

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0024285 (43) 공개일자 2013년03월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>C01G 23/047</i> (2006.01) <i>H01B 1/04</i> (2006.01) <i>H01L 31/042</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0087641 (22) 출원일자 2011년08월31일 심사청구일자 2011년08월31일	(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교) (72) 발명자 김동하 서울특별시 마포구 성미산로23안길 8, 노블레스아파트 501호 (연남동) 장윤희 경기도 의정부시 신곡2동 풍림아이원아파트 104동 1802호 (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 19 항

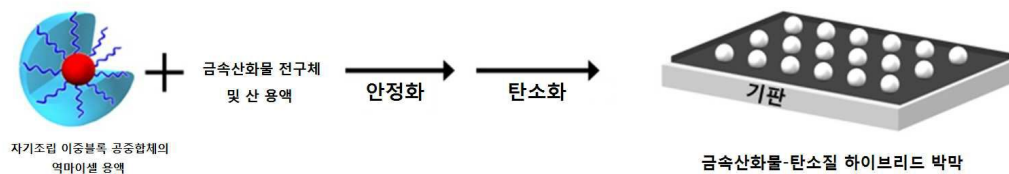
(54) 발명의 명칭 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막 및 이의 제조 방법

(57) 요약

금속산화물-탄소질 하이브리드 박막, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법, 및 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a

a) 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345147905

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 순차적 자기조립기법에 의한 신개념 3차원 나노하이브리드 고차구조의 제조 및 광센싱/광
축매 응용

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자기조립 이중블록 공중합체의 역마이셀을 함유하는 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 역마이셀 용액에 금속산화물 전구체 및 산 용액을 첨가함으로써 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (c) 상기 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 기재 상에 코팅함으로써 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 제조하는 단계;
 - (d) 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 안정화(stabilization)시키는 단계; 및,
 - (e) 안정화된 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 열처리함으로써 탄소화시키는 단계
- 를 포함하는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 자기조립 이중블록 공중합체를 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 상기 자기조립 이중블록 공중합체는, 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)[Poly(styrene-*b*-ethylene oxide)](PS-*b*-PEO), 폴리[스티렌-블록-(4-비닐피리딘)](PS-*b*-P4VP), 폴리[스티렌-블록-(2-비닐피리딘)](PS-*b*-P2VP), 폴리[이소프렌-블록-(2-비닐피리딘)](PI-*b*-P2VP), 폴리[(2-비닐피리딘)-블록-폴리디메틸실록세인](P2VP-*b*-PDMS), 폴리(스티렌-블록-메틸메타크릴레이트)[Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate)](PS-*b*-PMMA), 폴리(스티렌-블록-아크릴산)[Poly(styrene-*b*-acrylic acid)](PS-*b*-PAA), 폴리(부타디엔-블록-에틸렌 옥사이드)[Poly(butadiene-*b*-ethylene oxide)](PB-*b*-PEO), 폴리(프로필렌-블록-에틸렌 옥사이드)[Poly(propylene-*b*-ethylene oxide)](PPO-*b*-PEO), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

단계 (a)에서 상기 용액은 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 포함하는 블록들 중 어느 한 종류의 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매를 이용하여 제조되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

단계 (a)의 상기 용매는, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), 벤젠, 사이클로헥산, 헥산, 에틸 아세테이트, 헵테인, 자일렌, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포

함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

단계 (a)에서 제조된 상기 역마이셀 용액은, 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 0.1 중량% 내지 1 중량% 함유하는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

단계 (b)의 상기 금속산화물 전구체는, 이산화티타늄 전구체, 산화아연 전구체, 오산화나리오븀 전구체, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

단계 (b)의 상기 금속산화물 전구체는, 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 친수성 블록 또는 소수성 블록에 대하여 0.5 내지 4.0의 몰비를 가지도록 첨가되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

단계 (b)의 상기 산 용액은, 물, 알콜, 산, 및 킬레이트용 시약을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

단계 (b)의 상기 산 용액 중 킬레이트용 시약은, 상기 금속산화물 전구체에 대하여 4.0 내지 8.0의 몰비를 가지도록 첨가되는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

단계 (c)의 상기 기재는, 실리콘 웨이퍼 기재, 쿼츠 기재, 유리 기재, 또는 전도성 기재를 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 상기 안정화(stabilization)는 자외선 조사 또는 가교제 첨가에 의하여 수행되는 것인, 금속산화물-

탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 상기 안정화는 진공 조건 하에서 수행되는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

단계 (e)의 상기 열처리는 불활성 가스 존재 하에서 수행되는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

단계 (e)의 상기 열처리는 500℃ 내지 800℃에서 수행되는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막은 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막.

청구항 18

전도성 투명 기재 상에 형성된 제 17 항에 따른 하나 이상의 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막 및 하나 이상의 금속산화물 층을 포함하는 구조체, 및 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극;

상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및,

상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질

을 포함하는, 염료감응 태양전지.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 구조체의 최상층 및/또는 최하층에 형성된 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

명세서

기술 분야

- [0001] 본원은, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법, 및 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 1991년 스위스의 그라첼 그룹이 상용화된 비정질 실리콘 태양전지를 대체하기 위하여 제조 단가가 저렴한 염료 감응 태양전지에 대해 보고한 이래로, 상기 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [0003] 염료감응 태양전지가 작동되는 원리는 다음과 같다. n-형 나노입자 산화물 반도체에 흡착된 감광성 염료 분자가 햇빛을 받게 되면 전자가 여기되고, 여기된 전자는 산화물 반도체를 통하여 전도성 투명 기재로 전달된다. 전달된 전자가 외부 회로를 통해 상대 전극으로 전달됨으로써 전류가 흐르게 된다. 이때 감광성 염료 분자에 생긴 홀(hole)은 산화-환원 전해질에 의해서 다시 환원되고, 이 과정에서 산화된 전해질 성분은 상대 전극으로부터 전자를 받아서 환원된다. 이러한 원리로 작동되는 염료감응 태양전지의 현재 최대 효율은 약 11 % 정도이다.
- [0004] 염료감응 태양전지의 상용화를 촉진하기 위한 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 그 대표적인 전략은 하기 5가지로 요약해볼 수 있다: 1) 가시광선 영역뿐만 아니라 적외선 영역을 포함하는 전 파장대의 빛을 흡수할 수 있는 감광성 염료에 대한 연구; 2) 감광성 염료의 흡착 및 전자의 주입을 최대화하기 위한 n-형 나노입자 산화물 반도체의 구조적 형태 제어에 대한 연구; 3) 안정적이고 효과적인 환원을 유도하는 산화-환원 전해질 연구; 4) 고가의 백금 전극을 대체하기 위한 연구; 및 5) 태양전지의 안정성 향상에 대한 연구.
- [0005] 상기 5 가지 대표적인 전략 중 2)와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2010-0126986호 "전도성 비금속 필름을 이용한 광전극 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지" 등은 보다 효율적인 염료감응 태양전지용 광전극의 제조에 대하여 개시하고 있다. 그러나 탄소와 다른 재료를 이용하여 하이브리드 재료를 제조한 후 이를 염료감응 태양전지용 광전극의 일부로서 이용하여 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 향상시키는 것에 대한 연구는 미비하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이에, 본 발명자들은, 안정화 단계 및 열처리 등을 이용하는 직접 탄소화 단계를 포함하여 용이하고 경제적으로 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제조할 수 있으며, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용할 경우 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 향상시킬 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0007] 이에, 본원은, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법, 및 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하는 염료감응 태양전지를 제공한다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 단계들을 포함하는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법을 제공한다:
- [0010] (a) 자기조립 이중블록 공중합체의 역마이셀을 함유하는 용액을 제조하는 단계;
- [0011] (b) 상기 역마이셀 용액에 금속산화물 전구체 및 산 용액을 첨가함으로써 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
- [0012] (c) 상기 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 기재 상에 코팅함으로써 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하

이브리드 박막을 제조하는 단계;

- [0013] (d) 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 안정화(stabilization)시키는 단계; 및,
- [0014] (e) 안정화된 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 열처리함으로써 탄소화시키는 단계.
- [0015] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제공한다.
- [0016] 본원의 제 3 측면은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 본원의 제 1 측면에 따른 하나 이상의 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막 및 하나 이상의 금속산화물 층을 포함하는 구조체, 및 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극; 상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및, 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는, 염료 감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본원의 방법에 따라 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제조하는 경우, 탄소질 생성을 위하여 별도의 전구체나 활성화 촉매를 사용하지 않고도, 자기조립 이중블록 공중합체의 자외선 조사 등을 통한 안정화 단계 및 열처리 등을 통한 직접 탄소화 단계를 수행함으로써 용이하고 경제적으로 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제조할 수 있다. 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막은, 그 제조 과정 중 열처리하는 단계를 포함함에도 불구하고 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함할 수 있는데, 이는 자기조립 이중블록 공중합체가 정렬된 금속산화물 나노입자를 위한 주형으로 사용될 뿐 아니라, 상기 열처리하는 단계 이전에 안정화시키는 단계를 거치기 때문이다.
- [0018] 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 제조하여 염료감응 태양전지의 구성요소로서 사용할 경우, 상기 염료감응 태양전지의 광전환 효율이 현저히 향상되는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 높은 전기 전도성을 갖는 탄소를 포함할 뿐만 아니라 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하기 때문이다. 높은 전기 전도성을 갖는 탄소질은 여기된 전자의 전달을 촉진시킴으로써 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 향상시킬 수 있다. 염료감응 태양전지는 종래의 실리콘 태양전지에 비하여 제조 단가가 낮다는 장점이 있지만 광전환 효율이 다소 떨어져 상용화에 어려움을 겪고 있는데, 본원에 따라 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 염료감응 태양전지용 광전극에 사용할 경우, 제조 단가를 크게 높이지 않으면서도 광전환 효율 향상이 가능하여 염료감응 태양전지의 상용화에 도움이 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는 본원의 일 구현예에 따른 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법을 나타낸 개략도이고, 도 1b는 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본원의 실시예 1에 따라 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 표면 형태를 보여주는 원자힘현미경(AFM) 사진이다.
- 도 3은 본원의 실시예 1에 따라 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 표면 형태를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 본원의 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 광학적 특성을 보여주는 스펙트럼이다.
- 도 5는 본원의 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 결정 구조를 보여주는 X-선 회절장치(XRD) 스펙트럼이다.
- 도 6은 본원의 실시예 1에 따른 방법으로 제조된 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 전도성을 보여주는 순환전압 전류(cyclic voltammetry; cv) 분석 그래프이다.
- 도 7은 본원의 실시예 2 내지 실시예 4에 따라 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 평가하기 위한 전류밀도-전압(J-V) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0021] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0027] 본원의 제 1 측면은, 하기 단계들을 포함하는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조 방법을 제공한다:
- [0028] (a) 자기조립 이중블록 공중합체의 역마이셀을 함유하는 용액을 제조하는 단계;
- [0029] (b) 상기 역마이셀 용액에 금속산화물 전구체 및 산 용액을 첨가함으로써 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
- [0030] (c) 상기 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 기재 상에 코팅함으로써 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 제조하는 단계;
- [0031] (d) 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 안정화(stabilization)시키는 단계; 및,
- [0032] (e) 안정화된 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 열처리함으로써 탄소화시키는 단계.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 (a)의 상기 자기조립 이중블록 공중합체는 양친성 자기조립 이중블록 공중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 자기조립 이중블록 공중합체는 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하도록 하기 위한 주형의 역할을 할 수 있으며, 동시에 탄소 전구체의 역할을 할 수 있어, 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 사용할 경우 별도의 탄소 전구체를 사용하지 않고서도 규칙적이고 질서도가 높은 금속산화물 나노입자가 포함된 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 "양친성" 자기조립 이중블록 공중합체에서 "양친성"이라는 용어는 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 친수성 블록 및 소수성 블록을 포함하여 형성되었음을 의미한다. 이에 따라, 상기 양친성 자기조립 이중블록 공중합체가 포함하는 친수성 블록과 소수성 블록 중 어느 하나만을 특정 용매에 용해시키면, 용액 내에서 자기조립 이중블록 공중합체의 역마이셀을 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (a)의 상기 자기조립 이중블록 공중합체는, 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)[Poly(styrene-*b*-ethylene oxide)](PS-*b*-PEO), 폴리[스티렌-블록-(4-비닐피

리딘)](PS-*b*-P4VP), 폴리[스티렌-블록-(2-비닐피리딘)](PS-*b*-P2VP), 폴리[이소프렌-블록-(2-비닐피리딘)](PI-*b*-P2VP), 폴리[(2-비닐피리딘)-블록-폴리디메틸실록세인](P2VP-*b*-PDMS), 폴리(스티렌-블록-메틸메타크릴레이트)[Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate)](PS-*b*-PMMA), 폴리(스티렌-블록-아크릴산)[Poly(styrene-*b*-acrylic acid)](PS-*b*-PAA), 폴리(부타디엔-블록-에틸렌 옥사이드)[Poly(butadiene-*b*-ethylene oxide)](PB-*b*-PEO), 폴리(프로필렌-블록-에틸렌 옥사이드)[Poly(propylene-*b*-ethylene oxide)](PP0-*b*-PEO), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (a)에서 상기 용액은 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 포함하는 블록들 중 어느 한 종류의 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매를 이용하여 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 포함하는 친수성 블록과 소수성 블록 중 어느 하나만을 선택적으로 용해시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용매는 상기 자기조립 이중블록 공중합체에 포함된 스티렌 블록 등의 소수성 블록만을 선택적으로 용해시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (a)의 상기 용매는, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), 벤젠, 사이클로헥산, 헥산, 에틸 아세테이트, 헵테인, 자일렌, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (a)에서 제조된 상기 역마이셀 용액은, 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량% 함유하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 약 0.1 중량% 미만으로 포함되는 경우, 상기 역마이셀 용액으로부터 결점 없이 균일한 단분자막을 형성하기 어렵다는 문제가 있고, 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 약 1 중량% 초과로 포함되는 경우, 상기 역마이셀 용액으로부터 단분자막 자체가 형성되지 않을 수 있다는 문제가 있다. 즉, 상기 역마이셀 용액이 상기 자기조립 이중블록 공중합체를 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량% 함유하도록 하는 것은 결점 없이 균일한 역마이셀 단분자막을 형성하기 위함이며, 상기 중량%는 용액의 농도 및 스핀 코팅시의 회전 속도를 상호 연동함으로써 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속산화물 전구체는, 이산화티타늄 전구체, 산화아연(ZnO) 전구체, 오산화나이오븀(Nb₂O₅) 전구체, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이산화티타늄 전구체로는, 예를 들어, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 또는 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산화아연 전구체로는, 예를 들어, 아연 아세테이트 디하이드레이트(zinc acetate dihydrate), 아연 아세틸아세토네이트 모노하이드레이트(zinc acetylacetonate monohydrate), 또는 아연 나이트레이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate)가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 오산화나이오븀 전구체로는, 예를 들어, 나이오븀 펜타클로라이드(niobium pentachloride)가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속산화물 전구체로는, 상기 예시로 든 물질들의 복합체도 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (b)의 상기 금속산화물 전구체는, 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 친수성 블록 또는 소수성 블록에 대하여 약 0.5 내지 약 4.0의 물비를 가지도록 첨가되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 친수성 블록 및 소수성 블록 모두를 포함하고 있던 상기 자기조립 이중블록 공중합체는, 단계 (a)를 거치면서 상기 블록들 중 어느 한 종류의 블록만을 선택적으로 용해시키는 용매에 의해 일부 용해되어, 용해되지 않은 블록은 뭉쳐서 역마이셀의 코어를 형성하고, 용해된 블록은 풀어져서 역마이셀의 셸에 사슬 형태로 존재하게 된다. 예를 들어, 상기 용매가 소수성 블록을 선택적으로 용해시키는 용매일 경우, 친수성 블록이 뭉쳐서 역마이셀의 코어를 형성하고 소수성 블록이 역마이셀의 셸에 사슬 형태로 존재하게 된다. 이 경우, 단계 (b)의 상기 금속산화물 전구체는, 상기 자기조립 이중블록 공중합체 중 용해되지 않고 역마이셀의 코어를 형성한 친수성 블록에 대하여 약 0.5 내지 약 4.0의 물비를 가지도록 첨가되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 금속산화물 전구체는 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 친수성 블록과 배위결합을 통해 결합을 형성할 수 있는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (b)의 상기 산 용액은, 물, 알콜, 산, 및 킬레이트용 시약을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 킬레이트용 시약으로는, 예를 들어, 아세틸아세톤을 사용할 수

있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0044] 단계 (b)에서 상기 역마이셀 용액에 상기 금속산화물 전구체 및 상기 산 용액을 첨가할 경우, 상기 금속산화물 전구체 및 상기 산 용액이 졸-겔 반응을 일으켜 졸-겔 용액을 형성하면서 상기 졸-겔 용액 내에 금속산화물 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 단계 (b)에서 상기 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 제조하기 위하여 상기 역마이셀 용액에 첨가되는 상기 금속산화물 전구체 및 상기 산 용액은, 예를 들어, 상기 금속산화물 전구체를 먼저 첨가한 뒤 순차적으로 상기 산 용액을 첨가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 산 용액에 포함되는 알콜은, 2-프로판올(2-propanol), 에탄올, 메탄올, 2-메톡시에탄올, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 졸-겔 반응은 촉매를 이용하여 더욱 촉진할 수 있는데, 상기 촉매로는 진한 염산 또는 아세트산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 산 용액에 포함되는 물 및 킬레이트용 시약은, 수화반응 및 킬레이트 반응을 일으켜 상기 금속산화물 전구체가 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 친수성 블록과 배위결합을 할 수 있도록 하기 위하여 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (b)의 상기 산 용액 중 킬레이트용 시약은, 상기 금속산화물 전구체에 대하여 약 4.0 내지 약 8.0의 몰비를 가지도록 첨가되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (c)의 상기 기재는, 실리콘 웨이퍼 기재, 쿼츠 기재, 유리 기재, 또는 전도성 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 기재는, 예를 들어, ITO, FTO 등의 전도성 산화물 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 예를 들어, 단계 (c)에서 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막은 단계 (b)에서 제조된 상기 금속산화물-함유 역마이셀 용액을 상기 기재 상에 스핀 코팅을 이용하여 코팅함으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 스핀 코팅의 속도는, 예를 들어 약 2,000 rpm 내지 약 3,000 rpm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 스핀 코팅의 속도가 약 2,000 rpm 미만인 경우에는 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막이 다층의 막으로만 생성된다는 문제점이 있을 수 있고, 상기 스핀 코팅의 속도가 약 3,000 rpm 초과인 경우에는 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막이 균일한 두께와 균일한 조밀도를 가지는 막으로서 형성되지 않는 문제점이 있을 수 있으나, 상기 스핀 코팅의 속도가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (d)의 상기 안정화(stabilization)는 자외선 조사 또는 가교제 첨가에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 단계 (d)의 상기 "안정화"란, 단계 (a) 내지 단계 (c)를 거치면서 제조된 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막에서 상기 자기조립 이중블록 공중합체에 포함된 고분자 사슬의 유동성을 저하시키고 서로 가교되도록 함으로써 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 경화되도록 하는 것을 의미할 수 있다. 이에 따라, 상기 안정화 단계 이후에 산화, 환원, 열처리 등의 공정이 수행되더라도 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 형태가 유지될 수 있다. 특히, 본원에서는, 단계 (d)의 "안정화"가 선행됨으로써 단계 (e)에서 열처리에 의한 탄소화 공정이 수행되더라도 상기 자기조립 이중블록 공중합체가 이산화탄소로 연소되지 않고 직접 탄소질로 전환되어 탄소 수득률을 증가시킬 수 있다는 이점이 있으나, 안정화 공정을 수행하는 이유가 이에 제한되는 것은 아니다. 단계 (d)를 수행함으로써, 탄소질 매트릭스 상에 금속산화물 나노입자가 정렬되어 도입된 형태의 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0055] 단계 (d)의 상기 "안정화"는, 자외선 조사에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 자외선 조사를 이용하여 단계 (d)의 안정화를 수행할 경우, 진공 조건 하에서 약 200 nm 내지 약 400 nm 파장의 자외선을 약 20 W/cm^2 내지 약 30 W/cm^2 의 에너지 강도로서 약 30 분 내지 약 180 분 동안 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막에 조사함으로써 상기 안정화를 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 또한, 단계 (d)의 상기 "안정화"는, 가교제 첨가에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니

다. 상기 안정화를 위하여 사용되는 가교제로는, 고분자 사슬을 가교시키기 위하여 통상적으로 사용되는 가교제라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 안정화 공정을 거침으로써, 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 패터화된 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 수득할 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (d)의 상기 안정화는 진공 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (e)의 상기 열처리는 불활성 가스 존재 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 단계 (e)의 상기 열처리는 상기 금속산화물-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 자기조립 이중블록 공중합체 부분을 직접 탄소화시켜 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 제조되도록 하기 위한 공정일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열처리는 불활성 가스 존재 하에서 단시간 동안 수행되는 공정일 수 있으며, 상기 불활성 가스로는 아르곤(Ar) 기체 또는 질소(N₂) 기체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 단계 (e)의 상기 열처리는 약 500℃ 내지 약 800℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막은 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제공한다.

[0062] 본원의 제 3 측면은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 본원의 제 1 측면에 따른 하나 이상의 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막 및 하나 이상의 금속산화물 층을 포함하는 구조체, 및 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극; 상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및, 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는, 염료 감응 태양전지를 제공한다.

[0063] 상기 염료감응 태양전지의 광전극이 하나 이상의 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하도록 함으로써 상기 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막은, 높은 전기 전도성을 가지는 탄소 부분을 포함함으로써, 효과적인 전자 전달에 기여할 수 있고, 이로써 광전환 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 제조하기 위하여 본원의 제 1 측면에 따른 방법을 이용할 경우, 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 제조되는데, 이 점 또한 광전환 효율 향상에 기여할 수 있다. 또한, 상기 금속산화물-하이브리드 박막에서는 상기 탄소와 상기 금속산화물이 하이브리드됨으로써 상기 금속산화물의 밴드갭을 줄여주게 되어, 결과적으로 효과적인 전자 전달이 가능해지고 광전환 효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0064] 상기 염료감응 태양전지의 광전극에 포함되는 상기 전도성 투명 기재는, 투명 기재 상에 전도성 투명 전극을 증착하여 제조할 수 있다. 여기에서, 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유리 기재 또는 투명 고분자 기재를 사용할 수 있다. 상기 투명 기재로 사용할 수 있는 투명 고분자 기재의 재료로는, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 기재 상에 형성되는 상기 전도성 투명 전극은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO₂), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 투명 전극은, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO₂), 또는 비용 면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 투명 기재는, 태양광과 같은 빛이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하여 계층형 다공성 광전극으로 이용할 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원을 설명하는 명세서에서 "투명"이라는 단어의 의미는, 소재의 광 투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0065] 상기 전도성 투명 기재 상에는 필요에 따라 차단층이 형성될 수 있다. 상기 차단층은 상기 기재와 상기 구조체

사이의 접착력을 강화시키는 역할을 한다. 상기 차단층은 기재 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 차단층은 기재 상에 당업계에 공지된 물질을 공지된 방법으로 코팅하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 차단층은 증착, 전기 분해, 또는 습식법에 의하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 차단층의 재료, 및 상기 차단층을 형성하기 위한 열처리 횟수나 조건 등은 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형이 가능하다. 예를 들어, 상기 차단층은, Ti, Cu, Zn, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 차단층은, 전도성 투명 기재 상에 0.1 M $TiCl_4$ 수용액을 스핀 코팅 방법으로 균일하게 도포한 후 450℃에서 열처리함으로써 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 다음으로, 상기 광전극에 포함되는 상기 감광성 염료는, 상기 구조체를 염료감응 태양전지의 광전극으로서 이용하기 위하여 상기 구조체에 흡착시키는 것이다. 상기 감광성 염료에 포함된 염료분자에 광이 입사되어 흡수되면 광전자가 생성되고, 생성된 광전자는 상기 구조체를 통로로 하여 전도성 투명 기재로 전달된다. 예를 들어, 상기 구조체를 감광성 염료가 포함된 용액에 침지함으로써 상기 구조체의 내부 및 외부 표면에 상기 감광성 염료를 흡착시켜 코팅할 수 있다. 상기 감광성 염료는 당업계에 공지된 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 또는 루테튬(Ru)을 포함하는 금속의 복합체 형태의 염료를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들 중에서, 루테튬(Ru)은 백금족에 속하는 원소로서 많은 유기 금속 복합체를 형성할 수 있어, 루테튬(Ru)을 포함하는 감광성 염료가 많이 사용된다. 예를 들어, $Ru(etc\ bpy)_2(NCS)_2 \cdot CH_3CN$ 타입이 많이 사용되고 있다. 여기에서 etc는 $(COOEt)_2$ 또는 $(COOH)_2$ 를 의미한다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 감광성 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는, 예를 들어, 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethane), 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthine) 등이 있다. 이들은 단독으로, 또는 루테튬(Ru) 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광선 흡수를 개선함으로써, 염료감응 태양전지의 광전환 효율 향상에 기여할 수 있다.

[0067] 한편, 염료감응 태양전지의 구성요소 중 상기 상대전극은, 상기 전도성 투명 기재, 상기 구조체, 및 감광성 염료를 포함하는 광전극에 대향되어 배치되어 있다. 상기 상대전극은, 전극용 투명 기재 상에 전도성 투명 전극이 형성되어 있는 전도성 투명 기재, 및, 선택적으로, 상기 전도성 투명 전극 상에 형성된 전도층을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 상대전극에 있어서 전도성 투명 기재는, 상기 광전극에 이용되는 전도성 투명 기재와 마찬가지로, 투명 기재 상에 전도성 투명 전극을 코팅 또는 증착하여 형성할 수 있다. 여기서, 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유리 기재 또는 투명 고분자 기재를 사용할 수 있다. 상기 투명 고분자 기재의 재료로는, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이러한 투명 기재 상에 형성되는 상기 전도성 투명 전극은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), $ZnO-Ga_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$, $SnO_2-Sb_2O_3$, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하며, 예를 들어, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO_2), 또는 비용 면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 전도성 투명 기재를 채용하는 이유는 태양광이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원을 설명하는 명세서에서 "투명"이라는 단어의 의미는, 소재의 광 투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0069] 한편, 상기 상대전극에 포함되는 상기 전도층은 산화·환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), 산화텅스텐(WO_3), 이산화티타늄(TiO_2), 또는 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 상대전극의 일면에 형성된 전도층은 반사율이 높을수록 효율이 우수하므로, 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

[0070] 상기 광전극과 상기 상대전극의 가장 자리에는 밀봉부가 형성될 수 있다. 상기 밀봉부는 열가소성 고분자물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 밀봉부로서 수십 마이크로미터 두께의 고분자 필름을 광전극과 상대전극 사이에 끼워 넣어 간격을 유지할 수 있다.

- [0071] 한편, 염료감응 태양전지의 구성요소 중 상기 전해질로는, 예를 들어, 겔형 전해질, 액체 전해질, 또는 고체 전해질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조체의 최상층 및/또는 최하층에 형성된 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 염료감응 태양전지의 광전극에 포함되는 구조체의 최하층, 즉 전도성 투명 기재와 접하는 부분이 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막일 수 있고, 상기 염료감응 태양전지의 광전극에 포함되는 구조체의 최상층, 즉 전도성 투명 기재와 가장 멀리 위치한 부분이 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막일 수 있으며, 또는 상기 구조체의 최상층 및 최하층 모두에 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 위치할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 상기 광전극의 어느 위치에 있는지 여부에 따라 염료감응 태양전지의 광전환 효율이 달라질 수 있고, 또한 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 몇 개의 층으로 상기 광전극에 포함되어 있는지 여부에 따라 염료감응 태양전지의 광전환 효율이 달라질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 상기 광전극의 전도성 투명 기재 쪽에 가까이 위치할 경우, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막과 상기 전도성 투명 기재 사이의 계면에서 여기된 전자의 전달을 촉진시킬 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 상기 광전극의 상기 금속산화물 층 사이에 위치할 경우, 상기 금속산화물 층 사이의 전자의 전달을 촉진시킬 수 있다. 나아가 상기 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막이 몇 개의 층으로 상기 광전극에 포함되는 경우, 복합적인 작용에 의해 광전환 효율이 증가될 수 있다.
- [0074] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀 더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] [실시예]
- [0076] <실시예 1> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 제조
- [0077] (a) 역마이셀 용액의 제조
- [0078] 역마이셀 용액을 제조하기 위하여 자기조립 이중블록 공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-*b*-P4VP, $M_{n,ps} = 41,000$ g/mol, $M_{n,P4VP} = 24,000$ g/mol, $M_n/M_w = 1.09$, Polymer Source, Inc.)을 사용하였으며, 용매로서 톨루엔(toluene)을 사용하였다. 구체적으로, 톨루엔에 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-*b*-P4VP)를 약 0.5 중량% 농도로 용해시킴으로써 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0079] (b) 이산화티타늄-함유 역마이셀 용액의 제조
- [0080] 이산화티타늄-함유 역마이셀 용액을 제조하기 위하여, 단계 (a)에서 제조한 역마이셀 용액에 이산화티타늄 전구체 및 산 용액을 첨가하였다. 상기 이산화티타늄 전구체로서 사용된 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, Aldrich)는, 상기 역마이셀 용액의 비닐피리딘에 대하여 몰비가 약 $Ti/4VP=0.5$ 가 되도록 상기 역마이셀 용액에 첨가되었으며, 이후 상온에서 24 시간 동안 교반하였다. 또한, 상기 산 용액으로서 사용된 에탄올, 증류수, 아세틸아세톤, 및 염산의 혼합 용액에는 에탄올: 증류수: 아세틸아세톤: 염산이 몰비로서 약 10:10:20:0.05만큼 포함되어 있었으며, 상기 산 용액은 상기 역마이셀 용액에 첨가한 티타늄 테트라이소프로폭사이드에 대하여 몰비가 약 아세틸아세톤/ $Ti = 4$ 가 되도록 첨가되었다. 이후 상온에서 24시간 동안 교반함으로써, 이산화티타늄-함유 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0081] (c) 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 제조
- [0082] 단계 (b)에서 제조된 상기 이산화티타늄-함유 역마이셀 용액을 기재 상에 코팅함으로써 이산화티타늄-자기조립

이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 제조하였다. 상기 코팅을 수행하는 방법으로는, 60초 동안 2,000 rpm으로 스핀 코팅하는 방법을 택하여 이용하였다.

[0083] (d) 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 안정화(stabilization)

단계 (c)에서 제조된 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 안정화는 자외선 조사를 이용하여 수행되었다. 구체적으로, 상기 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 진공 용기에 넣고 254 nm 파장의 자외선을 25 W/cm²의 에너지 강도로 1 시간 동안 조사함으로써, 상기 자기조립 이중블록 공중합체의 가교 경화를 통한 안정화를 유도하였다.

[0085] (e) 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 탄소화

단계 (d)를 거쳐 안정화된 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 열처리함으로써 탄소화시켜 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 완성하였다. 구체적으로, 상기 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막을 용광로(furnace)에 투입하고 아르곤(Ar) 분위기에서 1 시간 동안 600 °C에서 열처리함으로써 자기조립 이중블록 공중합체가 직접 탄소화되도록 하여, 정렬된 이산화티타늄 나노입자를 함유하는 상기 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 완성하였다.

[0087] <실시예 2> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 I

[0088] (1) 전도성 투명 기재의 준비

염료감응 태양전지용 광전극에 포함되는 전도성 투명 기재로서, 본 실시예에서는 불소 함유 산화주석(Fluorine doped tin oxide, FTO) 기재를 사용하였다. 상기 FTO 기재는 아세톤 용액, 메탄올 용액, 및 2-프로판올 용액 내에서 각각 30분씩 음파처리(sonication)하여 세척한 후 사용하였다.

[0090] (2) 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 형성

상기 FTO 기재 상에 <실시예 1>의 방법에 따라 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 형성하였다.

[0092] (3) 이산화티타늄 층의 형성

상기 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막 상에 이산화티타늄 층을 형성하기 위하여, P25 이산화티타늄 페이스트를 제조하여 이용하였다. 상기 P25 이산화티타늄 페이스트는, 상용화된 P25 이산화티타늄(Degussa)을 에탄올, 증류수, 및 농축된 폴리에틸렌글리콜(PEG)에 약 15 중량%만큼 용해한 뒤 12 시간 동안 상온에서 교반하여 제조하였다. 이와 같이 제조된 P25 이산화티타늄 페이스트는, 상기 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막 상에 도포되었으며, 상온 건조 후에 500°C에서 30 분 동안 가열하여, 상기 이산화티타늄 층이 형성되었다.

[0094] (4) 감광성 염료의 흡착 및 염료감응 태양전지의 광전극으로 사용

단계 (1) 내지 단계 (3)을 거쳐 제조된 (FTO/이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막/P25 이산화티타늄 층)에 감광성 염료를 흡착시킴으로써 염료감응 태양전지용 광전극을 완성하였다. 구체적으로, 상기 (FTO/이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막/P25 이산화티타늄 층)을 에탄올에 용해시킨 N719 염료 용액에 24 시간 동안 침지시킴으로써 감광성 염료가 흡착된 염료감응 태양전지용 광전극을 완성하였다. 상기 광전극은, 백금이 코팅된 상대전극, 전해질, 및 25 μm 두께의 밀봉 필름과 함께 염료감응 태양전지의 구성요소로서 사용되었다.

[0096] <실시예 3> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 II

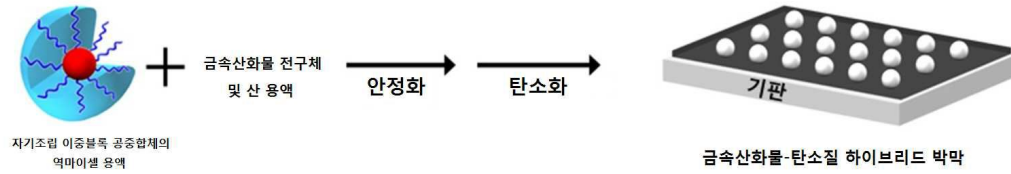
- [0097] <실시예 3>의 염료감응 태양전지용 광전극은, <실시예 2>의 단계 (2)와 단계 (3)의 순서를 바꿈으로써 광전극에 (FTO/P25 이산화티타늄 층/이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막)이 포함되도록 하였다는 점에만 차이가 있는 것이며, 나머지 제조 과정은 <실시예 2>와 동일하게 수행되었다.
- [0098] <실시예 4> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 III
- [0099] <실시예 4>의 염료감응 태양전지용 광전극은, <실시예 2>의 단계 (3) 이후에 단계 (2)가 한번 더 수행되도록 함으로써 광전극에 (FTO/이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막/P25 이산화티타늄 층/이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막)이 포함되도록 하였다는 점에만 차이가 있는 것이며, 나머지 제조 과정은 <실시예 2>와 동일하게 수행되었다.
- [0100] [실험예]
- [0101] <실험예 1> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 표면 형태 분석
- [0102] 본 실시예에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 표면 형태를 확인하기 위하여, 원자힘현미경 (AFM) 및 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.
- [0103] 도 2(a)는 <실시예 1>의 단계 (a)에서 제조된 역마이셀 용액을 기재 상에 스핀 코팅한 뒤 촬영한 AFM 이미지이고, 도 2(b)는 <실시예 1>의 단계 (b)에서 제조된 이산화티타늄-함유 역마이셀 용액을 기재 상에 스핀 코팅한 뒤 촬영한 AFM 이미지이다. 또한, 도 2(c)는 <실시예 1>의 단계 (d)에서 자외선 조사에 의하여 안정화된 이산화티타늄-자기조립 이중블록 공중합체 하이브리드 박막의 표면을 촬영한 AFM 이미지이고, 도 2(d)는 <실시예 1>의 단계 (e)에서 열처리에 의해 직접 탄소화되어 형성된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 표면을 촬영한 AFM 이미지이다. 또한, 도 3의 (a) 내지 (d)는 도 2의 (a) 내지 (d)에 상응하는 것으로서, AFM 이미지가 아닌 SEM 이미지라는 점에서만 차이가 있다.
- [0104] 도 2(a) 및 도 3(a)에서는, 규칙적으로 정렬된 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)의 역마이셀 구조가 관찰되었다. 또한, 도 2(b) 및 도 3(b)에서는, 도 2(a) 및 도 3(a)와 유사한 육방 밀집 구조의 나노점 배열이 관찰되었다. 이와 같은 육방 밀집 구조의 나노점 배열은, 자외선 조사를 통해 안정화시킨 이후인 도 2(c) 및 도 3(c)에서도 관찰되었으며, 600 °C에서 열처리함으로써 탄소화시킨 이후인 도 2(d) 및 도 3(d)에서도 관찰되었다. 이를 통해, 단계 (d)에서 자외선 조사 과정을 수행함으로써 자기조립 이중블록 공중합체를 안정화시켰기 때문에, 이후 단계 (e)에서 고온의 열처리 과정을 수행하였음에도 불구하고 나노입자의 뭉침 현상이 발생하지 않고 규칙적인 나노점 배열이 유지되었음을 확인할 수 있었다.
- [0105] <실험예 2> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 광학적 특성 분석
- [0106] 본 실시예에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 광학적 특성을 확인하기 위하여, 라만분광기 (Macro Raman experiment, 488 nm, 25 mW)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0107] 도 4의 라만 흡수 스펙트럼에 따르면, <실시예 1>에서 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막은 1350 cm^{-1} 와 1600 cm^{-1} 파장 영역에서 각각 탄소의 특성 피크인 D밴드와 G밴드를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이는 본 실시예에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 일부가 흑연(graphite)과 같은 성질을 보유함을 의미하는 것이며, 특히 G밴드의 피크가 1600 cm^{-1} 파장 영역에서 관찰되는 것으로 미루어 보아 결정성 탄소(crystalline carbon)가 형성되었음을 알 수 있었다.
- [0108] <실험예 3> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 결정 구조 분석
- [0109] 본 실시예에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 결정 구조를 확인하기 위하여, X-선 회절장치(XRD)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

- [0110] 도 5에 나타난 X-선 회절장치(XRD)의 특성 피크를 통하여, 상기 <실시예 1>에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막에 포함된 이산화티타늄 나노입자는 아나타제(anatase) 구조를 가짐을 알 수 있었다.
- [0111] <실험예 4> 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 전도성 분석
- [0112] 본 실시예에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막의 전도성을 평가하기 위하여, 순환 전압 전류(cyclic voltammetry; CV)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0113] 도 6(a)는 유리상 탄소 전극(glassy carbon electrode)의 CV 곡선이고, 도 6(b)는 상기 유리상 탄소 전극에 P25 이산화티타늄 층이 형성된 경우의 CV 곡선이며, 도 6(c)는 상기 유리상 탄소 전극에 탄소 박막이 형성된 경우의 CV 곡선이며, 도 6(d)는 상기 유리상 탄소 전극에 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막이 형성된 경우의 CV 곡선이다.
- [0114] 도 6의 CV 곡선들에 따르면, 도 6(b)에 비하여 도 6(c) 및 도 6(d)의 경우에 더 많은 양의 전류가 흐름을 알 수 있었다. 탄소 박막이 형성된 경우인 도 6(c)에 비하여 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막이 형성된 경우인 도 6(d)가 더 낮은 전류량을 나타내는 것은, 탄소에 비하여 이산화티타늄이 더 낮은 전도성을 나타내기 때문인 것으로 예측된다.
- [0115] <실험예 5> <실시예 2> 내지 <실시예 4>의 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광전환 효율 평가
- [0116] <실시예 2> 내지 <실시예 4>에서는 <실시예 1>에 따라 제조된 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 제조하였으며, <실시예 2> 내지 <실시예 4> 각각의 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 평가하기 위하여, 상기 염료감응 태양전지에 one sun 조건의 태양광을 조사하여 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 측정한 뒤 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0117] 도 7(a)는 비교예로서 <실시예 1>에서 제조한 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하지 않는 광전극을 이용하여 제조된 염료감응 태양전지의 J-V 곡선이고, 도 7(b)는 <실시예 2>에서 제조한 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하여 제조된 염료감응 태양전지의 J-V 곡선이며, 도 7(c)는 <실시예 3>에서 제조한 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하여 제조한 염료감응 태양전지의 J-V 곡선이고, 도 7(d)는 <실시예 4>에서 제조한 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하여 제조한 염료감응 태양전지의 J-V 곡선이다.
- [0118] 도 7의 J-V 곡선에 따르면, 비교예인 도 7(a)에 비하여 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 광전극을 이용하여 제조된 염료감응 태양전지인 도 7(b) 내지 도 7(d)의 경우에 광전환 효율이 증가되었음을 확인할 수 있었다. 특히 단락 전류 밀도(short-circuit current density)의 값이 크게 증가하였는데, 이는 도 6에 나타난 바와 같이, 이산화티타늄-탄소질 하이브리드 박막이 높은 전도성을 나타내기 때문인 것으로 예측된다.
- [0119] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.
- [0120] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

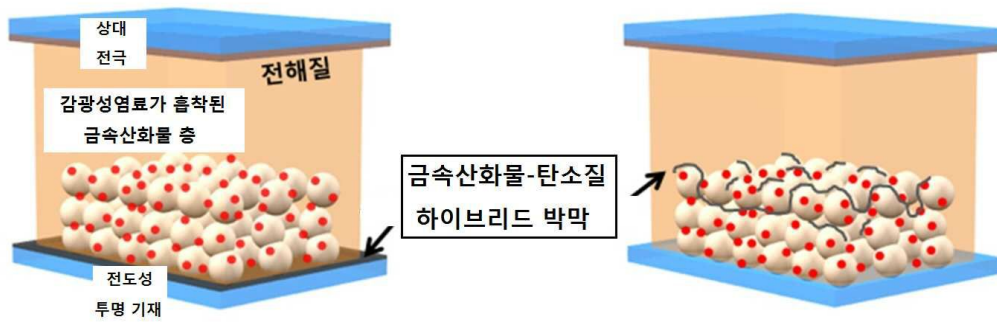
도면1a

a) 정렬된 금속산화물 나노입자를 포함하는 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막의 제조

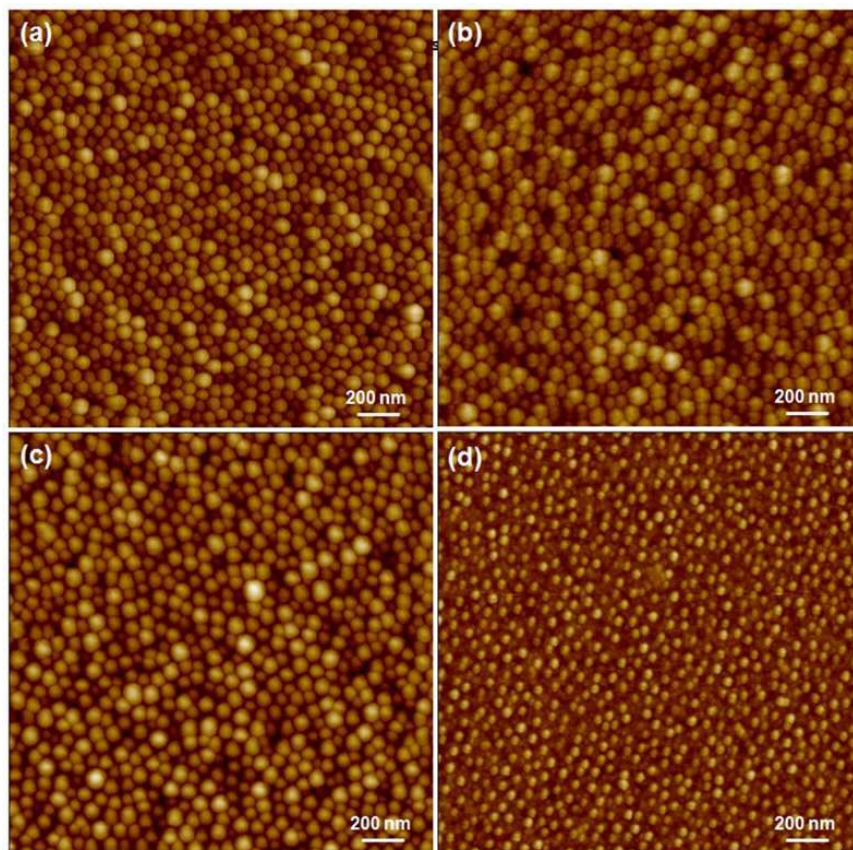


도면1b

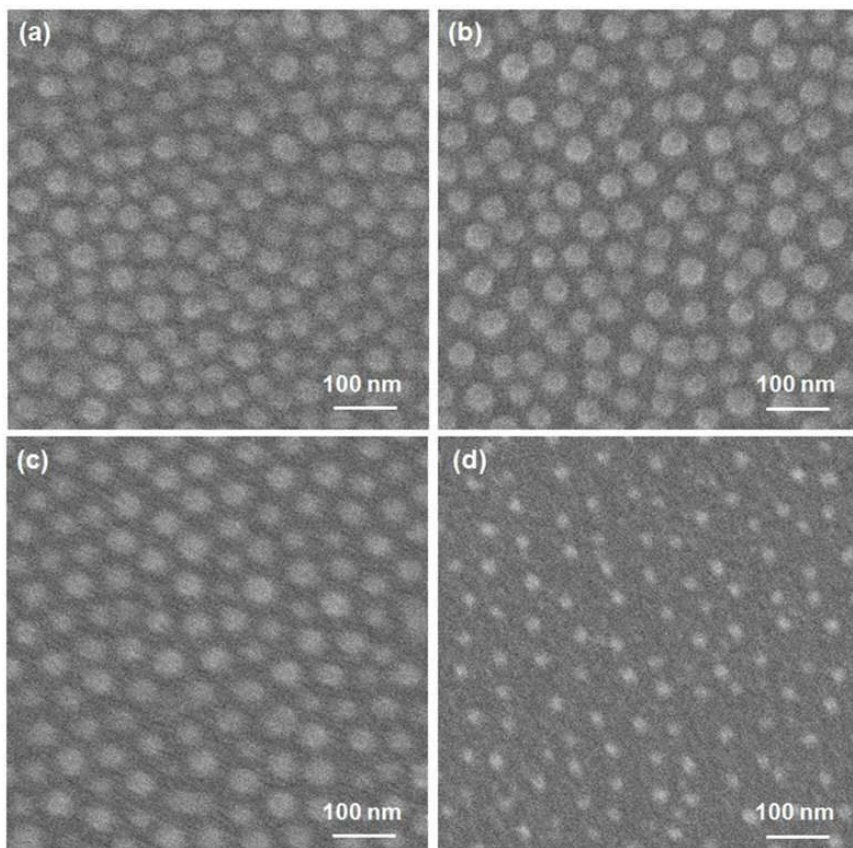
b) 금속산화물-탄소질 하이브리드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지



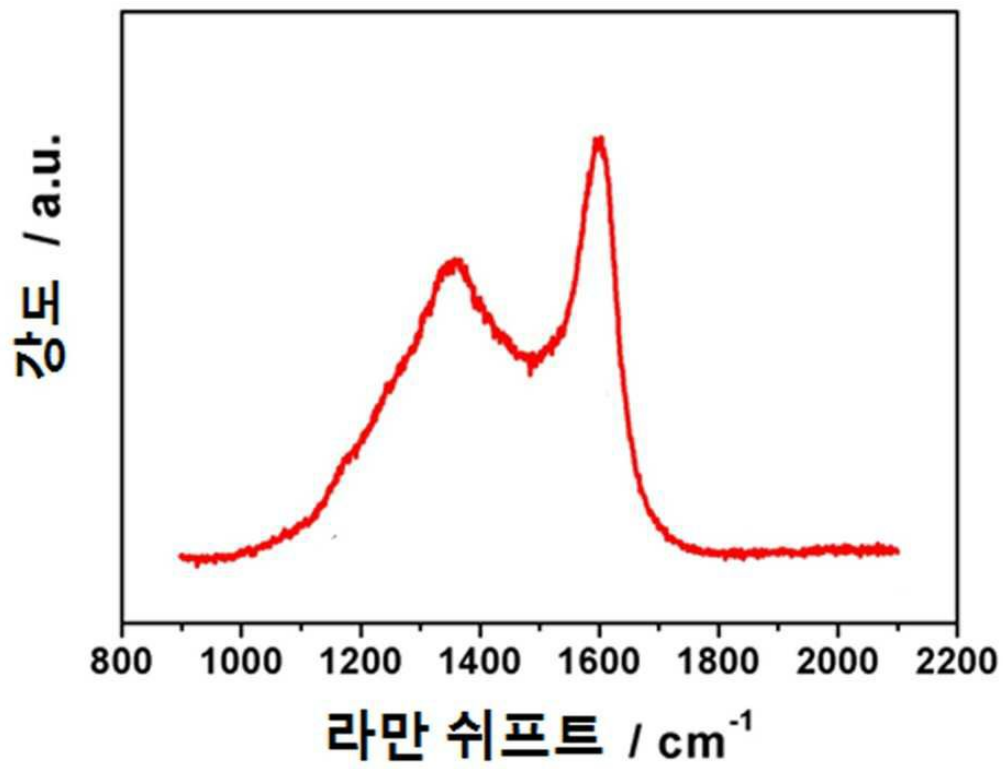
도면2



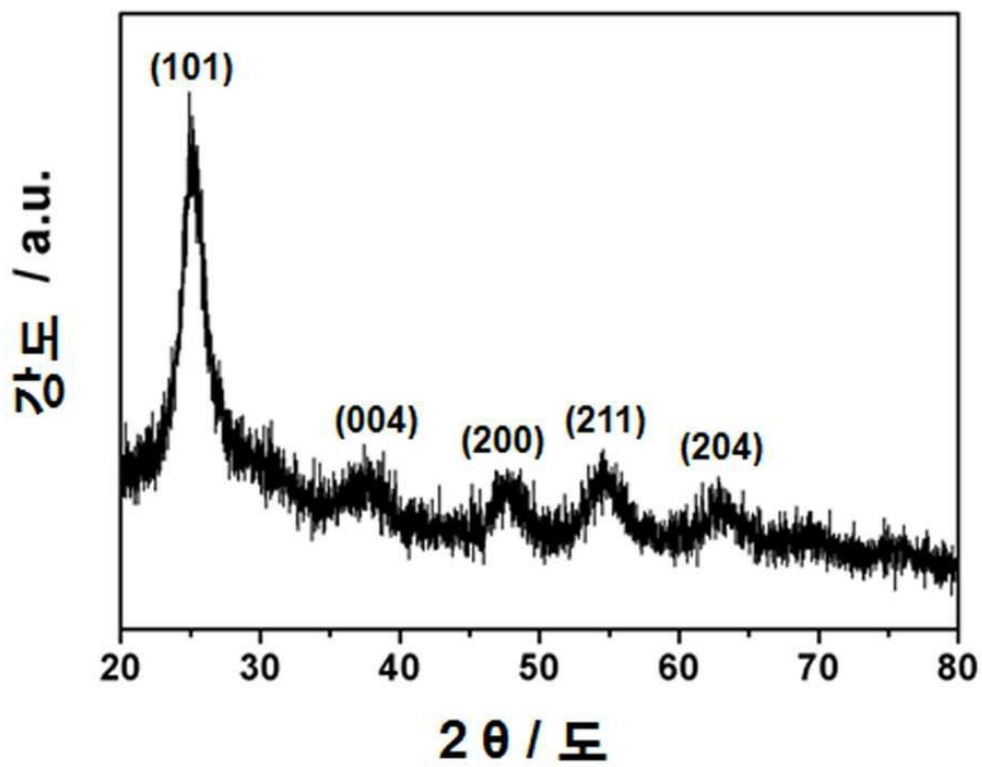
도면3



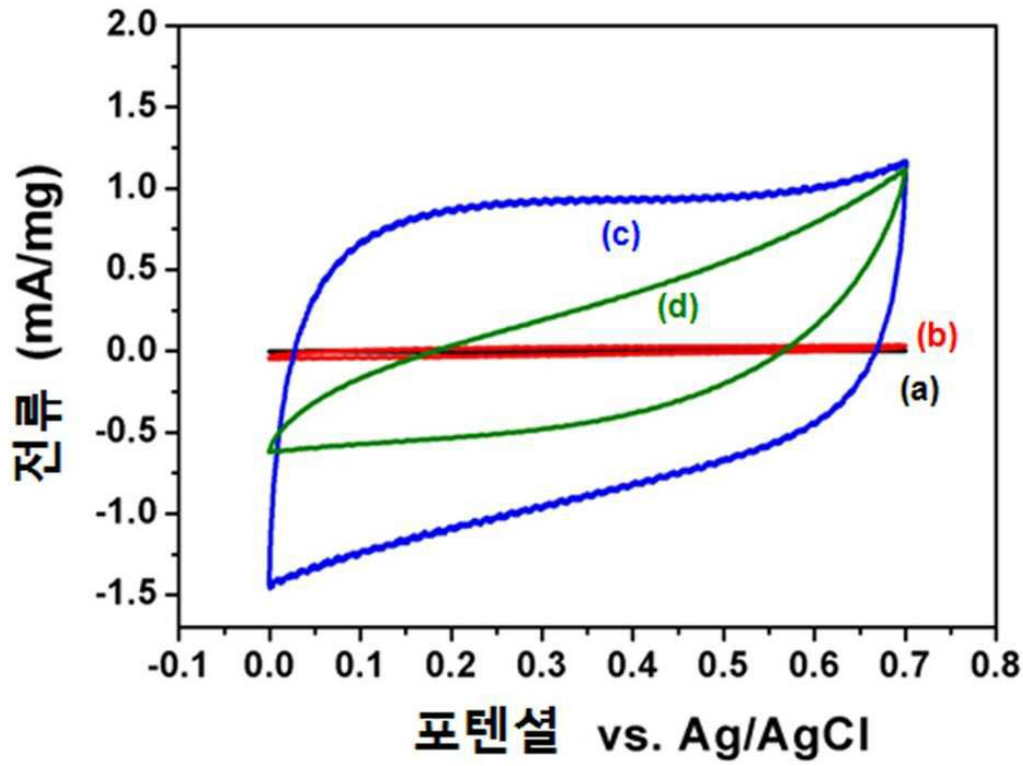
도면4



도면5



도면6



도면7

