(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0127843
(43) 공개일자 2015년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0070939(분할)
(22) 출원일자 2012년06월29일
심사청구일자 2015년05월28일
(62) 원출원 특허 10-2010-0062510
원출원일자 2010년06월30일
심사청구일자 2010년06월30일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)
신주환
서울 송파구 가락로18길 11-1, (송파동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

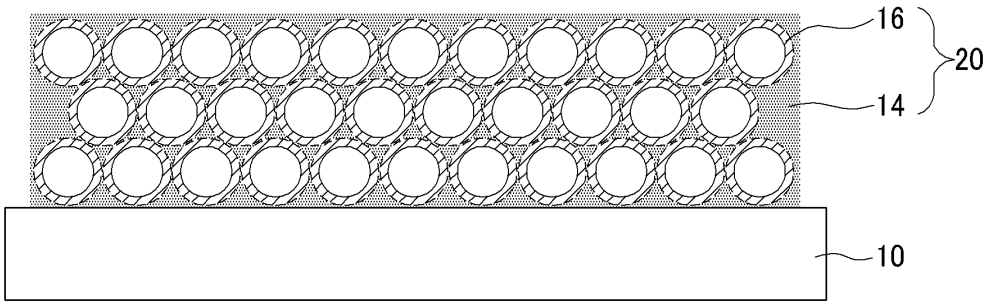
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지**

(57) 요 약

자기조립을 통해 콜로이드 용액을 제조하고, 전도성 투명 기판 상에 콜로이드 결정층을 형성하여 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입한 후 열처리 등을 통해 다공성 전이금속 산화물층을 형성하며, 전이금속 산화물을 포함하는 전구체 수용액으로 후처리함으로써 전이금속 산화물 구조체를 형성하고 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지가 제공된다. 본원에 따르면, 광전극의 기공크기와 두께 제어가 가능하고, 특히, 후처리를 통해 비표면적을 향상시키고 또한 두께를 증가시켜 전자의 이동을 용이하게 할 수 있어, 상기 광전극을 이용한 염료감응 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도2d



(72) 발명자

조창열

인천 연수구 해송로 143, 119동 1001호 (송도동, 송도웰카운티1단지)

진우민

부산 해운대구 해운대로 428, 116동 904호 (우동, 동부올림픽타운)

강지환

서울 마포구 백범로 35, (신수동, 서강대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0011024
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 광밴드갭에 의해 광흡수율이 극대화된 고효율 광촉매 연구
기 여 율 1/3
주관기관 서강대학교
연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008-E-AP-HM-P-23-0000
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지자원인력양성사업
연구과제명 집적형 광자결정을 이용한 태양전지소자의 에너지효율향상
기 여 율 1/3
주관기관 서강대학교산학협력단
연구기간 2008.08.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 KRF-2008-313-D00295
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 기초연구과제지원사업
연구과제명 태양전지에 응용 가능한 3차원 광자결정기반의 계층구조 제조 및 특성연구
기 여 율 1/3
주관기관 서강대학교산학협력단
연구기간 2008.11.01 ~ 2010.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전도성 투명 기판 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계;

상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체-함유 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계;

상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및

상기 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층이 형성된 제 1 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계:

를 포함하며,

상기 제 1 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것인,

염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 후처리는 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하고 소결하는 것을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 산화물층의 두께는 상기 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액이 농도 또는 상기 후처리하는 시간에 의하여 조절될 수 있는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 소결은 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 산화물층은 0 nm 초과 내지 500 nm의 두께를 가지는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 콜로이드 결정층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 콜로이드 결정층은, 휘발성 용매에 콜로이드 입자가 분산되어 있는 콜로이드 용액을 상기 전도성 투명 기판 상에 도포하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 콜로이드 결정층은, 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA), 또는 이들의 조합을 함유하는 콜로이드를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 소결은 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 11

전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며,

상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하고,

상기 제 1 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것인,

염료감응 태양전지용 광전극.

청구항 12

제 11 항의 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극 및 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서,

상기 광전극은, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 구체적으로, 제 1 전이금속 산화물층 및 그의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극, 다공성 제 1 전이금속 산화물 층을 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액으로 후처리하여 상기 제 1 전이금속 산화물 층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는 상기 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변화시키는 소자이다. 태양전지는 무한한 에너지원인 태양광을 이용해 전기를 생산하는 것으로서, 이미 우리 생활에 널리 이용되고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며, 최근 차세대 태양전지로 염료감응 태양전지가 연구되고 있다.

[0003] 염료감응 태양전지는 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이며[미국등록특허 제 5350644호], 구조는 두 개의 전극 중 하나의 전극은 염료가 흡착되어 있는 반도체 산화물층이 형성된 전도성 투명 기판을 포함하는 광전극이며, 상기 두 개의 전극 사이의 공간에는 전해질이 채워져 있다. 작동 원리를 살펴보면, 태양 에너지가 반도체 산화물 전극에 흡착된 염료에 의해 흡수됨으로써 광전자가 발생하며, 상기 광전자는 반도체 산화물 층을 통해 전도되어 투명 전극이 형성된 전도성 투명 기판에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화-환원 쌍에 의해 환원된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극(상대 전극)에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화-환원 쌍을 다시 환원 시켜작동 과정이 완성된다.

[0004] 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.

[0005] 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[Advanced Functional Materials 2009, 19, p1913-1099].

[0006] 그러나, 이러한 방법은 기공 제어의 재현성이 떨어지며 또한 비교적 오랜 시간(수시간)의 기공형성의 시간이 필요하다는 문제점이 있다. 또한, 구조의 부피분율이 낮아 기계적 강도가 낮고 또한 전자의 이동이 지연될 가능성이 있다.

[0007] 한편, 염료감응 태양전지의 경우 기존 태양전지에 비해 여러 계면(반도체|염료, 반도체|전해질, 반도체|투명전극, 전해질|상대전극)을 포함하고 있어 각각의 계면에서의 물리화학 작용을 이해하고 조절하는 것이 염료감응 태양전지 기술의 핵심이다. 또한, 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율은 광흡수에 의해 생성된 전자의 양에 비례하기 때문에, 광흡수에 의해 많은 양의 전자를 생성하기 위해서는 염료 분자의 흡착량을 증가시킬 수 있는 광전극의 제조가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 콜로이드 결정층을 주형으로 하여 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는 공정에 의하여 염료감응 태양전지용 광전극을 형성함으로써 상기 광전극의 비표면적을 증가시키고 및 미세 구조를 조절함으로써 상기 광전극을 염료감응 태양전지에 적용하였을 때 광전효율을 향

상시킬 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0009] 이에, 본원은, 염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 구체적으로, 제 1 전이금속 산화물 층 및 그의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극, 다공성 제 1 전이금속 산화물 층을 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액으로 후처리하여 상기 제 1 전이금속 산화물 층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는 상기 염료감응 태양전지용 광전극 의 제조 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 전도성 투명 기판 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계; 상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체-함유 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 상기 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층이 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계:를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본원의 다른 측면은, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극를 제공한다.

[0013] 본원의 또 다른 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극은, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 첫째, 콜로이드 입자의 스핀코팅 또는 캐스팅 방법을 적용하여 수 분 내에 콜로이드 결정을 형성하고 이를 적용하여 염료감응 태양전지용 전극 제조가 가능하다. 둘째, 스핀코팅의 속도 및 캐스팅 방법을 적용하여 두께가 제어된 염료감응 태양전지용 광전극 제조가 가능하다. 셋째, 수십-수 마이크로미터의 기공 크기를 가지는 구조를 형성하고 이를 후처리 과정을 거침으로써 효율을 증가시킬 수 있으므로 궁극적으로 효율이 향상된 염료감응 태양전지의 제조가 가능하다. 넷째, 수십-수 마이크로미터의 기공 크기의 제어가 가능하여, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공하여 장기 안정성이 향상된 염료감응 태양전지의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이며,

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 제조 과정을 나타내는 단면도이며,

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 구조의 개략도이고,

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 균일한 콜로이드 입자의 자기조립을 통해 형성된 콜로이드 결정구조의 전자현미경 사진이고,

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 콜로이드 결정구조를 희생층으로 적용해 형성된 역전된 콜로이드 결정구조를 갖는 다공성 제 1 이산화티타늄 층의 전자현미경 사진이고,

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 도 5의 다공성 제 1 이산화티타늄 층의 투과전자현미경 사진이고,

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 도 5의 다공성 제 1 이산화티타늄 층을 후처리하여 그 기공 표면에 제 2 이산

화티타늄 층이 형성된 것을 보여주는 전자현미경 사진이고,

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 기공 표면에 제 2 이산화티타늄 층이 형성된 다공성 제 1 이산화티타늄 층을 포함하는 광전극을 이용하여 제조된 염료감응 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이고,

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 후처리 시간 변화에 따라 제조된 제 2 이산화티타늄 층의 두께에 따른 염료감응 태양전지의 효율 측정치 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0017] *그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0018] 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. 본원 명세서 전체에서, 용어 “~ 하는 단계”는 “~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0019] 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. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 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, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0021] 본원의 일 측면은, 전도성 투명 기판 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계; 상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체-함유 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 상기 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층이 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계:를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 상기 전도성 투명 기판(10)은 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 당업계에서 통상 사용되는 투명 기판 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3, 및 SnO_2-Sb_2O_3 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 투명 기판은 유리 기판 또는 투명 고분자 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 고분자 기판의 구체적인 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등의 고분자를 포함하는 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 소결은 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 후처리는 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 전구체 함유-용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층을 형성하고 소결하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 소결은 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층에 있어서 기공 사이의 제 1 전이금속 산화물층의 두께는 약 150 nm 이하 정도의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물층은, 0 nm 초과 내지 150 nm, 또는 약 10 nm 내지 150 nm, 또는 약 50 nm 내지 150, 또는 약 100 nm 내지 150 nm 정도의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 산화물층의 두께는 상기 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액의 농도 또는 상기 후처리하는 시간에 의하여 조절될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 전이금속 산화물층은 0 nm 초과 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 150 nm 내지 약 500 nm 의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 예시적 구현예에 있어서, 상기 콜로이드 결정층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 예시적 구현예에 있어서, 상기 콜로이드 결정층은, 휘발성 용매에 콜로이드 입자가 분산되어 있는 콜로이드 용액을 상기 전도성 투명 기판 상에 도포하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 예시적 구현예에 있어서, 상기 콜로이드 결정층은, 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA), 또는 이들의 조합을 함유하는 콜로이드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 다른 측면은, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극을 제공한다. 상기 광전극은 상기 전술한 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0033] 본원의 또 다른 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극은, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 형성된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0034] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여, 본원의 일 구현예에 따른 광전극(100) 및 그의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.

[0035] 먼저, 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같이, 단계(S100)에서는, 전도성 투명 기판(10) 상에 콜로이드 결정층을 형성한다(도 2a 및 도 2b).

[0036] 상기 전도성 투명 기판(10) 은 투명 기판 상에 투명 전극(투명 전도성 필름)을 증착하여 제조할 수 있다. 상기 투명 기판으로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별히 한정됨 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기판(10)은 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 투명 기판 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3, 및 SnO_2-Sb_2O_3 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 투명 기판은 유리 기판 또는 투명 고분자 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 고분자 기판의 구체적인 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등의 고분

자를 포함하는 기판을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 전도성 투명 기판(10) 상에 고분자 콜로이드 용액을 일정한 두께로 도포하여 건조과정을 거쳐 고분자 콜로이드 자기조립 결정층(12)을 형성한다(도 2b). 상기 고분자 콜로이드 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이에 따라 형성된 콜로이드 자기조립 결정층은, 이후 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14) 형성을 위하여 주형으로 사용한다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는 약 50 ㎚ 내지 10 ㎛이하 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층(12)의 두께는 상기 고분자 콜로이드 용액의 도포량에 의하여 조절될 수 있으며, 약 1 - 2 마이크로미터에서 30 마이크로미터 두께로 조절할 수 있다.

[0038] 여기서 상기 고분자 콜로이드 용액은 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드 6(Nylon 6) 등과 같은 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA), 또는 이들의 조합을 포함하는 고분자 콜로이드 입자가 물과 알코올의 혼합 용매 등과 같은 휘발성 용매 중에 10 중량% 이상 또는 20 중량% 이상의 고농도로 분산된 용액을 사용할 수 있으며, 이로 인하여 상기 고분자 콜로이드 용액은도포 후 단시간 내에 건조시킬 수 있다. 이때 고농도의 콜로이드 입자의 경우 저장 안전성이 좋지 않을 수 있으므로 계면활성제를 추가할 수 있다. 또한, 전도성 투명 기판(10) 상에 상기 고분자 콜로이드 입자를 코팅하기 전에 플라즈마 세정 등을 통해 상기 기판 표면을 세척하면 상기 고분자 콜로이드 입자의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다.

[0039] 전도성 투명 기판(10) 상에 콜로이드 결정층을 형성하기 전에 필요한 경우 차단층(미도시)이 형성될 수도 있다. 상기 차단층은 전도성 투명 기판(10) 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성한다. 상기 차단층은 산화물로 이루어져 있으며, 전도성 투명 기판(10)과 다공성 제 1 전이금속 산화물층(20) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다. 상기 차단층은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 전도성 투명 기판(10) 상에 0.1 M 사염화티타늄 수용액을 스핀코팅 방법으로 균일하게 도포한 후 450℃에서 열처리하여 차단층을 완성할 수 있다. 그러나, 상기 차단층의 재료는 상술한 것에 한정되지 않으며, 열처리 횟수나 조건 등도 상술한 조건에 한정되지 않고 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다.

[0040] 단계(S200)에서는, 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하고 건조 및 소결하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14)을 형성한다(도 2c). 상기 전구체는 솔-젤 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 전이금속 산화물 형성용 전구체로 당업계에서 통상 사용되는 것을 사용할 수 있다. 상기 전구체는 용액 상태의 전구체 또는 용매에 희석된 것이다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입할 때 상기 전도성 투명 기판을 진공으로 고정하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 제거를 위한 소결은, 예를 들어, 400℃ 이상, 또는, 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제 1 전이금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14)은 상기 콜로이드 결정이 역전된 형태의 구조를 가지며, 다공성구조로 되어 있다. 상기 기공의 구조는 구형의 기공이 3차원의 면심입방구조로 되어 있으며, 기공 사이는 작은 기공 통로로 연결되어 있다. 기공의 크기는 상기 콜로이드 결정에 사용된 입자 및 입자 사이의 거리로 결정되며 예를 들어, 기공의 평균지름은 50 ㎚ 초과 내지 10 ㎛ 이하의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 같은 매크로기공 크기의 다공성 구조는 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공한다.

[0041] 이어서, 상기 콜로이드 결정층을 주형으로 하여 전도성 투명 기판 상에 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 함유-전구체 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층(16)을 형성하는 것을 포함하는 후처리 과정(도 2d)을 통하여 광전극(100)을 형성하게 된다. 구체적으로, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 전구체 함유-용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 전구체층을 형성하고 소결하여 제 2 전이금속 산화물층을 형성한다. 상기 소결은 사용하는 제 2 전이금속 산화물 전구체 종류에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어, 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기한 바와 같이 후처리된 전체 전이금속 산화물층은 두께가 증가하는 효과가 있다. 또한, 상기 후처리 과정

에서 상기 제 2 전이금속 산화물 층의 코팅이 솔-젤 반응을 통해 수행되므로, 상기 후처리 공정에서 사용하는 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체는 솔-젤 반응이 가능한 전구체를 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 이어서, 상기 과정에 따라 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층이 형성된 상기 제 1 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시킨다. 상기 감광성 염료의 종류 및 흡착 방법은 당업자가 당업계에서 통상 사용되는 염료 및 흡착 방법을 적의 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 염료는 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테늄(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체를 포함할 수 있다. 여기서, 루테늄은 백금족에 속하는 원소로서 많은 유기 금속 복합체를 형성할 수 있어, 루테늄을 포함하는 염료가 많이 사용된다. 일례로, $Ru(etc\ bpy)_2(NCS)_2 \cdot CH_3CN$ 타입이 많이 사용되고 있다. 여기서 etc는 $(COOEt)_2$ 또는 $(COOH)_2$

로서 상기 후처리된 전이금속 산화물 구조체 표면과 결합 가능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethane) 등이 있다. 이들은 단독 또는 Ru 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광 흡수를 개선함으로써 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상술한 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하는 단계, 콜로이드 자기조립 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하고 자기조립 결정층을 제거하여 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계, 후처리를 통해 제 2 전이금속 산화물층을 추가로 형성하는 단계 및 후처리된 전이금속 산화물 구조체에 감광성 염료를 흡착시키는 단계는 적어도 1 회 이상 반복될 수 있으며, 이에 따라 광전극 구조 및 두께를 조절할 수 있다.

[0045] 본원의 다른 측면은, 광전극(100), 상기 광전극(100)에 대향되는 상대 전극(200), 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질(30)을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 광전극(100)을 포함하여, 상기 광전극(100)은 전도성 투명 기판(10), 및 상기 전도성 투명 기판(10) 상에 형성된 감광성 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0046] 광전극(100)은 전술한 바와 같은 방법에 의하여 제조되어 콜로이드 결정이 역전된 형태의 구조를 갖는 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14) 및 상기 제 1 전이금속 산화물층의 기공 표면에 제 2 전이금속 산화물층(16)이 형성되어 있는 다공성 전이금속 산화물층(20)을 포함한다(도 2). 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공의 구조는 구형의 기공, 예를 들어, 3차원의 면심입방 구조로 되어 있으며, 기공 사이는 작은 기공 통로로 연결되어 있다. 상기 기공의 크기는 고분자 콜로이드 결정층 형성에 사용된 입자 및 입자 사이의 거리로 결정되며, 기공의 평균 지름은 예를 들어 50 ㎚ 초과 내지 10 ㎛ 이하의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 매크로기공 크기의 다공성 구조는 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공한다.

[0047] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극(100)을 포함하는 염료감응 태양전지는, 도 3에 도시된 바와 같이, 전도성 투명 기판(10)과 투명 기판 상에 형성된 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)으로 이루어진 광전극(100), 광전극(100)에 대향하는 상대전극(200), 및 광전극(100)과 상대 전극 사이에 채워져 있는 전해질(30)을 포함한다.

[0048] 상기 상대전극(200)은 전도성 투명 기판(10) 상에 형성된 백금층(40)을 포함하며, 백금층(40)이 광전극(100)의 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)과 대향하도록 배치된다.

[0049] 상대전극(200)에 있어서 전도성 투명 기판(10)은, 광전극(100)에서와 동일하게, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 등의 투명 기판 상, 예를 들어, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $ZnO-Ga_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$, 및 $SnO_2-Sb_2O_3$ 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상대전극(200)에 있어서, 전도성 투명 기판(10) 상에 백금층(40)이 형성된다. 상기 백금층(40)은 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO_3, TiO_2 및 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0050] 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이

높은 경우를 모두 포함한다.

[0051] 도 3에 나타낸 바와 같이, 광전극(100)과 상대전극(200) 사이에는 전해질(30)이 주입되어 있다. 전해질은 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화, 환원에 의해 상대 전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료 분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 전해질은 실제로는 광전극(100)의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 상기 전해질은 전해액으로 이루어지며, 상기 전해액은 아이오다이드(iodide)/트리오다이드(triodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대 전극으로부터 전자를 받아 염료 분자에 전달하는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 전해질로서는 요오드를 아세토니트릴에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있다. 또는, 상기 전해질로서는 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 이오다이드(1-butyl-3-methylimidazolium iodide; BMII), 0.03 M 요오드(Iodine; I_2), 0.1 M 구아니디움 티오시아네이트(Guanidiumthiocyanate; GSCN), 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(4-tert-buthlpyridine; TBP), 위 4개의 시약을 아세토나이트릴(CAN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 예시적 구현예에 있어서, 상기 두 개의 전극 사이의 간격을 유지시켜 주는 고분자 필름을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 반대 극 전극으로는 전도성 투명 기판(10)에 백금이 코팅된 것을 사용하며, 수 십 마이크로미터 두께의 고분자 필름을 두 전극 사이에 끼워 넣어 간격을 유지한다. 고분자 필름은 가장자리에만 형성한다.

[0053] 광전극(100)과 상대전극(200)의 가장 자리에는 밀봉부(50)가 형성될 수 있다. 밀봉부(50)는 열가소성 고분자물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부(50)는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 상기와 같이 형성된 염료감응 태양전지에 있어서, 광전극(100)은 전도성 투명 기판(10)과 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)을 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)은 일정한 규칙을 갖는 다공성의 3차원 면심입방 구조로 되어 있어 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 염료감응 태양전지의 광전 변환 효율이 향상된다. 또한, 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)의 3차원 면심입방 구조의 정렬된 벌크-공극(ordered bulk-pore)을 통하여 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공해줌으로써 염료감응 태양전지의 장기 안정성이 향상된다. 본원에 따른 3차원 면심입방 구조의 기공의 평균지름은 대략 50 ㎚ 초과 내지 10 ㎛ 이하의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0055] **광전극 제조 및 이에 의한 염료감응 태양전지**

[0056] 전도성 투명 기판으로서 투명한 유리기판 상에 전도성의 투명전극이 형성되어 있는 것을 사용하였다. 전도성 투명 기판 상에는 차단층이 형성되어 있다.

[0057] 우선, 유리기판 상에 전도성의 ITO 투명전극을 형성하여 전도성 투명 기판을 형성하였다. 상기 전도성 투명 기판 상에 이산화티타늄을 포함하는 차단층을 형성하였다. 구체적으로, 상기 0.1 M 사염화티타늄 수용액을 상기 전도성 투명 기판 상에 도포한 후 오븐에서 건조시킨 후 450℃에서 소결시켜 이산화티타늄을 포함하는 차단층을 제조하였다.

[0058] 이어, 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 형성을 위하여, 폴리스타이렌 고분자 콜로이드를 물과 에탄올의 질량비가 4:1인 혼합 용매에 분산시키고 상기 고분자 콜로이드의 농도는 10%로 맞추었다.

[0059] 콜로이드 결정의 두께는 스핀코팅의 속도 및 캐스팅 용량에 따라서 제어할 수 있으며 콜로이드 결정으로 형성되는 시간은 짧게는 수분에서, 30분을 넘지 않았다. 차단층이 코팅 된 165 mm^2의 투명전도성 기판 위에 콜로이드 용액을 0.01 ml 도포하고 주입한다. 주입한 샘플을 70℃ 오븐에 넣어 건조시킨다. 건조가 완료되면 콜로이드 결정이 형성된다. 콜로이드 결정의 두께는 15 ~ 16 ㎛로 제어하였다.

[0060] 이어, 광전극 형성을 위한 제 1 다공성 이산화티타늄 층을 형성하기 위하여, 상기 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로 하여 여기에 이산화티타늄 전구체 용액으로서 0.1 M 사염화티타늄($TiCl_4$) 수용액을 주입하였다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층이 형성된 전도성 투명기판을 진공으로 고정시킨 후 상기 전구체 용액을 주입한 후 스핀코팅시켰다. 이어 건조 과정을 거쳐 상기 전구체 용액이 건조된 기판을 500℃에서

2 시간 소결시켜 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 제 1 이산화티타늄층을 제조하였다.

[0061] 이어서, 상기 다공성 제 1 이산화티타늄층이 후처리를 위하여, 제 2 전이금속 산화물 전구체로서 0.2 M $TiCl_4$ 수용액을 제조하여 상기 다공성 제 1 이산화티타늄층을 상기 $TiCl_4$ 수용액에 0 내지 120분 범위에서 일정 시간(후처리 시간) 동안 각각 침지하여 상기 다공성 제 1 이산화티타늄층의 기공 표면에 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체 층을 형성하고, 70℃ 오븐에서 반응시킨 후 시간 별로 꺼내어 물로 세척한 후 450℃에서 1 시간 소결시켜 상기 다공성 제 1 이산화티타늄층의 기공 표면에 제 2 이산화티타늄층을 형성하였다. 상기 후처리 시간 0 내지 대략 2 시간 정도의 침지의 경우, 상기 다공성 제 1 이산화티타늄층의 두께 150 nm에 더하여 상기 후처리에 의하여 상기 제 2 이산화티타늄층이 후처리 시간에 따라 각각 약 0 nm 내지 350 nm 정도의 두께로 형성되어 상기 제 1 이산화티타늄층과 상기 제 2 이산화티타늄층의 총 두께가 각각 150 nm 내지 500 nm로 형성되었다. 상기 제 1 이산화티타늄층 및 상기 제 2 이산화티타늄층을 포함하는 전체 다공성 이산화티타늄 층의 두께는 상기 소결과정 시 부피수축이 수반되어 상기 콜로이드 결정의 두께는 15 ~ 16 ㎛에 비하여 다소 감소되어 13 ~ 14 ㎛ 정도가 되었다.

[0062] 이어서, 상기 광전극에 포함된 상기 이산화티타늄층 표면에 염료를 흡착시켰으며, 염료로서 다이졸 회사의 제품인 N719, 루테늄 535 Bis-TBA을 사용하였다. 상기 염료의 화학명은 시스-비스(이소티오시아나토)비스(2,2′-바이피리딜-4,4′-디카르복실라토)-루테늄(II) 비스-테트라부틸암모늄이다. N719 염료 0.119 g을 무수에탄올 200 mL에 용해시켰다. 상기 염료 용액에 상기 이산화티타늄층이 형성된 전도성 투명 기판을 담궜다. 빛이 들어오지 않는 곳에 40 시간 방치시켰다. 40 시간 후, 상기 기판을 꺼내어 에탄올로 세척하였다.

[0063] 광전극의 반대전극은 전도성 투명 기판에 평행하게 배치되어 있으며, 유리 등의 기판에 투명전극이 형성되어 있으며, 백금층이 형성되어 있다. 백금층 형성 방법은 다음과 같다. 투명 전도성 기판을 백금 스퍼터(Pt sputter) 코팅 기기를 통하여 100초 코팅 시간을 가지고 백금층을 형성하였다. 광전극과 백금이 도포된 전극사이에는 전해질이 있으며, 또한 광전극의 기공 내부에도 위치한다.

[0064] 전해질은 몇 가지 성분을 혼합하여 제조하였다. 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 이오다이드(BMII), 0.03 M 요오드(I_2), 0.1 M 구아니디움 티오시아네이트(GSCN), 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(TBP), 위 4 개의 시약을 아세토나이트릴(ACN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 제조하였다.

[0065] 상기 실시예에 따라 제조된 염료감응 태양전지를 AM1.5, 100 mW/cm^2 조건에서 전류밀도(Jsc), 전압(Voc), 충진계수(FF) 및 에너지 변환효율(EFF.) 값을 측정하였다.

표 1

[0066]

후처리 시간 [min]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	EFF. [%]
0	0.83	1.18	0.53	0.52
30	0.82	2.49	0.60	1.23
60	0.81	4.03	0.62	2.01
90	0.78	5.27	0.63	2.57
120	0.77	6.09	0.61	2.82

[0067] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따라 제작된 염료감응 태양전지는 2.82%의 광전 변환효율을 보였으며 후처리되지 않은 종래 인공오팔 구조의 기공을 가지는 구조를 적용하는 경우보다 약 542% 향상된 결과이다.

[0068] 이상, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여

러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

[0069] 10: 전도성 투명 기판

12: 고분자 콜로이드 자기조립 결정

14: 다공성 제 1 전이금속 산화물층

16: 제 2 전이금속 산화물층

20: (염료가 흡착된) 다공성 전이금속 산화물층

30: 전해질

40: 백금층

50: 밀봉부

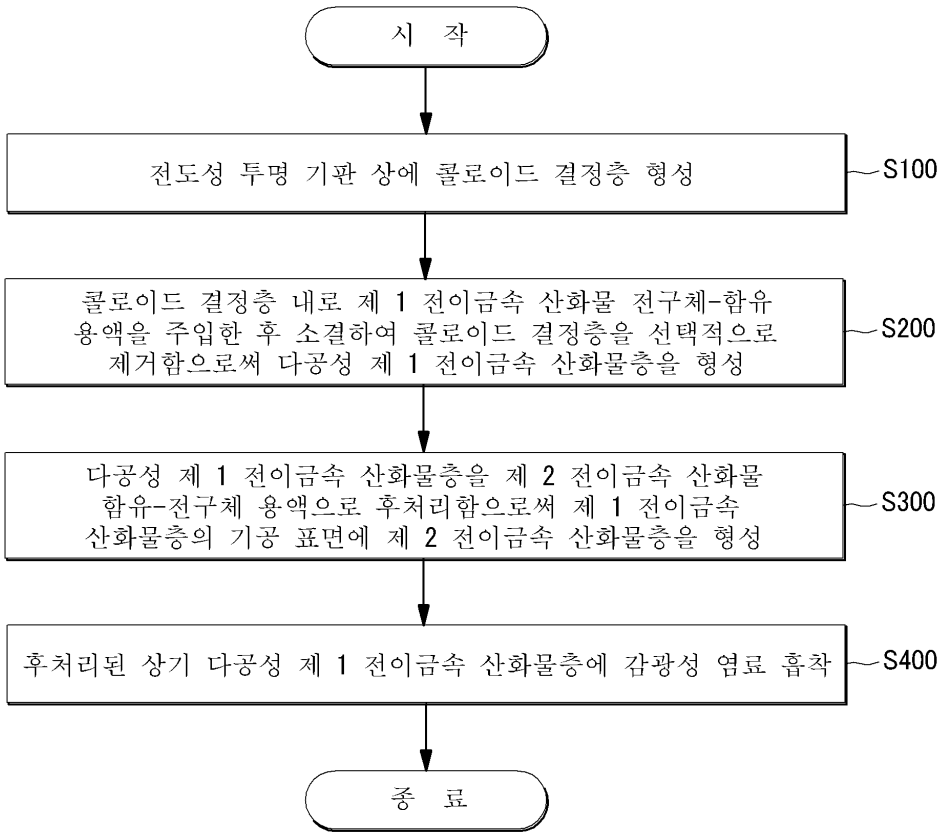
60: 차단층

100: 광전극

200: 상대전극

도면

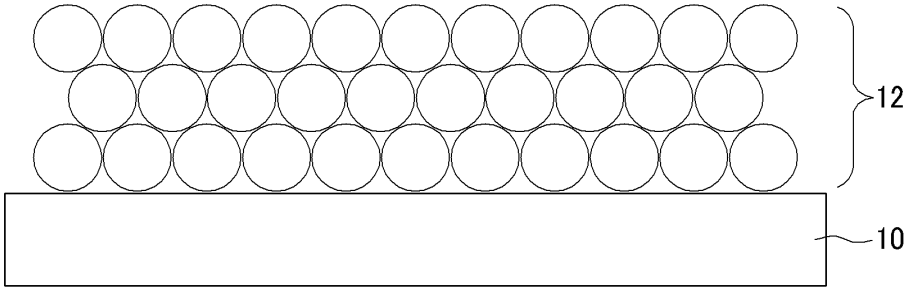
도면1



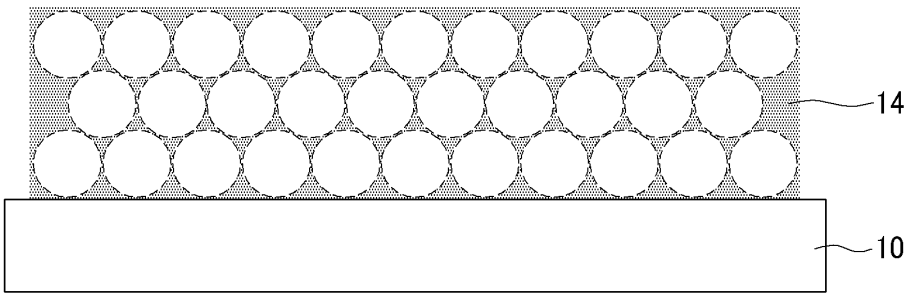
도면2a



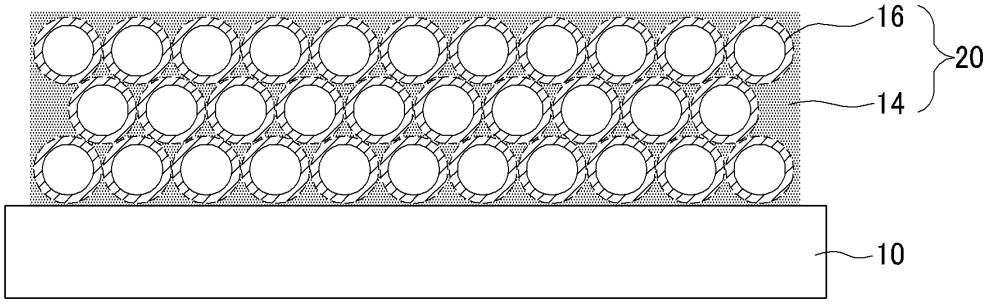
도면2b



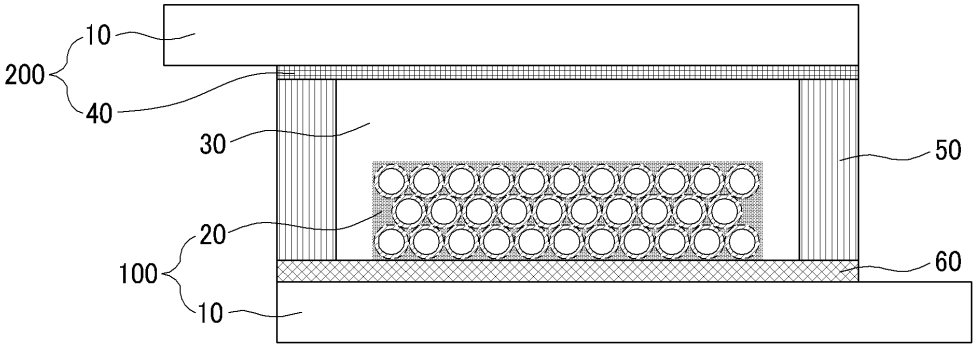
도면2c



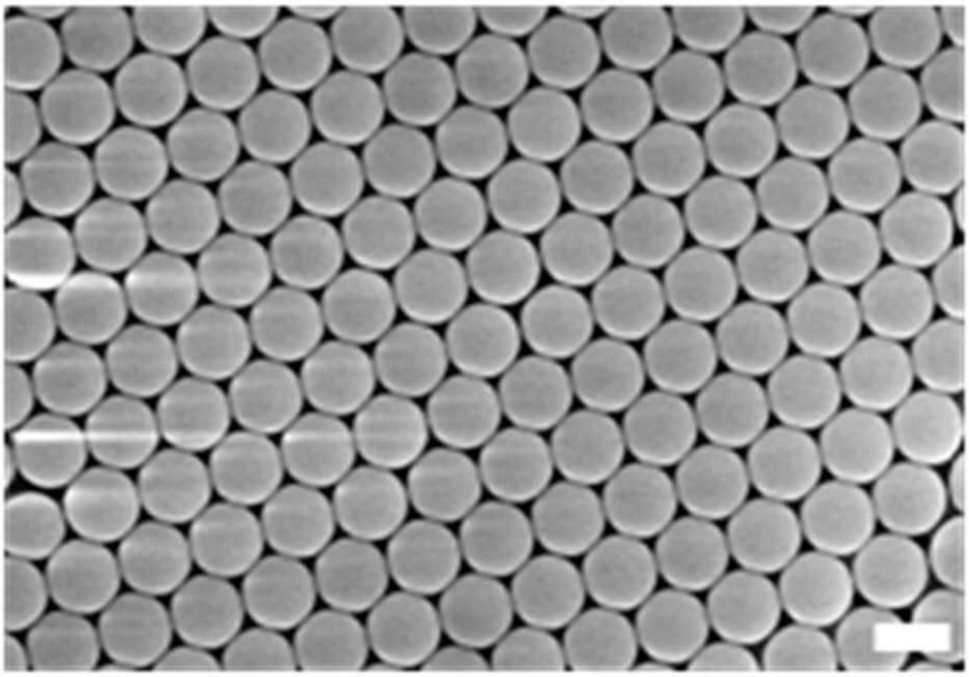
도면2d



도면3

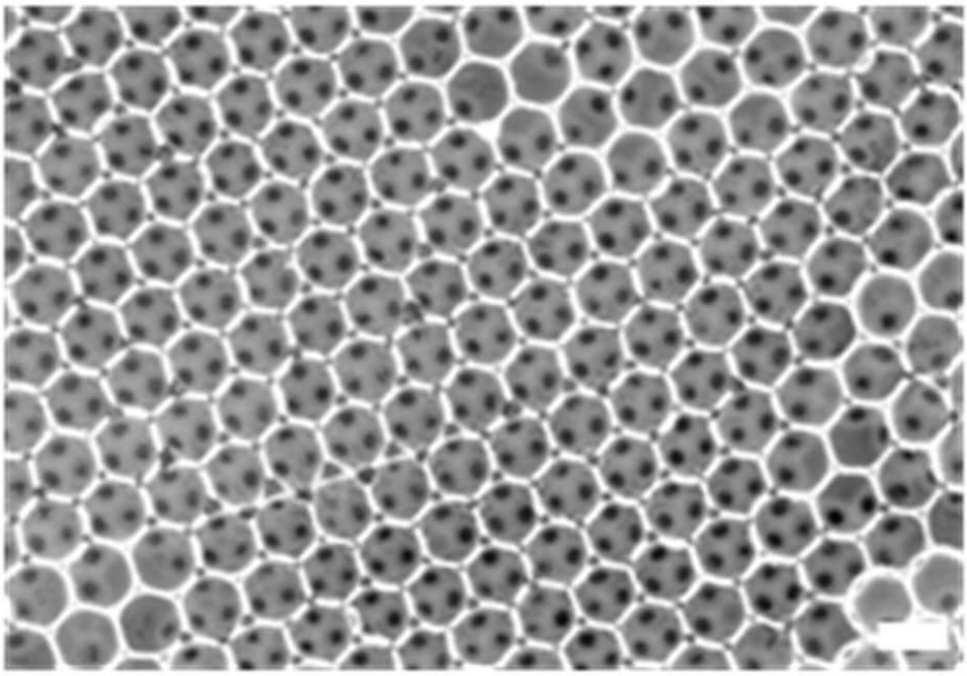


도면4



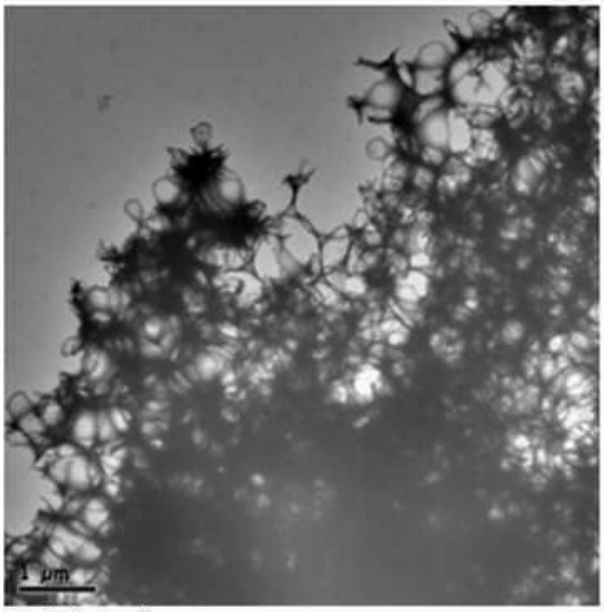
scale bar : 1 ㎛

도면5

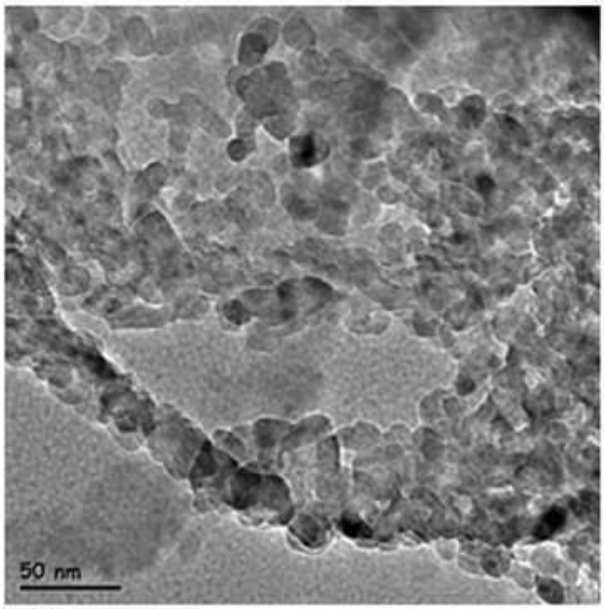


scale bar : 1 ㎛

도면6

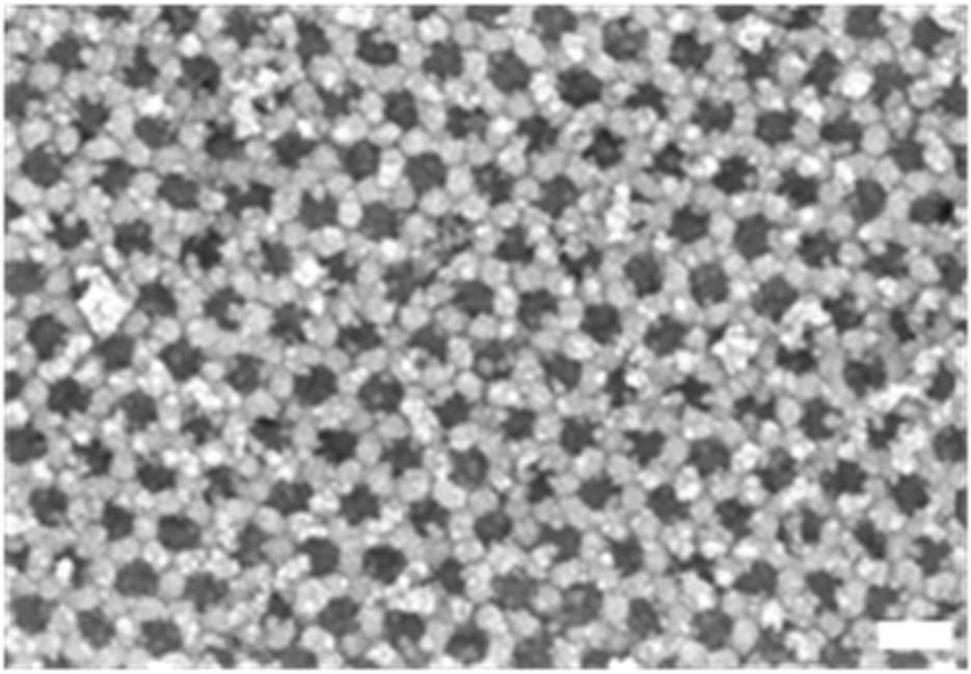


scale bar : 1 ㎛

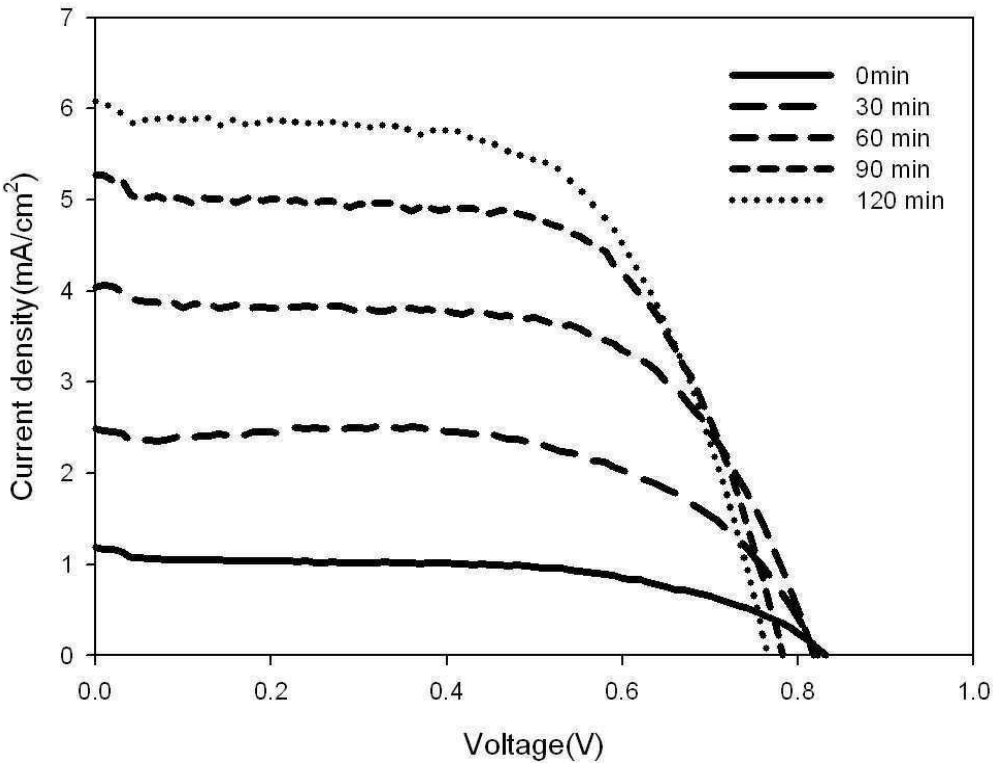


scale bar : 50 ㎚

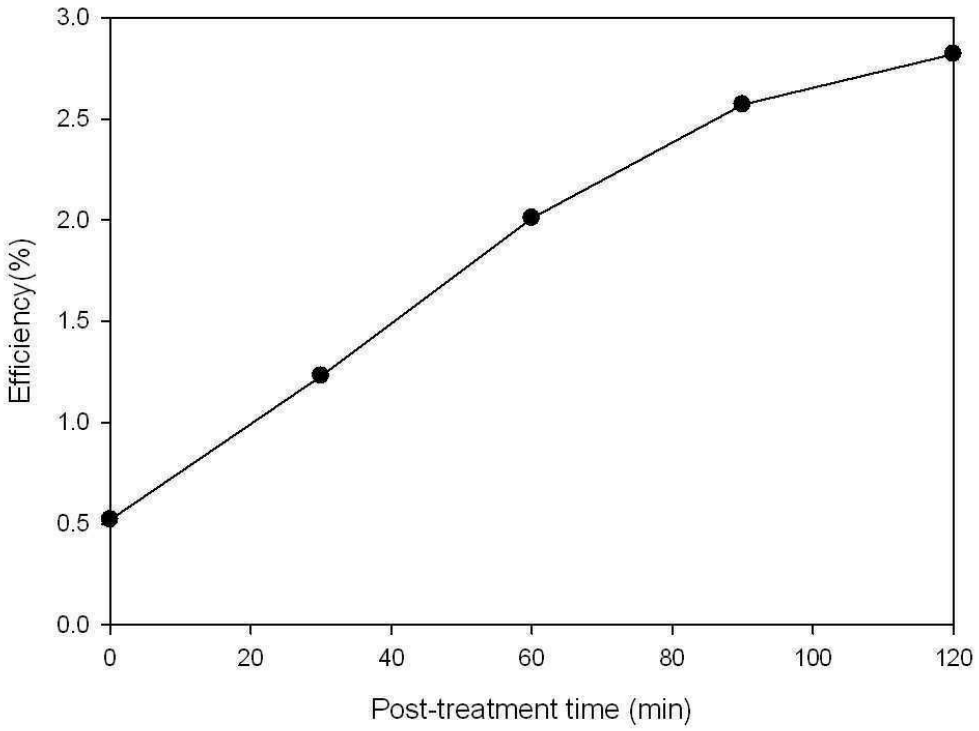
도면7


scale bar : 1 ㎛

도면8


Current density(mA/cm2)
Voltage(V)
0min
30 min
60 min
90 min
120 min
0
1
2
3
4
5
6
7
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면9


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Efficiency(%)
0
20
40
60
80
100
120
Post-treatment time (min)