



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139810
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/85 (2023.01) H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/075 (2006.01) H10K 30/15 (2023.01)
H10K 30/35 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 30/81 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/85 (2023.02)
H01L 31/032 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0033941

(22) 출원일자 2023년03월15일

심사청구일자 2023년03월15일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박혜성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

구동환

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

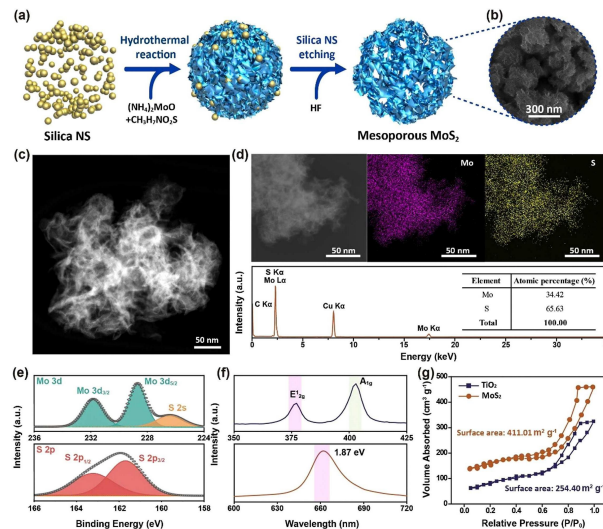
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 다공성 구조 TMD의 제조방법, 다공성 구조 TMD, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 다공성 구조 TMD의 제조방법, 다공성 구조 TMD 및 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD의 제조방법은 실리카 나노입자, 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코겐 함유 전구체를 물 함유 용매 환경에서 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전구체 혼합물을 가열하여 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계; 및 상기 복합체에서 실리카 나노입자를 에칭하는 단계;를 포함할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 31/075 (2024.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/35 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711149231
과제번호	2019K1A3A1A61091347
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략형국제공동연구사업(R&D)
연구과제명	진공 증착 기반 대면적 유연 고효율 Si/Perovskite 텐덤화 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.12.31 ~ 2022.12.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180724
과제번호	20213091010010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	슈퍼 태양전지 - 실리콘 이론헌계 돌파형 (> 35%) 이중접합 태양전지 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.04.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 나노입자, 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코젠 함유 전구체를 물 함유 용매 환경에서 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계;

상기 전구체 혼합물을 가열하여 실리카 나노입자/TMD (transition metal dichalcogenides)복합체를 합성하는 단계; 및

상기 복합체에서 실리카 나노입자를 에칭하는 단계;

를 포함하는,

다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 함유-전구체는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 전이금속 함유-전구체는, 전이금속 함유-암모늄염, 전이금속 함유-할로젠화염, 전이금속 함유-질산염 및 전이금속 함유-산화물 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 칼코젠 함유 전구체는 칼코젠 함유-아미노산을 포함하고,

상기 칼코젠 함유-아미노산은 N-폼일메티오닌, 시스타티오닌, 시스테인, 시스테인 설펜산, 메티오닌, 시스틴 및 호모시스테인 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합물 중 실리카 나노입자 대 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코젠 함유 전구체의 혼합비 (w/w)는 1 : 9 내지 1.5 : 8.5인 것인,

다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계는,
상기 혼합물을 150 °C 내지 300 °C 온도에서 수열합성하는 것인,
다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리카 나노입자/TMD 복합체는,
실리카 나노입자 상에 TMD가 형성된 구조체이고,
상기 실리카 나노입자는 상기 복합체 중 10 질량% 내지 30 질량%로 포함되는 것인,
다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 TMD 네트워크는 TMD 입자가 응집 또는 조립된 것이며,
상기 TMD 입자는 나노플레이크, 나노플레이트, 나노디스크 및 나노섬유 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,
다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 실리카 나노입자/TMD 복합체에서
상기 실리카 나노입자의 크기는 10 nm 내지 30 nm이고,
상기 실리카 나노입자/TMD 복합체의 크기는 50 nm 내지 300 nm인 것인,
다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 에칭하는 단계는 습식 에칭 또는 건식 에칭하고,
상기 에칭하는 단계는,
1 M 내지 3 M의 불소 함유 산 용액 또는 불소 함유 가스를 이용하여 25 °C 내지 80 °C 온도에서 상기 복합체 중 실리카 입자를 에칭하는 것인,
다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 다공성 구조 TMD는 구형, 타원형 또는 이들을 포함하는 것인,

다공성 구조 TMD의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 다공성 구조 TMD(transition metal dichalcogenides)로서,

상기 다공성 구조 TMD의 크기는 50 nm 내지 300 nm이고,

상기 다공성 구조 TMD의 비표면적은 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고,

상기 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 1 nm 내지 30 nm 의 메조포러스 크기인 것인,

다공성 구조 TMD.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 다공성 구조 TMD(transition metal dichalcogenides)를 준비하는 단계;

상기 다공성 구조 TMD를 기질 상에 증착하여 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트를 성장시켜 광활성층을 형성하는 단계;

를 포함하는,

페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층을 형성하는 단계는,

스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 스프레이 코팅, 블레이드 코팅 및 증착 방법중 적어도 하나 이상의 방법을 이용하는 것인,

페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 광활성층을 형성하는 단계는,

상기 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층 상에서 페로브스카이트를 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxy growth)하는 것인,

페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 전자 수송층을 형성하는 단계에서 전자 수송층의 표면 거칠기는 30 nm 내지 35 nm이고,

상기 전자 수송층의 두께는 50 nm 내지 200 nm인 것인,

페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 16

제1 전극층; 및 제2 전극층을 포함하고,
상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 사이에,
다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층; 및
상기 전자 수송층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층;
을 포함하는,
페로브스카이트 태양전지.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 전자 수송층은 제12항의 방법으로 제조되고,
상기 페로브스카이트 광활성층은 제12항의 방법으로 제조된 것인,
페로브스카이트 태양전지.

청구항 18

제16항에 있어서,
상기 다공성 구조 TMD의 크기는 50 nm 내지 300 nm 이고,
상기 다공성 구조 TMD의 비표면적은 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고,
상기 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 1 nm 내지 30 nm의 메조포러스 크기인 것인,
페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시의 실시 예들은, 다공성 구조 TMD (transition metal dichalcogenides)의 제조방법, 다공성 구조 TMD 및 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양 전지는 태양광 발전의 핵심 부품으로, 광원인 빛에너지를 전기로 전환하여 발전한다. 태양 전지의 효율은 발전량과 직결되기 때문에 이를 높이기 위한 소재 연구가 계속되었고, 태양 전지는 다결정질 (polycrystalline) 또는 단결정질 (single crystalline) 실리콘을 이용하여 만들어진 1세대 태양 전지 및 박막 (thin film)의 2세대 태양 전지를 거쳐 페로브스카이트 태양 전지 (perovskite solar cell, PSC)를 포함하는 3세대 태양 전지까지 지속적으로 발전하고 있다.

[0003] 상용화된 1세대, 2세대 태양 전지는 약 20%의 광전 변환 효율을 가지고 있으며, 이러한 낮은 효율을 극복하고 고효율, 친환경 및 고안정성의 태양 전지를 제조하기 위해 다양한 페로브스카이트 소재들이 연구되고 있다. 페로브스카이트는 ABX_3 의 구조를 가지는 화합물을 총칭하는 것으로서, 구성 원소에 따라 태양 전지의 성능과 성질이 달라질 수 있다.

[0004] 페로브스카이트 태양전지에서 다공성 구조 기반 전자 수송층의 성능을 향상시키기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다. 보고된 방법들은 500 °C 이상의 고온 소결 공정을 필요로 하므로, 유연한 장치에 대한 해당 전자 수송층의 적용성을 제한할 수 있다. 더욱이, 연속적인 광 조사 환경에서는 페로브스카이트 광 활성층과 광 촉매 반응을 유발함으로써 페로브스카이트 태양전지 성능 저하의 직접적인 요인으로 작용할 수 있다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 언급된 문제점을 해결하기 위해서, 일 실시 예에 따른, 본 개시의 다공성 구조 TMD의 제조방법은, TMD (transition metal dichalcogenides) (예: 이황화몰리브덴 (MoS_2))의 합성 또는 성장 중에 나노 실리카 입자와 함께 응집 또는 조립된 구조체를 활용하여 새로운 다공성 구조를 형성하는, 다공성 구조 TMD의 합성 공정을 제공할 수 있다.

[0007] 일 실시 예에 따른, 본 개시의 다공성 구조의 TMD는, 나노단위의 메조포러스 기공을 포함하는 TMD 네트워크로 이루어진 다공성 구조체이며, 페로브스카이트 태양전지의 성능 향상 및 효율적인 전하 분리 및 추출 구현이 가능한 다공성 구조 기반 전자 수송층의 재료로 활용될 수 있다.

[0008] 일 실시 예에 따른, 본 개시의 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은, 본 개시의 일 실시 예들에 따른 다공성 구조 TMD의 제조방법을 활용하고, 합성된 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층의 형성 및 상기 전자 수송층 상에 증착, 합성 또는 성장된 페로브스카이트 활성층 박막을 형성할 수 있다.

[0009] 일 실시 예에 따른, 본 개시의 페로브스카이트 태양전지는, 본 개시의 실시 예들에 따른 다공성 구조 TMD를 전자 수송층 소재로 적용함으로써, 전자 수송층의 향상된 표면 접촉 면적 및 상부 페로브스카이트 결정의 격자 변형 제어 효과를 통해 고성능 페로브스카이트 태양전지를 구현시킬 수 있다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 실시 예에 따른, 다공성 구조 TMD (transition metal dichalcogenides)의 제조방법은, 실리카 나노입자, 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코젠 함유 전구체를 물 함유 용매 환경에서 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전구체 혼합물을 가열하여 실리카 나노입자/TMD복합체를 합성하는 단계; 및 상기 복합체에서 실리카 나노입자를 에칭하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 따라, 상기 전이금속 함유-전구체는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 또는 이 둘의 조합을 포함하고, 상기 전이금속 함유-전구체는, 전이금속 함유-암모늄염, 전이금속 함유-할로겐화물, 전이금속 함유-질산염 및 전이금속 함유-산화물 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 따라, 상기 칼코젠 함유 전구체는 칼코젠 함유-아미노산을 포함하고, 상기 칼코젠 함유-아미노산은 N-폼일메티오닌, 시스타티오닌, 시스테인, 시스테인 설판산, 메티오닌, 시스틴 및 호모시스테인 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 따라, 상기 혼합물 중 실리카 나노입자 대 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코젠 함유 전구체의 혼합비 (w/w)는 1 : 9 내지 1.5 : 8.5인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 따라, 상기 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계는, 상기 혼합물을 150 °C 내지 300 °C에서 수열합성하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시 예에 따라, 상기 실리카 나노입자/TMD 복합체는, 실리카 나노입자 상에 TMD가 형성된 구조체이고, 상기 실리카 나노입자는 상기 복합체 중 10 질량% 내지 30 질량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD 네트워크는 TMD 입자가 응집 또는 조립된 것이며, 상기 TMD 입자는 나노플레이크,

나노플레이트, 나노디스크 및 나노섬유 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

- [0018] 일 실시 예에 따라, 상기 실리카 나노입자/TMD 복합체에서 상기 실리카 나노입자의 크기는 10 nm 내지 30 nm이고, 상기 실리카 나노입자/TMD 복합체의 크기는 50 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따라, 상기 에칭하는 단계는 습식 에칭 또는 건식 에칭하고, 상기 에칭하는 단계는, 1 M 내지 3 M의 불소 함유 산 용액 또는 불소 함유 가스를 이용하여 25 °C 내지 80 °C 온도에서 상기 복합체 중 실리카 입자를 에칭하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따라, 상기 다공성 구조 TMD는 구형, 타원형 또는 이들을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따른, 다공성 구조 TMD는 본 개시의 일 실시 예들에 따른 방법으로 제조된 다공성 구조 TMD로서, 상기 다공성 구조 TMD의 크기는 50 nm 내지 300 nm이고, 상기 다공성 구조 TMD의 비표면적은 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 상기 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 1 nm 내지 30 nm의 메조포러스 크기인 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따른, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은, 본 개시의 일 실시 예들에 따른 방법으로 제조된 다공성 구조 TMD를 준비하는 단계; 상기 다공성 구조 TMD를 기질 상에 증착하여 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트를 성장시켜 광활성층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따라, 상기 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층을 형성하는 단계는, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 스프레이 코팅, 블레이드 코팅 및 증착 방법 중 적어도 하나 이상의 코팅 방법을 이용할 수 있다.
- [0024] 일 실시 예에 따라, 상기 광활성층을 형성하는 단계는, 상기 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층 상에서 페로브스카이트를 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxy growth)하는 것인,
- [0025] 일 실시 예에 따라, 상기 전자 수송층을 형성하는 단계에서 전자 수송층의 표면 거칠기는 30 nm 내지 35 nm이고, 상기 전자 수송층의 두께는 50 nm 내지 200 nm인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시 예에 따른, 페로브스카이트 태양전지는 제1 전극층; 및 제2 전극층을 포함하고, 상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 사이에, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층; 및 상기 전자 수송층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층;을 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시 예에 따라, 상기 전자 수송층 및 상기 페로브스카이트 광활성층은 본 개시의 일 실시 예들에 따른 제조 방법으로 형성될 수 있다.
- [0028] 일 실시 예에 따라, 상기 다공성 구조 TMD의 크기는 50 nm 내지 300 nm이고, 상기 다공성 구조 TMD의 비표면적은 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 상기 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 1 nm 내지 30 nm의 메조포러스 크기인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 종래의 다공성 구조 전자 수송층의 한계를 극복할 수 있는 새로운 소재 (예: 다공성 구조 TMD)의 합성 전략을 제공할 수 있다.
- [0030] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 새로운 다공성 구조 TMD를 합성하고, 전자 수송층 재료로 활용하여 페로브스카이트 태양전지의 성능 및 광 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 새로운 다공성 구조 TMD를 적용한 고성능 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 일 실시 예에 따른, 다공성 구조 MoS_2 의 합성 공정 및 특성을 나타낸 것으로, (a) 다공성 구조 MoS_2 합성을 위한 하드-템플레이팅 (hard-templating) 방법 모식도, (b) 스핀 코팅된 다공성 구조 MoS_2 의 top-view SEM 이미지, (c) 합성된 다공성 구조 MoS_2 의 HAADF-STEM 이미지, (d) 물리브테늄 및 황 원자의 분포 및 화학양론을 보여주는 MoS_2 의 TEM 및 EDS mapping 이미지, (e) MoS_2 의 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), (f) 라만 (Raman) 스펙트럼 (상) 및 PL (하) 스펙트럼 및 (g) BET (Brunauer-Emmett-Teller) 측정을 통해 얻은 질소 흡

착-탈착 등온선을 나타낸 것이다.

도 2는 일 실시 예에 따른, 페로브스카이트 박막의 형태학적 특성 및 격자 변형 특성을 나타낸 것으로, (a) TiO_2 및 (b) MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 평면 (top-view) 및 단면 (cross-sectional) SEM 이미지, X선 입사각도에 따른 (c) TiO_2 및 (d) MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 GIXRD 패턴, (e) MoS_2 및 (f) 페로브스카이트의 격자 상수를 보여주는 HR (high-resolution) TEM 이미지, (g) MoS_2 및 페로브스카이트의 원자 구조 (여기서, 파란색 점선은 MoS_2 와 페로브스카이트의 (110) 및 (111) 평면의 격자 거리를 나타낸다.) 및 (h) TiO_2 및 MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 격자 변형을 보여주는 모식도이다.

도 3은 일 실시 예에 따른, 다공성 전자 수송층 기반 페로브스카이트 태양전지 성능을 나타낸 것으로, (a) AM 1.5G 광 조사 조건에서 측정된 페로브스카이트 태양전지의 $J-V$ 특성(삽입도는 다공성 구조 MoS_2 의 단면 (cross-sectional) TEM 이미지를 나타냄.), (b) TiO_2 및 MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 PL 및 TRPL 스펙트럼, (c) 전자 주입만 가능한 소자 (electron-only device)의 $J-V$ 특성, (d) 페로브스카이트 태양전지의 TSC 프로파일, (e) 전압에 따른 정규화 된 R_{rec} .(삽입도는 0.8 V의 전압 하에서 측정된 나이퀴스트 플롯 (Nyquist plot)을 나타냄.) 및 (f) 전류에 따른 페로브스카이트 태양전지의 EQE_{EL} 프로파일이다.

도 4는 일 실시 예에 따른, 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 1 sun 조건에서의 연속적인 광 조사 조건에 대한 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성 및 (b) 500 시간의 습열 전처리 (85% RH, 85 °C) 후 측정된 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성을 나타낸 것이다 (도 4에서 모든 안정성 분석은 봉지막 처리 후 측정된 것이다.).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로써, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0034] 명세서 전체에서, 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.
- [0035] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0036] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", "A 또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C", "A, B 및 C 중 적어도 하나", 및 "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 같은 문구들 각각은 그 문구들 중 해당하는 문구에 함께 나열된 항목들 중 어느 하나, 또는 그들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제1", "제2", 또는 "첫째" 또는 "둘째"와 같은 용어들은 단순히 해당 구성요소를 다른 해당 구성요소와 구분하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 구성요소들을 다른 측면 (예: 중요성 또는 순서)에서 한정하지 않는다.
- [0037] 이하, 본 개시의 다공성 구조 TMD의 제조방법, 다공성 구조 TMD 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 일 실시 예에 따른, 다공성 구조 TMD의 제조방법은, 도 1의 (a)를 참조하면, 실리카 나노입자 및 TMD 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계; 및 복합체에서 실리카 나노입자를 에칭하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0039] 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD의 제조방법은 실리카 나노입자가 혼합 및 분산된 전구체 혼합물을 이용하여 분산되어 있는 실리카 나노입자 상에 TMD의 합성 및 성장이 이루어지고, TMD 응집에 의한 네트워크 (예: TMD 네트워크를 갖는 응집 구조체)를 갖는 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성할 수 있다. 다음으로 합성된 복합체에서 실리카 나노입자를 제거하여 다공성 구조의 TMD를 형성하는 하드-템플레이팅 (hard-templating) 공정에 관련될 수 있다.

- [0040] 일 실시 예에 따라, 전구체 혼합물을 제조하는 단계는, 실리카 나노입자 및 TMD 전구체 (예: 전이금속 함유-전구체 및 칼코젠 함유 전구체)를 물 함유 용매 환경에서 혼합하여 전구체 혼합물을 제조할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자는 전구체 혼합물 중 5 중량% 내지 20 중량%; 10 중량% 내지 20 중량%; 또는 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량%일 수 있다. 일 실시 예에 따라, TMD 전구체는 전구체 혼합물 중 80 중량% 내지 95 중량%; 80 중량% 내지 90 중량%; 또는 바람직하게는 85 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 언급된 함량 범위 내에 포함되면 TMD가 균일하게 분포되고, 높은 다공성을 갖는 다공성 구조의 TMD를 형성할 수 있다.
- [0041] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자의 크기는 1 nm 내지 30 nm; 5 nm 내지 30 nm; 10 nm 내지 30 nm; 또는 바람직하게는 20 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 크기는 직경, 길이, 두께, 반경 등을 의미할 수 있다. 어떤 예에서 실리카 나노입자는 구형, 타원형 등일 수 있다. 언급된 크기 범위 내에 포함되면 향상된 표면 접촉 면적(예: 박막 또는 전자 수송층)을 제공할 수 있는 다공성 구조의 TMD를 형성할 수 있다.
- [0042] 일 실시 예에 따라, 전이금속 함유-전구체는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 전이금속 함유-전구체는, 전이금속 함유-암모늄염, 전이금속 함유-할로겐화염, 전이금속 함유-카르보닐염, 전이금속-함유 황화수소염, 전이금속-함유 황산염, 전이금속 함유-질산염 및 전이금속 함유-산화물 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 전이금속은, 페로브스카이트의 결정 구조 (예: 격자), 표면 에너지 등을 고려하여 선택될 수 있다. 어떤 예에서 전이금속은, Mn, Mo 및 W 중에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 전이금속 함유-전구체는 암모늄염 ((NH₄)₂MoO₄), Mo(CO)₆, Mo(Cl)₅, MoO(Cl)₄ 및 MoO₃ 중에서 선택될 수 있다.
- [0043] 일 실시 예에 따라, 칼코젠 함유 전구체는, 칼코젠 원소 함유 유기물, 칼코젠 원소 함유 무기물 또는 이들을 포함할 수 있다. 예를 들어, CH₄N₂S, H₂S, CS₂, SO₂, S₂, H₂Se, H₂Te, 황 함유 아미노산일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 어떤 예에서 황 함유 아미노산은, N-폼일메티오닌, 시스타티오닌, 시스테인 (예: L-시스테인), 시스테인 설피산, 메티오닌, 시스틴 및 호모시스테인 중 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0044] 일 실시 예에 따라, 전구체 혼합물 중 실리카 나노입자; 대 전이금속 함유-전구체 화합물 및 칼코젠 함유 전구체;의 혼합비(w/w)는 1 : 9 내지 1.5 : 8.5일 수 있다. 언급된 혼합비 범위 내에 포함되면 TMD가 균일하게 분포되고, 향상된 표면 접촉 면적 (예: 박막 또는 전자 수송층)을 제공할 수 있는 다공성 구조의 TMD를 형성할 수 있다.
- [0045] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계는 전구체 혼합물을 가열하여 실리카 나노입자 상 (예: 표면)에서 TMD 합성 또는 성장이 이루어지고, TMD의 응집 또는 조립에 의한 TMD 네트워크로 형성된 구조체를 형성할 수 있다. 어떤 예에서 TMD 입자의 응집 또는 조립된 것일 수 있다. 어떤 예에서 TMD 입자는 나노플레이크, 나노플레이트 (예: 무정형 판상형), 나노디스크, 나노니들 및 나노섬유 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 TMD 입자의 크기는 100 nm 내지 200 nm일 수 있다. 어떤 예에서 상기 구조체는 실리카 나노입자 상에 TMD가 합성 및 성장되어 TMD 네트워크가 형성된 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자/TMD 복합체를 합성하는 단계는 수열 합성 공정을 이용할 수 있으며, 전구체 혼합물을 가열하여 150 °C 내지 300 °C; 200 °C 내지 300 °C; 또는 200 °C 내지 250 °C의 온도 및 1 시간 이상; 5 시간 이상; 10 시간 이상; 15 시간 내지 30 시간; 또는 20 시간 내지 25 시간 동안 수열 합성 공정을 진행할 수 있다.
- [0047] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자/TMD 복합체 중 실리카 나노입자는 10 질량% 내지 30 질량%; 10 질량% 내지 25 질량%; 10 질량% 내지 20 질량%; 또는 바람직하게는 10 질량% 내지 15 질량%로 포함될 수 있다. 언급된 질량% 범위 내에 포함되면 TMD가 균일하게 분포되고, 향상된 표면 접촉 면적 (예: 박막 또는 전자 수송층)을 제공할 수 있는 다공성 구조의 TMD를 형성할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자의 크기는 10 nm 내지 30 nm; 15 nm 내지 30 nm; 또는 바람직하게는 20 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 크기는 직경, 길이, 두께, 반경 등을 의미할 수 있다. 어떤 예에서 실리카 나노입자는 구형, 타원형 등일 수 있다.
- [0048] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자/TMD 복합체는 구형, 타원형, 플라워, 라즈베리 등의 형태의 구조체일 수 있다. 어떤 예에서 구조체는 구형 또는 타원형일 수 있다.
- [0049] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자/TMD 복합체는 50 nm 내지 300 nm; 50 nm 내지 250 nm; 또는 바람직하게는

100 nm 내지 200 nm 크기이며, 크기는 직경, 길이, 두께, 반경 등을 의미할 수 있다.

[0050] 일 실시 예에 따라, 실리카 나노입자를 에칭하는 단계는, 실리카 나노입자/TMD 복합체에서 실리카 나노입자를 에칭하여 다공성 구조 TMD를 형성할 수 있다. 어떤 예에서 에칭은 습식 또는 건식 에칭일 수 있으며, 에천트는 액상, 증기상 또는 가스를 포함할 수 있다. 어떤 예에서 에칭을 위한 에천트는 유기산, 불소 가스, 불소 플라즈마, 무기산 (예: 질산, 황산, 불소 함유 산) 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 무기산은 불소 함유 산일 수 있다. 어떤 예에서 1 M 내지 3 M의 불소 함유 산 (예: 불산)의 용액 내에서 25 °C 내지 80 °C; 25 °C 내지 70 °C; 25 °C 내지 60 °C; 상온 (RT) 내지 50 °C; 또는 상온 (RT) 내지 40 °C의 온도 및 24 시간 내지 48 시간 동안 복합체 내의 실리카 입자를 에칭할 수 있다. 어떤 예에서 25 °C 내지 80 °C 및 24 시간 내지 48 시간 동안 불소 함유 산을 가하여 복합체 내의 실리카 입자를 에칭할 수 있다.

[0051] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 일 실시 예들에 따라 제조된 다공성 구조 TMD는 50 nm 내지 300 nm; 50 nm 내지 250 nm; 또는 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm 크기 (예: 직경, 길이, 두께 또는 반경), $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 또는 바람직하게는 $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적 (예: BET (Brunauer-Emmett-Teller Analysis)에 의해 표준 방법으로 측정됨.) 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 메조포러스 기공이며, 예를 들어, 1 nm 내지 30 nm; 5 nm 내지 30 nm; 10 nm 내지 30 nm; 15 nm 내지 30 nm; 또는 바람직하게는 20 nm 내지 30 nm 기공 크기를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD는 구형, 타원형, 플라워 또는 라즈베리 형상을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 구형, 타원형 또는 이들을 포함할 수 있다.

[0052] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 일 실시 예들에 따라 제조된 다공성 구조 TMD는 페로브스카이트 태양전지의 전자 수송층 재료로 활용될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD는 페로브스카이트 태양전지의 성능 및 광 안정성을 향상시키고, 효율적인 전하 분리 및 추출 구현이 가능한 다공성 구조 기반 전자 수송층을 제공할 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 광 활성층과의 표면 접촉 면적 증가를 통한 전하 분리 및 추출 효율을 향상시킬 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 결정과의 결정 격자 유사성을 통한 페로브스카이트 박막의 결정성 개선 및 격자 변형을 감소시킬 수 있다. 어떤 예에서 억제된 광 촉매 반응을 통한 광 조사 환경 하에서의 페로브스카이트 태양전지 광 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0053] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 다공성 구조 TMD를 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 관련될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지는 다공성 구조 TMD에 의한 다공성 구조 기반 전자 수송층을 적용하여 고성능 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있다.

[0054] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지는 제1 전극층, 제2 전극층, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층; 및 전자 수송층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층을 포함할 수 있다.

[0055] 일 실시 예에 따라, 제1 전극은, 투명한 소재를 이용할 수 있으며, 예를 들어, ITO, IZO, FTO 및 AZO 중 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 일 실시 예에 따라, 제1 전극은, 기판 상에 투명한 소재를 코팅하여 형성되는 것일 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 제1 전극은, 유리 기판 상에 ITO, IZO, FTO 및 AZO 중 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 코팅하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0056] 일 실시 예에 따라, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층; 및 전자 수송층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층을 포함할 수 있다.

[0057] 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층은 본 개시의 일 실시 예들에 따른 다공성 구조 TMD를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD는 본 개시의 일 실시 예들에 따른 다공성 구조 TMD의 제조 방법으로 획득한 다공성 구조 TMD를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층에서 다공성 구조 TMD는 50 nm 내지 300 nm; 50 nm 내지 250 nm; 또는 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm 크기 (예: 직경, 길이, 두께 또는 반경), $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 또는 바람직하게는 $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적 (예: BET (Brunauer-Emmett-Teller Analysis)에 의해 표준 방법으로 측정됨.) 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD의 기공 크기는 메조포러스 기공이며, 예를 들어, 20 nm 내지 30 nm 기공 크기를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD는 구형, 플라워 또는 라즈베리 형상을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 구형, 타원형 또는 이들을 포함할 수 있다.

[0058] 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층은 50 nm 내지 200 nm; 60 nm 내지 150 nm; 80 nm 내지

150 nm; 80 nm 내지 120 nm; 또는 바람직하게는 90 nm 내지 110 nm 두께를 갖는 박막일 수 있다. 어떤 예에서 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층은 다공성 박막일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층의 표면 거칠기(Ra)는 30 nm 내지 35 nm일 수 있다.

[0059] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 광활성층은 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층 상 (예: 표면 또는 표면에 근접한 영역)에서 직접 성장되거나 증착된 것일 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 광활성층은 전자 수송층 상에서 합성, 성장 또는 증착된 박막일 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 광활성층은 전자 수송층 상에서 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxy growth)된 것일 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 광활성층의 두께는 500 nm 내지 800 nm; 550 nm 내지 700 nm; 또는 바람직하게는 550 nm 내지 650 nm일 수 있다. 어떤 예에서 다공성 구조 기반 전자 수송층을 적용하여 페로브스카이트 광활성층의 표면 접촉 면적을 증가시키고, 전하 분리 및 추출 특성을 향상시킬 수 있다. 어떤 예에서 페로브스카이트 결정과의 결정 격자 유사성을 통한 페로브스카이트 박막의 결정성 개선 및 격자 변형을 감소시킬 수 있다. 어떤 예에서 억제된 광 촉매 반응을 통한 광 조사 환경 하에서의 페로브스카이트 태양전지 광 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0060] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 광흡수층은 MAPbI_3 , FAPbI_3 및 CsPbI_3 중 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 일 실시 예에 따라, 고효율 페로브스카이트 태양전지의 구현을 위해서 페로브스카이트 구조의 혼합 조성 (ABX_3)을 포함할 수 있으며, 즉, A site, B site 및 X site의 각 구성 성분이 2종 이상; 또는 3종 이상으로 포함되는 것으로, ABX_3 에서 A site 양이온 (MA, FA, Cs 등), B site 양이온 (Pb, Sn 등), X site 할로젠 (I, Br, Cl)이며, 예를 들어, 혼합 조성인 $\text{FAMAPbCsPbSnI}_2\text{BrCl}$ 의 조성물을 가질 수 있다. 여기서 A, B, C, D 및 E는 각각 0.01 내지 1의 범위에서 선택되고, F, G 및 H는 각각 0.01 내지 3의 범위에서 선택되는 페로브스카이트일 수 있다. 페로브스카이트는 ABX_3 구조를 결정 구조를 가지는 소재로서, 페로브스카이트 광흡수층은 전자와 정공을 두 전극으로 분리하고 전자 및 정공을 각각 전자 수송층 및 정공 수송층으로 분리하는 역할을 수행할 수 있다. 예를 들어, 페로브스카이트 광흡수층은, 하기 화학식 1과 같이 PbI_2 와 MAI (methylammonium iodide)를 반응시켜 형성된 페로브스카이트 구조체일 수 있다.

[0061] [화학식 1]

[0062] $\text{PbI}_2 + \text{MAI} \rightarrow \text{MAPbI}_3$

[0063] 일 실시예에 따라, 제2 전극은, Ag, Au 및 Al 중 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 어떤 예에서 제2 전극은, 투명 또는 불투명한 것이 바람직할 수 있다.

[0064] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지는 정공 수송층, 버퍼층 등과 같이 전지의 구동을 위해 더 추가될 수 있으나, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0065] 일 실시 예에 따라, 정공 수송층은, 제1 전극 상에 형성되는 것으로서, 빛이 조사되어 페로브스카이트 광흡수층 내에서 생성 및 분리된 정공이 주입될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 정공 수송층은, PEDOT:PSS, NiO_x , PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0066] 일 실시 예에 따라, 버퍼층은 광활성층과 제2 전극 사이에 형성될 수 있으며, 버퍼층은 PEDOT:PSS, NiO_x , PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0067] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 본 개시의 일 실시 예들에 따른 다공성 구조 TMD의 제조방법을 이용하고, 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 본 개시의 일 실시 예들에 따른, 다공성 구조 TMD의 방법으로 제조된 다공성 구조 TMD를 준비하는 단계; 다공성 구조 TMD를 기질 상에 증착하여 다공성 구조 TMD 기반의 전자 수송층을 형성하는 단계; 및 전자 수송층 상에 페로브스카이트를 성장시켜 광활성층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0068] 일 실시 예에 따라, 광활성층을 형성하는 단계는 코팅 또는 증착 공정을 이용할 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯 다이 코팅, 블레이드 코팅 및 증착 중 적어도 하나 이상의 방법으로 페로브스카이트층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 증착은 화학기상증착 (CVD), 원자층 증착법 (ALD), 플라즈마 강화 원자층 증착 (PEALD), 분자 빔 에피택시 증착 및 물리기상증착 중 적어도 하나 이상을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0069] 일 실시 예에 따라, 전자 수송층을 형성하는 단계는 코팅 공정을 이용할 수 있으며, 코팅 공정은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯 다이 코팅 및 블레이드 코팅 중 적어도 하나 이상의 방법을 이용할 수 있다.
- [0070] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0071] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] **실시예**
- [0073] **(1) 다공성 구조 MoS_2 합성 방법**
- [0074] 도 1에 나타난 다공성 구조 MoS_2 합성의 모식도를 참조한다.
- [0075] 실리카 나노 입자 (입자 크기: 20 nm 내지 30 nm), 몰리브데넘산암모늄 (ammonium molybdate) (200 mg), 시스테인 (L-cysteine) (480 mg)을 물 (60 g)에 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 Teflon-lined stainless-steel autoclave에 옮기고 가열하여 200 °C 내지 300 °C 및 24 시간 동안 반응시켜 실리카 나노 입자 표면에 MoS_2 (즉, 실리카 나노 입자/ MoS_2 복합체)를 합성하였다. 원심분리하여 복합체 입자를 분리하고 80 °C 내지 100 °C 온도 및 12 시간 내지 24 시간 동안 건조하였다. 플루오르화 수소산(HF) 3 M 수용액을 복합체에 가하여 실리카 나노 입자를 식각하고 다공성 구조 MoS_2 를 획득하였다.
- [0076] **(2) 페로브스카이트 태양전지의 제작**
- [0077] ITO, IZO, FTO 및 AZO 중 선택된 적어도 하나 이상을 제 1 전극으로 적용 후, 다공성 구조 TMD 기반 전자 수송층; 및 전자 수송층 상에 형성된 MAPbI_3 , FAPbI_3 및 CsPbI_3 중 선택된 하나 이상의 페로브스카이트 광활성층을 코팅하고 PEDOT:PSS, NiO_x , PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 균에서 선택된 정공 수송층 및 버퍼층을 형성하고, 정공 수송층 및 버퍼층 상 Ag, Au 및 Al 중 선택된 적어도 하나 이상의 제2 전극을 코팅하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0078] **i) 다공성 구조 MoS_2 합성 및 특성 분석**
- [0079] 도 1은 일 실시 예에 따른, 다공성 구조 MoS_2 의 합성 공정 및 특성을 나타낸 것으로, (a) 다공성 구조 MoS_2 합성을 위한 hard-templating 방법 모식도, (b) 스핀 코팅된 다공성 구조 MoS_2 의 top-view SEM 이미지, (c) 합성된 다공성 구조 MoS_2 의 HAADF-STEM 이미지, (d) 몰리브데넘 및 황 원자의 분포 및 화학양론을 보여주는 MoS_2 의 TEM 및 EDS mapping 이미지, (e) MoS_2 의 XPS, (f) Raman (상) 및 PL (하) 스펙트럼 및 (g) Brunauer-Emmett-Teller 측정을 통해 얻은 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이다.
- [0080] 도 1의 (a) 및 (b)에서 실리카 나노 입자 템플레이트 (template)에 수열 합성을 통하여 MoS_2 를 형성하고 이후 실리카 식각 공정을 진행하여 다공성 구조를 가지는 MoS_2 를 합성하였다.
- [0081] 도 1의 (c)에서 합성된 MoS_2 의 다공성 구조를 HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)를 통해 확인할 수 있다.
- [0082] 도 1의 (d)에서 EDS 맵핑 (energy-dispersive X-ray spectrometer mapping) 이미지를 통해서 합성된 다공성 구조 물질이 몰리브데넘 (Mo) 및 황 (S) 원자가 화학양론적 비율로 균일하게 분포되어 있는 MoS_2 인 것을 확인할 수 있다.
- [0083] 이는 도 1의 (e) 및 (f)의 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 중 Mo, S 스펙트럼의 피크 위치는 Mo^{4+} , S^{2-} 에 해당하는 결합 에너지를 나타낸다. 즉, MoS_2 의 화학양론적 합성을 뒷받침한다. 라만 (Raman) 및 PL (photoluminescence) 분석을 통해서 합성된 MoS_2 의 2H 상(phase) 특성을 확인할 수 있다.
- [0084] 도 1의 (g)에서 합성된 다공성 구조의 MoS_2 는 보편적으로 사용되는 TiO_2 전자 수송층 대비 향상된 표면 접촉 면적을 가지고 있는 것이 확인되며, 이를 통해서 다공성 MoS_2 전자 수송층의 우수한 전하 분리 및 추출 효과를 기대할 수 있다.

[0085] ii) 페로브스카이트 박막 및 격자 변형 특성

[0086] 도 2는 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 박막의 형태학적 특성 및 격자 변형 특성을 나타낸 것으로, (a) TiO_2 및 (b) MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 top-view 및 cross-sectional SEM 이미지, X선 입사각도에 따른 (c) TiO_2 및 (d) MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 GIXRD 패턴, (e) MoS_2 및 (f) 페로브스카이트의 격자 상수를 보여주는 high-resolution TEM 이미지, (g) MoS_2 및 페로브스카이트의 원자 구조(여기서, 파란색 점선은 MoS_2 와 페로브스카이트의 (110) 및 (111) 평면의 격자 거리를 나타낸다.) 및 (h) TiO_2 및 MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 격자 변형을 보여주는 모식도이다.

[0087] 도 2의 (a) 및 (b)의 top-view 및 단면 SEM (cross-sectional scanning electron microscope) 이미지는 다공성 구조 MoS_2 상부에 성장한 페로브스카이트가 TiO_2 대비 결정립 크기가 증가하고 핀홀이 감소된 박막을 형성한 것을 보여주고 있다.

[0088] 도 2의 (c) 및 (d)는 전자 수송층에 따른 페로브스카이트 박막의 성장 특성을 평가하기 위해 GIXRD (grazing incident X-ray diffraction) 측정을 통해서 페로브스카이트/전자 수송층 계면에서의 격자 변형 특성을 분석하였다.

[0089] 도 2의 (c) 및 (d)에서 TiO_2 상부에 성장한 페로브스카이트 박막의 (100) 평면에 해당하는 피크 (14.2°)는 X선의 입사각이 증가할수록($0.1^\circ - 0.7^\circ$) 더 낮은 회절각으로 이동하였다. 이는 페로브스카이트 결정 격자의 간격이 페로브스카이트 상부 표면에서 페로브스카이트/ TiO_2 계면까지 수직 방향을 따라 점진적으로 증가했음을 의미하며, 이를 통해 페로브스카이트 박막에 응력변형(tensile strain)이 생성되었음을 확인할 수 있다 (도 2의 (c)). 반면에, MoS_2 상부에 성장한 페로브스카이트 박막은 수직방향에 따른 회절각의 변화가 거의 발생하지 않았으며, 이는 페로브스카이트 박막 내 변형의 발생이 현저히 억제되었음을 의미한다(도 2의 (d)).

[0090] 이러한 박막 내 응력변형을 거동 차이를 규명하기 위해서 MoS_2 와 페로브스카이트의 결정 격자 분석을 진행하였다 (도 2의 (e) 및 (g)). 도 2의 (e) 및 (g)에서 MoS_2 의 (110) 평면에 해당하는 격자 상수는 $1.58 \text{ \AA}$, 페로브스카이트 결정은 (111) 평면에 대해 MoS_2 의 2배에 가까운 $3.12 \text{ \AA}$ 의 격자 상수를 나타낸다.

[0091] 즉, 페로브스카이트와 MoS_2 의 유사한 격자 상수는 MoS_2 가 상부 페로브스카이트 박막의 반데르발스 적층 성장(van der Waals epitaxy growth) 유도 및 박막 내부의 변형을 거동에 직접적인 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. 이는 도 2의 (h)에서 각각의 박막 내 응력변형을 거동 차이에 의한 페로브스카이트 격자 변형 특성이 모사되어 있다 (좌: TiO_2 상부에 성장된 페로브스카이트 격자 변형 및 우: MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 격자 변형).

[0092] iii) 다공성 구조 전자 수송층 기반 페로브스카이트 태양전지 성능 분석

[0093] 도 3은 일 실시 예에 따라, 다공성 전자 수송층 기반 페로브스카이트 태양전지 성능을 나타낸 것이다. (a) AM 1.5G 광 조사 조건에서 측정된 페로브스카이트 태양전지의 $J-V$ 특성(삽입도는 다공성 구조 MoS_2 의 cross-sectional TEM 이미지를 나타냄.), (b) TiO_2 및 MoS_2 상부에 성장된 페로브스카이트 박막의 PL 및 TRPL 스펙트럼, (c) Electron-only 소자의 $J-V$ 특성, (d) 페로브스카이트 태양전지의 TSC 프로파일, (e) 전압에 따른 정규화된 R_{rec} (삽입도는 0.8 V의 전압 하에서 측정된 Nyquist plot을 나타냄.) 및 (f) 전류에 따른 페로브스카이트 태양전지의 EQE_{EL} 프로파일이다.

[0094] 다공성 구조 MoS_2 를 포함하는 태양전지의 성능을 분석하기 위해서 해당 소재가 전자 수송층으로 적용된 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. 태양전지 특성은 표준 테스트 조건 (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2})에서 측정되었으며, 최적화된 소자의 $J-V$ (current density-voltage)특성은 도 3의 (a)와 같다.

[0095] 다공성 구조 MoS_2 기반 태양전지는 26.1 mA cm^{-2} 의 단락전류밀도 (J_{sc}), 1.16 V의 개방전압 (V_{oc}), 84.8%의 충진율 (FF) 및 25.7 %의 광전변환효율을 기록하였으며, TiO_2 기반 태양전지는 25.5 mA cm^{-2} 의 J_{sc} , 1.10 V의 V_{oc} , 83.8 %의 FF 및 23.5 %의 성능이 관찰된다. 즉, MoS_2 기반 태양전지의 향상된 V_{oc} 및 FF는 감소된 격자 변형 및

증가된 표면 접촉 면적에 의한 페로브스카이트 박막의 결정성 및 전하 추출 특성의 향상을 의미한다.

[0096] 페로브스카이트 박막의 향상된 결정성 및 전하 추출 효율 특성은 TRPL (time-resolved PL), 전자 이동도 분석을 통해서 추가로 확인하였다. 도 3의 (b)에서 TiO_2 및 MoS_2 전자 수송층을 적용한 페로브스카이트의 평균 캐리어 수명은 각각 14.9 및 4.1 ns로 관찰된다.

[0097] 도 3의 (c)에서 SCLC (Space charge-limited current) 방법을 통해 측정된 전자 이동도는 TiO_2 및 MoS_2 기반 electron-only 소자에서 각각 1.06×10^{-3} 및 $2.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 관찰된다.

[0098] 즉, 감소된 캐리어 수명 및 향상된 전자 이동도는 다공성 구조 MoS_2 가 페로브스카이트 태양전지 내에서 전하 재결합의 감소 및 효율적인 전하 추출에 기여할 수 있음을 보여준다.

[0099] 도 3의 (d)는 페로브스카이트 태양전지의 TSC (thermally stimulated current) 분석결과를 보여주며, MoS_2 기반 태양전지의 trap state 활성화에너지 (E_{A1})가 TiO_2 기반 태양전지 대비 낮은 값을 가지는 것을 통해 페로브스카이트 박막의 구조 변형 억제에 의한 비방사 (non-radiative) 재결합의 감소를 확인할 수 있다.

[0100] 도 3의 (e) 및 (f)에서 MoS_2 기반 태양전지의 우수한 캐리어 동력학 거동은 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 및 EQE_{EL} (external quantum efficiency electroluminescence) 분석을 통한 높은 전하 재결합 저항 (R_{rec}) 및 V_{oc} 손실 ($\Delta V_{\text{oc}}^{\text{nonrad}}$) 감소를 통해서도 확인 가능할 수 있다.

[0101] iv) 다공성 구조 MoS_2 기반 페로브스카이트 태양전지 광 안정성 분석

[0102] 도 4는 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 1 sun 조건에서의 연속적인 광 조사 조건에 대한 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성 및 (b) 500시간의 습열 전처리 (85 % RH, 85 °C) 후 측정된 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성을 나타낸 것이다(도 4에서 모든 안정성 분석은 봉지막 처리 후 측정된 것이다.)

[0103] 도 4의 (a)에서 TiO_2 는 광 촉매 물질로서 지속적인 광 조사 환경에 노출 시 광 촉매 반응을 통한 페로브스카이트 결정 내 전자 추출을 유도하고, 페로브스카이트 결정 분해 및 구성 원소의 승화를 야기할 수 있다. 본 개시의 다공성 구조의 MoS_2 는 이러한 현상에서 자유로우며, 이를 통한 페로브스카이트 태양전지의 향상된 광 안정성을 가지며, 이는 도 4의 (a)에서 확인할 수 있다.

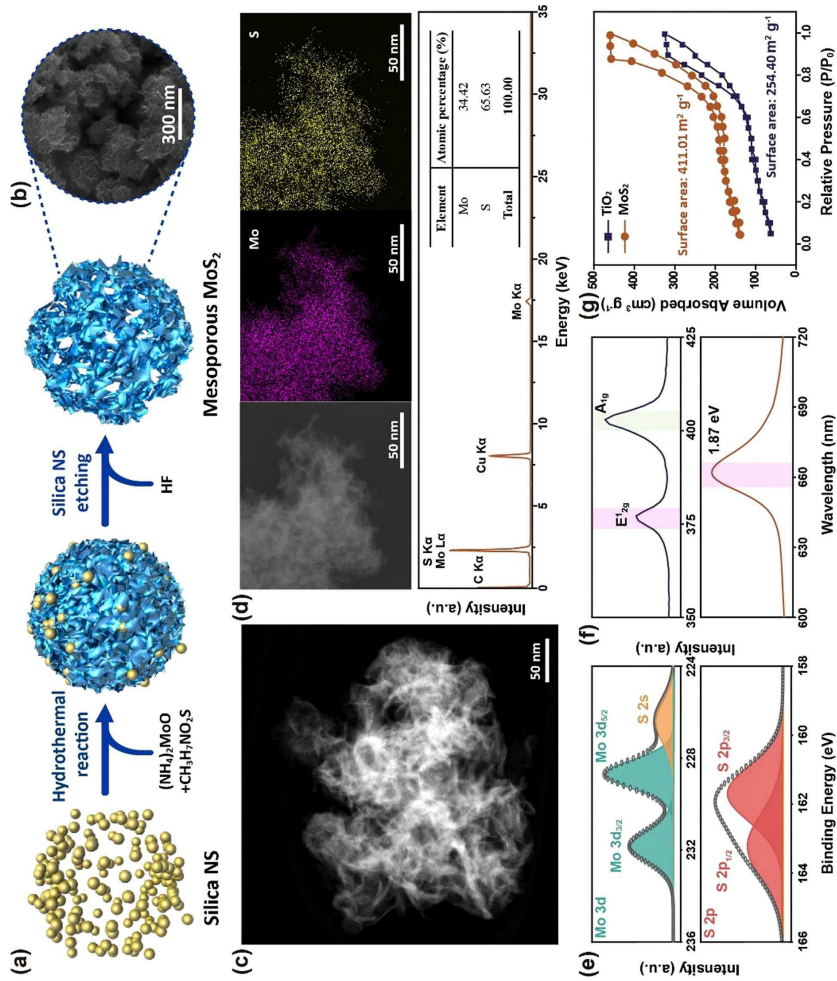
[0104] 도 4의 (b)에서 본 개시의 다공성 구조의 MoS_2 를 적용한 페로브스카이트 태양전지는 2,000 시간의 연속적인 광 조사 후에도 MoS_2 기반 페로브스카이트 태양전지 성능은 초기값의 90 % 이상을 유지하였으며, 500 시간의 습열 전처리 후 진행한 1,000 시간의 광 조사 노출에서도 초기값의 70 % 이상의 성능을 확인할 수 있다.

[0105] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 제조방법은 다공성 구조를 갖는 TMD(예: MoS_2)의 새로운 합성 전략을 제공할 수 있다. 본 개시의 다공성 구조를 갖는 TMD(예: 다공성 MoS_2)는 전자 수송층으로 적용한 고성능 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있다. 즉, 제안된 다공성 구조 기반 전자 수송층 (예: 다공성 MoS_2)은 보편적으로 사용되는 TiO_2 전자 수송층 대비 증가된 표면 접촉 면적을 통해 전하 분리 및 추출 특성을 향상시킬 수 있다. 더욱이, 이는 페로브스카이트 결정과의 결정 격자 유사성을 통해서 페로브스카이트 박막의 결정성 개선 및 격자 변형을 감소시킬 수 있다. 또한 연속적인 광 조사 환경에서 TiO_2 전자 수송층 대비 억제된 광 촉매 반응을 통해 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성 역시 크게 향상시킬 수 있다.

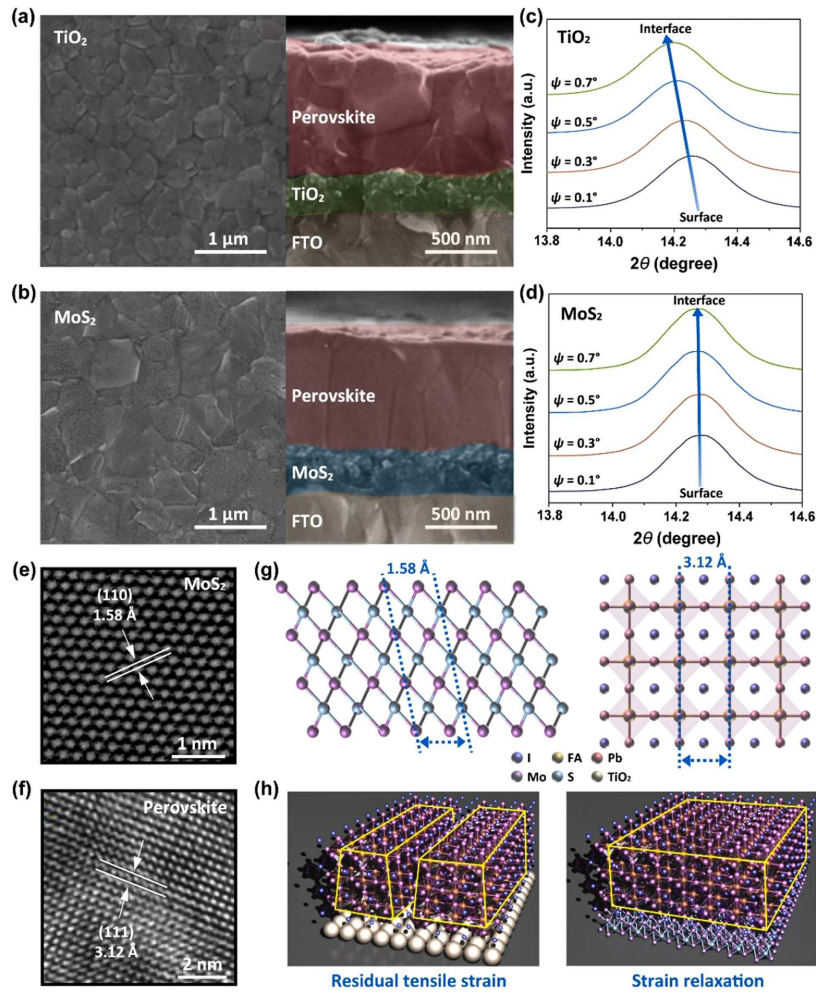
[0106] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

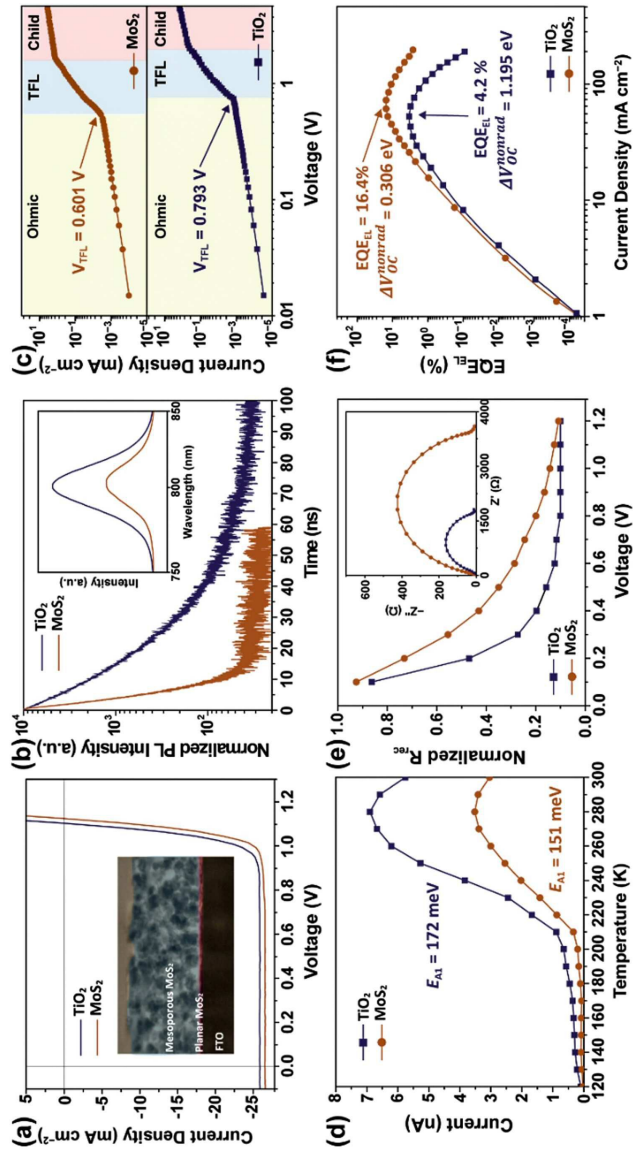
도면1



도면2



도면3



도면4

