

고성능 유무기 하이브리드형 페로브스카이트 태양전지용 정공수송소재의 개발

Development of Hole Transport Materials for High-Performance Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells

김종현^{1,2} | Jong Hyun Kim

¹Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, 206 Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi 16499, Korea

²Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Ajou University, 206 Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi 16499, Korea
E-mail: jonghkim@ajou.ac.kr

1. 서론

에너지 수급 문제와 더불어 과도한 화석연료 사용에 의한 전세계적인 환경 및 기후변화문제가 대두됨에 따라 이산화탄소 감축 프로그램 등의 국제적인 규제가 강화되고 있다. 이러한 움직임에 대응하여 신재생에너지 기술개발 및 보급, 확대에 대한 연구 투자가 집중적으로 이뤄지고 있다. 현재까지 개발된 다양한 신재생에너지 기술들 중에서도 태양의 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지는 해당분야의 핵심기술로 친환경성, 반영구적인 사용 가능성, 무소음 등의 장점으로 인해 연구 및 산업적으로 큰 각광을 받고있다.

우수한 광전기적인 특성을 가지는 유/무기 하이브리드형 페로브스카이트(organic/inorganic hybrid-type perovskite) 소재는 차세대 태양전지의 광흡수층으로서 최근 많은 관심을 끌고 있다. 페로브스카이트라는 용어는 특정 소재를 지칭하기 보다는 ABX_3 (A, B: 양이온, X: 음이온)의 독특한 결정구조를 가지는 물질을 통칭한다 (그림 1).¹ 페로브스카이트라는 명칭은 1839년 러시아의 우랄 산맥에서 발견된 calcium titanium oxide ($CaTiO_3$) 광물의 페로브스카이트 결정구조를 밝힌 광물학자 L. A. Perovski(1792-1856)의 이름에서 유래되었다.² 초기 페로브스카이트 소재들에 대한 연구는 대부분 ABO_3 형태의 산화물을 중심으로 초전도 현상 및 강유전특성에 대해 초점이 맞춰져 왔다.³⁻⁷ 이후 1978년 D. Weber에 의해 최초로 유/무기 복합 페로브스카이트 소재가 보고되었으며, 이를 기점으로 하이브리드형 페로브스카이트 소재에 대한 본격적인 연구가 시작되었다고 할 수 있다.^{8,9} 특히, 3차원 구조를 가지는 유/무기 하이브리드형 페로브스카이트(A: 유기물 양이온(예: $CH_3NH_3^+$), B: 금속 양이온(예: Pb^{2+}), X: 할로젠 음이온(예: I^-)) 소재는 가시광선에 대한 흡광도가 높고 엑시톤 결합에너지가 낮은 독특한 성질을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 일본 Toin 대학교의 T. Miyasaka 교수 연구팀에서는 하이브리드형 페로브스카이트의 우수한 흡광현상에 주목하여 염료감응 태양전지 구조에 페로브스카이트 소재($CH_3NH_3PbI_3$)를 염료로 도입하여 2009년 3.8%의 광전변환효율을 나타내는 페로브스카이트 태양전

Author



김종현

2005 아주대학교 화학생명공학부 (학사)
2007 서울대학교 화학생명공학부 (석사)
2011 서울대학교 재료공학부 (박사)
2012-2014 University of Florida 박사후연구원
2014-2015 University of Washington 박사후연구원
2014-2015 충남대학교 화학공학교육과 조교수
2014-현재 아주대학교 응용화학생명공학과 조교수

지를 최초로 보고하였다.¹⁰ 하지만 이러한 초기 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 태양전지 구조를 따라 극성 액체 전해질을 이온전달층으로 사용하였기 때문에 페로브스카이트 결정이 녹아나는 문제점으로 인하여 소자의 효율 향상에 한계를 나타내었고 구동 안정성 역시 매우 취약하였다. 이러한 소자 열화현상을 해결하기 위해 성균관대학교 박남규 교수 연구팀은 스위스 로잔 연방공대(EPFL) M. Grätzel 교수 연구팀과 함께 액체 전해질 층을 고체 상태의 유기물 정공수송 소재((2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene) (spiro-OMeTAD))로 대체하여 광전 변환효율을 9.7%까지 비약적으로 향상시켰다. 효율 향상뿐만 아니라, 페로브스카이트 층을 녹이지 않는 박막 정공수송 소재형 페로브스카이트 태양전지는 500시간 이상의 안정성까지 확보함으로써, 이 후 페로브스카이트 태양전지 개발에 대한 연구를 대폭 확대시키는 시작점이 되었다.¹¹ 이와 더불어 소자 구조개선, 페로브스카이트 박막의 균일도 제어, 고성능 전자 수송 층 개발 및 페로브스카이트 소재 자체의 광전기적 특성 향상 등에 대한 통합적인 연구를 통해 최근에는 20% 이상의 고효율 페로브스카이트 태양전지가 발표되고 있다.¹²

본 글에서는 하이브리드 페로브스카이트 태양전지의 성능 향상에 핵심적인 역할을 하는 전하수송소재에 대해 살펴볼 것이다. 특히 태양전지의 구동 안정성을 향상시키기 위해 시도된 연구접근법과 개발된 정공수송소재들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 페로브스카이트 태양전지의 구조

페로브스카이트 태양전지의 기본 소자 구조는 고체형 염료감응 태양전지에서 파생된 구조를 따라 그림 2a와 같이 나타낼 수 있다.¹³ FTO(fluorine doped tin oxide) 투명전극 위에 전자 수송층인 조밀한 TiO_2 /다공성(메조포러스형) TiO_2 층이 형성되고 그 빈 공간에 하이브리드 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 소재가 채워진다. 그 위에는 정공수송층이 코팅되고 최종적으로 금 전극이 증착되어 소자가 완성된다.

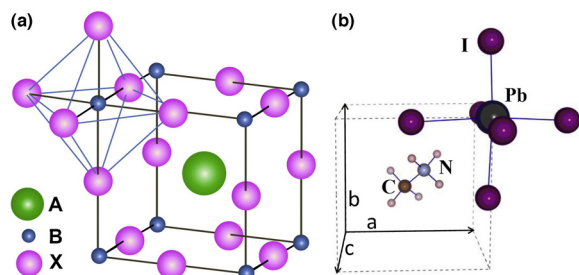


그림 1. Crystal structure of perovskite with chemical formula of (a) ABX_3 ¹ and (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

광활성층인 페로브스카이트 층에서 태양광 흡수가 발생하면 여기된 전자는 TiO_2 전도대(conduction band, CB)로 주입되어 FTO 음극으로 전달되고, 가전자대(valence band, VB)에 형성된 정공은 정공수송소재를 통해 반대 양전극으로 수송되면서 이 때 발생하는 전류를 이용하여 전기에너지를 발생시키게 된다.

페로브스카이트 소재의 광전기 특성이 점차적으로 밝혀지면서 소자 구조가 다양화되기 시작했다. 즉, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 소재는 양극성 전하 수송특성(ambipolar transport)을 가질 뿐만 아니라 전하 확산 거리가 ~ 100 nm 수준에 달하기 때문에 전통적으로 사용해 오던 TiO_2 전자수송층에 나노구조 형태의 흡착층을 사용하지 않아도 전자가 충분히 수송될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이에 따라 메조포러스 형이 아닌 평면(planar) 접합구조의 전하 수송층으로도 고효율이 확보되어 단순한 공정을 통해 경제적으로 유리한 페로브스카이트 태양전지 개발이 가능하게 되었다(그림 2b).¹³

이러한 소자 구조들을 기반으로 하여 20% 이상의 고효율 태양전지가 구현되긴 하였으나, 산소/수분과의 열화반응에 기인하는 페로브스카이트 소재의 대기 불안정성에 대한 문제는 아직까지 해결과제로 남아있다. 태양전지의 구동 불안정성과 낮은 신뢰성 문제를 개선하기 위한 한가지 접근법으로서 안정성 전하수송소재 개발에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. 이러한 소재들은 산소/수분에 대한 저항성을 가지면서도 동시에 페로브스카이트 광활성층이 나타낼 수 있는 최적화된 효율 값을 저하시켜서는 안 된다. 따라서 정공수송소재의 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO) 에너지 준위가 페로브스카이트의 VB 에너지 준위(~ 5.4 eV)와 매칭이 잘 되는지, 정공 이동도와 전기 전도도가 충분히 높은지, 입사되는 태양빛의 가시광 영역대에서의 흡수가 충분히 낮은지 등을 반드시 고려해야 한다.

2.2 단분자형 정공수송소재

먼저, 분자구조개질을 통해 광전기적 물성 조절이 용이하

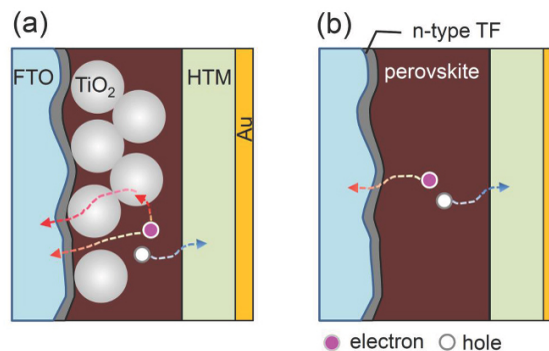


그림 2. Perovskite solar cells with (a) mesoporous and (b) planar structures.¹³

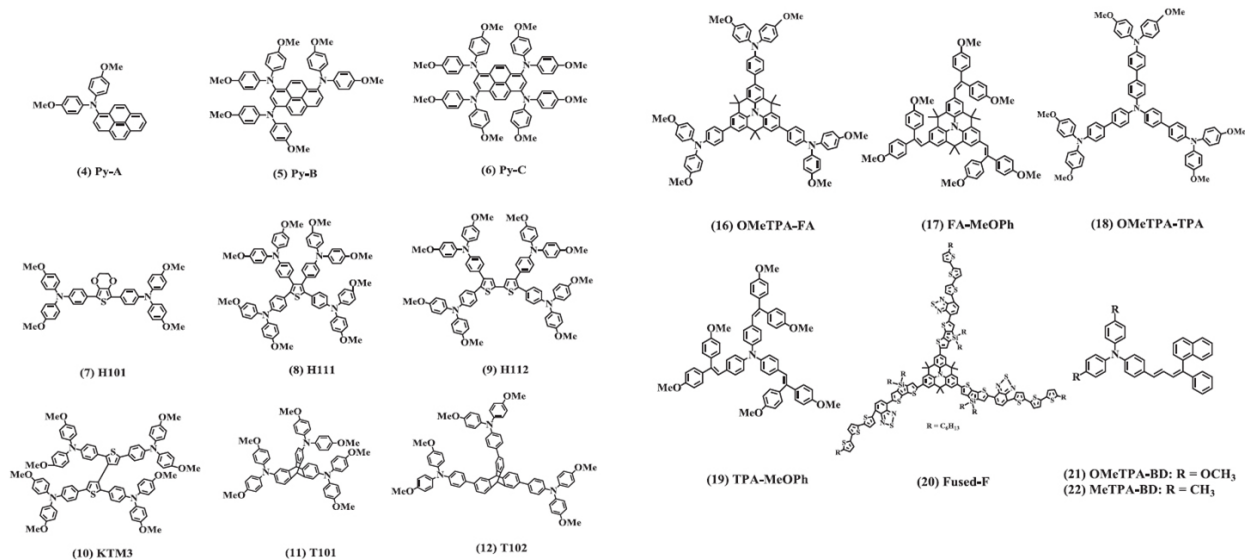


그림 3. Chemical structures of small molecule hole transport materials used in perovskite solar cells.¹⁴

다는 장점을 가지는 유기물 단분자들이 정공수송소재로 개발되고 있다(그림 3). 이 중에서도 triphenylamine(TPA)형 화합물들은 우수한 정공수송특성을 가지기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 특히, spiro-OMeTAD는 페로브스카이트 태양전지의 액체 전해질 층을 고체 박막층으로 대체한 첫 소재이자, 동시에 현재 고효율 페로브스카이트 태양전지 개발에 가장 널리 사용되고있는 소재들 중 하나이다.^{11,15-20} Spiro-OMeTAD의 정공수송능력을 보다 향상시키기 위해서 분자의 에너지 준위를 제어하는 methoxy기의 치환 위치(오르토, 메타, 파라 위치)를 다양화시킨 유도체들이 보고되었다(그림 4). 밴드갭이 가장 큰 ortho위치에 methoxy기가 치환된 *po*-spiro-OMeTAD의 경우, 우수한 정공수송능력과 더불어 전자의 주입을 효과적으로 막아주는 효과에 의해 페로브스카이트 태양전지에 도입 시 기존 spiro-OMeTAD를 사용한 태양전지보다 우수한 충진율과 광전변환효율을 나타내었다(충진율: 77.6%, 광전변환효율: 16.7%).²¹

비정질 특성을 가지는 spiro-OMeTAD는 순수한 상태에서 상대적으로 낮은 전기 전도도($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)와 정공 이동도($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 나타내기 때문에 태양전지 소자의 성능저하를 초래한다.^{22,23} 따라서 태양전지의 효율 및 재현성을 향상시키기 위해서는 spiro-OMeTAD의 전기적 특성 개선이 필수적으로 요구된다. 이를 위해, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide(Li-TFSI) 혹은 tris[2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine]cobalt (III) tris(bis(trifluoromethylsulfonyl) imide 등의 첨가제를 이용하여 spiro-OMeTAD를 산소와 산화반응시켜 도핑시키는 방법이 개발되었으며, 도핑된 spiro-OMeTAD에서 발생하는 추가적인 정공들이 전하 캐리어 밀도를 높인다는 것이 밝혀졌다.

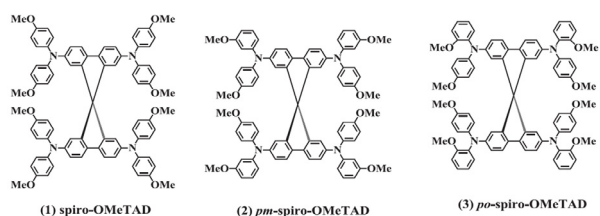


그림 4. Chemical structures of spiro-OMeTAD and its derivatives.¹⁴

이러한 결과는 소재의 전기전도도/전하이동도 향상뿐만 아니라 태양전지 효율개선과 직접적으로 연결되기 때문에 페로브스카이트 태양전지의 효율 최적화를 위해서는 반드시 spiro-OMeTAD의 도핑공정이 수반되어야 한다.^{17,21,24,25} 한편 도핑은 태양전지의 효율을 향상시키는 데에는 매우 효과적이지만 조해성 염형태의 도펀트 사용 및 산화된 spiro-OMeTAD의 불안정한 상태 등은 수분이 있는 대기 중에서 태양전지 장기 구동 안정성에 악영향을 미친다. 게다가 이러한 도핑을 위해서는 형성된 spiro-OMeTAD 막을 대기 중에 노출시켜 산소와 반응시켜야 하는데 이 때 침투되는 산소의 양 및 산화된 spiro-OMeTAD의 양을 정확히 조절하는 것(도핑 수준 조절)이 매우 힘들기 때문에 신뢰성 있는 효율을 나타내는 태양전지 구현에 한계가 있다.²⁶

이러한 문제의 해결점을 찾기 위해서 도펀트가 사용되지 않은 상태에서도 정공수송력이 뛰어난 소재개발에 대한 연구가 시도되었다. 먼저 로잔 연방공대(EPFL) Nazeeruddin 교수 연구팀에서는 spiro 골격을 기반으로 하는 새로운 구조의 정공수송소재, PST1을 보고하였다(그림 5a). PST1 분자는 spiro 코어 파트에 존재하는 두 개의 thiophene링과 네 개의 산소 원자들이 거의 평면상(이면각: 7°)에 존재하여 꺾

인 구조를 가지는 spiro-OMeTAD(이면각: 89.94°)에 비해 강한 분자간 상호작용(CH/π, π-π 상호작용)이 작용하여 정공 수송에 보다 유리한 구조를 취하고 있음이 밝혀졌다. 나아가 PST1의 HOMO 준위는 spiro-OMeTAD와 비교하였을 때 페로브스카이트의 VB 준위와 보다 효과적인 에너지 매칭을 이룬다. 이러한 효과들로 인하여, 도핑이 되지 않은 상태에서 PST1은 도핑된 spiro-OMeTAD보다 우수한 정공수송 성능을 나타내었다. 뿐만 아니라 도핑 유무에 따라 태양전지의 효율값이 크게 변하는(도핑 전: 9.57%, 도핑 후: 12.16%) spiro-OMeTAD와 반대로 정공수송특성이 뛰어난 PST1은 도핑 유무에 따른 효율값의 변화(도핑 전: 12.74%, 도핑 후: 13.44%)가 미미하다.²⁷

이외에도, 전하이동도가 우수한 다양한 종류의 결정성 공액형 단분자들을 정공수송층으로 사용한 결과들이 보고되고 있다. 대표적인 예로, UCLA의 Y. Yang 교수 연구팀에서는 전자 주개-전자 받개(donor-acceptor, D-A)구조로 구성된 공액 단분자인 DOR3T-TBDT를 정공수송층으로 사용한 페

로브스카이트 태양전지를 보고하였다(그림 6). 도핑되지 않은 순수한 DOR3T-TBDT는 $\sim 4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 나타내는데, 이는 이미 도핑된 spiro-OMeTAD와 비슷한 수준이며, 정공 이동도($0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 spiro-OMeTAD보다 약 1000배 높은 수준이다. 이러한 우수한 전기적 특성 덕분에 DOR3T-TBDT가 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층으로 사용되었을 때 도펀트 사용 없이도 도핑된 spiro-OMeTAD가 사용된 태양전지(14.0%)보다 우수한 광전변환효율(14.9%)을 나타내었다. 분자간 강한 상호작용을 보이는 D-A형 단분자 소재들은 도펀트 없이도 우수한 전기적 특성을 가지기 때문에 도핑 없이도 고효율 태양전지 구현을 가능하게 하였으며, 이러한 접근법은 궁극적으로 고효율 페로브스카이트 태양전지의 제작단가를 획기적으로 낮춰 줄 수 있을 것으로 기대할 수 있다.²⁸

2.3 고분자형 정공수송소재

고분자는 페로브스카이트의 거친 결정 모폴로지 내부에 효과적으로 침투할 수 있고 단분자에 비해서 얇은 두께로 균일한 박막을 형성할 수 있는 장점을 가지기 때문에 이들 역시 정공수송소재로서 많은 연구개발이 이뤄지고 있다.

대표적인 예로, 한국화학연구원에서는 정공수송에 유리한 triarylamine 구조를 가지는 poly(triarylamine) (PTAA)를 페로브스카이트 태양전지의 정공수송 층으로 도입하여 16.2%의 고효율을 보고한 바 있으며, 이 후 소재의 우수성을 검증받아 PTAA는 현재 페로브스카이트 태양전지 효율 최적화에 가장 많이 사용되는 고분자 전하수송 소재가 되었다(그림 7).²⁹ 잘 알려진 전도성 고분자, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):

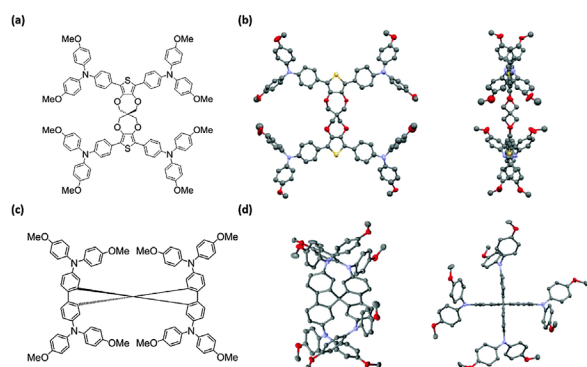


그림 5. (a, b) Chemical structure of PST1 and its perspective views determined by X-ray crystallography. (c, d) chemical structure of spiro-OMeTAD and its perspective views determined by X-ray crystallography.²⁷

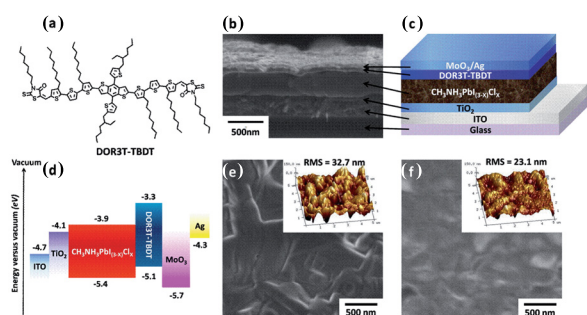


그림 6. (a) Chemical structure of DOR3T-TBDT. (b) Scanning electron microscopy (SEM) image of cross-sectional structure of the device. (c, d) Device structure of the studied perovskite solar cell and energy diagram. (e, f) SEM images of glass/TiO₂/perovskite and glass/TiO₂/perovskite/DOR3T-TBDT films. Insets are atomic force microscopy (AFM) images of the related films.²⁸

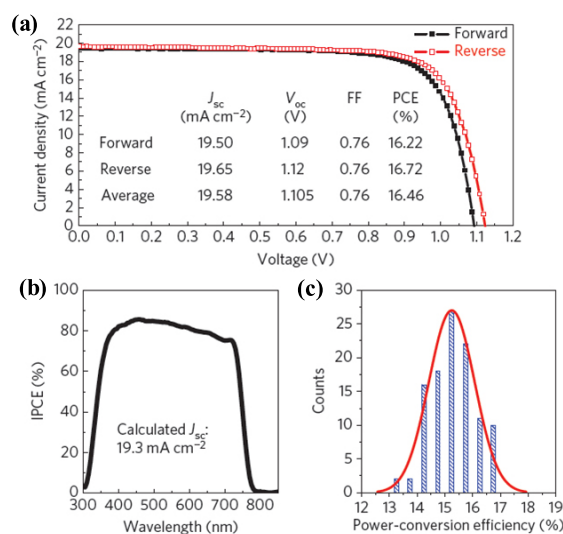


그림 7. (a) J-V curves of perovskite solar cells using PTAA hole transport layer, (b) Incident photon-to-current efficiency spectrum, (c) Histogram of average efficiencies of 108 devices.²⁹

poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 정공수송층으로 처음 도입된 이후 평면접합 페로브스카이트 태양전지의 효율을 3.9%에서 18% 까지 비약적으로 증가시켰으며 12.9% 고효율 대면적 태양전지 구현을 가능하게 하였다(그림 8).³⁰⁻³⁴ PEDOT:PSS는 박막 형성을 위한 열처리가 낮은 온도(~150 °C)에서 이뤄지고 박막을 손쉬운 스프링코팅으로 균일하게 형성시킬 수 있는 장점을 가진다. 하지만 소재가 산성을 띄고 대기 중의 수분을 흡수하는 특성은 페로브스카이트 태양전지의 대기 구동 안정성에 치명적인 악영향을 미친다. 뿐만 아니라 PEDOT:PSS는 일함수 준위가 상대적으로 낮은 편이라서(5.1 eV) 페로브스카이트의 VB 준위(-5.4 eV)와 에너지 매칭이 적절히 이뤄지지 않아 태양전지의 개방회로 전압 값의 손실을 야기시킨다.³⁵

이러한 문제점을 극복하고자, 수분에 대한 저항성이 크고 페로브스카이트의 VB 준위와 잘 부합되는 HOMO 준위를 가지는 공액 고분자들이 보고되기 시작하였다. 포항공대 박태호 교수 연구실에서는 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene(BDT)와 2,1,3-benzothiadiazole(BT)을 코어로 하는 D-A 타입의 고이동도 고분자 소재를 발표하였다(그림 9). RCP는 박막상태에서 전하 수송에 유리한 강한 분자간 π - π 쌓임에 의해 도펀트 사용 없이도 우수한 정공 이동도($3.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)와 함께 적절한 D-A 분자구조배치에 의해 페로브스카이트 VB (-5.43 eV)에 잘 부합되는 HOMO 에너지 준위(-5.41 eV)를 가진다. 그 결과 도핑을 하지 않은 상태에서도 도핑된 spiro-OMeTAD 기반의 태양전지(15.3%)보다 우수한 광전 변환효율(17.3%)을 나타내었다. 뿐만 아니라 수분을 흡수하는 도펀트를 사용하지 않고 또한 소재 자체가 가지는 소수성에 의해 습도 75% 분위기 하에서도 1,400시간 이상 소자가 안정하게 구동하는 우수성을 나타내었다.³⁶

이밖에 고분자가 정공수송층으로 사용된 예로는, 유기 태양전지의 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 광활성층에 사용되는 전자 공여성 공액고분자들(PTB7, PCDTBT, P3HT 등)이 있다.³⁷⁻³⁹ 특히 전기전도도가 다른 고분자에 비해 높은 PTB7은 페로브스카이트 태양전지의 효율을 13.29%까지 향상시키는 결과를 나타내었다.

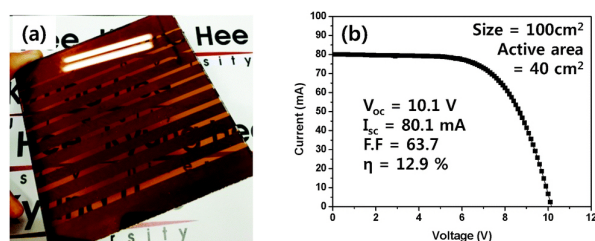


그림 8. (a) 10×10 cm perovskite solar cell sub-module and (b) its J-V curve.³⁴

2.4 무기물 정공수송소재

유기물 소재의 근본적 문제점인 화학적 불안정성을 극복하기 위해 안정성이 우수하면서도 전기적 특성이 뛰어난 무기물 p형 반도체들도 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층으로 사용되고 있다. 미국 노트르담 대학의 V. Kamat 교수 연구팀에서는 처음으로 p형 무기물 반도체인 copper iodide (CuI)를 정공수송층으로 도입하였다. CuI는 spiro-OMeTAD에 비해 약 100배 이상 전기 전도도가 높아 충전율(62%)은 우수한 편이지만 빠른 속도로 일어나는 전하 재결합에 의해 개방회로전압 값(0.55 V)이 낮아서 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층으로 도입하였을 때 spiro-OMeTAD 소재에 비해 낮은 6.0% 광전변환효율을 나타냈다.⁴⁰ 구리를 이용한 또다른 무기물 p형 반도체의 예로는 cuprous thiocyanate (CuSCN)와 구리 산화물(Cu₂O)이 있다. 일본 효고 대학의 Ito 교수 연구팀에서는 닥터 블레이드를 이용하여 약 600 nm의 두꺼운 CuSCN 막을 코팅함으로써 금 전극과 페로브스카이트 층 사이의 직접적인 접촉을 막아서 최대 12.4%의 고효율 페로브스카이트 태양전지를 발표하였다.⁴¹ 한편 KAUST의 T. Wu 교수 연구그룹에서는 페로브스카이트 태양전지의 ITO 전극 위에 5 nm의 고이동도($0.49 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Cu₂O를 코팅하여 초박막 정공수송층으로도 11% 이상의 우수한 효율을 구현할 수 있음을 밝혔다.⁴²

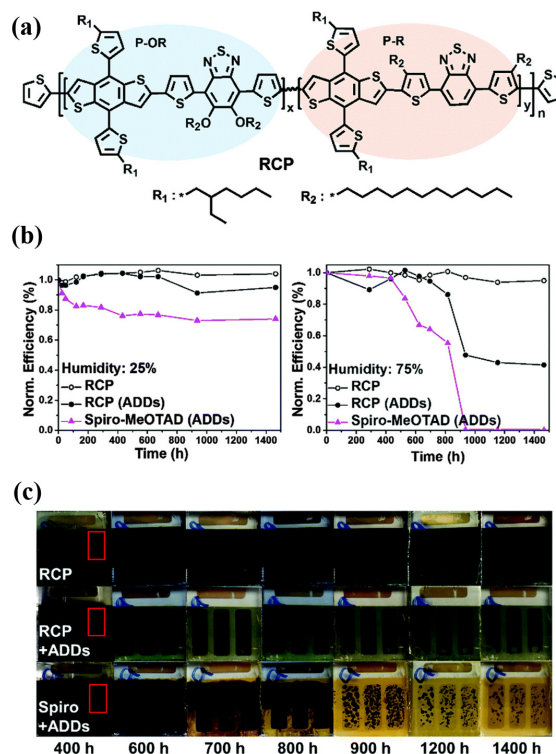


그림 9. (a) Chemical structure of RCP polymer hole transport material, (b, c) Operational stability of perovskite solar cells based on RCP hole transport material.³⁶

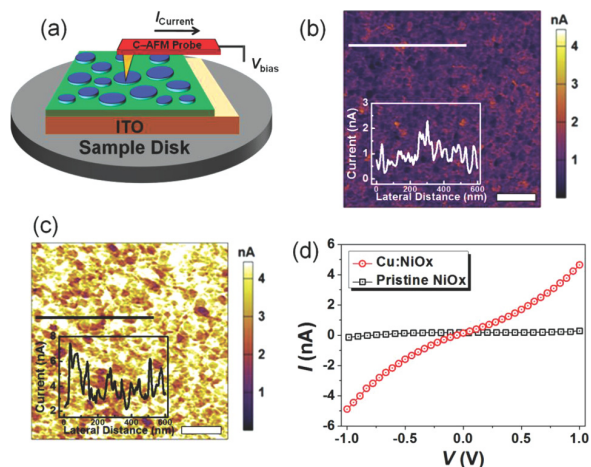


그림 10. (a) Conductive-AFM measurement setup. Conductive-AFM images of (b) pristine NiO_x and (c) Cu:NiO_x. (d) I-V curves of pristine NiO_x and Cu:NiO_x measured by conductive-AFM.⁴⁵

합성이 간단한 니켈 산화물(NiO_x) 역시 페로브스카이트 태양전지의 정공수송소재로 사용되었다. NiO_x는 VB 준위가 매우 깊어(-5.4 eV) 페로브스카이트에서 발생하는 자유정공 추출을 위한 에너지 장벽이 거의 없고 높은 정공 이동도 ($10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 가지기 때문에 정공수송소재로서 이상적인 특성을 기대할 수 있다.⁴³ 이스라엘 바이츠만 과학연구소의 G. Godes 연구팀에서는 FTO 기판 위에 전착(electrodeposition)법, 열처리 및 UV광 조사를 통해 NiO_x 층을 형성시키고 그 위에 페로브스카이트 광활성층을 도입하여 7.3%의 광전변환효율을 갖는 태양전지를 제작하였다.⁴⁴ 그 후 워싱턴 대학교의 A. K.-Y. Jen 교수 연구팀에서는 손쉬운 졸-겔 합성법 기반의 NiO_x 박막을 정공수송층으로 사용한 고효율 구동안정성 페로브스카이트 태양전지 결과를 발표하였다. 본 연구에서는 NiO_x의 전기전도도를 개선하기 위해 용액공정으로 Cu원자를 NiO_x에 도핑하는 방법을 도입하였다(그림 10). 이를 통해 NiO_x의 전기전도도를 $2.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 $8.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 100배 이상 증가시켰고 도핑된 NiO_x(Cu:NiO_x)를 정공수송층으로 이용하여 페로브스카이트 태양전지의 효율을 8.94%에서 15.40%로 획기적으로 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 제시하였다. 이러한 Cu:NiO_x는 다양한 밴드갭을 가지는 페로브스카이트와도 효과적인 에너지 준위 매칭을 이룸으로써 여러 종류의 페로브스카이트 태양전지 광전변환효율 최적화에도 효과적으로 활용되었으며, 화학적 안정성으로 인해 PEDOT:PSS 기반 페로브스카이트 태양전지보다 대기 중에서 크게 개선된 구동안정성을 나타내었다.⁴⁵

이 밖에도 코발트 산화물(CoO_x) 역시 정공수송층으로 사용된 바 있다. 다른 산화물에 비해 우수한 박막 덮음률을 그 특징으로 하는 CoO_x는 15 nm 초박막 상태에서도 NiO_x나 CuO_x보다 높은 전기전도도($3.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 나타내고 페

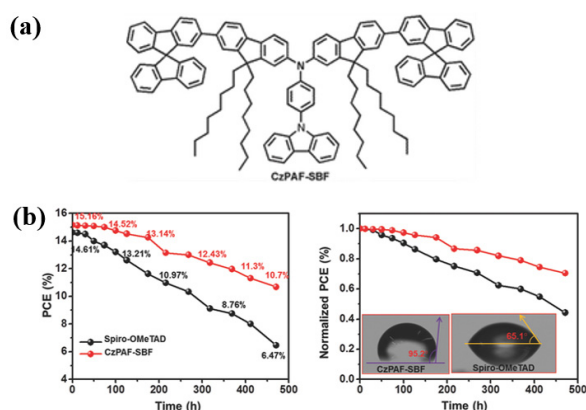


그림 11. (a) Chemical structure of CzPAF-SBF. (b) Power conversion efficiencies of perovskite solar cells with different hole transport materials as a function of time (the insets show the contact angle of CzPAF-SBF and spiro-OMeTAD).⁵⁰

로브스카이트와 VB 준위가 잘 부합되어, 정공수송층으로 사용되었을 때 14.5%의 고효율 특성을 나타내었다. 뿐만 아니라 1,000시간 이상 초기 효율 값의 90%를 유지하는 우수한 구동 안정성도 함께 관찰되었다.⁴⁶

2.5 기타 안정성 정공수송소재

우수한 전기·광학 특성과 기계적 안정성을 갖춘 탄소 소재들(그래핀, 탄소나노튜브) 역시 정공수송소재로 응용되고 있다. 정공 추출에 유리한 4.9 eV의 일함수 준위를 가지는 2 nm 두께 초박막 그래핀 산화물(graphene oxide, GO) 정공수송층을 이용하여 고효율(12.4%) 페로브스카이트 태양전지가 개발된 바 있다.⁴⁷ 한편 $5.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 전기 전도도를 나타내는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)이 사용된 페로브스카이트 태양전지는 spiro-OMeTAD에 비해서 구동 안정성 및 광에 대한 저항성 모두 크게 개선된 특징을 보여 안정성이 확보된 정공수송소재로 검증되었다.⁴⁸ 한편, 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotubes, SWCNTs)의 경우 SWCNT/P3HT 혹은 SWCNT/spiro-OMeTAD 등의 복합화된 형태로 정공수송층으로도 사용될 수 있다. 특히 PMMA 매트릭스에 삽입된 SWCNT/P3HT 정공수송층은 순수한 P3HT에서는 기대할 수 없는 열/수분에 대해 매우 뛰어난 안정성을 나타내었다.⁴⁹

페로브스카이트 태양전지의 대기 구동안정성을 향상시키기 위한 또다른 연구의 일환으로, 유기물 정공수송소재의 소수성을 극대화시켜 수분이 소자 내부로 침투하는 현상을 봉쇄하려는 연구도 활발히 진행되고 있다. 부산대학교 진성호 교수 연구그룹에서는 최근에 carbazole/fluorine 코어 양쪽 말단에 spirofluorene을 가지는 새로운 종류의 정공수송소재(CzPAF-SBF, 그림 11)를 개발하였다. 본 소재는 우수한 정공수송특성을 나타낼 뿐만 아니라 fluorene에 치환된 긴

알킬사슬에 의해 박막상에서 소수성(CzPAF-SBF 박막의 물 접촉각: 95.2°)을 갖게되어 대기 중 수분의 침투를 효과적으로 차단하는 특성을 가진다. 이러한 성질에 의해 spiro-OMeTAD(물 접촉각: 65.1°)에 비해 개선된 대기 구동 안정성을 나타내었다. 그 결과 500시간 대기에 노출되었을 때 CzPAF-SBF이 사용된 페로브스카이트 태양전지는 초기 효율의 71%를 유지하는 우수한 안정성을 나타내었다(c.f. spiro-OMeTAD 기반의 태양전지는 초기 효율의 45% 유지).⁵⁰

3. 결론

유/무기 하이브리드형 페로브스카이트 태양전지는 우수한 광전기적 성질을 기반으로 3.8%에서 시작하여 급속한 발전을 통해 현재 22.1%에 달하는 높은 광전변환효율을 달성하였다.^{10,51} 본 글에서는 이러한 성능 향상에 핵심적인 역할을 해온 정공수송소재의 연구 동향을 살펴보았다. 페로브스카이트 태양전지의 짧은 연구 기간 동안 보고된 다양한 종류의 정공수송소재들을 유기물 단분자, 고분자, 무기물 등으로 나누어 소개하고 그 원리에 대해 설명하였다. 이러한 정공수송소재들의 사용과 더불어 공정, 계면제어, 페로브스카이트 개질에 대한 통합적인 연구가 지속적으로 이뤄진다면 저비용 고효율 안정성 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

1. N.-G. Park, *Mater. Today*, **18**, 65 (2015).
2. Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T.-B. C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, and Y. Yang, *Nano Today*, **10**, 355 (2015).
3. M. Helen, *Nature*, **155**, 484 (1945).
4. B. Wul, *Nature*, **157**, 808 (1946).
5. R. Cohen, *Nature*, **358**, 136 (1992).
6. C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri, R. A. Mohan Ram, and K. Sreedhar, *Nature*, **326**, 856 (1987).
7. A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature*, **363**, 56 (1993).
8. D. Weber, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 1443 (1978).
9. D. Weber, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 862 (1978).
10. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
11. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, **2**, 591 (2012).
12. W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science*, **348**, 1234 (2015).
13. H. S. Jung and N.-G. Park, *Small*, **11**, 10 (2015).
14. Yu and L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500213 (2015).
15. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
16. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.*, **13**, 1764 (2013).
17. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013).
18. M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature*, **499**, 316 (2013).
19. Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 622 (2014).
20. D. Liu, and T. L. Kelly, *Nat. Photonics*, **8**, 133 (2014).
21. N. J. Jeon, H. G. Lee, Y. C. Kim, J. Seo, J. H. Noh, J. Lee, and S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7837 (2014).
22. J. Burschka, A. Dualé, F. Kessler, E. Baranoff, N. L. Cevey-Ha, C. Y. Yi, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18042 (2011).
23. T. Leijtens, J. Lim, J. Teuscher, T. Park, and H. J. Snaith, *Adv. Mater.*, **25**, 3227 (2013).
24. A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson, and H. J. Snaith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2572 (2013).
25. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-B. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang, *Science*, **345**, 542 (2014).
26. T. A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A. A. Dubale, and B.-J. Hwang, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 323 (2016).
27. P. Ganesan, K. Fu, P. Gao, I. Raabe, K. Schenk, R. Scopelliti, J. Luo, L. H. Wong, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1986 (2015).
28. Y. Liu, Q. Chen, H.-S. Duan, H. Zhou, Y. Yang, H. Chen, S. Luo, T.-B. Song, L. Dou, Z. Hong, and Y. Yang, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 11940 (2015).
29. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014).
30. J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, and T.-C. Wen, *Adv. Mater.*, **25**, 3727 (2013).
31. S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, and Y. M. Lam, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 399 (2013).
32. O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and H. J. Bolink, *Nat. Photonics*, **8**, 128 (2013).
33. P. Docampo, J. M. Ball, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, **4**, 2761 (2013).
34. J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, and S. H. Im, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1602 (2015).
35. J. H. Kim, P.-W. Liang, S. T. Williams, N. Cho, C.-C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **27**, 695 (2015).
36. G.-W. Kim, G. Kang, J. Kim, G.-Y. Lee, H. I. Kim, L. Pyeon,

- J. Lee, and T. Park, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2326 (2016).
37. Y. Du, H. Cai, J. Ni, J. Li, H. Yu, X. Sun, Y. Wu, H. Wen, and J. Zhang, *RSC Adv.*, **5**, 66981 (2015).
38. J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y.-H. Lee, H.-j. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, and S. I. Seok, *Nat. Photonics.*, **7**, 486 (2013).
39. B. Cai, Y. Xing, Z. Yang, W.-H. Zhang, and J. Qiu, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1480 (2013).
40. J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 758 (2014).
41. S. Ito, S. Tanaka, H. Vahlman, H. Nishino, K. Manabe, and P. Lund, *ChemPhysChem.*, **15**, 1194 (2014).
42. W. Yu, F. Li, H. Wang, E. Alarousu, Y. Chen, B. Lin, L. Wang, M. N. Hedhili, Y. Li, K. Wu, X. Wang, O. F. Mohammed, and T. Wu, *Nanoscale*, **8**, 6173 (2016).
43. S. S. Mali and C. K. Hong, *Nanoscale*, **8**, 10528 (2016).
44. A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, and G. Hodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1748 (2014).
45. J. H. Kim, P.-W. Liang, S. T. Williams, N. Cho, C.-C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, and Alex K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **27**, 695 (2015).
46. A. E. Shalan, T. Oshikiri, S. Narra, M. M. Elshanawany, K. Ueno, H.-P. Wu, K. Nakamura, X. Shi, E. W.-G. Diau, and H. Misawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33592 (2016).
47. Z. Wu, S. Bai, J. Xiang, Z. Yuan, Y. Yang, W. Cui, X. Gao, Z. Liu, Y. Jin, and B. Sun, *Nanoscale*, **6**, 10505 (2014).
48. A. L. Palma, L. Cinà, S. Pescetelli, A. Agresti, M. Raggio, R. Paolesse, F. Bonaccorso, and A. D. Carlo, *Nano Energy*, **22**, 349 (2016).
49. S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, **14**, 5561 (2014).
50. S. S. Reddy, K. Gunasekar, J. H. Heo, S. H. Im, C. S. Kim, D.-H. Kim, J. H. Moon, J. Y. Lee, M. Song, and S.-H. Jin, *Adv. Mater.*, **28**, 686 (2016).
51. NREL Efficiency Chart. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.