



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108517
(43) 공개일자 2018년10월04일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0328 (2006.01) C01G 41/00 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0236 (2006.01)
H01L 31/036 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 31/0328 (2013.01)
C01G 41/006 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0081112(분할)
(22) 출원일자 2018년07월12일
심사청구일자 2018년07월12일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2017-0036838
원출원일자 2017년03월23일
심사청구일자 2017년03월23일</p> | <p>(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)</p> <p>(72) 발명자
이완인
서울특별시 영등포구 도신로 31 (대림동, 현대3차아파트) 현대3차아파트 306-1102</p> <p>최윤호
인천광역시 남구 인하로47번길 55 (용현동) 해피하우스 303호</p> <p>(74) 대리인
이원희</p> |
|---|---|

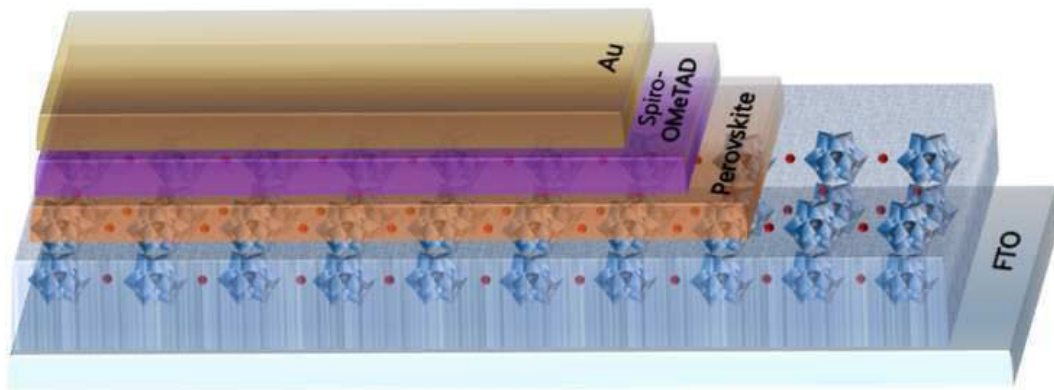
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 태양전지의 전자전달물질, 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 태양전지 전자전달물질, 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 전자전달물질은 폴리텅스테이트를 포함하고, 상기 폴리텅스테이트는 실리콘텅스테이트 또는 포스포텅스테이트인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09D 1/00 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/02366 (2013.01)
H01L 31/036 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	54929-1
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기초, 원천기술개발사업
연구과제명	Pb-free 광활성 신소재의 설계 및 합성
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교
연구기간	2016.10.19 ~ 2017.10.18

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관상에 형성된 투명전극;

상기 투명전극 상에 형성된 전자전달층;

상기 전자전달층 상에 형성된 광활성층;

상기 광활성층 상에 형성된 정공전달층;

상기 정공전달층 상에 형성된 전극;을 포함하되,

상기 기관은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기관이고,

상기 전자전달층은 리튬실리코팅스테이트($\text{Li}_4\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$)를 포함하고, 상기 리튬실리코팅스테이트는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 열처리하여 결정화된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 2

PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기관 상에 형성된 투명전극을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계; 및

에탄올, 프로판올, 및 2-메톡시 에탄올 중 적어도 하나인 제1 용매에 용해된 리튬실리코팅스테이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하고, 물, N-부틸아세테이트 및 DMF:DMSO 혼합물(50:50) 중 적어도 하나인 제2 용매에 용해된 리튬실리코팅스테이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하여 결정화된 리튬실리코팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 페로브스카이트 태양전지의 전자전달물질, 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 광변환효율이 20%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지 기술이 개발되어있으며, 태양광 발전에 사용되고 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 효율을 증대하기 위해 고순도로 정제된 소재가 필요, 즉 실리콘 소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 단결정 혹은 박막화 하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 적지 않은 비용이 들어, 실용화의 걸림돌이 되어왔다. 이에 따라 태양전지를 저가로 제조하기 위해서는 태양전지에 핵심으로 사용되는 소재 혹은 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있다.

[0005] 최근 페로브스카이트 구조의 할로젠 화합물인 $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{PbX}_3$ (X=I, Br, Cl)를 광활성체로 사용하는 페로브스카이트

태양전지가 개발되어 상업화를 위한 연구가 진행되고 있다. 페로브스카이트 구조의 일반적인 구조식은 ABX_3 구조이며 X 자리에는 음이온이 위치하며, A 자리에는 크기가 큰 양이온이 위치하고 B 자리에는 크기가 작은 양이온이 위치하는 구조를 지닌다. 분자식 $(CH_3NH_3)PbX_3$ 의 유기금속 할로겐화합물인 페로브스카이트 태양전지는 2009년에 처음으로 태양전지의 광활성층으로 사용되었다. 이후 2012년 현재와 같은 구조의 고체형 페로브스카이트 태양전지가 개발된 이래, 급속히 효율향상이 이루어졌다. 통상의 페로브스카이트 태양전지는 전자전달층으로 이산화티타늄(TiO_2)을 사용하고 정공수송층(HTL)으로 spiro-OMETAD와 같은 유기물 또는 고분자물질을 주로 사용한다. 즉, FTO와 같은 투명전극에 이산화티타늄(TiO_2) 다공성 막 혹은 박막을 제작하고 페로브스카이트 물질을 코팅하며, 이후 정공수송층을 코팅한 후 금(Au) 또는 은(Ag)과 같은 전극층을 증착한다. 페로브스카이트 태양전지의 광변환 효율은 빠르게 향상되고 있다. 2016년에는 한국화학연구소에서 22%이상의 광변환효율을 공인 받은 바 있으며, 이론상으로 20% 후반까지 달성까지 가능한 것으로 보고되고 있어 광변환 효율 측면에서는 경쟁력이 높다고 하겠다.

[0007] 페로브스카이트 태양전지의 상업화를 위한 중요한 과제는 안정성의 확보이며, 이와 더불어 플렉서블 태양전지(flexible solar cell) 기술 개발일 것이다. 유연기관에 태양전지를 만들어 사용하는 자유자재로 구부러지는 플렉서블 태양전지가 최근 태양전지 업계에서는 주 관심사 중 하나이기 때문이다. 유리나 실리콘 웨이퍼 같은 단단한 기판 위에 태양전지를 제작하는 것과 달리 유연 기판을 사용하여 태양전지를 제작함으로써 마음대로 구부리거나 휘게 하는 등 상황에 따라 변형이 가능하고, 경량화와 휴대성도 가능하게 된다. 하지만, 이렇게 기존에 쓰이던 기판과 달라 물성이 달라져 새로운 공정과 기술 개발이 필요하다. 플렉서블 태양전지를 구현하려면 고분자 재료의 유연기관에 태양전지가 만들어져야 한다. 따라서, 플렉서블 페로브스카이트 태양전지 제작에 있어서 해결해야 하는 과제는 저온에서 전자전달층을 제작하는 일이다. 통상적으로 $150^{\circ}C$ 에서 이하의 저온에서 광전극을 제조할 수 있어야 플라스틱 재료의 투명전극에 열에 의한 변형을 가져오지 않는다. 하지만 통상적으로 사용하는 TiO_2 막은 $400-500^{\circ}C$ 에서 열처리하여야 전자전달 특성이 우수한 결정성 이산화티타늄(TiO_2)막을 제작할 수 있다. 저온에서 이산화티타늄(TiO_2)막을 제작하는 경우 광변환효율이 크게 저하된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 특허 공개 공보 제2016-0076839호
(특허문헌 0002) 한국 특허 등록 공보 제1582419호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 기존의 전자전달물질 및 전자전달층 이를 포함하는 태양전지를 대체할 수 있는 $150^{\circ}C$ 이하의 저온 공정이 가능하고, 전자전달 특성이 우수한 페로브스카이트 태양전지의 전자전달물질, 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 전자전달물질은 폴리팅스테이트를 포함하고, 상기 폴리팅스테이트는 실리콘팅스테이트 또는 포스포팅세테이트인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지는 기판; 상기 기판상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자전달층; 상기 전자전달층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공전달층;

상기 정공전달층 상에 형성된 전극;을 포함하고, 상기 전자전달층은 폴리테트라에틸렌을 포함하고, 상기 폴리테트라에틸렌은 실리코팅스테이트 또는 포스포테트라에틸렌인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 기판은 FTO 또는 ITO 중 적어도 하나를 포함하는 유리기판일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 기판은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 제조방법은 기판을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계; 및 폴리테트라에틸렌을 포함하는 전자전달층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 폴리테트라에틸렌은 실리코팅스테이트 또는 포스포테트라에틸렌인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또는, 상기 태양전지 제조방법의 친수성 표면구조를 형성하는 단계는, L-라이신(L-lysine), 글리신(glycine), 알라닌(alanine), 발린(valine), 루이신(leucine) 및 이소루이신(isoleucine) 중 적어도 하나를 포함하는 아미노산에 의해 형성될 수 있다.

[0024] 또는, 상기 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는 제1 용매에 용해된 폴리테트라에틸렌을 포함하는 물질을 코팅하는 단계; 및 제2 용매에 용해된 폴리테트라에틸렌을 포함하는 물질을 코팅하는 단계;로 이루어지고, 상기 제1 용매는 에탄올, 프로판올, 및 2-메톡시 에탄올 중 적어도 하나이고, 상기 제2 용매는 물, N-부틸아세테이트 및 DMF:DMSO 혼합물(50:50) 중 적어도 하나일 수 있다.

[0026] 또는, 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제1 용매에 용해된 폴리테트라에틸렌을 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0028] 또는, 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제2 용매에 용해된 폴리테트라에틸렌을 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 전자전달물질, 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지 제조방법은 저온 공정을 통해 페로브스카이트 전자전달물질 및 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있고, 비교적 간단한 공정으로 제조할 수 있어, 제조 비용을 줄일 수 있다. 또한, 저온 공정이 가능해 다양한 유연 태양전지 소자의 응용에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예를 따르는 전자전달층을 포함하는 박막을 형성하는 과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 적층을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지를 구성하는 각각의 층의 에너지밴드의 모식도이다.

도 4는 실리코팅스테이트 박막의 표면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 5는 실리콘팅스테이트 박막의 측단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 측단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 7은 TiO_2 전자전달층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 측단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 8은 TiO_2 전자전달층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 측단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 9는 실시예 1의 J-V 곡선을 도시한 그래프이다.

도 10은 실시예1, 실시예6 내지 실시예8 및 비교예 1 및 비교예 2의 J-V 곡선을 도시한 그래프이다.

도 11은 실시예1, 비교예1 및 비교예2 의 입사광전변환효율을 도시한 그래프이다.

도 12는 실시예1, 비교예1 내지 비교예3에 의해 제조된 페로브스카이트 태양전지의 시간에 따른 형광쇠퇴를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부된 도 을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도 에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0035] 페로브스카이트 태양전지 전자전달물질

[0036] 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 전자전달물질은 폴리팅스테이트를 포함하되, 상기 폴리팅스테이트는 실리콘팅스테이트 또는 포스포팅세테이트인 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 폴리팅스테이트는 산화텅스텐 정팔면체가 서로 연결되어 구형 케이지(cage) 구조를 이루는 이온성 클러스터 구조이며, 케이지 안쪽에 실리콘(Si) 또는 인 (P) 원소가 위치할 수 있다. 케이지 안쪽에 실리콘이 위치하면 결합하여 실리콘팅스테이트($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$)를 형성하고, 케이지 안쪽에 인이 위치하면 결합하여 포스포팅스테이트($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)를 형성할 수 있다. 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달물질은 전도대의 위치 및 전자전달 특성이 산화텅스텐(WO_3)과 유사하고, 물 또는 알코올과 같은 극성용매에 쉽게 용해될 수 있으며, 코팅 후 150°C 이하의 낮은 온도에서 쉽게 결정화될 수 있다. 앞서 설명한 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달물질은 페로브스카이트 태양전지의 전자전달층을 형성하는 저온공정에 사용될 수 있고, 향상된 전자전달특성을 나타낼 수 있다.

[0040] 페로브스카이트 태양전지

[0041] 도 2는 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 적층을 도시한 것이다.

[0043] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지는 기판; 상기 기판 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자전달층; 상기 전자전달층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공전달층; 상기 정공전달층 상에 형성된 전극;을 포함하되, 상기 전자전달층은 폴리팅세테이트를 포함한다.

- [0045] 상기 기판은 FTO 또는 ITO 중 적어도 하나를 포함하는 유리기판일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 기판은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0049] 또는, 상기 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판에 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 ITO) 또는 불소주석 산화물(Fluorine Tin Oxide, 이하 FTO)을 코팅하여 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 기판 상에 전자전달층이 형성될 수 있고, 상기 전자전달층은 폴리팅스테이트를 포함할 수 있고, 스핀 코팅과 같은 비교적 간단한 방법으로 형성될 수 있다. 또한, 상기 스핀 코팅의 수행 후에 100 내지 200℃에서 열처리를 수행하여, 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 결정화시킬 수 있다. 저온 공정을 통해 형성될 수 있다. 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 통해 전자의 이동속도가 향상될 수 있고, 이를 통해 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 소자 성능이 향상될 수 있다.
- [0053] 상기 전자전달층 상에 광활성층이 형성될 수 있고, 상기 광활성층으로 사용되는 페로브스카이트 물질은 분자구조가 ABX_3 형태이며, 본 발명에서 A는 formamidinium ($HC(NH_2)^{2+}$) 또는 methylammonium (CH_3NH^+)을 사용할 수 있고, B는 납(Pb) 또는 주석(Sn)을 사용할 수 있으며, X로는 할로젠 이온물질 - 염소이온(Cl^-), 브롬이온(Br^-), 요오드이온(I^-) 등을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 광활성층은 용액 공정 기반으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 페로브스카이트 흡수층을 구성하는 전체 물질을 모두 용해시킨 용액을 한 번에 코팅할 수도 있고, 흡수층을 구성하는 일부 물질의 용액을 미리 투명전극에 코팅한 후 나머지 물질의 용액에 투명전극을 침지하여 순차적으로 진행할 수도 있다.
- [0057] 상기 광활성층 상에 정공전달층은 단분자 또는 고분자 정공전달 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단분자 정공전달 물질로서 spiroMeOTAD(2,2',7',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine) 9,9'spirobifluorene)를 사용할 수 있고, 상기 고분자 정공전달 물질로서 P3HT(poly(3-hexylthiophene))를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 정공전달층에는 도핑 물질, 예를 들어, Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 또는 Li 계열 도펀트 및 Co 계열 도펀트 모두가 더 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 정공전달층 상에 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 은(Ag), 아연(Zn), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu) 및 크롬(Cr) 중 적어도 하나를 포함하는 전극이 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 안전성이 높은 금속인 금(Au)을 상기 제2 전극으로서 사용함으로써, 본원의 페로브스카이트 태양전지의 장기안정성을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] **페로브스카이트 태양전지 제조방법**
- [0062] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 제조방법은 기판을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계(단계 1); 및 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하고, 상기 폴리팅스테이트는 실리코팅스테이트 또는 포스포팅세테이트인 것을 특징으로 한다.

- [0064] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 단계 1은 기판을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계로, 준비된 기판의 표면 상태를 조정하여 후속 코팅에 의해 형성되는 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층과 투명전극 기판 간의 정전기적 인력을 증가시켜 균일한 막을 형성시키기 위한 단계이다.
- [0066] 상기 기판을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계는 L-라이신(L-lysine), 글리신(glycine), 알라닌(alanine), 발린(valine), 루이신(leucine) 및 이소루이신(isoleucine) 중 적어도 하나를 포함하는 아미노산에 의해 수행될 수 있다. 상기 기판을 표면처리하여 친수성 표면구조를 형성하는 단계는 아미노산이 포함된 수용액에 기판을 3 내지 6시간 침지시키는 방법으로 수행될 수 있다. 전도성 투명전극 표면에 아미노산의 흡착을 돕기 위해 침지하는 동안 용액을 지속적으로 교반할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 제조방법에서 균일한 전자전달층 막을 코팅하는 것이 중요하고, 이를 위해 상기 기판을 친수성 처리하여, 기판 표면에 전하를 형성하고, 후속으로 코팅되는 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층과 기판의 접착력을 향상시키고, 균일한 전자전달층 박막을 얻을 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층 박막의 두께를 최적화하여 전자전달층의 전자전달 효율성을 높일 수 있고, 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 도 1은 본 발명의 실시예를 따르는 전자전달층을 포함하는 박막을 형성하는 과정을 도시한 것이다.
- [0074] 도 1을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 광전극은 기판 상부에 코팅된 전도성 투명전극을 포함하고, 상기 투명전극의 상부에 묽은 염산(HCl)의 산처리를 통하여 양전하를 형성시킬 수 있고, L-lysine과 같은 아미노산 처리를 통하여 투명전극 표면이 양전하를 띠게 하여 폴리팅스테이트 음이온과의 정전기적 인력을 증진시킬 수 있다. FTO 또는 ITO와 같은 산화물로 구성된 투명전극은 표면이 매우 거칠기 때문에 표면을 고르게 코팅하기 어려울 수 있다. 상기 산화물 투명전극의 표면을 산처리를 하여 양전하가 형성되도록 유도할 수 있고, 여기에 아미노산 처리를 하면 아미노산의 음전하를 띤 카르복시 그룹이 양전하를 띤 투명전극에 고르게 달라붙으며, 반대로 양전하를 띤 아민 그룹이 기판의 표면을 향한다.
- [0076] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 단계 2는 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하는 단계이다.
- [0078] 상기 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는 제1 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 코팅하는 단계; 및 제2 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 태양전지 제조방법의 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하는 단계는 제1 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 코팅하는 단계; 및 제2 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 코팅하는 단계;로 이루어지고, 상기 제1 용매는 에탄올, 프로판올 및 2-메톡시 에탄올 중 적어도 하나이고, 상기 제2 용매는 물, N-뷰틸아세테이트, 및 DMF:DMSO 혼합물(50:50) 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0082] 상기 제1 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 코팅하는 단계는 울퉁불퉁한 투명전극 표면에 균일한 막을 형성하기 때문에 이로 인해 생성되는 전자전달층을 버퍼층으로 지칭할 수 있다. 상기 제2 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 포함하는 단계는 전자전달층이 적용되는 태양전지의 조건에 따라 수 회 반복될 수 있고, 이로 인해 전자전달

층의 두께를 조절할 수 있다. 상기 전자전달층의 두께가 두꺼워질수록 박막 표면 조도는 감소할 수 있다.

- [0084] 상기 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제1 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제2 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0088] 앞서 설명한 바에 따라 단계적으로 형성된 폴리팅스테이트 박막은 울퉁불퉁한 투명전극 표면을 균일하게 둘러싸고 있어, 페로브스카이트 광활성체 또는 정공수송물질이 투명전극과의 직접적인 접촉을 차단하여 전자의 역반응(back reaction)을 방지하고, 이에 따라 개방전압을 향상시킬 수 있다.
- [0090] 또한, 접촉력 및 전자전달 특성이 향상됨에 따라 충전계수(Fill Factor)를 향상시킬 수 있으며 전자전달 효율을 높여 광전류밀도를 증대할 수 있어 우수한 광전변환 효율을 나타내는 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0092] 이를 통해, 본 발명의 실시예를 따르는 폴리팅스테이트 전자전달층을 포함한 페로브스카이트 태양전지는 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있고, 플라스틱 기판을 사용하는 경우 저온공정이 가능하여 플렉서블(flexible)한 페로브스카이트 태양전지로 제조될 수 있다.
- [0094] 도 3은 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 태양전지의 에너지밴드 구조의 모식도이다.
- [0096] 도 3을 참조하면, 폴리팅스테이트는 반도체 물질로서 전도대의 위치가 약 0 V (NHE 기준) 가량이고 전도대를 통한 전자전달 특성이 비교적 우수하므로, 페로브스카이트 태양전지의 전자전달체로서 적합할 수 있다.
- [0098] 상기 기판은 FTO 또는 ITO 중 적어도 하나를 포함하는 유리기판일 수 있다.
- [0100] 상기 기판은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0102] 또는, 상기 기판은 상기 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판에 인듐주석 산화물 (Indium Tin Oxide, 이하 ITO) 또는 불소주석 산화물(Fluorine Tin Oxide, 이하 FTO)을 코팅하여 사용될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는 상기 전자전달층을 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제1 용매에 용해된 폴리팅스테

이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0108] 상기 페로브스카이트 태양전지 제조방법의 전자전달층을 형성하는 단계는, 상기 제2 용매에 용해된 폴리팅스테이트를 포함하는 물질을 코팅한 후 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0110] 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층은 폴리팅스테이트를 포함하는 전구체 물질을 스핀코팅하여 형성될 수 있다. 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다.

[0112] 또한, 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층의 두께는 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전구체 물질을 적절한 코팅방법으로 수 차례 반복하면서 전자전달층의 두께를 조절할 수 있다. 예를 들어, 스핀 코팅 방법으로 상기 두께 조절이 수행된다면, 에탄올에 용해된 실리코팅스테이트를 1차 스핀 코팅하여 버퍼층을 형성한 후, 물에 용해된 실리코팅스테이트를 2차 스핀 코팅하여 수행될 수 있다. 후속으로 물에 용해된 실리코팅스테이트를 3차 또는 4차 스핀 코팅하여 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층의 두께가 조절될 수 있다.

[0114] 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층을 형성하거나 후속되는 열처리 공정온도가 100 내지 200℃ 범위인 것이 바람직하다.

[0116] 상기 폴리팅스테이트를 포함하는 전자전달층 이외에 상기 페로브스카이트 태양전지를 구성하는 기관, 광활성층, 정공전달층 및 전극을 형성하는 공정은 특별히 제한되지 않고, 종래의 방법이 적용 가능할 수 있다.

[0118] 실시예

[0119] 실시예 1 - 실리코팅스테이트 박막 제조 및 페로브스카이트 태양전지 적용

[0121] 실리코팅스테이트 준비

[0122] 0.05M 실리코팅스텐산($H_4W_{12}SiO_{40}$) 100ml 와 0.1M 탄산리튬(Li_2CO_3) 200ml를 각각 물에 충분히 용해시켰다. 이후 두 용액을 섞어 약 2시간 동안 교반기를 이용하여 교반시킨 후 증발기(Evaporator)를 통해 물을 제거하였다. 하기 <화학식 1>을 통하여 실리코팅스테이트가 합성되었다. 부산물로 생성되는 H_2CO_3 는 증발과정 중에 대부분 휘발되어 사라진다. 또한, 생성된 실리코팅스테이트는 물을 흡수하여 수화물 형태($Li_4W_{12}SiO_{40} \cdot xH_2O$)로 존재하였다.

[0124] <화학식 1>

[0125] $H_4W_{12}SiO_{40} + 2Li_2CO_3 \rightarrow Li_4W_{12}SiO_{40} + 2H_2CO_3$

[0127] 상기 반응을 통해 얻어진 실리코팅스테이트의 수분을 완전히 제거하기 위해 진공 오븐에서 8시간 건조시켰다. 전도성 투명전극을 pH 3으로 희석시킨 염산(HCl) 용액에 5분 동안 침지한 후 3차 증류수로 세척한 후에 0.03M L-lysine 에탄올 용액에 6시간 동안 침지하였다. 상기 전도성 투명전극 표면에 L-lysine의 흡착을 돕기 위해 침지하는 동안 용액을 교반하였다. 이후, 3차 증류수로 수 차례 세척한 후, 질소 기체를 불어넣어 건조시켰다.

[0129] 실리코팅스테이트 전자전달층 형성

[0130] 상기 전처리한 투명전극을 스핀코터 위에 배치시킨 후 에탄올에 용해한 0.015M의 실리코팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하였다. 이어서 오븐에 150℃에서 1시간 동안 열처리를 하여 버퍼층을 제조하였다. 이를

통해 약 20nm 두께의 전자전달층(버퍼층)을 형성하였다. 상기 버퍼층 상부에 물에 용해한 0.03M의 실리코팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하고 150℃에서 1시간 동안 열처리를 진행하는 과정을 2회 반복하였다. 상기 공정을 통해 버퍼층을 포함하여 약 60nm의 전자전달층을 형성하였다.

[0132] 광활성층, 정공전달층 및 전극 형성

[0133] 후속으로 페로브스카이트 광활성층 박막으로 사용되는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 층은 단일 단계 코팅법으로 제작하였다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 층을 형성하기 위해 요오드화 납(PbI_2)과 메틸암모늄화 요오드(methylammonium iodide, MAI), 그리고 DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 1:1:1 몰비율로 섞은 뒤 DMF(Dimethylformamide)을 용매로 하여 50%의 질량비를 갖는 용액을 제조한다. 상기 용액을 한 시간 섞어 반응시켜준 뒤 스핀코터를 이용하여 4000rpm에서 20초간 스핀코팅을 수행하고 그 중간에 디에틸 에테르(Diethyl ether)를 떨어뜨려 균일한 페로브스카이트 막을 얻는다. 페로브스카이트 막의 두께는 대략 400nm로서 통상의 페로브스카이트 태양전지의 광활성층 막 두께와 일치한다. 그 후 65℃에서 1분, 100℃ 5분간 건조 시킨다.

[0134] 정공전달층의 제작은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 층이 형성된 상기 광전극에 Spiro-OMETAD(2,29,7,79-terakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9-spirobifluorene)를 72.3 mg, 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)를 28.8 μl , 아세토 나이트릴(acetonitrile)에 녹아있는 3M의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)를 17.5 μl 취한 후, 1ml의 클로로 벤젠(chlorobenzene)에 녹인 용액을 스핀코터를 이용하여 4000rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하여 정공 수송층(hole transport material layer)을 형성한다. 정공전달층의 두께는 대략 250nm로 통상의 페로브스카이트 태양전지의 정공전달층의 두께에 해당한다. 상기 정공 전달층 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 금(gold) 전극을 50nm 두께로 증착하였다.

[0136] **실시예2**

[0137] 상기 실시예1에서 버퍼층 형성 후에 추가적인 전자전달층 형성 없이 광활성층을 형성하였다.

[0138] 상기 전자전달층을 제외하고는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0140] **실시예3**

[0141] 상기 실시예1에서 버퍼층 형성 후에 물에 용해된 0.03M의 실리코팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하고 150℃에서 1시간 동안 열처리를 진행하여 전자전달층을 형성하였다. 이를 통해, 버퍼층을 포함하여 약 40nm의 전자전달층을 형성하였다.

[0142] 상기 전자전달층을 제외하고는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0144] **실시예4**

[0145] 상기 실시예1에서 버퍼층 형성 후, 상기 버퍼층 상부에 물에 용해한 0.03M의 실리코팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하고 150℃에서 1시간 동안 열처리를 진행하는 과정을 3회 반복하였다. 이를 통해, 버퍼층을 포함하여 약 80nm의 전자전달층을 형성하였다.

[0146] 상기 전자전달층을 제외하고는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0148] **실시예5**

[0149] 상기 실시예1에서 버퍼층 형성 후, 상기 버퍼층 상부에 물에 용해한 0.03 M의 실리코팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하고 150℃에서 1시간 동안 열처리를 진행하는 과정을 4회 반복하였다. 이를 통해, 버퍼층을 포함하여 약 100nm의 전자전달층을 형성하였다.

[0150] 상기 전자전달층을 제외하고는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0152] **실시예6**

[0153] 상기 실시예1에서 실리코팅스테이트 전자전달층 박막 형성 후에 열처리 온도를 150℃에서 110℃로 변경한 것 이외에는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0155] **실시예7**

[0156] 상기 실시예1에서 FTO 기판 대신에 ITO/PEN 기판을 사용한 것 이외에는 실시예1과 동일하게 준비되었다.

[0158] **실시예8**

[0159] 포스포팅스테이트 준비

[0160] 0.05M 포스포팅스텐산 100ml와 0.075M 탄산리튬 200ml를 각각 물에 충분히 용해시켰다. 이후 두 용액을 섞어 약 2시간 동안 교반시킨 후 증발기(Evaporator)를 통해 물을 제거한다. 얻어진 포스포팅스테이트의 수분을 완전히 제거하기 위해 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다. 전도성 투명전극을 pH3으로 희석시킨 HCl용액에 5분 동안 침지한 후 3차 증류수로 세척한 후에 0.03 몰 L-lysine 용액에 6시간 동안 침지하였다. 이후, 3차 증류수로 수차례 세척한 후, 질소 기체를 불어넣어 건조시켰다.

[0162] 포스포팅스테이트 전자전달층 형성

[0163] 상기 전처리한 투명전극을 스핀코터 위에 놓은 다음 에탄올에 용해한 0.015몰농도(M)의 포스포팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하였다. 이어서 오븐에 150℃에서 1시간 동안 열처리를 하여 버퍼층을 제조하였다. 버퍼층 상부에 물에 용해한 0.03몰(M)의 포스포팅스테이트를 30초 동안 3000rpm의 속도로 코팅하고 150℃에서 1시간 동안 열처리를 진행하였다.

[0164] 후속의 광활성층, 정공전달층 및 전극의 형성은 실시예1과 동일한 방법으로 준비되었다.

[0166] **비교 예1 - 저온 TiO₂ 전자전달층**

[0167] 티타늄 졸(Ti-sol) 준비

[0168] 에탄올 210ml, 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide, TTIP) 625.28mg, 트리에탄올아민(Triethanolamine, TEOA) 16.5ml를 혼합하여 약 10분 교반하였다. 교반 후에 에탄올과 3차 증류수를 부피 비 100:3.6으로 혼합하여 앞에서 준비한 혼합물에 천천히 떨어뜨리면서 교반하여 티타늄 졸을 제작하였다.

[0170] TiO₂ 전자전달층 형성

[0171] 상기에서 합성된 티타늄-졸을 이용하여 투명전극 위에 30초 동안 4000rpm으로 스핀코팅을 한 후 150℃에서 열처리를 통해 박막을 형성한다. 전극에서의 재결합을 방지하도록 하기 위해 40mM 농도의 TiCl₄ 수용액을 70로 가열하고, 준비한 시료 기판을 20분 동안 담근 후 3차 증류수와 에탄올로 수 차례 세척한 후 150℃에서 열처리를 하여 저온 TiO₂ 전자전달층을 제작하였다.

[0172] 상기 과정을 통해 약 200nm의 전자전달층을 형성하였다.

[0173] 후속 적층되는 광활성층, 정공전달층 및 전극의 형성은 실시예1과 동일한 방법으로 준비되었다.

[0175] **비교 예2 - 고온 TiO₂ 전자전달층**

- [0176] 고온 TiO₂ 전자전달층 형성
- [0177] 투명전극 위에 TIPD(titanium (diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate))를 아이소프로판올(isopropanol)에 희석하여 코팅 하였다. 0.15M TIPD 용액을 4000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고 100로 열처리를 실시하였다. 이후, 0.3M TIPD 용액을 4000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고 100로 가열한 후 최종적으로 500로 30분간 열처리하였다.
- [0178] 상기 과정을 통해 약 50nm의 전자전달층을 형성하였다.
- [0179] 후속 적층되는 광활성층, 정공전달층 및 전극의 형성은 실시예1과 동일한 방법으로 준비되었다.
- [0181] **비교예3 - 전자전달층이 부재한 페로브스카이트 태양전지**
- [0182] 상기 실시예1에서 전자전달층의 형성 없이 바로 기판에 후속 광활성층을 형성하였다. 전자전달층이 없는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 공정으로 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0184] **실험예1 - 주사전자현미경(SEM: Scanning electron microscope)분석**
- [0185] 전자전달층 두께 및 코팅 횟수에 따른 실리콘스테이트 박막의 표면을 전자현미경을 통하여 관찰하였고 이를 도 4에 나타내었다.
- [0186] 도 4a는 L-라이신 처리를 통하여 제작한 실리콘스테이트 버퍼층의 표면 사진이다. 매우 거친 FTO 기판 표면에 실리콘스테이트층이 고르게 형성되어 있음을 알 수 있다. L-lysine으로 표면 처리하는 공정의 도입으로 인해, 투명전극과 폴리팅스테이트 전극층 사이의 접착성이 향상되어 실리콘스테이트층 표면이 고르게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 도 4b는 상기 버퍼층 상부에 1회 코팅한 표면 사진이며, 도 4c는 2회 코팅한 표면 사진이며, 도 4d는 3회 코팅한 표면 사진이다. 코팅 횟수에 따라, 막의 두께가 증가되는 것을 확인할 수 있다.
- [0187] 도 5는 실리콘스테이트 박막의 두께에 따른 SEM 단면사진이다. 즉, 버퍼층, 1회 코팅, 2회 코팅 및 3회 코팅된 실리콘스테이트 단면사진을 나타낸다. 버퍼층의 두께는 20nm, 1회 코팅막은 40 nm, 2회 코팅막은 60 nm, 3회 코팅막은 80 nm 를 나타낸다. 코팅 횟수에 관계없이 투명전극이 실리콘스테이트로 완벽히 둘러싸여 있음을 알 수 있다.
- [0189] 도 6, 도 7 및 도 8은 각각 실시예1, 비교예1 및 비교예2에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지의 단면 사진을 나타내었다. 제작한 각 페로브스카이트 태양전지에 있어서 150℃에서 열처리한 실리콘스테이트 막, 150℃에서 열처리한 TiO₂ 막, 500℃에서 열처리한 TiO₂ 막의 두께가 모두 50-60 nm 가량으로 서로 유사하다는 것을 나타내 준다. 또한, 각 페로브스카이트 태양전지를 구성하는 페로브스카이트 광활성층 및 정공수송층의 두께가 동일하다.
- [0191] **실험예2 - 전자전달층 두께에 따른 광전변환효율 분석**
- [0192] 실시예 1에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지에서 실리콘스테이트 두께를 표 1과 같이 다양하게 준비하였다. 상기 페로브스카이트 태양전지의 광전류밀도-전압 곡선의 측정을 위해, 인공태양광 장치(Spectra-Physics 사)에서 만들어지는 광량이 100 mW/cm² 인 빛을 광원으로 사용 하였으며 광량은 NREL에서 검증받은 실리콘 태양 전지 소자를 바탕으로 보정하였다. Keithley 사의 source measurement unit (model 2400)을 이용하여 광전류밀도-전압 곡선을 측정하였다. 세부적으로 20 초간 인공태양광을 쬔여준 상태에서 100mV/s 속도로 전압을 변화시켜, 광전류밀도-전압 곡선을 얻었다. 상기 폴리팅스테이트를 이용한 페로브스카이트 태양 전지 단위 셀의 전류-전압 특성을 표 1 및 도 8에 나타내었다.

[0194]

코팅 횟수에 따른 폴리팅스테이트 두께와 이에 따른 페로브스카이트 태양전지의 성능

적용된 폴리팅스테이트 박막	박막 두께 (nm)	개방전압 (mV)	전류밀도 (mA/cm ²)	채움 인자 (%)	광변환효율 (%)
실시예2 버퍼층	20nm	882.306	21.212	51.24	9.59
실시예3 1회 코팅	40nm	957.499	21.782	60.80	12.68
실시예1 2회 코팅	60nm	991.895	22.020	62.98	14.19
실시예4 3회 코팅	80nm	988.664	21.807	60.57	13.06
실시예5 4회 코팅	100nm	913.927	21.691	60.91	12.07

[0195]

표 1 및 도 8을 참조하면, 버퍼층 위에 추가 코팅을 하였을 때 태양전지 특성이 전반적으로 향상되는 것을 확인하였고, 실시예3에 의해 준비된 버퍼층 상부에 2번의 실리코팅스테이트 박막 코팅을 적용하였을 때의 페로브스카이트 태양전지의 광전변환특성이 가장 좋은 결과를 보이는 것을 확인하였다.

[0196]

상기 결과를 통해 버퍼층의 도입과 후속 전자전달층 박막 코팅 횟수에 따라, 개방전압, 충전계수(FF) 및 광변환 효율이 크게 영향을 받는 것을 확인하였다.

[0198]

실험예3 - 전자전달층 물질 및 후속 열처리에 따른 광전변환효율 분석

[0199]

실시예 1 및 실시예 6 내지 7 및 비교예 1 및 비교예 2에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지에 대하여 상기와 동일한 방법으로 개방전압, 광전류밀도, 광전변환 효율 및 충전계수(FF)를 측정하였으며, 그 결과를 표 2 및 도 9에 나타내었다.

표 2

[0201]

다양한 물질 및 공정 조건에 따라 제작된 전자전달층 층을 바탕으로한 페로브스카이트 태양전지 소자의 광전변환 특성

적용된 전자전달층 물질 / 공정조건	개방전압 (mV)	광전류밀도(mA/cm ²)	충전계수(FF)	효율 (%)
실시예 1 폴리팅스테이트 / 150℃	992	22.02	62.98	14.19
실시예 6 폴리팅스테이트 / 110℃	953	22.723	61.64	13.35
실시예 7 폴리팅스테이트 / 150℃ ITO/PEN 기판	983	19.65	62.39	12.06
실시예 8 포스포팅스테이트 / 150℃	923	20.12	61.98	11.78
비교예 1 저온 TiO ₂ 막 / 150℃	951	21.46	60.18	12.27
비교예 2 고온 TiO ₂ 막 / 500℃	1003	22.26	71.81	16.03

[0202] 표 2 및 도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 태양전지는 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 태양전지보다 더욱 우수한 개방전압, 광전류밀도 및 충전계수를 나타내었고, 그 결과 더욱 우수한 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면에, 실시예 1에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지는 비교예 2에 의해 준비된 고온 TiO_2 전자전달층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지 보다는 낮은 광전 특성을 보이는 것을 확인하였다. 상기한 결과를 통해, 고온 공정 TiO_2 보다는 성능 면에서 미흡한 점을 보이나 본 발명의 목적인 페로브스카이트 태양전지의 저온 공정의 광전극을 이용하여 가격이 저렴하면서도 공정이 더 간단한 우수한 광전변환효율을 나타내는 저온공정 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있음을 확인하였다. 전류밀도-전압 곡선을 얻기 위한 측정조건은 실험예 2에 나타난 조건과 동일하다.

[0204] 실험예4 - 입사 광전변환효율 (IPCE: Incident photon-to-electron conversion efficiency) 측정

[0205] 상기 실시예1에 의해 준비된 폴리팅스테이트 광전극으로 제작된 페로브스카이트 태양전지와 비교예1에 의해 준비된 티타늄-족을 이용한 페로브스카이트 태양전지, 비교예2에 의해 준비된 고온처리한 TiO_2 광전극을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 대한 단위 시간에 따른 입사 광전변환효율을 도 11에 나타내었다. 단위 시간에 따른 입사 광전 변환 효율은 파장 구간별로 태양광발전 전지에 입사되는 광자의 수에 대해 태양광발전 전지로부터 외부 회로로 흘러나오는 전자 수의 비율을 나타낸다. 입사 광전변환효율은 IPCE 장치(PV Measurements 사)를 이용하여 330 - 850 nm 영역에서 얻었다.

[0206] 도 11을 참조하면, 실시예1에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지는 비교예1에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지와 비교하여, 높은 입사 광전변환효율 값을 가지는 실시예1은 표1에서 보는 바와 같이 높은 광전류 밀도 값을 보인다.

[0208] 실험예5 - 형광 (PL: photoluminescence) 측정

[0209] 형광 측정은 열 이외의 에너지, 즉 빛을 에너지로 받아들이는 페로브스카이트에서 다시 에너지를 방출하게 되는데, 이를 형광이라 하며 이를 통해 페로브스카이트에서 전자전달체 층으로 이동하는 전자의 양을 측정할 수 있다. 각각 소자를 대상으로 시간분해 형광장치(FluoTime 200, PicoQuant)를 적용하여 페로브스카이트 광활성체의 형광 붕괴(decay) 속도를 측정하였다.

[0210] 실시예1, 비교예1, 비교예2 및 비교예3에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지를 준비하여 형광장치를 통해 형광 시간을 측정하였고, 상기 측정 결과를 도 12 및 표 3에 나타내었다.

[0211] 도 12에 나타난 바와 같이, 최고 피크(peak)에서 시간의 흐름에 따라 빠른 기울기로 감소할수록 페로브스카이트에서 생성된 전자가 광전극으로 효율적으로 이동함을 나타낸다. 이에 따라, 전자전달층이 없이 준비된 시편(실시예3)에서는 가장 오랜시간이 걸리는 것을 알 수 있다.

[0212] 도 12는 상기에서 준비된 시편에 대해 형광-시간에 대한 그래프를 나타낸 것이고, 표 3은 전자가 페로브스카이트에서 전자전달체로 이전되는 속도(τ_{CT})와 전하 전달 효율(CTE: Charge transfer efficiency)를 나타낸 것이다.

표 3

[0214] 전자전달체 종류에 따른 페로브스카이트의 시간분해 형광 (PL: photoluminescence) 측정결과

	τ_{CT} (ns)	CTE (%)
실시예1 FTO/Silicotungstate(150℃)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	2.807	92.46
비교예1 FTO/ TiO_2 (150℃) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	29.249	54.05

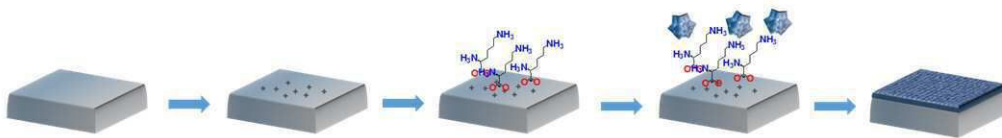
비교예2 FTO/ TiO ₂ (500 °C)CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.013	99.96
--	-------	-------

[0215] 도 12 및 표3을 참조하면, 실시예1에 의해 준비된 페로브스카이트 태양전지는 전자의 이진속도와 효율이 비교예 2에 의해 준비된 고온공정 TiO₂ 보다는 약간 못 미치지만, 비교예1에 의해 준비된 저온공정 TiO₂ 보다는 월등히 이동속도가 빠르고 전하이동효율이 높음을 알 수 있다.

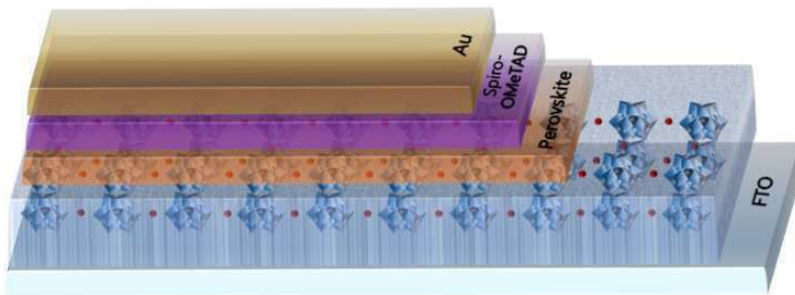
[0217] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

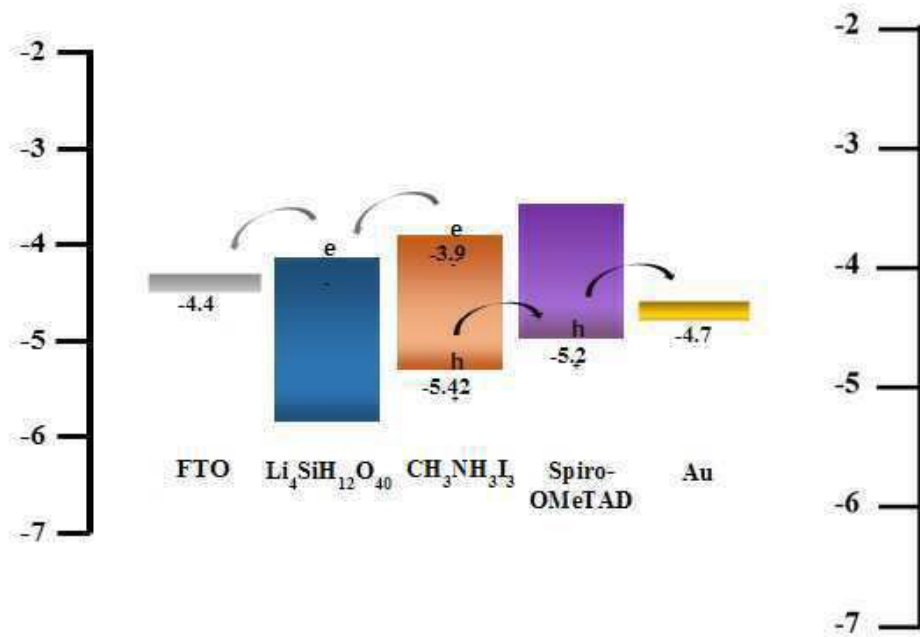
도면1



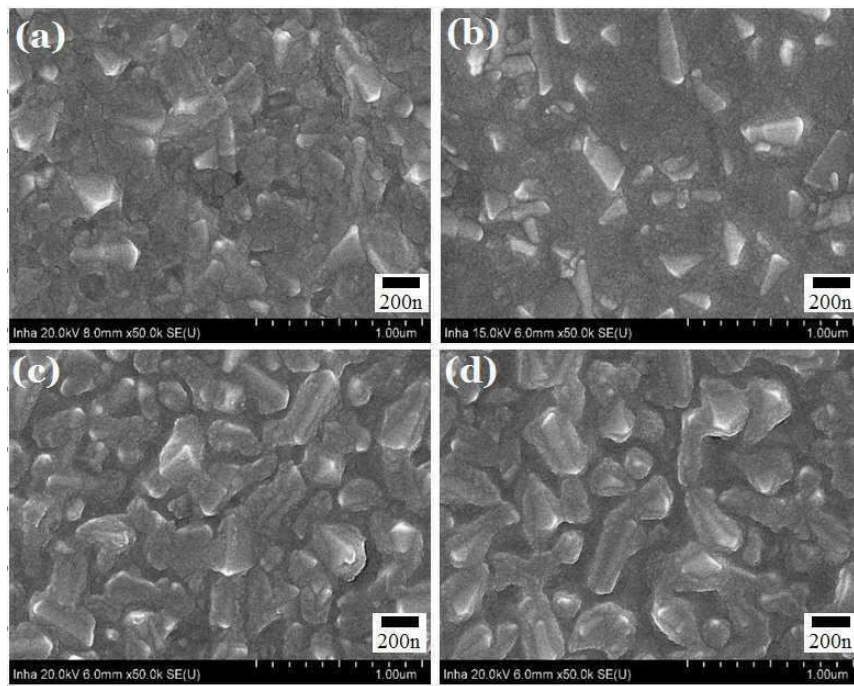
도면2



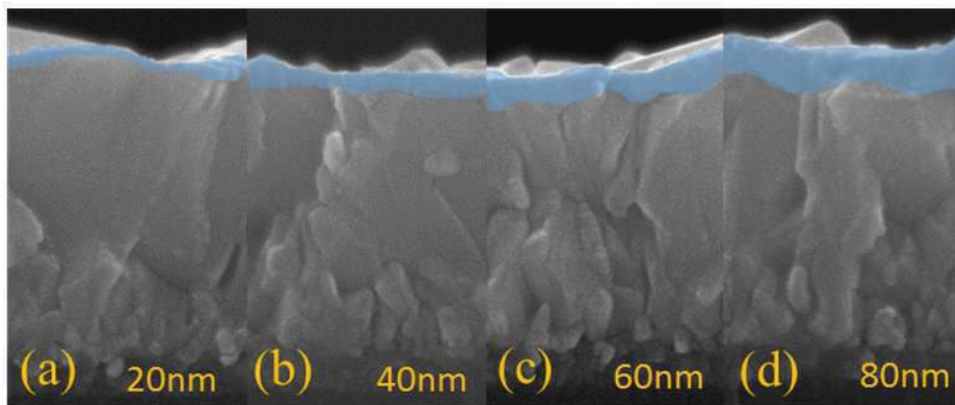
도면3



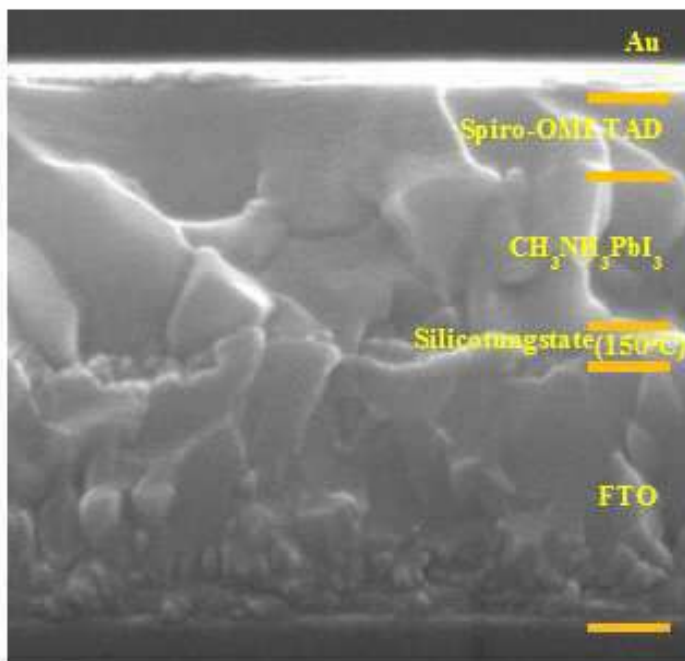
도면4



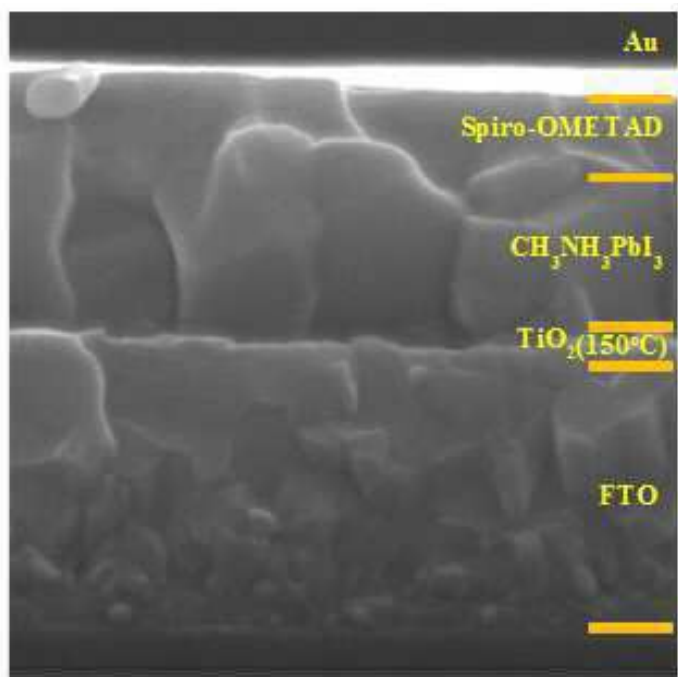
도면5



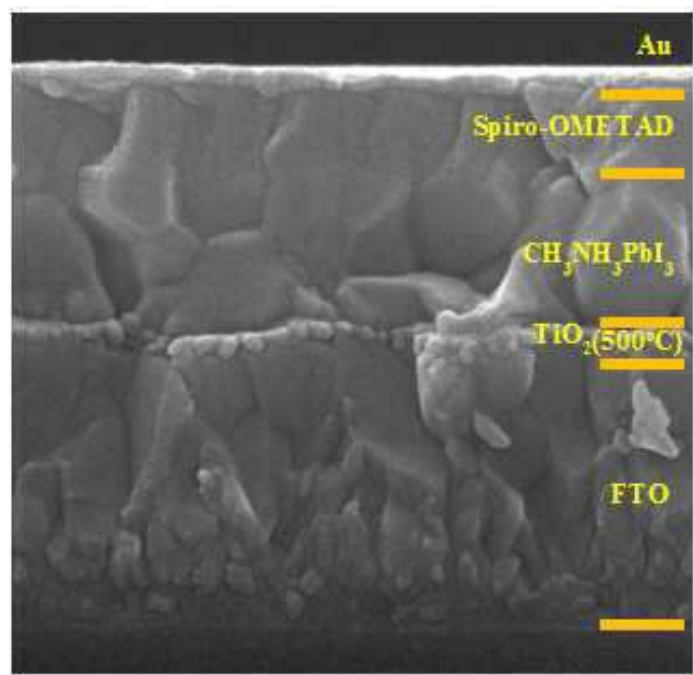
도면6



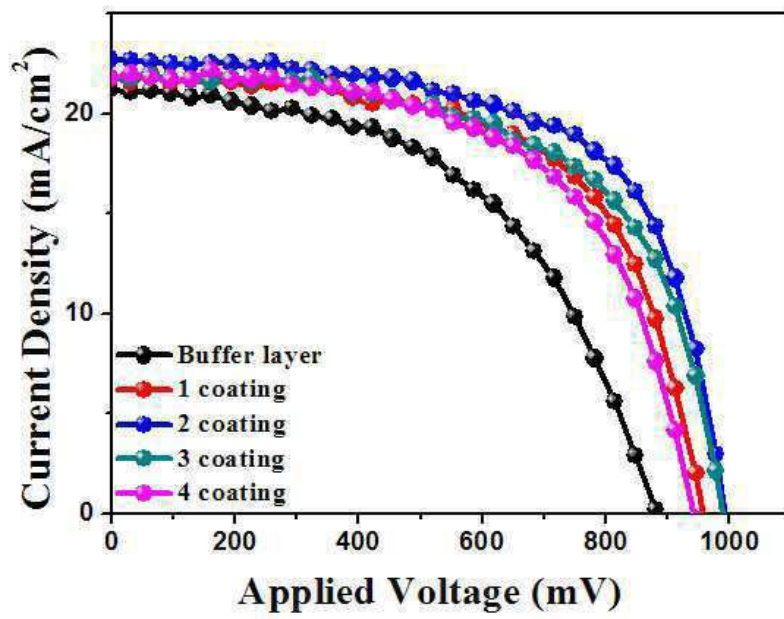
도면7



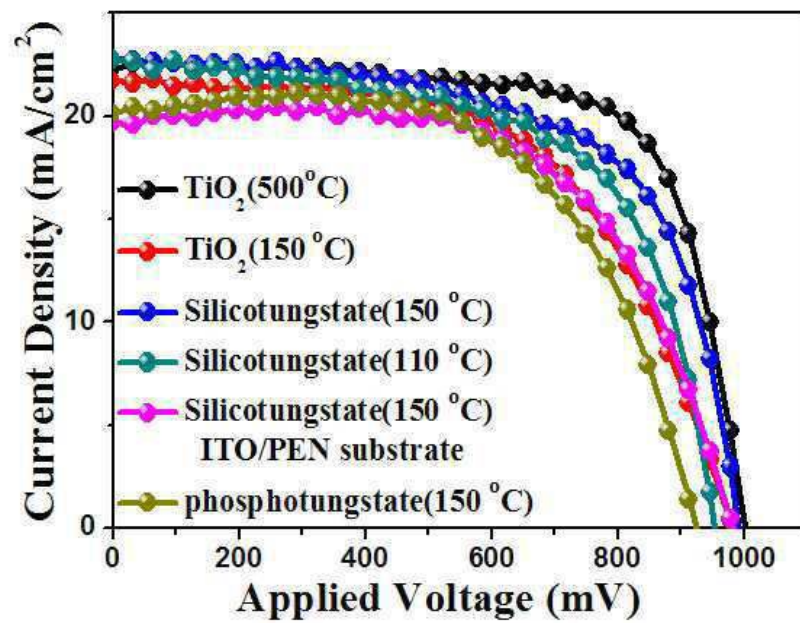
도면8



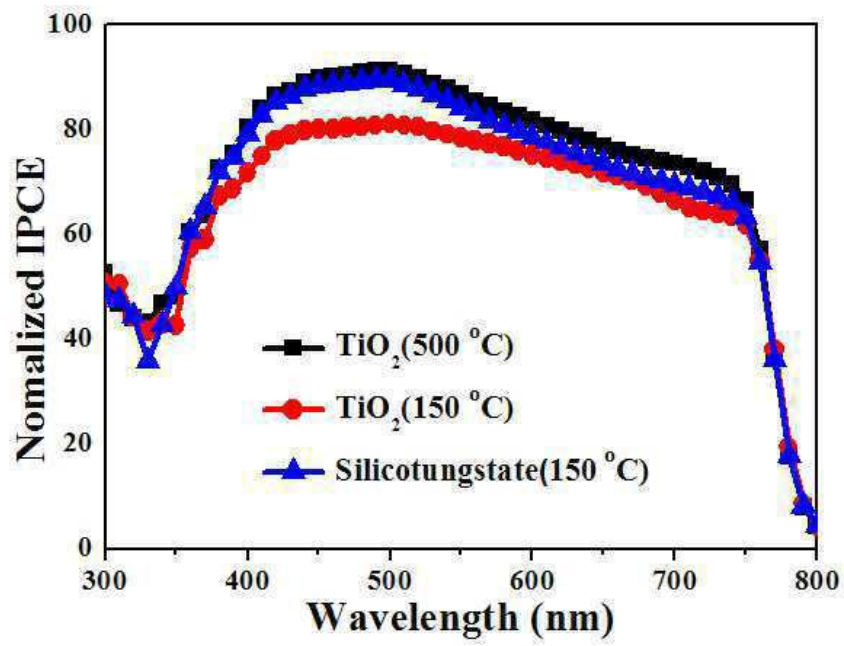
도면9



도면10



도면11



도면12

