

염료감응형 태양전지를 위한 고분자 전해질막에서의 이온농도의 효과

권 소 영 · 윤 미 혜 · 조 두 현 · 정 유 영 · 구 자 경[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2010년 12월 1일 접수, 2011년 3월 24일 수정, 2011년 3월 24일 채택)

Effect of Salt Concentration on Electrolyte Membranes for Dye Sensitized Solar Cells

Soyoung Kwon, Mihye Yun, Doo-Hyun Cho, Yoo-Young Jung, and Ja-Kyung Koo[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 307 Gajeon-ri,
Byungchon-myon, Chonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received December 1, 2011, Revised March 24, 2011, Accepted March 24, 2011)

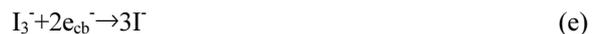
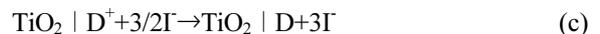
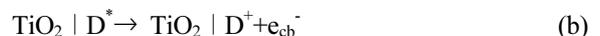
요 약: 염료감응형 태양전지를 위한 겔 고분자 전해질막을 제조하였다. 고분자물질로는 Poly(ethylene oxide) (PEO)를 사용하였으며, 가소제로서 poly(ethylene glycol) (PEG)을 첨가하였고, 전해질염 및 I/I_3^- 의 공급원으로서 KI 및 I_2 를 첨가하여 고분자 전해질막을 제조하였으며, 이와 같은 고분자 전해질막을 바탕으로 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 고분자 전해질 내의 가소제로서의 PEG는 95%의 함량으로 주입되었으며, 전해질 내의 EO 1 mole 당 KI mole 수([KI]/[EO] 비)가 0.022, 0.044, 0.066 및 0.088이 되도록 KI가 주입되었다. 이러한 방식으로 제조된 겔 전해질막은 상온에서 왁스(wax) 형태를 보였다. 낮은 KI 함량의 영역에서는 KI 함량이 증가하면서 전해질막을 통한 이온전도도가 증가하였으며, [KI]/[EO]비가 0.066인 때에 이온전도도는 최대값을 보인 후 0.088로 증가하면서 이온전도도는 감소하였다. 염료감응형 태양전지에 있어서는 고분자 전해질막 내의 KI 함량이 증가하면서 V_{oc} 는 지속적으로 감소하였다. 반면, J_{sc} 의 경우 낮은 KI 함량의 범위에서는 KI 함량이 증가하면서 J_{sc} 는 증가하였으며 [KI]/[EO]비가 0.044인 때에 J_{sc} 가 최대값을 보인 후 그 이상의 높은 범위에서는 KI함량의 증가에 따라 J_{sc} 는 감소하였다.

Abstract: Using poly(ethylene oxide) (PEO) as a polymer host, poly(ethylene glycol) (PEG) as a plasticizer, potassium iodide and iodine as sources of I/I_3^- , polymer electrolyte membranes were prepared. Based on the polymer electrolytes, solid-state dye-sensitized solar cell (DSSC)s were fabricated. The content of PEG in the electrolyte was controlled to be 95%. The mole number of KI per 1 mole of EO ([KI]/[EO] ratio) in the electrolyte was changed to be 0.022, 0.044, 0.066 and 0.088. The electrolyte membrane showed wax phase in ambient temperature. The ionic conductivity increased with increasing KI content to reach the maximum value at which [KI]/[EO] ratio is 0.066. After the maximum value, the ionic conductivity decreased with increasing KI content. In the case of DSSC, the V_{oc} decreased continuously with increasing KI content in the polymeric electrolyte membrane. The J_{sc} increased with increasing KI content to show maximum value at which [KI]/[EO] ratio is 0.044. In the higher KI content region, J_{sc} value decreased with increasing KI content.

Keywords: Polymer electrolyte membrane, ionic conductivity, diffusivity, open circuit voltage, short circuit current

1. 서 론

염료감응형 태양전지에서의 광전기 화학반응 및 에너지 준위에 대한 관계는 Fig. 1과 아래의 요약된 반응식을 통하여 나타낼 수 있다.



광 에너지를 흡수한 염료의 전자는 여기되며(a), 여기된 전자는 TiO_2 입자의 전도대(conduction band)로 주

[†]교신저자(e-mail: jay@kut.ac.kr)

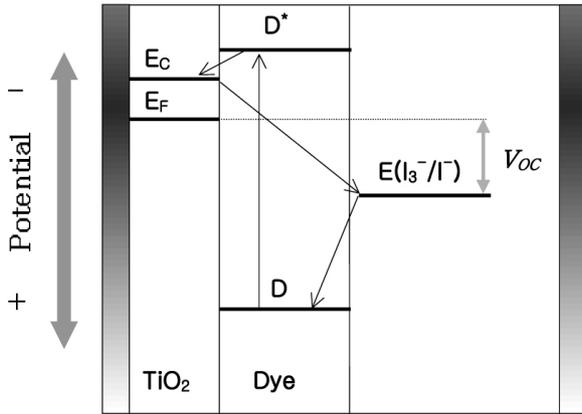


Fig. 1. Energy diagram displaying the major kinetic processes in the operation of DSSCs.

사(injection)된다(b). TiO_2 전도대로 전자를 주사하여 산화된 염료는 전해질 내 I^- 가 I_3^- 로 산화하는 반응(c)을 통하여 보충된다. 염료에 전자를 공급하면서 생성된 I_3^- 는 대전극으로부터 전자를 공급받아서 다시 I^- 로 환원된다(d). TiO_2 전극의 인접부위에서는 I_3^- 는 TiO_2 의 전도대로부터 공급받아서 I^- 로 환원되기도 하며(e)이 반응은 광에너지의 공급이 없이도 이루어지므로 암반응(dark reaction)이라고 한다.

염료감응형 태양전지 내 전해질의 역할은 전해질 내에 용존하는 I^- 의 산화반응을 통하여 염료에 전자를 공급하면서 I_3^- 를 생성하고, 생성한 I_3^- 는 대전극으로부터 전자를 공급받아서 다시 I^- 로 재생하는 일련의 산화/환원 과정을 통해 전자의 순환을 이루는 것이다. 대부분의 경우 전해질은 유기용매에 산화/환원 반응쌍의 공급원인 요오드염 및 요오드를 용해하여 제조하는 액체 전해질을 사용하고 있다. 이러한 액체전해질을 실외에서 장시간 사용할 때에는 전해질의 누출 및 증발의 가능성이 존재하며, 이로 인한 효율저하는 물론 환경오염과 화재의 우려까지 제기되고 있다. 이와 같은 이유로 액체전해질은 염료감응형 태양전지의 실용화 측면에서의 큰 제약으로 작용한다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 고분자 전해질을 개발 사용하려는 노력이 진행되고 있으며, 고분자 재료로는 PEO에 대하여 가장 많은 연구가 이루어지고 있다. PEO를 유기/무기 복합소재로 제조하여 PEO의 결정화도를 낮추거나[21,23], 가소제를 혼입한 겔 상태의 제조한 겔 고분자 전해질로 제조하는 연구[22]가 이루어지고 있으며 이러한 고분자 재료의 전해질에 대한 연구에 있어서 그 최적화에 대한

연구가 요구되고 있기도 하다. 본 연구에서는 PEO 고분자 재료에 분자량 200의 PEG를 가소제로 첨가한 후 KI와 I_2 를 용해하여 겔 고분자 전해질막을 제조하였다. 전해질막 내의 KI의 함량은 PEO 및 PEG 내의 반복단위인 EO 1 mole당 포함되는 KI mole 수(이하 $[\text{KI}]/[\text{EO}]$ 비)가 각각 0.022, 0.044, 0.066 및 0.088이 되도록 변화하면서 이에 대한 DSC 실험을 통하여 결정화도를 측정하였고, 이온전도도 및 I_3^- 의 확산도계수의 측정을 수행하였으며, 겔 고분자 전해질막을 사용한 염료감응형 태양전지를 제조하여 그 J_{sc} 및 V_{oc} 를 측정하였다. 이와 같은 실험을 통하여 겔 고분자 전해질막을 이용한 염료감응형 태양전지의 작동 원리를 규명하고 최적화 방안을 모색하였다.

2. 실험

2.1. 고분자 전해질막 제조

고분자 물질은 PEO (Polyethylene oxide, Mw = 400,000, Aldrich)를 사용하였고 가소제로는 PEG (Polyethylene glycol, Mw = 200, Aldrich)를 사용하였으며, 산화-환원 쌍으로 KI (Potassium iodide, 99.999%, DUKSAN), I_2 (Iodine, I_2 99.999%, DUKSAN)를 사용하였다. PEO에 대하여 PEG의 양을 95 wt%로 조절하였다. KI의 함량은 각각 전해질에서의 $[\text{KI}]/[\text{EO}]$ 비가 각각 0.022, 0.044, 0.066 및 0.088이 되도록 변화시켰으며 I_2 는 각각의 KI mole 함량의 10%로 조절하였다. 전해질은 상온의 질소 분위기 하에 48시간 교반하여 제조하였다.

2.2. DSC (Digital Scanning Calorimetry) 분석

제조된 전해질막의 결정화도 및 T_m 을 측정하기 위하여 시차주사열량계(Digital Scanning Calorimeter, DSC, TA Instrument DSC 2010)를 사용하였다. 시료를 알루미늄 팬에 넣고 $-100\sim 100^\circ\text{C}$ 온도범위의 질소분위기 하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키면서 측정하였다.

2.3. 이온전도도 측정

이온전도도 측정을 위한 시료는 스테인레스 극판 사이에 두께 $1\ \mu\text{m}$, 면적 $1\ \text{cm}^2$ 의 전해질막을 끼운 채로 압착하여 제조하였다. 제조된 시료는 수분 등의 이물질에 의한 오염을 방지하기 위하여 알루미늄 플라스틱 파우치 안에 밀봉하여 실험에 임하였으며, 이온전도도는 20°C 상온용기 내에서 임피던스 실험(WEIS510, Wona-

Table 1. Crystal Densities and T_m s of the Electrolyte Membranes with Various KI Concentrations

KI content [KI]/[EO] ratio	Crystal density (%)	T_m (°C)
0.000	9.81	52
0.022	2.91	46
0.044	0.42	43
0.066	-	-
0.088	-	-

tech)을 통하여 측정하였다.

2. 4. I_3^- 확산도계수 측정

I_3^- 의 확산도계수를 측정하기 위한 시료는 극판으로서 백금 코팅된 FTO Glass를 사용하였다. 극판 사이에 두께 50 μm , 면적 1 cm^2 의 전해질막을 끼운 채 압착하여 제조하였다. 극판은 FTO Glass (8 Ω , Tera Korea)의 표면에 H_2PtCl_6 solution (0.05 mol/dm^3 in isopropanol, Aldrich)을 도포한 후 400°C로 30분 동안 가열하여 제조하였다. 제조된 시료는 알루미늄 파우치 내에 밀봉하여 실험에 임하였으며 I_3^- 확산도계수는 온도가 20°C로 조절된 항온 용기에 시료를 주입한 후 전기화학 측정장치(WEIS510, Wonatech.)에 연결하여 측정하였다.

2.5. 염료감응형 태양전지의 제작

염료감응형 태양전지의 양쪽 전극으로는 모두 백금 코팅된 FTO Glass를 사용하였다. 광측 전극으로는 FTO Glass 표면에 Ti(IV)bis(ethyl acetoacetato)-diisopropoxide solution (2 wt% in butanol, Aldrich) 용액을 도포한 후 450°C 온도하에 30분 동안 가열하여 전처리하였다. 전처리한 광측 전극 표면에는 doctor-blade법에 의하여 TiO_2 paste (Ti-Nanoxide D, Solaronix, Switzerland)를 도포한 후 450°C로 30분 동안 가열하여 8 μm 두께의 TiO_2 나노결정입자층을 형성하였으며, 형성된 TiO_2 나노결정입자층은 염료 용액에 12시간 이상 침지시킨 후 건조하는 방법으로 염료감응을 하였다. 염료 용액은 $\text{Ru}(\text{dcdpy})_2(\text{NCS})_2$, Solaronix, Switzerland) 염료를 초순수 에탄올에 0.026% 용해하여 제조하였다. 반대쪽 전극은 FTO Glass 표면에 H_2PtCl_6 용액(0.05 mol/dm^3 in isopropanol, Aldrich)을 도포한 후 400°C로 30분 동안 가열하여 백금 코팅하여 제조하였다.

양 전극 사이에 고분자 전해질막을 끼워 넣기 위한 방법으로는 우선 염료감응이 이루어진 나노결정 TiO_2

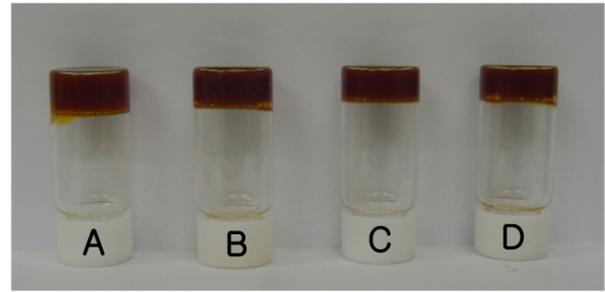


Fig. 2. Photograph of electrolytes with various KI contents [KI]/[EO] ratio of A : 0.022, B : 0.044, C : 0.066, D : 0.088.

층 표면 위에 고분자 전해질막을 올린 후 이를 80°C의 진공상태로 수시간 방치한 후 상압상태를 회복하여 겔 고분자 전해질이 액화하한 후 다공성 TiO_2 나노결정입자층에 침투하도록 하였다. 이러한 과정 이후 두께 50 μm 의 폴리이미드 양면테이프를 이용하여 겔 고분자 전해질막의 두께를 유지하면서 반대전극을 접착하여 염료감응형 태양전지를 완성하였다.

제작된 염료감응형 태양전지는 solar simulator (Photovoltaic Measurement System Model 94023, New Port)를 사용하여 100 mW/cm^2 (1 sun) 세기의 빛이 조사되는 조건에서 J-V curve 및 광효율을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 전해질막의 형태

Fig. 2는 본 연구를 통하여 제조된 전해질의 사진이다. 요오드의 첨가로 갈색의 투명한 색상을 띠는 것을 볼 수 있으며, 제조된 전해질은 상온에서 KI함량의 구간간에 걸쳐 유동성이 없는 왁스상(wax phase)의 형태를 보였다. 이는 propylene carbonate 혹은 ethylene carbonate 등 여타의 가소제를 사용하였던 경우와는 다른 결과로서 propylene carbonate 혹은 ethylene carbonate 등의 가소제를 첨가한 경우 함량 50% 부근을 넘어서면 유동성을 지닌 액체의 형태를 띠게 되며 매우 큰 점착성을 보이게 되므로 다루기가 매우 불편한 특성을 보였다. 이에 비해 PEG를 첨가한 경우에는 바탕 고분자인 PEO와 가소제로서의 PEG는 서로 매우 유사한 구조 및 물리학적, 화학적 특성을 지니므로 상호간의 응집력이 크게 작용하여 점착성이 없이 왁스상의 형태를 유지하는 것으로 판단된다. 이와 같이 제조된 겔 고분자 전해질은 유동성이 없는 완전한 왁스상의 형태를 지녔으

Table 2. Ionic Conductivities (σ) of Electrolyte Membranes with Various KI Concentrations at 20°C

KI Content [KI]/[EO] ratio	$\sigma \times 10^5$ (S/cm)
0.022	2.9
0.044	7.1
0.066	9.3
0.088	5.1

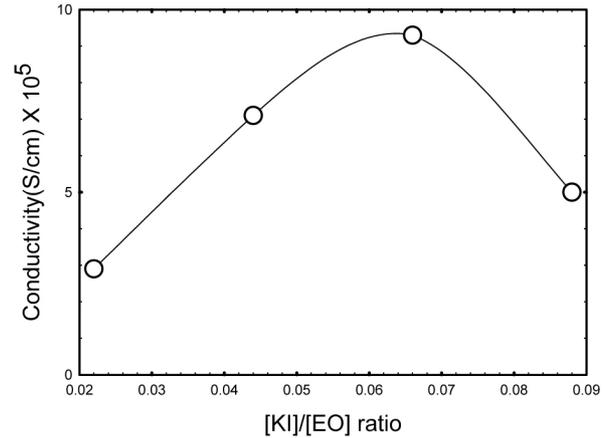
므로 용도에 따라 그 형태를 조절하기가 매우 쉽다는 이점을 볼 수 있었다.

3.2. 전해질막의 결정화도

본 연구에서 제조된 전해질막의 결정화 특성을 측정하기 위하여 DSC 열분석법을 사용하였으며, 전해질막 내의 PEG 함량의 결정화도에 미치는 영향을 조사하였다. Table 1은 [KI]/[EO]비가 수가 0.022, 0.044, 0.066 및 0.088인 겔 고분자 전해질막의 T_m 및 결정화도를 나타낸다. Table 1에서 보듯이 고분자 전해질의 KI 함량이 증가하면서 그 결정화도가 저하되는 것을 볼 수 있었으며 [KI]/[EO]비가 0.066 이상으로 증가하면서 겔 고분자 전해질막 내에서는 결정이 거의 형성되지 않는 것으로 판단할 수 있었다. 이는 전해질 내에 첨가된 KI가 용해, 해리되면서 생성되는 K^+ 와 PEO 및 PEG 분자 구조 내 -O-기의 비공유 전자쌍과의 상호작용으로 인한 것임이 이미 알려져 있다[10]. 전해질 내의 양전하를 띠는 K^+ 이온은 비공유 전자쌍으로 인하여 음전하를 띠는 -O-를 정전기적으로 끌어당기며, 이러한 K^+ 이온과 -O- 간의 정전기적 인력은 일종의 물리적인 가교결합의 역할을 하게 된다. 이러한 물리적인 가교결합 현상은 전해질막 내의 KI 함량이 증가하면서 더욱 심화되며 이러한 물리적인 가교결합의 증가는 전해질막 내의 결정 형성을 방해하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 상호작용은 전해질 내의 KI 함량이 증가하면서 더욱 심화되며 이로 인해 전해질 내의 [KI]/[EO]비가 0.066 및 0.088로 증가한 경우 결정이 형성되지 않는 것으로 판단된다.

3.3. 이온전도도

이온 전도도는 임피던스 실험에서 얻어진 Nyquist plot으로부터 계산하여 구하였다. 실험실에서 제작한 시료를 전기화학 측정장치에 연결하고 FRA (Frequency

**Fig. 3.** Ionic Conductivity for electrolyte membranes with different KI contents at 20°C.

Response Analyser)를 이용하여 측정하였다. 전도도는 1 Hz -1 MHz의 주파수 범위 내에서 임피던스 변화를 측정하였고 전해질막의 저항 R은 impedance 측정결과로 얻어진 반원과 실수축과의 고주파 측 교차점을 통하여 얻어 내었다. 이를 통하여 구한 R값을 이용하고 식 (1)을 통하여 전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{t}{R \times A} \quad (1)$$

위의 식에서 σ 는 고분자 전해질막의 이온전도도 (S/cm), t 는 전해질막의 두께(cm), R은 impedance 실험을 통하여 얻은 저항(Ohm), 그리고 A는 고분자 전해질막의 면적(cm^2)을 각각 의미한다.

Table 2는 고분자 전해질 내의 KI 함량별 이온전도도를 나타낸다. Fig. 3은 고분자 전해질막에서의 KI 함량 변화에 따른 이온전도도의 변화 추세를 보인다. Table 2와 Fig 3을 통하여 [KI]/[EO]비가 0.022에서 0.066 사이의 낮은 함량 구간에서는 KI 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 전해질 막 내의 하전입자인 이온의 농도의 증가와 함께 결정형성의 저하를 그 이유로 들 수 있다. 전해질막 내에 KI 함량이 증가하면서 KI의 해리를 통하여 생성하는 K^+ 및 I^- 이온의 농도가 증가하는 것이 그 첫 번째 이유이며, DSC 실험의 결과에서 볼 수 있듯이 KI 함량이 증가함에 따라 전해질막 구조 내의 결정 형성이 감소하여 이온의 움직임이 더욱 원활해지는 것도 이온전도도 상승의 이유로 들 수 있다. 반면, 전해질막 내의

Table 3. Diffusion Limited Current Densities (I_{lim}) and I_3^- Diffusivity Coefficients (D) of the Electrolyte Membranes with Various KI Concentrations at 20°C

KI Content [KI]/[EO] ratio	$I_{lim} \times 10^5$ (A/cm ²)	$D \times 10^{10}$ (cm ² /s)
0.022	6.3	16.3
0.044	8.0	10.4
0.066	7.5	6.47
0.088	7.0	4.53

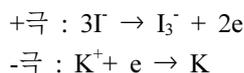
[KI]/[EO]비가 0.066에서 0.088 사이의 구간에서는 KI 함량의 증가에 따라 이온전도도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전해질 막 내의 K^+ 이온과 PEO 및 PEG 분자구조 내 -O-에 존재하는 비공유 전자쌍과의 상호작용에 의한 것으로 볼 수 있다. K^+ 이온과 -O- 사이의 물리적인 가교결합 현상은 전해질막 내의 KI 함량이 증가하면서 더욱 심화되며 이러한 물리적인 가교결합의 증가는 전해질막 내의 이온의 움직임을 제약하기 때문에 이온전도도가 감소하는 것으로 볼 수 있다.

3.4. I_3^- 이온 확산도계수

전해질막 시료의 I_3^- 에 대한 확산계수를 측정하기 위한 LSV 실험과정에서는 아래와 같은 3단계 과정의 현상이 이루어진다.

3.4.1. 초기, 이온이동과정

전해질막 시료의 양 전극에 각각 전위차가 주어지기 시작한 후 K^+ 이온과 I^- 이온은 각각 -전극과 +전극을 향하여 이동한다. 이때에 각 전극의 표면으로 이동한 이온은 각각 아래와 같은 반응이 일어나면서 전자의 이동이 이루어진다.



시간의 경과에 따라 전극 간의 전위차가 증가하면서 실험 초기에는 위의 반응은 가속되며 전해질막을 통한 전류밀도는 전위차의 증가에 따라 함께 증가한다.

3.4.2. 중기, 이온축적 및 농도분극과정

전위차가 계속 증가하고 각각의 전극을 향한 이온의 이동이 지속되면서 전해질막의 +극 및 -극 인접부위에는 각각 I_3^- 와 K 이 축적되는 이른바 농도분극이 이루어

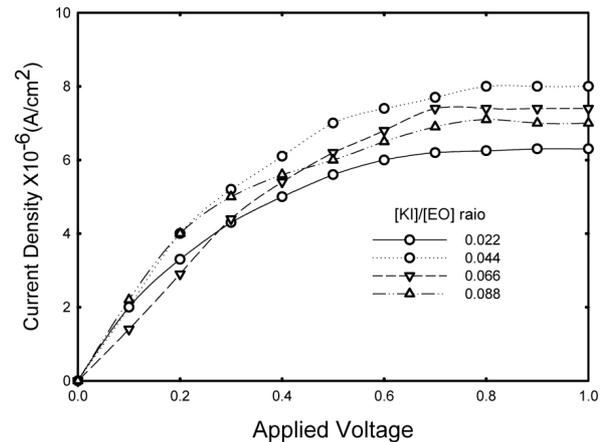
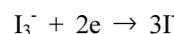


Fig. 4. Linear sweep voltagrams for the symmetrical electrochemical cells sandwiching electrolyte membranes at 20°C.

진다. 이러한 과정에서 전해질막 내에는 이동 가능한 하전입자가 소진하며, 전극간의 전위차 증가에 따른 전류밀도 증가추세는 점차 둔화된다.

3.4.3. 말기, 확산과정

+극 표면 부근에는 I_3^- 의 축적이 완료되고, +극 주변으로 농도구배가 형성되며, 이 농도구배를 따라 I_3^- 이온은 -전극 방향으로 확산한다. 확산과정을 통하여 -극 표면까지 이동한 I_3^- 는 -극으로부터 전자를 공급받아 아래의 환원반응을 이룬다.



위의 반응을 통하여 -극 표면에서 생성된 I^- 는 정전기력에 의하여 다시 +극으로 이동하면서 전류를 형성한다. 전해질막에서 분극과정이 완료된 이후의 전류 흐름은 확산과정을 통한 I_3^- 의 이동에 전적으로 의존하게 된다. 이 시점 이후에는 전위차의 증가에 관계없이 전해질막을 통한 전류밀도는 일정한 값을 보이게 되며 이때의 전류밀도를 한계전류밀도(limiting current density, I_{lim})라 하고, 이때의 전류와 전류밀도는 전적으로 I_3^- 의 확산에 의존하므로 각각 한계확산전류(diffusion limited current)와 한계확산전류밀도(diffusion limited current density)라 한다.

측정된 한계전류밀도로부터 식(2)를 통하여 전해질막을 통한 I_3^- 의 확산도계수를 산출할 수 있다.

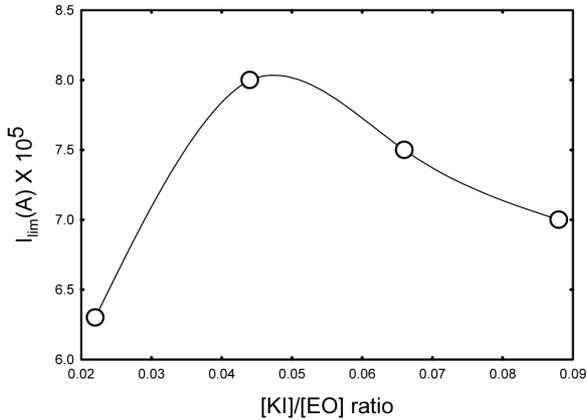


Fig. 5. I_3^- diffusion limited current densities in electrolyte membranes with different KI contents at 20°C.

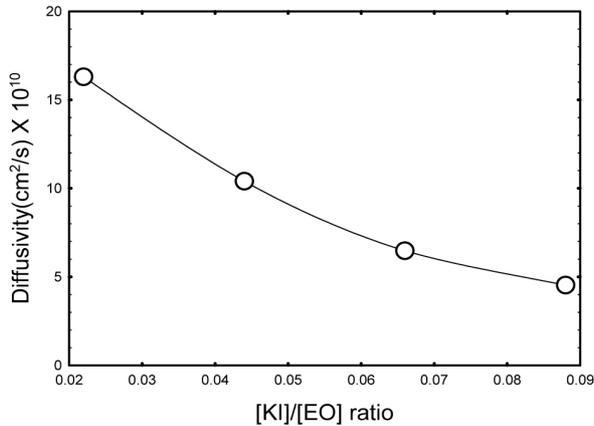


Fig. 6. I_3^- diffusivities in electrolyte membranes with different KI contents at 20°C.

$$D = \frac{I_{lim}d}{2nFC} \quad (2)$$

위의 식에서 D 는 이온의 확산도계수(cm^2/s), I_{lim} 은 한계 확산전류밀도(A/cm^2), d 는 시료 내 고분자 전해질막의 두께(cm), n 은 반응에 참여하는 전자의 개수(본 연구에서는 2), F 는 Faraday 계수 그리고 C 는 샘플 내의 I_3^- 이온의 농도(mol/cm^3)를 각각 의미한다.

본 연구에서 I_3^- 이온의 확산도계수 측정은 0 V-1 V 구간에서 LSV기법을 이용하여 측정하였다. Table 3은 KI 함량별 전해질막의 한계전류밀도와 이온 확산도계수를 나타낸다. Fig. 4는 전해질막의 KI 함량별 전해질막의 linear sweep voltametry 실험을 통하여 얻은 곡선을 나타내며, Fig. 5 및 Fig. 6은 각각 전해질막 내의

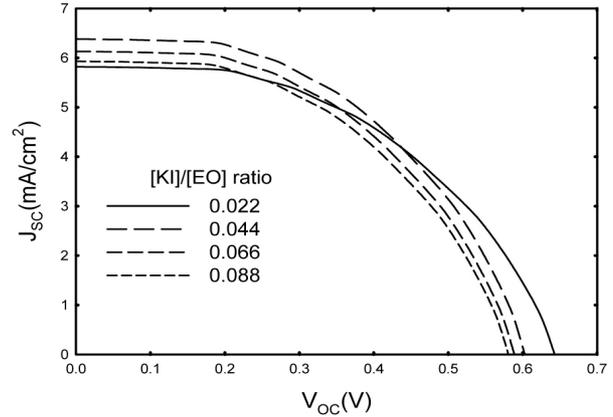


Fig. 7. Photocurrent-voltage curves for dye-sensitized cells based on the electrolyte membranes with different KI contents.

KI함량 변화에 따른 한계전류밀도와 I_3^- 확산도계수의 변화추세를 나타낸다. Table 3과 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조된 전해질막에서의 I_3^- 이온의 확산도 계수는 그 절대값에 있어서 다른 저자의 연구결과에 비해 1/10 이하의 낮은 확산도계수 값을 보였다 [19,20]. 이는 본 연구에서 제조한 고분자 전해질막은 왁스상의 형태를 띠기 때문인 것으로 보인다. 다른 저자의 연구결과에서 확산도계수를 측정된 경우에는 주로 액체전해질[20] 혹은 겔 전해질[19]에서의 이온 확산도계수를 측정된 결과로서 이들의 경우 전해질막 내의 물질 확산이 비교적 자유로웠던 반면, 본 연구결과와 달리 확산도 계수를 측정하였던 모든 전해질막은 유동성이 없는 왁스상의 전해질막의 성격을 띠므로 그 구조 내의 물질 확산에 대한 저항이 매우 커지는 것이 그 이유로 판단된다. Fig. 5를 통하여서는 또한 전해질막 내의 KI 함량에 있어서 [KI]/[EO]비가 0.022에서 0.044 사이의 낮은 함량의 구간에서 농도의 증가에 따라 한계전류밀도가 증가하며, 전해질 내의 0.044일 때 최대값을 보인 이후 0.066 및 0.088로 증가하면서 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한, Fig. 6을 통하여 전 구간에서 KI 함량이 증가함에 따라 I_3^- 의 확산도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전해질 내의 KI 함량이 증가하면서 전해질 막 내의 K^+ 이온과 PEO 및 PEG 분자구조 내 -O-에 존재하는 비공유 전자쌍과의 상호작용이 심화되어 전해질막을 통한 I_3^- 의 이동이 저하되기 때문인 것으로 보인다.

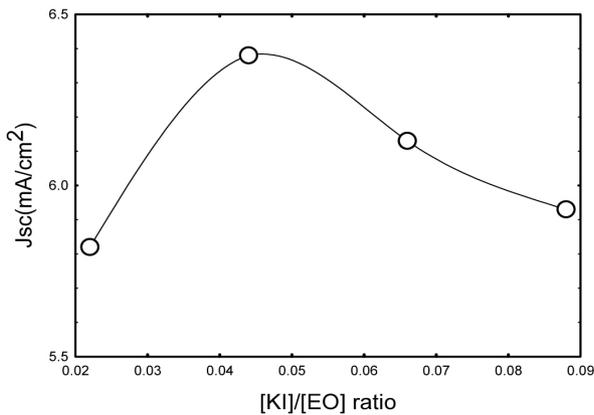


Fig. 8. Effect of KI content on open circuit voltage for dye sensitized solar cell based on the electrolyte membrane.

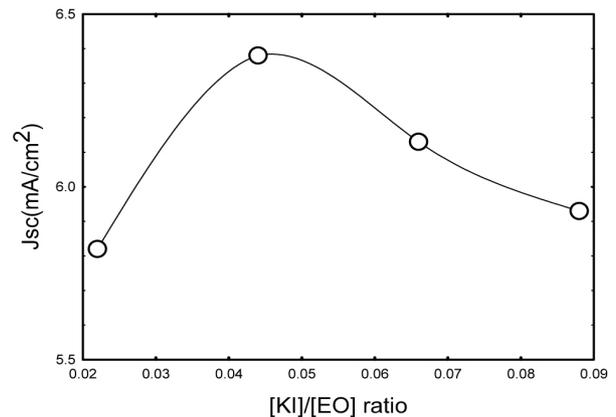


Fig. 9. Effect of KI content on short circuit current density for dye sensitized solar cell based on the electrolyte membrane.

3.5. 염료감응형 태양전지의 성능특성

Fig. 7을 통해 본 연구에서 제작한 염료감응형 태양전지에 대하여 1 sun 강도의 입사광 하에서 측정된 성능곡선(J-V curve)을 정리하였다. Fig. 8을 통하여 전해질막 별로 V_{oc} 를 정리하였다. Fig. 8을 통하여 사용한 전해질막 내의 KI 함량이 증가하면서 염료감응형 태양전지의 V_{oc} 는 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상의 원인은 양이온의 영향과 음이온의 영향으로 나누어서 설명할 수 있으며 아래에 설명하였다.

3.5.1. 양이온의 영향

전해질 내의 양이온은 TiO_2 입자의 표면에 흡착하며, 흡착한 양이온은 TiO_2 입자의 전도대 및 Fermi 준위에 위치한 전자의 전위를 상승시킨다. 이러한 이유로 TiO_2 입자 표면에 양이온이 흡착하면 TiO_2 입자의 Fermi 준위의 전위와 전해질의 산화/환원 전위의 차이로 나타나는 V_{oc} 는 감소한다. 전해질 내의 KI 함량이 증가하면서 양이온의 농도는 증가하며 이로 인하여 TiO_2 입자 표면에 대한 양이온의 흡착이 더 많이 이루어지고 결과적으로 V_{oc} 는 감소하게 된다[26,27].

3.5.2. 음이온의 영향

TiO_2 전극의 인접부위에서는 암반응을 통하여 TiO_2 입자 전도대의 전자의 일부가 I_3^- 에 공급되며, 이는 TiO_2 의 전도대 전자의 수명을 단축시키고 결과적으로 TiO_2 입자의 전도대 및 Fermi 준위의 전위를 상승시킨다. 이러한 이유로 태양전지의 V_{oc} 는 감소하게 된다. 태양전지 내의 TiO_2 전극 부위의 암반응은 전해질에

I_3^- 의 농도가 증가할수록 더욱 심화되어 V_{oc} 는 감소한다. 이러한 경향은 여러 연구진에 의하여 예측 발표되어 왔으며 아래의 식 (3)을 통하여 설명되었다[24,25].

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e}\right) \ln\left(\frac{I_{inj}}{n_{cb}k_{dr}[I_3^-]}\right) \quad (3)$$

식 (3)에서 k 는 Boltzman 상수, T 는 절대온도, e 는 전자에너지, I_{inj} 는 염료층으로부터 TiO_2 입자 전도대로의 전자주사에 의한 전하 플럭스, n_{cb} 는 TiO_2 입자표면에서의 전자농도, k_{dr} 은 암반응의 반응속도상수 그리고 $[I_3^-]$ 는 전해질 내의 I_3^- 농도를 각각 나타낸다. 본 연구에서는 전해질 내 I_2 (I_3^-) 농도를 KI 농도의 10%가 되도록 조절 하였으므로 전해질 내의 KI 농도가 증가하면서 I_3^- 농도는 함께 증가하며 결과적으로 V_{oc} 가 감소한다고 예측할 수 있었다.

Fig. 9는 태양전지에 사용한 전해질 막 내의 KI 함량과 J_{sc} 간의 상관관계를 나타낸다. Fig. 9에서 보듯이 전해질 내의 $[KI]/[EO]$ 비가 0.022 에서 0.044로 증가하면서 J_{sc} 는 함께 증가하여 최대값을 보인 후 0.066, 0.088로 증가하면서 J_{sc} 는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 $[KI]/[EO]$ 비가 0.044일 때에 최대값을 보이는 결과는 전해질막을 통한 이온전도도 보다는 I_3^- 이온에 대한 한계확산전류의 경향에 더욱 유사하다고 볼 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 염료감응형 태양전지에서의 전류 흐름은 주로 Γ 및 I_3^- 의 확산거동에 의하여 이루어진다는 결론을 내릴 수 있었다.

4. 결 론

PEO에 가소제로서의 PEG를 혼합한 후 KI 및 I₂를 혼입하여 염료감응형 태양전지를 위한 전해질막을 제조하였으며 제조된 전해질막을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 전해질막 내의 PEG 함량은 95%로 조절하였으며, 이때의 전해질막은 자체적인 형태를 일부 유지하는 왁스상의 형태를 보였다. 전해질막 내의 이온전도도는 [KI]/[EO]비가 0.066인 경우에서 최대값을 보였으며, 한계확산전류는 [KI]/[EO]비가 0.044인 경우에서 전류밀도가 최대값을 보였고 I₃⁻ 확산도계수는 전해질 내의 KI함량 증가에 따라 감소하였다. 본 연구에서 제작한 태양전지의 V_{oc}는 전해질 내의 KI 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 반면, J_{sc}는 [KI]/[EO] 비가 0.044일 때에 최대값을 보였으며 이는 전해질 내의 한계확산전류밀도의 경향과 유사하였다. 이상의 결과를 통하여 염료감응형 태양전지를 위한 고분자 전해질막은 전해질염의 농도 등 그 조성을 조절함으로써, 그 성능의 최적화를 이룰 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2010 학년도 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 연구지원 사업의 연구비지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Nishimoto, K. Agehara, and N. Furuya, "High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains", *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999).
2. D. J. Harris, T. H. Bonagamba, K. Schumidt-Rohr, P. P. Soo, D. R. Sadoway, and A. M. Mayers, "Solid-State NMR Investigation of Block Copolymer Electrolyte Dynamics", *Macromolecules*, **35**, 3772 (2002).
3. T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Wubbenhorst, and J. van Turnhout, "Comb. Branched Polymer Electrolytes Based on Poly & Isqb (4,7,10,13-tetraoxatetradecyl) methylsilane & rsqb; and Lithitum Per-cholrate", *Macromolecules*, **32**, 8663 (1999).
4. X. Hou and K. S. Siow, "Ionic conductivity and electrochemical characterization of novel interpenetrating polymer network electrolytes", *Solid State Ionics*, **147**, 391 (2002).
5. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries", *Nature*, **394**, 456 (1998).
6. S. Chintapalli and R. Frech, "of plasticizers on ionic association and conductivity in the (PEO)_nLiCF₃SO₃ electrolyte", *Macromolecules*, **29**, 3499 (1996).
7. M-S Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N. K. Park and Y. S. Kang, "Dye-sensitized solar cells based on composite solid polymer electrolytes", *Chem. Comm.*, 2005 No. 7. 889 (2005) .
8. J. H. Kim, B. R. Min, C. K. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Role of Transient Cross-Links for Transport Properties in Silver-Polymer Electrolytes", *Macromolecules*, **34**, 6052 (2001).
9. S. M. Zahurak, K. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, and R. J. Cava, *Macromolecules*, **21**, 654 (1988).
10. G. P. Kalaigam, M. S. Kang, and Y. S. Kang, "Effects of compositions on properties of PEO-KI-I₂ salts polymer electrolytes for DSSC", *Solid State Ionics*, **177**, 1091 (2006).
11. G. Kastros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatiz, G. K. Papadokostaki, and P. Falaras, "A solvent-free Polymler/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol.*, **149**, 191 (2002).
12. S. A. Ilperuma, M. A. K. L. Dissanyake, S. Somasunderam, and L. R. A. K. Bandara, "Photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile-based and polyethylene oxide-based polymer electrolytes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **84**, 117 (2004).
13. J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Xiao, and S. Fang, "Polymer electrolytes from PEO and novel quaternary ammonium iodides for dye-sensitized solar cells", *Electrochim. Acta*, **48**, 2487 (2003).
14. J.-J. Jeong, K.-S. Yoon, J.-K. Choi, and Y.-J. Kim,

- Y.-T. Hong, "Preparation and characterization of the H₃PO₄-doped sulfonated poly(acryl ether benzimidazole)membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **16**, 276 (2006).
15. J.-J. Woo, R.-Q. Fu, S.-J. Seo, S.-H. Yum, and S.-H. Moon, "Improvement of oxidative stability for non-fluorinated membranes prepared by substituted styrene monomers", *Membrane Journal*, **17**, 294 (2007).
 16. G. Tongzhai and S.-J. Oh, "PVA/SSA/HPA Composite membranes on the application to polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **16**, 9 (2006).
 17. S. W. Cheon, J. H. Jun, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Studies on the preparation of the poly(vinyl alcohol)ion exchange membranes for direct methanol fuel cell", *Membrane Journal*, **13**, 191 (2003).
 18. J. H. Kim, M. S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, "Poly(butyl acrylate)/ NaI/I₂ electrolyte for dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ Solar cells", *Solid State Ionics*, **147**, 579 (2005).
 19. X. Shen, W. Xu, J. Xu, G. Liang, H. Yang, and M. Yao, "Quasi-solid-state dye sensitized solar cells based on gel electrolytes containing different alkali metal iodide salts", *Solid State Ionics*, **179**, 2027 (2008).
 20. J. H. Park, J. H. Yum, S.-Y. Kim, M.-S. Kang, Y.-G. Lee, S.-S. Lee, and Y. S. Kang, "Influence of salts on ionic diffusion in oligomer electrolytes and its implication in dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol.*, **194**, 148 (2008).
 21. M. J. Choi, C. H. Shin, T. Kang, J. K. Koo, and N. Cho, "A study on the organic/inorganic composite electrolyte membranes for dye sensitized solar cell", *Membrane Journal*, **18**, 4, 345 (2008).
 22. D.-H. Cho, Y.-Y. Chung, M. H. Yun, S.-Y. Kwon, and J.-K. Koo, "Effect of plasticizer on electrolyte membranes for dye sensitized solar cells", *Membrane Journal*, **20**, 1, 13 (2010).
 23. T. Kang, C.-H. Shin, M.-J. Choi, J.-K. Koo, and N. Cho, "A Study on the Ionic Conducting Characteristics of Electrolyte Membranes Containing KI and I₂ for Dye Sensitized Solar Cell", *Membrane Journal*, **20**, 1, 21 (2010).
 24. N. Papageorgiou, W. Maier, and M. Grätzel, "An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media", *J. Electrochem. Soc.* **144**, 876 (1997)
 25. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Muller, and M. Gratzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂ bis(2, 20-bipyridyl-4, 40-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X=Cl, Br, I, CNandSCN) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
 26. Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, and X.-E. Lindquist, "Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **55**, 267 (1998).
 27. A. Kelly, F. Farzad, and W. Thompson, J. M. Stipkala, and G. J. Meyer, "Cation-Controlled Interfacial Charge Injection in Sensitized Nanocrystalline TiO₂", *Langmuir*, **15**, 7047 (1999).