특 집

염료감응형 태양전지 최신 연구개발 동향

박남규

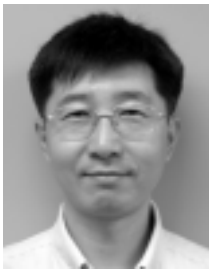
1. 서론

태양전지 (solar cell 또는 photovoltaic cell)는 광기전 효과 (photovoltaic effect)에 의해 태양빛 에너지를 전기로 직접 변환시키는 전기 발생 장치이다. Photovoltaic의 “photo”는 빛을 의미하는 그리스어 “phos”로부터 유래되었으며, “volt”는 볼타전지를 발명한 전기연구의 개척자 Alessandro Volta의 이름을 따온 것이다. 따라서 “photo-voltaic” 이란 “light-electricity”를 의미하게 된다. 이미 우리 생활의 중요한 한 부분을 차지하고 있는 태양전지는 간단하게는 시계, 계산기 등의 전원으로 이용되며 크게는 위성 통신 등 항공 우주 분야의 전기 에너지원으로 사용된다. 최근 유가 급등, 화석연료의 고갈 위기, 이산화탄소 배출 규제 등은 태양전지와 같은 무공해 대체에너지의 필요성을 더욱 부각시키고 있다.

태양전지의 역사는[1] 1839년 당시 19세의 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel이 처음으로 금속 전극과 전해질로 구성된 셀이 빛에 노출될 경우 매우 적은 양의 전류가 발생된다는 광기전 효과를 발견하면서부터 시작된다. 이후 1873년 고체 셀렌 (Se)의 광전도도 현상이 영국의 Willoughby Smith에 의해 보고된 후, 1883년 미국의 Charles Fritts는 고체 셀렌을 이용하여 약 1~2%의 에너지 변환효율 (태양빛 에너지를 전기에너지로 변환시키는 비율)을 갖는 태양전지를 발명했다. 실리콘 태양전지의 연구개발은 1918년 폴란드 과학자 Czochralski의 단결정 실리콘 성장법 개발 이후 활기를 띄기 시작하였다. 1954년 AT&T 벨 연구소의 Chapin, Fuller, Pearson에[2] 의하여 처음으로 결정성 실리콘 물질을 이용하여 4.5%의 에너지 변환효율을 갖는 실용 가능한 태양전지가 개발되면서 본격적인 고효율 태양전지 개발의 서막이 시작되었다.

태양전지의 실용화는 호프만전자 (Hoffman Electronics) 사에 의해 1958년 뱅가드 1호 위성 (지름 16 cm 무게 1.5 kg의 소형 위성으로 1958년 3월 17일에 발사되었다)에 장착되면서 시작되었다. 당시 사용된 실리콘 태양전지는 에너지 변환효율이 9%이며, 모듈의 출력 파워는 0.1 W로 5 mW 백업 송신기용으로 8년간 사용되었다. 호프만전자는 2년 뒤에 에너지 변환효율을 14%까지 올렸다.

석유에 의존하던 1970년대 초까지만 해도 태양전지는 먼 미래의 에너지원으로 그 중요성을 실감하지 못했지만, 1973년과 1979년 두 차례의 오일쇼크는 태양전지의 중요성을 한층 부각시키는 계기가 되었다. 현재 많은 석유회사 들이 태양전지 연



박남규

1988 서울대학교 화학교육과 (학사)
1992 서울대학교 화학과 (석사)
1995 서울대학교 화학과 (이학박사)
1995~1996 이화여자대학교 (Post-Doc)
1996~1997 프랑스 ICMCB-CNRS (Post-Doc)
1997~1999 미국 National Renewable Energy Lab. (연구원)
1999~현재 한국전자통신연구원 반도체 원천연구소 책임연구원

Trend in the Research and Development of Dye-Sensitized Solar Cells

한국전자통신연구원 반도체원천연구소 전원소자팀 (Nam-Gyu Park, Power Source Device Team, Basic Research Lab., Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea)
e-mail:npark@etri.re.kr

구개발 및 생산에 참여하고 있는 이유도 이러한 데서 연유한 것이다. 1990년 초 대두되었던 이산화탄소에 의한 온실효과의 심각성과 1997년 일본 교토에서 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서 (Kyoto Protocol)는 그린 에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화하는 계기가 되었다. 1950~60년대 태양전지가 단순히 미래 에너지원으로 생각되었다면, 21세기 들어와서는 주 에너지원의 하나로 태양전지의 중요성이 부각되고 있음에 의심의 여지가 없다.

2. 염료감응형 태양전지

태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물반도체와 같은 무기소재로 이루어진 태양전지, 유기 전자주개 (donor)-받개 (acceptor)로 이루어진 태양전지 그리고 나노구조 전극에 염료가 흡착된 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell)-일본에서는 색소증감 태양전지로 불림-로 나눌 수 있다. 또한 태양전지의 구조에 따라서는 반도체 p-n 접합형과 반도체/액체 광전기화학형 (photoelectro-chemical) 태양전지로 나눌 수 있다.

염료감응형 태양전지는 반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지로서 1991년 스위스 Grätzel 그룹에 의해

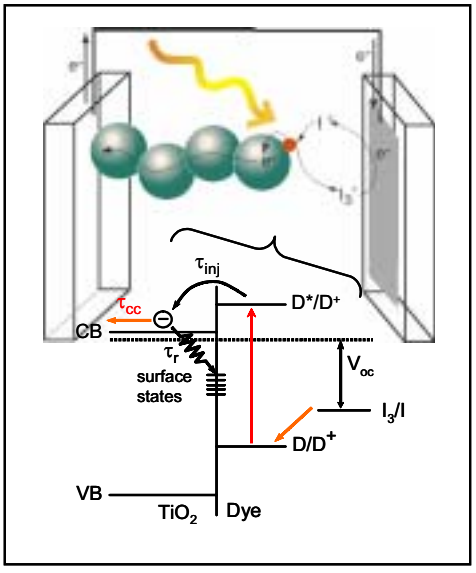


그림 1. 염료감응 나노구조 광전기화학 태양전지 작동 원리.

최초 개발되었다.[3] **그림 1**은 염료감응형 나노입자 산화물 태양전지의 작동 원리를 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 발생시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화·환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응형 태양전지 작동 과정이 완성된다.[4]

빛 에너지를 흡수한 루테늄계 염료는 바닥상태 (ground state)에서 리간드 π^* 들뜬상태 (excited state)로 전이한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어 진다 : 열화되지 않은 단일항 들뜬상태 (non-thermalized singlet excited state S^*)로부터 반도체 전도띠로 전자주입되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태 (triplet excited state T^*)로 이동된 열화전자 (thermalized electron)가 주입되는 과정.[5] 이때 전자주입 (τ_{inj})은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다.[6] 반면 전자가 표면상태를 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 (long-term stability) 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.[7]

띠간격 에너지가 큰 반도체 나노결정 (직경 15~20 nm) 산화물을 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 및 형상을 조절하는 기술도 염료감응 태양전지에서 중요한 연구 테마 중의 하나가 될 수 있다. 지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2,[8] SnO_2,[9] ZnO,[10] Nb_2O_5 등[11] 이다. 사용되는 염료는 루테늄계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점 무기화합물이 알려져 있다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테늄계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.

3. 염료감응형 태양전지용 고분자 전해질 연구 동향

최근에는 액체전해질을 대체하기 위한 고체형 또는 젤형 고분자 전해질 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 실리카 나노입자와 이온성 용융염 전해질을 혼합한 나노복합체 전해질을 이용할 경우 AM 1.5 표준조건에서 7%의 높은 에너지 변환효율을 보였다.[12] 이 경우 비친수성 이미다졸계 요오드와의 상호작용을 향상시키기 위하여 기존 N3 염료를 비친수성 특성으로 변환시킨 Z-907 염료를 사용하였다. 이온성 용융염 전해질에 고체화 특성을 부여하기 위하여 gelator를 첨가한 전해질 연구가 보고되었는데,[13] 5% 이상의 에너지변환 효율을 얻을 수 있었다. 순수한 고분자 전해질은 poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide) 고분자에 NaI/I_2를 혼합할 경우 AM 1.5 조건에서 1.6%의 에너지 변환효율을 보였다.[14] 고분자 전해질을 이용한 디바이스의 고체화에 대한 연구 외에도, 홀 전도체를 이용한 고체형 개발도[15] 진행 중이다.

4. 염료감응형 태양전지 전망

염료감응형 태양전지는 기존 실리콘 태양전지에 비하여 제조원가가 약 1/4~1/5 수준으로 매우 저가라는 장점을 가지고 있다. 또한 나노입자 크기와 필름의 두께 조절에 의하여 투명한 태양전지 (**그림 2** 참조) 제조가 가능하기 때문에 기존의 태양전지에 비해 응용 범위가 넓을 것으로 기대된다.[16]

염료감응형 태양전지 제조회사는 호주의 STI, 스위스의 Solaronix, 미국의 Konarka 등 아직은 전 세계적으로 많지 않지만, 신생 업체가 계속 만들어지고 있는 추세이다. STI 경우 호주 국가 프로그램인 RECP (renewable energy commercialization activities) 일환으로 대형 염료감응형 태양전지 모듈 생산을 추진하고 있으며, Konarka는 플라스틱 전지를 계획하고 있다.

일본의 경우를 보면 염료감응형 태양전지의 실용화가 그리 멀지 않을 것이라는 전망이 나오고 있다. 2003년 현재 AIST 및 오사카 대학 등을 포함하여 약 46개 대학 및 연구소가 염료감응형 태양전지 연구를 수행하고 있으며, Toyota 중앙연구센터를 포함한 약 50개의 기업이 염료감응형 태양전지 개발에 참여하고 있다. 1998년까지만 해도 불과 10여편의 낮은 특허출원 실적으로 염료감응형 태양전지에 대한 관심이 낮았지만 2000년을 기점으로 매년 100여편 이상으로 특허 출원이 증폭하고 있다. 이는 곧 일본이 염료감응형 태양전지 개발의 필요성을 인식하고 있음을 보여주는 좋은 예라고 할 수 있다.

시장조사 기관인 Business Communications Company의 2002년 보고서 (RE-038U)에 따르면 2006년 태양전지 세계시장은 1 기가와트 모듈 생산에 37억불 규모를 예측하고 있다 (**표 1** 참조). 이는 불과 2년전인 2000년 Simens Solar가 예측한 0.5 기가와트의 두배에 해당하는 규모이다. 이러한 추세로 세계시장이 확대된다면 2010년에는 당초 예상했던 1 기가와트를 훨씬 상회하는 2 기가와트에 육박할 것으로 기대된다. 현재는 세계시장의 대부분이 실리콘으로 채워져 있으나, 가까운 장래에는 염료감응형 태양전지가 시장에 진입하여 세계시장의 상당부분을 점유할 것으로 예상된다.

그림 2. 가시광선에서 최대 65% 투과율을 보이는 ETRI-투명태양전지.

5. 맺음말

태양에너지로부터 단위면적 당 생성할 수 있는 전

표 1. 태양전지 세계시장 (출처 : RE-038보고서, BCC, 2002)

	2001	2006	AAGR% (2001~2006)*
Module shipments (megawatts)	393.8	1,021.5	21.0
Shipment value ($ millions)	2,067.5	3,728.5	12.5
Module materials ($ millions)	1,378.3	2,400.5	11.7

* 2001~2006년간 평균연간증가율.

력량이 일본은 평균 3.5~4 kWh/m^{2}으로 한국의 4~4.5 kWh/m^2 보다 낮지만, 정부 주도하에 태양전지 연구개발을 꾸준하게 해 오고 있다. 유럽의 대부분 국가들도 한국의 경우보다 예상 발전량이 더 좋지는 않다. 그럼에도 불구하고 일본, 유럽, 미국 등은 정부 주도하에 태양전지 개발 프로그램을 활발히 진행하고 있다. 선진국에서 국가 주도하에 태양전지 개발에 앞장서고 있는 이유는 유가 인상, 화석연료의 고갈, 지구 온난화 방지 그리고 우주개발에 태양전지가 미래의 가장 확실한 에너지원임에 의심할 여지가 없기 때문이다. 우리나라는 태양에너지로부터 전기에너지를 얻을 수 있는 좋은 조건을 가지고 있기 때문에 태양전지 시장의 훌륭한 후보지역이 될 수 있다. 따라서 국내 태양전지 관련 세계기술과의 경쟁력을 가지기 위해서는 세계적으로 초기단계에 있는 차세대 태양전지에 대한 정부와 기업의 지속적인 관심과 과감한 연구개발 투자가 절실히 요구된다.

참고문헌

1. http://www.eren.doe.gov/pv/history.html.
2. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.,* **25**, 676 (1954).
3. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
4. M. K. Nazeeruddin, *et al., J. Am. Chem. Soc.,* **115**, 6382 (1993).
5. (a) G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundstrom, *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).
6. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.,* **100**, 20056 (1996).
7. A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.,* **9,** 425 (2001).
8. (a) C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.,* **80**, 3157 (1997). (b) N.-G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B,* **103**, 3308 (1999). (c) N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B,* **104**, 8989 (2000).
9. (a) I. Bedja, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.,* **98**, 4133 (1994). (b) S. Ferrere, A. Zaban, and B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B,* **101**, 4490 (1997).
10. (a) B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.,* **12**, 1263 (2000). (b) C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B,* **105**, 5585 (2001).
11. F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Ruhle, and D. Cahen, *J. Phys. Chem. B,* **105**, 6347 (2001).
12. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 1166 (2003).
13. W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B,* **107**, 4374 (2003).
14. A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B,* **105**, 7517 (2001).
15. (a) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature,* **395**, 583 (1998). (b) G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, and K. Tennakone, *Chem. Mater.,* **14**, 954 (2002).
16. M. G. Kang, N.-G. Park, Y. J. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells,* 475 (2003).