



# TiO<sub>2</sub> 광전극 기반의 염료감응 태양전지 연구

이재준 교수, 손현석 교수 (건국대학교 응용화학과) | Md. Mahbubur Rahman 박사과정(건국대학교 신기술융합학과)

## 1. 서론

최근 화석연료의 부족으로 인한 에너지 위기와 온실가스에 기인한 기후변화 등의 우려는 지속가능하고 환경 친화적인 에너지원의 개발의 시급성을 부각시키고 있다. EIA (2010)의 발표에 의하면 화석연료에 의한 CO<sub>2</sub>의 배출량이 세계적으로 2007년부터 2035년까지 320억 톤에서 420억 톤으로 증가할 것으로 예측하고 있다 [1]. CO<sub>2</sub>로 대표되는 온실가스의 증가는 세계적인 기후변화를 초래할 것이며 이에 따른 사회, 문화적인 급격한 변화가 우려되고 있다. 지난 세기부터 이에 대한 대처 방안으로 태양에너지의 이용에 대한 연구와 사회적 적용이 활발히 진행되고

있다. 단위시간당 지구에 도달하는 태양에너지는 약  $4.3 \times 10^{20}$ J로써 이는 전 지구적 소모량  $4.74 \times 10^{20}$ J (2008년 기준)으로 평가할 때 10%의 에너지 전환 효율을 가진 태양전지 기준으로 지표면에 도달하는 태양에너지의 0.1%의 이용은 현재 에너지 요구량을 충족시킬 수 있다 [2].

일반적으로 태양전지는 p-n 접합 반도체 태양전지들과 유기물 기준의 엑시톤 태양전지 (Organic based excitonic solar cell, OESCs)로 구분할 수 있는데 OESCs는 폴리머 태양전지 (Polymer solar cell), 염료감응 태양전지 (Dye sensitized solar cell, DSSC) 그리고 융합 태양전지 (Hybrid solar cell) 등이 포함된다 [3]. 표 1에 나타난 것과 같이 다양한 태양전지 중 염료감응 태양전지는 비교적 높은 경제성과 태양에너지의 전기에너지의 전환효율의 증가 가능성과 함께 지속 가능한 발전을 위한 태양에너지의 이용에 대한 대안적인 기술로서 유망한 분야로 기대되고 있다. 1991년 O' Regan과 Grätzel에 의해 TiO<sub>2</sub>의 나노 구조를 기본으로 하는 염료감응 태양전지를 처음 발표한 이래 TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등의 n-형 반도체들의 합성 등으로 효율적인 광전극의 개발과 효과적인 염료 개발에 따른 에너지 전환 효율의 상승을 이루고 있다.

본고에서는 염료감응태양전지의 원리와 함께 평가방법, 그리고 광전극으로 사용되는 주요한 물질인 TiO<sub>2</sub>와 그 효율의 증가를 위한 최근 연구방향을 고찰하고자 한다.

표 1. 염료감응태양전지의 장점과 단점.

장점	단점
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 불순물에 대한 민감도가 낮으므로 일반적인 환경조건하에서 제작가능</li> <li>• 비진공상태와 낮은 온도 조건에서 연속적인 공정 (Screen printing, Spraying, Pressing, Roll-production)에 의한 대량생산 가능</li> <li>• 제작 시 온도의 제한이 작음</li> <li>• 태양빛의 입사각에 대한 민감도가 작음</li> <li>• 물질 선택의 폭이 넓기 때문에 광전기적 특성의 변조가 가능</li> <li>• 가볍고, 유연성, 고정성 등의 제작이 가능하여 활용범위가 넓음</li> <li>• p-n 접합형 보다 저렴</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 에너지 전환 효율은 많은 Rate limiting factors에 의존</li> <li>• p-n 접합 셀에 비해 휘발성 화합물의 존재 때문에 생존 주기가 짧음.</li> <li>• TCO의 제한성</li> <li>• 높은 가격</li> </ul>

## 2. 염료감응 태양전지

그림 1에 나타난 것과 같이 염료감응태양전지의 기본 구조는 투명 전도성 산화물 (Transparent conduction oxides, TCO)에 코팅된 다공성 금속산화물에 염료를 흡착시킨 작업 전극 (광전극)을 양전극으로 하고, TCO에 백금 (Pt) 등 전도성 촉매물질을 코팅한 상대전극을 (음전극) 사이에 전해질을 충전한 샌드위치방식으로 제작된다. 일반적으로 TCO로써 FTO (Fluorine doped indium tin oxide)를 사용한다. 광전극에 코팅되는 금속산화물로써 주로 사용되는  $TiO_2$ 의 경우 3.2 eV의 넓은 밴드갭 에너지 (Bandgap energy,  $E_g$ )을 가지고 있기 때문에 자외선 영역에서만 광활성을 이룰 수 있다. 이것은 태양 에너지의 대부분을 차지하는 적외선과 가시광선의 흡수가 어렵기 때문에 장파장의 광에너지에서 활성되는 감응제를 사용하게 된다. 그러므로 광전극으로 사용되는 반도체의 경우 감응제 즉, 염료의 LUMO 수준에 비해 낮은 에너지 수준을 가지고 있어야 하며 염료의 흡착에 적합한 높은 표면적이 요구된다.

금속산화층으로 큰 표면적으로 가진 나노구조인 다공성  $TiO_2$  필름이 가장 광범위하게 사용되고 있다. 염료의 경우 bipyridine ruthenium complex인 cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium (II) bis(tetrabutylammonium) (N719), cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-

ruthenium(II)(N3), 그리고 cis-disothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dinonyl)ruthenium (II)(Z907) 등이 사용된다 [4].  $I^-/I_3^-$ ,  $Br^-/Br_2$ ,  $SCN^-/(SCN)_2$ ,  $SeCN^-/(SeCN)_2$ , bipyridine cobalt(III/II) complex 등의 산화환원쌍 (Redox couple)을 포함한 전해질을 사용한다 [5]. 염료의 광활성에 의해 여기된 전자는  $TiO_2$  층으로 전달되며 TCO를 통해 상대전극으로 전자가 이동되면 이 전자는 전해질 속의 산화환원쌍 중 산화된 종들의 환원을 일으킨다. 이 환원종은 다시 광활성된 염료에 의해 다시 산화종으로 전환되어 지속적인 전자의 재생산을 통해 광에너지를 전기에너지로 전환한다. 이러한 기본기전을 가지고 염료로부터  $TiO_2$  층으로 전자전달 기전을 바탕으로 염료감응태양전지는 Type-I과 Type-II로 구분할 수 있다. Type-I의 경우 광여기된 염료의 LUMO 레벨로부터 금속산화물의 전도대 (Conduction band, CB)로 전자가 전달되는 일반적인 기전을 가진다. 반면에 Type-II에서는 Ene diol group, Catechol, 그리고 Dopamine, Fluorine, and anthocyanines과 같은 Catechol 유도체들이 염료와 금속산화물의 직접적이고 강력한 전자 전달 밴드를 구축한다. 그러므로 염료의 HOMO 레벨에서 금속산화물의 전도대(Conduction band, CB)로 전자의 직접전달이 가능해진다 (One-step electron injection) [6]. 이 두 가지 기전으로 전달된 전자는 Pt 상대전극에 포집되어 산화환원쌍 (Redox couple) 중 산화된 종 (예,  $I_3^-$ )들을 환원시켜 I-를 재생산한다.

광조사 조건에서 염료감응태양전지의 실행 동안 기본적으로 광전극과 상대전극 즉, 금속산화물의 페르미준위 (Fermi level)와 전해질의 산화환원쌍의 포텐셜에너지 사이에 차이가 일어난다. 이 차이에 의해 광전자의 흐름이 유도되며 광에너지는 전기에너지로 변환이 일어난다. 그러나 Type-II 염료감응태양전지의 경우 Type-I 보다 염료에서 금속산화물로 전달된 전자가 전해질 또는 염료와 다시 반응하는 재결합 반응 (Back reaction)의 가능성이 증가된다 [7]. 그러므로 본고에서는 Type-I 염료감응태양전지를 중심으로 금속산화물과 그들의 합성물질의 적용에 대해서 논한다.

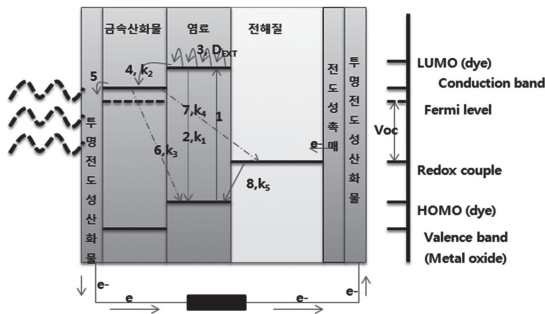


그림 1. 염료감응전지 개념도.



### 3. 염료감응 태양전지의 반응기전 광전기 화학적 특성

염료감응태양전지의 광전기적 실행은 금속산화물과 염료 그리고 전해질들의 계면들에서 일어나는 반응들에 (표2) 큰 영향을 받는다. 염료의 LUMO 레벨이 금속산화물의 전도대보다 높은 포텐셜 준위에 위치하기 때문에 광조사에 의해 염료의 HOMO 레벨에서 LUMO 레벨로 여기된 전자 (식 1)는 금속산화물의 전도대로 주입된다 (식 2). 광전극에 전자의 주입에 의해 금속산화물의 페르미레벨은 상승하고 상대적으로 고정된 산화환원쌍의 포텐셜 준위와의 차이가 상승하므로 전지의 개방전압 (Open circuit voltage, Voc)이 상승하게 된다. 그러나 금속산화물의 전도대로 주입된 전자의 일부는 전해질 또는 염료와의 재결합반응에 소모된다 (식 5,6).

식 1-6에서 나타낸 각 반응들의 영향인자들과 제시된 연구결과들을 정리하면 그림 1에 제시한 것과 같이 8가지로 정리할 수 있다 [8].

- ① 염료의 여기 속도는 염료가 흡수할 수 있는 광자의 수에 의해 결정되며 그 광자의 수는 염료의 흡광파장, 태양광의 강도, 그리고 염료의 흡수단면적 등에 의해 영향을 받는다.
- ② 염료의 HOMO에서 LUMO 수준으로 여기된 전자는 이완과정 (Relaxation) 또는 복사 과정 (Radiative recombination)을 통해 다시

HOMO 수준으로 재결합 될 수 있다. 그림 1(2)에 이 반응의 반응상수를  $k_1$ 으로 나타내었으며 이완과정은 일반적으로 나노초 (Nano-second) 수준에서 일어나고  $k_1$ 의 값은 약  $10^7$ - $10^{10} s^{-1}$ 의 범위로 보고되었다 [9].

- ③ 이러한 이완 또는 복사반응은 여기된 전자가 염료의 LUMO 준위에서 다른 분자로의 전이를 위한 엑시톤 확산 길이  $D_{EXT}$ 의 정도에 영향을 받는다.
- ④ 염료의 전이된 전자는 금속산화물로 주입되고 그 반응에 관계된 속도상수 ( $k_2$ )로써 표시되고 이것은 이 전자전달은 일반적으로 수 피코초 (Pico-seconds) 사이에서 일어난다 (Electron injection  $>10^{12} s^{-1}$ ) [10].
- ⑤ 주입된 전자의 금속산화물의 전도대에서 투명 전도성 산화물로의 전달된다. 이것은 전자의 확산계수( $D_e$ )와 전자의 생존시간 (Lifetime,  $\tau_e$ )에 의존된다.
- ⑥ 산화된 염료와 금속산화물의 전도대의 전자의 재결합 (계면 전하 재결합)으로 광전자의 소모가 이루어지고 그 속도 상수  $k_3$ 로 나타내었다. 이 전하 재결합은 마이크로초 ( $\mu s$ )에서 밀리초 (ms)의 시간 단위에서 일어나고 그 재결합율은 광전극의 전자밀도, 광강도, 그리고 전지 전압 (Cell voltage) 등과 밀접한 상관성을 보인다. 금속산화물/염료/전해질의 계면에서의 에너지 상태와 금속산화물의 전자밀도 (페르미준위)과 큰 관련성을 가진다.

표 2. 염료감응태양전지의 기본 기전들.

Metal oxide( $TiO_2$ ) D + hv → Metal Oxide( $TiO_2$ ) D*	Excitation (1)
Metal oxide( $TiO_2$ ) D* → Metal Oxide( $TiO_2$ ) D <sup>+</sup> + e <sub>CB</sub> <sup>-</sup>	Injection (2)
Metal oxide( $TiO_2$ ) D <sup>+</sup> + 3I <sup>-</sup> → Metal Oxide( $TiO_2$ ) D + I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Regeneration (3)
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e <sub>pt</sub> <sup>-</sup> → 3I <sup>-</sup>	Reduction (4)
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e <sub>CB</sub> <sup>-</sup> → 3I <sup>-</sup>	Recombination (back reaction) (5)
Metal oxide( $TiO_2$ ) D <sup>+</sup> + e <sub>CB</sub> <sup>-</sup> → Metal Oxide( $TiO_2$ ) D	Recombination (6)

- ⑦ 역전자전이 (Back electron transfer)는 전해질의 산화된 종 ( $I_3^-$ )과 광전극의 전도대로 주입된 전자와의 반응을 의미하고 그 속도 상수  $k_4$ 로 나타내었다. 일반적으로 이 반응은 다른 반응에 비해 매우 느리다 (ms~s). 그 속도 상수는 전해질의 농도와 점도뿐만 아니라 염료의 구조에 큰 연관정도를 갖는다 [10].
- ⑧ 전해질의 산화환원쌍으로부터 산화된 염료로의 전자 전달은 염료의 재생산을 위한 반응이며 그 속도 상수  $k_5$ 로 약 나노초 시간단위에서 일어난다. 이것은 어떠한 재결합 반응에 비해 100배 이상 빠르며 산화된 염료의 본질적인 생존시간에 비해 108배 빠르다 [10].

대표적인 염료중의 하나인 N719의 경우 계면 전자 재결합과 염료재생산 속도상수는 각각  $k_3 = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 과  $k_5 = 1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 으로 보고되었다. 또한 전자의 주입속도상수 ( $k_2 > 1.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )는 재결합 속도상수에 비해 매우 빠르다 [10]. 또한 염료 분자나 나노물질의 경우 정공과 전자의 가상입자인 엑시톤의 반지름은 보어반지름에 비해 매우 작기 때문에 엑시톤 확산은 무시될 수 있다. 그러므로 실제로 고려될 수 있는 주요 영향인자는 염료 여기과정 ①과 금속산화물로 광전자의 주입 ④, 그리고 전해질과의 재결합 ⑦ 등으로 염료-광전극, 그리고 광전극-전해질 계면에 관계된다. 즉, 염료감응태양전지의 실행에서 금속산화물 광전극의 중요도는 전해질과 염료 보다 크기 때문에 광전극의 역할은 그 전지의 에너지 효율 개선을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

## 4. 염료감응 태양전지의 광전기 화학적 특성

염료감응 태양전지는 광에너지를 전기에너지로 전환하는 시스템으로 고려할 수 있으므로 그 시스템의 이해는 전기화학적 특성뿐만 아니라 광화학적 특성의 이해에 기반을 가진다고 할 수 있다. 이러한 특성들은 광전기전류(I-V) 측정, 전기화학적 임피던스

스펙트로스코피 (EIS) 그리고 Incident photon to conversion efficiency (IPCE) 등의 분석방법들에 의해 평가되고 있다 [11].

### 4.1 I-V 특성

광전기전류의 측정은 온도 25°C, 1000 w/m<sup>2</sup>의 전류밀도, 그리고 AM 1.5인 특정한 광조건 등에서 그 태양전지의 전기적 출력을 평가한다. 또한 이 측정에서 개방전압 (Open circuit voltage,  $V_{oc}$ ), 단락전류 (Short circuit current,  $I_{sc}$ ), 그리고 Fill Factor (FF)의 평가로 식 7에 의해 이 태양전지의 효율 (Efficiency,  $\eta$ )이 결정된다.

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (7)$$

여기서  $P_{MAX}$  그리고  $P_{in}$ 는 각각 태양전지 최대 전력과 조사되는 광원의 전력,  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  그리고 FF는 단락 전류밀도와 개방전압, 그리고 Fill Factor를 나타낸다.

$V_{oc}$ 은 그림 1에서 나타낸 것과 같이 광전극의 페르미준위와 산화환원쌍의 전기화학적 포텐셜의 차이를 의미하므로 광전극과 전해질 사이에 정해지는 물질들에 의해 본질적으로 정해지는 부분이다. 그러나  $V_{oc}$ 은 광전극의 전자와 산화된 감응제 (염료) 그리고 전해질과의 재결합과 염료의 흡착방식에 밀접한 관련성을 가지기 때문에 전자의 재결합 반응에 의한  $V_{oc}$ 의 감소를 유발한다.  $J_{sc}$  ( $= \frac{I_{sc}}{A}$ )의 경우 전지 시스템에 적용된 포텐셜이 0일때 단위면적당 흐르는 전류를 나타내고 표준상태에서의 금속산화물에 흡착된 염료의 양, 전해질 존재 하에 다공성 전극의 전기화학적 특성들, 그리고 염료의 분자 구조 따라 결정된다 [12].

FF는 광전변환장치의 이상성을 나타내는 지표로서 식 8에 의해 산출된다.

$$FF = \frac{V_{MAX} I_{MAX}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (8)$$

FF는 광전압의 증가에 따른 광전류의 감소를 측정하는 것으로 이상적으로 광전극에서 생산되는 전자는 모두 외부회로를 통해 상대전극으로 전달된다.





그러나 재결합반응 ( $k_3, k_4$ )에 의한 전자의 손실은 FF를 감소시킨다. 그리고 TCO|광전극의 계면에 발생하는 직렬저항 (Series resistance)과 FTO 등과 같은 TCO의 면저항 (Sheet resistance) 등 또한 FF의 감소의 주요한 원인이다. 특히 직렬저항은 개방 압력 근처의 I-V 커브의 기울기로부터 결정될 수 있다. 위의 요소들에 의해 결정되는 에너지 전환효율은 낮은 태양광 조사에서 높은  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  그리고 FF에서 증가된다. 결과적으로 다공성 금속산화물의 네트워크의 정도는 위에서 언급된 모든 요소들에 영향을 준다. 그러므로 다공성 네트워크의 효율성의 개선은 염료감응태양전지 효율 증진을 위한 핵심부분이다.

#### 4.2 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피 (EIS)

임피던스 분석은 전기화학 시스템에서의 전자 전달 속도론의 연구에 중요한 결과를 제시하지만 염료감응태양전지와 같이 복잡한 체계에서의 임피던스 결과를 해석하기 위한 적절한 모델이 필요하다. 그림 2에 염료감응태양전지의 임피던스 분석에 필요한 등가회로 (Equivalent circuit)를 나타내었다.

그림 2의 회로도로부터  $C_{\mu}$  ( $=C_{\mu} L$ )은 Fermi level의 함수로써 전자밀도의 변화를 나타내는 화학적 커패시턴스 (Chemical capacitance),  $C_{TCO}$ 와  $C_{Pt}$ 는 각각 TCO|TiO<sub>2</sub>|전해질 계면과 상대전극/전해질 계면에서의 커패시턴스(capacitance)이다.  $R_t$  ( $=$

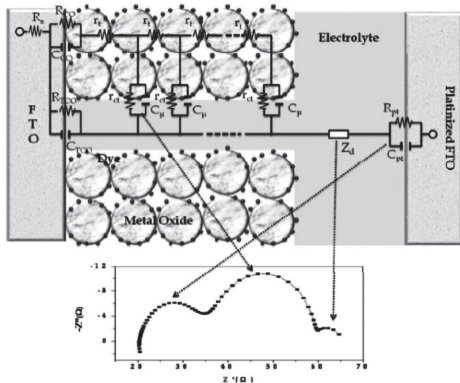


그림 2. 일반적인 염료감응태양전지의 임피던스와 등가회로의 전자 전달 [8].

$r_t L$ )와  $R_r$  ( $=r_r/L$ )는 각각 전자 이동 저항과 TiO<sub>2</sub>|전해질의 계면에서 전자 재결합에 관계된 전하-전달 저항이다. 또한  $R_s$ 는 TCO의 전자 전달 저항을 설명하는 직류 저항,  $R_{TCO}$ 는 코팅되지 않은 TCO의 층으로부터 전해질까지의 전자 재결합반응에 대한 전하 전달 저항이다. 마지막으로  $Z_{d(sol)}$ 과  $R_{Pt}$ 는 각각 전해질의 Redox 물질들의 확산 임피던스와 상대전극|전해질 계면에서의 전하 전달 저항을 나타낸다. 이 등가회로는 정상상태 (Steady state)에서 외부로부터 전가되는 포텐셜의 변화에 따라 전자의 페르미 준위의 내부적 분포가 대응되는데 이 변화는 다음 식 9에 나타난 것과 같이 확산-반응 모델로 나타낼 수 있다 [13].

$$z = \left( \frac{R_t R_r}{1 + \frac{i\omega}{\omega_t}} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[ \left( \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{i\omega}{\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9)$$

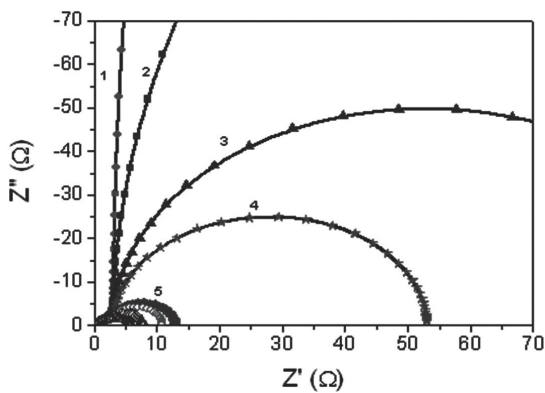
여기서  $\omega_d = \frac{D_n}{L^2} = \frac{1}{R_t C_{\mu}}$ 는 일정한 층 내에 확산을 위한 특징적인 주파수이다.  $D_n$ 은 전자의 확산계수,  $\omega_k = \frac{1}{R_r C_{\mu}}$ 는 재결합 속도상수,  $\omega$ 는 전이되는 시간과 생존시간을 위해 일반적으로 이용되는 변수의 역수이다.

그림 3은 식 9에 대응되는 임피던스 스펙트럼의 이론적 형태를 나타낸 것이다. 이 그림은 TCO에 코팅되지 않은 부분, Pt 전극 그리고 전해질 내에서 확산효과 등을 고려하지 않고 단지 전자 전달 저항  $R_t$ 의 변화를 나타낸 것이다. 재결합률이 낮은 상태 즉,  $R_t < R_r$  (or  $\omega_k < \omega_d$ )인 상태의 낮은 주파수의 조건에서 식 9는 반원의 형태에서 곡선 1과 같이 직선의 형태까지 나타낸다. 반면  $R_t \gg R_r$ 인 경우 즉, 재결합이 매우 큰 경우 식 9는 곡선 8과 같이 나타낸다 [14].

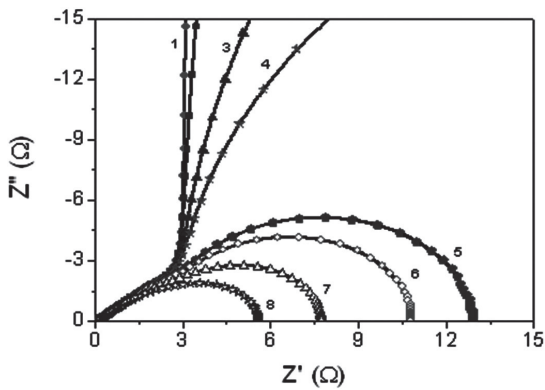
등가회로에서 다른 임피던스 요소들은 전상상태의 광조사와 포텐셜에 따라 강한 변화를 보일 운반자들 (Carriers)정의 분포와 이 분포에 영향을 주는 금속산화물의 상태이다. 이 점 때문에 임피던스 분석에 의해 광전극의 중요한 정보를 유도할 수 있다. 반도체 표면에 흡착된 염료 분자는 전자 주입속도를 조절하고 재결합 영역을 감소시킨다. 이것은 일반적으로 광전극-전해질 사이의 전자의 재결합반응 (Back reaction)이 산화된 염료 분자와의 재결합

(Recombination)보다 우세한 원인이다. 그러므로 염료 분자는 임피던스 스펙트럼에 적용되는 페르미준위의 변조에 직접적으로 영향을 주지 않는다 [15].

낮은 포텐셜에서 임피던스 스펙트럼의 주요한 특징은 원점에서 어떤 양  $R_r$ 까지 단순한 반원으로 나타나지만 높은 주파수에서 이 반원의 변형이 일어난다. 이 효과는 상대전극에서 전하 이동저항  $R_{pt}$ 과 이중층 커패시턴스  $C_{pt}$ 의 조합 효과에 의해 일어난다.



(a)



(b)

그림 3. (a) 다양한  $R_r$ 와 고정된  $R_t$ 의 조건에서 식 1에 대응된 임피던스 스펙트럼의 시뮬레이션, (b) 곡선 5-8을 확대; 곡선 1 : Highest  $R_r$ , 곡선 8 : Lowest  $R_r$ , 곡선들 1-5:  $R_t < R_r$ , 곡선들 7-8:  $R_t > R_r$ .

이 경우 완전한 셀을 통해 흐르는 전류는 매우 작기 때문에  $I_3$ 의 확산 효과는 매우 작기 때문에  $Z_{d(sol)}$ 은 무시 가능하다. 중간정도의 포텐셜에서의  $R_t < R_r$ 의 조건의 스펙트럼을 나타낸다. 높은 주파수에서는 직선의 형태를 보이며 이것은 재결합을 저항  $R_r$ 이 매우 크다는 것을 나타내는 반면에 낮은 주파수에서는 반원을 보인다. 이것은  $R_r > R_t$ 를 나타내므로 전자의 생존시간이 전달 시간 보다 빠르다는 것을 의미한다 (Lifetime > transit time). 반대의 경우  $R_t < R_r$ 에서 나타나는 임피던스는 재결합율과 밀접한 관련이 있다. 즉, Dark 조건에서  $R_r$ 은 급격히 감소된다. 더 많은 포텐셜을 가할 때 금속산화물의 페르미 준위는 전도대에 근접하게 되고 전자 밀도가 증가하게 되므로  $R_r$ 와  $R_t$ 는 감소한다. 이것은 어떤 특정한 포텐셜에서  $TiO_2$ 는 충분한 전도체가 되고  $R_t$ 는 무시가능하게 되며  $C_{\mu} \gg C_{TCO}$ 가 된다. 즉,  $TiO_2$  내의 화학적 커패시턴스가 TCO/ $TiO_2$  전해질 계면에서의 커패시턴스보다 크다는 것을 의미하는 것으로  $TiO_2$  내에 전자의 생존시간의 증가를 의미하는 것이다.

#### 4.3 Incident photon to conversion efficiency (IPCE)

IPCE는 식 10과 같이 단락전류 조건에서 주어진 파장에서 조사된 광자당 외부 도선을 통해 흐르는 전자들의 수로 정의된다 [16].

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{electron}(\lambda)}{n_{photon}(\lambda)} = \frac{I(\lambda)hc}{P_{in}(\lambda)e\lambda} \quad (10)$$

여기서  $I(\lambda)$ 는 측정된 전류,  $P_{in}(\lambda)$ 는 입력 전력, 그리고  $\lambda$ 는 조사된 광의 파장 (nm)이다. 염료감응태양전지의 높은 효율을 위해서는 높은 IPCE 값이 요구되며 높은 비표면적을 가진 금속산화물의 다공성 네트워크의 구성이 선결조건으로 이루어져야 한다.

### 5. 염료감응태양전지의 광전극으로써의 $TiO_2$

금속산화물의 전도대의 에너지 레벨이 염료의 LUMO 레벨 보다 낮을 뿐만 아니라 염료 분자 궤도에서의 전자 밀도가 금속산화물의 전도대의 전자밀



도 보다 높기 때문에 에너지뿐만 아니라 엔트로피 측면에서 염료에서 생성된 엑시톤이 염료|광전극 계면에서 분리된다. 이러한 시스템 후보 금속산화물로는 2원 화합물로  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ , 그리고  $CeO_2$ 와 3원 화합물로는  $SrTiO_3$  그리고  $Zn_2SnO_4$ 이 존재한다. 이들 중  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , 그리고  $Fe_2O_3$ 는 3d 전이금속산화물,  $ZrO_2$ 와  $Nb_2O_5$ 는 4d 전이금속 산화물,  $Al_2O_3$ 는 p-블록 금속산화물, 그리고  $CeO_2$ 는 f-블록 금속 산화물이다 [11].

$TiO_2$ 의 가전자대는 주로 Ti 3d 상태와 혼성된 산소의 2p 궤도함수들로 구성되지만 전자대는 Ti 3d 궤도함수만으로 구성된다. 즉, 가전자대 (Valence band)와 전도대 (Conduction band) 내의 전자들의 위치와 원천이 다르므로 전자들이 가전자대로 다시 전이될 가능성 즉, 전자와 정공의 재결합 가능성은 감소된다.  $Fe_2O_3$ 의 경우는 가전자대와 전도대 모두 3d 상태에 존재하므로 전자와 정공의 재결합 가능성이 증가한다. 3d궤도함수를 모두 채우고 있는  $ZnO$ 는 단지 d 궤도함수들로 가전자대를 구성하며 전도대는 혼성 s-p 궤도함수로 구성된다.  $ZnO$ 의 전자 배치는 가전자대와 전도대에서 다르기 때문에 전자와 정공의 재결합 가능성은 감소된다. 그러므로 전자 배치의 관점에서  $TiO_2$ 와  $ZnO$ 는 3d 금속산화물 중에 광전극으로 가장 적합한 물질이다 [17].

다른 금속산화물 중  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , 그리고  $Nb_2O_5$ 의 밴드갭 에너지는 각각 약 6.6, 5.0, 그리고 3.5 eV로써 실온에서 절연체이고 전도도 역시 매우 낮다. 그러나  $Nb_2O_5$ 의 경우 n형 반도체로서  $TiO_2$ 와 유사한 밴드갭 에너지를 가지고 있으며 전도대는 주로 Nb의 4d 궤도로 구성되며 가전자대는 산소의 가능성을 감소시킨다. 그러므로  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , 그리고  $Nb_2O_5$ 는 그들의 전자 밴드 구조 관점에서 광전극으로써 좋은 후보 물질이 된다.

$TiO_2$ 는 비교적 저렴하고 풍부하며 무독성이며 높은 생체 적합성을 보이는 금속산화물 반도체로서 광전극의 기본 물질로서 뿐만 아니라 의료용품에서 페인트 등에 까지 광범위하게 사용되고 있다.  $TiO_2$ 는 자연적으로 Rutile ( $E_g = 53.05$  eV), Anatase ( $E_g = 53.23$  eV), 그리고 Brookite ( $E_g = 53.26$  eV) 등 3가지 결정형태로 존재하며 Rutile 형태가 가장 일반적이

고 안정하다. Brookite 형은 실험실 수준에서 합성하는 것이 매우 어려운 반면 Rutile과 Anatase 형은 비교적 쉽게 제조될 수 있다. Anatase 형의 페르미 준위는 Rutile보다 0.1 eV 높기 때문에 염료감응태양전지의  $V_{oc}$  관점에서 Anatase가 광전극으로 유리하다. 그러나 Rutile 결정형이 효과적으로 광 산란을 일으키고 화학적으로 안정하고 Rutile을 이용한 경우 Anatase에 비해  $J_{sc}$ 가 약 30% 정도 낮는데 이것은 낮은 표면적으로 인해 염료의 흡착량의 감소에 기인한다 [18]. 최근에는 산란효과에 의한 광이용률을 개선하기 위해 광전극 물질로써 Anatase와 Rutile을 적절하게 혼합하는 연구가 진행되고 있다 [16]. 염료감응태양전지의 효율증진을 위한 연구 경향은 크게 전자 전달적 측면과  $TiO_2$ 의 전기적 특성의 변조 그리고 나조구조체의 변형 등으로 구분하여 살펴볼 수 있다.

### 5.1 $TiO_2$ 에서 전자 전달

물질에서의 전자 전달은 그 물질의 밴드 구조에 의해 조절되므로 분자결합특성과 연관된다.  $TiO_2$ 와 같은 이온성 화합물의 경우 작은 폴라론 (Polaron) 즉, 강한 전자-포논 (Phonon)쌍의 형성에 의해 분자에서 폴라론의 편재가 이루어지고 결과적으로 편극 상태를 일으킨다. 이러한 결합상태에서 열이나 다른 에너지에 의한 활성화 과정에 의해 전자의 직접적 이동이 이루어진다. 반면에 약한 전자-포논쌍의 형성은 분자에서의 폴라론의 편재성의 약화 때문에 편극 정도의 감소에 의한 밴드형 행동 (Band-type behavior)을 보인다. 벌크 (Bulk) 반도체의 전형적인 전자이동 기전은 이 밴드형 행동에 의해 설명된다 [11].

소결된 나노 결정 필름에서 전자 전달은 입자 전도성, 입자들 사이의 전자 쌍, 입자들의 조합 특성 등 나노입자의 특성에 의존된다.  $TiO_2$ 의 엑시톤 보어지름은 1.5 nm이고 이것은 전자띠의 전자들이 이산적인 상태로 분열되는 양자크기 효과를 나타내는 크기의 이하 수준이다. 일반적으로 염료감응태양전지에서 사용되는  $TiO_2$ 는 10-25 nm로써 엑시톤 보어지름보다 매우 크기 때문에 확장된 전자적 상태들의 밴드 유지를 위한 높은 표면적을 보이는 벌크 결정 네

트위크로서 고려될 수 있다. 일반적으로 밴드갭 내에 위치하는 나노물질의 표면 상태들은 불순물들과의 불포화결합으로부터 일어난다. 그러나  $\text{TiO}_2$ 의 경우 10-25 nm의 나노 입자의 표면 상태의 성질은 아직 명확하게 설명되지 않고 있어 이 분야의 많은 연구가 필요하다 [11].

엑시톤 보어지름 보다 큰 입자의 경우는 결점 (Defect)의 높은 밀도를 가지는 벌크물질로서 고려될 수 있다. 그러나 연구결과에 의하면 단결정 Anatase의 확산계수는  $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$  인데 반해 결정형 얇은 필름에서는  $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 감소된다 [19]. 25 nm 이하의 나노입자의 확산계수는 단결정보다 약 4배 정도 낮다. 즉, 나노물질의 전자 이동은 표면원자들로부터 일어나는 에너지 상태들을 통한 전자 전달은 트랩핑-디트랩핑 (Trapping-detrapping)의 과정 때문에 느려진다. 일반적으로 전자는 나노결정에서  $\sim 10^7$  트랩핑을 통해 이동된다. 이러한 과정은 확산계수의 감소를 일으킨다. 트랩의 밀도는 전자 전달 속도에 영향을 주며 또한 광운반자 (Photocarrier)는 일반적으로 높은 트랩에서 산발적인 소멸을 보인다 [20]. 운반자의 이동길이는  $\sim 100 \text{ nm}$ 로써 입자 크기보다 크다. 이것은 전자가 다공성 네트워크를 이동하는 동안 트랩핑과 디트랩핑을 통한다는 것을 의미한다.

## 5.2 전기적으로 변조된 $\text{TiO}_2$ 광전극

$\text{TiO}_2$ 의 전자 전달 특성을 개선하기 위해  $\text{TiO}_2$  기반의 합성 전극, Core/shell 구조, 그리고 도핑 (Doping) 등에 대한 연구가 진행되고 있다.  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  시스템에서  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 함량이 증가할수록 FF가 증가한다고 알려졌다. 이것은 운반자의 재결합으로 인한 전자의 잃음을 감소시키는 결과로서 단락 저항 (Shunt resistance)이 증가한다고 할 수 있다 [21]. 또한  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 높은 전도대 에너지로 인한  $V_{oc}$ 의 증가하였다. 그러나 이 합성 전극의 BET 분석 결과  $\text{TiO}_2$  보다 작은 표면적을 보였다. 이 결과와  $\text{TiO}_2$  증가에 따른 합성전극의  $J_{sc}$ 의 증가로 설명된다.  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 의 합성전극에서 모든 광전기적 변수의 증가를 보였다. 반면에  $\text{TiO}_2\text{-GeO}_2$ 의 경우  $\text{TiO}_2$  전극에 비해 FF의 감소가 보고되었다 [22].

$\text{TiO}_2$ 에 넓은 밴드갭 물질을 도입함으로써 전극을 Core( $\text{TiO}_2$ )/shell의 구조로 수정한 경우 전극에 주입되는 전자를  $\text{TiO}_2$ 에 한정시키는 효과가 보고되었다. 15 nm  $\text{TiO}_2$ 에  $\text{ZrO}_2$  ( $E_g = \sim 3.13 \text{ eV}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_g = \sim 3.23 \text{ eV}$ ), 그리고  $\text{SiO}_2$  ( $E_g = \sim 2.79 \text{ eV}$ )를 코팅한 혼합 전극을 사용한 경우 FF와  $J_{sc}$ 이 상당히 증가하였다. 또한 전자의 확산길이가 다공성  $\text{TiO}_2$ 에서  $\sim 17.3 \text{ nm}$ 에서  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  Core/shell구조에서  $\sim 23.8 \text{ nm}$ 까지의 증가가 보고되었다 [21]. 또한 ZnO와 같이  $\text{TiO}_2$ 와 유사한 밴드갭 에너지 물질은 염료 고정에 의해 전도대 에너지 준위의 상승에 의한  $V_{oc}$ 의 증가가 예상된다 [21].

## 5.3 1차원 $\text{TiO}_2$ 나노 구조체

염료감응태양전지에서 전자 전달 경로의 단순화를 통한 재결합의 감소를 위한 중요한 전략이 되고 있다. 즉, 전자전달의 확산계수의 증가를 위해 광전극의 나노물질을 나노튜브와 나노로드, 나노와이어, 그리고 나노파이버와 같은 1차원적 나노구조체를 형성하는 것이다. 최근의 나노튜브 기반의 염료감응태양전지의 경우 전자 전달시간이 나노입자 기반의 전지에 비해 유사하였지만 재결합률의 감소가 보고되었다 [23]. 이것은 나노튜브에서 상당한 전하 포집 효율의 증가를 의미한다. 반대로 나노튜브 기반의 전극은 편재성 또는 마이크로크랙 (Microcrack)의 가능성을 증가시키는데 이는 전극에 염료고정과 전자전달에 영향을 준다.

## 6. 결론

염료감응태양전지의 기본 구성은 간단하지 않으며 그 시스템 내에서 일어나는 반응들은 매우 복잡하다. 현재 이 전지의 효율은 높지 않다. 이론적으로 약 32%의 최대 에너지 변환효율과는 큰 차이를 보이고 있다. 본고에서는 그 원인과 효율 개선을 위한 최근의 연구동향을 광전극 특히  $\text{TiO}_2$ 를 중심으로 알아 보았다. 기본적으로  $\text{TiO}_2$ 는 광전극으로써 적합한 물질이지만 그 태양전지의 구성물질간에 형성되는 각 계면에서의 일어나는 전자 전달의 비효율성이 전체





적인 광전극의 효율을 감소시킨다고 할 수 있다. 그러므로 나노물질의 전자전달의 문제점 등을 다른 물질들과의 합성에 의한 TiO<sub>2</sub>의 전기적 변조와 형태의 변형 등으로 나노구조체가 내재적으로 가지는 전자전달의 문제를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있으나 TiO<sub>2</sub> 나노물질의 표면상태 등의 명확한 규명을 위한 연구가 요구되고 있다. 최근 급증하는 염료감응태양전지에 관련된 논문과 특허들을 통해 개선요인들에 대한 연구결과와 제안 등이 보고되고 있으며 많은 결과들은 그 태양전지의 효율 증가에 중요한 역할을 하고 있다. 본고의 논의는 최근 결과들의 정리로써 염료감응태양전지의 에너지 변환효율의 개선을 위한 연구방향을 설정하는데 긍정적인 효과를 제시할 것을 기대한다.

### 감사의 글

본 논문은 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업, 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 지역산업기술개발사업 (70006123), 그리고 서울시 산학연 협력사업 세계유수연구소 유치지원사업 (WR090671)의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

\* 본 논문은 인용자료 8의 내용 일부를 발췌 요약 하였습니다.

### 참고 문헌

[1] Annual Energy Review, <http://www.Eia.gov/totalenergy/data/annual/>  
 [2] M.Grätzel, "Photoelectrochemical cells." Nature, Vol. 414, pp. 338-344, 2003.  
 [3] B. A. Gregg, 'Excitonic Solar Cells,' J. Phys. Chem. B, Vol. 107, pp. 4688-98, 2003.  
 [4] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, "Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells." Mat. Sci. Eng. R, Vol 63 (3), pp. 81-99.

[5] P.Wang, Q. Dai, S.M.Zakeeruddin, J-E. Moser, R. Humphry-Baker, M.Grätzel, "A solvent-Free, SCN<sup>-</sup>/(SeCN)<sup>3-</sup> Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar cells." J. Am.Chem. Soc., Vol 126(23), pp 7164-7165, 2004.  
 [6] E.L. Tea, S.H. Lee, J.K Lee, S.S. Yoon, E.J. Kang, K.B., Yoon, "A stratage to increase the efficiency of the Dye-Snsitized TiO<sub>2</sub> solar cells Operated by Photooxidation of Dye-to TiO<sub>2</sub> Charge-Transfer Bands." J. Phys. Chem. B, Vol 109(47), pp. 22513-22522, 2005.  
 [7] Y. Wang, K. Hang, N.A. Anderson, T, Lian, "Comparison of Electron Transfer Dynamics in Molecular-to-Nanoparticle and Intramolecular Charge Transfer Complexes." J.Phys.Chem. B, Vol 107(35), pp. 9434-9440, 2003.  
 [8] J.J. Lee, M.M. Rahman, S. Sarker, N.C.D. Nath, A.J.S. Ahannad, J.K. Lee, "Metal oxides and their composites for the photoelectrode of dye sensitized solar cells." Chapter 7. Adv.Compo. Mater. Medi. Nano. pp. 181-210, 2011.  
 [9] M.Grätzel, J.R. Durrant, "Dye-sensitized mesoscopic solar cells." J.photochem.photobiol. C:photochem.rev., Vol. 4, pp. 145-153, 2003.  
 [10] M.Grätzel, J.R. Durrant, "Dye-sensitized mesoscopic solar cells. In:Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion." Imperial college press Co, London. Pp. 503-536, 2008.  
 [11] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, "Metal Oxides for dye-sensitized solar cells." J. Am. Ceram. Soc., 92, 2, 289-301 (2009).  
 [12] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M.Grätzel, M. K. Nazeeruddin, 'Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells,' Nano Lett., 7, 3189-95, 2007.  
 [13] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer." J.Phys.Chem.B, Vol. 106, pp. 325-333, 2002.  
 [14] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, S. Gimenez, "Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements." J.Phys.Chem.C, Vol. 113, pp. 17278-172790, 2009.  
 [15] F.Fabregat-Santiago, J. Bispuert, G.Garcia-

Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, "Influence of Electrolyte in Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Impedance Spectroscopy" Solar Energy Materials & Solar cells, Vol. 87, pp. 117-131, 2005.

- [16] Z-S Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, "Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell." Coordin.Chem.Rew. Vol. 248, pp. 1381-1389, 2004.
- [17] M.A. Aegerter, "Sol-Gel Niobium Pentoxide: A Promising Material for Electrochromic Coatings, Batteries, Nanocrystalline Solar Cells and Catalysis," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 68, pp. 401-22, 2001.
- [18] N.G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells," J. Phys. Chem. B, Vol. 104(38), pp. 8989-94, 2000.
- [19] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy, "High Mobility n-Type Charge Carriers in Large Single Crystals of Anatase (TiO<sub>2</sub>)," J. Appl. Phys., Vol. 75(1), pp. 633-635, 1994.
- [20] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells," J. Phys. Chem. B, Vol. 107(31), pp. 759-767, 2003.
- [21] K. Eguchi, H. Koga, K. Sekizawa, K. Sasaki, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based Composite Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 108, pp. 1067-1071, 2000.
- [22] A. Kitiyanan, T. Kato, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "The Use of Binary TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Oxide Electrodes to Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells," J. Photochem. Photobiol. A, Vol. 179(1-2) pp. 130-134, 2006.
- [23] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, "Removing Structural Disorder from Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Reducing the Dimensionality of Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells," Nano Lett., Vol. 7(12), pp. 3739-46, 2007.

## 저|자|약|력|



성 명 : 이재준

- ◆ 학 력
  - 1990년 서울대학교 화학과 이학사
  - 2000년 미국 Case Western Reserve Univ. 이학박사

### ◆ 경 력

- 2000년 - 2004년 미국 캘리포니아 공과대학 박사후 연구원
- 2004년 - 현재 건국대학교 응용화학과 부교수/신기술융합학과 겸임교수



성 명 : 손현석

- ◆ 학 력
  - 1995년 아주대학교 공과대학 환경공학과 공학사
  - 2007년 서울대학교 대학원 환경보건학과 보건학 박사

### ◆ 경 력

- 2007년 - 2010년 서울대학교 보건환경연구소 선임연구원
- 2011년 - 현재 건국대학교 응용화학과 조교수



성 명 : Md. Mahbubur Rahman

- ◆ 학 력
  - 2006년 Dhaka University (Bangladesh), 화학과 이학사
  - 현재 건국대학교 신기술융합학과 박사과정