



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월18일
(11) 등록번호 10-1895166
(24) 등록일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/02 (2006.01) C01G 19/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/02 (2013.01)
C01G 19/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0062118
(22) 출원일자 2017년05월19일
심사청구일자 2017년05월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160025144 A*
CN105523580 A
JP2017079235 A
Lee et al.: "Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts, Cs₂SnI₆ xBr_x, for potential solar cell applications", Sustainable Energy Fuels (2017.03.20.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
신현오
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김병만
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 12 항

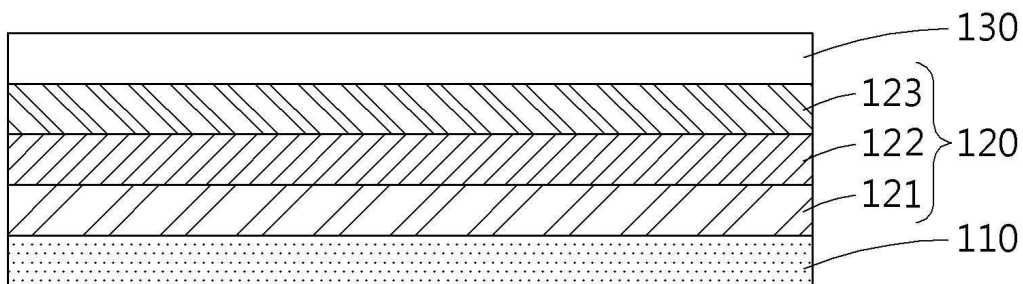
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 무납 페로브스카이트 기반 홀전도체 조성물, 이를 포함하는 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 무납 페로브스카이트(Cs₂SnI₆); 용매; 및 액상의 이온 전도체; 를 포함하고, 상기 용매는, 상온에서 고체인 것인, 홀전도체 조성물, 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2013.01)

C01P 2002/34 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6);
용매; 및
액상의 이온 전도체;
를 포함하고,
상기 용매는, 상온에서 고체이고,
홀전도체 조성물 100 중량부에 대해,
상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 0.1 중량부 내지 10 중량부,
상기 용매 80 중량부 내지 99 중량부 및
상기 액상의 이온 전도체 0.1 중량부 내지 10 중량부를 포함하고,
상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:1 내지 5이고,
상기 용매 대 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5인 것인, 홀전도체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 용매 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5인 것인, 홀전도체 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 용매는, 숙시노니트릴(succinonitrile)인 것인, 홀전도체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 액상의 이온 전도체는, 1-부틸-2-메틸 이미다졸리움 요오드(1-butyl-3-methyl imidazolium iodide), 1-알

릴-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Allyl-3-methylimidazolium iodide), 1,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1,3-Dimethylimidazolium iodide), 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-도데실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Dodecyl-3-methylimidazolium iodide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide; DMPPI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide), 1-메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1-Methyl-3-propylimidazolium iodide) 및 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; TBP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 홀전도체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)는, 10 nm 내지 2 μm 의 입자 크기를 갖는 분말인 것인, 홀전도체 조성물.

청구항 9

제1 전극 및 제2 전극 사이에 제1항의 홀전도체 조성물을 포함하는 홀전도체층을 포함하는 광흡수층;을 포함하는, 태양전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 태양전지는,

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성된 광흡수층; 및

상기 광흡수층 상에 제2 전극;을 포함하고,

상기 광흡수층은, 염료층 및 상기 염료층 상에 형성된 홀전도체층;을 포함하는 것인, 태양전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 홀전도체층은, 10 μm 내지 30 μm 두께로 형성되는 것인, 태양전지.

청구항 12

CsI를 용매에 첨가한 이후 초음파 처리하여 전구체 용액을 형성하는 단계;

상기 전구체 용액에 SnI_4 를 첨가한 이후 초음파 처리하여 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계; 및

상기 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 홀전도체 조성물을 형성하는 단계는, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 수행되고,

상기 홀전도체 조성물 100 중량부에 대해, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 0.1 중량부 내지 10 중량부, 상기 용매 80 중량부 내지 99 중량부 및 상기 액상의 이온 전도체 0.1 중량부 내지 10 중량부를 포함하고, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:1 내지 5이고, 상기 용매 대 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5인 것인, 홀전도체 조성물의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 상온 내지 60 °C에서 초음파 처리하는 것인, 홀전도체 조성물의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 전구체 용액을 형성하는 단계 및 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 30분 내지 5 시간 동안에 0.1 KHz 내지 100 KHz 세기로 초음파 처리하는 것인, 홀전도체 조성물의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계에서 상기 SnI_4 대 상기 CsI 의 몰비는, 1:1 내지 2인 것인, 홀전도체 조성물의 제조방법.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 무납 페로브스카이트 기반 홀전도체 조성물, 이를 포함하는 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 납 기반 페로브스카이트(Lead based perovskite)는, 300 내지 800 nm 영역의 넓은 흡수 및 높은 흡광 계수, 전자 및 홀을 원활히 이동시키는 양극성 등의 특징으로 인하여 차세대 태양전지의 활성층 물질로 각광 받고 있다.

[0003] 납 기반 페로브스카이트는, 중심원소인납에 의한 독성 및 중독으로 태양전지로서 상업화하는데 한계를 가지고 있고, 이를 해결하기 위해서 납을 다른 중심원소인 비스무스(Bi), 구리(Cu), 주석(Sn)으로 대체하는 무납 페로브스카이트(Lead-free perovskite)가 제시되었다.

[0004] 2가 산화수의 주석 기반 페로브스카이트는 약 6 %가 넘는 효율을 달성하였으나 공기 중에서 쉽게 산화되어 안정성이 떨어지는 문제점이 있고, 이외 다른 중심원소를 가진 페로브스카이트는 안정성은 뛰어났으나 활성층으로써

높은 효율을 달성하지 못하는 한계가 있다.

- [0005] 일반적으로 염료감응형 태양전지는, 아이오딘 산화환원 전해질을 이용하여 제작하고 있으나, 전해질의 누수 및 높은 휘발성으로 인한 장기간의 안정성에 문제점이 있다. 이에, 무납 페로브스카이트에 관한 연구는 태양전지 내 활성층뿐만 아니라 염료 감응 태양전지의 홀전도체(Hole transport material)로의 적용으로 진행되었으나, 무납 페로브스카이트(Lead-free perovskite)를 용매에 녹여 층을 코팅하는 용액 공정이 적용되므로, 용액 공정 에 따른 안정성, 재현성 및 효율 면에서 개선되어야 하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 재현성 및 성능이 향상되고, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는, 무납 페로브스카이트 기반 홀전도체 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 무납 페로브스카이트 기반 홀전도체 조성물을 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 무납 페로브스카이트 기반 홀전도체 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 하나의 양상은, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6); 용매 및 액상의 이온 전도체를 포함하고, 상기 용매는, 상온에서 고체인 것인, 홀전도체 조성물에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체 조성물 100 중량부에 대해, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 0.1 중량부 내지 10 중량부, 상기 용매 80 중량부 내지 99 중량부 및 상기 액상의 이온 전도체 0.1 중량부 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:1 내지 5일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매 대 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 질량비는, 1: 0.1 내지 0.5일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 숙시노니트릴(succinonitrile)일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 액상의 이온 전도체는, 1-부틸-2-메틸 이미다졸리움 요오드(1-butyl-3-methyl imidazolium iodide), 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Allyl-3-methylimidazolium iodide), 1,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1,3-Dimethylimidazolium iodide), 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-도데실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Dodecyl-3-methylimidazolium iodide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide; DMPPI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide), 1-메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1-Methyl-3-propylimidazolium iodide) 및 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; TBP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)는, 10 nm 내지 2 μm 의 입자 크기를 갖는 분말일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 양상은, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 본 발명에 의한 홀전도체 조성물을 포함하는 홀전도체층을 포함하는 광흡수층을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 태양전지는, 제1 전극 상기 제1 전극 상에 형성된 광흡수층 및 상기 광흡수층 상에 제2 전극 을 포함하고, 상기 광흡수층은, 반도체 입자층 상기 반도체 입자층 상에 형성된 염료층 및 상기 염료층 상에 형성된 홀전도체층 을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체층은, 10 μm 내지 30 μm 두께로 형성될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양상은, 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 홀전도체 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체 조성물의 제조방법은, CsI를 용매에 첨가한 이후 초음파 처리하여 전구체 용액을 형성하는 단계 상기 전구체 용액에 SnI_4 를 첨가한 이후 초음파 처리하여 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계 및 상기 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 상온 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 초음파 처리할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전구체 용액을 형성하는 단계 및 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 30분 내지 5 시간 동안에 0.1 KHz 내지 100 KHz 세기로 초음파 처리할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계에서 상기 SnI_4 대 상기 CsI의 몰비는, 1:1 내지 2일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체 조성물을 형성하는 단계는, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은, 분말 상의 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)를 고정할 수 있는 매트릭스를 적용하여 재현성이 향상되고 성능이 향상된 홀전도체를 제공할 수 있다.
- [0028] 본 발명은, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 기반 홀전도체를 유기염료감응형 태양전지에 적용하여 높은 광전류를 생산하여 높은 효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 태양전지의 단면을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예에서 제조된 특성 분석을 위한 샘플 및 태양전지 소자를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체를 포함하는 태양전지 소자의 효율 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체의 이온 전도성 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체를 포함하는 태양전지 소자의 저항 측정 결과 나타낸 것이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체 및 다른 염료를 포함하는 태양전지 소자의 효율 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체 및 아이오딘 기반 전해질을 포함하는 태양전지 소자의 저항 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예에서 제조된 홀전도체 및 아이오딘에 따른 BT-T2 염료 감응 태양전지의 IMPS&VS 측정 결과 및 그에 따른 전하 수집 효율(charge collection efficiency) 및 확산 길이(diffusion length)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지

기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

- [0031] 본 발명은, 홀전도체 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체 조성물은, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 분말 및 이를 고정하는 매트릭스를 적용하여, 재현성 및 성능이 향상될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 홀전도체 조성물은, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6); 용매; 및 액상의 이온 전도체;를 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 예로, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)는, 4가 산화수의 주석 기반 페로브스카이트이며, 공기 중에서 안정하고, 물질 자체의 전하 이동도가 뛰어나 반고체 전해질 및 고체 홀전도체로 적용 가능하다. 또한, 태양전지의 효율 및 안정성 향상에 기여할 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)는, 상기 홀전도체 조성물 100 중량부에 대해, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 0.1 중량부 내지 10 중량부; 0.1 중량부 내지 5 중량부; 또는 1 중량부 내지 2 중량부;를 포함할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면, 홀전도체의 기능을 나타내고, 매트릭스 내에 균일하게 분포하여 고정될 수 있다.
- [0035] 예를 들어, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)는, 상기 홀전도체 조성물에서 분말로 적용되고, 예를 들어, 1 nm 이상; 10 nm 내지 2 μm ; 10 nm 내지 1000 nm; 또는 20 nm 내지 100 nm 입자 크기를 갖는 분말일 수 있다. 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 분말의 적용은, 장기적 안정성이 향상되고, 성능 및 재현성이 향상된 홀전도체로 작용할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 예로, 상기 용매는, 상기 용매는, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 분말을 고정하는 매트릭스 역할을 하고, 반도체 또는 고체 홀전도체 조성물을 형성할 수 있다. 또한, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 우수한 성능과 안정성이 유지되는 홀전도체 조성물을 형성할 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 용매는, 80 중량부 이상; 80 중량부 내지 99 중량부; 또는 80 중량부 내지 90 중량부;일 수 있으며, 상기 범위 내에 포함되면 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 고정 및 지지를 위한 매트릭스의 역할을 유지하여 홀전도체의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 용매는, 상온에서 고체이며, 예를 들어, 녹는 점이 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상일 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 용매는, 숙시노니트릴계 화합물일 수 있으며, 숙시노니트릴(succinonitrile), 2,2,3,3-테트라메틸숙시노니트릴(2,2,3,3-tetramethylsuccinonitrile), 테트라메틸숙시노니트릴(tetramethylsuccinonitrile), 메틸숙시노니트릴(methylsuccinonitrile), 2-메틸숙시노니트릴(2-methylsuccinonitrile), 2,2-디메틸숙시노니트릴(2,2-dimethylsuccinonitrile), 2,3-디메틸숙시노니트릴(2,3-dimethylsuccinonitrile), 2,3,3-트리메틸숙시노니트릴(2,3,3-trimethylsuccinonitrile) 및 2,3-디에틸-2,3-디메틸숙시노니트릴(2,3-diethyl-2,3-dimethylsuccinonitrile)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 숙시노니트릴(succinonitrile), 2,2,3,3-테트라메틸숙시노니트릴(2,2,3,3-tetramethylsuccinonitrile) 및 테트라메틸숙시노니트릴(tetramethylsuccinonitrile)이다. 예를 들어, 상기 숙시노니트릴계 화합물은, 상온에서 거의 고체 상태로 유지하기 위해서 1종 이상의 숙시노니트릴계 화합물이 적절한 혼합비로 혼합될 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 용매는, 상기 숙시노니트릴계 화합물과 전해질에 적용 가능한 다른 용매와 혼합하여 적용할 수 있다. 상기 숙시노니트릴계 화합물과 혼합하여 적용할 경우에, 상온에서 홀전도체 조성물이 거의 고체 상태(예를 들어, 반고체, 젤 또는 고체)를 유지하도록 혼합될 수 있으며, 숙시노니트릴계 화합물 대 다른 용매의 질량비는, 1:0.1 내지 0.4 또는 1:0.2 내지 0.3일 수 있다. 상기 질량비 내에 포함되면, 숙시노니트릴계 화합물에 의해 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)를 고정하고 지지할 수 있는 매트릭스의 역할이 유지되고, 용매와 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 혼합을 잘 이루어지게 하여 홀전도체의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 다른 용매는, 에틸렌카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 카보네이트계

용매 말론니트릴(malononitrile), 글루타르니트릴(glutaronitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 피멜로니트릴(pimelonitrile), 서베로니트릴(suberonitrile), 아제라티트릴(azelanitrile), 세바코니트릴(sebaconitrile) 등일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 예로, 상기 액상의 이온 전도체는, 홀전도체 조성물의 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 액상의 이온 전도체는, 0.1 중량부 내지 20 중량부; 1 중량부 내지 20 중량부; 또는 10 중량부 내지 20 중량부; 포함할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 홀전도체 조성물의 전도성을 향상시키고, 조성물이 묽어지는 것을 방지하여 상기 용매에 따른 매트릭스의 기능을 유지하게 할 수 있다.

[0044] 예를 들어, 상기 액상의 이온 전도체는, 이미다졸리움 염(imidazolium salt)을 포함할 수 있으며, 1-부틸-2-메틸 이미다졸리움 요오드(1-butyl-3-methyl imidazolium iodide), 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Allyl-3-methylimidazolium iodide), 1,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1,3-Dimethylimidazolium iodide), 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-도데실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Dodecyl-3-methylimidazolium iodide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide; DMPPI), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide), 1-메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1-Methyl-3-propylimidazolium iodide) 및 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; TBP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 예로, 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:1 내지 5; 또는 1:1 내지 3일 수 있다. 상기 질량비 내에 포함되면, 홀전도체의 전도성이 향상되어 태양전지의 효율 향상에 기여할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예로, 상기 용매 대 상기 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6)의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5; 또는 1:0.1 내지 0.2일 수 있다. 상기 질량비 범위 내에 포함되면, 무납 페로브스카이트(Cs_2SnI_6) 분말의 고르게 분산되고, 매트릭스 내에 고정성이 잘 이루어지고, 홀전도체 조성물이 작업성이 좋아 태양전지의 홀전도체층의 형성 시 홀전도체로써 우수한 성능을 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 용매 대 상기 액상의 이온 전도체의 질량비는, 1:0.1 내지 0.5; 또는 1:0.2 내지 0.3 일 수 있으며, 상기 범위 내에 포함되면 용매의 매트릭스 역할이 잘 이루어지고, 홀전도체 조성물의 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0048] 본 발명은, 홀전도체 조성물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 무납 페로브스카이트 분말을 용매 및 이온성 액체와 혼합하여 조성물을 형성할 수 있으므로, 재현성 및 성능이 향상된 홀전도체를 제공할 수 있다. 또한, 무납 페로브스카이트의 합성 공정을 개선시켜, 조성물의 제조공정과 비용을 개선시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 홀전도체 조성물을 형성하는 단계에서 상기 무납 페로브스카이트는, 본 발명의 기술분야에서 알려진 제조방법에 의해 준비된 것일 수 있고, 상기 조성물에서 언급한 바와 같다.

[0051] 본 발명의 일 예로, 홀전도체 조성물을 형성하는 단계는, 고체, 또는 반고체(예를 들어 젤, 고체와 젤의 혼합 상태)의 용매를 액상화시켜 무납 페로브스카이트 및 이온 전도체를 혼합할 수 있으며, 예를 들어, 상기 용매의 녹는점에 따라 온도를 조절하여 액상화시킬 수 있다. 예를 들어, 50 °C 이상; 50 °C 내지 200 °C; 50 °C 내지 100 °C; 또는 50 °C 내지 70 °C 일 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계; 및 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 예로, 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, CsI 를 용매에 첨가한 이후 초음파 처리하여 전구체 용액을 형성하는 단계; 및 상기 전구체 용액에 SnI_4 를 첨가한 이후 초음파 처리하여 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 위독하고 부식성이 강한 산,

HI, H_3PO_4 등의 사용 없이 초음파 처리를 통하여 간단한 방법으로 합성할 수 있고, 합성 시간을 단축시킬 수 있다.

- [0054] 예를 들어, 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 상온 내지 60 °C; 또는 상온 내지 50 °C 온도에서 초음파 처리할 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 전구체 용액을 형성하는 단계 및 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계는, 30분 내지 5 시간 동안에 0.1 KHz 내지 100 KHz 세기로 초음파 처리할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 상기 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계에서 상기 SnI_4 는, 상기 SnI_4 대 상기 CsI의 몰비가, 1:1 내지 2; 또는 1:1.3 내지 1.7이 되도록 첨가될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 예로, 무납 페로브스카이트, 용매 및 액상의 이온 전도체를 혼합하여 홀전도체 조성물을 형성하는 단계는, 무납 페로브스카이트를 형성하는 단계에서 합성한 무납 페로브스카이트를 이용하여 홀전도체 조성물을 형성하고, 제조공정은 상기 언급한 바와 같다.
- [0058] 본 발명은, 본 발명에 의한 홀전도체 조성물을 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 태양전지는, 상기 홀전도체 조성물을 적용하여 전자를 원활하게 제공하여 높은 광전류를 생산하고, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 태양전지의 단면을 예시적으로 나타낸 것이다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하면, 상기 태양전지는, 제1 전극(110) 및 제2 전극(130)을 포함하고, 제1 전극(110) 및 제2 전극(130) 사이에 본 발명에 의한 홀전도체 조성물을 포함하는 홀전도체층(123)을 포함하는 광흡수층(120)을 포함할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 예로, 제1 전극(110) 및 제2 전극(130)은, 각각, 작업전극 또는 상대전극일 수 있으며, 제1 전극(110) 및 제2 전극(130)의 구성은, 본 발명의 기술 분야의 태양전지에 적용 가능한 구성이라면 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 예로, 제1 전극(110)은, 투명기관 및 전도성 금속 산화막을 포함할 수 있다. 예를 들어, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $ZnO-(Ga_2O_3$ 또는 $Al_2O_3)$, 주석계 산화물, 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO) 등일 수 있다. 상기 전도성 금속 산화막은 투명기관 상에 형성될 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 투명기관은, 유리 또는 플라스틱일 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 예로, 제2 전극(130)은, 홀전도체층 상에 형성될 수 있고, 투명기관, 투명 전극 및/또는 촉매 전극을 포함할 수 있으며, 상기 투명전극은 투명기관 상에 형성될 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 상기 투명전극은, 상기 투명 기관 상에 형성되고, 인듐 틴 옥사이드, 플루오르 틴 옥사이드, 안티몬 틴 옥사이드, 산화아연, 산화주석, $ZnO-(Ga_2O_3$ 또는 $Al_2O_3)$ 등의 투명 물질로 이루어질 수 있다. 상기 투명기관은, 상기 제1 전극(110)에서 언급한 바와 같고, 제1 전극(110)과 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 촉매전극은, 상기 투명기관 또는 투명전극 상에 형성되고, 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), 산화티탄(TiO_2) 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 예로, 광흡수층(120)은, 제1 전극(110) 상에 형성되고, 본 발명의 기술분야에서 적용되는 태양전지에 적용되는 광흡수층의 구성을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 염료감응태양전지의 광흡수층일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 예로, 광흡수층(120)은, 반도체 미립자층(121), 상기 반도체 미립자와 염료의 혼합물 또는 염료를 포함하는 염료층(122), 및 홀전도체층(123)을 포함할 수 있다.
- [0069] 예를 들어, 반도체 미립자층(121)은, 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Yr), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어, 산화티탄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오브(Nb_2O_5), 산화티탄스트론튬($TiSrO_3$) 등일 수 있다.

- [0070] 예를 들어, 반도체 미립자의 평균 입경은, 1 nm 내지 1000 nm; 또는 1 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 염료층(122)은, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir) 및 루테튬(Ru) 중 1종 이상을 포함하는 유기 금속 복합체로 이루어진 염료, 예를 들어, $\text{Ru}(\text{etc bpy})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; 및 쿠마린(Coumarin), 포피린(Porphyrin), 키산틴(Xanthene), 리보플라빈(Riboflavin), 트리페닐메탄(Triphenylmethan) 등의 유기 색소 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 예로, 홀전도체층(123)은, 본 발명에 의한 홀전도체 조성물을 포함할 수 있으며, 홀전도체층(123)은, 10 nm 이상; 1 μm 이상; 10 μm 내지 30 μm ; 또는 20 μm 내지 30 μm 두께로 형성될 수 있다.
- [0073] 실시예
- [0074] (1) Cs_2SnI_6 페로브스카이트의 합성
- [0075] 메탄올 용매에 CsI을 넣고 초음파 처리하여 녹인 후에, SnI_4 를 추가로 넣고 1 시간 이상 동안 초음파처리하여 Cs_2SnI_6 를 파우더 획득하였다. 상기 CsI와 SnI_4 의 비율(몰)은 1.6 : 1이다.
- [0076] (2) Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 조성물의 제조
- [0077] 1 g 숙시노니트릴에 0.1 g Cs_2SnI_6 페로브스카이트와 0.2 g DMPII를 넣어 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 교반하여 블랙 매스(Black mass) 형태의 조성물 제조하였다.
- [0078] (3) 소자 제작
- [0079] 소자 제작은 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 조성물을 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 상대전극(Counter electrode)에 뚫어둔 구멍으로 주입하거나 또는 물질을 애노드(Anode)에 올리고 상대전극을 샌드위치 타입으로 접합하여 도 2와 같은 구조의 소자를 제조하였다.
- [0080] 소자 1:
- [0081] 광활성체로 하기의 화학식 1의 BT-T2 염료를 사용하였고, 염료의 흡착이 일어나는 TiO_2 는 물질의 penetration이 잘 일어날 수 있도록 기공이 큰 MC 페이스트를 사용하였다.
- [0082] [화학식 1]
-
- [0083]
- [0084] 소자 2:
- [0085] 광활성체로 하기의 화학식 2의 DAHTDTT 염료를 사용하였고, 염료의 흡착이 일어나는 TiO_2 는 물질의 penetration이 잘 일어날 수 있도록 기공이 큰 MC 페이스트를 사용하였다.
- [0086] [화학식 2]
-
- [0087]
- [0088] 실험예 1
- [0089] Cs_2SnI_6 기반 홀전도체의 구성요소인 Cs_2SnI_6 및 DMPII의 역할을 분석하기 위해서 광학적 및 전기적 물성을 평가하였다. 추가적으로, Cs_2SnI_6 벌크 분말(Cs_2SnI_6 bulk powder) 및 Cs_2SnI_6 /숙시노니트릴의 혼합물(Cs_2SnI_6 in succinonitrile) 샘플을 준비하고, 실시예와 동일한 구성 및 방법으로 이들을 각각 포함하는 소자 샘플을 제작

하고, 이들의 광학적 및 전기적 물성을 평가하고 도 3 내지 도 8 및 표 1 내지 4에 나타내었다.

[0090] (1) XRD(X-ray Diffraction)

[0091] 실시예 및 상기 언급한 샘플에 대한 XRD 측정하였고, Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 조성물에서 XRD 측정을 통해 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 내 Cs_2SnI_6 의 결정 구조가 유지되는지를 확인하였다.

[0092] (2) 이온전도성(ionic conductivity)

[0093] 상대적인 이온전도성을 비교하기 위해 샘플들의 온도에 따른 비저항을 측정하였다. 측정은 양 전극이 Pt로 코팅된 FTO를 접합한 더미 셀을 제작하여 진행하였다. 측정은 dark 상태에서 10 mV의 교류전압을 가하였고, 측정범위는 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz이고, 5분 동안 더미 셀(Dummy cell)에 열을 가하여 온도가 평형에 이르게 하였다.

[0094] (3) EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)

[0095] 선정된 3개 샘플과 염료감응형 태양전지의 전해질로 널리 쓰이는 아이오딘 전해질이 도입된 소자의 저항 요소를 비교 및 분석하기 위해 EIS를 측정하였다.

[0096] 측정은 1 sun 상태에서 10 mV의 교류전압을 가하였고, 측정범위는 10^{-1} 내지 10^5 Hz이고, ZView 프로그램을 이용해 Nyquist plot을 fitting하여 면저항, 전해질과 상대전극 사이의 계면저항, 전하이동 저항 및 확산에 의한 저항을 계산하였다.

[0097] (4) J-V curve measurement

[0098] 효율의 과평가를 막기 위하여 소자 위에 마스크를 씌우고 1 sun 조건 하에 측정하였다.

[0099] (5) TCSPC(Time correlated single photon counting)

[0100] 빛을 흡수하여 HOMO의 전자가 들뜬 염료의 PL lifetime 감소를 통해 4개 샘플에 대한 간접적인 재생효율(regeneration efficiency)를 계산할 수 있다. 재생효율은 $\eta_{\text{reg}} = 1 - \tau_{\text{sample}} / \tau_{\text{inert}}$ 의 식을 통하여 계산이 가능하다. 이때, 염료가 흡착되는 금속 산화물은, ZrO_2 로 높은 C.B를 가지고 있기 때문에 들뜬 전자의 injection이 일어나지 않는다.

[0101] (6) IMPS&VS(Intensity-modulated photocurrent spectroscopy & photovoltage spectroscopy)

[0102] IMPS를 통해 TiO_2 내 전자의 전하수송시간(Charge transport time)을 계산할 수 있고, IMVS를 통해 TiO_2 또는 들뜬 염료와 regenerator 사이의 recombination time을 계산할 수 있다. IMPS는 측정은 세기가 일정한 특정 단파장의 빛을 소자에 쬔어주면서 광전류(Photocurrent)의 변화를 측정하고, IMVS 도 이와 같은 조건에서 photovoltage의 변화를 측정하였다.

[0103] 측정 결과

[0104] (1) 도 3을 살펴보면, 숙시노니트릴(succinonitrile) 내 Cs_2SnI_6 만이 도입된 경우에 숙시노니트릴 및 Cs_2SnI_6 의 결정구조에 해당하는 결정피크를 확인할 수 있고, DMPII를 추가 도입하더라도 Cs_2SnI_6 의 결정피크를 확인할 수 있다. 또한, 전체적인 피크의 세기가 감소하는데, 이는 DMPII가 숙시노니트릴의 결정구조를 붕괴시켜 고체상에서 반고체상으로 변하여 감지되는 x-ray 세기가 줄어들기 때문이다. 이에, XRD 결과를 통하여, Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 내 Cs_2SnI_6 이 잘 공존하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0105] (2) 표 1 및 도 4를 살펴보면, 표 1 및 도 4는, 각 샘플들을 도입한 소자를 제작하여 각 조건에 대한 regenerator의 능력을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다. 상기 소자에서 광활성체로 BT-T2 염료를 사용하였고, 염료의 흡착이 일어나는 TiO_2 는 물질의 penetration이 잘 일어날 수 있도록 기공이 큰 MC 페이스트를 사용하였다.

[0106] 도 4의 소자 효율 결과를 보듯이, succinonitrile 내 각각 Cs_2SnI_6 와 DMPII 만이 도입된 경우, 효율이 0.4% 및 1.3%로 매우 낮지만, Cs_2SnI_6 와 첨가제인 DMPII가 공존하게 되면 5.5%로 효율이 크게 증가한다. 이에, 첨가제 DMPII가 regeneration process에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

표 1

Dye	Regenerator	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	n(%)
BT-T2	Cs ₂ SnI ₆ in succino	0.47	1.4	43.4	0.3
	DMPII in succino	0.74	4.5	39.0	1.3
	Cs ₂ SnI ₆ &DMPII in succino	0.52	14.5	73.5	5.5

[0107]

[0108]

(3) 표 2 및 도 5를 살펴보면, 표 2 및 도 5는, 소자효율 결과의 원인을 설명하기 위해, 각 샘플의 전하 전달 능력을 확인하기 위해 이온전도성을 측정하였다. 도 5에서 arrhenius plot으로 샘플의 온도에 따른 저항 측정을 통해 물질의 전도성을 알 수 있고, 전체 온도 범위에서 Cs₂SnI₆와 DMPII가 첨가된 후보군이 높은 전도성을 가지고, 상온에서 전도성을 비교하였을 때, 대략 8배 정도 전도성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는, 소자 효율의 큰 증가가 홀전도체 내 전도성의 향상에 기인한 것임을 알 수 있다.

표 2

Conductivity parameter		
Sample	Activation energy (kJmol ⁻¹)	Conductivity at R.T (mScm ⁻¹)
Cs ₂ SnI ₆ in succinonitrile	11.0/25.3	0.06
DMPII in succinonitrile	17.7	0.07
Cs ₂ SnI ₆ &DMPII in succinonitrile	11.0	0.5

[0109]

[0110]

(4) 표 3 및 도 6을 살펴보면, 표 3 및 도 6은, 각 조건의 샘플이 도입된 소자의 내부 저항을 분석하기 위해 EIS를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다. EIS 측정을 통해 Nyquist plot를 얻고, 이를 통해 면저항(Rs), 상대 전극과 regenerator 사이의 계면저항(R_{pt}), TiO₂ 내로 주입된 전하의 이동 저항(R_{ct}), regenerator의 확산에 의한 저항(W_{d-R})을 계산할 수 있다. 면저항은 FTO 기판과 TiO₂ 사이에 발생하는 저항으로 같은 regenerator 도입 외에 같은 제작과정을 거침으로 큰 차이가 없고, TiO₂와 regenerator 계면 사이에 발생하는 charge transfer 저항을 비교하였을 때, Cs₂SnI₆만을 포함하고 있는 숙시노니트릴의 저항이 DMPII가 첨가되면 매우 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이에, 숙시노니트릴 내 도입된 Cs₂SnI₆와 첨가된 DMPII가 전하를 원활히 이동시키는 것을 확인할 수 있다. 또한, Cs₂SnI₆ 기반 홀전도체가 반고체 상이기 때문에 diffusion에 대한 저항이 뚜렷하게 보이고, DMPII만 첨가된 샘플은 구동하는 소자 저항 형태와는 다른 capacitor 저항과 비슷한 형태를보여주는 것으로 보아 Cs₂SnI₆가 전하를 이동시키는 주요 요소임을 알 수 있다.

표 3

Regenerator	R _s ^a (Ω)	R _{pt} ^b (Ω)	R _{ct} ^c (Ω)	W _{d-R}
Cs ₂ SnI ₆ in succinonitrile	11.3	8.0	120.7	—
DMPII in succinonitrile	—	—	—	—
Cs ₂ SnI ₆ &DMPII in succinonitrile	10.7	3.4	16.2	5.0

[0111]

[0112]

(5) 표 4 및 도 7을 살펴보면, 표 4 및 도 7은, Cs₂SnI₆ 기반 홀전도체의 능력을 비교 평가하기 위해 일반적으로

널리 쓰이는 아이오딘 전해질과 효율을 비교하여 그 결과를 나타낸 것이다. 또한, 다른 에너지 밴드 구조를 가지고 있는 염료와 어떠한 상호작용이 있는지를 알아보기 위해 BT-T2 외 DAHTDIT 염료를 적용한 소자 2에 대한 평가를 비교하였다.

[0113] 표4 및 도 7에서 DAHTDIT에서는 아이오딘 전해질이 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체보다 높은 효율을 보이지만, BT-T2의 경우 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체가 더 높은 효율을 생성함을 알 수 있다. 이는 소자의 내부 전압(V_{oc}), 충전률(ff)이 아닌 높은 광전류에 의함을 알 수 있다.

표 4

TiO_2 : MC(1.8+1.8(scatter) μm), C.E : Pt

Dye	Regenerator	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	n(%)
DAHTDIT	Liquid-Iodine (E2)	0.65	12.4	71.5	5.7
	Cs_2SnI_6 &DMPII in succino	0.54	12.9	57.1	4.0
BT-T2	Liquid-Iodine (E6)	0.67	7.9	79.2	4.2
	Cs_2SnI_6 &DMPII in succino	0.58	13.8	66.6	5.3

[0114]

[0115] (6) 표 5 및 도 8을 살펴보면, 표 5 및 도 8 은, 소자 내부 저항을 알아보기 위해 EIS 측정을 한 결과를 나타낸 것으로, 두 염료(BT-T2, DAHTDIT)의 경우 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체와 함께 도입 시 아이오딘(Iodine) 전해질보다 charge transfer resistance 이 큰 결과를 얻었다. 또한 아이오딘 전해질에서 보이지 않는 확산 저항 또한 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체에서는 관찰되었다. 이처럼 아이오딘 전해질보다 높은 저항에도 불구하고 높은 전류를 생성할 수 있는 원인을 분석하기 위해 전류를 결정하는 각 요소를 분석하고자 하기의 식 1을 적용하였다.

[0116] [식 1]

$$\text{Photo-current} = \text{LHE} \times \Phi_{inj} \times \eta_{reg} \times \eta_{coll}$$

[0117]

[0118] 소자 내부 저항을 알아보기 위해 EIS 측정을 한 결과, 두 염료의 경우 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체와 함께 도입 시 아이오딘 전해질보다 charge transfer resistance 이 큰 결과를 얻었다. 또한 아이오딘 전해질에서 보이지 않는 확산 저항 또한 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체에서는 관찰되었다.

표 5

Dye	Regenerator	$R_s^a(\Omega)$	$R_{pt}^b(\Omega)$	$R_{ct}^c(\Omega)$	W_d-R
BT-T2	Liquid-Iodine	8.9	9.1	8.9	-
	Cs_2SnI_6 &DMPII in succinonitrile	10.7	3.4	16.2	5.0
DAHTDIT	Liquid-Iodine	9.0	13.8	3.7	-
	Cs_2SnI_6 &DMPII in succinonitrile	9.3	4.1	38.1	6.1

a) Series resistance,

b) Interface resistance b/w Pt electrode and electrolyte

c) Charge transfer resistance,

d) Diffusion resistance

[0119]

[0120] (7) 도 9를 살펴보면, 도 9는, 전하수집효율에 관한 것으로, IMPS&VS 측정 결 및 그에 따른 전하수집효율 및 확산 거리(diffusion length)를 나타낸 것이다.

[0121] 도 9에서 전하수집효율은 생성된 광전류가 전도성 기관(FTO)으로 얼마나 효율적으로 수집되는가를 알려주는 지표이다. 또한, 이는 IMPS에서 TiO_2 내로 주입된 전자의 전하수송시간과 IMVS에서 TiO_2 또는 산화 염료(Oxidized dye)와 regenerator 사이에 존재하는 recombination time 이 두 가지를 통해 계산이 가능하다. IMPS는 특정 진동수(Frequency) 및 세기가 조절된 광원을 샘플에 조사 후, 변화하는 광전류를 측정하고, IMVS는 마찬가지로 과정에서 광전압을 측정하였다. 전하수송시간은 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체가 아이오딘 전해질과 큰 차이를 보이지 않지만 조금 더 빠르고, recombination time은 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체가 아이오딘 전해질보다 매우 긴 것을 확인할 수 있다. 이는 TiO_2 로 주입된 전자와 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체 간의 recombination이 아이오딘 전해질보다 훨씬 적게 일어난다는 의미이다.

[0122] 다음의 두 상수를 이용하여 전하수집효율을 계산하였다. 아이오딘 전해질은 빛의 세기가 증가함에 따라 efficiency가 점점 감소하는데 반해, Cs_2SnI_6 기반 홀전도체는 가해지는 빛의 세기와 상관없이 높은 전하수집효율을 유지함을 볼 수 있다. 또한 IMPS&VS 측정을 통하여 물질 내 전하의 확산 거리도 계산이 가능한데, Cs_2SnI_6 기반 홀전도체가 더 긴 확산 거리(diffusion length)를 보이고, 이는 아이오딘 전해질에 비해 recombination이 덜 일어난다는 결과와 연관되어 있음을 알 수 있다.

[0123] 표 6을 살펴보면, 표 6은, LHE를 사용하는 염료에 의해 좌우지 되고, 매우 빠른 kinetic를 가지는 전자주입(electron injection)은 같다고 가정 하에, regeneration 및 전하수집효율(Charge collection efficiency)을 TCSPC(Time correlated single photon counting)과 IMPS(Intensity modulated photo-current spectroscopy) 및 IMVS(photo-voltage spectroscopy)를 이용해 분석을 진행하여 그 결과를 나타낸 것이다.

표 6

Dye	Component	Lifetime(ps)	Regeneration(%)
BT-T2 dye	Succinonitrile only	707	-
	Cs_2SnI_6 in succino	198	72
	DMPII in succino	701	0
	Cs_2SnI_6 &DMPII in succino	304	57
	Inert electrolyte	869	-
	Liquid iodine	566	35

[0124]

[0125] 우선 아이오딘 전해질과 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체의 regeneration efficiency를 비교하기 위하여, 더미 셀의 PL lifetime을 TCSPC 장비를 이용해 측정하였다. 더미 셀은 염료로부터 들뜬 전자가 주입될 수 없는 높은 CB를 가지고 있는 ZrO_2 위에 흡착된 염료를 흡착시켜 제작하였다. 들뜬 전자는 염료의 바닥상태로 떨어지면서 PL를 방출하지만, regenerator에 의해 염료가 regeneration이 일어나면 PL lifetime은 감소할 것이다. 상기 과정을 바탕으로 다음 식을 통하여 간접적으로 샘플들의 regeneration efficiency를 구할 수 있다. 아이오딘 전해질의 경우, regeneration source가 없는 inert electrolyte는 869ps의 lifetime을, 아이오딘을 포함하는 아이오딘 전해질은 566ps로, 이에 따른 regeneration efficiency는 35%로 매우 낮다. 그러나 숙시노니트릴의 707ps는 Cs_2SnI_6 도입 후, 198ps로 크게 감소하였고, DMPII 첨가 이후에 304ps로 조금 줄어들긴 하지만, 아이오딘 전해질에 비해 57%의 매우 높은 regeneration efficiency를 보여준다. 게다가 DMPII만 첨가된 경우에는 PL lifetime의 감소가 보이지 않는 것으로 보아 염료의 regeneration이 DMPII가 아닌 Cs_2SnI_6 에 의해 발생한다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Regeneration 과정이 Cs_2SnI_6 에 의함이고, Cs_2SnI_6 기반 홀전도체가 아이오딘 전해질보다 더 활발한 regeneration을 한다는 것을 확인할 수 있다.

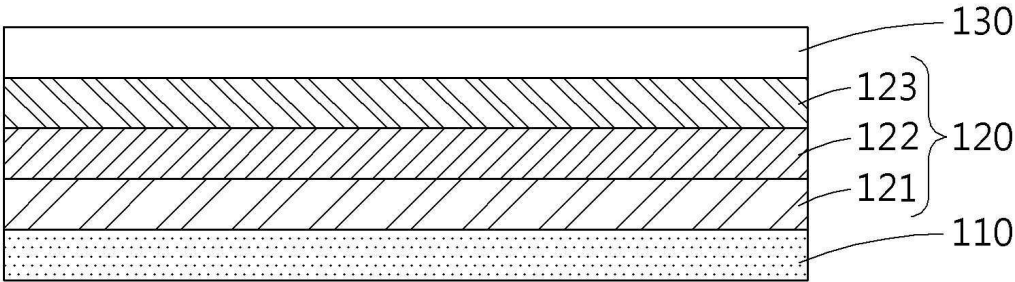
[0126] 본 발명은, Cs_2SnI_6 페로브스카이트의 성능이 향상되고, 기존의 BT-T2 염료 기반 소자에서 아이오딘 전해질보다 높은 전류에 따른 효율을 제공하는 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체를 제공할 수 있다. 본 발명에 의한 Cs_2SnI_6 기반 홀전도체는, 높은 재생효율(Regeneration efficiency) 및 전하수집효율(Charge collection efficiency)에 기인하

여 기존의 아이오딘보다 높은 효율을 생산할 수 있다.

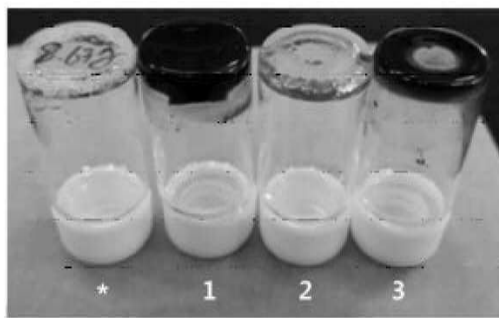
[0127] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1

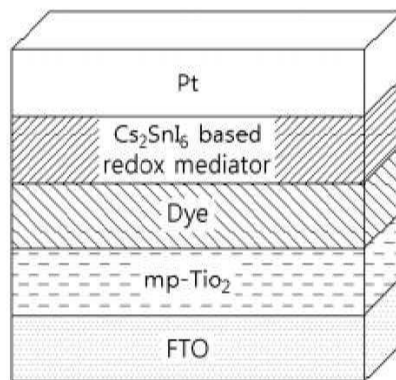


도면2



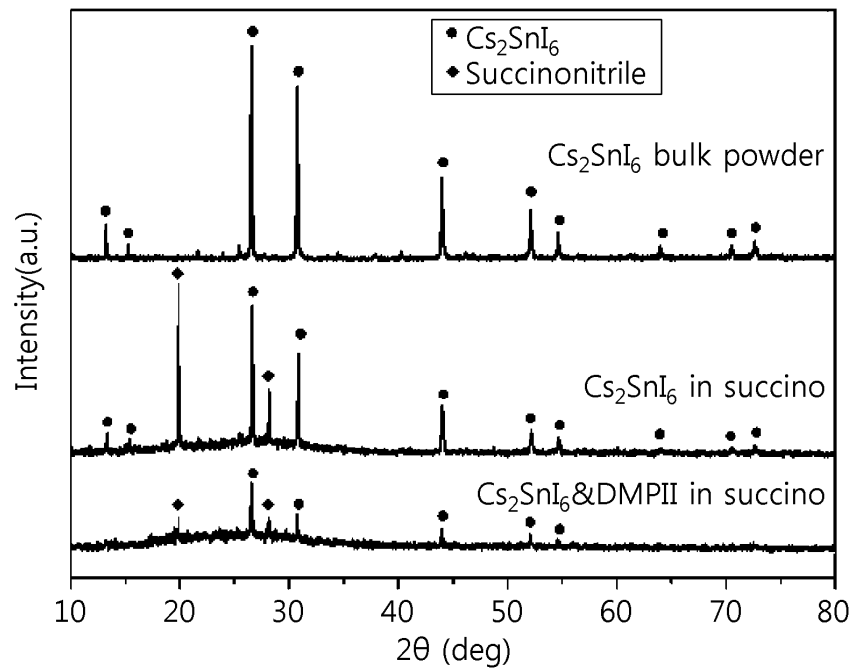
- * : Succinonitrile only
- 1 : Cs_2SnI_6 in succinonitrile
- 2 : DMPII in succinonitrile
- 3 : Cs_2SnI_6 & DMPII in succinonitrile

(a)

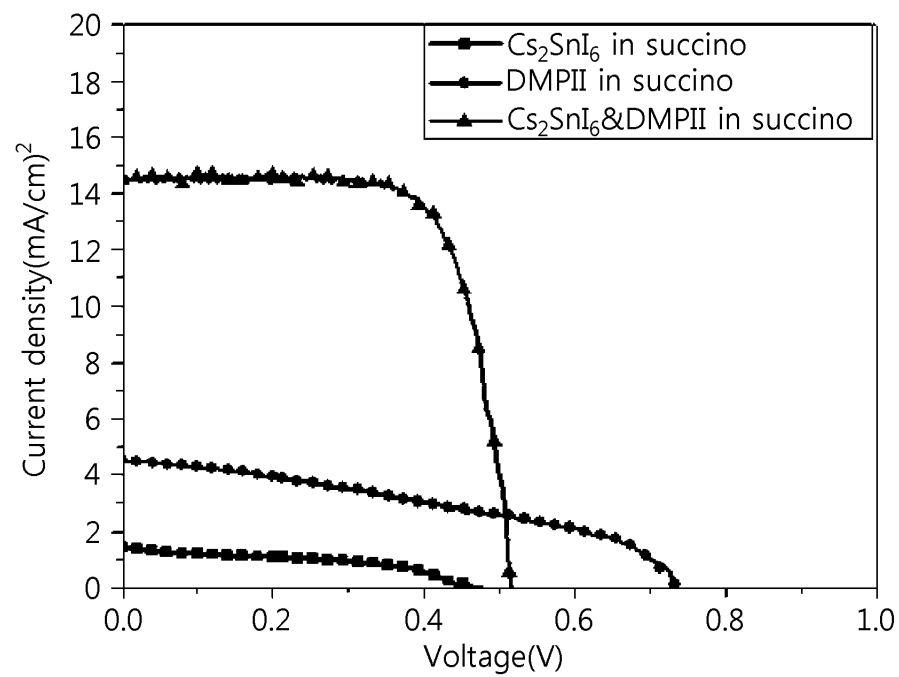


(b)

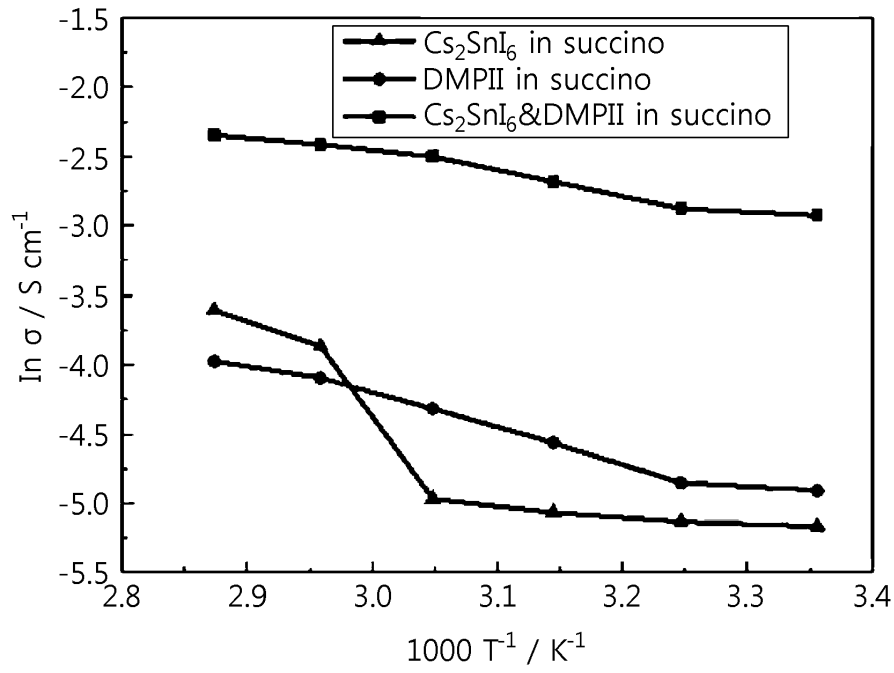
도면3



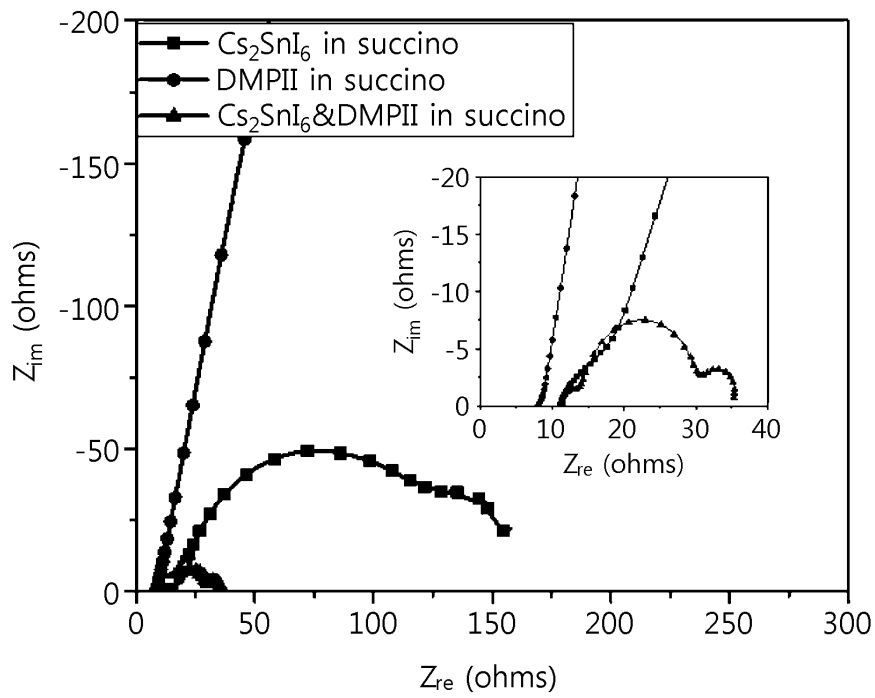
도면4



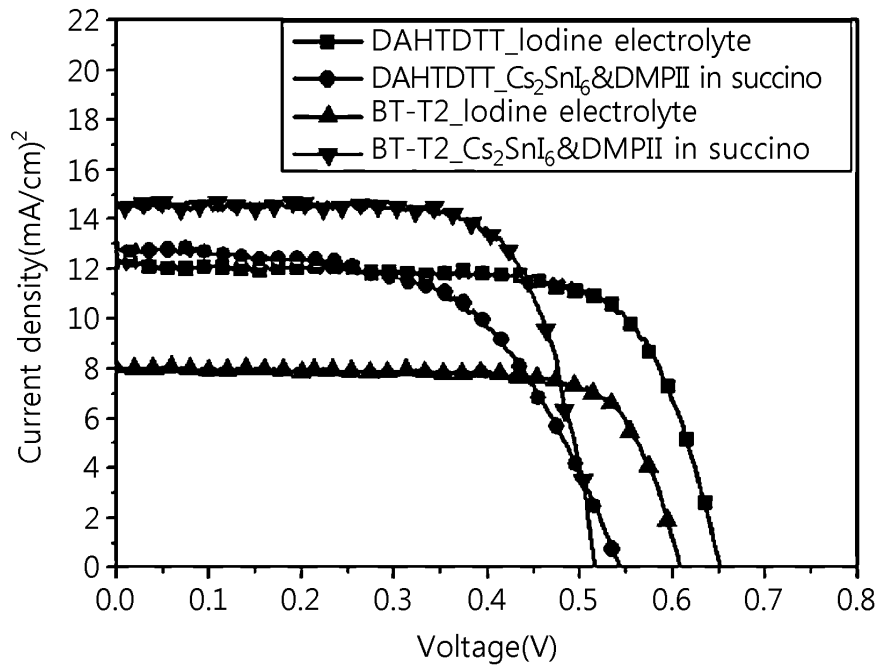
도면5



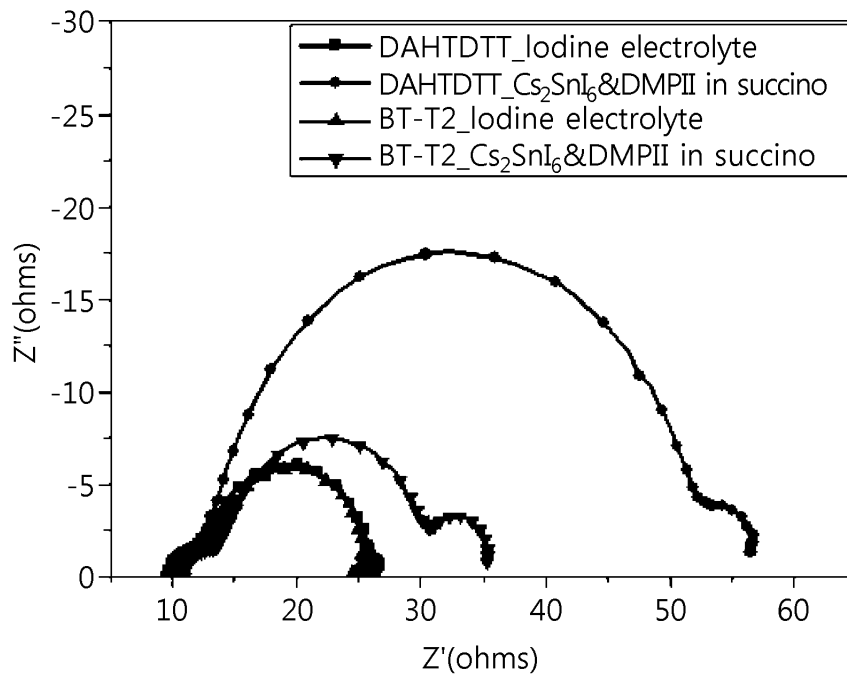
도면6



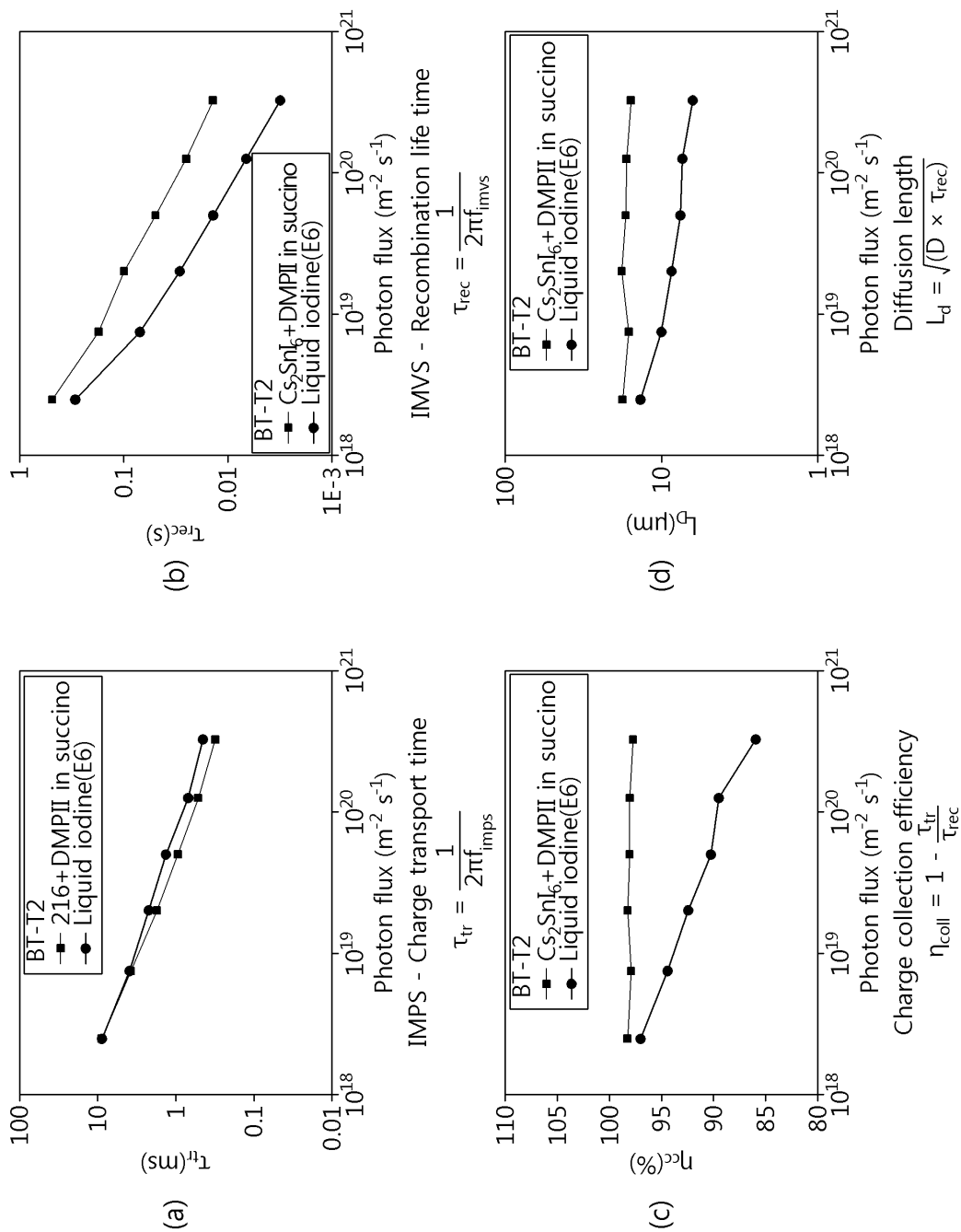
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

상기 홀전도체 조성물 100 중량부에 대해

【변경후】

홀전도체 조성물 100 중량부에 대해