

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 5월 10일 (10.05.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/060587 A2

- (51) 국제특허분류:
C09B 45/02 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008175
- (22) 국제출원일: 2011년 10월 31일 (31.10.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0107418 2010년 11월 1일 (01.11.2010) KR
10-2011-0111744 2011년 10월 31일 (31.10.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 권
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 이종찬 (LEE, Chong-Chan) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-do (KR). 안현철 (AN, Hyun-Cheol) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-do (KR).

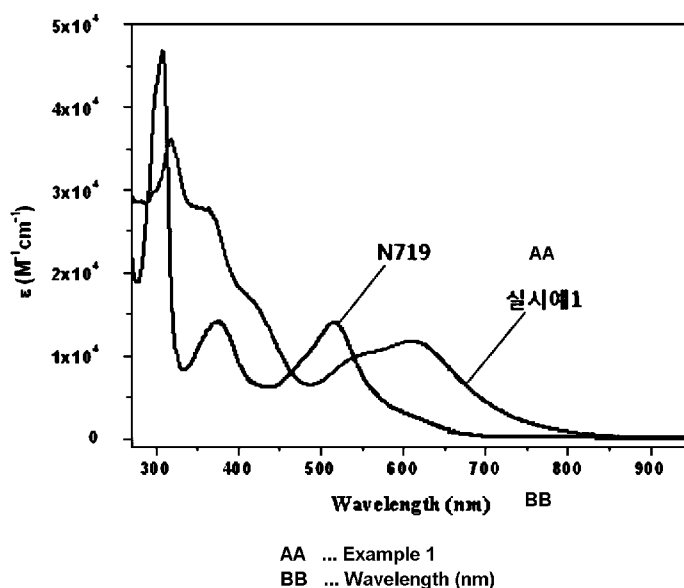
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3차빌딩 407호, 135-717 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL RUTHENIUM-BASED DYE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 신규한 루테늄계 염료 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to novel ruthenium-based dyes and a preparation method thereof, and more specifically, to a dye which offers photoelectric conversion efficiency remarkably improved over that of conventional dyes by being used in dye-sensitized solar cells, reinforces the bonding force with titanium dioxide, and has superior Jsc(short circuit photocurrent density) and molar absorptivity, thereby remarkably improving the efficiency of the solar cells, and a preparation method thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 루테늄(Ru)계 염료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 염료감응태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)에 염료로 사용되어 종래의 염료보다 현저히 향상된 광전기 변환 효율을 나타내며, 이산화티탄과의 결합력을 강화시키고, Jsc(short circuit photocurrent density)와 흡광계수가 우수하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 신규한 루테늄계 염료 및 이의 제조방법

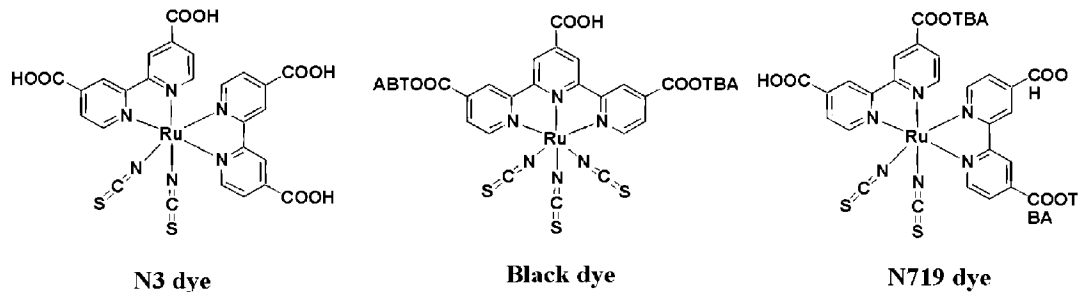
기술분야

- [1] 본 발명은 염료감응태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)에 염료로 사용되는 신규한 루테늄계 염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- [3] 종래 염료감응태양전지에 사용되는 염료로는 대표적인 것으로는 하기 화합물들을 들 수 있다.

[4]



- [5] *TBA : tetrabutylammonium cation

- [6] 그러나 아직도 상기 염료들과 비교하여 산화물 반도체 미립자와의 결합력, 광전기 변환효율, Jsc(short circuit photocurrent density) 및 물 흡광계수를 높여 태양전지의 효율성 및 내구성을 더욱 높일 것이 요청되고 있으며, 새로운 염료에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 종래의 염료보다 현저히 향상된 광전기변환효율을 나타내며, 산화물 반도체 미립자와의 결합력을 강화시키고, Jsc(short circuit photocurrent density)와 물 흡광계수가 우수하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 염료 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하여 현저히 향상된 광전기 변환 효율을

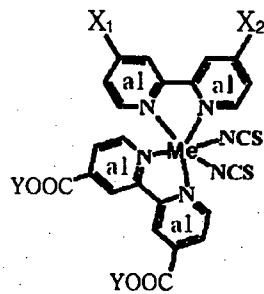
나타내며, 산화물 반도체 미립자와의 결합력이 강화되고, Jsc(short circuit photocurrent density)와 물 흡광계수가 우수한 염료증감 광전변환소자 및 효율이 현저히 향상된 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[9] *상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 염료를 제공한다.

[10] [화학식 1]

[11]

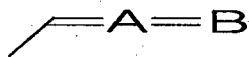


[12] 상기 화학식 1에서 Me는 Ru 또는 Os이며, a1 환은 각각 독립적으로 치환기를 가지지 않거나 1개 이상의 치환기를 가질 수 있으며, 치환기로는 할로겐 원자, 아미드기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아실기, C₁₋₃₀ 알킬기 또는 C₁₋₃₀ 알콕시기 일 수 있으며, Y는 수소, Na, 또는 TBA(tert-butyl alcohol)이며,

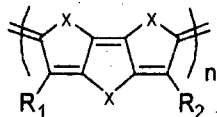
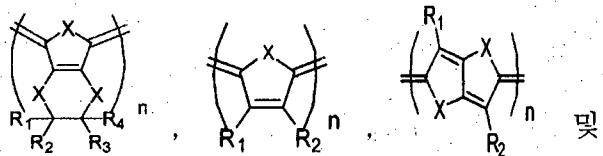
[13] 또한 X₁, X₂는 각각 독립적으로 메틸 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, X₁와 X₂ 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

[14] [화학식 2]

[15]



[16] 상기 화학식 2에서 A는



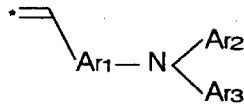
로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되며, 이때 X는 각각 독립적으로 O, S, Se, Si 및 NR₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₆₋₃₀ 아릴 및 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나,

또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R₅는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₃₀ 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이며,

[17] B는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이며,

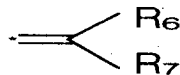
[18] [화학식 3]

[19]



[20] [화학식 4]

[21]

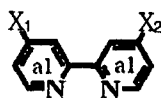


[22] 상기 화학식3에서 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, *는 결합부분이며, 상기 화학식 4에서 R₆ 및 R₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₃₀ 알킬이며, *는 결합부분이다.

[23] 또한 본 발명은 하기 화학식 5의 화합물을 하기 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8의 화합물과 순차적으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.

[24] [화학식 5]

[25]

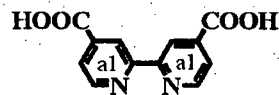


[26] [화학식 6]

[27] [RuCl₂(p-cymene)]₂

[28] [화학식 7]

[29]



[30] [화학식 8]

[31] NH₄NCS

[32] 상기 화학식 5, 6, 7 및 8에서 X₁, X₂, 및 al는 상기에서 정의한 바와 같다.

[33] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자를 제공한다.

[34] 또한 본 발명은 상기 염료증감 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[35] 본 발명의 신규한 루테늄계 염료는 종래의 염료보다 현저히 향상된 광전기 변환 효율을 나타내며, 산화물 반도체 미립자와의 결합력을 강화시키고, J_{sc} (short circuit photocurrent density)와 물 흡광계수가 우수하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 실시예 1에서 제조된 본 발명의 염료 화합물 및 N719의 흡광 스펙트럼이고,

[37] 도 2는 실시예 1에서 제조된 본 발명의 염료 화합물을 사용하여 제조한 염료 감응태양전지로 측정한 단회로 광전류 밀도(short-circuit photocurrent density, J_{sc}) 그래프이고,

[38] 도 3은 N719 염료 화합물을 사용하여 제조한 염료감응태양전지로 측정한 단회로 광전류 밀도(short-circuit photocurrent density, J_{sc}) 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[39] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

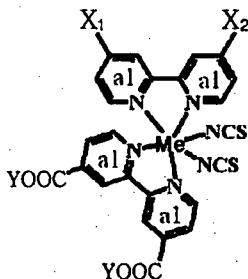
[40]

[41] 본 발명자들은 화학식 1로 표시되는 화합물을 산화물 반도체 미립자에 담지시켜 염료감응태양전지를 제조할 경우 산화물 반도체 미립자에 강하게 결합하여 내구성이 뛰어나며, 광전기 변환효율, J_{sc} (short circuit photocurrent density) 및 물 흡광계수가 높아 기존에 존재하였던 염료감응태양전지보다도 우수한 효율을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[42] 본 발명의 염료는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[43] [화학식 1]

[44]

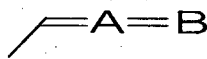


[45] 상기 화학식 1에서 Me는 Ru 또는 Os이며, a1 환은 각각 독립적으로 치환기를 가지지 않거나 1개 이상의 치환기를 가질 수 있으며, 치환기로는 할로겐 원자, 아미드기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아실기, C₁₋₃₀ 알킬기 또는 C₁₋₃₀ 알콕시기 일 수 있으며, Y는 수소, Na, 또는 TBA(tert-butyl alcohol)이며,

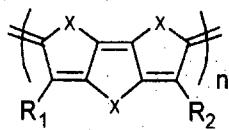
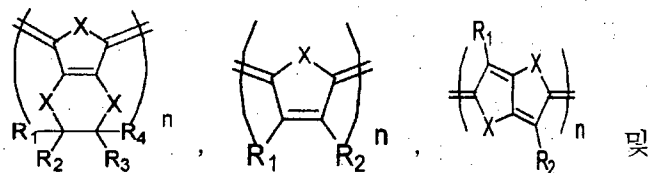
[46] 또한 X₁, X₂는 각각 독립적으로 메틸 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, X₁와 X₂ 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

[47] [화학식 2]

[48]



[49] 상기 화학식 2에서 A는

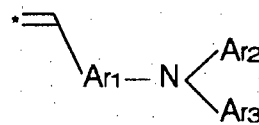


로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되며, 이때 X는 각각 독립적으로 O, S, Se, Si 및 NR₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₆₋₃₀ 아릴 및 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R₅는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₃₀ 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이며,

[50] B는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이며,

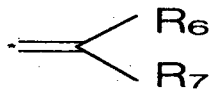
[51] [화학식 3]

[52]



[53] [화학식 4]

[54]

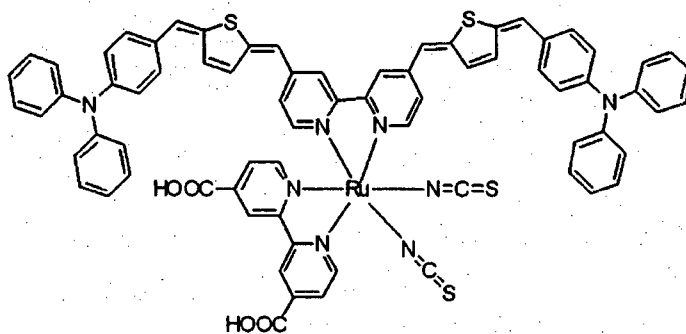


[55] 상기 화학식 3에서 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-50 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆-20 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, *는 결합부분이며, 상기 화학식 4에서 R₆ 및 R₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-30 알킬이며, *는 결합부분이며, 바람직하기로 R₆ 및 R₇는 C₅-10 알킬 또는 황을 포함하는 C₅-10 알킬이다.

[56] 또한 바람직하기로는 상기 화학식 1로 표시되는 염료는 하기 화학식 1-1 내지 1-48로 표시되는 화합물 중 하나인 것이 좋다.

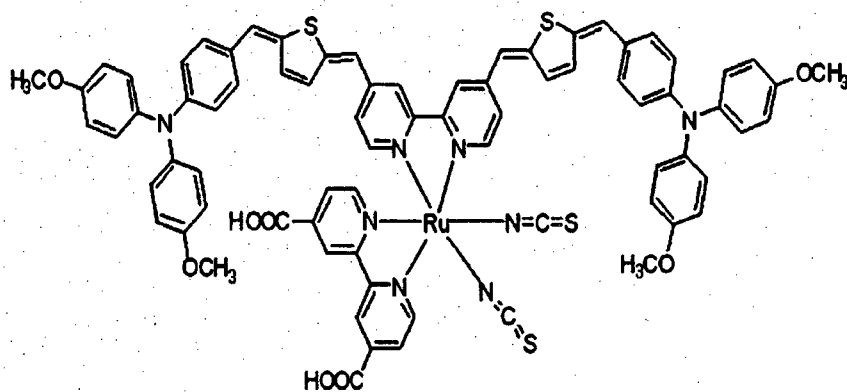
[57] [화학식 1-1]

[58]



[59] [화학식 1-2]

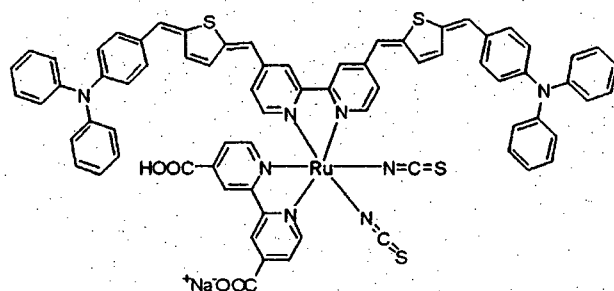
[60]



[61] [화학식 1-3]

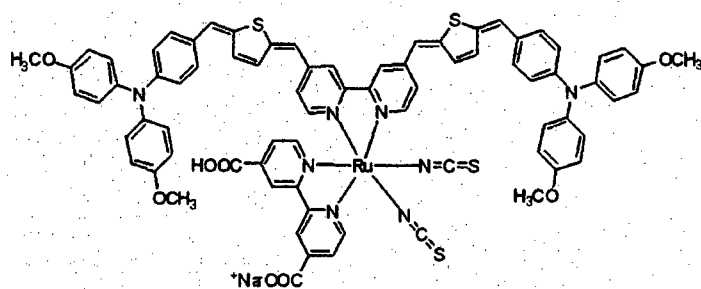
[62]

7



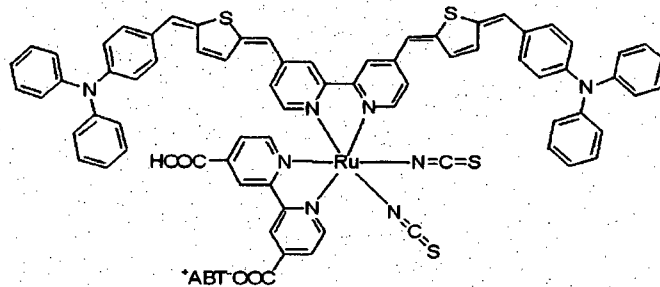
[63] [화학식 1-4]

[64]



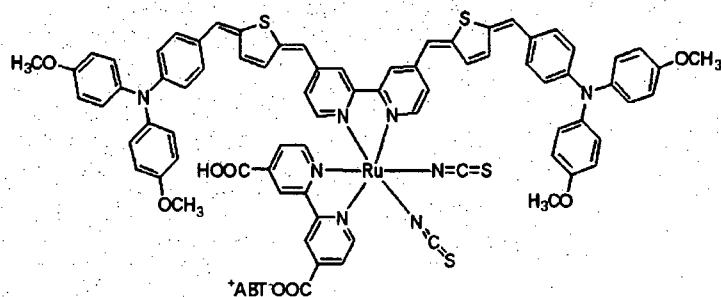
[65] [화학식 1-5]

[66]



[67] [화학식 1-6]

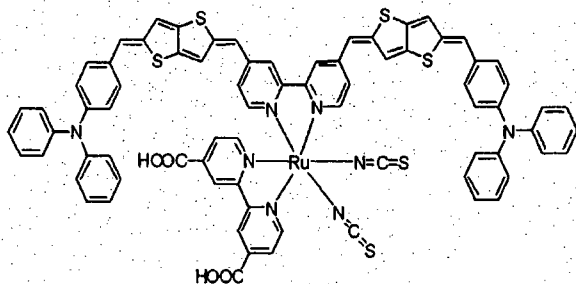
[68]



[69] [화학식 1-7]

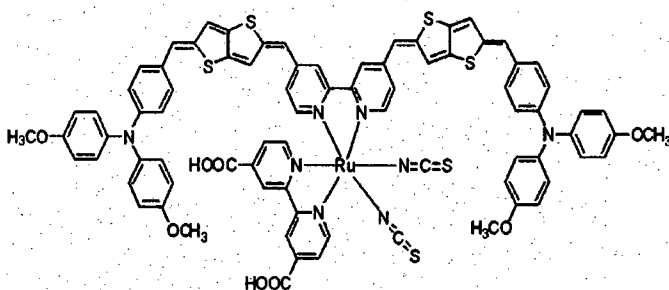
[70]

8



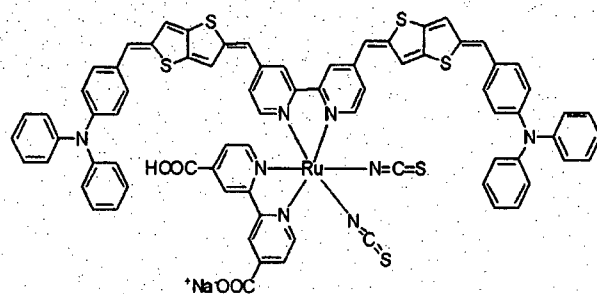
[71] [화학식 1-8]

[72]



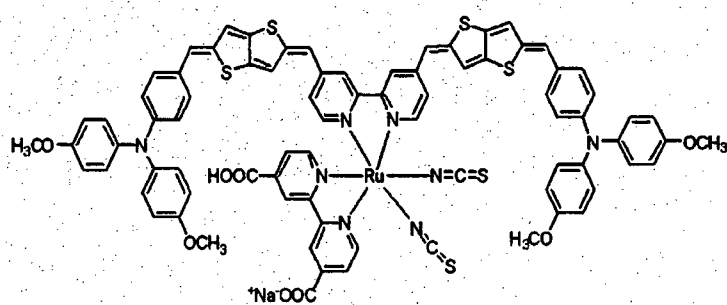
[73] [화학식 1-9]

[74]



[75] [화학식 1-10]

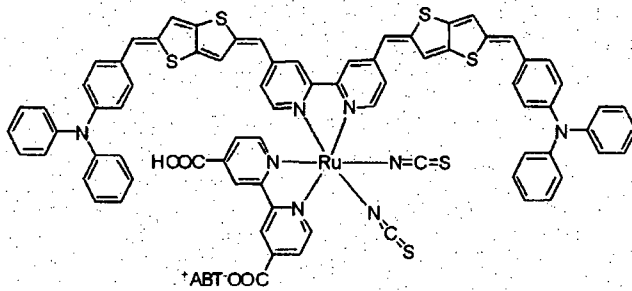
[76]



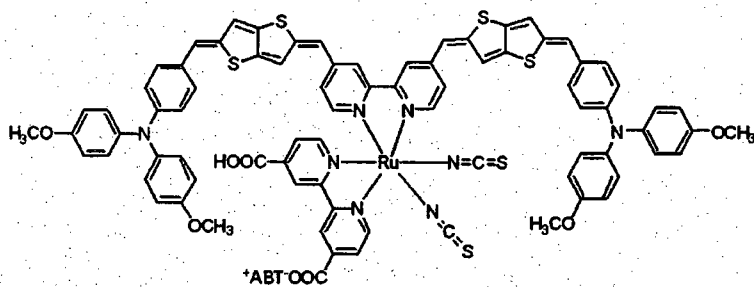
[77] [화학식 1-11]

[78]

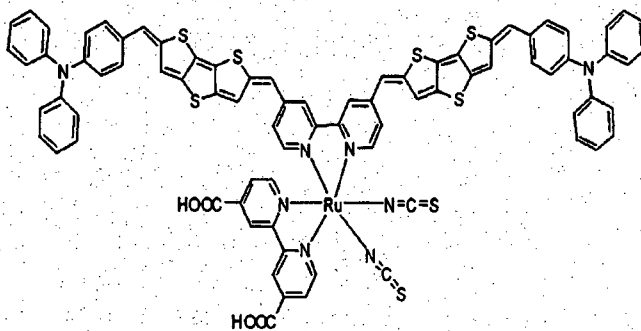
9



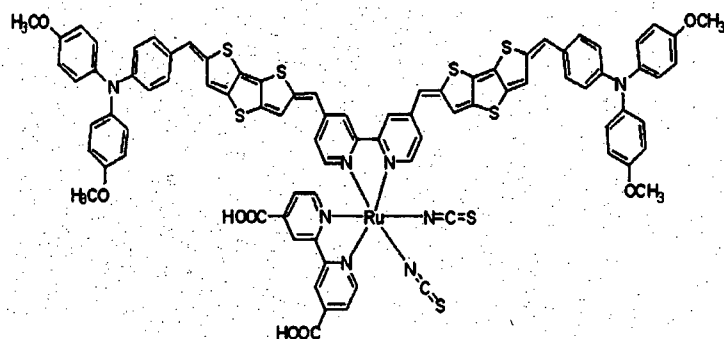
[80]



[82]

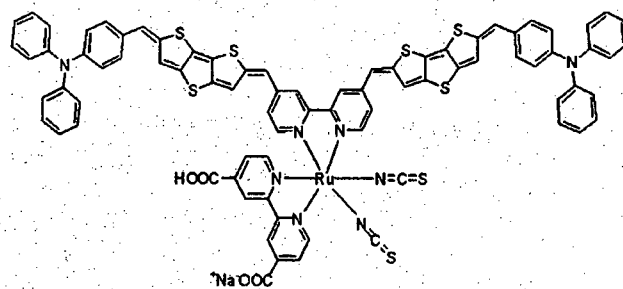


[84]



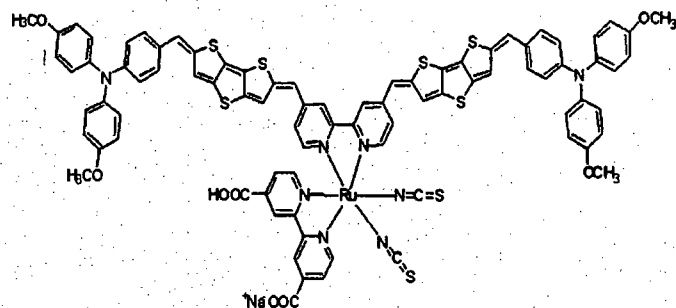
[86]

10



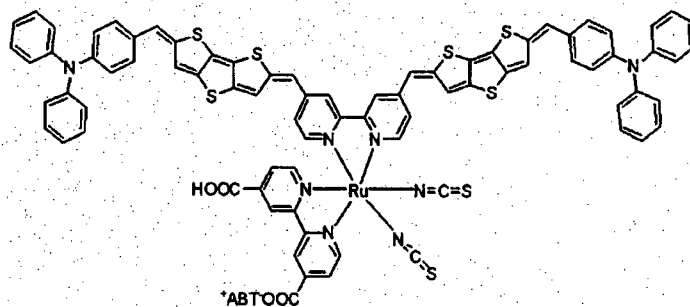
[87] [화학식 1-16]

[88]



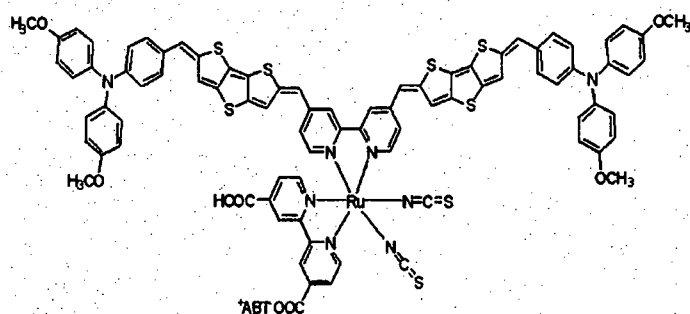
[89] [화학식 1-17]

[90]



[91] [화학식 1-18]

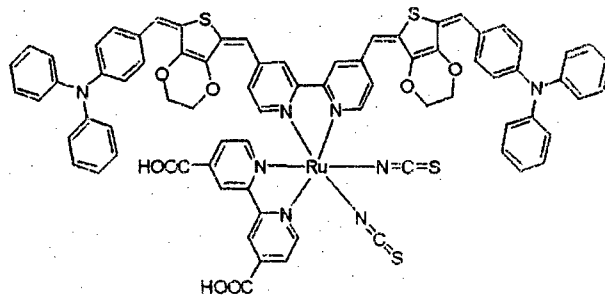
[92]



[93] [화학식 1-19]

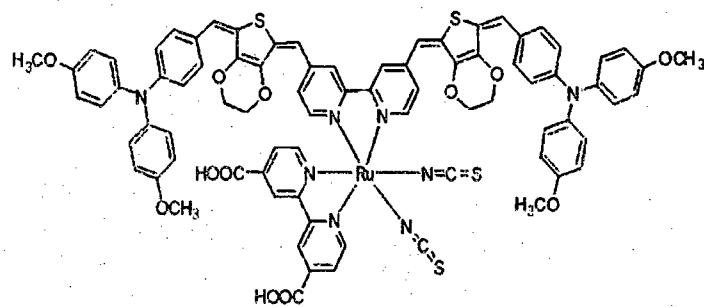
[94]

11



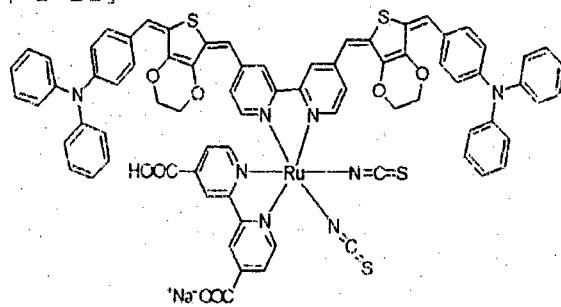
[95] [화학식 1-20]

[96]



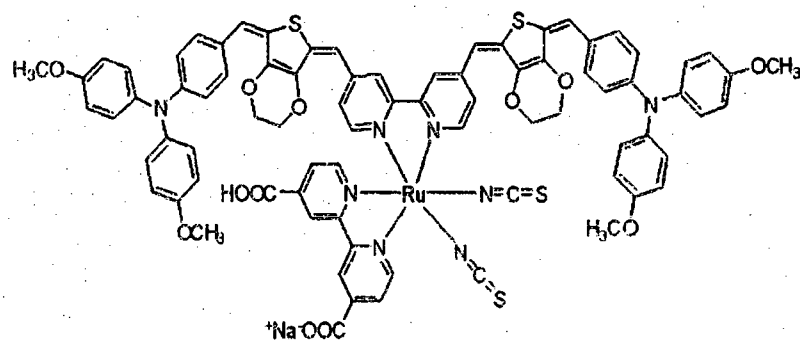
[97] [화학식 1-21]

[98]



[99] [화학식 1-22]

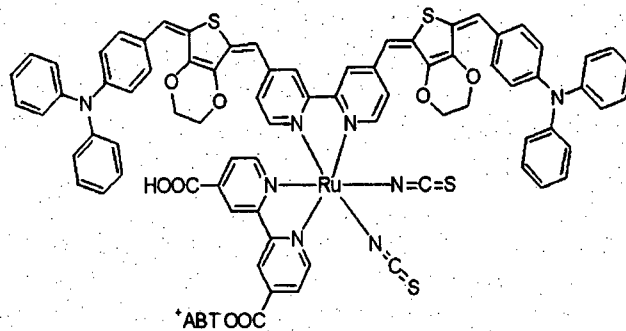
[100]



[101] [화학식 1-23]

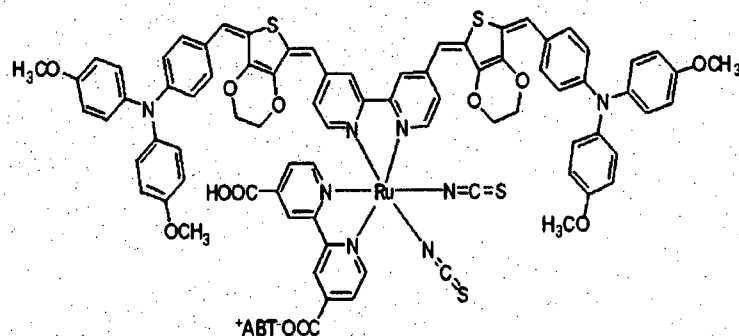
12

[102]



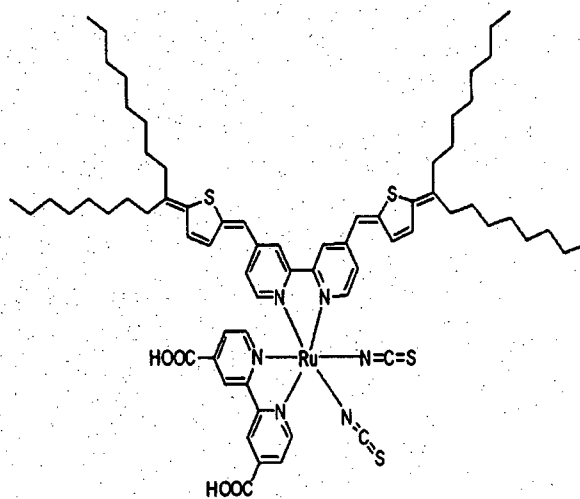
[103] [화학식 1-24]

[104]



[105] [화학식 1-25]

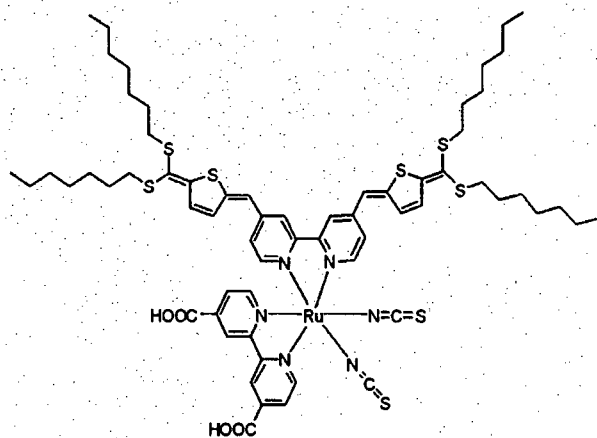
[106]



[107] [화학식 1-26]

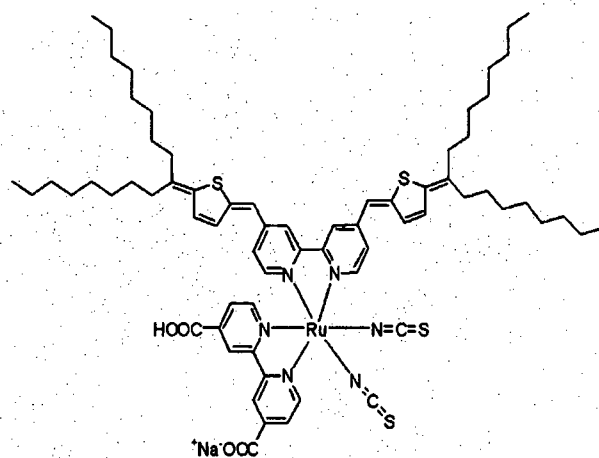
[108]

13



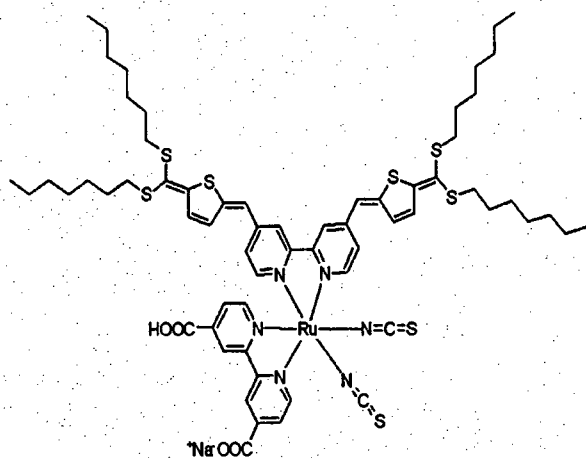
[109] [화학식 1-27]

[110]



[111] [화학식 1-28]

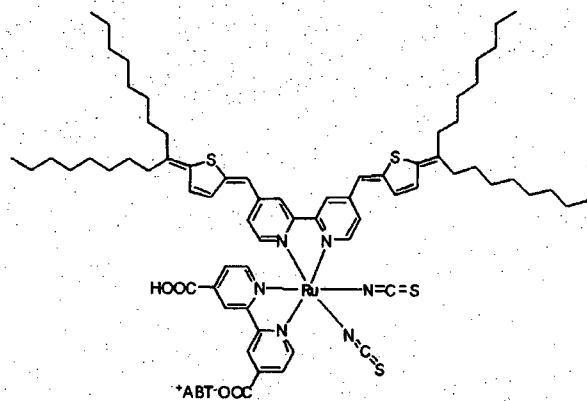
[112]



[113] [화학식 1-29]

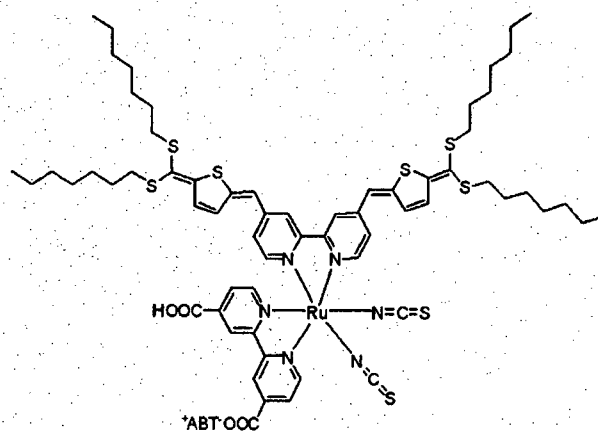
14

[114]



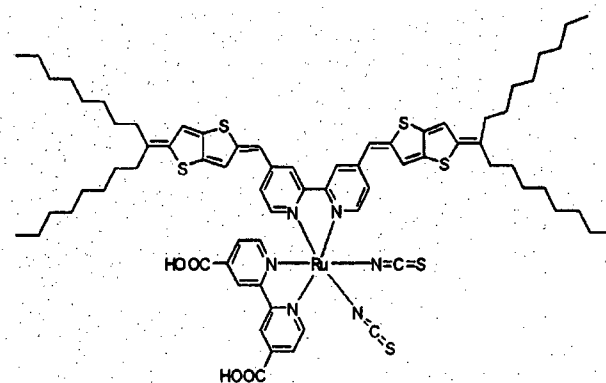
[115] [화학식 1-30]

[116]



[117] [화학식 1-31]

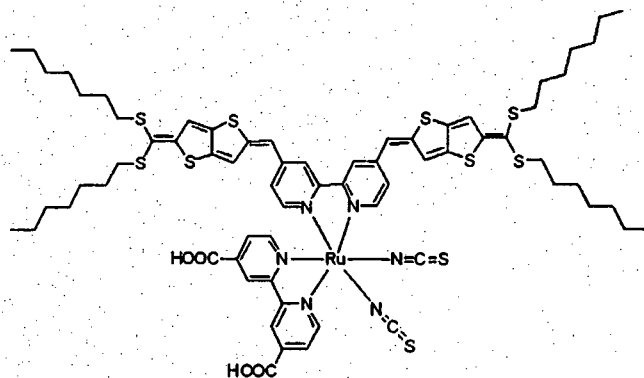
[118]



[119] [화학식 1-32]

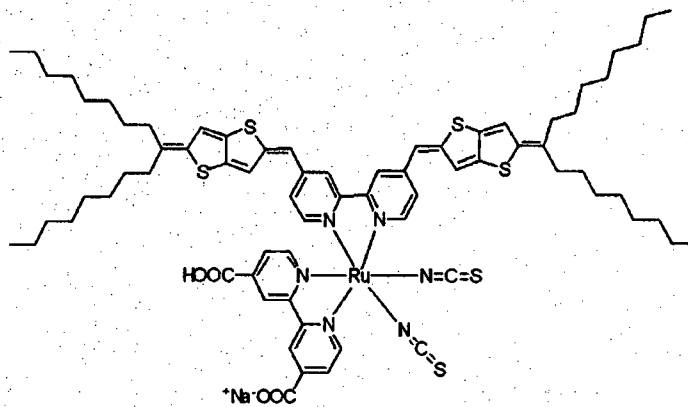
[120]

15



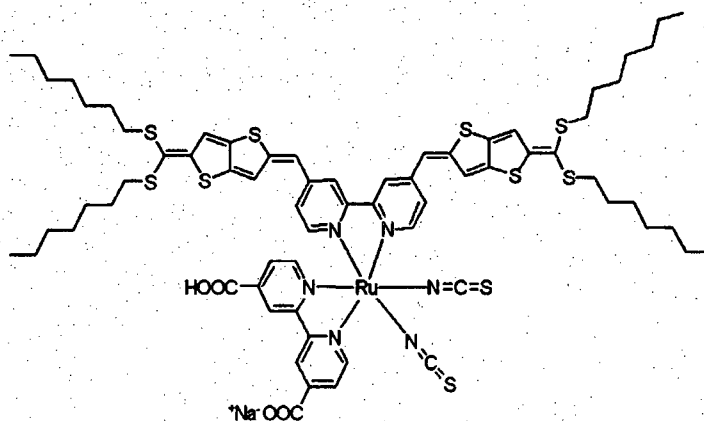
[121] [화학식 1-33]

[122]



[123] [화학식 1-34]

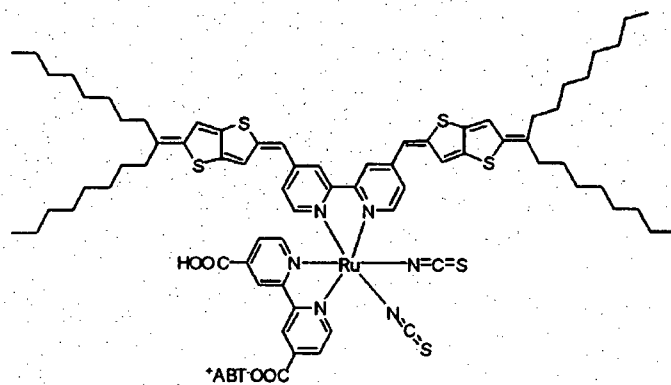
[124]



[125] [화학식 1-35]

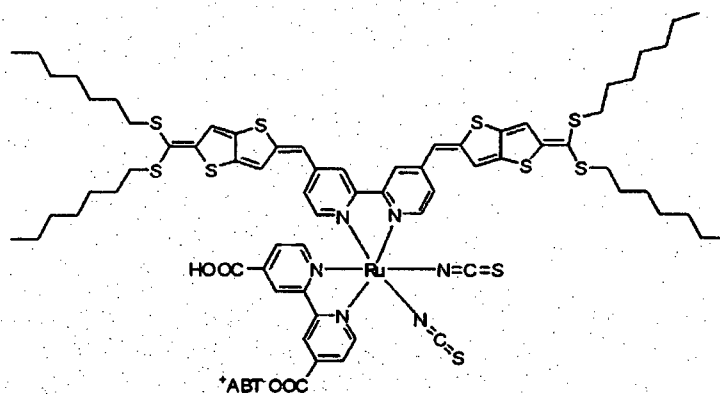
[126]

16



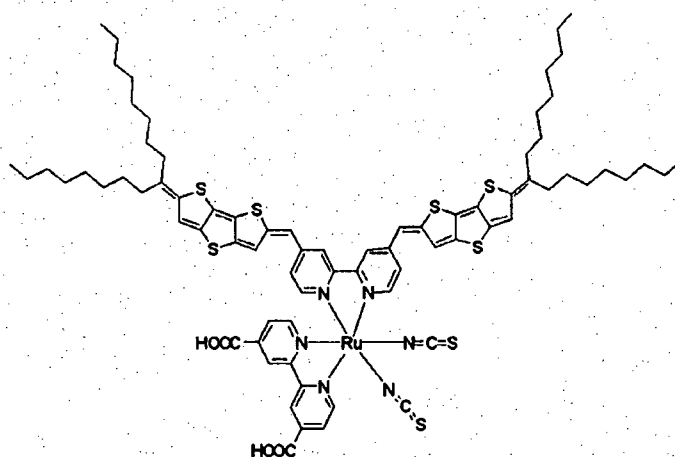
[127] [화학식 1-36]

[128]



[129][화학식 1-37]

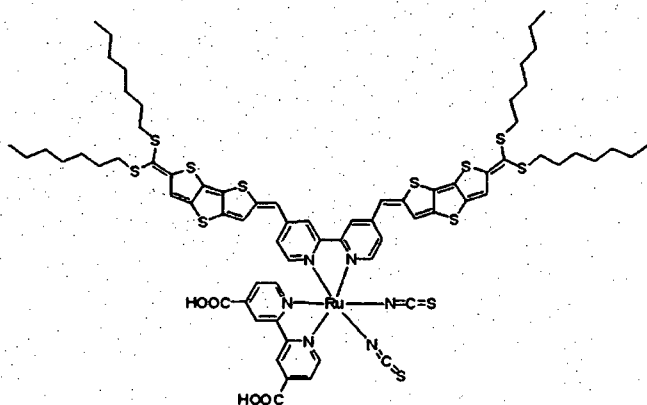
[130]



[131] [화학식 1-38]

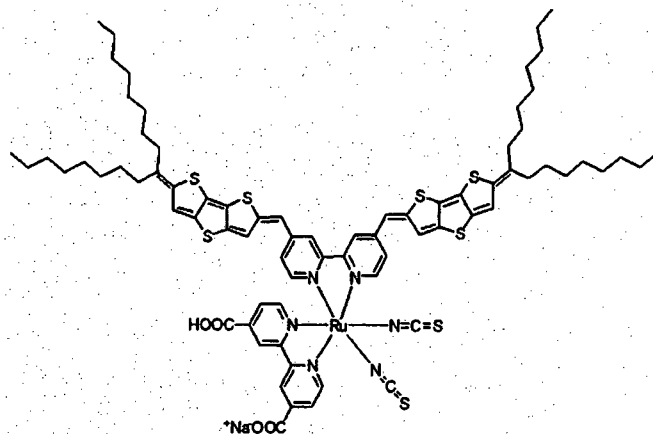
[132]

17



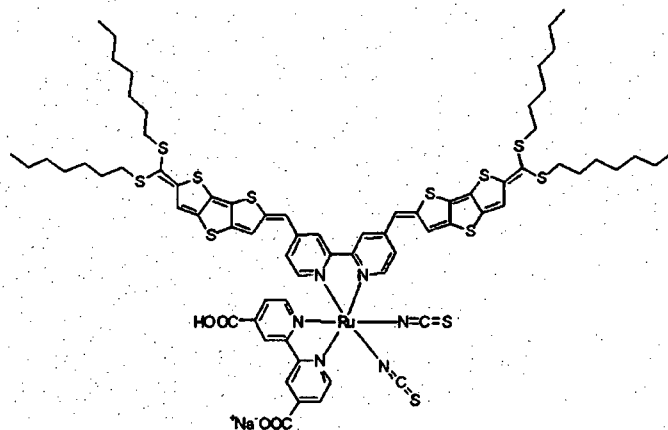
[133] [화학식 1-39]

[134]



[135] [화학식 1-40]

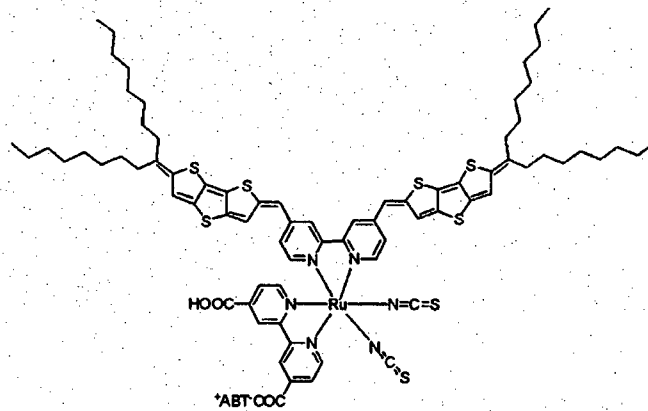
[136]



[137] [화학식 1-41]

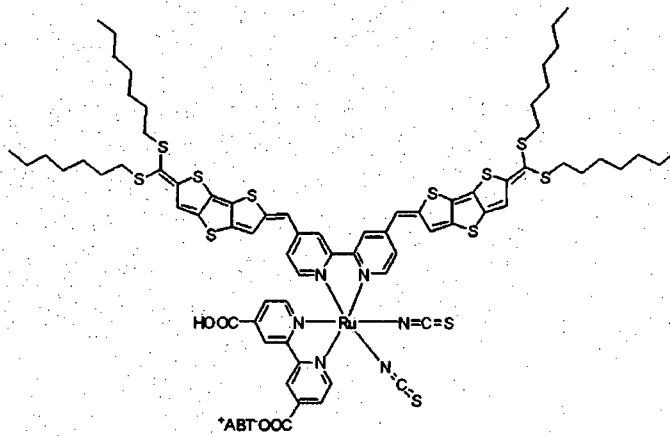
[138]

18



[139] [화학식 1-42]

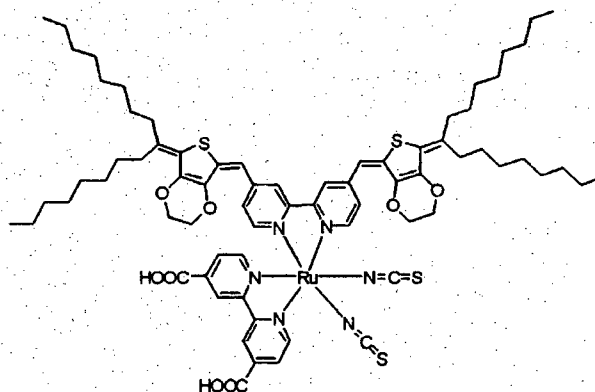
[140]



[141]

[142] [화학식 1-43]

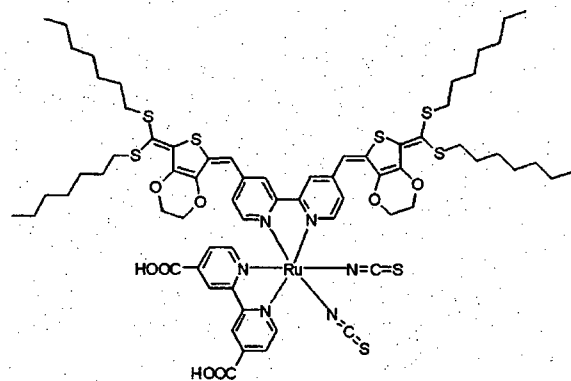
[143]



[144] [화학식 1-44]

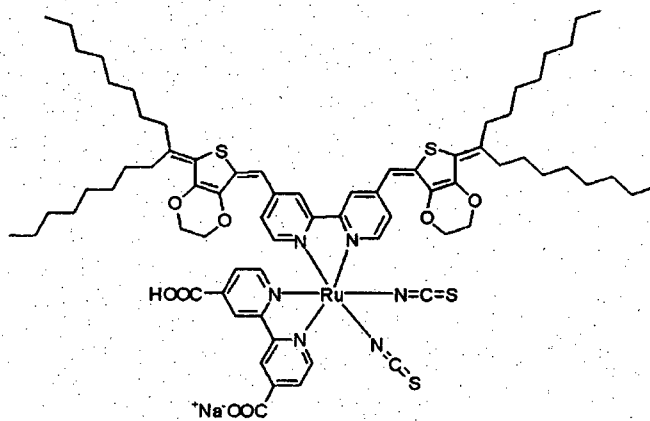
[145]

19



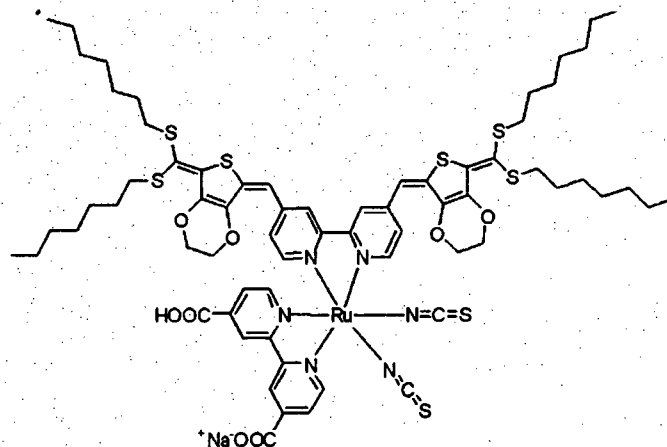
[146] [화학식 1-45]

[147]



[148][화학식 1-46]

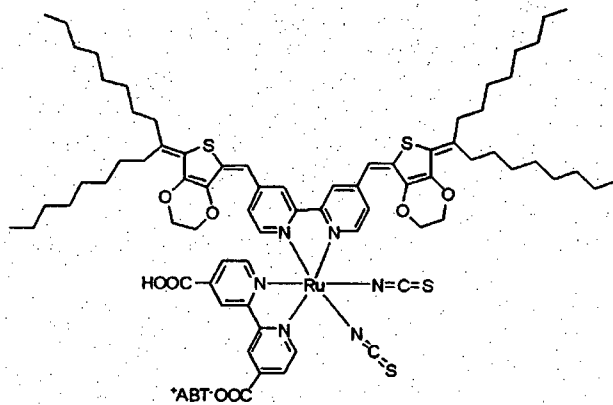
[149]



[150] [화학식 1-47]

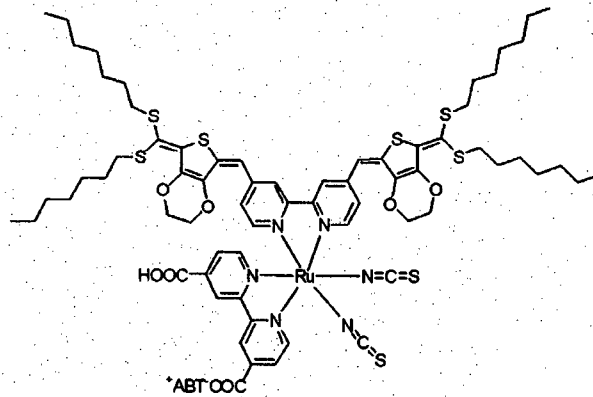
[151]

20



[152] [화학식 1-48]

[153]



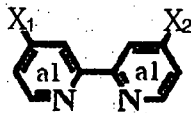
[154]

[155] 또한 본 발명은 하기 화학식 5의 화합물을 하기 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8의 화합물과 순차적으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.

[156] [화학식 5]

[157]

[158]



[159]

[160] [화학식 6]

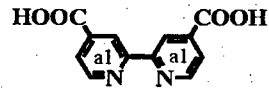
[161]

[162] $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$

[163]

[164] [화학식 7]

[165]



[166] [화학식 8]

[167] NH_4NCS

[168] 상기 화학식 5, 6, 7 및 8에서 X_1 , X_2 , 및 a_1 는 상기에서 정의한 바와 같다.

[169] 본 발명에 있어서 화학식 1의 염료의 제조에 출발물질로서 사용되는 화합물들은 통상적인 방법으로 제조하거나 구입하여 사용할 수 있다.

[170]

[171] 또한 본 발명은 염료증감 광전변환소자를 제공하는 바, 상기 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명은 염료증감 광전변환소자는 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 사용하는 것 이외에 종래 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하기로는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

[172] 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기판으로서는 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 글라스의 표면 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 혹은 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 1000Ω 이하가 바람직하며, 특히 100Ω 이하의 것이 바람직하다.

[173] 또한 산화물 반도체의 미립자로서는 금속산화물이 바람직하다. 구체적인 예로서는 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐 등의 산화물을 사용할 수 있다. 이들 중 티탄, 주석, 아연, 니오브, 인듐 등의 산화물이 바람직하고, 이들 중 산화티탄, 산화아연, 산화주석이 더욱 바람직하며, 산화티탄인 것이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.

[174] 또한 상기 산화물 반도체의 미립자의 입경은 평균 입경으로서 1-500 nm인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1-100 nm인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.

[175] 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등으로 직접 기판상에 박막으로 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로

반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해함으로써 얻을 수 있는 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기판상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1-200 nm이 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.

- [176] 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤 또는 헥산 등의 탄화수소를 이용할 수 있고, 이것들은 혼합해서 사용할 수 있고, 이 중 물을 이용하는 것이 슬러리의 점도변화를 적게 한다는 점에서 바람직하다. 또한 산화물 반도체 미립자의 분산 상태를 안정화시킬 목적으로 분산 안정제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 분산 안정제의 구체적인 예로서는 예를 들면 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [177] 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 100 °C 이상, 바람직하게는 200 °C 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 융점(연화점) 이하로서 통상 상한은 900 °C이며, 바람직하게는 600 °C 이하이다. 본 발명에서 소성시간에는 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.
- [178] 본원발명에서 기판상의 박막의 두께는 1-200 μm 인 것이 좋으며, 바람직하게는 1-50 μm 이다. 소성을 실시하는 경우에는 산화물 반도체 미립자의 박층은 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.
- [179] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기판별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성 함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로에폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다. 염화물로서는 예를 들면 4염화 티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.
- [180] 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료를 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적시간은 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는

용매의 구체적인 예로서, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ - 1M 이 좋고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ - $1 \times 10^{-1} \text{M}$ 인 것이 좋다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.

- [181] 본 발명에서 담지하는 화학식 1의 표시되는 염료는 1종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할 수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료만을 사용할 수 있고, 다른 염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예로서는 특별하게 제한은 없지만 M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)에 나타나 있다 루테늄 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로서는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메탄계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다. 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.
- [182] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로덱스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.
- [183] 또한, 염료를 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 전극표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민의 에탄올 용액에 염료를 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.
- [184] 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료증감 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 상기 산화물 반도체 미립자에 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 레독스 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.
- [185] 바람직하기로 본 발명의 염료감응태양전지의 구체적인 제조방법의 일례로는 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를 코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을 형성하는 단계, 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 화학식 1로 표시되는 염료가 용해된

혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 산화티타늄 필름전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여 대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조되는 것이 좋다.

- [186] 레독스 전해질, 정공수송 재료, p형 반도체 등의 형태는 액체, 응고체(겔 및 겔상), 고체 등을 들 수 있다. 액상의 것으로서는 레독스 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용해염 등이, 응고체(겔 및 겔상)의 경우에는 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 함유시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 것으로서는 레독스 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 사용할 수 있다.
- [187] 정공수송 재료로서는 아민 유도에나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 트리페닐렌계 화합물 등의 디스코텍 액정상을 이용하는 물건 등을 사용할 수 있다. 또한 p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 사용할 수 있다. 대전극으로는 도전성을 가지고 있으며, 레독스 전해질의 환원 반응을 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 글라스 또는 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착하거나, 도전성 미립자를 도포한 것을 사용할 수 있다.
- [188] 본 발명의 태양전지에 이용하는 레독스 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화 환원계 전해질, 페로시아나산염-페로시아나산염이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속산화 환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설피드, 비올로젠 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화 환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화 환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는 요오드 분자가 바람직하다. 또한 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물로서는 LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로젠화 금속염, 또는 테트라알킬암모늄요오드, 이미다졸리움요오드, 피리디움요오드 등의 할로젠의 유기 암모늄염, 또는 I₂를 사용할 수 있다.
- [189] 또한 레독스 전해질은 이를 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매로는 전기 화학적으로 불활성인 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로퓨란,

3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 설펜, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 부틸로락톤 등이 바람직하다. 상기 용매들은 1종 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 겔상 양전해질의 경우에는 올리고머 및 폴리머 등의 매트릭스에 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 전분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 레독스 전해질의 농도는 0.01-99 중량%인 것이 좋으며, 0.1-30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[190] 본 발명의 태양전지는 기관상의 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전변환소자(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 레독스 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

[191]

[192] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[193]

[194] [실시예]

[195] 염료의 합성에 관련된 반응은 아르곤 분위기에서 진행되었고, 용매는 시그마-알드리치(Sigma-Adrich)사에서 구입한 적합한 시약으로 증류되었다.

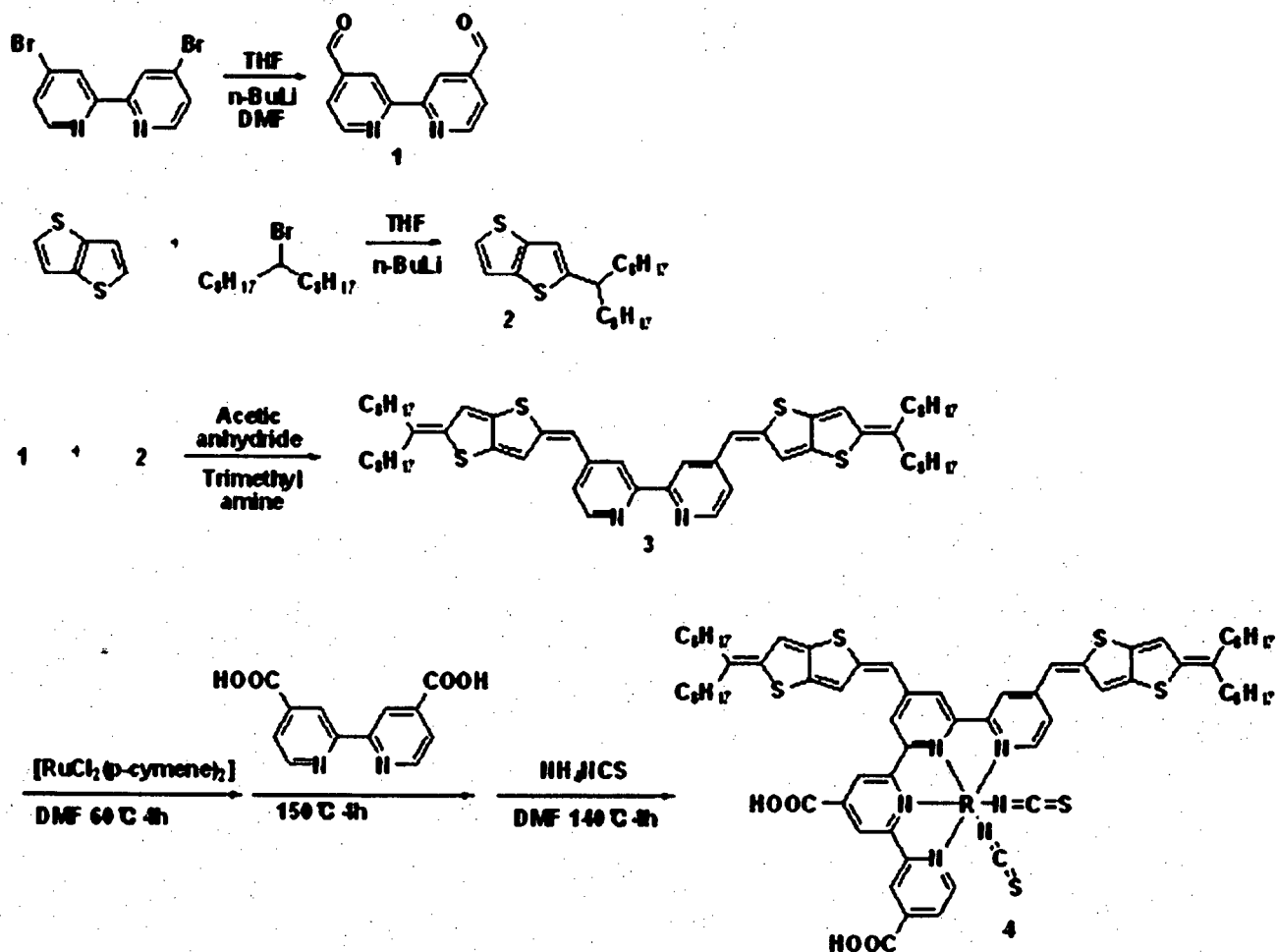
[196]

[197] 실시예 1 염료의 합성

[198] 하기 기재된 반응식 1과 같은 반응에 따라 루테튬계 염료 화합물 4를 제조하였다.

[199] [반응식 1]

[200]



[201]

[202] (1) 화합물 1의 제조

[203] 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine(20 g, 63.70 mmol)을 THF 300 ml에 녹인 후 $n\text{-Butyllithium}$ (56.06 ml 2.5 M in Hexane, 140 mmol)을 -78°C 에서 천천히 적가하고 30분간 교반시킨 후 DMF(10.24 g 140.14 mmol)를 넣고 질소 가스 상태 하에서 6시간 동안 25°C 에서 교반하였다. 교반이 끝난 후 ether 300 ml로 추출 후 water를 사용하여 유기층을 추출하여 chloroform / methanol (1/10) 하에서 재결정으로 분리하였다.

[204] (2) 화합물 2의 제조

[205] Thieno[3,2-b]thiophene(10 g, 71.31 mmol)을 THF 200 ml에 녹인 후 $n\text{-Butyllithium}$ (28.52 ml 2.5 M in Hexane, 71.31 mmol)을 -78°C 에서 천천히 적가하고 30분간 교반시킨 후 9-bromoheptadecane(22.77 g 71.31 mmol)를 넣고 질소 가스 상태 하에서 6시간 동안 25°C 에서 교반하였다. 교반이 끝난 후 chloroform 200 ml로 추출 후 water를 사용하여 유기층을 추출하여 컬럼

정제(Chloroform/Hexane = 1:1) 후 chloroform / methanol (1/20) 하에서 재결정으로 분리하였다.

[206] (3) 화합물 3의 제조

[207] 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarbaldehyde(15 g, 70.69 mmol),

2-(heptadecan-9-yl)thieno[3,2-b]thiophene(26.77 g, 70.69 mmol)와

Trimethylamine(0.42 g, 7.07 mmol)을 Acetic anhydride 100 ml에 녹인 후 reflux하에 교반하였다. 교반이 끝난 후 chloroform 300 ml로 추출 후 water를 사용하여 유기층을 추출하여 chloroform / methanol (1/10) 하에서 재결정으로 분리하였다.

[208] (4) 화합물 4의 제조

[209] 상기 제조된 화합물 3을 이용하여 기존 문헌(Chem. Mater. 2006, 18, 5604-5608)의 합성 방법을 따라 상기 반응식 1과 같이 5번 화합물을 합성하였다.

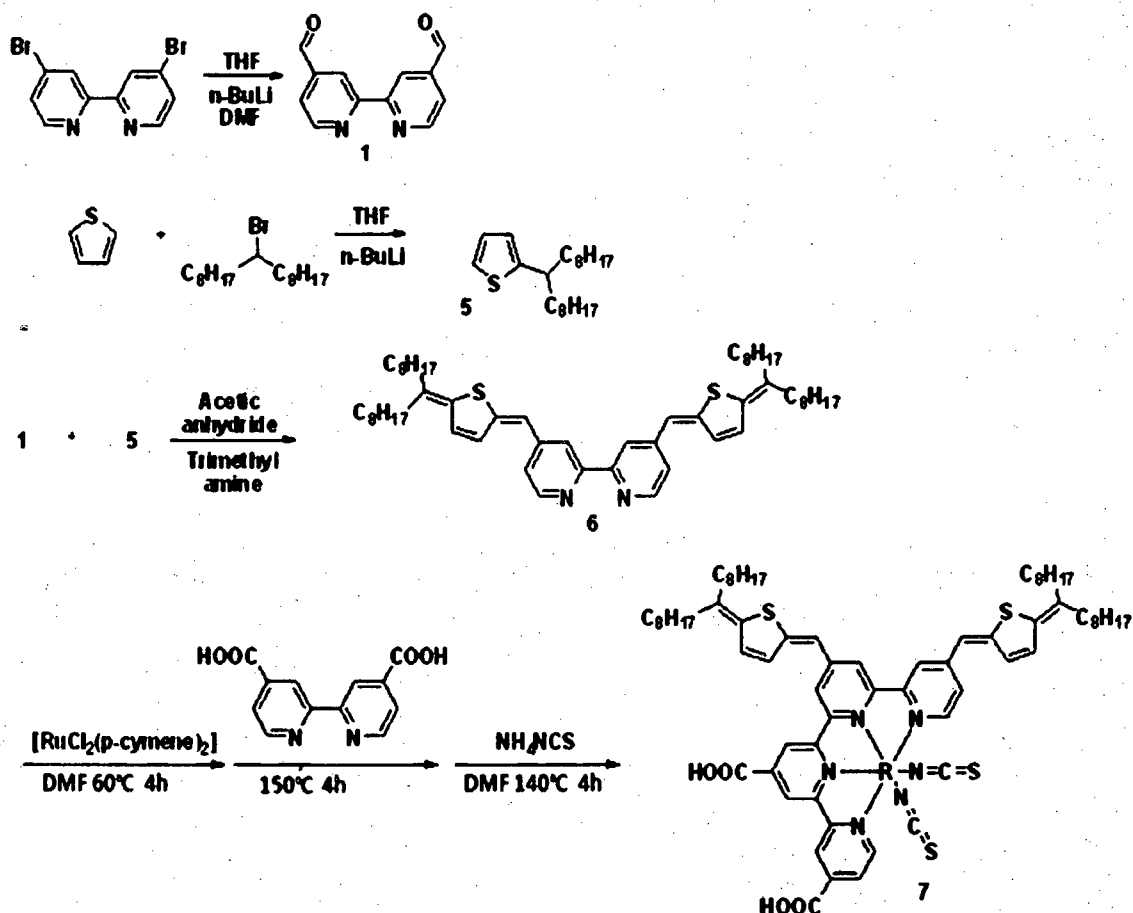
[210]

[211] 실시예 2 염료의 합성

[212] 하기 기재된 반응식 2와 같은 반응에 따라 루테늄계 염료 화합물 7을 제조하였다.

[213] [반응식 2]

[214]



[215]

[216] (1) 화합물 5의 제조

[217] 상기 실시예 1의 화합물 2의 제조방법에서 Thieno[3,2-b]thiophene 대신에 Thiophene을 이용하여 화합물 5를 합성하였다.

[218] (2) 화합물 6의 제조

[219] 상기 실시예 1의 화합물 3의 제조방법에서 2-(heptadecan-9-yl)thieno[3,2-b]thiophene 대신에 화합물 5을 이용하여 화합물 6을 합성하였다.

[220] (3) 화합물 7의 제조

[221] 상기 실시예 1의 화합물 4의 제조방법에서 화합물 3 대신에 화합물 6을 이용하여 합성하였다.

[222]

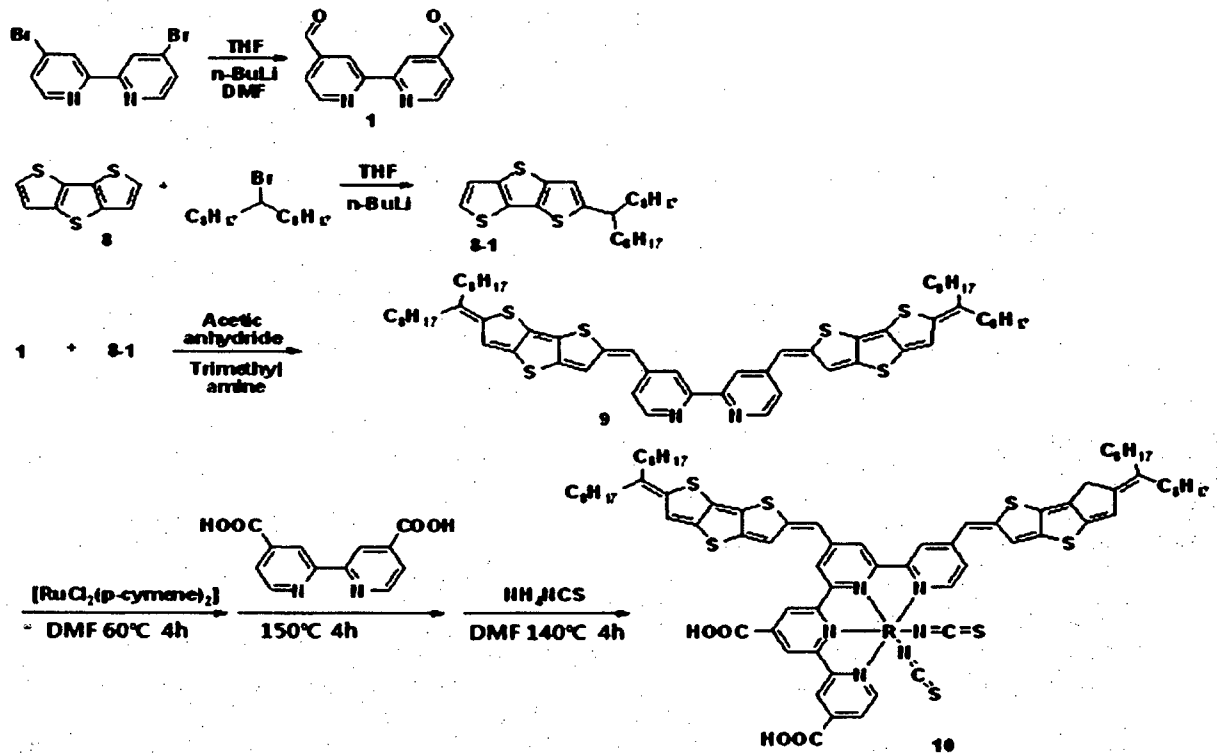
[223] 실시예 3 염료의 합성

[224] 기재된 반응식 3과 같은 반응에 따라 루테늄계 염료 화합물 10을

제조하였다.

[225] [반응식 3]

[226]



[227]

[228] (1) 화합물 8-1의 제조

[229] 상기 실시예 1의 화합물 2의 제조방법에서 Thieno[3,2-b]thiophene 대신에 화합물 8을 이용하여 화합물 8-1을 합성하였다.

[230] (2) 화합물 9의 제조

[231] 상기 실시예 1의 화합물 3의 제조방법에서 2-(heptadecan-9-yl)thieno[3,2-b]thiophene 대신에 화합물 8-1을 이용하여 화합물 9를 합성하였다.

[232] (3) 화합물 10의 제조

[233] 상기 실시예 1의 화합물 4의 제조방법에서 화합물 3 대신에 화합물 9를 이용하여 합성하였다.

[234]

[235] 실시예 4 : 제조된 염료의 물성 측정

[236] 상기 실시예 1에서 제조된 본 발명의 염료 화합물의 흡광 스펙트럼을 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다. 비교염료로는 종래 염료감응태양전지의 염료로 사용되는 N719를 사용하였다.

[237] 표 1

[Table 1]

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	HOMO(eV)	LUMO(eV)
실시예 1	609	11700	840	-5.55	-3.95
N719	515	14000	731	-5.50	-3.80

[238]

[239] 상기 표 1 및 도 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 실시예 1에서 제조된 본 발명의 염료 화합물은 비교염료에 비해 훨씬 높은 흡광도를 나타내어 태양전지의 효율을 향상시킬 것으로 예상된다.

[240] 상기 표 1에 기재되지는 않았지만 실시예 2 및 3에서 제조된 본 발명의 염료 화합물도 상기 실시예 1에서 제조된 염료화합물과 대등한 흡광도를 나타내었다.

[241]

[242] 실시예 5 : 염료감응태양전지의 제조 및 물성 측정

[243] 염료 화합물의 전류-전압 특성을 평가하기 위해, TiO_2 투명층을 이용하여 하기 표 2 및 도 2 내지 3에 기재된 바와 같이 두께를 달리하여 태양전지를 제조하였다. TiO_2 페이스트(Solaronix, 13 nm 페이스트)를 스크린 프린팅하여 TiO_2 투명층을 제조하였다. 이 TiO_2 필름을 40 mM TiCl_4 용액으로 처리하고 500 °C에서 30분간 건조하였다. 처리된 필름을 60 °C로 냉각한 후, 상기 실시예 1에서 제조된 본 발명의 염료 화합물을 디메틸포름아미드 용액에 함침시켰다. 참조(Reference)로서 N719의 에탄올 용액을 사용하였다. 염료-흡착된 TiO_2 전극과 백금-대전극 사이에 스페이서로서 고온용융 필름(Surlyn 1702, 25 μm 두께)을 놓고 가열하여 밀봉된 샌드위치 전지를 조립하였다. 전해질 용액으로는 아세토니트릴 중에 0.6 M 3-헥실-1,2-디메틸이미다졸리움 요오드, 0.04 M I_2 , 0.025 M GSCn 및 0.28 M *tert*-부틸피리딘을 용해시킨 것을 사용하였다. Scattering layer 및 AR 코팅은 하지 않았다.

[244] 본 발명의 염료 화합물과 N719를 사용하여 제조된 태양전지의 광전자화학특성(photoelectrochemical characteristics)을 측정하여 도 2(실시예 1) 내지 3(N719) 및 하기 표 2에 나타내었다. 태양전지의 광전자화학특성은 Keithley M 236 소스 측정 장치를 이용하여 측정하였으며, 광원으로는 AM 1.5 필터(Oriel)가 구비된 300 W Xe 램프를 이용하였고, 전극크기는 $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$, 빛의 세기는 1 sun(100 mW/cm^2)으로 하였다. 빛의 세기는 Si 태양전지를 이용하여 조정하였다.

[245] 표 2

[Table 2]

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	$\eta(\%)$	Area(cm^2)	두께(μm)
N719	0.866	6.83	76.64	4.53	0.162	3.93
	0.818	11.12	74.31	6.76	0.165	7.58
	0.801	12.74	73.21	7.47	0.187	11.81
실시예 1	0.800	11.03	73.86	6.52	0.177	3.92
	0.757	14.63	73.10	8.10	0.163	7.92
	0.747	15.81	73.07	8.64	0.193	12.17

[246]

[247] 상기 표 2에서, J_{sc} 는 단회로 광전류 밀도(short-circuit photocurrent density), V_{oc} 는 오픈 회로 광전압(open circuit photovoltage), FF는 충전 인자(fill factor)를 나타낸다.

[248] 상기 표 2 및 도 2 내지 3에 나타난 바와 같이 본 발명의 염료화합물은 N719와 비교하여 매우 높은 광전변환 효율을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 실시예 2 및 3에서 제조한 염료화합물도 표 2에는 기재되지 않았지만 실시예 1과 대등한 광전변환 효율을 나타내어 염료감응태양전지의 염료화합물로 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.

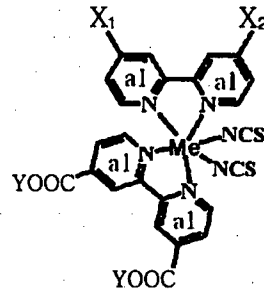
산업상 이용가능성

[249] 본 발명의 신규한 루테튬계 염료는 종래의 염료보다 현저히 향상된 광전기 변환 효율을 나타내며, 산화물 반도체 미립자와의 결합력을 강화시키고, J_{sc} (short circuit photocurrent density)와 물 흡광계수가 우수하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

청구범위

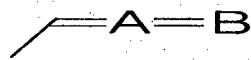
[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 염료:

[화학식 1]

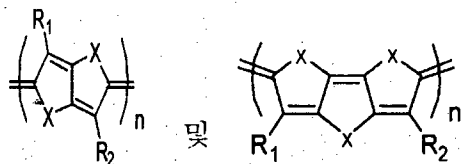
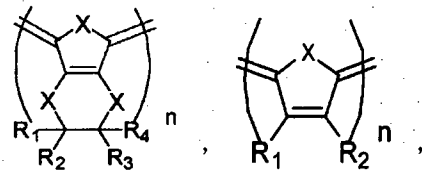


상기 화학식 1에서 Me는 Ru 또는 Os이며, al 환은 각각 독립적으로 치환기를 가지지 않거나 1개 이상의 치환기를 가질 수 있으며, 치환기로는 할로젠 원자, 아미드기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아실기, C₁₋₃₀ 알킬기 또는 C₁₋₃₀ 알콕시기 일 수 있으며, Y는 수소, Na, 또는 TBA(tert-butyl alcohol)이며, 또한 X₁, X₂는 각각 독립적으로 메틸 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, X₁와 X₂ 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

[화학식 2]

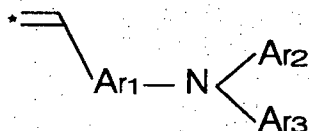


상기 화학식 2에서 A는

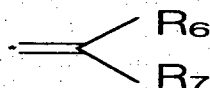


로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되며, 이때 X는 각각 독립적으로 O, S, Se, Si 및 NR₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₆₋₃₀ 아릴 및 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나,

또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R₅는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₃₀ 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이며, B는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이며,
[화학식 3]



[화학식 4]

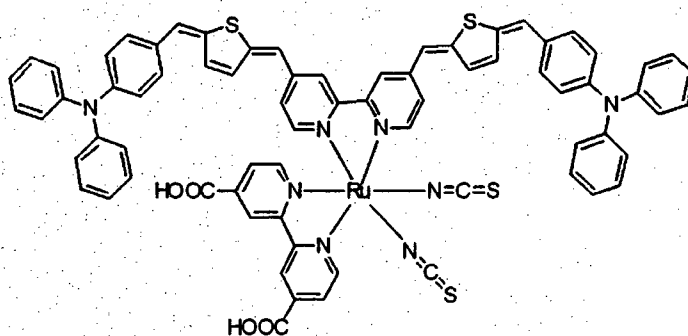


상기 화학식 3에서 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, *는 결합부분이며, 상기 화학식 4에서 R₆ 및 R₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₃₀ 알킬이며, *는 결합부분이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

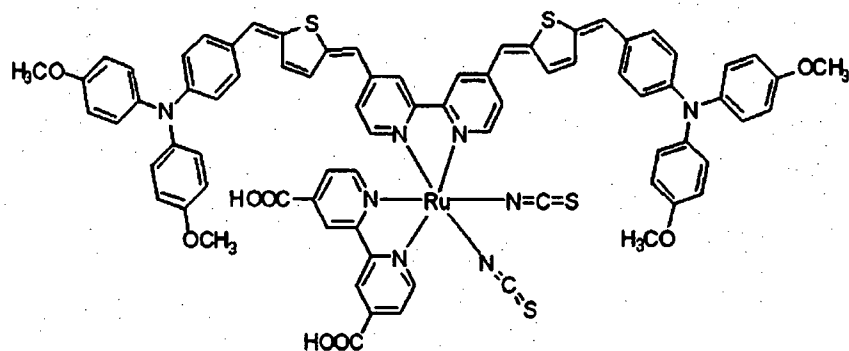
상기 염료는 하기 화학식 1-1 내지 1-48로 표시되는 것들 중 하나인 루테늄(Ru)계 염료:

[화학식 1-1]

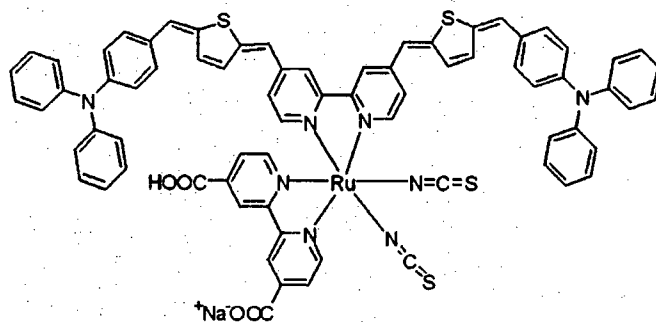


[화학식 1-2]

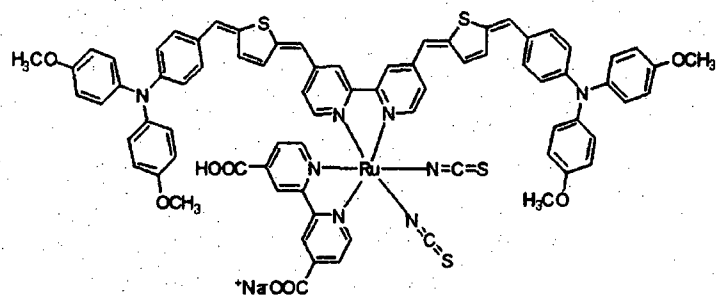
34



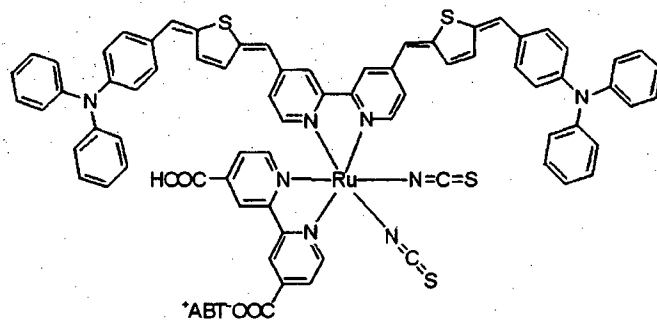
[화학식 1-3]



[화학식 1-4]

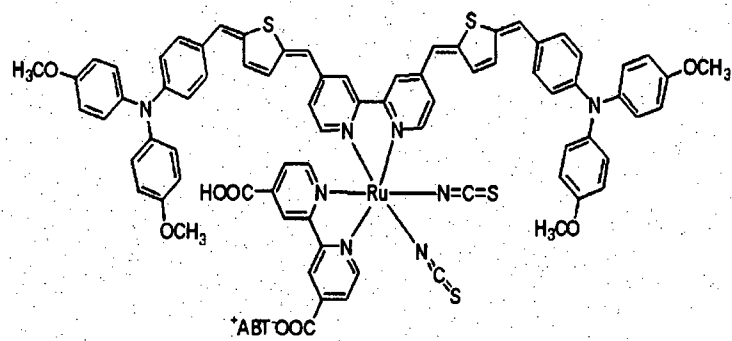


[화학식 1-5]

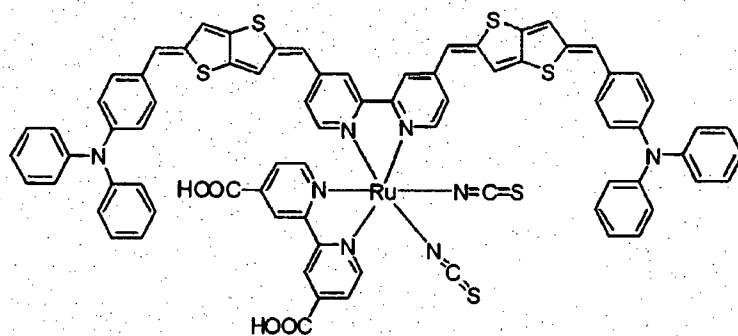


[화학식 1-6]

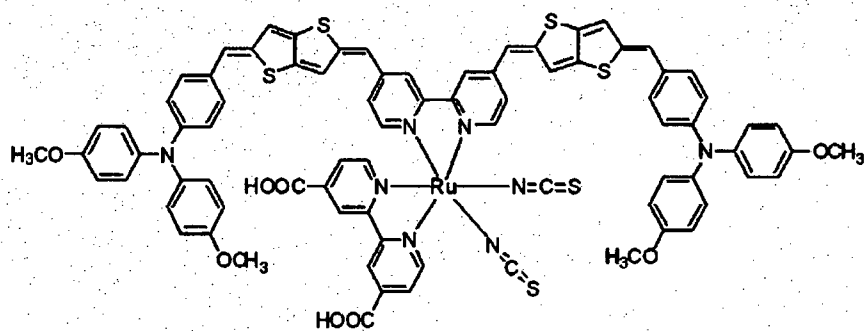
35



[화학식 1-7]

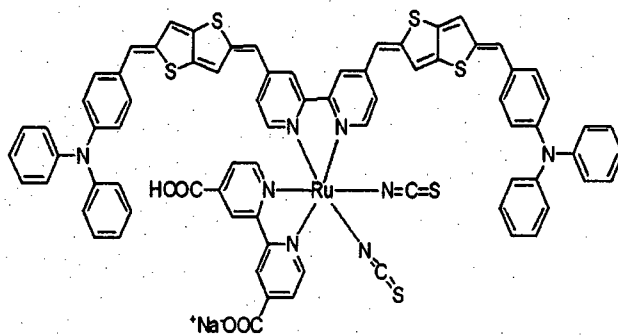


[화학식 1-8]

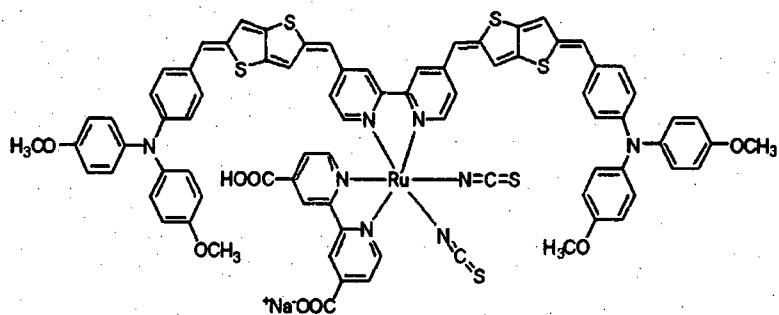


[화학식 1-9]

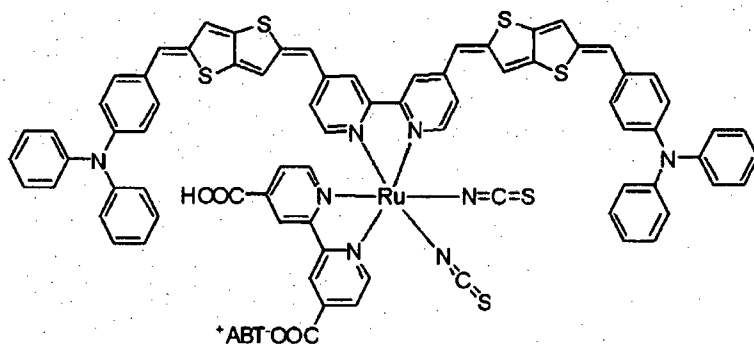
36



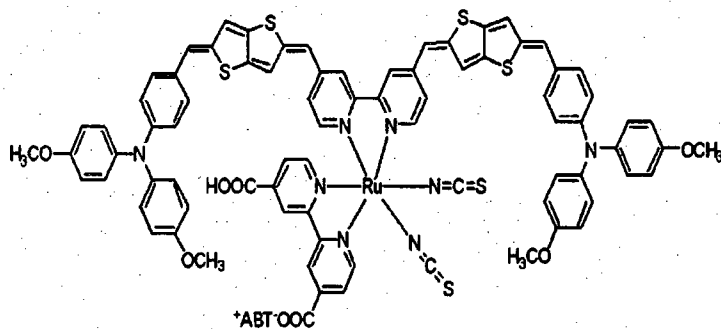
[화학식 1-10]



[화학식 1-11]

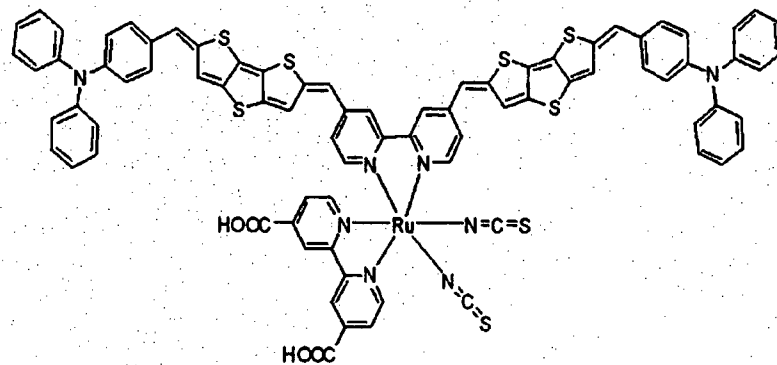


[화학식 1-12]

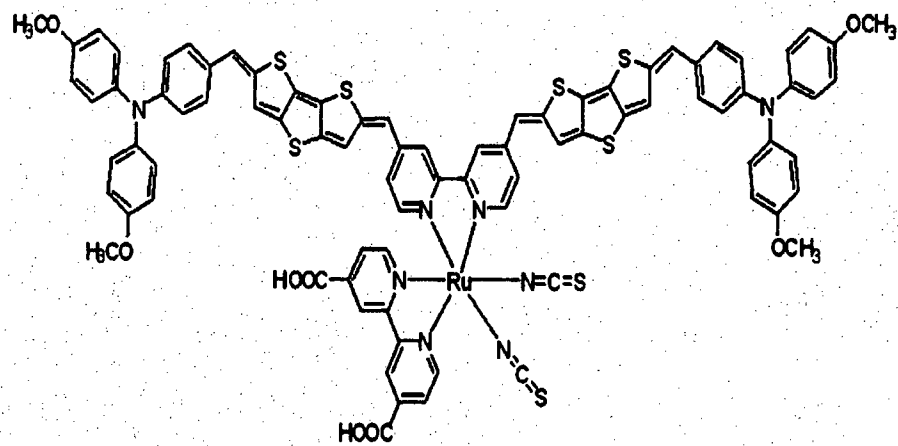


[화학식 1-13]

37

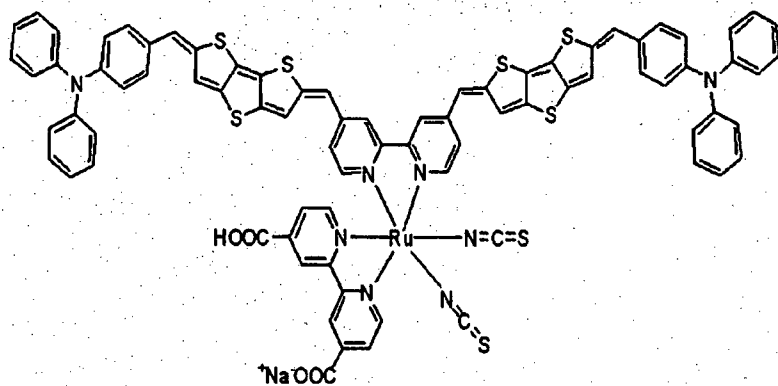


[화학식 1-14]

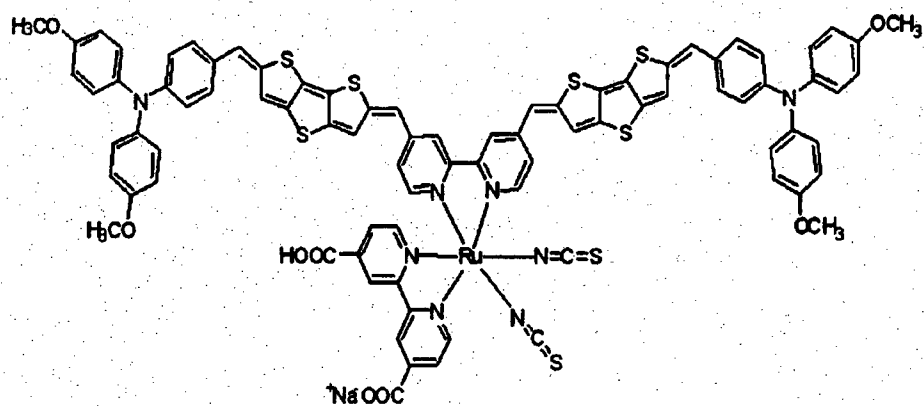


[화학식 1-15]

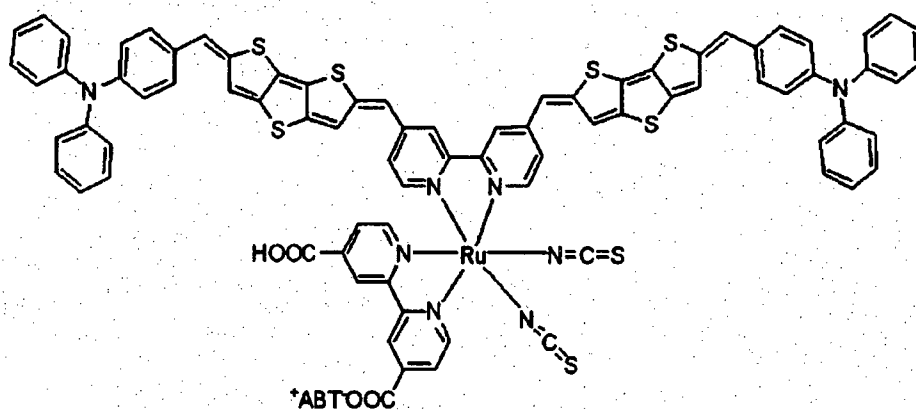
38



[화학식 1-16]

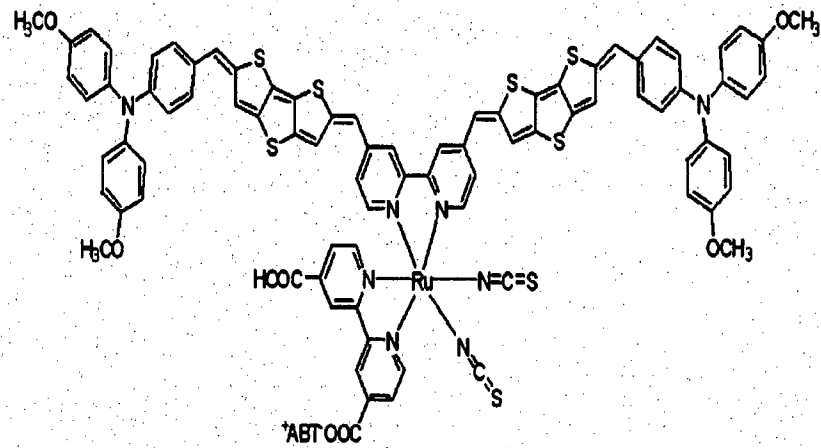


[화학식 1-17]

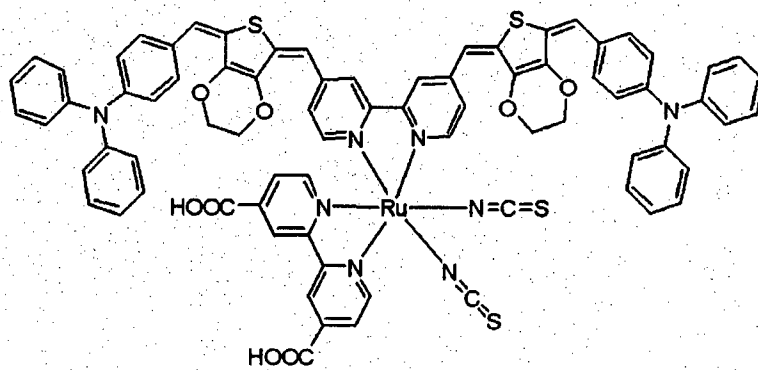


39

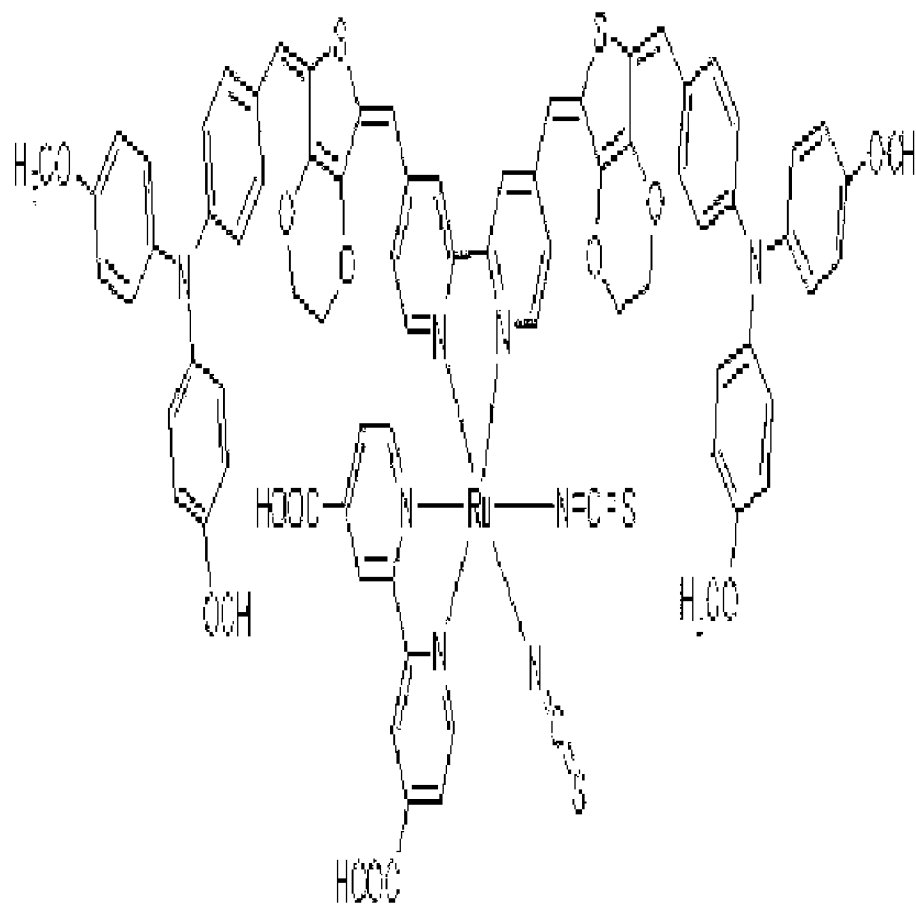
[화학식 1-18]



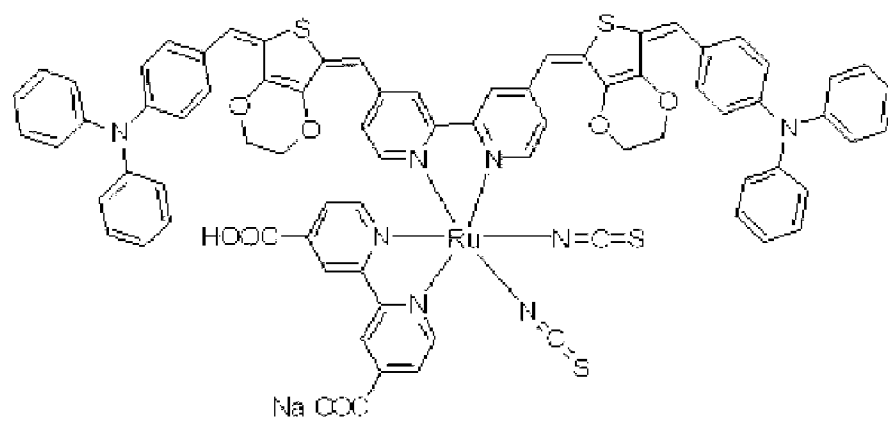
[화학식 1-19]



[화학식 1-20]

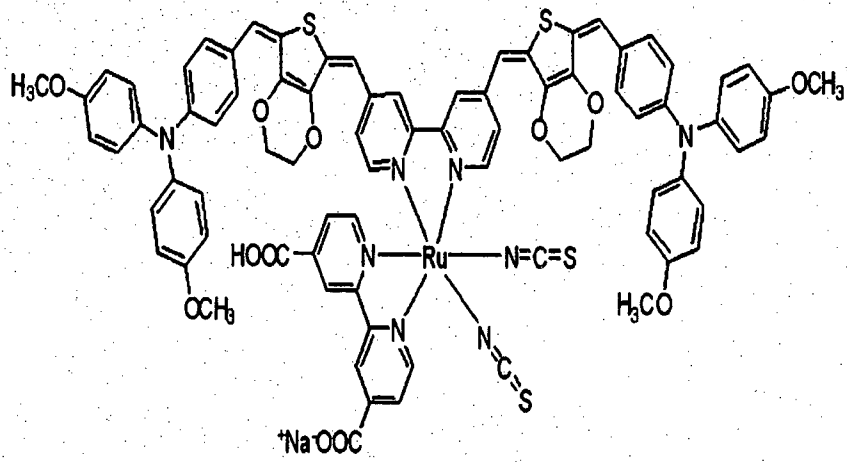


[화학식 1-21]

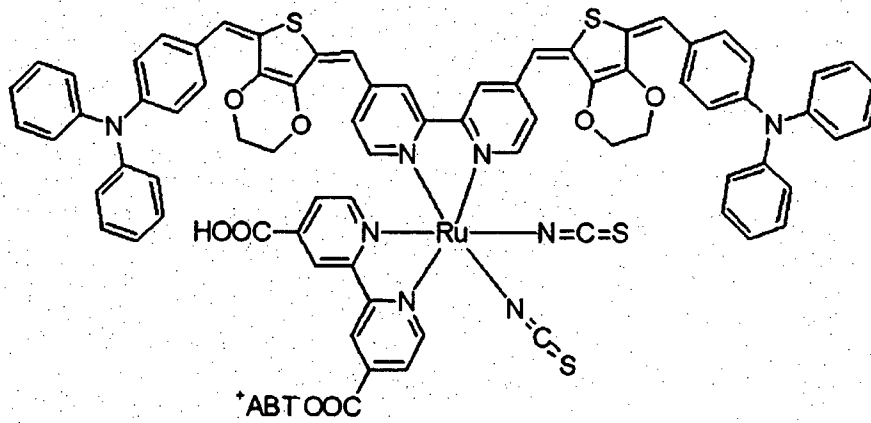


[화학식 1-22]

41

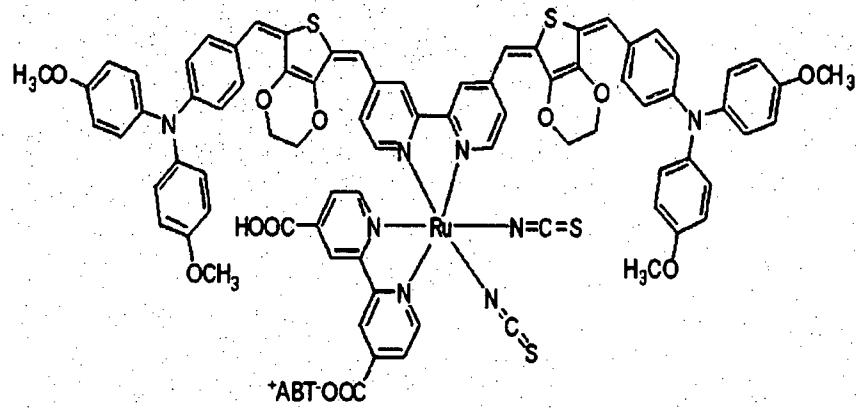


[화학식 1-23]

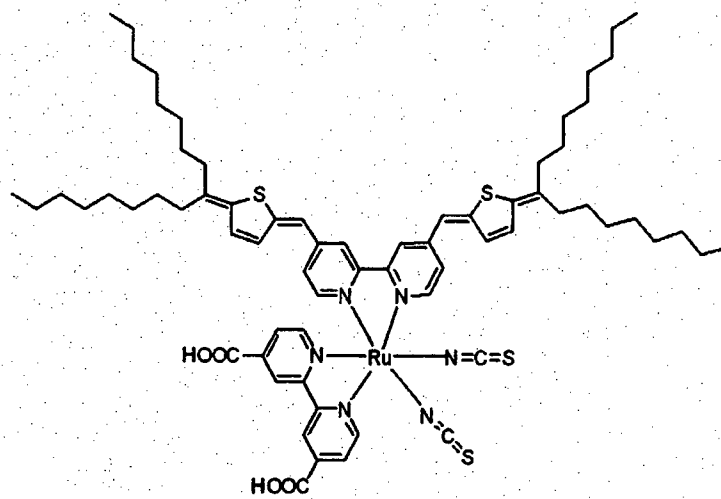


[화학식 1-24]

42

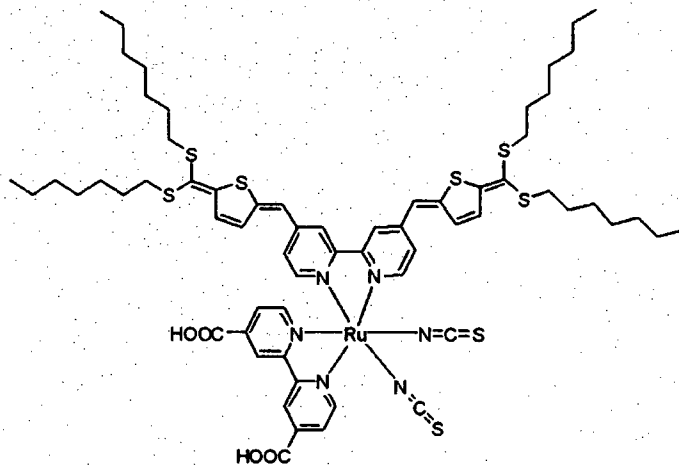


[화학식 1-25]

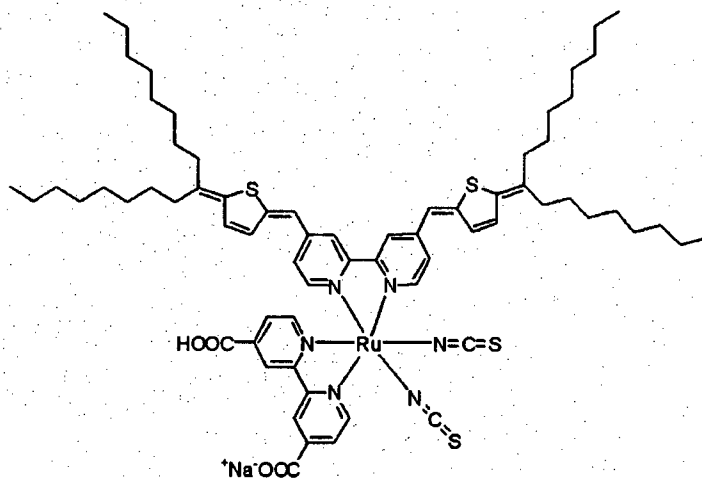


[화학식 1-26]

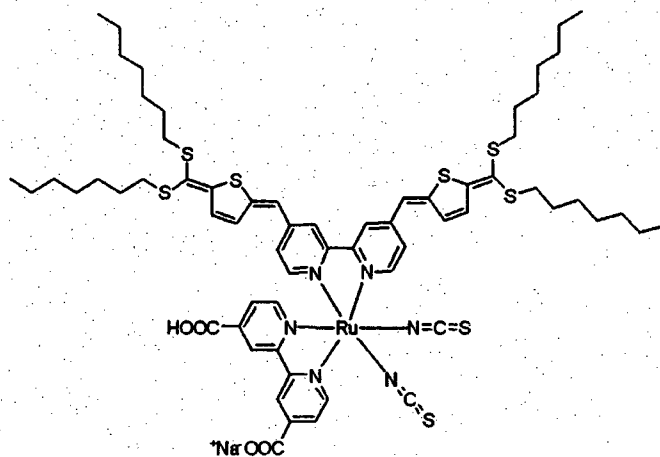
43



[화학식 1-27]

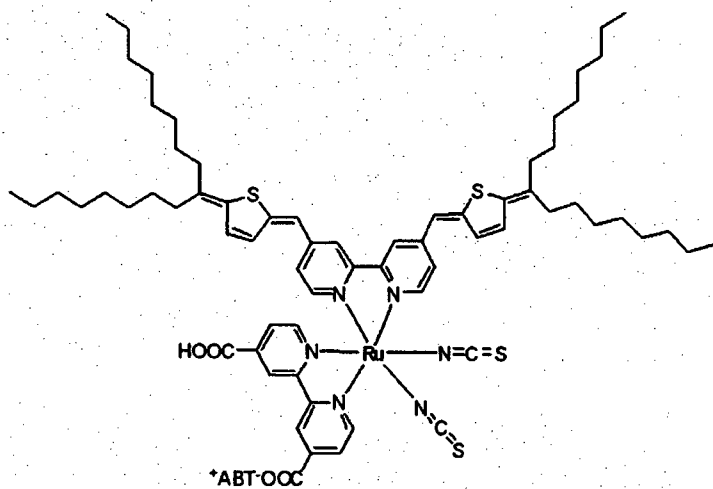


[화학식 1-28]

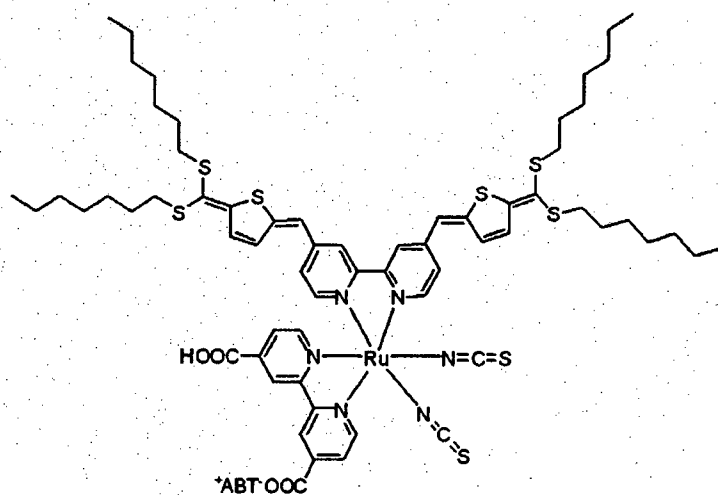


[화학식 1-29]

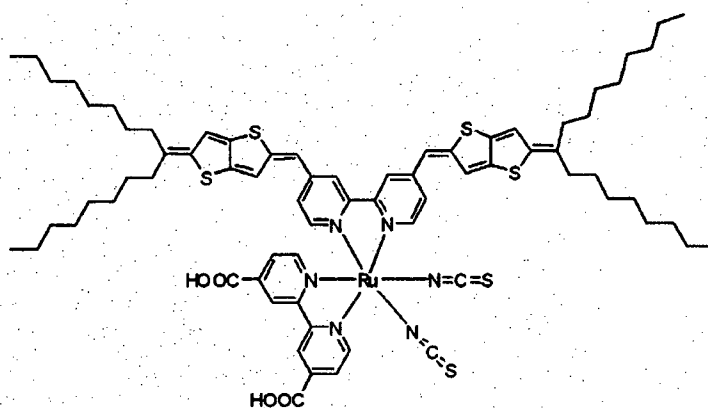
44



[화학식 1-30]

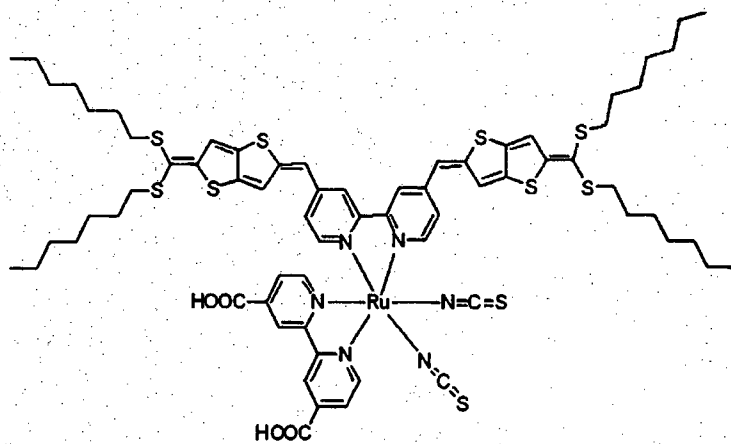


[화학식 1-31]

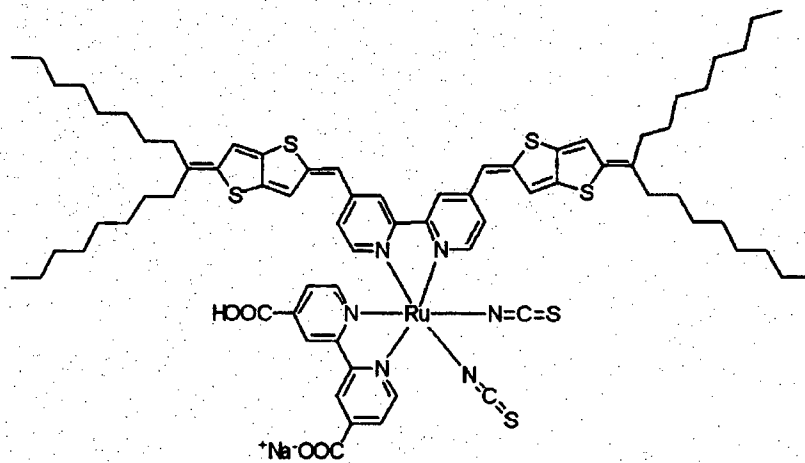


[화학식 1-32]

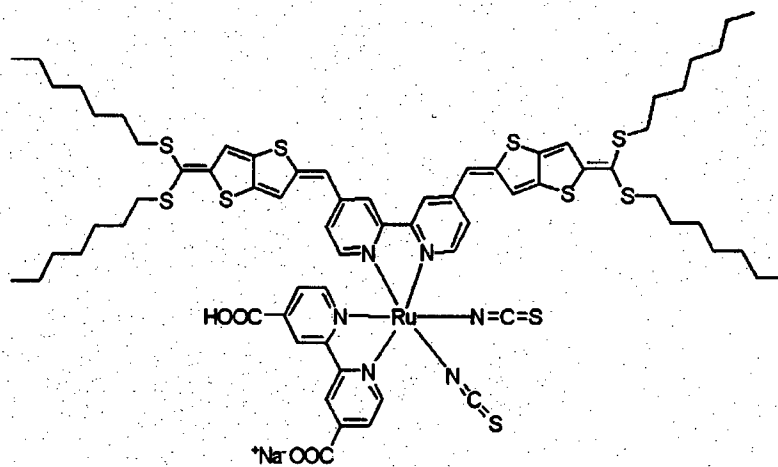
45



[화학식 1-33]

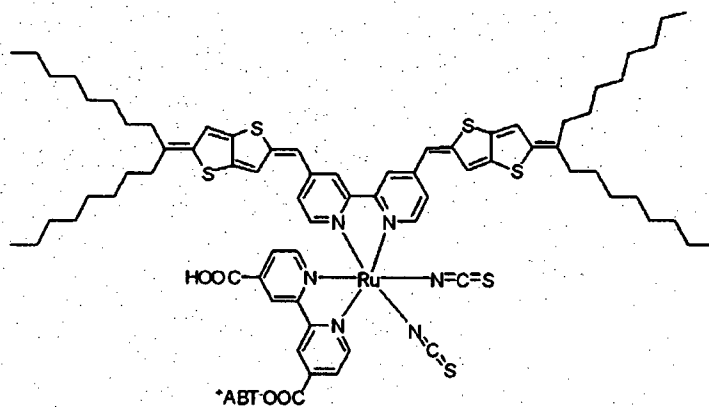


[화학식 1-34]

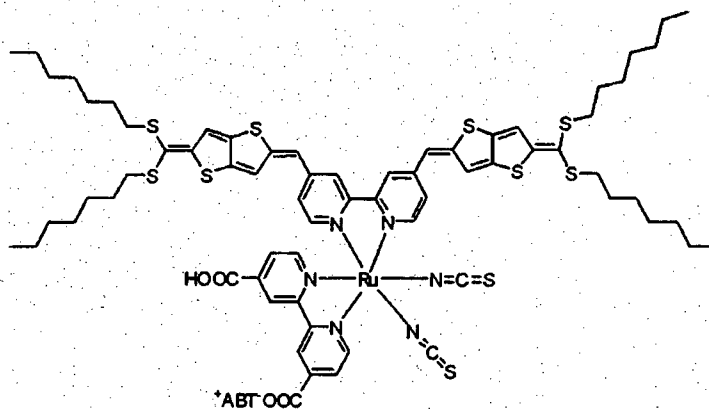


[화학식 1-35]

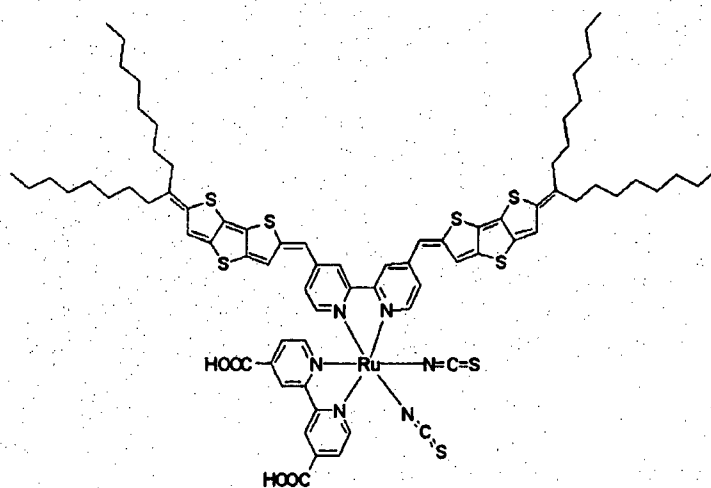
46



[화학식 1-36]

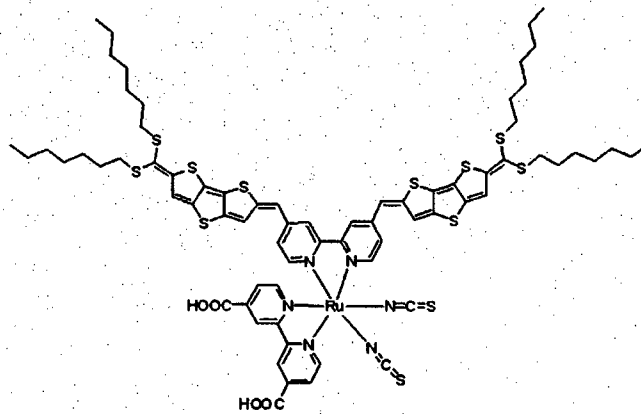


[화학식 1-37]

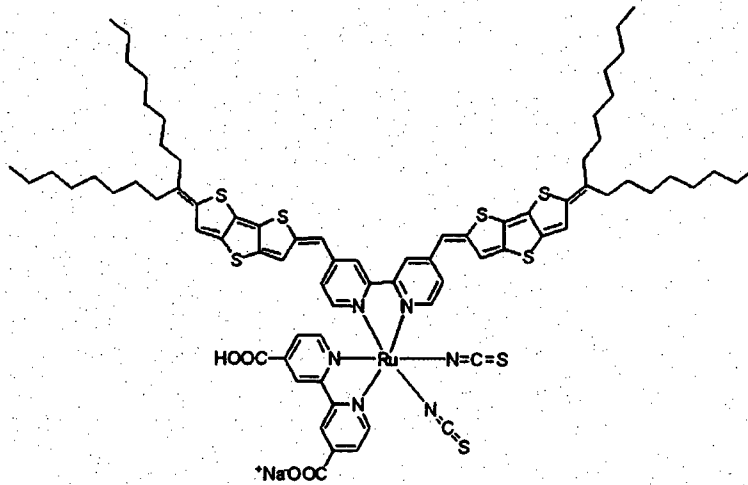


[화학식 1-38]

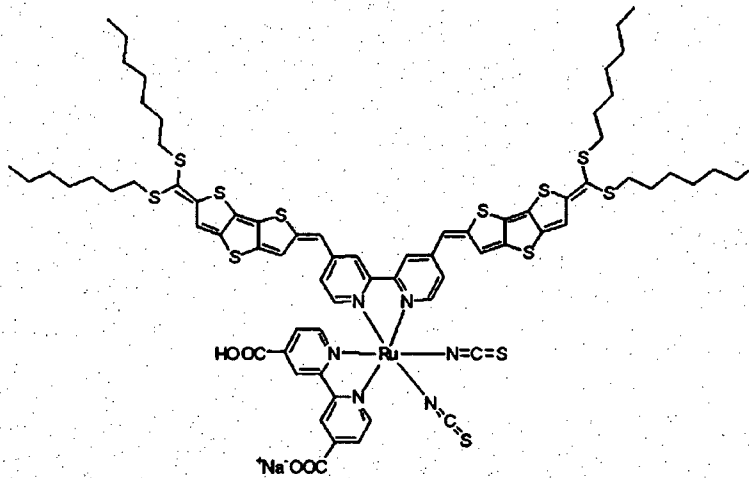
47



[화학식 1-39]

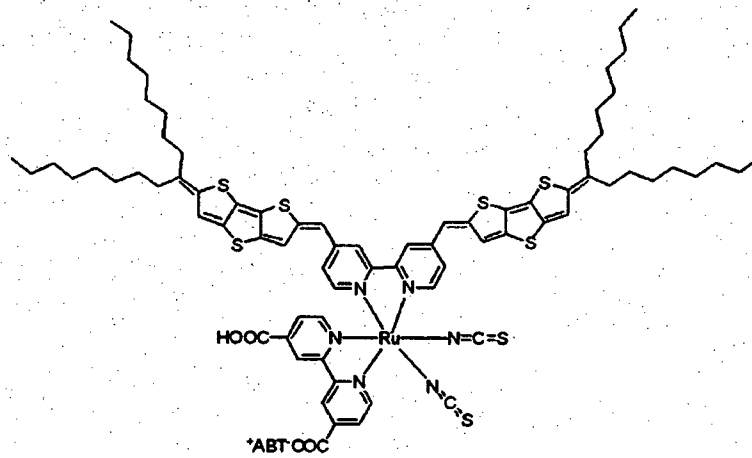


[화학식 1-40]

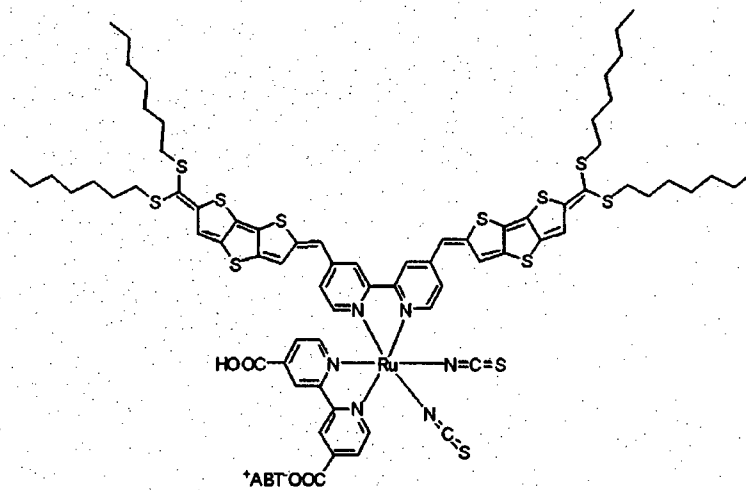


[화학식 1-41]

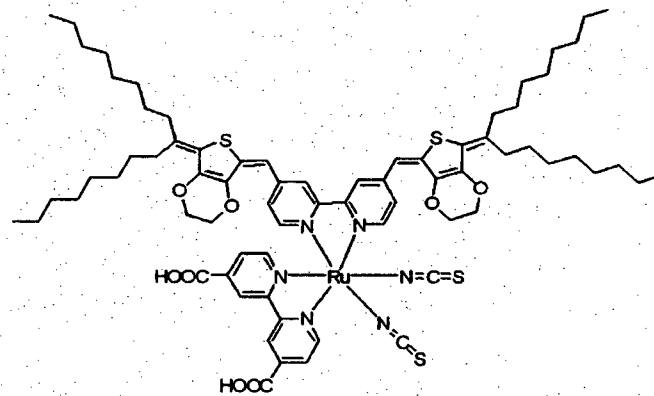
48



[화학식 1-42]

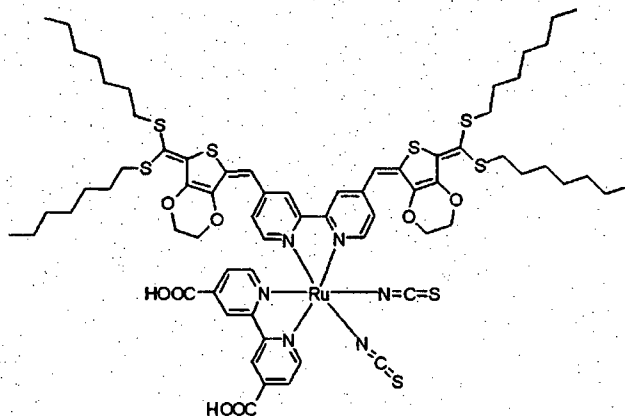


[화학식 1-43]

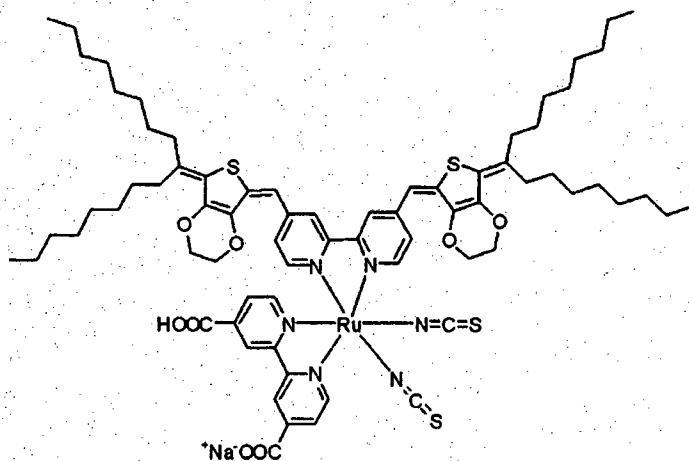


[화학식 1-44]

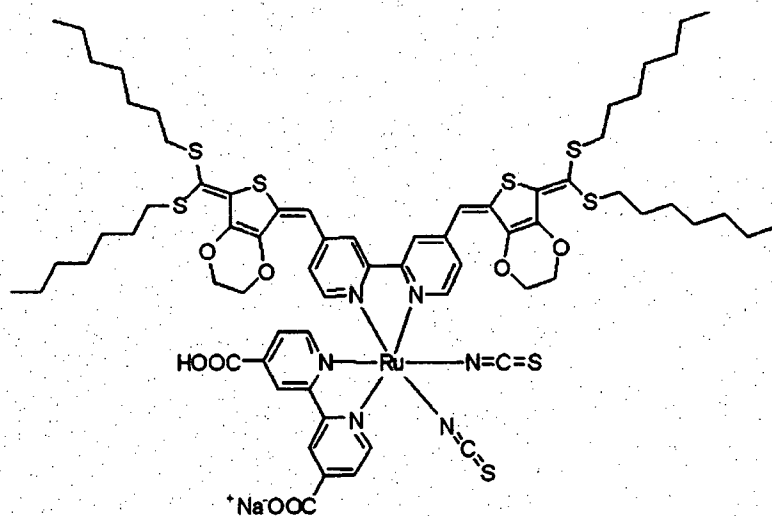
49



[화학식 1-45]

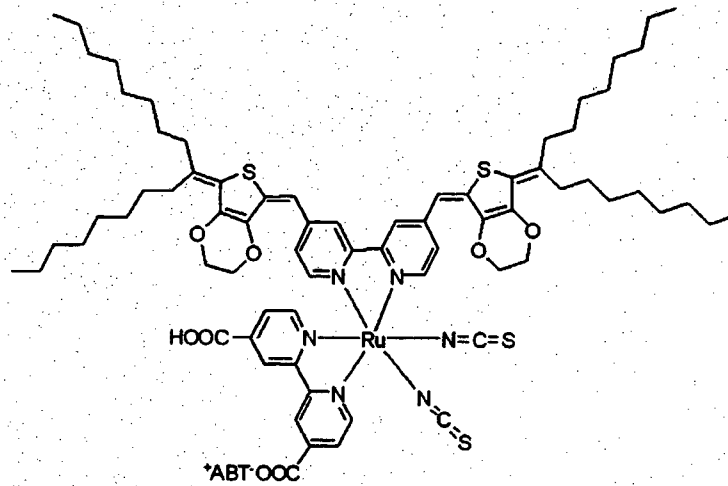


[화학식 1-46]

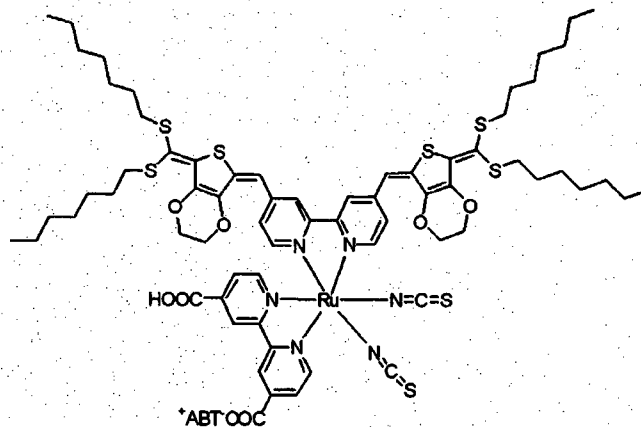


[화학식 1-47]

50

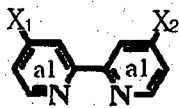


[화학식 1-48]



[청구항 3] 하기 화학식 5의 화합물을 하기 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8의 화합물과 순차적으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법:

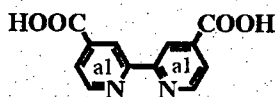
[화학식 5]



[화학식 6]

[RuCl₂(p-cymene)]₂

[화학식 7]



[화학식 8]

NH_4NCS

상기 화학식 5, 6, 7 및 8에서 X_1 , X_2 , 및 a1 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

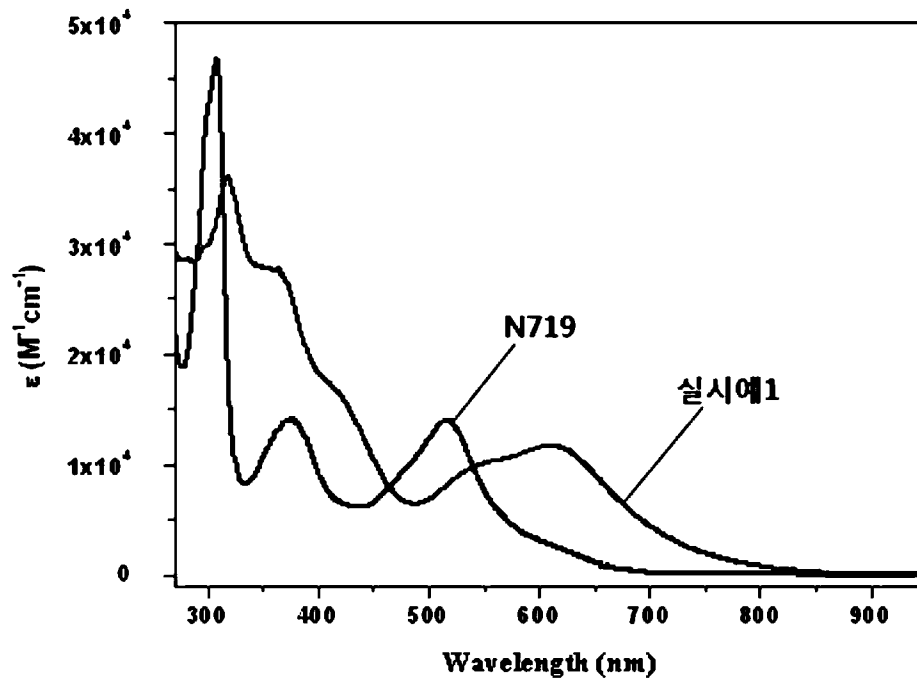
[청구항 4] 제1항 기재의 염료로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 포섭화합물의 존재하에 염료를 담지시킨 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

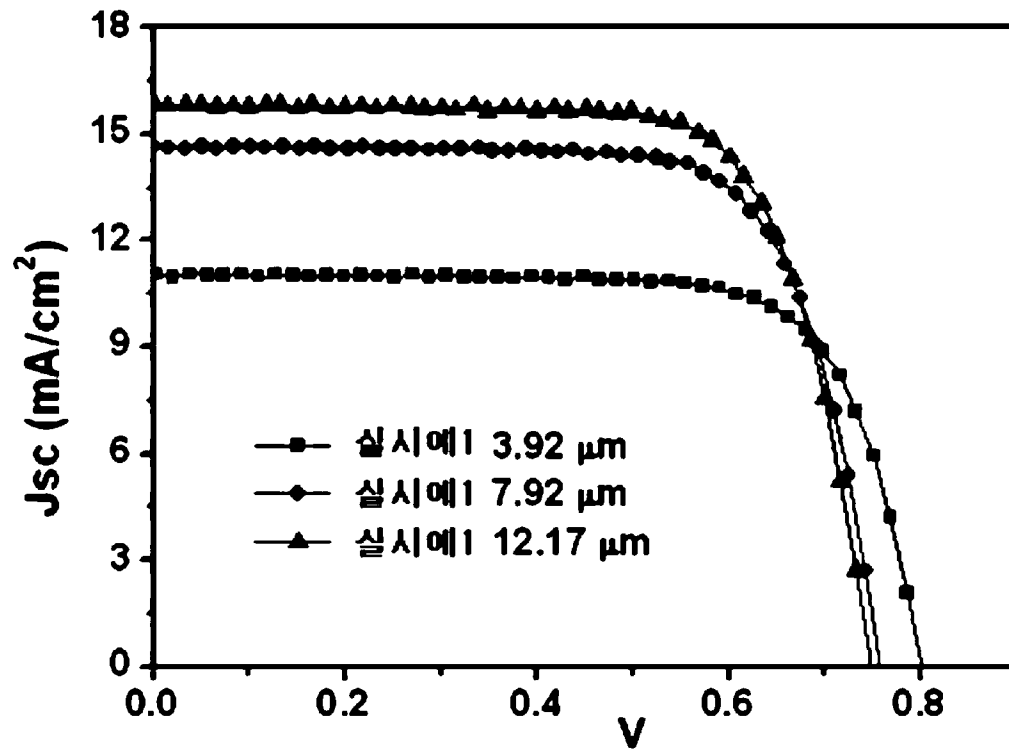
[청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 산화물 반도체 미립자가 평균 입경이 1-500 nm인 이산화티탄을 필수성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 7] 제4항 기재의 염료증감 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

