(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월23일
(11) 등록번호 10-1398164
(24) 등록일자 2014년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/04 (2014.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0045959
(22) 출원일자 2013년04월25일
심사청구일자 2013년04월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090096067 A
JP2011181282 A
KR1020120000606 A

(73) 특허권자
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
배재영
대구 수성구 명덕로 455, 102동 2401호 (수성동3가, 수성3가롯데캐슬)
윤태관
대구 달서구 월서로 14, 102동 2205호 (상인동, 상인역e편한세상1단지아파트)
박수경
대구 달서구 월서로 14, 102동 2205호 (상인동, 상인역e편한세상1단지아파트)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 천대식

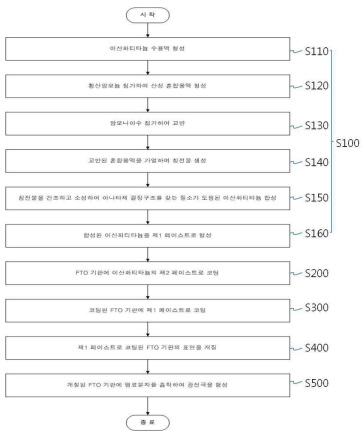
(54) 발명의 명칭 **표면이 개질된 질소가 도핑된 이산화티타늄을 이용한 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지의 제조방법에 관한 것으로, (a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계; (b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계; (c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제1 페이스트로 코팅하는 단계; (d) 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계; 및 (e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명은 상술한 문제점을 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 단락전류밀도 상승을 목적으로 전자전달 특성이 우수한 질소가 도핑된 이산화티타늄을 전극소재로 사용하고, 여기에 개방전압(Voc) 상승을 목적으로 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$)로 전극표면을 개질하여 최종적으로 광전변환효율을 크게 개선시키는 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A4A01019566

부처명 교육과학기술부

연구사업명 2012년도 일반연구자지원사업

연구과제명 높은 광전변환효율을 위한 염료감응형 태양전지의 광전극소재용 다기능성 유-무기 하이브리드 나노복합체 연구

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계;

(b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계;

(c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제1 페이스트로 코팅하는 단계;

(d) 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계; 및

(e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

사염화티탄늄 수용액을 형성하는 단계;

상기 수용액에 황산암모늄을 첨가하여 산성 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 교반하는 단계;

싱기 교반된 혼합용액을 가열하고 환류시켜 침전물을 생성하는 단계; 및

상기 침전물을 건조하고 소성하여 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산성 혼합용액에서 염소 이온과 황산 이온의 몰비가 1 : 0.001 ~ 0.10인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 사염화티타늄과 암모니아수의 몰비가 1: 3 ~ 9인 것을 특징으로 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2 페이스트는,

상기 질소가 도핑된 이산화티타늄에 터핀올 용매에 에틸셀룰로오스 바인더를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판을 0.1 내지 0.5mM 농도의 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$) 수용액에 1 내지 2시간 담지하고 증류수로 세척하는 단계;

상기 세척된 FTO 기판을 건조후 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법.

청구항 7

(a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계;

(b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계;

(c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제1 페이스트로 코팅하는 단계;

(d) 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계;

(e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계;

(f) FTO 기판에 염화백금산 용액을 코팅하여 상대전극을 형성하는 단계; 및

(g) 상기 광전극 및 상대전극을 실링지로 접합하고, 상기 광전극, 실링지 및 상대전극을 관통하는 홀에 전해질을 주입하여 태양전지를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

사염화티탄늄 수용액을 형성하는 단계;

상기 수용액에 황산암모늄을 첨가하여 산성 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 교반하는 단계;

싱기 교반된 혼합용액을 가열하고 환류시켜 침전물을 생성하는 단계; 및

상기 침전물을 건조하고 소성하여 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 산성 혼합용액에서 염소 이온과 황산 이온의 몰비가 1 : 0.001 ~ 0.10인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 사염화티타늄과 암모니아수의 몰비가 1: 3 ~ 9인 것을 특징으로 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2 페이스트는,

상기 질소가 도핑된 이산화티타늄에 터핀올 용매에 에틸셀룰로오스 바인더를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판을 0.1 내지 0.5mM 농도의 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$) 수용액에 1 내지 2시간 담지하고 증류수로 세척하는 단계;

상기 세척된 FTO 기판을 건조후 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아나타제 결정구조를 갖고, 표면이 개질된 질소가 도핑된 이산화티타늄을 이용한 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근까지 알려진 종래의 염료감응형 태양전지의 대표적인 예로는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 태양전지가 있다. 그라첼 등에 의한 광 전기화학적 태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성할 수 있는 감광성 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 나노입자 이산화티탄으로 이루어지는 산화물 반도체 전극을 이용한 광전기화학적 태양전지로서, 기존의 실리콘 태양전지에 비하여 제조단가가 저렴하다는 이점이 있으나, 에너지 변환 효율(energy conversion efficiency)이 낮아 높은 에너지 변환 효율을 요하는 태양전지에는 적용하기 어려운 문제점이 있었다.

[0003] 에너지 변환 효율은 태양전지의 전류, 전압 및 충진 계수(fill factor)의 곱에 의하여 결정되기 때문에 에너지 변환 효율을 증대시키기 위해서는 전류, 전압 및 충진 계수 값을 향상시켜야 한다. 이중 전압을 상승시킬 수 있는 방법으로는, 표면상태(surface state)를 개질하여 재결합(recombination)을 극소화시켜 나노 입자 산화물의 전자밀도를 높이는 방법, 나노 입자 산화물의 전도띠(conduction band) 에너지를 표준수소 전극 전위에 대하여 음의 값으로 증가시키는 방법, 산화-환원 전해질의 산화-환원 전위를 표준수소전극 전위에 대하여 양의 값으로 증가시키는 방법 등이 있다.

[0004] 이에 대한민국 등록 특허 "10-1095464"에서는 상술방법과 달리 표면상태(surface state)를 개질하는 것이 아니라, 질소가 도핑된 이산화티타늄을 사용하여 광전변환효율을 높이는 염료감응형 태양전지 제조방법을 개시 하였다.

[0005] 그러나, 이와 같은 종래 연구 또는 특허 발명에서는 염료감응형 태양전지의 광전변화효율을 높이기 위해서 단락전류밀도를 상승시키는 연구와 전극표면 개질을 통한 개방전압 상승시키는 연구가 각각 별도로 분리되어 진행되는 경우가 대부분이어서 단락전류 및 개방전압을 동시에 상승시켜 광전변환효율을 높이는 태양전지의 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제점을 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 단락전류(Isc)밀도 상승을 목적으로 전자전달 특성이 우수한 질소가 도핑된 이산화티타늄을 전극소재로 사용하고, 여기에 개방전압(Voc) 상승을 목적으로 전극표면을 개질하여 최종적으로 광전변환효율을 크게 개선시키는 광전극 및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 특징은 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법으로서, (a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계; (b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계; (c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계; (d) 상기 제1 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계; 및 (e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0008] 여기서, 상기 (a) 단계는, 사염화티탄늄 수용액을 형성하는 단계; 상기 수용액에 황산암모늄을 첨가하여 산성 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 교반하는 단계; 싱기 교반된 혼합용액을 가열하고 환류시켜 침전물을 생성하는 단계; 및 상기 침전물을 건조하고 소성하여 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 또한, 바람직하게는 상기 산성 혼합용액에서 염소 이온과 황산 이온의 몰비가 1 : 0.001 ~ 0.10인 것일 수 있고, 상기 사염화티타늄과 암모니아수의 몰비가 1: 3 ~ 9인 것일 수 있으며, 상기 제2 페이스트는, 상기 질소가 도핑된 이산화티타늄에 터핀올 용매에 에틸셀룰로오스 바인더를 혼합하여 제조하는 것일 수 있다.

[0010] 더하여, 상기 (d) 단계는, 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판을 0.1 내지 0.5mM 농도의 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$) 수용액에 1내지 2시간 담지하고 증류수로 세척하는 단계; 및 상기 세척된 FTO 기판을 건조후 소성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 제2 특징은 염료감응형 태양전지 제조방법으로서, (a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계; (b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계; (c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제1 페이스트로 코팅하는 단계; (d) 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계; (e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계; (f) FTO 기판에 염화백금산 용액을 코팅하여 상대전극을 형성하는 단계; 및 (g) 상기 광전극 및 상대전극을 실링지로 접합하고, 상기 광전극, 실링지 및 상대전극을 관통하는 홀에 전해질을 주입하여 태양전지를 형성하는 단계를 포함한다.

[0012] 여기서, 상기 (a) 단계는, 사염화티탄늄 수용액을 형성하는 단계; 상기 수용액에 황산암모늄을 첨가하여 산성 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합용액을 가열하고 환류시켜 침전물을 생성하는 단계; 및 상기 침전물을 건조하고 소성하여 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 또한, 바람직하게는 상기 산성 혼합용액에서 염소 이온과 황산 이온의 몰비가 1 : 0.001 ~ 0.10인 것일 수 있고, 상기 사염화티타늄과 암모니아수의 몰비가 1: 3 ~ 9인 것일 수 있으며, 상기 제2 페이스트는, 상기 질소가 도핑된 이산화티타늄에 터핀올 용매에 에틸셀룰로오스 바인더를 혼합하여 제조하는 것일 수 있다.

[0014] 더하여, 상기 (d) 단계는, 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판을 0.1 내지 0.5mM 농도의 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$) 수용액에 1내지 2시간 담지하고 증류수로 세척하는 단계; 및 상기 세척된 FTO 기판을 건조후 소성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0015] 이와 같은 본 발명은 상술한 문제점을 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 단락전류밀도(Jsc) 상승을 목적으로 전자전달 특성이 우수한 질소가 도핑된 이산화티타늄을 전극소재로 사용하고, 여기에 개방전압(Voc) 상승을 목적으로 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$)로 전극표면을 개질하여 최종적으로 광전변환효율을 크게 개선시키는 광전극

및 이를 사용하는 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 질소가 도핑된 이산화티타늄의 결정구조를 확인하기 위해 XRD로 분석하여 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조한 질소가 도핑된 이산화티타늄 물질의 N 1s XPS 분석결과를 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 질소가 도핑된 이산화티타늄 물질의 DRS 분석결과를 나타낸 그래프이고,

도 5는 비교대상 전극(상용 제품)과 본 발명의 실시예에 따라 제조된 염료감응형 태양전지의 J-V 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0018] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0019] 본 명세서에서 "및/또는"이란 표현은 전후에 나열된 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.

[0020] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지 광전극 제조방법은, (a) 질소가 도핑된 아나타제 결정구조의 이산화티탄늄의 제1 페이스트를 합성하는 단계(S100); (b) FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅하는 단계(S200); (c) 상기 코팅된 FTO 기판에 상기 이산화티타늄의 제1 페이스트로 코팅하는 단계(S300); (d) 상기 제2 페이스트로 코팅된 상기 FTO 기판의 표면을 개질하는 단계(S400); 및 (e) 상기 개질된 FTO기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성하는 단계(S500)를 포함한다.

[0022] 이처럼, 본 발명의 실시예는 사염화티타늄을 출발물질로 하여 수열법으로 합성하는 과정에서 아나타네 결정구조를 갖도록 하기 위해 황산암모늄($(NH_4)_2(SO_4)$)을 첨가하고, 질소 소스인 암모니아수를 첨가하여 질소가 도핑된 이산화티타늄을 형성한다. 그리고 나서, 전도성 투명기판인 FTO(F-doped SiO_2)에 상용 이산화티타늄 페이스트로 첫 번째 코팅을 하고, 상기 질소가 도핑된 아나타제 결정구조를 갖는 이산화티타늄으로 제조한 페이스트를 사용하여 두 번째 코팅을 한 후, 칼슘아테트르로 표면을 개질하고, 염료를 흡착시켜 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조하는 방법을 제안한다. 그리고 또 다른 실시예로서, 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극과, 상대전극 및 전해질로 구성된 염료감응형 태양전지를 제안한다.

[0023] 이와 같이, 본 발명에서는 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티나늄을 이용한 광전극 제조방법을 제안하고, 이 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지 제조방법을 제안하고, 제조된 태양전지의 광전변환효율을 분석하여 그 실험 결과를 개시한다.

[0024] **아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄 페이스트 합성**

[0025] (a) 단계로서(S100), 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄 페이스트의 합성 공정은 먼저, 아나타출발물질인 사염화티타늄($TiCl_4$)을 약 4℃ 온도의 증류수에 적하시키며, 균일하게 용해될 수 있도록 1~2 시간 동안 교반한다. 이 경우 사염화티타늄 수용액의 농도가 0.1~2.0M 정도가 되게 하는데(S110), 이 때 상기 사염화티타늄 수용액의 농도가 2.0M 이상이 되면, 향후 진행되는 공정에서 반응이 매우 급격하게 진행되기 때문에 이산화티타늄 합성이 용이하지 않다.

[0026] 그리고 나서, 상기 사염화티타늄 수용액에 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)을 첨가한 후 10~30분 균일하게 교반한다.(S120) 사염화티타늄이 증류수와 반응하면 가수분해 반응에 의해 [반응식 1]에서와 같이 산성용액이 만들어진다.

[0027] [반응식 1]

[0028] $TiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4HCl$

[0029] 이산화티타늄 합성 시 산성인 조건 하에서는 입체장애 효과가 작은 염소(Cl^-) 이온의 함량이 증가하면, 루타일(rutile) 결정구조가 합성되고, 황산(SO_4^{2-}) 이온의 함량이 증가하면, 입체장애 효과에 의해 아나타제(anatase) 결정구조를 형성하는 경향이 있다. 본 발명의 실시예에서는 아나타제 결정구조를 갖는 이산화티타늄을 합성하기 위해, 염소 이온 대 황산 이온의 몰비가 1 : 0.01~0.10 인 조건에서 합성하였다. 염소 이온 대 황산 이온의 몰비가 1 : 0.01 미만인 경우는 루타일(rutile)과 같은 결정구조가 합성될 수 있다.

[0030] 그리고, 상기 수용액에 질소가 도핑된 이산화티타늄을 합성하기 위해 질소 소스인 암모니아수를 첨가한 후 1~2 시간 균일하게 교반한다.(S130) 사염화티타늄 대 암모니아수의 몰비가 1 : 3~9 인 조건에서 합성한다. 상기 사염화티타늄 대 암모니아수의 몰비가 1 : 3 미만인 경우는 질소 도핑효과가 미비하다. 또한 사염화티타늄 대 암모니아수의 몰비가 1 : 9 초과인 경우는 반응이 매우 격렬하여 조절이 용이하지 않다.

[0031] 상기 혼합물을 70~100℃의 온도로 가열하면서 12~36 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 합성한다.(S140) 합성된 이산화티타늄 침전물은 증류수로 여러 번 세척한 다음 80℃에서 오븐에서 하루 동안 건조시킨다. 마지막으로 전기로를 이용하여 400℃에서 2~5 시간 동안 소성시켜 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 합성한다.(S150)

[0032] 그리고 나서, 상기 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄을 제1 페이스트로 합성하게 되는데(S160), 상기 질소가 도핑된 이산화티타늄에 터핀올(terpineol) 용매와 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose) 바인더를 사용하여 균일하게 혼합하여 제조한다. 여기서, 질소가 도핑된 이산화티타늄 대 터핀올 대 에틸셀룰로오스의 질량비는 15~20 : 70~75 : 5~10 이다.

[0033] **광전극 제조**

[0034] 염료감응형 태양전지에 사용되는 광전극은 FTO (F-doped SnO_2) 기판에 상용 이산화티타늄 제2 페이스트(Ti-Nanoxide D, Solaronix)와 상기 질소가 도핑된 이산화티타늄으로 제조한 제1 페이스트를 사용하여 닥터 블레이드(doctor-blade) 방법으로 코팅하여 제조한다.

[0035] 우선 첫 번째 층은 상용 이산화티타늄 제2 페이스트(Ti-Nanoxide D, Solaronix)로 코팅 한 다음((b) 단계)(S200), 80℃에서 30분 정도 건조한다. 건조가 완료되면 두 번째 층은 상기 제조된 질소가 도핑된 이산화티타늄 제1 페이스트로 코팅한((c) 단계) 후, 80℃에서 30분 정도 건조한 다음 450℃에서 1시간 소성하여 제조한다.(S300)

[0036] 다음으로 (d) 단계로서(S400), 제조된 질소가 도핑된 이산화티타늄 전극의 표면을 개질하기 위해 0.1~0.5 mM 농도의 칼슘아세테이트($Ca(CH_3COO)_2$) 수용액에 1~2시간 담지한 후 증류수로 세척하고 이를 80℃에서 30분간 건조한 다음 450℃에서 1시간 소성하여 제조한다. 그리고, 표면 개질된 광전극에 염료분자를 흡착시키기 위해 0.5 mM 염료용액($[(C_4H_9)_4N]_2[Ru(dcbpyH)_2-(NCS)_2]$, N719, Solaronix)에 상온에서 24시간 동안 담지 하여 광전극을 제조

한다.((e) 단계)(S500)

[0037] **염료감응형 태양전지 제조**

[0038] 상술한 바와 같이, 광전극을 제조한 후, 상대전극을 제조하고 서로 대향되도록 실링지를 통해 접합하고, 각 전극을 수직으로 관통하는 홀에 전해질을 삽입하여 봉합함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지가 제조된다.

[0039] 여기서, (f) 단계로서, 상대전극 제조는 FTO 기판 위에 염화백금산(H_2PtCl_6) 용액을 코팅하여 사용한다. 전해질 주입을 위한 두 개의 작은 구멍을 뚫고, FTO 기판 위에 3 mM 염화백금산(H_2PtCl_6) 용액을 떨어뜨려 코팅하였으며, 이를 400℃에서 30분간 소결하여 백금(Pt)층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0040] 그리고 나서, (g) 단계로서 제조된 광전극과 상대전극을 60 두께의 실링지(thermoplast hot-melt sealing sheet, SX1170-25PF, Solaronix)를 사용하여 100℃에서 약 2분 동안 열과 압력을 가해 샌드위치 구조로 접합하고, 그 후 상대전극에 미리 뚫어 놓은 작은 구멍을 통해 산화-환원 전해질(AN50, Solaronix)을 주입하고 커버 글라스와 실링지로 봉합한 후 염료감응형 태양전지 제작을 완료한다.

[0041] **광전변환효율 분석**

[0042] ① X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석

[0043] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 질소가 도핑된 이산화티타늄의 결정구조를 확인하기 위해 XRD로 분석하여 나타낸 그래프이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 순수한 아나타제 결정구조임을 확인할 수 있었으며, Scherer 식으로부터 질소가 도핑된 이산화티타늄의 입자크기는 17.8 nm로 계산되었다.

[0044] ② 비표면적 분석

[0045] 본 발명의 실시예에서 제조한 질소가 도핑된 이산화티타늄의 비표면적은 질소 흡탈착 특성으로부터 확인하였으며, [표 1]에서 XRD 분석결과와 BET 비표면적을 함께 나타내었다.

표 1

[0046]

Sample	Structure	Size (nm)	BET (m^2/g)
N-doped TiO_2	anatase	17.8	88

[0047] ③ X-선 광전자 분광 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석

[0048] 질소의 도핑 여부를 확인하기 XPS 분석을 하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2는 질소가 도핑된 이산화티타늄 물질의 N 1s XPS 스펙트럼이며, 399.4 eV에서 N 1s 피크가 관측되었다. 순수한 이산화티타늄에 질소가 도핑이 되면, 질소의 결합 환경에 따라서 396 ~ 400 eV 사이에서 N 1s 피크가 나타난다. 따라서 질소가 도핑되어 있음을 확인할 수 있다.

[0049] ④ 자외선-가시광선 확산반사 분광법(UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy; UV-VIS DRS)

[0050] 순수한 이산화티타늄에 질소가 도핑되면, 이산화티타늄 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band) 사이에 도핑된 질소에 의해 새로운 밴드가 형성되어 밴드갭 에너지가 감소하게 되며, 그로인해 가시광 영역에서

광흡수가 일어나게 된다. 이러한 광흡수 특성을 확인하기 위해 DRS 분석을 하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 질소가 도핑된 이산화티타늄은 400~530 nm 파장, 즉 가시광선 영역에서 상당부분 광흡수가 일어나는 것을 볼 수 있다. 따라서 앞선 XPS 결과와 UV-VIS DRS 결과가 잘 일치하는 것으로 보아 질소가 확실히 도핑되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0051] ⑤ 염료감응형 태양전지 광전변환효율 특성

[0052] 염료감응형 태양전지의 광전변환효율은 solar simulator를 사용하여 AM 1.5 (100 mW/cm^2) 조건의 빛을 25 mm^2의 활성 영역(active area)을 갖도록 제조된 태양전지에 조사하여 전류-전압 곡선을 측정 분석하였다.

[0053] 본 발명의 실시예에서는 FTO 기판에 첫 번째 층은 상용 이산화티타늄 페이스트(Ti-Nanoxide D, Solaronix)로 코팅하고 두 번째 층은 상기 질소가 도핑된 이산화티타늄 페이스트로 코팅한 후 칼슘아세테이트로 표면을 개질하였다. 이러한 과정으로 제조된 광전극을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하여 광전변환효율을 분석하였으며 그 결과를 도 4 및 [표 2]에 나타내었다.

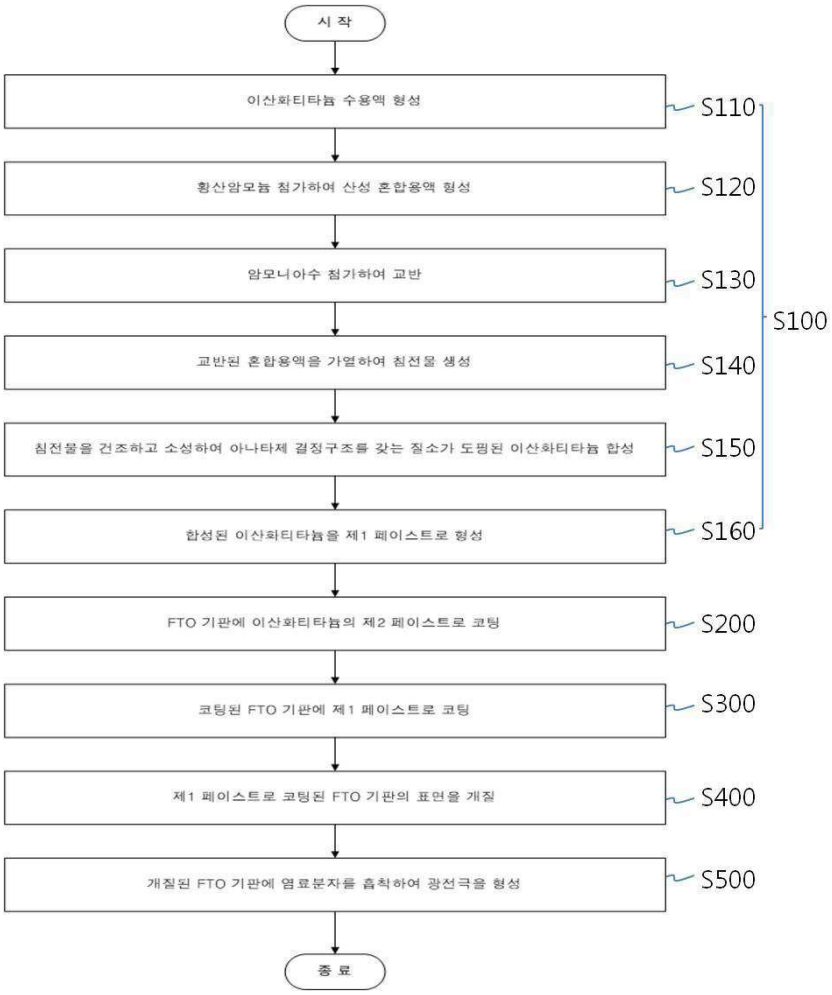
[0054] 비교대상으로는 상용 이산화티타늄 페이스트 제품인 Ti-Nanoxide D (Solaronix)를 사용하여 FTO 기판에 첫 번째 층 및 두 번째 층을 모두 코팅하였으며, 칼슘아세테이트로 표면개질은 하지 않았다. 이 부분을 제외한 나머지 제조 공정은 상기 공정과 동일한 방법으로 제작하여 광전변환효율을 분석하였다. 도 4에서 비교대상전극과 비교하여 질소가 도핑된 이산화티타늄 물질을 사용하고 칼슘아세테이트로 표면 개질한 전극의 경우, 단락전류밀도(J_{SC})와 개방전압(V_{OC}) 모두 크게 증가하였다.

[0055] 그 결과로 광전변환효율도 5.42%에서 9.04%로 큰 폭으로 상승하였다. 상기 결과에서 전자전달 특성이 우수한 질소가 도핑된 이산화티타늄에 의하여 전류밀도(Jsc) 값이 상승함을 확인하였으며, 또한 칼슘아세테이트로 표면개질한 경우는 개방전압(Voc) 상승을 유발하여 전체 효율이 상당히 증가함을 확인할 수 있었다.

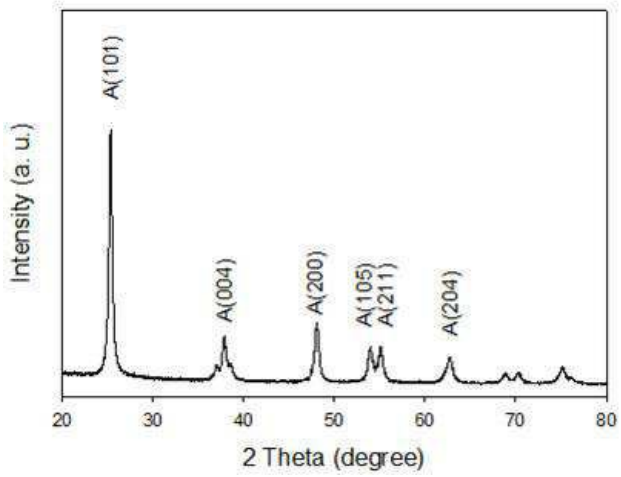
[0056] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능 하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

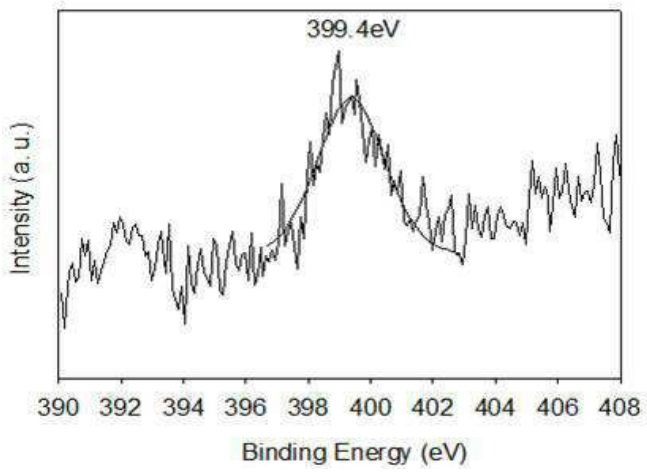
도면1


시 작
이산화티타늄 수용액 형성
황산암모늄 첨가하여 산성 혼합용액 형성
암모니아수 첨가하여 교반
교반된 혼합용액을 가열하여 침전물 생성
침전물을 건조하고 소성하여 아나타제 결정구조를 갖는 질소가 도핑된 이산화티타늄 합성
합성된 이산화티타늄을 제1 페이스트로 형성
FTO 기판에 이산화티타늄의 제2 페이스트로 코팅
코팅된 FTO 기판에 제1 페이스트로 코팅
제1 페이스트로 코팅된 FTO 기판의 표면을 개질
개질된 FTO 기판에 염료분자를 흡착하여 광전극을 형성
종 료
S110
S120
S130
S140
S150
S160
S100
S200
S300
S400
S500

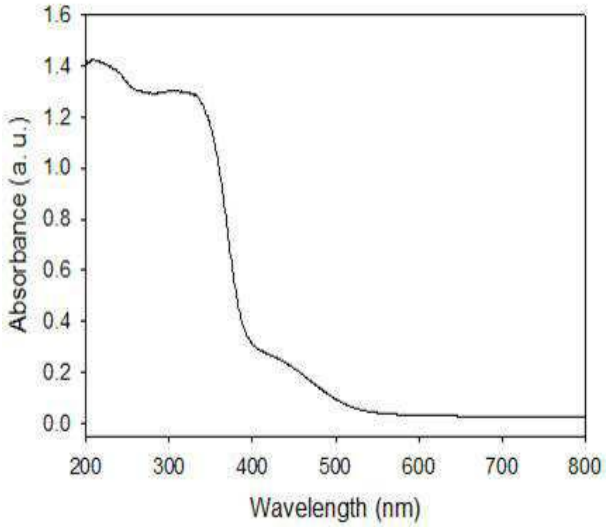
도면2


A(101)
A(004)
A(200)
A(105)
A(211)
A(204)
Intensity (a. u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta (degree)

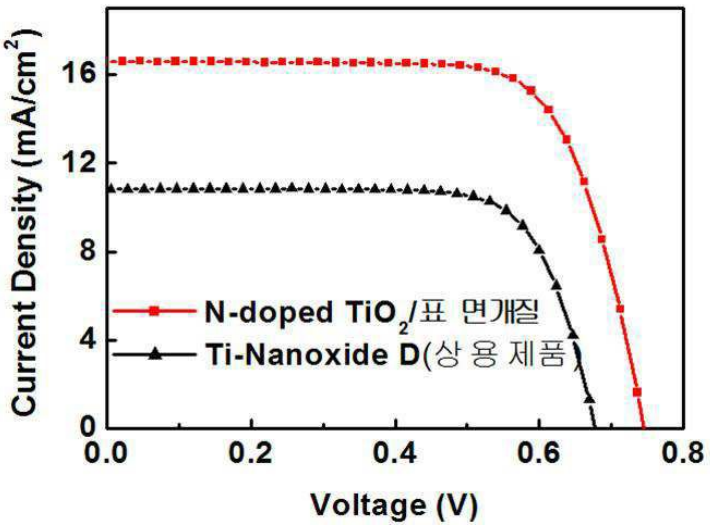
도면3


399.4eV
Intensity (a.u.)
390 392 394 396 398 400 402 404 406 408
Binding Energy (eV)

도면4


Absorbance (a.u.)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200 300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)

도면5


Current Density (mA/cm^2)
16
12
8
4
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Voltage (V)
N-doped TiO$_2$/표 면개질
Ti-Nanoxide D(상 용 제품)