



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0006187
(43) 공개일자 2016년01월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 9/2031 (2013.01)
H01G 9/2022 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7033738
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/062240
- (87) 국제공개번호 WO 2014/181792
국제공개일자 2014년11월13일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-100094 2013년05월10일 일본(JP)
- (71) 출원인
가부시키가이샤 쇼와
일본 나라 이코마시 기타타하라초 2443-1
- (72) 발명자
다카야스 데루키
일본 나라 6300142 이코마시 기타타하라초 2443-1
가부시키가이샤 쇼와 내
- (74) 대리인
특허법인신성

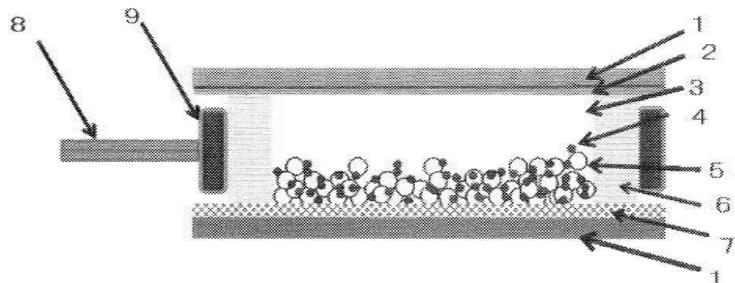
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고내구성, 고변환 효율을 갖는 색소 증감형 태양 전지

(57) 요 약

광전 변환 효율이 높고, 내구성이 양호한 색소 증감형 태양 전지를 제공한다. 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치된 색소 증감형 태양 전지로서, (1) 광전극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이고, (2) 대극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 전기 화학적 환원 촉매층이 코팅된 것이고, (3) 해당 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있는 것인 것을 특징으로 하는 색소 증감형 태양 전지.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 9/2086 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
Y02E 10/542 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치된 색소 증감형 태양 전지로서,

- (1) 광전극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이고,
- (2) 대극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 전기 화학적 환원 촉매층이 코팅된 것이고,
- (3) 상기 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있는 것인 것을 특징으로 하는 색소 증감형 태양 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반도체층이 산화티탄으로 구성된 것인

색소 증감형 태양 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전기 화학적 환원 촉매층이 백금 촉매층인

색소 증감형 태양 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광조사 수단이 태양광 또는 실내광을 집광 장치에서 집광하고, 광파이버에 의하여 상기 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것인

색소 증감형 태양 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광조사 수단이 태양광 또는 실내광을 집광 장치에서 집광하고, 광파이버에 의하여 상기 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것으로서,

상기 색소 증감형 태양 전지 내에 상기 전송된 빛을 발광시키는 부재가 배치되어 있는 것인

색소 증감형 태양 전지.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 광조사 수단이 LED 또는 유기 EL을 이용하는 것인
색소 증감형 태양 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 광전극이 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인
색소 증감형 태양 전지:

- (1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정 및,
- (2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖는 전해액을 이용하여 불꽃 방전 발생 전압 이상으로 양극 산화를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 희박을 형성하는 공정.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 광전극이 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인
색소 증감형 태양 전지:

- (1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정,
- (2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖지 않는 전해액 중에서 양극 산화를 실시하는 공정 및,
- (3) 공정 (2)에서 얻어진, 양극 산화 처리를 실시한 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 산화성 분위기 중에서 가열 처리를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 희박을 형성하는 공정.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,
상기 티탄 질화물을 형성하는 공정이 PVD 처리, CVD 처리, 용사 처리, 암모니아 가스 분위기 하에서의 가열 처리 및 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 처리 방법에 의해 실시하는 것인
색소 증감형 태양 전지.

청구항 10

상기 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리가 산소 트랩제의 존재 하에서 실시하는 것인 제9항의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 색소 증감형 태양 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경기술

- [0002] 태양 전지로서는, 단결정, 다결정, 또는 비정질의 실리콘형 태양 전지, CIGS, CdTe, GaAs 등의 화합물 반도체 태양 전지, 유기 박막 태양 전지, 색소 증감형 태양 전지 등, 다종류의 것이 있다.
- [0003] 현재, 실리콘형 태양 전지가 주류로 되어 있다. 그러나 실리콘형 태양 전지는 고순도의 실리콘 재료가 필요하다. 또, 실리콘형 태양 전지는 고온 및 고진공 하에서 제조할 필요가 있어서, 제조 비용이 비싸다는 점에 대해서는 개선의 여지가 있다.
- [0004] 이러한 중에, 최근 색소 증감형 태양 전지가 주목을 모으고 있다. 색소 증감형 태양 전지는, 그 구조가 간단하기 때문에 용이하게 제작할 수 있고, 또, 구성 재료는 풍부하다. 또, 색소 증감형 태양 전지는 저가로 제작할 수 있고, 높은 광전 변환 효율을 갖는다. 그 때문에, 색소 증감형 태양 전지는 차세대 태양 전지로서 주목되고 있다.
- [0005] 색소 증감형 태양 전지는 광전극과 대극의 사이에 가역의 전기 화학적 산화 환원 특성을 갖는 전해액을 주입 후, 광전극과 대극을 밀봉 및 결선한다는 간편한 수법에 의해 구축할 수 있다.
- [0006] 광전극은 종래, 이하의 수법에 의해 제작되는 것이다. 우선, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine Tin Oxide) 등의 투명 도전막을 형성시킨 유리 기판의 표면에 산화티탄 미립자를 포함하는 페이스트제를 코팅한다. 이어서, 얇은 코팅물을 400~500°C의 온도로 열처리함으로써 다공질상의 산화티탄층을 갖는 전극을 제작한다. 이어서, 루테늄계 색소, 인돌린계 색소 등의 색소 증감제를 포함하는 유기 용액 중에, 얇은 전극을 침지함으로써 다공질상의 산화티탄의 표면에 색소 증감제가 흡착한 광전극을 제작한다.
- [0007] 다음으로, 대극은 스퍼터링 등의 수법에 의해 투명 도전막을 형성시킨 유리 기판에 전기 화학적 환원 작용을 발휘하는 촉매층(예를 들면, 백금층)을 형성시킴으로써 제작되는 것이다.
- [0008] 그러나 종래의 색소 증감형 태양 전지에서는 광전극 및 대극을 구성하는 투명 도전막은 전기 저항이 비교적 크다. 그 때문에, 산화티탄의 코팅 면적(투명 도전막의 면적)을 크게 하면, 얇은 색소 증감형 태양 전지의 광전 변환 효율이 현저히 저하한다는 점에 대해서는 개선의 여지가 있다. 또, 다공질상의 산화티탄층(산화티탄 소결체)을 제작할 때의 가열 처리에 의해 투명 도전막의 전기 저항이 커진다. 그 때문에, 색소 증감형 태양 전지의 광전 변환 효율의 저하를 초래한다는 점에 대해서도 개선의 여지가 있다.
- [0009] 이러한 중에, 광전극의 기판으로서 금속 티탄을 이용하는 기술이 검토되고 있다. 이 기술은 종래의 투명 도전막을 형성시킨 유리 기판과 비교하여 전기 저항값이 낮고, 색소 증감형 태양 전지에 이용하는 전해액에 포함되는 옥소 등에 대하여 내부식성을 갖는다.
- [0010] 예를 들면, 특히 문헌 1에는, 색소 증감제를 흡착한 다공질 티타니아막인 반도체막과, 반도체막을 담지하는 전극과, 전극에 대향하여 설치된 대향 전극과, 전극 및 대향 전극의 사이에서 전하 수송을 담당하는 전해질층을 구비하는 색소 증감형 태양 전지가 개시되어 있다. 그 색소 증감형 태양 전지에서는 색소 증감제가 흡착한 다공질 티타니아막을 담지하는 전극으로서 금속 기판을 이용하고, 대향 전극으로서 개구부를 갖는 도전성 막을 이용하고, 또한, 대향 전극측은 수광면이다. 또, 금속 기판은 티탄 등으로 이루어지고, 도전성 막은 백금 등이다. 또, 개구부는 메시 형상 또는 스트라이프 형상이다. 그러나 이 색소 증감형 태양 전지에서는 대향 전극측으로부터 광조사가 필요하고, 전극의 다공질 티타니아막에 흡착된 색소에는 착색한 전해액을 통하여 빛이 도달한다. 그 때문에, 빛이 감쇠하고, 얇은 색소 증감형 태양 전지의 광전 변환 효율이 저하하는 점에 대해서는 개선의 여지가 있다.
- [0011] 그래서 본 발명자는 새로운 색소 증감형 태양 전지를 개발했다(특허 문헌 2). 본 발명자가 개발한 색소 증감형 태양 전지는 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치되어 있고, (1) 광전극은 개구부를 갖는 티탄재 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이고, (2) 광전극의 티탄재 상에 집광 장치가 배치되어 있고, (3) 개구부를 갖는 티탄재에 파이버 부재 또는 유리 로드재가 매립되어 있는 구성을 이루고 있다. 이 색소 증감형 태양 전지에서는 광전극 상의 티타니아층에 흡착된 색소에, 착색한 전해액을 통하여 않고 빛이 도달할 수 있다. 그 결과, 얇은 색소 증감형 태양 전지의 광전 변환 효율이 높다. 또한, 색소 증감형 태양 전지는 전극(광전극 및 대극)의 면적이 큰 경우이어도 높은 광전 변환 효율을 적합하게 유지할 수 있다. 그러나 개구부를 갖는 티탄재를 파이버 부재 또는 유리 로드재로 완전히 밀봉하는 데는 개선이 필요했다. 그 때문에, 저비용이고, 휘발성이 높은 전해액의 누출을 방지할 수 있는 고내구성의 색소 증감형 태양 전지를 제작하는 데는 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본국 특개2010-55935호 공보

(특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본국 특허 제 5161967호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 광전 변환 효율이 높고, 내구성이 양호한 색소 증감형 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자는 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 예의 검토를 한 바, 특정한 구조를 구비하는 색소 증감형 태양 전지가 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견했다.

[0015] 즉, 본 발명은 하기의 색소 증감형 태양 전지이다.

항 1. 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치된 색소 증감형 태양 전지로서,

(1) 광전극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이고,

(2) 대극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 전기 화학적 환원 측매층이 코팅된 것이고,

(3) 해당 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있는 것인 것을 특징으로 하는 색소 증감형 태양 전지.

항 2. 상기 반도체층이 산화티탄으로 구성된 것인 항 1에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

항 3. 상기 전기 화학적 환원 측매층이 백금 측매층인 항 1 또는 2에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

항 4. 상기 광조사 수단이 태양광 또는 실내광을 집광 장치에서 집광하고, 광파이버에 의하여 해당 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것인 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

항 5. 상기 광조사 수단이 태양광 또는 실내광을 집광 장치에서 집광하고, 광파이버에 의하여 해당 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것으로서,

상기 색소 증감형 태양 전지 내에 해당 전송된 빛을 발광시키는 부재가 배치되어 있는 것인 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

항 6. 상기 광조사 수단이 LED 또는 유기 EL을 이용하는 것인 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

항 7. 상기 광전극이 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 색소 증감형 태양 전지:

(1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정 및,

(2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 애칭 작용을 갖는 전해액을 이용하여 불꽃 방전 발생 전압 이상으로 양극 산화를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 괴막을 형성하는 공정.

항 8. 상기 광전극이 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 색소 증감형 태양 전지:

(1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정,

(2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 애칭 작용을 갖지 않는 전해액 중에서 양극 산화를 실시하는 공정 및,

[0032] (3) 공정 (2)에서 일어진, 양극 산화 처리를 실시한 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 산화성 분위기 중에서 가열 처리를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성하는 공정.

[0033] 항 9. 상기 티탄 질화물을 형성하는 공정이 PVD 처리, CVD 처리, 용사 처리, 암모니아 가스 분위기 하에서의 가열 처리 및 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 처리 방법에 의해 실시하는 것인 항 7 또는 8에 기재된 색소 증감형 태양 전지.

[0034] 항 10.상기 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리가 산소 트랩제의 존재 하에서 실시하는 것인 항 9의 제조 방법.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광전 변환 효율이 높고, 내구성이 양호하다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(단면도)이다.

도 2는 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(단면도)이다.

도 3은 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(정면도)이다.

도 4는 실시예의 색소 증감형 태양 전지의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 색소 증감형 태양 전지를 사용한 일실시 형태를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에 본 발명을 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서에서는 금속 티탄 재료 및 티탄 합금 재료를 단순히 티탄 재료로 기재하는 일도 있다.

[0038] 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는,

[0039] 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치되어 있고,

[0040] (1) 광전극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이고,

[0041] (2) 대극이, 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료 상에 전기 화학적 환원 촉매층이 코팅된 것이고,

[0042] (3) 해당 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있는 것인 것을 특징으로 한다.

[0043] 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광투과성이 없는 티탄 재료로 이루어지는 광전극 및 대극으로 구성된다. 광조사 수단에 의한 광조사가 그들 광전극과 대극의 사이에서 실시된다. 그 결과, 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광가둠 효과에 기초하는 높은 광전 변환 효율을 발현할 수 있다.

[0044] 또, 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광조사 수단에 의해 색소 증감제의 악화를 초래하는 자외선 등의 빛을 제외한 광조사 방법을 채용할 수 있다. 또한, 색소 증감형 태양 전지의 밀봉 수단을 저가로 실시할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 내구성이 양호하다.

[0045] 또, 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 종래의 개구부를 갖는 티탄 재료의 개구부를 파이퍼 부재 또는 유리로 드재로 밀봉할 필요가 없다. 그 결과, 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 휘발성이 높은 전해액의 누출을 방지할 수 있어서, 내구성이 양호하다.

(1) 광전극

[0047] 색소 증감형 태양 전지는 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치되어 있다. 광전극은 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료(이하, “티탄 재료”라고도 기재하는 광전극 기판) 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이다.

광전극 기판

[0049] 광전극 기판은 티탄 재료 자체를 이용하는 것도 가능하다. 티탄 재료는 기재로 된다.

[0050] 금속 티탄 재료란, 티탄 그 자체이다. 티탄 합금 재료를 사용하는 경우, 그 종류에 대해서는 특별히 한정되지

않는다. 해당 티탄 합금으로서는, Ti-6Al-4V, Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo, Ti-0.5Pd 등을 들 수 있다.

[0051] 또, 광전극 기판은 색소 증감형의 광여기에 동반하는 전자가 반도체층으로부터 광전극 기판으로 이행할 때에 전해액층으로의 전자의 누출을 방지하는 등이라는 이유에 의해 티탄 재료에 대하여 하기 표면 처리 방법 A 또는 B를 실시하고, 티탄 재료의 표면에 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다. 아나타제형 산화티탄의 피막은 반도체층으로 된다.

[0052] 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광전극 기판이 티탄 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이기 때문에 광전 변환 효율이 높다.

[0053] 광전극 기판의 두께는 통상 0.01~10mm 정도, 바람직하게는 0.01~5mm 정도, 보다 바람직하게는 0.05~1mm 정도이다.

표면 처리 방법 A

[0055] 광전극 기판은 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인 것이 바람직하다.

[0056] (1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정 및,

[0057] (2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖는 전해액을 이용하여 불꽃 방전 발생 전압 이상으로 양극 산화를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성하는 공정.

표면 처리 방법 B

[0059] 광전극 기판은 이하의 방법에 의해 제조되는, 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판으로 이루어지는 것인 것이 바람직하다.

[0060] (1) 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정,

[0061] (2) 공정 (1)에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖지 않는 전해액 중에서 양극 산화를 실시하는 공정 및,

[0062] (3) 공정 (2)에서 얻어진, 양극 산화 처리를 실시한 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료를, 산화성 분위기 중에서 가열 처리를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성하는 공정.

표면 처리 방법 A 및 B의 공정 (1)

[0064] 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성하는 공정(공정 (1))에서는 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물의 층을 통상 0.1~100μm 정도 형성할 수 있다. 티탄 질화물의 층은 바람직하게는 0.5~50μm 정도이고, 보다 바람직하게는 1~10μm 정도이다.

[0065] 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성시키는 수단에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 물리적 또는 화학적으로 부착시키는 방법이나 티탄 재료의 표면 상에서 티탄과 질소를 반응시켜서 티탄 질화물을 형성시키는 방법을 들 수 있다.

[0066] 티탄 질화물을 형성하는 공정은 PVD 처리(물리 기상 증착), CVD 처리(화학 기상 증착), 용사(溶射) 처리(분사에 의한 피막 형성), 암모니아 가스 분위기 하에서의 가열 처리 및 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 처리 방법에 의해 실시하는 것인 것이 바람직하다.

[0067] PVD 처리로서는, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등을 들 수 있다. CVD 처리로서는, 열 CVD 처리, 플라즈마 CVD 처리, 레이저 CVD 처리 등을 들 수 있다. 용사 처리로서는, 프레임 용사, 아크 용사, 플라즈마 용사, 레이저 용사 등을 들 수 있다.

[0068] 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리의 가열 온도는 500°C 정도 이상이 바람직하고, 750~1050°C 정도가 보다 바람직하고, 750°C~950°C 정도가 더욱 바람직하다. 질소 가스 분위기 하에서 통상 500°C 정도 이상(바람직하게는 750°C 정도 이상)으로 티탄 재료를 가열하는 방법이 바람직하다.

[0069] 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리는 산소 트랩제의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다.

- [0070] 특히, 산소 트랩제의 존재 하, 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리를 실시하여 티탄 질화물을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0071] 티탄 재료의 가열 처리에서 이용되는 산소 트랩제는 티탄 재료보다도 산소에 대한 친화성이 높은 물질 또는 기체를 들 수 있다. 예를 들면, 카본 재료, 금속 분말, 수소 가스 등이 바람직한 재료이다. 이들의 산소 트랩제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0072] 카본 재료로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 흑연질계 카본, 비정질 카본, 이들의 중간적 결정 구조를 갖는 카본 등을 들 수 있다. 카본 재료는 평판상, 박상, 분말상 등, 어떠한 형상의 것이어도 좋다. 취급성이 티탄 재료의 가열 처리 중의 열 변형을 방지할 수 있다는 이유에 의해 평판상의 카본 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0073] 금속 분말로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 티탄, 티탄 합금, 크롬, 크롬 합금, 몰리브덴, 몰리브덴 합금, 바나듐, 바나듐 합금, 탄탈, 탄탈 합금, 지르코늄, 지르코늄 합금, 실리콘, 실리콘 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금 등의 금속 분말을 들 수 있다. 산소 친화성이 높다는 이유에 의해 티탄, 티탄 합금, 크롬, 크롬 합금, 지르코늄, 지르코늄 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금 등의 금속 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 금속 분말은 미립자상의 티탄, 티탄 합금의 금속 분말이다. 상기 금속 분말을 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0074] 금속 분말의 평균 입자 직경은 바람직하게는 $0.1\sim1000\mu\text{m}$ 정도이고, 보다 바람직하게는 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 정도이고, 더욱 바람직하게는 $0.1\sim10\mu\text{m}$ 정도이다.
- [0075] 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 중에서의 산소 트랩제를 사용하는 조건을 산소 트랩제의 종류나 형상에 따라서 적시 설정할 수 있다. 예를 들면, 산소 트랩제로서 카본 재료나 금속 분말을 사용하는 경우이면, 티탄 재료에 카본 재료나 금속 분말을 접촉시키고, 티탄 재료의 표면을 카본 재료나 금속 분말로 덮고, 티탄 재료를 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 중에서 가열 처리하는 방법을 들 수 있다. 또, 산소 트랩제로서 수소 가스를 사용하는 경우이면, 암모니아 가스, 질소 가스 분위기 하에 수소 가스를 도입한 상태로 티탄 재료를 가열 처리하는 방법을 들 수 있다.
- [0076] 암모니아 가스, 질소 가스, 또는 암모니아 가스 및 질소 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 가열 처리를 실시할 수 있다. 간편성, 경제성, 안전성을 고려하면, 질소 가스를 이용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0077] 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리의 반응 기압으로서는, $0.01\sim100\text{MPa}$ 정도, 바람직하게는 $0.1\sim10\text{MPa}$ 정도, 더욱 바람직하게는 $0.1\sim1\text{MPa}$ 정도이다. 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리가 바람직하다.
- [0078] 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 하에서의 가열 처리의 가열 시간은 1분~12시간 정도가 바람직하고, 10분~8시간 정도가 보다 바람직하고, 1시간~6시간 정도가 더욱 바람직하다. 이 시간으로 티탄 재료를 가열 처리하는 것이 바람직하다.
- [0079] 티탄 재료를 암모니아 가스 또는 질소 가스 분위기 하에서 가열 처리하는 방법에서는 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 효율 좋게 형성하기 위해, 로터리식 진공 펌프나 필요에 따라서 메커니컬 부스터 펌프, 기름 확산 펌프를 이용하여 가열 처리하는 로 내를 감압하고, 가열 처리하는 로 내(질화로 내)에 잔류하는 산소 농도를 감소 시켜 두는 것이 바람직하다. 가열 처리하는 로 내의 진공도를 바람직하게는 10Pa 정도 이하, 보다 바람직하게는 1Pa 정도 이하, 더욱 바람직하게는 0.1Pa 정도 이하까지 감압함으로써 티탄 재료 표면에 티탄 질화물을 효율 좋게 형성할 수 있다.
- [0080] 상기 감압된 로 내에, 암모니아 가스, 질소 가스, 또는 암모니아 가스 및 질소 가스의 혼합 가스를 로 내에 공급하여 로 내를 복압하고, 티탄 재료를 가열 처리함으로써 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 효율 좋게 형성할 수 있다. 본 로를 이용한 가열 처리의 가열 온도, 가열 시간 등에 대해서는, 상기한 조건과 같은 조건으로 좋다. 가스 조성으로서는, 간편성, 경제성, 안전성을 고려하면, 질소 가스를 이용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0081] 또, 가열 처리하는 로 내에 잔류하는 산소 농도를 감소시키는 감압 처리와, 질소 가스 등을 로 내에 공급하는 복압 처리를 번갈아 반복하는 것(수회)에 의해 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 보다 효율 좋게 형성할 수 있다. 또한, 산소 트랩제의 존재 하에서 감압 처리, 암모니아 가스, 질소 가스 등의 가스 분위기 하에서의 가열 처리를 실시함으로써 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 보다 효율 좋게 형성할 수 있다.

[0082] 티탄 재료의 표면에 형성되는 티탄 질화물의 종류에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, TiN , Ti_2N , $\alpha-TiN_{0.3}$, $\eta-Ti_3N_{2-x}$, $\xi-Ti_4N_{3-x}$ (다만, X 는 0 이상 3 미만의 수치를 나타낸다), 이들의 혼재물 및 비정질상 티탄 질화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 TiN , Ti_2N 및 이들의 혼재물, 더욱 바람직하게는 TiN 및 TiN 과 Ti_2N 의 혼재물, 특히 바람직하게는 TiN 이 예시된다.

[0083] 본 발명에서는 상기 티탄 질화물을 형성하는 수단으로서, 상기 방법 중 하나의 방법을 단독으로 실시해도 좋고, 또, 2종 이상의 방법을 임의로 조합하여 실시해도 좋다. 상기 티탄 질화물을 형성하는 방법 중에서 간편성, 양산성, 또는 제조 비용 등의 관점에서, 바람직하게는 질소 가스 분위기 하에서의 티탄 재료의 가열 처리이다.

표면 처리 방법 A의 공정 (2)

[0085] 표면 처리 방법 A에서는 표면에 티탄 질화물이 형성된 티탄 재료를, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖는 전해액을 이용하여 불꽃 방전 발생 전압 이상으로 양극 산화를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성한다(공정 (2)). 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판을 제조할 수 있다. 양극 산화 처리를 실시함으로써 아나타제형의 산화티탄 피막을 적합하게 형성할 수 있다. 아나타제형의 산화티탄의 피막을 형성함으로써 높은 광전 변환 효율을 적합하게 발휘할 수 있다.

[0086] 불꽃 방전 발생 전압 이상의 전압을 인가하는 방법에 의해 표면 처리로서는, 티탄 재료에 대하여 에칭 작용을 갖는 전해액이 바람직하다. 전해액은 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖는 무기산 및/또는 유기산을 포함하는 것이 바람직하다. 전해액은 과산화수소를 더 함유하는 것인 것이 바람직하다. 방전 발생 전압 이상의 전압을 인가함으로써 양극 산화를 실시하는 것이 바람직하다.

[0087] 전해액으로서, 티탄 재료에 대하여 에칭 작용을 갖는 무기산 및/또는 해당 작용을 갖는 유기산이 함유되어 있는 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 티탄 재료에 대하여 에칭 작용을 갖는 무기산으로서는, 황산, 불화수소산, 염산, 질산, 왕수(aqua regia) 등을 들 수 있다. 또, 티탄에 대하여 에칭 작용을 갖는 유기산으로서는 예를 들면, 옥살산, 포름산, 시트르산, 트리크롤 초산 등을 들 수 있다. 이들의 산은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또, 유기산, 무기산의 구별을 불문하고 이들의 산을 2종 이상 임의로 조합하여 사용해도 좋다.

[0088] 2종 이상의 산을 함유하는 전해액의 바람직한 양태의 일례로서, 황산에 필요에 따라서 인산을 함유하는 수용액을 들 수 있다. 해당 전해액에 있어서의 상기 산의 배합 비율에 대해서는, 사용하는 산의 종류, 양극 산화 조건 등에 따라서 다르지만, 통상 상기 산의 총량으로 0.01~10M, 바람직하게는 0.1~10M, 더욱 바람직하게는 1~10M으로 되는 비율을 들 수 있다. 예를 들면, 황산 및 인산을 함유하는 전해액의 경우이면, 황산 1~8M 및 인산 0.1~2M의 비율로 함유하는 전해액을 예시할 수 있다.

[0089] 해당 전해액은 상기 유기산 및/또는 무기산에 추가하여 과산화수소를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 전해액 중에 과산화수소가 포함되어 있는 것에 의하여 한층 효율적으로 아나타제형 산화티탄의 피막을 조제하는 것이 가능해진다. 전해액에 과산화수소를 배합하는 경우, 그 배합 비율에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 0.01~5M, 바람직하게는 0.01~1M, 더욱 바람직하게는 0.1~1M으로 되는 비율이 예시된다.

[0090] 양극 산화에서 사용되는 전해액의 바람직한 양태의 일례로서, 황산 1~8M, 인산 0.1~2M 및 과산화수소 0.1~1M의 비율로 함유하는 수용액을 들 수 있다.

[0091] 상기 전해액 중에 티탄 재료를 침지하고, 불꽃 방전 발생 전압 이상의 전압을 인가할 수 있도록 일정 전류 인가하여 양극 산화를 실시함으로써 아나타제형의 산화티탄의 피막이 얻어진다. 불꽃 방전 발생 전압 이상의 전압으로서는, 통상 100V 이상, 바람직하게는 150V 이상이 예시된다.

[0092] 양극 산화는 예를 들면, 상기의 불꽃 방전 발생 전압까지 일정한 비율로 전압을 상승시키고, 불꽃 방전 발생 전압 이상의 전압으로 일정 시간 정전압을 인가함으로써 실시할 수 있다. 불꽃 방전 발생 전압까지 전압을 상승시키는 속도로서는, 통상 0.01~1V/초, 바람직하게는 0.05~0.5V/초, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5V/초로 설정된다. 또, 불꽃 방전 발생 전압 이상의 전압을 인가하는 시간으로서는, 통상 1분 이상, 바람직하게는 1~60분간, 더욱 바람직하게는 10~30분간으로 설정된다.

[0093] 불꽃 방전에 의한 양극 산화는 전압을 제어하는 대신에, 전류를 제어함으로써 실시할 수도 있다. 양극 산화에 있어서, 전류 밀도는 $0.1A/dm^2$ 이상이면 좋지만, 경제성, 간편성, 성능면의 관점에서 $1A/dm^2$ 에서 $10A/dm^2$ 가 바람직하다.

- [0094] 상기 방법에 따르면, 막두께가 1~100 μm 정도의 아나타제형 산화티탄을 포함하는 피막을 얻을 수 있다.
- [0095] 표면 처리 방법 B의 공정 (2)
- [0096] 표면 처리 방법 B에서는 표면에 티탄 질화물이 형성된 티탄 재료를, 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 전해액 중에서 양극 산화를 실시하고(공정 (2)), 이어서, 양극 산화 처리를 실시한 티탄 재료를, 산화성 분위기 중에서 가열 처리를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성한다(공정 (3)). 표면에 아나타제형 산화티탄을 갖는 반도체층을 갖는 광전극 기판을 제조할 수 있다.
- [0097] 전해액은 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 무기산 및 유기산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 산이나 이들의 염화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 표면에 티탄 질화물이 형성된 티탄 재료를, 티탄에 예칭을 갖지 않는 전해액 중에서 양극 산화를 실시함으로써 티탄 재료의 표면에 비정질(아몰퍼스)의 티탄의 산화 피막을 형성할 수 있다.
- [0098] 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 전해액으로서는, 무기산, 유기산 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하, “무기산 등”으로도 기재한다)을 함유하는 전해액인 것이 바람직하다. 상기 무기산 등을 함유하는 전해액은 인산, 인산염 등의 희박한 수용액인 것이 바람직하다.
- [0099] 표면 처리 방법 B의 양극 산화를 실시하는 공정 (2)만에서는 불꽃 방전이 발생하지 않는 조건이고, 통상 아나타제형 산화티탄 등의 결정성 산화티탄은 형성되지 않는다. 다음 공정의 산화성 분위기 하에서의 가열 처리에서 비정질의 산화티탄으로부터 아나타제형 산화티탄을 형성할 수 있다. 그 때문에, 티탄 재료의 표면에 비정질의 티탄의 산화 피막이 효과적으로 형성된다는 이유에 의해 표면에 티탄 질화물이 형성된 티탄 재료를 양극 산화하는 것이 바람직하다.
- [0100] 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 전해액으로서는, 무기산(인산 등), 유기산 및 이들의 염(인산염 등)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(무기산 등)을 함유하는 전해액인 것이 바람직하다.
- [0101] 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 무기산으로서는, 간편성, 경제성, 안전성 등을 고려하여, 인산, 탄산 등이 바람직하다. 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 유기산으로서는, 초산, 아디프산, 유산 등이 바람직하다. 또, 이들의 산의 염인, 인산2수소나트륨, 인산수소2나트륨, 탄산수소나트륨, 초산나트륨, 아디프산칼륨, 유산나트륨 등을 이용할 수도 있다.
- [0102] 그 밖에, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산마그네슘, 질산칼슘 등의 전해질을 함유하는 전해액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0103] 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 전해액으로서는, 무기산(인산 등), 유기산 및 이들의 염(인산염 등)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(무기산 등)을 함유하는 전해액인 것이 바람직하다. 상기 무기산 등으로서는, 인산 및 인산염이 가장 바람직하다.
- [0104] 전해액은 무기산 등의 희박한 수용액인 것이 바람직하다. 전해액 중의 무기산 등의 농도는 경제성 등의 이유에 의해 1중량% 정도의 범위인 것이 바람직하다. 예를 들면, 인산이 포함되는 전해액에서는 0.01~10중량% 정도의 농도 범위가 바람직하고, 0.1~10중량% 정도의 농도 범위가 보다 바람직하고, 1~3중량% 정도의 농도 범위가 더욱 바람직하다.
- [0105] 이들의 산은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또, 유기산, 무기산의 구별을 불문하고, 이들의 산을 2종 이상 임의로 조합하여 사용해도 좋다. 2종 이상의 산을 함유하는 전해액의 바람직한 양태의 일례로서, 인산염 및 인산을 함유하는 수용액을 들 수 있다. 해당 전해액에 있어서의 상기 산의 배합 비율에 대해서는, 사용하는 산 및 산의 염의 종류, 양극 산화 조건 등에 따라서 다르지만, 통상 상기 산의 총량으로 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~3중량%로 되는 비율을 들 수 있다.
- [0106] 티탄에 대하여 예칭 작용을 갖지 않는 무기산 등을 함유하는 희박한 전해액 중에 상기 티탄 질화물을 형성하는 공정에서 얻어진, 표면에 티탄 질화물이 형성된 티탄 재료를 침지한다. 이어서, 바람직하게는 10~300V 정도의 전압을 인가함으로써 양극 산화를 실시한다. 50~300V 정도의 전압으로 양극 산화를 실시하는 것이 보다 바람직하고, 50~200V 정도의 전압으로 양극 산화를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0107] 양극 산화의 처리 온도는 간편성, 경제성, 안전성 등의 이유에 의해 0~80°C 정도가 바람직하다. 10~50°C 정도의 온도로 양극 산화를 실시하는 것이 보다 바람직하고, 20~30°C 정도의 온도로 양극 산화를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0108] 양극 산화의 처리 시간은 1초~1시간 정도가 바람직하다. 10초~30분 정도의 시간으로 양극 산화를 실시하는 것이 보다 바람직하고, 5분~20분 정도의 시간으로 양극 산화를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0109] 표면 처리 방법 B의 공정 (3)
- [0110] 다음으로, 표면에 티탄의 산화 피막이 형성된 티탄 재료를 산화성 분위기 중에서 가열 처리를 실시하고, 아나타제형 산화티탄의 피막을 형성한다(공정 (3)).
- [0111] 금속 티탄 재료 등에 단순히 산화성 분위기 중에서 가열 처리하는 것만으로는 루틸형 산화티탄은 형성되지만, 아나타제형 산화티탄은 충분히 형성되지 않는다.
- [0112] 티탄 질화물이 형성되고, 티탄의 산화 피막(비정질의 산화티탄막)이 형성된 티탄 재료(양극 산화 처리 후의 티탄 재료)를 산화성 분위기 중에서 가열 처리(대기 산화 처리 등)함으로써 결정성의 산화티탄에 있어서 광촉매 특성, 광전 변환 특성이 우수한 아나타제형 산화티탄 피막을 형성할 수 있다. 그 결과, 가열 처리 후의 티탄 재료는 광전 변환 특성이 우수하다.
- [0113] 가열 처리를 실시하는 산화성 분위기로서, 대기 산화 분위기, 산소 가스와 질소 가스를 혼합시킨 임의의 산소 가스 농도의 분위기, 산소 가스 분위기 등으로부터 선택된 것이면 좋지만, 간편성, 경제성, 안전성 등이라는 이유에 의해 대기 산화 분위기화에서의 가열 처리가 바람직하다.
- [0114] 산화성 분위기 중에서 가열 처리의 온도는 비정질의 산화티탄으로부터 아나타제형 산화티탄으로 효율 좋게 변화한다는 이유에 의해 300°C 정도 이상이 바람직하다. 산화성 분위기 중에서 가열 처리의 온도는 아나타제형 산화티탄으로부터 루틸형 산화티탄으로 상전이하지 않도록 하는 이유에 의해 800°C 정도 이하가 바람직하다. 아나타제형 산화티탄에 비하여 루틸형 산화티탄은 광전 변환 특성이 좋지 않기 때문이다. 산화성 분위기 중에서 가열 처리의 온도는 300~800°C 정도가 보다 바람직하고, 300~700°C 정도가 더욱 바람직하고, 400~700°C 정도가 특히 바람직하다.
- [0115] 가열 처리를 실시하는 반응 기압으로서는, 0.01~10MPa 정도, 바람직하게는 0.01~5MPa 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~1MPa 정도이다.
- [0116] 가열 처리를 실시하는 가열 시간은 1분~12시간 정도가 바람직하고, 10분~8시간 정도가 보다 바람직하고, 1시간~6시간 정도가 더욱 바람직하다.
- [0117] 결정성의 산화티탄 피막은 아나타제형의 산화티탄 피막인 것이 바람직하다. 아나타제형 산화티탄은 루틸형 산화티탄을 색소 증감형 태양 전지의 광전극에 이용하는 것에 비하여 개방 전압값이 향상되기 때문에 광전 변환 특성도 높다. 본 발명의 양극 산화 후의 가열 처리에 의해 광촉매 활성이 높은 아나타제형 산화티탄의 양이 많은 피막을 형성할 수 있다.
- [0118] 가열 처리에 의해 티탄 재료의 표면에 활성이 높은 아나타제형 산화티탄이 다량으로 형성된 광전 변환 소자용 재료를 조제할 수 있다. 높은 변환 효율을 달성하는 광전 변환 소자용 재료에 사용하는 것도 가능하다.
- [0119] 상기 방법에 따르면, 막두께가 1~100 μm 정도의 아나타제형 산화티탄을 포함하는 피막을 얻을 수 있다.
- [0120] 티탄 재료의 표면에 티탄 질화물을 형성시키고, 티탄 질화물의 형성 후, 산화성 분위기 중에서의 가열 처리 전에 인산 등의 티탄에 대하여 에칭성을 갖지 않는 희박한 산성 수용액, 인산 등의 염의 수용액 등의 전해액 중에서 양극 산화를 실시하는 공정을 편입함으로써 양호한 광전 변환 소자용 재료를 제조할 수 있다.
- [0121] 티탄 재료는 그들의 재료 표면에 아나타제형 산화티탄(피막)이 형성되기 때문에 차세대 태양 전지로서 주목되고 있는 색소 증감형 태양 전지의 광전극 기판 등의 광전 변환 소자용 재료로서 이용할 수 있다.
- [0122] 반도체층
- [0123] 광전극은 티탄 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이다.
- [0124] 상기 표면 처리 방법 A 및 B에 의해 조제되는 아나타제형 산화티탄의 피막이 반도체층을 형성해도 좋다. 또한, 산화티탄 등의 미립자를 포함하는 페이스트제를 도포 후, 산화성 분위기 하에서의 가열 처리하는 공정에 의해 반도체층을 형성할 수 있다.
- [0125] 상기 표면 처리를 실시한 티탄 재료의 표면에 반도체층을 형성시키는 것이 바람직하다. 반도체층은 산화티탄, 산화아연, 산화주석, 산화니오브, 산화텅스텐 등의 금속 산화물로 구성되는 것이 바람직하다.

- [0126] 이들의 금속 산화물은 1종 단독 또는 2종 이상 조합해도 좋다. 금속 산화물 중에서도 산화티탄이 바람직하다. 반도체층은 상기 금속 산화물 중에서도 광전극의 개방 전압을 결정하는 반도체의 플랫밴드 포텐셜과 전해질의 산화 환원 전위의 차가 큰 것이나 색소 증감제로부터 반도체로의 전자 주입이 효율적으로 진행되는 등이라는 이유에 의해 산화티탄으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0127] 산화티탄 미립자의 평균 입경은 0.1~3000nm 정도가 바람직하고, 1~1000nm 정도가 보다 바람직하고, 10~500nm 정도가 더욱 바람직하다.
- [0128] 페이스트제는 예를 들면, 산화티탄 미립자를 용제 중에 분산시킴으로써 조제할 수 있다. 용제로서는, 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 페이스트제 중에 있어서의 산화티탄 미립자의 함유량은 특별히 한정되지 않고, 소결체가 적합하게 형성되도록 적절히 조절하면 좋다.
- [0129] 페이스트제를 상기 티탄 재료 상에 도포하는 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 스크린 프린트, 잉크젯, 룰 코트, 닉터 블레이드, 스프레이 코트 등을 들 수 있다.
- [0130] 페이스트제를 도포한 후의 도막의 두께는 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 두께의 산화티탄 소결체가 형성되도록 적절히 설정하면 좋다.
- [0131] 반도체층으로서, 상기 산화티탄 소결체와 상기 산화티탄막의 적층체가 얹어진다.
- [0132] 열처리의 온도는 100~600°C 정도가 바람직하고, 400~500°C 정도가 보다 바람직하다. 특히, 400~500°C 정도의 온도로 열처리함으로써 산화티탄 미립자끼리를 적합하게 소결시킬 수 있다. 열처리의 시간은 열처리 온도 등에 따라서 적절히 설정하면 좋다. 상기 열처리는 산화성 분위기 중(예를 들면, 공기 중 등의 산소가 존재하는 분위기 중)에서 실시된다.
- [0133] 색소 증감제
- [0134] 광전극은 티탄 재료 상에 색소 증감제를 함유하는 반도체층이 형성된 것이다.
- [0135] 상기의 수법으로 반도체층을 형성시킨 광전극을 색소 증감제를 포함하는 용액으로 침지시킴으로써 색소 증감제를 산화티탄(반도체층)에 흡착시킬 수 있다.
- [0136] 색소 증감제로서는, 근적외광 영역, 가시광 영역에 광흡수를 갖는 색소이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 색소 증감제 중에서도 레드 다이(N719), 블랙 다이(N749) 등의 루테늄 금속 착체; 동 프탈로시아닌 등의 루테늄 이외의 금속 착체; 에오신, 로단민, 멜로시리닌, 인돌린 등의 유기 착체 등이 바람직하다. 이들의 색소 증감제는 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 색소 증감제 중에서도 루테늄 착체가 가장 바람직하다.
- [0137] 색소 증감제를 산화티탄층에 흡착시키는 수법으로서는, 색소 증감제를 포함하는 용액 중에 산화티탄층 등의 반도체층을 침지하는 방법이 있다. 색소 증감제를 반도체층에 부착(화학 흡착, 물리 흡착, 또는 퇴적 등)시킬 수 있다.
- [0138] 색소 증감제를 부착시키는 양은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 반도체층의 면적 등에 따라서 적절히 설정하면 좋다.
- [0139] (2) 대극
- [0140] 색소 증감형 태양 전지에서 대극은 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료(티탄 재료) 상에 전기 화학적 환원 층매층이 코팅된 것이다.
- [0141] 전기 화학적 환원 층매층으로서는, 백금 층매층, 탄소층, 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)층, 금층, 은층, 동층, 알루미늄층, 로듐층, 인듐층 등을 이용할 수 있다. 전기 화학적 환원 층매층은 수소 과전압이 낮기 때문에 전해층 중의 전자를 잊은 전해질에 전자 주입되기 쉬운 등이라는 이유에 의해 백금 층매층인 것이 바람직하다.
- [0142] 티탄 재료는 상기의 티탄 재료를 이용할 수 있다. 전해질층으로서 액체상의 전해질층을 채용하는 경우, 대극으로서의 티탄은 해당 전해질층에 포함되는 부식성이 강한 할로겐족 화합물인 옥소 등에 의한 부식의 염려가 없다.
- [0143] 백금 층매층의 두께는 0.001~2μm 정도가 바람직하다.

- [0144] 또, 광반사되기 쉽도록 경면 처리를 실시한 티탄, 티탄 합금이 바람직하다.
- [0145] 백금 촉매층의 코팅은 전해 도금, PVD 처리, CVD 처리 등으로부터 선택한 수법을 채용하면 좋다.
- [0146] 대극을 구성하는 재료에는 또한 백금, 금, 은, 동, 알루미늄, 로듐, 인듐 등의 금속; 탄소; ITO, FTO 등의 도전성 금속 산화물 등이 포함되어 있어도 좋다.
- [0147] 전해질층으로서 액체상의 전해질층을 채용하는 경우, 상기 금속, 금속 산화물 등을 지지체로 하여, 그것에 상기 산화 환원종의 반응(가역의 전기 화학적 산화 환원 반응)에 있어서의 촉매 작용이 있는 막을 형성한 것이 바람직하다.
- [0148] (3) 전해질층
- [0149] 전해질층은 광여기되고, 반도체층으로 전자 주입을 완수한 색소 증감제에 전자를 공급할 수 있고, 색소 증감제를 환원할 수 있는 층이면 좋다. 전해질층은 또한 전자를 잃은 전해질에 대극의 백금 촉매층으로부터 전자가 공급되는 층이면 좋다.
- [0150] 전해질층의 두께, 즉, 광전극과 대극의 거리는 1~3000 μ m가 바람직하고, 10~1000 μ m가 보다 바람직하고, 10~1000 μ m가 더욱 바람직하다.
- [0151] 전해질층으로서는, 액체상, 겔상, 또는 고체상의 것으로부터 선택하면 좋다.
- [0152] 액체상의 전해질층으로서는, 산화 환원종을 포함하는 비수계 전해액 등을 들 수 있다. 산화 환원종으로서는, 옥화 리튬, 옥화 나트륨, 옥화 칼륨, 옥화 칼슘 등의 옥화물염과 옥소의 조합, 브롬화 리튬, 브롬화 나트륨, 브롬화 칼륨, 브롬화 칼슘 등의 브롬화물염과 브롬의 조합이 바람직하다. 각각 1종 단독 또는 2종 이상의 병용이 어도 좋다. 또, DMPII(1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, TBP(tert-부틸피리딘) 등을 첨가해도 좋다.
- [0153] 용매로서는, 아세트니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, 탄산 에틸렌, 탄산 프로피온 등을 들 수 있다. 이들의 용매는 1종 단독 또는 2종을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0154] 겔상의 전해질층으로서는, 상기 비수계 전해액을 고분자 화합물 등으로 겔화한 것을 들 수 있다.
- [0155] 고체상 전해질층으로서는, 전자, 흙, 이온을 수송할 수 있는 도전성 재료로 구성된 태양 전지의 전해질로서 공지의 것을 이용할 수 있다. 고체상 전해질로서는, 태양 전지의 전해질층으로서 공지의 것, 예를 들면, 폴리카르바졸, 트리페닐아민 등의 흙 수송제; 테트라니트로플루오르레논 등의 전자 수송제; 폴리알 등의 도전성 폴리머; 옥화 동, 티오시안산 동 등의 p형 반도체를 들 수 있다.
- [0156] 상기 겔상 또는 고체상의 전해질층을 이용하는 경우, 전해액이 샌다는 문제가 없는 점에서 유리하다.
- [0157] 세퍼레이터(스페이서) 및 밀봉재
- [0158] 색소 증감형 태양 전지에서는 광전극과 대극의 접촉을 방지하기 위해 세퍼레이터(스페이서)를 설치하는 것이 바람직하다.
- [0159] 세퍼레이터를 설치시킨 부분으로부터 후술의 광조사 수단에 의해 광조사를 실시함으로써 조사된 빛은 광투과성을 전혀 갖지 않는 광전극과 대극에 포함된다. 그 결과, 광 가동에 의한 색소 증감형 태양 전지의 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0160] 또, 대극의 광반사율을 높이기 위해, 경면 처리한 재료를 이용함으로써 더욱 변환 효율은 향상된다.
- [0161] 세퍼레이터로서는, 전지 분야에서 통상 사용되는 공지의 세퍼레이터를 이용할 수 있다. 세퍼레이터로서, 아이오노머계 수지 필름, 폴리이미드계 수지 필름, 아크릴계 UV경화 수지, 유리재, 실란 변성 폴리머, 폴리이미드계 테이프 등을 이용할 수 있다.
- [0162] 세퍼레이터의 두께 및 면적에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 태양 전지의 규모 등에 따라서 적절히 설정하면 좋다.
- [0163] 밀봉재로서, 아크릴계 UV경화 수지, 아이오노머계 수지 필름, 애폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지, 핫멜트계 수지, 실리콘계 엘라스토머, 부틸 고무계 엘라스토머, 유리재 등을 이용할 수 있다. 아크릴계 UV경화 수지로서는, 스리본드제의 TB3017B를 이용할 수 있다. 광전극 및 대극의 양극 간을 밀봉할 수 있다.

[0164] 광조사 수단으로서, 광전송 부재(광파이버) 및 광발광 부재를 이용하는 경우, 세퍼레이터(스페이서) 및 밀봉재는 집광 장치로부터 전송되는 빛을 색소 증감형 태양 전지 내에 유도하기 쉽고, 그에 동반하여 변환 효율이 향상되는 등이라는 이유에 의해 투명도가 높은 재료가 바람직하다. 세퍼레이터로서 아크릴계 UV경화 수지, 유리재 등이 바람직하고, 밀봉재로서 아크릴계 UV수지, 아크릴계 수지, 유리재 등이 바람직하다.

[0165] (4) 광조사 수단

[0166] 색소 증감형 태양 전지에서는 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있다.

[0167] 광조사 수단은 태양광 또는 실내광을 집광하고, 광파이버에 의하여 해당 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것인 것이 바람직하다.

[0168] 광조사 수단은 태양광 또는 실내광을 집광하고, 광파이버에 의하여 해당 집광한 빛을 색소 증감형 태양 전지에 전송하는 것으로서, 상기 색소 증감형 태양 전지 내에 해당 전송된 빛을 발광시키는 부재가 배치되어 있는 것인 것이 바람직하다.

[0169] 색소 증감형 태양 전지 내에 배치된 빛을 발광시키는 부재는 광파이버로서, 해당 광파이버가 투명성 재료에 의해 피복된 것인 것이 바람직하다.

[0170] 광조사 수단은 LED 또는 유기 EL을 이용하는 것인 것이 바람직하다.

[0171] 집광 장치로부터 효율 좋게 태양광 또는 실내광을 받아들인 광파이버재에 의해 빛을 광전극과 대극 간으로부터 조사할 수 있다.

[0172] 집광 장치

[0173] 집광 장치는 태양광 등의 빛을 집광하고, 그것을 광전극에 전송하기 위한 장치이다. 집광 장치는 집광 장치로서는, 태양광이나 실내광을 효율 좋게 집광할 수 있는 것인 좋고, 실리콘계 태양 전지 등에서 사용되고 있는 공지의 집광 장치를 이용할 수 있다.

[0174] 집광 장치로서, 태양광 등을 집광하기 위한 집광부 및 집광한 태양광 등을 광전극에 전송하기 위한 전송부를 갖는 집광 장치를 적합하게 이용할 수 있다.

[0175] 집광부로서는 예를 들면, 집광 렌즈, 반사판, 프리즘 등을 들 수 있다.

[0176] 집광부로서 집광 렌즈를 이용하는 경우, 광입사면 및 광방출면을 갖는 렌즈를 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 렌즈가 볼록 렌즈인 경우에는, 태양광 등의 빛은 광입사면을 통과한 후 집광되어, 볼록 렌즈의 광방출면으로 방출되고, 태양광 등의 전부를 광전극에 집광시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 집광 렌즈는 태양광 등의 빛을 집광하면, 볼록 렌즈뿐만 아니라, 다른 형상(예를 들면, 오목 렌즈)이어도 좋다.

[0177] 상기 집광 렌즈는 공지의 렌즈를 이용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트 수지, 유리 등을 이용할 수 있다.

[0178] 집광부로서 반사판을 이용하는 경우, 사판에 의하여 반사한 태양광 등이 (전송부를 갖는 경우에는 전송부를 경유하여) 광전극에 도달할 수 있도록 반사판을 설치하면 좋다. 반사판은 공지의 반사판을 이용할 수 있다. 예를 들면, 은, 알루미늄 등의 금속을 증착한 것, 해당 금속을 함유하는 금속판 등을 사용할 수 있다.

[0179] 집광부로서 프리즘을 이용한 경우, 투명 재료로 형성되는 삼각형상의 프리즘을 이용하고, 프리즘의 일면에 광전극(전송부를 갖는 경우에는 전송부)을 설치할 수 있다. 이에 있어서, 수광면으로부터 프리즘 내로 입사한 태양광 등은 수광면에서의 굴절에 의해 (전송부를 갖는 경우에는 전송부를 경유하여) 상기 광전극에 도달할 수 있다. 또, 수광면에서 굴절한 태양광 등이 상기 광전극에 도달할 수 없었다고 해도 다른 한쪽의 수광면과 전반사하여 상기 광전극에 도달할 수 있다. 프리즘은 공지의 프리즘을 이용할 수 있다. 예를 들면, 유리, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 등의 투명 재료를 사용할 수 있다.

[0180] 또한, 집광부로서 반사판과 프리즘을 아울러서 이용할 수 있다. 이 경우, 프리즘의 각 면은 수광면, 반사면(반사판), 광전극(전송부를 갖는 경우에는 전송부)과의 설치면으로 된다.

[0181] 집광 장치는 상기 집광부와 상기 전송부가 연결되어 있으면 좋고, 구체적 구성은 공지의 집광 장치의 구성을 채용하면 좋다. 연결 방법에 대해서는, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 집광부와 상기 전송부를 직접 연결시켜도 좋고, 또는 상기 집광부와 상기 전송부를 케이싱(내부 표면이 반사면 또는 굴절면), 라이트

파이프 등을 통하여 고정해도 좋다. 어느 쪽이든 상기 집광부에 의하여 집광된 태양광 등의 빛을 효율 좋게 광전극으로 운반할 수 있으면, 상기 집광부와 상기 전송부는 직접 연결되어 있어도, 상기 케이싱 등을 이용하여 간접적으로 연결되어 있어도 좋다. 상기 집광부의 형상 및 크기나 상기 전송부로서 광파이버를 이용하는 경우의 광파이버의 직경 또는 수에 대해서는, 태양 전지의 규모 등에 따라서 적절히 설정하면 좋다.

[0182] 집광 장치와 광파이버의 사이에 볼록 렌즈를 설치하는 광수차를 이용하는 것이나 UV컷 필터 등을 설치함으로써 자외선이 색소 증감형 태양 전지에 유도되지 않고 자외선 조사에 의한 색소의 악화를 미연에 방지하는 것도 가능하다. 또, 태양광이 직접 광조사되었을 때의 열에너지에 동반하는 전해액의 휘발의 영향을 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0183] 또, 집광 장치로부터 효율 좋게 조사된 태양광 등을 반사시키고, 색소가 흡착한 산화티탄층에 빛이 효율 좋게 닿도록 경면 처리한 대극이 바람직하다. 경면 처리에 대해서는, 공지의 방법에 의하여 실시할 수 있다. 또한, 상기 경면 처리는 태양 전지로서 광전 변환 효율이, 해당 경면 처리에 의하여 저하하지 않을 정도로 실시하면 좋다.

빛을 전송시키는 부재 및 빛을 발광시키는 부재

[0185] 빛을 전송시키는 부재(광전송 부재)는 세퍼레이터(스페이서, 밀봉재)와 연결하여 배치된다. 연결 방법에 대해서는, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0186] 광전송 부재는 색소 증감형 태양 전지 내에 전송된 빛을 발광시키는 부재(광발광 부재)가 배치되어 있는 것인 것이 바람직하다.

[0187] 광전송 부재로서는, 광파이버를 적합하게 이용할 수 있다. 광파이버로서는, 기상 축 증착법(VAD법), 모디파이 기상(MCVD법), CVD, 플라즈마법 등으로 합성된 석영계 파이버, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 중수소화 폴리메틸메타크릴레이트 등의 플라스틱 파이버군으로부터 선택된 것을 사용하여 코어부 및 클래드부를 제작한 것을 들 수 있다.

[0188] 플라스틱 광파이버 등의 광파이버 부재는 내용제성이 뒤떨어지는 것이 있다. 그래서 광파이버 부재가 전해액에 사용되고 있는 용제에 침입되는 것을 방지하기 위해, 유리 로드재 등을 전해질층과 광파이버부의 중간에 설치하는 것이 바람직하다. 유리 로드재를 중간에 설치함으로써 광파이버로부터 색소 증감형 태양 전지에 도입되는 빛이 난반사하고, 색소 증감형 태양 전지의 변환 효율은 향상된다.

[0189] 광전극과 대극의 극간 거리는 가능한 한 적은 편이 좋기 때문에 광파이버를 이용하는 경우, 가늘은 광파이버 소선을 이용하는 것이 바람직하다.

[0190] 광파이버 소선의 빛은 단품으로는 약한 경향이 있기 때문에 복수의 광파이버 소선을 집광하고, 발광할 수 있는 소재를 병용하는 것이 바람직하다. 광파이버 소선의 광량이 약해지는 것을 방지하기 위해, 광파이버에서 색소 증감형 태양 전지의 도입되는 빛을 집광시켜서 발광시키는 부재를 이용하는 것이 바람직하다.

[0191] 빛을 발광시키는 부재(광발광 부재, 도 1의 9)는 세퍼레이터(스페이서, 밀봉재)와 연결하여 배치된다. 연결 방법에 대해서는, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0192] 광발광 부재는 색소 증감형 태양 전지 내에 광전송 부재에 의하여 전송된 빛을 색소 증감형 태양 전지 내에 발광시키는 부재이다.

[0193] 광발광 부재로서는, 편면에 반사 시트를 부설한 아크릴재나 유리재를 도광판으로 하여 단부로부터 집광 장치로부터 광파이버 등에서 전송된 빛을 면발광하는 부재 등을 사용할 수 있다. 상기의 면발광하는 부재를 사용함으로써 광파이버로부터 색소 증감형 태양 전지에 도입되는 빛이 난반사하고, 색소 증감형 태양 전지의 변환 효율은 향상된다.

[0194] 광전극과 대극의 극간 거리는 가능한 한 적은 편이 좋기 때문에 광발광 부재는 얇은 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0195] 광전송 부재 및 광발광 부재로서는, 광파이버 이외에, LED재나 유기 EL재를 이용하여 광조사하는 것도 가능하다.

(5) 색소 증감형 태양 전지의 제조 방법

[0197] 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 공지의 방법에 따라서 제조할 수 있다. 예를 들면, 광전극 및 대극에 스페

이서를 통하여 대향 배치시키고, 광전극 및 대극 간에 전해질층을 봉입한 후, 스페이서 상에 광전송 부재 및/또는 광발광 부재를 설치함으로써 얻어진다. 또, 광전송 부재 및/또는 광발광 부재를 색소 증감형 태양 전지 내에 배치함으로써 얻어진다.

[0198] 전해질층의 봉입 방법은 한정적은 아니고, 예를 들면, 상기 광전극의 상기 반도체층에 상기 대극을 적층한 후, 주입구를 설치하고, 이 주입구로부터 전해질층을 구성하는 재료를 주입하는 방법을 들 수 있다. 이 주입구는 상기 재료의 주입을 완료한 후에, 사전에 결정된 부재나 수지에 의해 막으면 좋다. 또, 상기 재료의 주입 시, 상기 전해질층이 겔상인 경우에는 가열에 의해 액화하면 좋다. 또, 상기 전해질층이 고체상인 경우에는 예를 들면, 고체 전해질을 용해 가능한 용매를 이용하여 고체 전해질을 용해한 액을 조제해서 주입구에 주입한 후, 용매를 제거하면 좋다.

[0199] 색소 증감형 태양 전지에서는 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단이 배치되어 있다. 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 광전 변환 효율이 높은 차세대 태양 전지이다. 본 발명의 색소 증감형 태양 전지는 복수의 전지를 병설한 모듈의 형태를 가질 수 있다.

[0200] 도 1은 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(단면도)이다. 도 1의 색소 증감형 태양 전지는 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치된 색소 증감형 태양 전지이다. 광전극은 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료(1) 상에 색소 증감제(4)를 함유하는 반도체층(5), 예를 들면, 다공질 산화티탄 및 7, 예를 들면, 양극 산화된 산화티탄의 층)이 형성된 것이다. 대극은 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료(1) 상에 전기 화학적 환원 촉매층(2, 예를 들면, 백금층)이 코팅된 것이다. 해당 광전극과 대극의 사이에 광조사 수단(예를 들면, 광파이버(8) 및 발광 부재(9))이 배치되어 있다. 색소 증감형 태양 전지의 전해질(3)은 밀봉제(6, 예를 들면, 밀봉재+세퍼레이터(스페이서))에 의해 밀봉되어 있다. 광전극은 금속 티탄 재료를 가스 질화 처리한 후에 양극 산화 처리(표면 처리 방법 A), 가스 질화 처리한 후에 양극 산화 처리한 후에 산화성 분위기 하에서의 가열 처리(표면 처리 방법 B)를 실시하여 얻어진 것이 바람직하다. 대극은 금속 티탄 재료에 백금을 증착한 것이 바람직하다. 광조사 수단으로서 광파이버가 바람직하다. 전송한 빛을 집광시켜서 발광시키는 형태를 갖고 있다.

[0201] 도 2는 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(단면도)이다. 도 2의 색소 증감형 태양 전지는 광전극과 대극이 전해질층을 통하여 대향 배치된 색소 증감형 태양 전지이다. 광조사 수단은 도 1의 광파이버(8) 및 발광 부재(9)에 대신하여 LED(10)가 배치되어 있다. 또, 색소 증감형 태양 전지의 전해질(3)은 유리판(11, 세퍼레이터(스페이서)로서 이용하고 있는) 및 밀봉제(6)에 의해 밀봉되어 있다.

[0202] 도 3은 본 발명의 색소 증감형 태양 전지의 일실시 형태를 나타내는 개략도(정면도)이다.

[0203] 도 4는 실시예의 색소 증감형 태양 전지(도 3 및 도 4)의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다.

[0204] 도 5는 본 발명의 색소 증감형 태양 전지를 사용한 일실시 형태를 나타내는 개략도이다. 빛(12, 태양광, 실내 광 등)을 집광 장치(13)에서 집광하고, 광파이버(14)를 통하여 색소 증감형 태양 전지(15)에 전송한다.

[0205] (실시예)

[0206] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0207] 실시예

[0208] (1) 양극 산화 처리한 티탄 재료의 제작

[0209] 금속 티탄판(티탄 재료, 광전극 기판)을 트리클로로에틸렌을 이용하여 탈지 처리한 후, 질화로(NVF-600-PC, 나카니혼로 공업제)를 사용하여 탈지 처리한 금속 티탄판의 표면에 티탄 질화물을 형성했다.

[0210] 우선, 질화로 내에 설치한 평판상의 카본재에 의해 금속 티탄판을 끼웠다. 이어서, 산소를 제거하기 위해, 질화로를 1Pa 이하까지 감압 처리한 후, 질화로에 99.99% 이상의 고순도의 질소 가스를 도입하여 0.1MPa(대기 압)까지 복압시켰다. 이어서, 질화로를 2시간에 걸쳐서 950°C까지 승온했다. 이어서, 이 950°C의 질화로에 있어서 1시간 가열 처리를 실시하고, 금속 티탄판의 표면에 티탄 질화물을 형성했다.

[0211] 표면에 티탄 질화물을 형성시킨 금속 티탄판을 1.5M황산, 0.05M인산, 0.3M과산화수소로 전류 밀도 $4A/dm^2$ 에서 30분간 양극 산화 처리를 실시했다. 아나타제형 산화티탄의 피막(반도체층)을 형성할 수 있었다.

[0212] (2) 광전극의 제작

[0213] 상기 표면 처리한 금속 티탄판을 광전극으로서 이용하여 색소 증감형 태양 전지를 제작했다.

[0214] 우선, 상기 표면 처리한 금속 티탄판을 $16\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ (두께)의 크기로 조제했다. 이어서, 금속 티탄판의 검체면을 세정했다. 이어서, 금속 티탄판에 대하여, 티타니아 재료(PST-18NR/PST-400C의 혼합물, 낙키 쇼쿠마이 가세이제)를 도포 면적이 0.02cm^2 ($1\text{mm} \times 2\text{mm}$)가 되도록 스퀴지법으로 코팅했다(반도체층). 이어서, 금속 티탄판을 450°C 에서 1시간 소성했다. 이어서, 루테늄계 색소 N719(Solaronix제, 색소 증감제)를 tert-부탄올(t-BuOH) 및 아세트니트릴(CH₃CN)을 포함하는 혼합 용액에 희석하여 색소 용액을 조제했다. 혼합액은 t-BuOH:CH₃CN = 1:1의 혼합 비율이다. 루테늄계 색소의 농도는 0.3mM이다. 소성 후의 금속 티탄판을 본 색소 용액에 40°C 로 14시간 침지하고, 광전극 재료를 얻었다.

(3) 색소 증감형 태양 전지의 제작

[0215] 대극으로서는, 금속 티탄에 백금을 전자 범 증착한 재료를 이용했다(전기 화학적 환원 촉매층, 백금 촉매층). 백금의 증착 두께는 200nm 이고, 재료의 크기는 $16\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ (두께)이다.

[0216] 광전극과 대극의 간극에 세퍼레이터를 설치했다. 세퍼레이터로서는, 유리재(두께 1mm)의 것을 사용했다.

[0217] 이어서, 0.01M I₂(옥소), 0.02M LiI(옥화 리튬), 0.24M DMPII(1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide), 1.0M TBP(tert-부틸피리딘)를 아세트니트릴 중에 용해시켜서 전해액을 조제했다. 조제한 전해액을 광전극과 대극의 간극에 넣었다(전해질층).

[0218] 이어서, 아크릴계 UV경화 수지 TB3017B(스리본드제, 밀봉재)를 이용하여 양극 간을 밀봉하고, 색소 증감형 태양 전지를 제작했다. 이어서, 광전극과 대극 간에 LED(발광면 $1.6\text{mm} \times 0.8\text{mm}$)를 설치했다(도 2 및 도 3). 도 2는 제작한 색소 증감형 태양 전지의 단면도를 나타내고, 도 3은 제작한 색소 증감형 태양 전지의 정면도(투과도)를 나타내고 있다.

(4) 색소 증감형 태양 전지의 평가 시험

[0219] 광전극과 대극 간에 LED(발광면 $1.6\text{mm} \times 0.8\text{mm}$)를 설치한 실시예의 색소 증감형 태양 전지로 광조사를 실시했다. 얻어진 전류-전위 곡선을 도 4에 나타낸다. 본 실시예의 색소 증감형 태양 전지는 광전 변환 특성을 갖고 있는 것이 확인되었다.

부호의 설명

[0220] 1: 금속 티탄 재료 또는 티탄 합금 재료

2: 전기 화학적 환원 촉매층(백금층)

3: 전해질

4: 색소 증감제

5: 반도체층(다공질 산화티탄)

6: 밀봉제(밀봉재+스페이서)

7: 양극 산화층(산화티탄)

8: 광파이버

9: 발광 부재

10: LED

11: 유리판

12: 빛

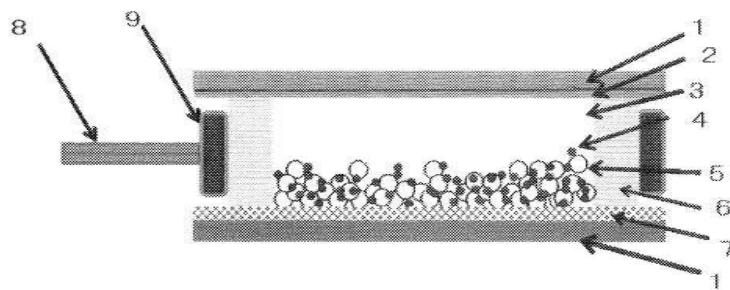
13: 접광 장치

14: 광파이버

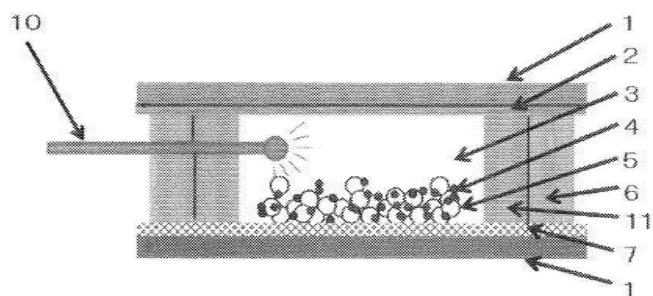
15: 색소 증감형 태양 전지

도면

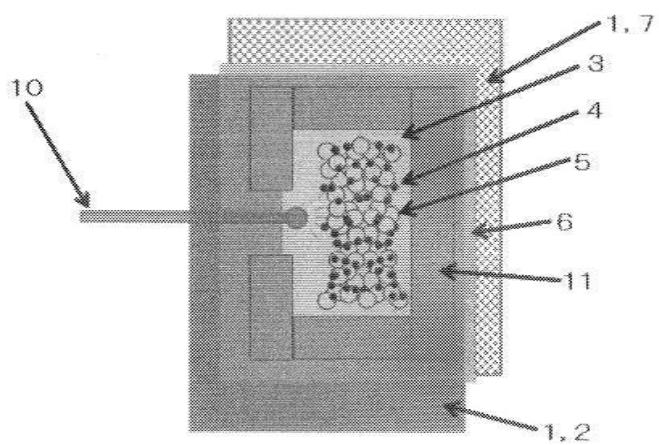
도면1



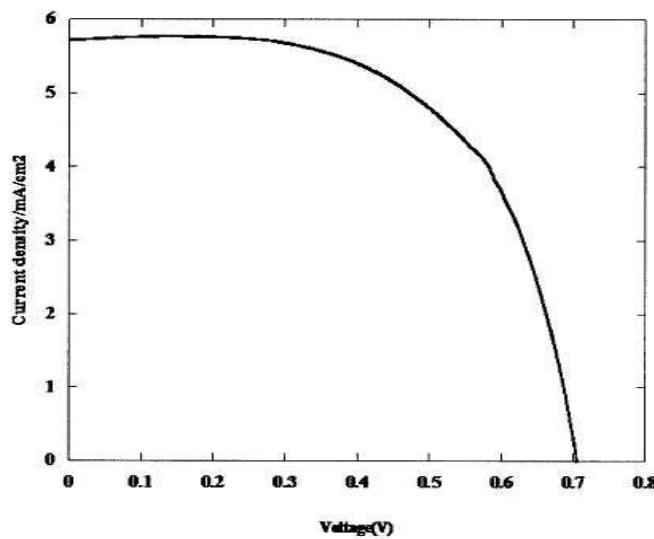
도면2



도면3



도면4



도면5

