

염료감응 나노입자 TiO₂ 태양전지의 광전류와 그 안정성 향상

채원석[†] · 강태식* · 김강진*

대진대학교 화학과, *고려대학교 화학과

(1999년 10월 2일 접수 : 1999년 10월 18일 채택)

Photocurrent and Its Stability Enhancement of Dye-sensitized Nanoparticle TiO₂ Solar Cells

Won-Seok Chae[†], Tae-Sik Kang* and Kang-Jin Kim*

Department of Chemistry, Daejin University, Pocheon, Kyoungki 487-711, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 2, 1999 : Accepted October 18, 1999)

초 록

염료감응 태양전지의 전극 물질로 금속산화물인 이산화티타늄(TiO₂)을 사용하고, 감응제로 malachite green oxalate, basic blue3, rhodamine B, bromocresol purple 염료를 사용할 때 광전환 효율을 높이고 안정성을 향상시키기 위하여 갖추어야될 염료의 전기화학적 특성과 분광학적 특성을 조사하였다. 기준전극에 대한 염료의 산화전위와 흡수파장을 전자볼트 단위로 환산한 값을 더하여 들뜬 상태를 얻었다. TiO₂ 전극의 평환전위(E_{fb})를 결정하여 전도띠 끝 준위(E_{c,s})를 계산하였으며, 이를 염료의 들뜬 상태와 비교함으로써 합선 전류(J_{sc})를 향상시킬 수 있도록 염료가 갖추어야 할 특성을 알아내었다. 또한 폴리피롤 전도성 고분자를 입혀 TiO₂의 결합자리에서 전도띠에 있는 전자가 산화된 염료와 재결합하는 것과 TiO₂ 필름의 균열에 의한 염료의 전극반응을 방지함으로써 광전류의 안정성을 향상시킨 결과를 얻었다.

Abstract : A solar cell based on dye-sensitized photoelectric conversion was studied by electrochemical and spectrofluorometric methods for the purposes of enhancing its efficiency and stability of TiO₂ solar cells. Nanocrystalline TiO₂ was used to prepare photoelectrodes, and photosensitizing dyes such as malachite green oxalate, basic blue3, rhodamine B, and bromocresol purple were chosen as sensitizers. Electrochemical oxidation potentials and absorption and emission wavelengths of dyes were used to determine energy levels of the dyes. By comparing excited energy levels of the dyes with the conduction band edge potential (E_{c,s}) of TiO₂ calculated by using the flat-band potential (E_{fb}) of TiO₂, properties of a dye required to fabricate a high efficient photosensitizing solar cell with high short-circuit current (J_{sc}) were suggested. Enhanced stability of photocurrent was obtained by coating a TiO₂/ITO electrode with polypyrrole that possibly prevented the recombination between the conduction band electrons and oxidized dyes and suppressed the direct electrode redox reactions of dyes on ITO.

Key words : Dye-sensitization, TiO₂ photoelectrode, Polypyrrole, Solar cell

1. 서 론

ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, 등의 금속산화물은 n형 반도체의 특징을 가지며 대체로 Si(E_g = 1.1 eV)이나 GaAs(E_g = 1.3 eV)와 같은 반도체에 비하여 큰 띠 간격(WO₃; 2.7 eV, SnO₂; 3.5 eV, TiO₂; 3.2 eV)을 갖고 있다. 띠 간격이 큰 금속산화물 전극을 태양전지에 응용할 경우 전극의 광부식은 피할 수 있으나, 낮은 광전환 효율을 나타낸다.¹⁻³⁾ 광전극 물질로 가장 많이 사용되는 금속산화물은 Degussa P-25 TiO₂이다. P-25 TiO₂는 BET 표면적이 50±15 m²/g이고 평균 지름이 21 nm로 90%가 9~38 nm 범위에 속하며, 70:30의 비율로 anatase와 rutile 구조를 이루고 있다. TiO₂의 분말을 반죽 상태로 만들어 회전코

팅으로 전도성 유리 위에 입히고 소결과정을 거쳐 광전극으로 사용한다. 이러한 방법 이외에 전착법 또는 졸-겔법에 의해 TiO₂ 박막을 전도성 유리에 입히는 방법이 있으나 TiO₂의 반죽으로 입히는 방법이 간단하고 저렴한 것으로 알려져 있다.⁴⁾

띠 간격이 큰 금속산화물 반도체의 광전환 효율을 높이기 위한 한 가지 방안으로 광감응제인 염료를 금속산화물 표면에 입혀서, 태양스펙트럼 중에서 금속산화물이 감응하지 못하는 가시선 영역의 빛을 염료가 흡수하게 하고, 들뜬 염료로부터 금속산화물의 전도띠로 전자를 내놓게 하는 염료감응법을 사용한다. 스위스의 Grätzel 연구진에 의하여 반죽상태에서 제조한 TiO₂ 반도체와 Ru(II)계열의 염료를 사용하여 약 10%의 광전환 효율을 나타내는 연구 결과를 발표함으로써^{5,6)} 이 분야에 세계적 관심을 불러일으켰다. 최근에는 광전환 효율을 높이고 광전지로서의 안정성을 향상시키기 위하여 TiO₂ 광전극의 표면 변형^{7)과}

[†]E-mail: wschae@road.daejin.ac.kr

새로운 유기염료⁸⁻¹⁰⁾ 또는 무기 광감응제(CdS, PbS)^{11,12)}를 코팅시키는 등 활발한 연구가 이루어지고 있으며 n형 반도체인 TiO₂ 광전극에 가시광선을 흡수하는 염료를 코팅하고 p형 반도체 역할을 하는 CuI 또는 CuCNS를 전기화학적으로 석출시켜 고체 상태 광전지로 사용하는 연구도 이루어지고 있다.^{13,14)} 한편 피리딘 유도체 용액으로 광전극을 전처리하거나¹⁵⁻¹⁷⁾ 아미노산 등을 사용하여,^{18,21)} 금속 산화물 광전극 표면에 많은 결함자리(defect site)를 효과적으로 막아, 광전환 효율을 향상시키는 연구도 많이 이루어지고 있다. 그러나 아직도 광감응제의 특성이 태양전지의 안정성과 효율에 미치는 정확한 메커니즘은 규명되고 있지 않다.

본 논문에서는 빛에 감응하여 광전극에서 광전환이 가능한 몇 가지 염료를 선택하여 염료의 전기화학적 산화전위와 분광학적 흡수/방출 스펙트럼을 관찰하여 에너지 준위를 결정하며, 실험을 통하여 결정된 광전극인 TiO₂의 평환전위(E_{ph})를 이용하여 전도띠 끝 전위(E_{c,s})를 계산하였다. 또한 이들을 서로 비교하여 염료 감응 광전환 효율에 미치는 영향을 조사하고, 광전극의 표면에 전도성 고분자인 폴리피롤(PPy)을 전기화학적으로 중합하여 광전류 안정성에 미치는 영향을 보고하고자 한다. PPy를 입혀 TiO₂ 태양전지의 안정성을 향상시키는 연구를 다른 연구실에서는 시도한 적이 없다.

2. 실험

ITO 위에 TiO₂를 입힌(TiO₂/ITO) TiO₂ 광전극을 제조하기 위하여 스위스 Grätzel의 회전 코팅 방법을 이용하였다.^{4,22)} Degussa P-25 TiO₂ 1 g을 막자사발에 넣은 다음 Junsei 사의 acetylacetone 10%(v/v)가 포함된 물 350 μl를 떨어뜨리고 끈적 거리는 상태가 될 때까지 같이준다. 다음 2.5 ml의 물을 첨가한 후 다시 간다. 균일한 TiO₂ 용액이 되었을 때, 25 μl의 Triton X-100(Aldrich)을 첨가하고 완전히 혼합될 때까지 같이준다. ITO 유리를 회전 코팅기(Laurell사 Model: WS-200-4NPP)에 고정시킨 후 3000 rpm에서 TiO₂ 반죽 130 μl를 취하여 한 번에 떨어뜨려 TiO₂를 코팅한다. 이때 1회의 과정으로 약 1 μm 두께의 TiO₂ 필름이 입혀진다. 이후 450°C에서 약 30분간 소결한다. TiO₂ 필름을 더 두껍게 입힐 경우에는 위의 과정을 반복하며 본 실험에서는 6회를 반복하여 6 μm 두께의 TiO₂ 필름을 얻었다.

본 실험에 사용한 염료는 malachite green oxalate(Aldrich, 93.0%), basic blue3(Aldrich, ~85%), rhodamine B(British Drug House, pure), bromocresol purple(Hayashi, GR)이며, 용매는 acetonitrile(Aldrich, HPLC)을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 염료의 산화전위는 순환전류전압법으로 결정하였으며, 이때 각 염료의 농도는 1.0×10⁻³ M로 0.10 M의 LiClO₄가 지지 전해질로 녹아 있는 acetonitrile에서 수행하였다. 작업전극과 대전극은 백금전극을, 기준전극은 은/염화은 전극을 이용하였고 주사속도는 초당 100 mV였다. 광전극의 표면에 전기화학적으로 폴리피롤을 중합하기 위해 1.0×10⁻² M 농도의 pyrrole(Aldrich, 98%)를 사용하였다. 지지전해질은 LiClO₄(Acros, 99%+)를 사용하였고, 기준전극은 은/염화은 전극을 사용하였다. EG&G PAR의 potentiostat/galvanostat Model 273A를 사용하여 얻은 염료의 순환전류전압곡선으로부터 산화전위를 측정하였다. Keithley 236 SMU를 이용하여 광전류를 측정하였다. 광원으로 250 W quartz tungsten halogen lamp(Oriel)를 이용하였고, 350 nm 차단필터를 사용하였다. 평환전위 결정을 위해서는 지지전해질만 들어있는 용액에서 광원에 차단필터(290, 310, 350 nm)를 사용하여 빛 에너지의 차이에 대한 광전류 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

염료감응 TiO₂ 태양전지에서 전극 표면에 흡착된 염료들은 입사된 빛에 의하여 들뜬 상태로 전이된 후 들뜬 전자가 광전극의 전도띠에 주입됨으로써 염료는 산화된다. 염료의 바닥상태에서 산화전위(E_{pa})를 측정하고 들뜬 때 흡수하는 파장을 측정하면 들뜬 상태의 에너지 준위를 결정할 수 있다. 광감응제로 사용할 염료의 산화전위를 결정하기 위하여 순환 전압전류법을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 네 가지 염료에 대한 순환 전압전류 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 사용한 각 염료의 농도는 1.0×10⁻³ M이고 용매는 아세토니트릴이며 0.10 M LiClO₄를 지지전해질로 사용하였다. 산화-환원이 가역적인 염료는 malachite green oxalate와 basic blue3이며 산화-환원 극대전류의 전위차가 약 25~30 mV이므로 2-전자 이동 가역반응으로 판단된다.²³⁾ 측정된 염료 중 가장 높은 산화전위를 보이는 염료는 bromocresol purple이고, 가장 낮은 산화전위를 보이는 염료는 malachite green oxalate였다. 들뜬 염료의 에너지 준위를 결정하기 위하여 실험에 사용한 광감응 염료들의 형광 흡수스펙트럼과 형광 방출스펙트럼을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. malachite green oxalate를 예로 들면 575.2 nm에서 최대 흡수하여 691.4 nm의 빛을 방출하였으므로, 이 빛 에너지를 전자볼트 단위로 나타내면 각각 2.16 eV와 1.79 eV가 된다. 다른 염료들도 2.5 eV 부근의 에너지에 해당하는 빛을 가장 많이 흡수하여 2 eV 정도의 빛을 가장 많이 방출하였다. 순환 전류전압법을 통하여 결정된 각 염료들의 E_{pa}와 형광 분광기를 이용하여 측정된 염료의 최대흡수파장(λ_{max/ex})과 최대방출파장(λ_{max/em})을 Table 1에 정리하였다. 사용한 염료의 산화전위는 1.17 V에서 1.85 V 범위였으며, 염료의 최대흡수파장은 태양스펙트럼에서 세기가 큰 가시광선 영역에서 일어났다.

TiO₂ 광전극의 평환전위(E_{ph})를 결정하기 위하여 염료가 없는 상태에서 TiO₂에 자외선 파장을 입사하여 광산화전류를 얻어야 한다. 평환전위는 전도띠 끝 전위(E_{c,s}; potential of conduction band edge) 계산에 사용되는데, E_{c,s}와 염료의 들뜬 상태의 에너지 차이로부터 TiO₂ 광전극의 광전류의 크기를 비교할 수 있다.

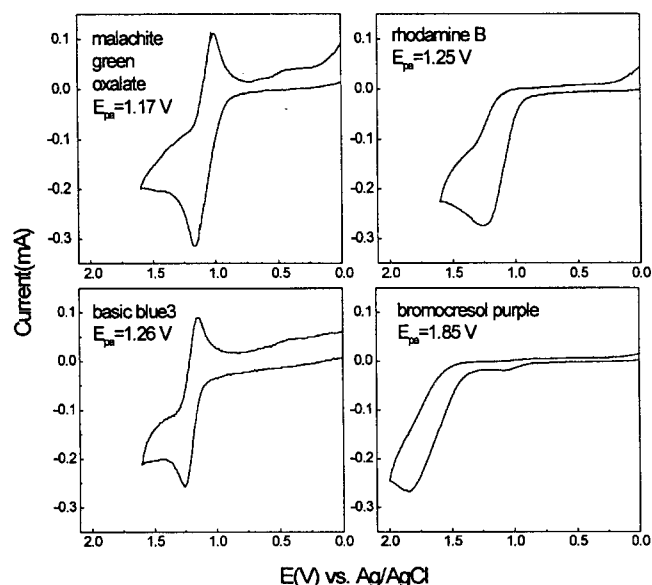


Fig. 1. Typical cyclic voltammograms of 1.0×10⁻³ M photosensitive dyes in acetonitrile containing 0.10 M LiClO₄ as a supporting electrolyte. Scan rate was 100 mV/sec.

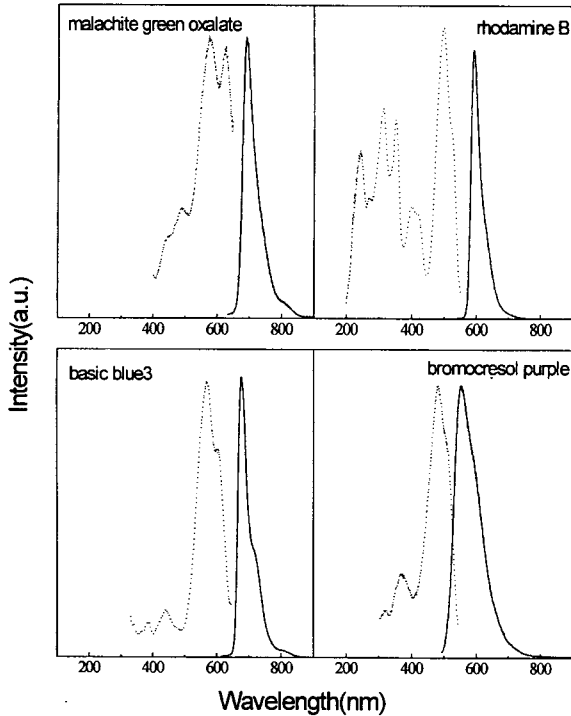


Fig. 2. Typical excitation (dotted) and emission (solid) spectra of 1.0×10^{-3} M photosensitive dyes in acetonitrile.

Fig. 3은 0.10 M LiClO₄ 아세토니트릴 용액에서 TiO₂ 작업전극에 세 파장의 빛을 조사하여 광산화 전류를 얻은 다음, TiO₂ 작업 전극에 인가된 전위(E)에 대한 광전류(I_{ph})의 제곱을 도시한 것이다. 측정된 광산화 전류는 염료 감응 광전류에 비하여 극히 작았으며, 산화된 물질은 용액 중에 존재하는 미량의 수분으로 생각된다. Fig. 3에서 보듯이 낮은 광전류 영역에서 TiO₂ 작업전극에 대하여 I_{ph}²과 E는 대체로 다음과 같은 관계식을 따르는 것으로 보여진다.²⁾

$$E - E_{fb} = \left[\frac{N_D}{2e\epsilon_{sc}\epsilon_0} \right] \left[\frac{I_{ph}^2}{\alpha J_0} \right] \quad (1)$$

식 (1)에서 N_D는 혼입농도, e는 절대전자전하, ε_{sc}는 반도체의 유전상수, ε₀는 유전율, α는 전자전달계수, J₀는 입사 광의 세기를 나타낸다. 세 파장에서 측정된 전류의 제곱이 걸어준 전압에 대해 식 (1)에 따라 모두 직선을 나타낸 결과는 인가된 전위가 주로 TiO₂ 공간 전하층(space charge layer)의 두께를 변화시키는 것을 뜻한다.²⁾ 이는 결핍층(depletion layer)의 전하 운반자(e⁻, h⁺)의 농도 변화를 반영한다는 점에서 공간 전하 영역에서의 커패시턴스와 전위 강하와의 관계를 이용한 Mott-Schottky 도시법³⁾과 유사하다. 또 TiO₂ 광전극에서 얻은 광전류가 입사되는 빛의 에너지에 비례할 뿐 아니라 광전류의 직선이 전위축의 한 점에서 수렴되는 것도 알 수 있다. Fig. 3의 전위축과 만나는 점은 평

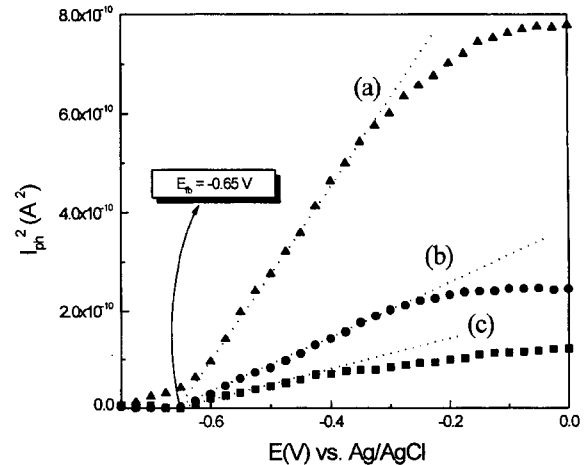


Fig. 3. Square of the anodic photocurrent plotted as a function of electrode potential for TiO₂ in 0.10 M LiClO₄. Wavelengths of the incident light are (a) 290 nm, (b) 310 nm, and (c) 350 nm.

활전위를 나타내고 그 값은 은/염화은 기준전극에 대하여 -0.65 V였다. 식 (1)을 이용하여 결정한 평활전위는 금속전극에서의 영전하 전위(potential of zero charge)와 동등한 개념으로, 본 실험에서 사용한 광전극인 TiO₂에 걸어준 외부전압이 -0.65 V일 때 용액과의 계면에서 형성되는 공간 이층층에서 락스 공급이 없이 평탄한 락스 상태를 이룰 수 있음을 알 수 있다. 평활전위보다 더 양의 전압을 걸어주면 공간 전하층의 락스 공급은 아래쪽으로 옮겨지며 용액 층의 들뜬 염료로부터 전자를 외부회로로 이끌어 내는 추진력이 늘어난다.

염료의 들뜬 상태 에너지 준위와 E_{c,s}의 차이가 염료의 들뜬 상태에서부터 TiO₂의 전도띠로 전자가 전이되는 효율을 결정하는 요인이 될 수 있으므로 Fig. 3에서 결정한 평활전위를 이용하여 아래 식에 따라 E_{c,s}를 계산할 수 있다.^{2,3)}

$$[n] = N \exp[-(E_{c,b} - E_f)/kT] \quad (2)$$

$$E_{c,s} = E_{fb} - (E_{c,b} - E_f) \quad (3)$$

식 (2)에서 [n]은 대개 10¹⁸/cm³의 값을 갖는 전자농도이며,²⁾ N은 에너지 준위 밀도로써 실온에서 10¹⁹/cm³을 갖고,²⁾ kT는 25 °C에서 0.0257 eV이며, E_{c,b}는 TiO₂ 전도띠의 벌크 전위이고 E_f는 Fermi 준위를 나타낸다. 식 (2)에 주어진 값을 대입하여 (E_{c,b} - E_f)를 얻고 위 실험에서 얻은 E_{fb} 값을 식 (3)에 대입하면 표면에서의 E_{c,s}의 값이 -0.71 V로 얻어지는데, 이는 문헌에 보고된 TiO₂ 광전극의 전도띠 에너지 준위인 -0.70 V와 일치한다.²⁴⁾

Table 1에 나열한 염료의 여러 가지 물리 적인 특성과 위에서 계산한 TiO₂의 표면에서의 전도띠 끝 에너지 준위를 이용하여 염료와 TiO₂ 사이의 에너지 도표를 Fig. 4에 나타내었다. 에너지 준위는 은/염화은 기준전극에 의한 척도이며 각 염료의 최대 들뜬 상태 에너지 위치는 염료의 바닥상태에서 전기화학적으로 측정된 E_{pa}에 λ_{max/ex}을 전자볼트단위(eV)로 환산한 값을 더

Table 1. Electrochemical and spectrofluorometric data of dyes and photoelectrochemical data of a dye-sensitized TiO₂ electrode

Dye	λ _{max/ex} (nm, eV)	λ _{max/em} (nm, eV)	E _{pa} (V vs. Ag/AgCl)	Excited State Energy, E _{EX} (eV)	Potential Difference, E _{EX} - E _{fb}	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)
Malachite Green Oxalate	575.2, 2.16	691.4, 1.79	1.17	-0.99	0.34	0.088	-0.49
Rhodamine B	500.2, 2.49	594.3, 2.09	1.25	-1.24	0.59	0.15	-0.56
Basic Blue 3	569.5, 2.18	677.2, 1.83	1.26	-0.92	0.27	0.092	-0.47
Bromocresol Purple	481.9, 2.58	554.3, 2.24	1.85	-0.73	0.08	0.096	-0.41

하여 결정하였다. 위로 향한 빈 화살표는 흡수과정에 해당하는 에너지를 나타내며, 아래로 향한 빈 화살표는 비복사전이에 의한 여기상태에서의 에너지 전이를 나타내고, 아래로 향한 화살표는 발광과정에 해당하는 에너지를 의미한다. $E_{c,s}$ 인 -0.71 V를 염료의 들뜬 상태의 전위와 비교하기 위하여 실선으로 나타내었다. Fig. 4로부터 rhodamine B를 사용했을 경우에 들뜬 염료로부터 TiO_2 광전극의 전도띠로 전자 전이가 가장 클 것으로 예상되는데,²⁴⁾ 이것은 다른 세 가지 염료의 가장 낮은 들뜬 에

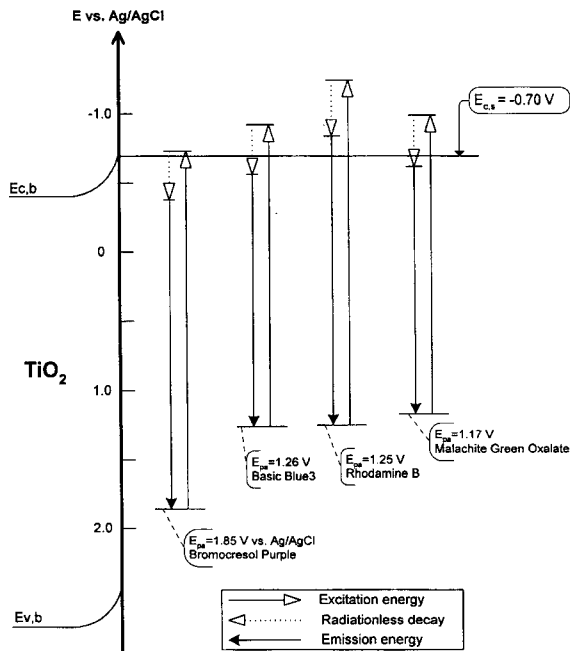


Fig. 4. Energy level diagrams of photosensitive dyes. Potentials are cited with respect to Ag/AgCl.

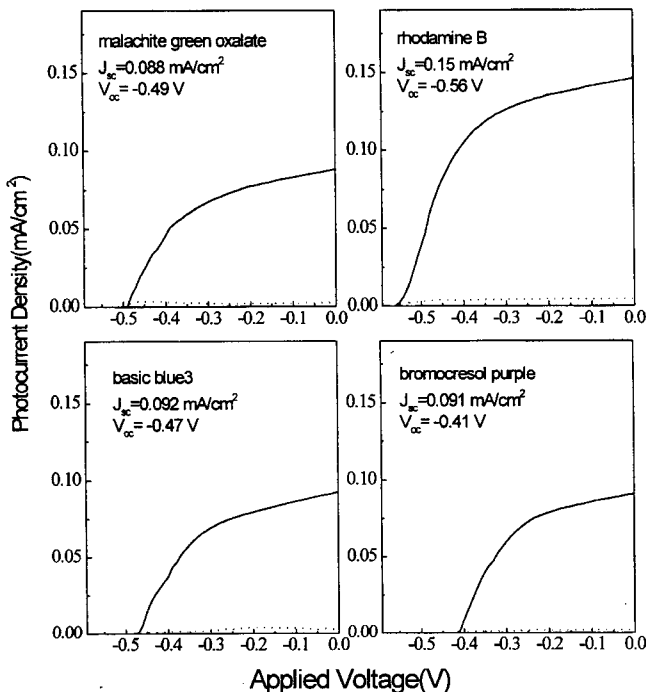


Fig. 5. J-V characteristics for TiO_2 dye-sensitizing photocell in 1.0×10^{-3} M various dyes/ 1.0 M $LiClO_4$.

너지 상태가 TiO_2 전극의 전도띠 끝 전위보다 낮은 에너지 상태에서 전이되므로 전자 전이가 원활하지 못할 것이기 때문이다. 이를 확인하기 위해서 염료가 들어 있는 아세토니트릴 용액에서 TiO_2 광전극에 인가하는 전압에 따라 광전류를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에서 비교하였다. 예상한 대로 rhodamine B를 사용하였을 때 가장 큰 합선 전류(J_{sc})를 얻을 수 있었다. 다른 세 가지 염료에 비하여 rhodamine B가 가장 큰 열린 회로전압(V_{oc})을 보인 것으로 미루어, rhodamine B가 TiO_2 의 표면상태를 가장 효과적으로 막아서 들뜬 염료로부터 주입된 전자와 산화된 염료의 재결합하는 정도가 가장 적다고 설명할 수 있다. Table 1에 각 염료에 대한 V_{oc} 와 J_{sc} 를 추가하였다.

전극 표면의 결합자리에서 산화된 염료와 전도띠의 전자가 재결합하는 것과 TiO_2 막에 생긴 균열을 통하여 스며든 염료가 ITO 표면에서 산화-환원 반응하는 기회를 줄여 광전환 효율과 광전류의 안정성을 향상시키기 위하여, Fig. 6에서와 같이 전기 화학적으로 폴리피롤(PPy)을 광전극 위에 중합하였다. TiO_2/ITO 에서 중합되는 PPy는 ITO에서 중합되는 양상과 비슷한 순환전류전압 그림을 보이고 있으나, 중합속도가 ITO에서 중합되는 속도에 비하여 느린 것을 알 수 있다. 더욱이 5회까지의 초기 중합에 대한 순환전류 값은 TiO_2/ITO 전극의 경우에 큰 잔류전류를 나타내고 있는데 이는 전극 표면이 TiO_2 의 작은 입자로 쌓여 유효면적이 늘어났기 때문이다. 그러나 ITO 전극에 비해 중합에 따르는 전류의 크기가 그다지 작지 않은 것으로 미루어, TiO_2/ITO 전극에서 PPy의 중합반응은 ITO 표면에서 뿐 아니라, TiO_2 표면에서도 이루어지는 것을 알 수 있다. 20회 순환시켜 얻은 중합된 PPy는 고유의 진한 갈색을 보였으며, 5회 순환시

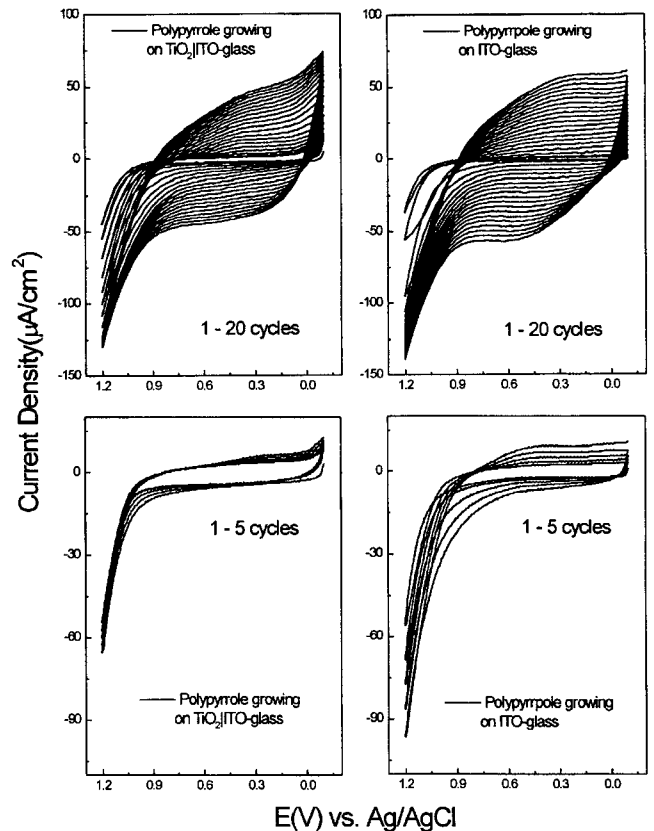


Fig. 6. Typical cyclic voltammograms of polymerization of 0.010 M pyrrole in acetonitrile containing 0.10 M $LiClO_4$ as a supporting electrolyte. Scan rate was 100 mV/sec.

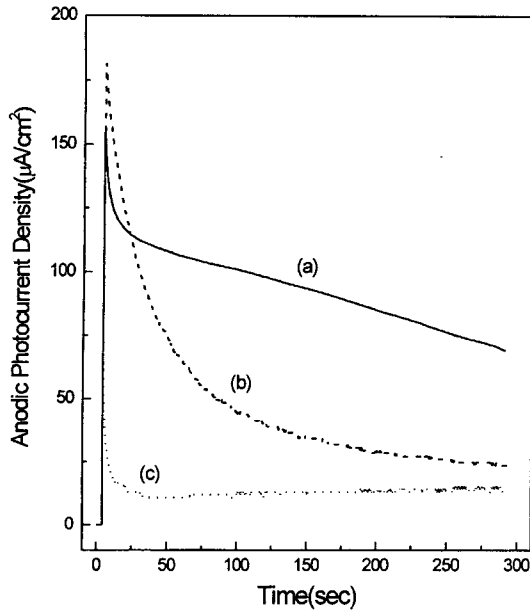


Fig. 7. Chronoamperometric photocurrent measurements of photocurrents of PPy coated TiO_2/ITO in 1.0×10^{-3} M rhodamine B/ acetonitrile with 1.0 M LiClO_4 . Number of cycles employed to coat PPy was (a) 5; (b) 0; (c) 20.

켜 얻은 PPy는 옅은 갈색을 나타내었다. 또 ITO위에 입혀진 PPy에 비하여 TiO_2/ITO 에 입혀진 PPy의 부착력이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 0.0 V(vs. Ag/AgCl)의 일정전압을 인가하면서 TiO_2/ITO 광전극에 PPy를 증합한 전극에 대하여 시간에 따른 광전류의 안정성을 PPy이 입혀지지 않은 광전극과 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a)는 순환 전류전압법으로 5회 동안 피로를 증합한 전극(PPy/ TiO_2/ITO)에 대해 시간에 따른 광전류의 변화를 나타낸 그림이며, (b)는 피로가 증합되지 않은 광전극(TiO_2/ITO)의 광전류 감소를 나타낸 그림이다. PPy/ TiO_2/ITO 에 대한 초기 광전류 값이 TiO_2/ITO 에 대한 초기 광전류 값에 비하여 작은 것은 입사된 빛의 일부를 PPy가 흡수할 뿐 아니라 PPy가 입혀진 광전극의 유효면적이 줄었기 때문으로 생각된다. Fig. 7의 (c)는 순환 전류전압법으로 20회 순환시켜 PPy를 입힌 전극에 대한 광전류 감소를 나타낸 그림으로써 작은 광전류가 측정되었는데, 이는 TiO_2 입자와 들뜬 염료의 흡착을 PPy이 가로막고, 입사된 빛이 PPy에 의해 상당량 흡수되었기 때문이다. 비교적 적은 양의 PPy이 입혀진 Fig. 7의 (a) 전극이 시간에 따른 광전류의 감소가 상대적으로 적고 또 안정한 것으로 보아, TiO_2/ITO 광전극에 PPy를 얇게 입히면 TiO_2 의 결합자리를 막아주어 재결합을 방지할 뿐 아니라 염료의 전극 반응도 억제함으로써 광전류의 안정성을 향상시키는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 띠 간격이 큰 TiO_2 전극을 사용하는 염료감응 태양전지 사용시 높은 광전류를 얻고 광전류의 안정성 향상을 목적으로 광감응제인 염료가 갖추어야 할 전기화학적 조건과 분광학적 성질을 연계하여 조사하였고 전도성 고분자를 광전극 위에 전기화학적으로 증합시켰다. 광감응 염료는 그 들뜸 과정이 가시광선 영역 내에 있어야 하고, 염료의 산화 전위가 낮을수록 광전극의 전도띠 끝 전위보다 높은 들뜸 에너지 준위를 가질

가능성이 높기 때문에 더 큰 광전환 효율을 기대할 수 있다. 사용한 염료중에서는 이러한 특성을 갖는 rhodamine B의 경우 가장 큰 J_{sc} 값을 얻을 수 있었다. 전도성 고분자인 PPy를 입힘으로써 광전류의 안정성에 영향을 주는 TiO_2 의 결합자리를 통한 재결합을 줄일 수 있을 뿐 아니라 기지인 ITO 표면에서 산화환원쌍이나 염료가 전극반응을 일으키는 기회를 억제함으로써 광전류의 감소도 줄일 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1998학년도 대전대학교 학술연구비지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. P. V. Kamat, *Chemtech.*, 22(June 1995).
2. H. O. Finklea, "Semiconductor Electrodes", Elsevier, New York (1988).
3. Yu. V. Pleskov and Yu. Ya. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", P. N. Bartlett(Transl. Ed.), Consultants Bureau, New-York (1986).
4. B. O'regan, J. Moser, M. Anderson and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8720(1990).
5. B. O'regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737(1991).
6. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382(1993).
7. V. P. Poroshkov and V. S. Gurin, *Surface Science*, **331-333**, 1520 (1995).
8. K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10883(1995).
9. A. H-L. Goff and P. Falaras, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L38(1995).
10. R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano and G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **33**, 5741(1994).
11. I. Bedja and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9182(1995).
12. P. Hoyer and R. K. nenkamp, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 349(1995).
13. K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, and P. S. R. S. Weerasundara, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **117**, 137(1998).
14. B. O'Regan and D. T. Schwartz, *Chem. Mater.*, **10**, 1501(1998).
15. S. Y. Huang, G. Schlichth rl, A. J. Nozik, M. Grätzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576(1997).
16. J. Moser, S. PUNCHIHEWA, P. P. Infelta and M. Grätzel, *Langmuir*, **7**, 3012(1991).
17. G. Schlichth rl, S. Y. Huang, J. Sprague and A. J. Frank, *J. Phys. Chem B*, **101**, 8141(1997).
18. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Amand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099(1996).
19. F. Cao, G. Oskan, G. J. Meyer and P. C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17021(1996).
20. M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhiro, Y. Kumashiro and Y. Takaoka, *Solid State Ionics*, **89**, 263(1996).
21. W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 1241(1998).
22. T.-S. Kang, D. Kim and K.-J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(6), 1982(1998).
23. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York (1980).
24. J. H. Bae, D. Kim, Y. I. Kim and K. -J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**(6), 567(1997).