

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-287694

(P2007-287694A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	4 H O 5 6
CO 9 B 23/00 (2006.01)	CO 9 B 23/00 M	5 F O 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H O 3 2

審査請求 有 請求項の数 36 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2007-108553 (P2007-108553)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社
(22) 出願日	平成19年4月17日 (2007. 4. 17)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地
(31) 優先権主張番号	10-2006-0034501	(74) 代理人	100095957 弁理士 亀谷 美明
(32) 優先日	平成18年4月17日 (2006. 4. 17)		100096389 弁理士 金本 哲男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	李 在官 大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞 5 7 5 番地
(31) 優先権主張番号	10-2007-0024193	(72) 発明者	李 知爰 大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞 5 7 5 番地
(32) 優先日	平成19年3月12日 (2007. 3. 12)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池用色素および色素増感太陽電池

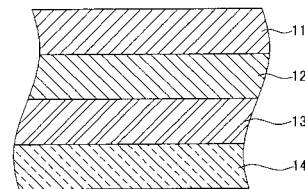
(57) 【要約】

【課題】 高い開放電圧を示す色素増感太陽電池用色素と、この色素を含んで光電効率が改善された色素増感太陽電池を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、色素増感太陽電池用色素及び、これから製造された色素増感太陽電池が提供される。ここで、上記色素はフルオレニル基含有化合物を含む。本発明の色素増感太陽電池用色素は、太陽電池用光吸収層に適用されることで太陽電池の光電変換効率を改善でき、開放電圧を上昇させることができる。

【選択図】 図 1

10

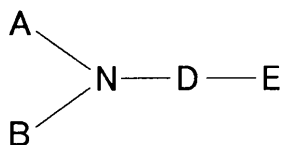


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 の構造を有する化合物を含むことを特徴とする、色素増感太陽電池用色素。

【化 1】



・・・ (化学式 1)

10

ここで、前記化学式 1 において、

A 及び B は、各々独立的に置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

D は、置換または非置換されたシクロアルキレン基、置換または非置換されたアルケニレン基、置換または非置換されたアリレン基、置換または非置換された 2 価のヘテロ環基及び、これらの組み合わせからなる群より選択され、

20

E は、酸性作用基である。

【請求項 2】

前記 A 及び B は、各々独立的に、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素基、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 のヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

【請求項 3】

前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

【請求項 4】

前記 A 及び B は、各々独立的に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

30

【請求項 5】

前記 D は、置換または非置換された炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキレン基、置換または非置換された炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、置換または非置換された炭素数 6 ~ 30 のアリレン基、酸素、硫黄、窒素、及び、これらの組み合わせからなる群より選択される元素を含む置換または非置換された 2 価のヘテロ環基、または、これらの組み合わせから

40

【請求項 6】

前記 D は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

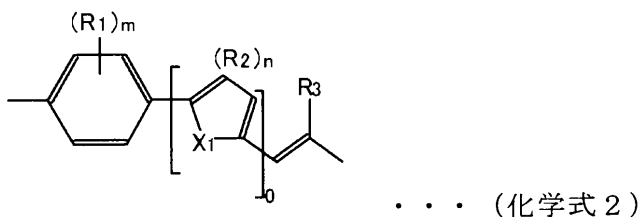
【請求項 7】

前記 D は、下記化学式 2、化学式 3 および化学式 4 からなる群より選択される構造を有

50

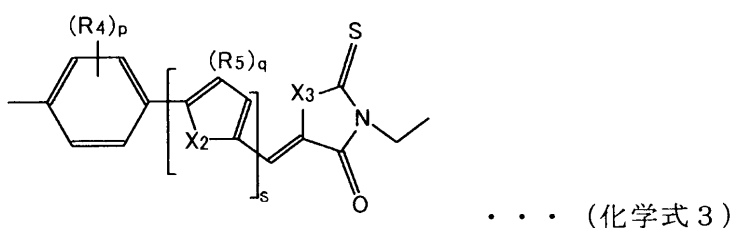
することを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

【化 2】



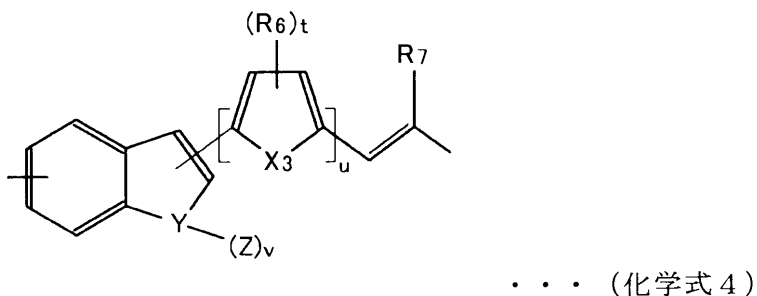
10

【化 3】



20

【化 4】



30

ここで、上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、

$R_1 \sim R_7$ は、各々独立的に水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

$X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に酸素または硫黄であり、

Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、

Z は、置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、

n、q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、

o、s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、

50

v は、0 または 1 である。

【請求項 8】

前記 Z は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されたものであることを特徴とする、請求項 7 に記載の色素増感太陽電池用色素。

【請求項 9】

前記 E は、カルボキシ基、亜リン酸基、スルホン酸基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、オキシカルボキシ酸、酸アミド、ほう酸基、スクアリン酸基及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

10

【請求項 10】

前記 E は、カルボキシ基であることを特徴とする、請求項 9 に記載の色素増感太陽電池用色素。

【請求項 11】

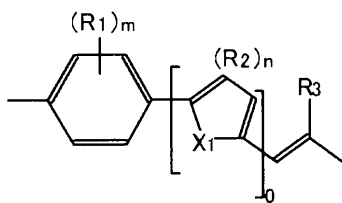
前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であり、

前記 D は、下記化学式 2、化学式 3、および、化学式 4 からなる群より選択される構造を有し、

20

前記 E は、カルボキシ基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

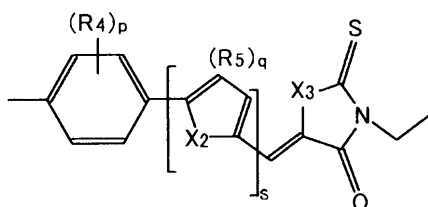
【化 5】



... (化学式 2)

30

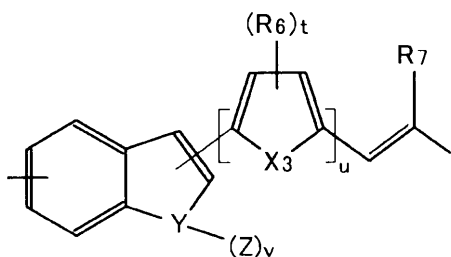
【化 6】



... (化学式 3)

40

【化 7】



・・・ (化学式 4)

10

ここで、上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、

$R_1 \sim R_7$ は、各々独立的に水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

20

$X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に酸素または硫黄であり、

Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、

Z は、置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、

n、q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、

o、s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、

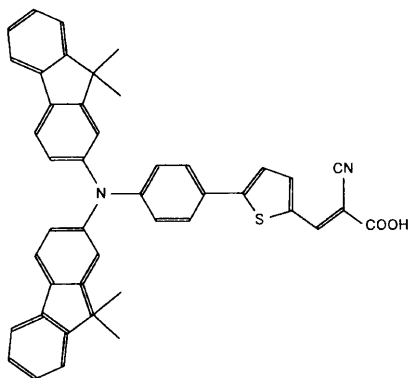
v は、0 または 1 である。

【請求項 1 2】

前記色素は、下記化学式 5 ~ 化学式 10 の構造を有する化合物及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感太陽電池用色素。

30

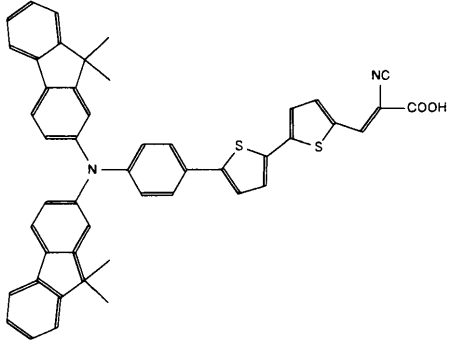
【化 8】



・・・ (化学式 5)

40

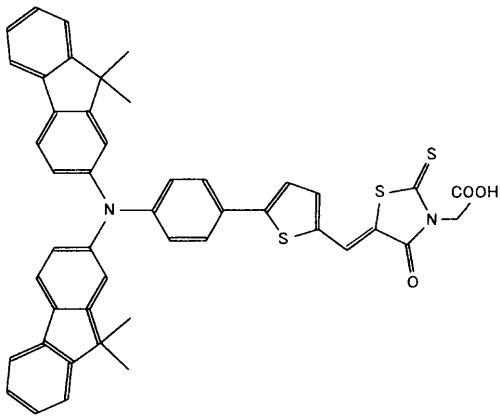
【化 9】



. . . (化学式 6)

10

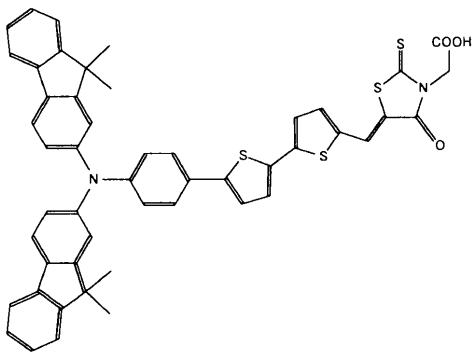
【化 10】



. . . (化学式 7)

20

【化 11】

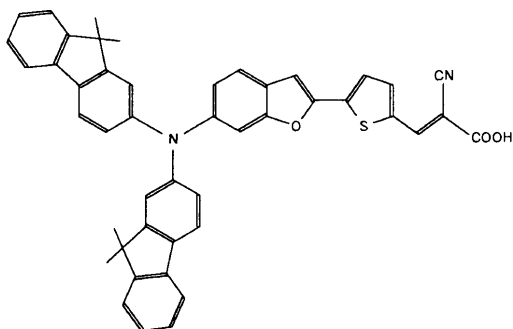


. . . (化学式 8)

30

40

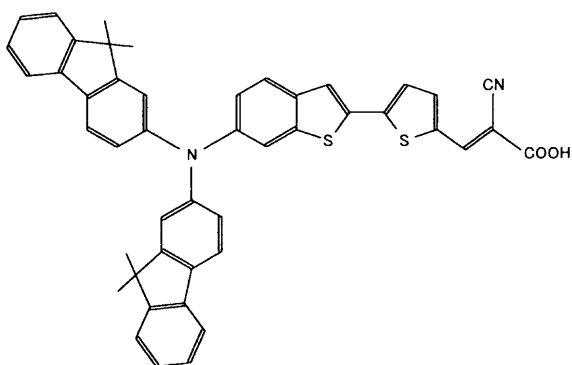
【化 1 2】



・・・ (化学式 9)

10

【化 1 3】



・・・ (化学式 10)

20

【請求項 1 3】

第 1 電極と、

前記第 1 電極の一方の面に形成された光吸収層と、

前記光吸収層が形成された第 1 電極に対向して配置される第 2 電極と、

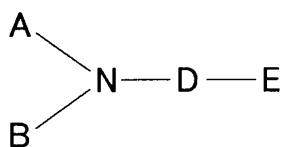
前記第 1 電極と第 2 電極との間に配設される電解質と、

を含み、

前記光吸収層は、半導体微粒子と、下記化学式 1 の構造を有する化合物を含む色素と、
を含むことを特徴とする、色素増感太陽電池。

30

【化 1 4】



・・・ (化学式 1)

40

ここで、前記化学式 1 において、

A 及び B は、各々独立的に置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

D は、置換または非置換されたシクロアルキレン基、置換または非置換されたアルケニレン基、置換または非置換されたアリレン基、置換または非置換された 2 価のヘテロ環基

50

及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものであり、

E は、酸性作用基である。

【請求項 1 4】

前記 A 及び B は、各々独立的に、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素基、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 のヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 1 5】

前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の色素増感太陽電池。

10

【請求項 1 6】

前記 A 及び B は、各々独立的に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されたものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 1 7】

前記 D は、置換または非置換された炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキレン基、置換または非置換された炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、置換または非置換された炭素数 6 ~ 30 のアリレン基、酸素、硫黄、窒素及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素を含む置換または非置換された 2 価のヘテロ環基、または、これらの組み合わせから選択されるものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

20

【請求項 1 8】

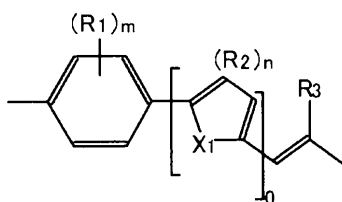
前記 D は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されたものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

30

【請求項 1 9】

前記 D は、下記化学式 2、化学式 3 及び化学式 4 からなる群より選択される構造を有するものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

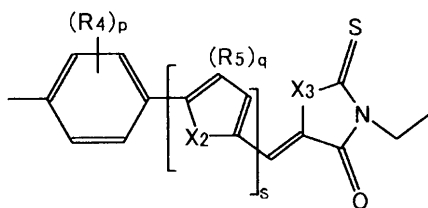
【化 1 5】



・・・ (化学式 2)

40

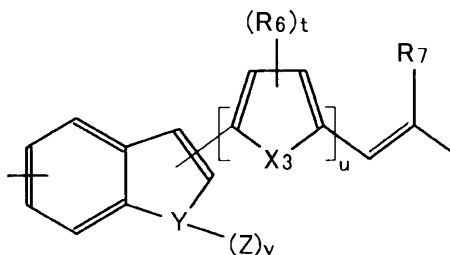
【化 1 6】



... (化学式 3)

10

【化 1 7】



... (化学式 4)

20

ここで、上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、

$R_1 \sim R_7$ は、各々独立的に水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

30

$X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に酸素または硫黄であり、

Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、

Z は、置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、

n、q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、

o、s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、

v は、0 または 1 である。

【請求項 20】

40

前記 Z は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されたものであることを特徴とする、請求項 19 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 21】

前記 E は、カルボキシ基、亜リン酸基、スルホン酸基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、オキシカルボキシ酸、酸アミド、ほう酸基、スクアリン酸基及びこれらの組み合わせからなる群より選択される置換基であることを特徴とする、請求項 13 に記載の色素増感太

50

陽電池。

【請求項 2 2】

前記 E は、カルボキシ基であることを特徴とする、請求項 2 1 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 2 3】

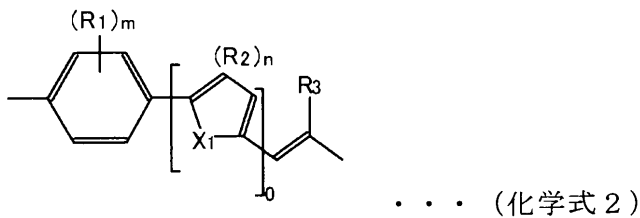
前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であり、

前記 D は、下記化学式 2、化学式 3 及び化学式 4 からなる群より選択される構造を有し、

前記 E は、カルボキシ基であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

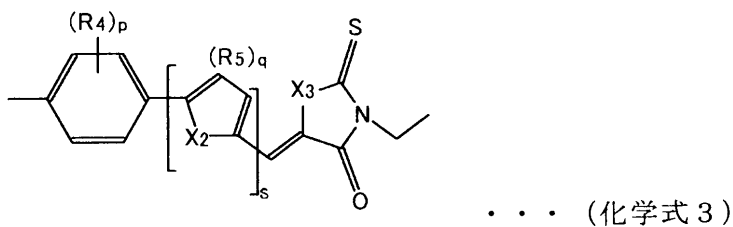
10

【化 1 8】



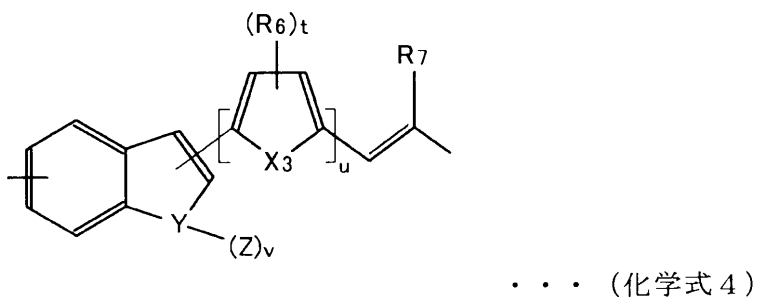
20

【化 1 9】



30

【化 2 0】



40

ここで、上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、

R₁ ~ R₇ は、各々独立的に水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、

50

アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

$X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に酸素または硫黄であり、

Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、

Z は、置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、

m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、

n、q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、

o、s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、

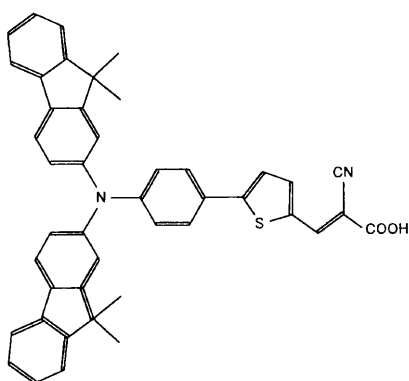
v は、0 または 1 である。

10

【請求項 2 4】

前記色素は、下記化学式 5 ~ 化学式 10 の構造を有する化合物、及び、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

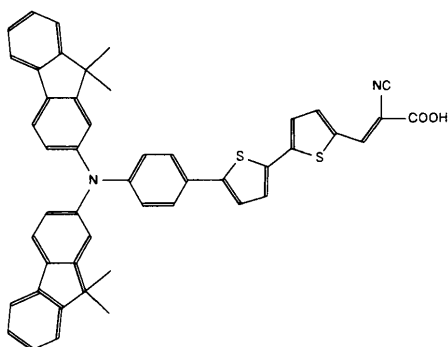
【化 2 1】



... (化学式 5)

20

【化 2 2】

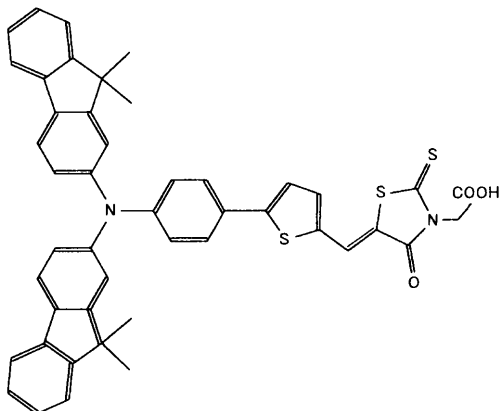


... (化学式 6)

30

40

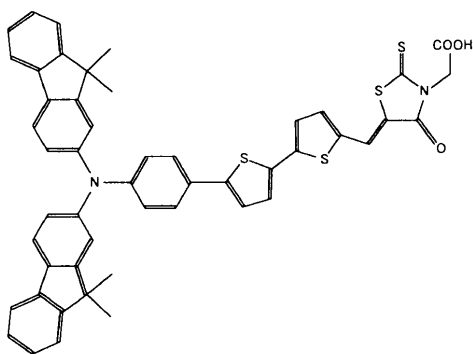
【化 2 3】



10

... (化学式 7)

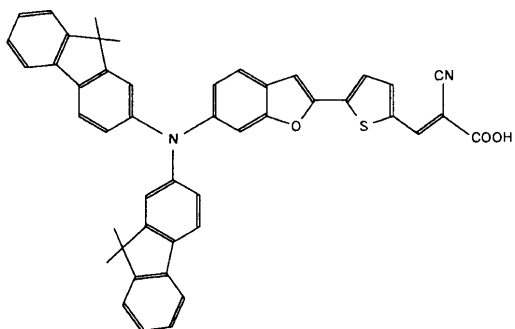
【化 2 4】



20

... (化学式 8)

【化 2 5】

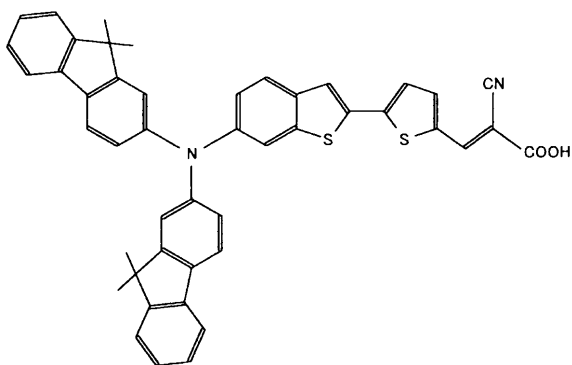


30

40

... (化学式 9)

【化 2 6】



・・・ (化学式 1 0)

10

【請求項 2 5】

前記第 1 電極は、
透明基板と、

前記透明基板上に形成され、酸化インジウムスズ (ITO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、 $ZnO - (Ga_2O_3 \text{ または } Al_2O_3)$ 、アンチモンチンオキシド (ATO)、酸化亜鉛、酸化錫及びこれらの混合物からなる群より選択される導電性金属酸化物を含む導電層を有することを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

20

【請求項 2 6】

前記透明基板は、ガラス基板またはプラスチック基板であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 2 7】

前記プラスチック基板は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリイミド、トリアセチルセルロース、ポリエーテルサルホン及びこれらの組み合わせからなる群より選択されたものを含むことを特徴とする、請求項 2 6 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 2 8】

前記半導体微粒子は、単体半導体、化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

30

【請求項 2 9】

前記化合物半導体は、Ti、Zr、Sr、Zn、In、Yr、La、V、Mo、W、Sn、Nb、Mg、Al、Y、Sc、Sm、Ga、In 及び TiSr からなる群より選択される金属の酸化物であることを特徴とする、請求項 2 8 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3 0】

前記半導体微粒子は Si、 TiO_2 、 SnO_2 、ZnO、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 $TiSrO_3$ 及びこれらの組み合わせからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 2 8

40

【請求項 3 1】

前記半導体微粒子は、50 nm 以下の平均粒子直径を有することを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3 2】

前記光吸収層は、下記化学式 1 1 の構造を有する添加剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【化 2 7】

Q-CO₂H . . . (化学式 1 1)

ここで、前記化学式 1 1 において、Q はアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される。 10

【請求項 3 3】

前記添加剤は、ジオキシコリン酸であることを特徴とする、請求項 3 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3 4】

前記添加剤は、色素 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 ~ 3 0 0 0 質量部が含まれることを特徴とする、請求項 3 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3 5】

前記光吸収層は、2 5 μm 以下の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。 20

【請求項 3 6】

前記第 2 電極は、Pt、Au、Ni、Cu、Ag、In、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、C、伝導性高分子及びこれらの組み合わせからなる群より選択された物質を含むことを特徴とする、請求項 1 3 に記載の色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、色素増感太陽電池用色素および色素増感太陽電池に関し、より詳しくは、太陽電池の光電変換効率を改善させ、開放電圧を増加させることができる色素及び、この色素を採用して光電効率が改善した色素増感太陽電池に関するものである。 30

【背景技術】

【0 0 0 2】

最近直面しているエネルギー問題を解決するために従来の化石燃料に代替できる多様な研究が進められている。特に、数十年以内に枯渇する石油資源に代替する風力、原子力、太陽力などの自然エネルギーを活用するための広範囲な研究が行われている。これらの中で太陽エネルギーを利用する太陽電池は、他のエネルギー源とは異なって資源が無限で環境親和的であるために 1 9 8 3 年 Se 太陽電池を開発した以来最近ではシリコン太陽電池が注目されている。

【0 0 0 3】

しかし、このようなシリコン太陽電池は製作費用が非常に高価であるため実用化が難しく、電池効率を改善するのにも多くの従っている。このような問題を克服するために、製作費用が顕著に安い色素増感太陽電池の開発が積極的に検討されている。 40

【0 0 0 4】

色素増感太陽電池はシリコン太陽電池とは異なって可視光線を吸収して電子 - ホール対を生成することができる感光性色素分子及び、生成された電子を伝達する遷移金属酸化物を主な構成材料とする光電気化学的太陽電池である。従来の色素増感太陽電池の中で代表的な研究開発としては 1 9 9 1 年スイス国立ローザンヌ高等技術院 (EPFL) のマイケルグラチェル (Michael Gratzel) 研究チームが開発したナノ粒子酸化チタン (アナターゼ) を利用した色素増感太陽電池がある。

【0 0 0 5】

この色素増感太陽電池は従来のシリコン太陽電池に比べて製造単価が低く、透明な電極によって建物の外壁ガラス窓やガラス温室などに応用ができるという利点があったが、光電変換効率が低くて実際に適用には制限がある状況であった。

【0006】

太陽電池の光電変換効率は太陽光の吸収によって生成された電子の量に比例するので、効率を増加させるためには太陽光の吸収を増加させたり色素の吸着量を高めたりして電子の生成量を増やすこともでき、或いは生成された励起電子が電子-ホール再結合によって消滅することを防ぐこともできる。

【0007】

単位面積あたりの色素の吸着量を増やすためには、酸化物半導体の粒子をナノメートル水準の大きさで製造しなければならず、太陽光の吸収を高めるために白金電極の反射率を高める方法や、数マイクロサイズの半導体酸化物光散乱子を混合して製造する方法などが開発された。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記のような従来方法では太陽電池の光電変換効率向上に限界があり、したがって、効率向上のための新たな技術開発が切実に求められているのが実情である。

【0009】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、高い開放電圧を示すことが可能な、新規かつ改良された色素増感太陽電池用色素およびこの色素を含み光電効率が改善された色素増感太陽電池を提供することにある。

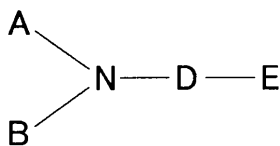
【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記化学式1の構造を有する化合物を含む色素増感太陽電池用色素を提供する。

【0011】

【化1】



・・・（化学式1）

【0012】

ここで、前記化学式1において、A及びBは、各々独立的に、置換または非置換された芳香族の炭化水素、置換または非置換されたヘテロ環及び、これらの組み合わせからなる群より選択され、Dは、置換または非置換されたシクロアルキレン基、置換または非置換されたアルケニレン基、置換または非置換されたアリレン基、置換または非置換された2価のヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、Eは、酸性作用基である。

【0013】

前記A及びBは、各々独立的に、置換または非置換された炭素数5～20の芳香族炭化水素基、置換または非置換された炭素数5～20のヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましく、より好ましくは、前記A及びBのうちの少なくとも1つは、フルオレニル基である。

【0014】

10

20

30

40

50

また、前記 A 及び B は、各々独立的に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されてもよい。

【0015】

前記 D は、置換または非置換された炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキレン基、置換または非置換された炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、置換または非置換された炭素数 6 ~ 30 のアリレン基、酸素、硫黄、窒素及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素を含む置換または非置換された 2 価のヘテロ環基及びこれらの組み合わせから選択されることが好ましい。

10

【0016】

前記 D は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されてもよい。

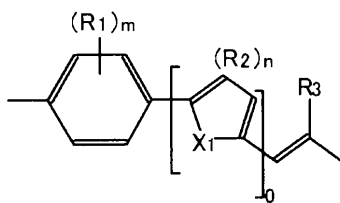
【0017】

より好ましくは、前記 D は、下記化学式 2 ~ 化学式 4 から選択される構造を有することが好ましい。

20

【0018】

【化 2】

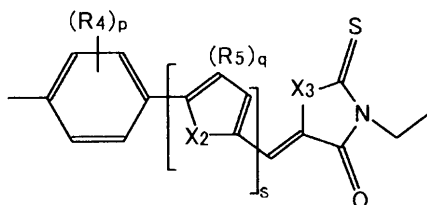


... (化学式 2)

30

【0019】

【化 3】

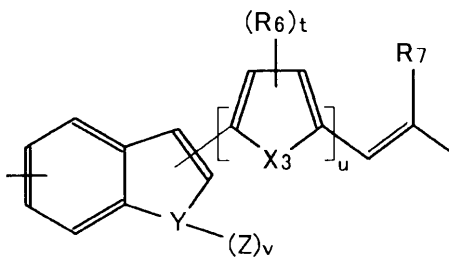


... (化学式 3)

40

【0020】

【化 4】



・・・ (化学式 4)

10

【0021】

ここで、上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、 $R_1 \sim R_7$ は、各々独立的に、水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、 $X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に、酸素または硫黄であり、 Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、 Z は、置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロゴリ基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、 m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、 n 、 q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、 o 、 s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、 v は、0 または 1 である。

20

【0022】

前記化学式 4 において、 Z は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されてもよい。

30

【0023】

前記 E は、カルボキシ基、亜リン酸基、スルホン酸基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、オキシカルボキシ酸、酸アミド、ほう酸基、スクアリン酸基及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましく、より好ましくは、カルボキシ基である。

【0024】

より好ましくは、前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であり、前記 D は、前記化学式 2 ~ 化学式 4 からなる群より選択される構造を有し、E は、カルボキシ基であるのが好ましい。

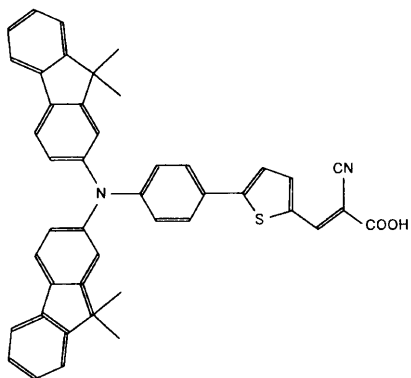
40

【0025】

さらに好ましくは、前記色素は、下記化学式 5 ~ 化学式 10 の構造を有する化合物及び、これらの混合物からなる群より選択されるものを含むのが好ましい。

【0026】

【化 5】

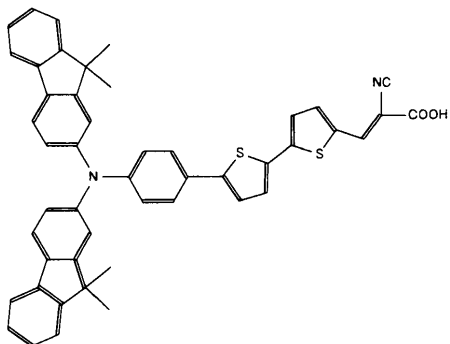


10

... (化学式 5)

【 0 0 2 7 】

【化 6】

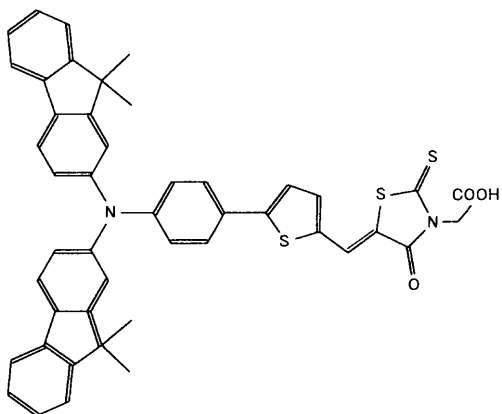


20

... (化学式 6)

【 0 0 2 8 】

【化 7】



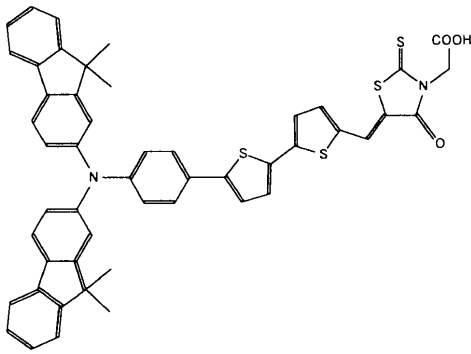
30

40

... (化学式 7)

【 0 0 2 9 】

【化 8】

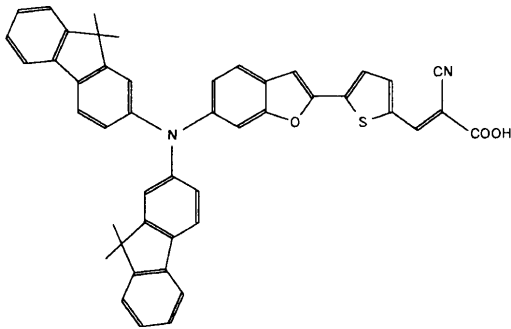


．．．（化学式 8）

10

【 0 0 3 0】

【化 9】

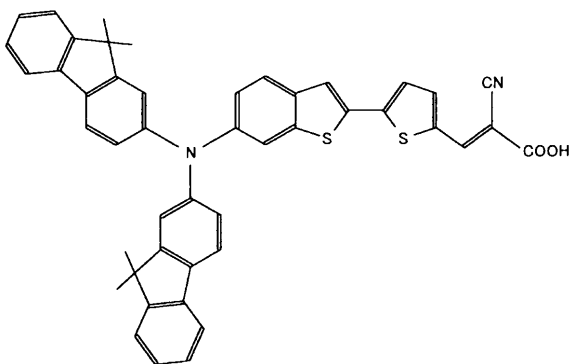


．．．（化学式 9）

20

【 0 0 3 1】

【化 10】



．．．（化学式 10）

30

40

【 0 0 3 2】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、伝導性透明基板を含む第 1 電極と、前記第 1 電極の一方の面に形成された光吸収層と、前記光吸収層が形成された第 1 電極に対向して配置される第 2 電極と、前記第 1 電極と第 2 電極との間に配設される電解質と、を含み、前記光吸収層は、半導体微粒子と、前記色素と、を含む色素増感太陽電池が提供される。

【 0 0 3 3】

50

前記第1電極は、透明基板、前記透明基板上に形成され、酸化インジウムスズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）、ZnO - (Ga₂O₃)またはAl₂O₃、アンチモンテिनオキシド（ATO）、酸化亜鉛、酸化錫及び、これらの混合物からなる群より選択される導電性金属酸化物と、を含む導電層を含むのが好ましい。

【0034】

前記透明基板はガラス基板またはプラスチック基板であるのが好ましい。

【0035】

前記プラスチック基板はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリイミド、トリアセチルセルロース、ポリエーテルサルホン、及び、これらの組み合わせからなる群より選択されたものを含むのが好ましい。

10

【0036】

前記半導体微粒子は、単体半導体、化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物及び、これらの混合物からなる群より選択されるのが好ましい。

【0037】

前記化合物半導体はTi、Zr、Sr、Zn、In、Yr、La、V、Mo、W、Sn、Nb、Mg、Al、Y、Sc、Sm、Ga、In及びTiSrからなる群より選択される金属の酸化物であるのが好ましい。

【0038】

より好ましくは、前記半導体微粒子はSi、TiO₂、SnO₂、ZnO、WO₃、Nb₂O₅、TiSrO₃及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましい。

20

【0039】

前記半導体微粒子は50nm以下の平均粒子直径を有するのが好ましい。

【0040】

前記光吸収層は下記化学式11の構造を有する化合物からなる群より選択される添加剤をさらに含むこともできる。

【0041】

【化11】

30

Q-CO₂H . . . (化学式11)

【0042】

前記化学式11において、Qは、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される。

40

【0043】

前記添加剤は、ジオキシコリン酸であるのがさらに好ましい。

【0044】

前記添加剤は、色素100質量部に対して、100~3000質量部が含まれることが好ましい。

【0045】

前記光吸収層は、25µm以下の厚さを有するのが好ましい。

【0046】

前記第2電極は、Pt、Au、Ni、Cu、Ag、In、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、C、伝導性高分子及びこれらの組み合わせからなる群より選択された物質を含むこと

50

が好ましい。

【0047】

特別な言及がない限り、本明細書における「アルキル基」とは、炭素数1～20のアルキル基を意味し、「シクロアルキル基」とは、炭素数3～20のシクロアルキル基を示し、「アルコキシ基」とは、1～20のアルコキシ基を示し、「アリール基」とは、炭素数6～30のアリール基を示し、「アルケニル基」とは、炭素数2～20のアルケニル基を示し、「アラルキル基」とは、炭素数6～30のアラルキル基を示し、「アルキレン基」とは、炭素数1～20のアルキレン基を示し、「シクロアルキレン基」とは、置換または非置換された炭素数3～18のシクロアルキレン基を示し、「アルケニレン基」とは、炭素数2～20のアルケニレン基を示し、「アリレン基」とは、炭素数6～30のアリレン基を意味する。

10

【0048】

また、本明細書において「置換された」とは、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されたことを意味する。

【発明の効果】

【0049】

本発明の色素増感太陽電池用色素は、高い開放電圧を示すために、太陽電池用光吸収層に適用されて光電変換効率を改善させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0051】

色素増感太陽電池で太陽電池が駆動される第1段階は光エネルギーから光電荷を生成する過程である。通常光電荷生成のために色素物質を使用するが、前記色素物質は伝導性透明基板を透過した光を吸収して励起される。

30

【0052】

前記色素物質としては金属複合体が幅広く使用され、前記金属複合体の中でもルテニウムのモノ、ビスまたはトリス(置換2,2'-ビピリジン)錯塩などが一般に使用される。しかし、これらは金属複合体の底状態で光によって励起された電子が再び底状態に落ちる速度が比較的速いため効率が低いという問題があった。このような問題を解決するために、共有結合によって金属複合体に多様な電子伝達物質を導入する事例が多く報告された。しかし、共有結合による電子伝達物質導入は、その過程が非常に複雑で難しいため、多様な電子伝達物質を導入することが難しいという問題がある。

【0053】

これに対して本発明では、アニリン構造でアルキル置換基の代わりにフルオレニル作用基を導入したり、或いはフェニル基の代わりにベンゾフラン基、ベンゾチオフェン基またはインドール作用基を導入した化合物の色素を製造して使用したりすることによって色素増感太陽電池の光電効率を改善することができる。

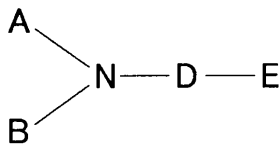
40

【0054】

より詳しくは、本発明の一実施形態による色素増感太陽電池用色素は下記化学式1の化合物を含む。

【0055】

【化 1 2】



・・・ (化学式 1)

10

【0056】

ここで、前記化学式 1 において、A 及び B は、各々独立的に置換または非置換された芳香族の炭化水素、置換または非置換されたヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、D は、置換または非置換されたシクロアルキレン基、置換または非置換されたアルケニレン基、置換または非置換されたアリレン基、置換または非置換された 2 価のヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、E は、酸性作用基である。

【0057】

前記化学式 1 の化合物において、前記 A 及び B は、各々独立的に、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素基、置換または非置換された炭素数 5 ~ 20 のヘテロ環及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましい。

20

【0058】

前記芳香族炭化水素基の具体的な例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、キシリル、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、ピフェニル基、テルフェニル、トリル、フルオレニル基、インデニル基、ペリレニルなどがある。

【0059】

また、前記ヘテロ環基は酸素、硫黄、窒素及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素を含むヘテロ環基で、その具体的な例としてはチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ナフトチアゾリル、ベンゾキサゾリル、ナフトキサゾリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ナフトイミダゾリル、チアゾリル、ピロリル、ピラジニル、ピリジル、インドリル、イソインドリル、フリル、ベンゾフリル、イソベンゾフリル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、カーバゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、フェナントロリン-イル、フェナンジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、チエニルなどがある。

30

【0060】

前記 A 及び B のうちの少なくとも 1 つは、フルオレニル基であるのが好ましい。

【0061】

また、前記 A 及び B は、各々独立的に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基を含んでもよい。

40

【0062】

より詳しくは、前記置換基において、前記アミノ基は $-NX_1X_2$ で示される作用基であり、前記 X_1 及び X_2 は、水素、ハロゲン、アルキル基、アシル基などの置換基であってもよい。具体的な例としては、例えば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-フェニル)ア

50

ミノ基、ビス〔4-4-メチル〕ビフェニル〕アミノ基、N-N-ビフェニル-N-フェニルアミノ基、N-N-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-N-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-フェナントリル-N-フェニルアミノ基、アセチルアミノ基などがある。

【0063】

前記アシル基は-O-C-Rで示される作用基であり、前記Rは、本発明で定義するアルキル基を意味する。具体的な例としては、例えば、アセチル、フェノキシカルボニル、メトキシカルボニルなどがある。

【0064】

前記アシルオキシ基は-O-C-O-Rで示される作用基であり、前記Rは、下記で定義するアルキル基を意味する。具体的な例としては、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイロキシ、オクタデカノイロキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、フェニルカルバモイルオキシなどがある。

10

【0065】

前記アルキル基は、炭素数1~20の置換または非置換されたアルキル基からなる群より選択されるのが好ましく、より好ましくは炭素数1~12の置換または非置換されたアルキル基からなる群より選択される。さらに好ましく、前記アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、iso-アミルまたはヘキシルなどを含む炭素数1~6の低級アルキル基であり、最も好ましくは炭素数1~3の低級アルキル基である。

20

【0066】

前記シクロアルキル基は、炭素数3~20の環状アルキル基であり、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルなどがある。

【0067】

前記ハロアルキル基は、ハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、前記ハロゲンは、F、Cl、BrまたはIを意味し、前記アルキル基は、上述の通りである。

【0068】

前記アルキルスルホニル基はR-SO₂-で示されるものであり、前記アルキル(R)に対する定義は、上述の通りである。前記アルキルスルホニル基は、炭素数1~12の置換または非置換されたアルキル基を含み、具体的な例としては、例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、エチルヘキシルスルホニルなどがある。

30

【0069】

前記アルキルチオ基は、R-S-を意味し、前記アルキル(R)に対する定義は、上述の通りである。より好ましくは、前記アルキルチオ基は、炭素数1~12の置換または非置換されたアルキル基を含む。

【0070】

前記アルコキシ基は、炭素数1~20のアルキル基を有する酸素を含有する置換または非置換されたアルコキシ基からなる群より選択され、より好ましくは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシまたはt-ブトキシなどを含む炭素数1~6の低級アルコキシ基である。また、前記アルコキシ基は、フルオロ、クロロまたはブロモのような1つ以上のハロゲン原子で置換されたハロアルコキシ基を含む。より好ましくは、フルオロメトキシ、クロロメトキシ、トリフルオロメトキシ、トリフルオロエトキシ、フルオロエトキシまたはフルオロプロポキシのような炭素数1~3のハロアルコキシ基である。

40

【0071】

前記アルコキシスルホニル基は、アルコキシ基を有するスルホニル基であり、アルコキシ基は上述の通りである。具体的な例としては、メトキシスルホニル、フェノキシスルホニルなどがある。

【0072】

前記アルコキシカルボニル基は、-COOX₃で示されるものであり、前記X₃は、水素、ハロゲン、アルキル基、アシル基などの置換基を意味する。

50

【0073】

前記アリール基は、単独または組み合わせて使用することができ、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基、インドリル基またはビフェニル基のように1つ以上の環を含む炭素数6～30のカルボサイクル芳香族系化合物であるのが好ましく、前記環は、ペンダント法で共に付着したり或いは融合したりすることができる。より好ましくは、前記アリール基は、フェニル基である。また、前記アリール基は、ヒドロキシ、ハロ、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アルコキシ、炭素数1～6の低級アルキルアミノ及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1～3個の置換基を有することがさらに好ましい。

【0074】

前記アリールオキシ基は、アリール-O-を意味し、アリールは、上記定義の通りである。

【0075】

前記アルケニル基は、炭素数2～20のアルケニル基を意味し、具体的な例としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基などがある。

【0076】

前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、フェニルイソプロピル、メチルベンジル、1-ナフチルエチル、アミノベンジル、ヒドロキシベンジル、クロロベンジル、シアノベンジル、ナフチルイソプロピルなど

【0077】

前記ヘテロ環基は、上述の通りである。

【0078】

前記化学式1において、Dは、置換または非置換された炭素数3～18のシクロアルキレン基、置換または非置換された炭素数2～20のアルケニレン基、置換または非置換された炭素数6～30のアリレン基、酸素、硫黄、窒素及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素を含む置換または非置換された2価のヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択される置換基であることが、さらに好ましい。

【0079】

具体的には、例えば、ビニル基、ポリビニル基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、フェナンスレン、インデン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、テルフェニル、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、ピラン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、モルフォリン、チオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ピラジン、キノリン、キナゾリン、カーバゾール及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましい。

【0080】

また、前記Dも、前記A及びBと同様に、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基を含むこともできる。前記置換基は、前記A及びBで説明した通りである。

【0081】

より好ましくは、前記Dは、下記化学式2～化学式4からなる群より選択される構造を有する化合物であるのが好ましい。

【0082】

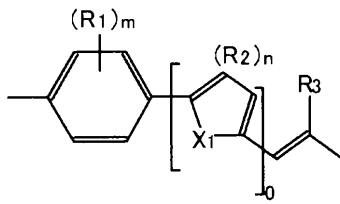
10

20

30

40

【化 1 3】

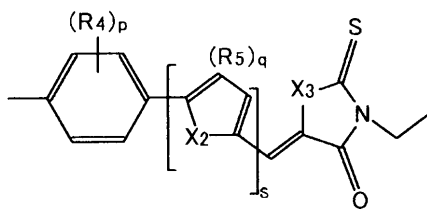


. . . (化学式 2)

10

【 0 0 8 3】

【化 1 4】

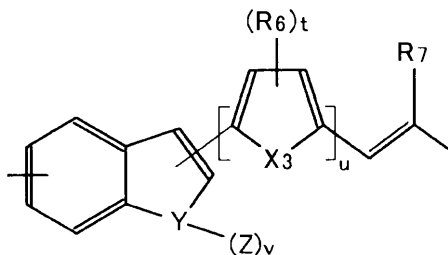


. . . (化学式 3)

20

【 0 0 8 4】

【化 1 5】



. . . (化学式 4)

30

【 0 0 8 5】

上記化学式 2 ~ 化学式 4 において、 $R_1 \sim R_7$ は、各々独立的に水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、 $X_1 \sim X_3$ は、各々独立的に酸素または硫黄であり、 Y は、酸素、硫黄及び窒素からなる群より選択され、 Z は置換または非置換された芳香族炭化水素基、置換または非置換されたヘテロ環基及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、 m 及び p は、各々独立的に 1 ~ 4 の整数であり、 n 、 q 及び t は、各々独立的に 1 または 2 であり、 o 、 s 及び u は、各々独立的に 0 ~ 4 の整数であり、 v は、0 または 1 である。

40

【 0 0 8 6】

50

前記化学式 4 で、前記 Z は、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される置換基で置換されていてもよい。

【0087】

また、t 及び u は、1 または 2 であることが好ましい。

【0088】

前記 E は、酸性作用基である。具体的には、前記 E は、例えば、カルボキシ基、亜リン酸基、スルホン酸基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、オキシカルボキシ酸、酸アミド、ほう酸基、スクアリン酸基及びこれらの組み合わせからなる群より選択される置換基であるのが好ましく、より好ましくはカルボキシ基である。

10

【0089】

また、前記色素は、前記化学式 1 において、A 及び B のうちの少なくとも 1 つは置換または非置換されたフルオレニル基であり、好ましくは A 及び B とともに置換または非置換されたフルオレニル基であり、前記 D は、前記化学式 2 ~ 化学式 4 からなる群より選択される構造を有し、E は、カルボキシ基であるのが好ましい。

【0090】

最も好ましくは、前記色素は、下記化学式 5 ~ 化学式 10 の構造を有する化合物と、これらの混合物からなる群より選択されるものを含む。

20

【0091】

【化 16】

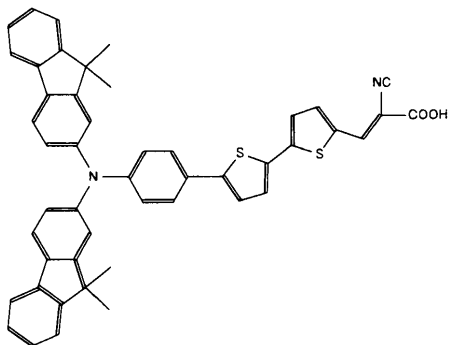


... (化学式 5)

30

【0092】

【化 1 7】

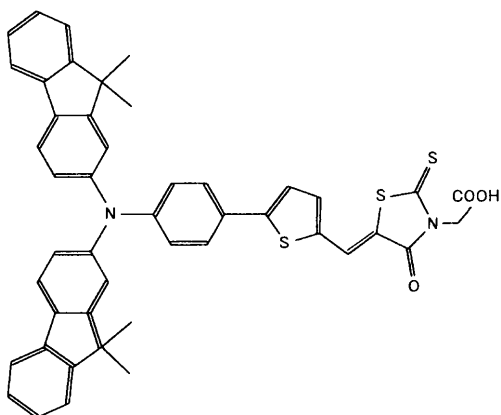


... (化学式 6)

10

【 0 0 9 3】

【化 1 8】

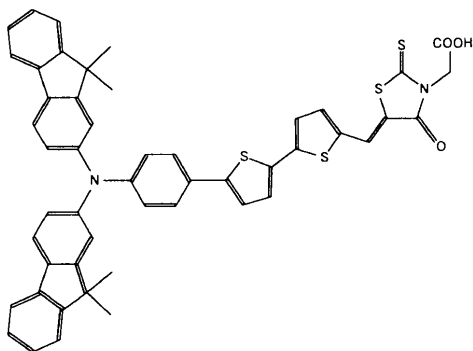


... (化学式 7)

20

【 0 0 9 4】

【化 1 9】

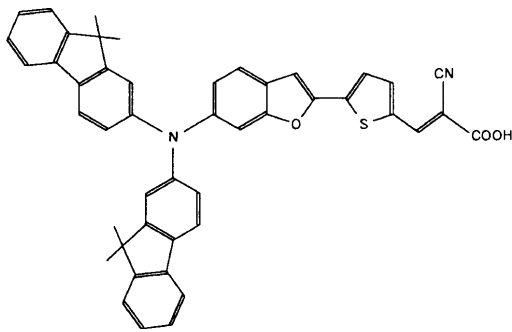


... (化学式 8)

40

【 0 0 9 5】

【化 2 0】

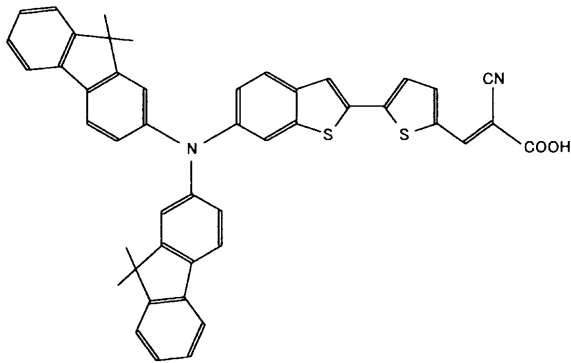


・・・ (化学式 9)

10

【 0 0 9 6】

【化 2 1】



・・・ (化学式 1 0)

20

【 0 0 9 7】

前記色素増感太陽電池用色素は、アニリン構造でアルキル置換基の代わりにフルオレニル作用基を導入したり、或いはフェニル基の代わりにベンゾフラン、ベンゾチオフェンまたはインドール作用基を導入したりすることによって、太陽電池用光吸収層などに適用されて光電変換効率を改善させ、開放電圧を上昇させる。

30

【 0 0 9 8】

本発明はまた、前記色素を含む色素増感太陽電池を提供する。

【 0 0 9 9】

より詳しくは、前記色素増感太陽電池は、伝導性透明基板を含む第 1 電極と、前記第 1 電極の一方の面に形成された光吸収層と、前記光吸収層が形成された第 1 電極に対向して配置される第 2 電極と、前記第 1 電極と第 2 電極との間に配設される電解質と、を含み、前記光吸収層は、半導体微粒子及び前記色素を含む。

40

【 0 1 0 0】

図 1 は、本発明の一実施形態による色素増感太陽電池の構造を概略的に示す断面図である。

【 0 1 0 1】

図 1 を参照してより詳しく説明すると、色素増感太陽電池 1 0 は、2 つの透明板状電極（第 1 電極 1 1 及び第 2 電極 1 4）が互いに面接合されたサンドイッチ構造を有する。前記透明電極のうちのいずれか 1 つの透明電極 1 1 は、その相対電極 1 4 と対向する一面に光吸収層 1 2 が形成される。前記光吸収層 1 2 には、半導体微粒子と、前記半導体微粒子に吸着し、可視光吸収で電子が励起される光感応色素と、が含まれる。また、この 2 つの電極の間の空間は、酸化還元用電解質 1 3 で充填される。

50

【0102】

色素増感太陽電池10内に太陽光が入射されると、光量子はまず光吸収層12内の色素分子に吸収され、これによって色素分子は基底状態から励起状態に電子移転して電子-ホール対を作る。前記励起状態の電子は、半導体微粒子界面の伝導帯に注入され、注入された電子は界面を通過して第1電極11に伝達される。その後、外部回路を通過して相対電極である第2電極14に移動する。一方、電子遷移結果で酸化された色素は、電解質層13内酸化-還元カップルのイオンによって還元され、酸化された前記イオンは、電荷中性を成立するために第2電極14の界面に到達した電子と還元反応することで、前記色素増感太陽電池が作動する。

【0103】

前記第1電極 (working electrode、半導体電極) 11は、透明基板及び前記透明基板上に形成される導電層を含む。

【0104】

前記透明基板としては、外部光の入射が可能な透明性を有する物質であれば特に限定されずに使用することができる。したがって、前記透明基板は、ガラスまたはプラスチックからなることができる。前記プラスチックの具体的な例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリプロピレン (PP)、ポリイミド (PI)、トリアセチルセルロース (TAC)、ポリエーテルサルホン、またはこれらの共重合体などがある。

【0105】

また、前記透明基板は、Ti、In、Ga及びAlからなる群より選択された物質でドーピングされてもよい。

【0106】

前記透明基板上には、導電層が位置する。

【0107】

前記導電層は、酸化インジウムスズ (ITO)、フッ素ドーブ酸化スズ (FTO)、ZnO - (Ga_2O_3 または Al_2O_3)、酸化錫、アンチモンティンオキシド (ATO)、酸化亜鉛及びこれらの組み合わせからなる群より選択される伝導性金属酸化物を含み、より好ましくは伝導性、透明性及び耐熱性に優れた SnO_2 または費用面で安いITOを含むことができる。

【0108】

前記導電層は、前記伝導性金属酸化物の単一膜または多層膜からなることができる。

【0109】

前記光吸収層12は、半導体微粒子及び前記半導体微粒子に吸着され、可視光吸収で電子が励起される本発明の一実施形態による色素を含む。

【0110】

前記半導体微粒子は、シリコンで代表される単体半導体 (elementary substance semiconductor) の他に、化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物などを使用することができる。

【0111】

前記半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアになってアノード電流を提供するn型半導体であるのが好ましい。前記化合物半導体としては、例えば、Ti、Zr、Sr、Zn、In、Yr、La、V、Mo、W、Sn、Nb、Mg、Al、Y、Sc、Sm、Ga、In及びTiSrからなる群より選択される金属の酸化物を使用することができる。好ましくは、前記半導体微粒子としては、例えば、Si、 TiO_2 、 SnO_2 、ZnO、 WO_3 、 Nb_2O_5 または TiSrO_3 などがあり、より好ましくは、アナターゼ型の TiO_2 を使用することができる。前記半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、これらを単独または2種類以上混合して使用することもできる。

【0112】

また、前記半導体微粒子は、その表面に吸着した色素により多くの光を吸収させるため

10

20

30

40

50

に、表面積が大きいことが好ましい。そのために前記半導体微粒子は、50 nm以下の平均粒子直径を有するのが好ましく、15～25 nmの平均粒子直径を有することがより好ましい。粒子直径が50 nmを超える場合には、表面積が小さくなって色素の吸着量も小さくなるため触媒効率が低下するおそれがあるため好ましくない。

【0113】

前記色素は、上述の通りである。

【0114】

前記光吸収層は、更に、太陽電池の光電効率を向上させるために前記色素と共に下記化学式11の構造を有する化合物からなる群より選択される添加剤をさらに含むことができる。

【0115】

【化22】

Q-CO₂H . . . (化学式11)

【0116】

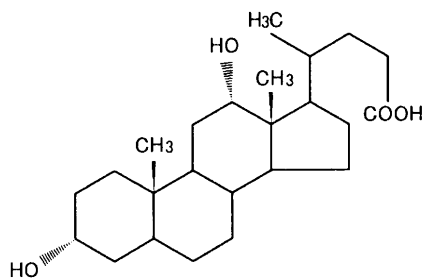
ここで、前記化学式11において、Qはアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アルキルスルホニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びヘテロ環基からなる群より選択される。

【0117】

より好ましくは、前記添加剤は、下記化学式12の構造を有するジオキシコリン酸である。

【0118】

【化23】



. . . (化学式12)

【0119】

前記添加剤は、色素100質量部に対して100～3000質量部含まれるのが好ましく、より好ましくは100～2000質量部が含まれる。添加剤の含量が100質量部未満であると色素が固まる現象が起こって好ましくなく、3000質量部以上であると色素吸着量が低下して好ましくない。

【0120】

前記のような組成の光吸収層は、25 μm以下、好ましくは1～25 μmの厚さ、より好ましくは5～25 μmの厚さを有する。光吸収層の厚さが25 μm以上であると構造上の理由で直列抵抗が大きくなり、その結果透明電極までの電子伝達効率が落ちて変換効率が低下するおそれがあるため好ましくない。したがって、光吸収層の膜厚さを25 μm以下にすることでその機能を維持しながら直列抵抗を低く維持して変換効率の低下を防止することができる。

【0121】

前記第2電極 (counter electrode、相対電極) 14としては、導電性物質であればいずれも制限なく使用することができ、絶縁性物質であっても第1電極と対向する側に導電層が設置されていれば使用することができる。具体的にはPt、Au、Ni、Cu、Ag、In、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、C、伝導性高分子及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【0122】

好ましくは、前記第2電極14は透明基板と、前記第1電極11と対向配置されるように前記透明基板上に形成される透明電極及び触媒電極(図示せず)を含む構造を有するのが好ましい。

【0123】

前記透明基板は、第1電極と同様にガラスまたはプラスチックからなることができる。前記プラスチックの具体的な例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリイミド、トリアセチルセルロース、ポリエーテルサルホンなどがある。

【0124】

前記透明基板上には透明電極が形成され、前記透明電極は、インジウムティン酸化物、フッ素ティン酸化物、アンチモンティン酸化物、亜鉛酸化物、錫酸化物、 $ZnO-Ga_2O_3$ 、 $ZnO-Al_2O_3$ 等の透明物質からなることができる。この時、透明電極は前記透明物質の単一膜または多層膜からなることができる。

【0125】

また、前記透明電極上には触媒電極が形成される。前記触媒電極は酸化-還元対を活性化させる役割を果たすもので、白金(Pt)、金(Au)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、炭素(C)、 WO_3 、 TiO_2 及び伝導性高分子などの伝導性物質を含む。

【0126】

また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で第1電極と対向する側は表面積を増加させることができる微細構造を有するのが好ましい。例えば、PtまたはAuの場合に、ブラック状態(本発明での“ブラック状態”とは担持体に担持されていない状態を意味する)であるのが、カーボンの場合には多孔質状態であるのが好ましい。特に、白金黒状態は白金の陽極酸化法、塩化白金酸処理などによって形成することができ、また、多孔質状態のカーボンはカーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法によって形成することができる。

【0127】

前記第1電極11の透明基板と第2電極14の透明基板は、接着剤、または超音波、熱、赤外線、振動などによる溶着または溶接法によって接合され、前記第2電極を貫通するホールを通して電解質13が注入されて第1電極11と第2電極14との間に電解質13が含浸される。前記電解質13はまた光吸収層12内に均一に分散される。

【0128】

前記電解質層13は、電解液からなる。前記電解液はヨウ化物(iodide)/トリヨウ化物(triiodide)対で酸化及び還元によって相対電極から電子を受けて色素に伝達する役割を果たし、この時、開放回路電圧は色素のエネルギー準位と電解質の酸化、還元準位の差によって決められる。

【0129】

前記電解液としては、例えばヨードをアセトニトリルに溶解した溶液などを使用することができるが、これに限定されるものではなく、ホール電導機能があるものであれば制限なく使用できる。

【0130】

第2電極14を貫通するホールは、接着剤及びカバーガラスによって密封される。本発明では電解質13が液状になったものを説明したが、固状の電解質も適用することができ

10

20

30

40

50

、これも本発明の範囲に属する。

【0131】

上述したような構造を有する本発明の一実施形態による色素増感太陽電池は、伝導性透明基板を使用して第1電極を製造する段階と、前記第1電極の一面に半導体微粒子及び色素を含む光吸収層を形成する段階と、第2電極を製造する段階と、前記光吸収層が形成された第1電極と第2電極が互いに対向するように第1電極及び第2電極を配置した後、第1電極と第2電極との間に電解質を充填及び密封する段階と、を含む製造法によって製造することができる。

【0132】

上述した構造を有する太陽電池の製造法は、当該分野に広く知られていて当該分野に務める者には十分に理解できる内容であるので、本明細書では詳細な説明を省略する。ただし、本発明の主な特徴である光吸収層の形成工程についてのみ詳しく説明する。

【0133】

まず、伝導性透明基板を用意して第1電極にする。

【0134】

前記第1電極は、前述の通りであり、その製造法は通常の製造法によって製造することができる。一例として、前記第1電極は透明基板上に電解メッキまたはスパッタリング、電子ビーム蒸着などのような物理気相蒸着(PVD)法を利用して導電性物質を含む導電層を形成することで製造することができる。

【0135】

次に、半導体微粒子を含むペーストを前記伝導性透明基板の一面にコーティング及び熱処理して多孔質膜の形態で半導体微粒子層を形成することができる。

【0136】

この時、コーティング法によって要求されるペーストの物性も少しずつ変わるが、一般にドクターブレードまたはスクリーン印刷などの方法でペーストをコーティングすることもでき、透明膜形成のためにはスピンコーティングまたはスプレー法を利用することもできる。この他にも一般的な湿式コーティング法を適用することができる。熱処理は、バインダーを添加した場合に400~600で30分程度実施するのが好ましく、バインダーを添加しない場合には200以下の温度で実施することができる。

【0137】

また、多孔質膜の多孔性を維持するための目的で、多孔質膜に高分子を添加して熱処理(400~600)すると多孔性をさらに高めることができる。この時、高分子としては熱処理後に有機物が残存しないものを使用するのが好ましい。具体的にはエチレンセルロース(EC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリビニルアルコール(PVA)またはポリビニルピリドン(PVP)等がある。このうち塗布法を含む塗布条件を考慮して適した分子量を有するものを適切に選択して使用する。このような高分子を添加すると、多孔性向上の他にも分散性向上、粘度増加で成膜性及び基盤との付着力も向上させることができる。

【0138】

前記製造された半導体微粒子層に色素を含む分散液を、噴射、塗布または浸漬して半導体微粒子に色素を吸着することで色素層を形成することができる。前記分散液は、色素と共に太陽電池の光電効率を高める添加剤をさらに含んでもよい。前記添加剤は、前述の通りである。前記添加剤は、最終的に製造された太陽電池の光吸収層内に色素100質量部に対して100~3000質量部で含まれるように、分散液中に0.3~60mMの濃度で含まれるのが好ましく、より好ましくは5~40mMの濃度で含まれる。分散液中の添加剤含量が0.3mM未満であると色素かたまる現象が起こって好ましくなく、60mM以上であると色素吸着量が低下して好ましくない。

【0139】

色素の吸着は、色素を含む分散液に半導体微粒子層が形成された第1電極を浸漬させた

10

20

30

40

50

後、12時間程度経過すると自然吸着する。前記色素は、前述の通りである。また、前記色素を分散させる溶媒は特に限定されるわけではないが、アセトニトリル、ジクロロメタンまたはアルコール系溶媒などを使用することができる。

【0140】

また、前記色素を含む分散液は、長い波長の可視光吸収を改善して効率を向上させるために、多様なカラーの有機色素をさらに含むことができる。この時、有機色素としてはクマリン (Cumarine) またはポルフィリン (porphyrin) の一種であるフェオフォルバイド a (pheophorbide a) 等を使用することができる。

【0141】

前記色素層が形成された後、溶媒洗浄などの方法で吸着されていない色素を洗浄することで光吸収層を製造することができる。 10

【0142】

別途の伝導性透明基板上に電解メッキまたはスパッタリング、電子ビーム蒸着などの物理気相蒸着法 (PVD) を利用して導電性物質を含む導電層を形成し、第2電極を準備する。

【0143】

前記光吸収層と第2電極が互いに対向するように第1電極及び第2電極を配置した後、光吸収層と第2電極との間に電解質を充填及び密封して、本発明の一実施形態による色素増感太陽電池を製造する。

【0144】

前記第1電極及び第2電極は、接着剤を使用して面接合されることができる。接着剤としては熱可塑性高分子フィルムを用いることができ、一例として商品名 surlyn (デュボン社製) を使用することができる。このような熱可塑性高分子フィルムを2つの電極の間に位置させた後、加熱プレスして密閉する。接着剤の他の種類としてはエポキシ樹脂または紫外線 (UV) 硬化剤を用いることができ、この場合には熱処理またはUV処理した後に硬化しても良い。 20

【実施例】

【0145】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。 30

【0146】

(実施例1：色素増感太陽電池の製造)

下記反応式1での反応によって、色素5を合成した。反応式1を参照して色素5の合成過程をより詳しく説明すると、フルオレン (6g、0.036mol、Aldrich社製) にヨード (4g、0.016mol)、過ヨウ素酸 (periodic acid、1.76g、0.008mol)、蒸溜水 (10ml)、硫酸 (1ml) 及び酢酸 (40ml) を添加して製造した混合溶液をヨード色がなくなるまで90で反応させた。反応が完了した混合溶液に過剰の蒸溜水を入れた後、ブフナー漏斗を利用してろ過した。ろ過で得られたろ過物を水で複数回洗って乾燥し、結果として得られた乾燥物に少量のアセトンを入れた後、低温に維持して淡黄色の2-ヨード-9-フルオレン (5a) を製造した。 40

【0147】

上記で製造された2-ヨード-9-フルオレン (5a; 3.5g、0.012mol) にテトラヒドロフラン (50ml) を添加した後、0でポタシウムt-ブトキシド (2.7g、0.024mol) を徐々に添加し、次いでヨードメタン (1.5ml、0.024mol、Aldrich社製) をさらに添加して混合溶液を製造した。製造された混合溶液を一時間程度攪拌した後、蒸留して溶液中の溶媒を全て除去した、結果として得られた乾燥物をクロマトグラフィ (展開剤 = ジクロロメタン : ヘキサン = 1 : 10体積比) で分離して純粋な白い生成物、2-ヨード-9,9-ジメチル-フルオレン (5b) を得た。

【0148】

製造された2-ヨード-9,9-ジメチル-フルオレン(5b:4.7g、0.015mol)に4-プロモアニリン(1.2g、0.007mol)、1,10-フェナンスロリン(0.06g、0.0003mol)、ヨウ化銅(CuI:copper iodide):0.03g、0.0003mol)及び水酸化カリウム(3g、0.053mol)を添加した後、トルエン(50ml)の中で130以上の温度で20時間反応させた。反応が完了した混合溶液を蒸留して溶媒を全て除去し、結果として得られた乾燥物をジクロロメタンで抽出した後、クロマトグラフィ(展開剤:ジクロロメタン:ヘキサン1:10体積比)で分離してN,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリン(5c)を得た。

10

【0149】

上記で製造されたN,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリン(5c:2.4g、0.0043mol)に触媒テトラキストリフェニルホスフィン(0.35g、0.0003mol)を添加し、2-チオフェンボロン酸(0.7g、0.005mol、Aldrich社製)水溶液(KOH、2M、30mol)を添加し、テトラヒドロフラン(50ml)をさらに添加して製造した混合溶液を90で15時間維持した。混合溶液の温度を常温に下げた後、混合溶液の中の溶媒を全て除去し、クロマトグラフィ(展開剤:エチレンアセテートヘキサン=1:10の体積比)で分離して淡黄色の固体、2-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]チオフェン(5d)を得た。

20

【0150】

前記2-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]チオフェン(5d:1g、0.002mol)にジメチルフォルムアミド(30ml)を添加した後、0でホスホラスオキシクロライド(0.002ml、0.003mol)を徐々に添加して製造した混合溶液を常温で30分間反応させた。反応完了した混合溶液を蒸留して溶液中の溶媒を全て除去し、クロマトグラフィ(展開剤:酢酸エチル:ヘキサン=1:1体積比)で分離して赤色の固体、5-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-チオフェン-2-カルボキシアルデヒド(5e)を得た。

【0151】

製造された5-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-チオフェン-2-カルボキシアルデヒド(5e:0.14g、0.00024mol)にシアノ酢酸(0.031g、0.00036mol)及びアセトニトリル(30ml)を添加した後、ピペリジン(0.023ml、0.00024mol)をさらに添加して製造した混合溶液を12時間の間に加熱して反応を完了した。反応が完了した混合溶液を蒸留して溶液中の溶媒を全て除去した。結果として得られた乾燥物をジクロロメタンに溶解した後、水で洗浄してジクロロメタン有機溶媒のみを抽出して乾燥剤硫酸マグネシウム(MgSO₄)を利用して乾燥した。結果として得られた乾燥物をクロマトグラフィ(展開液:酢酸エチル:ヘキサン=1:1体積比)で分離して3-{5-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-チオフェン-2-イル}-2-シアノ-アクリルリクエキシド(5)を得た。

30

40

【0152】

インジウムドーピングされた錫酸化物透明伝導体上に粒径5~15nm程度の酸化チタニウム分散液をドクターブレード法を利用して1cm²面積に塗布し、450で30分間熱処理焼成工程によって18µm厚さの多孔性酸化チタニウム厚膜を製作した。その後、80で試片を維持した後、前記製造された化学式5の構造を有する化合物をエタノールに溶解した0.3mMの色素分散液に浸漬して色素吸着処理を12時間以上実施した。その後、色素吸着した多孔性酸化チタニウム厚膜をエタノールを利用して洗浄し、常温乾燥して光吸収層が形成された第1電極を製造した。

【0153】

第2電極には、インジウムドーピングされた酸化錫透明伝導体上にスパッタを利用して

50

約 200 nm 厚さで Pt 層を蒸着した。電解液注入のために 0.75 mm 直径のドリルを利用して微細孔を作って第 2 電極を製作した。

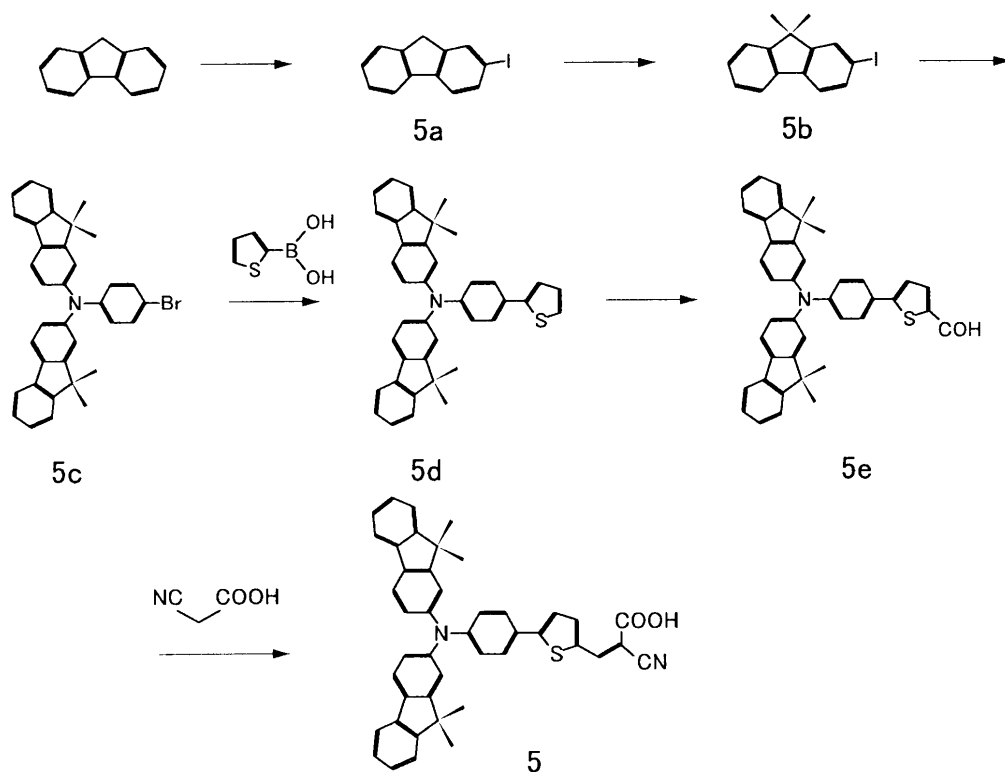
【0154】

60 μm 厚さの熱可塑性高分子フィルムを第 1 電極と第 2 電極の間に介して 100 で 9 秒間圧着させることで 2 つの電極を接合させた。第 2 電極に形成された微細孔を通して酸化還元電解質を注入し、カバーガラスと熱可塑性高分子フィルムを利用して微細孔を密封することによって色素増感太陽電池を製作した。この時、利用された酸化 - 還元電解質は 0.62 M の 1, 2 - ジメチル - 3 - ヘキシルイミダゾリウムヨウ化物、0.5 M の 2 - アミノピリミジン、0.1 M の LiI と 0.05 M の I₂ をアセトニトリル溶媒に溶解したものを利用した。

10

【0155】

【化 2 4】



20

30

... (反応式 1)

【0156】

(実施例 2 : 色素増感太陽電池の製造)

下記反応式 2 に示されているように、前記実施例 1 での N, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル)アニリン (5c : 0.54 g, 0.00097 mol) に触媒テトラキストリフェニルホスフィン (0.08 g, 0.00007 mol) を添加し、2, 2' - ビチオフエン (3 g, 0.009 mol, Aldrich 社製) にテトラヒドロフラン (40 ml) を添加した後、さらに -78 でノーマル - ブチルリチウム (12.5 ml, 0.009 mol) を徐々に添加して製造した混合溶液を常温で維持し、トリメチルボレート (1.2 ml, 0.0099 mol, Aldrich 社製) を添加して水で加水分解して得られた 5 - {2, 2' - ビチオフエン} ボロニックエキシド (5f : 0.25 g, 0.0012 mol) の水溶液をさらに添加して製造した混合溶液を 90 で 15 時間維持した。混合溶液の温度を常温に下げた後、溶液中の溶媒を全て除去し、ク

40

50

クロマトグラフィ（展開剤：エチレンアセテートヘキサン＝１：１０）で分離して淡黄色の固体、２-[N,N-ビス(９,９-ジメチルフルオレン-２-イル)フェニル]-５,５'-ピチオフェン(５g)を得た。

【０１５７】

製造された２-[N,N-ビス(９,９-ジメチルフルオレン-２-イル)フェニル]-５,５'-ピチオフェン(５g:０.６７g、０.００１mol)にジメチルフォルムアミド(２０ml)を添加した後、０でホスホラスオキシクロライド(１.１２ml、０.００１２mol)を徐々に添加して製造された混合溶液を常温で３０分間維持して反応を完了した。反応が完了した混合溶液を蒸留して溶液中の溶媒を全て除去し、得られた乾燥物をクロマトグラフィ（展開剤：酢酸エチル：ヘキサン＝１：１体積比）で分離して赤色の固体、５'-[N,N-ビス(９,９-ジメチルフルオレン-２-イル)フェニル]-２,２'-ピチオフェン-５-カルボキシアルデヒド(５h)を得た。

10

【０１５８】

製造された５'-[N,N-ビス(９,９-ジメチルフルオレン-２-イル)フェニル]-２,２'-ピチオフェン-５-カルボキシアルデヒド(５h:０.２３g、０.０００３４mol)とシアノ酢酸(０.０５g、０.０００５２mol)にアセトニトリル(３０ml)を添加して製造した混合溶液にピペリジン(０.０４ml、０.０００３４mol)をさらに添加した後、１２時間加熱して溶液中の溶媒を全て除去した。結果として得られた乾燥物をジクロロメタンに溶解した後、水で洗浄してジクロロメタン有機溶媒のみを抽出して乾燥剤硫酸マグネシウム(MgSO₄)を利用して乾燥した。結果として得られた乾燥物をクロマトグラフィ（展開剤：酢酸エチル：ヘキサン＝１：１体積比）で分離して３-{５'-[N,N-ビス(９,９-ジメチルフルオレン-２-イル)フェニル]-２,２'-ピチオフェン-５-イル}-２-シアノ-アクリルリクエキシド(６)を製造した。

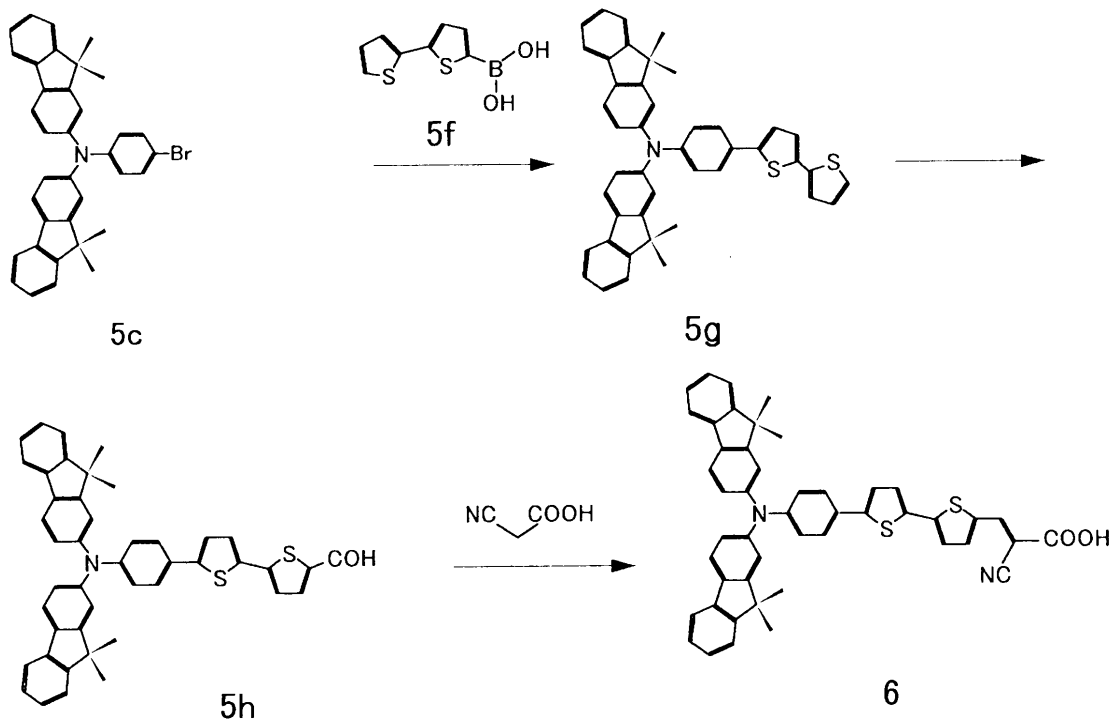
20

【０１５９】

色素として製造された化学式６の構造を有する化合物を使用したことを除いては、前記実施例１と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【０１６０】

【化 2 5】



・・・ (反応式 2)

【 0 1 6 1】

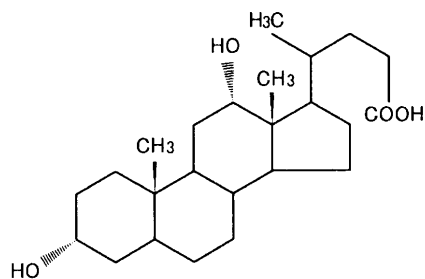
(実施例 3 : 色素増感太陽電池の製造)

前記実施例 1 において色素分散液中に 5 mM の濃度で下記化学式 1 2 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

30

【 0 1 6 2】

【化 2 6】



・・・ (化学式 1 2)

【 0 1 6 3】

(実施例 4 : 色素増感太陽電池の製造)

前記実施例 1 において色素分散液中に 40 mM の濃度で前記化学式 1 2 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 6 4】

(実施例5：色素増感太陽電池の製造)

下記反応式3での反応によって色素9を合成した。反応式3を参照して色素9の合成過程をより詳しく説明すると、まず、2-ヨード-5-ニトロフェノールアセテート(9a、1.00g、3.8mmol)、2-トリメチルシリルアセチル-5-チオフェン-カルボキシアルデヒド2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイルアセタル(9b)(1.11g、3.8mmol)、 K_2CO_3 (1.05g、7.6mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (5mol%)及びCuI(5mol%)をジメチルアミン(10mL)とアセトニトリル(50mL)の混合溶媒中に溶解して製造した混合溶液を8時間還流及び攪拌した後、常温で冷却した。前記冷却された混合溶液に水(30mL)とジクロロメタン(50mL)を添加して有機層を抽出した。抽出した有機層を $MgSO_4$ で1次乾燥して再び真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(9c)を分離した。 10

【0165】

次に、メタノール(30mL)、ラネー-ニッケル(0.020g)及びヒドラジンハイドレート(0.097mL、2mmol)を混合して製造した混合溶液の温度を55~60に上昇させた後、前記分離された化合物(9c)を添加し、5時間還流及び攪拌した。還流及び攪拌された混合溶液中のラネー-ニッケルをろ過紙でろ過した後、ろ過液を乾燥して乾燥物を得た。水(30mL)とジクロロメタン(50mL)の混合溶媒に前記乾燥物を添加した後、有機層を抽出した。抽出した有機層を $MgSO_4$ で1次乾燥し、再び前記真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施してニトロ置換体を含む化合物(9d)を分離した。 20

【0166】

前記ニトロ置換体を含む合成した化合物(9d)(0.2g、0.6mmol)を、2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン(0.42g、1.3mmol)、炭酸カリウム(0.36g、2.7mmol)、銅(0.13g、0.2mmol)及び18-クラウン-6(0.02g、0.07mmol)と共に1, 2-ジクロロベンゼン(40mL)に溶解した後、48時間還流及び攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を冷却して溶解されなかった無機物質はろ過して除去した。ろ過液にアンモニア水溶液と水を混合した後、攪拌して有機層を抽出した。抽出した有機層を $MgSO_4$ で1次乾燥し、再び真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(9e)を分離した。 30

【0167】

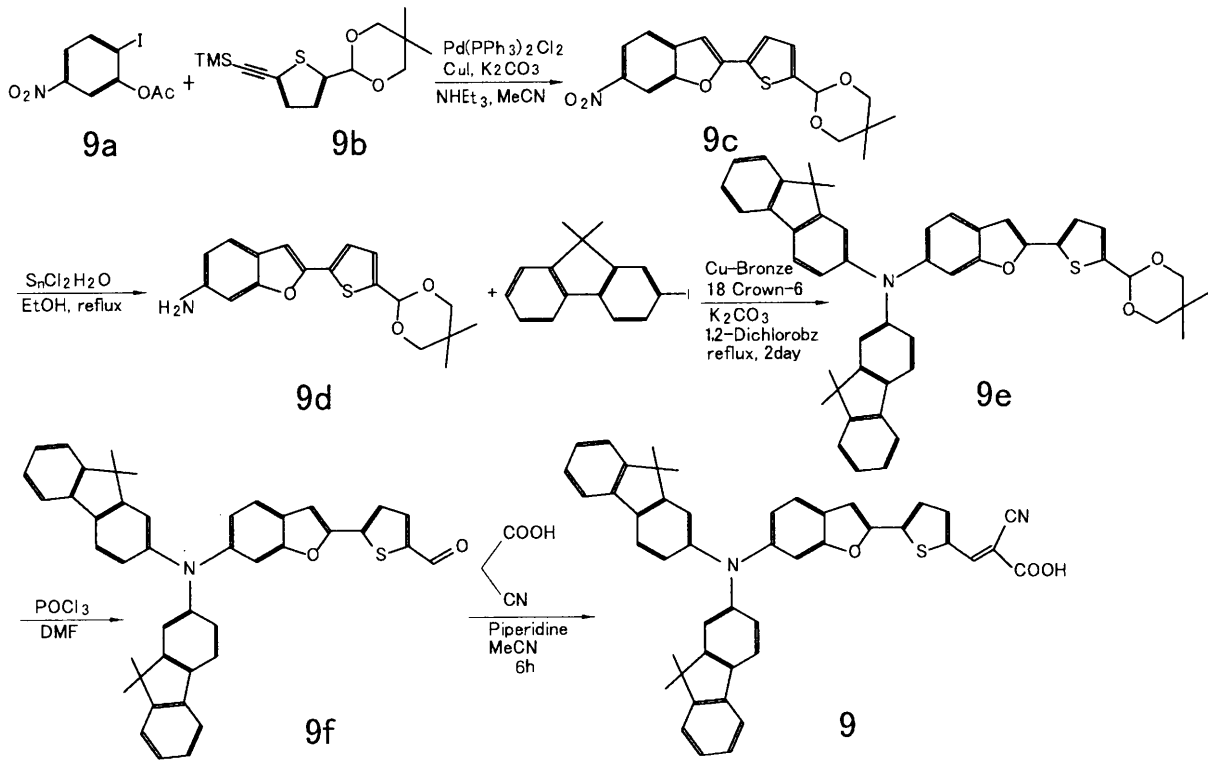
次に、テトラヒドロフラン(30mL)と水10mL)の混合溶媒に前記分離された化合物(9e)(0.1g、0.14mmol)を添加し、次いで、トリフルオロアセト酸(2mL)を徐々に滴加して混合溶液を製造した。前記混合溶液を常温で2時間攪拌した後、重曹(sodium bicarbonate)と水を添加して中和させた。ジクロロメタン(50mL)を前記混合溶液に添加して有機層を抽出した。抽出した有機層を $MgSO_4$ で1次乾燥させた後、再び真空下で2次乾燥し、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(9f)を分離した。

【0168】

前記化合物(9f)(0.03g、0.05mmol)を酢酸シアノ(0.01g、0.1mmol)と混合し、アセトニトリル(60mL)とピペリジン(0.003mL)の混合溶媒と混合して混合溶液を製造した。この混合溶液を6時間還流及び攪拌し、常温で冷却して有機層を抽出した。抽出された有機層を真空乾燥させた後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して目的化合物(9)を分離した。

【0169】

【化 2 7】



10

20

・・・ (反応式 3)

【0170】

インジウムドーピングされた錫酸化物透明伝導体上に粒径 5 ~ 15 nm 程度の酸化チタニウム分散液をドクターブレード法を利用して 1 cm^2 面積に塗布し、450 で 30 分間熱処理焼成工程によって 18 μm 厚さの多孔性酸化チタニウム厚膜を製作した。その後、80 で試片を維持した後、前記化学式 9 の構造を有する化合物をエタノールに溶解した 0.3 mM の色素分散液に 10 mM の濃度でジオキシコリン酸を添加した溶液に浸漬して色素吸着処理を 12 時間以上実施した。

30

【0171】

その後、色素吸着した多孔性酸化チタニウム厚膜をエタノールを利用して洗浄し、常温乾燥して光吸収層が形成された第 1 電極を製造した。

【0172】

第 2 電極にはインジウムドーピングされた酸化錫透明伝導体上にスパッタを利用して約 200 nm 厚さで Pt 層を蒸着した。電解液注入のために 0.75 mm 直径のドリルを利用して微細孔を作って第 2 電極を製作した。

【0173】

60 μm 厚さの熱可塑性高分子フィルムを第 1 電極と第 2 電極の間に介して 100 で 9 秒圧着させることによって 2 つの電極を接合させた。第 2 電極に形成された微細孔を通して酸化還元電解質を注入し、カバーガラスと熱可塑性高分子フィルムを利用して微細孔を密封することで色素増感太陽電池を製作した。この時、利用された酸化 - 還元電解質は 0.62 M の 1, 2 - ジメチル - 3 - ヘキシルイミダゾリウムヨウ化物、0.5 M の 2 - アミノピリミジン、0.1 M の LiI と 0.05 M の I_2 をアセトニトリル溶媒に溶解したものである。

40

【0174】

(実施例 6 : 色素増感太陽電池の製造)

下記反応式 4 での反応によって色素 10 を合成した。反応式 4 を参照して色素 10 の合

50

成過程をより詳しく説明すると、まず、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレン(10a) 6.5 g、20.3 mmol)、6-アミノベンゾ[b]チオフェン(10b、1.37 g、9.23 mmol)、炭酸カリウム(5.62 g、40.6 mmol)、銅(1.93 g、30.5 mmol)及び18-クラウン-6(0.29 g、1.11 mmol)を1,2-ジクロロベンゼン(70 mL)に溶解して製造した混合溶液を、48時間還流及び攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を冷却して溶解しなかった無機物質はろ過して除去した。ろ過液にアンモニア水溶液と水を混合した後、攪拌して有機層を抽出した。抽出した有機層をMgSO₄で1次乾燥して再び真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(10c)を分離した。

【0175】

10

前記分離された化合物(10c、0.5 g、0.93 mmol)をEt₂O(50 mL)に溶解した後、n-ブチルリチウム(0.64 mL、1.6 Mヘキサン)を徐々に滴加して混合溶液を製造した。3時間後、前記混合溶液にプロム(0.16 g、1.03 mmol)を0 で徐々に滴加して混合溶液を製造した。前記混合溶液を5%のKOH水溶液で中和させた後、有機層を抽出した。抽出した有機層をMgSO₄で1次乾燥させた後、再び真空下で2次乾燥してシリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(10d)を分離した。

【0176】

前記合成した化合物(10d、0.4 g、0.65 mmol)とトリブチル(5-(5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-イル)チオフェン-2-イル)スタンナン(0.47 g、0.97 mmol)、そしてPd(PPh₃)₄(0.075 g、0.065 mmol)をトルエン(50 mL)の混合溶媒中に溶解して製造した混合溶液を12時間還流及び攪拌した後、常温で冷却した。前記冷却された混合溶液に水(30 mL)とジクロロメタン(50 mL)を添加して有機層を抽出した。抽出した有機層をMgSO₄で1次乾燥し、再び真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(10e)を分離した。

20

【0177】

次いで、テトラヒドロフラン(30 mL)と水(10 mL)を前記合成した化合物(10e、0.3 g、0.41 mmol)が入っているフラスコに添加して混合溶液を製造した後、トリフルオロアセト酸(3 mL)を徐々に滴加した。前記混合溶液を常温で二時間攪拌した後、重曹と水を使用して中和させた。ジクロロメタン(50 mL)を前記中和させた混合溶液に攪拌した後、有機層を抽出した。抽出した有機層をMgSO₄で1次乾燥して再び真空下で2次乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して化合物(10f)を分離した。

30

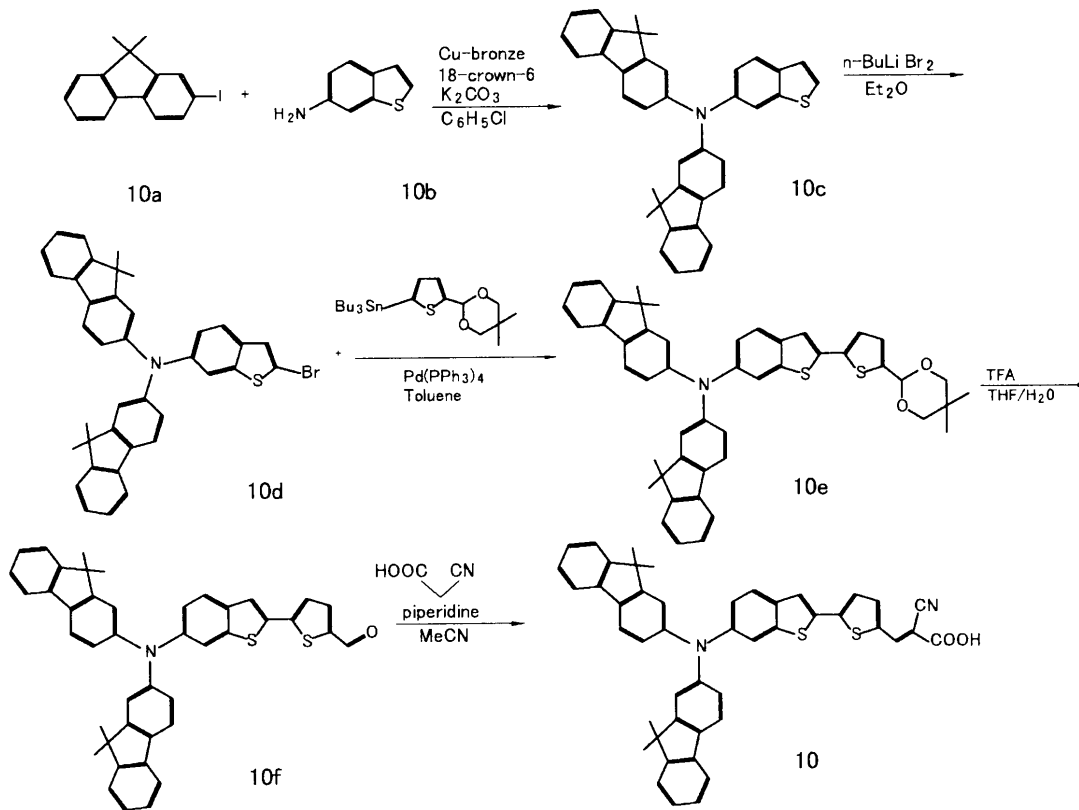
【0178】

次に、合成した化合物(10f、0.26 g、0.40 mmol)と酢酸シアノ(0.07 g、0.80 mmol)を真空下で乾燥した後、アセトニトリル(60 mL)とピペリジン(0.039 mL、0.40 mmol)を混合して混合溶液を製造した。前記混合溶液を6時間還流及び攪拌した後、常温で冷却して有機層を抽出した。抽出された有機層を真空乾燥した後、シリカゲルを利用したクロマトグラフィを実施して目的化合物10を分離した。

40

【0179】

【化 2 8】



10

20

... (反応式 4)

【0180】

色素として前記化学式 10 の構造を有する化合物を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

30

【0181】

(実施例 7 : 色素増感太陽電池の製造)

前記実施例 5 において色素分散液中に 5 mM の濃度で前記化学式 12 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記実施例 5 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【0182】

(実施例 8 : 色素増感太陽電池の製造)

下記反応式 5 に示されているように、前記実施例 1 での 5'-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-チオフェン-2-カルボキシャルデヒド (5e : 0.179 g、0.00032 mol) にロダニン-3-酢酸 (0.065 g、0.00033 mol)、酢酸アンモニウム (0.01 g、0.00012 mol) 及び酢酸 (20 ml) を添加して製造した混合溶液を 120 °C で 1 時間加熱した後、常温で冷却した。混合溶液中の溶媒を全て除去して得られた乾燥物をジクロロメタンに溶解した後、水で洗浄してジクロロメタン有機溶媒のみを抽出し、乾燥剤硫酸マグネシウム (MgSO₄) を利用して乾燥した。結果として得られた乾燥物をクロマトグラフィ (展開剤 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 体積比) で分離して 2-5-(5-(4-(ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ)フェニル)チオフェン-2-イル)メチレン)-4-オキソ-2-チオキソチアゾリジン-3-イル)酢酸 (7) を製造した。

40

【0183】

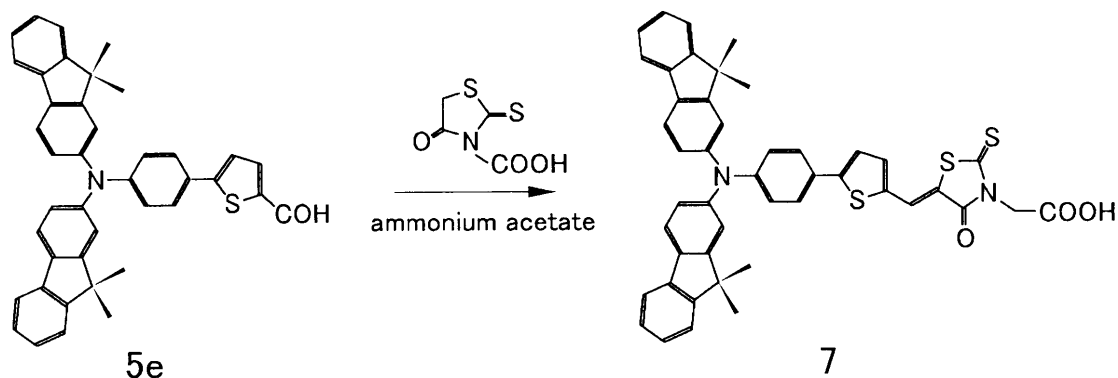
色素として前記製造された化学式 7 の構造を有する化合物を使用することを除いては、

50

前記実施例 3 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 8 4 】

【 化 2 9 】



10

・・・ (反応式 5)

20

【 0 1 8 5 】

(実施例 9 : 色素増感太陽電池の製造)

下記反応式 6 に示されているように、前記実施例 2 での 5'-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-2,2'-ピチオフェン-5-カルボキシアルデヒド (5h : 0.31g、0.00046mol) にロダニン-3-酢酸 (0.093g、0.00049mol)、酢酸アンモニウム (0.015g、0.00019mol) 及び酢酸 (30ml) を添加して製造した混合溶液を 120℃ で 1 時間程度加熱した後、常温で冷却した。混合溶液中の溶媒を全て除去して得られた乾燥物をジクロロメタンに溶解させ、水で洗浄した後、ジクロロメタン有機溶媒のみを抽出して乾燥剤硫酸マグネシウム (MgSO₄) を利用して乾燥した、結果として得られた乾燥物をクロマトグラフィ (展開剤 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 体積比) で分離して 2-(5-(5-(4-(ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ)フェニル)2,2'-ピチオフェン-5-イル)メチレン)-4-ヨード-2-サイオヨードサイアゾリン-3-イル)酢酸 (8) を製造した。

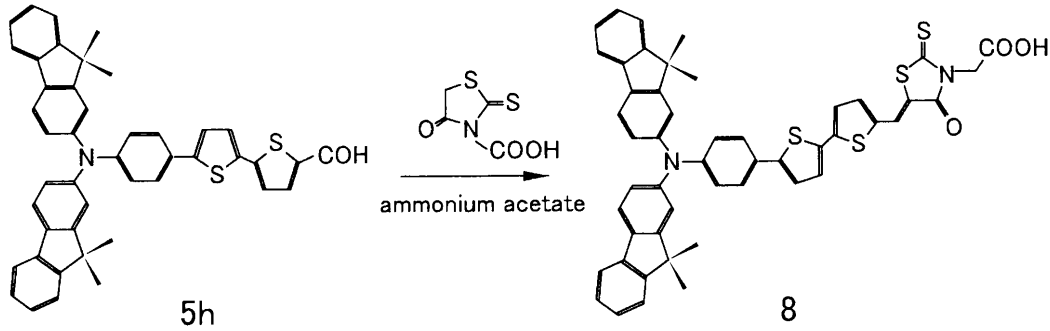
30

【 0 1 8 6 】

色素として前記製造された化学式 8 の構造を有する化合物を使用することを除いては、前記実施例 3 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 8 7 】

【化30】



10

・・・ (反応式6)

【0188】

(比較例1：色素増感太陽電池の製造)

インジウムドーピングされた酸化錫透明伝導体の上に粒径5～15nm程度の酸化チタン分散をドクターブレード法を利用して1cm²面積に塗布し、450℃で30分間熱処理焼成工程によって18μm厚さの多孔性酸化チタン厚膜を製作した。その後、80℃で試片を維持し、下記化学式13の構造を有する化合物をエタノールに溶解させた0.3mMの色素分散液に浸漬して色素吸着処理を12時間以上実施した。その後、色素吸着した多孔性酸化チタン厚膜をエタノールを利用して洗浄して常温乾燥し、光吸収層が形成された第1電極を製造した。

20

【0189】

第2電極にはインジウムドーピングされた酸化錫透明伝導体上にスパッタを利用して約200nm厚さでPt層を蒸着した。電解液注入のために0.75mm直径のドリルを利用して微細孔を作って第2電極を製作した。

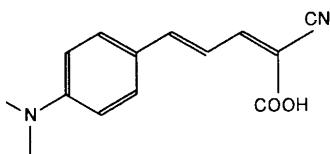
【0190】

60μm厚さの熱可塑性高分子フィルムを第1電極と第2電極の間に介して100℃で9秒圧着させることによって2つの電極を接合させた。第2電極に形成された微細孔を通して酸化還元電解質を注入し、カバーガラスと熱可塑性高分子フィルムを利用して微細孔を密封することで色素増感太陽電池を製作した。この時、利用された酸化-還元電解質は0.62Mの1,2-ジメチル-3-ヘキシルイミダゾリウムヨウ化物、0.5Mの2-アミノピリミジン、0.1MのLiIと0.05MのI₂をアセトニトリル溶媒に溶解したものである。

30

【0191】

【化31】



・・・ (化学式13)

40

【0192】

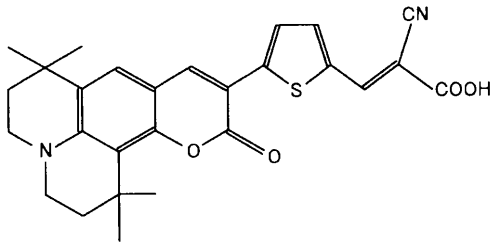
(比較例2：色素増感太陽電池の製造)

50

色素として下記化学式 1 4 の化合物を使用したことを除いては、前記比較例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 9 3 】

【 化 3 2 】



10

... (化学式 1 4)

【 0 1 9 4 】

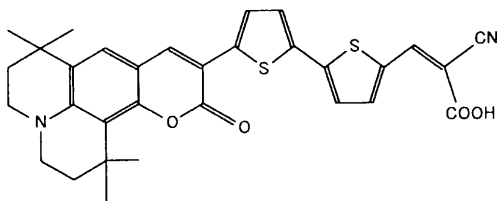
(比較例 3 : 色素増感太陽電池の製造)

色素として下記化学式 1 5 の化合物を使用したことを除いては、前記比較例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 9 5 】

【 化 3 3 】

20



... (化学式 1 5)

30

【 0 1 9 6 】

(比較例 4 : 色素増感太陽電池の製造)

前記比較例 3 において色素分散液中に 4 0 m M の濃度で前記化学式 7 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記比較例 3 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 9 7 】

(比較例 5 : 色素増感太陽電池の製造)

前記比較例 1 において色素分散液中に 1 0 m M の濃度で前記化学式 7 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記比較例 1 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

40

【 0 1 9 8 】

(比較例 6 : 色素増感太陽電池の製造)

前記比較例 2 において色素分散液中に 1 0 m M の濃度で前記化学式 7 のジオキシコリン酸をさらに添加したことを除いては、前記比較例 2 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【 0 1 9 9 】

(比較例 7 : 色素増感太陽電池の製造)

前記比較例 3 において色素分散液中に 1 0 m M の濃度で前記化学式 7 のジオキシコリン

50

酸をさらに添加したことを除いては、前記比較例 3 と同様な方法で実施して色素増感太陽電池を製造した。

【0200】

前記実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 7 で製造された色素増感太陽電池に対して光電流電圧を測定し、測定された光電流曲線から開放電圧 (Voc)、電流密度 (Jsc) 及び充填係数 (FF) を計算した。また、これから太陽電池の効率を評価した。

【0201】

この時、光源としてはキセノンランプ (Oriental, 01193) を使用し、前記キセノンランプの態様条件 (AM1.5) は標準太陽電池 (Certificate No. C-ISE369, Type of material: Mono-Si+KG フィルター) を使用して補正した。結果を下記表 1 及び図 2、3 に示した。 10

【0202】

【表 1】

	開放電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	F. F	効率 (%)
実施例 1	0.69	10.71	64	4.72
実施例 2	0.66	10.71	66	4.67
実施例 3	0.67	11.61	66	5.15
実施例 4	0.69	12.16	71	5.96
実施例 5	0.70	14.39	66	6.65
実施例 6	0.74	15.33	66	7.43
比較例 1	0.53	4.57	53	1.29
比較例 2	0.55	7.35	64	2.61
比較例 3	0.56	9.07	58	2.91
比較例 4	0.57	10.61	65	3.93
比較例 5	0.53	4.57	53	1.29
比較例 6	0.55	7.35	64	2.61
比較例 7	0.56	9.07	58	2.91

20

30

【0203】

表 1 において、実施例 1 ~ 6 の太陽電池での開放電圧 (Voc) は全て 0.66 V 以上である反面、比較例 1 ~ 7 の太陽電池の開放電圧は 0.6 V 以下であった。また、電流密度及び充填係数も実施例 1 ~ 6 の色素増感太陽電池が比較例 1 ~ 7 の色素増感太陽電池にほとんど高く、その結果実施例 1 ~ 6 の色素増感太陽電池が比較例 1 ~ 7 の色素増感太陽電池に比べて顕著に優れた光電効率を示した。これから実施例 1 ~ 6 の色素増感太陽電池に含まれる本発明の色素が比較例 1 ~ 7 に使用された色素に比べて優れた効果を示すことを確認することができた。 40

【0204】

また、実施例 1 及び 2 の太陽電池と実施例 3 及び 4 の太陽電池を比較した結果、添加剤としてジオキシコリン酸を含む実施例 3 及び 4 の色素増感太陽電池が色素のみを含む実施例 1 及び 2 の色素増感太陽電池に比べて開放電圧、電流密度、充填係数及び光電効率面でもより優れた特性を示した。また、このような光電効果は添加剤の濃度が増加するほど増加した。

【0205】

図 2 は、前記実施例 1 及び実施例 3 の色素増感太陽電池に対する単位波長での光電荷収率の変化 (IPCE: Incident photon to Current Efficiency) を示すグラフである。 50

【0206】

図2に示されているように、本発明のフルオレニル基含有有機色素と添加剤を共に含む実施例3の太陽電池がフルオレニル基含有有機色素のみを単独で含む実施例1の太陽電池に比べて単位波長での過電荷収率がさらに高かった。つまり、本発明のフルオレニル作用基が導入された有機色素はジオキシコリン酸のようにTiO₂に負吸着されることでフルオレニル基含有有機色素単独で使用する場合に比べてより増加した電流量を示すことが分かった。

【0207】

また、図3は前記実施例5、6及び比較例7の色素増感太陽電池に対する単位波長での光電荷収率の変化(IPCE)を示すグラフである。

10

【0208】

通常光電荷収率が80%以上であると非常に優れた光電変換効率を示す色素であると言える。図3のように、実施例5は90%、実施例6は約83%の高い光電荷収率を示した。これに反し、比較例7の場合みは約50%の光電荷収率を示した。

【0209】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【図面の簡単な説明】

20

【0210】

【図1】本発明の一実施形態による色素増感太陽電池を概略的に示す模式図である。

【図2】前記実施例1及び実施例3の色素増感太陽電池に対する単位波長における光電荷収率の変化(IPCE)を示すグラフである。

【図3】前記実施例5、実施例6及び比較例7の色素増感太陽電池に対する単位波長における光電荷収率の変化(IPCE)を示すグラフである。

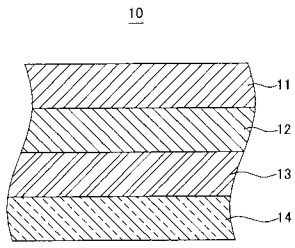
【符号の説明】

【0211】

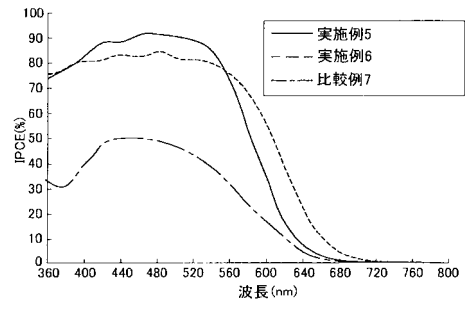
- 10 色素増感太陽電池
- 11 第1電極
- 12 光吸収層
- 13 電解質層
- 14 第2電極

30

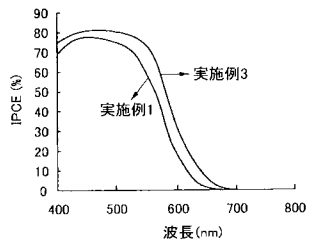
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 高 在中

大韓民国忠清南道燕岐郡烏致院邑瑞倉里 高麗大学校科学技術大学 4階 4 1 7号

(72)発明者 金 相勳

大韓民国忠清南道燕岐郡烏致院邑瑞倉里 高麗大学校科学技術大学 4階 4 1 7号

(72)発明者 文 スウ 津

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 5 7 5 番地

(72)発明者 姜 文盛

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 5 7 5 番地

(72)発明者 權 問 ソク

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 5 7 5 番地

Fターム(参考) 4H056 CA01 CB06 CB07 CC01 CC06 CD08 CE03 DD12 DE04 EA12

5F051 AA14 CB27 FA04

5H032 AA06 AS16 CC16 EE04 EE16 EE20