

고분자 전해질 염료감응 태양전지 최신 연구 - 3

연세대학교 화공생명공학과

김종학 교수

2007 년 Minyu Li 등은 poly(vinylpyridine-co-acrylonitrile) (P(VP-co-AN))를 사용한 고분자 전해질을 개발하였으며 이를 quasi-solid dye-sensitized solar cells 에 응용하였다 (Electrochim. Acta 2007, 52, 4858). 이들이 합성한 P(VP-co-AN)은 PVP 의 질소와 I(CH₂)₆ 의 요오드와의 이온결합을 통해 화학적 가교를 유도하여, 액체상태에서 고체로 변환하는 역할을 한다. 적은 양의 P(VP-co-AN)을 넣은 태양전지가 높은 에너지 변환 효율을 나타낸다고 하였다. 실험방법으로는 P(VP-co-AN)와 I(CH₃)I 를 액체 전해질에 넣어 75°C 에 2 시간 가열하여 화학적으로 가교를 하였다. 실험 결과로는 P(VP-co-AN)을 EC/PC/KI/I₂ 전해질에 넣었을 때, Voc 와 ff 가 모두 증가하였으며, P(VP-co-AN)가 5%까지는 Voc 가 증가하지만 더 높은 농도에서는 감소하였다. 이는 P(VP-co-AN)이 TiO₂ 입자 표면에 흡착되어 전자의 재결합을 막기 때문이다. 많은 양의 P(VP-co-AN)을 넣었을 때는 전해질의 점도가 증가하여 이온의 전달을 감소시켰다. 최대 에너지 변환 효율은 6%로, P(VP-co-AN)을 넣지 않은 액체 전해질을 사용했을 때 보다 10% 정도 증가하였다.

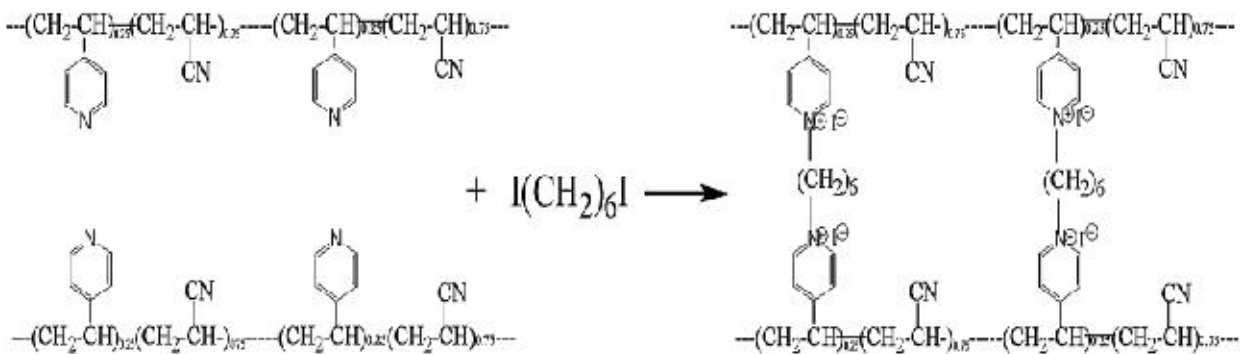


그림 1. P(VP-co-AN)와 I(CH₃)I 의 화학적 가교를 통해 제조한 전해질 (Electrochim. Acta 2007, 52, 4858).

2007 년 T.C. Wei 등은 다공성 지지체에 가교된 고분자 전해질을 주입하여 제조하여 염료감응 태양전지에 응용하였다 (Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91, 1892). 이들은 화학적으로 가교된 polyethylene glycol dimethacrylate(PEGDMA) network 에 poly(vinylidene fluoride)/methoxypropionitrile(PVdF/MPN) gel 이 분산되어 있는 전해질을 제조하였다. 이러한 합성 고분자 필름은 얇고, 모양 유지가 가능하며, 높은 전도도를 가진다. 필름의 두께가 감소하고 이온 전도도가 동시에 증가하여, 이 고분자 전해질을 이용한 염료감응태양전지의 효율은 0.16 Sun 에서 5.14%, 1 Sun 에서 4.31%로 향상시킬 수 있었다. 실험방법으로는 먼저 PVdF-HFP/PEG/PEGDMA 용액에 개시제를 넣어 80°C 에서 10 시간 가열하여 중합한다. 또한 미세한 다공성 필름을 만들기 위해 휘발성이 다른 두 용매를 사용, 증발을 조절하였다. 미세 다공성 필름은 더 많은 액체 전해질을 흡수하여 높은 이온전도도를 나타내었으며, 화학적으로 가교된 PEGDMA 네트워크 안에 PVdF-HFP/MPN gel 이 분산되어 있었다. Micrometer 수준의 기공을 용매의 증발을 조절하여 만들어 내었으며, 흡수된 액체 전해질이 iodides 와 tri-iodide 의 빠른 전달을 하는 경로가 된다. 전지의 효율은 높은 태양광에서 보다 낮은 태양광에서 더 적은 변화를 보이며, 겔고분자와 같이 느린 확산으로 인한 전해질의 단점은 낮은 태양광에서 더 적어졌다.

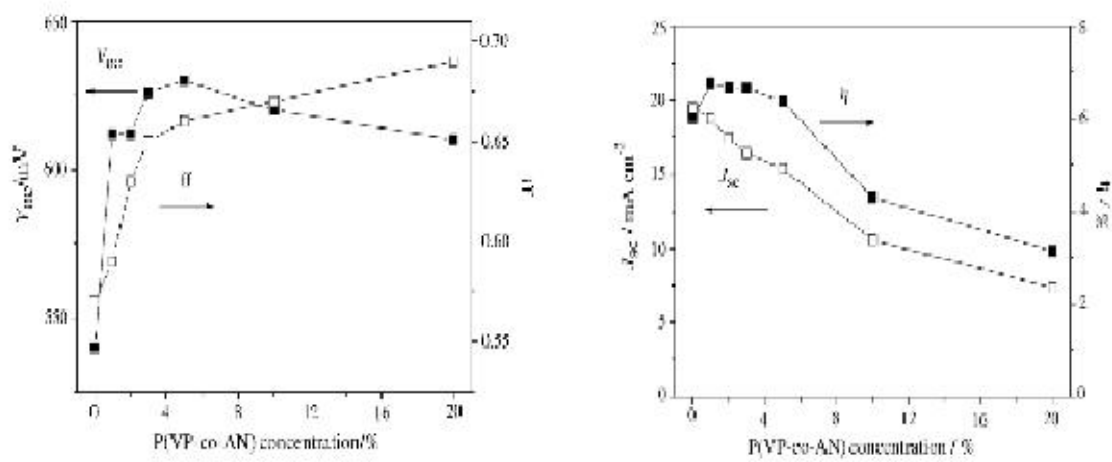


그림 2. PVdF-HFP/PEG/PEGDMA 전해질을 이용한 염료감응 태양전지 효율 (Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91, 1892)

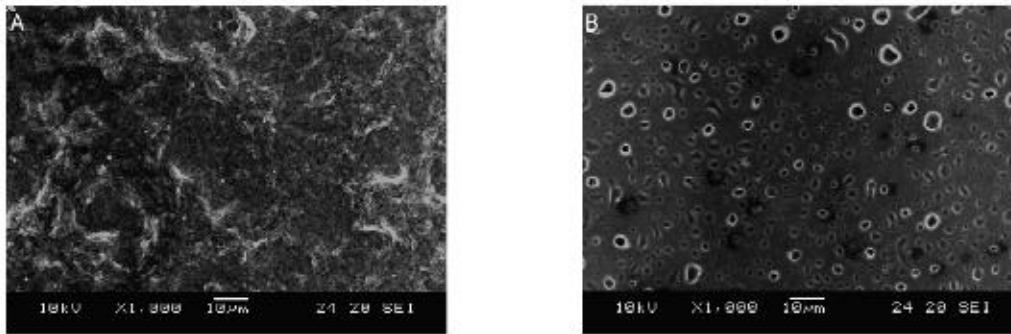


그림 3. (왼쪽) 자연 증발 (MPN), (오른쪽) 증발 조절 (Acetone/Ethanol) 을 통한 전해질의 전자 현미경 사진 (Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91, 1892).

2008 년 Jihuai Wu 등은 Poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) 전해질을 이용하여 5.64%의 완전 고체상태의 염료감응 태양전지를 발표하였다 (J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 11568). 이들은 PNM5VPI, NMPI 그리고 I₂를 이용하여 전도도가 6.41 mS/cm 인 고분자 전해질을 제조하였다. 고체 고분자 전해질, 전도성 탄소층, KI block 층과 진공 제작 기법을 통해 고체상 염료감응 태양전지를 제작하였다. 그 결과 1 Sun 에서 5.64%의 전체 변환 효율을 나타내었다. PNR4VPI 는 고체상태의 고분자로 양전하를 띄는 quaternary 질소 원자가 polyethylene pyridine 주사슬에 붙어서 I⁻ 음이온과 결합을 형성한다. 질소 원자의 약한 Lewis 염기성과 pyridine 고리의 conjugation 효과, 고분자 주사슬의 입체장애, quaternizing 질소 원자와 I⁻ 음이온간의 약한 상호 인력이 I⁻ 음이온의 이동성을 만든다. I₂/I⁻의 몰 비율이 0 에서 1 로 증가할수록 전도도도 증가하였으며 이는 과량의 iodine 이 carrier 의 전달 효율을 감소시키기 때문이다. 또한 NMPI/PNM4VPI 의 몰 비율이 0 에서 0.6 까지 증가할수록 전도도도 증가하였는데, 이는 NMPI 와 I₂ 가 결합하면서 polyiodide 사슬을 형성하기 때문이다. 그리고 NMPI/PNM4VPI 의 몰 비율이 0.6 을 넘어서면서 과량의 NMPI 때문에 생긴 뭉침현상이나 미세결정들이 carrier 의 전달을 막아 전도도 감소하였다. PNR4VPI 전해질과 PNR4VPI/NRPI 전해질은 알킬 사슬이 길어질수록 전도도가 감소하였고, 이는 N-alkyl group 의 입체장애 효과로 설명할 수 있다.

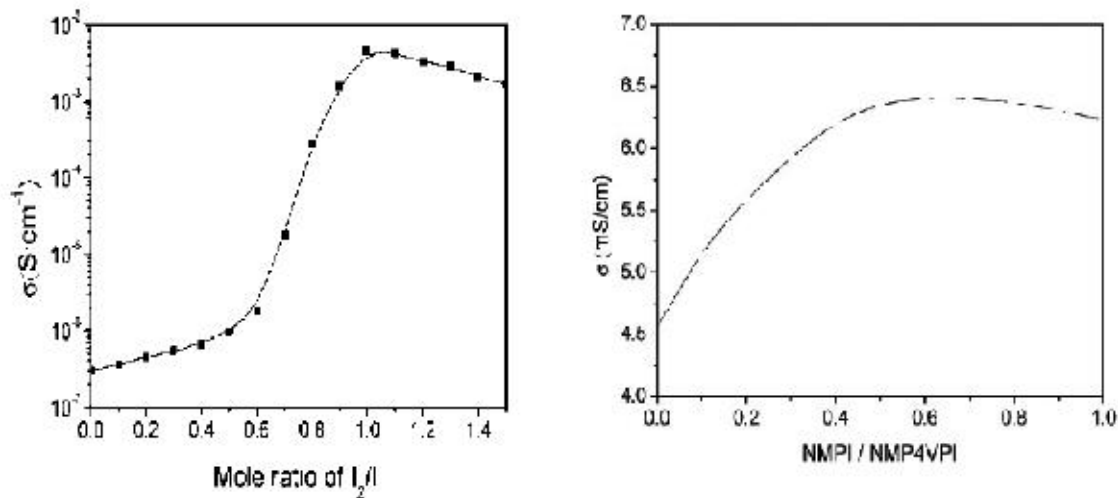


그림 4. Poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) 전해질의 이온전도도 특성 (J. AM. CHEM. SOC, 2008, 130, 11568).

2007년 Jing Zhang등은 전도성 탄소 나노입자가 포함된 hybrid PEO/P(VDF-HFP)/SiO₂ nanocomposite 고분자 전해질을 제조하여 이를 염료감응 태양전지에 응용하였다 (Solid State Ionics 2007, 178, 1595). 실험방법으로는 먼저 0.2g의 PEO/P(VDF-HFP) 질량비(2:3) 물질을 8ml의 PC/DME_부피비 (7:3)으로 만들어진 용액에 넣고 섭씨 80°C에서, SiO₂ 나노입자 (10wt%)와 함께 4시간동안 교반 하여준다. 그 후 카본 나노입자를 다양한 wt%로 하여 도입시킨후 계속 교반하여 준다. 마지막으로 액체 전해질을 첨가 시켜 준다(LiI, I₂, 4-tertbutylpyridine in acetonitrile). 이 실험의 포인트는 전도성 물질인 카본을 전해질에 첨가시키는 것인데, 카본을 첨가하면 그 전의 글래스보다 불투명하게 되어지고 이는 빛이 투과되는 것을 막고 상대전극에서 반사 빛을 사용하는 것을 증가시켜 효율을 증가시킨다. 세라믹 물질이나 산화무기물 나노입자를 전해질에 첨가시켜주면 결정화도가 감소하고 고분자 표면에 새로운 상호작용이 생겨 이온전도도를 향상시킨다. 또한 절연 고분자에 전도성 특성을 주기 위하여 전도성 물질인 카본입자를 첨가 하면 이온 전도도가 향상됨으로 효율이 증가한다.