

## 차세대 태양전지 하이브리드 기술의 전망

이재관\* · 이재준†,\*

호서대학교 융합기술연구소, †건국대학교 응용화학과

(2010년 접수 1월 29일 접수: 2010년 2월 3일 채택)

### A Perspective of Hybridization Technology for Next-Generation Solar Cells

Jae Kwan Lee\* and Jae-Joon Lee†,\*

Research Center for Convergence Technology, Hoseo University, Chungnam, 336-795, Korea

†Department of Applied Chemistry, Konkuk University, Chungju, 380-701, Korea

(Received January 29, 2010 : Accepted February 3, 2010)

#### 초 록

본 논문에서는 주요 차세대 태양전지로 분류되는 염료감응 태양전지와 유기(고분자)태양전지에 대한 연구 동향을 살펴보고 이들의 하이브리드 기술전망에 대해 살펴보았다. 특히 두 분야는 기존 무기물 소재의 태양전지와 경쟁력을 제고하기 위한 측면에서도 상호 전략적인 기술융합을 통한 하이브리드 기술의 개발이 필요한 시점이다. 기술적으로나 시기적으로 아직 초기단계임에도 기술융합에 대한 새로운 응용 가능성에 많은 관심을 끌고 있을 뿐 아니라 성공적인 융합기술 개발의 파급효과도 매우 클 것으로 예상된다.

**Abstract :** We are presenting an overview of a R&D trend on dye-sensitized solar cells and organic polymer solar cells, which are classified into a next-generation solar cell, and the perspective on their hybridization technology. When considering the competition with inorganic material-base solar cells, especially, these next-generation solar cells need a new hybridization technology, even though it is still at the initial stage. The fusion and hybridization of them will be not only attractive in a new application, but also promising to expect significant progresses in the near future for successful R&D.

**Keywords :** Solar cell, Hybridization, DSSC, Organic solar cell

#### 1. 서 론

2차 산업혁명 이후, 전세계의 에너지소비의 급증과 85%에 달하는 화석연료의 의존도는 한정된 화석연료의 매장량으로 인해 심각한 에너지 문제를 초래하여 세계 경제를 위협하고 있다. 또한 오늘날 전세계에서 화석연료의 연소 시 배출되는 이산화탄소에 의한 지구의 온난화 현상과 같은 화석연료의 이용으로 인한 초래되는 많은 환경문제

들은 심각한 자연재해를 일으키는 원인이 되고 있다. 이로 인해 지난 2005년부터 교통 의정서 (Kyoto protocol)가 발효되는 등, 기후변화협약을 통해 전세계가 온실가스 배출을 줄이고, 환경문제를 해결하기 위한 노력이 본격화 되고 있다. 더불어, 지속적인 경제성장 속에 한정되어 있는 화석연료의 고갈은 새로운 대체에너지기술 개발에 대한 관심이 본격화되는 계기가 되었고, 최근에는 대표적 이산화탄소 저감기술인 신재생에너지와 같은 청정 대체 에너지기술 개발이 더욱 주목을 받으면서 차세대 산업으로 급성장이 예상되고 있다. 이 중, 무제한 청정에너지원인 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 태양전지는

\*E-mail: jklee@physics.ucsb.edu (J.K. Lee),  
jjlee@kku.ac.kr (J.J. Lee)

환경오염 물질의 배출이 없고, 지난 50년 이상의 기술개발과 상용화 등의 기술검증과정을 거치면서, 안정된 미래형 에너지기술로 최근 각광을 받고 있다.

현재 상용화 되어있는 태양전지는 주로 실리콘 소재로 기본적인 p-n접합 반도체 구조를 가지며 태양빛에 입사되어 반도체 내부에서 흡수되어 발생하는 전자 (electron)와 정공 (hole)분리를 통하여 전기가 발생하는 광기전력효과 (photovoltaic Effect)의 원리를 이용한다.<sup>1)</sup> 상용화되는 결정형 실리콘 태양전지의 경우, 실리콘 원재료의 공급현상으로 인한 원료 수급이 어려워져 제품 가격이 지속적으로 상승될 것으로 예측되고 있다. 때문에 새로운 형태의 태양전지에 대한 기술 개발이 지속적으로 이루어져왔고, GaAs와 CIGS와 같은 III-V족 화합물 반도체 태양전지가 상용화를 준비하고 있다. 하지만, 이들 역시 고가의 제조공정에 의한 비교적 높은 제품 가격을 나타내고 있고, 희귀금속 원료의 이용은 기술의 장기상용화 및 범용화의 저해 (bottleneck) 원인으로 작용할 것으로 예측된다. 최근 실리콘, 화합물반도체와 같은 무기소재에 기반한 태양전지의 잠재된 가격상승 요인에 대응하기 위해, 비교적 저렴한 유기소재에 기반한 새로운 차세대 태양전지인, 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)와 유기태양전지 (organic solar cell, OSC) 기술에 대한 연구개발이 많은 관심을 받게 되었다.<sup>2-5)</sup> 또한, 이들 차세대 태양전지는 용액 공정을 통한 저가의 프린팅 공정이나 roll-to-roll과 같은 인쇄공정이 가능하며 스마트 윈도우나 플렉시블 태양

전지와 같은 새로운 특성 구현이 가능한 장점을 가지고 있다. 본 총설에서는 차세대 태양전지인 염료감응 태양전지와 유기(고분자)태양전지에 대한 연구 동향을 살펴보고, 이들 태양전지의 상호보완적 연구개발을 통한 새로운 하이브리드 기술을 전망해 보고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1. 차세대 태양전지

오늘날 차세대 태양전지는 대체로 유기물 소재를 이용한 태양전지, 즉 염료감응 태양전지와 유기(고분자) 태양전지로 통용되고 있다. 이들 태양전지의 본격적인 연구개발은 1990년대 초부터 시작되어 현재까지 많은 연구들이 진행되어 왔지만, 무기물 소재의 태양전지에 비해 비교적 짧은 연구개발기간을 가지고 있다. 초기 염료감응 태양전지는 스위스 EPFL의 Gratzel 그룹에서, 그리고 유기(고분자) 태양전지는 미국 UCSB의 Heeger 그룹에서 주도적으로 기술 개발을 이끌었다.<sup>6-8)</sup> 현재는 염료감응 태양전지와 유기태양전지가 서로 다른 연구배경을 가지고 탄생했고 많은 기술개발이 이루어져 왔지만, 무기물 소재의 태양전지를 대체할 새로운 태양전지 개발이라는 공동목표를 가지고 서로 선의의 경쟁을 하고 있다. 최근까지 기술개발 정도를 비교해보면, 효율적인 측면에서는 염료감응 태양전지가, 제조공정 측면에서는 유기태양전지가 우위를 점하고 있다고 할 수 있다. (Table 1)<sup>9-16)</sup>

Table 1. Research progresses in next-generation solar cells

종류	소재	셀효율(%)	특징	Ref.
염료감응 태양전지	TiO <sub>2</sub> , Ru계 염료, 액체전해질	11.18	염료용매: N719 in CH <sub>3</sub> CN:tert-BuOH (v/v, 1 : 1) + 1eq. tetrabutylammonium chenodeoxycholic acid salt 전해질 (A6141): 0.60 M BMII, 0.03 M I <sub>2</sub> , 0.10 M guanidinium thiocyanate, 0.50 M tert-butylpyridine in AcCN:valeronitrile (v/v, 85 : 15)	9
	TiO <sub>2</sub> , 유기 염료, 액체전해질	9.03	염료용매: D149 in CH <sub>3</sub> CN:tert-BuOH (v/v, 1 : 1) 전해질: 0.10 M LiI, 0.60 M butylmethylimidazolium iodide, 0.05 M I <sub>2</sub> , and 0.05 M 4-tert-butylpyridine in AcCN:valeronitrile (v/v, 85 : 15)	10
	TiO <sub>2</sub> , Ru계 염료, 이온성액체전해질	7.5	염료용매: Z907, 3-phenylpropionic acid in CH <sub>3</sub> CN:tert-BuOH (v/v, 1 : 1) 전해질: EMISECN contained 0.15 M K(SeCN) <sub>3</sub> , 0.1 M guanidinium thiocyanate, and 0.5 M N-methylbenzimidazole.	11
	TiO <sub>2</sub> , Ru계 염료, 준고체전해질	6.3	염료용매: K-19, diphenylamine in CH <sub>3</sub> CN:tert-BuOH (v/v, 1 : 1) 전해질: 0.2 M I <sub>2</sub> , 0.12 M guanidinium thiocyanate, and 0.5 M N-methylbenzimidazole in PMII:EMINCS (65 : 35 v/v) + 2 wt% gelator (cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-tetradecylureido)phenyl]amide).	12
	TiO <sub>2</sub> , Ru계 염료, 고체전해질	5.64	TiO <sub>2</sub> : KI coated, 염료용매: N719, 전해질: PNM4VPI, NMPI, and I <sub>2</sub>	13
유기 태양전지	공액고분자, 플러렌 유도체	6.77	Solution processing PBDTTT-CF/PCBM	14
	저분자, 플러렌 유도체	4.8	Solution processing DPP(TBFu) <sub>2</sub> /PC71BM	15
	저분자, 플러렌	5.0	Thermal deposition CuPc/C60	16

Fig. 1는 염료감응 태양전지와 유기(고분자) 태양전지의 대표적인 구조도를 보여준다. 먼저, Fig. 1(a)의 염료감응 태양전지를 살펴보자. 염료감응 태양전지의 투명전극기판으로는 대체로 내열성과 내화학성이 좋은 FTO (fluorinated tin oxide)가 사용되고 있다. 이는 ITO (indium tin oxide) 투명전극에 비해 저항값이 높아 대면적에 불리하지만, TiO<sub>2</sub>와 ZnO 같은 광음극의 결정형성 과정에서 450° 이상의 고온공정이 필요하기 때문에 이용되고 있다. 최근에는 FTO 투명전극의 낮은 면저항을 높이기 위해, ITO와 결합하여 FTO의 면저항을 10 Ω/cm<sup>2</sup> 정도에서 1.3 Ω/cm<sup>2</sup>까지 대폭 낮추는 연구결과가 보고되기도 하였다.<sup>17)</sup> FTO 투명전극 위에는 산화물반도체 나노입자인 TiO<sub>2</sub> 광음극층이 도포된다. 20~30 nm 정도의 구형의 아나타제(anatase) 나노입자가 서로 연결되어 나노포러스 TiO<sub>2</sub> 층을 형성하며, 띠허격 (band gap)이 3.2 eV 정도이다.<sup>18)</sup> TiO<sub>2</sub> 표면에 광감응제인 염료 (dye)

가 흡착된다. 현재까지는 ruthenium계열의 유기금속착화물 염료가 가장 높은 효율을 나타내고 있지만,<sup>19,28)</sup> 낮은 합성수율과 정제가 쉽지 않아 최근 금속을 포함하지 않는 순수 유기 염료의 개발이 활발히 이루어지고 있다.<sup>29-37)</sup> 그리고 I<sub>3</sub>/I<sup>-</sup>와 같은 산화/환원종 (redox couple)을 포함하는 전해질과 백금으로 표면 처리된 상대전극으로 구성된다.

다음으로 Fig. 1(b)의 유기태양전지 구조를 살펴보면, 염료감응 태양전지에 비해 매우 단순한 구조로 이루어짐을 짐작할 수 있다. 유기태양전지는 공정상 고온의 열을 필요로 하지 않기 때문에 대체로 저항이 낮은 ITO를 이용한다. ITO 기판 위에 광활성층과 전극 사이의 완충작용과 정공전달 효과 (hole-transporting effect)를 높이기 위해 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene : poly(styrenesulfonate)))라는 전도성 고분자층 형성시킨다. 그 위에 광활성층 박막을 도포하는데, 광활성층은 전자주개 (electron donor) 역할을 하는 p형 반도체 고분자와 전자받개 (electron acceptor) 역할을 하는 n형 유기분자의 벌크이종접합을 형성한다.<sup>8)</sup> 일반적으로 광활성층은 폴리티오펜 (polythiophene)계열의 p형 반도체 고분자와 플러렌 계열의 n형 유기분자들이 널리 이용되고 있다.<sup>4,38-45)</sup> 마지막으로 광활성층 위에 증착 방법을 통한 알루미늄의 박막 전극을 형성시킨다.

위와 같이 차세대 태양전지인 염료감응 태양전지와 유기태양전지를 구성하는 재료들간의 차이는 이들의 다른 작동 원리에 기인한다고 볼 수 있다. 염료감응 태양전지는 작동 원리에서 전극과 전해질의 일련의 전기화학적 산화/환원 반응이 참여하는 광전기화학전지 (photoelectrochemical cell)라 할 수 있고, 유기태양전지는 전자주개와 전자받개의 pn접합 반도체 구동원리가 적용된다. 하지만, 이들 태양전지의 구성을 단순화 해보면 전위차를 가지는 양쪽의 전극 사이에 빛을 받아 전하가 생성, 분리되는 광전변환층으로 갖고 있음을 알 수 있다. 때문에, 지금까지 많은 연구자료들에서 염료감응 태양전지와 유기태양전지를 구분하여 논의해왔지만, 여기서는 조금 다른 시각으로 염료감응 태양전지와 유기태양전지의 구조를 연계하여 상호보완적인 기술개발 가능성을 고찰해보고, 이에 대해 다 음절에서 보다 구체적으로 논하고자 한다.

2.2. 차세대 태양전지 작동 원리

지난 20년간 염료감응 태양전지와 유기태양전지의 반응 메커니즘에 대한 수많은 연구결과들이 보고되었다. 다양한 실험과 이론들이 제안되어 왔지만, 에너지 준위 도표 (energy level diagram)을 통한 작동원리에 대한 설명이 가장 쉬운 이해를 돕고 있다. Fig. 2는 염료감응 태양전지와 유기태양전지의 광전변환층의 에너지 준위 도표를 보여준다. Fig. 2에서 각 도표의 왼쪽은 n형 전극

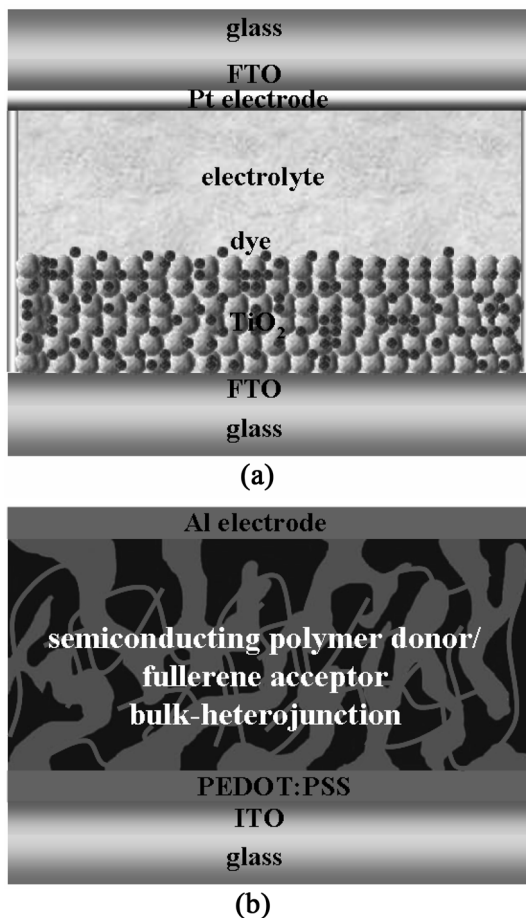


Fig. 1. Representative structures of next-generation solar cell: (a)dye-sensitized solar cell, (b)organic (polymer) solar cell.

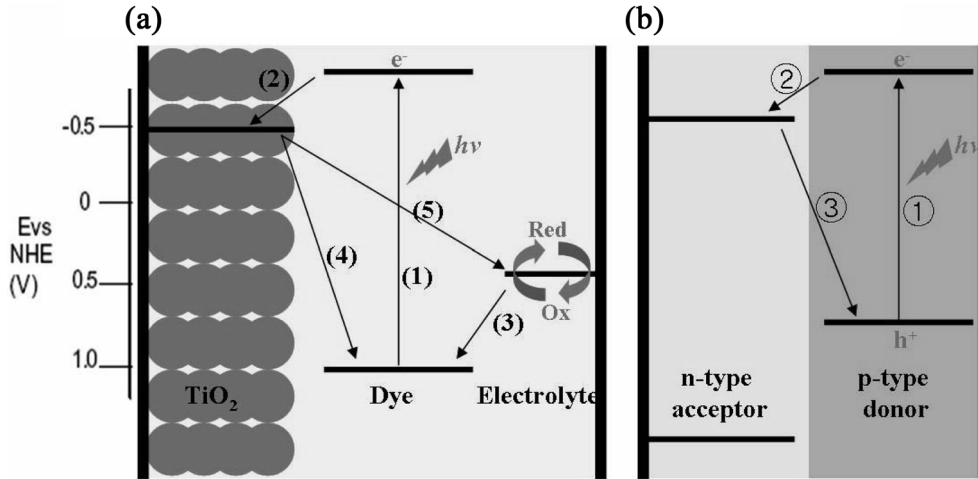


Fig. 2. Energy level diagram in photoactive layer of next-generation solar cells: a) dye-sensitized solar cell, b) organic (polymer) solar cell.

을, 오른쪽은 p형 전극의 위치를 나타내며, 왼쪽 방향의 화살표는 전자 전달(electron transfer)을, 오른쪽 방향의 화살표는 전자 재결합(recombination)을 나타낸다. 먼저, 이들 태양전지의 작동원리를 간단히 설명하면 다음과 같다. Fig. 3(a)의 염료감응 태양전지에서는 염료가 빛을 받아 안정상태인 HOMO (highest occupied molecular orbital)에서 전자가 여기되어 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)로 들뜨게 되고(1), 염료의 LUMO에 들뜬 전자는 TiO<sub>2</sub>의 전도대 (conduction band)로 전달된다(2). 이때의 전달속도는 펨토초 (femto second)의 매우 빠른 시간에서 이루어진다.<sup>40</sup> 산화된 염료는 전해질의 산화/

환원종으로부터 나노초 (nano second)로 환원과정이 진행되어(3) 전자를 공급받게 된다. 이때, TiO<sub>2</sub>의 전도대로 주입된 전자는 TiO<sub>2</sub> 표면을 따라 확산 (diffusion)과정을 통해 전극까지 이동하게 되지만, 이때 내부저항에 의해 전자가 소멸되거나, 산화된 염료(4)나 전해질(5)에 재결합되어 셀 특성이 저하되는 원인이 된다. 반면, Fig. 3(b)의 유기태양전지는 빛을 받은 p형 반도체 고분자의 HOMO에서 LUMO로 전자여기가 일어나, 전자-정공쌍 (electron-hole pair)인 엑시톤 (exciton)을 형성하고(1), 확산과정을 거쳐 n형 유기물의 LUMO로 전자전달과 일어나고(2) 분리된 전하는 양쪽전극으로 이동하는 과정을 거친다. 이

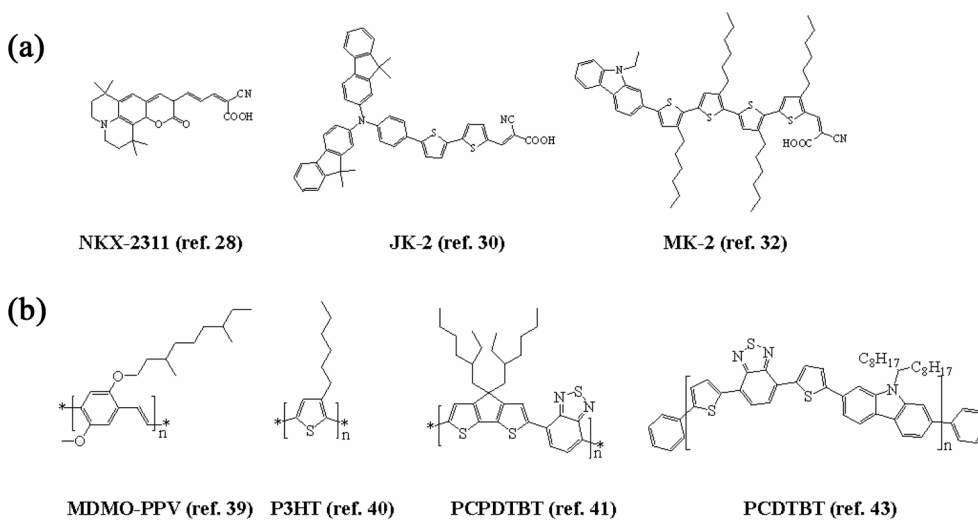


Fig. 3. Organic photosensitizer in next-generation solar cells: (a) organic dyes, (b) semiconducting polymers.

때, p형 반도체 고분자의 짧은 확산거리로 인해, 엑시톤의 재결합되거나, n형 유기물의 LUMO에서 고분자의 HOMO로 재결합(③)되는 과정에서 셀 특성 저하가 나타난다.

위와 같이 빛을 흡수해 전자를 생성하고, 전자를 전달하고, 생성된 전자와 정공이 양끝 전극으로 이동하는 작동원리의 특징들을 고려하여 염료감응 태양전지와 유기태양전지를 구성요소의 역할별로 구분할 수 있을 것이며, 이를 조금 더 단순화 시킨다면, 전자를 생성하고 정공이 이동하는 역할과, 전자를 받고, 전자가 이동하는 역할로 나눌 수 있다. 먼저, 전자를 생성하고 정공을 이동하는 역할은 염료감응 태양전지에서는 염료, 전해질, 유기태양전지에서는 p형 반도체 고분자가 담당하며, 다른 한편으로 전자를 받고 이동시키는 역할은 염료감응 태양전지에서는  $TiO_2$  산화물반도체가, 유기태양전지에서는 n형 유기물이 담당하게 된다.

### 2.3. 차세대 태양전지 광전변환층

위와 같은 단순 분류로부터 염료감응 태양전지와 유기태양전지의 연구개발 방향의 상당한 유사성을 도출할 수 있게 된다. 먼저 전자를 생성하고 정공을 이동하는 역할을 하는 구성요소들을 비교해보자. 염료와 p형 반도체 고분자는 빛을 받아 전자를 생성하는 광감응체이다. 따라서 이들은 우선적으로 태양으로부터 입사되는 빛 에너지를 최대한 많이 이용하기 위해, 흡광 효율과 흡수 파장대역을 증가시키기 위한 동일한 개발목적을 가지고 연구개발이 진행되어 온 것이다. 또한, 유기염료와 p형 반도체 고분자는 공통적으로 구조의 파이 컨쥬게이션 ( $\pi$ -conjugated) 효과의 극대화를 통해 흡광 효율과 흡수 파장을 증가시켜 왔으며, 전자 전달 현상도 매우 유사하기 때문에, 최근까지 보고된 물질의 구조가 상당히 유사함을 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 하지만, 전자를 전달하고 산화된 염료는 그 역할이 종료된다. 즉, 전해질의 산화/환원종으로부터 전자를 전달받기를 기다려야 하기 때문에, 염료는 산화된 상태에서 어느 정도 안정성을 가져야 한다. 반면, 전자를 전달하고 정공을 가지는 p형 반도체 고분자는 말단 전극까지 자체 네트워크 (self-network) 구조를 가지고 있어, 효과적인 정공 이동이 이루어진다. 염료감응 태양전지에서는 이와 유사하게 전해질이 산화된 염료를 환원시키고, 전하를 말단 전극까지 이동시키는 매개체 역할을 한다. 즉, 유기태양전지의 p형 반도체 고분자의 정공이동도 요소 (factor)는 염료감응 태양전지의 전해질에서 이온이동도 (ion mobility)와 유사하게 해석될 수 있다. 일반적으로 p형 반도체 고분자의 정공이동도 (hole mobility)가  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도 이상이면, 유기태양전지 응용이 가능한 것으로 보고된다. 하지만, 이런 정공이동도는 물질 자체의 고유 특성이기 때문에, 박막 형성시 구조의 결정성 의한 영향을 받게 된다.<sup>47)</sup> 이와 유사하게 염

료감응 태양전지는 전해질의 산화/환원종의 이온이동도가 좋을수록 셀 특성이 향상된다. 하지만, 이온이동도는 산화/환원종 자체의 특성보다는 전해질의 매질에 의해 크게 영향을 받게 된다.<sup>48)</sup> 셀의 안정성을 향상시키기 위해, 액체 전해질에서 준고체 (quasi-solid state) 전해질과 고체 (solid state) 전해질을 도입하려는 시도들이 많았지만, 급격한 이온이동도의 감소가 나타나 셀 특성이 액체 전해질에 미치지 못하고 있다. 따라서 정공이동도를 높이기 위한 p형 반도체 고분자의 개발과 이온이동도를 높이기 위한 (준)고체전해질의 개발 역시 같은 맥락으로 이해될 수 있는 것이다.

다음으로 전자를 받고 이동시키는 역할을 하는 구성요소들인  $TiO_2$  산화물반도체와 n형 유기물에 대해 살펴보자. 염료감응 태양전지의 염료로부터 전자를 주입 받는 산화물 반도체층은 대체로  $TiO_2$  결정성 나노입자라는 한정된 재료를 이용해, 주입된 전자가 말단 전극까지 전달될 수 있도록 나노포러스와 같은 효과적인 네트워크 구조를 구현하는 연구를 진행해왔다. 유기태양전지의 n형 유기물 소재 역시 고분자와의 계면에서 전달받은 전자를 말단 전극까지 이동해야만 하기 때문에, 고분자와 유사하게 자체 네트워크 구조를 형성해야 한다. 하지만, 고분자가 아닌 단분자 형태의 n형 유기물 소재는 이러한 네트워크 구조를 형성하기가 매우 어려운 것이 특징이며, 현재까지는 플러렌 유도체인 PCBM (phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester)이 가장 우수한 특성을 보이고 있다. 주입된 전자들은  $TiO_2$  나노입자 또는 PCBM으로 형성된 네트워크 구조를 따라 확산과정을 통해 말단 전극으로 이동하게 된다. 하지만, 네트워크가 중간에 끊어졌거나 공극이 발생하게 되면, 전자의 트랩 (trap) 현상이 나타나 셀 특성이 크게 저하된다. 때문에,  $TiO_2$  나노입자나 PCBM의 네트워크 구조를 개선하여 이와 같은 문제를 개선하려는 시도와 노력들이 진행되어 왔다. 예를 들어, 염료감응 태양전지에서  $TiO_2$  나노막대 (nanorod) 혹은 나노튜브 (nanotube)를 적용해 나노입자들의 네트워크 구조를 개선하는 연구결과들과, 유기태양전지에서 탄소 나노튜브 (carbon nanotube)를 적용해 PCBM의 네트워크 구조를 개선하는 연구결과들이 보고되었다.<sup>49-50)</sup> 즉, 염료감응 태양전지와 유기태양전지는 서로 다른 각각의 아젠다 (agenda)를 가지고 독자적인 연구개발이 진행되어 왔지만, 결국 이들 태양전지는 유사한 연구개발 주제와 문제를 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서, 이들 기술들의 각각의 장점을 취하는 상호보완적인 하이브리드 (hybrid) 기술에 대한 연구개발이 가능할 것으로 기대할 수 있다.

### 2.4. 차세대 태양전지의 하이브리드 기술분석

최근 염료감응 태양전지와 유기태양전지의 핵심 소재와 작용 원리를 서로 응용하는 차세대 태양전지의 하이

브리드 기술에 대한 연구결과들이 보고 되고 있다. 먼저 염료감응 태양전지 연구개발에서 유기태양전지를 응용한 기술 사례들을 살펴보면 대체로 전해질의 산화/환원종을 대체하는 새로운 소재를 적용하는 연구들이 주를 이루고 있다. 예를 들어, 염료감응 태양전지의 고체전해질로 p형 반도체 고분자를 이용한 연구결과가 보고되었다.<sup>51)</sup> 이는 고체전해질에서의 산화/환원종의 이온이동도가 매우 낮고, 또한 산화/환원종에 의한 금속전극의 부식문제가 있기 때문에, Fig. 4(a)에서와 같이 이를 해결하기 위해 유기태양전지에서 이용하는 p형 반도체 고분자의 정공이동 원리를 도입하였다. P형 반도체 고분자의 정공전달과 정공이동 능력은 우수해 고분자의 HOMO 에너지준위가 산화된 염료의 HOMO 에너지 준위보다 다소 높게 위치에 있다면, 산화된 염료와 p형 반도체 고분자 사이에서 정공전달 (hole transport)이 일어나고, 전달된 정공은 고분자 네트워크를 통해 말단전극까지 이동할 수 있게 된다. 그렇지만, 고분자의 사이즈가 TiO<sub>2</sub> 나노포러스로 침투 (penetration)하기 어려운 문제로 좋은 결과를 보이지 못했다. 하지만, 이후 몇몇 그룹에서 이러한 문제를 개선하기 노력들이 진행되고 있다.<sup>52)</sup>

다음으로 유기태양전지에서 연구개발에서 염료감응 태양전지를 응용한 기술 사례들을 살펴보면 대체로 플러렌 계열의 n형 유기물질들을 대체하는 새로운 소재를 적용하는 연구들이 주를 이루고 있다. 앞서 언급한 바와

같이, 단분자 형태의 n형 유기물질은 고분자처럼 자체 네트워크 구조를 구현하기가 쉽지 않기 때문에 전자 전달 능력이 매우 떨어지는 문제가 있는데, 이를 해결하기 위해 전자받개 능력이 우수하고 전하이동도 (electron mobility)가 높은 TiO<sub>2</sub>나 CdSe와 같은 무기물 반도체 나노소재 적용하려는 노력들이 진행되어 왔다. 이들 물질은 나노 입자뿐만 아니라 나노막대나 나노튜브로 성장시켜 보다 우수한 전하이동 특성을 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 대표적인 예로, Alivisatos 그룹에서는 Fig. 4(b)와 같이 P3HT (poly(3-hexylthiophene))와 CdSe 나노막대로 구성된 벌크이종접합 태양전지 1.7% 효율을 구현해, 이러한 하이브리드 기술에 대한 가능성을 보여주었다.<sup>53)</sup>

### 3. 결 론

차세대 태양전지는 실리콘 태양전지나 화합물반도체 태양전지에 비해 연구개발 기간이 짧고, 비교적 낮은 효율과 안정성으로 인해 아직까지 기술의 상용화 단계에 미치지 못하고 있다. 하지만, 최근 보고되는 차세대 태양전지 기술력의 급격한 발전과 머지 않은 미래에 이들의 상업화를 위한 생산 전망을 밝게 해준다. 본 총설에서는 차세대 태양전지인 염료감응 태양전지와 유기(고분자) 태양전지에 대한 연구 동향을 살펴보고, 이들 태양전지가 서로 경쟁하는 관계에 있지만, 기술적으로 상호보완하고

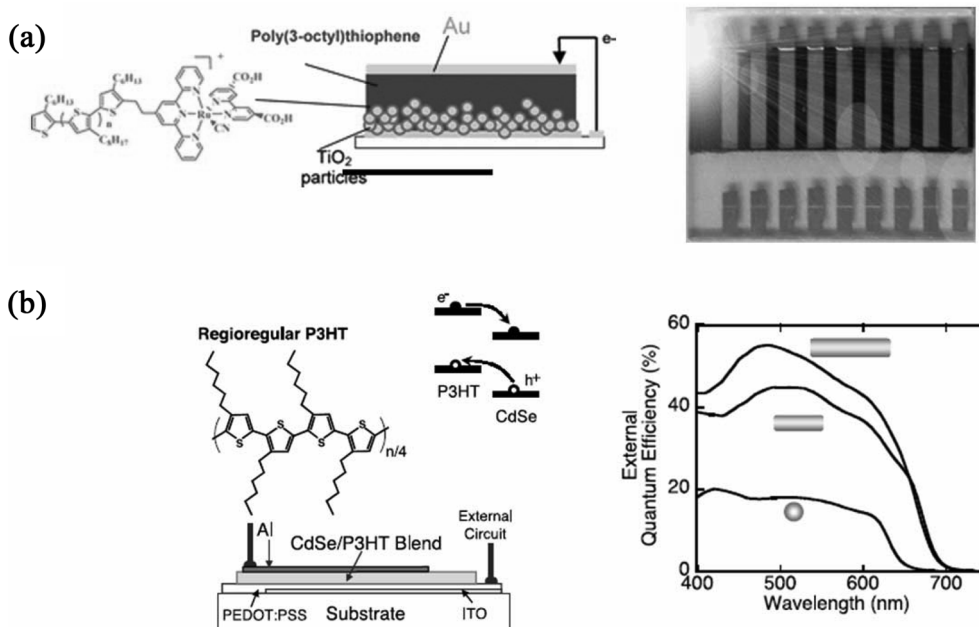


Fig. 4. Hybrid technologies in next-generation solar cells: (a) hybrid of dye-sensitized solar cell with organic solar cell (ref. 52), (b) organic-inorganic hybrid solar cell (ref. 53).

문제를 같이 해결해 갈 수 있도록 상생방향을 도출하기 위한 새로운 해석과, 이들의 하이브리드 기술전망에 관해 살펴보았다. 최근 차세대 태양전지의 염료감응 태양전지와 유기태양전지 기술은 기존 무기물 소재의 태양전지와 경쟁력을 갖기 위해 상호 융합적인 새로운 시도들을 통해 보다 향상된 기술을 개발하기 위한 노력들에서 많은 관심을 받고 있다. 또한 앞서 고찰한 차세대 태양전지의 하이브리드 기술은 아직은 초기단계이고, 염료감응 태양전지와 유기태양전지에 비해 에너지 변환 효율이 낮지만, 기술에 대한 새로운 응용 가능성을 보여주고 있다. 다양한 기술 발전과 많은 연구개발 노력들의 산물로, 기존 무기물 소재의 태양전지에서 볼 수 없었던 다양한 기능구현이 가능한 차세대 태양전지가 개발된다면 차세대 태양전지들의 상업화가 가속될 것이며 다음 세대에 태양전지 시장의 중요한 축을 이룰 것으로 예상된다.

### 감사의 글

이 논문은 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임

### 참고문헌

1. T. Markvart and L. Castaner, *Solar Cell: materials, manufacture and operation*, Elsevier (2005).
2. M. Grätzel 'Dye-sensitized solar cell' *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4**, 145 (2003).
3. F. T. Kong, S. Y. Dai, and K. J. Wang, 'Review of recent progress in dye-sensitized solar cells' *Adv. Optoelectro.*, **1** (2007).
4. B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, 'Polymer-fullerene composite solar cell' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2 (2007).
5. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, 'Conjugated polymer-based organic solar cells' *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
6. B. O'Regan and M. Grätzel, 'A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> film' *Nature*, **353**, 737 (1991).
7. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, 'Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene' *Science*, **258**, 1474 (1992).
8. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, 'Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunction' *Science*, **270**, 1789 (1995).
9. M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, 'Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
10. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, and M. Grätzel, 'High-efficiency organic dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> electrode thickness' *Adv. Mater.*, **18**, 1202 (2006).
11. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, 'A solvent-free, SeCN<sup>-</sup>/(SeCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> Based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells' *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7164 (2004).
12. N. Mohmeyer, D. Kuang, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, 'An efficient organogelator for ionic liquids to prepare stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells' *J. Mater. Chem.*, **16**, 2978 (2006).
13. J. Wu, S. Hao, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, P. Li, S. Yin, and T. Sato, 'An all-solid-state dye-sensitized solar cell-based poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) electrolyte with efficiency of 5.64%' *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11568 (2008).
14. H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, 'Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency' *Nat. Photonics*, **3**, 649 (2009).
15. B. Walker, A. B. Tamayo, X. D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, and T. Q. Nguyen, 'Nanoscale phase separation and high photovoltaic efficiency in solution-processed, small-molecule bulk heterojunction solar cells' *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3063 (2009).
16. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, 'Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance' *J. Appl. Phys.*, **98**, 9 (2005).
17. G. R. A. Kumara, S. Kaneko, A. Konno, M. Okuya, K. Murakami, B. Onwona-agyeman, and K. Tennakone, 'Large area dye-sensitized solar cells: material aspects of fabrication' *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, 643 (2006).
18. G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, and M. Grätzel, 'Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: optical determination of the flat band potential of colloidal titanium dioxide films' *J. Phys. Chem.*, **96**, 5983 (1992).
19. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, and M. Grätzel, 'Molecular-scale interface engineering of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: improving the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells' *Adv. Mater.*, **15**, 2101 (2003).
20. C. Klein, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, D. Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant and M. Grätzel, 'Engineering of a novel ruthenium sensitizer and its application in dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity' *Inorg. Chem.*, **44**, 178 (2005).
21. P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, 'A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 808 (2005).
22. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K.

- Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, 'A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte' *Nature Mater.*, **2**, 402 (2003).
23. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. Nazeeruddin, and M. Grätzel, 'Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells' *Adv. Mater.*, **16**, 1806 (2004).
  24. D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, 'High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells' *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4146 (2006).
  25. K.-J. Jiang, N. Masaki, J.-B. Xia, S. Noda, and S. Yanagida, 'A novel ruthenium sensitizer with a hydrophobic 2-thiophen-2-yl-vinyl- conjugated bipyridyl ligand for effective dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells' *Chem. Commun.*, **23**, 2460, (2006).
  26. P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. E. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, 'Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4,4'-diphosphonic acid-2,2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells' *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 17553 (2004).
  27. P. P'echy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-baker and M. Grätzel, 'Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films' *Chem. Commun.*, 65 (1995).
  28. K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, 'A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%' *Chem. Commun.*, **6**, 569 (2001).
  29. K. Hara, Z.-S. Wang, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, and S. Suga, 'Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells' *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 15476 (2005).
  30. S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Fantacci, F. De Angelis, D. Di Censo, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, 'Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications' *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16701 (2006).
  31. K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-Oh, . Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, 'Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells' *New J. Chem.*, **27**, 783 (2003).
  32. N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, and K. Hara, 'Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics' *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14256 (2006).
  33. K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, 'Novel polyene dyes for highly efficiency dye-sensitized solar cells' *Chem. Commun.*, **2**, 252, (2003).
  34. S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, and L.-M. Yang, 'Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells' *Chem. Commun.*, **26**, 2792 (2006).
  35. T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida, 'High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes' *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12218, (2004).
  36. H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel 'Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 327 (2008).
  37. W. Zhao, B. W. Zhang, Y. Cao, X. Xiao, and R. Yang, 'Photoelectric conversion performance of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film electrodes modified with squarylium cyanine functional materials' *J. Funct. Mater.*, **30**, 304 (1999).
  38. C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf., *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technology*, Wiley, (2008).
  39. H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, and N.S. Sariciftci, 'Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells devices' *Thin Solid Films*, **511**, 587 (2006).
  40. X. Wu, T. A. Chen, and R. D. Rieke, 'A study of small band gap polymers: head-to-tail regioregular poly[3-(alkylthio)thiophenes] prepared by regioselective synthesis using active zinc' *Macromolecules*, **29**, 7671(1996).
  41. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, 'Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiol' *Nature Mater.*, **6**, 497 (2007).
  42. S. K. Lee, N. S. Cho, S. Cho, S. J. Moon, J. K. Lee, and G. C. Bazan, 'Synthesis and characterization of low-bandgap cyclopentadithiophene-biselenophene copolymer and its use in field-effect transistor and polymer solar cells' *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 6873 (2009).
  43. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, 'Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%' *Nat. Photonics*, **3**, 297 (2009).
  44. C. Yang, J. Y. Kim, S. Cho, J. K. Lee, A. J. Heeger, and F. Wudl, 'Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors' *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6444 (2008).
  45. J. K. Lee, Y. M. Wang, S. Cho, F. Wudl, and A. J. Heeger, 'New approach for forming bulk-heterojunction solar cells comprising a  $\pi$ -conjugated polymer and C<sub>60</sub>' *Org. Electro.*, **10**, 1223 (2009).
  46. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J.R. Durrant, 'Sub picosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films' *J. Phys. Chem.*, **100**, 20056 (1996).
  47. W. Geens, S. E. Shaheen, B. Wessling, C. J. Brabec, J. Poortmans, and N. S. Sariciftci, 'Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-



- casting solvent' *Org. Electro.*, **3**, 105 (2002).
48. H. X. Wang, B. F. Xue, Y. S. Hu, Z. X. Wang, Q. B. Meng, X. J. Huang, and L. Q. Chen, 'Characterization of interactions among 3-hydroxypropionitrile/LiI electrolytes' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, 302 (2004).
49. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, 'A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2011 (2006).
50. E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, 'High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon nanotube-polymer composites' *J. Appl. Phys.*, **93**, 1764 (2003).
51. G. P. Smestad, S. Spiekermann, J. Kowalik, C. D. Grant, A. M. Schwartzberg, J. Zhang, L. M. Tolbert, and E. Moons, 'A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells to liquid junction devices' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **76**, 85 (2003).
52. E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, and C. Sanchez, 'All-solid-state dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> hybrid solar cells with high energy-conversion efficiency' *Adv. Mater.*, **18**, 2579 (2008).
53. W. U. Huyn, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, 'Hybrid nanorod-polymer solar cells' *Science*, **295**, 2425 (2002).