제작에 사용되는 산화티타늄의 경우 페인트 재료로써 어디서든지 손쉽게 구할 수 있는 범용 재료이다 [3].

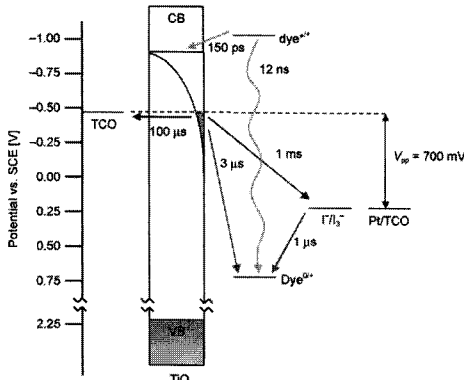
2.2 구동원리

그림 3에서 나타낸 DSSC의 구동원리는 아래와 같다. 먼저, 태양빛이 불소가 도핑된 산화주석 음극에 도달하면 태양광의 광자가 충분한 에너지로 염료 분자들을 광 여기 시켜서 염료를 여기 상태로 변화시킨다. 이 여기 상태의 염료들로부터 산화티타늄의 전도대에 전자들이 직접 주입되게 되고 산화티타늄 층에서 전자들은 전자밀도 차에 의한 확산으로 이동하여 음극의 맨 윗부분에 도달하게 된다. 동시에 전자를 잃어버린 염료분자들은 다른 전자가 제공되지 않으면 분해되는데 두 전극 사이에 위치한 전해질에 존재하는 요오드가 자신의 전자를 염료에 제공해 주고 변환물인 Triiodide로 산화되게 된다. 이와 같은 전해질과 여기 상태의 염료 분자의 전자 보충반응은 여기 상태의 염료가 생성된 전자와 다시 재결합하는 것보다 훨씬 빠른 속도로 이루어지는데 이 때문에 DSSC에서 염료와 전자의 재결합에 의한 효율 저하를 막게 해준다. 요오드가 전자를 잃어버림으로써 생성된 Triiodide는 양극 표면으로 확산 이동하게 되고 이 표면에서 다시 염료에서 음극으로 주입된 후 외부 회로를 거쳐서 돌아온 전자를 보충 받아서 요오드로 환원되게 된다.

DSSC의 구동 특성 중 가장 중요한 것은 바로 DSSC의 구동 효율로써 일반적으로 전지에 도달한



(a)



(b)

그림 3. DSSC의 세부 단계 반응의 Kinetics와 에너지 도표.

전체 태양광에너지와 DSSC로 생성된 전체 전력량의 상대적 비율을 퍼센트 단위로 표시한다. 또한 이와 달리 DSSC의 구동 특성을 자세히 이해하기 위하여 태양광의 광자 하나당 생성되는 전자의 비율을 나타낸 양자효율 (Quantum Efficiency)이 사용되기도 한다. 양자 효율적 측면에서 DSSC는 아주 높은 효율을 가지고 있다. 3차원 나노 구조에 존재하는 다공성 구조에 염료가 존재하기 때문에 광자를 흡수할 수 있는 확률을 높지게 되고 염료 자체는 여기상태로 전환되면서 전자를 주입하는 데에 아주 효율적이다. 따라서 DSSC에서 일어나는 대부분의 '효율 저하'는 산화티타늄 층, 투명 전극의 광 흡수에 의한 광 손실 등에만 기인하게 된다. 녹색 빛이 조사될 경

우 전체 양자 효율은 약 90%로 알려져 있고 10%의 손실은 전면 투명 전극의 광 흡수에 기인한다고 알려져 있다. 일반적인 반도체 태양전지의 양자효율 또한 구조에 따라 약간의 차이가 있지만 DSSC와 거의 유사한 것으로 알려져 있다. DSSC에서 발생하는 최대 전압은 이론적으로 산화티타늄의 페르미 준위와 전해질의 산화/환원 전위의 차이와 동일하는데 표준 태양광 조사 조건에서 약 0.7 V (V_{oc})로써 실리콘 태양전지가 약 0.6 V의 V_{oc} 를 가지는 것에 비하여 거의 차이가 없다. 따라서 실제 태양전지의 구동 효율 차이는 전압이 아닌 전류 생산량 (J_{sc})에 기인한다. 염료 분자들이 흡수한 광자 에너지를 사용하여 산화티타늄으로 자유 전자를 주입하는 과정이 아주 효율적임에도 불구하고 오직 염료가 흡수한 파장의 빛만이 이 과정에 사용되어질 수 있다. 광자의 흡수 비율은 전적으로 태양광의 파장 스펙트럼과 염료 및 산화티타늄의 흡수 스펙트럼의 일치성에 의하여 결정되게 된다. 완벽이 이 둘이 겹쳐지게 되면 DSSC로 전기 생산 시에 최대 효율을 구현할 수 있게 된다. 하지만 일반적으로 염료 분자들은 실리콘의 흡수 스펙트럼에 비하여 빨간색 파장에서 현저히 낮은 흡수를 보이기 때문에 결과적으로 전기 생산에 더 적은 양의 광자만을 사용하게 되고 따라서 이와 같은 요인이 DSSC의 효율을 제한하게 된다. 일반적인 실리콘 기반의 태양전지가 약 35 mA/cm²의 전류량을 발생하는 것에 비하여 DSSC는 약 30 mA/cm²의 전류량을 생성한다. 또한 약 45% 정도의 전기 특성상의 Fill Factor를 고려하면 전체적인 태양전지 효율은 현재의 DSSC 시스템에서는 약 11% 정도까지라고 보고되고 있다 [4].

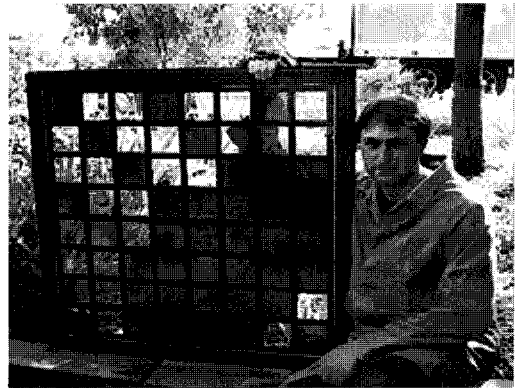
DSSC의 안정적인 구동을 저해하는 요소로써 자외선에 의한 분해를 고려할 수 있다. 이와 같은 분해 과정을 비활성화하기 위하여 UV 안정제, UV 흡수 후 더 긴 파장의 빛으로 전환 발광하는 UV 형광제, 그리고 항산화제 등을 함께 사용하여 DSSC의 구동 효율이 안정되게 유지되는 연구 또한 중요한 기술적 이슈 중의 하나이다 [5].

현재 DSSC는 3세대 태양전기 기술 중에 가장 높은 효율을 나타내는 태양전지 기술이다. 다른 박막형 기술들이 전형적으로 8% 정도의 효율을 나타내

고 저가의 상업 실리콘 패널은 약 12%에서 15%의 효율을 나타내고 있다. 따라서 DSSC는 현재 가정용 태양전지 패널로 사용되는 저가 실리콘 패널을 대체할 수 있는 강력한 태양전지 후보기술인데 여기에 더불어 DSSC의 기계적 안정성과 경량화 등이 그 가능성을 더욱 높여주고 있다. 아직은 태양광 발전과 같은 대용량 태양전지 시스템에는 적합하지 않은 것으로 고려되고 있는데 이를 위해서는 DSSC 효율의 비약적 개선이 필요하다고 볼 수 있다.

2.3 구동특성

기존 실리콘 태양전지와 다른 DSSC의 구동 특성 중 하나로써 낮은 세기의 태양광에서도 구동이 가능하다는 것을 들 수 있다. 기존의 실리콘 태양전지에서 전자가 자체 반도체 결정 내부에서 활성화되는 것에 반하여 DSSC에서는 산화티타늄으로 직접 전자가 주입된다. 이론적으로 전자의 생성 속도가 동일하다면 실리콘에서 높은 에너지를 가진 전자들은 자체의 정공과 재결합 하여 에너지를 소모하게 되기도 한다. 즉, 실리콘 내부에서 전자와 정공이 동시에 생성되기 때문에 이들의 재결합에 대한 확률을 낮출 수 없다는 것이다. 반면에 DSSC에서는 전자주입이 산화티타늄 층에 정공을 생성시키지 않는다. 또한 염료에서 생성된 전자가 산화티타늄 층으로 주입되지 않고 염료와 재결합하는 것이 에너지 적으로 가능성이 높음에도 불구하고 염료가 주변 전해질에서 전자를 다시 공급 받는 속도가 이 재결합 속도보다 더 빠르기 때문에 DSSC에서 이 재결합은 거의 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 더불어 산화티타늄으로부터 전해질과의 재결합 또한 가능하지만 이 재결합 속도가 아주 느리기 때문에 전체 산화, 환원과정에서 그 가능성을 무시해도 좋다. 반면에 양극 표면에서 전해질로의 전자의 전달과정은 대단히 빠른 편이다. 결과적으로 DSSC는 낮은 세기의 태양광에서도 구동이 가능하게 되는 것인데 따라서 구름이 낀 흐린 날과 비 직사광 조건 하에서도 전기 생산이 가능하다. 기존 실리콘 태양전지들은 이와 같은 상태에서 전하 운반자의 이동 속도가 낮아서 재결합이 중요한 요소가 되어 전기 생산이 불가능해진다. 따라서 DSSC는 태양광이 직접 조사되지 않는 집안 혹은



(a)



(b)

그림 4. 스위스 그레첼 그룹의 DSSC 모듈과 Global Solar社의 박막형 플렉시블 DSSC.

사무실 안에서도 간단한 소형 가전제품의 구동을 가능하게 할 수 있게 된다.

실질적인 DSSC의 장점 중의 하나로써 그 특성상 구동온도가 올라가면 효율이 더욱 증가한다는 점을 들 수 있겠다. 다른 반도체에서는 온도의 상승은 곧 전도대의 전자를 기계적으로 활성화시켜서 효율을 감소시킨다. 또한 기존의 실리콘 기반의 태양전지에서는 실리콘을 보호하기 위하여 온실 유리와 같은 유리 막이 필요하고 이는 다시 태양전지 구동 시 내부 열을 발산시키지 못하여 효율의 저하를 가져오는데 반하여 DSSC는 그 자체가 아주 얇은 층으로 각각의 소재가 결합되어 있기 때문에 열의 발산이 용이하다는 장점 또한 있겠다.



그림 4에서와 같이 DSSC는 3세대 태양전지 기술로 몇몇 회사에서 상업화 수준에 근접하여 태양전지 시장에 진출해 있고 대량 생산을 눈앞에 두고 있다. G24innovations, Dyesol, SolarPrint, Hydrogen Solar, Konarka, Aisin Seiki, Sony, Global Solar 등의 회사들이 10% 내외의 효율을 구현하는 DSSC를 대규모 양산하기 위한 제조 시설을 준비하고 있고 세계 태양전지 시장의 수요에 따라 곧 대량 생산에 들어갈 예정이다 [6-8].

3. 염료감응형 태양전지의 소재 특성

3.1 반도체 나노 입자

최대한 많은 수의 염료 분자를 흡수하기 위하여 대부분의 DSSC 시스템은 산화티타늄과 같은 금속 산화물 반도체 나노입자의 투명 필름을 제작하여 사용한다. 공정의 용이함, 제조 단가, 광산란 최소화 등이 다공성 반도체 층 제작에서 가장 중요한 이슈로서 현재 11% 근방의 가장 높은 효율을 구현하는 DSSC 시스템에서도 이 방법이 사용되고 있는데 최적화된 다공성 반도체 층은 그림 5와 같이 약 10~20 나노미터 크기의 구형 반도체 나노 입자를 12 um 정도 두께의 투명 필름으로 제작하여 이루어진다. 기판의 초기 면적에 비교하여 실제 표면적은 약 1000 배 이상 증가한다고 알려져 있으며 빨간색과 적외선 근방의 광자들을 다시 투명 필름 층으로 산란시키기

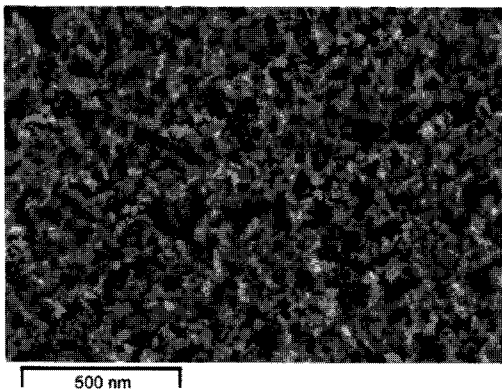


그림 5. DSSC에 사용되는 일반적인 TiO₂ 나노 입자 코팅.

위하여 400 나노미터 크기의 입자들을 약 4 um 두께로 코팅하는 공정이 병행되기 하는데 이는 대부분 DSSC 제작에 사용되는 염료들이 빨간색 흡수가 약해서 이 쪽 파장의 빛을 산란층의 도입으로 산란시켜 흡수의 기회를 증가시키기 위한 것이다. 이 같은 기존의 다공성 반도체 층 제작 방법은 결과적으로 DSSC 구동 성능이 우수함에도 불구하고 몇 가지 점에서 개선될 수 있다. 먼저 제안된 것은 그림 6과 같이 나노막대 형태의 반도체 구조를 사용하는 것으로서 ZnO 나노막대를 이용하여 제작된 음극으로 DSSC를 제작한 결과가 발표되었다. 비등방성이 약 125이상인 기다란 나노막대들은 먼저 ZnO 입자를 기판에 도포하고 이로부터 ZnO 나노막대를 성장시켜서 얻을 수 있었다. 이때 성장 방향을 투명 전극의 표면에 수직 방향으로 제어하기 위하여 성장 결정면을 제어하는 기술이 사용되었다. 제조방법상 ZnO 이외의 다른 금속 산화물의 나노막대 형태로의 성장은 할 수 없었고 결과적으로 ZnO의 염료 용액에서의 낮은 안정성 때문에 약 1.5%의 낮은 효율을 나타내었다고 보고하고 있다. 그러나 수직 나노막대 형태의 반도체 층 구조는 더욱 빠른 전자 전달과 더 큰 다공성 등을 보일 수 있기 때문에 큰 가능성을 여전히 보유하고 있다. 두 번째로는 나노튜브 형태의 반도체 층 구조제작이 그림 7과 같이 발표되었다. Anodized Aluminium Oxide (AAO)를 템플레이트로 Atomic Layer Deposition (ALD) 방법으로 Ti 소재의 금속 산화물 나노튜브로써 음극의 다공성 반도체 층을 사용한 경우 약 7%의 효율을 나타내는 것으로 보고하고 있다. 이 외에도 다양한 방법으로 기존의 구형 티타늄 산화물 대신에 다양한 구조의 나노입자들이 DSSC 제작에 사용되고 있다. 이들의 필수요소로서는 빠른 전자전달과 낮은 Defect 밀도 등으로 금속 산화물 반도체 제작 기술의 발전과 더불어 더욱 많은 연구가 진행되어 DSSC의 효율을 증가시킬 수 있으리라고 여겨진다.

3.2 염료

통상적으로 DSSC의 제작을 위하여 사용되는 염료는 유기 금속 염료와 유기 단분자 염료로 구분할 수가 있다. 유기 금속 염료의 경우 전이 금속 화합물

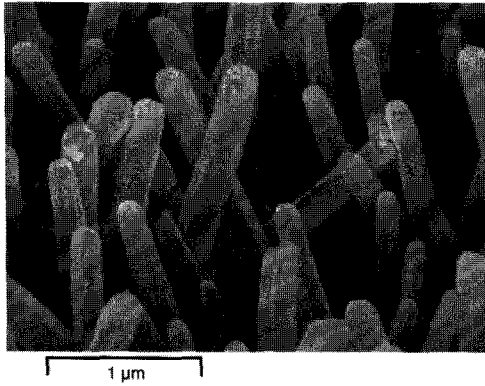


그림 6. ZnO 나노막대기 필름.

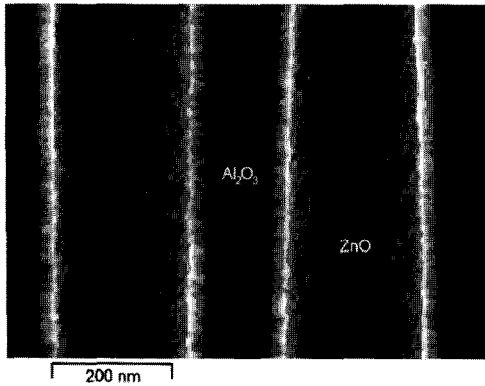


그림 7. ZnO 나노튜브.

의 리간드, 중심 금속 이온, 치환체 등을 조절함으로써 DSSC의 구동 효율을 최적화하려는 연구가 계속 진행되어오고 있고 현재도 가장 높은 효율 (10% 이상)을 보여주는 시스템으로 널리 이용되고 있다. 그림 8에서는 2008년 한 해 동안 미국화학회의 주요 저널에 발표된 유기 단분자 염료들의 구조이다.

유기 금속 염료의 경우 중심 금속 이온이 단이온 시스템이거나 다이온 시스템인 경우 모두가 연구되고 있는데 Ru²⁺, Os²⁺, Pt²⁺, Re⁺, Cu⁺, Fe²⁺ 등의 전이 금속 양이온이 주로 연구되고 있다. 유기 단분자 염료의 경우에는 다양한 분자 구조가 제안되었는데 Coumarin, Squaraine, Indoline, Hemicyanine, Conjugated Donor-acceptor 형태를 가지는 유기 염료들에 대한 연구가 계속 되고 있어 현재 약 8%의 최고 효율을 보여 주고 있다. 또한 Porphyrin과

Phthalocyanine 구조를 가지는 생체 모방 염료에 대한 연구 또한 계속 진행되고 있다.

DSSC에 사용되는 염료가 높은 효율을 보여주기 위해서는 아래와 같은 중요한 물리, 화학적 특성을 가지고 있어야 한다. 첫 번째로, 우선 염료 분자는 산화티타늄 나노 입자에 강하게 결합할 수 있는 작용기를 가지고 있어야 한다. 보통 카복실기 (-COOH) 혹은 인산기 (-PO₃H)가 산화티타늄의 표면에 강하게 결합할 수 있어서 염료 구조에 일반적으로 포함되는데 카복실기가 합성의 용이함으로 인하여 더욱 빈번히 사용되고 있다. 염료와 산화티타늄의 결합상태는 여기 상태의 염료에서 산화티타늄의 전도대로의 전자 전달을 효율적으로 하여주는 핵심 요소로써 이 결합이 약하면 특히 액체 전해질의 경우 염료 자체가 전해질로 녹아들어가 버리는 결과를 초래하기도 한다. 두 번째로, 염료 분자의 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)가 충분히 높은 에너지 레벨을 가지고 있어서 산화티타늄으로의 전자 전달이 효과적이어야 하며 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)의 에너지 레벨이 충분히 낮아서 전자를 잃어버린 염료가 전해질로부터 전자를 돌려받는 과정이 효과적이어야 한다. 세 번째로, 염료는 넓은 영역의 스펙트럼에서 태양광을 흡수하여야 하는데 특히 대부분 염료 분자들의 광흡수가 부족한 빨간색과 근적외선 영역의 태양광을 효율적으로 흡수하려는 연구가 분자 디자인을 통해 계속 시도되고 있다. 네 번째로, 대부분의 경우 이미 만족하고 있는 요소로써 염료와 산화티타늄 사이의 전자 전달 속도가 충분히 빨라서 여기 상태의 염료가 전자 재결합으로 바닥상태로 돌아가는 과정을 최대한 지연시켜 효율을 극대화하는 것이 필수적이겠다. 현재 최고의 효율을 나타내주는 염료로는 Ru²⁺ 중심 금속 이온과 카복실산을 가지는 Bipyridine 리간드로 이루어진 전이 금속 화합물 시스템이 일반적이다. 특히, 일련의 치환체의 구조 변화에 따라 DSSC 효율 특성이 보고되었는데 그림 9의 N3과 N719 전이 금속 화합물 염료는 10% 이상의 효율을 구현하는 것으로 보고되고 있다. 특히, 위에서 Bipyridine 대신에 Terpyridine을 사용한 "Black Dye"의 경우 400-700 나노미터 파장의 넓은 영역에서 고른 광흡수를 보여

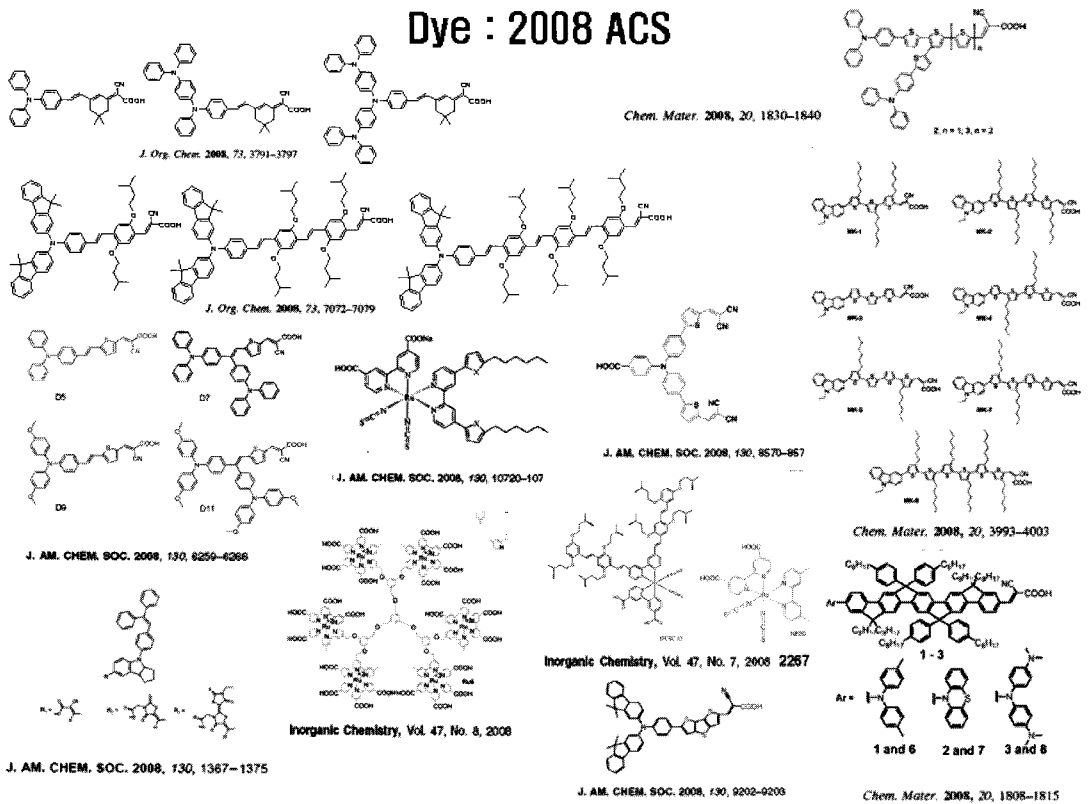


그림 8. 미국화학회에 2008년에 보고된 주요 유기 단분자 염료들의 구조.

주는데 역시 10% 이상의 고효율을 가지는 DSSC 제작이 가능하여 널리 사용되고 있다. 더욱 자세한 DSSC의 염료특성에 관한 연구는 참조논문을 참고하기 바란다. 특히, 염료 디자인에서 간과해서 안 될 중요한 요소는 염료 분자 디자인이 독립적이 되어서 안 되고 전해질 등의 변화와 동반해서 분자 디자인이 이루어져야 한다는 것이다. 특히, 최근에는 액체형 전해질의 여러 가지 사용 제약으로 인하여 젤형, 고체형 전해질의 사용이 더욱 빈번해지고 있고 이 경우 염료와 전해질 사이의 전하 전달특성이 변화될 수 있기 때문에 이 요소가 염료의 분자 디자인과정에서 필수적으로 고려되어야 하겠다.

3.3 전해질

통상적으로 DSSC의 안정적 구동을 가로막는 가

장 큰 요소는 초기 DSSC의 제작이 대부분 액체 전해질 시스템을 사용해서 이루어 졌다는 것이다. 액체 전해질의 사용은 DSSC의 온도 안정성 문제를 야기하는데 너무 낮은 온도에서는 전해질이 얼어버릴 수 있고 너무 높은 온도에서는 전해질이 팽창하여 전극 사이의 Sealing을 파괴할 수 있다. 다른 단점들로서 액체 전해질이 쉽게 휘발할 수 있기 때문에 아주 간단한 Sealing을 사용해야 한다는 점을 들 수 있는데 따라서 최근에는 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하는 것이 중요한 기술적 연구 이슈 중의 하나가 되었다. 최근의 결과들은 고체형 용융염들이 DSSC에 좋은 특성을 부과하는 것으로 알려져 있지만 태양전지 구동 중 분해가 일어날 수 있고 와 플렉시블하지 않다는 점에서 제한적이다. 고체 전해질을 사용한 DSSC는 2006년에 처음으로 발표되었다. 이 경우 염

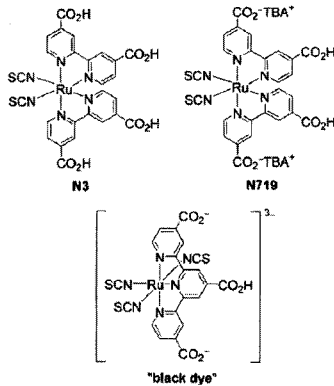


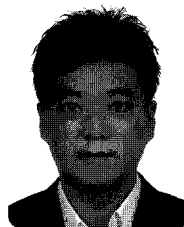
그림 9. 주요 유기금속 염료들의 구조.

료흡착을 위해 필요한 포은 표면적을 유지하기 위하여 나노와이어 혹은 나노와이어/나노입자의 조합을 사용하여 다공성 반도체 층을 제작하였는데 빨강색 파장영역에서의 DSSC 양자효율이 개선되었지만 전체 전지특성은 높아지지 않은 것을 확인하였다. 같은 해에 넓은 온도구간에서 휘발성이 거의 없는 이온성 액체 중의 하나인 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate를 사용한 DSSC의 제작이 보고되었다. 이 경우 60 oC의 온도 구간에서도 수천 시간 사용 후에 초기 효율의 거의 90 % 정도를 계속 유지하는 것을 확인하였는데 액체 전해질을 사용하여 높은 열적 안정성과 효율 안정성을 유지한 첫 번째 경우가 되겠다. 2007년에는 뉴질랜드 연구진들이 Porphyrin 구조에 바탕을 둔 다양한 유기염료를 사용하여 제작된 DSSC에 관하여 발표하였다. 자연계에서 Porphyrin은 다양한 생체 분자의 기본 구성 물질로서 친환경, 저가 소재인데 이를 이용하여 7% 이상의 효율을 가지는 DSSC 구동을 보고하였다. 2008년에는 Nature에 세 가지 염들을 사용하여 용매가 전혀 없는 액체 산화/환원 전해질을 구성하고 이를 사용하여 약 8%의 DSSC 구동을 그래첼 그룹이 발표하였다. 이외에도 Coordination 고분자를 이용하여 DSSC 제작 시에는 액체형으로 주입이 가능하고 셀 제작 후에는 고체 전해질로 작용하는 방법, 광경화형 액체 전해질을 광 가교반응을 통하여 셀 제작 후에 안정화하는 등의 방법이 다양한 그룹에서 연구/보고 되었다.

참고 문헌

- [1] G. Conibeer, "Third-Generation Photovoltaic", Materialstoday, Vol. 10, No. 10, p.42-50, 2007.
- [2] <http://www.specmat.com/Overview%20of%20Solar%20Cells.htm>
- [3] <http://www.nd.edu/~pkamat/pdf/solarcell.pdf>
- [4] F. Gao et al., "A New Heteroleptic Ruthenium Sensitizer Enhances The Absorptivity of Mesoporous Titania Film for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell", Chem. Commun., p. 2635-2637, 2008.
- [5] K. G. Chittibabu, "A Method of Making A Photovoltaic Cell Includes Contacting A Cross-linking Agent With Semiconductor Particles, and Incorporating The Semiconductor Particles into Photovoltaic Cell", WO/2004/006292, 2004.
- [6] L. M. Gon?alves et al., "Dye-Sensitized Solar Cells: A Safe Bet for the Future", Energy&Environmental Science, p. 655-667, 2008.
- [7] K. Takenaka, "Sony Says Develops Cost-Effective Solar Cells", Reuters, 25 May 2008.
- [8] "Dye Solar Cell Industrialization Conference", <http://blogs.epfl.ch/dyesolarcell>.

저자약력



성명 : 인인식

◆ 학력

- 1996년 한국과학기술대학 화학과 이학사
- 1998년 한국과학기술원 화학과 이학석사
- 2003년 한국과학기술원 화학과 이학박사

◆ 경력

- 2000년 일본 동경공업대 교환연구원
- 2004년 - 2007년 미국 Univ. of Wisconsin-Madison 연구원
- 2007년 - 현재 충주대 나노고분자공학과 조교수