



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0008368
(43) 공개일자 2013년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0069074
(22) 출원일자 2011년07월12일
심사청구일자 2011년07월12일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이원인
서울특별시 영등포구 도신로 31, 현대 3차아파트 306동 1102호 (대림동)
김경하
경기도 용인시 기흥구 마북동 연원마을 LG아파트 102동 604호
문정훈
인천광역시 남구 인주대로237번길 54, 그린아트빌 301호 (주안동)
(74) 대리인
이원희

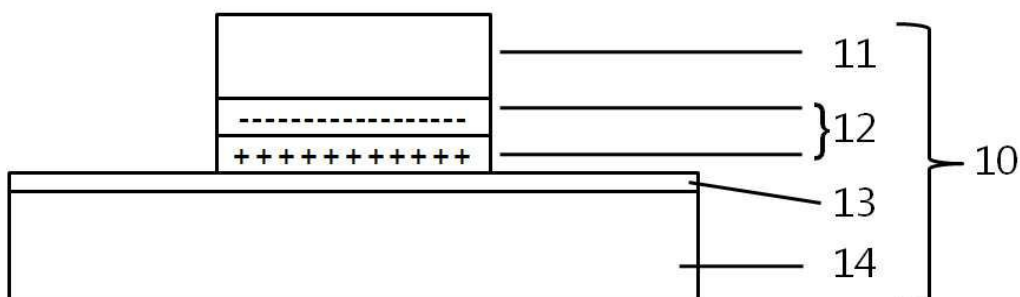
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 기판 상부에 코팅된 투명전극; 상기 투명전극 상부에 구비되는 이온성 고분자 박막; 및 상기 이온성 고분자 박막 상부에 구비되고, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층을 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극을 제공한다. 본 발명에 따른 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법은 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극 사이에 이온성 고분자 박막을 형성시킴으로써, 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접착력을 향상시키고, 이에 따라 염료감응형 태양전지의 광전극을 150 ℃ 이하의 저온에서 형성시키더라도 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접착을 유지할 수 있다. 또한, 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접착력이 향상됨에 따라 개방전압 및 충전계수를 증가시킬 수 있으며, 전자전달의 효율성을 향상시켜 광전류밀도를 증대시킴으로써 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있다. 나아가, 자기조립법으로 형성된 이온성 고분자 박막은 1~50 nm 나노미터의 두께로서, 터널링 효과로 인해 전자전달이 방해받지 않으며, 투명전극과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자의 역반응(back reaction)을 방지할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 43251-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 미래유망파이오니어사업

연구과제명 나노접합 태양전지 기술

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

기관 상부에 코팅된 투명전극;

상기 투명전극 상부에 구비되는 이온성 고분자 박막; 및

상기 이온성 고분자 박막 상부에 구비되고, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층을 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(Poly Carbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 플라스틱 기관인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자 박막의 두께는 1 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자 박막은 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 자기조립(self assembly)시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(poly-allyamine hydrochloride, PAH), 폴리피롤(Polypyrrole, PPy), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 폴리부틸피리디늄(Poly-N-n-butyl pyridinium), PARG(poly-L-arginine) 및 PLL(poly-L-lysine)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고분자인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 폴리(소듐 4-스티렌 설페이트)(Poly(sodium 4-styrene sulfonate), PSS), 폴리아닐린설페이트(polyanilinesulfate, PAS), 폴리-4-스티렌설포산(poly-4-styrene sulfonic acid, PSA), 폴리비닐설포산 (polyvinyl sulphononic acid), 폴리아크릴산염(polyacrylic acid salt) 및 아크릴산/비닐알코올 공중합체(acrylic acid/vinyl alcohol copolymer)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고분자인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이온성 고분자 박막은 이온성 고분자와 금속산화물 나노입자를 자기조립(self assembly)시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 금속산화물은 티타늄(Ti) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 나이오븀(Nb) 산화물, 이트륨(Y) 산화물, 세륨(Ce) 산화물, 스트론튬 티탄(SrTi) 산화물, 란탄(La) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물 및 알루미늄(Al) 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산화물인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자의 평균입경은 1 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 다공성 금속산화물 전극층은 티탄산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극.

청구항 11

투명전극 상부에 이온성 고분자 박막을 형성시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 이온성 고분자 박막 상부로 다공성 금속산화물 전극층을 형성시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층을 저온열처리하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 열처리된 다공성 금속산화물 전극층으로 염료를 흡착시키는 단계(단계 4)를 포함하는 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단계 1의 이온성 고분자 박막은 양이온성 고분자와 음이온성 고분자를 각각 코팅한 후 자기조립시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 단계 1의 이온성 고분자 박막은 이온성 고분자와 금속산화물 나노입자를 자기조립시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 단계 2의 다공성 금속산화물 전극층은 티탄산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 단계 3의 저온열처리는 100 내지 200 °C의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법.

청구항 16

제1항에 따른 광전극,

상대전극 및

상기 광전극 및 상대전극 사이에 구비되는 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염료감응형 태양전지는 스위스의 Gratzel등이 1991년에 개발한 새로운 형태의 광전기화학 태양전지이다. 종래의 일반적인 염료감응형 태양전지는 제 1 전극, 제 1 전극의 일면에 위치하는 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층, 제 1 전극의 일면과 일정 간격을 두고 대향 배치되는 제 2 전극 및 제 1, 2 전극 사이의 공간에 충전되는 전해질을 포함하여 구성된다.

[0003] 염료감응형 태양전지에 있어서, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층은 입사된 광에 의해 전자를 생성하고, 생성된 전자는 다공성 티탄산화물 후막 층으로 이동된다. 즉, 입사된 태양광에 의하여 광감응 염료가 여기되어 HOMO(High Occupied Molecular Orbital)의 전자가 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 들뜨게 된다. 이렇게 생성된 전자는 다공성 티탄산화물의 전도대로 이동되고, 이를 통하여 제 1 전극으로 전달되며 외부 회로로 이동하여 전기 에너지를 생성한다. 전자를 송출한 광감응 염료는 제 2 전극으로부터 전해질의 산화-환원 반응에 의하여 전자를 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 된다.

[0004] 종래의 일반적인 염료감응형 태양전지는 전도성 투명전극(제 1 전극에 해당) 상부로 티탄산화물 나노입자와 에틸셀룰로오스 등의 고분자 물질을 혼합하여 제조한 페이스트를 도포하고, 이를 400 ~ 500℃에서 열처리함으로써 유기물을 제거하고 다공성 금속산화물 전극층을 형성시킨다. 그러나 이러한 방법은 높은 열처리 온도가 요구되며, 해당온도에서 열적으로 안정한 무기물 투명 전도성 기판을 사용해야 한다는 제약이 있다. 최근 태양전지 관련 산업계의 주관심사 중 하나가 구부릴 수 있는 플렉서블(flexible) 태양전지의 개발에 있는 것을 감안하면 무기물 투명 전도성 기판을 사용하였던 종래의 제조방법의 개선이 시급한 실정이다.

[0005] 플렉서블한 염료감응형 태양전지의 제조는 플렉서블한 플라스틱 재질의 투명전극(제 1 전극)을 형성시키고, 이 표면에 티탄산화물 광전극을 형성시켜 수행된다. 이때, 플라스틱 재질의 투명전극이 열에 의해 변형되지 않으려면 티탄산화물 광전극은 통상적으로 150℃ 이하의 저온에서 열처리 되어야한다. 그러나, 종래의 염료감응형 태양전지 제조방법은 고온공정을 필요로 하므로, 플렉서블한 플라스틱 투명전극의 제조에 적용하기 어려운 문제가 있다.

[0006] 한편, 고온의 열처리 과정을 거치지 않고 통상의 티탄산화물 페이스트를 이용하여 저온(약 150℃ 이하)에서 광전극을 제작하는 경우, 투명전극과 티탄산화물 후막과의 접착력이 약하여 광전극 층이 기판으로부터 쉽게 떨어지게 되고, 티탄산화물 후막을 구성하고 있는 티탄산화물 입자 사이의 연결성이 부족하여 전자전달에 어려움이 있으며, 결과적으로 제작된 염료감응형 태양전지가 매우 낮은 광전변환 효율을 나타내는 문제가 있다.

[0007] 이에 대한 해결책으로 일본특허 제2005-156436호에서는 20 nm 크기의 티탄산화물 나노입자에 수백 나노미터 크기의 거대 산화티타늄 입자를 혼합하여 페이스트를 제조하고, 이를 이용하여 제 1 전극을 형성하는 방법이 개시된 바 있으며, 상대적으로 커다란 입자를 혼합함으로써 입자 사이의 접착성을 다소 향상시키고, 전자전달을 비교적 원활하게 하였으며, 거대 입자의 도입으로 인한 산란효과를 얻을 수 있게 되었다. 그러나, 산화티타늄 거대입자 투입으로 인하여 표면적이 감소되는 문제가 있고, 접착성, 전자 전달 및 산란효과 측면에서 최적화된 거대입자의 혼합비율을 맞추지 못하여 소량의 거대입자만을 혼합해야 하는 문제점이 있었다.

[0008] 또한, 대한민국 등록특허 제10-0945742호에서는 티탄산화물 다공성 구형구조체와 나노입자를 혼합하고, 이를 제 1 전극의 저온 제조에 사용하여 접촉성과 전자전달성 향상을 도모한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법이 개시된 바 있다.

[0009] 투명전극과 광전극 사이의 계면처리에 대한 연구는 고온에서 제작하는 염료감응형 태양전지에서는 종종 연구가 되어왔다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-0838158호에서는 메조포러스 티탄산화물 막을 투명전극 상에 도입하여 광변환 효율이 현저히 향상시킨 메조 다공성 금속산화물 박막을 포함하는 염료감응태양전지용 광전극의 제조방법이 개시된 바 있다. 하지만, 저온에서 제조하는 염료감응형 태양전지의 경우, 계면처리에 관한 연구가 현재까지 거의 이루어져 있지 않고 있다. 저온공정의 경우, 상기한 바와 같이 제 1 전극과 광전극간의 접촉력에 심각한 문제가 있으므로, 저온에서의 계면처리 연구가 시급히 이루어져야 하는 실정이다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 저온에서 염료감응형 태양전지를 제조하는 방법을 연구하던 중, 투명전극과 광전극 사이에 이온성 고분자 막을 형성시켜 투명전극과 광전극 사이의 접촉력을 향상시키고, 궁극적으로 광전변환효율을 향상시킬 수 있는 염료감응형 태양전지의 광전극을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기판 상부에 코팅된 투명전극; 상기 투명전극 상부에 구비되는 이온성 고분자 박막; 및 상기 이온성 고분자 박막 상부에 구비되고, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층을 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 투명전극 상부에 이온성 고분자 박막을 형성시키는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 이온성 고분자 박막 상부로 다공성 금속산화물 전극층을 형성시키는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층을 저온열처리하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 열처리된 다공성 금속산화물 전극층으로 염료를 흡착시키는 단계(단계 4)를 포함하는 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 및 이의 제조방법은 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극 사이에 이온성 고분자 박막을 형성시킴으로써, 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접촉력을 향상시키고, 이에 따라 염료감응형 태양전지의 광전극을 150 °C 이하의 저온에서 형성시키더라도 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접촉을 유지할 수 있다. 또한, 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접촉력이 향상됨에 따라 개방전압 및 충전계수를 증가시킬 수 있으며, 전자전달의 효율성을 향상시켜 광전류밀도를 증대시킴으로써 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있다. 나아가, 자기조립법으로 형성된 이온성 고분자 박막은 1~50 nm 나노미터의 두께로서, 터널링 효과로 인해 전자전달이 방해받지 않으며, 투명전극과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자의 역반응(back reaction)을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극을 개략적으로 나타낸 모식도이고;
 도 2는 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 모식도이고;
 도 3은 금속산화물 나노입자를 X-선 회절분석한 그래프이고;
 도 4는 금속산화물 나노입자를 투과전자현미경 및 고배율 투과전자현미경으로 분석한 사진이고;
 도 5는 금속산화물 나노입자의 입자크기를 분석한 그래프이고;
 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 9에서 제조된 다공성 금속산화물 전극층의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 9에서 제조된 광전극 표면과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 광전극 표면을 전자현미경으로 분석한 사진이고;
 도 8은 본 발명에 따른 실시예 10 및 실시예 18에서 제조된 염료감응형 태양전지와 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 염료감응형 태양전지의 광전변환효율을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은
- [0017] 기관 상부에 코팅된 투명전극;
- [0018] 상기 투명전극 상부에 구비되는 이온성 고분자 박막; 및
- [0019] 상기 이온성 고분자 박막 상부에 구비되고, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층을 포함하는 염료감응형 태양전지의 광전극을 제공한다. 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극을 개략적으로 나타낸 모식도를 도 1에 나타내었다.
- [0020] 이하, 도면을 참고하여 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극을 설명한다.
- [0021] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극(10)은 기관(14) 상부에 코팅된 전도성 투명전극(13), 상기 투명전극(13)의 상부에 형성되는 이온성 고분자 박막(12) 및 상기 이온성 고분자 박막 상부(12)에 구비되고, 광감응 염료가 흡착된 다공성 금속산화물 전극층(11)을 포함한다. 이때, 상기 기관(14)은 유리기관 또는 저온공정에 적합한 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(Poly Carbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide), TAC(Tri Acetyl Cellulose) 등의 플라스틱 기관을 사용할 수 있다. 또한, 상기 전도성 투명전극(13)은 인듐 주석 산화물 (Indium Tin Oxide, 이하 ITO), 불소 주석 산화물(Fluorine Tin Oxide, 이하 FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등을 상기 기관(14)에 코팅하여 전도성 필름 형태로 형성된다. 상기 기관(14)에 형성된 투명전극(13) 상부에 형성된 이온성 고분자 박막(12)은 하부의 투명전극(13)과 상부의 다공성 금속산화물 전극층(11)의 접착력을 향상시키기 위한 것이다. 상기 이온성 고분자 박막은 1 내지 50 nm의 얇은 두께로 형성되어 터널링 효과로 인하여 다공성 금속산화물 전극층(11)에서 투명전극(13)으로 손쉽게 전자를 전달할 수 있다. 이때, 상기 이온성 고분자 박막의 두께가 1 nm 미만인 경우에는 투명전극(13) 표면을 완전하게 덮지 못하여 다공성 금속산화물 전극층(11) 사이의 접착력 향상효과가 저하되는 문제가 있고, 상기 이온성 고분자 박막의 두께가 50 nm를 초과하는 경우에는 다공성 금속산화물 전극층(11)에서 생성된 전자가 이온성 고분자 박막을 통해 투명전극으로 이동하는 전자전달 효율이 저하되는 문제가 있다.
- [0022] 상기 이온성 고분자 박막은 투명전극(13)과 염료감응태양전지에 사용되는 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자의 역반응(back reaction)을 방지하고, 이에 따라 개방전압을 향상시킬 수 있다. 또한, 투명전극(13)과 다공성 금속산화물 전극층(11)의 접착력이 향상됨에 따라 충전계수(Fill Factor)를 향상시킬 수 있고, 전자 전달 효율을 높여 광전류밀도를 증대할 수 있어 우수한 광전변환 효율을 나타내는 염료감응태양전지를 제조할 수 있다.
- [0023] 상기 이온성 고분자 박막은 음이온성 고분자와 양이온성 고분자를 순차적으로 코팅한 후 이들의 상호인력에 의

한 자기조립을 통해 형성된다. 이때, 음이온성 고분자와 양이온성 고분자의 코팅순서는 편의에 따라 변경될 수 있다. 상기 양이온성 고분자는 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(poly-allyamine hydrochloride, PAH), 폴리피롤(Polypyrrole, PPy), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 폴리부틸피리디늄(Poly-N-n-butyl pyridinium), PARG(poly-L-arginine), PLL(poly-L-lysine) 등을 이용할 수 있고, 상기 음이온성 고분자는 폴리(소듐 4-스티렌 설포네이트)(Poly(sodium 4-styrene sulfonate), PSS), 폴리아닐린설페이트(polyanilinesulfate, PAS), 폴리-4-스티렌설포산(poly-4-styrene sulfonic acid, PSA), 폴리비닐설포산 (polyvinyl sulphononic acid), 폴리아크릴산염(polyacrylic acid salt), 아크릴산/비닐알코올 공중합체(acrylic acid/vinyl alcohol copolymer) 등을 이용할 수 있다. 이들의 코팅은 스핀코팅을 통해 수행되는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자 각각의 물질량은 200 내지 3,000,000 g/mol인 것이 바람직하다. 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자 각각의 물질량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 코팅에 적합한 점도를 나타내지 못하여 이온성 고분자 박막(12)을 형성할 수 없는 문제가 있다.

[0025] 상기 이온성 고분자 박막(12)은 이온성 고분자와 금속산화물 나노입자를 자기조립하여 형성될 수 있으며, 상기 금속산화물은 티타늄(Ti) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 나이오븀(Nb) 산화물, 이트륨(Y) 산화물, 세륨(Ce) 산화물, 스트론튬 티탄(SrTi) 산화물, 란탄(La) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물, 알루미늄(Al) 산화물 등을 사용할 수 있다. 상기 금속산화물 나노입자는 양전하 또는 음전하를 띠도록 제어되고, 이를 필름 형태로 코팅하여 이온성 고분자 박막(12)을 형성한다. 이때, 상기 금속산화물 나노입자가 양전하를 띠도록 제어되는 경우에는 음이온성 고분자를 필름형태로 코팅하여 금속산화물 층과 자기조립하여 이온성 고분자 박막(12)을 형성하고, 상기 금속산화물 나노입자가 음전하를 띠도록 제어되는 경우에는 양이온성 고분자를 코팅함으로써 금속산화물 층과 자기조립하여 이온성 고분자 박막(12)을 형성한다.

[0026] 이때, 상기 금속산화물 나노입자의 평균입경은 1 내지 30 nm 범위인 것이 바람직하다. 만약, 금속산화물 나노입자의 평균입경이 1 nm 보다 작으면 결정이 좋지 못하고 결합구조 밀도가 높아 전자를 효과적으로 전달하는 완충층으로 적합하지 못한 문제가 있고, 금속산화물 나노입자의 평균입경이 30 nm를 초과하는 경우에는 이온성 고분자와의 교대 배열이 어려우며, 입자와 입자 간에 커다란 틈새가 생겨나 투명전극(13) 표면을 효과적으로 메꾸어주는 완충층의 역할을 수행하지 못하는 문제가 있다.

[0027] 상기 다공성 금속산화물 전극층(11)은 이온성 고분자 박막(12) 상부에 형성되는 층으로, 금속산화물 나노입자를 포함하고, 바람직하게는 티탄산화물 나노입자를 포함한다. 상기 다공성 금속산화물 전극층(11)으로는 태양광을 흡수하는 염료가 흡착되고, 태양광을 흡수를 통해 염료에서 전자가 생성된다. 생성된 전자는 다공성 금속산화물 전극층(11)을 통해 이온성 고분자 박막(12)을 거쳐 투명전극으로 전달된다. 상기 염료는 태양광을 흡수하는 광감응 염료로, 상기 광감응 염료로는 루테튬(Ru) 착물 또는 가시광선을 흡수할 수 있는 유기염료를 사용할 수 있고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 광감응 염료를 선택하여 사용할 수 있으나, 상기 다공성 금속산화물 전극층(11)의 형성 시 사용되는 도전성 미립자 및 광산란자를 흡착할 수 있으며, 가시광 흡수로 전자가 여기되도록 하는 염료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극은 상기 이온성 고분자 박막(12)을 포함하여, 다공성 금속산화물 전극층(11)과 투명전극(13)의 접착력을 향상시키며, 이는 플렉서블한(flexible) 염료감응태양전지를 제조하기 위한 필수적인 구성이다. 종래의 염료감응태양전지는 400 내지 500 ℃의 온도에서 다공성 금속산화물 전극층을 열처리하였으나, 이 경우 플렉서블한 특성을 지니는 기관이 고온으로 인하여 변형되는 문제가 있었다. 이를 방지하기 위하여, 100 내지 150 ℃의 온도에서 다공성 금속산화물 전극층을 열처리하는 경우에는 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극 사이의 접착력이 불량하여 다공성 금속산화물 전극층이 쉽게 탈락되는 문제가 있었다. 따라서, 플렉서블한(flexible) 염료감응태양전지의 제조가 어렵고, 제조된 염료감응태양전지의 광전변환효율이 낮은 문제가 있었다. 그러나, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극은 이온성 고분자 박막(12)을 포함하여, 다공성 금속산화물 전극층(11)과 투명전극(13)의 접착력을 향상시키고, 이에 따라 100 내지 150 ℃의 온도에서 다공성 금속산화물 전극층을 열처리하여도 다공성 금속산화물 전극층이 탈락되는 것을 방지할 수 있다. 그 결과, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극을 이용하여 우수한 광전변환효율을 나타내는 플렉서블한

염료감응태양전지를 제조할 수 있다.

- [0029] 또한, 본 발명은
- [0030] 투명전극 상부에 이온성 고분자 박막을 형성시키는 단계(단계 1);
- [0031] 상기 단계 1에서 형성된 이온성 고분자 박막 상부로 다공성 금속산화물 전극층을 형성시키는 단계(단계 2);
- [0032] 상기 단계 2에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층을 저온열처리하는 단계(단계 3); 및
- [0033] 상기 단계 3에서 열처리된 다공성 금속산화물 전극층으로 염료를 흡착시키는 단계(단계 4)를 포함하는 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 제공한다.
- [0034] 이하, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명에 따른 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 있어서, 단계 1은 투명전극 상부에 이온성 고분자 박막을 형성시키는 단계이다. 상기 투명전극은 기판의 상부에 코팅된 형태로서, 상기 기판은 유리기판 또는 저온공정에 적합한 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(Poly Carbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide), TAC(Tri Acetyl Cellulose) 등의 플라스틱 기판일 수 있으며, 플렉서블한 염료감응형 태양전지를 제조하기 위해서는 플라스틱 기판에 코팅된 투명전극을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 투명전극은 인듐 주석 산화물, 몰리브덴 주석 산화물, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등이 코팅된 것으로, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 단계 1에서 이온성 고분자 박막을 투명전극 상부로 형성시키기 전, 상기 투명전극을 전처리하는 것이 바람직하다. 상기 투명전극의 전처리는 피라나(piranah) 용액 및 RCA 용액으로 투명전극을 처리하여 수행되고, 이를 통해 투명전극 표면의 세척과 전하를 도입을 동시에 수행할 수 있다.
- [0037] 상기 단계 1의 이온성 고분자 박막 형성은 투명전극 상부로 양이온성 고분자/음이온성 고분자, 양이온성 고분자/음이온성 고분자로 대전된 금속산화물 나노입자 또는 음이온성 고분자/양전하로 대전된 금속산화물 나노입자를 코팅하고, 이들이 자기조립됨으로써 수행된다. 이를 위해, 이온성 고분자의 경우, 증류수를 용매로 사용하며 0.0005 ~ 0.05몰농도(단량체 기준 농도)의 용액으로 제조하고 이를 코팅하여 이온성 고분자 박막을 형성한다. 이온성 고분자 박막은 스핀코팅을 통해 형성되는 것이 바람직하다. 스핀 코팅이 수행되는 중 회전에 의하여 결합이 약한 물질이 원심력에 의해 제거될 수 있고, 이와 동시에 용매도 제거되므로 코팅 및 건조 과정이 동시에 수행될 수 있다. 이에 따라, 저온인 150 °C 이하의 온도에서 염료감응형 태양전지의 광전극을 제조할 수 있다. 스핀코팅을 통해 이온성 고분자 박막을 형성하는 것을 더욱 상세히 설명하면 하기와 같다.
- [0038] 피라나(piranah) 용액 및 RCA 용액으로 전처리되어 표면이 세척되고, 전하가 도입된 투명전극을 스핀 코터에 설치한 후, 상기 투명전극에 도입된 전하와 상호인력에 의해 자기조립 가능한 이온성 고분자 용액을 2000 ~ 5000 rpm의 속도로 10 ~ 30초 동안 회전시켜 코팅한다. 상기 이온성 고분자 용액의 코팅이 완료된 후, 세척용매를 투명전극에 떨어뜨리고 2000 ~ 5000 rpm의 속도로 10 ~ 30초 동안 회전시켜 투명전극 표면과 약하게 결합되어 있는 이온성 고분자를 제거한다. 이 후, 상기 투명전극에 코팅된 이온성 고분자와 상호인력에 의해 자기조립 가능한 이온성 고분자(또는 금속산화물 나노입자)를 2000 ~ 5000 rpm의 속도로 10 ~ 30초 동안 회전시켜 코팅하고, 세척용매를 투명전극에 떨어뜨리고 2000 ~ 5000 rpm의 속도로 10 ~ 30초 동안 회전시켜 투명전극 표면과 약하게 결합되어 있는 이온성 고분자(또는 금속산화물 나노입자)를 제거한다.
- [0039] 이를 통하여 상호인력에 의한 자기조립을 통해 이온성 고분자 박막이 생성되고, 상기 이온성 고분자 박막을 형성하는 과정은 동일한 조건하에서 여러 번 반복될 수 있으며, 이를 통해 이온성 고분자 박막의 두께를 조절할 수 있다. 또한, 상호인력에 의한 결합이 약하게 수행된 물질을 제거하기 위한 세척과정은 1 ~ 3회 반복하여 박막의 두께가 일정한 박막이 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 상기 과정을 거쳐 이온성 고분자 박막이 형성된 후 70 ~ 120 °C의 온도에서 5 ~ 30분 동안 열처리하여 일부 남아있는 용매를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 단계 1에서 형성되는 이온성 고분자 박막은 터널링 효과로 인해 전자 전달이 방해받지 않고, 오히려 투명전극과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 하기 반응식과 같은 전자 전이를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 투명

전극과 다공성 금속산화물 전극층과의 접착력을 향상시켜 전자 전달을 원활하게 하며, 종래의 저온 공정 염료감응형 태양전지보다 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있다.

[0041] <반응식>

[0042] I_3^- (전해질) + $2e^-$ (투명전극) $\rightarrow 3I^-$ (전해질)

[0043] 본 발명에 따른 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 이온성 고분자 박막 상부로 다공성 금속산화물 전극층을 형성시키는 단계이다.

[0044] 상기 다공성 금속산화물 전극층은 티탄산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 일례로 티탄산화물 나노입자와 알코올 : 물 : 산성용액이 10 ~ 15 : 4 ~ 8 : 1 의 부피비로 혼합된 용매를 혼합하여 페이스트를 제조하고, 이를 코팅하여 다공성 금속산화물 전극층을 형성시킬 수 있다. 용질로 사용되는 티탄산화물(티탄산화물 나노입자 또는 기타 나노구조체)의 함량은 페이스트의 전체 중량에 대하여 20 ~ 25 중량%가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.

[0045] 상기한 바와 같이, 금속산화물을 포함하는 페이스트를 상기 단계 1에서 형성된 이온성 고분자 박막 상부로 코팅함으로써 다공성 금속산화물 전극층을 형성시킬 수 있으며, 페이스트를 통한 코팅 외 다공성 금속산화물 전극층을 형성시킬 수 있는 공지된 다른 방법을 통해 상기 단계 2를 수행할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층을 저온열처리하는 단계이다. 상기 단계 3의 저온열처리는 상기 단계 2에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층의 잔류용매를 제거하고, 견고한 박막으로 형성시키기 위한 것으로, 100 내지 200 °C 의 온도, 바람직하게는 150 °C 이하, 더욱 바람직하게는 140 °C 이하의 저온에서 약 10 분간 수행될 수 있다. 이는 400 내지 500 °C 의 온도에서 다공성 금속산화물 전극층을 열처리하여 플렉서블한 플라스틱 기판을 사용할 수 없었던 종래기술의 문제점을 해결하고, 플라스틱 유연기판을 사용하여도 기판의 변형을 방지할 수 있어, 플렉서블한 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있게 한다.

[0047] 본 발명에 따른 이온성 고분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전극 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 열처리된 다공성 금속산화물 전극층으로 염료를 흡착시키는 단계이다.

[0048] 염료감응형 태양전지에 있어서, 광전하를 생성하기 위해서는 염료물질을 흡착하여야 한다. 이에, 상기 단계 4에서는 열처리된 다공성 금속산화물 전극층으로 염료를 흡착시키고, 상기 염료는 가시광을 흡수할 수 있는 루테튬(Ru) 복합체 또는 유기화합물 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어 $Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)_2(NCS)_2$ 를 사용할 수 있다.

[0049] 상기 단계 4의 염료 흡착은 염료를 분산시킨 분산액으로 상기 단계 3에서 열처리된 다공성 금속산화물 전극층, 이온성 고분자 박막 및 투명전극을 포함하는 기판을 2시간 이상 침지시키고, 자연적으로 염료가 다공성 금속산화물 전극층에 흡착되도록 하여 수행된다. 상기 염료를 분산시키는 용매는 아세토나이트릴, 디클로로메탄, 알코올계 용매 등을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 염료를 흡착시킨 후에는, 용매를 통해 다공성 금속산화물 전극층을 세척하여 흡착되지 않는 염료를 제거한다.

[0051] 본 발명은

[0052] 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극,

[0053] 상대전극 및

[0054] 상기 광전극 및 상대전극 사이에 구비되는 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다. 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 모식도를 도 2에 나타내었다.

- [0055] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 광전극(10), 상기 광전극의 상부로 대향하여 구비되는 상대전극(20) 및 상기 광전극 및 상대전극 사이에 구비되는 전해질(30)을 포함한다.
- [0056] 상기 광전극은 기관(14), 투명전극(13), 이온성 고분자 박막(12) 및 다공성 금속산화물 전극층(11)을 포함하며, 특히 상기 이온성 고분자 박막(12)을 포함하여, 다공성 금속산화물 전극층(11)과 투명전극(13)의 접착력을 향상시키고, 이에 따라 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지를 150 °C 이하의 저온공정으로 제조할 수 있으며, 저온 공정 시 발생할 수 있는 다공성 금속산화물 전극층의 탈락을 방지할 수 있다. 또한, 다공성 금속산화물 전극층과 투명전극의 접착력이 향상됨에 따라 개방전압 및 충전계수를 증가시킬 수 있으며, 전자전달의 효율성을 향상시켜 광전류밀도를 증대시킴으로써 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지가 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있게 한다. 나아가, 상기 이온성 고분자 박막은 터널링 효과로 인해 전자전달을 방해하지 않으며, 투명전극과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자의 역반응(back reaction)을 방지할 수 있다.
- [0057] 상기 상대전극(20)은 내부로 전해질을 주입하기 위한 전해질 주입구(21), 기관(22) 및 상대전극 층(23)을 포함한다.
- [0058] 상기 상대전극 층(23)은 산화-환원 쌍(Redox Couple)을 활성화시키는 촉매 역할을 하고, 백금(Pt) 박막 또는 탄소층이 적층되어 형성될 수 있다.
- [0059] 상기 기관(22)은 유리기관 또는 저온공정에 적합한 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(Poly Carbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide), TAC(Tri Acetyl Cellulose) 등의 플라스틱 기관을 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 전해질 주입구(21)를 통해 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지에 사용되는 전해질(30)이 주입된다. 상기 전해질(30)은 iodide/triiodide 쌍으로서 산화-환원에 의해 상대전극(20)으로부터 전자를 받아 광전극에 흡착된 염료에 전달하는 역할을 한다. 상기 전해질(30)은 일반적으로 액상으로 존재하여 상기 전해질 주입구(21)를 통해 주입되나, 이에 제한되는 것은 아니며, 공지된 다른 형태의 전해질 또한 사용할 수 있다.
- [0061] 상기한 바와 같이 전해질 주입구(21), 기관(22) 및 상대전극 층(23)을 포함하는 상대전극(20)은 광전극(10)과 대향되도록 배치되고, 광전극과 상대전극 사이에는 전해질이 충전됨으로써, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지가 제조된다.
- [0062] 이때, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전된 전해질의 누출을 막기 위해 격벽(40)을 포함한다. 상기 격벽으로 인하여 전해질이 외부로 누출되는 것을 막고, 전해질 누출로 인한 태양전지의 수명단축을 방지할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 태양광이 입사되면, 염료 속 페르미 에너지 부근의 전자가 태양에너지를 흡수하여 전자가 채워지지 않는 상위 준위로 들뜨게 된다. 또한, 전자가 빠져나간 하위 준위의 빈자리는 전해질 속의 이온이 전자를 제공함으로써 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 상대전극(14)으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 이때, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 이온성 고분자 박막(12)을 포함하여 우수한 광전변환효율을 나타낼 수 있고, 플라스틱 기관을 사용하는 경우 저온공정이 가능하여 플렉서블(flexible)한 염료감응태양전지로 제조될 수 있다.
- [0064] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0065] <실시예 1> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 1
- [0066] 단계 1 : 유리기관 상부에 코팅된 전도성 투명전극(FTO)을 피라나 용액(pirana solution, 부피비 H₂SO₄ : H₂O₂ = 7 : 3)에 침지한 후, 70 °C의 온도로 1시간 동안 초음파를 이용하여 세척하였다. 피라나 용액을 통한 세척이 끝난 후, 3차 증류수로 잔류하는 피라나 용액을 제거한 후, 질소 기체로 투명전극을 건조시키고, RCA 용액(부피비 H₂O : H₂O₂ : NH₃ = 5 : 1 : 1)에 투명전극을 침지한 후 70 °C의 온도로 1시간 동안 초음파를 이용하여 더욱 세

척하였다. 이후, 3차 증류수로 잔류하는 RCA 용액을 제거하고, 질소 기체로 건조시킴으로써 투명전극을 세척하고 음전하로 치환시켰다.

[0067] 음전하로 치환된 투명전극을 스핀코터에 장입하고, 상기 투명전극 상부로 비전도성 양이온성 고분자인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(0.01몰농도, 단량체 기준농도)를 약 1~2 mL정도 떨어뜨리고, 20초 동안 4000rpm의 속도로 스핀코팅하였다. 이후 3차 증류수를 투명전극 상부에 떨어뜨리고 4000rpm의 속도로 20초 동안 코팅하여 세척하는 과정을 2회 반복하였다.

[0068] 양이온성 고분자가 코팅된 투명전극 표면에 비전도성 음이온성 고분자인 폴리(소듐 4-스티렌 설퍼네이트)(0.01몰농도, 단량체 기준 농도)를 약 1~2mL정도 떨어뜨리고, 20초 동안 4000rpm의 속도로 스핀코팅하였다. 이후 3차 증류수를 투명전극 상부에 떨어뜨리고 4000rpm의 속도로 20초 동안 코팅하여 세척하는 과정을 2회 반복하였다.

[0069] 음전하로 치환된 투명전극의 전하 안정화를 위해 양이온성 고분자와 음이온성 고분자를 코팅하는 상기 과정을 2회 더 반복하였다. 이후, 100 °C의 온도에서 15분 동안 열처리를 수행하여 잔류용매를 제거하였고 이온성 고분자 박막을 제조하였다.

[0070] 단계 2 : 20 nm 크기의 티탄산화물 나노입자를 용매(에탄올 : 물 : 염산의 부피비 = 15 : 6 : 1)에 혼합하여 페이스트(용매 : 티탄산화물 나노입자의 중량비 = 78 : 22)를 제조하였다. 제조된 페이스트를 상기 단계 1에서 제조된 이온성 고분자 박막 상부로 닥터블레이드법을 이용하여 0.16 cm²의 면적으로 코팅하여 티탄산화물 나노입자가 포함된 다공성 금속산화물 전극층을 형성시켰다.

[0071] 단계 3 : 상기 단계 3에서 형성된 다공성 금속산화물 전극층을 140 °C의 온도에서 15분간 열처리하였다.

[0072] 단계 4 : 상기 단계 3의 열처리가 수행된 다공성 금속산화물 전극층을 광감응 염료{Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂ (NCS)₂} 0.5mM가 분산된 에탄올 용액에 24시간 동안 침지하여 다공성 금속산화물 전극층의 표면에 광감응 염료를 흡착시켜 광전극을 제조하였다.

[0073] <실시예 2> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 2

[0074] 상기 실시예 1의 단계 1에서 비전도성 음이온성 고분자인 폴리(소듐 4-스티렌 설퍼네이트) 대신 비전도성 음이온성 고분자인 폴리아크릴산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.

[0075] <실시예 3> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 3

[0076] 상기 실시예 1의 단계 1에서 비전도성 양이온성 고분자인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드 대신 전도성 양이온성 고분자인 폴리피롤을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.

[0077] <실시예 4> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 4

[0078] 상기 실시예 1의 단계 1에서 비전도성 양이온성 고분자인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드 대신 전도성 양이온성 고분자인 폴리피롤을, 비전도성 음이온성 고분자인 폴리(소듐 4-스티렌 설퍼네이트) 대신 전도성 음이온성 고분자인 폴리-4-스티렌설퍼네이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.

[0079] <실시예 5> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 5

- [0080] 상기 실시예 1의 단계 1에서 비전도성 음이온성 고분자 폴리(소듐 4-스티렌 설포네이트) 대신 티탄산화물 분산용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.
- [0081] 이때, 상기 티탄 산화물 분산용액은 하기의 단계들을 통해 제조되었다.
- [0082] 10 ml의 에테르 용매에 0.1 몰농도(M)인 티타늄 알콕사이드 전구체 및 0.1 몰농도(M)인 올레산을 용해하는 단계; 상기 혼합용액을 고압 반응기에 넣고 260 °C의 온도에서 6 시간 동안 용매열반응을 시켜 열처리하는 단계; 상기 단계에서 열처리된 용액에 알코올을 넣고 원심분리기하여 침전물을 수거한 후 알코올로 세척하는 단계; 수거된 침전물에 시트르산 0.02 몰을 첨가하고 60 °C의 온도에서 12시간 동안 반응시키는 단계; 시트르산과 반응이 수행된 용액에 헥산을 첨가하고 원심분리기를 이용하여 침전물을 수거하고 초미세 입자화 시키는 단계를 통하여 평균 입경이 4.5 nm인 티탄산화물 입자를 제조하였다. 제조된 티탄산화물 나노입자를 수용액 상으로 분산시켜 pH 13 ~ 14으로 조절되고, 음전하를 띄도록 제어된 티탄 산화물 분산용액을 제조하였다.
- [0083]
- [0084] <실시예 6> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 6
- [0085] 상기 실시예 5의 단계 1에서 비전도성 양이온성 고분자인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드 대신 전도성 양이온성 고분자인 폴리피롤을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.
- [0086] <실시예 7> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 7
- [0087] 상기 실시예 5의 단계 1에서 티탄산화물 분산용액 대신 주석(IV)산화물 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.
- [0088] 이때, 상기 주석(IV)산화물 분산용액은 하기의 단계들을 통해 제조되었다.
- [0089] 10 ml의 에테르 용매에 0.2 몰농도(M)인 틴(Tin) 알콕사이드 전구체를 용해하는 단계; 상기 혼합용액을 고압 반응기에 넣고 240 °C의 온도에서 240분 동안 용매열반응을 시켜 열처리하는 단계; 상기 단계에서 열처리된 용액에 알코올을 넣고 원심분리기하여 침전물을 수거한 후 알코올로 세척하는 단계; 수거된 침전물로 시트르산 0.02 몰농도(M)를 넣고 60 °C의 온도에서 12시간 동안 반응시키는 단계; 시트르산과 반응이 수행된 용액에 헥산을 첨가하고 원심분리기를 이용하여 침전물을 수거하고 초미세 입자화 시키는 단계를 통하여 주석산화물 나노입자를 제조하였다. 제조된 주석산화물 나노입자를 수용액 상으로 분산시켜 pH 13 ~ 14으로 조절되고, 음전하를 띄도록 제어된 주석산화물 분산용액을 제조하였다.
- [0090] <실시예 8> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 8
- [0091] 상기 실시예 1의 단계 1에서 비전도성 양이온성 고분자인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드 대신 지르코늄산화물 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.
- [0092] 이때, 상기 지르코늄산화물 분산용액은 하기의 단계들을 통해 제조되었다.
- [0093] 10 ml 알코올 용매에 0.2 몰농도(M)인 지르코늄 알콕사이드 전구체 및 0.005 몰농도(M)인 TAAH(Tetra-alkyl ammonium hydroxide) 염기촉매를 용해하는 단계; 상기 혼합용액을 고압 반응기에 넣고 240 °C의 온도에서 4 시간 동안 용매열반응을 시켜 열처리하는 단계; 상기 단계에서 열처리된 용액에 알코올을 넣고 원심분리하여 침전물을 수거함으로써 지르코늄산화물 나노입자를 제조하였다. 이 후, 제조된 지르코늄산화물 나노입자를 수용액 상으로 분산시키고, 염산을 첨가하여 pH 2로 조절함으로써, 양전하를 띄도록 제어된 지르코늄산화물 분산용액을 제조하였다.
- [0094] <실시예 9> 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 제조 9
- [0095] 상기 실시예 1의 단계 2에서 티탄산화물 나노입자 페이스트 대신 직경 250nm 크기의 다공성 티탄산화물 구형구조체와 20nm의 티탄산화물 나노입자를 50 : 50 중량비 혼합하고 이를 용매(에탄올 : 물 : 염산의 부피비 = 15 : 6 : 1)에 용해시켜 제조된 페이스트(용매 : 용질의 중량비 = 80 : 20)를 이용하여 다공성 금속산화물 전극층을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광전극을 제조하였다.

- [0096] <실시예 10 ~ 18> 염료감응형 태양전지의 제조 1 ~9
- [0097] 상대전극을 제조하기 위해 Pyrex 유리기판에 코팅된 투명전극(FTO) 상부로 백금(Pt) 스퍼터(sputter)를 이용하여 상대전극 층을 코팅하였다. 제조된 상대전극과 본 발명에 따른 실시예 1 내지 9에서 제조된 광전극을 결합시키고, 전극 사이의 공간으로 $I_2(0.04M)$ 을 포함하는 전해질을 주입하고 봉합하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.
- [0098] <비교예 1> 이온성 고분자 박막을 포함하지 않는 염료감응형 태양전지의 제조 1
- [0099] 상기 실시예 10의 단계 1에 해당하는 이온성 고분자 박막 제조단계를 수행하지 않고, 투명전극 상부로 다공성 금속산화물 전극층을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.
- [0100] <비교예 2> 이온성 고분자 박막을 포함하지 않는 염료감응형 태양전지의 제조 2
- [0101] 직경 250nm 크기의 다공성 티탄산화물 구형구조체와 20nm의 티탄산화물 나노입자를 50 : 50 중량비 혼합하고 이를 용매(에탄올 : 물 : 염산의 부피비 = 15 : 6 : 1)에 용해시켜 제조된 페이스트(용매 : 용질의 중량비 = 80 : 20)를 이용하여 다공성 금속산화물 전극층을 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.
- [0102] <실험예 1> 금속산화물 나노입자의 분석
- [0103] 상기 실시예 6 내지 8에서 사용된 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자에 대하여 X선 회절 분석기(XRD) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다.
- [0104] (1) X-선 회절 분석
- [0105] 상기 실시예 6 내지 8에서 사용된 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자를 X-선 회절 분석기를 통하여 입자 결정성을 분석하였고, 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.
- [0106] 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자는 결정형 나노입자인 것을 알 수 있다.
- [0107] (2) 투과전자현미경(TEM) 및 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 분석
- [0108] 상기 실시예 6 내지 8에서 사용된 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자를 투과전자현미경(TEM) 및 고배율 투과전자현미경(HRTEM)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0109] 이때, 도 4(a)는 티탄산화물 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이고, 도 4(b)는 티탄산화물 나노입자의 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 사진을 나타낸 것이다.
- [0110] 도 4(c)는 주석(IV)산화물 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이고, 도 4(d)는 주석(IV)산화물 나노입자의 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 사진을 나타낸 것이다.
- [0111] 도 4(e)는 지르코늄산화물 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이고, 도 4(f)는 지르코늄산화물 나노입자의 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 사진을 나타낸 것이다.
- [0112] 도 4 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 티탄산화물 나노입자의 형태는 구형이고, 입자의 크기는 평균 4 ~ 6 nm로서 매우 균일하며, 잘 분산되어 있어서 서로 뭉쳐져 있지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 도 4 (b)의 고배율 투과전자현미경 사진에서 나타난 격자 간의 거리는 약 3.538Å으로 같은 축으로 일정하게 결정이 생성되어 있음을 알 수 있다.
- [0113] 도 4 (c) 및 (d)에 나타난 바와 같이, 주석(IV)산화물 나노입자의 형태는 구형이고, 입자의 크기는 평균 2

~ 3 nm로서 매우 균일하며, 잘 분산되어 있어서 서로 뭉쳐져 있지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 도 4 (d)의 고배율 투과전자현미경 사진에서 나타난 격자 간의 거리는 약 3.33Å으로 같은 축으로 일정하게 결정이 생성되어 있음을 알 수 있다.

[0114] 도 4 (e) 및 (f)에 나타난 바와 같이, 지르코늄산화물 나노입자의 형태는 구형이고, 입자의 크기는 평균 3 ~ 5 nm로서 매우 균일하며, 잘 분산되어 있어서 서로 뭉쳐져 있지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 도 4 (f)의 고배율 투과전자현미경 사진에서 나타난 격자 간의 거리는 약 2.23Å으로 같은 축으로 일정하게 결정이 생성되어 있음을 알 수 있다.

[0115] (3) 입자크기 분석

[0116] 상기 실시예 6 내지 8에서 사용된 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자의 입자크기를 분석하기 위하여 입도분석기(Particle size Analyzer)를 통하여 분석하였고, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

[0117] 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 티탄산화물 분산용액의 입자크기는 평균 18.6nm인 것을 알 수 있다. 특히, 티탄산화물 입자크기의 분포가 $\pm 2.9\text{nm}$ 를 벗어나지 않았으며, 4 ~ 5개의 티탄산화물 나노입자들이 뭉쳐져서 분산용액에 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한, 상기 주석(IV)산화물 분산용액의 입자크기는 평균 20.9nm인 것으로 나타났다. 특히, 주석(IV)산화물 입자크기의 분포가 $\pm 1.1\text{nm}$ 를 벗어나지 않았으며, 10 ~ 11개의 주석(IV)산화물 나노입자들이 뭉쳐져서 분산용액에 존재하고 있음을 알 수 있다. 나아가, 상기 지르코늄산화물 분산용액의 입자크기는 평균 6.3 nm인 것으로 나타났다. 특히, 지르코늄산화물 입자크기의 분포가 $\pm 1.1\text{nm}$ 를 벗어나지 않았으며, 분산용액에 1 ~ 2개의 지르코늄산화물 나노입자들로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

[0118] 상기의 분석결과를 통해 본 발명에 따른 실시예 6 내지 8에 이용된 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 나노입자는 입자의 크기가 매우 균일하고, 수용액 상에서 간단한 pH조절만으로 침전물 없이 안정하게 분산되며, 가시광 투명성이 매우 우수한 분산용액으로 제조되는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 분산용액을 이용하여 기관 상부로 투명한 티탄산화물, 주석(IV)산화물, 지르코늄산화물 박막을 코팅할 수 있음을 확인하였다.

[0119] <실험예 2> 주사전자현미경 분석

[0120] 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 9의 단계 2에서 제조된 다공성 금속산화물 전극층의 단면을 주사전자현미경을 통해 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0121] 도 6에 나타난 바와 같이, 티탄산화물 나노입자 페이스트로 제조한 실시예 1의 다공성 금속산화물 전극층 두께는 9.4 μm 인 것을 알 수 있고, 다공성 티탄산화물 구형구조체와 티탄산화물 나노입자를 혼합한 페이스트로 제조한 실시예 9의 다공성 금속산화물 전극층 두께는 9.5 μm 인 것을 알 수 있다. 실시예 1 및 실시예 9와 비교예 1 및 2는 이온성 고분자 박막의 존재유무를 제외하면 서로 동일한 방법으로 제조되었으므로, 다공성 금속산화물 전극층 두께에 따른 영향을 배제하고 광전변환효율을 비교할 수 있을 것이다.

[0122] <실험예 2> 전자현미경을 통한 표면 분석

[0123] 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 9에서 제조된 광전극 표면과 비교예 1 및 2의 염료감응형 태양전지의 광전극 표면을 전자현미경으로 확대하여 관찰하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0124] 이때, 도 7 (a)는 비교예 1의 염료감응형 태양전지의 광전극 표면 사진이고, 도 7 (b)는 실시예 1의 광전극 표면 사진이다.

[0125] 도 7 (c)는 비교예 2의 염료감응형 태양전지의 광전극 표면 사진이고, 도 7 (d)는 실시예 9의 광전극 표면 사진이다.

[0126] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예 1 및 비교예 2의 염료감응형 태양전지의 광전극에 비하여 실시예 1 및 실시예 9의 이온성 고분자 박막을 포함하는 광전극의 경우 투명전극과 다공성 금속산화물 전극층 사이의 접착성이 향상되어 전극층 표면이 더욱 고르게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따른 광전극을 이용하여

투명전극과 다공성 금속산화물 전극층 사이의 접착력을 향상시킴으로써 전자전달을 원활하게 하고, 투명전극과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자 전이를 방지함으로써 함으로써 종래의 저온공정 염료감응형 태양전지의 광전변환 효율보다 우수한 광전변환 효율을 나타내는 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있다.

[0127] <실험예 3> 광전변환효율 분석

[0128] 상기 실시예 10 내지 실시예 18의 염료감응형 태양전지와 비교예 1 및 비교예 2의 염료감응형 태양전지 각각에 대하여 하기와 같은 방법으로 개방전압, 광전류밀도, 광전변환 효율 및 충전계수(FF)를 측정하였으며, 그 결과를 표 1 및 도 8에 나타내었다.

[0129] 개방전압(V) 및 광전류밀도(mA/cm^2)는 Keithley SMU2400을 이용하여 측정하였다. 광전변환 효율의 측정은 $1.5\text{AM } 100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 솔라 시뮬레이터(Xe 램프[300W, Oriel], AM1.5 filter 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였고, 충전계수는 앞서 얻은 변환효율 및 하기 계산식을 이용하여 계산하였다.

[0130] <계산식>

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

[0131]

[0132] (상기 J는 변환효율 곡선의 Y축 값이고, V는 변환효율 곡선의 X축 값이며, J_{sc} 및 V_{oc} 는 각 축의 절편값이다.)

[0133]

표 1

[0134]

	개방전압 (mV)	광전류밀도 (mA/cm^2)	충진계수(FF)	효율 (%)
실시예 10	803.603	8.768	78.28	5.52
실시예 11	799.118	8.443	77.22	5.21
실시예 12	783.840	8.177	67.57	4.33
실시예 13	786.955	8.327	70.26	4.60
실시예 14	786.238	9.405	73.66	5.48
실시예 15	768.257	9.119	65.51	4.59
실시예 16	800.260	8.398	78.08	5.25
실시예 17	797.095	7.800	76.22	4.74
실시예 18	808.945	11.303	76.63	7.01
비교예 1	784.017	7.673	71.47	4.30
비교예 2	780.046	10.872	73.40	6.23

[0135] 표 1 및 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 10 및 실시예 18에서 제조된 염료감응형 태양전지는 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 염료감응형 태양전지보다 더욱 우수한 개방전압, 광전류밀도 및 충전계수를 나타내었고, 그 결과 더욱 우수한 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극이 이온성 고분자 박막을 포함하기 때문으로, 이를 통해 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광전극을 이용하여 우수한 광전변환효율을 나타내는 저온공정 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있음을 확인하였다.

부호의 설명

[0136]

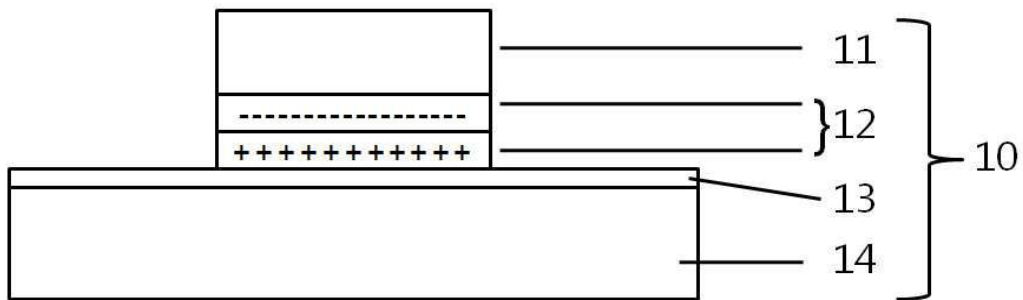
10 : 광전극

11 : 다공성 금속산화물 전극층

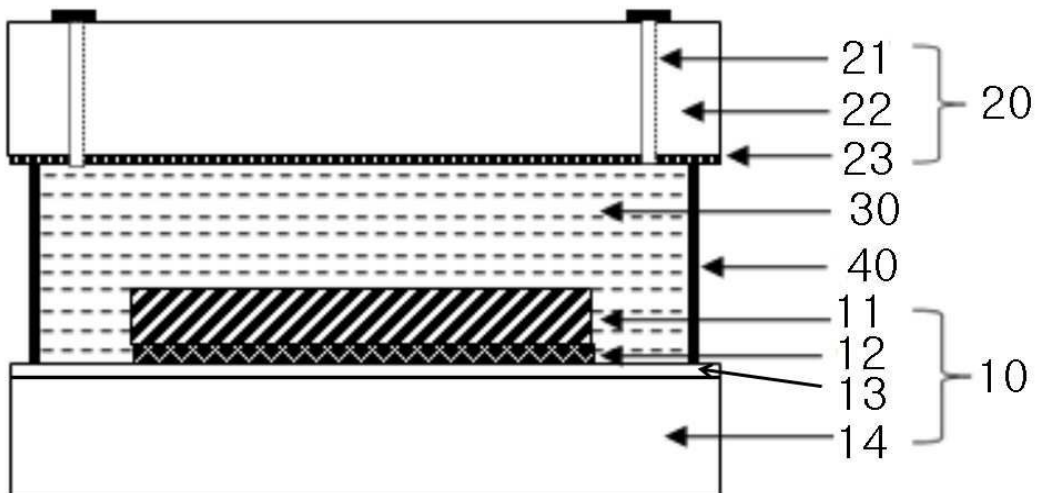
- 12 : 이온성 고분자 박막
- 13 : 전도성 투명전극
- 14 : 기판
- 20 : 상대전극
- 21 : 전해질 주입구
- 22 : 상대전극 기판
- 23 : 상대전극 층
- 30 : 전해질
- 40 : 격벽

도면

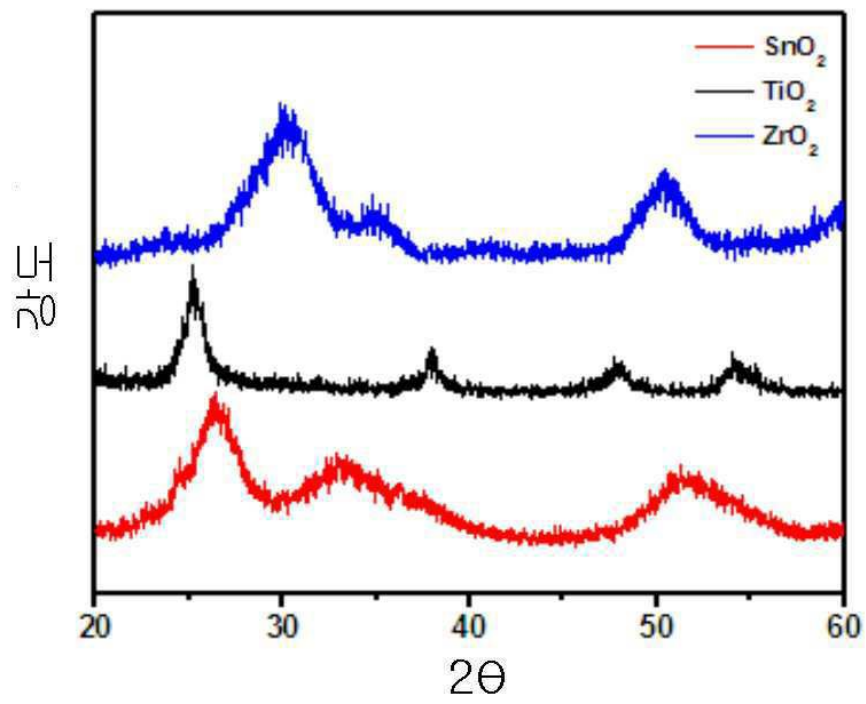
도면1



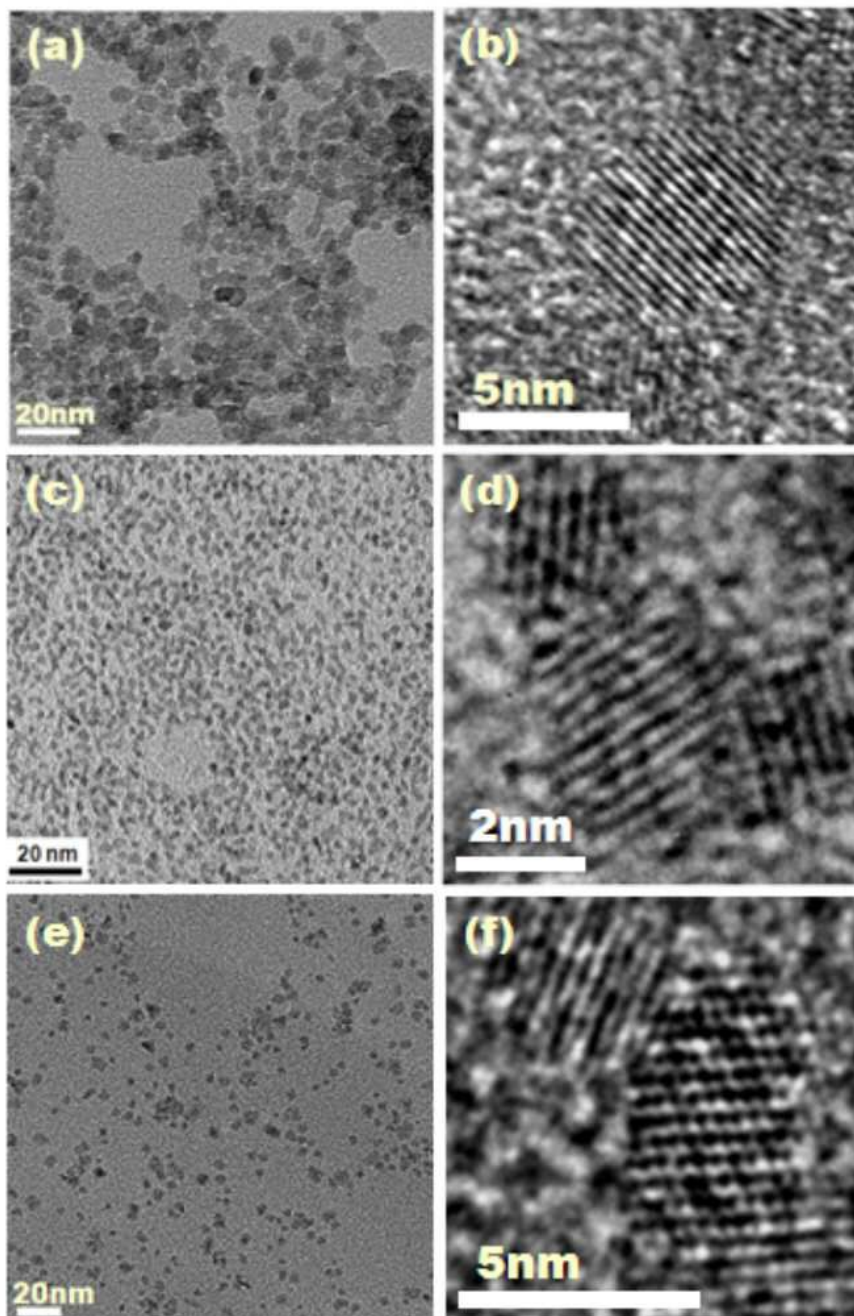
도면2



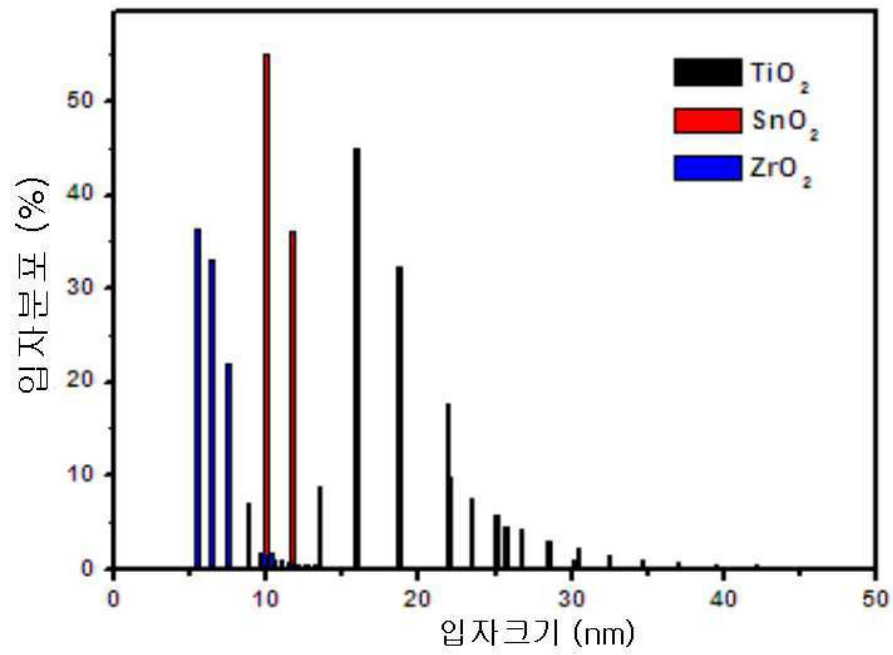
도면3



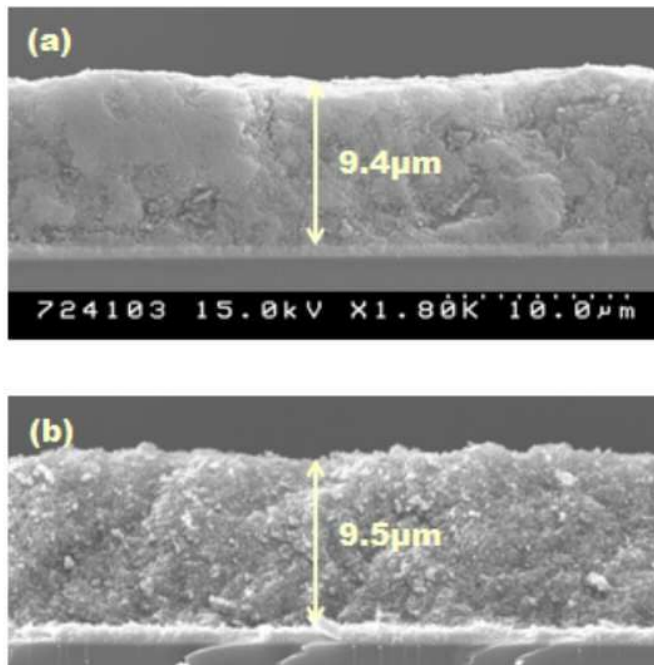
도면4



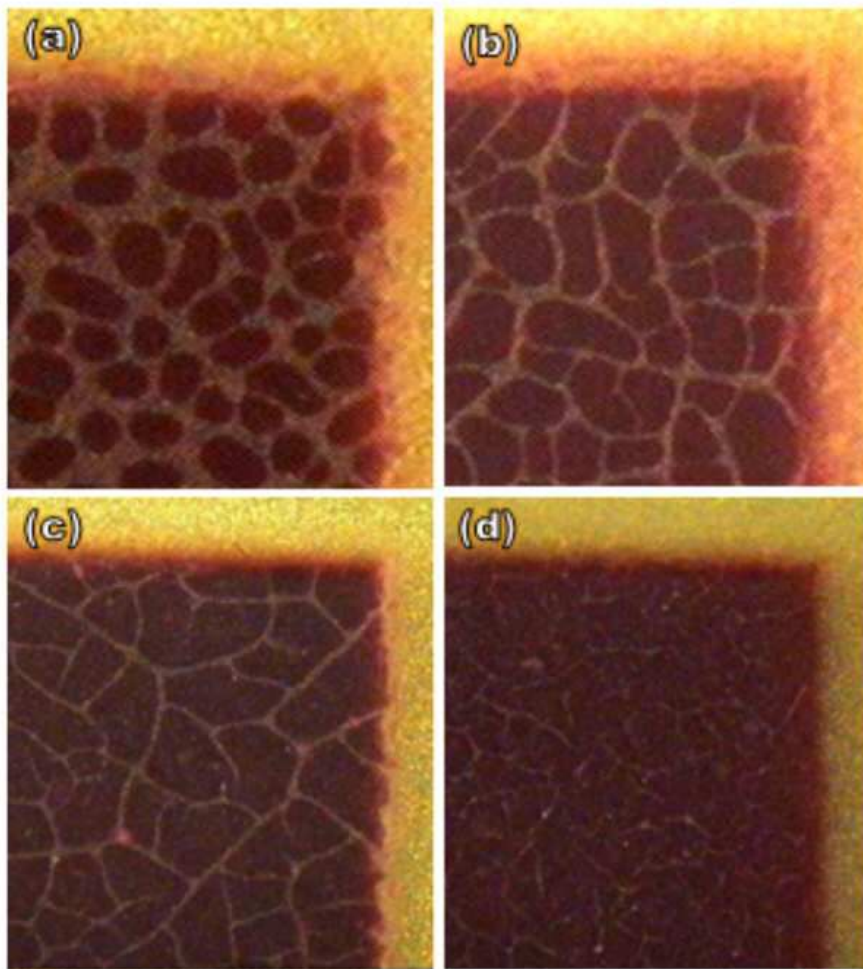
도면5



도면6



도면7



도면8

