



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월15일  
(11) 등록번호 10-2265175  
(24) 등록일자 2021년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 31/0352 (2013.01)  
H01L 31/032 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0077345  
(22) 출원일자 2019년06월27일  
심사청구일자 2019년06월27일  
(65) 공개번호 10-2020-0099456  
(43) 공개일자 2020년08월24일  
(30) 우선권주장  
1020190017044 2019년02월14일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2010532409 A  
KR1020080065296 A  
KR1020150045196 A  
KR1020160052871 A

(73) 특허권자  
한양대학교 에리카산학협력단  
경기도 안산시 상록구 한양대학로 55  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
방진호  
경기도 안산시 단원구 안산천남로 245, 901동 405호 (고잔동, 그린빌주공아파트)  
무하마드 아와이스  
경기도 안산시 상록구 한양대학로 55, 한양대학교 제1과학기술관 436호  
이동일  
경기도 고양시 일산동구 강성로 33, 101동 3301호  
(74) 대리인  
박상열, 최내윤

전체 청구항 수 : 총 13 항

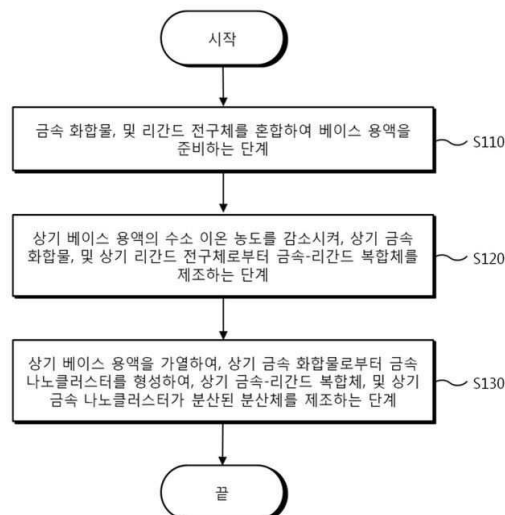
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 금속 구조체 및 그 제조 방법

(57) 요약

금속 구조체가 제공된다. 상기 금속 구조체는, 금속 나노클러스터, 및 금속 이온, 및 상기 금속 이온과 결합된 리간드를 포함하는 금속-리간드 복합체를 포함하되, 수소 이온 농도에 따라, 코어-셸 구조체 또는 분산체로 가역적으로 변환되고, 상기 코어-셸 구조체는, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 것을 포함하고, 상기 분산체는, 상기 금속 나노클러스터로부터 상기 금속-리간드 복합체가 분산된 것을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 10/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018R1E1A2A02086254
부처명	과학기술정보통신부(2017Y)
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 / 전략공모 / X프로젝트(후속연구)
연구과제명	금속 나노클러스터-플라즈모닉 금속 나노입자-산화물 반도체 적층형 메타구조 광전
극 디자인과 태양광 에너지	전환 장치에서의 응용 기술 개발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	(재)한국연구재단
연구기간	2018.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018R1A6A1A03024231
부처명	교육부(2013Y)
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 / 기초연구기반구축사업 / 대학중점연구소지원사업-중점연구
소지원(이공계분야)	
연구과제명	나노센서연구소
기 여 율	10/100
과제수행기관명	(재)한국연구재단
연구기간	2018.06.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2016R1A1A1A05005038
부처명	과학기술정보통신부(2017Y)
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 / 신진연구지원사업 / 신진연구(후속연구)
연구과제명	효율적인 태양광 에너지 전환을 위한 나노무기 전극소재 개발
기 여 율	15/100
과제수행기관명	(재)한국연구재단
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018M3D1A1089380
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업/미래소재디스커버리사업
연구과제명	Power-to-Gas 전환 반응용 맞춤형 거대원자 촉매 개발
기 여 율	5/100
과제수행기관명	(재)한국연구재단
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 나노클러스터; 및

금속 이온, 및 상기 금속 이온과 결합된 리간드를 포함하는 금속-리간드 복합체를 포함하되,

수소 이온 농도에 따라, 코어-셸 구조체 또는 분산체로 가역적으로 변환되고,

상기 코어-셸 구조체는, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 것을 포함하고,

상기 분산체는, 상기 금속 나노클러스터로부터 상기 금속-리간드 복합체가 분산된 것을 포함하는 금속 구조체.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 수소 이온 농도가 상대적으로 높은 경우, 상기 금속-리간드 복합체 간의 결합이 유도되어, 상기 금속 나노클러스터 표면 상에 상기 금속-리간드 복합체가 응집된 상기 코어-셸 구조체를 형성하고,

상기 수소 이온 농도가 상대적으로 낮은 경우, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터 표면에서 해리되어 상기 분산체를 형성하는 것을 포함하는 금속 구조체.

#### 청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 리간드는, 티올레이트기(thiolate), 카르복실기(carboxyl), 또는 티올기(thiol) 중에서 어느 하나의 작용기를 포함하는 금속 구조체.

#### 청구항 4

제1 항에 있어서,

산성 조건에서 제1 광 발광(Photo-luminescence) 세기를 갖고,

염기성 조건에서 제1 광 발광 세기보다 낮은 제2 광 발광 세기를 갖는 금속 구조체.

#### 청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 커질수록, 광 발광 세기가 증가하는 것을 포함하는 금속 구조체.

#### 청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 커질수록, 400 내지 600nm의 범위에서 흡광(Absorbance) 세기가 증가하는 것을 포함하는 금속 구조체.

#### 청구항 7

광전극;

상대 전극;

상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 배치된 전해질; 및

상기 광전극 상에 형성된 광변환층을 포함하되,

상기 광변환층은, 전극 입자와 결합된 제1 항에 따른 금속 구조체를 포함하는 태양전지.

#### 청구항 8

금속 화합물, 및 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액을 준비하는 단계;

상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터를 형성하여, 상기 금속-리간드 복합체, 및 상기 금속 나노클러스터가 분산된 분산체를 제조하는 단계를 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 분산체를 제조하는 단계 후에,

상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 증가시켜, 상기 금속 나노클러스터 표면에서 상기 금속-리간드 복합체의 응집으로, 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체를 갖는 코어-셸 구조체를 제조하는 단계를 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 베이스 용액을 제조하는 단계는,

용매 내에 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 제공하는 단계;

상기 용매 내에서 상기 금속 화합물의 금속 이온이 해리되는 단계; 및

상기 금속 이온, 및 상기 리간드 전구체의 작용기가 결합하여, 금속-리간드 단위체를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계는,

상기 금속-리간드 단위체의 올리고머화 반응으로 상기 금속-리간드 복합체를 형성하는 단계를 포함하되,

상기 작용기는, 티올레이트기(thiolate), 카르복실기(carboxyl), 또는 티올기(thiol) 중에서 어느 하나를 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제8 항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터를 형성하는 단계에서, 상기 베이스 용액을 가열하는 온도가 높을수록, 제조된 상기 금

속 나노클러스터의 평균 입경이 증가하는 것을 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

## 청구항 12

제8 항에 있어서,

상기 금속 화합물은, 질산은( $\text{AgNO}_3$ )인 것을 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

## 청구항 13

제8 항에 있어서,

상기 리간드 전구체는, 글루타티온(Glutathione)인 것을 포함하는 금속 구조체의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 출원은, 금속 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 금속 나노클러스터와, 금속 이온 및 상기 금속 이온과 결합된 리간드를 포함하는 금속-리간드 복합체를 포함하고, 수소 이온 농도에 따라 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속-리간드 복합체 간의 배열 구조가 가역적으로 변화하는 금속 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 분자와 같은 이산 전자 구조(discrete electron structure)를 갖는 금속 나노클러스터는 독특한 광학적 특성, 광전자적(optoelectronic) 특성 또는 촉매 특성을 가져, 이와 관련된 다양한 응용 분야에 활용되고 있다. 특히, HOMO 레벨 및 LUMO 레벨 간의 에너지 차이가 가시광 영역에 포함되고, 이에 따라, 조사된 가시광으로 내부에서 형성된 들뜬 전자의 수명이 긴 금속 나노클러스터는 태양전지의 광흡수 물질로 용이하게 사용될 수 있다.
- [0003] 일반적으로, 태양전지는 광을 흡수하여 생성된 들뜬 전자를 직접적으로 전달받는 광전극, 및 광전극에 대응되는 상대전극으로 구성될 수 있다. 이 때, 광전극의 표면에 금속 나노클러스터를 제공하여, 금속 나노클러스터는 태양전지 내에서 들뜬 전자를 생성하는 물질로 사용될 수 있다.
- [0004] 하지만, 광전극과 금속 나노클러스터 간의 결합력이 떨어질 수 있고, 태양전지의 구동에 따라 태양전지 내부의 다른 구성 성분들과 접촉으로, 금속 나노클러스터가 산화되는 등의 문제점이 발생할 수 있다. 이에 따라, 유기물과 결합시키거나, 유기물로 코팅시켜 금속 나노클러스터의 안정성을 향상시키는 연구가 수행되고 있다.
- [0005] 예를 들어, 대한민국 등록 특허 공보 10-1380185(출원번호 10-2012-0036868)에는 금속나노입자의 표면 플라즈몬 공명현상을 이용한 유기박막태양전지에 있어서, 기판 상의 투명전극층과 금속전극패턴층 사이에 버퍼층과 활성층을 포함하며, 금속 나노입자가 도핑되지 않은 상기 버퍼층 상에 금속 나노입자가 포함된 용액의 스핀코팅으로 형성된 임시층을 형성하고, 상기 임시층 위에 광전변환을 위한 물질로 이루어진 상기 활성층을 형성하여 열처리함으로써, 상기 활성층이 상기 임시층의 금속 나노입자에 의해 도핑된 형태인 것을 특징으로 하는 유기박막태양전지가 개시된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0006] 본 출원이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 화학적 및 구조적 안정성이 향상된 포함하는 금속 구조체 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0007] 본 출원이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 주변 수소 이온 농도의 변화에 따라 가역적으로 형태가 변하는 금속 구조체 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 집광성(light harvesting)이 향상된 금속 구조체 및 그 제

조 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 출원이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 상술된 것에 제한되지 않는다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 금속 구조체를 제공한다.

[0011] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체는, 금속 나노클러스터, 및 금속 이온, 및 상기 금속 이온과 결합된 리간드를 포함하는 금속-리간드 복합체를 포함하되, 수소 이온 농도에 따라, 코어-셸 구조체 또는 분산체로 가역적으로 변환되고, 상기 코어-셸 구조체는, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 것을 포함하고, 상기 분산체는, 상기 금속 나노클러스터로부터 상기 금속-리간드 복합체가 분산된 것을 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체는, 상기 수소 이온 농도가 상대적으로 높은 경우, 상기 금속-리간드 복합체 간의 결합이 유도되어, 상기 금속 나노클러스터 표면 상에 상기 금속-리간드 복합체가 응집된 상기 코어-셸 구조체를 형성하고, 상기 수소 이온 농도가 상대적으로 낮은 경우, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터 표면에서 해리되어 상기 분산체를 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 따르면, 상기 리간드는, 티올레이트기(thiolate), 카르복실기(carboxyl), 또는 티올기(thiol) 중에서 어느 하나의 작용기를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체는, 산성 조건에서 제1 광 발광(Photo-luminescence) 세기를 갖고, 염기성 조건에서 제1 광 발광 세기보다 낮은 제2 광 발광 세기를 가질 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체는, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 커질수록, 광 발광 세기가 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체는, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 커질수록, 400 내지 600nm의 범위에서 흡광(Absorbance) 세기가 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 태양전지를 제공한다.

[0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 태양전지는, 광전극, 상대 전극, 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 배치된 전해질, 및 상기 광전극 상에 형성된 광변환층을 포함하되, 상기 광변환층은, 전극 입자와 결합된 상기 금속 구조체를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 금속 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체의 제조 방법은, 금속 화합물, 및 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액을 준비하는 단계, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계, 및 상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터를 형성하여, 상기 금속-리간드 복합체, 및 상기 금속 나노클러스터가 분산된 분산체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 분산체를 제조하는 단계 후에, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 증가시켜, 상기 금속 나노클러스터 표면에서 상기 금속-리간드 전구체의 응집으로, 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체를 갖는 코어-셸 구조체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 용액을 제조하는 단계는, 용매 내에 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 제공하는 단계, 상기 용매 내에서 상기 금속 화합물의 금속 이온이 해리되는 단계, 및 상기 금속 이온, 및 상기 리간드 전구체의 작용기가 결합하여, 금속-리간드 단위체를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계는, 상기 금속-리간드 단위체의 올리고머화 반응으로 상기 금속-리간드 복합체를 형성하는 단계를 포함하되, 상기 작용기는, 티올레이트기(thiolate), 카르복실기(carboxyl), 또는 티올기(thiol) 중에서 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0025] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 나노클러스터를 형성하는 단계에서, 상기 베이스 용액을 가열하는 온도가 높을수록, 제조된 상기 금속 나노클러스터의 평균 입경이 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 화합물은, 질산은( $\text{AgNO}_3$ )인 것을 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시 예에 따르면, 상기 리간드 전구체는, 글루타티온(Glutathione)인 것을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시 예에 따른, 금속 구조체의 제조 방법은, 금속 화합물, 및 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액을 준비하는 단계, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계, 및 상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터를 형성하여, 상기 금속-리간드 복합체, 및 상기 금속 나노클러스터가 분산된 분산체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 금속-리간드 복합체를 제조하는 단계는 염기성 물질을 첨가하여 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시키는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 베이스 용액은 pH 11의 수소 이온 농도를 가질 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 화합물에서 해리된 금속 이온, 및 상기 리간드 전구체의 작용기가 결합되어, 상기 금속-리간드 복합체가 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 이온은 은 이온일 수 있고, 상기 리간드 전구체의 작용기는 카르복실기, 티올기 또는 티올레이트기 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0030] 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계는 상기 베이스 용액을 가열하는 온도에 따라 서로 다른 크기의 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 베이스용액을 가열하는 경우, 상기 베이스용액 내의 금속 이온이 상기 리간드 전구체에 의해 환원될 수 있고, 이에 따라, 환원된 상기 금속 이온이 응집되어 상기 금속 나노클러스터가 제조될 수 있다. 이 때, 상기 베이스 용액을 가열하는 온도가 높을수록 상기 금속 나노클러스터의 크기가 증가할 수 있다.

[0031] 상기 분산체를 제조하는 단계 후에, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 증가시켜, 상기 금속 나노클러스터 표면에서 상기 금속-리간드 전구체의 응집으로, 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속 나노클러스터의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체를 갖는 코어-셸 구조체가 제조될 수 있다.

[0032] 구체적으로, 상기 베이스 용액에 산성 물질을 첨가하여 상기 수소 이온 농도를 증가시킬 수 있고, 이에 따라, 상기 베이스 용액 내의 제공된 수소 이온이 상기 금속-리간드 복합체의 카르복실기에 제공될 수 있다. 따라서, 상기 카르복실기 간의 결합이 유도될 수 있다. 또한, 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속-리간드 복합체는 동일한 금속을 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터, 및 상기 금속-리간드 복합체 간에 높은 친화도를 가져, 상기 금속 나노클러스터 표면에서 상기 금속-리간드 복합체가 용이하게 응집될 수 있다.

[0033] 주변 수소 이온 농도가 감소하는 경우, 상기 금속 나노클러스터 표면에 응집된 상기 금속-리간드 복합체가 해리될 수 있고, 이에 따라, 상기 코어-셸 구조체는 상기 분산체로 용이하게 변환될 수 있다. 즉, 상기 금속 구조체는 수소 이온 농도에 따라, 상기 코어-셸 구조체 또는 상기 분산체로 가역적으로 변환될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 제1 구조를 갖는 금속 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 제1 구조를 갖는 금속 구조체의 개략적인 모식도이다.

도 3는 본 발명의 실시 예에 따른 제2 구조를 갖는 금속 구조체의 개략적인 모식도이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 개략적인 단면도이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광변환층 내에서 생성된 들뜬 전자의 이동 경로를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광변환층 내에서 생성된 들뜬 전자의 이동 메커니즘을 나타내는 밴드 다이어그램이다.

도 7 내지 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 제조 순서에 따라 생성된 결과물을 촬영한 사진이다.

도 12 및 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 14 및 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 평균 수력학적 입경(mean hydrodynamic diameter)의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 제조 공정에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 18은 본 발명의 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체에 조사되는 빛에 따른 전기영동법 결과를 나타내는 도면이다.

도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 입자 크기 분포도 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 이미지이다.

도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 Ag 3d X-선 광전자 분광법(XPS) 결과를 나타내는 도면이다.

도 23 내지 도 25는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 광 발광 및 여기(excitation) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 26은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 27은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 시간에 따른 광 발광 수명 감쇠(decay)를 나타내는 그래프이다.

도 28은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 정상상태(steady-state) 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 29는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 광발광 감쇠 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 30 내지 도 32는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 상기 전극 입자에 따른 시간 분해된 흡광 차이(time-resolved difference absorption) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 33 내지 도 35는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 시간에 따른 정규화된(normalized) 흡광 차이를 나타내는 그래프이다.

도 36은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 티타늄 산화물의 결합체의 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 37은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 전압 대비 전류 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 38은 시간에 따른 정규화된 전류를 나타내는 그래프이다.

도 39 내지 도 41은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 나타내는 도면이다.

도 42는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 나이퀴스트 선도에 따라 추출된 등가 회로를 나타내는 도면이다.

도 43은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 화학적 전기용량(chemical capacitance)을 나타내는 그래프이다.

도 44 내지 도 46은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 등가 전도대 전압(equivalent conduction band voltage)에 따른 태양전지 파라미터를 나타내는 그래프이다.

도 47은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광전극에 AM 1.5G 광원이 입사되었을 때의 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 48은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 최대 전류 밀도, 및 단락 전류를 나타내는 도면이다.

도 49는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 입사 광자당 전류 효율(Incident photon-to-current efficiency, IPCE) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 50은 광수확효율(Light harvesting efficiency,  $\eta_{LHE}$ ) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

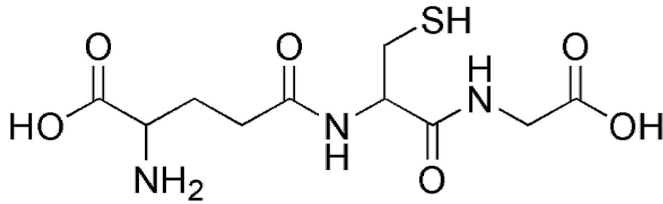


도 51은 내부 양자 효율(Internal quantum efficiency, IQE) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

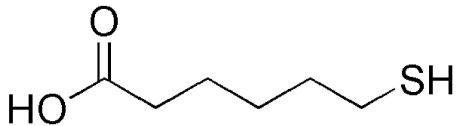
- [0035] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0036] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0037] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0038] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0039] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 제1 구조를 갖는 금속 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 제1 구조를 갖는 금속 구조체의 개략적인 모식도이고, 도 3는 본 발명의 실시 예에 따른 제2 구조를 갖는 금속 구조체의 개략적인 모식도이다.
- [0042] 도 1을 참조하면, 금속 화합물, 및 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액이 준비될 수 있다(S110).
- [0043] 구체적으로, 상기 베이스 용액은 용매 내에 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 제공하여 제조될 수 있다. 이 때, 상기 금속 화합물은 상기 베이스 용액 내에서 금속 이온(110m)과 염으로 해리될 수 있고, 동시에 상기 금속 이온(110m)과 상기 리간드 전구체의 작용기가 결합되어 금속-리간드 단위체가 제조될 수 있다. 따라서, 상기 베이스 용액은 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체가 결합된 상기 금속-리간드 단위체를 포함할 수 있다.
- [0044] 일 실시 예에 따르면, 상기 용매는 수계 용매일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 용매는 증류수, 메탄올, 또는 에탄올 중에서 적어도 어느 하나 일 수 있다.
- [0045] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 화합물은 은, 금, 백금, 구리 및 팔라듐 중에서 적어도 어느 하나의 금속 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 금속 화합물은 질산은( $\text{AgNO}_3$ ), 황산은( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), 염화금산( $\text{HAuCl}_4$ ), 염화백금산( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), 염화팔라듐( $\text{PdCl}_2$ ), 또는 질산구리( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따르면, 상기 리간드 전구체는 아래의 <화학식 1>로 표기되는 글루타티온(Glutathione), 아래의 <화학식 2>로 표기되는 6-머캅토헥사노익산(MHA), 아래의 <화학식 3>으로 표기되는 3-머캅토프로피오닉산(MPA), 아래의 <화학식 4>로 표기되는 시스테인(Cystm), 아래의 <화학식 5>로 표기되는 2-머캅토포에탄올(MetH), 또는 2,2'-(에틸렌디옥시)디에탄티올(EDT) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0047] <화학식 1>



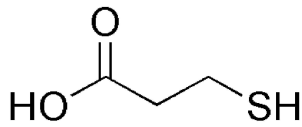
[0048]

[0049] <화학식 2>



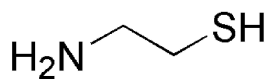
[0050]

[0051] <화학식 3>



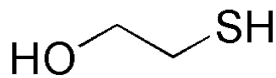
[0052]

[0053] <화학식 4>



[0054]

[0055] <화학식 5>



[0056]

[0057] 일 실시 예에 따르면, 상기 작용기는 티올레이트기(thiolate), 카르복실기(carboxyl), 또는 티올기(thiol) 중에서 어느 하나일 수 있다.

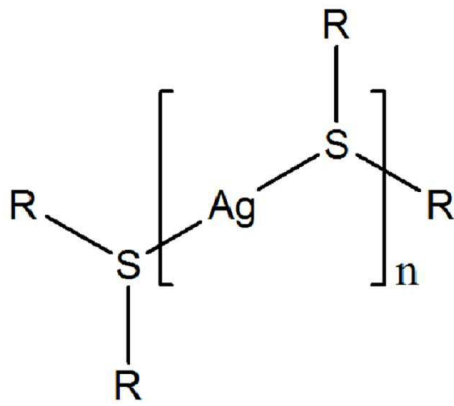
[0058] 예를 들어, 상기 용매가 물이고, 상기 금속 화합물이 질산은이고, 상기 리간드 전구체가 글루타티온인 경우, 수용액 내에서 상기 질산은은 질산 이온 및 은 이온으로 해리될 수 있다. 이 때, 상기 은 이온은 상기 글루타티온의 작용기인 티올기(SH)와 반응할 수 있고, 이에 따라, 상기 은 이온, 및 상기 글루타티온이 결합하여, 은-글루타티온 단위체가 제조될 수 있다. 상기 은-글루타티온 단위체는 상기 수용액 내에서 흰색의 침전물을 형성할 수 있다.

[0060] 도 1을 참조하면, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다(S120).

[0061] 구체적으로, 상기 베이스 용액 내에 염기성 물질이 제공되어, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도가 감소될 수 있다. 이에 따라, 상기 금속-리간드 단위체 간의 올리고머 반응으로 상기 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다. 다시 말하면, 상기 금속-리간드 단위체의 상기 금속 이온(110m), 및 리간드(110l)가 연속적으로 결합된 상기 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다.

[0062] 예를 들어, 상기 금속-리간드 단위체가 상기 은-글루타티온 단위체이고, 상기 염기성 물질이 수산화나트륨(NaOH)인 경우, 상기 베이스 용액 내에 상기 수산화나트륨 수용액이 제공될 수 있다. 이에 따라, 상기 은-글루타티온 단위체의 올리고머 반응으로 아래의 <화학식 6>으로 표기되는 상기 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도는 pH 11일 수 있다.

[0063] <화학식 6>



[0064]

[0065]

여기서, 상기 R은 상기 <화학식 1>로 표기되는 상기 글루타티온의 상기 티올기와 결합된 화학 구조를 나타낼 수 있다.

[0067]

도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터(100)를 형성하여, 상기 금속-리간드 복합체(110), 및 상기 금속 나노클러스터(100)가 분산된 분산체가 제조될 수 있다(S130).

[0068]

상술된 바와 같이, 상기 베이스 용액은 상기 금속-리간드 복합체(110)를 포함할 수 있고, 상기 금속-리간드 복합체(110)의 제조에 사용되지 않고 잔존된 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 포함할 수 있다.

[0069]

상기 베이스 용액을 가열하는 경우, 상기 금속-리간드 복합체(110) 내의 상기 금속 이온(110m)은 상기 금속 이온(110m)과 결합된 상기 리간드(110l)에 의해 환원될 수 있고, 동시에, 상기 금속 이온(110m)과 결합된 상기 리간드(110l)는 산화될 수 있다. 이에 따라, 환원된 상기 금속 이온(110m), 및 산화된 상기 리간드(110l) 간의 결합이 분리되며, 환원된 상기 금속 이온(110m) 간의 응집이 발생할 수 있다. 다시 말하면, 상기 금속-리간드 복합체(110) 중에서 일부가 분해되며, 환원된 상기 금속 이온(110m)이 형성될 수 있고, 환원된 상기 금속 이온(110m) 간의 응집이 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 베이스 용액은 분해되지 않은 상기 금속-리간드 복합체(110), 및 환원된 상기 금속 이온(110m)이 응집되어 형성된 상기 금속 나노클러스터(100)를 포함할 수 있다.

[0070]

또한, 상기 베이스 용액을 가열함에 따라, 상기 금속-리간드 복합체(110)의 제조에 사용되지 않고, 상기 베이스 용액 내에 잔존된 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체 간의 산화-환원 반응이 발생할 수 있다. 상술된 바와 같이, 상기 금속 화합물의 상기 금속 이온(110m)이 상기 리간드 전구체에 의해 환원될 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100)가 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 베이스 용액은 상기 금속-리간드 복합체(110), 및 상기 금속 화합물로부터 제조된 상기 금속 나노클러스터(100)를 포함할 수 있다.

[0071]

일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 용액을 가열하는 온도가 증가할수록, 생성된 상기 금속 나노클러스터(100)의 평균 입경이 증가할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100)는 흡수단(absorption edge)에서 흡광 계수가 증가될 수 있다.

[0072]

상술된 바에 따라, 상기 금속-리간드 복합체(110), 및 상기 금속 나노클러스터(100)를 포함하는 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체가 제조될 수 있다. 구체적으로, 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터(100)와, 상기 금속 이온(110m) 및 상기 리간드(110l)가 결합된 상기 금속-리간드 복합체(110)가 분산된 분산체일 수 있다.

[0074]

일 변형 예에 따르면, 상술된 바와 달리, 상기 금속 나노클러스터(100)가 먼저 제조된 후, 상기 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 분산체를 제조하는 단계는 상기 금속 화합물, 및 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액을 제조하는 단계, 상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터(100)를 형성하는 단계, 및 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 형성된 금속-리간드 복합체(110), 및 상기 금속 나노클러스터(100)가 분산된 상기 분산체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0075]

상술된 바와 같이, 상기 베이스 용액 내에서 상기 금속 화합물은 상기 금속 이온(110m)으로 해리될 수 있다. 해리된 상기 금속 이온(110m)은 상기 리간드 전구체에 의해 환원 및 응집될 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100)가 형성될 수 있다. 상기 금속 나노클러스터(100)를 형성하는 단계 후에, 상기 베이스 용액은 상

기 금속 나노클러스터(100)의 제조에 사용되지 않은 상기 금속 화합물과 상기 리간드 전구체, 및 상기 나노클러스터(100)를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 베이스 용액의 수소 이온을 감소시키는 경우, 상기 금속 화합물에서 해리된 상기 금속 이온(100m), 및 상기 리간드 전구체가 결합하여 상기 금속-리간드 복합체(110)가 제조될 수 있다. 즉, 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체가 제조될 수 있다.

[0077] 다른 변형 예에 따르면, 상술된 바와 달리, 상기 금속 나노클러스터(100), 및 상기 금속-리간드 복합체(110)가 각각 다른 배치에서 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 분산체를 제조하는 단계는 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 포함하는 제1 혼합 용액, 및 제2 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합 용액의 수소 이온 농도를 감소시켜, 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체로부터 금속-리간드 복합체(110)를 형성하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 가열하여 상기 금속 화합물로부터 금속 나노클러스터(100)를 제조하는 단계, 및 상기 제1 혼합 용액, 및 상기 제2 혼합 용액을 혼합하여, 상기 금속-리간드 복합체(110), 및 상기 금속 나노클러스터(100)가 분산된 상기 분산체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0078] 구체적으로, 상기 제1 혼합 용액, 및 상기 제2 혼합 용액은 상기 베이스 용액과 실질적으로 동일하게 제조될 수 있다. 이 때, 상기 제1 혼합 용액은 본 발명의 실시 예에 따른 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체를 제조하는 방법과 동일하게 제조되되, 상기 금속-리간드 복합체(110)를 제조하는 단계까지 수행될 수 있다. 또한, 상기 제2 혼합 용액은 본 발명의 일 변형 예에 따른 제1 구조를 갖는 금속 구조체를 제조하는 방법과 동일하게 제조되, 상기 금속 나노클러스터(100)를 제조하는 단계까지 수행될 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 혼합 용액은 상기 금속-리간드 복합체(110)를 포함할 수 있고, 상기 제2 혼합 용액은 상기 금속 나노클러스터(100)를 포함할 수 있다. 따라서, 상술된 바와 같이, 상기 제1 혼합 용액 및 상기 제2 혼합 용액을 혼합하여, 도 2에 도시된 바와 같은 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체가 제조될 수 있다.

[0080] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체는 상술된 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체를 포함하는 상기 베이스 용액 내의 수소 이온 농도를 증가시켜 제조될 수 있다.

[0081] 구체적으로, 상기 베이스 용액 내에 산성 물질이 제공되어, 상기 수소 이온 농도가 증가할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속-리간드 복합체(110) 간의 결합이 유도되어, 상기 금속-리간드 복합체(110)가 상기 금속 나노클러스터(100)의 표면에서 응집될 수 있다. 즉, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터(110), 및 상기 금속 나노클러스터(100)의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체(110)를 포함하는 코어-셸 구조체가 제조될 수 있다.

[0082] 예를 들어, 상기 금속-리간드 복합체(110)가 상기 은-글루타티온 복합체이고, 상기 금속 나노클러스터(100)가 은 나노클러스터이고, 상기 산성 물질이 염산(HCl)인 경우, 상기 베이스 용액 내에 염산 수용액이 제공될 수 있다. 이에 따라, 상기 베이스 용액 내에 수소 이온 농도가 증가할 수 있다. 또한, 상기 은-글루타티온 복합체의 카르복실기(COOH)에 상기 수소 이온이 제공(protonation)될 수 있고, 동시에, 상기 수소가 제공된 상기 카르복실기 간의 결합이 유도될 수 있다. 일반적으로, 상기 은 나노클러스터에 포함된 0가의 은, 및 상기 은-글루타티온 복합체에 포함된 1가의 은 이온 간에는 친화도(affinity)가 높을 수 있다. 따라서, 상기 은 나노클러스터 표면에서 상기 카르복실기 간의 결합으로 상기 은-글루타티온 복합체가 응집될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도는 pH 3.75일 수 있다.

[0083] 이에 따라, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터(100), 및 상기 금속 나노클러스터(100)의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체(110)를 포함하는 코어-셸 구조체가 제조될 수 있다.

[0085] 상기 금속 구조체는 주변의 수소 이온 농도 변화에 따라 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체) 또는 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)로 가역적으로 변환될 수 있다. 즉, 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체)를 포함하는 용액의 수소 이온 농도를 증가시키는 경우, 상술된 바와 같이, 상기 금속-리간드 복합체(110) 간의 결합이 유도될 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100), 및 상기 금속 나노클러스터(100)의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체(110)를 포함하는 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)가 형성될 수 있다. 또한, 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)를 포함하는 용액의 수소 이온 농도를 감소시키는 경우, 상기 금속-리간드 복합체(110) 간의 결합이 해리될 수 있다. 이에 따라, 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)는 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체)로 변환될 수 있다. 구체적으로, 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체)는 염기성 조건에서 형성될 수 있고, 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)는 산성 조건에서 형성될 수 있다.

[0086] 또한, 상기 금속 구조체는 주변 수소 이온 농도에 따라 광 발광 피크의 세기가 변할 수 있다. 즉, 상기 금속 구

조체는 주변 수소 이온 농도가 증가할수록, 상기 광 발광 피크의 세기가 증가할 수 있다. 상술된 바와 같이, 제 1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체)를 포함하는 용액의 수소 이온 농도를 증가시키는 경우, 상기 금속-리간드 복합체(110)가 상기 금속 나노클러스터(100) 주변으로 응집될 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 구조체의 크기가 증가할 수 있다. 따라서, 상기 금속 구조체는 주변 수소 이온 농도가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 평균 입경이 증가할 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 구조체의 광 발광 피크의 세기가 증가할 수 있다.

[0088] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 개략적인 단면도이다.

[0089] 도 4를 참조하면, 광전극(210), 상대전극(240), 상기 광전극(210)과 상기 상대전극(240) 사이에 배치된 전해질(230), 및 상기 광전극(210) 상에 형성된 광변환층(220)을 포함하는 태양전지가 제조될 수 있다.

[0090] 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 광변환층(220)은 전극 입자(222), 및 상기 전극 입자(222)와 결합된 금속 구조체(224)를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 금속 구조체(224)는 외부에서 조사되는 빛 에너지를 흡수하여, 들뜬 전자를 생성할 수 있고, 상기 전극 입자(222)는 상기 들뜬 전자를 전달받아 상기 광전극(210)으로 상기 들뜬 전자를 이동시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 입자(222)는 티타늄 산화물( $TiO_2$ ) 또는 지르코늄 산화물( $ZrO_2$ ) 중에서 적어도 어느 하나의 금속 산화물이 도포되어 형성된 것일 수 있다.

[0091] 즉, 상기 빛 에너지는 상기 광전극(210)을 투과하여, 상기 광변환층(220)으로 전달될 수 있다. 이에 따라, 상기 광전극(210)은 광학적으로 투과도가 높은 물질로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 광전극(210)은 전도성 유리, 또는 전도성 고분자가 도포된 플라스틱 기판일 수 있다.

[0092] 구체적으로 예를 들어, 상기 전도성 유리는 불소-도핑 주석 산화물(FTO), 인듐-주석 산화물(ITO), 또는 알루미늄-도핑 아연 산화물(AZO) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0093] 다른 예를 들어, 상기 플라스틱 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 또는 폴리이미드(PI) 등에서 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리옥틸티오펜, 폴리피롤, 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0094] 구체적으로, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 광변환층(220)은 기공을 갖는 상기 전극 입자(222) 박막, 및 상기 전극 입자(222)와 결합된 상기 금속 구조체(224)를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 금속 구조체(224)는 상기 기공 내에 개재될 수 있고, 이에 따라, 상기 전극 입자(222) 박막 내에 상기 금속 구조체(224)가 제공될 수 있다. 또한, 상기 전해질(230)은 상기 기공 내로 담지될 수 있다.

[0095] 상기 금속 구조체(224)는 본 발명의 실시 예에 따른 상기 코어-셸 구조체(제2 구조)일 수 있다. 상기 코어-셸 구조체는 작용기를 가질 수 있고, 동시에 상기 작용기로 상기 전극 입자(222)와 용이하게 결합될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 금속 나노클러스터(100)가 은 나노클러스터이고, 상기 금속-리간드 복합체(110)가 은-글루타티온 복합체인 경우, 상술된 바와 같이, 상기 은-글루타티온 복합체는 상기 작용기로 카르복실기를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 코어-셸 구조체는 상기 카르복실기로 상기 전극 입자(222)와 용이하게 결합될 수 있다.

[0096] 만약, 상술된 바와 달리, 상기 금속 구조체(224)가 상기 분산체(제1 구조)일 수 있다. 상술된 바와 같이, 상기 분산체의 상기 금속-리간드 복합체(110)는 상기 전극 입자(222)와 용이하게 결합할 수 있다. 반면, 상기 분산체 상기 금속 나노클러스터(100)는 상기 전극 입자(222)와 결합이 용이한 작용기를 포함하지 않을 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100)는 상기 전극 입자(222)와 결합하는 것이 용이하지 않을 수 있다. 이 때, 상기 들뜬 전자는 상기 금속 구조체(224)의 상기 금속 나노클러스터(222)에서 생성될 수 있다. 이에 따라, 상기 분산체(제2 구조) 내에서 생성된 상기 들뜬 전자는 상기 전극 입자(222)로 용이하게 전달되지 않을 수 있다.

[0097] 하지만, 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체(224)가 상기 코어-셸 구조체(제2 구조)인 경우, 상기 금속 나노클러스터(100)는 상기 금속 나노클러스터(100)의 표면을 감싸는 상기 금속-리간드 복합체(110)에 의해, 상기 전극 입자(222)와 용이하게 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터(100)에서 형성된 상기 들뜬 전자를 상기 전극 입자(222)로 용이하게 전달할 수 있다.

[0098] 상기 금속 구조체(224)는 상기 전해질(230)과 접촉할 수 있다. 이 때, 상기 전해질(230)은 액체 상태일 수 있다. 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 코어-셸 구조체는 상기 베이스 용액 내에서 제조될 수 있고, 이에 따라, 상기 코어-셸 구조체는 실질적으로 액상에서 형태 안정성을 가질 수 있다.



- [0099] 또한, 상기 금속 구조체(224)는 상기 전해질(230) 내의 산화-환원 유도체로부터 상기 들뜬 전자를 전달받을 수 있다. 구체적으로, 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체(224)에서 생성된 상기 들뜬 전자는 순차적으로 상기 전극 입자(222), 상기 광전극(210), 및 상기 산화-환원 유도체로 전달될 수 있고, 상기 산화-환원 유도체로 전달된 상기 들뜬 전자는 다시 상기 금속 구조체(224)로 이동될 수 있다. 이 때, 상기 금속 구조체(224)는 상기 산화-환원 구조체(224)에 의한 산화-환원 반응 없이 상기 들뜬 전자만 용이하게 전달받을 수 있다. 즉, 상기 금속 구조체(224)는 화학적 안정성을 가질 수 있다.
- [0100] 상술된 바와 같이, 상기 코어-셸 구조체(제2 구조)는 상기 전극 입자(222)와 용이하게 결합될 수 있고, 형태 안정성 및 화학적 안정성을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 코어-셸 구조체(제2 구조)는 상기 광변환층(220)의 상기 금속 구조체(224)로 용이하게 제공될 수 있다.
- [0101] 상기 상대전극(240)은 상기 광전극(210)과 외부 도선으로 연결될 수 있고, 이에 따라, 상기 광전극(210)으로 전달된 상기 들뜬 전자는 상기 외부 도선을 따라 상기 상대전극(240)으로 용이하게 이동될 수 있다. 예를 들어, 상기 상대전극(240)은 전도성 기재, 및 상기 전도성 기재 상에 형성된 촉매를 포함할 수 있다.
- [0102] 구체적으로 예를 들어, 상기 전도성 기재는 상기 전도성 유리 또는 상기 전도성 고분자가 도포된 상기 플라스틱 기판 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0103] 또한, 예를 들어, 상기 촉매는 백금(Pt), 활성탄, 흑연, 탄소나노튜브(CNT), 카본블랙, 폴리(3,4-에틸렌옥시티오펜) 폴리스티렌 설프오네이트(PEDOT:PSS), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT), 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 또는 폴리피롤 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0104] 상기 전해질(230)은 상기 산화-환원 유도체를 포함할 수 있다. 상술된 바와 같이, 상기 산화-환원 유도체는 상기 상대전극(240)으로부터 전달받은 상기 들뜬 전자를 상기 금속 구조체(224)로 전달시킬 수 있다. 즉, 상기 금속 구조체(224)에서 생성된 상기 들뜬 전자가 상기 금속 구조체(224)로 다시 전달될 수 있다. 이에 따라, 상기 태양전지로 조사된 빛 에너지가 전기 에너지로 용이하게 전환될 수 있다. 또한, 상기 산화-환원 유도체는 상기 상대전극(240)의 상기 촉매에 의해 용이하게 환원될 수 있고, 이에 따라, 상기 태양전지의 상기 광전변환효율이 향상될 수 있다. 예를 들어, 상기 산화-환원 유도체는 요오드계( $I^-/I_3^-$ ), 코발트계( $Co^{2+}/Co^{3+}$ ), 브롬계, 황화시안( $SCN^-$ )계 또는 셀레늄화시안( $SeCN^-$ )계 중에서 선택되는 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 전해질(230)은 이온성 염 또는 첨가제 중에서 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 태양전지의 광전변환효율이 향상될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 이온성 염은 암모늄염, 나트륨염, 또는 리튬염 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 첨가제는 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)일 수 있다.
- [0107] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광변환층 내에서 생성된 들뜬 전자의 이동 경로를 나타내는 도면이다.
- [0108] 도 5를 참조하면, 상기 태양전지의 상기 광변환층(220)을 구성하는 상기 금속 구조체(224), 및 상기 전극 입자(222) 간의 상기 들뜬 전자의 이동 경로가 도시될 수 있다. 도 4를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 태양전지로 조사된 빛 에너지가 상기 금속 구조체(224)에서 흡수되어 상기 들뜬 전자를 생성할 수 있고, 이에 따라, 상기 들뜬 전자가 상기 전극 입자(222)로 이동될 수 있다.
- [0109] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 구조체(224)의 LUMO 레벨은 상기 전극 입자(222)의 전도대보다 높은 에너지를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 구조체(224)에서 생성된 상기 들뜬 전자는 상기 전극 입자(222)의 전도대로 용이하게 이동할 수 있다. 예를 들어, 도 5의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 전극 입자(222)는 3.2eV의 밴드 갭을 갖는 물질일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 전극 입자(222)는 티타늄 산화물일 수 있다.
- [0110] 만약, 상술된 바와 달리, 상기 금속 구조체(224)의 LUMO 레벨은 상기 전극 입자(222)의 전도대보다 높은 에너지를 가질 수 있다. 이 경우, 상기 금속 구조체(224)에서 생성된 상기 들뜬 전자는 상기 전극 입자(222)의 전도대로 이동하는 것이 용이하지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 들뜬 전자는 상기 금속 구조체(224)의 LUMO 레벨에서 HOMO 레벨로 이동하며, 광 발광 현상을 발생시킬 수 있다. 즉, 상기 들뜬 전자가 상기 전극 입자(222)의 전도대로 이동하며, 상기 금속 구조체(224) 내부에서 상기 광 발광 현상이 발생되지 않는 광 발광 소광(PL quenching)이 실질적으로 수행되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 입자(222)는 5.0eV의 밴드 갭을 갖는 물질일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 전극 입자(222)는 지르코늄 산화물일 수 있다.

- [0111] 하지만, 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체(224)의 LUMO 레벨이 상기 전극 입자(222)의 전도대보다 높은 에너지를 가지는 경우, 상기 금속 구조체(224) 내에서 생성된 상기 들뜬 전자가 상기 전극 입자(222)의 전도대로 용이하게 이동할 수 있고, 이에 따라, 상기 금속 구조체(224) 내에서 광 발광 소광(PL quenching)이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 금속 구조체(224)의 LUMO 레벨이 상기 전극 입자(222)의 전도대보다 높은 에너지를 갖는 경우, 상기 태양 전지의 광전변환효율은 용이하게 향상될 수 있다.
- [0113] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광변환층 내에서 생성된 들뜬 전자의 이동 메커니즘을 나타내는 밴드 다이어그램이다.
- [0114] 도 6을 참조하면, 도 5의 (a)를 참조하여 상술된 상기 광변환층(220) 내에서 상기 들뜬 전자의 이동 및 상기 들뜬 전자의 이동에 의한 발광 메커니즘이 도시될 수 있다.
- [0115] 도 4 및 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 외부에서 조사된 빛 에너지(hv)에 의해 상기 금속 구조체(224) 내에서 상기 들뜬 전자가 생성될 수 있다. 이 때, 상기 들뜬 전자는 제1 들뜬 상태( $S_1$ ), 또는 상기 제1 들뜬 상태보다 높은 에너지의 제2 들뜬 상태( $S_2$ ) 등을 가질 수 있다. 상기 들뜬 전자가 상기 제2 들뜬 상태 또는 상기 제2 들뜬 상태보다 높은 에너지를 갖는 경우, 상기 들뜬 전자는 분자내 전하 이동(intermolecular charge transfer)으로 제1 들뜬 상태의 에너지를 가질 수 있다.
- [0116] 이 때, 제1 들뜬 상태의 상기 들뜬 전자 중에서 일부는 상기 금속 구조체(224) 내에서 빛 에너지를 방출하며 바닥 상태( $S_0$ )로 약  $10^5$ 의 속도 상수( $K_f$ )로 이동할 수 있다. 다른 일부는 상기 금속 구조체(224)에서 상기 전극 입자(222)로 약  $10^7$ 의 속도 상수( $K_c$ )로 이동할 수 있다. 또 다른 일부는 상기 금속 구조체(224)에서 외부로 열 에너지를 방출하며 약  $10^7$ 의 속도 상수( $K_{nr}$ )로 소멸될 수 있다. 즉, 상기 들뜬 전자가 상기 금속 구조체(224) 내에서 바닥 상태로 떨어지는 속도보다, 상기 전극 입자(222)로 이동하는 속도가 더 빠를 수 있다. 다시 말하면, 상기 들뜬 전자는 상기 금속 구조체(224) 내에서 빛 에너지를 방출하며 소멸하는 것보다, 상기 전극 입자(222)로 이동하는 것이 더 용이할 수 있다. 이에 따라, 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체(224) 내에서 생성된 상기 들뜬 전자는 상기 전극 입자(222)로 용이하게 이동할 수 있다.
- [0118] 이하, 본 발명의 구체적인 실험 예에 따른 금속 구조체의 제조 방법 및 특성 평가 결과가 설명된다.
- [0119] 실험 예 1에 따른 금속 구조체의 제조
- [0120] 금속 화합물로 질산은( $AgNO_3$ ), 리간드 전구체로 글루타티온을 준비하였다.
- [0121] 200ml의 증류수 내에 20mM 질산은 12.5ml, 및 50mM 글루타티온 7.5ml를 제공하였다. 동시에, 은-글루타티온 단위체가 제조되어, 흰색 침전물이 형성된 베이스 용액을 제조하였다.
- [0122] 상기 베이스 용액을 2분간 교반한 후, 1M 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 pH 11로 조절하였다. 이에 따라, 상기 베이스 용액 내에 은-글루타티온 복합체가 형성되며, 상기 베이스 용액이 투명해졌다.
- [0123] pH 11의 상기 베이스 용액을 60℃의 온도로 1시간 동안 500rpm으로 교반하였다. 이에 따라, 상기 베이스 용액 내에 은 나노클러스터가 형성되며, 상기 베이스 용액이 연한 노랑색으로 변하고, 이에 따라, 분산체를 제조하였다.
- [0124] 상기 분산체를 포함하는 상기 베이스 용액의 온도를 상온으로 냉각시켰다. 상온으로 냉각된 상기 베이스 용액 내에 1M 염산 수용액을 첨가하여, 상기 베이스 용액의 수소 이온 농도를 pH 3.75로 조절하였다. 이에 따라, 상기 베이스 용액 내에 상기 은-글루타티온 복합체가 상기 은 나노클러스터 표면에 응집되며, 상기 베이스 용액의 색이 진해졌다.
- [0125] 상기 베이스 용액을 상온에서 24시간 동안 방치하여, 상기 은-글루타티온 복합체가 상기 금속 나노클러스터 표면을 감싸는 코어-셸 구조체가 형성되며, 상기 베이스 용액의 색은 더 진하게 변하였다.
- [0126] 상기 베이스 용액 내에 침전된 상기 코어-셸 구조체를 원심분리기를 통해 분리하여, 실험 예 1에 따른 금속 구조체를 제조하였다.
- [0128] 실험 예 2에 따른 금속 구조체의 제조

[0129] 상술된 실험 예 1과 동일한 방법으로 수행하되, pH 11의 상기 베이스 용액을 60℃의 온도 대신 70℃의 온도로 가열하며 교반하여, 상기 베이스 용액이 노란색으로 변화되었다. 이에 따라, 실험 예 2에 따른 금속 구조체를 제조하였다.

[0131] 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 제조

[0132] 상술된 실험 예 1과 동일한 방법으로 수행하되, pH 11의 상기 베이스 용액을 60℃의 온도 대신 90℃의 온도로 가열하며 교반하여, 상기 베이스 용액이 주황색으로 변화되었다. 이에 따라, 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 제조하였다.

[0134] 상술된 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 공정 조건이 아래의 <표 1>에 작성되었다.

표 1

	pH 11의 베이스 용액의 가열 온도(℃)
실험 예 1	60
실험 예 2	70
실험 예 3	90

[0136] 도 7 내지 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 제조 순서에 따라 생성된 결과물을 촬영한 사진이다.

[0137] 도 7을 참조하면, 도 1을 참조하여 상술된 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 포함하는 베이스 용액이 촬영되었다. 상기 베이스 용액은 상기 금속 화합물의 상기 금속 이온(110m), 및 상기 리간드 전구체의 작용기가 결합하여 형성된 상기 금속-리간드 전구체를 포함하였다. 이 때, 상기 금속-리간드 전구체는 상기 베이스 용액 내에 침전될 수 있고, 이에 따라, 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 베이스 용액이 뿌연 것을 알 수 있다.

[0138] 도 8을 참조하면, 상기 베이스 용액 내에 상기 염기성 물질을 제공하여 pH 11에서의 상기 베이스 용액이 촬영되었다. 도 1을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 베이스 용액 내에 상기 염기성 물질이 첨가되며, 상기 금속-리간드 전구체가 용해될 수 있고, 동시에, 상기 금속-리간드 전구체의 올리고머화 반응이 수행되어, 상기 금속-리간드 복합체가 제조될 수 있다. 이에 따라, 도 8에 도시된 바와 같이, 침전된 상기 금속-리간드 전구체가 모두 용해, 또는 올리고머화 반응이 진행되어, 상기 베이스 용액이 투명해진 것을 확인하였다.

[0139] 도 9를 참조하면, 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 같이, 염기성 물질이 제공된 상기 베이스 용액을 가열하여, 상기 금속 나노클러스터를 제조한 후, 상기 베이스 용액이 촬영되었다. <표 1>을 참조하면, 상기 베이스 용액의 가열온도가 증가할수록, 생성된 상기 금속 나노클러스터의 색이 진해지는 것을 확인하였다.

[0140] 도 10을 참조하면, 도 9에 도시된 상기 분산체를 포함하는 상기 베이스 용액 내에 산성 물질을 제공하여, pH 3.75에서의 상기 베이스 용액이 촬영되었다. 도 1 및 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 산성 물질을 첨가하는 것과 동시에, 상기 금속-리간드 복합체(도 10)가 상기 금속 나노클러스터(도 9)의 표면에 응집될 수 있다. 이에 따라, 도 10에 도시된 바와 같이, 상기 금속 구조체의 색이 더 진해진 것을 확인하였다.

[0141] 도 11을 참조하면, 도 10을 참조하여 상술된 상기 금속 구조체를 포함하는 상기 베이스 용액을 24시간 방치한 후, 상기 베이스 용액이 촬영되었다. 도 10을 참조하여 상술된 상기 금속 구조체에서, 상기 금속-리간드 복합체의 응집 반응이 더 진행될 수 있고, 이에 따라, 실질적으로 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 나노클러스터 표면에 전부 응집될 수 있다. 따라서, 도 10을 참조하여 상술된 상기 금속 구조체보다 색이 더 진해진 것을 확인하였다.

[0143] 도 12 및 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0144] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도를 pH 11에서 pH 3.75로 증가시킨 후, 다시 pH 3.75에서 pH 11로 변화시킨 경우, 상기 금속 구조체의 광 발광 세기를 확인하였다. 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 염기성 조건에 비하여, 산성 조건에서 광 발광 세기가 큰 것을 알 수 있다. 도 12의 삽입된 그림에서도 상기 금속 구조체의 염기성 조건, 및 산성 조건에서의 발광 세기의 차이를 확인할 수 있다.

[0145] 또한, <표 1>을 참조하면, 상기 금속 구조체의 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서 열처리 온도가



높을수록, 상기 금속 구조체의 광 발광 세기가 증가하는 것을 알 수 있다.

- [0146] 도 13을 참조하면, 본 발명의 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 광 발광 스펙트럼을 확인할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 구조체는 pH 3.75 내지 pH 5.5의 산성 조건에서, pH 7.0 내지 pH 11의 염기성 조건에 비해 광 발광의 세기가 큰 것을 알 수 있다.
- [0147] 또한, 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 염기성 조건 또는 산성 조건에 따라 가역적으로 제1 구조를 갖는 상기 금속 구조체(분산체) 또는 제2 구조를 갖는 상기 금속 구조체(코어-셸 구조체)로 용이하게 변환되는 것을 확인하였다.
- [0149] 도 14 및 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 평균 수력학적 입경(mean hydrodynamic diameter)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0150] 도 14를 참조하면, 동적광산란분산법(dynamic light scattering)으로 상기 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 평균 수력학적 입경(mean hydrodynamic diameter)의 변화를 확인하였다. 도 12를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서 가열하는 온도가 높을수록 평균 수력학적 입경이 증가하는 것을 확인하였다.
- [0151] 또한, 상기 금속 구조체는 수소 이온 농도가 증가할수록, 평균 수력학적 입경이 증가하는 것을 확인하였다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터 표면에 상기 금속-리간드 복합체가 응집되어 상기 금속 구조체의 평균 수력학적 입경이 커지는 것을 알 수 있다.
- [0152] 도 15의 삽입된 그래프를 참조하면, 각각의 수소 이온 농도에서 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 크기 분포를 확인할 수 있다. 도 14를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 수소 이온 농도가 증가할수록, 평균 수력학적 입경이 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 15의 삽입된 그래프에 도시된 바와 같이, 상기 수소 이온 농도가 증가할수록, 최대 입경의 피크가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0154] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 제조 공정에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [0155] 도 16을 참조하면, 상기 금속 구조체의 제조 공정 중에서 상기 금속 화합물, 및 상기 리간드 전구체를 혼합하여 베이스 용액을 제조하는 단계(step1), 상기 분산체를 제조하는 단계(즉, 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계, step2), 및 상기 코어-셸 복합체를 제조하는 단계(step3)에서의 흡광 스펙트럼이 확인되었다.
- [0156] 도 16에 도시된 바와 같이, 상술된 상기 제조 공정이 진행될수록, 흡수단에서의 흡광 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 염기성 조건(step2)에서 산성 조건(step3)으로 수소 이온 농도가 증가함에 따라, 상기 금속 구조체의 흡수단에서의 흡광 세기가 증가하는 것을 확인하였다.
- [0157] 또한, 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서의 가열하는 온도가 증가할수록(즉, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록), 상기 분산체를 제조하는 단계(step2)와 상기 코어-셸 복합체를 제조하는 단계(step3)의 차이가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.
- [0159] 도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [0160] 도 17을 참조하면, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 흡수단(adsorption edge)에서의 흡광 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 도 17에 도시된 바와 같이, 실험 예 1에 따른 금속 구조체의 흡수단은 520nm인 반면, 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 600nm로 흡수단이 증가되는 것을 확인하였다. 이에 따라, 도 9를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 금속 나노클러스터의 색이 진해지는 것을 알 수 있다.
- [0162] 도 18은 본 발명의 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 수소 이온 농도에 따른 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [0163] 도 18을 참조하면, 상기 금속 구조체를 pH 11의 염기성 조건(a)에서 pH 3.75의 산성 조건(b)에 제공한 후, pH 3.75의 산성 조건(b)의 상기 금속 구조체를 다시 pH 11의 염기성 조건(c)에 제공하였을 때의 상기 금속 구조체의 흡광 스펙트럼이 확인되었다.
- [0164] 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 염기성 조건에서의 분산체, 또는 산성 조건에서의 코어-셸 구조체로 가역적으로 변환될 수 있다. 이에 따라, 도 18에 도시된 바와 같이, 초기 염기성 조건에서의 금속 구조체는 산성 조건에 제공된 후, 다시 염기성 조건에 제공되었을 때의 금속 구조체와 실질적으로

동일한 흡광 스펙트럼을 나타내는 것을 확인하였다.

[0166] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체에 조사되는 빛에 따른 전기영동법 결과를 나타내는 도면이다.

[0167] 도 19를 참조하면, 상기 금속 구조체를 폴리아크릴아마이드 겔(polyacryamide gel, PAGE gel)에 제공하여 샘플이 준비한 후, 상기 샘플에 가시광선(도 19의 (a)) 또는 자외선(도 19의 (b))를 조사하며, 160V로 1시간 동안 전기영동이 수행되었다.

[0168] 도 19의 (a)에 도시된 바와 같이, 가시광이 조사되는 경우, 상기 금속 구조체는 1번 위치에서 밴드를 갖는 것을 확인하였다. 실험 예 2에 따른 금속 구조체는 실험 예 1에 따른 금속 구조체 대비, 2~3번 위치에서 밴드를 더 갖는 것을 확인하였다. 또한, 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 실험 예 1에 따른 금속 구조체 대비, 4~5번 위치에서 1번 위치의 밴드보다 진한 색의 밴드가 더 관찰되는 것을 확인하였다.

[0169] 도 19의 (b)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 자외선이 조사되는 경우에서도 4~5번 위치에서 1번 위치의 밴드에서보다 진한 색을 갖는 것을 확인하였다.

[0171] 도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 입자 크기 분포도 그래프이다.

[0172] 도 20을 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 평균 입자 크기가 아래의 <표 2>에 작성되었다.

표 2

	평균 입자 크기(nm)
실험 예 1	2.20
실험 예 2	2.48
실험 예 3	2.80

[0174] <표 2>를 참조하면, 도 14를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체의 평균 입자 크기가 증가한 것을 확인하였다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서 가열하는 온도가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0175] 도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 이미지이다.

[0176] 도 21을 참조하면, 도 20을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서 가열하는 온도가 증가할수록 상기 금속 구조체의 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 1에 따른 금속 구조체(도 21의 (a)) 대비 실험 예 3에 따른 금속 구조체(도 21의 (c))의 입자 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0178] 도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 Ag 3d X-선 광전자 분광법(XPS) 결과를 나타내는 도면이다.

[0179] 도 22를 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 1가 은 양이온 대비 0가 은 금속의 피크의 세기 비( $Ag^0/Ag^+$ )가 아래의 <표 3>에 작성되었다.

표 3

	$Ag^0/Ag^+$ ratio
실험 예 1	1.08
실험 예 2	1.18
실험 예 3	1.44

[0181] 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터를 제조하는 단계에서 가열하는 온도가 높을수록, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, <표 3> 및 도 22에 도시된 바와 같이, 실험 예 1에 따른 금속 구조체(도 22의 (a)) 대비 실험 예 3에 따른 금속 구조체(도 22의 (c))는 0가 은 금속(은 나노클러스터)의 세기가 1가 은 양이온(은-글루타티온 복합체)의 세기보다 증가하는 것을 알 수 있다.

[0183] 도 23 내지 도 25는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 광 발광 및 여기(excitation) 스펙트

럼을 나타내는 도면이다.

[0184] 도 23 내지 도 25를 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 633 및 675nm에서 광 발광 피크가 나타나는 것을 확인하였다.

[0185] 또한, 실험 예 1(도 23) 및 실험 예 2(도 24)에 따른 금속 구조체는 실험 예 3(도 25)에 따른 금속 구조체에 비하여 614nm에서 광 발광 피크가 더 나타나는 것을 확인하였다. 도 19를 참조하여 상술된 바와 같이, 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 금속 구조체에 비해 4~5번 위치에서의 밴드가 강하게 나타나는 반면, 1번 위치에서의 밴드는 약하게 나타나는 것을 확인하였다. 따라서, 614nm에서의 광 발광 피크는 1번 위치에서의 밴드에 기인한 것을 알 수 있다.

[0187] 도 26은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 파장에 따른 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0188] 도 26을 참조하면, 도 23 내지 도 25를 참조하여 상술된, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 광 발광 세기를 비교하였다. 도 14를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 광 발광 피크의 세기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0189] 이에 따라, 도 26에 도시된 바와 같이, 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 광 발광 피크의 세기가 가장 큰 것을 확인하였고, 실험 예 1에 따른 금속 구조체의 광 발광 피크의 세기가 가장 작은 것을 알 수 있었다.

[0191] 도 27은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체의 시간에 따른 광 발광 수명 감쇠(decay)를 나타내는 그래프이다.

[0192] 도 27을 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 지르코늄 산화물 상에 도포한 후, 상기 금속 구조체의 시간에 따른 광 발광 감쇠 그래프가 확인되었다. 상술된 상기 발광 감쇠 그래프를 통해 계산된 상기 금속 구조체의 평균 광 발광 수명( $\tau_{avg}$ ), 양자 효율(QY), 발광 속도 상수( $k_r$ ) 및 비발광 속도 상수( $k_{nr}$ )가 아래의 <표 4>에 작성되었다.

**표 4**

[0193]	$\tau_{avg}(ns)$	QY(%)	$k_r(s^{-1})$	$k_{nr}(s^{-1})$
실험 예 1	74.9	0.6	$8.0 \times 10^4$	$1.33 \times 10^7$
실험 예 2	84.1	1.5	$1.8 \times 10^5$	$1.17 \times 10^7$
실험 예 3	125.04	5.9	$4.7 \times 10^5$	$7.53 \times 10^6$

[0194] 도 27에 도시된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 삼중 지수 함수적 감쇠 함수(tri-exponential decay function)를 따라, 광 발광이 감소되는 것을 확인하였다. 또한, <표 4> 및 도 27에서 알 수 있듯이, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 광 발광의 수명이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0195] <표 4>를 참조하면, 도 26에 도시된 바와 같이, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 광 발광 세기가 증가되는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 금속 구조체는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 금속 구조체의 양자 수율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0196] 일반적으로, 상기 광 발광 수명, 및 상기 양자 수율은 각각 아래의 <수식 1> 및 <수식 2>에 따라 계산될 수 있다.

[0197] <수식 1>

$$[0198] \tau_{avg} = \frac{1}{k_n + k_{nr}}$$

[0199] <수식 2>

$$[0200] QY = \frac{k_r}{k_n + k_{nr}}$$

[0201] 따라서, <표 4>에 도시된 바와 같이, 상기의 <수식 1> 및 <수식 2>를 이용하여, 상기 금속 구조체의 발광 속도

상수 및 비발광 속도 상수가 계산되었다. <표 4>에서 알 수 있듯이, 실험 예 3에 따른 금속 구조체의 비발광 속도 상수가 가장 낮고, 실험 예 1에 따른 금속 구조체의 비발광 속도 상수는 가장 높은 것을 알 수 있다.

[0203] 도 28은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 정상상태(steady-state) 광 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0204] 도 28을 참조하면, 도 27을 참조하여 상술된 바와 같이, 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 지르코늄 산화물( $ZrO_2$ ) 또는 티타늄 산화물( $TiO_2$ ) 상에 도포한 후, 상기 결합체의 정상상태 발광 스펙트럼이 측정되었다.

[0205] 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 지르코늄 산화물을 포함하는 상기 결합체는 광 발광 소광(PL quenching)이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 지르코늄 산화물은 약 5eV의 밴드 갭을 갖고, 이에 따라, 상기 금속 구조체에서 형성된 들뜬 전자가 상기 지르코늄 산화물의 전도대(C.B.)로 이동하는 것이 용이하지 않은 것을 확인하였다.

[0206] 반면, 상기 티타늄 산화물을 포함하는 상기 결합체는 광 발광 소광이 용이하게 일어나는 것을 관찰하였다. 이에 따라, 상기 금속 구조체에서 형성된 들뜬 전자가 상기 티타늄 산화물의 전도대로 용이하게 이동하는 것을 알 수 있다.

[0208] 도 29는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 광발광 감쇠 곡선을 나타내는 그래프이다.

[0209] 도 29를 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체의 상기 전극 입자에 따른 광발광 감쇠 곡선이 관찰되었다. 도 27에 상술된 바와 같이, 상기 결합체의 상기 광발광 감쇠 곡선은 아래의 <수식 3>으로 표기되는 삼중 지수 함수적 감쇠 함수(tri-exponential decay function)를 따르는 것을 확인하였다.

[0210] <수식 3>

[0211] 
$$A_1 e^{-k\tau_1} + A_2 e^{-k\tau_2} + A_3 e^{-k\tau_3}$$

[0212] 이에 따라, 상기 결합체의 상기 광발광 감쇠 곡선을 이용하여, 상기의 <수식 3>의 계수( $A_1$ ,  $A_2$  및  $A_3$ ) 및 지수( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , 및  $\tau_3$ )의 값이 계산되었다. 또한, 상술된 바에 따라 계산된 상기 계수 및 지수의 값으로, 아래의 <수식 4>를 따라 상기 결합체의 광발광 수명( $\tau_{avg}$ )이 계산되었다.

[0213] <수식 4>

[0214] 
$$\tau_{avg} = \frac{\sum_i (A_i \tau_i^2)}{\sum_i (A_i \tau_i)}$$

[0215] 또한, 전극 입자에 따라 계산된 상기 광발광 수명을 이용하여, 아래의 <수식 5>에 따라 겉보기(apparent) 속도 상수( $k_c$ )를 구하였다.

[0216] <수식 5>

[0217] 
$$k_c = \frac{1}{\tau_{TiO_2}} - \frac{1}{\tau_{ZrO_2}}$$

[0218] 상술된 바에 따라 계산된 상기 금속 구조체의 계수( $A_1$ ,  $A_2$  및  $A_3$ ), 지수( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , 및  $\tau_3$ ), 광발광 수명( $\tau_{avg}$ ), 및 겉보기 속도 상수( $k_c$ )가 아래의 <표 6>에 작성되었다.

**표 6**

[0219]

	전극 입자	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	$A_3$	$\tau_3$ (ns)	$\tau_{avg}$ (ns)	$k_c$
실험 예 1	$ZrO_2$	0.51	0.48	0.23	6.56	0.26	80.64	74.86	$9.5 \times 10^6$
	$TiO_2$	0.63	0.98	0.27	5.54	0.10	58.30	43.80	
실험 예 2	$ZrO_2$	0.35	0.70	0.28	9.79	0.37	90.73	84.06	$6.8 \times 10^6$

	TiO <sub>2</sub>	0.43	0.58	0.39	5.97	0.18	43.24	33.84	
실험 예 3	ZrO <sub>2</sub>	0.14	1.75	0.24	16.37	0.62	130.68	125.04	8.3X10 <sup>6</sup>
	TiO <sub>2</sub>	0.33	2.10	0.37	12.06	0.31	72.91	61.36	

[0220] <표 6>에서 알 수 있듯이, 상기 결합체의 광발광 수명은 상기 전극 입자가 상기 지르코늄 산화물인 경우보다 상기 티타늄 산화물인 경우에 더 짧은 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 구조체에서 생성된 들뜬 전자가 상기 전극 입자로 이동하여 상기 결합체의 광발광 수명이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 전극 입자가 지르코늄 산화물인 경우보다 티타늄 산화물인 경우, 상기 금속 구조체의 들뜬 전자가 상기 금속 전극 입자로 용이하게 이동하는 것을 알 수 있다.

[0221] 도 30 내지 도 32는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 상기 전극 입자에 따른 시간 분해된 흡광 차이(time-resolved difference absorption) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0222] 도 30 내지 도 32를 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체에서, 시간에 따른 흡광 세기의 차이가 확인되었다. 도 17에 도시된 바와 달리, 상기 금속 구조체는 상기 전극 입자와 결합하며, 400 내지 700nm의 가시광의 전 영역에 걸쳐 흡광을 나타내는 것을 확인하였다. 다시 말하면, 상기 금속 구조체와 상기 전극 입자의 상기 결합체는 가시광의 전 영역에 대하여 우수한 흡광도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0223] 또한, 상기 결합체는 1ps에서 100ps로 시간이 증가할수록, 상기 흡광의 차이( $\Delta A$ )가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0224] 이 때, 상기 전극 입자가 지르코늄 산화물인 경우(도 30의 (a), 도 31의 (a), 및 도 32의 (a))보다 상기 전극 입자가 티타늄 산화물인 경우(도 30의 (b), 도 31의 (b), 및 도 32의 (b))에 상기 흡광의 차이가 더 빠르게 감소하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 티타늄 산화물은 상기 지르코늄 산화물보다 상기 금속 구조체에서 생성된 들뜬 전자를 더 용이하게 전달받는 것을 알 수 있다.

[0226] 도 33 내지 도 35는 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 전극 입자를 포함하는 결합체의 시간에 따른 정규화된(normalized) 흡광 차이를 나타내는 그래프이다.

[0227] 도 33 및 도 34를 참조하면, 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 2에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체가 상기 지르코늄 산화물을 포함하는 경우(도 33의 (a), 및 도 34의 (a)), 상기 정규화된 흡광 차이 스펙트럼은 아래의 <수식 6>으로 표기되는 단일 지수 함수적 감쇠 함수(mono-exponential decay function)를 따르는 것을 확인하였다.

[0228] <수식 6>

[0229] 
$$y = y_0 + A_2 e^{-x/\tau_2}$$

[0230] 이에 따라, 상기 정규화된 흡광 차이 스펙트럼을 이용하여, 상기의 <수식 6>의 상수( $y_0$ ), 계수( $A_2$ ), 및 지수( $\tau_2$ )의 값이 계산되었다.

[0231] 반면, 상기 전극 입자가 상기 티타늄 산화물인 경우(도 33의 (b) 및 도 34의 (b)), 상기 결합체는 아래의 <수식 7>로 표기되는 이중 지수 함수적 감쇠 함수(bi-exponential decay function)를 따르는 것을 확인하였다.

[0232] <수식 7>

[0233] 
$$y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}$$

[0234] 또한, 도 35에 도시된 바와 같이, 상기 결합체가 본 발명의 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 경우에도, 상기 결합체는 상기의 <수식 7>로 표기되는 이중 지수 함수적 감쇠 함수를 따르는 것을 알 수 있다.

[0235] 이에 따라, 상기 결합체의 상기 정규화된 흡광 차이 스펙트럼을 이용하여, 상기의 <수식 6>의 상수( $y_0$ ), 계수( $A_1$  및  $A_2$ ), 및 지수( $\tau_1$  및  $\tau_2$ )의 값이 계산되었다. 또한, 상술된 바에 따라 계산된 상기 상수, 계수, 및 지수의 값을 이용하여, 상기의 <수식 4>를 따라 상기 결합체의 수명( $\tau_{avg}$ )이 계산되었고, 계산된 상기 광발광 수명으로 아래의 <수식 8>을 따라 상기 결합체의 전자 전달 속도 상수( $k_{et}$ )가 계산되었다.



[0236] <수식 8>

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_{TiO_2}} - \frac{1}{\tau_{ZrO_2}}$$

[0237]

[0238] 상술된 바에 따라 계산된 상기 결합체의 상수( $y_0$ ), 계수( $A_1$  및  $A_2$ ), 지수( $\tau_1$  및  $\tau_2$ ), 수명( $\tau_{avg}$ ), 및 전자 전달 속도 상수( $k_{et}$ )가 아래의 <표 7>에 작성되었다.

표 7

[0239]

	전극 입자	$y_0$	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	$R^2$	$\tau_{avg}$ (ps)	$k_{et}$ ( $s^{-1}$ )
실험 예 1	ZrO <sub>2</sub>	0.65	-	-	0.36	694	0.98	694	$3.88 \times 10^8$
	TiO <sub>2</sub>	0.57	0.07	4.17	0.35	661	0.99	547	
실험 예 2	ZrO <sub>2</sub>	0.50	-	-	0.50	2810	0.91	2810	$8.00 \times 10^8$
	TiO <sub>2</sub>	0.45	0.07	7.17	0.46	989	0.99	865	
실험 예 3	ZrO <sub>2</sub>	0.55	0.07	12.79	0.35	622	0.98	523	$2.16 \times 10^8$
	TiO <sub>2</sub>	0.35	0.17	1.41	0.45	650	0.99	470	

[0240]

<표 7>에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 금속 구조체, 및 상기 지르코늄 산화물의 상기 결합체는 각각 694 및 2810ps의 수명 성분(lifetime component,  $\tau_2$ )를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 결합체의 상기 수명 성분( $\tau_2$ )은 실험 예 3에 따른 금속 구조체, 및 상기 지르코늄 산화물의 상기 결합체(622ps)보다 긴 것을 알 수 있다. 일반적으로, 상술된 상기 결합체 중에서 상기 정규화된 흡광 차이 스펙트럼이 이중 지수 함수적 감쇠 함수를 따르는 경우, 상기 결합체는 2개의 수명 성분을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 수명 성분 중에서 하나는 상기 금속 나노클러스터의 코어에 의한 것이고, 나머지 다른 하나는 상기 금속-리간드 복합체의 셸에 의한 것일 수 있다. 이 때, 상기 코어에 의한 수명 성분은 상기 셸에 의한 수명 성분보다 작은 값을 가질 수 있다. 이 때, <표 7>에서 알 수 있듯이, 상기 코어의 크기가 가장 큰 실험 예 3에 따른 금속 구조체만이 상기 코어에 의한 수명 성분을 모두 갖는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 코어의 크기가 증가할수록, 상기 결합체의 수명에 미치는 영향이 커지는 것을 알 수 있다.

[0241]

<표 7>을 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체의 전자 전달 속도 상수는 약  $10^8/s$ 의 값을 가지며, 즉, 상기 결합체는 실질적으로 상기 전자 전달 속도 상수로 비슷한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 구조체의 종 상기 수명 성분에서 상술된 바와 달리, 상기 코어의 크기는 상기 전자 전달 속도 상수에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

[0242]

또한, 상술된 바와 같이, 상기 결합체 중에서 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 경우, 상기 결합체의 수명이 가장 짧은 것을 알 수 있다. 즉, 상기 결합체 내에서 전자 전달에 소모되는 시간이 가장 짧을 수 있고, 이에 따라, 상기 결합체 내에서의 실질적으로 불필요한 전자 전달없이, 상기 금속 구조체에서 상기 전극 입자로 용이하게 들뜬 전자가 전달될 수 있다. 따라서, 실험 예 3에 따른 금속 구조체는 가장 우수한 집광성(light harvesting)을 갖는 것을 알 수 있다.

[0244]

도 36은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 구조체와 티타늄 산화물의 결합체의 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0245]

도 36을 참조하면, 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 결합체는 지르코늄 산화물보다 티타늄 산화물을 포함하는 경우, 태양전지에 더 적합한 광학적 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 30 내지 도 32를 참조하여 상술된 상기 결합체 중에서 상기 티타늄 산화물을 포함하는 결합체의 흡광 스펙트럼이 관찰되었다.

[0246]

도 36의 삽입된 그림을 참조하면, 도 11을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 티타늄 산화물 상에 도포된 상기 금속 구조체의 색은 상기 금속 나노클러스터의 크기가 커질수록 진해지는 것을 알 수 있다.

[0247]

또한, 도 36에 도시된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 커질수록, 상기 결합체의 흡수단의 파장이

증가하는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 실험 예 1에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체 대비, 실험 예 2에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체는 450 내지 600nm의 범위에서 흡광도(absorbance)가 20% 증가한 것을 알 수 있고, 실험 예 1에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체 대비, 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 포함하는 상기 결합체는 450 내지 600nm의 범위에서 흡광도가 50% 증가한 것을 확인하였다.

[0249] 실험 예 4에 따른 태양전지의 제조

[0250] 티타늄 테트라클로라이드( $\text{TiCl}_4$ ) 처리된 불소-도핑 주석 산화물(FTO) 기판 상에 순차적으로 5 $\mu\text{m}$ 의 산란층(scattering layer), 및 10 $\mu\text{m}$ 의 메조포러스 티타늄 산화물 박막을 증착하여, 전극 입자 기재를 제조하였다.

[0251] 실험 예 1에 따른 금속 구조체를 포함하는 pH 3.75의 용액 내에 상기 전극 입자 기재를 48시간 동안, 암실에서 침지하였다.

[0252] 48시간 경과 후, 상기 전극 입자 기재를 상기 용액 내에서 제거하여 연속적으로 증류수, 및 에탄올에 세척하여 상기 전극 입자 기재 내에 침지되지 않은 실험 예 1에 따른 금속 구조체를 제거하여, 광전극을 제조하였다.

[0253] 무수 아세토니트릴 용매 내에 산화-환원 유도체인 0.2M ( $\text{Co}[(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_2]^{2+}$ )와 0.03M ( $\text{Co}[(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_3]^{3+}$ ), 이온성 염인 0.1M ( $\text{LiClO}_4$ )염, 및 첨가제인 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)을 혼합하여 전해질 용액을 제조하였다.

[0254] 불소-도핑 주석 산화물(FTO) 기판 상에 백금(Pt)를 스퍼터링하여 상대전극을 제조하였다.

[0255] 상기 상대전극 상에 90℃의 온도에서 용융된 핫-멜트 아이노머(hot-melt ionomer(Surlyn))를 도포하여, 세퍼레이터를 제조하였다. 상기 세퍼레이터 내에 상기 전해질 용액을 제공하여 전해질을 제조하였다. 상기 전해질 상에 상기 광전극을 제공하고, 강철 클립(steel clip)으로 고정시켜, 실험 예 4에 따른 태양전지를 제조하였다.

[0257] 실험 예 5에 따른 태양전지의 제조

[0258] 실험 예 4에 따른 태양전지와 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1에 따른 금속 구조체 대신 실험 예 2에 따른 금속 구조체를 사용하여, 실험 예 5에 따른 태양전지를 제조하였다.

[0260] 실험 예 6에 따른 태양전지의 제조

[0261] 실험 예 4에 따른 태양전지와 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1에 따른 금속 구조체 대신 실험 예 3에 따른 금속 구조체를 사용하여, 실험 예 6에 따른 태양전지를 제조하였다.

[0263] 도 37은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 전압 대비 전류 밀도를 나타내는 그래프이고, 도 38은 시간에 따른 정규화된 전류를 나타내는 그래프이다.

[0264] 도 37 및 도 38을 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 단락전류(short-circuit current,  $J_{sc}$ ), 개방전압(open-circuit voltage,  $V_{oc}$ ), 충전율(fill factor, FF), 및 광전변환효율(PCE)가 아래의 <표 8>에 작성되었다.

표 8

	$J_{sc}(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF	PCE(%)
실험 예 4	$1.53 \pm 0.09$	$844 \pm 14$	$0.780 \pm 0.013$	$1.00 \pm 0.06$
실험 예 5	$2.31 \pm 0.07$	$811 \pm 11$	$0.743 \pm 0.010$	$1.39 \pm 0.06$
실험 예 6	$2.50 \pm 0.07$	$741 \pm 20$	$0.712 \pm 0.014$	$1.32 \pm 0.05$

[0266] <표 8> 및 도 37을 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 단락전류(short-circuit current,  $J_{sc}$ )는 상기 금속 구조체의 상기 금속 나노클러스터의 크기가 커질수록 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로, 상기 단락전류는 상기 태양전지의 광전환물질의 흡광력(absorption ability)에 비례할 수 있다. 이에 따라, 도 36을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 가장 큰 상기 금속 구조체를 포함하는 실험 예 6에 따른 태양전지가 가장 높은 단락전류를 갖는 것을 알 수 있다.

[0267] 상술된 상기 단락전류와 달리, 상기 태양전지의 개방전압(open-circuit voltage,  $V_{oc}$ )은 상기 금속 나노클러스

터의 크기가 작을수록, 높은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 즉, 실험 예 4에 따른 태양전지가 가장 높은 상기 개방전압을 갖는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 태양전지의 광전변환효율(PCE)은 실험 예 5에 따른 태양전지에서 가장 높은 것을 확인하였다.

[0268] 상기 금속 나노클러스터의 크기가 작을수록, 상기 태양전지의 충전율(fill factor, FF)은 커지는 것을 확인하였다. 즉, 상기 충전율은 실험 예 4에 따른 태양전지에서 가장 높은 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 충전율은 상기 광전변환효율보다 도 38에 도시된 상기 태양전지의 전류 특성에 실질적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0269] 도 38을 참조하면, 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 초기 대비 1000s에서의 전류 유지율이 아래의 <표 9>에 작성되었다.

표 9

	전류 유지율(%)
실험 예 4	75
실험 예 5	70
실험 예 6	60

[0271] <표 9>에서 알 수 있듯이, 실험 예 4에 따른 태양전지가 가장 높은 전류 유지율을 나타내는 것을 확인하였고, 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 작을수록, 상기 태양전지의 전류 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 도 22 및 <표 3>을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 커질수록, 1가 은 양이온 대비 0가 은 금속의 피크의 세기 비( $Ag^0/Ag^+$ )가 증가하는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 금속 나노클러스터 대비 상기 금속-리간드 복합체의 생성되는 양이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 커질수록, 상기 금속 나노클러스터를 감싸는 상기 금속-리간드 복합체의 두께가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0272] 도 4를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 태양전지 내에서 상기 금속 구조체는 상기 전해질 내의 상기 산화-환원 유도체의 상기 들뜬 전자를 전달받을 수 있다. 이 때, 상기 금속 구조체는 상기 산화-환원 유도체에 의해 산화될 수 있고, 상기 금속-리간드 복합체가 상기 금속 복합체의 산화를 방지할 수 있다. 따라서, 상기 금속-리간드 복합체로 구성된 셀의 두께가 두꺼울수록, 상기 태양전지의 전류 안정성이 용이하게 향상될 수 있다. 이에 따라, 상술된 바와 같이, 실험 예 4에 따른 태양전지가 가장 높은 전류 유지율을 보이는 것을 알 수 있다.

[0274] 도 39 내지 도 41은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 나타내는 도면이다.

[0275] 도 39 내지 도 41을 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 전압에 따른 주파수 응답 특성을 확인하였다. 상기 나이퀴스트 선도에서 2개의 반원이 관찰되는 것으로 보아, 상기 태양전지는 2개의 계면을 갖는 것을 알 수 있다. 이 때, 상기 2개의 계면 중에서 하나는 상기 광전극과 상기 전해질 사이일 수 있고, 다른 하나는 상기 전해질과 상기 상대전극 사이를 나타낼 수 있다. 이 때, 상기 저주파 영역은 상기 광전극과 상기 전해질의 계면에 대응되고, 상기 고주파 영역은 상기 상대전극과 전해질의 계면에 상응하는 것을 알 수 있다.

[0276] 도 39의 (b), 도 40의 (b), 및 도 41의 (b)를 참조하면, 상기 나이퀴스트 선도의 시작점의 임피던스( $Z'$ )가 0이 아닌 것으로 보아, 상기 태양전지 내부의 저항이 있는 것을 알 수 있다. 또한, 저주파 영역에서 상기 나이퀴스트 선도가 반원을 그린 후, 선형으로 상승하는 것으로 보아, 상기 태양전지의 전도층 내의 산화-환원 유도체 등의 확산에 의한 와버그 임피던스가 나타나는 것을 확인하였다.

[0278] 도 42는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 나이퀴스트 선도에 따라 추출된 등가 회로를 나타내는 도면이다.

[0279] 도 42를 참조하면, 도 39 내지 도 41에 도시된 상기 나이퀴스트 선도를 이용하여 추출된 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 등가회로가 도시되었다.

[0280] 도 39 내지 도 41을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 태양 전지의 등가 회로는 내부 저항( $R_s$ ), 전자 수송 저항( $R_{tr}=r_{tr} \cdot L$ ), 계면에서의 전자 축적에 의한 저항( $R_r=r_r \cdot L$ )과 전기용량( $C_\mu=c_\mu \cdot L$ ), 상기 산화-환원 유도체의 확산에 의한 와버그 임피던스( $Z_d$ ), 및 상기 상대전극과 상기 전도층 간의 계면에서 발생하는 저항( $R_{ce}$ )과 전기용량



( $C_{CE}$ )의 파라미터로 구성되는 것을 알 수 있다.

[0282] 도 43은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 화학적 전기용량(chemical capacitance)을 나타내는 그래프이고, 도 44 내지 도 46은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 등가 전도대 전압(equivalent conduction band voltage)에 따른 태양전지 파라미터를 나타내는 그래프이다.

[0283] 도 43 내지 도 46을 참조하면, 도 39 내지 도 42를 참조하여 상술된 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 상기 파라미터가 확인되었다.

[0284] 도 43의 (a)를 참조하면, 페르미 전압에 따른 상기 태양전지의 화학적 전기용량이 도시되었다. 상기 페르미 전압은 상기 티타늄 산화물의 페르미 레벨을 나타낼 수 있다. 상기 태양전지의 파라미터를 확인하기 위해, 상기 태양전지에 전압( $V_{app1}$ )이 인가될 수 있다. 이 때, 도 39 내지 도 42를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 태양전지는 내부 저항( $R_s$ ), 및 상기 상대 전극으로 이동하며 계면에서 발생하는 저항( $C_{CE}$ )으로 전압 강하가 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 페르미 전압은 아래의 <수식 9>와 같이 계산될 수 있다.

[0285] <수식 9>

[0286] 
$$V_F = V_{app1} - V_s - V_{CE}$$

[0287] 또한, 일반적으로 상기 페르미 전압은 아래의 <수식 10>으로 표기되는 준-페르미 레벨(quasi-Fermi level,  $E_{Fn}$ )에 대한 평형 페르미 레벨(equilibrium Fermi level,  $E_{F0}$ )의 변화로 정의될 수 있다.

[0288] <수식 10>

[0289] 
$$V_F = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{q}$$

[0290] 여기서,  $q$ 는 양의 기본 전하(positive elementary charge)를 나타낸다.

[0291] 도 43의 (a)에 도시된 바와 같이, 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 상기 태양전지는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 화학적 전기용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 4에 따른 상기 태양전지가 가장 높은 화학적 전기용량을 나타내는 것을 확인하였다. 이 때, 상기 화학적 전기용량은 상기 티타늄 산화물에서 상태 밀도(density of state)로 나타낼 수 있다. 또한, 상기 화학식 전기용량( $C_\mu$ )은 아래의 <수식 11>로 표현될 수 있다.

[0292] <수식 11>

[0293] 
$$C_\mu \propto e^{\left(-\frac{E_{CB} - E_{Fn}}{k_B T}\right)}$$

[0294] 여기서,  $E_{CB}$ 는 상기 티타늄 산화물의 전도대의 에너지이고,  $k_B$ 는 볼츠만 상수이고,  $T$ 는 절대 온도를 나타낸다.

[0295] 상기의 <수식 11>에 의해, 상기 티타늄 산화물의 전도대의 에너지가 높아질수록 상기 화학식 전기용량은 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 화학적 전기용량이 증가할수록, 상기 티타늄 산화물 내에 전자 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0296] 도 43의 (b)를 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 등가 전도대 전압에 따른 상기 화학적 전기용량의 변화가 도시되었다. 즉, 도 43의 (a)에 상술된 바와 달리, 상기 티타늄 산화물 내에 동일한 농도의 전자가 분포되었을 때의 상기 화학적 전기용량이 확인되었다.

[0297] 이에 따라, 도 43의 (a)에 상술된 바와 달리, 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지는 실질적으로 비슷한 상기 화학적 전기용량을 갖는 것을 알 수 있다.

[0298] 도 44의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 커질수록, 상기 재결합 저항(recombination resistance,  $R_r$ )이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 재결합 저항은 도 37 및 <표 8>에 도시된 상기 개방전압 및 상기 광전변환효율과 실질적으로 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

[0299] 도 44의 (b)를 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 등가 전도대 전압에 따른 전

자 수명(electron lifetime,  $\tau_n$ )의 변화가 도시되었다. 상기 전자 수명은 아래의 <수식 12>에 의해 계산될 수 있다.

[0300] <수식 12>

[0301] 
$$\tau_n = R_r C_{\mu}$$

[0302] 다시 말하면, 상기 전자 수명은 도 43의 (b)에 도시된 상기 화학적 전기용량, 및 도 44의 (a)에 도시된 상기 재결합 저항의 곱으로 나타낼 수 있다. 상술된 바와 같이, 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 상기 화학적 전기용량은 상기 등가 전도대 전압에 따라 실질적으로 동일한 값을 나타내고, 상기 재결합 저항은 상기 등가 전도대 전압에 따라 상기 금속 나노클러스터 입자의 크기가 클수록 낮은 값을 나타내었다. 이에 따라, 상기 전자 수명은 상기 금속 나노클러스터 입자의 크기가 작을수록, 증가하는 것을 알 수 있다.

[0303] 도 45를 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 전자 전도도(electron conductivity,  $\sigma_n$ ) 및 전자 확산 계수(electron diffusion coefficient,  $D_n$ )는 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 감소할수록, 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 나노클러스터의 입자 크기가 증가할수록, 상기 태양전지의 전자 집진 능력(electron collection performance)이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0304] 도 46을 참조하면, 본 발명의 실험 예 4 내지 실험 예 6에 따른 태양전지의 미소-섭동 확산 거리(small-perturbation diffusion length,  $\lambda_n$ )는 상기 금속 나노클러스터 입자의 크기가 감소할수록, 증가하는 것을 알 수 있다. 실험 예 4에 따른 태양전지의 경우, 고전압에서 상기 미소-섭동 확산 거리가 100 $\mu$ m 이상인 것을 알 수 있다. 이에 따라, 실험 예 4에 따른 태양전지의 상기 금속 구조체 내에서 전자가 상기 전극 입자로 용이하게 이동하는 것을 알 수 있다. 반면, 실험 예 6에 따른 태양전지의 경우, 상기 미소-섭동 확산 거리가 18 내지 50 $\mu$ m 인 것을 확인하였고, 이에 따라, 상술된 바와 같이, 상기 태양전지의 전자 집진 능력이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 6에 따른 태양전지 내에서 상기 금속 구조체에서 생성된 들뜬 전자가 상기 전극 입자로 이동하는 것이 비교적 용이하지 않은 것을 알 수 있다.

[0306] 도 47은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 광전극에 AM 1.5G 광원이 입사되었을 때의 흡광 스펙트럼을 나타내는 도면이고, 도 48은 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 최대 전류 밀도, 및 단락 전류를 나타내는 도면이다.

[0307] 도 47 및 도 48을 참조하면, 아래의 <수식 13>에 따라 최대 이론 전류 밀도( $J_{\max}$ )가 계산될 수 있다.

[0308] <수식 13>

[0309] 
$$J_{\max} = \int \text{Abs}(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda$$

[0310] 여기서,  $\text{Abs}(\lambda)$ 는 박막 상태에서의 흡광도(film absorbance)이고,  $\phi(\lambda)$ 는 도 47에 도시된 AM 1.5G 태양광(solar flux)을 나타낸다. 이 때, 도 48에 도시된, 보정된 상기 최대 이론 전류 밀도( $J_{\max}$ -corrected)는 <표 7>을 참조하여 상술된 상기 수명 성분 중에서 광전류에 영향을 미치지 않는 짧은 수명 성분( $\tau_1$ )을 배제하여 계산될 수 있다.

[0311] 도 48을 참조하면, 실험 예 6에 따른 태양전지의 보정된 상기 최대 이론 전류 밀도( $J_{\max}$ -corrected)는 상기 최대 이론 전류 밀도( $J_{\max}$ )보다 낮은 것을 알 수 있다. 반면, 실험 예 4 및 실험 예 5에 따른 태양전지는 보정된 상기 최대 이론 전류 밀도와, 상기 최대 이론 전류 밀도가 실질적으로 동일한 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 태양전지의 단락 전류( $J_{sc}$ )는 상기 금속 구조체 내에서 들뜬 전자의 거동에 따라 변화되는 것을 알 수 있다.

[0313] 도 49는 본 발명의 실시 예에 따른 태양전지의 입사 광자당 전류 효율(Incident photon-to-current efficiency, IPCE) 스펙트럼을 나타내는 도면이고, 도 50은 광수확효율(Light harvesting efficiency,  $\eta_{LHE}$ ) 스펙트럼을 나타내는 도면이고, 도 51은 내부 양자 효율(Internal quantum efficiency, IQE) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0314] 도 49를 참조하면, 본 발명의 실험 예 4에 따른 태양전지는 420nm에서 19.3%의 최대 입사 광자당 전류 효율(IPCE)을 나타내고, 약 600nm에서 상기 입사 광자당 전류 효율이 0%가 되는 것을 확인하였다. 실험 예 5에 따른

태양전지는 상술된 실험 예 4에 따른 태양전지와 실질적으로 비슷한 최대 입사 광자당 전류 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 반면, 실험 예 5에 따른 태양전지는 실험 예 4에 따른 태양전지보다 장파장에서 상기 입사 광자당 전류 효율이 0%가 되는 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 5에 따른 태양전지는 실험 예 4에 따른 태양전지보다 넓은 파장 범위의 빛에 대하여 광전류가 생성될 수 있고, 이에 따라, 실험 예 5에 따른 태양전지는 실험 예 4에 따른 태양전지에 비해, 더 큰 개방전류를 가질 수 있다.

[0315] 또한, 실험 예 6에 따른 태양전지는 400 내지 510nm에서 실험 예 5에 따른 태양전지보다 낮은 상기 입사 광자당 전류 효율을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 6에 따른 태양전지는 실험 예 5에 따른 태양전지보다 낮은 최대 상기 입사 광자당 전류 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 이에 따라, 실험 예 6에 따른 태양전지는 실험 예 5에 따른 태양전지보다 빠른 재결합 역학(recombination kinetics)을 갖는 것을 알 수 있다. 반면, 실험 예 6에 따른 태양전지는 실험 예 5에 따른 태양전지보다 장파장에서 상기 입사 광자당 전류 효율이 0%가 되는 것을 확인하였다.

[0316] 이 때, 상술된 상기 입사 광자당 전류 효율은 아래의 <수식 14>에 따라 계산될 수 있다.

[0317] <수식 14>

[0318] 
$$IPCE = \eta_{LHE} \eta_{sep} \eta_{coll}$$

[0319] 여기서,  $\eta_{LHE}$ 는 광수확효율이고,  $\eta_{sep}$ 는 전하 분리 효율(charge separation efficiency)이고,  $\eta_{coll}$ 은 전하 수집 효율(charge collection efficiency)이다.

[0320] 도 50을 참조하면, 상기 광수확효율은 상대 전극 및, 상기 전극 입자 기공 내에서 전해질의 흡광을 배제하면, 아래의 <수식 15>와 같이 계산되었다.

[0321] <수식 15>

[0322] 
$$\eta_{LHE} = T_{FTO}(\lambda)(1 - e^{-\alpha(\lambda)d})$$

[0323] 여기서,  $T_{FTO}(\lambda)$ 는 불소-도핑 주석 산화물 기판에서 투과도이고,  $d$ 는 상기 전극 입자의 두께이고,  $\alpha(\lambda)$ 는 상기 광전극의 흡광 계수이다.

[0324] 도 50에 도시된 바와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 크기가 증가할수록, 상기 광수확효율의 최대값이 증가하는 것을 알 수 있고, 또한, 상기 광수확효율 스펙트럼의 말단(edge)이 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있다.

[0325] 도 51을 참조하면, 상기 내부 광자 효율은 상기 입사 광자당 전자 효율을 상기 광수확효율에 의해 정규화하여(normalizing)하여 계산될 수 있다. 즉, 상기 내부 광자 효율은 광전류에서 흡수된 광자를 변환하는 태양전지의 능력을 측정할 수 있다.

[0326] 실험 예 6에 따른 태양전지는 400 내지 700 nm의 범위 내에서 실험 예 2에 따른 태양전지보다 낮은 상기 내부 광자 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

[0328] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

### 부호의 설명

[0329] 100: 금속 나노클러스터

110: 금속-리간드 복합체

110m: 금속 이온

1101: 리간드

210: 광전극

220: 광변환층

222: 전극 입자

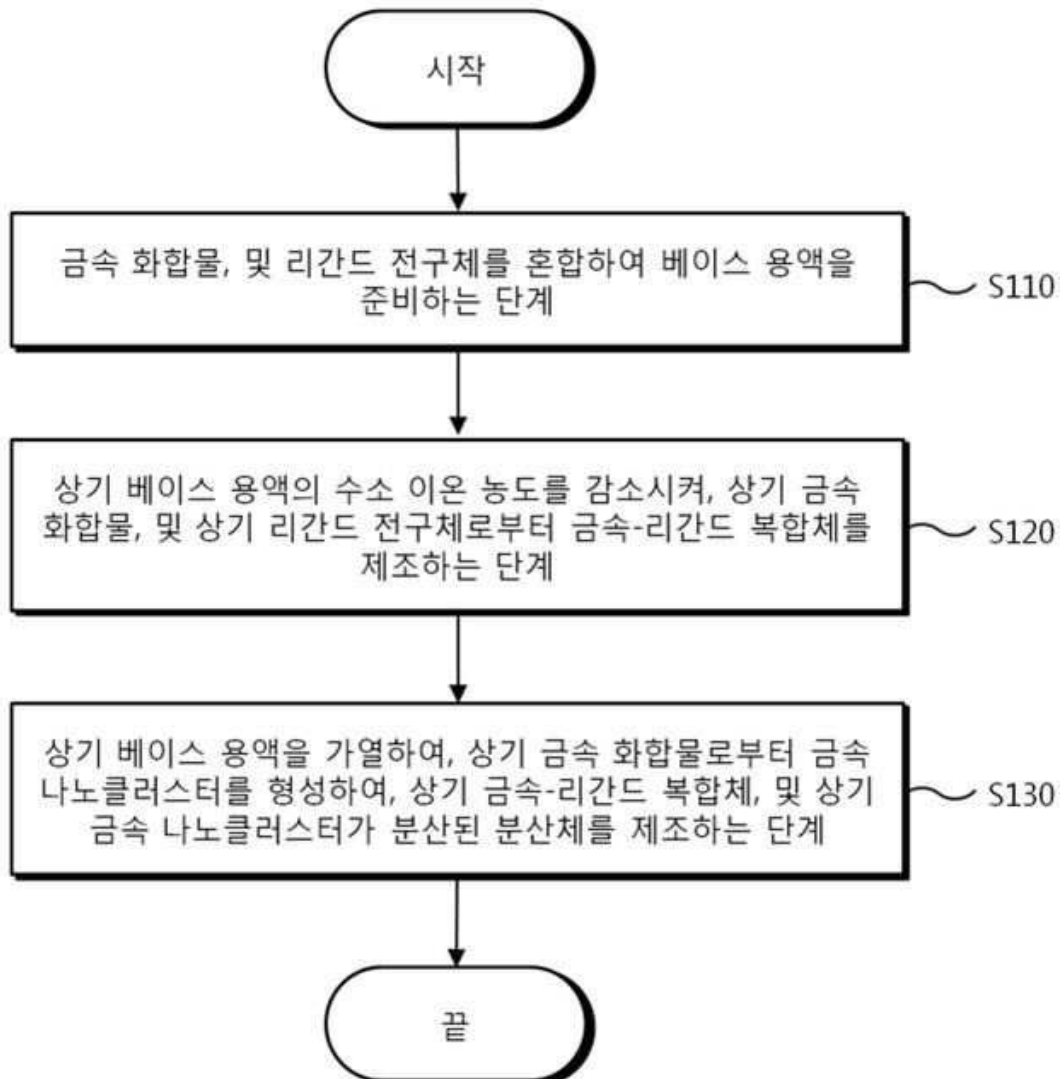
224: 금속 구조체

230: 전해질

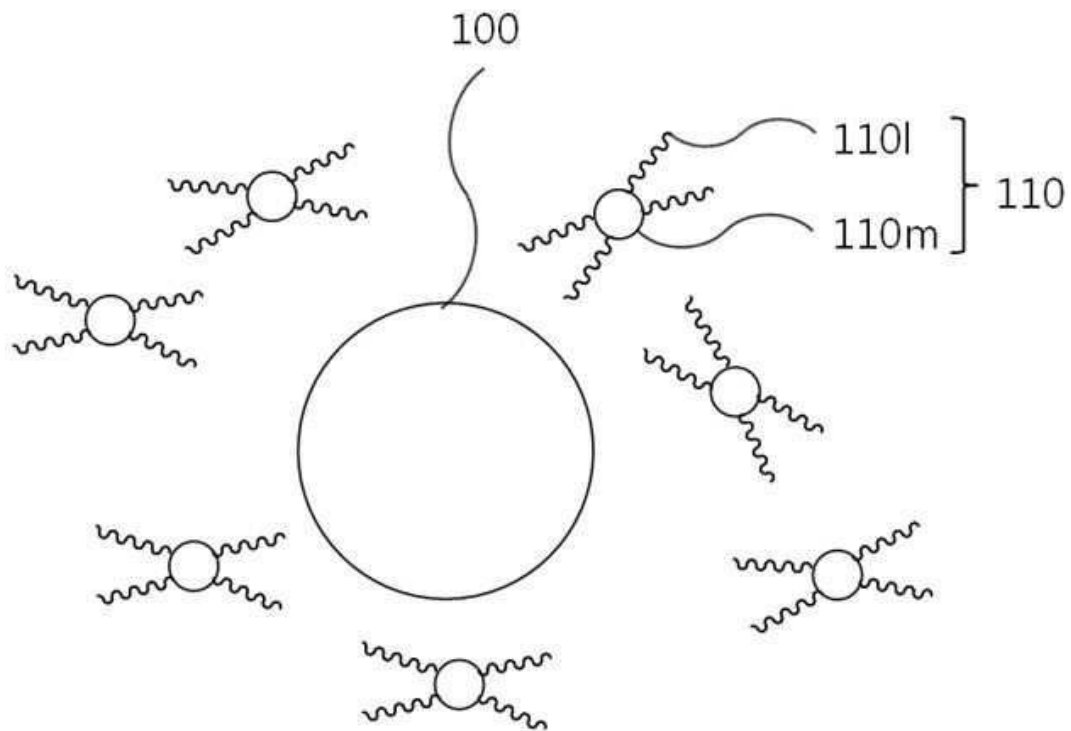
240: 상대전극

도면

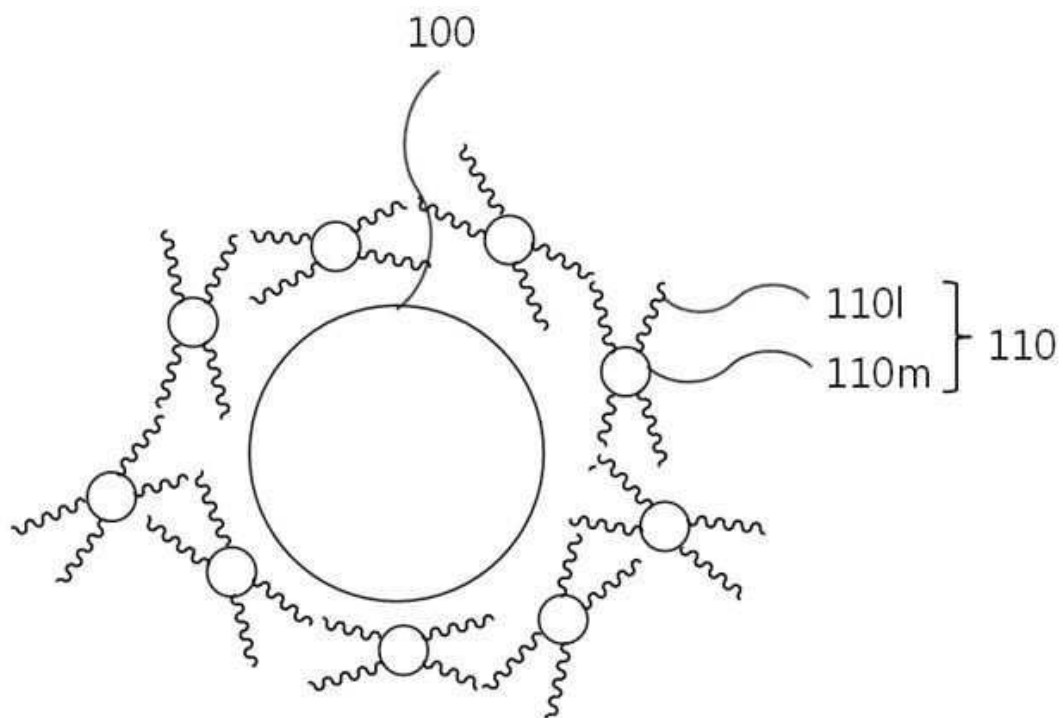
도면1



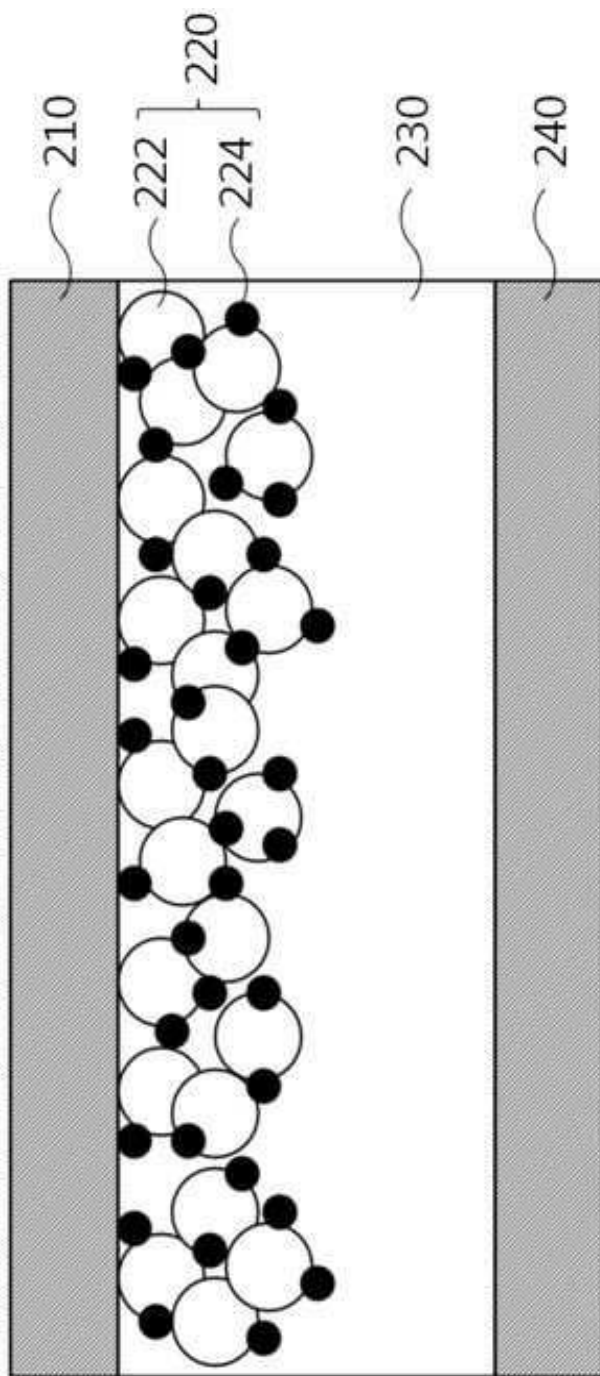
도면2



도면3

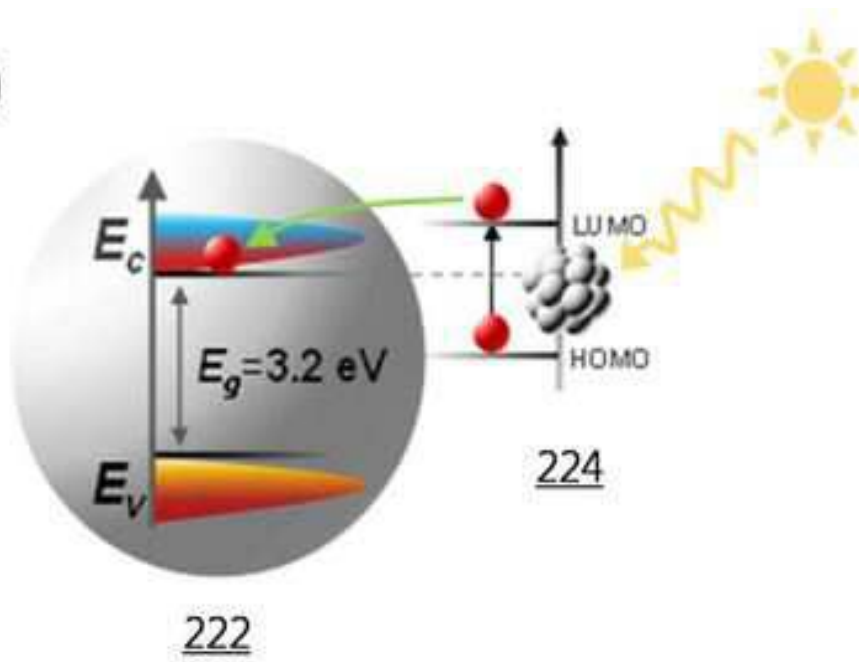


도면4

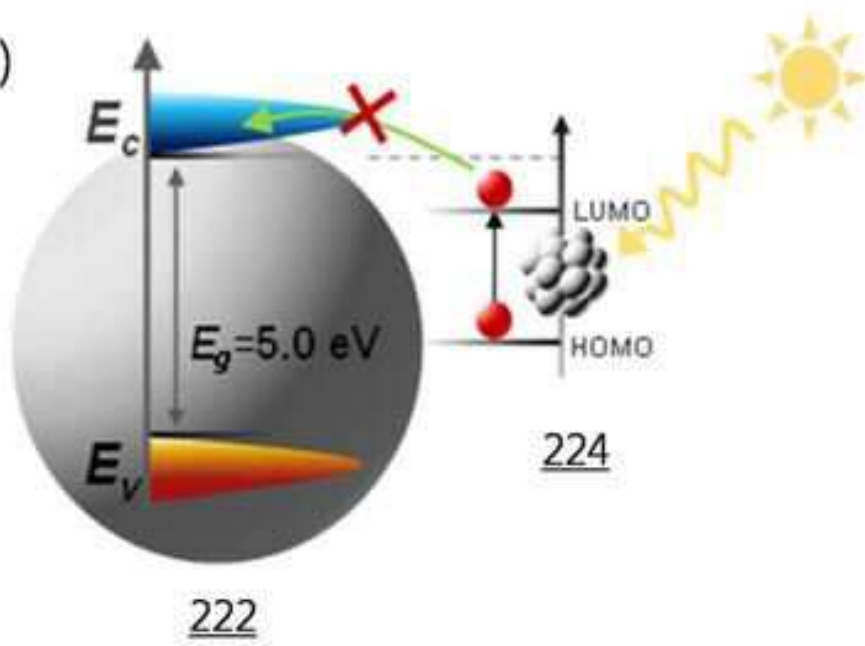


도면5

(a)

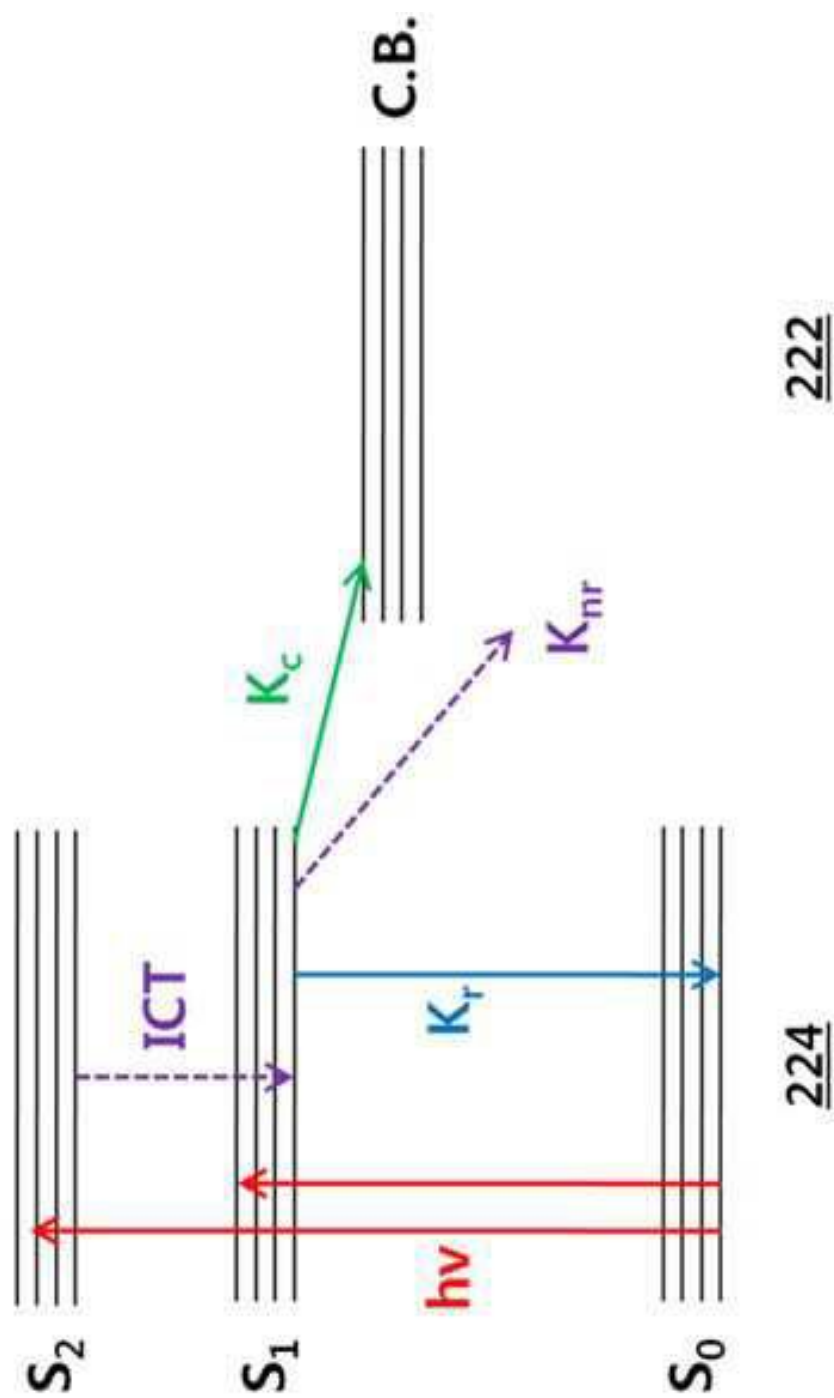


(b)



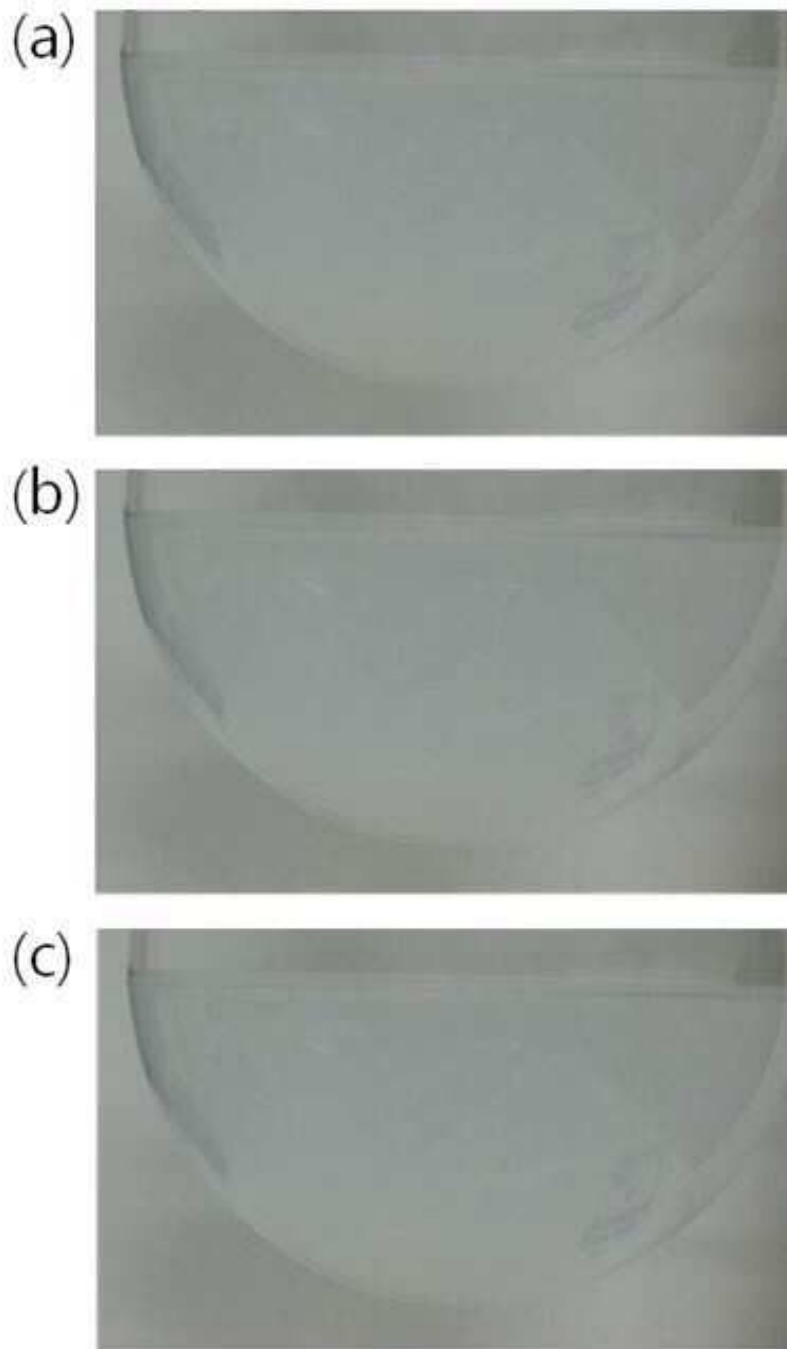


도면6

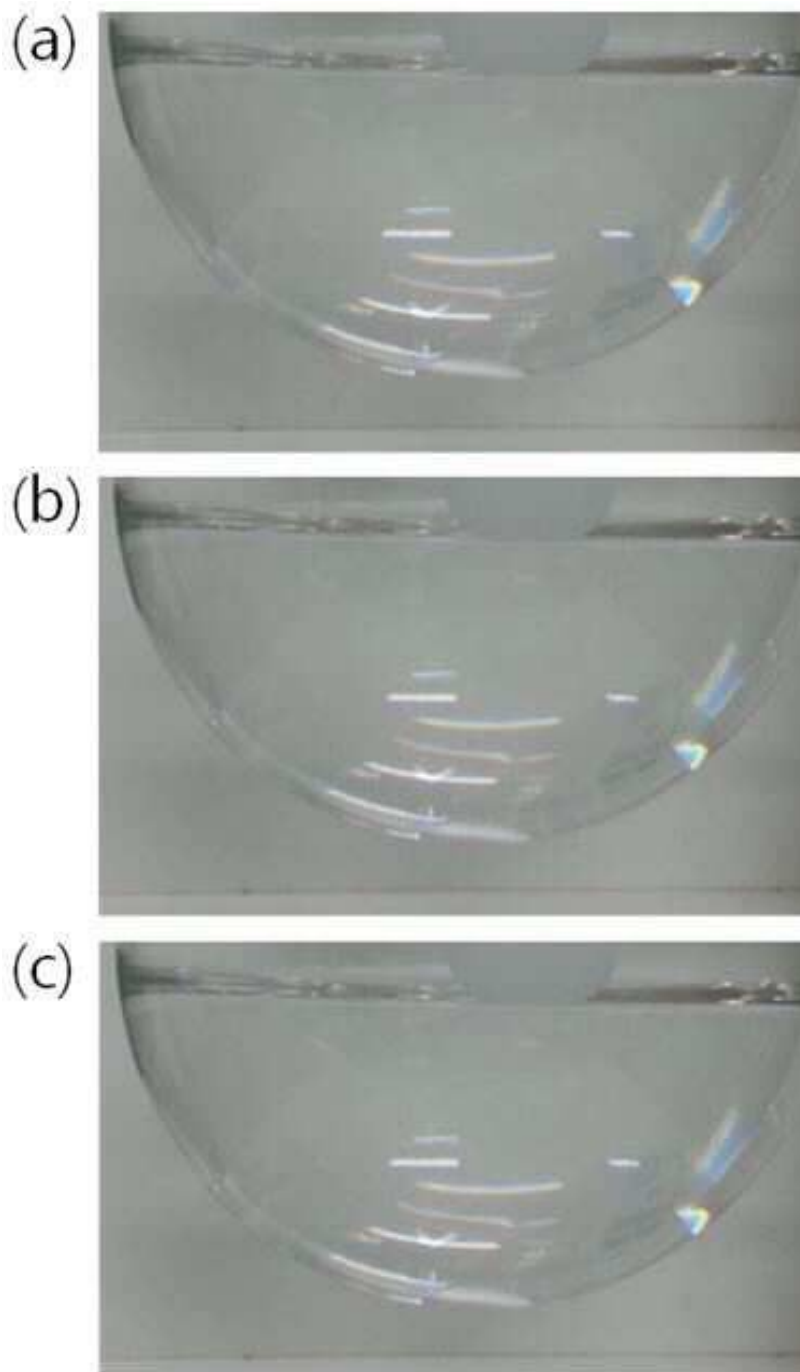




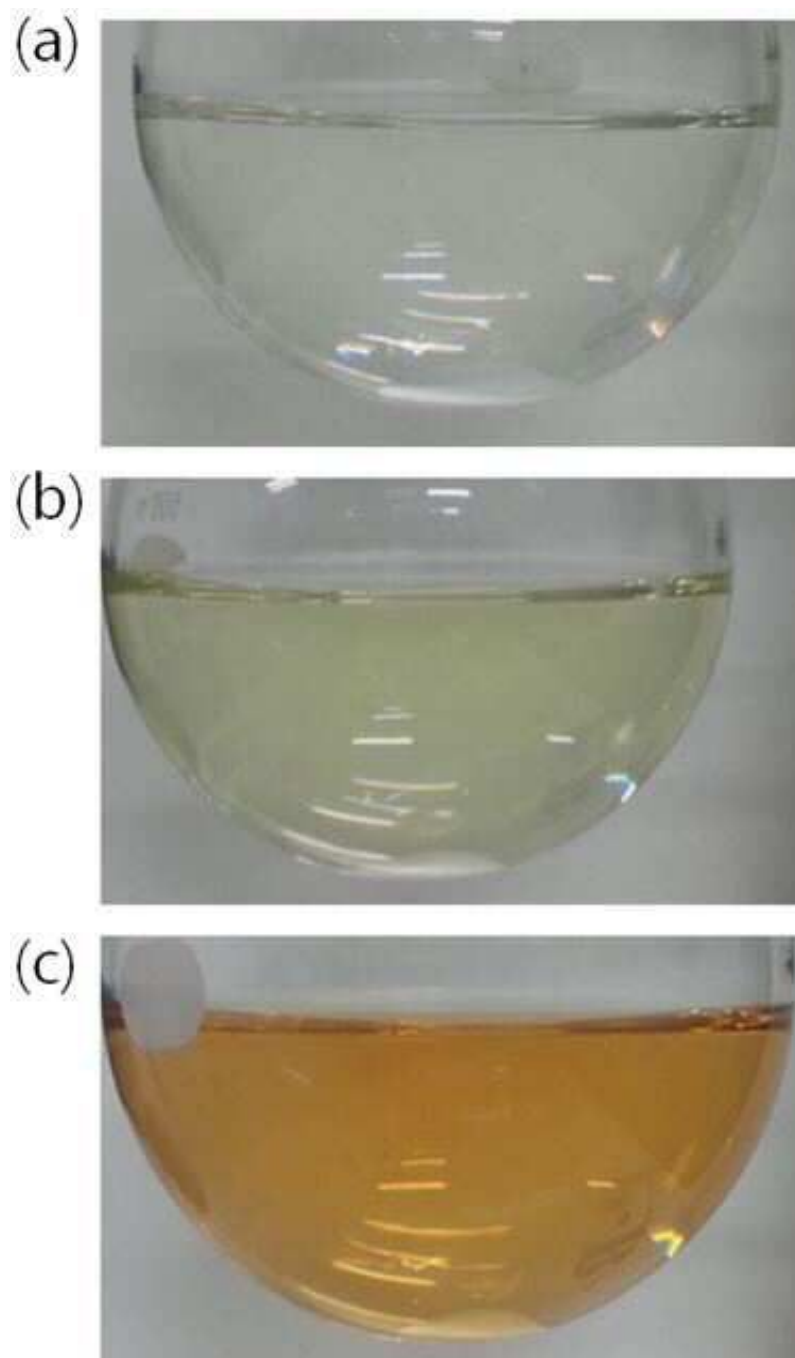
도면7



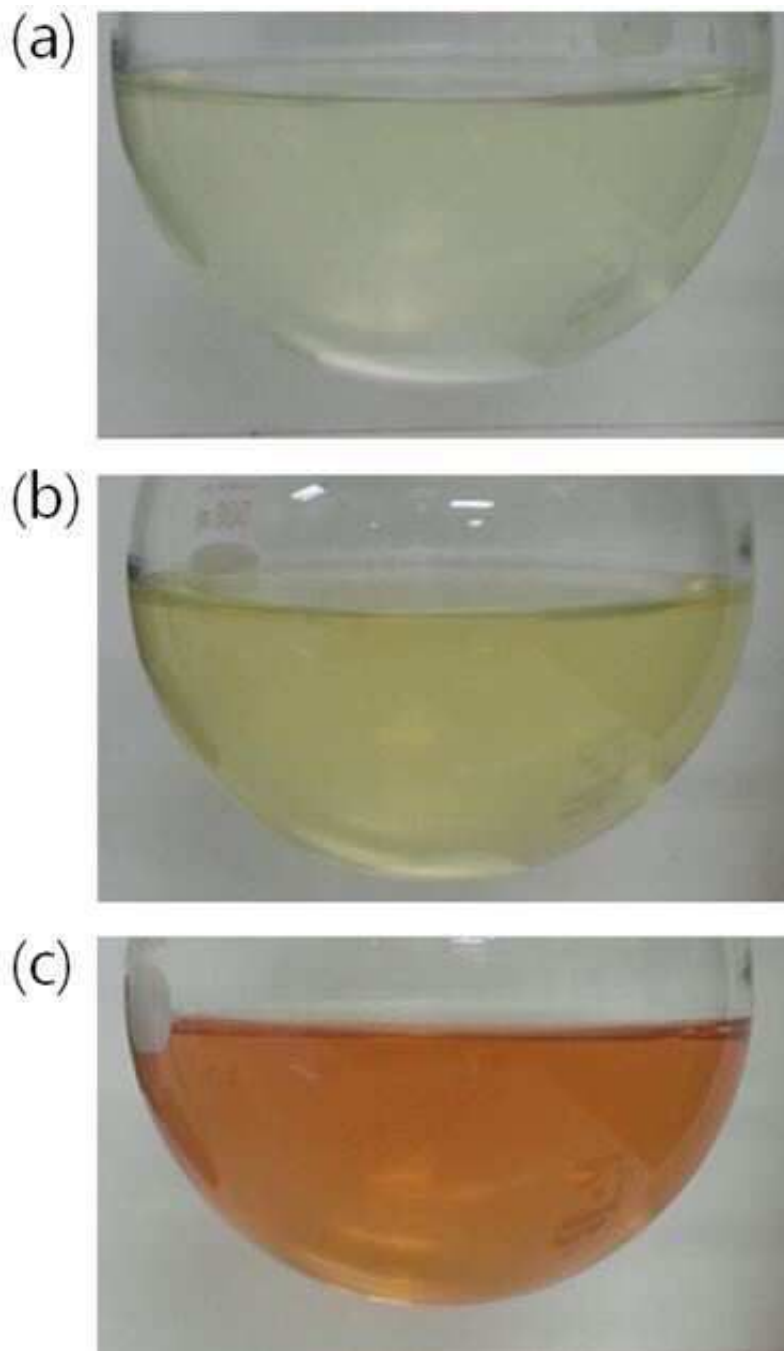
도면8



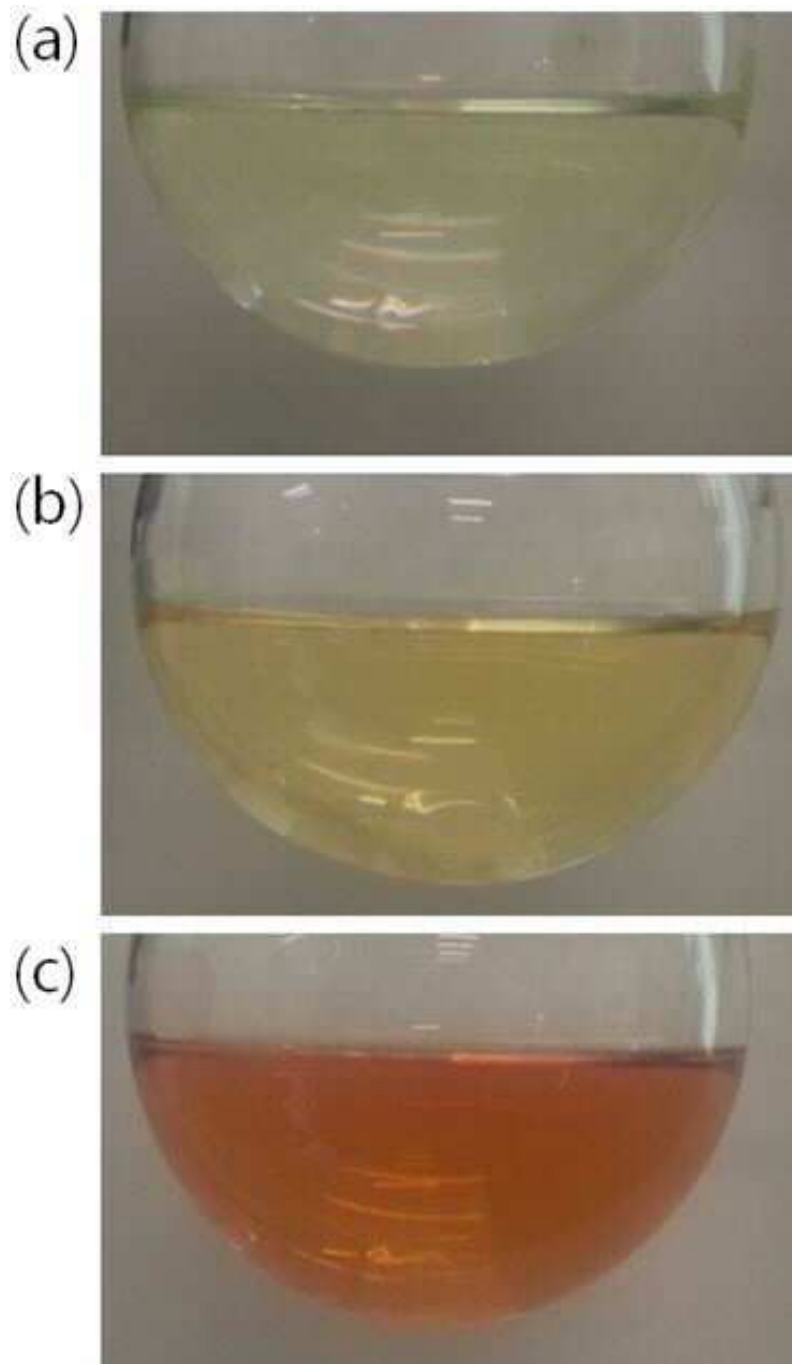
도면9



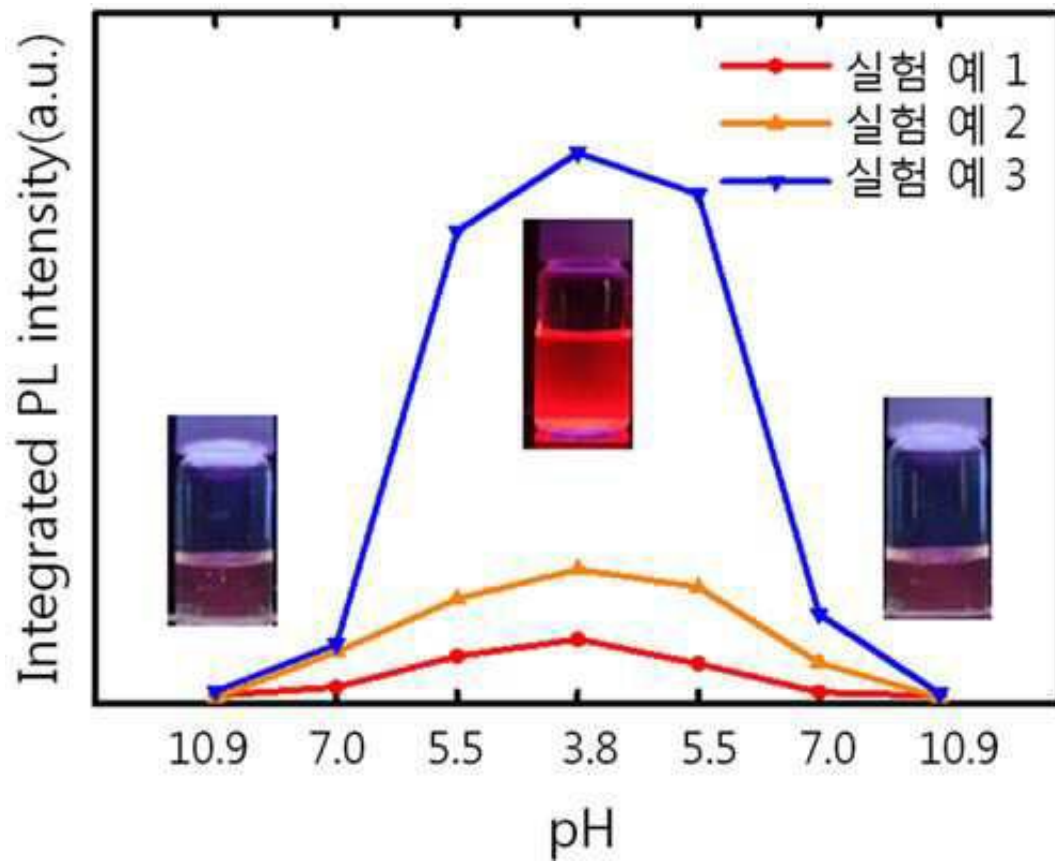
도면10



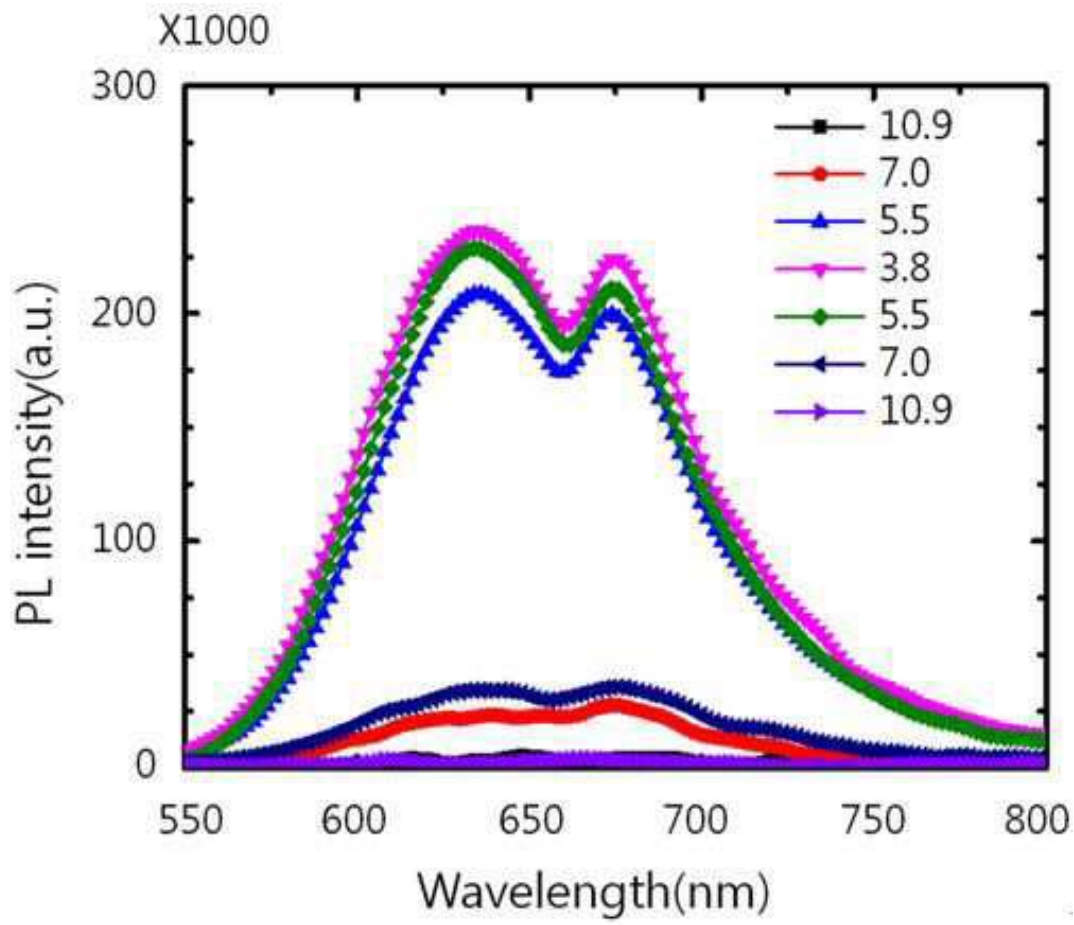
도면11



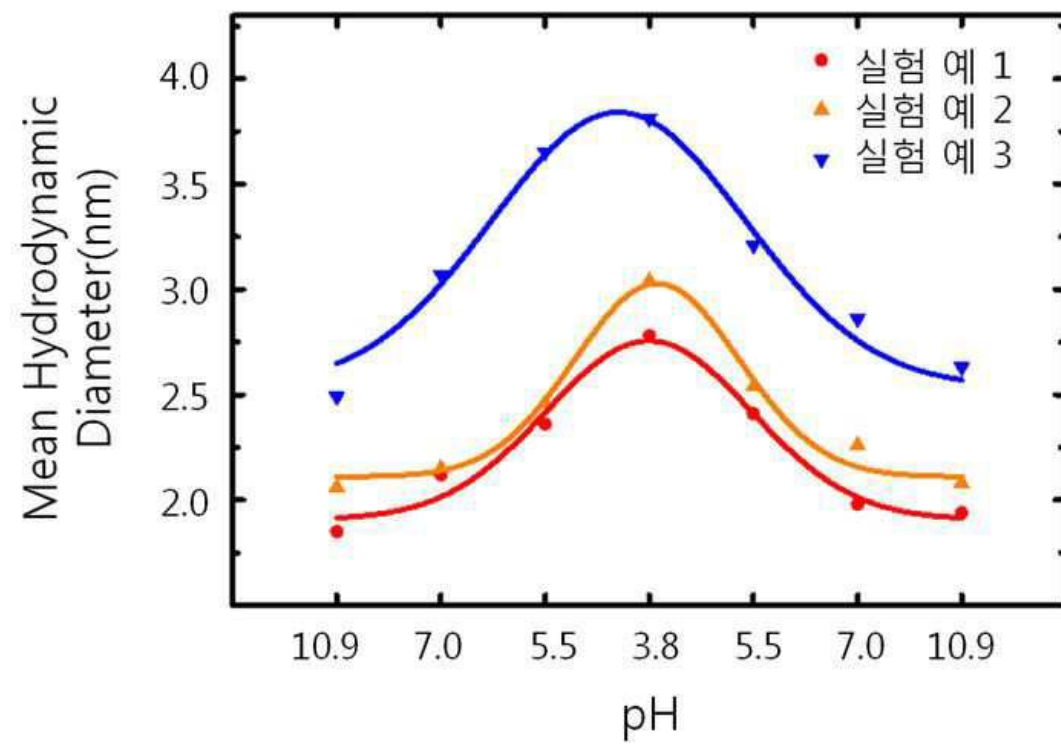
도면12



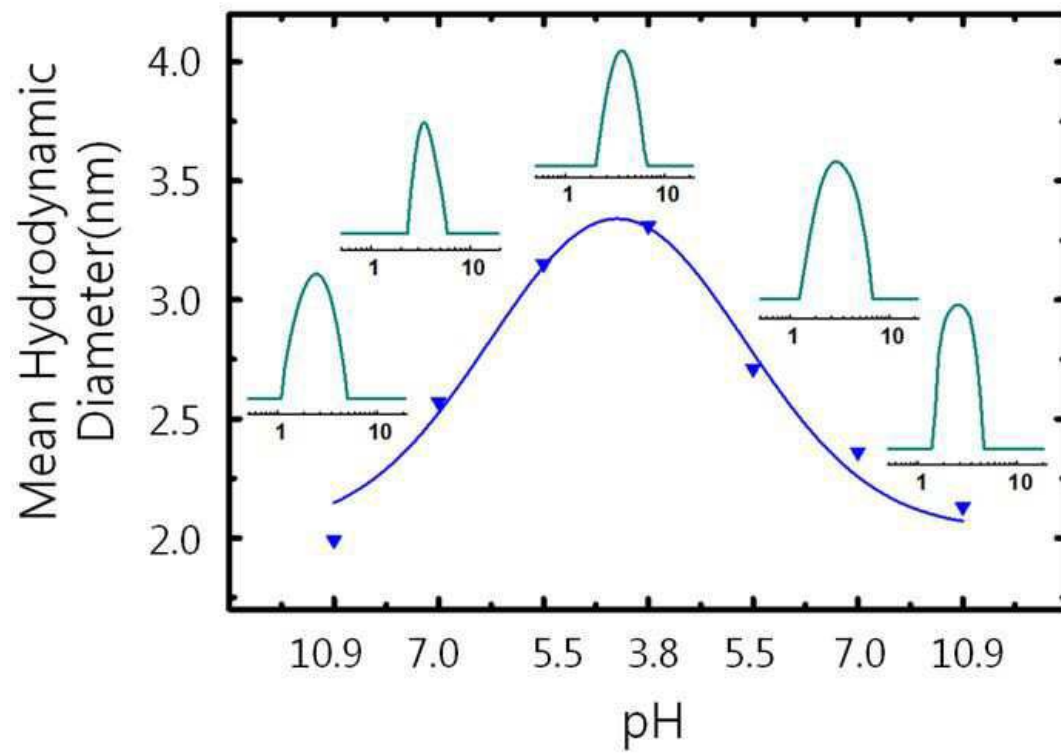
도면13



도면14

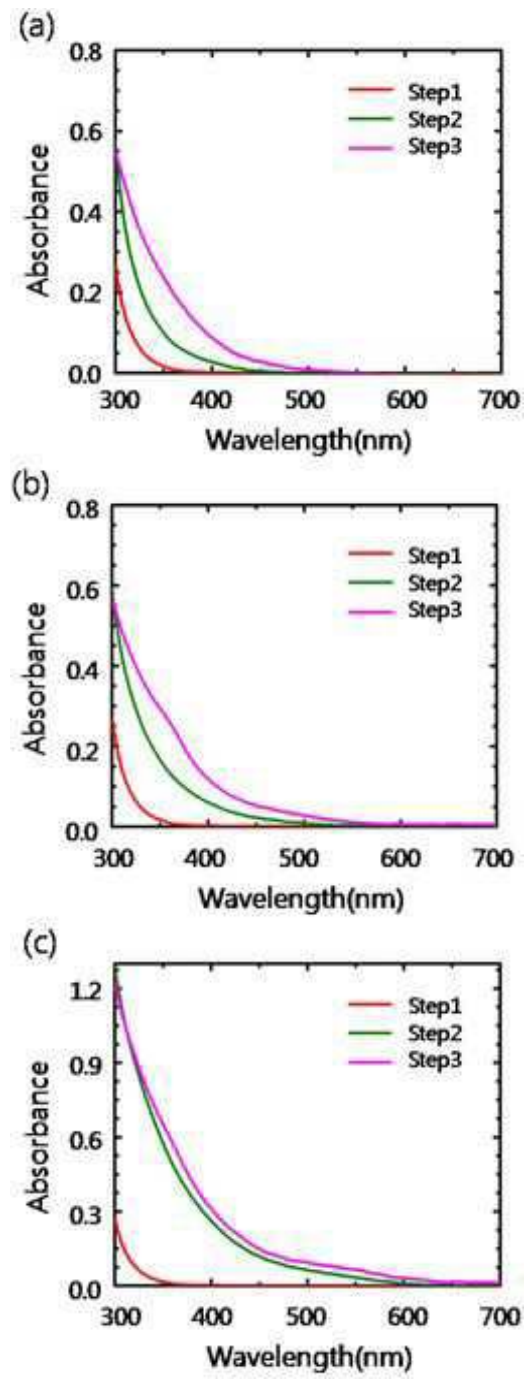


도면15

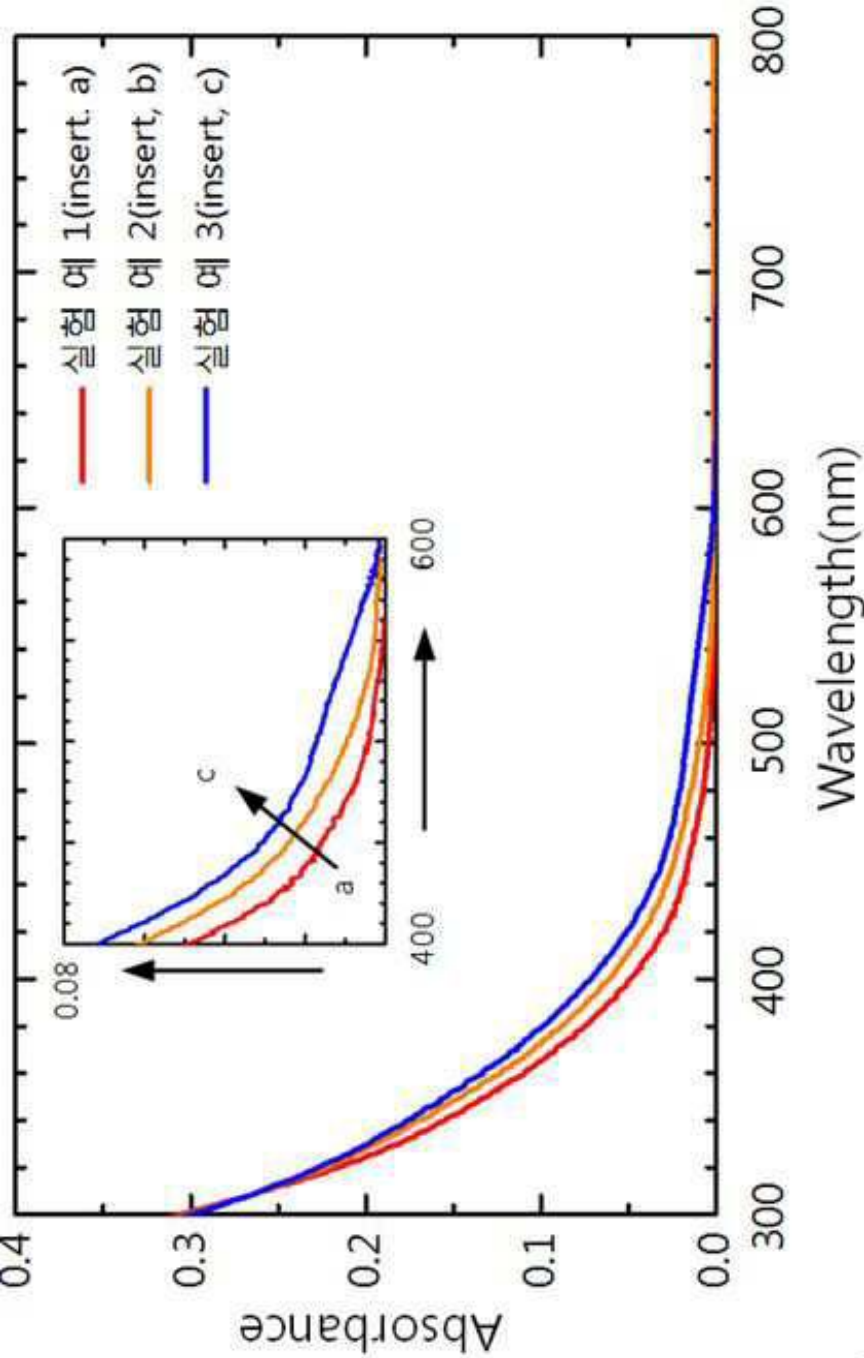




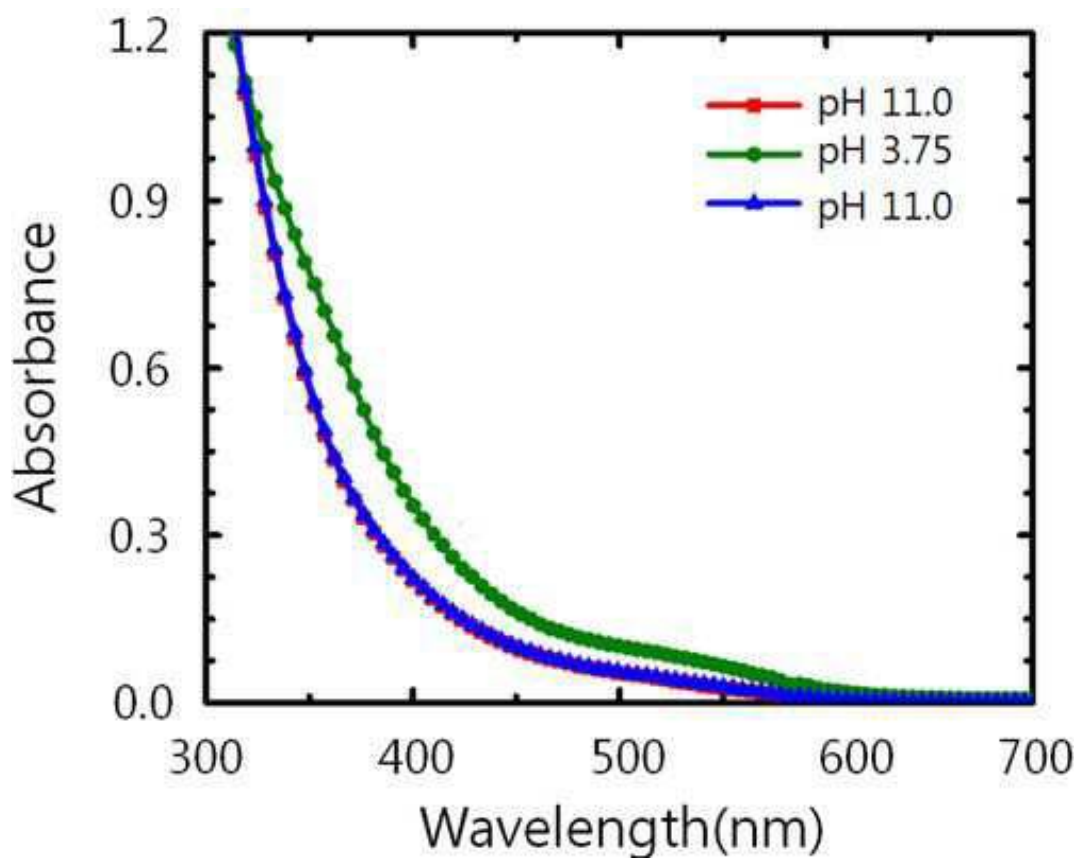
도면16



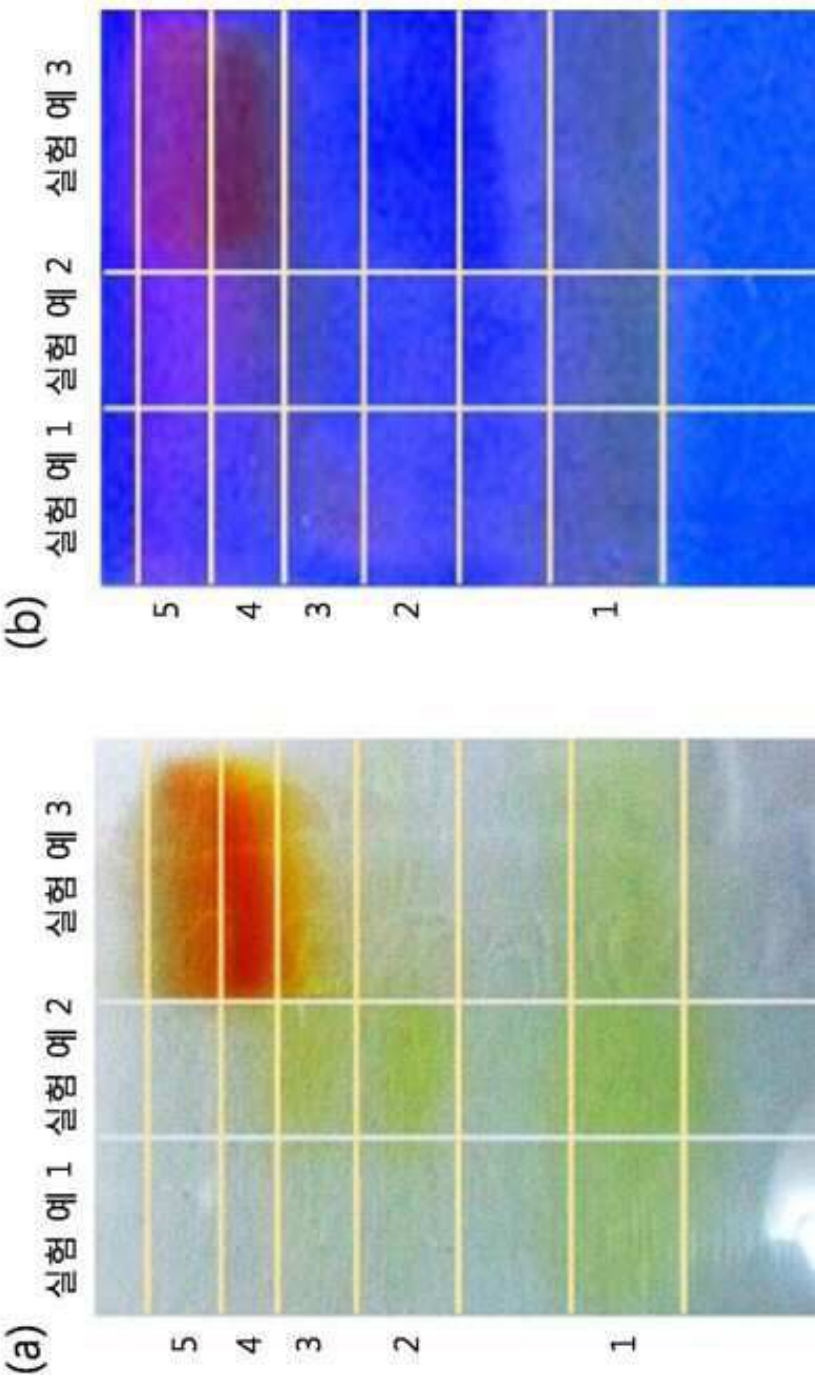
도면17



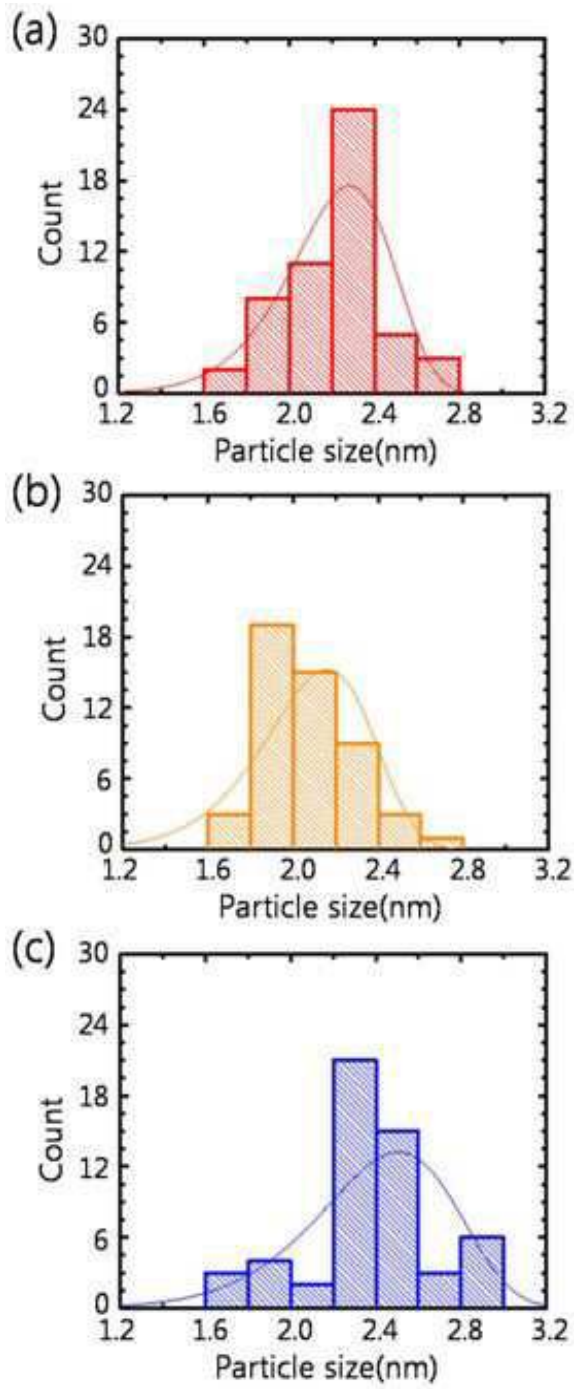
도면18



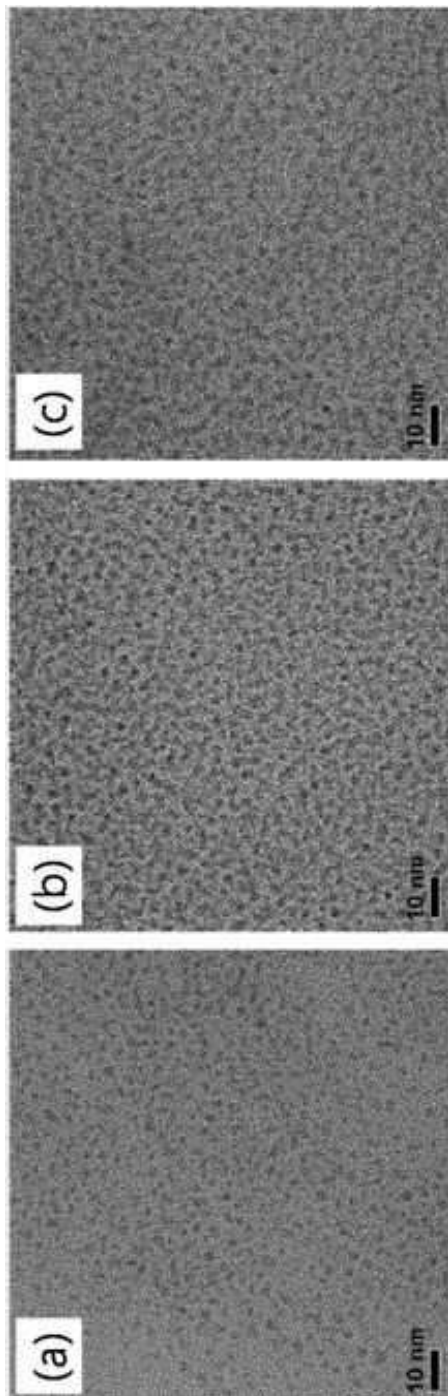
도면19



도면20

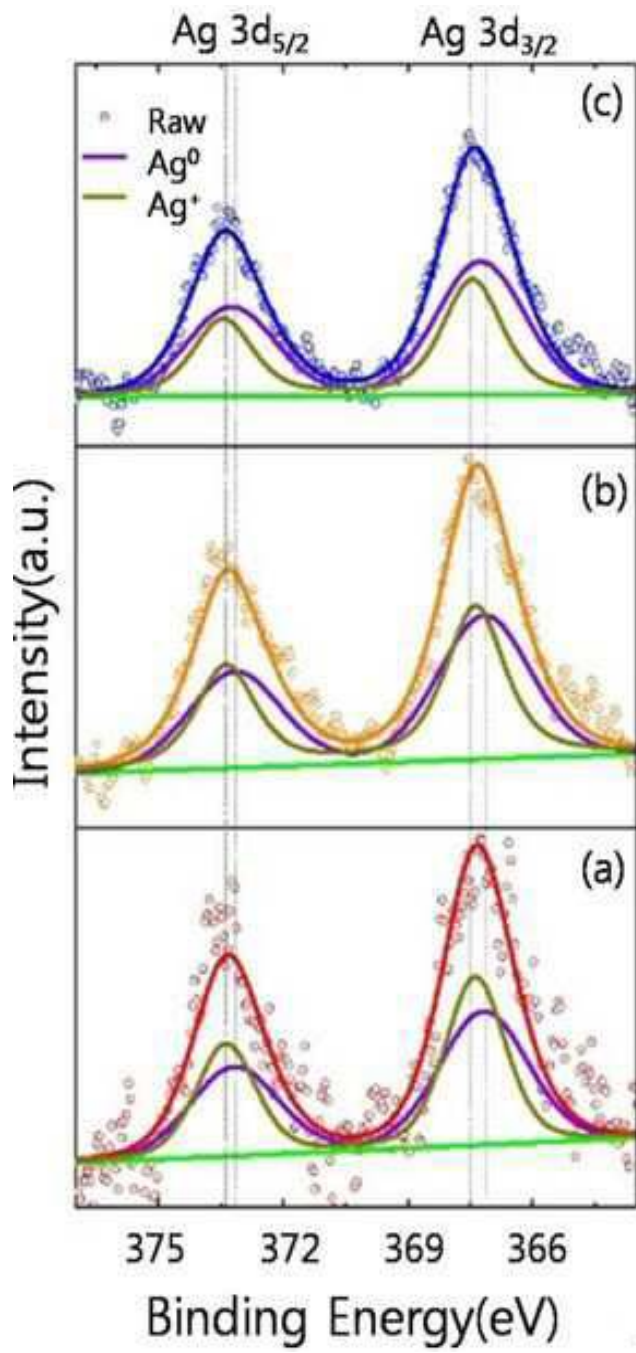


도면21

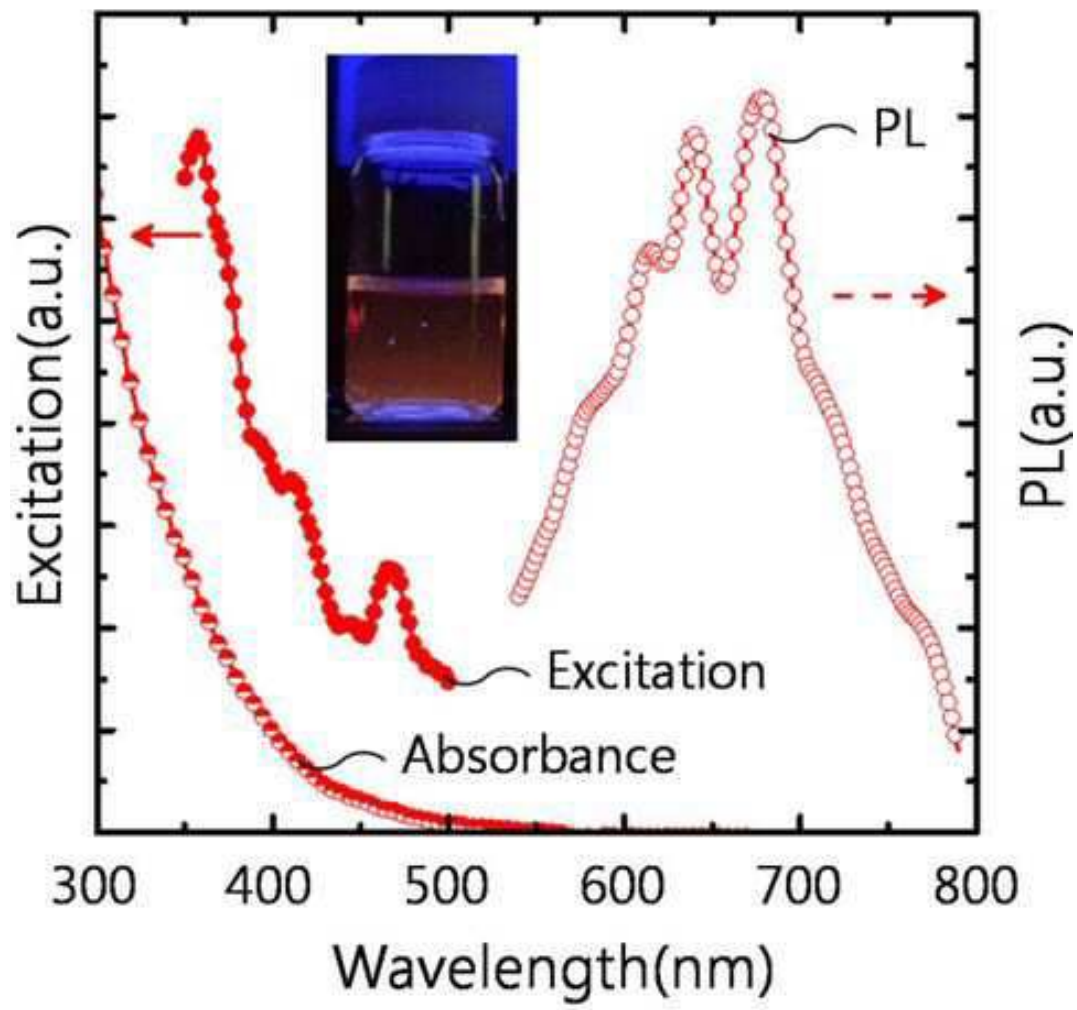




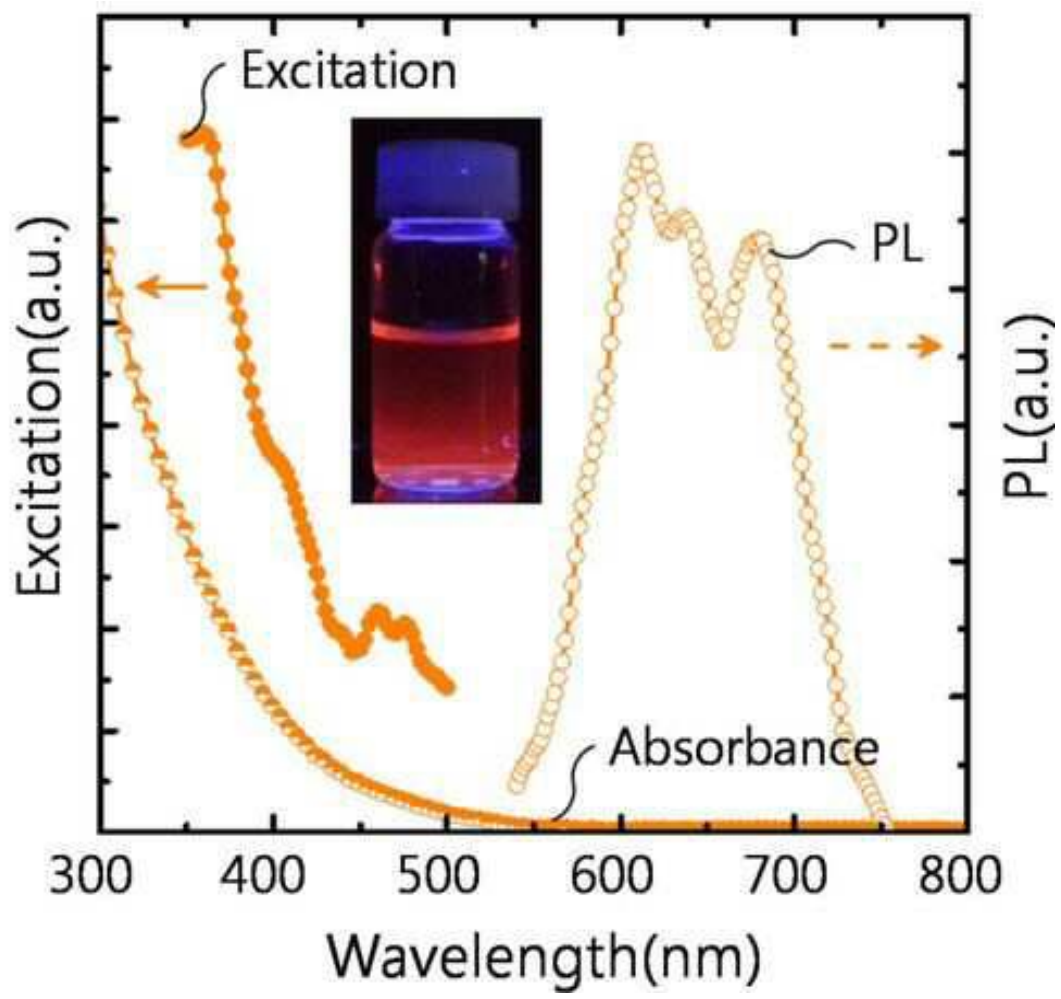
도면22



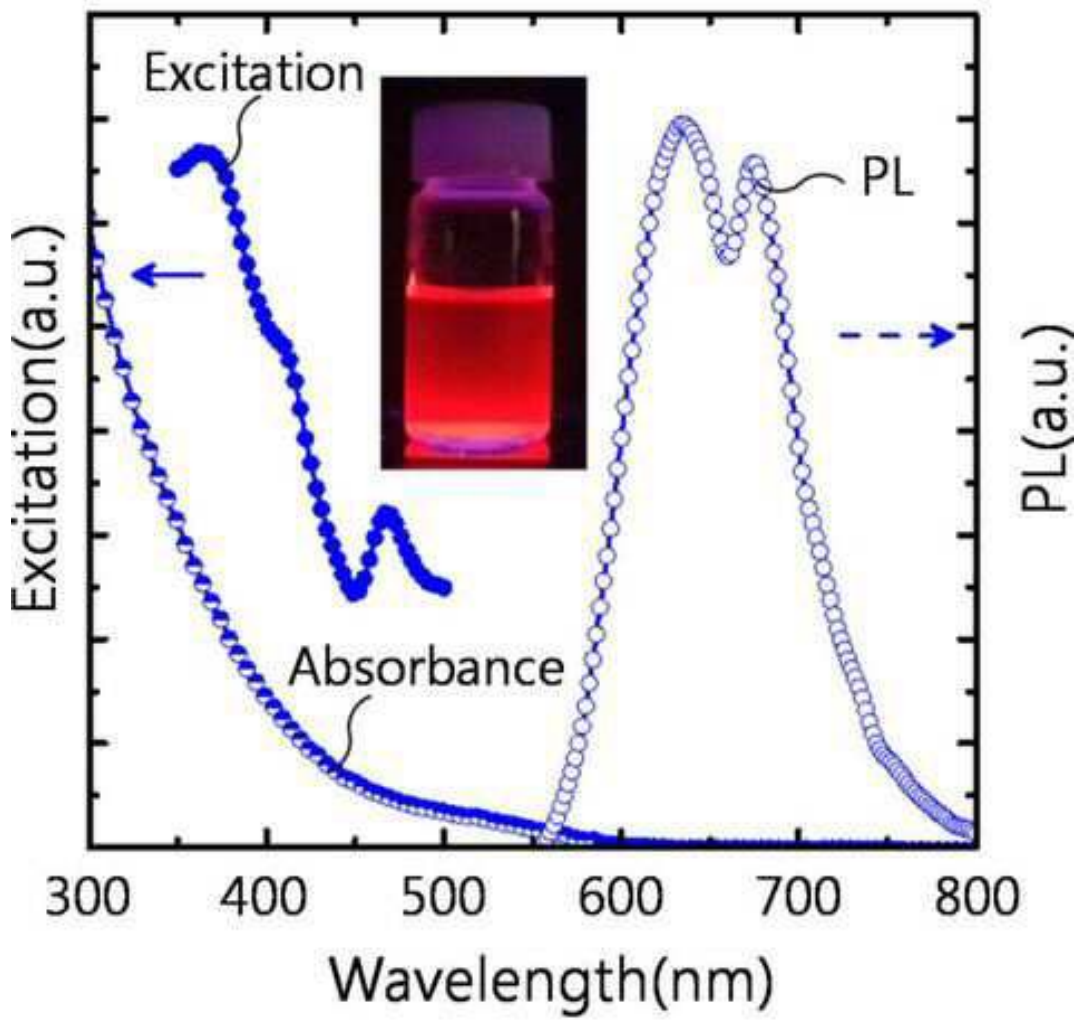
도면23



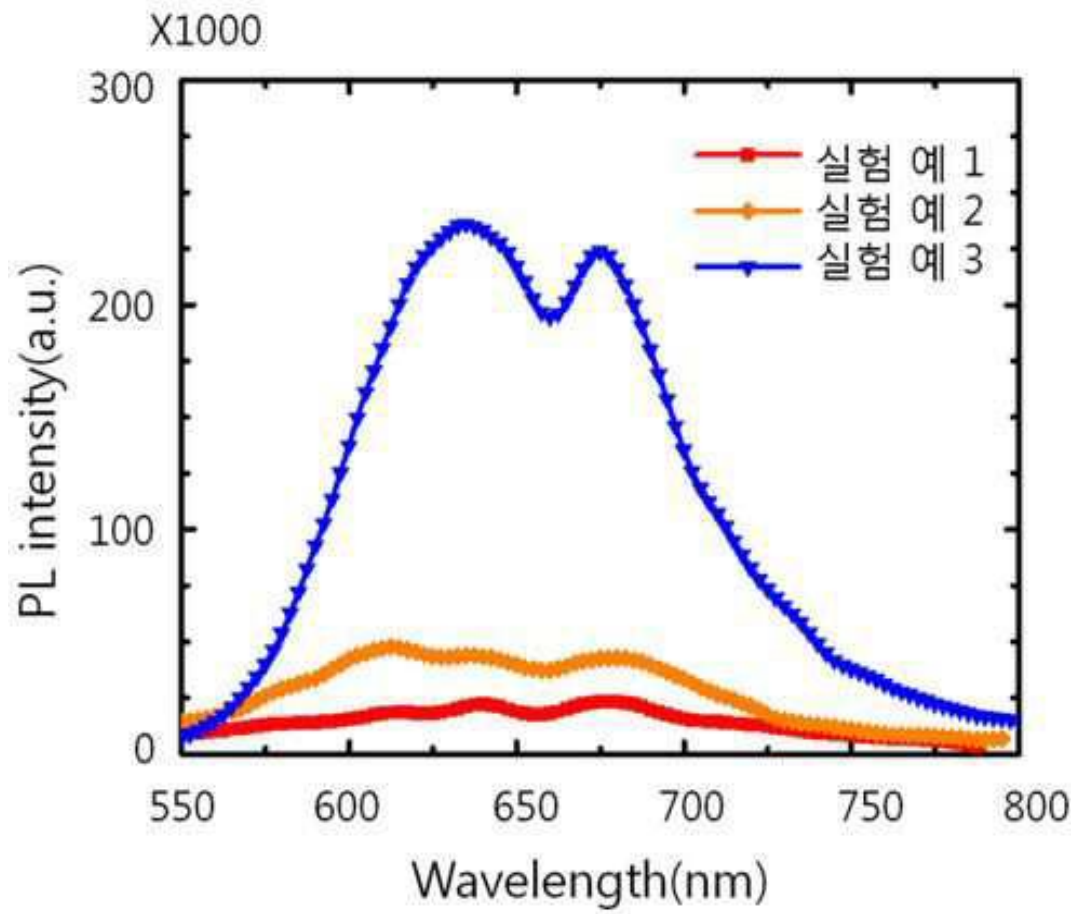
도면24



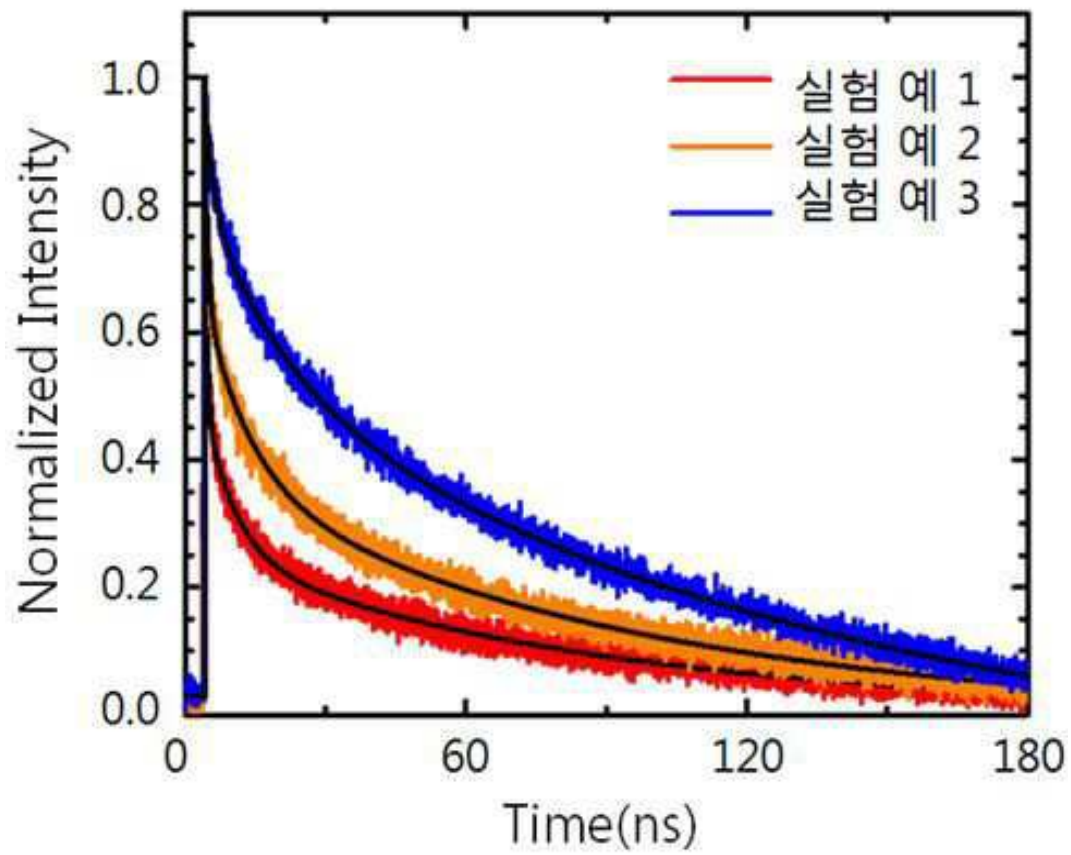
도면25



도면26

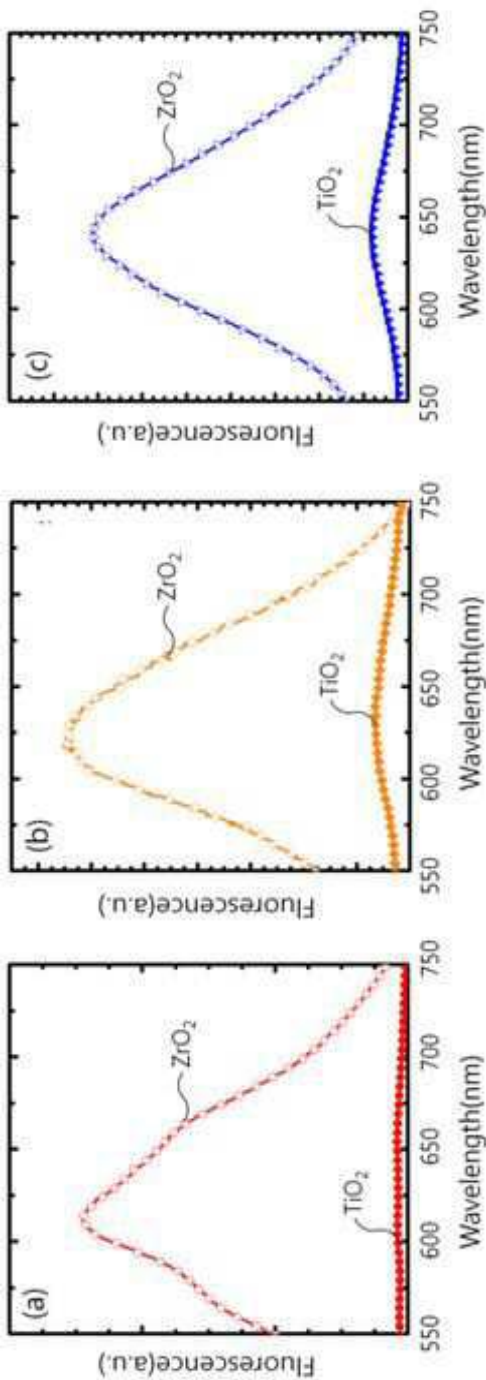


도면27

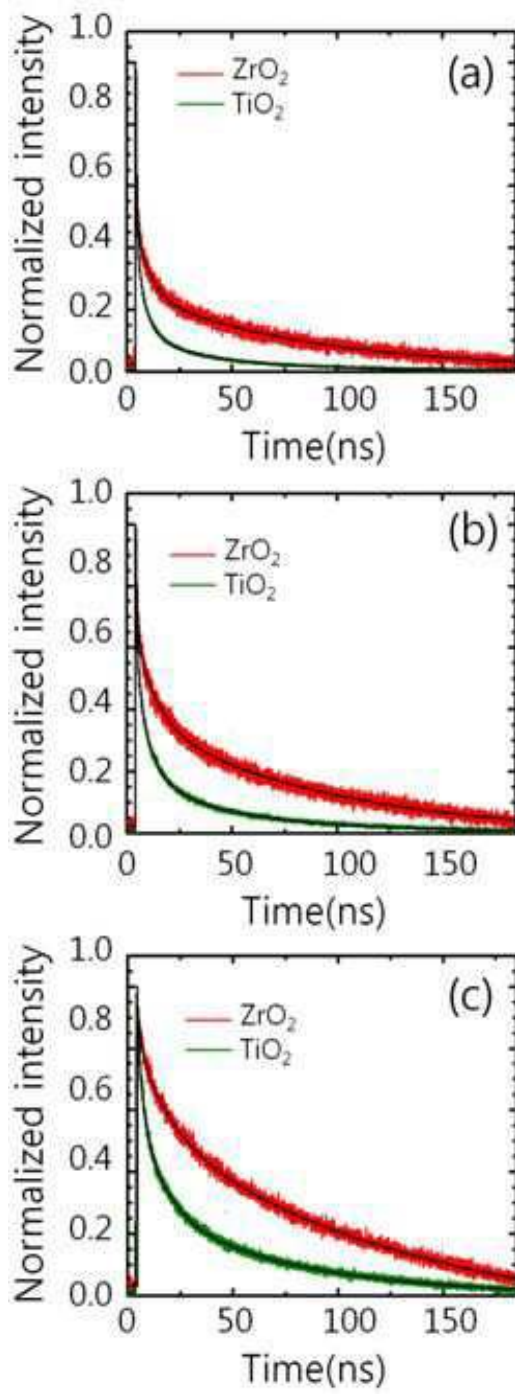




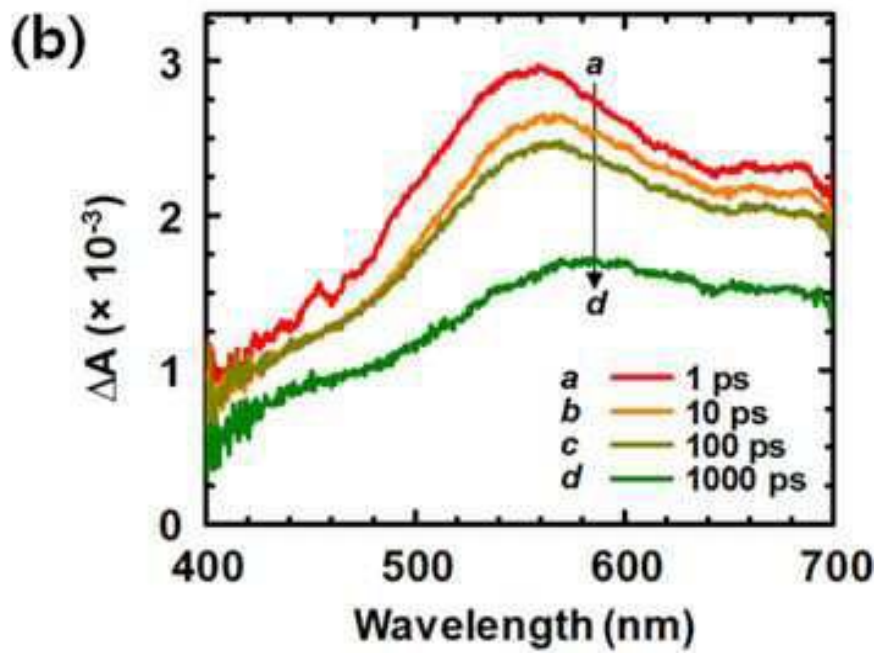
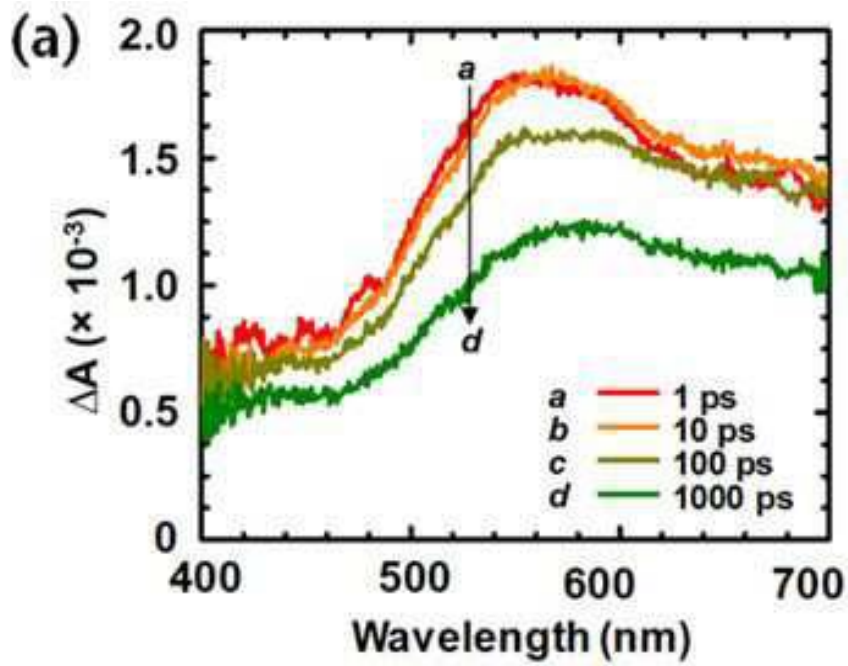
도면28



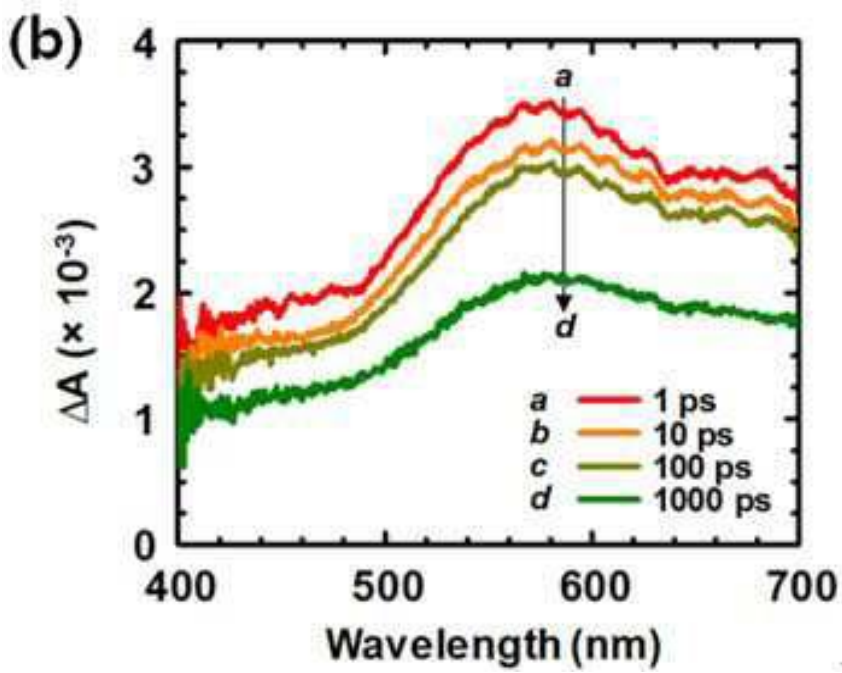
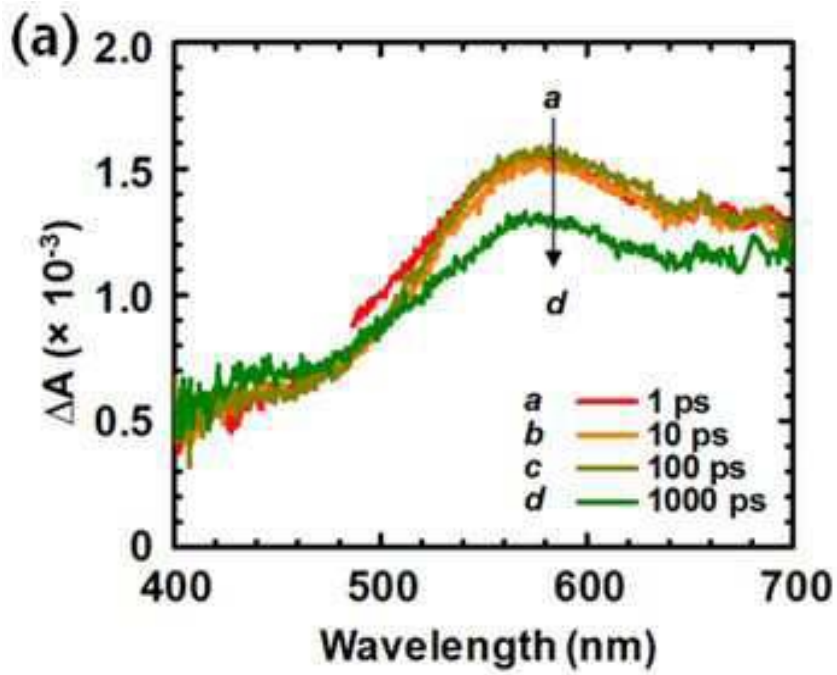
도면29



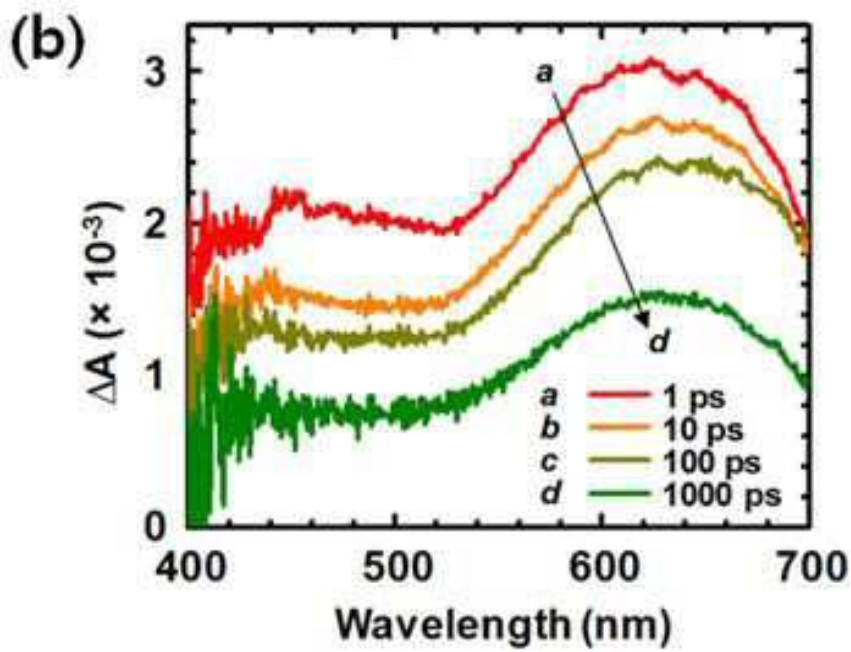
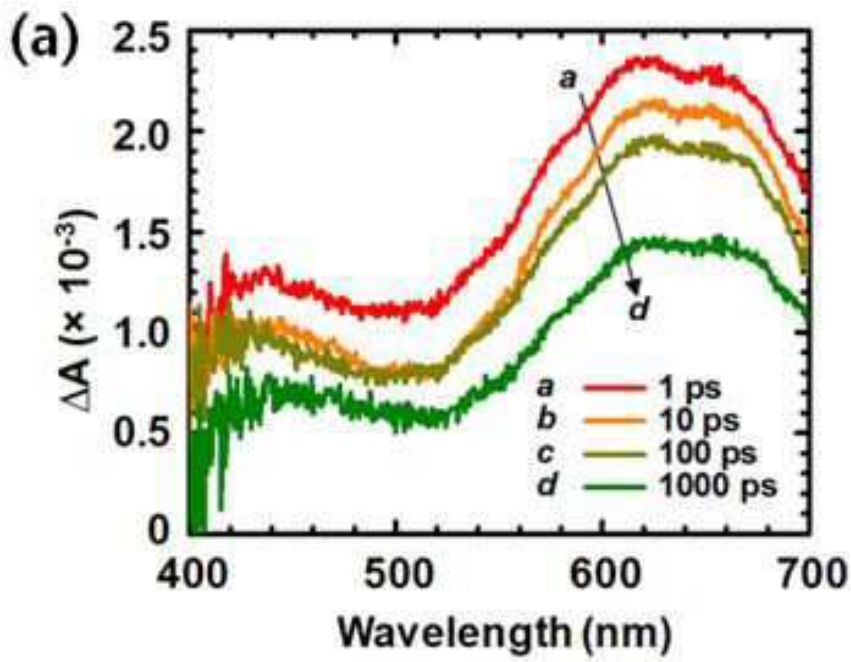
도면30



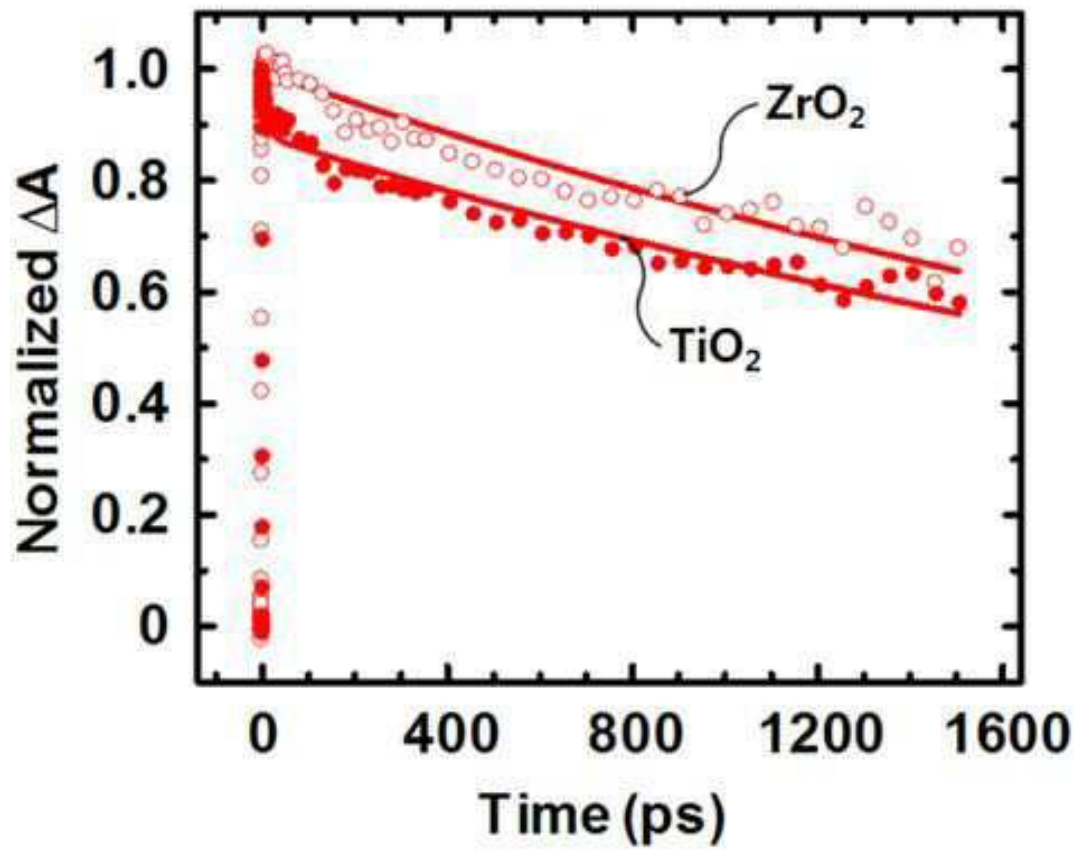
도면31



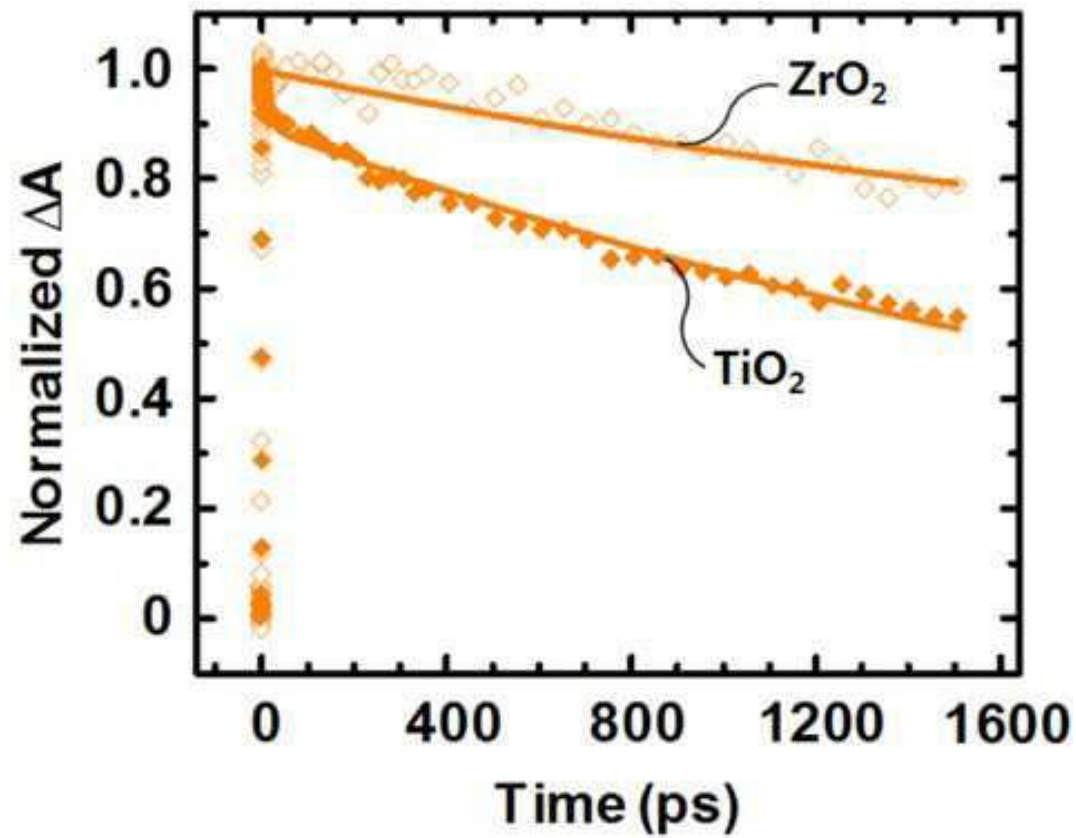
도면32



도면33

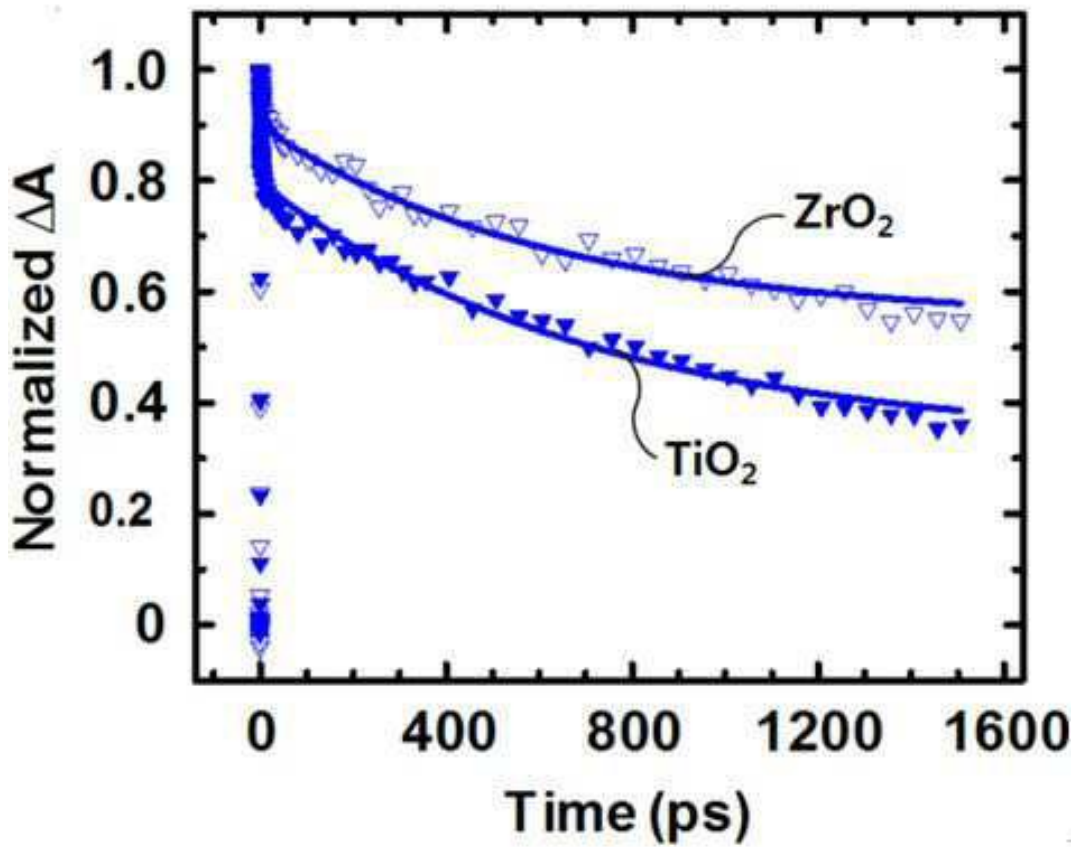


도면34

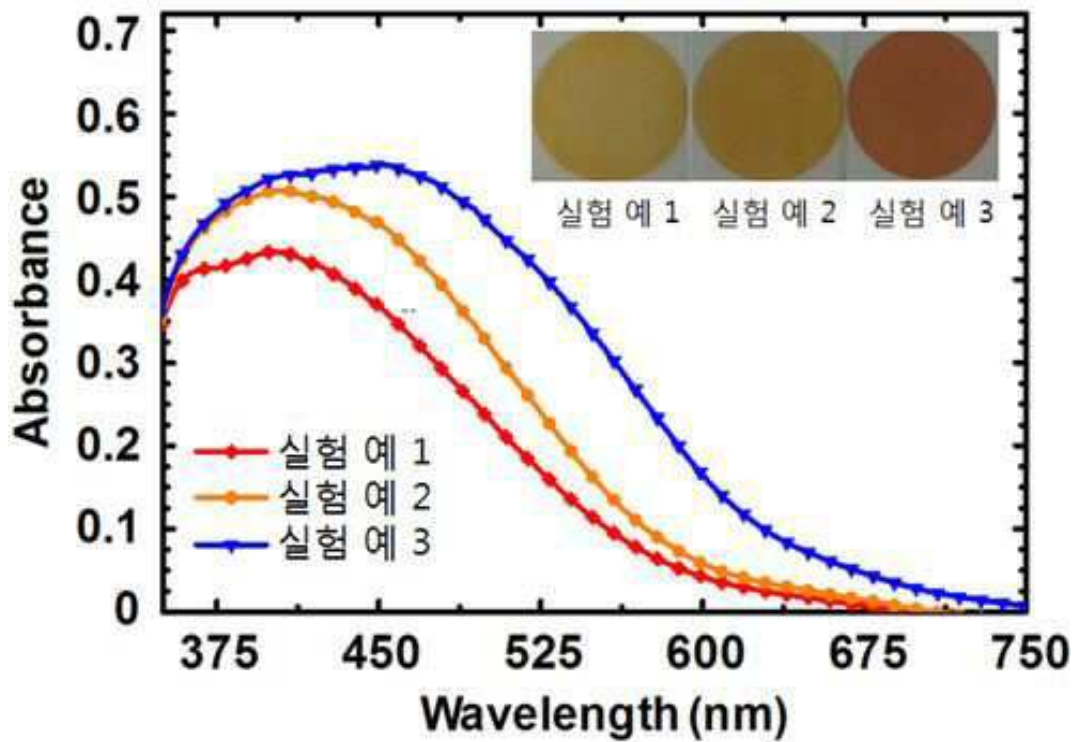




도면35

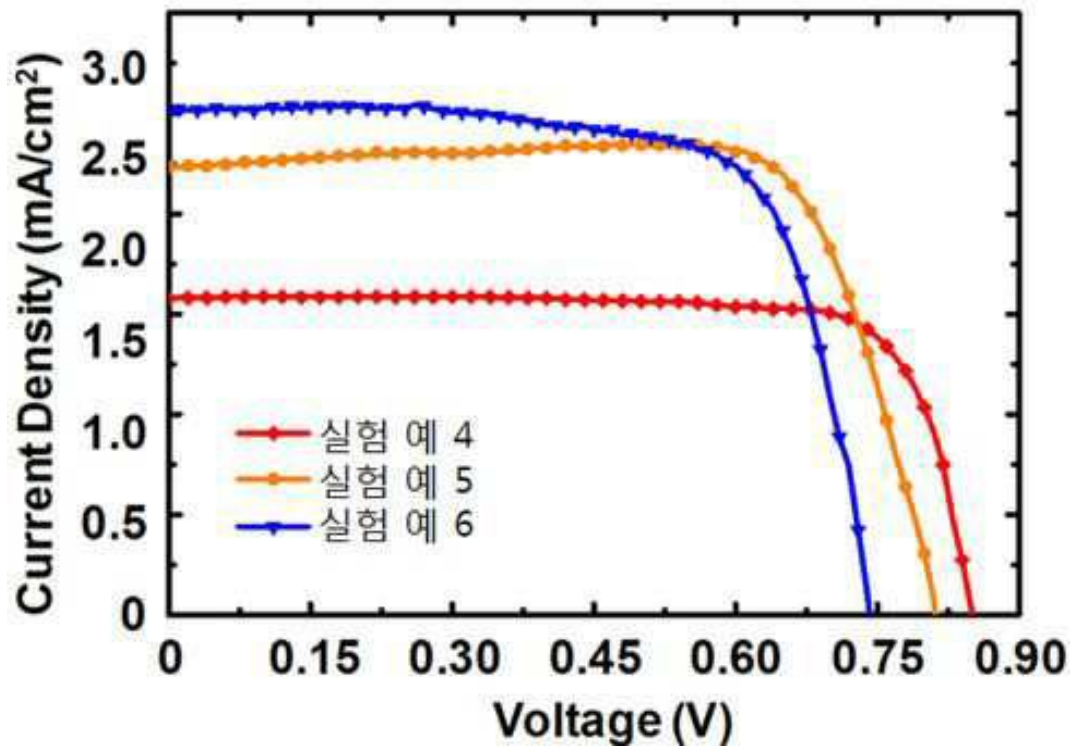


도면36

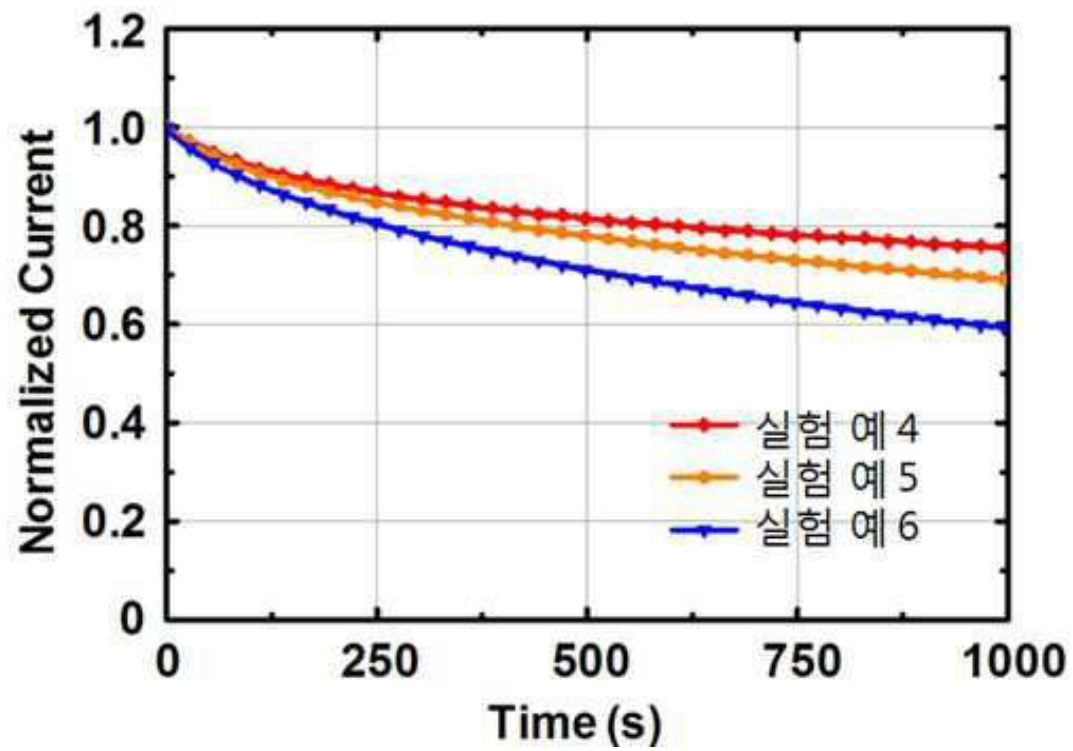




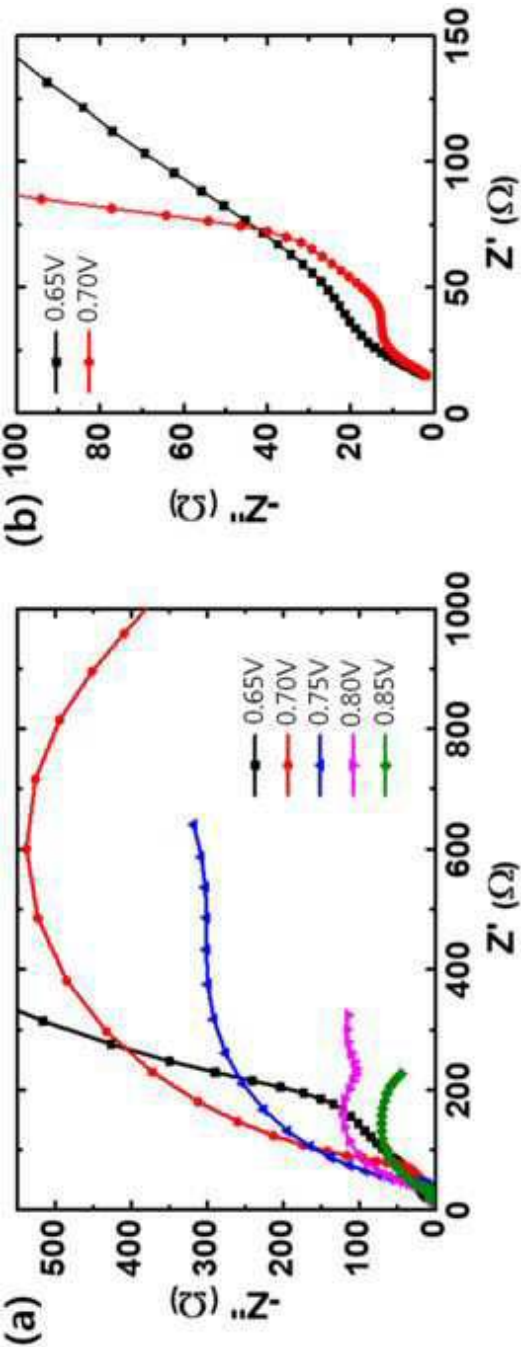
도면37



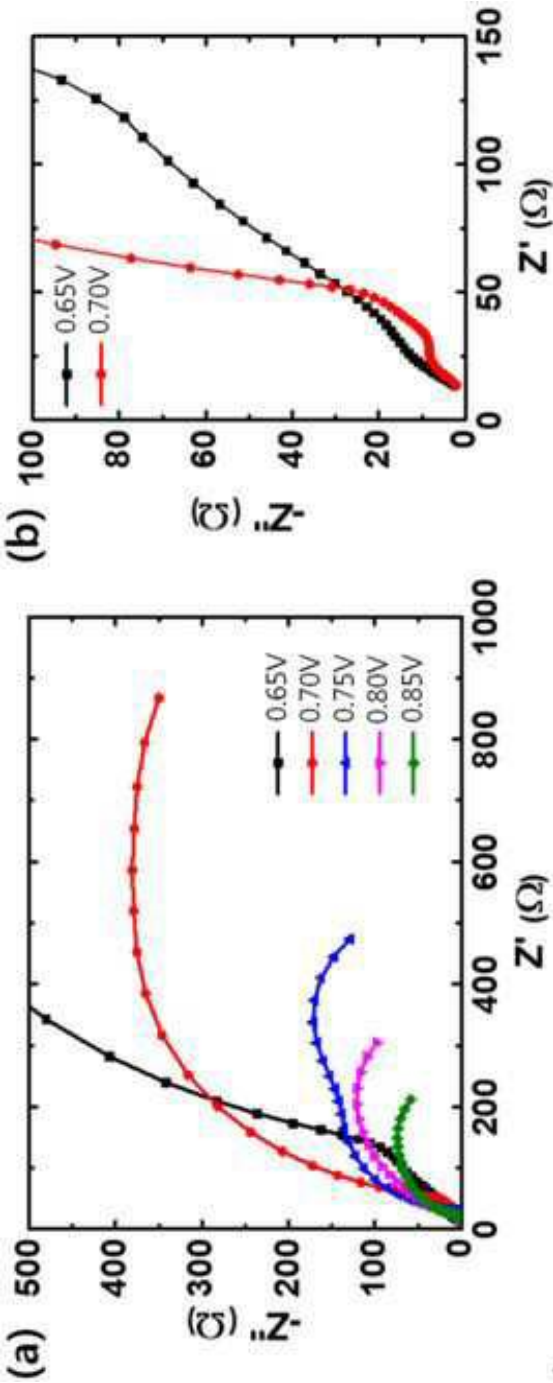
도면38



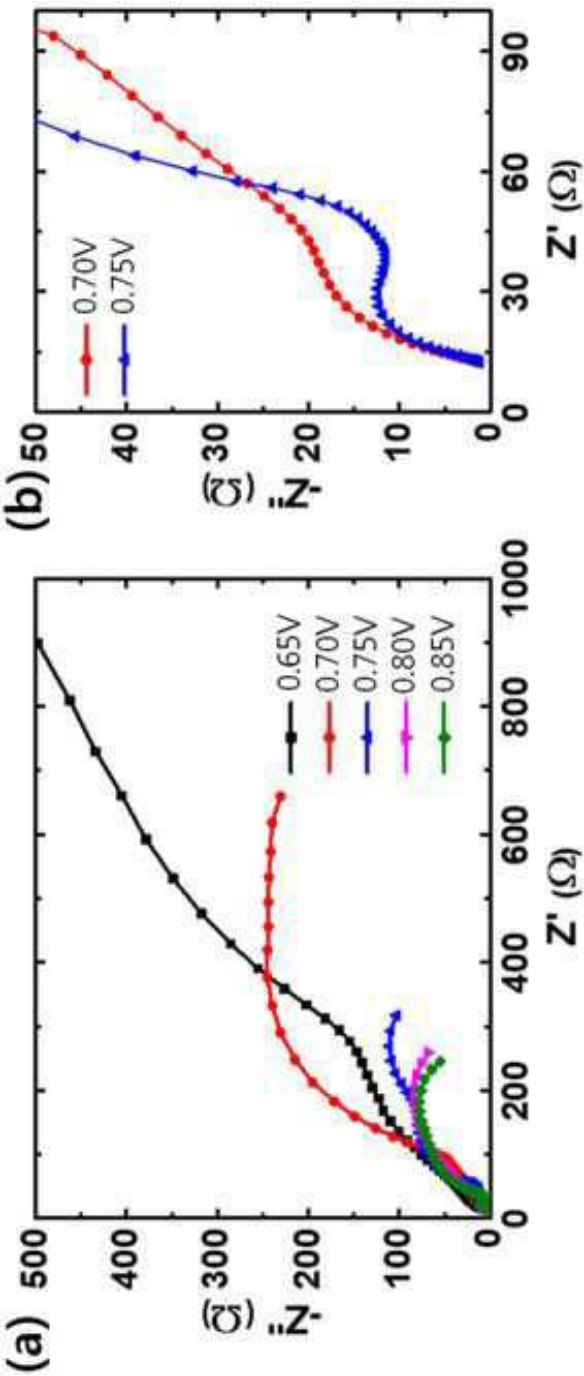
도면39



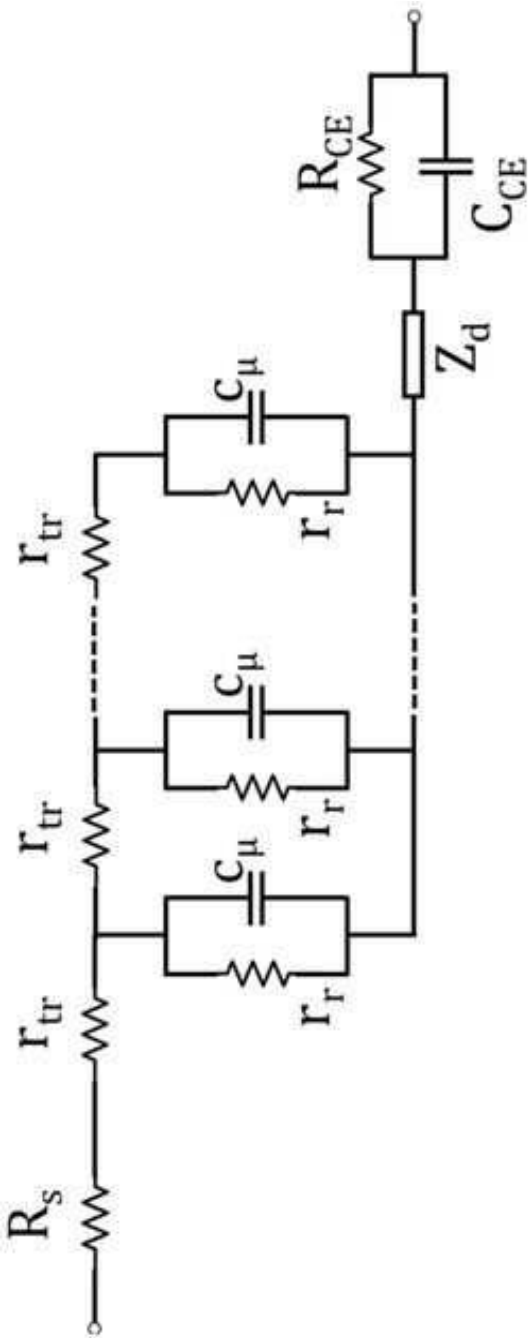
도면40



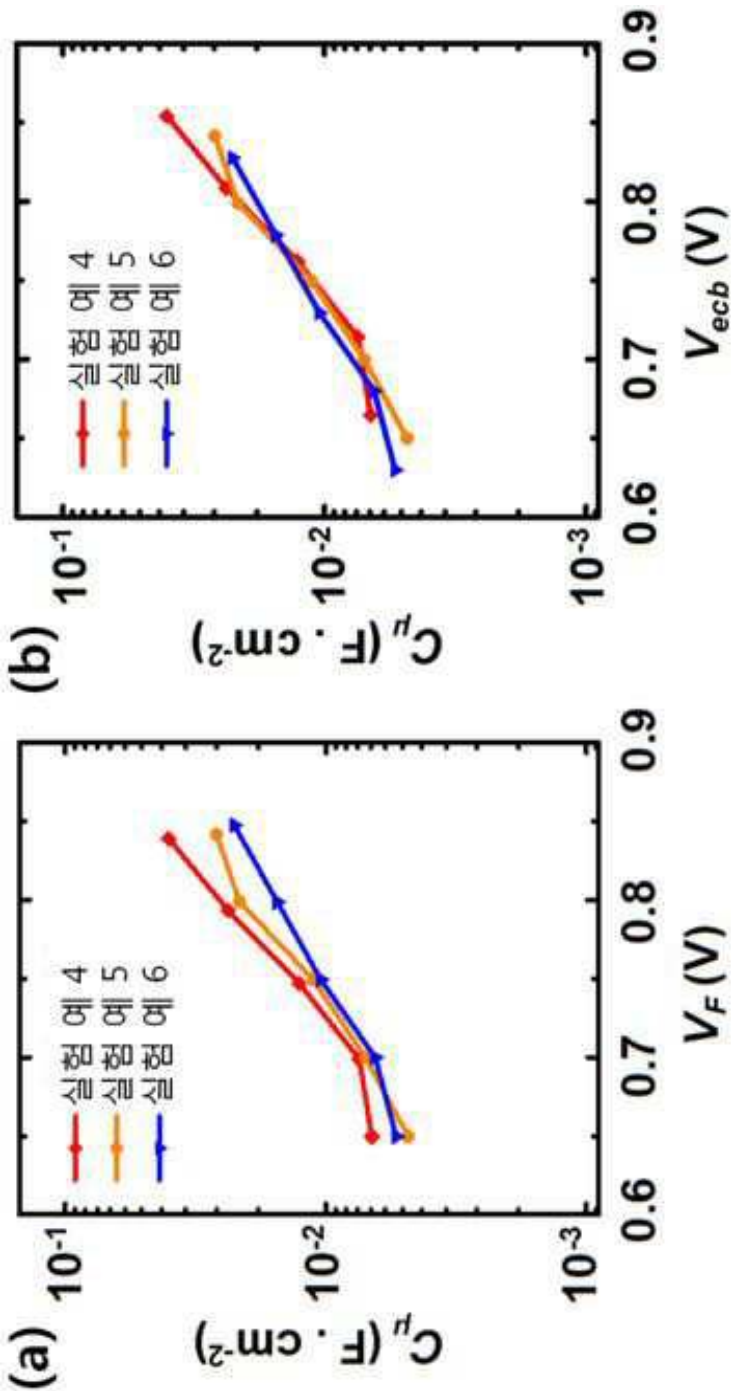
도면41



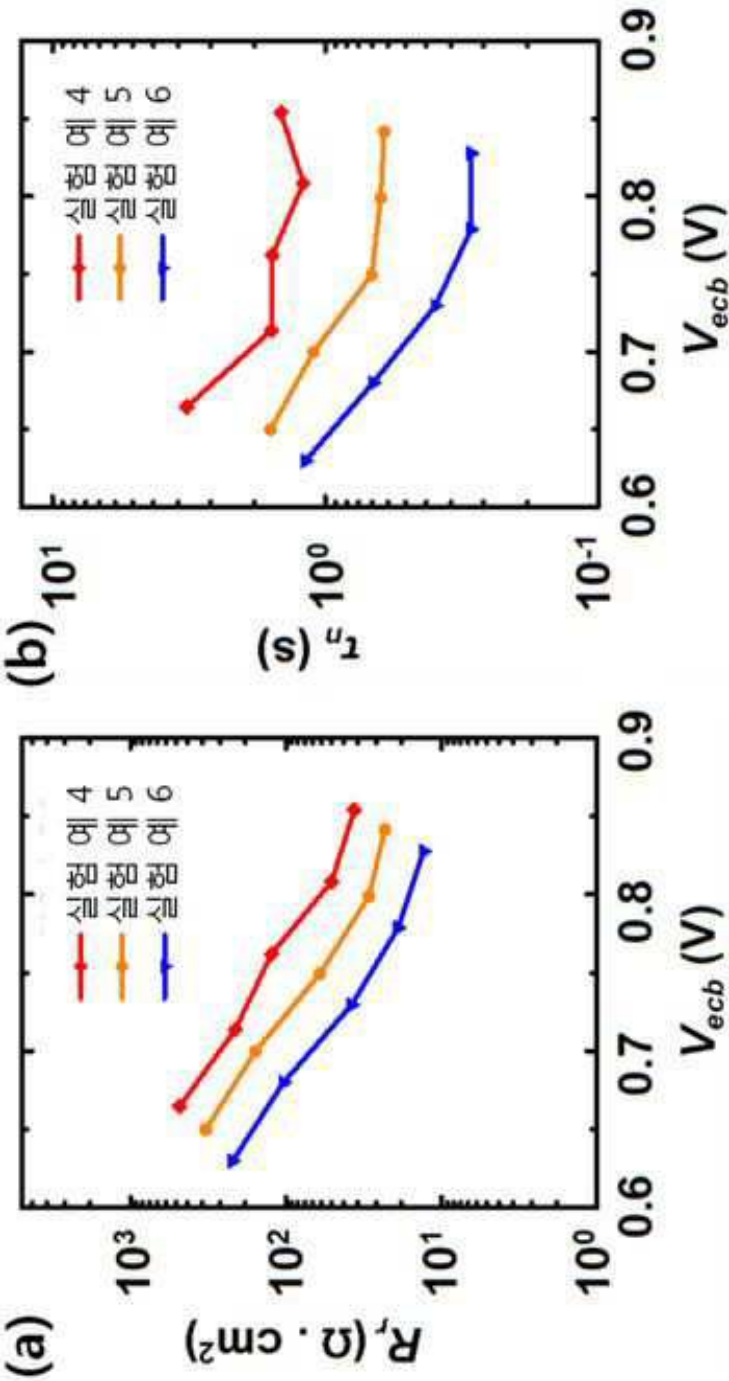
도면42



도면43

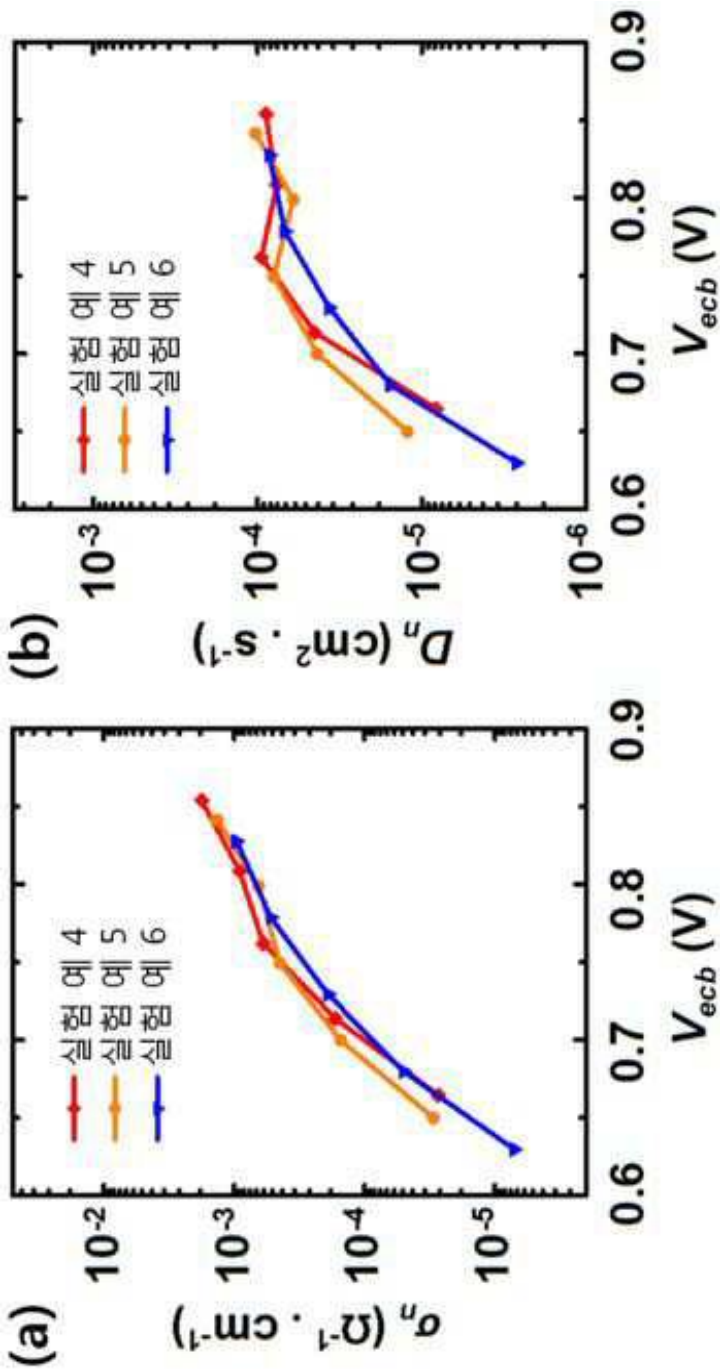


도면44

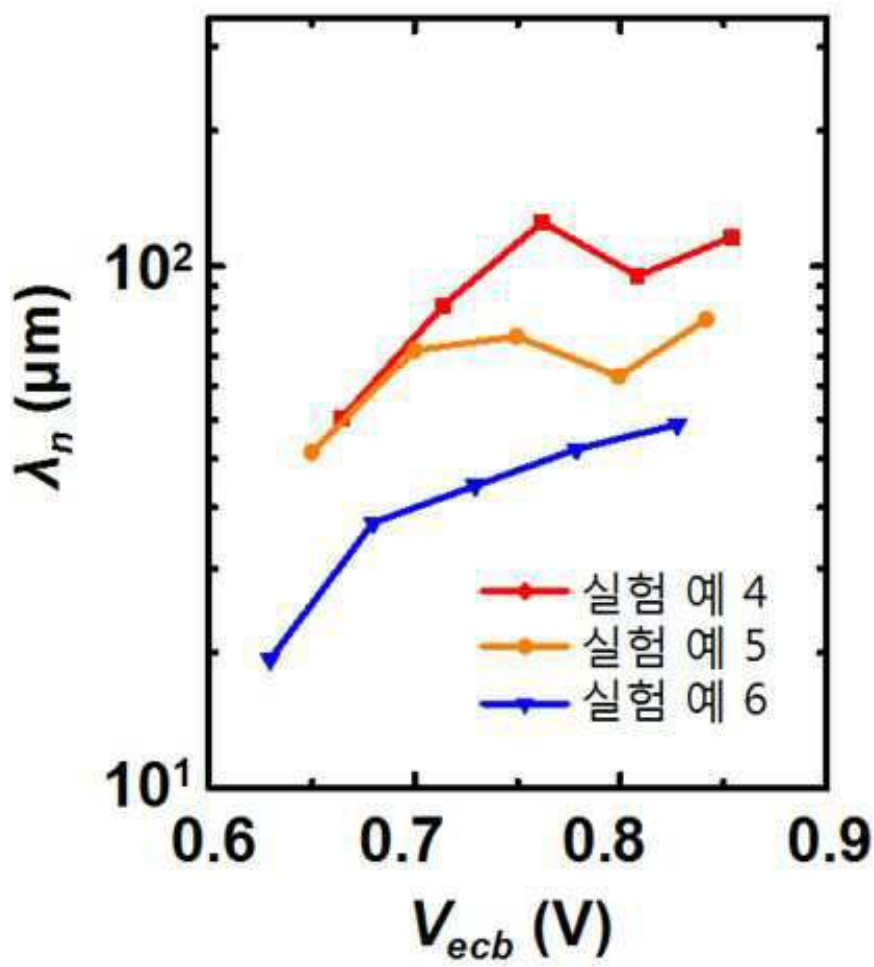




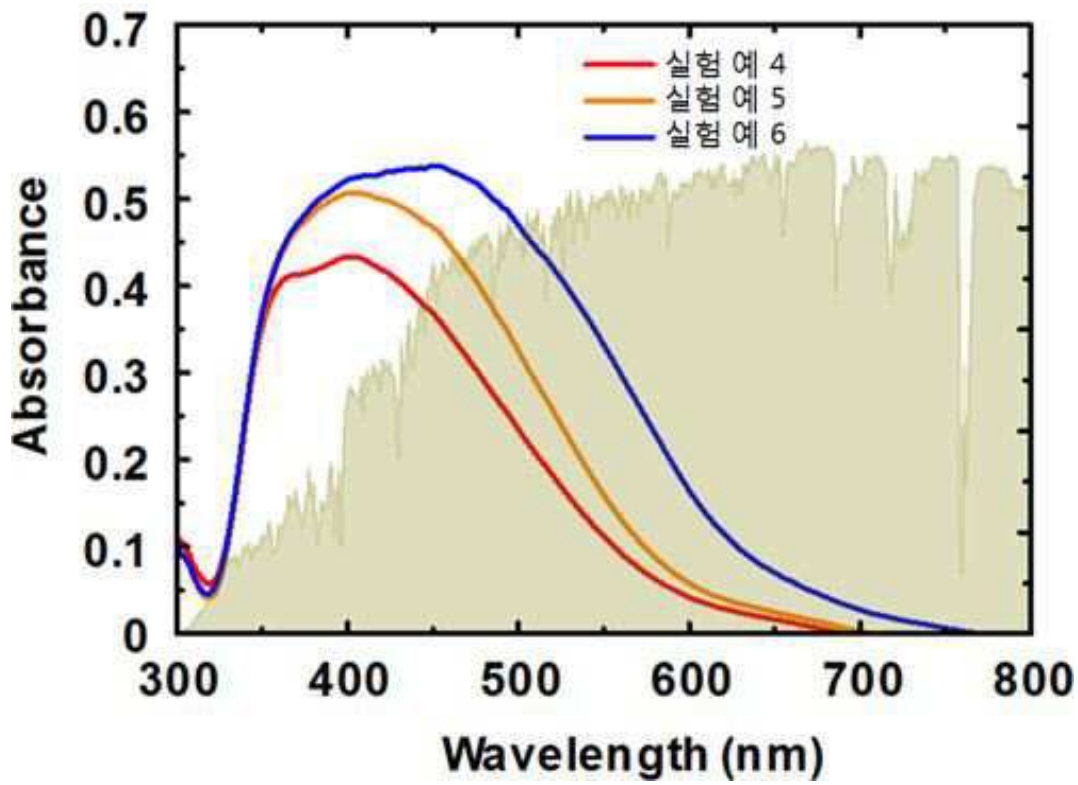
도면45



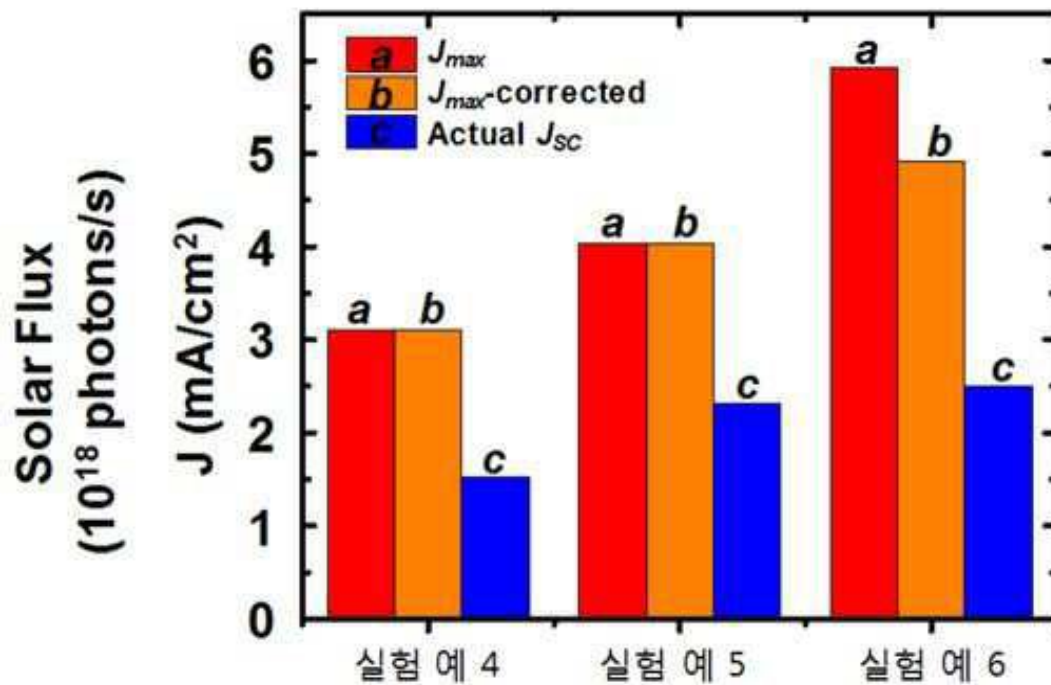
도면46



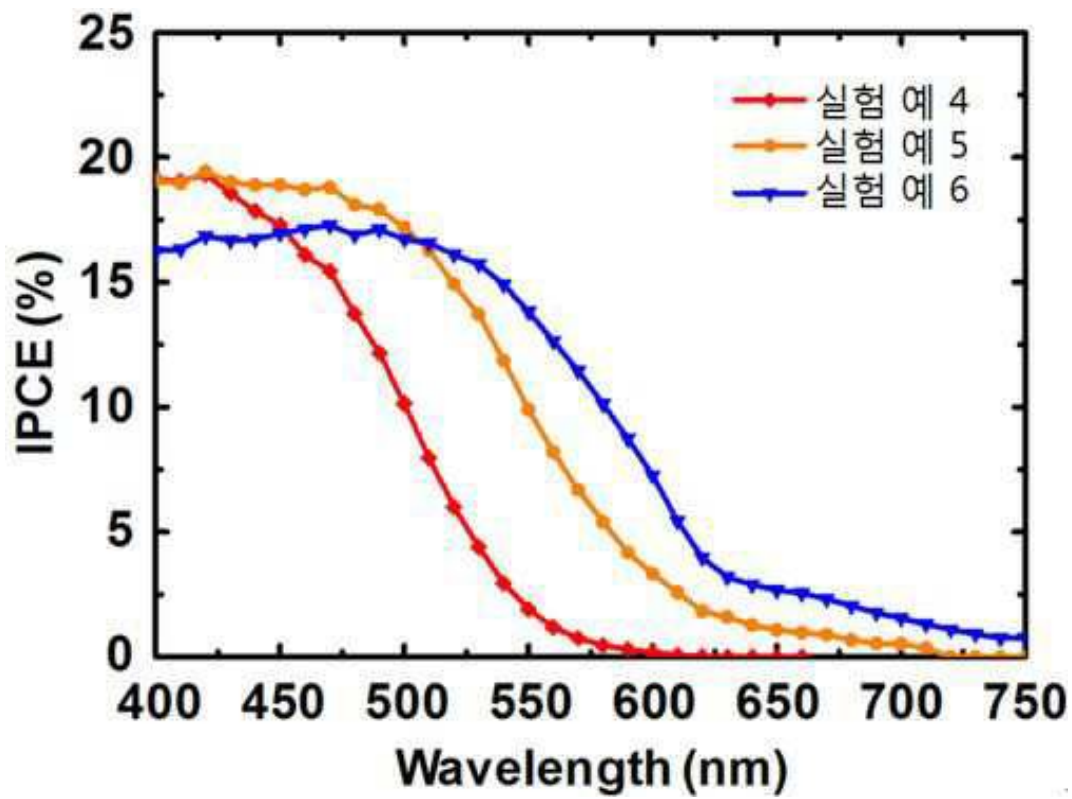
도면47



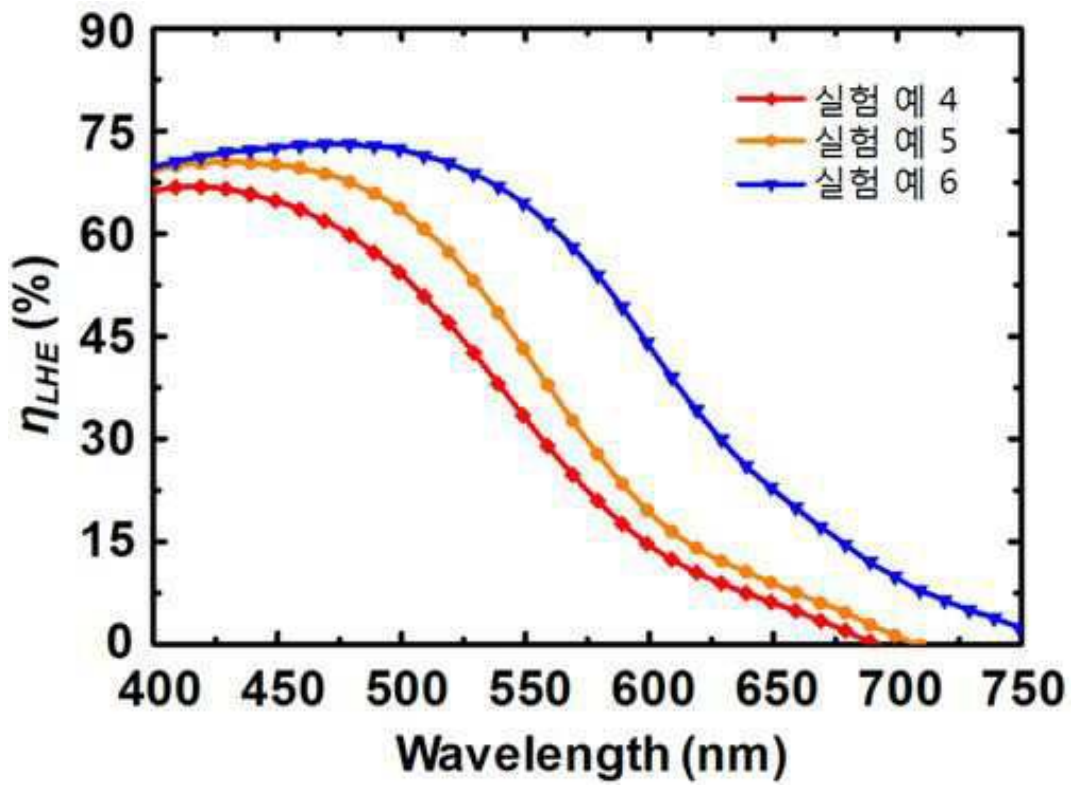
도면48



도면49



도면50



도면51

