



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월09일

(11) 등록번호 10-1566938

(24) 등록일자 2015년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/047 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2014-0124189

(22) 출원일자 2014년09월18일

심사청구일자 2014년09월18일

(56) 선행기술조사문헌

KR100945742 B1*

KR1020140003998 A*

WO2004033756 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이완인

서울특별시 영등포구 도신로 31 (대림동, 현대3차 아파트) 306-1102

성상도

인천 남구 남주길 135, 302호 (주안동, 뉴타운빌)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

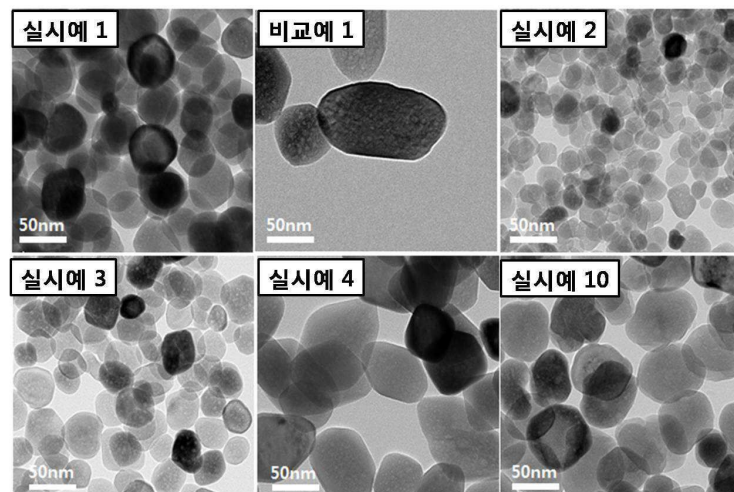
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 태양전지 광전극용 티탄산화물 구형 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 티탄 알콕사이드와 아민계 착물 형성제를 혼합하여 착물을 형성시키는 단계 (단계 1) ; 상기 단계 1에서 형성된 착물에 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매를 첨가하는 단계 (단계 2); 및 상기 단계 2의 용액을 수열반응시키는 단계 (단계 3);을 포함하는 구형의 티탄산화물(titanium dioxide, TiO_2) 나노입자의 제조 방법을 제공한다. 또한 본 발명에 따른 50 nm크기의 구형 티탄산화물 입자를 페로브스카이트 태양전지 광전극으로 적용함으로써 종래의 태양전지에 비해 더욱 높은 광변환효율을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 48101-1
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 미래유망융합기술파이오니어사업
 연구과제명 나노접합 태양전지 기술
 기 여 율 50/100
 주관기관 인하대학교
 연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0913505
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신기술융합형성장동력사업
 연구과제명 차세대 비실리콘계 나노박막 태양전지 원천 소재개발
 기 여 율 50/100
 주관기관 고려대학교(세종)
 연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

티탄 알콕사이드와 아민계 착물 형성제를 혼합하여 착물을 형성시키는 단계 (단계 1) ;
 상기 단계 1에서 형성된 착물에 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매를 첨가하는 단계 (단계 2); 및
 상기 단계 2의 용액을 수열반응시키는 단계 (단계 3);을 포함하는 구형의 티탄산화물(titanium dioxide, TiO_2)
 나노입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 단계 1의 티탄 알콕사이드는 이소프로폭시 티탄, 에톡시 티탄 및 부톡시 티탄으로 이루어지는 군으로부터
 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구형 티탄산화물 나노입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 단계 2의 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 1-프로판올, 2-프로판올, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF)
 및 아세토나이트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 구형 티탄산화물 나
 노입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 단계 2에 사용되는 물과 유기용매의 비율이 10:90 내지 90:10인 것을 특징으로 하는 구형 티탄산화물 나노
 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 단계 3의 수열반응의 온도는 140 ℃ 내지 300 ℃인 것을 특징으로 하는 구형 티탄산화물 나노입자의 제조
 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양전지 광전극용 티탄산화물 구형 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 티탄산화물은 광촉매로 이용되거나 여러 촉매의 담지체로 사용되고 있다.

[0003] 또한, 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC), 양자점 감응 태양전지(quantum dot sensitized solar cell, QDSSC), 페로브스카이트 태양전지(Perovskite solar cell)와 같은 유무기혼성 태양전지(organic inorganic hybrid solar cell)의 다공성 광전극으로 응용되고 있다. 광전극 제작에 적용하는 나노입자의 크기는 태양전지의 광변환효율을 결정하는 대단히 중요한 인자이다. 생성된 다공성 티탄산화물 막의 표면적과 기공(pore)의 크기를 결정하기 때문이다.

[0004] 일반적으로 티탄산화물은 ~20 nm 크기의 나노입자로 생산되고 있으며, 이를 이용한 필름화 기술이 다양하게 연구되고 있다. 염료감응 태양전지의 경우, 20 nm이하의 크기의 티탄산화물로 제작한 광전극이 가장 우수한 효율을 나타낸다.

[0005] 이것은 다공성 티탄산화물 막의 표면적이 넓어 염료의 흡착량이 많으며 기공사이로 전해질이동이 원활하기 때문이다.

[0006] 염료감응 태양전지 외 티탄산화물을 광전극으로 응용하는 유무기 혼성 태양전지로서 페로브스카이트 태양전지, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , 또는 PbS 를 광감응체로 사용하는 태양전지가 보고되고 있다.

[0007] 또한, 태양전지에 적용하는데 있어서 티탄산화물 나노입자는 표면이 매끄럽고 밀도가 높은 구형구조체가 효율적이다. 티탄산화물 나노입자를 쌓아 광전극을 제작하는 경우, 입자와 입자사이의 연결성이 우수하여 전자전달에 유리한 구조이기 때문이다.

[0008] 일반적으로 20 nm 이상의 크기를 갖는 티탄산화물 나노입자는 염기성 하에서 수열반응을 통해 합성한다. 염기성 하에서 디에탄올 아민(diethanolamine, DEA) 같은 졸겔 반응 촉진제를 첨가해주는 경우, 입자의 크기를 100 nm 크기 이상으로도 합성할 수 있다.

[0009] 하지만, 이 경우 합성된 입자의 모양은 타구형, 막대형 또는 폴리곤(polygon) 형태의 각이 진 구조의 티탄산화물 입자가 만들어진다. 티탄산화물 입자의 생성 특성 상, 특정 결정면 방향으로 결정이 성장하기 때문이다.

[0010]

[0011] 상기한 바와 같은 종래 기술을 통해 제조된 각이진 구조의 티탄산화물 입자는 입자를 쌓아 다공성 필름 형태로 제작하는 경우, 입자와 입자 간의 연결성이 좋지 못하다. 따라서 제조된 티탄산화물 입자는 전자전달성이 우수하지 못하기 때문에 광전극 제작에는 적합하지 않다.

[0012] 본 발명에서는 티탄산화물 입자를 제조방법을 연구하던 중, 수용액 용매에 유기용매를 첨가하여 구형 형태의 티탄산화물 입자를 개발하였으며, 물과 유기용매 혼합용매의 비율을 조절함으로써 간편하게 티탄산화물의 크기를 제어하고자 하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) : J.-W. Shiu, Ch.-M. Lan, Y.-C. Chang, H.-P. Wu, W.-K. Huang, E. W.-G. Diau, ACS Nano, 6, 10862-10873, 2012.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 태양전지 광전극용 티탄산화물 구형 나노입자 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0016] 티탄 알콕사이드와 아민계 착물 형성제를 혼합하여 착물을 형성시키는 단계 (단계 1) ;

[0017] 상기 단계 1에서 형성된 착물에 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매를 첨가하는 단계 (단계 2); 및

[0018] 상기 단계 2의 용액을 수열반응시키는 단계 (단계 3);을 포함하는 구형의 티탄산화물(titanium dioxide, TiO_2) 나노입자의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 구형의 티탄산화물 나노입자를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 구형의 티탄산화물 나노입자를 포함하는 티탄산화물 페이스트를 제공한다.

[0021] 나아가 본 발명은 상기 구형의 티탄산화물 나노입자가 포함된 티탄산화물 페이스트를 적용한 광전극을 포함하는 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 티탄산화물 입자의 제조방법은, 수열반응을 통해 티탄산화물 나노입자를 제조하되, 특히 용매의 조성을 변화시켜 30 내지 70 nm 크기인 구형의 티탄산화물 나노입자를 제조할 수 있다.

[0023] 종래의 티탄산화물 나노입자는 각이진 막대구조, 타구형, 또는 폴리곤(polygon) 형태의 입자이었으나, 본 발명에서 제조된 티탄산화물 입자는 구형을 나타낸다.

[0024] 이러한 구형 입자는 페로브스카이트 태양전지와 같은 유무기 혼성태양전지의 광전극으로 매우 적합하며, 특히 50 nm 크기의 구형 티탄산화물 입자를 페로브스카이트 태양전지 광전극으로 적용하는 경우 더욱 높은 광변환효

율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 실시예 1 내지 4, 실시예 10 및 비교예 1에서 제조된 티탄산화물 나노입자를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 통해 관찰한 사진이고;
- 도 2는 실시예 17 내지 20 에서 제조된 페로브스카이트 태양전지의 단면을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 사진이고;
- 도 3은 실시예 17 내지 20 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 전압-전류 곡선을 나타낸 그래프이고;
- 도 4는 실시예 17 내지 20 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 양자효율 (Incident Photo-to-electron Conversion Efficiency, IPCE) 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 따른 티탄산화물 나노입자의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0027] 이때 본 발명의 명세서에 있어서, '구형'은 그 형태가 구형 또는 타구형인 것을 포함하는 의미로써, 상기 타구형은 단경에 대한 장경의 비율이 1 내지 1.5인 형태를 의미한다.
- [0028] 본 발명은
- [0029] 티탄 알콕사이드와 아민계 착물 형성제를 혼합하여 착물을 형성시키는 단계 (단계 1) ;
- [0030] 상기 단계 1에서 형성된 착물에 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매를 첨가하는 단계 (단계 2); 및
- [0031] 상기 단계 2의 용액을 수열반응시키는 단계 (단계 3);을 포함하는 구형의 티탄산화물(titanium dioxide, TiO_2) 나노입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 이하, 본 발명의 따른 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0033] 상기 단계 1은 티탄 알콕사이드와 아민계 착물 형성제를 혼합하여 착물을 형성시키는 단계이다.
- [0034] 상기 단계 1의 티탄 알콕사이드는 이소프로폭시 티탄, 에톡시 티탄 및 부톡시 티탄이 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함한다.
- [0035] 또한, 단계 1의 반응에서 필요한 유기용매로는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF) 및 아세토나이트릴과 같은 군으로부터 선택된다.
- [0036] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 착물에 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매를 첨가하는 단계이다.
- [0037] 티탄산화물 입자를 제조하는 데 있어서, 종래에는 염기성 수용액을 용매로 하여 수열반응을 통하여, 결정성이 높으며 비등방적으로 결정성장이 이루어진 폴리곤 형태의 티탄산화물 입자를 제조하는 방법이 알려져 있다. 이와 같은 방법으로 순수한 염기성 수용액을 사용함으로써 길이 100 내지 200 nm의 아나타제 상의 티탄산화물 입자가 합성된다.
- [0038] 이때 순수한 물을 용매로 사용하는 경우, 티탄 전구체의 졸-겔 반응이 가속화되어 입자의 성장이 촉진된다. 또한 아나타제 상의 방향의 성장이 가속화되어 비등방적이며 길다란 형태의 티탄산화물 나노입자가 생성된다.
- [0039] 한편, 본 발명에서는 종래의 기술에서 순수한 물을 사용하는 것과 달리, 물과 유기용매의 혼합용매를 사용한다.

이때 유기용매를 첨가하여 티탄의 수화반응 및 졸-겔 반응의 속도를 느리게 한다. 또한 알코올의 첨가량을 증가시킬수록, 졸-겔 반응 속도는 한층 감소하게 되며, 비등방적인 결정 성장을 억제할 수 있다.

[0040] 즉, 선택적으로 결정이 성장되는 것을 막아주게 되며, 티탄산화물 입자는 등방적으로 결정 성장이 일어나, 구형 구조체를 형성하게 된다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 단계 2의 혼합용매로 사용되는 물과 유기용매의 부피 비율은 10:90 내지 90:10 을 특징으로 한다.

[0042] 이때 물과 유기용매의 부피 비율이 10:90 이하일 경우에는 티타늄 전구체의 수화반응이 지연되어 생성되는 티탄산화물 입자의 크기가 작아지며 크기와 모양을 제어하기 어려운 문제점이 있고, 90:10 이상일 경우에는 물의 비율이 유기용매보다 현저히 높아 타구형 또는 막대구조를 갖게 되며, 구형의 티탄산화물 입자를 형성하기 어렵다.

[0043] 또한 상기 단계 2의 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 1-프로판올, 2-프로판올, 테트라히드로푸란 및 아세토나이트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0044] 한편, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 용액을 수열반응시키는 단계이며, 구형의 티탄산화물(titanium dioxide, TiO_2) 나노입자를 형성시킨다.

[0045] 상기 수열반응의 온도는 100 ℃ 내지 300 ℃인 것이 바람직하며, 140 ℃ 내지 300 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 온도가 100 ℃ 이하인 경우 티탄산화물 입자의 결정성장이 억제되어 균일한 크기의 아나타제상을 얻기 어려우며, 300 ℃ 이상일 경우에는 생성된 티탄산화물 입자의 크기가 균일하지 못하며 수열반응기의 안정성을 저해할 수 있는 문제점이 있다.

[0046] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 구형의 티탄산화물 나노입자를 제공한다.

[0047] 상기 구형의 티탄산화물 입자 직경은 30 내지 70 nm인 것을 특징으로 하며, 상기 티탄산화물의 입자 직경이 30 nm 이하 및 70 nm 이상일 경우에는 페로브스카이트 태양전지와 같은 유무기 혼성 태양전지의 광전극에 적용시 적합하지 않을 수 있다.

[0048] 또한 본 발명은 상기 제조된 구형의 티탄산화물 나노입자를 포함하는 티탄산화물 페이스트를 제공한다.

[0049] 본 발명에 제조방법에 따른 페이스트는 일례로 티탄산화물 구형입자, 터핀올(terpinol), 에틸셀룰로스를 포함할 수 있으며, 페이스트의 주원료인 티탄산화물 나노입자 첨가비율은 1 내지 30 중량 % 비율일 수 있다.

[0050] 상기 페이스트 원료들을 페이스트 믹서(paste mixer)를 이용하여 섞어 준 후, 3-롤밀 (3-roll mill)을 이용하여 입자를 고르게 분산시켜 티탄산화물 페이스트를 제조한다.

[0051] 더 나아가 본 발명은 상기 티탄산화물 페이스트를 적용한 광전극을 포함하는 태양전지를 제공한다.

[0052] 또한 상기 광전극은 전극에 티탄산화물 페이스트를 스핀코팅 방법을 통하여 제조하는 것을 제공한다.

[0053] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0054] <실시예 1> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 1

[0055] 단계 1 : 13.3 mL의 트리에탄올 아민에 에탄올을 첨가하여 30 mL의 용액을 준비한다. 상기 혼합 용액에 14.8 mL의 이소프로필 티탄을 첨가하여 연노랑색의 티타늄이소프로폭사이드-트리에탄올아민 (Titanium (IV)isopropoxide, TTIP- triethanolamin, TEOA) 착물을 형성시켰다. 이 후, 1 시간동안 교반하여 반응물을 안정

화시켰다.

- [0056] 단계 2 : 45 mL의 에탄올과 55 mL의 물을 혼합한 용매에 1.1 mL의 디에탄올 아민을 첨가한 용액을 준비한다. 준비한 용액을 상기 단계 1에서 제조된 TTIP-TEOA 착물에 방울방울 첨가한 후 4시간 동안 대기 중에서 교반한다.
- [0057] 단계 3 : 단계 2에서 제조된 용액을 티탄으로 제작한 고압반응기에 넣어 수열반응시킨다. 수열반응은 100 ℃에서 4시간 동안 1차로 반응시키고, 이후 반응 온도를 230 ℃로 상승시켜 8시간 동안 반응시킨다.
- [0058] 상기 100 ℃의 반응을 통하여 핵 형성이 일어나며, 230 ℃의 반응을 통하여 균일한 티탄산화물 나노입자로 성장하게 된다.
- [0059]
- [0060] 단계 4 : 단계 3의 반응 후 원심분리기를 통하여 입자를 침전시키고, 에탄올로 씻어주어 유기물과 불순물을 제거하여 구형의 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0061] <실시예 2> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 2
- [0062] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 혼합용매인 에탄올과 물의 부피 비율이 85:15 인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구형의 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0063] <실시예 3> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 3
- [0064] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 혼합용매인 에탄올과 물의 부피 비율이 72:28 인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구형의 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0065] <실시예 4> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 4
- [0066] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 혼합용매인 에탄올과 물의 부피 비율이 25:75인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구형의 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0067] <실시예 5> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 5
- [0068] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 유기용매가 메탄올인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 부피 비율 및 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0069] <실시예 6> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 6
- [0070] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 유기용매가 1-프로판올 인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 부피 비율 및 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0071] <실시예 7> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 7
- [0072] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 유기용매가 2-프로판올인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 부피 비율 및 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0073] <실시예 8> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 8
- [0074] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 유기용매가 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF)인 것

을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 부피 비율 및 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.

- [0075] <실시예 9> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 9
- [0076] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 2의 반응에 사용되는 유기용매가 아세트나이트릴인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 부피 비율 및 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0077] <실시예 10> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 10
- [0078] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 1의 반응에 사용되는 아민계 착물 형성제가 0.1 mol의 트리메탄올 아민(아민 1)이고, 단계 2의 반응에 사용되는 아민계 촉매가 0.02 mol의 디메탄올 아민(아민 2)인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건하에 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0079] <실시예 11> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 11
- [0080] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 1의 반응에 사용되는 아민계 착물 형성제가 0.1 mol의 트리메탄올 아민(아민 1)이고, 단계 2의 반응에 사용되는 아민계 촉매가 0.02 mol의 디메탄올 아민(아민 2)인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건하에 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0081] <실시예 12> 구형의 티탄산화물 나노입자의 제조 12
- [0082] 상기 실시예 1에 있어서, 단계 1의 반응에 사용되는 아민계 착물 형성제가 0.1 mol의 트리메탄올 아민(아민 1)이고, 단계 2의 반응에 사용되는 아민계 촉매가 0.02 mol의 디메탄올 아민(아민 2)인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건하에 수열반응을 수행하여 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.
- [0083] <실시예 13-16> 구형의 티탄산화물 나노입자를 포함한 페이스트의 제조 1-4
- [0084] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 티탄산화물 구형 입자 1 g, 터핀올 4 g, 에틸셀룰로스(46cp) 4 g 을 페이스트 믹서(paste mixer)를 이용하여 90분간 섞어 준 뒤, 3-롤밀(3-roll mill)을 이용하여 입자가 고르게 분산된 티탄산화물 페이스트를 제조하였다.
- [0085] <실시예 17-20> 티탄산화물 페이스트를 포함한 태양전지의 제조 1-4
- [0086] 상기 실시예 13 내지 16에서 제조된 페이스트를 사용하여 하기에 나타낸 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0087] 단계 1 : 투명전극으로는 FTO를 사용하였으며, FTO 전극의 크기를 제어하기 위하여 셀 제작에 이용되는 면을 제외한 나머지는 2 M HCl과 아연 분말을 이용하여 제거한 후 아세톤, 이소프로판올 등으로 세척하고, 상기 투명전극에 스퍼터링 법으로 10 nm 두께의 얇은 티탄(Ti) 층을 증착한 후, 500 ℃에서 30분간 열처리하여 티탄산화물 차단층(blocking layer)을 형성시켰다.
- [0088] 단계 2 : 단계 1에서 제조된 티탄산화물 차단층 상부에 실시예 13 내지 16에서 제조된 페이스트를 도포한 후 5000 rpm으로 30초간 스핀코팅하였으며, 500 ℃에서 30분간 열처리하여 티탄산화물 광전극을 제작하였다.
- [0089] 단계 3: 메틸암모늄 납 요오드화물(methylammonium lead iodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 페로브스카이트층은 두 개의 단계로 이루어진 코팅법으로 제작하였다.

- [0090] 첫 번째 단계는 메틸암모늄 납 요오드화물층을 형성하기 위한 것으로, DMF(Dimethylformamide)에 녹아 있는 1.3 M 의 요오드화 납(PbI_2)을 스핀코터를 이용하여 6500rpm에서 60초간 스핀코팅을 수행하였고, 70 °C에서 30분간 건조시켰다.
- [0091] 두 번째 단계는 요오드화 납이 코팅된 상기 광전극을 이소프로판올에 녹아있는 0.05 M 의 메틸암모늄 (methylammonium iodide, MAI)을 20초간 침지 한 후, 70°C에서 15분간 건조시켜 메틸암모늄 납 요오드화물층을 형성하였다.
- [0092] 단계 4 : 정공 수송체(hole transport material layer)는 메틸암모늄 납 요오드화물층이 형성된 상기 광전극에 유기 홀-전도성 고분자(hole-conducting polymer)인 2,29,7,79-테라키스(N,N-디-p-메톡시페닐아민)-9,9-스피로 비플루오르엔 (2,29,7,79-terakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9-spirobifluorene; Spiro-OMETAD)을 72.3 mg, 4-테르-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)을 28.8 μl 및 아세토 나이트릴(acetonitrile)에 녹아있는 3 M 의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)를 17.5 μl 취한 후, 1 ml의 클로로 벤젠에 녹인 용액을 스핀코터를 이용하여 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하여 형성하였다.
- [0093] 단계 5 : 정공 수송체 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 금(gold) 전극을 60 nm 두께로 증착하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.
- [0094] <실시예 21>
- [0095] 상기 실시예 13에서 제조된 50 nm 크기의 구형 티탄산화물 입자를 바탕으로 제조한 페이스트를 적용하여 하기에 나타난 방법으로 유기 혼성 Sb_2S_3 태양전지용 광전극을 제작하였다.
- [0096] 단계 1 : 광전극용 기판으로는 FTO가 코팅된 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 의 면적의 제 1 전극을 준비하였다. 준비된 제 1 전극에 스퍼터링(sputtering) 법으로 10 nm 두께의 얇은 티탄(Ti) 층을 증착한 후, 500°C에서 30분간 열처리하여 티탄산화물 버퍼층을 형성시켰다. 이후, 준비한 여러 종류의 페이스트를 도포한 후 5000 rpm으로 30초간 스핀코팅하였으며, 500°C에서 30분간 열처리하여 티탄산화물 광전극을 제작하였다.
- [0097] 단계 2 : Sb_2S_3 층은 화학적 용액성장법(CBD; Chemical Bath Deposition)에 의해 제조하였다. 즉, 2.5 ml 의 아세톤에 650 mg의 SbCl_3 를 녹인 용액과 1차 증류수에 6.2 g의 Na_2SO_3 를 녹인 용액을 혼합하여 제조하고, 혼합용액에 티탄산화물 광전극을 침지하였고, 0 °C 이하의 온도에서 2시간 동안 침지하는 CBD법을 이용하여 Sb_2S_3 층을 형성하였다. Sb_2S_3 층이 형성된 광전극을 아르곤(Ar) 분위기에서 300 °C에서 30분간 열처리(annealing)하였다.
- [0098] 단계 3 : 정공 수송체 층은 P3HT(poly(3-hexylthiophene))를 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 15mg/ml 농도로 녹인 용액을 상기 Sb_2S_3 층이 형성된 광전극에 스핀 코팅을 이용하여 1000rpm에서 10초, 2500rpm에서 30초 조건으로 두 번 스핀 코팅 후, 90 °C에서 30분간 열처리를 수행하였다.
- [0099] 단계 4 : 정공 수송체 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 금(gold)전극을 80 nm의 두께로 증착하여 태양전지를 제조하였다.
- [0100] <비교예 1> 종래의 기술을 이용한 티탄산화물 입자의 제조
- [0101] 단계 1 : 13.3 mL(0.10 mol)의 트리에탄올 아민에 순수한 물을 첨가하여 30 ml의 용액을 준비한다. 상기 혼합

용액에 14.8 mL(0.05 mol)의 이소프로필 티탄을 첨가하여 연노랑색의 티타늄이소프로폭사이드-트리에탄올아민 착물을 형성시켰다. 이후, 1 시간동안 교반하여 반응물을 안정화시켰다.

[0102] 단계 2 : 순수한 물 100 mL과 1.1 mL(0.02 mol)의 디에탄올아민을 첨가한 용액을 준비한다. 준비한 용액을 상기 단계 1에서 제조된 TTIP-TEOA 착물에 방울방울 첨가한 후 4시간 동안 대기 중에서 교반하였다.

[0103] 단계 3 : 단계 2에서 제조된 용액을 티탄으로 제작한 교압반응기에 넣어 수열반응시킨다. 수열반응은 100 °C에서 4시간 동안 1차로 반응시키고, 이후 반응 온도를 230 °C로 상승시켜 8시간 동안 반응시킨다.

[0104] 상기 100 °C의 반응을 통하여 핵 형성이 일어나며, 230 °C의 반응을 통하여 균일한 티탄산화물 나노입자로 성장하게 된다.

[0105]

[0106] 단계 4 : 단계 3의 반응 후 원심분리기를 통하여 입자를 침전시키고, 에탄올로 씻어주어 유기물과 불순물을 제거하여 각이진 기다란 구조의 티탄산화물 나노입자를 제조하였다.

[0107] <비교예 2> 종래의 기술로 제조한 티탄산화물 입자를 포함하는 페이스트의 제조

[0108] 상기 비교예 1에서 제조된 티탄산화물 입자 1 g, 터핀올 4 g, 에틸셀룰로스(46cp) 4 g을 페이스트 믹서(paste mixer)를 이용하여 90분간 섞어 준 뒤, 3-롤밀(3-roll mill)을 이용하여 입자가 고르게 분산된 티탄산화물 페이스트를 제조하였다.

[0109] <비교예 3>

[0110] 상기 실시예 17에 있어서, 단계 2에서 광전극에 적용하는 페이스트가 비교예 2에서 제조된 페이스트인 것을 제외하고는, 단계 1 내지 단계 5의 조건과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0111] <비교예 4>

[0112] 상기 실시예 17에 있어서, 단계 2에서 광전극에 적용하는 페이스트가 20 nm 크기의 티탄산화물 나노입자로 구성된 페이스트(DyeSol사에서 제조, 18NR-T, Transparent Titania paste) 것을 제외하고는, 단계 1 내지 단계 5의 조건과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0113] <비교예 5>

[0114] 실시예 21에 있어서, 20 nm 크기의 티탄산화물 나노입자로 구성된 페이스트(DyeSol사에서 제조, 18NR-T, Transparent Titania paste) 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 조건 및 방법으로 유무기 혼성 Sb_2S_3 태양전지용 광전극을 제작하였다.

[0115] <실험예 1>

[0116] 수열반응 시에 에탄올과 물에 비율을 달리한 용액 조성에 따라 생성된 티탄산화물 나노입자의 특성을 알아보고자, 실시예 1 내지 4, 실시예 10 및 비교예 1에서 생성된 티탄산화물 시료를 투과전자현미경(TEM)을 통해 측정된 사진을 도 1에 나타내었고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0117]

티탄산화물 시료	에탄올: 물 (부피비율)	생성된 티탄산화물 입자 모양	표면적(m^2/g)
실시예 1	45:55	구형, 직경 50 nm	34.4
실시예 2	85:15	구형, 직경 30 nm	57.3
실시예 3	72:28	구형, 직경 40 nm	39.5
실시예 4	25:75	타구형, 장경: 65 nm, 단경: 50 nm	28.7
비교예 3	0:100	막대형, 길이: 110 nm, 폭: 60 nm	18.7

[0118]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 입자 크기가 작아지며 구형구조를 띠게 되는 것을 알 수 있고, 에탄올보다 물의 비율이 높을수록, 합성한 티탄산화물 나노입자시료는 타구형 또는 막대구조를 갖게 된다.

[0119]

또한 각 티탄산화물 입자의 표면적은 질소 포집법을 바탕으로 하는 BET 장치(UPA-150, Microtrac Inc.)를 이용하여 측정하였으며, 표면적 측정 결과를 표 1에 나타내었고, 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 표면적도 커지는 경향을 나타내었다.

[0120]

본 발명에 따른 수열 반응 시 혼합 용매에 있어서, 알코올 종류에 따라 생성된 티탄산화물 입자의 특성을 알아 보고자, 실시예 5 내지 9에서 제조된 티탄산화물의 입자의 크기 및 입자모양을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0121]

티탄산화물 시료	알코올 종류	생성된 티탄산화물 입자 모양
실시예5	메탄올	타구형, 장경: 70 nm, 단경: 55 nm
실시예6	1-프로판올	구형, 직경 55 nm
실시예7	2-프로판올	구형, 직경 45 nm
실시예8	테트라히드로푸란(THF)	타구형, 장경: 60 nm, 단경: 40 nm
실시예9	아세트나이트릴	구형, 직경 45 nm

[0122]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 메탄올이나 테트라히드로푸란(THF)을 첨가한 경우 구형 구조체가 아닌 타구형의 입자가 생성되었다.

[0123]

반면, 1-프로판올, 2-프로판올 및 아세트나이트릴을 사용한 실시예 6 내지 7, 실시예 9의 경우, 에탄올과 유사한 구형 형태의 티탄산화물 나노입자가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0124]

한편, 티탄산화물 입자 제조시 첨가한 아민의 종류에 생성된 입자의 특성을 알아 보고자, 실시예 5 내지 9에서 제조된 티탄산화물의 입자의 크기 및 모양을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0125]

티탄산화물 시료	아민 1	아민 2	생성된 티탄산화물 입자 모양
실시예 10	트리메탄올아민	디에탄올아민	구형, 직경 60 nm
실시예 11	트리메탄올아민	디메탄올아민	타구형, 장경: 70 nm, 단경: 60 nm
실시예 12	트리에탄올아민	디메탄올아민	타구형, 장경: 60 nm, 단경: 40 nm

[0126]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 트리메탄올 아민과 디에탄올 아민을 적용한 실시예 10의 티탄산화물 입자의 경우, 구형 입자의 크기가 증가한 것을 확인할 수있으며, 투과전자현미경(TEM)을 통해 측정한 사진은 도 1 에 나타내었다.

[0127]

이 외 다른 조합의 아민을 사용한 실시예 11 및 실시예 12의 경우, 구형의 입자보다는 타구형에 가까운 입자형

태인 것을 알 수 있다.

[0128]

<실험예 3>

[0129]

본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 제조한 페로브스카이트 단면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 2에 나타내었다.

[0130]

또한 실시예 17 내지 20 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 페로브스카이트 태양전지에 대하여 개방전압, 광전류밀도, 에너지 변환효율(energy conversion efficiency), 및 충전계수(fill factor)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었으며, 전류-전압 곡선을 도 3에 나타내었다.

[0131]

측정방법에 있어서, 개방전압(V) 및 광전류밀도(mA/cm^2)는 Keithley SMU2400을 이용하여 측정하였다. 에너지 변환효율의 측정은 1.5AM 100mW/ cm^2 의 솔라 시뮬레이터 (Xe 램프[300W, Oriel], AM1.5 filter, 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였다.

표 4

[0132]

태양전지 시료	티탄산화물 입자크기 및 모양	광전류밀도 (mA/cm^2)	개방전압 (mV)	충전계수 (%)	광변환 효율(%)
실시예 17	구형, 직경 50 nm	21.58	1049	75.9	17.2
실시예 18	구형, 직경 30 nm	21.74	995	66.0	14.3
실시예 19	구형, 직경 40 nm	21.59	1018	68.9	15.1
실시예 20	타구형, 장경: 65 nm, 단경: 50 nm	21.03	1000	72.9	15.3
비교예 4	막대형, 길이: 110 nm, 폭: 60 nm	19.82	923	72.8	13.3
비교예 5	직경: 20 nm	21.59	994	69.6	14.9

[0133]

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 직경 50 nm의 구형인 티탄산화물 입자를 적용한 실시예 17의 태양전지의 경우 광변환효율이 17.2 %에 달하는 가장 높은 결과를 나타내었다.

[0134]

이때 막대형의 입자를 적용한 비교예 4와, 20nm의 구형인 입자를 적용한 비교예 5 와 비교하였을 때, 종래의 방법인 20 nm 크기의 티탄산화물 입자를 사용하는 것에 비해 광변환 효율이 현저히 증가한다는 것을 확인할 수 있다.

[0135]

따라서, 다양한 크기와 모양의 티탄산 나노입자를 페로브스카이트 태양전지의 광전극 제작에 적용한 결과, 50 nm 크기의 구형 티탄산화물이 페로브스카이트 태양전지의 광전극의 특성을 크게 향상시키는 것을 알 수 있다.

[0136]

한편, 실시예 17 내지 20 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 양자효율(IPCE) 곡선을 도 4에 나타내었다.

[0137]

상기 도 4에 나타낸 바와 같이, 양자효율 그래프를 적분하여 얻은 전류밀도 값과 전압-전류곡선에서 얻은 전류밀도 값이 일치함을 알 수 있다.

[0138]

또한, 티탄 산화물 입자 모양에 따른 페로브스카이트 태양전지 외, Sb_2S_3 태양전지의 광변환 특성을 알고자 실시예 21 및 비교예 5에서 제조된 태양전지의 광변환 특성을 표 5에 나타내었다.

표 5

태양전지 시료	티탄산화물 입자크기 및 모양	광전류밀도 (mA/cm^2)	개방전압 (mV)	충진계수 (%)	광변환 효율(%)
실시예 21	구형, 직경 50 nm	14.13	642	58.6	5.31
비교예 5	직경: 20 nm	12.43	603	51.6	3.86

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 구형 및 직경 50 nm의 나노입자를 적용한 실시예 21의 경우 광변환효율이 5.31 %을 나타내었고, 3.86 %의 효율을 나타낸 직경 20 nm인 입자를 적용한 비교예 5와 비교 시, 고효율의 광변환 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

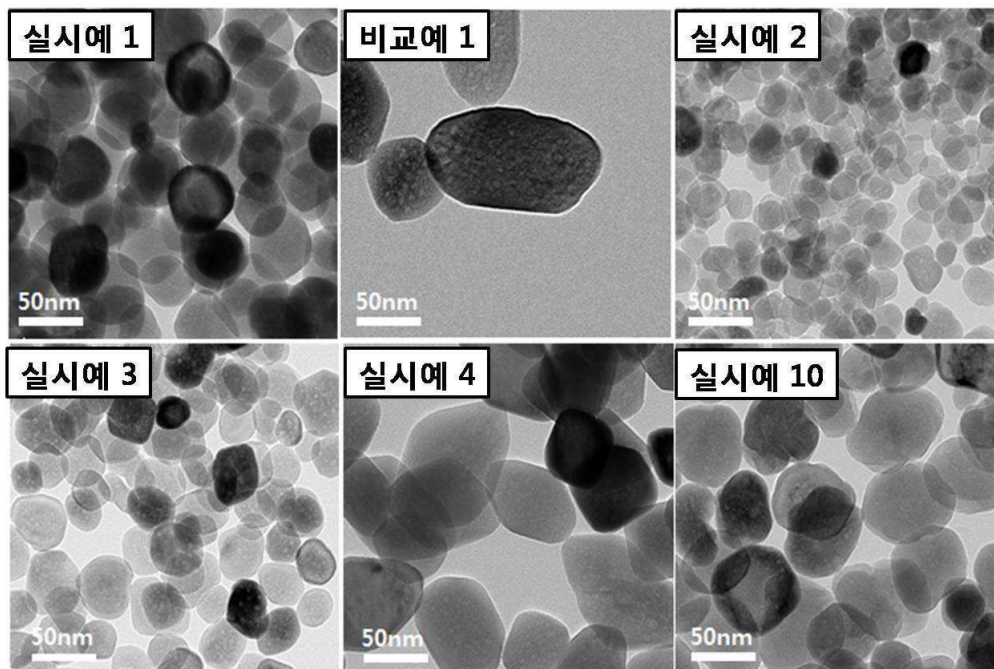
이와 같이, 페로브스카이트 태양전지를 비롯한 하이브리드 태양전지의 티탄산화물 광전극은 하기에 나타난 요건을 만족시켜야 할 것이다.

첫째는, 광전극의 티탄산화물 입자의 기공크기가 커짐으로써, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 같은 광흡수 물질이 티탄산화물의 기공 내부를 균일하게 채워야 하고, 둘째는, 다공성 광전극을 형성하고 있는 티탄산화물 나노입자 간의 연결성이 우수하여 광전류의 이동이 원활해야 할 것이다.

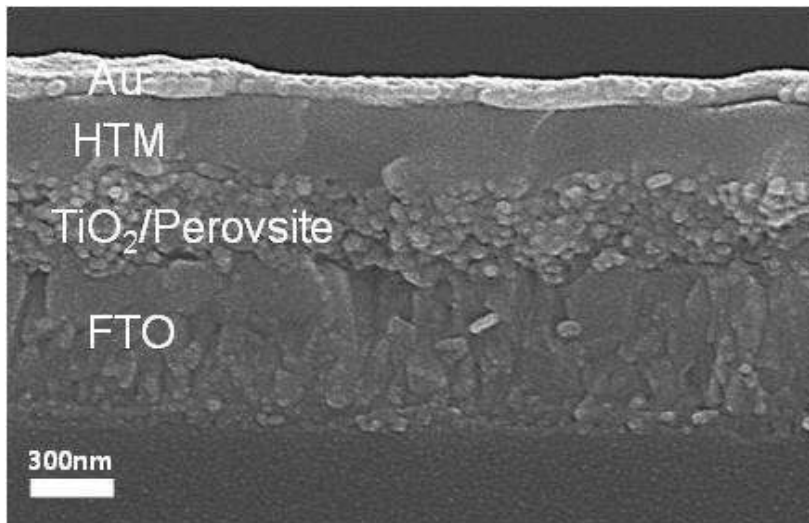
즉 상기 표 4 및 5의 결과에 있어서, 본 발명에 따른 50 nm 크기의 구형 티탄산화물 나노입자는 상기 요건에 가장 만족하며, 종래의 기술인 각이진 막대구조, 타구형, 및 폴리곤(polygon) 형태의 티탄산화물 나노입자를 적용한 태양전지보다 높은 광변환 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

도면

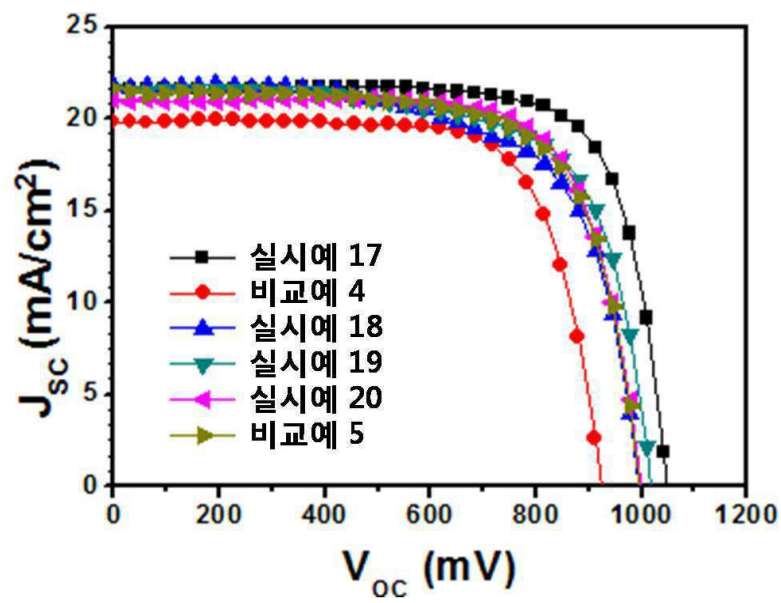
도면1



도면2



도면3



도면4

