



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093414
(43) 공개일자 2017년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/2022 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0014778
(22) 출원일자 2016년02월05일
심사청구일자 2017년02월02일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)
강유일
서울특별시 마포구 대흥로11길 28, 501호 (신수동)
하수진
서울특별시 마포구 마포대로 53, A1707호 (도화동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

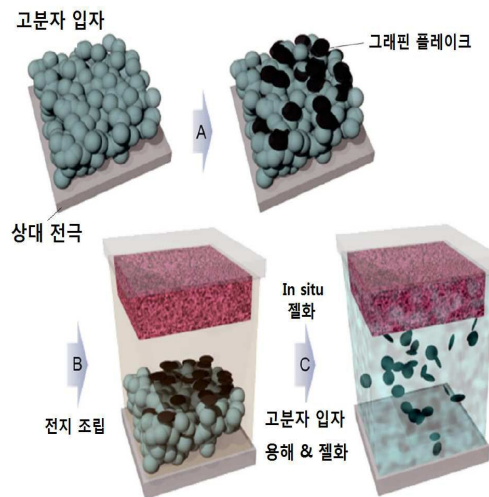
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 101/00 (2013.01)

H01G 9/2004 (2013.01)

Y02E 10/542 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030253

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발사업

연구과제명 제한공간내 자기조립을 이용한 계층형 광전변환소재 구조제어 및 광전특성 분석

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

상대 전극 상에 고분자 입자 층을 형성하는 단계;

상기 고분자 입자 층에 그래핀 플레이크를 코팅하는 단계; 및

상기 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 전해액을 주입하여 상기 전해액에 포함된 용매에 의하여 상기 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 형성하는 단계

를 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 상기 전해액에 포함된 용매와 상용성을 가지는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 전도성 고분자 및/또는 비전도성 고분자를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리우레탄(PU), 폴리아크틸로니트릴, 폴리아크릴이미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리스티렌(PS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전해액에 포함된 용매는 유기 용매를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하인 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하인 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 입자 층은 상기 상대 전극 상에 스핀 코팅 또는 딥-코팅에 의하여 코팅되는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크는 상기 고분자 입자 층 상에 전기분무법에 의하여 코팅되는 것인, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 10

고분자 매트릭스에 분산된 그래핀 플레이크를 함유하는 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지로서,

상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질은,

상기 염료감응 태양전지에 포함되는 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 주입되는 전해액에 포함된 용매에 의하여, 상기 상대 전극에 미리 코팅된 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 상기 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 고분자 입자 층에 미리 코팅된 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 제조되는 것인,

염료감응 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염료감응 태양전지(DSC)는 높은 광전 변환 효율(η), 낮은 제조 비용, 및 투명한 디바이스의 제조에 대한 잠재력으로 인하여 유망한 광전 디바이스 (photovoltaic devices)이다. 전형적인 염료감응 태양전지는 정공-수송 매질(medium)로서 액체 전해질(LE) 용액을 사용하는데, 상기 액체 용매의 누수(leakage)와 증발이 발생되어, 시간이 지남에 따라 상기 디바이스 효율을 감소시킨다. 이러한 문제들을 극복하기 위해, 많은 연구들은 상기 액체 전해질을 고분자, p-형 반도체, 정공-수송 고분자, 및 무-용매 이온성 액체를 포함하는 고체 또는 유사-고체 전해질로 대체하는 것을 제안하였다. 이러한 물질들 중에서, 고분자-기반 고체 전해질들은 비용 및 프로세싱에 대하여 경쟁력이 있다; 정공-수송 물질들은 아직 상용화되지 않았다. 고분자-기반 전해질들은 유연한 디바이스의 제조에 대해 매우 적합하다. 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)], 폴리(메틸 메타크릴레이

트)[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리(아크릴로나이트릴-co-비닐 아세테이트)[poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)], 및 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile)을 포함하는, 다양한 고분자들이 염료감응 태양 전지에서 적용되었다. 고분자 젤 전해질(PEG)에서, 고분자는 반데르발스 힘으로 용매 분자를 고정시키며, 그렇게 함으로써 사용 가능한 용매의 양을 극적으로 감소시킨다. 고분자 젤 전해질은 SiO_2 , TiO_2 , 및 다양한 탄소 나노재료[예를 들어, 탄소나노튜브(CNT), 그래핀]를 포함하는, 나노입자 충전제들과 종종 조합된다; 상기 나노입자 충전제는 상기 고분자 매트릭스에서 전해질 이온의 낮은 확산성 및 상기 고분자 젤 전해질 필름의 낮은 전도도를 보완한다. 구체적으로, 탄소 나노재료는 그것의 리튬 이온에 대한 높은 흡착으로 인하여, 전도도 및 이온 해리(dissociation)를 향상시키는 경향이 있다; 예를 들어, PEO/CNT 복합체는 PEO와 비교하여 3 배 더 높은 이온 확산성을 나타냈으며, PMMA/CNT 복합체는 본래(bare) PMMA보다 3 배 더 높은 전도도를 나타냈다.

[0003] 그러나, 염료감응 태양전지에 대한 고분자 젤 전해질의 상기 응용은 실질적인 문제를 만들어낸다. 전형적인 염료감응 태양전지의 제조에서, 상기 전해액은 전지 조립(assembly)의 최종 단계에서 광전극 및 상대 전극 사이의 갭(gap) 내부로 주입된다; 이러한 갭은 일반적으로 수십 마이크로미터 넓이다. 그러므로, 상기 높은 점도의 고분자 젤 전해질의 주입은 상기 전지에 영향을 줄 수도 있는 높은 압력을 필요로 한다. 통상적인 TiO_2 광-흡수 전극 필름의 메조스케일 동공들 사이로 고분자 젤 전해질을 완벽하게 주입하는 것은 또한 도전적이다. 이러한 경우, 염료감응 태양전지에서 고분자 젤 전해질에 대한 대부분의 연구들은 희석된 고분자 젤 전해질을 형성하기 위해 매우 낮은 wt%의 고분자를 이용하였다. 고분자 젤 전해질 주입을 용이하게 하기 위해, 고분자-용해된 액체 전해질의 젤화 속도를 제어하기 위한 시도가 있었다. 최근, 고분자/입자-증착된 기재를 이용한 in situ 젤화에 기반된 신규한 전략이 제안되었다; 이러한 접근은 상기 전극 상에 고분자 입자들을 증착하고, 상기 전지를 조립하고, 상기 고분자 입자들을 용해하기 위해 전해질 용액을 주입함으로써 고분자 젤 전해질을 제조하였다. 상기 전지가 조립된 후에 상기 고분자 젤 전해질이 제조됨으로써, ex situ 제조된 고분자 젤 전해질의 주입 및 충전(filling)과 일반적으로 연관된 상기 문제들은 제거되었다. 그러나, 이전의 접근은 단지 아세토니트릴-기반 전해질 용매와 상대적으로 낮은 상용성(compatibility)을 갖는, 폴리스티렌 입자만을 이용하여 입증되었다; 따라서, 상기 제안된 in situ 접근에서 높은 상용성 고분자 입자를 사용하는 것은 여전히 도전적이다.

[0004] 대한민국 공개특허 10-2013-0145664는 리튬 이차 전지용 복합 고분자 전해질 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 가지형 고분자와 그래핀 옥사이드를 이용한 고체 상태의 고분자 전해질에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 상대 전극 상에 고분자 입자 층을 형성하는 단계; 상기 고분자 입자 층에 그래핀 플레이크를 코팅하는 단계; 및 상기 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 전해액을 주입하여 상기 전해액에 포함된 용매에 의하여 상기 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 형성하는 단계를 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 고분자 매트릭스에 분산된 그래핀 플레이크를 함유하는 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지로서, 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질은, 상기 염료감응 태양전지에 포함되는 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 주입되는 전해액에 포함된 용매에 의하여, 상기 상대 전극에 미리 코팅된 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 상기 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 고분자 입자 층에 미리 코팅된 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 제조되는 것인, 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 일 구현예에 따르면, 상대 전극 상에 전해액, 특히 전해액에 포함된 용매와의 상용성(compatibility)이 뛰어난 고분자 입자 및 전도도가 뛰어난 그래핀 플레이크를 코팅하고, 상기 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 전해질을 주입함으로써, 상기 고분자 입자 층이 젤화되어 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 그래핀 플레이크가 젤화된 상기 고분자 매트릭스 상에 분산되어 있는, 고농도의 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0010] 본원의 일 구현예에 따른 염료감응 태양전지의 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질은, 그래핀의 첨가로 인하여 이온 확산성 및 전도도가 증가하여 종래의 액체 전해질에 필적하는 광전 변환 효율을 확보할 수 있으며, 이에 따라 안정한 전해질 시스템을 요구하는 리튬 배터리 및 캐패시터와 같은 에너지 디바이스 등에 응용될 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 염료감응 태양전지는, 종래 염료감응 태양전지의 제조 공정에서 고분자 젤 전해질을 주입할 때, 고분자 젤 전해질의 높은 점성으로 인하여 전극 기공 내부로 상기 전해질이 불완전하게 주입되어 효율이 감소될 수 있다는 문제점들을 해결할 수 있다는 장점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, PMMA 및 PMMA/그래핀 복합체 젤 전해질의 in situ 형성을 나타낸 모식도이다.
- 도 2의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, PMMA 구형 입자 층(a), 및 PMMA/그래핀 복합체 층(b)의 표면 SEM 이미지이다.
- 도 3의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, PMMA 및 PMMA/그래핀 필름의 라만 스펙트럼(a), 및 그래핀 파우더의 XPS C 1s 스펙트럼(b)을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, LE(액체 전해질), PMMA i-PGE(in situ-고분자 젤 전해질), 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 이용하여 제조된 염료감응 태양전지(DSC)에 대한 J-V 커브를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 이용하여 제조된 염료감응 태양전지에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다.
- 도 6의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 60℃에서의 열처리 동안, LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 이용하여 제조된 염료감응 태양전지에 대한 정규화된 광전 파라미터를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소

들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0017] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, “그래핀(graphene)”이라는 용어는 복수개의 탄소 원자들이 서로 공유 결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것을 의미하는 것으로서, 상기 공유 결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복 단위로서 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서, 상기 그래핀이 형성하는 시트는 서로 공유 결합된 탄소 원자들의 단일층으로서 보일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그래핀이 형성하는 시트는 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 또한, 상기 그래핀이 형성하는 시트가 단일층으로 이루어진 경우, 이들이 서로 적층되어 복수층을 형성할 수 있으며, 상기 그래핀 시트의 측면 말단부는 수소 원자로 포화될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, “그래핀 산화물”이라는 용어는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)라고도 불리우고, “G O”로 약칭될 수 있다. 단일층 그래핀 상에 카르복실기, 히드록시기, 또는 에폭시기 등의 산소를 함유하는 작용기가 결합된 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, “환원된 그래핀 산화물” 또는 “환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide)”이라는 용어는 환원 과정을 거쳐 산소 비율이 줄어든 그래핀 산화물을 의미하는 것으로서, “rGO”로 약칭될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 상대 전극 상에 고분자 입자 층을 형성하는 단계; 상기 고분자 입자 층에 그래핀 플레이크를 코팅하는 단계; 및 상기 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 전해액을 주입하여 상기 전해액에 포함된 용매에 의하여 상기 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 형성하는 단계를 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 입자 층은 상기 전해액에 포함된 용매에 의하여 in-situ 젤화됨으로써 고분자 매트릭스를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0026] 도 1에 나타낸 바와 같이, 염료감응 태양전지는 상대 전극, 상기 상대 전극 상에 형성된 고분자 입자 층, 상기 고분자 입자 층에 코팅된 그래핀 플레이크, 및 광전극으로 형성된다. 도 1의 상기 첫 번째 과정과 같이, 상대 전극 상에 고분자 구형 입자가 코팅됨으로써 고분자 입자 층을 형성한다. 상기 그래핀 플레이크는 상기 형성된 고분자 입자 층에 코팅되며(단계 A), 고분자 입자와 그래핀 플레이크가 코팅된 상기 상대 전극은 광전극과 조합됨으로써 갭(gap)을 형성한다(단계 B). 상기 단계 B와 같이 염료감응 태양전지가 조립되면, 전해액이 상기 상대 전극과 광전극 사이의 갭(gap)에 주입되어 상기 고분자 입자를 젤화시켜 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 고분자 매트릭스에 상기 그래핀 플레이크가 분산되어 in situ 젤화(gelation)에 의하여 투명한 형태의 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 형성한다(단계 C).
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 기존 젤 전해질에 사용되는 고분자를 사용할 수 있으며, 특히, 염료감응형 태양전지에서 사용되는 전해질의 용매 또는 혼합액과의 친화도 또는 상용성이 좋으며, 또한 나노입자로 형성하기에 용이한 고분자라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 전도성 고분자 및/또는 비전도성 고분자를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리우레탄(polyurethane, PU), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidinone), 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate), 폴리스티렌(PS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 입자 층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 딥-코팅 또는 스핀 코팅에 의하여 상기 상대 전극 상에 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 플레이크의 코팅 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 상기 고분자 입자 층에 전기분무(electrospray)법에 의하여 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액에 포함된 용매는 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 상기 고분자 입자의 젤화 및 그래핀 플레이크의 분산을 통해 in situ 젤화를 일으킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 니트릴 계열 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니트릴 계열 용매는 아세토니트릴, 3-메소옥시프로피오니트릴(3-methoxypropionitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(butyronitrile), t-부틸 시아나이드, 발레로니트릴(valeronitrile), 카프릴로니트릴(caprylonitrile), 헵타니트릴(heptanenitrile), 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴(2-fluorobenzonitrile), 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 2-클로로벤조니트릴, 4-클로로벤조니트릴, 디클로로벤조니트릴, 트리클로로벤조니트릴, 2-클로로-4-플루오로벤조 니트릴, 4-클로로-2-플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴(phenylacetoneitrile), 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 아세토니트릴, 발레로니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 전자 이동에 유리한 이온을 잘 용해시킬 수 있으며, 예를 들어, 상기 유기 용매는 염료감응 태양전지의 전극 내에 포함된 상기 고분자(입자)를 잘 분산시켜 젤화시킬 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매의 종류 및/또는 상기 유기 용매와의 상용성 정도에 따라 상기 고분자들의 용해도가 달라질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 입자가 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)이며, 상기 유기 용매가 아세토니트릴과 발레로니트릴의 혼합물인 경우, 상기 유기 용매에서 상기 발레로니트릴의 함량이 증가할수록 상기 PMMA 입자의 분산 및 젤화가 빨리 일어날 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매의 종류에 따라 상기 고분자 젤 전해질의 젤화(gelation)가 일어나는 최소 고분자 함량이 달라질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 매트릭스의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 약 20 중량부 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 약 20 중량부 이하, 약 1 내지 약 20 중량부, 약 1 내지 약 15 중량부, 약 1 내지 약 10 중량부, 약 5 내지 약 20 중량부, 약 5 내지 약 15 중량부, 약 5 내지 약 10 중량부, 약 10 내지 약 20 중량부, 약 10 내지 약 15 중량부, 또는 약 15 내지 약 20 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 플레이크의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 약 10 중량부 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 플레이크의 함량은 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질 100 중량부에 대하여 약 10 중량부 이하, 약 0.1 내지 약 10 중량부, 약 0.1 내지 약 8 중량부, 약 0.1 내지 약 6 중량부, 약 0.1 내지 약 4 중량부, 약 0.1 내지 약 2 중량부, 약 0.1 내지 약 1 중량부, 약 1 내지 약 10 중량부, 약 1 내지 약 8 중량부, 약 1 내지 약 6 중량부, 약 1 내지 약 4 중량부, 약 1 내지 약 2 중량부, 약 2 내지 약 10 중량부, 약 2 내지 약 8 중량부, 약 2 내지 약 6 중량부, 약 2 내지 약 4 중량부, 약 4 내지 약 10 중량부, 약 4 내지 8 중량부, 약 4 내지 약 6 중량부, 또는 약 8 내지 약 10 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 제 2 측면은, 고분자 매트릭스에 분산된 그래핀 플레이크를 함유하는 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지로서, 상기 고분자/그래핀 복합체 젤 전해질은, 상기 염료감응 태양전지에 포함되는 상대 전극과 광 전극 사이의 갭(gap)에 주입되는 전해액에 포함된 용매에 의하여, 상기 상대 전극에 미리 코팅

된 고분자 입자 층이 in-situ 젤화되어 상기 고분자 매트릭스를 형성함과 동시에 상기 고분자 입자 층에 미리 코팅된 상기 그래핀 플레이크가 상기 고분자 매트릭스에 분산됨으로써 제조되는 것인, 염료감응 태양전지를 제공한다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 제 2 측면에 따른 염료감응 태양전지에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 입자 층은 상기 전해액에 함유된 용매에 의하여 젤화되어 고분자 매트릭스를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 기존 젤 전해질에 사용되는 고분자를 사용할 수 있으며, 특히, 염료감응형 태양전지에서 사용되는 전해질의 용매 또는 혼합액과의 친화도 또는 상용성이 좋으며, 또한 나노입자로 형성하기에 용이한 고분자라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 전도성 고분자 및/또는 비전도성 고분자를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리우레탄(polyurethane, PU), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidinone), 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate), 폴리스티렌(PS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액에 포함된 용매는 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 상기 고분자 입자의 젤화 및 그래핀 플레이크의 분산을 통해 in situ 젤화를 일으킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 니트릴 계열 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니트릴 계열 용매는 아세토니트릴, 3-메소옥시프로피오니트릴(3-methoxypropionitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(butyronitrile), t-부틸 시아나이드, 발레로니트릴(valeronitrile), 카프릴로니트릴(caprylonitrile), 헵탄니트릴(heptanenitrile), 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴(2-fluorobenzonitrile), 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 2-클로로벤조니트릴, 4-클로로벤조니트릴, 디클로로벤조니트릴, 트리클로로벤조니트릴, 2-클로로-4-플루오로벤조 니트릴, 4-클로로-2-플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴(phenylacetoneitrile), 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 아세토니트릴, 발레로니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 전자 이동에 유리한 이온을 잘 용해시킬 수 있으며, 예를 들어, 상기 유기 용매는 상기 염료감응 태양전지의 전극 내에 포함된 상기 고분자 입자들을 잘 분산 및 젤화시킬 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매의 종류 및/또는 상기 유기 용매와의 상용성 정도에 따라 상기 고분자들의 용해도가 달라질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 입자가 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)이며, 상기 유기 용매가 아세토니트릴과 발레로니트릴의 혼합물인 경우, 상기 유기 용매에서 상기 발레로니트릴의 함량이 증가할수록 상기 PMMA 입자의 분산 및 젤화가 빨리 일어날 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매의 종류에 따라 상기 고분자 젤 전해질의 젤화(gelation)가 일어나는 최소 고분자 함량이 달라질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는, 종래 염료감응 태양전지의 제조 공정에서 고분자 젤 전해질의 주입 시 발생하는, 고분자 젤 전해질의 높은 점성으로 인한 전극 기공 내부로의 불완전한 주입에 의하여 발생하는 효율 감소의 문제점을 해결할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0055] [실시예]

[0056] 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 입자 및 그래핀 복합체 층의 제조

[0057] PMMA 구체(sphere) 입자가 에멀전 중합에 의해 합성되었다. 상기 중합은 24 시간 동안 70℃에서 14 wt% MMA 단량체, 0.3 wt%(상기 단량체의 중량에 대해) 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나미딘) [2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)] 개시제, 및 탈이온수를 이용하여 수행되었다. 상기 입자는 물에서 수회 침강(sedimentation), 원심분리, 및 분산에 의해 정제되었다. 상기 PMMA 구체는 딥-코팅(dip-coating) 방법에 의해 상대 전극인 Pt-코팅된 투명 전극 상에 코팅되었다. 상기 Pt-코팅된 투명 전극은 FTO 기재 상에 무수 에탄올 중 0.7 mM H₂PtCl₆ 용액을 코팅함으로써 제조되었다. 약 1.5%의 산소 함량을 갖는 그래핀 플레이크 파우더(Angstrom Materials)는 아이소프로필 알코올 중 분산되어 그래핀 분산 용액 중 0.3 wt%로 제조되었다. 상기 PMMA 구체(구형 입자) 층 상에 상기 그래핀-분산된 용액이 전기분무(electrospray)되었다. 상기 인가된 전압은 24 G의 가속도를 이용하여 상기 스프레이 노즐에서 2.0 kV였으며, 및 상기 공급 유량(feed flow rate)은 약 30 μmin^{-1} 이었다.

[0059] 염료감응 태양전지의 조립

[0060] 종래 나노결정 TiO₂ 광전극 필름이 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅에 의해 제조되었다. 상기 TiO₂ 나노입자(NP) 필름의 면적은 약 8-10 mm²가 되도록 스크래핑(scraping)에 의해 조절되었다. 상기 TiO₂ 필름은 밤새 아세토니트릴 중 0.5 mM D205 용액에서 밤새 침지되어 D205 염료(Mitsubishi Paper Mills)로 감응되었다(sensitized). Pt 상대 전극은 FTO 기재 상에 무수 에탄올 중 0.7 mM H₂PtCl₆ 용액을 코팅함으로써 제조되었다. 상기 TiO₂ NP-코팅된 FTO 기재 및 상기 상대 전극은 조립되었으며, 두 전극들 사이의 갭(gap)은 60 μm -두께의 고분자성 필름(Surlyn, DuPont)을 이용하여 고정되었다. 마지막으로, 상기 전해액이 상기 갭 사이로 주입되었다; 전해액은 아세토니트릴(Aldrich) 및 발레로니트릴(valeronitrile) (85:15 v/v)를 함유하는 용액 중 0.05 M LiI(Sigma-Aldrich), 0.1 M 구아니딘 티오시아네이트(guanidine thiocyanate) (Wako), 0.03 M I₂(Yakuri), 0.5 M 4-tert-부틸피리니딘(Aldrich), 및 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 아이오다이드(1-butyl-3-methylimidazolium iodide) (BMII) (Sigma-Aldrich)을 혼합함으로써 제조되었다.

[0062] 특성 분석

[0063] 상기 고분자 젤 전해질의 확산성은 순환 전압전류법(cyclic voltammetry) (Versatstat, Ametek)에 의해 측정되었으며, 상기 전도도는 임피던스 분광 분석(impedance spectroscopy) (Versatstat, Ametek)을 이용하여 측정되었다. 이러한 측정을 위해, 상기 두 전극 사이에 상기 고분자 젤 전해질을 함유하는 2 개의 Pt-코팅된 FTO 전극을 갖는 전지를 제조하였다. SEM 이미지는 전계-방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscope) (Hitachi S-4700)을 이용하여 획득되었다. 라만 스펙트럼은 마이크로-라만 분광 분석(Tokyo Instruments, Nanofinder)을 이용하여 487.55 nm의 여기 파장에서 기록되었다. 상기 염료감응 태양전지의 J-V 특성은 태양광 시뮬레이터(solar simulator, AM 1.5 G 필터를 구비한 1000 W Xe 램프)에 의하여 제공된, 시뮬레이션된 태양광 하에서 소스 미터(Keithley Instruments)를 이용하여 측정되었다. 상기 광 강도는 Si 기준 전지(BS-520, Bunko-Keiki)를 이용하여 100 mWcm⁻²로 조정되었다. 상기 염료감응 태양전지의 전기화학적 임피던스는 임피던스 분석기(Versastat, AMETEK)를 이용하여 임피던스 분광 분석에 의해 분석되었다. 상기 측정은 암흑 또는 1-sun 조명 조건 하에서 10 mV 섭동 진폭(perturbation amplitude)을 갖는 10⁵ 내지 0.1 Hz의 주파수 범위 내에서 수행되었다. 상기 데이터는 Z-View 소프트웨어(Scribner Associates, Inc.)에 의해 제공된 등가 회로에 의하여 조정되었다.

- [0065] 도 1을 참조하여 본 실시예를 설명하면, PMMA/그래핀 in situ-염료감응 태양전지(i-PGE)의 제조를 기재한다. 상기 PMMA 구형 입자들은 Pt-코팅된 FTO 상대 전극(counter electrode) 상에 증착되었으며, 상기 그래핀 플레이크는 상기 PMMA 구체(sphere) 층 상에 증착되었다(단계 A). 상기 PMMA/그래핀-코팅된 FTO 기체는 TiO_2 광전극들 사이에 삽입되었다. 상기 전해액은 상기 광전극과 상기 PMMA/그래핀 상대 전극 사이의 갭 내부로 주입되었다(단계 B). 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 전지가 투명해졌으며, 이것은 상기 전해액 내로 PMMA의 젤화와 그래핀 플레이크의 상기 분산에 의해 야기된 것이 관찰되었다(단계 C). 상기 PMMA 구체 층의 두께는 $2\ \mu\text{m}$ 로 조절되었으며, 이것은 약 12 wt% PMMA 젤 용액을 형성하였다. 상기 PMMA 입자-함유 전해액의 완전한 젤화는, 전해액의 부피를 증가시킴으로써 확인되었다. 그래핀의 최적 wt%는 상기 i-PGE 복합체를 이용한 염료감응 태양전지의 효율에 대하여 상기 그래핀 함량의 연속적 비교에 의하여 결정되었다; 상기 0.3 wt% 그래핀-기반 i-PGE 염료감응 태양전지는, 0.1 wt% 및 0.6 wt% 그래핀 샘플들과 비교하여 가장 높은 효율을 나타내었다.
- [0066] 상기 PMMA 입자 층의 표면 SEM 이미지는 $250\ \text{nm}$ -직경 PMMA 구체 조립들에 의해 특성 분석되었다[도 2의 (a)]. 상기 PMMA 층의 두께는, 도 2의 (a)의 상기 삽입도에 나타난 바와 같이, 약 $1.8\ \mu\text{m}$ 이었다. 상기 PMMA/그래핀 복합체 층은 상기 PMMA 표면에서 약 $5 \times 5\ \mu\text{m}$ 의 면적에 대하여 그래핀 플레이크의 분산을 나타냈다[도 2의 (b)]. 상기 복합체 층의 디지털 이미지는 도 2의 (b)의 삽입도 중 그래핀의 존재에 기초하여 회색-스케일(gray-scale)로 나타냈다.
- [0067] 상기 PMMA 및 PMMA/그래핀 필름은 또한 라만 스펙트럼을 이용하여 특성 분석되었다. $1460\ \text{cm}^{-1}$, $1740\ \text{cm}^{-1}$, 및 $2950\ \text{cm}^{-1}$ 에서의 강한 피크는, 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 PMMA 분자 중 $\alpha\text{-CH}_3$ 의 C-H 벤딩(bending), C=C/C-COO 스트레칭(stretching), 및 에스테르- CH_3 스트레칭과 각각 일치하였다. 상기 PMMA/그래핀 복합체 필름에서, $1360\ \text{cm}^{-1}$ 및 $1590\ \text{cm}^{-1}$ 에서의 추가적인 강한 피크들은 도 3에 나타났다. 이러한 피크들은 탄소의 특징이다; 전자는 인-플레인 흑연(in-plane graphite)의 무질서(disorder) 또는 에지 결함(edge defect) (즉, D 밴드)과 관련되며, 후자는 흑연의 인-플레인 sp^2 탄소 진동(즉, G 밴드)과 관련된다. 상기 D 내지 G 밴드의 상기 강도 비율(I_D/I_G)은 약 1.3 이었다. 화학적 접근법들에 의하여 수득된 환원된 그래핀 옥사이드의 상기 비율이 종종 1.0 이상으로 나타내므로, 상기 그래핀 플레이크는 환원된 그래핀 옥사이드의 특성을 보유하는 것으로 예상되었다. $2700\ \text{cm}^{-1}$ 주위에서의 상기 2D 밴드가 또한 관찰되었다. 상기 2D 밴드의 강도는 상기 G 밴드의 것과 비교하여 상대적으로 약했으며, 상기 2D 밴드는 더 작은 분리(splitting)를 나타냈다. 이러한 결과는 다층 층 그래핀의 분산을 의미할 수 있다.
- [0068] 상기 그래핀 플레이크는 또한 XPS를 이용하여 특성 분석되었다. 상기 XPS 스펙트럼에서 C 1s 피크는 C-C/C=C 결합에 대해 $284.6\ \text{eV}$, C-O에 대해 $285.9\ \text{eV}$, C=O에 대해 $287.1\ \text{eV}$, 및 O-C=O에 대해 $288.6\ \text{eV}$ 에서 네 개의 상이한 피크에 의하여 설명되었다. 이러한 작용기들(functional group)의 상대적인 함량을 고려하여, 상기 그래핀 플레이크 파우더는 다른 산소계 그룹(oxygenated groups)과 비교하여 C-C/C=C 결합의 높은 비율을 보유하며, 이것은 높은 품질의 그래핀의 존재를 입증한다.
- [0069] 상기 본래 PMMA 및 PMMA/그래핀 i-PGE 에서 이온 확산 계수(ion diffusion coefficients)는, 상기 전해질 내에서 상기 이온 확산이 제한되는, 포화 전류 조건을 이용하여 측정되었다. 상기 액체 전해질(LE)의 확산 계수가 비교를 위하여 또한 측정되었다. I^- 가 상기 액체 전해액 내에서 지배적이기 때문에, 상기 한계 전류(limiting current)는 I^{3-} 이온들에 의하여 결정되었다. 이온 확산에 대하여 Fick의 제 1 법칙(Fick's First Law), $J=2nFCD/l$ 이 적용되었으며, 여기서 J는 포화 전류, n은 상기 반응 동안 전달된 전자의 수(즉, I^{3-} 의 환원; 따라서, $n=2$), F는 패러데이 상수, C는 상기 I^{3-} 이온의 벌크 농도, D는 상기 I^{3-} 이온의 확산 계수이고, l은 상기 전해질 층의 두께이다. 표 1은 상기 LE(액체 전해질), PMMA i-PGE(PMMA 기반 in situ-고분자 젤 전해질), 및 PMMA/그래핀 i-PGE에서의 이온-확산성 계수 및 이온 전도도를 나타낸 것으로, 상기 PMMA i-PGE의 확산 계수는 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 LE의 확산 계수의 1/3로 나타났다. PMMA의 사용은 상기 전해질의 점도를 증가시켰으며 따라서 이온 이동성(mobility)을 제한하였다. 그래핀 충전제의 첨가는 상기 PMMA i-PGE와 비교하여 약 20%만큼 확산 계수를 상승시켰으며, 이것은 또한 표 1에 나타내었다. 탄소질(carbonaceous) 충전제는 LiI의 이온 해리를 향상시켜, 전해질 이온의 높은 농도를 유지한다는 것이 보고되었다; 이러한 효과는 상기 결

보기(apparent) 확산 계수의 증가를 야기하였다.

표 1

전해질 유형(type)	확산 계수 [cm ² S ⁻¹]	이온 전도도 [Scm ⁻¹]
액체 전해질	13.7 x 10 ⁻⁶	-
PMMA	4.21 x 10 ⁻⁶	0.86 x 10 ⁻³
PMMA/그래핀	5.20 x 10 ⁻⁶	1.26 x 10 ⁻³

[0070]

[0071]

상기 LE, 본래 PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE 필름의 전도도는 방정식 $\sigma = L/R_b A$ 을 이용하여 계산되었으며, 여기서 σ 는 전도도이며; L 및 A는 각각 상기 필름 두께 및 면적이며, 및 R_b 는 상기 임피던스 플롯에서 측정된 벌크 저항이다. 상기 PMMA i-PGE 필름은 상기 LE 보다 낮은 전도도를 갖는 것으로 나타났다(표 1). 상기 PMMA i-PGE의 상기 측정된 전도도는 1-3 mScm⁻¹인 종래의 PMMA PGE의 것들보다 약간 낮았다; 이러한 발견은, 일반적으로 5 wt% 이하인, 다른 연구들에서 사용된 것들과 비교하여, 상기 i-PGE에서 PMMA(10 wt%)의 더 높은 농도의 결과일 수 있다. 상기 PMMA/그래핀 PMMA i-PGE는 상기 PMMA i-PGE보다 더 높은 전도도를 나타냈다. 탄소나노튜브 및 그래핀과 같은, 상기 고분자 필름에서 탄소 물질의 추가에 의한 상기 전도도에서의 증가는 잘 연구되었다; 탄소 충전제는 전도성 경로(conducting pathway)를 제공하는 것으로 알려져 있다.

[0072]

PMMA 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 함유하는 상기 염료감응 태양전지의 광전 성능은 광전류 밀도 및 전압(J-V)을 측정함으로써 평가되었다; 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지(LE DSC)의 상기 광전 특성 또한 비교되었다. 단락 전류 밀도(short-circuit current density, J_{sc}), 개방회로 전압(open-circuit voltage, V_{oc}), 및 충전율(fill factor, FF)은 도 4 및 하기 표 2에 나타난 J-V 프로파일로부터 추출되었다; 표 2는 상기 LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 이용하여 제조된 염료감응 태양전지의 광전 파라미터 및 광전 변환 효율을 나타낸 것으로서, 이러한 데이터로부터, η 은 관계식 $\eta = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / (100 \text{ mWcm}^{-2})$ 에 따라 측정되었다. 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지와 비교하여, 상기 PMMA i-PGE 염료감응 태양전지는 7% 낮은 J_{sc} 및 10% 낮은 FF를 나타냈다. 이러한 결과는 PMMA의 존재에 의하여 야기된 더 낮은 이온 확산 및 전도도에 의하여 설명된다; I³⁻ 이온의 상기 낮은 확산은 전자 재결합을 유도하고, J_{sc} 를 감소시키며, 및 높은 시리즈의 저항(resistance)은 FF를 감소시킨다. 상기 PMMA 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 비교하면, 그래핀의 상기 첨가는, J_{sc} 및 FF를 각각 5% 및 10%만큼 향상시킨다; 이러한 효과는 그래핀이 상기 PMMA-기반 i-PGE의 이온 확산성 및 전도도를 향상시킨다는 사실에 의하여 또한 설명된다. SiO₂ 및 TiO₂와 같은, 무기물 나노충전제는, 종종 이러한 물질의 전도도를 감소시키는 것으로 보고되었다. 상기 PMMA-그래핀 i-PGE 염료감응 태양전지의 η 은 상기 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지(LE DSC)의 것보다 단지 6% 낮은, 8.49%이다.

표 2

전해질 유형(type)	JSC [mAcm ⁻²]	VOC [V]	FF	η [%]
액체 전해질	19.22	0.71	0.63	8.60
PMMA	18.05	0.72	0.57	7.29
PMMA/그래핀	18.45	0.72	0.64	8.49

[0073]

[0074]

LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE 염료감응 태양전지의 전기화학적 임피던스 스펙트럼이 특성 분석되었다. 좌측으로부터 3 개의 반원은, 도 5에 나타낸 바와 같이, Pt-전해질 인터페이스(R_1)에서 전기화학적 반응에 연관된 저항(예를 들어, 10^5 -30 Hz), TiO_2 -염료-전해질 인터페이스(R_{ct})에서 전기화학적 반응에 연관된 저항(예를 들어, 30^{-1} Hz), 및 상기 이온 확산된 저항(R_2) (예를 들어, 1 - 10^{-1} Hz)을 나타낸다. 이러한 저항은 등가 회로에 대하여 상기 플롯을 피팅함으로써 획득되었고 하기 표 3에 요약되었다. 표 3은, 상기 등가 회로를 조정함으로써 계산된 LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 함유하는 염료감응 태양전지에 대한 계면 저항(interfacial resistance)를 나타낸 것으로, 상기 전해액에서 상기 PMMA 및 그래핀의 존재로 인하여 R_1 은 영향을 받지 않았다; R_2 는 상기 LE에서 PMMA의 첨가에 따라 증가할 뿐만 아니라, 그래핀의 혼입에 따라 증가하며, 이것은 확산 계수에서 변화에 대응한다. 상기 PMMA i-PGE 염료감응 태양전지의 R_{ct} 는 상기 LE의 것보다 낮은 것으로 나타났다; 이것은 PMMA i-PGE의 상기 더 낮은 확산성이 재결합 속도를 증가시켜, 더 낮은 J_{sc} 를 획득하는 것을 확인한다. 상기 PMMA와 PMMA/그래핀 i-PGE를 비교하면, 그래핀의 첨가는 재결합을 감소시켜, J_{sc} 를 회복한다.

표 3

전해질 유형(type)	R_1 [Ω]	R_{ct} [Ω]	R_2 [Ω]
액체 전해질	8.62	44.7	9.99
PMMA	9.43	36.0	21.0
PMMA/그래핀	10.2	40.7	18.0

[0075]

[0076]

마지막으로, 장기 안정성이 LE, PMMA i-PGE, 및 PMMA/그래핀 i-PGE를 이용하여 제조된 염료감응 태양전지 디바이스에 대하여 비교되었다. 상기 제조된 염료감응 태양전지의 초기 값에 의해 정규화된, 에이징 시간(aging time) 동안 J-V 파라미터(J_{sc} , V_{oc} , FF, 및 η)에서의 변화는 도 6에 나타낸다. 상기 염료감응 태양전지는 암(dark) 상태에서 60°C에서 열적 스트레스에 노출되었다. 그 결과는, 상기 LE 전지가 η 에서 유의적 감소인 약 60%를 나타낸 반면, 상기 두 개의 i-PGE 염료감응 태양전지 모두 테스트 기간 동안 η 을 초기 값의 90%까지 유지하였다. 상기 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에서 η 에서의 감소는 J_{sc} 에서의 감소로 연결되었다. 많은 연구들은 LE 전지에서 상기 전해액의 누출 및 증발이 J_{sc} 에서의 감소를 유발한다는 것을 나타냈다; 따라서, 상기 i-PGE는 종래 PGE 시스템과 유사하게, 성능을 유지하기 위하여 전해질 용매의 손실을 효과적으로 회피하였

다.

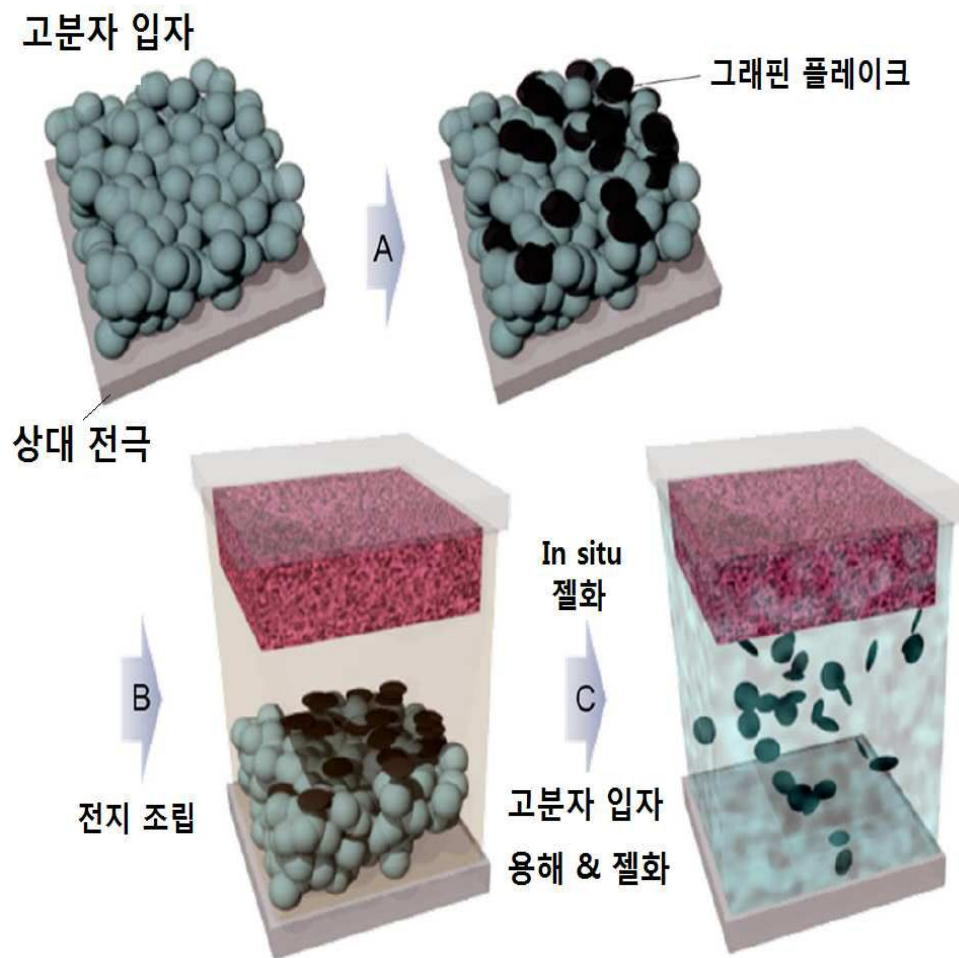
[0078] 유사(quasi)-고체 염료감응 태양전지에서의 사용을 위한 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)-기반 고분자-젤 전해질(PGE)과 그래핀 충전제의 in situ 형성이 입증되었다. 본원에서 PMMA 구형 입자들과 그래핀 플레이크가 상기 상대 전극 상에 증착되었고, 상기 염료감응 태양전지 디바이스가 조립되었으며 및 최종적으로 상기 전해액이 주입되었다; 상기 전해액은 상기 PMMA 입자를 분산 및 젤화시키고 상기 그래핀을 분산시켜 젤화된 전해질을 수득하였다. 원하는 코팅을 형성하기 위해 사용되는 이러한 물질들의 양을 변경함으로써 상기 PMMA 및 충전제 농도가 간단히 조절되었으며, 10 wt% 이상의 고분자 젤 전해질(PGE) 농도를 수득하였다. 상기 PMMA i-PGE는 상기 액체 전해질(LE) 보다 더 낮은 이온 확산성과 전도도를 나타냈으며, 이것은 상기 PMMA i-PGE 염료감응 태양전지에서 더 낮은 단락 전류 밀도 및 충전율(FF)을 수득하였다. 상기 PMMA/그래핀 충전제 복합체 i-PGE의 형성은 상기 물질의 상기 확산성 및 전도도 모두를 향상시킨다. PMMA/그래핀 i-PGE를 이용한 상기 염료감응 태양전지는 종래 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지와 유사한 광전 변환 효율(η)을 나타냈다. 열적 침지 조건 하에서 상기 염료감응 태양전지의 장기 안정성 시험에서, 상기 액체 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지는 시험 동안 상기 전해질 용매의 증발의 결과일 수 있는, η 에서 약 60%의 현저한 강하를 나타낸 반면, 상기 PMMA/그래핀 i-PGE 염료감응 태양전지는 최대 90%까지 η 을 유지하였다. 상기 제안된 in situ 젤화 방법이 매우 안정한 디바이스 효율을 그 초기 값의 최대 90%까지 유지하면서 종래 염료감응 태양전지 제조 공정에서 고분자 젤 전해질의 주입에 의하여 생성되는 상기 문제점들을 완화시킨다는 것을 확신한다. 따라서 이러한 방법은 안정한 전해질 시스템을 요구하는, 리튬 배터리 및 캐패시터와 같은, 다른 에너지 디바이스에 대하여 적용될 수 있다.

[0080] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

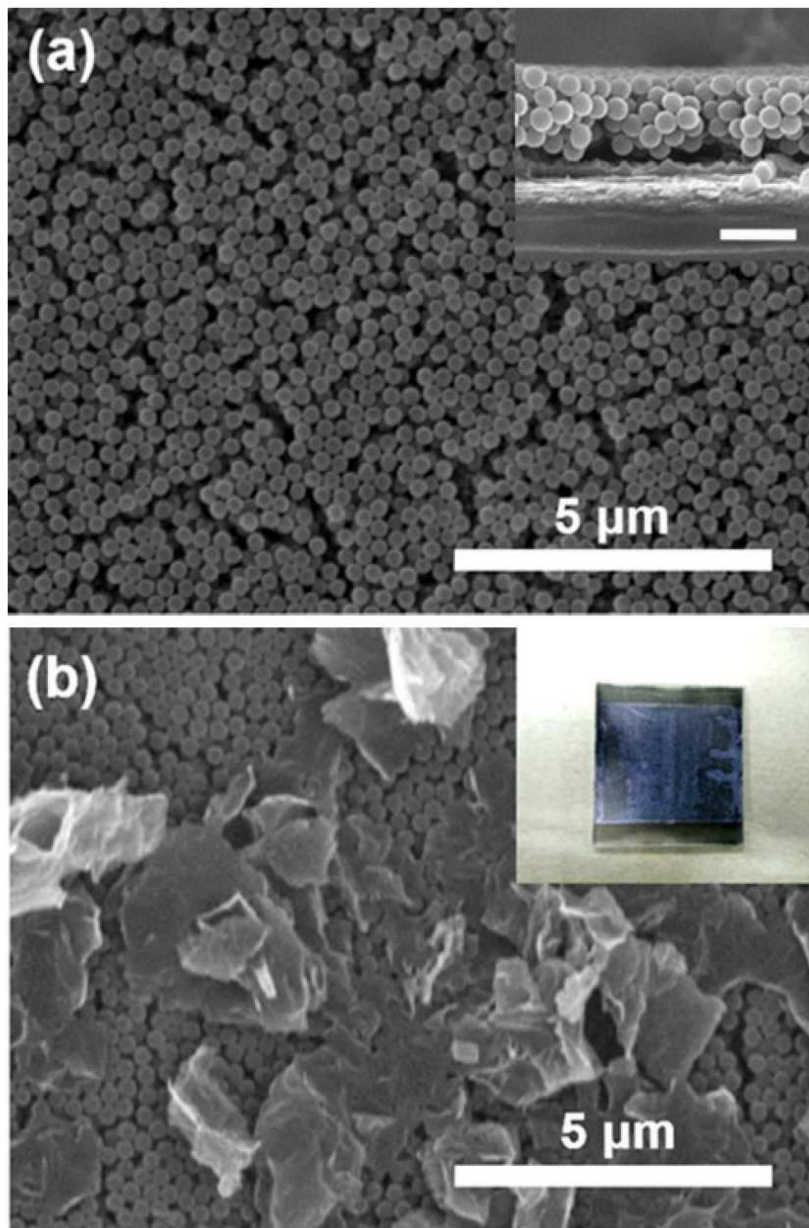
[0081] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

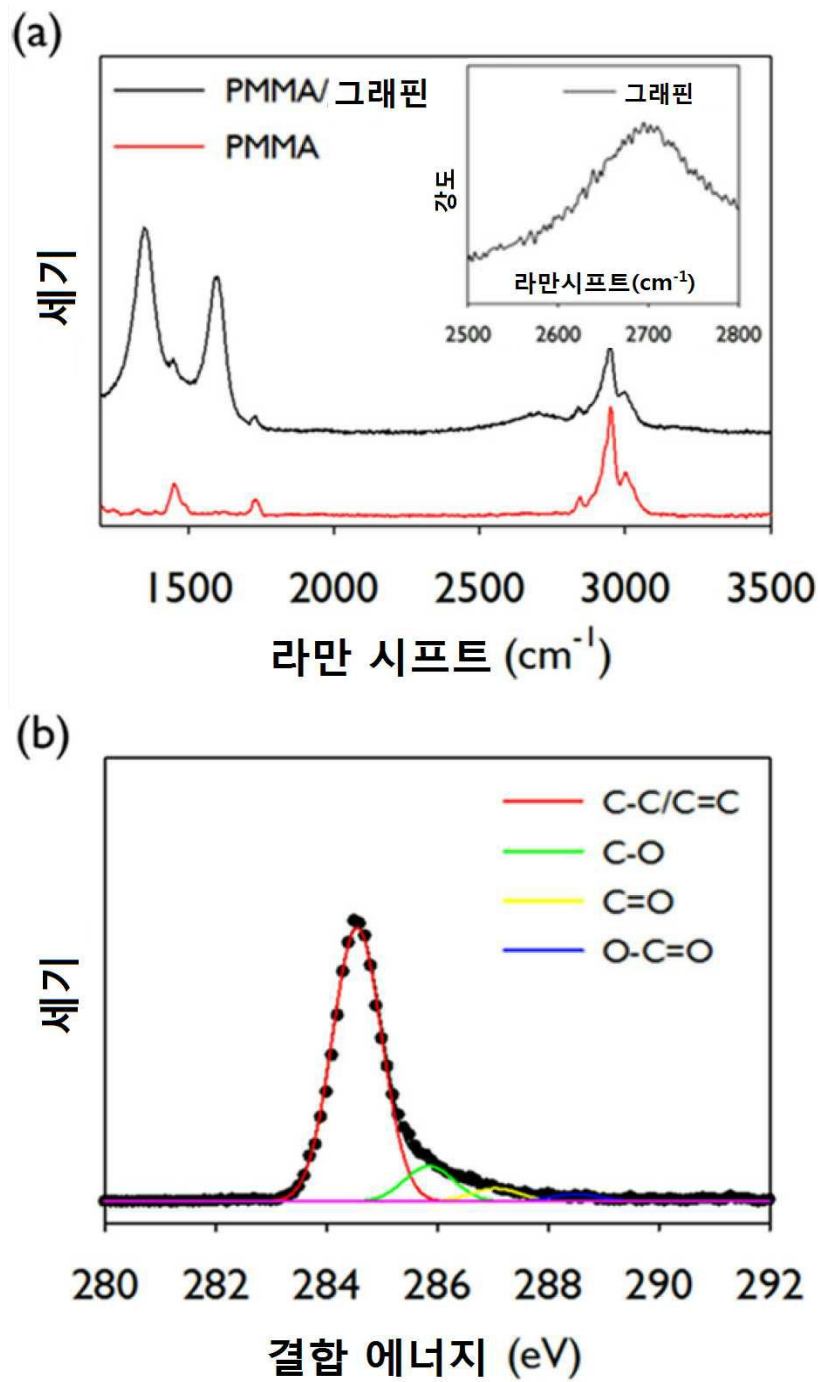
도면1



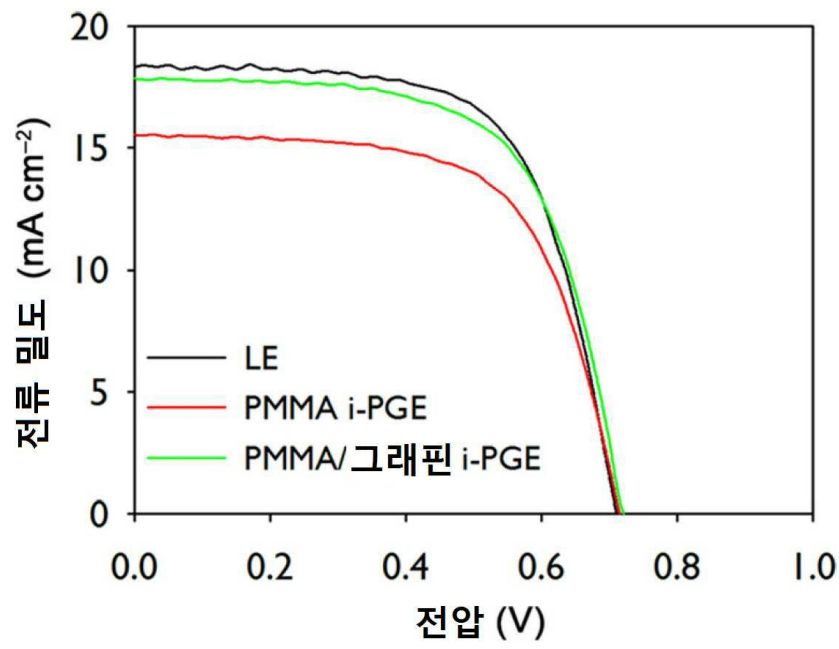
도면2



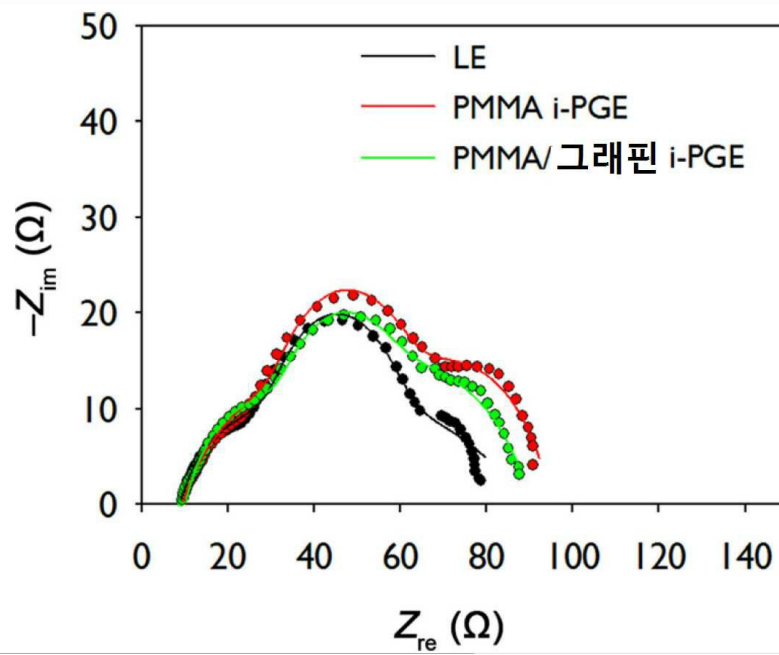
도면3



도면4



도면5



도면6

