



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월10일
(11) 등록번호 10-2683818
(24) 등록일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/00 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/0029 (2013.01)
H01G 9/2027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0000594
(22) 출원일자 2023년01월03일
심사청구일자 2023년01월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2008210713 A*
JP2012038606 A*
KR1020110087077 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
이송이
부산광역시 해운대구 마린시티2로 33, 101동 2306호 (우동, 해운대두산위브더제니스)
김미라
부산광역시 해운대구 마린시티2로 38, T2 609호 (우동, 해운대아이파크)
박지충
부산광역시 남구 용소로 45 (대연동, 부경대학교 대연캠퍼스)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 6 항

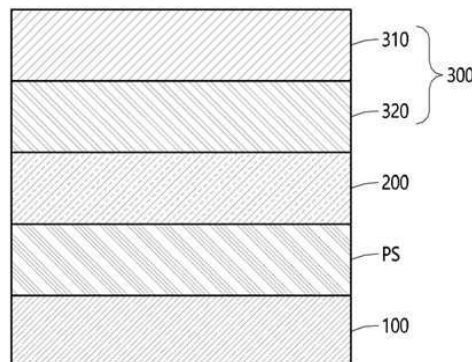
심사관 : 윤석채

(54) 발명의 명칭 유기염료기반 염료감응형 태양전지에 적용이 가능한 다층 산화 티타늄 광전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기염료기반 염료감응형 태양전지에 적용이 가능한 다층 산화 티타늄 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기판을 준비하는 단계; 상기 기판상에 차단층을 형성하는 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 페이스트를 준비하는 단계; 상기 차단층 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층을 형성하는 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 단계; 제1 소성온도를 유지하는 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 단계; 제2 소성온도를 유지하는 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 단계; 제3 소성온도를 유지하는 단계; 및 상온으로 냉각하는 단계;를 포함하는 광전극 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 9/2072 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155678
과제번호	2022R1C1C1007740
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	광역동/광역치료의 통합적 치료를 위한 원소치환 기반 고효율 유기 감광제 개발 연

구

기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711172971
과제번호	2022R1A5A8023404
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	스마트집 기반 액티브 시니어 헬스케어 중개연구 센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관을 준비하는 단계;

상기 기관상에 차단층을 형성하는 단계;

유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 페이스트를 준비하는 단계;

상기 차단층 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층을 형성하는 단계;

제1 소성온도까지 승온하는 단계;

제1 소성온도를 유지하는 단계;

제2 소성온도까지 승온하는 단계;

제2 소성온도를 유지하는 단계;

제3 소성온도까지 승온하는 단계;

제3 소성온도를 유지하는 단계; 및

상온으로 냉각하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1 소성온도는 110 °C 내지 130 °C 이하이고,

상기 제2 소성온도는 200 °C 내지 220 °C 이하이고,

상기 제3 소성온도는 480 °C 내지 550 °C 이하인 것이고,

상기 제1 소성온도까지 승온하는 속도 및 상기 제1 소성온도에서 상기 제2 소성온도까지 승온하는 속도는, 각각, 2 °C/min 내지 5 °C/min이고,

상기 제2 소성온도에서 상기 제3 소성온도까지 승온하는 속도는 8 °C/min 내지 12 °C/min이고,

상기 제2 소성온도에서 상온으로 냉각하는 속도는 3 °C/min 내지 6 °C/min인 것이고,

상기 제1 소성온도를 유지하는 시간, 상기 제2 소성온도를 유지하는 시간 및 상기 제3 소성온도를 유지하는 시간은, 각각, 25 분 내지 35 분 이하인 것이고,

상기 광전극층의 비표면적 값은 350 m²/g 내지 450 m²/g 인 것이고,

상기 차단층은, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 텅스텐 산화물, 텅 산화물, 나이오븀 산화물, 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 스칸듐 산화물, 사마륨 산화물, 갈륨 산화물, 및 스트론튬티타늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 차단층의 두께는 5 μm 내지 15 μm 인 것인,

TiO₂ 단일층 광전극 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페이스트는 투명 TiO_2 페이스트 또는, 분산 TiO_2 페이스트를 포함하는 것인,

TiO_2 단일층 광전극 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광전극층의 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 인 것인,

TiO_2 단일층 광전극 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 기판은, PET, PEN, PC, PP, PI 및 TAC 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 투명 플라스틱 기판 또는 유리 기판이고,

상기 기판의 도전물질 코팅층은, ITO, FTO, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

TiO_2 단일층 광전극 제조방법.

청구항 11

기판을 준비하는 제1 단계;

상기 기판 상에 차단층을 형성하는 제2 단계;

유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제1 페이스트를 준비하는 제3 단계;

상기 차단층 상에, 상기 제1 페이스트를 이용하여 제1 광전극층을 형성하는 제4 단계;

제1 소성온도까지 승온하는 제5 단계;
 제1 소성온도를 유지하는 제6 단계;
 제2 소성온도까지 승온하는 제7 단계;
 제2 소성온도를 유지하는 제8 단계;
 제3 소성온도까지 승온하는 제9 단계;
 제3 소성온도를 유지하는 제10 단계;
 상온으로 냉각하는 제11 단계;
 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제2 페이스트를 준비하는 제12 단계;
 상기 제1 광전극층 상에, 상기 제2 페이스트를 이용하여 제2 광전극층을 형성하는 제13 단계;
 제1 소성온도까지 승온하는 제14 단계;
 제1 소성온도를 유지하는 제15 단계;
 제2 소성온도까지 승온하는 제16 단계;
 제2 소성온도를 유지하는 제17 단계;
 제3 소성온도까지 승온하는 제18 단계;
 제3 소성온도를 유지하는 제19 단계 및
 상온으로 냉각하는 제20 단계;
 를 포함하고,
 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층의 두께비는 0.5:1~1.5:1인 것을 특징으로 하고,
 상기 제1 광전극층 및 상기 제2 광전극층의 비표면적 값은 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하고,
 상기 제1 광전극층의 결정 구조와 상기 제2 광전극층의 결정 구조 및 TiO_2 이중층 광전극의 결정 구조가 동일한 것을 특징으로 하고,
 상기 제1 광전극층의 결정 구조와 상기 제2 광전극층의 결정 구조 및 상기 TiO_2 이중층 광전극의 결정 구조는 아나타아제 상인,
 TiO_2 이중층 광전극 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항에 있어서,
 상기 제1 페이스트와 상기 제2 페이스트는 상이한 것인,
 TiO_2 이중층 광전극 제조방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기염료기반 염료감응형 태양전지에 적용이 가능한 다층 산화 티타늄 광전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 태양전지는 광기전력을 이용하여 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로 염료감응형 태양전지, 실리콘 태양전지, 페로브스카이트 태양전지 등이 알려져 있다. 그 중 염료감응형 태양전지는 경량, 저비용, 투명성 등으로 기존의 상용화된 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 염료감응형 태양전지(DSSC)는 무기 산화물, 광감응 염료 분자, 전해질로 구성된 광전기화학적 태양전지이다. 염료감응형 태양전지(DSSC)는 나노결정질 반도체 산화물(예: TiO_2) 광전극, 염료(또는, 광감응제), 전해질, 상대 전극 및 투명 전도성 기판으로 구성된다. 여기서 광감응제는 염료감응형 태양전지에서 태양 에너지 흡수제 역할을 하고, 그 특성은 광 수확 효율과 염료감응형 태양전지의 전체 태양열-전기 변환 효율에 상당한 영향을 준다. 광감응제는 광전극의 표면에 흡착되고, 흡착된 광감응제는 광에너지로부터 흡수된 광자를 분리하여 전자를 발생시킨다. 광감응제가 흡착되는 광전극은 주로 메조스코픽 금속 산화물(TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5)로 이루어져 있고, 금속 산화물은 전자수용체로 작용하며, 대부분의 경우 염료를 흡착하여 전자전달체로 작용한다. 다양한 금속 산화물 중 메조스코픽 산화 티타늄(TiO_2)은 높은 화학적 안정성, 낮은 비용 및 무독성으로 인해 지금까지 가장 널리 연구되고 있다. 또한, 염료를 흡착할 수 있는 비표면적이 높고 표면 개질을 통한 밴드갭 조절이 용이한 장점이 있다. 즉, 염료가 흡착된 나노다공성 산화 티타늄(TiO_2)을 기반으로 하는 염료감응형 태양전지는 간단한 구조, 높은 생산성, 저온 제조 공정 및 낮은 생산 비용 등으로 상용화에 유리한 이점을 가지고 있다. TiO_2 광전극은 모폴로지 개선과 복합/하이브리드 재료 적용으로 변형 및 개발되어왔으며, TiO_2 광전극에 대한 여러 가지 개선 사항은 다년간의 개발 기간 동안 염료감응형 태양전지의 전반적인 광전지 성능을 향상시키는 것으로 나타났다. 염료감응형 태양전지의 성능은 효율성 및 수명을 개선시키고, 고성능 광학 및 전자 염료감응형 태양전지 장치를 제공하기 위해서는 염료감응형 태양전지 장치의 재료(예: 광전극)의 구조적 이해 및 설계가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 현재 염료감응형 태양전지의 실용화된 염료로는 루테늄 기반 착화합물로, 안 정성뿐만 아니라 고비용과 제작의 어려움 등으로 아직 상용화가 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 새로운 유기 기반 염료들이 개발되었으나 이러한 유기 기반 염료들은 상용 염료들에 비하여 낮은 성능을 보인다. 따라서, 염료감응형 태양전지의 성능을 향상시키기 위해 이러한 유기 염료에 최적화된 광전극의 제작이 필요하다. 또한, 이러한 유기 염료를 적용하는 경우, 광전극의 적용성 및 효율을 높이는 방법에 대한 연구가 요구되고 있다.

[0006] 이에 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해, 일 실시예에 따라, 나노다공성 TiO_2 광전극 삼 종을 제공하는 것이다.

[0007] 일 실시예에 따라, 투명한 TiO_2 페이스트를 포함하는 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 분산된 TiO_2 페이스트를 포함하는 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 투명한 TiO_2 페이스트와 분산된 TiO_2 페이스트를 포함하는 이중층 SPD형 TiO_2 광전극을 제공할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 따라, 비표면적이 증가된 본 발명에 의한 광전극은 유기염료의 흡착량을 늘려 광전지 성능(예: 광전환 효율)이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극을 포함하고, 광전지 성능(예: 광흡수 및 광전류 증가)이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 TiO_2 단일층 광전극의 제조방법은, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판상에 차단층을 형성하는 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 페이스트를 준비하는 단계; 상기 차단층 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층을 형성하는 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 단계; 제1 소성온도를 유지하는 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 단계; 제2 소성온도를 유지하는 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 단계; 제3 소성온도를 유지하는 단계; 및 상온으로 냉각하는 단계를 포함한다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 소성온도는 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이고, 상기 제2 소성온도는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이고, 상기 제3 소성온도는 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하인 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 소성온도까지 승온하는 속도 및 상기 제1 소성온도에서 상기 제2 소성온도까지 승온하는 속도는, 각각, $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고, 상기 제2 소성온도에서 상기 제3 소성온도까지 승온하는 속도는 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고, 상기 제2 소성온도에서 상온으로 냉각하는 속도는 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 소성온도를 유지하는 시간, 상기 제2 소성온도를 유지하는 시간 및 상기 제3 소성온도를 유지하는 시간은, 각각, 25 분 내지 35 분 이하인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 페이스트는 투명 TiO_2 페이스트 또는, 분산 TiO_2 페이스트를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극의 비표면적 값은 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극의 두께는 $5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $15\text{ }\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 차단층은, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 텅스텐 산화물, 텅 산화물, 나이오븀 산화물, 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 스칸듐 산화물, 사마륨 산화물, 갈륨 산화물, 및 스트론튬티타늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 차단층의 두께는 $5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $15\text{ }\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 기판은, PET, PEN, PC, PP, PI 및 TAC로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 투명 플라스틱 기판 또는 유리 기판이고, 상기 기판의 도전물질 코팅층은, ITO, FTO, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 TiO_2 이중층 광전극의 제조방법은, 기판을 준비하는 제1 단계; 상기 기판 상에 차단층을 형성하는 제2 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제1 페이스트를 준비하는 제3 단계; 상기 차단층 상에, 상기 제1 페이스트를 이용하여 제1 광전극층을 형성하는 제4 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 제5 단계; 제1 소성온도를 유지하는 제6 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 제7 단계; 제2 소성온도를 유지하는 제8 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 제9 단계; 제3 소성온도를 유지하는 제10 단계; 상온으로 냉각하는 제11 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제2 페이스트를 준비하는 제12 단계; 상기 제1 광전극층 상에, 상기 제2 페이스트를 이용하여 제2 광전극층을 형성하는 제13 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 제14 단계; 제1 소성온도를 유지하는 제15 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 제16 단계; 제2 소성온도를 유지하는 제17 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 제18 단계; 제3 소성온도를 유지하는 제19 단계 및 상온으로 냉각하는 제20 단계를 포함한다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층의 두께비는 $0.5:1\sim 1.5:1$ 인 것일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층을 포함하는 상기 TiO_2 이중층 광전극의 비표면적 값은 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 페이스트와 상기 제2 페이스트는 상이한 것일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층의 결정 구조와 상기 제2 광전극층의 결정 구조 및 상기 TiO_2 이중층 광전극의 결정 구조가 동일한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 유기염료기반 염료감응형 태양전지에 적용이 가능한 다층 산화 티타늄 광전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 광전극은 두 가지 종류의 TiO_2 페이스트를 이용하여 각각 단일층과 적층된 구조로 제작되었고, 상기 광전극은 동일한 결정구조를 가지고 있으나 증가된 비표면적으로 인해 유기염료의 흡착량을 늘릴 수 있어 광전지 성능인 광흡수, 광전류 증가 및 광전환 효율 등이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지(1)의 구성을 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지(1)의 제1 전극(100)의 구성을 나타낸 것으로, (a) 단일층 SP형 TiO_2 광전극, (b) 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 (c) 이중층 SPD형 TiO_2 광전극의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 대한 X선 회절(XRD)을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 단일층 SP형 TiO_2 광전극, (b) 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 (c) 이중층 SPD형 TiO_2 광전극의 기공 크기 분포 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 및 (a-1) FE-SEM 이미지: 단일층 SP형 TiO_2 광전극의 표면 및 단면 이미지; (b) 및 (b-1) FE-SEM 이미지: 단일층 D형 TiO_2 광전극의 표면 및 단면 이미지; (c) 및 (c-1) FE-SEM 이미지: 이중층 SPD형 TiO_2 광전극의 표면 및 단면 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 $\text{CHCl}_3(0.5\text{mM})$ 내 광감응제 TPP, TPPS 및 TPPF의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, (a) 단일층 SP형 TiO_2 광전극, (b) 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 (c) 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 상태에서 측정한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 유기 광감응제 TPP, TPPS 및 TPPF가 흡착된 이중층 SPD 유형 TiO_2 광전극의 (a) C 1s; (b) Ti 2p 및 (c) O 1s; XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 IPCE 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 J-V 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 Nyquist 플롯(Nyquist plot)을 나타낸 것이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 보드 플롯(Bode plot)을 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO_2 광전극, 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 이중층 SPD형 TiO_2 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 개방 회로 조건(open-circuit condition)에서 측정된 실제 임피던스 스펙트럼 대 주파수를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 SP형 TiO₂ 광전극, 단일층 D형 TiO₂ 광전극 및 이중층 SPD형 TiO₂ 광전극에 흡착된 DSSC 장치의 개방 회로 조건(open-circuit condition)에서 측정된 가상 임피던스 스펙트럼 대 주파수를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0036] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0037] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0038] 이하, 본 발명의 유기염료기반 염료감응형 태양전지에 적용이 가능한 다층 산화 티타늄 광전극 및 그 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 TiO₂ 단일층 광전극 제조방법은, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판상에 차단층을 형성하는 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 페이스트를 준비하는 단계; 상기 차단층 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층을 형성하는 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 단계; 제1 소성온도를 유지하는 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 단계; 제2 소성온도를 유지하는 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 단계; 제3 소성온도를 유지하는 단계; 및 상온으로 냉각하는 단계를 포함한다.
- [0041] 이와 같이 승온 과정을 단계 별로 나누고, 승온 단계 사이에 소정의 온도 유지 시간을 둠으로써, 즉, 단계적 및 간헐적 승온을 통하여, 비표면적이 증가한 나노포러스(nanoporous)한 TiO₂ 광전극을 제작할 수 있고, 기판의 균열 또한 방지할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 상기 기판상에 차단층을 형성하는 단계 및 상기 차단층 상에 상기 페이스트를 이용하여 광전극층을 형성하는 단계는 닥터 블레이드법, 스크린 프린트, 스프레이(예: 초음파 분사), 스핀 코팅, 딥 코팅, 등으로 상기 차단층 및 상기 페이스트를 도포한 이후에 열처리할 수 있다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지의 구성을 나타낸 단면도이며, 도 1에서 염료감응형 태양전지는 제1 전극(100), 제2 전극(300) 및 전해질(200)을 포함하고, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300) 사이에 광감응제층(PS)을 포함할 수 있다.
- [0045] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지(1)의 제1 전극의 구성을 나타낸 단면도이며, (a) 단일

층 SP형 TiO_2 광전극, (b) 단일층 D형 TiO_2 광전극 및 (c) 이중층 SPD형 TiO_2 광전극의 구조를 나타낸 것이고, 각각의 전극은 기판(110), 차단층(120), 투명 TiO_2 페이스트를 포함하는 광전극층(130) 및 분산 TiO_2 페이스트를 포함하는 광전극층(140)을 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 전극(100) 및 제2 전극(300)은 양극 또는 음극일 수 있다. 일 예로, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300)은 각각 기판(110, 310)을 포함하고, 상기 기판은 도전물질 코팅층을 포함하는 투명 플라스틱 기판 또는 유리 기판(110, 310)일 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따르면, 제1 전극(100) 또는 제2 전극(300)은 상기 기판 상에 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐, 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO_3 , TiO_2 등과 같은 전도성 금속 또는 탄소나노튜브(CNT) 또는 전도성 고분자 등을 포함하는 촉매전극(예: 양극)(예: 320)을 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 따르면, 전해질(200)은 산화환원용 전해질을 포함하고, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300) 사이에 충전되고, 전해질은 산화/환원 반응을 통해 양극전극으로부터 전자를 받아 음극전극의 광감응 염료로 전달할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 염료감응형 태양전지에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0050] 일 실시예에 따르면, 광감응제층(PS)은 억셉터(A)로서 피라진 유도체, 도너(D)로서 트리페닐아민기(triphenylamine group) 및 링커(π)로서 페닐기(phenyl group)를 기반으로 하는 유기 D- π -A 유형 및 보조 헤테로사이클릭 링커-수용체(π -A')의 연결을 더 추가한 유기 D- π -A- π -A' 유형의 광감응제로 설계된 유기 광감응제를 포함할 수 있다.

[0051] 일 실시예에 따르면, 상기 광감응제층(PS)은 상기 광전극(100) 상에 형성된 것일 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드법, 스크린 프린트, 스프레이(예: 초음파 분사), 스핀 코팅, 딥 코팅, 등을 이용할 수 있다.

[0052] 일 실시예에 따르면, 상기 광감응제층(PS)은 상기 광전극(100)의 표면에서 깊이 방향으로 흡착 또는 함침될 수 있다. 상기 광전극의 표면에 흡착된 광감응제층은 광에너지로부터 흡수된 광자(전자-구멍 쌍)를 분리하여 전자를 발생시킨다. 상기 광감응제층은 분자간의 응집 등이 낮아 무기산화물 입자 상에 흡착량을 증가시켜 광전지의 성능을 개선시킬 수 있다.

[0054] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130, 140)을 형성하는 단계의 상기 제1 소성온도는 110 °C 내지 130 °C 이하인 것일 수 있다. 상기 페이스트 내의 용매가 제거될 때, 상기 제1 소성온도가 110 °C 보다 낮은 경우에는 충분히 제거되지 않아 잔류한 용매가 나노포러스 형성에 있어 불순물로 작용하여 균일한 나노포러스가 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 130 °C 보다 높은 경우에는 용매의 범핑(bumping) 현상으로 인해 불균일한 기공이 발생하는 문제가 있을 수 있다.

[0055] 상기 제1 소성온도는, 115 °C 내지 130 °C, 115 °C 내지 125 °C 또는 120 °C 내지 125 °C 일 수 있다.

[0056] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130, 140)을 형성하는 단계의 상기 제2 소성온도는 200 °C 내지 220 °C 이하인 것일 수 있다. 상기 페이스트 내의 테르피네올(terpineol)이 제거될 때, 상기 제2 소성온도가 200 °C 보다 낮은 경우에는 충분히 제거되지 않아 잔류한 테르피네올(terpineol)이 나노포러스 형성에 있어 불순물로 작용하여 균일한 나노포러스가 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 220 °C 보다 높은 경우에는 테르피네올(terpineol)의 범핑(bumping) 현상으로 인해 불균일한 기공이 발생하는 문제가 있을 수 있다.

[0057] 상기 제2 소성온도는, 205 °C 내지 220 °C, 205 °C 내지 215 °C 또는 210 °C 내지 215 °C 일 수 있다.

[0058] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130, 140)을 형성하는 단계의 상기 제3 소성온도는 480 °C 내지 550 °C 이하인 것일 수 있다. 상기 페이스트 내의 유기 바인더가 제거될 때, 상기 제3 소성온도가 480 °C 보다 낮은 경우에는 충분히 제거되지 않아 잔류한 유기 바인더가 나노포러스 형성에 있어 불순물로 작용하여 균일한 나노포러스가 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 550 °C 보다 높은 경우에는 무기산화물의 결정상이 바뀔 수 있는 문제가 있을 수 있다.

[0059] 상기 제3 소성온도는, 485 °C 내지 550 °C, 485 °C 내지 540 °C, 490 °C 내지 545 °C, 490 °C 내지 530 °C, 495 °C 내지 520 °C 또는 495 °C 내지 515 °C 일 수 있다.

[0061] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130, 140)을 형성하는 단계의 상기 제1 소성온도까지 승온하는 속도 및 상기 제1 소성온도에서 상기 제2 소성온도까지 승온하는 속도는, 각각, 2

℃/min 내지 5 ℃/min이고, 상기 제2 소성온도에서 상기 제3 소성온도까지 승온하는 속도는 8 ℃/min 내지 12 ℃/min이고, 상기 제2 소성온도에서 상온으로 냉각하는 속도는 3 ℃/min 내지 6 ℃/min인 것일 수 있다.

- [0062] 즉, 상기 제1 소성온도까지 승온하는 속도 및 상기 제1 소성온도에서 상기 제2 소성온도까지 승온하는 속도는 유사하고, 상기 제2 소성온도에서 상기 제3 소성온도까지 승온하는 속도는 상대적으로 빠른 경우 빠른 속도로 유기 바인더가 제거되면서 부반응을 저하시키기 때문에 나노입자가 균일하고, 입자 크기가 작아 비표면적이 증가한 TiO₂ 광전극 형성에 유리하다.
- [0064] 상기 광전극층(130,140)을 형성 시 제어된 속도로 단계적 소성을 하기에 상기 페이스트 내부 각각의 구성성분을 소성 온도에 맞게 충분히 제거함으로써 균일한 나노포러스(nanoporous)를 형성할 수 있으며, 상기 제2 소성온도에서 상기 제3 소성온도까지 승온하는 속도는 상대적으로 빠르게 진행하여 비표면적이 증가한 TiO₂ 광전극을 제작할 수 있고, 충분한 소성 시간으로 인해 기관의 균열 또한 방지할 수 있다.
- [0065] 일 실시예에 따르면, 비표면적이 증가된 본 발명에 의한 광전극은 유기염료의 흡착량을 늘려 광전지 성능(예: 광전환 효율)이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 따르면, 본 발명에 의한 광전극을 포함하고, 광전지 성능(예: 광흡수 및 광전류 증가)이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130,140)을 형성하는 단계의 상기 제1 소성온도를 유지하는 시간은 25 분 내지 35 분 이하인 것일 수 있다. 상기 제1 소성온도를 유지하는 시간이 25 분보다 짧은 경우에는 기관의 내부에 균열이 발생할 수 있고, 35 분을 초과하는 경우에는 표면에 재점착되는 용매로 인해 표면 균열이 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130,140)을 형성하는 단계의 상기 제2 소성온도를 유지하는 시간은 25 분 내지 35 분 이하인 것일 수 있다. 상기 제2 소성온도를 유지하는 시간이 25 분보다 짧은 경우에는 기관의 내부에 균열이 발생할 수 있고, 35 분을 초과하는 경우에는 표면에 재점착되는 테르피네올(terpineol)로 인해 표면 균열이 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 따르면, 차단층(120) 상에, 상기 페이스트를 이용하여 광전극층(130,140)을 형성하는 단계의 상기 제3 소성온도를 유지하는 시간은 25 분 내지 35 분 이하인 것일 수 있다. 상기 제3 소성온도를 유지하는 시간이 25 분보다 짧은 경우에는 기관의 내부에 균열이 발생할 수 있고, 35 분을 초과하는 경우에는 표면에 재점착되는 유기 바인더로 인해 표면 균열이 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0071] 이와 같이 제1 소성온도를 유지하는 시간, 제2 소성온도를 유지하는 시간 및 제3 소성온도를 유지하는 시간은 동일 또는 유사할 수 있다.
- [0073] 일 실시예에 따르면, 상기 유기 바인더는, 폴리비닐 피롤리딘, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티르, 폴리스타이렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 유기 바인더와 테르피네올을 포함하는 상기 페이스트를 소성 단계를 세분화하여 단계적으로 소성하기 때문에 유기 바인더와 테르피네올을 충분히 제거할 수 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 상기 페이스트는, 투명 TiO₂ 페이스트 또는, 분산 TiO₂ 페이스트를 포함하는 것일 수 있다. 투명 TiO₂ 페이스트는 투명한 TiO₂ 층으로 이루어져 있어, 광 투과가 잘 되며, 분산 TiO₂ 페이스트는 분산된 TiO₂ 층으로 이루어져 있어 광 산란이 잘 이루어지고, 흡광도의 범위가 넓어져 광수집 능력이 향상될 수 있다.
- [0077] 일 실시예에 따르면, 투명한 TiO₂ 페이스트를 포함하는 단일층 SP형 TiO₂ 광전극, 분산된 TiO₂ 페이스트를 포함하는 단일층 D형 TiO₂ 광전극 및 투명한 TiO₂ 페이스트와 분산된 TiO₂ 페이스트를 포함하는 이중층 SPD형 TiO₂ 광전극을 제공할 수 있다.
- [0079] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극(100)의 비표면적 값은 350 m²/g 내지 450 m²/g 인 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 광전극(100)의 비표면적 값은, 350 m²/g 내지 400 m²/g 이거나, 350 m²/g 내지 440 m²/g 이거나, 400 m²/g 내지 450 m²/g 이거나, 410 m²/g 내지 450 m²/g 이거나, 380 m²/g 내지 420 m²/g 이거나, 390 m²/g 내지 440 m²/g 일 수 있다. 상기 광전극의 비표면적 값이 350 m²/g 보다 낮은 경우에는 흡착되는 염료(또는 광감

응제)의 양이 적어 광전류 값이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 450 m²/g 보다 높은 경우에는 나노포러스한 기공의 크기가 작아 염료(또는 광감응제)가 충분히 포러스 내부로 침투하여 흡착되기 어려워 흡착되는 염료(또는 광감응제)의 양이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0081] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극(100)의 두께는 5 μm 내지 15 μm 인 것일 수 있다.

[0082] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극(100)의 두께는, 5 μm 내지 13 μm 이거나, 5 μm 내지 10 μm 이거나, 8 μm 내지 15 μm 이거나, 10 μm 내지 15 μm 이거나, 12 μm 내지 15 μm 이거나, 5 μm 내지 12 μm 일 수 있다. 상기 광전극의 두께 값이 5 μm 보다 낮은 경우에는 전해질이 투명 기관과 직접 접촉하여 전해질과 투명 기관간에 리콤비네이션(recombination)이 발생할 수 있고, 15 μm 보다 높은 경우에는 분리된 전자가 투명 기관까지 도달하기 전에 리콤비네이션(recombination)이 발생하여 소멸될 수 있다.

[0084] 일 실시예에 따르면, 상기 차단층(120)은, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 텅스텐 산화물, 텅 산화물, 나이오븀 산화물, 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 스칸듐 산화물, 사마륨 산화물, 갈륨 산화물 및 스트론튬티타늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0085] 일 실시예에 따르면, 상기 차단층(120)의 두께는 5 μm 내지 15 μm 인 것일 수 있다.

[0086] 일 실시예에 따르면, 상기 차단층(120)의 두께는, 5 μm 내지 13 μm 이거나, 5 μm 내지 10 μm 이거나, 8 μm 내지 15 μm 이거나, 10 μm 내지 15 μm 이거나, 12 μm 내지 15 μm 이거나, 5 μm 내지 12 μm 일 수 있다. 상기 차단층의 두께 값이 5 μm 보다 낮은 경우에는 전해질이 투명 기관과 직접 접촉하여 전해질과 투명 기관간에 리콤비네이션(recombination)이 발생할 수 있고, 15 μm 보다 높은 경우에는 분리된 전자가 투명 기관까지 도달하기 전에 리콤비네이션(recombination)이 발생하여 소멸될 수 있다.

[0088] 일 실시예에 따르면, 상기 기관(110)은, PET (Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(Polycarbonate), PP(Polypropylen), PI(Polyimide), TAC(Tri Acetyl Cellulose), PES(Polyethersulfone), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PI(Polyimide), PAI(Polyamide polyamide Imide), PSF(Polysulfone), PPS(Polyphenylene Sulfide), PEEK(Polyether ether ketone) 및 PEK(Poly(ether ketone)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 투명 플라스틱 기관 또는 글래스, 소다라임 글래스, 보로 실리케이트 글래스 등의 유리 기관이다.

[0089] 일 실시예에 따르면, 상기 기관(110)의 도전물질 코팅층은, TO, ITO, FTO, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 SnO₂-Sb₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0091] 본 발명의 다른 실시예에 따른 TiO₂ 이중층 광전극 제조방법은 기관을 준비하는 제1 단계; 상기 기관 상에 차단층을 형성하는 제2 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제1 페이스트를 준비하는 제3 단계; 상기 차단층 상에, 상기 제1 페이스트를 이용하여 제1 광전극층을 형성하는 제4 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 제5 단계; 제1 소성온도를 유지하는 제6 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 제7 단계; 제2 소성온도를 유지하는 제8 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 제9 단계; 제3 소성온도를 유지하는 제10 단계; 상온으로 냉각하는 제11 단계; 유기 바인더와 테르피네올(terpineol)을 포함하는 제2 페이스트를 준비하는 제12 단계; 상기 제1 광전극층 상에, 상기 제2 페이스트를 이용하여 제2 광전극층을 형성하는 제13 단계; 제1 소성온도까지 승온하는 제14 단계; 제1 소성온도를 유지하는 제15 단계; 제2 소성온도까지 승온하는 제16 단계; 제2 소성온도를 유지하는 제17 단계; 제3 소성온도까지 승온하는 제18 단계; 제3 소성온도를 유지하는 제19 단계; 및 상온으로 냉각하는 제20 단계를 포함할 수 있다.

[0093] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층의 두께비는 0.5:1~1.5:1인 것일 수 있다. 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층의 두께비는, 바람직하게는 1:1 내지 1.2:1 또는 0.8:1 내지 1.1:1일 수 있다.

[0094] 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층의 두께비가 1.5:1보다 높은 경우에는 광산란 효과가 부족하여 광전류 값이 낮아질 수 있고, 상기 두께비가 0.5:1보다 낮은 경우에는 염료(또는 광감응제)의 흡착량이 적어져 광전류 값이 낮아질 수 있다.

[0095] 일 실시예에 따르면, 상기 광전극층은 평판형 구조체(예: 시트 또는 필름)이며 상기 광전극층의 두께는 2 μm 내지 15 μm ; 3 μm 내지 15 μm ; 4 μm 내지 15 μm ; 5 μm 내지 15 μm ; 6 μm 내지 15 μm ; 또는 7 μm 내지 15 μm 인 것일 수 있다.

[0097] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층을 포함하는 상기 TiO_2 이중층 광전극의 비표면적 값은 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0098] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 이중층 광전극의 비표면적 값은, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 이거나, $420 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $460 \text{ m}^2/\text{g}$ 이거나, $430 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 이거나, $440 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이거나, $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $490 \text{ m}^2/\text{g}$ 이거나, $460 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 TiO_2 이중층 광전극의 비표면적 값이 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 낮은 경우에는 흡착되는 염료(또는 광감응제)의 양이 적어 광전류 값이 저하되는 문제가 있을 수 있고, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 높은 경우에는 나노포러스한 기공의 크기가 작아 염료(또는 광감응제)가 충분히 포러스 내부로 침투하여 흡착되기 어려워 흡착되는 염료(또는 광감응제)의 양이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0100] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 이중층 광전극의 상기 제1 페이스트와 상기 제2 페이스트는 상이한 것일 수 있다.

[0101] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 이중층 광전극의 상기 제1 광전극층과 상기 제2 광전극층이 상이한 것 일 수 있다. 상기 광전극층의 각각 TiO_2 의 입자 크기, 두께, 분산도 또는 이 셋 모두가 상이한 것일 수 있다. 또한, 상기 광전극층의 광학적 기능 또는 특성(예: 광투과도 또는 광산란)이 상이할 수 있다.

[0103] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층의 결정 구조와 상기 제2 광전극층의 결정 구조 및 상기 TiO_2 이중층 광전극의 결정 구조가 동일한 것일 수 있다.

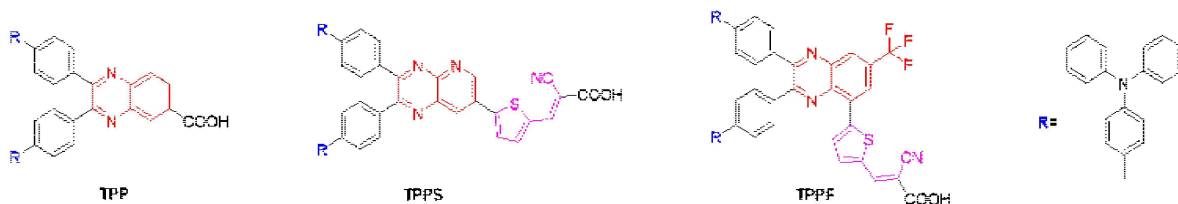
[0104] 일 실시예에 따르면, 대부분의 금속 산화물은 하나 이상의 결정상을 갖고, TiO_2 의 경우 자연적으로 아나타아제(테트라곤), 루타일(테트라곤) 및 브루카이트(오토로믹)의 세 가지 결정상을 갖는다. 루타일(테트라곤)은 열역학적으로 가장 안정적인 형태이지만, 아나타아제는 더 큰 밴드갭(3.2 eV 대 루타일의 경우 3.0 eV)과 더 높은 전도 밴드 에지 에너지(E_c)를 가지고 있기 때문에 DSSC 장치에서 선호되는 구조이다. 이는 동일한 전도대 전자 농도에 대해 더 높은 페르미 수준과 DSSC 장치의 V_{oc} 로 이어진다. 아나타아제 상은 전도 밴드 에너지가 높고 전하 운반체의 재결합 속도가 느리기 때문에 염료 감응형 태양 전지에서 선호되고 있다.

[0105] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 광전극층의 결정 구조와 상기 제2 광전극층의 결정 구조 및 상기 TiO_2 이중층 광전극의 결정 구조는 아나타아제 상인 것일 수 있다.

[0106] 실시예

[0108] (1) 유기 광감응제 TPP, TPPS 및 TPPF의 화학 구조

[0109] TPP는 D- π -A 유형의 광감응제이고, TPPS 및 TPPF는 D- π -A- π '-A'형 광감응제이다.



[0110]

[0112] (2) 광전극의 결정 구조

[0113] 도 3은 단일층 TiO_2 광전극(SP), 단일층 TiO_2 광전극(D) 및 다층 TiO_2 광전극(SPD)에 대한 X선 회절(XRD)을 나타낸 것이다. 상기 광전극의 결정 구조를 확인하기 위해 측정한 것으로, 상기 모든 광전극의 X선 회절 패턴은 아나타아제 상(anatase phase)에서의 TiO_2 를 나타내는 25° 및 48° 에서 강한 회절 피크를 나타낸다. 격자면 (101), (004), (200), (105), (11), (204), (116), (220) 및 (215)로부터의 회절 피크는 모두 아나타아제상으로 확인된다. 추적 가능한 불순물 피크가 없는 상기 TiO_2 광전극의 종류에 관계없이 유사한 패턴을 나타낸다.

[0115] (3) 광전극의 기공도 및 비표면적

[0116] 상기 TiO₂ 광전극의 비표면적은 광감응제의 흡착량에 큰 영향을 미치며, 이는 전체 광흡수에 중요한 역할을 한다. 해당 데이터는 표 1에 나타내었다. 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 상기 TiO₂ 광전극의 비표면적 값은 SP형, D형, SP형 각각 359.98 m²/g, 403.47 m²/g, 442.92 m²/g으로 측정되었다. 상기 세 종류의 TiO₂ 광전극 중 가장 높은 비표면적은 SPD형으로 얻어졌다. 충분히 큰 비표면적은 다량의 광감응제를 흡착할 수 있어 광흡수 및 광전류 증가에 유리하다.

표 1

	SP type of TiO ₂	D type of TiO ₂	SPD type of TiO ₂
BET surface area (m ² /g)	359.98	403.47	442.92
Pore volume (cm ³ /g)	0.5074	0.4483	0.4333
Pore diameter (nm)	28.732	28.233	26.225

[0119] 기공도는 DSSC 소자에서 광전 성능을 최적화하고 향상시켜야 하는 또 다른 요인이다. 산화 염료 및 전자 수송의 빠른 재생을 위해서는 산화환원 전해질이 기공에 효율적으로 침투할 수 있어야 하며 광감응제가 침투하는 곳에 존재해야 한다. 일반적으로 입자 크기가 클수록 층의 공극률이 커진다. 서로 다른 상기 TiO₂ 페이스트를 사용하여 나노 구조의 상기 TiO₂ 광전극을 제조할 경우 SP형, D형, SP형 각각 0.5074 m³/g, 0.4383 m³/g 및 0.4333 m³/g으로 이들의 평균 기공 부피를 측정하였다. 상기 표 1에서 대응하는 기공 직경은 각각 28.732 nm, 28.233 nm, 26.225 nm이었다. 이러한 기공 부피는 상기 TiO₂ 광전극의 기공 내에서 요오드화물/트리요오드화물 이온종 (I⁻/I₃⁻)을 수송하기에 충분하였다. BET 분석 결과, 하기 표 3의 500 °C의 온도에서 하소 후, 세 종류의 TiO₂ 광전극과 기공 크기 분포 곡선을 도 4에 나타내었다. DSSC 장치에서 TiO₂ 광전극의 비표면적은 광감응제 흡착량에 큰 영향을 미치며, 이는 전체 광흡수에 중요한 역할을 한다.

[0121] (4) 광전극의 형태학적 특성과 두께

[0122] 도 5의 FTO 기판 상에 있는 상기 TiO₂ 광전극의 FESEM 표면 이미지에서는 조밀한 구조와 양호한 표면 커버리지를 갖는 작은 입자(small grains)가 관찰된다. 상기 TiO₂ 광전극의 SP형은 투명한 특성을 보였으나, 상기 TiO₂ 광전극의 D형과 SPD형은 반투명한 특성을 보였다. 상기 TiO₂ 광전극의 단면으로부터 계산한 상기 TiO₂ 광전극의 두께는 약 10 μm(SP type 및 D type)과 20 μm(SPD type)이었다. 상기 TiO₂ 광전극의 SPD형에서 밀도가 높은 하부층과 다공성 상부층의 형성이 관찰되었다. 조밀한 TiO₂에 의한 밀도가 높고 균일하게 형성된 얇은 층의 형성은 아마도 TiO₂의 작은 입자 크기 때문일 수 있다. 상기 TiO₂ 광전극의 SPD형은 TiO₂가 상부층으로 분산되어 있어 작은 응집체와 큰 입자를 나타내지만, 비교적 양호한 표면 피복을 보여주었다. 이러한 상기 이중층 TiO₂ 광전극에서 빛의 산란 효과가 관찰할 수 있다. 기공 크기와 표면적 사이의 절충은 요오드화물/트리요오드화물 이온종을 TiO₂ 매트릭스로 확산시킬 수 있는 충분한 공간을 가져와 최대 전환 효율로 이어진다.

[0124] (5) 광학특성

[0125] 0.5 mM CHCl₃ 용액에서 세 종류의 상기 TiO₂ 광전극(SP형, D형, SPD형)에 흡착된 3종의 광감응제(TPP, TPP, TPPF)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 도 6에 나타내었다.

[0126] CHCl₃ 용액에서 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제는 각각 338/396, 350/398 nm 및 358/396 nm의 두 가지 뚜렷한 흡수 피크를 보였으며, 최대 흡수 파장(λ_{max})은 각각 338, 350, 358 nm이었다. 이러한 λ_{max} 값은 트리페닐아민 공여 단위와 시아노아크릴산 앵커링 모이어티 사이의 ICT에 해당한다. 이 결과는 λ_{max}의 적색 편이가 공액 브릿지로 티오펜의 도입으로 인한 π-전자 공액의 확장으로 인한 것임을 알 수 있다.

[0128] 도 6의 (a)에서 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 상기 TiO₂ 광전극 SP형 표면에 흡착하였을 때 이들의 흡수 최대치는 각각 416 nm, 463 nm, 466 nm이었다. 이들의 흡수 최대값은 앵커링 그룹과 표면 산화 티타늄 음이온의 상호작용 및 J형 응집체의 부분적 형성으로 인해 CHCl₃ 용액에 비해 각각 78, 113, 108 nm 적색 편이된다. 이러한

스펙트럼 변화는 나노결정질 TiO_2 표면에서 광감응제 분자의 분자간 상호작용과 관련될 수 있다. π -분자의 면대면 H형 응집은 흡수 밴드의 청색 이동을 생성할 수 있는 반면 기울어진(또는 head-to-tail) J형 응집은 결과적으로 적색 편이를 일으킨다. 부피가 큰 구조의 유기 광감응제 중에는 구조의 배열에 따라 적색편이 흡수가 큰 화합물이 있다. 본 실시예에서는 상기 TiO_2 광전극에 3개의 광감응제(TPP, TPPS, TPPF)를 흡착하였을 때 이들의 배열이 J형 응집형태로 변하여 흡수 피크가 초대형 적색편이되었다.

또한, 도 6의 (b) 및 (c)에서 TPP, TPPS, TPPF 광감응제를 상기 TiO_2 광전극 D형 및 SPD형 표면에 흡착하였을 때, 반투명 특성을 갖는 D형과 SPD형의 지배적인 산란 효과로 인해 가시 파장에서 800 nm 이상으로 흡수가 확대되었다. 더 큰 나노 입자로 구성된 추가 산란층에 의한 빛의 산란으로 인해, 흡광도를 가시광선에서 근적외선 범위의 흡수로 현저하게 개선시킬 수 있다. 광수집 능력을 향상시키기 위한 전략으로 상기 TiO_2 광전극에 광 산란층이 추가되면 흡착된 광감응제와의 빛의 상호 작용이 향상될 수 있다.

(6) 광감응제 TPP, TPPS 및 TPPF가 흡착된 상기 TiO_2 광전극의 SPD형의 XPS 스펙트럼

표 2

		Binding Energy (eV)	Atomic concentration (%)	Mass concentration (%)
SPD_TPP	C 1s	282.45	46.8	29.7
	Ti 2p	456.43	15.0	37.9
	O 1s	527.70	38.2	32.3
SPD_TPPS	C 1s	282.85	33.7	19.2
	Ti 2p	456.63	20.1	45.7
	O 1s	527.85	46.2	35.1
SPD_TPPF	C 1s	282.63	36.9	21.6
	Ti 2p	456.55	18.8	43.8
	O 1s	527.75	44.4	34.6

X-선 광전자 분광법(XPS) 분석을 통해 광감응제(TPP, TPPS, TPPF)가 흡착된 상기 SPD형 TiO_2 광전극의 화학 상태를 조사하였다. 도 7에서는 XPS 조사 스펙트럼으로부터 Ti 2p, C 1s 및 O 1s의 특징적인 XPS 피크를 명확하게 관찰할 수 있다. 해당 데이터는 표 2에 요약되어 있다. 도 7의 (a)에서 유기 광감응제가 흡착된 상기 SPD형 TiO_2 광전극의 C 1s 스펙트럼은 샘플에 미량 수준의 C만 존재함을 나타내며, 또한 카복실기가 상기 SPD형 TiO_2 광전극 표면에 유기 광감응제를 형성함에 있어서 구조 방향 지시제로서만 참여함을 나타낸다. 도 7의 (b)에서 Ti 2p의 XPS 스펙트럼은 Ti 2p_{3/2} 및 Ti 2p_{1/2}에 해당하는 456.43 및 462.13 eV(TPP의 경우)에서 구별 가능한 두 가지 결합 에너지 피크를 나타내며, 이는 Ti^{4+} 상태의 스핀 궤도에 할당될 수 있다. 도 7의 (c)에서 527.70 eV(TPP의 경우)의 주 피크가 TiO_2 결정 격자에 기인하는 디콘볼루션 O 1s 스펙트럼을 보여주고 있으며, 531.00 eV(TPP의 경우)의 작은 솔더 피크는 물리적으로 포착된 산소에 기인할 수 있다.

(7) DSSC 디바이스의 광기전 성능(Photovoltaic performance)

유기 광감응제 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c)TPPF가 단일층 TiO_2 광전극(SP), 단일층 TiO_2 광전극(D) 및 다층 TiO_2 광전극(SPD)에 흡착된 DSSC 장치의 IPCE 스펙트럼을 도 8에 나타내었고, 관련 데이터는 표 3에 나타내었다. IPCE는 통과하는 전자의 수로 정의된다. 외부 회로를 흐르는 전자의 수를 입사 광자의 수로 나눈 값이며, 다음 식을 사용하여 계산된다.

$$\text{IPCE} = \{(1240 \times J_{\text{sc}}) / (\lambda \times P_{\text{in}})\} \times 100$$

(여기서 J_{sc} (mA/cm^2)는 단락 전류 밀도, λ (nm)는 여기 파장, P_{in} (mW/cm^2)은 입사광 강도이다.)

도 8은 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제가 약 300 nm 내지 600 nm 영역에서 가시광을 광전류로 효율적으로 변환할 수 있음을 보여준다.

표 3

	Maximum IPCE (%)	Wavelength (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	Fill factor	Efficiency (%)
SP_TPP	37.25	430	0.68	3.24	0.68	1.49
D_TPP	31.50	410	0.69	2.86	0.62	1.24
SPD_TPP	38.19	410	0.72	3.84	0.65	1.80
SP_TPPS	34.74	420	0.61	4.48	0.48	1.31
D_TPPS	26.00	430	0.60	2.63	0.57	0.90
SPD_TPPS	34.48	450	0.59	4.01	0.55	1.31
SP_TPPF	47.10	460	0.66	5.85	0.65	2.50
D_TPPF	34.79	440	0.66	3.69	0.63	1.54
SPD_TPPF	47.80	440	0.69	5.69	0.67	2.64

[0145] 3종류의 TiO_2 광전극에 흡착된 TPP, TPPS, TPPF 광감응제를 기반으로 한 DSSC는 각각 410~430nm에서 31.50~38.19%, 420~450nm에서 26.00~34.74% 및 440~460nm에서 34.79~47.80%의 최대 IPCE 값을 생성한다. 이 결과는 최대 IPCE의 적색 편이가 세 가지 유기 광감응제의 흡수 스펙트럼과 일치하는 π -전자 접합(π -electron conjugation)의 확장에 의한 것임을 보여준다. 세 가지 유기 광감응제는 모두 D형의 TiO_2 광전극에 흡착하였을 때 낮은 IPCE 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터, D형의 TiO_2 광전극에 기초한 DSSC의 태양광 발전 성능이 저하되는 것을 예측할 수 있었다.

[0146] DSSC의 전력 변환 효율은 성능 매개변수, 개방 전압(V_{oc}), 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 필 팩터(FF)에서 획득하였다. P_{in} 과 P_{max} 는 각각 입사광 파워(100 mW/cm²)와 최대 파워 포인트를 나타낸다. 필 팩터계수는 V_{oc} , J_{sc} 및 P_{max} 에서 계산된다. 전력 변환 효율 및 필 팩터는 다음의 식으로 계산된다:

[0148] Power Conversion Efficiency (η) = $P_{max}/P_{in} = (I_{max} \times V_{max})/P_{in} = FF \times \{(I_{sc} \times V_{oc})/P_{in}\}$

[0149] Fill Factor (FF) = $(I_{max} \times V_{max})/(I_{sc} \times V_{oc}) = P_{max}/(I_{sc} \times V_{oc})$

[0151] 도 9는 세 종류의 TiO_2 광전극에 흡착된 TPP, TPPS, TPPF 광감응제를 기반으로 한 DSSC 장치의 J-V 곡선을 보여준다. 활성 면적이 0.40 cm²인 셀을 제작하고 세 가지 다른 광감응제(TPP, TPPS 및 TPPF)와 세 종류의 TiO_2 광전극을 사용하여 DSSC 장치를 제작하였다. AM 1.5 조명에서 이러한 DSSC 장치의 J_{sc} , V_{oc} , FF , 및 η 값은 표 3에 나타내었다.

[0152] 도 6 및 표 3에서 나타난 바와 같이 SPD형 TPPF 감응 셀은 2.64%(J_{sc} : 5.69 mA/cm², V_{oc} : 0.69 V, FF : 0.67)로 가장 높은 η 값을 보였고, D형 TPPS 감응 셀은 0.90%(J_{sc} : 2.63 M/cm², V_{oc} : 0.67, FF : 0.57)로 가장 낮은 η 값을 보였다. TiO_2 광전극으로는 DSSC의 전력 변환 효율이 SPD형(1.31~2.64%) > SP형(1.31~2.50%) > D형(0.90~1.54%) 순으로 나타났다. 유기 광감응제로서 DSSC의 전력 변환 효율은 TPPF(1.54~2.64%) > TPP(1.24~1.80%) > TPP(0.90~1.31%) 순으로 나타났다.

[0153] 도 8의 IPCE 스펙트럼에서 유추한 바와 같이, DSSC 장치의 J_{sc} (SP type: 3.24~5.85 mA/cm², D type: 2.63~2.86 mA/cm², SPD type: 3.84~5.69 mA/cm²)는 세 가지 유형의 광전극보다 D형 TiO_2 광전극에서 모두 훨씬 낮은 값을 나타내었다.

[0154] 또, J_{sc} 는 TiO_2 광전극에 흡착되는 광감응제의 양에 영향을 받을 수 있다. SP형 TiO_2 광전극에 흡착된 TPP, TPPS 및 TPPF의 양은 0.56, 0.43, 0.90 mmol/cm³이고, D형 TiO_2 광전극은 0.55, 0.40, 0.80 mmol/cm³이고, SPD형 TiO_2 광전극은 0.58, 0.46, 0.98 mmol/cm³이었다. TiO_2 전극에 흡착된 광감응제의 양은 50 mM NaOH 용액에서 광감응제를 탈착시켜 추정하였다. D형 TiO_2 광전극은 SP형에 비해 비표면적이 높고, TiO_2 두께가 SP형 TiO_2 광전극

과 동일함에도 불구하고 낮은 흡착량으로 인해 낮은 J_{sc} 값을 나타내었다. 흡착량과 나머지 코팅되지 않은 TiO_2 영역은 J_{sc} 뿐만 아니라 V_{oc} 에도 영향을 미쳤다. 이러한 결과는 DSSC 장치의 전반적인 광변환 효율에 큰 영향을 끼친다.

[0155] 많은 요인들이 DSSC 장치의 V_{oc} 에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 DSSC 장치의 V_{oc} 는 광감응제의 밴드갭(HOMO/LUMO 수준)의 영향을 받는다. 선행연구에서 TPP, TPPS, TPPF의 이론적 밴드갭은 밀도함수이론(DFT) 계산에 의해 수행되었으며, 이들의 값은 각각 2.73, 2.43 및 2.44 eV로 나타났다. TPP, TPPS, TPPF의 광학 밴드갭은 순환 전압계 분석을 통해 측정하였으며, 그 값은 각각 2.69, 2.36, 2.38 eV이었다. TPP(0.68~0.72V)의 V_{oc} 값은 밴드갭이 더 크기 때문에 TPPS(0.59~0.61V)보다 높았다. 단, 거의 동일한 밴드갭에서 TPPS(이론: 2.43 eV, 측정: 2.36 eV)와 TPPF(이론: 2.44 eV, 측정: 2.38 eV)의 경우, TPPF (0.66~0.69 V)의 V_{oc} 값이 TPPS(0.59~0.61 V)의 값보다 높게 나타났으며, TiO_2 광전극의 페르미 수준과 코팅된 광감응제의 HOMO 수준에 기인한다. 또, V_{oc} 는 TiO_2 광전극에 흡착된 광감응제의 양으로부터 얻어지는 흡착되지 않은 TiO_2 표면적의 영향을 받을 수 있다. 흡착되지 않은 TiO_2 면적의 이러한 증가는 산화환원 종(redox specie)이 TiO_2 표면에 접근할 가능성이 증가시켜 TiO_2 표면에서 I_3^- 수용체 종과 전자 재결합을 허용한다.

[0157] (8) EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

[0158] DSSC 장치의 광전지 성능에 대한 계면 전하 이동의 영향을 확인하기 위해 EIS 측정을 통해 계면 전하 이동 저항을 조사하였다.

[0159] DSSC 장치의 EIS 측정값은 어두운 곳에서 0.1Hz에서 1MHz의 주파수 범위에서 -0.60V로 기록되었다. 인가된 전압은 측정된 DSSC의 대략적인 V_{oc} 와 동일하다. R_s , R_{1CT} 및 R_{2CT} 는 각각 직렬 저항(Series resistances), Pt/Electrolyte 계면의 전하 이동 저항, TiO_2 /Photosensitizer/Electrolyte 계면의 전하 이동 저항이다. 세 종류의 TiO_2 광전극에 흡착된 TPP, TPPS, TPPF 광감응제를 기반으로 한 DSSC 장치의 R_s , R_{1CT} 및 R_{2CT} 값을 하기 표 4에 정리하였다. DSSC 장치의 Nyquist 플롯과 Bode 플롯은 각각 도 10와 도 11에 나타내었다. 세 개의 광감응제를 사용한 DSSC 장치의 R_{1CT} 값은 TiO_2 광전극의 종류에 관계없이 거의 동일하게 나타났다. 단, 세 종류의 TiO_2 광전극에 흡착된 세 가지 광감응제를 기반으로 한 DSSC 장치의 R_{2CT} 값은 TPPS(14.49~22.56Ω) > TPPF(6.19~6.74Ω) > TPP(4.60~5.90Ω) 순이다. TPPS를 이용한 DSSC 장치는 특히 다른 유기 광감응제에 비해 높은 R_{2CT} 값을 보였으며, 이러한 결과는 DSSC 장치의 J_{sc} 값에서도 유사한 경향을 나타내었다.

표 4

[0161]

	SP_TPP	D_TPP	SPD_TPP	SP_TPPS	D_TPPS	SPD_TPPS	SP_TPPF	D_TPPF	SPD_TPPF
$R_s (\Omega)^a$	15.74	19.52	13.62	20.50	19.82	14.36	14.66	14.10	12.58
$R_{1CT} (\Omega)^b$	2.76	2.17	2.08	4.20	4.45	5.56	2.07	2.75	2.53
$R_{2CT} (\Omega)^c$	4.60	4.82	5.90	14.49	21.74	22.56	6.19	6.74	6.73
$\tau_e (us)^d$	41.71	32.44	25.24	107.81	152.23	136.22	34.32	32.44	53.61

[0162] TiO_2 /광감응제/전해질 계면에 해당하는 주파수 영역의 피크 주파수(f_{peak})에서 파생된 전자 수명(τ_e) 값은 $\tau_e = 1/2\pi f_{peak}$ 에 따라 Bode 플롯(도 11)에 표시된다. TPP, TPPS 및 TPPF의 전자 수명 값은 표 4에 나타내었다. 전자 수명이 길수록 전해질에서 주입된 전자와 I_3^- 의 역재결합 반응이 더 효과적으로 억제된다. 이러한 합성된 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제의 전자 수명 값은 너무 낮아서 DSSC 장치의 성능에 영향을 미치는 것으로 간주되지 않는다.

[0163] 세 종류의 TiO_2 광전극에 흡착된 세 가지 광감응제를 기반으로 한 DSSC 장치에 대한 전기적 역학을 추가로 조사하기 위해, 주파수에 따른 임피던스(Z_{real})의 실제 부분의 변화를 도 12에 나타내었다. 이것은 (i) 스펙트럼의

특정 주파수에서 피크 포인트의 출현 및 (ii) 고주파에서 임피던스 곡선의 가상 부분이 서로 일치하는 것과 같은 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극의 몇 가지 중요한 특성을 제공한다. 도 12에서 Z_{real} 은 10 Hz에서 1×10^5 Hz까지의 주파수의 함수로 표시되었으며 해당 데이터는 표 5에 나열되어 있다. 10 Hz의 저주파에서 Z_{real} 의 값은 TPP의 경우 17.61~24.43 Ω , TPPS의 경우 35.20~41.42 Ω , TPPF의 경우 20.55~21.87 Ω 이었다. D형 TiO_2 광전극의 Z_{real} 값은 광감응제와 관계없이 더 높은 값을 나타내었고, D_TPPS(41.42 Ω)에서 가장 높은 Z_{real} 값을 나타내었다.

표 5

	SP_TPP	D_TPP	SPD_TPP	SP_TPPS	D_TPPS	SPD_TPPS	SP_TPPF	D_TPPF	SPD_TPPF
Z_{real} (ohm) ^a	20.50	24.43	17.61	35.20	41.42	37.07	21.61	21.87	20.55
Z_{real} (ohm) ^b	15.99	19.17	13.51	20.25	19.58	14.17	14.66	14.03	12.89
f_{max} (Hz)	3818	3208	3818	1169	579	731	2950	1970	2980
Relaxation									
time (τ , us)	41.71	49.64	41.71	136.22	275.02	217.83	53.98	80.83	53.43

[0164]

[0165]

Z_{real} 의 값은 저주파 영역에서 주파수 독립적인 거동을 보여준다. 주파수가 높아질수록 점차 줄어드는 경향이 관찰된다. 이러한 현상은 저주파에서의 계면 전하 캐리어가 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극의 경계에 갇히기 때문에 발생하며, 전기장이 인가되면 쉽게 이완될 수 있다. 또한, 이는 계면 상태의 시간 상수 및 주파수에 따라 용량의 초과를 초래하여 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극의 전도에 기여할 수 있다. 중간 주파수 (1,000~10,000Hz)에서 Z_{real} 의 값은 주파수에 따라 달라진다. 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극의 전도도는 주파수가 증가할수록 증가함을 확인할 수 있다.

[0166]

마지막으로, 더 높은 주파수에서는 Z_{real} 의 모든 값이 매우 낮게 나타나며, TiO_2 의 장벽 특성이 감소되어 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극의 계면에서 공간 전하 분극이 나타날 수 있다. 샘플에서 공간 전하 분극의 존재는 낮은 주파수에서 관찰된 높은 Z_{real} 값을 기반으로 예측된다. 더욱이, 더 높은 주파수(10,000Hz 이상)에서 Z_{real} 값은 주파수에 독립적인 것으로 밝혀져 공간 전하 방출을 시사한다. 공간 전하(또는 계면) 분극은 외부(external field)에 의해 물질(광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극) 내의 두 물질(광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극/전해질) 사이의 계면 또는 두 영역(TiO_2 광전극/광감응제) 사이의 계면에서 전하가 축적될 때 발생한다. 이는 복합 유전체가 있거나 유전체 물질에 연결된 두 개의 전극이 있을 때 발생할 수 있다. 이러한 결과로부터 D형 TiO_2 광전극의 계면 접촉 불량으로 인해 DSSC 시스템에서 광감응제가 흡착된 TiO_2 광전극과 전해질 간의 계면 전하 전달 저항이 증가하여 J_{sc} 및 전력 변환 효율이 저하되는 결과를 확인할 수 있었다. SPD형 TiO_2 광전극의 경우 100,000Hz 주파수에서 Z_{real} 의 값은 TPP의 경우 13.51~19.71 Ω , TPPS의 경우 14.17~20.25 Ω , TPPF의 경우 12.89~14.66 Ω 이었다. SPD형 TiO_2 광전극에서 이들의 양호한 계면 접촉은 J_{sc} , FF 및 전력 변환 효율을 향상시켰다.

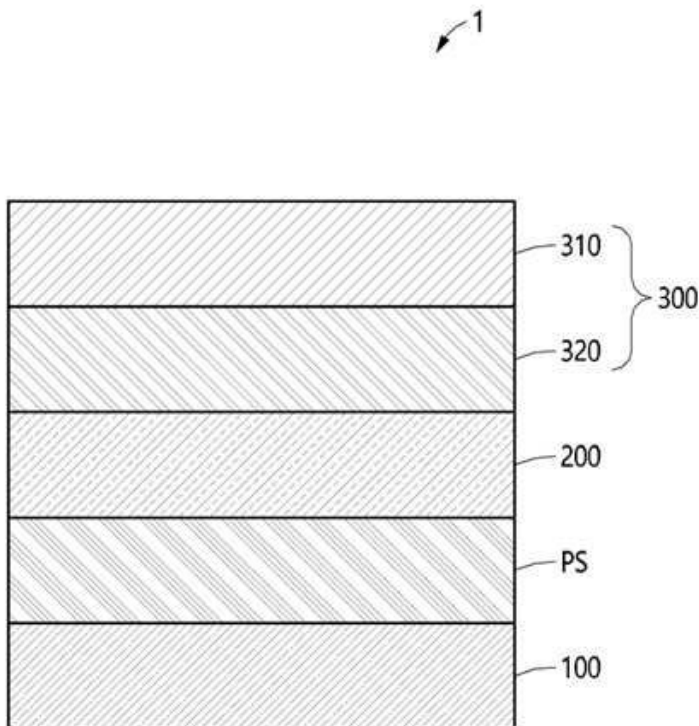
[0168]

주파수의 함수로서 임피던스(Z_{img})의 가상 부분의 변화는 도 13과 같다. 이 동작은 시스템에서 공간 전하 분극의 존재를 보여준다. Z_{img} 의 값은 주파수가 증가함에 따라 증가하며, 특정 주파수에서 피크 최대 값에 도달한다. 그 후, Z_{img} 는 주파수가 계속 증가함에 따라 점차적으로 떨어진다. 피크 최대값의 좌측 영역은 전하 캐리어의 장거리 이동을 나타내고, 우측 영역은 전하 캐리어의 국부적 이동을 나타냄을 알 수 있다. Z_{img} 가 최대값을 얻는 주파수는 이완 주파수(f_{max})이다.

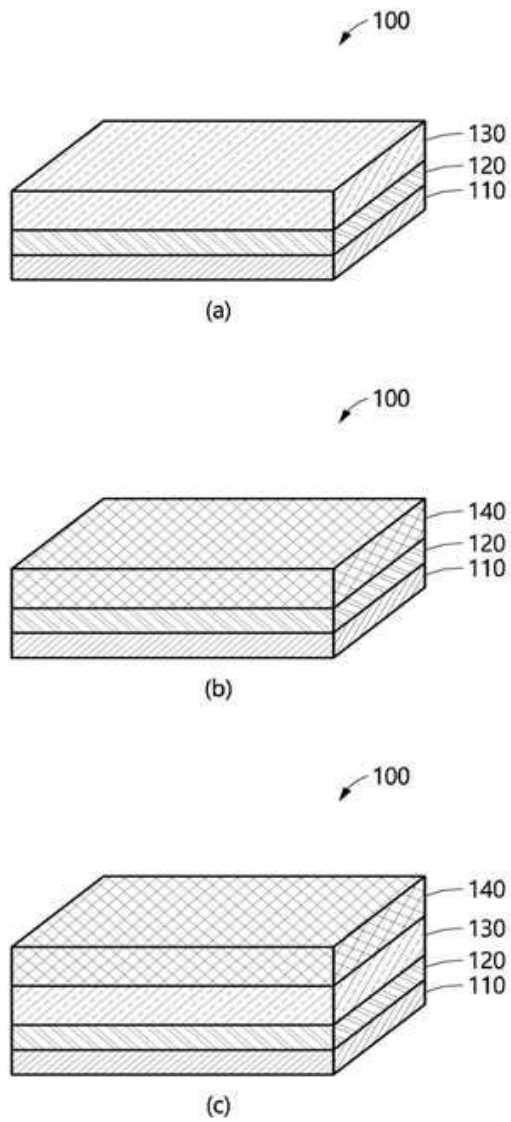
- [0169] 이완 시간은 다음 관계식으로 추정할 수 있다: $\tau = 1/2\pi f_{\max}$.
- [0171] 따라서 주파수가 있는 Z_{img} 스펙트럼은 피크의 비대칭 패턴, 저항 감소에 따른 피크 높이 감소, 저항 감소에 따른 고주파 측으로의 피크 이동 등을 보여준다. 피크의 비대칭 확장은 이완 시간의 확산에 대해 알려준다. Z_{img} 스펙트럼의 피크 높이는 벌크 저항(R_b)과 밀접한 관련이 있다.
- [0172] 이는 $Z_{\text{img}} = R_b \{ f * \tau / 1 + f^2 \tau^2 \}$ 방정식으로 계산할 수 있다.
- [0173] 피크의 고주파로의 이동은 재료의 벌크 저항 감소를 야기한다. 도 13 및 표 5에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 피크 주파수는 각각 3208~3818Hz, 1169~579Hz 및 1970~2980Hz였다. TPP, TPPS 및 TPPF의 이완 시간은 각각 41.71~49.64 μs , 136.22~275.02 μs 및 53.43~80.83 μs 로 계산되었다. 특히, 동일한 광감응제에 D형 TiO_2 광전극을 적용하였을 때, 최대 피크가 저주파, 즉 왼쪽으로 이동하였다. 그 결과, D형 TiO_2 광전극을 사용시 저항이 증가하여 J_{sc} 및 광변환 효율에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 또한 도 13에서 저주파에서의 Z_{img} 스펙트럼의 분산과 고주파에서의 이들의 병합은 고주파에서의 공간 전하 분광의 소멸을 나타내었다.
- [0175] 이상과 같이 실시예들이 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0176] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

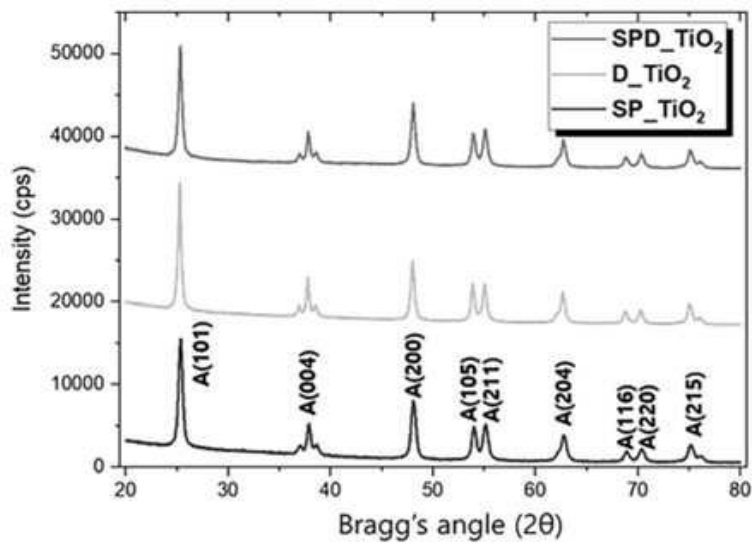
도면1



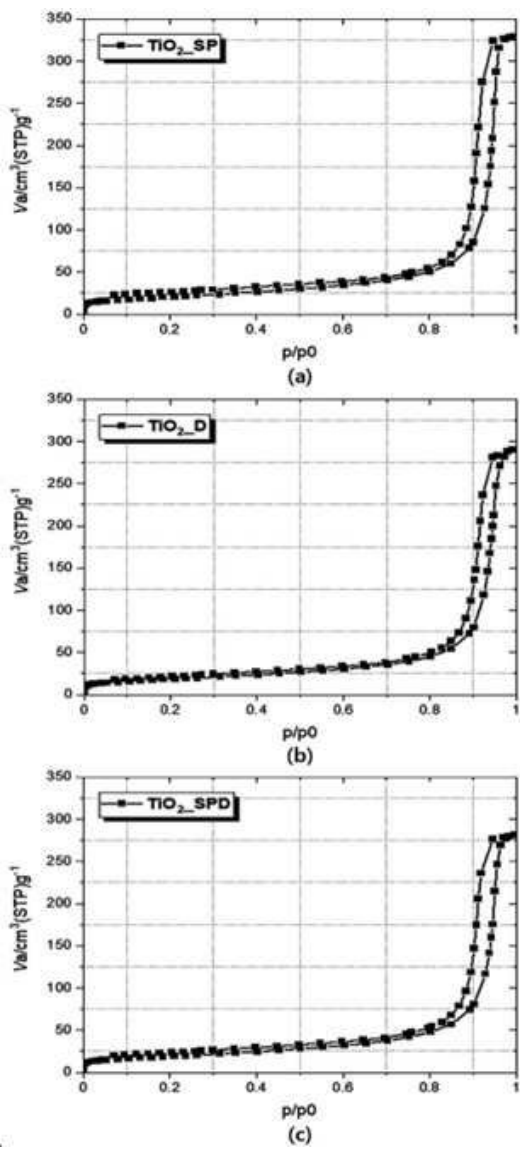
도면2



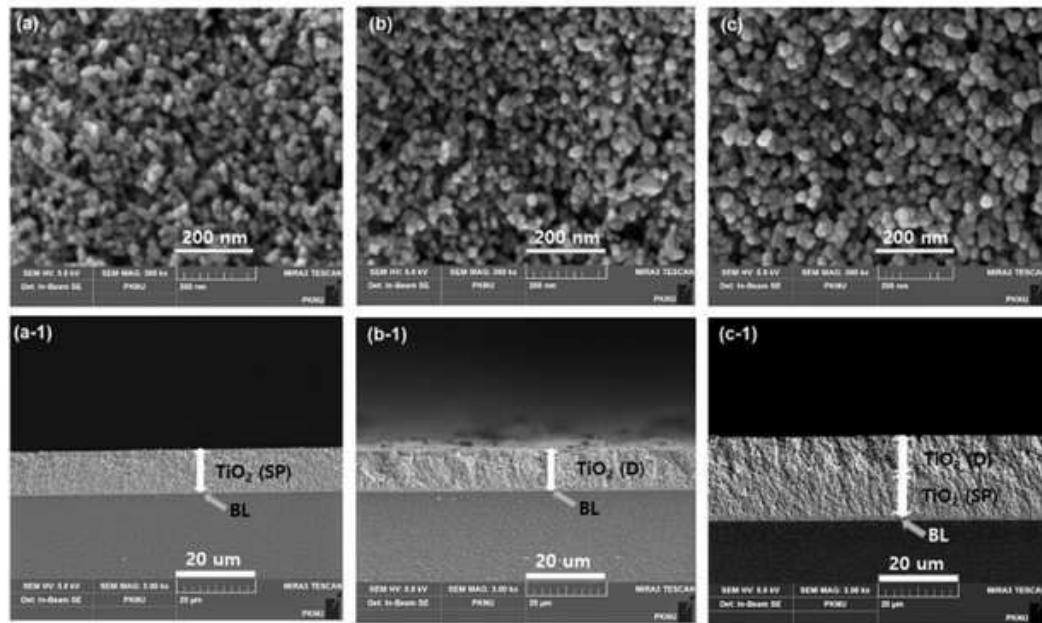
도면3



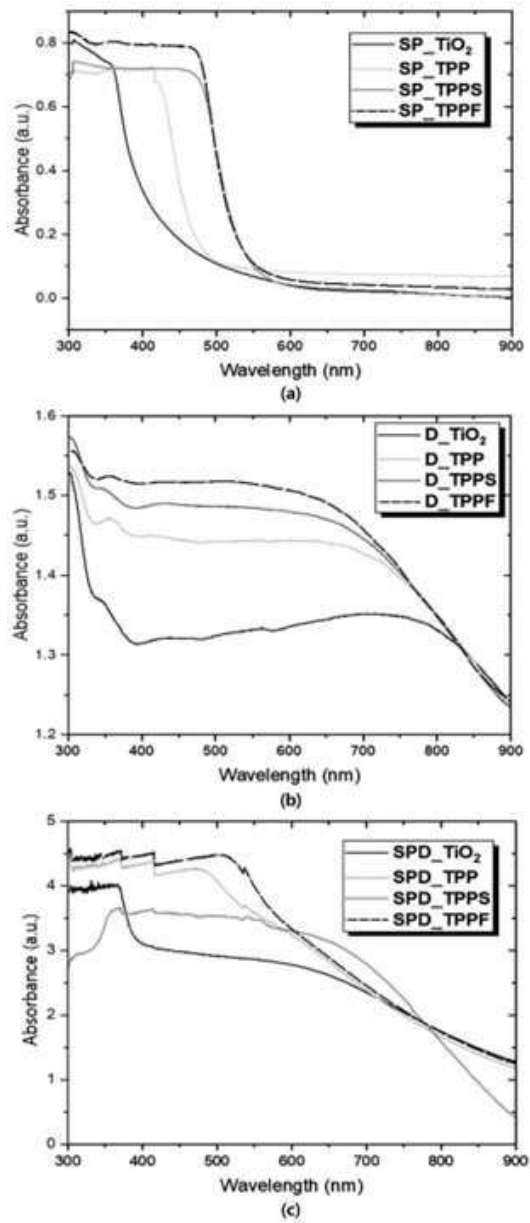
도면4



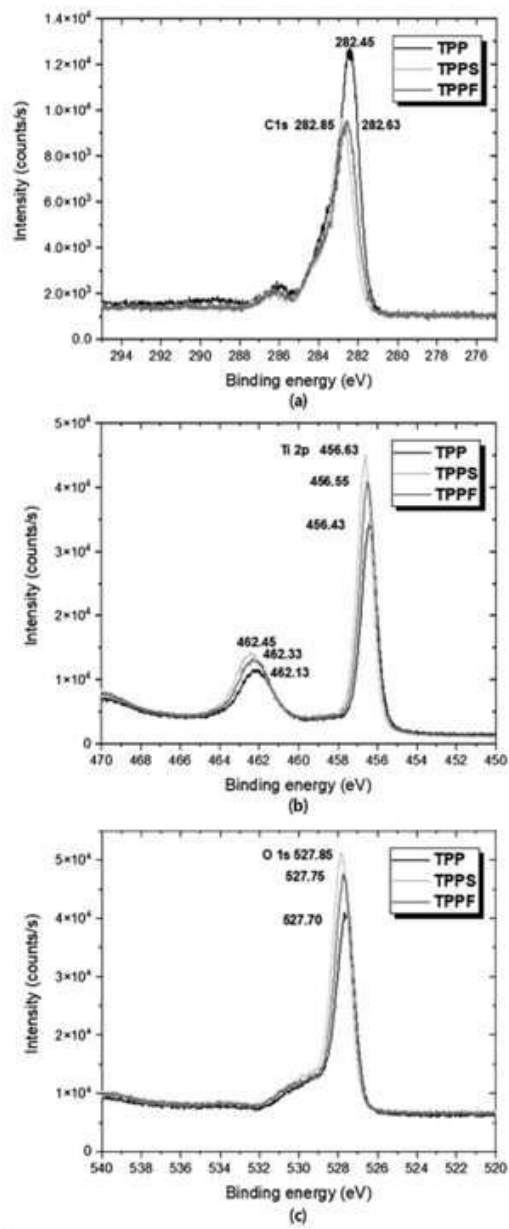
도면5



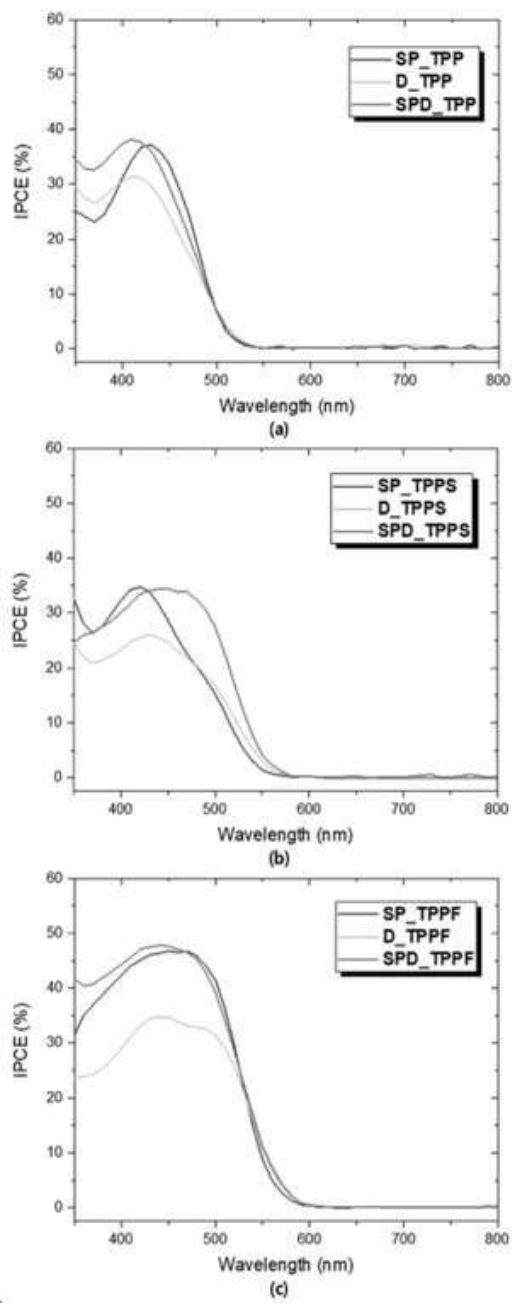
도면6



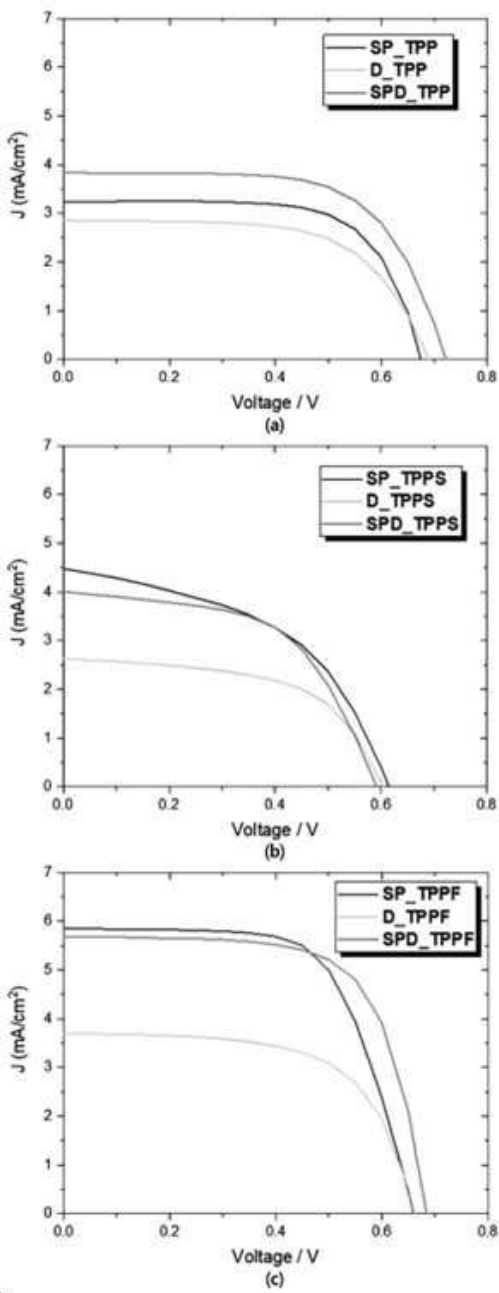
도면7



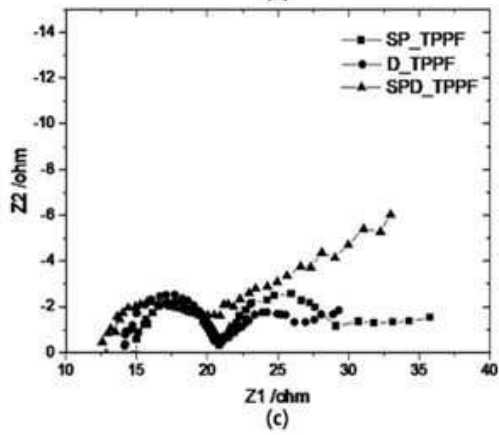
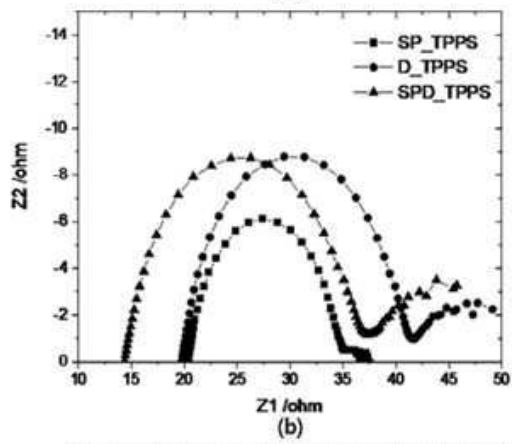
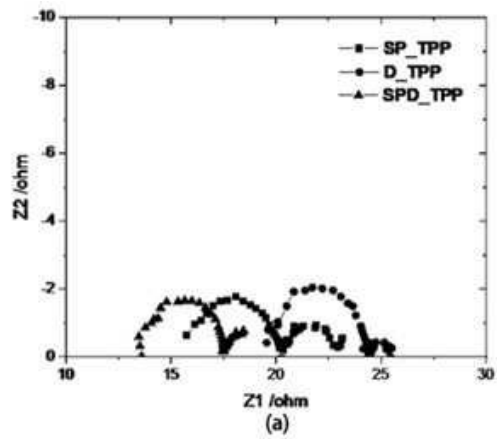
도면8



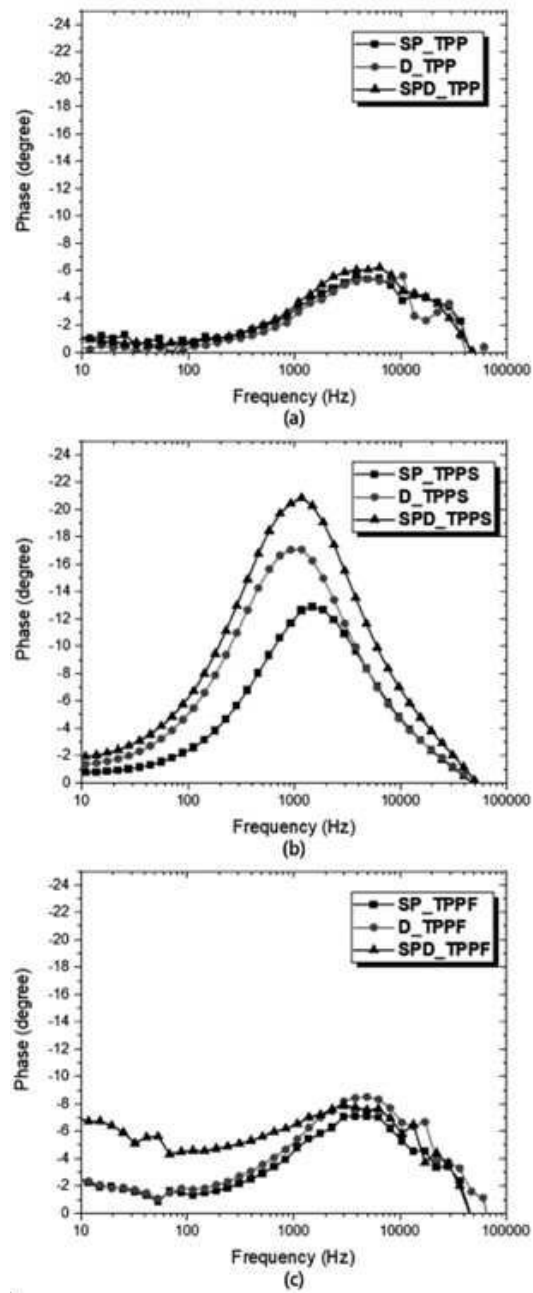
도면9



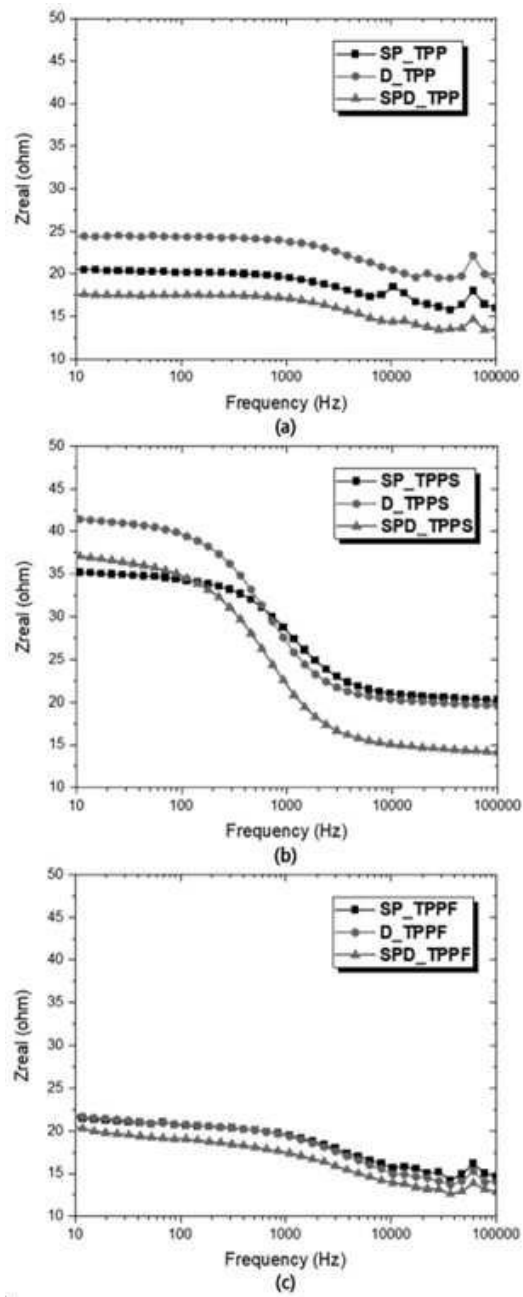
도면10



도면11



도면12



도면13

