



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년12월17일  
(11) 등록번호 10-1001547  
(24) 등록일자 2010년12월09일

(51) Int. Cl.

*H01L 31/042* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0005316  
(22) 출원일자 2004년01월28일  
심사청구일자 2008년12월29일  
(65) 공개번호 10-2005-0077542  
(43) 공개일자 2005년08월03일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2003273381 A  
JP2003249279 A  
KR1020030063469 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

진용완

서울특별시도봉구방학동272신동아아파트11동106호

김종민

경기도수원시팔달구영통동신나무실신원아파트641동1802호

(74) 대리인

리엔목특허법인, 이해영

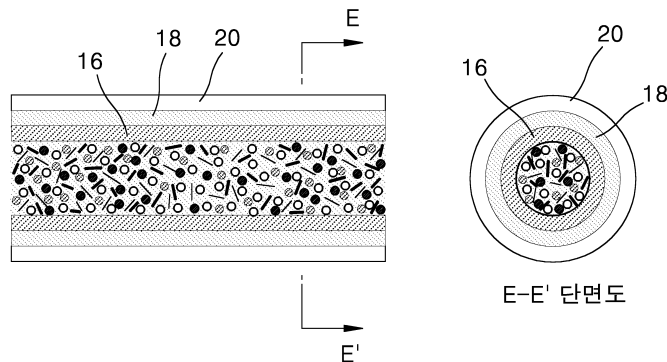
심사관 : 김민수

**(54) 섬유상 태양 전지 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 탄소나노튜브 및 환원 전극용 재료로 이루어진 다공성 섬유의 기공에 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질이 포함되어 있는 섬유형 내부 코어, (b) 상기 섬유형 내부 코어(a)의 표면에 코팅되어 있으며, 하나 이상의 광도전성 고분자로 이루어진 광도전층, (c) 상기 광도전층(b)의 표면에 코팅되어 있는 투명 전극층 및 (d) 상기 투명 전극층(c) 표면에 코팅되어 있으며, 하나 이상의 투명 고분자로 이루어진 투명 보호층을 포함하는, 섬유상 태양 전지, 이의 제조 방법 및 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 섬유상 태양 전지는 기존의 태양 전지보다 우수한 전지 성능을 가지며, 고분자 공정을 이용하여 제조할 수 있으므로 저렴한 제조원가로 대량 생산할 수 있을 뿐만 아니라, 의류형으로도 제조할 수 있어 다양한 휴대용 전자제품의 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

**대표도** - 도1e



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 탄소나노튜브 및 환원 전극용 재료로 이루어진 다공성 섬유의 기공에 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질이 포함되어 있는 섬유형 내부 코어;

(b) 상기 섬유형 내부 코어(a)의 표면에 코팅되어 있으며, 광도전성 고분자로 이루어진 광도전층;

(c) 상기 광도전층(b)의 표면에 코팅되어 있는 투명 전극층; 및

(d) 상기 투명 전극층(c) 표면에 코팅되어 있으며, 투명 고분자로 이루어진 투명 보호층

을 포함하는, 섬유상 태양 전지.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)의 다공성 섬유에 포함된 탄소나노튜브는 다중벽 또는 금속성의 단일벽 또는 이중벽 구조를 가지며, 상기 내부 코어(a) 제조에 사용되는 바인더를 기준으로 1 내지 15 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)에 포함된 환원 전극용 재료는 10nm 내지 50nm의 직경을 갖는 산화주석이며, 상기 산화주석은 상기 내부 코어(a) 제조에 사용되는 바인더를 기준으로 1 내지 5 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)의 기공에 포함된 탄소나노튜브는 직경 10nm 내지 100nm의 다중벽 또는 금속성의 단일벽 또는 이중벽 구조를 가지며, 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질이 포함되어 있는 용액을 기준으로 0.1 내지 1 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)에 포함된 이산화티탄은 표면적이  $200\text{m}^2/\text{g}$  내지  $300\text{m}^2/\text{g}$ 인 직경 1nm 내지 50nm의 다공성 입자인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)에 포함된 감광성 색소가 루테튬-함유 착물, 오스뮴-함유 착물 또는 철-함유 착물 또는 2 또는 3 개의 전이 금속을 함유하는 초거대분자 착물인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 섬유형 내부 코어(a)에 포함된 전자전달용 전해질이 요오드 및 요오드화물을 포함한 용액, 브롬 및 브롬화물을 포함한 용액, 하이드로퀴논 용액 또는 비결합 전자를 운반하는 전이 금속 착물 용액인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 광도전층(b)가 1nm 내지 50nm 크기의 산화주석을 상기 광도전성 고분자를 기준으로 1중량% 내지 5중량% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지.

**청구항 9**

(a) 탄소나노튜브, 환원 전극용 재료 및 바인더를 포함하는 용액으로 섬유를 형성한 후 소성시켜, 다공성 섬유를 형성하는 단계;

(b) 상기 (a)단계에서 형성된 다공성 섬유를 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질을

포함하는 용액에 합침시켜 섬유형 내부 코어를 형성하는 단계;

(c) 상기 (b)단계에서 형성된 섬유 표면을 광도전성 고분자로 코팅 및 건조하여, 광도전층 형성 및 평탄화를 수행하는 단계;

(d) 상기 (c)단계에서 형성된 섬유 표면을 투명 전극 형성용 인듐틴 옥사이드로 코팅하여, 투명 전극을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 (d)단계에서 형성된 섬유 표면을 투명 고분자로 코팅하여, 투명 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 섬유상 태양 전지를 제조하는 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 (a)단계의 탄소나노튜브는 다중벽 또는 금속성의 단일벽 또는 이중벽 구조를 가지며, 상기 바인더를 기준으로 1 내지 15 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 상기 (a)단계의 환원 전극용 재료는 10nm 내지 50nm의 직경을 갖는 산화주석이며, 상기 산화주석은 상기 바인더를 기준으로 1 내지 5 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 (a)단계가 암모늄 카보네이트, 아조비스이소부티로니트릴 및 벤젠 설포닐 히드라지드를 포함하는 균으로부터 하나 이상 선택된 발포제를 더 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 상기 (a)단계의 섬유 형성 과정이 습식 방사법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서, 상기 (a)단계의 소성 온도가 400 내지 500 °C인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서, 상기 (b)단계의 탄소나노튜브가 직경 10nm 내지 100nm의 다중벽 구조를 가지며, 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질을 포함하는 용액을 기준으로 0.1 내지 1 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서, 상기 (b)단계의 이산화티탄은 표면적이  $200\text{m}^2/\text{g}$  내지  $300\text{m}^2/\text{g}$ 인 직경 1nm 내지 50nm의 다공성 입자인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 17**

제9항에 있어서, 상기 (b)단계의 감광성 루테튬-함유 착물, 오스뮴-함유 착물 또는 철 착물 또는 2 또는 3 개의 전이 금속을 함유하는 초거대분자 착물인 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 18**

제9항에 있어서, 상기 (c)단계가 1nm 내지 50nm 크기의 산화주석을 상기 광도전성 고분자를 기준으로 1중량% 내지 5중량% 더 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 섬유상 태양 전지의 제조 방법.

**청구항 19**

제1항의 섬유상 태양 전지를 이용한 의류.

**청구항 20**

제1항의 섬유상 태양 전지를 이용한 휴대용 전원.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0014] 본 발명은 태양 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 탄소나노튜브를 이용하여 제조 단가가 저렴하고 광변환 효율이 우수하며 다양한 형태로 전환이 용이한 섬유상 습식 태양 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0015] 태양 에너지와 같은 무공해 청정 에너지를 석탄, 석유 등의 화학 연료 대신 새로운 에너지원으로 이용하려는 연구는 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이 중 태양 전지는 태양 에너지를 직접 전기 에너지로 전환시키는 장치이다. 통상적인 광발전은, p형과 n형의 반도체를 접합시킨 구조를 갖는 pn접합형 반도체인 태양 전지를 광노출시켜 (+)전기를 가진 전자와 (-)전기를 가진 정공(hole)을 생성시킨 다음, 상기 전자와 정공을 전극으로 이동시켜 기전력을 발생시킴으로써 이루어진다. 이러한 태양 전지는 그 소재에 따라 크게 실리콘계 태양 전지 및 화합물 반도체계 태양 전지로 나눌 수 있다.
- [0016] 실리콘계 태양 전지로서 단결정 실리콘(Crystalline Silicon)이 주로 사용되고 있는데, 이러한 이러한 단결정 실리콘계 태양 전지는 건식 태양 전지로 분류될 수 있는데, 상기 단결정 실리콘계 태양 전지의 가장 큰 장점은 박막형 태양 전지로 제조될 수 있다는 점이다. 그러나 그 가격이 너무 비싸 항공 우주산업 같은 특별한 경우 아니면 사용하기가 곤란한 문제점이 있다. 따라서, 상대적으로 제조 원가가 저렴한 비정질 실리콘계 태양 전지의 사용이 증가하고 있는 실정이지만, 광전환효율이 낮아 만족할만한 성능을 나타낸다고 할 수 없다.
- [0017] 한편, CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, GaAs와 그에 관계된 유도체들과 같은 화합물 반도체계 태양 전지는 비교적 우수한 전지 특성을 갖지만, 고비용, 저효율, 저안정성의 문제점이 있어 현재까지 그 사용 분야는 극히 제한적이라고 할 수 있다.
- [0018] 이와 같이 다수의 해결 과제를 안고 있는 태양 전지 분야 중 최근 각광받고 있는 태양 전지로서, 저가, 환경친화적, 용이한 제조 공정, 안정성 등의 장점을 갖는 습식 태양 전지가 있다.
- [0019] 습식 태양 전지는 반도체 전극과 전해액으로 구성되어 있는데 통상적인 습식 태양 전지의 예로써, n형 반도체인 단결정 TiO<sub>2</sub> 전극과 Pt 전극의 조합형 태양 전지가 있다. 상기 습식 태양 전지의 단결정 TiO<sub>2</sub> 표면에 빛을 조사하면 전자가 여기되어 전도대로 옮겨간 다음, 리드선을 통하여 백금 전극에 도달하면 프로톤과 반응하여 수소를 발생시킨다. 통상적인 습식 태양 전지의 원리에 따르면, 가전자대의 정공은 TiO<sub>2</sub> 표면에서 물 분자로부터 전자를 빼앗아 소멸되면서 산소를 발생한다. 이 때 물을 분해하는 대신에 외부 회로의 저항을 매개로 하면 전기 에너지를 발생시킬 수 있게 되는 것이다.
- [0020] 이와 같은 반도체로 만들어진 습식 태양 전지는 일정과장 이상의 빛 에너지, 즉, 밴드 갭 에너지(band gap energy, E<sub>g</sub>)를 흡수하는 경우 캐리어가 증가하여 전류를 생산하지만, E<sub>g</sub>보다 작은 에너지의 빛은 이용할 수 없다. 따라서 밴드 갭 에너지가 3.2ev인 TiO<sub>2</sub>로 만들어진 습식 태양 전지는 일정 부분 이상의 태양광, 예를 들면, 전체 태양광 중 4% 미만만을 이용할 수 있을 뿐이어서 그 광 이용효율은 매우 낮은 것으로 알려져 있다.
- [0021] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, TiO<sub>2</sub>의 밴드 갭 에너지보다 낮은 에너지의 광, 즉 가시광의 광 이용효율을 높이고자 가시광을 흡수하는 임의의 색소(dye)를 반도체 표면에 흡착시킨 후, 상기 색소가 흡수 가능한 과장의 빛을 조사하여 반도체의 캐리어를 증가시키는 형태의 습식 태양 전지가 개발되었다. 이러한 형태의 습식 태양 전지를 색소-감광형 태양 전지(dye-sensitized solar cell), 또는 그라첼 전지(Gratzell cell)이라고 한다.
- [0022] 색소-감광형 태양 전지는 스위스의 Gratzel에 의하여 최초로 연구 발표된 태양 전지로서, 통상적인 형태는 n형

반도체인 TiO<sub>2</sub>에 가시 광선을 흡수할 수 있는 감광체(sensitizer)인 색소(dye)를 흡착시킨 것이다. 상기 n형 반도체의 감광성 색소가 광자(photon)를 흡수하여 전자를 여기시키면, 이 전자는 n형 반도체를 거쳐 전기 회로를 순환하게 된다. 레독스 물질은 반대극으로부터 전자를 공급받아 감광성 색소를 기저 상태(ground state)로 만들어 전자를 재차 여기시킬 수 있도록 한다.

[0023] 이와 같은 색소-감광형 태양 전지 또는 그라첼 전지에 대하여 다수의 연구가 활발히 진행되고 있다. 색소-감광형 태양 전지에 대한 대표적인 선행 기술에는 예를 들면, Nature vol 395, 8, p583(1998), 미국특허 제 5,350,644호, 미국특허 제 5,441,827호 및 미국특허 제 5,728,487호, 유럽특허 제 EP0886804 A 19981230호 등이 있다.

[0024] 상기 특허들의 핵심 내용들은 모두 감광성 색소인 루테늄-비피리딜 착물이 결합된 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 전극과 전해액으로 구성되어 있는 색소-감광형 태양 전지 및 이의 제조 방법으로서, 상기 태양 전지는 상기 루테늄-비리피딜 착물을 통해 가시광선을 이용해서도 전류를 발생시키는 것이 가능하다. 그러나 상기의 색소-감광형 태양 전지는 액상 전해질을 사용해야 하기 때문에 스페이서 등으로 간격이 조절된 유리 또는 플라스틱 기판 사이에 공간을 만들고 밀봉해야 하므로 제조상의 불편함뿐만 아니라 고비용을 초래할 수 있다. 또한, 발생전압이 매우 낮아(0.7V 내외) 실제 상용화하기에는 많은 제약이 따르는 문제점이 있다.

[0025] 또 다른 형태의 태양 전지인 섬유형 태양 전지는 대한민국 특허 공개번호 제1997-7001433호에 개시되어 있다. 상기 태양 전지는 섬유 형상을 가지고 있으며, 반도체 물질인 ZnO과 몰리브덴을 이용하고 있다. 그러나, 상기 태양 전지는 비록 섬유 형상을 지니고는 있으나, 유리 섬유를 이용한 것으로서 반도체 물질과 고용점 전극을 코팅해야하므로 공정 단가가 매우 비싸다는 문제점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0026] 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제는, 상기 문제점을 해결하기 위하여 제조 단가가 저렴하고, 대면적 제조가 용이하며 고변환 효율을 가지면서, 다양한 형태로의 전환이 용이하여 다양한 용도로 사용될 수 있는 섬유상 습식 태양 전지, 이의 제조 방법 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

[0027] 상기 본 발명의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 한 태양은,

[0028] (a) 탄소나노튜브 및 환원 전극용 재료로 이루어진 다공성 섬유의 기공에 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질이 포함되어 있는 섬유형 내부 코어;

[0029] (b) 상기 섬유형 내부 코어(a)의 표면에 코팅되어 있으며, 하나 이상의 광도전성 고분자로 이루어진 광도전층;

[0030] (c) 상기 광도전층(b)의 표면에 코팅되어 있는 투명 전극층; 및

[0031] (d) 상기 투명 전극층(c) 표면에 코팅되어 있으며, 하나 이상의 투명 고분자로 이루어진 투명 보호층

[0032] 을 포함하는, 섬유상 태양 전지를 제공한다.

[0033] 상기 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 태양은,

[0034] (a) 탄소나노튜브, 환원 전극용 재료 및 바인더를 포함하는 용액으로 섬유를 형성한 후 소성시켜, 다공성 섬유를 형성하는 단계;

[0035] (b) 상기 (a)단계에서 형성된 다공성 섬유를 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질을 포함하는 용액에 함침시켜 섬유형 내부 코어를 형성하는 단계;

[0036] (c) 상기 (b)단계에서 형성된 섬유 표면을 하나 이상의 광도전성 고분자로 코팅 및 건조하여, 광도전층 형성 및 평탄화를 수행하는 단계;

[0037] (d) 상기 (c)단계에서 형성된 섬유 표면을 투명 전극 형성용 인듐틴 옥사이드 코팅하여, 투명 전극을 형성하는 단계; 및

[0038] (e) 상기 (d)단계에서 형성된 섬유 표면을 하나 이상의 투명 고분자로 코팅하여, 투명 보호층을 형성하는 단계

[0039] 를 포함하는 섬유상 태양 전지를 제조하는 방법을 제공한다.

- [0040] 상기 본 발명의 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 또 다른 태양은, 본 발명의 또 다른 태양은, 상기 섬유상 태양 전지를 이용한 의류 또는 휴대용 전원과 같은 본 발명의 섬유상 태양 전지의 용도를 제공한다.
- [0041] 상기 본 발명에 따른 섬유상 태양 전지는 제조 단가가 저렴하고, 대면적 제조가 용이하며 고변환 효율을 가지면서, 형태 변화가 용이하여 다양한 용도로 사용될 수 있다는 장점이 있다.
- [0042] 이하, 본 발명의 섬유상 태양 전지의 일 실시예를 제조 단계별로 설명한 도1a 내지 1e를 참조하여 보다 상세히 설명한다. 도 1a 내지 도 1e 각각에는 각 제조 단계별 섬유상 태양 전지의 일 실시예의 구형 형태의 단면도(각 도면마다 A-A' 단면도, B-B' 단면도, C-C' 단면도, D-D' 단면도 및 E-E' 단면도로 표시되어 있음) 또한 도시되어 있다.
- [0043] 본 발명의 "섬유상 태양 전지"란 종래의 층상 구조가 아닌 섬유와 같은 형태를 갖춘 태양 전지를 의미하는 것으로, 본 발명의 섬유상 태양 전지의 단면은 도 1e의 E-E' 단면도에 도시되어 있는 바와 같이 구형 또는 제조 방법, 사용 용도 등에 따라 변형된 구형, 예를 들면 타원형 등일 수 있으며, 본 발명의 섬유상 태양 전지의 길이는 제조 방법 및 사용 용도에 따라 다양할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 섬유형 내부 코어(6)은 도 1b에 도시되어 있는 바와 같이 탄소나노튜브 및 환원 전극용 재료를 포함하는 다공성 구조를 가진 도 1a의 다공성 섬유(1)의 기공에는 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자 전달용 전해질이 도입되어 있는 구조이다.
- [0045] 탄소나노튜브는 6 개의 탄소로 이루어진 육각형 모양의 탄소 그룹이 서로 연결된 튜브 형태의 물질로서, 전기 전도도는 구리와 유사하고 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 유사한 물질이다. 본 발명의 탄소나노튜브는 바람직하게는 다중벽 또는 금속성의 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브이며, 예를 들어 Ennesen 등의 "Carbon Nanotubes," Annual Review of Material Science, Vol. 24, p. 235에 기재된 바와 같은 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 섬유상 태양 전지의 섬유형 내부 코어(6) 중 다공성 섬유(1)에 포함된 탄소나노튜브(3)는 다중벽, 금속성의 단일벽 또는 이중벽 구조일 수 있으며, 이 중 금속성 탄소나노튜브인 것이 바람직하다. 다공성 섬유(1)에 포함되어 있는 탄소나노튜브(3)는 전도성이 우수하여 전극용 부재인 환원 전극용 재료(4)와 함께 환원 전극 성능을 보조하는 역할을 하는데, 상기 탄소나노튜브(3)는 내화학성이 우수하여 섬유형 내부 코어의 전해질(14) 중에서도 장기간 동안 상기 역할을 수행할 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 다공성 섬유(1)에 포함되어 있는 탄소나노튜브(3)는 다공성 섬유(1)에 바인더를 기준으로 1 내지 15 중량% 포함되는 것이 바람직하며, 1 내지 5 중량% 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 바인더의 비제한적인 예에는 폴리비닐알콜이 포함된다.
- [0046] 섬유형 내부 코어(6)의 다공성 섬유(1)는 또한 환원 전극용 재료(4)를 포함한다. 본 발명에 사용가능한 환원 전극용 재료의 예에는 산화아연 및 산화주석이 포함되며, 이 중 산화주석이 바람직하다. 본 발명의 섬유상 태양 전지에는 전술한 바와 같은 탄소나노튜브(3)와 환원 전극용 재료(4)가 함께 사용되므로, 백금 등과 같은 고가의 환원 전극용 재료 대신, 예를 들면 산화주석 등의 저렴한 환원 전극용 재료를 사용하여 우수한 전도성 및 환원 특성을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 발명의 섬유상 태양 전지의 환원 전극용 재료로서 바람직한 산화주석은 직경이 10 - 50 nm인 것이 바람직하며, 바인더를 기준으로 1 내지 10 중량% 포함되는 것이 바람직하며 1 내지 5 중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 바인더의 비제한적인 예에는 폴리비닐알콜이 포함된다.
- [0047] 섬유형 내부 코어(6)의 다공성 섬유(1)의 기공에는 탄소나노튜브(8)가 포함된다. 상기 탄소나노튜브(8)는 이산화티탄의 전도성을 개선시키는 역할을 하여, 본 발명의 섬유상 태양 전지의 전지 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 상기 탄소나노튜브(8)는 직경 10nm 내지 100nm의 다중벽, 금속성의 단일벽 또는 이중벽 구조를 갖는 것이 바람직하며, 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질을 포함하는 용액을 기준으로 0.1 내지 3 중량% 포함되는 것이 바람직하며, 0.5 내지 1 중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 섬유형 내부 코어(6)에 포함된 이산화티탄(10)은 태양 광선을 흡수한 감광성 색소(12)에 의하여 흡수된 광자에 의하여 여기된 전자를 전극에 전달하는 역할을 한다. 따라서 감광성 색소(12)와의 효과적인 상호 작용을 위하여, 이산화티탄(10)은 보다 넓은 표면적을 가질 수 있는 다공성 구조인 것이 바람직하며, 특히 총 표면적은 200-300m<sup>2</sup>/g이고 입경은 1 - 50 nm 인 이산화티탄이 특히 바람직하다. 이산화티탄은 탄소나노튜브, 이산화티탄, 감광성 색소 및 전자전달용 전해질을 포함하는 용액을 기준으로 70 내지 80 중량% 포함된다.
- [0049] 섬유형 내부 코어(6)는 감광성 색소(12) 또한 포함한다. 일반적으로 태양 광선은 300 - 2000 nm 범위의 파장을 갖는 빛을 방출하며, 통상적으로는 약 820 nm 의 파장을 갖는 방출 광자를 흡수하여야 광기전력 발생 효율을 증

가시킬 수 있다고 알려져 있다. 이러한 점을 고려하여, 본 발명의 감광성 색소(12)는 태양 광선을 효과적으로 흡수하여 광기전력을 발생시킬 수 있는 루테늄-함유 착물, 오스뮴-함유 착물 또는 철 착물 또는 2 또는 3 개의 전이 금속을 함유하는 초거대분자 착물인 것이 바람직하다. 본 발명의 감광성 색소(12)에 함유된 리간드는 2 자리 킬레이트, 3 자리 킬레이트 또는 다중 킬레이트 폴리피리딜 화합물일 수 있으며, 상기 폴리피리딜 화합물 중 하나 이상은 시아노 그룹을 함유할 수 있다. 본 발명의 감광성 색소의 구체적인 예에는 시스-[비스티아시아 네이트 비스(4,4'-디카르복시-2,2'-비피리딘 루테늄 (II))] 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0050] 본 발명의 섬유형 내부 코어(6)에 포함되어 있는 전해질(14)은 레독스 시스템을 포함한다. 바람직하게, 이러한 시스템은 요오드/요오드화물 용액, 브롬/브롬화물 용액, 하이드로퀴논 용액 또는 비결합 전자를 운반하는 전이 금속 착물 용액을 포함할 수 있다. 바람직한 전해질은 요오드/요오드화물 용액 시스템으로서, 이 중 요오드 및 디메틸헥실이미다졸리움 요오드 용액이 더욱 바람직하다.

[0051] 상기 본 발명의 섬유상 태양 전지의 전해질(14)은 유기 용매인 알콜 및 이의 혼합물, 비-휘발성 용매 및 점성 감소 용매와 비휘발성 용매와의 혼합물일 수 있다. 상기 비-휘발성 용매의 구체적인 예에는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 메틸 피롤리딘 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 점성 감소 용매의 예에는 아세토니트릴, 에틸아세테이트 및 테트라하이드로퓨란 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한 디메틸설폭사이드 및 디클로로에탄이 추가 용매로 사용될 수 있다. 본 발명의 섬유상 태양 전지에 사용되는 유기 용매는 아세토니트릴이 가장 바람직하다.

[0052] 본 발명의 섬유상 태양 전지는 전술한 바와 같은 구조를 갖는 섬유형 내부 코어(6) 표면 상에 도 1c에 도시된 바와 같이 하나 이상의 전도성 고분자로 이루어진 광도전층(16)을 포함한다. 이러한 광도전층은 빛에 의한 광전류를 발생시켜 태양 전지에서 나오는 전류를 향상시키며, 광도전층의 표면에 코팅된 투명 전극층(18)의 전기 흐름을 원활하게 하여, 섬유상 태양 전지의 전체 성능을 향상시킨다. 아울러, 상기 섬유형 내부 코어는 예를 들어, 습식 방사법을 이용하여 제조되는 경우에는 그 표면이 매끄럽지 못한 경우도 있으므로, 상기 광도전층은 이러한 섬유형 내부 코어의 표면을 평탄화시키는 역할도 한다. 상기 전도성 고분자의 구체적인 예에는 폴리비닐카바졸, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 또는 폴리아세틸렌 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 코팅 방법은 종래의 습식방사법 또는 용융방사법을 사용하여 내부코어 섬유를 형성한 후 소성하여 폴리비닐 알콜 바인더를 제거한 다음 이산화 티탄, 색소, 전해질 및 탄소나노튜브의 혼합물 용액 사이로 상기 내부 코어를 적서 가면서 표면 코팅하는 방법을 이용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0053] 상기 광도전층은 전술한 전도성 고분자 외에도 산화주석 입자를 더 포함할 수 있다. 상기 산화주석은 광도전층을 이루는 전도성 고분자와 혼합되어 광기전력이 보다 잘 발생되도록 하는 역할을 한다. 이러한 점을 고려하여, 상기 산화주석의 입경은 1nm 내지 50 nm인 것이 바람직하며, 광도전성 고분자를 기준으로 1 내지 10 중량% 포함되는 것이 바람직하며 1 내지 5 중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0054] 본 발명의 섬유상 태양 전지는 전술한 바와 같은 광도전층(16) 표면 상에 도 1d에 도시된 바와 같이, 투명 전극용 고분자로 이루어진 투명 전극층(18)을 포함한다. 상기 투명 전극층은 통상적으로 표면 저항이  $10 \text{ ohms/cm}^2$  미만, 바람직하게는 1 내지  $10 \text{ ohms/cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 습식 태양 전지에 사용되는 통상적인 투명 전극용 고분자로서 0.8 원자%의 플루오르를 도핑한 이산화주석이 있다. 이 밖에도 5 중량% 미만의 산화주석이 도핑된 산화인듐으로서, ITO 유리라고도 하는 인듐 틴 옥사이드가 사용될 수 있다. 이 중, 본 발명의 투명 전극용 고분자로서 바람직한 고분자는 인듐 틴 옥사이드이다.

[0055] 본 발명의 투명 전도층으로 바람직한 인듐 틴 옥사이드는 바람직하게는 스퍼터링 방법에 의하여 섬유상에 코팅된다. 통상적인 스퍼터링 방법은 다음과 같다. 타겟(음극임) 쪽에 음전압이 가해지면 타겟에 가해진 전압과 같은 에너지를 갖는 2차 전자(secondary electron)가 타겟 표면으로부터 나오게 된다. 상기 전자는 챔버 안 중 스퍼터링 가스(sputtering gas)(주로, 아르곤임)를 때리게 되고 이 스퍼터링 가스는 다시 타겟 표면을 때리게 된다. 음극에 걸린 초기 에너지가 작은 경우 많은 입사 이온들은 중성화되면서 타겟 안에 흡착되는데 이러한 메카니즘은 처음부터 이온화된 입자를 타겟에 때려 흡착시켜 타겟의 구조를 변화시키는 이온 주입(ion implantation)을 일으키거나, 타겟 표면에서 반사되는 이온 산란(ion scattering)을 일으킨다. 그러나 초기 에너지가 큰 경우에는 단순히 반사되거나 흡착되는 이온은 줄어들고 타겟 표면의 원자들이 튀어나오게 된다. 타겟 표면으로 입사되는 입자에 의해 스퍼터링된 원자 이외에 또 다른 2차 전자도 다시 나오게 되는데 이들은 다시금 스퍼터링 가스를 때려 연쇄적인 반응을 일으켜 플라즈마를 발생시킨다. 이 후, 스퍼터링된 원자들은 기판(substrate)에 축적되어 박막을 형성하게 된다.

- [0056] 본 발명의 섬유상 태양 전지는 전술한 바와 같이 형성된 투명 전극층(18)의 표면 상에 도 1e에 도시된 바와 같이 투명 보호층(20)을 포함한다. 이는 전극 피복을 위한 것으로서 투명 고분자로 최종적으로 코팅한다. 상기 투명 고분자에는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다.
- [0057] 본 발명의 섬유상 태양 전지 제조 방법은 크게, 다공성 섬유 제조 단계, 상기 다공성 섬유의 태양 전지 형성용 용액 함침 단계, 광도전층 형성 단계, 투명 전극층 형성 단계 및 투명 보호층 형성 단계를 포함한다.
- [0058] 먼저, 다공성 섬유(1)은 탄소나노튜브, 환원 전극성 재료 및 바인더를 포함하는 용액으로 섬유를 형성한 후 소성시켜, 제조한다.
- [0059] 전술한 바와 같은 탄소나노튜브(3), 환원 전극성 재료(4) 및 바인더를 포함하는 다공성 섬유 형성 용액을 제조한 다음, 습식 방사법을 이용하여 이를 섬유 형태로 제조한다. 상기 바인더는 본 발명의 다공성 섬유 제조에 바람직한 통상의 바인더를 사용할 수 있으며, 예를 들면 폴리비닐 알콜 등이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 섬유 형성 용액에는 포함되나, 이 후, 소성 단계에서는 휘발되어 제거될 수 있다.
- [0060] 섬유 제조시, 습식 방사법을 사용할 수 있다. 습식 방사 과정의 일 구체예는 다음과 같다. 먼저, 방사원액을 기어펌프와 방사노즐을 통해 용제를 함유한 수용액으로 채워져 있는 응고욕 중으로 토출시킨다. 이 후, 응고욕 중 방사액상, 응고욕상 중 용매 및 침전제의 상호확산이 일어나 방사액상으로 침전제가 침투하여 중합체-용매-침전제의 3성분계에서 상분리, 침전이 발생하면서 필라멘트의 고화가 진행된다. 이 후, 응고욕을 통과한 필라멘트의 용제를 세정욕 중에서 완전히 추출시킨 후 건조 연신, 열처리 및 유제 처리 장치를 거쳐 권취기에 감기도록 한다. 상기 추출된 용제는 전량 회수되어 정제공정을 거쳐 재사용될 수 있다.
- [0061] 습식 방사에서는 탈용제 속도가 느리기 때문에 방사원액의 농도는 25% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 습식 방사법으로 형성된 필라멘트의 단면 형상은 건식방사된 것과는 달리 불규칙한 형태이며 표면도 거친 상태일 수 있다.
- [0062] 이와 같이 나노탄소튜브 및 환원 전극용 재료를 포함하는 섬유가 형성되면, 이를 소성시켜 기공을 포함하는 다공성 형태로 제조한다. 이 섬유상에 보다 많은 기공을 부여하기 위해 암모늄 카보네이트, 아조비스이소부티로니트릴, 벤젠 설폰일 히드라지드 등의 발포제를 폴리비닐알콜을 기준으로 1 내지 10 중량% 더 혼합한 다음, 소성시킬 수 있다. 소성 온도는 400 - 500 ℃인 것이 바람직하며, 430 -470 ℃인 것이 보다 바람직하다. 소성 온도가 400 ℃ 미만이면 만족할 만한 수준의 다공성을 부여하기 곤란하고, 반대로 500 ℃ 이상이면 탄소나노튜브의 소성 변형으로 바람직한 태양 전지 특성을 나타내기 곤란할 수 있기 때문이다.
- [0063] 이 후, 이와 같이 형성된 다공성 섬유를 전술한 바와 같은 탄소나노튜브(8), 이산화티탄(10), 감광성 색소(12) 및 전자전달성 전해질(14)을 포함하는 용액에 함침시켜 섬유형 내부 코어(6)를 형성한다. 함침은 50-80도에서 30분에서 1시간 정도 실시한다.
- [0064] 그 다음으로는 상기 섬유형 내부 코어(6)의 표면을 하나 이상의 광도전성 고분자로 코팅 및 건조시켜, 광도전층 형성 및 평탄화를 수행한다. 상기 광도전성 고분자의 구체예에는 폴리비닐카바졸, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 또는 폴리아세틸렌 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다.
- [0065] 상기 광도전층 표면을 이후, 스퍼터링을 이용하여 인듐 틸 옥사이드 등과 같은 투명 전극 형성용 고분자로 코팅하여, 투명 전극을 형성한 후, 상기 투명 전극층 표면을 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 고분자로 코팅하여 투명 보호층을 형성한다.
- [0066] 본 발명의 섬유상 태양 전지는 의류 특히, 웨어러블 컴퓨터(wearable computer)등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0067] 웨어러블 컴퓨터(Wearable Computer)란, 단여자체로부터 알 수 있듯이 옷처럼 입는 컴퓨터로써 마치 옷처럼 몸에 부착시켜 사용하는 컴퓨터를 말한다. 21세기 미래형 컴퓨터로만 여겨지던 웨어러블 컴퓨터는 이미 여러 가지의 형태로 생활 속에 빠르게 파고 들고 있으며 현재 선진국에서는 시제품 단계를 넘어 상용화가 진행중이다.
- [0068] 실제 개인용 컴퓨터(PC)는 사용자가 컴퓨터 앞에 앉아서 사용하여야 하며, 이보다 작은 휴대용 노트북 컴퓨터는 이동성을 갖추고 있긴 하지만, 종래의 개인용 컴퓨터의 개념에 이동성을 추가하였다 뿐 여전히 사용자와의 정적 패러다임 문제는 남아 있다. 웨어러블 컴퓨터는 컴퓨터가 어떻게 사용돼야 하는가에 대한 이러한 신화를 깨버릴 것으로 기대된다. 즉, 웨어러블 컴퓨터는 이의 사용 환경이 마치 안경이나 옷처럼 착용할 수 있어야 하며 사용자가 처한 상황에 맞춰 상호 작용할 수 있는 것을 지향하는 것이다.



[0069] 이러한 웨어러블 컴퓨터를 상용화시키기 위한 기술 중 가장 중요한 기술로 여겨지는 것은 바로 웨어러블 컴퓨터의 전력 공급 장치이다. 웨어러블 컴퓨터가 사용자와의 일체성이라는 제 기능을 효과적으로 발휘하기 위해서는 개별적인 충전기, 충전 시간없이도 충분한 전력을 공급할 수 있어야 하며, 무게가 가벼워서 사용자에게 불편함을 주지 않아야 하며, 사용자에게 유해하지 않은 이른바 친환경적인 전력 공급 장치를 구비하여야 한다. 본 발명의 섬유상 태양 전지는 섬유 형태를 가지므로 의류 형태로의 변형이 극히 용이하며, 태양광선을 이용하는 전지이므로 별도의 충전기 또는 충전시간없이도 전력을 꾸준히 공급할 수 있다. 또한, 유리 기판 등을 사용하지 않으므로 그 무게 또한 가볍고, 태양 전지이므로 친환경적이고 인체에 유해하지 않은 전지이기도 하다. 이러한 이유로, 본 발명의 섬유상 태양 전지는 의류형 웨어러블 컴퓨터의 전력 공급원 또는 기타 휴대용 전력 공급원으로 사용될 수 있다.

[0070] 실시예

[0071] 실시예: 섬유상 습식 태양 전지의 제조

[0072] (a) 섬유 제조 단계

[0073] 다중겹 탄소나노튜브(카보텍스사 제품) 1g, 직경이 10nm인 산화 주석(알드리치사 제품) 3g 및 암모늄 카보네이트 5g을 폴리비닐 알콜 수용액(물 80 % 함유) 91g과 혼합하여, 섬유 제조용 수용액을 제조한 다음, 습식 방사법으로 방사시켜, 500um 두께의 섬유를 제조하였다. 이어서, 상기 섬유를 430 °C에서 30분간 발포 소성시켰다.

[0074] (b) 감광성 색소 함침 단계

[0075] 다중겹 탄소나노 튜브(카보텍스사 제품) 1g, 직경은 10nm이고 표면적은 250 m<sup>2</sup>/g 인 다공성 이산화티탄(나노쥬 제품) 72g, 칼륨옥사이드 5g, 루테튬 색소-함유 화합물(STI 사 제품) 15g, 아세토니트릴 용액 5g, 디메틸헥실이미다졸리움 요오드1g, 요오드 1g을 혼합한 혼합물에, 상기 (a) 단계에서 제조한 다공성 섬유를 50 °C에서 30분 동안 함침시킨 다음, 100 °C에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0076] (c) 광도전층 형성 및 평탄화 단계

[0077] 폴리비닐 카바졸 0.97g과 직경 10 마이크론 의 산화주석 0.03g을 100ml의 메틸피롤리돈에 용해시켜 광도전층 형성용 혼합물을 제조한 다음, 이를 상기 (b)단계로부터 얻은 섬유에 함침법을 이용하여 코팅시키고, 150 °C에서 30분 동안 건조시켰다.

[0078] (d) 인듐 틴 옥사이드 전극 형성 단계

[0079] 상기 (c)단계에서 형성된 섬유 표면을 2000 °C의 인듐틴옥사이드로 상온에서 10분간 스퍼터링 코팅하였다.

[0080] (e) 보호층 형성 단계

[0081] 함침법을 이용하여 폴리에틸렌나프탈레이트 1g을 1000ml 메틸피롤리돈에 용해시킨 후, 상기 (d)단계에서 형성된 섬유 표면을 폴리에틸렌나프탈레이트로 코팅하고 150 °C에서 30분 동안 건조시켰다.

[0082] 실험예: 섬유상 태양 전지의 평가

[0083] 상기 실시예에서 제조된 섬유상 태양전지의 효율을 1kW/m<sup>2</sup>, 50 °C에서 전압(V)-전류(I) Curve Tracer (Techno Inc.)로 측정된 결과 7%의 효율을 나타내었는데, 이는 종래의 그라첼 전지(Sustainable Technologies International 사 제품)의 효율인 5%보다 높은 것이었다.

**발명의 효과**

[0084] 본 발명의 섬유상 태양 전지는 고분자 공정을 응용하여 저렴한 비용으로 대량생산될 수 있으며 고효율을 가질 뿐만 아니라, 다양한 형태로 전환이 가능하다는 이점이 있다. 이러한 섬유상 태양 전지는 의류 제작 및 다양한 형태의 직물에 사용될 수 있으며, 휴대용 전자제품의 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0001] 도 1a 내지 1e는 본 발명의 섬유상 태양 전지의 일 실시예의 단면을 제조 단계별로 도시한 것이다.

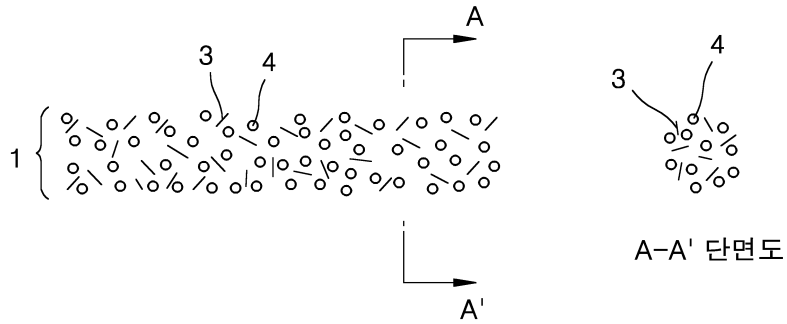
[0002] <도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

[0003] 1...다공성 섬유

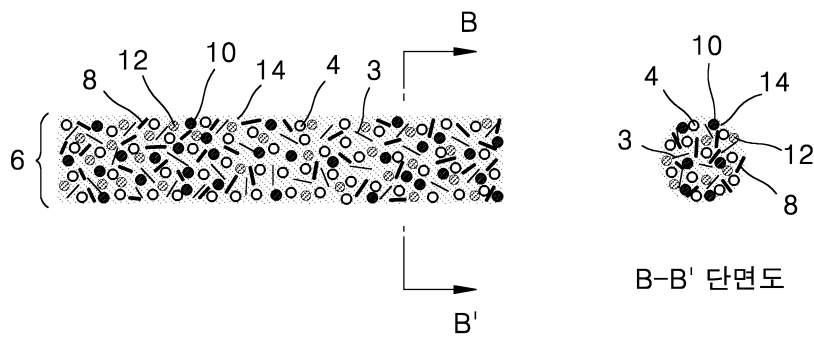
- [0004] 3...탄소나노입자(다공성 섬유에 첨가된 것임)
- [0005] 4...환원 전극용 재료
- [0006] 6...섬유형 내부 코어
- [0007] 8...탄소나노입자(섬유형 내부 코어 제조용 함침 용액에 첨가된 것임)
- [0008] 10...이산화티탄
- [0009] 12...감광성 색소
- [0010] 14...전자전달용 전해질
- [0011] 16...광도전층
- [0012] 18...투명 전극층
- [0013] 20...투명 보호층

**도면**

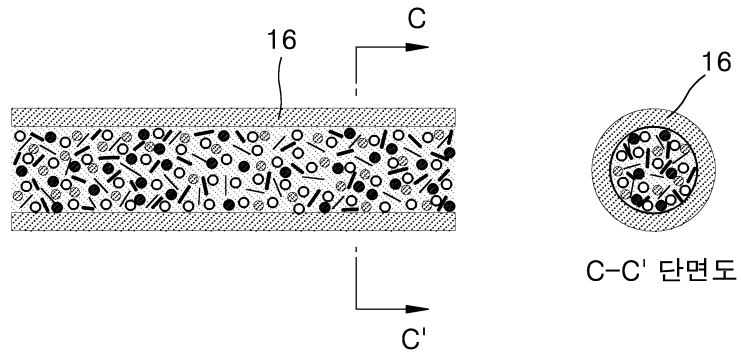
**도면1a**



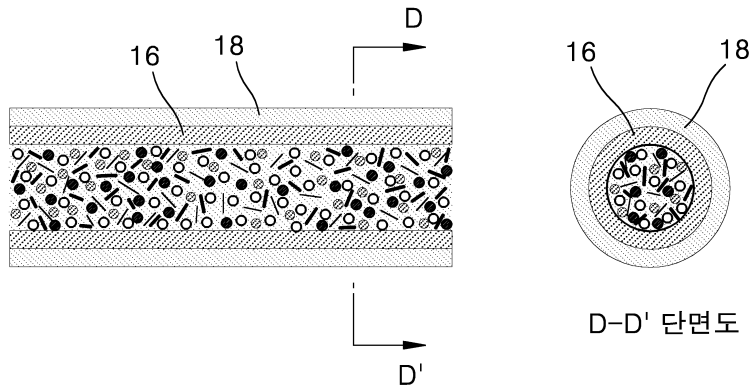
**도면1b**



도면1c



도면1d



도면1e

