(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0074753
(43) 공개일자 2019년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01) *C09K 9/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/2059 (2013.01)
C09K 9/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0176331
(22) 출원일자 2017년12월20일
심사청구일자 2017년12월20일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호
하수진
서울특별시 마포구 마포대로 53, B동 310호
(74) 대리인
특허법인 피씨알

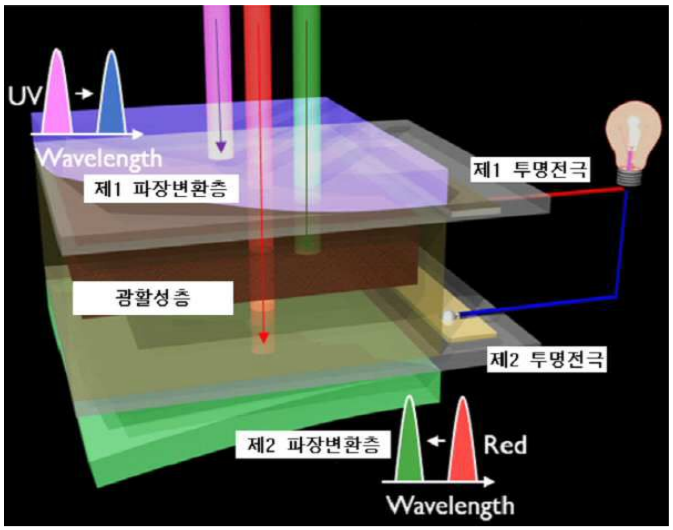
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응형 태양전지**

(57) 요 약

본 명세서는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 9/2022 (2013.01)
Y02E 10/542 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 투명 전극;

상기 제1 투명 전극에 대향하여 구비되는 제2 투명 전극;

상기 제1 투명 전극 및 상기 제2 투명 전극 사이에 구비되고, 감광성 염료를 포함하는 광활성층;

상기 제1 투명 전극 상에 구비되고, 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 긴 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제1 파장변환물질을 포함하는 제1 파장변환층; 및

상기 제2 투명전극 상에 구비되고, 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 짧은 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제2 파장변환물질을 포함하는 제2 파장변환층;을 포함하는 염료감응형 태양전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 염료감응형 태양전지의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 30 % 이상 60 % 이하인 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 파장변환물질은 안트라센 또는 이의 유도체; 쿠마린 또는 이의 유도체; 플루오레세인 또는 이의 유도체; 로다민; 에오신; 페릴렌 또는 이의 유도체; 플루오렌 또는 이의 유도체; 및 스틸벤 또는 이의 유도체; 중 적어도 1종을 포함하는 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 파장변환물질의 함량은 상기 제1 파장변환층에 대하여 0.7 M 이상 1.2 M 이하인 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제2 파장변환물질은 수용체 및 증감제로 이루어진 형광쌍을 포함하는 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 수용체는 안트라센 또는 이의 유도체, 쿠마린 또는 이의 유도체, 플루오레세인 또는 이의 유도체, 로다민, 에오신, 페릴렌 또는 이의 유도체, 플루오렌 또는 이의 유도체, 및 스틸벤 또는 이의 유도체, 중 적어도 1종을 포함하고;

상기 증감제는 팔라듐-테트라페닐테트라벤조포르피린, 팔라듐(II)옥타에틸포르피린, 및 플래티넘(II)옥타에틸포르피린, 중 적어도 1종을 포함하는 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 증감제의 함량은 상기 제2 파장변환층에 대하여 4 mM 이상 15 mM 이하인 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 증감제와 상기 수용체의 몰비는 1:10 내지 1:1000 인 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 제1 파장변환층 및 상기 제2 파장변환층 중 적어도 하나는 광산란 입자를 포함하는 것인 염료감응형 태양전지.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 광산란 입자의 함량은 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층에 대하여 0.01 wt% 이상 0.15 wt% 이하인 것인 염료감응형 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 최근에 이르러 청정 에너지에 대한 관심이 높아지면서, 태양광을 이용하여 전력을 생산하는데 대한 관심도 크게 증가되고 있다.

[0003] 태양 에너지를 이용하여 전력을 생산하는 소자를 통상 태양전지로 칭하고 있다. 태양전지는 그 구조나 동작 방식에 따라 실리콘, 화합물, CIGS, 염료감응형, 유기물 태양전지 등으로 구분할 수 있다. 이 중 염료감응형 태양전지는 광량이 적고 빛의 조사 각도가 10 도 이상만 되면 광전변환이 가능하고, 투명 또는 반투명의 태양전지를 구현할 수 있으며, 유기 염료의 종류에 따라 다양한 색상 구현이 가능하고, 다중 적층형으로 구현할 수 있는 등 다양한 장점을 갖고 있다.

[0004] 다만, 염료감응형 태양전지는 실리콘계 태양전지에 비하여 상대적으로 효율이 낮은 단점이 있으므로, 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개공보: KR 10-2017-0093414 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 광전 변환 효율이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공하고자 한다.

[0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시상태는, 제1 투명 전극; 상기 제1 투명 전극에 대향하여 구비되는 제2 투명 전극; 상기 제1

투명 전극 및 상기 제2 투명 전극 사이에 구비되고, 감광성 염료를 포함하는 광활성층; 상기 제1 투명 전극 상에 구비되고, 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 긴 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제1 파장변환물질을 포함하는 제1 파장변환층; 및 상기 제2 투명전극 상에 구비되고, 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 짧은 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제2 파장변환물질을 포함하는 제2 파장변환층;을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지는 향상된 광전 변환 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지는 기존의 염료감응형 태양전지에서 활용되지 못하는 단파장 및 장파장의 빛을 사용하게 되어, 보다 우수한 효율을 구현할 수 있는 장점이 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지는 높은 광전 변환 효율과 함께 높은 광투과도를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 제1 파장변환층, 제2 파장변환층 및 광활성층에서의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1에 따른 제1 파장변환층 및 제2 파장변환층에서의 PL 스펙트럼(Photoluminescence Spectrum)을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1에 따른 제1 파장변환층에서의 여기 파장 및 방출 파장에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

도 5는 참고예 1에 따른 제1 파장변환층에서의 제1 파장변환물질의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1에 따른 제2 파장변환층에서의 여기 파장 및 방출 파장에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

도 7은 참고에 2에 따른 제2 파장변환층에서의 증감제의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

도 8은 참고예 3에 따른 제2 파장변환층의 광산란 입자의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

도 9는 참고예 3에 따른 제2 파장변환층의 광산란 입자의 함량에 따른 광투과율을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 유기태양전지의 J-V 커브를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 유기태양전지의 파장에 따른 단락전류(J_{sc})를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1에 따른 염료감응형 유기태양전지의 파장에 따른 광투과율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0013] 본 명세서에 있어서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0014] 본 명세서에 있어서, "투명"은 소재의 광투과율이 100 %인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 약 80% 이상으로 높은 경우를 모두 포함한다.

[0015] 본 발명자는 기존의 염료감응형 유기태양전지의 높은 투명도를 크게 저하시키지 않으면서, 효율을 크게 향상시키기 위한 연구를 지속한 결과, 본 발명을 개발하기에 이르렀다. 구체적으로, 본 발명은 기존의 염료감응형 태양전지에서 사용되지 못하고 버려지는 장파장 및 단파장 영역의 빛을 2중의 광전변환층을 이용하여 활용할 수 있도록 함으로써, 투명도의 저하를 최소화하며 효율을 크게 향상시킬 수 있었다.

[0016] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 실시상태는, 제1 투명 전극; 상기 제1 투명 전극에 대향하여 구비되는 제2 투명 전극; 상기 제1

투명 전극 및 상기 제2 투명 전극 사이에 구비되고, 감광성 염료를 포함하는 광활성층; 상기 제1 투명 전극 상에 구비되고, 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 긴 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제1 파장변환물질을 포함하는 제1 파장변환층; 및 상기 제2 투명전극 상에 구비되고, 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 이보다 짧은 파장 영역의 빛으로 변환시키는 제2 파장변환물질을 포함하는 제2 파장변환층;을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 염료감응형 태양전지의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 30 % 이상 60 % 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 염료감응형 태양전지의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 30 % 이상 50 % 이하, 또는 30 % 이상 40 % 이하일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지는 상기와 같은 평균 광투과율을 가지므로, 반투명의 특성을 구현할 수 있다. 이를 통하여, 상기 염료감응형 태양전지는 자동차용 유리 또는 건물의 유리 등에 적용되어 전기를 생산할 수 있는 장점이 있다.

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지의 모식도를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 1은 제1 파장변환층, 제1 투명 전극, 광활성층, 제2 투명 전극 및 제2 파장변환층이 순차적으로 구비된 염료감응형 태양전지를 나타낸 것이며, 제1 투명 전극으로 광이 입사하는 경우, 제1 파장변환층은 입사된 태양광의 자외선 내지 자색 파장 영역의 빛을 이보다 짧은 파장의 빛으로 변환하고, 제2 파장변환층은 입사된 태양광의 적외선 내지 적색 파장 영역의 빛을 이보다 긴 파장의 빛으로 변환하여 광활성층에 방출하므로, 염료감응형 태양전지는 보다 높은 효율을 구현할 수 있음을 도시한 것이다.

[0021] 본 명세서에서, 적색 파장 영역은 약 620 ㎚ 내지 약 780 ㎚ 파장 영역을 의미하고, 녹색 파장 영역은 약 495 ㎚ 내지 약 570 ㎚ 파장 영역을 의미하며, 자색 파장 영역은 약 380 ㎚ 내지 약 450 ㎚ 파장 영역을 의미할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층은 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수하고, 이보다 긴 파장 영역의 빛으로 변환하여 방출할 수 있다. 상기 제1 파장변환층에서 변환되어 방출되는 파장 영역의 빛은 광흡수층에 흡수되어, 상기 염료감응형 태양전지의 효율을 상승시킬 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층에서 변환된 빛은 녹색 파장 영역의 빛일 수 있다. 상기 녹색 파장 영역의 빛은 상기 염료감응형 태양전지의 광활성층에서 가장 효율적으로 흡수되어 광발전에 이용될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층은 상기 제1 투명 전극의 외측면 상에 구비될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 50 % 이상 80 % 이하일 수 있다. 상기 제1 파장 변환층은 광투과율이 우수한 수지를 고분자 매트릭스로 사용하며, 필요에 따라 광산란 입자를 더 포함하여, 광투과율을 조절할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층은 고분자 매트릭스 내에 상기 제1 파장변환물질이 분산된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 파장 변환층의 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리아세틸계 수지 중 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환물질은 안트라센 또는 이의 유도체; 쿠마린 또는 이의 유도체; 플루오레세인 또는 이의 유도체; 로다민; 에오신; 페릴렌 또는 이의 유도체; 플루오렌 또는 이의 유도체; 및 스틸벤 또는 이의 유도체; 중 적어도 1종을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 파장 변환물질은 안트라센 또는 이의 유도체일 수 있다.

[0028] 상기 제1 파장변환물질은 자외선 파장 영역의 빛을 흡수하여 여기된 후, 진동이완(vibrational relaxation)을 통하여 1중항 상태로 전환되며, 흡수한 빛보다 긴 파장 영역, 구체적으로 녹색 파장 영역의 빛을 방출할 수 있다. 구체적으로, 도 4는, 제1 파장변환층의 제1 파장변환물질인 안트라센이 자외선 파장 영역의 빛을 흡수하여 여기된 후, 1중항 상태로 전환되며 빛을 방출하는 것을 나타내고 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환물질의 함량은 상기 제1 파장변환층에 대하여 0.7 M 이상 1.2 M 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 파장변환물질의 함량은 상기 제1 파장변환층에 대하여 0.9 M 이상

1.1 M, 보다 구체적으로, 1 M일 수 있다.

[0030] 상기 제1 파장변환물질의 함량은 상기 제1 파장변환층을 형성하는 고분자 매트릭스에 대한 함량일 수 있다. 상기 제1 파장변환물질의 함량이 상기 범위 내인 경우, 변환된 빛이 상기 제1 파장 변환층에서 추출되는 발광 강도가 매우 높게 구현될 수 있다. 나아가, 상기 제1 파장변환물질의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 상기 제1 파장변환물질은 상기 제1 파장변환층 내에 침전물을 형성하여 광흡수를 방해하고, 발광된 빛을 흡수하여 상기 제1 파장변환층의 발광 강도를 낮추는 원인이 될 수 있다. 이를 통하여, 상기 염료감응형 태양전지의 효율을 최대화할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환층은 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수하고, 이보다 짧은 파장 영역의 빛으로 변환하여 방출할 수 있다. 상기 제2 파장변환층에서 변환되어 방출되는 파장 영역의 빛은 광흡수층에 흡수되어, 상기 염료감응형 태양전지의 효율을 상승시킬 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환층에서 변환된 빛은 녹색 파장 영역의 빛일 수 있다. 상기 녹색 파장 영역의 빛은 상기 염료감응형 태양전지의 광활성층에서 가장 효율적으로 흡수되어 광발전에 이용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환층은 상기 제2 투명 전극의 외측면 상에 구비될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환층의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 50 % 이상 80 % 이하일 수 있다. 상기 제2 파장 변환층은 광투과율이 우수한 수지를 고분자 매트릭스로 사용하며, 필요에 따라 광산란 입자를 더 포함하여, 광투과율을 조절할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환층은 고분자 매트릭스 내에 상기 제2 파장변환물질이 분산된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 파장 변환층의 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리아세틸계 수지 중 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 파장변환물질은 수용체 및 증감제로 이루어진 형광쌍을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 증감제는 적외선 파장 영역의 빛을 흡수하여 항간 교차(ISC; intersystem crossing)를 거쳐 3중항 상태로 전환되고, 나아가 증감제의 3중항 상태의 에너지는 3중항-3중항 에너지 전달(TTET; triple-triple energy transfer) 과정을 통하여 인접한 수용체로 전달된다. 이후, 3중항 상태의 두 수용체 사이에서 3중항-3중항 소멸(TTA; triplet-triplet annihilation)이 일어나, 1중항 상태의 수용체를 형성하며 흡수한 빛보다 짧은 가시광선 파장 영역의 빛을 방출하게 된다. 구체적으로, 도 6은 제2 파장변환층에서의 PdTPBP/BPEA의 증감제/수용체 형광쌍에서 적외선 내지 적색 파장 영역의 빛을 흡수한 후 녹색 파장 영역의 빛을 방출하는 과정을 나타내고 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수용체는 안트라센 또는 이의 유도체, 쿠마린 또는 이의 유도체, 플루오레세인 또는 이의 유도체, 로다민, 에오신, 페릴렌 또는 이의 유도체, 플루오렌 또는 이의 유도체, 및 스틸벤 또는 이의 유도체, 중 적어도 1종을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 수용체는 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센(9,10-bis(phenylethynyl)anthracene), 페릴렌(perylene), 및 10-디페닐안트라센(10-diphenylanthracene), 중 적어도 1종을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 수용체는 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 증감제는 팔라듐-테트라페닐테트라벤조포르피린(palladium-tetraphenyltetrabenzoporphyrin), 팔라듐(II)옥타에틸포르피린(palladium(II) octaethylporphyrin), 및 플래티넘(II) 옥타에틸포르피린(platinum(II)octaethylporphyrin), 중 적어도 1종을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 증감제는 팔라듐-테트라페닐테트라벤조포르피린(PdTPBP)일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 증감제의 함량은 상기 제2 파장변환층에 대하여 4 mM 이상 15 mM 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 증감제의 함량은 상기 제2 파장변환층에 대하여 6 mM 이상 12 mM 이하일 수 있다.

[0040] 상기 증감제의 함량은 상기 제2 파장변환층을 형성하는 고분자 매트릭스에 대한 함량일 수 있다. 상기 증감제의 함량이 상기 범위 내인 경우, 변환된 빛이 상기 제2 파장 변환층에서 추출되는 발광 강도가 매우 높게 구현될 수 있다. 나아가, 상기 증감제의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 증감제의 농도가 너무 높아져, 수용체로부터 증감제로의 역 에너지 전달 과정이 일어날 수 있으며, 이에 따라 발광 강도의 저하가 발생될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 증감제와 수용체의 몰비는 1:10 내지 1:1000 일 수 있다. 구체적으로,

상기 증감제와 수용체의 몰비는 1:20 내지 1:700, 또는 1:50 내지 1:600 일 수 있다.

[0042] 상기 증감제와 수용체의 몰비가 상기 범위 내인 경우, 상기 제2 파장변환층은 증감제에서의 3중항-3중항 소멸이 효과적으로 발생하여 높은 발광 강도를 구현할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 파장변환층 및 상기 제2 파장변환층 중 적어도 하나는 광산란 입자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 파장변환층은 상기 광산란 입자를 포함할 수 있다. 상기 제2 파장변환층은 상대적으로 낮은 양자효율을 나타낼 수 있으므로, 상기 광산란 입자를 포함함으로써, 변환된 빛을 광활성층으로 최대한 추출할 수 있다. 상기 제1 파장변환층도 마찬가지로, 상기 광산란 입자를 포함함으로써, 광활성층으로 보다 많은 양의 빛을 추출할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 광산란 입자는 광산란을 위하여 당업계에서 사용되는 입자는 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 광산란 입자는 TiO_2, Cds, ZnO, ZnS, ZrO_2, SnO_2 및 PbS 등의 입자를 사용할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 광산란 입자의 평균 직경은 10 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하, 또는 10 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하일 수 있다. 상기 광산란 입자의 평균 직경은 광산란 입자의 종류에 따라 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 광산란 입자의 함량은 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층에 대하여 0.01 wt% 이상 0.15 wt% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 광산란 입자의 함량은 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층에 대하여 0.06 wt% 이상 0.15 wt% 이하, 0.07 wt% 이상 0.12 wt% 이하, 또는 0.08 wt% 이상 0.11 wt% 이하 일 수 있다.

[0047] 상기 광산란 입자의 함량이 상기 범위 내인 경우, 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층의 광투과율의 저하를 최소화하며 높은 발광 강도을 구현시킬 수 있다. 상기 광산란 입자의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층의 발광 강도의 상승은 매우 미미한 반면, 상기 제1 파장변환층 또는 상기 제2 파장변환층의 광투과도의 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 투명 전극 및 상기 제2 투명 전극은 각각 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 SnO_2-Sb_2O_3로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 투명 전극 및/또는 상기 제2 투명 전극으로서 산화주석(SnO_2)을 사용할 경우, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수하고, 상기 제1 투명 전극 및/또는 상기 제2 투명 전극으로서 ITO를 사용할 경우, 비용 절감의 효과가 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 감광성 염료는 루테늄계 유기금속 화합물 염료, 유기 화합물 염료, 양자점 무기화합물 염료 중 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 염료감응형 유기태양전지의 용도로 사용되는 염료라면 적용될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 감광성 염료는 반도체 나노입자 상에 구비될 수 있다. 상기 반도체 나노입자는 TiO_2 나노입자를 사용할 수 있다.

[0051] 상기 루테늄계 유기금속 화합물 염료의 예로는 C106, N3, N719, N749, Z907, K19 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 유기화합물 염료는 쿠마린(coumarin), 포피린(porphyrin), 키산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethan), 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 유기화합물 염료의 예로는 D205, NKX-2311, NKX-2677이 있다. 구체적인 양자점 무기화합물 염료의 예로는 InP, CdSe, CdS, CdTe, PbS, PbSe 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 투명 전극 및 상기 제 2 투명 전극 중 하나는 염료감응형 태양전지에서 산화된 염료를 환원시키는데 사용된 전해질을 환원시키는 촉매 역할을 하는 전극으로서 전도층을 포함할 수 있으며, 상기 전도층은 산화·환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 제1 투명 전극 및 상기 제 2 투명 전극 중 하나는 백금(Pt), 금(Au), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), 산화텅스텐(WO_3), 이산화티타늄(TiO_2), 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 물질을 포함하는 것일 수 있다. 특히, 상기 전도층은 반사율이 높을수록 효율이 우수하므로, 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 제 2 전극으로서 Pt를 사용할 경

우, 우수한 전도도 및 I_3^-이온들의 환원에 대한 촉매 활성 효과를 달성할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 광활성층은 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 또는 겔형 고분자 전해질을 포함하며, 상기 제 1 투명 전극 및 상기 제 2 투명 전극 사이에 전해질을 배치하는 것일 수 있다. 상기 전해질은, 감광성 염료의 산화·환원 반응을 촉진하는 것으로서, 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하는 것일 수 있으며, 산화·환원에 의해 상기 전도층을 포함하는 전극으로부터 전자를 받아, 전자를 잃은 염료 분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 염료감응형 태양전지에 포함되는 전해질의 누출을 방지하기 위해, 상기 제 1 투명 전극과 상기 제 2 투명 전극의 가장 자리에 형성된 밀봉부를 추가 포함할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0057] **[실시예 1]**

[0058] 제1 파장변환층의 제조

[0059] 안트라센을 1 M의 농도로 혼합한 폴리우레탄 조성물을 준비하고, 이를 유리 기판 상에 도포하고, 상온상습 (25 ℃ 및 50 RH%)의 분위기에서 12시간 동안 경화한 후 유리 기판에서 분리하여, 약 0.5 ㎜ 두께의 제1 파장변환층을 제조하였다.

[0060] 제2 파장변환층의 제조

[0061] 12 mM 농도의 PdTPBP (Chemodex) 및 6 M 농도의 BPEA (Sigma-Aldrich)가 혼합된 폴리우레탄 조성물을 준비하고, 이를 유리 기판 상에 도포하고, 상온상습(25 ℃ 및 50 RH%)의 분위기에서 12시간 동안 경화한 후 유기 기판에서 분리하여 약 0.5 ㎜ 두께의 제2 파장변환층을 제조하였다.

[0062] 염료감응형 태양전지의 제조

[0063] FTO (fluorinated tin oxide) 기재 상에 닥터 블레이드 코팅을 하여 TiO_2 나노 입자 페이스트 (DSL 18NR-T, Dyesol)를 도포하고, 500 ℃에서 15분간 열처리하여 TiO_2 광전극을 제조하였다. 상기 TiO_2 광전극을 12시간 동안 상온에서 염료 용액 (D205, Mitsubishi Paper Mills Limited, 0.5 mM)에 침지시켜 TiO_2 나노 입자를 염료로 감응시켰다. FTO (fluorinated tin oxide) 기재 상에 무수 에탄올중 0.5 mM H_2PtCl_6 용액을 코팅한 후, 450 ℃에서 30분 동안 열처리하여 Pt 상대 전극을 제조하였다.

[0064] 상기 열처리하여 TiO_2 광전극과 Pt 상대 전극 사이의 갭(gap)은 60 ㎛ 두께의 스페이서 필름(Surlyn, DuPont)을 이용하여 고정되었다.

[0065] 나아가, 아세토니트릴 (Sigma-Aldrich) 및 발레로니트릴 (Sigma-Aldrich) (85:15 v/v)를 함유하는 용액에 25 mM LiI (Sigma-Aldrich), 55 mM I_2 (Yakuri), 0.6 M 디메틸-프로필 이미다졸 아이오다이드 (DMPII, TCI), 및 0.1 M 구아나이디니움 티오시아네이트 (GuSCN, Aldrich)를 혼합하여 제조된 전해액을 상기 갭 사이에 주입하여 광활성층을 제조하였다.

[0066] 마지막으로, 제조된 제1 파장변환층을 TiO_2 광전극 상에 부착하고, 제조된 제2 파장변환층을 Pt 상대 전극 상에 부착하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[0068] 도 2는 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 제1 파장변환층, 제2 파장변환층 및 광활성층에서의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 2에 따르면, 제1 파장변환층은 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수하고, 광활성층은 350 ㎚ 내지 500 ㎚의 가시광선 파장 영역의 빛을 흡수하며, 제2 파장변환층은 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수하는 것을 알 수 있다.

[0069] 도 3은 실시예 1에 따른 제1 파장변환층 및 제2 파장변환층에서의 PL 스펙트럼(Photoluminescence Spectrum)을 나타낸 것이다. 도 3에 따르면, 제1 파장변환층은 자외선 내지 자색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수한 후 이보다 긴 파장 영역의 빛을 방출하고, 제2 파장변환층은 적외선 내지 적색 파장 영역 중 선택되는 파장 영역의 빛을 흡수한 후 이보다 짧은 파장 영역의 빛을 방출하는 것을 알 수 있다.

[0070] 도 4는 실시예 1에 따른 제1 파장변환층에서의 여기 파장 및 방출 파장에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다. 도 4에 따르면, 제1 파장변환층의 제1 파장변환물질인 안트라센이 자외선 파장 영역의 빛을 흡수하여 여기된 후, 1중항 상태로 전환되며 빛을 방출하는 것을 나타내고 있으며, 약 300 nm 내지 약 400 nm 파장의 빛을 흡수하여 약 400 nm 내지 약 500 nm 파장의 빛을 방출하는 것을 알 수 있다.

[0071] 도 6은 실시예 1에 따른 제2 파장변환층에서의 여기 파장 및 방출 파장에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다. 도 6에 따르면, 제2 파장변환층에서의 PdTPBP/BPEA의 증감제/수용체 형광쌍에서 적외선 파장 영역의 빛을 흡수한 후 가시광선 파장 영역의 빛을 방출하는 과정을 나타내고 있으며, 약 600 nm 내지 약 650 nm 파장의 빛을 흡수하여 약 500 nm 내지 약 550 nm 파장의 빛을 방출하는 것을 알 수 있다.

[0072] 본 명세서에 있어서, 흡수 스펙스럼는 UV-vis spectroscopy (SHIMADZU, UV-2550)를 사용하여 측정하였다. 본 명세서에 있어서, PL 스펙트럼의 측정은 spectrofluorophotometer (SHIMADZU, RF-6000)를 사용하여 측정하였다. 본 명세서에 있어서, 광 강도는 Si 기준 전지(BS-520, Bunko-Keiki)를 이용하여 100 mW/cm^2로 조정되었다.

[0074] **[참고예 1]**

[0075] 제1 파장변환층의 제1 파장변환물질인 안트라센의 농도를 0.3 M 내지 1.3 M로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 제1 파장변환층을 제조하였다. 나아가, 안트라센의 농도에 따른 제1 파장변환층의 광흡수에 따른 발광 강도를 측정하였다.

[0076] 도 5는 참고예 1에 따른 제1 파장변환층에서의 제1 파장변환물질의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다. 도 5에 따르면, 안트라센의 농도가 1 M인 경우 가장 높은 발광 강도를 나타내고, 안트라센의 농도가 1 M을 초과하는 경우 발광 강도가 저하되는 것을 알 수 있다.

[0077] **[참고예 2]**

[0078] 제2 파장변환층의 증감제인 PdTPBP의 농도를 3 mM 내지 25 mM로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 제2 파장변환층을 제조하였다. 나아가, PdTPBP의 농도에 따른 제2 파장변환층의 광흡수에 따른 발광 강도를 측정하였다.

[0079] 도 7은 참고예 2에 따른 제2 파장변환층에서의 증감제의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다. 도 7에 따르면, PdTPBP의 농도가 12 mM인 경우 가장 높은 발광 강도를 나타내고, PdTPBP의 농도가 12 mM를 초과하는 경우 발광 강도가 저하되는 것을 알 수 있다.

[0080] **[참고예 3]**

[0081] 제2 파장변환층에 평균 입경이 약 20 nm인 TiO_2 광산란 입자를 0 wt% 내지 0.11 wt%로 조절하여 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 제2 파장변환층을 제조하였다.

[0082] 도 8은 참고예 3에 따른 제2 파장변환층의 광산란 입자의 함량에 따른 발광 강도를 나타낸 것이다.

[0083] 도 9는 참고예 3에 따른 제2 파장변환층의 광산란 입자의 함량에 따른 광투과율을 나타낸 것이다.

[0084] 도 8 및 도 9에 따르면, 광산란 입자의 함량이 증가할수록 제2 파장변환층의 광투과율이 저하되는 것을 알 수 있다. 나아가, 광산란 입자의 함량이 증가할수록 제2 파장변환층에서 추출되는 빛이 증가하여 발광 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 도 8에 따르면, 광산란 입자의 함량이 0.08 wt% 이상인 경우, 발광 강도의 증가량은 미미한 것을 알 수 있으며, 광산란 입자의 증가에 따른 광투과율의 저하가 예상될 수 있다. 그러므로, 광투과율의 저하를 최소화하며 발광 강도를 최대화하기 위한 최적의 광산란 입자의 함량은 0.08 wt%인 것으로 확인되었다.

[0085] 염료감응형 태양전지의 광투과율을 고려한 적용처를 고려하여, 제1 파장변환층 및 제2 파장변환층에 광산란 입자를 필요에 따라 추가로 포함할 수 있다. 즉, 염료감응형 태양전지가 높은 광투과율을 필요로 하는 경우에는

광산란 입자를 사용하지 않거나, 최소한으로 사용하여 염료감응형 태양전지의 효율을 조절할 수 있으며, 염료감응형 태양전지가 높은 광투과율을 필요로 하지 않는 경우에는 제1 및/또는 제2 파장변환층에 광산란 입자를 0.11 wt% 가량으로 포함시켜 염료감응형 태양전지의 효율을 극대화할 수 있다.

[0087] **[비교예 1]**

[0088] 제1 파장변환층 및 제2 파장변환층을 구비하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[0089] **[비교예 2]**

[0090] 제2 파장변환층을 구비하지 않고, 제1 파장변환층만 구비한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[0092] 도 10은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 유기태양전지의 J-V 커브를 나타낸 것이다. 도 11은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 유기태양전지의 파장에 따른 단락전류(J_{sc})를 나타낸 것이다.

[0093] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 태양전지의 광전지 성능을 하기 표 1에 나타내었다. 구체적으로, 하기 표 1의 단락 전류 밀도(short-circuit current density, Jsc), 개방회로 전압(open-circuit voltage, Voc), 및 충전율(fill factor, FF)은 도 10의 J-V 프로파일로부터 추출되었다.

[0094] 본 명세서에 있어서, 염료감응형 태양전지의 J-V 특성은 태양광 시뮬레이터(solar simulator, AM 1.5 G 필터를 구비한 1,000 W Xe 램프)에 의하여 제공된, 시뮬레이션된 태양광 하에서 소스 미터(Keithley Instruments)를 이용하여 측정되었다.

표 1

[0095]

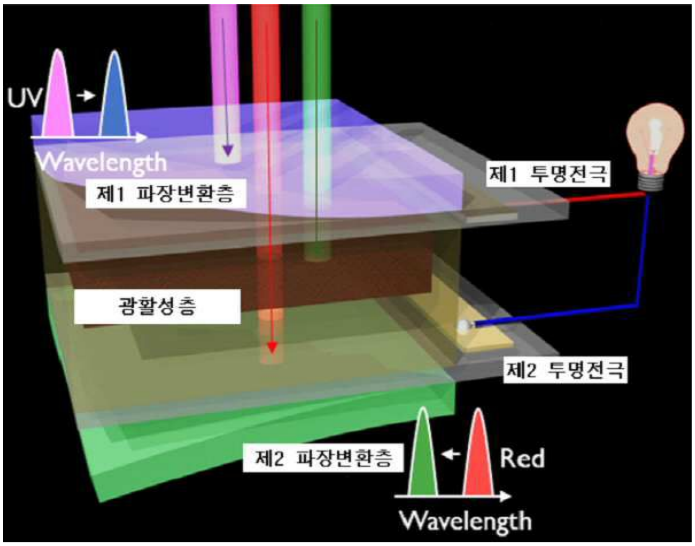
	J_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [V]	*FF*	η [%]
비교예 1	14.45	0.68	0.73	7.30
비교예 2	17.05	0.68	0.72	8.38
실시예 1	18.20	0.71	0.69	8.92

[0096] 구체적으로, 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 염료감응형 태양전지에 비하여 높은 효율을 구현할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 단락전류(J_{sc})는 비교예 1에 따른 염료감응형 태양전지에 비하여 약 26 % 가량 높은 것을 알 수 있고, 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 광전 변환 효율(η)은 약 22 % 가량 높은 것을 알 수 있다.

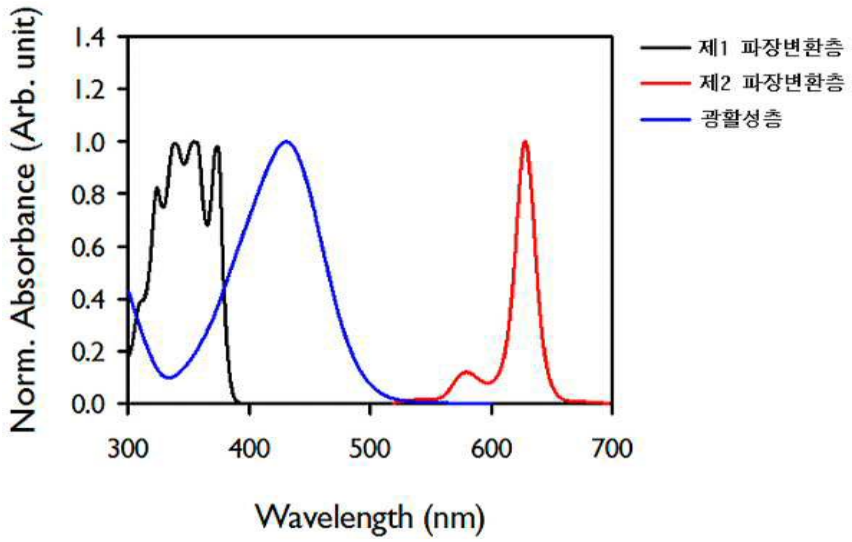
[0097] 나아가, 도 12는 실시예 1에 따른 염료감응형 유기태양전지의 파장에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. 도 12에 따르면, 실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 400 ㎚ 내지 800 ㎚ 파장에서의 평균 광투과율은 35 % 였다. 나아가, 실시예 1에 따른 염료감응형 유기태양전지를 육안으로 반대측의 사물이 잘 확인될 수 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 높은 광투과도를 유지하며, 효율을 향상시킨 것을 알 수 있다.

도면

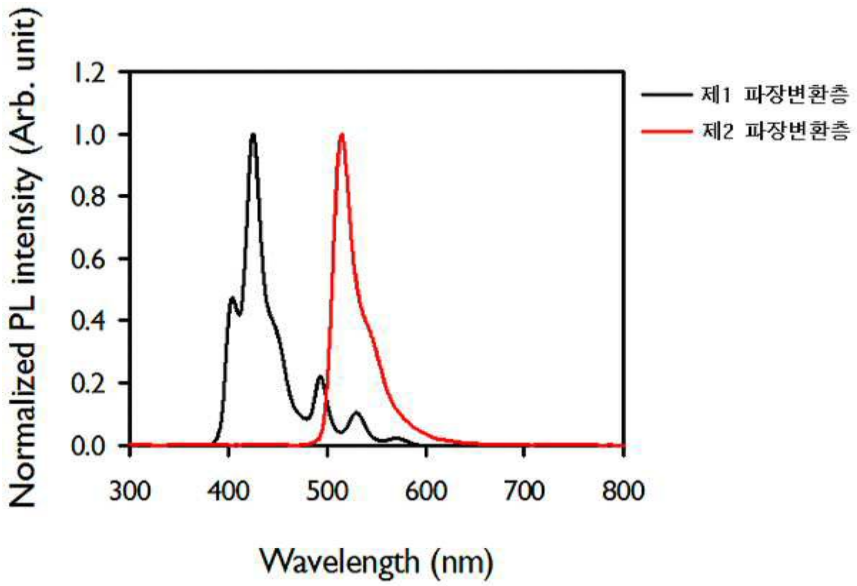
도면1


UV
Wavelength
제1 파장변환층
제1 투명전극
광활성층
제2 투명전극
제2 파장변환층
Red
Wavelength

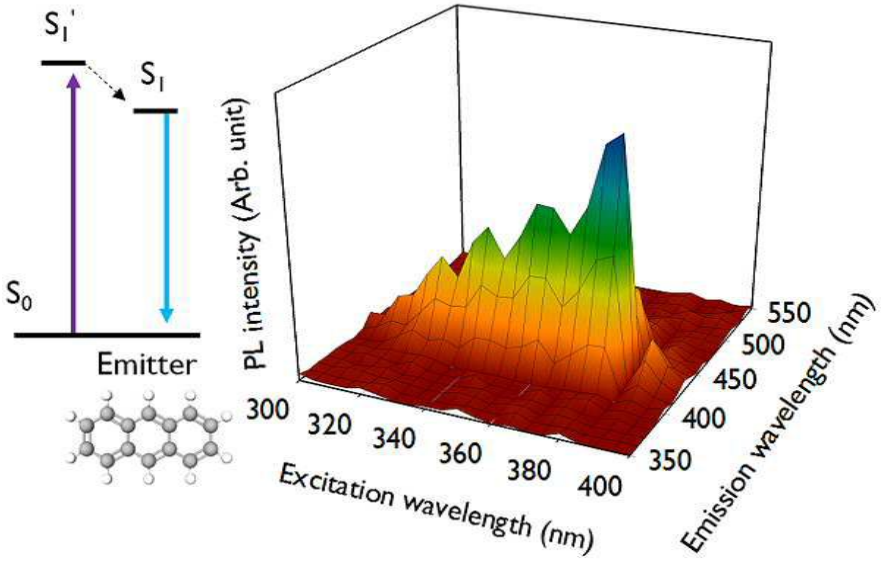
도면2


Norm. Absorbance (Arb. unit)
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)
제1 파장변환층
제2 파장변환층
광활성층

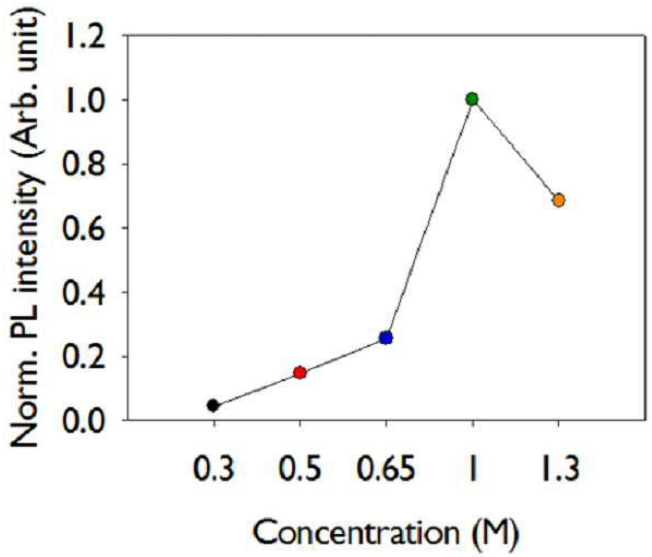
도면3


Normalized PL intensity (Arb. unit)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
제1 파장변환층
제2 파장변환층

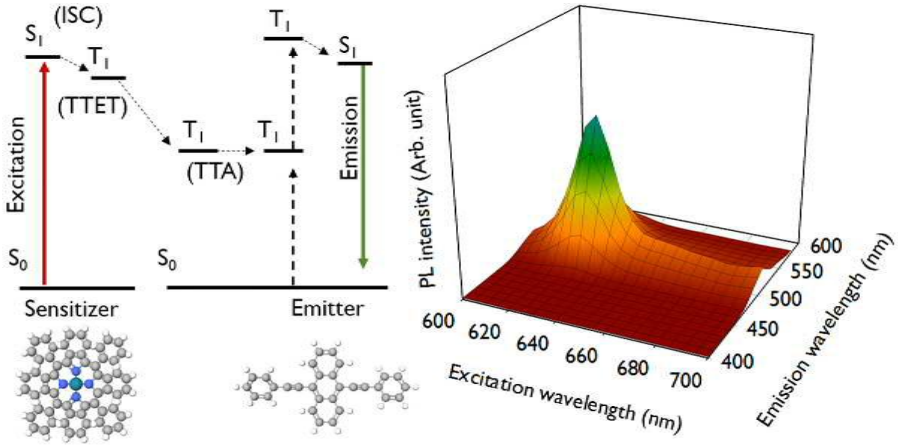
도면4


S1'
S1
S0
Emitter
PL intensity (Arb. unit)
300
320
340
360
380
400
Excitation wavelength (nm)
350
400
450
500
550
Emission wavelength (nm)

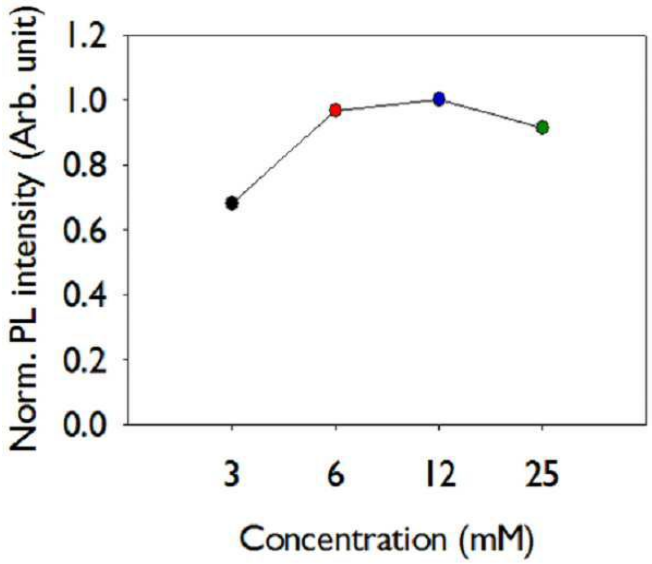
도면5


Norm. PL intensity (Arb. unit)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.3
0.5
0.65
1
1.3
Concentration (M)

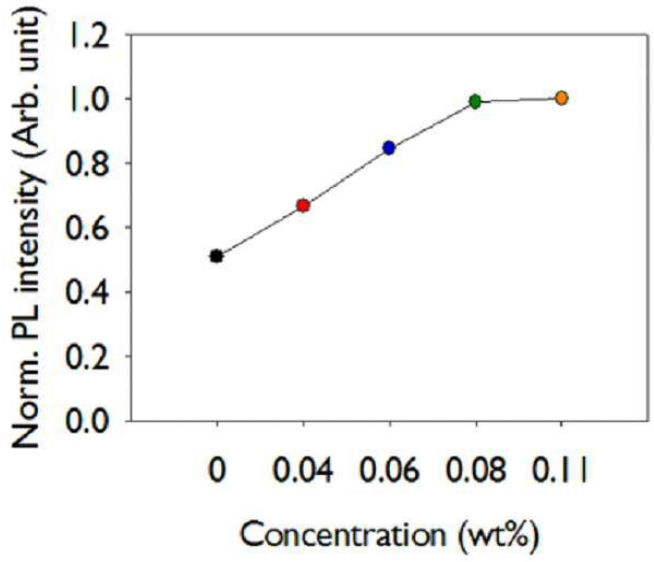
도면6


(ISC)
(TTET)
(TTA)
Excitation
Emission
Sensitizer
Emitter
PL intensity (Arb. unit)
600
620
640
660
680
700
Excitation wavelength (nm)
600
550
500
450
400
Emission wavelength (nm)

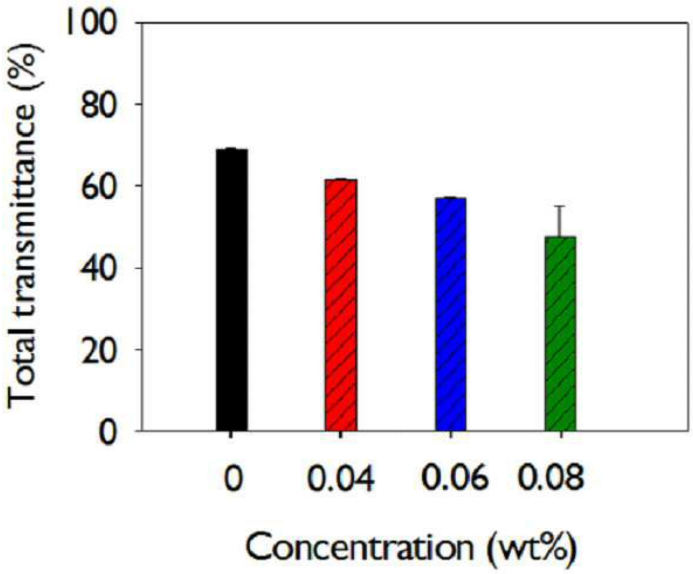
도면7


Norm. PL intensity (Arb. unit)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
3
6
12
25
Concentration (mM)

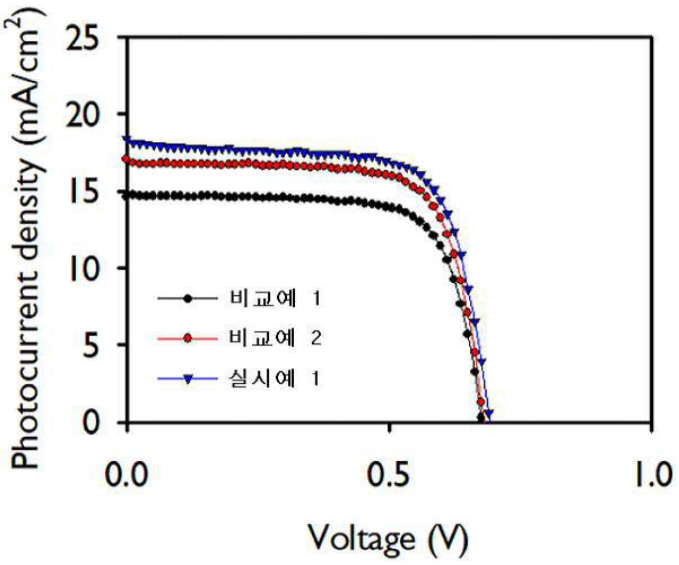
도면8


Norm. PL intensity (Arb. unit)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
0.04
0.06
0.08
0.11
Concentration (wt%)

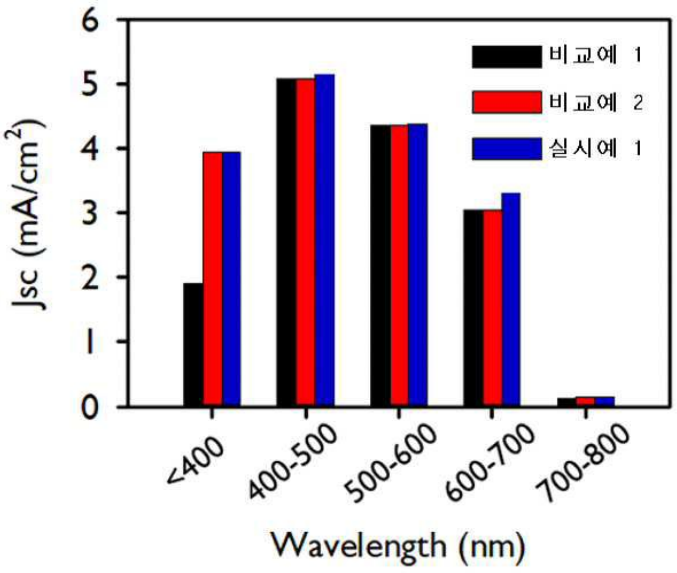
도면9


Total transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
0
0.04
0.06
0.08
Concentration (wt%)

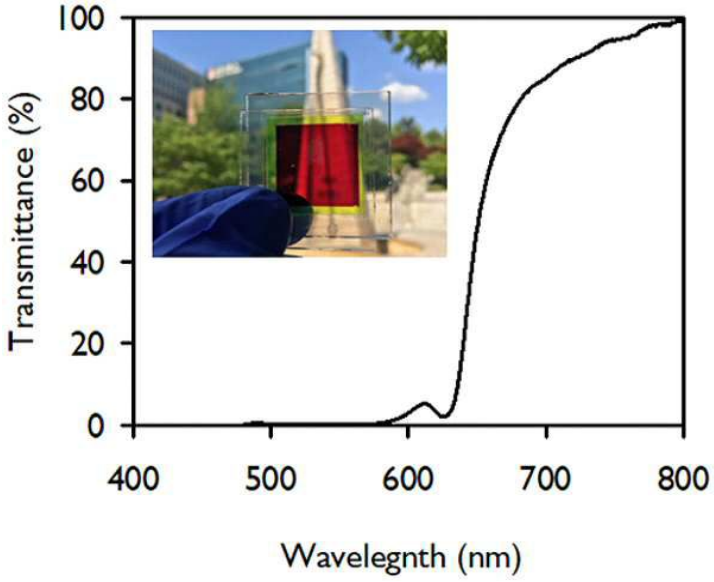
도면10


Photocurrent density (mA/cm^2)
25
20
15
10
5
0
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면11


Jsc (mA/cm^2)
6
5
4
3
2
1
0
<400
400-500
500-600
600-700
700-800
Wavelength (nm)
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면12


100
80
60
40
20
0
Transmittance (%)
400
500
600
700
800
Wavelegnth (nm)