



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0038748
(43) 공개일자 2011년04월15일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0095890

(22) 출원일자 2009년10월09일

심사청구일자 2009년10월09일

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내

(72) 발명자

김선일

광주광역시 동구 서석동 조선대학교 생명화학공학과 김선일 교수 연구실

이재욱

광주광역시 동구 서석동 조선대학교 생명화학공학과 이재욱 교수 연구실

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

황주명, 김정현, 위병갑

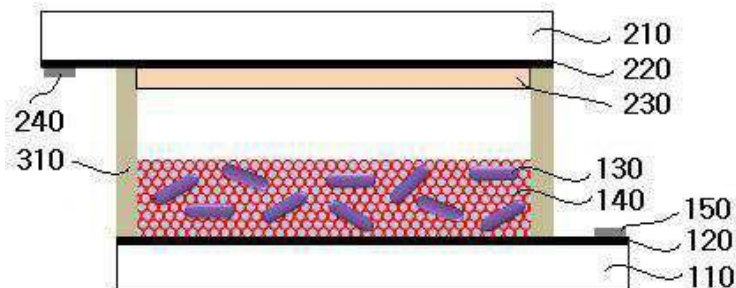
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 티타늄 이소프로폭시드에 아세트산과 에탄올을 첨가하여 교반한 후, 고분자 용액을 첨가하여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 상기 전기방사 용액을 전기방사하여 고분자/산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 고분자/산화티타늄 나노섬유를 소성하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 졸-겔 방법으로 합성된 산화티타늄 페이스트에 상기 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화티타늄 코팅액을 제조하는 단계; 및 상기 산화티타늄 코팅액을 ITO 또는 FTO 처리된 기판에 코팅한 후 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법은 높은 비표면적을 갖게 되어 염료의 흡착량을 증진시킴으로써 많은 광전자를 발생시킬 수 있는 광전극을 제조할 수 있고, 고효율의 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박주영

광주광역시 광산구 신가동 호반리젠시빌 104동 401호

황경준

서울특별시 송파구 거여1동 현대1차 아파트 105동 1201호

정형곤

광주광역시 북구 용봉동 한화 꿈에 그린 아파트 102동 1001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M-02-20080704101338

부처명 교육과학기술부/한국산업기술재단

연구관리전문기관

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 고효율 염료감응 태양전지용 광전극 및 BIPV용 모듈 개발

기여율

주관기관 2009년05월01일~2010년04월30일

연구기간 조선대학교 산학협력단

특허청구의 범위

청구항 1

티타늄 이소프로폭시드에 아세트산과 에탄올을 첨가하여 교반한 후, 고분자 용액을 첨가하여 전기방사 용액을 제조하는 단계;

상기 전기방사 용액을 전기방사하여 고분자/산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계;

상기 고분자/산화티타늄 나노섬유를 소성하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계;

졸-겔 방법으로 합성된 산화티타늄 페이스트에 상기 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화티타늄 코팅액을 제조하는 단계; 및

상기 산화티타늄 코팅액을 ITO 또는 FTO 처리된 기판에 코팅한 후 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;

를 포함하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 용액은 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 총 중량을 기준으로 10 ~ 20중량% 첨가된 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화티타늄 나노섬유는 총 중량을 기준으로 0.1 ~ 1.5 중량% 첨가되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화티타늄 나노섬유의 직경은 100 ~ 400nm인 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계에서, 소성은 450 ~ 550℃의 온도에서 30 ~ 70분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전기방사는 전압 15 ~ 25kV, 방사거리 10 ~ 20cm, 유속 45 ~ 55 μ l/min 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항의 방법에 의해 제조된 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염료의 흡착량을 증가시키고, 발생된 광전자의 이동속도를 향상시켜 높은 전류밀도의 향상을 가져올 수 있어 에너지 변환 효율이 향상된 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있는 새롭게 개발된 광전극과 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염료 감응형 태양전지는 높은 변환 효율과 저비용으로 제조할 수 있는 새로운 타입의 태양전지로, 유기염료와 나노기술을 이용하여 고도의 에너지 효율을 갖도록 개발된 태양전지를 말한다. 염료 감응형 태양전지는 1971년 스위스 연방 기술원(EPFL) 화학과의 마이클 그라트젤 교수가 개발하였다. 국내에서는 한국전자통신연구원(ETRI)이 처음으로 10 ~ 20nm 크기의 산화물 표면에 유기 염료를 흡착해 수십 μm 의 필름을 만들고 전극화하는데 성공하였다.

[0003] 염료 감응형 태양전지는 태양빛을 받으면 전기를 생산하는 염료를 이용해 전기를 생산하는 시스템이다. 값싼 유기 염료와 나노 기술을 이용하여 저렴하면서도 고도의 에너지 효율을 갖도록 개발된 태양 전지로 실리콘을 사용하는 기존 태양전지에 비해 제조단가가 3분의1에서 최대 5분의1 수준으로 낮출 수 있다. 특히 유리에 활용했을 때 투명하고 다양한 색 구현이 가능하며, 가시광선을 투과시킬 수 있어 건물의 유리창이나 자동차 유리에 그대로 붙여 사용할 수도 있다.

[0004] 일반적으로, 염료 감응형 태양전지는 염료의 태양광 흡수 능력을 이용하여 화학적으로 발전을 일으키는 태양전지의 일종으로서, 투명한 유리기관에 금속산화물과 염료가 포함된 광전극, 전해질, 그리고 상대전극 등으로 구성되어 있다. 다공질 막의 형태로 존재하는 광 전극은 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 와 같은 넓은 밴드갭을 가진 n형 전이금속산화물 반도체로 구성되고, 이 표면에 단 분자 층의 염료가 흡착되어 있다. 태양광이 태양 전지에 입사되면 염료 속의 페르미 에너지 부근의 전자가 태양에너지를 흡수하여 전자가 채워지지 않은 상위 준위로 여기된다. 이때, 전자가 빠져나간 하위 준위의 빈자리는 전해질 속의 환원된 요오드 이온이 전자를 제공함으로써 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 산화되어 광전극으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 이때, 상대전극은 전해질 속에 있는 이온의 산화환원 반응의 촉매로 작용하여 표면에서의 산화 환원 반응을 통하여 전해질 속의 이온에 전자를 제공하는 역할을 한다.

[0005] 종래의 염료 감응형 태양전지에서는 에너지 변환 효율을 개선시키기 위하여 광전극 부분에 TiO_2 , ZnO , WO_3 , SiO_2 와 같은 물질을 적용하거나 그들의 입자 모양을 구형 모양이나 막대 형태를 제조하고 결정상을 바꾸는 방법을 적용하였으나 이와 같은 광전극 물질에 대한 개선 방법은 에너지 변환효율을 높이는데 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 높은 에너지 변환 효율을 가진 산화티타늄 광전극을 제조함에 있어 합성 산화티타늄을 통해 제조되어진 페이스트에 전기방사를 통해 제조된 산화티타늄 나노섬유를 첨가함으로써 높은 비표면적을 가지어 염료의 흡착량을 증진시킬 수 있는 광전극을 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 산화티타늄 나노섬유를 최소의 양으로 첨가하여 경제적이면서 최고의 효율을 갖는 광전극 형성 페이스트를 개발하고, 이를 통해 에너지 변환 효율이 향상된 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있는 새롭게 개발된 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 티타늄 이소프로폭시드에 아세트산과 에탄올을 첨가하여 교반한 후, 고분자 용액을 첨가하여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 상기 전기방사 용액을 전기방사하여 고분자/산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 고분자/산화티타늄 나노섬유를 소성하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 졸-겔 방법으로 합성된 산화티타늄 페이스트에 상기 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화

티타늄 코팅액을 제조하는 단계; 및 상기 산화티타늄 코팅액을 ITO 또는 FTO 처리된 기판에 코팅한 후 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 제공한다.

- [0009] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고분자 용액은 총 중량을 기준으로 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 10 ~ 20중량% 첨가될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화티타늄 나노섬유는 총 중량을 기준으로 0.1 ~ 1.5 중량% 첨가될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화티타늄 나노섬유의 직경은 100 ~ 400nm일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계에서, 소성은 450 ~ 550℃의 온도에서 30 ~ 70분 동안 수행될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전기방사는 전압 15 ~ 25kV, 방사거리 10 ~ 20cm, 유속 45 ~ 55 μ l/min 조건에서 수행될 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극을 제공한다.

효 과

- [0015] 본 발명에 따른 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 및 그 제조방법은 종래의 산화티타늄으로만 이루어진 광전극 제조 페이스트에 전기방사로 제조된 산화티타늄 나노섬유를 소량 첨가함으로써 높은 비표면적을 갖게 되어 염료의 흡착량을 증진시킴으로써 많은 광전자를 발생시킬 수 있는 광전극을 제조할 수 있고, 발생된 광전자를 보다 빠르게 이동시킬 수 있어 많은 양의 광전환 에너지 발생 전자를 전류로 전환하는 것에 의한 높은 전류밀도의 발생으로 인해 고효율의 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있으며, 재결합 현상을 억제함으로써 장기간 안정성의 향상을 가져올 수 있는 효과가 있다. 또한, 실제 상업화 공정에 적용시 간단하고 단순한 공정으로 이중 구조의 광전극을 제조할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 티타늄 이소프로폭시드에 아세트산과 에탄올을 첨가하여 교반한 후, 고분자 용액을 첨가하여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 상기 전기방사 용액을 전기방사하여 고분자/산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 고분자/산화티타늄 나노섬유를 소성하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 단계; 졸-겔 방법으로 합성된 산화티타늄 페이스트에 상기 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화티타늄 코팅액을 제조하는 단계; 및 상기 산화티타늄 코팅액을 ITO 또는 FTO 처리된 기판에 코팅한 후 열처리하여 광전극을 제조하는 단계;를 포함하는 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0017] 본 발명자들은 전기방사를 통해 제조된 산화티타늄 나노섬유를 합성 산화티타늄 페이스트에 첨가하여 광전극을 제조하였다.
- [0018] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지에 관하여 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 구조를 나타낸 개략도이다.
- [0020] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 광전극, 상대전극, 이들 사이에 주입되는 전해액을 포함하여 이루어진다.
- [0021] 상기 광전극은 기판(110), 전도성 박막층(120), 산화티타늄 나노섬유(130)가 첨가된 산화티타늄층(140)으로 구성되며, 광전극에는 캐소드 전극(150)이 부착된다. 상기 산화티타늄 나노섬유(130)에는 염료가 흡착되어 있다.
- [0022] 상기 기판(110)으로는 투명 전도성 기판이 사용될 수 있는데, 투명 전도성 기판은 투명한 유리기판, 투명한 플

렉서블 고분자 기판일 수 있다. 상기 기판(110) 위에는 전도성 박막층(120)이 형성되는데, 이러한 전도성 박막층(120)은 ITO(indium tin oxide) 또는 FTO(Fluoride doped tin oxide)로 형성된다.

- [0023] 상기 상대전극은 기판(210), 전도성 박막층(220), 백금층(230)으로 구성되며, 상대전극에는 애노드 전극(240)이 부착된다. 상대전극의 백금층(230)은 광전극의 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 산화티타늄층(140)과 대향하도록 배치되어 있다.
- [0024] 상기 광전극과 상대전극 사이의 공간에는 전해액(310)이 채워진다. 이러한 전해액(310)으로는 액체 전해질, 고분자 겔형 전해질 또는 고체전해질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 액체 전해질로는 0.3M의 1,2-다이메틸-3-프로필이미다졸륨 요오드화물(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide), 0.5M의 요오드화리튬(LiI), 0.05M의 요오드(I_2) 및 0.5M의 4-3차-뷰틸피리딘(4-tert-butylpyridine, 4-TBP)를 3-메톡시프로피오 니트릴(3-metoxypropio nitrile, 3-MPN)에 혼합한 용액을 사용할 수 있다. 또한, 액체 전해질 대신 폴리(비닐리덴플로라이드)-코-폴리(헥사플루오로프로필렌), 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리알킬아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 고분자를 프로필렌카보네이트와 에틸렌카보네이트 혼합용매의 총 중량을 기준으로 5 ~ 20 중량%의 양으로 함유하는 고분자 겔형 전해질을 사용할 수도 있다.
- [0025] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0026] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사를 이용한 산화티타늄 나노섬유의 제조방법을 개략적으로 나타낸 제조공정도이다.
- [0027] 본 발명에서는 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조하기 위하여 전기방사를 이용하여 산화티타늄 나노섬유를 제조한다. 이를 위해서, 우선 티타늄 이소프로폭시드에 아세트산을 서서히 첨가한 후 5 ~ 15분 동안 교반하고, 여기에 에탄올을 첨가한 후 40 ~ 80분 더 교반한다. 이때 용액의 색은 뿌연 흰색으로 변하게 된다.
- [0028] 다음으로, 상기 용액에 고분자 용액을 25 ~ 35g 첨가하고 24시간 이상 교반하여 전기방사 용액을 제조한다. 고분자 용액을 첨가한 후 교반하면 용액의 색은 뿌연 흰색에서 연한 노란색으로 변화한다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 고분자 용액은 폴리비닐피롤리돈(PVP : poly vinylpyrrolidone)을 에탄올 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 전기방사에 적합한 점도를 형성할 수 있도록 폴리비닐피롤리돈의 함량이 총 중량을 기준으로 10 ~ 20 중량%인 고분자 용액을 제조하는 것이 바람직하다. 폴리비닐피롤리돈의 함량에 따라 나노섬유의 직경을 조절할 수 있는데, 일반적으로 폴리비닐피롤리돈의 첨가량이 증가될수록 나노섬유의 직경도 커진다. 본 발명의 일 실시예에서는 100 ~ 400nm의 직경을 갖는 나노섬유 입자를 제조하기 위하여 폴리비닐피롤리돈의 함량이 10 중량%인 고분자 용액을 사용하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하였다.
- [0030] 다음으로, 상기와 같이 제조된 전기방사 용액을 전기방사하여 고분자/산화티타늄 나노섬유를 제조한다. 전기방사는 전기방사장치를 이용하여 전압 15 ~ 25kV, 방사거리 10 ~ 20cm, 유속 45 ~ 55 μ l/min 조건에서 수행될 수 있다.
- [0031] 다음으로, 고분자/산화티타늄 나노섬유를 450 ~ 550℃에서 분당 1℃로 소성하여 산화티타늄 나노섬유를 제조한다. 전기방사된 고분자/산화티타늄 나노섬유는 고분자와 산화티타늄이 혼합되어 있으므로 이를 450 ~ 550℃의 온도에서 30분 ~ 70분 동안 열처리하여 고분자 바인더를 완전히 제거하고 잔류 산화티타늄 나노섬유를 아나타제 상의 결정구조로 변환시킨다. 본 발명에 따르면, 바람직하게는 450 ~ 500℃에서 1시간 이내로 열처리할 경우 염료감응형 태양전지에서 에너지 변환 효율 향상에 유리하며, 이렇게 열처리된 산화티타늄 나노섬유의 직경은 100 ~ 400nm인 것이 바람직하다.
- [0032] 다음으로, 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극 구조체를 제조하기 위하여, 졸-겔 방법으로 합성한 산화티타늄 페이스트에 상기 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화티타늄 코팅액을 제조한다. 산화티타늄 페이스트는 종래에 이미 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 예를 들면, 아나타제 나노입자를 갖는 이산화티타늄을 졸-겔 방법으로 합성하여 제조한 TiO_2 와 계면활성제인 아세틸 아세톤, 하이드로로프로필셀룰로스를 증류수에 혼합한 후 기포를 제거하고 안정화하여 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 산화티타늄 페이스트에 본 발명에 따라 전기방사를 이용하여 제조한 산화티타늄 나노섬유를 첨가하여 산화티타늄 코팅액을 제조한다. 이때, 산화티타늄 나노섬유는 총 중량을 기준으로 0.1 ~ 1.5 중량% 첨가되는 것이 바람직하다. 전기방사로 산화티타늄 나노섬유를 제조하는 방법의 경우에는 순수 산화티타늄 입자를 제조하는 방법에 비해 많은 비용이 드는데, 본 발명에서는 산화티타늄 나노섬유를 소량만 첨가하여도 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율을 현저히 향상시킬 수 있는

장점이 있다.

- [0033] 다음으로, 상기 산화티타늄 코팅액을 ITO 또는 FTO 처리된 기판에 스크린 프린터 장비를 이용하여 코팅한 후 열처리하여 광전극을 제조한다. 이때, 열처리는 75 ~ 85℃의 온도에서 20 ~ 40분 동안 1차 열처리한 후, 450 ~ 550℃의 온도에서 50 ~ 70분 동안 2차 열처리할 수 있다. 그런 다음 75 ~ 85℃까지 온도를 내린 후 전극을 20 ~ 28시간 동안 염료액에 침지시켜 본 발명에 따른 광전극을 제조한다.
- [0034] 상기 염료액으로는 루테늄계 염료분자를 사용할 수 있으며, 예를 들어 3×10^{-4} M 농도의 비스(이소티오시아네이트)비스(2,2'-비피리딘-4,4'-디카르복실산)-루테늄(II)-비스-테트라뷰틸 암모늄(N-719 dye, Ruthenium 535-bis TBA)을 사용할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명에서는 상대전극을 제조하기 위하여 ITO 또는 FTO층이 코팅되어 있는 기판에 전해액을 주입할 미세 구멍을 만들어 놓고 백금 줄을 박막 형태로 코팅한다.
- [0036] 다음으로, 본 발명에 따라 상기와 같은 방법에 의해 제조된 광전극과 상대전극 사이에 접착필름을 놓고 열을 가해 밀봉시킨 후 상대전극면에 형성된 미세구멍 사이로 액체 전해액 또는 고분자 겔 전해액을 주입한 다음 구멍을 밀봉하여 염료감응형 태양전지를 완성시킨다.
- [0037] 본 발명자들은 본 발명에 따라 제조된 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 코팅 상태를 확인하기 위하여 SEM 사진을 찍은 결과, 도 4에서 알 수 있듯이 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극은 막대 모양의 산화티타늄 나노섬유가 곳곳에 잘 분포하여 전극막을 형성함을 알 수 있었다.
- [0038] 또한, 본 발명자들은 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 높은 비표면적을 확인하기 위하여 실제로 광전자를 발생시키는 염료에 대한 흡착 실험을 실시하였는데, 도 6에 나타난 그래프로부터 산화티타늄 나노섬유의 첨가량이 증가될수록 염료의 흡착량이 증가됨을 확인하였다.
- [0039] 또한, 본 발명자들은 본 발명에 따라 제조된 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율을 측정하였는데, 도 7에 나타난 그래프로부터 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 경우 기존 순수 합성 산화티타늄 전극에 비해 가장 높은 효율을 나타냄을 알 수 있었고, 특히 1.5 중량% 첨가되었을 때 가장 높은 에너지 변환 효율을 보였다.
- [0040] 따라서, 본 발명자들은 기존 산화티타늄으로만 이루어진 광전극 제조 페이스트에 전기방사를 통해 제조된 산화티타늄 나노섬유를 소량 첨가함으로써 높은 비표면적을 갖게 되어 염료의 흡착량을 증진시킬 수 있는 광전극을 제조하였다. 염료의 흡착량 증가는 태양광을 흡수하여 많은 광전자를 발생시킬 수 있음을 의미한다.
- [0041] 또한, 본 발명에 따르면, 막대 모양의 구조를 갖는 산화티타늄 나노섬유는 기존 구형의 산화티타늄에 비해 발생된 광전자를 보다 빠르게 이동시킬 수 있어 종래의 염료감응형 태양전지의 구조상 문제점인 발생된 광전자가 상대전극으로 이동하지 못하고 다시 산화되어진 전해액 계면의 산화된 요오드 이온(I_3^-)과의 재결합 현상을 억제하는 효과도 가질 수 있어 장기간 안정성의 향상을 가져올 수 있으며, 실제 상업화 공정에 적용시 간단하고 단순한 공정으로 이중 구조의 광전극을 제조할 수 있다.
- [0042] 따라서, 발생된 광전자의 이동속도를 향상시켜 많은 양의 광전환 에너지 발생 전자를 전류로 전환하는 것에 의한 높은 전류밀도의 발생으로 인해 고효율의 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0043] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] <실시예 1>

[0045] 본 발명에 따른 광전극 및 염료감응형 태양전지의 제조

[0046] <1-1> 산화티타늄 나노섬유의 제조

- [0047] 본 발명자들은 본 발명에 따른 산화티타늄(TiO_2) 나노섬유가 첨가된 광전극을 다음과 같이 제조하였다(도 2 참조).

[0048] 우선, 산화티타늄 나노섬유의 제조를 위해 실험실에서 티타늄 0.02M의 테트라 이소프로폭사이드(TTIP: titanium tetra isopropoxide, 준세이) 6ml에 0.2M의 아세트산(acetic acid, 알드리치) 12ml를 서서히 첨가한 후 10분 동안 교반하였다. 그리고 나서, 여기에 0.12M의 에탄올 12ml를 첨가한 후 약 1시간 더 교반하였다. 이때 용액의 색은 뿌연 흰색으로 변하게 되는데, 여기에 고분자 용액을 30g 첨가한 다음 후 24시간 이상 교반한다. 고분자 용액은 폴리비닐피롤리돈(PVP: poly vinylpyrrolidone, 분자량 1,300,000, 알드리치)을 에탄올 용매에 용해시켜 10 중량%로 제조하였다. 고분자 용액을 첨가한 후 교반시킬 때 용액의 색은 뿌연 흰색에서 연한 노란색으로 변하였다. 이때, 폴리비닐피롤리돈의 함량에 따라 나노섬유의 직경이 변하는데, 일반적으로 첨가량이 증가될수록 섬유의 직경은 커진다. 본 실험에서는 100 ~ 400nm의 직경을 갖는 나노섬유 입자를 제조하기 위하여 폴리비닐피롤리돈을 10 중량% 첨가하여 산화티타늄 나노섬유를 제조하였다.

[0049] 이와 같이 제조된 전기방사 용액을 전기 방사장치를 통하여 전압 20 kV, 방사거리 15 cm, 유속 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ 조건에서 전기방사시켜 폴리비닐피롤리돈/산화티타늄 나노섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 폴리비닐피롤리돈/산화티타늄 나노 섬유는 500℃에서 분당 1℃로 1시간 이내로 소성하여 폴리비닐피롤리돈을 제거하였으며, 그 결과도 3의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 아나타제 상을 가지는 직경 100 ~ 400 nm의 산화티타늄 나노섬유를 제조하였다.

[0050] <1-2> 광전극 구조체의 제조

[0051] 본 발명자들은 산화티타늄 나노섬유가 첨가되어진 광전극 구조체 제조를 위하여, 종래의 방법에 의해 아나타제 나노 입자를 갖는 이산화티타늄(TiO_2)을 졸-겔 방법으로 합성하여 제조된 이산화티타늄 1.3g에 계면활성제인 10%(v/v) 아세틸 아세톤(99%, 알드리치) 0.35ml와 하이드로로프로필셀룰로스(분자량 80,000, 알드리치) 0.95g을 증류수 5.4ml에 혼합하여 페이스트 믹서를 이용하여 기포를 제거하고 안정화한 뒤 스크린 프린터 산화티타늄 페이스트를 제조하였다.

[0052] 여기에 상기 <1-1>에서 제조된 산화티타늄 나노섬유 0.5 중량%, 1.5 중량%를 각각 첨가하여 다시 페이스트 믹서로 10분 정도 혼합하여 나노섬유가 첨가된 산화티타늄 코팅액을 제조하였다.

[0053] 이렇게 제조된 산화티타늄 코팅액을 스크린 프린터 장비를 이용하여 FTO층이 코팅되어 있는 투명유리기판 위에 코팅하고 1차적으로 80℃에서 30분 동안 건조 한 후 500℃로 승온하여 60분 동안 2차 열처리하였다. 그런 다음, 80℃까지 온도를 내린 전극을 24시간 동안 염료액에 침지시켜 본 발명에 따른 광전극을 제조하였다.

[0054] 상기 염료액으로는 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ 농도로 제조된 비스(이소티오시아네이트)비스(2,2'-비피리딜-4,4'-디카르복실산)-루테늄(II)-비스-테트라뷰틸암모늄[bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)-bis-tetrabutyl ammonium](약자: N-719 dye, 다른 약자 : Ruthenium 535-bis TBA, 제조회사: 스위스 Solaronix)을 사용하였다.

[0055] <1-3> 상대전극의 제조

[0056] 본 발명자들은 FTO층이 코팅되어 있는 투명유리기판에 전해액을 주입할 두 개의 미세 구멍을 만들어 놓고 백금 줄을 박막 형태로 코팅하여 상대전극을 제조하였다.

[0057] <1-4> 염료감응형 태양전지의 제조

[0058] 본 발명자들은 상기와 같이 제조한 광전극과 상대전극 사이에 접촉필름을 놓고 열을 가해 밀봉시킨 후 상대전극면의 미세구멍 사이로 액체 형태의 전해액을 주입한 다음 구멍을 밀봉하여 염료감응형 태양전지를 완성시켰다. 이때, 유효 면적은 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 로 제작하였다. 주입된 전해액으로는 0.3M의 1,2-다이메틸-3-프로필이미다졸륨 요오드화물(솔라로닉스), 0.5M의 요오드화리튬(알드리치), 0.05M의 요오드(I_2) 및 0.5M의 4-3차-뷰틸피리딘(4-TBP, 알드리치)를 3-메톡시프로피오 니트릴(3-MPN, 플루카)에 혼합하여 1일 정도 교반한 용액을 사용하였다.

[0059] <실시예 2>

[0060] **본 발명에 따른 광전극의 코팅상태 확인**

[0061] 본 발명자들은 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 코팅 상태를 확인하기 위하여, 순수 TiO_2 전극의 표면(도 4 참조)과 산화티타늄 나노섬유가 1.5 중량%가 첨가된 TiO_2 광전극의 표면(도 5 참조)의 SEM 사진을 찍어 살펴 보았다.

[0062] 그 결과, 도 4 및 도 5에서 알 수 있듯이 막대 모양의 산화티타늄 나노섬유가 곳곳에 잘 분포하여 전극막을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0063] **<실시예 3>**

[0064] **본 발명에 따른 광전극의 비표면적 확인**

[0065] 본 발명자들은 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 높은 비표면적을 확인하기 위하여 실제로 광전자를 발생시키는 염료에 대한 흡착 실험을 실시하였다. 0.1M NaOH와 에탄올을 1:1로 혼합하여 제조된 용액에 광전극을 침지한 후 탈착된 염료 용액의 흡착량을 522nm 조건하에서 분광광도계(UV/Vis spectrometer)를 이용하여 조사하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0066] 그 결과, 산화티타늄 나노섬유의 첨가량이 증가될수록 염료의 흡착량이 증가됨을 확인하였다(도 6 참조).

[0067] **<실시예 4>**

[0068] **본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율 측정**

[0069] 본 발명자들은 상기 실시예 1에서와 같이 염료감응형 태양전지를 제조하여 순수 TiO_2 광전극과 산화티타늄 나노섬유가 0.5 ~ 1.5 중량%로 첨가된 광전극의 전류-전압 곡선을 통해 에너지 변환 효율을 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0070] 그 결과, 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 경우 기존 레퍼런스 전극(TiO_2)에 비해 가장 높은 효율을 나타냄을 알 수 있었고, 특히 1.5 중량% 첨가되었을 때 가장 높은 에너지 변환 효율을 보였으며, 이는 상기 <실시예 3>의 결과에 따라 높은 염료의 흡착량을 통한 광전극의 전류 밀도 향상으로 인한 효율 향상이 관찰되었다.

표 1

[0071] 본 발명에 따른 에너지 변환 효율 측정 결과

	개방전압(Voc)	광전류밀도(mA/)	필팩터	광전기 에너지 변환효율(%)
비교예(TiO_2)	15.86	0.73	0.66	7.62
0.5중량% 나노섬유첨가	16.93	0.73	0.67	8.27
1.5 중량% 나노섬유첨가	19.01	0.72	0.65	8.95

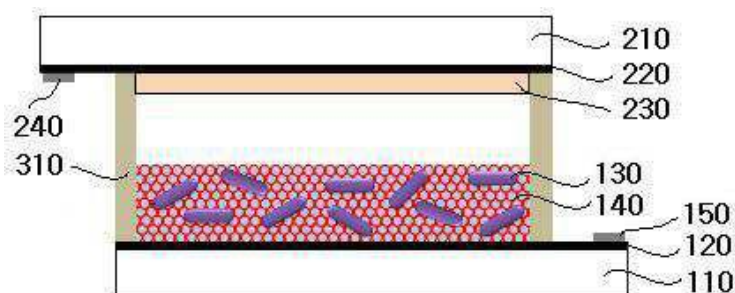
[0072] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

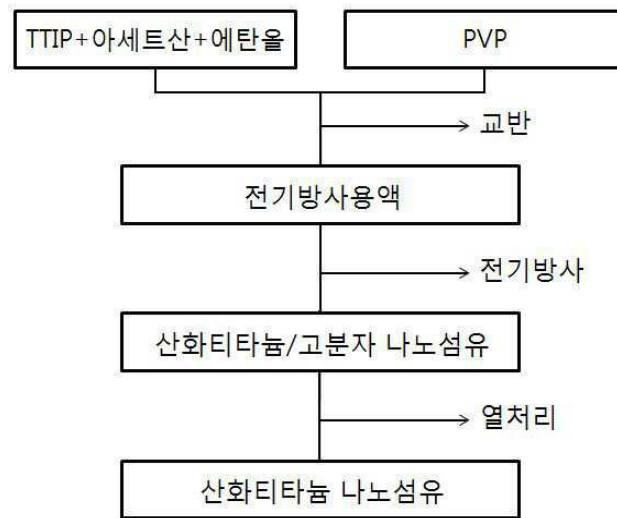
- [0073] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 구조를 나타낸 개략도이다.
- [0074] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사를 이용한 산화티타늄 나노섬유의 제조방법을 개략적으로 나타낸 제조공정도이다.
- [0075] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 산화티타늄 나노섬유의 SEM 사진이다.
- [0076] 도 4는 본 발명의 비교예로 사용된 순수 합성 산화티타늄 전극의 표면 SEM 사진이다.
- [0077] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 산화티타늄 나노섬유가 첨가된 광전극의 표면 SEM 사진이다.
- [0078] 도 6은 본 발명에 따른 순수 산화티타늄 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지와 산화티타늄 나노섬유가 함량 별로 첨가된 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 염료 흡착량을 비교하여 도시한 그래프이다.
- [0079] 도 7은 본 발명에 따른 순수 산화티타늄 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지와 산화티타늄 나노섬유가 함량 별로 첨가된 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 전류-전압곡선을 비교하여 도시한 그래프이다.
- [0080] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0081] 110, 210 : 투명유리기판 120, 220 : ITO 또는 FTO층
- [0082] 140 : 산화티타늄층 150 : 산화티타늄 나노섬유
- [0083] 230 : 백금층 310 : 전해액

도면

도면1



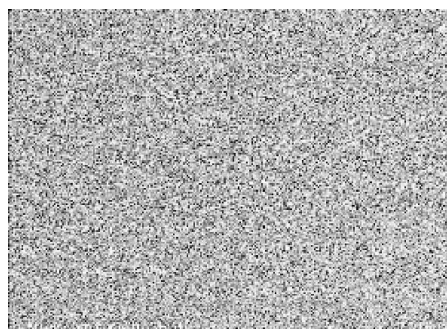
도면2



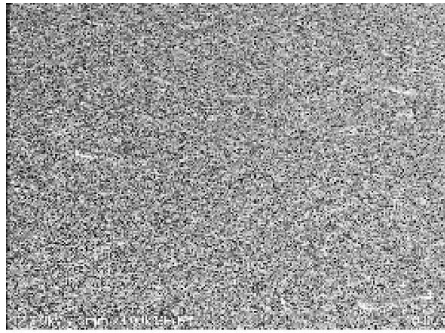
도면3



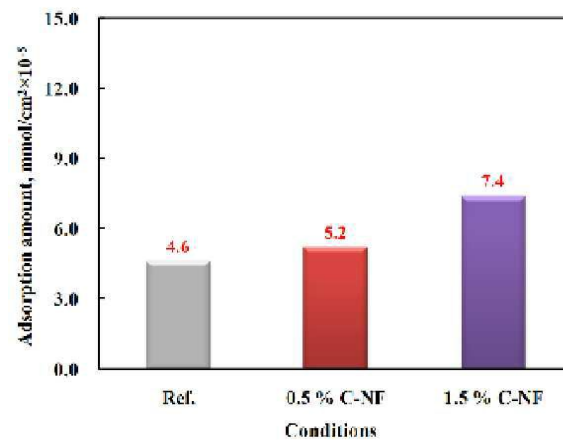
도면4



도면5



도면6



도면7

