



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0013156
(43) 공개일자 2012년02월14일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0075365

(22) 출원일자 2010년08월04일

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

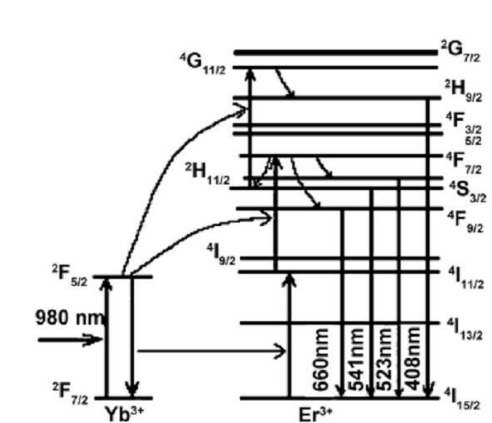
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 염료감응형 태양전지용 고체전해질

(57) 요약

본 발명은 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소를 포함하는 결정체; 염료 및 고분자물질을 포함하는 염료감응형 태양전지용 고체전해질에 관한 것이다.

대표도 - 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 포함하는 결정체; 염료 및 고분자물질을 포함하는 염료감응형 태양전지용 고체전해질.

청구항 2

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 고체전해질.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

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

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제 2 희토류 원소는 Er^{3+} 및 Tm^{3+} 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.

청구항 5

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 고체전해질.

청구항 6

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 고체전해질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 고분자물질은 고체 고분자물질 또는 준고체 고분자물질인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 고체 전해질.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 고체 고분자물질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PP0), 폴리포스포젠, 폴리실록산 및 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVDF-HFP)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 고체전해질.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염료감응형 태양전지용 고체전해질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양전지는 무한 청정 에너지인 태양을 이용하므로 환경친화적인 차세대 대체 에너지로서 각광받고 있다. 태양 전지는 태양광을 전류(전압)로 직접 변환할 수 있는 소자로서, 반도체의 p-n 접합(junction)을 이용한 무기태양 전지와 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 이 슈화되고 있다.

[0003] DSSCs는 1991년에 스위스 그라첼(Gratzel) 그룹에서 광학적으로 투명한 나노크기(15~20nm)를 갖는 TiO_2 금속 산화물에 $\text{Ru}(\text{II})$ 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 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 목적은 유리전이온도(T_g)를 낮추고, 자유부피(free volume)를 증가시켜 I^-/I_3^- 이동도를 증가시킬 수 있는 염료감응형 태양전지용 고체전해질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 제 1 희토류 원소와 제 2 희토류 원소를 포함하는 결정체; 염료 및 고분자물질을 포함하는 염료감응형 태양전지용 고체전해질을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 태양전지용 고체전해질은 근적외선 영역의 빛을 흡수하여 상향에너지 전이 현상에 의해 가시광선 영역의 빛으로 전환할 수 있어, 근적외선 영역의 빛과 가시광선 영역의 빛을 모두 활용할 수 있고, 이로 인해 태양전지의 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 태양전지용 고체전해질은 유리전이온도(T_g)를 낮추고, 자유부피(free volume)를 증가시켜 I^-/I_3^- 이동도를 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 고체전해질이 희토류 원소로 Yb^{3+} 를 포함하였을 때, 근적외선이 가시광선으로 파장 전환되는 원리를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0012] 본 발명의 염료감응형 태양전지용 고체전해질은 희토류 원소를 포함하는 결정체, 염료 및 고분자물질을 포함한다.
- [0013] 본 발명의 태양전지용 고체전해질에 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 가시광선 영역의 빛을 방출하게 되고, 방출된 가시광선 영역의 빛은 염료감응 태양전지 내에서 염료와 전극인 나노 반도체 산화물에 전달되어 태양전지, 보다 상세하게는 염료감응형 태양전지의 효율을 극대화시키는 것이다.
- [0014] 상기 기재에 대한 이해를 돕기 위하여, 도면을 참조로 하여 설명한다.
- [0015] 도 1은 본 발명의 고체전해질이 희토류 원소로 Yb^{3+} 를 포함하였을 때, 근적외선이 가시광선으로 파장 전환되는 원리를 나타낸 것이다.
- [0016] 도 1을 참조하면, 근적외선(980nm)의 빛에서 광자(Photon)를 Yb^{3+} 가 흡수하여 $^2\text{F}_{7/2}$ 에너지 준위에서 $^2\text{F}_{5/2}$ 로 여기가 된다. 여기된 Yb^{3+} 의 에너지는 이웃한 Er^{3+} 이온으로 전이가 일어나게 되어 Er^{3+} 은 Yb^{3+} 의 광자를 흡수하여 $^4\text{I}_{11/2}$ 로 여기된다. 이때 $^4\text{I}_{11/2}$ 로 여기된 Er^{3+} 은 다시 한번 Yb^{3+} 의 광자를 흡수하여 $^4\text{F}_{9/2}$ 로 전이가 일어나게 되고 준안정 상태에서 들뜬 상태인 $^4\text{S}_{3/2}$ 로 비발광전이가 일어나게 된다. 그 뒤 다시 Er^{3+} 은 Yb^{3+} 의 광자를 흡수하여 $^4\text{G}_{11/2}$ 로 최종적인 전이가 일어나게 된다. 여기된 Yb^{3+} 는 비발광전이과정을 통하여 준안정 상태인 $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 와 $^4\text{F}_{9/2}$ 로 에너지 전이가 일어나게 되면 여기된 Yb^{3+} 는 각각의 준안정상태($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(408\text{nm})$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(523\text{nm})$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(541\text{nm})$ 와 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(660\text{nm})$)에서 안정된 상태로 전자가 떨어지게 된다.
- [0017] 또한, 상기 희토류 원소는 상향 에너지 전이물질로서 고체전해질의 유리전이온도(Tg)를 낮추고, 고분자물질과 희토류 원소의 계면의 자유부피(free volume)를 증가시켜 I^-/I_3^- 이동도를 증가시킬 수도 있다.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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. 이 중에서 플루오르화 결정체인 YF_3 , NaYF_4 및 KY_3F_{10} 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.
- [0021] 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_3 에 Er 1%(몰퍼센트임), Yb 18%(몰퍼센트)을 포함시키는 것이 바람직하다. 가시광선의 빛

중 녹색을 방출하기를 원한다면, 결정체인 NaVF_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.

[0022] 상기 염료는 가시광선 전 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 전극인 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 상기 염료의 예로는 루테튬계 유기금속 화합물을 들 수 있다. 상기 루테튬계 유기금속화합물은 단일항 들뜬 상태(nonthermalized singlet excited state, S^*)와 삼중항 들뜬 상태(triplet excited state, T^*)로부터 반도체 전도띠로 전자를 주입할 수 있어 높은 효율을 이룰 수 있다. 이 밖에 Os, Ir, Co, Rh, Zr, Zn 및 Pd계 유기금속화합물들도 이용될 수 있다. 또한, 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료도 본 발명에서 염료로 사용될 수 있다. 이러한 염료로는 쿠마린계 물질의 유도체가 공지되어 있고, 인돌계 유기물질도 이용할 수 있다.

[0023] 상기 고분자물질은 당업계에서 이용되는 물질이라면 특별히 한정하지 않으나, 고체 고분자물질 또는 준고체 고분자 물질인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 고체 고분자물질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PP0), 폴리포스포젠, 폴리실록산 및 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVDF-HFP)으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 준고체 고분자물질은 젤 고분자 전해질과 동일한 물질을 지칭하는 단어로서, 고체 고분자, 유기용매, 염으로 구성되고, 고체 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 하여 제조한 것이다. 상기 고체 고분자는 당업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVdF), PVdF의 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA) 및 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide), PEO)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 염은 금속 염인 LiI, NaI 및 KI로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 준고체 고분자물질은 고분자가 화학결합 또는 분자간 상호작용에 의한 물리적 결합에 의해 3차원적 망상구조를 형성하기 때문에 필름 내에 용매 분자를 보유, 유지할 수 있는 팽윤체의 형태를 띄게 된다. 또한, 상기 준고체 고분자 물질은 외형상으로는 고체상태이지만, 분자 수준에서는 고분자 내 스며든 전해액에 의한 이온전도도 값이 10^{-3} S/cm 이상이므로, 고체 고분자 전해질이 갖는 가공성 및 안정성을 모두 가지며 액체전해질의 높은 이온전도도특성도 갖고 있다.

[0027] 이하, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 고체전해질의 제조방법을 설명한다.

[0028] 고체 또는 준고체 고분자물질에 희토류 원소가 포함된 결정체를 첨가하여 고체 전해질이 제조된다.

[0029] 본 발명의 따른 염료감응형 태양전지용 고체 전해질은 높은 이온전도도를 갖는데, 상기 희토류 원소가 도핑된 결정체는 고체 고분자 전해질 내에서 안정한 3-D 네트워크 구조를 형성함에 따라 전해질의 고체화를 유도하기 때문이다. 또한, 고체 고분자물질과 상향 에너지 전이 물질인 희토류 원소의 계면에 자유부피가 생성되어 I^-/I_3^- 이동도를 향상시킬 수도 있다.

도면

도면1

