

염료감응 태양전지 최신 연구동향

미래는 **KIST**
Korea Institute of Science and Technology

한국과학기술연구원 유성중

산업화가 진행되고 경제적인 수준이 향상됨으로써 청정, 무한한 자원인 태양에너지 사용의 필요성이 증가하고 있으며, 사회적으로 환경오염의 주범이 되고 있는 화석 연료를 대신할 차세대 에너지원의 개발은 모든 21세기를 살고 있는 사람의 소망일 것이다. 더구나 에너지의 전량을 수입에 의존하는 우리나라로써는 국가적인 차원에서 에너지 확보가 긴급히 요구되고 있는 시점이다. 그러므로 무한한 태양 에너지를 사용할 수 있는 독자적인 개발 및 연구가 시급히 필요한 시점이다. 세계적으로도 기후변화협약 및 환경 규제와 관련된 규약은 온실가스 배출량을 최소화하는 방향으로 제품 생산을 유도하고 있다. 이에 발맞추어 저렴하고 청정 무한한 에너지를 발전시킨다면, 에너지 절약뿐만 아니라 환경오염도 막을 수 있으면 더 나아가서는 지구 환경 보존에 큰 공헌을 하게 될 것이다.



Figure 1. Gratzel Cells - Solar Cells Based on Titanium Dioxide (Gratzel cells are named after their inventor, the Swiss scientist Michael Gratzel. Instead of silicon, they rely on titanium dioxide (TiO_2) - a cheap and widely available material used in everything from paints to coffee whiteners.)- referece: <http://sites.google.com/site/pakilinks/gratzel-solar-cell>

1991년 스위스의 Gratzel 그룹에서는 염료를 흡착을 시켜서 태양 에너지를 흡수해서 소

자를 작동하는 염료감응 태양 전지를 개발 보고 했다. 이는 기존의 실리콘 태양 전지의 1/5 수준으로 매우 낮은 가격적인 면에서 우수한 경쟁력을 기니고 있다고 평가 받고 있다. 2006년 현재 소면적 태양 전지의 최고 에너지 변환 효율은 11 %이고, 호주 STI 등에서는 단일 구조의 모듈을 생산하고 있다. 염료 감응 태양 전지를 실생활에 적용을 하기 위해서는 최고 변환 효율 15 % 정도는 유지를 해야 하므로, 효율 향상을 위한 다양한 분야에서 연구 진행되고 있으며 상용화를 위한 제조공정 개발도 함께 진행이 되고 있다. 그러나 상용화를 위해서는 기존의 액체 전해질보다는 안정성 측면에서 월등한 향상을 보여주는 고분자 전해질 연구가 최근 큰 이슈가 되고 있으며 최근 연구에서도 이에 발맞추어 고신뢰성을 지닌 태양 전지 소자 구현을 시도하고 있다. 액체 전해질에 비해 고체 전해질의 경우 타이타늄 산화물로 이루어진 작업 전극으로의 침투를 원활히 하고 고분자 전해질이 갖고 있는 본래의 저항을 최소화 하는 방향을 연구가 진행이 되고 있다.

현재 Si계 태양전지를 대신하는 염료감응 태양 전지의 연구가 널리 진행이 되고 있다. 염료 감응 태양 전지를 처음 개발한 스위스의 Gratzel 그룹의 경우 당시 7.9 %의 고효율을 발표를 했다. 그러나 2005년에 변환효율 11 %를 발표하여, 염료 감응을 이용한 태양 전지 개발이 계속해서 뜨거운 관심 속에 연구가 진행이 되고 있다. 일본의 경우 장기적인 상용화를 기존의 액체 전해질을 대신할 고상의 염료 감응 태양 전지 연구도 관심을 보이고 연구를 진행 하고 있다. 기존의 액체 전해질의 경우 용매 휘발성과 요오드의 승화성이 장기적으로 고온 안정성에 커다란 문제가 되면 대면적 모듈을 만들어서 실용화 할 시 휘발성 및 승화성 전해질의 완전 밀봉이 큰 과제가 되었다. 그리고 고상의 전해질을 다양한 각도에서 시도하고 있다. 최근에 중국의 Wang은 7.5 ~ 8.3 %의 광변환 효율을 보고한 바 있다. 그는 $\text{SeCN}^-/(\text{SCN})_3^-$ 을 기본으로 하는 이온성 액체 (liquid electrolyte) 전해질을 사용했다. 그리고 viscosity로 매우 낮으면 전도도가 14.1 mS/cm으로 상당히 높은 값을 보고 했다. 거의 액체 전해질과 유사한 사양을 보였다. 그리고 고분자 물질 자체만을 가지고 전해질로 사용 시 많은 유해한 성능을 가지고 있다. 그래서 이를 개선하기 위해서 다양한 시도가 진행이 되고 있다. 예를 들면 gelator로써 amino acid derivative를 이용한 염료감응 태양전지는 5.91 %의 효율을 보고하고 있다. 그리고 nanocomposite 고분자 전해질의 경우 여러 사람들이 고분자의 전도도를 향상시키기 위해서 연구가 진행이 된다. 이는 고분자 matrix에 무정형의 상을 증가를 시켜서 전도도를 향상시킬 수 있다는 관점으로써 최근 Gratzel 그룹은 7 %의 효율을 미국화학회지에 발표를 했다. 우리나라의 경우 아직 고분자 전해질의 연구가 세계적인 수준에 근접하지는 못하지만, 한양대학교팀은 고상의 염료 감응 태양 전지 구현을 위한 나노 입자를 고분자 전해질에 삽입시켜서 전도도를 높이는 연구를 해서 영국화학회지에 2005년 보고를 했으며 같은 해에 같은 저널에 올리고머를 이용한 고상 염료 감응 태양 전지를 보고한 바 있다. 그리고 한국화학연구원이나 한국 전기연구원에서도 이와 상응하는 연구를 진행하고 있지만 아직까지는 보고된 결과가 미흡한 실정이다.

염료 감응 태양 전지는 아래 그림과 같이 구성이 되며 작동이 된다. 염료감응 태양전지는 태양빛의 40 % 정도를 차지하는 가시광선영역의 빛을 이용하기 위해, 가시광선영역의 빛을 받아 전자와 정공을 만들어 낼 수 있는 염료를 반도체 산화물 표면에 흡착시켜 제작된 광전기화학 태양전지의 한 종류이다. 염료감응 태양전지는 염료가 코팅된 반도체 산화물 전극과 상대전극으로 구성된 샌드위치 구조를 가지며 (Figure 2(a)), 전극내의 공간은 redox mediator를 포함하고 있는 전해질로 차 있음. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이, 빛이 흡수되면 염료가 여기되어 산화되면서 (S^+/S^*) 생성된 전자를 반도체 산화물 (TiO_2)의 전도대

에 제공하고 이 전자들은 외부의 회로를 통해 흐름. 동시에 산화되었던 염료는 전해질내의 전자 donor에 의해 환원되면서 (S^+/S) ground state로 돌아가게 되며, 이 반응에 전자를 제공했던 redox mediator (A/A^-)는 외부 회로를 통해 상대전극 백금(Pt)에 도착한 전자에 의해 환원되어 다시 재생됨. 염료감응 태양전지는 기존의 실리콘이나 화합물 반도체 태양전지에 비해 그 제작비용이 저렴하고 환경 친화적이며 유기 태양전지에 비해 효율이 높아 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으나, 효율 향상이나 안정성 확보 등의 해결해야 할 문제점이 있다.

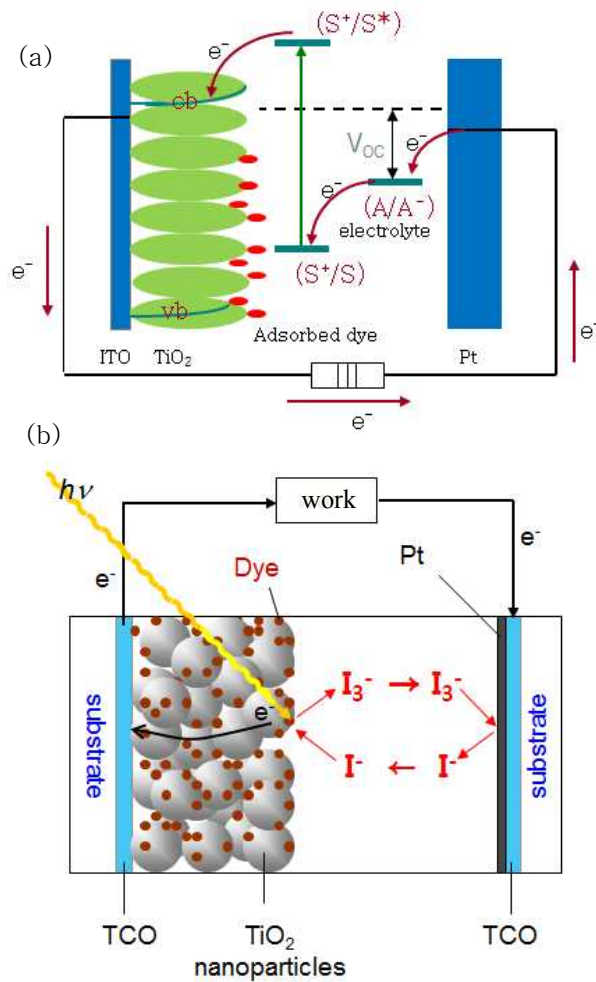


Figure 2. (a) 염료감응 태양전지의 구조와 (b) 구동 원리

고체 고분자 전해질의 현저히 낮은 이온전도도를 개선하기 위하여 여러 종류의 고분자 물질을 전해질로서의 적용하기 위한 연구가 상당히 진행되어 왔다. 고체 고분자 전해질은 세 가지 형태로 분류할 수 있다. 첫째, 순수 고분자 전해질은 Hydro-Quebec사에서 처음 시도한 것으로 높은 분자량의 Polyethers와 Plasticizing염, 때로는 여기에 약간의 액체 가소제를 혼합하여 제조한다. 이러한 종류의 고분자 전해질로는 polyether grafted polyether, polysiloxane, polyphosphazene 등이 있다. 둘째로 겔-고분자 전해질은 순수 고분자 전해질에 비하여 상온에서

의 높은 이온전도도와 약한 기계적 성질을 나타내는 것으로 많은 양의 액체 가소제와 혹은 용매를 고분자 매트릭스에 첨가하여 고분자 호스트 구조와 안정한 겔을 형성하도록 하는 것이다. 겔-고분자 전해질의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 가교 구조를 가지거나 경화에 의해 가교를 형성할 수 있는 물질 (acrylate 등)을 고분자와 결합시킨다. 이러한 고분자 전해질의 이온 전도는 액체상에 있는 이온종의 이동에 의하여 이루어진다. 이 경우 액체 전해질에서의 이온 전도와 같은 맥락이기 때문에 액체 전해질의 이온전도도에 준하는 높은 이온 전도성을 갖는다. 셋째로 하이브리드 고분자 전해질은 고분자 매트릭스를 submicron 이하로 다공성을 만들어 유기 용매 전해질을 이 작은 기공에 주입시켜 제조한다. 이 작은 기공에 들어간 유기 용매 전해질은 누액이 되지 않고 아주 안전한 전해질로 사용할 수 있다.

현재까지 태양전지용 고분자 전해질 관련 국내외 연구현황은 주로 poly (ethylene oxide) (PEO)를 기초로 하고 있으며, 기존의 PEO 소재를 이용해 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도를 얻기 위한 노력은 이미 한계에 도달한 상태이다. 이에 따라 PEO가 이온과의 착체형성을 잘 할 수 있도록 PEO의 결정성 저하 또는 이온 이동의 pseudo activation energy를 낮추려는 연구가 활발히 진행 중이다. 지금까지 보고된 대표적인 방법은 다양한 형태의 PEO 유도체의 제조, 가소제의 첨가 및 적절한 고분자와의 블렌딩(즉 interpolymer complex 형성) 등이 있고, 이와 같은 방법 중에서 새로운 PEO 유도체를 합성하여 결정성을 저하시키려는 시도가 가장 많이 이루어지고 있으며, 특히 다양한 공단량체 구조를 PEO 주쇄에 도입하든지 또는 PEO를 가교시켜 결정영역을 감소시키려는 연구가 활발히 진행 중이다. 이 중에서도 cross-linked PEO를 이용한 고분자 겔 제조 방법이 기계적 성질, 용제 저항도 및 이온 전도도 모두를 개선시킬 수 있는 효과적인 방법으로 인식되고 있다.

염료감응 태양전지 국외기술의 전반적인 동향은 다음과 같다. EPFL (스위스연방공대, 스위스)에서는 염료감응형 태양전지의 선도 그룹으로 Michael Gratzel 교수가 이끌고 있으며 1991년 나노 TiO_2 와 루테늄계 염료를 이용한 염료감응 태양전지를 최초 개발하였다 (*Nature* 1991, 353, 737). 현재 세계 최고 수준의 고효율 (변환효율 11 %) 염료감응 태양전지를 (*Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2002, 10, 355) 개발하였으며, 염료감응 산화물 전극과 유기 정공전도체 (OMeTAD)를 이용한 고체형 광전지 개발하였다. (*Nature* 1998, 395, 583). Solaronix (중소벤처기업, 스위스)는 Michael Gratzel 교수가 지원하고 있는 벤처기업으로 염료감응형 태양전지 연구용 소재 및 소자를 생산 판매하고 있다. NREL (미국국립재생에너지연구소, 미국)은 세계최고수준효율의 염료감응형 태양전지 기술을 보유하고 있으며, Arthur J. Frank 연구팀에서는 염료감응형 태양전지의 이론 및 실험에 의한 광전자 전달 동력학 연구와 Brian Gregg 연구팀에서는 전기변색-하이브리드 염료감응형 태양전지 및 유기 excitonic 태양전지 연구, Arthur J. Nozik 연구팀에서는 양자점 응용 염료감응형 태양전지에 대한 연구를 진행하고 있다. Konarka Tech. Inc. (중소벤처기업, 미국)은 플렉시블 염료감응 태양전지 양산화 계획을 발표하였으나 아직까지 뚜렷한 실적은 없다. Fraunhofer ISE 연구소(독일)는 Glassfrit형 염료감응형 태양전지를 개발하였다. ECN(네덜란드)는 염료감응형 태양전지 모듈을 개발하였다. Univ. Bath (영국)에서는 L.M. Peter 연구팀이 염료감응형 태양전지의 IMPS/IMVS를 이용한 광전자 전달 메카니즘 연구하고 있다. Uppsala Univ.(스웨덴)은 Anders Hagefeldt 연구팀에서 플렉시블 염료감응 태양전지 개발 연구하고 있다. AIST (일본과학기술총합연구소), 오사카대학, 동경과학대학은 세계최고수준의 염료감응형 태양전지 기술을 보유하고 있으며, Hironori Arakawa 연구팀에서 유기형 고효율 염료 합성 연구, Shozo Yanagida 연구팀에서 유기 고분자를 이용한 염료감응 태양전지용 홀전도체 및 전해질 개발 연구를 진행하고 있다.

Toyota Central R&D Center (도요타 중앙연구소)는 상용화 기술에 있어서 세계최고수준이며, 염료감응 태양전지 모듈 및 대형 어레이 개발하여 신뢰성 테스트 중이다. Hitachi-Maxell, Fujikura는 플렉시블 염료감응 태양전지 모듈 개발하였다. Sustainable Technology International (호주)에서는 최초로 염료감응형 태양전지의 실용화에 성공하였으며, 염료감응 태양전지 원도우 모듈 개발하였다 (~ 6 % 이상). Pennsylvania State University (미국)에서는 Grimes 연구팀에서는 anodization 방법을 통한 다양한 크기 및 다양한 길이의 타이타늄 산화물 나노 튜브를 성장시키는 연구를 진행중이며, 특히 유기물 용매를 사용해서 100 마이크로 이상의 길이를 지닌 타이타늄 산화물 층 형성을 성공하였다. 이를 염료 감응 태양 전지, 센서, 수소 저장, 광촉매 등 다양한 응용을 시도하기도 하였다. University of Erlangen-Nuremberg (독일)의 Patrik Schmuki 연구 그룹에서는 TiO_2 , WO_3 등의 나노 튜브, 다층막의 나노 튜브를 제조하고 이를 전기변색 소자 및 태양전지 등에 응용하였다.

장기적인 고성능의 염료감응 태양 전지의 개발은 다가오는 에너지 문제 해결할 것으로 예상할 수 있으며, 화석연료사용 감소에 따른 온실가스 방출 저감 등 환경오염 저감효과 기대 및 에너지 수입의존도 감소로 인한 국가 경쟁력 상승효과 기대된다. 태양 전지 분야의 기술은 선진국이 기술이전을 기피하기 때문에 이의 개발은 태양 전지의 제조기술의 국산화를 물론, 태양 전지 소재 기술의 개발에도 크게 기여할 것으로 예상되며, 세계적으로 환경적인 오염이 심한 서울 대도시와 같은 곳에는 하루 빨리 태양광을 이용한 대체 에너지원의 보급과 더불어서 깨끗한 도시를 만들 수 있는 계기 될 것으로 예상된다. 공정이 복잡하고 생산단가가 높은 기존 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 염료감응 태양전지 및 전기변색 소자 기술의 전문화·체계화 및 신 공정기술 개발을 통해 범세계적으로 확산되고 있는 친환경적 대체에너지 기술의 산업화를 위한 기반기술 확립에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.