

p-형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지

안병관

1. 서론

1991년 Grätzel 그룹에 의해 본격적으로 연구가 시작된 염료감응 태양전지는 지속적인 기술 개발을 통해 현재는 10~11%의 최고 에너지 변환효율을 나타내고 있다.^{1,2} 하지만 염료감응 태양전지가 앞으로 기존의 상업화된 실리콘 태양전지들과 실질적으로 경쟁하기 위해서는 지난 십여 년간 정제된 에너지 변환효율을 15% 정도로 끌어올려야 하는 도전적 과제를 현재 안고 있다. 에너지 변환효율 향상과 더불어 야외의 아주 가혹한 조건(85 °C, 85% 습도하에서)에서도 견뎌야 하는 소자의 장기적 안정성 문제도 반드시 함께 해결되어야 할 것으로 지적되고 있다.

일반적으로 염료감응 태양전지는 두 개의 전극(photo electrode와 counter electrode), 반도체 나노 입자(주로 이산화티타늄), 염료 그리고 액체 전해질로 구성되어 있고, 이중 액체 전해질 구성 요소 부분이 소자의 장기 안정성과 아주 밀접하게 관련되어 있다. 요오드가 포함된 용액상태의 휘발성 전해액은 에너지 변환효율 측면에서는 우수한 장점을 가지고 있지만, 사용기간 동안 전해액이 누출 또는 휘발되게 되면 소자의 안정성에 치명적인 문제를 일으킬 수 있다는 단점도 함께 가지고 있다. 특히 전해액의 요오드 성분은 장시간 구동 시 염료 분자의 화학적 분해를 유발할 수 있고, 소량의 산소와 수분과의 작용으로 금속성분의 module grid를 심각하게 파괴하기도 한다.

이러한 용액 상태의 전해액이 가진 문제점들을 해결하기 위해 최근에는 비휘발성 고체 또는 준고체 전해질을 개발하기 위한 많은 노력이 진행되고 있다.³⁻⁵ 특히 고체형 염료감응 태양전지는 액체형 염료감응 태양전지보다 소자의 장기 안정성 향상 및 공정상의 간편성을 제공할 뿐만 아니라, 소자의 유연성도 함께 부여할 수 있는 장점이 있어 최근 많은 관심을 받고 있다. 하지만, 아쉽게도 현재까지 개발된 고체형 염료감응 태양전지(최고 에너지 변환효율: 5% 내외)는 액체형 염료감응 태양전지에 비해 매우 낮은 에너지 변환효율을 가지고 있어 앞으로 에너지 변환효율 향상을 위한 다각적인 노력이 필요하다.

현재까지 개발된 고체 또는 준고체 전해질 물질로는 고분자 전해질, 이온성 액체함유 젤 및 p-형 반도체 물질 등이 있다. 이중 고체형 염료감응 태양전지에 사용되는 고분자 전해질은 본지의 이전 총설에서도 자세하게 소개되었으므로 관심 있는 독자들은 본지의 2003년과 2006년 8월의 총설을 참고하길 바란다. 본 총론에서는 최근 들

어 많은 관심을 받고 있는 p-형(hole conducting) 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지의 소자 구성요소, 구동 메커니즘, 사용되고 있는 p-형 반도체 물질의 종류와 응용 등에 대해 알아보고 아울러 이들 소자에서 앞으로 해결해야 하는 문제점에 대해서도 함께 살펴보고자 한다.

2. 소자 구조 및 구동 메커니즘

p-형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지는 액체형 염료감응 태양전지와 전반적으로 유사한 소자 구조를 가지지만, p-형 반도체 물질을 전해질로 사용하게 됨에 따라 부분적으로 다른 소자 구조를 가진다. 고체형 염료감응 태양전지의 자세한 소자구조는 **그림 1**에 도시하였다. 소자 구성 요소 중 TiO₂ photoanode 층, 염료 그리고 p-형 반도체 물질 층(hole transporting material (HTM)) 이 소자의 성능에 가장 큰 영향을 미치므로 이에 대해서는 뒤에 자세히 설명하였다.

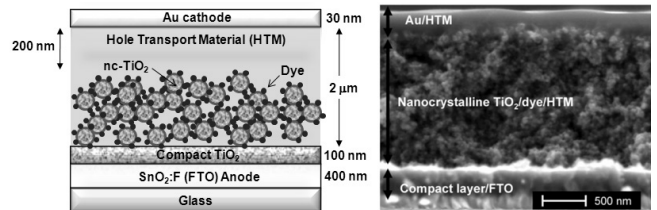


그림 1. p-형 반도체 물질을 이용한 염료감응 태양전지의 구조 모식도(좌)와 실제 소자 단면 SEM 사진(우).⁶



인병관

1998 경상대학교 고분자공학과(학사)
 2001 서울대학교 재료공학부(석사)
 2005 서울대학교 재료공학부(박사)
 2007 영국 옥스퍼드대 연구원
 2010 호주 퀸즐랜드대 연구원
 2010~ 가톨릭대학교 화학과 교수
 현재

Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Based on p-Type Semiconductors

가톨릭대학교 화학과(Byeong-Kwan An, Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, 43-1 Yeokgok 2-dong, Wonmi-gu, Bucheon-si, Gyeonggi-do 420-743, Korea) e-mail: bk.an@catholic.ac.kr

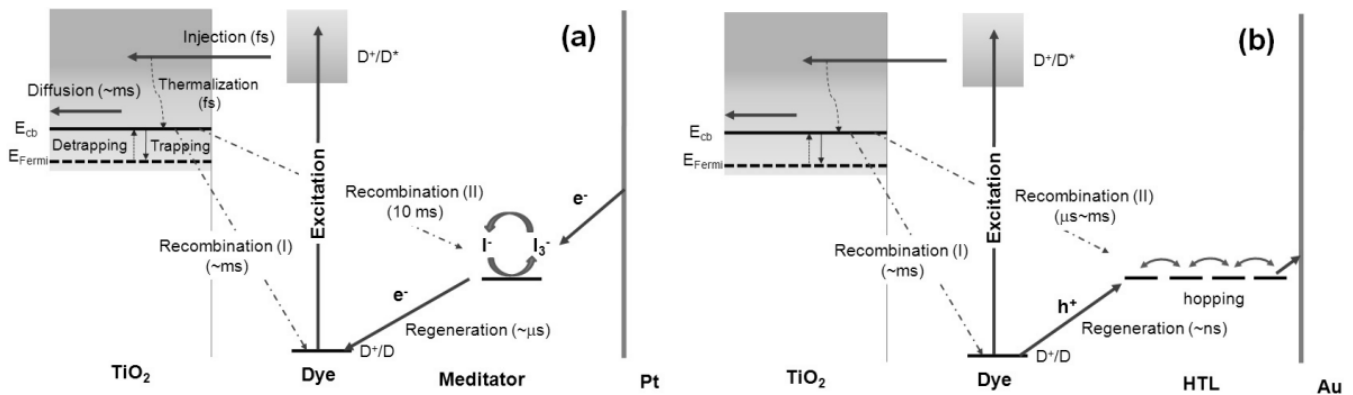


그림 2. 요오드 함유 액체형 염료감응 태양전지(a)와 p -형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지(b)의 전자 이동도.

2.1 구동 메커니즘

일반적인 염료감응 태양전지는 염료가 빛을 받아 여기 상태가 되고 (femtosecond) 이때 여기된 전자가 신속히 TiO_2 의 전도대(conduction band)로 옮겨가게 된다(subpicosecond). 그리고 주입된 전자는 불규칙한 네트워크를 가진 TiO_2 층 속에서 trapping-de-trapping 과정을 반복하면서 비교적 느리게 확산 이동하여(millisecond, $10 \mu\text{m}$ 두께에서) FTO 전극에 도달하게 되는 percolation 과정을 거치게 된다. 궁극적으로 이 전자는 회로를 따라 반대 전극에 도달하게 된다(그림 2).

염료가 여기된 후 산화된 염료 분자(요오드 함유 액체형 염료감응 태양전지의 경우)는 I^-/I_3^- redox 전해질로부터 전자를 공급받아 환원되게 되고(micro~millisecond), 또는(p -형 반도체 물질 이용 고체형 염료감응 태양전지의 경우) 염료 분자의 정공이 p -형 반도체 물질로 이동해감으로써(nanosecond) 환원되게 된다. 염료의 환원과정(regeneration)의 경우 p -형 반도체 물질이 I^-/I_3^- redox 전해질보다 그 속도가 훨씬 빠르는데 그 이유는 이 과정이 single electron process이기 때문이다.⁷

염료분자의 환원 후에는 액체형 염료감응 태양전지의 산화된 I^-/I_3^- redox 전해질은 백금 전극으로부터 주입된 전자를 받아 환원되게 되고, 한편 고체형 염료감응 태양전지의 p -형 반도체 물질에 있는 정공은 여러 electronic state 사이를 (polaron) hopping 과정을 통해 반대 전극인 금 전극으로 이동해간다. p -형 반도체 물질에서의 전하 이동 속도는 Grotthuss hopping 메커니즘을 가지는 I^-/I_3^- redox 전해액 시스템에서의 전하 이동 속도에 비해 느리다. 느린 전하 이동 속도는 고체형 염료감응 태양전지가 높은 에너지 변환효율을 갖는데 방해가 된다. 하지만, p -형 반도체 물질의 HOMO 에너지 준위는 요오드 (I^-/I_3^-) 전해질의 redox 포텐셜보다 낮아서 더욱 높은 개방전압 (V_{oc}) 값을 가질 수 있다. 이 덕분에 향상된 fill factor(ff)는 결국 에너지 변환효율 향상에 도움이 된다.

염료로부터 여기된 전자는 위에 기술한 이상적인 전자 이동 과정만을 가지는 것이 아니라 다음과 같은 recombination 과정과의 경쟁을 통해 에너지 변환효율에 악영향을 끼치기도 한다. TiO_2 층 내에서의 전자 확산 이동은 $\sim 10^{-3}$ 초의 비교적 느린 과정으로 진행된다. 그래서 이때 일부 전자들은 산화된 염료 분자(back transfer)나 전해질 내의 redox 물질로 옮겨가는 recombination 과정이 발생하기도 한다. 이러한 recombination 과정은 소자의 단락 전류(short-circuit current)와 특히 개방 전압(open-circuit voltage)을 낮추게 되어

결국 소자의 에너지 변환 효율을 낮추게 된다. 염료 환원 반응(regeneration)에서의 반응속도와 같이 p -형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지의 recombination 과정이 요오드 사용 액체형 염료감응 태양전지보다 훨씬 빨리 일어나는 것으로 보고되었다.⁸ 이는 p -형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지가 액체형 염료감응 태양전지보다 높은 에너지 변환효율을 가질 수 없게 하는 또 다른 구조적인 원인이기도 하다.

2.2 TiO_2 Photoanode 층

고체형 염료감응 태양전지에 사용되는 TiO_2 층은 크게 두 가지, compact TiO_2 층과 mesoporous TiO_2 나노 입자층으로 나눌 수 있다. 이들 두 층은 염료로부터 주입된 전자를 fluorine-doped indium tin oxide (FTO) 전극으로 효율적으로 전달시키기는 역할을 한다.

2.2.1 Compact TiO_2 층

Compact TiO_2 층은 photo electrode로 사용되는 FTO 전극과 p -형 반도체 물질 층과의 전기적 접촉을 막아 FTO 전극에 도달한 전자가 p -형 반도체 물질로 옮겨가는 recombination 과정을 방지한다. Compact TiO_2 층은 졸-겔 방법, chemical vapor deposition, sputtering 그리고 spray pyrolysis 등으로 제조된다. 최근의 보고에 의하면 spray pyrolysis 방법으로 얻어진 compact TiO_2 층이 가장 우수한 것으로 보고되었다.^{4,9} Compact TiO_2 층은 두께가 중요한 것으로 보고되었는데 두께가 너무 두꺼운 경우는 series resistance를 증가시켜 fill factor를 낮추게 되고, 또한 너무 얇은 경우 핀홀(pinhole)의 발생으로 인해 FTO 전극과 p -형 반도체 물질이 접촉하게 되어 recombination 과정이 증가하게 된다. 문헌적 보고에 의하면 가장 이상적인 compact TiO_2 층의 두께는 100 nm 정도이며 최대 200 nm 를 넘지 않는 것으로 알려졌다.

2.2.2 Mesoporous TiO_2 나노 입자층

염료 대부분이 mesoporous TiO_2 나노 입자의 다공속에 화학적으로 흡착(chemisorption) 되어 염료 분자가 여기된 후 전자들이 이 층을 통해서 FTO 전극으로 확산 이동하게 된다. 사용되는 TiO_2 는 높은 전자 이동도를 위해서 sintering 과정을 통해 얻어진 anatase 결정형태의 나노 입자를 사용하고, 더 높은 염료 흡착을 위해서 가급적 나노 입자의 표면적이 큰 것을 이용한다(porosity 60~80%). 용액 전해질을 사용하는 액체형의 염료감응 태양전지에서는 보통 이 층의 두께가 10 μm 을 넘으나, p -형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지는 보통 2 μm 정도의 두께에서 가장 최상의 성능을 가지는 것으로 보고되었다(그림 3).¹⁰ 이는 p -형 반도체 물질 용액이 다

공성 나노 입자의 복잡한 구조와 주입 시 void 형성으로 인해 TiO₂ 나노 입자층 깊이가 주입되기 어렵기 때문이다.

보통 *p*-형 반도체 물질의 주입은 유기 용매에 녹인 질은 농도의 용액을 spin-coating, dip-coating, screen printing, 전기화학적 방법 및 doctor-blading 등의 다양한 방법을 사용하게 되는데, 최근 연구결과에 따르면 doctor-blading 방법을 통한 주입 방법이 spin-coating 방법과 유사한 주입량과 소자 성능을 보이면서 재료 소비량은 현격히 줄일 수 있다는 장점을 보였다.¹¹ 용액 공정과 달리, *p*-형 반도체 물질에 열을 가해 직접 녹여 물질의 유동성을 증가시켜 주입하는 방법도 고안되었다. 하지만, 이 용융 주입 방법에서는 *p*-형 반도체 물질의 녹는 온도에서 반드시 TiO₂에 흡착된 염료와 *p*-형 반도체 물질이 열적 안정성(화학적 분해)을 가져야 한다. 최근에 고안된 또 다른

흥미로운 방법은 mesoporous TiO₂ 물질의 불규칙한 기공 채널을 FTO 전극 방향으로 수직하게 만들어 원천적으로 주입 문제를 해결 하려는 노력도 진행되고 있다.

최근의 Peter 그룹의 계산결과에 따르면 고체형 염료감응 태양전지의 mesoporous TiO₂ 층에서의 전자 확산 길이(diffusion length)가 4.4 μm 정도되는 것으로 보고되었는데¹² 이는 현재 사용되는 2.0 μm의 mesoporous TiO₂ 층의 두께보다 두 배가 넘는 값이다. 그러므로 현재의 주입 방법의 단점을 극복할 수 있는 새로운 주입 방법이 앞으로 개발되면, 현재의 얇은 mesoporous TiO₂ 층의 두께를 더욱 증가시켜 보다 많은 양의 염료를 흡착시킬 수 있게 된다. 이로 인해 궁극적으로는 광수확효율(light harvesting efficiency)과 에너지 변환효율이 추가적으로 향상되는 효과를 기대할 수 있다.

2.3 염료

고체형 염료감응 태양전지에 사용되는 염료는 일반적인 액체형 염료감응 태양전지용 염료의 기본적인 필요조건들을 가져야 한다. 즉, 우수한 산화-환원능, 가시광선-적외선 영역의 높은 광 흡수능, TiO₂와 강력한 결합, TiO₂ conduction 밴드보다 높은 LUMO 에너지 준위, 적절한 분자크기 등이다(고효율 염료 개발에 대한 보다 자세한 내용은 본지의 지난 2006년 8월 총론을 참고하기 바란다.). 여기에 추가로 길이가 긴 친유성 알킬 사슬이 염료에 도입되게 되면 흡착된 TiO₂와 *p*-형 반도체 전해질 사이의 공간적 거리를 증가시켜 전기적인 접촉을 막아주게 되고, 결국 이는 에너지 변환효율에 악영향을 미치는 recombination 과정을 줄여주게 된다.¹³ 또한 최근에는 리튬 이온과 coordination할 수 있는 알킬 사슬을 도입한 경우, 리튬 이온이 coordination된 사슬들에 의해 Coulombic screen 효과가 나타나, TiO₂ 층으로부터 *p*-형 반도체 물질로 전자가 옮겨가는 recombination 과정을 더욱 더 효과적으로 막을 수 있는 것으로 보고되었다.¹³

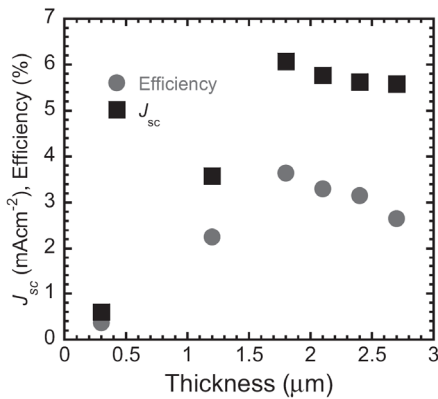


그림 3. 루테튬 금속 착체(K51)를 이용한 고체형 염료감응 태양전지의 TiO₂ 나노 입자층의 두께에 따른 단락 전류(J_{sc})와 에너지 변환효율의 변화(100 mWcm⁻² AM1.5G 광조사).¹⁰

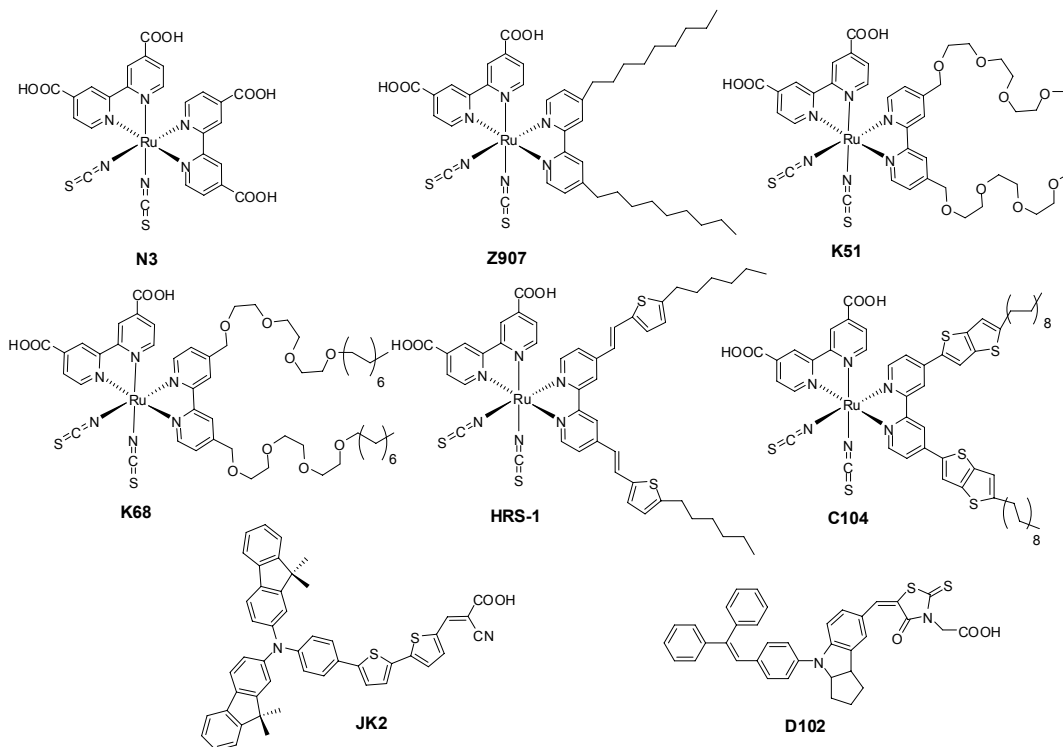


그림 4. *p*-형 반도체를 이용한 고체형 염료감응 태양전지에 사용되는 루테튬 금속착체와 유기 공액 염료들의 화학적 구조.

p-형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지에 사용되고 있는 대표적인 염료들로는 주로 N3 형태의 루테튬 금속착체 유도체들이 있으며, 비금속 유기 공액 염료들도 최근에는 함께 사용되고 있다 (그림 4).

2.4 *p*-형 반도체 물질층(Hole Transporting Material (HTM))

고체형 염료감응 태양전지에 사용되는 *p*-형 반도체 물질이 우수한 전해질 역할을 하기 위해서는 다음과 같은 까다로운 조건을 모두 만족해야 한다.

- 1) 산화된 염료 분자로부터 *p*-형 반도체 물질로의 효율적인 정공주입(regeneration 과정)을 위해 *p*-형 반도체 물질의 HOMO 에너지 준위는 염료 분자의 바닥 상태 에너지 준위 보다 반드시 높아야 한다.
- 2) *p*-형 반도체 물질은 TiO₂ 나노 입자층의 다공속에 효과적으로 주입되어야 한다. 결정성이 높은 물질이면 주입 시 결정화가 일어나 나노 입자의 기공을 막아 주입률을 낮추게 한다. 그러므로 결정성이 낮은 무정형 특성의 *p*-형 반도체 물질이 요구되며, 또한 작은 분자 크기와 높은 용해도도 함께 고려되어야 한다.
- 3) *p*-형 반도체 물질을 주입하는 방법으로 말미암아 TiO₂ 나노 입자에 흡착된 염료를 분해하거나 탈착시켜서는 안된다.
- 4) *p*-형 반도체 물질은 염료가 빛을 흡수하는 영역(보통 가시광선 영역)에서는 빛의 흡수가 없어야 한다.
- 5) *p*-형 반도체 물질은 충분한 전도도(conductivity)를 가져야 한다(예, spiro-OMeTAD의 전기이동도: 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹).

현재 사용되고 있는 *p*-형 반도체 물질들의 소개에 대해서는 아래에 자세히 언급하였다. 그리고 보통 *p*-형 반도체 전해질 물질들에 Li(CF₃SO₂)₂N과 같은 리튬염과 함께 도핑하여 사용하게 되면 *p*-형 반도체 물질의 전도도(conductivity)도 증가하고, TiO₂와 *p*-형 반도체 전해질 사이의 recombination도 감소하는 것으로 나타났다. 이로 인해 태양전지의 photo-current와 photo-voltage가 동시에 높아지는 것으로 보고되었다. *p*-형 반도체 물질은 상기한 주입 방법을 이용하여 보통 200 nm~300 nm 이내의 두께로 TiO₂ 나노 입자층 위에 도포되게 되고, 이 위에 반대 전극인 금을 증착하게 된다.

3. *p*-형 반도체 물질 개발과 응용

현재 고체형 염료감응 태양전지에 사용되고 있는 *p*-형 반도체 물질들은 크게 세가지로 분류된다.

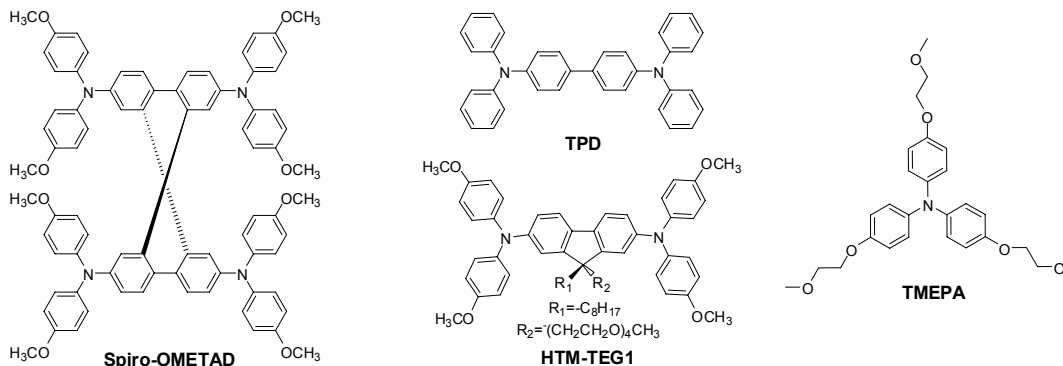


그림 5. 고체형 염료감응 태양전지에서 정공 전달 층으로 사용되는 단분자 *p*-형 반도체 물질의 화학적 구조.

3.1 구리화합물

1995년 CuI를 이용하여 1% 정도의 에너지 변환 효율을 가지는 고체형 염료감응 태양전지가 처음으로 소개되었고, 이후 루테튬 금속착체 염료를 이용하여 6%의 효율을 가지는 고체형 염료감응 태양전지가 보고되었다.¹⁴ 하지만, CuI를 이용한 고체형 염료감응 태양전지는 몹시 나쁜 소자 안정성을 보였다. 이는 CuI가 쉽게 광에 의해 Cu₂O 또는 CuO로 산화될 뿐만 아니라, 결정성이 매우 높아 TiO₂ 기공 속으로의 주입이 매우 낮기 때문으로 보고되었다. 결정성에 대한 문제는 imidazolium thiocyanate 유도체와 같은 결정 방해제를 함께 도핑 함으로써 해결할 수 있는 것으로 보고되었다.¹⁵ 소자의 안정성을 저해하는 CuI의 대안으로는 CuSCN 화합물이 소개되어 최근 2% 정도의 에너지 변환 효율을 가지는 소자가 개발되었다. 특히 CuSCN은 아주 높은 TiO₂ 기공 속으로의 주입률을 보였다.¹⁶ 2 μm 두께의 TiO₂ 나노 입자층에서는 거의 100% 주입률을 보였고, 6 μm 두께에서는 ~65% 정도의 주입률을 보였다.

3.2 단분자 *p*-형 반도체 물질

1998년 Grätzel 그룹은 2,2',7,7'-tetraakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene (OMeTAD) 과 N3 루테튬 염료를 이용하여 유기 저분자 물질을 사용한 최초의 고체형 염료감응 태양전지를 제조하였고, 이후 지속된 연구를 통하여 최근 5%의 에너지 변환 효율을 가지는 소자를 보고하였다.¹⁷ Spiro-OMeTAD 물질은 보통 단독으로 사용하는 것이 아니라 lithium bis-(trifluoromethylsulfone)amide (LiTFSI) 또는 Lewis salt N(PhBr)₃SbCl₆와 같은 첨가제를 함께 사용하게 되는데, 이들 도핑 물질은 recombination 과정을 막고 전하 이동도를 높여 소자의 에너지 변환 효율을 향상시키는 것으로 보고되었다.¹⁸ 하지만, 리튬 이온염은 소수성의 *p*-형 반도체 물질들과 나쁜 용해도를 가지기 때문에 *tert*-butylpyridine과 같은 물질을 추가로 첨가하거나¹⁹ 또는 *p*-형 반도체 물질에 리튬 이온을 포집할 수 있는 작용기를 직접 도입시켜 이러한 문제를 해결하고자 하였다.²⁰

Spiro-OMeTAD 이외에도 *N,N*-diphenyl-*N,N'*-(*m*-tolyl)benzidine (TPD), tri[4-(2-methoxyethoxy)-phenyl]-amine (TMEPA), HTM-TEG1 등의 단분자 *p*-형 반도체 물질들을 사용하는 노력들이 시도되었으나, 아직 spiro-OMeTAD 보다 우수한 특성을 나타내는 단분자 *p*-형 반도체 물질은 보고되지 않았다(그림 5).

3.3 고분자 *p*-형 반도체 물질

Polythiophene (PEDOT 및 P3HT 유도체), polyaniline (PANI) 그

리고 polypyrrole 등과 같은 고분자 *p*-형 반도체 물질들도 고체형 염료감응 반도체의 전해질로 활용하기 위한 노력들이 진행되었다(그림 6).²¹ 특히 이들 고분자는 작은 크기의 단량체를 TiO₂ 나노 입자층의 기공 속에 손쉽게 주입한 후 광·전기·화학적 중합을 이용하여 *p*-형 반도체 고분자 물질을 직접 그 속에 고착화시킬 수 있다는 장점이 있어 관련 연구들이 진행되었다. 그러나 이들 모두 현재까지 1% 내외의 매우 낮은 에너지 변환효율을 가지는 것으로 나타났다. 낮은 에너지 변환효율의 주된 원인 중 하나는 이들 고분자가 가시광선 영역에서 아주 강한 빛의 흡수가 있어, 염료 분자의 가시광선 영역의 광 흡수를 방해했기 때문으로 여겨진다.

3.4 Förster Resonance Energy Transfer(FRET)를 이용한 고체형 염료감응 태양전지

위에서 언급한 것처럼 *p*-형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지에서는 *p*-형 반도체 물질이 TiO₂ 나노 입자 다공속으로 많이 주입되기 어려우므로 TiO₂ 나노 입자층의 두께를 용액형 염료감응 태양전지에서와 같이 증가시킬 수 없는 문제점을 가지고 있다(1/5 이하). 이러한 얇은 두께의 TiO₂ photoanode층은 염료의 총 흡착량을 감소시키게 되고 이는 결과적으로 소자의 광수확효율(LHE)과 에너지 변환효율을 낮추게 된다. 이러한 까닭에 주입률이 높은 *p*-형 반도체 물질 개발 또는 주입 기술의 획기적인 발전 없이는 실질적인 소자의 광수확효율(LHE) 향상을 기대하기 어렵다.

액체형 염료감응 태양전지보다 낮은 광수확효율의 문제점을 해결

하기 위해 최근에 Förster resonance energy transfer(FRET)를 이용한 새로운 방법이 시도되고 있다.²²⁻²⁴ 이론적으로 염료 감응형 태양전지가 15%의 에너지 변환효율을 가지기 위해서는 TiO₂ 흡착 염료 층이 350~900 nm 영역의 빛을 80% 정도 흡수해야 하는 것으로 알려져 있는데, 보통 400 nm 이하 자외선 영역의 빛은 TiO₂ 나노 입자들이 흡수하게 되고 그 이상의 빛의 영역은 염료 분자가 흡수하게 된다. 그러므로 염료 분자가 적외선 영역에서보다 더 많은 빛을 흡수해야 소자의 광수확효율(LHE)과 에너지 변환효율을 궁극적으로 높일 수 있게 된다.

지금까지 최고의 염료감응 태양전지 염료로 알려진 N3와 이 계열의 루테튬 금속착체 염료도 (근)적외선 영역에서만은 낮은 몰흡광계수를 가지고 있다. 그래서 이들 염료의 (근)적외선 영역의 광흡수능을 증가시키려는 많은 노력이 이루어졌지만, 아직 600 nm 후반의 빛의 영역에 몰흡광계수가 크면서 에너지 변환효율이 11%가 넘는 N3 계열 루테튬 염료는 개발되지 못하였다. 이와 달리 특정한 유기 공액 염료(예, squaraine 유도체)와 비루테튬 금속착체 염료(예, phthalocyanine 및 porphyrin 유도체)는 600 nm 이상의 적외선 영역에서 우수한 몰흡광계수를 가지는 것으로 보고되었다. 하지만, 이들 염료의 단점은 가시광선 영역에서 낮은 몰흡광계수를 가져 실질적으로 소자의 광수확효율(LHE)을 증가시키는 데는 제약이 있는 것으로 알려졌다(그림 7).

p-형 반도체 물질을 사용한 고체형 염료감응 태양전지는 이러한

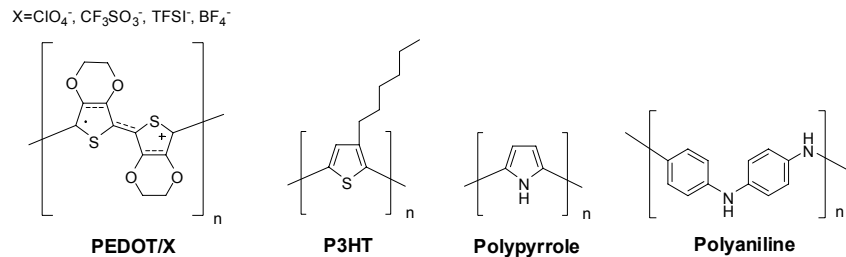


그림 6. 고체형 염료감응 태양전지에서 정공 전달층으로 사용되는 고분자 *p*-형 반도체 물질의 화학적 구조.

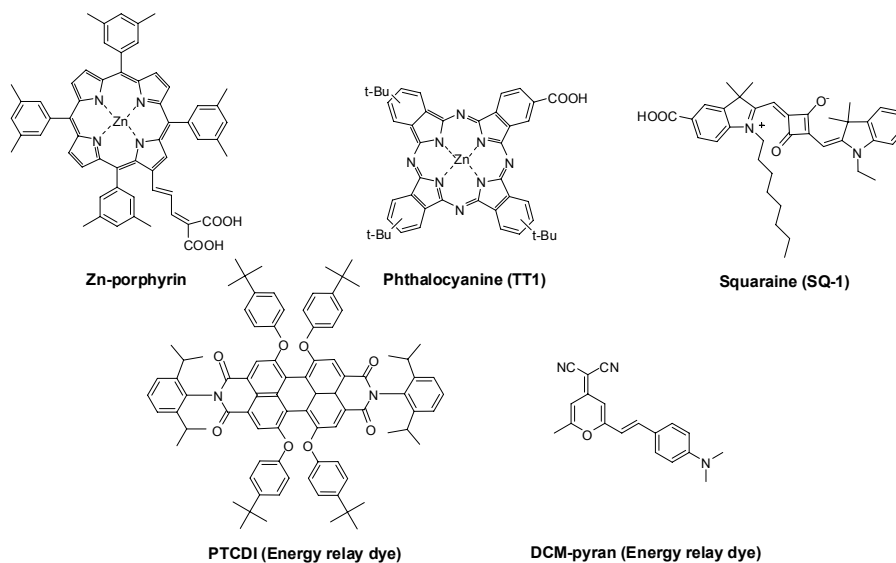


그림 7. 염료감응 태양전지에 사용되는 (원)적외선 흡수 염료(위)와 가시광선 영역의 빛 에너지를 (원)적외선흡수 염료로 전달해 줄 수 있는 ERD 물질(아래)의 화학적 구조.

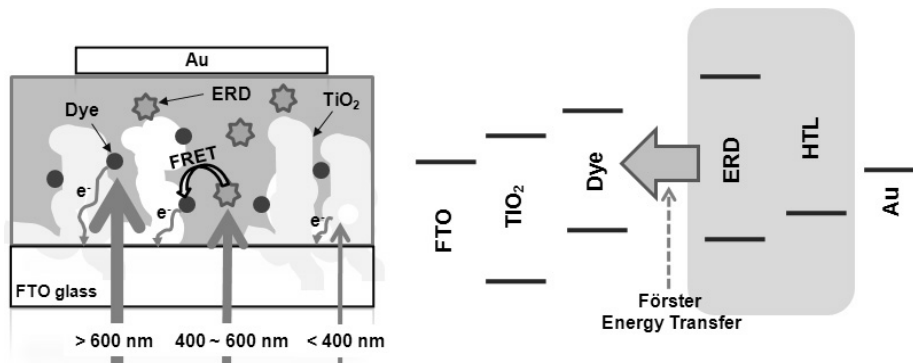


그림 8. Energy relay dye(ERD)의 FRET 방법을 이용한 고체형 염료감응 태양전지의 에너지 전달 메커니즘.

(근)적외선 흡수 염료들이 흡수하지 못하는 가시광선 영역의 빛을 활용할 기회를 제공할 수 있다. 600 nm 이상의 빛을 흡수할 수 있는 (근)적외선 흡수 염료가 TiO₂에 흡착되어 있고, 여기에 만약 가시광선의 영역(600 nm 이하)에 흡수 과장이 있고 (근)적외선 영역(600 nm 이상)에서 발광(photoluminescence)할 수 있는 물질(energy relay dye(ERD))을 *p*-형 반도체 물질에 함께 도핑하게 되면 이들 도핑 분자들이 가시광선 영역의 빛을 받아 적외선 영역의 빛 에너지를 발광시키게 되고, 결국 이 빛 에너지는 TiO₂에 흡착된 (근)적외선 염료에 dipole-dipole coupling을 통한 Förster resonance energy transfer(FRET) 방법으로 전달되어 (근)적외선 염료가 추가로 이 에너지를 사용할 수 있게 된다(그림 8).

최근 Zn 함유 phthalocyanine 염료(TT1)에 perlyene 염료(PTCDI)를 ERD로 사용하여 spiro-OMeTAD에 도핑시켜 만든 고체형 염료감응 태양전지가 3.2%의 에너지 전환효율을 보였다. 이는 PTCDI를 사용하지 않은 경우보다 26% 정도의 에너지 전환효율 향상을 보인 것이다.²³

4. 결론

최근 염료감응 태양전지는 부분적인 응용분야에서 의미 있는 발전을 이루었다. 영국 Cardiff에 소재한 G24 Innovations(G24i) 회사는 루테튬 금속착체 염료와 Iodide가 포함된 비휘발성 전해질을 사용한 플렉서블 염료감응 태양전지 패널(자체 측정 12% 에너지 변환 효율)을 만들어 2009년 10월 홍콩 소재의 mascotte industrial sssociates(MIA) 가방 제조 회사에 세계 최초 상업적으로 납품하였고, 현재 MIA는 태양전지 패널이 장착된 solar backpack 제품을 \$99~299 정도에 판매할 예정이다. 가방에 부착된 염료감응 태양전지(150×200 mm)를 이용하면 직사광선에서 500~600 mW의 전력을 생산하여 휴대전화를 완전히 충전하는데 야외에서 4~5시간, 실내에서는 12시간 정도가 걸리는 것으로 알려졌다. G24 Innovations(G24i) 이외에 상업화에 가장 근접한 기술을 보유하고 있는 회사인 호주 Dyesol은 염료감응 태양전지 타일 생산 공장을 2008년 New South Wales에 설치하였고, 2010년 5월 미국의 유리 제조 회사인 Pilkington North America와 건물 외벽에 설치하는 염료감응 태양전지 패널(building integrated photovoltaics(BIPV))을 생산하기 위한 기술적 제휴를 체결하였다. 또한, Sony는 자체 기술 개발로 10% 에너지 변환효율을 가지는 염료감응 태양전지를 개발하였다고 2009년 보고하

였다. 세계 최대 화학 회사인 독일의 BASF도 G24i와 기술적 제휴를 통해 염료감응 태양전지 관련 소재를 개발하고 있고, BASF에서 개발된 염료감응 태양전지 필름이 2010년 3월 제네바 모터쇼에서 현대 자동차의 디젤 하이브리드 콘셉트카 'i-flow'에 사용되었다. 아일랜드 소재 염료감응 태양전지 회사인 SolarPrint는 2015년까지 5~6개 정도의 회사가 상업적인 염료감응 태양전지를 생산하게 될 것이라고 보고 있으며, 앞으로의 염료감응 태양전지 개발의 종착점은 플렉서블 염료감응 태양전지가 될 것으로 예측하였다.

본 총론의 서론에서 밝혔듯이 염료감응 태양전지가 실리콘 결정 태양전지와 실질적으로 경쟁할 수 있는 상업화를 이루기 위해서는 에너지 변환효율(~15%)의 향상과 함께 소자의 장기 안정성(옥외설치 패널 경우, 15~20년)이 반드시 확보되어야 한다. 그리고 기존의 실리콘 태양전지에서는 구현할 수 없는 태양전지의 응용을 위해서 소자 유연성 부분도 함께 갖추어져야 한다. 이러한 측면에서 *p*-형 반도체 물질을 이용한 염료감응 태양전지는 아주 매력적이고, 따라서 그 개발의 필요성이 어느 때 보다 현재 중요하게 대두하고 있다. 하지만 본론에서 언급한 것처럼 성능이 우수한 *p*-형 반도체 물질을 이용한 고체형 염료감응 태양전지를 개발하기 위해서는 아직도 반드시 해결해야 하는 도전적인 과제들이 남아 있다: (1) 가시광선-(근)적외선 영역에서 몰흡광계수가 우수하면서 *p*-형 반도체 물질과 compatability가 좋은 염료 개발, (2) TiO₂ 나노 입자층의 다공 속으로 주입이 쉬운 *p*-형 반도체 물질 개발과 주입 기술 개발, (3) 정공 이동도는 높고 recombination 과정은 낮출 수 있는 *p*-형 반도체 물질 개발, (4) 고체형 염료감응 태양전지 소자 구동의 자세한 메커니즘 이해 등이다.

참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
2. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **18**, 144 (2010).
3. B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 549 (2006).
4. J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, and M. K. Nazaeeruddin, *Chem. Sus. Chem.*, **1**, 699 (2008).
5. Y. Luo, D. Li, and Q. Meng, *Adv. Mater.*, **21**, 4647 (2009).
6. M. Wang, S.-J. Moon, M. Xu, K. Chittibabu, P. Wang, N.-L. Cevey-Ha, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Small*, **6**, 319 (2010).

7. J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P. J. Cameron, and L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7536 (2003).
8. H. J. Snaith and L. Schmit-Mende, *Adv. Mater.*, **19**, 3187 (2007).
9. L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochim. Acta*, **40**, 643 (1995).
10. H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, L. Schmit-Mende, C. Klein, and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6413 (2005).
11. I.-K. Ding, J. Melas-Kyriazi, N.-L. Cevey-Ha, K. G. Chittibabu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee, *Org. Electron.*, **11**, 1217 (2010).
12. L. M. Peter, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6601 (2007).
13. J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2085 (2001).
14. K. Tennakone, G. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, and V. P. S. Perrera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1492 (1998).
15. G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, and K. Tennakone, *Chem. Mater.*, **14**, 954 (2002).
16. B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, and J. Wienke, *Chem. Mater.*, **14**, 5023 (2002).
17. H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, and M. Grätzel, *Nano Lett.*, **7**, 3372 (2007).
18. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).
19. H. J. Snaith and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 262114 (2006).
20. T. Park, S. A. Haque, R. J. Potter, A. B. Holmes, and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, **11**, 2878 (2003).
21. S. Yanagida, Y. Yu, and K. Manseki, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1827 (2009).
22. J.-H. Yum, B. E. Hardin, S.-J. Moon, E. Baranoff, F. Nüesch, M. D. McGehee, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9277 (2009).
23. B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Frechet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee, *Nature Photon.*, **3**, 406 (2009).
24. G. K. Mor, J. Basham, M. Paulose, S. Kim, O. K. Varghese, A. Vaish, S. Yoriya, and C. A. Grimes, *Nano Lett.*, ASAP article (2010).