

광결정 전극을 이용한 염료감응형 태양전지

이현정 · 강종현

1. 서론

현재 우리는 자원고갈과 환경오염문제로 새로운 대체자원 및 대체에너지에 대한 연구가 끊임없이 진행되고 있다. 여러 종류의 대체 에너지 중 태양전지의 한 종류인 염료감응형 태양전지에 대한 연구가 폭넓게 진행되어 왔다. 염료감응형 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 절반 이하의 제조 단가를 가지면서 비교적 높은 변환효율을 가지고 있어 각광받고 있으며, 그 안의 여러 분야에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. 염료감응형 태양전지의 변환효율은 현재 11%까지 보고되었다.

염료감응형 태양전지는 그림 1처럼 빛에너지를 받은 염료에서 TiO_2 전극으로 흘러나온 전자를 회로를 만들어 흘러 전기를 발생시키는 장치이다. TiO_2 와 전해질의 산화환원 반응의 에너지 준위 차이 만큼의 기전력을 만들게 된다. 염료감응형 태양전지는 기존 실리콘 태양전지와 다르게 투명하며, 흡착된 염료에 따라 다양한 색깔을 낼 수 있으며, 휘어지는 전극을 이용하여 구부릴 수 있는 장치를 만드는 것도 가능하다. 하지만 아직 변환효율이 실리콘태양전지에 비해 낮고, 액체 전해질을 사용함에 있어 낮은 안정성을 가진다는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있으며, 특히 광전극으로 쓰이는 TiO_2 전극의 nano structure를 변화시킴으로써 높은 변환효율을 얻고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 광전극은 염료로부터 흘러나오는 전자를 받기

때문에 최대한 염료를 많이 흡착할 수 있도록 표면적이 커야 한다. 그리고 염료로부터 흘러나온 전자가 전극으로 잘 흘러갈 수 있는 결정성과 구조를 가져야 한다. 태양전지의 광전극으로 쓰이는 TiO_2 결정성은 변환효율을 향상시키는데 있어 중요하다. 이에 TiO_2 결정 중 anatase 상이 가장 광학적 특성이 좋은 것으로 알려져 있다. 그리하여 anatase상 나노입자를 합성하여 이를 광전극 필름을 만드는데 많이 이용한다. 현재 11% 이상의 효율을 보이는 광전극의 구조는 20 nm 안팎의 TiO_2 anatase결정 나노입자로 이루어진 다공성 산란층 전극이다.¹

TiO_2 전극을 이용한 nano structures 중에서 광학적 특징을 이용하는 구조중 광결정(photonic crystal)구조가 있다. 광결정구조는 센서나 레이저 등 다른 많은 분야에 쓰이고 있는 구조인데, 특정 파장의 빛을 반사, 흡수하거나 광결정 내에 가두는 특징을 보인다. 이런 광결정을 만드는 다양한 방법이 있으며 그 중 최근에는 자기조립현상을 이용한 3-dimensional(3D) 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 3D 광결정구조를 제작하는 방법과 이를 이용한 염료감응형 태양전지에 대하여 소개하고자 한다.

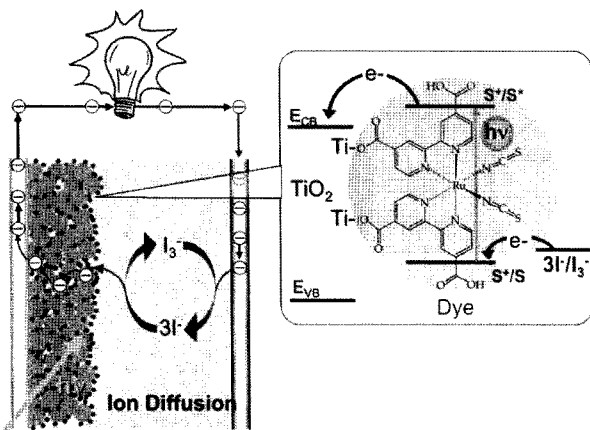
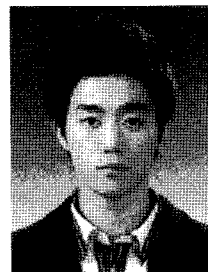


그림 1. DSSC의 모식도.



이현정

1995 포항공과대학교 화학과(학사)
 1997 포항공과대학교 화학과(석사)
 2001 포항공과대학교 화학과(박사)
 2001~2003 UIUC 재료공학과(박사후 연구원)
 2003~2004 MIT 재료공학과(박사후 연구원)
 2004~2010 한국과학기술연구원(KIST) 선/책임 연구원
 2010~현재 국민대학교 신소재공학부 조교수



강종현

2006~현재 국민대학교 신소재공학부(학사과정)

Photonic Crystals Based Dye-sensitized Solar Cells

국민대학교 신소재공학부 (Jonghyun Kang and Hyunjeong Lee, School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Jeongneung gil 77, 861-1, Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 130-702, Korea)

e-mail: hyunjeong@kookmin.ac.kr

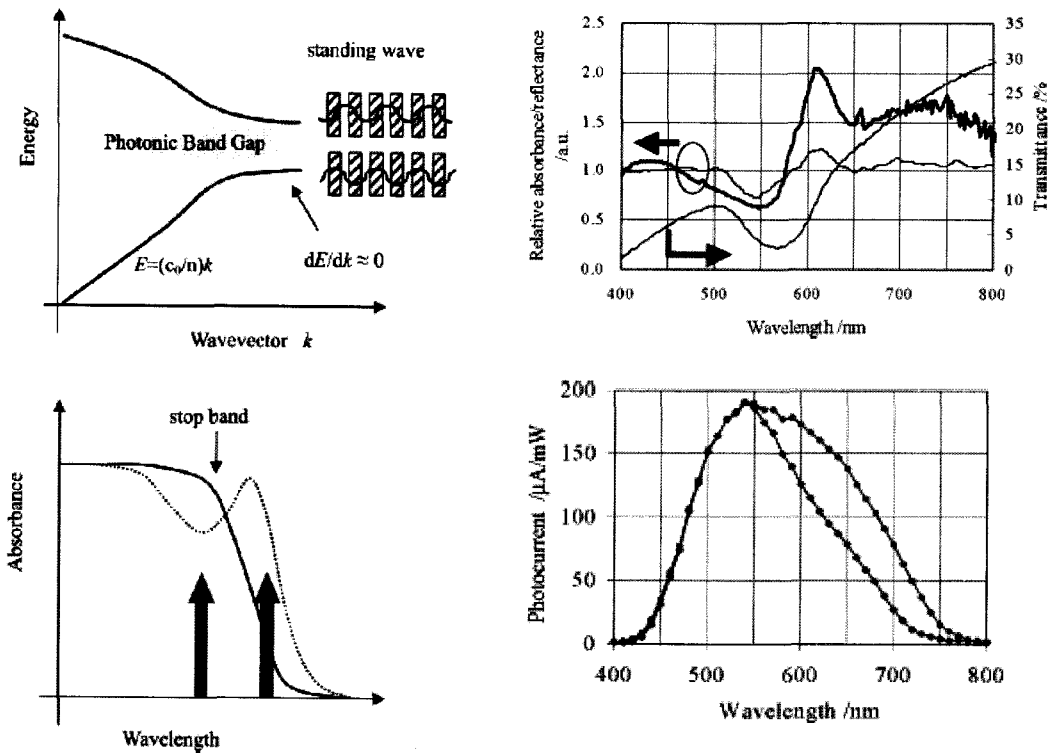


그림 2. 광결정 내에서 형성되는 정상파와 광증폭현상(왼쪽), 광결정 전극의 투과율(오른쪽 위), 광결정에 의한 효율향상(오른쪽 아래).

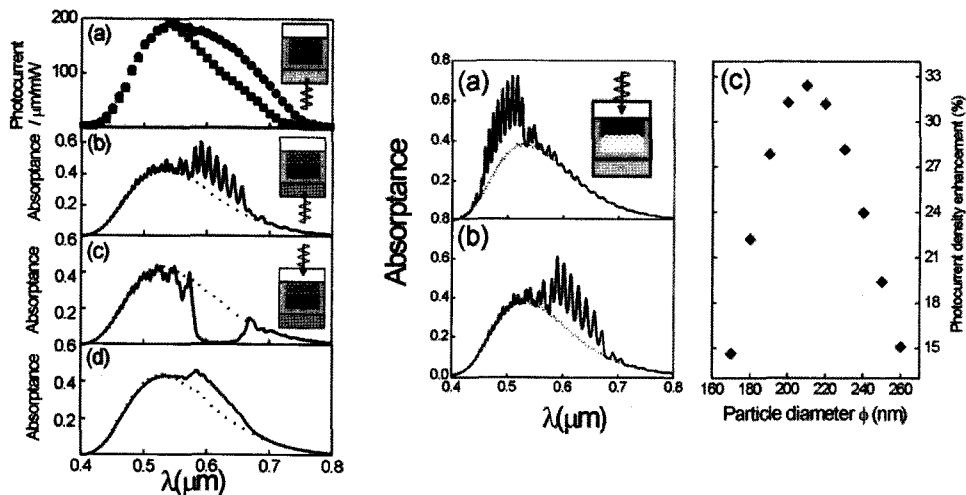


그림 3. Mallouk 그룹의 실험에 대한 Mihi & Mi'guez 그룹의 모델링(왼쪽)과 회생입자 크기에 따른 전극의 Absorbance(오른쪽).^{3,4}

2. Photonic Crystal과 염료감응형 태양전지

광결정이란 빛의 일정한 frequency 범위의 전달을 억제하는 band gap을 갖는 주기적 유전체 구조이며, 물질의 광학적인 성질을 이용할 수 있는 구조를 가지고 있거나 구조를 갖도록 만들어낸 물질이다. 이는 공간적인 굴절률의 주기성이 있는 재료의 총칭으로서, 광밴드갭(photonic bandgap) 특성을 가짐으로 인해 광도파로, 광증폭 레이저, 광스위치, 광센서 등 다양한 응용성을 가진다.

위와 같은 광결정을 이용해 태양전지에 적용하려는 노력이 최근 여러 그룹에서 많이 연구되고 있다. 광결정을 태양전지에 응용하기 위해 광결정에 대한 이론을 중심으로 어떻게 적용하느냐가 먼저 연구되었다.

염료감응형 태양전지의 사용되는 TiO_2 층을 광결정으로 만들어 특정 파장의 빛을 제어함으로써 전지의 효율을 증가시키려 시도하고 있고 실제 그런 성과를 보이고 있다.

2.1 광결정을 이용한 태양전지의 광증폭 원리와 모델링

그림 2와 같이 높은 굴절률을 가진 유전체의 주기적인 배열에 의해 광밴드갭이 생긴다. 높은 여기에서 높은 굴절률을 가진 유전체에는 장파장의 빛이, 낮은 굴절률을 가진 물질에서는 단파장의 빛이 정상파를 형성하게 되고 그 사이의 파장의 빛은 소멸하게 된다. 이것에 의해 광결정에 특정 파장의 빛이 오래 머물게 된다. 특히 높은 굴절률을 가지고 높은 유전률을 가진 물체에 염료가 흡착되어 있어 광밴드갭보다 약간 긴 파장의 빛을 증폭하여 흡수할 수 있게 된다. 게다가 광밴드갭은 특정 파장을

통과시키지 않고 반사하는 유전체 거울로서의 역할을 할 수 있게 한다.²

Thomas E. Mallouk 그룹에서는 이런 이론을 증명해 보이기 위해 실제 TiO_2 inverse opal을 제작하여 전극에 적용시키는 실험을 진행하였다. 단일 크기로 분산된 polystyrene latex spheres(PS) 입자를 이용하여 substrate를 PS가 분산된 용액에 담귀 용매를 날리는 방법으로 PS 입자 layer를 쌓은 다음 liquid-phase deposition(LPD) 방법으로 TiO_2 를 흡착시키고 PS를 제거하여 inverse opal 구조를 만들었다. 실제 stopband가 610 nm인 광결정 전극을 만들어 일반 Gratzel cell의 TiO_2 전극과 double layer을 만들었을 때 540 nm에서 750 nm의 가시광선영역에서 30% 정도의 향상된 성능을 볼 수 있었다. 다만 double layer를 만들때 LPD 방법에 어려움이 있어 성공적인 제작을 하지는 못하였다.

Mallouk 그룹의 광결정전극에 대한 연구에 대해 Mihi & Míguez 그룹에서 이러한 효과를 수학적으로 모델링하였다. 희생입자의 크기에 따라 absorptance에 어떤 변화가 생기는지 계산하였고, 특히 그림 3에서 보이듯이 입자의 직경이 180 nm일 때 염료의 최대 흡수파장인 530 nm 앞쪽에서 증폭되는 것을 볼 수 있었고 입자의 직경이 240 nm일 때 530 nm 뒤쪽에서 증폭되는걸 알 수 있었다.³⁴ 이러한 이론을 바탕으로

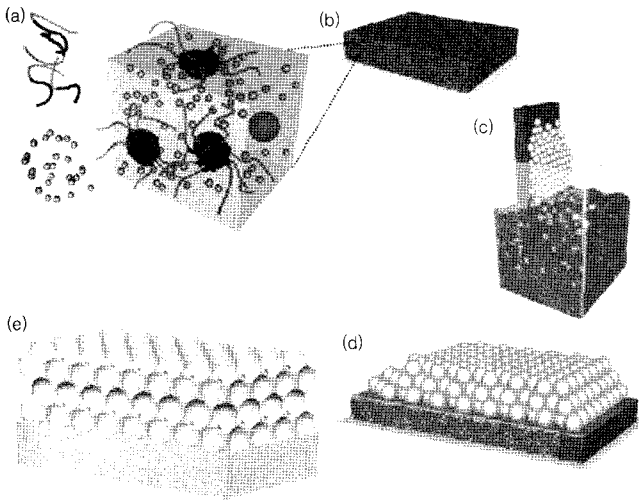


그림 4. Copolymer를 이용한 TiO_2 double layer 전극 제작과정—copolymer를 마지막에 열처리로 제거함으로써 layer 간 contact을 좋게 만들 수 있다.

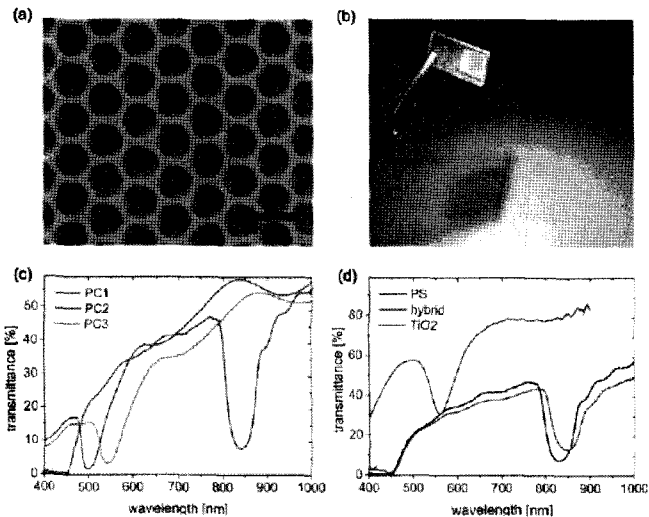


그림 5. 제작된 double layer의 SEM 이미지와 광학적 특성.

다른 여러 그룹에서 좀더 완성도가 높은 광결정 전극을 만들기 위해 다양한 방법으로 연구해오고 있다.

2.2 Copolymer를 이용한 Mesoporous & Photonic Crystal TiO_2 Double Layer 제작

광결정 전극을 만드는데 있어 실험적으로 해결해야 하는 부분이 아직 많다. 우선 광결정 전극은 pore가 많아 염료가 흡착해야할 표면적이 적어져 기존의 산란층 전극에 비해 비효율적이다. 그래서 Mihi의 모델처럼 산란층과 광결정층을 double layer로 만드는 방법을 주로 사용한다.³ 빛을 산란시켜 입사된 빛을 효과적으로 흡수할 수 있는 non-crystalline $\text{TiO}_2(\text{nc-TiO}_2)$ layer와 광증폭현상을 볼 수 있는 photonic crystal (PC) layer을 효과적으로 사용하기 위해 nc- TiO_2 layer위에 PC layer를 올리는 방법을 이용하였다. 하지만 두 layer간의 나노입자의 contact이 좋지 않아 큰 효과를 보지 못하였다. cambridge 대학의 Nicolas Tétreault 그룹에서 이를 향상시키기 위해 그림 4와 같은 방법을 제시하였다. Copolymer를 이용하여 mesoporous TiO_2 layer를 쌓은 뒤 그 위에 희생입자를 쌓아서 Atmospheric pressure Chemical vapor deposition(APCVD) 방법으로 TiO_2 를 침투시킨 후 열처리를 통해 두 layer의 고분자를 한꺼번에 제거하는 방법이다. 이렇게 제작된 double layer는 그림 5과 같은 투과와 반사의 광학적 특성을 보이며, 그림 6의 data와 같이 광결정 전극에 의해 향상된 External quantum efficiency (EQE)을 확인할 수 있었다. 이러한 제작 방법으로 태양전지를 만들었을 때 그 효과를 얼마나 볼 수 있을지 확인하기 위해 double layer전극과 같은 내부 표면적을 갖는 mesoporous 전극을 계산하여 제작한 후 비교하였다(그림 7). 최근에 보였던 double layer전극 전지에 비해 fill factor(FF)가 많이 떨어지지 않았다는 것을 확인한 동시에 광결정 효과로 인해 효율증가로 기존 전지와 비슷한 효율을 볼 수 있었다. 이 double layer 전극 제작방법을 통해 double layer의 각 층 사이의 connection을 향상시켰다.⁵

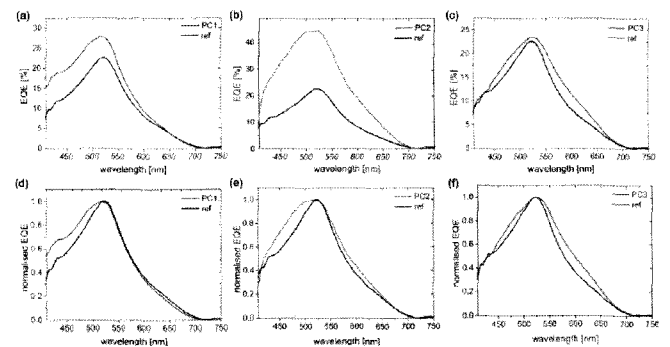


그림 6. 희생입자의 크기에 따른 external quantum efficiency(EQE)의 변화. double layer에 의해 향상되었으며 normalization 했을 때 광결정에 의한 효과를 쉽게 확인할 수 있음.

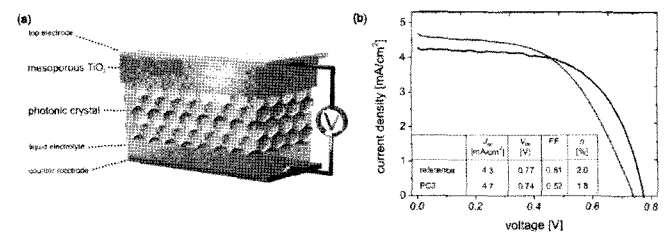


그림 7. Double layer 전극을 같은 내부 표면적을 갖는 mesoporous 전극과 비교했을 때 효율 비교.

2.3 Polycarbonate Matrix를 이용한 광결정전극

광결정 전극을 만드는 방법 중 다른 기판으로 이식이 용이한 최근의 연구결과를 소개하고자 한다. 광결정 전극만으로는 표면적이 작아 DSSC의 광전극으로는 부족한 점이 있다. 따라서 다른 산란층과 광결정층을 double layer로 만드는 방법을 주로 쓴다. 그러나 double layer로 만드는 데 있어 기존의 LPD를 이용한 방법은 layer 간의 contact이 좋지 못하며 산란층 위에 광결정층을 쌓기 어렵다는 단점을 가졌고, 이를 극복하기 위해 최근에 P.V. Braun 교수 연구 그룹에서 새로운 방법을 제시했다. **그림 8**과 같이 표면이 산화된 silicon 기판 위에 silica colloidal crystal을 만든 다음 TiO₂를 chemical vapor deposition (CVD) 방법으로 흡착시킨다. 다음 과정으로 이 layer를 polycarbonate(PC)로 코팅시킨 뒤 HF 처리로 inverse opal을 만든다. 여기서 PC에 의해 inverse opal matrix가 만들어지는데 이는 flexible하고 다른 기판으로 옮기기에 유리한 형태가 된다(**그림 9**). 여기에서, PC는 500 °C로 열처리하여 쉽게 제거할 수 있으며, PC matrix로 만들어진 inverse opal은 다른 substrate에 이식이 가능하기 때문에 산란층위에 올리거나 다른 flexible 기판에 옮길 수 있어 여러 형태의 전극을 만드는 것이 가능하다. DSSC에서 일반적으로 알려졌던 double layer 전극제작에 있어 유리하며 그것에 대한 성과가 **그림 10**에서와 같이 일반 mesoporous 전극에 비해

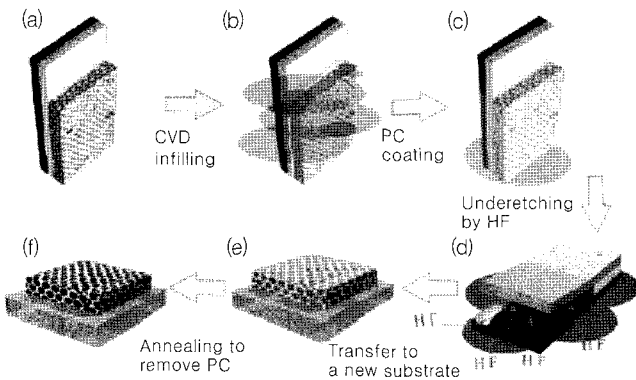


그림 8. PC matrix를 이용한 광결정층 제작.

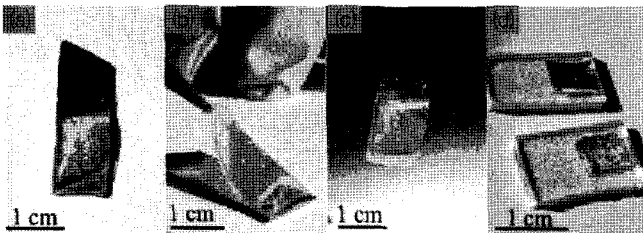


그림 9. 휘며, 다른 기판으로 이식 가능한 광결정층.

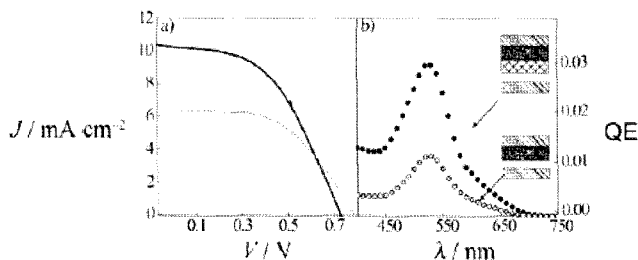


그림 10. Mesoporous 전극 DSSC와 PC matrix를 이용하여 제작한 double layer DSSC의 효율 비교.

39%의 효율향상을 보였다.⁶

2.4 희생입자와 TiO₂ 나노입자를 동시에 쌓는 방법에 의한 광결정 제작

희생입자를 쌓은 뒤 그 빈 공간에 TiO₂ 나노입자를 형성시키는 방법은 여러 그룹에서 사용해 왔다. 여기에 형성된 TiO₂의 질을 향상시키기 위해 DSSC의 전극에 적합한 크기와 성질을 갖는 TiO₂ 나노입자를 만드는 연구를 해왔다. 본 연구 그룹에서는, **그림 11**과 같이 10~30 nm 크기의 anatase 나노입자를 sol-gel 방법으로 합성하여 용매에 잘 분산시키고,^{7,8} 이를 이용해 광결정 전극을 제작하였다. 기존에 흔히 사용되던 LPD 방법이나 CVD과 달리 분산성이 좋고 결정성이 높은 TiO₂ 나노입자를 직접 사용한다는 것에 의의가 있다. PS를 FCC 구조로 쌓은 뒤 빈 공간을 TiO₂ 나노입자가 분산된 용액을 이용하여 입자를 직접 침투시켜 채우는 방법으로 **그림 12**와 같이 다양한 pore 크기의 광결정 전극을 만들었다. 이렇게 나노입자를 직접 이용하여 만든 광결정은 열처리하여

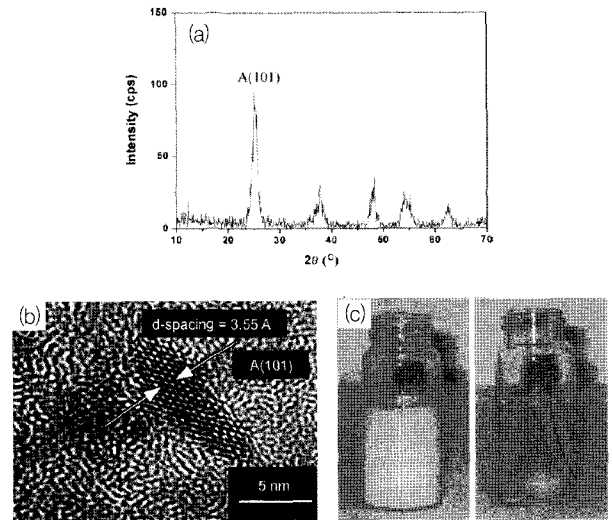


그림 11. Sol-gel 방법에 의해 생성된 anatase 입자(a,b), 용매에 잘 분산된 TiO₂ 입자(c).

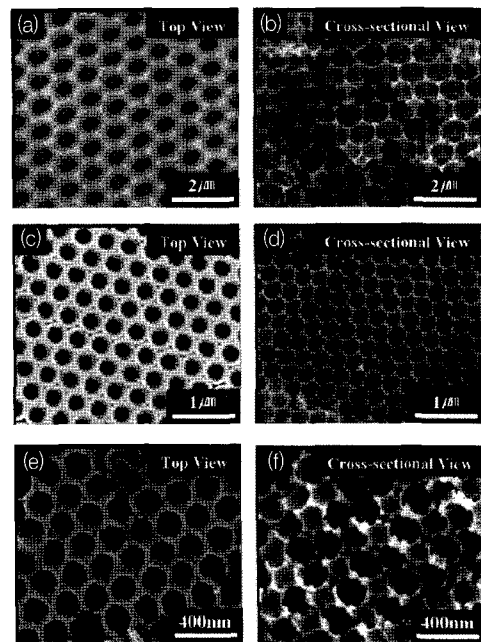
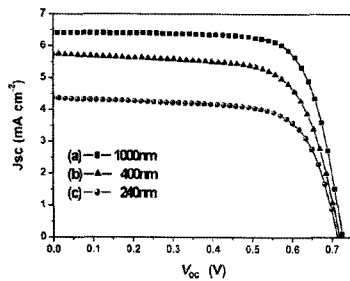


그림 12. TiO₂ 입자를 이용하여 제작한 광결정 film의 SEM image.

대한 수축이 적어 좋은 광결정 구조체를 형성한다는 장점이 있다. PS 입자의 크기에 따라 광밴드갭을 조절할 수 있으며, 특히 pore의 크기가 1000 nm-전극의 두께 12 μm에서 3.47% 효율을 얻었다(그림 13).⁸

하지만 이러한 방법은 희생입자의 빈 공간을 채우기 때문에 TiO₂의 양이 최대 26% 밖에 차지하지 못한다. 희생입자의 빈공간 사이에 TiO₂나 노입자가 들어가기 때문에 실제로 26%도 안되는 실정이다. 이를 보완하기 위해 TiO₂ inverse opal 구조체에 추가적인 처리를 하여 TiO₂의 양을 늘이는 방법을 사용한다. 그런데 희생입자와 TiO₂ 나노입자를 동시에 쌓게 되면 자연스럽게 희생입자들 사이에 TiO₂ 나노입자들이 두꺼운 골격을 가지게끔 제작이 가능하다. 이러한 방법을 사용하기 위해 이에 적합한 TiO₂ 나노입자를 합성하여 희생입자와 함께 분산시켜야 한다. 이를 만족시키기 위해 물에 분산이 잘되는 TiO₂ anatase 나노입자를 합성하였고⁷ 이를 PS희생입자와 함께 분산시켜 혼합용액을 만들었다. 이를 slide coating 방법을 사용하여 입자를 쌓으면 비교적 쉽게 광결정 전극을 만들 수 있다.⁹ Substrate에 rail 형태로 공간을 만들어 그 위에 top cell을 제작하여 덮은 다음 용액을 주입한 뒤 top cell을 천천히 당기면서 cell 밖으로 나온 용액을 hot air로 말린다(그림 14). 이 과정에서 용액 속의 고분자 입자와 TiO₂ 입자들은 자기조립현상에 의해 규칙적으로 배열하게 된다.

이 방법은 micro 크기의 sphere를 FCC 구조의 film로 제작하기 유



Pore size - Electrode thickness	Area(cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η(%)
(a) 1-12 μm	0.170	0.726	6.42	74.4	3.47
(b) 400 nm-12 μm	0.250	0.719	5.77	69.0	2.86
(c) 240 nm-12 μm	0.151	0.713	4.38	69.9	2.18

그림 13. Sol-gel 방법으로 합성한 TiO₂ 나노입자를 이용한 광결정전극의 효율, pore의 크기에 따른 효율 변화.

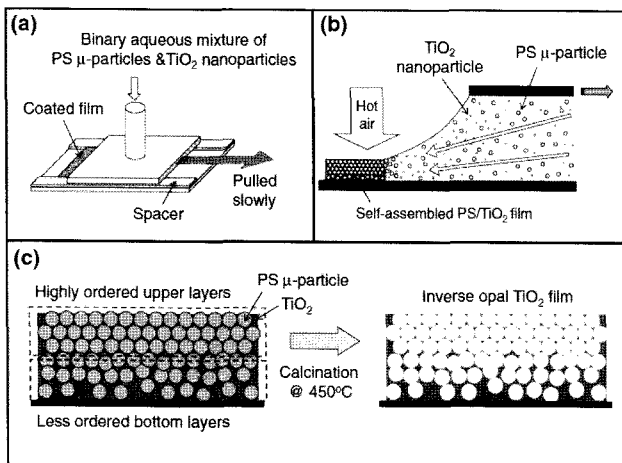


그림 14. Slide coating 제작 방법.

용할 뿐만 아니라 inverse opal film을 제작할 때 희생입자와 TiO₂ 나노입자를 혼합용액으로 한꺼번에 코팅함으로써 광결정을 제작할 수 있다. 혼합용액에서 TiO₂ 입자의 비율을 늘리면 inverse opal을 구성하는 TiO₂ 골격의 두께를 증가시킬 수 있으며, 실제 FCC 구조에서 보이는 26%의 부피비 이상의 TiO₂의 양을 가질 수 있다.

Slide coating 방법으로 제작된 film은 그림 14(c)와 그림 15의 SEM image에서와 같은 구조적 특징을 가진다. 건조과정에서 film의 표면 근처에는 PS micro 입자들이 close-packing함과 동시에 TiO₂ 입자가 PS입자 사이로 capillary force로 인해 잘 침투해 들어가 좋은 ordering을 가진다. 반면, substrate 근처에는 비교적 TiO₂의 양이 늘어 PS의 ordering을 방해하여 느슨하게 배열되어 capillary force가 약해져 결과적으로 random arrays를 형성하게 된다. 이러한 구조는 실제로 광전극으로 활용될 때 있어 긍정적으로 작용된다. 우선 substrate 근처에 TiO₂ 입자가 많기 때문에 slide coating 방법으로 제조된 film과 substrate 사이의 contact가 좋아진다. 그리고 ordering이 좋은 부분과 좋지 못한 부분을 동시에 가짐으로써 광결정층과 산란층을 동시에 가질 수 있다.

또한 그림 16과 같이 희생입자의 크기에 따라 다양한 광밴드갭을 갖는 film도 쉽게 제작이 가능하다. Slide coating 방법으로 제작한 광결정 전극을 이용하여 DSSC를 만들면, 510 nm 크기의 PS 희생입자를 이용하여 만든 광결정 전극으로 cell을 만들었을 때 변환효율이 4.16%

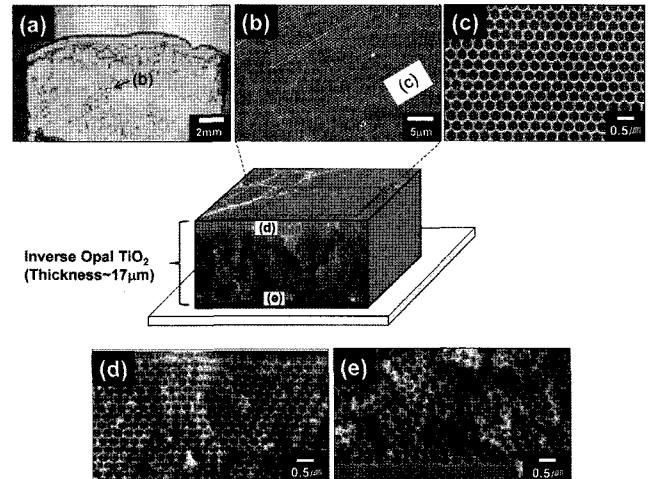


그림 15. Slide coating의 구조적 특징.

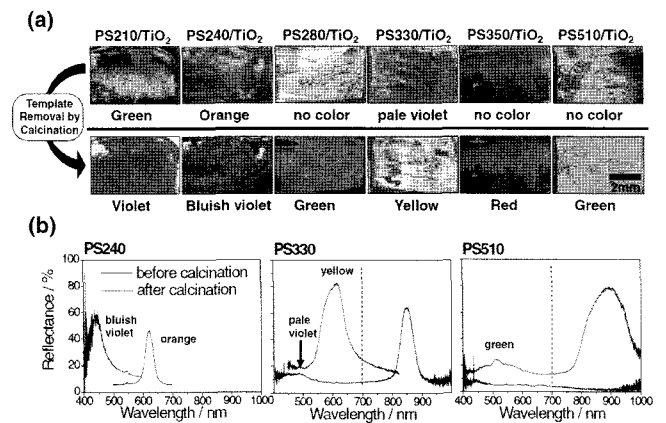
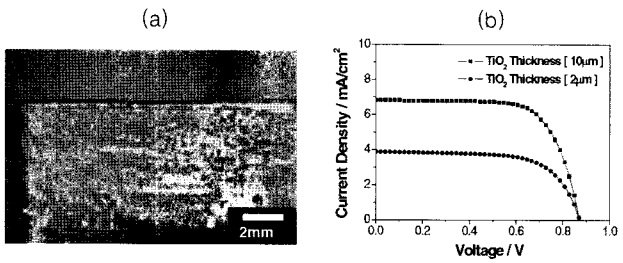


그림 16. 희생입자의 크기에 따른 광결정 film의 색깔변화.



TiO ₂ Film Thickness [μm]	Active area [cm ²]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
10	0.222	0.871	6.85	69.63	4.16
2	0.222	0.862	3.90	66.40	2.23

그림 17. Slide coating을 이용한 광결정 전극 cell의 성능.

가 나왔고(이때 전극의 두께는 17 μm), 전극의 두께를 2 μm로 얇게 만들었을 때 최근에 보고된 inverse opal 전극 cell의 변환 효율과 비슷하게 나왔다(그림 17).

비교적 쉽고 빠르게 ordering이 좋은 광결정을 만들 수 있는 slide coating 방법을 통하여 TiO₂ inverse opal structure로 전극을 만들어 solar cell을 제작하여 photonic bandgap 효과로 광증폭에 의한 염료감응형 태양전지의 변환효율의 증가를 기대하였다. Slide coating으로 제작된 광결정 전극은 전극과의 contact이 좋고, 이전에 발표되었던 inverse opal에 비해 TiO₂ 함량을 증가시킬 수 있었다. 광결정층과 산란층이 동시에 존재함으로써 태양전지의 전극으로서 효과적인 역할을 할 수 있었다. 실제로 앞서 본 그룹에서 보고된 광결정 전극 cell의 효율에 비해 80% 증가함을 볼 수 있었다.¹⁰ Slide coating 방법으로 광결정 전극을 제조하는 방법은 충분히 다른 분야에 응용할 수 있을 것이며, 실제로 레이저, 광센서 같은 분야에서 연구 중이다.

3. 결론

2003년 이후로 광결정을 염료감응형 태양전지에 적용시키려는 노력이 계속해서 이루어져 왔다. TiO₂를 광결정으로 만들어 그 효과를 확인하였으며, 더 향상된 효과를 얻기 위해 산란층과 광결정층이 함께 존재하는 double layer를 모델링하고 이를 실험적으로 제작하는데 성공하였다. 하지만 이런 double layer 광전극에 표면적 문제와 layer 간의 contact 문제가 있어 기존의 광전극 cell에 비해 큰 효과를 얻지는 못했다. 하지만 여러 방법을 통해 contact 문제를 해결해 왔고, 훨씬 수 있는 기관으로 이식 가능한 광결정 전극도 개발되었다. 또한 광학적 성질이 우수한 TiO₂를 직접 광결정을 제작하는데 사용함으로써 우수한 특성을 갖는 광결정 전극을 제작할 수 있게 되었다. 이와 같이 앞으로 전극의 불안정성을 개선하여 좀더 효과적인 광증폭에 의한 효율향상이 기대되며, 훨씬 수 있는 광결정 염료감응형 태양전지의 개발도 가능하다.

참고문헌

1. M. Gratzel, *Inorganic Chemistry*, **44**, 6841 (2005).
2. S. Nishimura, N. Abrams, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 6306 (2003).
3. Mihi, A. and H. Míguez, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 15968 (2005).
4. A. Mihi, C. Zhang, *et al.*, *Angewandte Chemie*, **123**, 5830 (2011).
5. S. Guldin, S. Hüttner, *et al.*, *Nano Letters*, **10**, 2303 (2010).
6. A. Mihi, C. Zhang, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 5712 (2011).
7. Y. G. Seo, H. Lee, *et al.*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **520**, 201 (2011).
8. E. S. Kwak, W. Lee, *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **19**, 1093 (2009).
9. S. C. Gil, Y. G. Seo, *et al.*, *Thin Solid Films*, **518**, 5731 (2010).
10. Y. G. Seo, K. Woo, *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **21**, 3094 (2011).