

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-71262

(P2009-71262A)

(43) 公開日 平成21年4月2日 (2009. 4. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 E	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/042 (2006.01)	HO 1 L 31/04 R	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Y	5 H 0 3 0
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/58 1 0 1	
審査請求 有 請求項の数 52 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-338719 (P2007-338719)
 (22) 出願日 平成19年12月28日 (2007. 12. 28)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0092928
 (32) 優先日 平成19年9月13日 (2007. 9. 13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 595001181
 コリア インスティテュート オブ サイ
 エンス アンド テクノロジー
 大韓民国 ソウル 139-791、スン
 ボーク ハウォルゴク-2-ドン、39
 -1
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

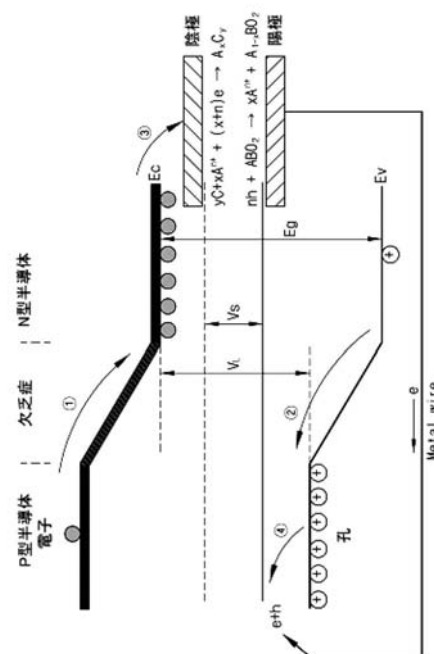
(54) 【発明の名称】 光エネルギーによる自家充電式二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は光エネルギーによる自家充電式二次電池に関し、更に詳しくは、光発電用電極機能と発電された電気エネルギーを充電および発電することのできる電極機能を一つの電池構造で一体化させ、光発電型電極とエネルギー充電電極の電位差を連系的に制御することで、光エネルギーの変換効率を極大化し、セルのエネルギー利用率を上昇させ、電池の寿命を延長させることのできる光エネルギーによる自家充電式二次電池に関する。

【解決手段】 このために、光を透過させる透明電極、前記透明電極上に形成されて入射された光により電流を発生させるPN半導体層、前記PN半導体層上に形成され、前記発生された電流を充電する二次電池層を含めて構成されることを特徴とする光エネルギーによる自家充電式二次電池を提供する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光を透過させる透明電極、
前記透明電極上に形成されて入射された光により電流を発生させる P N 半導体層、
前記 P N 半導体層上に形成され、前記発生された電流を充電する二次電池層を含めて構成されることを特徴とする光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 2】

前記 P N 半導体層は、前記透明電極上に形成された P 型半導体および前記 P 型半導体上に形成された N 型半導体を含めて構成されることを特徴とする、請求項 1 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

10

【請求項 3】

前記二次電池層は、前記 N 型半導体上に形成された二次電池の陰極、前記二次電池の陰極上に形成された高分子電解質層、前記高分子電解質層上に形成された二次電池の陽極、前記二次電池の陽極上に形成された電流集電体を含めて構成されることを特徴とする、請求項 2 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 4】

前記 P 型半導体および N 型半導体は、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnO (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnS (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnSe (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - InSe (N 型)、 CdSe (N 型) - $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ (P 型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 3 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

20

【請求項 5】

前記二次電池の陰極の素材は、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 3 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

30

【請求項 6】

前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする、請求項 5 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 7】

前記 N 型半導体と前記二次電池の陰極は 3 次元構造でインターロックされていることを特徴とする、請求項 3 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

40

【請求項 8】

前記 N 型半導体と前記二次電池の陰極は分子ナノ構造で複合化されていることを特徴とする、請求項 3 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 9】

前記透明電極は硬質の基板または軟性基板上に形成されることを特徴とする、請求項 4～8 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 10】

前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板は

50

PI、PES、PET、PENのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項9記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項11】

前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項4～8のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項12】

前記透明電極は前記P型半導体とオーミック接合を形成し得る材料で構成されることを特徴とする、請求項4～8のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項13】

前記PN半導体層は、前記透明電極上に形成されたN型半導体および前記N型半導体上に形成されたP型半導体を含めて構成されることを特徴とする、請求項1記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項14】

前記二次電池層は、前記P型半導体上に形成された二次電池の陽極、前記二次電池の陽極上に形成された高分子電解質層、前記高分子電解質層上に形成された二次電池の陰極、前記二次電池の陰極上に形成された電流集電体を含めて構成されることを特徴とする、請求項13記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項15】

前記P型半導体およびN型半導体は、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnO (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnS (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnSe (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - InSe (N型)、 CdSe (N型) - In(OH, S) (P型)の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項13記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項16】

前記二次電池の陰極の素材は、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項14記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項17】

前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする、請求項16記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項18】

前記P型半導体と前記二次電池の陽極は3次元構造でインターロックされていることを特徴とする、請求項14記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項19】

前記P型半導体と前記二次電池の陽極は分子ナノ構造で複合化されていることを特徴とする、請求項14記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項20】

10

20

30

40

50

前記透明電極は硬質の基板または軟性基板上に形成されることを特徴とする、請求項 15～19のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 21】

前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板は P I、P E S、P E T、P E Nのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 20 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 22】

前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 14～21のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

10

【請求項 23】

前記透明電極は前記 N 型半導体とオーミック接合を形成し得る材料で構成されることを特徴とする、請求項 14～21のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池。

【請求項 24】

(a) 基板上に透明電極を形成する段階、
(b) 前記透明電極上に P N 半導体層を形成する段階、
(c) 前記 P N 半導体層上に二次電池層を形成する段階
を含めて構成されることを特徴とする光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

20

【請求項 25】

前記 (b) 段階は、
(b-1) 前記透明電極上に P 型半導体を形成する段階、
(b-2) 前記 P 型半導体上に N 型半導体を形成する段階
を含めて構成されることを特徴とする、請求項 24 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 26】

前記 (c) 段階は、
(c-1) 前記 N 型半導体上に二次電池の陰極を形成する段階、
(c-2) 前記二次電極の陰極上に高分子電解質層を形成する段階、
(c-3) 前記高分子電解質層上に二次電池の陽極を形成する段階、
(c-4) 前記二次電池の陽極上に電流集電体を形成する段階
を含めて構成されることを特徴とする、請求項 25 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

30

【請求項 27】

前記 P 型半導体および N 型半導体は、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnO (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnS (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - ZnSe (N 型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P 型) - InSe (N 型)、 CdSe (N 型) - $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ (P 型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 25 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

40

【請求項 28】

前記二次電池の陰極の素材は、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 28 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

50

$z \text{Ni}_{1-z} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x} \text{M}'_z \text{Co}_{1-z} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x} \text{Co}_a \text{Ni}_b \text{Mn}_c \text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x} \text{M}'_z \text{Mn}_{2-z} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x} \text{M}'_z \text{Mn}_{2-z} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x} \text{M}'_z \text{Mn}_{2-z} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x} \text{M}'_z \text{Mn}_{2-z} \text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 26 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 29】

前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする、請求項 28 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 30】

前記 (b-2) 段階は、高分子テンプレート技術を利用して前記 N 型半導体の比表面積を増大させることを特徴とする、請求項 26 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 31】

前記 (b-2) 段階は、
高分子ビーズを分散および乾燥する段階、
前記 N 型半導体の材料を蒸着する段階、
前記高分子ビーズを熱処理して分解する段階
を含めて構成されることを特徴とする、請求項 30 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 32】

前記 (b-2) 段階は、電気放射法を利用して前記 N 型半導体の比表面積を増大させる段階を更に含めて構成されることを特徴とする、請求項 26 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 33】

前記電気放射法を利用して前記 N 型半導体の比表面積を増大させる段階は、
電気放射法により N 型半導体の材料のナノファイバーを製造する段階、
前記ナノファイバーを熱圧着し、ツイストされた構造を得る段階
を含めて構成されることを特徴とする、請求項 32 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 34】

前記 (b-2) 段階は、水溶液共沈法を利用して前記 N 型半導体を前記二次電池の陰極を分子ナノ構造で複合化する段階を更に含めて構成されることを特徴とする、請求項 26 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 35】

前記 (a) 段階の基板は硬質の基板または軟性基板であることを特徴とする、請求項 24 ~ 34 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 36】

前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板は PI、PES、PET、PEN のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 35 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 37】

前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 26 ~ 34 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 38】

前記透明電極は前記 P 型半導体とオーミック接合を形成し得る材料で構成されることを特徴とする、請求項 26 ~ 34 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 39】

前記 (b) 段階は、

(b-1) 前記透明電極上にN型半導体を形成する段階、

(b-2) 前記N型半導体上にP型半導体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする、請求項 24 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 40】

前記 (c) 段階は、

(c-1) 前記P型半導体上に二次電池の陽極を形成する段階、

(c-2) 前記二次電極の陽極上に高分子電解質層を形成する段階、

(c-3) 前記高分子電解質層上に二次電池の陰極を形成する段階、

(c-4) 前記二次電池の陰極上に電流集電体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする、請求項 39 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 41】

前記P型半導体およびN型半導体は、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnO (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnS (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnSe (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - InSe (N型)、 CdSe (N型) - $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ (P型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 39 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 42】

前記二次電池の陰極の素材は、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 40 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 43】

前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする、請求項 42 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 44】

前記 (b-2) 段階は、高分子テンプレート技術を利用して前記P型半導体の比表面積を増大させることを特徴とする、請求項 40 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 45】

前記 (b-2) 段階は、

高分子ビーズを分散および乾燥する段階、

前記P型半導体の材料を蒸着する段階、

前記高分子ビーズを熱処理して分解する段階

を含めて構成されることを特徴とする、請求項 44 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 46】

前記（b-2）段階は、電気放射法を利用して前記 P 型半導体の比表面積を増大させる段階を更に含めて構成されることを特徴とする、請求項 40 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 47】

前記電気放射法を利用して前記 P 型半導体の比表面積を増大させる段階は、
電気放射法により P 型半導体の材料のナノファイバーを製造する段階、
前記ナノファイバーを熱圧着し、ツイストされた構造を得る段階
を含めて構成されることを特徴とする、請求項 46 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

10

【請求項 48】

前記（b-2）段階は、水溶液共沈法を利用して前記 P 型半導体を前記二次電池の陽極を分子ナノ構造で複合化する段階を更に含めて構成されることを特徴とする、請求項 40 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 49】

前記（a）段階の基板は硬質の基板または軟性基板であることを特徴とする、請求項 39～48 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 50】

前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板は P I、P E S、P E T、P E N のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 49 記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

20

【請求項 51】

前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項 39～48 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

【請求項 52】

前記透明電極は前記 N 型半導体とオーミック接合を形成し得る材料で構成されることを特徴とする、請求項 39～48 のうちいずれか一項に記載の光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光エネルギーによる自家充電式二次電池に関し、更に詳しくは、光発電用電極機能と発電された電気エネルギーを充電および放電することができる電極機能を一つの電池構造に一体化させ、光発電型電極とエネルギー充電電極の電位差を連系的に制御することで、光エネルギーの変換効率を極大化し、セルのエネルギー利用率を上昇させ、電池の寿命を延長させることのできる光エネルギーによる自家充電式二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

21 世紀、新知識社会に入り、個人間の情報交流が非常に重要になった。これによって、超高速通信、知識伝達システムを構築してユビキタス社会に侵入するために着実な努力をし、このためにユビキタス時代の通信システムに適合したエネルギー源の開発が必要となった。

40

【0003】

現代社会の特徴中の一つである既存固定源、即ち、原子力、水力、火力のような大規模の一方形態のエネルギー需給体系は、生産と消費の不均衡による非効率性、剰余電力の処理問題、環境破壊、大規模送電による問題を持っている。

【0004】

これを根本的に解決するために次世代エネルギーの生産および需要のためのエネルギー

50

需給体系は今までとは全く異なる新しいパラダイムに転換されるのは明らかである。即ち、過去の固定源発電施設を通した大規模生産、送電からなる一方的構造で小規模生産と消費が行われる個別、セクター型独立構造形態に発展するものと予想される。従って、これに備えるためには、革新的な思考の転換により電力生産および保蔵技術を融合した新概念電源システムの出現を必要としている。

【0005】

一方、現在一般的に最も先立った概念の電池である二次電池は、リチウム酸化物系を陽極とし、炭素系を陰極にするリチウム二次電池であり、化学エネルギーと電気エネルギー変換が可逆的であるため充電と放電を反復する電池と定義されているが、現在は電極活物質の理論容量の限界による単位容量／単位重量当りの容量増大の限界に既に到達しており、充電器を使用した周期的な充電が必要であるため使用において非常に不便であった。合せて、現在にも二次電池の大型化に対する研究が持続されているが、安全性の問題など解決しなければならない先決条件が散在している〔Byung-Won Jo、“ハイブリッド電気自動車用次世代二次電池技術および市場分析”、2007次世代電池技術／市場動向および分析セミナー、2007韓国国際電池産業展セミナー、2007.9-10、ソウル〕。

【0006】

一方、光電池は素材の種類によりシリコン系と化合物半導体系に大別されるが、基本構造がダイオードと同一半導体のp-n接合を利用して光電子効果により光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である〔Su-Hong Lee、Polymer Science and Technology, 17(4), 400-406(2006)〕。光電池は数十年にわたる研究結果として、多くの研究が進められ、素材を始めとする多様な形態の電極開発が行われてきた。光電変換効率においても多くの発展がされてきたが、未だにエネルギー密度が低いと大きな電力を得ることが難しい点、単位セルでの低い変換効率および低い出力電圧などによりエネルギー利用分野の制約が存在していた。

【0007】

これにより、光により電力を生産する機能を有する光電池とその電気エネルギーを貯蔵し、必要な時に使用する蓄電池を組み合わせる研究の創始期の目的は、夜や雨の日に光電池で電力を準備できない場合に備えて行われていた。これらは主に、太陽電池と電気を貯蔵する電池が独立的であり、太陽電池から電力を発生し、蓄電池や二次電池に貯蔵して別途の外部からの電源供給なしに使用することができる無人街灯や非常用無人電話機などに応用されている〔In-sun Seo、Change-geol Park、Kang-hee Kim、Young-il Kwon、Young-seoPark、国家戦略産業分析報告書“太陽電池”、韓国科学技術情報院、BW125、2000.12〕。

【0008】

そこで、光電池と蓄電池を組み合わせる研究が行われてきたが、特開第2005-79031号、特開第2004-241228号、特開第2005-209458号では、光発電用電極機能と充電用電極を一つの材料として一体化させる技術を提示している。これらの特許ではイオン性電解質層を中間層として、その両側に電極層と対極層を積層して一体化した光電池である。光感应性半導体に電氣的に結合して酸化還元反応を行う固体状電極活物質との組み合わせにより構成され、完全に光充電が可能な二次電池とキャパシタを提供することを目的としている。ここで、可視光を吸収しない TiO_2 を感光物質した場合は、充電能力が $0.1 \sim 0.8 \text{ mA h/g}$ と非常に低いが、 400 nm 以上の光を吸収する化合物半導体(CdS)を利用する場合は、約 2.1 mA h/g の容量を見せると技術したところがある。

【0009】

一方、光電変換機の長所と乾電池の便利さを組み合わせた光充電式二次電池のまた別の形態も特開第2001-23701号、特開第2001-102094号、特開第2001-43903号、特開第2000-76768号、大韓民国特開第2001-0015248号にて提示されている。これは円筒形コア、引出し式で巻かれた光電変換シート、充放電が可能な蓄電池と制御回路で構成されている。充電が必要な場合、円筒空間に巻か

れている光電変換シートを通して充電し、再び充電された蓄電池は円筒形アッセンブリから分離して乾電池形態で使用することを特徴とする。

【0010】

しかし、従来の光充電式二次電池は下記のような問題点がある。

【0011】

第1に、光電池で生成されたエネルギーは大概 $-0.4 \sim 0.9$ Vの低い駆動電圧だけでなく、エネルギー密度が非常に低く広面積の光電池形態を備えているため、一般的に光電池数個を連結させたモジュール型に製作し、二次電池の充電電圧に適合した電圧、 $3.6 \sim 4.2$ ボルトを人為的に作り使用しなければならないため、連結接合面の界面抵抗および電荷が移動する途中に再結合が発生し、モジュール化された光電池は単位セルに比べて非常に低い効率を示す [Kessler et al. Thin Solid Films, 480-481(2006)491]。

10

【0012】

第2に、光電池と蓄電池を組み合わせる既存の技術（特許文献1～3）は、一つの電極で光エネルギーを電気に変換させ、同時に貯蔵する電極形態の技術であり、電極が同一電位にあるため充電エネルギーが容易に飽和されて容量が非常に小さく、電極の磁気放電が非常に容易に起きるだけでなく、内部の劣化が早く進みサイクル寿命が10回を越せないという問題がある。

【0013】

第3に、円筒形コアと引出し式で巻かれた光電変換機シートと充放電が可能な蓄電池の形態の技術（特許文献4～8）も根本的に数個の光電池を接合した同一な構造であるため、エネルギー効率が低いという問題と光電変換シートが巻かれつつ容易に損傷するという問題のために、動力発生効率と充電性能は容易に損傷されてこのための根本的な対策が必要である。

20

【0014】

第4に、電池を充電する時、まず光電変換層の電気生成速度と歩調を合わせることで高率型の電池が要求され、更に光電変換層は光を受ける時、下方に置かれた二次電池は特別に高温まで加熱され、これによる電解質分解による内部の過度な圧力上昇の危険に直面し得るため、このための素材およびシステム開発が必要である。

【0015】

前記で説明した通り、従来技術は光による発電機能と充電機能を各々具備する2種の素子を機械的な結合や光発電機能と蓄電器による充電機能を1個の電極に共存する技術のみを提示しているだけであり、光エネルギーを電気に変換させる電極と電気エネルギーの発生と同時に、二次電池に急速充電されてエネルギー損失を最小化する機能を持っていないが、各電極の電位差を連系的に制御することで、光エネルギーの変換効率の極大化、セルのエネルギー利用率の極大化および長寿命化を可能とする方法は提案されていない。

30

【0016】

従って、光エネルギーを電気に変換させる電極と電気エネルギーを充電する電極が独立的機能を有しながら、一体化形状の新概念の二次電池として前述した問題点を解決することのできる光変換二次電池に対する開発の必要性が台頭している。

【特許文献1】特開2005-79031号公報

40

【特許文献2】特開2004-241228号公報

【特許文献3】特開2005-209458号公報

【特許文献4】特開2001-23701号公報

【特許文献5】特開2001-102094号公報

【特許文献6】特開2001-43903号公報

【特許文献7】特開2000-76768号公報

【特許文献8】大韓民国特開第2001-0015248号

【非特許文献1】Byung-won Jo、“ハイブリッド電気自動車用次世代二次電池技術および市場分析”、2007次世代電池技術／市場動向および分析セミナー、2007韓国国際電池産業展セミナー、2007.9-10、ソウル

50

【非特許文献2】Su-Hong Lee、Polymer Science and Technology, 17(4), 400-406(2006)

【非特許文献3】In-sun Seo、Change-geol Park、Kang-hee Kim、Young-il Kwon、Young-seoPark、国家戦略産業分析報告書“太陽電池”、韓国科学技術情報院、BW125、2000.12

【非特許文献4】Kessler et al. Thin Solid Films, 480-481(2006)491

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の第1の目的は、透明金属酸化物がコーティングされた透明高分子フィルム上に光エネルギーを電気に変換させる光電変換層と、その下段に電圧を独立的に制御が可能な電気エネルギーを貯蔵する電気貯蔵層を構成することで、光電変換層で発生する電気エネルギーを再結合などの電子損失を最小化させつつ電気貯蔵層に貯蔵させてエネルギー効率を極大化させることにある。

10

【0018】

また、本発明の第2の目的は、光電池の出力電圧が低いため、数個の光電池を接合した構造によるエネルギー効率の減少と連結回路工程の複雑さを根本的に解消することにある。

【0019】

更に、本発明の第3の目的は、光電変換層の電気生成速度と歩調を合わせることのできる高率型の電池製造技術を提供することにある。

20

【0020】

また、本発明の第4の目的は、光電変換層の高いエネルギー効率が長期間持続され、長期間使用しても一定な性能を維持することができるようにすることにある。

【0021】

また、本発明の第5の目的は、光電変換層が光を受けて電力を生産している時、その下段に位置するエネルギー貯蔵用二次電池層が高温で加熱され、電解質分解による内部の過度な圧力上昇が発生することを防止することにある。

【0022】

更に、本発明の第6の目的は、ユビキタス社会に備える環境親和型エネルギー発生および貯蔵システムが融合されたハイブリッド電源システムとして、既存二次電池の周期的充電必要性和容量増設の限界、および安全性の問題を同時に解決することができ、ユビキタス社会の進出のための核心動力源として使用し、国際的な環境問題を解消し、優れた耐衝撃性および耐久性を有する光充電二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0023】

前記目的を達成するための本発明は、光を透過させる透明電極、前記透明電極上に形成されて入射された光により電流を発生させるPN半導体層、前記PN半導体層上に形成されて前記発生された電流を充電する二次電池層を含めて構成されることを特徴とする。

【0024】

特に、前記PN半導体層は、前記透明電極上に形成されたP型半導体および前記P型半導体上に形成されたN型半導体を含めて構成されることを特徴とする。

40

【0025】

また、前記二次電池層は、前記N型半導体上に形成された二次電池の陰極、前記二次電池の陰極上に形成された高分子電解質層、前記高分子電解質上に形成された二次電池の陽極、前記二次電池の陽極上に形成された電流集電体を含めて構成されることを特徴とする。

【0026】

更に、前記P型半導体およびN型半導体は、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnO (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnS (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnSe (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - InSe (N型)、C

50

d Se (N型) - In (OH, S) (P型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0027】

更に、前記二次電池の陰極の素材は $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする。

10

【0028】

また、前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする。

20

【0029】

また、前記N型半導体と前記二次電池の陰極は3次元構造でインターロックされていることを特徴とする。

【0030】

また、前記N型半導体と前記二次電池の陰極は分子ナノ構造で複合化されていることを特徴とする。

【0031】

また、前記透明電極は硬質の基板または軟性基板上に形成されることを特徴とする。

【0032】

また、前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板はPI、PES、PET、PENのうちいずれか一つであることを特徴とする。

30

【0033】

また、前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0034】

更に、前記透明電極は前記P型半導体とオーミック接合を形成することができる材料で構成されることを特徴とする。

【0035】

一方、前記PN半導体層は、前記透明電極上に形成されたN型半導体および前記N型半導体上に形成されたP型半導体を含めて構成されることを特徴とする。

40

【0036】

特に、前記二次電池層は、前記P型半導体上に形成された二次電池の陽極、前記二次電池の陽極上に形成された高分子電解質層、前記高分子電解質層上に形成された二次電池の陰極、前記二次電池の陰極上に形成された電流集電体を含めて構成されることを特徴とする。

【0037】

また、前記P型半導体およびN型半導体は、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnO (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnS (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - ZnSe (N型)、 Cu(InGa)Se_2 (P型) - InSe (N型)、 CdSe (N型) - In(OH, S) (P型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを

50

を特徴とする。

【0038】

更に、前記二次電池の陰極の素材は $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする。

10

【0039】

また、前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする。

20

【0040】

また、前記P型半導体と前記二次電池の陽極は3次元構造でインターロックされていることを特徴とする。

【0041】

また、前記P型半導体と前記二次電池の陽極は分子ナノ構造で複合化されていることを特徴とする。

【0042】

また、前記透明電極は硬質の基板または軟性基板上に形成されることを特徴とする。

【0043】

また、前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板はPI、PES、PET、PENのうちいずれか一つであることを特徴とする。

30

【0044】

また、前記高分子電解質層はリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0045】

更に、前記透明電極は前記N型半導体とオーミック接合を形成することができる材料で構成されることを特徴とする。

【0046】

一方、本発明の別の様態である光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法は、

(a) 基板上に透明電極を形成する段階、

(b) 前記透明電極上にPN半導体層を形成する段階、

(c) 前記PN半導体層上に二次電池層を形成する段階

40

を含めて構成されることを特徴とする。

【0047】

特に、前記(b)段階は、

(b-1) 前記透明電極上にP型半導体を形成する段階、

(b-2) 前記P型半導体上にN型半導体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする。

【0048】

更に、前記(c)段階は、

(c-1) 前記N型半導体上に二次電池の陰極を形成する段階、

50

- (c-2) 前記二次電極の陰極上に高分子電解質層を形成する段階、
- (c-3) 前記高分子電解質層上に二次電池の陽極を形成する段階、
- (c-4) 前記二次電池の陽極上に電流集電体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする。

【0049】

また、前記P型半導体およびN型半導体は、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnO (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnS (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnSe (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - InSe (N型)、 CdSe (N型) - $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ (P型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする。

10

【0050】

更に、前記二次電池の陰極の素材は $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする。

20

【0051】

また、前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする。

【0052】

また、前記(b-2)段階は、高分子テンプレート技術を利用して前記N型半導体の比表面積を増大させることを特徴とする。

30

【0053】

また、前記(b-2)段階は、高分子ビーズを分散および乾燥する段階、前記N型半導体の材料を蒸着する段階、前記高分子ビーズを熱処理して分解する段階を含めて構成されることを特徴とする。

【0054】

また、前記(b-2)段階は、電気放射法を利用して前記N型半導体の比表面積を増大させる段階を更に含めて構成されることを特徴とする。

【0055】

更に、前記電気放射法を利用して前記N型半導体の比表面積を増大させる段階は、電気放射法によりN型半導体の材料のナノファイバーを製造する段階、前記ナノファイバーを熱圧着し、ツイストされた構造を得る段階と含めて構成されることを特徴とする。

40

【0056】

また、前記(b-2)段階は、水溶液共沈法を利用して前記N型半導体を前記二次電池の陰極を分子ナノ構造で複合化する段階を更に含めて構成されることを特徴とする。

【0057】

更に、前記(a)段階は、硬質の基板または軟性基板上に前記透明電極を形成することを特徴とする。

【0058】

また、前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性

50

基板はPI、PES、PET、PENのうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0059】

また、前記高分子電解質層は、リチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0060】

また、前記透明電極は前記P型半導体とオーミック接合を形成することができる材料で構成されることを特徴とする。

【0061】

一方、本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池の製造方法において、前記(b)段階は、

- (b-1) 前記透明電極上にN型半導体を形成する段階、
- (b-2) 前記N型半導体上にP型半導体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする。

【0062】

更に、前記(c)段階は、

- (c-1) 前記P型半導体上に二次電池の陽極を形成する段階、
- (c-2) 前記二次電極の陽極上に高分子電解質層を形成する段階、
- (c-3) 前記高分子電解質層上に二次電池の陰極を形成する段階、
- (c-4) 前記二次電池の陰極上に電流集電体を形成する段階

を含めて構成されることを特徴とする。

【0063】

また、前記P型半導体およびN型半導体は、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnO (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnS (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - ZnSe (N型)、 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (P型) - InSe (N型)、 CdSe (N型) - $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ (P型) の組み合わせのうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0064】

更に、前記二次電池の陰極の素材は $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 LiCoVPO_4 、 $\text{LiM}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{LiM}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ のうちいずれか一つであり、前記二次電池の陽極の素材は $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}'_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0065】

また、前記二次電池の陰極の素材として、前記羅列された陰極素材の複合物を使用するか、前記二次電池の陽極の素材として、前記羅列された陽極素材の複合物を使用することを特徴とする。

【0066】

また、前記(b-2)段階は、高分子テンプレート技術を利用して前記P型半導体の比表面積を増大させることを特徴とする。

【0067】

また、前記(b-2)段階は、高分子ビーズを分散および乾燥する段階、前記P型半導体の材料を蒸着する段階、前記高分子ビーズを熱処理して分解する段階を含めて構成され

10

20

30

40

50

ることを特徴とする。

【0068】

また、前記（b-2）段階は、電気放射法を利用して前記P型半導体の比表面積を増大させる段階を更に含めて構成されることを特徴とする。

【0069】

更に、前記電気放射法を利用して前記P型半導体の比表面積を増大させる段階は、電気放射法によりP型半導体の材料のナノファイバーを製造する段階、前記ナノファイバーを熱圧着し、ツイストされた構造を得る段階と含めて構成されることを特徴とする。

【0070】

また、前記（b-2）段階は、水溶液共沈法を利用して前記P型半導体を前記二次電池の陽極を分子ナノ構造で複合化する段階を更に含めて構成されることを特徴とする。

【0071】

更に、前記（a）段階は、硬質の基板または軟性基板上に前記透明電極を形成することを特徴とする。

【0072】

また、前記硬質の基板はガラス、ステンレス基板のうちいずれか一つであり、前記軟性基板はPI、PES、PET、PENのうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0073】

また、前記高分子電解質層は、リチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質、イオン性液体のうちいずれか一つであることを特徴とする。

【0074】

また、前記透明電極は前記N型半導体とオーミック接合を形成することができる材料で構成されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0075】

前記のような本発明の光エネルギーによる自家充電式二次電池によると、

第1に、光電変換層で発生する電気エネルギーを再結合などの電子損失を最小化しつつ電気貯蔵層に貯蔵させてエネルギー効率を極大化することができる。

【0076】

第2に、数個の光電池を接合した構造でも、エネルギー効率の減少および連結回路の複雑さを克服することができる。

【0077】

第3に、光電変換層の電気生成速度と歩調を合わせることのできる電気貯蔵が可能である。

【0078】

第4に、高いエネルギー効率が長期間持続される。

【0079】

第5に、光電変換層が光を受けて電力を生産する時、その下段に位置するエネルギー貯蔵用二次電池層が高温で加熱され、電解質分解による内部の過度な圧力上昇が発生することを防止することができる。

【0080】

第6に、既存二次電池の周期的な充電の必要性和容量増設の限界、および安全性の問題、国際的な環境問題を解消し、優れた耐衝撃性および耐久性を持つため、相当な商業的・経済的効果が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0081】

以下、本発明を添付図面を参照にして詳しく説明するが、本発明がこれに限定されるわけではない。

【0082】

従来技術は太陽電池を集光板にて生産し、別途の蓄電池に貯蔵したが、本発明は電流を

10

20

30

40

50

生産する機能と生産された電流を貯蔵する機能を一体化すると同時に、移動性および便宜性を極大化した光エネルギーによる自家充電式二次電池に関する。

【0083】

特に、本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池は究極的に光半導体のように光感応に電化生成特性と二次電池の電極活物質のように電化貯蔵特性を同時に有するハイブリッド形電極素材を分子構造制御によるナノ構造体に合成し、光変換効率およびエネルギー貯蔵効率を同時に極大化することができる方法である。

【0084】

現在の技術水準で電気エネルギー貯蔵層として現在使用されている二次電池の場合、大部分の駆動電圧が1.5V以上、特にリチウム二次電池の場合、3.5V以上であり、上部の太陽電池層で生成された電気エネルギーを利用した直接充電が不可能であるが、その理由は一般的に全種類の太陽電池は約0.4～1.3Vの出力電圧を示すためである。従って、図1の上側に図示されるように、数個の太陽電池を直結11して出力電圧を二次電池10の充電圧と一致する制御が必要であるが、このためには太陽電池内の多くの内部抵抗12による効率減少が不可避である。

【0085】

従って、前記のような太陽電池のモジュール化による効率低下を根本的になくし、太陽電池から発生する電気エネルギーを損失なしにエネルギー貯蔵層で即座に充電が可能となるようにするために、i) 図1の下側に図示される通り、太陽電池を二次電池と一体形に構成(13)しなければならない、ii) 二次電池層の作動電圧を制御して0.4～1.3Vの領域で充電が可能となるように構成しなければならない。iii) これと同時に、既存二次電池と比較した時、類似したサイクル特性を示し、これを硬質(rigid)基板だけでなく、応用範囲の拡大および耐久性を良くするために、柔軟性基板上に具現が可能でなければならない。

【0086】

更に、前記のような目的、即ち、太陽電池から発生される出力電圧を損失なしに二次電池層に貯蔵するために、本発明は金属酸化物または金属リン酸化物を二次電池層の陽極および陰極剤として使用する二次電池を提供する。

【0087】

本発明で使用される金属酸化物および金属リン酸化物の種類としては、 $A_x M_y O_2$ ($A = Li, Na, K, M = metal\ cation, 0 \leq x \leq 1, 0.5 \leq y \leq 2$)、 $A_x (B_2) X_4$ ($A = Li, Na, K, M = metal\ cation, 0 \leq x \leq 2$)、 $LiMPO_4$ ($M = metal\ cation$) であり、下記のように選択される。

【0088】

陰極素材としては $LiM_y Fe_{1-y} PO_4$ 、 $V_2 O_5$ 、 $LiV_3 O_8$ 、 $LiCoVP O_4$ 、 $LiM'_z Co_{1-z} O_2$ 、 $LiCo_a Ni_b Mn_c O_2$ ($a+b+c=1$)、 $LiM'_z Ni_{1-z} O_2$ 、陽極の素材は $Li_{1-x} M'_z Co_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} Co_a Ni_b Mn_c O_2$ ($a+b+c=1$)、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Ni_{1-z} O_2$ 、 $LiM_y Fe_{1-y} PO_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Co_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} Co_a Ni_b Mn_c O_2$ ($a+b+c=1$)、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Ni_{1-z} O_2$ 、 $LiM_y Fe_{1-y} PO_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Co_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} Co_a Ni_b Mn_c O_2$ ($a+b+c=1$)、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Ni_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} M'_z Co_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} Co_a Ni_b Mn_c O_2$ ($a+b+c=1$)、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Ni_{1-z} O_2$ 、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ 、 $Li_{1-x} M'_z Mn_{2-z} O_4$ が可能であり、陽極および陰極共に該当物質の複合物も使用が可能である。

【0089】

以下、図2を参照にして本発明の高エネルギー密度を有する光充電二次電池の基本原理解および構成について更に詳しく説明する。

【0090】

光発電層は半導体の性質を利用して光を電気エネルギーに変換する装置であり、電子が非対称的に存在するP-N接合ダイオードで構成されている。N型半導体は（-）電荷を帯びた電子を引き寄せる性質を有しており、反対にP型半導体は（+）電荷を引き寄せる性質があるため、各々（-）電荷および（+）電荷は両側の電極部に集まる。このダイオードにその物質の伝導帯（Ec：conduction band）と価電子帯（Ev：valence band）間のエネルギーの差であるバンドギャップエネルギー（Eg：band gap energy）以上の光を加えた場合、この光のエネルギーを受けて電子は価電子帯から伝導帯に励起される。

【0091】

即ち、図2から分かるように、エネルギー準位により電子はP型半導体側からN型半導体側に漂動しながら、界面に「1」のような経路で移動し、移動した電子は電位差に「3」のような経路でエネルギー貯蔵層の陰極に移動して還元反応によりエネルギーが貯蔵される。

【0092】

図2において、 V_L は光電変換層の電位差であり、 V_S はエネルギー貯蔵層の電池差を各々表す。図示されるように、光による光電変換層とエネルギー貯蔵層が組み合わせられ、自発的な電子の移動が行われるためにはエネルギー準位が伝導帯（N型半導体）＞二次電池の陰極＞二次電池の陽極＞価電子帯（P型半導体）で構成されなければならない、エネルギー貯蔵層を構成するための素材選定においても前記のようなエネルギー準位を考慮して選定しなければならない。

【0093】

以下、図3～図6を参照にして、本発明の一実施例について詳しく説明する。

【0094】

図3は、前記図2で説明した光充電二次電池原理により構成された本発明の一実施例を表す断面図である。光が透過する最上層部は透明電池31となっており、下記はN型半導体32、次の層はP型半導体33と二次電池の陽電極34が接触面を広げるために、3次元構造にインターロック38されている。陽電極の間のインターロック38の物理的向上および構成方法は下記にてより詳しく説明する。前記陽電極34の次にポリマー電解質分離膜35があり、二次電池の陰極層36と電流集電体37である銅板もしくはアルミニウム板が連結されている。

【0095】

図3の光による電池の作動は下記の通りである。光を受けるとN型半導体32では電子が、P型半導体33では正孔が両側電極部に集まり、N型半導体32の電子は外部導線に沿って移動して二次電池の陰極で還元反応を起こし、二次電池の陽極では下記化学式1のような反応により酸化反応が行われる。

[化学式1]



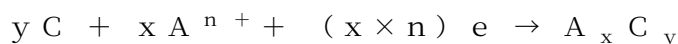
【0096】

ここで、hは正孔、 ABO_2 は二次電池の陽極素材33の成分を表す。

【0097】

一方、発生した金属イオン A^{n+} は、高分子電解質35を通過して陰極に移動し、下記化学式2のような還元反応により電気エネルギーに貯蔵される。

[化学式2]



【0098】

ここで、eは電子、Cは陰極組成を表す。

【0099】

図4は本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池の別の構成例を表す断面図である。光が透過する最上層部はやはり透明電極41となっており、次にP型半導体42、その次の層はN型半導体43と二次電池の陰極44が接触面を広げるために3次元構造

にインターロックされている（４８）。次の層はポリマー電解質層４５、次は陽極４６と銅もしくはアルミニウム集電体４７で構成されている。

【０１００】

図４の構造において、光を受けるＰ型半導体４２では透明電極４１に正孔（＋）が移動し、Ｎ型半導体４３に漂動された電子（－）は界面に沿って二次電池の陰極４４で還元反応を引き起こす。二次電池の陰極４４での還元反応によりポリマー電解質層４５の金属イオンは還元されて二次電池の陽極４６での酸化反応を誘発してエネルギーが貯蔵され、この時に発生された電子は外部導線に沿ってＰ型半導体に移動して正孔と結合する（４９）。

【０１０１】

以下、図８～図１１を参照にして、前記３次元構造でインターロック３８，４８する方法について詳しく説明する。

【０１０２】

まず、インターロックされた構造の物理的構成方法について説明する。図３の光電変換層のＰ型半導体３３と二次電池の陽極３４、そして図４のＮ型半導体４３と二次電池の陰極４４の接合面を形成する２次元および３次元のネットワーク構造の製造が可能であるが、これは高分子テンプレート技術を利用するものであり、ポリメチルメタクリレート（PMMA）とポリスチレン（PS）のような高分子ビーズを活用する。

【０１０３】

多様なサイズを持つ高分子ビーズを作ろうとする基板上に分散させ、乾燥する。図８はPMMAビーズの分散されたイメージを表す。以後、高分子のガラス転移温度が低い点を考慮し、室温で物理的蒸着（スパッタリング、Pulsed Laser Deposition）および化学的な蒸着（Chemical Vapor Deposition, Atomic Layer Deposition）を利用し、構成させようとする半導体の材料を蒸着する。最終的に高分子を分解し得る温度で熱処理を通して反応面積が大きく増大された２次元のネットワークを得ることができる。特に、蒸着方法で得ることができる半導体材料の選択に大きく制約がないため、多様な種類に対して適用させることが可能である。３次元のネットワーク構造は２次元構造の反復的な工程過程を通して得ることができる。実施例として、図９および図１０に図示される通り、２次元の SnO_2 および ZnO ネットワーク構造を得るためにテンプレート技術を活用することができる。

【０１０４】

一方、３次元的インターロックされた構造製造のための化学的構成方法として、１次元構造のナノファイバーを使用する方法がある。特に、このようなＮ型金属酸化物の半導体の場合、特定物質に局限されず、Ｎ型の特性を表すものであればいずれもナノファイバーで作ることが可能である。このような金属酸化物の物質は TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 などを含む。実施例として、１次元の ZnO ナノファイバーネットワーク構造を得るために、電気放射法を使用する。

【０１０５】

図１１の（a）は、電気放射後に得られた ZnO/PVAc 複合ナノファイバーの写真であり、 $200\sim600\text{nm}$ 前後の複合ナノファイバーがよく形成されていることが分かる。熱圧着の過程なしに得られたナノファイバーは、図１１の（b）のように $200\sim600\text{nm}$ のサイズの ZnO で形成されることが分かるが、接着性が悪いため基板から容易に脱離するという現象が観察される。これを克服するために熱圧着過程を経て熱処理をした場合、図１１の（c）と（d）のように、独特な形態のツイストした構造が得られることが分かる。また、図１１の（d）の挿入写真（inset）のようにツイストされたナノファイバーは個別単結晶 ZnO で構成されていることを確認することができる。

【０１０６】

以下、図５および図６を参照にして、本発明のＰ型半導体と陽極、またはＮ型半導体と陰極を合成して一つの電極に製造した一実施例について説明する。

【０１０７】

図5の構造は図3の構造のP型半導体33と二次電池の陽極34を分子構造によるナノ構造で合成し、一つの電極53で製造したものである。二次電池の陽極素材55とP型半導体54がナノ構造体で結合されているため、正孔が界面を透過しながら消滅される可能性をほとんどなくした。二次電池の酸化還元反応は前記化学式1および化学式2と同一に進められる。

【0108】

図6の構造は図4の構造のN型半導体43と二次電池の陰極44を分子構造によるナノ構造体で合成し、一つの電極63で製造したものである。二次電池の陰極素材65とN型半導体64がナノ構造体で結合されているため、電子が発生したらすぐさま還元反応（前記化学式2）により二次電池の陰極成分と反応してエネルギーが貯蔵される。二次電池の陽極67では前記化学式1の酸化反応により電子を失い、発生された金属イオンが電解質を通して二次電池の陰極63, 65と結合する。

10

【0109】

前記のナノ構造体は水溶液共沈法により製作され、下記実施例でより詳しく説明する。

【0110】

以下、図7を参照にして本発明の光電変換層の素材選択について詳しく説明する。

【0111】

図7は各半導体物質のV(NHE)、即ち、標準水素電位に対するポテンシャル(potential)をリチウムイオンとの層体的エネルギーポテンシャルに変換させて図示した図面である。リチウム二次電池の電極素材中、金属酸化物のエネルギー準位は大部分3.0~4.0Vで存在する。従って、前述したエネルギー準位条件を備える多様な組み合わせの化合物半導体の光電変換層の素材および二次電池層の電極素材の選択が可能である。

20

【0112】

図7において、N型半導体としてCdSを使用する場合、P型半導体としてCuInSe₂、CuGaSe₂、Cu(InAl)Se₂、Cu(InGa)Se₂の組み合わせが可能のため、Cu(InGa)Se₂(P型)－ZnO(N型)、Cu(InGa)S₂(P型)－ZnS(N型)、Cu(InGa)Se₂(P型)－ZnSe(N型)、Cu(InGa)Se₂(P型)－InSe(N型)、CdSe(N型)－In(OH, S)(P型)式に組み合わせが可能である。

30

【0113】

一方、前記二次電池層の電解質層35, 45, 56, 66としてはリチウム塩を含む液体電解質、電導性ポリマー電解質およびイオン性液体を使用することができる。

【0114】

また、基板の材質としてはステンレスホイル、チタニウム(Ti)ホイル、銅(Cu)ホイル、アルミニウム(Al)ホイル、ニッケル(Ni)ホイルのような金属薄板もしくはPEN、PI(ポリイミド)、PETのようなポリマー基板なども使用が可能である。ポリマー基板を使用する場合は電気伝導度を付与するために、Al、Cu、Ti、Niなどの金属でコーティングする。

【0115】

本発明での二次電池層の製造方法はN型半導体層上に陰極層、電解質層、陽極層を順に積層するか、P型半導体層上に陽極層、電解質層、陰極層を順に積層する。積層方法としては真空蒸着法を使用して薄膜形態で製造するか、粉末形態の電極を導電剤および結合剤を混合して塗布することもできる。

40

【0116】

また、光充電二次電池の基板としては硬質の基板(ガラス、ステンレス基板など)と軟性基板(PI、PES、PET、PENなどのような不透明および透明高分子)の両方の使用が可能である。従って、軟性基板である場合、PIは工程温度が250℃以下、PES、PET、PENなどの高分岐板は120℃以下でのみ可能であるため、アルミニウムまたは金属電極の製作のためのメタル薄膜の蒸着方法はスパッタリングや、電子サイクロ

50

トロン化学蒸着法でのみ可能であるが、その外の硬質基板は熱処理温度の制約なしに作業が可能である。

【0117】

以下、光充電二次電池を製造するための好ましい実施例を叙述する。しかし、本発明の権利範囲が下記の好ましい実施例により制限されないことは本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者ならば自明である。

【実施例1】

【0118】

本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池は、下部柔軟性基板と、その上の下部電極、その上に吸収層、その上に緩衝層、その上にウィンドウ層、その上に二次電池層を有する多層膜構造で成り立ち、本発明の場合、二次電池の陰極層が上部電極として作動する。

【0119】

透明なフレキシブル下部電極の形成のためには、A r y L i t e、無色P IもしくはU p i l e x などのような高耐熱性有軟性基板素材上にI T Oをスパッタリング法を利用するか、もしくは大韓民国特許第10-613405号に提示された電子サイクロトロン常温化学蒸着法によりフッ素ドーピングS n O₂を0.08~0.1 μmの厚さで蒸着する。下部電極は後述した吸収層として使用される、例えばP型C u (I n , G a) (S e , S)₂ (以下‘C I S’という)層と電氣的に最小接触抵抗を有するか、もしくはオーミック接合を形成し得るそのどのような材料でも可能であり、C I Sの電子親和度より大きな仕事関数を有する金属(M o、C r、N i、P t、P dなど)もしくは酸化物層(N i O、A l₂O₃:Z n Oなど)を有する複合膜などが使用され得る。金属を下部透明電極として使用する場合、透明度がないため20nm以下に薄く形成させたり、開口率の確保のためにパターニングを行うことができる。また、下部透明電極の抵抗を最小化するためにバス電極としてパターニングされた金属電極をまず形成し、太陽光の透過度が高い酸化物電極を追加で形成させる方法が最も好ましい。一方、C I Sの電子親和度より小さい仕事関数を有する材料を接合させる場合も、太陽電池の効率が落ちるだけで使用は可能である。

【0120】

下部電極上のP型半導体吸収層は、C I S、C d T eなどの広帯域ギャップ(w i d e b a n d g a p)半導体物質のうち、可視光線領域、即ち、400~800nmの範囲で吸収効率が高い物質を使用する。例えば、C I S薄膜形成のためにC u、I n、G a、S e金属元素を高真空チェンバー内で同時に蒸発させ、同時に基板を特定温度以上に加熱させ、例えばP Iの場合、400℃、C I S薄膜を厚さ2~3 μm内外で蒸着する。この場合、光電変換効率の極大化のためにC I S薄膜蒸着を3段階に分けて行うことができる。即ち、(I n、G a) S eをまず形成させた後、C u S e層を蒸着し、3段階で再び(I n、G a) S eを形成させることでC I S層の中間領域のC u濃度が高くなるように意図的に作ることができる。このように作られたC I S層は380℃以上の高温およびS eもしくはH₂ S e+H₂ S混合気体雰囲気下で数分~30分間熱処理させることで、C u (I n、G a) S e₂半導体層に転換させることができる。吸収層の形成が完了した基板は単位セルの定義のためにパターニングを実施する。パターニングはレーザースクライビングもしくは機械的スクライビング法を使用することができ、下部膜損傷を最小化するために機械的スクライビングを選択することができる。

【0121】

緩衝層は厚さが約50nmである広帯域ギャップ半導体物質を使用して形成される。C d S、Z n S、Z n S e、I n (O H)_x S_yなどが可能であり、これらのうち最も簡単に成膜が可能なC d Sを使用する。C d S蒸着のためには酢酸カドミウム、(H₂N)₂C SをC dおよびSの原料物質として使用し、N H₃を溶液のp H調節用として使用する化学浴析出法を適用した。原料物質とアンモニアが浸かった反応容器を水重湯加熱し、65~95℃の範囲で目標厚さを得るまで1~30分間攪拌して維持させる。基板温度が低

いほど蒸着速度は低くなるが、透過度が優れた薄膜を得ることができる。緩衝層の製作が完了した基板は蒸留水の洗浄および乾燥を経た後、次の段階に投入される。

【0122】

N型半導体のウィンドウ層は化学溶液法を利用してZnOをナノ・ロッド (nanorod) もしくはマイクロ・ロッド (micro-rod) 形態に製作する。ZnOナノ・ロッドはまずZnOナノ粒子を基板にディップコーティングした後、硝酸亜鉛とHMTAが同一モル比で混合された水溶液に基板を浸け、80～95℃の温度範囲で維持することで得られる。ディップコーティング時、基板除去速度はナノ粒子の分布密度を結晶化するため、最終ナノ・ロッドの最適分布密度を考慮して適切に調節しなければならない。ナノ・ロッドの成長時間は數位溶液温度によって異なり、1μmのZnOナノ・ロッドを得るために約2時間成長を進行させることができる。ZnOマイクロ・ロッドは酢酸亜鉛とHMTAを同一モル比で混合した水溶液に基板を浸け、60～95℃の温度範囲に維持することで得られる。初期成長温度を低く維持し、成長速度を下げることでナノ粒子形態の薄膜をまず形成した後、成長温度を90℃以上に維持することで、ナノ粒子に選択的にマイクロ・ロッドを垂直方向に成長させることができる。例えば、95℃の成長温度を使用する場合、1時間後に1μmのZnOマイクロ・ロッドが得られる。

【0123】

次に、二次電池層の形成のためには、前記製作されたZnO層上に陰極電極、高分子電解質層、陽極電極の順に成膜を行う。必要に応じては高分子電解質層を液体もしくはゲル形態の電解質をセパレータに含沈させた形態に製造することもできる。陰極電極の形成のためにはLiFePO₄陰極活物質0.85gとアセチレンブラック導電材0.1gをポリフッ化ビニリデン結合剤0.05gが溶解されているNMP溶液状に添加した後、ミキサーを利用して均一に混合する。この時、混合物の粘度はNMPを利用して適切な水準で低くし、ZnOマイクロ・ロッド層に重力および毛細管現象を通して均一に塗布されるように調節する。その後、混合された電極材料を予め製作されたZnOマイクロ・ロッド層に塗布した後、製作された電極を真空下で摂氏120℃で12時間加熱することで、残余溶媒および水分を除去する。陰極電極の製造は前記方法以外に適切なターゲット物質を使用した化学的、物理的蒸着法を活用して製作することができる。

【0124】

前記陰極電極上に高分子電解質層の製造方法は下記の通りである。エチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) (3:1 v/v%) 8～11mL、PAN (mw15万) 1～1.3g、pvd f (761) 0.2～0.5g、電解質塩としてLiCf3SO3もしくはLiPF6 1～1.5gを原料物質として使用する。まずEC/PC (3:1) 溶媒に電解質塩1～1.5gを攪拌器で十分に溶かす。完全に溶かした電解液にPAN 1.3gとpvd f 0.2gを入れて約5時間300rpmの速度で分散させた後、溶液の温度が120～130℃で2時間加熱溶解すると淡黄色の透明な電解質溶液に変わる。容器で完全に溶解された淡黄色の透明ポリマー溶液をマイラーフィルム上に100～200μmドクターブレードでゆっくり鑄造し、高分子電解質膜を得る。得られた高分子電解質膜は室温で5～20時間エージングした後、リチウム高分子電池の電解質分離膜を使用して陰極電極上に積層する。

【0125】

高分子電解質層上に陽極電極の製造のためには、LiCoO₂陽極活物質0.94gおよびアセチレンブラック導電材0.03gをポリフッ化ビニリデン結合剤0.03gが溶解されているNMP溶液状に混合した後、柔軟性を持つように20μm以下の薄いアルミニウム板状に塗布する。その後、真空下で摂氏120℃で12時間加熱することで残余溶媒および水分を除去する。製造された電極をリチウム金属を帯電極として使用し、電気化学的な方法でリチウムを除去し、Li_{1-x}CoO₂ (0<x≤0.7) 陽極電極を作る。リチウムが部分的に脱離された陽極電極を製造するためには、陽極活物質を製造した後、化学的な方法で除去することもでき、合成時、リチウムの量を人為的に少なくして製造することもできる。この場合、電極製造工程でアルミニウム上に塗布、乾燥した後、電気

化学的な方法によるリチウム除去工程は省略してもよい。前記方法にて製造された陽極電極を予め製作された高分子電解質層に陽極電極層を接触するように積層する。前記方法により製造された二次電池層の充放電曲線を図12に図示し、平坦電位約0.6Vの特性を表している。陽極および陰極活物質は本実施例で技術されたもの以外に既に叙述された候補物質群の中から選択が可能である。

【0126】

前記電極の積層順序は、フレキシブル透明下部電極とアルミニウムもしくは銅集電体を除外して逆順となり得る。

【実施例2】

【0127】

光エネルギーによる自家充電式二次電池は下部柔軟性基板と、その上に下部電極、その上にウィンドー層、その上に緩衝層、その上に吸収層、その上に二次電池層を有する多層膜構造にて一般的になっており、本発明の場合、二次電池の陽極層が上部電極として作動する。

【0128】

透明なフレキシブル下部電極形成のためにはAryLife、無色PI、もしくはUpilexなどのような高耐熱性柔軟性基板素材上にAl、AlNiなどの純金属もしくは合金を使用して太陽光の透過が最大限に行われるようにグリッド形態に配置する。下部透明電極は電子ビーム蒸発法で形成させ、抵抗を減らすために2μm以上のAl層を使用して下部に約50~100nmのNiを挿入して接触抵抗を減らすことができる。

【0129】

N型半導体ウィンドウ層は化学溶液法を利用してZnOをマイクロ・ロッド形態に製作する。ZnOマイクロ・ロッドは酢酸亜鉛とHMTAを同一モル比で混合した水溶液に基板を浸け、60~95℃の温度範囲で維持することで得られる。初期成長温度を低く維持し、成長速度を低めることでナノ粒子形態の薄膜をまず形成した後、成長温度を90℃以上に維持することでナノ粒子に選択的にマイクロ・ロッドを垂直方向に成長させることができる。例えば、95℃の成長温度を使用する場合、2時間の成長で1μmの長さのZnOマイクロ・ロッドを得ることができる。下記に技術する吸収層にN型の3次元形状を伝達するためにZnOマイクロ・ロッドの分布を調節することもできる。これは化学溶液法成長に先立ちスパッタリングを利用したZnO薄膜を50nmの厚さで形成させ、写真現像工程をZnOマイクロ・ロッドのシード層として使用して得ることができる。

【0130】

緩衝層は厚さが約50nmである広帯域ギャップ半導体物質を使用して形成させる。CdS、ZnS、ZnSe、In(OH)_xS_yなどが可能であり、これらのうち最も簡単に成膜が可能なCdSを使用する。CdS蒸着のためには酢酸カドミウム、(H₂N)₂CSをCdおよびSの原料物質として使用し、NH₃を溶液のpH調節用として使用するCBD法を適用した。原料物質とアンモニアが浸かった反応容器を水重湯加熱をし、65~95℃の範囲で目標厚さを得るまで1~30分間攪拌、維持させる。基板温度が低いほど蒸着速度は低くなるが、透過度が優れた薄膜を得ることができる。緩衝層の製作が完了した基板は蒸留水の洗浄および乾燥を経た後、下記段階で投入される。

【0131】

P型半導体吸収層はCIS、CdTeなどの広帯域ギャップ半導体物質のうち可視光線の領域、即ち、400nm~800nmの範囲で吸収効率が高い物質を使用する。例えば、CIS薄膜形成のためにCu、In、Ga、Se金属元素を高真空チェンバー内で同時に蒸発させ、基板を特定温度以上に加熱させ、例えば、PIの場合、400℃、CIS薄膜を厚さ2μm内外で蒸着する。この場合、光電変換効率の極大化のためにCIS薄膜蒸着を3段階に分けて行うことができる。即ち、(In、Ga)Seをまず形成させた後、CuSe層を蒸着し、3段階で再び(In、Ga)Seを形成させることでCIS層の中間領域のCu濃度が高くなるように意図的に作ることができる。このように作られたCIS層は380℃以上の高温およびSeもしくはH₂Se+H₂S混合気体雰囲気下で数分

10

20

30

40

50

～30分間熱処理させることで、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 半導体層に転換させることができる。吸収層の形成が完了した基板は単位セルの定義のためにパターニングを実施する。パターニングはレーザースクライビングもしくは機械的スクライビング法を使用することができ、下部膜損傷を最小化するために機械的スクライビングを選択することができる。

【0132】

次いで、二次電池層の形成のためには、前記製作されたCIS層上に陽極電極、高分子電解質層、陰極電極の順に積層をし、陽極としてはリチウムが除去された $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、陰極としては LiFePO_4 を使用し、その他の製造方法は実施例1と同一である。前記方法により製造された二次電池層の充放電曲線を図13に図示し、平坦電位約0.5Vの特性を表している。陽極および陰極活物質は本実施例で記述したもの以外にも既に叙述された候補物質群の中から選択が可能である。

【実施例3】

【0133】

光電変換層の効率を高めるために表面積が広いN型半導体の製造方法として後述する方法を使用し、二次電池層の陽極としてリチウムが除去された LiFePO_4 、陰極として LiCoO_2 を使用する外は、実施例1の方法と同様に実施する。前記方法により製造された二次電池層の充放電曲線を図14に図示し、平坦電位が約0.3Vの特性を表している。陽極および陰極活物質は本実施例で記述したもの以外に既に叙述された候補物質群の中から選択が可能である。

【0134】

比表面積を大きく増大させた多孔性金属酸化物半導体層を形成するために、高分子テンプレート技術を活用する。

【0135】

まず800nmサイズのPMMAビーズを分散させる。ここで、ビーズのサイズを変えることができる。PMMA(Soken Chemical & Engineering Co)ビーズは0.5～2wt%の濃度変化を持ち、エタノール、水またはエタノール／水の混合溶液に添加し、超音波過程を通して分散される。使用する基板またはP型基板(太陽電池のP-N接合をなすため)上にスポイトを通して滴下を行い乾燥をさせると、図8のように2～3層の多層を有するPMMAを得ることができる。この時、水溶液内にPMMAの濃度調節などを通して、単層のモノレイヤーテンプレートを得ることも可能であり、スピニングのような方法を利用することもできる。更に、PMMAだけでなく、球状をなしていればどのような種類の高分子も可能であり、例えばポリスチレン(PS)のような多様な形態のビーズを使用することができる。分散後にはフードで2時間以上乾燥させた後、次の工程を進行する。

【0136】

分散されたPMMA上の電極用金属酸化物の薄膜蒸着は物理的蒸着および化学的蒸着のいずれも可能であり、スパッタリングおよびPLDのような物理的蒸着では所望する金属酸化物半導体ターゲットを利用し、化学的蒸着では所望する前駆体物質を利用して、金属酸化物の薄層を製造する。高分子テンプレートが熱に弱いため、変形を防止するために室温で蒸着を実施し、その後、酸処理および熱処理により高分子を除去する。特に、PMMAが分解される過程で空である半球構造を得ることで、比表面積が大きく増大し、表面反応性が大きく増大された薄膜を得ることができる。図9はこのように得られた金属酸化物酸化亜鉛の半球構造の走査電子顕微鏡イメージを表している。図10は酸化亜鉛半球の拡大したイメージとして、本来使用されたPMMAのテンプレートのサイズと類似した空の酸化亜鉛半球構造が得られることが分かる。

【0137】

現在まで実施例で見せた2次元ネットワーク半球構造の製造は特定物質に局限されたものであり、室温蒸着過程を通して得ることができる物質である場合、多様な金属酸化物の半導体に適用が可能である。従って、P-N接合をなす光電変換電極層に有用に適用する

ことが可能である。

【実施例 4】

【0138】

光電変換層の効率を高めるために、表面積が広い N 型半導体の製造方法により後述する方法を使用する外は、実施例 1 と同様の方法にて実施する。

【0139】

3 次元の金属酸化物の半導体ネットワーク構造を得るために、ZnO ナノファイバーを電気放射法を利用して製造した。ポリ酢酸ビニル (Mw 1, 000, 000) 2.4 g をジメチルホルムアミド 15 mL に添加し、約 1 日溶解させた高分子溶液と酢酸亜鉛 6 g をジメチルホルムアミド 15 mL に溶解させた溶液を混合する。この時、ゾルーゲル反応のための触媒として酢酸 2 g を入れて 2 時間以上攪拌し、反応させる。反応が行われた前駆体をシリンジに移して浸け、電気放射装置に装着した後、シリンジの先端 (tip) と基板 (この場合、センサー電極) の間に電圧をかけてファイバーを得る。ここで、電圧は 15 kV であり、フロー率は $15 \mu\text{L}/\text{min}$ 、先端と基板との間の距離は約 10 cm である。特に、ゾルーゲル反応のために使用された酢酸の含量によって ZnO ナノファイバーの微細構造の変化を観察することができる。図 11 の (a) は電気放射後に得られた ZnO/PVAc 複合ナノファイバーの写真を表している。200~600 nm 前後の複合ナノファイバーが形成されていることが分かる。熱圧着過程なしに得られたナノファイバーは図 11 の (b) のように、200~600 nm のサイズの ZnO で形成されることが分かるが、接着性が悪いため基板から容易に脱離する現象が観察される。これを克服するために熱圧着過程を経て熱処理した場合、図 11 の (c) と (d) のように、独特な形態のツイストされた構造が得られることが分かる。更に、図 11 の (d) のインセット (insert) のようにツイストされたナノファイバーは個別単結晶 ZnO で構成されていることを確認することができる。このように得られた 1 次元構造の ZnO ナノファイバーは太陽電池の N 型半導体層として活用することができる。

【実施例 5】

【0140】

光電変換層のバルクヘテロ接合 (bulk heterojunction) 効率を高めるために後述する方法を使用する。

【0141】

光電変換層の製造順序としてまず、インジウムスズ酸化物 (ITO)、フッ素がドーピングされた酸化スズ ($\text{SnO}_2:\text{F}$) もしくはフッ素がドーピングされた酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{F}$) がコーティングされたポリエチレンテレフタレート (PET) 板を $5 \times 5 \text{ cm}$ に切断した後、メタノールとイソプロパノールが入っている超音波浴で有機物を除去する。よく乾燥させた PET 板上に ~100 nm のポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ (スチレンスルホネート) (PEDOT-PSS; Baytron P, Bayer Ag、独) をスピンコーティングして薄膜を形成させる。光活性層は N 型半導体物質であるポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) と P 型半導体物質である [6, 6]-フェニル-C61-ブチル酸メチルエステル (PCBM) を 1:3 wt% でクロロベンゼンと 0.07 w/v% で混合した後、PEDOT-PSS 層上に 100~150 nm の厚さでスピンコーティングする。これらの物質は自然に分離されて層を成す。光電変換層の特性は光条件、 $\text{AM}1.5100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ と大気状態で実施し、開放回路電圧 = 600 mV、短絡回路電流 = $6.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、FF (fill factor) = 0.39、効率 (energy conversion efficiency) = 1.54% で表れた。

【0142】

次いで、二次電池層の形成のために、前記製作された P3HT 層上に陰極電極、高分子電解質層、陽極電極の順で積層する外は実施例 1 と同様に実施する。

【実施例 6】

【0143】

光電変換層の製造順序として、まずインジウムスズ酸化物（ITO）、フッ素がドーピングされた酸化スズ（ $\text{SnO}_2:\text{F}$ ）もしくはフッ素がドーピングされた酸化亜鉛（ $\text{ZnO}:\text{F}$ ）がコーティングされたポリエチレンテレフタレート（PET）板上にPEDOT-PPSを30nmでスピンコーティングする。よく乾燥させたITO/PEDOT:PPS層上に熱性同時蒸着法（ 10^{-7} torr ）を利用してP型物質である亜鉛フタロシアニン（ZnPc）とN型物質であるC60を利用してPIN構造を形成する。まず、ZnPcを40nmを蒸着した後、 $\text{ZnPc}:\text{C60}=1:1$ （v/v）で蒸着し、C60を30nmで蒸着する。蒸着速度はいずれも1/sとする。光電変換層の特性は光条件、 $\text{AM1.5 } 100\text{ mW}/\text{cm}^2$ と大気状態で実施した。その結果、開放回路電圧=570mV、短絡回路電流=5.2mA/cm²、FF=0.51、効率=1.5%で表れた。

10

【0144】

次いで、二次電池層の形成のために、前記製作されたC60層上に陰極電極、高分子電解質層、陽極電極の順に積層する外は、実施例1の方法と同様に実施する。

【実施例7】

【0145】

光電変換層の効率を高めるために実施例1の構成でN型半導体層と二次電池の陰極層を分子ナノ構造に複合化された電極層を下記のような方法、即ち水溶液共沈法で製造し、その他の構成部分は実施例1と同様である。

【0146】

数～数十nmのサイズの LiFePO_4 陰極活物質粒子を硝酸亜鉛とHMTAが同一モル比で溶解された水溶液に混合した後、この混合溶液に基板を浸け、80～95℃の温度範囲に維持してN型半導体であるZnOと二次電池の陰極である LiFePO_4 が分子ナノ構造に複合化された電極を製造する。

20

【実施例8】

【0147】

光電変換層の効率を高めるために実施例1の構成でN型半導体層と二次電池の陰極層を分子ナノ構造に複合化された電極層を下記のような方法、即ち水溶液共沈法で製造し、その他の構成部分は実施例1と同様である。

【0148】

数～数十nmのサイズの LiFePO_4 陰極活物質粒子を硝酸亜鉛とHMTAが同一モル比で溶解された水溶液に混合した後、この混合溶液に基板を浸け、80～95℃の温度範囲に維持してN型半導体であるZnOと二次電池の陰極である LiFePO_4 が分子ナノ構造に複合化された粉末を製造する。この粉末をスクリーンプリント法にて基板上にコーティングしてN型半導体であるZnOと二次電池の陰極である LiFePO_4 が分子ナノ構造に複合化された電極を製造する。

30

【実施例9】

【0149】

先に説明した実施例1～8を基に代表的な光電変換層の素材を選定して製造した光エネルギーによる自家充電式二次電池の充放電実験を下記のように実施し、性能を評価した。充電は AM1.5 （ AM1.5 ）フィルターを利用する人口太陽光源を使用し、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 光量の白色光を自家充電二次電池に照射した。この時、自家充電二次電池の電極での光起電力を測定し、二次電池層の電圧が光起電力で飽和されることを確認した後、充電を終了した。

40

【0150】

二次電池層の典型的な充放電曲線は図12～14に図示し、各々の実施例の特性値は下記表1の通りである。光充電二次電池のサイクルは最小100回以上維持されることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0151】

50

【図 1】二次電池と太陽電池の連結法に関し、上側は従来技術による二次電池と太陽電池の連結法を、下側は本発明による光電池を一体化した二次電池連結法を表した図面である。

【図 2】本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池の原理を説明した図面である。

【図 3】本発明の一実施例による P 型半導体と二次電池の陽極をインターロックした光エネルギーによる自家充電式二次電池の構成を表した図面である。

【図 4】本発明の一実施例による N 型半導体と二次電池の陰極をインターロックした光エネルギーによる自家充電式二次電池の構成を表した図面である。

【図 5】本発明の一実施例による P 型半導体と二次電池の陽極を複合化させた光エネルギーによる自家充電式二次電池の構成を表した図面である。

【図 6】本発明の一実施例による N 型半導体と二次電池の陰極を複合化させた光エネルギーによる自家充電式二次電池の構成を表した図面である。

【図 7】本発明による光エネルギーによる自家充電式二次電池の素材の選択範囲を表した図面である。

【図 8】走査電子顕微鏡で撮影した PMMA ビーズが分散されたイメージである。

【図 9】走査電子顕微鏡で撮影した ZnO 半球構造である。

【図 10】走査電子顕微鏡で撮影した拡大された ZnO 半球構造である。

【図 11】電気放射後に得られた ZnO/PVAc 複合ナノファイバーの写真である。

【図 12】陽極を $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、陰極を LiFePO_4 、放電電流を $50\text{ }\mu\text{A/g}$ 、放電終了電圧を 0.1 V とした場合の光充電二次電池層の充放電曲線を表した図面である。

【図 13】陽極を $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、陰極を LiFePO_4 、放電電流を $50\text{ }\mu\text{A/g}$ 、放電終了電圧を 0.1 V とした場合の光充電二次電池層の充放電曲線を表した図面である。

【図 14】陽極を $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、陰極を LiCoO_2 、放電電流を $50\text{ }\mu\text{A/g}$ 、放電終了電圧を 0.1 V とした場合の光充電二次電池層の充放電曲線を表した図面である。

【符号の説明】

【0152】

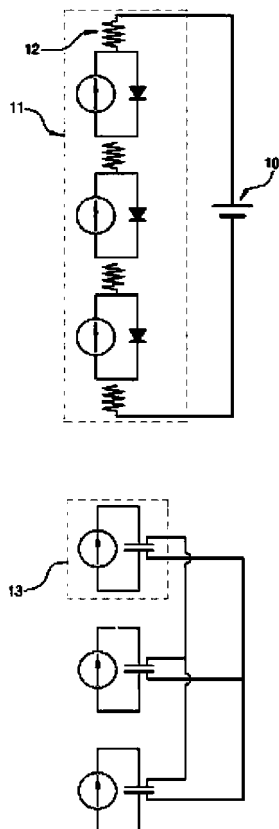
10…二次電池、12…内部抵抗、31…透明電池、32…N型半導体、33…P型半導体、34…陽極、35…ポリマー電解質分離膜、36…陰極層、37…電流集電体、41…透明電極、42…P型半導体、43…N型半導体、44…陰極、45…ポリマー電解質層、46…陽極、47…アルミニウム集電体、53…電極、54…P型半導体、55…陽極素材、63, 65…陰極、64…N型半導体、67…陽極。

10

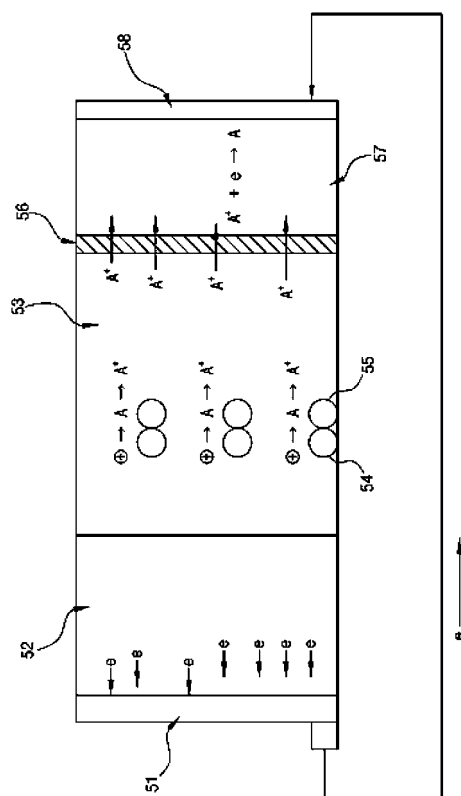
20

30

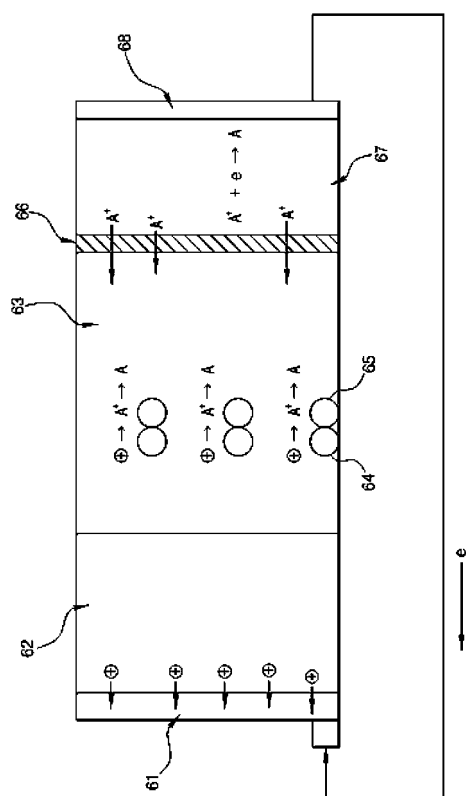
【図 1】



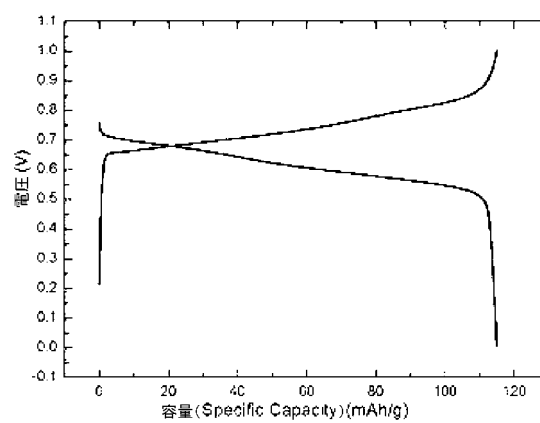
【図 5】



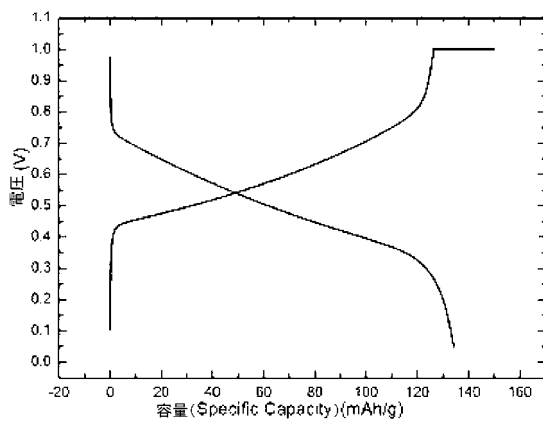
【図 6】



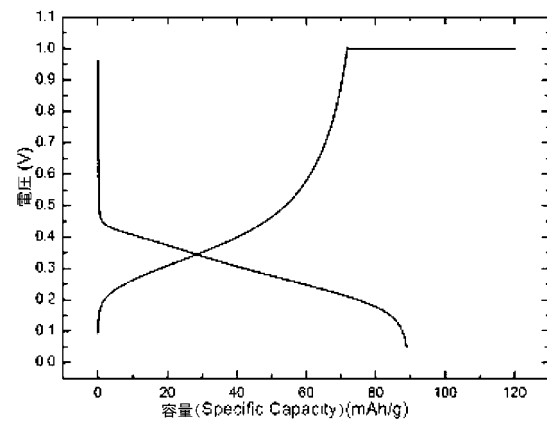
【図 12】



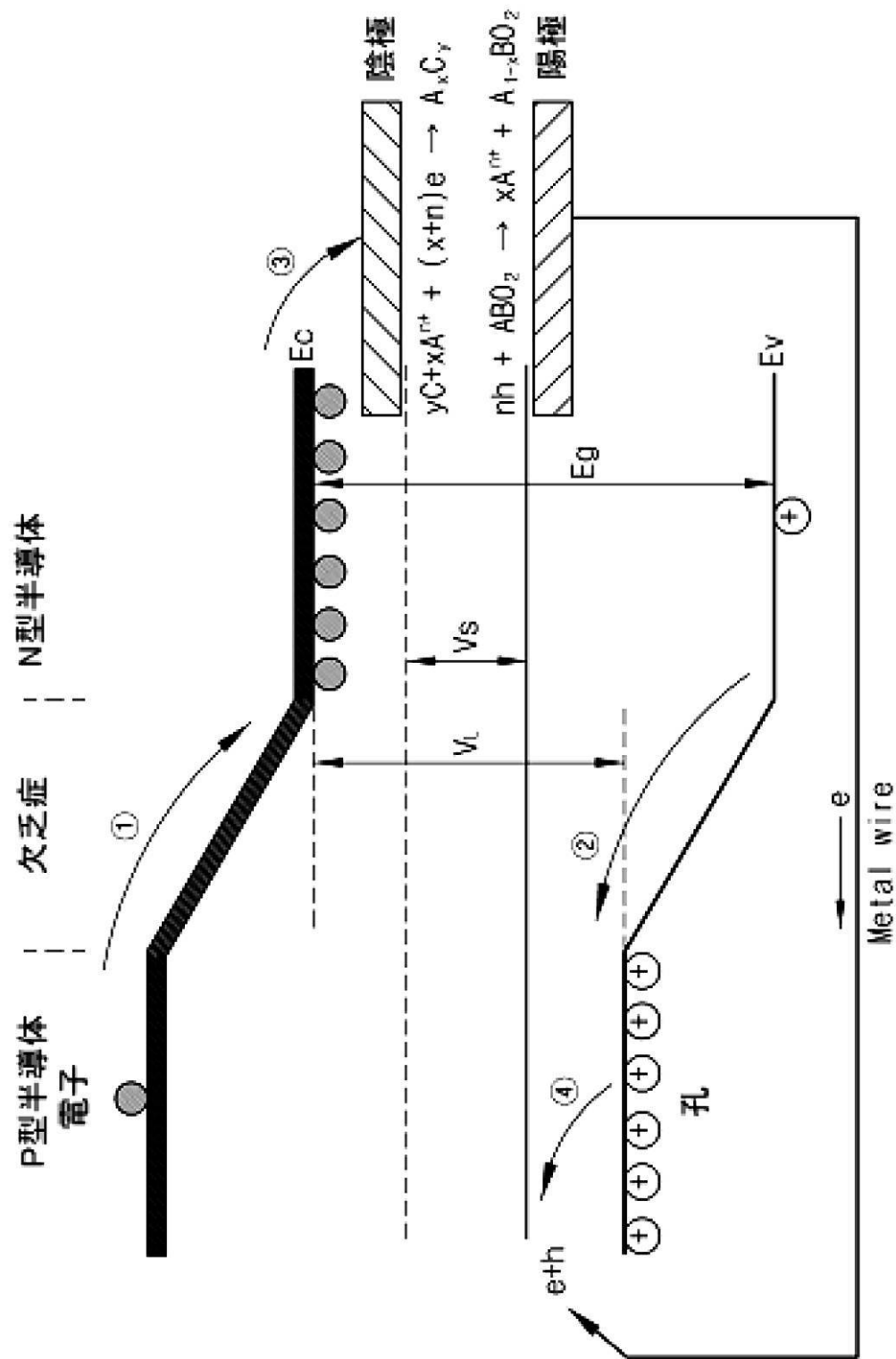
【図 1 3】



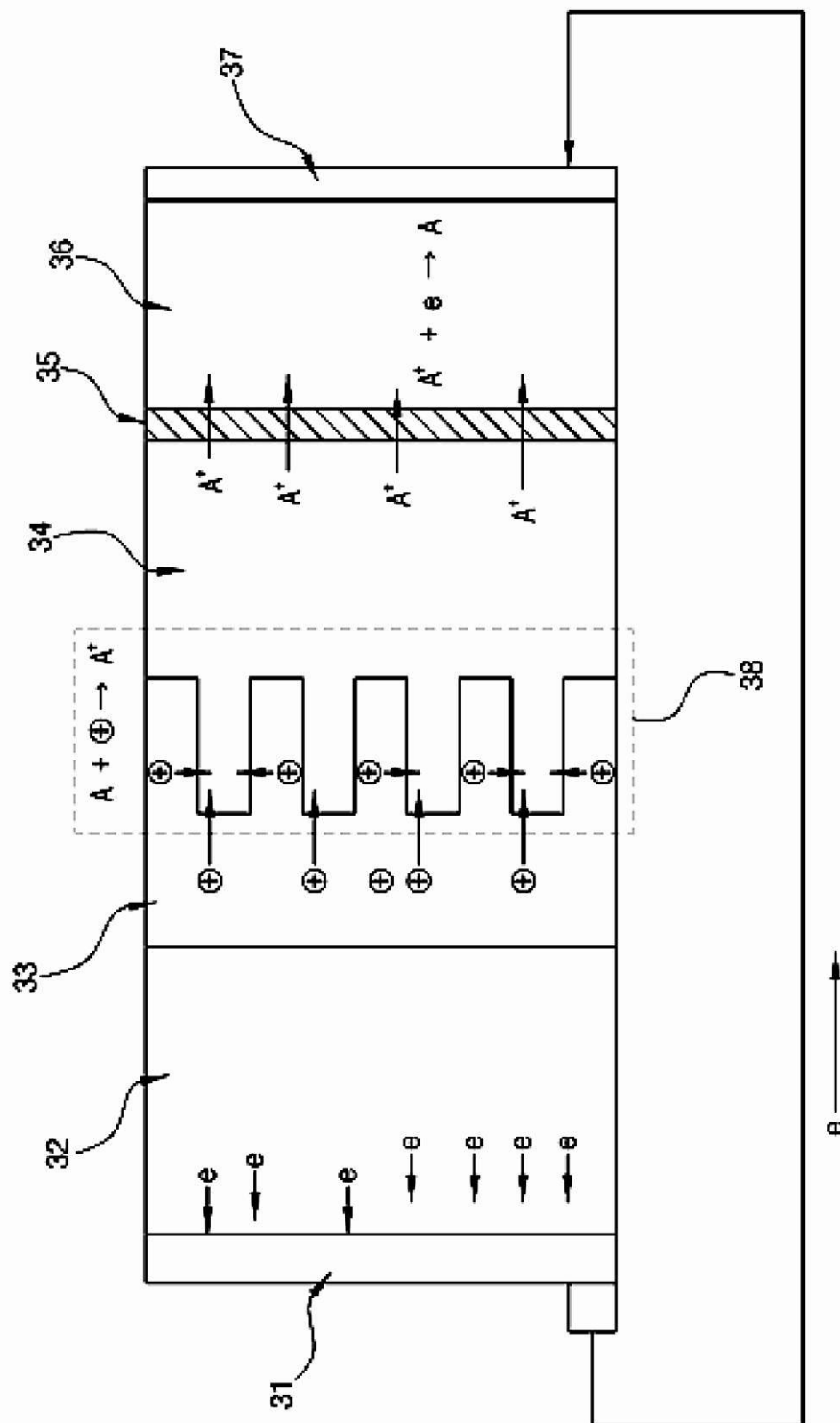
【図 1 4】



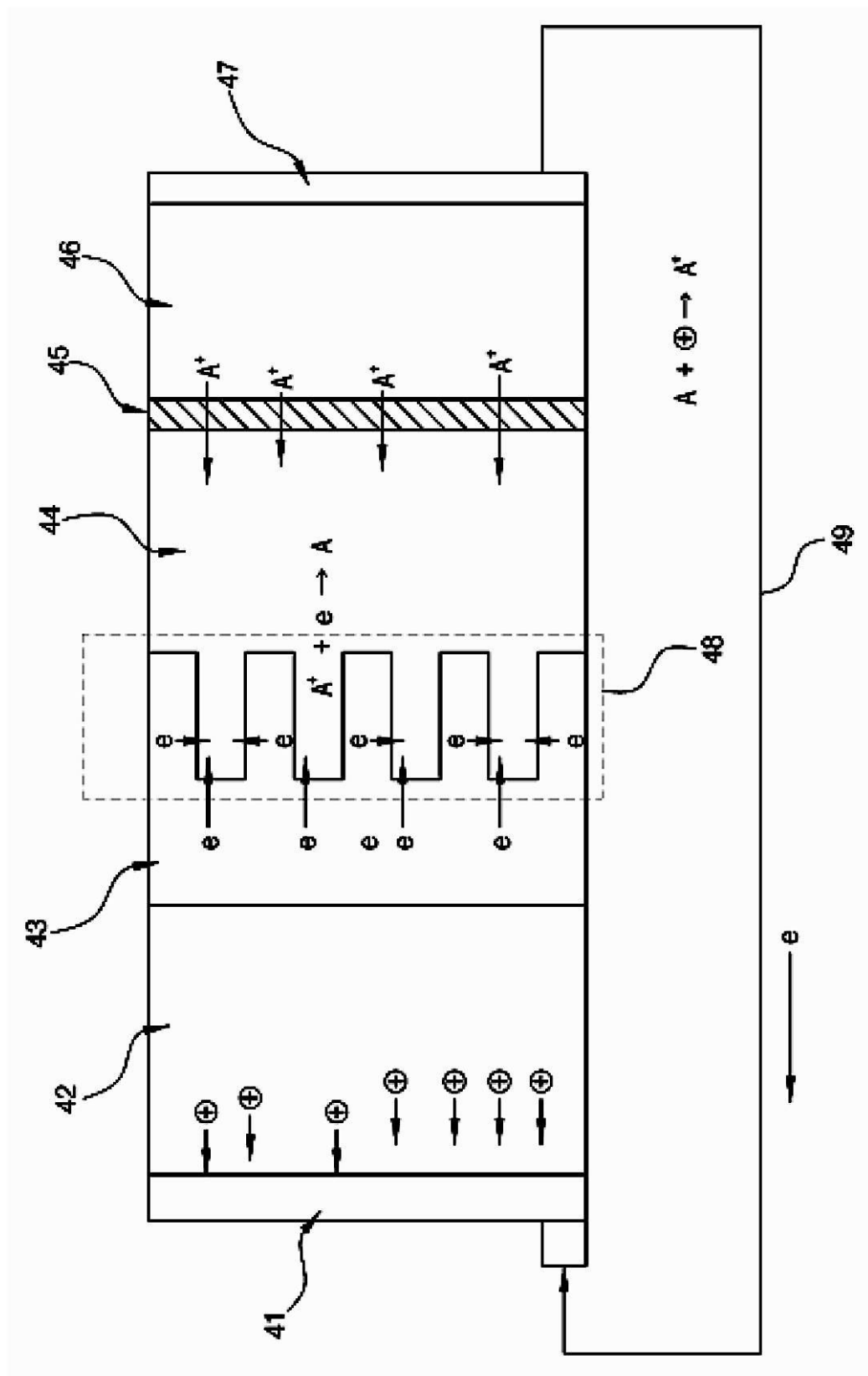
【図 2】



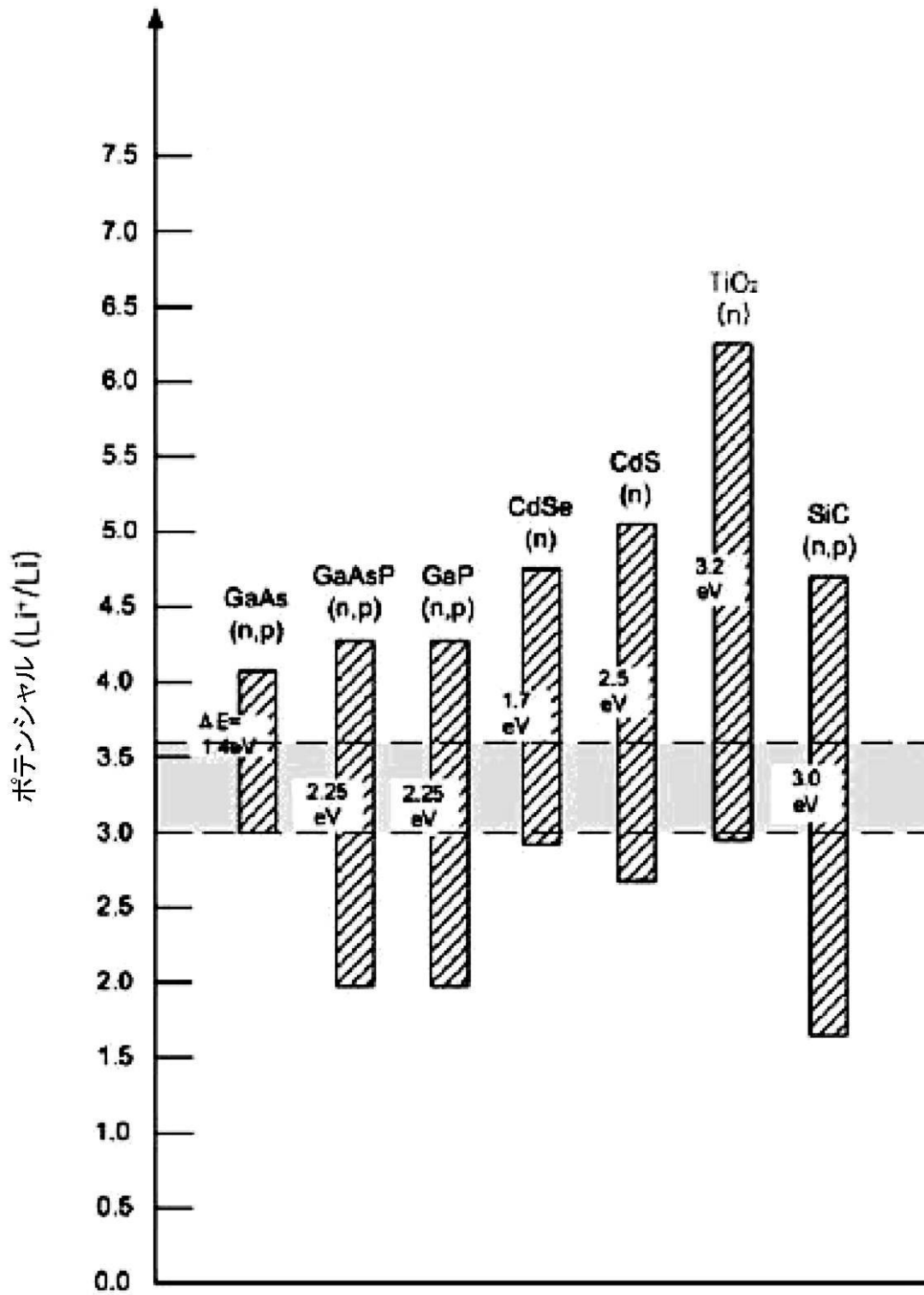
【図 3】



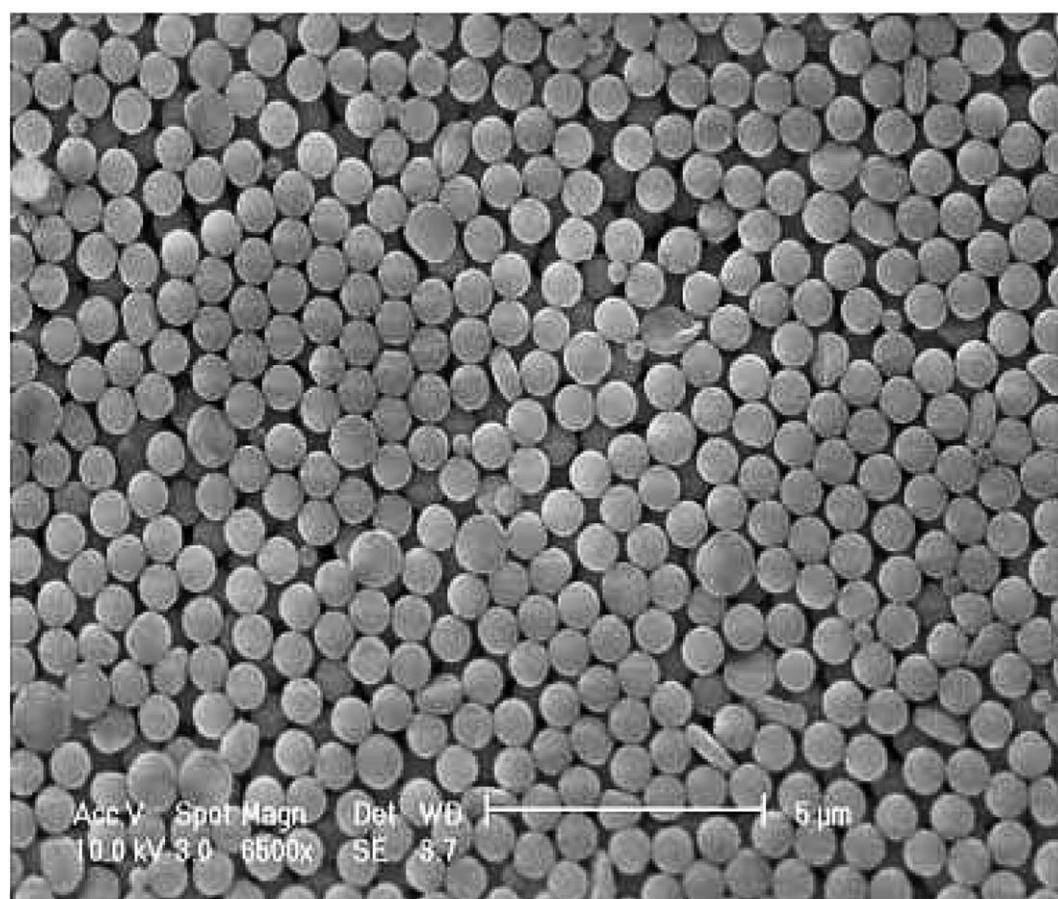
【図 4】



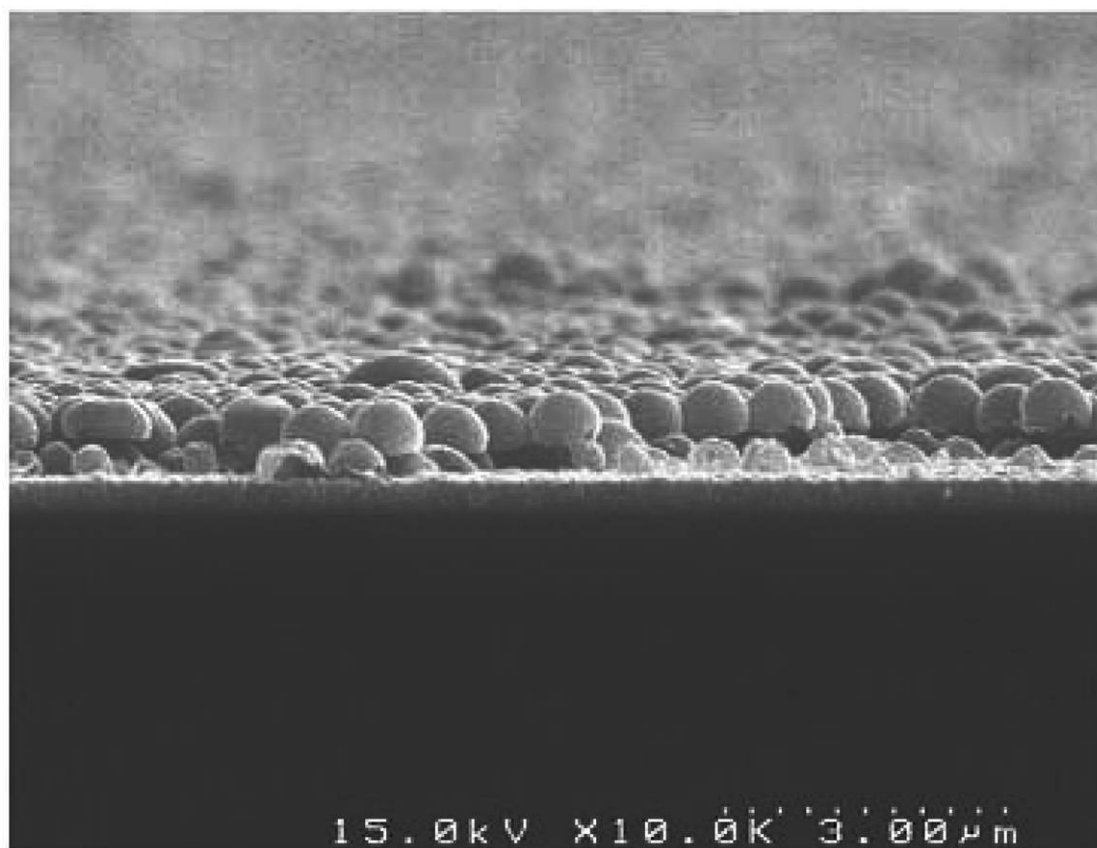
【図 7】



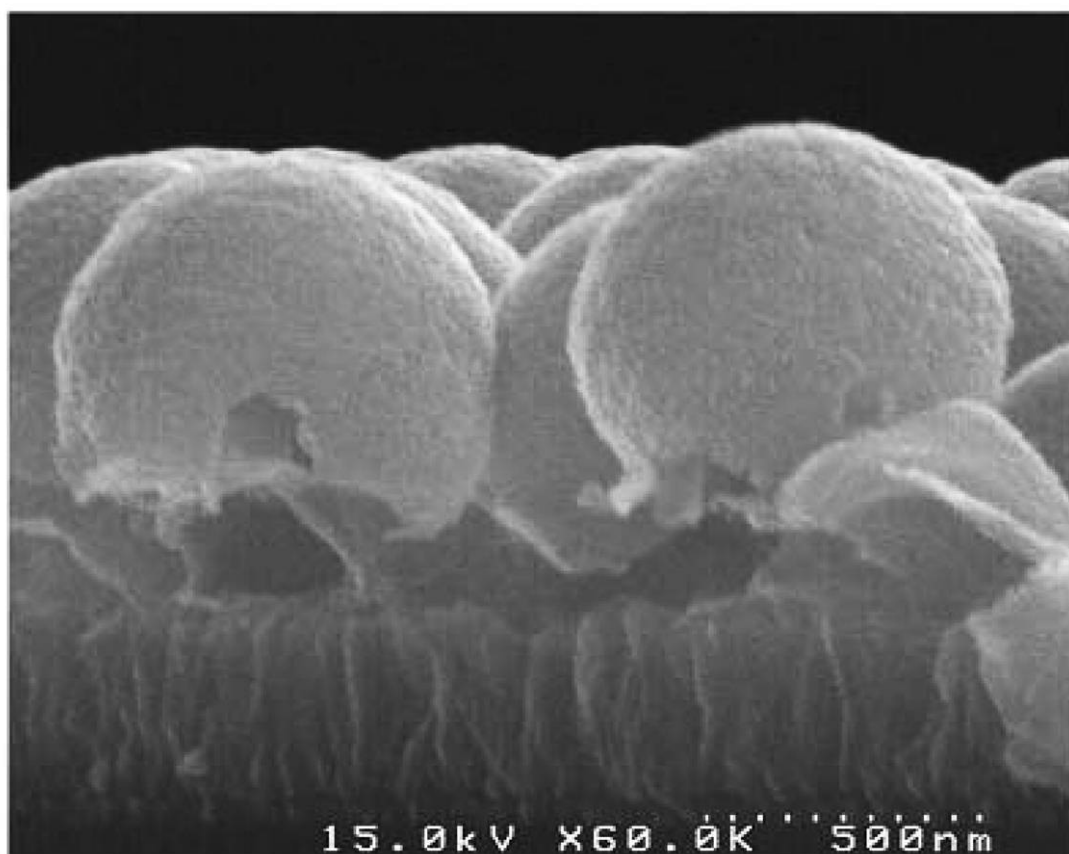
【図 8】



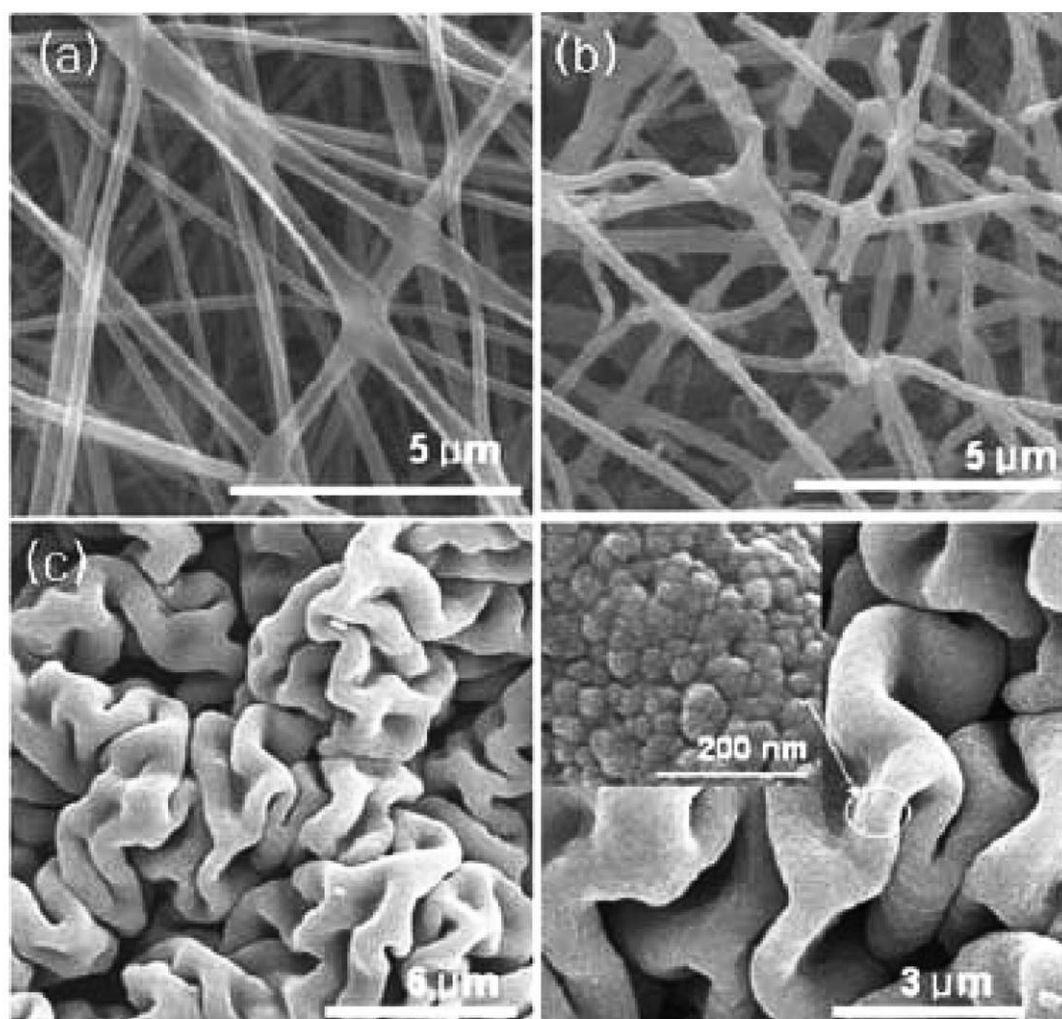
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)

H O 1 M	4/52	(2006.01)	H O 1 M	4/48	1 0 2
H O 1 M	4/50	(2006.01)	H O 1 M	4/52	1 0 2
H O 1 M	4/02	(2006.01)	H O 1 M	4/50	1 0 2
H O 1 M	4/04	(2006.01)	H O 1 M	4/02	1 0 2
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	10/00	1 1 1
H O 1 M	10/46	(2006.01)	H O 1 M	10/00	1 1 7
			H O 1 M	4/02	1 0 9
			H O 1 M	10/00	1 0 3
			H O 1 M	4/36	E
			H O 1 M	4/02	1 0 6
			H O 1 M	4/02	1 1 3
			H O 1 M	10/00	1 1 3
			H O 1 M	10/46	

(72)発明者 リー, ジューン キー
大韓民国, ソウル, ガンナムグ, ダエチードン, 65, サンヨン アパートメント,
8-208

(72)発明者 チョ, ビュン ウォン
大韓民国, ソウル, ユンピョング, ユンガムードン, 669-1, ダエジュ アパー
トメント, 102-903

(72)発明者 チュン, キュン ヨーン
大韓民国, ソウル, セオンブクグ, サンウォルゴックードン, 55-56, ウーナ
ム アパートメント, 102-607

(72)発明者 キム, ヒュン サン
大韓民国, ソウル, ガンセオグ, バングワ 2 (アイ)ードン, 546-1, ウーリ
ム サード アパートメント, 101-701

(72)発明者 キム, イル ドゥー
大韓民国, ソウル, ドンジャクグ, ダエバンードン, 501, ダエリム アパートメ
ント, 107-1305

(72)発明者 ジェオン, チャン ウック
大韓民国, ソウル, ジャンナング, サンボン 2 (アイ)ードン, 85-63

(72)発明者 キム, ヨン サン
大韓民国, ギョンギーード, ヨンギンーシ, スジグ, プンデオクチェオン 1ードン,
サムスン 1 チャ アパートメント, 101-1501

F ターム (参考) 5F051 AA10 AA14 DA01 DA20 EA20 GA02 GA03 HA20 JA17
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK18 AL01 AL02
AL03 AL18 AM04 AM05 AM07 AM09 AM16 BJ04 BJ12 BJ21
DJ07 DJ15 EJ01 EJ06 HJ02
5H030 AA01 AA09 AA10 AS20 BB07
5H050 AA02 AA07 AA08 AA19 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09
CA29 CB01 CB02 CB03 CB29 DA02 DA03 DA04 FA02 FA09
FA16 GA02 GA03 GA24 HA02