



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098232
(43) 공개일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021151
(22) 출원일자 2013년02월27일
심사청구일자 2013년02월27일
(30) 우선권주장 1020120019950 2012년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 신정동 1314번지 양천중앙하이츠 103동 603호
이영신
경기도 안산시 상록구 본오동 901-12번지 401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

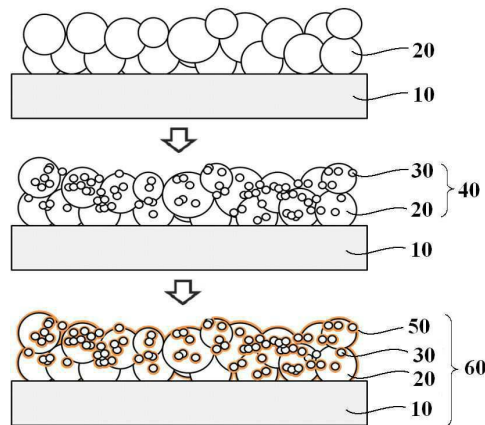
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 화학용액성장법을 이용한 광전극의 제조 방법, 이에 의한 광전극 및 염료감응형 태양전지

(57) 요약

화학용액증착법을 이용하여 금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는 광전극의 제조 방법, 및 이에 의하여 제조된 광전극 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김혜나

서울특별시 종로구 창신3동 쌍용1차아파트 101동
1104호

조창열

인천광역시 연수구 송도동 송도웰카운티1단지아파
트 119동 1001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	ST100057
부처명	서울특별시
연구사업명	신기술연구개발사업
연구과제명	화학습식증착법에 의해 형성된 계층구조 다공성 광전극을 포함하는 염료감응
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2011.08.01 ~ 2012.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0030253
부처명	교육과학기술부
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	유도 자기조립을 이용한 계층형 이중나노구조의 고효율 광전변환 소재 기술
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2011.09.01 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	20110030250
부처명	교육과학기술부
연구사업명	나노원천기술개발사업
연구과제명	유도 자기조립을 이용한 계층형 이중나노구조의 고효율 광전변환 소재 기술
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2011.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 투명 기판을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하여 화학용액성장법(chemical bath deposition)을 이용하여 상기 전도성 투명 기판 상에 금속산화물 층을 형성하는 단계; 및

상기 금속산화물 층이 형성된 기판을 전이금속 전구체 용액에 침지시켜 전이금속 산화물 셀을 코팅시켜 금속산화물 코어-전이금속 산화물 셀을 형성하는 단계

를 포함하는,

광전극(photoelectrode)의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착하는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 상기 금속산화물 코어-전이금속 산화물 셀을 소성(calcination)하는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기판을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하는 것은 실온 또는 그 이상의 온도에서 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 씨드층(seed layer)을 형성하는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 금속의 유기 화합물, 금속의 무기 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이의 알콕사이드, 또는 이의 염을 함유하는 화합물을 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물 층은 다공성을 가지는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이의 알콕사이드, 또는 이의 염을 함유하는 화합물을 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 10

전도성 투명 기관;

상기 전도성 투명 기관 상에 형성된 금속산화물 층; 및

상기 금속산화물 층에 코팅된 전이금속 셀

을 포함하며,

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 광전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 광전극은 상기 전도성 투명 기관과 상기 금속산화물 층 사이에 씨드층을 추가 포함하는 것인, 광전극.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 금속산화물 층은 다공성을 가지는 것인, 광전극.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 금속산화물 층은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 15

감광성 염료가 흡착된 제 10 항에 따른 광전극(photoelectrode);

상기 광전극에 대향되는 상대 전극(counter electrode); 및

상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질

을 포함하는, 염료감응형 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 화학용액성장법을 이용한 광전극의 제조 방법, 이에 의한 광전극, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변화시키는 소자이다. 태양전지는 무한한 에너지원인 태양광을 이용해 전기를 생산하는 것으로서, 이미 우리 생활에 널리 이용되고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며, 최근 차세대 태양전지로 염료감응형 태양전지가 연구되고 있다.

[0003] 염료감응형 태양전지는 스위스 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이며[미국등록특허 제5350644호], 구조는 두 개의 전극 중 하나의 전극은 염료가 흡착되어 있는 금속 산화물층이 형성된 전도성 투명 기판을 포함하는 광전극이며, 상기 두 개의 전극 사이의 공간에는 전해질이 채워져 있다. 작동 원리를 살펴보면, 태양 에너지가 금속 산화물 전극에 흡착된 염료에 의해 흡수됨으로써 광전자가 발생하며, 상기 광전자는 금속 산화물층을 통해 전도되어 투명 전극이 형성된 전도성 투명 기판에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화-환원 쌍에 의해 환원된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극(상대전극)에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화-환원 쌍을 다시 환원시켜서 작동 과정이 완성된다.

[0004] 한편, 염료감응형 태양전지에서 산화물 전극은 일반적으로 메조기공을 갖는 다공성 이산화티타늄 전극이 많이 사용되며, 이는 일반적으로 이산화티타늄 나노입자를 코팅하여 제조된다. 상기 메조기공은 비표면적을 증가시켜 염료흡착을 증가시켜 궁극적으로 광-전기 변환효율을 높일 수 있다.

[0005] 상기 종래 다공성 이산화티타늄 구조체는 슬러리 형태를 띠는 이산화티타늄 입자를 포함하는 페이스트로 주로 제조되었다. 상기 이산화티타늄 페이스트는 페이스트 형태를 이용하는 것으로서 스크린-인쇄(screen-printing) 방식으로 간편하게 태양전지를 제작할 수 있지만, 현재 판매되는 상기 페이스트가 고가이고, 상기 페이스트를 제작하기까지의 시간이 오래 걸리고 제작 단계가 늘어나는 문제점이 있다.

[0006] 대한민국 특허공개번호 제10-2011-0136271호에서 화학용액성장법을 이용하여 전극을 바텀업(bottom-up) 방식으로 쌓아 올려 광전극을 제조하는 방법에 대해 기재하고 있으나, 단락 전류 및 개방전압이 낮은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 기판 상에 형성된 금속 산화물 층을 복잡한 모폴로지의 동종 또는 이종 금속 산화물 반도체로 코팅함으로써 표면적을 증가시키고 가전도대를 조절하여 효율을 극대화시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0008] 이에, 화학용액성장법을 이용하여 금속산화물 층 및 상기 금속산화물 층에 이종 금속 산화물 셀을 형성하는 것을 포함하는 광전극의 제조 방법 및, 상기 방법에 의하여 제조된 광전극, 및 이를 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원의 제 1 측면은, 전도성 투명 기판을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하여 화학용액성장법(chemical bath deposition)을 이용하여 상기 전도성 투명 기판 상에 금속산화물 층을 형성하는 단계; 및 상기 금속산화물 층이 형성된 기판을 전이금속 전구체 용액에 침지시켜 전이금속 산화물 셸을 코팅시켜 금속산화물 코어-전이금속 산화물 셸을 형성하는 단계를 포함하는, 광전극(photoelectrode)의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 감광성 염료를 흡착하기 전에, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 금속산화물 코어-전이금속 산화물 셸을 소성(calcination)하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기판을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하는 것은 실온 또는 그 이상의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 씨드층(seed layer)을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨드층은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체는 금속의 유기 화합물, 금속의 무기 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드, 상기 금속의 염, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 제 1 금속 산화물 입자 및 제 2 금속 산화물 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드, 상기 금속의 염, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 사염화티타늄, 산화아연 또는 오염화니오븀일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 층은 다공성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 제조 방법에 의해 제조되며, 전도성 투명 기판, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 금속산화물 층, 및 상기 금속산화물 층에 코팅된 전이금속 셸을 포함하는, 광전극을 제공한다.

[0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 층은 다공성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 층은 제 1 금속 산화물 입자 및 제 2 금속 산화물 입자를 포함할

수 있으며, 예를 들어 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전극은 상기 전도성 투명 기판과 상기 금속산화물 층 사이에 씨드층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨드층은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 제 3 측면은, 감광성 염료가 흡착된 제 2 측면에 따른 광전극(photoelectrode); 상기 광전극에 대향되는 상대 전극(counter electrode); 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는, 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본원에 의하면, 화학용액성장법을 이용하여 전도성 투명 기판 상에 또는 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 씨드층 상에 광전극을 직접 형성함으로써, 빠른 시간 내에 광전극을 제조할 수 있어서 공정시간의 단축이 가능하고, 기존 슬러리 형태의 이산화티타늄의 제조방법보다 제조법이 간단하여 공정성의 이점을 갖는다. 또한, 기존의 광전극 및 이를 포함하는 염료감응형 태양전지처럼 고가의 장비를 사용하지 않아도 제작이 가능하며, 종래 이산화티타늄 페이스트를 이용하는 경우보다 저비용으로 광전극 및 이를 포함하는 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있다. 상기 씨드층을 형성하는 경우 이산화티타늄의 결정 성장을 촉진하고 기판과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자 전이를 막아 에너지 전환효율을 향상시키는 장점이 있다.

[0028] 또한, 전도성 투명 기판 상에 형성된 금속산화물 층을 이중 또는 동종의 전이금속 산화물 셀로 코팅함으로써 표면적을 증가시키고 가전도대를 조절하여 효율을 극대화시킬 수 있으며, 기존 화학용액성장법의 단점인 낮은 단락전류 및 개방전압 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지의 세부 구성도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 IV 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 XPS Ti2p 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지의 광전류 밀도-전압(I-V) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0031] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0035] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본원을 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- [0037] 본원의 광전극의 제조 방법은 금속 산화물 층을 형성한 후 동종 또는 이종의 전이금속 입자를 코팅하여 셀을 형성하는 2 단계의 바텀-업(bottom-up) 성장 방식으로, 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이 제조될 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 광전극(60)은 전도성 투명 기관(10) 및 상기 전도성 기관 상에 형성된 금속산화물 층(40)을 포함할 수 있다. 상기 전도성 투명 기관(10)은 투명 기관 상에 전도성 투명 전극이 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 투명 기관으로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별히 한정됨 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기관(10)은 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 투명 기관 상에, 인듐틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 및 이들의 조합 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 투명 기관으로서 투명한 유리 기관 또는 투명 고분자 기관이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 투명 고분자 기관의 재료로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.
- [0038] 다음, 전도성 투명 기관(10) 상에 필요한 경우 씨드층(seed layer: 미도시)이 형성될 수도 있다. 상기 씨드층은 전도성 투명 기관(10) 상에 금속 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 씨드층은 전도성 투명 기관(10)과 금속산화물 층(40) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 하는 것과 동시에, 전도성 투명 기관(10)과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자 전이를 막아 에너지 전환효율을 향상시키며, 전도성 투명 기관(10)의 거친 표면에 의한 빛의 산란을 방지하는 역할을 하는 층이다.
- [0039] 상기 씨드층은, 상기 씨드층의 성분으로는 전도성 투명 기관(10)과 전해질 간의 전자 전이를 차단시키는데 필요한 충분한 차단력을 가지면서 염료감응형 태양전지의 성능에 영향을 미치지 않는 성분들을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 씨드층은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 투명 전도성 기관(10) 위에 전이금속 또는 전이금속 산화물층을 형성한 후 이를 열처리하여 결정성 높은 전이금속 산화물을 포함하는 씨드층을 형성시킴으로써, 이를 통해 전도성 투명 기관(10)과 그 위에 형성될 금속산화물 층(40)과의 접촉성을 향상시킬 뿐 아니라 금속산화물 층(40)에서 투명 전도성 기관(10)으로의 전자 전달을 원활히 하고, 전도성 투명 기관(10)에서의 전자 유출을 제어하여 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 씨드층은 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 수행하여 형성할 수 있다. 상기 스핀 코팅 방법으로 씨드층을 형성하는 경우, 예를 들어, 약 2000 rpm의 속도로 약 30초 동안

전도성 투명 기판에 금속 산화물 층을 코팅할 수 있다. 필요한 경우, 상기 씨드층이 형성된 후 전도성 투명 기판(10)에 광전극(60)이 잘 형성되도록 UV를 수 분간 조사할 수 있다. 상기 씨드층의 두께는 기판과 전해질 간의 전자전이 차단성 및 차단효과의 상승률을 고려하여 결정할 수 있으며, 예를 들어, 씨드층의 평균두께는 약 1 nm 내지 약 5,000 nm가 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 씨드층은, 전도성 투명 기판(10) 상에 2.5 M 사염화티타늄 수용액을 스핀 코팅 방법으로 균일하게 도포한 후 약 400℃ 내지 약 600℃, 예를 들어 약 500℃에서 열처리하여 아나타아제 결정성을 갖는 이산화 티타늄을 포함하는 씨드층을 완성할 수 있다. 그러나, 상기 씨드층의 재료는 상술한 것에 한정되지 않으며, 열처리 횟수나 조건 등도 상술한 조건에 한정되지 않고 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다. 다음, 전도성 투명 기판(10)을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하여 화학용액성장법을 이용하여 상기 전도성 투명 기판(10) 상에 금속 산화물 층(40)을 형성하여 광전극(60)을 완성할 수 있다. 상기 화학용액성장법은 졸-겔법을 이용한 금속 산화물 층 형성 방법이다. 예를 들어, 화학용액성장법에 있어서 졸-겔법은 금속 알콕사이드(M(OR), M:금속, R:알킬기) 또는 금속염의 출발원료로부터 무기재료를 저온에서 합성할 수 있는 방법이다. 다시 말해서, 금속의 유기 또는 무기 화합물을 용매와 함께 혼합하여 용액으로 만들고 용액 상에서 화합물의 가수분해-축합반응을 진행시키므로, 액체에 미립자가 현탁된 졸이 되며 졸은 콜로이드나 무기물 단분자 고체들이 분산되어 있는 현탁액으로, 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체분자들이 고분자화 되어 유동성을 잃은 겔상태가 된다. 이러한 화학용액성장법은 상기 졸-겔법을 이용하는 방법으로, 전도성 투명 기판 상에 또는 씨드층이 형성된 전도성 투명 기판 상에 바로 금속산화물층을 형성하여 광전극을 제조할 수 있어서, 기존의 입자의 페이스트를 사용한 방식의 염료 감응형 태양전지보다 공정이 단순하며, 빠른 시간에 많은 양의 전극을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0041] 상기 금속 산화물 층(40)의 성장 속도는 금속 산화물 용액의 농도 및 온도에 의해 조절될 수 있으며, 예를 들어, 약 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상, 약 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상, 약 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상 또는 약 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상일 수 있으며, 바람직하게는 약 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상의 성장 속도를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 금속 산화물 용액의 농도 및 온도가 높을수록 씨드층의 성장 속도가 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 약 70℃ 미만의 온도 및 약 0.3 M 이하의 농도에서 성장 시, 반응 속도가 감소되어 성장 시간이 오래 걸리고, 90℃ 초과 온도에서 성장 시, 성장 속도가 너무 빨라 재현성 있는 두께의 금속 산화물 층을 형성할 수 없으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 층(40)은 제 1 금속 산화물 입자(20) 및 제 2 금속 산화물 입자(30)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 투명 기판(10)을 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 상에 침지하여 상기 제 1 금속 산화물 입자(20)를 증착시킨 후, 상기 제 1 금속 산화물 전구체보다 낮은 농도를 갖는 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액에 다시 침지하여 제 2 금속 산화물 입자(30)를 증착시켜 상기 금속 산화물 층(40)을 형성할 수 있다.

[0043] 상기 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액에 있어서 상기 전구체의 농도, 상기 침지 시간 등을 조절함으로써 형성되는 금속 산화물 층(40)의 입자 크기 및/또는 두께를 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또는, 예를 들어, 상기한 방법에 의하여 TiO_2 와 같은 금속산화물을 포함하는 금속산화물 층(40)을 제조함에 있어서, TiO_2 와 같은 금속산화물의 결정성을 제어하기 위해 상기 CBD에 의한 금속산화물 층(40) 형성 시 암모늄염 페이트 용액을 첨가하여 금속산화물 층(40)의 성장속도는 저해하지 않으면서 금속산화물 층(40)을 형성하는 입자의 크기를 약 50% 내지 약 70%로 감소시키면서 동시에, 예를 들어, TiO_2 의 결정상을 루타일(rutile)에서 아나타아제(anatase)가 우세한 결정상으로 제어할 수 있게 할 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기판을 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액 중에 침지하는 것은 실온 또는 그 이상의 온도, 예를 들어, 약 50℃ 이상, 약 70℃ 이상, 또는 약 50℃ 내지 약 90℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 산화물 전구체 용액의 농도는 약 0.01 M 이상, 예를 들어, 약 0.01 M 내지 약 1 M, 또는 약 0.01 M 내지 약 0.7 M, 또는 약 0.01 M 내지 약 0.5 M 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이후, 필요한 경우, 건조 및 소성 과정을 추가로 실시할 수 있다. 상기 금속 산화물 전구체 용액에 있어서 용매는 유기 용매, 물, 또는 이들의 혼합 용매를 상기 전구체 화합물에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 물, 알코올(예: 탄소수 1 내지 6의 저급 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등), 또는 물-알코올의 혼합 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 소성은 약 400℃ 이상, 또는, 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 적절한 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전구체, 상기 용매, 상기 금속 산화물 전구체 용액 제조, 상기

건조 및 소정 과정 등은 당업계 기술 상식에 의거하여 당업자가 적의 선택할 수 있을 것이다.

- [0045] 상기 금속 산화물 전구체는 졸-겔 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 금속산화물 형성용 전구체로서 당업계에서 통상 사용되는 것을 사용할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체로서, 금속의 유기 화합물, 금속의 무기 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드, 상기 금속의 염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속알콕사이드는 금속알콕사이드는 티타늄 테트라메톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 티타늄 테트라할라이드(예, $TiBr_4$, $TiCl_4$ 등), 질산티타늄, 황산티타늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물층(40)이 이산화티타늄을 포함할 수 있으며, 상기 이산화티타늄은 전자 전달 능력이 좋은 아나타아제(anatase) 결정성을 갖는 것을 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 금속 산화물층(40)을 형성하는 제 1 금속 산화물 입자(20) 및 제 2 금속 산화물 입자(30)의 입경은 태양광 흡수능, 촉매작용(산화-환원 반응) 및 전기 전도도 등을 고려하여 결정할 수 있으며, 예를 들어, 평균입경이 약 10 μm 이하, 약 1 μm 이하, 약 5 nm 내지 500 nm, 또는 약 50 nm 내지 500 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 또한, 상기 금속 산화물층(40)은 다공성을 가지는 것일 수 있다. 상기 금속 산화물층(40) 내에 나노 기공, 마이크로 기공 및/또는 매크로 기공이 형성되어 상기 금속 산화물층(40)이 다공성을 가질 수 있다. 상기 다공성 금속 산화물층(40)은 전해질을 공급 또는 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공한다. 예를 들어, 상기 금속 산화물층(40)을 형성하는 입자들 사이의 기공의 크기는 약 500 nm 이하, 또는 약 5 내지 약 500 nm, 또는 약 50 내지 약 500 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 이러한 상기 금속 산화물층(40)을 형성하는 입자들의 크기 및/또는 기공의 크기는 상기 반응 온도 및/또는 조건, 상기 소성 온도 및/또는 조건, 상기 전구체의 농도 등에 의하여 조절될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 다음, 상기 금속 산화물 층(40)이 형성된 상기 전도성 투명 기판(10)을 전이금속 전구체를 포함하는 용액에 침지시켜 상기 금속 산화물 층(40)의 제 1 금속 산화물 입자(20) 및 제 2 금속 산화물 입자(30)를 전이금속 산화물 셸(50)로 코팅시킬 수 있다. 상기 전이금속 산화물 셸은 졸-겔 반응에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전이금속 전구체는 졸-겔 반응을 일으켜 산화물을 형성할 수 있는 금속산화물 형성용 전구체로서 당업계에서 통상 사용되는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전이금속 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드, 상기 금속의 염, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 사염화티타늄, 산화아연 또는 오염화니오븀일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전이금속 전구체는 상기 금속산화물층과 동종 또는 이종의 전이금속 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 이후, 상기 금속산화물 층(40)에 감광성 염료가 흡착될 수 있다. 이 경우, 상기 금속산화물 층(40)에 의해 입사광이 산란되어 빛 흡수 효율이 증가함으로써 그에 흡착된 감광성 염료로부터 발생되는 전자의 양이 증가하고 이러한 전자들이 상기 나노 결정형 전이금속 박막을 통하여 전달됨으로써 염료감응형 태양전지의 광전환 효율이 증가될 수 있다. 여기서, 상기 감광성 염료를 흡착하기 전에, 상기 전도성 투명 기판(10) 상에 금속산화물 층을 소성(calcination)하는 것을 추가 포함할 수 있다.
- [0051] 감광성 염료는 태양에너지에 의해 에너지 준위가 들뜬 상태로 전환될 수 있는 염료이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 유기 금속 복합체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일례로, $Ru(etc\ bpy)_2(NCS)_2$ 타입이 많이 사용되고 있다. 여기서 etc는 $(COOEt)_2$ 또는 $(COOH)_2$ 로서 상기 금속산화물 층(40) 표면과 결합 가

능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethane) 등이 있다. 이들은 단독 또는 Ru 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광 흡수를 개선함으로써 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감광성 염료는 루테튬(ruthenium)계 또는 쿠마린(coumarin)계 염료를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 또한, 감광성 염료가 흡착된 상기와 같은 방법으로 제조된 본원의 광전극(60)은 염료감응형 태양전지에 이용될 수 있다. 즉, 상기 염료감응 태양전지는, 도 2에 도시된 바와 같이, 금속 산화물 층 및 동종 또는 이종 전이금속 산화물 셀을 포함하며 염료가 흡착된 광전극, 광전극에 대향하는 상대전극(백금촉매층), 및 광전극과 상대전극 사이에 채워져 있는 전해질을 포함한다.

[0053] 상기 상대전극은 전도성 투명 기판 상에 형성된 전도층을 포함하며, 전도층이 광전극의 염료가 흡착된 금속 산화물층과 대향하도록 배치된다.

[0054] 상대전극에 있어서 전도성 투명 기판은, 광전극에서와 동일하게, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 등의 투명 기판 상, 예를 들어, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 및 SnO₂-Sb₂O₃ 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상대전극에 있어서, 전도성 투명 기판 상에 전도층이 형성될 수 있다. 상기 전도층(40)은 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO₃, TiO₂ 및 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0055] 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0056] 광전극과 상대전극사이에는 전해질이 주입되어 있다. 상기 전해질은, 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화, 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 도 2에서는 편의상 전해질을 하나의 층으로 도시하였으나, 실제로는 광전극의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 상기 전해질은 전해액으로 이루어지며, 상기 전해액은 아이오다이드(iodide)/트리오다이드(triiodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염료 분자에 전달하는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 전해질로서는 요오드를 아세트니트릴에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있다. 또는, 상기 전해질로서는 0.7 M BMII(1-butyl-3-methylimidazolium iodide), 0.03 M I₂(Iodine), 0.1 M GSCN(Guanidiumthiocyanate), 및 0.5 M TBP(4-tert-butylpyridine)의 4개의 시약을 아세트나이트릴(CAN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85:15)에 용해하여 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 광전극과 상대전극의 가장 자리에는 밀봉부가 형성될 수 있다. 밀봉부는 열가소성 고분자물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 상기 본원의 일 구현예에 따른 광전극은, 화학용액성장법을 이용하여 전도성 투명 기판 상에 또는 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 씨드층 상에 광전극을 직접 형성함으로써, 빠른 시간 내에 광전극을 제조할 수 있어서 공정시간의 단축이 가능하고, 기존 슬러리 형태의 이산화티타늄의 제조방법보다 제조법이 간단하여 공정성의 이점을 갖는다. 또한, 기존의 광전극 및 이를 포함하는 염료감응형 태양전지처럼 고가의 장비를 사용하지 않아도 제작이 가능하며, 종래 이산화티타늄 페이스트를 이용하는 경우보다 저비용으로 광전극 및 이를 포함하는 염료감응형 태양전지를 제조할 수 있다. 상기 씨드층을 형성하는 경우 기판과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 전자 전이를 막아 에너지 전환효율을 향상시킬 수 있으며 기판의 거친 표면에 의한 빛의 산란을 방지할 수 있고 광전극의 투과도가 우수한 장점이 있다.

[0059] 또한, 전도성 투명 기판 상에 형성된 금속산화물 층을 동종 또는 이종 전이금속 산화물 셀로 코팅함으로써 표면적을 증가시키고 가전도대를 조절하여 효율을 극대화시킬 수 있으며, 기존 화학용액성장법의 단점인 낮은 단락전류 및 개방전압 문제를 해결할 수 있다.

- [0060] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] **[실시예 1]**
- [0062] 본원의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지를 제조하기 위하여 먼저, 전도성 유리 기판과 전해질이 직접적으로 접촉하는 것을 막기 위해 에탄올과 물을 용매로 사용한 2.5 M의 TiCl_4 (Titanium Tetrachloride) 용액을 2000 rpm의 속도로 30 초간 스핀 코팅 방법을 이용하여 유리 기판에 코팅한 후, 500℃의 온도로 가열소성공정을 실시하여 아나타아제 결정을 갖는 이산화티타늄 씨드층을 제조하였다. 상기 씨드층이 형성된 전도성 투명 유리기판에 이산화티타늄 광전극이 잘 형성되도록 하기 위해서 20 분간 UV를 조사하였다.
- [0063] 이어서, 상기 씨드층이 형성된 전도성 투명 유리 기판을 0.5 M의 TiCl_4 용액이 담겨있는 용기에 넣은 후, 80℃에서 60 분 내지 70분 동안 상기 용액 내에 침지시켜 화학용액성장법(CBD)을 이용하여 이산화티타늄 층을 형성하였다. 여기서 이산화티타늄 광전극의 두께는 TiCl_4 용액의 농도 또는 용기에 담가두는 시간에 따라 결정되며, 그 두께는 10 μm 내지는 20 μm 으로 조절하였다.
- [0064] 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)과 수산화 암모늄(NH_4OH)의 용액의 pH를 11~11.5, 온도를 95℃로 맞추어 산화아연(ZnO) 전구체 용액을 0.01 M로 준비하였다. 산화아연 전구체 용액에 상기 이산화티타늄 전극을 30 초간 담가 졸-겔 반응을 진행시킨 뒤, 15 초간 물을 이용해 행구었다. 산화아연 전구체 처리를 4~10 회 반복한 후 350℃에서 가열소성 공정을 수행하여 이중 이산화티타늄 전극을 제조하였다.
- [0065] 상기 이중 이산화티타늄 전극이 형성된 유리 기판을 물로 세척한 후, 500℃의 온도로 가열소성공정을 실시하여 아나타아제 결정을 갖는 TiO_2 층을 포함하는 광전극을 형성하였다. 상기 이산화티타늄 광전극에 Dyesol 회사로부터 구매한 루테튬계 감광성 염료인 N719 염료를 흡착시켰다. 에탄올에 분산시킨 0.5 mM의 N719 염료 용액에 상기 광전극을 하루 동안 담가 염료를 흡착시켰다.
- [0066] 상대전극은 전도성 투명 유리 기판에 백금층이 형성된 것을 제조하여 상기 전도성 투명 광전극을 포함하는 전도성 투명 유리 기판에 평행하게 배치하였다. 구체적으로, 전도성 투명 유리 기판에 0.7 mM의 H_2PtCl_6 용액을 수방울을 떨어뜨렸다. 그리고 450℃에서 30 분 동안의 열처리를 통해 투명 전도성 유리 기판에 백금층을 형성해 상대전극을 제조하였다. 상기 광전극과 백금이 도포된 상대전극 사이에는 전해질이 있으며, 또한 광전극의 기공 내부에도 위치한다. 상기 전해질은 요오드계 산화-환원 쌍을 갖는 액체 전해질을 사용하였다. 0.1 M 리튬아이오다이드(Lithium iodide), 0.05 M 요오드(Iodine), 및 0.5 M TBP(4-tertbutylpyridine)를 아세토니트릴(acetonitrile)에 용해시킨 후 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 60 μm 두께의 Surlyn을 사용하여 밀봉하였다.
- [0067] **[실시예 2]**
- [0068] 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_2 층을 포함하는 광전극을 제조하였으며, 다만 이산화 티타늄 전구체 용액을 이용하여 같은 방법으로 1 회 더 수행하였다. 상기 제조한 전극에 0.3 M TiCl_4 용액을 이용하여 온도 70℃에서 90 분 CBD에 의하여 제조된 TiO_2 층을 포함하는 광전극을 제조함으로써 표면적의 증가와 전극과 유리기판의 접촉성능을 향상시켜 염료태양전지의 성능을 향상시켰다.
- [0069] **[실시예 3]**
- [0070] 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_2 층을 포함하는 광전극을 제조하였으며, 다만 니오븀 전구체 용액을 이용하여 같은 방법으로 1 회 더 수행하였다. 제조한 전극에 산소플라즈마를 가하여 표면특성을 변화시킨 후에, 상기 제조한 전극에 오염화니오븀(NbCl_5)을 에탄올에 녹여 0.02 M 농도로 제작한 용액을 스핀코팅하였다.

- [0071] [실시예 4]
- [0072] 불소-도핑된 SnO_2 (fluorine-doped SnO_2 ; FTO, 8 Ohm/square) 투명 전도성 유리 기판을 전극 기판으로서 사용하였다. FTO 기판 상에 0.9 M TiCl_4 에탄올 수용액을 스핀 코팅한 후 450℃에서 30 분 동안 가열소성하여 TiO_2 층의 바텀-업(bottom-up) 성장을 위한 씨드층을 생성하였다. 그런 다음, TiO_2 씨드층을 활성화시키기 위해 5 분 동안 UV광(Oriel, 150 W xenon arc lamp)을 조사하였다. 냉수 바스(bath) 중에서 강하게 교반하면서 제조된 0.5 M TiCl_4 수용액을 80℃로 가열한 후 상기 씨드층이 코팅된 FTO 기판을 상기 TiCl_4 수용액에 약 1 시간 동안 침지시켜 약 20 μm 두께로 TiO_2 층을 성장시켰다. 그런 다음, 상기 TiO_2 층이 형성된 기판을 500℃에서 15 분 동안 가열소성하였다. 70℃의 바스 내의 0.3 M TiCl_4 수용액으로 상기 TiO_2 층이 형성된 FTO 기판을 침지하여 상기 TiO_2 층에 메조크기의 TiO_2 입자들을 증착시켜 TiO_2 를 코팅하였다.
- [0073] 상기 TiO_2 가 코팅된 TiO_2 층을 5 mm x 5 mm의 활성 영역을 수득하여 전극 영역으로 사용하였다. 상기 TiO_2 가 코팅된 TiO_2 층을 2-프로필 알코올(무수, Aldrich)에 용해시킨 N719(Dyesol) 염료 용액에 20 시간 동안 담가 염료를 흡착시켜 염료감응형 전지를 제조하였다.
- [0074] 상대전극은 FTO 기판 상에 무수 에탄올 중의 0.5 mM H_2PtCl_6 용액을 코팅한 후 450℃에서 30 분 동안 가열소성하여 제조하였다. 상기와 같이 제조된 TiO_2 전극 및 Pt 상대전극을 조립한 후 Surllyn(Dupont)을 사용하여 60 μm 두께로 밀봉하고 갭 사이로 전해질(Iodolyte An-50, Solaronix)을 갭 사이로 주입하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.
- [0075] [실험예 1]
- [0076] 상기 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 염료감응형 태양전지에 대하여 SEM으로 광전극의 표면을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타냈다. 도 3a는 실시예 1에 따른 광전극의 표면 SEM 사진이고, 도 3b는 실시예 2에 따른 광전극의 표면 SEM 사진이다. 도 3a에서 볼 수 있는 바와 같이, 평균 입자 크기는 약 1 μm 이하이며, 도 3b에서 볼 수 있는 바와 같이, 이산화티탄 입자 상에 더 작은 크기의 이산화티탄 입자가 형성되어 이산화티탄 층을 형성하였다. 상기 CBD에 의하여 제조된 광전극에 있어서 이산화티타늄 층은 약 50 nm 내지 약 500 nm 크기 입자들이 잘 분산되어 있으며 기공이 잘 발달되어 있음을 알 수 있으며, 또한 상기 이산화 티타늄 층의 두께는 약 25 μm 내지 약 30 μm 정도였다
- [0077] [실험예 2]
- [0078] 상기 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 염료감응형 태양전지에 대하여 하기와 같은 방법으로 AM1.5, 100 mW/cm^2 조건에서 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충전계수(FF) 및 에너지 변환효율(EFF.) 값을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.
- [0079] (1) 개방전압(V) 및 단락전류밀도(J_{sc} , mA/cm^2)
- [0080] : 개방전압과 단락전류밀도는 Keithley SMU2400을 이용하여 측정하였다.
- [0081] (2) 에너지 변환효율(%) 및 충전계수(%)
- [0082] : 에너지 변환효율의 측정은 AM1.5 100 mW/cm^2 의 솔라 시뮬레이터(Xe 램프[300 W, Oriel], AM1.5 filter, 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였고, 충전계수는 앞서 얻은 변환효율 및 하기 계산식을 이용하여 계산하였다.

[0083] [계산식]

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

[0084]

[0085] 상기 계산식에서, J는 변환효율 곡선의 Y축 값이고, V는 변환효율 곡선의 X축 값이며, J_{sc} 및 V_{oc}는 각 축의 절편 값이다.

표 1

화학용액증착법을 이용하여 제조한 광전극의 광변환 특성

	CBD 1 회	CBD 2 회	CBD 2 회+ZnO	CBD 2 회+Nb ₂ O ₅
J _{sc} (mA/cm ₂)	7.23	9.28	8.18	9.45
V _{oc} (V)	0.80	0.79	0.84	0.84
FF	0.54	0.50	0.58	0.61
Efficiency	3.09	3.65	3.93	4.89

[0086]

[0087] 또한, 상기 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 염료감응형 태양전지에 대하여 광전극의 IV 특성을 측정하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0088] [실험예 3]

[0089] 상기 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 염료감응형 태양전지에 대하여, SEM에 추가된 EDS 장비를 이용하여 전극에 포함된 원소를 확인하였다. EDS는 전자현미경에 부착되어 시료의 성분을 분석하는 장비로서 고에너지의 전자빔이 시편과 반응하여 시편의 구조 및 화학 조성정보를 간직한 다양한 신호중 X-선을 이용하여 시편의 성분을 분석하는 장비이다. 하기 표 2 및 3을 통해 각 전극의 샘플에 아연(Zn)과 니오븀(Nb)이 약 1.3~1.8%의 질량비로 포함되어 있음을 확인하였다.

표 2

실시예 1에 따른 염료감응형 태양전지의 EDS 결과

원소	질량%	원자%
O	55.28	78.85
Ti	43.42	20.69
Zn	1.3	0.45
합계	100	

[0090]

표 3

실시예 3에 따른 염료감응형 태양전지의 EDS 결과

원소	질량%	원자%
O	50.1	75.37
Ti	48.07	24.15
Nb	1.84	0.48
합계	100	

[0091]

[0092] [실험예 4]

[0093] 상기 실시예 4에 따라 제조된 염료감응형 태양전지에 대하여, 특성화 분석을 실시하였다.

[0094] 모의 태양광은 제논 램프(xenon lamp)(300 W, Oriel) 및 AM1.5 필터를 사용하였다. 입사광 강도(incident light intensity)를 표준 Si 태양 전지를 사용하여 측정하였다. I-V 곡선은 소스 미터(source meter)(Keithley, model 2400)을 사용하여 광전류를 측정하여 획득하였다. IPCE(incident photon-to-electric conversion efficiency)는 단색광 하에서 소스 미터를 사용하여 측정하였다. EIS(electrochemical impedance spectroscopy)는 임피던스 측정장치(impedance analyzer)(versastat, AMETEK)를 사용하여 실시하였다. 임피던스 스펙트럼은 개방 회로 조건에서 100 mW/cm^2 조명 하에서 측정하였다. 임피던스 측정에서 측정된 주파수 범위는 $1 \times 10^5 \text{ Hz}$ 내지 0.1 Hz 였다.

[0095] 상기 TiO_2 전극 표면을 15 kV의 가속전압에서 작동하는 FE-SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S470 0)로 이미지화하였다. TiO_2 층 상에 증착된 TiO_2 입자의 고성능 이미지는 TEM(transmission electron microscopy; Hitachi H8100)으로 관찰하였다. TiO_2 층의 결정상을 XRD(X-ray diffraction, Rigaku) 기술로 분석하고 TiO_2 표면의 화학 성분들을 1486.6 eV에서 단색화 Al K α X-선 소스를 사용하는 XPS(X-ray

photoelectron spectroscopy, ESCALAB 250 XPS System, Thermo Fisher Scientific)로 분석하였다. TiO_2 전극으로 흡착된 염료 분자의 양을 UV-vis 스펙트로포토메트리(JASCO V550)를 통해 감응화된 TiO_2 표면으로부터 분리된 N719 분자의 흡착을 측정하여 정량하였다.

[0096] TiO_2 층의 성장속도 및 일차 TiO_2 입자의 크기 및 형태는 TiCl_4 용액의 농도, pH 및 온도에 의해 좌우되었다. 상세하게는, 더 높은 온도 및 농도의 상기 전구체 용액의 사용에 의해 더 높은 성장속도 및 더 큰 TiO_2 입자가 수득되었다. TiO_2 성장 단계 동안에, 온도는 80°C 로 설정되었고 0.5 M TiCl_4 용액을 사용하여 평균적으로 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착 속도 및 20 μm 두께의 층을 달성하였다. 70°C 이하의 낮은 바스 온도 및 0.3 M TiCl_4 수용액의 사용시, 반응이 너무 느리게 진행되어 몇 시간 동안 유용한 코팅을 실시할 수 없었으며 TiO_2 입자의 지름은 100 nm 미만이었다. 90°C 초과시에서는, 성장속도가 너무 빨라 재현성있는 층 두께를 달성할 수 없으며 TiO_2 입자의 지름이 1 μm 이상이 되었다. 70°C 내지 80°C 온도 범위 및 0.5 M TiCl_4 전구체 용액의 사용시, 0.2-0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 평균 성장속도를 나타내며, 200-800 nm의 평균 TiO_2 입자 지름을 나타냈다. 도 5는 본원의 TiO_2 광전극 표면의 SEM 사진으로서, 도 5a 및 5b는 각각 TiO_2 층의 성장 단계 후의 특정 기재 상의 특정 TiO_2 필름 및 상기 필름의 단면의 SEM 사진을 나타낸 것이고, 도 5c 내지 5e는 각각 30 분, 60 분 및 90 분의 TiO_2 성장 단계 후 TiO_2 증착 단계를 거친 TiO_2 미립자화된 필름의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 80°C 및 0.5 M TiCl_4 용액의 사용시, 도 5a 및 5b에서 볼 수 있는 바와 같이 500 nm 내지 800 nm 지름의 느슨하게 쌓여진 TiO_2 입자들이 수득되었다. 도 5b는 또한 20 μm 두께의 TiO_2 층의 단면을 나타낸다.

[0097] 상기 TiO_2 층을 열처리하여 TiO_2 입자들의 중합을 완성시킨 후 TiO_2 입자를 증착시켜 코팅하였다. TiO_2 입자들의 초기 증착은 (동일 조건 하에서도) 느리게 진행되는데, 이는 TiO_2 층의 생성 후에 TiO_2 층 표면 영역의 상당한 증가 때문이다. 이러한 표면 영역은 TiO_2 입자 증착을 위한 추가 핵형성 부위(nucleation sites)를 제공한다. 상기 언급된 바와 같은 2 시간의 성장 기간에 따른 전구체 용액 조건의 범위는 10 nm 내지 100 nm 지름의 TiO_2 입자의 성장을 촉진하는 많은 수의 핵형성 부위를 산출하였다. 여기에서, TiO_2 입자를 증착하여 코팅하는 단계 동안에, 증착 시간을 0 분 내지 30 분, 60 분 및 90 분으로 증가시켰다. 도 5c 내지 5e에서 볼 수 있는 바와 같이, TiO_2 층 상에 증착된 메조크기 TiO_2 입자의 해당 수가 증가하였다. TiO_2 입자가 증착되어 코팅된 TiO_2 층의 특이 표면 영역을 염료 흡착을 통해 정량하고 이를 표 4에 나타냈다. TiO_2 성장에 의해 형성된 TiO_2 층의 염료 흡착 수준과 비교했을 때, 각각 60 분 및 90 분 동안 TiO_2 입자를 증착시켜 코팅한 TiO_2 층이 2.5 배 및 2.8 배 더 높은 염료 흡착 수준을 나타냈다. 한편, 증착된 TiO_2 층은 스카치 테이프 테스트에서 기판에 대한 상대적으로 강한 접착력을 나타냈다.

[0098] TiO_2 층의 성장 또는 TiO_2 입자의 증착 동안에 TiO_2 입자들을 도 6에 도시된 바와 같이 TEM으로 각각 관찰하였다. 도 6a 내지 6b는 TiO_2 층의 성장 단계 후에 제조된 TiO_2 입자의 TEM 사진이고, 도 6c 내지 6d는 90 분의 TiO_2 층 성장 단계 이후 TiO_2 증착 단계를 거쳐 제조된 TiO_2 입자의 TEM 사진이다. TiO_2 층의 입자들은 50 nm 길이 및 25 nm 너비의 타원형 입자들의 응집을 통해 형성되었다. 도 6b의 고해상도 이미지는 TiO_2 의 원자 격자를 나타낸다; 프린지(fringes) 사이의 거리는, 루타일(rutile) TiO_2 의 (110) 및 (211) 평면의 d-스페이싱에 상응하는, 0.33 nm 및 0.17 nm이었다. TiO_2 층 상에 TiO_2 입자들을 증착시켜 코팅한 후, 필름은 TiO_2 층의 성장 후에 관찰된 것보다 거친 표면을 갖는 입자를 분명하게 나타냈다. 입자들은 약 25 nm 길이의 로드형 입자로 덮여졌다. 고해상도 이미지들은 루타일(rutile) TiO_2 의 (111) 및 (211) 평면의 d-스페이싱에 상응하는, 0.33 nm 및 0.21 nm의 원자 격자를 나타냈다. TiO_2 층의 결정상은 전구체 용액의 pH, 염의 존재뿐만 아니라 반응 조건에 의해 결정되었다. 수성 TiCl_4 전구체의 졸-겔 반응에 의한 TiO_2 의 합성은 산성 환경에 의해 루타일 상으로 생성되며, 염기성 첨가제가 추가된 용액은 아나타아제 상을 더 생성하였다. 여기에서, 루타일 피크의

강도는 TiO_2 입자의 증착 동안 증가하였으며, 아나타아제 피크 강도는 불변하였다. 이는 루타일 TiO_2 메조크기 입자가 TiO_2 층 상에 성장하였음을 나타내는 것이다. 도 6a 및 6c의 TEM 이미지들은 증착 TiO_2 입자로 뾰뾰하게 코팅된 로드형 루타일 TiO_2 입자의 성장을 분명하게 나타냈다.

[0099] TiO_2 층 성장 단계 및 TiO_2 입자 증착 단계 후의 표면의 화학적 상태를 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 조사하였다. TiO_2 표면 상의 산소 공백의 농도 또는 산화 상태는 염료 흡착의 효율이외에도 전자 수송/재결합에 관련되어 있다. 도 7은 TiO_2 층 성장 단계 및 다양한 시간 동안의 TiO_2 입자 증착 단계 후의 TiO_2 필름의 Ti 2p 광전자 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 실험데이터는 원으로 표시하고, 4 개의 탈회선된 스펙트럼은 적색 선으로 표시하였으며, 상기 네 개의 스펙트럼의 총합은 검은 선으로 표시하였다. $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$, $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$, $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$, 및 $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 의 4 개 피크는 스펙트럼을 탈회선(deconvoluted)하는데 사용되었다. 458.5 및 464.0 eV에서의 주요 피크는 Ti^{4+} 또는 TiO_2 에 의한 것이고, 457.0 및 462.8 eV에서의 피크는 Ti^{3+} 표면 상태, 즉, 산소 공백에 상응하는 것이다. TiO_2 층 성장 단계 및 TiO_2 입자 증착 단계 후에 수득된 XPS 스펙트럼은 Ti^{3+} 가 존재하는 TiO_2 층 성장 단계 후의 TiO_2 표면에서의 스펙트럼과 상당히 상이하며, 이러한 피크 강도는 TiO_2 입자 증착 단계 후에 감소하였다. 이는 TiO_2 층 성장 단계 및 TiO_2 입자 증착 단계 동안의 성장 속도에 의해 설명될 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, TiO_2 층 성장 단계 동안의 성장 속도는 빠르게 결과적으로 생성된 TiO_2 입자들은 훨씬 느린 TiO_2 입자 증착 단계 동안 생성된 입자들에 비해 결정 격자에서 결점을 더 포함할 것이다. 더 적은 산소 결핍을 갖는 TiO_2 표면이 더 높은 염료 분자 흡착 밀도를 나타낸다. 더 적은 결점을 갖는 TiO_2 표면은 또한 전자 수송을 촉진하는데, 이는 산소 결핍이 하기 추가로 기술되는 바와 같이 전자 포획 및 탈획에 의해 의해 TiO_2 필름 상에서 전자 수송을 방해하기 때문이다.

[0100] 상기 실시예 4에서와 같이 20 μm 두께의 계층적 TiO_2 필름을 제조하고 이를 염료감응형 태양전지에 광전극으로서 사용하여, 광전지 성능에 대한 메조크기 TiO_2 입자 코팅 밀도의 효과를 평가하였다. 도 8의 곡선은 다양한 TiO_2 입자 증착 시간(0 분, 30 분, 60 분, 및 90 분)에 따른 본원의 전극을 포함하는 염료감응형 태양전지의 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 것이고, 표 4는 이의 광전지 파라미터를 나타낸 것이다; 각 필름에 대한 단락(short-circuit) 광전류 밀도(J_{sc}), 개방-회로 전압(V_{oc}), 및 필 팩터(fill factor; FF)가 보고되었다. 각 셀의 총 전환 효율(Eff)은 식 $\text{Eff} = J_{sc}V_{oc}FF/P$ (여기에서, P는 입사광 밀도, 100 mW/cm^2)에 따라 계산하였다. J_{sc} 는, TiO_2 입자 증착 시간이 90 분까지 증가함에 따라 9.6 mA/cm^2 로부터 17.7 mA/cm^2 까지 상당히 증가함이 발견되었다. 상응하는 효율은 4.0%로부터 6.7%까지 증가하였다. 비슷한 두께를 갖는 나노결정성 TiO_2 전극과 비교했을 때, 상기 실시예 4에 따른 TiO_2 전극은 상대적으로 낮은 FF를 나타냈다. 이러한 결과는 기관과 본원의 전극의 더 낮은 접촉 면적때문일 것이며, 이는 더 높은 접촉 저항 또는 루타일 TiO_2 전극에서의 더 느린 전자 확산을 야기한다.

표 4

TiO₂ 광전극을 포함하는 염료감응형 태양전지의 증착 시간 및 흡착된 염료 양에 따른 광전지 파라미터 (J_{sc} , V_{oc} , FF 및 계산된 양성자-전기 변환 효율 (Eff))

TiO ₂ 입자 증착 시간 (min)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)	흡착된 염료의 양 (mmol/cm ²)
0(ref)	9.62	0.68	60	3.96	0.021
30	9.66	0.71	58	3.95	0.022
60	15.43	0.68	58	6.10	0.050
90	17.67	0.68	57	6.84	0.053

[0101]

[0102]

J_{sc} 에서의 증가는 더 많은 염료 증착 및 이에 따른 더 높은 광 수확 효율을 가능하게 하는 특이 영역의 증가에 주로 기인한 것이다. SEM 및 TEM 이미지들이 TiO₂ 입자 증착 후 및 더 긴 성장 시간 후에 더 거친 표면을 분명하게 보여준다. 염료 흡착 측정을 통한 TiO₂ 표면의 특이 영역의 정량 분석은 90 분의 증착 후에 염료 흡착 밀도가 기준 전극에서보다 2.5 배 증가하였음을 확인시켜 주었다. EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를, 도 9에 도시된 바와 같이, 기준 전극과 비교하여 본원의 전극에서의 전자 수송을 특성화하는데 사용하였다. 도 9a의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯은 1 kHz 및 100 Hz 사이의 주파수 범위에서의 큰 반원을 나타낸다. 원호의 크기는 TiO₂/전해질 인터페이스에서의 I^{3-} 의 농도 및 후방-전자 수송(back-electron transfer)의 속도에 기인한다. 임피던스 스펙트럼을 전도성 상태에서 TiO₂/전해질 인터페이스와 동일한 회로를 사용하여 분석하였다. 화학적 용량(chemical capacitance; C_{μ}) 및 전하-수송 저항 또는 재결합 저항(recombination resistance; R_r)을 큰 반원의 곡선에 맞추어 수득하였다. 본원의 TiO₂ 전극 및 기준 샘플에 대한 R_r 수치는 각각 $8 \Omega \text{ cm}^2$ 및 $15 \Omega \text{ cm}^2$ 로 평가되었다. 더 높은 속도의 전자 재결합에 상응하는, R_r 의 감소는, 포획수가 증가하고 전자 수송이 감소하며 재결합 속도가 증가하는 본원의 TiO₂ 전극의 더 많은 특이 영역에 의해 설명될 수 있다. 본원의 TiO₂ 전극의 C_{μ} 수치는 기준 샘플보다 약 3 배 높으며, 이는 염료 흡착 밀도 및 이에 따른 전자 주입 밀도가 더 높기 때문이다. R_r 및 C_{μ} 의 조합은 전자 재결합에 대한 특정 시간 규모를 결정하였다. 재결합 수명은 2의 인자(factor)로서 본원의 TiO₂ 전극에서 더 높았다. 전자 수명의 증가는 도 9b에 도시된 바와 같이, 보드 상(Bode phase) 플롯을 사용하여 확인하였다. 전자 수명은 상기 플롯의 피크 주파수의 역(inverse)에 근거하여 계산할 수 있었다. 본원의 전극의 피크 주파수(20 Hz)는 기준 샘플의 피크 주파수(40 Hz) 수치의 절반이며, 이는 상기 분석을 확인시켰다. 본원의 TiO₂ 전극의 특이 영역이 TiO₂ 입자의 증착 단계 동안 증가함에 따라, R_r 의 더 적은 감소에 비해, C_{μ} 의 더 많은 증가는 본원의 전극의 전자 수명을 연장하고 TiO₂ 표면의 상이한 포획 밀도를 나타냈다. 다시 말해서, XPS 분석과 일치하는, 본원의 전극의 결함이 적은 TiO₂ 표면은 전자 수명을 증가시킬 수 있다.

[0103]

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0104]

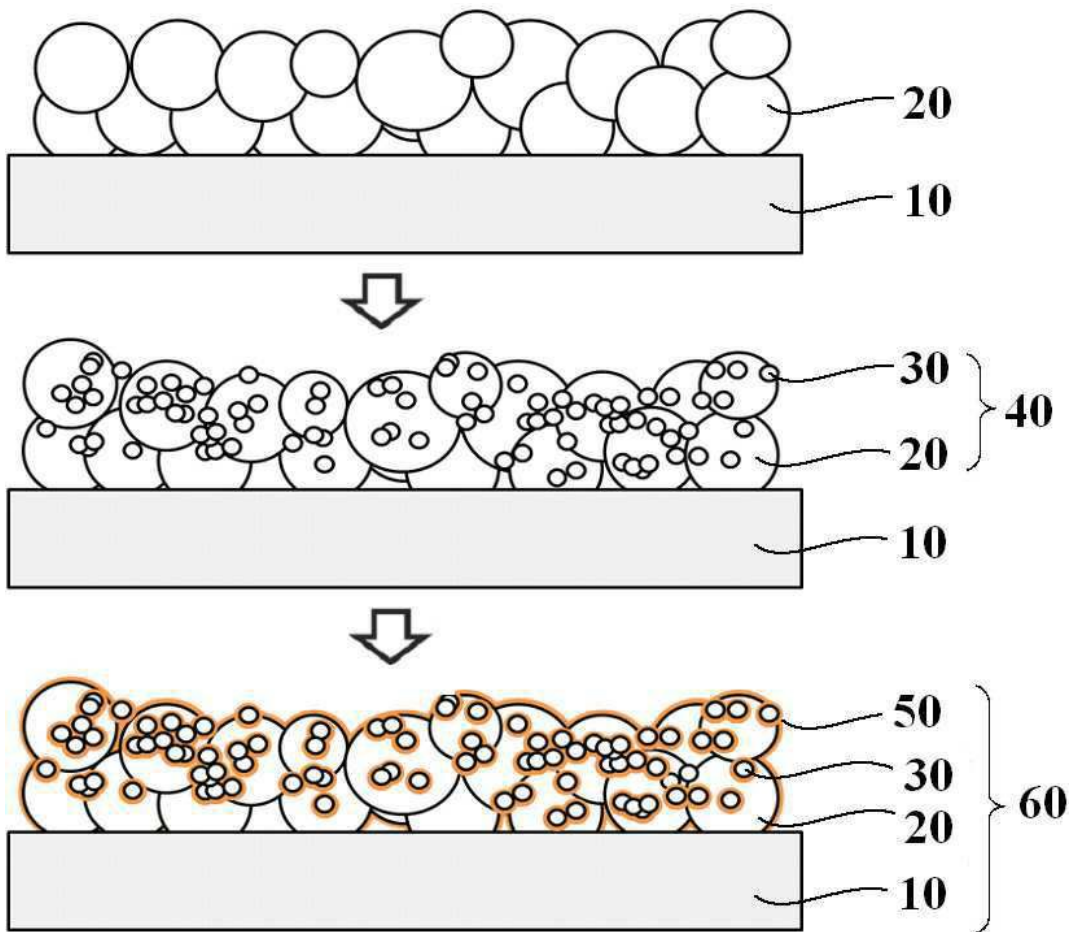
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

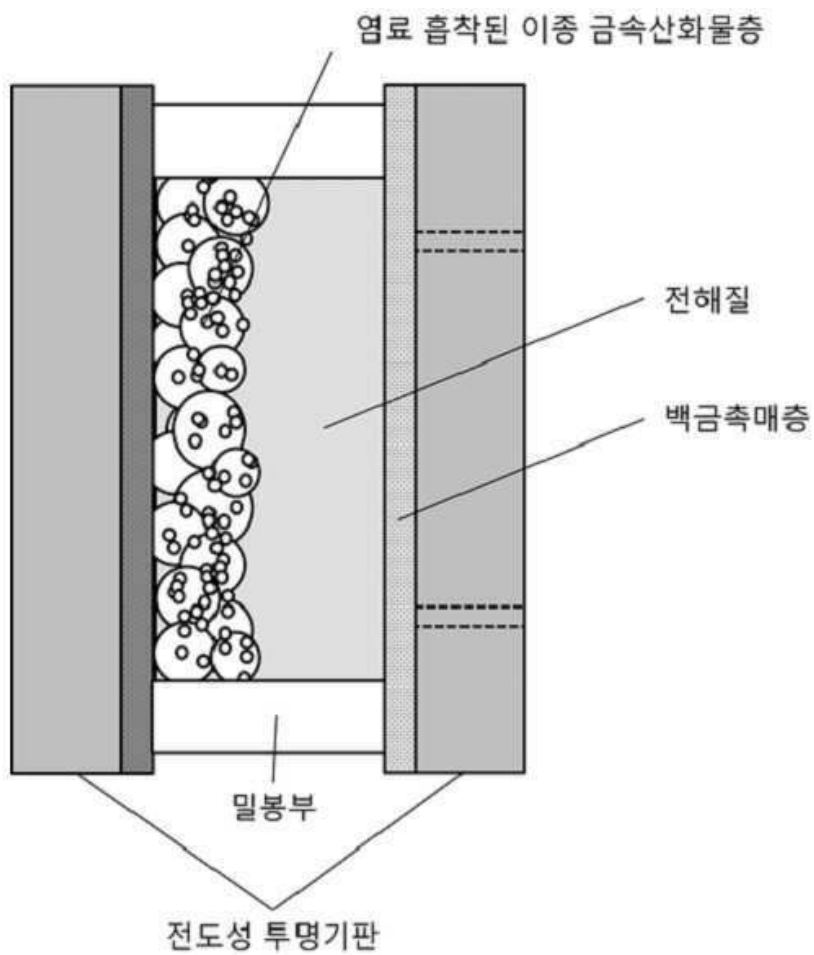
- [0105]
- 10: 전도성 투명 기판
 - 20: 제 1 금속 산화물 입자
 - 30: 제 2 금속 산화물 입자
 - 40: 금속 산화물층
 - 50: 전이금속 산화물 셀
 - 60: 광전극

도면

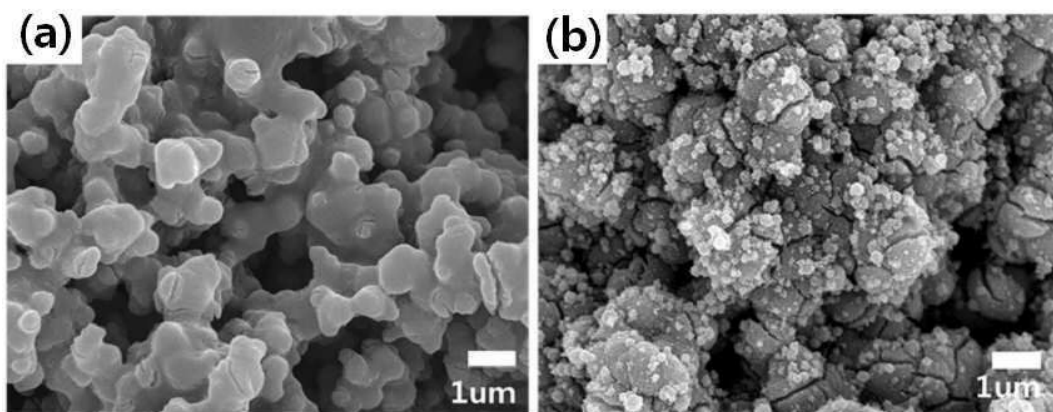
도면1



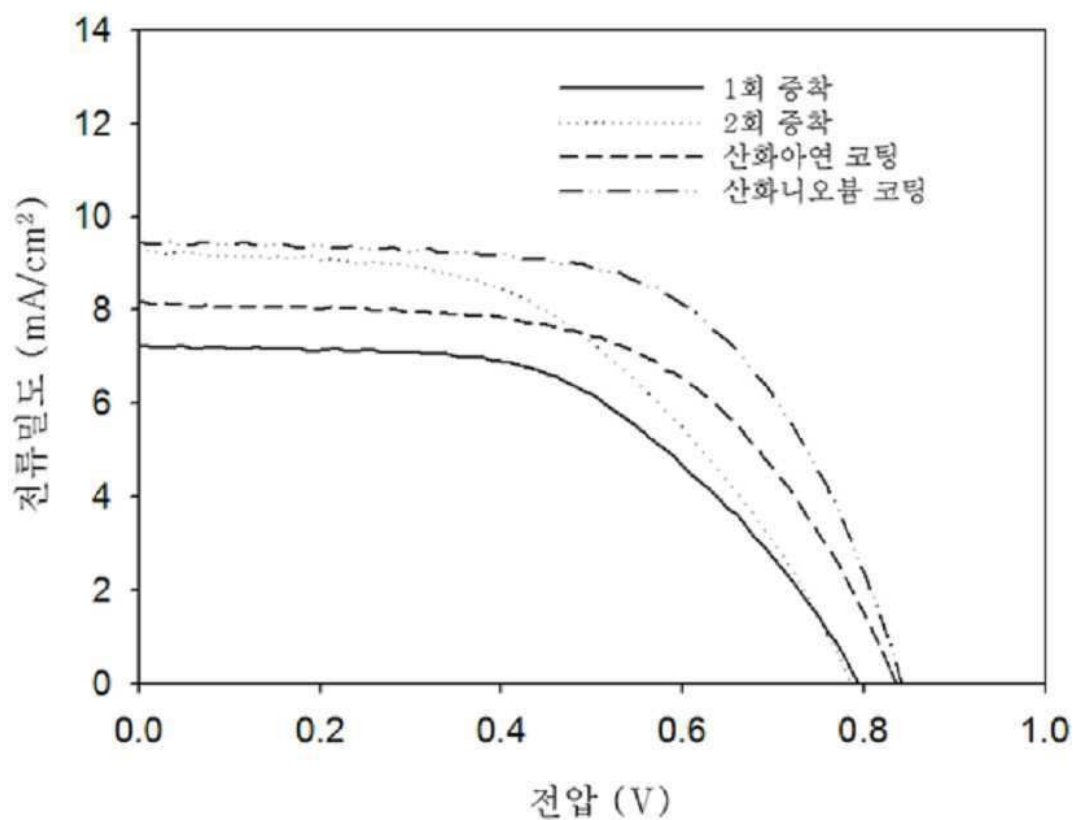
도면2



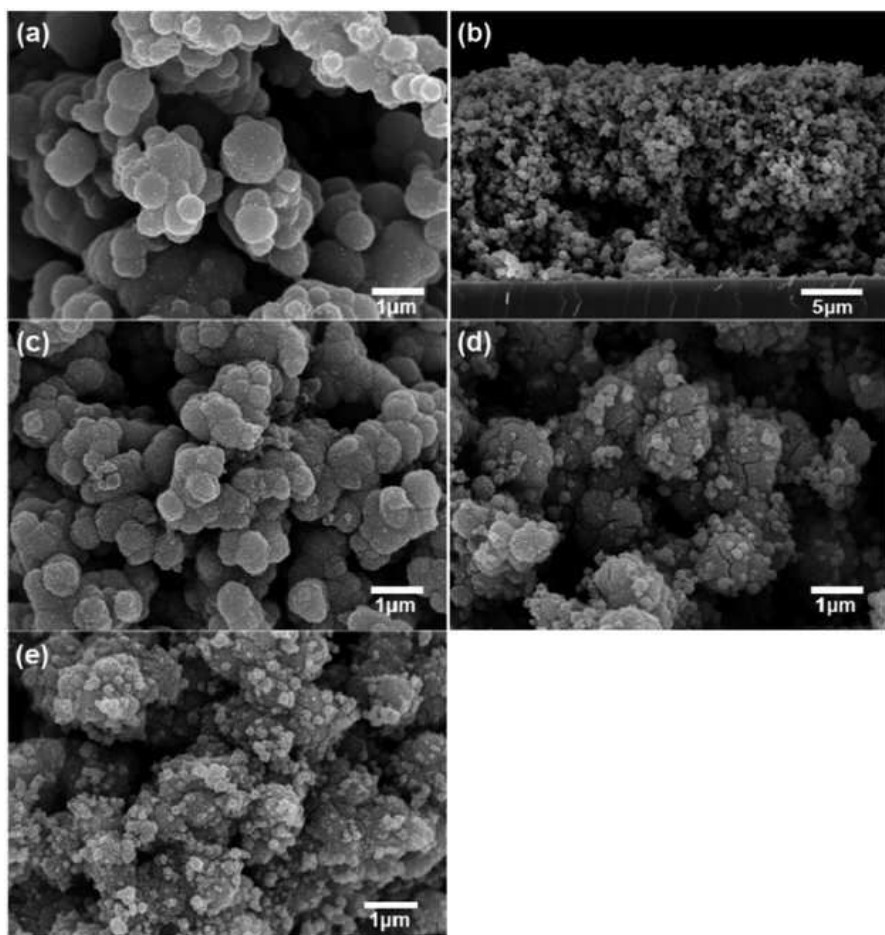
도면3



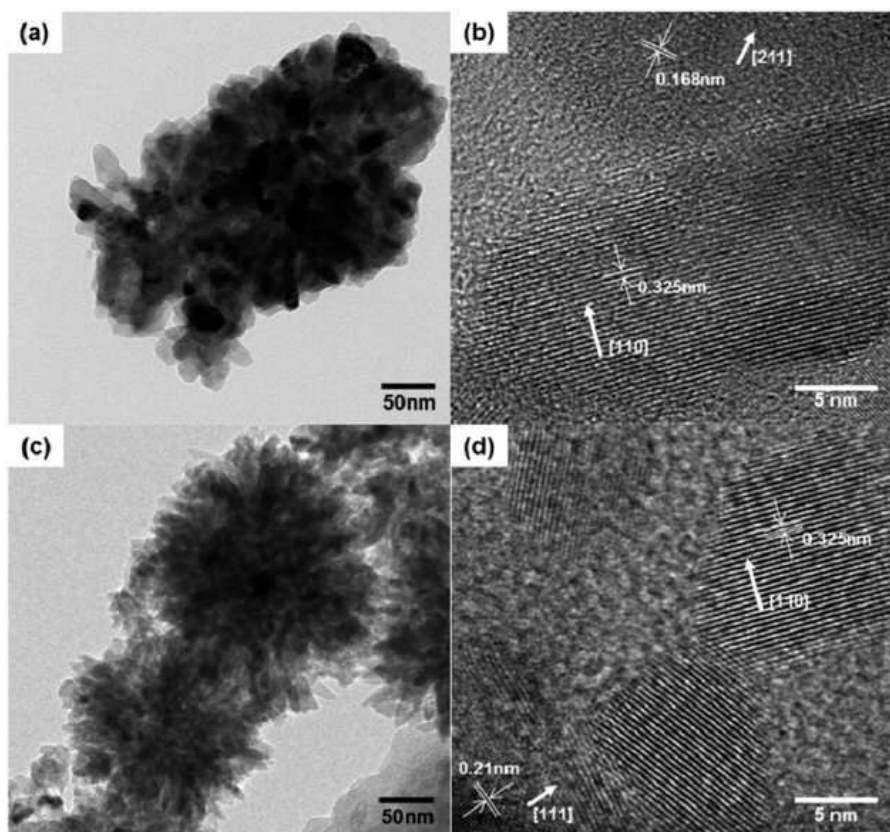
도면4



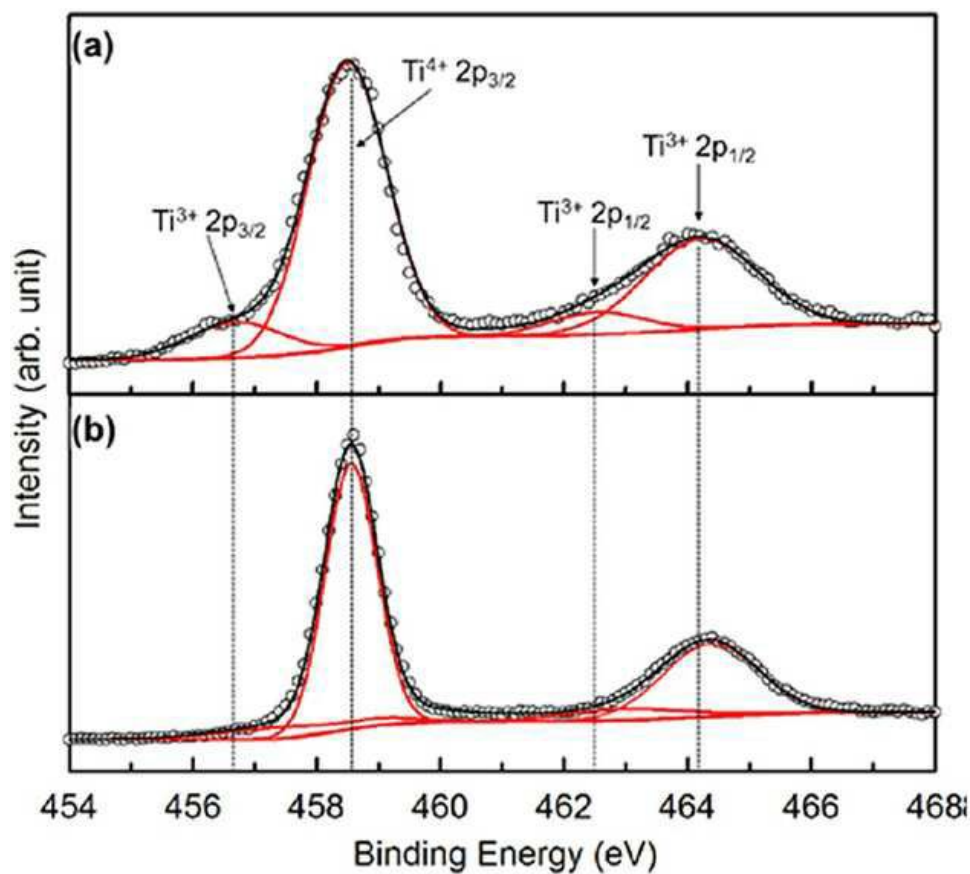
도면5



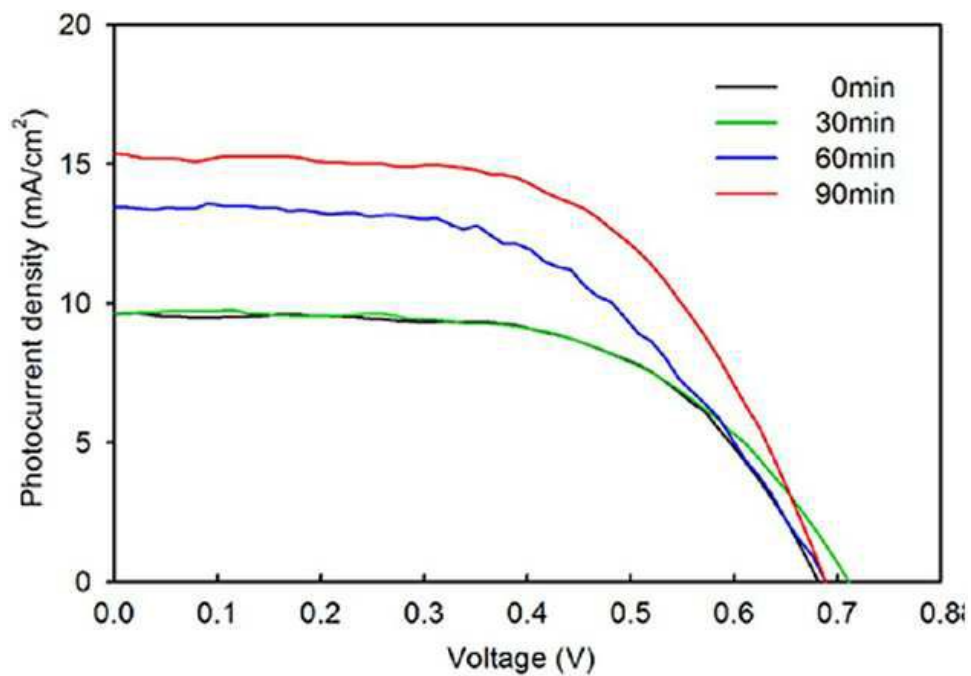
도면6



도면7



도면8



도면9

