(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0122161
(43) 공개일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0040176
(22) 출원일자 2011년04월28일
심사청구일자 없음
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내
(72) 발명자
이재욱
광주광역시 동구 서석동 조선대학교 생명화학공학과
유승준
전라북도 남원시 춘향로 439, 환경화학공학과 (광치동, 서남대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 충정

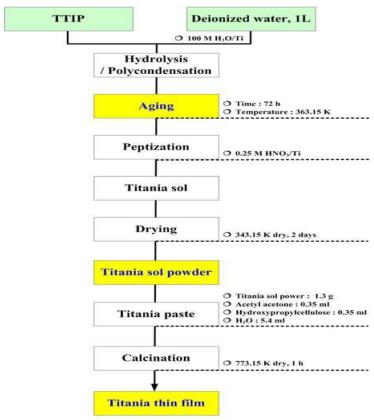
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물 및 이를 이용한 염료감응형 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은 입자의 크기, 결정상 및 분산특성이 향상된 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물, 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 광전극 및 염료감응형 태양전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속알콕사이드 화합물에 물을 첨가하고 90℃에서 72시간 반응시킨 후; 질산, 염산, 아세트산 및 수산화암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택된 강산을 첨가하여 상온에서 12 시간 반응시킨 다음; 80℃에서 24시간 건조시킨 후; 500℃에서 1시간 소성시켜 제조된 분말을 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물의 제조방법, 상기 조성물을 기판에 코팅하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지용 광전극의 제조방법 및 상기 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 수열합성과 같은 추가적인 제조 공정이 필요 없어 산업화에 수월하게 사용할 수 있는 입자크기가 10nm 내지 20nm이며, 결정상과 결정도 및 비표면적의 제어가 가능한 원료분말을 함유한 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물을 제공할 수 있으며, 또한 본 발명에 따른 조성물을 이용하여 광전극을 제조할 경우, 표면의 반발 특성이 향상되어 입자간의 응집이 작게 되고 그로 인한 분산도 및 광투과성이 향상되어, 이를 채용한 염료감응형 태양전지에서는 전류밀도가 증가로 인한 효율의 향상을 얻을 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김선일

광주광역시 동구 서석동 조선대학교 생명화학공학과

황경준

광주광역시 동구 서석동 조선대학교 생명화학공학과

박경희

광주광역시 북구 첨단벤처로40번길 3, (주)링크라인아이엔씨 (대촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	M-03-20080704101338
부처명	교육과학기술부
연구사업명	지역혁신인력양성사업
연구과제명	고효율 염료감응 태양전지용 광전극 및 BIPV용 모듈 개발
주관기관	한국산업기술재단
연구기간	2010.05.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

금속알콕사이드 화합물에 물을 첨가하고 90℃에서 72시간 반응시킨 후; 질산, 염산, 아세트산 및 수산화암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택된 강산을 첨가하여 상온에서 12시간 반응시킨 다음; 80℃에서 24시간 건조시킨 후; 500℃에서 1시간 소성시켜 분말을 제조하는 단계를 포함하는, 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속알콕사이드 화합물은 티타니움 테트라 이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide), 티타니움 테트라클로라이드(Titanium tetrachloride), 티타니움 나이트레이트(Titanium nitrate) 및 티타니움 셀페이트(Titanium sulfate)로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분말은 단일입자가 아나타제(anatase) 상으로 10nm~20nm의 균일한 입자를 갖는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 의해 제조된 조성물을 기판에 코팅하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지용 광전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 의해 제조된 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 입자의 크기, 결정상 및 분산특성이 향상된 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물, 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 광전극 및 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 우리는 지금까지 석유를 주에너지원으로 사용하고 있으나, 대기 오염물질의 배출과 온실효과로 인한 지구온난화 등에 의한 심각한 문제가 발생되고 있다. 지구온난화의 주범인 이산화탄소 배출을 규제하기 위하여 1997년 교토의정서가 채택되고, 2005년 2월 16일 교토의정서가 정식으로 발효된 상태이며, 우리나라는 2013년부터 이산화탄소 규제대상국에 포함되었다. 따라서 에너지공급원의 다변화가 절실히 필요하며, 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생가능한 에너지원(renewable energy sources)으로 대체하는 기술의 개발이 시급한 실정이다.

[0003] 태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘 화합물 반도체와 같은 무기소재로 이루어진 태양전지와 유기물질을 포함하는 유기 태양전지(유기태양전지는 염료감응형 태양전지와 유기분자접합형 태양전지를 포함)로 나눌 수 있다. 이중 염료감응형 태양전지는 고효율의 에너지 변환과 저비용의 제조원가 때문에 차세대 대체 에너지원으로 인식되고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0004] 염료감응형 태양전지의 원형은 1991년 로잔 공과대학의 그라첼 등에 의하여 보고된 광전변환 소자 즉 태양전지(M. Graezel, Nature, 353, 737(1991))로서, 색소증감형 태양전지 또는 습식태양전지라고도 불린다.

[0005] 염료감응형 태양전지는 염료 분자가 화학적으로 흡착된 나노입자 반도체 산화물 전극에 광을 조사함으로서

exiton을 형성하고 이중 전자가 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 전류를 발생시키는 원리를 이용하고 있다. 일반적인 염료감응형 태양전지의 구조는 도전성 기판(유리 또는 플라스틱, 금속)위에 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재의 막(예컨데, 산화티탄 다공질 막 등)을 만들고, 상기 막의 표면에 루테늄계 염료를 흡착시키며, 대향 전극을 만든 후, 양 전극간 사이에 전해질을 주입하여 하나의 셀을 형성시키는 것으로 이루어진다.

[0006] 이러한 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 띠간격 에너지가 큰 반도체 나노결정 (직경 약 20 nm) 산화물을 주로 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 그러나 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 산화물의 입자크기, 형상, 결정도, 미세구조 및 표면특성을 조절하는 기술은 염료감응 태양전지에서 핵심기술이라 할 것이다.

[0007] 한편, 지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2, SnO_2, ZnO, Nb_2O_5 등이 있는데, 이들 물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO_2(Titania)로 알려져 있다. TiO_2는 세가지 상(phase)이 알려져 있는데, 저온에서 안정한 브루카이트 (brookite)상, 아나타제 (anatase)상, 고온에서 안정한 루타일 (rutile)상이 존재한다. 루타일상의 결정구조는 아나타제상의 결정구조에 비해 반응물의 흡착능력이 작으며[J. Phys. Chem., 94, (1990) 8222], 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 속도가 느리기 때문에 아나타제의 결정구조보다 광촉매의 활성이 우수하지 못하다는 단점[J. Am. Chem. Soc., 103, (1981) 6324; J. Chem., 14,(1990) 265]이 있다. 따라서, 염료감응형 태양전지의 광전극에서 티타니아 산화물은 아타나제 결정상을 유지하는 것이 좋다고 알려져 있다.

[0008] 또한, 최근에는 금속 알콕사이드를 원료로 사용하여 미세한 입자크기를 갖고 응집상태의 제어가 가능한 졸-겔법에 관한 많은 연구가 보고되었다. 티탄금속(Ti)을 함유한 유기물 금속알콕사이드를 전구체로 사용하는 졸-겔법은 알콕사이드를 가수분해시킨 다음, 세정, 분리, 결정화 등의 공정을 거쳐 이산화티탄 분말을 제조하는 방법이다. 이러한 방법은 극초미립의 분말을 제조할 수 있다는 장점이 있는 반면, 졸상태에서 겔화되는 과정에서 겔의 급속한 수축과 응집이 일어날 경우 비표면적의 감소가 수반되며, 상온에서 합성된 티타니아는 비정질 이산화티타니아로 결정성을 증가시키기 위해서 소성하는 과정 중 500 ? 700 ℃ 부근에서 아나타제상에서 루타일상의 상변이가 일어나는 단점이 있다. 대한민국 특허등록 제0297809호에는 졸-겔법을 이용한 결정상 티타니아 입자의 상온제조방법이 개시된 바 있으나, 결정성 향상과 입도분포의 균일성을 위하여 상온에서 제조된 티타니아 입자를 다시 수열처리함으로써 산업화에 이용하기에 제조공정의 비용이 증가되는 문제점이 발생한다. 한편, 기존에는 출발물질로 티타니움 테트라 이소프록폭사이드를 사용할 경우 물과의 반응성이 대단히 빠르고, 가수분해와 축중합반응 그리고 숙성의 개념이 세분화되어 있지 못하여, 이 단계를 통해 티타니아 입자특성을 제어하지 못해왔다.

[0009] 이에 본 발명자들은 종래 지적된 문제점들을 해결하고, 아나타제 결정상을 가지며, 입자 특성을 조절할 수 있는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물의 제조방법을 규명하였고, 상기 조성물을 이용하여 투명성과 고효율을 가지는 염료감응형 태양전지용 광전극 및 염료감응형 태양전지를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 결정상과 결정도 및 비표면적의 제어가 가능하며 입자크기가 작은 원료분말을 제조하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물을 이용한 염료감응형 태양전지용 광전극의 제조방법 및 염료감응형 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속알콕사이드 화합물에 물을 첨가하고 90℃에서 72시간 반응시킨 후; 질산, 염산, 아세트산 및 수산화암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택된 강산을 첨가하여 상온에서 12시간 반응시킨 다음; 80℃에서 24시간 건조시킨 후; 500℃에서 1시간 소성시켜 분말을 제조하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속알콕사이드 화합물은 티타니움 테트라 이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide), 티타니움 테트라클로라이드(Titanium tetrachloride), 티타니움 나이트레이트(Titanium

nitrate) 및 티타니움 셀페이트(Titanium sulfate)로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 분말은 단일입자가 아나타제(anatase) 상으로 10nm~20nm의 균일한 입자를 갖는 것일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물을 기판에 코팅하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 방법으로 제조된 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 수열합성과 같은 추가적인 제조 공정이 필요 없어 산업화에 수월하게 사용할 수 있는 입자크기가 10nm 내지 20nm이며, 결정상과 결정도 및 비표면적의 제어가 가능한 원료분말을 함유한 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물을 제공할 수 있으며, 또한 본 발명에 따른 조성물을 이용하여 광전극을 제조할 경우, 표면의 반발 특성이 향상되어 입자간의 응집이 작게 되고 그로 인한 분산도 및 광투과성이 향상되어, 이를 채용한 염료감응형 태양전지에서는 전류밀도가 증가로 인한 효율의 향상을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 염료감응형 태양전지용 티타니아 광전극의 제작 단계까지의 절차를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에서 사용한 티타니아 졸의 합성 장치이다.

도 3은 반응조건에 따른 티타니아 졸 입자의 특성을 관찰하기 위하여 실시한 FE-SEM 사진이다.

도 4은 미리 소성된 티타니아 입자를 이용하여 박막을 코팅한 경우와 티타니아 졸입자를 건조하는 단계를 통해 제조한 광전극의 표면 형상을 비교한 사진이다.

도 5은 건조된 졸 입자 이용의 타당성을 검증하기 위해, 소성되어 코팅된 광전극의 박막(좌측)과 건조된 졸 입자를 사용을 한 박막(우측) FE-SEM 사진을 촬영한 결과이다.

도 6는 본 발명에 따른 티타니아 졸 입자로 제조한 박막의 두께를 측정한 결과이다.

도 7는 염료감응형 태양전지의 단위셀 제작방법을 도식화한 것이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에서 합성된 티타니아 졸의 반응 시간 및 온도 조건하에 제작하여 수득한 각각의 샘플을 500℃에서 1시간 소성시켜 얻은 입자를 이용하여 제작된 염료 감응형 태양전지의 전류 전압 곡선 그래프이다.

도 9은 본 발명의 일실시예에서 합성된 티타니아 졸의 건조입자로 제작된 염료감응형 태양전지와 기존 상업용으로 널리 사용되는 P25로 제작된 염료감응형 태양전지에서 동일 페이스트 조건하에 비교한 전류전압 곡선 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에서 제조한 티타니아 입자의 XRD 패턴 결과이다.

도 11는 본 발명의 일실시예에서 제조한 티나티나 입자의 XRD 패턴 결과이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에서 제조한 티타니아 전극막의 N719 염료에 대한 흡착 등온선이다.

도 13는 90℃ 및 72시간의 반응 조건에서 제조된 티타이아 졸을 이용하여 전극막의 두께를 14 um 까지 높여 제조했을 때의 염료감응형 태양전지의 전류 전압곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 전류밀도의 효율이 우수한 태양전지를 제조하기 위해 입자크기가 작고 결정상과 결정도 및 비표면적의 제어가 가능한 원료분말을 함유한 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물을 제조하는 방법을 제공함에 그 특징이 있다.

[0020] 보다 상세하게 본 발명에 따른 상기 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물을 제조하는 방법은, 금속알콕사이드 화합물에 물을 첨가하고 90℃에서 72시간 반응시킨 후; 질산, 염산, 아세트산 및 수산화암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택된 강산을 첨가하여 상온에서 12시간 반응시킨 다음; 80℃에서 24시간 건조시킨 후; 500℃에서 1

시간 소성시켜 분말을 제조하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물의 제조방법에 있어서, 먼저 상기 금속알콕사이드 화합물을 물과 반응시켜 단위입자들을 얻었고, 입자의 결정도, 크기, 미세구조 및 표면특성이 우수하도록 최적의 반응 조건을 규명하였다는 점에 특징이 있으며, 또한, 본 발명에서 확립한 최적의 반응 조건을 통해 물성치에 도달하면 용액 내에서 입자간 분산 반발력을 유도하여 추가적인 입자 성장을 막고 용액의 점성을 낮춰 코팅성을 향상시키기 위해 산, 알카리 용액을 첨가하여 입자가 고르게 분산된 졸 형태의 조성물을 제조할 수 있다는 점에 특징이 있다.

[0022] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극용 조성물의 제조방법 및 이를 이용한 광전극의 제조방법을 세부적으로 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[0023] 먼저 본 발명에 따른 조성물의 제조방법과 관련된 전체 공정도는 도 1에 개시한 바와 같다. 먼저, 도 2에 나타낸 바와 같은 합성장치를 설치하고, 졸 형태의 용액 합성을 위해 금속알콕사이드 화합물을 출발물질로 하여 물을 첨가한 다음, 90℃에서 72시간 동안 반응시켜 입자의 특성을 조절 한 다음, 입자의 분산성과 점도를 조절하기 위하여 염산, 질산, 아세트산 또는 수산화암모늄을 첨가한 후, 교반하여 입자가 고르게 분산된 졸 입자를 합성한다. 졸의 합성 후 상기 졸은 건조단계를 거쳐 분말화 시킨다. 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조하기 위하여, 상기 제조된 분말을 결착제(ex. 하이드로프로필셀룰로스)를 이용하여 점성을 가지게 하고, 계면활성제(ex.아세틸 아세톤)를 이용하여 물과 혼합하여 재분산된 광전극 코팅용 페이스트를 제조한다. 상기 페이스트를 기판에 코팅하여 일정한 두께를 가지며 염료의 흡착이 가능한 메조 기공을 가지고 있는 박막을 제조한다.

[0024] 상기 금속알콕사이드 화합물은 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나 티타니움 테트라이소프록폭사이드(Titanium tetraisopropoxide), 티타니움 테트라클로라이드(Titanium Tetrachloride), 티타니움 니트레이트(titanium nitrate), 티타니움 설페이트(titanium sulfate) 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 착화합물이 형성 등이 순도에 미치는 영향을 고려할 때 티타니움 테트라 이소프록폭사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 금속알콕사이드 화합물/물의 몰비는 0.005~0.05mol alkoxide/mol H2O 범위를 유지하도록 한다. 상기 몰비가 0.005 미만이면 티타니아 농도가 낮아 생산성이 떨어진다는 문제점이 있고, 몰비 0.05를 초과하면 몰비가 너무 낮아 다른 용매를 사용하지 않고는 원하는 반응을 통한 입자특성의 조절이 어렵다. 또한 추가적인 알콜계나 유기용매를 첨가하는 경우, 추후 이를 분리 제거하는 공정이 필요하며 결정상이 아닌 비정질 티타니아가 생성되기 때문에 바람직하지 못하다.

[0026] 또한, 금속알콕사이드 화합물 특히, 티타니움 테트라 이소프록폭사이드를 물과 반응시킬 경우, 이 반응속도는 대단히 빨리 일어남으로 입자의 미세구조를 조절하기가 상당히 어렵다. 따라서 본 발명에서는 초기의 빠른 기본 입자 생성단계인 상기 화합물에 물을 첨가한 다음, 특정 반응 조건, 즉 90℃에서 72시간의 반응과정을 통해 입자의 크기, 결정성 및 표면특성을 제어할 수 있다. 따라서 상기 90℃에서 72시간의 반응은 금속알콕사이드 화합물에 물을 첨가시 발열반응으로 인해 상승한 반응기내 용액의 온도가 평형온도에 도달한 이후의 시간으로, 입자의 크기 및 결정성이 제어되는 단계가 될 수 있다.

[0027] 본 발명의 일실시예에서는 상기 반응 과정을 최적화하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 먼저, 반응조건을 각각 40℃ 및 90℃에서 20분으로 고정시키고, 이때 상기 20분의 반응시간은 물에 티타니움 테트라 이소프록폭사이드를 첨가시 발열반응으로 인해 상승한 반응기내 용액의 온도가 평형온도에 도달하는 시간을 말하며, 물의 첨가로 인한 반응 이후에 진행되는 반응시간은 발열반응 20분 후를 0시간으로 하여, 24시간, 72시간으로 변화시키면서 그 영향을 관찰하였다. 그 결과, 바람직한 반응온도는 90℃인 것으로 나타났으며, 숙성시간은 72시간인 것을 알 수 있었다.

[0028] 또한, 본 발명자들은 상기 반응 과정이 생성되는 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 반응시간을 0시간으로 하여 제조한 입자와 반응시간을 72시간으로 하여 제조한 입자를 각각 500℃에서 소성시킨 다음 FE-SEM 관찰하였다. 그 결과, 반응시간이 0시간인 입자는 큰 입자 크기(>50㎚)의 루타일상 결정이 관찰되었으며, 반응시간이 72시간인 입자의 경우 작은 입자 크기(평균<25㎚)의 아나타제상 결정이 관찰되었다. 이는 물을 첨가한 후, 90℃에서 72시간의 반응 과정에 의해 티타니아의 결정상 형태 및 입자 크기를 조절할 수 있다는 사실을 알 수 있었다(도 3 참조).

[0029] 나아가 수득된 졸 형태의 입자는 응집된 침전상태이므로 이를 효과적으로 분산시키기 위하여 강산을 처리하는 과정을 수행할 수 있는데, 이때 사용할 수 있는 상기 강산으로는 질산, 염산, 아세트산 및 수산화암모늄으로 이

루어진 중에서 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 강전해질인 질산(60%, 대정회사)을 TTIP 0.25 몰에 해당하는 양을 첨가하여 12시간 반응시켰다.

[0030] 이러한 과정을 거친 졸은 이후 건조과정을 수행할 수 있는데, 상기 건조는 80℃에서 24시간 건조시킨다. 본 발명의 과정에서 상기 건조단계를 수행한 경우, 통상의 염료감응형 전지에서 TiO_2를 소성시켜 사용하는 것에 비하여, 분산도가 향상되는 것을 확인할 수 있었으며(도 4 참조), 투명도 역시 효과적으로 향상되는 것을 확인할 수 있었다(도 5 참조). 또한, 본 발명의 일실시예에서는 건조 단계가 티타니아 졸 입자에 미치는 영향을 판단하기 위하여, XRD 패턴을 조사하였다. 그 결과, 기존에 소성시켜 제조한 티타니아 졸 입자에서는 루타일상 및 브루카이트 상이 관찰된 것에 반하여, 본 발명의 방법에 따라 건조시켜 제조한 티타니아 졸 입자에서는 주로 아나타제 상이 관찰되었다. 이는 건조 단계가 티타니아 졸 입자의 결정상에 매우 중요한 영향을 미친다는 것을 의미한다.

[0031] 나아가 본 발명에서는 상기 본 발명의 조성물을 이용하여 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조하는 방법을 제공할 수 있는데, 상기 광전극을 제조하는 방법은 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물을 기판에 코팅하는 단계를 포함할 수 있으며, 본 발명의 방법으로 제조된 분말을 포함하는 조성물을 결착제(ex. 하이드로프로필셀룰로스)를 이용하여 점성을 가지게 한 다음 기판에 코팅할 수 있다.

[0032] 상기 결착제는 결착제의 역할을 할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는 바, 금속 산화물 분산액의 용매가 제거된 후 미립자의 금속 산화물을 접촉된 상태로 고정시키는 역할을 수행한다. 구체적으로는 하이드로프로필셀룰로스, 폴리 N-비닐아세트아마이드, N-비닐아세트아마이드-아크릴산 나트륨 공중합체, N-비닐아세트아마이드-아크릴아마이드 공중합체, 폴리아크릴아마이드, 아크릴아마이드, 아크릴산 나트륨 공중합체, 폴리N-비닐포름아마이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-폴리불화프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-폴리플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴, 스타이렌-부타디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 비닐폴리N-비닐아세트아마이드, 폴리아크릴아마이드, N-비닐아세트아마이드-아크릴산 나트륨 공중합체, 아크릴아마이드-아크릴산 나트륨 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌이 적용될 수 있다. 이러한 결착제 역할을 수행하는 고분자를 포함하는 분산액은 증감염료가 금속 산화물 상에 담지되는 것을 방해하지 않는 것이면 바람직하게 적용될 수 있다. 증감염료가 금속 산화물 상에 담지되는 것을 방해하는 관능기인 수산기 또는 아미노기를 함유하는 고분자의 일예로는 폴리비닐알콜이나 폴리아민 등을 들 수 있다. 금속 산화물 분산액에 사용되는 고분자는 용제에 희석되어 사용되는 것이 바람직하며, 분산되는 미립자의 금속산화물 100중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10중량부 되도록 고분자를 용제에 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 만약 분산되는 미립자의 금속 산화물 100 중량부에 대해 0.01중량부 미만으로 고분자를 희석하는 경우 결착 성능이 낮아 효과적이지 못할 수 있으며, 20중량부를 초과하는 양으로 희석하면 광활성 성능이 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 이때, 용제는 휘발성 액체이면 제한없이 사용할 수 있으며 구체적으로는, 수산기, 카르복실기, 케톤기, 알데히드기, 아미노기를 갖는 휘발성 액체가 사용될 수 있다. 이는 앞서 언급한 휘발성이 있는 용액이기도 하거니와 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메틸셀로솔브, 에틸렌글리콘, 초산, 아세틸아세톤, 테레핀유, 메틸피롤리돈 등에서 선택된 단독 또는 혼합물이 바람직하며 건조 및 열처리 단계에서 휘발되어 제거될 수 있는 물질이면 제한없이 사용될 수 있다.

[0033] 상기 기판재료로는 종래의 도전성 기판, 고가의 투명 전도막이 코팅되어 있는 전도성 유리기판(FTO, ITO)이나 전도성 플라스틱, 저가의 도전성이 없는 유리기판, 알루미나기판, 세라믹기판을 포함하는 절연성 기판 등 종래의 모든 기판이 이에 해당될 수 있으며, 바람직하기로는 광투과성이 90% 이상인 것으로 전도성 유리(FTO, ITO, AZO) 또는 고분자 플라스틱 시트(ITO/PEN, ITO/PET)이다.

[0034] 상기 기판에 코팅하는 방법 즉, 전도성 투명기재의 양면에 금속 산화물막을 형성하는 방법은 스퍼터링법, 고분자를 포함하는 용액 또는 휘발성이 있는 용액으로 이루어진 분산액에 미립자의 금속 산화물을 분산하여 스프레이 방식, 스핀코팅 방식, 또는 닥터블레이드 방식 등으로 도포하는 방법을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 코팅된 박막은 450℃ 내지 550℃에서 30분 내지 4시간, 바람직하기로는 약 500℃에서 약 1시간 소성시킨다. 550℃ 이상에서는 기존 전도성 기판이 가지고 있는 저항이 급격히 증가하며, 450℃ 이하에서 소성시킬 경우는 결착제 및 박막에 불순물이 남아 전극내에서 저항으로 작용한다. 본 발명에서는 실험에 사용된 유기 바인더인 하이드로프로필셀룰로스(HPC)의 경우 500℃ 이상에서 모두 제거됨을 TGA(Termal Gravity Analysis)를 통해 확인하였다(결과 미도시).

[0036] 또한, 본 발명의 일실시예에서 상기 기술된 본 발명의 방법으로 제조된 티타니아는 단일입자가 아나타제(anatase)상으로 10nm 내지 20nm의 균일한 입도 분포를 가지는 것을 확인할 수 있었다(도 4 참조).

[0037] 한편, 산화티타늄층은 효율적으로 광전류를 생성시키기 위하여 약 5~ 20um의 두께를 가지는 것이 바람직한데, 본 발명의 졸 입자를 사용할 경우 1회 코팅시 6.5um가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다(도 6 참조.).

[0038] 뿐만 아니라 본 발명은 상기 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지를 제공함을 특징으로 한다. 도 7은 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 구조를 도시한 개략도로서, 본 발명의 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지에서 증감염료는 태양에너지에 의해 에너지 준위가 들뜬 상태로 전환될 수 있는 염료이면 제한없이 사용될 수 있으나, 루테늄 착물이 바람직하다. 그렇지만 전하 분리기능을 갖고 감응 작용을 나타내는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 루테늄 착물 이외에도 예를 들어 로다민 B, 로즈벤갈, 에오신, 에리스로신 등의 크산틴계 색소, 퀴노시아닌, 크립토시아닌 등의 시아닌계 색소, 페노사프라닌, 카브리블루, 티오신, 메틸렌블루 등의 염기성 염료, 클로로필, 아연 포르피린, 마그네슘 포르피린등의 포르피린계 화합물, 기타 아조 색소, 프탈로시아닌 화합물, Ru 트리스비피리딜 등의 착화합물, 안트라퀴논계 색소, 다환 퀴논계 색소 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 두가지 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 루테늄 착물로서는 $RuL_2(SCN)_2$, $RuL_2(H_2O)_2$, RuL_3, RuL_2 등을 사용할 수 있다(식중 L은 2,2'-비피리딜-4,4'-디카르복실레이트 등을 나타낸다).

[0039] 다음으로, 본 발명의 광전극을 채용한 염료감응형 태양전지에서 전해질액은 점성이 낮은 액상으로부터 점성이 높은 고분자 전해액일 수 있는 바, 각각의 전해액과 금속산화물간의 표면에너지를 고려하여 당업계의 상식을 갖춘 자가 적절히 실시할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일실시예에서는 본 발명의 방법으로 제조한 염료감응형 태양전지와 일반 염료감응형 태양전지를 대상으로 전류밀도 효율을 측정하였는데, 본 발명으로 제조한 태양전지의 경우, 그렇지 않은 것에 비하여 전류밀도가 크게 향상됨을 알 수 있었고(도 8 참조), 나아가, 상기 종래 P25로 제작된 염료감응형 태양전지에 비하여 전류밀도가 월등히 증가하는 효과가 있음을 확인하였다(도 9 참조). 이러한 결과는 본 발명의 방법에 따라 합성된 티타니아 졸 입자의 물리적 화학적 성질이 염료감응형 태양전지의 전환효율을 크게 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.

[0041] 본 발명은 이하 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0042] **<실시예 1>**

[0043] **티타니아 입자의 제조, 이를 이용한 광전극 제조 및 염료감응형 태양전지에 미치는 영향 조사**

[0044] <1-1> 티타니아 입자의 제조

[0045] 3L 반응기 내에 반응 총량을 1L로 하여 실험에 임하였다. 먼저 증류수를 1L (TTIP 기준 100 mol) 넣고 온도 조건은 40℃ 및 90℃에서 각각 반응시켰다. 항온조 내에 열매체를 이용하여 반응기 내의 온도를 맞추었다. 온도가 반응온도에 이르면, 교반기를 1000 rpm 조건에서 교반을 시작하고, 티타니움 테트라 이소프로폭사이드(TTIP, 98 %, Junsei Chem.)을 82.964 ml을 빠르게 주입하여 교반하였다. 이후 교반과정에 따른 발열반응이 교반 후 20분부터 시작되었으며, 20 분 뒤 발열반응에 의하여 온도가 안정되는 시점을 0시간으로 고정하고, 24 시간 경과, 72 시간 경과에 따른 입자특성을 조절하였다. 이후 각각의 시간이 경과된 뒤 강전해질로서 강산인 질산(60 %, 대정회사)을 TTIP 0.25 몰에 해당하는 5.193 ml을 넣고 상온에서 12시간 동안 반응시켜 응집된 입자를 졸로 분산시켰으며, 이렇게 제조된 졸을 이후 염료감응형 태양전지의 광전극 제조에 사용하였다.

[0046] <1-2> 티타니아 박막의 제조

[0047] 시중에 판매되는 3M 매직 스카치 테이프(평균 두께 65 ㎛)를 사용하여 두께를 조절하고 아래와 같이 티타니아 코팅 페이스트 용액을 제조하여 슬라이드 글라스로 코팅을 하여 사용하였다. 우선, 제조된 실시예 <1-1>에서 제조된 티타니아 졸을 80℃에서 24시간 건조하는 단계를 통하여 입자를 제조하였고, 500 ℃에서 1시간 소성시켜 분말을 수득하였으며, 수득된 분말 1.3 g에 계면활성제인 10 v/v % 아세틸 아세톤 (99%, 알드리치) 0.35 ml과 하이드로로프로필셀룰로스(분자량 80,000, 알드리치) 0.95 g을 증류수 5.4 ml에 혼합하여 막자 사발로 5분 이상

간 뒤, 초음파를 1 시간 동안 가하여 기포를 제거하고, 1일 동안 교반하여 안정화한 뒤 스퀴즈 코팅액으로 사용하였다. 또한, 전도성 기판은 불소가 도핑된 SnO_2 전도성 기판(아사히 글라스, FTO, 10 Ω/㎠)을 이용하였고, 제조된 스퀴즈 코팅액으로 상기 기판을 2?3회 반복 코팅하였는데, 이때 코팅된 티타니아 층의 면적을 정사각형 0.25 ㎠로 하고 유효면적을 초과하는 부위는 에탄올을 이용하여 제거를 하였다. 이렇게 코팅된 박막은 500℃에서 1시간 소성시켜 광 투과성이 좋은 입자가 고루 분산된 반투명한 티타니아 박막을 얻을 수 있었다.

[0048] <1-3> 염료감응형 태양전지의 단위셀 제작

[0049] 상기 <1-2>에서 제조한 티타니아 박막에 N719 염료(솔라로닉스)를 0.5 mM에 24시간 담금하여 염료를 흡착시킨 후 상온에서 건조시켜 광전극을 제조하였다. 상기 제조된 각각의 광전극을 음극으로 하고 백금 전극인 상대전극을 양극으로 하였다. 상대전극인 백금 코팅 전극은 백금 촉매졸(솔라로닉스)을 이용하여 광전극과 같이 스퀴즈 코팅 후 450 ℃에서 30분간 소결 후 사용을 하였다. 두 셀을 서로 마주보게 하여 샌드위치 형으로 조합하였다. 전해액은 0.3 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (솔라로닉스)와 0.5 M LiI (알드리치)와 0.05 M I_2 (알드리치)와 0.5 M 4-tert-butylpyridine (4-TBP, 알드리치)를 3-metoxypropionitrile (3-MPN, 플루카)에 혼합하여 1일 정도 교반 후 사용하였다. 전해액이 들어갈 수 있는 공간 확보 및 두 전극을 접합하기 위하여 사용된 접착실링지(솔라로닉스, SX1170-60)을 이용하여 각각 양 대각선에 전해액 주입공간을 확보 후 5 ㎜의 두께로 잘라 두 셀을 접합 후 120 ℃에서 열을 가하여 접합하였다. 미리 준비된 전해액을 양 대각선 방향 빈 공간에 주사기를 이용하여 주입 후 접착실링지(솔라로닉스, SX1170-60)위에 커버글라스 덮어 순간 온도를 가해 밀봉 후 효율 측정에 임하였다.

[0050] <1-4> FE-SEM 관찰에 의한 티타니아 졸 입자의 분산도 및 입자 크기 조사

[0051] 상기 실시예 <1-2>에서 제조된 티타니아 박막을 FE-SEM 관찰하여, 입자의 분산도 및 입자 크기를 관찰하였다. 관찰결과 도 3에 나타난 바와 같이, 발열 후 경과시간이0 시간인 것(a, c)에서는 입자 크기가 큰 형태인(평균 >50nm) 루타일상 결정상이 관찰된 것에 반하여, 72 시간(b, d)에서는 작은 입자 크기(평균 <25nm)의 아나타제 결정상이 관찰되었고, 박막에 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 반응온도가 40℃인 것(a, b)에 비하여 90℃(c, d)인 경우에서 역시 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과를 통해 본 발명자들은 고른 분포와 작은 입자크기를 가지는 분말을 제조하기 위해 반응 시간 및 반응 온도가 중요한 결정요인으로 작용한다는 것을 알 수 있었으며 특히 90℃에서 72시간 반응시키는 조건이 최적의 분말을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0052] <1-5> 염료감응형 태양전지의 효율 측정

[0053] 실시예 <1-3>에서 제조된 염료감응형 태양전지의 효율을 측정하였다.

[0054] 실험결과, 반응 시간 및 온도를 달리하여 제조된 티타니아 입자를 이용한 제작된 염료감응형 태양전지의 전류 전압 곡선 그래프 및 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 발열 후 특정 반응시간을 주지 않은 것(0 h)에 비하여 24 시간 및 72시간 경과 후에는 0시간인 것에 비해 좋은 효율을 나타내었으며, 특히, 90℃, 72시간의 반응 조건에서 얻은 입자의 경우 매우 좋은 효율을 보였다.

표 1

[0055] 반응온도 및 시간에 따른 태양전지 효율

반응온도	반응시간	Isc, mA/㎠	Voc, V	FF(Fill factor)	η %
40℃	0 h	6.68	0.64	0.62	2.64
	24 h	10.01	0.64	0.62	3.94
	72 h	10.32	0.63	0.61	3.96
	120 h	11.54	0.64	0.62	4.56
90℃	0 h	10.63	0.62	0.55	3.66
	24 h	12.56	0.60	0.54	4.06
	72 h	12.77	0.62	0.59	4.63
	120 h	12.28	0.59	0.56	4.05

[0056] **<실시예 2>**

[0057] **티타니아 졸 입자 제조시 건조 단계의 도입이 입자에 미치는 영향 조사**

[0058] <2-1> XRD 패턴 조사

[0059] 실시예 1의 방법으로 제조된 티타니아 졸 입자는 기존에 비하여 분산도, 입자 크기, 입자 결정성 및 전류 밀도에서 향상되는 효과를 나타내었으나, 제조한 티타니아 졸을 소성시켜 결정성을 얻은 입자를 이용하기 때문에 입자끼리 응집하는 단점이 있으므로, 이러한 결과는 광전극 제조시 광투과성이 떨어지는 것으로 귀결되었다. 따라서, 상기 공정을 보다 개량하기 위하여, 본 실험예에서는 제조된 티타니아 졸을 소성시키는 것이 아닌, 70℃에서 2일간 건조하는 단계를 통하여 입자를 제조하였고, XRD 패턴을 비교하여 입자에 미치는 영향을 조사하였다.

[0060] 실험결과, 소성된 TiO_2 입자에서 루타일 (rutile) 상이 관찰되는 반면(도 10 참조), 건조된 TiO_2 입자에서는 대부분 아나타제(anatase)상으로 존재함을 알 수 있었다(도 11 참조).

[0061] <2-2> 광전극의 표면 형상 조사

[0062] 티타니아 졸 입자의 제조시, 건조 단계의 도입이 투명성에 영향을 미치는지를 관찰하기 위하여, 티타니아 졸을 건조시켜 결정성을 얻은 입자와 소성시켜 얻은 입자를 이용하여 박막을 제조하고, 표면 형상을 조사함으로써 투명성을 평가하였다.

[0063] 실험결과, 도 5에 나타난 바와 같이 미리 소성된 티타니아 입자를 이용한 박막은 뒷면이 비쳐지지 않음에 비하여, 건조된 티티니아 입자를 이용한 박막은 뒷면의 줄무늬가 보여 높은 투명성을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결과를 통해 본 발명에 따른 공정 과정에서 건조 단계가 응용성이 넓은 투명하고 높은 효율을 가진 박막의 제조에 매우 중요한 과정이라는 사실을 알 수 있었다.

[0064] <2-3> 광전극 박막의 FE-SEM 관찰

[0065] 건조된 졸 입자 이용의 타당성을 검증하기 위해, 소성되어 코팅된 광전극의 박막(좌측)(건조과정 없음)과 건조된 졸 입자를 사용한 박막(우측) FE-SEM 사진을 촬영하여 보았다.

[0066] 실험결과 도 7에 나타난 바와 같이, 소성된 졸 입자를 이용한 경우(좌측)에 비하여, 건조된 졸 입자의 사용시(우측) 20 nm 내외의 입자들이 잘 분산되어 있으며, 염료의 다량 흡착이 가능한 미세한 메조 포어가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. 또한 이렇게 제작된 박막의 두께는 6.5 ㎛로 염료감응형 태양전지의 광전극으로 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

[0067] **<실시예 3>**

[0068] **P25로 제작된 염료감응형 태양전지와 본 발명의 최적화된 티타니아 입자로 제작된 염료감응형 태양전지의 효율 비교**

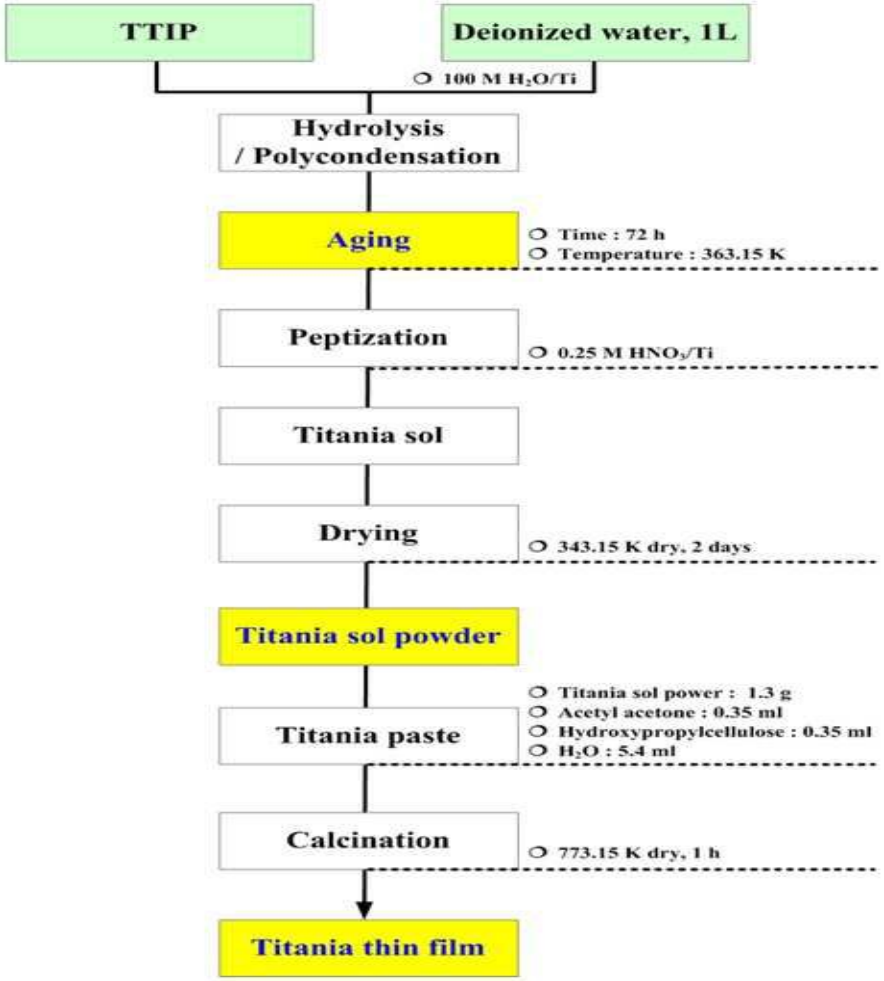
[0069] 본 발명의 방법, 즉 상기 실시예 1의 과정으로 티타니아 졸 입자로 제작된 염료감응형 태양전지와 기존 상업용으로 널리 사용되는 P25로 제작된 염료감응형 태양전지를 대상으로 동일 페이스트 조건하에서 전류 효율을 비교하였다. 이때 전류-전압 곡선의 모사는 널리 사용되는 CHI660A (Electrochemical spectroscopy, EIS)를 이용하였으며, AM 1.5 Filter와 인조 태양광은 솔라셀 측정시 널리 이용되어지는 1000 W Xenon lamp (Thermo Oriel Instrument, USA)를 이용하여 측정을 하였다.

[0070] 실험결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 상업용 TiO_2 P25(Degussa, Germany)로 제작된 광전극에 비하여 본 발명의 티타니아 졸 입자를 이용한 경우 전류밀도가 크게 증가하여 높은 효율을 보임을 알 수 있었다.

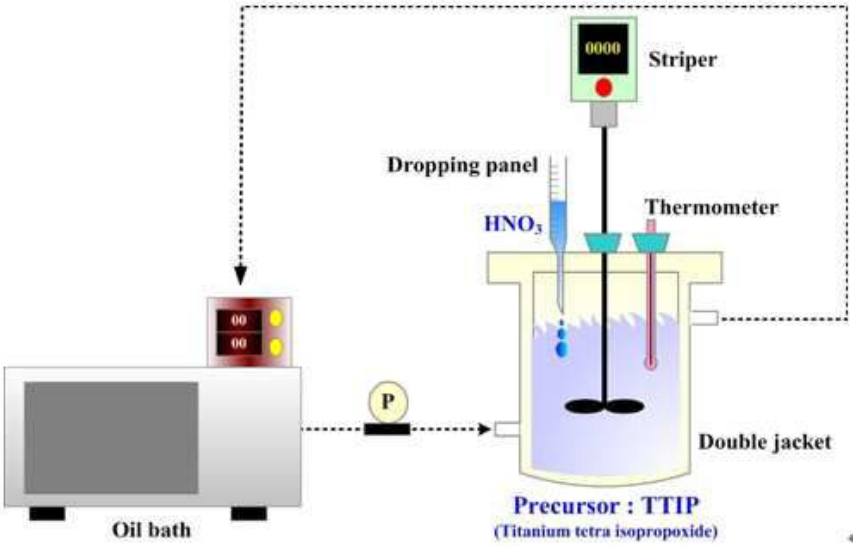
[0071] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

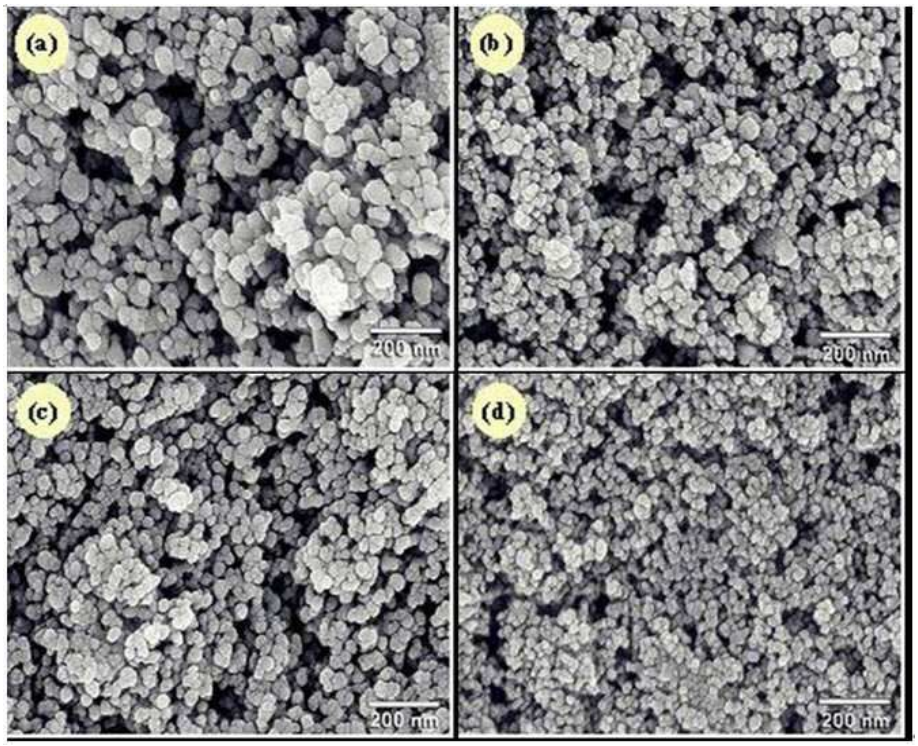
도면1



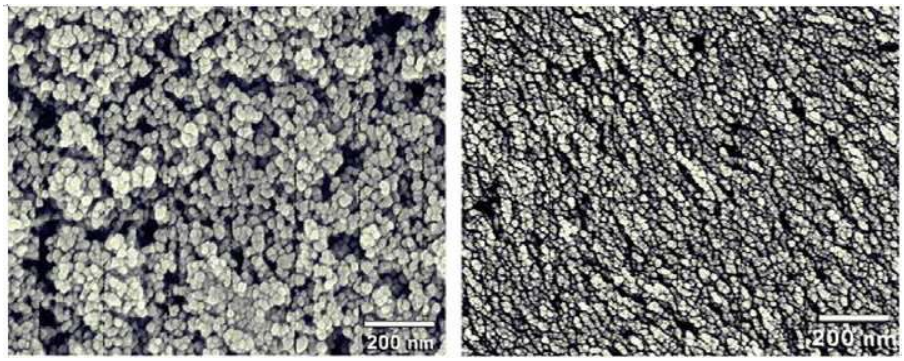
도면2


0000
Striper
Dropping panel
HNO_3
Thermometer
P
Double jacket
Precursor : TTIP
(Titanium tetra isopropoxide)
Oil bath

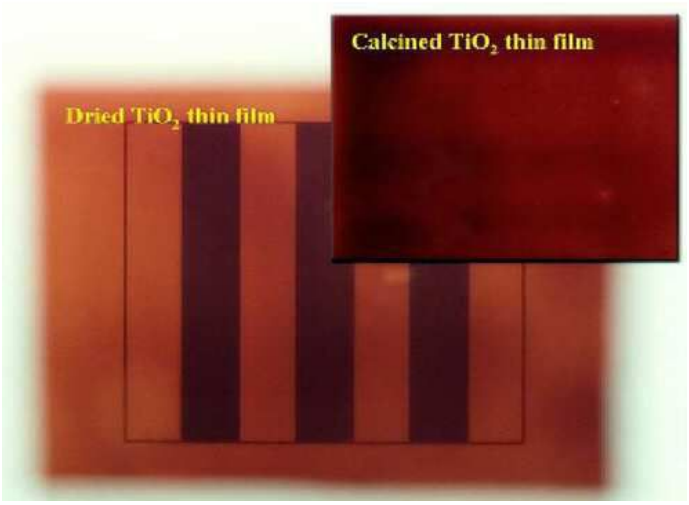
도면3


(a)
200 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm
(d)
200 nm

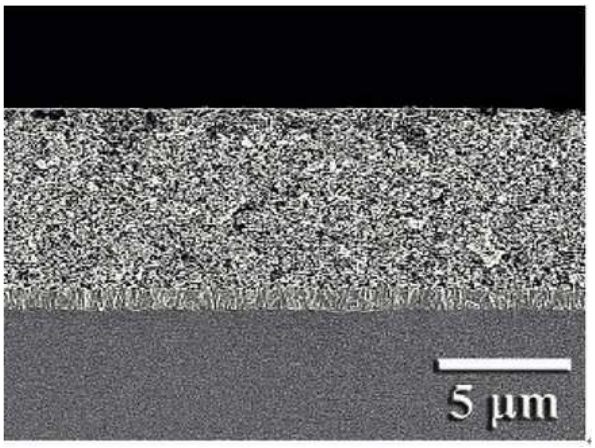
도면4


200 nm
200 nm

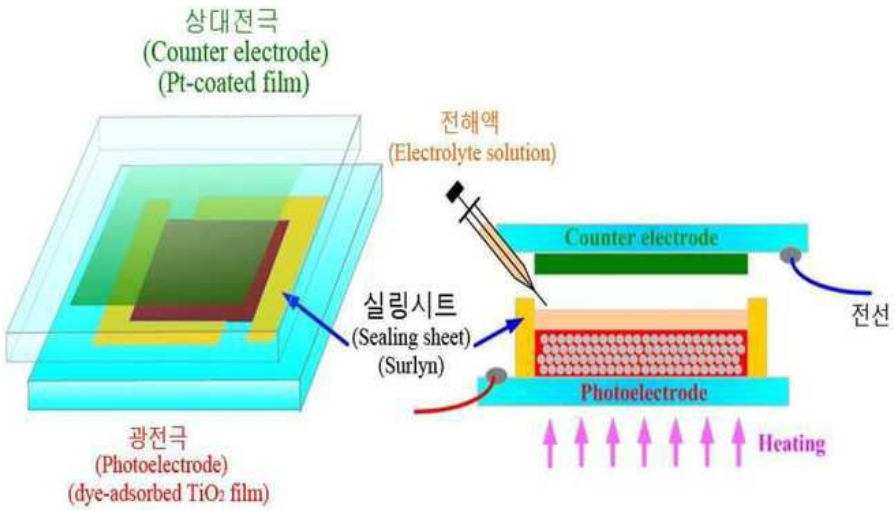
도면5


Calcined TiO_2 thin film
Dried TiO_2 thin film

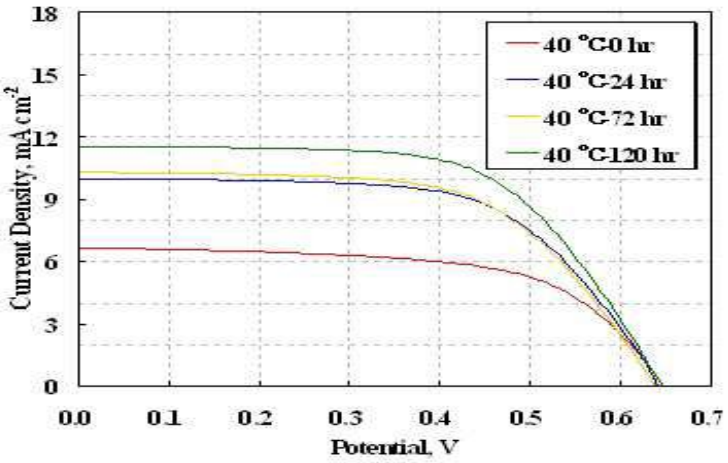
도면6

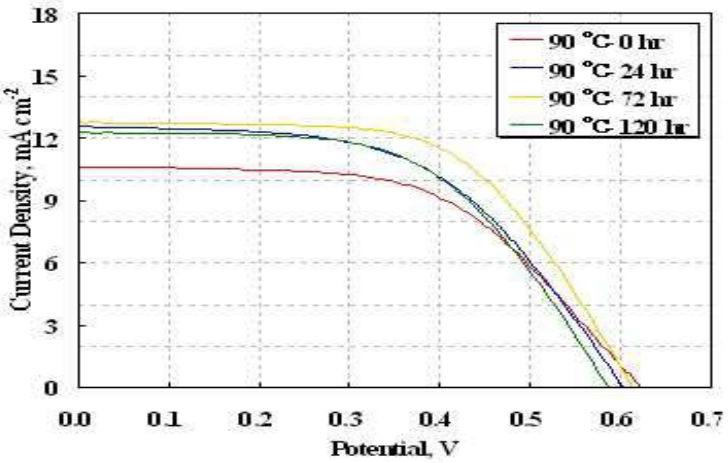

5 μm

도면7

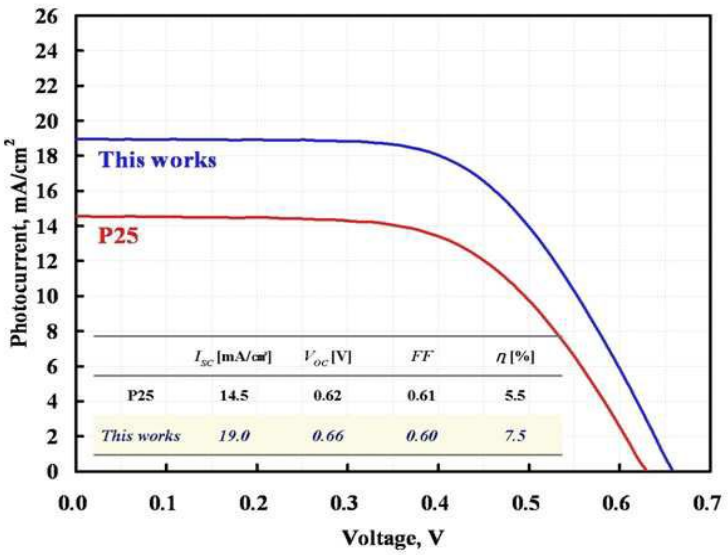

상대전극
(Counter electrode)
(Pt-coated film)
전해액
(Electrolyte solution)
Counter electrode
전선
실링시트
(Sealing sheet)
(Surlyn)
Photoelectrode
Heating
광전극
(Photoelectrode)
(dye-adsorbed TiO2 film)

도면8

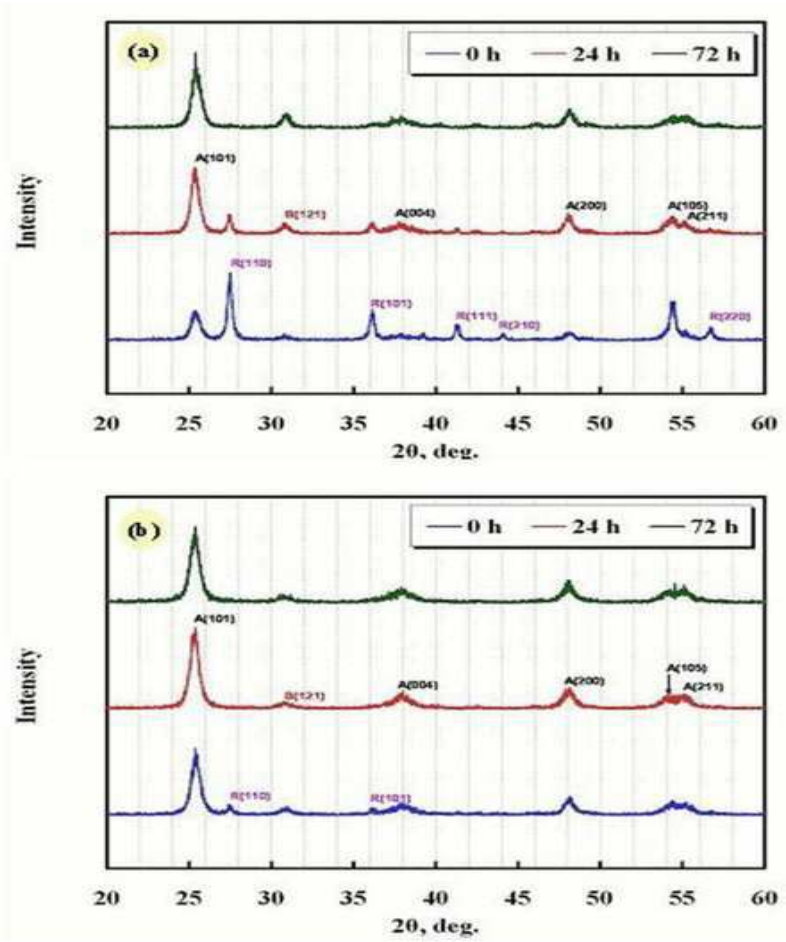

40 °C-0 hr
40 °C-24 hr
40 °C-72 hr
40 °C-120 hr
Current Density, mA cm-2
Potential, V


90 °C-0 hr
90 °C-24 hr
90 °C-72 hr
90 °C-120 hr
Current Density, mA cm-2
Potential, V

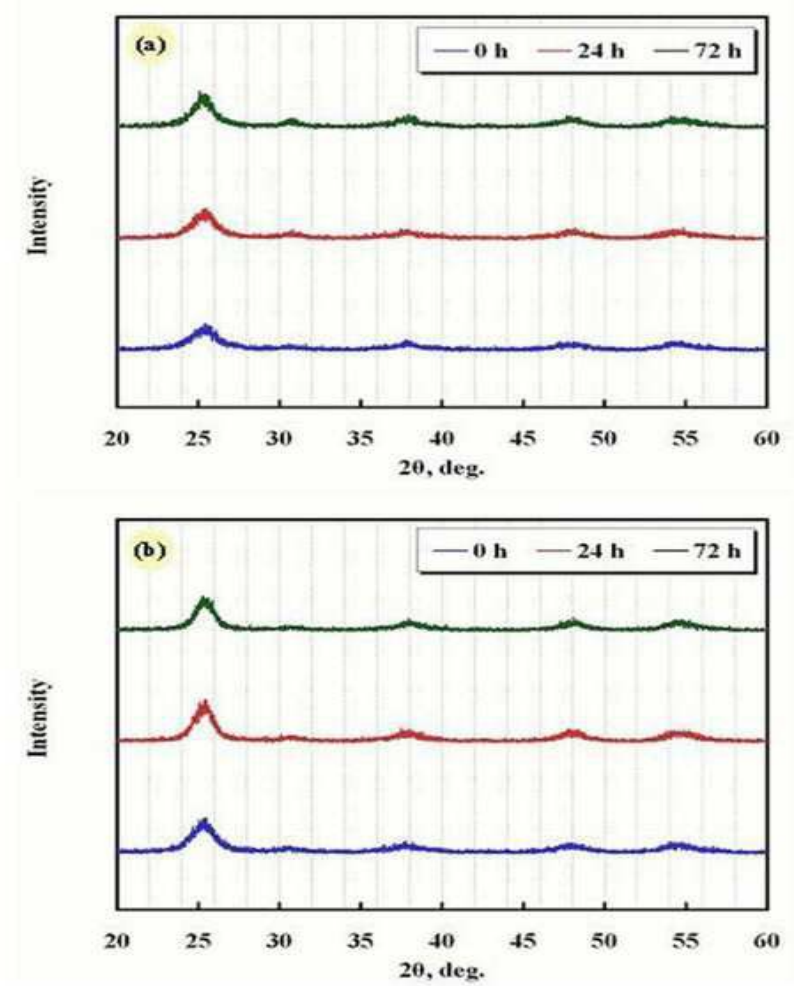
도면9


Photocurrent, mA/cm^2
Voltage, V
This works
P25
I_{SC} [mA/cm^2] V_{OC} [V] FF η [%]
P25 14.5 0.62 0.61 5.5
This works 19.0 0.66 0.60 7.5

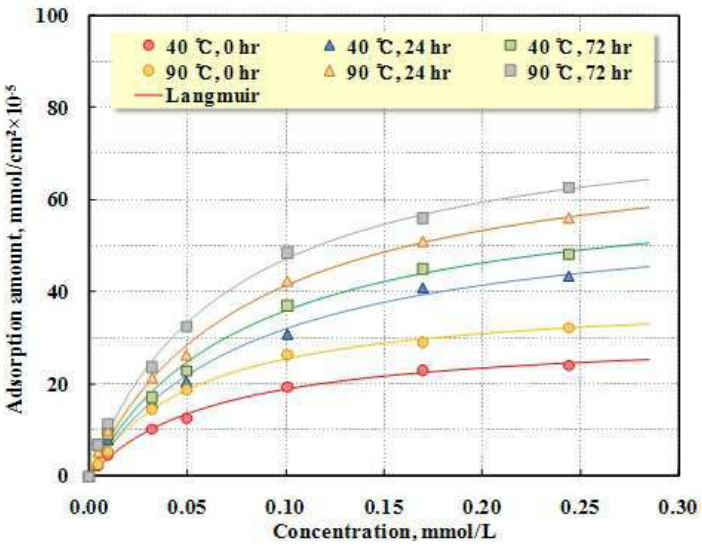
도면10


(a)
0 h
24 h
72 h
Intensity
2θ, deg.
(b)
0 h
24 h
72 h
Intensity
2θ, deg.

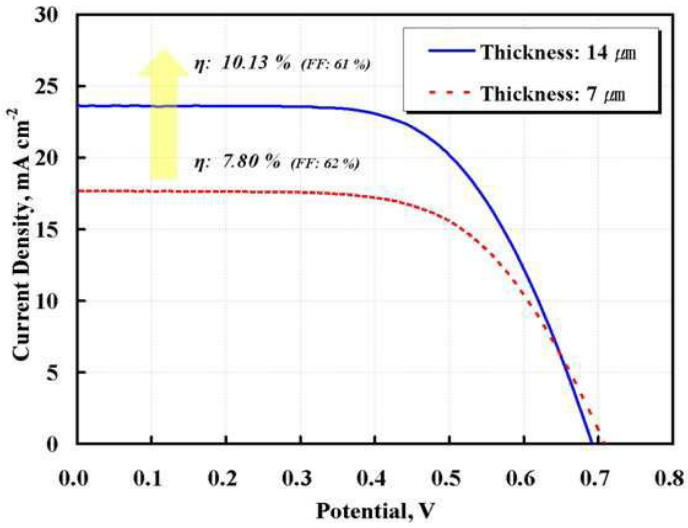
도면11


(a)
0 h
24 h
72 h
Intensity
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ, deg.
(b)
0 h
24 h
72 h
Intensity
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ, deg.

도면12


40 ℃, 0 hr
40 ℃, 24 hr
40 ℃, 72 hr
90 ℃, 0 hr
90 ℃, 24 hr
90 ℃, 72 hr
Langmuir
Adsorption amount, mmol/cm²×10⁻⁵
100
80
60
40
20
0
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
Concentration, mmol/L

도면13


30
25
20
15
10
5
0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
Current Density, mA cm-2
Potential, V
η: 10.13 % (FF: 61 %)
η: 7.80 % (FF: 62 %)
Thickness: 14 ㎛
Thickness: 7 ㎛