(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0122482
(43) 공개일자 2013년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0045852
(22) 출원일자 2012년04월30일
심사청구일자 2012년04월30일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 연남동 246-1번지 노블레스아파트 501호
장윤희
경기도 의정부시 신곡2동 풍림아이원아파트 104동 1802호
장유진
경기도 남양주시 화도읍 금남리 금남멤버스텔 420호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

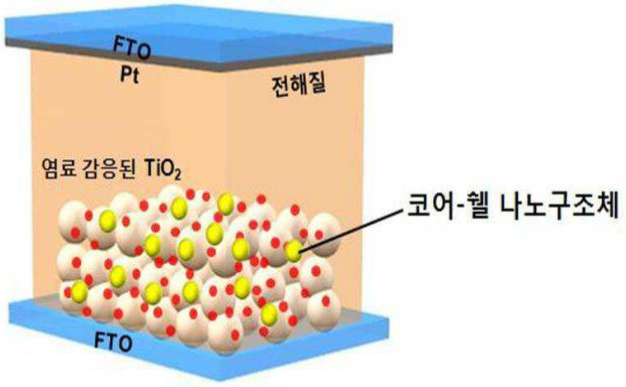
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **코어-쉘 나노구조체 및 이를 포함하는 태양전지용 광전극**

(57) 요 약

코어-쉘 나노구조체, 상기 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지용 광전극, 및 상기 광전극을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110030255

부처명 교육과학기술부

연구사업명 원천기술개발사업-나노소재기술개발사업

연구과제명 유도 자기조립에 의하여 제조한 계층적 이산화티타늄 구조체의 메조기공구조제어 복합화를 통한 광전변환소재 개발

기 여 율 7/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-00134

부처명 교육과학기술부

연구사업명 국제화기반조성사업-동유럽국가협력기반조성

연구과제명 자기조립기법에 의하여 제조한 하이브리드 나노플라즈몬 소재를 이용한 표면플라즈몬 공명 바이오 센싱

기 여 율 3/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

금(Au) 나노입자를 함유하는 코어; 및

상기 코어 상에 형성된 금속 쉘

을 포함하는 코어-쉘 나노구조체를 포함하는,

태양전지용 광전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 쉘은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) , 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코어-쉘 나노구조체는 0.01 nM내지 0.3 nM의 농도로 광전극에 포함된 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코어-쉘 나노구조체는 입자(particle) 형상인 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 입자 형상의 코어-쉘 나노구조체는 15 nm 내지 70 nm의 직경을 가지는 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코어-쉘 나노구조체는 로드(rod) 형상인 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 로드 형상의 코어-쉘 나노구조체는 종횡비가 1:3 내지 1:6인 것을 포함하는,

태양전지용 광전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금 나노입자와 상기 금속의 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 상기 태양전지의 광전변환효율이 상승되는 것인,

태양전지용 광전극.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 광전극, 상대전극, 및 전해질을 포함하는, 태양전지.

청구항 10

금 전구체 혼합 용액을 형성하는 단계;

상기 금 전구체 혼합 용액으로부터 금 코어를 생성하는 단계; 및

상기 금 코어를 포함하는 용액에 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계;

를 포함하는,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) , 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 코어-쉘 나노구조체는 입자 형상인 것인,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

청구항 13

금 전구체를 포함하는 씨드(seed) 용액을 만드는 단계;

제 1 금속 전구체를 포함하는 성장(growth) 용액을 만드는 단계;

상기 씨드 용액과 성장 용액을 혼합하여 금 코어를 성장시키는 단계; 및

상기 금 코어를 포함한 용액에 제 2 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계;

를 포함하는,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 제 1 금속 전구체 또는 상기 제 2 금속 전구체는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) ,및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 코어-쉘 나노구조체는 로드(rod) 형상인 것인,

코어-쉘 나노구조체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 코어-쉘 나노구조체, 상기 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지용 광전극, 및 상기 광전극을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 공해가 없다는 장점 때문에 지구환경 보전의 관점으로 재평가되고 있으며, 차세대 청정 에너지원으로서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 알려진 태양전지의 종류에는 비정질 실리콘을 이용한 박막형 태양전지, 화합물 반도체 태양전지, 유기고분자 태양전지, 및 염료감응형 태양전지 등이 있다. 통상적으로 태양전지는 기판 위에 구조물을 적층한 형태의 구조를 가지는데, 빛을 수집하여 전기에너지로 변환화는 광전변환층 및 금속 전극을 구비하고 있다. 그러나 현재 상용화된 비정질 실리콘을 이용한 태양 전지는 높은 제조 단가 및 설치 비용으로 적극적인 활용이 이루어지지 못하고 있다.

[0003] 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는, 제조 단가가 저렴한 염료감응 태양전지가 1900년대에 스위스의 그라첼 그룹에 의해 보고된 이래로, 상기 염료감응 태양전지의 광전변환효율을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 염료감응 태양전지가 작동되는 원리는 다음과 같다. n-형 나노입자 산화물 반도체에 흡착된 감광성 염료 분자가 햇빛을 받게 되면 전자가 여기되고, 여기된 전자는 산화물 반도체를 통하여 전도성 투명 기재로 전달된다. 전달된 전자가 외부 회로를 통해 상대 전극으로 전달됨으로써 전류가 흐르게 된다. 이때 감광성 염료 분자에 생긴 홀(hole)은 산화-환원 전해질에 의해서 다시 환원되고, 이 과정에서 산화된 전해질 성분은 상대 전극으로부터 전자를 받아서 환원된다.

[0005] 다기능성 코어-쉘 구조체는 여러 가지 방법들로 제조되고 있으며 이러한 구조체는 광센싱, 전기, 촉매, 바이오센싱, 또는 태양전지 등에 이용 가능하다. 귀금속인 금 나노입자는 특이적인 표면 플라즈몬 공명(Surface

Plasmon Resonance; SPR) 현상을 나타내며 나노 크기 귀금속 표면 전자의 집단적인 진동 운동이 가지는 고유의 벡터와 외부에서 입사하는 빛의 벡터가 일치하는 조건에서 공명이 일어남으로써 증폭된 장(field)이 유도되는 현상으로서, 물질적, 화학적 및 광학적 성질을 나타내며 특히 태양전지와 관련된 분야에서 넓은 응용 폭을 가지는 현상이다.

[0006] 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용하여 태양전지의 광전변환효율을 상승시키기 위한 연구가 폭넓게 이루어지고 있는데, 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2009-0019609호 "나노 입자층을 포함하는 고효율 태양전지 및 그 제조방법" 등은 보다 효율적인 태양전지용 전극의 제조에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 태양전지용 광전극을 제조하는 데에 있어서 금(Au) 나노입자를 포함하는 코어-쉘 나노구조체를 부가함으로써 광전변환효율이 상승된 고효율 태양전지의 광전극, 상기 광전극을 포함하는 태양전지, 및 상기 코어-쉘 나노구조체의 제조방법을 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, 금(Au) 나노입자를 함유하는 코어; 및 상기 코어 상에 형성된 금속 쉘을 포함하는 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지용 광전극을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 광전극, 상대전극, 및 전해질을 포함하는 태양전지를 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 금 전구체 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 금 전구체 혼합 용액으로부터 금 코어를 생성하는 단계; 및 상기 금 코어를 포함하는 용액에 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계; 를 포함하는, 코어-쉘 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본원의 제 4 측면은, 금 전구체를 포함하는 씨드(seed) 용액을 만드는 단계; 제 1 금속 전구체를 포함하는 성장(growth) 용액을 만드는 단계; 상기 씨드 용액과 성장 용액을 혼합하여 금 코어를 성장시키는 단계; 및 상기 금 코어를 포함한 용액에 제 2 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계; 를 포함하는, 코어-쉘 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원에 의하여, 표면 플라즈몬 공명 효과를 발생시키는 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지의 광전극이 제공될 수 있다. 본원에 따른 상기 태양전지의 광전극은, 상기 광전극 내에 포함된 코어-쉘 나노구조체의 코어를 형성하는 금 나노입자와 쉘을 형성하는 금속 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공명 효과에 의하여 광전변환효율이 상승되므로, 고효율의 태양전지를 제조할 수 있다. 또한, 본원에 의하여 상기 광전극을 포함하는 고효율의 태양전지가 제공될 수 있다.

[0014] 본원에 의하여, 태양전지의 광전극 상에서 상기 코어-쉘 나노구조체의 코어를 형성하는 금 나노입자와 쉘을 형성하는 금속 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공명 효과에 의해 광전변환효율을 상승시킬 수 있는, 금 나노입자를 코어로 함유하는 코어-쉘 나노구조체의 제조방법이 제공될 수 있다. 상기 나노구조체는 태양전지의 광전극에서 광전자의 발생을 촉진시켜 고효율의 태양전지를 제조할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 광전극 및 상기 광전극을 포함하는 태양전지

의 모식도이다.

도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노구조체의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노입자의 이미지이다.

도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노입자의 흡광 스펙트럼을 측정한 것이다.

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 금 나노로드의 이미지 및 흡광 스펙트럼이다.

도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노로드의 이미지이다.

도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노로드의 흡광 스펙트럼을 측정한 것이다.

도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노입자를 포함하는 태양전지에서 전류-전압 곡선을 측정한 것이다.

도 9 는 본원의 일 실시예에 따른 코어-쉘 나노로드를 포함하는 태양전지에서 전류-전압 곡선을 측정한 것이다.

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 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[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.

[0021] 본 명세서에서 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계" 를 의미하지 않는다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합" 의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0025] 본원의 제 1 측면은, 금(Au) 나노입자를 함유하는 코어 및 상기 코어 상에 형성된 금속 쉘을 포함하는 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지용 광전극을 제공할 수 있다.

[0026] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 태양전지용 광전극 및 상기 광전극을 포함하는 태양전지의 모식도이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 상기 코어-쉘 나노구조체는 태양전지의 광전극에 염료 감응된 TiO_2와 함께 포함되어 광전극의 광전변환효율을 상승시킬 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 코어 쉘 나노구조체는 상기 광전극에서 표면 플라즈몬 공명현상을 일으키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 표면 플라즈몬 공명이란, 금속의 종류와 입자의 크기에 따라 특정한 파장의 빛이 조사되는 경우 입사하는 빛과의 상호작용의 결과, 금속 나노 입자 내부의 전도대 전자들의 집단적인 진동에 의

해 입사하는 빛 보다 증강된 크기를 갖는 공명 현상을 칭하는 것이다. 즉, 표면 플라즈몬 공명은 금속 나노 입자에 조사되는 빛과 그 나노 입자간의 공명을 이용하여 특정 파장의 빛을 증폭시키는 것이다. 표면 플라즈몬 공명에 의해 증폭된 빛은 일반적으로 거리가 멀어짐에 따라서 급격히 그 세기가 감소하는 특성을 가진다. 따라서, 작은 금속 입자에 적절한 빛을 조사하는 경우 입자 주위에서만 빛의 세기가 증가하게 된다. 예를 들어, 증가되는 빛의 세기는 조사하는 빛의 편광 방향에 따라서 달라지는데 이를 이용하여 특정한 방향으로 빛의 세기가 증가하도록 제어할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 예를 들어, 태양전지가 이용할 수 있는 태양광의 파장영역은 매우 제한적인데, 상기 표면 플라즈몬 공명을 이용하여 흡수될 수 없는 파장 영역의 빛을 증폭시켜 태양전지의 광전극에 의하여 전기로 변환되게 하는 것을 포함할 수 있다.

[0030] 예를 들어, 상기 광전극은 투명 전극을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 투명 전극은 ITO(Indium tin oxide), FTO(Fluorine-doped tin oxide), 그래핀(graphene), 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 상기 광전극에 포함되는 산화티타늄 페이스트, 또는 산화아연 페이스트에 포함되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 예를 들어, 상기 태양전지는 결정질 실리콘 태양전지, 비결정질 실리콘 태양전지, 화합물계 태양전지, 유기고분자 태양전지, 또는 염료감응형 태양전지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 태양전지는 염료감응형 태양전지일 수 있으며, 상기 코어-쉘 나노구조체가 표면 플라즈몬 공명 현상을 일으켜 상기 태양전지의 광전극에 포함된 염료로부터 많은 양의 전자를 생성시킴으로써 태양전지의 광전변환효율을 상승시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 예를 들어, 상기 금 나노입자는 둥근 모양, 원기둥 형상의 막대(rod) 모양, 입방체 모양의 나노입자인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 예를 들어, 상기 금속 쉘은 상기 코어의 표면에 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 쉘은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 예를 들어, 상기 금속은 표면 플라즈몬 공명 현상을 일으키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코어-쉘 나노구조체는 약 0.01 nM내지 약 0.3 nM의 농도로 광전극에 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 약 0.01 nM 내지 약 0.3 nM , 약 0.01 nM 내지 약 0.2 nM, 약 0.01 nM 내지 약 0.1 nM, 약 0.01 nM 내지 약 0.05 nM, 약 0.05 nM 내지 약 0.3 nM, 약 0.1 nM 내지 약 0.3 nM, 또는 약 0.2 nM 내지 약 0.3 nM의 농도로 광전극에 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코어-쉘 나노구조체는 입자(particle) 형상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 둥근 입자 형상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 입자 형상의 코어-쉘 나노구조체는 약 15 nm 내지 약 70 nm의 직경을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 입자 형상의 코어-쉘 나노구조체는 약 15 nm 내지 약 70 nm, 약 20 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 40 nm 내지 약 70 nm, 약 50 nm 내지 약 70 nm, 약 60 nm 내지 약 70 nm, 약 15 nm 내지 약 60 nm , 약 15 nm 내지 약 50 nm , 약 15 nm 내지 약 40 nm , 약 15 nm 내지 약 30 nm , 또는 약 15 nm 내지 약 20 nm 의 직경을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기의 수치 범위는 나노구조체간의 응집을 막고 표면 플라즈몬 공명 현상의 효율을 최대화 하는 수치 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코어-쉘 나노구조체는 로드(rod) 형상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 로드 형상의 코어-쉘 나노구조체는 종횡비가 약 1:3 내지 약 1:6인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 로드 형상의 코어-쉘 나노구조체의 종횡비

는 약 1:3 내지 약 1:6, 약 1:3 내지 약 1:5, 약 1:3 내지 약 1:4, 약 1:4 내지 약 1:6, 또는 약 1:5 내지 약 1:6인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기의 수치 범위는 나노구조체 간의 응집을 막고 표면 플라즈몬 공명 현상의 효율을 최대화 하는 수치 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금 나노입자와 상기 금속의 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 상기 태양전지의 광전변환효율이 상승되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 광전극, 상대전극, 및 전해질을 포함하는 태양전지를 제공할 수 있다.

[0044] 예를 들어, 상기 태양전지는 결정질 실리콘 태양전지, 비결정질 실리콘 태양전지, 화합물계 태양전지, 유기고분자 태양전지, 및 염료감응형 태양전지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 광전극은 투명전극일 수 있으며, 상기 투명전극은 ITO(Indium tin oxide), FTO(Fluorine-doped tin oxide), 그래핀(graphene), 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 상대전극은 투명전극일 수 있으며, 상기 투명전극은 ITO(Indium tin oxide), FTO(Fluorine-doped tin oxide), 그래핀(graphene), 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 상대전극은 백금 또는 탄소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 제 3 측면은, 금 전구체 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 금 전구체 혼합 용액으로부터 금 코어를 생성하는 단계; 및 상기 금 코어를 포함하는 용액에 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계; 를 포함하는, 코어-쉘 나노구조체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 금 코어는 금 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 나노입자는 둥근 입자 형상의 금 나노입자인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 나노입자는 약 15 nm의 직경을 가지는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 예를 들어, 상기 금 전구체 혼합 용액을 형성하는 단계는 증류수와 상기 금 전구체를 혼합하여 약 130℃에서 끓이는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 전구체는 염화금산($HAuCl_4$), $LiAuCl_4$ 또는 염화금($AuCl_3$)인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체를 첨가하는 단계는 환원제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 환원제는 구연산나트륨(sodium citrate), sodium collate, 시트르산(citiric acid), 또는 trisodium citrate trihydrate 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체의 양을 조절함으로써 상기 금속 쉘의 두께를 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 질산은($AgNO_3$), 또는 Ag_2SO_4를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 코어(금)-쉘(은) 나노구조체인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노구조체는 둥근 입자 형상의 나노구조체인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 예를 들어, 상기 금속 쉘은 상기 금 코어의 표면에 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 예를 들어, 상기 금속 쉘을 형성하는 단계는 계면활성제 및/또는 환원제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 PVP (polyvinylpyrrolidone), 또는 CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 환원제는 아스코르브산(ascorbic acid) 또는 L-아스코르브산나트륨(L-sodium ascorbate) 을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 발광 소자, 태양전지의 광전극, 에너지 저장 소자 또는 변환 소자의 전극 재료, 또는, 광학 소자 또는 바이오 센서의 설계 또는 합성에 광범위하게 사용될 수 있는 것을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 전구체는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본원의 제 4 측면은, 금 전구체를 포함하는 씨드(seed) 용액을 만드는 단계; 제 1 금속 전구체를 포함하는 성장(growth) 용액을 만드는 단계; 상기 씨드 용액과 성장 용액을 혼합하여 금 코어를 성장시키는 단계; 및 상기 금 코어를 포함한 용액에 제 2 금속 전구체를 첨가하여 상기 금 코어 상에 금속 쉘을 형성하는 단계; 를 포함하는, 코어-쉘 나노구조체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 금 코어는 금 나노로드(rod)인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 나노로드의 종횡비는 약 1:3 내지 약 1:6인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 예를 들어, 상기 금 전구체는 염화금산($HAuCl_4$), $LiAuCl_4$ 또는 염화금($AuCl_3$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 씨드 용액은 계면활성제 및/또는 환원제를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide), TCAB(tetradodecylammonium bromide), 또는 BDAC(Benzyldimethylammoniumchloride) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 환원제는 수소화붕소나트륨(sodium borohydride; $NaBH_4$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 전구체는 상기 금 코어의 종횡비를 증가시키기 위한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 예를 들어, 상기 성장 용액은 CTAB, 금 전구체, 금속 전구체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체의 양을 조절함으로써 상기 금 코어의 종횡비를 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 예를 들어, 상기 제 2 금속 전구체는 질산은($AgNO_3$), 또는 Ag_2SO_4일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 쉘을 형성하는 단계는 계면활성제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 예를 들어, 상기 금속 쉘은 상기 금 코어의 표면에 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 로드 모양의 코어-쉘 나노로드인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 발광 소자, 태양전지의 광전극, 에너지 저장 소자 또는 변환 소자의 전극 재료, 또는, 광학 소자의 설계 또는 합성에 광범위하게 사용될 수 있는 것을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 금속 전구체 또는 상기 제 2 금속 전구체는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) , 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 코어-쉘 나노구조체는 코어(금)-쉘(은) 나노구조체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0063] [실시예]

[0064] [실시예 1]

[0065] 금 나노입자의 합성

[0066] 본 실시예에서는 148.5 ml 의 증류수와 1.5 ml의 염화금산(10 mg/ml)을 혼합한 후 상온에서부터 130℃까지 끓여

주었다. 130℃까지 가열된 상기 혼합 용액에 0.9 ml의 구연산나트륨(50 mg/ml)을 첨가한 후 20분간 반응시켰다. 반응시키는 동안, 상기 혼합 용액의 온도는 120℃ 내지 130℃를 유지하였다. 상기 구연산나트륨은 환원제의 역할을 하였으며, 반응이 진행되면서 금 나노입자가 합성되어 상기 혼합 용액의 색이 붉은 주황색을 띠었다.

[0067] **코어(금)-쉘(은) 나노입자의 합성**

[0068] 제조된 금 나노입자가 포함된 용액에 0.01 M의 아스코르브산 1 ml 및 0.00588 M의 질산은 3 ml을 첨가하여 둥근 모양의 코어-쉘 나노구조체(코어(금)-쉘(은) 나노입자)를 합성하였다. 이 때, 상기 질산은의 양을 조절함으로써 상기 쉘의 두께를 조절하였다. 합성된 코어(금)-쉘(은)나노입자의 이미지는 도 2의 왼쪽 사진 및 도 3에 나타나 있다. 상기 나노입자의 쉘의 두께는 약 3 nm 내지 5 nm로 관찰되었다. 도 4는 금 나노입자와 코어(금)-쉘(은) 나노입자의 흡광 스펙트럼을 비교한 그래프이다.

[0069] [실시예 2]

[0070] **금 나노로드 합성을 위한 씨드(seed) 용액의 제조**

[0071] 1 ml의 CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide, 0.2 M), 1 ml의 염화금산(0.0005 M), 및 0.12 ml의 수소화붕소나트륨(0.01 M)을 혼합하였다. 이 때 CTAB는 계면활성제로 사용되었으며, 수소화붕소나트륨은 환원제로 사용되었다.

[0072] **금 나노로드 합성을 위한 성장(growth) 용액의 제조**

[0073] 50 ml의 CTAB(0.02 M), 50 ml의 염화금산(0.001 M), 1.5 ml 내지 3 ml 의 질산은(0.004 M), 및 700 ㎕의 아스코르브산(0.0788 M)을 혼합하여 성장 용액을 제조하였다.

[0074] **금 나노로드의 합성**

[0075] 상기 성장 용액에 상기 씨드 용액 120 ㎕를 첨가한 후 12시간 동안 교반하여 금 나노로드를 성장시켰다. 이 때, 성장 용액에 첨가되는 상기 질산은의 양 조절에 의하여 금 나노로드의 종횡비를 조절하였다. 이 때의 금 나노로드의 종횡비는 약 1:3 내지 약 1:6으로 관찰되었다. 합성된 금 나노로드의 이미지 및 흡광 스펙트럼은 도 5에 나타나 있다.

[0076] **코어(금)-쉘(은) 나노로드의 합성**

[0077] 상기 제조된 금 나노로드를 원심 분리하여 여분의 CTAB를 제거하고, CTAB 109 mg, 0.1 M의 아스코르브산 0.15 ml, 0.5 M의 수산화나트륨 40㎕, 및 50 mM의 질산은 15 ㎕ 내지 60 ㎕ 첨가하여 코어-쉘 나노구조체(코어(금)-쉘(은) 나노로드)를 합성하였다. 상기 질산은의 첨가량에 따라 코어-쉘 나노구조체의 쉘의 두께를 조절하였다. 이에 의하여 합성된 코어(금)-쉘(은) 나노로드의 이미지는 도 2 의 오른쪽 사진 및 도 6에 나타나 있다. 도 7은 금 나노로드와 코어(금)-쉘(은) 나노로드의 흡광 스펙트럼을 비교한 그래프이다.

[0078] [실시예 3]

[0079] **염료 감응형 태양전지의 제조**

[0080] P25 산화티타늄, 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol), 및 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)의 비율을 10: 9: 1로 혼합한 혼합물에 에탄올 및 증류수를 추가로 혼합하고 1일 이상 교반하여 산화티타늄 페이스트를 제조하였다. 상기 폴리에틸렌 글라이콜 및 상기 폴리에틸렌 옥사이드는 페이스트의 점도를 높이기 위해 사용되었으며, 상기 에탄올 및 상기 증류수는 용매로 사용되었다. 상기 산화티타늄 페이스트에 코어-쉘 나노구조체가 분산된 증류수를 상기 코어-쉘 나노구조체가 0.01 nM 내지 0.3 nM의 농도로 광전극에 포함되도록 첨가하여 코어-쉘 나노구조체를 포함하는 산화티타늄 페이스트를 제조하였다.

[0081] 상기 페이스트를 FTO 투명전극상에 doctor blade 방법을 이용해 박막을 만들고 125℃, 320℃, 370℃, 450℃, 및 500℃에서 순차적으로 열처리하였다. 이후 상기 제조된 박막에 사염화티탄($TiCl_4$) 및 산소 플라즈마 처리를 한 후, 염료용액에 24시간 동안 침지하여 염료를 흡착시켰다. 이후, 단위 셀을 제작하고 전류-전압 곡선을 측정하였다.

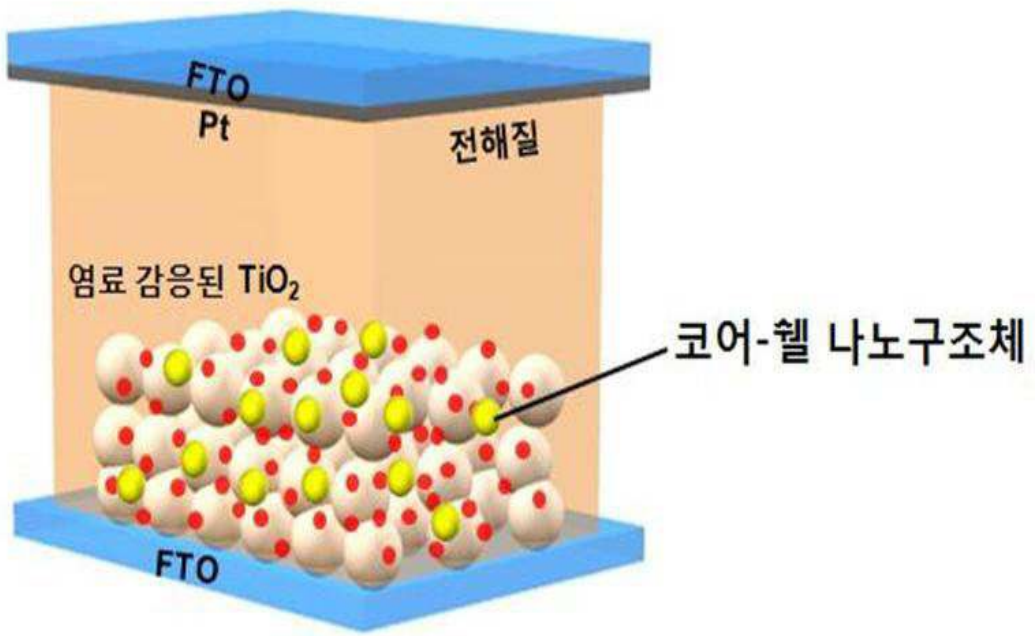
[0082] 도 8 은 상기 제작된 단위 셀의 광전극에 산화티타늄이 포함된 경우, 산화티타늄과 15 nm의 금 나노입자가 포함된 경우, 및 산화티타늄과 코어(금)-쉘(은) 나노입자가 포함된 경우의 전류-전압 곡선을 비교한 것이다. 산화티타늄과 코어(금)-쉘(은) 나노입자가 포함된 경우의 태양전지가 가장 높은 전류 밀도를 나타내었다.

[0083] 도 9 는 상기 제작된 단위 셀의 광전극에 산화티타늄이 포함된 경우, 산화티타늄과 금 나노로드가 포함된 경우, 및 산화티타늄과 코어(금)-쉘(은) 나노로드가 포함된 경우의 전류-전압 곡선을 비교한 것이다. 산화티타늄과 코어(금)-쉘(은) 나노로드가 포함된 경우의 태양전지가 가장 높은 전류 밀도를 나타내었다.

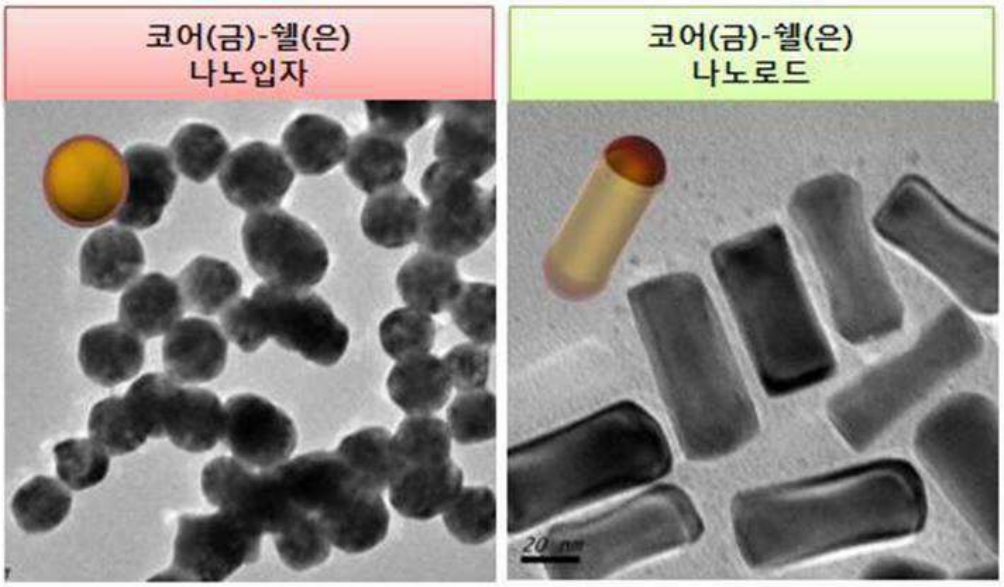
[0084] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

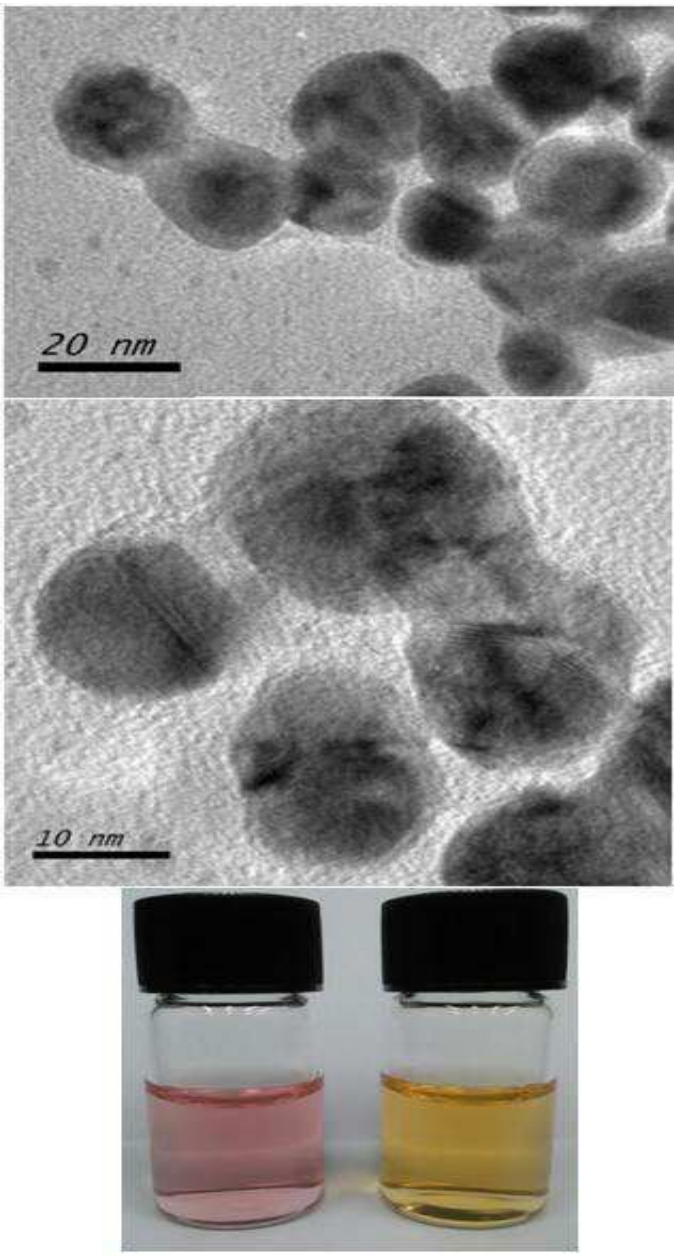
도면1



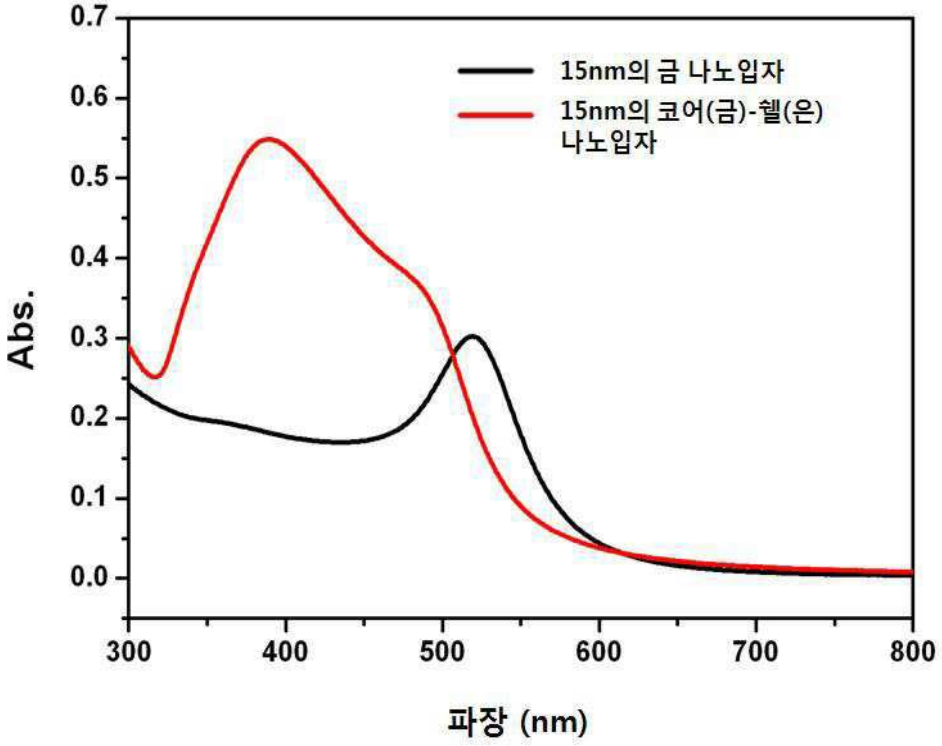
도면2



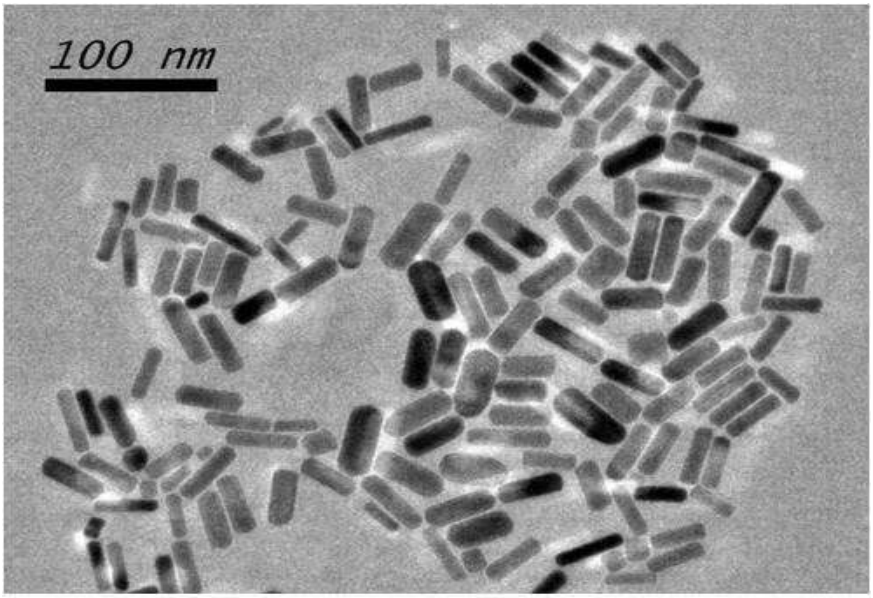
도면3

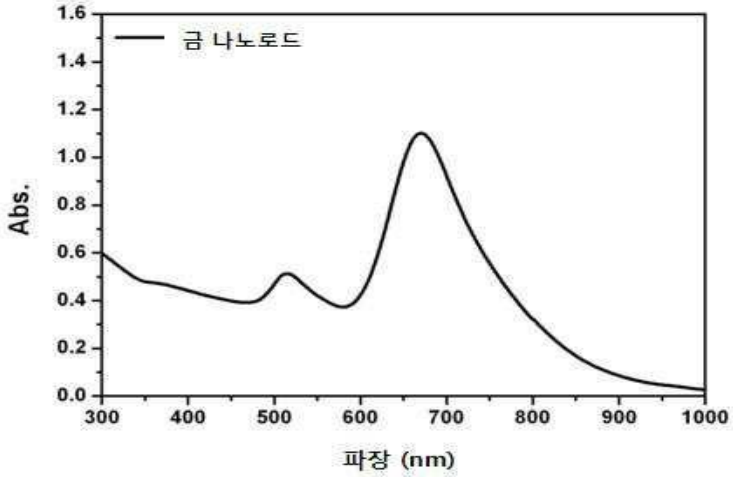


도면4

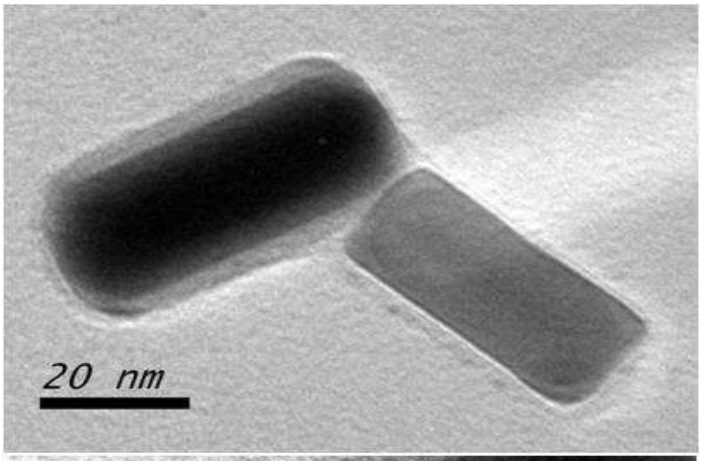

0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Abs.
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)
15nm의 금 나노입자
15nm의 코어(금)-쉘(은) 나노입자

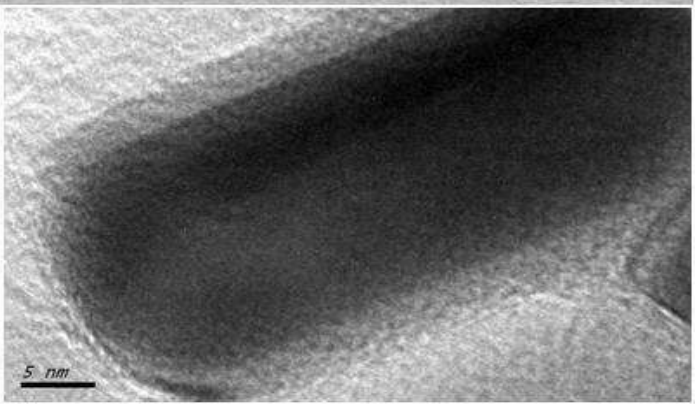
도면5

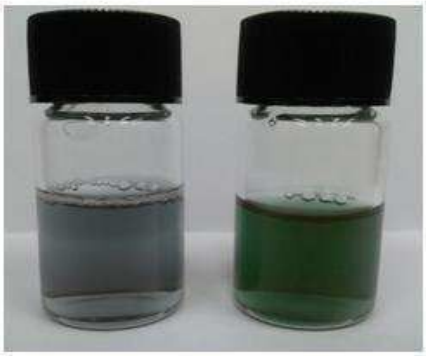

100 nm


금 나노로드
Abs.
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
800
900
1000
파장 (nm)

도면6



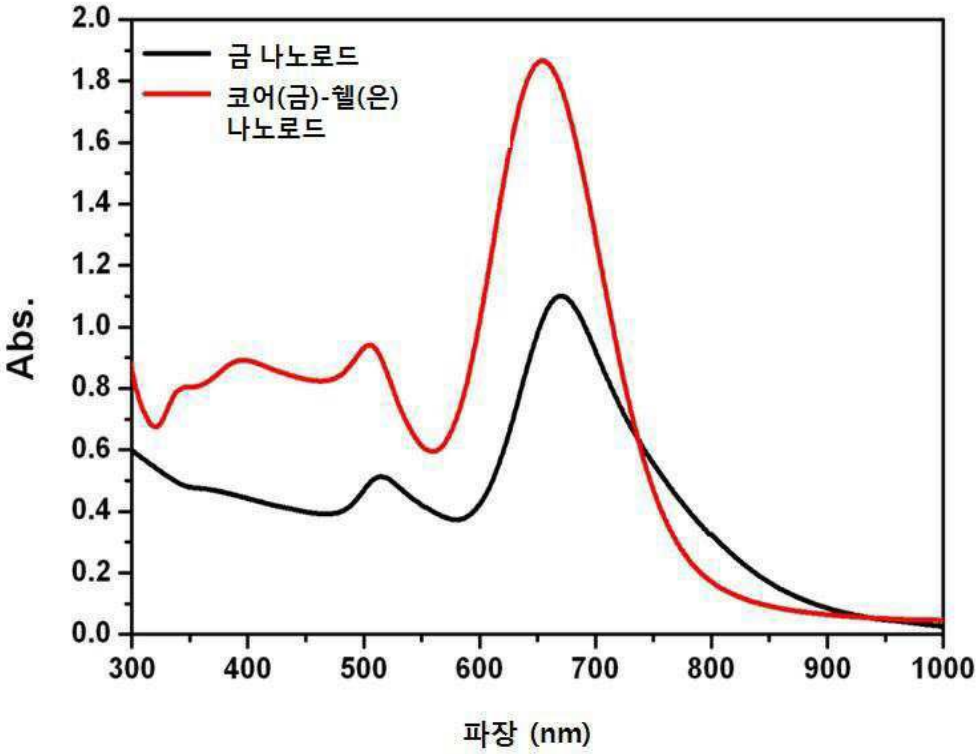




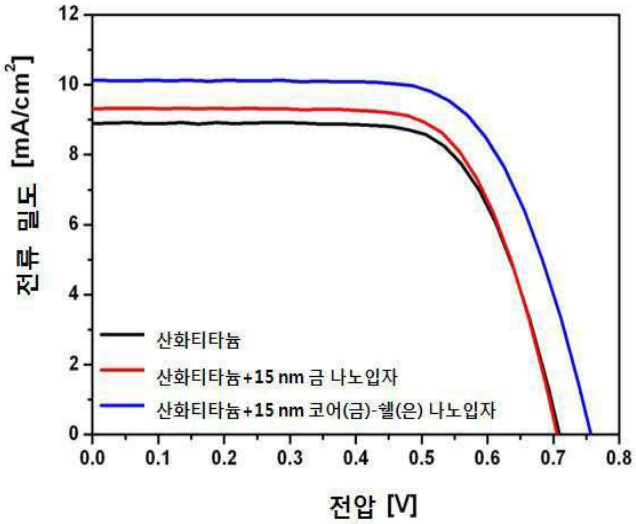
금 나노로드가 분산된 용액

코어(금)-쉘(은) 나노로드가 분산된 용액

도면7

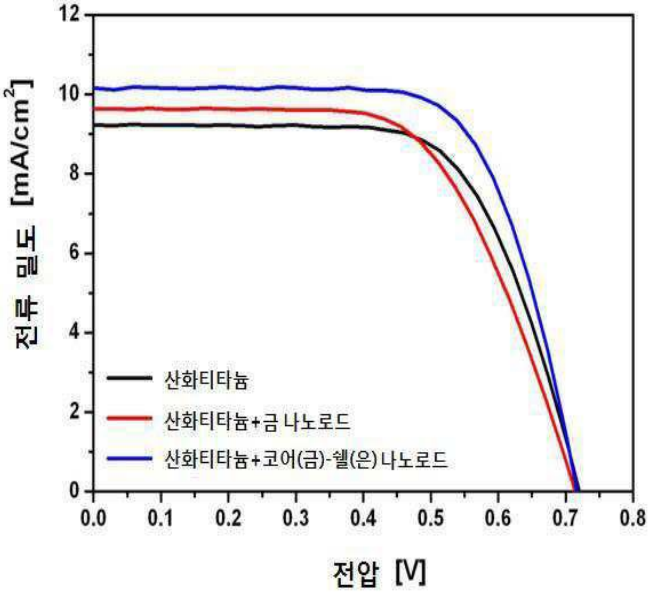


도면8



	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (η, %)
산화티타늄	0.71	8.90	0.70	4.40
산화티타늄+15 nm 금 나노입자	0.71	9.32	0.70	4.58
산화티타늄+15 nm 코어(금)-쉘(은) 나노입자	0.76	10.12	0.68	5.20

도면9



	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (η, %)
산화티타늄	0.72	9.23	0.66	4.41
산화티타늄+금 나노로드	0.71	9.64	0.62	4.27
산화티타늄+코어(금)-쉘(은) 나노로드	0.72	10.15	.0.69	5.04