

고분자 전해질 염료감응 태양전지 최신 연구 - 5

연세대학교 화공생명공학과

김종학 교수

2007년 X. Wu 등은 BaCO_3 로 개질된 TiO_2 전극을 제조하였으며, 이를 이용한 quasi-solid state 염료감응 태양전지를 개발하였다 (J. Phys. Chem. C 2007, 111, 8075). 이들은 BaCO_3 로 개질된 TiO_2 필름의 제조하고 이를 확인하였는데, 실험방법은 다음과 같다. 먼저 Ba(OH)_2 수용액을 다공성인 TiO_2 필름에 침투시켜 바륨 이온이 TiO_2 의 표면에 잘 흡착되게 하였다. 이어서, 표면의 Ba(OH)_2 를 공기 중의 CO_2 와 반응시켜 TiO_2 표면에 BaCO_3 층을 형성시켰다. ($\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

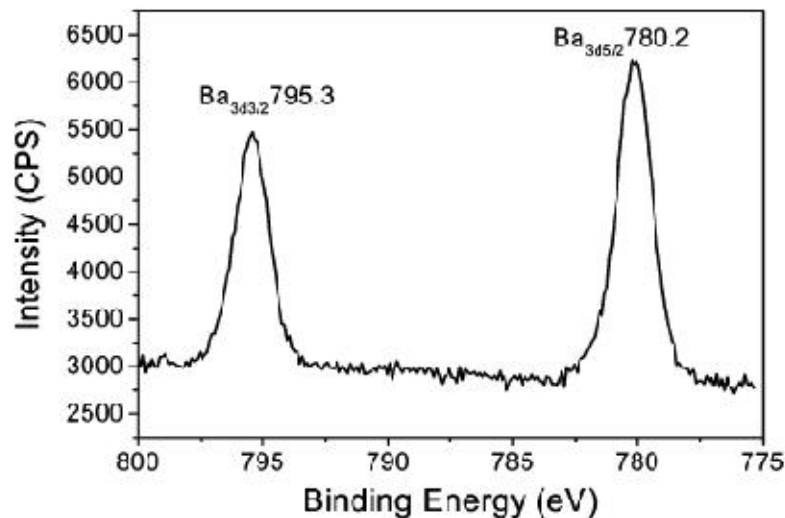


그림 1. BaCO_3 로 개질된 TiO_2 필름의 XPS 스펙트럼 (J. Phys. Chem. C 2007, 111, 8075).

XPS 측정 결과, 795.3과 780.2eV에서 BaCO_3 의 $\text{Ba}_{3d_{3/2}}$ 와 $\text{Ba}_{3d_{5/2}}$ 에 해당하는 결합 에너지가 나타났고, Ba^{2+} 의 존재를 확인 할 수 있었다. 또한, BaCO_3 로 개질된 TiO_2 필름의 IR 측정 결과 O-C-O의 비대칭 신축 진동에 의한 1473 cm^{-1} 의 피크와 대칭 신축

진동에 해당하는 1347 cm^{-1} 의 피크가 확인되었다.

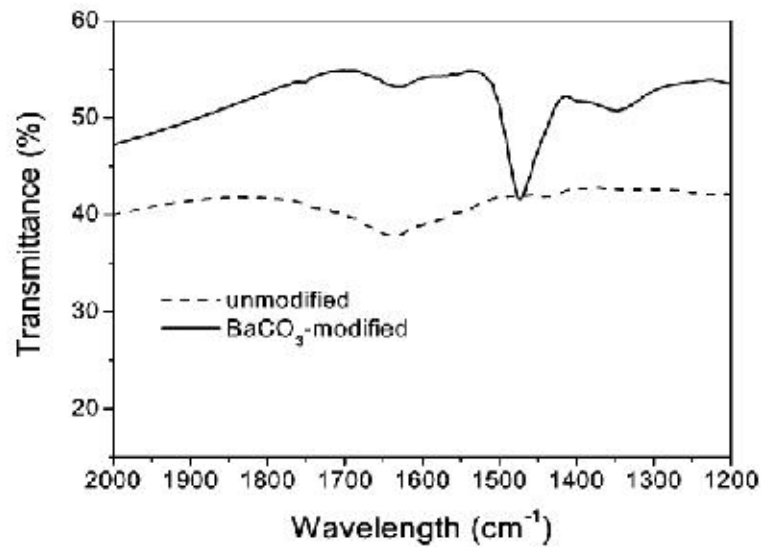


그림 2. BaCO₃로 개질된 TiO₂ 필름과 개질하지 않은 필름의 FT-IR 스펙트럼.

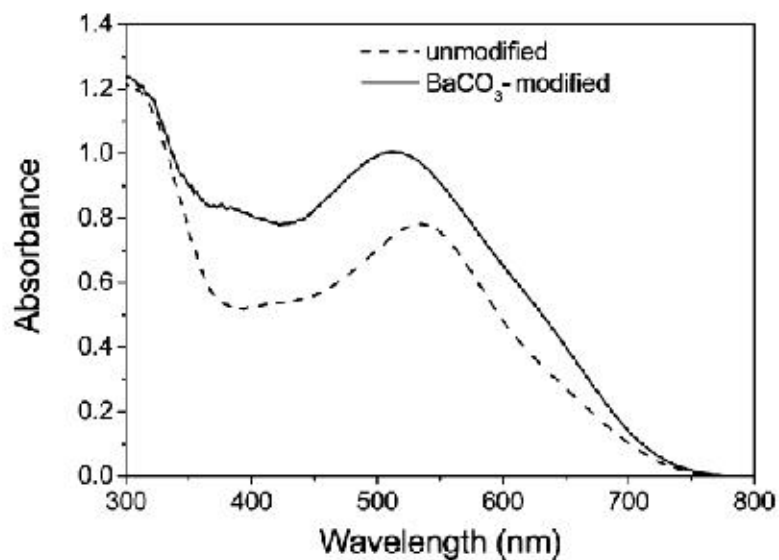


그림 3. BaCO₃로 개질 전과 후의 N3 흡착된 TiO₂ 필름의 UV-visible 흡수 스펙트럼.

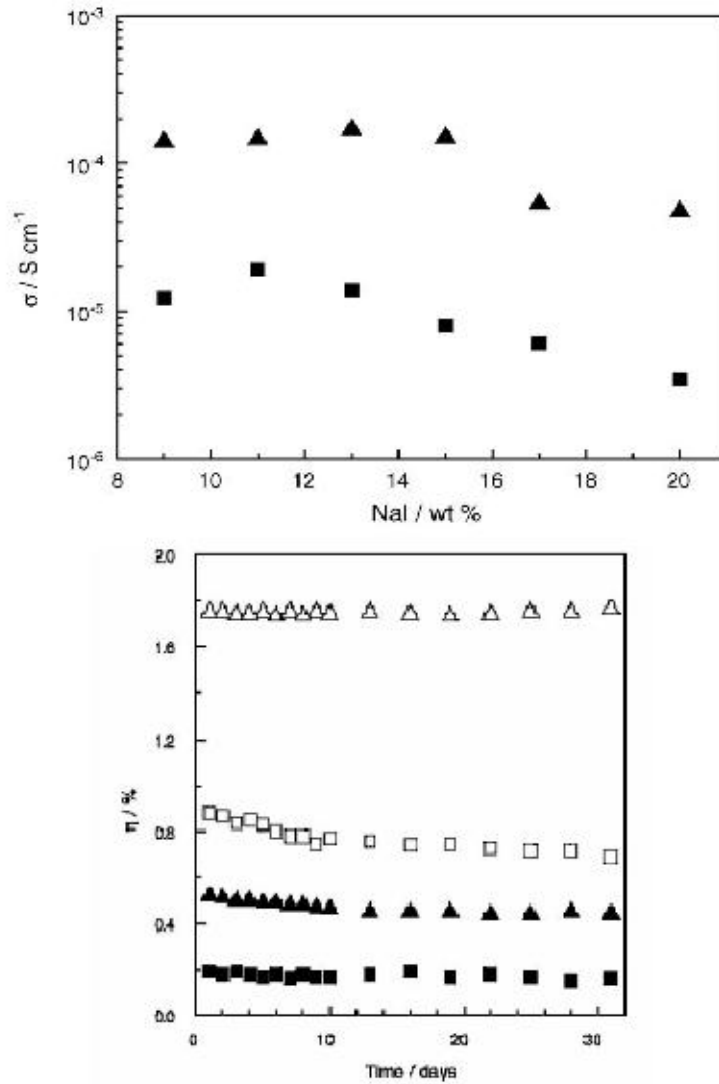
이들은 개질된 TiO₂ 필름을 고체형 염료감응 태양전지에 응용하였다. 카르보네이트는 TiO₂에 비해 더 염기성이기 때문에, 카르보네이트로 개질된 TiO₂는 보다 우수한 dye 흡착 성능과 light-harvesting 효율을 나타낸다. 또한 Dye 흡착후의 UV-VIS 결과를

보면, BaCO₃로 개질된 TiO₂의 경우 N3 dye의 카르복실레이트와 Ti(IV)간의 더 강화된 작용에 의해 더 많은 양의 dye 분자를 흡착되었음을 확인할 수 있다. BaCO₃로 개질된 TiO₂를 이용해 만든 DSSC의 경우, 개질되지 않은 것에 비해 더 높은 V_{oc} , FF 값을 나타냈다. 하지만 J_{sc} 값은 감소했는데, 전체적으로 V_{oc} 와 FF의 증가 폭이 더 커서 효율의 증가를 가져왔다. 개질된 BaCO₃는 TiO₂의 컨덕션 밴드를 음의 방향으로 이동시켜 V_{oc} 값의 증가를 가져왔다.

sample	light intensity (mW/cm ²)	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
TiO ₂	30	4.46	0.55	67.6	5.53
	70	8.36	0.56	56.2	3.76
	90	9.94	0.56	56.1	3.47
BaCO ₃ -modified TiO ₂	30	4.40	0.64	74.1	6.96
	70	8.12	0.64	68.3	5.07
	90	8.91	0.63	65.1	4.06

한편 V.C. Nogueira 등은 가소화된 고분자 전해질을 이용하여 고체 염료감응 태양전지를 개발하였으며, 성능 향상과 안정성 테스트를 보고하였다. (J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006, 181, 226). 특히 이들은 염 농도가 가소화된 전해질에 미치는 영향을 조사하였다. P(EPI-EO)/NaI/I₂로 구성된 고분자 전해질 시스템은 NaI의 농도가 11 wt.%일 때, $1.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 최대 이온전도도 값을 보였다. 하지만, 11 wt.% 이상의 농도에서는 이온들의 재결합과 고분자 사슬의 움직임을 방해하는 가교현상으로 인해 이온 이동이 제한되어 전도도가 감소하였다. 반면, 가소제인 Poly (ethylene glycol) methyl ether P(EGME)를 첨가한 전해질 시스템에서는, 가소제가 더 많은 양의 염을 녹여 NaI가 13wt.%일 때, 최고 이온 전도도 값인 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 를 나타냈다. 염의 농도가 증가할수록 고분자의 결정도가 감소하였고, 염의 Na⁺가 고분자의 결정 부분 (특히 ethylene oxide)에 작용하여 부분적으로 비결정인 amorphous의 형태로 바뀌었다. -DSC 측정 결과, 가소제를 넣은 경우 T_g가 더욱 감소하였는데 이는 가소제가 고분자 사

슬간의 결합력을 약화시켜 결과적으로 고분자 사슬이 유연해지게 했기 때문이다.



또한 가소제가 DSSC의 효율에 미치는 영향을 조사하였는데, 가소화된 고분자 전해질을 이용해 만든 고체형 DSSC는 가소제를 넣지 않은 DSSC에 비해 0.64V의 V_{oc} , 0.60 mA cm^{-2} 의 J_{sc} 그리고 1.75%의 높은 변환효율을 보여주었다. 또한 전해질 내에 잔류된 acetone 용매를 60°C 에서 사전 제거함으로써 용매가 날아가면서 생기는 빈 공간이 가소제에 의해 채워질 수 있었고, 결과적으로 고체형 DSSC의 변환효율이 30일 동안 유지되는 우수한 내구성을 보였다.