



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월16일
(11) 등록번호 10-1687019
(24) 등록일자 2016년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) C07D 251/46 (2006.01)
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035218 (2013.01)
C07D 251/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0083294
(22) 출원일자 2015년06월12일
심사청구일자 2015년06월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040059588 A*
B. GAO ET AL. / GREEN SYNTHESIS OF HIGHLY EFFICIENT CDSE QUANTUM DOTS FOR QUANTUM-DOTS-SENSITIZED SOLAR CELLS.
US20130045499 A1
KR1020120076709 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
이용일
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774번지, 성원아파트 503동 404호
후이 부이 더
경상남도 창원시 의창구 용지로 289번지, 31-102호
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 고재현

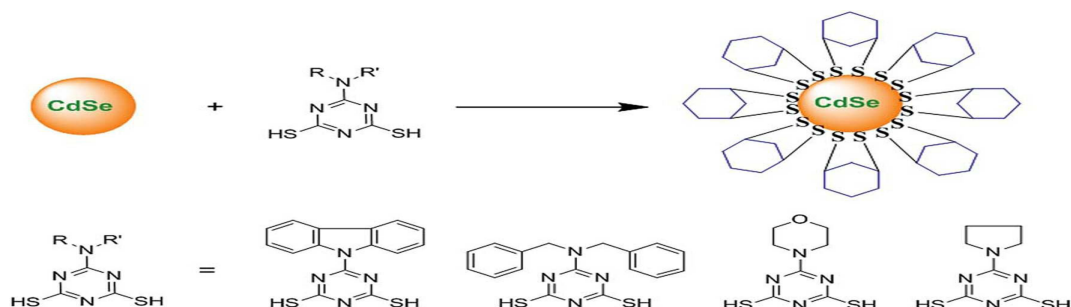
(54) 발명의 명칭 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물, 다이티올-캡핑된 양자점 및 이를 이용한 태양 전지

(57) 요약

본 발명은 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물, 다이티올-캡핑된 양자점 및 이를 이용한 태양 전지를 제공한다.

본 발명의 다이티올-캡핑된 양자점은 비수식 양자점 보다 높은 열적 안정성 및 강한 발광 방출 강도를 나타내어 광학적 효율을 개선시키며; 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 태양 전지에서 우수한 전력 변환 효율, 높은 전자 수명값 및 높은 개방-회로 전압을 나타내어 태양 전지에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 31/02168 (2013.01)

H01L 31/022425 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF 2010-0029634

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구역량강화사업

연구과제명 차세대 다기능성 산화물 하이브리드 재료 개발 및 특성연구

기 여 율 50/100

주관기관 창원대학교

연구기간 2007.09.01 ~ 2016.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF2014-008793

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 극미량 환경·생화학적물질의 선택적인 고감도 분석을 위한 온라인 다중채널 분자각인고분자/모세관전기영동/질량분석 및 분자각인고분자/양자점/형광 분광분석 시스템의 개발 및 응용

기 여 율 50/100

주관기관 창원대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2017.05.31

공지예외적용 : 있음

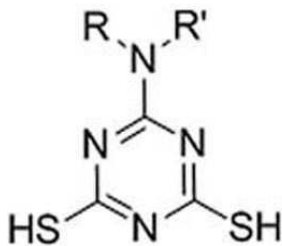
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물.

[화학식 1]



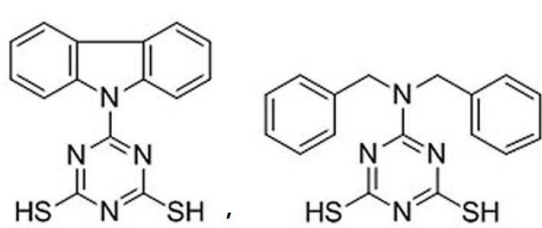
[상기 식에서 R 및 R'은 독립적으로 벤질이거나, 두 개가 함께 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 모노고리, 바이고리 또는 트리고리화 화합물을 형성할 수 있다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다이티올 화합물이



물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제3항의 양자점 캡핑 리간드용 조성물을 이용하여 제조된 다이티올-캡핑된 양자점.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 양자점이 CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, 또는 HgTe인 것을 특징으로 하는 다이티올-캡핑된 양자점.

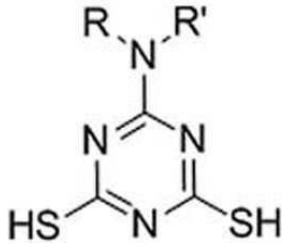
청구항 6

- 양자점의 제1전구체를 포함하는 유기용매 용액 및 다이티올을 포함하는 유기용매 용액을 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 단계;
- 양자점의 제2전구체를 유기용매에 용해시켜 제2전구체 용액을 제조하는 단계;
- 단계(b)에서 얻은 제2전구체 용액에 단계(a)에서 얻은 제1전구체 용액을 첨가하여 나노결정을 형성시키는 단계; 및

(d) 단계(c)에서 얻은 나노결정을 분리 및 추출하는 단계를 포함하고,

상기 다이티올이 하기 화학식 1로 표시되는 다이티올 화합물인 것을 특징으로 하는 다이티올-캡핑된 양자점의 제조방법.

[화학식 1]



[상기 식에서 R 및 R'은 독립적으로 벤질이거나, 두 개가 함께 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 모노고리, 바이고리 또는 트리고리화 화합물을 형성할 수 있다.]

청구항 7

제4항의 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극.

청구항 8

제7항의 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극 및 상대 전극을 포함하는 태양 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점 캡핑 리간드용 조성물, 양자점 및 이를 이용한 태양 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물, 다이티올-캡핑된 양자점 및 이를 이용한 태양 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] II-VI 반도체 화합물 중에, 카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 비교적 용이한 합성 및 1.74 eV라는 직접적인 광학적 밴드 갭 에너지로 인하여 관심을 받고 있으며, 이는 전하 운반자의 양자 제한으로 인한 크기 조절을 통한 가시광선 스펙트럼 범위에서의 방출을 용이하게 한다. 이러한 구조적 및 광학적 성질과 화학적 및 기계적 안정성으로 인하여, CdSe는 광증폭기, 발광 다이오드, 박막 트랜지스터, 단전자 트랜지스터, 레이저, 태양 에너지 변환 장치와 같은 광전기 장치, 및 생체의료 영상 물질에의 응용에 적합하다.

[0003] 양자점-감응형 태양 전지(Quantum-dot-sensitized solar cell, QDSSC)는 반도체 밴드갭의 조절능, 높은 흡광계수, 넓은 분자적 쌍극자, 및 잠재적 다층 감응으로 인하여 신세대 광발전 장치에서 중요한 매체이다. 상이한 유형의 양자점(quantum dot, QD) 중에서, CdSe QD는 태양 전지에 채용된 최초의 나노결정(NC) QD이다. CdSe QD의 장점으로는, CdSe QD를 생산하는 합성 방법의 개발이 용이하다는 점, 태양 방출의 수확을 위한 적합한 스펙트럼 범위(300 내지 650 nm)에서 광을 흡수한다는 점 및 우수한 전자 받개(acceptor)라는 점 등이다. 또한, CdSe QD는 다른 물질로 만들어진 QD 도입 태양 전지 장치보다 더 높은 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 나타내어, 하이브리드 태양 전지에서의 응용에 대하여 연구가 진행되고 있다.

[0004] QD는 무기, 유기, 또는 폴리머-유형의 리간드로 캡핑될 수 있다. 이러한 캡핑 리간드는 용액-기반 합성을 위하여 필요하고, 또한 화학적 가공성에 적합하며, 이는 장치 생산에 있어서 중요한 장점이며, 광발광(photoluminescence, PL)을 개선시킨다. 무기 QD는 트리옥틸포스파인 옥사이드, 올레산, 피리딘, 티올 및 아민과 같은 유기 리간드로 캡핑된다. 그러나, 이러한 캡핑 리간드의 대부분이 전자 전달 수송을 불가능하게 하므로 부도체로서 기능하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, (i) 유기 리간드가 열적으로 분리 가능한, 유기

리간드-캡핑된 무기 QD의 제조, (ii) 원래의 유기 리간드를 다른 유기 리간드로 교환하는 것을 포함하는 리간드 교환, 및 (iii) 유기 리간드로 캡핑된 하이브리드 무기 NC의 직접 합성 등의 방법이 사용되고 있다.

[0005] 그러나, 상기 첫번째 방법에서는 필수적으로 사용되는 열적으로 분리 가능한 유기 리간드가 거의 없다는 문제점이 있다. 상기 두번째 방법에서는 리간드 교환 방법이 시간 및 비용 측면에서 소모적이고, 실험 과정이 복잡하며, 리간드 교환의 완결이 어려워 광학적 및 다른 성질에 있어서 변동성이 나타난다는 문제점이 있다.

[0006] 세번째 방법에서는 상기의 문제점을 해결되어, 몇몇 연구에서 유기 리간드가 태양 전지뿐만 아니라 QD의 광학적 및 전자적 성질에 현저히 기여할 수 있다는 것을 밝혔다. 이에 따라, CdSe 반도체 QD에 유용한 기능성을 제공하기 위하여 신규 유기 리간드를 찾는 것이 중요하게 대두되고 있다.

[0007] 또한, 유기 리간드-캡핑된 무기 QD에서 무기 및 유기 물질 간 계면에서의 전자 전달이 개선될 필요가 있으며, 무기 NC는 더 높은 전자 친화도를 가지므로, 유기 리간드 층으로의 전자 수송에 효과적임을 이용하여 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 1. 대한민국공개특허 제10-2004-0059588호
(특허문헌 0002) 2. 대한민국공개특허 제10-2011-0082452호
(특허문헌 0003) 3. 대한민국공개특허 제10-2012-0076709호
(특허문헌 0004) 4. 미국특허공개 제2009-0159120호

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) 1. P. V. Kamat, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 908-918.
(비특허문헌 0002) 2. M. Nurunnabi, Z. Khatun, M. Na.ujjaman, D.-g. Lee and Y.-k. Lee, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 8246-8253.
(비특허문헌 0003) 3. L. Qian, J. Yang, R. Zhou, A. Tang, Y. Zheng, T.-K. Tseng, D. Bera, J. Xue and P. H. Holloway, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3814-3817.
(비특허문헌 0004) 4. J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I. K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K. Y. Jen and D. S. Ginger, Nano Lett., 2006, 6, 463-467.
(비특허문헌 0005) 5. V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler and M. G. Bawendi, Science, 2000, 290, 314-317.
(비특허문헌 0006) 6. P. V. Kamat, K. Tvrđy, D. R. Baker and J. G. Radich, Chem. Rev., 2010, 110, 6664-6688.
(비특허문헌 0007) 7. J. H. Bang and P. V. Kamat, ACS Nano, 2009, 3, 1467-1476.
(비특허문헌 0008) 8. J. Wei, C. Zhang, Z. Du, H. Li and W. Zou, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 4177-4185.
(비특허문헌 0009) 9. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo and X. Peng, Chem. Mater., 2003, 15, 2854-2860.
(비특허문헌 0010) 10. D. J. Norris and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1996, 53, 16338-16346.
(비특허문헌 0011) 11. P. Yu, X. Wen, Y.-R. Toh, Y.-C. Lee, K.-Y. Huang, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer and J. Tang, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 2894-2901.
(비특허문헌 0012) 12. N. C. Greenham, X. Peng and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1996, 54, 17628-17637.

- (비특허문헌 0013) 13. K. F. Jeltsch, M. Schadel, J.-B. Bonekamp, P. Niyamakom, F. Rauscher, H. W. A. Lademann, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf and K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 397-404.
- (비특허문헌 0014) 14. R. Zhou, Y. Zheng, L. Qian, Y. Yang, P. H. Holloway and J. Xue, *Nanoscale*, 2012, 4, 3507-3514.
- (비특허문헌 0015) 15. M. Wright and A. Uddin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 107, 87-111.
- (비특허문헌 0016) 16. N. T. N. Truong, W. K. Kim, U. Farva, X. D. Luo and C. Park, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 3009-3014.
- (비특허문헌 0017) 17. S. N. Sharma, T. Vats, N. Dhenadhayalan, P. Ramamurthy and A. K. Narula, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 100, 6-15.
- (비특허문헌 0018) 18. H. Ska. and T. Emrick, *Chem. Commun.*, 2003, 52-53.
- (비특허문헌 0019) 19. M.-Q. Zhu, E. Chang, J. Sun and R. A. Drezek, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 800-805.
- (비특허문헌 0020) 20. Y. A. Wang, J. J. Li, H. Chen and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 2293-2298.
- (비특허문헌 0021) 21. Y. Liu, M. Kim, Y. Wang, Y. A. Wang and X. Peng, *Langmuir*, 2006, 22, 6341-6345.
- (비특허문헌 0022) 22. J. Seo, W. J. Kim, S. J. Kim, K.-S. Lee, A. N. Cartwright and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 133302.
- (비특허문헌 0023) 23. Y. Peng, G. Song, X. Hu, G. He, Z. Chen, X. Xu and J. Hu, *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, 8, 106.
- (비특허문헌 0024) 24. D. H. Webber and R. L. Brutchey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 134, 1085-1092.
- (비특허문헌 0025) 25. I. S. Liu, H.-H. Lo, C.-T. Chien, Y.-Y. Lin, C.-W. Chen, Y.-F. Chen, W.-F. Su and S.-C. Liou, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 675-682.
- (비특허문헌 0026) 26. M. Soreni-Harari, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, o. Millo and N. Tessler, *Nano Lett.*, 2008, 8, 678-684.
- (비특허문헌 0027) 27. D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, *Nano Lett.*, 2001, 1, 207-211.
- (비특허문헌 0028) 28. C. Bullen and P. Mulvaney, *Langmuir*, 2006, 22, 3007-3013.
- (비특허문헌 0029) 29. K. M. Coughlin, J. S. Nevins and D. F. Watson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 8649-8654.
- (비특허문헌 0030) 30. Z. Pan, K. Zhao, J. Wang, H. Zhang, Y. Feng and X. Zhong, *ACS Nano*, 2013, 7, 5215-5222.
- (비특허문헌 0031) 31. I. Yildiz, E. Deniz, B. McCaughan, S. F. Cruickshank, J. F. Callan and F. i. M. Raymo, *Langmuir*, 2010, 26, 11503-11511.
- (비특허문헌 0032) 32. M. H. Stewart, K. Susumu, B. C. Mei, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, J. B. Blanco-Canosa, P. E. Dawson and H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 9804-9813.
- (비특허문헌 0033) 33. G. Palui, H. B. Na and H. Mattoussi, *Langmuir*, 2011, 28, 2761-2772.
- (비특허문헌 0034) 34. Y. Chen, R. Thakar and P. T. Snee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 3744-3745.
- (비특허문헌 0035) 35. A. Lobo, T. Moller, M. Nagel, H. Borchert, S. G. Hickey and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17422-17428.
- (비특허문헌 0036) 36. C. Vargas-Hernández, V. C. Lara, J. E. Vallejo, J. F. Jurado and o. Giraldo,

Phys. Status Solidi B, 2005, 242, 1897-1901.

(비특허문헌 0037) 37. M. Polak, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1982, 28, 171-176.

(비특허문헌 0038) 38. J. E. B. Katari, V. L. Colvin and A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 1994, 98, 4109-4117.

(비특허문헌 0039) 39. M. Ichimura, K. Takeuchi, A. Nakamura and E. Arai, Thin Solid Films, 2001, 384, 157-159.

(비특허문헌 0040) 40. B. T. Huy, M.-H. Seo, A. P. Kumar, H. Jeong and Y.-I. Lee, J. Alloys Compd., 2014, 588, 127-132.

(비특허문헌 0041) 41. A. G. Young, D. P. Green and A. J. McQuillan, Langmuir, 2006, 22, 11106-11112.

(비특허문헌 0042) 42. G. G. Yordanov, E. Adachi and C. D. Dushkin, Colloids Surf., A, 2006, 289, 118-125.

(비특허문헌 0043) 43. B.-K. Pong, B. L. Trout and J.-Y. Lee, Langmuir, 2008, 24, 5270-5276.

(비특허문헌 0044) 44. R. Zhou, Q. Zhang, E. Uchaker, J. Lan, M. Yin and G. Cao, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 2517-2525.

(비특허문헌 0045) 45. W.-Q. Wu, Y.-F. Xu, C.-Y. Su and D.-B. Kuang, Energy Environ. Sci., 2014, 7, 644-649.

(비특허문헌 0046) 46. T. Yang, M. Lu, X. Mao, W. Liu, L. Wan, S. Miao and J. Xu, Chem. Eng. J., 2013, 225, 776-783.

(비특허문헌 0047) 47. M. Seol, H. Kim, Y. Tak and K. Yong, Chem. Commun., 2010, 46, 5521-5523.

(비특허문헌 0048) 48. Y.-L. Xie, Electrochim. Acta, 2013, 105, 137-141.

(비특허문헌 0049) 49. S. A. Pawar, R. S. Devan, D. S. Patil, A. V. Moholkar, M. G. Gang, Y.-R. Ma, J. H. Kim and P. S. Patil, Electrochim. Acta, 2013, 98, 244-254.

(비특허문헌 0050) 50. X. Xu, S. Giménez, I. Mora-Seró, A. Abate, J. Bisquert and G. Xu, Mater. Chem. Phys., 2010, 124, 709-712.

(비특허문헌 0051) 51. J. Wang, T. Zhang, D. Wang, R. Pan, Q. Wang and H. Xia, Chem. Phys. Lett., 2012, 541, 105-109.

(비특허문헌 0052) 52. V.-D. Dao, C. Q. Tran, S.-H. Ko and H.-S. Choi, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 4436-4443.

(비특허문헌 0053) 53. V.-D. Dao, S.-H. Kim, H.-S. Choi, J.-H. Kim, H.-o. Park and J.-K. Lee, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 25529-25534.

(비특허문헌 0054) 54. A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno and P. V. Kamat, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 4007-4015.

(비특허문헌 0055) 55. Q. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, X. Huang, Y. Luo, Q. Meng and D. Li, Electrochem. Commun., 2010, 12, 327-330.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

본 발명자들은 유기 리간드-캡핑된 무기 QD에서 무기 및 유기 물질 간 계면에서의 전자 전달이 개선되어, 유기 리간드 층으로의 전자 수송에 효과적이며 광학적 성질 및 전자적 성질을 포함한 유용한 기능성을 제공할 수 있는 신규 리간드에 대하여 연구하던 중, 다이티올(DT)을 리간드로서 사용하는 경우에 무기 QD 표면을 효과적으로

부동태화(passivate)시켜 광학적 효율을 개선시킬 수 있으며; 원래의 유기 리간드를 다른 유기 리간드로 교환하는 것보다, DT 분자의 2개 티올기가 무기 QD 표면에 결합된, DT-캡핑된 QD를 직접 합성하는 방법이 무기 QD 표면을 고효율로 부동태화시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

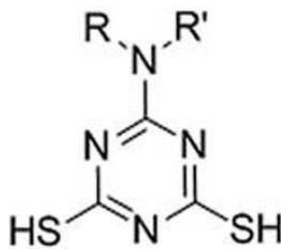
[0011] 따라서, 본 발명은 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물, 다이티올-캡핑된 양자점 및 이를 이용한 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 태양에 따라, 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물이 제공된다.

[0013] 일 구현예에서, 상기 다이티올 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

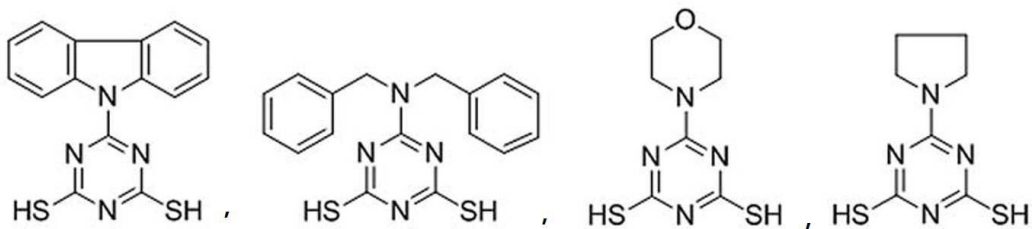
[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [상기 식에서 R 및 R'은 독립적으로 벤질이거나, 두 개가 함께 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 모노고리, 바이고리 또는 트리고리화 화합물을 형성할 수 있다.]

[0017] 일 구현예에서, 상기 다이티올 화합물은



[0018]

[0019] 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 양자점 캡핑 리간드용 조성물을 이용하여 제조된 다이티올-캡핑된 양자점이 제공된다.

[0021] 일 구현예에서, 상기 양자점이 CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, 또는 HgTe일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, (a) 양자점의 제1전구체를 포함하는 유기용매 용액 및 다이티올을 포함하는 유기용매 용액을 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 양자점의 제2전구체를 유기용매에 용해시켜 제2전구체 용액을 제조하는 단계; (c) 단계(b)에서 얻은 제2전구체 용액에 단계(a)에서 얻은 제1전구체 용액을 첨가하여 나노결정을 형성시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 얻은 나노결정을 분리 및 추출하는 단계를 포함하는 다이티올-캡핑된 양자점의 제조방법이 제공된다.

[0023] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극이 제공된다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극 및 상대 전극을 포함하는 태양 전지가 제공된다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의해, 다이티올-캡핑된 양자점이 표면에 DT 리간드가 효율적으로 결합되어, 비수식 양자점 보다 높은 열적 안정성 및 강한 발광 방출 강도를 나타내어 광학적 효율을 개선시키며; 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 태양 전지가 우수한 전력 변환 효율, 높은 전자 수명값 및 높은 개방-회로 전압을 나타내는 것으로

밝혀졌다.

[0026] 따라서, 본 발명의 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물 및 다이티올-캡핑된 양자점은 전하 전달을 용이하게 하여 태양 전지에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

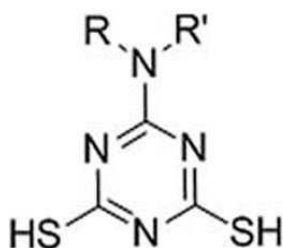
[0027] 도 1은 유기 DT로 CdSe QD를 캡핑하는 기전을 나타낸 개략도이다.
 도 2는 DT-캡핑된 CdSe QD의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.
 도 3은 DT-캡핑된 CdSe QD의 FT-IR 스펙트럼이다.
 도 4는 CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 TGA 곡선이다.
 도 5는 CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 XRD 회절도(diffractogram)이다.
 도 6은 CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 TEM 사진이며, 내부 사진은 시료의 제한시야 전자 회절(SAED) 패턴이다.
 도 7은 354 nm 자외선 여기 하에서 4개의 상이한 시간 동안 형성시킨 DT-캡핑된 CdSe QD의 사진이다.
 도 8은 반응 시간에 따른 DT-캡핑된 CdSe QD의 PL 스펙트럼이다.
 도 9는 DT-캡핑된 CdSe QD가 형성되는 동안 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 변화 양상을 나타낸다.
 도 10은 CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 PL 강도를 나타낸 그래프이다.
 도 11은 DT-캡핑된 CdSe 및 TiO₂에 기반한 QD 태양 전지의 광전류 밀도-전압 곡선이다.
 도 12는 상이한 QD로 제작된 QDSSC의 전기화학적 임피던스 스펙트럼을 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 형태로 나타낸 그래프이고, 삽입된 회로는 저항 데이터에 맞추기 위하여 적용된 대응 회로이다(Rh: 음 연속 저항; R_{ct1}: 상대 전극의 전하-전달 저항; CPE1: 상대 전극의 정위 상 요소[constant phase element]; R_{ct2}: 광양극(photoanode)의 전하 전달 저항).
 도 13은 DT-캡핑된 CdSe QD 태양 전지의 조립 및 전하 전달 기전의 개념을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 다이티올 화합물을 포함하는 양자점 캡핑 리간드용 조성물을 제공한다.

[0029] 일 구현예에서, 상기 다이티올 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

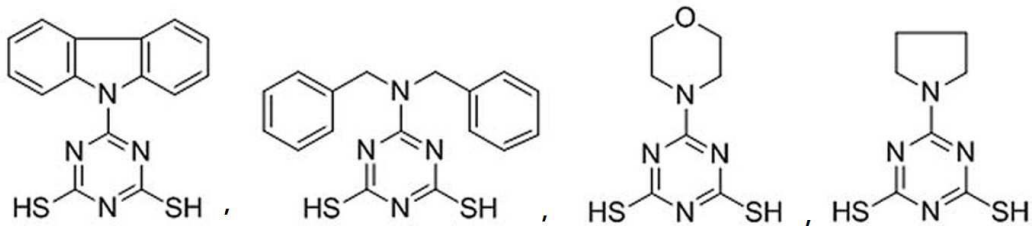
[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] [상기 식에서 R 및 R'은 독립적으로 벤질이거나, 두 개가 함께 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 모노고리, 바이고리 또는 트리고리화 화합물을 형성할 수 있다.]

[0033] 일 구현예에서, 상기 다이티올 화합물은



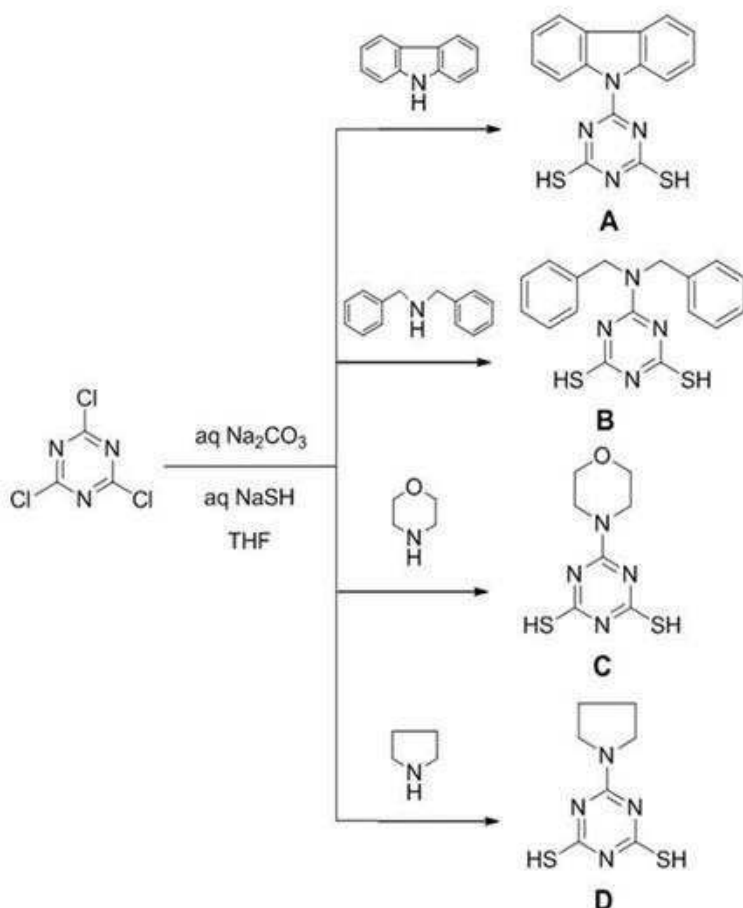
[0034] 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0035]

[0036] 본 발명의 양자점 캡핑 리간드용 조성물에 포함되는 다이티올 화합물은 유기 DT 리간드로서 기능하며, 하기와 같은 장점을 갖는다: (i) DT는 2개의 SH 기를 가지므로 2자리 리간드(anchoring sites)로 작용하여, 다수 결합 위치의 존재로 인하여 CdSe QD 표면과 좀더 강하게 배위결합할 수 있고, (ii) 이러한 DT의 CdSe QD와의 더 강한 배위결합은 광학적 성질을 강화시킬 수 있으며, (iii) DT 리간드는 전하 전달을 잠재적으로 용이하게 할 수 있다.

[0037] 상기 DT의 합성은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 합성될 수 있다.

[0038] [반응식 1]



[0039]

[0040] 즉, 0 °C 이하의 온도, 예를 들어, -5 °C 내지 0 °C에서 아민, 예를 들어, 다이벤질아민을 시아누릭 클로라이드의 THF 용액에 첨가한 다음, 수성 Na_2CO_3 를 첨가한 후, 얻어진 혼합물을 수성 NaSH 로 처리하여 산성화시킨다. 이 후 얻어진 반응 혼합물에 아세트산을 첨가하여 반응완결시킨 후, 형성된 유기상을 세척, 건조 및 농축하여 유기 DT를 얻을 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 양자점 캡핑 리간드용 조성물을 이용하여 제조된 다이티올-캡핑된 양자

점이 제공된다.

[0042] 일 구현예에서, 상기 양자점이 CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, 또는 HgTe일 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, (a) 양자점의 제1전구체를 포함하는 유기용매 용액 및 다이티올을 포함하는 유기용매 용액을 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 양자점의 제2전구체를 유기용매에 용해시켜 제2전구체 용액을 제조하는 단계; (c) 단계(b)에서 얻은 제2전구체 용액에 단계(a)에서 얻은 제1전구체 용액을 첨가하여 나노결정을 형성시키는 단계; 및 (d) 단계(c)에서 얻은 나노결정을 분리 및 추출하는 단계를 포함하는 다이티올-캡핑된 양자점의 제조방법이 제공된다.

[0044] 상기와 같이 직접적인 합성 방법에 의하여 제조된 본 발명의 양자점 표면이 DT로 수식되었는지 여부를 XPS, FT-IR 및 TGA 분석으로 확인한 결과, 양자점 표면에 DT가 효율적으로 결합되었음을 확인하였다. 또한, TGA 측정 결과, DT-캡핑된 양자점이 순수 양자점보다 높은 열적 안정성을 나타내어, 양자점 표면 분자 및 DT 리간드의 황기 사이의 강하고 안정적인 결합이 형성되었음을 확인하였다. 또한, DT-캡핑된 양자점은 균일한 구형 모양(약 4 nm)을 유지하였으며, 양자점이 DT로 캡핑된 이후에도 결정 구조를 유지함을 확인하였다.

[0045] 본 발명의 DT-캡핑된 양자점은 강한 발광 방출 강도를 나타냈으며, 상이한 구조의 DT 리간드에 기인하는 강한 형광을 나타냈다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극이 제공된다.

[0047] 상기 작동 전극은 통상적으로 사용되는 작동 전극 제조법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 스크린 프린팅 과정(코팅, 방치, 및 건조)을 반복적으로 수행하여 기판에 TiO_2 입자의 투명 필름을 일정 두께, 예를 들어, 12 nm로 코팅하고, 작동 전극 상에 TiO_2 페이스트의 산란 층을 코팅한 후, 가열 및 어닐링 과정을 거쳐 TiCl_4 용액으로 처리한다. 일정 온도, 예를 들어 500 °C에서 소결(sinter)한 후, 냉각하여 DT-캡핑된 CdSe QD 용액에 담가 실온에서 감응제(sensitizer) 흡수를 완료시킴으로써 제조할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 태양에 따라, 상기 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극 및 상대 전극을 포함하는 태양 전지가 제공된다. 본 발명의 다이티올-캡핑된 양자점을 포함하는 작동 전극을 사용하여 제작된 태양 전지의 전력 변환 효율은 0.06 내지 0.65%의 범위로 나타났으며, 전자 수명값(τ_r)은 0.014 내지 0.038로서 강화되었음을 확인하였다. DT-캡핑된 CdSe의 첨가는 비수식 CdSe의 경우에 비하여 전류 밀도(J_{sc})를 증가시켰고, 개방회로 전압(V_{oc}) 값이 비수식 CdSe의 경우보다 더 높은 값을 나타내어, 본 발명의 신규한 다이티올-캡핑된 양자점은 태양 전지에 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

[0049] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 실시예

[0051] 1. 제조 및 제작

[0052] (1) 시약 및 화합물

[0053] 산화카드뮴(cadmium oxide, CdO, 99.99%), 셀레늄(selenium, Se, 99.9%), 1-옥타데센(1-octadecene, ODE, 90%), 및 올레산(oleic acid, OA, 90%)은 알드리치사(Aldrich)에서 구입하였다. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\geq 37.5\%$ Pt), 이소프로판올, 및 헥산(분석 등급)은 시그마-알드리치사(Sigma-Aldrich)에서, 아세톤은 플루카사(Fluka)에서, 태양 전지 제작에 사용하는 전해액 제조를 위한 TiO_2 (P25), 2 M Na_2S , 및 2 M 황은 시그마-알드리치사에서 구입하였다. 다이티올 합성에 사용된 화합물은 상업적으로 사용 가능하며, 모든 시약은 추가 정제없이 사용하였다.

[0054] (2) 특성 규명

[0055] 합성된 DT의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 분광계(Bruker Avance-400 spectrometer)를 사용하여 측정하였다. 퓨리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR) 스펙트럼은 FT-IR 분광계(JASCO 6300 FT-IR spectrometer, Japan)로 기록하였다. DT의 질량 분석 데이터(Mass spectrometry (MS) data)는 이온 트랩 질량

분석기(LCQ-Fleet ion trap mass spectrometer, ESI source 장착, Thermo Fisher, USA)를 사용하여 측정하였다.

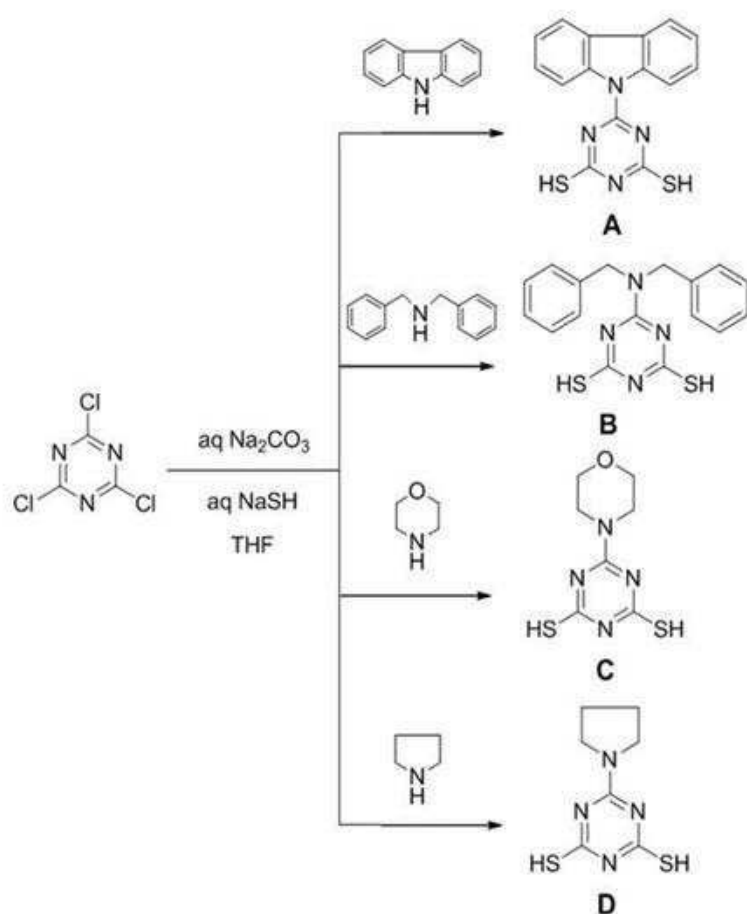
[0056] DT-캡핑된 CdSe QD 시료의 형태는 투과 전자현미경(JEM - 2100F transmission electron microscope, TEM, JEOL, Japan)을 사용하여 200 kV의 가속 전압(acceleration voltage)에서 작동시켜 측정하였다. X-레이 회절(XRD) 패턴을 X-레이 회절 측정기(Philips X'pert MPD 3040)를 사용하여 0° 내지 60° 의 2θ 범위에서 Cu K α 방출로 측정하였다. 측정기기(ESCALAB250 instrument, VG Scientific Company, USA)를 사용하여 여기 원(excitation source)으로 Al K α 방출을 사용하여 DT-캡핑된 CdSe QD의 X-레이 광전자 주사 현미경 측정(X-ray photoelectron scanning microscopy, XPS)을 수행하였다. 열중량 분석(thermal gravimetric analysis, TGA)은 N $_2$ 기류 하에서 측정기기(Mettler-Toledo International Inc. (Switzerland) instrument)로 수행하였다.

[0057] UV-가시광선 흡수(UV-Vis absorption) 및 형광 스펙트럼은 각각 가시광선 흡수 측정기(UV-Vis spectrophotometer Agilent 8543, Agilent, US) 및 분광형광계(spectrofluorometer FP-6500, Jasco, Japan)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 광전류-전압 특성(photocurrent-voltage characteristics)은 1000 W 수은 기반(mercury-based) 제논 아크 램프(Xe arc lamp) 및 필터(AM 1.5 G filter)로 구성된 솔라시뮬레이터(Sun 3000 solar simulator)의 조명 하에서 측정 장비(IVIUMSTAT)로 측정하였다. 광 강도는 실리콘 포토다이오드(photodiode)로 검량하였다.

[0058] **(3) 다이티올(DT)의 합성**

[0059] DT의 합성은 다음과 같이 수행하였다. -5°C 내지 0°C 에서 다이벤질아민(0.9 g, 0.01 mol)을 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride, 2 g, 0.01 mol)의 THF 용액에 30분에 걸쳐 첨가하였다. 수성 Na $_2$ CO $_3$ (0.57 g, 0.005 mol)를 동일한 온도에서 30분 동안 첨가한 후 30분 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 50°C 에서 10분 동안 교반하면서 수성 NaSH(1.12 g, 0.02 mol)로 처리한 후 50°C 에서 30분 동안 계속 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 5% HCl로 산성화시켜 아세테이트로 반응완결시켰고, 형성된 유기상을 물로 세척하여 Na $_2$ CO $_3$ 로 건조시켰다. 얻어진 유기상을 농축시켜 하기 반응식 1의 A 내지 D의 DT를 70% 이상의 수율로 얻었다.

[0060] [반응식 1]



[0061]

[0062] 유기 DT 리간드의 합성은 ¹H- 및 ¹³C-NMR, FT-IR, 및 ESI-MS 기술로 확인하였다.

[0063] DT-A. 약간 회색의 갈색 고체, 녹는점: 243-245 °C. ¹H-NMR (400 MHz, 아세톤-*d*₆): δ 10.36 (bs, 2H), 8.13 (d, *J* = 7.32 Hz, 2H), 7.53 (dt, *J* = 7.32, 8.33 Hz, 2H), 7.4 (dd, *J* = 7.32, 8.32 Hz, 2H), 7.19 (dd, *J* = 7.32, 8.08 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 177.0, 150.0, 139.9, 125.3, 122.7, 119.8, 118.5, 110.8. ESI-MS: *m/z* 332.86 ([M + Na]⁺). FT-IR (KBr) (ν cm⁻¹): 3045 (방향족 C-H), 2575 (S-H), 1545 (방향족 C=C), 1235 (C-N), 725 (C-S).

[0064] DT-B. 약간 황색의 녹색 고체, 녹는점: 105-107 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.68 (bs, 2H), 7.14-7.5 (m, 10H), 4.67-5.06 (m, 4H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 175.7, 159.8, 136.0, 128.4, 127.2, 127.0, 56.4. ESI-MS: *m/z* 362.92 ([M + Na]⁺). FT-IR (KBr) (ν cm⁻¹): 3034 (방향족 C-H), 2579 (S-H), 1588 (방향족 C=C), 1134 (C-N), 731 (C-S).

[0065] DT-C. 약간 황색의 녹색 고체, 녹는점: 185-187 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.63 (bs, 2H), 3.47-3.85 (m, 8H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 163.9, 153.1, 65.4, 44.8. ESI-MS: *m/z* 252.17 ([M + Na]⁺). FT-IR (KBr) (ν cm⁻¹): 3031 (방향족 C-H), 2568 (S-H), 1592 (방향족 C=C), 1265 (C-N), 1040 & 1097 (C-O-C), 743 (C-S).

[0066] DT-D (400 MHz, DMSO-*d*₆). 약간 황색의 녹색 고체, 녹는점: 214-216 °C. ¹H-NMR: δ 7.76 (s, 2H), 3.41-3.57

(m, 4H), 1.86-1.98 (m, 4H). ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 168.4, 162.1, 47.0, 24.4. ESI-MS: m/z 236.08 ([M + Na] $^+$). FT-IR (KBr) (ν cm^{-1}): 3037 (방향족 C-H), 2572 (S-H), 1612 (방향족 C=C), 1131 (C-N), 748 (C-S).

[0067] (4) DT-캡핑된 CdSe QD의 합성

DT-캡핑된 CdSe QD의 합성 과정을 도 1에 개략적으로 나타냈다. 먼저, 셀레늄(Se) 분말(16.2 mg)을 200 °C에서 용액이 무색으로 변할 때까지 ODE(2 mL)에 녹여 셀레늄 용액을 제조하였다. 이후, DT의 아세톤 용액을 70 °C에서 셀레늄 용액과 혼합하였다. 이 혼합물을 셀레늄 전구체 용액으로 사용하였다. CdO(15.2 mg), OA(105 mg), 및 ODE(10 mL)의 혼합물을, 용액이 육안으로 투명한 무색이 될 때까지 290 °C까지 가열하여 카드뮴 전구체 용액을 제조하였다. 이 때, 셀레늄 전구체 용액을 신속히 주입하고 온도를 260 °C로 조절하여 NC가 형성되도록 하였다. 30초 내지 1시간 범위의 반응 시간에 걸쳐 반응시켰다. 2-이소프로판올로 침전시켜 용액으로부터 NC를 분리한 다음, 헥산/2-이소프로판올 연속 추출을 수행하였다. 대조군 시료는 셀레늄 전구체 용액에 DT가 부존재하는 것을 제외하고는 동일한 과정으로 제조하였다.

[0069] (5) Pt 상대 전극의 제작

보고된 방법(비특허문헌 52)에 따라 건식 플라즈마 환원에 의하여 Pt 상대 전극을 제작하였다. 먼저, 이소프로판올 중 10 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 포함 Pt 전구체 용액을 제조하였다. Pt 전구체 용액(8 mL)을 FTO 글라스(약 8 cm^{-2} , Pilkington, USA)의 2 cm X 2 cm 사각 표본에 놓고, 용매를 70 °C에서 약 10분 동안 휘발시켰다. 이후 표본을 아르곤(Argon, Ar) 플라즈마를 사용하여 전력 150 W, 가스 흐름 속도 5 lpm, 처리시간 15분 및 기판 이동 속도 5 mm s^{-1} , 대기압 하에서 환원시켰다.

[0071] (6) TiO_2 작동 전극의 제작

TiO_2 층(FTO 글라스(2 cm X 2 cm) 상에 0.7 cm X 0.7 cm)으로 코팅된 DT-캡핑된 CdSe QD 태양 전지(QDSSC) 작동 전극을 하기 과정으로 제작하였다. 먼저, 기판을 아세톤을 사용하여 초음파 세척기에서 30분 동안 세척하였다. 다음으로 기판을 40 mM 수성 TiCl_4 용액에서 70 °C에서 30분 동안 담근 후에, 물 및 에탄올로 각각 세척하였다. 20 nm TiO_2 입자의 투명 필름(Solaronix, Switzerland)을 스크린 프린팅(200 T mesh)으로 기판 상에 코팅하고, 깨끗한 상자 안에 3분 동안 놓아두어 페이스트가 이완하여 표면 불균일성이 감소하도록 하고, 이후 125 °C에서 3분간 건조시켰다. 상기 스크린 프린팅 과정(코팅, 방치, 및 건조)을 작동 전극의 두께가 약 12 mm 될 때까지 반복하였다. 또한, 작동 전극 상에 TiO_2 페이스트(DSL 18 NR-AO, Dyesol-Timo, Australia)의 4 mm-두께 산란 층을 코팅하였다. TiO_2 페이스트로 코팅된 전극을 325 °C에서 5분 동안, 375 °C에서 5분 동안, 450 °C에서 15분 동안, 및 최종 500 °C에서 15분 동안의 환경 조건 하의 공기 흐름 하에서 서서히 가열하였다. 어닐링(annealing)한 후, TiO_2 필름을 상기 방법과 같이 40 mM TiCl_4 용액으로 처리한 후, 500 °C에서 30분 동안 소결(sinter)하였다. 실온으로 냉각한 후, TiO_2 전극을 톨루엔 중 DT-캡핑된 CdSe QD 용액에 담그고 실온에서 5일 동안 감응제(sensitizer) 흡수를 완료시켰다.

[0073] (7) DT-캡핑된 CdSe QD가 조립된 태양 전지의 제작

DT-캡핑된 CdSe QD-씩워진 TiO_2 전극 및 Pt-상대 전극을 샌드위치 타입 전지(sandwich type cell)에 조립하고, 120 °C에서 5분 동안 폴리머(thermobonding polymer, Surlyn, DuPont)로 60 mm 두께로 밀봉하였다. 폴리설퍼드 전해액 1적, 2 M Na_2S 및 2 M 황의 수성 용액을 작동 전극의 뒷면에 있는 구멍(0.8 mm)에 넣고, 구멍을 폴리머로 밀봉하였다.

[0075] 2. 결과

[0076] (1) DT-캡핑된-CdSe QD의 XPS 스펙트럼 확인

XPS 특성 확인은 고체 중 원자의 코어-수준 전자의 결합 에너지를 제공하므로 원자의 화학적 환경 및 물질의 전자적 구조를 확인하기 위하여 범용적으로 사용된다. 결합 에너지는 해당 위치에서의 잠재적 에너지에 의존하므로

로, 결과적으로 원자의 화학적 환경에 의존한다.

[0078] DT-캡핑된-CdSe QD의 고해상도 XPS 스펙트럼을 도 2에 나타냈다. 도 2에 나타난 바와 같이, 모든 DT-캡핑된 CdSe QD에서 Cd에 해당하는 2개의 강한 피크가 검출되었다. 하나는 405-406 eV 범위이고, 다른 하나는 412-412.5 eV 범위이며(도 2(a) 참조), 이들 2개 피크는 Cd 3d_{5/2} 및 Cd 3d_{3/2} 결합 에너지와 관련있다. 셀레늄의 특징적인 XPS 피크인 Se 3d도 54.5 및 55 eV 사이에서 관찰되었다(도 2(b) 참조). 상기 측정된 Cd 3d_{5/2}, Cd 3d_{3/2}, 및 Se 3d 코어-수준의 결합 에너지는 벌크(bulk) CdSe에서의 값과 일치하여, 보고된 XPS 스펙트럼과 일치하였다.

[0079] 측정된 스펙트럼 상에서 표준 값과 비교하여 Cd 3d_{5/2} 및 Se 3d 코어-수준의 결합 에너지에서의 변화는 결합된 DT의 존재에 의한 것으로 추정된다. Cd 3d_{5/2} 및 Se 3d 피크의 강도는 서로 다른 DT에 따라 변화되었으며, 이로써 그러한 변화가 표면 산화에 의한 것이 아닌 CdSe QD의 더 강한 결합에 의한 것임을 알 수 있다.

[0080] CdSe 표면에 대한 DT 리간드의 결합을 확인하기 위하여, 탄소, 황, 및 질소 원자의 고해상도 XPS 스펙트럼을 측정하였다. 284.5 eV에서 DT 탄소 원자의 C 1s 피크 위치가 발견되었다(도 2(c) 참조). XPS 스펙트럼에서의 황의 포함 여부는 160.2-160.7 및 162-163 eV에 위치한 S 2s 및 S 2p 피크로서 알 수 있다(도 2(d) 참조). 질소 원자는 398.3 eV에서 위치한 1s 피크로서 알 수 있다(도 2(e) 참조). 이러한 결과로부터, 모든 QD 시료에 카드뮴, 셀레늄, 탄소, 황, 및 질소 종이 존재한다는 것을 확인하여, 모든 DT가 CdSe QD의 표면에 성공적으로 결합되었음을 알 수 있다.

[0081] (2) DT-캡핑된-CdSe QD의 FT-IR 스펙트럼 확인

[0082] DT-캡핑된 CdSe QD의 FT-IR 스펙트럼을 도 3에 나타냈다. 도 3에 나타난 바와 같이, 모든 DT-캡핑된 CdSe QD 시료는 2950 및 2850 cm⁻¹ 사이에서 특징적인 방향족 신축 주파수, 1530 및 1450 cm⁻¹에서 방향족 C=C 굽힘, 및 1150 및 1240 cm⁻¹에서 C-N 피크를 나타냈다. 또한, DT-캡핑된 CdSe QD에서는 2565-2575 cm⁻¹ 범위에 위치하는 -SH 신축 진동이 검출되지 않았으며, 이로부터 S-H 결합이 파괴되어 황이 Cd에 결합되었음을 알 수 있다.

[0083] (3) DT-캡핑된-CdSe QD의 TGA 분석 확인

[0084] DT-캡핑된 CdSe QD의 열적 안정성을 평가하기 위하여, N₂ 환경 중에서 TGA 곡선을 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 비교를 위하여, CdSe QD 시료의 TGA 곡선도 함께 나타내었다(도 4 참조). 초기 분해는 250 °C 정도에서 일어나고 650 °C까지 85%의 총 중량 손실이 발생하였다. DT-A-캡핑된 CdSe QD를 제외한 모든 DT-캡핑된 CdSe QD의 TGA 곡선에서 175 °C에서 초기 중량 손실을 보였고, DT 유래 결합 유기물 함량으로 인하여 175 및 370 °C 사이에서 15-18% 중량 손실을 나타냈다. DT-A의 높은 녹는점으로 인하여, CdSe-캡핑된 DT-A 시료만이 290 °C에서 중량 손실이 시작되었다.

[0085] DT-캡핑된 CdSe QD의 분해 온도는 비수식 CdSe QD의 값보다 높았으며, 이로써 CdSe 및 DT 리간드의 황 기 사이의 강한 결합이 형성되었음을 알 수 있다. 또한, DT-캡핑된 CdSe QD 시료 A 및 B의 중량 손실은 60%였으며, 반면에 DT-캡핑된 CdSe QD 시료 C 및 D의 값은 50%였다. 이로써 CdSe 표면에 대한 DT의 결합이 강하고 안정하다는 것을 알 수 있으며, 이는 비수식 CdSe QD에 비하여 DT-캡핑된 CdSe QD의 더 높은 열적 안정성으로써 알 수 있다. DT-캡핑된 CdSe QD의 중량 손실은 비수식 CdSe QD의 값보다 낮았으며, 이로써 많은 양의 DT가 CdSe 표면에 결합되었음을 알 수 있다.

[0086] (4) DT-캡핑된-CdSe QD의 XRD 회절도 확인

[0087] 비수식 CdSe 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 XRD 회절도(diffractogram)를 도 5에 나타냈다. DT-캡핑된 CdSe QD의 XRD 스펙트럼은 넓은(broad) 피크 특징을 나타냈으며, 이는 작은 NC가 형성되었음을 시사한다. 비수식 CdSe의 경우와 같이, CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 모든 회절 피크는 입방체(아연 첨가연광(blende) 상) 구조였다. 이러한 피크들은 각각 (1 1 1), (2 2 0), 및 (3 1 1) 결정면으로부터의 반사에 해당하는 25.36°, 42.02°, 및 49.72° 각 (2θ)에 위치하였다(JCPDS no. 88-2346). DT-캡핑된 CdSe QD의 회절 피크는 보다 큰 각으로 변화하였으며, 비수식 CdSe 값보다 더 넓었다. DT-캡핑된 CdSe QD는 입방체 CdSe(JCPDS no. 88-2346) 및 CdS(JCPDS no. 89-0440) 값 사이에 위치한 3개 회절 피크를 갖는 입방체 구조였다. DT가 안정화제로 사용되어, DT의 -SH기는 파괴되고 황이 조(crude) CdSe QD 결정 격자로 포함되어 결과적으로 CdSe(S) 구조를 형성하였다. XRD 패턴의 (1 1 1) 피크에 기초한 5°의 반치전폭(full-width-at-half-maximum, FWHM) 값으로 셰러 방정식(Scherrer equation)을 사용하여 QD의 입자 크기를 계산한 결과, 4 nm였다.

[0088] (5) DT-캡핑된-CdSe QD의 TEM 사진 확인

[0089] CdSe QD 및 DT-캡핑된 CdSe QD의 TEM 사진 및 시료의 제한시야 전자 회절 (SAED) 패턴을 도 6에 나타냈다. (1 1 1), (2 2 0), 및 (3 1 1) 회절에 해당하는 3개 동심원이 관찰되었으며, 이러한 결과는 XRD 패턴과 일치하였다. 모든 DT-캡핑된 CdSe QD의 TEM 사진으로부터, QD는 구형이고, 크기 및 모양에 있어서 매우 일정하다는 것을 확인하였다. XRD 및 TEM-SAED 결과로부터 CdSe QD이 DT로 캡핑된 이후에도 결정 구조를 유지한다는 것이 확인되었다.

[0090] (6) DT-캡핑된-CdSe QD의 광학적 성질 확인

[0091] DT-캡핑된 CdSe QD의 광학적 성질은 UV-Vis 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼으로 조사하였다.

[0092] 354 nm 자외선 여기 하에서 4개의 상이한 시간 동안 성장시킨 DT-캡핑된 CdSe QD의 사진을 도 7에 나타냈다. 모든 DT-캡핑된 CdSe QD은 354 nm 여기 하에서 강한 발광 방출 강도를 나타냈으며, 색 방출은 DT-캡핑된 CdSe QD의 크기에 의존적이었다. CdSe QD의 강한 형광은 DT 리간드에 의한 것으로 추정된다.

[0093] 4개 DT-캡핑된 CdSe QD의 반응 시간-의존적 PL 방출 스펙트럼을 도 8에 나타냈다. DT-캡핑된 CdSe QD의 PL 스펙트럼은 반응 시간이 증가함에 따라 긴 파장으로 이동하였으며, 이는 DT-캡핑된 QD의 크기의 증가를 시사한다. 방출 스펙트럼은 반응 시간이 증가함에 따라 붉은색 범위로 이동하였다. 방출 파장은 CdSe@DT-A, CdSe@DT-B, CdSe@DT-C, 및 CdSe@DT-D에 대하여 각각 494-540, 590-645, 474-574, 및 490-557 nm로 상이하였다. DT 리간드가 다양한 화학적 기능을 가지므로 시료의 초기 방출 파장이 상이하게 나타났으며, 이러한 다양한 화학적 기능은 중(seed)의 발생 및 성장에 관한 동역학에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 상기 과정은 입자의 모양 및 크기를 결정할 것이고, 결과적으로 상이한 방출 파장으로 이어진다. 이러한 결과는 엑시톤 파동 함수가 DT 리간드의 외부 층으로 확장하여, 엑시톤의 제한 에너지에서의 감소 및 파장의 붉은색-이동으로 이어진 것으로 추정된다.

[0094] DT-캡핑된 CdSe QD가 형성되는 동안 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 변화 양상을 도 9에 나타냈다. 도 9에 나타난 바와 같이, 시간에 따라 평균 NC 반경이 증가하여 엑시톤 흡수 피크가 더 긴 파장으로 이동하였다. 흡수 스펙트럼의 붉은색-이동은 방출 파장의 붉은색-이동과 일치하였으며, 이는 QD 크기의 증가를 나타낸다. 반응 시간이 증가함에 따라, 모든 DT-캡핑된 CdSe QD의 방출 강도는 점차적으로 감소하였다. 이는 DT 리간드가 CdSe QD를 안정화시킴으로써 PL에 대하여 QD를 보호하고 표면 결함을 배제시킴으로써 보다 매끄럽게 하는데 중요한 역할을 하는 것으로 설명될 수 있다. Cd는 합성 중에 황 원자에 결합하고, 반응 시간이 증가함에 따라, DT 리간드는 더 강하고 안정한 결합을 형성하여 결과적으로 PL 강도를 증가시킨다. 추가적인 반응 시간은 PL 강도의 감소를 초래한다. PL 강도의 감소는 입자의 온도에 대한 낮은 저항으로부터 기인할 수 있다. 입자의 표면에 새로운 결합이 형성될 수 있으며, PL 강도의 감소로 이어질 수 있다. 이러한 감소된 PL 강도는 비-방출성 이완 과정을 나타낸다.

[0095] CdSe@DT-A, CdSe@DT-B, CdSe@DT-C, 및 CdSe@DT-D의 가장 높은 PL 강도의 반응 시간은 각각 1, 5, 30, 및 1분이었다(도 10 참조). 양자 수율을 400 nm 여기 파장에서 분광형광계(spectrofluorometer, JASCO, FP-6500)에 올려놓고 적분구(integral sphere, JASCO, ILF-533, diameter 10 cm)로 표준 절차에 의하여 측정하였다. CdSe, CdSe@DT-A, CdSe@DT-B, CdSe@DT-C, 및 CdSe@DT-D의 양자 수율 값은 각각 2.4, 11.8, 17.2, 73.5, 및 21.7%였다. 이는 CdSe QD에 대한 DT 리간드의 결합 정도의 차이에 기인할 수 있다. 상이한 DT-캡핑된 CdSe 및 순수 CdSe QD의 PL 강도 비교에서, CdSe@DT-C QD가 가장 강한 PL 강도를 나타냈다(도 10 참조). 이러한 PL 강도에서의 차이는 DT 리간드의 상이한 구조 및 기능기가 CdSe QD의 광학적 성질에 상이한 영향을 미친다는 것을 시사한다. 본 발명에서 시험된 DT는 모두 2개의 -SH 기를 가졌지만, 서로 상이한 기능기를 가지며, 이러한 DT의 상이한 기능기, 특히 DT A 및 B의 방향족 고리는 CdSe 방출에서의 감소의 원인일 수 있다. 이론적 계산 결과, ZnS 표면에 대한 티올 결합은 흡열반응이다. 따라서, CdSe QD에 대한 DT 리간드의 결합은, QD 표면에서 -SH 기의 느린 탈양성자화 작용(deprotonation)에 이어지는 최소 표면 수식으로 CdSe 껍질에 대한 DT 황 원자의 결합에 기인하는 것으로 보인다.

[0096] (7) DT-캡핑된-CdSe QD 기반 태양 전지의 전력 변환 효율 측정

[0097] DT-캡핑된 CdSe 및 TiO₂에 기반한 QD 태양 전지의 광전류 밀도-전압 곡선을 도 11에 나타냈다.

[0098] 표 1은 쇼트 서킷(short-circuit) 전류 밀도(J_{sc}), 개방-회로 전압(V_{oc}), 충전율(fill factor, FF), 및 전력 변환 효율(power conversion efficiency, η)의 광발전 파라미터이다.

표 1

QD	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
CdSe@DT-A	1.90±0.11	445±2	16.70±1.12	0.14±0.02
CdSe@DT-B	1.10±0.06	355±3	15.26±2.01	0.06±0.01
CdSe@DT-C	5.03±0.10	470±2	27.46±1.37	0.65±0.04
CdSe@DT-D	3.37±0.04	465±4	24.06±3.10	0.38±0.07

[0099]

[0100]

표 11에 나타난 바와 같이, 효율은 상이한 DT에 대하여 0.06 내지 0.65%의 범위로 나타났고, CdSe@DT-C QDSSC의 효율이 CdSe@DT-A, CdSe@DT-B, 및 CdSe@DT-D QDSSC보다 우수하였다. QDSSC에서 전하 수송 및 재결합의 역학을 알아보기 위하여, 일정한 광 조명(100 mW cm⁻²) 하에서 개방-회로 조건 하 주파수 범위 100 kHz 내지 100 mHz 및 진폭 변화율 10 mV에서 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행하였다. 측정된 스펙트럼을 피팅 프로그램(Z-view software, v3.2, Scribner Associate, Inc.)을 사용하여 제안된 대응 회로에 관하여 피팅(fitting)하였다.

[0101]

도 12는 상이한 QD로 제작된 QDSSC의 전기화학적 임피던스 스펙트럼을 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 형태로 나타낸 그래프이다. 도 12에 나타난 대응 회로에 의해 계산된 EIS 스펙트럼으로부터의 재결합 저항(R_{ct2}) 및 전자 수명값(τ_r)의 계산값을 표 2에 나타내었다.

표 2

QDSSC	R_{ct2} (Ω)	CPE2	τ_r (s)
CdSe@DT-A	1067	1.56 X 10 ⁻⁵	0.017
CdSe@DT-B	590.3	2.37 X 10 ⁻⁵	0.014
CdSe@DT-C	1427	2.69 X 10 ⁻⁵	0.038
CdSe@DT-D	1235	2.00 X 10 ⁻⁵	0.025

[0102]

[0103]

표 2에 나타난 바와 같이, R_{ct2} 은 CdSe@DT-C, CdSe@DT-D, CdSe@DT-A 및 CdSe@DT-B QDSSC 광양극 순서로 감소하였으며, 이는 더 빠른 계면 재결합을 나타낸다. QDSSC의 V_{oc} 값은 TiO₂의 전도대(conduction band)에서의 전하 재결합과 관련있는 것으로 알려져 있다. 다양한 광양극 기반 QDSSC에서의 상이한 V_{oc} 를 측정하기 위하여 $\tau_r = R_{ct2} \times CPE2$ 를 이용하였다. CdSe@DT-C, CdSe@DT-D, CdSe@DT-A 및 CdSe@DT-B로 제작된 QDSSC의 τ_r 은 각각 0.038, 0.025, 0.017 및 0.014였다. 강화된 τ_r 이 증가된 V_{oc} 와 밀접하게 관련되어 있음이 명확하며, 이는 광 전류-전압 곡선으로부터 얻은 결과와 일치하였다.

[0104]

XPS 분석 및 TGA 데이터에 나타난 바와 같이, CdSe@DT-C 및 TiO₂ 간 결합은 효율적인 전하 분리를 확실하게 하는 것으로 추정된다. DT-캡핑된 CdSe의 첨가는 비수식 CdSe의 경우에 비하여 J_{sc} 를 증가시켰고, 이는 QD로부터 TiO₂ 나노결정으로 전자의 높은 광주입을 나타낸다. 이는 DT의 CdSe QD 상 배위결합이 강할수록 광학적 성질 및 주위 QD 간 전하 전달이 강화되는 것으로써 설명될 수 있다. 또한, CdSe 상에 성장한 CdS(XPS 및 FT-IR 분석)는 효율적인 전하 운반자 수송을 위하여 QDSSC를 동시-감응시켰다. 또한 이러한 장치의 V_{oc} 값이 비수식 CdSe의 경우보다 더 높았다. 이는 CdS 및 CdSe가 캐스케이드 밴드 구조로서 접촉하게 될 때 CdS/CdSe/TiO₂ 장치에서 단계적 유형-II 밴드 구조의 형성을 시사한다.

[0105]

상기 결과로부터, DT-캡핑된 CdSe QD 태양 전지의 조립 및 전하 전달 기전의 개념을 도 13에 나타냈다. XPS 분석 결과, CdSe@DT-C의 V_{oc} 는 다른 DT 유형의 경우보다 CdSe QD와 더 강한 DT-C 배위결합으로 인하여 다른 DT-캡핑된 CdSe QD의 값보다 높았다(표 1 참조). 상대적으로 낮은 QDSSC의 FF는 상대 전극-전해액 계면에서 높은 전하 전달 저항에 기인하는 것일 수 있다. CdSe@DT-C 및 CdSe@DT-D 태양 전지의 전력 변환 효율은 보고된 것보다 높게 측정되었다.

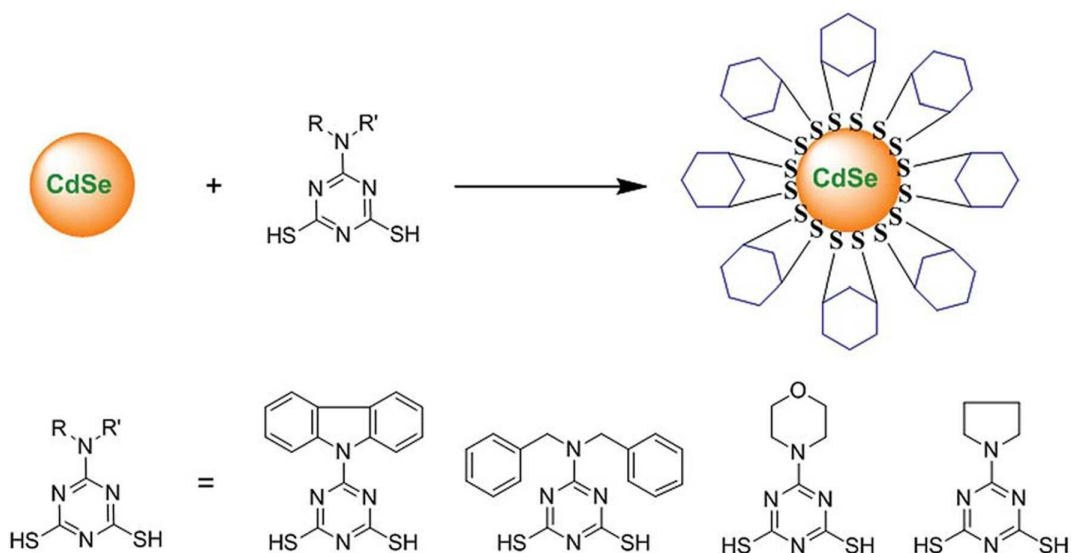
[0106] 3. 결론

[0107] CdSe QD의 캡핑 리간드로서 신규 DT를 합성하였다. DT 형성은 ^1H -and ^{13}C -NMR, FT-IR, 및 ESI-MS 기술로 확인하였다. CdSe QD의 표면에 DT를 캡핑하기 위하여 직접적인 합성 방법을 사용하였으며, 다수의 측정 방법에 의하여 표면 수식을 확인하였다. 즉, XPS, FT-IR 및 TGA 연구로써 CdSe QD에 DT가 결합된 것을 확인하였다. 또한, TGA 측정 결과, 순수 CdSe QD 보다 DT-캡핑된 CdSe QD의 더 높은 열적 안정성을 나타냈으며, 이는 CdSe 및 DT 리간드의 황 기 사이의 강하고 안정적인 결합을 시사한다. TEM 특성으로는 모든 DT-캡핑된 CdSe QD가 구형 모양(약 4 nm)이며, 크기 및 모양에 있어서 매우 균일하다는 것을 확인하였다. XRD 및 TEM-SAED 결과로부터는 CdSe QD이 DT로 캡핑된 이후에도 결정 구조를 유지함을 알 수 있다. 모든 DT-캡핑된 CdSe QD는 강한 발광 방출 강도를 보였으며, 색 방출은 DT-캡핑된 CdSe QD의 크기에 의존적이었다. CdSe QD의 강한 형광은 DT 리간드에 기인하는 것으로 여겨진다. DT-캡핑된 CdSe QD의 PL 강도에 있어서의 차이는 상이한 구조에 의한 것이고, DT 리간드의 기능기는 CdSe QD의 광학적 성질에 상이한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.

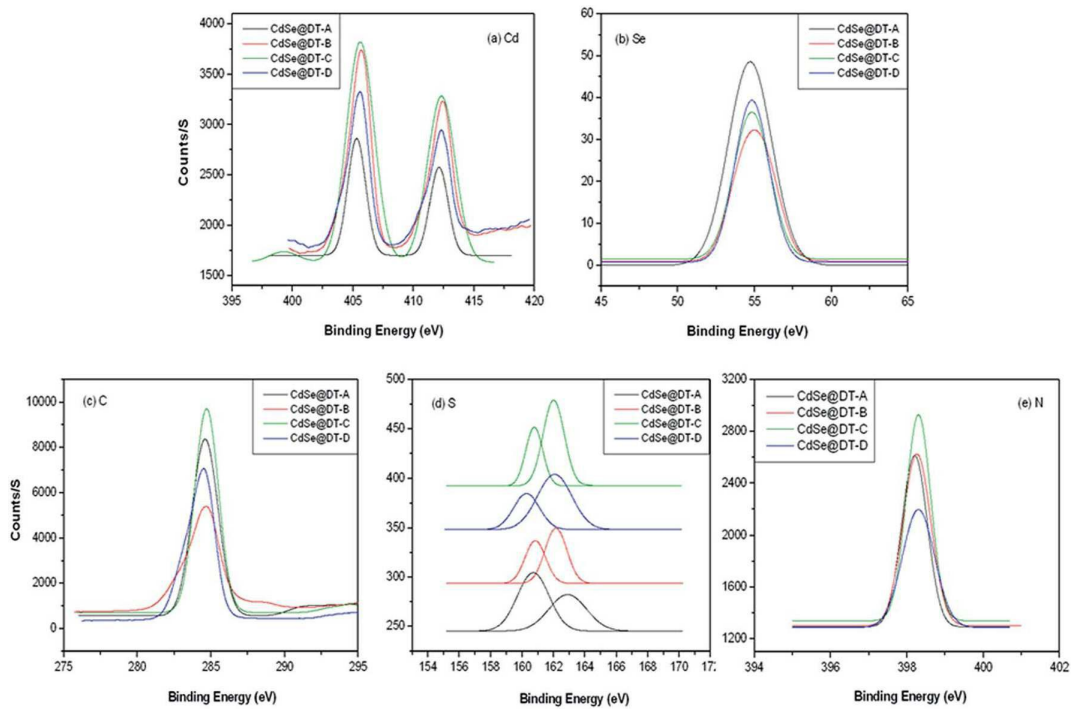
[0108] 본 발명의 신규한 다이티올-캡핑된 양자점은 태양 전지에 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

도면

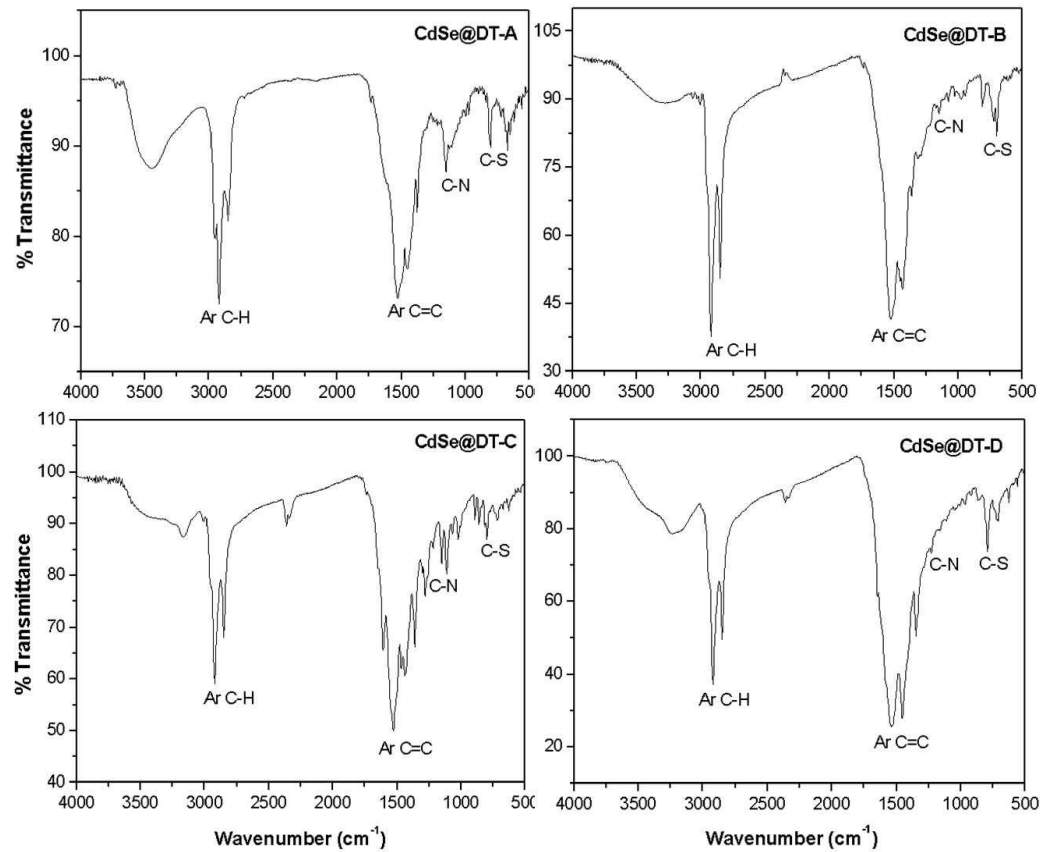
도면1



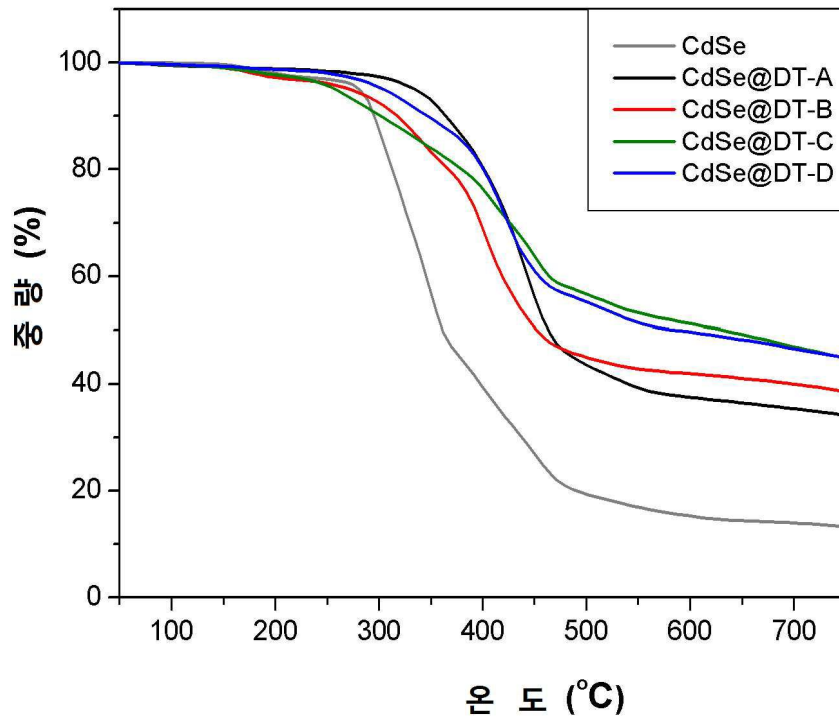
도면2



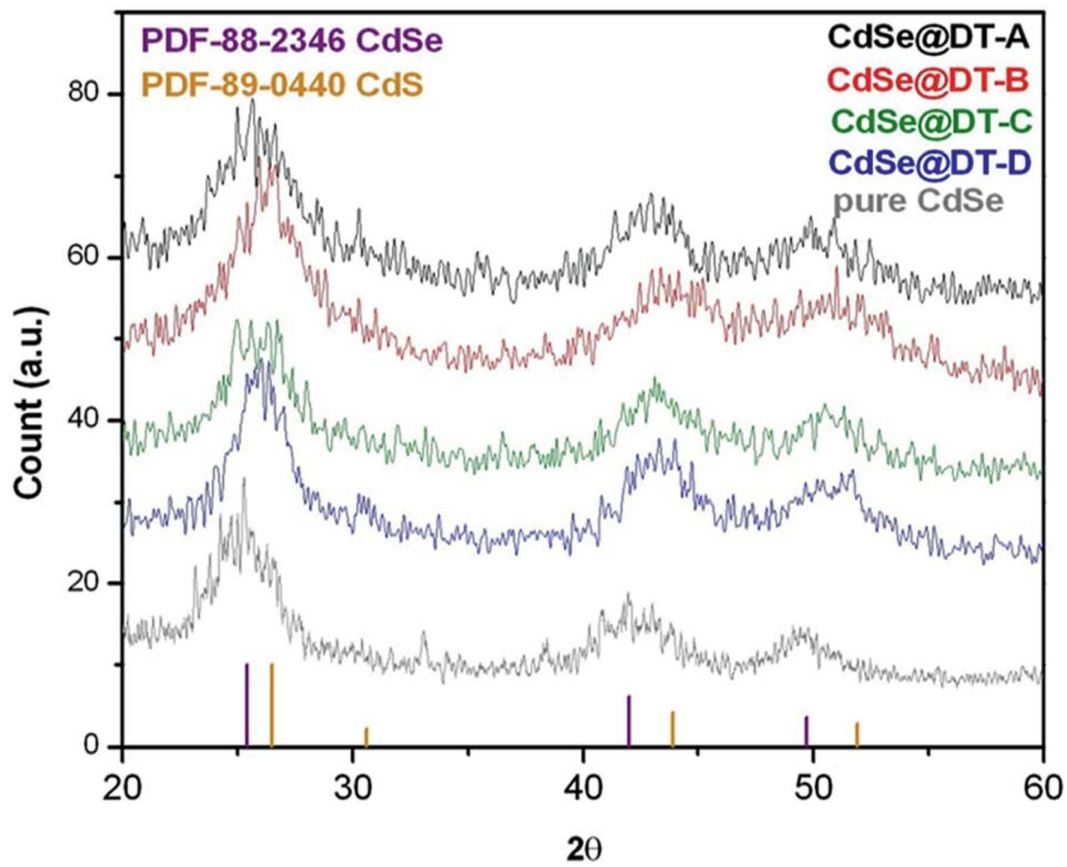
도면3



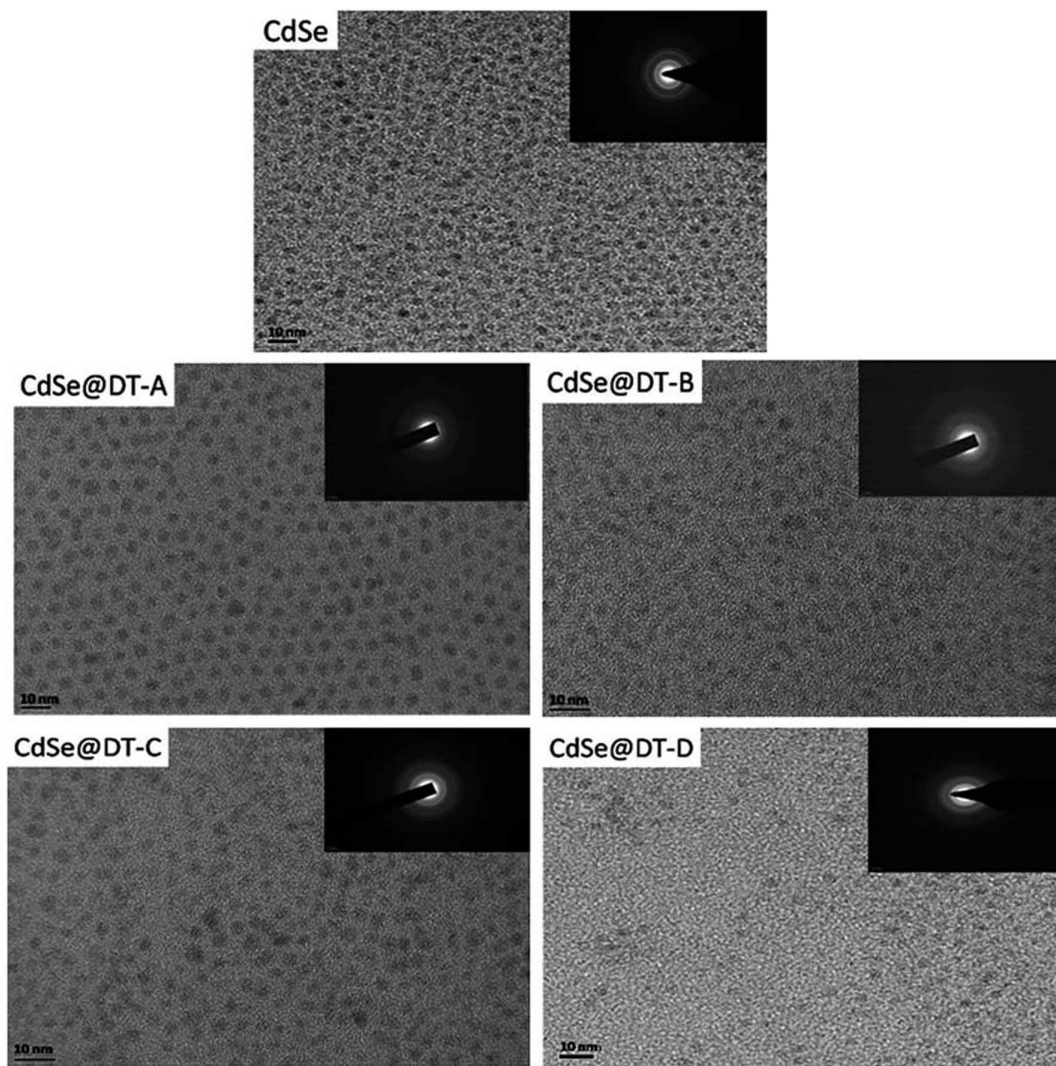
도면4



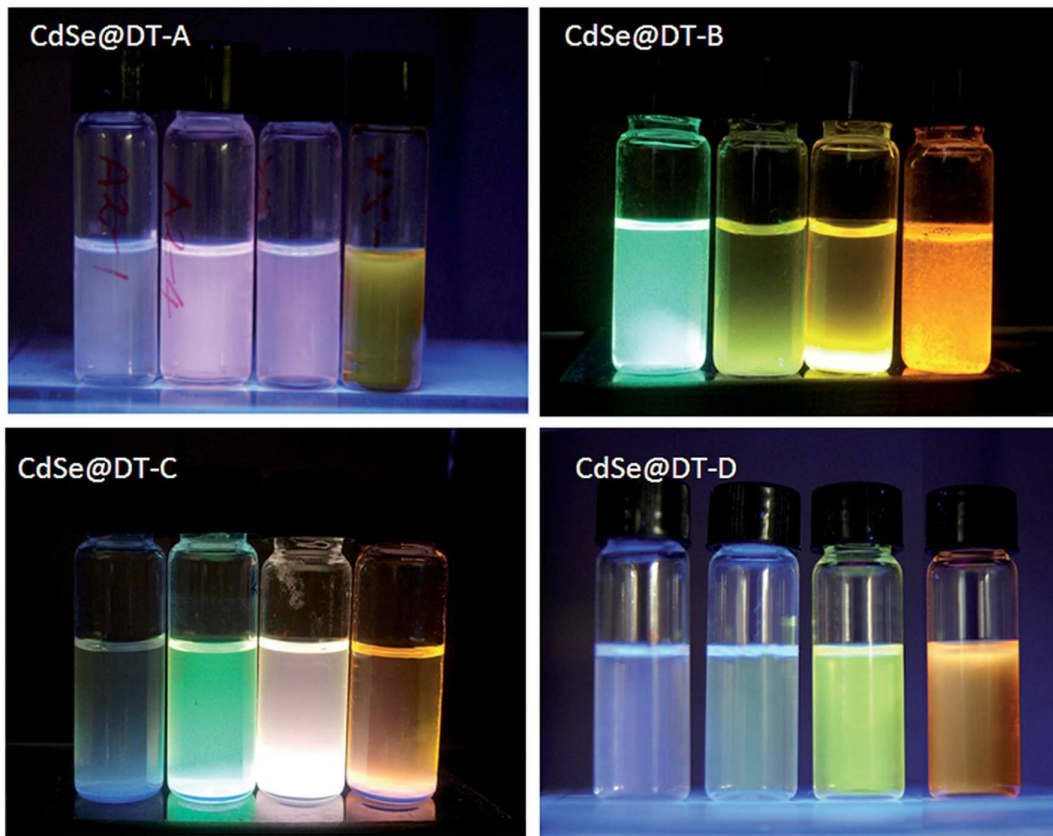
도면5



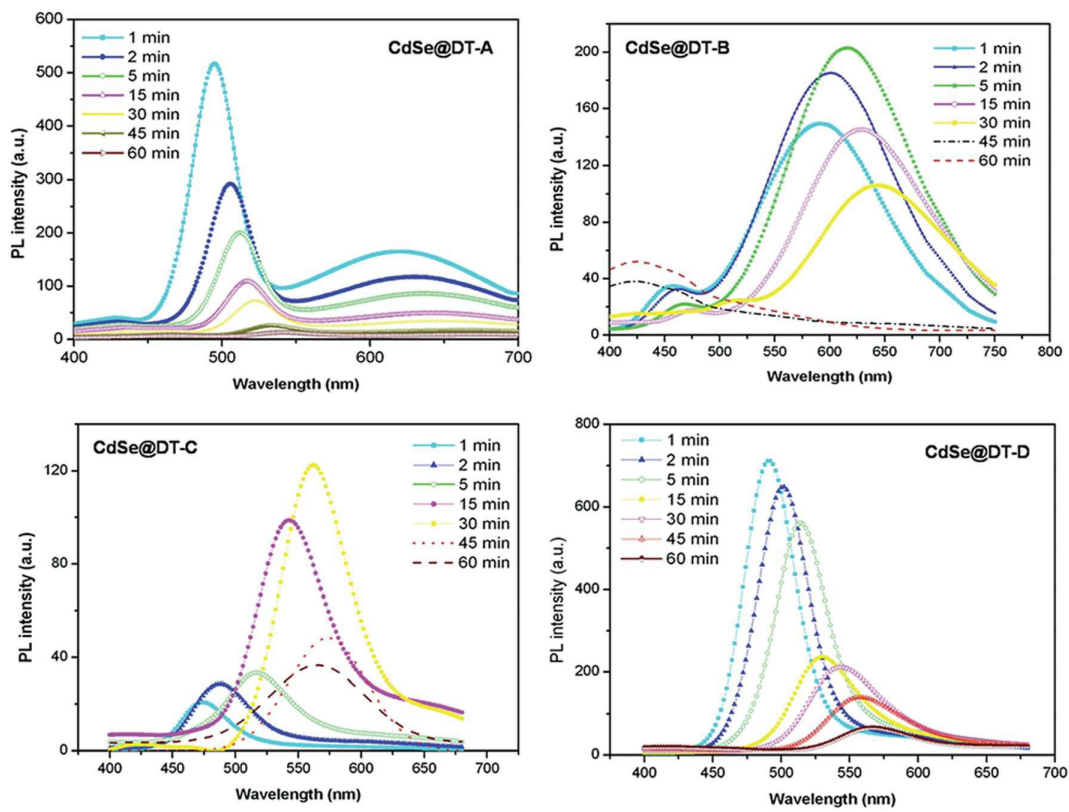
도면6



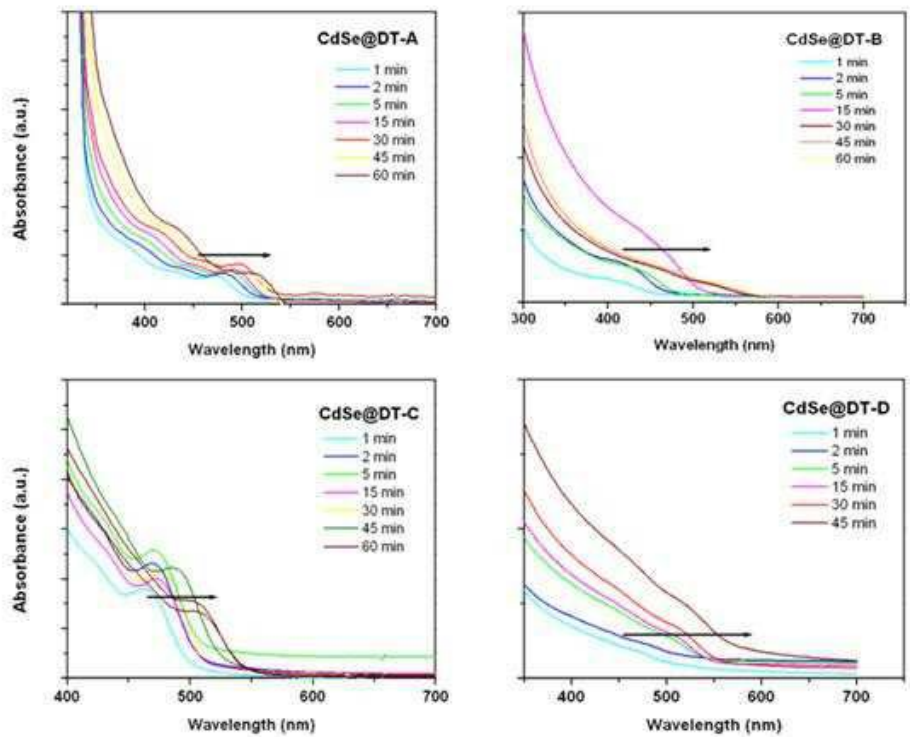
도면7



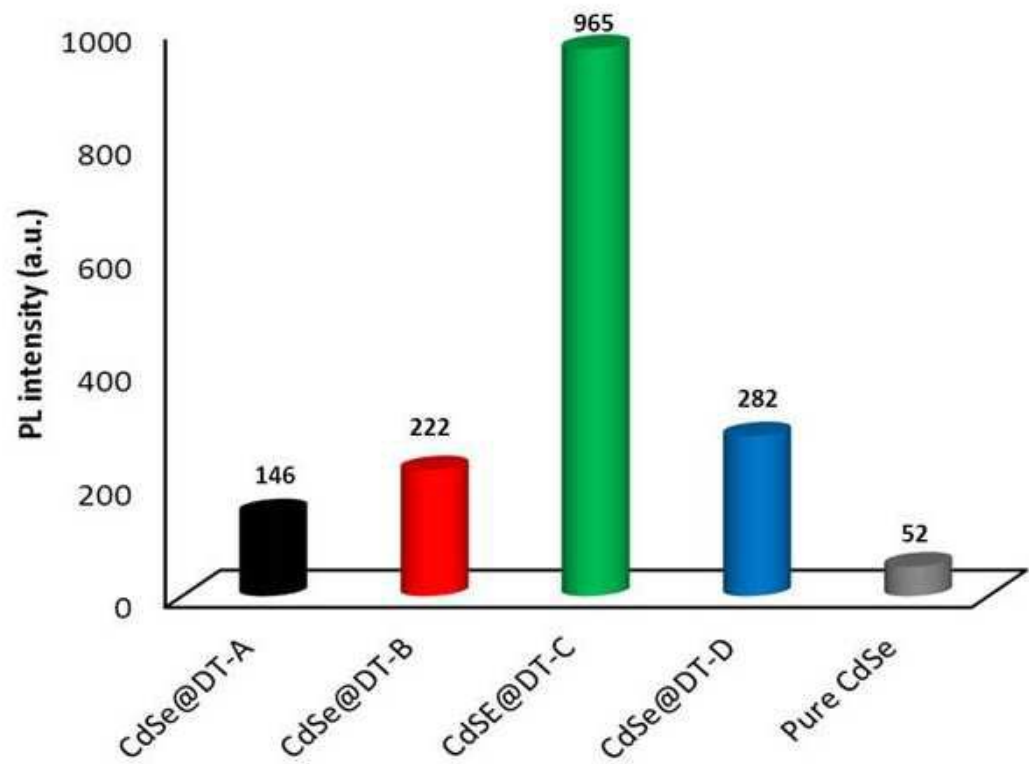
도면8



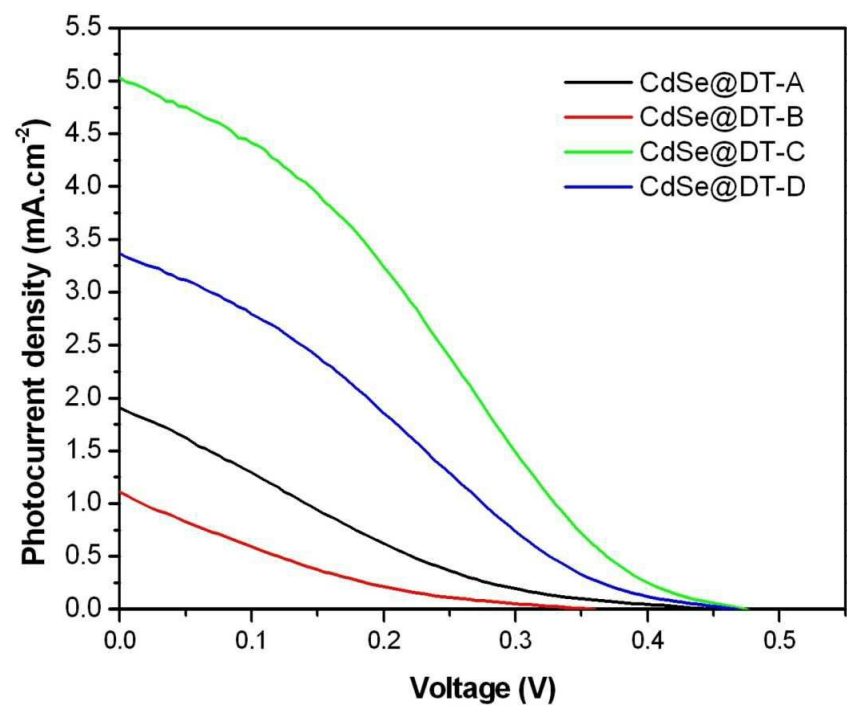
도면9



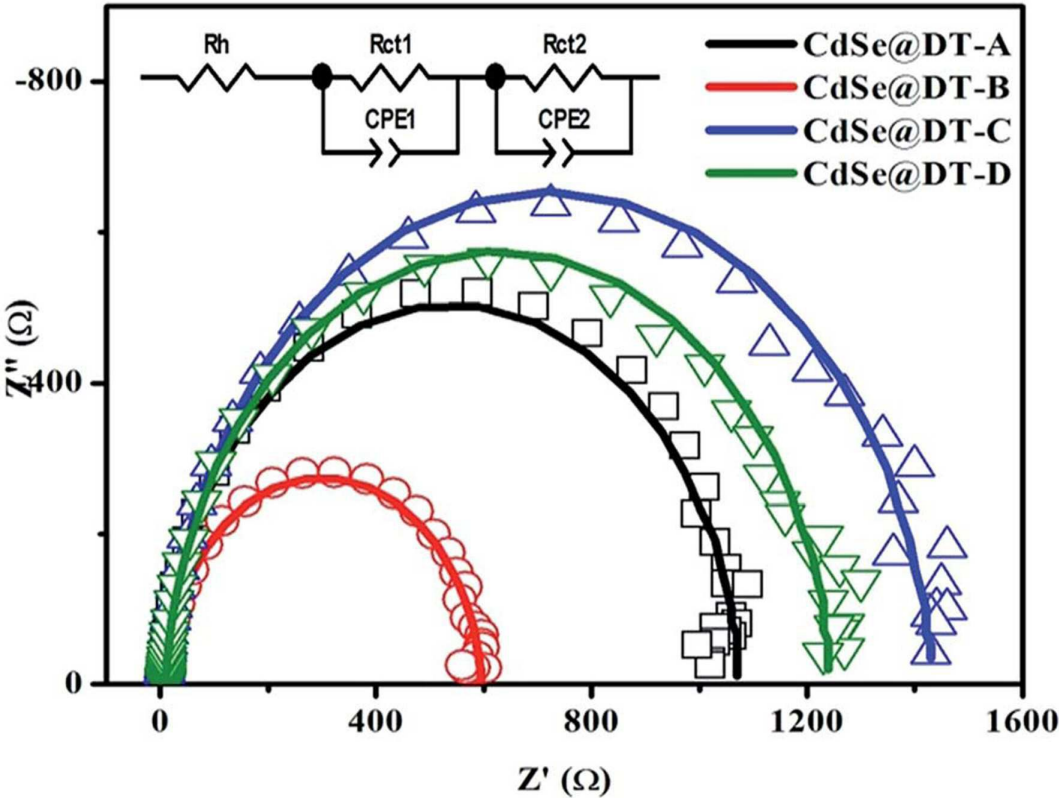
도면10



도면11



도면12



도면13

