



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월26일
 (11) 등록번호 10-1624520
 (24) 등록일자 2016년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01G 9/20 (2006.01) C01B 21/076 (2006.01)
 C01B 31/04 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)
 H01L 31/18 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01G 9/2036 (2013.01)
 C01B 21/076 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0129096
 (22) 출원일자 2015년09월11일
 심사청구일자 2015년09월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120094681 A
 KR1020140096224 A
 KR1020140111916 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 노기민
 대전광역시 서구 청사서로 29 셋별아파트 103동 1101호
 장희동
 대전시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 507동 1302호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 8 항

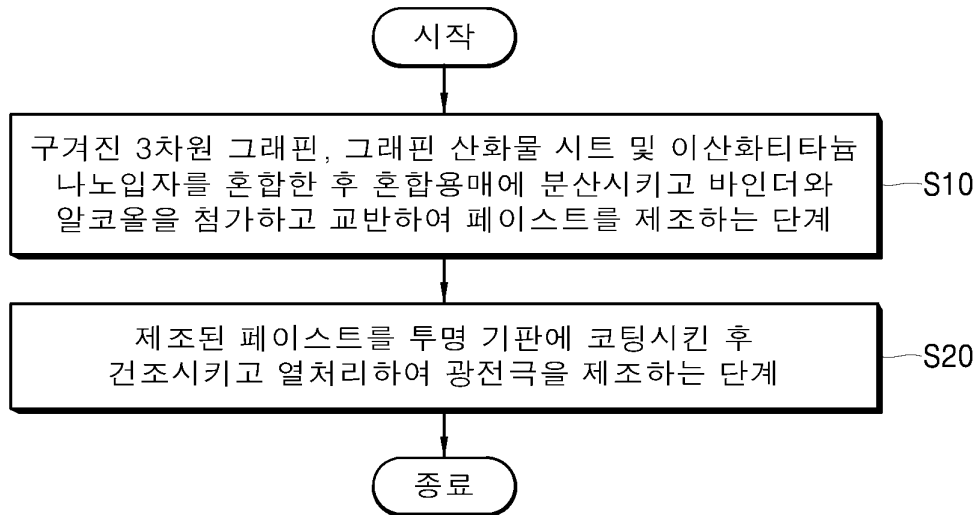
심사관 : 유병철

(54) 발명의 명칭 **염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합물이 불소 도핑된 주석 산화물 표면에 코팅된 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 31/0438 (2013.01)
H01G 9/2027 (2013.01)
H01G 9/2031 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
Y02E 10/542 (2013.01)

최지혁

대전광역시 유성구 신성남로 65-8, 화인하우스 20
3호

(72) 발명자

장한권

대전광역시 서구 만년로 25 강변아파트 107동 100
4호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2015-017

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술위원회

연구사업명 한국지질자원연구원 주요사업

연구과제명 흑연을 이용한 그래핀계 에너지저장소재 제조 실증화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2015.01.01 ~ 2017.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 시트가 형성된 불소 도핑된 주석산화물; 및

상기 그래핀 시트 위에 형성된 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트(graphene sheet) 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합코팅층;을 포함하고,

상기 구겨진 3차원 그래핀은 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.003 ~ 0.03의 무게비로 포함되어 염료 담지량과 전하이동도 및 태양전지의 효율이 감소하는 문제를 방지하며,

상기 복합코팅층의 그래핀 시트는 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.001 ~ 0.005의 무게비로 포함되어 전자의 이동 및 태양광량이 감소하는 문제를 방지하는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 산화물 시트 및 이산화티타늄 나노입자를 혼합한 후 혼합 용매에 분산시키고 바인더와 알코올을 첨가하고 교반하여 페이스트를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 페이스트를 투명 기판에 코팅하여 복합코팅층을 형성한 후 건조시키고 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 구겨진 3차원 그래핀은 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.003 ~ 0.03의 무게비로 포함되어 염료 담지량과 전하이동도 및 태양전지의 효율이 감소하는 문제를 방지하며,

상기 복합코팅층의 그래핀 시트는 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.001 ~ 0.005의 무게비로 포함되어 전자의 이동 및 태양광량이 감소하는 문제를 방지하는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 혼합용매는 아세트산, 탈이온수 및 에탄올을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 바인더는 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 카르복시셀룰로오스, 폴리비닐알콜 및 아크릴산에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 알코올은 α -테르피네올(terpineol), 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 투명 기판은 그래핀 산화물 시트가 형성된 불소가 도핑된 주석산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 불소 도핑된 주석산화물에 형성된 그래핀 산화물 시트는 15 ~ 25 mN/m의 표면압으로 압착시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 15

제6항에 있어서,

상기 열처리는 150 ~ 450 °C에서 10 ~ 40분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 염료 감응형 태양전지의 성능을 향상시키는 염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이를 제조하는 방법에

[0001]

관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 염료 감응형 태양전지는 낮은 생산 비용과 높은 광 변환효율 때문에 실리콘 기반의 태양전지를 대체할 태양전지로 다양한 분야 및 산업에서 많은 관심을 받고 있다. 일반적인 염료 감응형 태양전지는 광을 흡수하는 염료 분자로 코팅된 메조다공성 TiO₂ 광전극, 산화환원-활성 액체 전해질(요오드화물/트리-요오드화물 기반), Pt 상대전극 및 전도성 불소-도핑된 주석산화물(FTO) 유리로 이루어진다. 광 흡수 하에서 여기된 전자는 염료 분자로부터 TiO₂의 전도성 밴드로 주입되고 상대 전극으로 이동된다. 따라서, 염료 감응형 태양전지의 성능을 향상시키기 위해서는 전하-정공 결합 동안 광 여기된 전자를 전도성 전극으로 많이 이동하는 것이다. 전술한 바와 같이 염료 감응형 태양전지는 다양한 물질을 사용하기 때문에 광 여기된 전자를 구성 요소 사이의 계면과 결정립계를 자유롭게 이동하는 것이 필요하다.
- [0003] 전하-정공 결합을 감소시키고 이송을 향상시키기 위해 FTO 유리 위에 추가적인 코팅 물질을 입히거나 염료 흡수와 캐리어 이송을 높이는 전극 물질을 도입하는 방법이 있다. 최근에는 그래핀을 갖는 광 전극 및 상대 전극으로 표면 변화시켜 염료 감응형 태양전지의 광 변환효율을 향상시키는 연구가 수행되고 있다. 허니콤(honeycomb) 격자를 갖는 2차원 탄소 나노물질인 그래핀은 높은 전기 전도성, 높은 비표면적 및 투명도 때문에 많은 이점이 있다. 이러한 그래핀의 이점을 이용하기 위해 그래핀 시트를 FTO 유리 위에 표면 코팅시켜 TiO₂/FTO 계면에서의 전하 결합을 감소시켜 염료 감응형 태양전지의 성능을 향상시키는 방법이 있으나, 향상된 광전극의 성능만큼 염료 감응형 태양전지의 성능이 향상되지 않은 문제가 있다.
- [0004] 따라서, 염료 감응형 태양전지의 광전극의 저항에 의해 제한되는 전자 이송 효율을 높이고 태양전지의 성능을 동시에 향상시키는 방법이 필요한 실정이다.
- [0005] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허 10-2015-0091447호(공개일: 2015.08.11.)에 개시되어 있는 전기 화학적인 방법에 의한 그래핀 옥사이드의 기판 증착 방법, 이에 의하여 제조된 그래핀 옥사이드가 증착된 기판 및 이를 포함하는 전기 소자가 있다.

[0006]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명은 투명 기판 위에 형성된 그래핀 시트와 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합물을 포함하여 염료 감응형 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있는 염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합물이 불소 도핑된 주석산화물 표면에 코팅된 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극을 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 그래핀 시트가 형성된 불소 도핑된 주석산화물; 및 상기 그래핀 시트 위에 형성된 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트(graphene sheet) 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합코팅층;을 포함하는 염료 감응형 태양전지용 광전극을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 산화물 시트 및 이산화티타늄 나노입자를 혼합한 후 혼합용매에 분산시키고 바인더와 알코올을 첨가하고 교반하여 페이스트를 제조하는 단계; 및 상기 제

조된 페이스트를 투명 기판에 코팅시킨 후 건조시키고 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 구겨진 3차원 그래핀을 포함하여 높은 비표면적과 빠른 전자 전달(electron transport)이 가능하여 광 여기된 전자를 많이 생산할 수 있고 다수의 염료 분자를 흡수할 수 있으며, 그래핀 시트가 염료, 복합코팅층 사이를 연결하여 전자를 이동시킬 수 있는 다리 역할을 수행할 수 있으므로, 광전극 내에서 전자를 빠르게 전달할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 불소 도핑된 주석 산화물에 그래핀 시트를 형성시켜 계면에서의 저항을 감소시켜 전자-정공 결합을 방지하므로, 광 여기된 전자의 손실을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2의 (a)에 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 그래핀 시트가 형성된 FTO의 표면 압에 따른 트로프 면적 변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 그래핀 산화물 시트가 형성된 FTO의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 사용되는 3D CGR 입자를 나타낸 주사전자현미경 사진이고, (b)는 3D CGR 입자의 평균 직경을 측정된 그래프이다.
- 도 4의 (a)는 TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이고, (b)는 3D CGR/TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이며, (c)는 3D CGR/GR 시트/TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5의 (a)는 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (b)는 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이며, (c)는 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (d)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이며, (e)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (f)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이다.
- 도 6의 (a)는 그래핀 시트가 형성되지 않은 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이고, (b)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이다.
- 도 7의 (a)는 그래핀 시트가 형성되지 않은 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 EIS 분석 결과이고, (b)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 EIS 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0017] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0018] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0019] 본 발명은 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합물이 불소 도핑된 주석산화물 표면에 코팅된 것을 특징으로 하는 염료 감응형 태양전지용 광전극을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 그래핀 시트가 형성된 불소 도핑된 주석산화물; 및 상기 그래핀 시트 위에 형성된 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 시트 및 이산화티타늄(TiO₂) 나노입자로 이루어진 복합코팅층;을 포함하는 염료 감응형 태양전지용 광전극을 제공한다.
- [0021] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극은 구겨진 3차원 그래핀을 포함하여 높은 비표면적과 빠른 전자 전달(electron transport)이 가능하여 광 여기된 전자를 많이 생산할 수 있고 다수의 염료 분자를 흡수할 수 있으며, 그래핀 시트가 염료, 복합코팅층 사이를 연결하여 전자를 이동시킬 수 있는 다리 역할을 수행할 수 있으므로, 광전극 내에서 전자를 빠르게 전달할 수 있다. 또한, 본 발명은 불소 도핑된 주석 산화물에 그래핀 시트를 형성시켜 계면에서의 저항을 감소시켜 전자-정공 결합을 방지하므로, 광 여기된 전자의 손실을 최소화할 수 있다.
- [0022] 따라서, 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지는 전술한 바와 같이 구겨진 3차원 그래핀/그래핀 시트/TiO₂의 복합코팅층과 불소 도핑된 주석산화물에 그래핀 시트가 형성되어 광 변환효율을 7.2%까지 향상시킬 수 있어 종래 염료 감응형 태양전지에 비해 56% 향상된 염료 감응형 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극에서 상기 구겨진 3차원 그래핀은 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.003 ~ 0.03의 무게비로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 구겨진 3차원 그래핀이 0.003 무게비 미만으로 포함되는 경우에는 염료 담지량과 전자이동도가 감소하는 문제가 있고, 0.03 무게비를 초과하는 경우에는 3차원 그래핀이 태양광을 차폐하여 태양전지의 효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0024] 또한, 상기 그래핀 시트는 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.001 ~ 0.005의 무게비로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 그래핀 시트가 0.001 무게비 미만으로 포함되는 경우에는 전자의 이동이 원활하지 않은 문제가 있고, 0.005 무게비를 초과하는 경우에는 그래핀 시트가 태양광량을 감소시키는 문제가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 산화물 시트 및 이산화티타늄 나노입자를 혼합한 후 혼합용매에 분산시키고 바인더와 알코올을 첨가하고 교반하여 페이스트를 제조하는 단계; 및
- [0026] 상기 제조된 페이스트를 투명 기판에 코팅시킨 후 건조시키고 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하는 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법은 전술한 바와 같이 구겨진 3차원 그래핀, 그래핀 시트 및 이산화티타늄 나노입자로 이루어진 복합코팅층과 그래핀 시트가 형성된 투명 전극을 포함하는 광전극을 제조하여 높은 비표면적을 가져 많은 양의 염료를 부착시켜 더 많은 광 여기된 전자를 생산하는 동시에 빠르게 이동시킬 수 있으며, 그래핀 시트가 형성된 불소 도핑된 주석산화물을 투명전극에 포함시켜 염료와 복합코팅층의 구성 물질들 사이에서 전자를 이동시킬 수 있는 다리 역할을 하게 하므로 광전극 내에서 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다.
- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 이하, 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법은 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene), 그래핀 산화물 시트 및 이산화티타늄 나노입자를 혼합한 후 혼합용매에 분산시키고 바인더와 알코올을 첨가하고 교반하여 페이스트를 제조하는 단계(S10)를 포함한다.
- [0030] 이때, 상기 구겨진 3차원 그래핀은 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.003 ~ 0.03의 무게비로 혼합되고, 상기 그래핀 산화물 시트는 상기 이산화티타늄 나노입자에 대해 0.001 ~ 0.005의 무게비로 혼합되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 구겨진 3차원 그래핀과 그래핀 산화물 시트는 1:1의 무게비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 구겨진 3차원 그래핀과 그래핀 산화물 시트를 1:1의 무게비를 벗어나는 범위로 혼합하면 태양전지의 효율이

감소하는 문제가 있다.

- [0031] 상기 혼합용매는 아세트산, 탈이온수 및 에탄올을 포함한다.
- [0032] 또한, 상기 바인더는 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 카르복시셀룰로오스, 폴리비닐알콜 및 아크릴산에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있고, 상기 알코올은 α -테르피네올 (terpineol), 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0033] 다음으로, 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법은 상기 제조된 페이스트를 투명 기판에 코팅시킨 후 건조시키고 열처리하여 광전극을 제조하는 단계(S20)를 포함한다.
- [0034] 상기 제조된 페이스트는 닥터 블레이드(doctor blade) 법을 이용하여 투명 기판에 코팅시킬 수 있고, 상기 투명 기판은 그래핀 산화물 시트가 형성된 불소가 도핑된 주석산화물을 포함할 수 있다. 상기 불소 도핑된 주석산화물에 형성된 그래핀 시트는 15 ~ 25 mN/m의 표면압으로 압착시켜 형성되는 것이 바람직하다. 상기 표면압이 15 mN/m 미만인 경우에는 투명 기판위 위에 증착되는 그래핀 시트의 밀도가 적어져 전자 이동도가 증가하지 않고, 25 mN/m를 초과하는 경우에는 그래핀 시트의 구김이나 중첩이 발생하여 전자가 이동되지 못하고 경계면에서 재결합이 발생한다.
- [0035] 또한, 상기 열처리는 150 ~ 450 °C에서 10 ~ 40분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리가 150 °C 미만에서 수행되는 경우에는 그래핀 산화물이 환원되지 못하고, 450 °C를 초과하는 경우에는 페이스트에 균열이 발생하여 태양전지의 효율이 감소한다. 시간 한정 이유는 전술한 온도 한정 이유와 동일하다.
- [0036] 실시예 1: 3D CGR/그래핀 시트/TiO₂가 형성된 염료 감응형 태양전지의 제조
- [0037] 1. 구겨진 3차원 그래핀의 제조
- [0038] 에어로졸 전구체로서 그래핀 산화물(GO) 콜로이드를 100 mL의 탈이온수에 분산시켰다. 그래핀 산화물의 농도는 0.1 중량%로 고정시켰다. 에어로졸 스프레이 열분해 공정 전에 1시간 20분 동안 초음파 처리하여 콜로이드 용액에 그래핀 산화물 시트를 박리시켰다. 초음파 분무기로 생성된 콜로이드 용액의 액적(droplet)을 1.0 L/min 유속의 아르곤으로 300 °C로 예비-처리된 관상로(tubular furnace)에 이동시켰다. 액적의 물을 증발시키고 그래핀 산화물이 자가조립되게 한 후 하고 환원시켜 구겨진 3차원 그래핀(3D crumpled graphene; 3D CGR) 입자를 제조한 후 테프론 멤브레인 필터로 수집하였다.
- [0039] 2. 광전극의 제조
- [0040] TiO₂의 양을 0.3g으로 고정시키고 3D CGR 입자 및 그래핀 산화물 시트를 각각 0.003 중량비로 혼합하고, 0.05 ml 아세트산, 0.25 ml 탈이온수 및 7 ml 에탄올의 혼합물에 분산시켰다. 다음으로, 0.15g의 에틸셀룰로오스 바인더와 1 ml의 α -테르피네올(α -terpineol) 용액을 혼합물에 첨가하여 3D CGR/그래핀 산화물 시트/TiO₂ 페이스트를 제조하였다.
- [0041] 랭뮤어-블로드젯(Langmuir-Blodgett, LB) 기술을 이용하여 FTO 유리 위에 그래핀 산화물 시트를 코팅시킨 후 20 mN/m의 표면압으로 압착시키고, 3D CGR/그래핀 산화물 시트/TiO₂ 페이스트를 닥터 블레이드법으로 그래핀 산화물 시트가 형성된 FTO 유리 기판에 증착시켜 15 μ m 두께의 광전극을 제조한 후 150 ~ 450 °C에서 10 ~ 40분 동안 열처리하여 그래핀 산화물을 그래핀으로 환원시켰다.
- [0042] 그래핀 시트가 형성된 FTO 유리 기판 위에 증착된 3D CGR/그래핀 시트/TiO₂ 복합코팅층을 0.4 mM의 N719 염료 에탄올 용액에 24시간 동안 담궈 염료를 형성시킨 후 에탄올로 세척하고 공기 중에서 건조시켰다.
- [0043] 3. 염료 감응형 태양전지의 제조
- [0044] FTO 유리 기판 위에 백금을 코팅시킨 후 상기 제조된 3D CGR/그래핀 시트/TiO₂의 복합코팅층이 증착된 FTO 유리 기판과 결합시켜 활성 영역이 0.09 cm²인 태양전지를 제조하였으며, 태양전지의 내부 공간을 An50 액체 전해질로 채웠다.

- [0045] 실험예 1: 표면압에 따른 트로프 면적 및 형상 분석
- [0046] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 그래핀 시트가 형성된 FTO의 표면압에 따른 트로프 면적(trough area) 변화 및 주사전자현미경(FE-SEM)으로 형상을 분석하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0047] 도 2의 (a)에 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 그래핀 시트가 형성된 FTO의 표면압에 따른 트로프 면적 변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 그래핀 산화물 시트가 형성된 FTO의 주사전자현미경 사진이다.
- [0048] FTO 유리와 TiO₂ 입자 사이의 경계면에서 전하-정공 결합을 감소시키고 전자 이동을 향상시키기 위해 FTO 위에 그래핀 산화물 시트를 형성시켰다. 경계선이 트로프의 중심으로 이동하는 경우 물 표면에 펼쳐진 그래핀 산화물 시트를 수집하였다. 도 2의 (a)의 표면압-면적 그래프에서 I와 같이 시트의 밀도는 증가하기 시작하였다. 또한, II에 나타난 바와 같이 경계선이 FTO 기판과 근접하기 때문에 표면압은 점차적으로 증가한다. 높은 표면압(II I)에서 압착 동안 물 표면에서 부서지고 겹쳐진 시트는 접히고 과하게 겹쳐진다. 따라서, 15 ~ 25 mN/m의 표면압력에서 FTO 기판 위에 그래핀 산화물 시트를 형성시켜 많은 중첩없이 균일하고 고밀도로 제조하였다.
- [0049] 또한, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이 시트의 수평 크기는 마이크로미터 크기였으며, 따라서 하나의 그래핀 산화물 시트는 다수의 FTO와 TiO₂ 나노입자를 커버할 수 있었다. 일부 그래핀 산화물 시트는 박리되지 않았지만 대부분의 시트는 물리적 변형 없이 FTO 유리 위에 잘 분산되고 밀접하게 결합된 것을 알 수 있다.
- [0050] 실험예 2: 3D CGR 입자의 형상 및 평균 직경 분석
- [0051] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 사용되는 3D CGR 입자의 형상 및 평균 직경을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0052] 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 구겨진 3D 그래핀(3D CGR) 입자를 나타낸 주사전자현미경 사진이고, (b)는 3D CGR 입자의 평균 직경을 측정한 그래프이다.
- [0053] 도 3의 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이, 3D CGR 입자는 구형이었고, 입자 크기 분석 결과 입자의 평균 직경은 0.44 μm였다. 3D CGR은 에어로졸 분무 열분해에 의해 그래핀 산화물 용액으로부터 그래핀으로 환원된 것을 알 수 있다. 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지의 광전극의 제조방법에서 3D CGR은 입자 내부에 균일하게 분포된 작은 기공과 높은 압축 강도를 가져 염료 로딩과 전해질 침투에 유용하였다. 또한, 3D CGR의 균일하지 않은 표면은 높은 비표면적을 가져 많은 염료 분자와 TiO₂ 나노입자를 흡수할 수 있을 것으로 판단된다.
- [0054] 도 4는 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 열처리 후의 TiO₂, 3D CGR/TiO₂ 및 3D CGR/그래핀(GR) 시트/TiO₂의 코팅층이 형성된 광전극의 주사전자현미경 사진이다. 구체적으로, 도 4의 (a)는 TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이고, (b)는 3D CGR/TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이며, (c)는 3D CGR/GR 시트/TiO₂로 제조된 광전극의 측면 주사전자현미경 사진이다.
- [0055] 도 4의 (a), (b) 및 (c)에 나타난 바와 같이, TiO₂는 공극율(porosity)과 조도(roughness)가 낮았다. 반면 3D CGR/TiO₂와 3D CGR/GR 시트/TiO₂는 TiO₂ 만으로 이루어진 전극보다 기공이 많았다. 3D CGR 입자가 TiO₂와 결합하면 검은색 홀로 나타나고, TiO₂에서 조도를 증가시킨다. GR 시트는 1 ~ 2 nm의 얇은 두께 때문에 주사전자현미경 사진에서는 나타나지 않았다.
- [0056] 도 5는 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극의 제조방법에서 FTO 위에 그래핀 시트 형성 유무에 따른 광전극의 형상을 나타낸 모식도이다. 구체적으로, 도 5의 (a)는 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (b)는 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이며, (c)는 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (d)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이며, (e)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이고, (f)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 광전극을 나타낸 모식도이다.
- [0057] 도 5에 나타난 바와 같이, TiO₂ 광전극에서 3D CGR과 GR 시트의 TiO₂와의 결합으로 전도성 향상과 우수한 결합력

을 고려하였을 때 염료 감응형 태양전지의 전하 이송과 성능에 큰 이점을 제공할 것으로 판단된다. 특히, 450 °C에서의 열처리 후 광전극은 균열(cracking)이나 박리(peeling) 없이 15 μm의 두께로 제조되었다.

[0058] 실험예 3: 염료 감응형 태양전지의 성능 분석

[0059] 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 광기전력 성능을 분석하고, 그 결과를 표 1, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0060] 하기 표 1은 단락 전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충전율(FF) 및 광 변환효율(PCE)을 나타낸 것이다.

표 1

Device	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	Photo-anode	GR on FTO
D1	11.77	0.636	63.36	4.60	21.2	33.3	TiO ₂	X
D2	14.07	0.597	59.72	4.91	22.7	30.8	TiO ₂	○
D3	13.31	0.652	65.65	5.49	19.6	28.2	3D CGR/TiO ₂	X
D4	18.07	0.608	62.89	6.72	21.2	22.2	3D CGR/TiO ₂	○
D5	16.81	0.667	63.16	6.98	21.4	25.8	3D CGR/GR sheets/TiO ₂	X
D6	20.02	0.590	62.19	7.20	19.8	17.0	3D CGR/GR sheets/TiO ₂	○

[0061]

[0062] D1은 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이고, D2는 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이며, D3는 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이고, D4는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 TiO₂가 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이며, D5는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/TiO₂가 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이고, D6는 그래핀 시트가 형성된 FTO 위에 3D CGR/GR 시트/TiO₂ 복합코팅층이 형성된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지이다.

[0063] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, D1은 단락전류(J_{sc}), 충전율(FF) 및 광 변환효율(PCE)이 각각 11.77 mA/cm², 63.36 및 4.60%로 나타났다. TiO₂ 광전극에 3D CGR이 코팅된 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지(D3)는 단락전류, 충전율 및 PCE가 각각 13.31 mA/cm², 65.65 및 5.49%로 나타나 D1보다 높은 것을 알 수 있다. TiO₂ 광전극에 3D CGR/GR 시트/TiO₂가 형성된 D5는 단락전류가 16.81 mA/cm²으로 증가하여 PCE가 6.98%로 나타났다. 이러한 결과는 TiO₂ 광전극에 3D CGR 및 GR 시트를 형성시킴으로써 염료 감응형 태양전지의 광 변환효율을 크게 증가시킬 수 있는 것을 알 수 있다. FTO 기판에 그래핀 시트가 형성된 D2, D4 및 D6의 염료 감응형 태양전지는 광 변환효율이 4.91%, 6.72% 및 7.20%로 나타나 그래핀이 형성되지 않은 FTO를 포함하는 태양전지보다 광 변환효율이 높은 것을 알 수 있다.

[0064] 도 6은 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이다. 도 6의 (a)는 그래핀 시트가 형성되지 않은 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이고, (b)는 그래핀 시트가 형성된 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이다.

[0065] 도 6의 (a)에 나타난 바와 같이 3D CGR/GR 시트/TiO₂로 이루어진 광전극을 갖는 태양전지가 TiO₂ 또는 3D CGR/TiO₂로 이루어진 광전극보다 전압에 따른 전류밀도가 가장 높았으며, 도 6의 (b)에 나타난 바와 같이 FTO에 그래핀 시트가 형성된 염료 감응형 태양전지는 그래핀 시트가 증착되지 않은 염료 감응형 태양전지보다 전압에 따른 전류밀도가 높은 것을 알 수 있어 태양전지의 성능이 향상된 것을 알 수 있다.

[0066] 또한, R_s 는 용액 저항, 그래핀 코팅 등과 같은 요소들과 관련된 직렬저항(series resistance)을 나타내고, R_2 는 TiO_2/FTO 와 $TiO_2/산화환원 전해질$ 계면에서의 전자 이송 저항을 나타낸 것이다. D2, D4 및 D6의 R_2 값은 각각 30.8 Ω , 22.2 Ω 및 17.0 Ω 로 나타나 전술한 D1, D3 및 D5와 같이 그래핀 시트가 형성되지 않은 FTO 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지보다 낮았다. 그리고, D1과 D6를 비교하면 저항값은 49%나 감소하였는데, 이는 그래핀이 우수한 전자 캐리어이기 때문에 전하-이송율을 향상시키고, 3D CGR 입자가 포함된 TiO_2 는 높은 비표면적과 결합력을 가져 다량의 염료 분자를 흡수할 수 있고, 더 많은 광 여기된 전자를 제공할 수 있는 것으로 판단된다. 그래핀 시트가 TiO_2 입자에 존재하는 경우 TiO_2 의 전도성 밴드가 그래핀보다 더 큰 양의 값을 갖기 때문에 전자는 TiO_2 에서 그래핀으로 이동할 수 있고, 이에 의해 2D 그래핀 시트, CGR 및 염료는 염료- TiO_2 , TiO_2-TiO_2 및 TiO_2-3D CGR 입자를 연결하는 전도성 다리 역할을 하여 전하 이송을 증가시키고 광전극에서의 전하-정공 결합을 억제시킬 수 있다. TiO_2 에서 3D CGR 및 GR 시트의 결합에 의한 R_2 의 변화는 전자 수명 향상과 관련되고, 염료 분자로부터 광 여기된 전자는 전하-정공 결합 속도를 감소로 더 먼 거리를 이동할 수 있으므로, 염료 감응형 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0067] 도 7은 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극에서 그래핀 시트의 형성 유무에 따른 염료 감응형 태양전지의 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 분석 결과로, 도 7의 (a)는 그래핀 시트가 증착되지 않은 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 EIS 분석 결과이고, (b)는 그래핀 시트가 증착된 FTO 유리 기판을 포함하는 염료 감응형 태양전지의 EIS 분석 결과이다. 이를 통해 그래핀 시트가 형성된 FTO와 TiO_2 페이스트에 3D CGR 및 GR 시트가 결합된 광전극의 성능 개선에 대한 메커니즘을 파악할 수 있다. 도 7의 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이, 그래핀 시트가 형성된 FTO 기판을 포함하는 태양전지에서 그래핀 시트가 형성되지 않은 FTO 기판을 포함하는 태양전지에 비해 저항이 낮을 것을 알 수 있다.

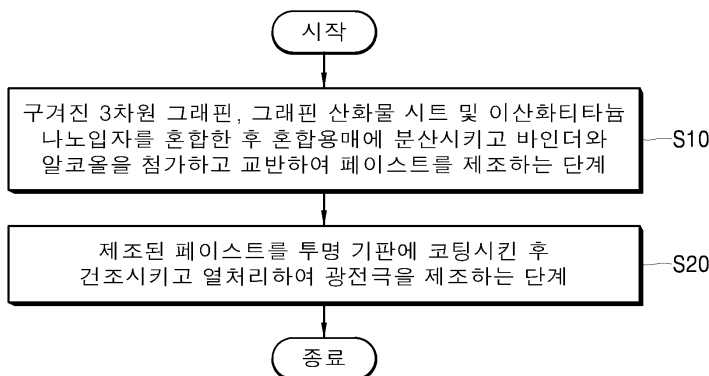
[0068] 지금까지 본 발명에 따른 염료 감응형 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0069] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

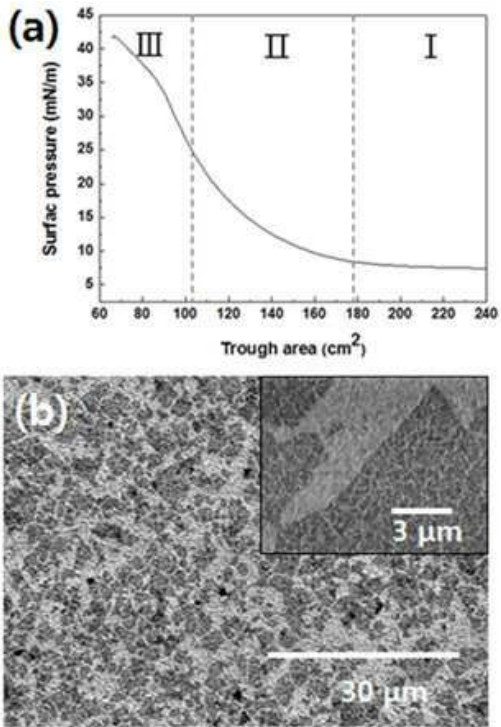
[0070] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

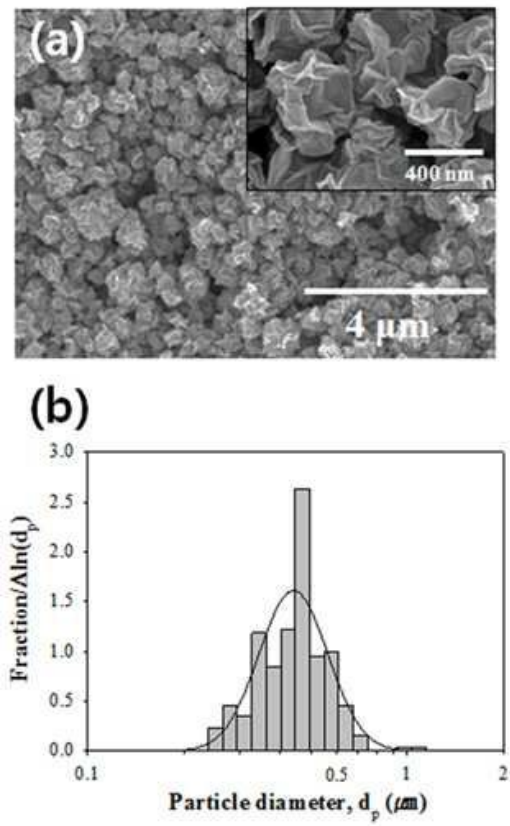
도면1



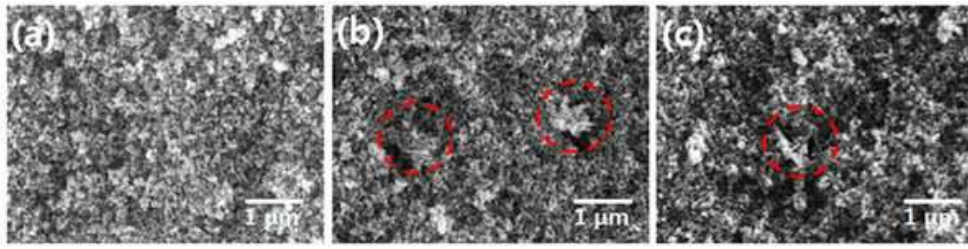
도면2



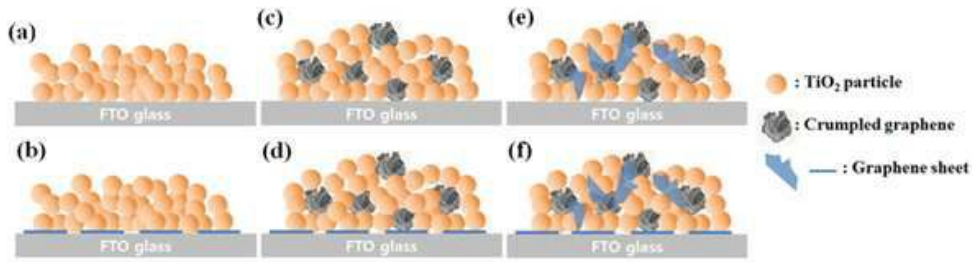
도면3



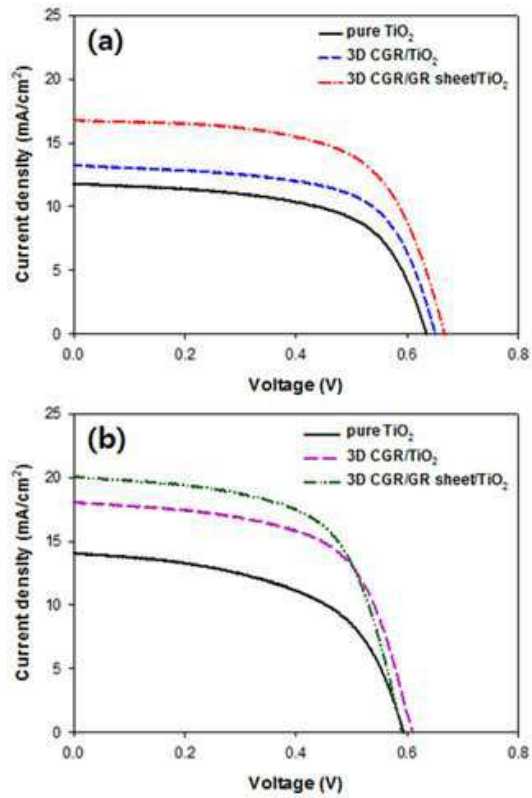
도면4



도면5



도면6



도면7

