



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0086269
(43) 공개일자 2011년07월28일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0005905

(22) 출원일자 2010년01월22일

심사청구일자 2010년01월22일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 구로구 개봉동 476번지 25/6 한마을
아파트 114동 402호

신주환

서울특별시 송파구 송파동 98-17번지

진우민

부산광역시 해운대구 우2동 동부올림픽타운 116동
904호

(74) 대리인

특허법인 엠에이피에스

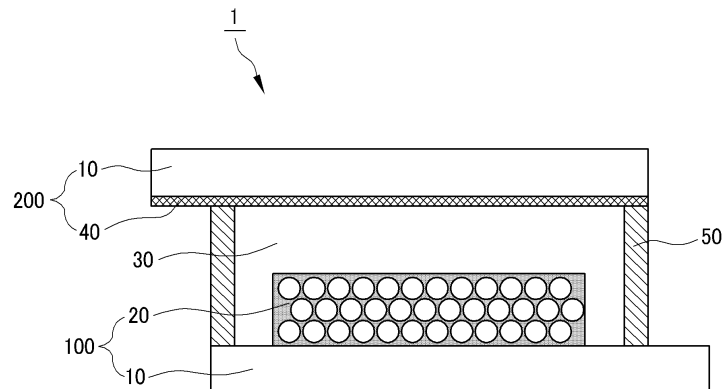
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 광전극의 제조 방법 및 이에 의한 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

콜로이드 입자의 자기조립 결정층을 주형으로서 이용하여 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하여 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는, 광전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지가 제공된다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 200942006.01/ 2009-0069998/ 20093020030010

부처명 지식경제부 한국에너지기술평가원/ 한국연구재단/ 지식경제부 한국에너지기술평가원

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원인력양성/ 기초연구사업-일반연구자지원사업-신진연구지원사업/ 지식경제 기술혁신사업(신재생에너지기술개발사업)

연구과제명 집적형 광자결정을 이용한 태양전지소자의 에너지효율향상/ 연료전지에 응용가능한 멀티 스케일 미세구조의 탄소전극 형성 및 특성연구/ 나노구조의 고효율 탄소전극제조

기여율

주관기관 서강대학교산학협력단/ 서강대학교산학협력단/ 성균관대학교산학협력단

연구기간 2008년 08월 01일 ~ 2011년 07월 31일/ 2009년 05 월 01일 ~ 2012년 04월 30일/ 2009년 04월 01일 ~ 2012년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 투명 기판을 준비하는 단계;

상기 전도성 투명 기판 상에 고분자 콜로이드 용액을 도포하여 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하는 단계;

상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입한 후 건조 및 소결하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 단계;

상기 다공성 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계;

를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

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

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 용액은 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 콜로이드 입자가 물과 알코올의 혼합 용매 중에 분산된 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기판 상에 고분자 콜로이드 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 스핀 코팅의 속도를 조절하거나 또는 상기 캐스팅 방법의 수행 시 사용되는 상기 고분자 콜로이드 용액의 양을 조절함으로써 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 두께가 조절되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입한 후, 상기 건조 및 소

결을 수행하기 전에 스핀 코팅을 수행하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입할 때 상기 전도성 투명 기판을 진공으로 고정하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 소결은 400℃ 내지 550℃의 온도에서 수행되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 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 전이금속의 산화물인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 10

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

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 광전극을 포함하여, 상기 광전극은 전도성 투명 기판, 및 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 감광성 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 층을 포함하는 것임을 특징으로 하는, 염료감응 태양전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은, 주형으로서 콜로이드 입자의 자기조립 결정층을 형성하고 상기 콜로이드 입자의 자기조립 결정층 내에 전이금속 산화물 전구체를 주입하여 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 염료감응 태양전지는 스위스 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이며 [미국등록특허 제 5350644호], 구조는 두 개의 전극 중 하나의 전극은 염료가 흡착되어 있는 반도체 산화물 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 산화물층을 통해 전도되어 투명 전극이 형성된 투명 전도성 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 시켜서 작동 과정이 완성된다.

[0004] 한편, 염료감응 태양전지의 경우 기존 태양전지에 비해 여러 계면 (반도체|염료, 반도체|전해질, 반도체|투명전

극, 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

[0005] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은, 광전극, 상대전극 및 상기 두 전극 사이에 게재된 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 스핀코팅 또는 캐스팅 방법 등을 통해 수분 이내로 건조가 가능한 콜로이드 용액을 제조하여 콜로이드 입자의 자기조립에 의한 콜로이드 결정층을 형성한 후 전이금속 산화물 전구체 용액을 상기 콜로이드 결정층 내로 주입하는 것을 포함하는 공정에 의하여 다공성 전이금속 산화물층을 용이하게 형성하여 염료감응 태양전지용 광전극의 제조에 이용하는 경우, 상기 염료감응 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0006] 이에, 본원은, 콜로이드 입자의 자기조립에 의하여 형성된 콜로이드 결정층을 주형으로서 이용하여 상기 콜로이드 결정층 내에 전이금속 산화물 전구체를 주입하여 다공성 전이금속 산화물층을 용이하게 단시간 내에 형성하고 상기 다공성 전이금속 산화물층에 염료를 흡착하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0007] 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

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 사용될 수 있는 광전극의 제조방법을 제공하며, 상기 염료감응 태양전지용 광전극의 제조방법은 하기를 포함할 수 있다.

[0009] 전도성 투명 기판을 준비하고;

[0010] 상기 전도성 투명 기판 상에 고분자 콜로이드 용액을 도포하여 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하고;

[0011] 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입한 후 건조 및 소결하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물층을 형성하고;

[0012] 상기 다공성 전이금속 산화물층에 감광성 염료를 흡착시킴.

[0013] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 용액은 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠 (PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 나일론 6(Nylon 6)와 같은 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 콜로이드 입자가 물과 알코올의 혼합 용매 중에 분산된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 물과 알코올의 혼합 용매를 사용함으로써 상기 고분자 콜로이드 용액 도포 후 건조 시간을 단축할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 용매에 있어서 물과 에탄올의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 고분자 콜로이드 용액의 콜로이드 농도는 20 중량% 이상, 예를 들어, 20 중량% 내지 40 중량% 범위, 또는, 20 중량% 내지 30 중량% 범위의 비교적 높은 농도의 콜로이드 용액을 사용함으로써 상기 고분자 콜로이드 용액 도포 후 건조 시간을 단축할 수 있고 형성되는 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 두께 조절을 용이하게 할 수 있다. 결과적으로, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로서 사용하여 형성되는 다공성 전이금속 산화물층의 제조 시간도 단축할 수 있고 또한 이러한 다공성 전이금속 산화물층의 기공이 3차원으로 균일하게 분포되도록 할 수 있다. 따라서, 이러한 다공성 전이금속 산화물층을 포함하는 광전극의 제조시간을 단축할 수 있고, 이러한 광전극을 이용함으로써 염료 흡착을 향상시키고 전해질의 침투를 향상시켜, 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 제조시간 단축 및 광변환 효율 또한 향상시킬 수 있다.

- [0015] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 전도성 투명 기판 상에 고분자 콜로이드 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 방법 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 콜로이드 용액 도포에 있어서, 상기 스핀 코팅의 속도를 조절하거나 또는 상기 캐스팅 방법의 수행 시 캐스팅되는 상기 고분자 콜로이드 용액의 용량을 조절함으로써 형성되는 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 두께를 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입한 후 스핀 코팅을 수행하고 나서 상기 건조 및 소결을 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하는 경우, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층은 다공성 전이금속 산화물 층 형성을 위한 주형으로서 이용되며, 상기 전구체 용액은 상기 고분자 콜로이드 입자들 사이의 기공 내로 침투하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내에 전체적으로 균일하게 주입된다.
- [0018] 예시적 구현예들에 있어서, 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.
- [0019] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 제거를 위한 소결은 400℃ 이상, 예를 들어, 400℃ 내지 550℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 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 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 또한, 본원의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 광전극을 포함하는, 염료감응형 태양전지를 제공한다. 즉, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기한 바와 같은 본원에 따른 방법에 의하여 제조된 광전극을 포함하여, 상기 광전극은 전도성 투명 기판, 및, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성되며 감광성 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층을 포함하는 것임을 특징으로, 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 상기 본 발명에 따르면, 다공성 전이금속 산화물층을 이용하여 제조되는 광전극을 가지는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 다공성 전이금속 산화물층을 형성하기 위한 주형으로서 고분자 콜로이드 입자의 자기조립 결정층을 이용하며, 이러한 고분자 콜로이드 입자의 자기조립 결정층을 형성함에 있어서, 고분자 콜로이드 용액이 수분 이내로 건조되도록 상기 콜로이드 용액의 용매 및 농도를 최적화하여, 상기 고분자 콜로이드 용액 도포 시 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법을 이용하여 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 두께를 용이하게 제어할 수 있다. 또한, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로서 이용하여 상기 다공성 전이금속 산화물 층을 용이하게 제조하고 그 두께 또한 용이하게 제어할 수 있다. 결과적으로, 본원에 의하여, 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로서 이용하여 상기 다공성 전이금속 산화물층을 용이하게 제조하고 이를 염료감응 태양전지용 광전극 제조에 이용함으로써, 상기 광전극의 제조 시간을 단축할 수 있으며, 이러한 광전극은 수십, 수백 나노미터 범위의 균일한 기공을 갖는 구조로 형성되어 염료감응 태양전지의 광변환 효율 및 안전성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이며,
- 도 2은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지에 대한 모식도이고,
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 균일한 고분자 콜로이드 입자의 자기조립을 통해 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 전자현미경 사진이고,
- 도 4a 내지 도 4d는 본원의 일 실시예에 따른 고분자 콜로이드 입자의 캐스팅을 통해 두께가 조절된 콜로이드 자기조립 결정층의 전자현미경 사진이고,
- 도 5a 내지 도 5c는 본원의 일 실시예에 따른 도 3의 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로서 이용하여 형성된 역전된 콜로이드 결정구조를 갖는 다공성 이산화티타늄층의 전자현미경 사진이고,

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 염료가 흡착된 다공성 이산화티타늄층을 포함하는 광전극을 포함한 염료감응 태양전지의 광전류 전압 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0025] 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.
- [0026] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여, 본원의 염료감응 태양전지용 광전극(100) 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0027] 먼저, 도 1에 도시한 바와 같이, 단계(S100)에서는, 투명 기판 상에 투명 전극(투명 전도성 필름)을 증착하여 전도성 투명 기판(10)을 마련한다.
- [0028] 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), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 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 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), 폴리아미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등의 고분자를 포함하는 기판을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 다음, 전도성 투명 기판(10) 상에 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 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다. 예를 들어, 전도성 투명 기판(10) 상에 0.1 M 사염화티타늄 수용액을 스핀코팅 방법으로 균일하게 도포한 후 450 °C에서 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.
- [0030] 단계(S200)에서는, 전도성 투명 기판(10) 상에 형성된 상기 차단층 상에 고분자 콜로이드 용액을 일정한 두께로 도포하여 건조과정을 거쳐 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 형성한다 (도 3 및 도 4a 내지 도 4d). 상기 고분자 콜로이드 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이에 따라 형성된 콜로이드 자기조립 결정층은, 이후 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20) 형성을 위하여 주형으로 사용한다.
- [0031] 여기서 상기 고분자 콜로이드 용액은 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠 (PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 나일론 6(Nylon 6) 등과 같은 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 콜로이드 입자가 물과 알코올의 혼합 용매 등의 휘발성 용매 중에 20 중량% 이상의 고농도로 분산된 것을 사용할 수 있으며, 이로 인하여 상기 고분자 콜로이드 용액의 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 기판(10) 또는 수 나노미터로 코팅된 이산화티타늄 차단층 상에 상기 고분자 콜로이드 입자를 코팅하기 전에 플라즈마 세정 등을 통해 상기 기판 또는 차단층 표면을 세척하면 고분자 콜로이드 입자의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다. 도 4는 본원의 실시예에 의해 제조된 콜로이드 입자의 자기조립을 통해 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 전자현미경 사진이며, 도 4a 내지 도 4d는 고분자 콜로이드 입자의 캐스팅 양의 조절을 통해 콜로

이드 결정층의 두께가 제어된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 전자 현미경 사진이다.

- [0032] 단계(S300)에서는, 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하고 건조 및 소결하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물층(20)을 형성한다 (도 5a 내지 도5c). 상기 전구체는 졸-겔 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 550℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 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 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 단계(S400)에서는 다공성 전이금속 산화물층(20)에 감광성 염료를 흡착시켜 광전극(100)을 완성한다.
- [0034] 상기 감광성 염료는 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체로 이루어질 수 있다. 여기서, 루테튬은 백금족에 속하는 원소로서 많은 유기 금속 복합체를 형성할 수 있어, 루테튬을 포함하는 염료가 많이 사용된다. 일례로, Ru(etc bpy)₂(NCS)₂·CH₃CN 타입이 많이 사용되고 있다. 여기서 etc는 (COOEt)₂ 또는 (COOH)₂로서 상기 다공성 전이금속 산화물층(20) 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 루테튬(Ru) 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광 흡수를 개선함으로써 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0035] 상술한 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 형성하는 단계, 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하여 고분자 자기조립 결정층을 제거하고 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 단계 및 다공성 전이금속 산화물층 상에 감광성 염료를 흡착시키는 단계는 적어도 1회 이상 반복될 수 있어 광전극(100)의 두께를 조절할 수 있다.
- [0036] 광전극(100)은 콜로이드 결정이 역전된 형태의 구조를 갖는 다공성 전이금속 산화물층(20)으로 되어 있다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공의 구조는 구형의 기공이 3차원의 면심 입방 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 nm 초과 내지 10 μm이하의 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.
- [0037] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극(100)을 포함하는 염료감응 태양전지(1)는, 도 2에 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(200) 사이에 채워져 있는 전해질(30)을 포함한다.
- [0038] 상기 상대전극(200)은 전도성 투명 기판(10) 상에 형성된 전도층(40)을 포함하며, 전도층(40)이 광전극(100)의 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)과 대향하도록 배치된다.
- [0039] 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-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 및 SnO₂-Sb₂O₃ 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 전도층(40)이 형성된다. 상기 전도층(40)은 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), 산화텅스텐(WO₃), 이산화티타늄(TiO₂) 및 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0040] 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

- [0041] 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 염료분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 도 2에서는 편의상 전해질(30)을 하나의 층으로 도시하였으나, 실제로는 광전극(100)의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 상기 전해질(30)은 전해액으로 이루어지며, 상기 전해액은 요오드화물(iodide)/삼요오드화물(triiodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대 전극(200)으로부터 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 제한없이 사용할 수 있다. 또는, 상기 전해질로서는 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide = BMII), 0.03 M 요오드(Iodine, I₂), 0.1 M 과니디움 티오사이아네이트(Guanidium thiocyanate, GSCN), 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(tert-butylpyridine, TBP)) 등 4개의 시약을 아세토나이트릴(CAN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 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, 밀봉부는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 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 태양전지(1)의 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 제공해주므로써 염료감응 태양전지(1)의 장기 안정성이 향상된다. 본원에 따른 3차원 면심입방 구조의 기공의 평균지름은 대략 50 nm 초과 내지 10 μ m이하의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] [실시예]
- [0045] 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.
- [0046] 이어, 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 형성을 위하여, 플라스크 내에서 폴리비닐피리돈(PVP) 22.2 g을 EtOH 95 mL에 용해한 후 스타이렌을 10 mL 첨가하고, 교반이 가능한 장치에 상기 플라스크를 설치 한 후, 수 분 뒤에 개시제를 0.09 g을 녹인 에탄올 용액 5 mL를 플라스크 안에 주입하였다. 교반 하에서 12시간 반응시킨 후, 원심분리하여 충분히 분리된 폴리비닐피리돈(PVP)를 제거하여 폴리스타이렌 고분자 콜로이드를 수득하였다. 상기 수득된 폴리스타이렌 고분자 콜로이드를 물과 에탄올의 질량비가 1:1 ~ 1:2인 혼합 용매에 분산시키고 상기 고분자 콜로이드의 농도는 20%로 맞추었다.
- [0047] 상기 차단층이 코팅 된 복수의 전도성 투명 기판 상에 상기 수득한 고분자 콜로이드 용액을 5, 10, 30, 50, 70, 90 μ L/165 mm²로 각각 주입한 후 각 기판을 70℃ 오븐에 넣어 건조시켰다. 상기 건조가 완료되면 고분자 콜로이드 자기조립 결정층이 형성된다 (도 4a 내지 도 4d). 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층의 두께는 스핀코팅의 속도 및 캐스팅 용량에 따라서 제어할 수 있으며 콜로이드 결정으로 형성되는 시간은 짧게는 수분에서 30분을 넘지 않았다.
- [0048] 이어, 광전극 형성을 위한 다공성 이산화티타늄 층을 형성하기 위하여, 상기 형성된 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 주형으로 하여 여기에 이산화티타늄 전구체 용액을 주입하였다. 상기 이산화티타늄 전구체 용액의 제조는 다음과 같다. 사염화티타늄, 에탄올, 물의 부피비를 0.3 : 2.3 : 0.2로 혼합하여 용액을 제조하였다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층이 형성된 전도성 투명기판을 진공으로 고정시킨 후 상기 전구체 용액을 주입한 후 스핀코팅 시켰다. 이어 건조 과정을 거쳐 상기 전구체 용액이 건조된 기판을 500℃에서 2시간 소결시켜 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층을 제거함으로써 다공성 이산화티타늄층을 제조하였다 (도 5a 내지 도 5c).

- [0049] 상기 형성된 다공성 이산화티타늄층의 기공의 구조는 구형의 기공이 3차원의 면심입방구조로 되어 있으며, 기공 사이는 작은 기공 통로로 연결되어 있다. 기공의 크기는 사용된 고분자 콜로이드 입자 및 상기 입자 사이의 거리로 결정되며 기공의 평균지름은 50 nm 초과 내지 10 μm 이하의 범위이다. 이와 같은 매크로기공 크기의 다공성 구조는 전해질을 주입 또는 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공한다.
- [0050] 이어서, 상기 형성된 다공성 이산화티타늄에 염료로서 루테늄 유기 금속 염료인 N719 0.119 g을 무수에탄올 200 mL에 용해시키 후 상기 염료 용액에 상기 다공성 이산화티타늄층이 형성된 전도성 투명 기판을 40시간 정도 동안 함침시켜 염료를 상기 다공성 이산화티타늄층에 흡착시켰다. 상기 염료 흡착 후 상기 기판을 꺼내어 에탄올로 세척하여, 광전극을 완성하였다.
- [0051] 상대전극을 제조하기 위하여, 우선, 유리 기판 상에 ITO 가 도포된 전도성 투명 기판을 130℃ 핫 플레이트에 10분 가열시켰다. 이와 같이 가열된 기판을 꺼내어 헥사클로로백금산이 0.7 mM 함유되어 있는 이소프로필알코올 용액을 도포하였다. 상기 백금산이 도포된 전도성 투명 기판을 450℃에서 30분 동안 소결하여 상대전극을 제조하였다.
- [0052] 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 전해질을 주입하며, 상기 광전극의 상기 다공성 이산화티타늄층의 기공 내부에도 전해질이 침투한다.
- [0053] 전해질은 몇 가지 성분을 혼합하여 제조하였다. 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 요오드화물, 0.03 M 요오드(Iodine, I_2), 0.1 M 과니디움 티오사이아네이트(Guanidium thiocyanate, GSCN), 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(tert-butylpyridine, TBP), 위 4개의 시약을 아세토나이트릴(ACN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 제조하였다.
- [0054] 이어서, 상기에서 제조한 광전극과 상대전극 사이의 공간에 상기 전해질을 주입하고 당업계에 알려진 방법에 의하여 봉합하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [0055] 이렇게 제작된 염료감응 태양전지로서 15 μm 두께의 상기 다공성 이산화티타늄 층을 포함하는 염료감응 태양전지에 대하여 AM 1.5, 100mW/cm² 조건에서 전류밀도(Jsc), 전압(Voc), 충전계수(FF) 및 에너지 변환 효율(EFF)값을 측정하였으며, 그 결과는 표 1 및 도 6에 나타난 바와 같다.

표 1

[0056]	다공성 전이금속 산화물층 두께(μm)	Area(mm ²)	Voc(V)	Jsc(A/m ²)	FF	효율(%)
	15	13.702	0.7393	89.10	0.6186	4.07

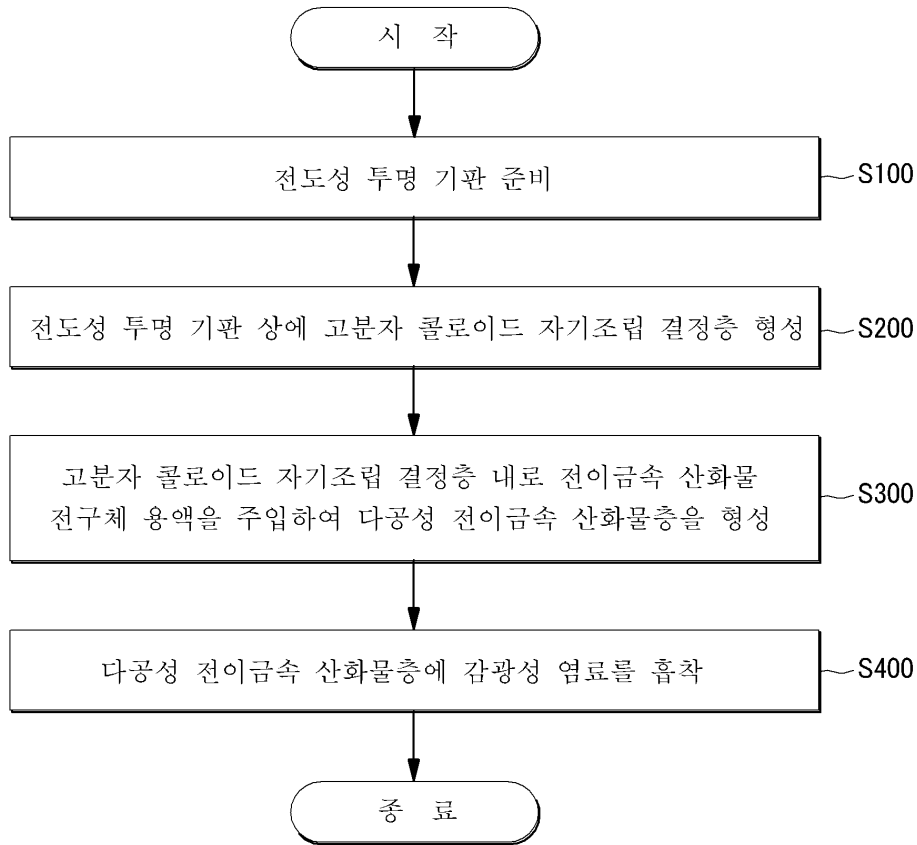
- [0057] 상기 표 1 및 도 6을 참조하면, 본 발명에 따라 제작된 염료감응 태양전지(1)는 최고 4.07%의 광전 변환효율을 나타내었다.
- [0058] 이상, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

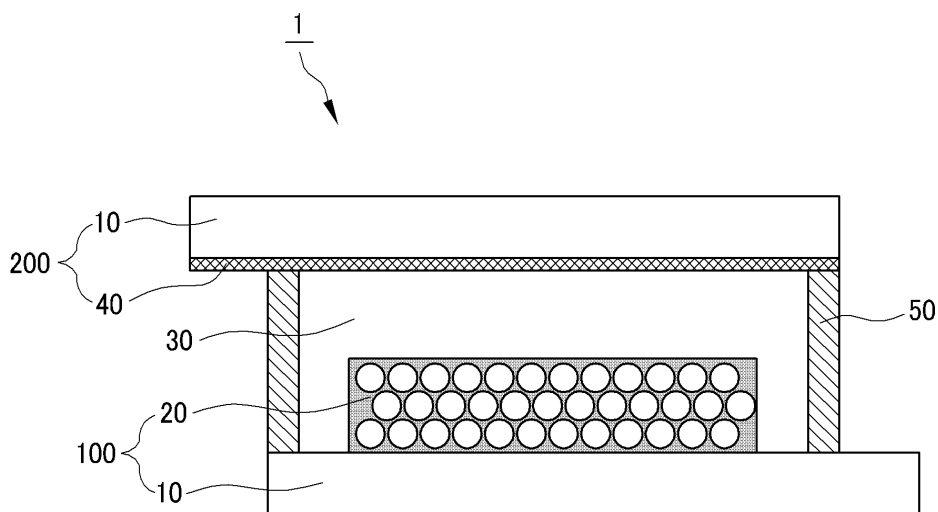
- [0059] 10: 전도성 투명 기판 20: (염료가 흡착된) 다공성 전이금속 산화물층
30: 전해질 40: 전도층
50: 밀봉부 100: 광전극
200: 상대전극

도면

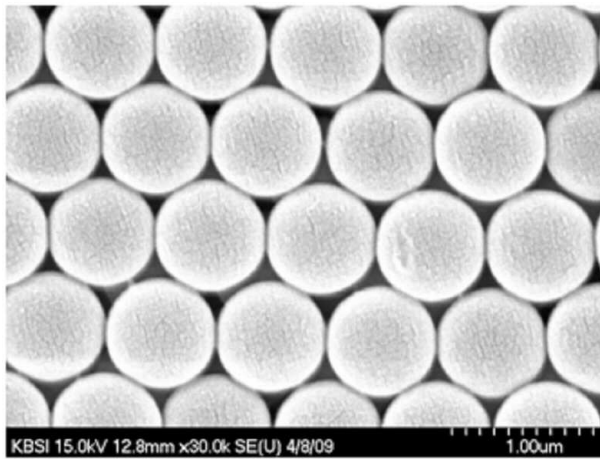
도면1



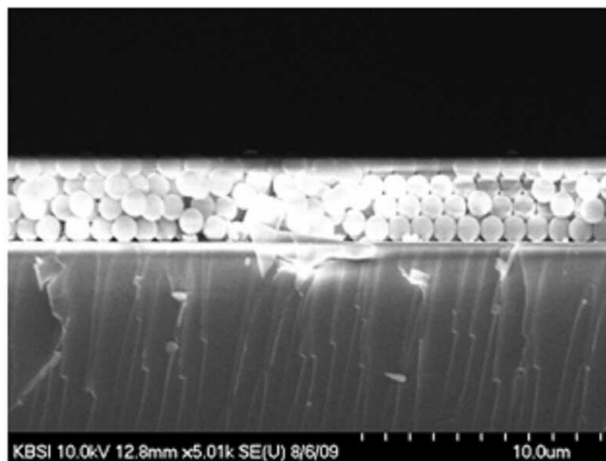
도면2



도면3

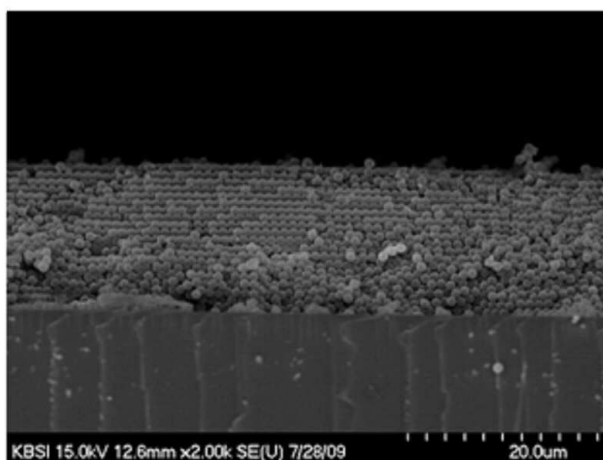


도면4a



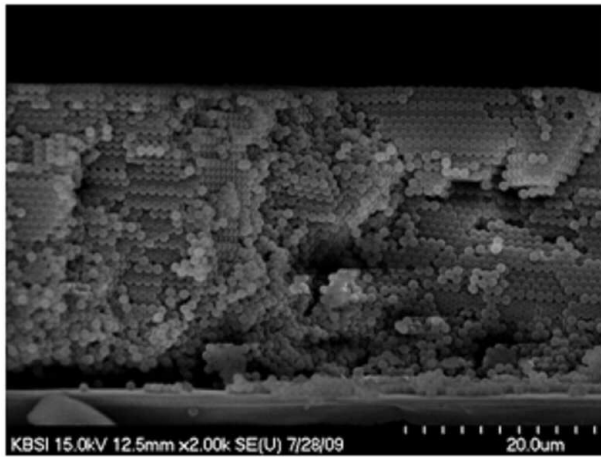
3μm

도면4b



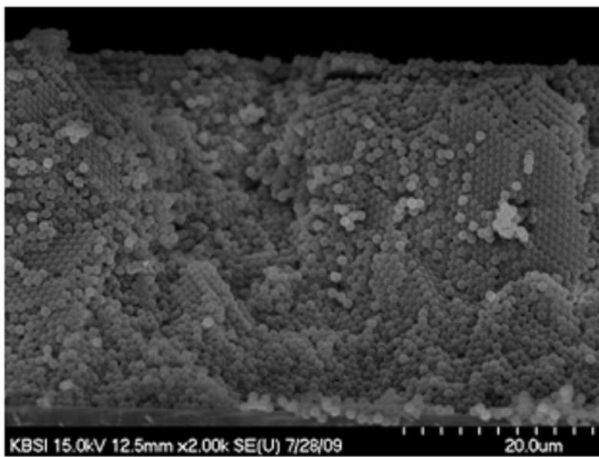
15μm

도면4c



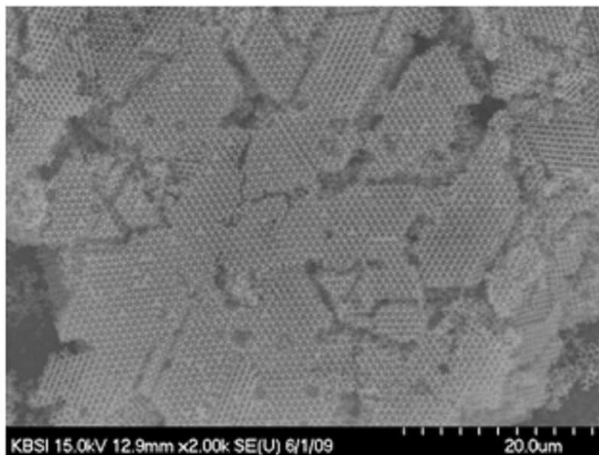
30μm

도면4d

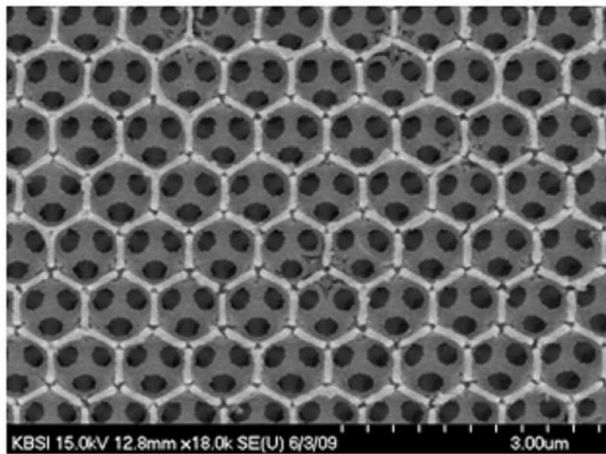


37μm

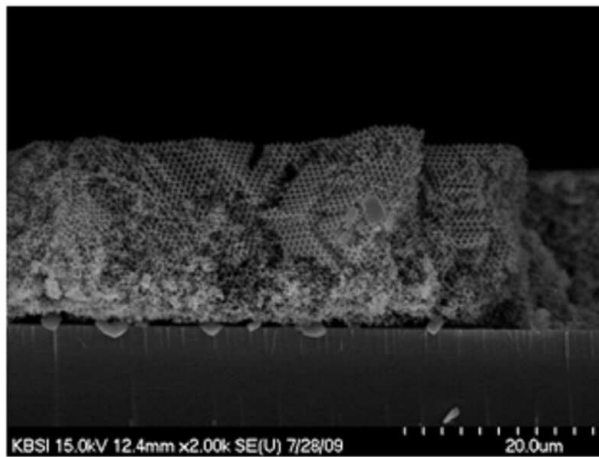
도면5a



도면5b



도면5c



도면6

