



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/009171
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 2일 (02.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0115076 2011년 11월 7일 (07.11.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 배호기 (BAE, Ho-Gi); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 조주열 (CHO, Ju-Yeol); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 양휘찬 (YANG, Hwi-Chan); 445-937 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502호, Seoul (KR).

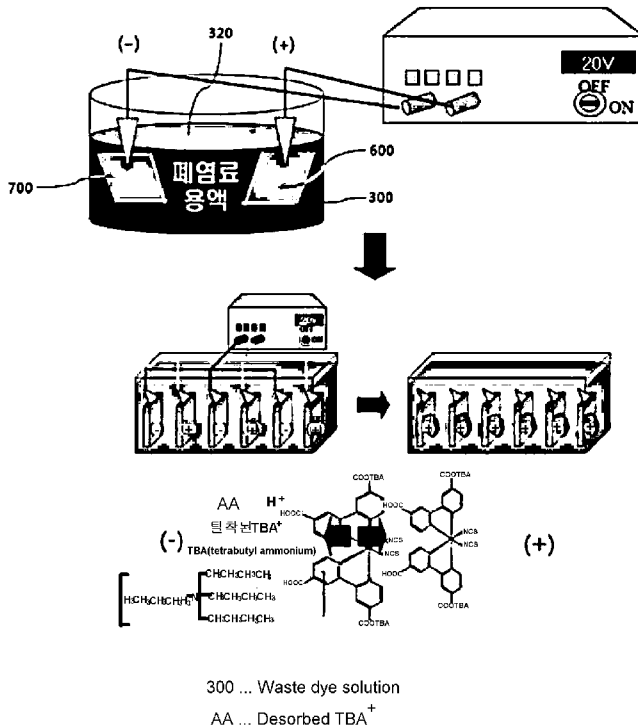
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING DYE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELL MODULE

(54) 발명의 명칭: 염료감응 태양전지 모듈의 염료 재활용 방법



(57) Abstract: A method for recycling a dye of a dye-sensitized solar cell module comprises: a dye absorption step of immersing, in a dye solution filled in a storage tank, a conductive substrate to which a porous oxide semiconductor layer is applied, and allowing a first dye to absorb into the porous oxide semiconductor layer; an electric field applying step of immersing, in a waste dye solution that remains after the absorption of the first dye, an Nth conductive substrate (N is an odd-numbered constant) and an N+1th conductive substrate to which the porous oxide semiconductor layer is not applied, and applying a positive electrode (+) to the Nth conductive substrate and applying a negative electrode (-) to the N+1th conductive substrate; and a dye collection step of melting a second dye absorbed into the Nth conductive substrate in a solvent for melting dyes such that the second dye is separated.

(57) 요약서: 염료감응 태양전지 모듈의 염료 재활용 방법은, 다공질 산화물 반도체층이 도포된 전도성 기판을 저장조에 담긴 염료용액에 침지시키고, 다공질 산화물 반도체층에 제 1 염료가 흡착되는 염료 흡착 단계; 제 1 염료가 흡착되고 남은 폐염료용액에 다공질 산화물 반도체층이 도포되지 않은 제 N 전도성 기판(N은 홀수로 된 상수)과 제 N+1 전도성 기판을 침지시키고 제 N 전도성 기판에 정극(+)을, 제 N+1 전도성 기판에 부극(-)을 인가하는 전계 인가 단계; 및 제 N 전도성 기판에 흡착된 제 2 염료를 염료를 녹이는 용매에 녹여 분리하는 염료 수거 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 염료감응 태양전지 모듈의 염료 재활용 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 염료 흡착 방법에 관한 것으로서, 특히 염료 흡착 과정을 거친 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 염료감응 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSC) 모듈의 염료 재활용 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 스위스 로잔공대(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후, 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응 태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 제조 단가가 현저하게 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 또한, 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지와 달리 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍을 생성할 수 있는 염료분자, 및 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주요 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- [3] 일반적인 염료감응 태양전지의 단위 셀 구조는 투명한 기판과 그 투명기판의 표면에 각각 형성되는 도전성 투명전극을 기본으로 하여, 제1 전극에 해당하는 일측의 도전성 투명전극 위에는 그 표면에 염료가 흡착된 전이금속 산화물 다공질 층이 형성되고, 제2 전극에 해당하는 타측 도전성 투명전극 위에는 촉매 박막전극이 형성되며, 상기 전이금속 산화물, 예를 들면, TiO_2 , 다공질 전극과 촉매 박막전극 사이에는 전해질이 충전되는 구조를 갖는다. 즉, 염료감응 태양전지는 정공 전달 매개체로서 전해질을 사용하며, 이러한 염료감응 태양전지의 전해질 의존성은 전해질의 확산속도에 의존하며, 확산속도는 액체상태의 유기용매나 이온액체전해질이 반고체형이나 고체형에 비교하여 확산속도가 크기 때문에 광전변환 효율 성능이 우수하다.
- [4] 이러한 염료감응 태양전지 모듈은 염료와 금속 산화물 간의 결합이 발생하는 흡착 공정이 필요하게 된다. 종래 기술의 염료감응 태양전지 모듈의 흡착 공정은 금속 산화물이 도포된 투명전극을 염료용액에 침지시켜서 금속 산화물과 염료 분자 사이의 공유 결합력에 의해 염료 분자층을 형성하는 방법을 사용하고 있다.
- [5] 이러한 흡착 공정은 약 24 시간이 소요되는 긴 공정으로 모듈의 생산성 저하의 요인이 되었다.
- [6] 종래 기술의 염료감응 태양전지 모듈의 흡착 공정은 금속 산화물에 염료 분자가 흡착되고 투명전극을 염료용액에서 제거한 후, 남아있는 폐염료용액을 버리게 된다.
- [7] 그러나 이렇게 버려지는 염료는 염료감응 태양전지 모듈의 제조 비용의 많은

부분을 차지하고 있어서 DSC 모듈의 제조 단가를 높이게 되는 등 경제성 측면에서 많은 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 전계를 이용하여 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 염료감응 태양전지 모듈의 염료 재활용 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따른 염료감응 태양전지 모듈의 염료 재활용 방법은,
- [10] 다공질 산화물 반도체층이 도포된 전도성 기판을 저장조에 담긴 염료용액에 침지시키고, 다공질 산화물 반도체층에 제1 염료가 흡착되는 염료 흡착 단계; 제1 염료가 흡착되고 남은 폐염료용액에 다공질 산화물 반도체층이 도포되지 않은 제N 전도성 기판(N은 홀수로 된 상수)과 제N+1 전도성 기판을 침지시키고 제N 전도성 기판에 정극(+)을, 제N+1 전도성 기판에 부극(-)을 인가하는 전계 인가 단계; 및 제N 전도성 기판에 흡착된 제2 염료를 염료를 녹이는 용매에 녹여 분리하는 염료 수거 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [11] 전술한 구성에 의하여, 본 발명은 염료 흡착 과정을 거친 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 효과가 있다.
- [12] 본 발명은 염료 재활용 방법에서 전계를 이용하여 염료의 흡착 속도를 향상시키는 효과가 있다.
- [13] 본 발명은 전계 인가 방향, 시간, 인가 전압 크기의 전계 인가 조건에 따른 물리적으로 응집되어 있는 염료가 해리되어 염료 흡착 성능을 개선하는 효과가 있다.
- [14] 본 발명은 전원 인가 위치의 제어에 의한 염료의 흡착 방향성을 제어하여 흡착량을 개선하는 효과가 있다.
- [15] 본 발명은 전계를 이용한 염료 흡착시 진동, 초음파 등의 물리적인 방법과 첨가제 등의 화학적인 방법을 통해 염료 흡착 성능을 개선하는 효과가 있다.
- [16] 본 발명은 정극(+)인 제1 전도성 기판과 부극(-)인 제2 전도성 기판을 교차로 배치하고 제1 전도성 기판과 제2 전도성 기판 간의 전극의 간격을 조밀하게 배치하여 흡착 성능을 극대화시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응 태양전지 모듈의 구조를 간략하게 나타낸 도면이다.
- [18] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전계를 이용한 염료를 추출하는 염료 흡착 방법을 나타낸 도면이다.

- [19] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 염료 흡착 과정을 거친 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 염료 재활용 방법을 나타낸 도면이다.
- [20] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전원 인가 위치의 제어에 따른 흡착 방향성 제어를 나타낸 도면이다.
- [21] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전극 간격의 배치를 나타낸 도면이다.
- [22] * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *
- [23] 100: 작동전극 기관
- [24] 200: 상대전극 기관
- [25] 110: 제1 투명기관
- [26] 120: 제1 투명전극
- [27] 130, 410: 다공질 산화물 반도체층
- [28] 140: 염료
- [29] 200: 상대전극 기관
- [30] 210: 제2 투명기관
- [31] 220: 제2 투명전극
- [32] 230: 촉매전극
- [33] 240: 전해질
- [34] 250: 봉지재
- [35] 300: 저장조
- [36] 310: 염료용액
- [37] 320: 폐염료용액
- [38] 400: 제1 전도성 기관
- [39] 500: 제2 전도성 기관
- [40] 600: 제3 전도성 기관
- [41] 700: 제4 전도성 기관

발명의 실시를 위한 형태

- [42] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [43] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [44] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응 태양전지 모듈의 구조를 간략하게 나타낸 도면이다.

- [45] 본 발명의 실시예에 따른 염료감응 태양전지 모듈은 제1 투명전극(120)이 형성된 작동전극(광전극) 기관(100)과 이에 대향하여 배치된 제2 투명전극(220)이 형성된 상대전극 기관(200)을 봉지재(250)에 의해 합지하고, 작동전극 기관(100)과 상대전극 기관(200) 사이에 전해질(240)이 주입된 구조로 되어 있다.
- [46] 작동전극 기관(100)은 제1 투명기관(110) 상에 제1 투명전극(120)이 형성되고, 그 위에 염료(140)를 표면에 흡착한 다공질 산화물 반도체층(130)이 형성된다.
- [47] 이러한 다공질 산화물 반도체층(130)은 표면에 외부광을 흡수하여 전자를 생성하는 염료(140)가 흡착된다. 염료(140)는 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체로 이루어질 수 있다.
- [48] 제1 투명전극(120)을 지지하는 지지체 역할을 하는 제1 투명기관(110)은 외부광의 입사가 가능하도록 투명하게 형성되어야 하며, 예를 들어, 투명한 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다. 플라스틱의 구체적인 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Poly Ethylene Terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(Poly Ethylene Naphthalate: PEN), 폴리카보네이트(Poly-Carbonate: PC), 폴리프로필렌(Poly-Propylene: PP), 폴리이미드(Poly- Imide: PI), 트리 아세틸 셀룰로오스(Tri Acetyl Cellulose: TAC) 등을 들 수 있다.
- [49] 제1 투명기관(110)에 형성되는 제1 투명전극(120)은 인듐 틴 산화물(Indium Tin Oxide: ITO), 플루오르 틴 산화물(Fluorine Tin Oxide: FTO), 안티몬 틴 산화물(Antimony Tin Oxide: ATO), 징크 산화물(Zinc Oxide), 틴 산화물(Tin Oxide), ZnOGa_2O_3 , $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 등의 투명 물질로 이루어질 수 있다. 제1 투명전극(120)은 투명 물질의 단일막 또는 적층막으로 이루어질 수 있다.
- [50] 한편, 제1 투명기관(110)에 대향 배치되는 제2 투명기관(210)은 제2 투명전극(220) 및 촉매전극(230)을 지지하는 지지체 역할을 하는 것으로, 제1 투명기관(110)과 같이 투명한 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다.
- [51] 제2 투명기관(210)에 형성되는 제2 투명전극(220) 및 촉매전극(230)은 제1 투명전극(120)과 대향 배치되도록 형성된다. 제2 투명전극(220)은 인듐 틴 산화물, 플루오르 틴 산화물, 안티몬 틴 산화물, 징크 산화물, 틴 산화물, ZnOGa_2O_3 , $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 등의 투명 물질로 이루어질 수 있고, 촉매전극(230)은 산화-환원 쌍(Redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐, 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO_3 , TiO_2 등으로 이루어질 수 있다.
- [52] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전계를 이용한 염료를 추출하는 염료 흡착 방법을 나타낸 도면이다.
- [53] 염료용액(310)이 저장된 저장조(300)에는 다공질 산화물 반도체층(410)이 도포된 제1 전도성 기관(400)을 염료용액(310)에 침지시키고 다공질 산화물 반도체층(410)에 정극(+)을 인가하며, 다공질 산화물 반도체층(410)이 도포되지 않은 제2 전도성 기관(500)을 염료용액(310)에 침지시킨 후 부극(-)을 인가한다.

제1 전도성 기관(400)과 제2 전도성 기관(500)은 전기가 흐르는 물질이면 어떠한 물질도 가능하다.

[54] 제1 전도성 기관(400)과 제2 전도성 기관(500)에 전계를 인가하게 되면, 전기적인 인력이 발생하여 다공질 산화물 반도체층(410)의 표면에 염료가 흡착된다.

[55] 여기서, 염료는 설명의 편의를 위해 TBA(Terabutyl Ammonium)를 포함한 염료 성분을 의미하나 이에 한정되지 않고 이온화되는 염료 성분이면 어떠한 성분도 가능하다.

[56] 다시 말해, 염료용액(310)은 H^+ , 탈착된 TBA(Terabutyl Ammonium) $^+$, COO^- 로 된 염료가 해리되어 있으며, 전계 인가시 염료가 정극(+)인 제1 전도성 기관(400)으로, H^+ , TBA $^+$ 가 부극(-)인 제2 전도성 기관(500)으로 이동하게 된다.

[57] 전술한 염료 흡착 공정은 염료의 흡착 속도를 개선하기 위해서 전계를 인가하고 있지만, 전계를 인가하지 않고 염료 흡착 공정을 진행할 수도 있다.

[58] 이렇게 염료 흡착 공정이 완료되면, 이온화된 -전하를 띠는 염료 성분(COO^-)과, 이온화된 +전하를 띠는 염료 성분(H^+ 와 탈착된 TBA $^+$)이 해리되어 폐염료용액(320)에 일부 남게 된다. 이러한 폐염료용액(320)에서 염료를 추출하여 재활용하게 되는데, 이하에서, 폐염료용액(320)에서 염료를 추출하여 재활용하는 방법을 설명한다.

[59] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 염료 흡착 과정을 거친 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 염료 재활용 방법을 나타낸 도면이다.

[60] 폐염료용액(320)이 저장된 저장조(300)에는 다공질 산화물 반도체층(410)이 도포되지 않은 제3 전도성 기관(600)과 제4 전도성 기관(700)을 폐염료용액(320)에 침지시키고 제3 전도성 기관(600)에 정극(+)을, 제4 전도성 기관(700)에 부극(-)을 인가한다.

[61] 전계 인가시 저장조(300)에 이온화된 -전하를 띠는 염료 성분(COO^-)이 제3 전도성 기관(600)으로, 이온화된 (+)전하를 띠는 염료 성분(H^+ 와 탈착된 TBA $^+$)이 제4 전도성 기관(700)으로 이동하게 된다. 여기서, 전계 인가 세기는 0-100볼트로서, 염료 성분과 다공질 산화물 반도체층(410)이 손상되지 않는 염료 흡착 성능을 최적화시키는 전계의 세기이다. 전계 인가 세기가 100볼트 이상인 경우, 전기 분해로 인해 염료(140)가 손상을 받을 수 있다.

[62] (-)전하를 띠는 염료 성분이 흡착된 제3 전도성 기관(600)은 염료를 녹일 수 있는 용매(에탄올 등)가 저장된 용기통(미도시)에 담지된다. 용기통에는 용매에 의해 (-)전하를 띠는 염료 성분이 용해되고, 용매를 증발시키면 염료 성분만 수거된다. 이때, 수거된 (-)전하를 띠는 염료 성분은 TBA가 화학양론적으로 부족한 염료로 PH 조건을 변화시켜 TBA를 추가하여 염료의 재활용이 가능하게 되는 것이다.

[63] 만약, 수거된 (-)전하를 띠는 염료 성분이 TBA가 모두 포함된 염료(140)인 경우, 제3 전도성 기관(600)으로부터 염료 성분을 탈착 즉시 재활용이 가능하다.

- [64] 다시 말해, (+)전극에 부착되는 염료는 (-)전하를 띠는 염료 성분에 TBA가 없거나 1개 또는 2개 있는 경우로 구분된다.
- [65] (-)전하를 띠는 염료 성분에 TBA가 없거나 1개 있는 경우, PH 조건을 달리하여 TBA를 2개 붙도록 추가 처리 공정을 통하면 재활용이 가능한 것이고, TBA가 2개 있는 경우 (-)전하를 띠는 염료 성분을 탈착 즉시 재활용이 가능한 것이다. 염료(140)의 종류가 N719 염료 구조인 경우 TBA가 2개 붙어 있는 것이 가장 효율적이기 때문이다.
- [66] 양극(+)인 제3 전도성 기관(600)과 음극(-)인 제4 전도성 기관(700)을 저장조(300)의 폐염료용액(320)에 복수개 담지하고, 전계 인가시 각각의 제3 전도성 기관(600)의 표면에 (-)전하를 띠는 염료 성분이 흡착하게 된다.
- [67] 이하에서는 도 2에 도시된 염료 흡착 방법 중 염료 흡착의 성능을 개선하는 방법을 상세하게 설명하기로 한다.
- [68] 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 전도성 기관(400)의 다공질 산화물 반도체층(410)에 양극(+)을 제2 전도성 기관(500)에 부극(-)을 인가하여 염료를 흡착하게 된다.
- [69] 이때, 다공질 산화물 반도체층(410)에 부극(-)을 제2 전도성 기관(500)에 양극(+)을 인가하여 극성을 변경하면, 다공질 산화물 반도체층(410)에 흡착되지 않고 물리적으로 응집되어 있는 (-)전하를 띠는 염료 성분이 전기적 인력으로 제2 전도성 기관(500)으로 이동하게 된다. 즉, 염료 간 물리적으로 응집되어 있는 것을 해리하게 되어 염료의 흡착 성능을 개선한다.
- [70] 다공질 산화물 반도체층(410)과 제2 전도성 기관(500)의 전계 극성을 일정 시간의 단위 사이클마다 반복하여 변경함으로써 염료 간의 응집 현상을 방지하여 염료 흡착 성능을 개선할 수 있다.
- [71] 전계 극성을 변경하는 전계 인가 방향, 인가 전압의 크기, 시간 등의 전계 인가 조건을 제어하여 염료 흡착의 성능을 개선하게 된다.
- [72] 예를 들면, 다공질 산화물 반도체층(410)과 제2 전도성 기관(500)의 전계 극성을 30분 단위마다 양극(+)과 부극(-)을 변경하여 염료 간의 응집 현상을 방지하므로 염료 흡착 성능을 개선할 수 있다.
- [73] 도 4에 도시된 바와 같이, 제1 전도성 기관(400)에 전원이 인가되는 위치를 상하로 변경하여 염료가 흡착되는 방향을 제어할 수 있다.
- [74] 제1 전도성 기관(400)의 상부측에 전원이 인가되면, 제1 전도성 기관(400)의 상부측으로 염료 흡착 방향이 형성되기 때문에 다른 위치에 염료가 상대적으로 흡착이 덜 되는 경향이 있다. 따라서, 제1 전도성 기관(400)은 다공질 산화물 반도체층(410)의 염료의 흡착이 적은 위치에 전원을 인가하여 다공질 산화물 반도체층(410)의 골고루 염료가 흡착이 되도록 한다.
- [75] 부극(-)인 제2 전도성 기관(500)의 면적을 정극(+)인 제1 전도성 기관(400)의 면적보다 크게 하여 정극(+) 측을 향한 전기장을 집중시키므로 염료 흡착 성능을 개선할 수 있다.

- [76] 염료 흡착 성능을 향상시키는 방법으로 물리적/화학적 방법을 이용할 수 있다.
- [77] 다공질 산화물 반도체층(410)이 도포된 제1 전도성 기판(400)을, 다공질 산화물 반도체층(410)이 도포되지 않은 제2 전도성 기판(500)을 염료용액(310)이 저장된 저장조(300)에 침지시키고 제1 전도성 기판(400)에 정극(+)을, 제2 전도성 기판(500)에 부극(-)을 인가한다.
- [78] 이때 저장조(300)에 온도를 높이거나 초음파 또는 물리적인 진동을 가하여 다공질 산화물 반도체층(410)에 화학적 결합(Chemical Bonding)이 되어 있지 않고 단순히 집합(Aggregation)된 (-)전하를 띠는 염료 성분을 탈착시킨다.
- [79] 이러한 집합된 염료 성분을 탈착시켜 다공질 산화물 반도체층(410)에서 염료 성분이 결합되지 않은 면에 염료 성분을 결합할 수 있도록 염료 흡착시 물리적인 방법을 수행하여 염료 흡착 능력을 향상시킨다.
- [80] 염료 흡착 성능을 향상시키는 화학적 방법은 저장조(300)에 염료용액(310) 이외에 역전자 방지에 유효한 물질(전해질 첨가제(Ionic Liquid, Electrolyte Salt 등), 염료 첨가제(DINOHP))를 추가한 상태에서 전계를 인가하는 경우, 다공질 산화물 반도체층(410)의 표면에 염료가 흡착되고 염료와 염료 사이에 역전자 방지에 유효한 물질이 흡착되어 역전자 방지층이 형성된다.
- [81] 화학적 방법의 다른 실시예로서, 염료 흡착 공정을 수행하기 전 다공질 산화물 반도체층(410)을 산처리 용액($\text{pH} < 3$)에 담지하여 산처리를 수행한 후 염료 흡착 공정을 수행하여 염료 흡착 성능을 개선할 수 있다. 산처리 용액의 산도를 pH가 3이상인 경우, 다공질 산화물 반도체층(410)의 표면 산처리시 다공질 산화물 반도체층(410)의 표면에 염료의 Anchoring기와 흡착을 강화시키는 산처리 효과가 떨어지고, 이로 인해 염료 흡착 능력이 떨어질 수 있다.
- [82] 화학적 방법의 또 다른 실시예로서, 전계 인가시 저장조(30)의 내부 온도 조건의 범위를 30-70°C로 제어하여 염료 흡착 성능을 개선할 수 있다. 70도 이상의 고온인 경우, 염료 용액을 구성하는 용매가 휘발하여 농도가 변할 수 있다.
- [83] 도 5에 도시된 바와 같이, 정극(+)인 제1 전도성 기판(400)과 부극(-)인 제2 전도성 기판(500)을 저장조(300)에 복수개 담지한 상태이다.
- [84] 즉, 정극(+)과 부극(-)을 교차로 배치하고 제1 전도성 기판(400)과 제2 전도성 기판(500) 간의 전극 간격 범위를 조밀하게 배치하여 흡착 성능을 극대화시킨다. 여기서, 전극 간격 범위는 전극의 간격을 최대한 조밀하게 하여 제1 전도성 기판(400)의 다공질 산화물 반도체층(410)의 흡착 성능이 최대화되는 지점을 의미하는 것으로 0-5cm가 바람직하다. 전극 간격이 5cm 이상인 경우, 전기 강도가 약해져서 염료 흡착량이 떨어지는 단점이 있다.
- [85] 이상에서 설명한 본 발명의 실시예는 장치 및/또는 방법을 통해서만 구현이 되는 것은 아니며, 본 발명의 실시예의 구성에 대응하는 기능을 실현하기 위한 프로그램, 그 프로그램이 기록된 기록 매체 등을 통해 구현될 수도 있으며, 이러한 구현은 앞서 설명한 실시예의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야의

전문가라면 쉽게 구현할 수 있는 것이다.

- [86] 이 상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

산업상 이용가능성

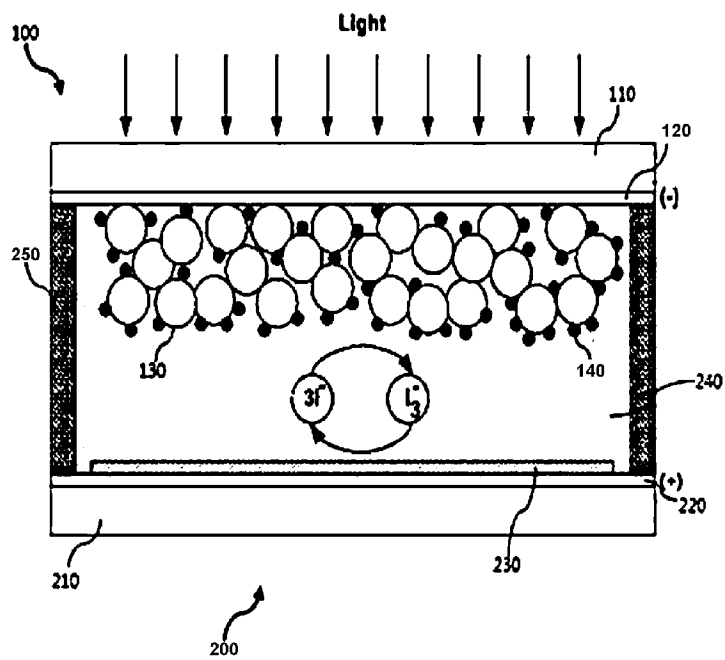
- [87] 전술한 구성에 의하여, 본 발명은 염료 흡착 과정을 거친 폐염료용액으로부터 염료를 추출하여 재활용하는 효과가 있다.
- [88] 본 발명은 염료 재활용 방법에서 전계를 이용하여 염료의 흡착 속도를 향상시키는 효과가 있다.
- [89] 본 발명은 전계 인가 방향, 시간, 인가 전압 크기의 전계 인가 조건에 따른 물리적으로 응집되어 있는 염료가 해리되어 염료 흡착 성능을 개선하는 효과가 있다.
- [90] 본 발명은 전원 인가 위치의 제어에 의한 염료의 흡착 방향성을 제어하여 흡착량을 개선하는 효과가 있다.
- [91] 본 발명은 전계를 이용한 염료 흡착시 진동, 초음파 등의 물리적인 방법과 첨가제 등의 화학적인 방법을 통해 염료 흡착 성능을 개선하는 효과가 있다.
- [92] 본 발명은 정극(+)인 제1 전도성 기관과 부극(-)인 제2 전도성 기관을 교차로 배치하고 제1 전도성 기관과 제2 전도성 기관 간의 전극의 간격을 조밀하게 배치하여 흡착 성능을 극대화시키는 효과가 있다.

청구범위

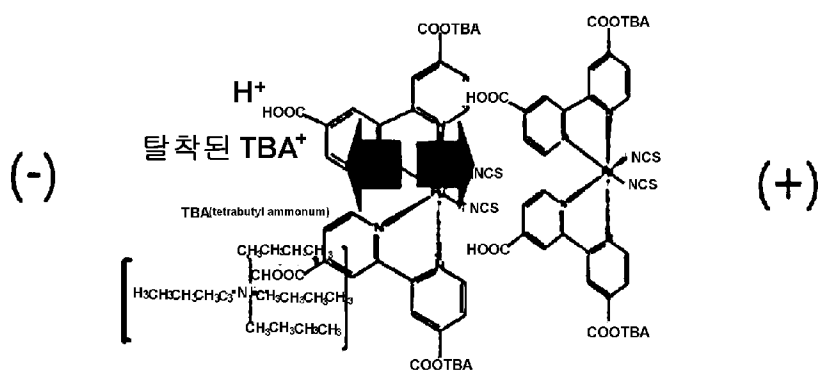
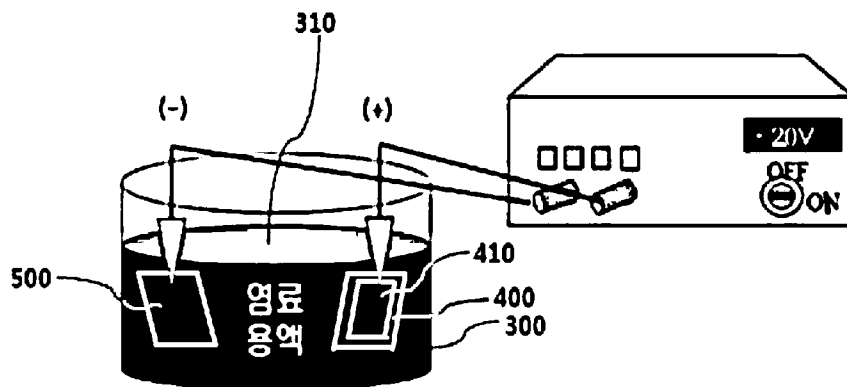
- [청구항 1] 열료감응 태양전지 모듈의 열료 재활용 방법에 있어서,
다공질 산화물 반도체층이 도포된 전도성 기판을 저장조에 담긴
열료용액에 침지시키고, 상기 다공질 산화물 반도체층에 제1
열료가 흡착되는 열료 흡착 단계;
상기 제1 열료가 흡착되고 남은 폐열료용액에 상기 다공질 산화물
반도체층이 도포되지 않은 제N 전도성 기판(N은 홀수로 된
상수)과 제N+1 전도성 기판을 침지시키고 상기 제N 전도성
기판에 정극(+)을, 상기 제N+1 전도성 기판에 부극(-)을 인가하는
전계 인가 단계; 및
상기 제N 전도성 기판에 흡착된 제2 열료를 열료를 녹이는 용매에
녹여 분리하는 열료 수거 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 열료 재활용 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 열료 흡착 단계는,
상기 다공질 산화물 반도체층이 도포된 제M 전도성 기판(M은
홀수로 된 상수)을, 상기 다공질 산화물 반도체층이 도포되지 않은
제M+1 전도성 기판을 상기 저장조에 침지시키고, 상기 제M
전도성 기판에 정극(+)을, 상기 제M+1 전도성 기판에 부극(-)의
전계를 인가하여 상기 다공질 산화물 반도체층에 상기 제1 열료가
흡착되는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 열료 재활용 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제1 열료가 흡착되는 단계는,
상기 제M 전도성 기판에 부극(-)을, 상기 제M+1 전도성 기판에
양극(+)을 인가하여 전계 인가 방향을 변경하는 단계; 및
상기 제M 전도성 기판과 상기 제M+1 전도성 기판의 전극 인가
방향을 일정 시간의 단위 싸이클마다 반복하여 변경하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 열료 재활용 방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 제1 열료가 흡착되는 단계는,
상기 제M 전도성 기판에서 전원 인가 위치를 상하로 변경하여
상기 제1 열료가 상기 다공질 산화물 반도체층에 흡착되는 방향을
제어하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 열료 재활용 방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 제1 열료가 흡착되는 단계는,
상기 제M+1 전도성 기판의 면적을 상기 제M 전도성 기판의

- [청구항 6] 면적보다 크게 하는 것을 특징으로 하는 염료 재활용 방법.
제2항에 있어서,
상기 제1 염료가 흡착되는 단계는,
상기 제M 전도성 기판과 상기 제M+1 전도성 기판이 담지된
저장조에 초음파 또는 물리적인 진동을 가하여 상기 다공질
산화물 반도체층에 화학적 결합되지 않고 집합(Aggregation)된
(-)전하를 띠는 이온화된 염료 성분을 탈착시키는 단계를 포함하는
것을 특징으로 하는 염료 재활용 방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 제1 염료가 흡착되는 단계는,
상기 제M 전도성 기판과 상기 제M+1 전도성 기판이 담지된
저장조에 염료 첨가제 또는 전해질 첨가제를 첨가한 후, 전계를
인가하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 재활용 방법.
- [청구항 8] 제2항에 있어서,
상기 제1 염료가 흡착되는 단계는,
상기 제M 전도성 기판과 상기 제M+1 전도성 기판을 상기
저장조에 복수개 담지하는 단계; 및
상기 각각의 제M 전도성 기판과 상기 제M+1 전도성 기판 간의
전극 간격의 범위를 제어하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 재활용 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 전극 간격의 범위는 0cm보다 크고 5cm보다 작은 간격인 것을
특징으로 하는 염료 재활용 방법.
- [청구항 10] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 전계 인가는 0볼트보다 크고 100볼트보다 작은 전계의
세기인 것을 특징으로 하는 염료 재활용 방법.

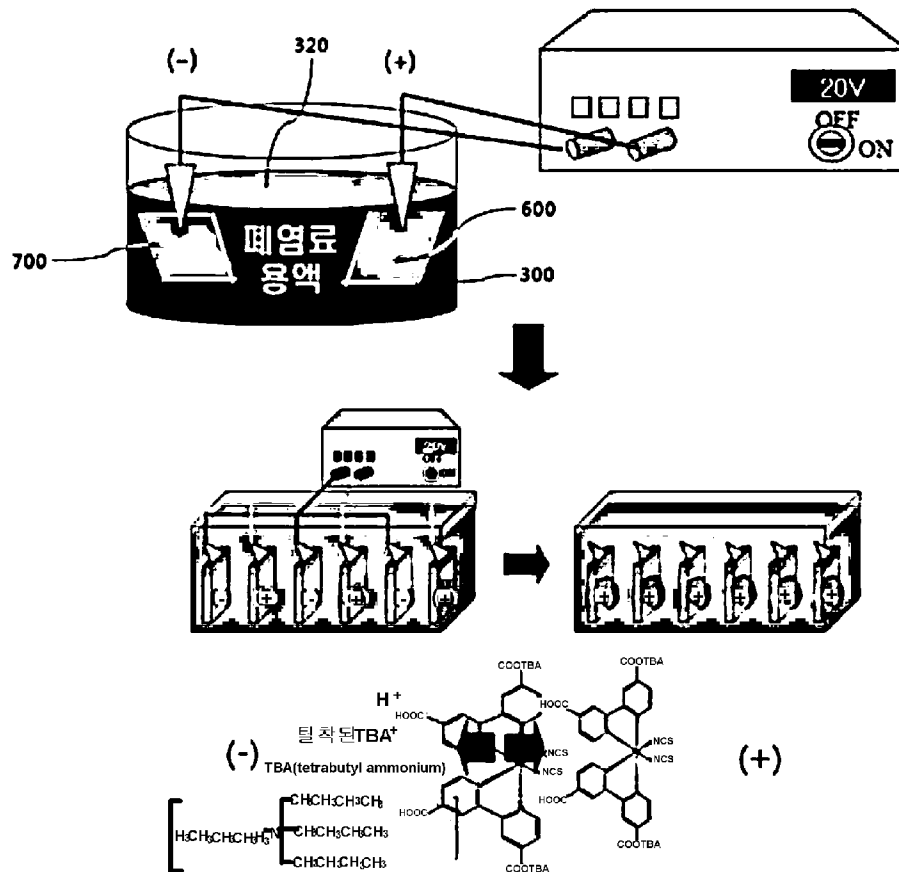
[Fig. 1]



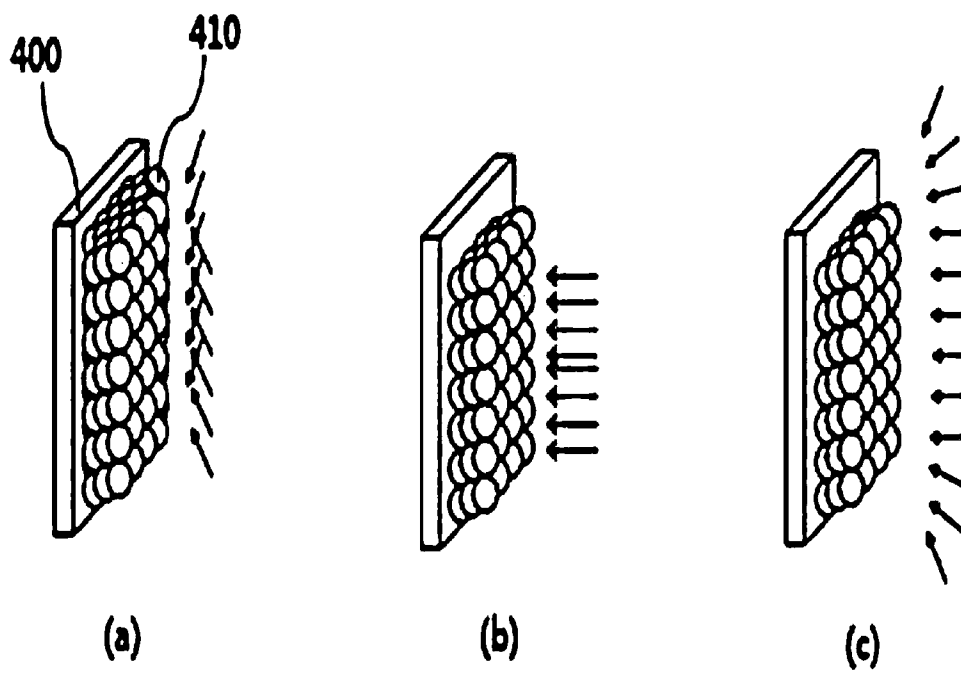
[Fig. 2]



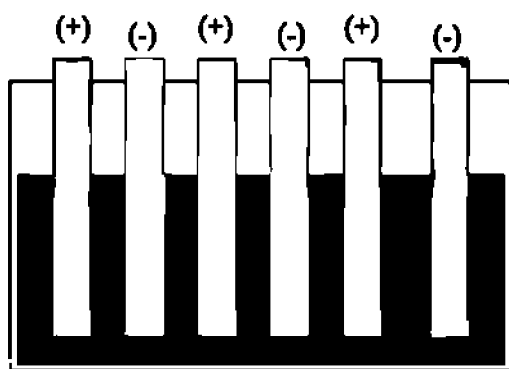
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/009171**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/18(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)

H01L 31/042; H01L 21/3063; C02F 1/28; H01L 31/0224; H01L 31/04; B01J 20/34

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: dye-sensitized, recycle dye, electric field, pickup

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0040211 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION et al.) 20 April 2011 See claims 1, 2; paragraphs [0032]-[0039]; and figure 3.	1-10
Y	JP 2005-169208 A (CANON INC.) 30 June 2005 See claims 1-3; paragraphs [0025]-[0042]; and figures 1-3.	1-10
A	KR 10-2010-0046776 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 May 2010 See claim 1 and paragraphs [0023]-[0025].	1-10
A	JP 2007-318155 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 06 December 2007 See claims 1, 2.	1-10
A	KR 10-0838271 B1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 June 2008 See claim 1.	1-10



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

25 FEBRUARY 2013 (25.02.2013)

Date of mailing of the international search report

27 FEBRUARY 2013 (27.02.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/009171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0040211 A	20.04.2011	NONE	
JP 2005-169208 A	30.06.2005	NONE	
KR 10-2010-0046776 A	07.05.2010	NONE	
JP 2007-318155 A	06.12.2007	JP 4554643 B2	29.09.2010
KR 10-0838271 B1	17.06.2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/042; H01L 21/3063; C02F 1/28; H01L 31/0224; H01L 31/04; B01J 20/34 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: 염료감응, 염료 재활용, 전계, 수거																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2011-0040211 A (부산대학교 산학협력단 외 1) 2011.04.20 청구항 1, 2; 단락 [0032]-[0039]; 및 도면 3 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-169208 A (CANON INC.) 2005.06.30 청구항 1-3; 단락 [0025]-[0042]; 및 도면 1-3 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0046776 A (재단법인대구경북과학기술원) 2010.05.07 청구항 1 및 단락 [0023]-[0025] 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-318155 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2007.12.06 청구항 1, 2 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0838271 B1 ((재)대구경북과학기술연구원) 2008.06.17 청구항 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2011-0040211 A (부산대학교 산학협력단 외 1) 2011.04.20 청구항 1, 2; 단락 [0032]-[0039]; 및 도면 3 참조.	1-10	Y	JP 2005-169208 A (CANON INC.) 2005.06.30 청구항 1-3; 단락 [0025]-[0042]; 및 도면 1-3 참조.	1-10	A	KR 10-2010-0046776 A (재단법인대구경북과학기술원) 2010.05.07 청구항 1 및 단락 [0023]-[0025] 참조.	1-10	A	JP 2007-318155 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2007.12.06 청구항 1, 2 참조.	1-10	A	KR 10-0838271 B1 ((재)대구경북과학기술연구원) 2008.06.17 청구항 1 참조.	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2011-0040211 A (부산대학교 산학협력단 외 1) 2011.04.20 청구항 1, 2; 단락 [0032]-[0039]; 및 도면 3 참조.	1-10																		
Y	JP 2005-169208 A (CANON INC.) 2005.06.30 청구항 1-3; 단락 [0025]-[0042]; 및 도면 1-3 참조.	1-10																		
A	KR 10-2010-0046776 A (재단법인대구경북과학기술원) 2010.05.07 청구항 1 및 단락 [0023]-[0025] 참조.	1-10																		
A	JP 2007-318155 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2007.12.06 청구항 1, 2 참조.	1-10																		
A	KR 10-0838271 B1 ((재)대구경북과학기술연구원) 2008.06.17 청구항 1 참조.	1-10																		
☐ 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 2013년 02월 25일 (25.02.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 02월 27일 (27.02.2013)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김도원 전화번호 82-42-481-5560 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0040211 A	2011.04.20	없음	
JP 2005-169208 A	2005.06.30	없음	
KR 10-2010-0046776 A	2010.05.07	없음	
JP 2007-318155 A	2007.12.06	JP 4554643 B2	2010.09.29
KR 10-0838271 B1	2008.06.17	없음	