

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 5월 2일 (02.05.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/062269 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 23/047 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
B01J 13/20 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008579
- (22) 국제출원일: 2012년 10월 19일 (19.10.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0108542 2011년 10월 24일 (24.10.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 김용주 (KIM, Yong-Joo); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김영미 (KIM, Young-Mi); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 한세훈 (HAN, Se-Hoon); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

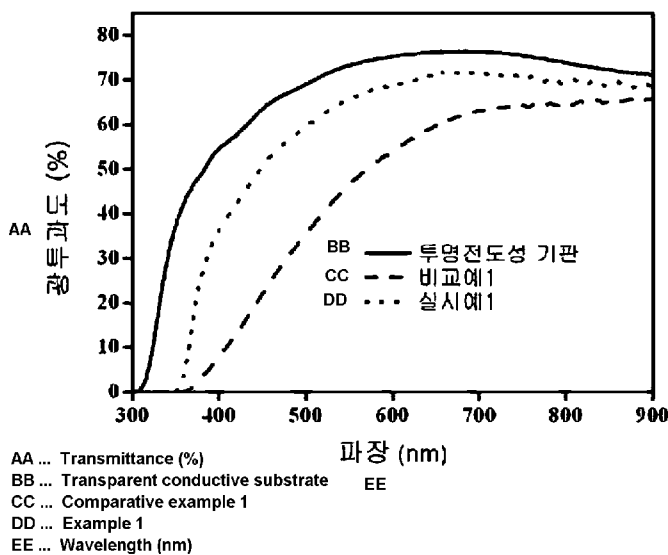
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CHLORIDE ION-ADSORBED TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES, AND PREPARATION METHOD THERE-OF

(54) 발명의 명칭: 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to titanium dioxide nanoparticles in which a chloride ion is adsorbed on the surface thereof, and a preparation method thereof. More specifically, a chloride ion is adsorbed on the surface of titanium dioxide nanoparticles according to the present invention, thereby maintaining high dispersity in an organic solvent. Therefore, it is possible to prepare a photoelectrode for a dye-sensitized solar cell (DSSC) with excellent transparency using the titanium dioxide nanoparticles of the present invention, and to make a DSSC with excellent transmittance and light utilization rate using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 표면에 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 나노입자의 표면에 염소 이온이 이산화티탄 표면에 흡착되어 있어, 유기용매 내에서 높은 분산도를 유지할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 이산화티탄 나노입자를 사용하면 투명도가 우수한 염료감응태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)용 광전극을 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 광투과도 및 광이용효율이 우수한 염료감응태양전지를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 표면에 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원 (EPFL)의 마이클 그라첼 (Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 효율이 높고 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 (hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기 화학적 태양전지이다.
- [3] 현재 이러한 태양전지용 전이금속 산화물로는 통상적으로 이산화티탄 나노입자를 사용하고 있다. 염료감응 태양전지에 이용되는 이산화티탄 나노입자는 통상적으로 염료감응 태양전지의 장점인 투명성과 높은 효율을 위하여 용매열 합성법을 이용하여 제조된 이산화티탄 나노입자 사용하고 있다. 일반적인 염료감응태양전지용 이산화티탄 나노입자의 제조법은 티타늄 알콕사이드 전구체를 용매인 증류수나 알코올 하에서 가수분해를 촉진하는 산 촉매나 축합반응을 촉진하는 염기촉매를 이용하여 안정화된 이산화티탄-졸 용액을 제조 후, 용매열 합성법을 이용하여 아나타제 결정상을 가지는 이산화티탄 나노입자를 제조하는 방법을 통상적으로 사용하고 있다. 특히, 고효율 염료감응 태양전지용 광전극으로 사용하는 이산화티탄 나노입자의 경우 티타늄 알콕사이드 전구체를 안정화 및 가수분해를 촉진하는 산 촉매인 아세트산(acetic acid)을 이용하여, 수용액에서 안정화된 이산화티탄-졸 용액을 제조 후 수열합성을 통하여 제조하여 사용하고 있다.
- [4] 그러나 상기 방법으로 제조된 이산화티탄 입자는 친수성을 갖는 표면을 가지고 있어, 염료감응 태양전지 광전극용 페이스트 제조 시 사용하는 소수성의 유기용매에서 분산도가 저하되는 현상을 수반하고, 이러한 분산도 저하현상은 광전극의 투명성을 저하시키는 근본적인 문제를 야기하고 있다.
- [5] 이에, 종래에는 상기 문제점을 해결하기 위하여, 페이스트 제조 시 물리적인 방법 (초음파 처리, 볼밀 처리 등)을 이용하여 분산도를 증가시켜 최종 광전극의 투명도를 높이려는 노력을 수행하였지만, 분산도 증가를 통한 최종 광전극의 투명도 증가에는 여전히 한계를 가지고 있으므로, 이에 대한 계속적인 연구가

필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서 본 발명은 표면에 염소 이온이 흡착되어 있어, 용매에서 분산력이 우수한 이산화티탄 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 또한 본 발명은 상기 이산화티탄 나노입자를 포함하여 광투명성이 우수한 이산화티탄 페이스트 (paste)를 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [8] 또한 본 발명은 상기 페이스트를 포함하는 광전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한 본 발명은 상기 광전극을 포함하여 광투과도 및 광이용효율이 현저히 향상된 염료감응태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 졸-겔법을 이용하여 이산화티탄 (TiO_2) 나노입자를 제조함에 있어서, 염화물을 이용하여 염소 이온을 이산화티탄 나노입자의 표면에 흡착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 이산화티탄 나노입자를 제공한다.
- [12] 또한 본 발명은
- [13] (1) 상기 제조된 이산화티탄 나노입자 100 중량부,
- [14] (2) 5 내지 40 중량부의 고분자 바인더,
- [15] (3) 1 내지 20 중량부의 분산제, 및
- [16] (4) 200 내지 1000 중량부의 비수용성 용매를 혼합하여 제조된 이산화티탄 페이스트를 제공한다.
- [17] 또한 본 발명은 상기 이산화티탄 페이스트를 이용하여 제조된 광전극을 제공한다.
- [18] 또한 본 발명은 상기 광전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명의 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자는 용매에서 분산력이 우수하므로, 광전극에 적용시 우수한 광투명도를 나타내고, 상기 광전극을 이용하여 광전변환소자 및 염료감응태양전지를 제조할 경우, 광투과도 및 광이용효율을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조한 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자와 비교예 1에서 제조한 이산화티탄 나노입자를 이용하여 광전극을 제조한 다음, 자외-가시광선 분광광도계(UV-VIS-2 HP 8453, HEWLETT PACKARD)를 이용하여 광투과도를 측정한 결과이고,

- [21] 도 2는 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지에 대하여
과장별 광-전류 변환 효율(IPCE)를 측정한 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [22] 본 발명의 제조방법은,
[23] (1) 티타늄 알콕사이드, 아세트산 및 물을 함유하는 혼합 수용액을 제조하는
단계;
[24] (2) 알콜 용매에 염화물을 혼합한 다음, 상기 단계 (1)의 혼합 수용액에
첨가하는 단계;
[25] (3) 상기 혼합물에 열을 가하여 침전물을 생성하는 단계; 및
[26] (4) 상기 침전물을 알콜로 세척한 후, 알콜 용매에 재분산시키는 단계를
포함하는 것을 특징으로 한다.
[27] 구체적으로, 본 발명의 제조방법은,
[28] (1) 전체 반응 용액에 대하여 1 내지 50 중량%의 티타늄 알콕사이드, 상기
티타늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰의 아세트산, 및 상기 티타늄
알콕사이드 100 중량부에 대하여 200 내지 1000 중량부의 물을 함유하는 혼합
수용액을 제조하는 단계;
[29] (2) 상기 티타늄 알콕사이드 100 중량부에 대하여 10 내지 20 중량부의 알콜
용매에 상기 티타늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.3몰의 염화물을
혼합한 다음, 상기 단계 (1)의 혼합 수용액에 첨가하는 단계;
[30] (3) 상기 혼합물에 수열합성을 통하여 상기 혼합물에 결정성을 부여하여
결정화된 침전물을 제조하는 단계; 및
[31] (4) 상기 침전물을 알콜로 세척한 후, 알콜 용매에 재분산시키는 단계를
포함하는 것을 특징으로 한다.
[32] 상기에서 티타늄 알콕사이드는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드,
티타늄 프로폭사이드 및 티타늄 부톡사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는
것이 바람직하다.
[33] 또한 상기 단계 (2)의 염화물은 염산, 암모늄클로라이드(NH_4Cl),
테트라알킬암모늄클로라이드 (TAACl, 상기에서 알킬은 예를 들어 메틸, 에틸,
프로필, 부틸 등일 수 있다) 또는 TiCl_4 일 수 있으며, 바람직하게는 염산을 사용할
수 있다. 또한 상기 알콜 용매는 C1-C10의 알콜 용매를 사용할 수 있으며, 일예로
메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등이 있으며, 바람직하게는
2-프로판올이 좋다.
[34] 상기 단계 (3)에서는 180 내지 300 °C의 열을 1 내지 72시간 동안 가할 수 있다.
[35] 상기 방법에 따라 제조된 이산화티탄 나노입자를 포함하는 분산액은 단계
(4)의 알콜 용매 내에 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%로
함유되어 있는 것이 좋다. 상기 단계 (4)에서 나노입자를 세척하기 위해 사용하는
알콜은 통상적으로 전극 형성용 페이스트에 사용되는 알콜이 사용가능하며,

상기 알콜 용매는 에탄올인 것이 바람직하다.

[36] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 이산화티탄 나노입자를 제공한다.

[37] 본 발명에 따른 이산화티탄 나노입자는 염소 이온이 이산화티탄 나노입자의 표면에 정전기적 인력에 의해 흡착되어 있는 것을 특징으로 하며, 상기 나노입자는 입자 크기가 5 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 30 nm이고 아나타제형 결정구조를 갖는 것이 바람직하다.

[38] 일반적으로 이산화티탄 입자를 졸-겔 방법 및 용매열 합성법을 이용하여 제조 시 염산을 사용하는 합성법은, 염산을 가수분해를 촉진하는 산 촉매로 사용함으로써 해당 합성법으로 제조되는 이산화티탄 입자의 결정상이 아나타제 결정상 보다는 루타일 결정상인 반면, 본 발명에서는 가수분해 및 안정화제로서 아세트산을 주 촉매를 사용하고, 산도에 영향을 미치지 않는 범위에서 소량의 염화물을 사용함으로써 아나타제 결정상의 이산화티탄 입자를 제조할 수 있으므로, 고효율 염료감응 태양전지의 광전극 재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

[39] 본 발명의 이산화티탄 나노입자에 흡착된 염소 이온은 알콜로 세척시 입자들이 뭉치는 현상을 억제시켜 높은 분산도를 유지시키는 역할을 한다. 따라서 상기 이산화티탄 나노입자를 포함하는 알콜 분산용액은 비수용성 용매로 이루어진 페이스트에서 높은 분산도를 유지함으로써 투명도가 우수한 페이스트를 얻을 수 있으며, 최종적으로 염료감응 태양전지의 광전극으로 적용될 경우, 염료감응 태양전지의 광투과도 및 광이용효율을 현저히 향상시킬 수 있다.

[40] 따라서 본 발명은 상기 이산화티탄 나노입자를 포함하는 이산화티탄 페이스트를 제공한다.

[41] 본 발명에 따른 이산화티탄 페이스트는

[42] (1) 상기 제조방법으로 제조된 이산화티탄 나노입자 100 중량부,

[43] (2) 5 내지 40 중량부의 고분자 바인더,

[44] (3) 1 내지 20 중량부의 분산제, 및

[45] (4) 200 내지 1000 중량부의 비수용성 용매를 혼합하여 제조될 수 있다.

[46] 상기 이산화티탄 페이스트의 제조에 있어서, 상기 고분자 바인더로는 열처리 후 유기물이 잔존하지 않는 폴리 에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리 에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide, PEO), 폴리 비닐 알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 폴리 비닐 피리돈(poly vinyl pyrrolidone, PVP), 알킬셀룰로오스(alkylcelluouse) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 에틸셀룰로오스(ethylcelluouse)인 것이 좋고, 상기 분산제는 카르복실산 형태를 가지는 유기산, 예를 들어 카르복실산 유도체, 인산 유도체, 아민 유도체 및 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 라우릭산(Lauric acid)인 것이 좋으며, 상기 비수용성 용매는 끓는점이 100°C 이상인 알콜로 이루어진 용매들로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 테르피네올(terpineol)인 것이 좋다.

- [47] 또한 본 발명은 광전극을 제공하는 바, 상기 광전극은 본 발명에 따른 이산화티탄 나노입자 (반도체 미립자)에 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명은 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전극을 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 본 발명의 광전극은 이산화티탄 반도체 미립자를 이용해서 기판상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 당분야에서 통상적으로 사용하는 염료를 담지시켜 제조할 수 있다.
- [48] 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기판으로서 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 글라스의 표면 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 혹은 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 $1000\ \Omega$ 이하가 바람직하며, 특히 $100\ \Omega$ 이하의 것이 바람직하다.
- [49] 상기 산화물 반도체 박막은 이산화티탄 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [50] 상기 기판의 소성온도는 100°C 이상, 바람직하게는 200°C 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 용점 (연화점) 이하로서 통상 상한은 900°C 이며, 바람직하게는 600°C 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4 시간 이내가 바람직하다.
- [51] 본 발명에서 기판상의 박막의 두께는 $1 - 200\ \mu\text{m}$ 인 것이 적합하며, 바람직하게는 $1 - 50\ \mu\text{m}$ 이다. 소성을 실시하는 경우 산화물 반도체 미립자의 박층이 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.
- [52] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 티타늄의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기판별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성 함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다.
- [53] 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 이산화티탄 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료를 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 이산화티탄 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적시간은 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6}\text{M} \sim 1\text{M}$ 이 적합하고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5}\text{M} \sim 1 \times 10^{-1}\text{M}$ 일 수 있다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전극을 얻을 수 있다.

- [54] 본 발명에서 담지하는 염료는 유기염료로서 1 종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할 수도 있으며, 바람직한 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다 (문헌[M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 제115권, 6382쪽 (1993년)] 참조). 또한 혼합하는 경우에는 상기 염료와 함께 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.
- [55] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭 화합물로는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로덱스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.
- [56] 또한 염료를 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 전극표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민의 에탄올 용액에 염료를 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.
- [57] 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 본 발명에 따른 이산화티탄 나노입자를 이용한 염료증감 광전극을 사용하는 것 이외에 종래 광전극을 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 본 발명에 따른 광전극 (음극), 대전극 (양극), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.
- [58] 바람직하게는, 본 발명의 염료감응태양전지의 구체적인 제조방법의 일례로는 전도성 투명 기판 위에 본 발명에 따른 이산화티탄 페이스트를 코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 이산화티탄 박막을 형성하는 단계, 이산화티탄 박막이 형성된 기판을 염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 이산화티탄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀 (hole)을 형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 이산화티탄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 이산화티탄 필름전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여 대전극과 이산화티탄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계

및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.

- [59] 산화환원 전해질, 정공수송 재료, p형 반도체 등의 형태는 액체, 응고체 (겔 및 겔상), 고체 등 일 수 있다. 액상의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용해염 등이, 응고체 (겔 및 겔상)의 경우에는 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 함유시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 사용할 수 있다.
- [60] 정공수송 재료로서는 아민 유도체나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 트리페닐렌계 화합물 등의 디스코텍 액정상을 이용하는 물건 등을 사용할 수 있다. 또한 p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 사용할 수 있다. 대전극으로는 도전성을 가지고 있으며, 산화환원 전해질의 환원 반응을 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 글라스 또는 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착하거나, 도전성 미립자를 도포한 것을 사용할 수 있다.
- [61] 본 발명의 태양전지에 이용하는 산화환원 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질, 페로시아나산염-페로시아나산염이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속 산화환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설피드, 비올로젠 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는 요오드 분자가 바람직하다.
- [62] 또한 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물로서는 LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로젠화 금속염, 또는 테트라알킬암모늄요오드, 이미다졸리움요오드, 피리디움요오드 등의 할로젠의 유기 암모늄염, 또는 I₂를 사용할 수 있다.
- [63] 또한 산화환원 전해질은 이를 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매로는 전기 화학적으로 불활성인 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 설포란, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 부틸로락톤 등이 바람직하다. 상기 용매들은 1 종 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 겔상 양전해질의 경우에는 올리고머 및 폴리머 등의 매트릭스에 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 전분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 또는 전해질

용액을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 산화환원 전해질의 농도는 0.01 - 99 중량%인 것이 좋으며, 0.1 - 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[64] 본 발명의 태양전지는 기관상의 이산화티탄 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전극(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 산화환원 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

[65] 일반적으로, 투과도가 낮은 광전극을 사용하는 경우, 입사된 빛이 광전극막을 투과할 때 산란효과에 의해 광전극 전체를 투과하지 못해 광전극 앞쪽만 빛을 이용할 확률이 높다.

[66] 반면, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 높은 투명도를 갖는 광전극을 사용하므로, 우수한 광투과도에 의해 입사된 빛의 유효 광투과거리가 증가하므로 높은 광이용효율을 나타낸다.

[67] 또한 염료감응 태양전지의 효율 향상을 위해 광전극에 빛 산란층(scattering layer)을 추가로 도입할 수 있으며, 이러한 경우 동일한 산란층을 도입한 종래기술에 따른 광전극을 포함하는 태양전지에 비해서도 우수한 광이용효율을 나타낸다.

[68] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[69] 실시예 1

[70] 1-1) 염소 이온인 흡착된 이산화티탄 나노입자의 제조

[71] 티타늄 테트라 이소프로폭사이드(titanium iso-propoxide) 20 g, 아세트산(acetic acid) 50 ml 및 증류수 200 ml를 혼합한 용매에 2-프로판올에 희석된 염산(0.5g/5mL) 첨가 후, 티타늄 수열합성기(PARR 4843, PARR INSTRUMENT COMPANY)를 이용하여 230°C에서 12 시간 동안 수열합성을 진행하였다. 상기 반응을 통해 얻은 흰색 고체상의 아나타제 이산화티탄 나노입자를 에탄올 및 원심분리기(Centrifuge 5804, EPPENDORF)를 이용하여 4회 세척 후, 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자(평균 입도 20 nm)를 제조하였다.

[72] 1-2) 염소 이온인 흡착된 이산화티탄 나노입자를 포함하는 광전극의 제조

[73] 광전극용 기관으로서 FTO가 코팅된 제 1 전극의 전도성면 쪽을 접착테이프를 이용하여 0.45 cm²의 면적으로 마스킹하였다.

[74] 이어서, 상기 실시예 1에서 제조한 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자, 바인더용 고분자(에틸셀룰로오스) 및 분산제(라우릭산), 및 용매(Terpineol)를 포함하는 페이스트를 제 1 전극에 닥터 블레이드법을 이용하여 도포한 후, 제 1 전극을 500°C에서 15 분간 열처리하여 구형 구조체로 이루어진 두께 5 μm 내지 20 μm의 다공성막을 제조하였다.

[75] 이어서, 상기 제 1 전극을 감광성 염료로서 [루(4,4'-디카복시-2,2'-비피리딘)₂(NCS)₂][Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂] 0.5 mM을 포함하는 에탄올 용액에 24 시간 동안 침지하여 다공성 구의 내부와 표면에 감광성 염료가

단분자층으로 고루 흡착된 광전극을 제조하였다.

[76] 1-3) 상대전극의 제조

[77] 상대전극용 기판으로 FTO가 코팅된 유리 기판을 준비하였고, 상기 기판의 전도성면 쪽에 H_2PtCl_6 용액을 스핀 코터로 코팅한 다음, 400°C 에서 30분 동안 열처리하여 상대전극을 제조하였다.

[78] 1-4) 전해질 주입 및 봉합

[79] 앞서 제조한 광전극과 상대전극 사이의 공간에 $\text{I}_2(0.05\text{M})$ 를 포함하는 아세토니트릴(acetonitrile) 전해질을 주입하고 봉합하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[80] 비교예 1

[81] 염산을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염산 이온이 흡착되지 않은 이산화티탄 나노입자(평균입도 20 nm 크기)를 제조하고, 이를 이용하여 광전극 및 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[82] 시험예 1

[83] 상기 실시예 1의 1-1)에서 제조한 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자와 비교예 1에서 제조한 이산화티탄 나노입자를 각각 에탄올에 분산시킨 후, 각 입자의 표면전위(zeta potential)를 제타전위 측정기(ELS-Z, 오즈카)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[84] 표 1

[Table 1]

구분	표면전위 (mV)
실시예 1	3101.75
비교예 1	5000.95

[85]

[86] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자의 표면전위는, 종래 일반적인 방법으로 제조된 이산화티탄 나노입자의 표면전위보다 낮음을 알 수 있다. 이는 염소 이온이 이산화티탄 나노입자 표면에 흡착되어 전기 이중층을 변형(양전하 감소 및 전기 이중층 포함하는 분산입자의 크기 증대에 따른 입자간의 분산 거리 증가)시켜 표면전위를 낮춤을 나타낸다. 이러한 결과는 염소 이온이 표면에 흡착되어 친수성을 가지는 이산화티탄 나노입자가 페이스트 제조시 사용하는 비수용성 용매인 테르피네올(terpineol)에서 입자간의 분산도를 증가 시키는 역할을 수행함을 알 수 있다. 결과적으로 비수용성 용매에서 분산도가 월등히 향상된, 본 발명에 따른 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자를 이용하여 제조된 페이스트로 형성된 광전극의 경우, 입자간의 뭉침 현상에 기인한 2차 입자의 크기를 작게 하고 광산란 특성이 억제되어 광투과도가 현저히 증가된 광전극을 제조할 수

있는 재료 특성을 제공 할 수 있다.

[87] **시험예 2**

[88] 상기 실시예 1의 1-1)에서 제조한 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자와 비교예 1에서 제조한 이산화티탄 나노입자를 이용하여 동일 두께(11 μm)의 광전극을 제조한 다음, 자외-가시광선 분광광도계(UV-VIS-2 HP 8453, HEWLETT PACKARD)를 이용하여 해당 광전극과 광전극을 도포하지 않은 투명 전도성막(FTO)의 광투과도를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[89] 도 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자를 이용한 광전극이 일반적인 이산화티탄 나노입자를 이용한 광전극보다 광투과도가 높아, 광전극에 조사되는 빛을 더욱 효율적으로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 결과적으로, 본 발명에 따른 이산화티탄 나노입자를 이용한 태양전지가 광전류 발생 측면에서 통상의 이산화티탄 나노입자를 적용한 종래의 염료감응용 태양전지보다 빛 사용 효율을 극대화하여 월등한 성능을 가진다는 것을 알 수 있다.

[90] **시험예 3**

[91] 상기 실시예 1 및 비교예 1 에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지에 대하여 파장별 광-전류 변환 효율(IPCE)를 측정기(PV Measurement, Inc)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[92] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자와 통상의 나노입자를 광전극 형성에 사용한 결과, 제작된 태양전지(실시예 1)는 일반적으로 사용되는 최적화된 이산화티탄 나노입자로 제작한 태양전지보다 염료가 사용할 수 있는 모든 파장 영역대에서 현저히 높은 광-전류 변환 효율을 나타내었고, 이는 광전극의 투명성 향상에 기인하며, 이는 상기 실시예 1의 방법으로 제작된 태양전지가 조사된 빛을 현저히 더 용이하게 사용하여 많은 광전류 발생을 야기함을 보여준다.

[93] **시험예 4**

[94] 상기 실시예 1 및 비교예 1 에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지에 대하여 하기와 같은 방법으로 개방전압, 광전류밀도, 에너지 변환효율(energy conversion efficiency) 및 충전계수(fill factor)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[95] 1) 개방전압(V) 및 광전류밀도(mA/cm^2)

[96] 개방전압과 광전류 밀도는 Keithley SMU2400을 이용하여 측정하였다.

[97] 2) 에너지 변환효율(%) 및 충전계수(%)

[98] : 에너지 변환효율의 측정은 1.5AM 100mW/ cm^2 의 솔라 시뮬레이터(Xe 램프[300W, Oriel], AM1.5 필터 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였고, 충전계수는 앞서 얻은 변환효율 및 하기 식을 이용하여 계산 하였다.

[99] [식 1]

[100]

$$\text{충진계수}(\%) = \frac{(J \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

[101] 상기 식에서, J는 변환효율 곡선의 Y축 값이고, V는 변환효율 곡선의 X축 값이며, JSC 및 VOC는 각 축의 절편 값이다.

[102] 표 2

[Table 2]

구분	두께(μm)	광전류 밀도(mA/cm ²)	개방전압(V)	충진계수(%)	효율(%)
실시예1	11.2	14.08	0.800	72.66	8.13
비교예1	11.5	12.60	0.806	72.80	7.40

[103]

[104] 상기 표 2의 결과와 같이, 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자와 통상의 나노입자를 광전극 형성에 사용한 결과, 제작된 태양전지(실시예 1)는 일반적으로 사용되는 최적화된 이산화티탄 나노입자로 제작한 태양전지보다 현저히 높은 광변환 효율을 나타내었으며, 이는 더 많은 광전류 발생에 기인한다.

[105] 지금까지 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자로 이루어진 다공성막을 포함하는 광전극은 통상의 이산화티탄 나노입자를 포함하는 종래의 다공성막보다 광투과도가 크다는 이점을 가지고 있어 염료가 빛을 더 많이 사용할 수 있고, 이는 제조된 태양전지가 광전류를 더 많이 생성할 수 있는 환경을 제공한다. 이러한 이유로 인하여 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자를 이용하여 제조된 염료 감응 태양전지의 경우 우수한 광전환 효율을 가지는 효과가 있다.

[106] 본 발명은 상기 실시예에서 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

산업상 이용가능성

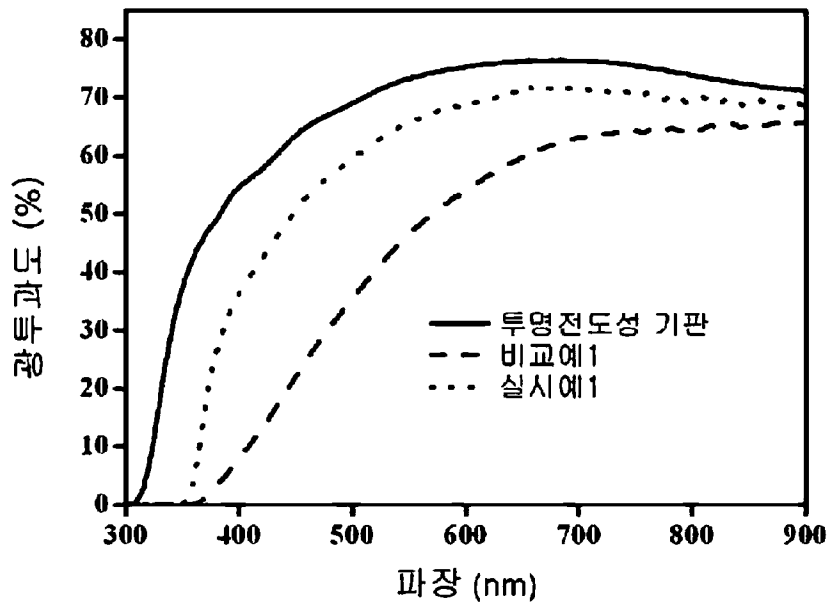
[107] 본 발명의 염소 이온이 흡착된 이산화티탄 나노입자는 용매에서 분산력이 우수하므로, 광전극에 적용시 우수한 광투명도를 나타내고, 상기 광전극을 이용하여 광전변환소자 및 염료감응태양전지를 제조할 경우, 광투과도 및 광이용효율을 크게 향상시킬 수 있다.

청구범위

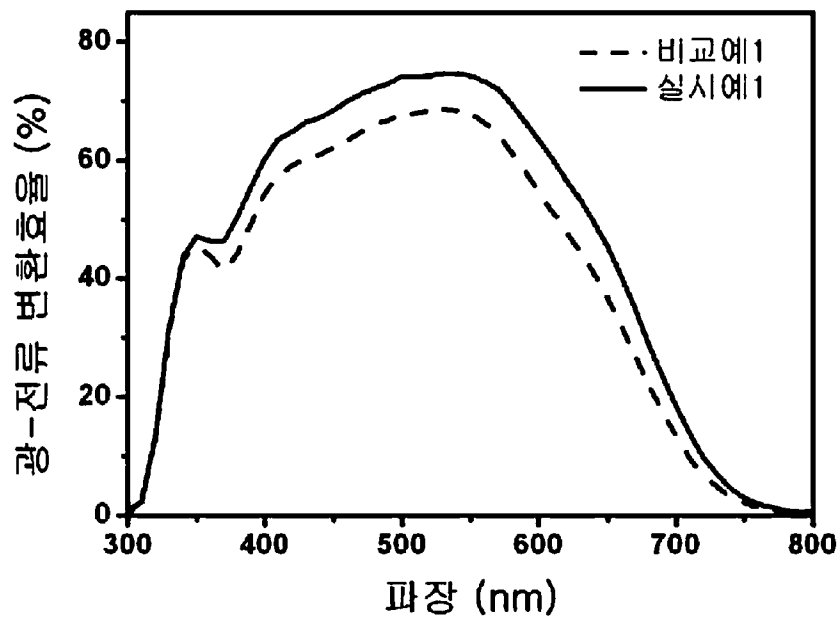
- [청구항 1] 졸-겔법을 이용하여 이산화티탄 (TiO_2) 나노입자를 제조함에 있어서, 염화물을 이용하여 염소 이온을 이산화티탄 나노입자의 표면에 흡착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 방법이
(1) 티타늄 알콕사이드, 아세트산 및 물을 함유하는 혼합 수용액을 제조하는 단계;
(2) 알콜 용매에 염화물을 혼합한 다음, 상기 단계 (1)의 혼합 수용액에 첨가하는 단계;
(3) 상기 혼합물에 열을 가하여 침전물을 생성하는 단계; 및
(4) 상기 침전물을 알콜로 세척한 후, 알콜 용매에 재분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 단계 (1)의 혼합 수용액이 전체 반응 용액에 대하여 1 내지 50 중량%의 티타늄 알콕사이드, 상기 티타늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰의 아세트산, 및 상기 티타늄 알콕사이드 100 중량부에 대하여 200 내지 1000 중량부의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 단계 (2)가, 상기 티타늄 알콕사이드 100 중량부에 대하여 10 내지 20 중량부의 알콜 용매에 상기 티타늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.3 몰의 염화물을 혼합한 다음, 상기 단계 (1)의 혼합 수용액에 첨가하는 단계인 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 티타늄 알콕사이드가 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 티타늄 프로폭사이드 및 티타늄 부톡사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 단계 (2)의 염화물이 염산, 테트라알킬암모늄클로라이드 (TAACl) 또는 TiCl_4 인 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,

- [청구항 8] 상기 단계 (3)에서, 180 내지 300 °C의 열을 1 내지 72시간 동안 가하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
제2항에 있어서,
상기 단계 (4)에서, 알콜 용매에 재분산된 용액내 이산화티타늄의 함량이 1 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제2항에 있어서,
상기 단계 (4)에서, 상기 알콜 용매가 에탄올인 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항의 방법에 따라 제조된 이산화티탄 나노입자.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
염소 이온이 이산화티탄 나노입자의 표면에 정전기적 인력에 의해 흡착되어 있는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
이산화티탄 나노입자의 입자 크기가 5 내지 100 nm이고
아나타제형 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 나노입자.
- [청구항 13] (1) 제1항의 제조방법으로 제조된 이산화티탄 나노입자 100 중량부;
(2) 5 내지 40 중량부의 고분자 바인더;
(3) 1 내지 20 중량부의 분산제; 및
(4) 200 내지 1000 중량부의 비수용성 용매를 혼합하여 제조된 이산화티탄 페이스트.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 고분자 바인더가 폴리 에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리 에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide, PEO), 폴리 비닐 알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 폴리 비닐 피리돈(poly vinyl pyrrolidone, PVP) 및 알킬셀룰로오스(alkylcelluouse)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 이산화티탄 페이스트.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 분산제가 카르복실산 유도체, 인산 유도체, 아민 유도체 및 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 이산화티탄 페이스트.
- [청구항 16] 제13항의 이산화티탄 페이스트 및 염료를 이용하여 제조된 광전극.
- [청구항 17] 제16항의 광전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/008579**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01G 23/047(2006.01)i, B01J 13/20(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 23/047; B01J 21/06; B82B 3/00; C01G 23/00; C01G 23/053; B82Y 30/00; H01L 31/042

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: titanium dioxide, chlorine ion, absorption

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KR 10-2003-0073420 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 19 September 2003 See abstract; page 2, line 30-page 4, line 35; figures 1-2	1-3,5,10-12 4,6-9,13-17
Y	KR 10-2009-0080205 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, CHOSUN UNIVERSITY) 24 July 2009 See abstract; paragraphs [0017-0044]	4,6,8,9,13-17
Y	KR 10-2000-0040848 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05 July 2000 See abstract; claim 1; page 2, line 23-page 3, line 2	7
A	KR 10-2011-0075329 A (PHOENIX MATERIALS CO., LTD.) 06 July 2011 See abstract; paragraphs [0023-0084]	1-17
A	KR 10-2001-0028286 A (LG ELECTRONICS INC.) 06 April 2001 See abstract; example 1	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 MARCH 2013 (12.03.2013)

Date of mailing of the international search report

14 MARCH 2013 (14.03.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/008579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0073420 A	19.09.2003	JP 2003-272724 A	26.09.2003
KR 10-2009-0080205 A	24.07.2009	NONE	
KR 10-2000-0040848 A	05.07.2000	NONE	
KR 10-2011-0075329 A	06.07.2011	NONE	
KR 10-2001-0028286 A	06.04.2001	JP 03-601589 B2 JP 2001-104797 A US 6576589 B1	15.12.2004 17.04.2001 10.06.2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 23/047(2006.01)i, B01J 13/20(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 23/047; B01J 21/06; B82B 3/00; C01G 23/00; C01G 23/053; B82Y 30/00; H01L 31/042

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이산화티탄, 염소 이온, 흡착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2003-0073420 A (한국전자통신연구원) 2003.09.19 요약; 페이지 2, 라인 30-페이지 4, 라인 35; 도면 1-2 참조	1-3,5,10-12 4,6-9,13-17
Y	KR 10-2009-0080205 A (조선대학교산학협력단) 2009.07.24 요약; 문단 [0017-0044] 참조	4,6,8,9,13-17
Y	KR 10-2000-0040848 A (한국화학연구소) 2000.07.05 요약; 청구항 1; 페이지 2, 라인 23-페이지 3, 라인 2 참조	7
A	KR 10-2011-0075329 A (주식회사 휘닉스소재) 2011.07.06 요약; 문단 [0023-0084] 참조	1-17
A	KR 10-2001-0028286 A (엘지전자 주식회사) 2001.04.06 요약; 실시예 1 참조	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 03월 12일 (12.03.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 03월 14일 (14.03.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

이진홍

전화번호 82-42-481-8649



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2003-0073420 A

2003.09.19

JP 2003-272724 A

2003.09.26

KR 10-2009-0080205 A

2009.07.24

없음

KR 10-2000-0040848 A

2000.07.05

없음

KR 10-2011-0075329 A

2011.07.06

없음

KR 10-2001-0028286 A

2001.04.06

JP 03-601589 B2

2004.12.15

JP 2001-104797 A

2001.04.17

US 6576589 B1

2003.06.10