

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0122020 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 1/02 (2006.01) C01G 19/00 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0039970 (22) 출원일자 2011년04월28일 심사청구일자 2011년04월28일		(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교) (72) 발명자 문준혁 서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 양천중앙하이츠 103동 603호 (신정동) 조창열 인천광역시 연수구 해송로 143, 119동 1001호 (송도동, 송도웰카운티1단지APT) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

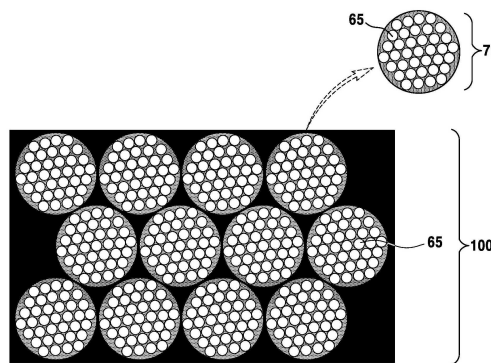
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 상기의 제조 방법, 상기를 포함하는 광전극, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지

(57) 요약

3차원으로 배열된 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 제 1 기공 내에 형성되며, 상기 제 1 기공의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 계층형 다공성 광전극, 및 상기 계층형 다공성 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201061007
부처명	서울특별시
연구사업명	신기술연구개발지원사업
연구과제명	화학습식증착법에 의해 형성된 계층구조 다공성 광전극을 포함하는 염료감응
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.08.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0011024
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업 (기본-유형1)
연구과제명	광밴드갭에 의해 광흡수율이 극대화된 고효율 광촉매연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.05.01 ~ 2011.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2008eaphmp230000
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원인력양성사업
연구과제명	집적형 광자결정을 이용한 태양전지소자의 에너지효율향상
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.08.01 ~ 2011.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

3차원으로 배열된 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체; 및,

상기 제 1 기공 내에 형성되며, 상기 제 1 기공의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체;

를 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는, 각각 독립적으로 Ti, Cu, Zr, 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 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 기공의 크기는 마이크로미터 단위이고, 상기 제 2 기공의 크기는 나노미터 단위인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 기공, 및 상기 제 2 기공은, 각각 독립적으로 단순입방정계(simple cubic), 체심입방정계(body-centered cubic), 면심입방정계(face-centered cubic), 또는 조밀육방구조(hexagonal closed packed lattice) 형태로 배열된 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체.

청구항 5

기재 상에 제 1 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 제 1 희생층을 형성하고;

상기 제 1 희생층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체를 주입하고;

상기 제 1 희생층을 제거함으로써 3차원으로 배열된 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하고;

상기 제 1 전이금속 산화물 구조체의 제 1 기공 내로 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자보다 작은 크기를 가지는 제 2 고분자 콜로이드 입자를 주입하여 제 2 희생층을 형성하고;

상기 제 2 희생층 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체를 주입하고; 및,

상기 제 2 희생층을 제거함으로써 상기 제 1 기공 내에 형성되며, 상기 제 1 기공의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것;

을 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 고분자 콜로이드 입자, 및 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자는, 각각 독립적으로 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 희생층은, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 용액을 상기 기재 상에 스핀 코팅 또는 캐스팅함으로써 형성되는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 희생층 내로 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체를 주입한 후 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 희생층은, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 용액을 상기 제 1 기공 내로 스핀 코팅 또는 캐스팅함으로써 형성되는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 희생층 내로 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체를 주입한 후 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 희생층 제거, 및 상기 제 2 희생층 제거는, 각각 독립적으로 가열 소성 공정 또는 용매를 이용하여 수행되는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는, 각각 독립적으로 Ti, Cu, Zr, 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 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 고분자 콜로이드 입자의 크기는 마이크로미터 단위이고, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자의 크기는 나노미터 단위인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

상기 기재는 전도성 투명 기재를 포함하는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 가열 소성 공정은 400℃ 내지 800℃의 온도에서 수행되는 것인, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 16

전도성 투명 기재 상에 형성된 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 광전극.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 추가 포함하는, 광전극.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기재와 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는, 광전극.

청구항 19

전도성 투명 기재 상에 형성된 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극;

상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및,

상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질;

을 포함하는, 염료감응형 태양전지.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 광전극은, 상기 전도성 투명 기재와 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는 것인, 염료감응형 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 계층형 다공성 광전극, 및 상기 계층형 다공성 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 태양전지는 태양의 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 소자이다. 태양전지는 무한한 에너지원인 태양광을 이용해 전기를 생산하는 도구로서, 이미 우리 생활에 널리 이용되고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며, 최근 차세대 태양전지로서 염료감응형 태양전지가 연구되고 있다.

[0003] 염료감응형 태양전지는 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이다 (미국등록특허 제 5,350,644 호 참조). 구조적인 측면에서, 염료감응형 태양전지의 2개의 전극 중 하나의 전극은 감광성 염료가 흡착되어 있는 반도체 산화물 층이 형성된 전도성 투명 기재를 포함하는 광전극이며, 두 전극 사이의 공간에는 전해질이 채워져 있다.

[0004] 염료감응형 태양전지의 작동 원리를 살펴보면, 태양에너지가 전극의 반도체 산화물 층에 흡착된 감광성 염료에 의해 흡수됨으로써 광전자가 발생하며, 상기 광전자는 반도체 산화물 층을 통해 전도되어 투명 전극이 형성된 전도성 투명 기재에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화?환원 쌍에 의해 환원된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극인 상대전극에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화?환원 쌍을 다시 환원시킴으로써 태양전지의 작동 과정을 완성한다.

[0005] 한편, 염료감응형 태양전지의 경우 기존 태양전지에 비해, 반도체|염료 계면, 반도체|전해질 계면, 반도체|투명 전극 계면, 전해질|상대전극 계면 등, 여러 계면을 포함하고 있으며, 각각의 계면에서의 물리?화학적 작용을 이해하고 조절하는 것이 염료감응형 태양전지 기술의 핵심이다. 또한, 염료감응형 태양전지의 에너지 전환효율은 태양에너지 흡수에 의해 생성된 광전자의 양에 비례하며, 많은 양의 광전자를 생성하기 위해서는 염료분자의 흡착량을 증가시킬 수 있는 구조를 포함하는 광전극의 제조가 요구되고 있다.

[0006] 태양전지의 에너지 전환효율을 높이기 위하여, 염료감응형 태양전지의 반도체 산화물 층이 형성된 전도성 투명 기재를 포함하는 광전극으로는, 다공성 메조 기공을 갖는 이산화티타늄 전극이 일반적으로 사용되어 왔다. 다공성 메조 기공을 갖는 이산화티타늄 구조체의 제조는 나노 입자 코팅법, 또는 주형법(Advanced Functional Materials, 2009, 19 참조)을 통하여 이루어진다. 주형법은 고분자 나노입자 등의 자기조립을 통해 틀을 만들고, 이산화티타늄을 주입한 뒤, 상기 틀을 제거하여 다공성 이산화티타늄 구조체를 획득하는 방법이다. 그러나 기존의 주형법을 이용하여 얻어지는 다공성 메조 기공 구조는 비표면적이 작아, 이에 염료분자가 충분하게 흡착되지 못하기 때문에 태양전지의 에너지 전환효율이 떨어진다는 단점이 있었다. 또한, 기존의 주형법을 이용하는 경우, 다공성 메조 기공 구조를 형성하기 위하여 비교적 오랜 시간(수시간)이 소요된다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 크기가 서로 상이한 이중 고분자 콜로이드 입자를 주형으로서 이용하여 3차원으로 배열된 계층형 기공을 가지는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 제조함으로써, 비표면적이 향상된 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 용이하고 경제적으로 수득할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0008] 이에, 본원은, 3차원으로 배열된 계층형 기공을 가지는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 크기가 서로 상

이한 이중 고분자 콜로이드 입자를 주형으로서 이용하여 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 제조하는 방법, 및 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 계층형 다공성 광전극을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본원은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 계층형 다공성 광전극, 및 상기 계층형 다공성 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공하고자 한다.

[0010] 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

[0011] 본원의 일 측면은, 3차원으로 배열된 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체; 및, 상기 제 1 기공 내에 형성되며, 상기 제 1 기공의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 제공한다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는, 각각 독립적으로 Ti, Cu, Zr, 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.

[0013] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 기공의 크기는 마이크로미터 단위이고, 상기 제 2 기공의 크기는 나노미터 단위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 기공, 및 상기 제 2 기공은, 각각 독립적으로 단순입방정계(simple cubic), 체심입방정계(body-centered cubic), 면심입방정계(face-centered cubic), 또는 조밀육방구조(hexagonal closed packed lattice)의 형태로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 다른 측면은, 하기를 포함하는, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법을 제공한다:

[0016] 기재 상에 제 1 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 제 1 회생층을 형성하고;

[0017] 상기 제 1 회생층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체를 주입하고;

[0018] 상기 제 1 회생층을 제거함으로써 3차원으로 배열된 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하고;

[0019] 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체의 제 1 기공 내로 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자보다 작은 크기를 가지는 제 2 고분자 콜로이드 입자를 주입하여 제 2 회생층을 형성하고;

[0020] 상기 제 2 회생층 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체를 주입하고; 및,

[0021] 상기 제 2 회생층을 제거함으로써 상기 제 1 기공 내에 형성되며, 상기 제 1 기공의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성함.

[0022] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자, 및 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자는, 각각 독립적으로 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 회생층은, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 용액을 상기 기재 상에 스핀 코팅 또는 캐스팅함으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 일 구현예에 있어서, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법은, 상기 제 1 회생층 내로 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체를 주입한 후 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 회생층은, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 용액을 상기 제 1 기공 내로 스핀 코팅 또는 캐스팅함으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 일 구현예에 있어서, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 방법은, 상기 제 2 회생층 내로 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체를 주입한 후 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제

한되는 것은 아니다.

- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 회생층 제거, 및 상기 제 2 회생층 제거는, 각각 독립적으로 가열 소성 공정 또는 용매를 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는, 각각 독립적으로 Ti, Cu, Zr, 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.
- [0029] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자의 크기는 마이크로미터 단위이고, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자의 크기는 나노미터 단위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 전도성 투명 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 가열 소성 공정은 약 400℃ 내지 약 800℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 또 다른 측면은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 광전극을 제공한다.
- [0033] 일 구현예에 있어서, 상기 광전극은, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 일 구현예에 있어서, 상기 광전극은, 상기 전도성 투명 기재와 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 또 다른 측면은, 하기를 포함하는, 염료감응형 태양전지를 제공한다:
- [0036] 전도성 투명 기재 상에 형성된 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극;
- [0037] 상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및,
- [0038] 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질.
- [0039] 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응형 태양전지에 포함되는 상기 광전극은, 상기 전도성 투명 기재와 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0040] 본원에 의하여, 크기가 서로 상이한 이중 고분자 콜로이드 입자를 주형으로서 이용함으로써 3차원으로 배열된 계층형 기공을 가지는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 용이하고 경제적인 공정에 의하여 단시간에 제조할 수 있으며, 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체는 서로 다른 기공 크기를 가지는 기공들이 3차원적으로 배열되어 있어 넓은 비표면적을 제공할 수 있다. 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체는 촉매, 광촉매, 전극, 광전극, 센서, 광센서, 광전소자, 나노소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.
- [0041] 이산화티타늄과 같은 광활성 반도체를 포함하는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체는 광전극으로서 유용하며, 이러한 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 광전극은 태양전지에 유용하게 적용될 수 있다. 특히, 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 넓은 비표면적을 이용하여 감광성 염료를 흡착시켜 염료감응형 태양전지용 광전극으로서 효율적으로 사용할 수 있다. 또한, 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체는 크기가 서로 다른 기공들이 3차원적으로 배열되어 있어, 광전극으로서 이용되는 경우 전자 전달통로가 잘 형성되어 전자 수명을 장기화시키고 전해질의 침투를 용이하게 하여, 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체는 마이크로미터 단위 크기의 큰 기공을 가지는 구조를 형성함으로써 광산란 유도를 가능케 하여 광흡수 효율을 증가시킬 수 있으므로, 궁극적으로 염료감응 태양전지의 효율을 향상시키는데 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 모식도이다.
- 도 2a 내지 도 2f는, 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체의 제조 과정에 대한 개략도이다.
- 도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 평균 크기가 약 1.9 μm 인 제 1 고분자 콜로이드 입자를 이용하여 형성된 제 1 회생층의 SEM 사진(scale bar 1 μm)이고; 도 3b는, 상기 도 3a의 제 1 회생층을 주형으로 하여 만들어진 3차원으로 배열된 평균 크기가 약 1.7 μm 인 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체의 SEM 사진(scale bar 1 μm)이며; 도 3c는 본원의 일 실시예에 있어서, 3차원으로 배열된 평균 크기가 약 1.0 μm 인 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체의 SEM 사진(scale bar 1 μm)이다.
- 도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 도 3b의 제 1 전이금속 산화물 구조체가 가지는 3차원으로 배열된 제 1 기공의 내부에, 평균 크기가 약 60 nm인 제 2 고분자 콜로이드 입자를 주입하여 제 2 회생층을 형성한 뒤 이를 역전시켜 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성한 경우의 SEM 사진(scale bar 1 μm)이고; 도 4b, 도 4c, 및 도 4d는, 상기 도 3b의 상기 제 1 기공의 내부에, 평균 크기가 각각 약 80 nm, 약 60 nm, 및 약 40 nm인 제 2 고분자 콜로이드 입자를 주입하여 제 2 회생층을 형성한 경우의 SEM 사진(scale bar 1 μm)이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 계층형 다공성 광전극을 이용하여 형성된 염료감응형 태양전지의 I-V(Current density-Voltage) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0044] 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.
- [0045] 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.
- [0046] 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.
- [0047] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0048] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)의 모식도이며, 도 2a 내지 도 2f는 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)의 제조 과정에 대한 개략도이다.
- [0049] 도 2a 내지 도 2f를 참조하면, 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는, 기재(5) 상에 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 함유하는 제 1 회생층(15)을 형성하고 (도 2a, 이하 "단계 A" 라고 함); 상기 제 1 회생층(15) 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입하고 (도 2b, 이하 "단계 B" 라고 함); 상기 제 1 회생층(15)을 제거함으로써 3차원으로 배열된 제 1 기공(25)을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)를 형성하고 (도 2c, 이하 "단계 C" 라고 함); 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)의 제 1 기공(25) 내로 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)보다 작은 크기를 가지는 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)를 주입하여 제 2 회생층(55)을 형성하고 (도 2d, 이하 "단계 D" 라고 함); 상기 제 2 회생층(55) 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입하고 (도 2e, 이하 "단계 E" 라고 함); 상기 제 2 회생층(55)을 제거함으로써 상기 제 1 기공(25) 내에 형성되며, 상기 제 1 기공(25)의 크기보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공(65)을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체(70)를 형성하는 것 (도 2f, 이하 "단계 F" 라고 함)을 포함하는 방법에 의하여 제조될

수 있다.

[0050] 이하, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)의 제조 방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0051] 우선, 기재(5)를 준비한다. 상기 기재(5)는 특별히 제한이 없으며, 예를 들어, 상기 기재(5)는 전도성 투명 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기재는 투명 기재 상에 전도성 투명 전극을 증착하여 제조한다. 상기 전도성 투명 기재 상에 본원의 일 구현예에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)를 형성하는 경우, 이는 계층형 다공성 광전극으로 이용될 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 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 비유면에서 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.

[0052] 다음으로, 기재(5) 상에 필요에 따라 차단층(미도시)이 형성될 수 있다. 상기 차단층(미도시)은 기재(5) 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 차단층(미도시)은 기재(5) 상에 당업계에 공지된 물질을 공지된 방법으로 코팅하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 차단층(미도시)은 증착, 전기 분해, 또는 습식법에 의하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 차단층(미도시)의 재료, 및 상기 차단층(미도시)을 형성하기 위한 열처리 횟수나 조건 등은 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형이 가능하다. 예를 들어, 상기 차단층(미도시)은, 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. 이러한 차단층(미도시)은 기재(5)와 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다. 예를 들어, 상기 차단층(미도시)은, 전도성 투명 기재 상에 0.1 M TiCl₄ 수용액을 스핀 코팅 방법으로 균일하게 도포한 후 450℃에서 열처리함으로써 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 단계 A에서는, 기재(5) 상에 형성된 상기 차단층(미도시) 상에 제 1 희생층(15)을 형성한다(도 2a). 또는, 차단층(미도시)을 형성함 없이, 상기 기재(5) 상에 제 1 희생층(15)을 형성할 수 있다. 상기 제 1 희생층(15)을 형성하는 것은, 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 포함하는 용액을 일정한 두께로 도포한 뒤 건조 과정을 거쳐, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)가 자기조립 됨으로써 제 1 희생층(15)이 형성되는 공정에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 기재(5), 또는 상기 기재(5) 상에 수 나노미터 두께로 형성된 차단층(미도시) 상에 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 코팅하기 전에, 플라즈마 세정 등을 통하여 상기 기재(5) 또는 차단층(미도시) 표면을 세척하면, 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다.

[0054] 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 포함하는 용액에 포함되는 용매로서는, 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용매 등의 휘발성 용매를 사용할 수 있으며, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 포함하는 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 스핀 코팅 속도를 조절하거나 또는 상기 캐스팅 수행 시 사용되는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 포함하는 용액의 양을 조절함으로써, 제 1 희생층(15)의 두께를 조절할 수 있다. 상기 단계 A에 따라 형성되는 상기 제 1 희생층(15)은, 이후 3차원으로 배열된 마이크로미터 단위 크기의 제 1 기공(25)을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)를 형성하기 위한 주형으로서 사용된다.

[0055] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 포함하는 용액으로는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)가 물과 알코올의 혼합 용매 등의 휘발성 용매 중에 약 10 중량% 이상 또는 약 20 중량% 이상의 고농도로 분산된 것을 사용할 수 있으며, 이러한 고농도 용액을 상기 기재(5) 상에 도포한 후 단시간 내에 건조시킬

수 있다. 이때 고농도의 제 1 고분자 콜로이드 입자(10) 용액의 경우 저장 안정성이 좋지 않을 수 있으므로, 저장 안정성을 높이기 위하여 계면활성제를 추가할 수 있다.

[0056] 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)는, 구 형태와 입자의 균일도를 충족하고, 높은 온도를 가하였을 때 기화되어 제거될 수 있어야 하며, 상기 조건들을 충족하는 입자라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)는 마이크로미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 수 마이크로미터 내지 수백 마이크로미터, 또는 수십 마이크로미터 내지 수백 마이크로미터 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 크기는, 약 1 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 000 μm , 또는 약 100 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 800 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 600 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 400 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 200 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 단계 B에서는, 상기 제 1 희생층(15) 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입한다 (도 2b). 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)는 졸-겔 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 전이금속 산화물 형성용 전구체로서 당업계에서 통상 사용되는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입하는 것은, 상기 전구체를 포함하는 용액을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 형태로 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 상기 제 1 희생층(15) 내로 주입한 후 건조시킴으로써 상기 제 1 희생층(15) 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입할 수 있다. 상기 제 1 희생층(15) 내로 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입할 때, 상기 기재(5)를 진공으로 고정하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제 1 희생층(15) 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)를 주입한 후, 상기 제 1 희생층(15)을 제거하기 전에 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 추가 스핀 코팅은, 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20) 또는 제 1 전이금속 산화물 나노입자를 포함하는 용액을 상기 제 1 희생층(15) 내로 주입한 후 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 스핀 코팅의 추가는, 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체(20) 또는 상기 제 1 전이금속 산화물 나노입자를 상기 제 1 희생층(15) 내로 보다 더 균일하게 주입하기 위한 것이다.

[0058] 상기 제 1 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, 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, 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)는 이산화티타늄을 포함할 수 있으며, 특히, 아나타제(anatase) 결정성을 가지는 이산화티타늄을 포함하는 경우, 광촉매, 광전극, 센서 등으로서 유용하게 응용할 수 있다.

[0059] 단계 C에서는, 상기 제 1 희생층(15)을 제거함으로써 3차원으로 배열된 제 1 기공(25)을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)를 형성한다 (도 2c). 상기 제 1 기공(25)은, 상기 제 1 희생층(15) 형성에 사용되는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 크기와 동일한 크기, 또는 상기 제 1 희생층(15)의 제거 과정 동안 일어나는 수축에 의하여 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 크기보다 약간 작은 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 기공(25)의 크기는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 크기에 따라 마이크로미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 수 마이크로미터 내지 수백 마이크로미터, 또는 수십 마이크로미터 내지 수백 마이크로미터 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 기공(25)의 크기는, 약 1 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 100 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 800 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 600 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 400 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 200 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 제 1 희생층(15)의 제거는, 가열 소성 공정 또는 용매를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 가열 소성 공정의 가열 온도는, 사용되는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 종류에 따라 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 가열에 의하여 제거하기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 적의 선택할 수 있다. 상기 가열 소성 공정의 가열 온도는, 예를 들어, 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 또는 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 800 $^{\circ}\text{C}$, 또는 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제 1 희생층(15)의 제거는 용매를 이용하여 수행할 수도 있다. 상기 제 1 희생층(15)의 제거에 이용되는 상기 용매는, 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 종류에 따라 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 용해시켜 제거할 수 있는 용매를 당업자가 적의 선

택하여 사용할 수 있다. 상기 용매는 유기 용매를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF), 또는 테트라하이드로푸란 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0061] 상기 단계 A 내지 단계 C에 의하여 형성되는 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)는, 제 1 회생층(15)을 형성하는데 이용된 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)의 크기에 따라, 마이크로미터 단위 크기의 제 1 기공(25)을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 단계 D에서는, 상기 형성된 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)의 3차원으로 배열된 제 1 기공(25) 내부로 상기 제 1 기공(25)의 크기보다 작은 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)를 주입하여 제 2 회생층(55)을 형성한다 (도 2d). 상기 제 2 회생층(55)은 나노미터 단위 크기의 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)를 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)의 3차원으로 배열된 제 1 기공(25) 내부로 주입하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제 2 회생층(55)은 상기 제 2 고분자의 콜로이드 입자(50)가 스핀 코팅에 의하여 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)가 가지는 3차원으로 배열된 제 1 기공(25) 구조 내부에 배열됨으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 단계 D에 따라 형성되는 상기 제 2 회생층(55)은, 이후 3차원으로 배열된 나노미터 단위 크기의 제 2 기공(65)을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구조체(70)를 형성하기 위한 주형으로 사용된다.

[0063] 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)는, 구 형태와 입자의 균일도를 충족하고, 높은 온도를 가하였을 때 기화되어 제거될 수 있어야 하며, 상기 조건들을 충족하는 입자라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)는 나노미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 수 나노미터 내지 수백 나노미터, 또는 수십 나노미터 내지 수백 나노미터 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 크기는, 약 1 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 100 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 또한, 상기 제 2 회생층(55)은 제 2 고분자 콜로이드 용액(50)의 농도를 증가시켜 형성함으로써 회생층의 형성 시간을 단축하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 단계 E에서는, 상기 형성된 제 2 회생층(55) 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입한다 (도 2e). 예를 들어, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)는 졸-겔 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 전이금속 산화물 형성용 전구체로서 당업계에서 통상 사용되는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입하는 것은, 상기 전구체를 포함하는 용액을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 형태로 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 상기 제 2 회생층(55) 내로 주입한 후 건조시킴으로써 상기 제 2 회생층(55) 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입할 수 있다. 상기 제 2 회생층(55) 내로 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입할 때, 상기 기재(5)를 진공으로 고정하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제 2 회생층(55) 내로 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 주입한 후, 상기 제 2 회생층(55)을 제거하기 전에 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 스핀 코팅의 추가는, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60)를 상기 제 2 회생층(55) 내로 보다 더 균일하게 주입하기 위한 것이다. 상기 추가 스핀 코팅은, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60) 또는 제 2 전이금속 산화물 나노입자를 포함하는 용액을 상기 제 2 회생층(55) 내로 주입한 후 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 스핀 코팅의 추가는, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체(60) 또는 상기 제 2 전이금속 산화물 나노입자를 상기 제 2 회생층(55) 내로 보다 더 균일하게 주입하기 위한 것이다.

[0066] 상기 제 2 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, 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, 제 2 전이금속 산화물 구조체(70)는 이산화티타늄을 포함할 수 있으며, 특히, 아나타제(anatase) 결정성을 가지는 이산화티타늄을 포함하는 경우, 광촉매, 광전극, 센서 등으로서 유용하게 응용할 수 있다.

[0067] 단계 F에서는, 상기 제 2 회생층(55)을 제거함으로써 3차원으로 배열된 제 2 기공(65)을 가지는 제 2 전이금속

산화물 구조체(70)를 형성한다 (도 2f). 상기 제 2 기공(65)은, 상기 제 2 회생층(55) 형성에 사용되는 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 크기와 동일한 크기, 또는 상기 제 2 회생층(55)의 제거 과정 동안 일어나는 수축에 의하여 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 크기보다 약간 작은 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 기공(65)의 크기는 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 크기에 따라 나노미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 수 나노미터 내지 수백 나노미터, 또는 수십 나노미터 내지 수백 나노미터 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 기공(65)의 크기는, 약 1 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 100 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기 제 2 회생층(55)의 제거는, 가열 소성 공정 또는 용매를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 가열 소성 공정의 가열 온도는, 사용되는 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 종류에 따라 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)를 가열에 의하여 제거하기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 적의 선택할 수 있다. 상기 가열 소성 공정의 가열 온도는, 예를 들어, 약 400℃ 이상, 또는 약 400℃ 내지 약 800℃, 또는 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제 2 회생층(55)의 제거는 용매를 이용하여 수행할 수도 있다. 상기 제 2 회생층(55)의 제거에 이용되는 상기 용매는, 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 종류에 따라 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)를 용해시켜 제거할 수 있는 용매를 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다. 상기 용매는 유기 용매를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF), 또는 테트라하이드로푸란 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0069] 상기 단계 A 내지 단계 F에 의하여 형성되는 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는, 이를 형성하기 위한 주형을 만들기 위하여 이용된 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10) 및 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자(50)의 크기에 따라, 마이크로미터 단위 크기의 3차원으로 배열된 제 1 기공(25) 내부에 나노미터 단위 크기의 3차원으로 배열된 제 2 기공(65)을 가짐으로써 계층적 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 단계 F를 마친 후, 형성된 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 상에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 추가 포함할 수 있다. 이러한 감광성 염료가 흡착된 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는 광전극으로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)를 감광성 염료가 포함된 용액에 침지하여 감광성 염료를 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)의 내부 및 외부 표면, 예를 들어, 기공 표면에 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, $\text{Ru}(\text{etc bpy})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 타입이 많이 사용되고 있다. 여기에서 etc는 $(\text{COOEt})_2$ 또는 $(\text{COOH})_2$ 로서 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 표면과 같은 다공질 막과 결합이 가능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는, 예를 들어, 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethane), 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthene) 등이 있다. 이들은 단독으로, 또는 루테튬(Ru) 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광선 흡수를 개선함으로써 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0071] 상기와 같은 방법으로 제조된 본원의 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는, 제 1 고분자 콜로이드 결정이 역전된 3차원으로 배열된 제 1 기공(25)을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)의 제 1 기공(25) 내에, 상기 제 2 고분자 콜로이드 결정이 역전된 형태의 제 2 전이금속 산화물 구조체(70)를 추가 포함함으로써 계층형 다공성 구조를 가지게 된다. 본원에 따른 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)의 제 1 기공(25) 및 제 2 기공(65)은, 각각 독립적으로 3차원의 단순입방정계(simple cubic), 체심입방정계(body-centered cubic), 면심입방정계(face-centered cubic), 또는 조밀육방구조(hexagonal closed packed lattice)의 형태로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)들이 서로 접촉되어 조밀하게 코팅되어 상기 제 1 회생층(15)을 형성하는 경우, 상기 제 1 기공(25)들 사이는 작은 기공 통로로 서로 연결되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 제 1 회생층(15)을 형성하는 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)들 간의 접촉 부위에는 주입된 제 1 전이금속 산화물 전구체(20)가 주

입되지 않기 때문에, 상기 제 1 희생층(15)을 제거함으로써 상기 제 1 기공(25)들 사이에 작은 기공 통로가 형성될 수 있다. 마찬가지로, 상기 제 2 기공(65)들 사이 또한 작은 기공 통로로 서로 연결되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 상기 제 1 기공(25) 및 제 2 기공(65) 각각의 크기는, 제 1 희생층(15) 및 제 2 희생층(55) 형성에 사용된 제 1 고분자 콜로이드 입자(10) 및 제 2 고분자 콜로이드 입자(50) 각각의 크기 및 상기 입자 사이의 거리에 의해서 결정될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일반적으로, 상기 희생층을 전이금속 산화물 구조체로 역전시키는 과정에서 수축이 일어나게 되며, 이에 따라 상기 희생층 형성에 사용되는 고분자 콜로이드 입자들의 크기에 비하여 전이금속 산화물 구조체가 포함하는 기공들의 평균 크기가 약간 작을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 본원에 일 실시예에 따른 도 3a의 경우, 평균 크기가 약 $1.9 \mu\text{m}$ 인 제 1 고분자 콜로이드 입자(10)를 사용하여 제 1 희생층(15)을 형성하였는데, 상기 제 1 희생층(15)을 역전시키므로써 수득한 제 1 전이금속 산화물 구조체(30)가 포함하는 제 1 기공(25)의 평균 크기는 약 $1.7 \mu\text{m}$ 로서, $1.9 \mu\text{m}$ 보다 약간 작은 크기였다.

[0073] 제 1 희생층(15)에 의하여 형성된 3차원으로 배열된 제 1 기공(25)은 마이크로미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있고, 제 2 희생층(55)에 의하여 형성된 3차원으로 배열된 제 2 기공(65)은 나노미터 단위의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원에 따른 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는 비표면적을 증가시켜 염료의 흡착량을 증가시킴으로써, 염료감응형 태양전지용 광전극으로 이용되었을 경우에 태양전지의 에너지 전환효율을 높이는데 기여한다.

[0074] 본원의 일 구현예에 따른 광전극은, 전도성 투명 기재 상에 본원에 따른 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)가 형성된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 본원에 따른 광전극은 상기 전도성 투명 기재와 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 사이에 형성된 차단층(미도시)을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 상기 본원의 일 구현예에 따른 광전극 및 상기 광전극의 제조 방법의 구체적인 내용은, 상기 본원에 따른 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 및 그의 제조 방법에 대하여 기술된 내용 중 상기 기재(5)로서 전도성 투명 기재를 사용하는 것을 제외하고는 모두 그대로 적용할 수 있으며, 이에 중복 기재를 회피하기 위하여 그 기재를 생략한다.

[0076] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극은 염료감응형 태양전지에 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 본원의 일 구현예에 따른 염료감응형 태양전지는, 전도성 투명 기재 상에 형성된 상기 본원에 따르는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100), 및 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)에 흡착된 감광성 염료를 포함하는 광전극; 상기 광전극에 대향되는 상대전극; 및, 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질을 포함할 수 있다.

[0078] 상기 염료감응형 태양전지가 포함하는 상기 광전극에서, 상기 광전극의 전도성 투명 기재와 감광성 염료가 흡착된 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 사이에는 필요한 경우 차단층(미도시)이 형성될 수 있다. 상기 차단층(미도시)은 산화물을 포함할 수 있으며, 전도성 투명 기재와 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)에는 복수의 염료분자가 흡착되어 있다. 상기 염료분자에 광이 입사되어 흡수되면 광전자가 생성되고, 생성된 광전자는 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)를 통로로 하여 전도성 투명 기재로 전달된다.

[0079] 상기 염료감응형 태양전지의 구성요소 가운데, 상기 상대전극은 상기 광전극에 대향되어 배치되어 있다. 상기 상대전극은, 전극용 투명 기재 상에 전도성 투명 전극이 형성되어 있는 전도성 투명 기재, 및, 선택적으로, 상기 투명 전극 상에 형성된 전도층을 포함할 수 있다.

[0080] 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), 트리아세틸셀룰

로오스(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(SnO₂), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하며, 예를 들어, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO₂), 또는 비용 면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 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.

[0081] 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(WO₃), 이산화티타늄(TiO₂), 또는 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 상대전극의 일면에 형성된 전도층은 반사율이 높을수록 효율이 우수하므로, 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

[0082] 염료감응형 태양전지의 구성요소 가운데, 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에는 전해질이 주입되어 있다. 상기 전해질은, 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화/환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료분자에게 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 상기 전해질은 광전극의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 상기 전해질은 전해액으로 이루어질 수 있으며, 상기 전해액은 요오드화물(iodide)/삼요오드화물(triiodide) 쌍으로서 산화/환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염료분자에게 전달하는 역할을 수행하는 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전해질로서는 요오드(Iodine, I₂)를 아세토니트릴(ACN)에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 전해질로서는 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide, BMII), 0.03 M 요오드(Iodine, I₂), 0.1 M 구아니디움 티오시아네이트(Guanidium thiocyanate, GSCN), 및 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine, 4-TBP)을 아세토니트릴(ACN)과 발레로니트릴(VN)의 혼합액(부피비 85:15)에 용해시켜 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0083] 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.

[0084] 상기와 같이 형성된 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극은 전도성 투명 기재 상에 형성된 염료가 흡착된 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)를 포함하며, 상기 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체(100)는 일정한 규칙을 가지는 다공성의 3차원 단순입방정계(simple cubic), 체심입방정계(body-centered cubic), 면심입방정계(face-centered cubic), 또는 조밀육방구조(hexagonal closed packed lattice)의 형태로 되어 있어 효과적인 전자 전달통로를 형성함과 동시에 비표면적을 증가시켜 염료 흡착량을 증가시킴으로써, 이를 이용하는 염료감응형 태양전지의 에너지 전환효율을 향상시킨다.

[0085] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] [실시예]

[0087] 유리 기재 상에 전도성의 ITO 투명전극을 형성하여 전도성 투명 기재를 형성하였다. 상기 전도성 투명 기재 상에 이산화티타늄을 포함하는 차단층을 형성하였다. 구체적으로, 상기 이산화티타늄을 포함하는 차단층은 상기 전도성 투명 기재를 40 mM TiCl₄ 수용액에 담근 후 70℃ 오븐에 30 분 간 놓아두는 방법으로 형성하였다. 이후, 상기 차단층 상에 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하고 감광성 염료를 흡착시켜 광전극을 형성하였다.

[0088] 구체적으로, 먼저 제 1 회생층을 주형으로 하여 마이크로미터 단위의 3차원으로 배열된 제 1 기공을 포함하는 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하기 위하여, 평균 크기가 약 1.9 μm인 폴리스타이렌(PS) 콜로이드 입자를

준비하였다. 상기 폴리스타이렌(PS) 콜로이드 입자를 제 1 고분자 콜로이드 입자로 하여 제 1 희생층을 형성하기 위하여, 우선 폴리스타이렌(PS) 고분자 콜로이드 입자를 수득한 후 이를 용액으로 만들었다. 구체적으로, 플라스크 내에서 폴리비닐피롤리돈(PVP) 22.2 g을 에탄올 95 ml에 용해시킨 후, 폴리스타이렌을 10 ml 첨가하였고, 교반이 가능한 장치에 상기 플라스크를 설치한 후, 수 분 뒤에 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile))을 0.09 g 녹인 에탄올 5 ml를 상기 플라스크 안으로 주입하였다. 교반 장치 하에서 12 시간 동안 반응시킨 후, 원심분리하여 충분히 분리된 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 제거함으로써 평균 크기가 약 1.9 μm 인 폴리스타이렌(PS) 고분자 콜로이드 입자를 수득하였다. 상기 방법으로 수득한 폴리스타이렌(PS) 고분자 콜로이드 입자를 물과 에탄올의 질량비가 1:1 내지 1:2인 혼합 용매에 분산시켰고, 상기 고분자 콜로이드 입자를 포함하는 용액의 농도는 20 중량%로 맞추었다.

[0089] 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 차단층 상에 상기 수득한 폴리스타이렌(PS) 고분자 콜로이드 용액을 캐스팅 방법에 의하여 도포한 후, 70℃ 오븐에 넣어 건조시켰다. 상기 건조가 완료됨으로써, 상기 평균 크기가 약 1.9 μm 인 폴리스타이렌(PS) 고분자 콜로이드 입자의 자기조립에 의하여 제 1 희생층이 형성되었다. 상기 제 1 희생층의 두께는 캐스팅 수행 시 사용되는 상기 제 1 고분자 콜로이드 입자를 포함하는 용액의 양을 조절함으로써 제어할 수 있었으며, 상기 방법에 따라 제 1 희생층이 형성되는 시간은 짧게는 수 분에서 길게는 30 분을 넘지 않았다.

[0090] 이어, 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하기 위하여, 상기 형성된 제 1 희생층을 주형으로 하여 여기에 제 1 전이금속 산화물 전구체로서 이산화티타늄 전구체 용액을 주입하였다. 이때 상기 전이금속 전구체로는 졸-겔 반응을 일으킬 수 있는 용액 상태의 전구체, 또는 용매에 희석된 상태의 전구체를 사용할 수 있다. 상기 이산화티타늄 전구체 용액으로 사용하기 위하여, 본 실시예에서는 TiCl_4 : 에탄올: 물을 각각 0.3: 2.6: 0.2의 부피비로 혼합하여 0.9 M 농도의 TiCl_4 에탄올 수용액을 제조하였다. 상기 제 1 희생층이 형성된 전도성 투명 기재를 진공으로 고정시킨 후, 상기 이산화티타늄 전구체 용액을 주입하고 3,000 rpm으로 스핀 코팅하여 상기 제 1 희생층 안에 상기 이산화티타늄 전구체 용액이 침투될 수 있도록 하였다. 이어, 건조 과정을 거쳐 상기 이산화티타늄 전구체 용액이 건조된 기재를 500℃에서 2 시간 동안의 가열 소성 공정을 거치도록 함으로써 상기 제 1 희생층을 제거하였고, 이로써 3차원으로 배열된 평균 크기가 약 1.7 μm 인 제 1 기공을 가지는 제 1 전이금속 산화물 구조체가 형성되었다.

[0091] 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체에 포함된 제 1 기공은, 대략 구형의 기공이 3차원의 면심입방정계(face-centered cubic) 형태를 가지며 서로 규칙적으로 연결된 구조를 지니고 있었다. 이와 같이 마이크로미터 단위의 큰 기공을 포함하는 다공성 구조는 전해질을 주입하거나 또는 도포할 때 상기 전해질이 원활하게 기공을 채울 수 있다는 장점이 있고, 특히 점성이 높은 고분자 전해질 또는 고체 전해질의 침투에 효율적이다.

[0092] 이어, 상기 제 1 희생층을 주형으로 하여 형성된 3차원으로 배열된 제 1 기공 내부에 이보다 작은 3차원으로 배열된 제 2 기공을 추가적으로 포함하는 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하기 위하여, 상기 형성된 제 1 기공 내부에 다시 나노미터 단위 크기의 제 2 고분자 콜로이드 입자를 주입하였다. 구체적으로는, 평균 크기가 각각 약 40 nm(실시예 1), 약 60 nm(실시예 2), 및 약 80 nm(실시예 3)인 폴리스타이렌을 제 2 고분자 콜로이드 입자로서 이용하였다. 제 2 희생층의 형성 시간을 단축하기 위하여 높은 농도의 제 2 고분자 콜로이드 입자를 포함하는 용액을 만들어 이용하였으며, 상기 제 1 기공 내부에 상기 제 2 고분자 콜로이드 입자가 고르게 배열될 수 있도록 하기 위하여 여러 차례 3,000 rpm으로 스핀 코팅한 뒤 건조하였다. 상기 건조가 완료됨으로써, 제 2 고분자 콜로이드 입자인 평균 크기가 각각 약 40 nm, 약 60 nm, 및 약 80 nm인 폴리스타이렌(PS)의 자기조립에 의한 제 2 희생층이 형성되었다. 상기 방법에 따라 제 2 희생층이 형성되는 시간은 짧게는 수 분에서 길게는 30 분을 넘지 않았다.

[0093] 이어, 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하기 위하여, 상기 형성된 각각의 제 2 희생층을 주형으로 하여 여기에 제 2 전이금속 산화물 전구체로서 이산화티타늄 전구체 용액을 주입하였다. 상기 이산화티타늄 전구체 용액으로 사용하기 위하여, 상기 제 1 희생층에 주입하였던 이산화티타늄 전구체 용액의 경우와 마찬가지로, TiCl_4 : 에탄올: 물을 각각 0.3: 2.6: 0.2의 부피비로 혼합하여 0.9 M 농도의 TiCl_4 에탄올 수용액을 제조하였다. 상기 제 2 희생층에 상기 이산화티타늄 전구체 용액을 주입하고 3,000 rpm으로 스핀 코팅함으로써, 상기 제 2 희생층 내부로 상기 이산화티타늄 전구체 용액이 침투될 수 있도록 하였다. 이어, 건조 과정을 거쳐 상기 이산화티타늄 전구체 용액이 건조된 기재를 500℃에서 2 시간 동안의 가열 소성 공정을 거치도록 함으로써 상기 제 2 희생층을 제거하였다. 이로써 상기 제 1 기공 내에 3차원으로 배열된 제 2 기공을 가지는 제 2 전이금속 산화물 구

조체가 형성되어, 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체가 완성되었다.

[0094] 이어서, 상기 수득된 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체에 감광성 염료분자를 흡착하였다. 상기 감광성 염료로는 루테튬계 염료분자인 N719 염료를 Solaronix 사로부터 구입하여 사용하였다. 상기 루테튬계 염료분자인 N719를 무수 프로판올(anhydrous propanol)에 분산시켜 0.3 mM의 농도로 맞추었으며, 이에 상기 형성된 광전극을 하루 동안 담가 상기 염료를 흡착시킨 후 세척 및 건조하여, 감광성 염료가 흡착된 계층형 다공성 이산화티타늄 구조체를 포함하는 광전극을 제조하였다.

[0095] 한편, 전도성 투명 기재에 평행하게 배치되어 있는 상대전극은, 유리 기재에 투명 전극을 형성한 후 백금층을 형성함으로써 제조하였다. 구체적으로, 상기 백금층은 염화백금산(H_2PtCl_6) 용액을 전도성 투명 기재에 붓을 이용하여 바르고, 130℃인 핫 플레이트에 놓고 용매를 증발시킨 뒤, 450℃에서 30 분 동안의 열처리를 하여 형성하였다.

[0096] 이어서, 상기 광전극 및 상기 백금층이 형성된 상대전극 사이에 전해질을 주입하였다. 상기 전해질은 상기 계층형 다공성 이산화티타늄 구조체를 포함하는 광전극의 기공 내부에도 침투할 수 있다. 전해질은 몇 가지 성분을 혼합하여 제조할 수 있는데, 본원의 실시예에서는 요오드계 산화?환원 쌍을 가지는 액체 전해질을 사용하였다. 구체적으로, 상기 전해질로서 0.1 M의 리튬 요오드화물(Lithium iodide), 0.05 M의 요오드(Iodine, I_2), 0.5 M의 4-tert-부틸피리딘(4-tert-buthylpyridine, TBP), 및 0.6 M의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨(1-butyl-3-methyl imidazolium)을 아세토니트릴(ACN)에 용해시켜 사용하였으며, 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 약 25 μm 두께의 설린(Surllyn)을 이용하여 전지를 밀봉하였다.

[0097] AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서, 상기 실시예에 따른 계층형의 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하여 형성된 광전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 전류밀도(J_{sc}), 전압(Voc), 충전계수(FF), 및 에너지 전환효율(EFF) 값을 측정하였고, 그 결과는 도 5 및 하기 표 1에 나타난 바와 같다. 또한, 공개특허 제 10-2009-0047300 호를 참조하여, 본 실시예에 따라 제조된 염료감응형 태양전지의 효율을 인공오팔 형태로 이루어진 다공성 이산화티타늄 광전극을 사용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 효율과도 비교하였다 (Cell D; 비교예). 표 1에서, Cell A는 상기 실시예 중 제 2 고분자 콜로이드 입자의 평균 크기가 약 40 nm인 경우이고 (실시예 1), Cell B는 제 2 고분자 콜로이드 입자의 평균 크기가 약 60 nm인 경우이며 (실시예 2), Cell C는 제 2 고분자 콜로이드 입자의 평균 크기가 약 80 nm인 경우이고 (실시예 3), Cell D는 공개특허 제 10-2009-0047300 호에서 제시된 염료감응형 태양전지에 해당한다 (비교예). 하기 표 1의 결과와 같이, 본 실시예에 따라 제작된 염료감응형 태양전지는 최고 5.2%의 에너지 전환효율(EFF)을 보였으며, 이는 종래의 인공오팔 구조를 적용하는 경우보다 약 73% 향상된 결과였다.

표 1

	광전극 두께	제 1 고분자 콜로이드 입자	제 2 고분자 콜로이드 입자	전류밀도 ($mA\ cm^{-2}$)	전압 (V)	충전계수	에너지 전환효율(%)
Cell A (실시예1)	10 μm	1.9 μm	40 nm	10.2	0.75	0.68	5.2
Cell B (실시예2)	10 μm	1.9 μm	60 nm	7.70	0.75	0.65	3.75
Cell C (실시예3)	10 μm	1.9 μm	80 nm	5.64	0.73	0.64	2.64
Cell D (비교예)	12 μm	1.2 μm	-	6.42	0.726	0.744	3.47

[0099] 또한, 본원에 따른 계층형 다공성 광전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 I-V(Current density-Voltage) 특성을 도 5의 그래프로써 도시하였다.

[0100] 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 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.

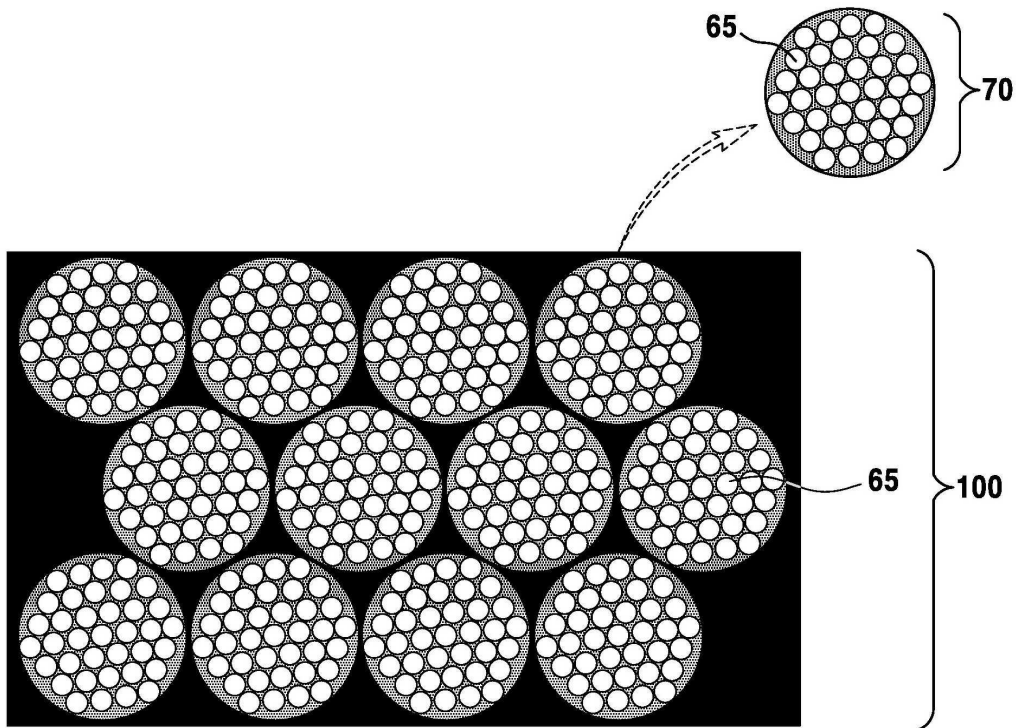
[0101] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

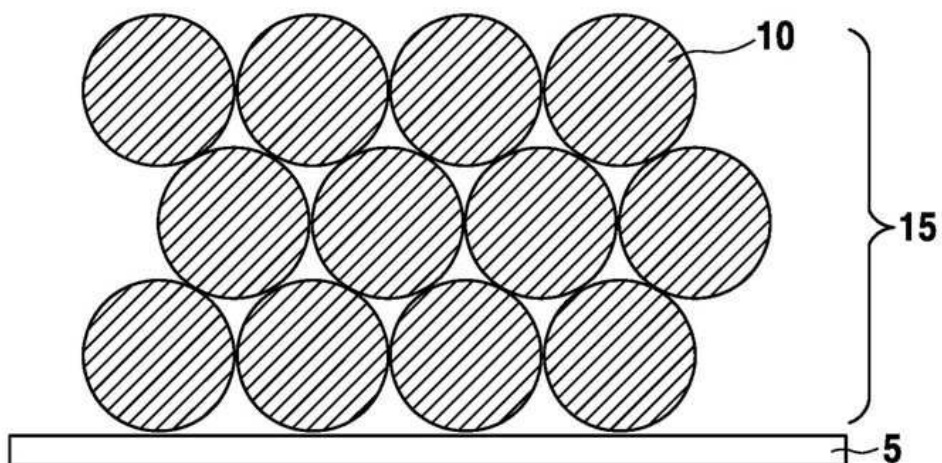
[0102] 5: 기재
 10: 제 1 고분자 콜로이드 입자
 15: 제 1 희생층
 20: 제 1 전이금속 산화물 전구체
 25: 제 1 기공
 30: 제 1 전이금속 산화물 구조체
 50: 제 2 고분자 콜로이드 입자
 55: 제 2 희생층
 60: 제 2 전이금속 산화물 전구체
 65: 제 2 기공
 70: 제 2 전이금속 산화물 구조체
 100: 계층형 다공성 전이금속 산화물 구조체

도면

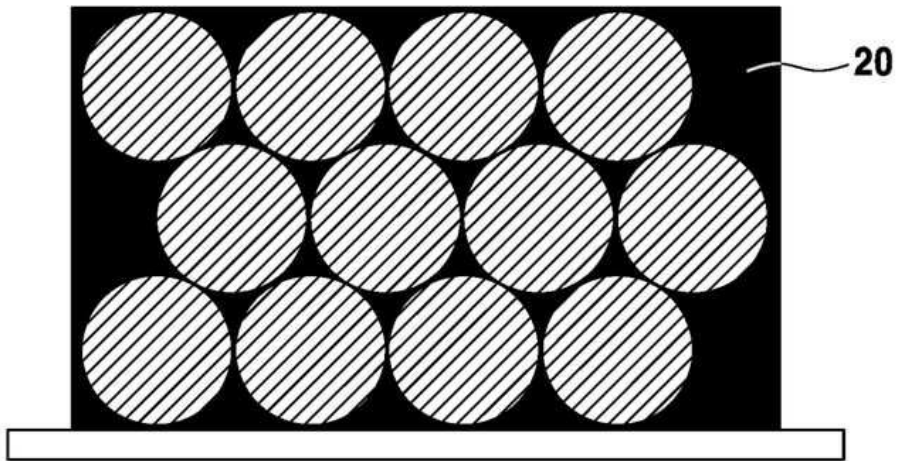
도면1



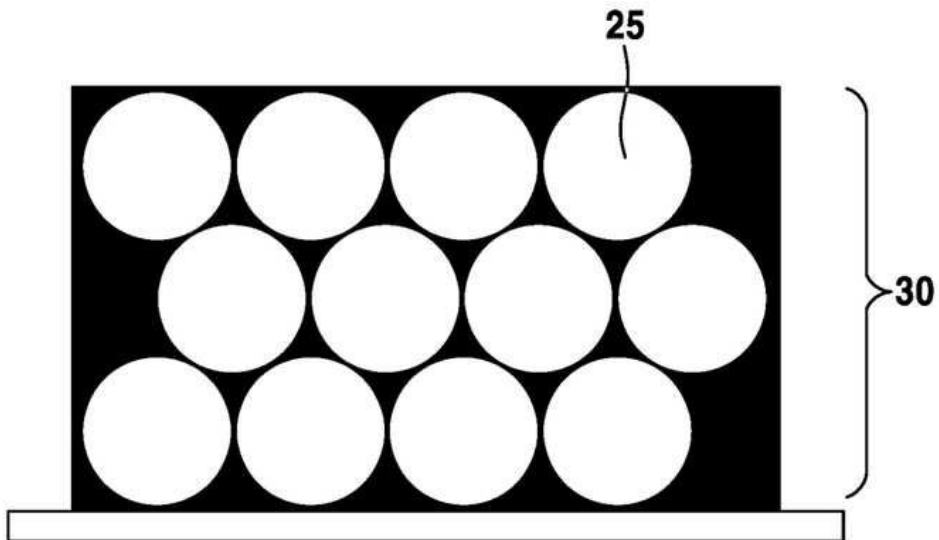
도면2a



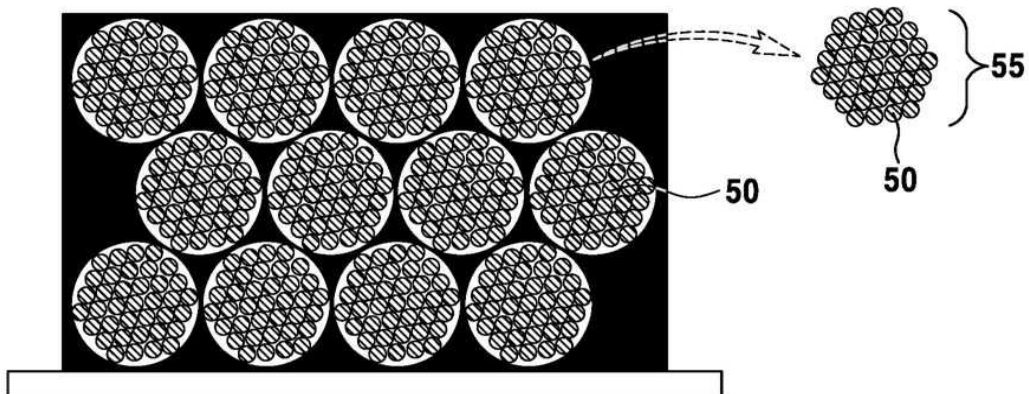
도면2b



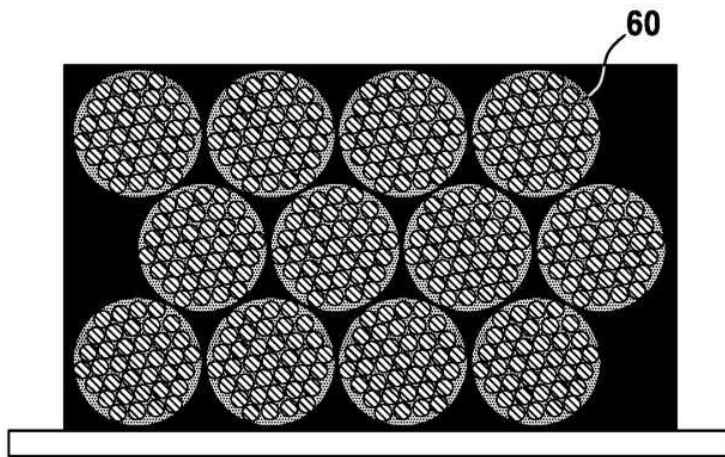
도면2c



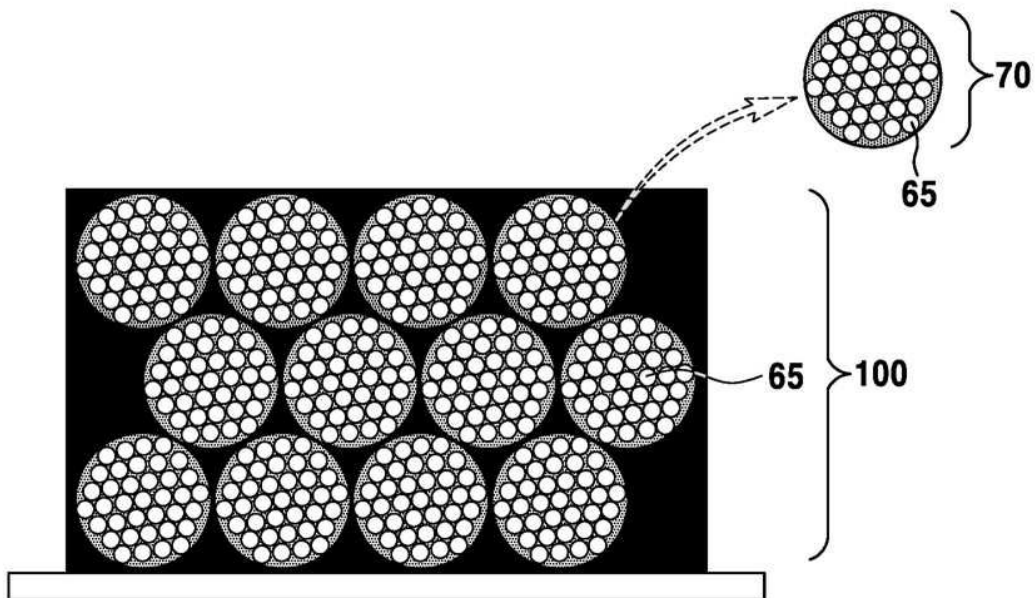
도면2d



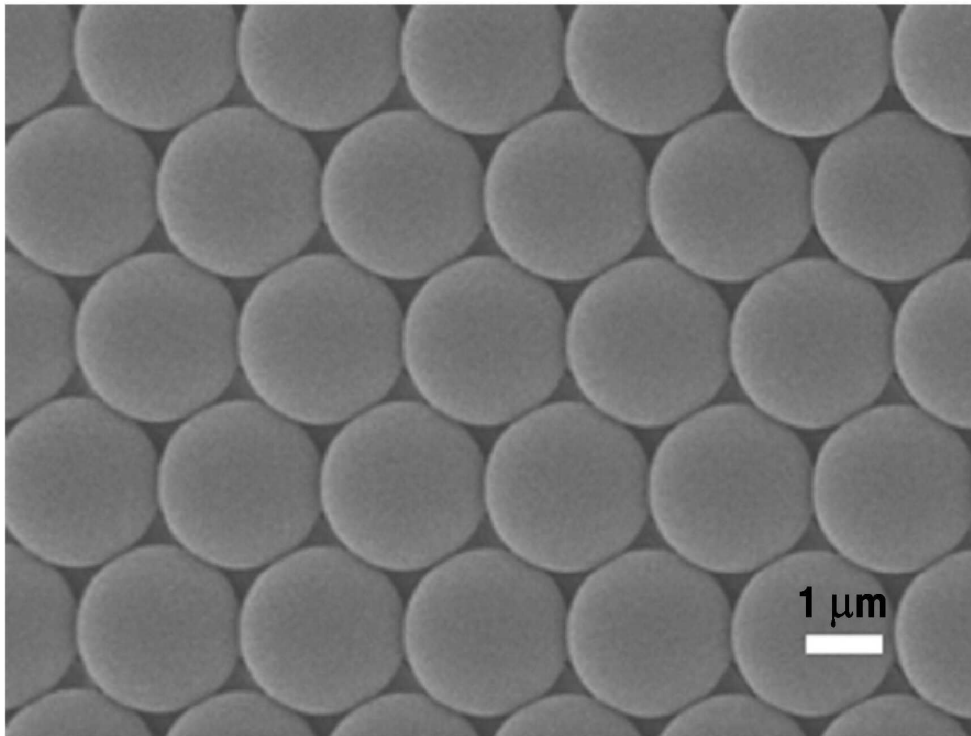
도면2e



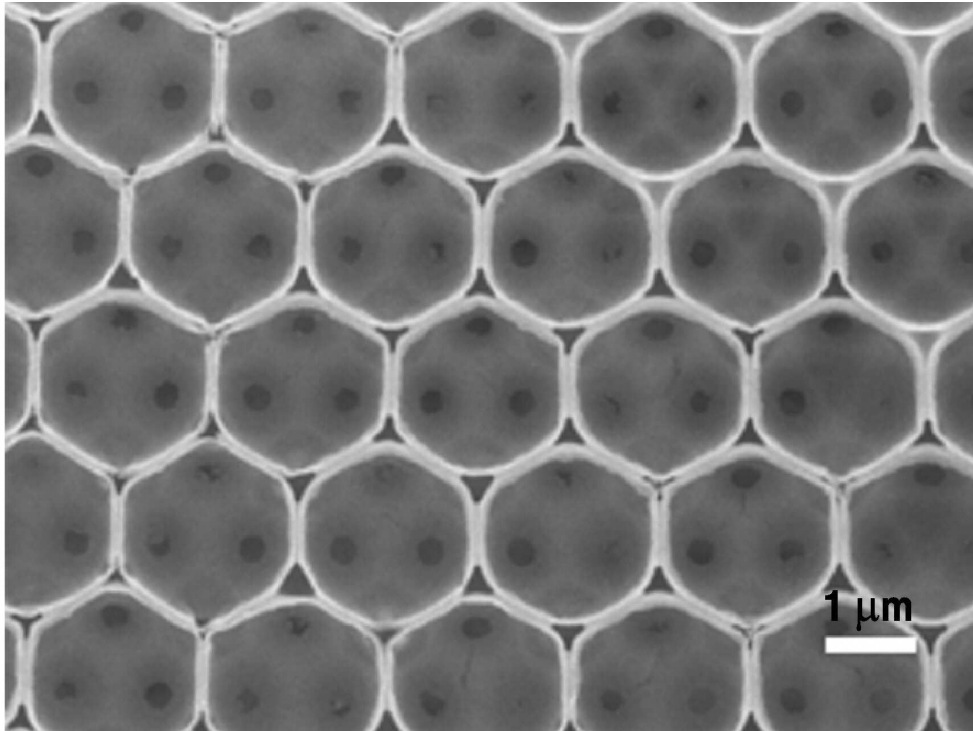
도면2f



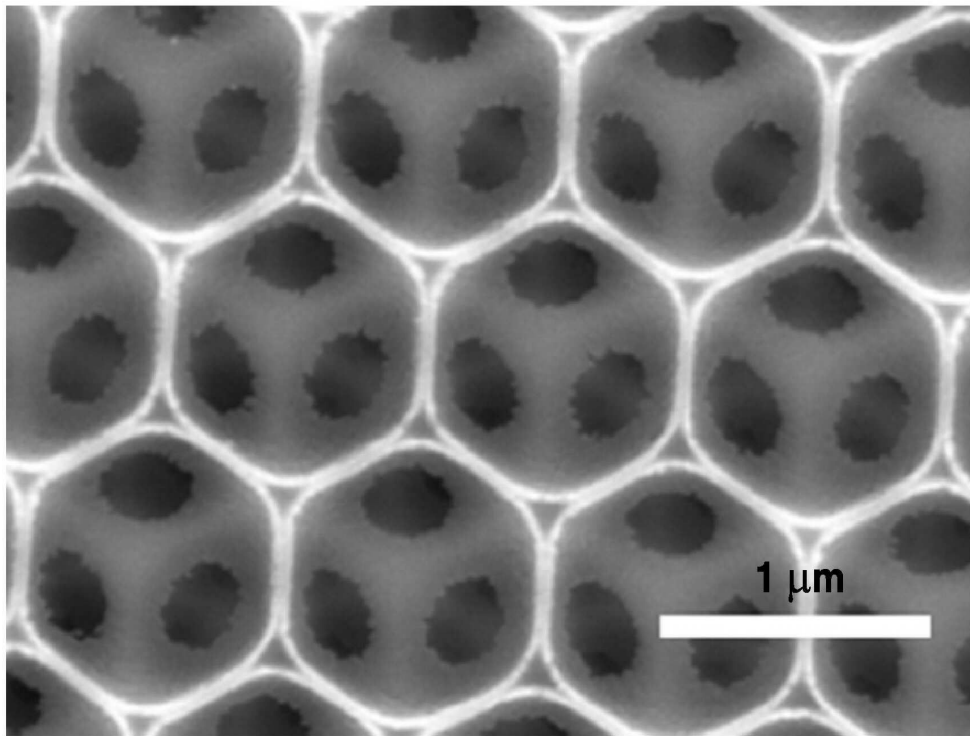
도면3a



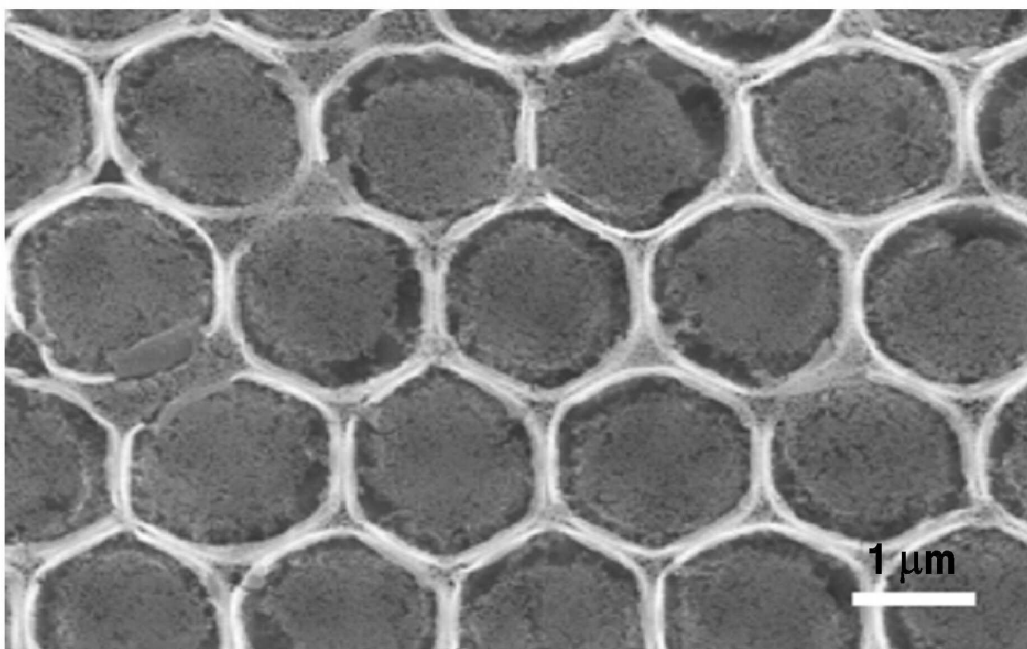
도면3b



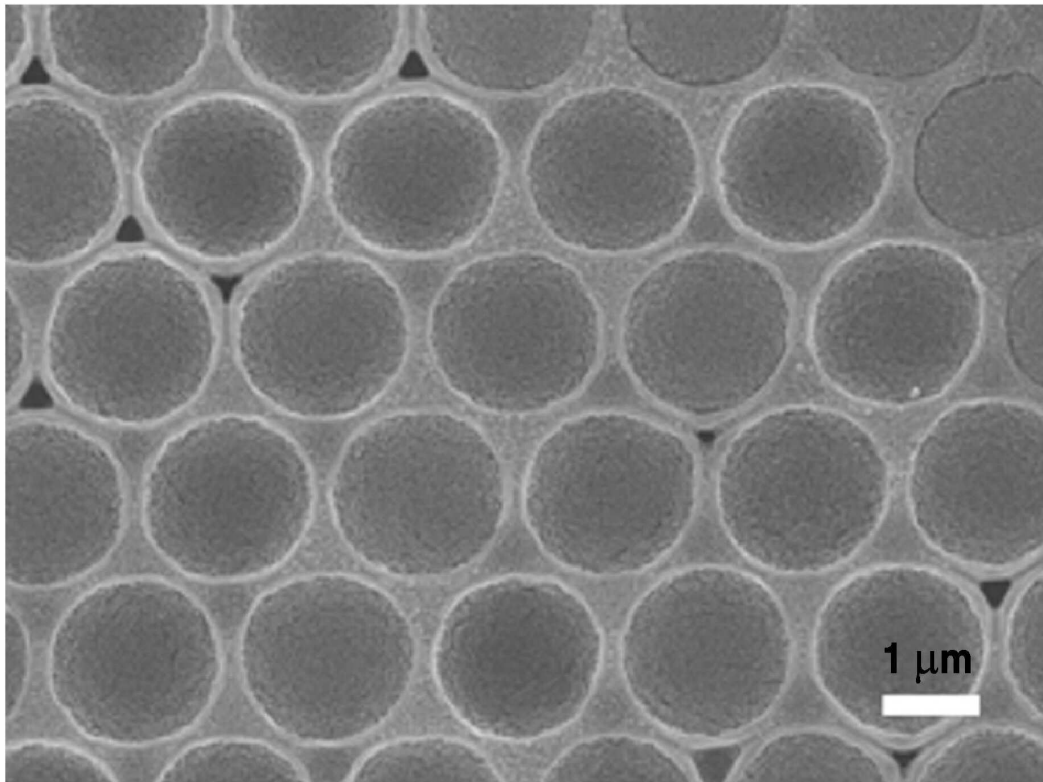
도면3c



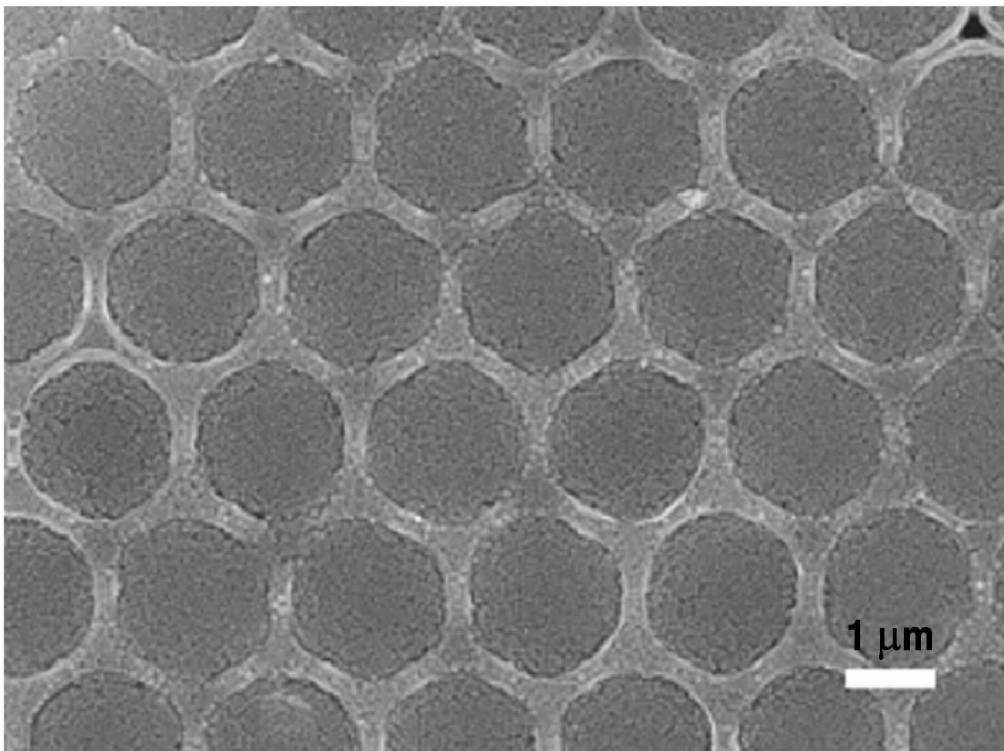
도면4a



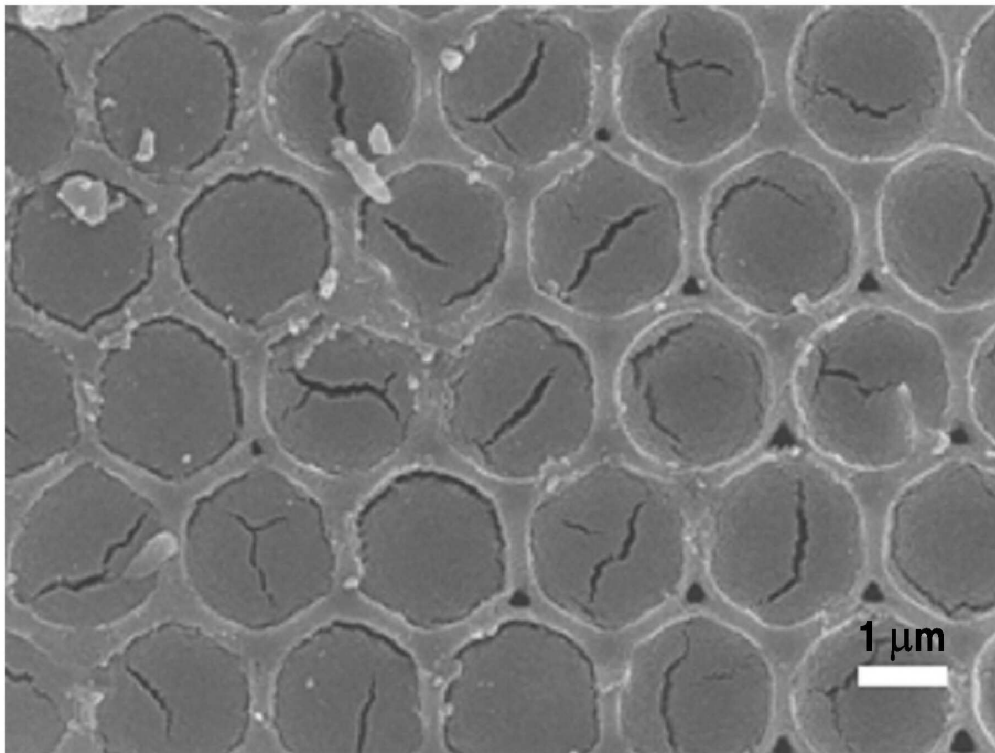
도면4b



도면4c



도면4d



도면5

