



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0008153
(43) 공개일자 2013년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0068699

(22) 출원일자 2011년07월12일

심사청구일자 2011년07월12일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 양천중앙하이츠 103동 603호 (신정동)

강다영

인천광역시 남동구 논현동 179-35번지 논현힐스테이트 101동 2203호

이영신

경기도 안산시 상록구 오목로 21 (본오동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

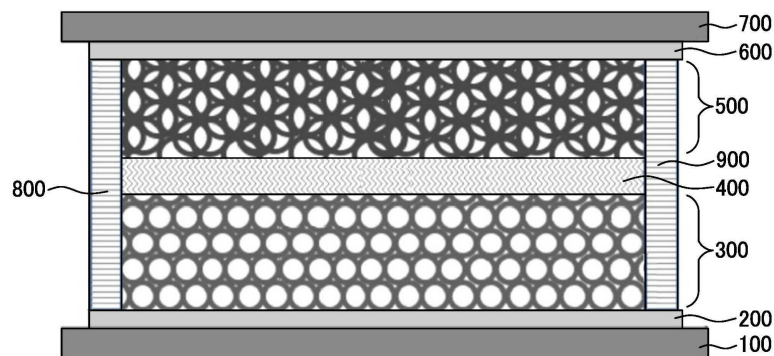
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 다공성 탄소 상대전극을 이용한 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은, 역전 오팔 구조(inverse opal structure)를 가지는 다공성 탄소구조체를 함유하는 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	200921041
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	연료전지에 응용가능한 멀티스케일 미세구조의 탄소전극 형성 및 특성연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2009.05.01 ~ 2010.04.30이 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

투명 전도성 기관 상에 형성되며 흡착된 염료를 포함하는 광전극;

상기 광전극과 이격되어 대향 배치되며, 역전 오팔 구조(inverse opal structure)를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하는 상대전극;

상기 광전극 및 상기 상대전극 사이에 채워져 있는 전해질층;

을 포함하는, 염료감응 태양전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 가지는 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 복수개의 구형 다공성 탄소 입자를 포함하여 형성된 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 μm 인, 염료감응 태양전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 μm 내지 100 μm 인, 염료감응 태양전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 광전극은 다공성 나노 결정 구조를 가지는 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 광전극은 상기 투명 전도성 기판 상에 형성된 다공성 금속산화물 구조체 및 상기 다공성 금속산화물 구조체에 흡착된 상기 염료를 포함하여 형성된 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 다공성 금속산화물 구조체는 반도체성 금속산화물을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 금속산화물 구조체는 SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , CaO , MgO , CuO , ZnO , In_2O_3 , NiO , MoO_3 , WO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, SnSiO_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 투명 전도성 기판과 상기 광전극 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 투명 전도성 기판과 상기 상대전극의 가장자리를 따라 형성된 밀봉부를 추가 포함하는, 염료감응 태양전지.

청구항 13

투명 전도성 기판 상에 흡착된 염료를 포함하는 광전극을 형성하고;

역전 오팔 구조(inverse opal structure)의 다공성 탄소구조체를 포함하는 상대전극을 형성하고;

상기 상대전극을 상기 광전극과 이격되어 대향 배치하고;

상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 전해질을 주입하는 것;

을 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 상대전극에 포함된 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체는, 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하고 열처리하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 상대전극에 포함된 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체는, 오팔 구조를 가지는 나노입자 응집체에 탄소전구체를 포함하는 용액을 주입하여 상기 나노입자 표면을 상기 탄소전구체로 코팅하고, 상기 탄소전구체를 가교시킨 후 상기 나노입자를 제거하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 나노입자는, 유기물 나노입자 무기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 유기물 나노입자는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 또는 이들의 공중합체를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 무기물 나노입자는 실리카를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 19

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플루오로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 중합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나,

디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가 중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 20

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 가지는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 21

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 22

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 μm 인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 23

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 μm 내지 100 μm 인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 24

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 광전극을 형성하기 전에 상기 투명 전도성 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 25

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 투명 전도성 기판과 상기 상대전극의 가장자리를 따라 밀봉부를 형성하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 3차원 다공성 탄소 상대전극을 이용한 염료감응 태양전지, 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 변환하는 소자이며, 차세대 태양전지로 염료감응 태양전지가 연구되고 있다. 염료감응 태양전지는 스위스 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 미국등록특허 제 5350644 호가 대표적인

며, 구조는 두 개의 전극 중 하나의 전극을 반도체 산화물을 이용하여 반도체 산화물 전극에는 염료가 흡착되어 있다. 전극 사이의 공간에는 전해질이 채워져 있다. 작동원리를 살펴보면 태양전지로 흡수된 빛은 산화물 전극에 흡착된 염료에 흡수되어 광전자가 발생하며, 광전자는 산화물 전극을 통해 전도되어 투명 전도성 기판에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화-환원 쌍에 의해 환원된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화-환원 쌍을 다시 환원시켜서 작동 과정이 완성된다.

[0003] 염료감응 태양전지에서 산화물 전극은 일반적으로 다공성 메조기공을 갖는 이산화티타늄 전극이 많이 사용되며, 일반적으로 이산화티타늄 나노입자를 코팅하여 얻어진다. 메조기공은 비표면적을 증가시켜 염료흡착을 증가시켜 궁극적으로 광-전기 변환효율을 높일 수 있다.

[0004] 다공성 이산화티타늄 구조체의 제조는 나노입자의 코팅뿐만 아니라 최근에 주형법을 통해서도 이루어지고 있으며, 주형법은 계면활성제 및 고분자 나노입자 등의 자기조립을 통해 틀을 만들고, 이산화티타늄을 주입하고, 틀을 제거하여 다공성 이산화티타늄 구조를 획득하는 방법이다.

[0005] 또한, ACS Applied Materials & Interfaces 2009, 6, p.1145-1149 에 보고된 것과 같이, 염료감응 태양전지의 반대 전극으로서 탄소 나노 튜브를 점착제와 물에 테이프-캐스트(tape-cast) 방법으로 기판에 코팅시켜 사용하였다.

[0006] 그러나 이러한 종래 방법들은 기공 제어의 재현성이 떨어지며 또한 비교적 오랜 시간(수시간)의 기공 형성의 시간이 필요하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 3차원 다공성 탄소 상대전극을 이용한 염료감응 태양전지 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공하고자 한다. 구체적으로, 본원은, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하여 형성된 상대 전극을 이용하여 형성된 염료감응 태양전지 및 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 일 측면은, 투명 전도성 기판 상에 형성되며 흡착된 염료를 포함하는 광전극; 상기 광전극과 이격되어 대향 배치되며, 역전 오팔 구조(inverse opal structure)를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하는 상대전극; 상기 광전극 및 상기 상대전극 사이에 채워져 있는 전해질층;을 포함하는, 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액체로부터 용매를 제거하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체는, 오팔 구조를 가지는 나노입자 응집체에 탄소 전구체를 포함하는 용액을 주입하여 상기 나노입자 표면을 상기 탄소전구체로 코팅하고, 상기 탄소전구체를 가교시킨 후 상기 나노입자를 제거하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 복수개의 구형 다공성 탄소 입자를 포함하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 μ m 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 μ m 내지 100 μ m 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0017] 일 구현예에 있어서, 상기 광전극은 다공성 나노 결정 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 일 구현예에 있어서, 상기 광전극은 상기 투명 전도성 기판 상에 형성된 다공성 금속산화물 구조체 및 상기 다공성 금속산화물 구조체에 흡착된 상기 염료를 포함하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 예를 들어, 상기 다공성 금속산화물 구조체는 반도체성 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 예를 들어, 상기 다공성 금속산화물 구조체는 SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , CaO , MgO , CuO , ZnO , In_2O_3 , NiO , MoO_3 , WO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, SnSiO_3 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는, 상기 투명 전도성 기판과 상기 광전극 사이에 형성된 차단층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는, 상기 투명 전도성 기판과 상기 상대전극의 가장자리를 따라 형성된 밀봉부를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 다른 측면은, 투명 전도성 기판 상에 흡착된 염료를 포함하는 광전극을 형성하고; 역전 오팔 구조 (inverse opal structure) 의 다공성 탄소구조체를 포함하는 상대전극을 형성하고; 상기 상대전극을 상기 광전극과 이격되어 대향 배치하고; 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 전해질을 주입하는 것:을 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 있어서, 상기 상대전극에 포함된 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체는, 복수개의 나노입자 및 탄소전구체를 포함하는 액적으로부터 용매를 제거하고 열처리하는 것을 포함하는 공정에 의하여 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체가 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 일 구현예에 있어서, 상기 상대전극에 포함된 상기 역전 오팔 구조 다공성 탄소 구조체는, 오팔 구조를 가지는 나노입자 응집체에 탄소전구체를 포함하는 용액을 주입하여 상기 나노입자 표면을 상기 탄소전구체로 코팅하고, 상기 탄소전구체를 가교시킨 후 상기 나노입자를 제거하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자는, 유기물 나노입자 및 무기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 유기물 나노입자는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 또는 이들의 공중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 실리카를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플루오로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가 중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나,

이에 제한되는 것은 아니다.

- [0030] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 100 nm 내지 1 μ m 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 μ m 내지 100 μ m 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법은, 상기 광전극을 형성하기 전에, 상기 투명 전도성 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 일 구현예에 있어서, 상기 염료감응 태양전지의 제조 방법은, 상기 투명 전도성 기판과 상기 상대전극의 가장자리를 따라 밀봉부를 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0036] 본원에 의하면, 귀금속인 백금을 대체하는 물질로 역전 오팔 구조 탄소를 사용하여 염료감응 태양전지의 제작 단가를 낮출 수 있고, 역전 오팔 구조 탄소의 경우 사용하는 나노입자의 크기에 따라 다양한 기공의 형태를 제어할 수 있으므로 최적화된 염료감응 태양전지용 전극의 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0037] 그리고, 본원에 따른 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3 차원의 네트워크 구조를 가지는 역전 오팔 구조의 다공성 구조체를 제공하여 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 갖는 염료감응 태양전지 구조의 개략도이다.
- 도 2의 (a)는 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이고, (b)는 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 확대도이다.
- 도 3은 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, 페놀/포름알데히드 레졸로 만든 역전 오팔 구조를 갖는 탄소의 전자현미경 사진이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, 하이드로퀴논/포름알데히드 레졸로 만든 역전 오팔 구조를 갖는 탄소의 전자현미경 사진이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, 플루오로글루시놀/포름알데히드 레졸로 만든 역전 오팔 구조를 갖는 탄소의 전자현미경 사진이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하여 형성된 상대전극을 이용하여 형성된 염료감응 태양전지 구조의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 상대전극에 포함된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 9는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 상대전극에 포함된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 광투과 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현에 및 실시예를 들어 상세히 설명한다.
- [0040] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현에 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0041] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~ 의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0044] 이하, 도면을 참조하여 본원에 따른 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법의 구현예에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0045] 먼저 본원의 일 구현예에 따른 염료감응 태양전지는, 도 1에 도시된 바와 같이, 투명 전도성 기판(100) 상에 형성되며 흡착된 염료(미도시)를 포함하는 광전극(300), 상기 광전극(300)과 이격되어 대향 배치되며, 역전 오팔 구조(inverse opal structure)의 다공성 탄소구조체를 포함하는 상대전극(500), 상기 광전극(300) 및 상기 상대전극(500) 사이에 채워져 있는 전해질층(400)을 포함하며, 상기 투명 전도성 기판(100, 700)에 형성된 차단층(200, 600), 및 상기 투명 전도성 기판(100)과 상기 상대전극(500)의 가장자리를 따라 형성된 밀봉부(800, 900):를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 투명 전도성 기판(100)은 투명한 반도체 전극용 기판 상에 전도성의 투명전극이 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 반도체 전극용 기판으로는 투명한 유리기판 또는 유연성을 갖는 고분자 기판이 사용될 수 있으며, 고분자 기판의 재료로는 예를 들어, 폴리에틸렌테프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC) 등이 사용될 수 있다. 이러한 반도체 전극용 기판 상에 형성된 투명전극은 인듐-틴-옥사이드(ITO) 또는 불소-틴-옥사이드(FTO) 등으로 제조될 수 있다. 여기서, 투명 전도성 기판(100)을 채용하는 이유는 태양광이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함할 수 있다.
- [0047] 필요한 경우, 상기 광전극을 형성하기 전에 상기 투명 전도성 기판(100) 상에 차단층(200)이 형성될 수 있다. 상기 차단층(200)은 산화물로 이루어져 있다. 상기 차단층(200)은 투명 전도성 기판(100)과 산화물 나노입자로 이루어진 광전극(300) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다.
- [0048] 상기 투명 전도성 기판(100) 상에 또는 상기 투명 전도성 기판(100) 상에 형성된 상기 차단층(200) 상에 광전극(300)이 형성되어 있고, 상기 광전극(300)은 나노 광결정 구조를 가지는 것일 수 있다. 상기 광전극(300)은 상기 투명 전도성 기판 상에 형성된 다공성 금속산화물 구조체 및 상기 다공성 금속산화물 구조체에 흡착된 상기 염료(미도시)를 포함하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 다공성 금속산화물 구조체는 반도체성 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성 금속산화물 구조체는 SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , CaO , MgO , CuO , ZnO , In_2O_3 , NiO , MoO_3 , WO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, SnSiO_3 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 광전극(300)에 흡착된 염료는 당업계에서 사용되는 감광성 염료를 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 루테튬(ruthenium)계 또는 쿠마린(coumarin)계인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 종류의 염료분자에 광이 입사되면 전자가 생성되고, 생성된 전자는 광전극(300)을 통로로 하여 투명 전도성

기관(100)으로 전달된다.

- [0051] 상대전극(500)은 상기 광전극(300)과 이격되어 대향 배치되며, 역전 오팔 구조(inverse opal structure)의 다공성 탄소구조체를 포함할 수 있다.
- [0052] 도 2의 (a)는 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다. 도 2의 (a)를 참조하여 본원의 일 구현예를 이하에서 상세히 설명하도록 한다.
- [0053] (S1) 단계에서는, 서로 섞이지 않는 두 종류의 유체, 즉, 수상(540) 및 오일상(560)을 포함하여 형성된 에멀전(570)에 있어서 상기 수상(540) 내에 복수개의 나노입자(510) 및 탄소전구체(530)가 액적 용매(520)에 분산된 유중수형 액적(550)이 형성될 수 있으며, 상기 액적(550)으로부터 수상(540)에 포함되는 액적 용매(520)를 증발 등의 방법에 의하여 서서히 제거함으로써 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)를 형성할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자(510)를 액적 용매(520)에 분산시킨 후, 상기 액적 용매에 탄소전구체(530)를 혼합시키고 교반한 후, 이미 준비한 오일상을 형성할 오일에 떨어뜨려 에멀전(570)을 형성하고, 이를 다시 교반하여 액적(550)을 제조할 수 있다.
- [0054] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는, 복수개의 무기물 나노입자 및 복수개의 유기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 무기물 나노입자의 경우에는, 당업자에게 통상 알려진 것을 사용할 수 있으며, 특별한 제한이 없다. 본원에서는 당업계에 알려진 통상적인 무기물 성분, 예를 들어, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 황화물, 기타 세라믹 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 복수개의 무기물 나노입자의 제조에 있어서, 무기물 나노입자를 형성하는 무기물 나노입자 전구체의 비제한적인 예로는 금속 원소 또는 복합체; 금속-함유 황산염, 염산염, 질산염, 인산염, 초산염, 수산염 등의 각종 산염; 수산화물, 염화물, 유화물, 산화물, 질화물, 탄화물, 시안화물 및 이들의 조합에서 선택되는 1 이상을, 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매에 균일하게 용해 및 혼합하여, 졸-겔법을 통해 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매의 경우, 특별한 제한이 없으나, 용해 및 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매 또는 분산매를 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매의 비제한적인 예로는 증류수; 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol) 등의 알코올류; 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane); 및 이들의 조합에서 선택된 1 종 이상의 용매를 사용할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자가 실리카 나노입자를 포함할 수 있다. 상기 실리카 나노입자는 균일한 나노입자를 제조할 수 있는 방법으로서 당업계에 공지된 방법을 특별히 제한 없이 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 수용액상에서 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)와 같은 실리카 전구체를 암모니아와 적정비율로 혼합하는 Stober-Fink-Bohn 방법을 이용하여 졸겔법으로 합성할 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카 나노입자는 하기와 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다. 우선, 음이온성 고분자를 증류수나 완충용액에 혼합 및 교반시키고 에탄올 또는 메탄올 등의 알코올류를 첨가하여 혼합용액을 제조한다. 그 후에 상기 혼합용액에 암모니아와 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 혼합시키고 교반시켜 졸겔법에 의하여 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 한편, 실리카 나노입자의 크기는 증류수와 음이온성 고분자를 적정한 질량비로 조절하여 균일한 입자크기의 다양한 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 수용성이고 음이온 기능기를 가진 고분자인 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 음이온성 고분자는 폴리아크릴산(PA: poly(acrylic acid)) 계열, 폴리메타크릴산(PMA: poly(methylacrylate)) 계열, 폴리티오펜아세트산(PTTA: poly(thiophene acetic acid)) 계열, 폴리술포네이트스티렌(PSS: poly(sulfonate styrene)) 계열 중 어느 하나 또는 적어도 두 개 이상의 조합으로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 음이온 기능기는 카르복시기($-COO^-$), 술포산기($-SO_3^-$), 아세톡시기($-CH_2COO^-$) 등이 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 교반된 혼합 용액과 상기 알코올류의 질량비는 1 : 5 내지 15 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 암모니아와 상기 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)의 질량비는 1 : 0.5 내지 5 일 수 있으며, 상기 반응 후에 알코올로 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자는 90 nm 내지 350 nm 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 교반 과정에서의 반응 온도는 40℃ 내지 80℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0056] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는 유기물 나노입자를 포함할 수 있으며, 상기 복수개의 유기물 나노입자는 고분자 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 나노크기의 입자로서 제조 가능한 고분자 나노입자라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 크기를 가지는 역전 오팔 구조의 나노입자일 수 있는데, 예를 들어, 상기 고분자 나노입자는, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 또는 이들의 공중합체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 나노입자는 당업계에 공지된 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization) 방법을 이용하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 고분자 나노입자는 가교제(cross-linker)를 첨가하여 형성되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 가교제는 다이비닐벤젠 또는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 사용할 수 있고, 상기 가교제를 첨가함으로써 톨루엔과 같은 오일상에 의한 입자 변형을 방지할 수 있다. 상기 유기물 나노입자는, 예를 들어, 상기 기재한 고분자, 당업계에 공지된 레진 구 또는 유기 계면활성제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 유기물 나노입자는 레졸(resol) 형태로 제조되어 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 액적(550)은 탄소전구체(530)를 포함할 수 있으며, 상기 탄소전구체는 산소를 포함하지 않는 환원분위기에 서 열처리 또는 소성에 의한 탄화 과정을 통하여 탄소로 환원될 수 있는 물질이 사용될 수 있다. 상기 액적(550)에 포함되는 탄소전구체의 상(phase)은 액상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플루오로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류로서 탄소수 1 내지 20을 가지는 것, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 수 있으며, 그 예로서, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥시드(BPO), 아세틸퍼옥시드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥시드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합에서 선택되는 1종 이상의 개시제를 사용할 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체로서, 페놀-포름알데히드(PF) 레졸(resol)을 제조하여 사용할 수 있으며, 페놀을 약 60 내지 약 80℃의 분위기에서, 약 20 내지 약 30 분 동안 오븐에서 가열한 후, 마이크로튜브에 상기 페놀을 넣고 20% NaOH 수용액에 한 방울씩 적하(dropwise)시킨다. 그리고, 포르말린 수용액을 투입하고 약 60 내지 약 80℃의 분위기에서 약 50 내지 약 70 분 동안 반응을 시킨 후, 0.6 M 염산 수용액으로 적정하여 pH를 7.0으로 중화시키고, 진공 상태에서 약 24 시간 건조한 후, 에탄올에 약 40 내지 약 50%의 질량분율로 녹여서 제조되는 페놀-포름알데히드 레졸을 탄소전구체로 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 도 2의 (a)에서 (S2) 단계는, (S1) 단계에서 살펴본 바와 같이, 상기 에멀전(570)에 포함되는 액적(550)이 복수개의 나노입자(510) 및 탄소전구체(530)를 포함할 수 있으며, 상기 액적(550)으로부터 수상(540)에 포함된 액적 용매(520)를 증발 등을 통해 서서히 제거하면서, 상기 복수개의 나노입자(510)의 표면에 탄소전구체(530)를 포함하는 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)를 형성할 수 있다. 상기 액적(550)은 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type)의 액적일 수 있다.
- [0062] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 기상에 액적이 분산되어 있는 에어로졸 형태에서도 액적의 용매 제거를 통해 상기 역전

오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다.

- [0063] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체를 형성하면서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되어, 상기 탄소전구체가 상기 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 일 구현예에 있어서, 도 2의 (a)의 (S2) 단계에서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)는, 복수개의 나노입자(510) 및 탄소전구체(530)가 분산되어 있는 액적(550)으로부터 상기 액적을 형성하는 액적 용매(520) 성분을 제거함으로써 상기 복수개의 나노입자를 자기 조립하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액적(550)은 서로 다른 두 종류의 섞이지 않은 유체에 기계적인 힘을 가하여 구형의 미세한 방울이 분산상으로서 연속상에 분산되어 있는 것을 나타낸다. 예를 들어, 상기 액적(550)은 수상(water phase)이 연속상이고 오일상(oil phase)이 분산상일 경우 수중유형 액적일 수 있고, 오일상이 연속상이고 수상이 분산상일 때 유중수형 액적일 수 있다.
- [0065] 일 구현예에 있어서, 연속상으로서 유기 용매를 포함하는 오일상에 분산된 물 액적(water droplet) 내에 복수개의 나노 입자 및 탄소전구체를 도입하여 분산시키고 상기 액적 내의 물을 제거함으로써 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다. 다른 일 구현예에 있어서, 연속상으로서 수상(water phase)에 분산된 오일상 액적에 복수개의 나노 입자 및 탄소전구체를 도입하여 분산시키고 상기 액적 내 오일을 제거함으로써 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체를 제조할 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 있어서, 상기 수중유형 액적 또는 유중수형 액적의 오일상은 지방족 탄화수소계 유기용매 또는 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 일 구현예에 있어서, 상기 지방족 탄화수소계 유기 용매 또는 방향족 탄화수소계 유기 용매로서 탄소수 약 6 내지 약 20을 가지는 것들 중에서 특별한 제한 없이 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 지방족 탄화수소계 유기 용매는 탄소수 약 6 내지 약 20, 또는 탄소수 약 10 내지 약 20인 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매는 톨루엔을 포함할 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소는 헥사데칸을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 한편, 상기 오일상의 액적은 물에 의해 물/오일 액적 시스템을 형성하고, 상기 시스템을 안정화시킬 수 있도록 하기 위해 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제로서 플로닉 F108(Pluronic F108), SPAN 80(Sorbitan monooleate) 또는 하이퍼머 2296(Hypermer 2296)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체는, 상기 탄소전구체가 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부의 나노입자 표면으로부터 시작하여, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체의 외부의 나노입자 표면에까지 포함되도록, 상기 나노입자의 크기 및/또는 상기 액적에 포함되는 탄소전구체의 양을 조절하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액적(550) 내부에 포함된 액적 용매(520)를 서서히 증발시킬 때, 상기 액적에 포함된 복수개의 나노입자들은 반데르 발스의 힘에 의해 자기 조립을 하며 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체를 서서히 형성하게 되면서, 액적에 포함되어 있는 탄소전구체는 상기 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되면서 상기 역전 오팔 구조의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 상기 탄소전구체가 함께 응집하게 되면서, 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체를 형성하게 된다.
- [0069] 도 2의 (a)의 (S2)단계를 살펴보면, 상기 액적(550) 내의 액적 용매(520)가 서서히 증발되면서, 상기 탄소전구체가 나노입자 내부로 스며들면서 액적에 포함되는 탄소전구체(530)의 양에 따라 그 양이 적은 경우에는 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부로부터 좁은 범위에서 탄소전구체가 나노입자의 공극 사이에 스며들게 되며, 한편 탄소전구체의 양을 증가 시킨 경우에는 나노입자-탄소전구체 응집체의 중심부로부터 넓은 범위에서 탄소전구체(530)가 나노입자의 공극사이에 스며들게 된다. 따라서, 액적에 포함되는 탄소전구체(530)의 양을 조절하여, 그리고, 액적에 포함되는 나노입자의 크기를 선택하여, 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)를 다양한 형태와 크기로 제조할 수 있다.
- [0070] 도 2의 (a)의 (S3)단계에서 보는 바와 같이, 상기 (S2)단계에서 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)를 제조한 후, 오일상(560)을 제거한 뒤 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)를 수

득하고, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체의 탄소전구체(530)를 가교시킨 후, 환원분위기에서 열처리 또는 소성(燒成)시켜 (S3) 단계에서의 나노입자(510)에 탄소 코팅층(580)을 포함하는 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체(500b)를 제조할 수 있다.

[0071] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)의 탄소전구체(530)를 가교함에 있어서 약 하루 정도 약 80 내지 약 120℃에서 진공챔버에 보관한 후, 약 120 내지 약 160℃에서 또 약 하루 정도 진공챔버에 보관하여 탄소전구체를 가교할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 탄소전구체를 고형화할 수 있는 당업자 수준에서 통상의 방법으로 가교할 수 있다.

[0072] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체(530)를 가교시킨 상기 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)의 열처리 또는 소성을 시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF₆ 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원분위기에서의 열처리 또는 소성시켜 상기 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)에 포함된 탄소전구체(530)를 탄화시켜 상기 나노입자-탄소 응집체(500b)를 형성할 수 있다. 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 사용되는 탄소 전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택하면 되며, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소 전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 약 600 내지 약 1200℃, 또는 약 700 내지 약 1100℃, 또는 약 800 내지 약 1000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소성 시간은 약 1 시간 이상, 예를 들어, 약 1 내지 약 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해 또는 소성시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 도 2의 (a)의 (S4) 단계에서 살펴보는 바와 같이, (S3) 단계에서 수득한 구성의 나노입자-탄소 응집체(500b)에 포함된 복수개의 나노입자(510)는, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체의 제조에 선택되는 나노입자는 앞서 설명한 바와 같이, 복수개의 무기물 나노입자 및 복수개의 유기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으며, 이와 같이 선택되는 나노입자들의 성질에 따라, 상기 나노입자-탄소 응집체에 포함된 탄소 성분을 제외하고 나노입자들을 선택적으로 제거할 수 있는 방법으로서 당업자 수준에서 적의 선택될 수 있는 방법을 이용하여 상기 복수개의 나노입자를 제거할 수 있고, 이에 따라, 기공이 형성된 탄소입자(590)들이 역오팔의 구조를 지니는, 도 2의 (a)의 (S4) 단계에서의 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체(500c)를 수득할 수 있다.

[0075] 일 구현예에 있어서, 도 2의 (a)의 (S1) 단계에서, 나노입자로서 실리카 입자를 선택하여 액적을 제조하고, (S2) 및 (S3) 단계를 거쳐 실리카-탄소 응집체를 제조한 후에, 약 10 내지 약 30% HF, NaOH 또는 KOH 에칭액에 약 12 내지 약 36 시간 침식시켜 실리카를 제거하여, (S4) 단계에서의 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체(500c)를 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 HF, NaOH 또는 KOH의 농도를 높인 에칭액을 사용하여 나노입자들을 제거하는 경우에는 제거되는 시간이 상대적으로 적을 수 있다. 한편, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체는 상기 나노입자가 서로 응집되어 있는 부분을 통해 에칭액이 투입될 수 있기 때문에, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체의 내부에 있는 나노입자들의 제거가 가능하다.

[0076] 도 2의 (b)는 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 확대도이다.

[0077] 도 2의 (b)를 참조하여 상세히 설명하면, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체(500c)는 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체(500b)에 포함된 복수개의 나노입자(510)가 오팔의 구조를 형성하고 있으며, 상기 복수개의 나노입자(510)가 제거되면서 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체가 형성되는 것이다.

[0078] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는, 3 차원 기공 배열을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 도 2의 (b)를 참조하여 상세히 설명하면, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체(500c)는 그 내에 기공(501c)을 포함하고 있으며, 역오팔의 구조를 가지면서 3 차원의 기공배열을 가질 수 있다. 상기 기공(501c)은 상기 구형의 나노입자-탄소 응집체(500b)에 포함된 나노입자가 위치하였던 공간으로서, 상기 나노입자가 제거되면서 기공

(501c)을 형성하게 되는 것이다. 한편, 상기 기공(501c)은 기공과 기공 사이에서 기공터널(502c)을 형성하고 있으며, 상기 기공터널은 액적(550)을 이용하여 용매를 제거함으로써 자기 조립에 의해 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)가 형성되면서, 나노입자들 사이의 접촉면에 탄소전구체(530)가 침투되지 못하게 되므로, 상기 나노입자들을 제거하면서 형성되는 것이다. 이와 같은 기공터널(502c)은 상기 구형의 다공성 탄소 구조체가 그 자체로 촉매체로 사용되거나, 상기 구형의 다공성 탄소 구조체에 금속을 담지 또는 금속을 코팅한 형태로 촉매체로 사용되는 경우, 비제한적인 예로서, 연료전지에 사용되는 경우 프로톤의 전달에 더욱 효율적인 구조적 특징을 형성할 수 있는 것이다.

[0081] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 100 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 입자 내부의 기공의 크기는 사용되는 상기 구형의 나노입자 응집체를 형성하기 위하여 사용되는 나노입자의 크기에 따라 조절될 수 있다. 상기 기공(501c)이 서로 연결되는 기공터널(502c)의 크기는 사용되는 나노입자의 크기에 따라 상기 나노입자들 간의 접촉되는 면적에 따라 달라질 수 있다.

[0083] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으며, 예를 들어, 약 1 μm 내지 약 100 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 구형의 다공성 탄소 구조체의 크기는 상기 구형의 나노입자-탄소전구체(500a)의 형성에 있어서 선택되는 나노입자의 크기 및/또는 액적(550)에 포함되는 탄소전구체(530)의 함량에 따라 그 크기가 조절될 수 있음은 앞서 살펴본 바와 같다. 한편, 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)의 크기는 액적(550)의 크기 또는 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체(500a)의 나노 입자(510)의 농도를 통해 제어가능하다. 형성되는 액적의 크기가 클수록 상기 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체에 포함되는 나노입자의 농도가 높을수록 마이크로 미터 입자 수준의 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체가 형성되는데, 상기 마이크로 미터 입자의 지름은 액적의 크기에 비례하고 상기 구형의 나노입자 응집체에 포함되는 나노입자의 농도의 1/3 승에 비례한다.

[0085] 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 분쇄되어 적절한 용매에 분산시켜 이후 상대전극 제조에 이용할 수 있다. 상기 용매는 물 및/또는 알코올을 함유하는 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] 도 3은 본원의 일 구현예에 있어서, 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다. 도 3을 참조하여 본원의 일 구현예를 이하에서 상세히 설명하도록 한다.

[0087] 도 3에 따르면, 복수개의 나노입자(510)를 용매(600)에 분산시켜 오팔 구조의 나노입자 응집체를 형성하고 (도 3a, 도 3b), 상기 오팔 구조의 나노입자 응집체에 탄소전구체-함유 용액을 침투시켜 상기 나노입자의 표면을 상기 탄소전구체(530)로 코팅한 후 상기 탄소전구체를 가교시키고, 열처리 또는 소결을 통하여 상기 가교된 탄소전구체를 탄화시키고 (도 3c), 상기 나노입자를 제거함으로써 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체(610)를 제조할 수 있다 (도 3d).

[0088] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체(530)를 가교함에 있어서 약 하루 정도 약 80℃ 내지 약 120℃에서 진공챔버에 보관한 후, 약 120℃ 내지 약 160℃에서 또 약 하루 정도 진공챔버에 보관하여 탄소전구체를 가교할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 탄소전구체를 고형화할 수 있는 당업자 수준에서 통상의 방법으로 가교할 수 있다.

[0089] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체(530)를 가교시킨 후 열처리 또는 소성을 시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF₆ 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원분위기에서의 열처리 또는 소성시켜 상기 나노입자-탄소전구체 응집체에 포함된 탄소전구체를 탄화시켜 상기 나노입자-탄소 응집체를 형성할 수 있다. 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 사용되는 탄소 전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택하면 되며, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소 전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소성 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃, 또는 약 700℃ 내지 약 1100℃, 또는 약 800℃ 내지 약 1000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소성 시간

은 약 1 시간 이상, 예를 들어, 약 1 내지 약 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0090] 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해 또는 소성시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0091] 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는, 복수개의 무기물 나노입자 및 복수개의 유기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 복수개의 나노입자는, 상기 도 2에 따른 본원의 일 구현예에서 기술된 나노입자에 대한 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복 기재를 생략한다.
- [0092] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플루오로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류로서 탄소수 1 내지 20을 가지는 것, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 있으며, 그 예로서, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥시드(BPO), 아세틸 퍼옥시드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥시드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합에서 선택되는 1종 이상의 개시제를 사용할 수 있다. 상기 탄소전구체는, 상기 도 2에 따른 본원의 일 구현예에서 기술된 탄소전구체에 대한 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복 기재를 생략한다.
- [0093] 예를 들어, 상기 탄소전구체로서, 페놀-포름알데히드(PF)를 함유하는 레졸(resol)을 제조하여 사용할 수 있다. 상기 레졸은, 페놀을 약 60 내지 약 80℃의 분위기에서, 약 20 내지 약 30 분간 오븐에서 가열한 후, 마이크로 튜브에 상기 페놀을 넣고 20% NaOH 수용액에 한 방울씩 적하(dropwise)시킨 후 포르말린 수용액을 투입하고 약 60 내지 약 80℃의 분위기에서 약 50 내지 약 70 분간 반응을 시킨 후, 0.6 M 염산 수용액으로 적정하여 pH를 7.0로 중화시키고, 진공 상태에서 약 24 시간 건조한 후, 에탄올에 약 40 내지 약 50%의 질량분율로 녹여서 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 분쇄되어 적절한 용매에 분산시켜 이후 상대전극 제조에 이용할 수 있다. 상기 용매는 물 및/또는 알코올을 함유하는 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 상대전극 제조 시 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하는 분산액을 스핀 코팅, 스프레이 코팅 등 당업계에 공지된 다양한 코팅 방법을 이용하여 기판에 코팅하여 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 상대전극을 형성할 수 있다. 상기 다공성 탄소 구조체를 함유하는 분산액은 당업자가 코팅 하기에 적절한 농도로 제조하여 사용할 수 있는 바, 상기 농도가 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 광전극(300)과 상기 상대전극(500) 사이에는 전해질층(400)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질층(400)은 요오드화물(iodide)을 포함할 수 있으며, 산화, 환원에 의해 상대전극(500)으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료(미도시)에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 도 1에서는 편의상 전해질층(400)을 하나의 층으로 도시하였으나, 실제로는 광전극(300)의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다.
- [0096] 상기 전해질층(400)은 상기 투명 전도성 기판(100) 및 투명 전도성 기판(700)과의 사이에 개재되어 있는 밀봉부(800, 900)에 의해 밀봉되어 있다.
- [0097] 투명 전도성 기판(100)과 상대전극(500)의 가장자리를 따라 밀봉부(800, 900)가 형성될 수 있다. 상기 밀봉부(800, 900)는 열가소성 고분자 물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화될 수 있다. 예를 들어, 밀봉부(800, 900)는 에폭시 수지를 포함할 수 있으며, 구체적으로 설린(Surlyn)으로 이루어질 수 있으며, 약 30 내지 약 50 μm 의 두께 및 약 1 내지 약 4 mm의 폭을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 본원에 따른 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 상대전극으로서 사용한 염료감응 태양전지는, 종래의 귀금속인 백금을 대체하는 물질로 역전 오팔 구조 탄소를 사용하여 염료감응 태양전지의 제작 단가를 낮출 수 있고, 역전 오팔 구조 탄소의 경우 사용하는 나노입자의 크기에 따라 다양한 기공의 형태를 제어할 수 있

므로 최적화된 염료감응 태양전지용 전극의 제조를 가능하게 할 수 있다.

[0099] 그리고, 본원에 따른 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3 차원의 네트워크 구조를 가지는 역전 오팔 구조의 다공성 구조체를 제공하여 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 염료감응 태양전지뿐만 아니라, 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능하다.

[0100] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0101] 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지는 도1에서와 같이 투명 전도성 기판(100)과, 투명 전도성 기판(100) 상에 형성된 차단층(200), 차단층(200) 상에 형성된 나노 광결정 광전극(300)과, 광전극(300)에 흡착되어 있는 복수의 염료분자(미도시)와, 투명 전도성 기판(100)에 대향 배치된 역전 오팔 구조 탄소가 코팅된 상대전극(500), 두 전극(300, 500)사이에서 채워져 있는 전해질층(400) 및 두 전극(300, 500)사이의 간격을 유지시켜주는 밀봉부(800, 900)를 포함할 수 있다.

[0102] 우선, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는, 유기물 나노입자로서 일정한 크기와 구조를 갖는 폴리스타이렌 입자를 물 속에서 자기조립시켜 오팔 구조를 갖는 폴리스타이렌 나노입자 응집체를 형성한 후, 상기 오팔 구조를 갖는 폴리스타이렌 나노입자 응집체에 탄소전구체로서 페놀/포름알데히드-함유 레졸을 주입하고, 진공 오븐을 이용하여 상기 레졸에 들어있는 에탄올을 모두 증발시킨 후, 100℃ 이상의 온도 조건에서 24 시간 동안 넣어, 상기 레졸의 가교결합을 유도하였다. 상기 가교가 완료되면 아르곤 분위기에서 900℃ 조건으로 7 시간 동안 소결함으로써 상기 폴리스타이렌 나노입자를 제거하고 상기 가교된 레졸을 탄화시켜 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 얻었다(도 4). 상기 폴리스타이렌 입자는, 물과 스타이렌 모노머를 함유하는 에멀전을 중합시켜 약 450 nm 크기를 가지는 폴리스타이렌 입자를 제조하여 사용하였다.

[0103] 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 합성하기 위해 필요한 레졸은 페놀/포름알데히드 레졸 외에 하이드로퀴논/포름알데히드 레졸(도 5), 및 플루오로글루시놀/포름알데히드 레졸(도 6)을 각각 사용하였다. 상기 각각의 레졸은 에탄올과 물을 10 : 9의 부피비로 혼합한 용액에 페놀류 시약을 넣어 30분 동안 교반시킨 뒤, 수산화나트륨을 소량 첨가한 뒤 10분 동안 교반시키고, 포름알데히드를 첨가하여 1 시간 동안 반응시킨 후, 산도를 7로 적정하여 진공오븐에서 하루 동안 물을 증발시켜 얻었다.

[0104] 염료감응 태양전지의 상대 전극을 형성하기 위한 탄소층의 형성은, 상기 수득된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 고온 가루로 갈아 물에 분산시킨 분산액을 제조한 후, 투명전도성 기판에 상기 분산액을 1회(실시예 1) 및 3회(실시예 2) 각각 스프레이 코팅하여 탄소층을 만들고, 실온에서 건조시켜 역전 오팔 구조의 다공성 탄소층을 포함한 상대전극을 형성하였다. 상기 다공성 탄소 구조체를 함유하는 분산액의 농도는 약 7 중량%이었다.

[0105] 투명 전도성 기판은 투명한 유리기판 상에 전도성의 투명전극이 형성되어 있는 구조를 갖는다. 투명 전도성 기판 상에는 차단층이 형성되어 있다. 차단층은 산화물로 이루어져 있다. 차단층은 투명 전도성 기판을 0.1 M $TiCl_4$ 수용액에 70℃ 오븐에 30분 동안 담가 두어서 형성하였다.

[0106] 광전극의 형성은 타이타니아 입자 (Solaronix, 15~20 nm 크기의 입자)를 함유하는 슬러리를 닥터 블레이드 방식으로 투명 전극에 도포한 뒤, 500℃의 가열 소성 공정을 1 시간 동안 실시하여 다공성 나노크리스탈 구조를 갖는 TiO_2 -함유 광전극을 형성하였다.

[0107] 광전극을 이루는 이산화티타늄 표면에 흡착되어 있는 염료분자로는 루테늄 또는 쿠마린계 염료분자 중 어느 하나가 사용될 수 있는데, 구체적으로 본 실시예에서는 루테늄계 염료분자인 N719 염료를 Dyesol 사로부터 구입하여 사용하였다. N719를 무수 에탄올(anhydrous ethanol)에 분산시켜 0.5 mM의 농도로 맞추어 상기의 방식으로 제조한 광전극을 하루 동안 담가 염료를 흡착시켰다.

[0108] 상기 상대전극과 상기 광전극은 투명전도성 기판에 서로 평행하게 이격되어 배향 배치되었다.

[0109] 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에는 전해질이 형성되어 있으며, 또한 광전극의 기공 내부에도 위치한다. 전

해질은 요오드계 산화-환원 쌍을 갖는 액체 전해질을 사용하였다. 전해질은 예를 들어, 0.7 M 의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(1-butyl-3-methylimidazolium), 0.03 M의 요오드화물(iodide), Iodine(I₂)와 0.1 M 구아니디움 티오시아네이트(Guanidium thiocyanate; GSCN), 0.5 M의 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; TBP)을 아세토니트릴(acetonitrile; ACN)와 발레로니트릴(valeronitrile; VN)를 5:1로 혼합한 용액에 용해시킨 후 사용하였으며, 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 25 μ m 두께의 설린(Surlyn)을 사용하였다.

[0110] 상기 실시예에 따라 제조된 염료감응 태양전지를 AM1.5, 100 mW/cm² 조건에서 전류밀도(J_{sc}), 전압(V_{oc}), 충전계수(FF) 및 에너지 변환효율(EFF.)값을 측정하였고, 그 결과는 도 7의 그래프와 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

	실시예 1	실시예 2
Short-circuit current density (mA/cm ²)	4.10	5.70
Open-circuit voltage(V _{oc} , V)	0.715	0.722
Fill Factor(%)	0.468	0.503
Efficiency(%)	1.369	2.067

[0111]

[0112] 상기한 바와 같이, 상기 역전된 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 함유하는 분산액을 각각 1회 스프레이 코팅 (실시예 1) 및 3회 스프레이 코팅 (실시예 2)하여 형성된 상대전극 각각의 SEM 사진을 도 8에 나타내었고 광투과 스펙트럼을 도 9에 나타내었다. 구체적으로, 도 8의 (a)는 상기 1회 스프레이 코팅 (실시예 1) 하여 형성된 상대전극의 표면의 역전된 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 SEM 사진이고, (b)는 상기 3회 스프레이 코팅 (실시예 2) 하여 형성된 상대전극의 표면의 역전된 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 SEM 사진이고, (c)는 상기 1회 스프레이 코팅 (실시예 1) 하여 형성된 상대전극의 표면의 작은 탄소 조각들을 나타내는 SEM이고, (d)는 상기 3회 스프레이 코팅 (실시예 2) 하여 형성된 상대전극의 표면의 상대적으로 큰 탄소 조각들을 나타내는 SEM이다.

[0113] 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, 3회 스프레이 코팅한 경우 1회 스프레이 코팅한 경우에 비하여 더 많은 역전된 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체가 상기 상대전극에 포함됨을 알 수 있으며, 또한, 이로 인하여 상기 염료감응 태양전지의 효율도 상기 3회 스프레이 코팅한 경우에 더욱 증가함 (도 7 참조)을 알 수 있다.

[0114] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따라 제작된 역전된 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 상대전극으로서 사용하여 염료감응 태양전지의 제작이 가능하다는 것을 확인하였으며, 기존 염료감응 태양전지의 상대전극으로서 백금극을 대체하여 전지의 가격을 낮출 수 있고 효율 또한 향상시킬 수 있는 강점을 가진다.

[0115] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

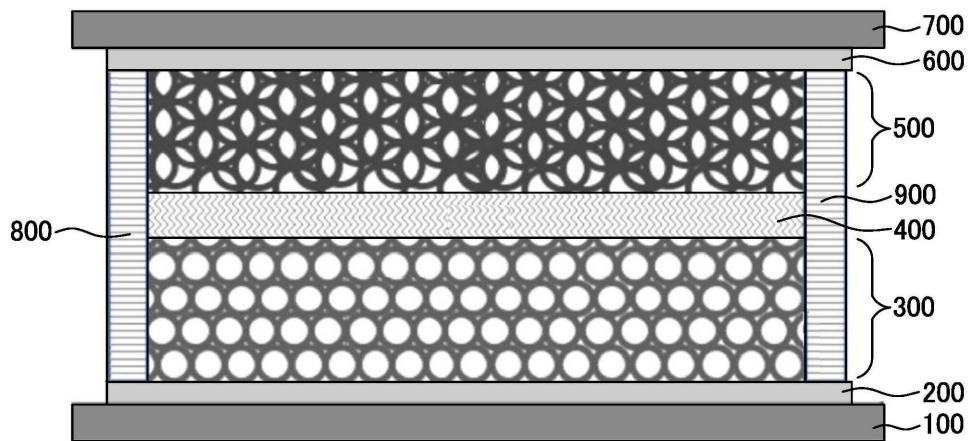
부호의 설명

[0116] 100, 700 : 투명 전도성 기판 200, 600: 차단층
300: 광전극 400: 전해질
500: 상대전극 510 : 복수개의 나노입자
520 : 액적 용매 530 : 탄소전구체

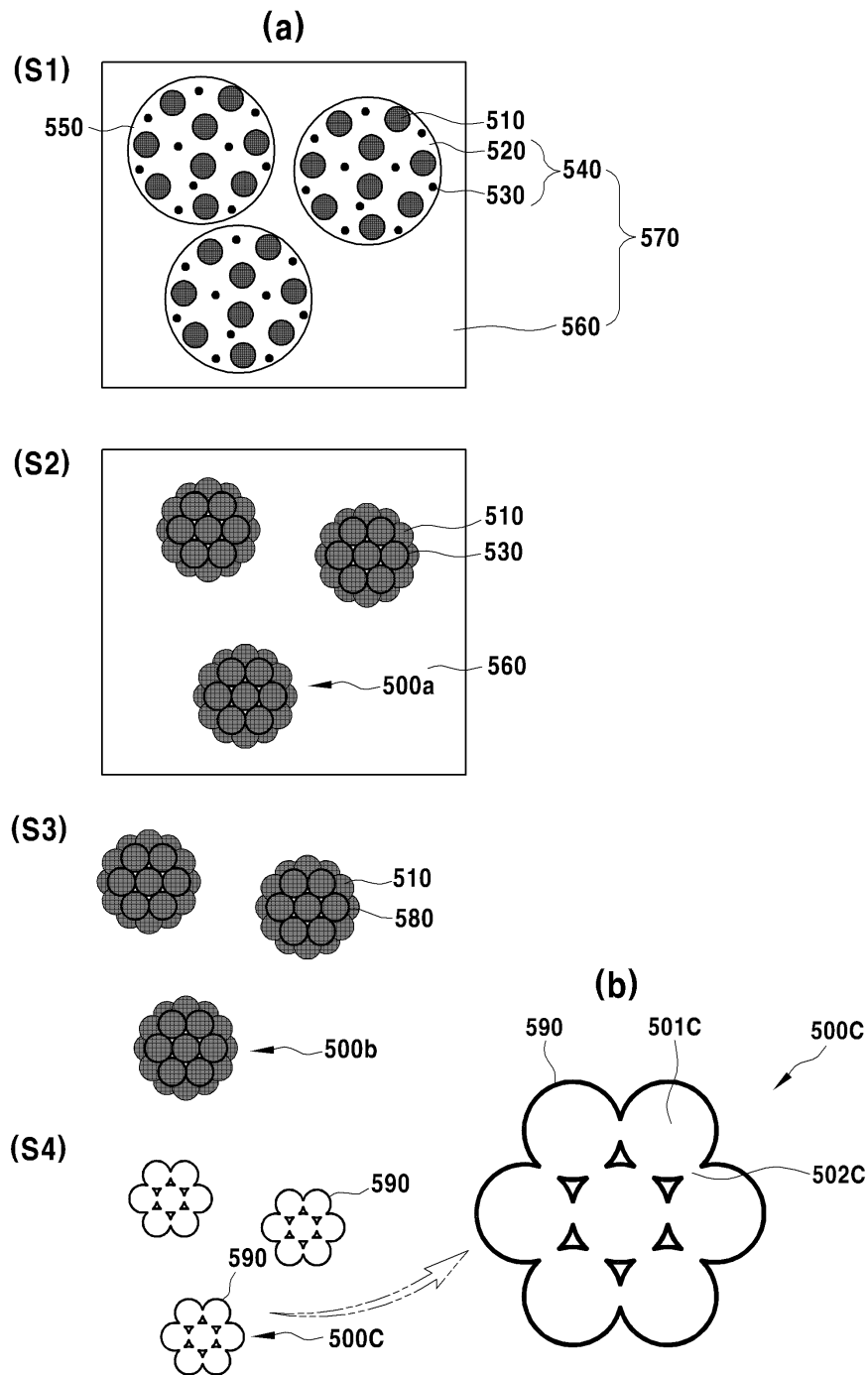
- 540 : 수상(water phase) 550 : 액적
 560 : 오일상(oil phase) 570 : 에멀전
 580 : 탄소 코팅층 590 : 탄소 입자
 500a : 구형의 나노입자-탄소전구체 응집체
 500b : 구형의 나노입자-탄소 응집체
 500c : 구형의 다공성 탄소 구조체
 501c : 기공 502c : 기공 터널
 600 : 용매
 610 : 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체
 800, 900 : 밀봉부

도면

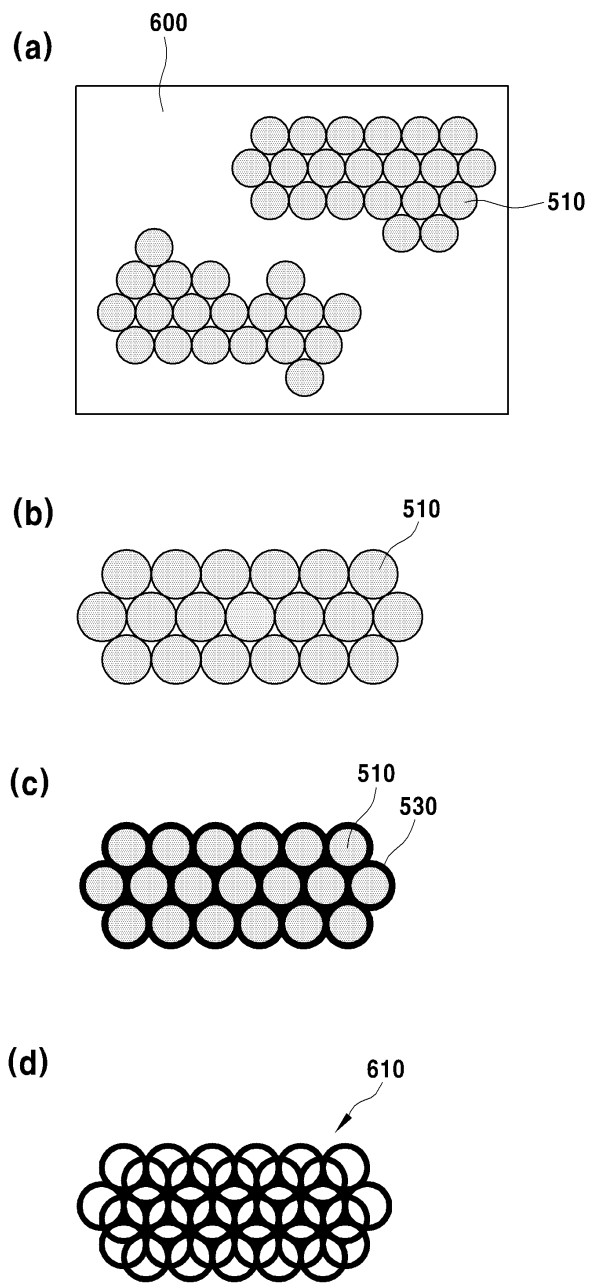
도면1



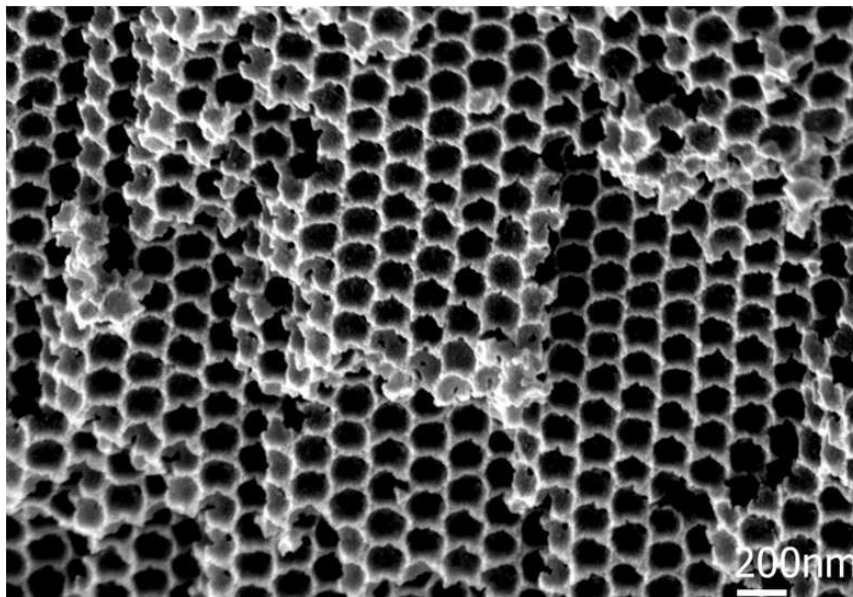
도면2



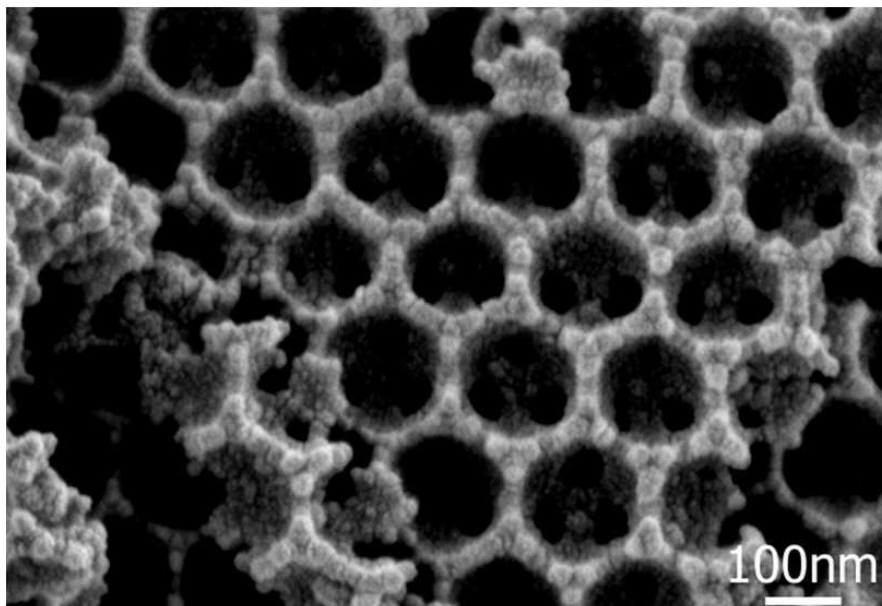
도면3



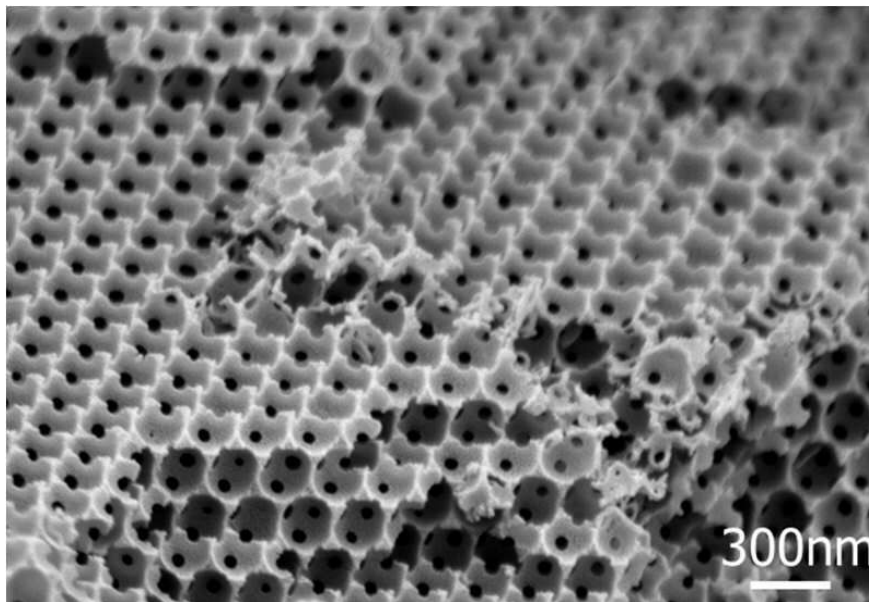
도면4



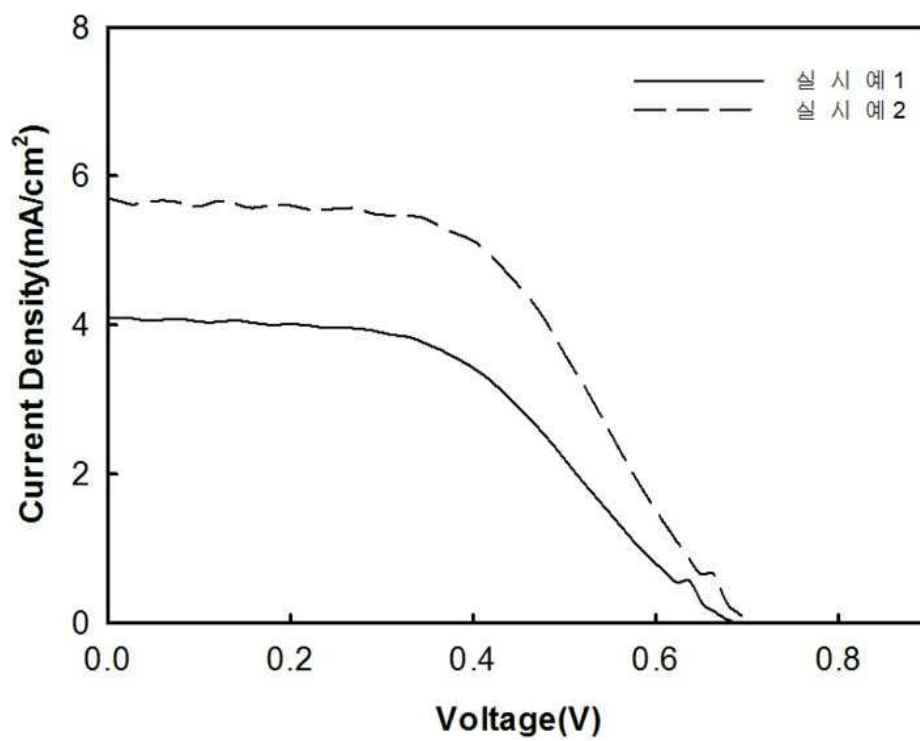
도면5



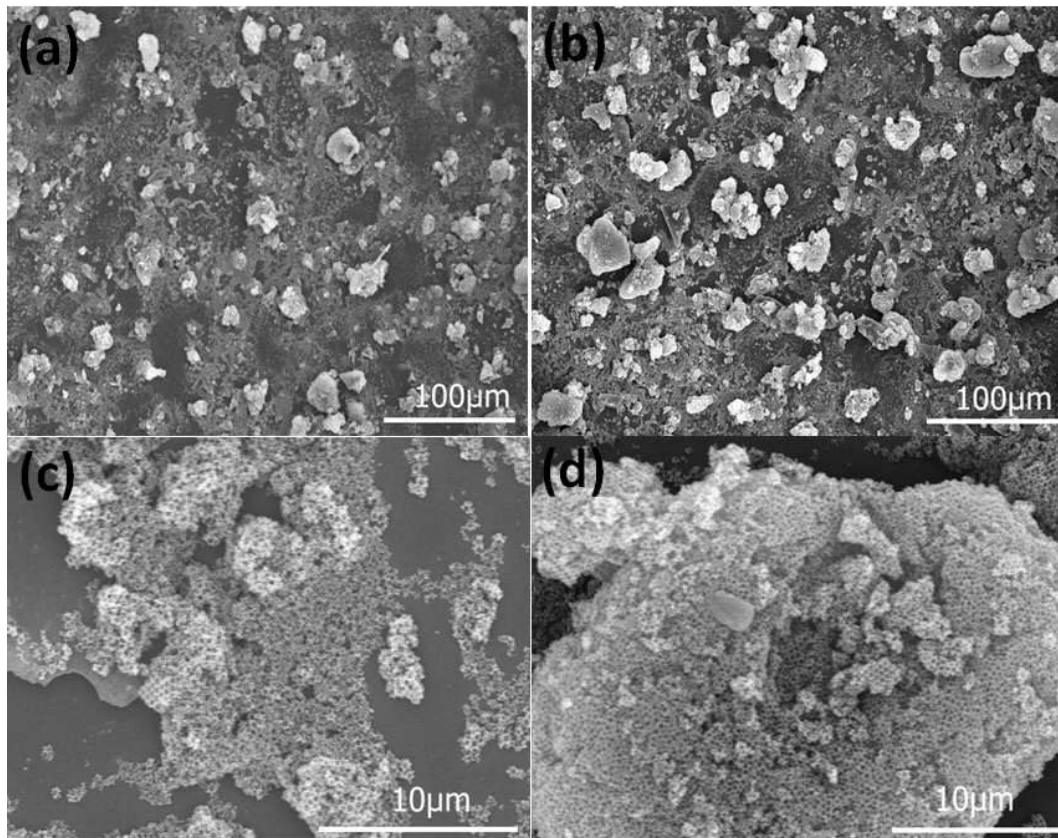
도면6



도면7



도면8



도면9

