(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096224
(43) 공개일자 2014년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0008788
(22) 출원일자 2013년01월25일
심사청구일자 2013년01월25일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김환규
세종특별자치시 조치원 도원로 16 자이아파트 117-201
주명종
충북 청주시 상당구 대성로60번길 12, 103호 (서운동, 아트빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

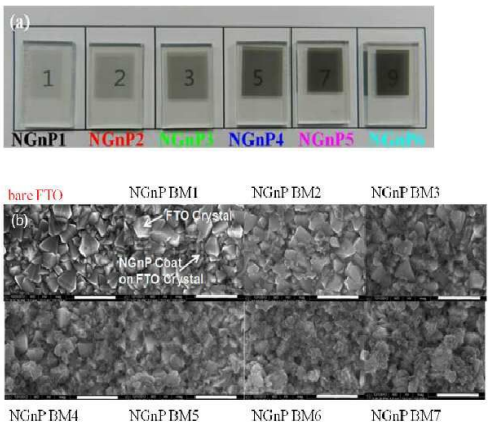
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

최인택

서울 양천구 가로공원로67길 16, 1동 204호 (신월동, 신반도연립)

김상균

충북 청주시 흥덕구 서현북로 15, 508동 1301호 (가경동, 가경e편한세상아파트)

김재천

서울 양천구 남부순환로65길 6, 101동 403호 (신월동, 나산아파트)

이재준

경기 성남시 분당구 장안로51번길 31, 115동 903호 (분당동, 장안타운)

백종범

울산 울주군 범서읍 구영로 75-9, 307동 1603호 (우미린1차아파트)

전인엽

울산 울주군 언양읍 반천강변길 51, 103동 706호 (반천현대아파트)

최현정

충북 청원군 내수읍 마산길 72, 103동 309호 (진흥1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012K001287
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래기반기술개발사업(부처사업명:신기술 융합형 성장동력사업)
연구과제명	[4차년도] 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및

b) 정전 방사 전착법(Electronic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명전극에 표면처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 4분 내지 9분간 표면처리를 하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 FTO 투명 전극에 증착된 그래핀 화합물의 두께가 0.1 내지 0.6㎛가 되도록 표면처리하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.

청구항 4

질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 그래핀 화합물은 질소 원소를 1~15 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극은

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극; 및

상기 제1전극 표면에 질소가 도핑된 그래핀 화합물의 두께가 0.1 내지 0.6㎛인 표면처리 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.

청구항 7

청구항 4의 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염료감응 태양전지의 원리는, 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양빛(가시광선)이 흡수되면 염료 분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되며 산화된 전해질이 상대전극으로 이동된 전자를 받아 다시 환원되는 것이다.

[0003] 현재까지 염료감응 태양전지에 사용되는 상대전극 물질로는 예를 들어, WO98/050393에서와 같이 주로 Pt(platinum)를 사용하였지만, 상기 Pt를 사용하는 경우에는 산화-환원 전해질에 의한 반응으로 인한 부식성으로 인한 안정성이 약하며, 특히 Pt의 가격이 높기 때문에 경제성이 떨어진다는 문제점이 있었다. 따라서, 이러한 문제점을 극복할 수 있는 새로운 상대전극 물질에 대한 개발의 필요성이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) WO98/050393

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 기존에 사용해오던 Pt(platinum) 상대전극보다 장기안정성, 촉매 특성이 매우 우수한 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극 및 이의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상술한 목적을 달성하기 위하여,

[0007] 본 발명은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면 처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 상기 과제의 해결 수단에 따른 본 발명의 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지는 장기안정성, 촉매 특성이 기존의 Pt 상대전극을 이용한 태양전지에 비하여 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1(a)은 본 발명의 합성예 1의 그래핀 화합물 제조단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.

도 1(b)은 본 발명의 합성예 2의 그래핀 화합물 제조단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 상대전극을 제조하는 단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.

도 3(a)는 FTO 표면 상태를 나타낸 사진이다.

도 3(b)는 본 발명의 합성예 1에서 제조한 그래핀을 FTO 투명전극에 정전 방사 전착법으로 표면처리한 후의 상태를 나타낸 사진이다.

도 3(c)는 FTO 표면 상태를 확대하여 나타낸 사진이다.

도 3(d)는 본 발명의 합성예 2에서 제조한 그래핀을 FTO 투명전극에 정전 방사 전착법으로 표면처리한 후의 상태를 나타낸 사진이다.

도 4(a)는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조한 상대 전극을 나타낸 사진이다.

도 4(b)는 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13에서 제조한 상대 전극의 표면을 나타낸 사진이다.

도 5(a)는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조한 상대전극의 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 5(b)는 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13에서 제조한 상대전극의 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 6(a)은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 촉매특성을 측정한 그래프이다.

도 6(b)은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 촉매특성을 측정한 그래프이다.

도 7(a)은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 안정성을 측정한 그래프이다.

도 7(b)은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 안정성을 측정한 그래프이다.

도 8(a)은 본 발명의 실시예 14 내지 실시예 19 및 비교예 2에서 제조한 상대전극의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

도 8(b)은 본 발명의 실시예 20 내지 실시예 26 및 비교예 2에서 제조한 상대전극의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 13에서 제조한 상대전극의 그래핀 화합물의 enRP를 측정한 사진이다.

도 10은 본 발명의 합성예 1에서 제조한 그래핀 화합물을 XPS 성분분석한 결과를 나타낸 사진이다.

도 11은 본 발명의 합성예 2에서 제조한 그래핀 화합물을 XPS 성분분석한 결과를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하기 위해서, 먼저 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조한다. 본 발명에 있어서, 상기 그래파이트에 질소를 도핑하는 방법으로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 PPA와 P_2O_5를 이용하여 그래파이트의 표면을 개질함으로써 분산력을 높인 후, 분산된 그래파이트에 질소 분위기 하에서 열처리하여 질소 원소를 도핑시켜 그래핀 화합물을 제조할 수 있다. 또한 그래파이트에서 질소를 도핑하는 다른 방법으로 ball milling방식으로 질소 분위기하에서 그래파이트의 표면을 ball mill사용하여 개질함과 동시에 질소가 도핑시켜 그래핀 화합물을 제조 할 수 있다. 구체적으로, 상기 질소 원소를 도핑시켜 그래핀 화합물의 제조는 도 1(a)에서와 같다. 먼저 순수한 그래파이트의 가장자리 부분에서 선택적인 작용이 수행된다. 이 후, 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid)의 존재하에서 폴리(인산)/오산화인(P_2O_5)와 반응하여 가장자리부분에 아미노벤조일기가 형성된 그래파이트(EFG)가 형성한다. 상기 EFG는 다른 변수를 최소화 하기 위하여, 속슬레 추출(Soxhlet extractions)에 의하여 추출한다. 상기 EFG 파우더는 질소 분위기하에서 900℃에서 2시간동안 열처리한다. 열처리하는 동안, EFG의 가장자리에 공유결합된 4-아미노벤조일 부분(4-H_2N-Ph-CO-)은 C-용접 및 N-도핑 동안 그래핀 화합물을 만들기 위하여 초기 상태로 있을 수 있다.

[0015] 또한 그래파이트에서 질소를 도핑하는 다른 방법으로는 도 1(b)에서와 같다.

[0016] 스텐레스 캡슐안을 질소 분위기하에서 순수한 그래파이트와 5㎜지름의 ball mill을 500 RPM속도로 교반시켜 줌으로써 순수한 그래파이트가 깨지면서 활성 라디칼이 생성되어 질소가 쉽게 도핑되는 원리를 이용하였다.

[0017] 상기와 같이 제조되는 본 발명의 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물은 질소 원소를 1~15 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 질소 원소가 1 중량% 미만으로 포함되는 경우 촉매특성 및 안정성에 문제가 있으며, 질소 원소가 15 중량% 초과로 포함되었을 경우에는 질소량 증가에 따른 효과의 증가가 별로 없다.

[0018] 상기 제조된 각각의 그래핀 화합물은 일반적으로 사용되는 유기 용제에 분산될 수 있으며, 이를 이용하여 FTO/

유리기판에 증착시킬 수 있다. 종래의 스핀코팅을 이용하는 경우에는 두께, 형태 및 균일성을 제어하기 어렵다는 문제가 있었으나 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 다음과 같이 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하였다.

[0019] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하기 위해서, 이 후, 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면 처리하여 상대전극을 제조한다. 상기 정전 방사 전착법은 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 도 2와 같은 장치를 이용할 수 있다. 본 발명의 그래핀 상대전극의 제조방법을 도 2와 함께 살펴보면, 상기 단계에서 제조된 그래핀 화합물은 2-프로판올에 분산된 후, 약 10 kV의 높은 전압하에서 약 200 μL/min의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입된다. 전기장은 상기 그래핀 화합물을 포함하는 전하를 띤 수많은 미세 방울들을 최소화한 결과로 각 방울의 표면 장력을 극복하게 된다. 이를 통하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되어 FTO 투명 전극의 표면처리를 하게 된다. 상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 4분 내지 9분의 시간으로 표면처리를 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 도 3(a), 도 3(b), 도 3(c), 도 3(d)를 비교해 보면, 정전 방사 전착법으로 표면처리를 한 도 3(b)와 도 3(d)의 FTO 투명 전극은 표면처리를 하지 않은 도 3(a), 도 3(c) 의 FTO 투명 전극에 비하여 강한 촉매특성을 지닌 상대전극이 된다.

[0020] 또한, 본 발명은 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제공한다.

[0021] 구체적으로 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극은 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극; 및 상기 제1전극 표면에 질소가 도핑된 그래핀 화합물을 포함하는 표면처리 층을 포함한다.

[0022] 상기 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0023] 먼저 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 질소가 도핑된 그래핀 화합물을 방사 전착법에 의하여 표면처리할 수 있도록, 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0024] 상기 질소가 도핑된 그래핀 표면층은 산화-환원 특성을 갖는 전해질을 환원 시켜주는 작용을 하는데, 상기 전해질로써는 I^-/I_3^-, 코발트 착화합물, 페로센 등이 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0026] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해질 것이다.

[0027] 그래핀 화합물의 제조

[0028] [합성예 1]

[0029] 순수한 그래파이트(Aldrich Chemicals 사 제품) 0.5g와 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid) 0.5g을 섞은 후, 여기에 PPA(83% P_2O_5 assay: 20.0 g)/오산화인(P_2O_5) 5.0g을 넣은 후, 이를 130℃에서 72시간 교반하였다. 이후, 생성된 화합물을 속슬레 추출(Soxhlet extractions)에 의하여 추출한 후, 생성된 화합물을 질소 분위기하에서 900℃에서 2시간 동안 열처리하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 제조하였다. 상기 그래핀 화합물 내의 질소함량을 XPS 분석법을 이용하여 측정하여 도 9에 나타내었으며, 그래핀 화합물의 구성비는 탄소(C) 95.16%, 질소(N) 1.73%, 산소(O) 1.78% 이었다.

[0030] [합성예 2]

[0031] 스텐레스로 이루어진 캡슐에 지름 5㎜ 스텐레스 ball을 넣고 순수한 그래파이트(Aldrich Chemicals 사 제품) 5g

과 8 bar압력에 해당되는 질소가스를 주입하여 밀봉하고 5200 RPM속도로 48시간동한 교반하였다. 이 후, 생성된 화합물을 1M HCl을 이용하여 세척하여주고 세척된 화합물을 0.05 mmHg 압력으로 -120℃ 로 48시간 동한 냉건조 시켜주어 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 제조하였다. 상기 그래핀 화합물 내의 질소함량을 XPS 분석법을 이용하여 측정하여 도 9에 나타내었으며, 그래핀 화합물의 구성비는 탄소(C) 70.67%, 질소(N) 14.84%, 산소(O) 7.43%, 수소(H) 0.79% 이었다.

[0032] 상대전극의 제조

[0033] [실시예 1]

[0034] 상기 합성예 1을 사용하여 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 2-프로판올에 분산시킨 후, 10 kV의 전압하에서 200μL/min의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입시켰다.

[0035] 이 후, 전기장을 가한 후, 1분간 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되도록 FTO 투명 전극의 표면처리를 하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.08 μm 이었다.

[0036] [실시예 2]

[0037] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 2분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.17 μm 이었다.

[0038] [실시예 3]

[0039] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 3분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.26 μm 이었다.

[0040] [실시예 4]

[0041] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 4분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.35 μm 이었다.

[0042] [실시예 5]

[0043] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 5분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.44 μm 이었다.

[0044] [실시예 6]

[0045] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 6분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.51 μm 이었다.

[0046] [실시예 7]

[0047] 상기 합성예 2를 사용하여 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 2-프로판올에 분산시킨 후, 10 kV의 전압하에서 200μL/min의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입시켰다.

[0048] 이 후, 전기장을 가한 후, 1분간 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되도록 FTO 투명 전극의 표면처리를 하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.08 μm 이었다.

[0049] [실시예 8]

[0050] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 2분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.17 ㎛ 이었다.

[0051] [실시예 9]

[0052] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 3분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.26 ㎛ 이었다.

[0053] [실시예 10]

[0054] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 4분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.35 ㎛ 이었다.

[0055] [실시예 11]

[0056] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 5분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.44 ㎛ 이었다.

[0057] [실시예 12]

[0058] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 6분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.51 ㎛ 이었다.

[0059] [실시예 13]

[0060] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 7분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.58 ㎛ 이었다. 상기 그래핀 화합물의 두께 측정을 도 9에 나타내었다.

[0061] [비교예 1]

[0062] 종래의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극으로 Pt(platinum) 상대전극을 사용하였다.

[0063] 상기 제조된 실시예 1 내지 13의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 도 4(a), 도 4(b)에 나타내었다.

[0064] 염료 용액 제조

[0065] 에탄올 용매 (6mL)에 다음과 같은 염료 및 공흡착 정공수송물질 몰농도로 혼합하여 용액를 제조하였다.

[0066] 0.3m몰(M) 농도의 O-alkylated-JK-225-sensitizer 염료 용매

[0067] 30m몰(M) 농도의 DCA 용매

[0068] 전해질 제조

[0069] $Co(bpy)_3(BCN_4)_2$을 0.22 몰(M), $Co(bpy)_3(BCN_4)_3$을 0.05 몰(M), $LiClO_4$를 0.1 몰(M) 및 4-tert-butylpyridine을 0.8 몰(M) 첨가하여 아세토나이트릴 전해질(2 mL)을 제조하였다.

[0070] 염료감응 태양전지의 제조

[0071] [실시예 14]

[0072] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0073] 1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가소를 이용해 건조시켰다.

[0074] 2. 세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후에 70℃ 오븐에서 30분간 가열하였다.

[0075] 3. $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분간 가열하였다.

[0076] 4. 이어서, $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시켰다.

[0077] 5. TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0078] 6. 이어서, TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0079] 7. 상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0080] 8. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM $TiCl_4$ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조하였다.

[0081] 9. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 상기에서 제조된 0.3mM로 희석된 O-alkylated-JK-225-sensitizer의 용액에 딥핑(dipping)하여 12시간 동안 염료와 공흡착 전공수송물질을 흡착시켰다.

[0082] 10. 상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0083] 11. FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 구멍을 뚫었다.

[0084] 12. 이어서, FTO 유리기판을 H_2O/아세톤/HCl(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

[0085] 13. 이어서, 실시예 1에서 제조된 FTO 상대전극을 준비한다.

[0086] 14. 상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80℃로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.

[0087] 15. 상기 두개 구멍을 통하여 상기에서 제조된 전해질을 주입하고 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.

[0088] [실시예 15]

[0089] 상기 FTO 상대전극을 실시예 2에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0090] [실시예 16]

[0091] 상기 FTO 상대전극을 실시예 3에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0092] [실시예 17]

[0093] 상기 FTO 상대전극을 실시예 4에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0094] [실시예 18]

[0095] 상기 FTO 상대전극을 실시예 5에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0096] [실시예 19]

[0097] 상기 FTO 상대전극을 실시예 6에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0098] [실시예 20]

[0099] 상기 FTO 상대전극을 실시예 7에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0100] [실시예 21]

[0101] 상기 FTO 상대전극을 실시예 8에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0102] [실시예 22]

[0103] 상기 FTO 상대전극을 실시예 9에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0104] [실시예 23]

[0105] 상기 FTO 상대전극을 실시예 10에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0106] [실시예 24]

[0107] 상기 FTO 상대전극을 실시예 11에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0108] [실시예 25]

[0109] 상기 FTO 상대전극을 실시예 12에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0110] [실시예 26]

[0111] 상기 FTO 상대전극을 실시예 13에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0112] [비교예 2]

[0113] 상기 FTO 상대전극을 비교예 1에서 사용한 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0114] **실험예 1: 염료감응 태양전지 상대전극의 투과도 측정**

[0115] 상기 제조된 실시예 1 내지 실시예 13의 투과도를 측정하여 도 5(a), 도 5(b)에 나타내었다. 합성예 1을 이용한 실시예 1의 투과도가 가장 높았으며 실시예 6의 투과도가 가장 낮았다. 합성예 2를 이용한 실시예 7의 투과도가 가장 높았고 실시예 13의 투과도가 가장 낮았다.

[0116] **실험예 2: 염료감응 태양전지 상대전극의 촉매특성 측정**

[0117] 상기 합성예 1을 이용한 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1의 상대전극의 촉매 특성의 확인하기 위하여, dummy cell을 제작하여 전해질에 대한 산화-환원 전류값을 측정하였다. 측정된 결과를 도6(a)에 나타내었다.

상기 합성예 2를 이용한 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1의 상대전극의 촉매 특성을 같은 방법으로 측정하여 도 6(b)에 나타내었다. 이를 통하여 실시예 4 내지 실시예 6의 경우, 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 촉매적 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 7 내지 실시예 13의 경우, 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 촉매적 특성이 우수하다는 것을 확인하였다.

[0118] **실험예 3: 염료감응 태양전지 상대전극의 안정성 측정**

[0119] 실시예 6의 상대전극과 비교예 1의 상대전극의 안정성을 측정하기 위해서 dummy cell 을 제작하여, 다음과 같이 연속적으로 각각의 상대전극에 전압을 연속적으로 가하여 (0 V → 1 V → -1 V → 0 V) 안정성을 테스트하였다. 측정된 테스트 결과를 도 7에 나타내었다. 이를 통하여 실시예 6의 상대전극이 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 내부저항 크기가 작음을 확인하여 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 12의 상대전극과 비교예 1의 상대전극을 상기와 같은 방법으로 안정성을 테스트하여 실시예 12의 상대전극이 비교예 1보다 내부저항 크기가 작음을 확인하여 안정성이 우수함을 확인하였다.

[0120] **실험예 4: 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0121] 실시예 14 내지 실시예 26 및 비교예 2에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하여 그 결과를 도 8(a), 8(b) 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

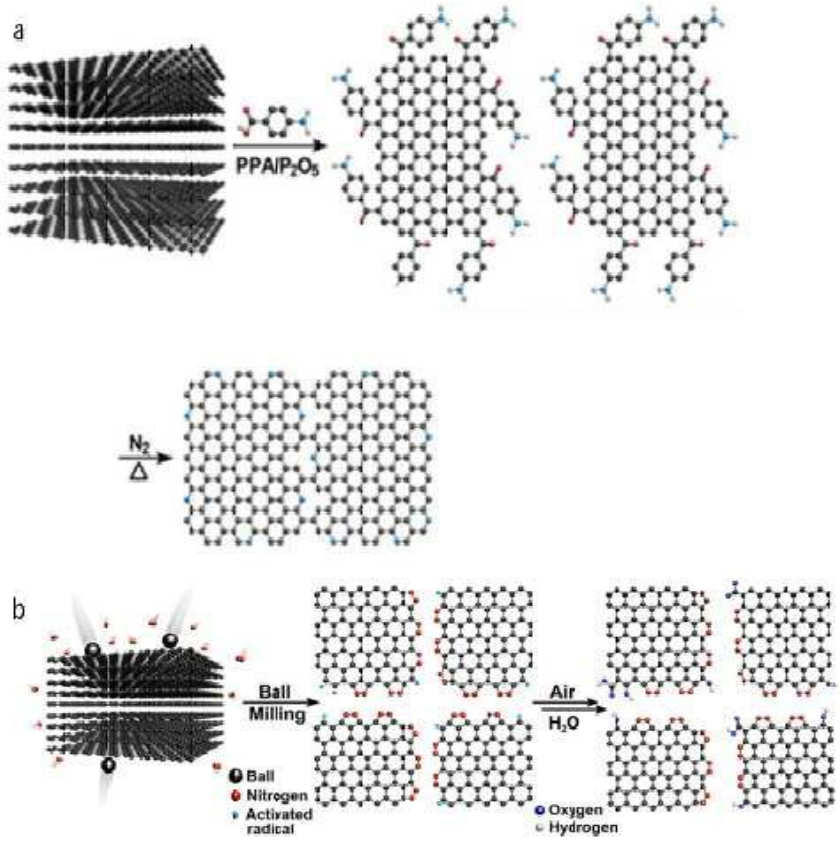
[0122]

	$J_{SC}(mA/cm^2)$	$V_{OC}(mV)$	FF	PCE(%)
비교예 2	11.6	916	0.74	7.85
실시예 14	9.32	913	0.55	4.66
실시예 15	8.70	893	0.61	4.70
실시예 16	11.2	916	0.69	7.07
실시예 17	12.5	875	0.70	7.64
실시예 18	12.4	896	0.72	8.01
실시예 19	12.6	884	0.74	8.24
실시예 20	12.77	877	0.67	7.55
실시예 21	13.55	877	0.70	8.32
실시예 22	13.69	886	0.71	8.67
실시예 23	13.88	884	0.72	8.97
실시예 24	14.07	889	0.74	9.31
실시예 25	14.11	887	0.74	9.28
실시예 26	14.01	889	0.74	9.25

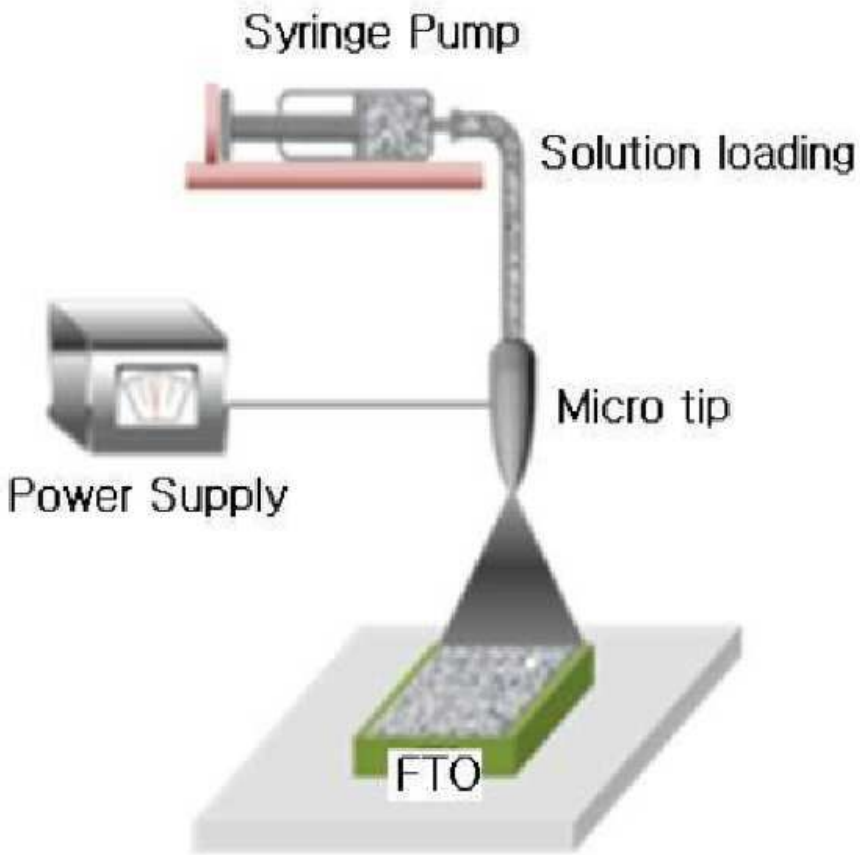
[0123] 상기에서와 같이, 본 발명에 의한 상대전극을 사용한 실시예 17 내지 26의 태양전지의 VOC, J_{SC} 및 Filter Factor가 종래의 상대전극을 사용한 비교예 2의 태양전지에 비하여 동등 또는 우위의 성능을 갖는 것을 알 수 있다.

도면

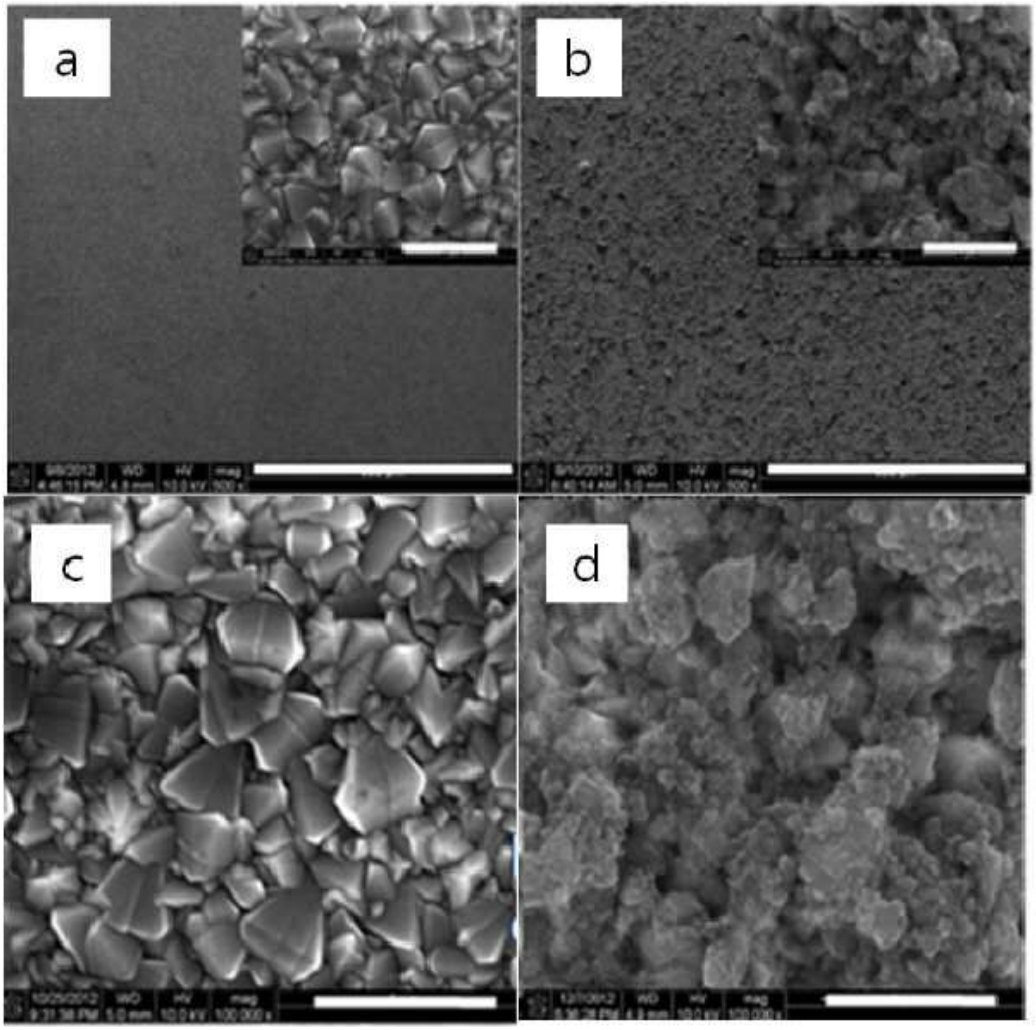
도면1


a
PPA/P2O5
N2
Δ
b
Ball
Milling
Air
H2O
Ball
Nitrogen
Activated radical
Oxygen
Hydrogen

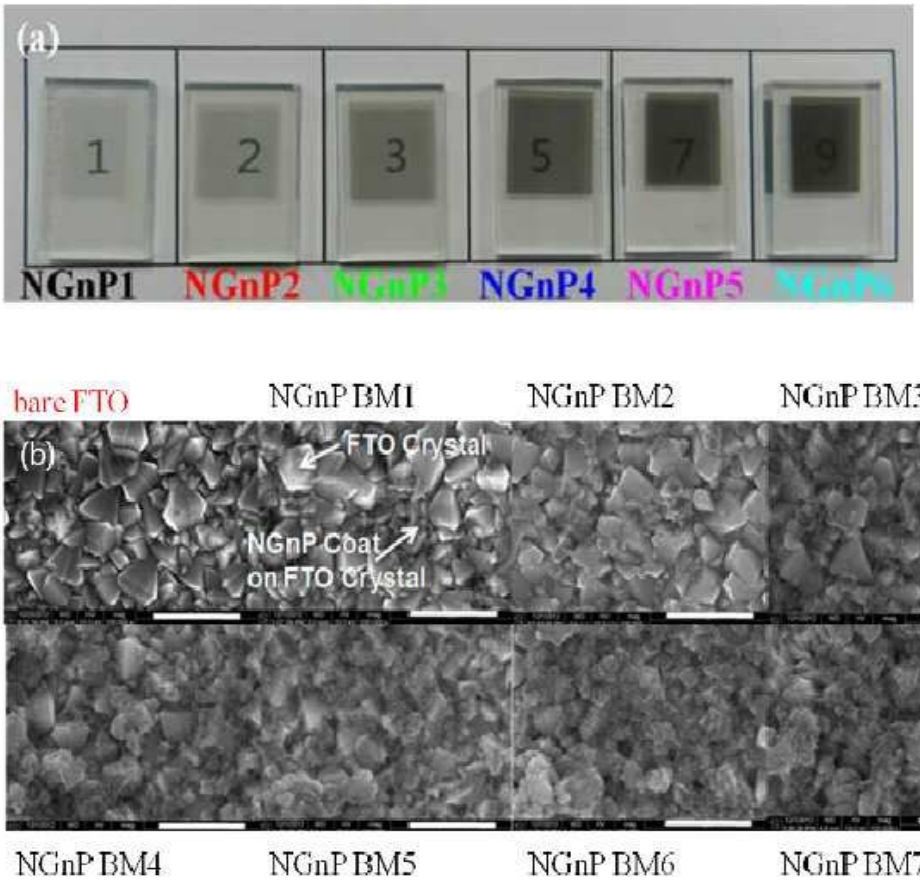
도면2



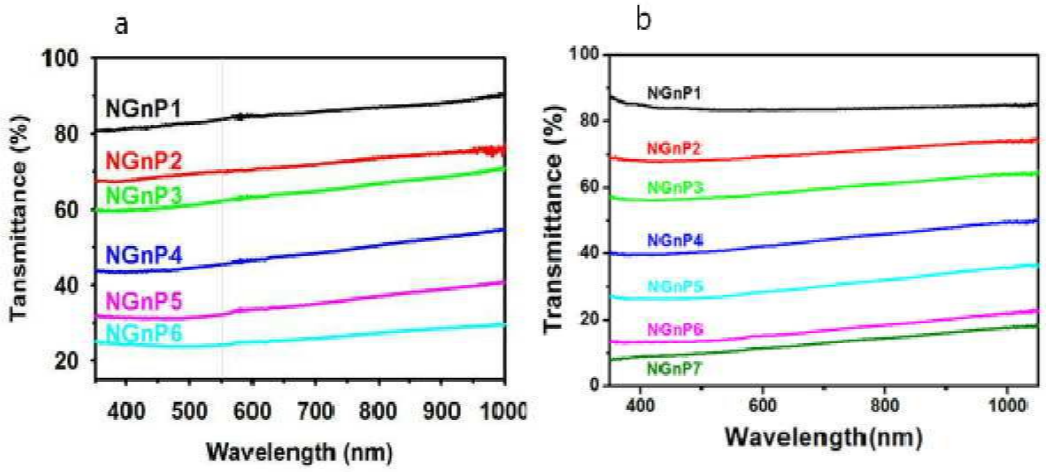
도면3



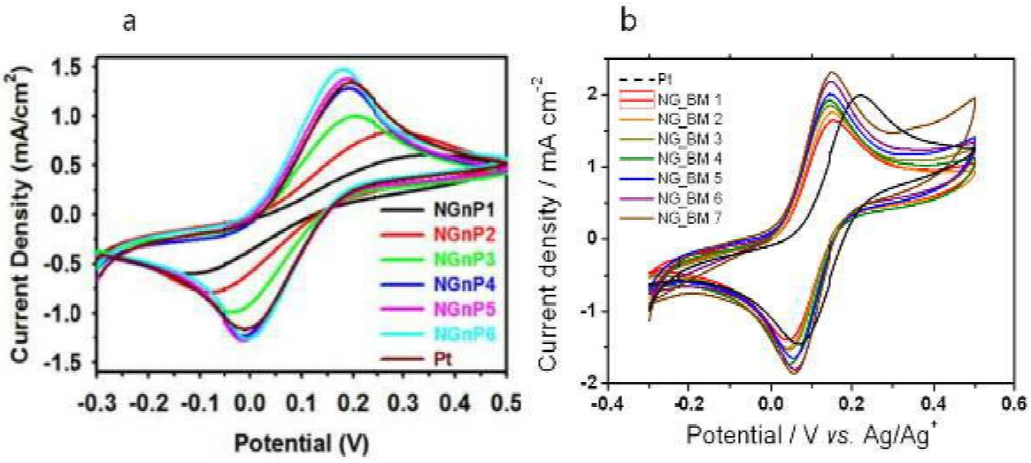
도면4


(a)
1
2
3
5
7
9
NGnP1
NGnP2
NGnP3
NGnP4
NGnP5
bare FTO
NGnP BM1
NGnP BM2
NGnP BM3
(b)
FTO Crystal
NGnP Coat
on FTO Crystal
NGnP BM4
NGnP BM5
NGnP BM6
NGnP BM7

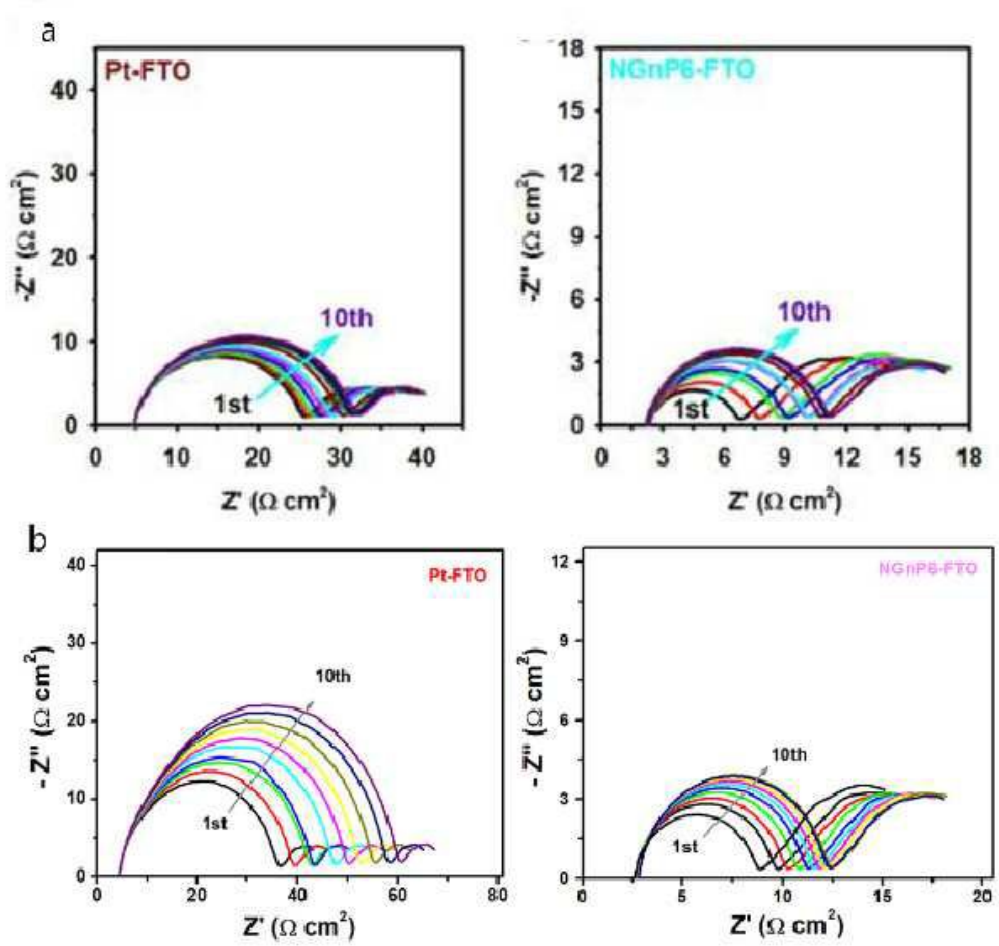
도면5


a
Tansmittance (%)
Wavelength (nm)
NGnP1
NGnP2
NGnP3
NGnP4
NGnP5
NGnP6
b
Transmittance (%)
Wavelength(nm)
NGnP1
NGnP2
NGnP3
NGnP4
NGnP5
NGnP6
NGnP7

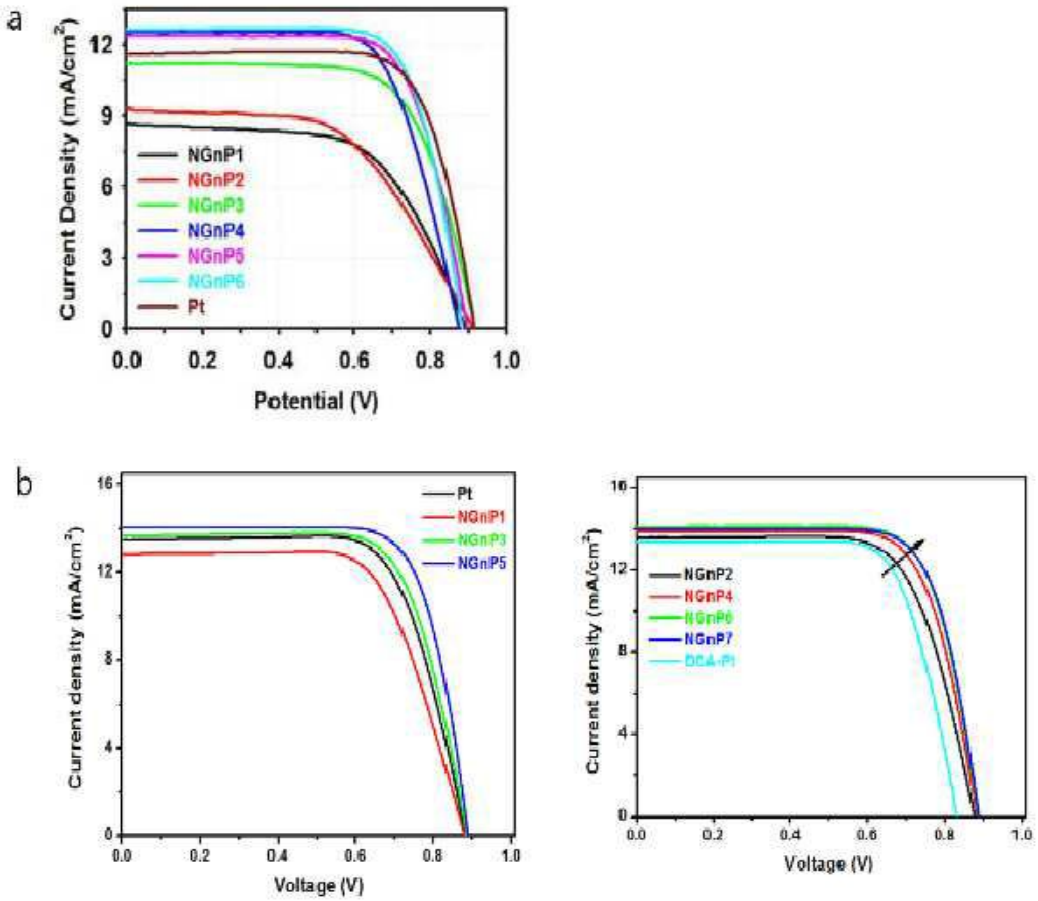
도면6


a
Current Density (mA/cm²)
Potential (V)
NGnP1
NGnP2
NGnP3
NGnP4
NGnP5
NGnP6
Pt
b
Current density / mA cm⁻²
Potential / V vs. Ag/Ag⁺
Pt
NG_BM 1
NG_BM 2
NG_BM 3
NG_BM 4
NG_BM 5
NG_BM 6
NG_BM 7

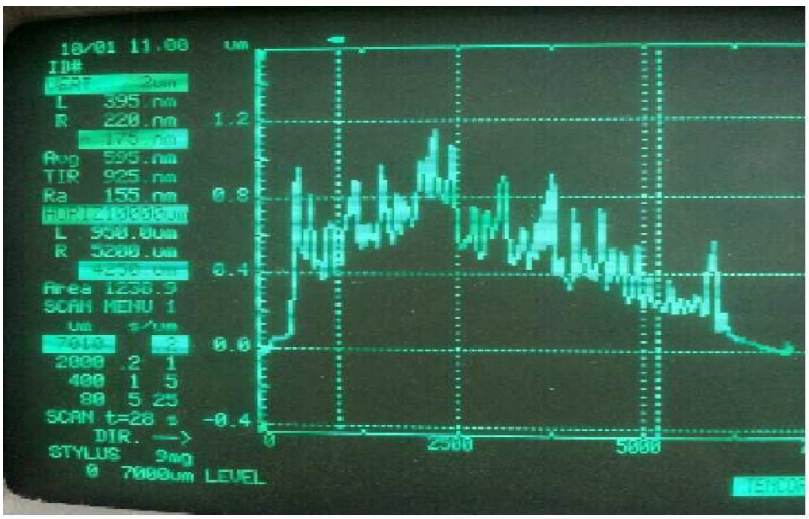
도면7


a
Pt-FTO
NGnP6-FTO
-Z'' (Ω cm²)
Z' (Ω cm²)
10th
1st
b
Pt-FTO
NGnP6-FTO
-Z'' (Ω cm²)
Z' (Ω cm²)
10th
1st

도면8


a
Current Density (mA/cm²)
Potential (V)
NGnP1
NGnP2
NGnP3
NGnP4
NGnP5
NGnP6
Pt
b
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
Pt
NGnP1
NGnP3
NGnP5
NGnP2
NGnP4
NGnP6
NGnP7
DCA-P1

도면9



도면10

Table 1. XPS Analysis Data for Samples

	Composition (%)		
sample	C	N	O
P-graphite	85.05	BDL[a]	14.92
EFG	74.81	6.65	18.54
N-graphite	95.16	1.73	1.78

[a] Below the detection limit.

도면11

Sample	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	C/O	C/N
Graphite	99.64	BDL[a]	0.13	BDL	1021	NA
NGnP	70.67	0.79	7.43	14.84	11.3	5.6