



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월09일
(11) 등록번호 10-2009598
(24) 등록일자 2019년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 14/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 16/00 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 14/005 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023762
(22) 출원일자 2018년02월27일
심사청구일자 2018년02월27일
(56) 선행기술조사문헌
Mohammad Ali Mahmoudzadeh et al. Journal of
Materials Chemistry A. 2016, 4, 3446
KR1020090061300 A
KR1020140039242 A

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 13 항

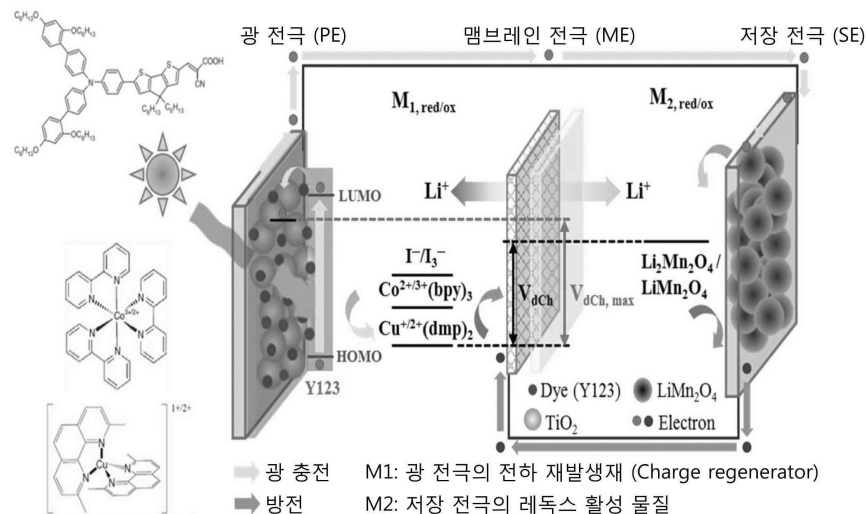
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 광-에너지 전환/저장 효율이 향상된 염료감응형 자가충전 광 화학전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염료 감응형 자가충전 광 화학전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 측면에 따르는 염료 감응형 자가충전 광 화학전지는, 광 전극; 저장전극; 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 구비되는 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극; 상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 구비되는 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질; 및 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 구비되는 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질;을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 16/00 (2013.01)

H01M 4/04 (2013.01)

H01M 2300/0017 (2013.01)

(72) 발명자

김병만

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이명희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711062661

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 실내 저조도 구동형 모니리틱 자가 충전 광화학 전원 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.12.20 ~ 2018.03.19

명세서

청구범위

청구항 1

광 전극;

저장전극;

상기 광 전극과 저장 전극 사이에 구비되는 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극;

상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 구비되는 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질; 및

상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 구비되는 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질;

을 포함하는,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트계 물질은 $\text{Co}(\text{bpy})_3$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하고,

상기 구리계 물질은 $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광 전극은 TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저장 전극은 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 저장 전극은 그래파이트를 포함하는 탄소계 박막으로 코팅된 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 멤브레인 전극은 LIC-GC(Lithium Ion Conductive Glass Ceramics, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$) 을 포함하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 멤브레인 전극은 PEDOT/Pt 코팅층이 형성된 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 염료감응형 자가충전 광 화학전지와 결합된 리튬 이온전지를 포함하는,

염료 감응형 자가충전 광 화학전지-리튬 이온전지를 포함하는 광 충전식 시스템.

청구항 9

TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 이용하여 광 전극을 제조하는 단계;

LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 하나 이상을 활성 소재로 이용하여 저장 전극을 제조하는 단계;

상기 저장 전극 상에 수지 바인더를 이용하여 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극을 형성하는 단계; 및

상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 상기 광 전극, 저장 전극 및 멤브레인 전극과 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질과 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질을 포함하는 셀 어셈블리를 형성하는 단계;를 포함하는,

염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 광 전극은, FTO를 포함하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 저장 전극을 제조하는 단계는,

카본 블랙을 포함하는 전도성 향상제; 및

PVdF(polyvinylidene fluoride), PTFE, SBR, PAA 및 CMC로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 첨가제;를 상기 활성 소재에 혼합하고 코팅하여 형성하는 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 활성 물질의 중량 : 전도성 향상제 및 첨가제의 중량의 합은,

7 : 3 내지 8 : 2 인 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전도성 향상제의 중량 : 상기 첨가제의 중량의 비는,

1 : 1 내지 2 : 1 인 것인,

염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염료 감응형 자가충전 광 화학전지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이를 이용한 염료 감응형 자가충전 광 화학전지-리튬 이온 배터리 결합형 광 충전 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 요즘 신재생 에너지에 대한 관심이 높아지면서 태양광, 수력, 지열, 원자력 등 다양한 대체 에너지원에 대한 관심이 높아지고 있다. 수많은 대체 에너지원이 있지만 이중에서도 가장 지리적인 조건의 영향을 적게 받고 많은 에너지를 만들 수 있는 태양광을 가장 성장 가능성이 높은 에너지원으로 보았다.

[0004] 태양광을 이용할 수 있는 자가충전 광 화학전지는 다양한 종류가 있으며, 그 예로서 실리콘 박막, 유기 폴리머 등을 이용하는 광 화학 전지 등이 있다.

[0005] 이러한 광 화학전지를 상용화를 위해서는 광-에너지 전환 효율을 높이는 것뿐 아니라 저장 효율을 높이는 방법에 대해서도 개선이 필요하다. 또한, 날씨에 따라 맑은 날과 흐린 날이 있을 수 있으므로 맑은 빛에서의 효율뿐 아니라 희미한 빛에서의 효율 까지도 높일 수 있는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이었다.

[0006] 또한, 광-에너지의 전환뿐 아니라 충전 까지도 일체화된 올인원 시스템이 구비된 광 화학전지에 대한 산업계의 요구가 존재하고 있던 상황이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 맑은 빛 조건에서만 아니라 희미한 빛에서까지 광-에너지 전환 및 저장 효율이 향상되어 꾸준하게 빛으로부터 전기 에너지를 생산할 수 있는 염료감응형 자가충전 광 화학전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측에 따르는 염료감응형 자가충전 광 화학전지는, 광 전극; 저장전극; 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 구비되는 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극; 상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 구비되는 요오

트게 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질; 및 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 구비되는 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질;을 포함한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코발트계 물질은 $\text{Co}(\text{bpy})_3$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하고, 상기 구리계 물질은 $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극은 TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극은 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극은 그래파이트를 포함하는 탄소계 박막으로 코팅된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인 전극은 LIC-GC(Lithium Ion Conductive Glass Ceramics, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$) 을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인 전극은 PEDOT/Pt 코팅층이 형성된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 측면에서는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 염료감응형 태양전지와 결합된 리튬이온전지를 포함하는, 염료감응형 자가충전 광화학전지를 포함하는 광 충전식 시스템을 제공한다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법은, TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 이용하여 광 전극을 제조하는 단계; LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 하나 이상을 활성 소재로 이용하여 저장 전극을 제조하는 단계; 상기 저장 전극 상에 수지 바인더를 이용하여 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극을 형성하는 단계; 및 상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 상기 광 전극, 저장 전극 및 멤브레인 전극과 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질과 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질을 포함하는 셀 어셈블리를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극은, FTO를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극을 제조하는 단계는, 카본 블랙을 포함하는 전도성 향상제; 및 PVdF(polyvinylidene fluoride), PTFE, SBR, PAA 및 CMC로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 첨가제;를 상기 활성 소재에 혼합하고 코팅하여 형성하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 활성 물질의 중량 : 전도성 향상제 및 첨가제의 중량의 합은, 7 : 3 내지 8 : 2 인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 향상제의 중량 : 상기 첨가제의 중량의 비는, 1 : 1 내지 2 : 1 인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 희미한 빛에서도 광-에너지 전환/저장 효율이 확보되는 염료감응형 자가충전 광화학전지가 제공되는 효과가 있다.

[0027] 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 광 충전식 시스템은, 전기 화학적 활성을 채용하여 외부 전원이 없는 환경에서 광 조건 만으로도 충분한 전기의 발생 및 충전에 대한 추진력을 확보할 수 있다

[0028] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면 상기 염료감응형 자가충전 광 화학전지가 복잡한 공정 없이도 손쉬운 방법을 이용하여 제공되는 효과가 있다.

[0029] 이하에서 설명되는 실시예들을 통해 얻을 수 있는 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 아래에 기재된 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 구조와 구동 원리를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지에서 제1전해질 및 저장전극에 포함된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, I^-/I_3^- , $\text{Co}^{2+/3+}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_{2/3}$ 및 $\text{Cu}^{+/2+}(\text{dmp})_2\text{TFSI}_{1/2}$ 성분의 Cyclic voltammograms 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 광-충전 전류 J_{ch} 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 정전류 방전 프로파일(Galvanostatic discharging profile) 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 5(a) 및 도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 symmetric 셀 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6(a) 내지 도 6(f)는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 희미한 빛에서의 광-에너지 전환 및 저장 효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 다른 설명이 없는 한, 각 도면에 제시된 동일한 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0033] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 발명의 범위를 설명된 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 출원을 통해 권리로서 청구하고자 하는 범위는 이들에 대한 모든 변경, 균등 물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0036] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0038] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 구조와 구동 원리를 나타내는 개략도이다.
- [0039] 아래에서는 도 1을 참조하여 본 발명의 염료감응형 태양 전지의 구조 및 구동 원리에 대해 상세히 설명한다.
- [0041] 염료감응형 태양 전지(DSC)는 광 충전 시스템에서 광-에너지 변환에 다양하게 사용되고 있다. 그 이유는 비교적 염료감응형 자가충전 광 화학전지가 조명 상태의 변화에 둔감하기 때문이다. 그럼에도 불구하고 DSC형 에너지 저장 장치의 성능에는 빛의 상태 변화가 큰 영향을 미치고 있으며, 본 발명에서는 이를 개선하기 위한 새로운 개념의 염료감응형 자가충전 광 화학전지를 제공한다.
- [0042] 본 발명에서는 광 전극(PE), 기능기화 된 멤브레인 전극(ME) 및 저장 전극(SE)을 포함하는 3 전극 기반의 광 에너지 변환/저장 장치에 이용가능한 염료 감응형 자가충전 광 화학전지를 설계하였다.

- [0043] 본 발명의 일 측에 따르는 염료감응형 자가충전 광 화학전지는, 광 전극; 저장전극; 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 구비되는 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극; 상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 구비되는 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질; 및 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 구비되는 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질;을 포함한다.
- [0044] 본 발명의 염료감응형 자가충전 광 화학전지는 세 가지의 전극과 두 종류의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 세 가지의 전극은 염료-감응형 광 전극(PE)과, 촉매-기능기화된 멤브레인 전극(ME) 및 저장 전극(SE)로 구성된다.
- [0046] 두 종류의 전해질 중 제1 전해질은 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함할 수 있고, 이는 산화된 염료에 대한 전하 재발생재(charge regenerator)로 이용되는 산화환원 매개체에 해당한다. 이 때, 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질은 각각 강한 빛과 희미한 빛에서의 광-에너지 전환 및 저장 효율 정도가 상이하며 이에 대한 실험 결과는 본 발명의 실시예로 제조된 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 성능 실험에 상세하게 기재하였다.
- [0047] 제2 전해질은 Li-Mn-O 성분 기반의 저장 전극에 대한 환원 활성 물질을 포함할 수 있다.
- [0049] 일 예로서, 상기 요오드계 물질은 I^-/I_3^- 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코발트계 물질은 $Co(bpy)_3$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하고, 상기 구리계 물질은 $Cu(dmp)_2$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 코발트계 물질은 $Co^{2+/3+}(bpy)_3$ (: Tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II))를 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 구리계 물질은 $Cu^{+/2+}(dmp)_2$ (: bis-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 후술할 실험 결과 상기 세 가지의 제1 전해질을 포함하는 자가충전 광 화학전지를 구현한 경우, 상기 세 가지 물질 중, 요오드계 물질은 일광 ($AM\ 1.5, 1000Wm^{-2}$) 하에서 가장 높은 광 충전량을 나타냈다. 한편, 광의 양이 줄어들어 희미한 빛에서는 광 충전량 보다는 출력 전압(제1 및 2활물질 사이의 산화/환원 퍼텐셜 차이), 즉 제1 전해질과 저장전극 물질 사이의 퍼텐셜 차이가 결정적인 요인이 되어, 구리계 물질이 가장 높은 효율을 나타내었다.
- [0054] 이를 통해, 요오드계 물질은 빛의 세기가 강한 실외 적용 시스템에 이용하기 좋으며, 구리계 물질을 포함할 경우 빛의 세기가 약한 실내 적용 시스템에 이용하기 좋다는 것을 확인하였다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극은 TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극은 $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 일 예로서, Li-Mn-O(lithium manganese oxide)계 물질은 체적 부하 밀도(volumetric loading density)를 증가시키기 위해 저장 전극의 소재로서 이용될 수 있다. $LiMn_2O_4$ 는 리튬 이온 전지의 캐소드 소재로서 사용되는 물질이나, 본 발명에서는 이를 염료 감응형 자가충전 광 화학전지의 저장 전극으로 이용할 수 있다. 상기 $LiMn_2O_4$ 는 리튬 이온 전지에서 3 및 4 V_{Li/Li^+} 의 두 개의 반응 영역을 가지는 물질이며, 4 V_{Li/Li^+} 영역은 리튬 이온 전지의 캐소드에서 발생하는 주 반응에 해당한다.
- [0060] 그러나 대부분의 리튬 이온 전지의 캐소드 물질은 제1 전해질의 산화환원 전위에 비해 더 양의 포텐셜을 가지기 때문에 본 발명에 적용하기에 문제가 될 수 있다. 따라서, 바람직한 일 예로서, 본 발명에서는 $LiMn_2O_4$ 의 3 V

Li/Li^+ 영역을 이용하여 적절한 반응을 유도할 수 있다.

- [0061] 다만, $3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ 영역에서의 구조적 왜곡은 태양 전지에 있어서 사이클의 성능을 저하시킬 수 있다고 보고된 바 있으나, 본 발명자는 나노 크기화 및 그래파이트 코팅을 이용하여 이를 극복하였고 본 발명에 이 기술을 적용할 수 있다.
- [0062] 일 예로서, 저장 전극 소재로 LiMn_2O_4 를 포함하게 되면, 직렬 연결을 통해 DSC를 사용할 필요가 없어지는 효과가 생길 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극은 그래파이트를 포함하는 탄소계 박막으로 코팅된 것일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인 전극은 LIC-GC(Lithium Ion Conductive Glass Ceramics, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$) 을 포함하는 것일 수 있다. 이 때, X는 1 이하인 것일 수 있다.
- [0067] 일 예로서, 상기 염료감응형 자가충전 광 화학전지는, 광 화학전지와 리튬 이차전지가 일체형으로 붙어있는 구조일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 자가충전 광 화학전지는 충/방전 시 양 쪽의 전하 평형을 형성하기 위하여 리튬 이온의 이동이 필요할 수 있다. 반면, 리튬 이온을 제외한 물질들(제1 전해질 및 제2 전해질 등)은 서로 분리가 되어야 하므로 리튬 이온만을 선택적으로 통과시키는 물질이 필요로 되고, 일 예로서 상기 기능을 멤브레인 전극이 수행할 수 있다.
- [0069] 일 예로서, 염료감응형 태양전지의 상대전극 (촉매전극)은 멤브레인 (상기 소자에서는 LIC-GC)과 분리된 구조로 존재할 수도 있고, 일체형구조로 형성되어 상대전극과 멤브레인 기능을 함께 수행하도록 형성될 수 있다.
- [0070] 일 예로서, PEDOT/Pt 층(촉매 역할을 수행)이 코팅된 LIC-GC(Lithium Ion Conductive Glass Ceramics, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$)을 멤브레인 전극으로 사용할 수 있으며, 이 경우 소자의 구조가 단순화되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인 전극은 PEDOT/Pt 코팅층이 형성된 것일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 다른 일 측면에서는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 염료감응형 태양전지와 결합된 리튬이온전지를 포함하는, 염료감응형 자가충전 광화학전지를 포함하는 광 충전식 시스템을 제공한다.
- [0075] 본 발명에서는 염료 감응형 자가충전 광 화학전지와 리튬 이온전지를 결합시켜서 빛으로부터 에너지를 발생시키고 그를 저장할 수 있는 광 충전식 시스템을 제공할 수 있다.
- [0076] 본 발명에서 제공하는 광 충전식 시스템은 강한 빛뿐 아니라 희미한 빛에서조차 좋은 광-에너지 전환 및 저장 효율을 나타냄으로써 종래의 자가충전 광 화학전지가 적용될 수 있는 영역을 확장시키는 효과를 기대할 수 있다. 이는 본 발명의 염료 감응형 자가충전 광 화학전지에서 이용되는 세 개의 전극 구조 및 제1 전해질과 제2 전해질의 조합으로 인해 구현되는 효과일 수 있다.
- [0077] 본 발명의 광 충전식 시스템은 광 에너지를 가역적으로 직접 전기 에너지로 변환할 수 있으며, 저장할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제조방법은, TiO_2 , ZnO , NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 하나 이상을 이용하여 광 전극을 제조하는 단계; LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 하나 이상을 활성 소재로 이용하여 저장 전극을 제조하는 단계; 상기 저장 전극 상에 수지 바인더를 이용하여 촉매 물질이 코팅된 멤브레인 전극을 형성하는 단계; 및 상기 광 전극과 상기 멤브레인 전극 사이에 상기 광 전극, 저장 전극 및 멤브레인 전극과 요오드계 물질, 코발트계 물질 및 구리계 물질로 이루어진 군에서 하나 이상을 산화환원물질로 포함하는 제1 전해질과 상기 멤브레인 전극과 상기 저장전극 사이에 리튬 이온을 포함하는 제2 전해질을 포함하는 셀 어셈블리를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0080] 각각의 전극을 형성하는 단계에서는 베이스 기판 위에 해당 전극 물질을 코팅하는 방식을 이용할 수 있으며, 이 때, 코팅하는 방식에 대해 본 발명에서는 특별히 한정하지 아니한다.

- [0081] 일 예로서, 상기 요오드계 물질은 I^-/I_3^- 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 일 예로서, 상기 코발트계 물질은 $Co(bpy)_3$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하고, 상기 구리계 물질은 $Cu(dmp)_2$ 를 포함하는 이온 또는 염을 포함하는 것일 수 있다.
- [0083] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 코발트계 물질은 $Co^{2+/3+}(bpy)_3$ (: Tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II))를 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 구리계 물질은 $Cu^{+/2+}(dmp)_2$ (: bis-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극은, FTO(Fluorine-doped tin oxide)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극을 제조하는 단계는, 카본 블랙을 포함하는 전도성 향상제; 및 PVdF(polyvinylidene fluoride), PTFE, SBR, PAA 및 CMC로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 첨가제;를 상기 활성 소재에 혼합하고 코팅하여 형성하는 것일 수 있다.
- [0089] 이 때, 전도성 향상제는 카본 블랙을 비롯한 탄소계 전도성 물질로 형성되는 것일 수 있다.
- [0090] 일 예로서, 상기 카본 블랙은 acetylene black, superp 및 ketjen black 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 상기 PVdF등은, $LiMn_2O_4$ 등의 활성 소재로 저장 전극을 제조할 때, 각 입자들이 서로 잘 뭉치고 기관 위에 잘 고정하도록 해주는 역할을 할 수 있다.
- [0092] 상기 전도성 향상제는 저장 전극에 포함되어 활물질-활물질 및 활물질-집전체 사이의 전도도를 향상시키고, 활물질-활물질 및 활물질-집전체 사이의 접촉을 위해 사용될 수 있는 바인더에 의한 전도도 감소를 보상하는 것일 수 있다. 일 예로서, 전극 간의 접합을 위해 고분자 합성수지인 Surlyn[®] resin 를 이용할 수 있다. 상기 고분자 합성수지는 고온에서 녹는 성질을 가지는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 활성 물질의 중량 : 전도성 향상제 및 첨가제의 중량의 합은, 7 : 3 내지 8 : 2 인 것일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 향상제의 중량 : 상기 첨가제의 중량 비는, 1 : 1 내지 2 : 1 인 것일 수 있다.
- [0096] 상기 활성 물질의 중량 대비 전도성 향상제 및 첨가제의 중량이 과다할 경우 저장되는 에너지 용량이 충분히 높게 형성되지 않는 문제가 생길 수 있다. 때문에 가급적 활성 물질의 중량이 높은 것이 에너지 용량의 측면에서 유리할 수 있지만, 전도성 향상제 및 첨가제를 적절한 함량 포함시킬 경우, 충방전 속도를 향상시키고 저장 전극을 형성하는 과정에서 각 입자들이 서로 잘 뭉치고 기관 위에 잘 형성되도록 할 수 있는 효과를 기대할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 예에서는 상기 비율에 맞게 각 성분의 혼합 중량비를 한정할 수 있다.
- [0098] **실시예**
- [0099] 본 발명의 염료 감응형 자가충전 광 화학전지를 제조하기 위하여, 세 종류의 전극 물질과 제1 전해질 및 제2 전해질을 구성하는 각 성분을 준비하였다.
- [0100] 이 때, 제1 전해질 물질로서, $Co^{2+/3+}(bpy)_3(PF_6)_{2/3}$, and $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI_{1/2}$ 를 준비하였고, 광 전극으로 TiO_2 , 저장 전극으로서 그래파이트 박막으로 코팅된 $LiMn_2O_4$ (Al-doped, Nikki)를 준비하였다.
- [0102] **광 전극의 제조**
- [0103] FTO 기관을 이용하여, 아세톤, 에탄올 및 DI 물을 이용하여 초음파세정 처리된 FTO 기관상에 광 전극을 형성하였다. 이 때, 150 ° C 에서 10 min, 325 ° C 에서 5 min, 327 ° C 에서 5 min 및 450 ° C 에서 15 min 및 500 ° C 에서 30 min로 점차 온도를 올리면서 열처리하였다. 이 후, 80 ° C 자연 건조하는 과정을 거쳐 광 활성화 면적이 0.4×0.4 cm² 이고 두께가 1.8 μm 내지 2.5 μm인 광전극을 형성하였다.
- [0105] **저장 전극의 제조**

- [0106] LiMn_2O_4 를 활성 물질로 이용하고, 카본 블랙을 전도성 향상제로, PVdF(polyvinylidene fluoride)를 유기 바인더로 첨가하여 각각 8 : 1 : 1의 중량비로 혼합하여 혼합 슬러리 용액을 형성하였다.
- [0107] 이 때, 먼저 PVdF 파우더를 N-methyl pyrrolidinone (NMP)에 용해한 후, 활성 물질과 전도성 향상제를 혼합하고 스테어링하여 분산시킨 혼합 슬러리 용액을 Au 코팅된 FTO 상에 형성하여 저장 전극을 형성하였다.
- [0108] 이후 110 ° C에서부터 25 ° C까지 자연 냉각시킨 후, 활성 면적이 $0.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$ 밀도가 1 ~ 2.2 mg/cm^2 인 저장 전극을 확보하였다.
- [0110] **셀 어셈블리의 제조**
- [0111] 위에서 제조한 광 전극과 저장 전극에 60 μm Surlyn® 수지(Meltonix 1170-60, Solaronix SA)를 이용하여 LIC-GC(Lithium Ion Conductive Glass Ceramics, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$) 멤브레인 전극을 부착한 후, 이들과 제1 전해질 및 제2 전해질을 포함하는 셀 어셈블리를 제조하였다.
- [0112] 제1 전해질 및 제2 전해질로서, $\text{Co}^{2+/3+}(\text{bpy})_3$ 및 $\text{Cu}^{+/2+}(\text{dmp})_2$ 를 포함하는 0.25 M $\text{Co}^{2+}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$, 0.05 M $\text{Co}^{3+}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$ 염, 0.1 M의 LiClO_4 및 0.5 M의 4-tert-butylpyridine을 acetonitrile에 용해하여 포함시켰다.
- [0113] 또한, 0.2 M의 $\text{Cu}^+(\text{dmp})_2\text{TFSI}$, 0.04 M의 $\text{Cu}^{2+}(\text{dmp})_2\text{TFSI}/\text{Cl}$, 0.1 M의 LiClO_4 및 0.5 M의 4-tert-butylpyridine을 acetonitrile에 용해하여 포함시켰다.
- [0115] 이와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 실시예에 해당하는 염료감응형 자가충전 광 화학전지를 이용하여, 다양한 조건에서 그 성능을 측정하는 실험들을 수행하고, 아래와 같은 결과를 확보하였다.
- [0117] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지에서 전해질에 포함된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, I^-/I_3^- , $\text{Co}^{2+}/^{3+}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_{2/3}$ 및 $\text{Cu}^{+/2+}(\text{dmp})_2\text{TFSI}_{1/2}$ 성분의 Cyclic voltammograms 값을 나타내는 그래프이다.
- [0119] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 광-충전 전류 J_{ch} 값을 나타내는 그래프이다.
- [0120] 도 3은 1개의 태양 조건 하에서 5분 동안 측정한 광 충전 프로파일을 나타내고 있다. 삽입된 화살표는 J_{ch} 를 측정하는 과정에서 광 전극 및 저장 전극 각각과 연결된 작동(working) 및 카운터(counter)의 위치를 나타내는 것이다.
- [0122] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 정전류 방전 프로파일(Galvanostatic discharging profile) 값을 나타내는 그래프이다.
- [0123] 도 4는, 방전 속도 -0.03 mA cm^{-2} 조건 하에서 측정한 것이며 역시, 삽입된 화살표는 정전류 방전 프로파일을 측정하는 과정에서 멤브레인 전극 및 저장 전극 각각과 연결된 작동(working) 및 카운터(counter)의 위치를 나타내는 것이다.
- [0125] 도 5(a) 및 도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 symmetric 셀 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0127] 도 6(a) 내지 도 6(f)는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 제1 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 희미한 빛에서의 광-에너지 전환 및 저장 효율을 나타내는 그래프이다.
- [0129] 아래의 표 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 광 충전 시스템에서, 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 Input Power와 Kinetic Parameter에 따른 성능을 측정한 것이다.

표 1

	η_Q^a (%)				E_{stored}^a (mWh cm ⁻³)				η_{reg}^b (%)	k_0 (cm s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)	$R_{\text{CT, Ed/EI}}^c$ (Ω)	N_{bulk}^c (Ω)
	P_{in}^a (mW cm ⁻²)									$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-5}$		
	25	40	65	100	25	40	65	100					
I^- / I_3^-	97	100	100	100	4.3	8.2	9.9	11.3	92.7	37.21	2.67	0.14	0.55
$\text{Co}^{2+/3+}(\text{bpy})_3$	100	100	100	99	4.4	4.6	4.8	4.7	80.6	15.70	0.99	2.09	9.76
$\text{Cu}^{+/2+}(\text{dmp})_2$	100	99	99	99	3.7	4.3	4.7	4.9	65.7	0.25	0.37	15.28	44.55

아래의 표 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 광 충전 시스템에서, 희미한 빛 조건 하에서 염료감응형 자가충전 광 화학전지의 전해질에 포함되는 성분의 종류에 따른 에너지 전환 및 저장 효율을 측정한 것이다.

표 2

	E_{stored} (mWh cm ⁻³)				η_{overall} (%)			
P_{in} (W m ⁻²)	1.1	2.5	5.0	8.7	1.1	2.5	5.0	8.7
Illuminance (lux)	330	750	1490	2590	330	750	1490	2590
I^- / I_3^-	0.06	0.14	0.33	1.12	3.6	3.8	4.5	8.9
$\text{Co}^{2+/3+}(\text{bpy})_3$	0.05	0.07	0.12	0.41	3.4	2.0	1.6	3.2
$\text{Cu}^{+/2+}(\text{dmp})_2$	0.18	0.26	0.45	0.73	11.3	7.0	6.1	5.7

이러한 실험 결과들을 통해 우리는 외부의 파워 없이도 구동 가능한 염료 감응형 자가충전 광 화학전지를 포함하는 올인원 광-충전 가능한 시스템을 제조하였음을 확인하였다.

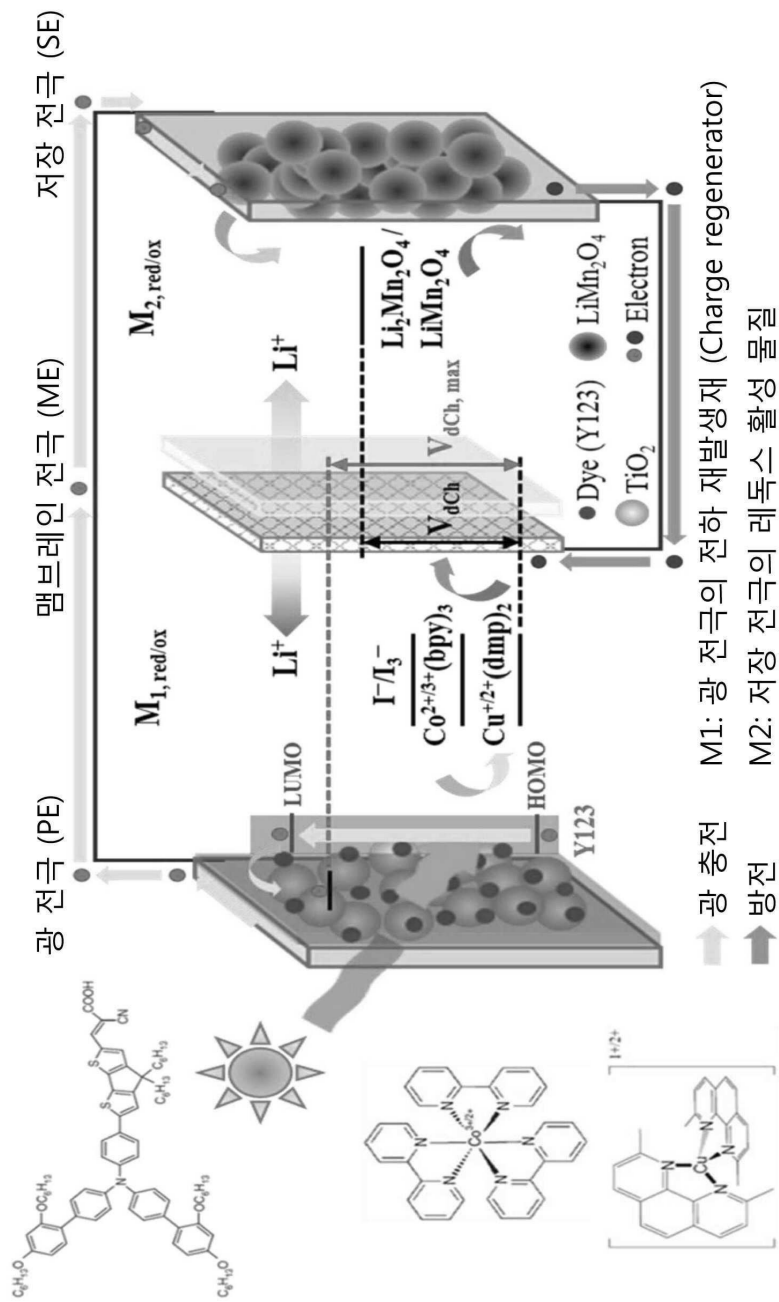
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

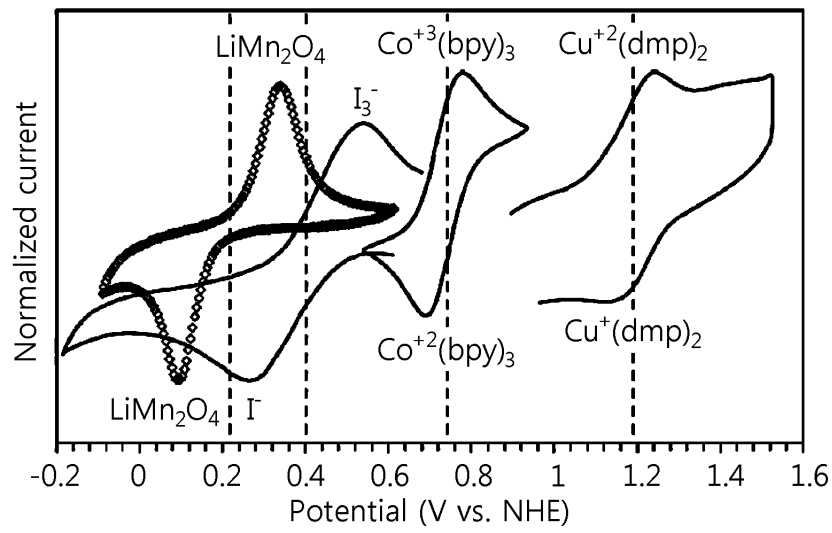
그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

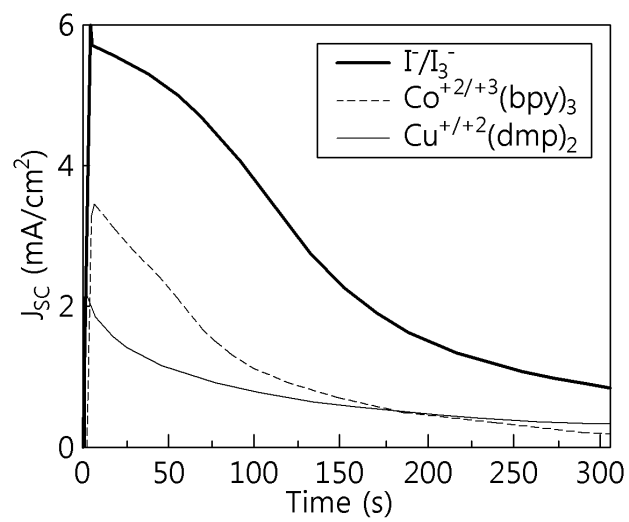
도면1



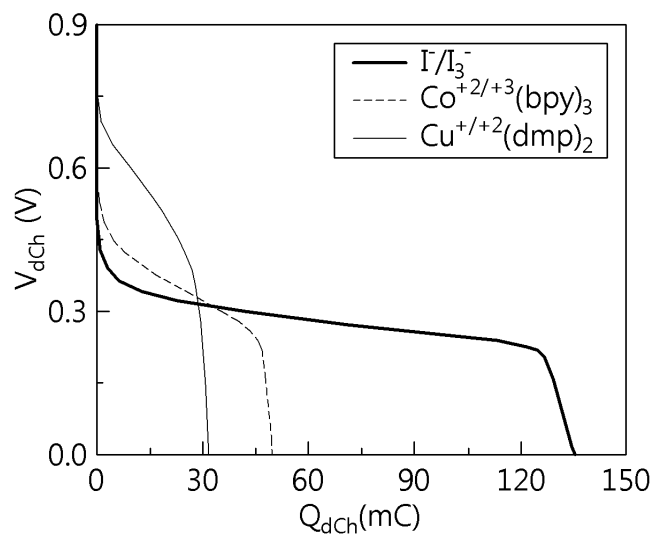
도면2



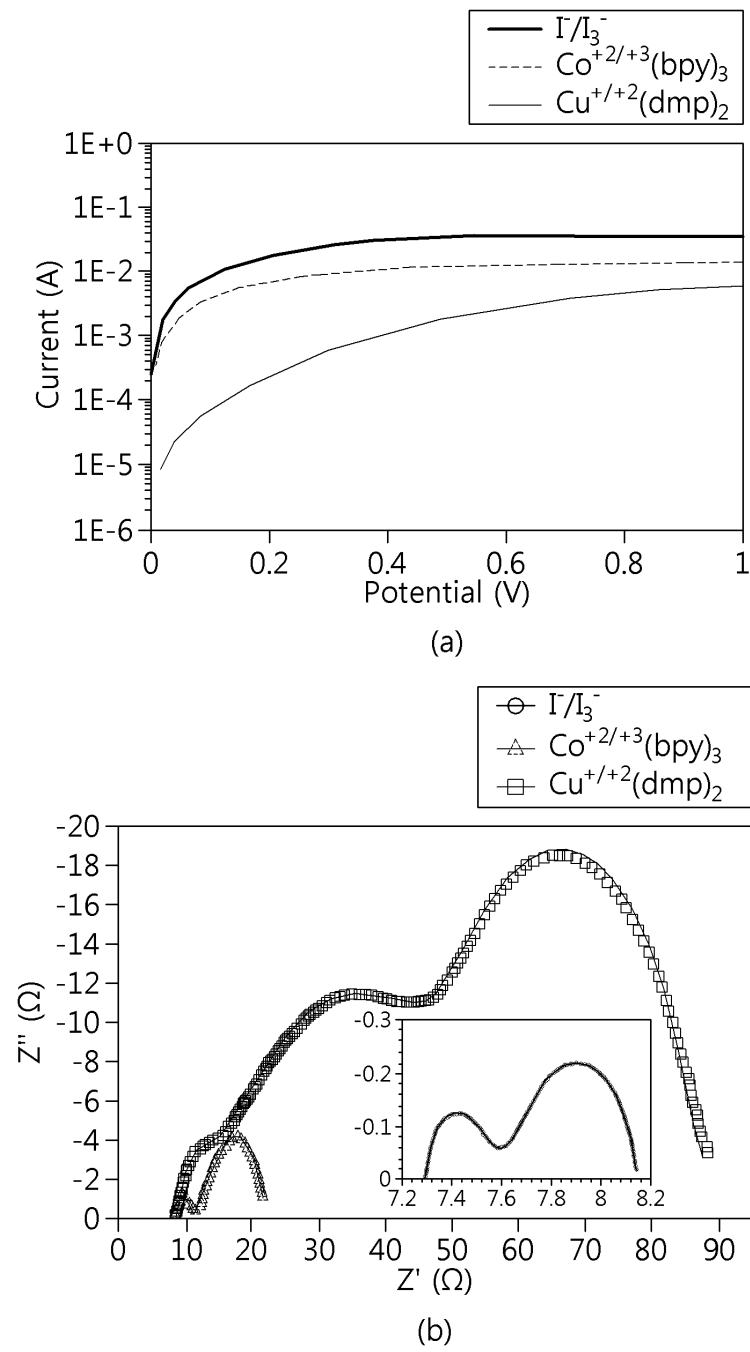
도면3



도면4



도면5



도면6

