

염료감응형 태양전지를 위한 고분자 전해질막에서의 가소제의 효과

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

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2009년 12월 11일 접수, 2009년 12월 27일 수정, 2009년 12월 29일 채택)

Effect of Plasticizer on Electrolyte Membranes for Dye Sensitized Solar Cells

Doo-Hyun Cho, Yoo-Young Jung, Mi Hye Yun, So-yeung Kwon, and Ja-Kyung Koo[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam 330-708, Korea
(Received December 11, 2009, Revised December 27, 2009, Accepted December 29, 2009)

요 약: 염료감응형 태양전지를 위한 고분자 전해질막을 제조하였다. 고분자물질로는 Poly(ethylene oxide) (PEO)를 사용하였으며, 가소제로서 poly(ethylene glycol) (PEG)를 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 전해질막 내의 가소제로서의 PEG 함량은 0%에서 85%의 범위로 변화하였다. 이러한 PEG 함량 전 구간에서 고분자 전해질막은 그 형태를 자체적으로 유지하는(self supporting) 완벽한 고체 전해질막의 형태로 제조되었다. PEG 함량이 증가하면서 전해질막을 통한 이온전도도와 I_3^- 이온의 확산도계수는 증가하였다. 염료감응형 태양전지에 있어서는 고분자 전해질막 내의 PEG 함량이 증가하면서 그 효율이 증가함을 볼 수 있었다.

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^- , PEO-PEG-KI/ I_2 polymer gel electrolytes were prepared. Based on the polymer gel electrolytes, solid-state dye-sensitized solar cell(DSSC)s were fabricated. The content of PEG in the electrolyte was changed from 0 to 85%. The electrolyte showed self-supporting form through whole range of the PEG content. As the PEG content increased, the ionic conductivity and I_3^- diffusivity increased and the light-to electrical energy conversion efficiency increased under irradiation of 100 mWcm⁻² simulated sunlight

Keywords: DSSC, electrolyte, plasticizer, polymer, conductivity

1. 서 론

최근에 들어 염료감응형 태양전지는 낮은 생산단가와 비교적 높은 효율로 인하여 현재의 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양광 발전의 수단으로서 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 그러나 현재 진행되어온 대부분의 연구내용은 그 전해질로서 액체를 사용한 결과이며 액체전해질을 기반으로 한 염료감응형 태양전지는 그 안전성과 사용의 편리성 측면에서 많은 문제점을 내포한다. 이러한 이유로 염료감응형 태양전지를 위한 고체 전해질막을 개발, 활용하는 것은 향후 염료감응형 태양

전지의 상업화를 위한 필수 불가결한 요건으로 대두되고 있다. 특히, 최근에는 염료감응형 태양전지 뿐만 아니라 리튬이온전지 및 연료전지 등에서도 그 전해질을 고분자 재질로 대체하려는 시도가 활발하게 이루어지고 있다 [10-17].

리튬 폴리머 전지 및 염료감응형 태양전지 등에서 사용되는 고체전해질로서 현재까지 가장 많이 연구된 물질은 주로, O, N, S 등의 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자로서 이러한 고분자에 전해염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 전기장의 영향으로 이동하면서 전기 전도도를 나타내는 고분자 물질이다. 이러한 고분자 물질로는 주로 Poly(ethylene oxide), poly(methyl methacrylate) 및 poly(vinyl nitrate) 등의 고분자가 많이 알려

[†]주저자(e-mail: jay@kut.ac.kr)

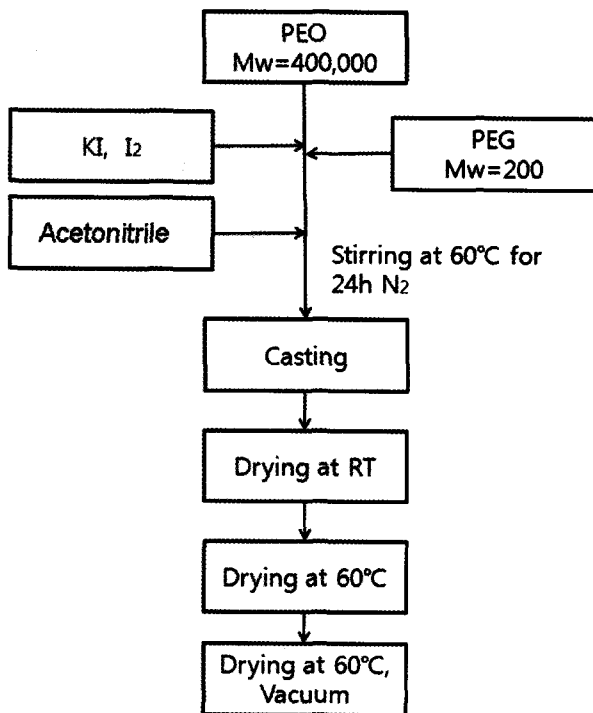


Fig. 1. Fabrication process of electrolyte membranes.

져 있다. 그러나, 이러한 고분자들은 PEO의 경우에는 상온에서의 높은 결정화도를 보이며[1-7], 이온전도도가 충분히 높지 않다는 문제점을 지니고 있고, poly (methyl methacrylate) 혹은 poly (vinyl nitrate) 등의 vinyl계 고분자에 있어서는 고체 전해질의 바탕물질로 사용될 경우 과도하게 경직된 물성을 보이는 등의 문제점이 대두된다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다[1-7]. 그 연구내용 중 상당한 부분은 바탕이 되는 고분자 재질에 가소제를 첨가하여 고분자의 유연성 및 이온의 이동성을 개선하는 방안으로 진행되어 왔다 [6,7].

본 연구에서는 고분자물질로는 분자량 400,000의 PEO를 사용하였으며, 가소제로서 분자량 200의 PEG를 사용하였다. 염료감응형 태양전지의 효율은 주로 전해질 내의 이온의 이동성에 의해 결정되는 것으로 알려져 있으며, 이에, 본 연구에서는 고분자 전해질막 내에서 가소제로서의 PEG 함량을 변화시켜 가면서 고분자 전해질막의 물성을 변화시키고 이에 따른 고분자 전해질막의 이온 전도도 및 이온 확산도계수를 측정하며, 이들 이온 이동 특성이 고분자 전해질막을 바탕으로 제조된 염료감응형 태양전지의 효율과의 연관성을 연구하였다.

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), 용매로서의 아세토니트릴(Acetonitrile, 99.5% DAE JUNG)을 사용하였으며, 산화-환원 쌍으로 KI (Potassium iodide, 99.999%, DUKSAN), I₂ (Iodine, I₂ 99.999%, DUKSAN)을 사용하였다. PEO에 대하여 PEG의 양을 0, 50, 75, 85 wt%로 조절하였고 KI와 I₂는 전체 고분자의 질량대비 1 M 및 0.1 M로 조절하였다. 용매인 acetonitrile은 전체 양에 대하여 95 wt%로 유지하여 용액을 제조하였다. 용액은 80°C의 질소 분위기 하에 24시간 교반하여 제조하였고, 용액은 이형지에 캐스팅하고 상온에 24시간 방치하여 용매를 증발시킨 후 60°C 오븐에서 24시간, 그리고 60°C 진공오븐에서 잔류 용매를 증발시켜 제조하였다. 전해질막의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. DSC (Digital Scanning Calorimetry) 분석

제조된 전해질막의 결정화도 및 T_m을 측정하기 위하여 시차주사열량계(Digital Scanning Calorimeter, DSC, TA Instrument DSC 2010)를 사용하였다. 시료를 알루미늄 팬에 넣고 -100°C~100°C 온도범위의 질소분위기 하에서 10°C/min로 승온시키면서 측정하였다.

2.3. 이온전도도 측정

이온전도도 측정을 위한 시료는 스테인레스 극판 사이에 두께 1 μm, 면적 1 cm²의 전해질막을 끼운 채로 압착하여 제조하였다. 제조된 시료는 수분 등의 이물질에 의한 오염을 방지하기 위하여 알루미늄 플라스틱 파우치 안에 밀봉하여 실험에 임하였으며, 이온전도도는 온도가 30°C로 조절된 항온 용기에 시료를 주입한 후 impedance analyzer (Autolab version 4.7, AUTW 70910)에 연결하여 측정하였다.

2.4. I₃⁻ 확산도계수 측정

I₃⁻의 확산도계수를 측정하기 위한 시료는 극판으로서 백금 코팅된 FTO Glass를 사용하였다. 극판 사이에 두께 50 μm, 면적 1 cm²의 전해질막을 끼운 채 압착하여 제조하였다. 극판은 FTO Glass (8Ω, Tera Korea)의 표면에 H₂PtCl₆ solution (0.05 mol/dm³ in isopropanol, Aldrich)

을 도포한 후 400°C로 30분 동안 가열하여 제조하였다. 제조된 시료는 알루미늄 파우치 내에 밀봉하여 실험에 임하였으며 I₃⁻ 확산도계수는 온도가 30°C로 조절된 항온 용기에 시료를 주입한 후 impedance analyzer (Autolab version 4.7, AUTW 70910)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 제조하였다. 제조된 광측 전극 표면에는 doctor-blade 법에 의하여 TiO₂ paste (Ti-Nanoxide D, Solaronix, Switzerland)를 도포한 후 450°C로 30분 동안 가열하여 8 μm 두께의 TiO₂ 나노결정입자층을 형성하였으며, 형성된 TiO₂ 나노결정입자층은 염료 용액에 12시간 이상 침지시킨 후 건조하는 방법으로 염료감응을 하였다. 염료 용액은 Ru(dcdpy)₂(NCS)₂ (Solaronix, Switzerland) 염료를 초순수에 탄올에 0.026% 용해하여 제조하였다. 반대쪽 전극은 FTO Glass 표면에 H₂PtCl₆ 용액(0.05 mol/dm³ in isopropanol, Aldrich)을 도포한 후 400°C로 30분 동안 가열하여 제조하였다.

양 전극 사이에 고분자 전해질막을 끼워 넣기 위한 방법으로는 우선 염료감응이 이루어진 나노결정 TiO₂ 층 표면에서 비교적 낮은 농도의 고분자 전해질 용액을 캐스팅하여 고분자 용액이 다공성 TiO₂ 나노결정입자층에 골고루 침투하도록 하였으며, 이후 낮은 농도의 고분자 용액에서의 용매가 증발된 후 비교적 높은 농도 (5%)의 고분자 전해질 용액을 도포하고 증발시키는 과정을 수차례 반복하였다. 이러한 과정에 의하여 두께 50 μm의 고분자 전해질 층을 형성시킨 후 반대전극을 접착하여 염료감응형 태양전지를 완성하였다.

제작된 염료감응형 태양전지는 solar simulator (Photovoltaic Measurement System Model 94023, New Port)를 사용하여 100 mW/cm² 세기의 빛이 조사되는 조건에서 J-V curve 및 광효율을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 전해질막의 형태

Fig. 2는 본 연구를 통하여 제조된 전해질막의 사진

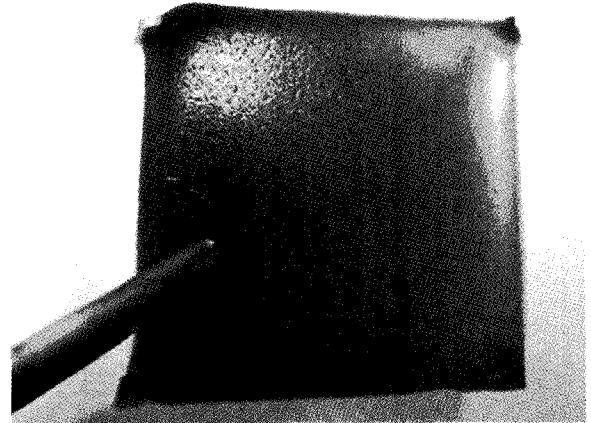


Fig. 2. Electrolyte membranes plasticized with PEG.

이다. 요오드의 첨가로 갈색의 투명한 색상을 띠는 것을 볼 수 있으며, 제조된 전해질막은 PEG의 함량이 0~85%의 전 구간에 걸쳐 자체적인 형태를 유지하는 완벽한 고분자의 특성을 보였고, 점착성을 보이지 않았다. 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 넘어서면서 고분자는 고체의 형태 보다는 흐름 특성을 지닌 겔 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 자체적인 형태를 유지하는 것으로 판단된다. 결론적으로 PEG의 함량이 증가하면서 완전한 고체 고분자의 형태를 지녔으므로 다루기 쉽다는 이점은 있었지만, PEG의 함량이 증가함에 따라 유연성이 증가함을 볼 수 있었던 반면 기계적 강도가 다소 저하됨을 볼 수 있었다.

3.2. DSC 열분석법

본 연구에서 제조된 전해질막의 결정화 특성을 측정하기 위하여 DSC 열분석법을 사용하였으며, 전해질막 내의 PEG 함량의 결정화도에 미치는 영향을 조사하였다. Table 1은 PEG 함량이 각각 0%, 50% 75% 및 85%인 경우의 고분자 전해질막의 T_m 및 결정화도를 나타낸다. Fig. 3은 전해질막 내의 PEG 함량 변화에 따른 결정화도의 변화 추세를 보인다. Table 1과 Fig. 3에서 보듯이 고분자 전해질막 내에 PEG가 포함되지 않는 경우 높은 결정화

Table 1. T_m and Crystallinity of Electrolyte Membranes with Various PEG Content

PEG %	T_m (°C)	Xc (%)
0	56.9	12.54
50	48.2	5.51
75	41.9	0.44
85	31.3	0.57

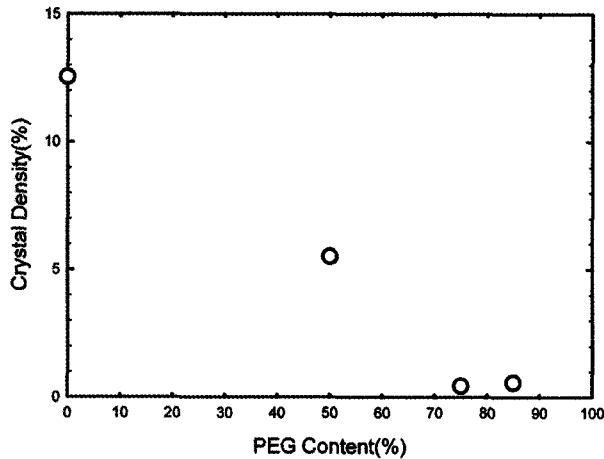


Fig. 3. Effect of PEG content on crystallinity of electrolyte membrane.

도를 보였으나 고분자 전해질막 내에 PEG가 포함되면서 T_m 은 낮아지고 그 결정화도가 저하되는 것을 볼 수 있었으며 PEG 함량이 75% 이상으로 증가하면서 고분자 전해질의 결정화도는 0.5% 내외로 줄어들어 고분자 전해질막 내에서는 결정이 거의 형성되지 않는 것으로 판단할 수 있었다. 이는 저분자량의 PEG가 PEO 고분자 사슬 사이에 끼어들어서 사슬간의 간격을 벌리고 결정형성을 방해하기 때문인 것으로 판단되며, PEG가 전혀 포함되지 않는 전해질막에 비하여 월등히 높은 이온전도도를 예상할 수 있었다.

3.3. 이온전도도

이온 전도도는 Impedance measurement system에서 얻어진 Nyquist plot으로부터 계산하여 구하였다. 실험실에서 제작한 시료를 impedance analyzer에 연결하고 FRA (Frequency Response Analyser)를 이용하여 측정하였다. 전도도는 1 MHz~1 Hz의 주파수 범위 내에서 임피던스 변화를 측정하였고 전해질막의 저항 R은 impedance 측정 결과로 얻어진 반원곡 실수축과의 고주파 측 교차점을 통하여 얻어 내었다. 이를 통하여 구한 R 값을 이용하여

Table 2. Ionic Conductivities of Electrolyte Membranes with Various PEG Content

PEG %	S/cm
0	4.76×10^{-6}
50	1.3×10^{-5}
75	1.78×10^{-4}
85	3.28×10^{-4}

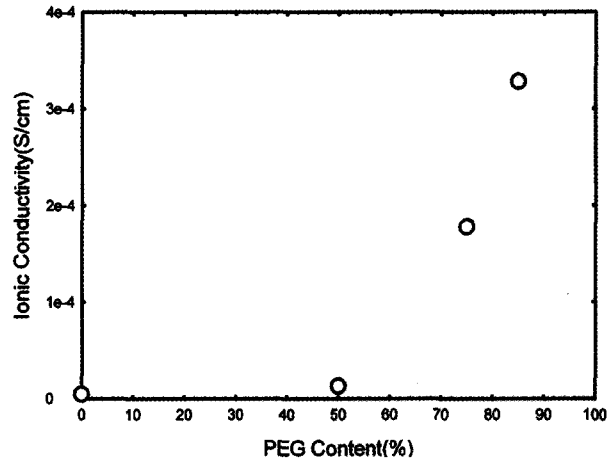


Fig. 4. Effect of PEG content on ionic conductivity of electrolyte membrane.

아래의 식을 통하여 전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{t}{R \times A}$$

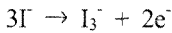
위의 식에서 σ 는 고분자 전해질막의 이온전도도 (S/cm), t 는 전해질막의 두께(cm), R 은 impedance 실험을 통하여 얻은 저항(Ohm), 그리고 A 는 고분자 전해질막의 면적(cm^2)을 각각 의미한다.

Table 2는 PEG 함량별 고분자 전해질막의 이온전도도를 나타낸다. Fig. 4는 전해질막에서의 PEG 함량 변화에 따른 이온전도도의 변화 추세를 보인다. 본 연구에서 제조된 전해질막의 고분자 전해질막은 가소제 첨가 없는 PEO 전해질막의 경우와(10^{-5} S/cm 부근)[10] 겔 형태를 띠는 전해질(10^{-3} S/cm 이상)[19]의 중간 값을 보임을 알 수 있다. 이는 가소제로서 PEG를 첨가한 경우 순수한 PEO를 바탕으로 전해질막을 제조한 경우에 비하여 결정화도가 낮아지고 하전입자의 이동이 자유로워지므로 순수한 PEO 전해질막에 비하여 높은 전도도 값을 보이며 반면, 가소제를 함유하는 상태에서도 고체 고분자의 형태를 유지하므로 흐름의 특성을 보이는 일반 겔 전해질에 비하여서는 하전입자의 이동이 매우 제약되

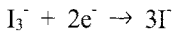
어 일반 겔 전해질에 비하여 낮은 전도도를 보이는 것으로 판단된다. Table 2를 통하여 또한 PEG 함량이 증가하면서 이온전도도는 증가함을 볼 수 있었다. 이는 PEG 함량의 증가에 따라 결정화도가 감소하는 것을 보였던 DSC 열분석 결과를 통하여 충분히 예측할 수 있었던 결과이기도 하다. 또한, Fig. 4를 통하여서는 PEG 함량이 낮은 영역에 비해 높은 영역에서 PEG 함량의 증가에 따른 이온전도도의 증가추세는 더욱 급격해짐을 볼 수 있었다. 이는 고분자 전해질막 내의 PEG 함량이 75%에 이르러 결정형성이 크게 저하된 이후에도 PEG 함량이 증가하면서 전해질막의 물성은 더더욱 유연하여지고 결과적으로 전해질막 내의 하전입자 이동이 더더욱 자유로워진 결과인 것으로 판단된다. 이상의 결과로 바탕 고분자물질인 PEO에 가소제로서의 PEG를 첨가한 이후에도 고체고분자의 장점은 유지한 상태로 이온전도 특성을 크게 개선할 수 있다는 것을 보여준다.

3.4. I₃⁻ 이온 확산도계수

시료의 전극 간에 전위차가 주어진 직후 +이온과 -이온은 각각 -전극과 +전극을 향한 이동이 시작되며, 전류의 흐름이 형성된다. 이때에 +극 표면으로 이동한 Γ는 +극에 전자를 넘겨주면서 아래와 같은 반응이 일어난다.



위의 반응을 통하여 형성된 I₃⁻는 확산을 통하여 다시 -전극 표면으로 이동하며 -전극에서 전자를 받아들이는 과정에서 아래와 같은 반응이 일어난다.



위의 반응식과 같이 Γ/I₃⁻ 간의 산화환원 반응은 정전기력에 의한 이동과 확산에 의한 이동을 통해 +극과 -극을 번갈아 이동해 가면서 이루어진다. 한편 linear sweep voltametry 실험의 초기에는 양 전극 사이의 전위차가 증가하면서 전류밀도가 증가한다. 그러나, 전류의 흐름이 지속되면서 어느 한 시점에 +이온과 -이온은 각각 -전극과 +전극의 표면 부근에 집중 편재하게 되며 이후 전해질막을 통한 전류 흐름은 I₃⁻의 확산에 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 한다. 측정된 한계전류밀도로부터 다음의 식을 통

Table 3. I₃⁻ Diffusivity Coefficients in Electrolyte Membranes with Various PEG Content

PEG %	I ₃ ⁻ Diffusivity Coefficients (cm ² /s)
0	1.3 × 10 ⁻¹⁰
50	2.3 × 10 ⁻⁸
75	4.2 × 10 ⁻⁸
85	6.9 × 10 ⁻⁸

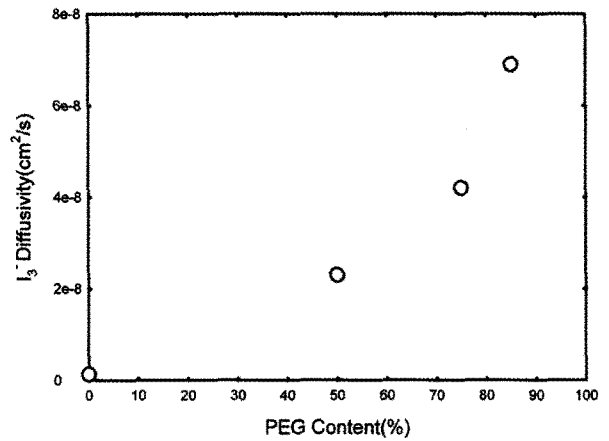


Fig. 5. Effect of PEG content on I₃⁻ diffusivity coefficient in electrolyte membrane

하여 전해질막을 통한 I₃⁻의 확산도계수를 산출할 수 있다.

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

위의 식에서 D는 이온의 확산도계수(cm²/s), I_{lim}는 한계 전류밀도(Ampare/cm²), d는 시료 내 고분자 전해질막의 두께, n은 반응에 참여하는 전자의 개수(본 연구에서는 2), F는 Faraday 계수, 그리고 C는 샘플 내의 I₃⁻ 이온의 농도(mol/cm³)를 각각 의미한다.

본 연구에서 I₃⁻ 이온의 확산도계수 측정은 0~1 V 구간에서 linear sweep voltametry 기법을 이용하여 측정하였다. Table 3은 PEG 함량별 전해질막의 이온 확산도계수를 나타낸다. Fig. 5는 전해질막 내의 PEG 함량 변화에 따른 I₃⁻ 확산도계수의 변화추세를 보인다. Table 3에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조된 I₃⁻ 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 자체적인 형태를 유지하는 고체 전해질막의 형태를 띠기 때문인 것으로 보인다. 다른 저자의 연구결과에서

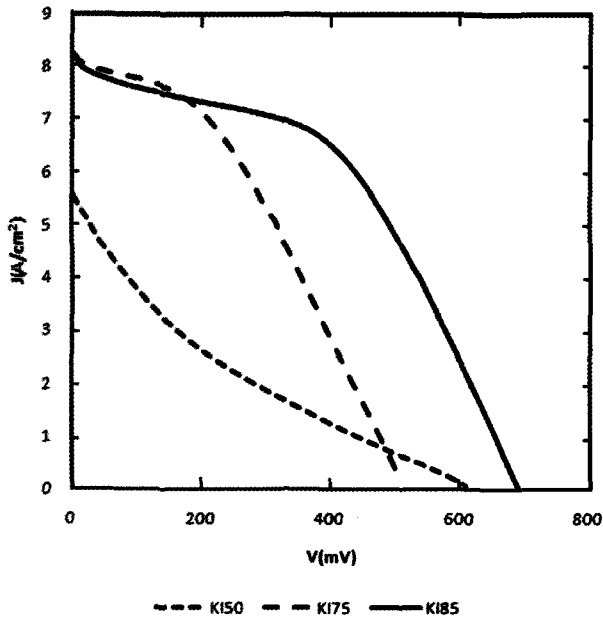


Fig. 6. Current-voltage curves using electrolyte membrane with various PEG content (5).

확산도계수를 측정하는 경우에는 주로 액체 전해질[20] 혹은 겔 전해질[19]에서의 이온 확산도계수를 측정하는 결과로서 이들의 경우 전해질막 내의 물질 확산이 비교적 자유로웠던 반면, 본 연구결과에 의하면 확산도계수를 측정하였던 모든 전해질막은 자체적인 형태를 유지하는 완벽한 고체 전해질막의 성격을 띠므로 그 구조 내의 물질 확산에 대한 저항이 매우 커지는 것이 그 이유로 판단된다. Fig. 5를 통하여서는 또한 전해질막 내의 PEG 함량이 증가함에 따라 전해질막 내에서의 I_3^- 이온의 확산도계수는 지속적으로 증가함을 알 수 있었으며, PEG의 함량이 90% 이상으로 증가하면서 전해질이 흐름의 성격을 띠게 되어 겔 상태가 될 경우 다른 연구결과와 유사한 범위의 높은 이온 확산도계수를 보일 것으로 예상할 수 있었다.

3.5. 염료감응형 태양전지의 성능특성

제작된 염료감응형 태양전지의 성능은 100 mW/cm^2 의 세기로 조사되는 상태에서의 J-V curve를 구하였으며 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 염료감응형 태양전지의 FF (fill factor) 및 효율은 각각 아래의 식을 통하여 계산하였다.

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

Table 4. The Performance Data of the Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Electrolyte Membranes with Various PEG Content

PEG %	JSC (mA/cm ²)	VOC (V)	FF (%)	η (%)
50	5.5	0.616	16.4	0.56
75	8.2	0.515	37.9	1.60
85	7.8	0.575	43.5	2.60

$$\eta = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P} \times 100 = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \times 100}{P}$$

위의 식에서 P는 염료감응형 태양전지에 조사되는 빛의 세기(W/cm^2)를 의미하며, V_{OC} 및 J_{SC} 는 각각 open circuit voltage 및 short circuit current density를 의미하며, V_{\max} 및 J_{\max} 는 각각 태양전지의 J-V curve에서 가장 높은 효율을 나타내는 점의 voltage 및 전류밀도를 의미한다.

Table 4를 통해 본 연구에서 제작된 염료감응형 태양전지의 성능특성을 정리하였다. 전해질막 내의 PEG 함량이 증가하면서 염료감응형 태양전지의 효율이 증가함을 알 수 있다. 이는 전해질막 내에서 PEG 함량이 증가함에 따라 하전입자의 이동이 자유로워지며 이로 인해 FF가 증가하기 때문인 것으로 보인다.

4. 결론

PEO에 가소제로서의 PEG를 혼합한 후 KI 및 I_2 를 혼입하여 염료감응형 태양전지를 위한 전해질막을 제조하였으며 제조된 전해질막의 특성을 연구하였다. 전해질막 내의 PEG 함량이 85%까지 증가하는 동안 전해질막은 자체적인 형태를 유지하는 완전한 고분자막의 형태를 보였다. DSC 실험 결과에 의하면 PEG 함량이 증가하면서 전해질막 내의 결정화도는 저하되었으며, PEG 함량이 75% 이상일 경우 결정화도는 0.5% 내외의 매우 낮은 값을 보이는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 PEG 함량의 증가에 따라 결정화도가 저하됨으로 인하여 PEG 함량이 높아지면서 전해질막의 이온전도도와 I_3^- 의 확산도는 증가하였으며, PEG 함량이 85%까지 증가하면서 전해질막의 이온전도도는 최고 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 값을 보였고 I_3^- 의 확산도계수는 최고 $6.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 보였다. 전해질막 내의 PEG 함량이 증가에 따른 이온전도도 및 I_3^- 의 확산도의 증가는 염료감응형 태양전지의 성능향상에 기여하였다. 염료감응형 태양전지에

사용된 전해질막 내의 PEG 함량의 증가에 따라 FF 및 효율의 향상을 보였으며, 이는 전해질막 내 이온의 이동 특성의 향상으로 인한 것으로 보인다.

본 연구로서의 결론은 PEO 전해질막의 가소제를 PEG로 사용함으로써 겔 상태가 아닌 완전한 고체 고분자 상태를 유지하면서 전해질의 성능을 향상시킬 수 있으며, 향후 PEG 함량을 더욱 상향 조정하면서 물성과 이온 이동특성 간의 최적화를 이룰 수 있다는 가능성을 보였다는 점이다.

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. Schmidt-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 Lithitun Percholate", *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)₉LiCF₃SO₃ 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. Kalaignam, 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. Arabatzis, G. K. Papadokostaki, and P. Falaras, "A solvent-free Polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", *J. Photchem. Photobiol*, **149**, 191 (2002).
12. S. A. Ilperuma, M. A. K. L. Dissanyake, S. Somasunderam, and L. R. A. K. Bandara, "Photo-electrochemical 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, Y.-J. Kim, and 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. Photchem. Photobiol.*, **194**, 148 (2008).