

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0042450 (43) 공개일자 2012년05월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09B 57/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	
(21) 출원번호 10-2010-0104147	(72) 발명자 고재중	
(22) 출원일자 2010년10월25일 심사청구일자 2010년10월25일	충청북도 청주시 흥덕구 가로수로1131번길 101, 비하계룡리슈빌아파트 101동 1401호 (비하동) 백상현 경기도 화성시 능동 푸른마을두산위브아파트 930 동 1903호 (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인이지	

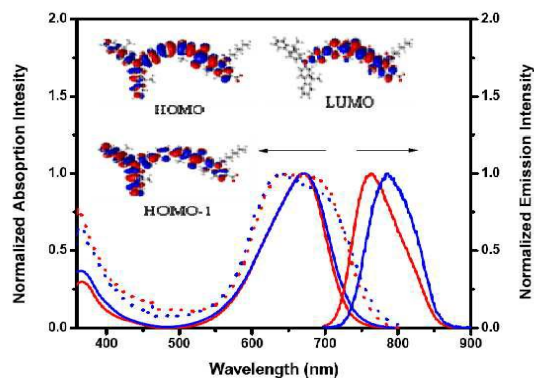
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 염료감응 태양전지용 스쿠아레인계 염료

(57) 요약

본 발명은 염료감응 태양전지용 스쿠아레인계 염료에 관한 것으로 본 발명의 스쿠아레인계 염료는 인돌(indole) 그룹 및 피롤(pyrrole) 그룹을 도입함으로써 780 nm 까지의 전색성의 빛을 수집할 수 있으며, 염료감응 태양전지에 사용되어 종래의 유기염료보다 향상된 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 광전변환효율(η) 및 장기간 안정성을 나타내어 그린 하우스 또는 BIPV와 같은 태양광 창에 이용이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최현봉

충청북도 청주시 흥덕구 증안로 21, 영조아파트1차
101동 1002호 (복대동)

김철우

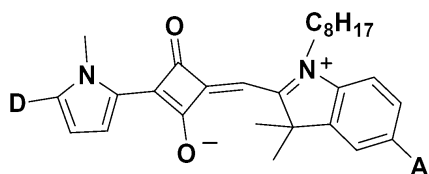
광주광역시 북구 서암대로 199, 모아아파트 102동
606호 (중흥동)

특허청구의 범위

청구항 1

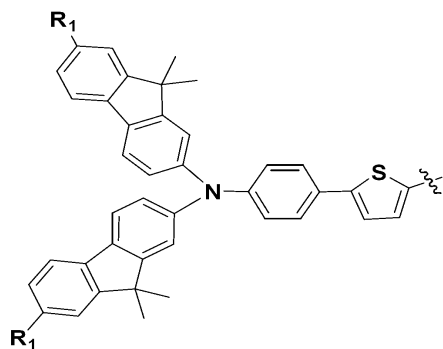
하기 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인계 염료.

[화학식 1]

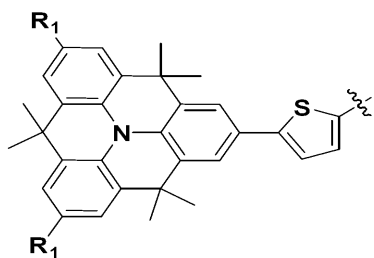


(상기 화학식 1에서, D는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나이며, A는 -COOH 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.)

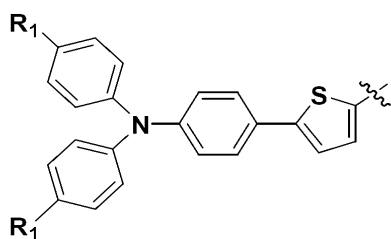
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



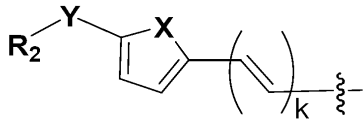
[화학식 2-3]



(상기 화학식 2-1 내지 2-3에서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아릴기, 또는 하기 화학식

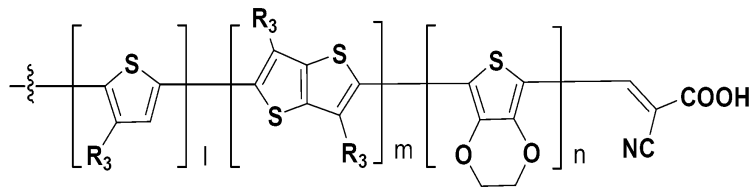
2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[화학식 2-4]



(상기 화학식 2-4에서, R₂는 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R₃는 C1-C6 알킬기이고, 1 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m은 0 또는 1의 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 D는 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인계 염료.

청구항 3

제 1항에 있어서,

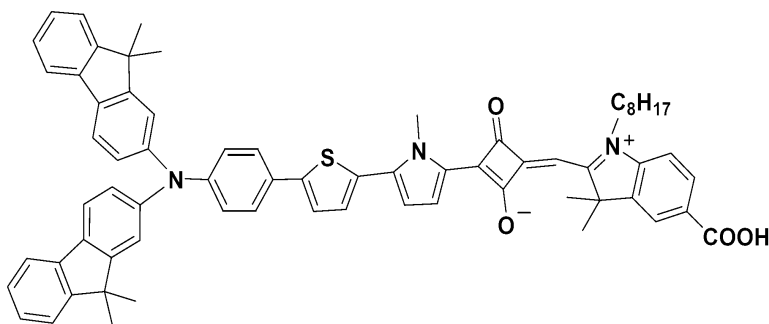
상기 A 는 -COOH인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인계 염료.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1-1a로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인계 염료.

[화학식 1-1a]

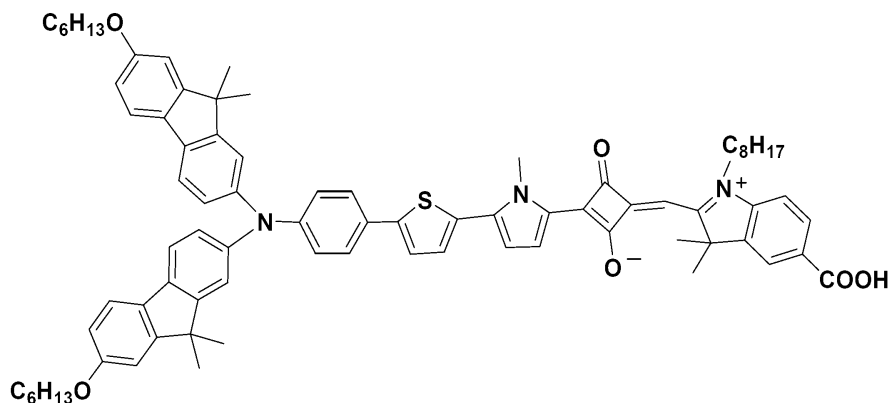


청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1-1b로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인계 염료.

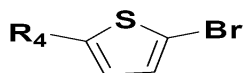
[화학식 1-1b]



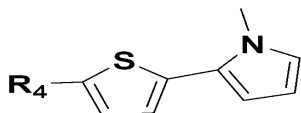
청구항 6

하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 1-메틸-2-(트리메틸스탄닐)-1H-피롤(1-methyl-2-(trimethylstannyl)-1H-pyrrole)과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[화학식 4]

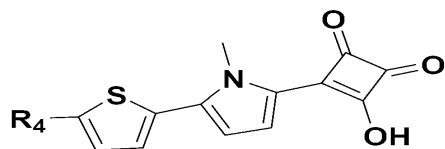


[화학식 5]



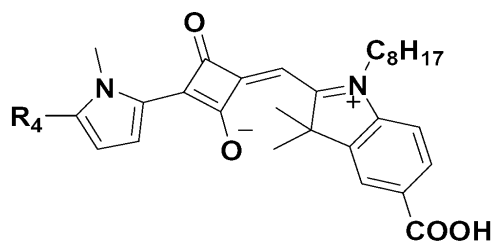
상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 스쿠아릴리움 클로라이드(squarilium chloride)와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

[화학식 6]



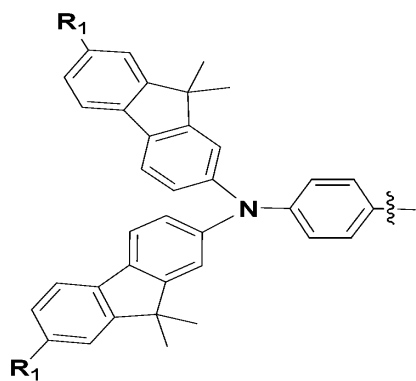
상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 5-카복시-2,3,3-트리메틸-1-옥틸-3H-인돌륨(5-carboxy-2,3,3-trimethyl-1-octyl-3H-indolium)과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 3단계;

[화학식 7]

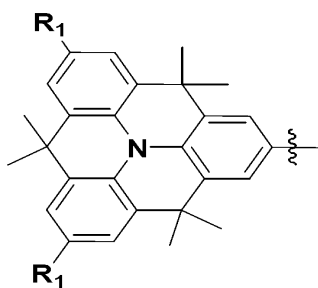


(상기 화학식 4 내지 7에서, 상기 R₄는 하기 화학식 8-1 내지 8-3으로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

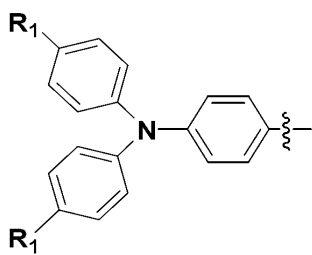
[화학식 8-1]



[화학식 8-2]

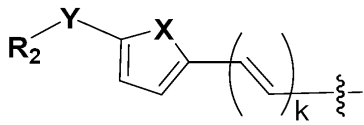


[화학식 8-3]



(상기 화학식 8-1 내지 8-3에 있어서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아릴기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[화학식 2-4]



(상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

를 포함하는 스쿠아레인계 염료의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 R₄는 상기 화학식 8-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인계 염료의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 R₁은 수소인 것을 특징으로하는 스쿠아레인계 염료의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 R₁은 헥실록시기(-OC₆H₁₃)인 것을 특징으로하는 스쿠아레인계 염료의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 따른 스쿠아레인계 염료로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자는 TiO₂인 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자.

청구항 12

제 11항에 따른 염료감응 광전변환 소자를 구비하는 염료감응 태양전지.

명세서

기술분야

본 발명은 염료감응 태양전지용 스쿠아레인계 염료, 그의 제조방법, 스쿠아레인계 염료를 함유한 광전변환 소자

[0001]

및 상기 광전변환 소자를 구비한 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 염료감응 태양전지의 광전기 변환효율 증가를 위한 새로운 염료감응 태양전지용 유기염료를 제공하는 것이다.

배경 기술

- [0002] 태양전지는 내부의 반도체가 빛을 흡광하여 전자와 정공이 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류를 흐르게 하는 전지를 말한다. 종래 태양전지의 반도체로는 실리콘이나 갈륨 아세나이드(GaAs)와 같은 무기물을 n-p 접합하여 다이오드 형태로 한 반도체가 주로 사용되었다. 그러나 상기의 무기물 반도체는 에너지변환효율이 높은 반면 제조비용이 높아 태양전지분야에서 그 활용 실적이 충분하지 못하였다. 상기와 같은 무기물 반도체의 문제점을 극복하기 위하여 상기 무기물 반도체를 유기염료로 대체하는 기술이 제안되었다.
- [0003] 통상적으로, 염료는 주로 가시광선대역의 빛을 잘 흡광함으로써 색을 갖는 것인데, 이를 이용한 태양전지는 유기염료가 빛을 흡광할 때, 전자와 정공으로 분리 된 후 다시 결합하는 소위 산화-환원(redox) 반응을 통하여 전류를 생성시키는 것이다. 이러한 유형의 태양전지를 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell)라 한다.
- [0004] 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. 기존의 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡광하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다. 염료감응태양전지에 사용되는 염료로서 높은 광전기 변환효율을 나타내는 루테튬 금속 착체가 널리 사용되어 왔는데, 이 루테튬 금속 착체는 가격이 너무 비싸다는 단점이 있었다.
- [0005] 최근, 흡광효율, 산화환원 반응 안정성 및 분자내 전하-전달(charge-transfer, CT)계 흡광의 측면에서 우수한 물성을 나타내는 금속을 함유하지 않은 유기염료가 고가의 루테튬 금속 착체를 대체할 수 있는 태양전지용 염료로서 사용될 수 있음이 발견되어 금속이 결여된 유기염료에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. 유기염료는 일반적으로 π -결합 단위체에 의해 연결되는 전자 공여체(electron donor)-전자 수용체(electron acceptor) 잔기의 구조를 갖는다. 대부분의 유기염료에서 아민 유도체가 전자 공여체의 역할을 하고, 2-시아노아크릴산 또는 로다닌 잔기가 전자 수용체의 역할을 하며, 이 두 부위는 메타인 단위체 또는 티오펜 체인과 같은 π -결합 시스템에 의해 연결된다.
- [0006] 일반적으로, 전자 공여체인 아민 단위체의 구조적 변화는 전자 특성의 변화, 예를 들어 청색 쪽으로 쉬프트(shift)된 흡광 스펙트럼을 가져오고, π -결합 길이를 변화시켜 흡광 스펙트럼과 산화환원 전위(redox potential)를 조절할 수 있다.
- [0007] 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 유기염료는 루테튬 금속 착체 염료에 비해 낮은 변환효율과 낮은 구동 안정성을 나타내며, 이는 반도체 표면상에서 염료가 응집되고, 산화환원 반응 사이클 동안 불안정한 라디칼 종이 형성되는 데에 기인하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 전자 공여체와 수용체의 종류 또는 π -결합 길이를 변화시킴으로써 기존의 유기염료 화합물들에 비해 향상된 몰흡광계수를 가지며 높은 광전기 변환효율을 나타내는 새로운 염료를 개발하려는 노력이 지속되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

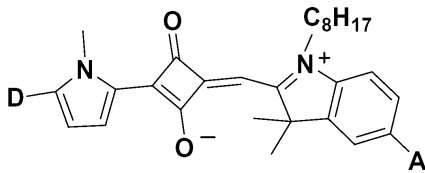
- [0008] 이에 본 발명자들은 상술한 종래기술 상의 문제점을 해결할 수 있는 태양전지 모듈을 개발하고자 예의 노력한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 본 발명은 염료감응 태양전지용 스쿠아레인계 염료 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 상기 염료를 이용하여 우수한 광전기 변환 효율(η), 단회로 광전류 밀도(J_{sc}) 및 장기간 안정성을 가지는 염료감응 광전변환 소자 및 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인계 염료가 제공된다.

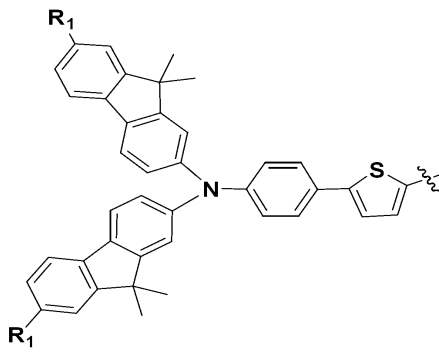
[0012] [화학식 1]



[0013]

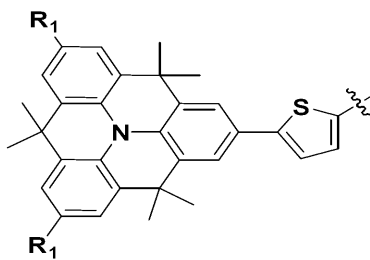
[0014] (상기 화학식 1에서, D는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나이며, A는 -COOH 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.)

[0015] [화학식 2-1]



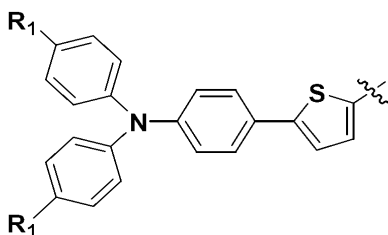
[0016]

[0017] [화학식 2-2]



[0018]

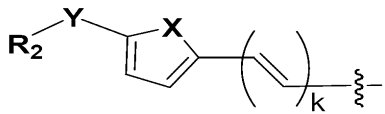
[0019] [화학식 2-3]



[0020]

[0021] (상기 화학식 2-1 내지 2-3에서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아틸기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

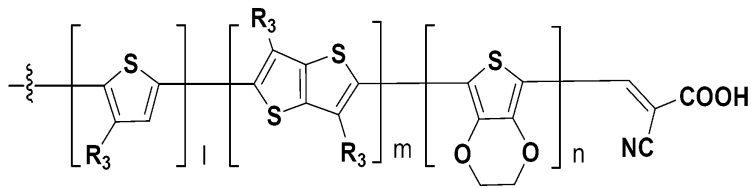
[0022] [화학식 2-4]



[0023]

[0024] (상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[0025] [화학식 3]



[0026]

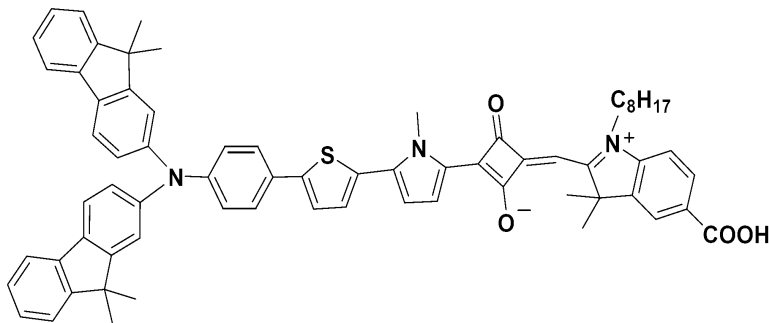
[0027] (상기 화학식 3에서, R₃는 C1-C6 알킬기이고, 1 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m은 0 또는 1의 정수이다.)

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 D는 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 A 는 -COOH일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료가 하기 화학식 1-1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

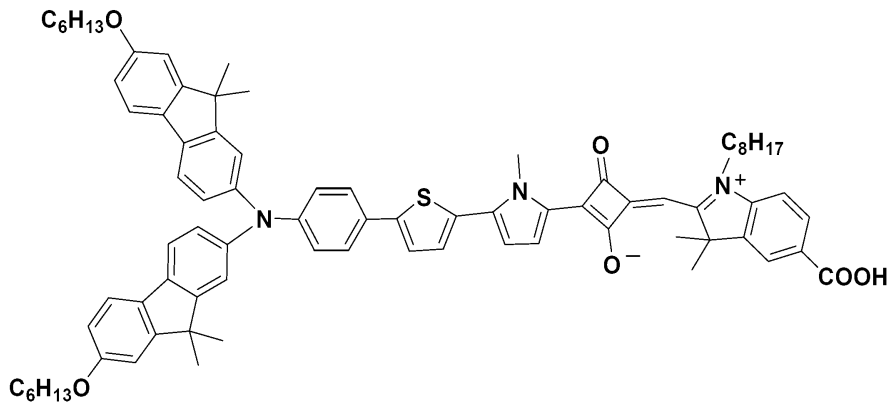
[0031] [화학식 1-1a]



[0032]

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료가 하기 화학식 1-1b로 표시되는 화합물일 수 있다.

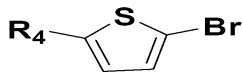
[0034] [화학식 1-1b]



[0035]

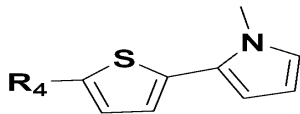
[0036] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 1-메틸-2-(트리메틸스탄닐)-1H-피롤(1-methyl-2-(trimethylstannyl)-1H-pyrrole)과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[0037] [화학식 4]



[0038]

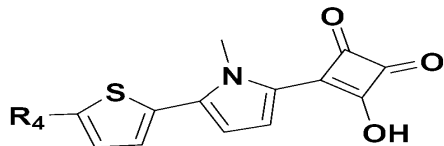
[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 스쿼아릴리움 클로라이드(squarilium chloride)와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

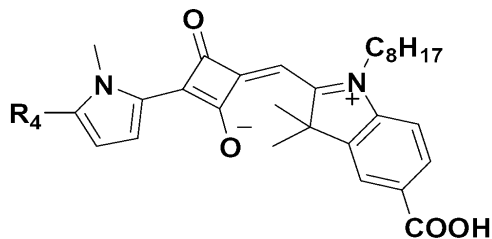
[0042] [화학식 6]



[0043]

[0044] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 5-카복시-2,3,3-트리메틸-1-옥틸-3H-인돌륨(5-carboxy-2,3,3-trimethyl-1-octyl-3H-indolium)과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 3단계;

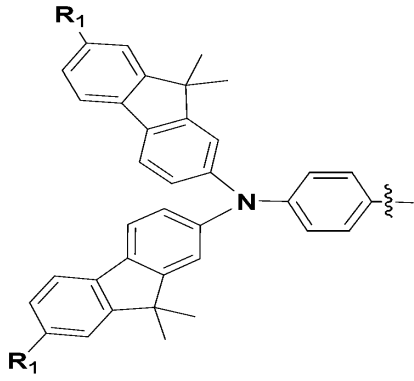
[0045] [화학식 7]



[0046]

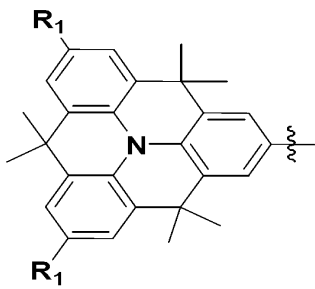
[0047] (상기 화학식 4 내지 7에서, 상기 R₄는 하기 화학식 8-1 내지 8-3으로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[0048] [화학식 8-1]



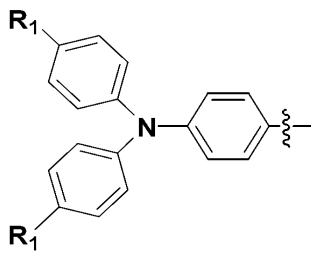
[0049]

[0050] [화학식 8-2]



[0051]

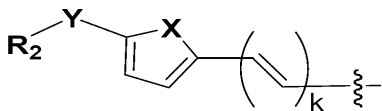
[0052] [화학식 8-3]



[0053]

[0054] (상기 화학식 8-1 내지 8-3에 있어서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아릴기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[0055] [화학식 2-4]



[0056]

[0057] (상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[0058] 를 포함하는 스쿠아레인계 염료의 제조방법이 제공된다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₄는 상기 화학식 8-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₁은 수소인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₁은 헥실록시기(OC₆H₁₃)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0062] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 스쿠아레인계 염료로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자가 제공될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산화물 반도체 미립자는 TiO_2 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0064] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 염료감응 광전변환 소자를 구비하는 염료감응 태양전지가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0065] 본 발명의 스쿠아레인계 염료는 인돌 그룹(indole) 및 피롤(pyrrole) 그룹을 도입함으로써 780 nm까지의 전색성의 빛을 수집할 수 있으며, 종래의 유기염료보다 향상된 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 광전기 변환효율(η) 및 우수한 장기간 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 1-1a(JK 216) 및 염료 1-1b(JK 217)의 에탄올 용액에서의 흡광 및 발광 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 염료 1-1a(JK 216)의 DFT/TDDFT 계산에 의해 산출된 HOMO 및 LUMO의 아이소밀도(isodensity) 표면 플롯을 나타낸 모식도이다.

도 3은 실시예 2에서 제조된 염료 1-1b(JK 217)의 DFT/TDDFT 계산에 의해 산출된 HOMO 및 LUMO의 아이소밀도(isodensity) 표면 플롯을 나타낸 모식도이다.

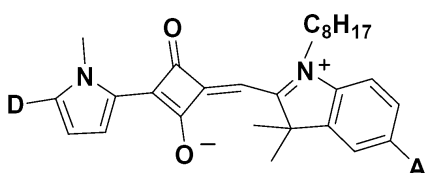
도 4는 실시예 3에서 태양전지의 광전류 작용(photocurrent action) 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 3에서 제조된 DSSC(전해질 B를 사용)를 60°C에서 visible-light soaking(AM 15G, 100 mW cm^{-2})하에서 1000시간 동안 유지시키면서 시간에 따라 측정된 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충전률(FF) 및 광전기 변환효율(η)의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지용 스쿠아레인계 염료는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

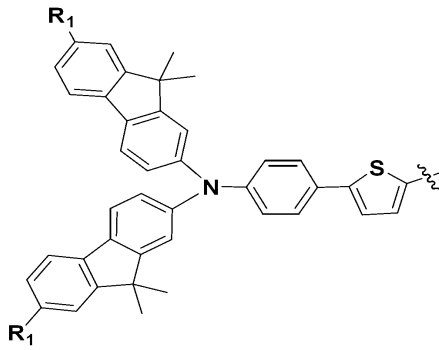
[0068] [화학식 1]



[0069]

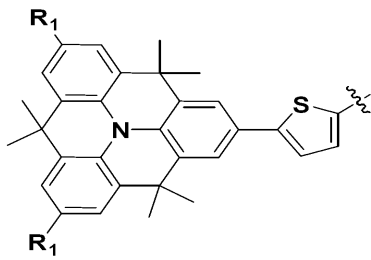
[0070] (상기 화학식 1에서, D는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나이며, A는 $-\text{COOH}$ 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.)

[0071] [화학식 2-1]



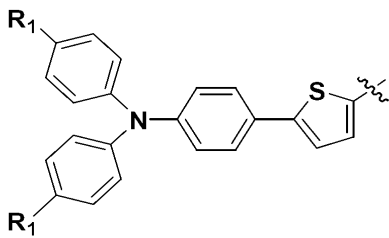
[0072]

[0073] [화학식 2-2]



[0074]

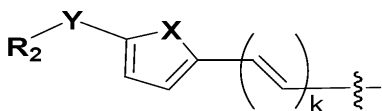
[0075] [화학식 2-3]



[0076]

[0077] (상기 화학식 2-1 내지 2-3에서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아틸기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

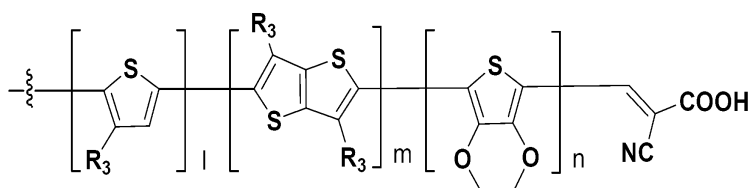
[0078] [화학식 2-4]



[0079]

[0080] (상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[0081] [화학식 3]



[0082]

[0083] (상기 화학식 3에서, R₃는 C1-C6 알킬기이고, 1 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m은 0 또는 1의 정수이다.)

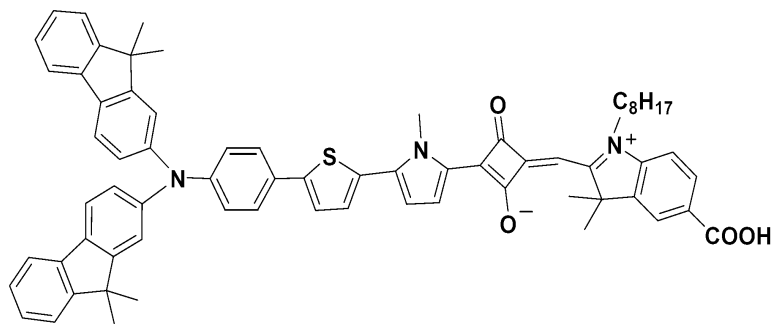
[0084] 본 발명에서 상기 D는 전자공여체(donor)로 작용할 수 있으며 상기 A는 전자 수용체 (acceptor)로 작용할 수 있다.

[0085] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 D는 화학식 2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0086] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 A는 -COOH일 수 있다.

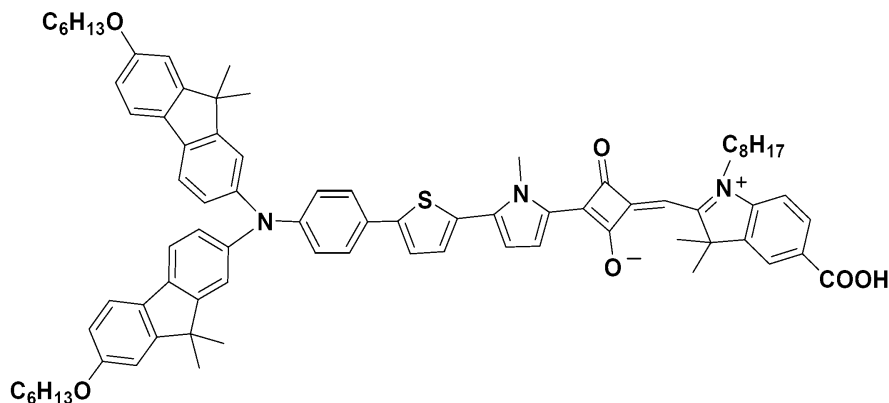
[0087] 보다 바람직하게는 상기 염료가 하기 화학식 1-1a 또는 1-1b로 표기되는 화합물일 수 있다.

[0088] [화학식 1-1a]



[0089]

[0090] [화학식 1-1b]



[0091]

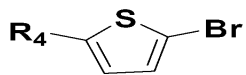
[0092] 본 발명에 따른 태양전지용 스쿠아레인계 염료를 제조하는 방법은 하기에서 상세하게 설명되는 제 1단계 내지 제 3단계의 반응을 포함한다.

[0093] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0094] 본 발명의 스쿠아레인계 염료 제조방법은 구체적으로 다음과 같은 단계로 이루어진다.

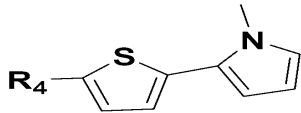
[0095] 상기 제 1단계 내지 3단계를 반응모식도로 나타내면 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다. 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 1-메틸-2-(트리메틸스틸닐)-1H-피롤(1-methyl-2-(trimethylstnyl)-1H-pyrrole)과 반응 시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[0096] [화학식 4]



[0097]

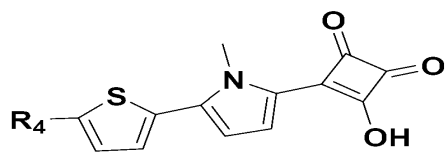
[0098] [화학식 5]



[0099]

[0100] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 스쿠아릴리움 클로라이드(squarilium chloride)와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

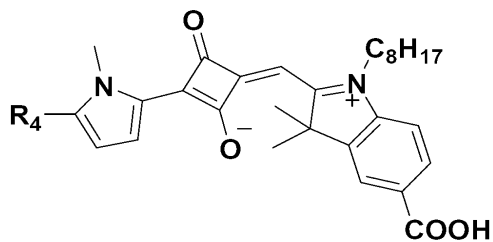
[0101] [화학식 6]



[0102]

[0103] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 5-카복시-2,3,3-트리메틸-1-옥틸-3H-인돌륨(5-carboxy-2,3,3-trimethyl-1-octyl-3H-indolium)과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 3단계;

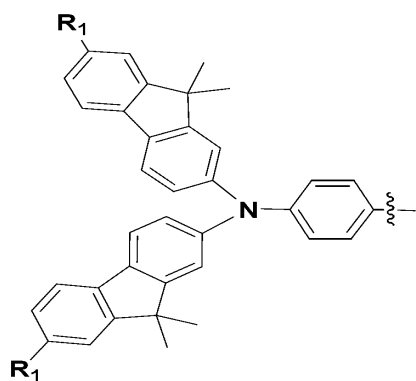
[0104] [화학식 7]



[0105]

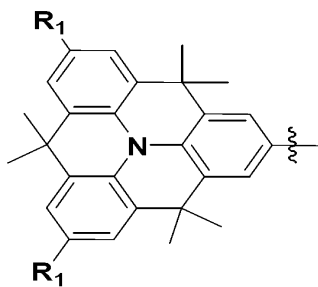
[0106] (상기 화학식 4 내지 7에서, 상기 R₄는 하기 화학식 8-1 내지 8-3으로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[0107] [화학식 8-1]



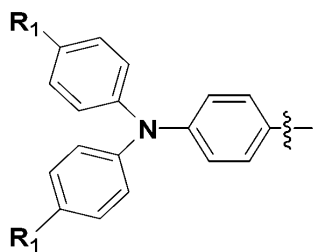
[0108]

[0109] [화학식 8-2]



[0110]

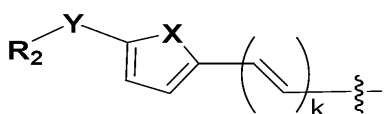
[0111] [화학식 8-3]



[0112]

[0113] (상기 화학식 8-1 내지 8-3에 있어서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아릴기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[0114] [화학식 2-4]

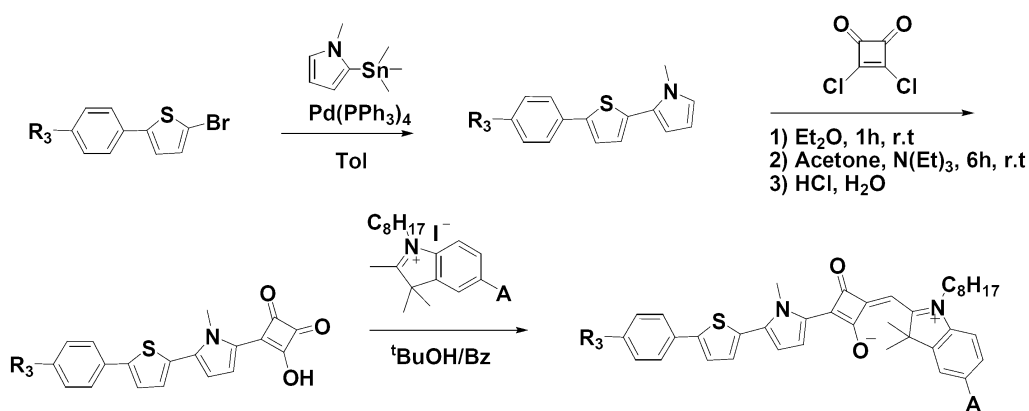


[0115]

[0116] (상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[0117] 상기 제 1단계 내지 3단계를 반응모식도로 나타내면 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

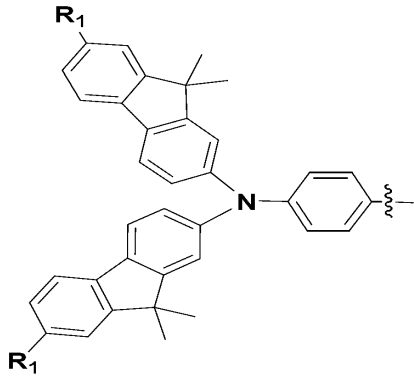
[0118] [반응식 1]



[0119]

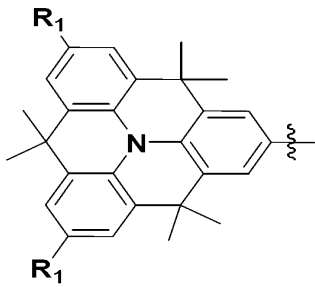
[0120] (상기 반응식 1에서 R₃는 하기 화학식 8-1 내지 8-3으로 표시되는 화합물 중 하나이며, 상기 A는 -COOH 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.)

[0121] [화학식 8-1]



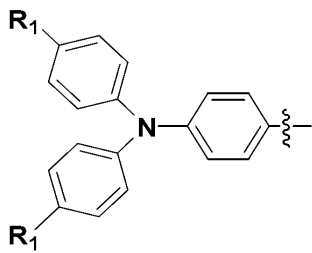
[0122]

[0123] [화학식 8-2]



[0124]

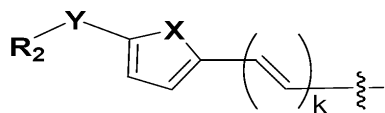
[0125] [화학식 8-3]



[0126]

[0127] (상기 화학식 8-1 내지 8-3에 있어서, R₁은 수소, C1-C6 알킬기, C1-C6 알콕시기, 알콕시아릴기, 또는 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 중 하나이다.)

[0128] [화학식 2-4]



[0129]

[0130] (상기 화학식 2-4에서, R₂은 C1-C5 알킬기이고, X는 S 또는 O이고, Y는 O 또는 CH₂이며, K는 0 또는 1의 정수이다.)

[0131] 또한 본 발명은 염료증감 광전변환소자를 제공한다. 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, 바람직하게는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판 상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

- [0132] 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기관으로서 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, 붕소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 1000 Ω 이하가 바람직하며, 특히 100 Ω 이하의 것이 바람직하다.
- [0133] 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, 산화티탄이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.
- [0134] 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.
- [0135] 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등으로 직접 기관 상에 박막으로 형성하는 방법, 기관을 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 기관 상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기관 상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1 ? 200 nm가 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0136] 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 예로는 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [0137] 슬러리를 도포한 기관은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 100 ℃ 이상, 바람직하게는 200 ℃ 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 융점(연화점) 이하로서 통상 상한은 900 ℃이며, 바람직하게는 600 ℃ 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.
- [0138] 본 발명에서 기관상의 박막의 두께는 1 ? 200 μm인 것이 적합하며, 바람직하게는 1 ? 50 μm이다. 소성을 실시하는 경우 산화물 반도체 미립자의 박층이 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.
- [0139] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기관별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로 에폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다. 염화물로서는 예를 들면 사염화티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.

- [0140] 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 비점까지 이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$? 1 M 이 적합하고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$? $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ 일 수 있다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.
- [0141] 본 발명에서 담지하는 화학식 1의 표시되는 염료는 1종류일 수도 있고, 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료와 함께 다른 염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다(문헌[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)] 참조). 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.
- [0142] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재 하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로텍스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.
- [0143] 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.
- [0144] 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), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.
- [0145] 정공수송 재료로서는 아민 유도체나 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, 산화환원 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.
- [0146] 본 발명의 태양전지에 이용하는 산화환원 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질, 페로시아니온이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속 산화환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설피드, 비올로겐 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 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, 피리디움 요오드 등의 할로젠의 유기 암모늄염, 또는 I₂를 사용할 수 있다.

[0147] 또한 산화환원 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, 설포란, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌 카보네이트, 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. 산화환원 전해질의 농도는 0.01 - 99 중량%인 것이 좋으며, 0.1 - 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0148] 본 발명의 태양전지는 기관상의 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전변환소자(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 산화환원 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

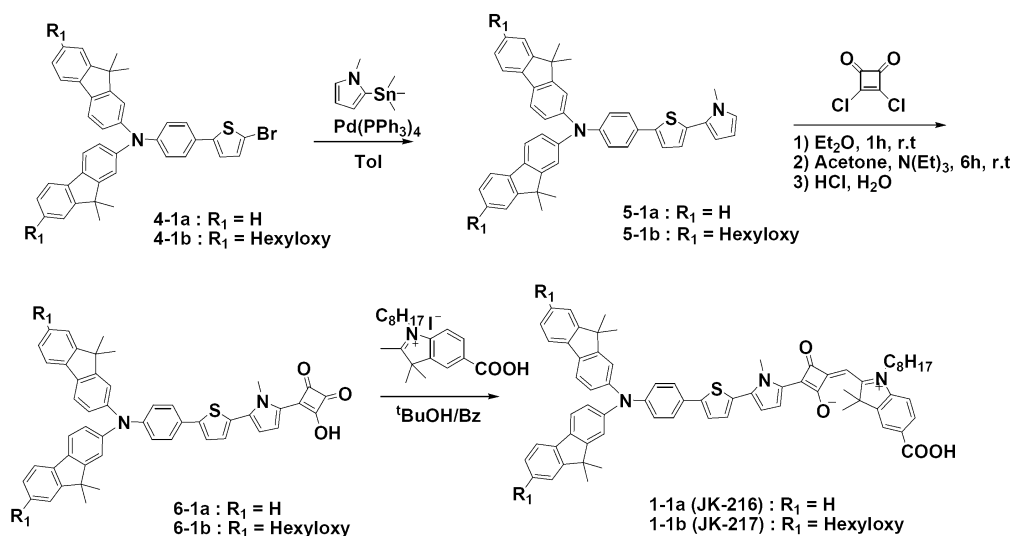
[0149] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0150] 분석방법

[0151] 모든 반응은 아르곤 분위기 하에서 수행되었고, 용매는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 티씨아이(TCI) 및 오가닉스(Organics)사에서 구입한 적합한 시약으로 증류되었다. ¹H 스펙트럼 및 ¹³C 스펙트럼은 Varian Mercury 600 스펙트로미터로 측정하였다. 원소 분석은 Carlo Erba 장비 CHNS-OEA 1108 분석기로 수행하였고, 질량 스펙트럼은 JEOL JMS-SX102A 장비로 측정하였다. 흡광 및 광발광(photoluminescence) 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 2S UV-visible 스펙트로미터 및 Perkins LS 형광 스펙트로미터로 각각 측정하였다.

[0152] 본 발명의 실시예에서는 하기 반응식 2와 같은 방법으로 스쿠아레인계 염료를 제조하였다.

[0153] [반응식 2]



[0154]

[0155] **실시예 1: 1-1a(염료 JK 216)의 제조**

[0156] 1-1. N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-N-(4-(5-(1-메틸-1H-피롤-2-일)티오펜-2-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민(5-1a)의 제조

[0157] 질소분위기 하에서 N-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 (0.4 g, 0.62 mmol), 1-메틸-2-(트리메틸스탄닐)-1H-피롤 (0.17 g, 0.74 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.072 g, 0.062 mmol)의 혼합물을 건식 톨루엔(40 ml)에 넣고 2일간 환류(reflux)하였다. 상온으로 식혀준 뒤 용액을 증발시켰다. 잔여물을 염화메틸렌에 녹인 뒤 증류수로 2회 세척하였다. 유기층을 분리하고 무수 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압조건 하에서 제거하고 실리카겔 크로마토그래피(용리액, CH₂Cl₂:헥산=1:4)로 분리하여 표제 화합물 5-1a를 얻었다.

[0158] **용점:** 113℃

[0159] **MS:** m/z 637 [M⁺]

[0160] ¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.65 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz), 7.61 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.51 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), , 7.36 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.32 (t, 2H), 7.28 ~ 7.23 (m, 4H), 7.20 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz), 7.18 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 7.11(dd, 2H, ³J = 7.2 Hz), 6.97 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 6.71 (m, 1H), 6.36 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 1.40 (s, 12H).

[0161] ¹³C NMR (CDCl₃) : δ 155.3, 153.7, 147.4, 147.2, 139.1, 134.5, 133.8, 128.8, 128.5, 127.5, 127.2, 126.7, 126.5, 125.8, 124.4, 124.1, 123.4, 122.7, 122.6, 120.8, 119.6, 118.8, 110.5, 108.1, 47.0, 35.6, 27.2.

[0162] C₄₅H₃₈N₂S에 대한 이론치: C, 84.60; H, 6.00, 실측치: C, 84.35; H, 6.11.

[0163] 1-2. 3-(5-(5-(4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-피롤-2-일)-4-히드록시시클로부트-3-엔-1,2-디온(6-1a)의 제조

[0164] 건식 Et₂O(20ml)에서 상기 화합물 5-1a에 스쿠아릴리움 클로라이드(0.047 g, 0.31 mmol)를 첨가하였더니 혼합액이 짙은 황색으로 변하고 붉은색의 침전물이 형성되었다. 혼합액을 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을

약 20ml 부피로 농축시킨 뒤 붉은색 침전물을 필터로 거르고 필터에서 헥산으로 세척하였더니 에미클로라이드(emichloride)가 그에 상응하는 에미스쿠아레인(emisquaraine)으로 변화였다. 붉은색 침전물은 20ml의 아세톤 및 0.2ml의 NEt_3 에 녹였다. 상온에서 6시간 동안 교반시킨 뒤 용매를 제거하였다. 잔여물물을 염화메틸렌으로 녹인 뒤 증류수로 2회 세척하였다. 유기층을 분리하고 무수 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압조건 하에서 제거하고 실리카겔 크로마토그래피(용리액, CH_2Cl_2 :메탄올=10:1)로 분리하여 표제 화합물 **6-1a**를 얻었다.

[0165] 용점: 153℃

[0166] MS: m/z 734 [M+].

[0167] ^1H NMR(DMSO- d_6) : δ 7.76 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.74 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.61 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.50 (d, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.45 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 7.33 ~ 7.26 (m, 7H), 7.11 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.05 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 6.90 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 6.45 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 4.16 (s, 3H), 1.37 (s, 12H).

[0168] ^{13}C NMR (DMSO- d_6) : δ 194.3, 192.2, 191.1, 155.4, 153.7, 147.5, 147.2, 143.1, 138.7, 135.8, 129.6, 129.2, 128.4, 127.8, 126.7, 126.1, 125.4, 124.4, 124.0, 123.7, 122.1, 121.6, 121.1, 120.4, 118.8, 111.1, 109.1, 47.2, 35.5, 27.2.

[0169] $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ 에 대한 이론치: C, 80.08; H, 5.21, 실측치: C, 80.65; H, 5.11.

[0170] 1-3. (E)-2-(5-(5-(4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-피롤-2-일)-4-((5-카복시-3,3-디메틸-1-옥틸-3H-인돌륨-2-일) 메틸렌)-3-옥소시클로부트-1-엔올레이트(**1-1a**)의 제조

[0171] 상기 6-1a의 화합물(0.1g 0.13 mmol)과 5-카복시-2,3,3-트리메틸-1-옥틸-3H-인돌륨 (0.06 g 0.13 mmol)을 30ml의 벤젠과 30ml의 부탄올의 혼합액에 녹였다. 혼합물을 Dean-Stark 장치로 18시간 동안 환류 시켰다. 생성물이 침전될때까지 용매를 부분적으로 제거하고, 실리카겔 크로마토그래피(용리액, CH_2Cl_2 :메탄올=10:1)로 표제 화합물 **1-1a**을 얻었다.

[0172] 용점: 178℃

[0173] MS: m/z 1031 [M+].

[0174] ^1H NMR(DMSO- d_6) : δ 8.14 (s, 1H), 8.04 (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.72 (m, 3H), 7.67 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.62 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.59 (d, 1H, $^3J = 3.6$ Hz), 7.56 (d, 1H, $^3J = 3.6$ Hz), 7.52 (d, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.49 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 7.35 ~ 7.27 (m, 6H), 7.12 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.05 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 6.85 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 6.11 (s, 1H), 4.36 (s, 3H), 4.27 (m, 2H), 1.76 (s, 6H), 1.51 (m, 2H), 1.39 (s, 12H), 1.34 ~ 1.20 (m, 10H), 0.84 (m, 3H).

[0175] ^{13}C NMR (DMSO- d_6) : δ 197.7, 193.9, 181.5, 162.1, 159.1, 158.3, 155.9, 151.7, 148.1, 147.8, 146.6, 145.9, 144.2, 140.3, 139.6, 137.9, 135.4, 134.6, 131.8, 129.9, 129.6, 128.4, 128.1, 127.6, 125.0, 123.9, 122.1, 121.6, 121.0, 120.7, 119.0, 117.7, 113.1, 110.0, 109.5, 108.1, 54.9, 47.5, 35.7, 33.7, 31.3, 28.9, 27.1, 26.7, 26.0, 25.1, 22.0, 20.8, 13.9.

[0176] $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_4$ 에 대한 이론치: C, 80.28; H, 6.35; N, 4.07, 실측치: C, 79.99; H, 6.41; N, 4.11.

[0177] 실시예 2: 1-1b(염료 JK 217)의 제조

[0178] 2-1. 7-(헥실록시)-N-(7-(헥실록시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-N-(4-(5-(1-메틸-1H-피롤-2-일)티오펜-2-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (**5-1b**)의 제조

- [0179] N-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 대신에 N-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-7-(헥실 루시)-N-(7-(헥실루시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민(0.4 g, 0.48 mmol)을 사용하여 상기 실시예 1의 1-1과 동일한 방법으로 표제 화합물 **5-1b**를 얻었다.
- [0180] **용점**: 96℃
- [0181] **MS**: m/z 838 [M⁺].
- [0182] ¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.54 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.50 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.48 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 7.20 (s, 2H), 7.19 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 7.16 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 7.07 (dd, 2H, ³J = 7.8 Hz), 6.97 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 6.93 (s, 2H), 6.86 (dd, 2H, ³J = 7.8 Hz), 6.70 (m, 1H), 6.36 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 4.01 (t, 4H), 3.77 (s, 3H), 1.84 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.39 (s, 12H), 1.36 (m, 8H), 0.91 (t, 6H).
- [0183] ¹³C NMR (CDCl₃) : δ 158.9, 155.6, 154.8, 147.7, 146.2, 134.6, 131.9, 128.0, 126.4, 125.8, 124.3, 123.6, 123.1, 122.5, 122.1, 120.3, 119.8, 119.0, 117.7, 113.1, 110.0, 109.5, 108.1, 68.5, 47.0, 35.5, 31.8, 29.6, 27.3, 26.0, 22.8, 14.2.
- [0184] **C₅₇H₆₂N₂O₂S 에 대한 이론치**: C, 81.85; H, 7.45, **실측치**: C, 81.99; H, 7.31.
- [0185] 2-2. 3-(5-(5-(4-(비스(7-(헥실루시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일) 아미 노)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-피롤-2-일)-4-히드록시시클로부트-3-엔-1,2-디온(**6-1b**)의 제조
- [0186] 상기 실시예 1의 5-1a 화합물 대신에 상기 5-1b화합물을 사용하여 상기 실시예 1의 1-2와 동일한 방법으로 표제 화합물 **6-1b**를 얻었다.
- [0187] **용점**: 139℃
- [0188] **MS**: m/z 934 [M⁺].
- [0189] ¹H NMR(DMSO-d₆) : δ 7.63 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.61 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.58 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz), 7.42 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 7.24 (m, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.05 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.00 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 6.90 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 6.87 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 6.44 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 4.16 (s, 3H), 3.99 (t, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.34 (s, 12H), 1.31 (m, 8H), 0.88 (t, 6H).
- [0190] ¹³C NMR (DMSO-d₆) : δ 193.1, 192.5, 191.4, 159.2, 157.4, 157.1, 149.7, 148.8, 136.1, 135.8, 130.7, 128.9, 127.1, 126.3, 124.6, 124.2, 123.6, 122.8, 120.6, 120.1, 119.4, 118.3, 113.9, 111.2, 110.2, 109.2, 68.4, 47.2, 35.8, 31.9, 28.9, 27.5, 26.1, 22.4, 14.3.
- [0191] **C₆₁H₆₂N₂O₅S 에 대한 이론치**: C, 78.34; H, 6.68, **실측치**: C, 78.01; H, 6.49.
- [0192] 2-3. (E)-2-(5-(5-(4-(비스(7-(헥실루시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일) 아미노)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-피롤-2-일)-4-((5-카복시-3,3-디메틸-1-옥틸-3H-인돌륨-2-일)메틸렌)-3-옥소시클로부트-1-엔올레이트 (**1-1b**)의 제조.
- [0193] 상기 실시예 1의 6-1a 화합물 대신에 상기 6-1b(0.1g 0.08 mmol) 화합물을 사용하여 상기 실시예 1의 1-3과 동일한 방법으로 표제 화합물 1-1b를 얻었다.
- [0194] **용점**: 162℃
- [0195] **MS**: m/z 1231 [M⁺].

[0196] ^1H NMR(DMSO- d_6) : δ 8.13 (s, 1H), 8.01 (d, 1H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.65 ~ 7.62 (m, 7H), 7.59 (m, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.47 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 7.26 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 7.06 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.02 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 6.88 (d, 2H, $^3J = 9$ Hz), 6.85 (d, 1H, $^3J = 4.2$ Hz), 6.09 (s, 1H), 4.35 (s, 3H), 4.29 (m, 2H), 4.00 (t, 4H), 1.75 (m, 8H), 1.73 (s, 6H), 1.44 (m, 10H), 1.35 (s, 12H), 1.34 ~ 1.23 (m, 10H), 0.89 (t, 6H), 0.82 (t, 3H).

[0197] ^{13}C NMR (DMSO- d_6) : δ 199.1, 195.5, 189.5, 177.3, 171.1, 162.6, 160.8, 159.7, 159.4, 154.3, 149.9, 148.1, 146.3, 145.9, 144.3, 137.1, 136.2, 135.1, 134.3, 133.6, 128.9, 128.3, 127.2, 126.8, 124.1, 123.7, 123.1, 122.5, 121.5, 121.1, 120.4, 118.1, 114.2, 113.1, 111.8, 110.5, 109.3, 68.4, 54.7, 47.5, 46.1, 35.9, 35.6, 33.2, 31.9, 31.7, 28.8, 28.1, 27.5, 27.2, 26.1, 25.8, 25.2, 24.8, 22.5, 22.1, 20.1, 13.7, 13.3.

[0198] $\text{C}_{81}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ 에 대한 이론치: C, 78.92; H, 7.28; N, 3.41, 실측치: C, 78.77; H, 7.21; N, 3.29.

[0199] 실시예 3: 염료감응태양전지의 제조

[0200] FTO 유리 플레이트(Pilkington TEC Glass-TEC 8, Solar 2.3mm 두께)를 계면활성제를 사용하여 초음파 베스(bath)에서 30분간 세척한 뒤 물 및 에탄올로 씻어주었다. FTO 유리 플레이트를 70℃의 40mM TiCl_4 수용액에 30분간 담지시킨 후 물과 에탄올로 씻어주었다. FTO 유리 플레이트 상의 투명한 나노결정 층을 닥터 블레이드를 이용하여 TiO_2 페이스트(Soalronix, Ti-Nanoxide T/SP)를 인쇄한 뒤 25℃에서 2시간 동안 건조시켰다. TiO_2 전극을 공기 흐름(air flow)하에서 325℃에서 5분간, 375℃에서 5분간, 450℃에서 5분간 및 500℃에서 15분간 점진적으로 가열하였다. TiO_2 전극을 다시 40℃의 40mM TiCl_4 수용액에 30분간 담지시키고, 500℃에서 30분간 소결하였다. 이어 TiO_2 전극을 상기 실시예 1 및 2에서 제조한 1-1a 및 1-1b(3a,7a-히드록시-5b-콜산(Cheno)을 함유한 에탄올 중에 0.1 mM)에 상온에서 24시간 동안 담지시킨 뒤 초음파 베스에서 물, 아세톤 및 0.1M 염산 수용액으로 세척하였다. 대전극은 FTO 플레이트에 H_2PtCl_6 용액(에탄올 1ml 중에 백금 2g)의 액적을 코팅시키고, 400℃에서 15분간 열처리하여 제조하였다. 염료-흡착된 TiO_2 전극 및 백금-대전극 사이에 스페이서(spacer)로서 고온용 용필름(Surlyn)을 놓고 80℃로 가열하여 밀봉된 샌드위치형 전지를 조합한 뒤 고온용용필름과 덮개유리(0.1mm 두께)로 구멍을 밀봉하여 태양전지를 제조하였다.

[0201] 이때, 태양전지에는 2개의 전해질(전해질 A 및 B)이 사용되었다. 전해질 A는 아세토니트릴에 용해된 0.6 M 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 요오드, 0.05 M 요오드, 0.1 M 요오드화리튬, 0.1 M tert-부틸피리딘이며, 전해질 B는 MPN에 용해된 DMII / 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 요오드 / 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 / I_2 / N-부틸벤지미다졸 / GNCS (몰비율: 12/12/16/ 1.67/ 3.33/0.67)이다.

[0202] 시험예 : 실시예에서 제조된 염료 및 전지의 물성 측정

[0203] 상기 실시예에서 제조된 태양전지의 광전자 화학적 특성, IPCE 지수, 흡광스펙트럼 및 물 흡광계수를 측정하여 도 1, 4, 5 및 표 1에 나타내었다.

표 1

염료	$\lambda_{\text{abs}}^a / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$E_{\text{redox}}^b / \text{V}$	E_{0-0}^c / V	$E_{\text{LUMO}}^d / \text{V}$	J_{sc}^e (mAcm $^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η^e (%)
1-1a (JK 216)	365 (27,800), 669 (93,400)	1.00	1.72	-0.72	13.92	0.61	0.74	6.29
1-1b (JK 217)	367 (28,900), 672 (77,900)	0.92	1.68	-0.76	13.73	0.58	0.70	5.54

- [0205] a: 테트라히드로푸란(THF) 용액에서 측정된 흡광 스펙트럼
- [0206] b: 50 mVs⁻¹의 스캔 속도로 0.1M (n-C₄H₉)₄NPF₆와 함께 CH₃CN에서 측정된 TiO₂ 상의 염료의 Fc/Fc⁺ 대비 산화-환원 포텐셜(E_{ox}는 산화 포텐셜)
- [0207] c: 테트라히드로푸란(THF) 용액에서의 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼간의 전압 교차점
- [0208] d: E_{ox} - E₀₋₀에 의해 계산된 값
- [0209] e: 0.175 cm² 작업면적에 대해서 측정된 DSSC의 성능
- [0210] 전해질: 아세토니트릴에 용해된 0.6 M DMPImI, 0.05 I₂, 0.1 M LiI 및 0.1 M TBP
- [0211] 도 1은 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 1-1a 및 염료 1-1b의 에탄올 용액에서의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. 도 1 에서 보여지듯이 염료 1-1a의 흡광 스펙트럼은 공액 시스템(conjugated system)의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인하여 669nm($\epsilon=93,400$ M cm⁻¹) 및 365nm($\epsilon=27,800$ M cm⁻¹)에서 두개의 최대 흡광 밴드를 나타내고 있으며, 염료 1-1b의 흡광스펙트럼은 672nm($\epsilon=77,900$ M cm⁻¹) 및 367nm($\epsilon=28,900$ M cm⁻¹)에서 두개의 최대 흡광 밴드를 나타내고 있다. 염료 1-1a 및 염료 1-1b이 $\pi-\pi^*$ 밴드 내에서 여기(excited)될 때 각각 764nm 및 788nm에서 강한 발광 최대치를 나타내었으며, E₀₋₀ 전이 에너지는 각각 1.72 및 1.68로 측정되었다.
- [0212] 염료 1-1a 및 염료 1-1b의 순환전압전류(cyclic voltammogram)는 NHE 대비 각각 1.00 V 및 0.92 V에서 준가역 산화를 나타내었다. 이러한 염료 1-1a 및 염료 1-1b의 높은 산화 포텐셜은 I⁻/I₃⁻ 산화환원 쌍(~0.5V)이 빠르게 염료의 재생성을 이끌수 있는 것과 관련이 있다. 1-1a 및 1-1b의 여기 상태 산화 포텐셜(E_{ox}^{*})은 NHE 대비 각각 -0.72 V 및 -0.76 V로 나타내었으며 이는 TiO₂의 전도대(conduction band) 보다 더 음전기를 띤다(TiO₂의 전도대: -0.5 V).
- [0213] 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 1-1a 및 염료 1-1b의 전자 흡광의 기인을 얻기 위해 DFT/TDDFT 계산을 수행하였다. 도 2 및 3에는 각각 염료 1-1a 및 염료 1-1b의 DFT/TDDFT 계산에 의해 산출된 HOMO 및 LUMO의 아이소밀도(isodensity) 표면 플롯을 나타내었다.
- [0214] 도 4에는 실시예 3에서 태양전지의 광전류 작용(photocurrent action) 스펙트럼을 나타내었다. 염료 1-1a를 사용하여 제조한 태양전지는 465 nm 내지 750 nm 스펙트럼 범위내에서 50 %를 초과하였고, 503 nm에서 60 %로 최대치의 입사광전변환효율(IPCE)을 나타내었고, 13.92 mA cm⁻²의 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 0.61V의 개방전압(V_{oc}), 0.72의 충진률(FF) 및 6.29 %의 변환효율(η)을 나타내었다(AM 1.5 자극광 조도하). 또한, 염료 1-1a를 사용하여 제조한 태양전지의 낮은 입사강도(0.12 sun)에서는 6.73%의 전력변환효율을 보였다.
- [0215] 도 5에는 60℃에서 가시광선 소킹(soaking)(AM 15G, 100 mW cm⁻²)하에서 전극 B를 사용하여 실시예 3에서 제조된 태양 전지의 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충진률(ff) 및 광전기 변환효율(η)의 각각의 변화를 시간에 따라 측정하여 나타내었다(▲: 1-1a, ▼: 1-1b). 이 때 조명을 조사하는 동안 420 nm cut-off 필터를 전지표면 위에 위치시켰다. 도 5에서 알 수 있듯이 이온 액체 전해질과 결합된 염료 1-1a 및 1-1b를 포함하는 전지는 60℃에서 가속화된 라이트 소킹 시험(light soaking test)에서 우수한 장기간 안정성을 나타내었다. 염료 1-1a 를 포함하는 태양전지의 초기 효율은 2.24%를 나타내었고, 60℃에서 1000시간의 라이트 소킹(light soaking) 후 효율은 약간 증가한 2.50%를 나타내었다. 또한 60℃에서 1000시간의 라이트 소킹 후에 염료 1-1a를

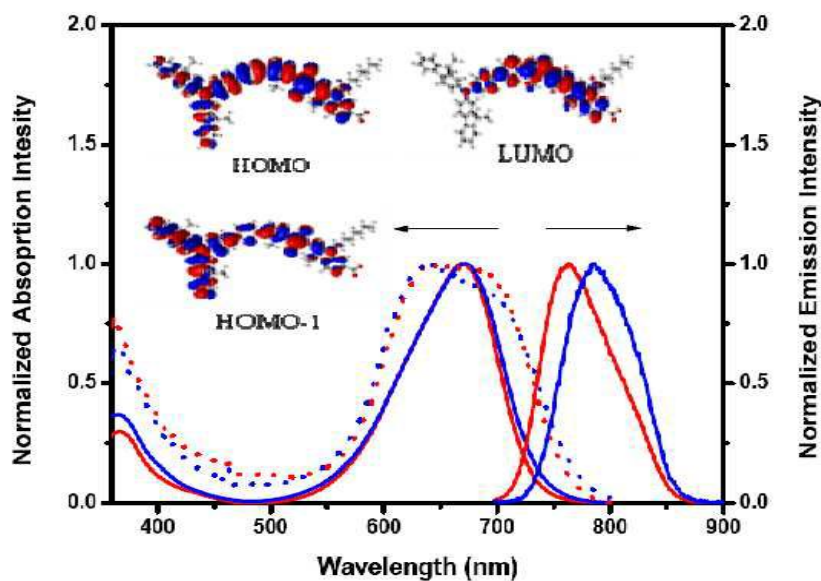
포함하는 전지의 개방전압(V_{oc})은 96 mV로 감소하였으나 단회전 광전류밀도(J_{sc})가 4.39 mA cm^{-2} 에서 6.11 mA cm^{-2} 로 증가하여 개방전압의 손실을 보완되었다.

[0216] 상기 결과들로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 스쿠아레인계 근적외선 염료는 우수한 단회로 광전류밀도(J_{sc}), 광 전기 변환효율(η) 및 장기간 안정성을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 특성으로 인해 그린 하우스 또는 BIPV와 같은 태양광 창에 이용이 가능하다.

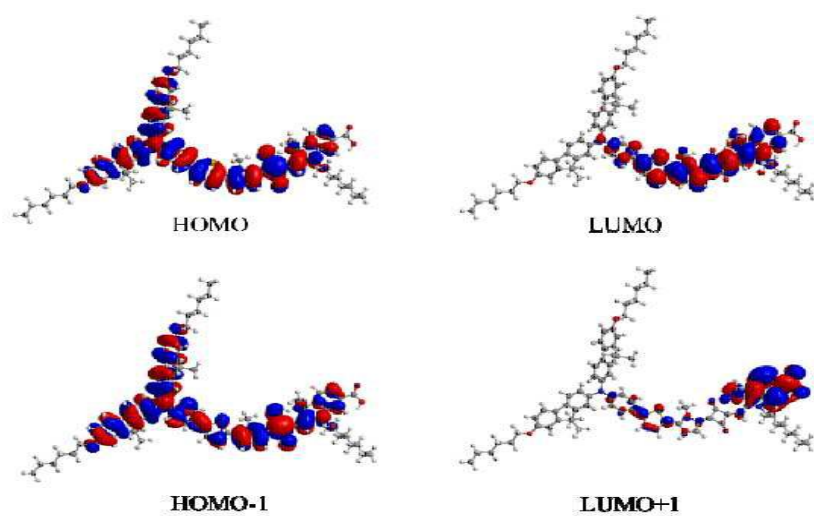
[0217] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

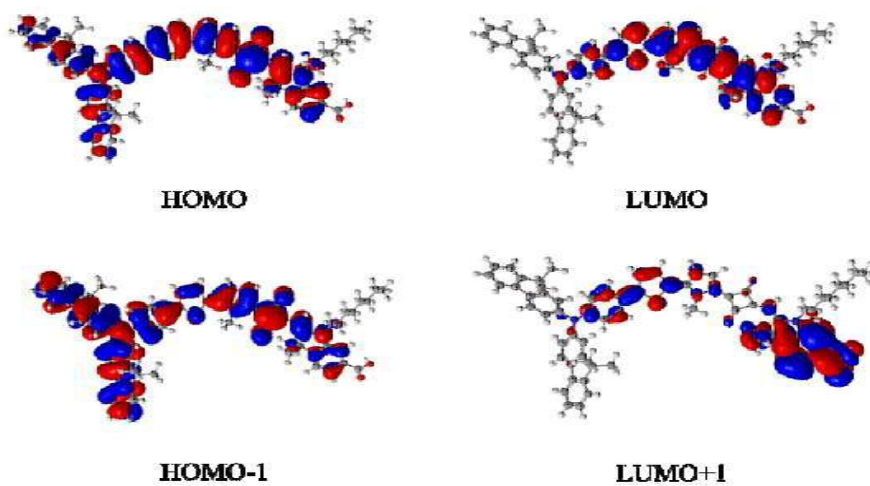
도면1



도면2



도면3



도면4

