



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월24일
(11) 등록번호 10-1378268
(24) 등록일자 2014년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0142716
(22) 출원일자 2012년12월10일
심사청구일자 2012년12월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR101117816 B1
KR1020100097549 A
KR1020110071317 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최진섭
경기 부천시 원미구 중동로 187, 1212동 401호 (중동, 무지개마을)
김용태
충남 천안시 서북구 직산읍 덕고개길 24-48,
박지영
인천 남구 경원대로 717, 104동 1504호 (주안동, 인천관교한신휴플러스)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 5 항

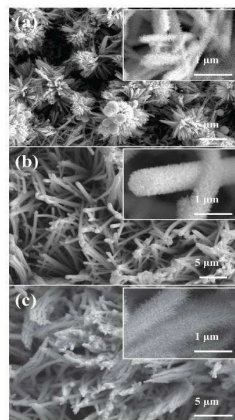
심사관 : 윤난영

(54) 발명의 명칭 계단형 3차 구조의 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법

(57) 요약

본 발명은 계단형 3차 구조의 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법 및 이를 이용한 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 상세하게는 양극산화를 통하여 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계; 상기 형성된 ZnO 나노와이어를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 ZnO 나노와이어 상에 전기화학적 증착(electrochemical deposition)하는 단계를 포함하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공한다. 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지를 제공한다. 이러한 계단형 ZnO 나노구조체는 단순한 ZnO 나노와이어 어레이보다 더 큰 표면적을 갖기 때문에, 계단형 ZnO의 염료감응형 태양전지의 효율은 염료 흡착 및 광 수확의 수준을 증가시켜 향상될 것으로 기대된다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	44947-03
부처명	지식경제부
연구사업명	지역혁신센터(RIC)
연구과제명	2012년도 열플라즈마환경기술연구센터 사업
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2005.03.03 ~ 2015.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

양극산화를 통하여 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계;

상기 형성된 ZnO 나노와이어를 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 ZnO 나노와이어를 전해질에서 전기화학적 증착(electrochemical deposition)하여 계단형 3차 ZnO 나노구조체를 제조하는 단계를 포함하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계는 5-50 mM KHCO_3 수용액에서 5 내지 10V로, 5 내지 70℃에서, 10분 내지 60분 동안 양극산화하는 것을 특징으로 하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열처리 단계는 250 내지 350℃ 공기에서 2 내지 3 시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전기화학적 증착(electrochemical deposition) 단계는 5-50 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 및 5-15 mM NH_4OH 가 섞인 전해질에서 -1.1 V로, 15분 내지 90분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 ZnO 염료감응형 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 계단형 3차 구조의 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법 및 이를 이용한 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cells; DSSCs)는 종래 실리콘 기반의 광전지 장치에 대한 잠재적이고 경제적인 대안으로서 광범위하게 연구되었다. 일반적인 광전극 물질로 사용되는 TiO_2 나노입자들(nanoparticles)은 실험실 규모의 실험에서 11% 에너지 전환 효율을 나타내고 있다. TiO_2 이외에도 ZnO, SnO_2 및 Nb_2O_5 와 같은 다른 n-타입 금속 산화물 반도체가 염료감응형 태양전지의 광전극 물질로서 사용될 수도 있다. 특히, 와이드 밴드 갭(wide band gap; 3.37eV) 및 큰 엑시톤 결합 에너지(large exciton binding energy; 60 meV)를 가진 II-VI 반도체인 ZnO는 TiO_2 를 대체할 염료감응형 태양전지의 광전극 물질의 유망 후보로써 상당한 주목을 받고 있다. 낮은 염료 재생 효율 뿐만 아니라 Zn^{2+} /염료 복합체의 축적으로 인해, ZnO 기반의 염료감응형 태양전지의 효율은 TiO_2 에 비해 여전히 낮다. 그럼에도 불구하고, ZnO 기반이 TiO_2 기반 보다 상당히 더 높은 전자 이동성을 갖으며, 합성에 있어서 더 큰 유연성(flexibility)을 갖기 때문에, 많은 연구자들은 여전히 ZnO 기반의 염료감응형 태양전지에 관심을 가진다.

[0003] ZnO 나노구조에 대한 범위가 염료감응형 태양전지를 위해 조사되었다. 초기 보고서에서, 염료감응형 태양전지의

광전극은 ZnO 나노입자들을 독터 블레이드법(doctor blade method)을 이용하여 제조하였다. 이 전극에서, 입자간 장벽(interparticle barriers)을 통한 전자 호핑(electron hopping)은 전자의 이동시 염료 또는 레독스 종(redox species)과의 전하 재조합(charge recombination) 확률을 증가시키는 결과를 가져왔다. 최근에는, 여겨진 전자의 신속한 수집을 통한 전자 수송 효율을 향상시키기 위해서, 나노입자를 사용하는 대신에 나노로드(nanorods), 나노와이어(nanowires) 및 나노튜브(nanotubes)와 같은 직접적인 전도경로를 제공하는 1D-나노구조가 사용되었다. 이는 입자간 호프(hops)의 수를 감소시킬 수도 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 1D-나노구조의 불충분한 표면적은 여전히 전력 변환 효율을 상대적으로 낮은 수준으로 제한한다. 이러한 관점에서, 직접적인 전도 경로 및 넓은 표면적을 갖는 자가 조립 계층적 나노구조(self-assembled hierarchical nanostructures)는 염료감응형 태양전지의 광전극이 되기에 유리한 구조이다.

[0004] 한편, 한국등록특허 제10-1117816호에서는 ZnO 나노로드들을 형성하는 단계, 및 상기 ZnO 나노로드들의 표면에 TiO_2 나노입자들을 형성하여, 상기 ZnO 나노로드들과 상기 TiO_2 나노입자들로 구성된 반도체층을 형성하는 단계를 포함하는 ZnO 나노구조체를 이용한 염료감응형 태양전지의 제조방법 및 이를 이용한 염료감응형 태양전지에 대해 개시하고 있으나, 계단형(계층적) ZnO 나노구조에 대한 언급은 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 양극산화를 통하여 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계; 상기 형성된 ZnO 나노와이어를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 ZnO 나노와이어 상에 전기화학적 증착(electrochemical deposition)하는 단계를 포함하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 ZnO 염료감응형 태양전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 단순한 양극산화(anodization) 방법에 의해 합성된 ZnO 나노와이어 상에 전기화학적 증착(electrochemical deposition)을 통하여 계단형(계층적) ZnO 나노구조를 제조하였다. 게다가, 계단형(계층적) ZnO 및 단순한 ZnO 나노와이어 광전극을 이용한 염료감응형 태양전지에 대해 비교 분석을 수행하고 본 발명을 완성하였다.

[0008] 본 발명은 양극산화를 통하여 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계; 상기 형성된 ZnO 나노와이어를 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 ZnO 나노와이어 상에 전기화학적 증착(electrochemical deposition)하는 단계를 포함하는 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법을 제공한다.

[0009] 상세하게는, 상기 ZnO 나노와이어를 형성하는 단계는 5-50 mM KHCO_3 수용액에서 5 내지 50V로, 5 내지 70℃에서, 10분 내지 60분 동안 양극산화하는 것을 특징으로 하고, 상기 열처리 단계는 250 내지 350℃ 공기에서 2 내지 3시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하고, 상기 전기화학적 증착(electrochemical deposition) 단계는 5-50 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 및 5-15 mM NH_4OH 가 섞인 전해질에서 -1.1 V로, 15분 내지 90분 동안 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 한편, 10분 미만의 양극산화를 수행하는 경우 ZnO 나노와이어의 형성에 소요되는 시간이 부족하여 원하는 나노와이어의 형성이 어려워지는 단점이 있으며, 60분 초과인 양극산화는 60분 이하의 경우와 거의 동일한 나노와이어의 형성이 가능하므로 그 이상의 시간을 사용하는 경우 제조 시간이 낭비되며 나노와이어의 생산성을 떨어뜨리는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 전기화학적 증착 시간이 90분보다 더 길어지면, 나노와이어들의 두께가 더 두꺼워지고, 나노와이어 어레이의 상부에 다각형 구조가 형성되는 문제점이 발생한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 ZnO 염료감응형 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명은 계단형 3차 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법에 관한 것으로서, 양극산화로 제조된 ZnO 나노와이어 상에서 열처리 후, 전기화학적 증착을 통하여 합성된 계단형 ZnO 나노구조체를 이용한 ZnO 염료감응형 태양전지 제조방법에 대한 것이다. 이러한 계단형 ZnO 나노구조체는 단순한 ZnO 나노와이어 어레이보다 더 큰 표면적을 갖기 때문에, 계단형 ZnO의 염료감응형 태양전지의 효율은 염료 흡착 및 광 수확의 수준을 증가시켜 향상될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 10 V에서 여러 양극산화 시간 조건으로 제조된 ZnO 나노와이어의 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) 이미지를 나타낸다. (a) 10 분, (b) 30 분, (c) 60 분. 작은 상자는 각각의 ZnO 나노와이어를 확대한 사진이다.

도 2는 -1.1 V에서 양극산화 시간의 1.5 배 시간 동안 전기화학적 증착에 의해 제조된 도 1(a), (b) 및 (c)의 계단형 ZnO 나노구조의 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 작은 상자는 각각의 계단형 ZnO 나노구조를 확대한 사진이다.

도 3은 양극산화 시간의 1.5 배보다 더 많은 시간을 전기화학적 증착한 후의 ZnO 나노와이어에 대한 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 작은 상자는 ZnO 나노와이어를 확대한 사진이다.

도 4는 (a) ZnO 나노와이어 및 (b) 계단형 ZnO 나노구조에 대한 X-ray 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타낸다. 샘플의 모든 XRD 패턴들은 300°C에서 3시간 동안 열처리한 후에 얻어졌다.

도 5는 제조된 ZnO 나노구조들의 전계방출형 투과전자현미경(field emission transmission electron microscopy; FE-TEM) 이미지를 나타낸다. (a) ZnO 나노와이어의 TEM 이미지, (b) 및 (c) 열처리 전과 후 각각에 대한 ZnO 나노와이어의 SAED 패턴, (d) 계단형 ZnO 나노구조의 TEM 이미지, (e) 및 (f) 열처리 전과 후 각각의 계단형 ZnO 나노구조 가지에 대한 HRTEM 이미지 및 관련 SAED 패턴

도 6은 무-열처리된 ZnO 나노와이어 어레이 상에 전기화학적 증착 후, 계단-유사 에칭된 Zn 표면의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 7은 다른 염료 로딩 시간에 따른 ZnO 염료감응형 태양전지의 $J-V$ 곡선을 나타낸다.

도 8은 (a) ZnO 나노와이어, (b) 계단형 ZnO 나노구조에 대한 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FT-IR) 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 하기 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0015] < 실시예 1 > 계단형 ZnO 필름의 합성

[0016] 1. 합성 방법

[0017] ZnO 나노와이어의 제조를 위한 자세한 실험 방법은 이미 보고되었다(Journal of Physical Chemistry C 114 (2009) 881). 간단히 설명하면, 양극산화(anodization) 전에 아연 호일을 초음파 수조에서 15분 동안 아세톤, 에탄올 및 탈염수(deionized water; DI)로 각각 세척하였다. 그 후, 아연 호일은 20 V, 5°C에서 15분 동안 강하게 혼합된 인산(phosphoric acid) 및 에탄올 3:7 용액에서 강한 교반 하에 전해연마(electropolish) 되었다. 이렇게 전해연마된 샘플은 5 mM KHCO_3 수용액에서 10 V로 여러 시간 조건에서 양극산화되었다. 전기화학적 시스템은 작업 전극(working electrode)으로서 아연 호일과, 상대 전극(counter electrode)으로서 Pt 메쉬(mesh)로 구성된 2-전극 시스템이었다. 양극산화된 샘플은 탈염수로 씻어냈고, 80°C에서 건조하였다. 몇몇 샘플은 300°C

공기에서 3시간 동안 열처리하였다.

[0018] 계단형 ZnO 나노구조는 양극산화로 제조된 ZnO 나노와이어 상에서 전기화학적 증착에 의한 열처리를 하거나 또는 하지 않는 조건으로 제조되었다. 전기화학적 증착은 상대 전극(counter electrode) 및 기준 전극(reference electrode)으로서 각각 Pt 메쉬 및 Ag/AgCl (3M KCl) 전극으로 구성된 3-전극 시스템을 사용하여 수행하였다. 전기화학적 증착을 위한 전해질은 암모니아 수용액(28% NH_3)을 0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 첨가하여 제조하였는데, 전해질의 색깔이 투명하게 변할 때까지 70℃에서 계속하여 혼합하였다. 전기화학적 증착은 여러 시간 조건에서 -1.1 V로 수행하였다.

[0019] ZnO의 형태는 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM, JSM 6700F, JEOL, Japan)에 의해 분석되었다. 전계방출형 투과전자현미경(field emission transmission electron microscopy; FE-TEM)은 상세한 관찰을 위하여 수행하였는데, 400kV의 가속전압으로 작동하였다(JEM-4010, JEOL, Japan).

[0020] 2. 결과

[0021] 도 1은 여러 시간 조건에 따른 양극산화에 의해 제조된 Zn 호일 기판 상의 ZnO 나노와이어에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. 50-80 $\mu\text{m h}^{-1}$ 의 성장률을 가진 균일한 나노와이어가 단순한 양극산화에 의해 아연 호일 기판 상에 제조되었다. 이전의 보고에 의하면, 초기 단계에서 Zn 호일은 에칭되는데, 표면 상에 수많은 피트들이 형성되고, 바늘과 같은 구조를 가진 짧은 나노와이어들이 피트들의 내부에서 발생한다. 짧은 바늘과 같은 구조는 10분 동안의 양극산화 과정에서 표면 상에 나타난다(도 1a). 양극산화가 30분으로 확대되면, 나노바늘들은 더 길어지고 더 가늘어지는데, 최종적으로 나노와이어들로 바뀐다(도 1b). 60분의 양극산화 후에는, Zn 호일 표면이 완전히 나노와이어들로 덮인다(도 1c).

[0022] 그 후, 아연 호일 상의 ZnO 나노와이어 어레이들은 0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 와 NH_4OH 가 섞인 전해질에서 전기화학적으로 증착되었는데, 이를 통해 계단형 ZnO 나노구조들을 형성하게 된다. 도 2a-c에서 나타낸 바와 같이, 작은 크기의 고밀도 가지들이 10, 30 및 60분 동안 양극산화된 나노와이어들 각각의 표면에 제조되었다. 극대화된 전기화학적 증착시간은 양극산화 시간의 대략 1.5 배 정도였다. 전기화학적 증착 시간이 임계 시간보다 더 길어지면, 나노와이어들의 두께가 더 두꺼워지고(도 3의 작은 상자), 나노와이어 어레이의 상부에 다각형 구조가 형성되었다(도 3).

[0023] 도 4a 및 b는 ZnO 나노와이어 및 계단형 나노구조 각각에 대한 X-ray 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타낸다. 측정 전에, 양극산화된 샘플은 무정형하기 때문에 샘플을 300℃ 공기에서 3시간 동안 열처리하였다. 모든 회절 피크들은 우르츠광형(wurtzite) ZnO로 색인되었다. Zn 피크들은 Zn 호일 기판으로부터 유래한 것으로 나타났다. 계단형 나노구조들은 새로운 ZnO 피크들을 나타냈는데, 이는 전기화학적 증착 동안 다양한 상태가 형성되었다는 것을 나타낸다.

[0024] 제조된 ZnO 나노와이어 및 계단형 나노구조의 마이크로구조는 TEM에 의해서 더 분석되었다. 도 5a는 매끄러운 표면을 가진 제조된 ZnO 나노와이어의 TEM 이미지를 나타낸다. 도 5b 및 c는 열처리 전과 후 각각에 대한 샘플의 SAED 패턴을 나타내는데, 이는 ZnO 나노와이어가 열처리 동안 다결정 전이(polycrystalline transition)에 대해 무정형하다는 것을 나타낸다. 계단형 나노구조는 오직 열처리된 샘플에서만 제조되었다. 무-열처리된 ZnO 샘플의 경우, 전기화학적 증착 동안 산화물 필름이 용해되었는데, 이는 계단-유사 에칭된 Zn 표면이 형성된다는 것을 나타낸다(도 6). 열처리된 ZnO 나노와이어 상에 전기화학적 증착한 후, 고밀도의 아주 작은 가지들이 긴 나노와이어 상에 형성되었다(도 5d). 도 5e는 고해상도 TEM(high resolution TEM; HRTEM) 이미지 및 아주 작은 가지들의 관련된 SAED 패턴들을 나타내는데, 이는 제조된 가지들이 무정형하다는 것을 나타낸다. 샘플을 다시 열처리한 후, 무정형 상태는 다결정 상태로 변환되었는데, 이는 도 4b에서의 XRD 패턴과 잘 맞는다. 일반적으로, 전자의 운동성은 그 결정도에 달려있다. 그러므로, ZnO 나노구조들의 전자 운동성은 열처리 단계를 통하여 향상될 수 있다.

[0025] 계단형 ZnO 나노구조들은 단순한 ZnO 나노와이어 어레이보다 더 큰 표면적을 갖기 때문에, 계단형 ZnO의 염료감응형 태양전지의 효율은 염료 흡착 및 광 수확의 수준을 증가시켜 향상될 것으로 기대된다.

[0026] < 실시예 2 > 염료감응형 태양전지의 제조

[0027] 1. 제조방법

[0028] ZnO 파우더는 Zn 호일 기판으로부터 ZnO 나노와이어 (또는 계단형 구조)를 벗겨냄으로써 얻었다. 그 후, ZnO 페이스트는 ZnO 파우더를 α -테르피네올(α -terpineol) 및 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)와 함께 혼합함으로써 제조하였다. 그 후, 상기 제조된 ZnO 페이스트는 독터 블레이드법(doctor blade method)을 이용하여 0.25cm^2 의 활성 영역으로 F-doped SnO_2 glass (FTO, 시트 저항 $8\ \Omega/\text{sq}$ 및 가시 스펙트럼 내 80% 투과율) 상에 코팅하였다. 상온에서 건조시킨 후에, 얇은 필름을 450°C 공기에서 30분 동안 열처리하였다. 그 후, 상기 얇은 필름은 상온에서 여러 시간 조건으로 $0.3\ \text{mM}$ ruthenium (II) 535 bis-TBA (N719, Solaronix) 염료의 에탄올 용액에 담갔다. 표면으로부터 초과 염료를 제거하기 위해서 염료 흡착된 ZnO 전극은 에탄올로 행구었고, 상온에서 건조시켰다. 상대 전극(counter electrode)은 FTO 기판 상에 Pt 레이어를 30mA에서 10초 동안 스퍼터링(sputtering)함으로써 제조되었다. 염료감응형 태양전지는 염료-흡착된 ZnO 전극, 상대 전극(counter electrode) 및 레독스 전해질(redox electrolyte)을 사용하여 제조되었다. 전지의 가장자리는 150°C 에서 두 개의 전극을 서로 고온 압축하여 $60\ \mu\text{m}$ surlyn sheet (SX1170-60, Solaronix)로 밀봉하였다. 마지막으로, 레독스 전해질(redox electrolyte)은 실린지를 사용하여 상대 전극(counter electrode)에 있는 구멍을 통하여 주입되었다. 레독스 전해질(redox electrolyte)은 메톡시아세토니트릴(methoxyacetonitrile)에 녹아 있는 $0.05\ \text{M}$ 아이오딘(iodine), $0.2\ \text{M}$ 리튬 요오드(lithium iodide), $0.6\ \text{M}$ 1-헥실-2,3-디메틸 이미다졸리움 요오드(1-hexyl-2,3-dimethyl imidazolium iodide) 및 $0.5\ \text{M}$ 4-tert 부틸 피리딘($0.5\ \text{M}$ 4-tert butyl pyridine)으로 구성되어 있다. 염료감응형 태양전지의 광전류-전압(photocurrent-voltage; J - V) 곡선은 AM 1.5 simulated sunlight 하에서 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ (SAM-EI Electric XEC-301S solar simulator)로 Keithley 2400 source meter를 사용하여 측정되었다.

[0029] 2. 결과

[0030] 도 7은 $100\text{mW}/\text{cm}^2$, AM 1.5 일루미네이션 하의 I^-/I_3^- 레독스 전해질에 있어서, 매끄러운 ZnO 나노와이어 어레이 및 계단형 ZnO 나노구조로 제작된 염료감응형 태양전지의 광전류-전압(photocurrent-voltage; J - V) 곡선을 보여준다. 표 1에는 매끄러운 ZnO 나노와이어 어레이 및 계단형 ZnO 나노구조로 제작된 염료감응형 태양전지의 광전지적 특성에 대해 나타냈다. 측정 결과, 계단형 ZnO 나노구조에 기반한 염료감응형 태양전지는 ZnO 나노와이어 어레이에 비해서 높은 전력 변환 효율을 나타냈다. 계단형 ZnO 나노구조의 더 높은 단락 회로 전류 밀도(short-circuit current density; J_{sc})는 내부 표면적의 확대에 인하여 염료 분자를 더 많이 흡착된 것에 기인한다.

[0031] < 표 1 > 염료의 로딩 시간에 따른 ZnO 염료감응형 태양전지의 파라미터

Structures	Loading time (h)	Efficiency (%)	FF	$J_{sc}\ (\text{mA cm}^{-2})$	OCV (V)
Nanowires	2	1.45	0.58	4.09	0.61
	12	0.68	0.48	2.30	0.61
Hierarchical structures	2	1.63	0.64	4.63	0.55
	12	1.63	0.54	5.10	0.60

[0032]

[0033] 도 7은 계단형 ZnO 나노구조 광전극에 기반한 염료감응형 태양전지의 전체적인 전력 변환 효율은 염료 로딩 시간에 관계없이 크게 변화가 없다는 것을 명확하게 보여준다. 반대로, 염료감응형 태양전지에서 광전극으로서 ZnO 나노와이어 어레이를 사용하면, 전체적인 전력 변환 효율은 염료 로딩 시간이 증가함에 따라 급격하게 감소하였다. 이는 염료 용액에 있어서 ZnO 전극의 부식으로 인한 것이다. 명확한 이유를 밝혀내기 위해서, X-ray 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 및 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FT-IR) 분광기 분석을 수행하였다(도 8). XPS에서는 ZnO 나노와이어 어레이 내의 아연 및 산소의 비율이 0.7:1

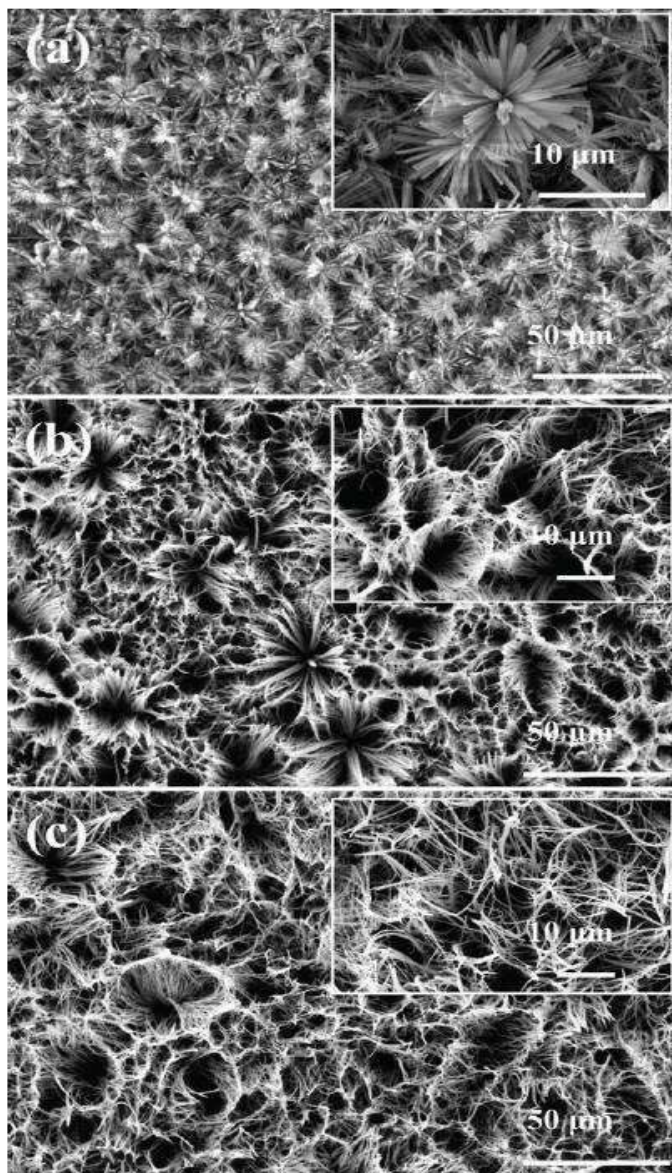
인 반면, 계단형 ZnO 내에서는 아연 및 산소의 비율이 거의 1:1이라는 것을 나타냈다. FT-IR에서는 ZnO 나노와이어 어레이 내의 강한 탄소 이온 피크를 관측했는데, 이는 ZnO 나노와이어 어레이의 표면이 탄소 이온으로 덮여있다는 것을 의미한다. 반대로, 계단형 ZnO 나노구조의 경우에는 탄소 이온 피크(1390 및 1530 cm^{-2})가 FT-IR에 의해 관측되지 않았다(도 8b).

[0034]

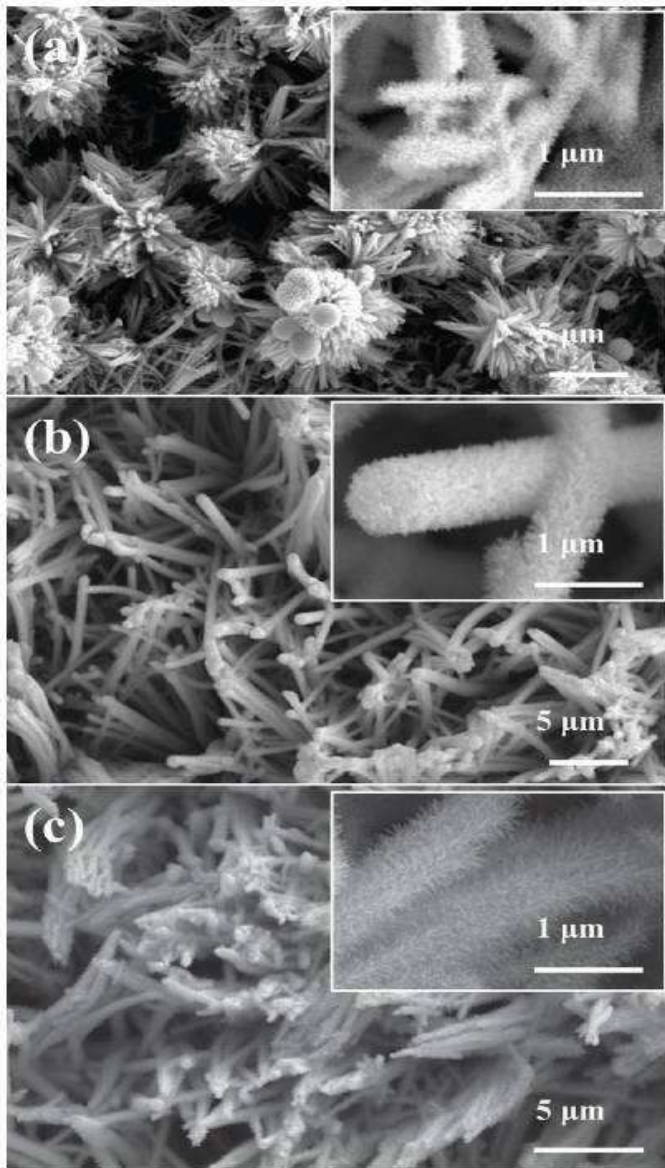
탄소 이온 및 산소 결함(vacancies)은 아마도 ZnO 나노와이어의 표면에 결함을 제공하는데, 이는 염료 로딩 동안에 상당한 부식을 유발한다. ZnO 나노와이어 어레이 상의 전기화학적 흡착 동안에, 탄소 이온들 및 표면상의 결함은 제거되는데, 이는 부식-저항성 계단형 구조를 형성하는 결과를 가져온다. 새로운 ZnO 피크들을 나타내는 XRD와 유사하게(도 4), 전기화학적 증착 동안, 표면 결함은 새로운 ZnO 결정에 대한 핵점(nucleation points)을 제공한다.

도면

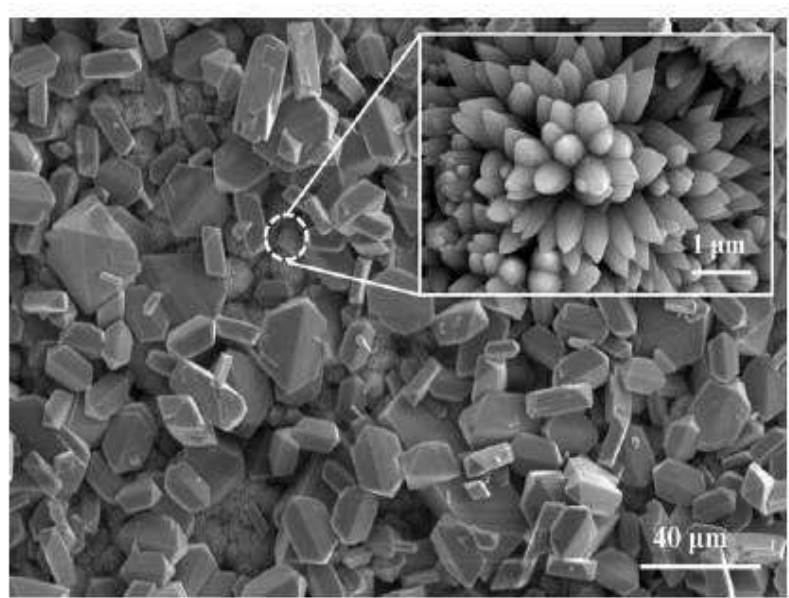
도면1



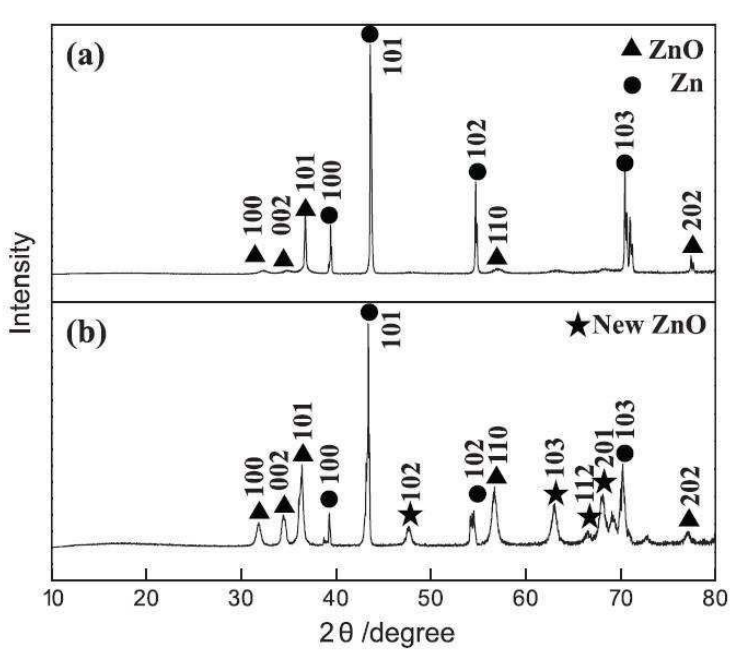
도면2



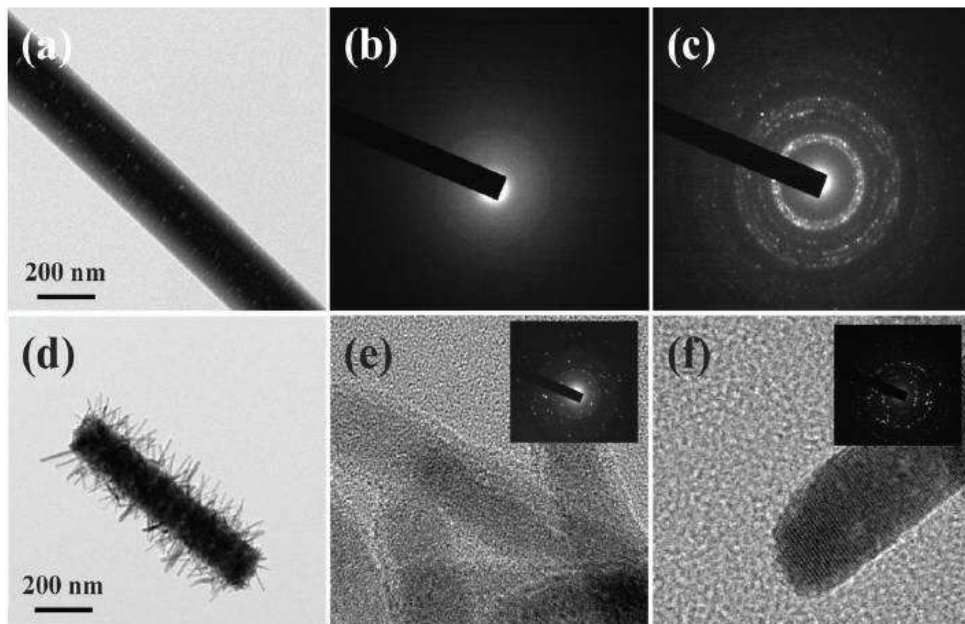
도면3



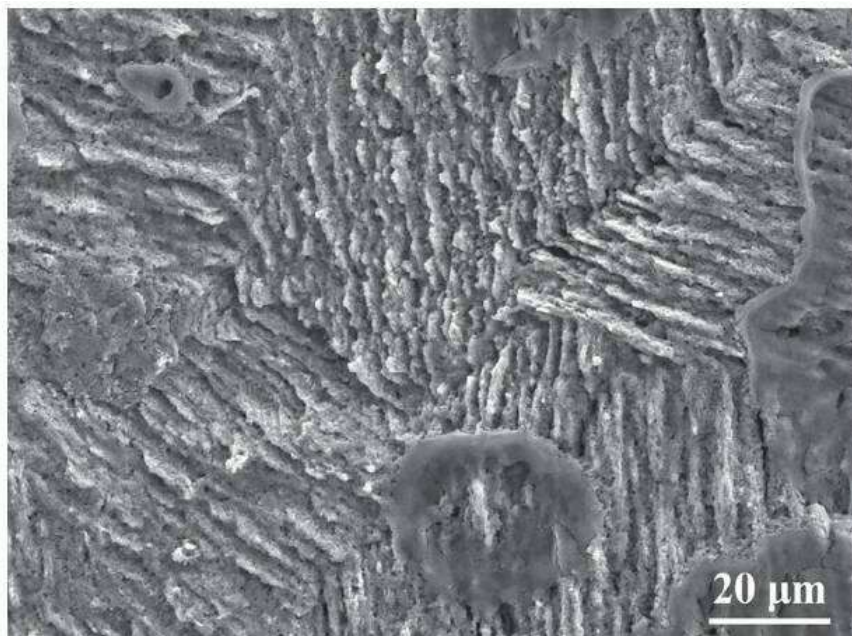
도면4



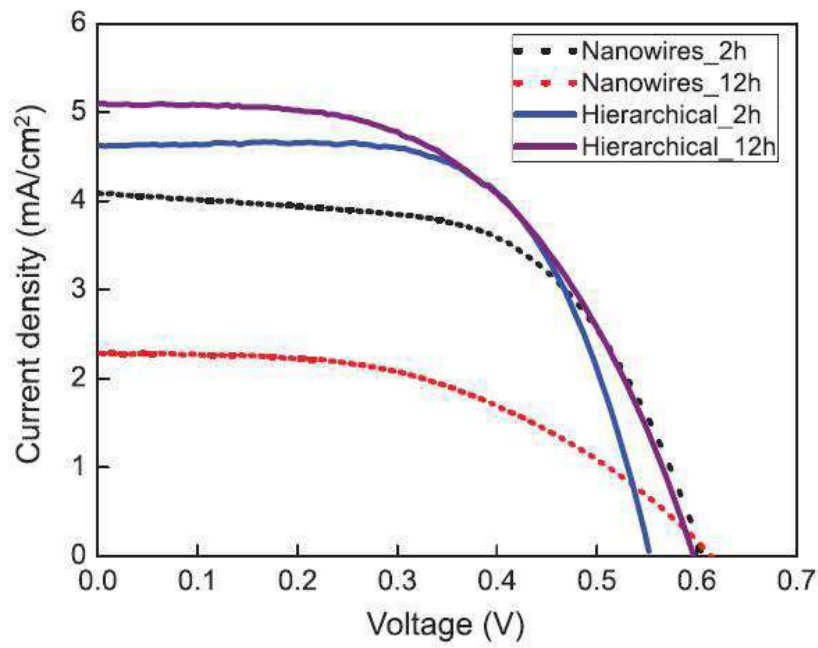
도면5



도면6



도면7



도면8

