

유연 염료감응 태양전지 소재 및 요소기술 동향

정인수 · 박병욱 · 이재준*

건국대학교 나노기술연구센터, 건국대학교 의생명화학과

(2015년 5월 12일 접수 : 2015년 5월 25일 수정 : 2015년 5월 26일 채택)

Materials and Compartments for Flexible Dye Sensitized Solar Cell

In-Soo Jung, Byung-Wook Park, and Jae-Joon Lee*

Nanotechnology Research Center & Department of Applied Life Science, College of Biomedical and Health Science,
Konkuk University, Chungju 380-701, Republic of Korea

(Received May 12, 2015 : Revised May 25, 2015 : Accepted May 26, 2015)

초 록

전세계적으로 화석에너지의 고갈로 인한 환경문제의 도래와 에너지 부족문제를 해결하기 위하여, 다양한 각도에서 태양전지의 개발이 추진되고 있다. 그 중에서도 유연염료감응태양전지의 개발은 그 활용도가 높고, 낮은 생산단가로 인하여 그 상용화에 더욱 가까운 연구 테마라고 하겠다. 여기서는 유연태양전지 분야의 연구 동향 및 최신 기술 및 재료들을 소개함으로써 앞으로의 연구 방향을 제시하고자 한다.

Abstract : In order to solve incoming environmental crisis and an energy crunch caused by the consumption of fossil fuels, lots of investigations and developments for solar cell application are getting a spotlight in various aspects. Amongst many solar cells, a flexible dye sensitized solar cell is an attractive research field from fundamentals to commercialization. In this manuscript, we introduce materials and available techniques for the future scientific research and technical developments in commercialization.

Keywords : Flexible, Dye sensitized solar cell, low temperature fabrication techniques, TCO free counter electrode, take placing the liquid electrolyte

1. 서 론

인간생활의 편의를 위해서 이용되고 있는 전기에너지의 생성 및 동력구동을 위한 에너지원으로써 가장 널리 사용되고 있는 에너지원은 화석 연료로, 그 활용도는 대략 70%에 육박한다. 이러한 화석연료의 높은 활용률로 인한 온실효과의 발생에 따른 지구 온난화 현상, 하나의 피드백 현상으로 발생하는 화석연료의 빠른 고갈로 새로운 에너지원의 개발 필요성이 부각되고 있다. 이러한 신 에너지원으로 주목 받고 있는

기술로는 수력, 풍력, 조력, 바이오 메스 및 태양광전지와 태양열에너지가 대표적이다. 그 중에서도, 태양광전지가 주목 받는 이유로는 기존의 신재생 에너지기술에서 사용되고 있는 터빈과 같은 동력전환장치로 인한 전체 시스템 내에서 에너지 손실률이 낮은 것이 가장 큰 장점이다. 게다가 대략 10% 광전변환효율을 가진 태양전지를 지구표면의 1% 면적에 설치 후, 발전될 수 있는 전력량은 인류가 요구하는 에너지의 약 2배 이상의 에너지를 제공할 수 있어, 에너지 전문가들은 향후 20년 이내에, 총 에너지 생산량의 약 30% 정도가 태양광발전에 의존될 것으로 전망되고 있다.¹⁾ 이러한 전망보고서는 미래의 에너지 및 환경문제를 극

*E-mail: jjlee@kku.ac.kr

복할 수 있는 태양전지의 중요성을 보여주고 있다고 하겠다. 현재까지 개발된 다양한 태양전지 중, 실리콘 기반의 태양전지가 25%의 높은 효율과 제조공정의 확보 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 그 공정상의 높은 생산단가로 인해 가격효과(저가)가 있는 새로운 형태의 태양전지 및 그 기술에 대한 관심이 급증하고 있다. 이중에 하나로는, 값싼 유무기 재료를 이용한 염료감응태양전지가 하나의 해결법으로 주목을 받고 있다. 이러한 차세대 태양전지로 일컬어지는 염료감응태양전지 (Dye sensitized solar cell, DSSC)의 가장 큰 매력 포인트는, 생산비용이 기존의 실리콘 기반 태양전지의 생산비용에 비해 대략 30% 수준으로 많은 주목을 받고 있다.²⁻⁷⁾

염료감응태양전지를 이루고 있는 재료로는 나노 크기의 무기반도체입자(TiO_2), 태양광 흡수용 유기분자, 전해질, 및 투명전극으로 구성되어 있으며, 그 원리는 식물의 광합성 원리와 매우 흡사하다. 이 전지가 기존의 무기태양전지와 근본적인 차이점은 흡수광에 의한 발현 메커니즘에서 찾아 볼 수 있다. 무기태양전지는 P형과 N형반도체의 계면에서 그 광전분리가 일어나는 반면, 염료감응태양전지는 유기색소가 그 역할을 담당하고 있다. 그리고 전하의 이동은 무기반도체가 역할을 하고 있다.

염료에 의해 광전현상이 발생에 대한 발표한 최초의 보고서는 1887년 6월 비엔나대학의 Moser 박사에 의해 염료용액 속에 요오드화은 및 브롬화은을 담구는 실험에 대한 것이다. 이 결과는 즉시 사진연구가들에 의해 받아들여져서 칼라사진의 개발에 활용되었다. 반도체를 이용한 최초의 실험은 1960년에 염료용액 속에 담긴 단결정 반도체를 이용하여 행하여졌다. 이 연구를 통하여 전극표면에 흡착된 분자들이 단분자층을 이루고 있을 때 효율이 좋고 분자 층이 두꺼워질수록 전자의 이동이 차단되어 광에너지의 흡수가 원활하지 않다는 것이 밝혀졌다. 그러나 이러한 방식으로 효율은 0.5%에 불과하였다.⁸⁾ 효율의 큰 상승은 1976년 Tshubomura (쓰보무라) 연구팀이 Nature지에 기고한 기공도가 높은 다결정 ZnO 분말을 사용한 연구에 의

해 이루어졌다. 이러한 방법으로 전극의 표면적을 크게 증가시킬 수 있었고, 이에 따라 효율은 1.5%까지 증가하였다. 이들은 또한 I^-/I_3^- 산화환원 전달시스템이 효율을 높이는 데 크게 유리하다는 것을 발견하였다.⁹⁾

현재 주로 연구 되고 있는 고효율 염료감응 태양전지의 개발은 1980년부터 스위스 로잔에 있는 연방공과대학교의 Grätzel(그라첼) 교수의 연구팀에 의해 이루어졌다. 그들은 저가의 나노기공 TiO_2 반도체를 도전성 유리 위에 접착시키고, Ru계 염료 및 I^-/I_3^- 전해질을 사용함으로 1993년 효율 10%대의 최고 효율을 지닌 전지를 개발하였다.^{10a)} 이 때문에 염료감응 태양전지를 통칭하여 그라첼 전지라고 부르고 있다. 현재 염료감응태양전지는 13%의 광전변환효율을 보이고 있다.^{10b)}

2. 유연 염료감응 태양전지

2.1 유연 염료감응 태양전지의 특성

광전지(PV) 기술에서 유연 태양기관은 기존의 유기기관을 기반으로 한 태양전지에 비해 많은 장점을 제공한다. 특히 DSSC는 제조 공정상 저온 및 대기 중 공정이 가능하기 때문에 유연기관을 사용할 경우 roll-to-roll (R2R) 대량 생산이 가능하다. 또한 연속공정에 의해 생산비용이 현저히 감소할 것이다. 미국의 Konarka(코나카)사는 이미 R2R 연속 공정에 의한 소형 DSSC의 제조를 2007년 1월부터 연구를 하고 있다. DSSC는 TCO가 코팅된 유리기관이 재료비용의 상당부분을 차지했지만, 유연기관으로 대체할 경우 재료비용 감소도 예상 할 수 있다. 플라스틱 유연기관의 경우 표면 및 모양의 성형이 자유롭고 무게가 가볍기 때문에 휴대용 전자기기에 적용이 가능하고 또한 건물에 설치할 경우 평면 이외에도 곡면에도 설치가 가능하여 다양한 디자인이 가능하고 기존 PV에 비해 무게가 가벼워서 설치가 쉽고 비용절감을 할 수 있다.¹¹⁾ Dyesol, Sony 및 G24i와 같은 업체는 이미 파일럿 양산 라인을 구축해 놓고 다양한 형태의 제품을 테스트하고 있다. 초기 제품의 형태로서 군사용 태양전지

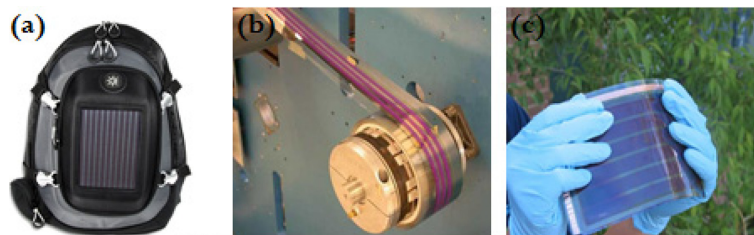


Fig. 1. The flexible DSSC utilized products (a) Solar bag/G24i (b) Konarka (c) Dyesol.

패널, 랜턴이나 가방에 채용된 형태의 유연 염료감응 태양전지 모듈이 시연되었다. 향후에 유연 염료감응 태양전지의 활용은 지붕 설치나 건축재로 확대될 전망이다.

2.2 유연 염료감응 태양전지의 기판

염료감응 태양전지(DSSC)기판의 선정은 공법을 결정하고 이에 따라 성능과 수명에 영향을 미칠 뿐만 아니라 제조비용에 영향을 미치는 핵심요소이다. 이상적인 기판은 성능 면에서 높은 전도도를 가져야 하며 가시광선 영역에서 투명도가 높고 산소나 수분 투과도가 매우 작아야 한다. DSSC는 일반적으로 FTO (fluorine doped tin oxide)가 코팅된 유리 기판을 사용하고 있다. 산소나 수분 투과도 면에서는 매우 우수한 성을 가지고 있으나 비용분석에서도 보았듯이 높은 비용이 문제가 된다. 게다가 파손이나 강성, 그리고 비중 및 형태의 제약으로 인해 R2R 양산에는 적용될 수 없다. 이러한 이유로 인해 최근 연구의 관점은 저가격의 가볍고 양산 재현성이 있는 유연성 기판으로 대체하는 쪽으로 바뀌고 있다. 스테인리스강(StS), 티타늄(Ti) 및 니켈(Ni)과 같은 유연 금속 기판이 DSSC 대체기판으로 채용되어 왔다. 이러한 금속 기판은 유연하면서도 가격면이나 전도도 측면에서 기존 TCO 유리보다 유리하다. 이러한 금속 기판은 기체투과도가 우수하고 고온 공정을 적용할 수 있다. 또한 광전극(Photoelectrode, PE), 상대전극(Counter electrode, CE)으로 사용이 가능하다. 그러나 금속은 불투명하기 때문에 다른 편의 전극은 투명하지 못하므로 반드시 상대전극은 TCO 층이 코팅된 플라스틱 기판과 같은 투명한 PE, CE가 필요하다. 또한 가장 중요한 문제가 안정성이다. Ni, Cu, Al 과 같은 몇 가지 금속 기판은 DSSC에 적용되었으나, 화학적 안정성이 문제였다. 전해질에 대해 어느 정도 안정한 편이지만 Cu 나 Al 기판은 부식반응으로 용해된다. Ti 호일의 경우, 매우 우수한 안정성을 나타내지만, 높은 비용이 문제이다.¹²⁻²⁰⁾

플라스틱 기판에는 내열성, 내습성, 투명성이 우수하고 저가인 Polyethylene naphthalate(PEN) 필름 기판에 Indium tin oxide(ITO)와 같은 투명전도성 필름을 피복하여 사용한다. ITO-PET나 ITO-PEN과 같은 플라스틱 기반의 전도성 기판을 사용하면 유연성과 경량화의 장점으로 R2R 생산에 높은 호환성을 갖추게 된다. 금속 기판과 비교하면 상대적으로 우수한 광투과도와 낮은 면저항은 물론, 전해질에 대한 화학적 안정성도 갖추고 있다. 그러나 플라스틱 기판은 150°C 이하의 공정 온도 제약이 따른다. 그리고 수분이나 산소의 투과에 따른 문제도 있으며 플라스틱의 다른 오염원의 DSSC 전극 내부로 확산되는 문제도 고려해야

한다. 또한 플라스틱은 태양광에 포함된 UV에 분해되는 문제가 있으므로 보호 코팅 등이 적용되어야 한다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 ITO의 경우 자원의 제한 문제가 대두되고 있으므로 대체 TCO 코팅의 개발이 필요한 상황이다.²¹⁻²³⁾ Carbon nanotube(CNT)는 대체 TCO로서 널리 연구되고 있는 소재이다. CNT는 우수한 전기전도도, 넓은 표면적, 유연성 및 화학적 안정성을 장점을 지니고 있다. 그러나 광투과도와 면저항이 상반되는 특성이 있는 것이 약점이다. 또한 CNT의 비싼 가격도 문제이다.²⁴⁻²⁵⁾

2.3 유연 염료감응 태양전지의 광전극

2.3.1 금속기판용 광전극(PE)

금속을 기판으로 하는 PE는 고온의 소성 공정이 적용 가능하므로 입자가 연결이 좋은 고품질의 TiO_2 전극을 생산하는데 유리하다. 그러나 CE로부터 광이 입사되어야 하므로 전해질 층과 촉매층에 의한 광손실이 불가피하다.²⁶⁾ 그럼에도 촉매층과 전해질의 두께와 조성을 조절하여 최적화된 셀 구조에서 효율감소를 최소화하는 연구도 진행되고 있다.²⁷⁾ 금속 시판 기반의 PE를 갖는 유연 염료감응 태양전지에서 보고된 최고 효율은 8.6%이다.²⁷⁾ 이 경우 기판은 StS가 사용되었고, ITO/ SiO_x 층 상부에 TiO_2 가 코팅되었다. 벤딩이나 테이프 테스트를 통해 StS상의 PE가 높은 접착력을 가지며 균열이 없는 품질을 갖는 것이 보고되었고, 이는 R2R 생산에 대한 가능성을 보여주었다. 그러나 StS의 경우 안정성 측면에서는 문제점이 있다.²⁸⁾ 금속기판의 PE에서 Ti 적용한 경우 광조사 시험법(light soaking test)을 통과하는 결과를 얻고 있다.²⁹⁾ Ti를 사용한 전극의 최대효율은 7.2%로 보고되고 있다.²⁶⁾ Ti 기반의 PE의 또 다른 장점은 기판으로부터 전해질로의 재결합 전류가 낮다는 것이다. 따라서 낮은 광조사 조건에서도 높은 소자 성능을 보인다. 또한 TiO_2 층과 Ti기판 간의 저항이 낮다.²⁹⁾ 그러나 앞에 언급한 바와 같이 다른 금속대비 Ti 시트의 높은 비용이 문제이다.

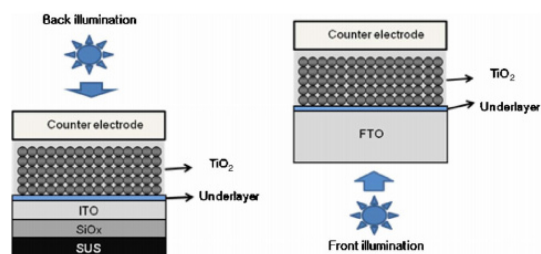


Fig. 2. Schemes of DSSC architecture for application of metal substrate [Reprinted with permission from ref. 27].

2.3.2 플라스틱기판용 광전극(PE)

플라스틱 기판을 적용한 DSSC의 가장 핵심 기술은 저온(<150°C)공법이다. 그 이유는 플라스틱 기판이 고온(400~500°C)에 의해 변형되는 문제가 발생하기 때문이다. 또한 고온의 소성 과정을 거치지 않고 저온에서 전극을 제작하는 경우, 기존 TiO_2 Paste에 첨가된 바인더 및 유기물들이 제거되지 않아 TiO_2 입자 사이의 연결특성이 저하되어 전자 전달에 어려움이 있고 TiO_2 전극이 기판으로부터 쉽게 분리된다. 그러므로 바인더 및 유기물들이 첨가되지 않은 TiO_2 입자 사이의 연결이 강한 고품점 TiO_2 Paste 개발이 중요하다. 저온공정에서 전극을 제작하는 방법은 chemical sintering,^{30,31,32} mechanical pressing,³³ hydrothermal crystallization,^{34,35,36} electrophoretic deposition,^{37,38} microwave irradiation,³⁹ UV light irradiation^{40,41} 그리고 film transfer (lift-off)⁴² 등이 있다. 초기에 시도된 저온공법은 TiO_2 결정과 Ti monomer (TiOSO_4 , TiCl_4)를 혼합한 paste를 수

열합성을 통해 저온에서 TiO_2 나노결정을 만드는 것이다. 이 방법에서 Ti monomer는 TiO_2 로 바뀌어 입자 간에 결정성 연결을 형성하여 전극이 되도록 연결시켜 준다.⁴³ FTO 유리기판에 적용되어 6.4% 효율⁴³을 보였지만 ITO-PET에서는 Ti monomer가 ITO에 손상을 주기 때문에 적용되지 못하였다.³⁴ 대안 물질로 TTIP($\text{Ti(IV)-tetraisopropoxide}$)가 전구체로 적용하여 기계적인 안정성을 부여하였다.³⁴ TTIP와 TiO_2 질량비율을 서로 다르게 조절하여 ITO-PET상에 전극을 제작하였을 때 효율이 3.27% 수준이었다.³⁶

Ti-alkoxide의 chemical vapor deposition (CVD) 기법도 적용되었는데, 이는 $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$ 나 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ 의 기상 전구체를 TiO_2 로 변환시키는 것으로 CVD에 microwave나 UV 처리를 통해 TiO_2 의 결정화나 입자 간 연결을 개선할 수 있다. 이러한 방법으로 균일하고 기계적으로 안정한 전극을 얻을 수 있으면 효율은 3.8% 수준이다.⁴⁴

ITO 플라스틱 기판에 pulse laser deposition⁴⁵이나 spray deposition⁴⁶ 방법도 보고되었는데, TiO_2 현탁액을 N_2 와 같은 carrier 가스에 혼합시켜 에어로졸을 사용하여 deposition할 수도 있고, 동시에 레이저 광원을 조사하여 순간적 가열을 통해 다공성이 균일하고 갈라짐이 없는 전극을 제조할 수 있다. 그러나 용제의 빠른 휘발로 인하여 TiO_2 입자간의 뭉치는 문제가 있다. 이러한 방법을 통해서 3.3%의 효율을 얻었다.⁴⁶

기존 전극 제작방법과 달리 'lift-off' 방법은 고온에서 소성된 TiO_2 전극을 플라스틱 기판으로 옮겨 형성할 수 있는데, glass 기판에서 TiO_2 전극을 고온에서 소성 후 glass 기판에서 떼어내 ITO-PET 기판으로 전달하여

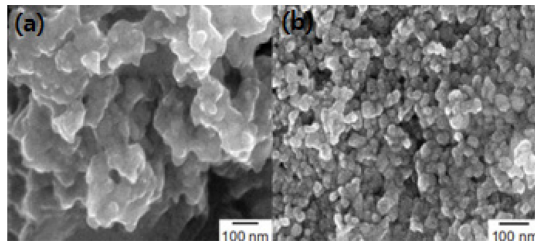


Fig. 3. The SEM images for the coated nano particle TiO_2 with different quantity of composition between TTIP and TiO_2 on ITO/PEN film (a) 0.36 (b) 0.036 [Reprinted with permission from ref. 36].

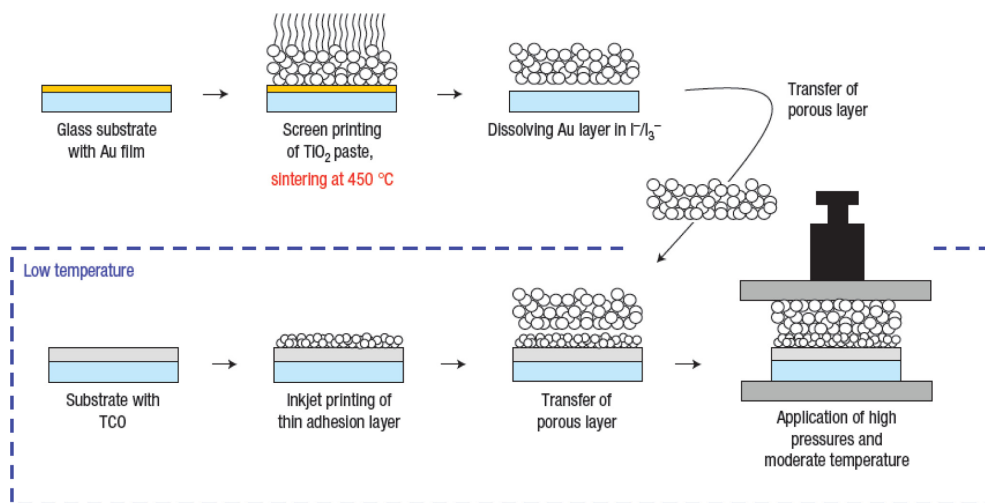


Fig. 4. The fabrication processes of working electrode by Lift-off method [Reprinted with permission from ref. 42].

압박하는 방식이다. 이 방법은 R2R 생산에 적용할 수 있으며 효율은 5.8%가 달성되었다.⁴²⁾ 이와 유사한 방법으로 mechanical pressing 이다. R2R 공정에도 용이하고 기관 상에 성막된 TiO_2 현탁액을 정적 또는 연속적으로 가압하여 전극을 만드는 것이다.³³⁾ Yamaguchi 연구팀에서 한 번의 가압 공정으로 7.6% 효율을 갖는 플라스틱 PE가 연구되었는데, UV-ozone 처리를 통해 불순물을 제거하는 기법이 도입되었고 50 MPa 이상의 압력과 6~7 μm 의 최적 조건이 도출되었다.⁴⁷⁾

전극 제작 시 후처리 과정이 필요 없는 Binder-free (바인더프리) TiO_2 paste 연구도 많이 진행되고 있다. 초기에 TiO_2 나노입자 콜로이드 용액과 아세트산을 이용하여 1.9%의 낮은 효율을 달성하였다.⁴⁸⁾ 그 이후에 약산-약염기 완충용액 원리를 이용하여 TiO_2 나노입자 콜로이드에 암모니아 용액의 양을 조절하여 점도를 조절하거나,³⁰⁾ 바인더프리 TiO_2 paste에 사용하는 TiO_2 입자크기(P25; 21 nm)보다 작은 nanoglue(나노글루)를 사용하여 고점도의 바인더프리 TiO_2 paste를 개발하였다.³²⁾

또한 TiO_2 paste에 *t*-butanol을 사용하여 표면장력을 감소시켜 고점도의 paste를 만들어 5.8% 효율을 증명하였고,⁴⁹⁾ 이 연구과정에서 전극의 두께가 12.5 μm 의 최적조건을 찾기도 했다. 바인더프리 TiO_2 paste는 접착력이 우수하여 R2R 대량생산에도 적합하고 후처리 과정도 없기 때문에 경제적 측면도 크다.

2.3.3 유연 염료감응 태양전지의 전해층(전해제생층)을 위한 재료와 기술

유연 DSSC를 위한 전해층은 기존의 액상 전해질을 사용한 그 태양전지의 내구성 면에서 치명적인 약점으로 작용한다. 전해질의 휘발이 그 문제점에 가장 큰 요인이라 하겠다. 특히, DSSC에서의 이러한 문제점을 보완하기 위하여 전해질의 고체화에 많은 연구원들의 노력이 있었다.⁵⁰⁻⁶²⁾ 2003년 전후를 기점으로 전해질의

고체화 연구가 활성화 되어, 그라첼 교수팀에서 루테늄색소와 폴리머 겔 전해질을 이용하여 AM 1.5 1 Sun에서 6%의 좋은 효율을 보였다.⁵⁰⁾ 그 후 다양한 형태의 폴리머 겔 전해질 전해질을 사용한 DSSC가 소개되었으며, 그 효율 또한 대략 3~9%대로 그라첼 교수팀에서 보고한 태양전지의 효율과 비슷한 결과를 보고하고 있다.⁵¹⁻⁵³⁾ 하지만 상대적으로 희귀금속으로 분류되어 있는 요오드의 사용을 줄이거나 피하기 위하여, 전해질 층을 홀전도 층으로 대체하는 연구가 1998년 그라첼 교수팀에서 보고되었다.⁵⁴⁾ 이 태양전지는 유기물 홀 컨덕터 Spiro-OMeTAD를 전해질 층을 대체하여 고체화를 이루었다. 2011년 이 방법으로 그라첼 그룹에서 6%의 광전효율을 보고 하였다.⁵⁵⁾ 하지만 Spiro-OMeTAD는 유기 홀전도층 재료 중에서도 상당히 고가로 가격경쟁력에서 좋지 않은 단점을 가지고 있다. 이러한 점을 극복하기 위하여, 이미 저가로 상용화 되어 있는 P3HT, PEDOT:PSS 및 PEDOT을 이용하는 방안이 대두되었다.⁵⁶⁻⁵⁸⁾ 초기에는 P3HT와 PEDOT:PSS를 태양전지 전해질 층을 대신하는 시도가 있었지만, 폴리머 재료가 나노다공질반도체 재료 내부로의 침투가 좋지 않은 단점이 보고 되었다.⁵⁸⁾ 이러한 시기에, 오사카대학 소조 야나기다 교수팀에서 광전이 전기화학방법을 이용한 PEDOT형성법을 개발, 염료감응 태양전지의 전해질 층을 값싼 홀전도층으로 대체하는 방법이 보고되었으며, 이 공법은 기존의 문제점을 극복할 수 있는 해결방안으로도 주목 받기 시작했다.^{58,59)} 이 공법은 소수성 유기색소 (Z907, Y123, D35 및 LEG4)를 티타니아 전극에 흡착 시킨 후, EDOT 또는 Bis-EDOT을 LiTFSI 또는 유기이온체를 유기용매에 용해시킨 전해액에 동작전극과 상대전극(StS) 장착 후 광바이어스를 인가하였을 시 전해액의 위치에너지와 산화색소의 위치에너지 사이에서 형성되는 드라이빙 포스 (ΔG)의 증가에 따라 이온화에너지가 증가하여 EDOT 및 Bis-EDOT과 같은 단량체가 고분자화 되어

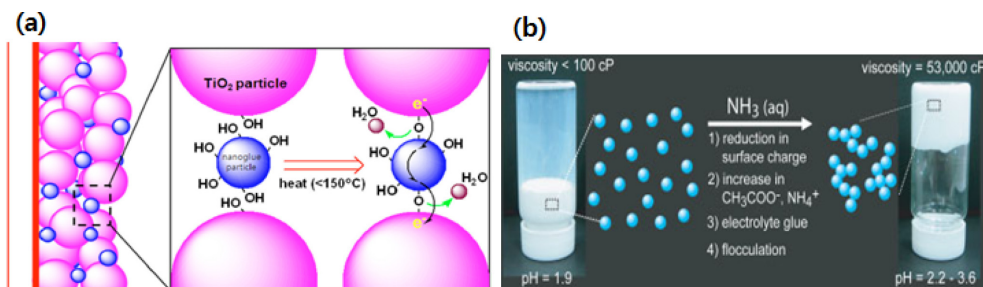


Fig. 5. The composition of binder free for TiO_2 paste (a) the chemical bonds of TiO_2 nano particle via nanoglue [Reprinted with permission from ref. 32] (b) Condition of viscosity on TiO_2 paste with material states of an add(or non-add) ammonia solution. [Reprinted with permission from ref. 30]

가는 원리이다. 현재, 이 공법으로 5%가까운 광전변 환효율을 기록하고 있다.⁶⁰⁾ 그리고 기존의 환경적으로 유해한 유기용매를 이용한 방법을 대체 하기 위해서 물을 사용하는 방법이 보고되었으며, 차세대 그린 테 크놀로지로써의 가능성을 보여주고 있다.

한편, 고분자를 이용한 전해질 층을 대체하는 연구 가 이루어지고 있을 같은 시기에, 무기물 홀 전도층을 활용하여 전해질 층의 고체화를 이루고자 하는 노력 이 이루어 지고 있었다. CuI⁶¹⁾와 CuSCN⁶²⁾ 홀 전도 층을 이용한 DSSC가 그 대표적인 예라고 하겠다.

이와 같이, 위에서 소개된 액상 전해질 층을 대체한 홀 전도 재료는 유연태양전지로의 높은 물리적 안정 성을 제공하여 빠른 상용화를 가져올 것으로 보여진다.

2.3.4 유연 염료감응태양전지를 위한 상대전극

앞서 소개한 기술들은 유연태양전지를 위한 동작전 극 및 전하재생층의 형성 방법을 논하였다. 이 태양전 지의 저 코스트화를 가져올 또 하나의 중요한 요소 중 하나는 상대전극의 개발이다. 기존의 상대전극의 구조는 유리 및 플라스틱 재료 위에 Transparent conducting oxide (TCO) 층을 성막 후 백금 촉매층 을 다양한 방법으로 형성하여 사용하였다.^{63,64)} 하지만 상대적으로 TCO층의 형성방법은 상당히 고가의 진공장 비를 사용하고 있으며, 특히 플라스틱 재료 위의 성막은 그 과정이 복잡하고, 물리적 안정성이 그다지 좋지 않다. 즉 상당히 높은 생산단가를 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서, 전도도와 촉매 효과가 좋은 Graphene,⁶⁵⁾ CNT,⁶⁶⁾ 카본블랙,⁶⁷⁾ 및 PEDOT:TOS⁶⁸⁾를 활용하여 TCO Free 형태의 상대전극을 유연 DSSC 에 활용하는 방법이 있다. 이 재료들은 대기 중에서 스프레이 코팅 및 일렉트로 스프레이 코팅 방법을 이 용하여 쉽게 성막을 할 수 있어, 낮은 제작비 대비 높은 물리화학적 내구성 및 높은 광전변환효율을 제 공할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 맺음말

단위 셀의 DSSC는 그 효율이 박막 실리콘 태양전지 를 능가하는 수준까지 향상되었다. 유연 염료감응 태 양전지의 연구 개발이 활발해져 유연성 디스플레이 소 자에의 탑재가 제안되고 상품화에는 원가 절감의 이 유로 R2R 생산이 뒷받침 되어야 가능하다. 따라서 유 연성 기관을 채용해야 하며, 금속 기관의 경우라면 AI 과 같은 저가의 금속이 적용되도록 해야 된다. 플라스 틱 기관의 경우 분해가 쉽고 취급이 간단하여 환경 재순환도 쉬우며, 경량의 유연성, 투명성, 천연색 의장 성이 풍부하여 현재까지의 태양전지에 없는 옥내, 휴

대기 사용을 중심으로 하는 유비쿼터스 사용자 시장 을 개척할 수 있을 것이다. 그런 이유로 저가인 대체 전도층이 개발되어야 하며, 제조 방법이 대량 생산에 적합하도록 고온 처리와 같은 공정은 제거되어야 한 다. 바인더프리 TiO₂ paste와 같이 일부에는 저온공정 과 재료가 개발되고 있으나 아직까지도 많은 해결과 제가 남아있어 많은 관심이 요구되고 있다. 그리고 생 산공법에 적합한 고체전해질 및 홀전도층의 형성 방 법도 상대전극의 제작방법과 함께 미래의 새로운 과 제로 남아있다.

Acknowledgement

이 논문은 2014학년도 건국대학교의 연구년교원 지 원에 의하여 연구되었음.

References

1. G. Smestad, "Nanocrystalline Solar Cell Kit", Institute for Chemical Education in the University of Wisconsin, p. 17, (1998).
2. M. K. Nazeeruddin, P. Pe'chy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Gratzel, M. 'Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
3. G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, 'Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy', *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8141 (1997).
4. K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, and N. Tanabe, '100 mm×100 mm large-sized dye sensitized solar cells', *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, **164**, 193 (2004).
5. S. Takenaka, Y. Maehara, H. Imai, M. Yoshikawa, and S. Shiratori, 'Layer-by-layer self-assembly replication technique: application to photoelectrode of dye-sensitized solar cell', *Thin Solid Films*, **346**, 438-439 (2003).
6. M. Grätzel, 'Dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. and Photobio. C: Photochem., Reviews* **4**, 145 (2003).
7. S. Ito, T. Kitamura, Y. Yanagida, 'Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating Original Research Article', *S. Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **76**, 3-13 (2003).
8. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25**, 676 (1954).
9. J. S. Connolly, 'Notiz uber Verstarkung photoelectrischer Strome durch potische Sensibilisierung', *Academic press*, (1981).

10. a) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, 'Dye sensitized zinc oxide: aqueous electrolyte:platinum photocell', *Nature* (London), **261** (1976).
b) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, 'Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers', *Nature Chemistry*, **6**, 242-247 (2014).
11. J. Kalowekamo and E. Baker, 'Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells', *Solar Energy*, **83**, 1224-31 (2009).
12. Murakami and M. Graetzel, 'Counter electrodes for application of functional materials as catalysts', *Inorg Chim Acta.*, **361**, 572-80 (2008).
13. M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawayaya, and T. Miyasakam, 'Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell modules', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 836-9 (2009).
14. K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, and S. Yoshikawa, 'The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells', *Sol Energy Mater Sol Cells*, **91**, 1176-81 (2007).
15. T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, and E. Abe, 'Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells', *J. Electroanal Chem.*, **574**(1), 77-83 (2004).
16. X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, and E. Abe, 'Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells', *Thin Solid Films*, **472**, 242-5 (2005).
17. M. Toivola, F. Ahlskog, and P. Lund, 'Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2881-93 (2006).
18. K. Miettunen, J. Halme, M. Toivola, and P. Lund, 'Initial performance of dye solar cells on stainless steel substrates', *J. Phys Chem. C.*, **112**, 4011-7 (2008).
19. S. Ngamsinlapasathian, K. Onoda, T. Takayasu, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, Meeting Abstracts, **1001**, 473 (2010).
20. H. Wang, Y. Liu, H. Xu, X. Dong, H. Shen, Y. Wang, et al., 'An investigation on the novel structure of dye-sensitized solar cell with integrated photoanode', *Renewable Energy*, **34**, 1635-8 (2009).
21. A. D. Pasquier, M. Stewart, T. Spitler, and M. Coleman, 'Aqueous coating of efficient flexible TiO₂ dye solar cell photoanodes', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 528-35 (2009).
22. M. Toivola, J. Halme, K. Miettunen, K. Aitola, P. D. Lund, 'Nanostructured dye solar cells on flexible substrates - review', *Int. J. Energy Res.*, **33**, 1145-60 (2009).
23. K. Miettunen, J. Halme, and P. Lund, 'Segmented cell design for improved factoring of aging effects in dye solar cells', *J. Phys Chem. C.*, **113**, 10297-302 (2009).
24. G. Gruner, 'Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics', *J. Mater. Chem.*, **16**, 3533-9 (2006).
25. B. G. Lewis and D. C. Paine, 'Transparent conductive oxides' *MRS Bull.*, **25**, 22 (2000).
26. S. Ito, N. C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, et al., 'High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode', *Chem. Commun* (Cambridge, UK), **38**, 4004-6 (2006).
27. J. H. Park, Y. Jun, H. Yun, S. Lee, and M. G. Kang, 'Fabrication of an efficient dye sensitized solar cell with stainless steel substrate', *J. Electrochem. Soc.*, **155**(7), F145-9 (2008).
28. M. G. Kang, N. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and K. A. Kim, '4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainless steel substrate', *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **903**, 574-81 (2006).
29. K. Miettunen, X. Ruan, T. Saukkonen, J. Halme, M. Toivola, H. Guangsheng, et al. 'Stability of dye solar cells with photoelectrode on metal substrates', *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B814-9 (2010).
30. N. G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, and Y. J. Shin, 'Chemical Sintering of Nanoparticles: A Methodology for Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized TiO₂ Films', *Adv. Mater.*, **17**, 2349 (2005).
31. Y. Kijitori, M. Ikegami, and T. Miyasaka, 'Highly Efficient Plastic Dye-sensitized Photoelectrodes Prepared by Low-temperature Binder-free Coating of Mesoscopic Titania Pastes', *Chem. Lett.* **36**, 190 (2007).
32. Y. I. Li, W. J. Lee, D. K. Lee, K. K. Kim, N. G. Park, and M. J. Ko, 'Pure anatase TiO₂ "nanoglue": An inorganic binding agent to improve nanoparticle interconnections in the low-temperature sintering of dye-sensitized solar cells', *Applied Physics Letters*, **98**, 103301 (2011).
33. T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H. Arakawa, 'Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes', *Chem. Commun. Camb.*, **45**, 4767 (2007).
34. D. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, 'Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface', *Adv Mater* (Weinheim, Germany), **15**(10), 814-7 (2003).
35. T. Oekermann, D. S. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, 'Electron Transport and Back Reaction in Nanocrystalline TiO₂ Films Prepared by Hydrothermal Crystallization', *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2227 (2004).
36. D. S. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, and H. Minoura, 'Room-Temperature Synthesis of Porous Nanoparticulate TiO₂ Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells', *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1228 (2006).

37. T. Miyasaka and Y. Kijitori, 'Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO₂ Layers', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1767 (2004).
38. J. H. Yum, S. S. Kim, D. Y. Kim, and Y. E. Sung, 'Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobiol.*, A **173**, 1 (2005).
39. S. Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa, and M. Kawaraya, 'Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation', *J. Photochem. Photobiol.*, A **164**, 93 (2004).
40. D. Gutiérrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, M. A. Hernández-Fenollosa, X. Domènech, and J. A. Ayllón, 'New low-temperature preparation method of the TiO₂ porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation', *J. Photochem. Photobiol.*, A **175**, 165 (2005).
41. Y. L. Li, D. Y. Lee, S. R. Min, H. N. Cho, J. S. Kim, and C. W. Chung, 'Effect of Oxygen Concentration on Properties of Indium Zinc Oxide Thin Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cell', *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6896 (2008).
42. M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, and G. Nelles, 'Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers', *Nature Mater.*, **4**, 607 (2005).
43. D. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, 'Low temperature synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ thick film for dye-sensitized solar cells by hydrothermal crystallization', *Chem. Lett.*, **9**, 874-5 (2002).
44. T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka, 'UV light-assisted chemical vapor deposition of TiO₂ for efficiency development at dye-sensitized mesoporous layers on plastic film electrodes', *Chem. Lett.*, **32**, 1076-7 (2003).
45. H. Kim, A. Pique, G. P. Kushto, R. C. Y. Auyeung, S. H. Lee, C. B. Arnold, et al., 'Dye sensitized solar cells using laser processing techniques', In: Proc SPIE-Int Soc Opt Eng. 2004 [5339 (Photon Processing in Microelectronics and Photonics III)], 348-56
46. H. Pan, S. H. Ko, N. Misra, and C. P. Grigoropoulos, 'Laser annealed composite titanium dioxide electrodes for dye-sensitized solar cells on glass and plastics', *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 071117/1-3 (2009).
47. T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, 'Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 812-6 (2010).
48. F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg, 'Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells', *Langmuir*, **16**(13), 5626-30 (2000).
49. T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori, 'Photovoltaic performance of plastic dye sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania', *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A455-61.49 (2007).
50. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, 'A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte', *Nature Materials*, **2**, 402-407 (2003).
51. S. J. Park, K.-C. Yoo, J.-Y. Kim, J. Y. Kim, D.-K. Lee, B. S. Kim, H. G. Kim, J. H. Kim, J. H. Cho, and M. J. Ko, 'Water-Based Thixotropic Polymer Gel Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells', *ACS Nano*, **7**, 4050-4056 (2013).
52. C.-L. Chen, H. Teng, and Y.-L. Lee, 'In Situ Gelation of Electrolytes for Highly Efficient Gel-State Dye-Sensitized Solar Cells', *Advanced Materials*, **23**(36), 4199-4204 (2011).
53. D. K. Roh, W. S. Chi, H. R. Jeon, S. J. Kim, and J. H. Kim, 'High Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Hierarchical Anatase Pine Tree-like TiO₂ Nanotubes', **24**(3) 379-386 (2014).
54. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, 'Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies', *Nature*, **395**, 583-585 (1998).
55. N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. H. Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, 'An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells', *Nano Lett.*, **11**(4), 1452-1456 (2011).
56. E. Johansson, A. Sandell, H. Siegbahn, H. Rensmo, B. Mahrov, et al., 'Interfacial Properties of Photovoltaic TiO₂/dye/PEDOT-PSS Heterojunctions' *Synthetic metals*, **149**, 157-167 (2005).
57. L. Yang, U. B. Cappel, E. L. Unger, M. Karlsson, K. M. Karlsson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and E. M. J. Johansson, 'Comparing spiro-OMeTAD and P3HT hole conductors in efficient solid state dye-sensitized solar cells' *Physical Chemistry, Chemical Physics*, **14**, 779-789 (2012).
58. B.-W. Park, L. Yang, E. M. J. Johansson, N. Vlachopoulos, A. Chams, C. Perruchot, M. Jouini, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, 'Neutral, Polaron and Bipolaron States in PEDOT Prepared by Photoelectrochemical Polymerization and the Effect on Charge Generation Mechanism in the Solid State Dye Sensitized Solar Cell' *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 22484-22491 (2013).
59. J. Zhang, L. Yang, Y. Shen, B.-W. Park, Y. Hao, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, N. Vlachopoulos, A. Hagfeldt, L. Kloo, E. Gabrielsson, L. Sun, A. Jarboui, C. Perruchot, and M. Jouini, 'Hole transporting material poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) generated from organic and aqueous photoelectrochemical polymerization for an all-solid state dye sensitized solar cell', *The Journal of Physical Chemistry C*, April, 21, **118**, 16591-16601 (2014).
60. L. Yang, J. Zhang, Y. Shen, B.-W. Park, D. Bi, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, C. Perruchot, M.

- Jouini, and N. Vlachopoulos, 'New Approach for Preparation of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by Photoelectrochemical Polymerization in Aqueous Micellar Solution', *Journal of Physical Chemistry Letter*, **4**, 4026-4031 (2013).
61. Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, and A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, and M. Uragami, "Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell", *Langmuir*, **19**, 3572-3574 (2003).
62. B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, and J. Wienke, 'A Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Pressure-Treated P25TiO₂ and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV Characteristics', *Chem. Mater.*, **14**, 5023-5029 (2002).
63. Z. Lan, J. Wu, J. Lin, and M. Huang, 'Morphology controllable fabrication of Pt counter electrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells', *J. Mater. Chem.*, **22**, 3948-3954 (2012).
64. Y. Wang, C. Zhao, D. Qin, M. Wu, W. Liuc, and T. Ma, 'Transparent flexible Pt counter electrodes for high performance dye-sensitized solar cells', *J. Mater. Chem.*, **22**, 22155-22159 (2012).
65. J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, and I. A. Aksay, 'Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells', *ACS Nano*, **4**(10), 6203-6211 (2010).
66. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, 'Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Catalytic Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1145-1149 (2009).
67. T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, 'Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes', *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2255-A2261 (2006).
68. B.-W. Park, M. Pazoki, K. Aitola, S. H. Jeong, E. M. J. Johansson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, 'Understanding Interfacial Charge Transfer between Metallic PEDOT Counter Electrodes and a Cobalt Redox Shuttle in Dye-Sensitized Solar Cells', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2074-2079 (2014).