

염료감응 태양전지용 고효율 염료 개발

고재중 · 이종찬

1. 서론

1980년대부터 스위스 연방공대의 Grätzel group에서 진행해오던 고효율 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell: DSSC) 연구는 1991년에 나노 사이즈의 넓은 에너지 띠 간격(wide band gap: 3.2 eV)을 갖는 다공성 반도체 TiO₂을 이용하여 nature¹ 지에 전환효율 7.1%를 발표함으로써 본격화 되어 현재는 10%가 넘는 에너지 변환 효율을 나타내고 있다.

이런 고효율 염료감응형 태양전지의 핵심 재료로는 크게 세 가지를 들 수 있다.

- 1) 염료(dye)
- 2) 전해질(electrolyte)
- 3) 금속 산화물(metal oxide)

이 세 가지 재료의 궁합이 궁극적으로는 전체 염료감응형 태양전지(DSSC)의 전체 효율을 좌우한다고 볼 수 있다. 그 중 염료에 대해서 알아보면 DSSC용 염료는 크게 두 가지로 나누어진다.

1) 유기금속 염료(organometallic dye) : Grätzel system (metal complex)

2) 유기 염료(organic dye) : Arakawa system (non-metal)

물론 유기금속 염료와 유기 염료는 위의 두 연구자 Grätzel 교수팀과 Arakawa 교수팀 외에 많은 연구자들이 현재 연구하고 있으나 여기서는 가장 대표적인 이 두 연구자의 결과를 중심으로 분류하고자 한다.

현재까지 연구된 대부분의 유기금속 염료는 그림 1에서와 같이 가시광선 영역에서 Ru 금속을 중심으로 Ru 금속에서 리간드(Ru-bpy)로, 리간드에서 Ru 금속(SCN-Ru)으로 전하 분리(charge separation)가 효과적으로 일어나는 구조이다.

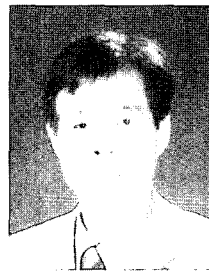
반면에 2000년대 초반부터 연구가 진행되어지고 있는 유기 염료의 전체 구조는 분자 내에 전자 주개(electron donor) 그룹과 전자 당김(electron acceptor) 그룹, UV 흡광효율(extinction coefficients)을 높이는 spacer(π -conjugation) 그룹, 금속산화물에 흡착하는 anchoring 그룹(-COOH)의 Push-Full 구조로써 이루

어져 있다. 이런 구조의 유기염료는 최근 2~3년간 빠른 속도로 발전하여 유기금속 염료의 최고효율에 근접하고 있다.

유기염료가 최근 일본을 중심으로 하여 많은 연구가 진행되어지는 이유는 가시광선 영역에서의 높은 흡광효율과 유기금속 염료에 비해 저가 합성이 가능하다는 장점과 더불어 유기염료가 아직까지 소자 공정이 최적화 되지 않은 상태로 볼 수 있어 발전가능성이 무궁한 미래의 염료로써 학문적인 면과 함께 산업적인 장점 역시 많기 때문이다.

2. 염료의 요구 조건과 전하 분리 개념 및 MLCT

2.1 유기금속 염료의 요구 조건²



고재중

1975 서울대학교 공과대학 공업화학과(학사)
 1979 서울대학교 대학원 화학공학과(석사)
 1983 미국 Brown 대 화학과(박사)
 1985 미국 Indiana 대(연구원)
 1989 미국 Houston 대(연구원)
 1985 한국 교원대학교 교수
 2000~2003 Organometallics Editorial Board Member
 2003 대한화학회 부회장
 1995~현재 고려대학교 신소재화학과 교수
 현재 염료감응형 태양전지 국가지정연구실 연구책임자
 2005~현재 스위스 연방공대 그라첼 연구팀과 차세대 DSSC용 염료공동 연구 중



이종찬

1998 고려대학교 서창캠퍼스 화학과(학사)
 2000 고려대학교 대학원 소재화학과(석사)
 2000~현재 고려대학교 신소재화학과(박사과정)
 2002~현재 (주)동진세미켄 전자재료 사업부 종합연구소 4팀 팀장

A High Power Conversion Efficient Photo-Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells

고려대학교 신소재화학과(Jaejung Ko, Department of New Material Chemistry, Korea University, 208 Seochang, Jochiwon, Choong-nam 339-700, Korea) e-mail: jko@korea.ac.kr

동진세미켄 전자재료사업부 종합연구소 4팀(Chongchan Lee, R&D Center 4th DSSC Team, Electronic Materials Business Division, Dongjin Semichem Co. Ltd., 625-3 Yodang-Ri, Yanggam-Myun, Whasung-Si, Gyeonggi-Do 445-931, Korea) e-mail: seasand@dongjin.com

2.1.1 전색체 감응재(Panchromatic Sensitizers)

태양광 에너지의 대부분은 가시광선 영역과 적외선 영역에 편중되어 있으므로 모든 가시광선을 포함한 920 nm 이하(near IR) 영역의 태양 빛을 흡수해야 한다.

즉 920 nm 이하 파장대 빛의 모든 광자(photon)들을 흡수하여 태양 에너지에서 전기에너지로 변환시킬 수 있어야 하며 이때 도달할 수 있는 한계 변환 효율은 단일 junction 태양전지(1.4 eV)의 경우 최대 33%까지 낼 수 있다.³

2.1.2 금속 산화물(TiO₂)으로의 전자 주입 용이성

그림 3에서 보는 바와 같이 염료는 나노 크기의 금속 산화물 표면에 견고히 흡착시키기 위해 carboxylate 또는 phosphate 같은 반응성 기를 도입하여 화학적 결합을 이루고 광 흡수시 염료의 LUMO(D^{*}/D⁺) 에너지 상태로 들뜬(excited) 전자를 금속산화물의 CB(conduction band)로 손실 없이 주입하여야 한다.

2.1.3 염료의 HOMO와 LUMO 에너지 준위

염료가 빛을 흡수하여 들뜬 상태의 에너지 준위(LUMO)는 금속

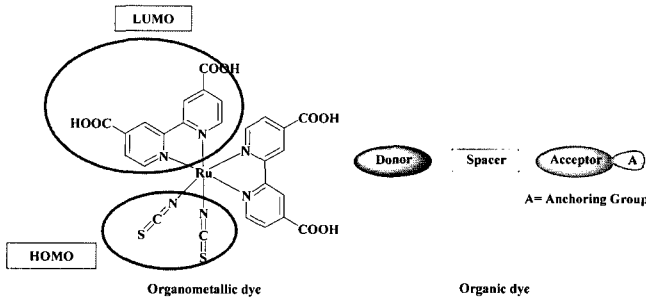


그림 1. 유기금속 염료와 유기 염료.

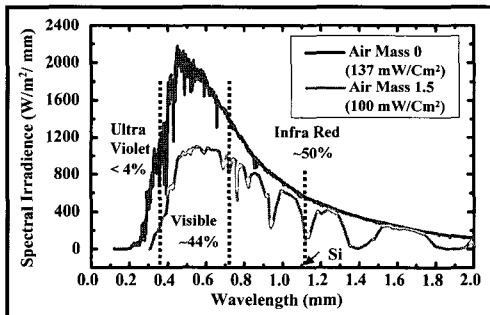


그림 2. 태양광 에너지 분포도.

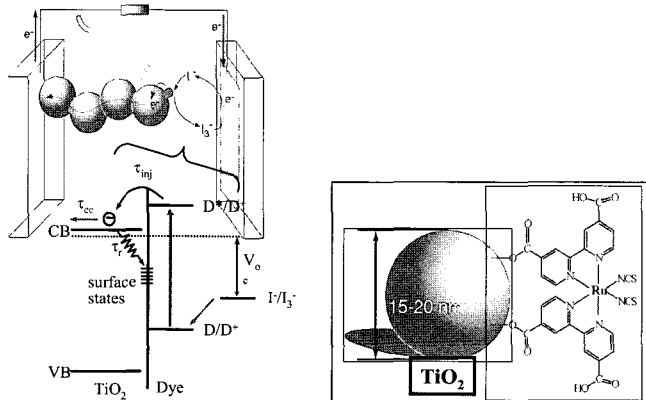


그림 3. DSSC의 에너지 준위와 염료 흡착.

산화물의 CB(conduction band)보다 높아야 하고(보통 0.2~0.5 eV) 바닥상태의 에너지 준위(HOMO)는 전해질의 HOMO 수준보다 낮아야 한다. 염료는 광흡수(light absorption) 후 LUMO로 들뜬 전자를 금속 산화물의 전도대 띠(conduction band)로 전달(transfer)하여야 하고 이렇게 산화된 염료는 다시 전해질로부터 부족한 전자를 공급 받아 환원되어야 지속적인 전지의 역할을 할 수 있기 때문이다.

2.1.4 염료 안정성

염료는 자연광에서 약 20년에 해당되는 기간인 적어도 10⁸ 산화환원 turnover 값을 가져야 한다. 최근 연구로는 최대 강도의 빛 조사를 지속적으로 14000시간 동안 행한 결과 DSSC는 안정하였으나 비결정질 실리콘 태양전지는 광퇴화(photodegradation)가 이루어진다는 결과가 발표되었고⁴ 80도 1000시간 열적 안정성 테스트 역시 초기 변환 효율의 94%를 유지하는 우수한 특성을 보였다.⁵ 그러나 현재 시장에 진입해 있는 실리콘 태양전지는 20~60도 범위에서 조차 총에너지 변환 효율이 20% 이상 급격히 하락함을 보여준다.

2.1.5 염료의 들뜬상태에서의 수명

광 흡수에 의하여 염료의 들뜬 상태(excited state)는 수명이 길어야 하는데 그 이유는 들뜬 전자들이 염료의 바닥 상태로 돌아가기 전에 금속 산화물의 CB(conduction band)로 들뜬 전자가 모두 주입되어야 하기 때문이다.

2.2 전하 분리의 개념 및 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)⁶

전하 분리는 원자가 결합 이론(valence bond theory)와 분자궤도함수 이론(molecular orbital theory)으로 설명을 할 수 있다.

그림 4에서 보면 dipyriddy 리간드는 2개의 전자를 줄 수 있는 N이 두개가 있는 bidentate 리간드인 L 또는 L' 리간드 2개와 1개의 전자를 줄 수 있는 X(NCS) 리간드가 두 개인 Ru(II) 염료(L₂RuX₂ 또는 LL'RuX₂)이다. 일반적인 구조는 d²sp³의 팔면체 구조이며 Ru(II) 염료의 전자배치는 18 전자 규칙(18e⁻ rule)을 만족시키는 안정한 구조임을 알 수 있다.

태양전지용 Ru(II) 염료는 6배위 유기금속 화합물로서 염료의 배위 분자 궤도 함수는 금속의 결합에 참여하는 최외각 궤도(orbital)는 2개의 4d, 3개의 5p, 1개의 5s와 리간드의 분자 궤도 함수가 혼성화(hybrid) 되어 최종적으로 d²sp³ 팔면체 구조의 6배위 혼성 궤도 함수가 만들어진다.

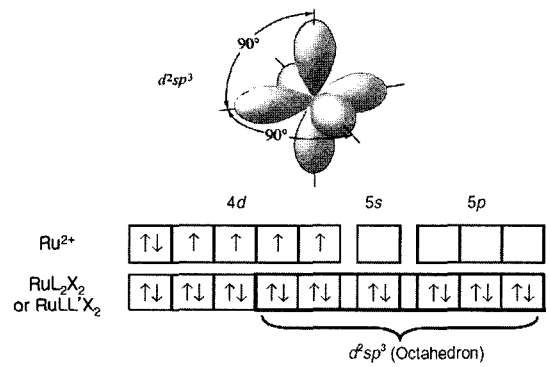


그림 4. 8면체 Ru 착물의 혼성 궤도 특성을 나타내는 모식도.

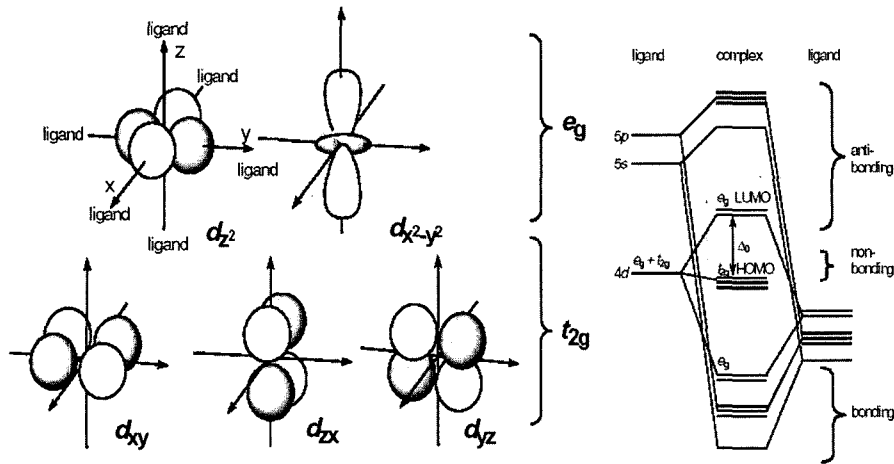


그림 5. 8면체 리간드필드에서 d궤도가 2개의 비등가 에너지 궤도인 t_{2g} 와 e_g 조합으로 쪼개지는 것을 나타내는 모식도. 여기서 Δ_o 는 octahedral ligand field splitting parameter이다.

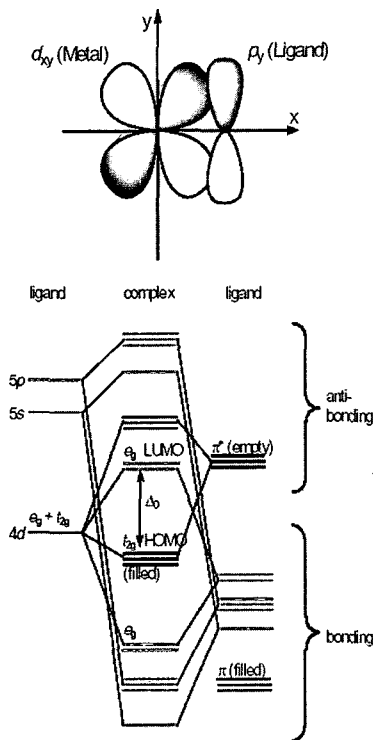


그림 6. 8면체 금속 착물에서 π -back bonding.

배위 결합에 참여하는 6개의 결합 궤도 함수는 리간드 필드 이론을 이용하여 혼성 분자궤도 함수를 그림 5와 같이 나타낼 수 있다.

그림 6에서 보듯 8면체 d-금속 복합체에서 2중 축퇴되어 있는 d_{z^2} 과 $d_{x^2-y^2}$ 궤도는 리간드의 방향으로 향한 축을 지니고 있으므로 리간드들의 전자 구름과 반발력으로 인해 에너지 준위가 3중 축퇴되어 있는 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 궤도보다 높은 위치에 에너지 준위를 갖게 된다. e_g 와 t_{2g} 의 차가 ligand field splitting parameter가 된다. 이 값은 염료분자의 여기에 직접 관련되어 있는 중요한 값이다.

염료의 리간드는 M-L축에 대해 t_{2g} 궤도와 함께 국부적인 π 대칭을 만든다. 리간드가 t_{2g} 보다 낮은 에너지 준위에서 채워지지 않은 π^* 궤도를 형성할때 이 리간드를 π -acceptor 리간드라 부른다. 이러한 π -acceptor 리간드가 형성될때 ligand field splitting pa-

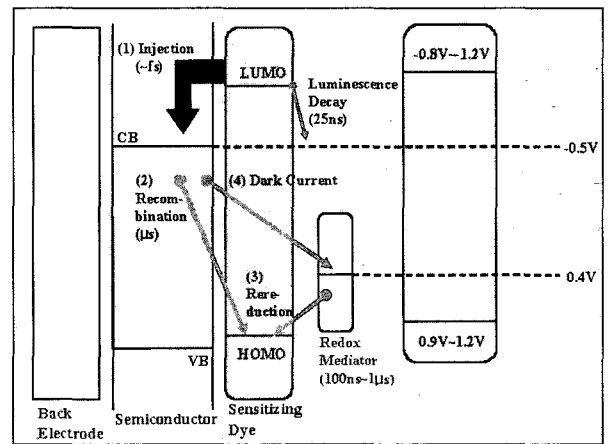


그림 7. 에너지 준위 다이어그램과 전자 이동 경로.⁸

parameter Δ_o 는 증가하게 된다. 이와 반대로 π 궤도는 채워지고 t_{2g} 궤도가 비게 되면 Δ_o 는 감소하게 되고 이때 리간드는 π -donor 리간드라고 불리워진다.

이러한 리간드의 작용은 매우 중요한데, 태양광이 복합체에 입사 되면 금속의 t_{2g} 궤도 전자는 태양광을 흡수하여 리간드의 π^* 준위로 들뜨는 순간적인 공간 전하분리(charge separation)를 일으키게 된다. 이러한 작용을 MLCT(metal-to-ligand charge transfer)라고 부르고, 이러한 작용이 얼마나 효율적으로 일어나느냐에 따라 염료의 성능이 좌우된다.

2.3 전자 주개 리간드(-NCS)와 전자 받개 리간드(polypyridyl)의 역할

빛 에너지를 받으면 염료는 바닥상태의 전자들이 들뜬 상태로 전이가 일어난다($d^5 \rightarrow d^5 \pi^*$). 이렇게 염료의 LUMO(non occupied molecular orbital) 에너지 준위로 들뜬 전자는 금속산화물의 CB(conduction band)로 펨토초(~fs) 정도로 빠르게 이동하고 산화된 염료는 다시 전해질로부터 100 ns~1 μ s의 속도로 전자를 얻는다.^{4,7} 전자는 금속산화물 표면에서 염료의 바닥상태로 일어나는 재결합(recombination)을 일으킬 수도 있는데 그 속도가 μ s 정도로써 다소 느리다. 따라서 대부분의 광전자들은 금속 산화물의 CB로 주입될 수 있다(그림 7).⁴

Ru polypyridyl 착물의 산화 환원 성질과 광흡수 스펙트럼은 두 가지 방법으로 조절(tuning)할 수 있다.

1) 낮은 π^* 분자 궤도함수를 가진 리간드를 이용하는 방법(LUMO).

2) 강한 전자 주개 리간드를 이용하여 금속의 t_{2g} 궤도함수를 불안정화(destabilization) 시키는 방법(HOMO).

이렇게 두 가지 방법으로써 염료의 MLCT(metal to ligand charge transfer)을 조절하는 방법이 보고되어 졌고 실제로 낮은 π^* 분자 궤도함수를 가진 두 자리 리간드(bidentate ligand: dipyridyl)와 강한 시그마 주개(σ -donating) 리간드(-NCS)를 가진 Ru 금속 착물이 전색체(panchromatic) 광흡수 성질을 나타내는 것을 확인하였다.⁹

리간드(dipyridyl)에 carboxylate(-COOH)기를 적용한 목적은 세 가지로 요약된다.²

- 1) 염료의 몰 흡광계수(molar extinction coefficient)을 증가시킴.
- 2) 금속 산화물에 염료를 흡착시킴.
- 3) 염료의 들뜬 상태 파동함수(wave function)와 금속산화물의 전도띠(conduction band)을 전기적으로 연결시킴(electronic coupling) thiocyanato(-NCS) 리간드의 역할은 금속의 t_{2g} 궤도함수를 조절하고 염료가 금속 산화물에 전자 주입 후 산화된 염료를 안정화에 전해질로부터 전자를 전달하는 다리 역할을 수행한다.

3. 유기금속 염료

Grätzel 시스템의 유기금속 염료는 현재 염료감응형 태양전지 염료연구의 흐름상 여러 진화를 통해 3세대 염료 연구가 진행되고 있다고 볼 수 있고 또 지금도 진화에 진화를 거듭하고 있다고 볼 수 있다.

1 세대 염료 : 전하 분리(charge separation)와 전색체(panchromatic sensitizers) 개념.

2 세대 염료 : 1세대+소수성기를 이용한 안정성 향상 개념(젤 형태의 ionic liquid 전해질 사용)

3 세대 염료 : 2세대+ π -Conjugation을 이용한 광흡수 향상 개념

염료감응형 태양전지가 기존의 상용 태양전지와 비교해 가장 큰 차이점은 가시광 영역에서 광흡수와 전하 분리(charge separation)의 과정을 분리한 것이다. 상기 광흡수 물질로서 가능한 염료와 넓은 band gap의 반도체 다공성 금속산화물의 개념들과 용이한

공정 조건들은 실제 태양전지 시장에 진입할 수 있는 매력적인 제조단가와 에너지 변환 효율을 제시하게 되었다.

3.1 1세대 염료 : 전하 분리 개념 및 전색체(Panchromatic Sensitizers) 개념

전하분리 개념이 도입된 대표적인 1세대 염료로는 **그림 8**에 분류하였다.

앞에서 설명한 고효율 염료의 조건 중 하나는 들뜬 상태에서의 수명과 가시광 영역을 포함하여 700~900 nm 영역까지도 흡광도를 대폭적으로 증가시키는 것이다. 그러한 요구 사항에 맞는 염료를 만들기 위해 1개의 전자주개 리간드인 X 리간드에 대한 연구가 진행되어졌다.¹⁰

표 1은 N3 염료가 태어난 이유를 설명하는데 수많은 1개의 전자주개 리간드들(-NCS, -CN, -Cl, -Br, -I, H₂O) 중에 -NCS가 선택된 이유는 MLCT(Metal to Ligand charge transfer) 흡수 띠가 534, 396 nm로서 다른 리간드들보다 장파장에서 광흡수를 보임으로써 광흡수 능력이 우수하며 들뜬 상태에서의 수명 역시 -CN 리간드보다는 짧지만 상당히 긴 수명을 보여줌으로써 전자전이(charge transfer)가 수월함을 보여준다. 또한 산화환원 포텐셜(redox potential) 역시 0.85 V (vs SCE) 높는데 이는 Ru(II) t_{2g} 궤도 함수(orbital)로부터 리간드의 π^* 로 전자 전이시 π back-bonding에 기여한다.

이와 같은 이유로 -NCS 리간드가 선택되었고 이는 N3 염료의 탄생으로 이어진다.

전자 전이 감응제(charge transfer sensitized)로서 IPCE(incident photon to-current conversion efficiencies)가 80~85%까지 얻을 수 있었지만 N3 염료의 단점은 장파장(red region)가 시광선 영역의 광흡수 능력이 부족하다는 점이다.

이를 개선하기 위하여 연구된 염료가 Black dye이다.^{11,12} 이 염료는 polypyridyl 리간드(tcaterpy: 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine)에 한개의 수소(monoprotonated)만이 금속산

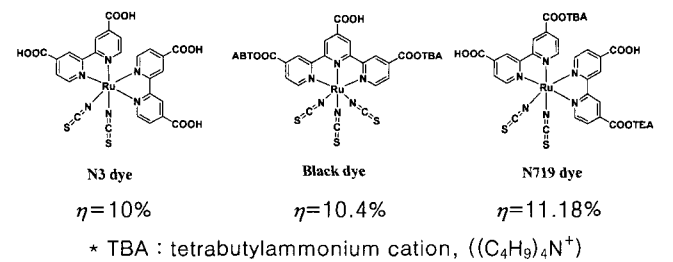


그림 8. 광흡수와 전하 분리 개념을 도입한 1세대 염료.

표 1. RuL₂X₂ 착물의 흡광, 발광, 및 전기적 성질

Complex ^a	abs max (nm) ^b (E/10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	Emission max (nm)		Emission lifetime ^d τ (ns)		Φ (%) at 125 K	E ^{o/e}
		at 298 K	at 125 K	at 298 K	at 125 K		
[RuL ₂ (NCS) ₂]	534(1.42), 396(1.40), 313(3.12)	755 ^b	718	50	960	0.40	0.85 ^f
[RuL ₂ (CN) ₂]	493(1.45), 365(1.20), 310(3.90)	702	700	166	1123	1.5	1.16
[RuL ₂ Cl ₂]	534(0.96), 385(1.01), 309(4.13)	~800 ^c	800		105	0.074	0.57
[RuL ₂ Br ₂]	530(0.84), 382(0.80), 309(2.30)	~800 ^c	750		110	0.26	0.56
[RuL ₂ I ₂]	536(0.68), 384(0.66), 310(2.50)	~800 ^c	755		111	0.15	0.56
[RuL ₂ (OH ₂) ₂]	500(1.19), 365(1.09), 306(4.90)	~800 ^c	703		165	0.30	0.58 ^g

^a Isolated as neutral salts. ^b Measured in C₂H₅OH; molar extinction coefficient values ($\pm 10\%$) are given in parentheses. ^c Very weak and broad. ^d Measured in ethanol/methanol(90/10 v/v). ^e Electrolyte, was tetrafluoroborate tetrabutylammonium salt/C₂H₄OH; all potentials reported vs SCE. ^f Measured in CH₃CN. ^g Measured in H₂O at pH 4.8.

화물에 흡착할 수 있는 구조로써 분자간 수소 결합을 감소시켜 금속 산화물 표면에서의 염료 간 응집(aggregation)을 감소시키도록 만든 염료이다.

그림 9에서 보면 Black dye가 N3보다 MLCT 흡광 $\lambda_{max}=610$, 411 nm이고 IPCE 결과를 보면 장파장 영역인 근적외선(near IR)

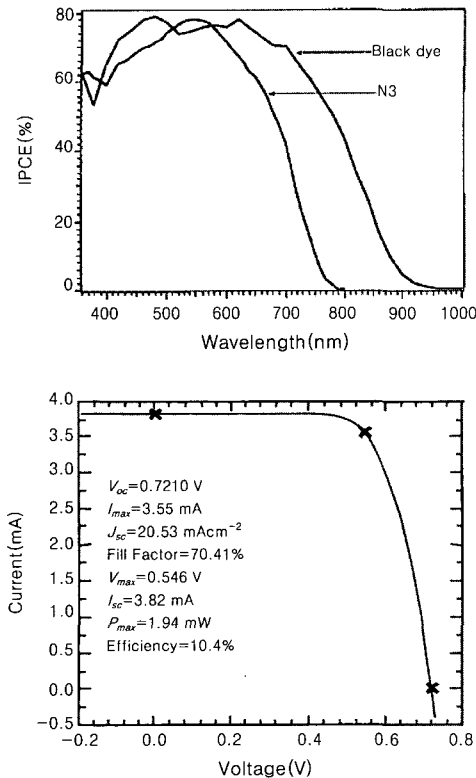


그림 9. N3와 Black dye의 IPCE, 전류전압 특성.

까지도 광흡수가 일어남을 볼 수 있다(변환 효율은 10.4%).¹³

Black dye는 N3 염료보다 MLCT 영역에서의 몰 흡광계수(molar extinction coefficient)가 낮고 염료의 흡착량이 작지만 더 좋은 광전기 변환효율을 보여주고 있는 것이 바로 이런 장파장(red shift)의 광흡수 능력이 우수하기 때문이다.

그림 10에 나와있는 N719는 현존하는 DSSC용 염료 중 최고 효율을 기록한 염료이다.^{14,15}

DSSC의 전체 광전기 변환효율은 식 (1)과 같이 광전류 밀도(photocurrent density, i_{ph}), open circuit potential(V_{oc}), 셀의 Fill factor (FF), 조사된 빛의 세기(I_s)로 계산된다.

$$\eta = i_{ph} \times V_{oc} \times FF / I_s \quad (1)$$

N719와 같이 carboxylic 수소(proton)을 가진 염료들은 산화물에 흡착시 수소가 떨어져 나가는데 이때 금속산화물의 표면은 양전하를 띠게 되고 금속산화물의 fermi 에너지 준위는 내려간다. 이런 에너지 준위 변화는 금속산화물에 염료의 흡착을 돕고 염료가 광흡수 후 들뜬 상태에서 금속 산화물에 전자를 잘 전달해 줄 수 있도록 도와준다.

실험 결과에 의하면 수소가 많을수록 광전류(photocurrent)는 높지만 금속산화물의 fermi 에너지 준위와 전해질의 산화환원 에너지 준위 사이의 에너지 준위차를 줄여주게 되어 open circuit voltage (V_{oc})가 낮아지고 전체 변환효율은 떨어진다는 결과를 발표하였다.¹⁴

이런 상반적인 결과에 기인하여 연구가 시작되었고 결과물로서 N719라는 고효율 DSSC용 염료를 개발할 수 있었다.

그 결과와 더불어 염료 디자인의 중요한 요소 중 하나인 열적 안정성을 고려한 amphiphilic heteroleptic sensitizers(한개의 염료 분자 내에 소수성기와 친수성기 모두 가지고 있는 감응제) 개념을

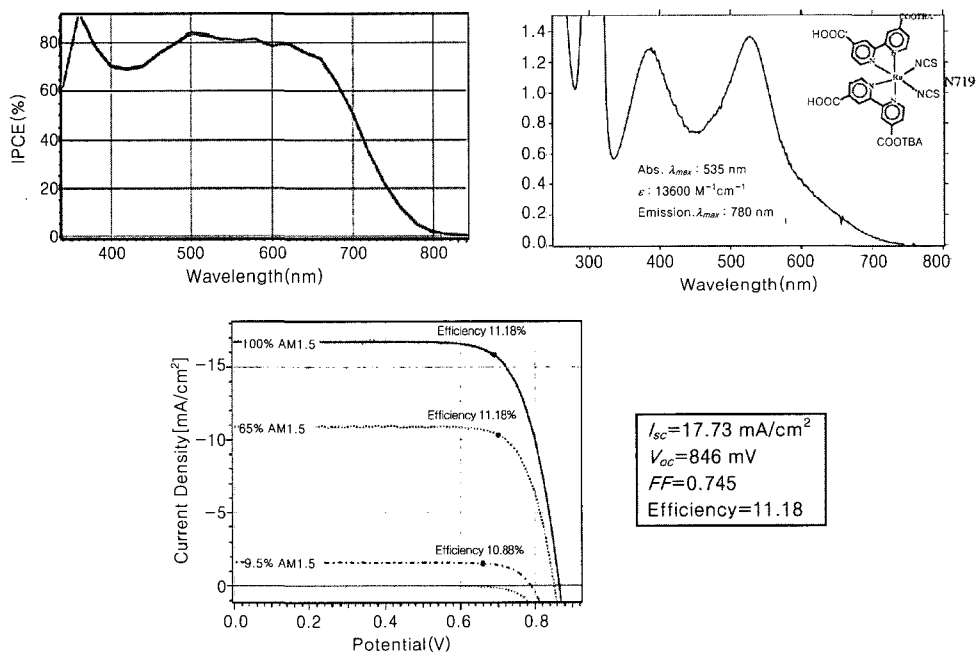
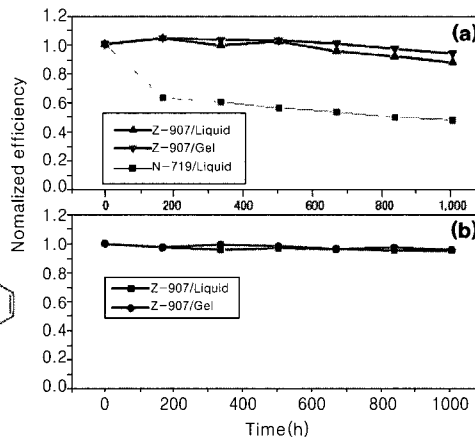
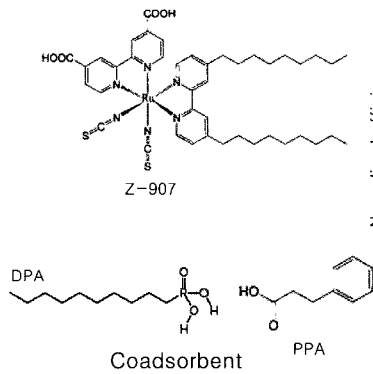
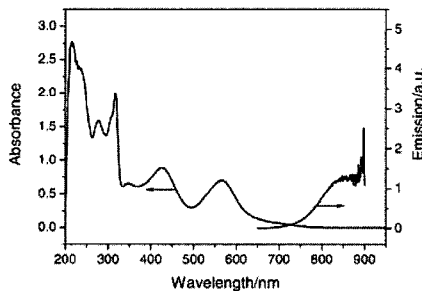
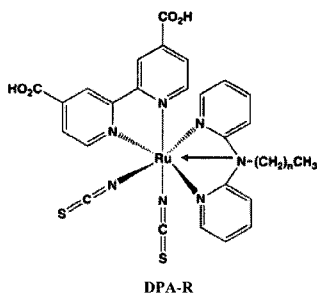


그림 10. N719의 IPCE, UV 흡수 스펙트럼, 전류 전압 곡선.



변환 효율 7.3%(젤 형태의 ionic liquid 전해질 사용)

그림 11. Z-907의 열적안정성(Thermal Stability).



변환 효율 8.2%

그림 12. DPA-R의 구조와 UV 흡수 스펙트럼.

도입하게 되었다.

3.2세대 염료 : 1세대 +소수성기를 이용한 안정성 향상 개념

변환 효율이 비결정 실리콘 태양전지와 비슷한 수준인 10%를 넘어서자 실제 상업성을 고려한 연구들이 진행되어지기 시작했다. 그 중에 하나가 소수성기(hydrophobic) 특성을 강조한 amphiphilic heteroleptic sensitizers의 연구이다.

Z-907은¹⁶⁻²⁰ bipyridyl 리간드에 두개의 소수성 알킬기를 도입하여 열적 안정성을 향상시켰다.

이와 함께 DPA(1-decylphonic acid) 또는 PPA(3-phenylpropionic acid) 등과 같은 Co-absorber와 함께 자기 조립 단층(self-assembled mono layer)으로 금속산화물에 흡착되고 점도가 높은 젤 형태의 ionic liquid 전해질을 사용하여 그림 11(a)와 같이 80도 조건하에서 변환효율이 별다른 손실 없이 1000 시간의 안정성을 보였다. 이와는 반대로 비정질 실리콘 태양전지는

Stabler-Wronski 효과로 인해 광퇴화(photodegradation)가 일어나고 이는 광전 손실로 이어진다.

그림 11(b)의 55도 온도 외부 태양광 시뮬레이션 결과 역시 별다른 변환효율 손실이 없는 것을 보여준다.

이 결과에서 한 가지 더 중요한 결과는 젤 형태의 ionic liquid 전해질 상태에서도 안정하지만 액체 전해질 상에서도 Z-907은 기존의 최고 효율 염료였던 N719와 비교 시에도 변환효율 손실이 거의 없을 만큼 열적으로 안정하다는 것이다.

이와 같은 결과는 산업현장에서 가장 큰 장애물 이었던 소자 안정성 문제를 해결했다는 것과 기존의 액체 전해질의 휘발성에 기인한 소자의 상판 하판의 접합문제를 해결할 가능성을 제시했다는 점에서 의미 있는 연구라고 할 수 있겠다.

DPA-R은 1세대 염료의 개념인 전하 가시광선 영역의 빛을 흡수하기 위한 전색체 개념 및 전하 분리(charge separation) 개념에 소수성기를 이용한 안정성 향상 개념을 도입한 염료이다.²¹

이 염료는 bpy(2,2-bipyridine)와 유사한 alkyl dipyridyl-amine 리간드를 도입하여 Ru 금속에 리간드 전자의 σ -donor 능력을 향상시켜 금속 착물의 HOMO(highest occupied molecular orbital)을 높임으로써 HOMO-LUMO 에너지 준위 띠 간격(band gap)을 줄일 수 있었고 예상대로 MLCT 광흡수 역시 568 nm로서 N719의 535 nm 보다 red-shift 한 결과를 볼 수 있다.

또한 Ru 금속을 향한 리간드의 σ -donor 능력을 향상시킴으로써 산화된 염료 상태를 더욱 안정화시킬 수 있었다.

그러나 UV 흡광 세기는 MLCT 영역에서 $8700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 기준물질인 N719 보다 작았는데 이런 단점을 줄이기 위해 그라첼은 conjugation 길이를 늘임으로써 광흡수 효율을 높이는 3세대 염료 연구를 진행하게 된다.

3.3세대 염료 : 2세대 + π -Conjugation을 이용한 광흡수 향상 개념

기존의 amphiphilic polypyridyl 염료들은 열적 안정성은 우수하였으나 기준 물질인 N719 보다는 몰 흡광계수가 낮은 것이 단점이었다. 이와 같은 단점을 보완하고자 conjugation 길이를 이용하여 몰 흡광계수를 높이고 흡광 스펙트럼을 최대한 장파장 영역까지 늘리는 연구가 진행되기 시작하였다.

표 2. DSSC용 고효율 염료 정리

Dye	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	FF (%)	η (%)	Process Condition	Ref.
N3	18.2	720	73	10.00		<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 115 , 6382 (1993).
Black dye	20.53	721	70.41	10.40		<i>Acc. Chem. Res.</i> , 33 , 269 (2000).
N719	17.73	846	74.5	11.18		<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 127 , 16835 (2005).
Z907	14.6	722	69.3	7.3	Polymer gel electrolyte	<i>Adv. Mater.</i> , 15 , 2101 (2003).
DPA-R	15.5	756	70.2	8.21		<i>Chem. Mater.</i> , 16 , 3246(2004).
Z910	17.2	777	76.4	10.2		<i>Adv. Mater.</i> , 16 , 1806 (2004).
K-19	13.2	718	74.5	7.1	Ionic liquid & thin film	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 128 , 4146 (2006).
K-73	17.22	748	69.4	9	Ionic liquid & thin film	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 128 , 4146 (2006).
K-8	18	640	75	8.64		<i>Inorg. Chem.</i> , 44 , 178 (2005).
HRS-1	20	680	69	9.5	N719, $\eta=8.9\%$	<i>Chem. Commun.</i> , 2460(2006).
N845				9.18		<i>Chem. Eur. J.</i> , 10 , 595(2004).

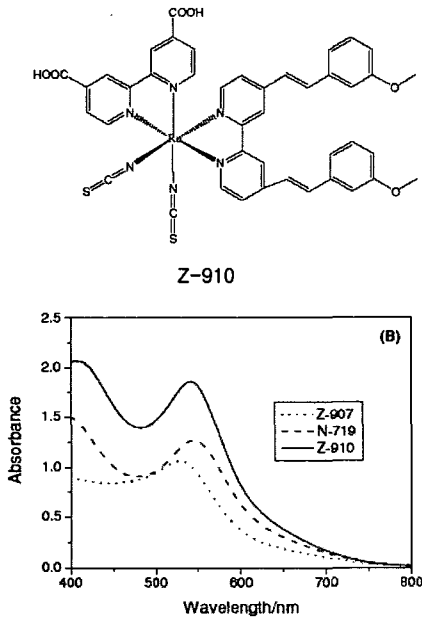


그림 13. Z-910 염료와 UV 흡수 스펙트럼.

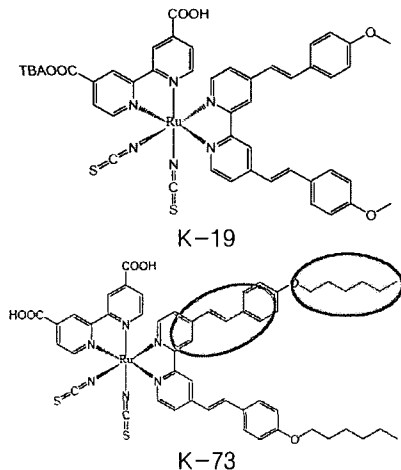


그림 14. K-19와 K-73 염료.

표 2에 현재 발표된 염료감응 태양전지용 고효율 염료들을 정리해 놓았다.

그림 13의 Z-910은²² 예상과 같이 MLCT 흡수 띠(absorption

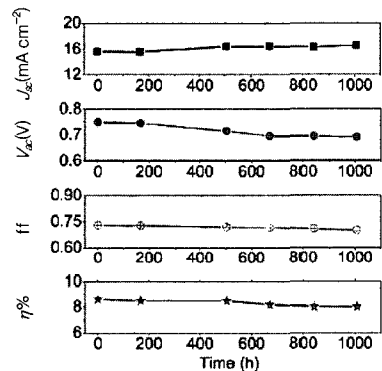
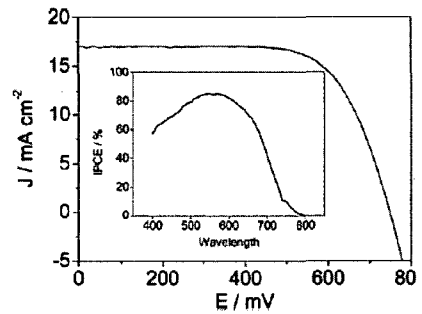


그림 15. K-73의 태양전지 전류 전압 특성과 photovoltaic parameter (K-73/DPA/nonvolatile electrolyte).

band)가 543, 410 nm로써 기존의 Z-907과 N719 보다 장파장 (red-shift) 쪽으로 이동하는 것을 보여주고 MLCT 영역의 흡광계수 역시 기존 물질보다 높은 고효율 염료를 보여주고 있다.

그림 14의 K-19, K-73 염료는 기존의 금속산화물 코팅 두께보다 더욱 얇고 젤 형태의 ionic liquid 조건하에서 기존의 N719, Z-907 보다 광전기 변환 효율이 더욱 우수하다는 연구 결과를 발표하였다.^{23,24}

그림 15의 K-13, K-28 이용한 소자는 기존의 휘발성 액체 전해질이 아닌 젤 형태의 ionic liquid를 사용한 것뿐만 아니라 20 nm 크기 금속산화물막 6.8 μm, 빛 산란층(light scattering layer) 400 nm 크기의 금속산화물막 4 μm 즉 모두 10.8 μm의 얇은 금속산화물막 필름 두께에서 전체 변환효율이 9% 나왔다 것이다.

이 밖에 3 세대로 분류되는 염료들은 8.7%의 변환효율을 보인 K8,²⁵ 기준 물질인 N719 보다 더욱 우수한 변환효율을 보인 HRS-

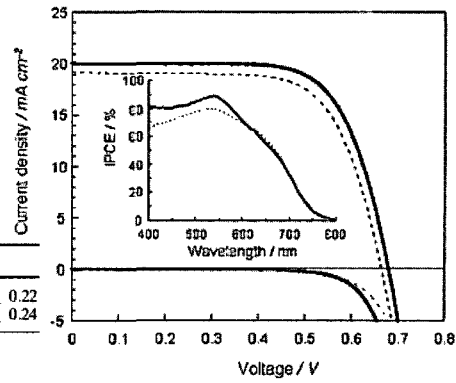
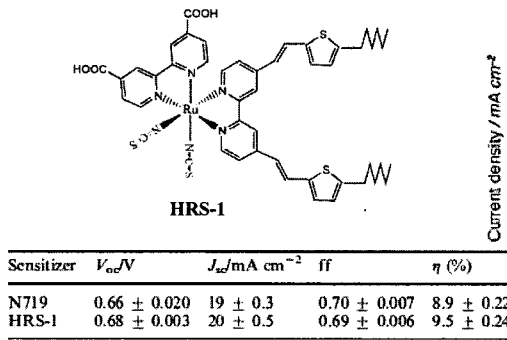


그림 16. HRS-1의 태양전지 전류 전압 특성과 Photovoltaic parameter.

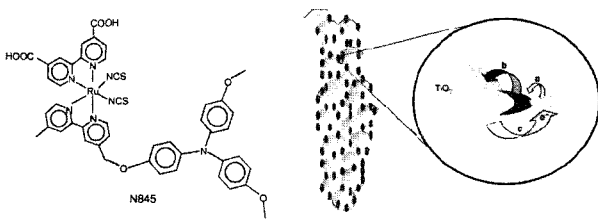


그림 17. N845의 secondary 전자 주개 시스템.

1(9.5%) 등이²⁶ 있다(그림 16).

이 밖에 세대 구분에는 포함시키지 않았으나 주목해야 할 염료로는 그림 17에서와 같이 금속산화물 표면에서 산화된 염료로 재결합(recombination)하는 전자를 다시 흡수하여 산화된 염료로 다시 전자를 주입하는 2차 전자주개 메카니즘(secondary electron transfer or backward transfer)을 보여준다. 이 N845²⁷ 염료는 몰 흡광 계수가 N719 보다 낮은 관계로 효율은 N719 보다 약간 낮은 9.18%이었다. 이 결과는 금속산화물에서 전해질이나 산화된 염료로 전자가 재결합하는 것을 상당부분 보완할 수 있다는 것을 보여준다.

4. 유기 염료

4.1 유기 염료의 장단점

4.1.1 유기염료(Organic Dye)의 장점^{28,29}

- 1) 높은 흡광 효율(분자내 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이)을 나타내어 빛을 잘 흡수할 수 있다.
- 2) 다양한 구조의 염료를 디자인 하기가 용이하여 흡수 파장대를 자유롭게 조절할 수 있다.
- 3) 금속을 사용하지 않으므로써 자원적인 제약이 없다.
- 4) 유기금속 염료보다 훨씬 저가로 합성할 수 있다.

4.1.2 유기염료(Organic Dye)의 단점

- 1) 유기금속 염료에 비해 아직은 효율이 낮다.
- 2) π -conjugation 유기 분자의 특성상 분자간 인력(intermolecular interaction)에 의한 π - π stacking을 하기 쉽다.
- 3) 유기물의 특성상 광흡수 후 들뜬 상태(π^*)의 수명이 짧다.
- 4) 가시광선 영역에서 흡수 스펙트럼이 파장대 폭이 넓지 않아 가시광선 전파장대의 빛을 흡수하기 힘들다.

그림에 나와 있는 D5 염료가 대표적인 유기염료의 구조이다. 전

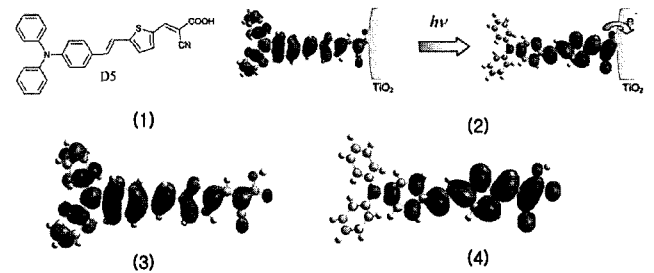


그림 18. D5 유기염료의 구조와 HOMO, LUMO, 금속산화물에 흡착시의 전자 밀도(with TD-DFT on a B3LYP/6-31+G(d) level).

자 주개로써 diphenylamine moiety를 도입하였고 전자 받개로써 cyanoacetic moiety를, spacer(π -conjugation)로써 thiophene과 methine을, 금속 산화물에 흡착시키기 위해 anchoring 그룹인 COOH를 도입한 구조이다. 여기서 thiophene은 π conjugation이 길어지면서 흡광 피크가 장파장 쪽으로(red-shift) 이동할 뿐만 아니라 피크가 넓어지면서(broad) 더 넓은 파장대의 빛을 흡수 할 수 있다.³⁰

유기염료는 광전류를 효과적으로 발생시키기 위하여 금속산화물에 염료를 흡착시 π - π stacking에 의한 염료간의 응집(aggregation)을 막아줘야 하는데 이 염료는 평면 구조가 아닌(non-planar) diphenylamine moiety를 도입하여 π - π stacking을 상당부분 상쇄하였다.

그림 18(1)은 분자 구조이고 (3)은 염료의 HOMO 상태의 전자 밀도, (4)는 LUMO 상태의 전자 밀도, (2)는 실제 금속산화물과의 흡착 상태에서 염료가 빛을 받아 전자를 금속산화물에 전달하는 전자 밀도 상태를 계산한 것이다.

그림에서와 같이 빛을 받기전에는 염료의 전자 밀도가 anchoring 그룹보다는 diphenylamine과 methine, thiophene 그룹에 몰려있으나 빛을 받아 들뜬 상태가 되면 전자 당김 그룹인 cyanoacetic 그룹으로 전자 밀도가 이동하게 되고 그 전자는 다시 carboxylate 기를 통해 금속산화물로 전자가 이동하는 것을 볼 수 있다. 이 염료의 전체 광전기 변환 효율(solar to electric conversion efficiency)은 5.1%이며 기준 물질인 N719는 비슷한 조건하에서 6.1%의 효율을 나타내었다.

현재까지 보고된 주요 유기염료들은³¹⁻³⁷ 그림 19에 나열하였다.

그림 20의 K1, K2는 최근 본 연구실에서 합성된 화합물이다.

비교 물질로는 N719, NKX-2553, NKX-2587, NKX 2677을 사용하였다. 또한 염료 분자간 인력(inter-molecular interaction)에 의한 π - π stacking을 막아주기 위하여 전자 주개 그룹인 fluorene에 메틸기를 이용하여 비평면성(non-planar) 성질을 강화하였고 DCA (deoxychololic acid) 40 mM을 넣었다.

그 결과 전체 광전기 변환 효율(solar to electric conversion efficiency)은 기준 물질인 N719 6.04% 대비 최대 K1은 5.96%, K2는 5.64%의 거의 비슷한 효율의 결과를 얻을 수 있었다.

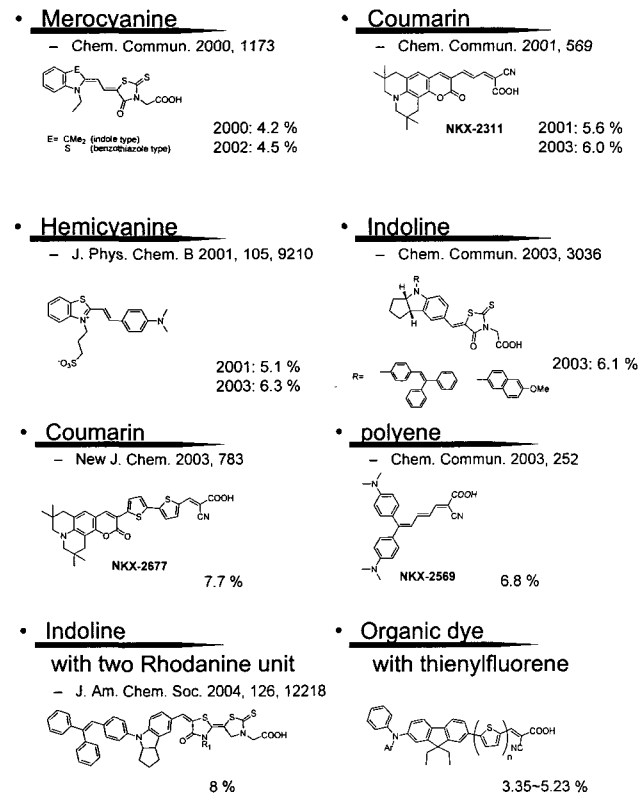


그림 19. 대표적인 유기 염료들.

4. 결론

Grätzel 시스템의 DSSC용 유기금속 염료는 지금까지 많은 진화를 해 오고 있다. 현재 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine(-COOH), thiocyanato(-NCS) 리간드의 기본 골격에 특수한 기능(열적 안정성, 변환효율, 전색체 등등)을 부여한 여러 종류의 기능성 pyridyl 리간드를 개발하고 있고 우수한 효율의 염료들이 속속 발표되고 있다.

현재까지 개발된 염료들은 아직 소자 제작 공정이 최적화가 되지 않았지만 기준 물질로 기존의 고효율 염료와의 비교 실험을 통해 실제 산업화를 위한 연구가 더욱 빠른 속도로 진행되고 있다.

여기서 우리가 주목해야할 점은 Grätzel 시스템의 유기금속 염료는 효율을 높이는 작업과 함께 기존 염료를 사용하여 산업화를 위한 실제 소자 최적화 작업 및 내구성(고체 전해질 및 젤 형태의 ionic liquid) 향상, 열적 안정성 등의 파일럿 연구들이 병행해서 진행되고 있다는 것이다.

이것은 사용되는 재료들이 친환경적이고 현재 DSSC의 변환효율 고려시 비결정 Si 태양전지 생산 원가의 1/3~1/5로써 가격 경쟁력이 우수하다는 장점 외에 그림 21에서 보듯 다양한 색상의 제품들을 투명하게 만들 수 있다는 장점이 있어 실제 건물의 외부 창을 비롯한 소비자 취향과 맞는 제품들을 다양하게 생산할 수 있다.

이런 장점들로 인해 학계를 비롯한 세계 여러 기업들의 대규모

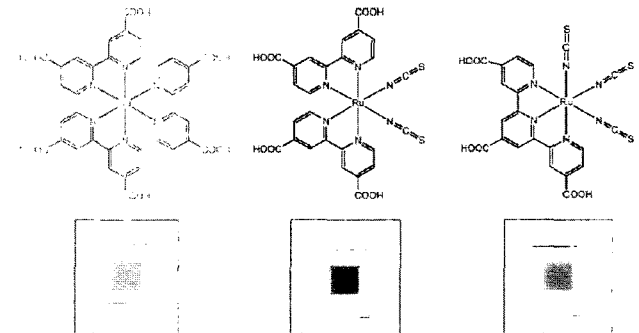


그림 21. 다양한 색상의 DSSC.

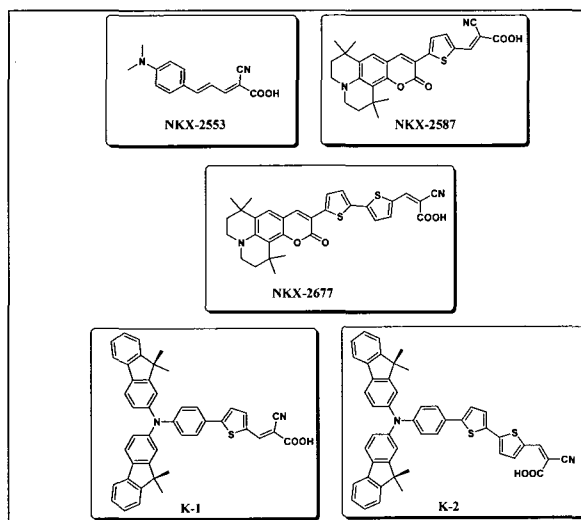


그림 20. 유기 염료-고려대 염료감응 태양전지 국가지정 연구실.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	E(%)
N719-solaronix	0.66	14.39	64	6.04
NKX-2533	0.53	4.57	53	1.29
NKX-2587	0.55	7.35	64	2.61
NKX-2677 +DCA(40 mM)	0.56 (0.57)	9.07 (10.77)	58 (64)	2.91 (3.90)
K-1 +DCA(40 mM)	0.69 (0.69)	10.71 (12.16)	64 (71)	4.72 (5.96)
K-2 +DCA(40 mM)	0.64 (0.65)	10.60 (12.52)	58 (70)	3.96 (5.64)

연구가 활발히 진행되고 있다.

DSSC의 핵심 재료 중 염료의 경우 현재까지는 합성의 어려움으로 인해 국내 전문 연구팀은 거의 전무한 상황이었으나 세계 대체 에너지 연구의 흐름상 빠른 시일 내에 많은 연구진들이 참여할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **335**, 737 (1991).
2. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, 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, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
3. (a) A. F. Haught, *J. Solar Energy Eng.*, **106**, 3 (1984), (b) C. Winter, R. Sizman, and L. Vant Hull, *Solar Power Plant*, Springer-Verlag, New York, Chapter 2, 1991, (c) A. De Vos, *Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion*, Oxford Science Publishers, Oxford, Chapter 6, 1992, (d) A. Luque, and G. Araujo, *Physical Limitations to PhotoVoltaic Conversion*, Adam Hilger, New York, pp 106-134 (1990), (e) P. Baruch, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1347 (1985).
4. A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and A. Ferber, *J. Prog. Photovoltaics*, **9**, 425 (2001).
5. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003).
6. <http://emd.keri.re.kr/rf/nano1.hwp>
7. U. Bach, Y. Tachibana, J.-E. Moser, S. A. Haque, J. R. Durrant, M. Grätzel, and D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7445 (1999).
8. K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L. P. Singh, H. Sugihara, K. Samaya, S. Murata, M. Tachiya, and H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 374 (2002).
9. P. A. Anderson, G. F. Strouse, J. A. Treadway, F. R. Keene, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **33**, 3863 (1994).
10. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, and N. Vlachopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
11. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 1705 (1997).
12. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
13. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000).
14. M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
15. M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **44**, 6841 (2005).
16. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
17. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003).
18. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **15**, 2101 (2003).
19. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 14336 (2003).
20. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **16**, 2694 (2004).
21. P. Wang, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **16**, 3246 (2004).
22. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **16**, 1806 (2004).
23. P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 808 (2005).
24. D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4146 (2006).
25. C. Klein, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, D. D. Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **44**, 178 (2005).
26. K. Jiang, N. Masaki, J. Xia, S. Noda, and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 2460 (2006).
27. N. Hirata, J. J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and D. Di Censo, *Chem. Eur. J.*, **10**, 595 (2004).
28. T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, and S. Yanagida, *Chem. Mater.*, **16**, 1806 (2004).
29. K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, *New J. Chem.*, **27**, 783 (2003).
30. D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Chem. Commun.*, 2245 (2006).
31. K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 1173 (2000).
32. K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 569 (2001).
33. Z. S. Wang, F. Y. Li, and C. H. Huang, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 9210 (2001).
34. T. Horiuchi, H. Hidetoshi Miura, and S. Uchida, *Chem. Commun.*, 3036 (2003).
35. K. Hara, M. Kurashige, M. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, *New J. Chem.*, **27**, 783 (2003).
36. K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 252 (2003).
37. T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and H. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12218 (2004).