



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0096414
(43) 공개일자 2010년09월02일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0015283

(22) 출원일자 2009년02월24일

심사청구일자 2009년02월24일

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내

(72) 발명자

이재욱

광주광역시 북구 용봉동 중흥아파트 102동 409호

정형곤

광주광역시 북구 용봉동 한화꿈에그린아파트 102동 1001호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

황주명, 성정현, 위병갑

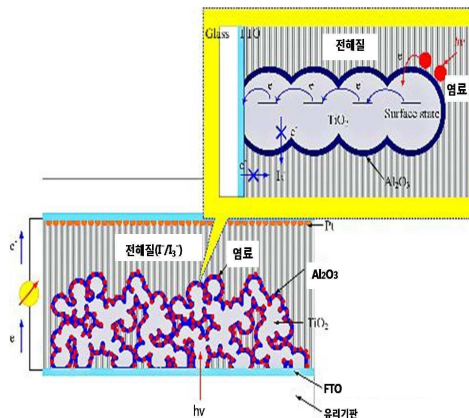
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 고효율 염료감응 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고효율 염료감응 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 티타늄 산화물이 코팅된 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 층에 함침시켜 이중 코팅한 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극은 반도체 층에서 광전자의 이동시 전해질내의 산화된 이온과 전자와의 재결합을 방지하여 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있고, 염료감응 태양전지의 안정성을 장기간 유지시킬 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라, 생산비용이 저렴하고 제조공정이 단순하여 경제적으로도 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김선일

광주광역시 서구 화정4동 모아타워 101동 1601호

유승준

서울특별시 용산구 이촌동 412 이촌아파트 106동
2207호

황정준

서울특별시 송파구 거여1동 현대아파트 105동 100
6호

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 광전극용 전도성 기판을 준비하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계의 기판 상에 이산화티타늄(TiO_2) 페이스트(paste)를 코팅한 후, 건조 및 열처리하여 이산화티타늄 전극을 제조하는 단계;
- (c) 알루미늄나 보헤마이트 졸에 상기 (b) 단계에서 제조된 이산화티타늄 전극을 함침 및 열처리하는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계에서 함침 및 열처리된 전극에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 포함하는, 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 이산화티타늄(TiO_2) 페이스트(paste)는 졸 형태의 이산화티타늄, 아세틸 아세톤, 하이드로프로필셀룰로스 및 증류수를 혼합하여 막자사발로 갈아준 뒤, 초음파 처리 및 교반하여 제조된 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 건조는 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 에서 20~40분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 열처리는 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 에서 40~80분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 알루미늄나 보헤마이트 졸은 알루미늄 이소프로폭사이드를 가수분해 및 축중합 반응 시키고, 반응물을 숙성 및 해교하여 제조한 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 가수분해 및 축중합반응은 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 에서 20~40분 동안 수행하는 것을 특징으로 하고, 상기 숙성은 $82\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 24~120시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 함침은 상온에서 10~60분 동안 수행하는 것을 특징으로 하고, 상기 (c) 단계의 열처리는 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 40~80분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 알루미늄나 보헤마이트 졸에 상기 (b) 단계에서 제조된 이산화티타늄 전극을 함침시 사용되는 상기 알루미늄나 보헤마이트 졸의 평균 입자 크기가 20~500nm인 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (d)단계의 흡착은 상기 (c) 단계에서 함침 및 열처리된 전극을 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 감광성 염료에 22~26시간 동안 침지시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응

태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 감광성 염료는 비스(이소티올시아나토)비스(2,2 '-바이피리딜-4,4' -디카르복실라토) - 루테늄(II) - 비스 - 테트라부틸 암모늄(bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) - ruthenium(II)-bis-tetrabutyl ammonium)인 것을 특징으로 하는 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양 전지용 광전극의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극, 상기 광전극과 마주보도록 배치된 상대전극 및 상기 두 전극 사이의 공간에 충전된 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고효율 염료감응 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 티타늄 산화물이 코팅된 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시켜 이중 코팅한 알루미늄-티타니아 이중 구조의 염료감응 태양전지용 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염료감응 태양전지(dye-sensitized photovoltaic cell)는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 광전기화학 태양전지로 대표되는 것으로서, 염료의 태양광 흡수 능력을 이용하여 화학적으로 발전을 일으키는 태양전지의 일종이다. 이러한 염료감응 태양전지는 일반적으로 투명한 유리 기판에 금속산화물과 염료가 포함된 광전극, 전해질 및 상대전극 등으로 구성되어 있으며, 이 중 다공질 막의 형태로 존재하는 광전극은 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 와 같은 넓은 밴드갭을 가진 n 형 전이금속 산화물 반도체로 구성되고, 이 표면에 단 분자 층의 염료가 흡착되어 있다.

[0003] 또한, 염료감응 태양전지는 상기 태양전지에 태양광이 입사되면 염료 속의 페르미 에너지 부근의 전자가 태양 에너지를 흡수하여 전자가 채워지지 않은 상위 준위로 여기(excited state)되며, 이때, 전자가 빠져나간 하위 준위의 빈자리는 전해질 속의 산화된 요오드 이온이 전자를 제공함으로써 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 산화되어 광전극으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 또한, 상대전극은 전해질 속에 있는 이온의 산화환원 반응의 촉매로 작용하여 표면에서의 산화환원 반응을 통해 전해질 속의 이온에 전자를 제공하는 역할을 한다. 나아가 염료감응 태양전지는 그 생산단가가 저렴하여 종래의 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양전지로 각광받고 있다.

[0004] 한편, 이러한 염료감응 태양전지는 종래의 실리콘 태양전지에 비하여 그 생산단가가 저렴하여 차세대 태양전지로 각광받고 있으나, 에너지 전환효율(energy conversion efficiency)이 낮아 상용화되기 어려운 문제점이 있다. 특히, 염료감응 태양전지의 에너지 전환효율을 높이기 위해서는 전지의 감광성 염료에 도달하는 태양광의 손실을 최소화하고, 태양광에 의해 염료에서부터 발생된 전하가 각각의 전극으로 원활하게 이동하도록 하는 것이 중요하다.

[0005] 따라서 종래의 염료감응 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 있다.

[0006] 또한, 염료감응 태양전지의 가장 큰 문제점이라고 할 수 있는 것은 염료감응 태양전지에서 발생하는 재결합 문제이다. 즉, 태양광을 흡수한 염료가 전자를 여기하여 반도체 층으로 주입되는 속도는 수나노 초로 상당히 빠른 반면 발생되어진 전자가 반도체 층을 통과하는 속도는 밀리 초로 인하여 생산되어진 전자가 반도체 층

을 통해 상대전극으로 이동하지 못하고 다시 전해액 속의 산화되어진 I_3^- 와 재결합을 하거나 혹은 염료의 광전자를 여기시킨 정공의 홀로 재결합하여 염료감응 태양전지의 전체적인 전류 생산량을 감소시켜 효율을 저하시킨다. 이러한 재결합 현상은 산화되어진 요오드 이온과의 재결합이 대부분인데 이는 염료의 정공 홀로 재결합하는 속도가 상당히 느리기 때문이다. 또한, 이러한 재결합 문제는 염료감응 태양전지의 전자 이동 현상에도 상당한 장애 요소로 작용하여 전반적인 전지의 장기간 안정성 문제를 떨어뜨리는데도 주된 요인으로 작용한다.

[0007] 따라서 최근에는 상기와 같은 재결합 문제를 해결하고자 에너지 띠 간격의 차이를 이용한 반도체 산화물을 도핑 혹은 코팅하거나 절연체로 작용하는 금속 산화물을 도핑 혹은 코팅하여 이중 구조 형태(코어-셸)의 전극을 제작함으로써 재결합 현상을 억제하는 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 이와 같은 종래 기술들은 대부분이 값비싼 희토류 금속 산화물들을 사용하고 있어서 경제적 효율이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 에너지 변환 효율이 높고 제조가격이 저렴할 수 있는 새로운 광전극 제조 방법을 연구하던 중, 티타늄 산화물이 코팅된 전극을 다시 알루미늄나 보헤마이트 졸에 함침시켜 이중으로 코팅한 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극이 태양전지 내에서 발생하는 전자와 전해질 속의 산화된 이온과의 재결합 현상을 감소시킴으로써 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있는 신규한 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 상기 방법으로 제조된 광전극, 상기 광전극과 마주보도록 배치된 상대전극 및 상기 두 전극 사이의 공간에 충전된 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은,

[0012] (a) 광전극용 전도성 기판을 준비하는 단계;

[0013] (b) 상기 (a) 단계의 기판 상에 이산화티타늄(TiO_2) 페이스트(paste)를 코팅한 후, 건조 및 열처리하여 이산화티타늄 전극을 제조하는 단계;

[0014] (c) 알루미늄나 보헤마이트 졸에 상기 (b) 단계에서 제조된 이산화티타늄 전극을 함침 및 열처리하는 단계; 및

[0015] (d) 상기 (c) 단계에서 함침 및 열처리된 전극에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 포함하는, 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 알루미늄나-티타니아 이중구조의 광전극, 상기 광전극과 마주보도록 배치된 상대전극 및 상기 두 전극 사이의 공간에 충전된 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

효 과

[0017] 본 발명에 따른 알루미늄나-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극은 반도체 층에서 광전자의 이동시 전해질내의 산화된 이온과 전자와의 재결합을 방지하여 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있고, 염료감응 태양전지의 안정성을 장기간 유지시킬 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라, 생산비용이 저렴하고 제조공정이 단순하여 경제적으로도 우수한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법에 있어서, (a) 광전극용 전도성 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 기판 상에 이산화티타늄(TiO_2) 페이스트(paste)를 코팅한 후, 건조 및 열처리하여 이산화티타늄 전극을 제조하는 단계; (c) 알루미늄나 보헤마이트 졸에 상기 (b) 단계에서 제조된 이산화티타늄 전극을 함침 및 열처리하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 함침 및 열처리된 전극에 감광성 염료를 흡착시키는 단

계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄(Al_2O_3)-티타니아(TiO_2) 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법을 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[0020]

[0021] **제1단계: 광전극용 전도성 기판을 제공하는 단계**

[0022] 본 발명의 염료감응 태양전지용 광전극을 제조하기 위해 먼저 광전극용 전도성 기판을 준비한다.

[0023] 상기 광전극용 전도성 기판은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 선택하여 사용할 수 있으며, 이에 제한되지는 않으나, PET, PEN, PC, PP, PI, TAC 중 어느 하나를 포함하는 투명한 플라스틱 기판 또는 유리 기판 상에 ITO, FTO, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 중 어느 하나를 포함하는 전도성 필름이 코팅된 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는 상기 광전극용 전도성 기판을 FTO가 처리된 투명유리기판을 사용하였다.

[0024] **제2단계: 이산화티타늄 전극을 제조하는 단계**

[0025] 상기 제1단계에서 준비된 광전극용 전도성 기판 상에 이산화티타늄(TiO_2) 페이스트(paste)를 코팅한 다음, 건조 및 열처리하여 이산화티타늄 전극을 제조한다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 이산화티타늄 페이스트는 기존의 아나타제 나노 입자를 가지는 이산화티타늄을 졸-겔 방법으로 합성하여 제조된 졸 형태의 이산화티타늄 및 당업계에서 통상적으로 사용되고 있는 계면활성제, 바인더용 고분자 및 용매를 포함할 수 있다. 바람직하게 상기 계면활성제로는 아세틸 아세톤을, 상기 바인더용 고분자로는 하이드로프로필셀룰로오스를, 상기 용매로는 증류수를 사용할 수 있다. 또한, 상기 이산화티타늄 페이스트는 상기 성분들을 잘 혼합하여 막자 사발로 간 뒤, 초음파 처리를 통해 기포를 제거하고 교반을 수 행함으로써 제조할 수 있다.

[0027] 광전극용 전도성 기판 상에 상기와 같은 방법으로 제조된 이산화티타늄 페이스트를 코팅하는 방법은 이에 제한되지는 않으나, 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting) 및 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스크린 프린팅 방법을 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 광전극용 전도성 기판 상에 이산화티타늄 페이스트를 코팅한 후, 건조 및 열처리하는 조건에 있어서, 상기 건조는 70~90℃에서 20~40분 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기 열처리는 450~550℃에서 40~80분 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0029]

[0030] **제3단계: 제조된 이산화티타늄 전극을 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침 및 열처리하는 단계**

[0031] 상기 제2단계에서 이산화티타늄 페이스트가 코팅된 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시켜 이중 코팅한 후 열처리한다.

[0032] 본 발명에서 사용된 상기 알루미늄 보헤마이트(boehmite) 졸은 당업계에 공지된 방법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 이소프로폭사이드를 가수분해 및 축중합반응 시키고, 반응물을 숙성 및 해고하여 제조한 알루미늄 보헤마이트 졸을 사용할 수 있다. 또한, 상기 가수분해 및 축중합반응은 85~95℃에서 20~40분 동안 수행할 수 있고, 상기 숙성은 82~100℃에서 24~120시간 동안 수행할 수 있다.

[0033] 또한, 이산화티타늄 페이스트가 코팅된 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침하는 과정은 상온에서 상기 전극을 알루미늄 보헤마이트 졸에 10~60분 동안 침지시킴으로써 수행할 수 있다. 이후, 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침한 전극의 열처리는 400~500℃에서 40~80분 동안 수행할 수 있다. 또한, 이산화티타늄 페이스트가 코팅된 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시 사용되는 상기 알루미늄 보헤마이트 졸의 평균 입자 크기는 20~500nm인 것을 사용할 수 있다.

[0034] 한편, 알루미늄 입자는 기공이 매우 미세하고 다공도가 높으며, 비표면적이 넓어 분리막이나 촉매 또는 촉매의 담체 및 흡착제 등으로 많이 사용되고 있으며, 특히 이러한 입자를 제조하기 위해 알루미늄 보헤마이트 졸의 사용이 매우 유용하다. 이러한 이유는 알루미늄 보헤마이트 졸은 제1수화물($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 이기 때문에 제3수화

물($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)에 비하여 소성시 발생하는 질량의 감소를 줄일 수 있고, 구조수(structural water)의 제거에 동반되는 수축 현상을 완화시키어 막 제조시 동반되는 균열을 크게 감소시킬 수 있기 때문이다(Yoldas, B.E., J. appl. Chem. Biotechnol., 23,803, 1973).

[0035] 따라서 본 발명에서도 이중구조를 가지는 광전극을 제조하기 위해 알루미늄 보헤마이트 졸을 사용하였는데, 이는 본 발명에 따른 광전극 제조시 알루미늄 보헤마이트 졸을 사용하게 되면 이중구조 광전극의 코팅 두께를 조절할 수 있는 장점이 있기 때문이다. 또한, 이중구조를 갖는 본 발명의 광전극에 있어서, 이산화티타늄이 코팅된 전극에 다시 알루미늄(Al_2O_3)을 이차적으로 코팅할 경우, 이차 코팅의 두께를 조절하는 것은 매우 중요한데, 예컨대 이차 코팅의 두께가 너무 두꺼워지면 계면간의 저항이 더 커져서 오히려 전자의 이동에 장애를 가져올 수 있고, 반면 코팅 두께가 너무 얇으면 알루미늄의 절연 효과가 감소하여 재결합 현상을 방지할 수 없게 되기 때문이다. 따라서 본 발명에서는 다양한 입자 크기로 합성되어진 알루미늄 보헤마이트 졸을 이용하여 이산화티탄 전극을 함침하고 코팅함으로써 최적의 효율을 갖는 광전극의 제조를 위해 가장 적합한 코팅 두께에 맞는 적절한 입자 크기의 조건도 제공할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명의 이중구조를 갖는 광전극을 제조하는 과정에서 알루미늄 보헤마이트 졸의 입자 크기가 각각 20nm, 100nm, 300nm인 것을 사용하였을 경우, 알루미늄 보헤마이트 졸의 입자 크기가 100nm일 때 에너지 변환효율이 가장 우수한 것으로 나타났다.

[0037]

[0038] 제4단계: 감광성 염료를 흡착시켜 이중구조의 광전극을 제조하는 단계

[0039] 제3단계에서 이산화티타늄 전극을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시키고 열처리하여 제조된 알루미늄-티타니아 이중구조의 전극을 감광성 염료 흡착시켜 본 발명에 따른 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극을 제조한다.

[0040] 상기 감광성 염료로는 루테늄(Ru) 또는 루테늄 복합체를 포함하여 가시광선을 흡수할 수 있는 것을 사용할 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 감광성 염료를 선택하여 사용할 수 있으므로 특별히 한정하지 않는다. 본 발명의 일실시예에서는 상기 감광성 염료로 bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)-bis-tetrabutyl ammonium을 사용하였다.

[0041] 상기 염료를 흡착시키는 방법은, 일반적인 염료감응 태양전지의 제조방법에서 사용되는 방법이라면 모두 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제3단계의 과정을 거친 이중 코팅된 전극을 75~85℃로 냉각시킨 후, 감광성 염료에 22~26시간 동안 침지시켜 상기 전극에 감광성 염료가 흡착되도록 한다. 이후, 상기 염료가 모두 흡착되면 염료를 분산시키는 용매인 아세트나이트릴, 디클로로메탄, 또는 알코올계 용매 등을 사용하여 흡착되지 않은 염료를 세척하는 과정을 포함할 수도 있다.

[0042] 나아가, 본 발명은 앞서 기술한 방법으로 제조된 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극과 마주보도록 배치된 상대전극 및 상기 두 전극 사이의 공간에 충전된 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0043] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 광전극용 기판상에 이산화티타늄 페이스트를 코팅하고, 이후 코팅된 기판을 다시 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시켜 알루미늄-티타니아의 이중 코팅된 광전극을 포함하는 것에 특징이 있다. 따라서 이를 제외한 상기 상대전극 및 전해질 등은 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 구성들을 포함할 수 있으며, 그 제조방법 또한 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있다.

[0044] 상기 구성을 갖는 본 발명의 염료감응 태양전지의 제조방법의 일실시예를 들면 다음과 같다.

[0045] 먼저, 앞서 기술된 방법에 의해 제조된 알루미늄-티타니아 이중구조의 염료감응 태양전지용 광전극을 제조한다.

[0046] 이후, 상기 제조된 광전극과 상대전극을 조립한다. 상기 상대전극은 전도성 기판의 일면에 백금졸을 박막 형태로 코팅하여 제조할 수 있으며, 이때 상기 상대전극에는 차후 전해질을 주입할 수 있는 두 개의 미세 구멍을 만들어 놓는다. 그런 뒤, 상대전극과 광전극 사이에 접착필름을 놓고 열을 가해 밀봉시킨 후 상대전극면의 미세구멍으로 액체 형태의 전해질을 주입한 다음, 미세 구멍을 밀봉하여 본 발명에 따른 염료감응 태양전지를 제조한다.

[0047] 상기 전해질은 통상의 요오드계 산화 및 환원 전해질을 사용할 수 있으며, 요오드를 아세트나이트릴에 용

해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 또한 홀 전도 기능이 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 예컨대, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드화물(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide), 요오드화리튬(LiI), 요오드(I_2) 및 4-테르트-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)을 3-메톡시프로피오 니트릴(3-methoxypropio nitrile)에 혼합한 혼합액을 사용할 수 있다.

[0048] 이상, 본 발명의 방법으로 제조된 염료감응 태양전지용 광전극은 광전극 제조과정에서 전도성 기판 상에 이산화티타늄을 코팅한 후, 다시 알루미늄나 보헤마이트 졸을 코팅한 이중구조를 가지고 있으므로 알루미늄나 코팅에 의한 절연효과에 따라 에너지 변환 효율이 우수한 특징이 있다.

[0049] 즉, 태양광을 흡수한 염료로부터 여기된 전자는 매우 빠른 속도로 반도체 층으로 주입되는 반면, 발생된 전자가 반도체 층을 통과하는 속도는 느리다. 따라서 생산된 전자는 반도체 층을 통해 상대전극으로 이동하지 못하고 다시 전해질 속의 산화된 I_3^- 이온과 재결합을 하게 되어 태양전지의 전류의 생산량을 감소시키게 된다.

[0050] 그러나 본 발명의 염료감응 태양전지용 광전극은 이산화티탄 전극 상에 알루미늄나 보헤마이트 졸을 코팅한 이중구조의 형태를 가지며, 상기 코팅된 알루미늄나 층이 절연효과를 가지고 있어서, 생산된 전자가 전해질 속의 산화된 I_3^- 이온과 재결합하는 현상을 방지할 수 있고(도 1 및 2 참조), 따라서 염료감응 태양전지의 전류 발생량을 증가시킬 수 있으며, 전해질 내의 산화 환원 요오드종의 확산 속도를 증가시켜 원활한 전류의 재생산을 가능하게 함으로써 염료감응 태양전지의 전류 발생량을 안정하게 유지시킬 수 있다. 또한, 이러한 결과는 염료감응 태양전지의 안정성 향상을 통해 수명을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 알루미늄나나 자외선을 차단하는 효과를 가지고 있어서 모듈 패널 제조시 자외선 코팅의 불필요에 따른 비용을 절감시킬 수 있는 효과를 가져 올 수 있다.

[0051] 특히, 본 발명의 일실시예에 따르면, 알루미늄나 보헤마이트 졸을 코팅하지 않은 종래의 이산화티타늄 광전극에 비해, 이산화티타늄 전극 상에 알루미늄나 보헤마이트 졸을 코팅한 본 발명에 따른 광전극의 경우, 광전극에서 여기된 전자가 절연효과가 있는 알루미늄나 구조 층에 의해 재결합이 방지됨으로써 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율을 월등히 향상시키는 것으로 나타났다.

[0052] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053]

[0054] <비교예 1>

[0055] 이산화티타늄 광전극을 이용한 태양전지의 제조

[0056] 기존 아나타제 나노 입자를 가지는 이산화티타늄을 졸-겔 방법으로 합성하여제조된 졸 형태의 이산화티타늄(TiO_2) 1.3g에 계면활성제인 10 %(v/v)의 아세틸 아세톤(99%, 알드리치) 0.35 ml과 하이드로프로필셀룰로스(분자량 80,000, 알드리치) 0.95g을 증류수 5.4 ml에 혼합하여 막사발로 5분 이상 분쇄한 후, 1 시간 초음파 처리하여 기포를 제거하고 1일 동안 교반하여 안정화 시킨 다음, 이를 스크린 프린터 이산화티타늄 코팅액으로 사용하였다. 이때, 상기 사용된 졸 형태의 이산화티타늄(TiO_2)은 항온 반응기 내에서 티타니아 졸, 즉, 졸 형태의 이산화티타늄의 합성을 위해 금속알콕사이드 화합물을 출발물질로 하여 물과 급격한 가수분해 및 축중합반응을 진행시킨 다음, 이를 90℃에서 72시간 동안 숙성시켜 입자의 특성을 조절한 후, 입자의 분산성과 점도를 조절하기 위해 해교제로서 질산을 이용하여 0.25 mol electrolyte/mol Ti의 해교제를 가하고 교반함으로써 제조된 입자가 고르게 분산된 졸 형태의 이산화티타늄을 사용하였다. 이후, FTO가 처리된 투명유리기판 위에 상기 코팅액, 즉 이산화티타늄 페이스트를 스크린 프린터 장비를 이용하여 코팅하고 80℃에서 30분 동안 건조한 후, 500℃로 승온하여 60분 동안 열처리한 다음, 80℃까지 온도를 내린 전극을 24시간 동안 염료액에 침지시켜 이산화티타늄 광전극을 제조하였다. 이때 상기 염료액으로는 비스(이소티올시아나토)비스(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실라토) - 루테늄(II) - 비스 - 테트라부틸 암모늄(bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) - ruthenium(II)-bis-tetrabutyl ammonium (N719 dye 또는 Ruthenium 535-bis TBA라고도 함, 스위스 솔라노닉스, 제조 농도 : 0.5m 몰 = 5×10^{-4} mol))을 사용하였다. 또한, 상대전극은 투명 유리에 FTO가

코팅되어 있는 기판에 차후 전해액을 주입할 두 개의 미세 구멍을 만들어 놓고 백금줄을 박막 형태로 코팅하여 제조하였다. 이후 상대전극과 광전극 사이에 접촉필름을 놓고 열을 가해 밀봉시킨 후 상대전극면의 미세구멍 사이로 액체 형태의 전해액을 주입한 다음 구멍을 밀봉하여 염료감응 태양전지를 완성시켰으며, 이때 태양전지의 면적은 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 로 제작하였다. 주입된 상기 전해액의 조성은 0.3M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(솔라로닉스), 0.5M LiI(알드리치), 0.05M I_2 (알드리치) 및 0.5M 4-tert-butylpyridine(4-TBP, 알드리치)를 3-methoxypropio nitrile(3-MPN, 플루카)에 혼합하여 1일 정도 교반한 후 사용하였다.

[0057]

[0058]

<실시예 1>

[0059]

본 발명에 따른 알루미늄-티타니아(Al_2O_3 - TiO_2) 이중구조의 광전극을 갖는 염료감응 태양전지의 제조

[0060]

[0061]

<1-1> 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극 제조

[0062]

본 발명에 따른 알루미늄-티타니아(Al_2O_3 / TiO_2) 이중 구조의 광전극을 제조하기 위해 먼저 상기 제조예 1에서 기술된 바와 같이 이산화티타늄이 코팅된 이산화티타늄 전극을 제조하였다. 이후, 상기 이산화티타늄 전극을 합성형 알루미늄 보헤마이트 졸에 함침시켜 이차 코팅하였는데, 상기 함침시 사용한 합성형 알루미늄 보헤마이트 졸은 다음과 같은 방법으로 제조한 것을 사용하였다. 즉, 반응기내에 적정량의 물(즉 H_2O /Al의 몰비를 100으로 고정)을 넣고, 항온조를 이용하여 반응기내의 물의 온도를 90°C 로 유지시킨 후, 반응물인 알루미늄 이소프로폭사이드($Al(OC_3H_7)_3$, Fluka Chemie, AG)를 첨가하여 1000 rpm으로 교반시키면서 알루미늄 이소프로폭사이드와 물과의 가수분해 및 축중합반응을 수행하였다. 이때 상기 가수분해 및 축중합반응을 위한 반응조건은 90°C 에서 30분으로 고정시켜 수행하였으며, 이 단계에서 30분의 반응시간은 가열된 물에 알루미늄 이소프로폭사이드의 첨가시 발열반응으로 인해 상승한 반응기내 용액의 온도가 평형온도에 시간으로 하였고, 따라서 가수분해 및 축중합반응 이후에 수행되는 숙성시간은 30분 이후의 반응시간을 기준으로 하였다. 상기 반응물의 숙성 조건은 96°C 의 온도에서 각각 0, 24 및 120 시간으로 하였다. 숙성 후, 상기 반응물 내에서 응집 및 침전상태로 된 졸 용액내 입자의 효과적인 분산을 위해서는 해교과정을 수행하였다. 상기 해교과정은 강전해질이면서 알루미늄이온과 착화합물을 형성하지 않는 염산(Merck, 32%)을 산전해질로 선택하여 해교과정을 수행하였고, 이때 상기 해교과정은 96°C 에서 Yoldas(Yoldas, B.E., *J. Mat. Sci.*, 10, 1856, 1975)가 제시한 적정 산농도 범위인 0.07HCl/Al의 몰비로 고정시켜 수행함으로써 합성형 알루미늄 보헤마이트 졸을 제조하였다. 또한, 상기에서 서로 다른 숙성 시간을 통해 합성형 알루미늄 보헤마이트 졸의 입자 크기가 각각 20nm(0시간 숙성), 100nm(24시간 숙성) 및 300nm(120시간 숙성)인 것을 제조하였으며(도 3 참조), 이 중 입자크기가 20nm인 것을 사용하여 함침과정을 수행하였다. 상기 함침은 상기 <제조예 1>에서 염료를 흡착하기 전의 이산화티타늄 코팅액을 스크린 프린터로 기판에 코팅한 후 열처리된 이산화티타늄 전극을 대상으로 실시하였고, 상기 보헤마이트 졸을 각각 100ml 비커에 20 ml씩 분취한 후 이산화티타늄 전극을 함침시켰다. 상기 함침 조건은 상온에서 20분 정도로 하였으며, 이후 에탄올로 세척 한 뒤 다시 전기로에서 60분간 450°C 로 열처리를 한 다음, 80°C 까지 온도를 냉각시키고, 냉각시킨 전극을 상기 제조예 1에서 기재된 염료 흡착 과정과 동일하게 염료를 흡착시켜 본 발명에 따른 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극을 제조하였다.

[0063]

[0064]

<1-2> 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극을 갖는 염료감응 태양전지의 제조

[0065]

상기 실시예 <1-1>과 같이 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극을 제조한 다음, 상대전극을 제조하였는데, 상대전극은 투명 유리에 FTO가 코팅되어 있는 기판에 차후 전해액을 주입할 두 개의 미세 구멍을 만들어 놓고 백금줄을 박막 형태로 코팅하여 제조하였다. 이후 상대전극과 광전극 사이에 접촉필름을 놓고 열을 가해 밀봉시킨 후 상대전극면의 미세구멍 사이로 액체 형태의 전해액을 주입한 다음 구멍을 밀봉하여 본 발명에 따른 염료감응 태양전지를 완성시켰으며, 이때 태양전지의 면적은 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 로 제작하였다. 주입된 상기 전해액의 조성은 0.3M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(솔라로닉스), 0.5M LiI(알드리치), 0.05M I_2 (알드리치) 및 0.5M 4-tert-butylpyridine(4-TBP, 알드리치)를 3-methoxypropio nitrile(3-MPN, 플루카)에 혼합하여 1일 정도 교반한 후 사용하였다.

<실시예 2>

본 발명에 따른 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극을 갖는 염료감응 태양전지의 제조

상기 실시예 <1-1>의 과정에서 입자크기가 20nm인 알루미늄 보헤마이트 졸 대신 입자크기가 100nm인 보헤마이트 졸을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 본 발명의 염료감응 태양전지를 제조하였다.

<실시예 3>

본 발명에 따른 알루미늄-티타니아 이중구조의 광전극을 갖는 염료감응 태양전지의 제조

상기 실시예 <1-1>의 과정에서 입자 크기가 20nm인 보헤마이트 졸 대신 입자크기가 300nm인 보헤마이트 졸을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 본 발명의 염료감응 태양전지를 제조하였다.

<실험예 1>

광전극의 표면 형태 분석

본 발명자들은 이산화티타늄이 코팅된 전극에 다시 알루미늄 보헤마이트 졸을 함침함으로써 이중 코팅하여 제조된 본 발명의 광전극(실시예 2)과 알루미늄 보헤마이트 졸을 함침하지 않은 이산화티타늄 광전극(비교예 1)과의 표면 형태 및 전극 표면의 성분들을 비교 분석하였다. 먼저 전극 표면의 형태는 FE-SEM(field emission scanning electronmicroscopy)을 사용하여 분석하였고, 표면 형태의 원소 함량 및 성분들은 EDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

그 결과, FE-SEM 분석을 통해 100 nm의 입자크기를 갖는 알루미늄 보헤마이트 졸을 코팅한 본 발명에 따른 이중구조 광전극의 경우, 광전극 표면에 알루미늄이 잘 코팅되어 있음을 확인할 수 있었고(도 4a 및 4b 참조), 또한 EDX 분석을 통해 알루미늄 보헤마이트 졸을 코팅하지 않은 광전극에 비해 알루미늄 보헤마이트 졸을 코팅한 광전극의 경우, 이중으로 코팅된 알루미늄의 성분을 관찰할 수 있었으며, 특히 100 nm의 입자크기인 보헤마이트 졸로 코팅한 광전극의 표면에는 이산화티타늄이 97.85%, 알루미늄이 2.15%로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도 5a 및 5b 참조).

<실험예 2>

에너지 변환효율 분석

상기 실시예 1 내지 3 및 제조예 1에서 제조된 염료감응 태양전지에 대하여 에너지 변환 효율을 측정하였다. 상기 측정은 전류-전압 곡선 데이터를 분석함으로써 측정하였는데 이때 상기 전류-전압 곡선의 모사는 당업계에 널리 사용되고 있는 CHI660A (Electrochemical spectroscopy, EIS)를 이용하였으며, AM 1.5 Filter와 인조 태양광은 솔라 셀 측정시 널리 이용되고 있는 1000 W Xenon lamp(Thermo Oriel Instrument, USA)를 사용하였다. 또한 계면 저항 분석도 상기 진술한 동일 장비를 이용하여 모사하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

에너지 변환 효율 측정 결과

	개방전압 (V _{oc})	광전류밀도 (mA/cm ²)	필팩터	광 전기 에너지 변환효율 (%)
비교예 1	0.70	16.70	0.66	7.81
실시예 1 (입자크기 20 nm)	0.70	17.98	0.65	8.27
실시예 2 (입자크기 100 nm)	0.68	20.00	0.67	9.00
실시예 3 (입자크기 300 nm)	0.72	16.64	0.63	7.60

[0080] 그 결과, 상기 표 1 및 도 6에 나타난 바와 같이, 다양한 입자크기의 알루미늄나 보헤마이트 졸로 코팅되어진 광전극의 경우, 비교예 1의 광전극에 비해 100nm의 입자크기를 갖는 알루미늄나 보헤마이트 졸로 코팅하여 제조된 광전극이 가장 높은 에너지 변환 효율을 가지는 것으로 나타났고, 이때 발생된 단위 면적당 전류의 값도 가장 높은 것으로 나타났다. 또한, 알루미늄나 보헤마이트 졸의 입자크기가 20 nm인 것으로 코팅한 광전극의 경우도 비교예 1에 비해 높은 효율을 보였지만, 100 nm 입자크기의 보헤마이트 졸로 코팅한 광전극 보다는 변환 효율이 낮은 것으로 나타났고, 300 nm의 경우에는 비교예 1과 유사한 수치를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 상기 결과로 부터 100 nm의 알루미늄나 보헤마이트 졸로 함침한 경우가 재결합을 방지할 수 있는 염료감응 태양전지용 이중구조 광전극으로 사용하기에 매우 적합함을 알 수 있었다.

[0081] 또한, 100 nm의 알루미늄나 보헤마이트 졸로 코팅한 경우, 높은 에너지 변환 효율에도 불구하고 높은 필팩터를 유지하고 있음을 확인할 수 있었는데, 이는 본 발명에 따른 알루미늄나-티타니아 이중구조의 광전극이 재결합을 방지하고 있음을 나타내는 것이다. 이러한 결과는 주파수 영역 $1 \sim 10^6$ Hz에서의 계면 저항 분석을 통해 보다 확실히 알 수 있었는데, 특히 도 7에서 보는 바와 같이, 각각의 염료감응 태양전지의 경우 계면 저항은 각각에 대하여 세미 써클이 순차적으로 나오게 되는데 총 면적이 총 저항의 양을 의미한다. 첫 번째 아주 작은 세미 써클은 백금/전해질 계면간의 저항을 나타내는 것이며 본 발명에 따른 전지 저항의 경우 염료감응 태양전지의 효율에 전반적으로 영향을 미치지 않는다. 두 번째 세미 써클의 경우는 이산화티타늄/염료/전해질 간의 계면에서 일어나는 저항으로 주로 광전극의 효율을 결정할 때 분석된다. 마지막 세미 써클의 경우는 전해질 내의 산화된 I_3^- 의 확산에 관련된 저항을 나타내는 것으로 전자의 재생산 및 재결합 현상을 설명하는데 이용된다.

[0082] 따라서 본 발명의 방법으로 제조된 광전극을 갖는 염료감응형 태양전지의 경우, 모두 두 번째 세미 써클 이산화티타늄/염료/전해질에 관한 저항에서 알루미늄(Al_2O_3)가 추가됨으로 하나의 써클에서 2개의 써클로 나누어짐을 확인할 수 있었으며, 알루미늄의 입자 크기가 증가된 이중구조 광전극의 경우, 광전극에 해당하는 저항이 점점 증가함을 확인할 수 있었다. 나아가, 앞서 전류-전압 곡선에서 가장 좋은 에너지 변환 효율을 보인 광전극 (TiO_2/Al_2O_3 100 nm)의 경우, 다른 전극들에 비해 재결합 방지가 우수하게 이루어졌으며, 요오드 이온 확산 속도도 빨라졌음을 알 수 있었고, 전류 밀도 값과 안정된 필팩터 값으로 인해 전체적인 효율이 향상되어 비교예 1의 경우보다도 약 15% 정도로 효율이 향상되었음을 알 수 있었다.

[0083] 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

[0084] 도 1은 Al_2O_3 가 코팅된 염료감응형 태양전지의 구조도 및 작동원리를 나타낸 것이며, Al_2O_3 코팅으로 인한 Al_2O_3/TiO_2 이중구조 광전극에서 광전자의 이동 경로 및 산화된 I_3^- 와의 재결합이 방지되는 원리를 나타낸 모식도이다.

[0085] 도 2은 염료감응형 태양전지에서 발생되어지는 재결합 현상의 원리에 관한 전자 이동 경로를 나타낸 모식도이다.

[0086] 도 3은 Al_2O_3 를 TiO_2 전극에 코팅하기 위해 사용되어진 다양한 크기의 합성형 알루미늄나 보헤마이트 졸 사진이다.

[0087] 도 4a는 TiO_2 전극의 표면을 SEM으로 분석한 사진이다.

[0088] 도 4b는 본 발명의 방법에 따라 Al_2O_3 (입자크기: 100 nm)가 함침되어 코팅된 TiO_2 전극의 표면을 SEM으

로 분석한 사진이다.

[0089] 도 5a는 TiO_2 전극의 원소 성분 및 함량을 EDX로 분석한 결과이다.

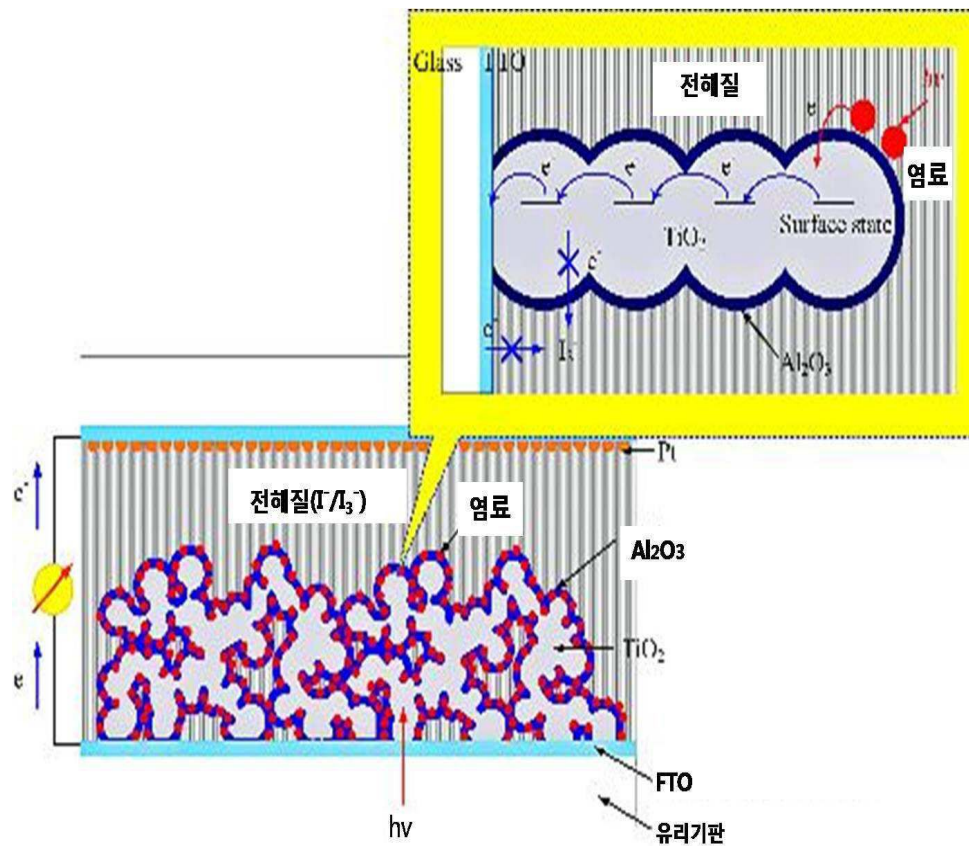
[0090] 도 5b는 본 발명의 방법에 따라 Al_2O_3 (입자크기: 100 nm)가 함침되어 코팅된 TiO_2 전극의 원소 성분 및 함량을 EDX로 분석한 결과이다.

[0091] 도 6은 TiO_2 광전극으로 제작된 염료감응형 태양전지와 다양한 입자크기의 Al_2O_3 로 함침되어 코팅되어진 본 발명에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 이중구조 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 전류-전압 곡선 그래프이다.

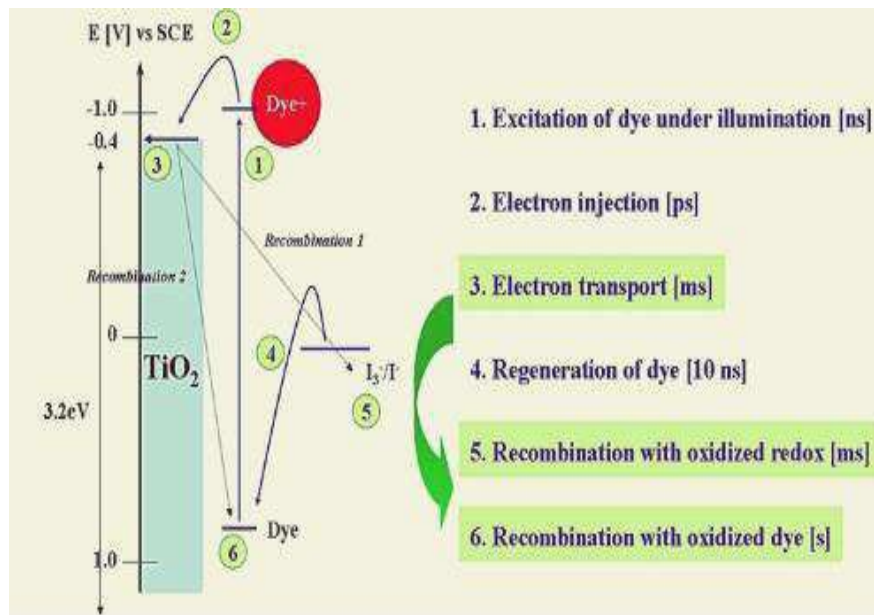
[0092] 도 7은 TiO_2 광전극으로 제작된 염료감응형 태양전지와 다양한 입자크기의 Al_2O_3 로 함침되어 코팅되어진 본 발명에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 이중구조 광전극으로 제조된 염료감응형 태양전지의 계면 저항 측정 그래프이다.

도면

도면1



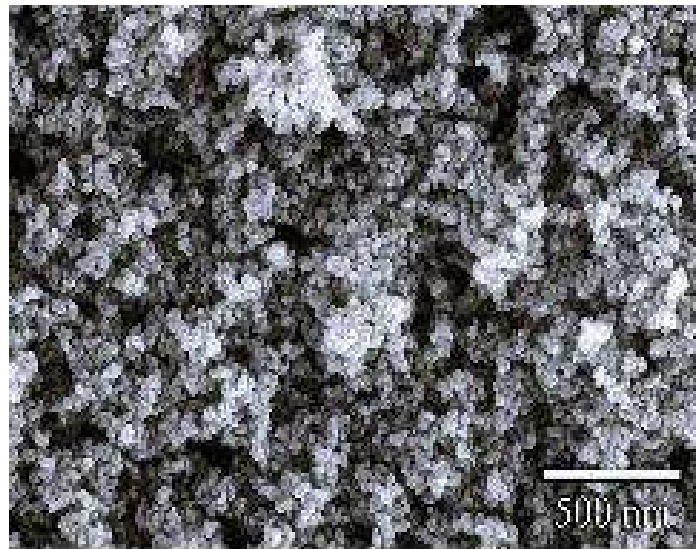
도면2



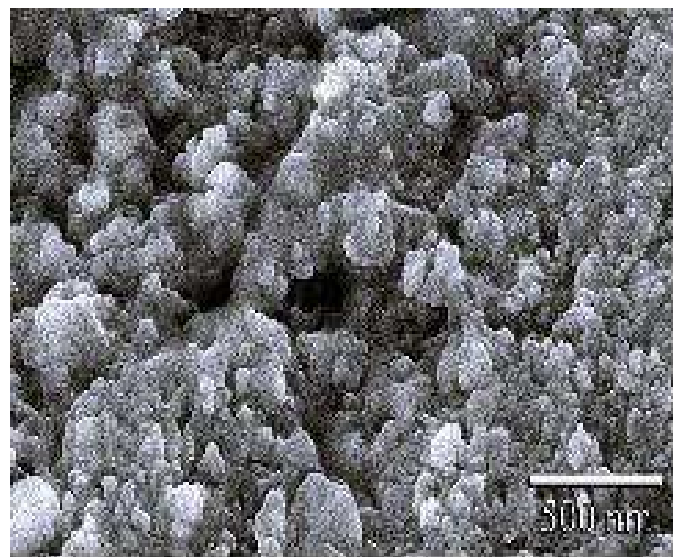
도면3



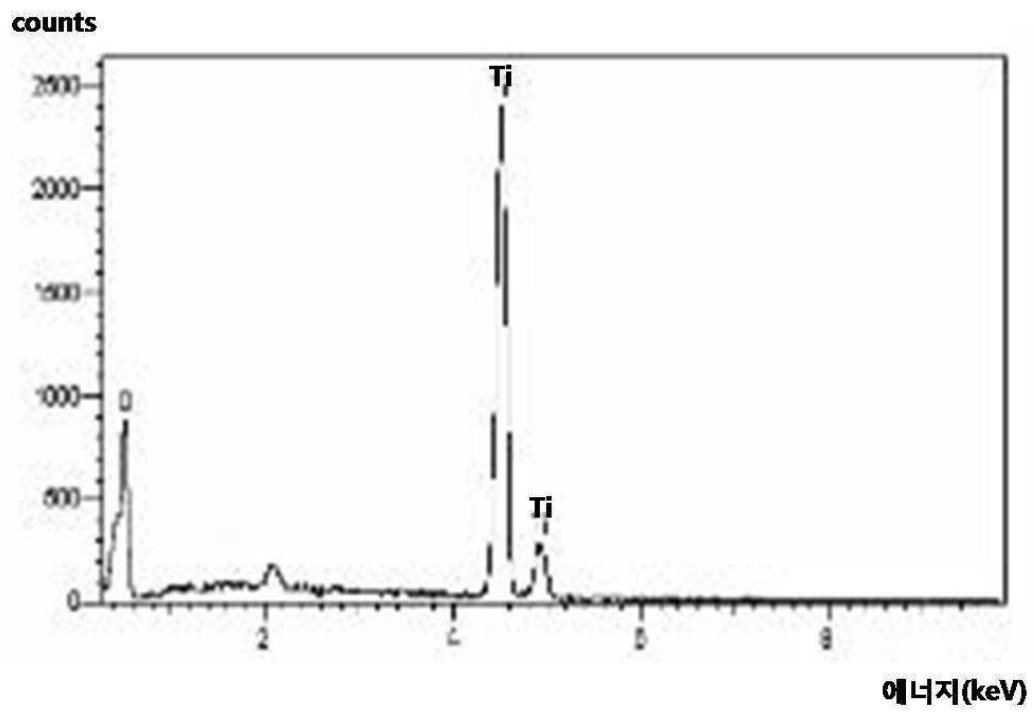
도면4a



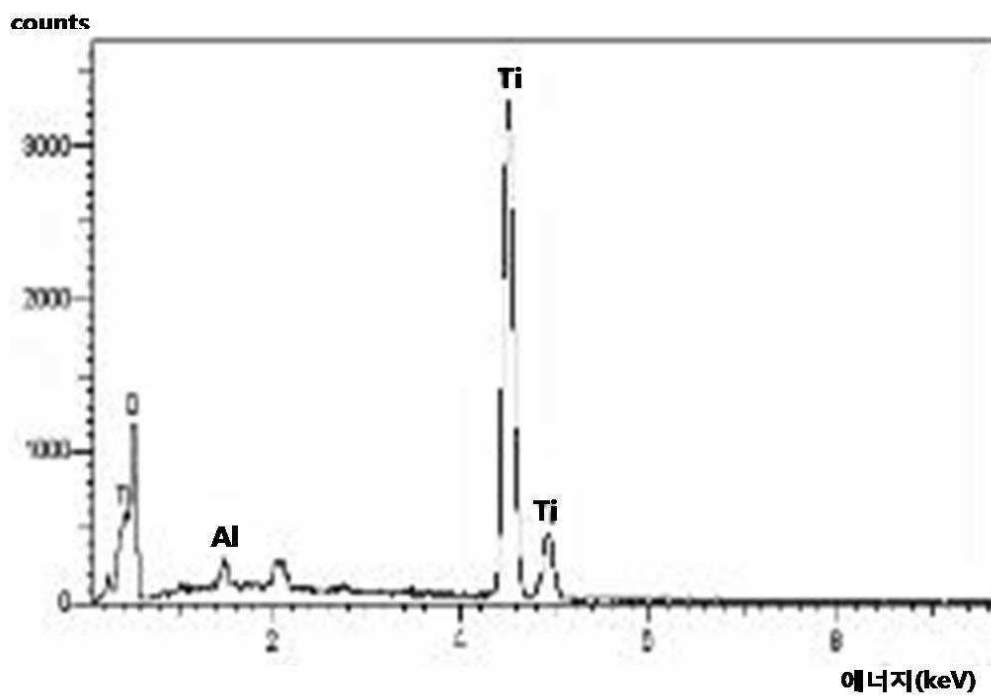
도면4b



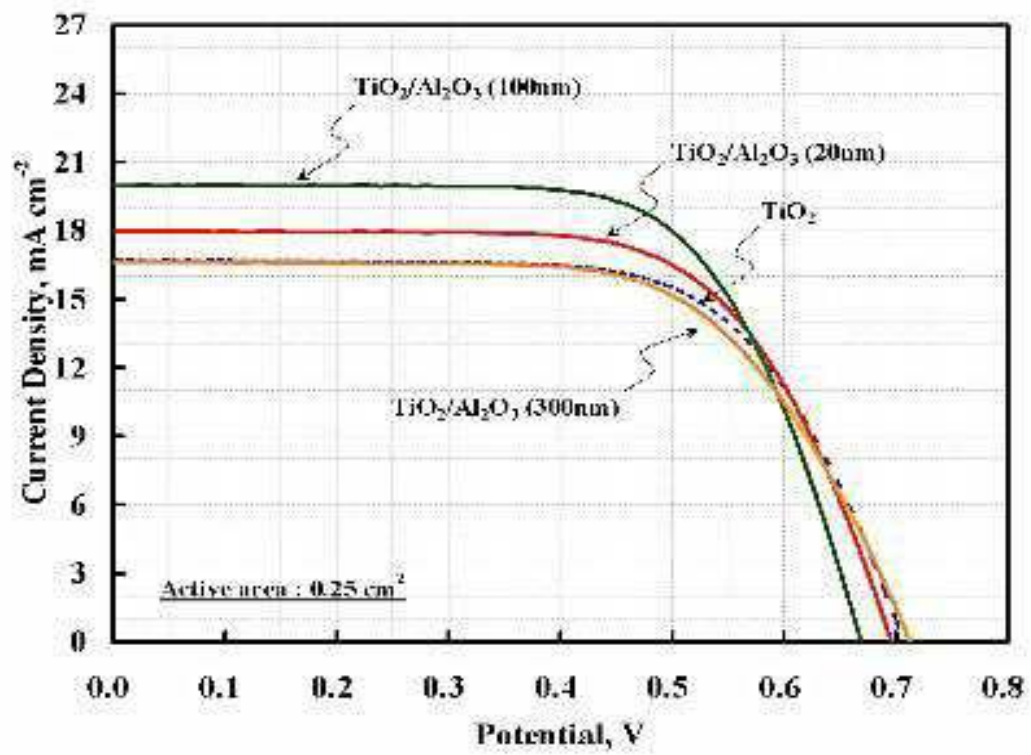
도면5a



도면5b



도면6



도면7

