(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0107863
(43) 공개일자 2019년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01L 51/00* (2006.01) *H01G 9/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01L 51/0074* (2013.01)
*H01G 9/20* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0029143
(22) 출원일자 2018년03월13일
심사청구일자 2018년03월13일

(71) 출원인
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**권태혁**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**김정수**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 무한**

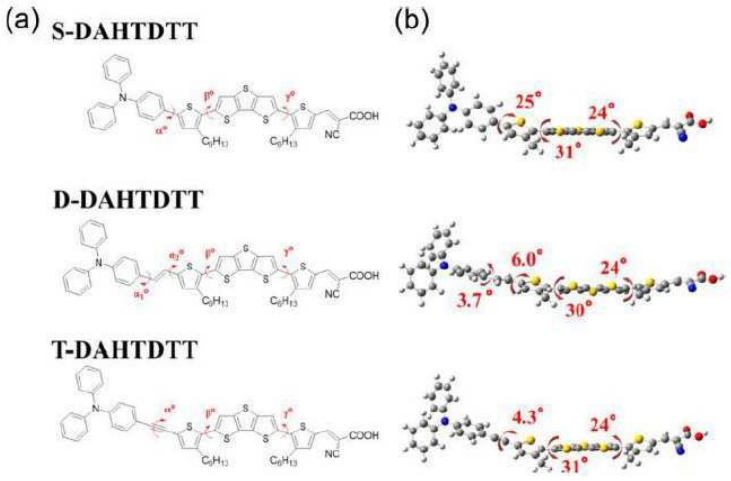
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **유기감응제, 조성물, 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은, 유기감응제, 조성물, 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 트리아릴아민 전자 주개 및 상기 전자 주개와 콘주게이트된 디티에노[3,2-b;2',3''-d]티오펜 (dithieno[3,2-b;2',3''-d]thiophene, DTT)계 π-브릿지(π-bridge)의 코어 유닛을 포함하고, 상기 코어 유닛은, 상기 전자 주개와 단일, 이중 또는 삼중 결합에 의해 연결된 것인, 유기감응제, 조성물, 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**김언영**

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

**김병만**

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711044967

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발

연구과제명 열/광/수에 안정한 다색 염료 및 저차원 탄소소재 전극개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057722

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노기술개발

연구과제명 자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.03.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

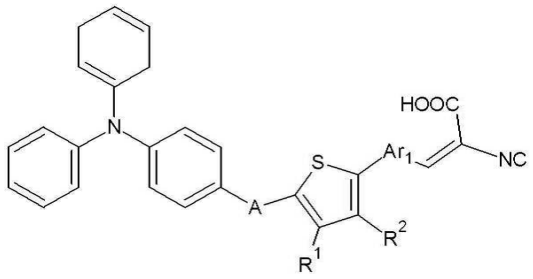
트리아릴아민 전자 주개 및 상기 전자 주개와 콘주게이트된 디티에노[3,2-b;2',3''-d]티오펜 (dithieno[3,2-b;2',3''-d]thiophene, DTT)계 π-브릿지(π-bridge)의 코어 유닛을 포함하고, 상기 코어 유닛은, 상기 전자 주개와 단일, 이중 또는 삼중 결합에 의해 연결된 것인, 유기감응제.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

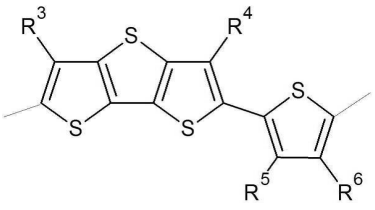
하기의 화학식 1로 표시되는 것인, 유기감응제.

[화학식 1]




(여기서, A는, 탄소 단일, 이중 또는 삼중 결합이고,

$R^1$ 및 $R^2$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20 아릴이며,

상기 $Ar_1$은, 

이고,

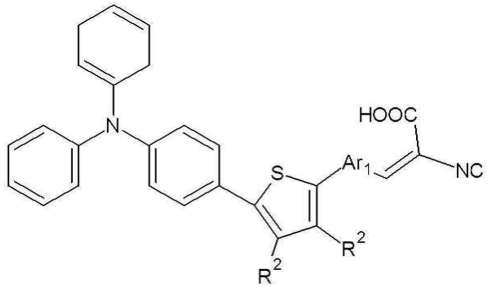
$R^3$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20 아릴이다.)

### 청구항 3

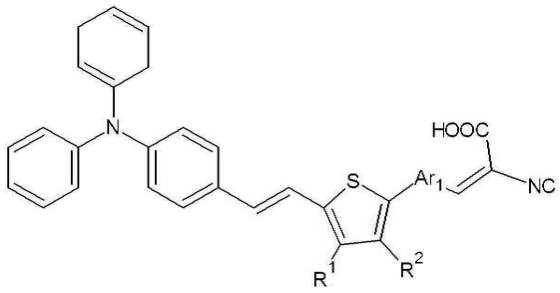
제1항에 있어서,

하기의 화학식 2 내지 4에서 선택되는 것인, 유기감응제.

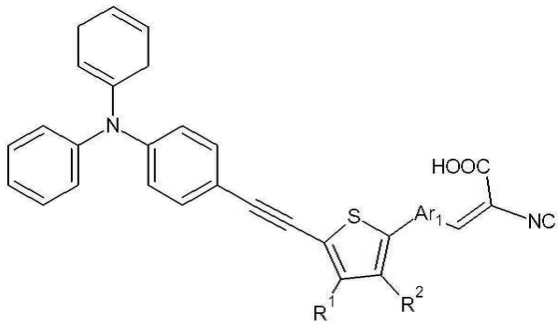
[화학식 2]




[화학식 3]




[화학식 4]



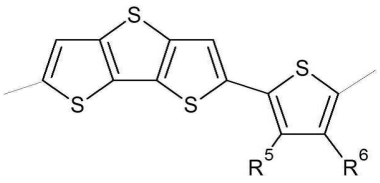

(여기서, $R^1$ 및 $R^2$는, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐이다.)

**청구항 4**

제2항에 있어서,

상기 $Ar_1$은, 하기의 화학식 5인 것인, 유기감응제.

[화학식 5]




(여기서, $R^5$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐이다.)

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 유기감응제의 상기 전자 주개와 상기 코어 유닛은, 바닥(ground) 및 산화된 상태(oxidized state)에서 0 초과 내지 50 ° 의 이면각(dihedral angle)으로 결합된 것인, 유기감응제.

**청구항 6**

제1항의 유기감응제 중 1종 이상;

을 포함하는,

조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 조성물은, 공-흡착제를 더 포함하는 것인, 조성물.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 조성물은, 금속 산화물을 더 포함하는 것인, 조성물.

**청구항 9**

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성된 광흡수층; 및

상기 광흡수층 상에 형성된 제2 전극;

을 포함하고,

상기 광흡수층은, 금속 산화물; 및 제1항의 유기감응제 또는 제6항의 조성물;을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 금속 산화물은, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 광흡수층은, 다공성 필름 형태의 금속 산화물 필름을 포함하고,

상기 광흡수층은, 상기 금속 산화물 필름의 적어도 일부분에 조성물의 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 형성된 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 금속 산화물은, 1 ㎚ 내지 1000 ㎚ 크기를 갖는 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 광흡수층은, 투명하고, 10 ㎛ 이하의 두께를 갖는 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 광흡수층 및 제2 전극 사이에 전해질을 더 포함하고,

상기 전해질은, 아이오딘 산화환원 전해질인 것인, 염료감응 태양전지.

**청구항 15**

제1 전극을 준비하는 단계;

상기 제2 전극을 준비하는 단계; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 광흡수층을 배치하는 단계;

를 포함하고,

상기 광흡수층은, 금속 산화물; 및 제1항의 유기감응제 또는 제6항의 조성물;을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 광흡수층은, 상기 금속 산화물 필름의 적어도 일부분에 조성물의 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 형성된 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 유기감응제, 조성물, 염료감응 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 광전기화학적 염료 감응 태양전지(DSSc)는 우수한 착색성과 용이한 공정성으로 인해 실리콘 기반 태양전지에 대한 경제적인 대안으로서 기대되는 차세대 태양전지이다. 광전기화학적 염료 감응 태양전지는, 가시광선의 빛에

너지를 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하는 메커니즘으로 작동되며, 감광성 염료 분자 및 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 한다. 이는 기존 실리콘 태양 전지에 비해 제조 단가가 저렴하고 다양한 색상 구현, 유연성 및 구부림이 가능하여 박막 형태로 제조 시 다양한 전자기기제품에 접목이 용이한 장점을 가지고 있지만, 박막 형태의 광전기화학적 염료 감응 태양전지는 현재까지 광전변환 효율이 낮아 실제 적용에는 한계가 있다.

[0003] 박막에 기반한 유연한 광전기화학적 염료 감응 태양전지를 구현하기 위한 얇은 $TiO_2$ 필름은 기계적 안정성과 제조단가를 줄여주는 효과를 가지나, $TiO_2$ 활성층에 적재된 염료의 양을 제한시키기 때문에 광효율이 떨어지는 문제점이 있다. 예를 들어, N719와 같은 루테늄 착물 기반 염료 및 요오드 전해질 시스템은 10 % 이상의 PCE를 달성하기 위해 10 ㎛ 이상의 $TiO_2$ 두꺼운 필름이 요구되고, YD2와 같은 포르피린 코어 유닛(porphyrin core units)을 사용하는 유기감응제는 요오드 전해질 시스템에서 8.8 % PCE를 갖기 위해 11.5 ㎛ 두께의 $TiO_2$ 활성층이 필요한 반면에, 얇은 $TiO_2$ 활성층 (2.4 ㎛)을 사용하면 훨씬 낮은 PCE (5.6 %)를 나타내고 있다.

[0004] 따라서 광전기화학적 염료 감응 태양전지의 실용화를 위해서는 금속 산화물 반도체 등을 포함하는 얇은 활성층의 적용 시 효율을 향상시키고, 기존의 염료에 비하여 제조비용의 경제성을 높일 수 있는 유기염료에 대한 요구가 높아지고 있으며, 본 발명에는 이와 관련한 염료 디자인 및 디바이스 제조방법을 보고하고자 한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로,

[0006] 전자 주개와 πp-브릿지의 코어의 결합 관계를 조절하여, $J_{SC}$ 및 $V_{OC}$를 향상시켜, 얇은 박막형 염료감응 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있는, 유기감응제를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기감응제를 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기감응제를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 염료감응 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

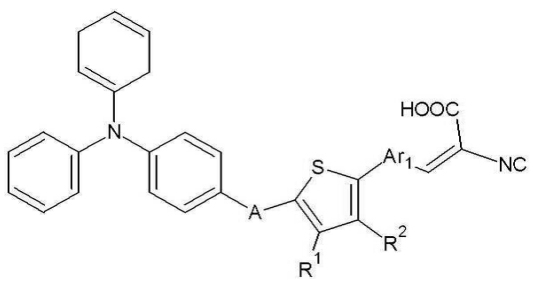
[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 하나의 양상은, 트리아릴아민 전자 주개 및 상기 전자 주개와 콘주게이트된 디티에노[3,2-b;2',3''-d]티오펜 (dithieno[3,2-b;2',3''-d]thiophene, DTT)계 π-브릿지(πp-bridge)의 코어 유닛을 포함하고, 상기 코어 유닛은, 상기 전자 주개와 단일, 이중 또는 삼중 결합에 의해 연결된 것인, 유기감응제에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

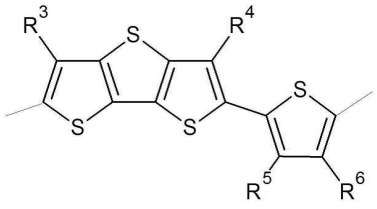
[0013] [화학식 1]

[0014] 


[0015] (여기서, A는, 탄소 단일, 이중 또는 삼중 결합이고,

[0016] $R^1$ 및 $R^2$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는

탄소수 2 내지 20 아릴이며,

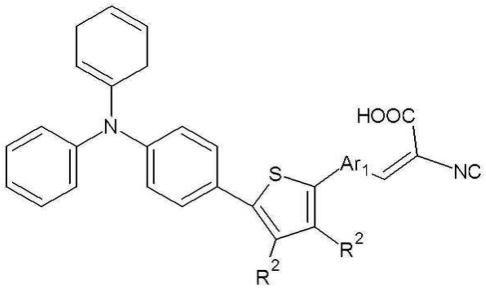


[0017] 상기 $Ar_1$은, 이고,

[0018] $R^3$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20 아릴이다.)

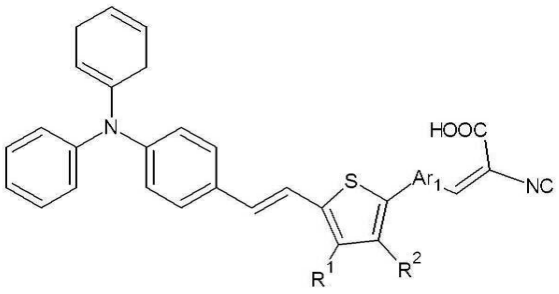
[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 2 내지 4에서 선택되는 것일 수 있다.

[0020] [화학식 2]



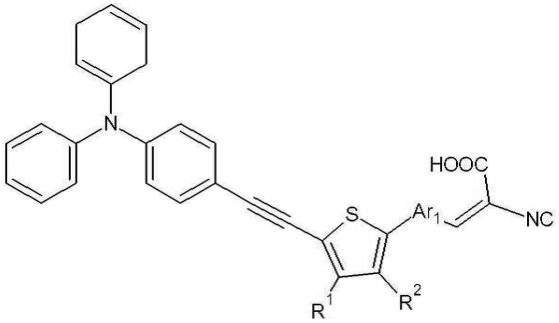
[0021]

[0022] [화학식 3]



[0023]

[0024] [화학식 4]

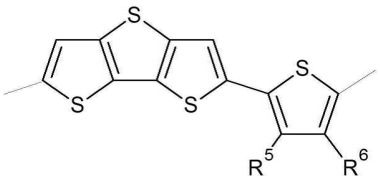


[0025]

[0026] (여기서, $R^1$ 및 $R^2$는, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐이다.)

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 $Ar_1$은, 하기의 화학식 5인 것일 수 있다.

[0028] [화학식 5]

[0029] 

[0030] (여기서, $R^5$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐이다.)

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기감응제의 상기 전자 주개와 상기 코어 유닛은, 바닥(ground) 및 산화된 상태(oxidized state)에서 0 초과 내지 50 ° 의 이면각(dihedral angle)으로 결합된 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 양상은, 본 발명에 의한 유기감응제 중 1종 이상;을 포함하는, 조성물에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 공-흡착제를 더 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 금속 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 또 다른 양상은, 상기 제1 전극 상에 형성된 광흡수층; 및 상기 광흡수층 상에 형성된 제2 전극;을 포함하고, 상기 광흡수층은, 금속 산화물; 및 본 발명에 의한 유기감응제 또는 상기 조성물;을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 산화물은, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광흡수층은, 다공성 필름 형태의 금속 산화물 필름을 포함하고, 상기 광흡수층은, 상기 금속 산화물 필름의 적어도 일부분에 조성물의 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 산화물은, 1 nm 내지 1000 nm 크기를 갖는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 광흡수층은, 투명하고, 10 ㎛ 이하의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광흡수층 및 제2 전극 사이에 전해질을 더 포함하고, 상기 전해질은, 아이오딘 산화환원 전해질인 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 양상은, 제1 전극을 준비하는 단계; 상기 제2 전극을 준비하는 단계; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 광흡수층을 배치하는 단계; 를 포함하고, 상기 광흡수층은, 금속 산화물; 및 본 발명에 의한 유기감응제 또는 조성물;을 포함하는 것인, 염료감응 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광흡수층은, 상기 금속 산화물 필름의 적어도 일부분에 조성물의 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 형성된 것일 수 있다.

## *발명의 효과*

[0043] 본 발명의 유기감응제는, 전자 주개 및 π-브릿지 사이의 결합을 조절하여, 평탄성 및 낮은 응집성에 의해 넓은 흡수 영역의 제공이 가능하고, $J_{SC}$ 및 $V_{OC}$를 향상시켜 박막화, 유연성 및 투명성을 갖고 효율이 향상된 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기감응제는, 컬러 디스플레이 등과 같은 다양한 투명 디바이스에 적용할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0044] 도 1은, 본 발명의 실시예에서 제조된 DTT계 감응제 분자 내의 이면각을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예에서 제조된 DTT계 감응제의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것으로, (a) 용액 및 (b) 필름 형태에서 측정된 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예에서 제조된 DTT계 감응제가 적용된 DSCs의 J-V curves 및 IPCT(Incident photon to current conversion eciencies)를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예에서 제조된 DTT계 감응제가 적용된 DSCs의 $\eta_{inj}$ 평가의 이론적 원리 및 실시예에서 제조된 DTT계 감응제의 PL 감쇠 신호를 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0045] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서에서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

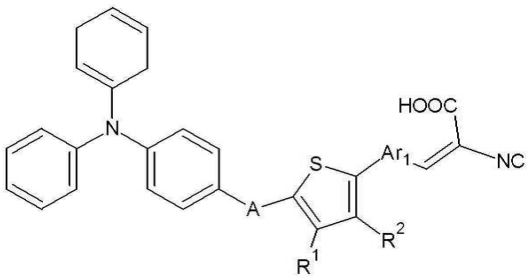
[0046] 본 발명은, 유기감응제에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기감응제는, 트리아릴아민 전자 주개와 디티에노티오펜계 πp-bridge로 이루어진 코어 유닛 간의 결합을 조절하여, 높은 흡광계수의 평탄성, 광여기된 여기자의 자가 소멸을 방지할 수 있는 낮은 응집 및 효과적인 전하 주입 및 강한 ICT (intramolecular charge transfer)특성을 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 트리아릴아민 전자 주개는, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 20의 헤테로 아릴에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 치환기는 중수소, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 및 탄소수 2 내지 20 아릴에서 선택되고, 상기 헤테로 원자는, N, O, S 및 P에서 선택될 수 있다.

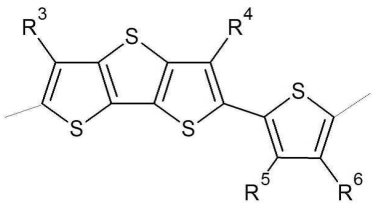
[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 디티에노티오펜계 π-bridge는, 상기 전자 주개와 콘주게이트된 디티에노[3,2-b;2',3''-d]티오펜(dithieno[3,2-b;2',3''-d]thiophene, DTT)계 π-브릿지(π-bridge)일 수 있다. 예를 들어, 상기 디티에노티오펜계 π-bridge은, 상기 트리아릴아민 전자 주개와 단일, 이중 또는 삼중 결합으로 연결된 것일 수 있다. 즉, 이러한 결합의 조절은, 전자 주개와 π-bridge 사이에 ICT를 향상시키고, 자가-응집 완화에 영향을 주어 고성능의 유기감응제를 제공할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 유기감응제는, 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0050] [화학식 1]

[0051] 

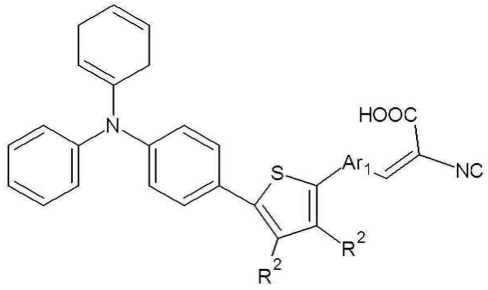

[0052] 상기 화학식 1에서, A는, 탄소 단일, 이중 또는 삼중 결합이고, $R^1$ 및 $R^2$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20 아릴이며,

[0053] 상기 $Ar_1$은, 

이고, $R^3$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30 알킬, 탄소수 2 내지 30 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20 아릴일 수 있다.

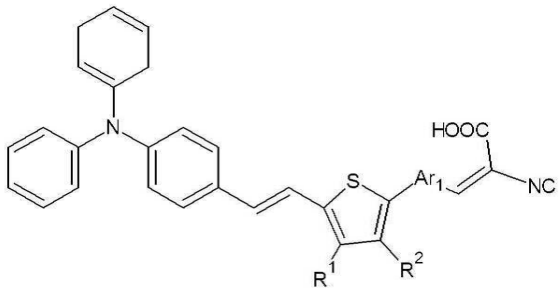
[0054] 예를 들어, 상기 유기감응제는, 하기의 화학식 2 내지 4에서 선택될 수 있다.

[0055] [화학식 2]



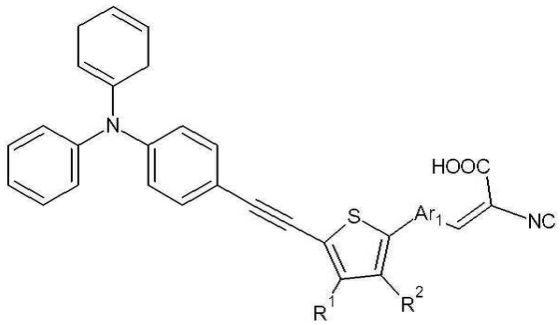

[0056]

[0057] [화학식 3]




[0058]

[0059] [화학식 4]

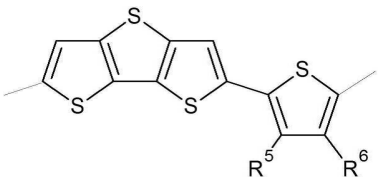



[0060]

[0061] 상기 화학식 2 내지 4에서, $R^1$ 및 $R^2$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐일 수 있다.

[0062] 예를 들어, 상기 $Ar_1$은, 하기의 화학식 5인 것일 수 있다.

[0063] [화학식 5]




[0064]

[0065] 상기 화학식 5에서 $R^5$ 내지 $R^6$은, 각각, 수소, 할로겐, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 10 알킬, 탄소수 2 내지 10 알케닐 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐일 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 예로, 상기 유기감응제는, 분자 내에서 모이어티 간에 바닥(ground) 및 산화된 상태(oxidized state)에서 0 초과 내지 50 ° 의 이면각(dihedral angle)을 가질 수 있다.

[0067] 예를 들어, 상기 전자 주개 및 상기 코어 유닛은, 0 초과 내지 20 ° ; 0 초과 내지 15 ° ; 또는 0 초과 내지 5 ° 의 이면각을 형성하고 결합된 것일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 예로, 상기 유기감응제는, 광소자에 적용 가능한 염료이며, 예를 들어, 투명하고 유연한 광전극을 적용할 수 있다. 예를 들어, 염료감응 태양전지의 광양극(photoanode)으로 적용될 수 있다.

[0069] 본 발명은, 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 본 발명에 의한 유기감응제 중 1종 이상;을 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 예로, 상기 유기감응제는, 상기 언급한 화학식 2 내지 4의 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 화학식 1 및 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 예로, 상기 유기감응제는, 상기 조성물의 100 중량부에 대해 100 중량부 미만; 90 중량부 이하; 또는, 0.001 내지 80 중량부; 0.1 내지 50 중량부; 또는 0.1 내지 10 중량부인 것일 수 있다. 상기 함량 범위 내에 포함되면 반도체 산화물에 흡착, 코팅 등이 잘 이루어지고, 및 성능이 향상되고, 얇고 투명한 광활성 필름 및 이를 적용한 유연한 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 적용 분야 또는 방법 등에 따라 용매, 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 용매는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올 또는 tert-부탄올 등과 같은 알코올류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 탄화수소류; 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 테트라하이드로퓨란(THF) 등과 같은 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등과 같은 글리콜 에테르류; 아세톤 등과 같은 케톤류; 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 테트라클로로메탄(tetrachloromethane), 클로로포름, 디클로로메탄(DCM) 등과 같은 염화탄화수소류; 및 아세트아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸-폼아미드(DMF) 등일 수 있다.

[0074] 예를 들어, 상기 조성물은, 공-흡착제를 더 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 탄소나노튜브, 그래핀, 카본블랙, 데옥시콜린산, 데히드로데옥스콜린산, 케노데옥시콜린산, 콜린산 메틸 에스테르, 콜린산 나트륨염, 크라운 에테르, 시클로덱스트린, 칼릭사렌, 폴리에틸렌옥시드 등을 포함할 수 있다. 상기 공-흡착제는, 상기 유기감응제 100 중량부에 대해 10 내지 200 중량부로 포함될 수 있다.

[0075] 예를 들어, 상기 조성물은, 반도체 미립자를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 반도체 미립자는, 금속 및 금속 화합물이며, 상기 금속 화합물은, 산화물, 질화물, 합금 등일 수 있다. 보다 구체적으로, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속, 이의 산화물 또는 이의 합금일 수 있다. 상기 반도체 미립자는, 상기 유기감응제 100 중량부에 대해 10 내지 300 중량부로 포함될 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 반도체 미립자의 평균 입경은, 상기 반도체 미립자의 평균 입경은, 1 nm 내지 1000 nm; 1 nm 내지 500 nm; 또는 1 nm 내지 200 nm일 수 있다.

[0077] 본 발명은, 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell)는, 본 발명에 의한 유기감응제를 적용하여, 평탄성 및 낮은 응집성에 의해 넓은 흡수 영역의 제공이 가능하고, $J_{SC}$ 및 $V_{OC}$의 향상에 의해 얇은 광활성 필름을 포함하고, 우수한 효율을 갖는 박막형 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 염료감응 태양전지는, 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성된 광흡수층; 및 상기 광흡수층 상에 형성된 제2 전극;을 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 예로, 제1 전극은, 광전극이며, 투명기판 및 전도성 금속 산화막을 포함할 수 있다. 예를 들어, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-($Ga_2O_3$ 또는 $Al_2O_3$), 주석계 산화물, 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO) 등일 수 있다. 상기 전도성 금속 산화막은 투명기판 상에 형성될 수 있다.

[0080] 예를 들어, 상기 투명기판은, 유리 또는 플라스틱일 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극은, 투명기판, 투명 전극 및/또는 촉매 전극를 포함할 수 있으며, 상기 투명 전극은 투명기판 상에 형성될 수 있다.

[0082] 예를 들어, 상기 투명전극은, 상기 투명 기판 상에 형성되고, 인듐 틴 옥사이드, 플루오르 틴 옥사이드, 안티몬 틴 옥사이드, 산화아연, 산화주석, ZnO-($Ga_2O_3$ 또는 $Al_2O_3$) 등의 투명 물질로 이루어질 수 있다. 상기 투명기판은, 상기 제1 전극(110)에서 언급한 바와 같고, 상기 제1 전극과 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 촉매전극은, 상기 투명기판 또는 투명전극 상에 형성되고, 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), 산화티탄($TiO_2$) 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 예로, 광흡수층은, 제1 전극 상에 형성되고, 반도체 미립자 및 본 발명에 의한 유기감응제 또는 조성물을 포함할 수 있다.

[0085] 예를 들어, 상기 반도체 미립자는, 금속 및 금속 화합물이며, 상기 금속 화합물은, 산화물, 질화물, 합금 등일 수 있다. 보다 구체적으로, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, In, Ta, V 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속, 이의 산화물 또는 이의 합금일 수 있으며, 바람직하게는 금속 산화물일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물은, 산화티탄($TiO_2$), 산화주석($SnO_2$), 산화아연(ZnO), 산화니오브($Nb_2O_5$), 산화티탄스트론튬($TiSrO_3$) 등일 수 있다.

[0086] 예를 들어, 상기 반도체 미립자의 평균 입경은, 1 nm 내지 1000 nm; 1 nm 내지 500 nm; 또는 1 nm 내지 200 nm 일 수 있다.

[0087] 예를 들어, 상기 광흡수층은, 반도체 미립자로 이루어진 다공성 필름 형태를 포함하고, 상기 필름의 적어도 일부분에 본 발명에 의한 유기감응제 또는 조성물이 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 흡착(또는, 결합)된 것일 수 있다. 상기 코팅 및 함침은, 상기 필름의 기공, 표면 또는 이 둘에 유기감응제 또는 조성물을 흡착시킬 수 있다.

[0088] 예를 들어, 상기 광흡수층은, 10 ㎛ 이하의 두께; 5 ㎛ 이하; 또는 2 ㎛ 이하; 또는 0.5 ㎛ 내지 2 ㎛를 갖는 것일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 투명하고 효율이 향상된 태양전지를 제공할 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 전해질을 더 포함하고, 예를 들어, 상기 활성층 및 제2 전극 사이에 전해질이 주입될 수 있다. 상기 전해질은, 염료감응 태양전지에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 액체 전해질 또는 이온성 액체 전해질일 수 있으며, 바람직하게는 아이오딘 산화환원 전해질일 수 있다. 예를 들어, 아이오딘($I_2$), 리튬아이오다이드 (LiI), 1-부틸-2-메틸 이미다졸리움 요오드(1-butyl-3-methyl imidazolium iodide), 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Allyl-3-methylimidazolium iodide), 1,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1,3-Dimethylimidazolium iodide), 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium iodide), 1-도데실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Dodecyl-3-methylimidazolium iodide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Butyl-3-methylimidazolium iodide), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide; DMPII), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 요오드(1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide), 1-메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드(1-Methyl-3-propylimidazolium iodide) 및 4-터트-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; TBP) 등일 수 있고, 메톡시 아세토나이트릴 (3-methoxyacetonitrile), 발레로니트릴, 아세토니트릴 등에 용해된 것을 적용할 수 있다.

[0090] 본 발명은, 염료감응 태양전지의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 제1 전극을 준비하는 단계; 제2 전극을 준비하는 단계; 및 제1 전극 및 제2 전극 사이에 광흡수층을 배치하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극을 준비하는 단계 및 상기 제2 전극을 준비하는 단계는, 상기 언급한 구성에 따라 코팅, 증착 등과 같은 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 공정에 따라 제조될 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 광전극 및 제2 전극 사이에 광흡수층을 배치하는 단계는, 상기 제1 전극 상에 광흡수층을 형성하거나 또는 광흡수층 필름을 준비하여 제1 전극 및 제2 전극 사이에 샌드위치 형태로 결합시킬 수 있다.

[0093] 예를 들어, 상기 광흡수층은, 반도체 미립자 필름의 적어도 일부분에 유기감응제 또는 조성물의 코팅, 함침 또는 이 둘에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0094] 예를 들어, 상기 광흡수층은, 기재 또는 상기 제1 전극 상에 반도체 미립자 페이스트를 코팅하여 다공성 반도체 미립자 필름을 형성할 수 있다.

[0095] 예를 들어, 상기 함침은, 유기감응제 또는 조성물 내에 상기 반도체 미립자 필름을 담그어 함침시킬 수 있고,

상기 코팅은, 상기 반도체 미립자 필름의 적어도 일부분에 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 슬릿 다이 코팅, 바코팅, 스크린 코팅 등을 이용할 수 있다.

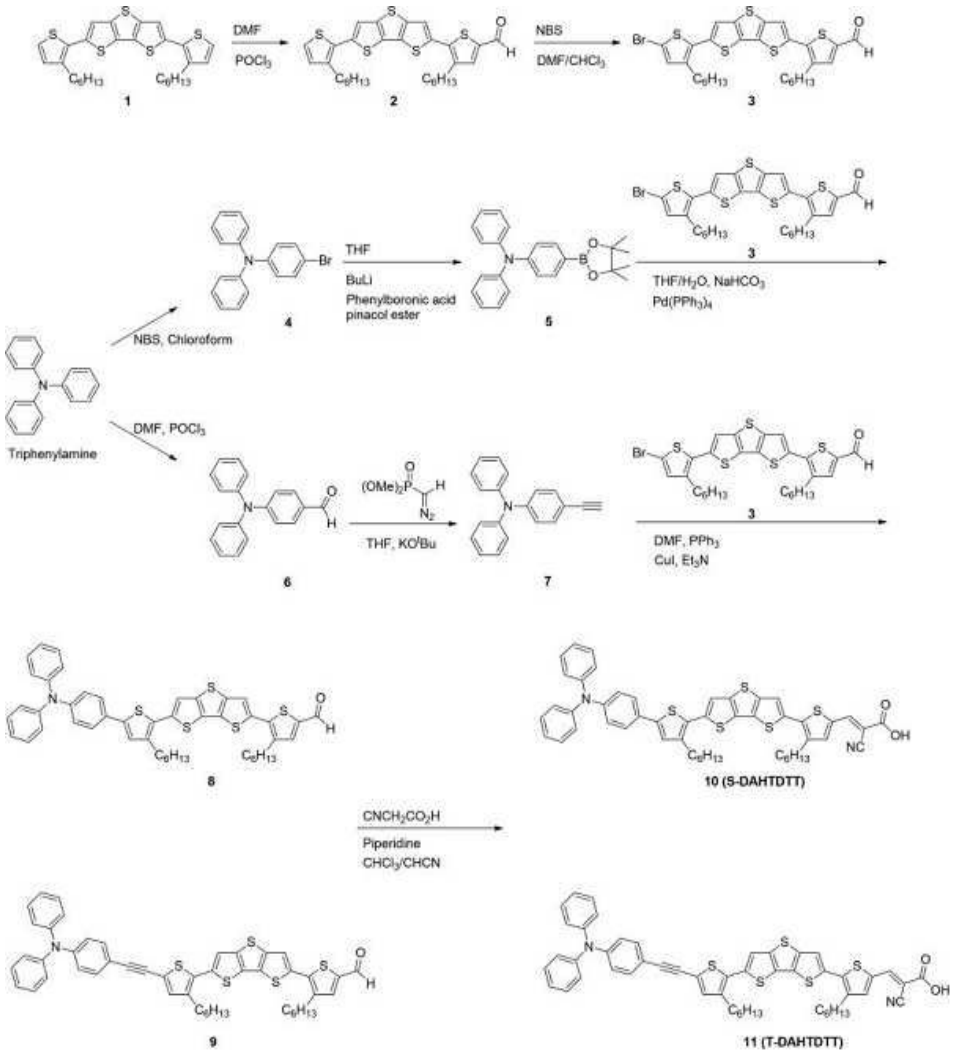
[0096] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0097] 실시예 1

[0098] (2-cyano-3-(5(6-(5-(2-(4-(diphenylamino)phenyl)-2′ -3′ -hexylthienyl)) dithieno[3,2-b;2′ ,3′ -d]thien-2-yl)-4-hexylthien-2-yl)acrylic acid (S-DAHTDTT)의 합성

[0099] 하기의 스킴 1에 따라 합성하였다.

[0100] [스킴 1]




[0101]

[0102] 브로모 알데히드(bromo-aldehyde, 3)을 획득하기 위해 2,6 bis[2′ -(3′ -hexylthienyl)]dithieno[3,2-b;2′ ,3′ -d]thiophene (1)의 Vilsmeier-Haack formylation을 통하여 (2)를 합성한 이후, NBS(N-bromosuccinimide)를 이용하여 브롬화 반응을 진행하였다. 붕소화물 (boronate, 5)를 획득하기 위해서 트라이페닐 아민과 (triphenylamine) NBS를 이용해 브롬화물 (4)를 합성한 이후에, n-부틸리튬(n-butyl lithium)과 페닐보론산 (phenylboronic acid, pinacol ester)에 의한 borylation이 진행되었다. 말단 알킨(terminal alkyne, 7)을 획득하기 위해 트라이페닐아민을 포르밀화(formylation)한 이후에 Bestman-Ohira reagent를 사용하여 Syferth-Gilbert procedure를 진행하였다. 다음으로 화합물 (3) 및 (5)의 Suzuki coupling을 통하여 알데하이드 (8)을 획득하였다. 최종적으로, 카르복실산(carboxylic acid, 10)을 얻기 위해 각각의 알데하이드 (8)에 피페리딘 (piperidine) 및 시아노아세트산(cyanoacetic acid)을 이용한 Knovenagel condensation을 진행하였다.

[0103] 반응혼합물은, $CH_2Cl_2$로 추출되고, 유기물 추출물은, 1 N HCl, 물 및 식염수로 세정되었다. 유기물층은, $MgSO_4$로 건조되었다. 용매를 제거한 이후엔, 잔여물은, 염화메틸렌/메탄올/아세트 (in the volume proportions 10/1/0 to 10/1/0.1)로 실리카겔 상에 용리되는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 유기 염료 (화합물 10)을 획득하였다.

[0104] 실시예 2

[0105] (2-cyano-3-(5(6-(5-(2-(4-(diphenylamino)phenyl)ethynyl)-2′ -3′ -hexylthiophenyl)-dithieno[3,2-b;2′ , 3′ -d]thiophen-2-yl)-4-hexylthiophen2-yl)acrylic acid(T-DAHTDTT)의 합성

[0106] 스킴 1에 따라 화합물 (3) 및 (7)의 Sonogashira coupling에 의하여 알데하이드 (9)를 합성하였다. 최종적으로, 카르복실산(carboxylic acid, 11)을 얻기 위해 각각의 알데하이드 (9)에 피페리딘(piperidine) 및 시아노아세트산(cyanoacetic acid)을 이용한 Knovenagel condensation을 진행하였다.

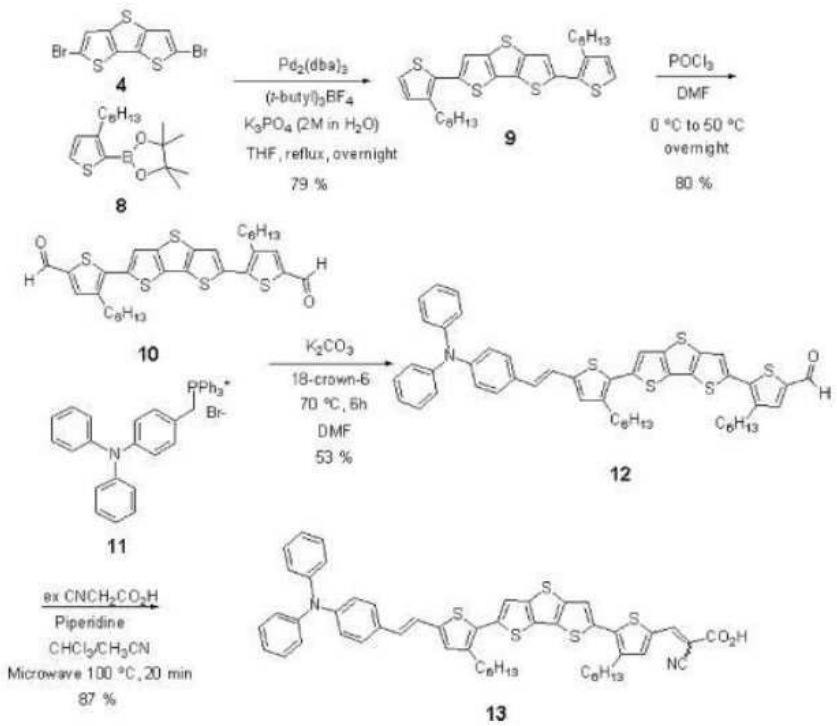
[0107] 반응혼합물은, $CH_2Cl_2$로 추출되고, 유기물 추출물은, 1 N HCl, 물 및 식염수로 세정되었다. 유기물층은, $MgSO_4$로 건조되었다. 용매를 제거한 이후엔, 잔여물은, 염화메틸렌/메탄올/아세트 (in the volume proportions 10/1/0 to 10/1/0.1)로 실리카겔 상에 용리되는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 유기 염료 (화합물 11)을 획득하였다.

[0108] 실시예 3

[0109] 2-Cyano-3-[5-(6-{5-[2-(4-(diphenylamino)phenyl)vinyl][20-(30-hexylthienyl)]dithieno[3,2-b;20,30-d]thien-2-yl)-4-hexylthien-2-yl]acrylic Acid DAHTDTT(D-DAHTDTT)의 합성

[0110] 하기의 스킴 2에 따라 제조하였다.

[0111] [스킴 2]




[0112]

[0113] 아세토나이트릴(acetonitrile, 10 mL), 과량의 시아노아세트산(cyanoacetic acid, 53 mg, 1.8 mmol)/$CHCl_3$ (10 mL) 및 피페리딘(piperidine, 0.1 mL)의 혼합물 내에 알데히드(aldehyde, 12, 80 mg, 0.09 mmol) 용액은, 20 분동안 마이크로웨이브 반응기에서 100 ℃에서 가열되었다. 반응혼합물은, $CH_2Cl_2$로 추출되고, 유기물 추출물은, 1 N HCl, 물 및 식염수로 세정되었다. 유기물층은, $MgSO_4$로 건조되었다. 용매를 제거한 이후엔, 잔여물은, 염화메틸렌/메탄올/아세트 (in the volume proportions 10/1/0 to 10/1/0.1)로 실리카겔 상에 용리되는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 검은색의 유기 염료 (13, 70 mg, 87% 수득율)을 획득하였고, 그 분석

결과는 다음과 같다.

[0114] mp 144 ℃, $R_f$ 0.56 (10:1:0.1 $CH_2Cl_2$/MeOH/Acetic acid) after trituration with petroleum spirits 40~60 ℃ and $CH_2Cl_2$. 1HNMR(500MHz, DMSO-d6) δ 0.84(6H,t,J=7.0Hz), 1.28 (8 H, br m), 1.37 (4H, br m), 1.62~1.67 (4 H, br m), 2.75 (2 H, t,J = 7.5 Hz), 2.83 (2 H, t, J = 7.5 Hz), 6.88~6.93 (3 H, m), 7.02~7.07 (6 H, m), 7.11 (1 H, s), 7.24 (1 H, d, J = 16 Hz), 7.32 (4 H, t, J = 7.5 Hz), 7.47 (4 H, d, J = 8.5 Hz), 7.66 (1 H, s), 7.89 (1 H, s), 7.90 (1 H, s), 8.36 (1 H, s); 13C NMR (125 MHz, DMSO-d 6 at 50 ℃ ) δ 14.6, 22.7, 29.1, 29.2 29.3, 29.6, 30.1, 30.4, 31.7, 31.8, 117.5, 120.2, 120.4, 122.6, 123.3, 124.1, 125.0, 128.3, 128.8, 128.9, 129.7, 130.3, 130.7, 131.2, 131.7, 134.0, 135.2, 138.1, 141.0, 141.3, 142.0, 142.8, 142.9, 143.0, 143.7, 147.5, 147.6, 147.6, 164.0; m/z (EI) [rel intensity] 892.2 [100, (M)+], 893.2 [60, $(M+H)^+$], 894.2 [20, $(M+2H)^+$]; m/z (EI) 892.2310 [$M^+$], calcd for C52H 48N2O 2S5 892.2319; FT-IR (neat $cm^{-1}$) 2921, 1684, 1569, 1507, 1492, 1391, 1276, 1173, 696.

[0115] 시험예 1

[0116] S-DAHTDTT, D-DAHTDTT 및 T-DAHTDTT의 화학적 구조에 관련해서, diarylamine donor 및 DTT core unit 간에 결합 형태에 관련해서, 이면각(dihedral angles)에 따른 DFT-optimized ground-state geometries를 확인하였고, 이는 도 1에 나타내었다. 도 1을 살펴보면, 바닥 및 산화된 상태(oxidized state)에서 α°, ß° 및 ɣ° (dihedral angle)의 결과에서, 도너와 DTT π-bridge 간에 단일 결합된 S-DAHTDTT이 가장 큰 α° (25 ° )를 나타내고, 이는 표면 상에 자체 응집을 상당히 낮출 수 있고, 삼중결합된 T-DAHTDTT이 가장 낮은 α° (planar dihedral angle)을 나타낸다. 즉, T-DAHTDTT이 더 높은 $V_{OC}$ 값의 제공 가능한 것임을 예측할 수 있다.

[0117] 시험예 2

[0118] 실시예의 DTT계 감응제인 S-DAHTDTT, D-DAHTDTT 및 T-DAHTDTT에 대한 용액 상태 (a) 및 필름 형태 (b)에서 UV-vis 흡광 스펙트럼을 측정하여 도 2 및 표 1에 나타내었다. 염료감응제는, 광여기(photoexcite) 될 경우에, 전자는 도너에서 콘주게이트된 구조를 통해서 억셉터로 전달되고, 도너와 π-bridge 간의 결합 형태는 염료감응제의 광학 특성에 영향을 준다. 표 1 및 도 1의 (a)는, $CH_2Cl_2$에서 S-DAHTDTT, D-DAHTDTT 및 T-DAHTDTT의 분자 흡광 계수를 나타내었다. 이러한 DTT계 감응제의 흡광도 스펙트럼은 300-400 nm 및 400-550 nm 영역에서 두 개의 유사한 돌출 밴드를 나타낸다. 전자는 트리아릴아민 그룹의 방향족 π-π* 천이에 의해 유발되는 반면, 후자는 트리아릴아민 공여체에서 시아노아세트산 수용체에 이르는 ICT에 의해 유도된다. ICT 흡수 스펙트럼 영역에서 πp-공액 D-DAHTDTT 및 S-DAHTDTT에 비해 T-DAHTDTT 가 가장 높은 ($\lambda_{max}$) 몰흡광 계수를 나타낸다.

[0119] 또한, 도 1의 (b)에서 $TiO_2$ 필름 상에서 D-DAHTDTT는 가장 적색(red)으로 이동한 흡광도를 나타낸다.

[0120] 실시예의 DTT계 감응제에 대한 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest occupied molecular orbital) 및 여기-상태 포텐셜(excited-state potential, $E_{ox}$에서 전이 에너지(transition energy, ($E_{0-0}$)을 뺀 값)을 측정하여 표 1에 나타내었다. 표 1에서 여기-상태 포텐셜은 각각 -1.47 V(단일결합), -1.37 V(이중결합), 및 -1.45 V (삼중결합)인 것을 확인 할 수 있고, 이러한 포텐셜은, 광여기된 감응제(photoexcited sensitizers)로부터 $TiO_2$ 전도대(conduction band, ca. -0.5 V) 내로 전하주입(charge injection)하는데 충분한 수치이다.

표 1

[0121]

| | abs.[a] ($\varepsilon \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$) | $E_{ox}$[b] vs NHE (V) | $E_{0-0}$[c] vs NHE (V) | $E_{ox} - E_{0-0}$ vs NHE (V) | HOMO/LUMO[d] (eV) | HOMO/LUMO[e] (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S-DAHTDTT | 441 (4.74) | 0.84 | 2.31 | −1.47 | −5.34/−3.03 | −5.14/−3.06 |
| D-DAHTDTT | 439 (5.25) | 0.85 | 2.22 | −1.37 | −5.35/−3.13 | −5.05/−3.06 |
| T-DAHTDTT | 434 (5.86) | 0.93 | 2.38 | −1.45 | −5.43/−3.05 | −5.19/−3.07 |

[0122] $E_{ox}$: ground oxidation potential

[0123] NHE: normal hydrogen electrode

[0124] a: 모든 스펙트럼은, 298K에서 20 μM $CH_2Cl_2$ 용액으로 측정되었다.

[0125] b: 양극 곡선의 시작점을 바탕으로 바닥 상태 산화 전위(ground-state oxidation potential)를 측정하였다.

[0126] c: 각 염료의 전이 에너지(transition energy)는 흡광 스펙트럼의 시작점으로부터 측정되었다. $F_{c+}/F_c$ 산화 환원 전위 (+0.63V vs NHE)의 첨가에 의해서 모든 전위는, 정상 수소 전극에 비교하여 나타내었다.

[0127] d: CV에 따른 실험적 HOMO 및 LUMO.

[0128] e: DFT로부터 계산된 HOMO 및 LUMO.

[0129] 시험예 3

[0130] DTT 계 감응제는, 박막(1.3 ㎛) 활성층으로 DSCs 내에 적용하였다. 광활성 $TiO_2$ 필름은, 스크린 프린팅하여 mesoporous$TiO_2$ 필름으로 제조되고, 공흡착제 10 mM (coadsorbate, chenodeoxycholic acid, CDCA) 및 $CHCl_3$/EtOH (v/v, 7:3) 내의 0.2 mM의 실시예의 염료 용액 내에 빛을 차단한 상태에서 실온에서 5 시간 동안 함침하였다. 광전극은, Pt-코팅된 전극과 샌드위치 구조로 조립하여 완성하였다. 다음으로, 아세토나이트릴(acetonitrile) 및 발레로나이트릴(valeronitrile, v/v, 85:15)의 혼합물 내에 0.055 M $I_2$, 0.025 M LiI, 0.05 M 구아니니 티오시아네이트(guanidine thiocyanate), 0.6 M DMPII, 및 0.5 M 4-터트-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)의 조성의 전해질을 주입하였다. 이러한 광전극(DSCs)의 구조는, 도 4에 나타내었다.

[0131] 1) DSCs의 J-V curve (current voltage curve) 및 IPCE(Incident Photon to Current Conversion Eciency) 측정하여 도 3 및 표 2에 나타내었다. 효율의 과평가를 막기 위하여 소자 위에 마스크를 씌우고 1 sun (AM 1.5) 조건 하에 측정하였다. 도 3의 (a)를 살펴보면, T-DAHTDTT이 적용된 박막 활성층(1.3 μ㎛)이 PCE ($\eta$ = 8.4%, $V_{OC}$ 0.73 V, $J_{SC}$ 15.4 mA · $cm^{-2}$, 및 FF 0.75에 관련됨)로 가장 높게 나타난다. 이는, 아이오딘 전해질 시스템(iodine electrolyte system)을 이용한 $TiO_2$ 박막필름(1.3 μ㎛ 투명층)에서 감응제의 가장 높은 성능 중에 하나이다. 다음으로, S-DAHTDTT이 PCE ($\eta$ = 7.6%, $V_{OC}$ 0.75 V, $J_{SC}$ 14.2 mA · $cm^{-2}$ 및 FF 0.72)이고, 가장 높은 $V_{OC}$ 0.75 V를 나타낸다. 즉, 이러한 감응제는, 가장 긴 비틀림각(torsion angle)을 가지므로, $TiO_2$ 필름 상에 응집 수준이 가장 낮고, 가장 낮은 전하재결합율(charge recombination rate)을 유도한다.

[0132] 또한, IPCE는, T-DAHTDTT이 94 %로 가장 높고, 다음 순으로 S-DAHTDTT (89%) 및 D-DAHTDTT (74%)이다. 이는 JSC의 경향과 유사하다. 이는, T-DAHTDTT의 높은 JSC는 효율적 전하 충전율(ecient charge injection rate)에 따른 강화된 ICT에 기여한다.

표 2

[0133]

| | film thickness (㎛) | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA $cm^{-2}$) | FF | $\eta^a$ (%) | $\eta_{ini}^b$ (%) | dye loading (×$10^{-8}$ mol $cm^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S-DAHTDTT | 1.3 + 2.5 | 0.75 | 14.2 | 0.72 | 7.6 | 89 | 3.98 |
| D-DAHTDTT | | 0.65 | 13.3 | 0.73 | 6.4 | 74 | 5.04 |
| T-DAHTDTT | | 0.73 | 15.4 | 0.75 | 8.4 | 94 | 4.09 |

[0134] a:광변환 효율 (power conversion eciency)은, 하기의 식에 따라 계산되었다.

[0135] $$\eta = (V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF)/P_{in}$$

[0136] ($P_{in}$은, 입사광세기 (1000 W · $m^{-2}$)이고, $V_{OC}$는 개방 회로 전압, $J_{SC}$는 광전류 밀도, FF는 필 팩터이다.)

[0137] 측정시, 블랙 마스크 (0.5 × 0.5 $cm^2$)를 DSCs에 부착하였고, 모든 염료 용액은, $CHCl_3$ 내에 0.2 mM DAHTDTT-계 감응제 및 10 mM CDCA(chenodeoxycholic acid )을 포함한다.

[0138] b: 감응제 전하 충진 효율 (Charge injection eciencies of sensitizers)은, 하기의 식을 이용하였다.

[0139] $$(\eta_{inj} = 1 - (\tau_{TiO2}/\tau_{ZrO2})$$

[0140] 염료가 흡착된 $TiO_2$ 상에 엑시톤 수명이고, 염료가 흡착된 $ZrO_2$ 상에 엑시톤 수명이다.

[0141] c: 엑시톤 수명은 일시적인 PL 스펙트럼을 피팅 (도 4의 b 내지 d)한 다음 전체 스펙트럼을 균등화하여 획득하였다.

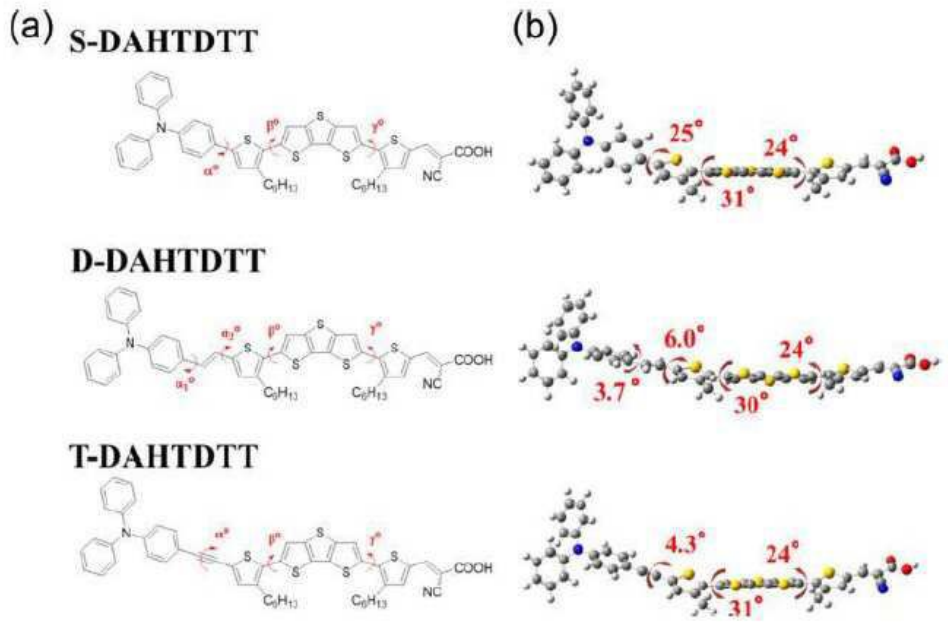
[0142] 2) DSCs의 $\eta_{inj}$ 측정의 이론적 원리를 도 4에 나타내었다. 도 4 및 표 2를 참조하면, dyed $ZrO_2$ 층 내에 여기된 광전자(photoelectrons)는 복사 방출(radiative emission)을 통해 자체 완화되고(왼쪽), 염료 내의 여기된 광전자가 $TiO_2$의 전도대로 부드럽게 전달되어 복사 방출이 현저히 감소된다(오른쪽). dyed metal oxide layer의 PL 감쇠 신호(decay signals)를 도 4에 나타내었다: (b) S-DAHTDTT, (c) D-DAHTDTT 및 (d) T-DAHTDTT는 각각 상이한 PL 감쇠를 가지며, 이는 전하-주입 능력을 차이를 보여준다.

[0143] 상기와 같이, T-DAHTDTT, S-DAHTDTT 및 D-DAHTDTT는, 광전기 특성에서 우수한 특성을 보이고 있으며, 이들 중 T-DAHTDTT는 우수한 광전류 밀도 ($J_{SC}$)를 가지며, PCE가 8.4 % ($V_{OC}$ = 0.73V, $J_{SC}$ = 15.4mA · $cm^{-2}$, FF = 0.75)이며, 이러한 특성은 태양 조명 1 (AM 1.5, 1000W · $m^{-2}$) 하에서 1.3㎛ 활성층으로부터 획득한 것이므로, 기존에 보고된 특성에 비하여 매우 우수한 결과이다. 이는, 활성 전하 주입과 이에 따른 $TiO_2$ 네트워크를 통한 빠른 전하 수송에 의한 것이고, 요오드 전해질 시스템에서 ~ 1㎛ 두께의 활성층에 대해 최고 성능이다. 또한, S-DAHTDTT의 단일 결합은 D-DAHTDTT보다 약 100 mV 높은 고도로 강화된 $V_{OC}$를 나타내고, 이는 감소된 염료 응집의 완화에 의한 전하 재조합이 감소되기 때문이다. S-DAHTDTT는 D-DAHTDTT 보다는 더 높은 PCE (7.6%)를 나타낸다.

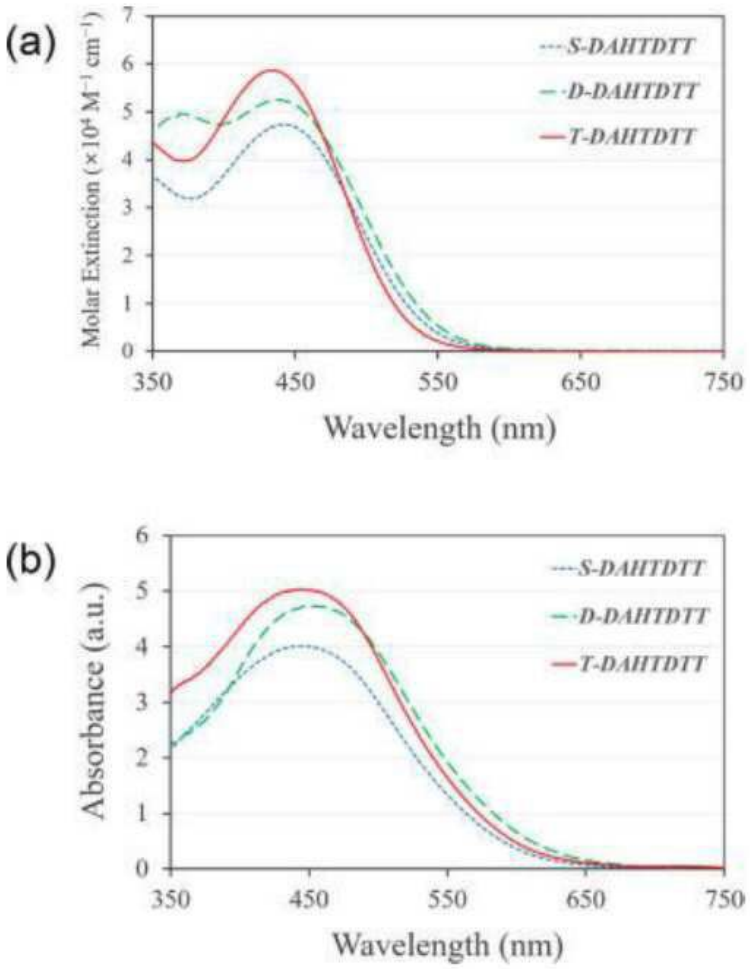
[0144] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

## 도면

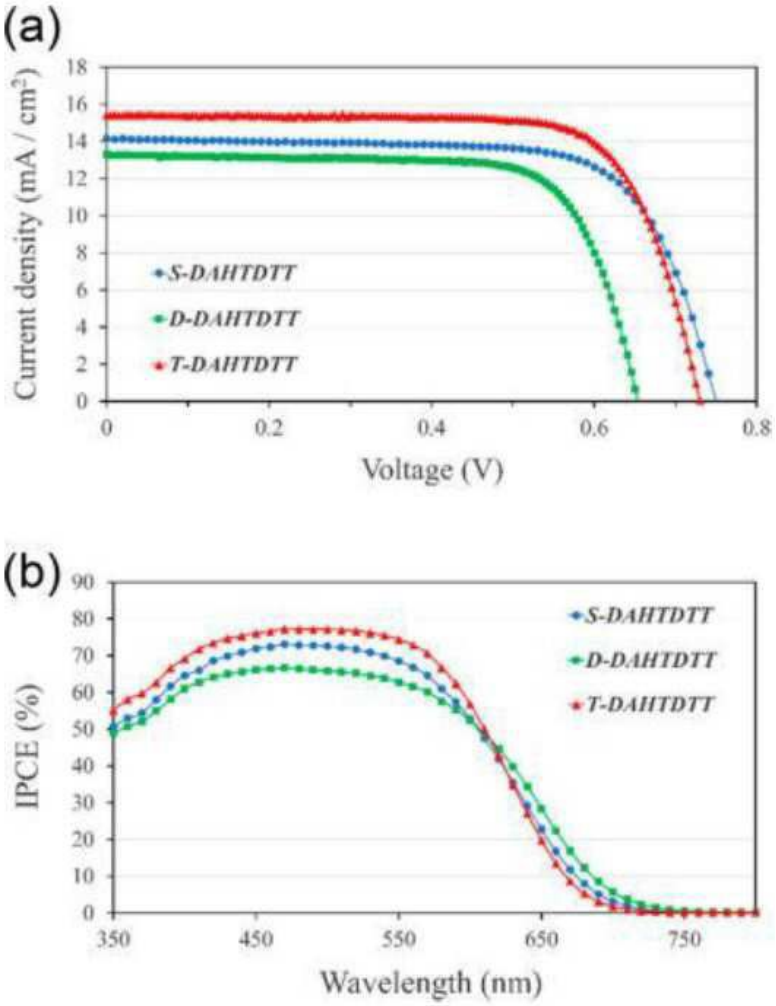
### 도면1



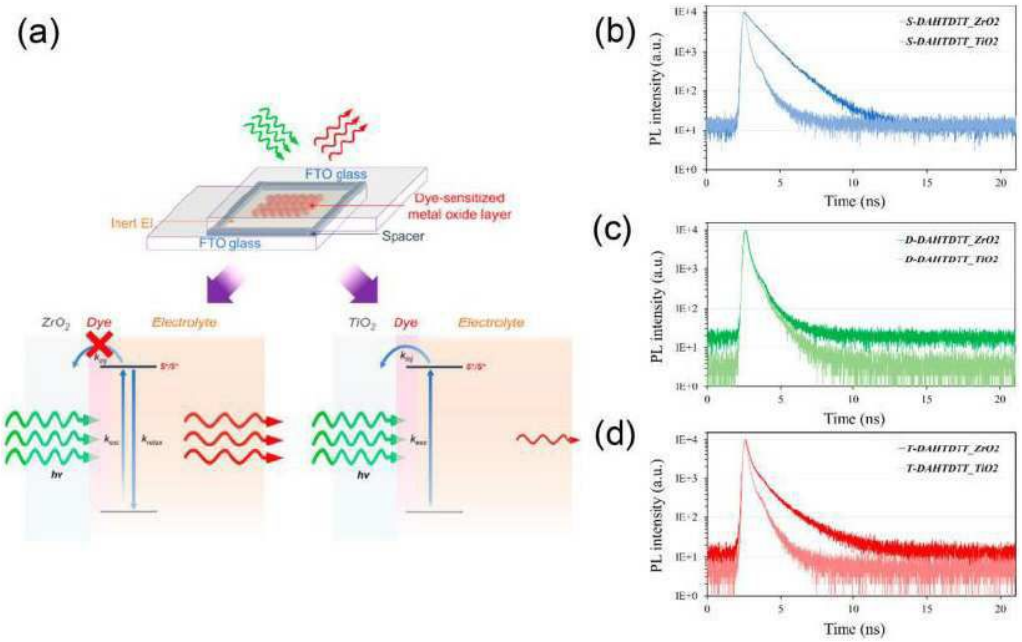
도면2


(a)
Molar Extinction (×10⁴ M⁻¹ cm⁻¹)
S-DAHTDTT
D-DAHTDTT
T-DAHTDTT
Wavelength (nm)
(b)
Absorbance (a.u.)
S-DAHTDTT
D-DAHTDTT
T-DAHTDTT
Wavelength (nm)

도면3


(a)
Current density (mA / cm²)
Voltage (V)
S-DAHTDTT
D-DAHTDTT
T-DAHTDTT
(b)
IPCE (%)
Wavelength (nm)
S-DAHTDTT
D-DAHTDTT
T-DAHTDTT

도면4


(a)
FTO glass
Dye-sensitized metal oxide layer
Inert El.
Spacer
FTO glass
ZrO2
Dye
Electrolyte
TiO2
Dye
Electrolyte
hv
hv
(b)
PL intensity (a.u.)
Time (ns)
S-DAHTDTT_ZrO2
S-DAHTDTT_TiO2
(c)
PL intensity (a.u.)
Time (ns)
D-DAHTDTT_ZrO2
D-DAHTDTT_TiO2
(d)
PL intensity (a.u.)
Time (ns)
T-DAHTDTT_ZrO2
T-DAHTDTT_TiO2