



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월19일
(11) 등록번호 10-1364446
(24) 등록일자 2014년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0087479
(22) 출원일자 2012년08월09일
심사청구일자 2012년08월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030065957 A
KR1020100044865 A
KR1020120001456 A

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)
하수진
서울 서대문구 이화여대1길 10, 1011호 (대현동, 에스에이피엠)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 17 항

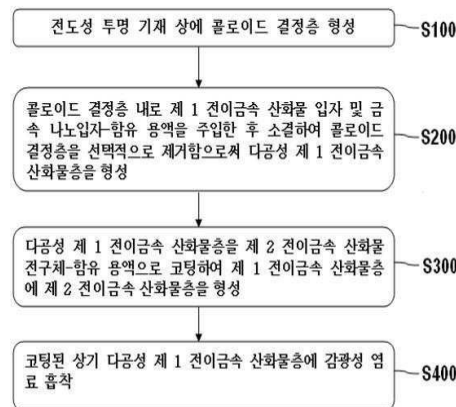
심사관 : 유병철

(54) 발명의 명칭 염료감응 태양전지용 광전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체를 이용한 염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110030250

부처명 교육과학기술부

연구사업명 나노원천기술개발사업

연구과제명 유도 자기조립을 이용한 계층형 이중나노구조의 고효율 광전변환 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 투명 기재 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계;

상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 입자 및 표면 처리되지 않은 금속 나노입자를 함유하는 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 금속 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및

제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액을 이용하여 상기 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물층에 의하여 코팅하여 금속 나노입자를 함유하는 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계

를 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법으로서,

상기 제 1 전이금속 산화물 입자 및 표면 처리되지 않은 금속 나노입자를 함유하는 용액은, 상기 금속 나노입자의 금속을 포함하는 전구체를 이용하여 콜로이드 용액의 형태로 제조되는 것인,

염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코팅은 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층에 제 2 전이금속 산화물 전구체를 도포한 후 소결하는 것을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성한 후 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 추가 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 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 금속의 산화물 반도체를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 5

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 금속의 산화물 반도체를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 콜로이드 결정층은 100 nm 내지 5 μm 의 직경의 입자를 가지는 콜로이드 입자를 이용하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 산화물 입자의 크기는 100 nm 이하인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 100 nm 이하의 직경을 가지는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 산화물 입자 및 표면 처리되지 않은 금속 나노입자를 함유하는 용액 중 상기 표면 처리되지 않은 금속 나노입자의 함량은 30 중량% 인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 산화물층은 500 nm 이하의 두께를 가지는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

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

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서,

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

청구항 15

제 1 항에 있어서,

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

청구항 16

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 콜로이드 입자를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 17

전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극으로서,

상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 금속 나노입자가 함유된 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것이고,

상기 염료감응 태양전지용 광전극은 제 1 항에 따른 방법에 의하여 제조되는 것인,

염료감응 태양전지용 광전극.

청구항 18

삭제

청구항 19

광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서,

상기 광전극은, 전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하는 것이고,

상기 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것이며,

상기 광전극은 제 1 항에 따른 방법에 의하여 제조되는 것인,

염료감응 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[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 기재를 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 기재에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화-환원 쌍에 의해 환원된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극(상대전극)에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화-환원 쌍을 다시 환원 시켜 작동 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]. 그러나, 이러한 방법은 기공 제어의 재현성이 떨어지며 또한 비교적 오랜 시간(수시간)의 기공형성의 시간이 필요하다는 문제점이 있다. 또한, 구조의 부피 분율이 낮아 기계적 강도가 낮고 또한 전자의 이동이 지연될 가능성이 있다.

[0006] 이에 추가하여 나노 크기의 금속 입자를 포함한 전극은 전극 내 생성된 전자의 이용을 용이하게 함으로써 태양전지의 전류밀도를 증가시킬 수 있는 것으로 보고 되었다. 특히, Au, Ag등의 나노입자를 포함하는 경우 플라즈몬 효과에 의해 빛 흡수효율(light harvesting efficiency)을 증가시켜 궁극적으로 태양전지 효율을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되었다 그러나, 기존의 방식은 나노 크기의 금속 입자를 상기 효과가 유효할 수 있도록 반도체 산화물로 금속을 표면 코팅 후 적용하는데 이 방법은 원자층 증착 (Atomic Layer deposition) 또는 화학 증착(Chemical vapor deposition) 방법을 통해 제작될 경우 제작된 셀의 단가가 증가할 뿐 아니라 공정 과정의 추가로 불리한 점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에, 본원은, 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체를 이용한 염료감응 태양전지용 광전극, 그의 제조 방법, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지를 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 제 1 측면은, 전도성 투명 기재 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계; 상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자를 함유하는 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 금속 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 제 2 전이금속 산화물 전극-함유 용액을 이용하여 상기 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물층에 의하여 코팅하여 금속 나노입자를 함유하는 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전

지용 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 금속 나노입자가 함유된 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인 염료감응 태양전지용 광전극을 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극은, 전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원에 따르면, 첫째, 금속 나노입자(nanoparticle)의 플라즈몬 효과에 의해 광흡수 효율을 증가시켜 향상된 효율의 태양전지 제조가 가능하다.

[0013] 둘째, 콜로이드 입자의 스핀코팅 또는 캐스팅 방법을 적용하여 수 분 내에 콜로이드 결정을 형성하고 이를 적용하여 두께가 제어된 염료감응 태양전지용 전극 제조가 가능하다.

[0014] 셋째, 전이금속 산화물 코팅에 의한 후처리 과정을 거침으로써 효율을 증가시킬 수 있고, 수십-수 마이크로미터의 기공 크기의 제어가 가능하여, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공하여 장기 안정성이 향상된 염료감응 태양전지의 제조가 가능하다.

[0015] 넷째, 다공성 전이금속 산화물 구조체의 넓은 비표면적을 이용하여 감광성 염료를 흡착시켜 염료감응형 태양전지용 광전극으로서 효율적으로 사용할 수 있다.

[0016] 본원자들은 종래의 나노 크기의 금속 입자를 표면 코팅 후 반도체 산화물을 포함하는 태양전지 전극 구조에 적용하는 방법이 아닌, 반도체 산화물을 포함하는 태양전지 전극에 표면 처리 되어 있지 않은 나노 크기의 금속 입자를 포함시킨 후, 후처리(post-treatment)를 통해 태양전지를 제작하는 기술을 적용하여, 이것을 통하여 금속 입자를 코팅하는 과정을 생략함으로써 공정성을 높일 수 있다. 후처리는 원자 층 증착 기술이나 화학습식증착법이 아닌 화학적 용액성장법(CBD)을 이용함으로써 과정이 간단할 뿐 아니라 가격적인 측면에서 유리한 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 2a 내지 도 2d는 본원의 일 구현예에 따른 광전극의 제조 과정을 나타내는 단면도이다.

도 3은 본원의 일 구현예에 따른 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 구조의 개략도이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 100 nm 이하의 콜로이드 상의 금 나노입자 사진이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 (a) 폴리스타이렌을 통한 오팔 회생구조체 (b) 금 나노입자를 포함하는 폴리스타이렌 구조체, (c) 금 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층, 및 (d) 다공성 제 1 전이금속 산화물층에 제 2 전이금속 산화물층 코팅된 다공성 전이금속 산화물 구조체의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 용액에 콜로이드 상태의 금 나노입자를 일정 비율로 첨가한 후, 적외선영역에서 자외선영역까지의 빛 흡수 정도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자가 포함된 것과 포함되지 역전오팔구조의 태양전지에 해당하는 결과 값으로 AM 1.5, 100 mW/cm² 조건에서 전류밀도 전압 충전계수 및 에너지 변환효율에 해당하는 값을 나타내는 그래프이다: (A)는 금 나노입자를 포함하지 않은 역전오팔구조의 전극을 제작하여 만든 태양전지, (B)는 금 나

노입자를 포함하고 있는 역전오팔구조의 전극을 제작하여 만든 태양전지를 나타낸다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자를 포함한 전극과 금 나노입자를 포함하지 않은 전극의 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 파장에 따른 흡수 정도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0019] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 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 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, 전도성 투명 기재 상에 콜로이드 결정층을 형성하는 단계; 상기 콜로이드 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자를 함유하는 용액을 주입한 후 소결하여 상기 콜로이드 결정층을 선택적으로 제거함으로써 금속 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액을 이용하여 상기 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물층에 의하여 코팅하여 금속 나노입자를 함유하는 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계를 포함하는, 염료감응 태양 전지용 광전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층에 제 2 전이금속 산화물 전구체를 도포한 후 소결하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 소결은 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성한 후 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 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 금속의 산화물 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 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 금속의 산화물 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 전이금속 산화물 입자의 크기는 약 100 nm 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물 입자의 크기는 약 100 nm 이하, 약 90 nm 이하, 약 80 nm 이하, 약 70 nm 이하, 약 60 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 30 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 10 nm 이하, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 15 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 전이금속 산화물층의 두께는 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액의 농도 또는 상기 침지 시간에 의하여 조절될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 전이금속 산화물층은 약 500 nm 이하의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 전이금속 산화물층은 약 500 nm 이하, 약 400 nm 이하, 약 300 nm 이하, 약 200 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 200 nm 의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아

니다.

- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 콜로이드 결정층은, 휘발성 용매에 콜로이드 입자가 분산되어 있는 콜로이드 용액을 상기 전도성 투명 기재 상에 도포하는 것을 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 콜로이드 결정층은, 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA), 또는 이들의 조합을 함유하는 콜로이드 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 콜로이드 입자의 크기는 약 100 nm 내지 약 5 μm 이하, 약 100 nm 내지 약 4 μm 이하, 또는 약 100 nm 내지 약 3 μm , 약 100 nm 내지 약 2 μm 이하, 약 100 nm 내지 약 1 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 5 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 4 μm 이하, 또는 약 200 nm 내지 약 3 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 2 μm 이하, 또는 약 200 nm 내지 약 1 μm 이하의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 약 100 nm 이하, 약 90 nm 이하, 약 80 nm 이하, 약 70 nm 이하, 약 60 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 30 nm 이하, 약 20 nm 이하, 또는 약 10 nm 이하의 직경을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 본원의 일 구현예에 따라 금 나노입자를 형성할 수 있는 전구체를 포함하는 트라이하이드레이트 수용액과 전구체를 콜로이드 입자 상태로 합성시켜주는 물질인 시트르산삼나트륨을 통해 합성되는데, 상기 두 물질의 비율에 따라 합성되는 금속 나노입자의 크기가 조절될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 상기 금속을 포함하는 전구체를 이용하여 상기 금속 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액의 형태로 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자 전구체로 금 나노입자를 사용할 경우, 골드 클로라이드 트라이하이드레이트 또는 금 수산화물을 함유하는 전구체를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자를 함유하는 용액 중 상기 금속 나노입자의 함량은 약 30 중량% 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자의 함량은 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 내지 약 30 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제 1 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자를 함유하는 용액 중 상기 제 1 전이금속 산화물 입자의 함량은 상기 금속 나노입자의 함량을 제외한 양일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 전이금속 산화물층의 두께는 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액의 농도 또는 상기 코팅하는 시간에 의하여 조절될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 전이금속 산화물층은 약 500 nm 이하의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 전이금속 산화물층은 약 500 nm 이하, 약 400 nm 이하, 약 300 nm 이하, 약 200 nm 이하, 약 150 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 200 nm 의 두께를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 복합 산화물 구조체의 기공은 상기 사용되는 상기 콜로이드 입자의 크기에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 복합 산화물 구조체의 기공은 약 100 nm 내지 약 5 μm 이하, 약 100 nm 내지 약 4 μm 이하, 또는 약 100 nm 내지 약 3 μm 이하, 약 100 nm 내지 약 2 μm 이하, 약 100 nm 내지 약 1 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 5 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 4 μm 이하, 또는 약 200 nm 내지 약 3 μm 이하, 약 200 nm 내지 약 2 μm 이하, 또는 약 200 nm 내지 약 1 μm 이하의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 콜로이드 결정층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기재 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 본원의 제 2 측면은, 전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체는 금속 나노입자가 함유된 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극을 제공한다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는 염료감응 태양전지용 광전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 모두 본원의 제 2 측면에 따른 염료감응 태양전지용 광전극에 적용될 수 있다.
- [0043] 본원의 제 3 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극은, 전도성 투명 기재, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료를 포함하며, 상기 금속 나노입자를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지를 제공한다.
- [0044] 상기 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 모두 본원의 제 3 측면에 따른 염료감응 태양전지에 적용될 수 있다.
- [0045] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0046] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여, 본원의 일 구현예에 따른 광전극(100) 및 그의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0047] 먼저, 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같이, 단계(S100)에서는, 전도성 투명 기재(10) 상에 콜로이드 결정층을 형성한다(도 2a 및 도 2b).
- [0048] 상기 광전극을 제조하기 위해서는 우선, 기재를 준비한다. 상기 전도성 투명 기재(10)는 투명 기재 상에 투명 전극(투명 전도성 필름)을 증착하여 제조할 수 있다. 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별히 한정됨 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기재(10)는 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 투명 기재 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 및 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 투명 기재는 유리 기재 또는 투명 고분자 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전도성 투명 전극은, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO_2), 또는 비용면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 투명 기재는, 태양광과 같은 빛이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하여 다공성 광전극으로 이용할 수 있도록 하기 위함이다. 상기 투명 고분자 기재의 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 기재를 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다음으로, 기재 상에 필요에 따라 차단층이 형성될 수 있다. 상기 차단층은 기재 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 차단층은 기재 상에 당업계에 공지된 물질을 공지된 방법으로 코팅하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 차단층은 증착, 전기 분해, 또는 습식법에 의하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 차단층의 재료, 차단층을 형성하기 위한 열처리 횟수나 조건 등은 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형이 가능하다. 이러한 차단층은 기재와 다공성 전이금속 산화물 구조체 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다.
- [0049] 기재 상에 차단층이 형성되면, 상기 차단층 상에 회생층을 형성한다. 또는, 차단층을 형성함 없이, 상기 기재

상에 희생층을 형성할 수 있다. 상기 희생층을 형성하는 것은, 고분자의 콜로이드 입자를 포함하는 용액을 일정한 두께로 도포한 뒤 건조 과정을 거쳐, 상기 고분자 콜로이드 입자가 자기조립됨으로써 희생층이 형성되는 공정에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 기재, 또는 상기 기재 상에 수 나노미터 두께로 형성된 차단층 상에 상기 고분자 콜로이드 입자를 코팅하기 전에, 플라즈마 세정 등을 통하여 상기 기재 또는 상기 차단층의 표면을 세척하면, 상기 고분자 콜로이드 입자의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다.

[0050] 상기 콜로이드 결정층은 고분자의 콜로이드 입자를 포함하는 층을 말하는데, 상기 고분자 콜로이드 입자는, 구 형태와 입자의 균일도를 충족하고, 높은 온도를 가하였을 때 기화되어 제거될 수 있어야 하며, 상기 조건들을 충족하는 입자라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0051] 상기 고분자의 콜로이드 입자를 포함하는 용액에 이용되는 용매로서는, 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용매 등의 휘발성 용매를 사용할 수 있으며, 상기 고분자의 콜로이드 입자를 포함하는 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 스핀 코팅 속도를 조절하거나 또는 상기 캐스팅 수행 시 사용되는 상기 고분자 콜로이드 입자를 포함하는 용액의 양을 조절함으로써, 상기 희생층의 두께를 조절할 수 있다.

[0052] 전도성 투명 기재(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 결정층의 콜로이드 입자의 크기는 약 100 nm 내지 약 1 μ m 이하 일 수 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 10 마이크로미터 이상 두께로 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 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 약 10 중량% 이상 또는 약 20 중량% 이상의 고농도로 분산된 용액을 사용할 수 있으며, 이로 인하여 상기 고분자 콜로이드 용액은 도포 후 단시간 내에 건조시킬 수 있다. 이때 고농도의 콜로이드 입자의 경우 저장 안전성이 좋지 않을 수 있으므로 계면활성제를 추가할 수 있다. 또한, 전도성 투명 기재(10) 상에 상기 고분자 콜로이드 입자를 코팅하기 전에 플라즈마 세정 등을 통해 상기 기재 표면을 세척하면 상기 고분자 콜로이드 입자의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다.

[0054] 전도성 투명 기재(10) 상에 콜로이드 결정층을 형성하기 전에 필요한 경우 차단층(미도시)이 형성될 수도 있다. 상기 차단층은 전도성 투명 기재(10) 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성한다. 상기 차단층은 산화물로 이루어져 있으며, 전도성 투명 기재(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 금속의 산화물 반도체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 전도성 투명 기재(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 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다.

[0055] 단계(S200)에서는, 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 제 1 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자 함유용액을 주입하고 건조 및 소결하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 금속 나노입자를 포함한 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14)을 형성한다(도 2c). 상기 산화물 입자는 졸-겔 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 전이금속 산화물 형성용 입자로 당업계에서 통상 사용되는 것을 사용할 수 있다. 상기 산화물 입자는 용액 상태 또는 용매에 희석된 것이다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 입자 및 금속 나노입자를 함유하는 용액을 주입할 때 상기 전도성 투명 기재를 진공으로 고정하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 제거를 위한 소결은, 예를 들어, 약 400℃ 이상, 또는, 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 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 금속의 산화물 반도체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다공성 제 1 전이금속 산화물층(14)은 상기 콜로이드 결정이 역전된 형태의 구조를 가지며, 다공성구조로 되어

있다. 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.

[0056] 또한, 상기 콜로이드 결정층을 주형으로 하여 전도성 투명 기재 상에 형성된 금속 나노입자를 포함한 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 제 2 전이금속 산화물 전구체-함유 용액으로 후처리함으로써 상기 제 1 전이금속 산화물 층에 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-함유용액에 침지시켜 상기 제 1 전이금속 산화물층에 제 2 전이금속 산화물 전구체를 도포한 후 소결하여 제 2 전이금속 산화물 층을 형성한다. 상기 소결은 사용하는 제 2 전이금속 산화물 전구체 종류에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어, 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기한 바와 같이 후처리된 전체 전이금속 산화물층은 두께가 증가하는 효과가 있다. 또한, 상기 후처리 과정에서 상기 제 2 전이금속 산화물 층의 코팅이 졸-겔 반응을 통해 수행되므로, 상기 후처리 공정에서 사용하는 상기 제 2 전이금속 산화물은 졸-겔 반응이 가능한 전구체를 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 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 금속의 산화물 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 한편, 상기 과정에 따라 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), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체를 포함할 수 있다. 여기서, 루테튬은 백금족에 속하는 원소로서 많은 유기 금속 복합체를 형성할 수 있어, 루테튬을 포함하는 염료가 많이 사용된다. 일례로, $\text{Ru}(\text{etc bpy})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 타입이 많이 사용되고 있다. 여기서 etc는 $(\text{COOEt})_2$ 또는 $(\text{COOH})_2$ 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.

[0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상술한 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하는 단계, 콜로이드 자기조립 결정층 내로 금속 나노입자를 포함하는 제 1 전이금속 산화물 입자 용액을 주입하고 자기조립 결정층을 제거하여 다공성 제 1 전이금속 산화물층을 형성하는 단계, 코팅을 통해 제 2 전이금속 산화물층을 추가로 형성하는 단계 및 코팅된 전이금속 산화물 구조체에 감광성 염료를 흡착시키는 단계는 적어도 1 회 이상 반복될 수 있으며, 이에 따라 광전극 구조 및 두께를 조절할 수 있다.

[0060] 다음으로, 광전극(100), 상기 광전극(100)에 대향되는 상대전극(200), 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질(30)을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극(100)은, 전도성 투명 기재(10), 상기 전도성 투명 기재(10) 상에 형성된 금속 나노입자(16)를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체, 및 상기 다공성 전이금속 산화물 구조체에 흡착된 감광성 염료(20)를 포함하며, 상기 금속 나노입자(16)를 포함하는 다공성 전이금속 산화물 구조체는 제 1 전이금속 산화물층(14) 및 상기 제 1 전이금속 산화물층에 코팅된 제 2 전이금속 산화물층(18)을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0061] 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(18)이 형성되어 있는 다공성 전이금속 산화물층(20)을 포함한다 (도 2). 매크로기공 크기의 다공성 구조는 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공한다.

[0062] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극(100)을 포함하는 염료감응 태양전지는, 도 3에 도시된 바와 같이, 전도성 투명 기재(10)와 투명 기재 상에 형성된 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)으로 이루어진 광전극(100), 광전극(100)에 대향하는 상대전극(200), 및 광전극(100)과 상대전극 사이에 채워져 있는 전해질(30)을 포함한다.

[0063] 상기 상대전극(200)은 전도성 투명 기재(10) 상에 형성된 백금층(40)을 포함하며, 백금층(40)이 광전극(100)의 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)과 대향하도록 배치된다.

[0064] 상대전극(200)에 있어서 전도성 투명 기재(10)는, 광전극(100)에서와 동일하게, 유리 기재 또는 투명 고분자 기

재 등의 투명 기재 상, 예를 들어, 유리 기재 또는 투명 고분자 기재 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 및 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상대전극(200)에 있어서, 전도성 투명 기재(10) 상에 백금층(40)이 형성된다. 상기 백금층(40)은 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO_3 , TiO_2 및 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다. 상기 백금층과 같은 역할을 하는 전도층은 반사율이 높을수록 효율이 우수하므로 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 바람직하다. 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0065] 도 3에 나타난 바와 같이, 광전극(100)과 상대전극(200) 사이에는 전해질(30)이 주입되어 있다. 상기 전해질은 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함할 수 있으며, 산화, 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료분자에 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(triiodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염료 분자에 전달하는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 전해질로서는 요오드를 아세트 니트릴에 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-butylpyridine; TBP), 위 4 개의 시약을 아세트 나이트릴(CAN)과 발레로나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 두 개의 전극 사이의 간격을 유지시켜 주는 고분자 필름을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 반대 극 전극으로는 전도성 투명 기재(10)에 백금이 코팅된 것을 사용하며, 수 십 마이크로미터 두께의 고분자 필름을 두 전극 사이에 끼워 넣어 간격을 유지한다. 고분자 필름은 가장자리에만 형성한다.

[0067] 광전극(100)과 상대전극(200)의 가장 자리에는 밀봉부(50)가 형성될 수 있다. 밀봉부(50)는 열가소성 고분자 물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부(50)는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기와 같이 형성된 염료감응 태양전지에 있어서, 광전극(100)은 전도성 투명 기재(10)와 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.

[0069] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0070] [실시예]

[0071] <광전극 제조 및 이에 의한 염료감응 태양전지>

[0072] 본 실시예에 따른 염료감응 태양전지는 전도성 투명 기재와, 전도성 투명 기재 상에 형성된 차단층, 차단층 상에 형성된 광전극과, 광전극에 흡착되어 있는 복수의 염료분자와, 전도성 투명 기재에 대향 배치된 백금이 코팅된 상대전극, 두 전극 사이에 채워져 있는 고분자 전해질층 및 두 전극 사이의 간격을 유지시켜주는 밀봉 고분자 필름을 포함하여 제작하였다. 전도성 투명 기재는 투명한 유리 기재 상에 전도성의 투명전극이 형성되어 있는 구조를 갖도록 하였다. 전도성 투명 기재 상에는 차단층이 형성하였다. 차단층은 산화물로 형성하였다.

이것은 전도성 투명 기재를 0.1 M 사염화티탄 수용액에 70℃ 오븐에 30 분 동안 담가 두어서 만들었다. 광전극의 형성은 희생층이 되는 균일한 폴리스타이렌 입자를 코팅하고 원활하게 입자간 공간에 주입되도록 산소 플라즈마를 1 분간 가했다. 이후에, 금 나노입자를 포함한 이산화티타늄 나노미분체(Anatase 결정상)를 주입하였다. 그리고, 스핀코팅을 통하여 과량의 이산화티타늄 용액을 제거하고 희생층의 빈 공간을 채웠다. 500℃의 가열 소성 공정을 2 시간 동안 실시하여 이산화티타늄만 남아있는 광전극을 형성하였다.

[0073] 상기 나노 크기의 금 입자를 합성하기 위해 골드 클로라이드 트라이하이드레이트(gold(III) chloride trihydrate)를 포함한 골드 전구체를 이용하였다. 상기 금 전구체는 1 M의 트라이하이드레이트를 포함하고 있는 수용액이며, 상기 수용액의 온도를 상승시킨 후 0.076 mmol 을 포함하고 있는 1 중량% 시트르산삼나트륨(2수화물)(trisodium citrate dihydrate) 수용액을 빠르게 트라이하이드레이트 수용액에 첨가하였다. 1 중량%의 시트르산삼나트륨(2수화물) 수용액을 첨가한 시점으로부터 10 분간 교반과 동시에 온도를 유지시켜 준 후에, 열원을 제거한 뒤 상온까지 천천히 수용액을 식혀주어 금 나노입자가 합성되었다 (도 4). 이후 후처리를 위해 0.3 M의 사염화티탄 수용액에 상기 제조된 전극을 포함하는 기재를 70℃ 오븐에 60 분 동안 담가 두어 제조하였다.

[0074] 상기 후처리 과정이 완료된 금 나노입자를 포함하고 있는 역전오팔구조의 이산화티타늄 구조체는 얇은 이산화티타늄 막으로 코팅되었다. 광전극을 이루는 이산화티타늄 표면에 흡착되어 있는 염료분자로는 루테늄 또는 쿠마린계 염료분자 중 어느 하나가 사용될 수 있는데, 구체적으로 본원에서는 루테늄계 염료분자인 N719 염료를 Dyesol 회사로부터 구입하여 사용하였다. 상기 N719를 무수 에탄올에 분산시켜 0.5 mM의 농도로 맞추어 금 나노입자를 포함하고 있는 광전극을 하루 동안 담가 염료를 흡착시켰다. 도 5는 (a) 폴리스타이렌을 이용한 오팔 희생구조체, (b) 금 나노입자를 포함하는 제 1 전이금속 산화물층 을 포함하는 폴리스타이렌 구조체, (c) 금 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층, 및 (d) 금 나노입자를 함유하는 다공성 제 1 전이금속 산화물층에 제 2 전이금속 산화물층 코팅된 다공성 전이금속 산화물 구조체의 전자현미경 사진을 각각 나타냈다.

[0075] 광전극의 반대전극은 전도성 투명 기체에 평행하게 배치되어 있으며, 유리 등의 기체에 투명전극이 형성되어 있으며, 백금층 상대전극이 형성되어 있다. 백금층 상대전극의 형성은 구체적으로 H_2PtCl_6 용액을 전도성 투명 기체에 붓을 이용해 바르고 130℃ 핫플레이트에 놓고 용매를 제거시켰다. 그리고 450℃에서 30 분 동안의 열처리를 통해 전도성 투명 기체에 백금층 상대전극을 형성하였다. 광전극과 백금이 도포된 전극 사이와 광전극의 기공 내부에는 전해질이 있다. 전해질은 요오드계 산화-환원 쌍을 갖는 액체 전해질을 사용하였다. 전해질 제조 과정은 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 (BMII 분자량 266.12) 0.7 M과 요오드 (Iodine, I_2 , 분자량 253.8)를 0.03 M, 리튬 요오드화물 (lithium iodide, LiI) 0.05 M, 구아니딘 티오시아네이트 (guanidium thioyanate ; GSCN 분자량 118.16) 0.1 M을 4-tert-부틸피리딘 (4-tert-buthylpyridine, 4-TBP) 0.5 M을 아세토니트릴 (acetonitrile, ACN)과 발레로니트릴 (valeronitrile, VN) 혼합용액에 용해시켰다. 주입된 시약들을 잘 분산시킨 후 광전극과 반대전극 사이에 전해질 용액을 주입하며 이때, 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 60 μm 두께의 설린(Surlyn)을 사용하였다.

[0076] 도 6은 이산화티타늄 용액에 콜로이드 상태의 금 나노입자를 일정 비율로 첨가한 후, 적외선영역에서 자외선영역까지의 빛 흡수 정도를 나타낸 그래프이다. (A)부터 (F)까지 차례로 12 nm 금 나노입자 콜로이드 용액이 1 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%가 포함되어 있는 이산화티타늄 수용액, (G) 70 nm 금 나노입자가 10 중량% 포함되어 있는 이산화티타늄 수용액, 및 (H) 금 나노입자가 포함되지 않은 이산화티타늄 용액이다.

[0077] 상기 실시예에 따라 제조된 염료감응 태양전지를 AM 1.5, 100 mW/cm^2 조건에서 전류밀도 (J_{sc}), 전압(V_{oc}), 충전계수(FF) 및 에너지 변환효율(EFF.)값을 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타난 바와 같다. 하기 표 1 및 이하에서 "역전오팔구조"는 금 나노입자를 포함하지 않는 역전오팔구조의 다공성 전이금속 산화물 구조체를 나타내고, "금 입자를 포함한 역전오팔구조"는 10 중량%의 금 나노입자를 포함하는 역전오팔구조의 다공성 전이금속 산화물 구조체를 이용하여 제조된 각각의 광전극을 나타낸다.

표 1

	역전오팔구조	금(Au)입자를 포함한 역전오팔구조
면적	10.72	12.39
Jsc(mA/cm ²)	10.36	11.94
개방전압	0.721	0.734
FF	0.628	0.613
Efficiency	4.696	5.371

[0078]

[0079]

도 7에서는 본 실시예에 따른 금 나노입자가 포함된 것과 포함되지 역전오팔구조의 태양전지에 해당하는 결과 값으로 AM 1.5, 100 mW/cm² 조건에서 전류밀도 전압 충전계수 및 에너지 변환효율에 해당하는 값을 나타내는 그래프이다. (A)는 금 나노입자를 포함하지 않은 역전오팔구조의 전극을 제작하여 만든 태양전지를, (B)는 금 나노입자를 포함하고 있는 역전오팔구조의 전극을 제작하여 만든 태양전지를 나타낸다.

[0080]

한편, 도 8에서는 금 나노입자를 포함한 전극과 금 나노입자를 포함하지 않은 전극의 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 파장에 따른 흡수 정도를 나타낸 그래프이다: (A) 역전오팔구조의 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체, (B) 후처리 하지 않은 10 중량%의 금 나노입자를 포함하고 있는 역전오팔구조의 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체, (C) 후처리 하고 10 중량%의 금 나노입자를 포함하는 역전오팔구조의 다공성 전이금속 산화물 구조체를 이용하여 제조된 각각의 광전극이다. (A)와 (C) 비교 시, 금 나노입자의 플라즈몬에 의한 흡수가 단 파장 영역에서 일어나고 있음을 알 수 있으며, (B)와 (C) 비교 시, 코팅된 TiO₂ 층에 의해 산란이 증가하여 장 파장의 흡수가 증가했음을 알 수 있다.

[0081]

본 실시예에 따라, 역전오팔구조를 가지는 다공성 전이금속 산화물 구조체는, 유기물 나노입자로서 일정한 크기와 구조를 갖는 입자를 물 속에서 자기조립시켜 오팔구조를 갖는 폴리스타이렌 나노입자 응집체를 형성한 후, 응집체에 나노크기의 금속입자를 포함하고 있는 전구체를 주입하는 공정과 열처리를 통해 오팔구조를 형성하고 있는 패턴을 제거하여 다공성 구조를 만드는 동시에 이산화티타늄을 형성시켜, 이러한 구조의 전극을 가지고 있는 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있다. 본원의 광전극에서는 폴리스타이렌의 자기조립 구조가 역전되어 있는 3차원 다공성 구조로 되어 있다. 다공성 구조는 크기는 수백 나노미터 정도까지 형성되어 전해질을 도포할 때 기공을 채울 수 있는 장점이 있을 뿐 아니라, 추가로 금 나노입자를 포함하고 있는 경우, 금 나노입자가 태양전지로 들어온 빛을 흡수하고 재방출시킴으로써 태양전지 내 전자 이용을 배가시켜 그 효율을 증가시킨다는 장점이 있다. 그러나, 금속을 전극 표면에 바로 노출시킬 경우 오히려 전지의 전하이동을 방해하고 전자를 잡아두는 역할을 함으로써 그 효율을 떨어뜨릴 수 있는데 이러한 문제는 역전오팔구조 제작 후 사업화티탄 수용액을 이용하여 화학적 용액 성장법(CBD)을 통해 후처리 과정을 거치면 해결될 수 있다. 금속 나노입자는 금속 나노입자를 형성할 수 있는 전구체를 포함하고 있는 트라이하이드레이트 수용액과 전구체를 콜로이드 입자 상태로 합성시켜주는 물질인 시트르산삼나트륨을 통해 합성되고 이 두 물질의 비율에 따라 합성되는 나노입자의 크기가 조절될 수 있다.

[0082]

이상, 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

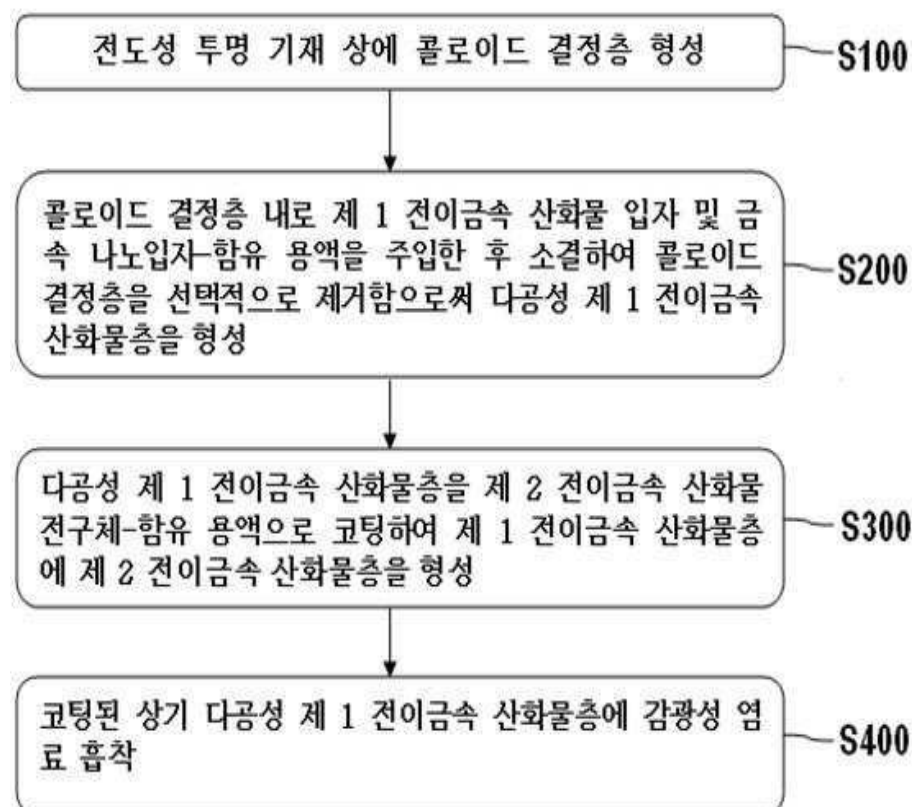
[0083]

10: 전도성 투명 기재

- 12: 고분자 콜로이드 자기조립 결정층
- 14: 다공성 제 1 전이금속 산화물층
- 16: 금속 나노입자
- 18: 제 2 전이금속 산화물층
- 20: (염료가 흡착된) 다공성 전이금속 산화물층
- 30: 전해질
- 40: 백금층
- 50: 밀봉부
- 60: 차단층
- 100: 광전극
- 200: 상대전극

도면

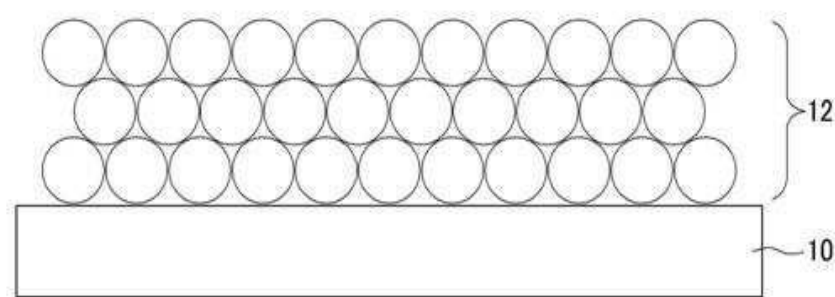
도면1



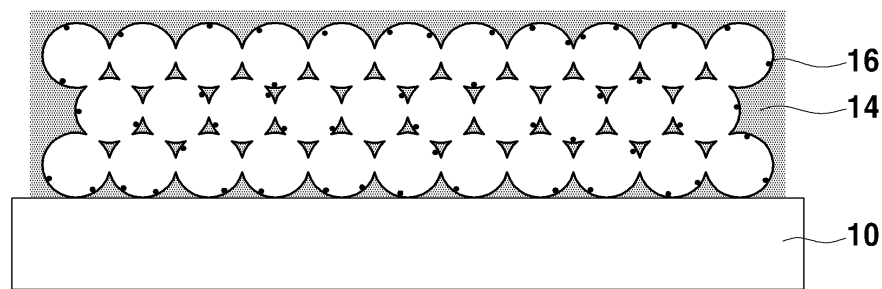
도면2a



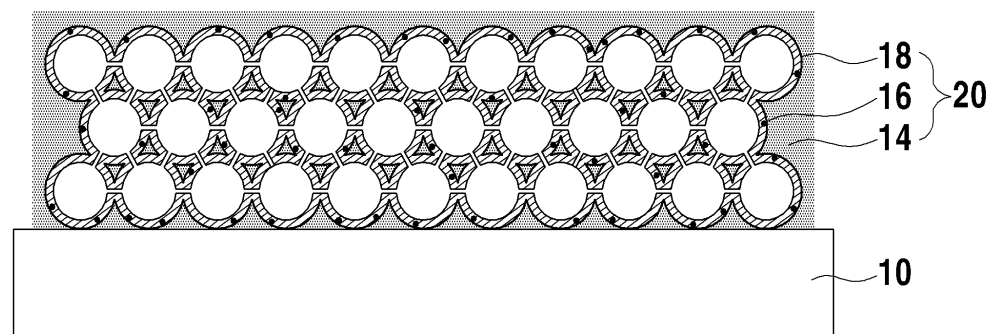
도면2b



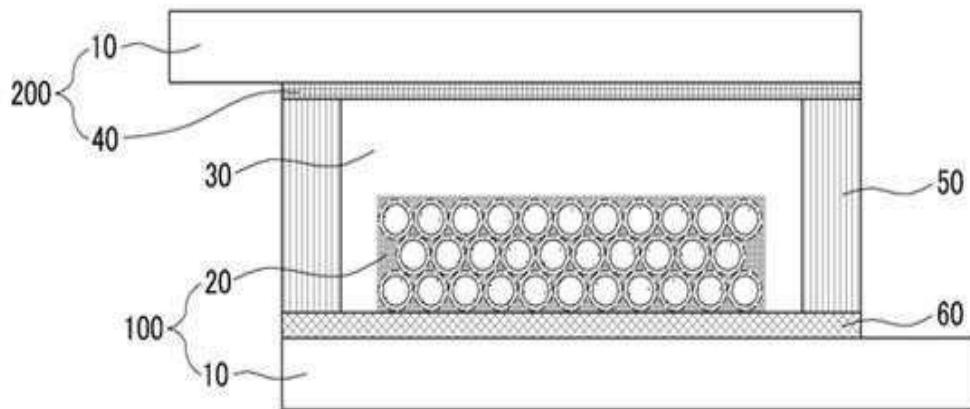
도면2c



도면2d



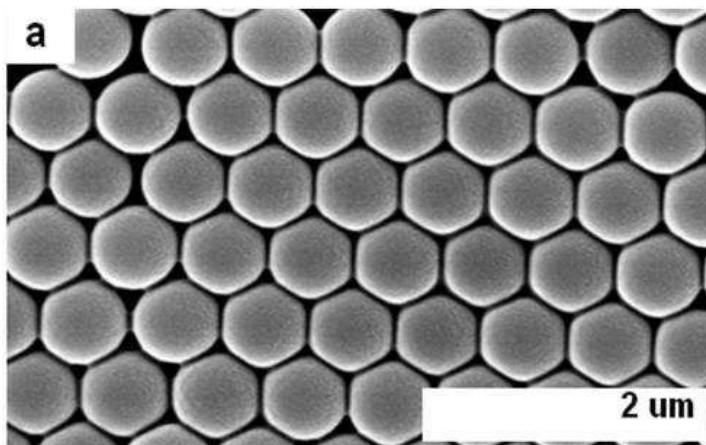
도면3



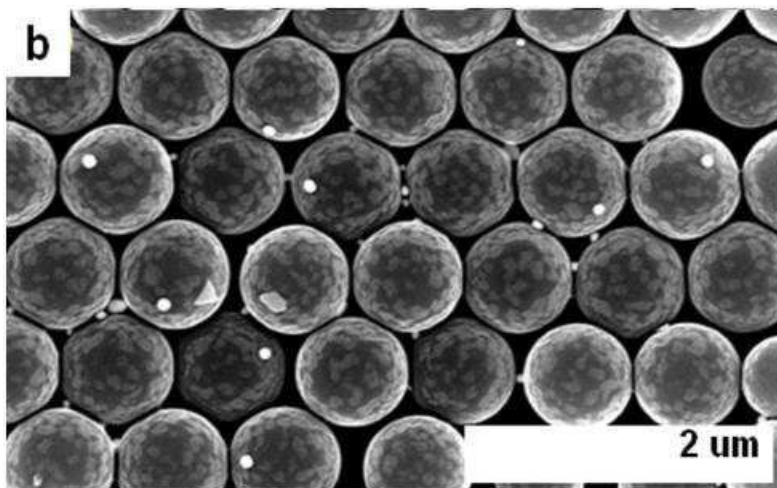
도면4



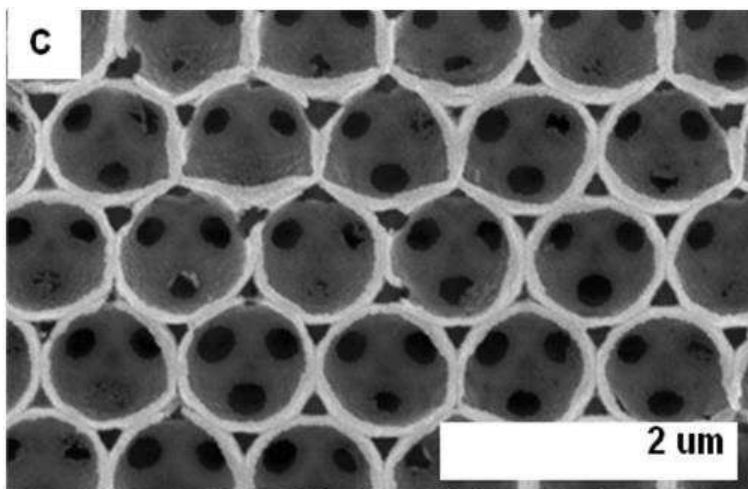
도면5a



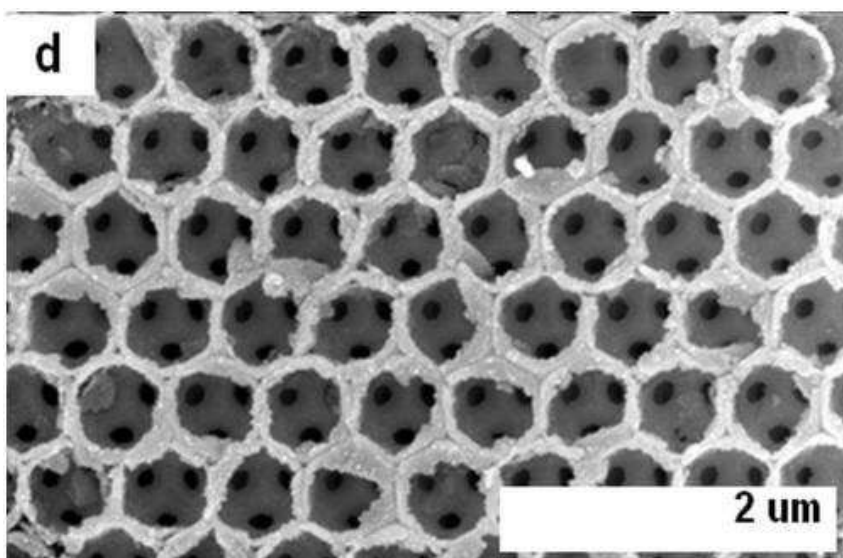
도면5b



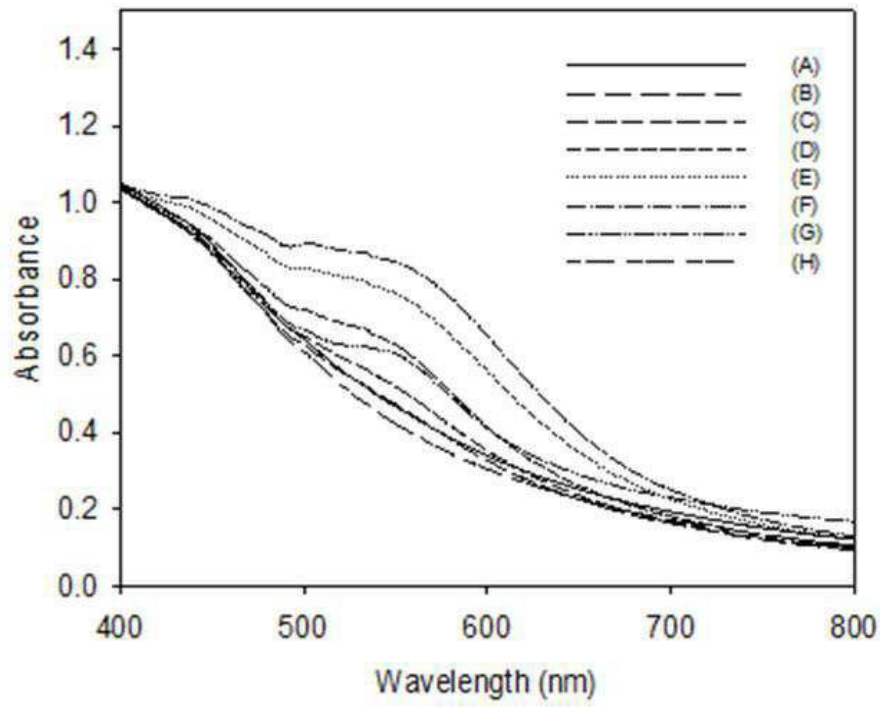
도면5c



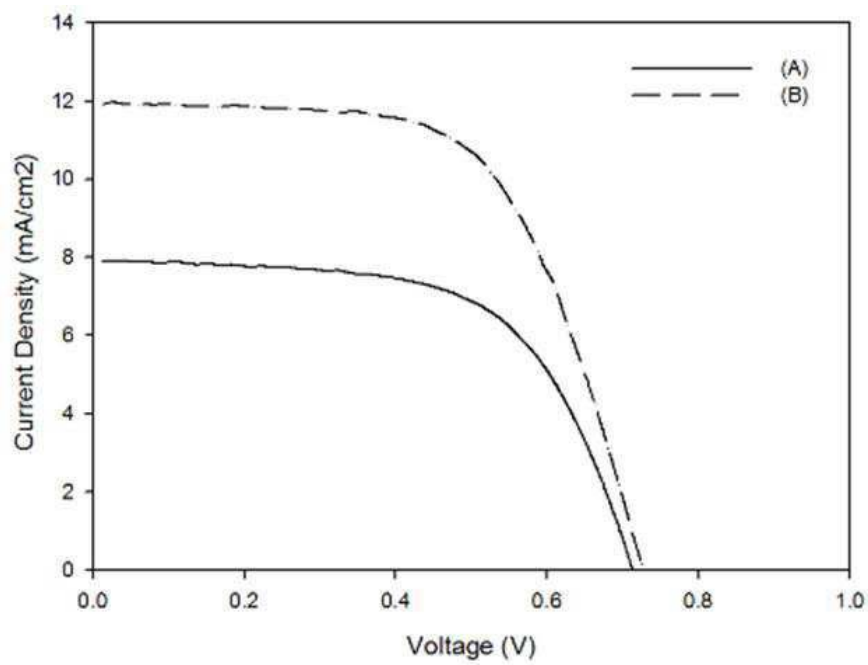
도면5d



도면6



도면7



도면8

