Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 12, No. 4, 2009, 301-310

총 설

염료감응 태양전지의 전기화학적 접근을 통한 해석

조임현 · 임정민 · 남희진 · 전용석*

울산과학기술대학교 (UNIST) 에너지공학부

(2009년 11월 15일 접수: 2009년 11월 24일 채택)

Electrochemical Approaches to Dye-Sensitized Solar Cells

Yimhyun Jo, Jeongmin Lim, Heejin Nam, and Yongseok Jun*

School of Energy Engineering, UNIST, Eonyang, Ulju, Ulsan 689-798, Korea

(Received November 15, 2009 : Accepted November 24, 2009)

초 록

본 논문에서는 현재 많이 연구되고 있는 염료감응 태양전지에 대해 전기화학적 접근을 통해 설명한다. 특히, 기존 도핑 개념을 적용하는 반도체 태양전지와 다른 점을 비교 설명하고, 이론적으로 어떻게 태양전지가 형성될 수 있는지를 설명한다. 또한 염료감응 태양전지가 탄생되게 된 과정을 고찰해 본다. 이어서, 태양전지에서 많이 사용되는 전기화학적 분석법을 설명하고, 어떻게 적용될 수 있는지 임피던스 분석법을 통해 설명한다. 전기화학에서 많이 사용되는 임피던스와 순환전압전류법을 통해, 염료감응 태양전지를 이루는 주성분인 금속산화물과 염료, 전해질의 에너지 준위 분석법에 대해서 간단히 소개한다.

Abstract : This paper describes one of the hot issues in solar cell studies, dye-sensitized solar cell. DSSC is a kind of photoelectrochemical cells. Therefore, it is quite different from the conventional solar cells which originate from pn semiconductor theory, although its mechanism can be explained with the theory. This paper describes the difference between the conventional semiconductor approaches and a newly adapted one for DSSC. Especially, electrochemical analysis methods such as electrochemical impedance analysis and cyclic voltammogram are briefly introduced, which are commonly used for DSSC analysis.

Keywords : Dye sensitized solar cells, Impedance, Solar cells, Photovoltaic, Semiconductor

1. 서 론

최근 에너지 문제는 전세계적인 관심사가 되고 있다. 지금까지 주 에너지원으로 사용해 온 값싼 화석연료들은 더 이상 값싼 에너지가 될 수 없을 것이라는 전망이 나오고 있다. 원유의 가격은 매년 상승하고 있는데 석유 매장량의 한계로 갈수록 원유의 가격은 올라갈 수 밖에 없다는 것이 전문가들의 의견이다. 세계 가장 큰 에너지 기업 중 하나인 BP 통계에 의하면 현재 인류가 사용하고 있는 주 에너지원들의 가채년수(매장량/1년 생산량)는 석유의 경우 약 40년, 많아야 80년으로 평가되고 있다. 천연가스, 석탄의 경우 각각 60-176년, 200년으로 추정된다.[1)] 가장 많이 소비하고 있는 석유의 고갈이 예상되는 향후 40년 후에는 타 에너지의 자원의 고갈 속도가 더욱 가속화 될 것이다. 또한 화석연료는 연소할 때 이산화탄소나 아황산가스 같은 대기오염 물질을 배출하여 환경을 오염시킨다. 특히 이산화탄소는 대기중에서 온실효과를 일으켜 지구의 온난화를 초래하여 평균온도의 상승, 해수면 상승, 이상기후 등 자연 재앙을 일으키는 원인이 된다. 지구온난화의 주범인 이산화탄소 배출을

*E-mail: yjun@unist.ac.kr

규제하기 위하여 1997년 12월 교토의정서를 채택하게 되었고, 2005년 2월 16일 교토의정서가 정식으로 발효되어 이산화탄소 감소 프로그램이 시행되고 있다. 우리나라는 2013년부터 이산화탄소 규제 대상국에 포함된다. 이 같은 상황하에서 인류의 생존을 위해 청정 대체에너지에 대한 개발은 필수적이다. 전세계적으로 수소/연료전지, 태양전지, 풍력, 수력 등의 대체에너지원 개발 큰 관심을 두고 있으며 특히 거의 무한하다고 할 수 있는 태양에너지를 이용하는 태양전지에 큰 관심이 쏠리고 있다.

지난 한 세기 동안, 태양전지는 Si계열의 pn접합 반도체가 주도해 왔다. 같은 반도체 이론을 적용할 수 있는 고급 태양전지인 GaAs나, 상대적으로 가벼운 CIGS 등도 오랜 역사를 가지고 있다. 그러나 현재 새로운 형태의 태양전지의 출현으로 기존의 태양전지와 경쟁구도를 이루고 있다. pn 접합을 이용하는 태양전지에서는 소수운반체(minor carrier)의 행동이 그 태양전지의 특성을 대부분 결정한다. 이는 도핑이나 빛에 의해서 다수운반체(major carrier)의 량이 상대적으로 크게 늘어나지 않지만, 소수운반체는 많이 늘어나기 때문이다.[2] 상대적으로 짧은 역사를 가지는 염료감응 태양전지와 유기 태양전지는 조금 다르게 설명한다. 염료감응 태양전지의 경우, 도핑이라는 개념을 적용시키기 어렵고, 소수운반체보다는 다수운반체에 대해서만 고려되는 것을 특징으로 한다.[3-8] 유기태양전지에서는 pn 접합의 의미가 다소 양자화되어 있는 개념의 전자주개(electron donor)와 전자받개(electron acceptor)를 도입하여 설명한다.[9-11] 물론 에너지 준위를 보는 부분에 있어서 기존 반도체 개념이 그대로 적용되고 있지만, 기존 고체반도체에서 설명하는 많은 부분들을 직접 적용하기 어렵다. 예를 들어, pn 접합에서 기본 반도체 이론은 접촉면에서 전자가 차지하고 있는 에너지준위가 같다고 표현하지만, 유기태양전지나 염료감응 태양전지에서는 그렇지 않다. 이 글에서는 광전기화학 반응을 이용한 염료감응 태양전지의 원리를 통해, 이런 다른 점들을 자세히 살펴본다. 그 외에도, 간단한 역사, 분석방법에 대해서만 논하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 태양전지 소개

태양전지는 빛을 전기로 변환시키는 작동원리는 광전효과(photoelectric effect)에 의한 것이다. 광전효과란 일반적으로 금속 표면에 빛을 조사하였을 때 금속으로부터 전자가 방출되는 현상이다. 전압을 발생시키는 광전효과를 특히 photovoltaic(PV) 효과라고 하는데, 1839년 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel이 빛을 비추었을 때 전해질 용액속의 전극(Pt)사이에서 미량의 전류가 흐르는 것을 발견함으로 알려지게 되었다.[12] 그 후 1876년 Heinrich Hertz가 셀레늄과 같은 고체에서도 PV효과가 일어나는 것을 관찰하였다. PV효과는 지구상에 무한한 자원인 태양빛을 이용하여 유용한 에너지인 전기나 화학적 연료인 수소를 생산할 수 있기 때문에 많은 사람들이 이를 이용하고자 노력하였다. 처음 PV효과를 이용한 태양전지의 경우 1~2%의 낮은 효율을 보였지만 1954년에 이르러 고순도 결정 질 실리콘을 생산할 수 있는 Czochralski 방법이 개발되어 Bell 연구소에서 4%의 효율을 내는 결정질 실리콘 태양전지를 만드는데 성공하였다.[2]

1970년대 에너지 위기 이후 태양전지는 많은 관심을 받게 되었고 지금까지 실리콘계 태양전지 위주로 많이 연구되어 왔다. 특히 반도체 산업의 발전으로 인해 순도 높은 결정질 실리콘의 제조, 실리콘 반도체에 대한 연구와 경험 등이 바탕이 되어 태양전지 분야를 이끌어 왔다. 이어서 우주용으로 사용하기 위해 안정성과 고효율을 가진 GaAs 태양전지와 상대적으로 매우 가벼운 구리, 인듐(갈륨), 셀레늄(황)의 화합물 태양전지가 개발되었다. 계속하여 나노기술의 발전과 전도성 고분자 발견으로 태양전지는 새로운 도약을 하게 되었다. 즉, 나노기술을 이용하여 고효율, 저가격, 그리고 유연성이 있는 새로운 차세대 태양전지를 개발 하게 되었고, 전도성 고분자를 사용하여 유기태양전지를 개발하였다(Table 1 참조).[13]

2.2. 광전기화학전지

처음 PV효과가 관찰된 장치는 전해질을 포함한 광전기화학적 장치였다. 이후 Brattain과 Garret[14] 그리고 Gerischer[15]에 의해 반도체와 전해질 계면에 대한 연구가 발표되었다. 반도체의 에너지 밴드 모델은 반도체와 전해질이 접촉하였을 때 어떠한 현상이 일어나는지 쉽게 설명해 준다.[16] Fig. 1에서 (a), (b)는 n형 반도체와 전해질이 접촉할 때의 각 에너지 준위가 어떻게 변하는지를 설명한다. Fig. 1의 (c), (d)는 p형 반도체의 경우이다. 접촉하기 전인 Fig. 1(a)를 보면, 가전자대의 에너지 준위(Ev)와 전도대(Ec)대 에너지 준위 사이에 Fermi에너지 준위(E_f)가 위치하고 있다. 정의에 따르면 전해질의 Fermi 준위는 산화환원종이 평형을 이룬 산화환원전위로 생각할 수 있다.

$$E_f = E_{redox} = \bar{u}_e = u_e - e\varphi \quad (\bar{u}_e : \text{전기화학포텐셜})$$

전해질과 접촉을 하게 되면 반도체의 Fermi 준위와 전해질의 산화환원종의 에너지준위와 같아져 평형을 이룰 때까지 전자가 이동하게 된다. 띠의 끝경계 고정(band edge pinning) 모델에 따르면 전자의 이동으로 반도체의 에너지 띠는 휘게 된다. 즉 전자의 이동으로 반도체의 계면에 전하가 생기고 이로인해 공간전하층(space charge layer)이 생성된다. 공간전하층의 내부전

Table 1. 태양전지 종류에 따른 변환 효율

태양전지의 종류		재 료	셀의변환효율	모듈의 변환효율	특 징
실리콘 태양전지	결정계	단결정 Si 다결정 Si	15~24% 10~17%	10~14%	36% 시장점유 , 높은 변환효율 , 고신뢰성 , 복잡한 제조공정 , 고가
	비결정계	비결정 Si 비결정 SiC 비결정 SiGe	8~13%	6~9%	높은 광전기전도도 , 광흡수 , 간단한 제조공정 , 저효율 대면적화 용이 , 열화현상
화합물 반도체 태양전지	2 원계	GaAs, InP CdS, CdTe	18~30% 10~12%		높은광흡수 , 소자제작 어려움
	3 원계	$CuInSe_2$	10~12%		높은 광흡수계수 , 안정성 , 복잡한 공정
유기태양전지		고분자	> 6%	~2%	저가 가능 , 낮은효율 , 낮은 장기안정성
염료감응태양전지		TiO_2+ 염료	> 12% (공식 10.4%)	7%	저가 , 제작용이성 , 성능향상 기대 , 낮은 안정성

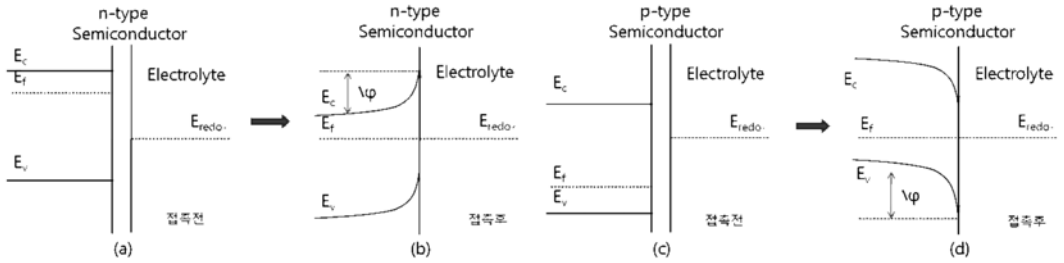

Fig. 1. 반도체와 전해질 접촉면에서의 각 에너지 준위 변화.

위장벽으로 φ가 생성된다. 전해질에서도 같은 현상이 일어나고 전기화학전지에서 흔히 관찰되는 이중층(double layer)가 생성된다. n형 반도체의 경우 E_f가 전도대 가까이에 있어 에너지 밴드의 구부러짐이 Fig. 1(b)와 같게 된다. 이 경우 전자는 반도체 몸체쪽으로 이동하려는 성향을 보인다. p형 반도체는 밴드의 구부러짐이 반대로 되어 전해질 쪽으로 전자가 이동하려는 성향을 보인다. 이러한 반도체와 전해질의 접촉을 이용하여 빛 에너지를 이용하는 장치가 광전기화학전지(photoelectrochemical cell) 이다.

광전기화학전지는 세가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째는 광촉매전지(photocatalytic cell)로, 빛에너지를 이용하여 전해질내의 반응을 촉진시킨다. TiO_2를 이용한 광촉매 반응이 대표적이다. TiO_2의 경우 태양전지보다 이 목적으로 먼저 사용되었다. 이런 광촉매 반응을 통해 유기물 분해가 가능한데, 이는 공기 정화, 수질 정화, 살균, 냄새 제거 등에 이용할 수 있다.[17] 간단한 작동 원리는 Fig. 2에 보여지고 있다. 빛에 의해 반도체의 전자-정공쌍이 생성되면, 앞서 설명한 것처럼 전자와 정공은 분리된다. 전자는 몸체쪽으로 흘러 전극을 따라 반대 전극으로 이동하고, 반대전극에서 용액에 있는 화학종을 환원시킨다. 한편 반도체 표면에 생긴 정공은 용액속에 있는 또다른 화학종을 산화시킨다. 금속산화물을 이용한 광촉매전지 반응은 꽤 오랫동안 연구되어 왔고, 실생활에도 많이 적용되고 있다.

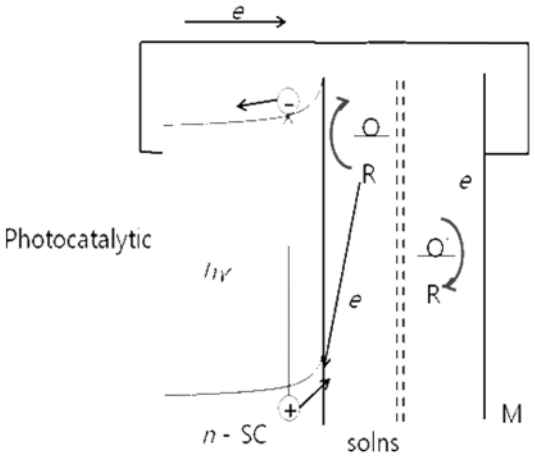

Fig. 2. 광촉매전지에서 화학종을 포함하는 에너지 준위 변화 및 운반체 이동.

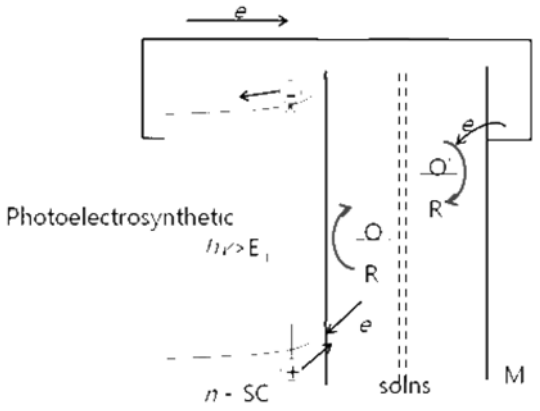

Fig. 3. 광전합성전지에서 화학종을 포함하는 에너지 준위 변화 및 운반체 이동.

둘째는 광전합성전지(photoelectrosynthetic cell)로, 반도체에서 빛 에너지를 받아 여기된 전자를 이용하여 전해질 내에서 화학변화를 유도하고, 그것을 응용한다. 대표적으로 빛 에너지를 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 반응이 있다. 빛을 받은 광전극 쪽에서는 산소 음이온이 산화되어 산소기체를 생성하고 반대전극 쪽에서는 수소 양이온이 환원 되어 수소기체를 생성한다.[18,19] Fig. 3에 설명되고 있는 광전합성전지의 경우 그 작동원리에 대해서는 앞서 설명한 광촉매전지와 매우 유사하다. 둘의 가장 큰 차이점은 기본적으로 자발적인 반응인지 아닌지에 주목한다. 예를 들어 광촉매전지의 경우, 빛이 없어도 일어날 수 있는 반응이다. 즉, 어두운 곳에서 반응의 Gibbs 자유에너지가 음의 값이다. 반면, 광전합성전지에서 설명한 산소/수소 생산의 경우 어두운 곳에서는 일어나지 않는 반응으로, 어두운 곳에서 반응의 Gibbs 자유에너지가 양의 값이다. 그러나, 두 반응 모두 기본적으로 빛에너지가 화학에너지로 변하고 있다는 점에서 매우 유사하다. 반면, 용액속에 있는 화학종들의 산화환원종 위치가 다른 것이 특징이다.

셋째는 PV 태양전지로, 전체적인 화학종의 변화없이 빛을 전기에너지로 바꾼다. 에너지띠간격 이상의 에너지($h\nu > E_g$)를 가진 빛이 들어오게 되면 전자-정공쌍이 생성이 되고 확산을 통해 반도체-전해질 계면으로 이동한 후 공간전하층의 전기장에 의해 분리되게 된다. n형 반도체와 적절한 산화환원전위를 가진 전해질을 이용하여 전지를 구성하면 전자는 반도체를 통해 일전극에 모이고 외부회로에 전기적 일을 하게 구성할 수 있다. 정공은 전해질의 산화환원종을 환원 시킨다. 환원된 산화환원종은 외부회로와 연결된 전극으로부터 전자를 받아 환원 된다. 이렇게 하여 PV 태양전지의 순환이 완성되게 된다. 기존의 pn접합 반도체의 경우 소수전달체가 태양전지에서 주된 역할을 하게 되지만 광전기화학전지에서는 다수전달체가 주된 역할을 하게 되는 점이 크게 다르다. PV 태양전지에 쓰이는 산화환원종은 sulphide/polysulphide, vanadium(II)/vanadium(III), I_2/I^- 등이 있다. 이들의 계 형성 원리는 앞서 Fig. 1에서 설명한 것과 같고, 전해질의 화학변화, 운반체의 이동 모델 등은 Fig. 4에서 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 n형 반도체의 경우이고, Fig. 4(b)는 p형 반도체의 경우이다. 초창기 적절한 띠간격을 가진 반도체를 이용하여 전기 에너지를 얻고자 하는 노력이 있었으나, 가시광선 영역이나 적외선 영역에 해당하는 띠간격을 가진 반도체를 이용하여 PV 태양전지를 만들게 되면 반도체가 쉽게 산화되어 전지 전체가 작동하지 않았다. 이 후, 화학적으로 안정한 금속산화물 반도체를 사용하여 PV 태양전지를 만들어 전지의 성능 저하를 막으려는 시도를 하였다. 그러나, 금속산화물 반도체는 큰 띠간격을 가지고 있어 UV영역의 빛만 흡수할 수 있어, 매우 제한적인 효율만 얻을 수

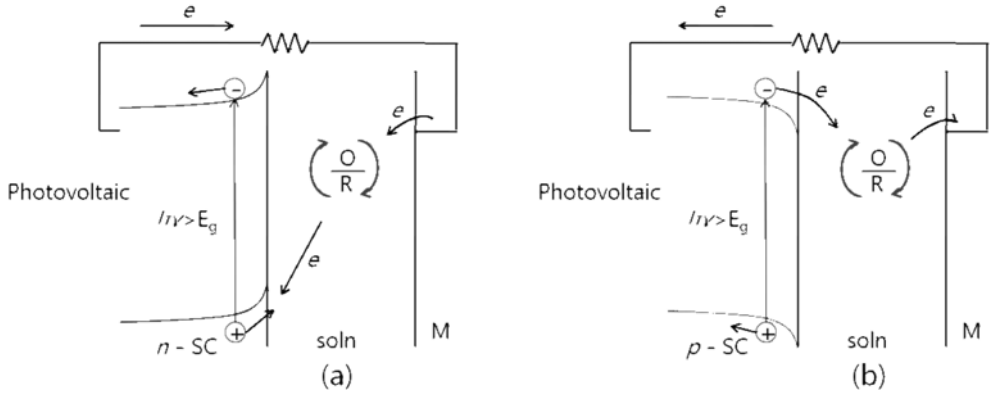

Fig. 4. PV 태양전지에서 화학종을 포함하는 에너지 준위 변화 및 운반체 이동.

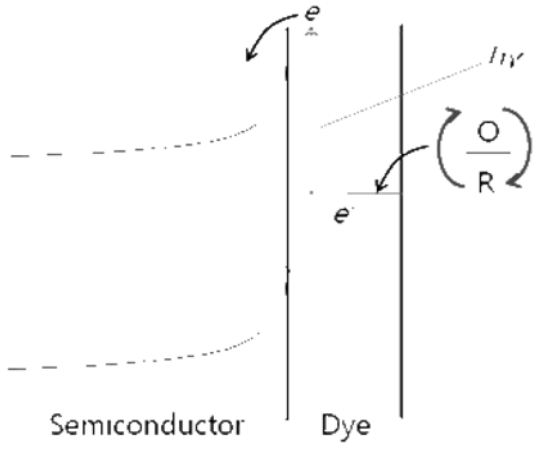

Fig. 5. 광합성의 원리를 응용한 태양전지 모델.

있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 광합성의 원리를 응용하여 빛을 흡수하는 역할과 전자를 전달하는 역할을 나누어서 작동하는 태양전지를 생각하게 되었다(Fig. 5). Fig. 5에서처럼 작동하게 하기 위해서는, 염료가 생성한 전자를 몸체쪽으로 쉽게 이동시킬 수 있는 형태의 에너지 구부러짐을 보이는 반도체가 필요하다. 이런 형태를 보이는 것은 앞서 설명한 것처럼 n형 반도체이다. 응용될 n형 반도체가 가져야 할 특성은 명백하다. 태양빛의 많은 부분이 반도체에 의해서가 아닌, 염료에 의해서 생성될 수 있도록, 태양빛의 대부분을 그냥 지나게 할 것과 쉽게 산화되지 않도록 큰 에너지 띠간격을 가질 것 등이다. 이러한 태양전지의 성공적인 응용이 바로 염료감응 태양전지이다. 염료감응 태양전지의 작동 원리는 잠시 후에 다시 논한다.

2.3. 염료감응 태양전지 탄생

pn접합 반도체 태양전지나 반도체-전해질 광전기화학전지는 빛을 흡수하는 반응과 생성된 운반체를 전달하는 반응이 한 곳에서 일어난다. 이와는 달리 염료감응 태양전지는 빛을 흡수하는 반응과 생성된 운반체를 전달하는 반응이 서로 다른 곳에서 일어난다. 이런 태양전지의 처음 발견은 1873년으로 거슬러 올라간다. 독일의 사진가이면서 광화학자인 Hermann Wilhelm Vogel이 그 주인공이다. 그는 당시 흑백과 파란색으로만 한정된 광감응제에 보다 다양한 색상을 구현하고자 하는 노력을 하였다. silver halide에 aniline 계열의 염료를 더함으로써 당시 불가능했던 녹색계열에 감응할 수 있는 광감응제를 개발한다. 1887년 James Moser에 이 실험을 재현하여 논문을 게재한다.[20] 논문에 의하면, 0.04-0.06 V의 매우 낮은 전압값을 확인하는데 그치지만, 이런 실험이 나름대로는 매우 일찍 보고 된 것이었다. 특별하게 기록된 진전은 한동안 없었으나, 1965년 이후 Hishki, Gerisher 등에 의해 반도체에 적용되게 된다. 결정적인 실험은 1976년 Lawrence Berkeley 실험실에서 Mark T. Spitler에 의한 것인데, 그들은 TiO_2 전극이 감응되었을 때, 전자가 이동되는 현상에 대해서 보고하였다.[21,22] 실험에서는 tetra-iodo, tetra-chloro fluorescein (rose Bengal)의 들뜬 상태에서 TiO_2의 전도대로 전자가 이동하는 것을 광전기화학적 방법을 이용하여 확인한다. 당시는 나노입자에 대한 연구가 거의 없었던 때로, 단결정 막을 이용하여 실험하였다. 따라서, 효율 면에서도 매우 낮았는데, 양자효율은 4×10^{-3} 수준에 머물렀다. 들뜬 전자가 어떻게 전도대로 이동하는지에 대해서는 뒤에 언급한다.

1976년 드디어, '염료감응'이라는 단어가 태양전지 쪽에 응용되는 시도가 등장한다.[23] 이 때는 ZnO전극과 rose Bengal 염료를 사용하였다. 전해질로는 KI와 I_2를 혼합하여 사용하였고, ZnO의 경우 파우더를 높은 온도에서 열처리 하여 사용하였다. 초창기 실험은 일반적인 전기화학 계와 마찬가지로 3전극 계를 이용하였다. Pt와 SCE(saturated calomel electrode)가 반대전극과 기준전극으로 사용되고, 일전극은 앞에서 설명한 ZnO 파우더가 구리선에 연결되었다. 효율은 563 nm 단파장에서 1.5%밖에 나오지 않았지만, 이 논문이 '염료감응'(dye-sensitized)'이라는 단어를 사용하여 최초로 태양전지 쪽에 응용한 것으로 파악된다. 물론 그 전에도 '염료감응'이라는 단어는 사용되었지만, 대부분 산화환원 반응에 적용되던 것으로 전류를 얻는 것에 초점을 맞추고 있지는 않다.[24-27] 그 후 M. Gratzel은 1985년에 TiO_2 입자를 이용하여, 매우 효율적인 계들을 발표하기 시작한다. 1985년에 나온 첫 논문에서는 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 계를 발표하게 되고,[28] 계속해서 1988년에는 더 효율적인 염료가 소개된다.[29] 이 논문에서는 470 nm 단일 파장에서 12%의 효율을 보고하는데, 전해질로는 브롬계가 이용되었다. 1991년 나노입자를 이용하여 넓은 표면적과 높은 흡광률을 보이게 하고, 효율적인 Ru계 염료를 사용함으로써 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환효율을 가지고 있는 염료감응형 태양전지를 보고하였다.[7]

2.4. 염료감응 태양전지 작동원리

간단한 작동 원리로는 다음과 같다. TiO_2 표면에 흡착된 염료분자는 빛 에너지를 흡수하면 전자-정공쌍을 생성하며, 생성된 전자는 반도체의 전도띠로 주입된다. 반도체의 전도띠로 주입된 전자는 투명 전도성막에 전달되어 외부회로를 따라 전기적인 일을 할 수 있게 된다. 산화된 염료는 전해질의 산화환원종에 의해 환원되며 산화

환원종은 반대전극에서 다시 전자를 받아 환원된다.

빛 에너지를 흡수하여 여기된 Ru계 염료는 두 가지 과정을 거쳐 반도체의 전도띠로 주입된다.[30] 이때 전자의 이동속도는 femto초나 pico초 스케일로 매우 빠르다. 산화된 염료는 nano초 단위내에 전해질에서 공급되는 전자들의 의해서 환원된다.[31] 하지만 전자가 나노입자의 계면을 통해 투명전극에 이르는 속도는 micro초나 milli초 단위이고 산화된 염료를 환원시키기 위한 전해질의 확산속도는 밀리초 단위이다. 그렇기에 전체적인 셀의 반응속도는 나노입자를 통한 전자의 이동속도나 전해질의 확산속도에 따라 결정된다. 나노입자의 표면을 통해 전해질과 재결합 되거나 반도체 내에서 갖혀 재결합되는 속도는 나노입자를 통한 전자의 이동속도나 전해질의 확산속도와 비슷하기에 서로 경쟁적인 관계에 있다.

부분적으로 조금 더 자세히 살펴보자. Fig. 6은 염료감응 태양전지의 작동원리가 에너지 준위를 이용하여 설명하고 있다. 빛은 왼쪽에서 들어간다. 이 계에서 빛이 들어오면, n형 반도체인 TiO_2가 가장 먼저 감응하게 된다. TiO_2는 에너지띠간격이 3.2 –3.4 eV 이상이므로 360 nm-380 nm 이하의 파장만을 받아들인다. 그러나, 대부분의 염료감응 태양전지는 염료와 전해질을 보호하기 위해, UV 차단막을 사용한다. 따라서, 이런 높은 에너지를 갖는 자외선의 99.9% 이상이 전지 안으로 들어가지 못한다. 따라서, 이런 높은 에너지를 갖는 광자는 태양빛에 많이 있지도 않고, 대부분 차단되므로 자외선에 의해서 만들어지는 전자의 양은 매우 제한적이다. 실제로 이렇게 만들어진 전지의 효율도 매우 낮다.

나머지 빛이 TiO_2를 지나서 염료에 도달하는지 살펴볼 필요가 있다. 에너지띠간격은 충분이 크기 때문에, 상대적으로 낮은 에너지를 가진 가시광선 영역의 빛은 흡수되지 못하고 지나간다. 실제로 TiO_2박막(~1 micron)에서 가시광선의 투과도는 90% 이상되는 것으로 잘 알려져 있다. 투과도는 반사도를 반영한 결과이므로, 별도 반사도에 대한 언급은 필요 없을 것으로 본다. 금속처럼 반사도가 높으면, 입자들이 빛을 다시 반사하므로, 빛은 계속 전진하지 못하고 다시 밀려 나오게 된다. 염료까지 도달한 빛은 HOMO(highest occupied molecular orbital)에 존재하는 전자를 여기시켜 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 들뜨게 한다. 염료의 LUMO는 금속산화물 반도체(TiO_2)의 전도대보다 위에 존재한다. 전자는 아래로 내려가려는 특성을 보이게 에너지 준위를 맞추어 놓았으므로, 이 전자는 이제부터 계속 아래로 내려가려고 한다. 반대로 정공은 위로 올라가서 에너지를 낮추려 한다. TiO_2계에서 사용 가능한 염료는 HOMO, LUMO 위치가 어디에 있는지를 전기화학적인 방법을 이용하여 찾아낸다. Cyclic voltammogram(CV)을 사용하여 찾아낼 수 있다. 그러나, 염료의 LUMO가 TiO_2의 전도대보다 무조건 높다고 가능한 것은 아니다. 전자는 다른 에너지 준위로 옮겨 가기 위해서는 알맞은 이동 경로가 필요한데, 성공적인 전자의 이동은 금속 산화물의 전도대와 꽤 가까운 곳에서 일어난다. 전자가 아래로 내려가기 위해서는 어느 정도의 추진력이 필요한데, 이는 둘 사이의 위치 차가 클수록 좋을 수 있다. 그러나, 앞서 설명한 요소와 등가교환이 필요하다.

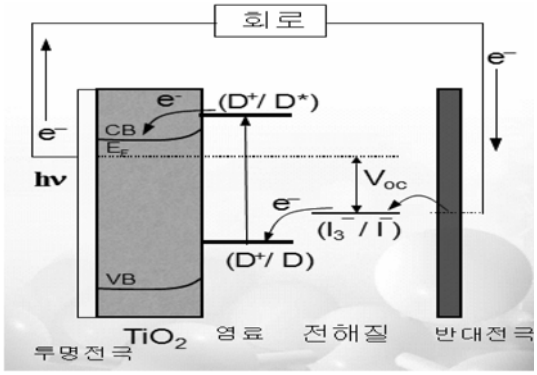

Fig. 6. 염료감응 태양전지 작동 원리.

TiO_2에 넘어온 전자는 2.2장에 설명한 이론에 따라, 금속 산화물 몸체 쪽으로 흘러간다. 이는 띠의 끝경계고정 모델에 따라 일어난 띠의 휨 현상과 전자 농도 차에 의한 확산에 따른 것이다. 이렇게 내려온 전자들은 Fermi 준위에서 평균적인 에너지를 갖게 된다. 이 전자들은 전극에 모이기까지 많은 TiO_2입자들을 거치게 되는데, 입자와 입자 사이를 건너오면서 만나는 저항으로 인해 소실되기도 한다. 그러나, 최근 보고되고 있는 염료감응 태양전지의 양자효율을 살펴보면 소실되는 전자가 아주 많지 않다는 것을 알 수 있다. 양자효율이 90% 가깝거나, 이보다 높다는 것은 그 파장에서 생성된 전자가 90% 가깝게 모두 얻어지고 있다는 것을 의미한다. 이는 현재 사용되고 있는 계가 매우 이상적임을 증명하는 것이기도 한데, TiO_2나노입자 계를 바꾸어서는 전류값의 변화를 이용할 수 있는 태양전지를 유도할 수 없음을 유추할 수 있다. 따라서, 일전극의 계는 전압의 변화를 유도하거나, 나머지 10%의 낭비를 줄이는 쪽으로 연구의 방향이 맞추어진다. 그러나, 양자 효율은 단파장에서 얻어지며, 매우 낮은 전류에서 측정하는 값이므로, 실제 1 sun하에서 많은 전자의 이동이 유도 되었을 때도 같은 행동을 보이는지에 대해 섣불리 언급할 수 없다.

전자들은 이제 회로로 들어가서 일을 하게 된다. 일을 마친 전자들은 낮은 에너지 준위 쪽으로 이동되고(혹은 낮은 에너지 준위로 옮겨 오기 위해서 이동하며, 어쩔 수 없이 일을 하고), Pt 촉매를 통해서 전해질로 이동한다. 산화환원종의 에너지 준위까지 이동하면서 그 차이

(Fig. 6 참조)만큼의 전압을 내게 되는 것이다. 전자는 전해질 화학종에게 이동된 후 결국 염료에게 돌아간다. 이렇게 돌아가는 속도는 이 계에서 보여지는 다른 전자의 이동에 비해서 상대적으로 느리지만, 매우 효율적으로 이동된다. 왜냐하면, 이동되는 전자가 염료 외에 다른 곳으로 이동할 경로가 많지 않기 때문이다. 앞서 설명한 반도체 에너지가 빛에 대해 어떻게 반응하는지를 상기할 필요가 있다. 만약 반도체가 직접 전자와 정공을 생산하여, 정공의 이동 경로를 고려해야 한다고 생각해 보자. 정공은 원자가띠(valence band)로 모여 위로 이동하려고 한다. 일전극 표면까지 이동한 정공은 염료에서 전자를 받지 않고, 전해질로부터 받을 수 있다. 이렇게 되면, 염료로 이동할 전자가 TiO_2표면에서 받아져 사라지게 된다. 다행히 TiO_2표면은 많은 수의 염료로 코팅되어져 있고, 전자는 염료에 의해 먼저 잡힌다. 앞서 설명한 것처럼 염료 없이 TiO_2계만 사용하였을 때, 전자와 정공의 이동이 거의 없다.

2.5. 임피던스 분석법[32-35]

계속해서 염료감응 태양전지의 분석에 많이 사용되는 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy)에 대해서 알아본다. 교류에서 저항과 축전기의 용량을 고려하는 단순한 저항 이상의 것을 임피던스로 정의한다. 직류에서의 저항은 교류에서도 그대로 존재하며, 축전기는 직/교류에 있어서 분명한 저항으로 분리된다. 염료감응 태양전지를 비롯한 모든 태양전지는 직류를 생산하는 장치이다. 그런데도 불구하고, 교류에서나 관심 있는 축전기 용량이라거나, 임피던스를 왜 구하는 것일까? 지금부터는 간단한 회로도를 이용하여, 임피던스가 태양전지(특히, 염료감응 태양전지)에서 어떤 분석법으로 이용될 수 있는지를 설명하고자 한다.

일단 태양전지 자체가 교류와 관계없다고 하더라도, 교류계를 적용해보면, 내부에 저항처럼 작용하는 것으로는 직류에서 나타나는 저항 R, 축전기에서 오는 저항 X_C, 유도저항 X_L이 있다. 교류에서 총저항(임피던스)은 $R+j(X_L-X_C)$로 표시된다. j는 허수를 나타내는 것으로 직류에서 표현되는 저항과 다른 항들이 좌표에서 분리될 수 있음을 나타낸다. 수학적으로 접근해 본다면 임피던스에서 허수 부분을 잘 조절하여 회로에서 직렬, 혹은 병렬로 연결되어 있는 다른 저항(R1, R2, etc)들을 분리할 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 직류에서 직렬로 혹은 병렬로 연결되어 있는 저항값들의 총 합을 공존하는 허수 항들을 이용하여 각각의 값으로 분해해 낼 수 있다는 것이다. 어떻게 이런 일이 가능한지 살펴보도록 하자.

일반적으로 전기화학에서는 전극과 전해질 계면에 저항과 축전기를 병렬로 연결된 것으로 간주하고, 이에 따른 전기화학적 반응으로 설명하는데, 이는 잘 맞는 모델로

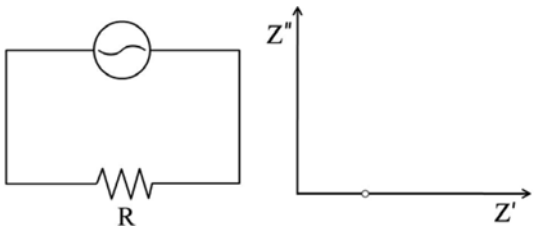

Fig. 7. 저항 R 로만 이루어진 교류회로 (좌) 에서의 임피던스 (우).

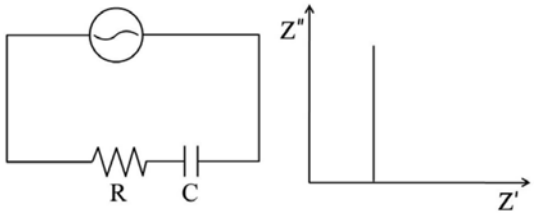

Fig. 8. 저항 R 과 축전기 C 가 직렬로 연결된 교류회로 (좌) 에서의 임피던스 (우).

받아들여지고 있다. 상대적으로 큰 저항과 축전기의 용량에서 유도저항은 무시될 수 있으므로(무시할 수 없을 때도 있으나, 우리의 관심에 큰 영향을 주지 않는 경우가 대부분이다. 또한 우리는 교류에만 있는 저항성 성분엔 현재 관심이 없다), 이로부터 오는 저항을 무시하면, 일반적인 회로에서는 저항R과 X_C만 고려하면 된다. 첫 번째로 Fig. 7처럼 저항R만 있는 경우를 살펴보자. 축전기부분이 없으므로, 허수 부분의 항이 존재하지 않는다. 따라서, 교류에서 나타나는 임피던스 값은 직류에서의 저항값과 같다. 두 번째로, Fig. 8처럼 저항 R과 축전기 C가 있는 경우이다. 전원장치에서 나온 전류는 R을 반드시 지난다. 그 후, 축전기로 들어가는데, 교류가 얼마나 빠르냐에 따라서 축전기가 보이는 저항은 다를 수 있다. 예를 들어, 매우 빠른 교류에서는 축전기에 쌓이기도 전에 반대방향으로 전원의 순환이 바뀌므로, 큰 저항이 없는 것처럼 보일 수 있다. 충분히 느린 교류에서는 축전기에 전류가 쌓이고, 그 이후부터는 전류의 흐름이 없게 되므로, 매우 큰 저항체처럼 행동한다. 따라서, 시작 임피던스는 R이지만, 끝나는 임피던스는 거의 무한대로 커진다. 이제, 염료감응 태양전지의 계와 유사한 세 번째 경우를 살펴보자. Fig. 9처럼 저항 R2와 C가 병렬로 연결되어 있고, R1이 이 병렬회로에 직렬로 연결된 경우이다. 전원을 출발한 전류는 첫 번째 저항 R1을 반드시 지나야 한다. 교류이므로, 반대로 전원이 돌아가도 R1을 피해갈 수 있는 방법이 없다. 따라서, 저항 R1은 언제나 측정된다. R1을 지나온 전류가 어떻게 행동하는지 살펴보자. 전류는 병렬회로를 만나게 되므로, C 혹은 R2 아무

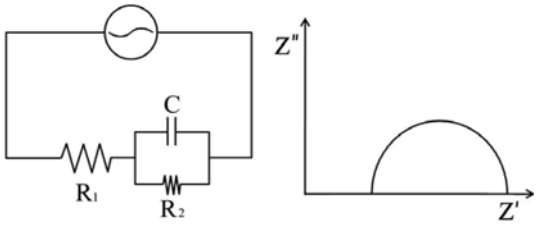

Fig. 9. 저항 R2 와 축전기 C 가 병렬로 연결되고 , R1 과는 직렬로 연결된 교류회로 (좌) 에서의 임피던스 (우).

곳이나 선택할 수 있다. 충분히 큰 저항보다는 축전기로 가서 쌓이는 것이 유리할 것이므로, 먼저 축전기 쪽으로 전류가 흐른다. 교류를 매우 빠르게 주면, 전류는 축전기에만 쌓였다가 다시 나가게 되므로, 저항 R2쪽으로 전류가 흐를 필요는 없다. 따라서, R2의 저항이 없는 것처럼 보일 수 있다. C가 보여주는 저항은 허수로 나타나게 되므로, 좌표축에서 y축에 나타나게 된다. 교류의 속도가 느려지기 시작하면, 일부 전류는 저항으로도 흐르게 되지만, 아직도 축전기의 역할이 커서, R2의 저항을 제대로 확인할 수 없다. x축에는 실저항 값이, y축에는 허수로써 나타나는 저항이 찍히게 되고, 실제 임피던스는 두 값의 벡터 합으로 나타난다. 충분히 느린(낮은 주파수) 교류를 계에 걸어보자. 축전기에 충분히 전류가 쌓이게 되고, 전류는 더 이상 R2를 피해갈 수가 없다. 따라서, R1을 통해 지나온 전류가 R2를 모두 지나가게 된다. 이 때 저항은 R1 + R2가 된다. 충분히 높은 주파수에서는 R1만 X축에 나타남을 상기하자. 이로써, 회로에서 R1과 R2가 분리되었다. 이는 일반 직류계에서는 구별할 수 없는 것이다.

염료감응 태양전지는 내부에 액상의 전해질을 가지는 경우가 대부분이고, 이로 인해 전극과 전해질 계면 등에서 앞서 세 번째로 설명한 형태의 등가회로를 가진다. 물론 실제 계는 이보다 훨씬 복잡하지만, 이런 원리를 이용하여 염료감응 태양전지 계의 저항을 분석해 낸다. 반대전극과 전해질 사이의 저항과 전해질/염료/금속산화물 사이의 저항 등을 구별해 내고, 새로운 계의 각 계면에서의 저항값을 비교함으로써, 많은 정보를 알아낼 수 있다. 예를 들어, 시간이 지남에 따라 임피던스를 측정하여, 어느 부분의 저항이 커지는지 확인함에 따라, 전지의 생명을 줄이는 요소를 찾아낼 수도 있는 것이다.

전형적인 염료감응 태양전지의 임피던스 스펙트럼은 Fig. 10과 같다. 첫 번째 반원이 시작되는 점까지(R1)는 염료감응 태양전지의 내부 직렬저항에 해당한다. 이 값은 교류이거나, 직류이거나 변함이 없는 값이다. 즉, 기판저항, 도선저항, 기계적 저항 등의 합이다. 첫 반원이 끝나는 곳의 연장선에서 x축을 찍는 저항(R2)는 반대전극(일전극까지 포함)과 전해질 계면에서 나타나는 저항으로

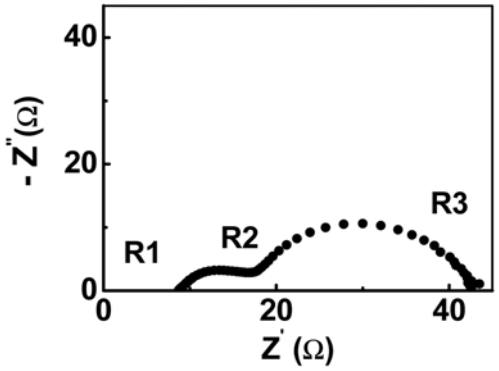

Fig. 10. 전형적인 염료감응 태양전지의 임피던스 스펙트럼.

설명한다. 위의 Fig에서는 약 10 Ω 가까이 된다. 다음 두 번째 반원이 끝나면서 x축과 만나는 점까지의 저항 값, 약 43 Ω은 R1 + R2 + R3가 된다. R3는 전해질과 염료/TiO_2 계면으로 해석하고 있다.

2.6. 기타 분석법[36,37)]

그 외에도, 염료감응 태양전지에서는 많이 사용하지 않지만, IMVS(intensity modulated photovoltage spectroscopy)와 IMPS(intensity modulated photocurrent spectroscopy)등의 방법이 있다. 이런 방법들은 염료감응 태양전지의 전하수집 속도 상수 값에 대한 정보를 주는데, 이로 인해 염료감응 태양전지가 기존의 반도체 태양전지에서 보이는 이상적인 다이오드에서 벗어나는 행동을 보임을 증명할 수 있다. 그러나, 이런 분석법은 반도체식의 실리콘이나 CIGS 등의 계에서 더 많이 사용되고, 염료감응 태양전지에서는 거의 사용되지 않고 있다. 순환전류전압법 역시 필요한 중요 정보를 담고 있다. Fig. 11을 보면, 금속산화물을 비롯하여, 염료의 HOMO, LUMO

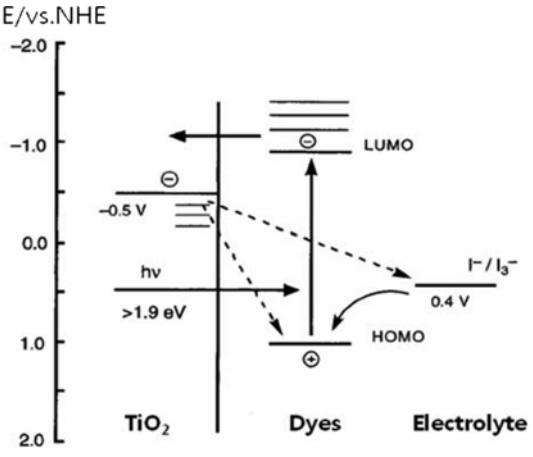

Fig. 11. 금속산화물과 염료 , 전해질의 에너지 준위 .

의 에너지 준위가 어디에 있어야 하는지를 잘 보여주고 있다. $Ru(dcphen)_2(NCS)_2$ 염료를 사용할 경우, 염료의 HOMO와 LUMO는 수소기준전극에서 각각 1.1 V와 −0.8 V에서 찾아진다. 이 값은 단순히 띠간격인 1.9 eV 값 외에도 각각의 에너지 준위가 다른 값들과 어떻게 맞아야 하는지도 보여준다. 뿐만 아니라, 요오드 전해질의 경우 0.4 V에서 산화환원이 나타난다. 앞서 설명한 것처럼, 이 값이 변해야 태양전지 전체 전압이 변한다. 아래쪽으로 내려오면, 태양전지 전압은 올라가고, 위쪽으로 올라가면 전압은 떨어진다. 그러나, 너무 떨어질 경우 염료의 HOMO로 전자의 이동이 방해될 수 있다. 전자는 아래쪽으로 이동하려고 하는데, 염료의 HOMO와 전해질의 전자가 있을 에너지가 비슷하면 염료로 옮겨가려는 추진력이 약해지기 때문이다. 이런 이유로, 현재 전해질의 변화는 성공하지 못하고 있다.

3. 결 론

이상으로 염료감응 태양전지의 작동원리와 역사, 그리고 염료감응 태양전지에서 특히 많이 사용되는 분석 방법을 전기화학적인 접근 방법으로 논하였다. 물론 분석법으로는 전류-전압 곡선이나 양자 효율 측정을 비롯한 재료 분석법이 모두 사용된다. 최근에는 더 높은 구동전압을 찾기 위한 전해질 특성 검사도 순환전류전압법을 통해 재조명되고 있다. 특히 임피던스 분석법에 의해서는 전해질을 포함하는 태양전지 계의 성분들이 분리 분석될 수 있어 매우 유용함을 보였다. 염료감응 태양전지는 광전지화학전지로써, 전기화학의 도움없이는 진보의 속도가 느릴 수 밖에 없다. 염료감응 태양전지의 공식 효율은 2005년 Sharp가 실현한 10.4% 이후 진전이 없다. 앞서 조명한 염료감응 태양전지의 광전기화학전지로써의 특성을 이해하고, 고전압과 고전류를 모두 성공할 수 있는 계의 발견이 계속되어, 곧 실리콘 태양전지와 나란한 경쟁자가 될 수 있을 것을 기대한다.

References

1. N. S. Lewis, 'Powering the planet', MRS Bull., **32** 808 (2007).
2. R. F. Pierret, *Semiconductor Fundamentals*. (1989).
3. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissrtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grtzel, 'Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies', Nature, **395**, 583 (1998).
4. M. Grtzel, 'Dye-sensitized solar cells', J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., **4**, 145 (2003).
5. M. Grtzel, 'Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells', J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **164**, 3 (2004).
6. S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grtzel, and A. J. Frank, 'Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells', J. Phys. Chem. B, **101**, 2576 (1997).
7. B. O'Regan and M. Grtzel, 'A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films', Nature, **353**, 737 (1991).
8. A. Hagfeldt and M. Grtzel, 'Molecular photovoltaics', Acc. Chem. Res., **33**, 269 (2000).
9. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, 'Plastic solar cells', Adv. Funct. Mater., **11**, 15 (2001).
10. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, 'Conjugated polymer-based organic solar cells', Chem. Rev., **107**, 1324 (2007).
11. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, 'Organic solar cells: An overview', J. Mater. Res., **19**, 1924 (2004).
12. E. Becquerel, 'Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumire solaire, au moyen des courants lectriques ', C.R. Acad. Sci., **9**, 145 (1839).
13. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, 'Solar cell efficiency tables (version 34)', Prog. Photovoltaics Res. Appl., **17**, 320 (2009).
14. G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundstrom, 'Photoinduced ultrafast dye-to-semiconductor electron injection from nonthermalized and thermalized donor states', J. Am. Chem. Soc., **124**, 489 (2002).
15. W. H. Brattain, and C. G. B. Garrett, 'Experiments on the interface between germanium and an electrolyte', Bell Sys. Tech. J., **34**, 129 (1955).
16. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. (2001).
17. Gerische.H, 'Electrochemical behavior of semiconductors under illumination', J. Electrochem. Soc., **113**, 1174 (1966).
18. J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, 'Photoelectrolysis of water in cells with $SrTiO_3$ anodes', Appl. Phys. Lett., **28**, 241 (1976).
19. B. Kraeutler, 'Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n-type TiO_2 electrode. The Photo-Kolbe reaction [18]', J. Am. Chem. Soc., **99**, 7729 (1977).
20. J. Moser, 'Notiz uber Verstarkung photoelektrischer Strome durch optische Sensibilisirung', Monatsh. Chem., **8**, 373 (1888).
21. M. Spitler and M. Calvin, 'Adsorption and oxidation of rhodamine B at ZnO electrodes', J. Chem. Phys., **67**, 5193 (1977).
22. M. T. Spitler and M. Calvin, 'Electron transfer at sensitized TiO_2 electrodes', J. Chem. Phys., **66**, 4294 (1977).
23. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, 'Dye sensitised Zinc oxide: Aqueous electrolyte: Platinum photocell', Nature, **261**, 402 (1976).
24. D. Brkic, P. Forzatti, I. Pasquon, and F. Trifiro, 'Kinetic aspects of dye-sensitized photo-oxygenation', J. Photochem., **5**, 23 (1976).
25. D. A. Lightner, G. S. Bisacchi, and R. D. Norris, 'On the mechanism of the sensitized photooxygenation of pyrroles',

J. Am. Chem. Soc., **98**, 802 (1976).
26. D. A. Lightner and Y. T. Park, 'Dye-sensitized photooxygenation of oxopyrromethenes related to Bilirubin', Tetrahedron Lett., **17**, 2209 (1976).
27. J. W. Sargent and R. L. Sanks, 'Dye catalyzed oxidation of industrial wastes', J. Environm. Engng Div. ASCE, **102**, 879 (1976).
28. J. Desilvestro, M. Grtzel, L. Kavan, J. Moser, and J. Augustynski, 'Highly efficient sensitization of titanium dioxide', J. Am. Chem. Soc., **107**, 2988 (1985).
29. N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, and M. Grtzel, 'Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films', J. Am. Chem. Soc., **110**, 1216 (1988).
30. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grtzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, 'Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films', J. Phys. Chem., **100**, 20056 (1996).
31. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, and D. S. Ginley, 'Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential', J. Am. Chem. Soc., **98**, 2774 (1976).
32. L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, 'Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells', Appl. Phys. Lett., **84**, 2433 (2004).
33. Q. Wang, J. E. Moser, and M. Grtzel, 'Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells', J. Phys. Chem. B, **109**, 14945 (2005).
34. S. M. Park, and J. S. Yoo, 'Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements', Anal. Chem., **75**, 455A (2003).
35. Y. Jun, and M. G. Kang, 'The characterization of nanocrystalline dye-sensitized solar cells with flexible metal substrates by electrochemical impedance spectroscopy', J. Electrochem. Soc., **154**, B68 (2007).
36. K. Hara, H. Sugihara, Y. Tachibana, A. Islam, M. Yanagida, K. Sayama, H. Arakawa, G. Fujihashi, T. Horiguchi, and T. Kinoshita, 'Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on ruthenium(II) phenanthroline complex photosensitizers', Langmuir, **17**, 5992 (2001).
37. J. Van de Lagemaat and A. J. Frank, 'Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies', J. Phys. Chem. B, **105**, 11194 (2001).