

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 10월 14일 (14.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/117126 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 1/24 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007789
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 24일 (24.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0030576 2009년 4월 8일 (08.04.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **세종대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIA CO-OPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY)** [KR/KR]; 서울특별시 광진구 군자동 98 세종대학교, 143-747 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **홍성철 (HONG, Sung-Chul)** [KR/KR]; 서울특별시 송파구 문정1동 삼성래미안아파트 123동 902호, 138-764 Seoul (KR). **박남규 (PARK, Nam-Gyu)** [KR/KR]; 서울특별시 양천구 목6동 한신청구아파트 111동 505호, 158-050 Seoul (KR). **김경곤 (KIM, Kyung-Kon)** [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 내 과학자아파트 A동 205호, 136-130 Seoul (KR). **최희정 (CHOI, Hee-Jung)**

[KR/KR]; 전라북도 군산시 성산면 둔덕리 440, 573-843 Jeonlabuk-do (KR). **신정은 (SHIN, Jeong-Eun)** [KR/KR]; 전라남도 여수시 문수동 주공아파트 101동 1516호, 550-766 Jeonlanam-do (KR).

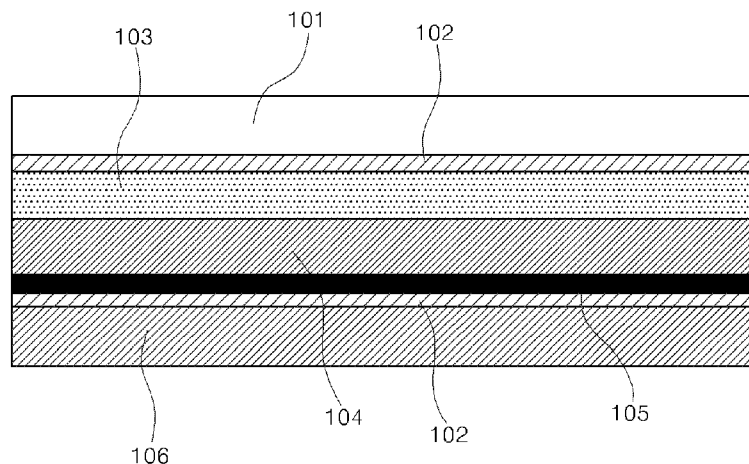
- (74) 대리인: **이수열 (LEE, Soo-Yeol)**; 경기도 안산시 단원구 고잔동 681-7 대덕프라자 402호 이수국제특허법률사무소, 425-802 Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CARBON NANOTUBE/METAL COMPOSITE PASTE COMPOSITION FOR COUNTER ELECTRODE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND CARBON NANOTUBE/METAL COMPOSITE COUNTER ELECTRODE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물 및 상기를 이용한 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a carbon nanotube/metal composite paste composition for a counter electrode of a dye-sensitized solar cell, to a carbon nanotube/metal composite counter electrode for a dye-sensitized solar cell formed by depositing said composition on a substrate and heat-treating the resulting structure, and to a dye-sensitized solar cell comprising said carbon nanotube/metal composite counter electrode.

(57) 요약서: 본 발명은, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물, 상기 조성물을 이용하여 기판에 도포하여 열처리함으로써 형성되는 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양 전지에 관한 것이다.



WO 2010/117126 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, —
SN, TD, TG).

청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물 및 상기를 이용한 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극

기술분야

- [1] 본 발명은, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물, 상기 조성물을 이용하여 기판에 도포하여 열처리함으로써 형성되는 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 2009년부터 2030년까지 전 세계가 연간 소비하는 에너지량은 70% 이상 증가할 것으로 예상되며, 이에 따른 화석 연료 등의 기존 에너지의 고갈로 인해 전세계적으로 에너지 확보 경쟁이 이어지고 있다.
- [3] 이러한 에너지 확보 경쟁을 바탕으로 지속적인 영구에너지 기술 개발이 수행되어 최근 태양 에너지를 에너지원으로서 사용하는 염료 감응 태양 전지(Dye Sensitized solar cell, DSSC)가 개발되었다.
- [4] 염료 감응 태양 전지는 태양 에너지를 이용하는 대표적인 유기계 태양 전지로서, 염료의 태양광 흡수 능력을 이용하여 화학적으로 발전을 일으키는 태양 전지이다. 구체적으로, 염료 감응 태양 전지는 광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 광감응 염료층에 도달한 빛에 의해 광감응 염료층으로부터 여기된 전자가 광전극 및 상대 전극을 거친 후 상대 전극의 촉매 반응에 의한 전해질의 환원 및 산화를 통해 광감응 염료층으로 다시 공급되는 전자 이동 채널을 형성하는 태양 전지이다.
- [5] 한편, 종래에는 상대 전극으로서 백금을 주로 사용하고 있었으나, 백금은 일반적인 도전성 재료에 비해 가격이 고가이고, 대면적으로 형성하는데 한계가 있었으며, 전기 전도도를 향상시키기 위해 후막으로 형성할 경우 제조 비용이 급격히 상승하고, 변성에 의한 장기안정성 저하 등의 문제점이 있었다.
- [6] 상기와 같은 문제점으로 인해, 상대 전극으로서 탄소나노튜브를 사용하는 기술이 개발되었다.
- [7] 탄소나노튜브는 물리적, 화학적, 열적, 기계적 및 전기 전도 특성이 우수하여, 다양한 용도로의 응용을 시도하고 있는 대표적인 나노 소재이다. 탄소나노튜브는 평면표시소자, 고집적 메모리소자, 전기화학적 에너지 저장 시스템인 이차전지 및 초고용량 캐패시터(super capacitor), 수소저장 소재, 전기화학 센서, 고강도/초경량 복합재료, 정전기 제거 복합 재료, 전자파

차폐(EMI/RFI shielding)소재 등에 응용이 가능하다.

- [8] 그런데, 탄소나노튜브는 각 산업 소재로 이용하기 위해서 용매나 고분자 매트릭스 내에서 잘 분산되어야 하는데, 탄소나노튜브는 원주가 불과 수십 개의 탄소 원자로 이루어진 반면, 길이는 수 마이크로미터(μm)에 달하기 때문에 종횡비(aspect ratio)가 매우 크고, 탄소나노튜브 사이의 인력으로 얽힘 현상이 발생하여 분산성이 낮은 바, 이러한 탄소나노튜브의 특성은 산업 재료로의 응용을 어렵게 하는 요인이 되고 있다.
- [9] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 지난 몇 년간 탄소나노튜브의 분산성 및 용해도를 개선하려는 방법에 대한 연구가 활발하게 행하여져 오고 있으며, 대표적으로, 탄소나노튜브의 표면을 개질(modification)하고, 기능성을 부여하는 기능화(functionalization)와 관련된 다양한 논의가 진행되고 있다.
- [10] 상기 기능화 방법에는 탄소나노튜브 사이에 적절한 공간적 반발력을 제공하여 탄소나노튜브의 얽힘 등을 방지할 수 있는 고분자를 적용하는 기술이 논의되고 있으며, 다양한 기능기를 가진 고분자를 도입하는 방법 등이 그 대표적인 예이다.
- [11] 이러한 고분자의 적용은 개선된 고강성, 우수한 전도 특성을 보유하고자 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체에서 특히 바람직하다.
- [12] 구체적으로, 고분자를 적용하여 탄소나노튜브를 표면 처리하는 방법에는 탄소나노튜브 표면에 공유결합을 통해 부착된 개시제로부터 고분자 쇄를 성장시키거나(grafting from process), 특이적 기능기를 부착한 고분자 쇄를 탄소나노튜브 표면에 화학반응을 통해 결합(grafting onto process)시키는 방법 등이 있다.
- [13] 그런데, 이러한 방법들은 탄소나노튜브를 구성하는 탄소의 구조적 결함을 유도해야 하는 한계가 있어 그 응용에 제한이 있고, 탄소나노튜브가 가지는 우수한 기계적 및 전기적 특성을 저하시킬 수 있는 바, 복합체의 보강 또는 전기전도 효과를 기대한 만큼 향상시키지 못할 수가 있으며, 제조 시 제조 비용이 향상되고, 사용된 탄소나노튜브의 재생이 어렵다는 단점을 가지고 있다.
- [14] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 고분자와 탄소나노튜브 사이의 비공유 결합을 통해 탄소나노튜브의 표면을 처리함으로써, 탄소나노튜브의 구조적 변형을 방지하는 방법이 논의되고 있으며, 예를 들어, 계면활성제를 첨가하거나 고분자로 탄소나노튜브를 감싸는 중합체 랩핑 (polymer wrapping) 방법 등이 연구되고 있다.
- [15] 이에 비해, 중합체 랩핑은 탄소나노튜브의 구조적 변형을 일으키지 않으면서도 상대적으로 우수한 분산 효과를 낼 수 있다. 랩핑에 사용되는 고분자와 관련하여, O'connell 등 [M.J. O'connell et.al., Chem. Phys. Lett. 342, 265(2001)]은 수용성 고분자인 폴리비닐피롤리딘이 탄소나노튜브를 랩핑(wrapping)하여, 개개의 단일벽 탄소나노튜브로 분산시킬 수 있음을 보고하였고, Kumar 등[H.Guo, T.V.Sreekumar, T.Liu, M.Minus, and S Kumar, Polymer, 46, 3001

(2005)]은 헬릭스 구조를 가지는 폴리아크릴로니트릴(PAN) 역시 탄소나노튜브를 랩핑할 수 있음을 밝혔다.

- [16] 그러나, 지금까지의 각종 연구에도 불구하고 소정의 치환기가 도입된 분절 공중합체(segmented copolymer)를 이용한 중합체 랩핑을 적용함으로써 종래에 비해 현저히 향상된 분산성을 유지하는 탄소나노튜브는 보고된 바 없을 뿐만 아니라, 이러한 조절된 탄소나노튜브 및 금속 입자를 포함한 전극을 염료 감응 태양 전지용 상대 전극에 이용하는 것에 대하여 아직 보고된 바 없다.

발명의 상세한 설명

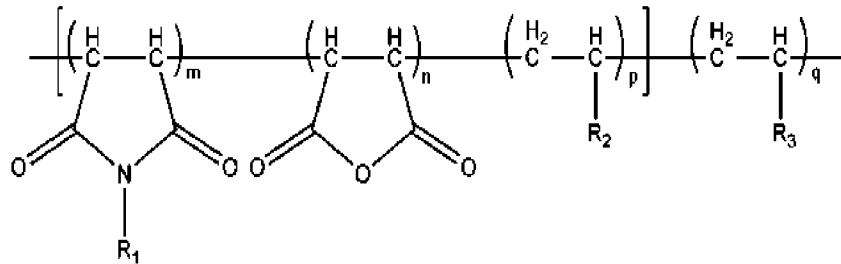
기술적 과제

- [17] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [18] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물로부터 제조되는 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 염료 감응 태양 전지의 상대 전극으로 사용함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 또한, 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물이 분산체로서 특정 분절 공중합체를 추가 포함하는 경우, 상기 분절 공중합체를 이용하여 탄소나노튜브를 랩핑함으로써 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 이러한 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 이용하여 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 제조하여 염료 감응 태양 전지용 상대 전극으로 이용함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있음을 발견하였다.
- [19] 이에, 본 발명은, 상기한 발견들에 기초하여, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물, 상기 조성물을 이용하여 기판에 도포하여 열처리함으로써 형성되는 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [20] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제 1 측면은, 용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 탄소나노튜브, 바람직하게는 1 내지 50 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 제공한다.
- [21] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 상기 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물은 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0 초과 내지 100 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 함유하는 분산체를 추가 포함할 수 있다:

[22] 화학식 1



[23] 상기 식에서,

[24] R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

[25] R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;

[26] m 은 1 내지 50이고;

[27] n 은 0 내지 50이며;

[28] p 은 1 내지 500이며;

[29] q 는 10 내지 750이다.

[30] 또한, 본 발명의 제 2 측면은 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 형성되는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 제공한다.

[31] 또한, 본 발명의 제 3 측면은 하기를 포함하는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법을 제공한다:

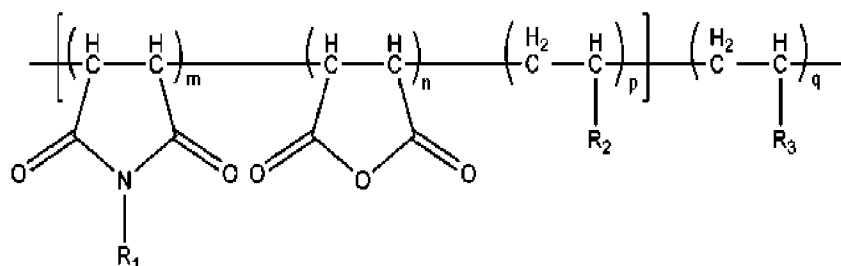
[32] 용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득하는 단계;

[33] 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 수득함.

[34] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물이 0 초과 내지 100 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 포함하는 분산제를 추가 혼합하여 수득될 수 있다:

[35] [화학식 1]

[36]



[37] 상기 식에서,

[38] R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

- [39] R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;
- [40] m 은 1 내지 50이고;
- [41] n 은 0 내지 50이며;
- [42] p 은 1 내지 500이며;
- [43] q 는 10 내지 750이다.
- [44] 또한, 본 발명의 제 4 측면은 광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상기 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 염료 감응 태양 전지의 개략 단면도이고,
- [46] 도 2는 본 발명의 제조예에 따른 분절 공중합체의 분자량에 따른 동역학 플롯(kinetic plot)을 나타내는 그래프이고,
- [47] 도 3은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 분절 공중합체의 적외선 분광 광도계(Fourier transform infrared, FT-IR) 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이고,
- [48] 도 4는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 분절 공중합체의 화학식 및 NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이고,
- [49] 도 5는 용매에서 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 분절 공중합체로 인해 기능화된 탄소나노튜브의 분산성을 평가한 결과를 나타낸 이미지이고,
- [50] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 HR-TEM을 이용하여 촬영한 이미지이며,
- [51] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양 전지의 구조를 나타낸 개략도이며,
- [52] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 염료 감응 태양 전지의 상대 전극의 전기적 효율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

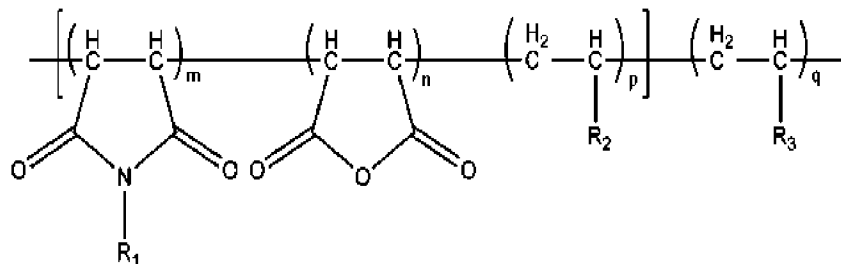
- [53] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다.
- [54] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제와 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [55] 본 발명의 제 1 측면은, 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제 1 측면은, 용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지

100 중량부의 탄소나노튜브, 바람직하게는 1 내지 50 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 제공한다.

- [56] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 상기 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물은 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0 초과 내지 100 중량부, 바람직하게는 0 초과 내지 80 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 함유하는 분산제를 추가 포함할 수 있다:

[57] [화학식 1]

[58]



- [59] 상기 식에서,
 [60] R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;
 [61] R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;
 [62] m 은 1 내지 50이고;
 [63] n 은 0 내지 50이며;
 [64] p 은 1 내지 500이며;
 [65] q 는 10 내지 750이다.
 [66] 상기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체는 말레산 무수물비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 2 고분자 분절을 포함하는 분절 공중합체(segmented copolymer)이다.
 [67] 상기 분절 공중합체는 원하는 특성을 발휘할 수 있도록 화학 반응을 통해 소정의 치환기가 도입된 말레산 무수물의 일부와 상기 치환기가 도입되지 않은 말레산 무수물이 혼재되어 비닐기와 결합한 형태의 구조단위, 및 말레산 무수물 전부에 소정의 치환기가 도입되어 비닐기와 결합한 형태의 구조단위를 모두 포함하는 개념이다. 설명의 편의를 위하여, 본 명세서에서는 말레산 무수물 구조에서 산소 원자(O)가 질소 원자(N)으로 치환된 경우도 통칭하여 말레산 무수물로서 표현한다.
 [68] 따라서, 상기 분절 공중합체는 소망하는 특성을 발휘할 수 있도록 고분자 분절 간의 상대적인 길이와 크기, 도입된 치환기 및 공중합체 전체의 분자량 등을 효과적으로 제어할 수 있다.
 [69] 상기 분절 공중합체는 탄소나노튜브 및 이러한 탄소나노튜브를 포함한 용매 또는 페이스트 조성물에 동시적인 친화력을 부여할 수 있으며, 탄소나노튜브의

분산성을 향상시키면 본 발명에 있어서 탄소나노튜브 및 금속 전구체 또는 금속을 포함한 페이스트 조성물의 가공성을 현저히 향상시킬 수 있다.

- [70] R_1 은 말레산 무수물에 도입되는 치환기로서, 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기일 수 있으며, 바람직하게는 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 C_1 내지 C_6 의 알킬기일 수 있다. 분절 공중합체 내에 포함되는 상기 다환 방향족 탄화수소기는 반응성이 상대적으로 큰 π 전자를 가짐으로써, 탄소나노튜브의 표면과 친화성을 나타낼 수 있다. 이와 관련하여, 상기 R_1 에 대하여 정의된 다환 방향족 탄화수소기는 벤젠 고리를 구성하는 탄소원자 중 2개를 공유하는 공통적인 탄소의 쌍이 하나 이상 존재하는 탄화수소 화합물이라면 크게 제한되지 않는다. 상기 다환 방향족 탄화수소기는, 예를 들어, 나프탈렌기, 안트라센기, 페난트렌기 및 파이렌기 등일 수 있으며, 바람직하게는 4개의 환으로 이루어진 파이렌기일 수 있다.
- [71] R_1 치환기가 도입된 말레산 무수물의 양은 말레산 무수물 전체를 기준으로 5 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 100%일 수 있으며, 치환기가 도입된 말레산 무수물의 양이 너무 적은 경우, 소망하는 정도로 탄소나노튜브와의 친화력을 부여하기 어려울 수 있다.
- [72] R_2 및 R_3 는 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기로서, R_2 및 R_3 를 포함한 고분자 분절의 비닐기 기반 구조 단위는 용매를 포함하는 탄소나노튜브 분산용액 또는 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물에서 용매 또는 결합제인 고분자와 각각 친화성을 나타낸다.
- [73] R_2 및 R_3 는 서로 동일하거나 다른 치환체일 수 있으며, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물에서 R_2 및 R_3 가 포함된 비닐기 기반 구조단위와 용매 또는 고분자와의 친화성을 강화하는 측면에서, 바람직하게는 서로 동일한 치환체일 수 있다.
- [74] 여기서, R_2 및 R_3 가 치환된 방향족 탄화수소기인 경우의 이들 각각은 서로 독립적으로 치환되거나 비치환된 선형이나 분지형의 알킬, 치환되거나 비치환된 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 헤테로알리시클릭, 히드록시, 카르복시, 알콕시, 카르보닐, 아민 등으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있다. 바람직하게는 R_2 및 R_3 는 치환체로서 극성 치환기인 수산화(OH)기로 치환된 방향족 탄화수소기일 수 있다. 이 때 R_2 및 R_3 가 각각 결합된 비닐기는 동일한 스티렌 구조일 수 있다.
- [75] m , n , p 및 q 는 소망하는 공중합체의 특성에 따라 각 고분자 분절의 길이를 결정하는 구성 요소로서 작용할 수 있다.
- [76] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 m 은 1 내지 30이고, n 은 1 내지 20, p 는 5 내지 100이며, q 는 20 내지 400 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [77] 또한, 상기 분절 공중합체의 분자량 및 분자량 분포를 나타내는 다분산 지수와 관련하여, 수평균분자량은 1000 내지 150000 g/mol일 수 있으며, 다분산

- 지수(중량평균분자량/수평균분자량)는 1 내지 5 또는 그 이상일 수 있다.
- [78] 이와 같이, 조절된 고분자 분절의 길이와 분절 공중합체의 분자량 및 상당히 좁은 범위의 다분산 지수를 통해, 탄소나노튜브와 친화성을 유지할 수 있도록 말레인 무수물의 일부에 소정의 치환기를 도입하는 경우에도 치환기의 도입량과 분포를 균일하게 조절할 수 있으며, 이를 포함한 분절 공중합체가 탄소나노튜브와 효율적으로 결합할 수 있도록 함으로써, 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [79] 상술한 바와 같은 분절 공중합체가 탄소나노튜브를 랩핑(wrapping)함으로써, 탄소나노튜브의 표면에 개질(modification)되어 기능화(functionalize)된다.
- [80] 즉, 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 페이스트 조성물에 있어서 분산제로서의 분절 공중합체는 탄소나노튜브 표면을 랩핑함으로써 개질하기 위해 치환 또는 비치환된 다환 방향족 탄화수소기가 도입된 말레인 무수물 및 비닐기로 구성되어 있다.
- [81] 구체적으로, 분절 공중합체는 상기 다환 방향족 탄화수소기를 통해 탄소나노튜브들 사이의 교차결합(crosslinking)을 최소화할 수 있고, 열역학적으로 안정한 고분자 결합층이 탄소나노튜브의 표면에 형성될 수 있도록 하며, 상기 비닐기를 통해 탄소나노튜브를 포함한 분산용액의 용매 또는 탄소나노튜브/금속 페이스트 조성물과 친화성을 유지하여, 공간적으로 안정한 층을 형성할 수 있는 바, 탄소나노튜브/금속 페이스트 조성물 내에서 탄소나노튜브의 분산성이 향상될 수 있다. 분절 공중합체와 탄소나노튜브 사이의 결합은 R_1 에 도입된 다환 방향족 탄화수소기와 탄소나노튜브 사이의 비공유 결합을 통해 이루어질 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 분절 공중합체는 탄소나노튜브에 구조적 결합을 일으키지 않으면서도, 탄소나노튜브의 표면을 효과적으로 랩핑하여 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다. 여기서, 상기 비공유 결합은 수소 결합(hydrogen bond), 반데르발스 결합(van der Waals bond), 전하 이동(charge transfer), 쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction) 및 π 전자 상호작용(π - π stacking interaction)에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 sp^2 탄소로 구성된 탄소나노튜브의 탄소 원자와 다환 방향족 탄화수소기가 보유한 π 전자 사이의 상호작용인 π - π 결합일 수 있다.
- [82] 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물 내의 탄소나노튜브는 분산제인 분절 공중합체에 의해 분산성이 향상되었으며, 이는 후술할 실험예 3을 통해 입증된다.
- [83] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide: DMF), 헥산(hexane), 에탄올, 물(탈이온수), α -터피놀(α -terpineol) 등일 수 있으며, 적절한 분절 공중합체로 처리할 경우 상기 각각의 용매에서 상기 분절 공중합체에 의하여 기능화된

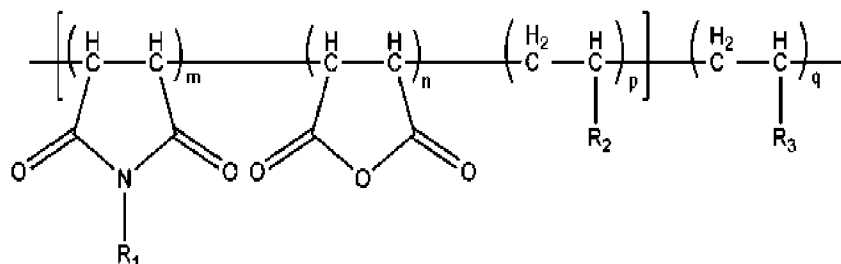
탄소나노튜브의 분산성이 현저히 향상된다. 예를 들어, 상기 용매는 비교적 저렴하며 탄소나노튜브와 분산성이 우수한 α -터피놀을 바람직하게 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [84] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 탄소나노튜브는 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부, 더욱 바람직하기로는 1 내지 50 중량부 포함되며, 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 한편, 탄소나노튜브는 대량 생산하게 되면 반도체 탄소나노튜브와 금속성 탄소나노튜브가 섞이게 된다. 필요에 따라 이들 다른 탄소나노튜브를 분리하는 공정이 필요하지만, 본 발명에서는 두 종류가 혼합된 상태의 탄소나노튜브를 사용하여도 무방하다. 즉, 탄소나노튜브의 분리 정제의 공정이 필요가 없기 때문에 분리 정제된 탄소나노튜브를 사용하는 경우에 비해 저가의 탄소나노튜브를 사용할 수 있다. 또한 상기 탄소나노튜브는 벌크에 비해 1000 배 이상의 높은 표면적을 가지는 다공질 상태를 이루므로, 전기화학적 장치에 있어서 산화환원 반응을 위한 표면적이 극대화되어 촉매의 총 반응량을 크게 상승시켜 전기화학적 장치의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [85] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 상기 금속 전구체 또는 금속은 탄소나노튜브의 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부일 수 있으며, 예를 들어, 상기 금속은 백금, 금, 은 및 구리 중 하나 이상 또는 상기 금속 전구체는 상기 금속들 중 하나 이상을 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 H_2PtCl_6 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [86] 상기 본 발명의 일 구현예에서, 상기 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물은 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 결합제를 추가 함유할 수 있다.
- [87] 상기 결합제는 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부 일 수 있으며, 상기 용매에 용해되어 탄소나노튜브의 결합력을 향상시키기 위한 재료를 사용한다. 예를 들어, 상기 용매가 α -터피놀일 경우, 결합제는 α -터피놀에 용해되어 탄소나노튜브의 결합력을 향상시킬 수 있는 에틸 셀룰로즈(ethyl cellulose)일 수 있다.
- [88] 이상과 같이, 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물은 탄소나노튜브 및 금속 전구체 또는 금속을 포함함으로써, 탄소나노튜브/금속 복합체의 우수한 전기적, 열적 및 기계적 특성 등의 물리적 특성을 구현할 수 있으며, 이를 통해 탄소나노튜브/금속 복합체를 산업 소재 중 하나인 전극으로서 응용할 수 있도록 한다.
- [89] 본 발명의 제 2 측면은, 상기 본 발명의 제 1 측면에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 형성되는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 제공한다.

- [90] 상기 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극은 상기 화학식 1로 나타내는 분절 공중합체를 포함하는 분산제를 추가 포함할 수 있으며, 이러한 분산제에 의하여 탄소나노튜브 및 금속의 분산성이 향상되어 있을 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극 내의 탄소나노튜브 및 금속은 분산제인 상기 화학식 1로 나타내는 분절 공중합체를 추가 포함하는 경우 분산성이 향상되어 있을 수 있으며, 이에 의해 전극의 표면적 및 전기 전도성이 향상됨으로써, 전기적 효율이 상승된다.
- [91] 또한, 열처리로 인해 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물 내의 금속 전구체는 금속으로 변환되어 탄소나노튜브/금속 복합 전극 내에서 분산되어 있을 수 있다.
- [92] 본 발명의 제 3 측면은, 하기를 포함하는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법을 제공한다:
- [93] 용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득하는 단계;
- [94] 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 수득함.
- [95] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물이 0 초과 내지 100 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 포함하는 분산제를 추가 혼합하여 수득될 수 있다:

[96] [화학식 1]

[97]



- [98] 상기 식에서,
- [99] R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;
- [100] R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;
- [101] m 은 1 내지 50이고;
- [102] n 은 0 내지 50이며;
- [103] p 은 1 내지 500이며;
- [104] q 는 10 내지 750임;
- [105] 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물은 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 결합제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 결합제는 상기에서

언급한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.

- [106] 상기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체는, i) 비닐기 기반의 모노머를 말레산 무수물 모노머와 공중합(copolymerization)하여 공중합체를 형성하는 단계; 및 ii) 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기를 포함하는 화합물이 상기 단계 i)의 공중합체와 반응하는 단계를 포함하는 분절 공중합체의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [107] 상기 단계 i)의 공중합체 형성 과정은 순한 조건에서 비교적 좁은 분자량 분포를 얻을 수 있는 리빙 또는 제어 라디칼 중합(living or controlled radical polymerization)일 수 있다. 구체적으로, 상기 중합은 NMP(nitroxide-mediated polymerization), ATRP(atom transfer radical polymerization) 또는 RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)일 수 있으나, 바람직하게는 엔앰피(NMP) 일 수 있으며, 상기 단계 i)의 비닐기 기반의 모노머와 말레산 무수물 모노머의 공중합에 질소 산화물을 사용할 수 있다.
- [108] 경우에 따라서는, 상기 단계 i)의 말레산 무수물 모노머는 비닐기 기반의 모노머와 전하이동 복합체(charge transfer complex)를 형성할 수 있으며, 이러한 복합체는 교대 공중합(alternating copolymerization)을 유도할 수 있다.
- [109] 상기 리빙 또는 제어 라디칼 중합에서, 말레산 무수물 모노머와 비닐기 기반의 모노머의 교대 특성에 의해 초기의 중합과정에서 말레산 무수물이 우선 소비될 수 있으며, 이를 통해 말레산 무수물을 포함하는 비닐기 기반의 제 1 고분자 분절을 형성할 수 있다.
- [110] 또한, 상기 단계 i)에서 비닐기 기반의 모노머가 과량으로 포함되면, 말레산 무수물과 반응한 이후에도 잔존하는 비닐기 기반의 모노머를 통해 추가적인 리빙 또는 제어 라디칼 중합 과정을 거쳐 제 2 고분자 분절을 형성할 수 있다.
- [111] 이와 관련하여, 상기 과량의 비닐기 기반의 모노머는 제 2 고분자 분절을 형성하기에 충분한 양이라면 특별히 제한되지 않으나, 상기 분절 공중합체의 비닐기와 말레산 무수물의 몰 비율은 3:1 내지 1000:1, 바람직하게는 5:1 내지 50:1일 수 있다.
- [112] 상기 단계 ii)는 제 1 고분자 분절의 다환 방향족 탄화수소기를 포함하는 치환기가 도입된 말레산 무수물을 형성하는 과정으로, 예를 들어, 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 C_1 - C_3 알킬기를 포함하는 화합물이 상기 단계 i)의 말레산 무수물과 반응할 수 있다. 이러한 화합물은 알킬 아민, 바람직하게는 메틸 아민일 수 있으며, 이에 따라 공중합체와의 반응은 이미드화(imidization) 반응일 수 있다.
- [113] 상기 단계 ii)에서, 아민 그룹을 활성화시키기 위해, 다환 방향족 탄화수소기를 포함하는 C_1 - C_3 알킬 아민과 동일한 몰 수의 수산화나트륨(NaOH)을 추가적으로 첨가할 수 있다.
- [114] 상기 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 제조하기 위하여, 우선, 상기 분산제인 분절 공중합체를 탄소나노튜브와 혼합하여 탄소나노튜브 표면을

분절 공중합체로 랩핑 처리한다. 이 때, 탄소나노튜브를 필요한 경우, 예를 들어, 2 시간 정도 볼 밀링(ball milling)한 후 상기 분산제와 혼합할 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브와 분산제 혼합물을 초음파(sonication) 처리하여 다음 단계에 사용할 수 있다.

[115] 이어서, 상기 탄소나노튜브와 분산제 혼합물을 상기 금속 전구체 또는 금속, 용매, 결합제와 혼합하여 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득한다.

[116] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 탄소나노튜브와 분산제 혼합물을 상기 금속 전구체 또는 금속, 용매, 결합제와 혼합하는 과정은, 예를 들어, 볼 밀링법, 그라인딩법, 3롤 밀링법 및 고에너지볼 밀링법 중 하나 이상을 이용하여 수행함으로써, 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득한다.

[117] 다음, 상기 수득된 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포한다.

[118] 구체적으로, 전극이 형성될 기판 상에 상기 제조된 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을, 예를 들어, 스크린 프린팅법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 페인팅법 및 딥핑법 중 하나 이상을 이용하여 도포한다. 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물의 점도에 따라 다양한 도포 방법을 이용하여 기판 상에 페이스트 조성물을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 상기 도포 방법 중 대면적의 기판에 대응할 수 있을 뿐만 아니라 공정이 비교적 간단한 스크린 프린팅법을 이용하여 도포하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[119] 다음, 상기 기판에 도포된 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 열처리한다. 상기 열처리는 예를 들어, 100°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다.

[120] 구체적으로, 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물의 열처리에 의하여 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물 내의 금속 전구체는 금속으로 변환되어, 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 형성한다. 예를 들어, 금속 전구체로서 H_2PtCl_6 을 사용할 경우, 상기 열처리 과정에 의해 H_2PtCl_6 가 Pt로 변환된다.

[121] 이상과 같은 공정에 의해 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극이 제조된다.

[122] 본 발명의 제 4 측면은, 광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상기 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지를 제공한다.

[123] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극 및 염료 감응 태양 전지에 대하여 설명한다.

[124] 도 1은 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지를 나타낸 개략 단면도이다.

[125] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지는 상부 투명기판(101), 상부 투명기판(101) 상에 형성된 도전성 투명전극(102) 및 도전성 투명전극(102) 상에 형성되어 있으며 표면에는 광감응 염료가 흡착된 산화물

반도체층(103)을 포함하는 광전극, 하부 기판(106), 하부 기판(106) 상에 박막 도는 후막 형태로 형성되어 있는 상대 전극(105) 및 광전극과 상대 전극(105)에 충전된 전해질(104)을 포함한다.

[126] 여기서, 상대 전극(105)으로서 상기 구현에 3에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 전극의 제조 방법에 의해 제조된 상기 구현에 2의 탄소나노튜브/금속 복합 전극이 사용된다.

[127] 이와 같은 염료 감응 태양 전지에 태양광이 입사되면, 광감응 염료 속의 채워진 에너지 궤도에 속하는 전자가 여기되어 전자가 채워지지 않은 빈 궤도로 올라가고, 이 여기된 전자는 산화물 반도체층(103)과 도전성 투명전극(102)을 거쳐 외부로 이동하여 외부에 전원을 공급한 후, 상대 전극(105)으로 이동한다. 한편, 광감응 염료에서 전자가 빠져나간 정공에는 전해질 속에 있는 이온의 전자가 채워지게 되며, 전자가 빠져나간 전해질 속에 있는 이온은 광전극으로부터 외부를 거쳐 전자가 이동되어 있는 상대 전극(105)으로 이동하여 상대 전극(105)으로부터 전자를 공급받게 된다. 이와 같은 메커니즘에 의해 염료 감응 태양 전지에서 전자 이동 채널이 형성됨으로써, 염료 감응 태양 전지가 전지로서의 역할을 수행하게 된다. 즉, 이러한 전자 이동 채널은 상대 전극(105)의 산화 및 환원 반응에 의해 형성되는데, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 전극으로서의 상대 전극(105)은 탄소나노튜브가 분산 조절되어 물성이 안정적으로 유지됨으로써 수명이 길 뿐만 아니라, 전기 전도도가 향상됨으로써 전기적 효율이 향상되어 상술한 상대 전극(105)의 산화 및 환원 반응도를 향상시키게 된다.

[128] 이상과 같이, 상대 전극(105)의 산화 및 환원 반응도가 향상됨으로써, 상대 전극(105)을 포함하는 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 효율이 향상된다.

[129] 이하, 본 발명의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.

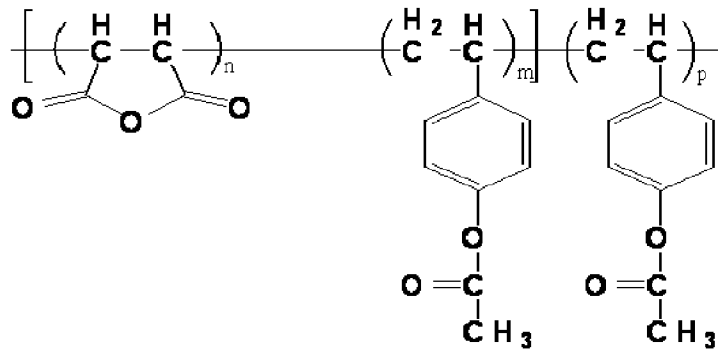
[130] [실시예]

[131] 제조예 1: 분절 공중합체의 제조

[132] 말레산 무수물(Maleic anhydride: 1.176g, 1.199×10^{-2} mol),
p-아세톡시스티렌(p-acetoxystyrene: 15mL, 9.80×10^{-2} mol),
AIBN(Azobisisobutyronitrile; 0.07g, 4.26×10^{-4} mol),
TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl; 0.165g, 1.056×10^{-3} mol) 및 GC(Gas Chromatography) 모니터링용 표준물질로서 아니솔(anisole: 1.5mL)을 100mL의 쉐랭크(Schlenk) 플라스크에 넣은 다음, 3회의 프리즈-펌프-쏘우 싸이클(Freeze-Pump-Thaw cycles)을 통해 가스를 제거하였다. 이후, 135°C의 온도로 미리 조절한 오일 배스(Oil bath)에 담가 2 시간 정도 중합한 후에, 메탄올 하의 침강 과정 및 진공 하 60°C에서 24 시간 동안 건조 과정을 통해 하기의 화학식 2로 표시되는 폴리(무수 말레산-co-p-아세톡시스티렌)-블록-폴리(p-아세톡시스티렌) [poly(maleic anhydride-co-p-acetoxystyrene)-block-poly(p-acetoxystyrene)] ('PAS')인 분절

공중합체가 제조되었다:

[133] 화학식 2



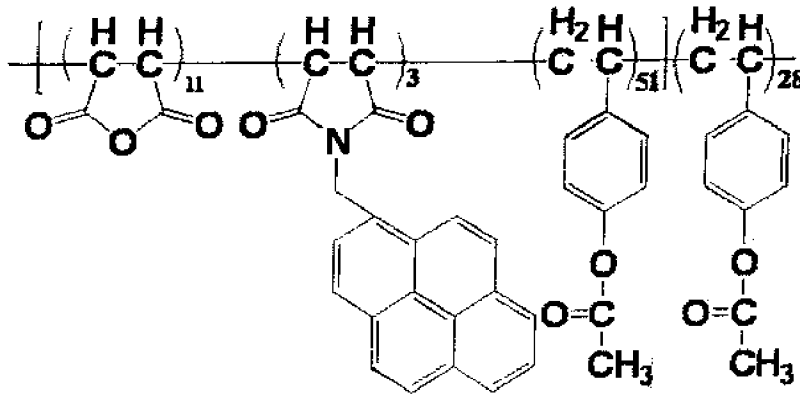
[134] 제조된 분절 공중합체(PAS)의 분자량 측정 결과, 도 2에 나타난 바와 같이 수평균분자량(MN)은 14600g/mol이었으며, 다분산 지수(중량평균분자량(MW)/수평균분자량(MN))는 1.23이었다.

[135] 또한, 제조된 PAS의 확인을 위해 PAS의 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared: FT-IR spectrum) 측정 결과, 1280cm⁻¹ 및 1800cm⁻¹ 에서 2개의 피크가 관찰되었으며, 이를 도 3(a)에 나타내었다. 이러한 2개의 피크는 말레산 무수물로부터의 고리형 무수물(cyclic anhydride)에 대한 특성 피크이다.

[136] 또한, NMR 스펙트럼 결과를 도 4의 PAS에 나타내었으며, 도 4에 도시된 바와 같이, PAS의 화학식 2의 (a) 내지 (e)에 대응하는 피크가 관찰되고 있음을 고려할 때, 원 분절 공중합체인 PAS가 합성되었음을 알 수 있다.

[137] 다음, 상기 공정을 통해 제조된 분절 공중합체(PAS, 0.5g), 디엠에스오(DMSO: 15mL), 1-파이렌메틸아민 하이드로클로라이드(1-pyrenemethylamine hydrochloride: 0.127g, 4.79 × 10⁻⁴mol) 및 소량의 에탄올에 미리 녹인 수산화나트륨(NaOH: 0.0198g, 4.78 × 10⁻⁴mol)를 100mL의 쉬랭크(Schlenk) 플라스크에 넣었다. 이후, 100°C의 온도로 미리 조절한 오일 배스(Oil bath)에 담가 7시간 정도 반응한 후에, 에탄올 하의 침강 과정을 통해 고분자를 회수하고 나서, 고분자를 새로운 에탄올을 이용하여 반복 세정한 후, 세정된 고분자를 진공 환경에서 60°C로 24시간 동안 건조시켜 하기의 화학식 3으로 표시되는 고상의 파이렌-기능화된 폴리(무수 말레산-co-p-아세톡시스티렌)-블록-폴리(p-아세톡시스티렌) [pyrene functionalized poly(maleic anhydride-co-p-acetoxystyrene)-block-poly(p-acetoxystyrene)]인 제 1 분절 공중합체(SPM)가 제조되었다:

[138] 화학식 3



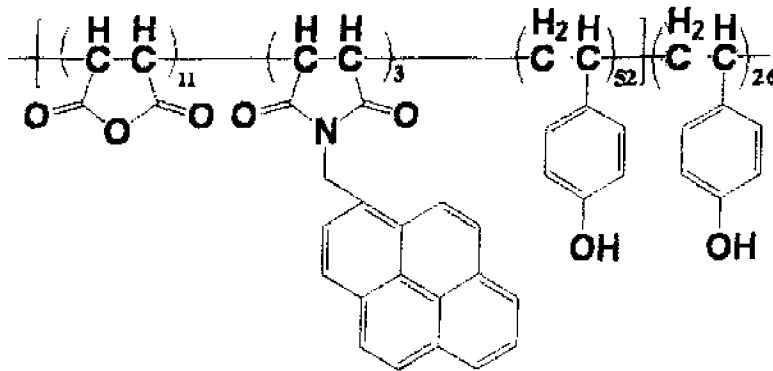
[139] 또한, 제조된 SPM의 확인을 위해 SPM의 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared: FT-IR spectrum) 측정 결과, 상기 분절 공중합체(PAS)와 비슷한 특성 피크가 관찰되었으며, 이를 도 3(b)에 나타내었다.

[140] 또한, NMR 스펙트럼 결과를 도 4의 SPM에 나타내었으며, 도 4에 도시된 바와 같이, SPM의 화학식 3의 (a) 내지 (e)에 대응하는 피크가 관찰되고 있음을 고려할 때, 제 1 분절 공중합체인 SPM이 합성되었음을 알 수 있다.

[141] 제조예 2: 치환기가 도입된 분절 공중합체의 제조

[142] 상기 제조예 1을 통해 제조된 분절 공중합체(SPM, 0.3g), 1,4-디옥산(1,4-dioxane, 15mL), 물(1.5mL) 및 황산(1 방울)을 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 이후, 90°C의 온도로 미리 조절한 오일 배스(Oil bath)에 담가 24시간 정도 중합한 후에, 탈이온수(deionized water) 하의 침강 과정을 통해 고분자를 회수하고 나서, 고분자를 새로운 헥산(hexane)을 이용하여 세정한 후, 세정된 고분자를 진공 환경에서 80°C로 24시간 동안 건조시켜 하기의 화학식 4로 표시되는 파이렌-기능화된 폴리(무수 말레산-co-p-하이드록시스티렌)-블록-폴리(p-하이드록시스티렌) [pyrene functionalized poly(maleic acid-co-p-hydroxystyrene)-block-poly(p-hydroxystyrene)]인 제 2 분절 공중합체(HSPM)가 제조되었다:

[143] 화학식 4



- [144] 또한, 제조된 HSPM의 확인을 위해 HSPM의 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared: FT-IR spectrum) 측정 결과, 도 3(c)에서 보는 바와 같이, 3100 내지 3600cm⁻¹ 에서 4-하이드록시스티렌(4-hydroxystyrene)의 하이드록실 기 및 말레산의 카르복실산(carboxylic acids)의 O-H 스트레칭 바이브레이션 피크(O-H stretching vibrations peak)가 발견되었다. 그리고, 1750cm⁻¹ 에서 카르보닐 스트레칭 피크(carbonyl stretching peak)의 강도가 가수분해 반응(hydrolysis reaction) 후로 감소하였으며, 이는 아세톡시 기(acetoxy group)로부터 하이드록실 기(hydroxyl group)로의 성공적인 변환을 나타낸다.
- [145] 또한, NMR 스펙트럼 결과를 도 4의 HSPM에 나타내었으며, 도 4에 도시된 바와 같이, HSPM의 화학식 4의 (a) 내지 (e)에 대응하는 피크가 관찰되고 있음을 고려할 때, 제 2 분절 공중합체인 HSPM이 합성되었음을 알 수 있다.
- [146] 실시에 1: 치환기가 도입된 분절 공중합체로 표면 개질된 탄소나노튜브(CNT)의 제조
- [147] 10 mL의 THF로 실온에서 10분 동안 초음파 분산(ultra-sonication : bath type sonicator Branson 5510)하여, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, 0.5mg)를 제조에 2를 통해 제조된 HSPM(0.25mg)로 랩핑(wrapping)하고 나서, 24시간 더 실온에서 스티어링하였다. 이 후, 과량의 THF를 새로 넣어 반복적으로 세정함으로써, 탄소나노튜브(CNT)와 결합하지 않은 HSPM 유리기를 혼합물에서 제거하였다. 고상의 생성물들은 각 세정 단계에서 1시간 동안 원심분리(centrifugation: 14,000r.p.m.)하여 얻었다. GPC(Gel Permeation Chromatography) 및 MWCNT-HSPM의 열중량분석(TGA: Thermo Gravimetric Analysis)결과를 확인하면서, 생성물로부터 HSPM 자유기가 검출되지 않을 때까지 세정 공정을 반복하였다. 복합체를 진공 환경에서 60°C로 24 시간 동안 건조시켜, MWCNT-HSPM을 제조하였다.
- [148] 이하, 제조된 MWCNT-HSPM의 분산성을 확인하기 위하여 아래와 같이 실험하였다.
- [149] 도 5에 표시된 바와 같이, α-터피놀(α-terpineol)을 용매로 하여 제 1 실험병에는 MWCNT를 넣었고, 제 2 실험병에는 MWCNT-SPM을 넣었으며, 제 3 실험병에는

MWCNT-HSPM를 넣었다. 도 5의 (a)는 각 실험병에 상기 물질들을 넣은 직후의 상태이며, 도 5의 (b)는 각 실험병에 상기 물질들을 넣은 후 실온에서 24시간이 지난후의 상태이다.

- [150] 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 3가지 실험에서 용매에 MWCNT-HSPM를 제 3 실험병의 분산 상태가 가장 양호한 것을 알 수 있다. 즉, MWCNT-HSPM가 분산성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다.

[151] 실시예 2: 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물의 제조

- [152] 용매인 α -터피놀(α -terpineol), 상기 용매 100 중량부에 대해 4중량부의 다중벽 탄소나노튜브, 용매 100 중량부에 대해 1 중량부의 금속 전구체인 H_2PtCl_6 및 결합제인 에틸 셀룰로즈(ethyl cellulose)를 혼합하여 3롤 밀링 공정을 이용하여 혼합 및 반죽함으로써, 페이스트(paste) 상태의 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 제조하였다.

[153] 실시예 3: 분산제-포함 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물의 제조

- [154] 상기 실시예 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 다중벽 탄소나노튜브를 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 50 중량부의 HSPM와 혼합하여 탄소나노튜브를 표면 개질한 후, 용매인 α -터피놀(α -terpineol), 상기 용매 100 중량부에 대해 4중량부의 상기 랩핑된 다중벽 탄소나노튜브, 용매 100 중량부에 대해 1 중량부의 금속 전구체인 H_2PtCl_6 및 결합제인 에틸 셀룰로즈(ethyl cellulose)를 혼합하여 3롤 밀링 공정을 이용하여 혼합 및 반죽함으로써, 페이스트(paste) 상태의 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 제조하였다.

[155] 실시예 4 및 5: 염료 감응 태양 전지 제조 및 그 효율 실험

- [156] 상기 실시예 2에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 염료 감응 태양 전지의 상대 전극이 형성될 기판 상에 스크린 프린팅(screen printing) 공정을 이용하여 도포한 후, 도포된 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 20분 동안 $430^{\circ}C$ 로 전 소결하고, 10 분 동안 $350^{\circ}C$ 로 후소결하여 염료 감응 태양 전지의 상대 전극(실시예 4)을 제조하였다.

- [157] 또한, 상기 실시예 3에 따른 분산제-포함 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 염료 감응 태양 전지의 상대 전극이 형성될 기판 상에 스크린 프린팅(screen printing) 공정을 이용하여 도포한 후, 도포된 분산제-포함 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 20분 동안 $430^{\circ}C$ 로 전 소결하고, 10 분 동안 $350^{\circ}C$ 로 후소결하여 본 발명의 실시예 5에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극(실시예 5)을 제조하였다.

- [158] 이하, 상기 제조된 상대 전극에서 MWCNT의 분산성을 확인하기 위해서 아래와 같이 실험하였다.

- [159] 상기와 같이 제조된 본 발명의 실시예 4 및 5의 상대 전극을 HR-TEM을 이용하여 촬영하여 도 6과 같은 이미지를 획득하였다.

- [160] 도 6에서 (a)는 본 발명의 실시예 4에 따른 상대 전극의 이미지이고, (b)는 (a)의 축소 이미지이고, (c)는 본 발명의 실시예 5에 따른 상대 전극의 이미지이고,

(d)는 (c)의 축소 이미지이다.

- [161] 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, (a) 및 (b)는 이웃하는 MWCNT가 분산되지 않고 서로 얹혀 있는 것을 확인할 수 있으며, 이에 반하여 (c) 및 (b)는 이웃하는 MWCNT가 분산 조절되어 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 실시예 5에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극은 상기 실시예 4에 따른 상대 전극에 비해 전자 이동의 채널 역할을 하는 MWCNT가 분산 조절된다.
- [162] 한편, 도 6의 이미지에 의해 금속 전구체인 H_2PtCl_6 가 소결 공정에 의해 나노 입자 크기의 Pt로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [163] 이하, 상기 실시예 4 및 5에 따른 상대 전극을 포함하는 태양전지를 제조하여 그 광전환 효율을 확인하기 위하여 아래와 같이 실험하였다. 비교예 1은 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 포함하는 페이스트를 이용하여 제조한 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고, 비교예 2는 다중벽 탄소나노튜브-분산제(MWCNT-HSPM)를 포함하는 페이스트를 이용하여 제조한 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고, 비교예 3은 열환원과정을 이용하여 백금(Pt)만으로 구성된 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이다.
- [164] 상기와 같이 제조된 상대 전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제조하였는데, 상기 염료감응 태양전지의 구조는 도 7의 구조를 갖는다. 구체적으로, 상기 염료감응 태양전지는 FTO 유리 기판에 산화티타늄 필름을 형성하고, 광감응 염료인 정제된 N719 염료 (Solaronix) 0.5 mM 용액 (용매: 무수 에탄올)을 이용하여 상기 산화티타늄 필름 상에 상기 광감응 염료를 흡착시켜 광전극을 제조하고, 상기 상대 전극을 각각 적층한 후 액체 전해질을 주입하여 염료감응 태양전지를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 염료감응 태양전지의 면저항 (sheet resistance), 전압 (Voc), 전류 밀도 (Jsc), 충전 인자 (fill factor) 및 광전환효율(efficiency)을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [165] 표 1

	Sheet Resistance (Ω/sq)	Voc (v)	Jsc (mA/cm ²)	Fill factor (%)	Efficiency (%)
A: 비교예 1	7.168	0.773	13.13	62.6	6.35
B: 비교예 2	7.167	0.780	13.20	68.3	7.03
C: 실시예 4	8.304	0.772	13.55	73.2	7.66
D: 실시예 5	7.346	0.783	13.59	73.4	7.81
E: 비교예 3		0.795	14.25	74	8.38

- [166] 상기 표 1에서,
- [167] A는 비교예 1로서, 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)를 포함하는 페이스트를 이용하여 제조한 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고,
- [168] B는 비교예 2로서, 다중벽탄소나노튜브-분산제(MWCNT-HSPM)를 포함하는

- 페이스트를 이용하여 제조한 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고,
- [169] C는 본 발명의 제 4 실시예에 따른 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고,
- [170] D는 본 발명의 제 5 실시예에 따른 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이고,
- [171] E는 비교예 3으로서, 열환원과정을 이용하여 백금(Pt)만으로 구성된 상대 전극을 포함하는 염료 감응 태양전지이다.
- [172] 상기 표 1 및 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 염료 감응 태양전지의 광전환 효율은 백금(Pt)만으로 이루어진 상대 전극을 사용한 경우(E)가 가장 좋았지만, 백금(Pt)는 일반적인 도전성 재료에 비해 가격이 고가이고, 대면적으로 형성하는데 한계가 있었으며, 장기안정성에 문제가 있고, 전기 전도도를 향상시키기 위해 후막으로 형성할 경우 제조 비용이 급격히 상승하는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [173] 따라서, D의 경우와 같이, 상기 실시예 3에 따른 분산제-포함 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 이용하여 상기 실시예 5에 따른 염료 감응 전지용 상대 전극을 제조한 경우, 상술한 백금(Pt)의 문제점을 극복할 뿐만 아니라, 용매 100 중량부에 대해 1 중량부의 금속 전구체인 H_2PtCl_6 으로부터 형성된 극소량의 백금(Pt)를 포함하였음에도 불구하고 백금(Pt)만으로 상대 전극을 형성하는 E의 경우와 동일하거나 이에 필적할만한 태양전지의 효율을 가질 수 있다. 즉, D의 경우인 본 발명의 실시예 5에 따른 상대 전극을 제조함으로써, 백금(Pt)만으로 상대 전극을 제조하는 것에 비해 향상된 염료 감응 태양 전지의 상대 전극을 제조할 수 있다.
- [174] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [175] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

- [176] 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물로부터 제조되는 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 염료 감응 태양 전지의 상대 전극으로 사용함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 선택적으로, 상기 본

발명에 따른 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물이 분산제로서 분절 공중합체를 추가 포함하는 경우 상기 분절 공중합체를 이용하여 탄소나노튜브를 랩핑함으로써, 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있으며 이를 이용하여 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 제공할 수 있으며, 상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 이용하여 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 제조할 수 있으며, 또한 이러한 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 염료 감응 태양 전지용 상대 전극으로 이용함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

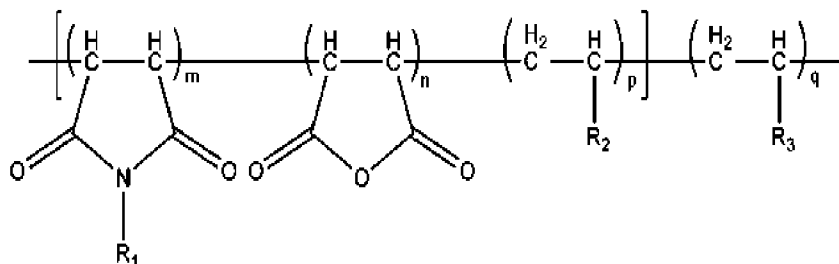
- [177] 구체적으로, 이러한 탄소나노튜브/금속 복합 전극을 염료 감응 태양 전지용 상대 전극으로 이용함으로써, 탄소나노튜브/금속 복합 전극의 촉매 작용을 일으키는 전체 표면적이 종래의 백금전극에 비해 매우 넓어 높은 산화환원 촉매속도를 지니며 또한 전기전도도도 우수하여 태양전지 소자 내의 전자전달이 신속히 이루어지게 함으로써 태양전지의 효율을 향상시키며, 탄소나노튜브는 금속에 준하는 높은 전기전도도를 지니고 있기 때문에, 종래의 백금 전극의 하부에 필수적으로 사용되는 투명전극을 사용할 필요가 없고, 이에 따라 유리기판이 아닌 다양한 종류의 전기적 절연성이 높은 기판도 사용이 가능하며, 이렇게 하부기판의 종류에 대한 선택의 폭이 넓어지면 유리기판을 사용할 수 없는 경우에도 사용할 수 있고, 다양한 제조 공정을 사용하는 것이 가능하며, 탄소나노튜브의 우수한 내구성을 이용할 수 있고, 탄소나노튜브막을 기판에 코팅할 때 스크린 프린팅 또는 스프레이법 등을 사용할 수 있어, 대면적의 기판에 균일한 코팅이 가능하며 이에 따라 대면적의 태양전지를 제작하는 것이 가능하여 넓은 면적의 태양전지의 모듈을 제작할 수 있고, 그 결과 모듈의 가격을 낮추고, 태양전지의 내구성과 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0 초과 내지 100 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 함유하는 분산제를 추가 포함하는, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서,

R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;

m 은 1 내지 50이고;

n 은 0 내지 50이며;

p 은 1 내지 500이며;

q 는 10 내지 750이다.

[청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 R_1 에 대하여 기재된 상기 다환 방향족 탄화수소기는 파이렌(pyrene) 기인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.

[청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 m 은 1 내지 30이고, n 은 1 내지 20, p 는 5 내지 100이며, q 는 20 내지 400 인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.

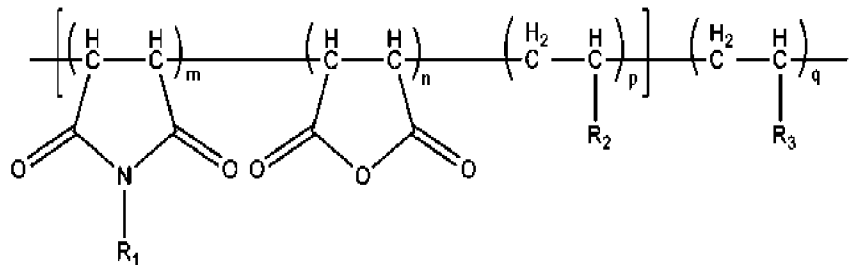
[청구항 5] 제 2 항에 있어서,
상기 분절 공중합체는 수평균분자량이 1000 내지 150000g/mol이고, 다분산 지수(중량평균분자량/수평균분자량)가 1 이상인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속

- 복합 페이스트 조성물.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서,
상기 R_2 및 R_3 은 극성 치환기로 치환된 방향족 탄화수소기인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 극성 치환기가 수산화 (OH) 기인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.
- [청구항 8] 제 2 항에 있어서,
상기 R_2 및 R_3 는 각각 치환 또는 비치환된 페닐인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 전구체는 백금 화합물이고 상기 금속은 백금인, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 결합제를 추가 함유하는, 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물.
- [청구항 11] 광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지용 상대 전극에 있어서,
제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 형성되는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 열처리에 의하여 금속 전구체로부터 금속이 형성되는 것인, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극.
- [청구항 13] 하기를 포함하는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법:
용매, 상기 용매 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 탄소나노튜브, 및 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대해 0.1 내지 100 중량부의 금속 전구체 또는 금속을 포함하는 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득하는 단계;
상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하고 열처리함으로써 염료 감응 태양 전지의 상대 전극용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극을 수득함.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물이 0 초과 내지 100 중량부의 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체를 포함하는 분산제를 추가 혼합하여 수득되는 것인, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

R_1 은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;

m 은 1 내지 50이고;

n 은 0 내지 50이며;

p 은 1 내지 500이며;

q 는 10 내지 750이다.

[청구항 15]

제 14 항에 있어서,

상기 분산제를 추가 혼합하여 수득되는 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 소니케이션(sonication)하는 것을 포함하는, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법.

[청구항 16]

제 13 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 수득하는 단계는, 상기 조성물을 볼 밀링법, 그라인딩법, 3롤 밀링법 및 고에너지볼 밀링법 중 하나 이상에 의하여 처리하는 것에 의하여 수행되는 것인, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법.

[청구항 17]

제 13 항에 있어서,

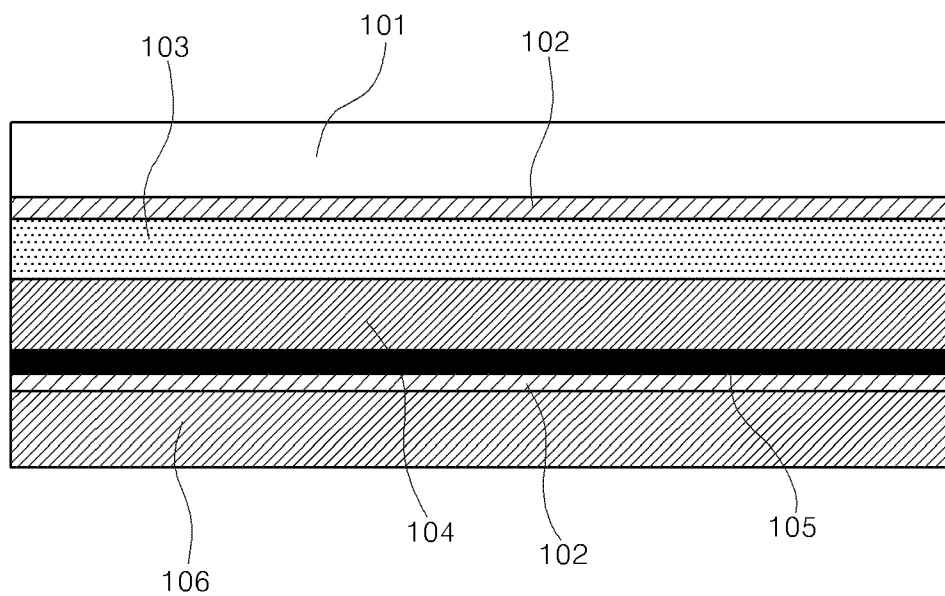
상기 탄소나노튜브/금속 복합 페이스트 조성물을 기판 상에 도포하는 단계는 스크린 프린팅법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 페인팅법 및 딥핑법 중 하나 이상을 이용하여 수행하는 것인, 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극의 제조 방법.

[청구항 18]

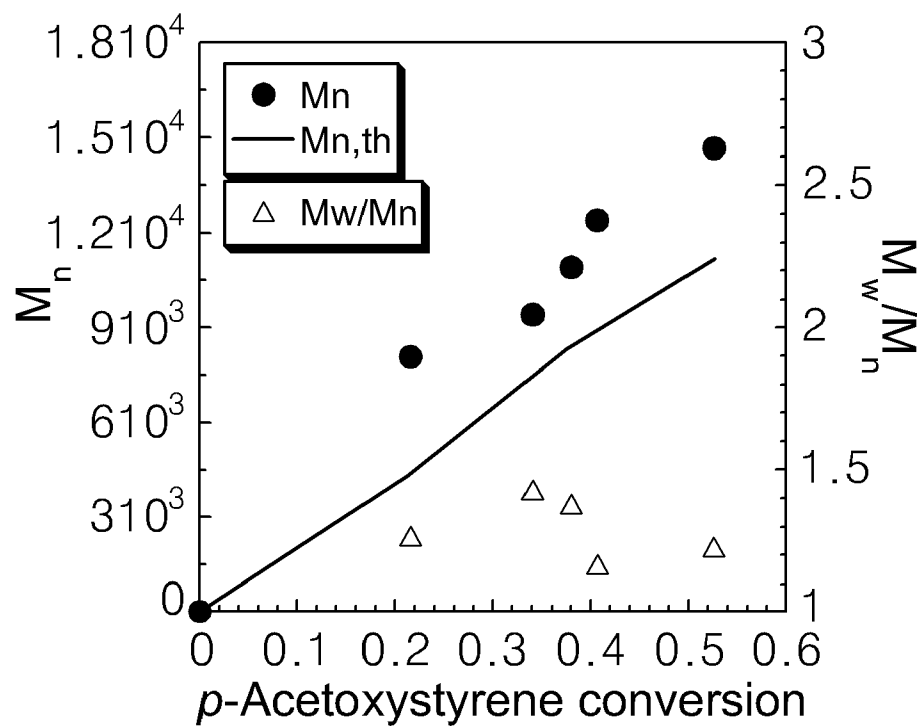
광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향하는 제 11

항에 따른 염료 감응 태양 전지용 탄소나노튜브/금속 복합 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지.

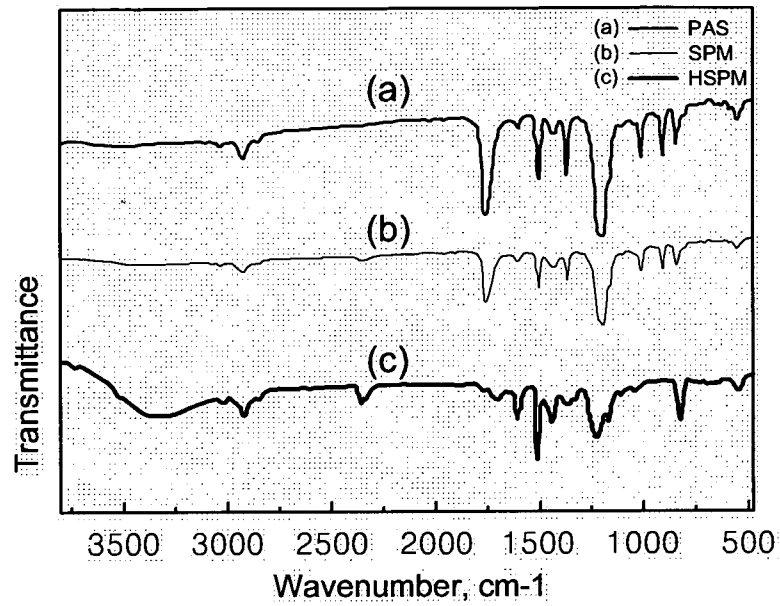
[Fig. 1]



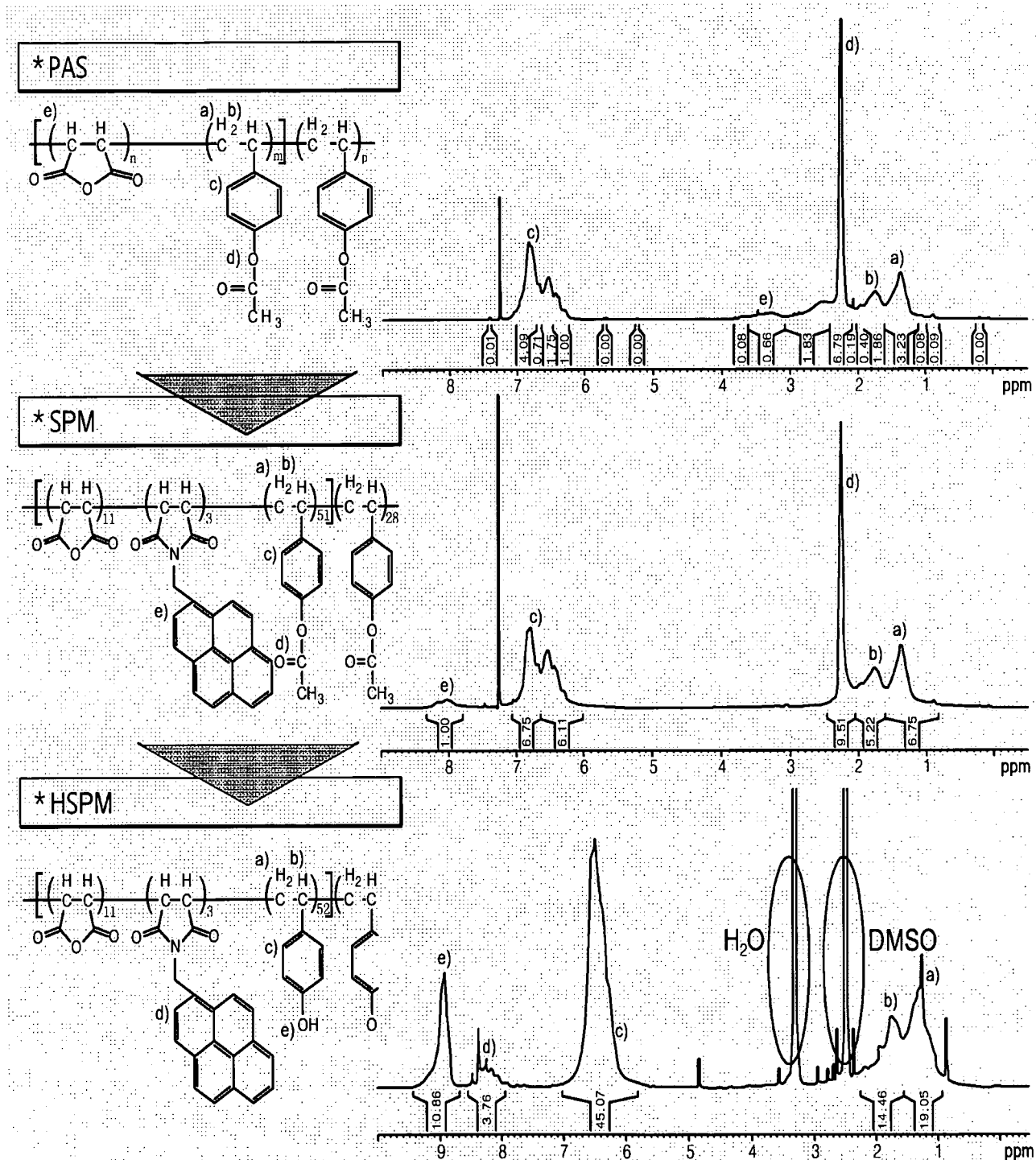
[Fig. 2]



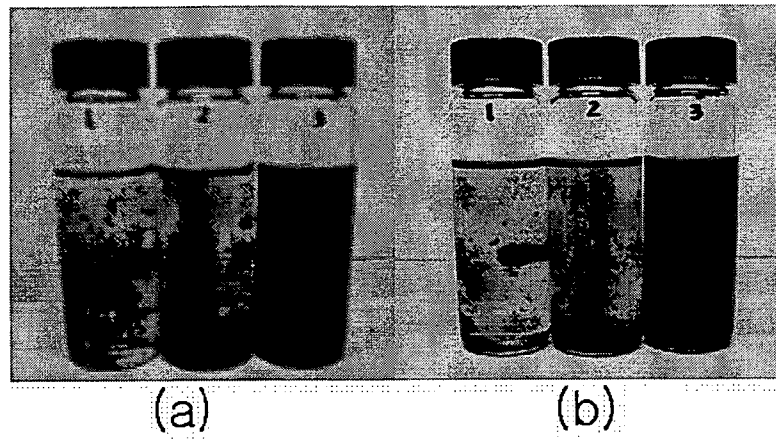
[Fig.3]



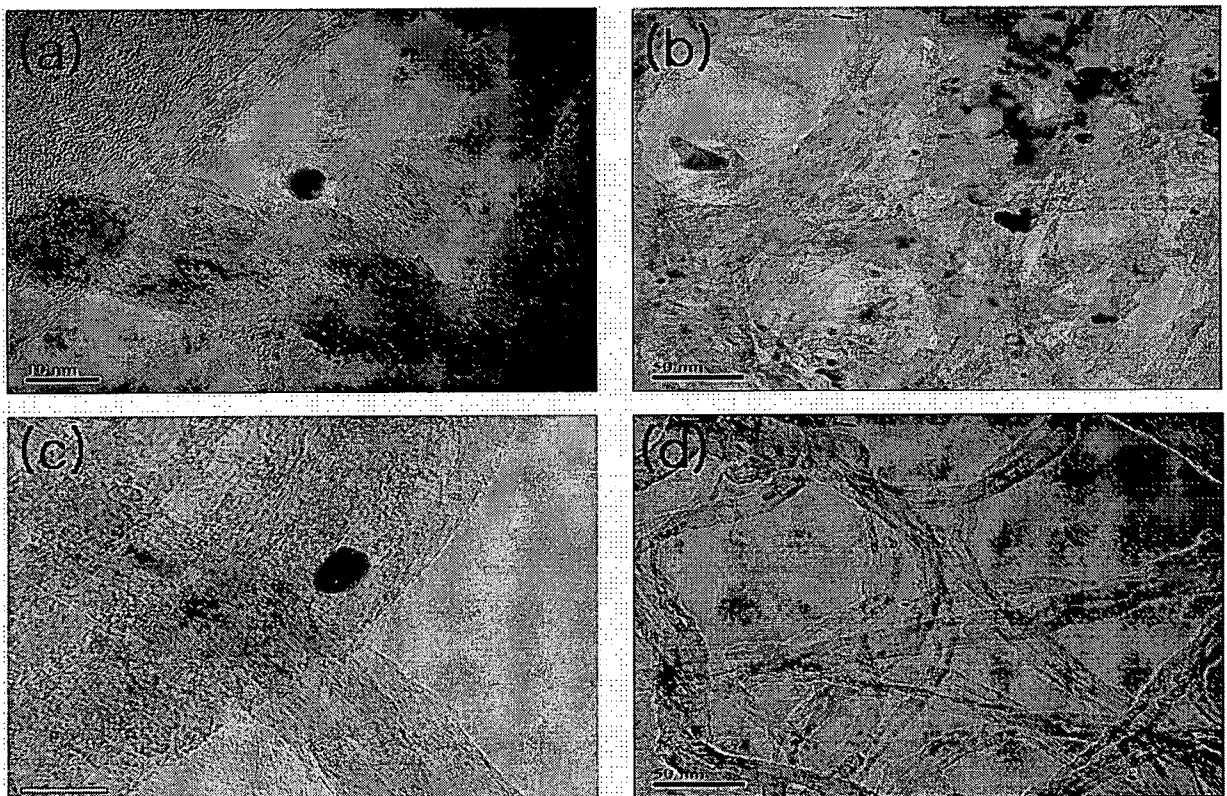
[Fig.4]



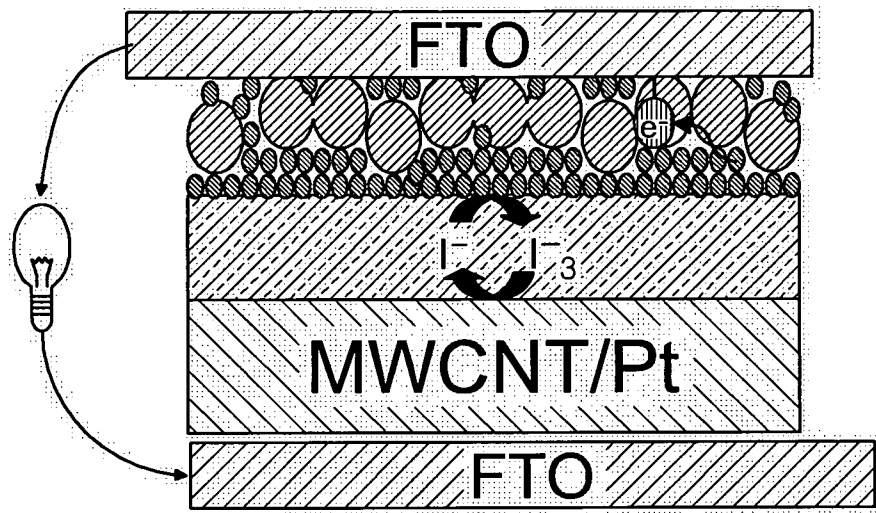
[Fig.5]



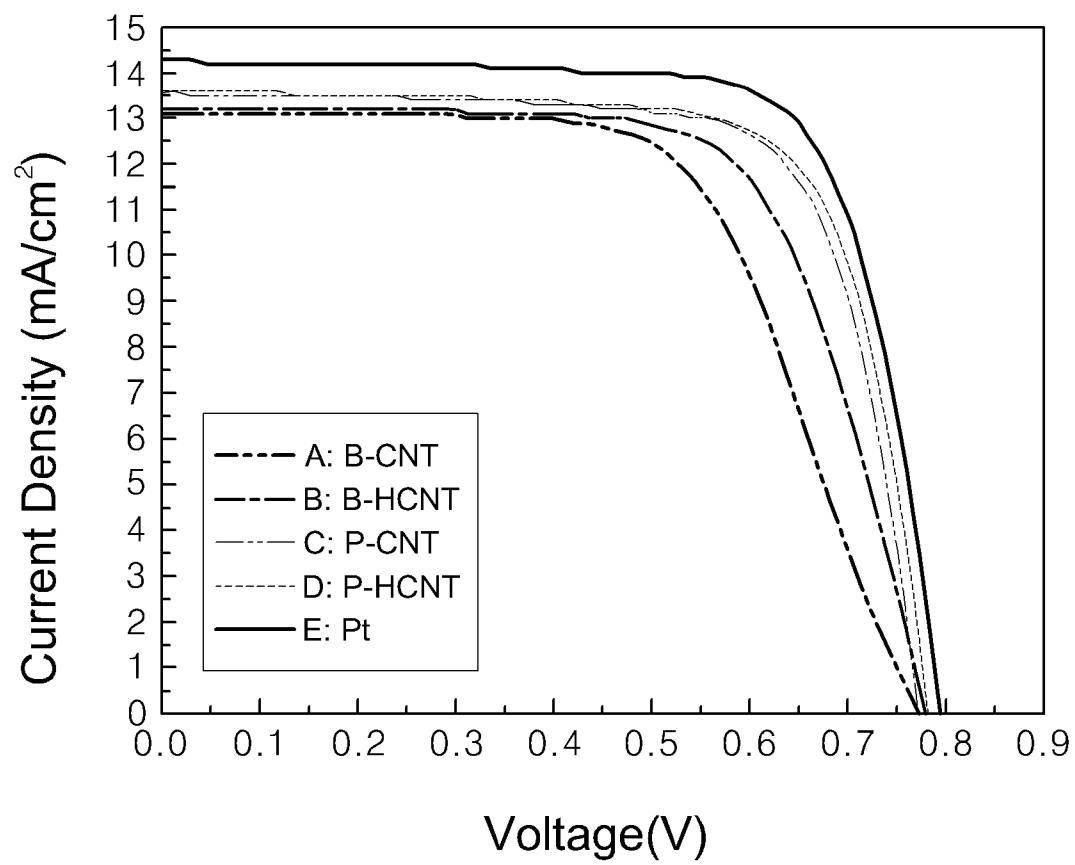
[Fig.6]



[Fig.7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/007789**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01B 1/24(2006.01)i, H01B 1/22(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 21/28(2006.01)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)

IPC H01B, H01L

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: carbon nanotube, metal, solar cell, counter electrode, dye-sensitized

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2008-0112799 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 26 December 2008 Paragraphs [0039]-[0044], [0051]-[0055], claims 5, 22	1-18
A	KR 10-0642427 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 08 November 2006 Abstract, example 1, claim 1	1-18
A	KR 10-2006-0133577 A (OLGA MATARREDONA et al.) 26 December 2006 Claims 13-22	1-18
A	KR 10-2008-0051954 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION) 11 June 2008 Claims 1, 5, 10	1-18



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 AUGUST 2010 (12.08.2010)

Date of mailing of the international search report

13 AUGUST 2010 (13.08.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2009/007789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0112977 A	26.12.2008	KR 10-0924766 B1 JP 2009-001481 A US 2009-0008712 A1	05.11.2009 08.01.2009 08.01.2009
KR 10-0642427 B1	08.11.2006	NONE	
KR 10-2006-0133577 A	26.12.2006	AU 2004-314423 A1 CA 2549850 A1 CN 1972739 A CN 1972739 C0 EP 1748837 A2 JP 2007-517760 A WO 2005-069765 A2 WO 2005-069765 A3	04.08.2005 04.08.2005 30.05.2007 30.05.2007 07.02.2007 05.07.2007 04.08.2005 04.08.2005
KR 10-2008-0051954 A	11.06.2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01B 1/24(2006.01)i, H01B 1/22(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 21/28(2006.01)i</i>																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) IPC H01B, H01L 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: 탄소나노튜브, 금속, 태양전지, 상대전극, 염료감응																	
C. 관련 문헌 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">카테고리*</th> <th style="width: 70%;">인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th style="width: 20%;">관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-2008-0112799 A (삼성전자주식회사) 2008.12.26 단락[0039]~[0044],[0051]~[0055], 청구항 5, 22</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-0642427 B1 (제일모직주식회사) 2006.11.08 요약, 실시예1, 청구항 1</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-2006-0133577 A(올가 외 2명) 2006.12.26 청구항 13-22</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-2008-0051954 A (재단법인서울대학교산학협력재단) 2008.06.11 청구항 1,5,10</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2008-0112799 A (삼성전자주식회사) 2008.12.26 단락[0039]~[0044],[0051]~[0055], 청구항 5, 22	1-18	A	KR 10-0642427 B1 (제일모직주식회사) 2006.11.08 요약, 실시예1, 청구항 1	1-18	A	KR 10-2006-0133577 A(올가 외 2명) 2006.12.26 청구항 13-22	1-18	A	KR 10-2008-0051954 A (재단법인서울대학교산학협력재단) 2008.06.11 청구항 1,5,10	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
A	KR 10-2008-0112799 A (삼성전자주식회사) 2008.12.26 단락[0039]~[0044],[0051]~[0055], 청구항 5, 22	1-18															
A	KR 10-0642427 B1 (제일모직주식회사) 2006.11.08 요약, 실시예1, 청구항 1	1-18															
A	KR 10-2006-0133577 A(올가 외 2명) 2006.12.26 청구항 13-22	1-18															
A	KR 10-2008-0051954 A (재단법인서울대학교산학협력재단) 2008.06.11 청구항 1,5,10	1-18															
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																	
국제조사의 실제 완료일 2010년 08월 12일 (12.08.2010)		국제조사보고서 발송일 2010년 08월 13일 (13.08.2010)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 장기완 전화번호 82-42-481-5567 															

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0112799 A	2008. 12. 26	KR 10-0924766 B1 JP 2009-001481 A US 2009-0008712 A1	2009. 11. 05 2009. 01. 08 2009. 01. 08
KR 10-0642427 B1	2006. 11. 08	없음	
KR 10-2006-0133577 A	2006. 12. 26	AU 2004-314423 A1 CA 2549850 A1 CN 1972739 A CN 1972739 C0 EP 1748837 A2 JP 2007-517760 A WO 2005-069765 A2 WO 2005-069765 A3	2005. 08. 04 2005. 08. 04 2007. 05. 30 2007. 05. 30 2007. 02. 07 2007. 07. 05 2005. 08. 04 2005. 08. 04
KR 10-2008-0051954 A	2008. 06. 11	없음	