



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0105587
(43) 공개일자 2008년12월04일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0053355

(22) 출원일자 2007년05월31일

심사청구일자 2007년05월31일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

경기도

경기도 수원시 팔달구 매산로3가 1

(72) 발명자

송기국

경기 성남시 분당구 이매동 동신아파트 307-1301

이영관

서울 서초구 방배3동 임광아파트 5동 405호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필앤온지

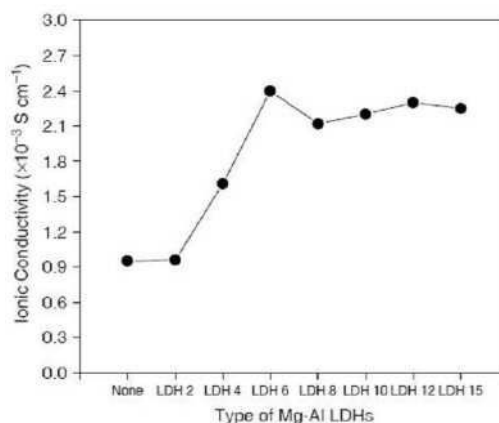
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 나노복합재 고분자 전해질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노복합재 고분자 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서 제공하는 나노복합재 고분자 전해질은, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스에 층상 구조를 갖는 이중수산화물(LDH)의 나노복합재가 첨가된 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 종래의 염료 감응 태양전지의 전해질과는 달리, 높은 이온전도도와 보다 향상된 인장탄성을 등의 물리적 특성을 유지 또는 향상시키면서도 공정 효율성을 확보하고, 높은 광전환효율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조미숙

경기 수원시 장안구 율전동 천록아파트 6-602호

박선희

경기 수원시 영통구 영통동 벽적골 8단지 821동
801호

특허청구의 범위

청구항 1

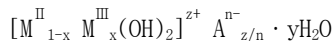
폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스에 층상 구조를 갖는 이중수산화물(LDH)의 나노복합재가 첨가된 것을 특징으로 하는 나노복합재 고분자 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 층상구조의 이중수산화물(LDH)은, 하기 화학식 1로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 나노복합재 고분자 전해질.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 및 Mn^{2+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 2가 양이온이며, M^{III} 는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , 및 Mn^{3+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 3가 양이온이며, A^{n-} 는 양으로 하전된 층 사이에 존재하는 Cl^{-} , NO^{3-} , ClO^{4-} , CO_3^{2-} , 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 음이온을 나타내며, n은 상기 음이온의 가수를 나타내며, x는 0보다 크고 1보다 작은 실수이며, y는 2 내지 10인 정수이며, z는 1 내지 3인 정수를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 층상구조의 이중수산화물(LDH)의 함량은, 상기 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스 100 중량부 대비 5 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 나노복합재 고분자 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스 수지인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량은, 300 내지 1,000인 것을 특징으로 하는 나노복합재 고분자 전해질.

청구항 5

(S41) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 및 Mn^{2+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 2가 양이온 질산염 수화물과, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , 및 Mn^{3+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 3가 양이온 질산염 수화물을 증류수에서 혼합하는 제1단계;

(S42) 상기 제1단계의 결과물에 Cl^{-} , NO^{3-} , ClO^{4-} , CO_3^{2-} , 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 음이온 소스 물질을 첨가한 후 교반하는 제2단계;

(S43) 상기 제2단계의 용액을 60 내지 70 °C의 온도에서 4 내지 6 동안 보관하는 제3단계;

(S44) 상기 제3단계의 결과물을 분리 정제하는 제4단계;

(S45) 상기 제4단계의 분리 정제된 결과물 중 침전물을 35 내지 45°C에서 건조시키는 제5단계;

(S46) 상기 제5단계의 결과물에 $LiCF_3SO_3$ / 에틸렌카보네이트(EC) / 프로필렌카보네이트(PC) 염(salt)을 분산시키는 제6단계; 및

(S47) 상기 제6단계의 결과물에 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)와 과산화물 개시제(Peroxide initiator)의 혼합용액을 혼합시키는 제7단계;를 포함하여 진행하는 것을 특징으로 하는 나노복합재 고분자 전

해질 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 나노복합재 고분자 전해질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스에 층상 구조를 갖는 이중수산화물(LDH)의 나노복합재를 첨가하여 인장탄성률과 이온전도도를 향상시킬 수 있는 나노복합재 고분자 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <7> 최근 들어 직면하는 에너지 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석 연료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 특히, 수십 년 이내에 고갈될 석유 자원을 대체하기 위해 풍력, 원자력, 태양력 등의 자연 에너지를 활용하기 위한 광범위한 연구가 진행되어 오고 있다. 이들 중 태양에너지를 이용한 태양 전지는 기타 다른 에너지원과는 달리 자원이 무한하고 환경친화적이므로 지속적인 관심이 모아지고 있는 분야이다. 태양전지에 관한 기술 개발이 진행되어 오면서, 최근에는 실리콘 태양전지가 각광을 받고 있다.
- <8> 실리콘 태양전지는 제작비용이 상당히 고가이므로 그 상용화에 어려움이 있고, 전지효율을 개선하는 데에도 많은 기술적 어려움이 존재하고 있다. 따라서, 실리콘 태양전지의 문제점을 해결하기 위한 차원에서 보다 비용이 저렴한 염료 감응형 태양 전지의 개발이 새로운 대안 기술로 제시되고 있다.
- <9> 염료 감응 태양전지(Dye-Sensitizer Solar Cell, DSSC)는, 실리콘 태양전지와는 달리 가시광선을 흡수하여, 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성할 수 있는 감광성 염료 분자, 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다. 지금까지 알려진 염료 감응 태양전지 중 대표적인 예로는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의해 발표된 것이 있다. 그라첼 등에 의한 태양전지는 염료분자가 입혀진 나노입자 이산화티탄으로 이루어지는 반도체 전극, 대향전극(백금전극), 및 그 사이에 채워진 전해질로 구성되어 있다. 이 전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비하여 전력당 제조원가가 저렴하기 때문에 기존의 태양전지를 대체할 수 있는 가능성이 있다는 점에서 주목을 받아왔다.
- <10> 일반적으로 염료 감응 태양전지는 나노입자 산화물 반도체 음극, 백금양극, 상기 음극에 코팅된 염료, 및 유기용매를 사용한 산화/환원 전해질로 구성되어 있다. 이와 같이 유기용매로부터 얻어지는 전해질을 포함하는 종래의 염료 감응 태양전지는 태양광에 의해 태양전지의 외부 온도가 증가될 때 전해질 용매가 태양전지로부터 휘발될 가능성이 있으며, 시간이 지남에 따라 전해질이 새어나올 수 있는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 이러한 전해질을 전지 모듈에 주입하는 공정이 용이하지 않아 연속공정에 의한 태양전지 제조를 어렵게 하고 있다.
- <11> 따라서, 액체형 전해질 대신에 젤형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질을 사용하는 방법이 제시되고 있으나, 광 전환 효율이 상대적으로 낮은 문제점이 있다. 젤형 고분자 전해질은 액체 전해질의 높은 전도도와 고체 고분자 전해질의 우수한 물리적 특성을 동시에 갖는 장점이 있다. 그러나, 폴리메틸아크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 등의 물질을 사용한 젤 시스템은 온도가 올라갈수록 반데르발스힘이나 수소결합력이 약해져 물리적 특성이 저하되는 단점이 있다.
- <12> 전술한 바와 같이, 종래의 염료 감응 태양전지의 전해질로서는 확보할 수 없는 기술적 한계, 즉 높은 이온전도도와 보다 향상된 물리적 특성을 유지할 수 있는 전해질 개발에 관련 업계의 관심이 집중되고 있으며, 이러한 기술적 배경하에서 본 발명이 안출된 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 전술한 종래의 문제점에 기초하여 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 종래의 염료 감응 태양전지에 이용되는 전해질로서, 액체 전해질, 젤형 고분자 전해질, 고체 전해질 등이 갖는 장점을 유지하되, 이들로서 동시에 구현하기 어려운 높은 이온전도도의 확보 및 향상된 물리적 특성을 확보할 수 있는 염료 감응 태양전지에 이용될 수 있는 전해질을 개발하고자 함에 있으며, 이러한 기술적 과제를 달성할 수 있는 나노복합재 고분자 전해질 및 그 제조방법을 제공함에 본 발명의 목적이 있다.

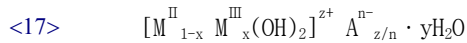
발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제의 달성을 위해 본 발명에서 제공하는 나노복합재 고분자 전해질은, 폴리 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스에 층상 구조를 갖는 이중수산화물(LDH)의 나노복합재가 첨가된 것을 특징으로 한다.

<15> 상기 층상구조의 이중수산화물(LDH)은, 하기 화학식 1로 표시되는 물질이면 바람직하다.

화학식 1

<16> <화학식 1>



<18> 상기 화학식 1에서, M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 및 Mn^{2+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 2가 양이온이며, M^{III} 는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , 및 Mn^{3+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 3가 양이온이며, A^{n-} 는 양으로 하전된 층 사이에 존재하는 Cl^{-} , NO_3^{-} , ClO_4^{-} , CO_3^{2-} , 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 음이온을 나타내며, n은 상기 음이온의 가수를 나타내며, x는 0보다 크고 1보다 작은 실수이며, y는 2 내지 10인 정수이며, z는 1 내지 3인 정수를 나타낸다.

<19> 상기 화학식 1로 표시된 층상구조의 이중수산화물은 CdI2의 구조를 가지며, 정팔면체 층을 형성하는 2가 양이온 금속이 크기가 비슷한 3가 양이온 금속을 치환됨으로써, 층 내에 전하가 상대적으로 부족하여 양으로 하전되며, 이에 상보적으로 층과 층 사이에 음이온이 자리하게 되며, 이들 주위를 물이 배위됨으로써 층상구조가 형성될 수 있다.

<20> 상기 층상구조의 이중수산화물(LDH)의 함량은, 상기 폴리 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA) 고분자 매트릭스 100 중량부 대비 5 내지 10 중량부이면 바람직하다.

<21> 상기 고분자 매트릭스 수지인 폴리 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량은, 300 내지 1,000이면 바람직하다.

<22> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제의 달성을 위해 본 발명에서 제공하는 나노복합재를 이용한 고분자 전해질 제조 방법은, (S41) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 및 Mn^{2+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 2가 양이온 질산염 수화물과, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , 및 Mn^{3+} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 3가 양이온 질산염 수화물을 증류수에서 혼합하는 제1단계; (S42) 상기 제1단계의 결과물에 Cl^{-} , NO_3^{-} , ClO_4^{-} , CO_3^{2-} , 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나의 음이온 소스 물질을 첨가한 후 교반하는 제2단계; (S43) 상기 제2단계의 용액을 60 내지 70 °C의 온도에서 4 내지 6일 동안 보관하는 제3단계; (S44) 상기 제3단계의 결과물을 분리 정제하는 제4단계; (S45) 상기 제4단계의 분리 정제된 결과물 중 침전물을 35 내지 45°C에서 건조시키는 제5단계; (S46) 상기 제5단계의 결과물에 $LiCF_3SO_3$ /에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC) 염(salt)을 분산시키는 제6단계; 및 (S47) 상기 제6단계의 결과물에 폴리 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)와 과산화물 개시제(Peroxide initiator)의 혼합용액을 혼합시키는 제7단계;를 포함하여 진행하는 것을 특징으로 한다.

<23> 전술한 각 단계별 조건을 벗어나면 이중층 구조를 형성하지 않게 되어 바람직하지 않으며, 상기 제5단계(S45)의 건조 과정이 충분하게 이루어지지 않는 경우에는 중간층을 이루는 음이온 층이 형성되지 않을 수 있어 바람직하지 못하다.

<24> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 설명하고, 발명에 대한 이해를 돕기 위해 첨부도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않아야 한다. 본 발명의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

<25> 본 발명에 따르는 나노복합재 고분자 전해질에 포함되는 층상 구조의 이중수산화물(LDH)은 2가 양이온, 3가 양이온, 음이온으로 선택되는 내용에 다양한 종류의 물질이 이용될 수 있으나, 하기 실시예에 설명하고 있는 마그네슘-알루미늄 이중수산화물을 이용하여 서와 대차 없는 방법에 의해 제조될 수 있음은 자명하다.

- <26> 실시예(1~7)
- <27> 제1단계(S41) : $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 10:1, 12:1 및 15:1의 물비의 변화를 주면서 두가지 물질을 혼합한다. 이들 각각을 실시예 1 내지 7로 각각 구분 설정한 후, 다음의 단계를 진행한다.
- <28> 제2단계(S42) : 상기 제1단계의 결과물에 2M NaOH와 0.2M $NaNO_3$ 를 떨어뜨린 후, 충분히 교반한다.
- <29> 제3단계(S43) : 상기 제2단계의 용액을 65℃의 온도에서 5일 동안 보관한다.
- <30> 제4단계(S44) : 상기 제3단계의 결과물을 분리 정제한다. 이때, 원심분리기 등을 이용하여 침전된 슬러리와, 상부의 액상층을 분리한다.
- <31> 제5단계(S45) : 상기 제4단계의 분리 정제된 결과물 중 침전물을 분리한 후, 40℃ 오븐에서 건조시킨다. 그 결과 각각의 실시예에 따라 제조된 층상구조의 이중수산화물 내의 마그네슘과 알루미늄의 비율이 제1단계에서의 혼합비율과 동일한 비율을 갖게 된다.
- <32> 제6단계(S46) : 상기 제5단계의 결과물에 $LiCF_3SO_3$ / 에틸렌카보네이트(EC) / 프로필렌카보네이트(PC) 염(salt)을 분산시킨다. 이때, 초음파를 인가할 수 있는 소니케이터(sonicator)를 이용하면 보다 효과적으로 분산이 이루어질 수 있다.
- <33> 제7단계(S47) : 상기 제6단계의 결과물에 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)와 과산화물 개시제(peroxide initiator)의 혼합용액을 혼합시킨다.
- <34> 이상의 제1단계(S41) 내지 제7단계(S47)를 경유하여 제조된 본 발명에 따르는 나노복합재를 포함하는 고분자 전해질을 유리 기판 위에 떨어뜨린 후, 약간의 열을 가해주면 젤 상태의 필름이 형성된다.
- <35> 상기 형성된 젤 상태의 필름에 대해 다음의 여러 가지 실험을 진행하여 본 발명의 효과를 확인하기로 한다.
- <36> 실험예 1
- <37> 상기 실시예 1 내지 7과 같이 마그네슘과 알루미늄의 비율을 달리하여 제조된 젤 상태의 필름에 대한 이온 전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시된 바에 따르면, 대체적으로 나노복합재의 이중금속인 마그네슘과 알루미늄의 함량 비율이 증대할수록 이온전도도가 증대되나, 일정한 비율 이상의 경우에는 그 증대의 정도가 포화됨을 알 수 있다.
- <38> 실험예 2
- <39> 상기 실시예 2에 따르는 나노복합재의 농도를 변화시키면서 인장탄성율(tensile modulus)을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 도시된 바에 따르면, 전체적으로 나노복합재를 포함하고, 그 함량이 증가하면 증가할 수록 인장탄성율이 비례적으로 증대됨을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 나노복합재의 포함으로 인해 고분자 전해질의 물리적 특성이 열화되는 문제는 발생하지 않으며, 오히려 물리적 특성이 개선되는 효과를 확인할 수 있다.
- <40> 실험예 3
- <41> 상기 실시예 2에 따르는 나노복합재의 농도를 변화시키면서 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 도시된 바에 따르면, 나노복합재를 포함하게 되면 이온전도도가 향상됨을 알 수 있으며, 특히, 나노복합재의 함량이 3 내지 5중량%인 경우에는 나노복합재를 포함하지 않은 경우에 비하여, 2배 이상의 이온전도도가 확보되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 보다 높은 이온전도도를 확보할 수 있는 태양전지를 확보하기 위해 사용되는 전해질로서 나노복합재의 함량이 적정한 범위에서 조절될 수 있어야 함을 알 수 있다.
- <42> 실험예 4
- <43> 상기 실시예 2에 따르는 나노복합재의 농도변화 및 이를 포함하는 고분자 전해질의 매트릭스 수지인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량을 변화에 따른 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 도시된 바에 따르면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량과 무관하게 나노복합재의 함량이 증가할 수도록 이온전도도가 증가함을 알 수 있으며, 동일한 나노복합재 함량을 갖는 경우에는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량이 클수록 이온전도도가 더 크게 측정됨을 알 수 있다. 따라서, 높은 이온전도도의 확보 측면에서는 고분자 매트릭스 수지의 분자량이 큰 물질이 이용되면 더 바람직한 효과를 얻을

수 있음을 알 수 있다.

<44> 이상의 실험예 1 내지 4를 통해 확인해본 바에 따르면, 고분자 매트릭스 수지인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)에 층상구조의 이중수산화물인 나노복합재를 첨가함으로써, 나노복합재를 포함하지 않은 경우에 비하여 인장탄성율이 2~3배 이상 증가함을 알 수 있으며(도 2 참조), 이온전도도의 경우에도 최대 2.5배 정도로 향상됨을 알 수 있다(도 3 참조).

<45> 이상에서 설명된 본 발명의 최적 실시예들이 개시되었다. 여기서 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 당업자에게 본 발명을 상세히 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위해 사용된 것이 아니다.

발명의 효과

<46> 본 발명에 따르면, 종래의 염료 감응 태양전지의 전해질과는 달리, 높은 이온전도도와 보다 향상된 인장탄성율 등의 물리적 특성을 유지 또는 향상시키면서도 공정 효율성을 확보하고, 높은 광전환효율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

<2> 도 1은 본 발명에 따르는 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 젤 상태의 필름에 대한 이온 전도도 측정 그래프이다.

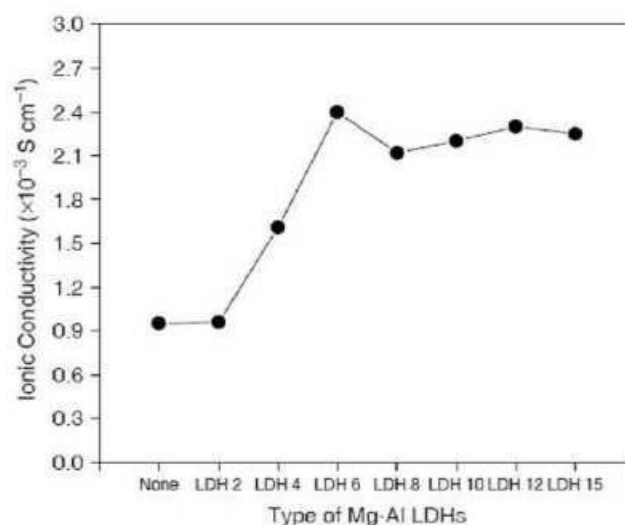
<3> 도 2는 본 발명에 따르는 실시예 2의 나노복합재 농도 변화에 따른 인장탄성율(tensile modulus) 측정 그래프이다.

<4> 도 3은 본 발명에 따르는 실시예 2의 나노복합재 농도 변화에 따른 이온전도도 측정 그래프이다.

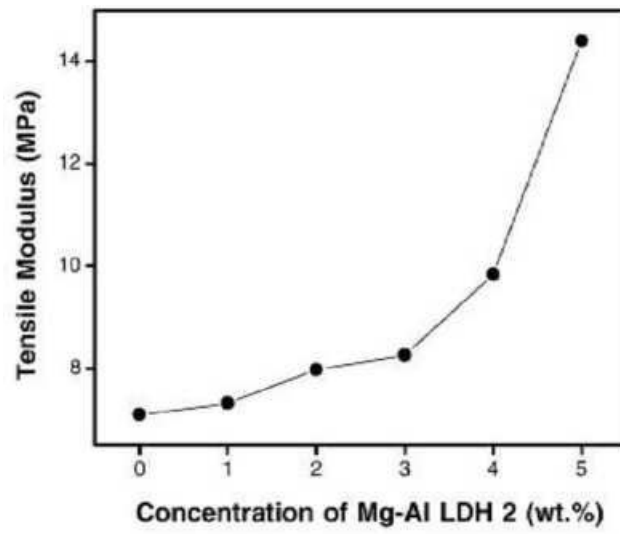
<5> 도 4는, 본 발명에 따르는 실시예 2의 나노복합재의 농도변화 및 이를 포함하는 고분자 전해질의 매트릭스 수지인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEDGA)의 분자량을 변화에 따른 이온전도도 측정 그래프이다.

도면

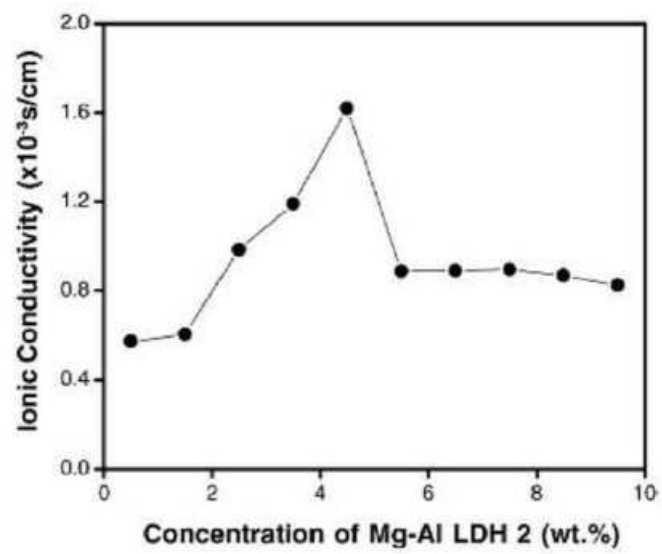
도면1



도면2



도면3



도면4

