(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월26일
(11) 등록번호 10-0978401
(24) 등록일자 2010년08월20일

(51) Int. Cl.
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0017071
(22) 출원일자 2008년02월26일
심사청구일자 2008년02월26일
(65) 공개번호 10-2009-0091870
(43) 공개일자 2009년08월31일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003249279 A*
KR1020050078857 A
KR1020050122966 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡동 39-1
(72) 발명자
김경곤
서울 성북구 하월곡동 39-1 KIST내 과학자아파트 B동 102호
이경태
서울 강남구 개포동 개포주공아파트 304동 305호
박남규
서울 양천구 목6동 한신청구아파트 111동 505호
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김영진

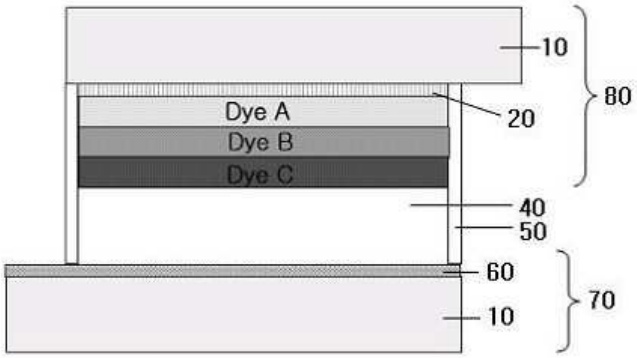
(54) 다중 적층 염료 감응 태양전지 및 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 단일 전지 내에서 다중 염료 적층의 직렬식 구조를 가지는 염료감응 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 투명전도성 기판 위에 서로 다른 파장을 갖는 적어도 2종 이상의 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향 배치되며 투명전도성 기판 위에 형성된 백금층을 포함하는 상대전극, 및 상기 광전극과 상대전극 사이를 충진하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명의 염료감응 태양전지는 여러 전지를 연결하지 않고 단일 전지 내에 각각 다른 광흡수파장을 가지는 염료들을 다층으로 적층 형성함으로써 태양광을 광범위하게 흡수할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

블록킹층이 형성된 투명 전도성 기판의 일면에 금속산화물 나노입자층을 형성한 후 상기 금속산화물 나노입자층에 1차 염료를 흡착시키는 단계;

상기 1차 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층 내에 고분자 물질을 형성시키는 단계;

상기 고분자 물질이 형성된 기판을 염기성 탈착액을 이용하여 상기 1차 염료가 흡착되고 고분자 물질이 형성된 금속산화물 나노입자층의 상부에서 1차 염료를 탈착시키는 단계;

상기 탈착 부위에 2차 염료를 재흡착시키는 단계; 및

상기 2차 염료를 재흡착 후 고분자 물질을 제거하여 염료층을 가지는 광전극을 제조하는 단계;

투명 전도성 기판의 일면에 백금층을 형성하여 상대전극을 제조하는 단계; 및

상기 광전극과 상대전극을 대향 배치하고 전해질을 충진하는 단계

를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 블록킹층은 투명 전도성 기판의 일면에 금속 산화물 전구체 또는 금속산화물 나노입자 용액을 스핀 코팅하여 형성되고, 금속산화물 나노입자층은 상기 블록킹 층 위에 금속산화물 나노입자 페이스트를 도포하고 열처리하여 형성되는 것인 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 방법은 상대전극을 제조하는 단계에서,

상기 상대전극의 백금층을 형성한 후, 상기 백금층 위에 금속산화물 나노입자 페이스트를 도포하고 열처리하여 금속산화물 나노입자층을 형성시키는 단계;

상기 금속산화물 나노입자층에 1차 염료를 흡착시키는 단계;

상기 1차 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층 내에 고분자 물질을 형성시키는 단계;

상기 고분자 물질이 형성된 기판을 염기성 탈착액을 이용하여 상기 1차 염료가 흡착되고 고분자 물질이 형성된

금속산화물 나노입자층의 상부에서 1차 염료를 탈착시키는 단계;

상기 탈착 부위에 2차 염료를 재흡착시키는 단계; 및

상기 2차 염료를 재흡착 후 고분자 물질을 제거하여 염료층을 포함하는 상대전극을 제조하는 단계를 더 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 방법은 광전극을 제조하는 단계에서,

고분자 물질이 제거된 후, 2차 염료층 내에 고분자 물질을 재형성하고, 2차 염료를 탈착하고, 상기 광전극 제조시 사용된 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고 고분자 물질을 제거하는 단계, 또는

2차 염료 재흡착 후, 2차 염료를 탈착하고, 상기 광전극 제조시 사용된 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고, 고분자 물질을 제거하는 단계를 1회 이상 반복 수행하여 염료층을 더 형성하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제 8항 또는 제9항에 있어서, 상기 열처리는 400 내지 550 ℃에서 10 내지 120분 동안 수행하는 것인 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제9항에 있어서, 상기 고분자 물질을 형성하는 방법은 저중합체로 금속산화물 나노입자층을 코팅하고 고분자로 중합하는 단계를 포함하는 것인 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 방법은 상대전극을 제조하는 단계에서,

고분자 물질이 제거된 후, 2차 염료 내에 고분자 물질을 재형성하고, 2차 염료를 탈착하고, 상기 상대전극 제조시 사용된 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고 고분자 물질을 제거하는 단계, 또는

2차 염료 재흡착 후, 2차 염료를 탈착하고, 상기 상대전극 제조시 사용된 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고, 고분자 물질을 제거하는 단계

를 1회 이상 반복 수행하여 염료층을 더 형성하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자층은 타이타늄(Ti)산화물, 지르코늄(Zr)산화물, 스트론튬(Sr)산화물, 징크(Zn)산화물, 인듐(In)산화물, 란타넘(La)산화물, 바나듐(V)산화물, 몰리브데넘(Mo)산화물, 텅스텐(W)산화물, 틴(Sn)산화물, 나이오븀(Nb)산화물, 마그네슘(Mg)산화물, 알루미늄(Al)산화물, 이트늄(Y)산화물, 스칸듐(Sc)산화물, 사마륨(Sm)산화물, 갈륨(Ga)산화물, 및 스트론튬타이타늄(SrTi)산화물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 물질을 포함하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 방법은

투명전도성 기판 위에 형성되며 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층을 포함하는 광전극,

상기 광전극에 대향 배치되며, 투명전도성 기판 위에 형성된 백금층 및 백금층 위에 형성되며 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층을 포함하는 상대전극, 및

상기 광전극과 상대전극 사이를 충진하는 전해질을을 포함하는 염료감응 태양전지를 제조하는데 사용되며,

상기 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층은 서로 다른 파장을 갖는 2 이상의 염료가 적층 구조로 흡착되어 있는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 제거 가능한 고분자 층에 의해 형성된 서로 같거나 다른 다중 염료층을 포함하는 직렬식 구조를 사용한 염료감응 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염료감응 태양전지(dye-sensitized photovoltaic cell)는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 광전기화학 태양전지로 대표되는 것으로서, 도 1a에서 일반적인 구조를 보여주고 있다. 염료 감응형 태양전지는 일반적으로 투명전도성기판(10), 광흡수층(30), 상대전극(counter electrode)(70), 및 전해질(40)로 구성되며, 그 중 광흡수층은 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 금속산화물 나노입자(32) 및 감광성 염료(31a)를 흡착시켜 사용하고, 상대전극으로는 투명전도성 기판위(10)에 백금(Pt)(60)을 코팅하여 사용한다.

[0003] 염료감응 태양전지는 태양광이 입사되면 태양광을 흡수한 감광성 염료가 여기상태(勵起狀態, excited state)로 되어 전자를 금속산화물의 전도대로 보낸다. 전도된 전자는 전극으로 이동하여 외부 회로로 흘러가서 전기에너지를 전달하고, 전기에너지를 전달한 만큼 낮은 에너지 상태가 되어 상대전극으로 이동한다. 그 후, 감광성 염료는 금속산화물에 전달한 전자수 만큼 전해질 용액(40)으로부터 전자를 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 되는데, 이때 사용되는 전해질은 산화-환원 반응에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 감광성 염료에 전달하는 역할을 한다.

[0004] 광범위한 파장 영역의 빛을 흡수하기 위해서 흡수 파장 영역이 넓은 단일 염료를 개발하거나 둘 이상의 나노 입자 층을 적층하여 흡수 파장이 다른 염료를 흡착시키는 구조를 이용한다. 특히, 후자의 경우 도 3과 같이 광범위한 파장 영역의 빛을 흡수 할 수 있는 장점이 있으므로, 기 개발된 다양한 흡수 파장 영역을 가지는 염료를 이용하여 염료 감응 태양전지의 흡수 파장 영역을 제어할 수 있으며, 나아가 효율 향상에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 하지만, 금속산화물 나노 입자층이 전자 전달을 가능하게 하기 위해서는 고온 소결과정을 거쳐야 하는데, 염료는 고온에서는 쉽게 파괴되므로 한 번 염료 흡착과정을 거치고 나면 추가적인 금속산화물 나노 입자 층의 소결과정을 거칠 수 없다. 이 때문에 지금까지 거의 대부분의 염료 감응 태양전지는 한 종류의 염료만 사용하거나 둘 이상의 염료를 단순 혼합하여 사용하였다. 또한, 도 1b와 같이, 서로 다른 파장 영역의 빛을 흡수하는 염료를 포함하는 둘 이상의 개별전지를 적층하여 효율상승을 꾀하고자 하였다. 그러나, 상기 방법은 광흡수층 사이에 두 장의 전도성 기판이 놓여 염료감응형 전지의 장점인 투명성을 저해할 뿐 아니라, 후방 광흡수층까지 도달하는 빛의 양을 감소시키는 문제가 발생한다. 또한, 이러한 구조는 두 개의 개별 전지를 적층했다는 점에서 단일 전지에 의한 효율이라고 보기 힘들다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명의 목적은 단일 전지내의 금속산화물 나노입자층에 다중 염료층의 적층 구조를 갖도록 하여 넓은 파장 영역의 빛을 효율적으로 활용할 수 있는 투명 염료감응 태양전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0007] 투명전도성 기판 위에 서로 다른 파장을 갖는 적어도 2종 이상의 염료층을 포함하는 광전극,

[0008] 상기 광전극에 대향 배치되며 투명전도성 기판 위에 형성된 백금층을 포함하는 상대전극, 및

[0009] 상기 광전극과 상대전극 사이를 충진하는 전해질

[0010] 을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은

[0012] 블록킹층이 형성된 투명 전도성 기판의 일면에 금속산화물 나노입자층을 형성한 후 상기 금속산화물 나노입자층에 1차 염료를 흡착시키는 단계;

[0013] 상기 1차 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층 내에 고분자 물질을 형성시키는 단계;

[0014] 상기 고분자 물질이 형성된 기판을 염기성 탈착액을 이용하여 상부층의 염료를 탈착시키는 단계;

[0015] 상기 탈착 부위에 2차 염료를 재흡착시키는 단계; 및

[0016] 상기 2차 염료 흡착 후 고분자 물질을 제거하여 서로 다른 파장을 가지는 적어도 2종 이상의 염료층을 가지는 광전극을 제조하는 단계;

[0017] 투명 전도성 기판의 일면에 백금층을 형성하여 상대전극을 제조하는 단계; 및

[0018] 상기 광전극과 상대전극을 대향 배치하고 전해질을 충진하는 단계

[0019] 를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 상기 방법은,

[0021] 상대전극의 백금층을 위에 금속산화물 나노입자 페이스트를 도포하고 열처리하여 금속산화물 나노입자층을 형성시키는 단계;

[0022] 상기 금속산화물 나노입자층에 1차 염료를 흡착시키는 단계;

[0023] 상기 1차 염료가 흡착된 금속산화물 나노입자층 내에 고분자 물질을 형성시키는 단계;

[0024] 상기 고분자 물질이 형성된 기판을 염기성 탈착액을 이용하여 상부층의 염료를 탈착시키는 단계;

[0025] 상기 탈착 부위에 2차 염료를 재흡착시키는 단계; 및

[0026] 상기 2차 염료 흡착 후 고분자 물질을 제거하여, 서로 다른 파장을 가지는 적어도 2종 이상의 염료층을 포함하는 상대전극을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다,

[0027] 또한, 상기 광전극 및 상대전극을 제조하는 방법에 있어서, 고분자 물질이 제거된 후, 2차 염료층 내에 고분자 물질을 재형성하고, 2차 염료를 탈착하고, 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고 고분자 물질을 제거하는 단계, 또는 2차 염료 재흡착 후, 2차 염료를 탈착하고, 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고, 고분자 물질을 제거하는 단계를 1회 이상 반복 수행하여 다중 염료층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0028] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명은 전도성 기판 위에 금속산화물 나노입자층을 형성하여 특정 파장 영역의 흡수 능력을 갖는 1차 염료를 흡착시킨 후, 고분자 물질을 금속 산화물 나노입자층 내에 형성시켜 나노입자층의 기공 크기 감소를 유도하고 표면 탈착과 함께 연속적으로 다른 파장대를 흡수할 수 있는 2차 염료를 재흡착시키는 방법을 이용한 다중 적층형 염료 감응 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 이하, 도면을 참고하여 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 염료감응 태양전지 및 그 제조방법에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명의 염료감응 태양전지는 투명전도성 기판 위에 서로 다른 파장을 갖는 적어도 2종 이상의 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향 배치되며 투명전도성 기판 위에 형성된 백금층을 포함하는 상대전극, 및 상기 광전극과 상대전극 사이를 충진하는 전해질을 포함하는 구조일 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 상기 상대전극의 백금층 상부에는 서로 다른 파장을 갖는 적어도 2종 이상의 염료층을 더 포함할 수 있다. 상기 염료층은 동일하거나 또는 다른 종류의 염료가 2종 이상 흡착된 금속산화물 나노입자층을 포함한다.

[0032] 도 2a는 본 발명의 일실시예에 따른 다중염료 적층 염료감응 태양 전지의 구조를 나타낸 것이다. 도 2a에 개시된 바와 같이, 본 발명의 염료감응 태양전지는 투명 기판(10) 위에 블록킹층(20)을 구비하고, 그 위에 염료층

A, 염료층 B, 염료층 C를 갖는 금속산화물층을 포함하는 광전극(80)과, 상기 광전극(80)에 대향 배치된 투명기판(10)에 백금층(60)을 갖는 상대전극(70)과, 상기 광전극 및 상대전극 사이를 충진한 전해질(40)과, 그리고 접착수지(50)을 구비할 수 있다.

[0033] 도 2b는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 상대전극을 활용한 다중염료 적층 염료감응 태양 전지의 구조를 나타낸 것이다. 도 2b에 개시된 바와 같이, 본 발명의 염료감응 태양전지는 투명 기판(10) 위에 블록킹층(20)을 구비하고 그 위에 염료층 A, 염료층 B, 염료층 C를 갖는 금속산화물층을 포함하는 광전극(80)과, 상기 광전극(80)에 대향 배치되고 투명기판(10)에 백금층(60)을 가지며, 상기 백금층 위에 염료층 D, 염료층 E, 염료층 F를 갖는 금속산화물층을 포함하는 상대전극(70)과, 상기 광전극 및 상대전극 사이를 충진한 전해질(40)과, 그리고 접착수지(50)를 구비할 수 있다.

[0034] 이때, 상기 염료층 A 내지 F는 광흡수층으로서 이에 포함되는 염료는 동일하거나 다른 종류를 사용할 수 있고, 그 파장 또한 서로 같거나 다른 흡수파장을 가질 수 있다. 또한, 도 2a 및 2b에서 편의상 도면부호를 표시하지 않았지만, 염료층은 금속산화물 나노입자층을 포함한다.

[0035] 상기 구조를 가지는 본 발명의 염료감응 태양전지의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0036] 도 2c는 본 발명에 따른 다중 염료 적층 염료감응 태양 전지의 제작 과정을 나타낸 것이다. 도 2c에 도시된 바와 같이, 본 발명의 태양전지는 (a) 일반 전도성 투명 전도성 기판(10) 위에 금속 산화물 전구체나 나노 입자 등을 블록킹 층(20)으로 도포한 후 열처리한다. (b) 블록킹 층위에 금속산화물 나노입자(32)를 포함하는 금속산화물 나노입자 페이스트를 도포하고 열처리하며, (c) 소결된 입자 층에 1차 염료 물질(31a)을 흡착시킨다. 그리고 (d) 고분자의 저중합체 용액을 도포하고 중합을 진행함으로써 고분자 물질(90)을 금속산화물 입자층내에 형성한다. 이후, (e) 염기성 용액으로 금속 산화물 입자층의 상부에 존재하는 염료만 탈착되도록 유도한다. 이어서, (f) 고분자에 의해 염료 용액의 침투 깊이 및 흡착 속도가 지체되는 것을 이용하여 입자 층 상부의 염료가 탈착된 부위만 다른 종류의 2차 염료물질(31b)로 흡착시킨다. 마지막으로 (h) 고분자 층을 유기용매에 함침시켜 고분자를 완전히 제거하여 이중 염료로 구성된 금속산화물 나노입자를 포함하는 광흡수층(30)을 포함하는 광전극의 구조를 제공할 수 있다. 그리고, 이 과정을 반복함으로써, 본 발명은 단일 나노 입자층 내에 이중층 뿐만 아니라 삼중, 사중 이상의 다중 염료층을 포함하는 구조의 형성이 가능하다.(도 2a, 2b)

[0037] 또한, 본 발명은 투명 기판(10)에 백금층(60)을 형성하여 상대전극(70)을 제조한 후, 전해질(40)을 충전하여 염료감응 태양전지를 제조할 수 있다.

[0038] 이때, 상기 금속산화물 나노입자 페이스트는 금속산화물 나노입자를 용매와 혼합하여 금속산화물이 분산된 점도 5×10^4 내지 5×10^5 cps의 콜로이드 용액을 제조한 후, 여기에 바인더 수지를 혼합한 후, 증류기(Rotor Evaporator)로 40 - 70 ℃에서 30분 - 1시간 동안 용매를 제거하여 제조한다. 상기 금속산화물 나노입자는 수열합성으로 제조되었거나, 상용의 금속산화물 나노입자를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 금속산화물 나노입자, 바인더 수지 및 용매의 혼합비율은 크게 한정되지는 않으며, 바람직한 예를 들면 금속산화물 : 터피놀(Terpineol) : 에틸셀룰로오스: 라우르산(Lauric acid)을 1 : 2 내지 6: 0.2 내지 0.5: 0.05 내지 0.3의 중량비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 바인더 수지의 종류는 특별히 한정되지는 않으며, 통상의 바인더 역할을 하는 고분자를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 열처리 후 유기물이 잔존하지 않는 고분자를 선택해야 한다. 적합한 고분자로는 폴리 에틸렌 글리콜(PEG), 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리 비닐 알콜(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 에틸셀룰로오스 등이 있다. 그리고 제조된 페이스트를 더욱 고르게 분산하기 위하여 3개의 세라믹 롤이 톱니바퀴와 같이 도는 3롤 분쇄기에 페이스트를 투입하여 후처리 함으로써 한 번 더 분산시킬 수 있다.

[0040] 상기 금속 산화물 나노입자는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, 및 Ga로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 산화물 또는 이들의 복합 산화물이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 나노입자를 갖는 금속산화물은 티타늄 산화물(TiO_2), 아연 산화물(ZnO), 주석산화물(SnO_2) 및 텅스텐 산화물(WO_3)로 이루어진 군에서 선택하여 사용될 수 있다.

[0041] 상기 금속산화물의 나노입자 크기는 평균입경 500 nm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 nm 내지 100 nm인 것이 좋다.

[0042] 상기 용매는 콜로이드 용액의 제조에 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않게 사용할 수 있고, 예를 들면

에탄올, 메탄올, 터피네올(terpineol), 라우르산(Lauric Acid), THF, 물 등이 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 금속산화물 나노입자 페이스트 조성의 일례를 들면, 산화티타늄, 터피네올, 에틸셀룰로오스 및 라우르산을 포함하는 조성 또는 산화티타늄, 에탄올 및 에틸셀룰로오스의 조성일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 블록킹층(20)은 투명전도성기판 위에 금속산화물 전구체나 나노입자 용액을 스핀 코팅한 후 공기 중 또는 산소 중에서 450 내지 500 ℃의 고온에서 10분 이상 열처리하여 형성하는 것이 바람직하다. 금속산화물 나노입자층(32)은 블록킹 층위에 상기에서 제작된 금속산화물 나노입자 페이스트를 도포한 후 공기 중 또는 산소 중에서 400 내지 550 ℃에서 10 내지 120분 동안, 바람직하게 450 내지 500 ℃의 고온에서 약 30분간 열처리를 실시하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 태양 전지 셀 형성에 필요한 상대전극(70)를 제조하기 위해 투명전도성기판 위에 백금 용액을 도포한 후, 약 400도 정도의 고온에서 열처리하여 상대전극을 제조하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 투명 전도성 기판(10)은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 및 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 중의 어느 하나를 포함하는 투명한 플라스틱 기판 또는 유리 기판 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3, SnO_2-Sb_2O_3 중의 어느 하나를 포함하는 전도성 필름이 코팅된 것을 사용할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명에서는 상기 광전극에 형성된 금속산화물 나노입자층에 광전하 생성을 하기 위해 염료물질(31a, 31b)을 흡착시킨다.

[0048] 상기 1차 염료물질(31a)은 가시광선 및 적외선, 자외선을 흡수할 수 있는 물질을 포함하는 것이 바람직하며, 예를 들면 통상의 금속 착화합물, 무기 염료 및 유기 염료 등이 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 염료물질은 루테늄(Ru) 착화합물 염료인 N719 (bis(tetrabutylammonium)-cis-(dithiocyanato)-N,N'-bis(4-carboxylato-4'-carboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)), N749 ((4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2'-terpyridine)ruthenium(II)), 무기염료인 CdSe, 유기 염료인 TA-St-CA 등을 사용할 수 있다. 염료의 흡착 방법은, 일반적인 염료 감응 태양전지에서 사용되는 방법이 이용될 수 있고, 예를 들면 염료를 포함하는 분산액에 금속산화물 나노입자가 형성된 광전극을 침지시킨 후, 적정 온도에서 흡착시키는 방법을 이용할 수 있다. 상기 염료를 분산시키는 용매는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 아세토나이트릴, 디클로로메탄 또는 알코올계 용매 등을 사용할 수 있다. 상기 염료를 흡착시킨 후에는, 용매 세척 등의 방법으로 흡착되지 않은 염료를 세척하는 과정을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 고분자 물질(90)은 1차 염료가 흡착된 금속 산화물 나노입자층에 2차 염료를 흡착시키기 위해 형성시킨다. 고분자 물질의 종류는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들면 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리 비닐 알콜 (PVA)등이 이용될 수 있다. 고분자 층의 형성 방법은 단량체 용액을 개시하여 액체상의 저중합체가 되도록 유도한 후, 이와 같이 형성된 저중합체 용액을 1차 염료가 흡착된 나노 산화물 입자 층에 분산시켜서, 열이나 UV 등을 이용하여 고분자 물질이 산화물 입자층 내에 형성되도록 한다. 해당 고분자 층의 형성 정도는 저중합체를 입자 층내에 분산하는 방법과 저중합체 용액의 중합도 정도를 변화시켜 조절 가능하다.

[0050] 고분자 물질이 1차 염료물질을 포함하는 나노입자 주변으로 형성되면, 도 4에 나타난 바와 같이 기공의 크기가 급격히 감소하여 용액의 침투를 느려짐을 알 수 있다. 이런 특성을 이용하여 본 발명은 염기성 용액으로 금속산화물 나노입자층의 상부층의 탈착만 유도할 수 있다. 이후, 본 발명은 2차 염료를 탈착한 상부층 부위에 2차 염료(31b)를 재흡착하여 이중 염료 적층형 구조를 완성하는 것이다. 이 경우, 고분자 층이 없을 경우에는 탈착액 및 2차 염료가 산화물 입자층 전체에 침투하여 이중 염료 적층 구조를 형성할 수 없으므로 금속산화물 나노입자층 내의 고분자 물질을 형성하는 것이 다중 적층형 구조를 만드는데 있어서 핵심 공정이라고 할 수 있다. 이렇게 완성된 후 고분자 물질은 적합한 용매에 침지하여 제거한다.

[0051] 탈착을 위한 염기성 용액은 고분자 층을 손상시키지 않는 것이라면 모두 사용가능하며, 특별히 제한하지는 않는다. 예를 들면, 염기성 용액은 수산화 나트륨 수용액, 수산화 테트라부틸 암모늄 수용액, 고분자 혼합 염기 수용액 등을 사용할 수 있다. 탈착 정도를 조절하기 위해서는, 탈착액의 노출 시간, 탈착 물질의 종류 등으로 조절할 수 있다.

[0052] 또한, 2차 염료 물질은 1차 염료와 흡수 파장대 특성이 같거나 다른 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 염료물질은 루테늄(Ru) 착화합물 염료인 N719(bis(tetrabutylammonium)-cis-(dithiocyanato)-N,N'-bis(4-

carboxylato-4'-carboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)), N749 ((4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2'-terpyridine)ruthenium(II)), 무기염료인 CdSe, 유기 염료인 TA-St-CA 등을 사용할 수 있다. 염료의 흡착 방법은 상기의 1차 염료의 흡착 방법과 동일하며, 2차 염료의 침투깊이를 조절하기 위해 흡착 시간, 고분자 저중합체의 중합도, 염료의 농도, 염료의 분자 크기 등을 조절할 수 있다.

[0053] 상기 고분자 물질을 제거하는 용매는 에틸 아세테이트, 아세톤, 다이에틸 에테르 등이 있으나, 해당 고분자 물질을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 종류가 특별히 한정되지는 않는다.

[0054] 또한, 본 발명에 따르면, 1차 및 2차 염료층이 형성된 적층구조에 3차 이상의 염료층을 추가로 더 형성할 수 있다. 이를 위해, 본 발명은 고분자 물질의 형성, 탈착, 및 추가 염료의 재흡착 과정을 1회 이상 반복함으로써 다중 염료층의 형성이 가능하다. 이 때 금속산화물 나노입자 층의 상부층의 탈착의 깊이, 재흡착의 깊이를 조절함으로써 추가 염료의 흡착을 조절할 수 있으며, 탈착의 깊이 및 재흡착의 깊이 제어는 고분자의 물질 형성 공정, 탈착 공정, 추가 염료의 재흡착 공정 내의 모든 변수들에 의해에서 조절되어진다. 즉, 본 발명에 따르면 고분자 물질이 제거된 후, 2차 염료층 내에 고분자 물질을 재형성하고, 2차 염료를 탈착하고, 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고 고분자 물질을 제거하는 단계, 또는 2차 염료 재흡착 후, 2차 염료를 탈착하고, 1차 및 2차 염료와 파장이 다른 추가 염료를 재흡착하고, 고분자 물질을 제거하는 단계를 1회 이상 반복 수행하여 1차 및 2차 염료층과 파장이 같거나 다른 염료층을 갖는 염료층을 더 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 염료물질은 상기에서 사용된 1차 및 2차 염료와 동일한 루테늄(Ru) 착화합물 염료인 N719 (bis(tetrabutylammonium)-cis-(dithiocyanato)-N,N'-bis(4-carboxylato-4'-carboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)), N749 ((4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2'-terpyridine)ruthenium(II)), 무기 염료인 CdSe, 유기 염료인 TA-St-CA 등을 사용할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 따르면 선택적으로 상대전극의 백금층(60) 상부에 상기 금속산화물 페이스트를 이용하여 금속산화물 나노입자층을 형성한 후 서로 다른 파장을 갖는 염료를 흡착하여 적어도 2종 이상의 다중 염료층을 갖는 상대전극을 제조할 수도 있다.

[0056] 상기 상대전극에 형성되는 다중 염료층의 형성방법은 광전극에서 사용된 방법과 동일하다.

[0057] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 두 개의 전극(70, 80)을 서로 마주보도록 대향 배치한 후 접합시키고 전해질을 충전함으로써, 다중 염료층을 갖는 광흡수층(30)을 포함하는 염료감응 태양전지를 제조할 수 있다.

[0058] 상기 전해질(40)은 도 2c에서 설명의 편의상 한 층으로 도시되어 있지만, 실제로는 광흡수층(30) 사이의 공간에서 다공질막인 금속산화물 나노입자층(32)의 내부에 균일하게 분산되어 있다.

[0059] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 광전극인 전방전극(80)과 상대전극(70)에 다중 염료층의 적층구조를 갖는 것을 특징으로 하므로, 이를 제외한 상기 전해질(40)은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적인 구성을 포함할 수 있으며, 그 제조방법 또한 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로 특별히 제한하지 않는다.

[0060] 예를 들면, 상기 전해질(40)은 iodide/triodide 쌍으로서 산화-환원에 의해 상대전극(70)으로부터 전자를 받아 광흡수층(30)의 염료에 전달하는 역할을 할 수 있는 것을 사용할 수 있다.

[0061] 이러한 본 발명의 방법은 전도성 기판의 단일 산화물 입자층 내에 다중 염료를 적층으로 흡착시켜 빛의 흡수 범위를 넓힐 수 있고, 1차 염료가 흡착된 금속 산화물 입자층과 추가 염료가 흡착된 금속산화물 입자층간 비연속적인 공간 없이 단일 산화물 입자층 내에 적층 구조를 형성하여 두 염료의 특성 밴드들을 효과적으로 발현되도록 한다. 또한, 제거 가능한 고분자 물질을 산화물 입자 층 내에서 형성하여 1차 염료와 추가 염료의 다중 적층식 구조를 발현되도록 하며, 산화물 입자층 내의 기공 크기를 감소시켜 탈착 및 재흡착의 정도를 조절함으로써 다중 염료의 적층 구조를 유도할 수 있다. 또한, 본 발명은 광전극과 상대전극의 두 전극 모두에 다중 염료 적층 구조를 형성하여 접합함으로써 더 광범위한 파장의 흡수가 가능한 태양전지 구조를 제공할 수 있다.

[0062] 또한, 도 3에 도시된 바와 같이, 이상과 같은 본 발명의 염료감응 태양전지는, 다중 염료층을 포함하여 종래 단일 염료를 포함하는 염료감응 태양전지에 비해 태양광을 광범위하게 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

효 과

[0063] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 단일 전지 내에 다른 종류의 광흡수파장을 가지는 염료가 다중으로 적층된 구조를 나타내어, 더 넓은 파장 영역의 빛을 흡수하여 광전류밀도의 증가와 함께 개방전압 및 충진 계수도 향상

된 태양전지를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0064] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] **실시예 1**

[0066] (다중 염료 적층구조를 갖는 다파장 흡수 염료감응 태양전지 제조)

[0067] 전, 후방전극용 기판으로서 FTO가 코팅된 유리기판을 준비하였다. 후방전극용 기판의 전도성면 쪽에 H_2PtCl_6 용액을 코팅하여, 400 ℃에서 20 분 동안 열처리하여 상대전극을 제조하였다. 전방 전극용 기판의 경우 전도성면 쪽에 접착테이프를 이용하여 1.5 ㎠의 면적으로 마스킹하였다. 0.15M 티타늄(IV) 비스(에틸 아세토아세테이토) 다이이소프로폭사이드 용액으로 스핀 코팅한 후 500 ℃에서 10분 이상 열처리하여 블록킹 층을 형성하였다.

[0068] 이어서, 산화티타늄 나노입자(평균입경: 20 nm), 바인더용 고분자(에틸셀룰로오스), 및 용매(Terpineol)를 포함하는 금속산화물 나노입자 페이스트를 상기 두 기판 위에 도포(닥터블레이드[doctor blade]법 이용)한 후, 기판을 500 ℃에서 30 분간 열처리하여 전방 전극에 사용되는 금속 산화물층을 형성시켰다. 이 때, 산화티타늄 나노입자층 두께는 모두 약 9~10 ㎛ 이며, 블로킹층의 두께는 약 30 nm 이다. 이어서, 전방 기판을 루테늄(Ru) 계열 감광성 염료인 N719(bis(tetrabutylammonium)-cis-(dithiocyanato)-N,N'-bis(4-carboxylato-4'-carboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)) 0.5 mM을 포함하는 에탄올 용액에 1 시간 동안 50℃ 조건에서 침지하여 다공질 금속산화물 층의 입자표면에 감광성 염료를 흡착시켰다. 그리고 나서 고분자의 단량체인 스타일렌과 AIBN (Azobisisobutyronitrile)의 질량 비율이 1:0.01인 혼합 용액을 끓는점 이상에서 10초간 예열하여 저중합체의 상태로 변환시킨 후, 앞서 제작한 전방기판에 스핀 코팅을 하였다. 70 ℃에서 20분 이상 저중합체를 고분자로 중합을 한 후, 수산화 테트라부틸암모늄 0.05 M 수용액을 45°로 기울인 기판 위로 빠르게 30회 정도 흘리면서 표면의 부분탈착 과정을 진행하였다. 탈착 완료 후, 루테늄(Ru) 계열 감광성 염료인 N749 ((4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2'-terpyridine)ruthenium(II)) 0.5 mM을 포함하는 에탄올 용액에 50℃ 조건에서 감광성 염료를 흡착시켰다. 이중 염료층을 형성한 후 고분자인 폴리스타일렌 층을 에틸 아세테이트 용매에 침지하여 제거시켰다.

[0069] (전해질 주입, 봉합)

[0070] 앞서 제조한 전방전극과 후방전극을 접합시킨 후, 그 사이 공간에 BMI(0.7M) 및 I2(0.03M)을 포함하는 아세토니트릴(acetonitrile) 전해질을 주입하고 봉합하여 이중 염료 적층 구조를 갖는 다파장 흡수 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0071] **실시예 2**

[0072] 본 기술의 염료 적층구조가 전류 및 효율 향상의 기여 정도를 비교하기 위하여 실시예1에 기재된 제조과정을 거쳐, 9~10 ㎛의 두께를 갖는 산화티타늄 나노 입자층에 하부층은 N719, 상부층은 N749로 구성되는 이중 적층형 구조를 만들었다.

[0073] **비교예 1**

[0074] 기존 일본특허공개 2003-249279호에서 보고 되었던 2종의 염료 혼합 형태의 기술과 비교하기 위해, 실시예 2에 사용한 것과 동일한 산화티타늄 나노 입자층에 N719:N749를 1:1로 혼합한 염료를 침지, 흡착시켜 유기 염료 감응 태양전지를 제조하였다.

[0075] **실험예**

[0076] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지에 대하여 하기와 같은 방법으로 개방전압, 광전류밀도, 에너지 변환효율(energy conversion efficiency), 및 충진 계수(fill factor) 등 성능을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0077] [개방전압(V) 및 광전류밀도(㎃/㎠)]

[0078] : 개방전압과 광전류 밀도는 Keithley SMU2400 을 이용하여 측정하였다.

[0079] [에너지 변환효율(%) 및 충진계수(%)]

[0080] : 에너지 변환효율의 측정은 1.5AM 100㎽/㎠의 솔라 시뮬레이터(Xe 램프[300W, Oriel], AM1.5 filter, 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였고, 충진계수는 앞서 얻은 변환효율 및 하기 계산식을 이용하여 계산하였다.

[0081] [계산식]

[0082] $$충진계수(\%) = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

[0083] 상기 계산식에서, J는 변환효율 곡선의 Y축값이고, V는 변환효율 곡선의 X축값이며, Jsc 및 Voc는 각 축의 절편값이다.

[0084] 이상의 방법으로 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 염료감응 태양전지의 입사 광자-전류 변환 효율(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)을 측정하였다. 도 5는 실시예 2 및 비교예 1의 1.5 AM 광조사 조건하에서의 전류-접압 측정 결과이다.

표 1

[0085]

구분	광전류밀도 (㎃/㎠)	개방전압(mV)	충진계수(%)	효율(%)
실시예 2	12.6	701.7	72.1	6.4
비교예 1	12.4	685.9	70.9	6.0

[0086] 표 1 및 도 5에서 나타나듯이, 이중 염료 적층구조를 갖는 염료감응 태양전지(실시예 2)는 N719와 N749 1:1 혼합 염료로 제작된 태양전지(비교예 1)과 비교하여, 전류밀도, 개방전압, 충진계수 면에서 전반적으로 높은 성능을 나타내고 있으며, 효율도 비교예 1에 대비해서 6.7% 상승된 6.4% 효율를 나타내고 있다 .

[0087] 또한, 입사 광자-전류 변환 효율 측정 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에서 보면, 이중 염료 적층 구조를 통해 N749와 N719를 포함하는 염료감응 태양 전지는 이종의 염료 N719/N749 1:1 혼합 용액으로만 만들어진 비교예 1의 태양 전지와의 비교에서도 광범위한 빛을 흡수하는 성질은 비슷하나 N719 염료의 특성을 이중 염료 적층 구조에서 더 잘 나타내었다. 이는 비교예 1의 경우 N749 염료와 나노 입자층 내의 공간을 공유함에 따라서 나노 입자층 단면적 전체에서 N719가 실질 기여하는 면적이 감소하기 때문이다. 따라서 본 발명이 제시한 이중 염료 적층 구조는 빛의 입사면이 인접한 N719 흡착층이 충분히 단파장 영역의 빛을 흡수하고, 그 이후에 투과되는 장파장을 연속적으로 쌓여있는 N749층이 흡수함으로써 우수한 태양전지 성능을 나타낸다. 그리고 하부층이 혼합형이 아닌 순수한 N719 염료로 존재함에 따라서 개방전압 및 충진계수 면에서도 향상된 성능을 보여준다. 실제로, 도 5에서 면적 적분을 통한 전류밀도 환산시 실시예 2의 경우 10.7을 나타냈으며, 비교예 1의 경우 10.3으로 3.9%의 전류 밀도 상승 효과를 보여주었다.

[0088] 결론적으로, 이중 염료 적층 구조 내에서 N719에 의해 발생한 전류 및 N749에 의해서 발생하는 전류가 효과적으로 산화 입자층을 통해 전달됨을 확인하였으며, 단순히 두 염료를 혼합하여 전지를 제작하는 것보다 더 광범위한 빛을 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 기본적인 성능면에서도 우수한 결과를 보여주었다.

[0089] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 기재하였지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 해당 기술분야의 숙련된 기술자는 상기 기재된 범위 및 하기의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서는 본 발명을 다양하게 변경 및 수정시킬 수 있음을 인지할 수 있을 것이다.

산업이용 가능성

[0090] 본 발명은 태양광을 광범위하게 흡수할 수 있는 다파장 흡수 염료감응 태양전지의 제조에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0091] 도 1a는 유기 염료 태양 전지 구성의 개략적으로 도시한 도면이다.

[0092] 도 1b는 기존에 연구된 직렬식 구조 유기 염료 태양 전지의 개략적인 도면이다.

[0093] 도 2a는 본 발명의 일실시예에 따른 다중염료 적층 유기 염료 태양 전지의 구조를 나타낸 것이다.

[0094] 도 2b는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 상대전극을 활용한 다중염료 적층 유기 염료 태양 전지의 구조를 나타낸 것이다.

[0095] 도 2c는 본 발명에 따른 다중염료 적층 유기 염료 태양 전지의 제작 과정을 나타낸 것이다.

[0096] 도 3은 종래 단일 염료 구조의 흡수 범위 및 본 발명의 다중 염료 적층 구조의 광범위 흡수 범위를 개략적으로 비교하여 나타낸 모식도이다.

[0097] 도 4는 TiO_2 나노입자층 내부에 스타일렌 저중합체를 스핀 코팅하여 중합한 후 루테늄 계열 염료 용액에 50분간 침지시켰을 때, 염료의 흡착이 이루어지는 분포를 나타내는 루테늄 EPMA 원소 분석 결과이다.

[0098] 도 5는 실시예 2 및 비교예 1의 1.5 AM 광 조사 조건하에서의 전류-접압 측정 결과이다.

[0099] 도 6은 실시예 2 및 비교예 1의 입사 광자-전류 변환 효율 측정 결과이다.

[0100] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0101] 10: 투명전도성기판

[0102] 20: 블로킹 층

[0103] 30: 광흡수층 31a: 1차 염료 31b: 2차 염료

[0104] 32: 금속산화물 나노입자

[0105] 40: 산화/환원 전해질

[0106] 50: 접합용수지 60: 백금층

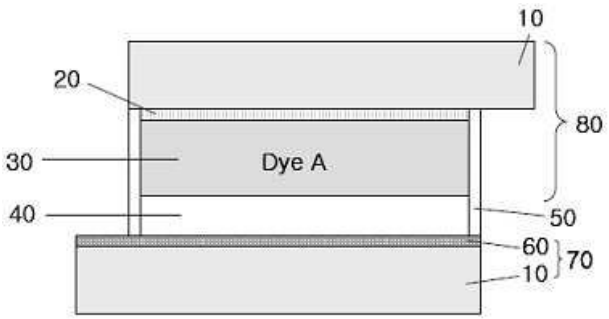
[0107] 70: 상대전극 (또는 후방전극)

[0108] 80: 광전극 (또는 전방전극)

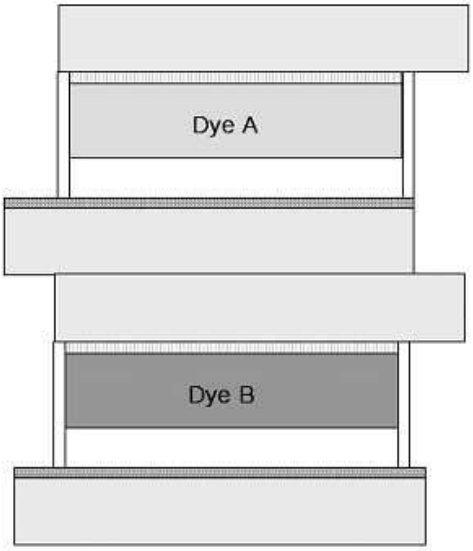
[0109] 90: 고분자

도면

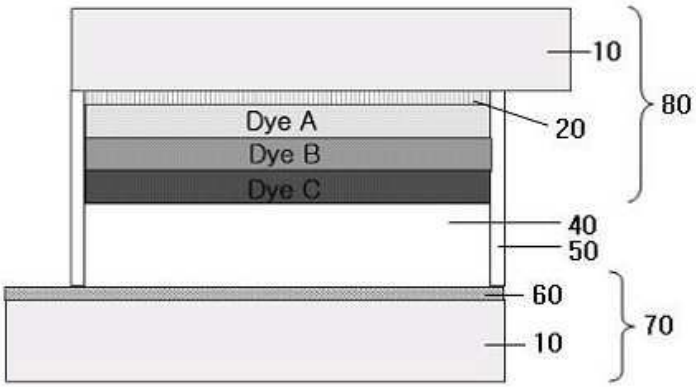
도면1a



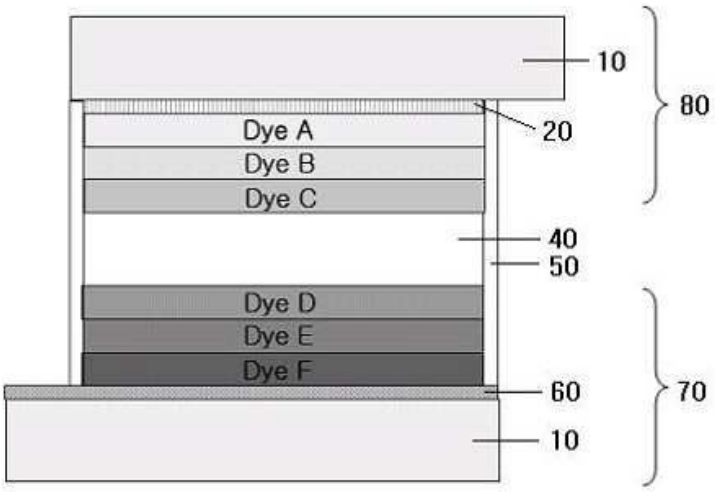
도면1b



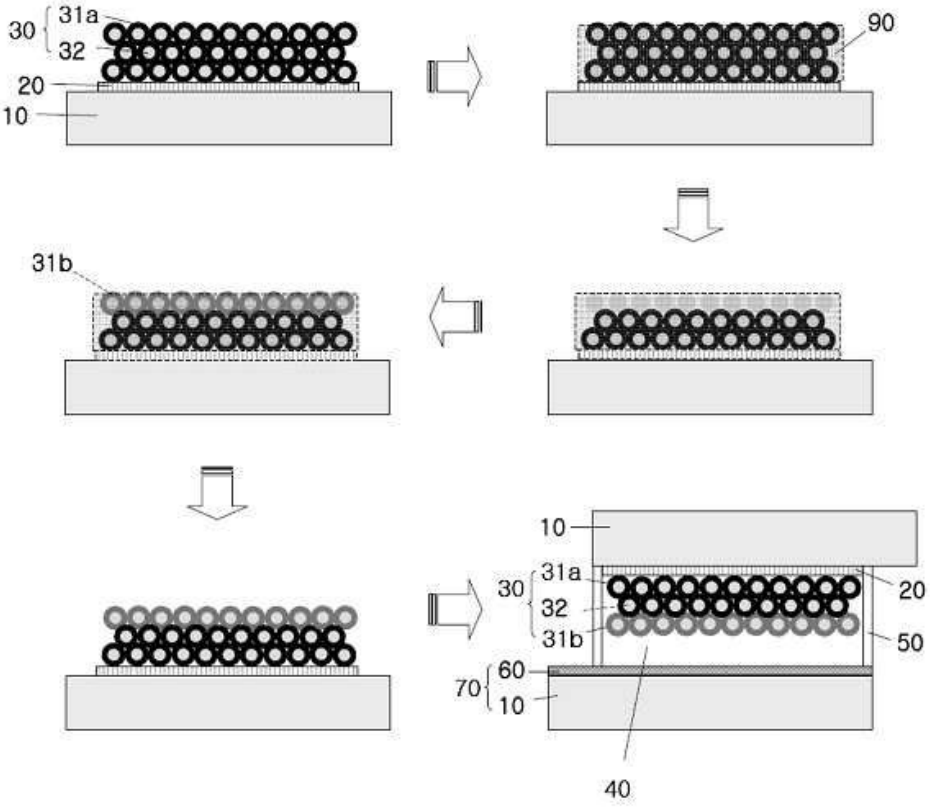
도면2a



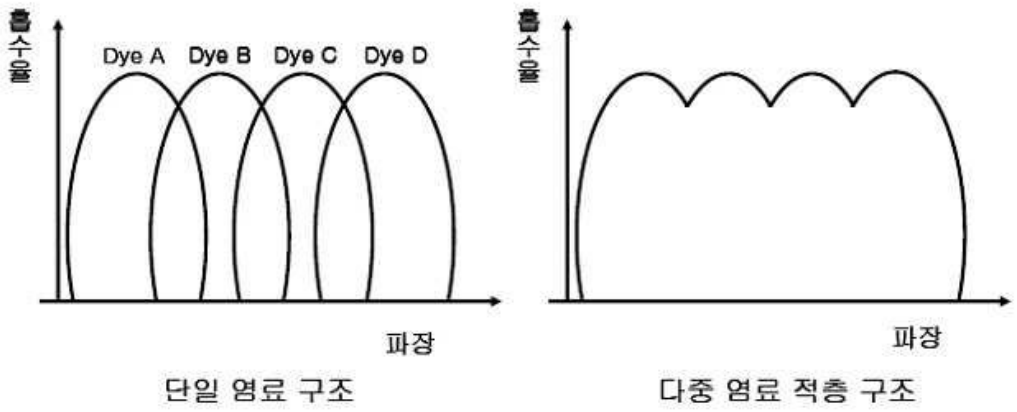
도면2b


10
80
20
Dye A
Dye B
Dye C
40
50
Dye D
Dye E
Dye F
60
70
10

도면2c

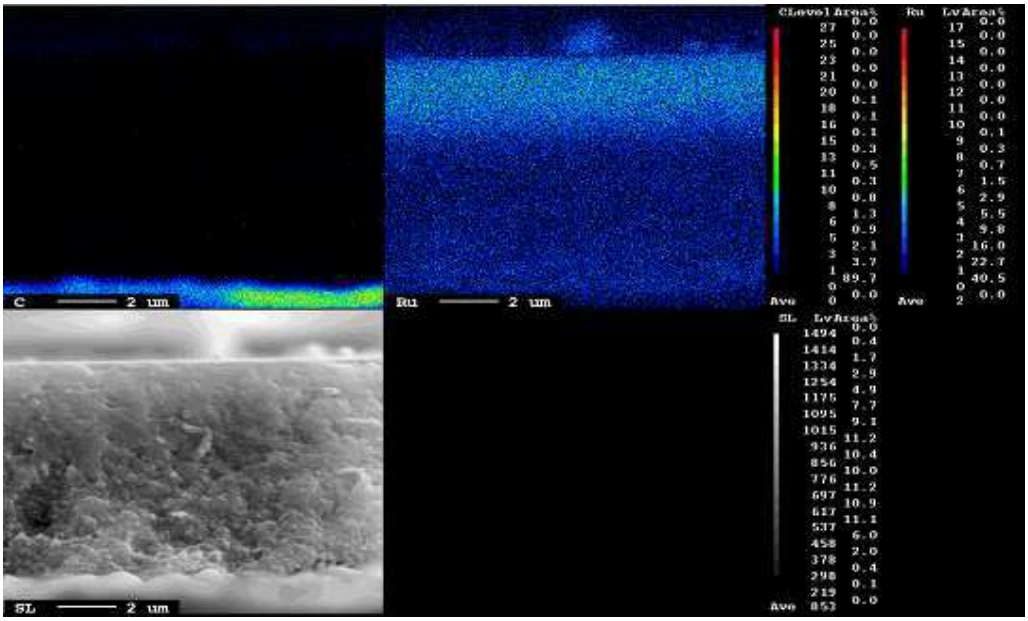

30
31a
32
20
10
90
31b
10
31a
30
32
31b
20
50
70
60
10
40

도면3

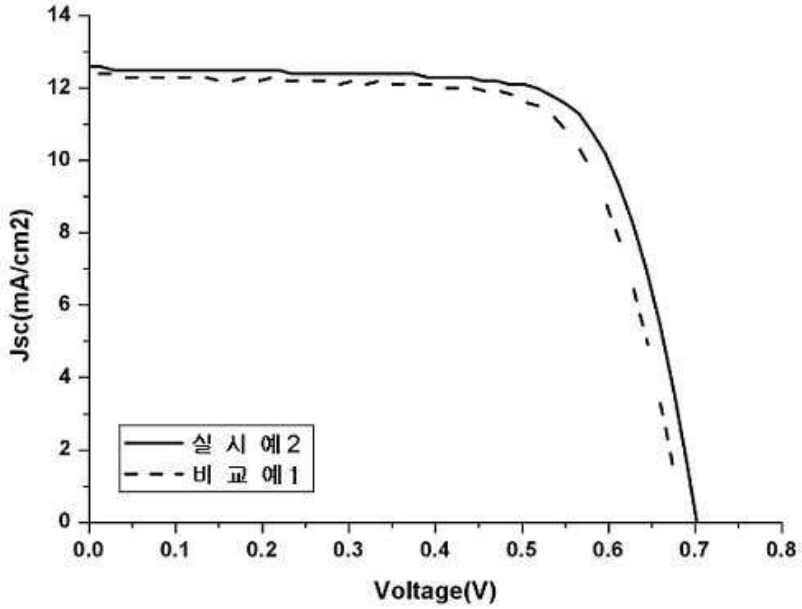


단일 염료 구조 다중 염료 적층 구조

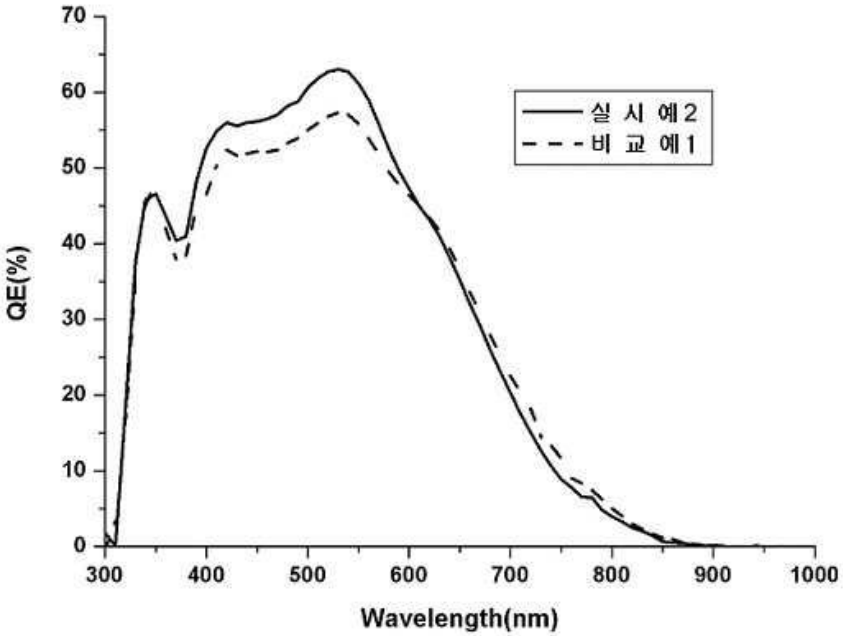
도면4



도면5


Jsc(mA/cm2)
Voltage(V)
실 시 예 2
비 교 예 1
0
2
4
6
8
10
12
14
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8

도면6


QE(%)
Wavelength(nm)
실 시 예 2
비 교 예 1
0
10
20
30
40
50
60
70
300
400
500
600
700
800
900
1000