

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 4월 26일 (26.04.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/053779 A2

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/007690
- (22) 국제출원일: 2011년 10월 17일 (17.10.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0101780 2010년 10월 19일 (19.10.2010) KR
10-2011-0105658 2011년 10월 17일 (17.10.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김현우 (KIM, Hyun-woo) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이종찬 (LEE, Chong-chan) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 김재홍 (KIM, Jae-hong) [KR/KR]; 대구 수성구 두산동 대우트럼프월드아파트 A-1802, 706-939 Daegu (KR). 이정관 (LEE, Jeong-Gwan) [KR/KR]; 대구 달성군 화원읍 구라리 대곡역

래미안아파트 107-101, 711-777 Daegu (KR). 천종훈 (CHEON, Jong-hun) [KR/KR]; 경북 경산시 용성면 의촌리 422, 712-872 Gyeongbuk (KR). 김상아 (KIM, Sang-ah) [KR/KR]; 대구 수성구 중동 532-337, 706-838 Daegu (KR).

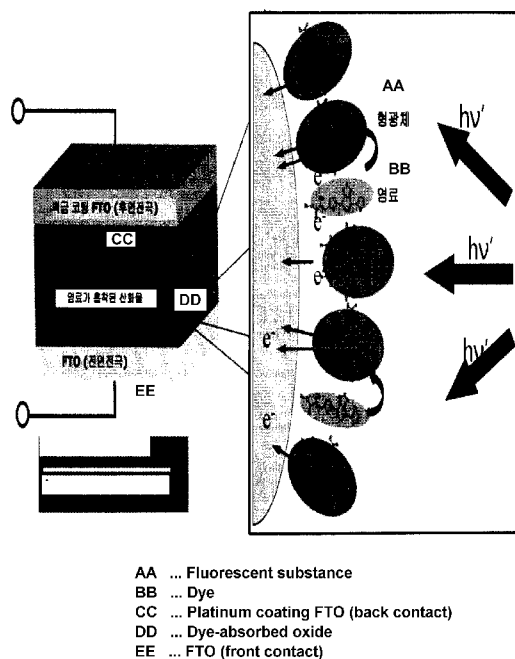
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3차빌딩 407호, 135-717 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH EFFICIENCY DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고효율 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to high efficiency dye-sensitized solar cells and a manufacturing method thereof, the dye-sensitized solar cells include a photoelectrode(cathode), a counter electrode(anode), and an electrolyte between the electrodes. The high efficiency dye-sensitized solar cells of the preset invention comprise a photoelectrode which includes a semiconductor oxide thin film on which a dye and a fluorescent substance are sequentially absorbed through chemical bonds, or includes a semiconductor oxide thin film in which dye is absorbed and an electrolyte in which the fluorescent substance is dissolved, and the invention improves energy conversion efficiency by inducing FRET(Förster[fluorescence]resonance energy transfer) between the dye and the fluorescent substance and transferring the energy of the fluorescent substance in an excited state to the dye.

(57) 요약서: 본 발명은 고효율 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하거나, 상기 광전극이 염료가 흡착된 반도체 산화물 박막 및 형광체가 용해된 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 염료감응형 태양전지는 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET: Förster[fluorescence] resonance energy transfer) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되어 에너지 변환 효율이 향상된다.



LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, **공개:**

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 고효율 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 반도체 산화물에 흡착되거나 전해질에 용해된 형광체를 포함함으로써 우수한 에너지 변환효율을 갖는 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 염료감응형 태양전지는 염료 분자가 흡착된 반도체 산화물 미립자층을 포함한 광전극(음극), 백금 촉매를 포함한 대전극(양극) 및 산화-환원 전해질로 구성된다.
- [3] 다공질 막의 형태로 존재하는 광전극은 TiO_2 , ZnO , SnO_2 와 같은 넓은 밴드갭을 가진 반도체 산화물 미립자층으로 구성되고, 이 표면에 단분자층의 염료가 흡착되어 있다. 태양광이 태양전지에 입사되면 염료 속의 페르미 에너지 부근의 전자가 태양에너지를 흡수하여 전자가 채워지지 않은 상위 준위로 여기된다. 이때, 전자가 빠져나간 하위 준위의 빈자리는 전해질 속의 이온이 전자를 제공함으로써 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 광전극으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 이때, 광전극은 전해질 속에 있는 이온의 산화환원 반응의 촉매로 작용하여 표면에서의 산화 환원 반응을 통하여 전해질 속의 이온에 전자를 제공하는 역할을 한다.
- [4] 촉매 작용이 우수한 백금 촉매를 포함한 대전극을 이용하는 종래의 염료감응형 태양전지는 태양 빛을 전기에너지로 변환하는 효율이 여전히 낮아 태양전지의 효율을 높이기 위한 여러 가지 방법들이 제안되고 있다.
- [5] 예컨대, 국내 특허 제773147호는 염료감응형 태양전지의 광전극부에 형광물질인 야그(YAG: Yttrium Aluminum Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)를 스캐터(scatter)하여 혼입시키는 것을 개시하고 있는데, 이 특허에 제시된 에너지 변환효율은 태양전지 셀에 마스크(masking)를 하지 않고 측정한 값일 뿐만 아니라 학계에서는 야그의 형광효과가 아닌 스캐터 효과에 의한 효율 증가로 논의된 바 있어, 이 기술은 상용화되어질 가능성이 매우 낮다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서 본 발명의 목적은 태양 빛을 전기에너지로 변환하는 효율이 우수한 고효율의 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체

- 산화물 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [8] 또한 본 발명은
- [9] (1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;
- [10] (2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액 및 형광체가 용해된 용액에 차례로 함침시켜 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;
- [11] (3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계; 및
- [12] (4) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를 실링하는 단계를 포함하는 상기 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [13] 또한 본 발명은 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료가 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하고, 형광체가 전해질에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [14] 또한 본 발명은
- [15] (1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;
- [16] (2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액에 함침시켜 염료가 화학적 결합을 통해 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;
- [17] (3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계;
- [18] (4) 형광체를 전해질에 용해시키는 단계; 및
- [19] (5) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를 실링하는 단계를 포함하는 상기 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET: Förster(fluorescence) resonance energy transfer) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되어 에너지 변환 효율이 향상된다. 또한, 본 발명은 TiO_2 와 같은 반도체 산화물 박막에 흡착되거나 전해질에 용해되는 형광체의 양을 임의로 조절할 수 있으며, 염료의 흡수 파장대의 범위에 따라 최적의 형광체를 선택하여 첨가할 수 있다는 장점을 갖는다. 아울러, 형광체를 전해질에 용해시키는 경우에는 형광체를 산화물 박막에 흡착시킬 필요가 없으므로, 공정을 단순화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른, 형광체가 박막에 흡착되거나 전해질에 용해된 염료감응형 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[22] 도 2는 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 형광체가 전해질에 용해된 염료감응형 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[23] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[24] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하며, 이때 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하거나, 상기 광전극이 염료가 흡착된 반도체 산화물 박막 및 형광체가 용해된 전해질을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 염료감응형 태양전지의 구조를 도 1 및 2에 개략적으로 나타내었다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 염료감응형 태양전지의 광전극 및 대전극은 공지의 광전극 및 대전극 재료가 사용될 수 있으며, 일예로 불소-도핑된 주석 산화물(FTO) 처리된 전도성 투명기판 또는 FTO 처리된 유리기판 상에 형성될 수 있다.

[25] 본 발명에 사용되는 대전극, 전해질, 염료, 및 반도체 산화물은 모두 통상적으로 사용되는 것들 중에서 단독으로 또는 조합하여 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로, 대전극은 백금 촉매층을 포함할 수 있고, 반도체 산화물은 이산화티탄일 수 있다.

[26] 본 발명의 염료감응형 태양전지의 광전극은 염료 (acceptor) 및 형광체 (donor)가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 산화물 박막, 또는 염료가 흡착된 산화물 박막 및 형광체가 용해된 전해질을 특징적으로 포함하는데, 이러한 특징적인 구성을 통해 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET: Fcmster(fluorescence) resonance energy transfer) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되어 에너지 변환 효율이 향상된다. 즉, 형광체는 염료에 비해 더 짧은 파장의 빛을 흡수하여 빛을 방출하고 이 방출 파장은 염료의 흡수 파장과 중첩하게 되며, 이 중첩한 정도가 넓을수록 에너지의 전달 효율이 높아진다.

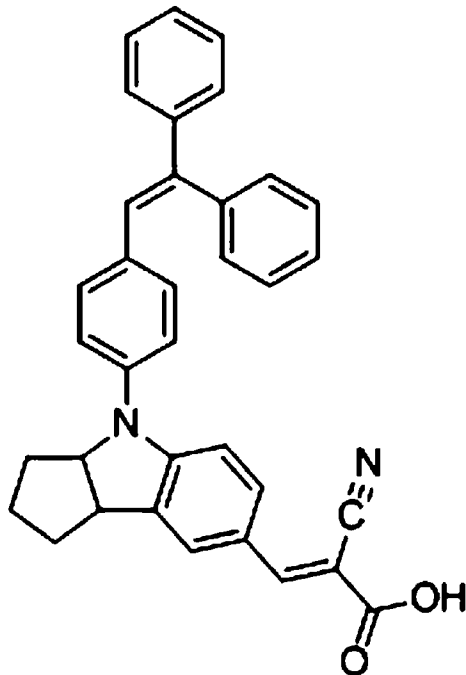
[27] 본 발명에 사용되는 형광체는 유기형광체로서, 염료가 빛을 흡수하는 광흡수 영역과 중첩되는 파장영역의 빛을 형광하는 것이면 무엇이든 사용될 수 있으며, 특히, 이산화티탄과 같은 반도체 산화물 입자에 흡착될 수 있는 판능기, 예컨대 카복실기, 포스페이트기 또는 이들 둘 다를 갖는 유기형광체가 바람직하다. 즉, 사용하는 염료의 종류에 따라서 형광체의 종류 또한 적절히 달라질 수 있다. 바람직하기로는 상기 형광체의 발광영역이 염료가 빛을 흡수하는 광흡수 영역에 50-100 % 포함되는 것이 좋으며, 더욱 바람직하기로는 상기 70-100 %인

것이 좋다.

- [28] 예컨대, 광흡수 영역이 380-480 nm인 하기 화학식 1의 옐로우 염료
(E)-2-시아노-3-(4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로
펜타[b]인돌-7-일)아크릴산을 사용할 경우에는 이와 중복되는 영역의 빛을
형광하는 하기 화학식 2의
(Z)-2-시아노-3-(9-에틸-6-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-3-일)아크릴산
또는 하기 화학식 3의
(Z)-2-시아노-3-(9-에틸-6-(페난트렌-9-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-3-일)아크릴산
을 사용할 수 있다.

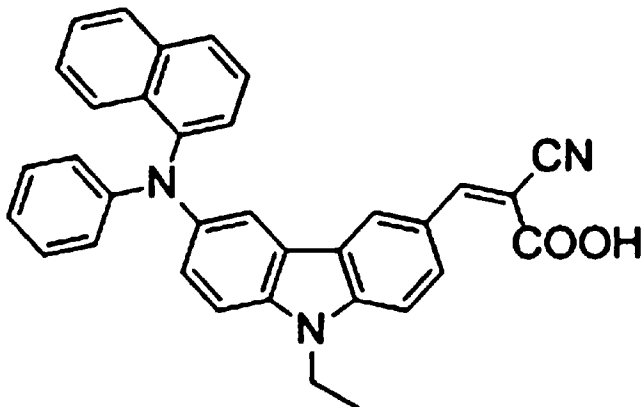
[29] [화학식 1]

[30]



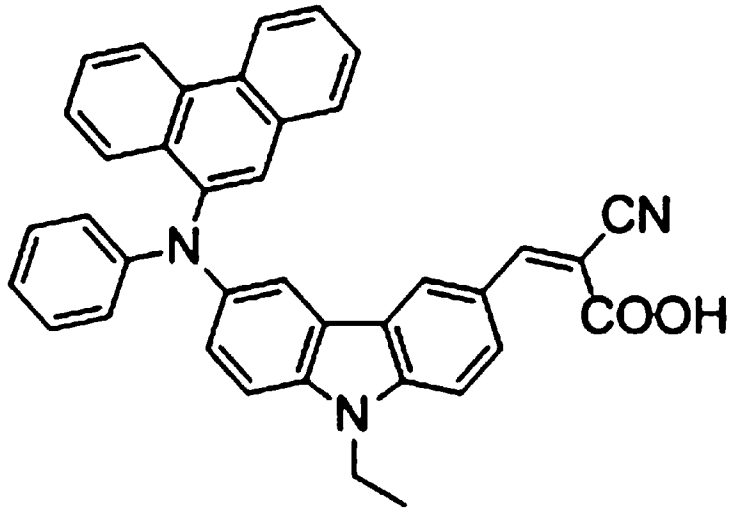
[31] [화학식 2]

[32]



[33] [화학식 3]

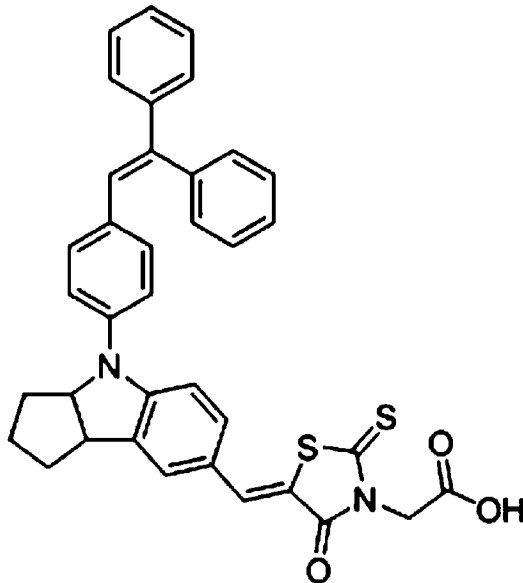
[34]



- [35] 광흡수 영역이 440-540 nm인 하기 화학식 4의 레드 염료
 (Z)-2-(5-((4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로펜타[b]인돌-7-일)메틸렌)-4-옥소-2-티옥소티아졸리딘-3-일)아세트산을 사용할 경우에는 이와 중복되는 영역의 빛을 형광하는 하기 화학식 5의
 (Z)-2-시아노-3-(2-(1,1,5,5,7-펜타메틸-11-옥소-2,3,5,6,7,11-헥사하이드로-1H-피라노[2,3-f]피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-10-일)벤조[d]티아졸-5-일)아크릴산 또는 하기 화학식 6의
 (Z)-3-(4-((Z)-(1-부틸-5-옥소-2-페닐-1H-이미다졸-4(5H)-일리텐)메틸)페닐)-2-시아노아크릴산을 사용할 수 있다.

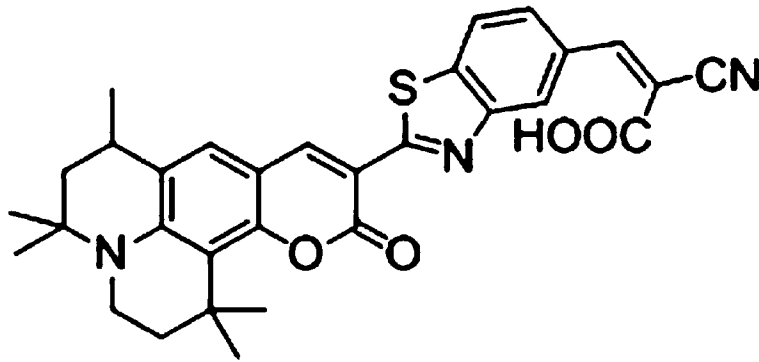
[36] [화학식 4]

[37]



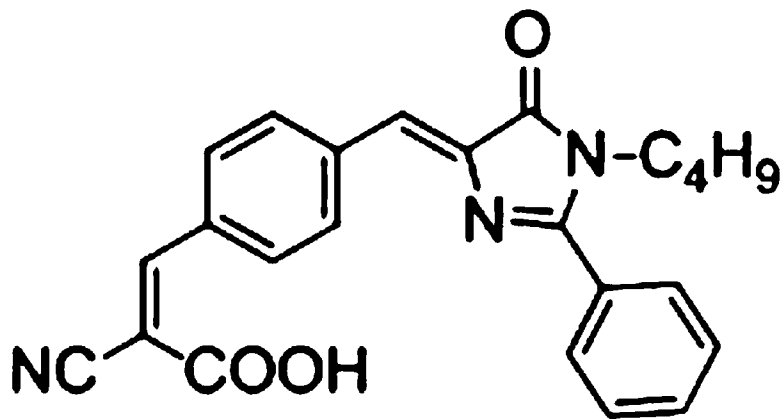
[38] [화학식 5]

[39]



[40] [화학식 6]

[41]



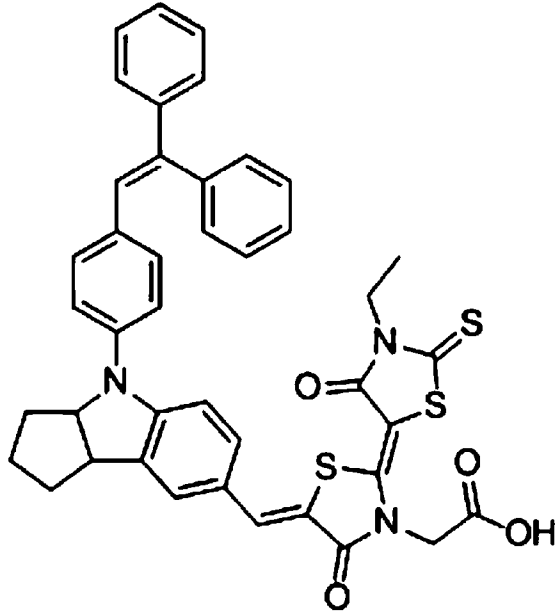
- [42] 광흡수 영역이 480-580 nm인 하기 화학식 7의 레드바이올렛 염료
- 2-((2E,5Z)-5-((4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로펜타[b]인돌-7-일)메틸렌)-3'-에틸-4,4'-디옥소-2'-티옥소-3',4,4',5-테트라하이드로-2'H,3H-[2,5'-바이티아졸릴리텐]-3-일)아세트산 (D149) 또는 하기 화학식 8의
- 2-시아노-3-(5-{2-[5-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-티오펜-2-일]-비닐}-티오펜-2-일)-아크릴산 (NKX-2587)을 사용할 경우에는 이와 중복되는 영역의 빛을 형광하는 하기 화학식 9의
- (E)-2-시아노-2-(2-메틸-6-((E)-2-(1,1,7,7,8-펜타메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-9-일)비닐)-4H-피란-4-일리텐)아세트산 또는 하기 화학식 10의
- (Z)-3-(2-(4-(아르지오(페닐)아미노)페닐)-3-메틸퀴녹살린-6-일)-2-시아노아크릴산을 사용할 수 있고; 동일한 광흡수 영역의 하기 화학식 11의 레드바이올렛 염료
- 2-시아노-3-[5-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-티오펜-2-일]-아크릴산 (NKX-2677) 또는 하기 화학식 12의
- 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-[2,2']바이티오펜-5-일]-아크릴산 (NKX-2697)을 사용할 경우에는 이와 중복되는 영역의 빛을 형광하는 하기

화학식 13의

(2Z,4E)-2-시아노-4-(7-(디에틸아미노)-3-(티오펜-2-일)-2H-크로멘-2-일리텐)부트-2-에논산을 사용할 수 있다.

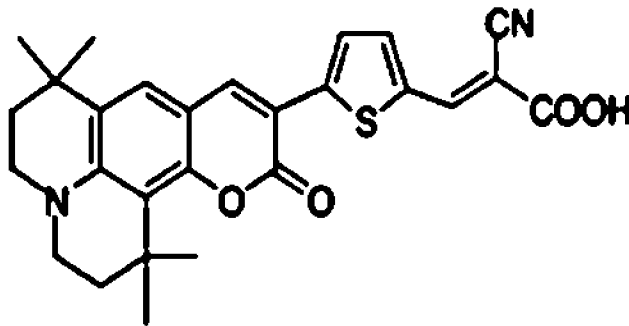
[43] [화학식 7]

[44]



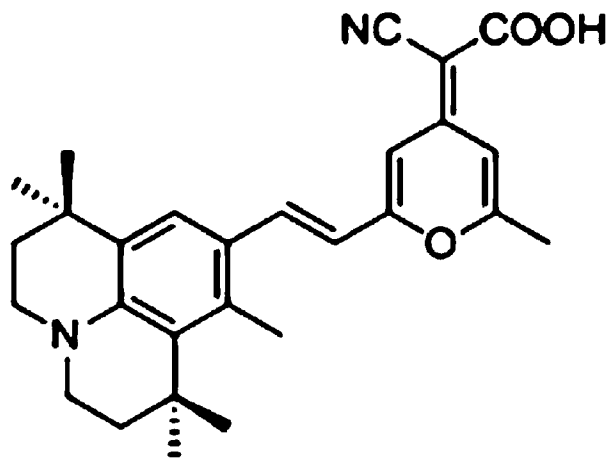
[45] [화학식 8]

[46]



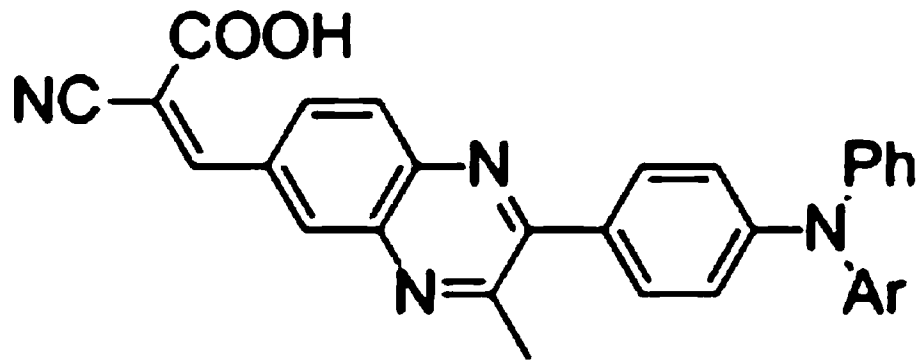
[47] [화학식 9]

[48]



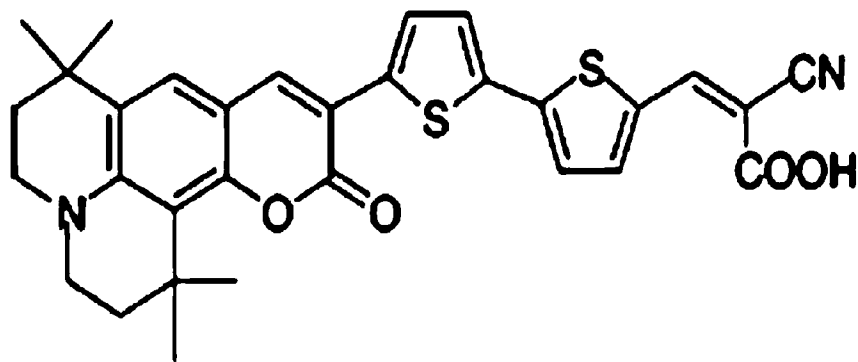
[49] [화학식 10]

[50]



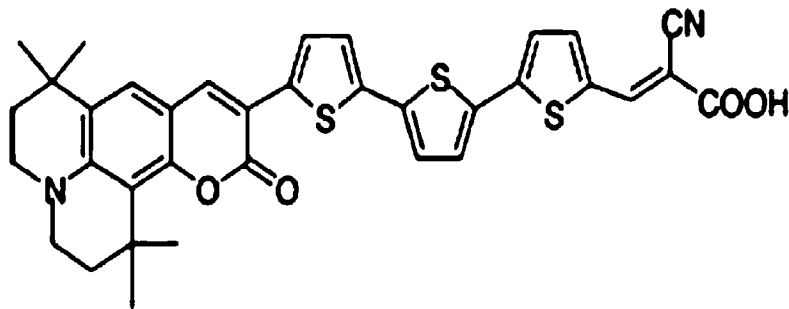
[51] [화학식 11]

[52]



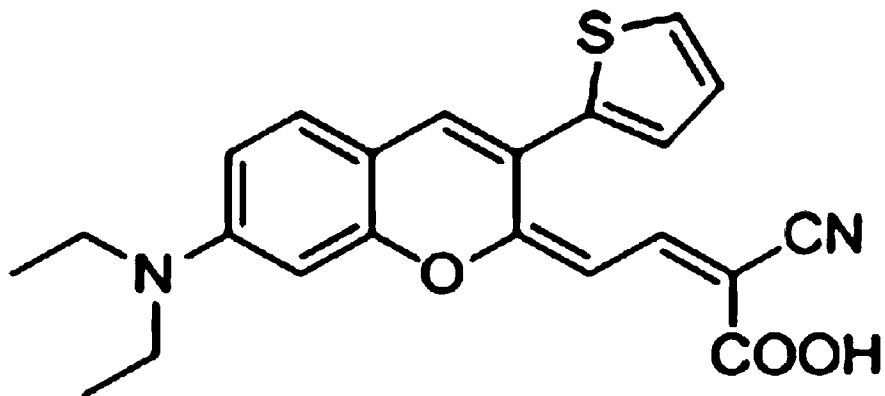
[53] [화학식 12]

[54]



[55] [화학식 13]

[56]



[57] 또한 본 발명에서 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해

순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하는 경우에는,

[58] (1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;

[59] (2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액 및 형광체가 용해된 용액에 차례로 함침시켜 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;

[60] (3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계; 및

[61] (4) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를 실링하는 단계를 수행함으로써 본 발명의 염료감응형 태양전지를 제조한다.

[62] 또한, 상기 광전극이 염료가 흡착된 반도체 산화물 박막 및 형광체가 용해된 전해질을 포함하는 경우에는,

[63] (1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;

[64] (2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액에 함침시켜 염료가 화학적 결합을 통해 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;

[65] (3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계;

[66] (4) 형광체를 전해질에 용해시키는 단계; 및

[67] (5) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를 실링하는 단계를 수행함으로써 본 발명의 염료감응형 태양전지를 제조한다.

[68] 바람직하기로 본 발명에서는 태양전지의 효율을 더욱 향상시키기 위해 상기 단계 (2)에서 얻어진 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 피리딘으로 추가로 처리할 수 있다.

[69] 상기 전도성 투명기관 및 유리기관은 각각 불소-도핑된 주석 산화물(FTO)로 처리된 것일 수 있으며, 상술한 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지 제법의 구체적인 조건은 통상적인 염료감응형 태양전지의 제법에 근거하여 수행할 수 있다.

[70] 본 발명에 따르면, 염료 및/또는 형광체를 각각 적절한 유기용매에 용해시켜 용액 형태로 만든 다음 반도체 산화물 박막에 순차적으로 함침시켜 차례로 흡착시킬 수 있는데, 상기 유기용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴 (ACN), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, t-부탄올, 클로로포름(CHCl_3), 디클로로메탄(MC), 아세틸아세토네이트(EA) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[71] 상기 염료가 용해된 용액 및 형광체가 용해된 용액은 각각 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ M}$,

바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ M의 농도를 가질 수 있다. 또한, 흡착은 0 내지 70 °C의 온도에서 1분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 상기 농도 보다 높으면 용해도 문제가 생길 우려가 있고, 상기 농도 보다 낮으면 흡착시간이 길어지게 된다. 흡착온도가 상기 범위를 벗어나게 되면 용매 휘발 등의 손실이 있을 수 있고, 흡착시간이 길어지면 파이-파이 스택킹(stacking) 문제가 생길 우려가 있다.

[72] 또한, 형광체를 전해질에 용해시키는 경우에는, 형광체를 전해질 용액에 직접 용해시키거나, 전해질에 들어가는 통상적인 용매에 먼저 용해시킨 후 첨가제, 예를 들어 산화-환원 종 등을 추가로 첨가할 수 있다. 이때, 형광체의 농도는 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ M, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ M일 수 있다.

[73] 이와 같이, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되어 에너지 변환 효율이 향상된다. 또한, 본 발명은 TiO_2 와 같은 반도체 산화물 박막에 흡착되거나 전해질에 용해되는 형광체의 양을 임의로 조절할 수 있으며, 염료의 흡수 파장대의 범위에 따라 최적의 형광체를 선택하여 첨가할 수 있다는 장점을 갖는다. 아울러, 형광체를 전해질에 용해시키는 경우에는 형광체를 산화물 박막에 흡착시킬 필요가 없으므로, 공정을 단순화시킬 수 있다.

[74] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[75] **실시예 1: 염료 및 형광체가 흡착된 염료감응형 태양전지의 제조**

[76] 통상적인 염료감응형 태양전지 제조공정에 근거하되 하기 조건에 따라 염료 및 형광체가 차례로 흡착된 TiO_2 광전극, 백금 대전극, 및 액상 전해질을 포함하는 본 발명의 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 이때, 상기 광전극은 하기 염료 용액 및 하기 형광체 용액에 순차적으로 함침시켜 염료 및 형광체를 차례로 흡착시켰으며, 태양전지 유닛 셀의 전반적인 효율 상승을 위해 광전극을 마지막으로 피리딘으로 처리하였다.

[77] 광전극 : $12 \mu\text{m}$

[78] 염료 용액 : 에탄올에 용해시킨 ref. N719_E-Solar (0.5 mM)

[79] 형광체 용액 : EtOH:DMF 1:1 v/v로 혼합한 혼합물에 용해시킨 (E)-2-시아노-3-(5-(7-(티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4-일)티오펜-2-일)아크릴산 (0.3 mM)

[80] 접착 필름 : Surlyn(열가소성 수지) - 두께 25 내지 $60 \mu\text{m}$

[81] 액상 전해질 : 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)에 용해시킨 1-메틸-3-프로필이미다졸리움 아이오다이드 (MPH, 0.8 M), I_2 (0.06 M), 구아니디움 티오시아네이트 (GSCN, 0.05 M) 및 tert-부틸피리딘(TBP, 0.5 M)의 혼합용액.

[82] **비교예 1: 염료감응형 태양전지의 제조**

[83] 형광체로의 흡착을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한

공정을 수행하여 기존의 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 이때 태양전지 유닛 셀의 전반적인 효율 상승을 위해 광전극을 마지막으로 피리딘으로 처리하였다.

- [84] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 염료감응형 태양전지의 물성 (전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충밀 계수(fillfactor, FF) 및 광전환 효율(η))을 측정하여 하기 표 1(피리딘 처리 전) 및 표 2(피리딘 처리 후)에 나타내었다.

- [85] 표 1

[Table 1]

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
비교예	10.27	0.63	0.65	4.16
실시예	12.85	0.63	0.61	4.95

- [86] 표 2

[Table 2]

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
비교예	12.25	0.74	0.63	5.72
실시예	14.10	0.69	0.64	6.24

- [87]

- [88] 상기 표 1 및 2의 결과로부터, 형광체를 흡착시킨 실시예의 염료감응형 태양전지의 경우가 그렇지 않은 비교예의 경우에 비해 태양전지의 효율이 훨씬 높게 측정됨을 알 수 있다.

- [89] 실시예 2: 형광체가 용해된 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조

- [90] 통상적인 염료감응형 태양전지 제조공정에 근거하되 하기 조건에 따라 염료가 차례로 흡착된 TiO_2 광전극, 백금 대전극, 및 액상 전해질을 포함하는 본 발명의 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 이때, 상기 광전극은 하기 염료 용액에 함침시켜 흡착시켰으며, 하기 형광체를 전해질에 혼합하여 용해시켰다.

- [91] 유리 기판 : PKT 2.3T

- [92] 0.15M 차단층 (스핀코팅)

- [93] TiO_2 페이스트 (Doctor-blade coating) 10.2 μm / 16.8 μm

- [94] 염료 용액 : t-BuOH/ACN에 3시간 동안 용해시킨 0.5 mM D149

- [95] 7 mM Pt 상대 전극

- [96] 접착 필름 : Surlyn(열가소성 수지) - 두께 25 μm

- [97] 형광체 : 0.5 mM

(E)-2-시아노-2-(2-메틸-6-((E)-2-(1,1,7,7,8-펜타메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-9-일)비닐)-4H-피란-4-일리텐)아세트산

- [98] 전해질 : 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)에 용해시킨 0.6 M DPMII, 0.05 M I_2 ,

0.10 M LiI, 0.05 M TBP

[99] **비교예 2: 염료감응형 태양전지의 제조**

[100] 전해질에 형광체를 용해시키지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 공정을 수행하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[101] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 각각 제조된 염료감응형 태양전지의 물성(전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충밀 계수(fillfactor, FF), 광전환 효율(η) 및 두께)을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[102] 표 3

[Table 3]

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	두께 (μ m)
실시예 2	0.721	13.854	68.04	6.80	10.040
비교예 2	0.701	13.011	69.29	6.32	10.851

[103]

[104] 상기 표 3의 결과로부터, 형광체를 전해질에 용해시킨 실시예의 염료감응형 태양전지의 경우가 그렇지 않은 비교예의 경우에 비해 태양전지의 효율이 훨씬 높게 측정됨을 알 수 있다.

[105] **실시예 3: 형광체가 용해된 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조**

[106] 염료 용액으로서 에탄올에 용해시킨 0.5 mM N719를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 공정을 수행하여 기존의 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[107] **비교예 3: 염료감응형 태양전지의 제조**

[108] 전해질에 형광체를 용해시키지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 공정을 수행하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[109] 상기 실시예 3 및 비교예 3에서 각각 제조된 염료감응형 태양전지의 물성(전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충밀 계수(FF), 광전환 효율(η) 및 두께)을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[110] 표 4

[Table 4]

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	두께 (μ m)
실시예 3	0.662	12.562	64.49	5.36	10.031
비교예 3	0.654	12.208	63.68	5.09	10.031

[111]

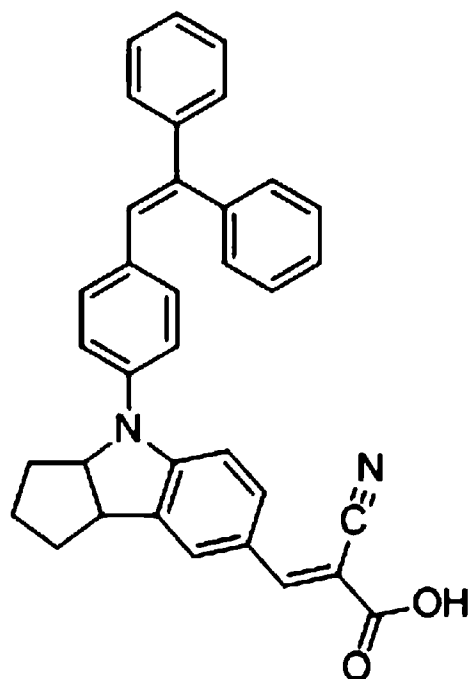
[112] 상기 표 4의 결과로부터, N719 염료를 사용하는 경우에도 형광체를 전해질에 용해시킨 실시예의 염료감응형 태양전지의 경우가 그렇지 않은 비교예의 경우에 비해 태양전지의 효율이 훨씬 높게 측정됨을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

- [113] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET: Fcmster(fluorescence) resonance energy transfer) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되어 에너지 변환 효율이 향상된다. 또한, 본 발명은 TiO_2 와 같은 반도체 산화물 박막에 흡착되거나 전해질에 용해되는 형광체의 양을 임의로 조절할 수 있으며, 염료의 흡수 파장대의 범위에 따라 최적의 형광체를 선택하여 첨가할 수 있다는 장점을 갖는다. 아울러, 형광체를 전해질에 용해시키는 경우에는 형광체를 산화물 박막에 흡착시킬 필요가 없으므로, 공정을 단순화시킬 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 2] 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료가 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하고, 형광체가 전해질에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 형광체의 발광하는 영역이 상기 염료가 빛을 흡수하는 광흡수 영역에 50-100 % 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 형광체가 카복실기, 포스페이트기 또는 이들 둘 다를 갖는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염료가 광흡수 영역이 380-480 nm인 하기 화학식 1의 옐로우 염료
(E)-2-시아노-3-(4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로펜타[b]인돌-7-일)아크릴산이고, 형광체로서 하기 화학식 2의
(Z)-2-시아노-3-(9-에틸-6-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-3-일)아크릴산 또는 하기 화학식 3의
(Z)-2-시아노-3-(9-에틸-6-(페난트렌-9-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-3-일)아크릴산을 사용하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [화학식 1]

CCN1c2ccccc2c3cc(C=C(C#N)C(=O)O)ccc3N1C4c5ccccc5c6ccccc46CCN1c2ccccc2-c3ccc(cc1N(c4ccccc4)c5ccccc53)C=C(C#N)C(=O)O

[청구항 6]

제1항 또는 제2항에 있어서,

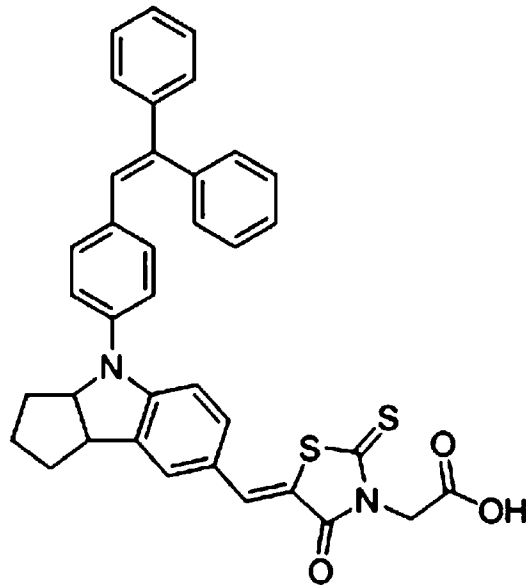
상기 염료가 광흡수 영역이 440-540 nm인 하기 화학식 4의 레드 염료

(Z)-2-(5-((4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로펜타[b]인돌-7-일)메틸렌)-4-옥소-2-티옥소티아졸리딘-3-일)아세트산이고, 형광체로서 하기 화학식 5의

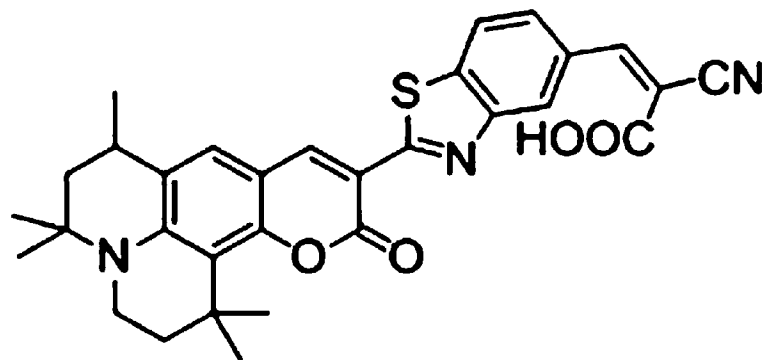
(Z)-2-시아노-3-(2-(1,1,5,5,7-펜타메틸-11-옥소-2,3,5,6,7,11-헥사하이드로-1H-피라노[2,3-f]피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-10-일)벤조[d]티아졸-5-일)아크릴산 또는 하기 화학식 6의

(Z)-3-(4-((Z)-(1-부틸-5-옥소-2-페닐-1H-이미다졸-4(5H)-일리텐)메틸)페닐)-2-시아노아크릴산을 사용하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.

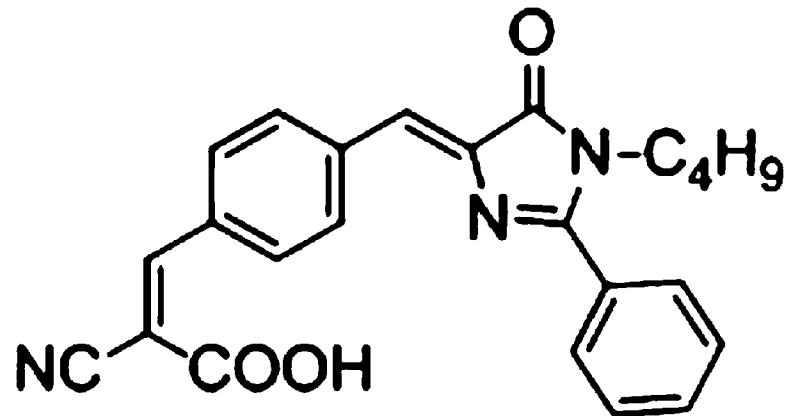
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[청구항 7]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 염료가 광흡수 영역이 480-580 nm인 하기 화학식 7의
레드바이올렛 염료

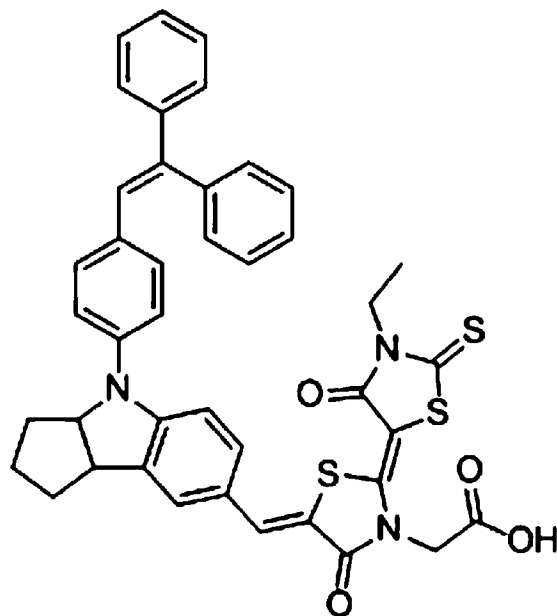
2-((2E,5Z)-5-((4-(4-(2,2-디페닐비닐)페닐)-1,2,3,3a,4,8b-헥사하이드로사이클로펜타[b]인돌-7-일)메틸렌)-3'-에틸-4,4'-디옥소-2'-티옥소-3',4,4',5-테트라하이드로-2'H,3H-[2,5'-바이티아졸릴리덴]-3-일)아세트산 또는 하기 화학식 8의

2-시아노-3-(5-{2-[5-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-티오펜-2-일]-비닐}-티오펜-2-일)-아크릴산이고, 형광체로서 하기 화학식 9의

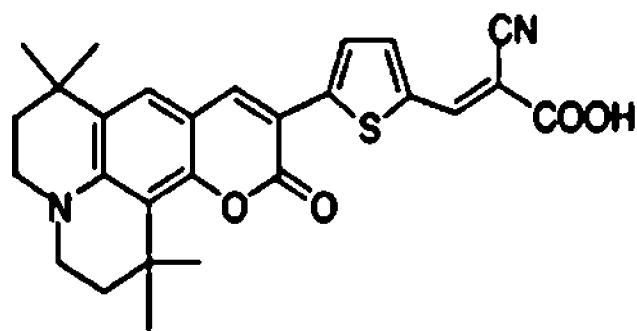
(E)-2-시아노-2-(2-메틸-6-((E)-2-(1,1,7,7,8-펜타메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-9-일)비닐)-4H-피란-4-일리덴)아세트산 또는 하기 화학식 10의

(Z)-3-(2-(4-(아르지오(페닐)아미노)페닐)-3-메틸퀴녹살린-6-일)-2-시아노아크릴산을 사용하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.

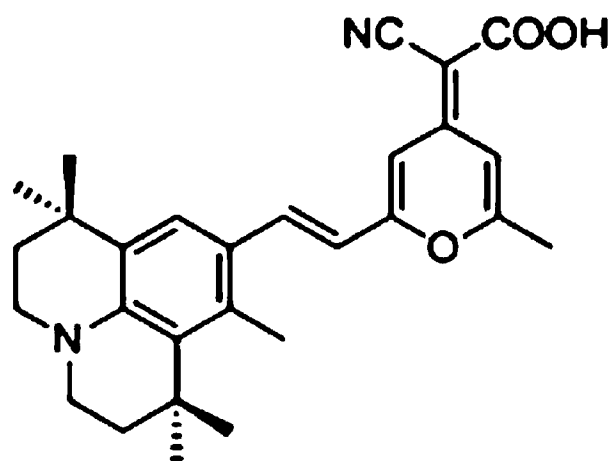
[화학식 7]



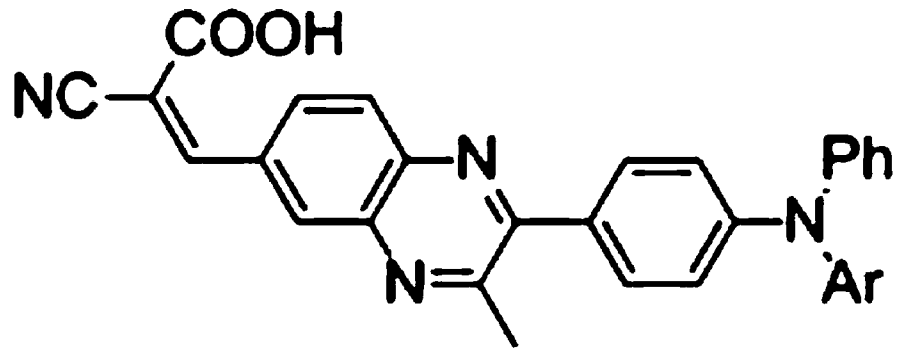
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



[청구항 8]

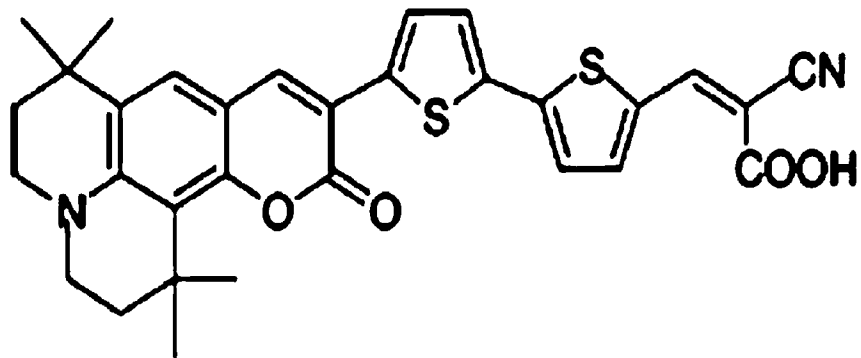
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 염료가 광흡수 영역이 480-580 nm인 하기 화학식 11의
레드바이올렛 염료

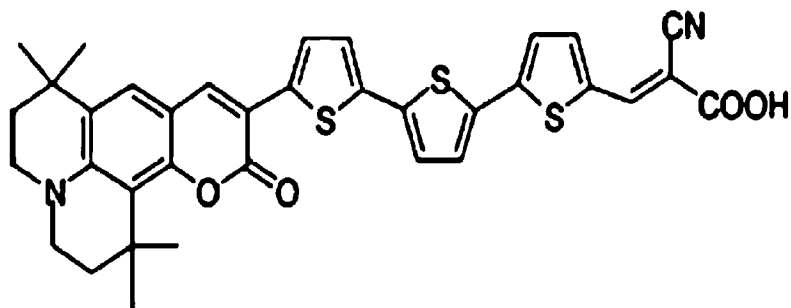
2-시아노-3-[5-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-티오펜-2-일]-아크릴산 또는 하기 화학식 12의

2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[데]안트라센-9-일)-[2,2']바이티오펜-5-일]-아크릴산이고, 형광체로서 하기 화학식 13의
(2Z,4E)-2-시아노-4-(7-(디에틸아미노)-3-(티오펜-2-일)-2H-크로멘-2-일리덴)부트-2-에논산을 사용하는 것을 특징으로 하는
염료감응형 태양전지.

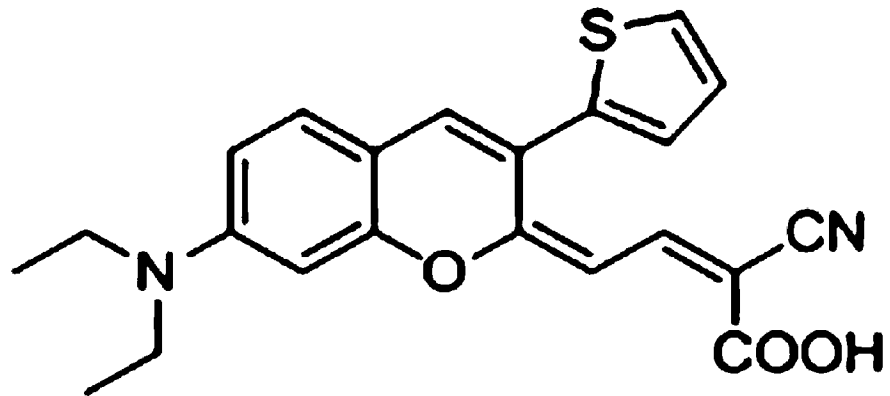
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[청구항 9]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 염료와 형광체 간에 형광 공명 에너지 이동(FRET: Fcmster(fluorescence) resonance energy transfer) 현상이 유도되어 형광체의 여기상태 에너지가 염료로 전달되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.

[청구항 10]

(1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;
(2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액 및 형광체가 용해된 용액에 차례로 함침시켜 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;
(3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계; 및
(4) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를 실링하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.

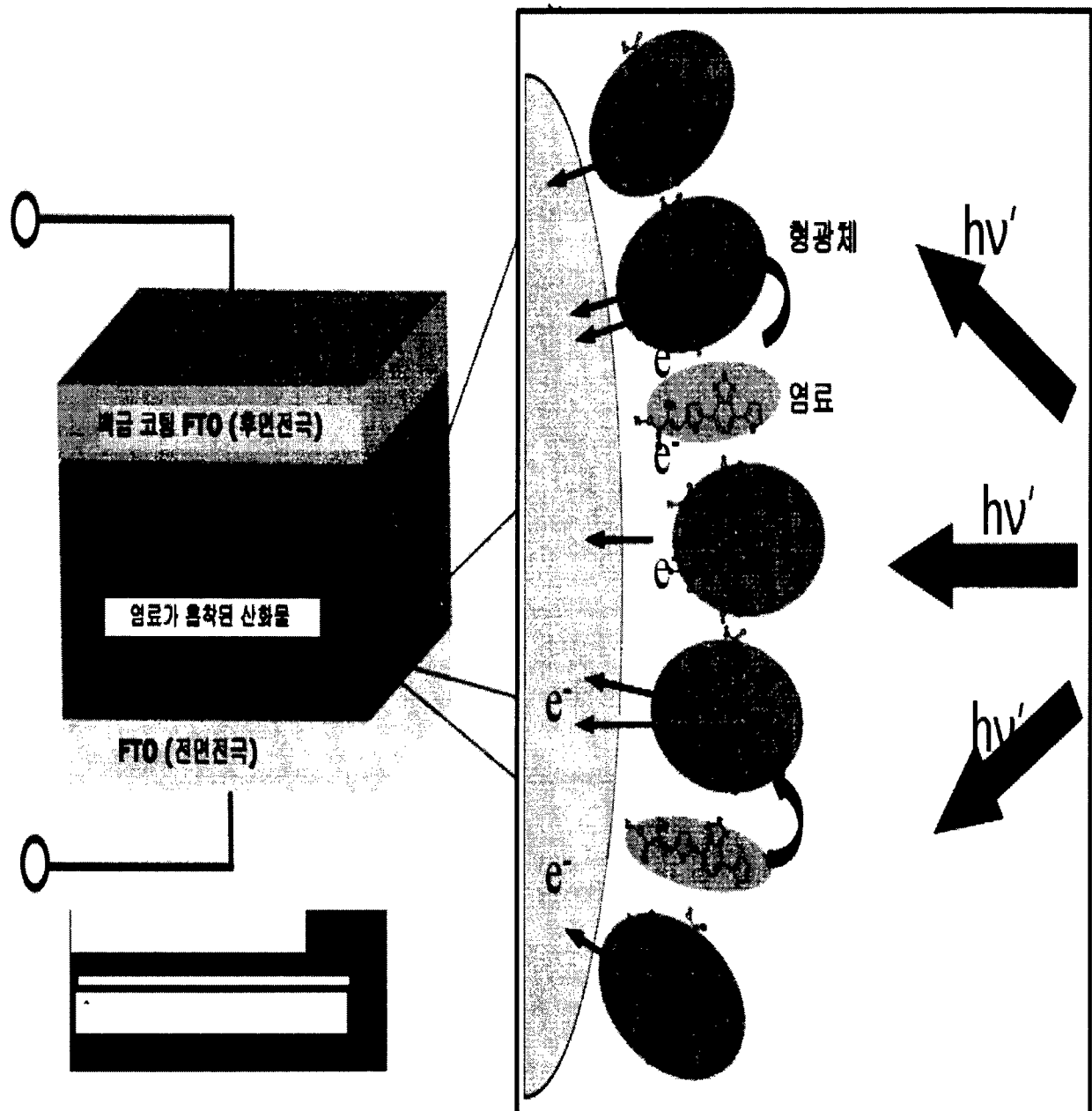
[청구항 11]

(1) 전도성 투명기관 위에 반도체 산화물 페이스트를 코팅한 후 소성하여 반도체 산화물 박막을 형성하는 단계;
(2) 상기 반도체 산화물 박막이 형성된 기관을 염료가 용해된 용액에 함침시켜 염료가 화학적 결합을 통해 흡착된 반도체 산화물 박막 전극(광전극)을 형성하는 단계;
(3) 상기 반도체 산화물 박막 전극의 상부에 대전극이 형성된 유리기관을 구비한 후 유리기관 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계;
(4) 형광체를 전해질에 용해시키는 단계; 및
(5) 상기 대전극과 반도체 산화물 박막 전극 사이를 접착 필름으로 밀봉하고 상기 홀을 통하여 전해질을 주입한 후 전해질 주입구를

[청구항 12]

실링하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
제10항 또는 제11항에 있어서,
상기 단계 (2)에서 얻어진 반도체 산화물 박막 전극을 피리딘으로
추가로 처리하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의
제조방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

