

염료감응 태양전지

박남규

1. 서론

태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 전환하는 발전소로서 미래 신재생에너지원이다. 우리는 지금까지 석유를 주 에너지원으로 사용하고 있다. 석유가 주 에너지원이 된 이유는 값싸고 사용하기 편리하기 때문이라고 생각된다. 하지만 석유는 더 이상 값싼 에너지원이 될 수 없을 것이라는 전망이 나오고 있다. 배럴당 30불 정도의 원유가는 일년 사이에 70불 수준으로 상승하였으며, 앞으로 계속 오를 전망이다. 유가 상승의 원인 중의 하나로 석유의 매장량 한계를 들 수 있다. 석유는 10~20년 안에 지금의 생산량이 지속적으로 감소하여 향후 50년 이내에 고갈의 위기에 있다. 따라서 배럴당 200불 수준도 가까운 장래에 현실화 될 수 있다. 유가 상승의 문제와 함께 석유, 석탄과 같은 화석연료는 연소할 때 이산화탄소와 아황산가스 같은 대기오염 물질을 배출하여 환경을 오염시킬 수 있다. 특히 이산화탄소는 대기 중에 축적될 경우 온실효과에 의한 지구 온난화를 초래하여 평균 온도 상승, 해수면의 상승 등 자연 재앙을 야기하여 인류 미래에 심각한 문제를 일으킬 수 있다. 지구온난화의 주범인 이산화탄소 배출을 규제하기 위하여 1997년 12월 교토의정서를 채택하게 되었으며, 2005년 2월 16일 교토의정서가 정식으로 발효되어 이산화탄소 감축 프로그램이 작동하고 있다. 우리나라는 2013년부터 이산화탄소 규제 대상국에 포함된다. 식물의 광합성 작용은 이산화탄소를 자연적으로 제어할 수 있는 방법 중의 하나이지만, 현재 수준의 방대한 이산화탄소 배출량을 조절하기는 어렵다. 따라서 화석연료 사용을 줄여서 이산화탄소 배출량을 감소시켜야 하며, 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능한 에너지원(renewable energy sources)으로 대체하는 노력을 기울여야 한다.

노벨화학상 수상자인 미국 리스 대학의 Smalley 교수는 현재 우리가 사용하는 에너지의 대부분은 석유와 석탄 그리고 천연가스 등에 의존하고 있지만 2050년에는 에너지 소비의 절반 이상이 태양광, 풍력, 지열 등과 같은 신재생 에너지로 대체될 것이라고 예측하였다. 미래 인류가 해결해야 하는 첫 번째 과제인 에너지 문제를 심각하게 받아들이고 다가올 미래의 수십 테라와트 규모의 에너지를 공급할 수 있는 방법으로서 태양전지와 같은 효율적인 대체에너지 기술개발이 절실히 필요하다.

2. 태양전지의 종류와 작동원리

태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물 반도체와 같은 무기소재로 이루어진 태양전지, 유기물질을 포함하고 있는 유기 태양전지(유기 태양전지는 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell)와 유기분자 접합형(organic D-A) 태양전지 포함)로 나눌 수 있다.

2.1 무기 태양전지(Inorganic Solar Cells)

태양전지를 분류하는 방법은 다양하지만, 물질 관점에서 볼때 태양전지를 구성하는 소재가 무기소재로 구성된 태양전지를 편의상 무기 태양전지라고 하자. 태양전지 특성상 무기소재는 반도체 특성을 가져야 하며, 보통 pn 접합 무기 태양전지는 p-형 반도체와 n-형 반도체를 접합하여 제조된 것이다. n-형 반도체는 전자(electron) 전달체 역할을, p-형 반도체는 홀(hole) 전달체 역할을 한다. 태양전지를 구성하는 반도체의 띠간격 에너지(bandgap energy: 전도띠 에너지(E_{CB})와 원자가띠에너지(E_{VB}) 간의 에너지 차이) 보다 큰 에너지를 갖는 광자(photon)를 태양전지가 흡수하게 되면 전자(electron)-정공(hole) 쌍이 형성되고, 전자는 구축된 전기장(built-in electric field)에 의해 접합부를 거쳐 n-형 반도체 전극으로 이동하여 합선회로(short-circuit) 상에서 전류를 발생하게 된다. 전압은 개방회로(open-circuit) 상에서 두 반도체의 밴드에너지 차이에 의해 결정된다(그림 1).

2.2 유기 태양전지(Organic Solar Cells)

2.2.1 유기분자형(Organic D-A Type)



박남규
 1988 서울대학교 화학교육과(이학사)
 1992 서울대학교 화학과(이학석사)
 1995 서울대학교 화학과(이학박사)
 1997 프랑스 ICMCB-CNRS (응축상물리화학연구소), Post-Doc.
 1999 미국 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 연구원
 2005 한국전자통신연구원(ETRI) 책임연구원
 2005~ 현재 한국과학기술연구원(KIST) 재료연구부 책임연구원

Dye-Sensitized Solar Cell

한국과학기술연구원 재료연구부, 유기태양전지 전문연구단(Nam-Gyu Park, Organic Solar Cell R&D Group, Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology (KIST), 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail : npark@kist.re.kr

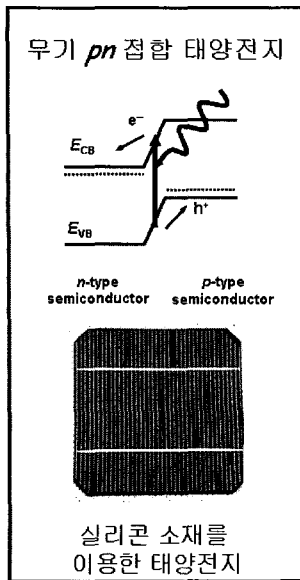


그림 1. 무기태양전지 구조 및 실리콘 태양전지 완제품.

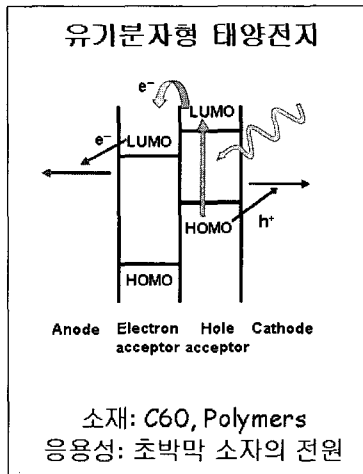


그림 2. 유기(고)분자 태양전지 구조.

1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작한 유기화합물 태양전지는 전자주개(electron donor, D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자받개(electron acceptor, A) 특성을 갖는 유기물질로 구성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 유기분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자와 홀이 형성되는데 이것을 exciton으로 불린다. Exciton은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 억셉터로, 홀은 도너로 이동하여 광전류 발생하게 된다. Exciton이 이동할 수 있는 거리는 10 nm 안팎으로 매우 짧기 때문에 광활성 유기(고)분자 물질을 두겹게 쌓을 수 없기 때문에 효율이 낮지만, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가하는 방법으로 효율을 향상시킬 수 있다. 그림 2는 유기(고)분자 태양전지 작동원리와 다양한 구조를 보여주고 있다.

최초의 유기분자형 태양전지는 1985년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이 개발한 태양전지로 copper phthalocyanine과 perylene 유도체 물질이 이중층으로 형성되어있고 AM 2 조건(75 mW/cm²)에서 0.95%의 효율을 보였다.¹ 최근 연구되고 있는 유기(고)분자

태양전지는 주로 벌크 이종접합(BHJ) 구조에 대한 물질 연구와 전자이동에 관한 것이다. BHJ 구조에서 주로 사용되는 물질의 조합은 고분자(D)-풀러렌(A)계, 고분자(D)-고분자(A)계 그리고 고분자(D)-나노무기물(A)계 등이다. 고분자(D)-풀러렌(A)계 태양전지는 전자주개 성질을 갖는 PPV 유도체 화합물에 대하여 주로 연구되고 있으며,²⁻⁴ MDMO-PPV를 전자주개로 한 시스템은 AM 1.5 측정조건 (100 mW/cm²)에서 2.5%의 에너지 변환효율을 보였다.⁴ 고분자(D)-고분자(A) 구조에서는 CN-PPV를 전자받개 (A)로 사용하고, 전자주개는 MEH-PPV⁵ 또는 polythiophene 유도체인 POPT를⁶ 이용한 태양전지 연구가 보고된 바 있다. 고분자-고분자 BHJ에서 활성층을 요철 구조로 제작하여 전하의 분리를 효율적으로 제어할 경우 에너지변환 효율이 2.7%로 향상되는 것이 관찰되었다.⁷ 최근 단위 셀에서 가장 높은 에너지 변환 효율은 Forrest 그룹에서 풀러렌 기반의 유기분자 태양전지에서 5%를 기록하였다.⁸

2.2.2 염료감응형(Dye-Sensitized Type)

반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지가 최근 소개되었다. 1991년 스위스 Grätzel 그룹에서 보고한 염료감응 나노입자 산화물 광전기화학 태양전지는⁹ 에너지 변환 효율이 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 제조단가로 인하여 연구계 및 산업계의 비상한 관심을 모으고 있다.

그림 3은 염료감응 태양전지의 작동 원리 및 셀 구조를 보여주고 있다. 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성 된다.¹⁰

빛 에너지를 흡수한 루테늄계 염료는 바닥상태(ground state)에서 들뜬상태(excited state)로 전이($d \rightarrow \pi^*$ transition)한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어진다: 열화 되지 않은 단일항 들뜬상태(nonthermalized singlet excited state, S')로 부터 반도체 전도띠로 전자주입 되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태(triplet excited state, T)로 이동된 열화전자(ther-

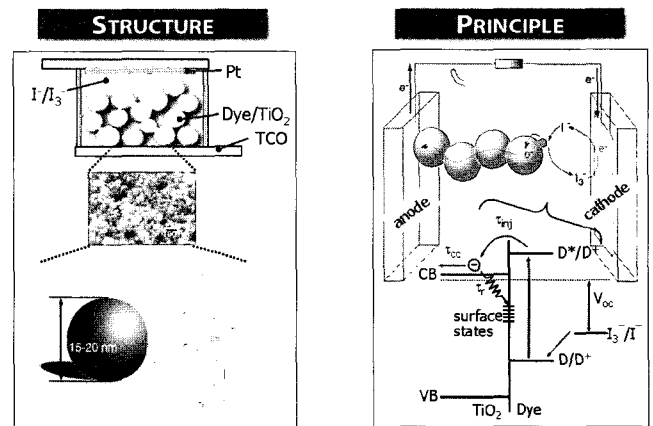


그림 3. 염료감응 태양전지 구조(왼쪽) 및 작동원리(오른쪽).

malized electron)가 주입되는 과정.¹¹ 이때 전자주입(τ_{inj})은 펨토 초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다.¹² 반면 전자가 표면상태(surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합(recombination 또는 back reaction) 속도(τ_r)는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.¹³

염료감응 태양전지는 반도체 접합형과 달리 고체/액체 접합의 광전기화학형이며 특히 산화-환원 전해질을 포함하기 때문에 이상적인 반도체 접합형 다이오드에 의한 식과는 다소 상이하게 표현된다. 즉 관측되는 광전류 I_{ph} 는 염료로부터 injection 되는 전류 I_{inj} 에서 표면의 재결합(surface recombination)에 의해 상실되는 전류 I_r 간의 차이, $I_{ph} = I_{inj} - I_r$ 에 의해 결정되며, open-circuit 전압은 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.¹⁴

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{inj}}{n_{so} k_{ET} [OX]}\right) \quad (1)$$

여기서 n_{so} 는 TiO_2 표면에 있는 전자의 농도, k_{ET} 는 TiO_2 에 주입된 전자가 전해질의 산화 종(oxidant 또는 I_3^-)과 결합하는 속도 상수 식 (2)이다.



산화 종인 I_3^- 가 재결합에 의해 I^- 로 환원되는 속도가 느릴 경우 전압의 감소를 막을 수 있는데, 재결합 과정은 주로 전도띠 아래에 분포하는 표면상태를 경유하여 발생하게 된다. 따라서 나노 입자 표면의 surface state를 제어하는 기술은 에너지변환 효율과 밀접한 관계가 있다.

3. 염료감응 태양전지를 구성하는 재료

3.1 나노결정 반도체 산화물 소재

염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 띠틈 에너지가 큰 반도체 나노결정(직경 약 20 nm) 산화물을 주로 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기(size), 형상(morphology), 결정성(crystallinity) 그리고 표면상태(surface state)를 조절하는 기술은 염료감응 태양전지에서 중요한 연구 테마 중의 하나가 될 수 있다.

염료감응형 태양전지용 나노 반도체 산화물을 선택할 때 가장 먼저 고려해야 할 부분은 전도띠 에너지 값이다. 반도체의 전도띠 에너지는 염료의 LUMO 보다 낮아야 한다. 현재 가장 많이 사용되는 산화물은 TiO_2 로서 루타일계 염료(상업적인 이름으로 N3, N719

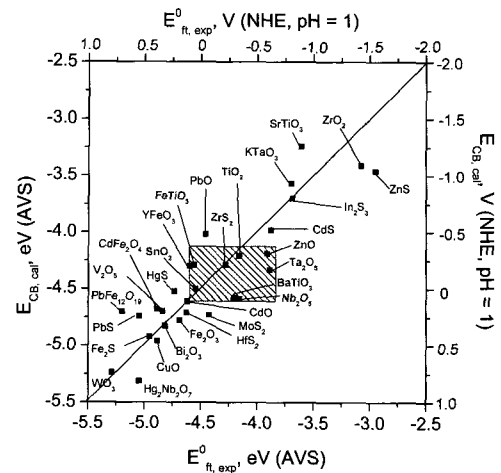


그림 4. 이론적으로 구한 산화물의 전도띠 에너지(E_{CB}) 및 실험적으로 얻은 flat band potential(E_{fb}). (빛깔 친 부분은 염료감응 태양전지용 전극으로 사용 가능한 물질의 전도띠 에너지 영역).

가 가장 많이 사용됨)의 LUMO 에너지 보다 약 0.2 eV 낮은 곳에 TiO_2 전도띠 에너지가 위치하고 있다. 따라서 염료감응 태양전지 전극용 산화물을 선택할 경우 산화물의 전도띠 에너지 값을 우선적으로 고려하여야 한다. 그림 4에 각종 산화물의 이론 및 실험적 전도띠 에너지를 도시하였으며, 염료감응 태양전지용 전극으로 사용 가능한 산화물의 종류 및 전도띠 에너지도 함께 나타내었다.

지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 등이다. 이들 물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO_2 로 알려져 있다. TiO_2 는 세 가지 상(phase)이 알려져 있는데 저온에서 안정한 아나타제(anatase) 상, 고온에서 안정한 루타일(rutile) 상 그리고 브루카이트(brookite) 상이 존재한다. 수십 나노 크기를 갖는 아나타제 TiO_2 는 수열합성법으로 제조 가능하며, 저온에서도 안정한 루타일 TiO_2 는 상온 근처에서 가수분해법에 의해 제조할 수 있다. 그림 5는 전형적인 나노결정 아나타제 TiO_2 필름과 루타일 TiO_2 필름의 주사현미경(SEM) 사진을 보여주고 있다.¹⁵ 표면 및 단면 사진을 보면 아나타제 TiO_2 필름은 20 nm 직경을 갖는 구형의 입자가 매우 조밀하게 채워져 있는 반면 루타일 TiO_2 필름은 직경 20 nm, 길이 약 80 nm의 나노 막대형 모양의 입자가 다소 엉성하게 채워져 있다. 두 필름의 광전류-전압 특성을 보면 아나타제 TiO_2 필름이 루타일 필름보다 광전류가 더 많이 생성되는데 이는 구형의 아나타제 필름이 루타일에 비해 비표면적이 더 크기 때문에 염료분자가 단위부피당 더 많이 흡착된 결과이다.

전자의 확산속도는 입자크기 및 필름의 포폴로지에 영향을 받는데, 필름의 공극률(porosity)을 임의로 조절하여 전자확산 계수를 조사한 결과 공극률이 낮을수록, 즉 나노입자가 조밀하게 채워질 경우 전자의 확산계수가 증가하게 되고(확산계수의 증가는 전자의 전달이 빠름을 의미함), 공극률이 클수록 확산계수 값이 감소하게 된다는 것이 실험적으로 증명되었다. 이러한 실험으로부터 확산계수(D)는 필름의 porosity(P)와 $D \propto [P - 0.76]^{0.82}$ 의 상관관계가 있음을 유도하였다.¹⁶

TiO_2 다음으로 많이 연구되고 있는 물질이 SnO_2 , ZnO 등이다. SnO_2 를 사용할 경우 전압이 낮게 되는데, 이러한 문제는 표면을 ZnO 와 같은 박막으로 처리하면 해결될 수 있다.¹⁷ ZnO 의 경우 아나타제

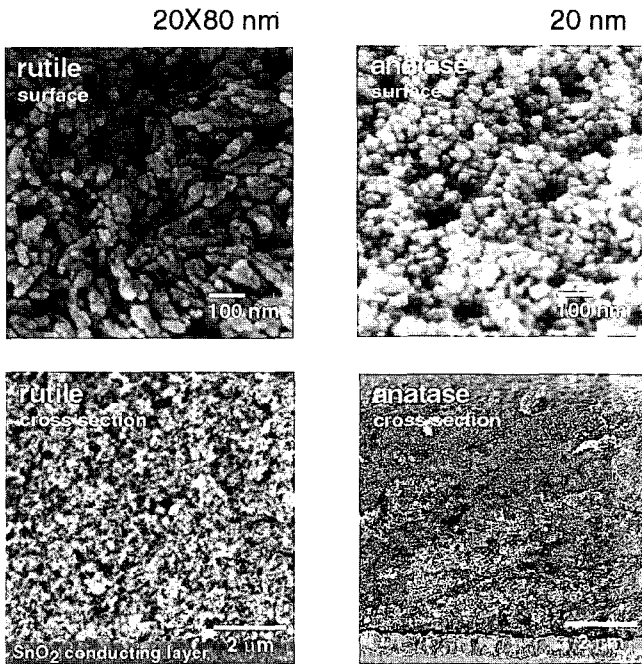


그림 5. 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile) TiO₂ 필름의 표면 및 단면 SEM 사진.

TiO₂와 매우 유사한 전도띠 에너지, 밴드갭 에너지를 가지고 있다. 하지만, 이런 유사한 특성에도 불구하고 염료감응형 전극소재로 사용할 경우 에너지변환 효율은 매우 낮다. 염료는 카르복실산을 기능기로 가지고 있고 산화물의 OH 기와 결합할 때 H⁺ 이온이 방출되게 된다. ZnO는 산성에 쉽게 용해되는 성질을 가지고 있기 때문에 염료를 흡착하는 동안에 Zn²⁺-dye aggregate가 형성되어 광전변환 기능을 상실하기 때문에 변환효율이 매우 낮다. 이러한 경우도 ZnO 표면을 적절히 처리하여 core-shell 구조로 변형하면 광전변환 특성이 향상되는 것이 최근 보고되었다.¹⁸

3.2 광감응 염료

염료감응 태양전지에 사용되는 염료는 루테늄계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점 무기화합물이 알려져 있다. 염료감응 태양전지용 염료가 갖추어야 할 조건은 첫째 가시광선 전영역의 빛을 흡수할 수 있어야 하며, 둘째 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루고 있어야 하며, 셋째 열 및 광학적 안정성을 지니고 있어야 한다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테늄계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다. 루테늄계 염료는 중심금속 루테늄 주위에 피리딘계 리간드와 SCN 리간드가 배위되어 있다. 피리딘 고리가 2~4개로 증가하면 MLCT(금속에서 리간드로 전하이동)에 해당하는 피크가 장파장으로 이동하고 흡광계수는 감소한다.

이들 루테늄계 염료 중에서 대표적인 것으로 bipyridine 리간드를 가지는 붉은색을 띠는 N3(N3 염료는 수소가 4개 있으며, 이중 2개가 terabutyl ammonium(TBA) 이온으로 치환된 것을 N719로 명명함)와 terpyridine 리간드를 갖는 검은색의 N749 염료가 있다.

루테늄과 같은 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료에 대한 합성 및 광전변환 특성에 관한 연구를 하고 있으며, 쿠마린계 물질의 유도체를 합성하고 염료감응 태양전지용 염료로 응용한 결

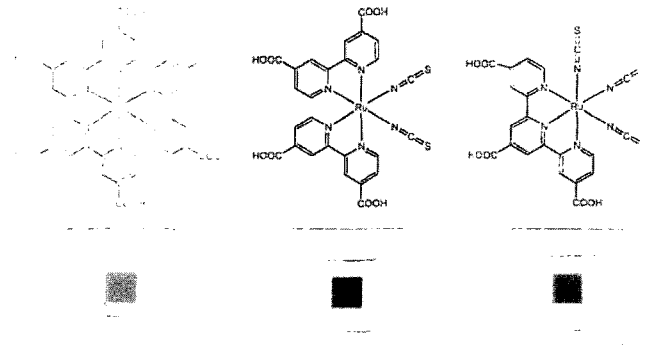


그림 6. 염료의 리간드 구조에 따른 염료색상의 변화.

과 NKX-2311로 명명된 염료는 약 5.2%의 에너지변환 효율을 보여주고 있으며, 최근에는 인돌계 유기물질을 염료로 사용하여 에너지변환 효율 8%를 달성하였다.¹⁹ 하지만 순수 유기물의 경우 빛과 열에 불안정한 것이 문제가 된다. 따라서 빛과 열 안정성이 확보될 경우 가격 측면에서 경쟁력이 우수한 소재가 될 수 있다.

3.3 전해질 및 홀 전도체

염료감응 태양전지용 전해질은 I⁻/I₃⁻와 같이 산화-환원 중으로 구성되어 있으며, I⁻ 이온의 source로는 LiI, NaI, 알칼리암모늄 요오드 또는 이미다졸리움 요오드 등이 사용되며, I₃⁻ 이온은 I₂를 용매에 녹여 생성시킨다. 전해질의 매질은 acetonitrile과 같은 액체 또는 PVdF와 같은 고분자가 사용될 수 있다. I⁻는 염료분자에 전자를 제공하는 역할을 하고 산화된 I₃⁻는 대전극에 도달한 전자를 받아 다시 I⁻로 환원된다. 액체형의 경우 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지 변환 효율이 가능하지만, 전극 간의 접합이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원 종의 움직임이 둔화되어 에너지 변환 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 고분자 전해질을 사용할 경우에는 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 전달될 수 있도록 설계하는 것이 필요하다. 고분자 전해질용 소재로는 polyacrylonitrile(PAN)계, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF)계, 아크릴-이온성 액체 조합, pyridine계, poly(ethyleneoxide)(PEO) 등이 연구되었다.

나노입자 산화물을 고분자와 혼합한 나노 컴포지트형 전해질이 M. Grätzel 그룹에서 개발되었는데, 15 nm 크기를 갖는 fumed 실리카 입자를 이미다졸계 이온성 액체와 혼합한 유기 복합 겔형 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 AM 1.5 (100 mW/cm²) 조건에서 7%의 높은 변환 효율을 보여주고 있다.²⁰ 나노컴포지트형 고분자 전해질로서 1 태양조건에서 4.5% 변화효율을 갖는 완전 고체형의 고효율 전해질이 개발되었다.²¹

염료감응 태양전지를 고체화하는 또 한가지 기술은 홀 전도체를 이용하는 방법이다. 홀 전도체를 사용할 경우에는 전해질을 사용하지 않기 때문에 고체화가 더욱 용이하게 된다. 홀 전도체로는 CuI, CuSCN과 같은 무기소재, polypyrrole과 같은 유기 소재가 가능하다. 홀 전도체를 염료감응 태양전지에 적용할 경우 높은 홀 전도도가 구현될 수 있도록 홀 전도층 필름 구조를 설계 및 제작해야 한다. 홀 전도성 물질이 염료분자가 흡착된 TiO₂ 필름의 나노 동공에 채워 넣는 방법은 습식 또는 전기화학 법으로 가능하다. 그러나 나

노 동공 속에 우수한 홀 전도 특성을 갖는 무기소재 필름을 형성하기는 쉽지 않다. 1998년 M. Grätzel 그룹에서 이러한 문제를 해결하기 위하여 비정질의 spiro 유도체인 OMeTAD 홀 전도체를 이용한 고체 염료감응 태양전지가 개발되었다.²² TiO₂/dye/OMeTAD 형 고체 염료감응 태양전지는 IPCE 측정결과 520 nm 가시광 파장에서 33%의 광전변환 양자효율을 보였다. 무기 홀 전도체 CuI를 나노 동공에 채워 넣기 위한 효과적인 방법 중의 하나로 이온성 액체를 이용하는 방법이 보고되었다.²³ CuI를 순수한 유기용매에 녹인 용액을 사용할 경우는 매우 낮은 광전변환 특성을 보이는 반면, 이온성 액체를 CuI 용액에 첨가한 용액을 사용하여 홀 전도성 필름을 만들 경우, 전류 및 전압이 급격히 향상됨을 알 수 있다. SEM 분석 결과 이온성 액체는 CuI의 결정성장을 억제하여 나노 동공에 효과적으로 채워지도록 도와주는 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

3.4. 광전자 전달

염료감응 태양전지에서 많이 연구되고 있는 분야 중의 하나가 광전자 전달에 관한 연구이다. 염료분자에 의한 생성된 광전자는 나노 입자 반도체로 주입되고, 반도체 계면을 통하여 확산되고 전도성 전극으로 수집된다. 전도성 전극으로 전자가 이동할 때 표면상태에 전자가 잡혀 전해질로 흘러가는 재결합 과정에 의한 전자의 손실도 예상된다. 속도론적인 측면에서 보면 그림 7에서와 같이 광전자의 반도체 전도띠로 주입되는 속도상수 τ_{inj} 전도띠 아래 분포하는 표면상태에 전자가 붙잡히는(trap) τ_t , 트랩된 전자가 다시 전도띠로 환승하는(detrap) τ_{dt} , 반도체 네트워크를 통하여 전도성기판(TCO)에 수집(charge collection)되는 τ_{cc} , 그리고 광전자가 전자받개 성질을 갖는 전해질의 이온종 또는 산화된 염료와 재결합(recombination) 하는 τ_r 속도상수 등이 관여하고 있다.²⁴

염료로부터 발생한 광전자가 반도체로 주입되는 과정은 femto에서 pico 초로 매우 빠르다. 광전자가 TCO에 수집되는 과정은, 반도체에 주입된 전자가 아무런 방해받지 않고 나노입자 네트워크를 통하여 전달되기 보다는 수많은 표면상태에 트랩되거나 또는 열적으로 전도띠로 다시 방출되는 detrap 과정을 경험하게 된다.

전하수집 속도상수 τ_{cc} 는 IMVS(intensity modulated photo-voltage spectroscopy), IMPS(intensity modulated photocurrent spectroscopy), EIS (electrical impedance spectroscopy) 와 같

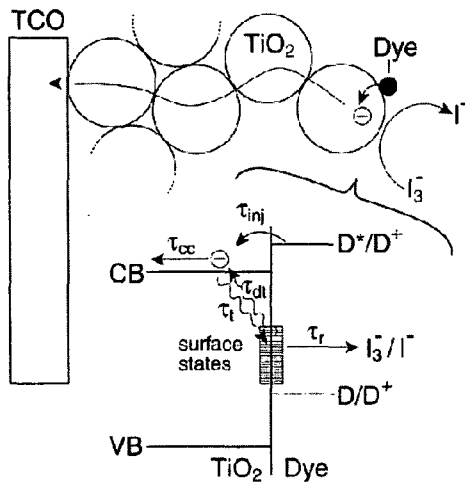


그림 7. 염료감응 태양전지에서 가능한 광전자의 경로들.

은 단색광 레이저를 이용한 분광학적인 방법으로 구할 수 있다. 전하수집 효율(η_{cc})은 식 (3)에서와 같이 short-circuit 조건에서 IMPS에서 구한 전자전달 속도상수(τ_{IMPS})와 open-circuit 조건에서 IMVS 또는 바이어스 전압 조건에서 EIS에 의해 구한 재결합 속도상수(τ_r)로부터 구할 수 있다.

$$\frac{\tau_r}{\tau_{IMPS}} = (1 - \eta_{cc})^{-1} \quad (3)$$

여기서 식 (3)은 $\tau_{cc}/(\tau_r + \tau_{cc}) = 1 - \eta_{cc}$ 와 $\tau_{IMPS}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{cc}^{-1}$ 에 기초하여 유도한 것이다. 특히 바이어스 전압에 따른 전하수집 효율을 조사한 결과 염료감응 태양전지는 이상적인 다이오드에서 벗어난(nonideal photodiode) 거동을 보인다는 것도 알게 되었다.

전자의 확산계수는 IMPS로 구한 시간 상수와 필름의 두께를 이용하여 구할 수 있으며, 펄스 레이저를 이용하여 transient photocurrent로부터 구하기도 한다.²⁵ Transient photocurrent 실험에 의하며, 전해질이 채워진 나노 동공 구조의 TiO₂ 필름에서 전자 확산 거동은 마치 반대 전하로 가득찬 바다에 전자가 주입되어 확산되는 전자-정공 양쪽성 확산(ambipolar diffusion)으로 설명될 수 있다. 이러한 조건에서 주입된 전자는 실리콘 pn 접합 태양전지에서와 같이 소수 캐리어로 정의될 수 있다. 전자-정공 양쪽성 확산식은 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$D_{amb} = \frac{(n+p)}{(n/D_p) + (p/D_n)} \quad (4)$$

식 (5)에서 n 과 D_n 은 전자밀도와 전자확산계수, p 와 D_p 는 정공 밀도와 정공확산계수 이다. 만약 정공밀도가 전자밀도보다 훨씬 많을 경우 식 (4)는 단순히 $D_{amb} = D_n$ 로 표현된다. 즉 염료감응 태양전지에서 전자-정공 양쪽성 확산은 주로 TiO₂ 매트릭스 내의 전자의 확산에 의해 주도되고 있음을 시사한다.

4. 결론

염료감응 태양전지의 상용화 추진은 유럽은 INAP, Fraunhofer 연구소, Solaronix, ECN 등에서, 호주는 Dyesol(구 STI)이 주도하고 있으며, 미국은 Konarka, Dupont, GE 등에서 진행 중이다. 이중 Dyesol은 연간 0.5 MW 규모의 라인을 갖추고 호주정부 지원 아래 시범설치 단지를 조성하고 있으며, 미국의 Konarka는 플라스틱 모듈을 검토하고 있다. 아시아 지역에서는 최근 중국 과학원도 염료감응 태양전지 기술개발에 참여하고 있다. 일본에서는 색소증감형 태양전지라는 명칭으로 염료감응형 태양전지의 상용화 기술개발이 활발하게 추진되고 있으며, 2010년 이내에 염료감응 태양전지의 실용화가 이루어질 전망이다.

국내의 경우 아직 상용화를 목표로 개발하는 기업은 없으나, 대기업에서 연구개발에 높은 관심을 보이고 있으며, 일부 기업에서는 탐색 연구를 통한 산업화를 모색하고 있다. 국가 출연연구 기관의 경우 KIST(한국과학기술연구원), ETRI(한국전자통신연구원), KRICT(한국화학연구원), KERI(한국전기연구원) 등에서도 활발한 연구개



그림 8. KIST 제작 투명 컬러 염료감응 태양전지 원도우.

발을 수행하고 있다. 정기적인 유기태양전지 연구회 모임을 통하여 연구의 활성화가 촉진되고 있으며, 대학, 연구소, 기업 등 전문연구 인력 인프라가 확산되고 있다. 염료감응 태양전지는 기존 실리콘 태양전지에 비하여 가격이 저렴하기 때문에 가격 경쟁력이 우수하며, 그림 8에서와 같이 투명하면서 다양한 색상 구현이 가능하기 때문에 다양한 응용성이 기대되는 기술이다.

참고문헌

1. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1985).
2. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
3. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
4. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
5. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
6. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
7. F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, *Nature Materials*, **4**, 37 (2005).
8. Forrest *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 66 (2005).
9. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
10. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
11. (a) G. Benkö, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 489 (2002). (b) J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3110 (1999).
12. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20056 (1996).
13. A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **9**, 425 (2001).
14. (a) A. Kumar, P. G. Santangelo, and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **96**, 834 (1992). (b) S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
15. N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8989 (2000).
16. K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7759 (2003).
17. (a) N.-G. Park *et al.*, *Langmuir*, **20**, 4246 (2004). (b) A. Kay and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **14**, 2930 (2002). (c) N.-G. Park, M. G. Kang, K. S. Ryu, K. M. Kim, and S. H. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **161**, 105 (2004).
18. Y.-J. Shin *et al.*, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 1929 (2005).
19. T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12218 (2004).
20. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1166 (2003).
21. J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, and Y. S. Kang, *Chem. Comm.*, 1662 (2004).
22. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).
23. Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, and M. Uragami, *Langmuir*, **19**, 3572 (2003).
24. J. van de Lagemaat, N.-G. Park, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2044 (2000).
25. N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3930 (2000).