

고분자 전해질 염료감응 태양전지 최신 연구 - 1

연세대학교 화공생명공학과

김종학 교수

1. 고체 고분자 전해질 태양전지

1) Epychlomer/ NiI_2 전해질 태양전지

용매가 없는 고체 고분자 전해질을 이용한 태양전지는 2001년 브라질의 De Paoli 그룹의 연구에 의해 최초로 시도되었다 (Adv. Mater. 2001, 13, 826). 이들은 고분자 매질로써 poly(epychlorohydrin-co-ethylene oxide) (Epychlomer)를 사용하였다. Epychlomer는 poly(ethylene oxide) (PEO)와 poly(epychlorohydrin)이 random 공중합체를 형성함으로써, 기존의 PEO만 사용하였을 때에 비해 결정화도를 감소시킴으로써 높은 이온 전도도를 유지할 수 있는 장점이 있다. PEO는 유리전이 온도 (T_g)가 상온보다 낮은 고무상 (rubbery) 고분자이며, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 의 나선형 구조에 의해 금속 염을 해리시킬 수 있는 능력이 뛰어나다. 따라서 그동안 고분자 전해질 매질로 많이 사용되어 왔지만, 규칙적인 구조로 인해 결정화도가 높은 단점이 있었다. 실제로 이온전도도의 경우 용융온도 ($T_m \sim 70^\circ$) 이하에서는 낮은 이온 전도도를 보이다, 70° 이상에서는 결정 영역의 용융에 의해 높은 이온 전도도를 보이는 특성이 나타내었다.

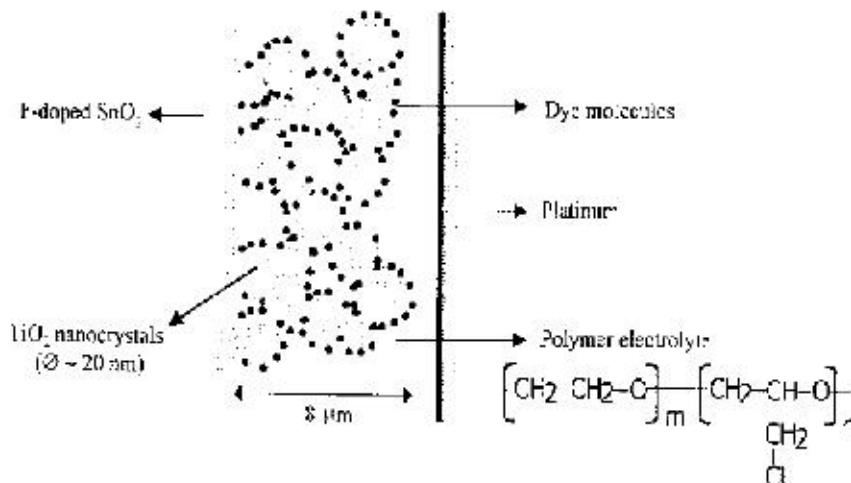


그림 1. Epychlomer를 이용한 염료감응 태양전지의 구조.

이들은 poly(epychlorohydrin-co-ethylene oxide) (Epychlomer)/NaI/I₂ 로 구성된 고분자 전해질을 제조하였으며, 100 mW/cm² 에서 1.6%, 10 mW/cm² 에서 2.6 % 의 높은 에너지 전환 효율을 보여주었다. 그림 2에서 실선은 dark 조건 (광원이 없을 때), dashed line은 10 mW/cm²에서, 점선은 100 mW/cm² 에서 측정한 전류-전압 곡선이다.

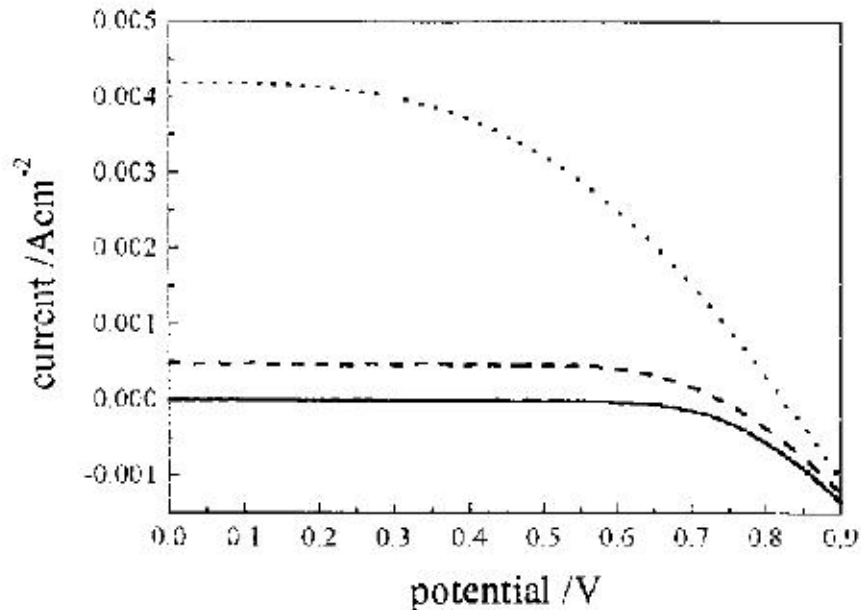


그림 2. Epychlomer/NaI/I₂ 로 구성된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선.

고분자 전해질을 이용한 태양전지에서 낮은 전지 성능은 사슬의 길이가 긴 고분자가 TiO₂ 막 사이로 침투하기가 힘들어서 염료와의 접촉면적을 감소시키기 때문으로 알려져 있다. 이들이 개발한 태양전지의 상대적으로 높은 효율의 요인으로 두 가지를 들고 있다. 첫째는 TiO₂ 입자와 Epychlomer의 ethylene oxide 그룹과의 산-염기 상호작용이다. 특히 Epychlomer는 순수 PEO와는 다르게 결정성이 거의 없는 비정형 구조를 가지기 때문에 이러한 상호작용을 더욱 강하게 가져온다고 하였다. 둘째는 60 °C 의 고온 특히 묽은 고분자 용액을 사용하여 용액의 점도를 낮추고 이로써 TiO₂ 막 사이의 기공으로 고분자 전해질을 침투시킬 수 있었다. 고분자 전해질의 TiO₂ 막 사이의 효과적 침투를 확인하기 위해 TiO₂ 가 있는 광전극과 대전극을 통해 incident photon to current efficiency (IPCE) 스펙트럼을 측정하였다. 그림 3에 보듯이, 광전극을 통해 빛을 쬐어주었을 때, 매우 높은 IPCE

값을 보여주었다. 이 값은 액체 전해질을 이용한 염료감응 태양전지에서와 비슷한 정도로서, 대전극쪽으로 빛을 쬐어주었을 때보다 높은 값을 보여주었다. 따라서 고분자 전해질과 TiO_2 막 사이에 충분한 접촉이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

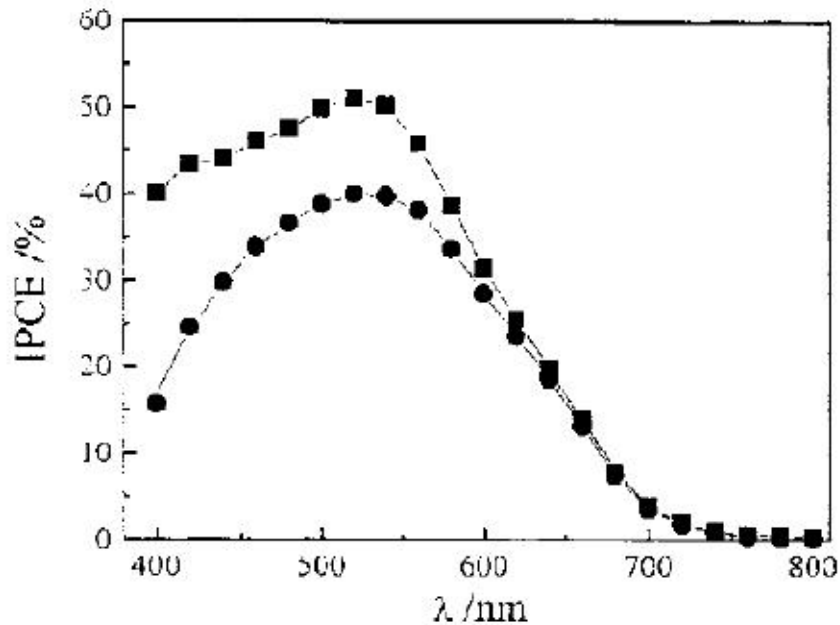


그림 3. Epychlomer/ NaI/I_2 로 구성된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 Incident photon to current efficiency (IPCE) 스펙트럼.

2) PEO/ TiO_2 / LiI/I_2 전해질 태양전지

2002년 그리스의 Falaras 그룹은 PEO/ TiO_2 / LiI/I_2 전해질을 이용하여 한층 더 높은 에너지 전환 효율의 염료감응 태양전지를 제조하였다 (Nano Letters, 2002, 2, 1259). 이들은 분자량 2,000,000 g/mol의 결정성이 높은 PEO에 TiO_2 나노 입자를 첨가하여 고분자의 결정성을 줄이고, 따라서 I^-/I_3^- 의 이동도를 향상시키는 연구를 하였다. Differential scanning calorimetry (DSC)와 atomic force microscopy (AFM)를 이용하여 PEO의 결정이 상당히 감소하는 것을 확인하였다. 그림 4의 AFM 분석을 통해 두 개의 서로 다른 상이 존재함을 관찰하였다. 첫 번째 상은 결정성이며 밀집된 형태의 고분자 매질의 상이며, 두 번째 상은 비결정 영역으로써 20 - 25 nm 크기의 구형 TiO_2 입자들이 분포되어 있는 상이다. TiO_2 입자에 의해 분리되어 있는 고분자 사슬은 3차원으로 정렬되어 있어, 기계적으로 매우 우수한 네트워크를 형성하고 있다. 이는 1-와 13-의 음이온들이 쉽게 이동할 수 있는 빈 공간을 형성하여 준다. 따라서 이온전도도는 상온에서 10^{-5} S/cm까지 증가

하였으며, 제조된 태양전지는 65.6 mW/cm^2 에서 $V_{oc} = 0.664 \text{ V}$, $J_{sc} = 7.2 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.58$, $\eta = 4.2 \%$ 의 높은 효율을 보여주었다 (그림 5).

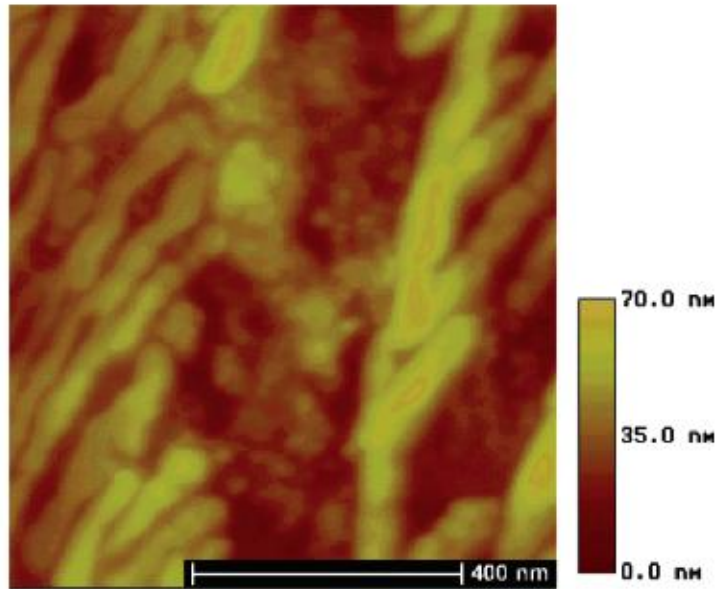


그림 4. PEO/TiO₂/LiI/I₂ 로 구성된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 AFM 이미지.

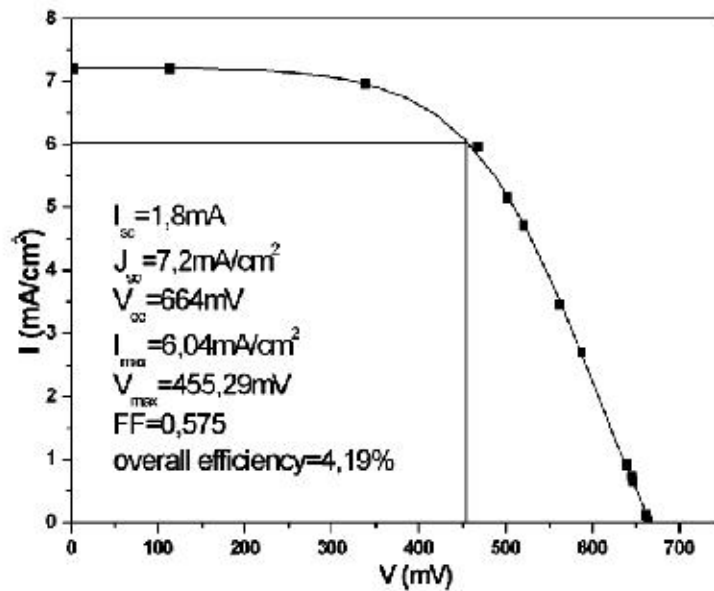


그림 5. PEO/TiO₂/LiI/I₂ 로 구성된 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선.