(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0015111
(43) 공개일자 2012년02월21일

(51) Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0077360
(22) 출원일자 2010년08월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김환규
대전광역시 중구 태평로 80, 403동 64호 (태평동, 삼부아파트)
엄유경
경기도 수원시 영통구 매탄3동 임광아파트 7동 1205호
유정호
충청남도 서산시 고북면 고북1로 265, 현대철물점
(74) 대리인
한양특허법인

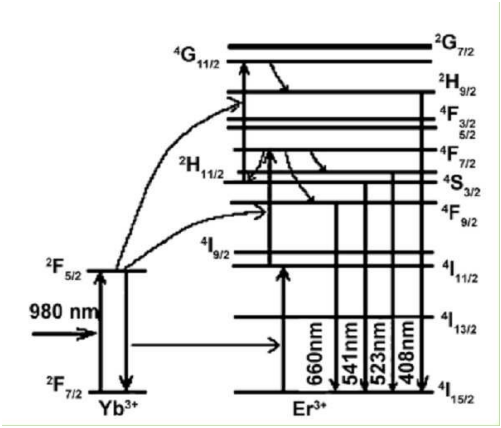
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질

(57) 요 약

본 발명은 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소를 포함하고, 표면에 COOH, $-PO_2H$ 및 $-PO(OH)_2$ 중에서 선택되는 반응기를 포함하는 구조단위를 도입시킨 결정체를 포함하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



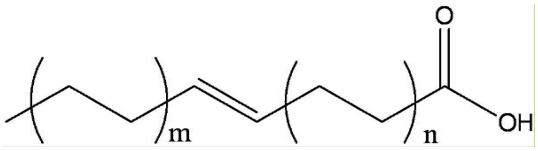
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20090082141
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국에너지기술연구원
연구사업명 신기술 융합형 성장동력사업
연구과제명 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발
기여율 1/1
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2009.07.10 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

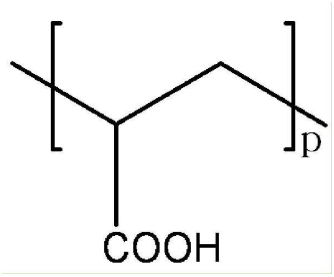
청구항 1

제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소를 포함하고, 표면에 하기 화학식 1 내지 6 중에서 선택되는 구조단위를 도입시킨 결정체를 포함하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질:

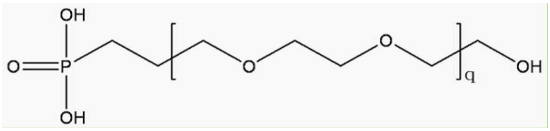
<화학식 1>



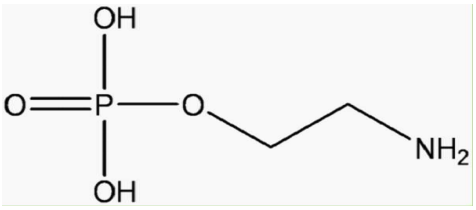
<화학식 2>



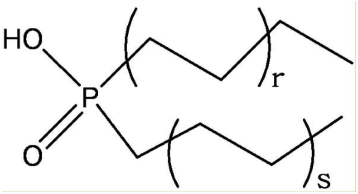
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>

$COOH-R-Si-(OR')_3-*$

상기 화학식 1 내지 6에서,

m, n, p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 1~10이고,

R은 페닐기 또는 C_1~C_5의 알킬렌기이고,

R'는 C_1~C_5의 알킬기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 결정체의 표면에 상기 화학식 3 및 화학식 4 중에서 선택되는 구조단위를 도입시키기 전에 친매성 고분자로 코팅하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 결정체의 표면에 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 도입시키기 전에 SiO_2로 코팅하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제 1 희토류 원소는 근적외선 영역의 빛을 흡수하는 것이고,

상기 제 2 희토류 원소는 상기 제 1 희토류 원소가 흡수한 근적외선 영역의 빛을 상향 에너지 전이 현상에 의해 가시광선의 빛으로 방출하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제 1 희토류 원소는 Yb^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+} 으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 제 2 희토류 원소는 Er^{3+} 및 Tm^{3+} 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 결정체는 YF_3, $NaYF_4$, KY_3F_{10}, $LuPO_4$ 및 $YbPO_4$으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소와 결정체의 몰퍼센트는 각각 x, y, z로 나타내고, x는 1~5%이고, y는 10~30%이고, z는 65~89%인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 무한 청정 에너지인 태양을 이용하므로 환경친화적인 차세대 대체 에너지로서 각광받고 있다. 태양전지는 태양광을 전류(전압)로 직접 변환할 수 있는 소자로서, 반도체의 p-n 접합(junction)을 이용한 무기태양전지와 유기소재를 중심으로 제작된 유기태양전지로 나눌 수 있다. 이 중에서 유기태양전지는 저가이고 환경친화적이고 실내 응용이 가능할 뿐만 아니라, 파워 윈도우를 실현시킬 수 있도록 투명하면서 얇고 가벼운 특성을 지닌다. 이러한 유기태양전지 중 가시광선을 흡수하는 염료를 넓은 밴드갭을 갖는 반도체에 흡착시키는 염료-감응(dye-sensitization)과정을 이용한, 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, 이하 DSSCs라 함)가 이슈화되고 있다.

[0003] DSSCs는 1991년에 스위스 그라첼(Gratzel) 그룹에서 광학적으로 투명한 나노크기(15~20㎚)를 갖는 TiO_2 금속 산화물에 Ru(Ⅱ)계열의 착화합물을 흡착시켜 처음 개발한 것으로, 투명전극, 반도체층 금속산화물, 염료 광감응제, 전해질 및 전극으로 구성되어 있다.

[0004] DSSCs는 하기와 같은 원리로 전류를 발생시킨다. 우선, 태양빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 생성된 전자가 반도체 산화물 전극의 전도띠로 주입된다. 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시킨다. 이때, 염료 분자에서 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원된다.

[0005] 하지만, DSSCs에 이용되는 염료는 근적외선 영역에 대한 흡수가 미흡하여 태양전지의 효율향상에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 태양전지의 효율을 높일 수 있는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 목적은 전극에 흡착된 결정체가 염료뿐만 아니라 전극으로도 에너지를 전달하여 태양전지의 효율을 높일 수 있는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 염료응집 방지제인 데옥시콜린산(DCA)를 사용하지 않는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공하는 것이다.

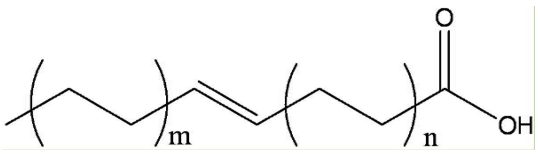
[0009] 또한, 본 발명의 목적은 좁은 방출 대역폭(sharp emission bandwidth)을 가지며 수명시간이 길고 발광범위를 조절할 수 있고, 높은 광안정성을 갖는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 자연친화적인 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공하는 것이다.

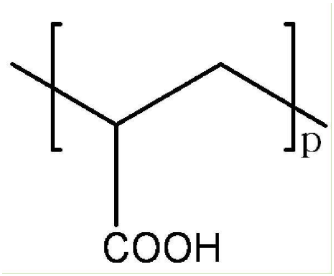
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소를 포함하고, 표면에 하기 화학식 1 내지 6 중에서 선택되는 구조단위를 도입시킨 결정체를 포함하는 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질을 제공한다.

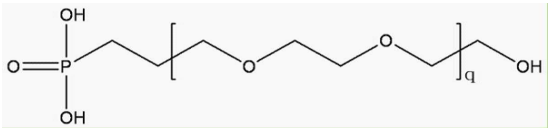
[0012] <화학식 1>

[0013] 

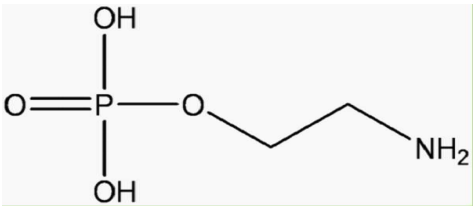
[0014] <화학식 2>

[0015] 

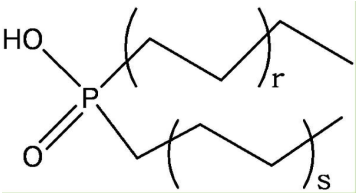
[0016] <화학식 3>

[0017] 

[0018] <화학식 4>

[0019] 

[0020] <화학식 5>

[0021] 

[0022] <화학식 6>

[0023] $COOH-R-Si-(OR')_3-*$

[0024] 상기 화학식 1 내지 6에서,

[0025] m, n, p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 1~10이고,

[0026] R은 페닐기 또는 C_1~C_5의 알킬렌기이고,

[0027] R'는 C_1~C_5의 알킬기이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 전극에 흡착된 결정체가 염료뿐만 아니라 전극으로도 에너지를 전달하여 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 염료응집 방지제인 데옥시콜린산(DCA)를 사용하지 않아 경제적이다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 좁은 방출 대역폭(sharp emission bandwidth)을 가지며 수명시간이 길고 발광범위를 조절할 수 있고, 높은 광안정성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 자연친화적이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질이 희토류 원소로 Yb^{3+}를 포함하였을 때, 근적외선이 가시광선으로 파장 전환되는 원리를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명의 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 희토류 원소를 포함하고, 표면에 COOH, $-PO_2H$ 및 $-PO(OH)_2$ 중에서 선택되는 반응기를 포함하는 구조단위를 도입시킨 결정체를 포함한다.

[0032] 본 발명의 태양전지용 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질 중 결정체에 포함된 희토류 원소는 상향 에너지 전이 물질로서, 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 방출하는 성질을 나타내므로 태양전지의 효율을 극대화시킬 수 있다. 보다 상세하게 설명하면, 상기 희토류 원소가 적외선 영역의 빛을 흡수하고, 이 흡수된 에너지는 높은 에너지 준위로 순차적으로 전달되어 가시광선영역의 빛을 방출하게 되고, 방출된 가시광선 영역의 빛은 염료감응 태양전지 내에서 염료와 전극인 나노 반도체 산화물(TiO_2)에 전달되어 염료감응형 태양전지의 효율을 극대화시키는 것이다.

[0033] 상기 기재에 대한 이해를 돕기 위하여, 도면을 참조로 하여 설명한다.

[0034] 도 1은 본 발명의 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질이 희토류 원소로 Yb^{3+}를 포함하였을 때, 근적외선이 가시광선으로 파장 전환되는 원리를 나타낸 것이다.

[0035] 도 1을 참조하면, 근적외선(980nm)의 빛에서 광자(Photon)를 Yb^{3+}가 흡수하여 $^2F_{7/2}$에너지 준위에서 $^2F_{5/2}$로 여기가 된다. 여기된 Yb^{3+}의 에너지는 이웃한 Er^{3+}이온으로 전이가 일어나게 되어 Er^{3+}은 Yb^{3+}의 광자를 흡수하여 $^4I_{11/2}$로 여기된다. 이때 $^4I_{11/2}$로 여기된 Er^{3+}은 다시 한번 Yb^{3+}의 광자를 흡수하여 $^4F_{9/2}$로 전이가 일어나게 되고 준안정상태에서 들뜬 상태인 $^4S_{3/2}$ 로 비발광전이가 일어나게 된다. 그 뒤 다시 Er^{3+}은 Yb^{3+}의 광자를 흡수하여 $^4G_{11/2}$ 로 최종적인 전이가 일어나게 된다. 여기된 Yb^{3+}는 비발광전이과정을 통하여 준안정 상태인 $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$와 $^4F_{9/2}$로 에너지 전이가 일어나게 되면 여기된 Yb^{3+}는 각각의 준안정상태($^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(408nm), $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(523nm), $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(541nm)와 $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(660nm))에서 안정된 상태로 전자가 떨어지게 된다.

[0036] 상기 희토류 원소는 결정체에 도핑된 것이 바람직하고, Yb^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+} 및 Tm^{3+} 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 이 중에서 근적외선 영역의 빛을 흡수하는 희토류 원소(이하, 제 1 희토류 원소라 함)는 Yb^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+} 으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하다. 보다 상세하게 설명하면, 근적외선의 빛 중 980nm 영역에서는 Yb^{3+}, 1,064nm 영역에서는 Nd^{3+}, 950~1,500nm 영역에서는 Dy^{3+}, 1,000~1,500nm 영역에서는 Sm^{3+}가 이용되는 것이 보다 더 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 제 1 희토류 원소가 흡수한 근적외선 영역의 빛을 상향 에너지 전이 현상에 의해 가시광선의 빛으로 방출하는 희토류 원소(이하, 제 2 희토류 원소라 함)는 Er^{3+} 및 Tm^{3+} 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.

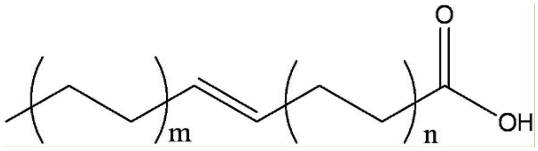
[0038] 상기 결정체는 당 업계에서 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, YF_3, $NaYF_4$, KY_3F_{10}, $LuPO_4$ 및 $YbPO_4$으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 이중에서 플루오르화 결정체인 YF_3, $NaYF_4$ 및 KY_3F_{10}로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 결정체는 나노 크기인 것이 바람직하다.

[0039] 한편, 상기 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소와 결정체의 몰 퍼센트는 각각 x, y, z로 나타내고, x는 1~5%

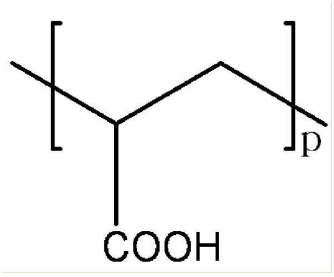
이고, y는 10~30%, z는 65~89%인 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이, 상기 제 1 희토류 원소는 근적외선영역의 빛을 흡수하여 가시광선의 빛을 방출시키게 하는 역할을 한다. 따라서, 가시광선의 빛 중 빨간색을 방출하기를 원한다면, 결정체인 YF_3에 Er 1%(몰퍼센트임), Yb 18%(몰퍼센트)을 포함시키는 것이 바람직하다. 가시광선의 빛 중 녹색을 방출하기를 원한다면, 결정체인 $NaYF_4$에 Er 1%(몰퍼센트임), Yb 18%(몰퍼센트)을 포함시키는 것이 바람직하다. 가시광선의 빛 중 파란색을 방출하기를 원한다면, 결정체인 KY_3F_{10}에 Tm 0.4%(몰퍼센트임), Yb 20%(몰퍼센트)을 포함시키는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 결정체의 표면에 도입되는 구조단위는 하기 화학식 1 내지 6 중에서 선택된다.

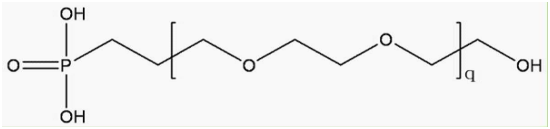
[0041] <화학식 1>

[0042] 

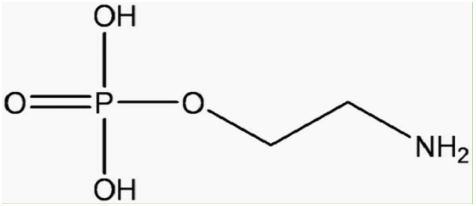
[0043] <화학식 2>

[0044] 

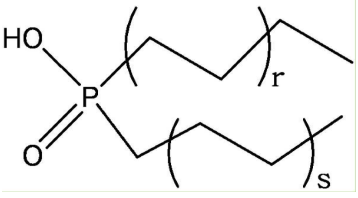
[0045] <화학식 3>

[0046] 

[0047] <화학식 4>

[0048] 

[0049] <화학식 5>

[0050] 

[0051] <화학식 6>

[0052] $COOH-R-Si-(OR')_3-*$

[0053] 상기 화학식 1 내지 6에서,

[0054] m, n, p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 1~10이고,

[0055] R은 페닐기 또는 C_1~C_5의 알킬렌기이고,

[0056] R'는 C_1~C_5의 알킬기이다.

[0057] 상기 화학식 1 내지 화학식 6 중에서 선택되는 구조단위가 상기 결정체의 표면에 도입되면, 상기 희토류를 포함하는 결정체가 염료와 함께 전극에 흡착되기 용이해진다. 따라서, 상기 결정체로 인해 발생한 에너지가 상기 구조단위의 반응기를 통해 전극에 전달되기 용이해지고, 이로 인해 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 상기 구조단위는 염료 사이의 응집을 방지하는 역할을 수행한다. 따라서, 데옥시콜린산(DCA)와 같은 염료응집 방지제를 사용하지 않아도 되고, 이로 인해 경제적인 태양전지를 제조할 수 있다.

[0058] 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 구조단위를 상기 결정체에 도입하는 방법으로는 산화제를 통해 이중결합을 에폭시 결합으로 변환시킨 다음에, 다시 산화제를 이용하여 에폭시 결합을 카르복실산으로 바꾸는 방법을 이용할 수 있다.

[0059] 상기 화학식 3 및 4로 표시되는 구조단위를 상기 결정체에 도입하기 위해서는 우선 상기 결정체의 표면에 양친매성 고분자를 코팅하는 것이 바람직하다. 상기 양친매성 고분자가 결정체의 표면에 코팅되면 표면이 소수성 성질로 변화된다. 상기 양친매성 고분자는 폴리아크릴산 또는 폴리메틸메타크릴레이트가 바람직하다.

[0060] 상기 화학식 3 및 4로 표시되는 구조단위가 결정체의 소수성 표면에 도입되어 결정체의 말단에 구조단위의 반응기인 $PO(OH)_2$가 위치하게 되고, 상기 $PO(OH)_2$는 태양전지의 전극에 결합되는 것이 바람직하다.

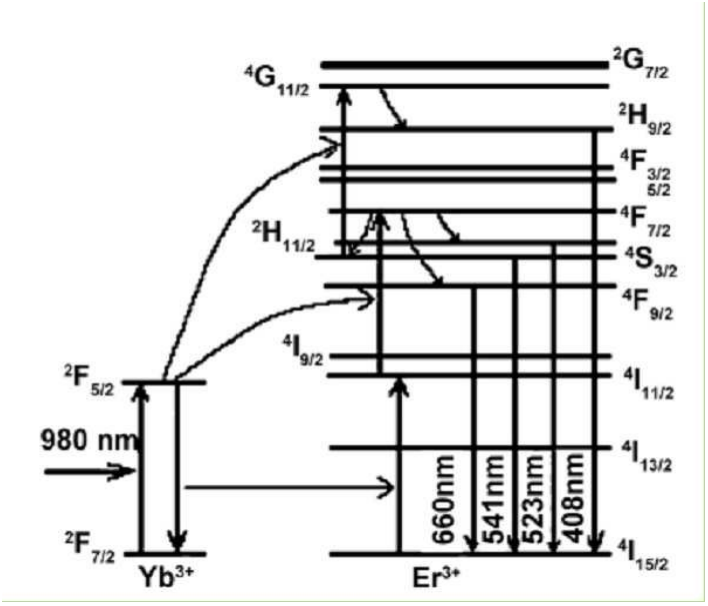
[0061] 상기 화학식 5로 표시되는 구조단위가 결정체의 소수성 표면에 도입되어, 구조단위의 반응기인 $-PO_2H$가 태양전지의 전극에 결합되는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 상기 결정체에 도입하는 방법으로는, 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 TEOS와 같이 반응시켜 졸-겔 방법인 가수분해와 축합반응을 통해 상기 결정체의 말단이 카르복실기를 가지는 SiO_2로 코팅하는 방법을 이용해 도입하는 방법을 이용할 수 있다. 보다 상세하게 설명하면, 상기 희토류 원소를 포함하는 결정체와 실란계열의 전구체, TEOS를 같이 반응하여 졸-겔 공정을 수행하고. 졸-겔 공정의 수행으로 인해 결정체의 말단에 카르복실기를 갖게 하여 TiO_2에 흡착이 가능하게 한다. 또한, 상기 결정체의 표면에 도입된 카르복실기를 조절하기 위하여, 카르복실기에 알칼리 금속을 도입하여 카르복실기를 알칼리 염으로 만들 수도 있다.

[0063] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 전극에 흡착된 결정체가 염료뿐만 아니라 전극으로도 에너지를 전달하여 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 염료응집 방지제인 데옥시콜린산(DCA)를 사용하지 않아 경제적이다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 좁은 방출 대역폭(sharp emission bandwidth)을 가지며 수명시간이 길고 발광범위를 조절할 수 있고, 높은 광안정성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 에너지 상향 전이물질은 자연친화적이다.

도면

도면1


$^4G_{11/2}$
$^2G_{7/2}$
$^2H_{9/2}$
$^4F_{3/2}$
5/2
$^4F_{7/2}$
$^2H_{11/2}$
$^4S_{3/2}$
$^4F_{9/2}$
$^4I_{9/2}$
$^2F_{5/2}$
$^4I_{11/2}$
980 nm
$^4I_{13/2}$
660nm
541nm
523nm
408nm
$^2F_{7/2}$
$^4I_{15/2}$
Yb^{3+}
Er^{3+}