

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0084991 (43) 공개일자 2012년07월31일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0006356 (22) 출원일자 2011년01월21일 심사청구일자 2011년01월21일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 유종성 서울특별시 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아) (74) 대리인 특허법인충현

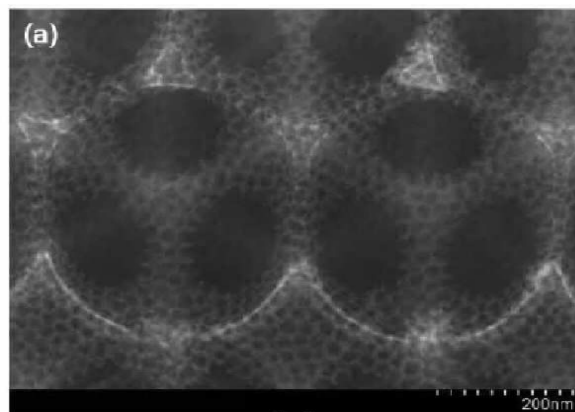
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 다중 다공성 탄소 나노구조체, 그 제조방법 및 이를 이용한 태양전지용 상대전극

(57) 요약

본 발명은 다중 다공성 탄소 나노구조체에 관한 것으로서, 직경이 430-440 nm이고, 6각형으로 균일하게 정렬되며, 3차원적으로 연결되어 있는 마크로포어들(macropores), 상기 마크로포어들을 3차원적으로 연결시키는 직경 90-110 nm의 기공들(pores) 및 상기 기공들 및 상기 기공들에 의해서 3차원적으로 연결된 마크로포어들을 둘러싸는 메조포어 구조의 벽을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 탄소나노구조체는 높은 표면적과 큰 세공 부피의 구조적 특성을 보여서, 이를 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지의 상대전극으로 사용하면 전해질이 넓고 고르게 분포하게 되어 종래의 백금소재보다 저가이면서도, 산화-환원 사이클이 보다 잘 유지되고 종래의 백금소재 또는 활성탄 소재보다 우수한 태양전지 효율을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

직경이 430-450 nm이고, 6각형 배열(hexagonal array)로 균일하게 정렬되며, 3차원적으로 연결되어 있는 마크로포어(macropores);

상기 마크로포어들을 3차원적으로 연결시키는 직경 90-110 nm의 기공들(pores); 및

상기 기공들 및 상기 기공들에 의해서 3차원적으로 연결된 마크로포어들을 둘러싸는 메조포어 구조의 벽;을 포함하는 다중 다공성 탄소 나노구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 메조포어의 직경이 17-23 nm인 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다중 다공성 탄소나노구조체는 BET 표면적이 1000-2000 m²/g이고, 전체 세공 부피는 1.0-3.5 cm³/g 인 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소나노구조체.

청구항 4

(A) 마크로크기의 단분산 입자물질을 메조크기 입자물질의 콜로이달 분산액과 혼합하는 단계;

(B) 자가조립법에 의해서 상기 마크로크기의 입자물질을 정렬시키면서 마크로크기 입자들의 공극내에서 상기 메조크기 콜로이달 입자 물질을 정렬시키는 단계;

(C) 상기 정렬된 마크로크기의 입자를 제거하여 메조크기 입자물질의 템플릿된 응집체에 의해서 둘러싸인 마크로 다공성 템플릿을 형성하는 단계;

(D) 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질 사이의 공극에 탄소전구체를 주입하고 탄화시키는 단계; 및

(E) 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질을 제거하는 단계;를 포함하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 마크로크기의 단분산 입자물질은 구형 형태의 폴리스티렌 구이고, 직경이 430-440 nm인 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 메조크기의 입자물질은 구형 형태의 실리카 구이고, 직경이 17-23 nm인 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 (B) 단계는 60-80 °C에서 건조시켜서 상기 마크로크기의 입자물질을 정렬시키는 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 (C)단계는 500-550 ℃에서 6-10 시간 동안 대기 분위기에서 가열하함으로써, 상기 정렬된 마크로크기의 입자를 제거하는 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 (D)단계는 상기 탄소전구체가 주입된 다공성 마크로 템플릿을 1000-2500 ℃에서 7-12 시간 동안 열처리하여 탄화시키는 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

상기 (E)단계는 상온에서 HF 수용액을 이용하여 상온에서 또는 NaOH 수용액에 담가 70-90 ℃로 8-12 시간 동안 가열하여 상기 메조크기 실리카 입자물질을 제거하는 것을 특징으로 하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체를 상대전극 소재로 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 태양전지는 전해질 물질로서 트리아이오다이드 이온(I_3^-) 또는 아이오다이드 이온(I^-)을 포함하는 염료감응형 태양전지인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 태양전지는 전해질 물질로서 폴리설파이드를 포함하는 양자점 태양전지인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 염료감응형 태양전지는 셀의 전하전달저항(charge transfer resistance)이 0.3-0.5 Ωcm^2 이고, 셀 효율이 8.6-8.7%인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 양자점 태양전지는 셀의 전하전달저항(charge transfer resistance)이 3.0-4.0 Ωcm^2 이고, 셀 효율이 4.0-4.5%인 것을 특징으로 하는 태양전지.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 다중 다공성 탄소 나노구조체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고 표면적 및 큰 세공 부피를 가지고, 마크로 및 메조 세공 등 크고 작은 세공들이 3차원상으로 잘 발달된 구조를 가지는 다중 다공성 탄소 나노구조체, 그 제조방법 및 이를 태양전지용 상대전극으로 이용한 것에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 염료감응 태양전지 또는 양자점 태양전지는 광전극(photo electrode), 상대전극(counter electrode), 및 전해질로 구성되며, 그 중 광전극은 투명전도성 산화물 기판 위에 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 금속산화물 나노입자, 양자점 화합물 및 감광성 염료를 흡착시켜 사용하고, 상대전극으로는 백금(Pt)을 코팅하여 사용한다.
- [0003] 이러한 태양전지에 태양광이 입사되면, 태양광을 흡수한 감광성 염료 및 나노입자는 여기상태(excited state)가 되어 전자를 금속산화물의 전도대로 보낸다. 전도된 전자는 전극으로 이동하여 외부 회로로 흘러가서 전기에너지를 전달하고, 전기에너지를 전달한 만큼 낮은 에너지 상태가 되어 상대전극으로 이동한다. 그 후, 나노입자 및 감광성 염료는 금속산화물에 전달한 전자수 만큼 전해질 용액으로부터 전자를 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 되는데, 이때 사용되는 전해질은 산화-환원 반응에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 나노입자 및 감광성 염료에 전자를 전달하는 역할을 한다.
- [0004] 특히, 상대전극에는 주로 백금(Pt)을 코팅하여 사용하고 있는데, 백금은 전기 전도도 및 촉매 특성(산화-환원 반응)이 우수한 장점이 있으나, 원료의 가격이 고가이고, 촉매 작용이 일어나는 표면적을 높이는데 한계가 있기 때문에 염료감응 태양전지의 촉매반응속도를 높이는데 한계가 있다. 또한, 태양전지의 모듈을 대면적으로 제작할 경우, 백금 상대전극을 제조하기 위해서는 대형 스퍼터링 장치와 같은 고가 장비를 사용하거나, 고가의 백금 화합물을 대량 사용하여 습식 코팅 방법으로 제작해야 하기 때문에 제작 경비의 부담이 커서 경제성이 낮은 단점이 있다.
- [0005] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 백금을 대체할 수 있는 상대전극의 성분에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그 중, 탄소소재를 사용하여 백금과 동등한 정도의 에너지 변환효율을 얻을 수 있음이 보고되고 있으며, 상대전극에 탄소소재를 코팅하거나 탄소소재-바인더를 혼합한 슬러리를 사용하여 제조한 태양전지가 알려져 있다.
- [0006] 그러나, 상기와 같은 종래의 탄소 상대전극은 내구성이 낮기 때문에 장기간 사용시 전지성능이 급격하게 저하되는 단점이 있다. 특히 히트 사이클(heat cycle) 부하를 받는 상황에서는 탄소 상대전극의 일부 박리, 균열(cracks)의 발생, 또는 탄소분말의 부유 등의 결함이 발생할 수 있다.
- [0007] 또한, 탄소 소재의 경우 표면 특성, 이온 전도성, 내부식성 및 저비용 때문에 다양한 종류 및 형태의 탄소 물질이 현재 상대전극용 소재로 이용되고 있지만, 주로 고 표면적 활성 탄소 및 카본 블랙이 활용되고 있으나, 여전히 탄소 상대전극의 I_3^-/I^- 전해질에 대한 전하 전달저항(charge transfer resistance: Rct)이 크고, 전해질의 질량전달 속도가 늦어 효율의 저하 문제로 인하여 새로운 물질에 대한 요구가 있는 실정이다.
- [0008] 다공성 물질은 포어(pore)의 직경 크기에 따라 마이크로포어(micropore) (<2nm), 메조포어(mesopore) (2-50nm) 및 매크로포어(macropore) (>50nm)의 세 가지로 분류될 수 있다. 또한, 포어(pore) 크기 및 분포 그리고 표면적의 제어를 통해 다공성 물질은 촉매, 분리 시스템, 저유전상수 물질, 수소 저장 물질, 포토닉스 크리스탈을 포함하여 많은 분야에 이용될 수 있어 매우 관심을 끄는 물질이다.
- [0009] 다공성 물질로는 무기물질, 금속, 폴리머 및 탄소 등을 포함하며, 그 중 탄소는 우수한 화학적, 기계적 및 열적 안정성을 갖고, 다양하게 이용될 수 있는 저가의 유용한 물질로서, 표면 특성과 이온 전도성이 우수한 것을 특징으로 한다. 따라서, 다공성 탄소나노소재를 제조하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 다만, 여전히 고 표면적이면서 잘 발달된 세공이 3차원적으로 상호 연결된 균일한 다공성 구조를 가지는 탄소 물질을 합성하기는 매우 어렵다.
- [0010] 염료감응 태양전지에서 일반적으로 염료 모듈은 광자를 흡수하고, 메소포러스 TiO_2 필름의 전도성 밴드 내로 여기된 전자를 주입한다. 여기에서 전자는 전도성 물질로 전이된다. 산화된 염료 모듈은, 전해질에서 I^- 이온에 의해 재충전되고, 산화된 I_3^- 이온은 다음 Pt가 존재하는 상대 전극에 의해 I^- 이온으로 재생된다. 한편, 양자점 태양전지는 광흡수 물질로 염료대신 양자점을 이용하고, 전해질로 I^-/I_3^- 대신 폴리설파이드 전해질을 사용하여, 양자점-로딩된 나노포러스 TiO_2 전극, 폴리설파이드 전해질, 및 Pt 또는 Au-스퍼터 상대 전극을 포함하며, 대체로 염료감응 태양전지의 배치와 유사하다.

[0011] 상기 태양전지에서 주로 사용되는 상대 전극 물질, 즉 Pt 또는 Au 귀금속 물질은 빠른 전해질 재생 속도와, 소자의 안정적 고효율을 제공하나, 그것들로 인해 나타나는 고비용은 거대 스케일로의 응용을 억제하는 문제점이 있고, 다공성 탄소가 이에 대한 대안으로 제시되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 6각형 배열(hexagonal array)로 균일하게 정렬되며, 작은 연결 기공들에 의해서 3차원적으로 상호 연결되어 있고, 메조포어 구조의 벽으로 둘러싸인 마크로포어들을 포함하는 다중 다공성 탄소나노구조체를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 마크로포어들을 포함하는 다중 다공성 탄소나노구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 높은 표면적과 큰 세공 부피의 구조적 특성을 보이는 상기 다중 다공성 탄소나노구조체를 이용한 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지 상대전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0016] 직경이 100-5000 nm내에서 균일하게 조절이 가능하고, 바람직하게는 430-450 nm이며, 6각형 배열(hexagonal array)로 균일하게 정렬되고, 3차원적으로 상호 연결되어 있는 마크로포어들(macropores)과, 상기 마크로포어들을 3차원적으로 연결시키는 직경 90-110 nm의 연결 기공들(pores) 및 상기 기공들 및 상기 기공들에 의해서 3차원적으로 연결된 마크로포어들을 둘러싸는 메조포어 구조의 벽을 포함하는 다중 다공성 탄소 나노구조체를 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 메조포어의 직경은 5-100 nm내에서 균일하게 조절이 가능하고, 바람직하게는 17-23 nm일 수 있다.

[0018] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0019] (A) 마크로크기의 단분산 입자물질을 균일한 메조크기 입자물질의 콜로이달 분산액과 혼합하는 단계와, (B) 자가조립법에 의해서 상기 마크로크기의 입자물질을 정렬시키면서 마크로크기 입자들의 공극내에서 상기 메조크기 콜로이달 입자 물질을 정렬시키는 단계와, (C) 상기 정렬된 마크로크기의 입자를 제거하여 메조크기 입자물질의 템플릿된 응집체에 의해서 둘러싸인 마크로 다공성 템플릿을 형성하는 단계와, (D) 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질 사이의 공극에 탄소전구체를 주입하고 탄화시키는 단계 및 (E) 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질을 제거하는 단계;를 포함하는 다중 다공성 탄소 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 마크로크기의 단분산 입자물질은 구형 형태의 폴리스티렌 구이고, 직경이 430-440 nm일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 메조크기의 입자물질은 구형 형태의 실리카 구이고, 직경이 17-23 nm일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다중 다공성 탄소나노구조체는 BET 표면적이 1000-2000 m²/g이고, 전체 세공 부피는 1.0-3.5 cm³/g 일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (B) 단계는 60-80 °C에서 건조시켜서 상기 마크로크기의 입자물질을 정렬시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (C)단계는 500-550 °C에서 6-10시간 동안 대기 분위기에서 가열함으로써, 상기 정렬된 마크로크기의 입자를 제거할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (D)단계는 상기 탄소전구체가 주입된 다공성 마크로 템플릿을 1000-2500 °C에서 7-12 시간 동안 열처리하여 탄화시킬 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (E)단계는 HF(30 wt%) 수용액을 이용해 실온에서 또는 3.0 M NaOH 수용액을 이용해 70-90 °C 8-12시간 동안 가열하여 상기 메조크기 실리카 입자물질을 제거할 수 있다.

- [0027] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여,
 [0028] 상기 다중 다공성 탄소나노구조체를 포함하는 염료감응 태양전지 또는 양자점 태양전지용 상대전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체는 6각형 배열로 균일하게 정렬되며, 작은 기공들에 의해서 3차원적으로 연결되는 마크로포어를 메조포어 구조의 벽으로 둘러싼 구조를 가져 보다 높은 표면적과 큰 세공 부피의 구조적 특성을 보여서, 이를 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지의 상대전극으로 사용하면 전해질이 넓고 고르게 분포하게 되어 종래의 백금소재보다 저가이면서도, 산화-환원 사이클이 보다 잘 유지되고 종래의 백금소재 또는 활성탄 소재보다 우수한 태양전지 효율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
 도 2는 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체의 N₂ 흡착 및 탈착 성능을 나타낸 그래프이다.
 도 3은 (a) EIS 측정에 사용한 전기화학적 셀, (b) 셀의 등가회로이고, (c) 이에 대한 나이퀴스트 선도이다.
 도 4a는 I_3^- / I^- 전해질에 대한 Pt, 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체(OMPC) 및 활성탄을 상대전극으로 한 경우의 나이퀴스트 선도이다.
 도 4b는 폴리설퍼이드 전해질에 대한 Pt, 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체(OMPC) 및 활성탄을 상대전극으로 한 경우의 나이퀴스트 선도이다.
 도 5a는 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체, Pt, 활성탄을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 한 경우 성능을 나타낸 그래프이다.
 도 5b는 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체, Pt, 활성탄을 양자점 태양전지의 상대전극으로 한 경우 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
 [0032] 본 발명은 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지의 상대전극용 소재로 활용이 가능한 다중 다공성 탄소나노구조체로서, 직경이 100-5000 nm내에서 균일하게 조절이 가능하고, 바람직하게는 430-450 nm이며, 6각형 배열(hexagonal array)로 균일하게 정렬되고, 3차원적으로 연결되어 있는 마크로포어들(macropores)과, 상기 마크로포어들을 3차원적으로 연결시키는 직경 90-110 nm의 기공들(pores), 및 상기 기공들 및 상기 기공들에 의해서 3차원적으로 연결된 마크로포어들을 둘러싸는 메조포어 구조의 벽을 포함하는 것을 특징으로 한다.
 [0033] 본 발명은 상기 연결시키는 연결기공에 의해서, 3차원적으로 마크로포어들 간의 연결통로가 형성되어서 마크로포어들간에 3차원적으로 연결되는 것을 특징으로 하고, 연결기공의 크기는 마크로포어의 크기에 비례하여 20-1000 nm내에서, 즉 마크로포어 크기의 1/5 수준까지 균일하게 조절이 가능하고, 바람직하게는 90-110 nm일 수 있다.
 [0034] 또한, 본 발명은 마크로크기의 단분산 입자물질을 메조크기 입자물질의 콜로이달 분산액과 혼합하고, 자가조립법에 의해서 상기 마크로크기의 입자물질을 정렬시키면서 마크로크기 입자들의 공극내에서 상기 메조크기 콜로이달 입자 물질을 정렬시킨 후에, 상기 정렬된 마크로크기의 입자를 제거하여 메조크기 입자물질의 템플릿된 응집체에 의해서 둘러싸인 마크로 다공성 템플릿을 형성하며, 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질 사이의 공극에 탄소전구체를 주입하고 탄화시키고, 상기 마크로 다공성 템플릿의 메조크기 입자물질을 제거하여 다중 다공성 탄소나노구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
 [0035] 상기 본 발명에 따른 탄소나노구조체의 제조에서, 마크로크기의 단분산 입자 물질은 그의 모양이 정렬되었을 경우 일정한 틈을 형성할 수 있는 형태인 것이 바람직하고, 특히 그 형태는 구형인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 물질은 메조다공성 벽을 형성하는데 기여하는 메조크기 입자 물질을 존치시키면서 선택적으로 제거될 수 있

는 물질로서 폴리스티렌 구인 것이 바람직하다. 폴리스티렌 구는 단량체로 스티렌을 사용하고, 개시제로 포타슘 퍼설페이트를 사용하여 수용액 상에서 계면활성제를 사용하지 않는 무유화제 유화중합 방법을 사용하여 합성할 수 있다. 또 다른 구성요소인 메조크기 입자물질은 균일한 직경을 갖는 구형의 실리카가 바람직하다.

- [0036] 마크로크기 입자 물질은 수분산 용액의 형태로 또한 메조크기 입자 물질은 콜로이드 분산액 형태로 혼합되고, 콜로이드 분산액은 보통 알코올이나 물을 사용한다. 또한, 수용액상에 분산되어 있는 마크로크기 입자와 알코올 상에 분산되어 있는 메조크기 입자를 입자 무게비가 1.5-2.0 : 1이 되도록 혼합한다.
- [0037] 자가 조립 방법을 통해 마크로크기 입자 물질은 규칙적으로 정렬되며, 또한 이와 같이 정렬된 마크로크기 입자 물질들의 공간내에 메조크기 입자 물질이 밀집되어 정렬된다. 자가 조립시키는 방법은 충분한 시간 동안 점진적으로 분산매를 증발시켜 건조시킴으로써 가능하며, 건조와 함께 초기 균일한 혼합을 위해 초음파 처리와 같은 보조 수단을 이용할 수도 있다. 바람직하게 상기 건조 방법은 70 °C에서 7일 동안 점진적으로 건조시킨다.
- [0038] 메조크기 입자 물질은 제거하지 않으면서 마크로크기 입자 물질을 제거하는 방법을 통해 3차원적으로 상호 연결되고 규칙적으로 정렬된 균일한 마크로포어와 그 마크로포어를 둘러싸고 있는 벽을 형성하는 균일하게 배열된 메조크기의 템플릿된 실리카 응집체로 구성되는 균일한 계층적 나노구조를 형성한다.
- [0039] 마크로 다공성 템플릿은 그 벽의 메조크기 입자물질 사이의 공간이 또한 완전히 상호연결된 메조포어를 제공한다. 메조크기 입자 물질은 제거되지 않으면서 마크로크기 입자 물질을 제거하는 방법으로서, 마크로크기 입자 물질이 폴리스티렌이고, 메조크기 입자 물질이 실리카인 경우, 500 °C에서 7시간 동안 소성하여 마크로크기 입자 물질을 제거함으로써 마크로 다공성 템플릿을 형성한다.
- [0040] 탄소 전구체로는 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin) 또는 $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서 R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.) 등의 단량체를 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥사이드(BPO), 아세틸퍼옥사이드(acetyl peroxide), 또는 라우릴퍼옥사이드(lauryl peroxide) 개시제를 사용하여 부가중합 반응시켜 제조되는 고분자, 페놀-포르알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포르알데히드(RF), 알데히드, 수크로스, 글루코오스 또는 자일로오스 등의 단량체를 황산 또는 염산과 같은 산촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 고분자 또는 메조페이즈 피치(mesophase pitch)중에서 선택하거나 또는 탄소화 반응에 의해 흑연성 탄소(graphitic carbon)를 형성하는 기타 탄소 전구체로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol)을 옥살산 촉매로 축합중합 반응시켜서 제조하는 고분자인 것이 바람직하고, 탄소전구체가 주입된 다공성 마크로 템플릿을 1000-2500 °C에서 7-12 시간 동안 열처리하여 탄화시키는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명은 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지의 상대전극용 소재로 활용이 가능한 다중 다공성 탄소나노구조체인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 본 발명에 따른 탄소 나노구조체는 거대 표면적 및 큰 세공부피, 특히 조직화된 규칙적인 계층형(hierarchical) 나노구조는 태양 셀 성능에 영향을 주는 결정적 요인인 막 전달저항의 감소 및 전해질 확산에 영향을 미친다.
- [0043] 본 발명에 따른 균일한 다중 다공성 탄소나노구조체(ordered multimodal porous carbon; OMPC)는 루테튬 복합 염료감응형 태양전지 또는 양자점 태양전지의 상대전극 소재로서 활용이 가능하고, 큰 표면적과 6각형으로 균일하게 정렬되며, 기공에 의해서 3차원적으로 연결되어 있는 마크로포어와 이를 둘러싸는 메조포어 구조의 벽을 갖는 계층형 구조적 특성에 의해서 고촉매 활성화와 트리아이오다이드(I_3^-), 아이오다이드(I^-) 및 폴리설퍼이드 전해질과 빠른 물질 전달 속도를 가지는 다중 다공성 탄소나노구조체 전극을 만들 수 있다.
- [0044] 특히, 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체를 포함하는 염료감응형 태양전지는 효율이 8.67%로서, 백금을 사용한 경우(9.34%)에 근접하고, 양자점 태양전지의 경우에는 4.36%까지 고효율을 나타내어 백금, 활성탄을 이용한 경우(각각 2.29%, 3.30%)보다 효율이 현저하게 높다.
- [0045] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

- [0046] <실시예>
- [0047] 실시예 1. 다중 다공성 탄소나노구조체의 제조
- [0048] 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체(Ordered multimodal porous carbon, OMPC)는 계층적으로 조직화된 나노구조의 실리카(ordered hierarchical nanostructured silica, OHNS)의 역 나노캐스팅에 의해서 제조하였다. 계층적으로 조직화된 나노구조의 실리카(OHNS)는 구형의 작은 실리카 입자의 템플릿된 응집체로 구성된 주형틀로 단분산 폴리스티렌 구(sphere)를 사용하여 합성하였다.
- [0049] 우선, 상기 폴리스티렌 구 수분산액을 보다 작은 실리카 입자 콜로이달 분산액과 혼합하였다. 혼합물을 80 °C에서 6일간 건조하는 동안에 폴리스티렌 구가 자체적으로 자가조립되고, 메조-사이즈의 보다 작은 실리카 입자는 폴리스티렌 입자들 사이의 격자 주위에 미립자 실리카의 생성을 유도한다.
- [0050] 그 다음, 상기의 복합체를 500 °C에서 천천히 열을 가하여 폴리스티렌 콜로이드를 제거하고, 실리카 입자를 소결하기 위하여 대기 중에서 6시간 동안 유지하여, 정형화된 마크로-포어 배열의 벽 내에서 입자 실리카겔로 이루어진 계층형으로 조직화된 나노구조의 실리카(OHNS) 주형, 즉 마크로 다공성 템플릿을 얻었다. 계층형 나노구조의 실리카(OHNS) 주형에서 소결된 실리카 입자 사이의 빈 공간은 또 하나의 연결된 메소-세공을 형성하여, 결국 폴리스타일렌이 제거되어 형성된 마크로세공과 실리카 입자들 사이의 또 하나의 틈새 메조세공은 잘 조화된 계층형 나노구조체 실리카 주형을 형성한다.
- [0051] 그리고, 상기 계층형 나노구조의 실리카(OHNS) 주형을 70 °C에서 4시간 동안 건조하였고, 다중 다공성 탄소 나노구조체를 합성하기 위하여 마크로 다공성 템플릿으로서, 상기 계층형 나노구조의 실리카(OHNS) 주형에서 카본 전구체로서 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol, FFA)을 옥살산 촉매로 축합중합 반응시켜서 고분자를 제조해 고분자/OHNC 복합물을 합성하였다. 상기 푸르푸릴 알코올은 모세관 효과에 의해서 OHNS 주형의 실리카 입자 사이의 메조포어 빈 공간 내로 흡수되었다. 상기 마크로 다공성 템플릿의 실리카 구 사이의 공극에 탄소전구체를 주입하고, 고분자화한 후에, 1100 °C에서 7시간 동안 열처리하여 탄화시킨 후에, 상기 실리카 구를 HF 수용액으로 제거하여 다중 다공성 탄소 나노구조체를 얻었다.
- [0052] 본 발명에 따른 카본-OHNS 복합체 내의 메소-사이즈의 실리카 입자의 제거는 탄소벽 내의 메조세공을 형성하고, 또한 이전에 폴리스티렌 입자의 제거에 의해서 마크로포어가 생성된다.
- [0053] 하기 도 1에 상기 실시예 1에 따라 제조된 다중 다공성 탄소나노구조체(OMPC)의 전자주사현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 사진을 각각 나타내었다. 하기 도 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체는 매우 규칙적인 구조로서 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [0054] 마크로포어는 약 440 ± 10 nm의 직경을 갖는 고도의 정형된 6각형 배열을 갖고, 약 100 ± 10 nm의 작은 기공을 통하여 상호 연결되고, 마크로 세공에 열려 있는 벽 내의 메소포어는 약 20 ± 3 nm이었다.
- [0055] 전자현미경(SEM)이미지는 10kV의 가속 전압에서 작동되는 Hitachi S-4700 현미경을 사용하여 얻었고, 투과형전자현미경(TEM)은 120kV에서 EM 912 오메가 기기를 사용하여 얻었다.
- [0056] 실시예 2. 상대전극의 제조
- [0057] 염료감응형 태양전지 및 양자점 태양전지에 대한 상기 OMPC 상대 전극은 다음과 같이 제조하였다.
- [0058] 우선, 100mg의 OMPC를 10mL의 에탄올에 분산하고, 30분 동안 초음파 처리한 후에 하루밤 동안 교반하였다. 그런 다음, 탄소 콜로이달 분산을 닥터 블레이드를 사용하여 $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 카본 로딩으로 FTO 유리 기판에 코팅하였다. 최종적으로, 핫건(Leister CH6060 Sarnen, Switzerland)을 이용하여 전극을 5 분 동안 400 °C에서 열처리하였다.
- [0059] (1) 염료감응형 태양전지의 상대전극 제조
- [0060] 10 μm 두께의 TiO_2 필름은 닥터 블레이드 프린팅 TiO_2 페이스트(Solaronix, Ti-Nanoxide T/SP)의 사용에 의해 FTO 유리판 상에서 제조하였다. 산란층은 400nm 사이즈의 TiO_2 입자(CCIC, PST-400C)를 포함하는 페이스트를 프린팅하는 닥터블레이드에 의해 침전되었다. 500 °C에서 30 분 동안 소성시킨 후에, 상기 필름을 40 mM TiCl_4 수

성 수용액으로 처리하였고, 그런 다음 500 °C에서 30 분 동안 열처리하였다. TiO_2 전극은 실온에서 24시간 동안 N719 (Solaronix) 에탄올 용액(0.3 mM) 내에 TiO_2 필름을 침전시킴으로써 제조하였다.

(2) 양자점 태양전지의 상대전극 제조

양자점 태양전지에 대한 CdSe 양자점 전극은 메조포러스 TiO_2 매트릭스 상에 3.5nm 크기의 CdSe 양자점의 집합하고, 이어서 시드 성장시켜 ZnS 코팅 및 400 °C에서 후소성하는 과정을 포함하여 제조하였다.

실시예 3. 태양전지 셀(CELL)의 제조

(1) 염료감응형 태양전지는 염료-흡착 TiO_2 전극(표면적 : 0.2cm^2) 및 상대전극(표면적 : 0.2cm^2)을 실링된 샌드위치 셀내에서 집합하고, 스페이서로서 $50\mu\text{m}$ 두께 핫멜트 아이오노머 필름(Surlyn)을 사용하여 제조하였다.

I_3^-/I^- 전해질은 0.6M 1,2-디메틸-3-n-프로필이미다졸륨아이오다이드(DMPPI), 0.05M I_2 , 0.1M LiI, 및 아세트나이트릴 내의 0.5M 4-터셔리-부틸피리딘을 포함하였다.

(2) 양자점 태양전지는 상기 제조된 양자점-감응 전극과 유사한 샌드위치 타입이고, 상대 전극은 $50\mu\text{m}$ 두께 Surlyn 필름에 의해 분리되었다. 상기 전해질은 0.5 M Na_2S , 0.5 M 설퍼, 메탄올 및 H_2O (부피비율 7:3)의 혼합수용액 내의 0.1 M KCl을 포함하는 폴리설파이드였다.

실험예 1.

상기 실시예 1에 따라 제조된 다중 다공성 탄소 나노구조체에 대하여 시료를 채취하여, 423K에서 $20\mu\text{Torr}$ 까지 12시간 동안 탈가스시킨 후 77K에서 KICT SPA-3000 흡착 분석기를 이용하여 N_2 흡착-탈착 시험을 하였고, 그 결과를 도 2에 흡착 등온선으로 나타내었다.

이때 흡착된 질소기체 분자의 부피를 이용하고, Brunauer-Emmett-Teller(BET)식을 및 the Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 사용하여 시료가 가지고 있는 표면적, 포어 부피 및 포어 크기 분포 등을 측정하고, 그 결과를 [표 1]에 나타내었고, 활성탄(activated carbon)과 비교하여 나타내었다.

표 1

구분	다중 다공성 탄소나노구조체(OMPC)	활성탄(activated carbon)
BET표면적	$1023\text{m}^2/\text{g}$	$1084\text{m}^2/\text{g}$
전체 포어 부피	$1.87\text{cm}^3/\text{g}$	-
메조포어의 부피	$1.65\text{cm}^3/\text{g}$	-

본 발명에서 제조한 다중 다공성 탄소나노구조체의 등온선은 IUPAC 정의에 따라 타입 H_2 히스테리시스를 갖는 타입 IV에 해당되고, 이것은 전형적으로 메조세공 구조체의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 메조포어는 다공성 실리카 템플릿의 응집된 구형의 실리카 입자 사이의 틈과 실리카 입자의 용해에 의해 얻어진 다공성 탄소벽에서 발생되었다.

실험예 2. 본 발명에 따른 상대전극을 포함하는 태양전지 셀의 태양광 테스트

전기화학적 임피던스 분광기(EIS)측정은 영전압 전위에서 임피던스 측정기(Parstat 2273, Princeton) 및 20의 항온에서 0.1 Hz 에서 100 kHz의 주파수 범위를 넘어 10 mV의 폭에서 수행하였다.

2개의 전극(0.5cm^2), $100\mu\text{m}$ 두께의 Surlyn 필름의 스페이서 및 폴리설파이드 전해질로 이루어지는 샌드위치 셀은 EIS 측정에 사용하였다.

[0075] 이하, 하기 도면을 참조하여 본 발명에 따른 다중 다공성 탄소나노구조체를 상대전극으로 한 경우의 그 성능에 대해서 설명한다.

[0076] 우선, 상대 전극 및 전해질 내에 존재하는 전하전달저항을 비교하기 위하여, 두개의 동일한 탄소(또는 Pt)을 포함하는 도 3 (a)에 나타난 샌드위치 타입의 전기화학적 셀에 대해서 EIS 스펙트럼으로 측정하였다. 도 3 (b)는 상기 셀타입에 대한 등가 회로를 나타내고, 여기에서 R_h 는 주로 FTO 유리에 연관된 시리얼 저항이고, R_{ct} 는 전하 전달저항이고, Cdl 은 전기 이중층의 캐패시턴스이며, Z_w 는 전해질의 Nernst 확산 임피던스를 나타낸다.

[0077] 도 3c에 나타난 바와 같이, R_{ct} 및 Z_w 는, Z-VIEW 소프트웨어로 플롯 피팅을 통하여 각각 고주파수 및 저주파수 범위에서 반원으로부터 유도되는 동안에, R_h 는 약 100 kHz의 고 주파수에서 임피던스에 의해 측정되었고, 그 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

전해질	상대전극	R_h	R_{ct}	Z_w	Cdl
I_3^- / I^-	Pt	7.3	0.5	2.1	10.3
I_3^- / I^-	OMPC	7.4	0.4	3.3	17.7
I_3^- / I^-	활성탄	7.2	0.6	9.8	23.6
폴리설파이드	Pt	6.4	96.4	-	3.5
폴리설파이드	OMPC	6.7	3.5	14.1	17.8
폴리설파이드	활성탄	6.3	36.9	36.9	4.9

[0079] R_{ct} 는 다양한 상대 전극에 대하여 결정되었고, 다른 파라미터는, 또한 리스트된 등가 직렬 저항(R_h), 이중층 캐패시턴스(Cdl) 및 Z_w 와 같은 도 3b에 나타난 등가 회로를 사용하여 플롯 피팅으로부터 유도하였다.

[0080] 상기 [표 2]을 참조하면, R_h 값은 여러가지 상대 전극 물질에 대하여 동일한 수준에 있는 반면에 큰 차이점은 Cdl 값에서 관찰되었다. 즉, 탄소 코팅된 전극은 Pt 전극의 것보다 더 큰 Cdl 값을 나타내었다. 반대로, 두개의 파라미터인 R_{ct} 및 Z_w 는 낮게 나타났다.

[0081] 활성탄은 본 발명에 따른 OMPC보다 작은-사이즈의 마이크로포어 및 활성 탄소 물질의 불규칙한 기공 구조를 가지므로 R_{ct} 및 Z_w 값이 다소 높게 나타난 것임을 알 수 있다. 또한 OMPC 물질의 계층형 다공성 구조가 보다 빠르게 폴리설파이드 전해질을 전극에 제공한다라는 것을 입증하는 것이다.

[0082] 또한, 하기 [표 3]과 도 5a 내지 도 5b에 상기 [표 2]와 같은 상대 전극 물질을 사용하여 양자점 태양전지, 염료감응형 태양전지의 J-V(전류밀도-전압) 성능 및 효율을 나타내었다.

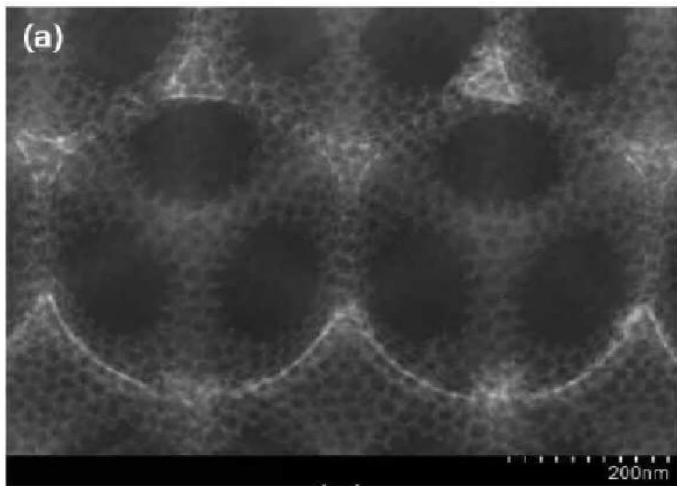
표 3

구분	상대전극	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	효율
염료감응 태양전지	Pt	17.16 ± 0.4	0.74 ± 0.02	9.34 ± 0.3
	OMPC	16.86 ± 0.2	0.75 ± 0.02	8.67 ± 0.3
	활성탄	15.92 ± 0.4	0.75 ± 0.01	7.65 ± 0.2
양자점 태양전지	Pt	11.65 ± 0.4	0.59 ± 0.02	2.29 ± 0.2
	OMPC	12.34 ± 0.3	0.63 ± 0.01	4.36 ± 0.2
	활성탄	11.85 ± 0.3	0.61 ± 0.02	3.30 ± 0.3

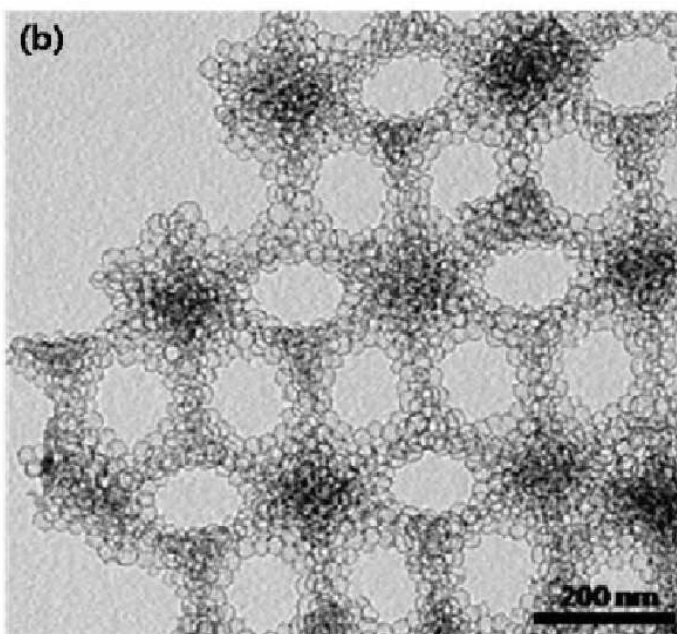
[0084] 상기 [표 3]을 참조하면, 염료감응 태양전지의 경우 OMPC 셀의 효율(8.67%)이 Pt의 효율(9.34%)보다 낮을지라도, 그것은 활성 탄소계 셀(7.65%)효율보다 명백하게 높음을 알 수 있다. 한편 양자점 태양전지의 경우에는 OMPC가 Pt의 효율보다 약 두 배 정도 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

도면

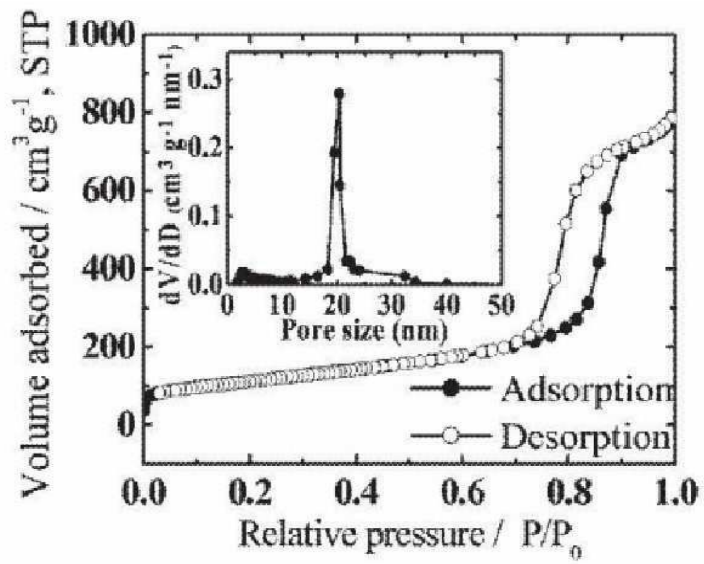
도면1a



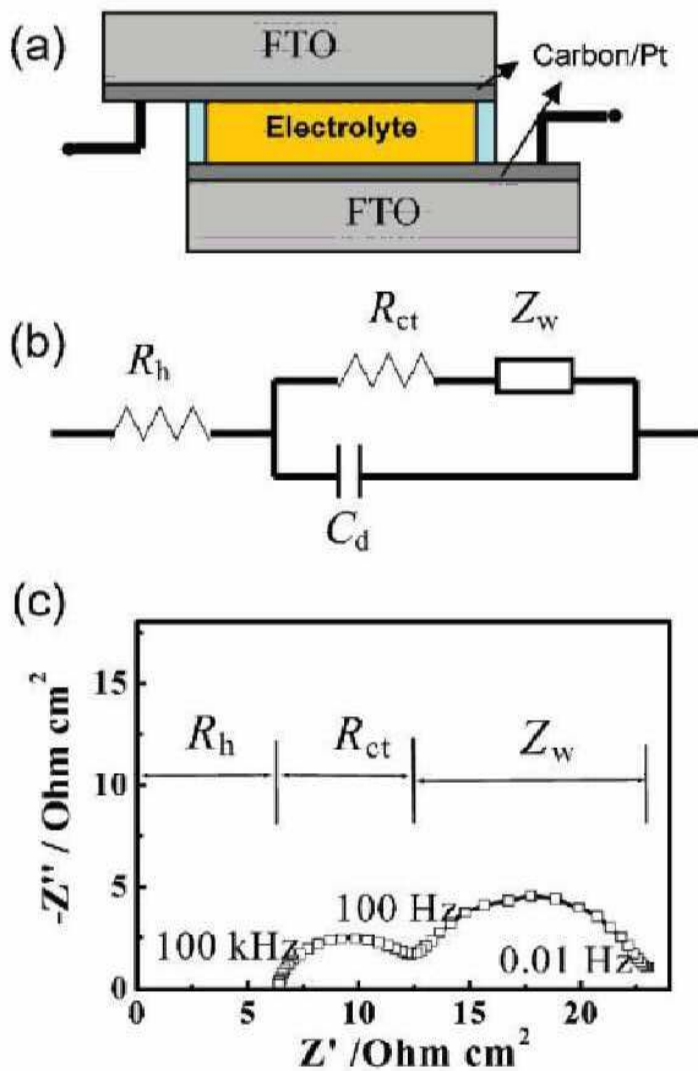
도면1b



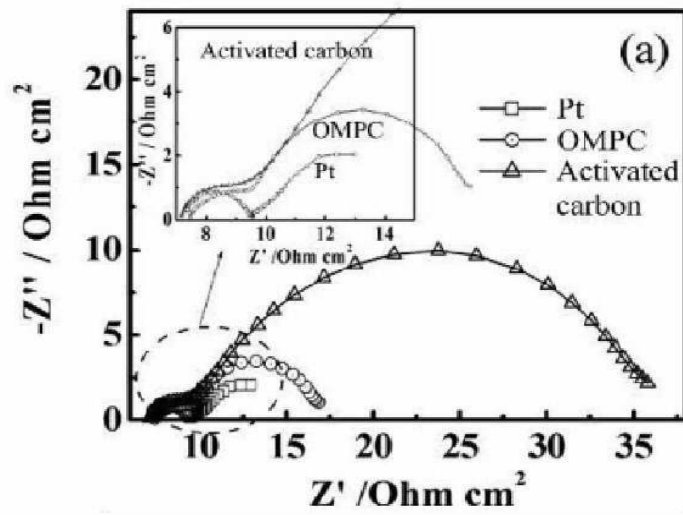
도면2



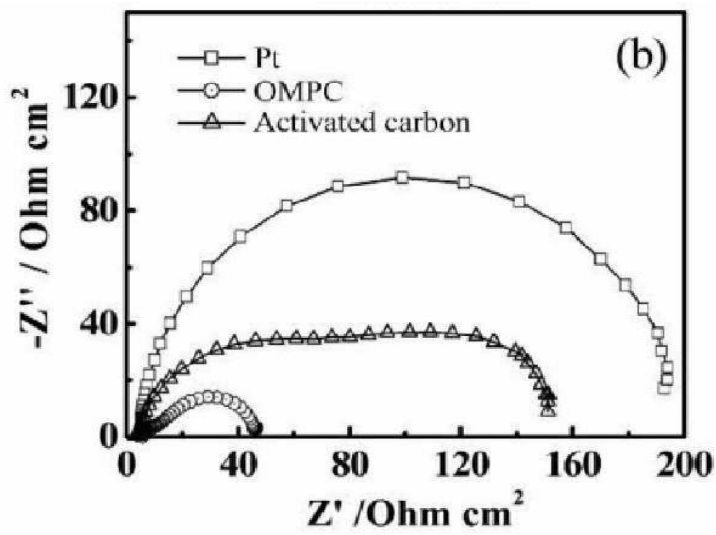
도면3



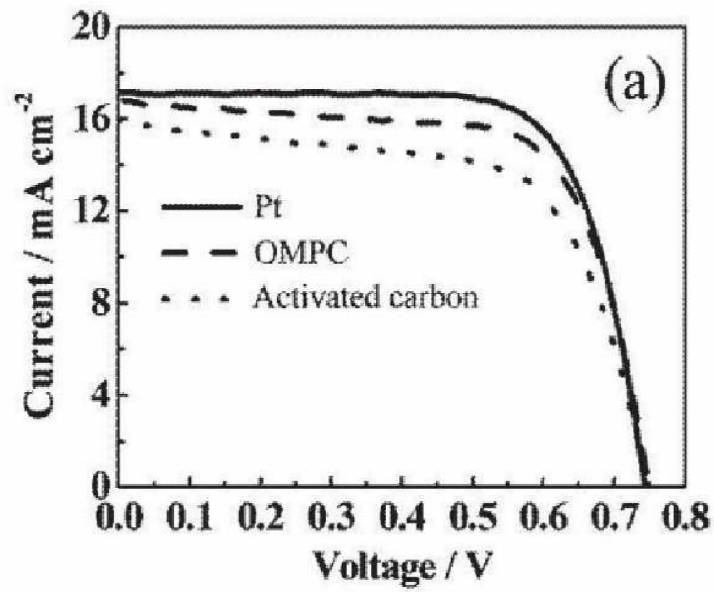
도면4a



도면4b



도면5a



도면5b

