# 임피던스 분광법을 이용한 염료감응 태양전지의 분석

유범진 • 이도권

## 1. 서론

오늘날까지 전 세계 에너지 수요의 대부분은 석유, 석탄 그리고 천 연 가스와 같은 화석연료의 연소에 의해 충족되어 왔다. 그러나 유한 한 매장량의 화석 연료는 급격히 고갈되고 그것들의 연소는 지구온난 화의 주범인 이산화탄소를 대기 중에 축적시키며 지구온난화를 가속하 여 기후변화 등의 심각한 문제를 야기하고 있는 실정이다. 이러한 문제 를 해결하기 위해서 우리는 이산화탄소의 발생을 억제해야 할 뿐만 아 니라, 태양, 풍력, 수력, 조력 및 지열에너지와 같은 재생에너지원의 시 급한 개발이 필요하다. 다행스럽게도 현재까지 알려진 재생 청정 에너 지원 중에서 태양 에너지는 차세대 에너지원으로 커다란 가능성을 보 여주고 있다. 특히, 염료감응 태양전지는 낮은 생산단가 뿐만 아니라 색 체가 풍부하고 투명한 특징을 갖는 재생 에너지원으로 지난 20년 동안 광범위하게 연구되어 왔고, 이러한 노력의 결과 11%보다 높은 광전 변 환 효율이 보고되고 있다<sup>.1-4</sup> 이에 본 고에서는 염료감응 태양전지의 기 술 향상 및 고효율 전략을 위한 분석 방법의 일환으로써, 임피던스 분광 법을 이용한 분석에 대해 보다 자세히 소개하고 최근 분석동향 및 본 그룹에서 수행된 연구결과를 중심으로 기술하고자 한다.

## 2. 본론

## 2.1 염료감응 태양전지의 구조 및 작동 원리

일반적으로, 염료감응 태양전지는 투명전도성 기판(TCO, transparent conducting oxide) 위에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 나노 입자 TiO2 필름으로 이루어진 전극(working electrode)과 투명전도 성 기판 위에 Pt 촉매 나노입자로 이루진 전극(counter electrode) 및 전해질로 구성되어 있다. 여기서 두 전극은 고분자, 용융 유리 등의 실 란트에 의해 밀봉되고 그 사이는 산화-환원 반응 종을 포함하는 전해 질로 채워진다. 이와 같은 염료감응 태양전지는 조사된 광을 흡수한 염료가 바닥상태(S, ground state)에서 들뜬상태(S<sup>\*</sup>, excited state)로 전이된 후, 들뜬 전자를 반도체 산화물의 전도띠(conduction band)로 주입하여 전류를 발생시킨다. 산화(S<sup>+</sup>, oxidation)된 염료는 상대전극의 촉매 반응에 의해 형성된 환원종 Г 이온에 의해 재생(regeneration)된

#### **Impedance Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells**

다. 그림 1은 광전기화학형 태양전지로 분류되는 염료감응 태양전지 의 구조 및 작동 원리를 설명한다. 광전변환 원리를 단계별로 묘사하 면 다음과 같다.

- ·단계 1. 염료의 광흡수(light-absorption of dye)  $S + hv \rightarrow S^*$
- 단계 2. 전하 주입(charge injection)  $S^* \rightarrow S^+ + e^-$  (TiO<sub>2</sub>)
- 단계 3. 전자 이동(transport of electrons) e<sup>-</sup>(TiO<sub>2</sub>/TCO/lead wire/TCO/Pt)
- 단계 4. 촉매 반응(catalytic reaction)
- $I_3^- + 2e^-$  (Pt)  $\rightarrow 3I^-$
- 단계 5. 재생(regeneration)
- $S^{+} + 3/2 I^{-} \rightarrow S + 1/2 I_{3}^{-}$
- 2.2 염료감응 태양전지와 임피던스 분석

## 2.2.1 복소 임피던스

전기화학은 산화-환원 반응에 의한 물질 간의 전자 이동과 그것들 에 의해 발생되는 여러 현상들을 취급하는 분야로서 화학에너지, 전기



현재



서울대학교 재료공학과(공학학사) 서울대학교 재료공학과(공학석사) 서울대학교 재료공학과(공학박사) Institute of Physical Chemistry 2009 Justus-Liebig-University Giessen, Senior Scientist 한국과학기술연구원(KIST) 태양전지센터 선임연구원

한국과학기술연구원 태양전지센터(Beomjin Yoo and Doh-Kwon Lee, Solar Cell Center, Energy Division, Korea Institute of Science and Technology (KIST), P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130–650, Korea) e-mail: dklee@kist.re.kr



그림 1. 염료감응 태양전지 구조(왼쪽) 및 작동 원리(오른쪽).



그림 2. 전극/전해질 계면 모식도(위) 및 상응하는 등가회로(아래).

에너지 그리고 빛에너지 등의 상호변환을 다룬다. 또한 반응속도론 측면에서 전기화학 반응은 전자의 이동에 의해서 발생되기 때문에 전 자 이동 속도인 전류의 세기가 반응속도를 의미하게 되고, 이러한 이 유로 전류를 방해하는 정도의 척도인 저항(resistance)의 개념으로 전기화학 반응을 고려해 볼 수 있다. 그러나 실제 전극과 전해질 계면 에서 전기화학 반응이 일어날 때 전자는 저항 뿐 아니라 병렬로 연결 된 축전기(capacitor) 성질의 전기이중층(electrical double layer)을 동시에 통과하게 된다. 즉, 전기화학전지에 흐르는 전류는 i) 산화 또 는 환원 반응과 ii) 전기이중층의 충전을 통해 흐를 수 있다. 전자와 후 자를 각각 Faraday 전류와 충전 전류라고 한다. 이를 회로로 도시하 면 전류의 통로가 병렬로 연결된 것과 같다. **그림 2**는 전극/전해질 계 면에서 Helmholtz 평면(IHP: inner helmholtz plane, OHP: outer helmholtz plane)을 포함하는 이중층 구조 및 전자 전이에 대한 모식 도, 그리고 물질운반(warburg element)을 고려한 등가회로(equivalent circuit)를 보여준다.

이온이 전자를 주고 받아 산화 또는 환원이 일어날 때, 계면 저항(물

질간의 전자의 이동을 방해)과 축전기 용량(capacitance, 양이온의 환 원과 관계없이 이용되는 전자 흐름의 척도)을 동시에 측정하는 전기 화학 계는 단순한 저항이 아닌 복소 임피던스(complex impedance) 로 기술해야 한다.

임피던스를 통한 분석은 전기 및 전자공학 뿐만 아니라 전기화학 에서도 이미 오래 전부터 연구되어 왔고 최근 들어 전해질을 이용 하는 광전기화학형 염료감응 태양전지의 연구에도 빈번하게 응용되 고 있다. 전기회로에서 저항(resistor), 축전기(capacitor) 및 유전 기(inductor) 등의 성질 때문에 생기는 복합저항인 임피던스는 임의 의 직류 전위(또는 평형 전위)에 전위 섭동으로 만들어진 아주 작은 교류 전위를 더해서 전극에 인가한 뒤 얻어진 교류 전류를 해석함으 로써 얻어진다. 일반적으로 전기 회로에서 저항은 직류, 교류 회로에 상관없이 같은 위상을 유지하며 Ohm의 법칙을 따르는 반면, 전하가 모여 전기 에너지가 저장되는 축전기 및 유도된 역전류의 생성으로 전 류의 이동을 방해하는 유전기는 직류 또는 교류 회로에 따라 그 대응 신호가 다르므로 교류 회로에서 이들의 거동에 대한 이해가 필요하다. 단, 전기화학 계에서 유전기는 거의 없으므로 교류 회로에서 유전기 의 거동에 대해서는 언급하지 않을 것이다.

일반적으로, 주기적인 전압의 변화로 말미암아 시간에 따라 크기와 방향이 규칙적으로 바뀌는 교류 회로의 전원으로부터 발생한 교류 전 압은

$$v(t) = v_{max} \cdot e^{j\omega t} \tag{1}$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 ω는 각속도(angular velocity)이며 ω=2πf와 같은 식이 성립한다. f는 교류 신호의 주파수(frequency) 를 의미한다. 앞에서 언급했던 것과 같이 저항 성분은 직류, 교류 회 로에 상관없이 Ohm의 법칙을 따르므로 얻어진 교류 전류는 다음과 같다.

$$i(t) = v(t)/R = v_{max} \cdot e^{j\omega t}/R = v_{max}/R \cdot e^{j\omega t} = i_{max} \cdot e^{j\omega t}$$
(2)

여기서, *i<sub>max</sub>는* 최고 전류값(amplitude)으로서 그 값은 *v<sub>max</sub>*의 1/*R* 배이고, 이 식을 시간의 함수인 *v(t)*와 비교하였을 때 전류와 전압은 위

상(phase)이 같다는 것을 알 수 있다. 즉, 전압이 최상(*v<sub>max</sub>*)일 때 전류 또한 최상(*i<sub>max</sub>*)이라는 것을 의미하고, 궁극적으로는 저항 *R*이 주파수 *f*에 의존하지 않는다는 것을 암시한다(**그림 3**).

반면, 축전기가 전기 회로에 연결되었을 때는 다른 양상을 보여준다. 일반적으로 축전기는 전기가 흐르는 회로에서 전하를 모으는 장치로 전국인 두 도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 넣은 구조이며, 두 전극 사이에 걸린 전압에 의해서 음전하와 양전하가 유 도되고 발생된 전기적 인력에 의해 전기에너지를 저장하게 된다. 그 렇기 때문에 축전기를 회로에 연결하게 되면 절연체인 유전성 물질에 의해 회로가 닫혀 전하가 축적되며, 이때 축적된 전하량은 다음과 같다.

$$Q(t) = C \cdot v(t) \tag{3}$$

여기서, 정전용량 C(capacitance)는 단위 전압 당 축전되는 전하량 이다. 한편, 교류 회로에 축전기를 연결한 경우에는 식 (1)의 전위가 대입되어야 하며, 축적된 전하량은 다음과 같다.

$$Q(t) = C \cdot v_{max} \cdot e^{j\omega t} \tag{4}$$

여기서, 전하량을 시간으로 미분하면 시간에 따른 전하량의 변화, 즉 축전기에 흐르는 전류가 된다.

$$i(t) = dQ(t)/dt = j \cdot C \cdot v_{max} \cdot \omega \cdot e^{j\omega t} = j \cdot i_{max} \cdot e^{j\omega t},$$
  
where  $i_{max} = C \cdot v_{max} \cdot \omega$  (5)

이 식에서 확인할 수 있듯이, 전류는 전압과 π/2 radian (90°)의 위 상차(out of phase)를 갖는다. 이를 그래프로 나타내면 **그림 3**(아래) 와 같다. 교류 회로 내 축전기에서 용량성 리액턴스(capacitive reactance) X<sub>C</sub>는 Ohm의 법칙과 마찬가지로 전류에 대한 전압의 비(전압/ 전류)로 정의하고, 직류 회로 속에서의 저항과 동일하게 전자의 흐름 을 방해하는 역할을 한다. Ohm의 법칙을 이용하면 용량성 리액턴스 X<sub>C</sub>



그림 3. 교류 회로에 저항을 연결된 경우 (위)와 축전기를 연결한 경우(아래).

를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_C = v(t)/i(t) = 1/(j \cdot \omega \cdot C)$$
(6)

교류 회로에서 축전기의 *X*는 저항의 역할을 할 뿐만 아니라 그 크 기는 주파수 *f*와 정전용량 *C*에 반비례하고 저항에 대해 -90°의 위 상각을 갖는다. 결과적으로 저항 *R*은 상 변화가 없고 주파수에 무관하 지만, 용량성 리액턴스 *X*<sub>C</sub>는 -90°의 상 변화를 가지고 주파수에 의존 한다는 것을 알 수 있다.

전기화학전지의 전극/전해질 계면은 분극저항 *R*,와 전기이중층의 축전용량 *C*,의 병렬 회로로 취급할 수 있음을 앞서 언급하였다. 병렬 회 로는 임피던스의 역수인 어드미턴스(admittance, *Y=1/Z*)의 합으로 다루게 되므로 *R*,와 *C*,로 이루어진 병렬 회로의 어드미턴스는

$$Y_{RC} = \sum_{k} Y_{k} = (1/R_{p} + j\omega C_{d})$$
(6)

와 같다. 한편, *R*<sub>p</sub>와 *C*<sub>d</sub>의 병렬 회로와 직렬저항 *R*<sub>s</sub>가 다시 직렬로 연결 된 회로(**그림 2**)의 임피던스는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z = R_s + Y_{RC}^{-1} = R_s + (1/R_p + j \cdot \omega \cdot C_d)^{-1} = R_s + (R_p - j \omega R_p^{-2} C_d) / (1 + \omega^2 R_p^{-2} C_d^{-2}) = Z' + jZ''$$
(7)

이와 같이 주파수의 함수인 복소저항 *Z*(ω)는 실수항(*Z'*)과 허수 항(*Z''*)으로 이루어져 있다.

$$Z' = R_s + R_p / (1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_d^2)$$
(8a)

$$Z'' = (-\omega \cdot R_p^2 \cdot C_d) / (1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_d^2)$$
(8b)

### 2.2.2 염료감응 태양전지의 임피던스 특성 분석

전해질에 산화-환원 반응 종을 포함하는 광전기화학형 염료감응 태 양전지의 경우, **그림 4**와 같이 Fabregat-Santiago 등에 의해 제안된 일반적인 transmission line 모델로 나타낼 수 있다.<sup>5</sup> 이는 태양전지에 높은 조도(high-illumination intensity)의 광이 조사되고 TiO<sub>2</sub> 광전극 (photoelectrode) 기관을 충분한 고온에서 소결하였을 때, TiO<sub>2</sub> 내에 서 전자 전달 저항(electron transport resistance) 요소가 무시된 단순 화된 모델이며 염료감응 태양전지의 일반적인 등가회로 모델과 유사한 형태를 보여 준다. 특히, 이 모델에서는 저항 *R*과 축전기적 성질인 constant phase element(CPE)가 병렬로 연결된 특징적인 네 개의 계면



그림 4. 염료감응 태양전지의 일반적인 transmission line 모델(단순회된 모델).<sup>5</sup>

이 보여 진다. 여기서, CPE는 평평하지 않고 다공성 (porous)인 전극을 가지는 축전기의 정전용량 *C* 값을 보정해 주기 위해 사용한다.

i) 상대전극/전해질(platinized counter electrode/electrolyte) 계면에서의 전하이동 저항(charge-transfer resistance)  $R_{pt}$ 과 정 전용량  $C_{Pb}$ 

 ii) FTO/TiO<sub>2</sub> 접촉 계면에서의 저항 R<sub>FTO/TO2</sub>과 정전용량 C<sub>FTO/TO2</sub>,
 iii) FTO/전해질 계면(TiO<sub>2</sub>가 코팅되지 않고 드러난 FTO에서 전해 질로의 전자 재결합이 일어나는 계면)에서의 전하이동 저항 R<sub>FTO/elect</sub>,
 과 정전용량 C<sub>FTO/elect</sub>,

iv) TiO<sub>2</sub>/전해질 계면(TiO<sub>2</sub>에 주입된 전자가 전해질의 I<sub>3</sub><sup>-</sup>로 재결합 이 일어나는 계면)에서의 전하 재결합 저항(charge recombination resistance) *R*<sub>TiO2/elect</sub>.과 정전용량 *C*<sub>TiO2/elect</sub>.

추가적으로, FTO 전도성 기관의 면저항(sheet resistance)에 주로 영향을 받는 *R*<sub>s</sub>(series resistance)과 전해질 내 산화-환원 종의 확산 에 의한 와버그 임피던스(Warburg impedance) *Z*<sub>a</sub>가 존재한다.

이와 같은 모델을 통해 확인할 수 있는 등가회로의 요소들은 각각의 인가된 주파수에 대해 실수항(Z')과 허수항(Z'')으로 이루어진 소위 나 이퀴스트 선도(Nyquist plot)라고 부르는 임피던스 복소평면으로 나 타낼 수 있다. 일반적으로, 염료감응 광전기화학 전지에서 임피던스 의 나이퀴스트 선도는 광 조사 상태(illumination condition)와 열린 회로 상태(open circuit condition)에서 측정이 되며, 그림 5와 같이 측정된 주파수 영역(10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup> Hz)에서 특징적인 세 개의 반원이 나타난다. 초창기 나이퀴스트 선도에 대한 해석은 가장 높은 주파수 영역에서의 저항 요소 R,는 FTO의 면저항에 주로 기인하고, 나타난 세 개의 반원 은 높은 주파수 영역의 경우 상대전극/전해질 계면(Zi), 중간 주파수 영역의 경우 TiO<sub>2</sub>/전해질 계면에서의 전하이동(Z<sub>2</sub>), 그리고 낮은 주 파수 영역의 경우 전해질 내 이온종의 확산(Z3)에 관련된 임피던스 의 결과로 보았다.<sup>67</sup> 그림에서 R과 R, R:는 Z과 Z, Z:에 각각 상응 하는 실수항을 나타낸다. 이러한 해석은 지금까지도 신뢰를 받고 있으 며, 최근에 주장되고 있는 임피던스 해석과도 커다란 차이를 보이지 않 는다.

2005년 M. Grätzel 그룹에서 중간 주파수 영역의 응답(乙)이 TiO<sub>2</sub>/ 전해질 계면에서의 전하 이동 뿐만 아니라, TiO<sub>2</sub> 필름 내에서 전자 전 달도 함께 연관되어 있다고 주장하였고<sup>8</sup> 그 다음해에 Han 그룹은 FTO 의 면저항에 주로 기인하는 *R*s는 FTO/TiO<sub>2</sub>의 접촉 저항도 함께 포함 한다고 보고하였다.<sup>9</sup> 2005년에 Eguchi 그룹은 높은 주파수 영역 乙에 는 Pt 상대전극/전해질 계면의 전하이동 저항(charge transport resis-



그림 5. 염료감응 태양전지의 전형적인 임피던스의 나이퀴스트 선도.67

tance) 뿐 아니라 TCO/TiO<sub>2</sub>에서의 계면 저항도 함께 기여한다고 주 장하였고, 다른 전도성 유리 기판을 응용한 염료감응 태양전지 연구를 통해 기판에 따른 TCO/TiO<sub>2</sub>의 계면 저항(접착성) 변화와 R<sub>1</sub>의 관계로 증명하였다.<sup>10</sup> 특히, Eguchi 그룹은 나이퀴스트 선도에서 네 개의 특징 적인 주파수 구간으로 나뉘는 전기화학적 계면의 존재를 주장하였다. 즉, *Z*,과 *Z*<sub>2</sub> 사이에 추가로 존재하는 계면, TiO<sub>2</sub> 필름 내 입자들의 경계 (grain boundary)를 지나는 전자의 확산에 관련된 저항의 존재를 주장 하였고, TiO<sub>2</sub> 전극의 낮은 소결 온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 필름 내의 전자 확산 저항 증가로 이 요소를 확인한 바 있다.<sup>10,11</sup> 이 외에도 다양한 임피던스 연구결과와 해석들이 존재하나 현재까지 본 그룹에서 수행된 연구결과 들은 대체로 이상의 해석방법에 근거를 두고 있다.

**그림 6**은 TiO<sub>2</sub> 필름을 지지하기 위한 전도성 유리 기관으로 FTO와 ITO를 사용하였을 때의 *J*-*V* 곡선과 임피던스의 나이퀴스트 선도를 보 여 준다. 이 경우 TiO<sub>2</sub> 광전극의 고온 소결 과정으로 인해 열적으로 불 안정한 ITO 기관은 열적 안정성이 우수한 FTO 보다 면저항이 2~3배 증가하고, 나이퀴스트 선도에서 면저항에 의해 결정되는 *R<sub>s</sub>* 값이 커지 는 것을 확인할 수 있다. 그리고 평평한 ITO 기판 위에 TiO<sub>2</sub> 필름보 다 울퉁불퉁한 표면형상을 갖는 FTO 위의 TiO<sub>2</sub> 필름이 더 물리적 접 착력이 좋고 따라서 접촉 계면 저항(*R*<sub>FTO/TO</sub>)이 감소하므로 FTO 기판 의 경우에서 보다 작은 *R<sub>i</sub>* 값이 관찰된다. 결과적으로, *R<sub>s</sub>*는 주로 TCO 면저항에 기인되고 면저항의 감소는 *J*-*V* 에서 FF(fill factor) 향상에 영향을 준다.

우리는 R<sub>1</sub>을 보다 정확하게 이해하기 위해서 **그림 7**과 같은 두 가지 실험을 실시하였다. 먼저 상대전극/전해질 계면에서 Pt의 촉매 반응에 의한 전하이동 저항(*R<sub>µ</sub>*) 요소를 나타내기 위해서, Pt의 열 환원(thermal reduction)에 사용되는 전구체 용매(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O in 2-propanol)의 농도를 변화시켰고, 상대전극 위에 Pt loading 양을 다르게 하 였다. 그 결과 농도가 증가함에 따라 전하이동 저항이 감소하였고, 이는 *R*<sub>1</sub>의 감소로 나타났다. 두 번째로 ITO/FTO 이중층 구조를 갖는 TCO 를 광전극의 전하 콜랙티(charge collector)로 응용한 염료감응 태양전 지에서, 박막의 치밀한 TiO<sub>2</sub> 층이 TCO/TiO<sub>2</sub> 계면에 미치는 영향에 대



**그림 6.** 서로 다른 전도성 유리 기판을 응용한 염료감응 태양전지의 *J-V* 곡선(위)과 임피던스 나이퀴스트 선도(아래).



**그림 7.** 염료감응 태양전지에서 상대전극 위에 Pt loading 양의 변화 (위) 와 ITO/FTO 전하 콜렉터에 TiO<sub>2</sub> 박막의 존재에 따른 나이퀴스트 선도의 변 화(아래).<sup>12</sup>



그림 8. 염료감응 태양전지에서 입사광의 강도에 따른 나이퀴스트 선도.

한 임피던스의 나이퀴스트 선도를 분석하였다.<sup>12</sup> 마찬가지로 치밀한 박 막 TiO<sub>2</sub>는 TCO/TiO<sub>2</sub> 계면의 접촉 저항(*R*<sub>TO/TO2</sub>)을 감소시켰고, 이는 *R*<sub>1</sub>의 감소를 초래했다. 결과적으로 *Z*<sub>1</sub>에 상응하는 *R*<sub>1</sub>은 상대전극/전해 질 계면의 전하이동 저항과 TCO/TiO<sub>2</sub> 계면의 접촉 저항이 함께 관여 한다는 사실이 확인되었다.

그림 8은 입사광의 광도에 따른 나이퀴스트 선도의 변화에 대한 내 용으로, 입사광의 광량을 1.0 sun(1,000 W/m<sup>2</sup>)에서 0.5 sun(500 W/m<sup>2</sup>) 낮출 경우, 큰 폭의 № 증가가 보여 진다. 이는 입사광량에 비 례해서 발생된 전자들이 반도체 산화물 전도띠로 주입되기 때문이다.  $R_2$ 는 TiO<sub>2</sub>에 주입된 전자가 전해질의 I<sub>3</sub><sup>-</sup>로 재결합이 일어나는 계면, 즉 TiO<sub>2</sub>/전해질 계면에서의 전하 재결합 저항( $R_{TIO/elect}$ )으로서, 주입 된 전자의 수가 적을수록 재결합 저항은 증가한다. 이는 반대로 반도체 산화물의 전도띠로 주입된 전자의 양이 증가할수록 재결합이 속도가 상 승하고 저항  $R_2$ 가 감소한다는 것을 의미한다.

마지막으로 **그림 9**는 전도성 질화물 TiN을 입사광의 반대 방향, 즉 TiO<sub>2</sub> 반도체 산화물 위에, 광전극의 전하 수집층으로 응용하기 위해서 형성시킨 후면전극(back contact electrode) 구조의 염료감응 태양전



**그림 9.** 후면전극 염료감응 태양전지에서 TiN 층의 기공 감소에 따른 전해 질의 확산 저해와 나이퀴스트 선도.<sup>13</sup>

지에 관한 내용이다.<sup>13</sup> FTO 대신에 사용된 전도성 TiN은 TiO<sub>2</sub> 산화물 과 Pt 상대전극 사이에 위치하기 때문에 전해질의 원활한 이동을 위한 기공(pore)이 유지되어야 하며, 동시에 전하 콜렉터로서 충분한 전도 성도 갖추어야 한다. 그러나 TiN을 중착할 때, 충분한 전도성을 위해 두 껍게 증착하게 되면 기공이 작아지면서 전해질의 원활한 이동이 저해된 다. 그러므로 나이퀴스트 선도 분석을 통해 전해질의 원활한 이동과 충 분한 전도성을 갖는 최적의 중착 조건을 찾는 것이 중요하다. 결과적으 로 전도성 질화물 TiN이 109 nm에서 167 nm로 증가할수록 기공이 감소하고 R<sub>3</sub>가 증가한다. 이는 전해질 내 산화-환원 종의 확산저항 (R<sub>d</sub>)이 증가함을 나타내고, Z<sub>3</sub>은 낮은 주파수 영역에서 전해질 내 이온 종의 확산에 관련된 와버그 임피던스(Z<sub>d</sub>)와 관련이 있음을 의미한다.

최근 연구 동향 및 앞에서 언급된 연구 수행결과를 분석하면 다음과 같이 정리할 수 있다. 일반적인 임피던스의 나이퀴스트 선도에서 *R*,는 주로 TCO 면저항에 기인되고, *Z*,에 상응하는 *R*,은 상대전극/전해질 계 면의 전하이동 저항과 TCO/TiO<sub>2</sub> 계면의 접촉 저항이 함께 관여하며, *Z*,에 상응하는 *R*,는 TiO<sub>2</sub>/전해질 계면에서의 전하 재결합 저항을 의미 한다. 그리고 *Z*,에 상응하는 *R*<sub>3</sub>는 전해질 내 이온종의 확산에 관련된 저 항을 나타낸다. 더불어 *Z*,과 *Z*,사이의 특정 주파수 구간에 존재하는 TiO<sub>2</sub> 필름 내 전자 확산에 관련된 저항은 보통 높은 조도의 광 조사 또는 TiO<sub>2</sub> 기판의 고온소결 조건에서는 나타나지 않는 것이 특징이다. 다시 말하 면, 광량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 내로 주입되는 전자의 양도 증가하고 TiO<sub>2</sub> 입자들의 경계 저항이 감소하며 결과적으로 TiO<sub>2</sub> 필름 내 전자 확 산 저항은 무시되어 나타나지 않거나, 고온소결을 하게 되면 TiO<sub>2</sub> 입자 들 사이에 necking이 잘 이루어지므로 TiO<sub>2</sub> 필름 내 전자 확산 저항은 경계 저항의 감소로 인해 무시되어 나타나지 않는 것을 의미한다.

#### 3. 결론

염료감응 태양전지는 태양빛을 전기에너지로 전환하는 신재생 에너 지원으로, 실리콘을 사용하는 기존의 태양전지에 비해 가격이 저렴하 고 다양한 색상 구현이 가능하며 투명한 특징을 갖는 소자로 활발하 게 연구되어 왔다. 하지만 염료감응 태양전지의 상용화가 이루어지려 면, 여전히 고효율을 달성할 수 있도록 활발한 기술개발이 필요하다. 이 러한 염료감응 태양전지의 고효율 달성을 위해, 복합저항인 임피던스 분광법은 중요한 분석방법 중 하나로 주목받고 있으며, 최근 들어 산 화-환원 반응 종을 포함하는 광전기화학 특성 분석에 적합함이 인정 되어 더욱 더 활발히 응용되고 있다. 전류의 통로에 방해가 되는 저항 과 축전기, 유전기의 성질로 생기는 복합저항(임피던스)의 이해는 빛 에너지를 전기에너지로 전환하는 발전소자(태양전지)의 에너지 변화 효율 향상에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys. Part* 2, 45, L638 (2006).
- M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
- F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry–Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10720 (2008).
- N.-G. Park and K. Kim, Phys. Stat. Sol. (a), 205, 1895 (2008).

- F. Fabregat–Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 111, 6550 (2007).
- L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2433 (2004).
- L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, and T. Mitate, C. R. Chimie., 9, 645 (2006).
- Q. Wang, J.-E. Moser, and M. Grätzel, J. Phys. Chem. B, 109, 14945 (2005).
- 9. N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 182, 296 (2006).
- T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, J. Electrochem. Soc., 152, E68 (2005).
- T. Hoshikawa, T. Ikebe, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *Electrochim. Acta*, **51**, 5286 (2006).
- B. Yoo, K. Kim, D.-K. Lee, M. J. Ko, H. Lee, Y. H. Kim, W. M. Kim, and N.-G. Park, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4392 (2010).
- 13. B. Yoo, K.-J. Kim, Y. H. Kim, K. Kim, M. J. Ko, W. M. Kim, and N.-G. Park, *J. Mater. Chem.*, in press.