



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월08일
(11) 등록번호 10-1150702
(24) 등록일자 2012년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0040257
(22) 출원일자 2011년04월28일
심사청구일자 2011년04월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110005596 A
KR1020060085109 A
KR1020090055302 A
KR1020100136929 A

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김환규
대전광역시 중구 태평로 80, 403동 64호 (태평동, 삼부아파트)
최인택
전라남도 목포시 부흥로 88, 204동 311호 (옥암동, 부영아파트)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

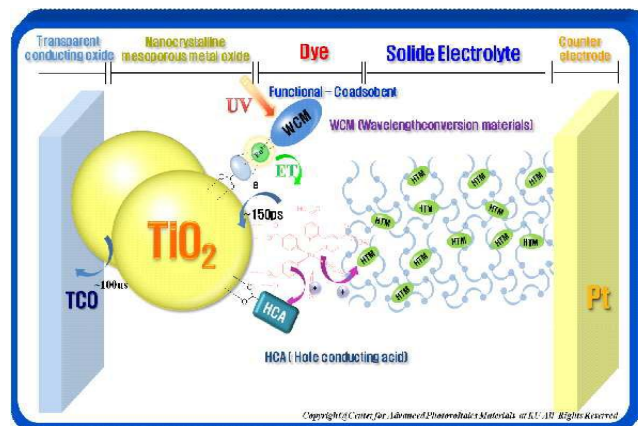
심사관 : 임동우

(54) 발명의 명칭 정공전도성을 갖는 공흡착제, 파장전환 희토류 물질 및 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

본 발명은 제1전극, 상기 제1전극의 어느 일면에 형성되며, 정공전도특성을 갖는 공흡착제 및 파장전환 희토류 물질을 포함하는 광흡수층, 상기 광흡수층이 형성된 상기 제1전극의 어느 일면에 대향하여 배치되는 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하며, 정공수송물질을 포함하는 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 상기 염료감응 태양전지는 높은 개방전압(V_{oc})과 J_{sc} 값을 가지며, 궁극적으로 향상된 광전류와 광전압과 우수한 효율을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송해민

충청남도 연기군 조치원읍 새내8길 61

김상균

충청북도 청주시 흥덕구 서현북로 15, 이편한세상
아파트 508동 1301호 (가경동)

강민수

충청남도 연기군 조치원읍 세종로 2511

서강득

대전광역시 대덕구 동춘당로23번길 13, 104동 70
6호 (송촌동, 서오아파트)

오정환

충청북도 청주시 흥덕구 개신동 주공3차그린빌
302동 1302호

송복주

충청남도 연기군 조치원읍 돌마루1길 10-4, 서초
빌딩 302호

주명종

충청북도 청주시 흥덕구 신봉동 삼성아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010K000973

부처명 교육과학기술부

연구사업명 신기술 융합형 성장동력사업

연구과제명 [2차년도] 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ITAC1090112100040001000100100

부처명 정보통신연구진흥원

연구사업명 대학정보통신연구센터지원사업

연구과제명 [4차년도-국고] 모바일 태양광발전 시스템용 정보소재 연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성되며, 정공전도특성을 갖는 공흡착제 및과장전환 회토류 물질을 포함하는 광 흡수층;

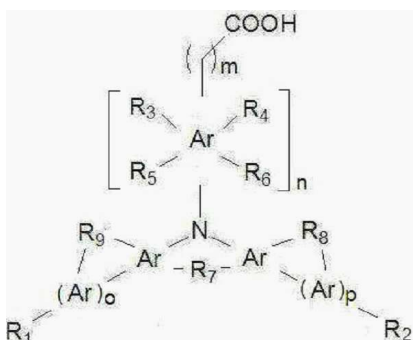
상기 광흡수층이 형성된 상기 제1전극의 어느 일면에 대하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하며, 정공수송물질을 포함하는 준고체 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착제는 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지:

[화학식1]



상기 식에서

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소; $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

R_7 은 결합 또는 부존재이며,

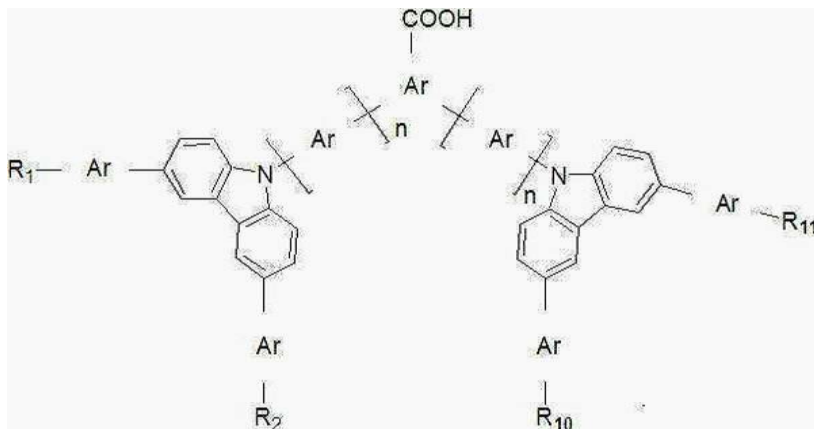
R_8 및 R_9 은 하나 또는 두 개의 $C_1 \sim C_5$ 의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

Ar은 $C_5 \sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

m은 0~5의 정수이고;

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[화학식2]



상기 식에서

R₁, R₂, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 독립적으로 수소; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬; C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로아릴; 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

Ar은 C₅~C₂₀의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

n은 1 내지 3의 정수이다.

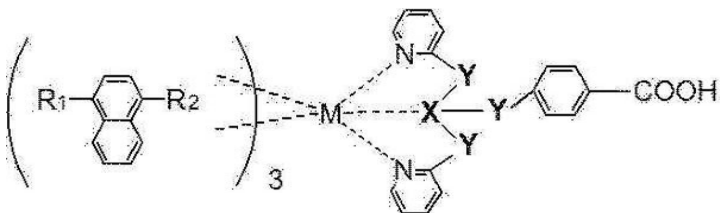
청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 화학식1 또는 화학식2의 각각의 치환기에 포함된 C₁~C₁₅의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이며, C₁~C₁₅의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기이며, C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알킬기는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸 또는 헵톡시메틸이며, C₁~C₁₅의 알킬로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시 또는 3-에틸펜틸옥시기이며, C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시 또는 2-프로톡시헥톡시기이며, C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene)이며, Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며, 각각의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 파장전환 회토류 물질은 하기 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지:

[화학식3]



상기 식에서,

R₁은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₀의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~C₂₀의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

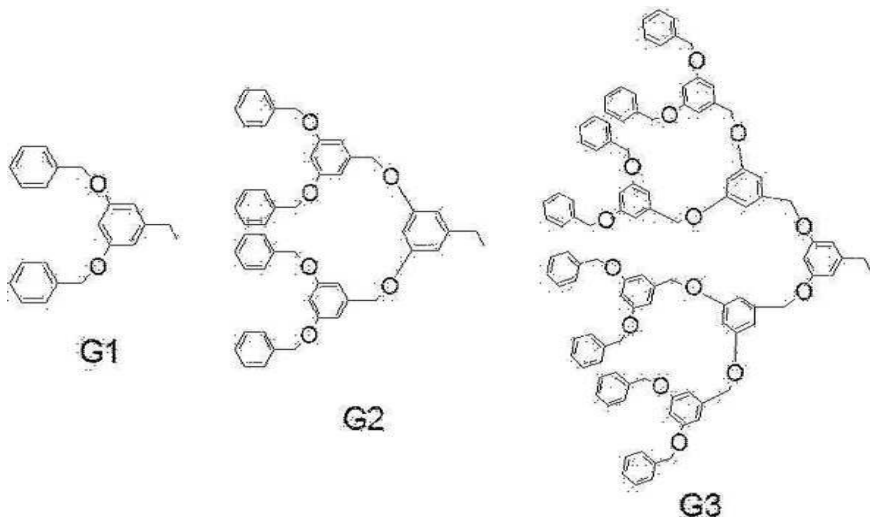
R₂는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₀의 아릴렌, 또는 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~C₂₀의 헤테로 아릴렌기이며;

M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺ 이며;

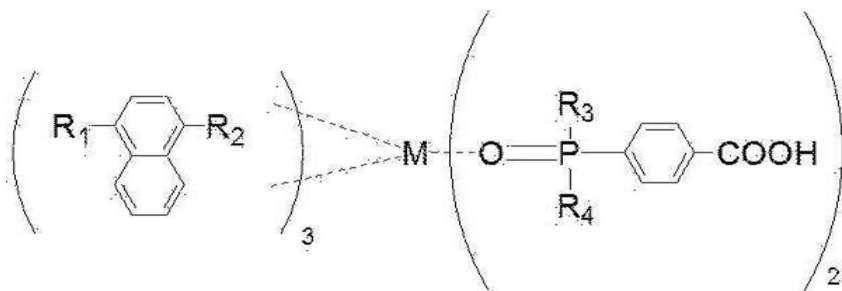
X는 질소원자 또는 피리딘기이며;

Y는 C₁~C₄의 알킬렌 또는 단순결합이며;

상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[화학식4]



상기 식에서,

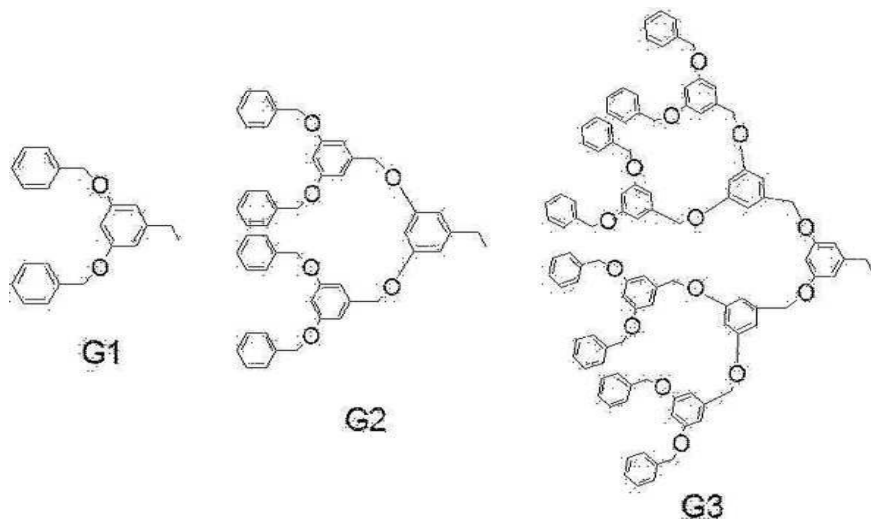
R₁, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의

알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴; G_1 , G_2 , G_3 , G_1-O- , G_2-O- , G_3-O- , $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴; G_1 ; G_2 ; G_3 ; G_1-O- ; G_2-O- ; 및 G_3-O- 기이며;

R_2 는 $-COO-$, $-PO_2-$, $-Ar-COO-$ 또는 $-Ar-PO_2-$ 이고, 여기에서 Ar 은 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴렌, 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴렌기이며;

M 은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

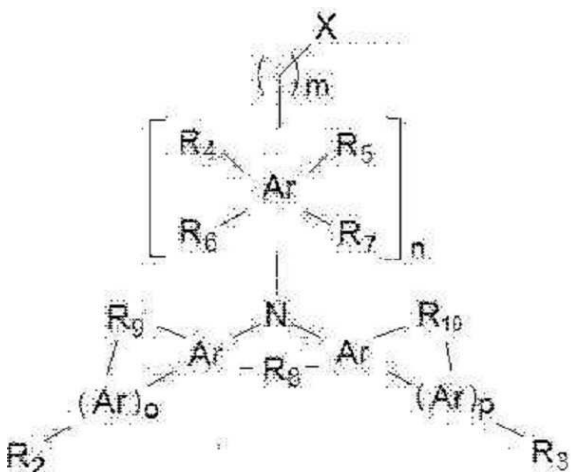
상기에서 G_1 , G_2 및 G_3 는 하기의 화학식으로 표시된다:



청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 준고체 고분자 전해질은 하기 화학식5로 표시되는 정공수송물질, 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지:

[화학식5]



상기 식에서

X 는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알

킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 $-O-R_1$ 이고, 여기서 R_1 의 정의는 상기 X와 동일하며;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

R_8 은 결합 또는 부존재이며,

R_9 및 R_{10} 은 하나 또는 두개의 $C_1\sim C_5$ 의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

Ar은 $C_5\sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

m은 0~5의 정수이고;

n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 화학식5에 있어서, 각각의 치환기에 포함된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸 또는 헵톡시메틸이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시 또는 3-에틸펜틸옥시이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시 또는 2-프로톡시헥톡시이며, $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene)이며, 상기 Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며, 각각의 치환기들에 포함된 알킬쇄는 측쇄 또는 분지쇄 형태인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 정공수송물질은 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-1-부톡시메틸벤젠, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-2,6-디메틸-1-부톡시메틸벤젠, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민, 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 및 9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 고체전해질용 고분자는 PEO(polyethylene oxide), PPO(poly-p-phenylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PMMA(poly(methyl methacrylate)), PAN(poly(acrylonitrile)), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥

사플루로프로필렌(PVdF-HFP) 및 폴리(에피클로로히드린-co-에틸렌옥사이드(poly(ephichlorohydrin-co-ethylene oxide)))로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 9

청구항 5에 있어서, 상기 액체전해질은 아세토니트릴, LiI, I₂, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움요오다이드(DMPPI), 4-테트라-부틸피리딘(tBP)로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 10

청구항 5에 있어서, 상기 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 5~30 중량부로 포함되며, 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 5~60 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 11

청구항 5에 있어서, 상기 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 10~25 중량부로 포함되며, 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 7~20 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 정공전도성을 갖는 공흡착제, 과장전환 희토류 물질 및 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염료감응 태양전지의 작동원리는, 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 메카니즘으로 설명될 수 있다.

[0003] DSSC(dye sensitized solar cell)에서 염료의 분자구조는 중요한 역할을 하게 된다. DSSC는 빛을 흡수한 후 염료와 금속 산화물의 계면에서 전하분리가 시작되는데, 이때 염료의 에너지 준위와 금속산화물 계면에서의 전하이동과정에 의해 태양전지의 성능이 결정된다.

[0004] 한편, 부가물을 첨가함으로써 DSSC의 효율을 증가시킬 수 있는데, 그 예로 4-tert-butylpyridine(TBP)의 첨가나 공흡착제(co-adsorbent)로서 테옥시콜린산(deoxycholic acid, DCA)의 이용을 들 수 있다. 구체적으로, DCA는 금속 산화물 표면에서 염료의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 향상시킨다. 그리고 DCA의 사용으로 금속 산화물 표면에 흡착되는 염료양이 감소되는 것도 광전류와 광전압을 개선시키는 효과를 제공한다. 개방회로 전압(V_{oc})의 최고 값은 태양광 시뮬레이터(AM 1.5G, 100mWcm⁻²)로 조명하였을 때 금속 산화물의 페르미(Fermi) 준위와 산화-환원 쌍의 산화환원 퍼텐셜의 차이이다. 전해질에 TBP를 첨가하는 것은 금속 산화물의 전도띠 준위를 크게 올리고, DSSC의 VOC와 fill factor(FF)를 향상시키기 때문에 전지의 전체적인 효율을 향상시킨다. V_{oc}의 향상은 암전류의 감소 즉, 주입된 전자와 전해질에 포함된 삼화요오드(I₃⁻) 사이의 재결합의 감소를 의미한다. 그러나 상기와 같은 종래의 방법은 주입된 전자와 산화된 염료 및 전해질의 I₃⁻ 이온간의 재결합을 충분히 억제하지 못하기 때문에, DSSC가 이론적인 값보다 낮은 V_{oc}를 나타내는 실질적인 원인으로 작용한다.

[0005] 한편, 현재 염료감응태양전지에 사용되는 전해질의 종류에는 액체전해질과 이온성 액체 전해질이 있으나, 다음과 같은 문제점을 노출시키고 있다. 즉 금속 산화물의 표면에 에스터 결합으로 흡착되어 있는 염료가 고온에서 요오드 이온과 친핵성 치환반응을 하여 탈착될 수 있고, 밀봉이 잘되지 않을 경우 전해질 용액이 증발하거나 공기 중의 물분자나 산소분자가 침투하여 전해질과 반응함으로써 효율을 저하시킬 수 있어서 소자의 안

정성에 문제가 생기거나, 하나의 지지체(substrate)에 여러 개의 전지를 화학적으로 분리시키면서 전기적으로 연결시킬 수 없으며, 강한 부식성이 있는 요오드의 크기는 약 0.2nm로 다공성 금속 산화물 뿐만 아니라 전극의 표면까지 도달할 수 있어 전극의 안정성에 문제가 된다. 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 용액전해질에 유기 경화제를 첨가하여 고형화하는 방법, 전해질로 고분자 중합체를 사용하여 고형화하는 방법, 고점도의 이온성 액체를 사용함으로써 준고상의 전해질을 제조하는 방법 및 유기물 정공수송물질(hole transporting materials)을 전해질로 대체하는 방법 등이 제안되지만, 준고체 전해질은 이온 전도도가 떨어지는 단점이 있으며, 유기물 정공수송물질은 금속산화물에 침투력이 떨어져 염료에 재충전능력이 떨어지며 금속산화물인 TiO_2 와의 재결합(recombination)으로 인해 Voc가 급격히 떨어져 전체적인 효율을 낮추게 하는 단점이 있다.

[0006] 한편, 현재 사용되고 있는 유기염료는 자외선 영역에 대한 흡수가 미흡하여 태양전지의 효율 향상에 한계를 나타내기 때문에, 이 부분에 대한 개선이 중요하게 부각되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로, 자외선 영역의 흡수가 가능한 파장전환 희토류 물질(Wavelength Conversion Lanthanide Materials, WCLM)을 합성하여 자외선 흡수에 의해 얻은 에너지를 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기염료에 전달하여 태양전지의 효율을 높이려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 파장전환물질은 효율이 낮으며, 가격이 비싸다는 단점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위 보다 낮은 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄이며, 또한 기본 전위 보다 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 높일 수 있는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높이고 정공(홀) 수송능력을 향상시켜 J_{sc} 값을 상승시키며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 정공전도특성을 갖는 공흡착제를 포함하고, 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면까지 침투가 가능하며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 단파장 영역인 UV영역의 빛을 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는, 저가의 고효율 파장전환 희토류 물질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

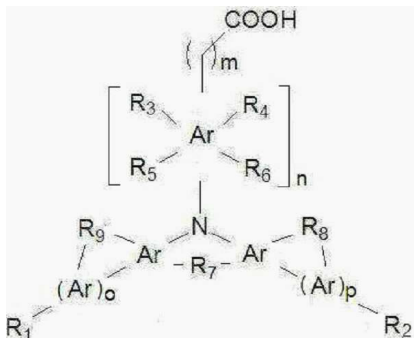
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은,

[0011] 제1전극, 상기 제1전극의 어느 일면에 형성되며, 정공전도특성을 갖는 공흡착제 및 파장전환 희토류 물질을 포함하는 광흡수층, 상기 광흡수층이 형성된 상기 제1전극의 어느 일면에 대향하여 배치되는 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하며, 정공수송물질을 포함하는 준고체 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0012] 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착제는 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식1]



[0014]

[0015] 상기 식에서

[0016] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0017] R_7 은 결합 또는 부존재이며,

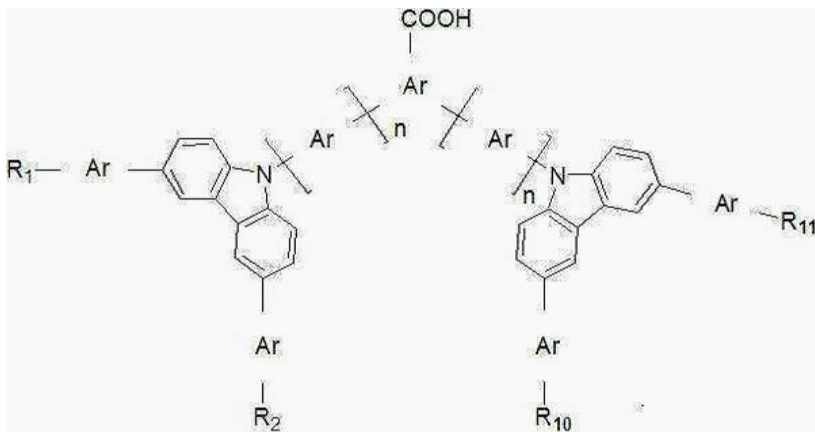
[0018] R_8 및 R_9 은 하나 또는 두 개의 $C_1\sim C_5$ 의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0019] Ar은 $C_5\sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0020] m은 0~5의 정수이고;

[0021] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0022] [화학식2]



[0023]

[0024] 상기 식에서

[0025] R_1 , R_2 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로

아릴; 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

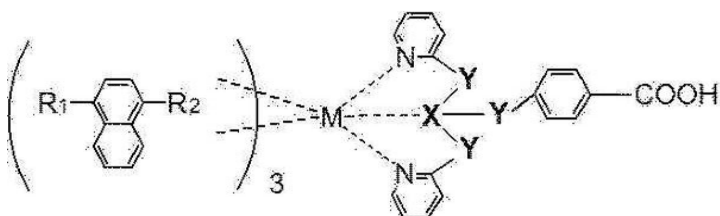
[0026] Ar은 $C_5\sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0027] n은 1 내지 3의 정수이다.

[0028] 상기 화학식1 또는 화학식2의 각각의 치환기에 포함된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬기는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸 또는 헵톡시메틸이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시 또는 3-에틸펜틸옥시이며, $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시기는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시 또는 2-프로톡시헥톡시이며, $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene)이며, Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며, 각각의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0029] 상기 확장전환 회로류 물질은 하기 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0030] [화학식3]



[0031]

[0032] 상기 식에서,

[0033] R_1 은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

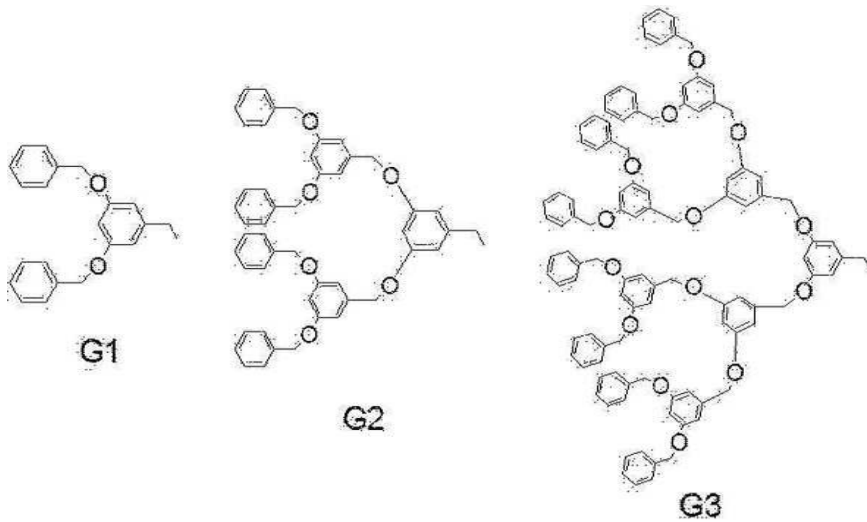
[0034] R_2 는 $-COO-$, $-PO_2-$, $-Ar-COO-$ 또는 $-Ar-PO_2-$ 이고, 여기에서 Ar은 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴렌, 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴렌기이며;

[0035] M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

[0036] X는 질소원자 또는 피리딘기이며;

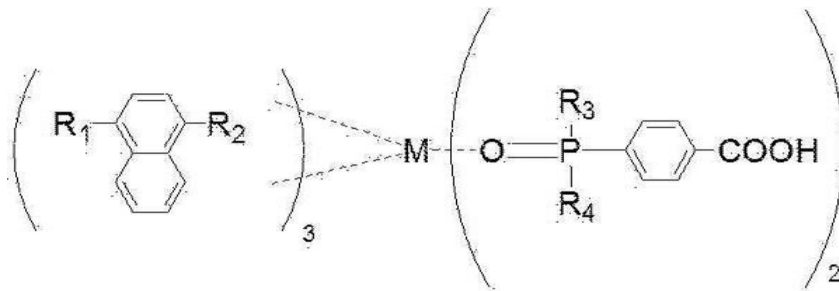
[0037] Y는 $C_1\sim C_4$ 의 알킬렌 또는 단순결합이며;

[0038] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[0039]

[0040] [화학식4]



[0041]

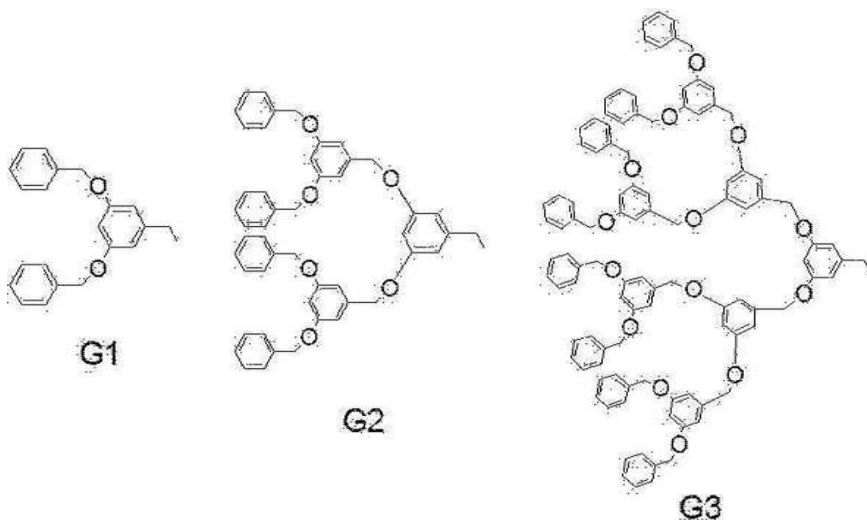
[0042] 상기 식에서,

[0043] R_1 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

[0044] R_2 는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴렌, 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$ 의 헤테로 아릴렌기이며;

[0045] M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

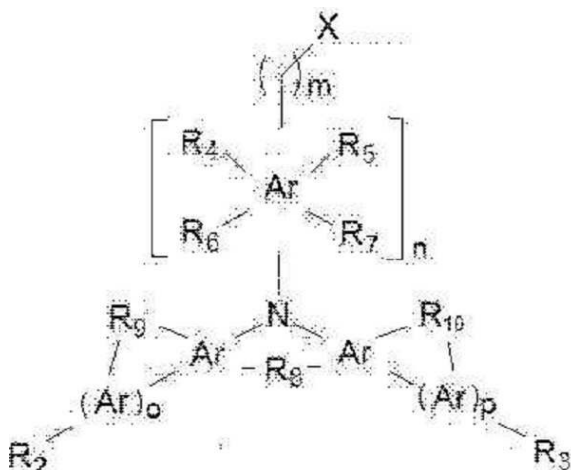
[0046] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[0047]

[0048] 상기 준고체 고분자 전해질은 하기 화학식5로 표시되는 정공수송물질, 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함할 수 있다.

[0049] [화학식5]



[0050]

[0051] 상기 식에서

[0052] X는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로 아릴; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R₁이고, 여기서 R₁의 정의는 상기 X와 동일하며;

[0053] R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬; C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0054] R₈은 결합 또는 부존재이며,

[0055] R₉ 및 R₁₀은 하나 또는 두개의 C₁~C₅의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0056] Ar은 C₅~C₂₀의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0057] m은 0~5의 정수이고;

[0058] n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

[0059] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R₄, R₅, R₆ 및 R₇ 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0060] 상기 화학식5에 있어서, 각각의 치환기에 포함된 C₁~C₁₅의 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이며, C₁~C₁₅의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시 기이며, C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸 또는 헵톡시메틸이며, C₁~C₁₅의 알킬로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸

펜틸옥시 또는 3-에틸펜틸옥시기이며, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시기는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시 또는 2-프로톡시헥톡시기이며, $C_5 \sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 $C_6 \sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene)이며, 상기 Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며, 각각의 치환기들에 포함된 알킬쇄는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0061] 상기 정공수송물질은 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시)페닐]아미노-1-부톡시메틸벤젠, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시)페닐]아미노-2,6-디메틸-1-부톡시메틸벤젠, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민, 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 및 9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 고체전해질용 고분자는 PEO(polyethylene oxide), PPO(poly-p-phenylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PMMA(poly(methyl methacrylate)), PAN(poly(acrylonitrile)), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVdF-HFP) 및 폴리(에피클로로하이드린-코-에틸렌옥사이드(poly(ephichlorohydrin-co-ethylene oxide)))로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 액체전해질은 아세토니트릴, LiI, I_2 , 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움요오다이드(DMPPI), 4-테트라-부틸피리딘(tBP)로 이루어진 군에서 선택되어진 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 5~30 중량부로 포함되며, 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 5~60 중량부로 포함될 수 있다.

[0065] 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 10~25 중량부로 포함되며, 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 7~20 중량부로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0066] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 정공전도특성을 갖는 공흡착제를 포함함으로써, 기존의 I3-/I-시스템의 산화-환원 전위 보다 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄여주며, 또한 낮은 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체의 전도도의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 더욱 증가시키는 효과를 갖는다. 또한, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 J_{sc} 값을 상승시키며, 높은 정공(홀) 수송 능력으로 전기 전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2 /염료/전해질 계면 사이의 저항을 낮춰 더 높은 J_{sc} 값을 제공하며, 분자량이 작아서 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면에 흡착 가능하여 염료분자에 생긴 홀이 공흡착제 물질로 더욱더 빠르게 이동되게 하며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시켜서 궁극적으로 염료감응 태양전지의 광전류와 광전압을 향상시키는 효과를 갖는다.

[0067] 또한, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 포함되는 준고체 고분자 전해질은, 무결정형 영역이 증가되고, 자유부피(free volume)가 확대되며, 고분자 사슬의 이동이 가능하여 높은 전기전도도를 제공하며, 정공수송물질(HTM)에 의한 정공(hole) 전달현상에 의하여 전기전도도가 더욱 향상됨으로써 높은 이온 전도도를 제공한다. 또한, TiO_2 /염료/전해질 계면 및 Pt/전해질 계면에서 낮은 저항을 갖게 하므로 전자의 이동을 촉진시키는 효과를 제공한다. 또한, 분자량이 작은 정공수송물질(HTM)을 사용하기 때문에 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면까지 침투가 가능한 장점을 제공한다. 또한, 정공수송물질(HTM)로 인해 TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 효과를 제공한다. 따라서, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 이온전도도가 높고, TiO_2 /염료/전해질 계면 및 Pt/전해질 계면에서 낮은 저항을 나타내므로 매우 우수한 효율을 갖는다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 포함되는 과장전환 회로류 물질은 단과장 영역인 UV영역의 빛을

흡수하여 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는 효율이 우수할 뿐만 아니라, 가격도 저렴하며, 상기 파장전환 희토류 물질은 파장전환 기능뿐만 아니라, 염료응집 방지 기능도 갖기 때문에, 염료응집 방지제로 첨가되는 데옥시콜린산(DCA)을 대체하여 첨가될 수 있으므로 상기 염료감응 태양전지는 매우 향상된 효율을 가질 수 있고 경제적으로도 우수한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 염료감응 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명의 구성 및 작용에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 정공전도특성을 갖는 공흡착제, 파장전환 희토류 물질 및 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

상기 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성요소를 포함할 수 있다:

제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성되며, 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 정공전도특성을 갖는 공흡착제 및 하기 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 파장전환 희토류 물질을 포함하는 광흡수층;

상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하며, 하기 화학식5로 표시되는 정공수송물질을 포함하는 준고체 고분자 전해질.

상기 염료감응 태양전지에 포함되는 상기 구성요소들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

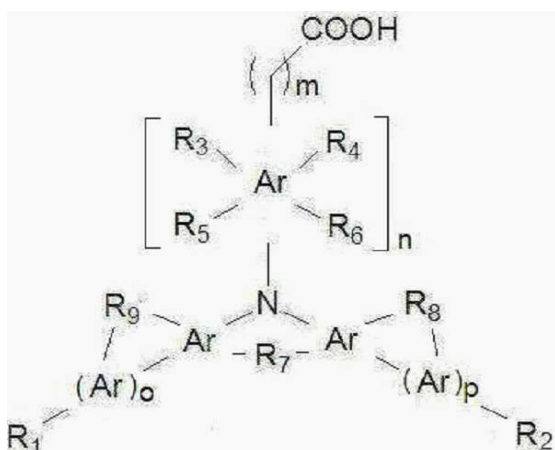
상기 제1전극은 전도성 투명 기판을 포함할 수 있으며, 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO₂), 이산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 상기 반도체 미립자 상에 흡착되는 염료로는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테튬계 유기금속화합물을 들 수 있다.

한편, 상기 광흡수층은 정공전도특성을 갖는 공흡착제 및 파장전환 희토류 물질을 포함할 수 있다.

상기 정공전도특성을 갖는 공흡착제는 하기 화학식1로 표시될 수 있다.

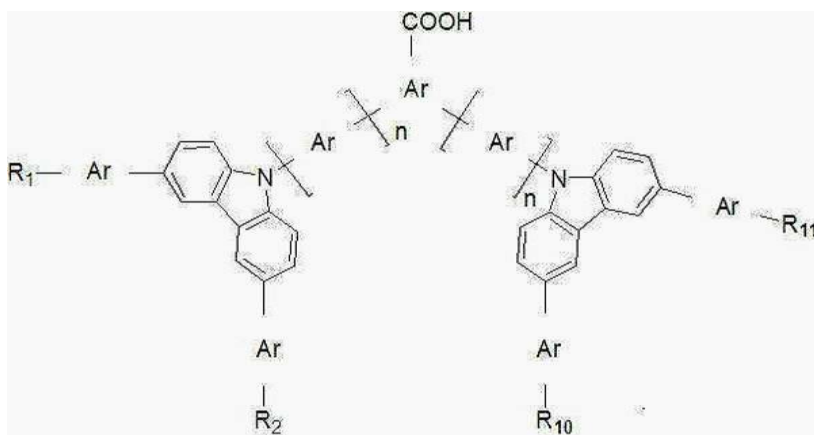
[화학식1]



- [0084] 상기 식에서
- [0085] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;
- [0086] R_7 은 결합 또는 부존재이며,
- [0087] R_8 및 R_9 은 하나 또는 두 개의 $C_1\sim C_5$ 의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;
- [0088] Ar은 $C_5\sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;
- [0089] m은 0~5의 정수이고;
- [0090] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0091] 한편, 상기 정공전도특성을 갖는 공핍층제는 하기 화학식2로도 표시될 수 있다.

[0092] [화학식2]



- [0093]
- [0094] 상기 식에서
- [0095] R_1 , R_2 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬; $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시; $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬, $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시, 및 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1\sim C_{15}$ 의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;
- [0096] Ar은 $C_5\sim C_{20}$ 의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;
- [0097] n은 1 내지 3의 정수이다.

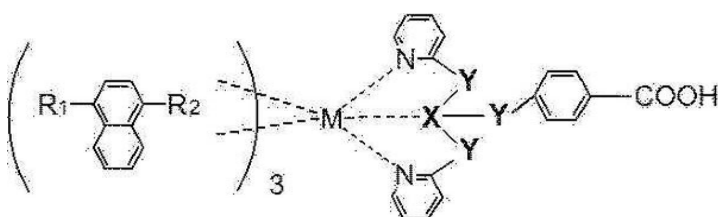
- [0098] 상기 화학식1 또는 화학식2에 있어서,
- [0099] 각각의 치환기에 포함된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등이 바람직하고, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시기로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기 등이 바람직하다.
- [0100] 예컨대, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸, 헵톡시메틸 등을 들 수 있으며, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시기로는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시기 등을 들 수 있으며, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시기로는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시, 2-프로톡시헥톡시기 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한, $C_5 \sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 $C_6 \sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene) 등을 들 수 있다.
- [0102] 상기 Ar로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT) 등을 들 수 있다.
- [0103] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0104] 상기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착제는 빛을 흡수하여 전자를 내준 염료에 생긴 holes를 채우며 자신이 다시 홀이 되며, 다시금 전해질에 의하여 holes를 채운다. 또한, 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위 보다 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄여주며, 또한 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체의 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 더욱 증가시킬 수 있다. 또한, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 J_{sc} 값을 상승시키며, 높은 정공(hole) 수송 능력으로 전기전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2 /염료/전해질 계면 사이의 저항을 낮춰 더 높은 J_{sc} 값을 제공하며, 분자량이 작아서 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면에 흡착 가능하여 염료분자에 생긴 holes가 공흡착체 물질로 더욱더 빠르게 이동되게 하며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시켜서 궁극적으로 염료감응 태양전지의 광전류와 광전압을 향상시킬 수 있다.

[0105] 한편, 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착제는 이 분야에서 잘 알려진 방법을 적용하여 다양한 방법으로 합성될 수 있다.

[0106] 상기 파장전환 회도류 물질은 하기 화학식3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0107] [화학식3]



[0108]

[0109] 상기 식에서,

[0110] R_1 은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$

의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

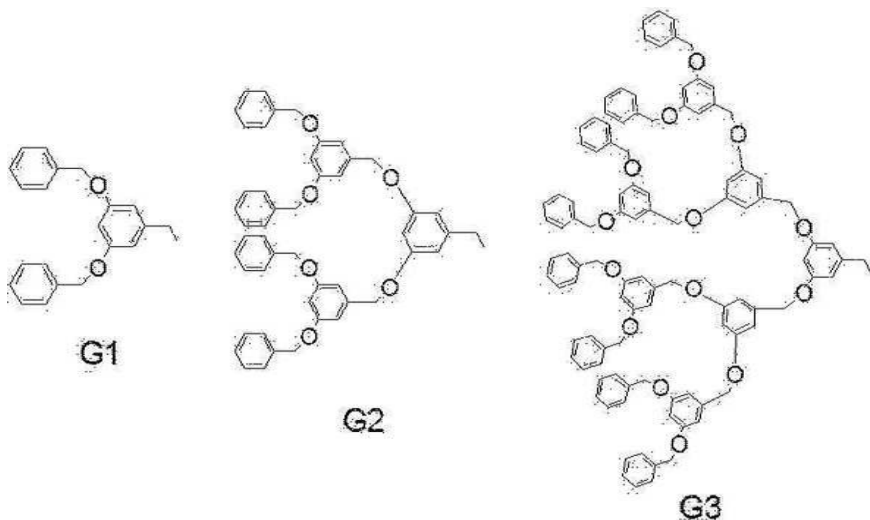
[0111] R₂는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₀의 아릴렌, 또는 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~C₂₀의 헤테로 아릴렌기이며;

[0112] M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺ 이며;

[0113] X는 질소원자 또는 피리딘기이며;

[0114] Y는 C₁~C₄의 알킬렌 또는 단순결합이며;

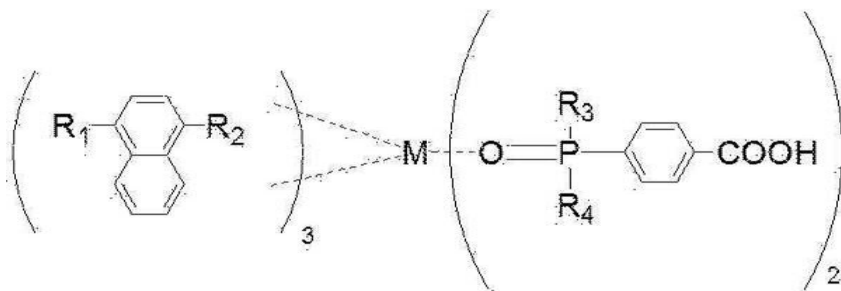
[0115] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[0116]

[0117] 또한, 상기 확장전환 회로류 물질은 하기 화학식4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0118] [화학식4]



[0119]

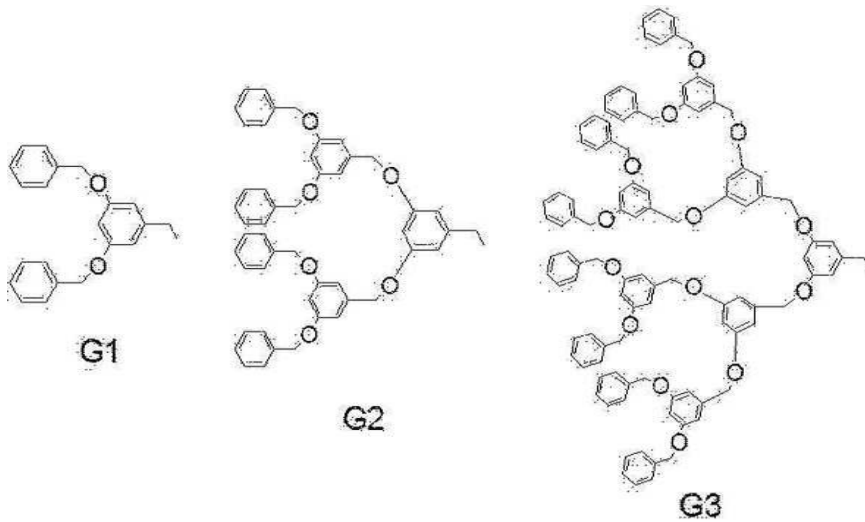
[0120] 상기 식에서,

[0121] R₁, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₀의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~C₂₀의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

[0122] R₂는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₀의 아릴렌, 또는 C₁~C₁₅의 알킬 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~C₂₀의 헤테로 아릴렌기이며;

[0123] M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺ 이며;

[0124] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[0125]

[0126]

상기 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 화합물을 포함하는 상기 파장전환희토류 물질은 단파장 영역인 UV영역의 빛을 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달한다. 즉, 상기 파장전환 희토류 물질은 나프탈렌 리간드가 자외선 영역의 빛을 흡수하여 유로피움 또는 터븀으로 에너지를 전달하고, 다시 유로피움 또는 터븀이 빛을 가시광선으로 방출하여 염료가 그 에너지를 흡수하여 이용할 수 있게 한다.

[0127]

상기 파장전환 희토류 물질은 란타나이드계열의 원소 중 유로피움 또는 터븀 착화합물을 태양전지에 응용함으로써, 태양전지의 효율 향상 효과가 우수할 뿐만 아니라, 저렴한 가격으로 제조가 가능하다는 특징을 갖는다. 또한, DSSC(dye-sensitized solar cells)소자 제작시 염료의 응집방지를 위하여 첨가하는 데옥시콜린산(Deoxycholic acid, DCA)을 완전히 대체할 수 있으므로, 단파장영역인 UV영역의 빛을 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는 동시에 염료의 응집도 방지하므로 매우 효율적이며 경제적인 물질이라고 할 수 있다.

[0128]

한편, 상기 파장변환 희토류 물질은 이 분야에서 잘 알려진 방법을 적용하여 다양한 방법으로 합성될 수 있다.

[0129]

상기 제2전극으로는 상기 제1전극과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 제1전극의 투광성 전극 상에 백금 등으로 집전층이 더 형성된 것이 사용될 수도 있다.

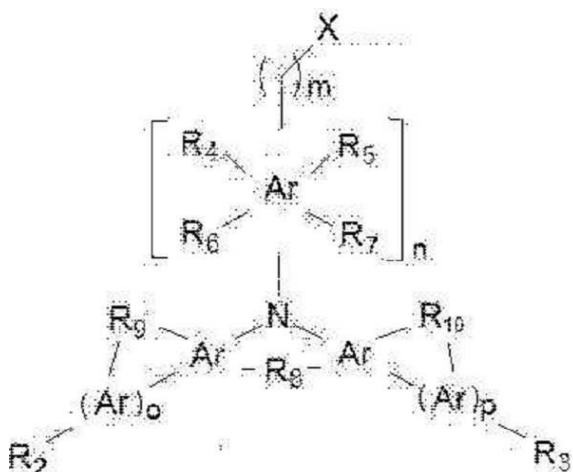
[0130]

상기 준고체 고분자 전해질은 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하며, 하기 화학식5로 표시되는 정공수송 물질, 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함할 수 있다.

[0131]

상기 정공수송물질로는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 하기 화학식5로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0132] [화학식5]



[0133]

[0134] 상기 식에서

[0135] X는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로 아릴; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R₁이고, 여기서 R₁의 정의는 상기 X와 동일하며;

[0136]

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬; C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시; C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₅~C₂₀의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알킬, C₁~C₁₅의 알킬로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₅의 알콕시, 및 C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₂₂의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0137]

R₈은 결합 또는 부존재이며,

[0138]

R₉ 및 R₁₀은 하나 또는 두개의 C₁~C₅의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0139]

Ar은 C₅~C₂₀의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0140]

m은 0~5의 정수이고;

[0141]

n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

[0142]

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R₄, R₅, R₆ 및 R₇ 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0143]

상기 화학식5에 있어서, 각각의 치환기에 포함된 C₁~C₁₅의 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등이 바람직하고, C₁~C₁₅의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기 등이 바람직하다.

[0144]

예컨대, C₁~C₁₅의 알콕시로 치환된 C₁~C₁₅의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸, 헵톡시메틸 등을 들 수 있으며, C₁~C₁₅의 알킬로 치환된 C₁~C₁₅의 알콕시기로는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥

시, 2-에틸헥틸옥시, 3-에틸헥틸옥시기 등을 들 수 있으며, $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시로 치환된 $C_1 \sim C_{15}$ 의 알콕시기로는 3-메톡시헥톡시, 3-에톡시헥톡시, 3-프로톡시헥톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시, 2-프로톡시헥톡시기 등을 들 수 있다.

[0145] 또한, $C_5 \sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 $C_6 \sim C_{22}$ 의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene) 등을 들 수 있다.

[0146] 상기 Ar로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT) 등을 들 수 있다.

[0147] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬쇄는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0148] 상기 화학식5로 표시되는 정공수송물질의 구체적인 예로는 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-1-부톡시메틸벤젠, 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-2,6-디메틸-1-부톡시메틸벤젠, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민, N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시))-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민, 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 정공수송물질은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 바람직하게는 5~30 중량부로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10~25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 정공수송물질이 5 중량부 미만으로 포함되면, 정공수송물질의 첨가로 인한 효과를 얻기 어려우며, 30 중량부를 초과하면 준고체 전해질의 자유공간 축소로 고분자 안에서의 I^-/I_3^- 의 이온전도도가 저하되므로, 효율이 저하된다.

[0150] 상기 고체전해질용 고분자로는, 이에 한정되는 것은 아니나, PEO(polyethylene oxide), PPO(poly-p-phenylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PMMA(poly(methyl methacrylate)), PAN(poly(acrylonitrile)), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP), 폴리(에피클로로히드린-코-에틸렌옥사이드 (poly(ephichlorohydrin-co-ethylene oxide))) 등을 들 수 있다. 특히, 상기 고체전해질용 고분자는 PEO와 PPO로 구성될 수 있다.

[0151] 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 5~60 중량부로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 7~20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고체전해질용 고분자가 5 중량부 미만으로 포함되면, 준고체 고분자 전해질을 형성하기 어려우며, 60 중량부를 초과하여 포함되면 전해질이 너무 단단해져서 전자의 이동성이 저하될 수 있다.

[0152] 상기 액체전해질은 이 분야에서 공지되어 있는 것이 제한 없이 사용될 수 있다. 일반적으로 액체전해질은, 이에 한정되는 것은 아니나, 아세토니트릴, LiI, I_2 , 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움요오다이드(DMPPI), 4-테트라-부틸피리딘(tBP) 등을 포함한다.

[0153] 이하 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 설명하나, 본 발명의 권리범위가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] **실시예 1: 정공전도성을 가진 공흡착제 및 파장전환 희토류 물질을 함유한 염료 용액 제조**

[0155] 에탄올 용매에 다음과 같은 염료, 정공전도성을 가진 공흡착제 및 파장전환 희토류 물질을 혼합하여 용액을 제조하였다.

[0156] 0.3m몰(M) 농도의 N719 염료

[0157] 10m몰(M) 농도의 bEHCBA 4-(3,6-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-9H-

[0158] carbazol-9-yl)benzoic acid

[0159] 4m몰(M) 농도의 과장전환 희토류 물질 (Eu^{3+} -[P₂-NA]₃(NL2))

[0160] **실시예 2: 정공수송물질을 함유한 준고체 고분자 전해질의 제조**

[0161] 아세토니트릴 용매에 다음과 같은 물질들을 혼합하여 이온성 액체전해질을 제조하였다:

[0162] 0.6 몰(M) 농도의 DMPII(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide),

[0163] 0.1 몰(M) 농도 LiI,

[0164] 0.05 몰(M) 농도 I₂,

[0165] 0.5 몰(M) 농도 tBP(tetrabutylammonium hexafluorophosphate)}

[0166] 상기 액체전해질에, 액체전해질 100중량부를 기준으로 고체전해질용 고분자로서 분자량(Mn)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)] 및 분자량(Mn)이 725인 PPG[Poly(propylene glycol)]를 각각 6 중량부 및 4 중량부로 혼합하고, 상기 고체전해질용 고분자 100 중량부를 기준으로 상기 정공수송물질인 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(BMPC)을 20 중량부로 혼합하여 정공수송물질을 함유한 준고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[0167] **실시예 3: 염료감응 태양전지의 제조**

[0168] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0169] 1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용해 건조시켰다.

[0170] 2. 세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 TiCl₄ 수용액에 담근 후에 70℃ 오븐에서 30분간 가열하였다.

[0171] 3. TiCl₄ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분간 가열하였다.

[0172] 4. 이어서, TiCl₄ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO₂ 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시켰다.

[0173] 5. TiO₂가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0174] 이어서, TiO₂가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0175] 6. 상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO₂ 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0176] 7. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM TiCl₄ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조하였다.

[0177] 8. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 열선총 (heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 0.3mm로 희석된 실시예 1에서 제조한 정공전도성을 가진 공흡착제 및 과장전환물질을 함유한 염료용액(EtOH)에 함침(dipping)하여 12시간 동안 염료와 정공전도성을 가진 공흡착제를 흡착시켰다.

[0178] 9. 상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0179] 10. FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 구멍을 한 개 뚫었다.

[0180] 11. 이어서, FTO 유리기판을 H₂O/아세톤/HCl(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

- [0181] 12. 이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H_2PtCl_6 을 녹인)으로 스핀 코팅한 후 열선총(heating gun)을 이용하여 400℃에서 15분간 가열시켰다.
- [0182] 13. 상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 밀봉 필름(sealing film)을 이용하여 80℃로 가열된 열압착기(hot press)를 이용하여 합체하였다.
- [0183] 14. 합체된 셀에 진공펌프라인을 이용하여 상기 실시예2에서 제조된 정공수송물질을 함유한 준고체 고분자 전해질을 주입한 후, 60℃ 가열교반기(hot plate) 위에서 용매를 증발시켜 free-standing 상태의 준고체 고분자 전해질을 형성하였다.
- [0184] 15. 상기 두개 구멍을 밀봉필름과 덮개 유리(cover glass)로 밀봉하였다.

[0185] **비교예 1: 파장전환 희토류 물질 (Eu^{3+} -[P₂-NA]₃(NL₂))이 없는 염료 용액 제조 및 PEO/PPG 고분자 전해질의 제조**

- [0186] 0.3m몰(M) 농도의 N719
- [0187] 상기 실시예 2에서 제조된 액체전해질에, 상기 액체전해질 100 중량부를 기준으로 분자량(Mn)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)] 6 중량부 및 분자량(Mn)이 725인 PPG[Poly(propylene glycol)] 4 중량부를 혼합하여 PEO/PPG 고분자 전해질을 제조하였다.

[0188] **비교예 2: 염료와 기존에 DCA(deoxycholic acid)가 함유된 용액 제조 및 PEO/PPG 고분자 전해질의 제조**

- [0189] 0.3m몰(M) 농도의 N719
- [0190] 4m몰(M) 농도의 DCA
- [0191] 상기 실시예 2에서 제조된 액체전해질에, 상기 액체전해질 100 중량부를 기준으로 분자량(Mn)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)] 6 중량부 및 분자량(Mn)이 725인 PPG[Poly(propylene glycol)] 4 중량부를 혼합하여 PEO/PPG 고분자 전해질을 제조하였다.

[0192] **비교예 3: 염료감응 태양전지의 제조**

- [0193] 상기 비교예 1에서 제조된 염료 용매 및 PPO/PPG 고체전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0194] **비교예 4: 염료감응 태양전지의 제조**

- [0195] 상기 비교예 2에서 제조된 염료 용매와 기존에 DCA(deoxycholic acid)가 함유된 용매 및 PPO/PPG 고체전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

- [0196] 이렇게 제조한 실시예 3에 따른 염료감응 태양전지와 비교예 3-4에 따른 염료감응 태양전지의 효율을 테스트한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	염료(Dye)	DCA	WCM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} [V]	FF (%)	η (태양전지의 효율) (%)
[0197]	실시예3	N719	4mM	17.75	0.687	70.99	8.60
	비교예3	N719		16.03	0.623	72.09	7.20
	비교예4	N719	4mM	16.34	0.632	70.68	7.46

[0198] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 경우 J_{sc} , V_{oc} 및 태양전지의 효율 등이 비교예에 따른 태양전지들의 경우보다 우수한 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

