

고분자 전해질 염료감응 태양전지 연구-2

연세대학교 화공생명공학과

김종학 교수

가소화된 고분자 전해질 태양전지

가소화된 고분자 전해질은 고체 고분자 전해질에 비해 높은 이온전도도를 보이고, 또한 가소제의 도움으로 TiO_2 입자와의 접촉이 좋아 보다 높은 태양전지 성능을 보인다. 가소화된 고분자 전해질을 이용한 태양전지는 1995년 Searson 그룹에 의해 처음으로 발표되었다 (J. Phys. Chem., 1995, 99, 17071). 이들은 고분자 매질로 PAN, 산화-환원쌍으로는 NaI/I_2 를 사용하였으며, 염을 해리시키고 이온을 전달하는 역할을 하는 유기용매로는 EC/PC를 사용하였다. $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 에서 $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$, $J_{sc} = 3.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=0.67$, $\eta=4.4 \%$ 의 성능을 보여주었으며, IPCE 값이 최대 37% 정도로써 액체 전해질 태양전지의 경우보다 50% 정도의 효율을 나타내었다.

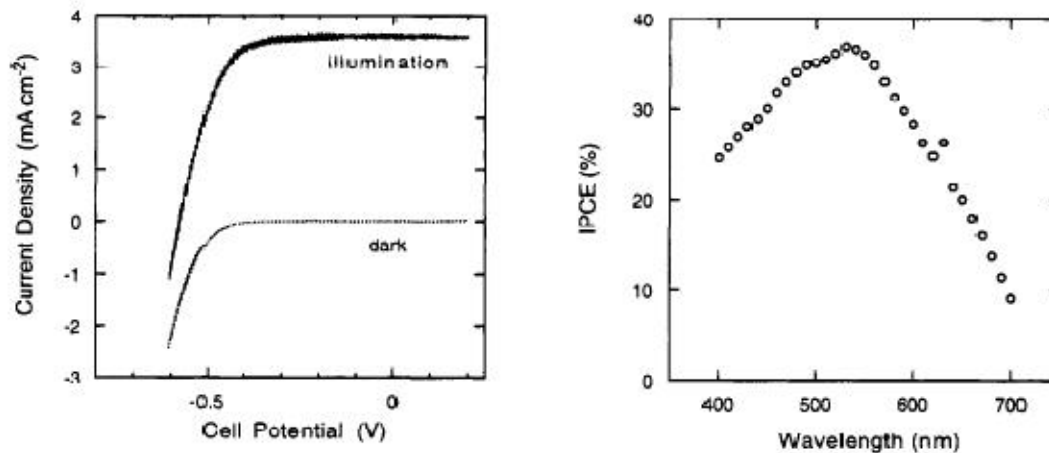


그림 1. PAN/NaI/I₂/EC/PC를 이용한 염료감응 태양전지의 성능 (J. Phys. Chem., 1995, 99, 17071).

1996년 일본의 Matsumoto 그룹은 poly(oligoethylene glycol methacrylate) (PMEO)/ethylene glycol (EG)/LiI/I₂ 전해질을 이용하여 2가지 방법으로 태양전지를 제조하였다 (Solid State Ionics, 1996, 89, 263). 첫번째 방법 (A)으로는 MEO, EG, LiI 및 개시제를 섞어 용액을 제조한 후, TiO_2 film을 1시간 동안 담가 놓은 뒤 UV로 조사하여 고분자를 중합하였다. 그 뒤 I_2 용액에 담가 태양전지를 제조하였다.

두번째 방법 (B)으로는 먼저 MEO를 중합하여 PMEО를 만든 뒤, EG, LiI, I₂ 를 같은 용매에 녹여 염료감응 TiO₂ film에 캐스팅하여 태양전지를 제조하였다. A 방법에 의해 제조된 태양전지는 ($V_{oc} = 0.37$ V, $J_{sc} = 0.18$ mA/cm², FF=0.63, $\eta = 0.45$ %)로 B 방법에 의해 제조된 전지 ($V_{oc} = 0.22$ V, $J_{sc} = 0.12$ mA/cm², FF=0.58, $\eta = 0.15$ %) 보다 높은 성능을 보여주었다 (그림 2의 오른쪽 그림).

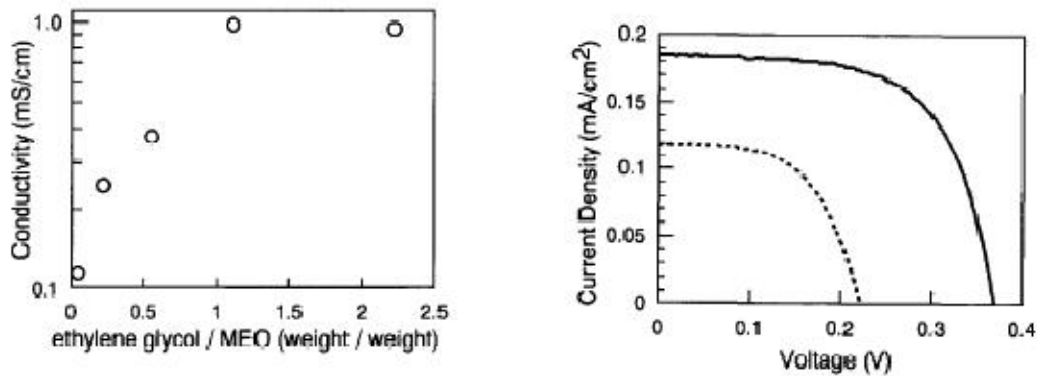


그림 2. PMEО/EG/LiI/I₂ 전해질을 이용한 염료감응 태양전지 성능 (Solid State Ionics, 1996, 89, 263)

한편 1999년 De Silva 그룹은 고분자 전해질로 PAN/MI/I₂/PC/EC ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, tetrabutylammonium^+$)을, 전극으로 SnO₂/ZnO 복합막을 사용함으로써 염료감응 태양전지를 제조하였다 (Chem. Mater. 1999, 11, 2474). 양이온의 종류에 따라 태양전지의 성능이 달랐으며, 특히 Cs 이온을 사용하였을 때 가장 높은 효율을 나타내었다(100 mW/cm² 에서 4.1 %, 10mW/cm² 에서 9.0 %).

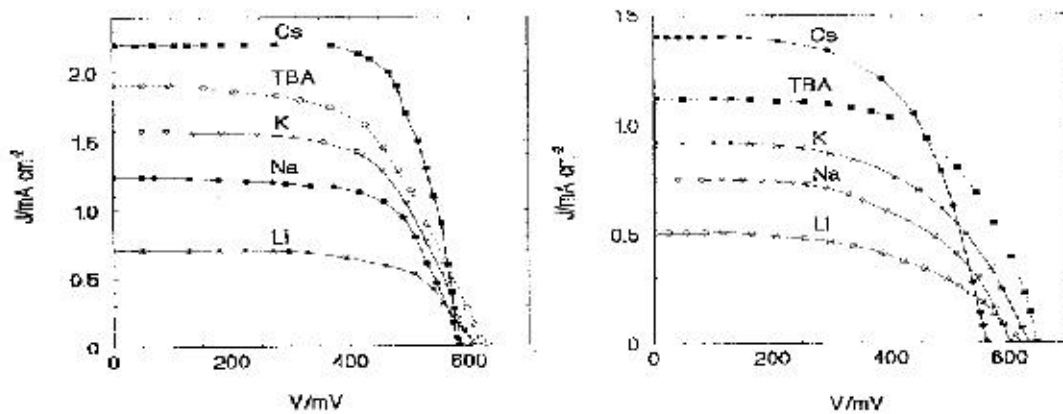


그림 3. PAN/MI/I₂/PC/EC 전해질 염료감응 태양전지 (Chem. Mater. 1999, 11, 2474)

2002년 Grätzel 그룹은 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)와 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)를 이용하여 가소화된 고분자 전해질을 제조하였으며, 염료감응 태양전지에 응용하였다 (Chem. Commun, 2002, 2972). 이를 이용한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선과 IPCE 곡선이 그림 4에 나타나 있다. 100 mW/cm^2 에서 $V_{oc} = 0.67 \text{ V}$, $J_{sc} = 11.3 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.67$, $\eta = 5.3 \%$ 의 성능을 나타내었으며 540 nm에서 74%의 아주 높은 IPCE 값을 보여주었다.

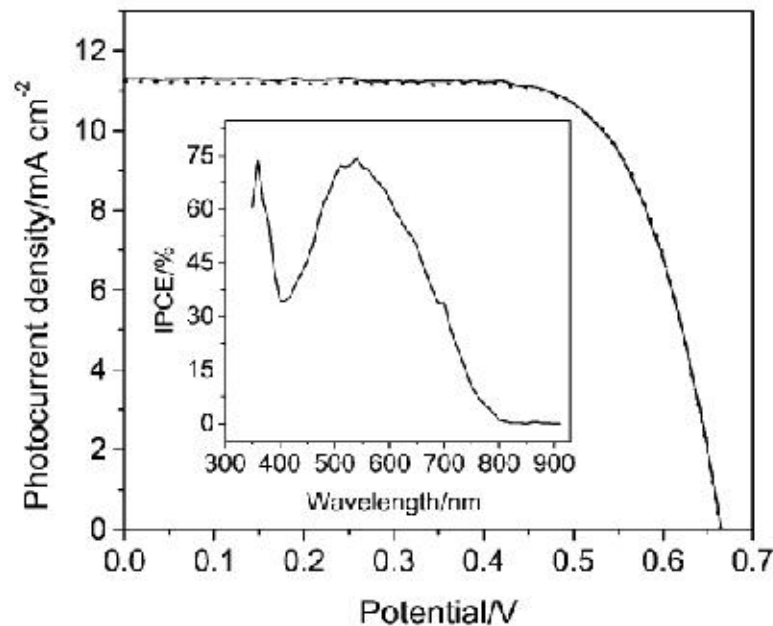


그림 4. PVdF-HFP/MPII 이온성 액체 고분자 겔을 이용한 염료감응 태양전지 성능 (Chem. Commun, 2002, 2972).

최근 2007년에는 중국의 Jing Zhang 등은 PEO/P(VDF-HFP)/TiO₂ nanoparticle 복합 전해질을 이용한 염료감응 태양전지를 보고하였다 (Nanotechnology, 2007, 18, 295606). 우선 실험으로 1) PEO/P(VDF-HFP) 질량비(2:3) 물질을 PC/DME_부피비(7:3)으로 만들 용액에 넣고 섭씨 80°C에서 4시간 교반 하여준다. 그 후 TiO₂ 나노입자를 전체의 10wt%로 하여 도입시킨다. 이렇게 만들어진 고분자 전해질 물질을 초음파를 이용하여 잘 분산 시킨다. 마지막으로 액체 전해질을 첨가시켜 준다 (LiI, I₂, 4-tertbutylpyridine in acetonitrile). 이번 실험의 포인트는 고분자 전해질을 초음파를 이용하여 분산시킨다는 점이다. 이들은 초음파를 이용하면 고분자 물질 안에 있는 무기물

입자의 크기가 전체적으로 작아지고 균일하게 된다고 하였으며, 또한 고분자 안의 TiO_2 입자의 뭉침 현상도 제거하여 주었다. 그리고 전해질의 유리전이온도, 결정화도도 변화하게 되었다. 유리전이온도는 낮아져서 보다 잘 분산 되고, 긴 고분자 사슬이 줄어들게 되고 결과적으로 TiO_2 에 흡수가 잘 되게 된다고 하였다.

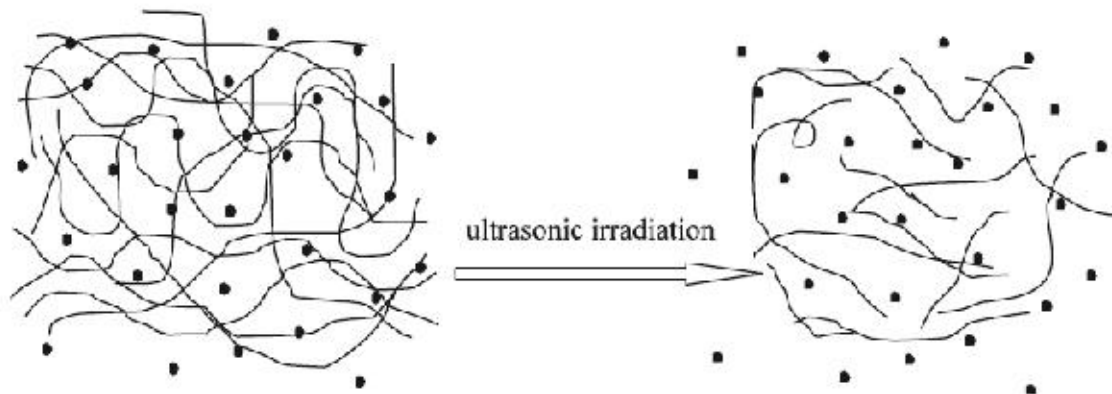


그림 5. 초음파를 이용한 PEO/P(VDF-HFP)/ TiO_2 nanoparticle 복합 전해질 분산 (Nanotechnology, 2007, 18, 295606).

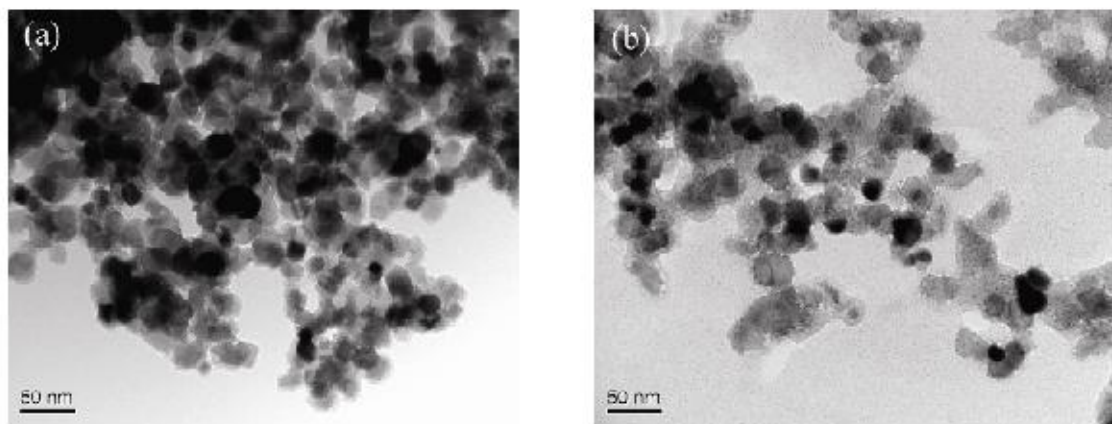


그림 6. PEO/P(VDF-HFP)/ TiO_2 nanoparticle 복합 전해질의 전자현미경 사진 (왼쪽: 초음파 전, 오른쪽: 초음파 후) (Nanotechnology, 2007, 18, 295606).