

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0042311 (43) 공개일자 2014년04월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D01F 9/10 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01) D01D 5/253 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호	10-2012-0108907	(72) 발명자 황택성 대전 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트)
(22) 출원일자	2012년09월28일	정원호 대전 서구 정림서로 162-18, 102동 1401호 (정림동, 강변들보람아파트)
심사청구일자	2012년09월28일	곽노석 대전 유성구 동서대로 725, 1207동 1102호 (원신동, 어울림하트)
		(74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희

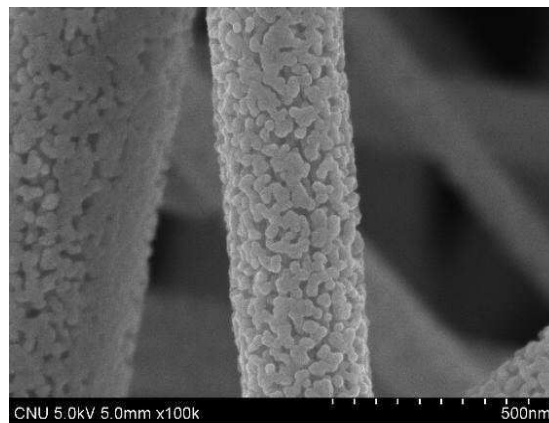
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응형 태양전지 전극용 고 다공성 이산화티타늄 나노섬유 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 TiO_2 나노섬유와 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트는 전기방사법을 이용하여 만들어진 고다공성의 TiO_2 나노섬유와 나노 입자 크기의 TiO_2 파우더를 포함하고 있어 비표면적 뿐 아니라 섬유형태에 의해 높은 전기전도도를 갖고 있어 넓은 광 흡수범위와 전도도를 갖는다. 또한, 본 발명은 기공형성물질이 혼합되어 섬유의 유공성 및 BET surface area가 크게 증가함으로서 태양전지로서의 광 흡수 범위가 증가하여 효율성 증대에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037239
부처명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	염료감응태양전지 유기염료의 광흡수 영역 확장 기술
기 여 율	1/2
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0001667/20110001671
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래유망 융합기술 파이오니어사업
연구과제명	나노그리드 소재를 이용한 Chemical free 회수기술개발
기 여 율	1/2
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 기공형성물질, 고분자수지 및 이산화티타늄 전구체를 포함하는 전기방사용액을 제조하는 단계;
 - b) 상기 전기방사용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계;
 - c) 상기 방사 중인 섬유에 가열하는 단계;
 - d) 상기 가열 후 섬유를 소성하는 단계;
- 를 포함하는 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 전기방사용액은 유기용매 100중량부에 대하여 고분자수지는 5 내지 25중량부, 이산화티타늄 전구체 5 내지 35 중량부, 기공형성물질은 5 내지 35 중량부를 첨가한 것인 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 이산화티타늄 전구체는 티타늄테트라이소프로폭사이드, 티타늄테트라클로라이드, 삼염화티타늄, 티타늄-n-부톡사이드, 티타늄에톡사이드, 티타늄설파이드에서 선택되는 어느 하나 이상인 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 기공형성물질은 글리세린, 톨루엔 및 에틸렌글리콜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 고분자수지는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플로라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 방사는 인가전압 15 내지 25 kV에서 방사거리 15 내지 25cm의 전기방사인 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 소성단계는 공기 또는 산소 분위기에서 300 내지 1000℃에서 10분 내지 24시간동안 소성한 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 가열단계는 0.78 내지 1.4 마이크로미터의 파장을 갖는 적외선램프로 가열하는 이산화티타늄 나노섬유의 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 8항 중 어느 한 항으로 제조된 기공을 가지는 이산화티타늄 나노섬유를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물은 이산화티타늄 파우더와 기공을 가지는 이산화티타늄 나노섬유의 혼합물을 포함하여, 상기 이산화티타늄 파우더 100 중량부에 대하여, 기공을 가지는 이산화티타늄 나노섬유 5 내지 50중량부와 페이스트 형성물질 15 내지 50중량부를 포함하는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 페이스트 조성물은 유기용매 40 내지 90중량%와 결합제 60 내지 10중량%의 혼합물인 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 페이스트 조성물의 성분인 유기용매는 질산, 에탄올, 아세틸아세톤, 터피네올 또는 부틸 카르비톨 중 어느 하나 또는 둘 이상의 성분이고, 상기 결합제는 폴리에틸렌글리콜, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 또는 프로필 셀룰로오스 중 어느 하나 또는 둘 이상인 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 페이스트 조성물은 페이스트 유기용매와 결합제 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부의 계면활성제와 0.1 내지 30중량부의 희석산에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 성분을 더 포함하는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 페이스트 조성물에 초음파를 조사하여 제조되는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 기공형성물질을 사용한 전기방사에 의한 고다공성 TiO_2 나노섬유의 제조방법과 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 염료감응 태양전지에 사용되는 TiO_2 나노섬유에 다공도를 증가시켜 보다 높은 효율의 TiO_2 나노섬유를 제조하고, 이 과정에서 소성과정을 통해 제거되는 기공형성물질 의한 고다공성 TiO_2 나노섬유 및 나노섬유를 이용한 페이스트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최초의 염료감응형 태양전지는 일반적으로 염료분자가 입혀진 나노입자 이산화티탄(TiO_2)으로 이루어지는 반도체 전극, 백금 전극으로 이루어진 상대 전극 및 그 사이에 채워진 전해질 용액으로 구성되어 있다. 상기 염료감응

형 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지와 비교하여 제조 단가가 저렴하고, 투명한 전극이기 때문에 건물 외벽의 유리창 등에 응용할 수 있는 장점이 있지만, 액체 전해질이 누액되거나 장기적인 안정성이 결여되는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전해질을 고체화시키기 위한 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나 고분자 전해질은 반도체 전극으로의 침투가 쉽지 않기 때문에 광전변환효율이 낮아 실제로 적용하기에 제한이 있다.

[0003] 이러한 문제를 해결하기 위하여 대한민국 공개특허 2010-0023085는 반도체용 나노막대와 이를 포함하는 태양전지 및 전계 발광 소자에 대해 기재하고 있다. 상기 반도체용 나노막대는 기판 위에 시드(seed)를 형성하고 시드 위에 나노 막대를 형성하는 방법에 대해 소개하고 있다. 상기 나노막대는 금속 촉매제가 없이도 결정성이 우수한 나노막대를 형성할 수 있으나, 이와 같이 형성된 나노막대는 표면이 매끄러워 비표면적을 높이기 어려우며, 나노막대를 형성하기 위해 금속의 불순물을 따로 첨가해야 한다는 단점이 있다.

[0004] 마찬가지로 대한민국 공개특허 2012-0014793에서는 전극 표면에 시드를 이용하여 ZnO를 성장시켜 나노로드를 만들고 나노로드 표면에 염료가 흡착된 TiO_2 나노입자를 부착시킨 염료감응형 태양전지의 제조방법에 대해 소개하고 있으나 나노로드의 비표면적을 높이기 어려우며 시드형성 공정이 필요하다는 단점을 갖고 있다.

[0005] 염료감응형 태양전지는 기존의 단결정 실리콘 태양전지, 비결정 실리콘 태양전지, 화합물 반도체 태양전지에 비해 저비용으로 제조할 수 있는 가능성이 있으므로 차세대 태양전지로 주목받고 있다. 그러나 현재 염료감응형 태양전지는 상기 실리콘 태양전지나 화합물 반도체 태양전지보다 광 에너지 변환 효율이 낮기 때문에 실용화를 위해서는 광 에너지 변환 효율의 향상이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2010-0023085 (2010년 03월 04일)
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2012-0014793 (2012년 02월 20일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 기공형성물질을 사용한 전기방사에 의한 고다공성 TiO_2 나노섬유의 제조방법과 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트에 관한 것이다.

[0008] 더욱 상세하게는 글리세린, 에틸렌글리콜, 톨루엔 중 어느 하나를 기공형성물질로 포함한 전기방사 용액을 사용하여 고다공성 TiO_2 나노섬유를 제조하는 방법과, 제조된 나노섬유를 분쇄한 후 미립자 크기를 갖는 TiO_2 파우더 및 페이스트 조성물질과 혼합하고 초음파를 조사하여 표면적이 넓고 전도성을 갖는 염료감응형 태양전지용 페이스트를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 기공형성물질을 사용한 전기방사에 의한 고다공성 TiO_2 나노섬유와 이를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 양태는

[0011] a) 기공형성물질, 고분자수지 및 이산화티타늄 전구체를 포함하는 전기방사용액을 제조하는 단계;

[0012] b) 상기 전기방사용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계;

[0013] c) 상기 방사 중인 섬유에 가열하는 단계;

[0014] d) 상기 가열 후 섬유를 소성하는 단계;

[0015] 를 포함하는 고다공성 이산화티타늄(TiO_2) 나노섬유의 제조방법에 관한 것이다.

- [0016] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 방법으로 제조된 이산화티타늄 나노섬유를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물에 관한 것이다.
- [0017] 이하 구체적으로 본 발명에 의한 고다공성 TiO_2 나노섬유의 제조방법과 제조된 고다공성 TiO_2 나노섬유를 이용한 염료감응형 태양전지용 페이스트를 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0018] 먼저 첫 번째로 기공형성물질과 이산화티타늄 전구체, 고분자수지를 혼합하여 전기방사용액을 제조한다.
- [0019] 본 발명에 사용되는 기공형성물질은 끓는점이 200°C 이하인 물질이라면 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는 글리세린, 에틸렌글리콜, 톨루엔 등을 예로 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 상기 기공형성물질은 전기방사용액에 도입하는 양을 조절함으로써 제조되는 고다공성 TiO_2 나노섬유의 BET surface area를 조절할 수 있다.
- [0020] 상기 이산화티타늄 전구체는 일반적인 Ti-알콕시화물, Ti-할로겐 화합물이라면 종류에 한정하지 않는다. 바람직하게는 티타늄테트라이소프로폭사이드(titaniumtetraisopropoxide, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, TTIP), 티타늄테트라클로라이드(titaniumtetrachloride, TiCl_4), 삼염화티타늄(titanium(III)chloride, TiCl_3), 티타늄-n-부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT), 티타늄메톡사이드(titaniumethoxide), 티타늄설파이드(titaniumsulfide) 등이 좋다.
- [0021] 상기 고분자수지는 전기방사가 가능한 고분자수지라면 종류에 한정하지 않는다. 종게는 용액점도로서 25cps 내지 35cps 의 점도를 갖는 고분자수지 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타아크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide) 등이 좋지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 본 발명에 따른 전기방사용액 제조방법에는 고분자수지와 기공형성물질을 유기용매에 용해시켜 고분자용액을 준비하고, 여기에 이산화티타늄 전구체를 첨가하는 것으로 제조할 수 있다. 상기 유기용매는 상기 예시한 고분자수지를 용해할 수 있는 물질이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 에탄올(ethanol), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMA), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 등이 좋지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0023] 상기 전기방사용액은 유기용매 100중량부에 대하여 고분자수지는 5 내지 25중량부, 이산화티타늄 전구체 5 내지 35 중량부, 기공형성물질은 5 내지 35 중량부를 사용하는 것이 좋다. 상기 기공형성물질이 35 중량부를 초과하여 투입되면 과도한 기공의 형성으로 인해 섬유상이 유지 되지 못하고 섬유가 쉽게 부서지는 성질을 갖기 때문에 35 중량부를 초과하지 않도록 하는 것이 좋다. 또한 상기 이산화티타늄 전구체를 5 중량부 미만 투입할 경우에는 섬유가 아닌 입자형태로 방사가 되거나 전기방사 후 건조과정에서 섬유의 형태를 유지하지 못하는 문제가 있으며, 35 중량부를 초과하는 경우에는 섬유의 두께조절이 어려워 얇은 이산화티타늄 섬유를 제조하지 못하는 문제가 있어서 좋지 않을 수도 있다. 그러나 본 발명은 이에 한정되지 않고, 기공이 형성되는 섬유가 생성된다면 필요에 의해 상기 범위 이외의 것을 사용할 수도 있으며, 이는 당업자라면 적절히 조절하여 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 이산화티타늄 전구체를 첨가하는 방법은 주로 졸-겔법을 사용한다. 이때 이산화티타늄의 입자크기를 조절하기 위하여 용액의 농도를 조절해야 하는데, 상기 졸-겔 반응의 속도차이를 조절하기 위해 촉매를 첨가할 수 있다. 촉매의 종류는 침전을 방지하고 균일한 겔을 합성하는 것이라면 종류에 한정하지 않으며 바람직하게는 아세트알데하이드, 아세트산, 질산이 좋다. 촉매 양은 1 내지 2 mol의 농도에서, 방사용액 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부, 종게는 15 내지 30 중량부를 첨가하는 것이 좋으며, 상기 졸-겔 반응을 진행시킬 경우 상온에서 1 내지 8 시간 정도 교반한다.
- [0025] 두 번째 단계로 졸-겔 반응이 완료된 전기방사용액을 방사하여 나노크기의 섬유를 제조한다. 상기 전기방사는 50 에서 500 nm, 종게는 100 내지 300nm의 섬유가 형성되는 경우라면 조건에 한정되지 않으며, 바람직하게는 인가전압 15 내지 25 kV에서, 방사거리 15 내지 25cm인 것이 좋지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0026] 또한 본 단계에서 온도와 습도의 조절을 위해 적외선램프를 이용하여 가열할 수 있다. 적외선램프를 이용하면 높은 열을 발생시켜 콜렉터에 감기는 섬유의 용매를 증발시켜 형성되는 섬유 간의 엉킴을 방지하여 섬유의 배향성을 증가시킬 수 있다. 배향성이 증가된 섬유는 path의 무질서도가 감소하여 전자의 이동 시에 발생하는 손실이 크게 감소하는 효과가 있다. 상기 적외선램프는 50 내지 60°C 의 온도를 유지시켜주는 것이 좋으며, 바람직하

게는 상기 적외선램프의 파장이 0.78 내지 1.4 μ m인 것이 좋다. 방사되는 섬유는 물러 또는 알루미늄 막을 사용하여 포집하며, 포집하는 콜렉터의 회전속도는 1500 내지 2000 rpm이 좋다.

[0027] 세 번째로 상기 두 번째 단계에서 포집한 섬유를 소성하는 단계이다. 소성하기 전에 먼저 건조과정을 거친 후, 가열로를 이용하여 300 내지 1000℃에서 10분 내지 24시간 동안 소성할 수 있으며 바람직하게는 400 내지 500℃에서 소성하는 것이 좋다. 상기 소성단계에서 바인더와 기공형성물질이 제거되며, 기공형성물질의 첨가량이 증가하면 형성되는 TiO₂ 나노섬유의 기공이 크게 증가된다.

[0028] 소성분위기는 소성과정에서 다른 기체의 성분에 의한 TiO₂ 나노섬유의 변화를 막기 위해 일반적인 공기분위기 하에서 가능하며 O₂ 분위기에서도 소성이 가능하다.

[0029] 또한 본 발명은 상기 a) ~ d)단계를 거쳐 제조된 기공이 형성된 TiO₂ 나노섬유를 포함하는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물 및 이로부터 제조되는 태양전지를 포함한다.

[0030] 상기 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물은 상기의 기공을 가지는 이산화티타늄 나노성분을 포함하는 페이스트 조성물이다. 본 발명의 조성물은 종게는 이산화티타늄 파우더 100 중량부에 대하여, 기공을 가지는 이산화티타늄 나노섬유 1 내지 100중량부 페이스트 형성물질 15 내지 200중량부를 포함하는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물을 제공한다. 상기의 조성물은 당업자 기준에서 조성비를 가감하여 코팅 등의 가공이 가능한 페이스트 조성물을 제조할 수 있다.

[0031] 본 발명에서 상기 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물은 더욱 종게는 이산화티타늄 파우더 100 중량부에 대하여, 기공을 가지는 이산화티타늄 나노섬유 5 내지 50중량부, 더욱 종게는 10 내지 20중량부를 사용할 수 있으며, 페이스트 형성물질은 종게는 15 내지 50중량부, 더욱 종게는 15 내지 25 중량부를 포함하는 염료감응형 태양전지용 페이스트 조성물을 제공한다. 상기의 조성물의 조성비의 범주에서 당업자라면 코팅 등의 가공이 가능한 페이스트 조성물을 제조할 수 있다.

[0032] 이하에서는, 페이스트 조성물의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0033] 먼저 상기 a) ~ d) 단계를 거쳐 제조된 TiO₂ 나노섬유를 막자사발을 이용하여 분쇄하고 이를 TiO₂ 파우더와 혼합한다. 상기 분쇄된 나노섬유는 밀도가 낮을수록 그리고 비표면적이 높을수록 좋다. 종게는 상기 분쇄된 TiO₂ 나노섬유는 밀도 3 내지 7g/ml, 비표면적이 35 내지 150m²/g인 것이 좋으며, 바람직하게는 밀도 4 내지 5g/ml, 비표면적인 70 내지 120m²/g인 것이 좋지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0034] 상기와 같이 혼합하고 분산된 TiO₂ 분쇄나노섬유 및 상기 TiO₂ 파우더의 혼합물을 페이스트 형성물질에 혼합한다. 본 발명에서 상기 페이스트 형성물질은 결합제와 유기용매를 포함하며, 필요에 따라 계면활성제와 희석용 산을 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명에서 상기 페이스트 형성물질의 각 성분의 조성비는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 다음과 같은 조성비로 사용할 수 있다. 상기 페이스트 형성물질 중 유기용매는 전체 페이스트 형성물질의 중량에 대하여 40 내지 90 중량%를 투입하는 것이 좋으며, 상기 결합제는 10 내지 60중량%를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 상기 유기용매는 특별히 제한하지 않지만 결합제를 용해할 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않는다. 일예로 케톤류, 알콜류, 에테르류, 에스테르류, 방향족류 및 지방족류 등에서 선택될 수 있으며, 구체적으로 예를 든다면, 질산, 에탄올, 아세틸아세톤, 터피네올 또는 부틸 카르비톨 중 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에서 페이스트 형성물질의 구성성분 중 결합제로는 이산화티탄 파우더나 기공성 나노섬유를 연결하여 고정하는 것이라면 크게 제한되지 않지만, 예를 든다면, 폴리에틸렌글리콜, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 또는 프로필셀룰로오스 등의 것으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용하는 것이 좋다.

[0038] 또한 본 발명의 상기 페이스트 형성물질로 추가적으로 계면활성제를 더 함유할 수 있다. 계면활성제는 이산화티탄 파우더 및 기공성 이산화티탄 나노섬유의 분산을 향상시켜 품질을 균일하게 하기 위하여 사용될 수 있는 것이다. 계면활성제는 이 분야에 통상적으로 사용하는 것이라면 크게 제한되지 않는 것으로, 이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제 모두를 사용할 수 있다. 구체적으로는 트리톤 X-100, 로틸 산 또는 수산화 벤조산 등과 같은 것을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 상기 계면활성제의 사용량은 페이스트

형성물질인 유기용매와 결합제 100중량부에 대하여 0.1 내지 5중량부를 사용하는 것이 좋지만, 이에 제한되지 않고 적절히 사용할 수 있다.

[0039] 또한 본 발명에서 페이스트 조성물을 제조한 후, 필요에 따라 점도와 반응성을 조절하기 위하여 희석용 산 성분을 추가로 더 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 희석용 산은 질산 또는 아세트산 중 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있는데, 상기 페이스트 형성물질인 유기용매와 결합제 100중량부에 대하여 1 내지 30중량부까지 사용할 수 있으며, 총계는 1 내지 10중량부의 범위에서 사용할 수 있다.

[0040] 또한 상기 페이스트 조성물 내의 TiO_2 분쇄나노섬유의 분산성을 더욱 높이기 위해 초음파를 조사할 수 있다. 상기 초음파는 종파, 횡파, 표면파, 판파 등 파형과 상관없이 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 사용할 수 있으며, 70 내지 80KHz의 파장으로 10 내지 60분간 조사하는 것이 좋다. 상기 초음파를 10분 미만으로 조사하는 경우, 본 발명에서 원하는 TiO_2 분쇄나노섬유의 충분한 분산을 이루기 어려우며, 60분 초과하여 조사하는 경우, 과도한 초음파에너지에 의한 페이스트 조성물의 온도 상승이 발생할 수 있다.

[0041] 페이스트 조성물이 완성되면 $FTO(F-doped\ SnO_2)$ 글래스에 페이스트 조성물을 코팅한 후, 상기 TiO_2 분쇄나노섬유 및 상기 TiO_2 파우더의 혼합물에 염료를 흡착한다. 상기 염료는 가시광선 전 영역의 빛을 흡수할 수 있는 염료라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 루테튬계 염료를 사용하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0042] 상기와 같이 본 발명에 의해 제조된 염료감응형 태양전지의 페이스트 조성물은 전기방사법을 이용하여 만들어진 고다공성 TiO_2 나노섬유와 나노 입자 크기의 TiO_2 파우더를 포함하고 있어 비표면적 뿐 아니라 섬유형태에 의해 높은 전기전도도를 갖고 있어 넓은 광 흡수범위와 전도도를 갖고 있다. 또한, 비표면적에 따른 광 흡수 범위는 태양전지에 있어 가장 큰 영향 중 하나인데 기공형성물이 혼합된 섬유의 경우 섬유의 유공성 및 BET surface area가 크게 증가함으로서 태양전지로서의 광 흡수 범위가 증가하여 효율성 증대에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다. 이는 기공형성물을 첨가하지 않은 TiO_2 나노섬유의 경우 표면을 SEM분석을 통해 관찰한 결과 표면이 대부분 매끄러워 기공을 찾아보기 힘든 반면 기공형성물을 첨가한 TiO_2 나노섬유의 경우 TiO_2 나노섬유의 표면에 많은 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 TGA 분석과 XRD 분석을 통해 500℃에서 소성과정을 거친 경우 섬유의 결정구조가 광변환효율이 높은 아나타제의 피크가 높게 나타나고 소성과정을 거친 TiO_2 나노섬유의 경우 100%에 가까운 순도를 나타내어 태양전지의 산화티타늄 전극으로서의 효율을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 고다공성 TiO_2 나노섬유를 제조하기 위한 전기방사장치의 모식도이다.

도 2는 전기방사장치를 통한 고다공성 TiO_2 나노섬유의 제조방법과 그에 따른 변수를 나타낸 공정도이다.

도 3은 기공형성물인 glycerin을 사용하지 않은 일반적인 바인더를 사용하여 제조된 소성하지 않은 TiO_2 나노섬유의 SEM 사진이다.

도 4는 기공형성물인 glycerin과 바인더를 사용하고 소성하여 제조된 고다공성 TiO_2 나노섬유 표면의 SEM 사진이다.

도 5는 소성과정에 따른 TiO_2 나노섬유의 무게변화를 측정하기 위해 분석한 TGA 분석 그래프이다.

도 6은 온도에 따른 TiO_2 나노섬유의 결정구조를 확인하기 위한 XRD 그래프이다.

도 7은 고다공성 TiO_2 나노섬유의 비표면적에 따른 DSSC 단위셀의 에너지 변환 효율을 측정한 그래프이다. 이때 하기 도 7에서 C-1 내지 C-5는 각각 실시예 2 내지 실시예 6을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하는 바, 하기 실시예는 예시적인 것이며 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0045] 하기 실시예를 실시하기 위해 필요한 물성과 기기의 제원을 다음과 같이 기재하였다.
- [0046] (전기방사장치)
- [0047] 전기방사를 위한 전압 공급장치로 High voltage power supply(SHV200 40kV 5mA, Convert Tech)를 사용하여 18 내지 22kV 의 전압을 공급하고, 시린지 펌프(single line type, KDScientific)을 이용하여 방사용액을 0.1 내지 0.5ml/h의 속도로 방사하였으며, 전기방사되는 섬유를 포집하기 위하여 Collector drum type (SUD series, SPG.,Ltd)를 사용하여 1800rpm의 속도로 회전 시켜 섬유를 포집하였다.
- [0048] (무게변화)
- [0049] 소성온도에 따른 무게변화를 열무게 측정분석장치(thermogravimetric analysis, Mettler-Toledo Inc.)를 이용하여 상온 ~ 1000℃의 범위에서 5℃/분의 승온 조건으로 측정하였다.
- [0050] (결정구조)
- [0051] X-선 회절패턴(Multipurpose X-ray Diffractometer, Bruker AXS)를 통하여 10 내지 90° 의 2θ의 범위에서 실시하였다.
- [0052] (비표면적)
- [0053] BET surface area 측정기(BELSORP-max, BEL Japan Inc., ASAP 2420 micrometrics)를 사용하였으며, N₂의 흡/탈착의 정도를 측정하였다.
- [0054] (에너지 변환 효율, 광전류밀도)
- [0055] Keithley 2400 source measure unit에 광원으로 Class A Solar Simulator Xe lamp(Yamashita Denso, 1000W)를 사용하였고, 다공성 TiO₂ 나노섬유와 일반적인 TiO₂ 나노섬유로 제조한 단위셀(50mm× 5mm× 0.025mm)을 100mW/cm²의 세기에서 I-V curve를 측정하였다.
- [0056] [실시예 1]
- [0057] 폴리비닐피롤리돈(ALDRICH, Mw : 1,300,000) 2g을 에탄올 15ml와 디메틸포름아미드 5ml의 혼합용액에 용해하여 고분자용액을 준비하고 기공형성물질로 글리세린 4.0g을 첨가하였다. 여기에 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP, SAMCHUM, Mw : 284.26) 3ml와 아세트산 6ml를 혼합시킨 용액을 고분자용액과 혼합하여 200rpm으로 4시간 교반하여 sol-gel 반응을 진행하였다. sol-gel 반응이 완료된 방사용액은 전기방사기에서 22G의 니들을 양극으로 하고, 전압 20kV, 거리 15cm의 조건에서 전기방사를 진행하였다. 방사된 섬유에 1.2마이크로미터 파장의 적외선램프로 조사를 하여 회전속도 1800rpm의 콜렉터에 포집한 후, 포집한 섬유를 2시간동안 건조하고 가열로를 이용 공기분위기, 500℃에서 2시간동안 소성하여 TiO₂ 나노섬유를 제조하였다. 상기 제조한 TiO₂ 나노섬유의 최종 결과물의 표면 구조를 냉전계 전자주사현미경을 통하여 관찰한 사진을 도 4에 나타내었다. 도 4에서 도시한 바와 같이 상기 실시예 1에서 수득한 최종결과물은 기공형성을 위해 첨가한 글리세린이 소성과정에 의해 제거됨에 따라 기공이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0058] 또한 수득한 다공성 TiO₂ 나노섬유의 온도변화와 무게 변화를 열무게 측정분석(TGA)을 통하여 무게변화를 특정한 것을 도 5에 나타내었다. 상기 TGA 분석은 상온 ~ 1000℃의 범위에서 실시하였으며, 처음 100℃까지 15%의 무게가 감소하고, 250 ~ 450℃ 사이에서 45%의 무게감소가 일어났으며, 500℃ 이후에는 무게감소가 거의 일어나지 않는 순수한 TiO₂ 나노섬유가 생성됨을 확인할 수 있었다.
- [0059] 또한 제조된 TiO₂ 나노섬유의 결정 구조를 X-선 회절 패턴을 통하여 결정구조를 측정한 것을 하기 도 6에 나타내었다. 이와 같이 제조된 고다공성 TiO₂ 나노섬유의 결정구조를 도 6에서와 같이 X-선 회절 패턴 분석을 실시한 결과 2θ의 intensity를 통해 아나타제 결정구조의 회절 패턴이 나타났음을 확인할 수 있었다.
- [0060] [비교예 1]
- [0061] 상기 실시예 1에서 제조한 방사용액을 전기방사기에서 21G의 니들을 양극으로 하고 전압 20kV, 거리 20cm의 조건에서 전기방사를 진행하였다. 방사된 섬유는 회전속도 180rpm의 콜렉터에 포집한 후, 포집한 섬유를 2시간동

안 건조하여 TiO_2 나노섬유를 제조하였다. 상기 제조한 TiO_2 나노섬유의 최종 결과물의 표면 구조를 냉전계 전자 주사현미경을 통하여 관찰한 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 도시한 바와 같이 소성과정을 거치지 않은 TiO_2 나노섬유는 표면이 매끄러운 형태를 지니고 있어 다공성을 가지고 있지 않아 낮은 비표면적을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0062] [실시예 2]

[0063] 폴리비닐피롤리돈(ALDRICH, Mw : 1,300,000) 2g을 에탄올 15ml와 디메틸포름아미드 5ml의 혼합용액에 용해하여 고분자용액을 준비하고 기공형성물질로 글리세린 2g을 첨가하였다. 여기에 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP, SAMCHUM, Mw : 284.26) 3ml와 아세트산 6ml를 혼합시킨 용액을 고분자용액과 혼합하여 200rpm으로 4시간 교반하여 sol-gel 반응을 진행하였다. sol-gel 반응이 완료된 방사용액은 전기방사기에서 22G의 니들을 양극으로 하고, 전압 20kV, 거리 15cm의 조건에서 전기방사를 진행하였다. 방사된 섬유에 1.2마이크로미터 파장의 적외선 램프로 조사를 하여 회전속도 1800rpm의 콜렉터에 포집한 후, 포집한 섬유를 2시간동안 건조하고 가열로를 이용 공기분위기, 500℃에서 2시간동안 소성하여 TiO_2 나노섬유를 제조하였다. 소성한 TiO_2 나노섬유는 막자사발에 넣고 평균직경 20nm, 평균길이 80nm가 되도록 분쇄하였다. 분쇄된 TiO_2 나노섬유는 TiO_2 파우더 100 중량부에 대하여 TiO_2 나노섬유 20중량부가 되도록 TiO_2 파우더와 혼합하여 분산하였다. 여기에 질산 4ml, 폴리에틸렌글리콜(PEG) 1 ml, triton-x(electrophoresis, Aldrich) 0.1g를 혼합한 페이스트 조성물을 제조하고, 상기 TiO_2 파우더 100 중량부에 대하여 페이스트 조성물 20 중량부를 함께 교반하였다. 교반을 진행하면서 20KHz 파장의 초음파를 이용하여 30분간 TiO_2 입자를 고르게 분산시켜 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트는 10mm × 10mm 크기로 절단된 FTO(화인케미컬, FTO coated glass) 위에 닥터블레이드를 이용해 5mm× 5mm크기로 코팅하여 단위셀을 제조하였다. TiO_2 페이스트가 코팅된 단위셀을 상온에서 24시간동안 공기 중의 노출이 없도록 하여 N-719 염료(Aldrich)에 침지시켜 염료가 흡착되도록 하였다. 제조된 TiO_2 페이스트의 형상인자, 에너지 변환 효율, 광전류밀도, 개방전압을 측정하여 하기 표 1에 기재하였고, 에너지 변환 효율에 대한 그래프를 도 7에 나타내었다.

[0064] [실시예 3 내지 6]

[0065] 하기 표 1에 기재한 대로 기공형성물질의 첨가량을 달리 투입한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 조건에서 TiO_2 나노섬유를 이용한 페이스트 조성물을 제조하였다. 제조된 TiO_2 페이스트의 형상인자, 에너지 변환 효율, 광전류 밀도, 개방전압을 측정하여 하기 표 1에 기재하였고, 에너지 변환 효율에 대한 그래프를 도 7에 나타내었다.

[0066] [비교예 2] (소성을 하지 않은 기공형성이 안된 TiO_2 나노섬유)

[0067] 폴리비닐피롤리돈(ALDRICH, Mw : 1,300,000) 2g을 에탄올 15ml와 디메틸포름아미드 5ml의 혼합용액에 용해하여 고분자용액을 준비하고 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP, SAMCHUM, Mw : 284.26) 3ml와 아세트산 6ml를 혼합시킨 용액을 고분자용액과 혼합하여 200rpm으로 4시간 교반하여 sol-gel 반응을 진행하였다. sol-gel 반응이 완료된 방사용액은 전기방사기에서 22G의 니들을 양극으로 하고, 전압 20kV, 거리 15cm의 조건에서 전기방사를 진행하였다. 방사된 섬유는 회전속도 1800rpm의 콜렉터에 포집한 후, 포집한 섬유를 2시간동안 건조하여 소성을 하지 않고 TiO_2 나노섬유를 제조하였다. 소성하지 않은 TiO_2 나노섬유는 막자사발에 넣고 분쇄하였다. 분쇄된 TiO_2 나노섬유는 TiO_2 파우더 100 중량부에 대하여 TiO_2 나노섬유 20중량부가 되도록 TiO_2 파우더와 혼합하여 분산하였다. 여기에 페이스트 조성물질로 질산 4ml, 폴리에틸렌글리콜 1ml, triton-x(electrophoresis, Aldrich) 0.1g를 혼합하고, 상기 제조한 TiO_2 나노섬유 및 TiO_2 파우더 혼합물 100 중량부에 대하여 페이스트 조성물 20 중량부를 함께 교반하였다. 교반을 진행하면서 20KHz 파장의 초음파를 이용하여 30분간 TiO_2 입자를 고르게 분산시켜 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트는 10mm × 10mm 크기로 절단된 FTO 위에 닥터블레이드를 이용해 5mm× 5mm크기로 코팅하여 단위셀을 제조하였다. 제조된 TiO_2 페이스트의 형상인자, 에너지 변환 효율, 광전류 밀도, 개방전압을 측정하여 하기 표 1에 기재하였고, 에너지 변환 효율에 대한 그래프를 도 7에 나타내었다.

[0068] [비교예 2] (기공형성물질이 들어가지 않은 소성 TiO_2 나노섬유)

[0069] 폴리비닐피롤리돈(ALDRICH, Mw : 1,300,000) 2g을 에탄올 15ml와 디메틸포름아미드 5ml의 혼합용액에 용해하여 고분자용액을 준비하고 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP, SAMCHUM, Mw : 284.26) 3ml와 아세트산 6ml를 혼합

시킨 용액을 고분자용액과 혼합하여 200rpm으로 4시간 교반하여 sol-gel 반응을 진행하였다. sol-gel 반응이 완료된 방사용액은 전기방사기에서 22G의 니들을 양극으로 하고, 전압 20kV, 거리 15cm의 조건에서 전기방사를 진행하였다. 방사된 섬유는 회전속도 1800rpm의 콜렉터에 포집한 후, 포집한 섬유를 2시간동안 건조하고 가열로를 이용 공기분위기, 500℃에서 2시간동안 소성하여 TiO₂ 나노섬유를 제조하였다. 소성한 TiO₂ 나노섬유는 막자사발에 넣고 분쇄하였다. 분쇄된 TiO₂ 나노섬유는 TiO₂ 파우더 100 중량부에 대하여 TiO₂ 나노섬유 20중량부가 되도록 TiO₂ 파우더와 혼합하여 분산하였다. 여기에 페이스트 조성물질로 질산 4ml, 폴리에틸렌글리콜 (polyethyleneglycol, PEG) 1ml, triton-x(electrophoresis, Aldrich) 0.1g를 혼합하고, 상기 TiO₂ 파우더 100 중량부에 대하여 페이스트 조성물 20 중량부를 함께 교반하였다. 교반을 진행하면서 20KHz 파장의 초음파를 이용하여 30분간 TiO₂ 입자를 고르게 분산시켜 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트는 10mm × 10mm 크기로 절단된 FTO 위에 닥터블레이드를 이용해 5mm × 5mm크기로 코팅하여 단위셀을 제조하였다. 제조된 TiO₂ 페이스트의 형상인자, 에너지 변환 효율, 광전류밀도, 개방전압을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[0070] [실시예 7]

[0071] 페이스트 조성 시에 초음파를 조사하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 6 과 동일한 조건으로 TiO₂ 페이스트를 제조하였다. 제조된 TiO₂ 페이스트의 형상인자, 에너지 변환 효율, 광전류밀도, 개방전압을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[0072] [표 1]

	기공형성물질 (글리세린)(g)	BET surface area(m ² /g)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	효율
실시예 2	2.0	91.6	0.617	6.73	69.83	2.9
실시예 3	2.0	98.5	0.602	8.03	64.11	3.1
실시예 4	3.0	98.9	0.612	8.28	67.09	3.4
실시예 5	4.0	103.3	0.611	8.89	68.06	3.7
실시예 6	5.0	101.1	0.605	8.64	66.93	3.5
비교예 2	0	24.5	0.645	7.04	61.60	2.8
비교예 3	0	50.7	0.622	7.31	60.78	2.7
실시예 7	4.0	102.7	0.610	8.13	67.48	3.3

[0073]

[0074] 상기 표 1 및 하기 도 7에서와 같이 기공형성물이 많은 실시예 5 내지 6은 실시예 2 내지 4, 또는 비교예 2와 비교하여 보다 큰 비표면적을 갖고 그에 따라 효율도 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 기공형성물에 따른 비표면적 증가로 효율이 증가한다는 것을 의미한다. 또한 기공형성물을 넣지 않고 일반적인 바인더만 사용하여 소성한 비교예 3과 비교하여도 기공형성물이 소성에 따른 표면의 거칠기에 영향을 주며 이에 따른 효율이 증가됨을 알 수 있다.

부호의 설명

[0075] 001 : 파워서플라이

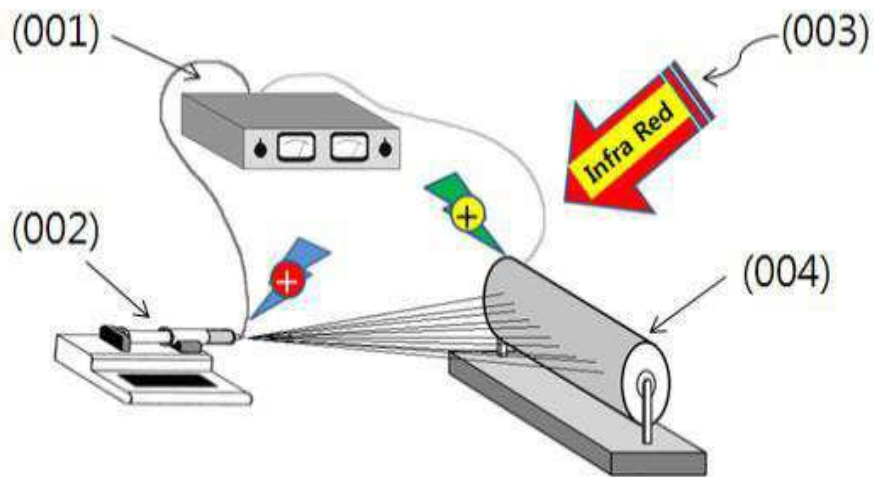
002 : 시린지펌프를 포함하는 전기방사기

003 : 적외선램프

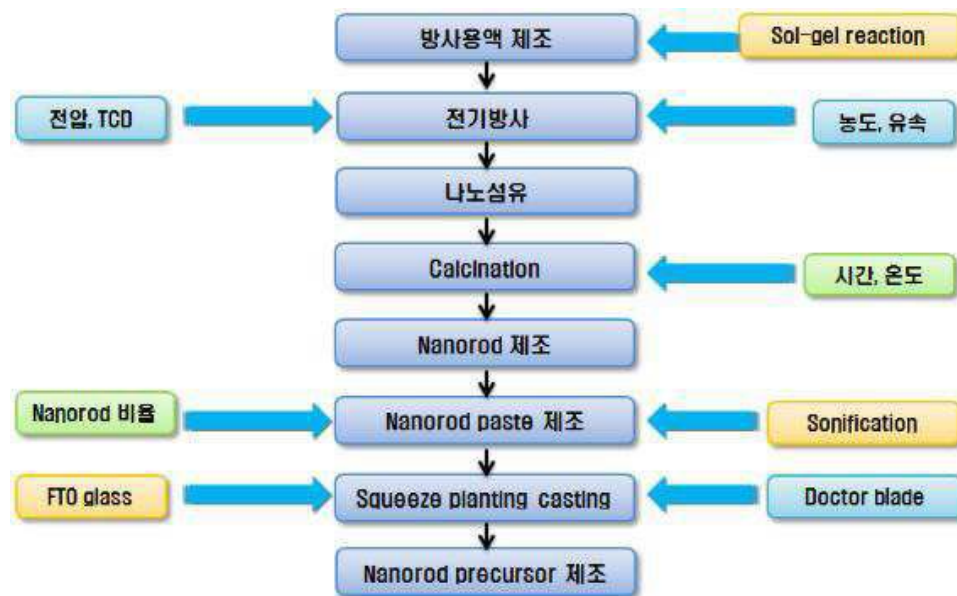
004 : 콜렉팅롤러

도면

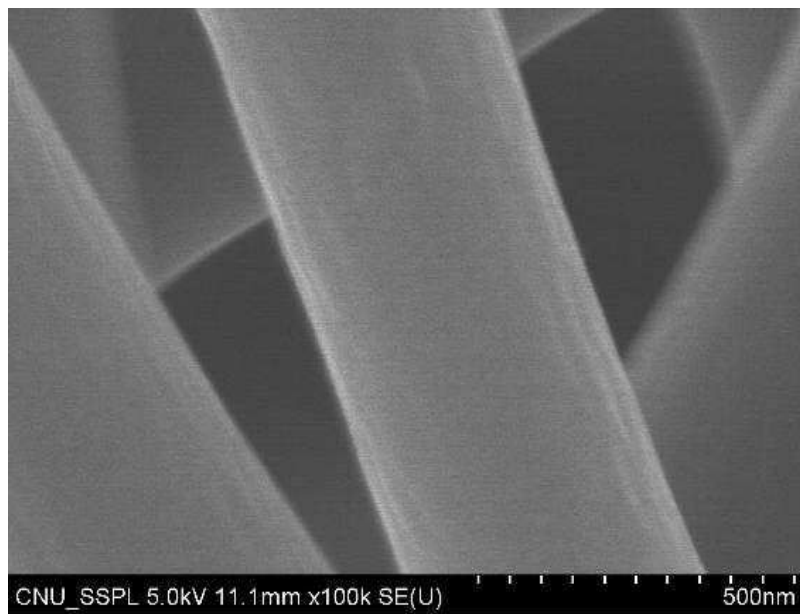
도면1



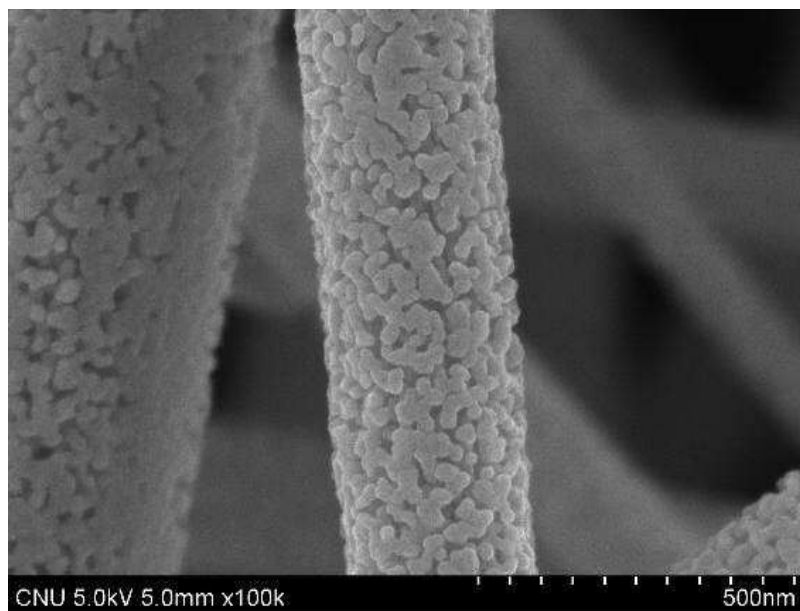
도면2



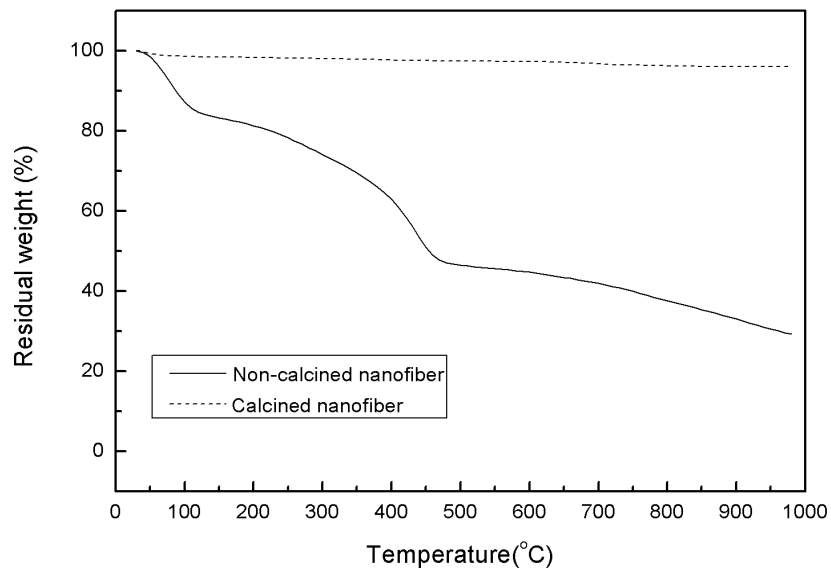
도면3



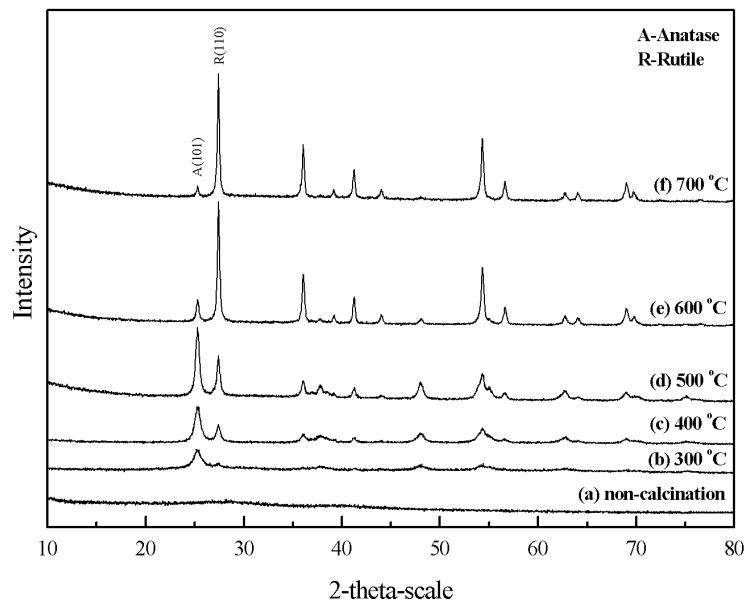
도면4



도면5



도면6



도면7

