

염료감응 태양전지용 고분자 전해질막의 총설

이 재 훈 · 박 철 훈 · 이 창 수 · 김 중 학[†]

연세대학교 화공생명공학과

(2019년 4월 8일 접수, 2019년 4월 29일 수정, 2019년 4월 29일 채택)

Review on Polymer Electrolyte Membranes for Dye-sensitized Solar Cells

Jae Hun Lee, Cheol Hun Park, Chang Soo Lee, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received April 8, 2019, Revised April 29, 2019, Accepted April 29, 2019)

요 약: 염료감응형 태양전지는 지속 가능한 에너지원으로서 많은 관심을 받고 있다. 염료감응형 태양전지의 효율과 장기 안정성은 전극 물질과 전해질에 의해 크게 영향을 받는데 본 총설에서는 전해질에 초점을 두어 서술하고자 한다. 고분자 전해질막은 염료감응형 태양전지에서 기존의 액체 전해질을 대체하기 위한 대안으로 제시되어 왔다. 기존의 액체 전해질은 높은 효율을 나타낼 수 있지만 장기적인 안정성 문제와 누액 문제로 인해 고분자 전해질막에 관한 관심은 지속적으로 증가하고 있으며 매년 이와 관련된 논문들이 활발히 보고되고 있다. 본 총설은 염료감응형 태양전지를 위한 고분자 전해질막의 개념과 개발에 대한 간단한 설명을 다루고 있으며 고분자 매트릭스의 개질, 유-무기 가소제 및 이온성 액체와 같은 첨가제의 도입에 따른 염료감응형 태양전지의 효율과 전기화학적 특성에 대해서도 최근의 연구들이 정리되어 있다.

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted great attention as sustainable energy devices. The efficiency and long-term stability of DSSCs are greatly influenced by electrode materials and electrolytes. In this review, we focused on the electrolytes of DSSCs. Polymer electrolyte membranes have been proposed as an alternative to conventional liquid electrolytes in DSSCs. Conventional liquid electrolytes can exhibit a high efficiency, but due to some problems such as poor long-term stability of device and leakage of liquid, much interest in polymer electrolyte membranes continues to rise and the papers on polymer electrolytes membranes have been extensively reported recently. This review covers the concept and development of polymer electrolyte membranes for DSSCs, and discusses the efficiency and electrochemical properties of DSSCs, highlighting the modification of polymer matrix, the introduction of additives such as organic-inorganic plasticizers and ionic liquids.

Keywords: dye-sensitized solar cells (DSSCs), polymer electrolytes membrane, polymer matrix

1. 서 론

최근, 탄소를 기반으로 한 에너지원의 사용으로 인해 화석연료의 고갈과 대기오염, 지구온난화와 같은 환경 오염 문제와 더불어 친환경적이며 지속 가능한 에너지원의 부족으로 인해 세계적인 위기가 도래하고 있다. 따라서 에너지 소비를 줄이고 환경을 보호하기 위한 노력들이 신재생 에너지에 대한 연구를 촉진하고 있다.

신재생 에너지란 태양광, 수력, 풍력, 지열과 같은 끊임 없이 재생산될 수 있는 에너지원으로부터 유래된 에너지를 의미한다. 그중 태양전지와 같은 태양으로부터 에너지를 얻는 신재생 에너지원은 풍부하며 안정적이며 또한 경제적 가치가 높다는 점에서 미래의 가장 큰 에너지 자원 중 하나이다. 게다가 이차적인 환경오염을 일으키지 않는 점과 지구온난화를 유발하는 가스를 발생시키지 않는다는 점에서 장점을 가지고 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

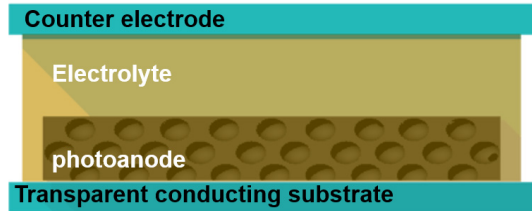


Fig. 1. Structure of dye-sensitized solar cells (DSSCs).

2. 염료감응형 태양전지 구조

다양한 태양전지 중 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 1991년 Gratzel 그룹에 의해서 보고된 뒤 높은 에너지 변환 효율과 저렴한 생산 단가로 인해 많은 관심을 받고 있다[1-12]. 특히, 투명성과 플렉시블한 태양전지의 제작이 가능하다는 점에서 보다 광범위한 적용이 가능하다[13,14]. 염료감응형 태양전지는 Fig. 1에서 나타나 있듯이 투명한 전도성 기판에 코팅된 양극과 음극 그리고 이를 분리하고 있는 전해질로 이루어져 있다[15]. 양극의 경우 광흡수 물질로 작용하는 유기염료가 반도체성 물질에 흡착되어 있으며 이러한 반도체성 물질은 생성된 전자의 받개(acceptor) 역할과 전기적 전도를 위한 경로 역할을 동시에 수행한다. 염료감응층은 태양 에너지의 흡수층으로써 태양빛의 광자(Photon)를 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성한다. 염료층에서 생성된 전자-정공 쌍의 이동성은 매우 낮기 때문에 생성된 전자가 재결합하기 전에 빠르게 반도체성 물질로 이동하기 위해 염료층은 매우 얇은 경우가 일반적이다. 음극에서는 전도성 기판으로부터 전해질로의 전자 전달 저항이 매우 크기 때문에 적절한 촉매를 통해 전자 전달 저항을 줄이고 한 방향으로 전자 전달을 촉진하는 것이 중요하다. 염료감응형 태양전지에서는 백금은 높은 촉매 활성과 높은 에너지 변환 효율로 인해 가장 널리 쓰이는 음극 물질이다[16,17].

3. 작동원리

염료감응형 태양전지의 원리는 인공 광합성이라 불릴 정도로 식물에서의 광합성과 매우 유사하다(Fig. 2)[15]. 빛이 염료감응형 태양전지의 표면에 조사되면, 금속 산화물 양극에 흡착되어 있는 루테튬(Ruthenium) 기반의 광-반응성 염료 분자들이 그 빛을 흡수하게 된다. 염료 분자들은 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied mo-

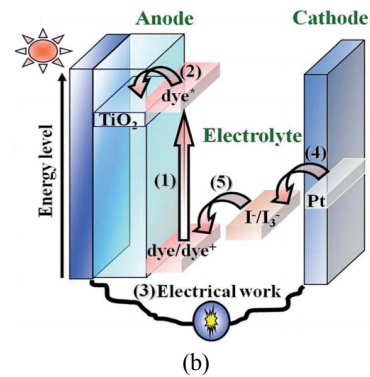
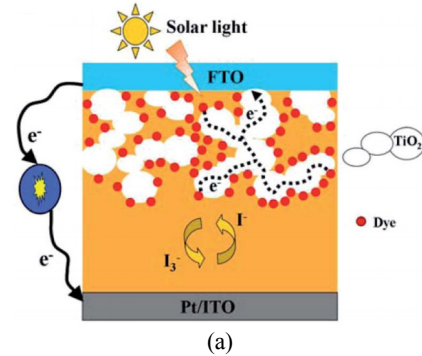


Fig. 2. Working principle of DSSCs operation; (a) structure and elements, (b) electron transport mechanism.

lecular orbital)의 바닥상태에서 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital)의 들뜬 상태로 여기되며 이때 전자가 튀어나오게 되는 것이다. 광여기된 염료에 의해 생성된 전자는 다공성의 반도체 지지체의 전도성 대역(conducting band)으로 빠르게 전달된다. 이 과정에서 전자는 전도성 대역에 위치하고 정공은 산화된 염료에 남아있게 되어 전자와 정공이 분리된다. 연속해서 주입된 전자는 반도체 지지체 내에서 확산을 통해 이동하여 전도성 기판과 외부 회로를 거쳐 전류를 발생시키게 된다. 동시에 산화된 염료 분자는 전해질의 산화-환원 반응을 통해 원래의 상태로 돌아온다.

4. 고분자 전해질

염료감응형 태양전지에서 전해질은 염료가 바닥상태의 전자를 받아 산화상태에서 다시 원래의 상태로 돌아오는 과정에서 매우 중요한 역할을 한다. 특히 전해질의 화학적 구성은 태양전지 시스템에서 강조된다. 전해질은 반도체 지지체 표면의 염료를 탈착 및 분해시키지 않는 화학적, 광학적, 전기 화학적, 열적 및 계면 안정

성을 포함하는 장기적인 안정성을 갖는 요건이 요구된다. 또한 전해질은 산화된 염료 분자를 빠르게 환원시켜야 하며 나노 결정성 반도체 층과 음극으로의 빠른 전자 확산을 통해 광 에너지 변환 효율을 높일 수 있어야 한다. 염료감응형 태양전지에서 사용되는 전해질들은 그 물리적 특성에 따라 액체 전해질과 고분자 전해질막 등으로 나뉠 수 있다. 고분자 전해질막은 일반적으로 호스트가 되는 고분자에 액체 전해질을 함침시켜 준비된다. 그 결과 고분자 전해질막은 액체전해질의 유리한 측면(높은 이온 전도도, 빠른 확산 속도, 계면 접촉 성질)과 고분자의 물리적 특성을 동시에 가지고 있어 액체 전해질에 비해 안전성과 내구성이 뛰어나다[18-24]. 본 연구에서는 고분자 전해질막의 종류와 그 특성에 대해 중점적으로 다루고자 한다.

4.1. 광중합 고분자 전해질막

광중합 고분자 전해질 막은 광중합(photoinitiated polymerization)을 이용하여 준-고체(quasi-solid) 상태로 제작된다. 광중합 과정 중에서 단량체는 빠른 속도로 고분자 네트워크를 형성하며 화학적 및 기계적 특성에 맞게 고체 고분자 전해질막으로 변형된다. 특히 UV 유도 중합은 수 분 안에 상온에서 진행되는 무 용매 공정이기 때문에 에너지와 시간을 절약할 수 있다. Bella 그룹은 단일작용기와 이관능성(di-functional) 단량체를 광중합하여 새로운 메타아크릴-아크릴 젤 고분자 전해질막을 염료감응형 태양전지의 전해질로 보고하였다[25]. 가교된 고분자 전해질막은 자립 가능하며, 투명하고 또한 유연한 성질을 나타냈다. 고분자 전해질막은 아이오딘-아이오다이드(iodine-iodide) 용액에 의해 팽윤되어 안정한 젤 형태로 유지되었으며 고분자 네트워크는 액체를 가둘 수 있는 케이지 역할을 수행하여 증발을 막아준다. 두 단량체인 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA)와 Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA)의 비율을 조절하여 다양한 종류의 고분자 전해질막을 제조하였고 이를 염료감응형 태양전지의 전해질로 이용하여 광전류-광전압 특성을 관찰하였다. 태양전지의 성능은 PEGMA와 PEGDA의 비율에 크게 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 특히 효율과 단락 전류(J_{sc} , short circuit current)의 PEGMA와 비례하는 관계를 보였지만 개로 전압(V_{oc} , open circuit voltage)의 값은 크게 변하지 않았다. 본 연구에서는 태양전지의 효율과 고분자의 가교도 사이의 서로 반대되는 상관관계

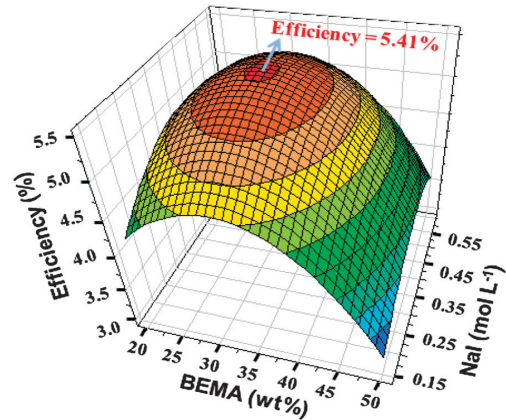


Fig. 3. Response surface showing the effect of BEMA : PEGMA ratio and NaI concentration on the light-to-electricity conversion efficiency of DSSCs assembled with polymer electrolyte membranes. Reprinted with permission from ref. 26. Copyright 2013 RSC publishing.

를 나타내고 있다. 이러한 결과는 높은 가교 밀도는 고분자 매트릭스에 함침될 수 있는 액체 전해질의 양을 감소시켜 결과적으로 태양전지의 효율을 저하시킴을 나타낸다. 다시 말해 태양전지의 효율은 고분자 매트릭스에 함침되어 있는 액체 전해질의 양에 크게 의존하며 이 양은 고분자 네트워크의 가교도에 영향을 받는다는 것이다. PEGMA의 양이 감소하면 가교도는 증가하고 따라서 고분자의 네트워크가 과도하게 가교되어 함침되는 전해질의 양이 큰 폭으로 감소하여 태양전지의 전반적인 효율이 떨어지게 된다. 다양한 PEGMA : PEGDA 비율 중에서 80 wt%의 PEGMA를 포함하는 고분자 전해질막을 사용한 경우에서 최고의 광전 효율(4.41%)을 보고하였다.

또한 bella 그룹은 bisphenol A ethoxylate dimethacrylate (BEMA)와 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA)를 단량체로 하고 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (darocur 1173)을 광 개시제로 이용하여 고분자 전해질막을 제조하였다[26]. 고분자 막은 단량체와 개시제의 혼합물을 100 mm 두께의 테이프로 분리된 두 개의 투명 유리판 사이에 채워 넣은 뒤 UV를 조사함으로써 광중합 되었다. 그 다음 고분자 막은 아세토니트릴에 용해된 NaI와 I_2 로 구성된 액체 전해질에 팽윤되어 고분자 전해질막으로 제조되었다. Fig. 3에서 반응 표면 분석법(response surface methodology)을 통해 PEMA와 PEGMA의 조성, NaI의 비율 그리고 광전환효율 간의 상관관계를 분석하였다. NaI에 첨가

비율에 관해선 보고된 바에 의하면 고분자 전해질막에서 높은 이온 농도는 이온이 서로 접촉되어 이온의 이동성을 감소시킬 수 있다. 따라서 고분자 전해질막에서 유효 이온의 수가 상대적으로 낮아지며 단락 전류의 값이 감소한다. 단량체의 조성의 경우, PEMA 단량체는 3차원 고분자 네트워크를 형성하며 PEGMA의 첨가는 중합의 전파 반응(propagation reaction)에 영향을 미치고 고분자 매트릭스의 구조를 변화시켜 그 특성을 변화시킨다. 따라서 반응 표면 분석법을 통해 얻어진 실험 영역 내에서는 최고의 태양전지 효율은 PEMA 35 wt%에서 얻을 수 있었다.

Imperiya 그룹에서는 poly(glycidylmethacrylate)를 기반으로 한 고분자 전해질막에 LiClO_4 와 LiFS_3SO_3 염의 첨가에 대한 영향과 이를 이용한 태양전지의 전기화학적 특성을 분석하였다[27]. 일반적으로 사용되는 가교된 고분자 매트릭스를 포함한 고분자 전해질막과는 다르게 imperiya 그룹에서는 새로운 개념의 선형 구조 고분자 매트릭스를 보고하였다. 이러한 구조의 이점은 가교된 네트워크의 부재에 의해 전하 수송이 촉진되고 전극과 상대 전극 사이의 이온 이동 측면에서 유리하다는 것이다. 가장 높은 이온 전도도는 각각 30 wt%의 LiClO_4 가 포함된 경우 4.2×10^{-5} 와 25 wt%의 LiFS_3SO_3 가 포함된 경우 $3.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 관찰되었다. 염료감응형 태양전지의 전해질로 적용하기 위하여 아이오딘과 트리아이오딘의 이동성을 높여주며 고분자의 선형 사슬 간의 거리를 늘리기 위하여 ethylene carbonate (EC)가 가소제로 첨가되었다. 본 연구에서 사용된 LiClO_4 전해질을 이용한 FTO/ TiO_2 -dye/PGMA- LiClO_4 -EC/Pt로 이루어진 태양전지에서 최대 0.679%의 효율을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 효율적인 태양전지 제조를 위한 대규모 선형 중합체의 제조와 친환경적이며 저비용의 공정을 보고하는 것을 특징으로 하고 있다.

4.2. 젤 고분자 전해질막

일반적으로 젤 고분자 전해질막은 고분자 네트워크와 액체 전해질 복합체를 가소제, 공중합, 열유도, 자외선 경화 등으로 젤화시켜 만든 것으로 정의된다. 다시 말해 액체 전해질이 고분자 매트릭스에 함침되어 안정적인 젤을 이루고 있는 것이다. 전형적인 젤 고분자 전해질막은 저 분자량의 고분자 매트릭스와 다량의 유기 가소제들(ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) 등)로 이루어져 있다. 가소제는 고분자의 결정상

구조에서 불규칙성을 유도하여 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature)를 낮추게 되며 그 결과 고분자 사슬의 이동성과 자유 부피(free volume)를 증가시킨다.

젤 고분자 전해질막의 물리적 및 기계적 안정성을 향상시키기 위해 유 무기 젤레이터(gelator)가 첨가되어 젤 형성을 촉진하기도 한다. 유기 젤레이터 중 한 분류로서 키토산, 키틴, 셀룰로오스, 아가 로즈(agarose)와 같은 생체 고분자와 천연 유기 분자들이 연구되어 왔다. Hsu 그룹은 MPII 액체 전해질에 0.5 wt%의 아가 로즈를 첨가하여 기존의 4.72% 효율을 5.25%까지 향상시켰다[28]. 또한 1-allyl-3-methylimidazolium (AEII)-agarose 젤 고분자 전해질막을 이용하여 5.45%의 염료감응형 태양전지 효율을 보고하였다. 무기질 세라믹 첨가제를 전해질 시스템에 도입하면 이온 전도도가 증가하고 전해질의 전하 이동에 대한 유기 염의 이온 해리를 촉진하여 전해질의 결정도를 감소시킬 수 있다. Kim 그룹은 10 wt%의 이산화티타늄을 PVdF-HFP : NMP (15 : 85 weight ratio) and 1.0 M LiI / 0.1 M I_2 산화-환원 전해질 용액에 첨가하여 태양전지의 효율을 3.85%에서 4.25%로 향상시켰다[29]. 특히, 이산화티타늄 첨가제의 도입으로 인해 전지의 개로 전압은 0.58 V에서 0.61 V로 증가했다.

Xia 그룹에서는 물을 가소제로 이용하는 새로운 방식으로 PVdF-HFP 다공성 고분자 분리막을 제조하였다[30]. 이러한 방식으로 제조된 고분자 분리막은 높은 액체 흡수율을 가질 뿐만 아니라 공정의 간소화와 친환경적인 공정이라는 장점이 있다. 젤 고분자 분리막은 다공성 고분자 분리막을 유기 전해질에 담그는 과정을 통해 제조되었다. 가소제 역할을 하는 물의 유무가 고분자 분리막의 형태에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 가소제를 사용하지 않고 제조된 분리막의 경우 기공이 없는 균일하고 조밀한 구조가 나타난 반면 가소제를 이용한 분리막의 경우 벌집 모양의 작은 구멍이 나 있는 구조를 나타내었다. 기공들은 서로 밀접하게 상호 연결되어 있으며, 이는 고분자 막 내에서 액체 전해질에서의 거동과 유사한 이온 이동을 가능하게 한다. 또한 고분자 분리막 표면의 기공은 10 마이크로미터 이상으로 관찰되었으며 이는 액체 전해질을 담지하고 있으면서 전극과 전해질 사이의 계면 접촉을 향상시킬 수 있다. 이러한 고분자 분리막의 액체 전해질 담지 용량은 매우 높게 측정되었다. PVdF-HFP 고분자 젤 전해질막에서 가소제인 물의 양이 늘어날수록 최대

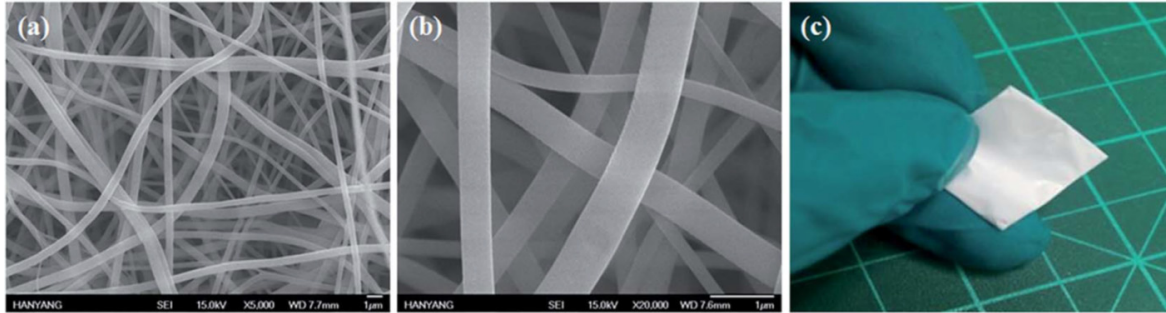


Fig. 4. FE-SEM image of the electrospun PVdF-co-HFP membrane used as the pore-filled electrolyte. Reprinted with permission from ref. 31. Copyright 2017 RSC publishing.

로 흡수될 수 있는 액체 전해질의 양이 늘어났으며 결과적으로 전해질 분리막의 전도도가 증가하였다. 젤 고분자 전해질막의 다공성 구조는 전극의 표면과 유기 전해질 사이의 접촉을 향상시키며 계면에서의 전자 이동에 도움을 준다. PVDF-HFP 고분자 젤 전해질막을 이용한 태양전지의 최대 광전 효율은 6.0%로 보고되었으며 액체 전해질과 비교해서 보다 나은 장기 안정성을 나타내었다.

Jeong 그룹은 기존의 액체 전해질의 단락 문제를 해결하기 위해 탄소 기반 음극 용 고분자 젤 전해질막을 보고하였다[31]. 본 연구에서는 전기방사법을 통해 PVDF-co-HFP 나노-웹이 합성되었으며 이를 전해질을 채우기 위한 매트릭스로 사용하였다. Fig. 4에서는 전기방사법을 통해 제조된 PVDF-co-HFP 나노-웹의 주사전자 현미경 사진이 나타나있다. PVDF-co-HFP 섬유의 평균 두께는 500 나노미터 정도로 상호 연결된 구조가 관찰되었으며 높은 기공도와 상호 연결성은 다공성 구조 내부에 충분한 전해질을 흡수할 수 있는 공간을 제공할 수 있다. 전해질 내부에서 빠른 물질 이동과 높은 표면적 덕분에 본 연구에서 제조된 PVDF-co-HFP를 이용한 태양전지의 최고 효율은 6.04%에 도달하였다.

4.3. 이온성 액체 고분자 전해질막

최근, 새로운 종류의 고분자 전해질막으로서 중합 반응을 통해 고정된 이온성 액체 고분자 전해질막에 대한 관심이 커지고 있다. 이온성 액체 고분자 전해질막은 크게 3가지의 유형으로 분류될 수 있다: (1) 고분자에 이온성 액체를 도핑하는 것, (2) 이온성 액체 내에서 바이닐기(vinyl groups)를 갖는 단량체를 합성하는 것, (3) 바이닐기를 갖는 이온성 액체를 바로 중합하는 것이다.

Kim 그룹에서는 아이오딘 이온을 포함한 poly(1-((4-

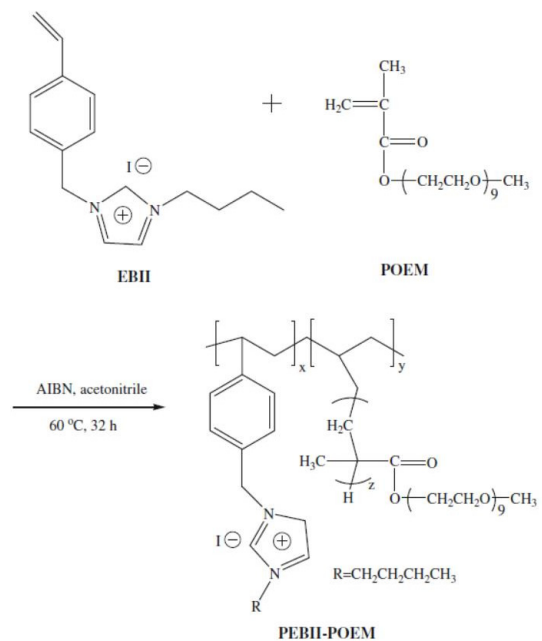


Fig. 5. Synthesis of PEBII-POEM copolymer. Reprinted with permission from ref. 32. Copyright 2012 Elsevier publishing.

thenylphenyl)methyl)-3-butyl-imidazolium iodide) (PEBII) 사슬과 무정형의 poly(oxyethylene methacrylate) (POEM) 사슬로 이루어진 새로운 방식의 공중합체를 합성하여 염료감응형 태양전지의 이온성 액체 고분자 전해질막으로 사용하였다(Fig. 5)[32]. 아이오딘 이온을 포함한 이온성 액체를 직접 고분자 매트릭스로 합성하여 고분자 자체가 매트릭스와 전해질의 역할을 동시에 수행할 수 있다. 또한 무정형의 유연한 POEM 사슬로 인해 이산화티타늄 전극의 제조 기공으로 침투할 수 있으며 보다 향상된 계면 접촉을 나타내었다. 이를 확인하기 위하여 제조 기공 이산화티타늄 전극의 표면을 이온성 액

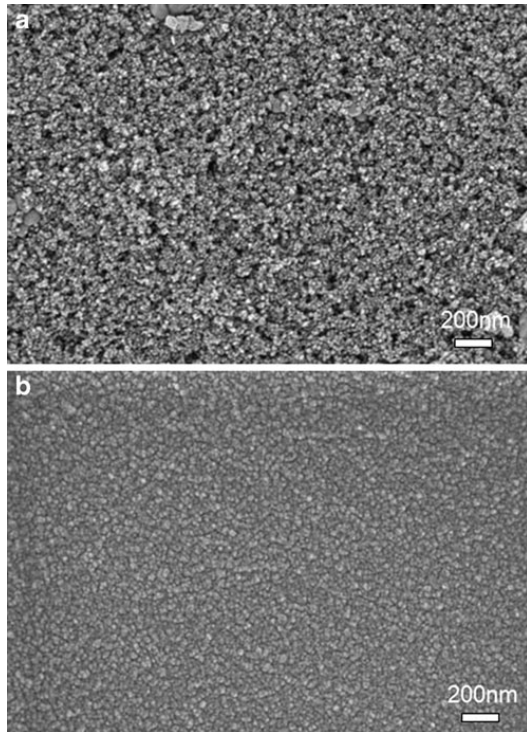


Fig. 6. Surface FE-SEM images of mesoporous TiO_2 films (a) before and (b) after casting of PEBII-POEM/MPII electrolyte. Reprinted with permission from ref. 32. Copyright 2012 Elsevier Publishing.

체 고분자 전해질막의 캐스팅 전후로 비교하여 주사 전자 현미경 사진을 측정하였다(Fig. 6). 전해질의 코팅 후 다공성 이산화티타늄 층의 형태가 전해질에 의한 적절한 코팅에 의해 이산화티타늄 나노입자들의 상호 연결성이 강화되어 훨씬 부드러운 구조를 나타내었다. 본 연구에서 PEBII-POEM 이온성 액체 고분자 전해질막에 1-methyl-3 propylimidazolium iodide (MPII)를 첨가하여 높은 I 농도를 갖게 한 경우 태양전지의 최대 광전 효율은 7.0%로 매우 높은 값을 보고하였다.

5. 결 론

염료감응형 태양전지는 종래의 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로서 높은 관심을 모으고 있으며 낮은 제조 단가, 높은 광투과성, 유연한 특성으로 인해 다양한 목적으로 사용될 수 있으나 낮은 에너지 변환 효율과 장기 안정성 문제로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다. 이를 해결하기 위한 노력들 중 하나로 고분자 전해질막을 이용한 염료감응형 태양전지의 연구 개

발이 이루어지고 있다. 고분자 전해질막은 저렴한 가격과 전지의 안정성에 기여할 뿐만 아니라 에너지 변환 효율을 높이기 위한 다양한 구조와 특성들이 보고되었다. 본 총설에서는 제조방법에 따라 광중합 고분자 전해질막, 젤 고분자 전해질막 그리고 이온성 액체 고분자 전해질막으로 분류하여 서술하였다. 염료감응형 태양전지에서 사용되는 고분자 전해질의 관건인 이온 전도도의 향상과 전극물질과의 접촉향상을 다양한 고분자의 구조와 첨가제와의 상호작용을 통해 해결하고자 하였다.

Acknowledgements

This work was supported by a National Research Foundation grant, funded by the Ministry of Science, ICT, and Future Planning (grant numbers NRF-2017-R1A4A1014569 and NRF-2017K1A3A1A16069486).

Reference

1. B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature*, **353**, 737 (1991).
2. M. H. Abdullah and M. Rusop, "Improved performance of dye-sensitized solar cell with a specially tailored TiO compact layer prepared by RF magnetron sputtering", *J. Alloys Compd.*, **600**, 60 (2014).
3. I. Ahmad, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, "Graphene, carbon nanotube and ionic liquid mixtures: towards new quasi-solid state electrolytes for dye sensitised solar cells", *J. Mater. Chem.*, **21**, 16990 (2011).
4. S. H. Ahn, H. Jeon, K. J. Son, H. Ahn, W.-G. Koh, D. Y. Ryu, and J. H. Kim, "Efficiency improvement of dye-sensitized solar cells using graft copolymer-templated mesoporous TiO_2 films as an interfacial layer", *J. Mater. Chem.*, **21**, 1772 (2011).
5. V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, D. L. Officer, and P. Wagner, "Ionic liquid electrolyte porphyrin dye sensitised solar cells", *Chem. Commun.*, **46**, 3146 (2010).
6. B. Bills, M. Shanmugam, and M. F. Baroughi, "Effects of atomic layer deposited HfO_2 compact

- layer on the performance of dye-sensitized solar cells”, *Thin Solid Films*, **519**, 7803 (2011).
7. D. Chen, F. Huang, Y. B. Cheng, and R. A. Caruso, “Mesoporous anatase TiO₂ beads with high surface areas and controllable pore sizes: A superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells”, *Adv. Mater.*, **21**, 2206 (2009).
 8. H. Choi, C. Nahm, J. Kim, J. Moon, S. Nam, D.-R. Jung, and B. Park, “The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell”, *Current Applied Physics*, **12**, 737 (2012).
 9. T.-T. Duong, H.-J. Choi, Q.-J. He, A.-T. Le, and S.-G. Yoon, “Enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells with an SnO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition”, *J. Alloys Compd.*, **561**, 206 (2013).
 10. X. Feng, K. Zhu, A. J. Frank, C. A. Grimes, and T. E. Mallouk, “Rapid charge transport in dye-sensitized solar cells made from vertically aligned single-crystal rutile TiO₂ nanowires”, *Angew. Chem.*, **124**, 2781 (2012).
 11. K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, “Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 597 (2003).
 12. S. H. Kang, S. H. Choi, M. S. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim, T. Hyeon, and Y. E. Sung, “Nanorod-based dye-sensitized solar cells with improved charge collection efficiency”, *Adv. Mater.*, **20**, 54 (2008).
 13. M. G. Kang, N.-G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and K.-J. Kim, “A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainless steel substrate”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 574 (2006).
 14. C. Jiang, X. Sun, K. Tan, G. Lo, A. Kyaw, and D. Kwong, “High-bendability flexible dye-sensitized solar cell with a nanoparticle-modified ZnO-nanowire electrode”, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 143101 (2008).
 15. M. S. Su’ait, M. Y. A. Rahman, and A. Ahmad, “Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)”, *Solar Energy*, **115**, 452 (2015).
 16. K. S. Lee, H. K. Lee, D. H. Wang, N.-G. Park, J. Y. Lee, O. O. Park, and J. H. Park, “Dye-sensitized solar cells with Pt-and TCO-free counter electrodes”, *Chem. Commun.*, **46**, 4505 (2010).
 17. Y. Saito, A. Ogawa, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, “Energy-storable dye-sensitized solar cells with interdigitated nafion/polypyrrole-Pt comb-like electrodes”, *Chem. Lett.*, **39**, 488 (2010).
 18. J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, and Y. S. Kang, “Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles”, *Chem. Commun.*, **24**, 1662 (2004).
 19. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, “High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte”, *Chem. Commun.*, **14**, 2972 (2002).
 20. D.-W. Kim, Y.-B. Jeong, S.-H. Kim, D.-Y. Lee, and J.-S. Song, “Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell assembled with gel polymer electrolyte”, *J. Power Sources*, **149**, 112 (2005).
 21. J. H. Lee, C. H. Park, M. S. Park, and J. H. Kim, “Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membrane for solid-state Supercapacitor”, *Membr. J.*, **29**, 30 (2019).
 22. D. H. Kim and M. S. Kang, “Development and applications of pore-filled ion-exchange membranes”, *Membr. J.*, **28**, 307 (2018).
 23. S. H. Jeon, S. H. Choi, B. N. Lee, T. Y. Son, S. Y. Nam, S. J. Moon, S. H. Park, J. H. Kim, Y. M. Lee, and C. H. Park, “Property changes of anion exchange pore-filling membranes according to porous substrates”, *Membr. J.*, **27**, 344 (2017).
 24. M. S. Shin, M. S. Kang, and J. S. Park, “Preparation and characterizations of sulfonated graphene oxide (sGO)/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *Membr. J.*, **27**, 53 (2017).
 25. F. Bella, E. D. Ozzello, A. Sacco, S. Bianco, and R. Bongiovanni, “Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells prepared by photopolymerization of PEG-based oligomers”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 3036 (2014).

26. F. Bella, D. Pugliese, J. R. Nair, A. Sacco, S. Bianco, C. Gerbaldi, C. Barolo, and R. Bongiovanni, "A UV-crosslinked polymer electrolyte membrane for quasi-solid dye-sensitized solar cells with excellent efficiency and durability", *PCCP*, **15**, 3706 (2013).
27. M. Imperiyka, A. Ahmad, S. A. Hanifah, and F. Bella, "A UV-prepared linear polymer electrolyte membrane for dye-sensitized solar cells", *Physica B: Condensed Matter*, **450**, 151 (2014).
28. H.-L. Hsu, C.-F. Tien, Y.-T. Yang, and J. Leu, "Dye-sensitized solar cells based on agarose gel electrolytes using allylimidazolium iodides and environmentally benign solvents", *Electrochim. Acta*, **91**, 208 (2013).
29. K. M. Kim, N.-G. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods", *Electrochim. Acta*, **51**, 5636 (2006).
30. X. Zhang, C.-X. Wang, F.-Y. Li, and Y.-Y. Xia, "A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on porous polymer electrolyte membrane", *J. Photochem. Photobiol. A*, **194**, 31 (2008).
31. K. C. Sun, A. A. Arbab, I. A. Sahito, M. B. Qadir, B. J. Choi, S. C. Kwon, S. Y. Yeo, S. C. Yi, and S. H. Jeong, "A PVdF-based electrolyte membrane for a carbon counter electrode in dye-sensitized solar cells", *RSC Adv.*, **7**, 20908 (2017).
32. W. S. Chi, S. H. Ahn, H. Jeon, Y. G. Shul, and J. H. Kim, "Rubbery copolymer electrolytes containing polymerized ionic liquid for dye-sensitized solar cells", *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 3037 (2012).