

나노구조 소재를 이용한 태양 전지 동향 II

박막을 이용한 태양전지 개발은 많은 진전이 있었으며 실용화를 위해서 많은 연구가 계속되고 있다. 반면에 나노구조 소재를 이용한 태양전지 연구는 기초 연구단계로서 광-전기 변환효율이 매우 떨어진다. 하지만 진공용기에서 고온 증착을 하는 기존 태양전지에 비해서 적은 비용과 적은 에너지를 소모한다. 전세계에서 연간 사용되는 에너지는 20 TW (20×10^{12} watt)로 추산된다. [1] 소비되는 모든 에너지를 10% 효율의 태양전지로 대체하려 한다면 대략 남한면적의 4배 이상의 면적이 필요하다. 진공 및 CVD를 기반으로 하는 기존 태양전지 생산 기술로는 석유고 같이 예상되는 수십 년 내에 이러한 면적을 대체하기가 어려울 것으로 예측하고 있다. [2] 이러한 점을 감안할 때 태양전지의 효율 뿐만 아니라 생산성 까지 고려한 새로운 개념의 태양전지 개발이 필요하다. Sol-gel법을 이용한 TiO_2 전극형성 및 다양한 유기물 dye 흡착을 통해서 형성되는 nanocrystalline TiO_2 dye-sensitized solar cell (DSSC)은 최고 10%변환효율을 나타낸다. 태양전지 생산방법 이나 효율을 고려할 때 DSSC는 향후 실용화를 위한 유망한 대안이라고 생각된다. 이번 연재에서는 이러한 특성을 지닌 DSSC의 원리, 구조 및 최근 연구 방향 등을 소개하고자 한다.

1. DSSC 구조 및 특성

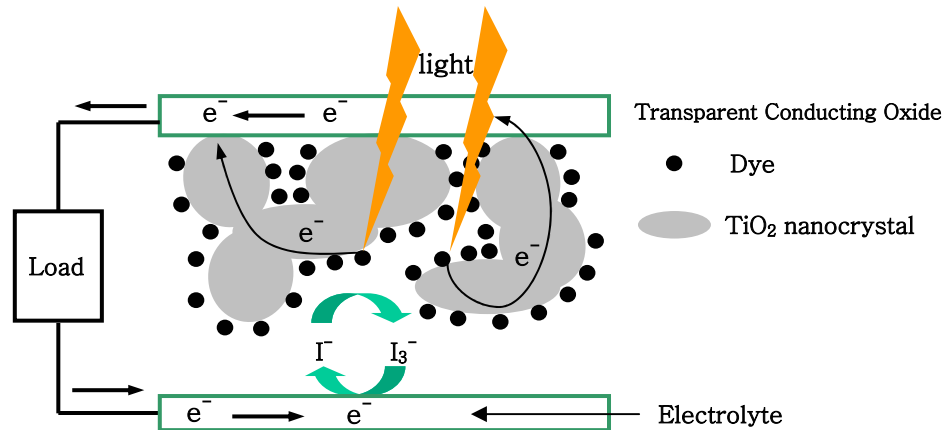


그림1 Nanocrystalline TiO_2 dye-sensitized solar cell의 구조 [3]

그림1에서 표시한 바와 같이 투명한 상부전극을 통과한 빛은 dye에 흡수된다. 빛에 의해 여기된 dye는 전자를 방출하고 cation이 된다. 방출된 전자는 TiO_2 nanocrystal network을 따라서 상부전극으로 이동하여서 외부로 전류를 공급하게 된다. 한편 cation으로 바뀐 dye는 I^- 와 반응해서 환원되어 I_3^- 가 생성된다. 태양전

지 외부에서 에너지를 전달한 전자는 counter 전극에 도착해서 I_3^- 를 다시 환원시켜서 I^- 를 생성한다. 다음은 DSSC 구성요소에 대한 자세한 설명이다.

- *Transparent Conducting Oxide*

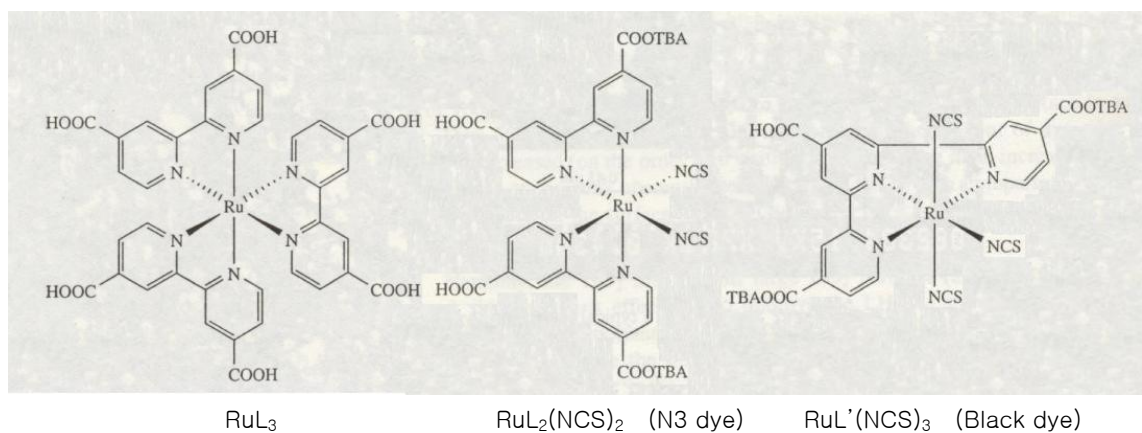
DSSC 최상부는 transparent conducting oxide (TCO)가 coating된 glass로 이루어져 있다. 높은 효율을 얻기 위해서는 낮은 면저항과 높은 투과도를 가져야 하며 일반적으로 TiO_2 전극의 sintering 처리 온도인 $500^\circ C$ 까지 안정해야 한다. Indium-tin oxide (ITO)가 대표적인 TCO라 할 수 있다.

- TiO_2 전극

TCO 하부에는 nanocrystalline 구조의 TiO_2 전극이 있다. TiO_2 전극의 장점은 화학적 안정성과 넓은 표면적이다. 일반적으로 Si, GaAs, InP, CdS 등의 반도체 물질을 용액상 태양광에 장시간 노출시키면 photocorrosion에 의해서 분해된다. 하지만 TiO_2 와 같은 금속산화물 반도체는 이러한 조건에서 안정성이 뛰어나다. 이러한 안정성으로 인해서 TiO_2 외에도 SnO_2 , ZnO 등과 같은 많은 금속산화물이 태양 전지의 전극으로 사용된다. TiO_2 전극은 TiO_2 colloid 용액을 TCO 표면에 coating한 후 $500^\circ C$ 부근에서 가열해서 얻게 된다. 열처리 과정을 통해서 10 ~ 30 nm 크기의 TiO_2 입자가 형성되며 nanoporous 구조가 얻어진다. 이러한 nanoporous 구조는 두께 10 μm , 면적 1 cm^2 인 TiO_2 박막의 경우 실제 표면적을 1000 cm^2 까지 증가시킬 수 있으므로 단결정과 같이 표면적이 작은 전극에 비해서 많은 양의 photosensitizing dye를 흡착시킬 수 있다.

- *Photosensitizing Dye*

태양광의 대부분을 차지하는 가시광 (400 ~ 800 nm)에 대한 흡수능력이 뛰어난 photosensitizing dye는 대부분은 Ru complex들이다. 그림2와 같은 분자 구조를 가지며 가시광 흡수는 중심금속인 Ru에서 ligand로의 전하 전이에 의한 것으로 알려져 있다.



TBA: tetrabutylammonium cation, $((C_4H_9)_4N^+)$

그림2 Ru complex photosensitizer들의 분자구조 [3]

- Redox Electrolyte

DSSC에 사용되는 electrolyte는 I^-/I_3^- redox ion으로 구성되어 있으며 TiO_2 전극과 counter 전극 사이에서 전자를 전달하는 역할을 한다. 실제 구성은 LiI, NaI, KI 등이 I_2 와 함께 acetonitrile 등과 같은 nonprotonic solvent에 녹아있는 용액이다. 태양전지의 성능은 counter cation (Li^+ , Na^+ , K^+)에 영향을 받는데 이는 counter cation의 확산속도, TiO_2 표면 흡착 능력 때문인 것으로 알려져 있다.

- Counter 전극

(Dye cation)-(I^- anion)간의 환원-산화 반응에 의해서 형성된 I_3^- 는 counter 전극에서 다시 I^- 로 환원된다. 따라서 counter 전극은 활성이 뛰어나야 한다. 이를 위해서 Pt가 coating 된 TCO이나 carbon 전극을 사용한다.

2. DSSC 개선 방법

본 절에서는 기존 DSSC의 문제점을 개선할 수 있는 방법들을 각 요소 별로 정리해서 소개하고자 한다.

- TiO_2 전극 개선

Nanocrystalline 구조의 TiO_2 전극에서 N_2 , 혹은 Ar 흡착에 의해서 측정된 표면적은 매우 넓다. 하지만 pore의 크기가 일정하지 않으며 photosensitizing dye를 흡착할 수 없는 수 Å 이하의 micropore의 비중이 상당 부분을 차지한다. TiO_2 전극 내부의 pore 크기를 mesopore 영역 (1 ~ 10 nm)에서 일정하게 조절할 수 있다면 보다 효율적인 photosensitizing dye 흡착이 가능할 것으로 판단된다. 최근 self-assembly법에 의한 mesoporous TiO_2 박막 형성 연구가 진행되면서 pore 크기가 2 nm 이상이며 일정한 규칙으로 배열된 TiO_2 박막이 보고되기도 하였다. [4-6] 하지만 아직까지 photosensitizing dye를 흡착한 결과에 대한 보고는 없었으며 전도성 고분자인 poly(3-hexyl thiophene)을 mesoporous TiO_2 박막 내부에 넣어서 태양전지에 응용하고자 하는 시도가 있었다. [7] 하지만 고분자가 pore 내부로 충분히 들어가지 않아서 우수한 태양전지의 특성을 나타내지는 못했다.

TiO_2 전극 표면에서는 dye에서 방출된 전자를 collecting 전극으로 이동시키는 역할을 해야 하지만 일부 전자를 dye로 되돌려 주거나 dye를 산화시키는데 사용되기도 한다. 이를 방지하기 위해서 그림3에서와 같이 TiO_2 보다 energy barrier가 큰 N_2O_5 , $SrTiO_2$ 를 TiO_2 표면에 coating 하여서 DSSC의 효율을 기존 향상시켰다. ($SrTiO_2$, 3.81 → 4.39 %) [8,9]

한편 TiO_2 전극 대신에 band gap이 큰 SnO_2 , ZnO , In_2O_3 로 이루어진 전극을 사용하기도 하였다. 하지만 표1과 같이 효율이 기존 TiO_2 를 사용한 것에 비해

서 큰 향상을 보이지는 못하고 있다. [10]

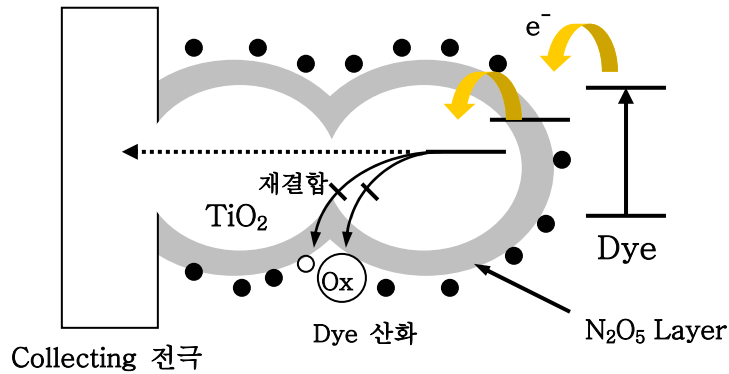


그림3 N₂O₅/TiO₂ core-shell 전극의 개념도

표1 Dye-sensitized oxide semiconductor 태양전지의 특성 비교 [10]

전극	Dye	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	측정 조건
ZnO	N3	2.0	-	-	-	56 mW/cm ²
ZnO	Mercurochrome	2.5	7.4	0.52	0.64	AM1.5, 0.09 cm ²
SnO ₂	Mercurochrome	0.65	2.0	0.58	0.56	AM1.5, 0.25 cm ²
In ₂ O ₃	Mercurochrome	0.38	5.4	0.24	0.29	AM1.5, 0.25 cm ²
Nb ₂ O ₅	N3	2.6	0.29	0.61	0.58	520 nm (4mW/cm ²), 1 cm ²
Nb ₂ O ₅	N3	1.2	3.3	0.67	0.54	Xe lamp (100mW/cm ²)
SrTiO ₃	N3	1.8	3	0.789	0.70	AM1.5, (1 sun)
SnO ₂ /ZnO	N3	8	22.8	0.67	0.5	90 mW/cm ²
Nn ₂ O ₅ /TiO ₂	N3	-	11.4	0.732	0.564	Xe lamp
TiO ₂ /ZnO	N3	9.8	21.3	0.71	0.52	Xe lamp (81 mW/cm ²)
Nn ₂ O ₅ /TiO ₂	N3	2.0	7.1	0.68	0.42	Xe lamp (100 mW/cm ²)
NiO (<i>p</i> -type)	N3	-	0.2	0.08	-	68 mW/cm ²
Nn ₂ O ₅ /TiO ₂	N3	4.9	13.8	0.61	0.59	AM1.5 (100mW/cm ²)

이와는 반대로 TiO₂보다 band gap이 작은 mesoporous CeO₂를 사용하려는 시도가 있었다. CeO₂를 전자를 전달하고 dye를 흡수하는 substrate의 역할 뿐만 아니라 photosensitizer로 동시에 사용하고자 하는 시도이다. Nano입자상태의 CeO₂는 bulk 상태 보다 band gap이 감소하여서 doped CeO₂ 자체로 가시광을 흡수할 수 있다. 1.5 AM 상태에서 0.9%의 광-전기 변환효율을 나타냈다. [11] 아직 효율은 낮지만 적절한 photosensitizing dye와 결합한다면 보다 높은 효율을 나타낼 수 있을 것이라 예상된다.

- Photosensitizing Dye

DSSC 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 태양광을 효과적인 흡수할 수 있는 photosensitizer가 필요하다. 최근에는 한가지 dye만을 이용하는 것 보다는 흡수 대역이 다른 두 가지 이상의 dye를 이용하여서 효율을 향상시키려는 시도가 있었다. 두 가지 이상의 dye를 사용할 경우 각각의 dye를 분리하기 위해서 CuSCN 과 같은 electrolyte를[12] 사용하였다. 주어진 조건에서 한 개의 dye를 사용하는 것 보다 두 개의 dye를 사용하는 것이 효율을 높이지만 1.67% 수준으로 매우 낮았다. 그림4와 같이 Al₂O₃를[13] 사용하여 dye는 분리한 경우는 electrolyte로 분리한 경우와 달리 전자는 TiO₂ 전극으로 직접 전달되지만 hole은 다른 dye로 전달되는 것을 확인하였다. 하지만 태양전지 효율에 대한 보고는 없었다.

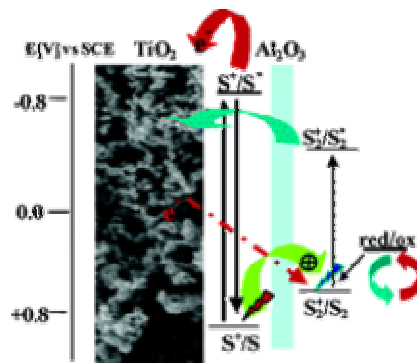


그림4 Nanocrystalline TiO₂ 로 이루어진 multilayer co-sensitized 박막의 charge transfer 개념도 (S=RuL₂(CN)₂, S = RuPc) [13]

- Redox Electrolyte

DSSC에 사용되는 액체 유기용매 electrolyte는 휘발성이 있으므로 태양전지 제작시 밀봉이 필요하다. 휘발성 용매의 밀봉은 실용화의 관점에서 보면 대규모 module 제작에 있어서는 바람직하지 않은 공정일 것이다. 이러한 문제점을 해결하고자 휘발성이 없으며 상온에서 액체인 (1-methyl-3-propylimidazolium iodide)를 electrolyte로 사용하여 AM1.5 조건에서 7.1% 이상의 효율을 확인하였다. [14] 앞에서 사용된 ionic liquid의 iodide를 selenocyanate (SeCN⁻)로 바꾸자 AM1.5 측정 조건에서 7.5%까지 효율이 향상되었다. [15] 다른 대안으로는 고체 electrolyte를 사용하기도 하였다. 그림5와 같은 구조를 갖는 OMeTAD를 이용하였는데 전공 전달물질로 작용하여서 전하를 운반하였다. [16,17]

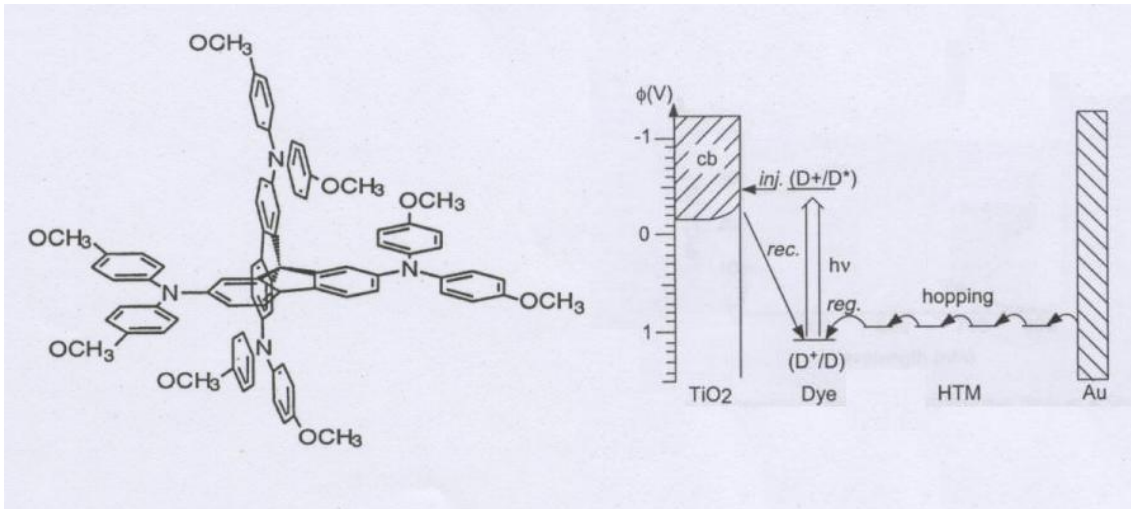


그림5 OMeTAD의 분자 구조(좌) 및 정공 전도성 물질 (HTM)을 이용한 태양전지 energy level 및 band gap alignment (우)

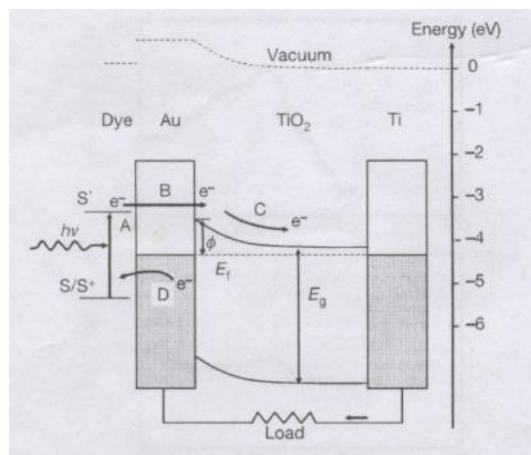


그림6 Redox electrolyte가 없는 새로운 개념의 태양전지 구조[18]

지금까지 소개한 연구결과들은 모두 전자나 정공이 electrolyte, 혹은 전도성 물질에 의해서 dye에 전달되어야 하는 구조였다. 최근 이러한 전하 전달체가 필요 없는 새로운 개념의 태양전지가 제안되었다. [18] 적절한 dye를 사용해서 전극과의 band gap alignment 조절하면 그림6과 같이 빛에 의해 여기된 전자는 Au 전극을 통과해서 counter 전극에 직접 도달하게 되므로 electrolyte가 필요 없다. 이런 경우 photosensitizer-전극의 조합을 잘 선택하면 electrolyte에 의한 제한이 없으므로 좀 더 다양한 종류의 태양전지를 만들 수 있을 것이다.

3. 결론

지금까지 소개한 DSSC는 아직 기존의 태양전지에 비해서 효율은 낮다. 하

지만 새로운 개념이 도입되고 각 구성 요소들의 단점이 보완되어서 효율을 높일 수 있다면 낮은 생산원가로 인해서 대량 보급을 통한 실용화가 가능할 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] M. I. Hoffert *et al.*, *Nature*, **395**, 881 (1998)
- [2] A. P. Alivisatos, *Oral presentation in 227th ACS annual meeting, March 29, IEC section #60, 2004*
- [3] A. Luque and A. Marti, In book of “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering part II*”, chap. 15, 665 (2002) and *references there in*
- [4] E. L. Crepaldi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9770 (2003)
- [5] J. C. Yu *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 1523 (2004)
- [6] D. Grosso *et al.*, *Chem. Mater.*, **15**, 4562 (2003)
- [7] K. M. coakley *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 301 (2003)
- [8] Y. Diamant *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1997 (2003)
- [9] A. Zaban *et al.*, *Chem. Commun.*, 2231 (2000)
- [10] A. Luque and A. Marti, In book of “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering part II*”, chap. 15, 684 (2002) and *references there in* .
- [11] A. Corma *et al.* , *Nature Materials*, **3**, 394 (2004)
- [12] V. P. S. Perera *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13758 (2003)
- [13] J. N. Clifford *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5670 (2004)
- [14] P. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003)
- [15] P. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7164 (2004)
- [16] U. Bach *et al.*, *Nature*, **395**, 583 (1998)
- [17] M. Grätzel, *Curr. Opin. Colloid & Interf. Sci.*, **4**, 314 (1999)
- [18] E. W. McFarland and J. Tang, *Nature*, **421**, 616 (2003)