



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월02일
(11) 등록번호 10-1125391
(24) 등록일자 2012년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/04 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7004852
(22) 출원일자(국제) 2005년07월29일
심사청구일자 2010년07월06일
(85) 번역문제출일자 2007년02월28일
(65) 공개번호 10-2007-0085221
(43) 공개일자 2007년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/CH2005/000452
(87) 국제공개번호 WO 2006/010290
국제공개일자 2006년02월02일
(30) 우선권주장
04405484.9 2004년07월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
EP01091373 A1
European J. Org. Chem. 2002. pp. 3024~3033
전체 청구항 수 : 총 21 항

(73) 특허권자
에플 뿔리떼끄니 빼테랄 드 로잔느 (으베에프엘)
스위스 씨에이치-1015 로잔느 까르띠에 드 리노바
씨옹 - 제이 으베에프엘-떼떼오
(72) 발명자
잔케루딘, 샤이크 모하메드
스위스, 쉐아쉬-1020, 아베뉴 롱게말레 12
클라인, 쉐드릭
스위스, 쉐아쉬-1018 로잔느, 아베뉴 듀 그레이 45
(뒀면에 계속)
(74) 대리인
박윤원, 강명구

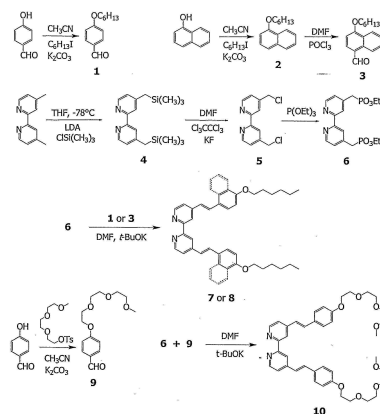
심사관 : 여덕호

(54) 발명의 명칭 2,2-바이피리딘 리간드, 감응 염료 및 염료 감응 태양 전지

(57) 요약

염료 감응 태양 전지(dye sensitized solar cell)는 Ru, Os 및 Fe의 헤테로레픽 폴리피리딜 착물을 포함한다. 주계 리간드는 광 흡광도를 증가시키고 LUMO 에너지를 고정 리간드의 LUMO 에너지 수준보다 높게 유지시키는 확장된 공액 π-시스템을 갖는다. 분자구조가 말단그룹, 소수성 부분 및 고정그룹을 갖는 압착 화합물은 광전극(photoanode)의 반-전도성 금속 산화물층 상부에 염료와 함께 공-흡착될 수 있으며, 밀집 혼합된 자기조립 단층막(self-assembled monolayer)을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
왕, 핑
스위스, 췌아쉬-1007 로잔느, 체민 드 몬텔리 70

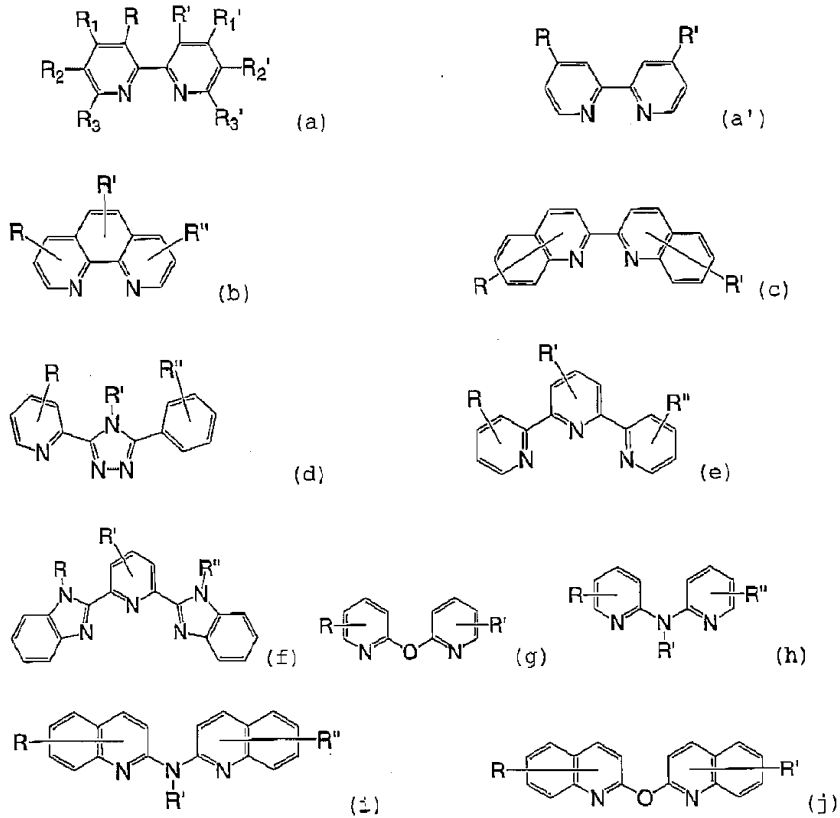
그라에트젤, 마이클
스위스, 췌아쉬-1025 에스티-실파이스, 체민 드 마
르퀴셋 7아

특허청구의 범위

청구항 1

리간드로서 화합물 L1을 포함하며, Ru, Os 및 Fe로 구성된 군으로부터 선택되는 금속 Me의 유기금속 착물에 있어서,

L1이 화학식 (a), (a'), (b), (c), (d), (g), (h), (i) 또는 (j)의 화합물일 때

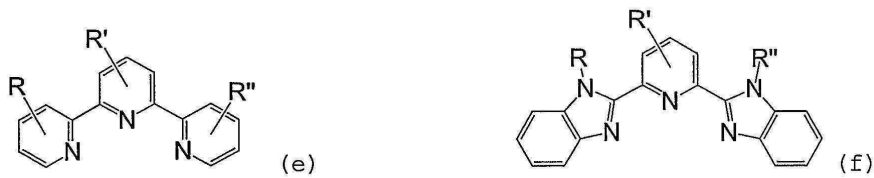


상기 착물은 화학식

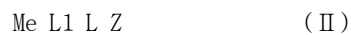


이고,

L1이 화학식 (e) 또는 (f)의 화합물일 때

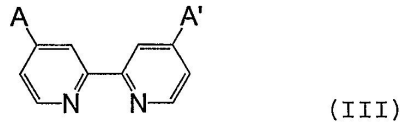


상기 착물은



이며,

여기서, L은 화학식 (III)의 리간드 그룹으로부터 선택되는 리간드이며,



여기서, A 및 A'은 COOH, PO₃H₂, PO₄H₂, SO₃H₂, SO₄H₂, CONHOH, 이들의 탈양자화 형태(deprotonated form)로부터 선택되는 고정그룹(anchor group)이고 π 컨덕팅 캐릭터(conducting character)를 갖는 킬레이팅 그룹이며,

여기서, Z는 H₂O, Cl, Br, CN, NCO, NCS 및 NCSe로 구성된 그룹으로부터 선택되며,

여기서, 치환체 -R, -R₁, -R₂, -R₃, -R', -R₁', -R₂', -R₃', -R'' 중 적어도 하나의 치환체는 화학식 (a) 내지 (j) 각각의 바이텐테이트, 트리텐테이트 구조의 π 시스템과 공액 관계(conjugated relationship)인 π 시스템을 포함하고,

여기서, 치환체 -R, -R₁, -R₂, -R₃, -R', -R₁', -R₂', -R₃', -R'' 중 그 밖의 다른 치환체는 π 시스템을 포함하는 동일하거나 상이한 치환체이거나, 또는 H, OH, R₂, (OR₂)_n, N(R₂)₂로부터 선택되며, 여기서 R₂는 1-20 탄소 원자의 알킬이거나 또는 선형 R 사이클릭 폴리에테르이며, 0 < n < 5임을 특징으로 하는,

유기금속 착물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 L1은 화학식 (a)의 화합물이며, 여기서 -R, -R₁, -R₂, -R₃으로부터 선택되는 어느 하나의 치환체 및 -R', -R₁', -R₂', -R₃'으로부터 선택되는 어느 하나의 치환체가 화학식 (a)의 바이텐테이트 구조의 π 시스템(π system)과 공액 관계를 형성하는 π 시스템을 포함함을 특징으로 하는, 유기금속 착물.

청구항 3

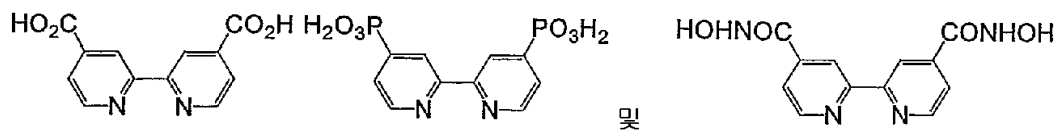
제 1항에 있어서, 상기 착물은 화학식



이며,

여기서 Me는 Ru, Os 또는 Fe이며,

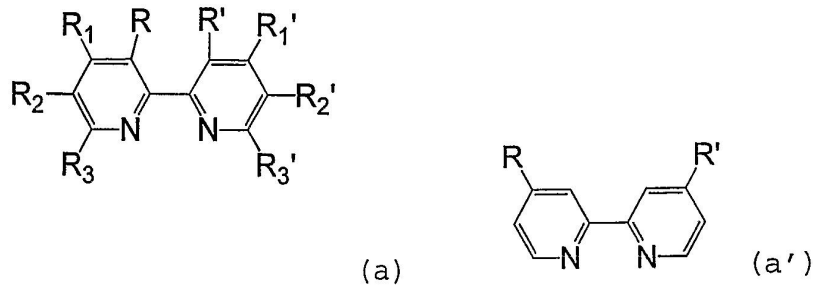
여기서 L은 리간드



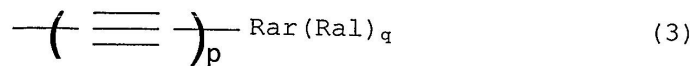
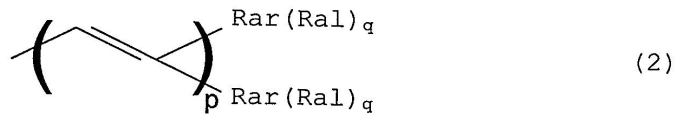
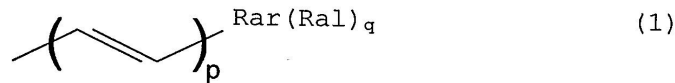
로부터 선택되며,

여기서, Z는 H₂O, -Cl, -Br, -I, -CN, -NCO, -NCS 및 -NCSe로부터 선택되며,

여기서 L1은 화학식(a)의 치환된 바이피리딘이거나 또는 화학식 (a')의 4,4'-이치환된 바이피리딘이며



여기서 -R, -R₁, -R₂, -R₃, -R', -R₁', -R₂', -R₃'는 치환체 (1), (2) 및 (3)의 그룹으로부터 선택되는 치환체이며

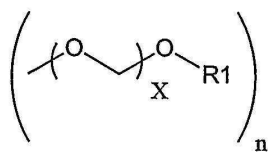
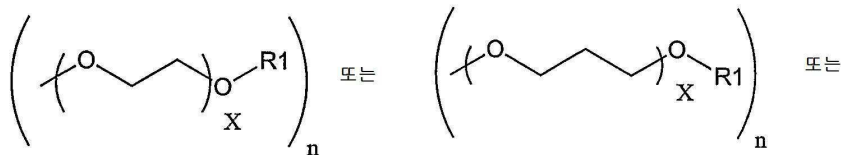
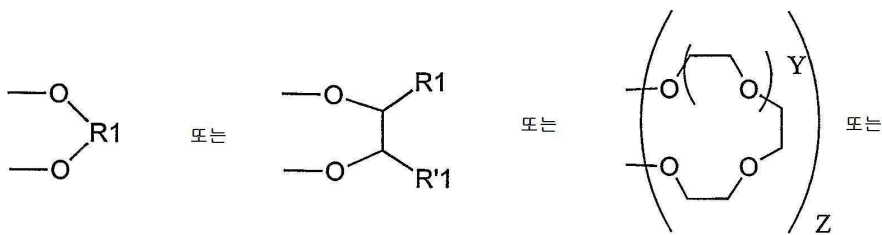


여기서 p는 1 내지 4의 정수이거나 또는 0이고

여기서 q는 1 내지 4의 정수이고

여기서 Rar는 C6 내지 C22의 모노사이클릭 또는 폴리 사이클릭 아릴이며

여기서 각각의 -Ral는 독립적으로 -H, -R1, -(O-R1)_n, -NHR1 또는 -N(R1)₂,



이며,

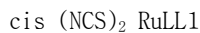
여기서 R1, R'1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이며, $20 \geq X \geq 0$, 및 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z =$

1 또는 2임을 특징으로 하는,

유기금속 착물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 착물은 화학식



이며,

여기서 L1은 화학식 (a')이며,

여기서 R은 화학식 (1), (2) 또는 (3)이며, 여기서 p = 1이며, 여기서 Rar는 벤젠 및 나프탈렌으로 구성된 그룹으로부터 선택되며, 여기서 q = 1 내지 4이며, 여기서 Ral는 OR1이며, 여기서 R1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이거나 또는 선형 R 사이클릭 폴리테르임을 특징으로 하는

유기금속 착물.

청구항 5

시스-디티오시아네이토-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스(4-헥실옥시스티릴)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II).

청구항 6

시스-디티오시아네이토-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스(4-헥실옥시나프탈렌-1-비닐)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II).

청구항 7

시스-디티오시아네이토-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)[4,4'-비스(3-메톡시스티릴)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II).

청구항 8

시스-디티오시아네이토-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스[4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)스티릴]-2,2'-바이피리딘]-Ru(II).

청구항 9

4,4'-비스(4-헥실옥시스티릴)-2,2' 바이피리딘.

청구항 10

4,4'-비스(4-헥실옥시나프탈렌-1-비닐)-2,2' 바이피리딘.

청구항 11

감광성 염료(photosensitizing dye)에 의해 감광되는, 전도성 기판상의 하나 이상의 반-전도성 금속 산화물층을 포함하는 광전극(photoanode),

상대전극(counter electrode) 및

상기 반-전도성 금속 산화물층과 상기 상대전극 사이에 배열된 전해질

을 포함하는 재생식 광전기 화학 전지에 있어서,

상기 감광성 염료는 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따르는 유기 금속 착물임을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서,

분자 구조가 하나 이상의 고정그룹, 소수성 부분 및 말단그룹을 포함하는 양친성 압착 화합물(amphiphilic compacting compound)이 상기 감광성 염료와 함께 상기 반-전도성 금속 산화물층 상부에 공-흡착되어 혼합된 단층막(monolayer)이 됨을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 압착 화합물은 알킬 카르복실산, 알킬 디카르복실산, 알킬 카르복실레이트, 알킬 포스폰산, 알킬 포스포네이트, 알킬 디포스폰산, 알킬 디포스포네이트, 알킬 설펜산, 알킬 설포네이트, 알킬 하이드록사믹산 및 알킬 하이드록사메이트로 구성된 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 알킬은 C1 내지 C20의 선형 또는 측쇄형임을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 감광성 염료 대 상기 공-흡착된 압착 화합물의 몰 비율은 10 내지 1/2이며, 자기조립 단층막(self-assembled monolayer)은 80°C 초과와 질서-무질서 전이 온도를 갖는 밀집배치 단층막(dense packed monolayer)임을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 압착 화합물의 소수성 사슬 부분의 길이는 상기 말단그룹이 상기 단층막 내 감응 염료(sensitizing dye) 상부로 튀어나오는 것을 허용함을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 16

제 11항에 있어서, 상기 전해질은 산화환원계(redox system)를 포함하며, 상기 산화환원계는 전기화학적 활성 염(electrochemically active salt) 및 상기 전기화학적 활성 염의 음이온 또는 양이온과 산화환원쌍(redox couple)을 형성하는 제1 화합물을 포함하고, 여기서 상기 염은 상온에서 용융염(molten salt)이며, 상기 용융염은 적어도 표준 상온 내지 상기 상온보다 80°C 높은 온도에서 액체상태임을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 17

제 11항에 있어서, 상기 전해질은 표준 대기압에서 100°C 또는 100°C 초과와 끓는점을 갖는 극성 유기 용매를 더욱 포함함을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 18

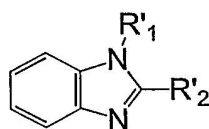
제 17항에 있어서, 상기 용매는 3-메톡시프로피오니트릴, 3-에톡시프로피오니트릴, 3-부톡시프로피오니트릴, 및 부티로니트릴로부터 선택되는 니트릴임을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 19

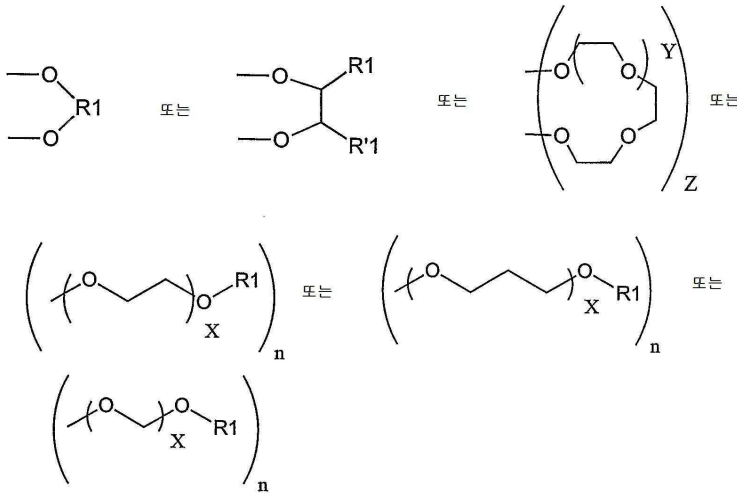
제 11항에 있어서, 상기 전해질은 하나의 고립 전자쌍을 갖는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 중성 분자에 의해 형성된 화합물을 첨가제로서 더욱 포함함을 특징으로 하는 재생식 광전기 화학 전지.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 중성 분자는 다음의 화학식을 가지며



여기서 R'1 및 R'2는 각각 독립적으로 H, 알킬, 알켄일, 알킨일, 알콕실, 폴리-에테르 및 페닐 중 하나일 수 있으며, 각각의 치환체의 탄소 원자 수는 1 내지 20일 수 있으며, 치환체는 선형 또는 측쇄형일 수 있음을 특징으로



이며,

여기서 R1, R'1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이며, $20 \geq X \geq 0$, 및 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 또는 2이며; 및

상기 염료를 포함하는 태양 전지를 제조하는 단계;

를 포함하는, 염료 감응 태양 전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원발명은 유기 화합물에 관한 것이다. 또한, 본원발명은 상기 유기 화합물을 포함하는 감응 염료에 관한 것이다. 또한, 본원발명은 염료-감응 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염료-감응 태양 전지, 즉 DSSC는 적어도 하나의 발색 물질(chromophoric substance)에 의해 감광되는, 전도성 기관상의 적어도 하나의 반-전도성 금속 산화물층을 포함하는 광전극(photoanode), 상대 전극(counter-electrode), 및 상기 전극 사이에 위치한 전해질을 포함하는 재생식 광-전기화학 전지이다.

[0003] 이러한 유형의 전지에 있어서, 상기 전극 중 적어도 하나는 충분히 투명하거나 또는 반투명해서 빛의 유입을 가능하게 한다. 전술한 반-전도성 금속 산화물층은 전통적으로 전이금속 또는 주기율표의 3족, 또는 4, 5, 및 6족 원소의 산화물로 구성되며, 전해질과 접촉하는 광전극의 표면은 다공성이며, 바람직하게는 약 20의 공극지수를 갖는다. "공극 지수(porosity factor)"는 광전극의 광-전기화학적 활성 표면 대 반전도성 금속 산화물층으로 덮인 기관의 표면적 비율로 정의된다. 나노결정성 티타늄 이산화물의 사용이 특히 유익한 것으로 나타났다. 용어 "나노결정성(nanocrystalline)"은 반전도성 금속 산화물, 특히 TiO_2 가 수 나노미터, 예를 들면 10 내지 50 나노미터 배열의 입도(granulometry)를 갖는 폴리결정성 형태임을 의미한다.

[0004] 이러한 유형의 전지에 있어서, 흔히 광감각제(photosensitizer) 또는 감광성 염료(photosensitizing dye)라 불리는 발색 물질은 반-전도성 금속 산화물층, 특히 나노결정성 TiO_2 층에 부착된 단분자 층을 형성한다. 발색 물질은 카르복실레이트 또는 포스포네이트와 같은 고정그룹(anchor group) 또는 시아노 그룹 또는 옥심, 디옥심, 하이드록시퀴놀린, 살리실레이트 및 α -케토-에놀레이트와 같은 π -컨덕팅 캐릭터가 있는 킬레이팅 그룹에 의해 금속 산화물층과 결합 될 수 있다. 바이텐테이트, 트리텐테이트 또는 폴리텐테이트 폴리피리딜 화합물과 같은 헤테로사이클릭 리간드를 갖는 일부 전이금속 착물, 특히 루테튬 착물, 및 오스뮴 또는 철 착물은 효율적인 감광성 염료임이 밝혀졌다. 감응 염료 및 상기 유형의 전지는 EP 0333641, EP 0525070, EP 0613466 및 EP 0758337에 개시되어 있다.

[0005] 전해질과 양호한 접촉을 유지하면서, 상기 전지 내 TiO_2 필름의 메조다공성 조직은 표면-고정된 전하 이동 감각

제에 의하여 집광되는 빛의 횡단면을 매우 많이 증가시킨다. 이러한 광전지 장치에 있어서, 광여기 염료(photoexcited dye)로부터 산화물 반도체의 전도띠 내로의 초고속 전자-주입, 그리고 그 결과 염료 재생산 및 상대전극으로의 정공의 이동은 충분한 전기 발생의 원인이 된다.

[0006] 적절한 전해질은 하나 이상의 전기화학적 활성 염 및 상기 염의 음이온 또는 양이온과 산화-환원계를 형성하도록 고안된 하나 이상의 분자의 혼합물로 구성된 산화환원계를 포함한다. 전해질이 EP 0737358에 개시되었는데, 여기서 전해질 내 전기화학적 활성 염은 상온 미만의 녹는점을 갖거나 또는 전술한 분자와 함께 상온 미만의 녹는점을 갖는 상(phase)을 형성한다. 또한, EP 1087412에 개시된 바와 같이, 산화환원쌍으로서 트리아이오다이드/아이오다이드를 함유하는 겔화된 물질이 액체 전해질을 준-고체 상태(quasi-solid state) 물질로 치환하기 위해 도입된다.

[0007] J. Am. Chem. Soc. 123, 1613-1624 (2001)에 보고된 바와 같이, 전정색성 염료(panchromatic dye) 및 트리아이오다이드/아이오다이드 쌍을 함유한 액체 전해질을 갖는 광전지 장치에 대하여, AM 1.5 태양 조도에서 10.4 %의 우수한 빛-전기 전환 효율이 획득되었다.

[0008] 그렇지만, DSSC의 야외에서의 응용에 있어서 중요한 조건인, 80~85°C 온도에서 장기간의 안정성 달성은 여전히 중요한 도전과제이다.

[0009] 트리아이오다이드/아이오다이드 쌍에 의한 광전극 및/또는 상대전극의 부식뿐만 아니라, 느슨하게 부착된 염료의 탈착 및 탈착된 상태에서 광변색(photo-degradation)이 가능한 상기 DSSC 모듈로부터의 액체 전해질의 누출은 DSSC의 장기간 실행, 특히 고온에서의 장기간 실행을 제한하는 중요한 인자로 고려될 수 있다.

[0010] 노후될 때, 아이오다이드/트리아이오다이드 산화환원쌍을 함유한 DSSC에 있어서 80°C에서의 안정성에 대한 특별한 문제점은 열린회로전위(open circuit potential, V_{oc})의 강하이며, 이것은 나쁜 안정성을 야기한다. 트리아이오다이드와 염료 분자에 의해 완전히 덮이지 않은 TiO_2 전극의 벗겨진 영역과의 상호작용 때문에, DSSC의 암전류(dark current)는 증가하고 V_{oc} 는 감소하는 것으로 여겨진다.

[0011] Gratzel 및 동료들은 화학식 $RuLL'(NCS)_2$ 의 헤테로레픽 양친성 착물이 DSSC에 대한 흥미로운 감응 염료의 한 종류임을 논증하였는데, 여기서 L은 고정 리간드(anchoring ligand) 4,4'-디카르복시-2,2'-바이피리딘이고 L'은 하나 또는 둘의 긴 알킬 사슬로 치환된 2,2'-바이피리딘이다(Langmuir (2002) 18, 952). 십중팔구 긴 알킬 사슬은 측면으로 상호작용하여 지방족 네트워크를 형성하며, 그 결과 트리아이오다이드가 TiO_2 표면에 닿는 것을 방해하고, 전지의 증가된 열린회로전위 및 강화된 시간대비 안정성을 결과한다. 이들은 다음과 같은 사실을 더욱 발견하였는데(Nature Materials (2003) 2, 402), 준 고체 상태 폴리머 겔 전해질과 결합되어 있는 감광제 $cis-(NCS)_2RuLL'$ (여기서, L' = 4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘, 이하 Z907이라 칭함)을 사용하는 전지는 열응력 및 빛 조사 하에서 전례 없이 안정한 실행과 함께, 충분한 햇빛(대기 질량 1.5, 100 mW/cm^2)에서의 >6% 효율에 도달한다.

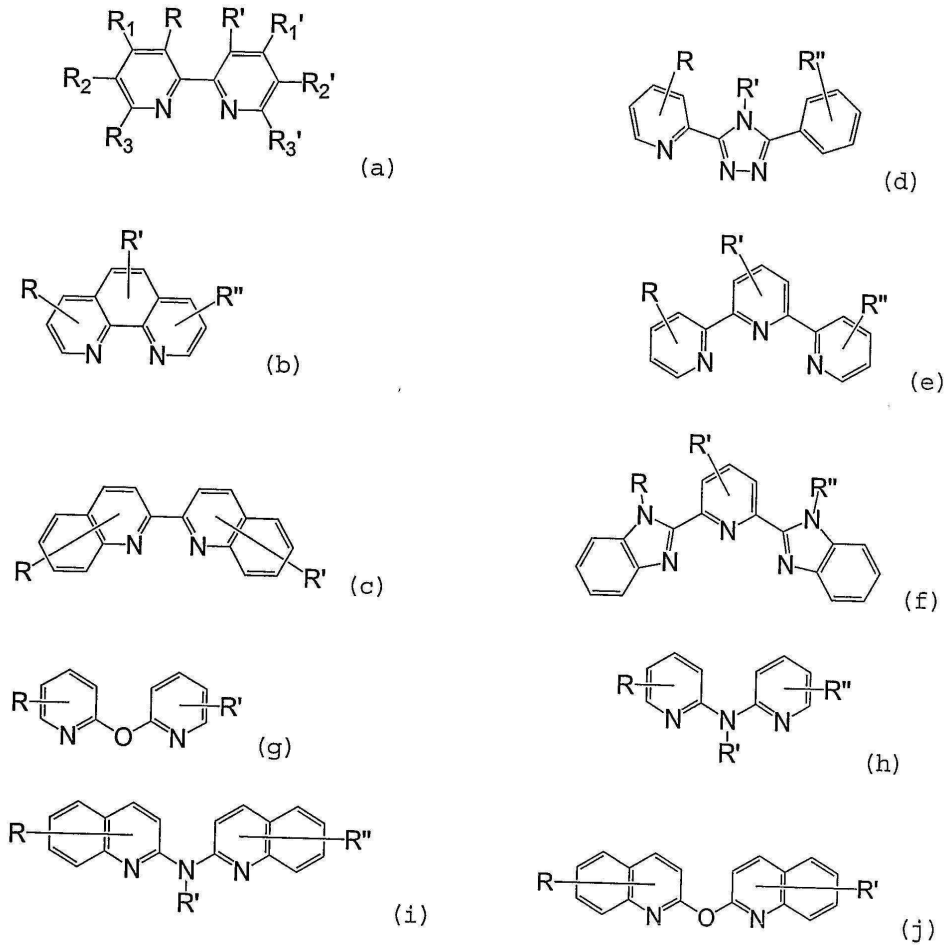
[0012] 헥사데실말로닉 애시드(HDMA)와 Z907 감응 염료를 나노결정성 TiO_2 필름 상에서 코-그래프팅 시킴으로써 광전지 성능의 놀라운 증가가 달성되었다(J.Phys. Chem. B (2003) 107, 14336). Z907과 유사하게, HDMA는 TiO_2 표면에 부착하기 위하여 두 개의 카르복실레이트 그룹을 함유한다. 두 양친성물질의 코-그래프팅은 감응 염료가 단독으로 흡착될 때보다 더 밀집 배치되는 혼합된 단층막의 형성을 결과하고, TiO_2 전도띠로부터 전극의 트리아이오다이드로의 역 전자 이동에 대한 더욱 효과적인 절연 경계를 제공한다. 소수성 스페이서에 의한 상기 불필요한 산화환원 과정의 방해는 태양 전지의 열린 회로 전압을 증가시키고 암전류를 감소시킨다. 전지는 또한 모형 태양빛에서 55°C에서 빛 조사 하에서 우수한 안정성을 나타내었다.

[0013] 그렇지만, 공지된 양친성 폴리피리딘 루테늄 감광제의 몰 흡광 계수는 염료-감응 태양 전지에 대한 가장 효율적인 감광제인 N-719보다 더 낮다. 게다가, 스펙트럼 반응은 상기 가장 효율적인 감응 염료와 비교하여 청색이동을 나타낸다. 따라서, 본원발명의 목적은 LUMO 에너지를 감소시키지 않으면서 분자를 합리적으로 고안하여 양친성 감응 염료의 집광 용량을 증가시키고, 메조다공성 반도체의 전도띠를 낮춤으로써 발생하는 장치 광전압의 손실 없이 전자 주입의 높은 양자효율을 가능하게 하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본원발명의 목적은 리간드로서 화학식 (a) 내지 (j) 그룹으로부터 선택되는 화학식을 갖는 유기화합물 L1을 사

용함으로써 달성된다.

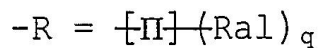


[0015]

[0016] 여기서 치환체 -R, -R₁, -R₂, -R₃, -R', -R₁', -R₂', -R₃', -R'' 중 적어도 하나는 화학식 (a) 내지 (j)의 바이텐테이트 또는 트리텐테이트 구조의 1차 π 시스템(primary π system)과 각각 공액 관계를 형성하는 추가적인 π 시스템을 포함한다.

[0017] 요약하면, 화합물 L1의 사용은 주계 리간드의 공액 π 시스템의 연장을 가능하게 하여, 빛 흡수를 증가시키며, LUMO 에너지를 고정 리간드의 LUMO 에너지보다 더 높게 유지시킨다.

[0018] 선호되는 화합물 L1에 있어서, 상기 치환체는 다음과 같은 유형이며



[0019]

[0020] 여기서 $\text{---}[\Pi]\text{---}$ 는 전술한 치환체의 π 시스템을 도식적으로 나타내며, Ral는 π 시스템과 결합한 포화 사슬 부분을 갖는 지방족 치환체를 나타내며, 여기서 q는 정수를 나타내며, $\text{---}[\Pi]\text{---}$ 는 하나 이상의 치환체 Ral을 연결할 수 있다.

[0021] π 시스템 $\text{---}[\Pi]\text{---}$ 는 다음 유형의 공액 이중 또는 삼중 결합의 불포화 사슬일 수 있으며(여기서 p는 1 내지 8의 정수)



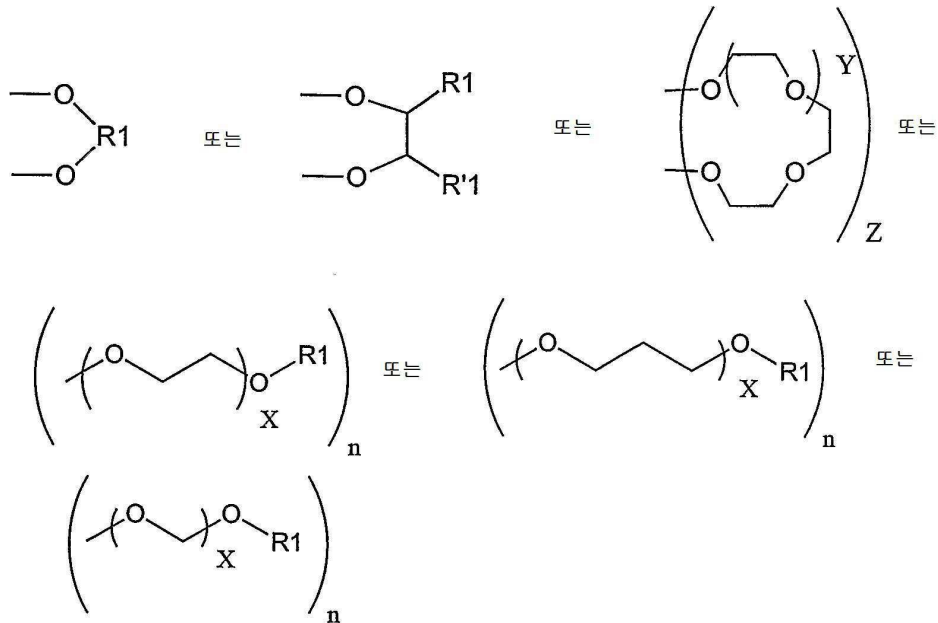
[0022]

[0023] 또는 6 내지 22 탄소 원자의 방향족 그룹 Rar일 수 있으며, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0031] 여기서 q는 1 내지 4의 정수이고,

[0032] 여기서 Rar는 C6 내지 C22의 모노사이클릭 또는 올리고사이클릭 아틸이며,

[0033] 여기서 -Ra1는 -H, -R1, -(O-R1)_n, -N(R1)₂, -NHR1,



[0034]

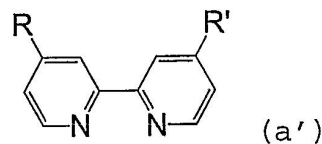
[0035] 이며,

[0036] 여기서 R1, R'1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이며, 20 ≥ X ≥ 0, 및 5 ≥ n ≥ 0, 8 ≥ Y ≥ 1, Z = 1 또는 2이며,

[0037] 여기서 치환체 -R, -R₁, -R₂, -R₃, -R', -R'₁, -R'₂, -R'₃, -R'' 중 나머지는 화학식 (1), (2) 또는 (3)의 동일한 또는 상이한 치환체이거나, 또는 -H, -OH, -R₂, -OR₂ 또는 -N(R₂)₂로부터 선택되며, 여기서 R₂는 1 내지 20 탄소 원자의 알킬이다.

[0038] 화합물 L1은 p = 1이 선호되는데, 왜냐하면 분자구조가 더욱 경직되고, 산화에 대하여 덜 민감하지만, 여전히 전자 주게 이기 때문이다.

[0039] 본원발명은 더욱 특별한 화합물 L1을 제시하는데, 여기서 상기 화합물은 다음 화학식의 4,4'-이치환된 바이피리딘이며



[0040]

[0041] 여기서 p = 1이다;

[0042] 더욱 특별한 화합물 L1에 있어서, R = R', p = 1이고, Rar는 벤젠, 나프탈렌 및 안트라센으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0043] 특별히 선호되는 화합물 L1은 다음과 같다:

[0044] 4,4'-비스(4-헥실옥시스티릴)-2,2' 바이피리딘,

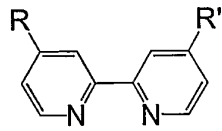
[0045] 4,4'-비스(4-헥실옥시나프탈렌-1-비닐)-2,2' 바이피리딘,

[0046] 및 4,4'-비스[4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)스티릴]-2,2'-바이피리딘].

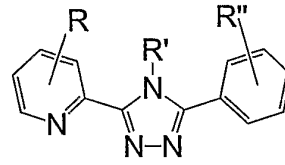
[0047] 도 11 및 12는 L1 화합물의 추가적인 예 1 내지 10을 나타낸다.

[0048] 결과물인 감응 염료는 전술한 화합물 L1을 리간드로 함유하며, Ru, Os 및 Fe로 구성된 그룹으로부터 선택되는 금속 Me의 유기금속 착물인데,

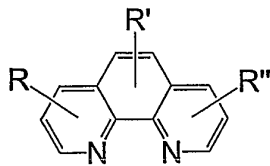
[0049] 만약 L1이 화학식 (a') , (b) , (c) , (d) , (g) , (h) , (i) 또는 (j)의 화합물이면



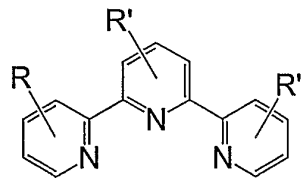
(a')



(d)

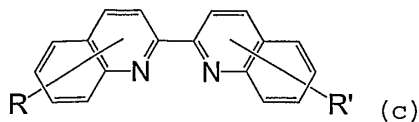


(b)

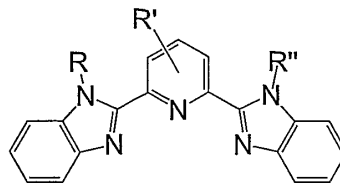


(e)

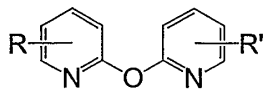
[0050]



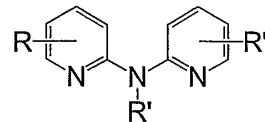
(c)



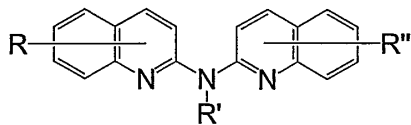
(f)



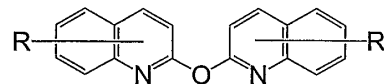
(g)



(h)



(i)



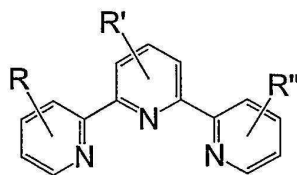
(j)

[0051]

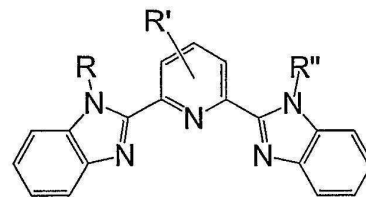
[0052] 상기 착물은 다음의 화학식을 가지며

[0053] Me L1 L(Z)_2 (I),

[0054] 만약 L1이 화학식 (e) 또는 (f)의 화합물이면



(e)



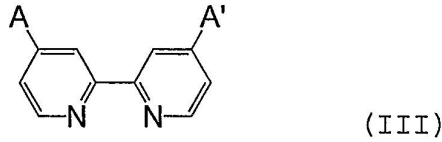
(f)

[0055]

[0056] 상기 착물은 다음의 화학식을 가지며

[0057] Me L1 L Z (II),

[0058] 여기서 L은 다음 화학식의 리간드 그룹으로부터 선택되는 리간드이며



[0059]

[0060] 여기서 A 및 A'는 COOH, PO₃H₂, PO₄H₂, SO₃H₂, SO₄H₂, CONHOH, 이들의 탈양자화 형태로부터 선택되는 고정그룹 및 π 컨덕팅 캐리커가 있는 킬레이팅 그룹이며, 여기서 Z는 H₂O, Cl, Br, CN, NCO, NCS 및 NCS로 구성된 그룹으로부터 선택되며

[0061] 여기서 치환체 R, R', R'' 중 적어도 하나는 화학식 (a') 내지 (j)의 바이텐테이트, 트리텐테이트 구조의 π 시스템과 각각 공액 관계인 π 시스템을 포함하며,

[0062] 그리고

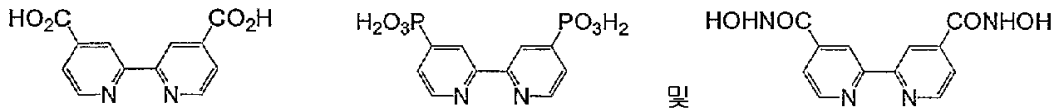
[0063] 여기서 치환체 R, R', R'' 중 나머지는 π 시스템을 포함하는 동일한 또는 상이한 치환체이거나, 또는 H, OH, R₂, (OR₂)_n, N(R₂)₂로부터 선택되며, 여기서 R₂는 1-20 탄소 원자의 알킬이며 0 < n < 5이다.

[0064] 더욱 특히, 본원발명에 따르는 감응 염료는 다음 화학식의 착물이며



[0066] 여기서 Me는 Ru, Os 또는 Fe를 나타내며,

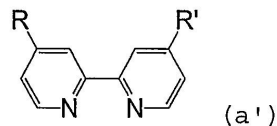
[0067] 여기서 L은 다음의 리간드로부터 선택되며



[0068]

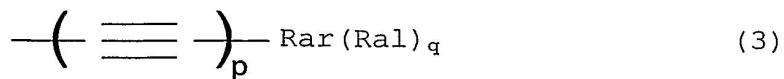
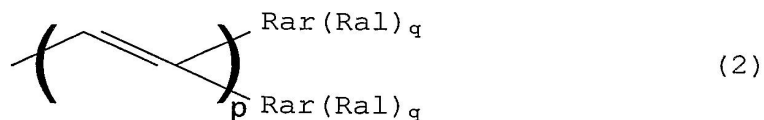
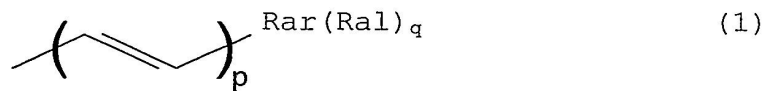
[0069] 여기서 Z는 H₂O, -Cl, -Br, -I, -CN, -NCO, -NCS 및 -NCSe로부터 선택되며,

[0070] 여기서 L1은 다음 화학식의 4,4' 이치환된 바이피리딘이며



[0071]

[0072] 여기서 R은 치환체 (1), (2) 및 (3)의 그룹으로부터 선택되는 치환체이며, R'은 전술한 바와 같으며,



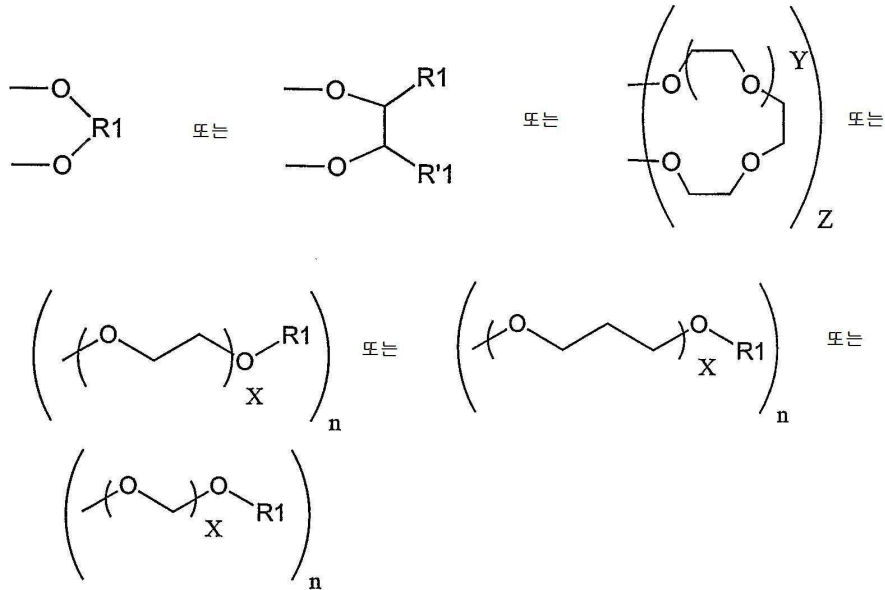
[0073]

[0074] 여기서 p는 1 내지 4의 정수이거나 또는 0이고

[0075] 여기서 q는 1 내지 4의 정수이고

[0076] 여기서 Rar는 C6 내지 C22의 모노사이클릭 또는 폴리 사이클릭 아릴이며

[0077] 여기서 각각의 -Rai는 독립적으로 -H, -R1, -(O-R1)_n, -NHR1 또는 -N(R1)₂,



[0078]

[0079]이며,

[0080] 여기서 R1, R'1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이며, 20 ≥ X ≥ 0, 및 5 ≥ n ≥ 0, 8 ≥ Y ≥ 1, Z = 1 또는 2이다.

[0081] 헤테로레픽 루테늄 (II) 감응 염료의 사용은 대칭되는 것에 비하여 선호된다. 한 분자 내에서 광전지 성능을 강화시키는 적절한 리간드를 선택함으로써 헤테로레픽 감응 염료는 요구되는 특성을 포함할 수 있다.

[0082] 선호되는 감광제는 다음 화학식의 Ru 착물이며



[0084] 여기서 L1은 화학식 (a')이며, R은 화학식 (1), (2) 또는 (3)이며, p = 1이며, Rar는 벤젠, 나프탈렌으로 구성된 그룹으로부터 선택되며, q = 1 내지 4이며, Rai는 OR1이며, 여기서 R1은 1 내지 10 탄소 원자의 알킬이다.

[0085] 특히 선호되는 감광제는 다음과 같다:

[0086] 시스-디티오시아네이트-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스(4-헥실옥시스티릴)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II), 이하 K19라 칭함,

[0087] 시스-디티오시아네이트-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스(4-헥실옥시나프탈렌-1-비닐)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II), 이하 K24라 칭함,

[0088] 시스-디티오시아네이트-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스[4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)스티릴]-2,2'-바이피리딘]-Ru(II), 이하 K60이라 칭함, 및

[0089] 시스-디티오시아네이트-(2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실레이트)-[4,4'-비스(3-메톡시스티릴)-2,2' 바이피리딜]-Ru(II), 이하 Z910이라 칭함.

[0090] 새로운 감응 염료는 UV 광자에 대한 매우 높은 집광 용량을 갖는다. UV 광자는 넓은 띠허차이(band-gap) 금속 산화물 반도체로 직접 여기하여 화학적으로 활성인 정공을 생성하고 그 결과 감응 염료 및 유기 전해질 성분 또는 정공-이동 물질을 분해시킬 수 있다. 상기 새로운 감광제에 의한 UV 광자의 흡수 이후에, 여기자(exciton)는 주

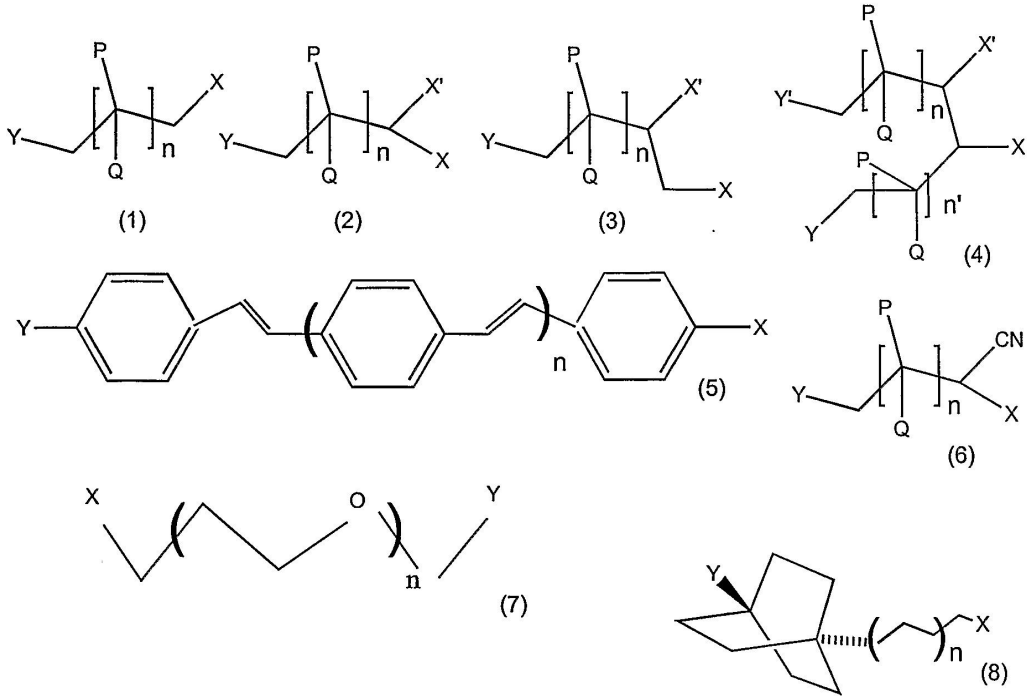
게 리간드로부터 금속 중심으로 빠르게 이동하여, 그 자리에는 정공을 남겨두고 고정 리간드에는 전자를 제공할 수 있으며, 전자는 반도체 필름으로 주입되고 계면 전하 분리를 실현할 것이다. 강한 UV 광자 흡수 능력은 일반적으로 염료 감응 태양 전지(dye sensitized solar cell)에 불필요한 UV 광자를 유용한 전자로 전환하는 장점을 유지하면서 상기 유형의 감광제를 "UV 필터"로 만든다.

- [0091] 증강된 집광 용량을 갖는 상기 새로운 감응 염료는 투명 메조다공성 필름 (산란층이 아님), 및/또는 고-점도 이온성 액체 전해질과 함께 사용될 때 특히 유익한데, 상기 더 얇은 메조다공성 필름은 질량 수송 문제를 감소하기 위해 필요하며, 상기 더 얇은 필름은 더 적은 역 전자 이동을 유발하기 위하여 비교적 적은 표면적(더 큰 금속 산화물 반도체 입자)을 갖는다. 게다가, 상기 감응 염료의 뛰어난 집광 특성과 함께, 효율적인 장치를 위해 더 적은 용량의 물질이 요구된다.
- [0092] 본원발명에 따르는 DSSC의 또 다른 관점에 따르면, 양친성 압착 화합물(amphiphilic compacting compound)은 반-전도성 금속 산화물층의 표면에서 염료와 함께 공-흡착되어 혼합된 단층막을 형성한다. 상기 압착 화합물의 분자 구조는 적어도 하나의 고정그룹, 소수성 부분 및 말단 그룹을 포함한다.
- [0093] 반-전도성 금속 산화물층의 표면과 결합하는, 상기 압착 화합물의 고정그룹은 감응 염료의 고정그룹과 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 고정그룹은 COOH, PO₃H₂, PO₄H₂, SO₃H₂, SO₄H₂, CONHOH 또는 이들의 탈양자화 형태로부터 선택될 수 있다. 또한 상기 압착 화합물의 고정그룹은 π-컨덕팅 캐리커가 있는 킬레이팅 그룹, 특히 옥심, 디옥심, 하이드록시퀴놀린, 살리실레이트 또는 α-케토-에놀레이트 그룹일 수 있다. 상기 감응 염료 대 상기 공-흡착된 압착 화합물의 몰 비율은 10 내지 1/2, 바람직하게는 5 내지 1일 수 있다. 만약 이들이 동시에, 즉 동일한 제조단계에서 흡착된다면, 염료 및 공-흡착제의 선택에 따라, 즉 TiO₂ 층에 대한 이들의 상대적 친화 상수에 따라, 염료 대 공-흡착제의 비율은 통상적인 용매 내에서 1:10 내지 10:1로 변화한다. 그 대신에, 압착 화합물은 염료의 흡착에 앞서, 사전-처리 분리 흡착 단계로서 사전 흡착 단계에서 흡착될 수 있거나, 또는 염료의 흡착 이후에 사후-처리 분리 흡착 단계로서 흡착될 수 있다.
- [0094] 순수 염료(neat dye)로 구성된 흡착된 단층막의 광학 밀도와 비교하면, 혼합된 단층막의 광학 밀도 측정은 광학 밀도의 감소를 나타내기 때문에, 압착제가 염료 분자와 함께 표면으로 들어가서, 상기 단층막을 압착시키는 것으로 보인다. 따라서 상기 감응 염료 및 상기 압착 화합물은 반-전도성 금속 산화물층 상에서 자가-조립 압착 혼합된 단층막을 형성한다.
- [0095] 이론적 뒷받침이 없더라도, 전술한 비율로 공-흡착된 양친성 감응 염료 분자의 소수성 부분 및 압착 화합물 분자의 소수성 부분이 특히 트리아이오다이드에 대하여, 반도체 금속 산화물층의 표면을 막는 장벽을 형성하는 밀집 배치된 소수성 단층막을 구성하는 것으로 여겨진다. 트리아이오다이드가 더 이상 TiO₂ 표면에 닿을 수 없어서 그 결과 TiO₂의 광 주입 전자로부터 트리아이오다이드로의 역 전자 이동을 감소시킴으로써 암전류가 감소한다고 여겨진다. 또한 혼합된 단층막의 소수성 부분이 H₂O에 대한 장벽을 구성하여, 물 잔량이 광전극의 표면에 닿는 것을 방지하는 것으로 여겨진다. 또한 공-흡착 압착 화합물의 존재가 흡착된 염료 분자의 배열을 구조화하는데 기여하는 것으로 여겨진다.
- [0096] 압착 화합물의 말단그룹은 하전되지 않은 그룹일 수 있다. 말단그룹은 알킬, 알켄일, 알킬일, 알콕실 또는 폴리-에테르 사슬의 자유단(free end)으로 구성될 수 있다. 말단그룹은 측쇄 알킬, 탄소 원자 치환된 일부 사이클로알킬 또는 페닐 그룹과 같은, 더 많은 공간을 차지하는 중성 그룹으로 구성될 수 있다.
- [0097] 이론적 뒷받침이 없더라도, 감응 염료와 공-흡착된 압착 분자가 충분한 사슬 길이를 가질 때 그리고 상기 사슬의 말단이 측쇄 알킬과 같은 부피가 큰 중성 소수성 그룹으로 구성된 말단그룹(Y)를 갖는다면, 거의 피할 수 없는 DSSC 내 물의 존재 하에서, 상기 말단그룹은 전해질 성분, 그 중 트리아이오다이드로부터, 그리고 또한 물로부터 염료 층 및 음극(anode) 표면을 보호하는 캡 작용(capping function)을 갖는 것으로 여겨진다.
- [0098] 압착 화합물의 말단그룹은 음이온성 그룹일 수 있다. 이러한 말단 그룹은 고정그룹과 동일한 그룹 중에서 선택될 수 있으며, 이것은 말하자면 SO₃⁻, CO₂⁻, PO₃²⁻, PO₃H⁻, CONHO⁻이다. 압착 화합물의 말단그룹은 양이온성 그룹일 수 있다. 이러한 말단그룹은 암모늄, 포스포늄, 설포늄, 이미다졸륨, 피롤리도늄 및 피리디늄 그룹 중에서 선택될 수 있다.
- [0099] 한편, 감응 염료와 공-흡착된 분자가 충분한 사슬 길이를 가질 때 그리고 상기 사슬의 말단이 하전된 그룹(Y)을 갖는다면, 상기 그룹은 단층막의 소수성 수준을 극복하여 전해질에 존재하는 화학종을 쫓아버릴 수 있으며, 그

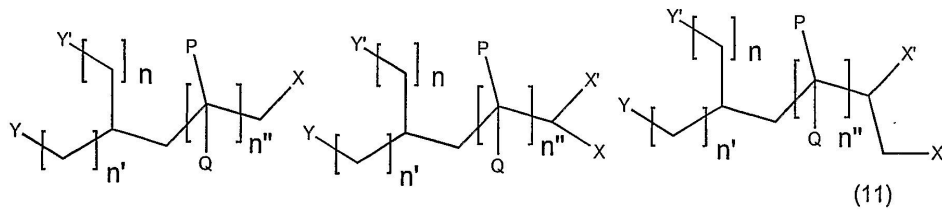
결과 다시 한번 전해질의 화학종과 반전도성 금속 산화물 표면 부분과의 직접적인 상호 작용을 방지할 수 있다.

[0100] 야외에서의 사용에 있어서, 고온에서 태양에 노출될 때, 바람직하게는 상기 압착 화합물이 선택되며 그 결과 상기 자기조립 단층막(self-assembled monolayer)은 80°C 초과와 질서-무질서 전이 온도를 갖는 밀집배치 단층막(dense packed monolayer)이다.

[0101] 선호되는 압착 화합물은 다음 화학식 (1) 내지 (27)의 화합물 중에서 선택된다.



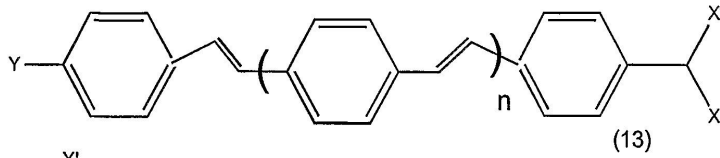
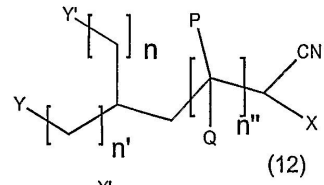
[0102]



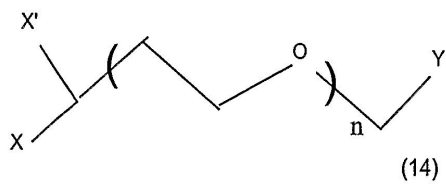
(9)

(10)

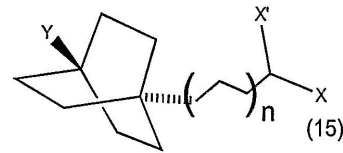
(11)



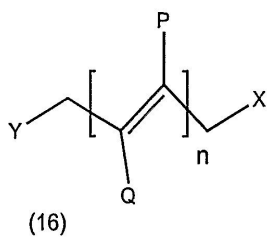
(13)



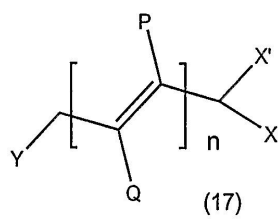
(14)



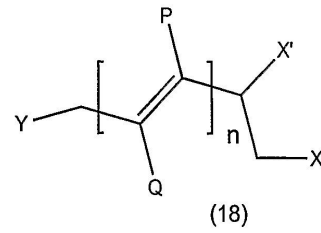
(15)



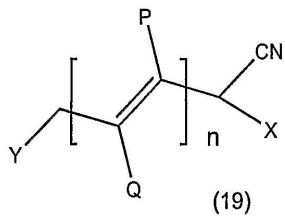
(16)



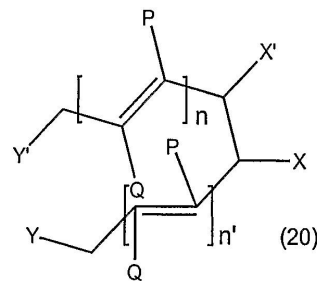
(17)



(18)

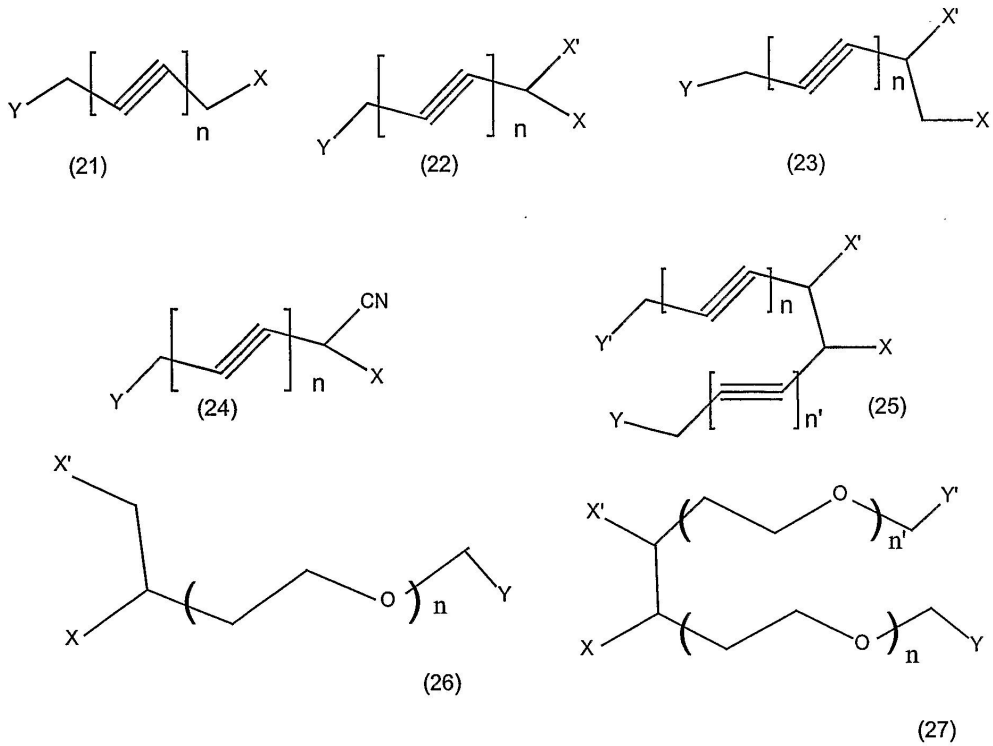


(19)



(20)

[0103]



[0104]

[0105] 여기서 P = Q = H (수소)

[0106] 또는 P = H 및 Q = F (불화물)

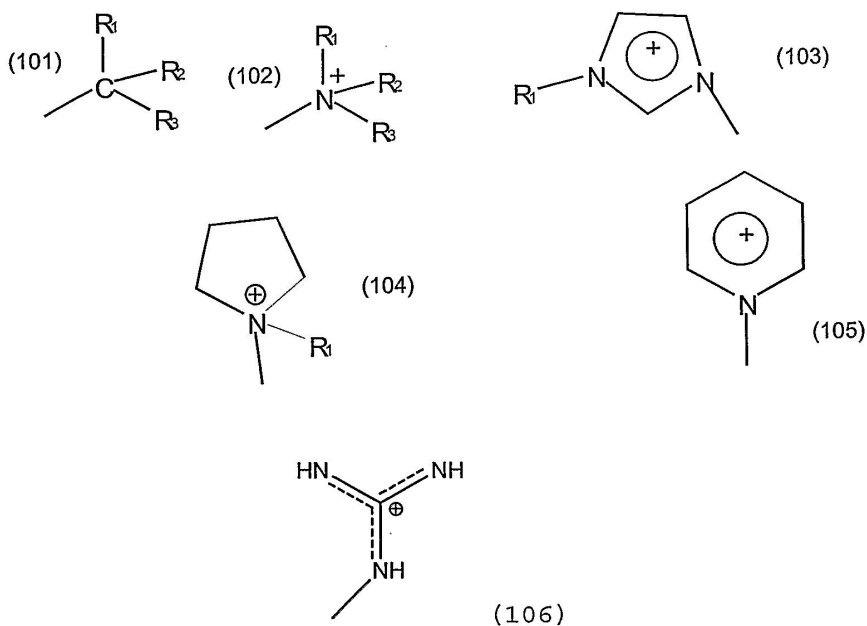
[0107] 또는 P = Q = F

[0108] 여기서 X 및 X'은 각각 독립적으로 SO_3^- , CO_2^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , $CONHO^-$ 그룹

[0109] 중 하나이며

[0110] 여기서 n, n' 및 n''는 1 내지 20의 동일하거나 상이한 정수이며

[0111] 여기서 Y 및 Y'은 각각 독립적으로 SO_3^- , CO_2^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , $CONHO^-$ 그룹 중 하나 또는 화학식 (101) 내지 (106) 중 하나를 갖는 그룹이며



[0112]

[0113] 여기서 R₁, R₂, R₃ 는 각각 독립적으로 H, 페닐 그룹 또는 1 내지 20 탄소 원자의 알킬 그룹을 나타낸다.

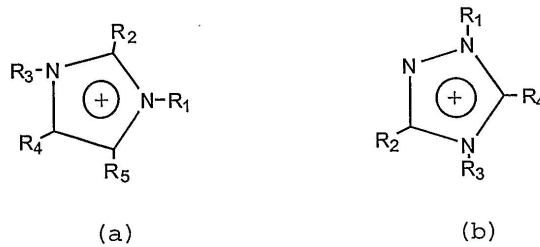
[0114] 특히, 압착 화합물은 알킬 카르복실산, 알킬 디카르복실산, 알킬 카르복실레이트, 알킬 포스폰산, 알킬 포스포네이트, 알킬 디포스폰산, 알킬 디포스포네이트, 알킬 셀폰산, 알킬 셀포네이트, 알킬 하이드록사믹산, 알킬 하이드록사메이트로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 알킬은 C₁ 내지 C₂₀의 선형 또는 측쇄형, 화학식 (101) 내지 (106) 중 하나인 말단그룹 Y 또는 전술한 음이온성 말단그룹을 갖는 상기 알킬 하이드록사믹산 유도체, 사이클로헥산-카르복실산, 아다멘탄 아세트산(adamantane acetic acid), 아다멘탄 프로피온산(adamantane propionic acid) 및 4-펜틸바이사이클로 (2,2,2)-옥탄-1-카르복실산이다.

[0115] 상기-언급된 압착 화합물은 모두 전자 주개 화학종이 아니다.

[0116] 압착 화합물의 사슬 길이, 즉 소수성 부분의 길이는 염료 분자의 차원에 적합하며, 특히 치환된 R, 즉 $[-\text{R}a]_n$ 의 길이에 적합하다.

[0117] 본원발명의 목적인 DSSC의 또다른 관점에 따르면, DSSC의 전해질은 높은 끓는점을 갖는 극성 유기용매를 포함할 수 있다. 표준 대기압에서 100°C 초과인 끓는점이 선호된다. 본원발명에서 유기용매로 사용되는 적절한 화합물은 니트릴 중에서 발견될 수 있다. 바람직한 니트릴은 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)이다. 용매는 한편으로는 전해질에 존재하는 전기화학적 활성 염, 및/또는 상기 염의 이온을 갖는 산화환원쌍을 형성하는 화합물을 용해시키는데 유용할 수 있다.

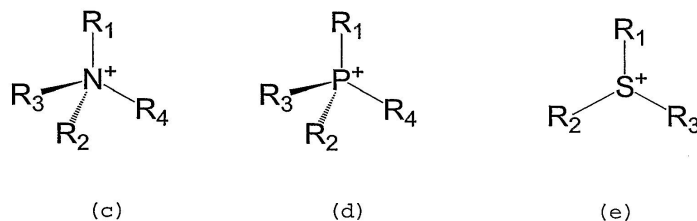
[0118] 본원발명에 따르는 DSSC의 또다른 관점에 있어서, 전해질은 상온에서 고체이며 용매에 용해되는 전기화학적 활성 염, 소위 "상온 용융염(molten salt)" 대신에, 상온 미만의 녹는점을 갖는 전기화학적 활성 염, 즉 이러한 염과 산화환원계의 또다른 화학종과의 혼합물이 상온 미만의 녹는점을 갖도록 선택되는 염을 포함할 수 있다. 따라서, 용매가 불필요할 수 있다. 전기화학적 활성 염의 양이온은 적어도 하나의 4차 질소를 포함할 수 있다. 4차 질소는 다음 화학식 (a) 또는 (b)에 대응하는, 이미다졸륨 및 트리아졸륨 타입의 그룹으로부터 선택된 그룹을 구성할 수 있다:



[0119]

[0120] 여기서 그룹 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 동일하거나 또는 상이하하며, 수소 및 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄형 알킬 그룹, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄형 알콕시 그룹, 불소 치환 알킬 그룹 유도체, 알켄일 그룹, 및 이들 그룹의 조합 및 대응하는 할로젠화물로부터 선택되거나 또는 알콕시알킬 및 폴리에테르 그룹으로부터 선택된다.

[0121] 전기화학적 활성 염의 양이온은 또한 다음 화학식 (c), (d) 또는 (e)에 대응하는 암모늄, 포스포늄 또는 설포늄 그룹일 수 있다:



[0122]

[0123] 여기서 R₁, R₂, R₃, R₄는 전술한 바와 동일한 의미가 있다.

[0124] 상기 이온성 액상 염의 음이온은 할라이드 이온, 폴리할라이드 이온, 또는 적어도 하나의 할라이드 이온을 함유하는 착물 음이온, CF₃SO₃⁻, 또는 CF₃COO⁻ 또는 (CF₃SO₂)₃C⁻ 또는 NO₃⁻ 또는 PF₆⁻ 또는 BF₄⁻ 또는 N(CN)₂⁻ 또는 NCS⁻

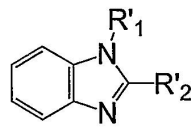
SeCN⁻ 또는 ClO₄⁻ 또는 C(CN)₃⁻ 또는 R₆SO₃⁻ 또는 R₆SO₄⁻로부터 선택될 수 있으며, 여기서 R₆는 수소 및 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄형 알킬 그룹, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형, 또는 측쇄형 알콕시 그룹으로부터 선택된다.

[0125] 전해질의 산화환원계는 각각 상온 미만의 녹는점을 갖는 둘 이상의 염, 두개의 서로 다른 전해질 쌍, 예를 들면 아이오다이드/브로마이드 쌍을 형성하는 음이온을 포함할 수 있다.

[0126] 본원발명의 목적인 DSSC의 또다른 관점에 있어서, 전해질은 전기화학적 활성 염의 음이온 또는 양이온과 함께 작용하는 제1화합물을 포함하는데, 다시 말하면 이것은 상기 이온을 갖는 산화환원쌍을 형성한다. 이러한 쌍으로 잘 알려진 예로서, 전기화학적 염의 음이온이 I⁻이면, 각각의 원소인 중성분자는 요오드(iodine)이다.

[0127] 본원발명의 목적인 DSSC의 또다른 관점에 있어서, 전해질은 고립 전자쌍이 있는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 중성 분자 형태의 안정화 첨가제를 포함할 수 있다.

[0128] 상기 중성분자는 다음 화학식을 갖는 분자로부터 선택될 수 있다:



[0129]

[0130] 여기서 R'1 및 R'2는 각각 독립적으로 H, 알킬, 알콕실, 알켄일, 알킨일, 알콕시-알킬, 폴리-에테르, 및/또는 페닐일 수 있으며, 치환체 각각의 탄소 원자 수는 1 내지 20이며, 치환체는 선형 또는 측쇄형일 수 있다.

[0131] 바람직한 화합물은 벤즈이미다졸, 1-메틸벤즈이미다졸, 1-메틸-2-페닐 벤즈이미다졸 및 1,2-디메틸 벤즈이미다졸이다.

[0132] 전해질 내 전술한 중성 첨가제 화합물의 존재는 DSSC의 안정성을 증가시킨다.

실시예

[0146] **실시예 I; 리간드 L1의 합성**

[0147] 합성 단계는 도 1에 제시된다.

[0148] **1) 4-헥실옥시벤즈알데히드, 중간체 화합물 1**

[0149] 4-포뮬-페놀 (5 g, 41 mmol), 아이오도헥산 (10.5 g, 49 mmol) 및 K₂CO₃ (8.5 g, 61 mmol)가 아세트니트릴 (150 ml) 내에서 N₂ 하에 하룻밤 동안 환류되었다. 상온으로 냉각된 후, 물(10 ml)이 첨가되었으며 아세트니트릴이 증발되었다. 물(150 ml) 및 Et₂O(150 ml)가 그 후 첨가되었다. 에테르 층이 추출되었고 물(2 x 100 ml), 염수(100 ml)로 세척되었고, MgSO₄로 건조되었고, 여과되었으며 증발되어 건조되었고 진공 하 80°C의 건조 후 옅은 노란색 오일로서 8.3 g(98 %)의 화합물 1을 산출하였다.

[0150] ¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) 0.94 (t, J = 6.5 Hz, 3H), 1.3-1.6 (m, 6H), 1.80 (m, 2H), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 9.89 (s, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298K, 50 MHz, δ ppm) 14.0, 22.5, 25.6, 29.0, 31.5, 68.4, 114.7, 129.7, 131.9, 164.2, 190.7.

[0151] **2) 1-헥실옥시나프탈렌, 중간체 화합물 2**

[0152] 1-나프톨 (5 g, 34.7 mmol), 아이오도헥산 (8.82 g, 41.6 mmol) 및 K₂CO₃ (7.2 g, 50 mmol)가 아세트니트릴 (150 ml) 내에서 N₂ 하에 하룻밤 동안 환류되었다. 상온으로 냉각된 후, 물(10 ml)이 첨가되었고 아세트니트릴이 증발되었다. 물(150 ml) 및 Et₂O(150 ml)가 첨가되었다. 에테르 층이 추출되었고 물(2 x 100 ml), 염수(100 ml)로 세척되었으며, MgSO₄로 건조되었고, 여과되었으며 증발되어 건조되었고, 진공 하 80°C의 건조 후 오렌지색 오일로서 7.8 g(98 %)의 화합물 2를 산출하였다.

- [0153] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 0.99 (t, J = 6.5 Hz, 3H), 1.3-1.7 (m, 6H), 1.96 (m, 2H), 4.18 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 6.84 (dd, J = 1.7 및 6.8 Hz, 1H), 7.4-7.6 (m, 4H), 7.84 (m, 1H), 8.35 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 50 MHz, δ ppm) 14.1, 22.7, 26.0, 29.3, 31.7, 68.1, 104.5, 119.9, 122.1, 125.0, 125.8, 125.9, 126.3, 127.4, 134.5, 154.9.
- [0154] **3) 1-헥실옥시-4-포틸나프탈렌, 중간체 화합물 3**
- [0155] 상온, N_2 하에서 POCl_3 (3.22 g, 21 mmol)가 anh. DMF(5 ml) 내 화합물 2(4 g, 17.5 mmol)의 용액에 한 방울씩 첨가되었다. 결과물인 진한 붉은색 용액은 3시간 동안 100°C 로 가열되었다. 농축된 AcONa 용액(5 ml)이 그 후 첨가되었으며 2시간 동안 추가적인 가열이 계속되었다. 상온으로 냉각된 후, 물(100 ml)이 첨가되었다. 혼합물은 Et_2O (2 x 150 ml)로 추출되었으며, 에테르 혼합 부분은 10 % HCl 용액(100 ml), 물(100 ml)로 세척되었고, MgSO_4 로 건조되었고, 여과되었으며 증발되어 건조되었다. EtOH로부터 갈색 고체의 재결정은 갈색 결정으로서 2.1 g (47 %)의 화합물 3을 산출하였다.
- [0156] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 0.95 (t, J = 1 Hz, 3H), 1.3-1.7 (m, 6H), 1.98 (m, 2H), 4.24 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 8 Hz, H), 7.71 (t, J = 8 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 1H), 9.32 (d, J = 8 Hz, 1H), 9.89 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 50 MHz, δ ppm) 14.0, 22.6, 25.8, 29.0, 31.5, 68.8, 103.5, 122.4, 124.7, 124.8, 125.6, 126.3, 129.4, 131.9, 139.8, 160.4, 192.2.
- [0157] **4) 4,4'-비스[(트리메틸실릴)메틸]-2,2'-바이피리딘, 중간체 화합물 4,은 A. P. Smith, J. J. S. Lamba, 및 C. L. Fraser (Organic Synthesis, 78, pp. 82-90)에 의해 개시된 과정에 따라 합성되었다.**
- [0158] **5) 4,4'-비스(클로로메틸)-2,2'-바이피리딘, 중간체 화합물 5**
- [0159] 무수 DMF(30 ml) 내 화합물 4(2 g, 6.1 mmol), 헥사클로로에탄(5.8 g, 24.3 mmol) 및 KF(1.42 g, 24.3 mmol)로 구성된 용액은 상온, N_2 하에서 하룻밤 동안 교반되었다. EtOAc(150 ml)가 첨가되었다. 유기층은 물(5 x 100 ml)로 세척되었으며, MgSO_4 로 건조되었고 증발되어 건조되었다. 결과물인 고체는 최소한의 헥산에 용해되었으며 수 시간 동안 냉장고에 보관되었다. 결과물인 백색 결정성 고체는 여과되었고 소량의 저온 헥산으로 세척되어 백색 결정성 고체로서 1.4 g(91 %)의 화합물 5를 산출하였다.
- [0160] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 4.65 (s, 4H), 7.40 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.70 (d, J = 5 Hz, 2H).
- [0161] **6) 4,4'-비스(데에틸 메틸포스포네이트)-2,2'-바이피리딘, 중간체 화합물 6**
- [0162] 화합물 5(2.6 g, 10.3 mmol)는 N_2 하에서 트리에틸포스파이트(50 ml)에서 하룻밤 동안 환류되었다. 과량의 $\text{P}(\text{OEt})_3$ 가 증발되었으며 결과물인 갈색 오일은 컬럼 크로마토그래피 처리되었다(Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 98/2). 그 결과 수득된 노란색 오일은 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{헥산}$ (1/50 ml)의 혼합물에 용해되었으며 냉장고에 보관되어 옅은 노란색 결정성 고체인 4 g(85 %)의 화합물 6을 산출하였다.
- [0163] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 1.27 (t, J = 1 Hz, 12H), 3.18 (s, 2H), 3.29 (s, 2H), 4.08 (m, 8H), 7.33 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.34 (s, 2H), 8.60 (d, J = 5 Hz, 2H).
- [0164] **7) 4,4'-비스(4-헥실옥시스티릴)-2,2'-바이피리딘, 화합물 7, 및 4,4'-비스(4-헥실옥시나프탈렌-1-비닐)-2,2'-바이피리딘, 화합물 8의 합성 과정.**
- [0165] 고체 $^t\text{BuOK}$ (740 mg, 6.6 mmol)가 화합물 6(1 g, 2.2 mmol) 및 화합물 1 또는 3(2.52 g, 5.5 mmol)의 anh. DMF (50 ml) 용액에 첨가되었으며, 결과물인 혼합물은 상온, N_2 하에서 하룻밤 동안 교반되었다. 수 분 후에 대량의 침전물이 발생하였다. DMF가 증발되었으며 결과물인 슬러리는 MeOH (100 ml) 내에서 30분 동안 교반되었다. 백색 침전물은 여과되었고, 소량의 MeOH로 세척되었으며 건조되어 옅은 핑크색 고체인 화합물 7 (85 %) 또는 백색

고체인 화합물 8 (78 %)을 산출하였다.

[0166] 7 : ¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) 0.93 (t, J = 6.3 Hz, 6H), 1.2-1.5 (m, 12H), 1.85 (m, 4H), 4.00 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 17 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 17 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.53 (s, 2H), 8.66 (d, J = 5 Hz, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298K, 50 MHz, δ ppm) 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6, 68.1, 114.8, 118.0, 120.8, 123.8, 128.4, 128.8, 133.0, 146.1, 149.4, 156.5, 159.7.

[0167] 8 : ¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) 0.96 (t, J = 7 Hz, 6H), 1.3-1.7 (m, 12H), 1.98 (m, 4H), 4.21 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.88 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 16 Hz, 2H), 7.50-7.67 (m, 6H), 7.75 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 16 Hz, 2H), 8.22-8.27 (m, 2H), 8.36-8.41 (m, 2H), 8.64 (s, 2H), 8.73 (d, J = 5 Hz, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298K, 50 MHz, δ ppm) 14.4, 22.6, 25.9, 29.2, 31.6, 68.3, 104.6, 118.4, 120.9, 122.7, 123.3, 124.8, 125.2, 125.7, 126.1, 126.9, 127.0, 130.4, 132.3, 146.3, 149.5, 155.7, 156.6.

[0168] 10) 4,4'-비스[4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)스티릴]-2,2'-바이피리딘.

[0169] 3,6,9-트리옥시데실 4-톨루엔설포네이트 및 4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)벤즈알데히드는 참조문헌 C. Lottner, K.-C. Bart, G. Bernhardt, H. Brunner *J. Med. Chem.* 2002, 45, 2079-2089에 따라 합성되었다. 고체 tBuOK(1.5 g, 13.4 mmol)가 무수 DMF (80 ml) 내 4,4'-비스(디에틸메틸포스포네이트)-2,2'-바이피리딘(1.5 g, 3.3 mmol) 및 4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)벤즈알데히드(2.1 g, 7.8 mmol)의 용액에 첨가되었다. 결과물인 혼합물은 상온에서 질소 하에 하룻밤 동안 교반되었다. DMF의 증발 이후, 물(100 ml)이 첨가되었으며 CH₂Cl₂(3x150 ml)로 추출되었다. 결합된 유기 부분은 물(100 ml), 염수(100 ml)로 세척되었으며, MgSO₄로 건조되었으며, 여과되었고 증발되어 건조되었다. 결과물인 잔류물은 그 후 최소 부피의 CH₂Cl₂에 용해되었고 빠르게 교반하면서 Et₂O를 첨가함으로써 침전되었다. 고체는 여과되었고, Et₂O로 세척되었으며 건조되어 옅은 베이지색 고체로서 1.5 g(66%)의 상기 표제 화합물을 산출하였다.

[0170] ¹H NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃) δ 3.39 (s, 6H), 3.5-3.7 (m, 16H), 3.88 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 4.18 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 6.94 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 16 Hz, 2H), 7.4-7.5 (m, 8H), 8.52 (s, 2H), 8.65 (d, J = 5 Hz, 2H). ¹³C NMR (50 MHz, 25°C, CDCl₃) δ 59.0, 67.5, 69.7, 70.6, 70.7, 70.8, 71.9, 114.9, 118.0, 120.8, 124.0, 128.4, 129.2, 132.8, 146.1, 149.4, 156.5, 159.3.

[0171] 만약 단계 4의 합성 출발 화합물, 예를 들면 4,4'-비스(메틸)-2,2'-바이피리딘이 비대칭 출발 화합물, 예를 들면 4-메틸-2,2'-바이피리딘에 의해 교체된다면, 비대칭 화합물 L1, 예를 들면 4-(4-헥실옥시스티릴)-2,2' 바이피리딘이 합성될 것이라는 사실을 당해 기술분야의 평균적 기술자는 알 수 있을 것이다.

[0172] **실시예 II; Z910의 합성**

[0173] Z910의 합성은 *Nat. Mater* (2003) 2, 402에 보고된 원 포트 합성 방법(one pot synthesis method)에 따라 수행되었다. [RuCl₂(p-시멘)]₂ (0.15 g, 0.245 mmol)가 DMF (50 ml)에 용해되었으며 이 용액에 dmsbpy (0.206 g, 0.49 mmol)가 첨가되었다. 반응 혼합물은 일정하게 교반되면서 질소 하에서 4시간 동안 60°C로 가열되었다. 이 반응 플라스크에 H₂dcbpy(0.12 g, 0.49 mmol)가 첨가되었고 4시간 동안 환류되었다. 최종적으로, 반응 혼합물에 과량의 NH₄NCS(13 mmol)가 첨가되었으며 추가 4시간 동안 환류가 계속되었다. 반응 혼합물은 상온으로 냉각되었으며 진공에서 회전-증류기의 사용에 의해 용매가 제거되었다. 물이 플라스크에 첨가되었으며 불용성 고체가 흡입 여과에 의해 소결된 유리 도가니 상에 수집되었다. 상기 미정제물은 염기성 메탄올 용액에 용해되었으며 용리액으로서 메탄올을 갖는 Sephadex LH-20 컬럼을 관통함으로써 정제되었다. 메인 밴드를 수집하고 용매를 증발시킨 이후, 결과물인 고체는 물에 다시 용해되었다. 묽은 질산으로 적정하여 pH를 3.1까지 낮춤으로써 침전물로 Z910를 생성하였다. 최종 생성물은 물로 완전히 세척되었으며 진공하에서 건조되었다.

[0174] ¹H NMR (CD₃OD+ NaOD에서의 δ_H/ppm) 9.4 (d, 1H), 9.2 (d, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.8 (s, 1H), 8.3 (s, 1H),

8.15 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7 내지 6.9 (m, 16H), 4.1 (s, 3H), 4.0 (s, 3H). RuC₄₂H₃₄N₆O₇S₂에 대한 분석 계산: C, 56.0; H, 3.78; N, 9.34%. 관측: C, 55.22; H, 3.97; N, 9.39%.

[0175] Z910의 분자 구조는 도 13에 제시되어 있다.

[0176] 도 3은 각각 Z907, N719 및 Z910와 그래프트된 8 μm 메조다공성 TiO₂ 필름의 전자 흡수 스펙트럼을 비교한다.

[0177] 리간드의 π-공액계(π-conjugated system)를 연장함으로써, 금속-리간드 전하 이동(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 전이는 더 높은 몰 흡광 계수를 갖는 적색 이동이 된다. MLCT 전이의 광학 밀도 증가에 부가하여, UV 영역에서의 리간드-리간드 전하 이동의 광학 밀도에 있어서의 막대한 증가가 있다. 이러한 UV 전이는 DSSC에서 UV 필터로 작용할 수 있다.

[0178] **실시예 III;**

[0179] K19 또는 K24 또는 K60의 합성 단계는 도 2에 제시된다.

[0180] **염료 K19 Ru(LL1)(NCS)₂의 합성**

[0181] 화합물 7(200 mg, 0.36 mmol) 및 디클로로(p-시멘)루테늄(II) 다이머(109 mg, 0.18 mmol)가 아르곤 하에서 4시간 동안 아르곤이 탈가스된 EtOH (50 ml) 내에서 환류되었다. 오렌지-갈색 용액은 증발되어 건조되었으며 갈색 고체로서 중간체 착물 RuL(p-시멘)Cl₂를 정량적으로 산출하였다. 이 착물 및 4,4'-디카르복시-2,2'-바이피리딘(88 mg, 0.36 mmol)은 아르곤 하 및 어둠 속에서 4시간 동안 탈가스된 anh. DMF에서 140°C로 가열되었다. 결과물인 진한 녹색 용액에 고체 NH₄NCS(411 mg, 5.4 mmol)가 첨가되었으며 혼합물은 아르곤 하 어둠 속에서 4시간 140°C에서 추가로 가열되었다. DMF는 증발되었으며 물(200 ml)이 첨가되었다. 형성된 자줏빛 고체는 여과되었으며, 물, Et₂O로 세척되었으며, LH-20 sephadex에서 정제되어 착물 K19를 산출하였다. ¹H NMR (CD₃OD+ NaOD에서의 δ_H/ppm) 9.4 (d, 1H), 9.2 (d, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.8 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7 to 6.9 (m, 16H), 4.1 (s, 3H), 1.8 (t, 2H), 1.6 내지 1.4 (m, 8H), 1.0 (t, 3H). K19에 상응하는 Ru(dcbpy)(dmsbpy)(NCS)₂ (여기서 dcbpy는 4,4'-디카르복실산-2,2'-바이피리딘임)의 분자 구조는 도 2에 제시된다.

[0182] **실시예 IV;**

[0183] **염료 K24 Ru(LL1)(NCS)₂의 합성**

[0184] 화합물 8 (300 mg, 0.45 mmol) 및 디클로로(p-시멘)루테늄(II) 다이머 (139 mg, 0.227 mmol)가 아르곤 하에서 4시간 동안 아르곤 탈가스된 EtOH(50 ml) 내에서 환류되었다. 오렌지-갈색 용액은 증발되어 건조되었으며 갈색 고체로서 중간체 착물 RuL(p-시멘)Cl₂를 정량적으로 산출하였다. 상기 착물 및 4,4'-디카르복시-2,2'-바이피리딘(111 mg, 0.45 mmol)은 아르곤 하에서 그리고 어둠 속에서 4시간 동안 탈가스된 anh. DMF 내에서 140°C로 가열되었다. 결과물인 진한 녹색 용액에 고체 NH₄NCS (520 mg, 6.8 mmol)가 첨가되었으며 혼합물은 아르곤 하에서 그리고 어둠 속에서 4시간 동안 140°C에서 추가로 가열되었다. DMF가 증발되었으며 물(200 ml)이 첨가되었다. 형성된 자줏빛 고체는 여과되었으며, 물, Et₂O로 세척되었으며, LH-20 sephadex상에서 정제되어 착물 K24를 산출하였다.

[0185] **실시예 V :**

[0186] **염료 K 60 ; Ru(LL')(NCS)₂의 합성**

[0187] 화합물 10 (850 mg, 1.24 mmol) 및 디클로로(p-시멘)루테늄(II) 다이머 (380 mg, 6.2 mmol)가 아르곤 하에서 4시간 동안 아르곤 탈가스된 EtOH (50 ml)에서 환류되었다. 오렌지-갈색 용액은 증발되어 건조되었으며 갈색 고체로서 중간체 착물 RuL(p-시멘)Cl₂를 정량적으로 산출하였다. 상기 착물 및 4,4'-디카르복시-2,2'-바이피리딘(303mg, 1.24mmol)이 아르곤 하에서 그리고 어둠 속에서 4시간 동안 탈가스된 anh. DMF 내에서 140°C로 가열되었다. 결과물인 진한 녹색 용액에 과량의 고체 NH₄NCS(1.5 g)가 첨가되었으며 혼합물은 아르곤 하에서 그리고 어둠 속에서 140°C에서 4시간 또한 추가로 가열되었다. DMF가 증발되었고 물(200 ml)이 첨가되었다. 형성된 자줏빛 고체는 여과되었으며, 물, Et₂O로 세척되었으며 LH-20 sephadex상에서 정제되어 자줏빛 고체로서 착물 K

60을 산출하였다. K 60에 대응하는 Ru(dcbpy)(4,4'-비스[4-(1,4,7,10-테트라옥시운데실)스티릴]-2,2'-바이피리딘)(NCS)₂ (여기서 dcbpy는 4,4'-디카르복실산-2,2'-바이피리딘 임)의 분자구조가 도 13에 제시되어있다.

[0188] **실시예 VI: Z910 감응 태양 전지의 제조 및 광전지 성능**

[0189] TiO₂ 입자의 스크린-프린트된 이중층이 광전극(photoanode)으로 사용되었다. 먼저 20 nm 크기 TiO₂ 입자의 10 μm 두께 필름이 불소-도핑된 SnO₂ 전도성 유리 전극 상에 프린트되었으며, 400 nm 크기 광 산란 예추광(anatase) 입자의 4 μm 두께의 두 번째 층이 추가로 코팅되었다. 나노결정성 TiO₂ 광전극 및 어셈블리의 제조 과정뿐만 아니라 완전한, 고온-용융 봉인된 전지의 광전기화학적 특성은 P. Wang et al. (J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 14336-14341)에 의해 개시되었다. 장치 A에 사용되는 전해질은 아세토니트릴 및 발레로니트릴(valeronitrile)의 1:1 부피 혼합물 내 0.6 M 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드(PMII), 30 mM M I₂, 0.13 M 구아니디늄 티오시아네이트, 및 0.5 M 4-tert-부틸피리딘을 함유하였다. TiO₂ 전극은 아세토니트릴 및 tert-부탄올(부피 비율: 1:1) 내의 300 μM Z910 및 300 μM 케노디옥시콜린산을 함유하는 용액에 상온에서 12 시간 동안 침적되었다. 안정성 시험을 위해, 전해질은 3-메톡시프로피오니트릴 내 0.6 M PMII, 0.1 M I₂, 및 0.5 M N-메틸벤즈이미다졸로 구성되었으며, Z910 염료만을 갖는 대응 장치는 장치 B로 표시된다.

[0190] 감광제로서 Z910을 갖는 장치 A의 광전류 작용 스펙트럼이 도 4에 제시되어 있다. 입사 광자-전류 전환 효율(incident photon to current conversion efficiency, IPCE)은 470 내지 620 nm의 스펙트럼 범위에서 80%를 초과하며, 520 nm에서 87%의 최대치에 달한다. 전도성 유리에 의한 광 흡수 및 산란 손실에 관하여, 흡수 광자-전류 전환 효율(absorbed photon to current conversion efficiency)에 대한 최대 효율은 상기 스펙트럼 범위에 걸쳐 특히 일정하다. 상기 커브와 표준 국제 AM 1.5 태양 방출 스펙트럼과의 겹침 면적으로부터, 17.2 mA cm⁻²의 단락-회로 광전류 밀도(J_{sc})가 계산되었으며, 이것은 측정된 광전류와 매우 잘 일치한다. 도 5에 제시된 바와 같이, AM 1.5 풀 선라이트 하에서 이것의 단락-회로 광전류 밀도(J_{sc}), 열린-회로 광전위(V_{oc}), 및 Z910 염료를 갖는 장치 A의 필 팩터(fill factor, ff)는 각각 17.2 mA cm⁻², 777 mV, 및 0.764이며, 10.2 %의 종합 전환 효율(I)을 산출한다. 다양한 낮은 입사 빛 세기에 있어서, 종합 전력 전환 효율은 또한 10.2 % 이상이다. 본원에서 사용된 이중 층 필름(14 μm의 전체 두께) 및 전해질과 함께, N-719 및 Z-907 염료의 전력 전환 효율은 Z910 보다 7 % 적은 효율이다.

[0191] 전술한 3-메톡시프로피오니트릴 기초 전해질이 온화한 열응력 및 가시광선 조사 하에서 감광제 Z910의 안정성 시험을 위해 사용되었다. 3-메톡시프로피오니트릴 사용의 이점은 높은 끓는점, 낮은 휘발성, 무-독성 및 우수한 광화학 안정성에 기인하며, 실제적인 응용을 가능하게 한다. 장치 B의 광전위 파라미터(J_{sc}, V_{oc}, ff, 및 I)는 각각 14.8 mA cm⁻², 696 mV, 0.695, 및 7.2 %이다. UV 차단 필터(최대 400 nm)로서 50 μm 두께의 폴리에스테르 필름(Preservation Equipment Ltd, UK)으로 덮인 전지가 썬테스트 CPS 플러스 램프(ATLAS GmbH, 100 mW cm⁻², 55°C)하에서 열린 회로에서 조사되었다. 도 6에 제시된 바와 같이, 장치의 모든 파라미터는 1000 h 가속 시험 동안 더욱 안정하다. 이러한 조건 하에서, 감광제는 Z-907 염료와 비교하여 유사한 안정성 및 더 높은 효율을 나타냄을 주목하여야 한다.

[0192] **실시예 VII: 유기 용매 기초 전해질을 갖는 K19 감광 태양 전지의 제조 및 광전지 성능**

[0193] TiO₂ 입자의 스크린-프린트된 이중층이 광전극(photoanode)으로 사용되었다. 먼저 20 nm 크기 TiO₂ 입자의 10 μm 두께 필름이 불소-도핑된 SnO₂ 전도성 유리 전극 상에 프린트되었으며, 400 nm 크기 광 산란 예추광(anatase) 입자의 4 μm 두께의 두 번째 층이 추가로 코팅되었다. 나노결정성 TiO₂ 광전극 및 어셈블리의 제조 과정뿐만 아니라 완전한, 고온-용융 봉인된 전지 C의 광전기화학적 특성은 앞서 언급되었다. 장치 C에 사용된 전해질은 3-메톡시프로피오니트릴 내의 0.6 M 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 아이오다이드(DMPII), 0.1 mM M I₂, 및 0.5 M N-메틸벤즈이미다졸을 함유하였다. TiO₂ 전극은 아세토니트릴 및 tert-부탄올(부피 비율: 1:1) 혼합물 내 300 μM K19를 함유하는 용액에 상온에서 12시간 동안 침적되었다.

[0194] 도 7은 어둠 속 80°C에서 장치 C의 광전위 파라미터의 전개를 나타낸다. 도 8은 AM 1.5 태양빛 (100 mW/cm²) 하에서 55-60°C에서 UV 필터로 덮인 장치 C의 광전위 파라미터 전개를 나타낸다.

[0195] **실시예 VIII: 유기 용매 기초 전해질을 갖는 K19 감광 태양 전지의 제조 및 광전지 성능**

[0196] TiO₂ 입자의 스크린-프린트된 이중층이 광전극으로 사용되었다. 먼저 20 nm 크기 TiO₂ 입자의 10 μm 두께 필름이 불소-도핑된 SnO₂ 전도성 유리 전극 상에 프린트되었으며, 400 nm 크기 광 산란 예추광(anatase) 입자의 4 μm 두께의 두 번째 층이 추가로 코팅되었다. 나노결정성 TiO₂ 광전극 및 어셈블리의 제조 과정뿐만 아니라 완전한, 고온-용융 봉인된 전지의 광전기화학적 특성은 앞서 언급되었다. 장치 D에 사용된 전해질은 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드 (PMII) 및 1-에틸-2-메틸이미다졸륨 트리시아노메타이드[EMIC(CN)₃]의 65/35 부피 혼합물 내 0.2 M I₂, 및 0.5 M N-메틸벤즈이미다졸을 함유하였다. TiO₂ 전극은 아세토니트릴 및 tert-부탄올(부피 비율: 1:1) 혼합물 내 300 μM K19를 함유하는 용액에 상온에서 12시간 동안 침적되었다. 표 1은 상이한 태양 강도 조도 하에서 장치 D의 상세한 광전위 파라미터를 나타낸다.

표 1

[0197] 장치 D의 상세한 광전위 파라미터

P _{in} /mW cm ⁻²	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /mV	P _{max} /mW cm ⁻²	ff	η/%
9.45	1.42	634	0.7	0.78	7.4
51.7	7.31	682	3.75	0.77	7.2
99.9	13.0	700	6.7	0.74	6.7

[0198] 램프의 스펙트럼 분배는 대기 질량 1.5 태양 빛을 나타낸다. 입사 전력 강도: P_{in}; 단락-회로 광전류 밀도: J_{sc}; 열린-회로 광전위: V_{oc}; 최대 전기 출력 전력 밀도: P_{max}; 필 팩터: ff=P_{max}/P_{in}; 전체 전력 전환 효율: η. 셀 활성 영역: 0.158 cm².

[0199] **실시예 IX: K19 염료 및 1-데실포스포산 공흡착제와 공그라프트된 TiO₂ 필름을 갖는 전지의 제조 및 광전지 성능**

[0200] TiO₂ 입자의 스크린-프린트된 이중층이 광전극으로 사용되었다. 먼저 20 nm 크기 TiO₂ 입자의 10 μm 두께 필름이 불소-도핑된 SnO₂ 전도성 유리 전극 상에 프린트되었으며, 400 nm 크기 광 산란 예추광(anatase) 입자의 4 μm 두께의 두 번째 층이 추가로 코팅되었다. 나노결정성 TiO₂ 광전극 및 어셈블리의 제조 과정뿐만 아니라 완전한, 고온-용융 봉인된 전지의 광전기화학적 특성은 앞서 언급되었다. 장치 E에 사용된 전해질은 3-메톡시프로피오니트릴 내의 0.6 M 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 아이오다이드(DMPII), 0.1 mM M I₂, 및 0.5 M N-메틸벤즈이미다졸을 함유하였다. TiO₂ 전극은 아세토니트릴 및 tert-부탄올(부피 비율: 1:1) 혼합물 내 300 μM K19 염료 및 75 μM 1-데실포스포산 공흡착제를 함유하는 용액에 상온에서 12시간 동안 침적되었다.

[0201] 도 9는 어둠 속 80°C에서 장치 E의 광전위 파라미터 전개를 나타낸다. 1-데실포스포닉스의 존재가 80°C 열응력 하에서 광전위의 안정성을 증강시킴이 명확하다. 도 10은 AM 1.5 태양빛 (100 mW/cm²) 하에서 55-60°C에서 UV 필터로 덮인 장치 E의 광전위 파라미터 전개를 나타낸다.

산업상 이용 가능성

[0202] 결론적으로, 높은 물 흡광 계수를 갖는 신규한 헤테로레픽 폴리피리딜 루테늄 착물이 합성되었으며 나노결정성 태양 전지를 높은 효율, 안정한 감광제로서 실증되었다. 감광제의 물 흡광 계수 증강은 염료 감응 태양 전지의 광전지 성능을 향상시키기 위한 정밀한 전략으로 실증된다.

도면의 간단한 설명

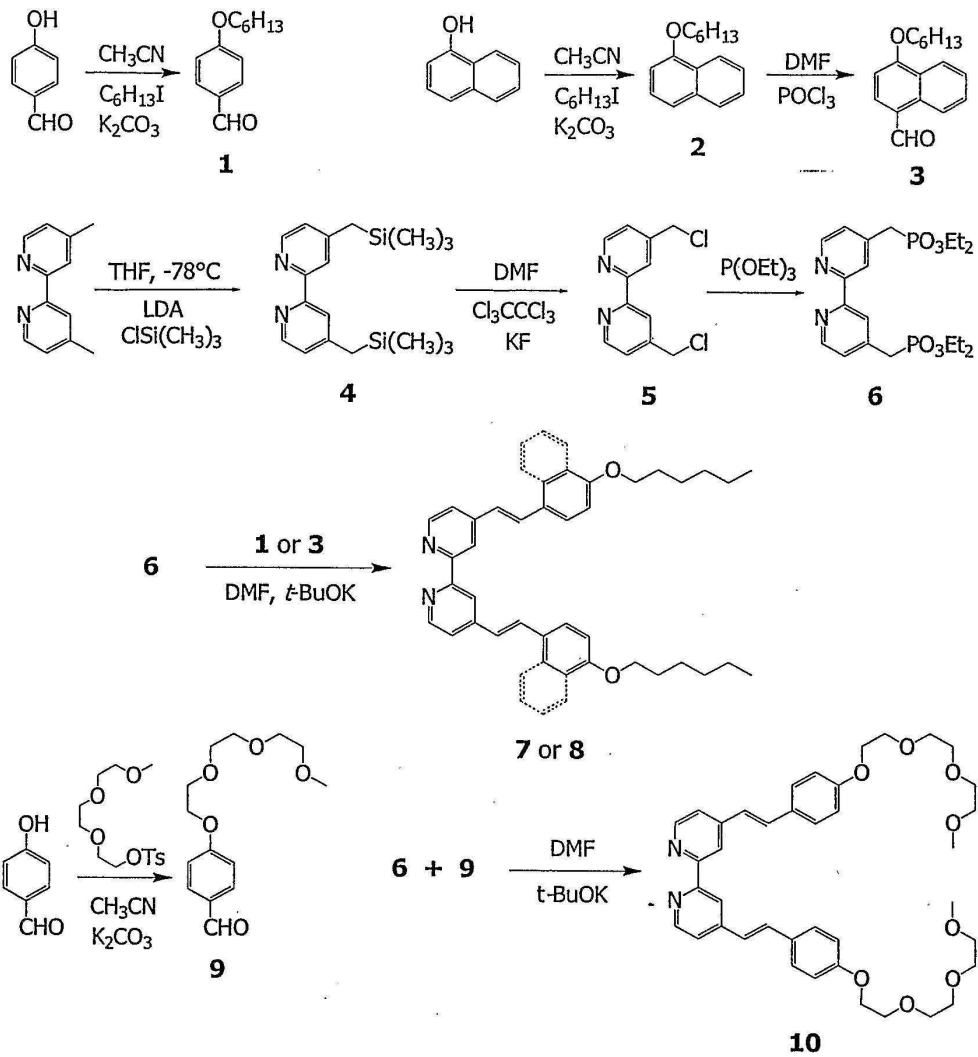
[0133] 본원발명에 따르는 DSSC의 또다른 특성 및 장점, 특히 고온에서의 개선된 성능 및 안정성은 도면과 함께 다음의

실시예의 설명에 의해 당해 기술분야의 평균적 기술자에게 제시된다.

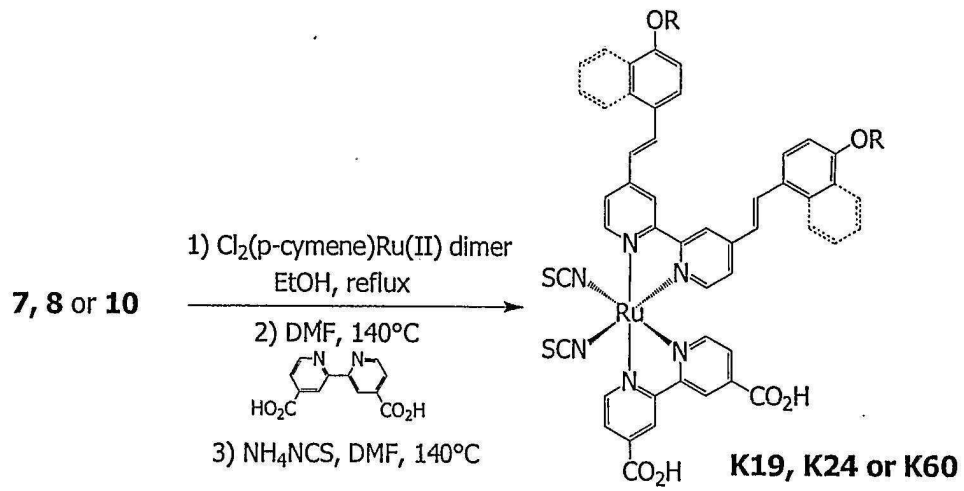
- [0134] - 도 1: 주계 리간드 L1의 합성 경로;
- [0135] - 도 2: RuLL1(NCS)₂의 합성 경로;
- [0136] - 도 3: 8 μm 두께의 투명 나노결정성 TiO₂ 필름 상부에 고정된 Z910, N-719, 및 Z-907의 흡수 스펙트럼;
- [0137] - 도 4: Z910 염료로 감광된 장치 A의 광전류 작용 스펙트럼(photocurrent action spectrum);
- [0138] - 도 5: AM 1.5 태양빛 (100 mW cm⁻²) 조도 및 어둠(dark)에서 Z910 염료가 있는 장치 A의 전류 밀도-전압 지수. 전지 활성 영역: 0.158 cm². 활성 영역 바깥쪽은 확산 빛을 막기 위해 검정 플라스틱으로 완전하게 가려 짐;
- [0139] - 도 6: 55℃에서 연속적인 하나의 태양 가시광선 조사 동안, Z910 염료가 있는 장치 B의 상세한 광전위 파라미터;
- [0140] - 도 7: 80℃에서 K19 염료가 있는 장치 C의 상세한 광전위 파라미터;
- [0141] - 도 8: 55℃에서 연속적인 하나의 태양 가시광선 조사 동안, K19 염료가 있는 장치 C의 상세한 광전위 파라미터;
- [0142] - 도 9: 80℃에서 K19 염료 및 공흡착제로서 1-테실포스폰산이 있는 장치 E의 상세한 광전위 파라미터;
- [0143] - 도 10: 55℃에서 연속적인 하나의 태양 가시광선 조사 동안, K19 염료 및 공흡착제로서 1-테실포스폰산이 있는 장치 E의 상세한 광전위 파라미터;
- [0144] - 도 11 및 12: 리간드 L1의 예의 분자 구조;
- [0145] - 도 13: K 60 및 Z910의 분자구조.

도면

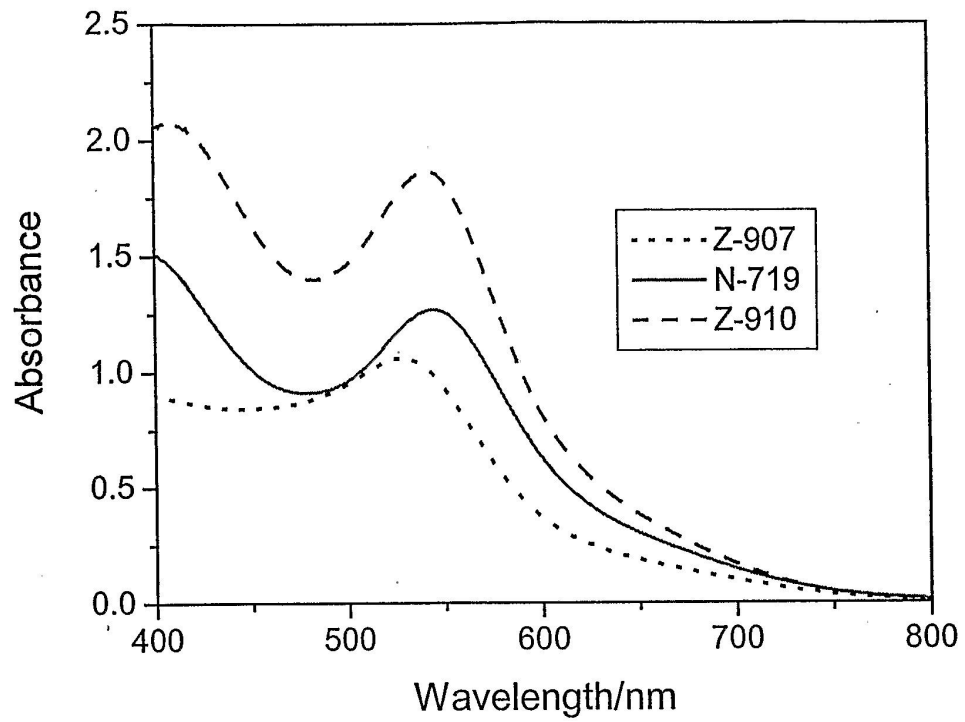
도면1



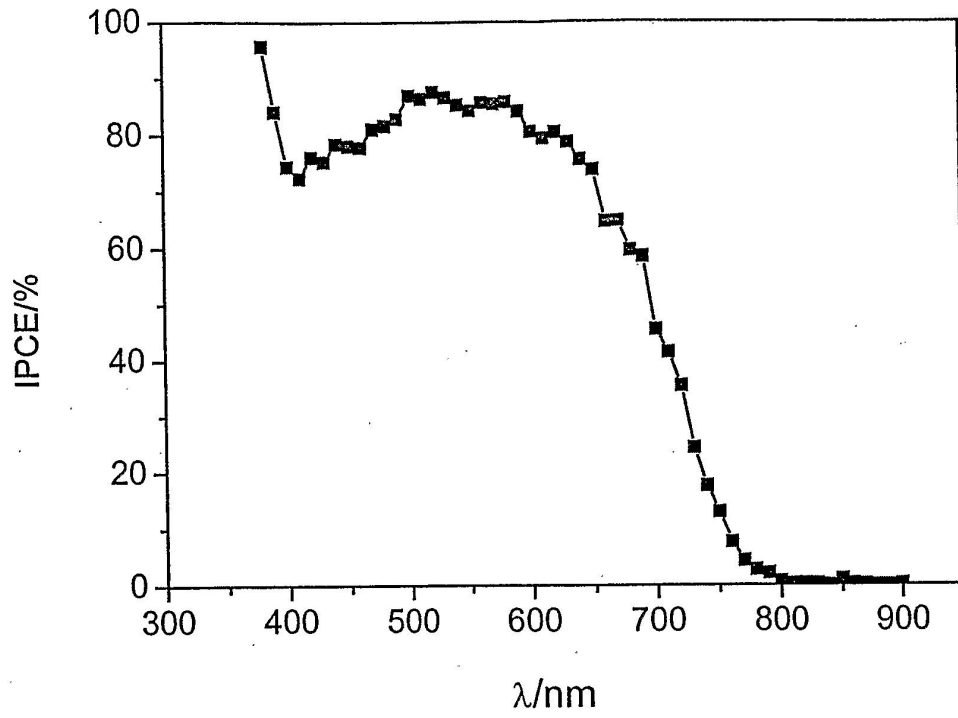
도면2



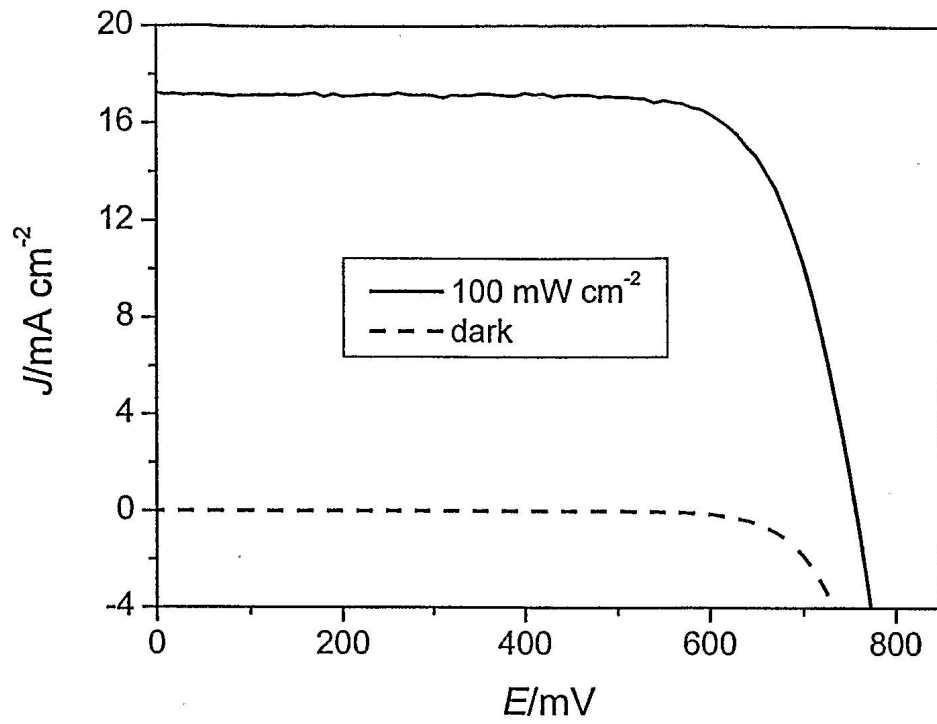
도면3



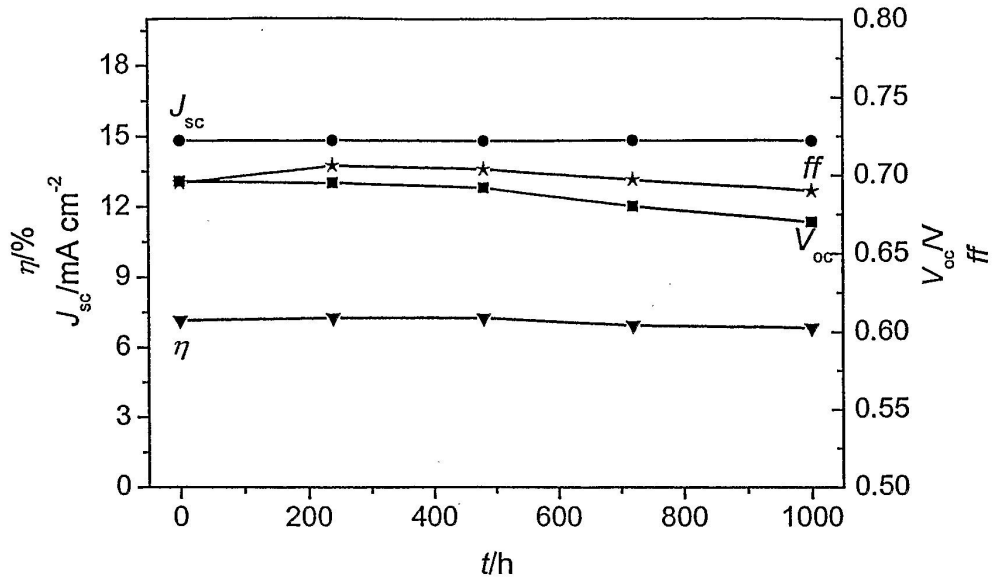
도면4



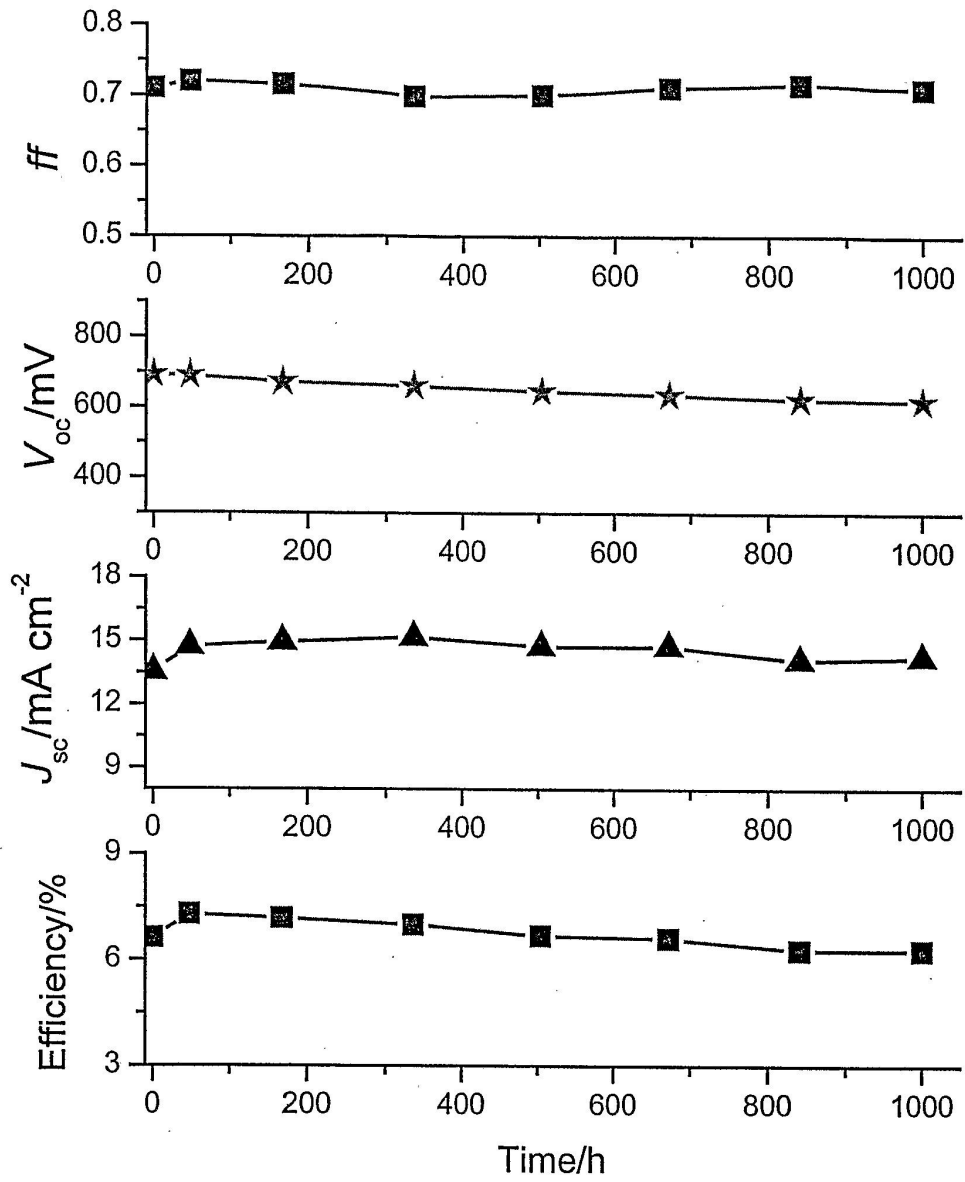
도면5



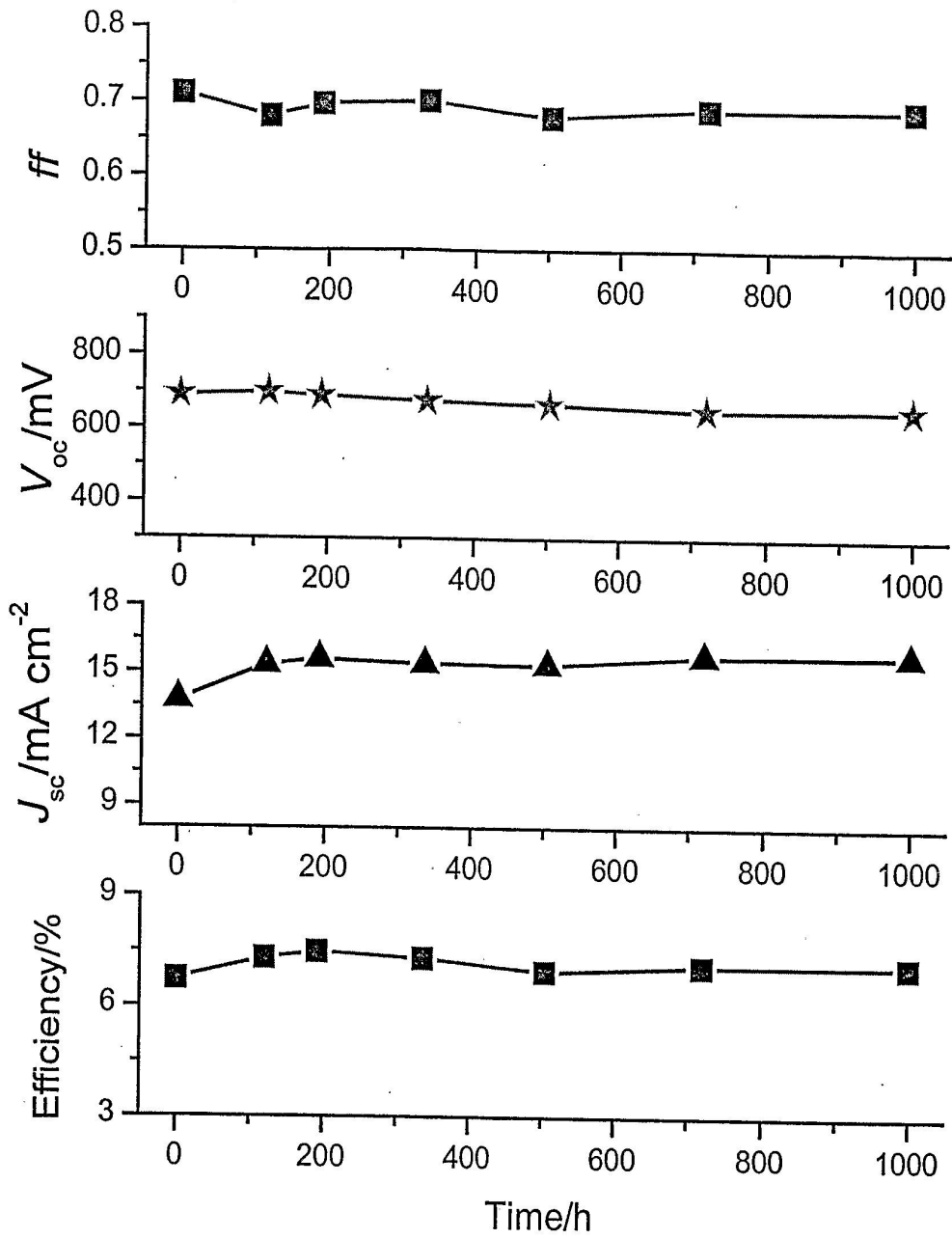
도면6



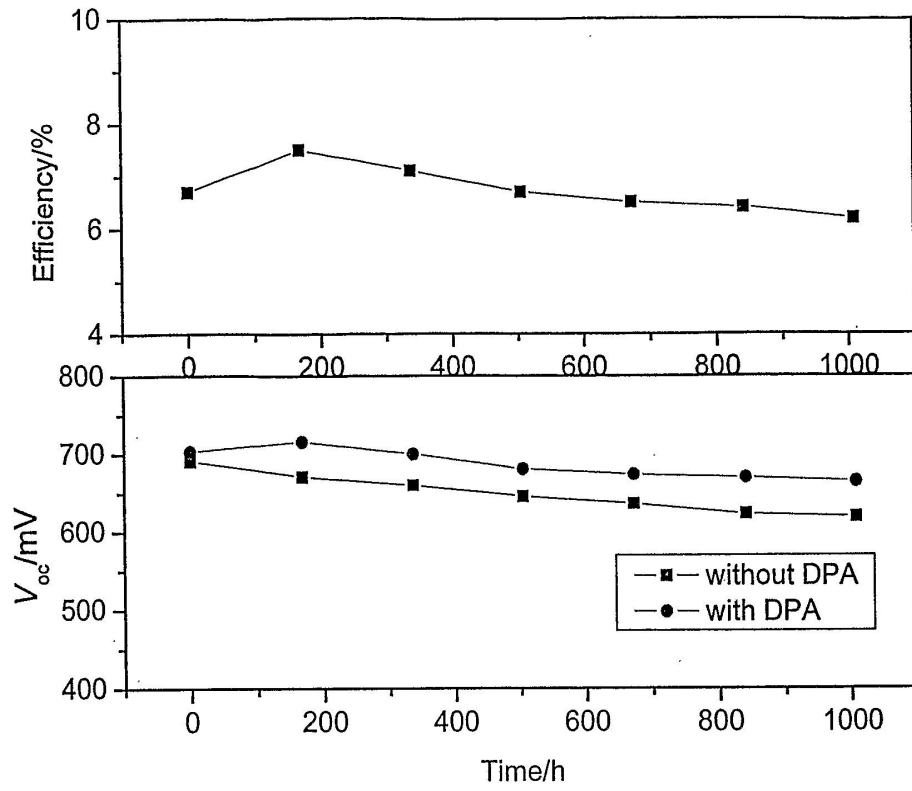
도면7



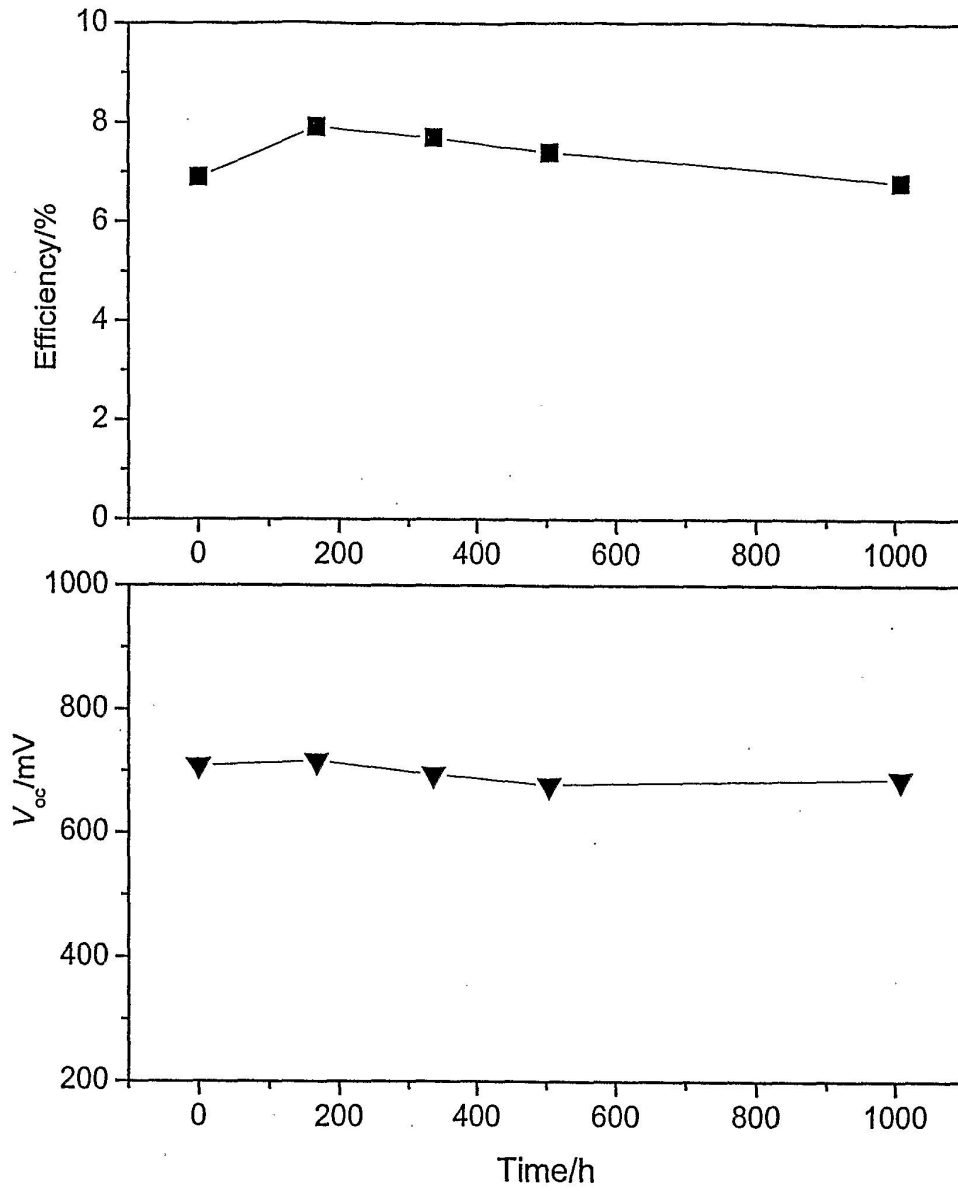
도면8



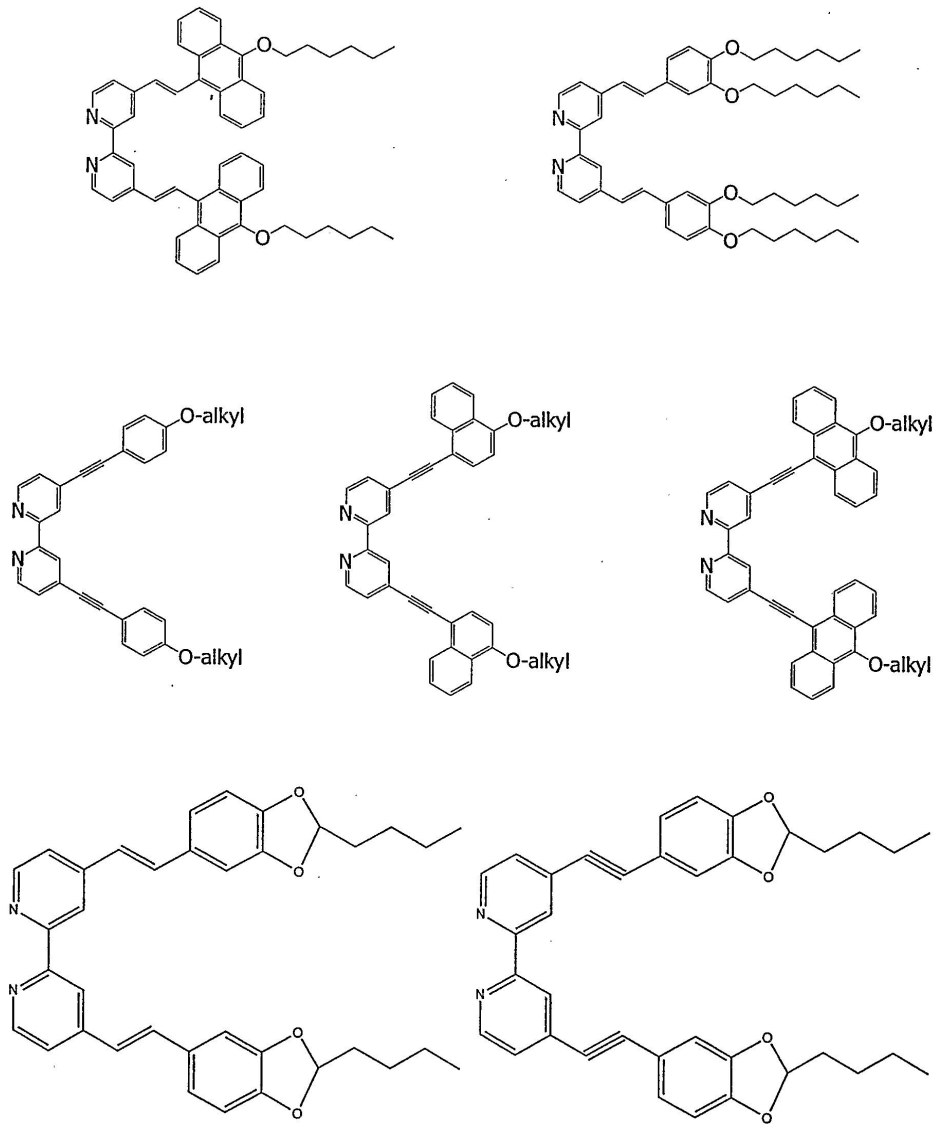
도면9



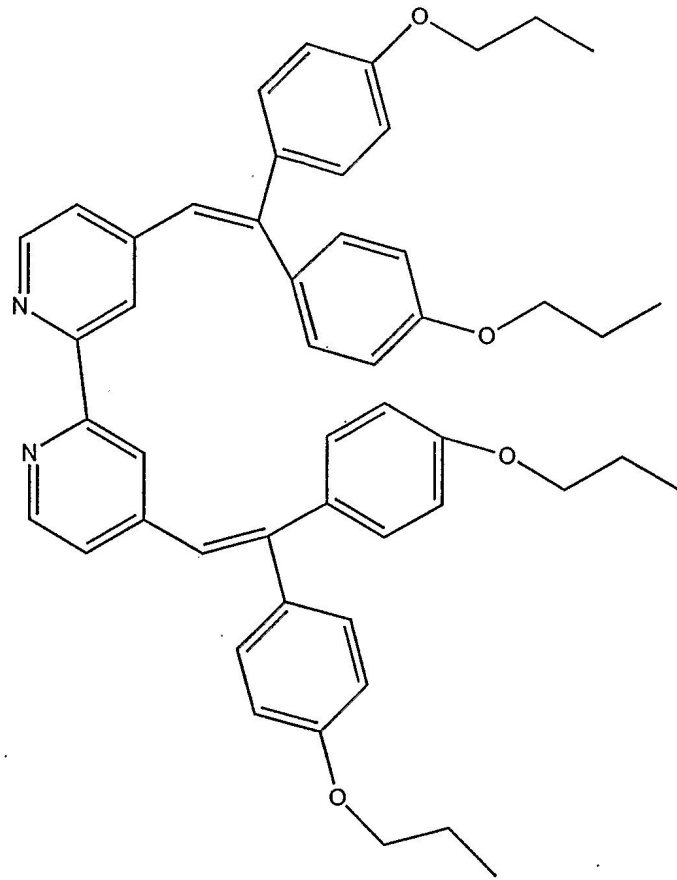
도면10



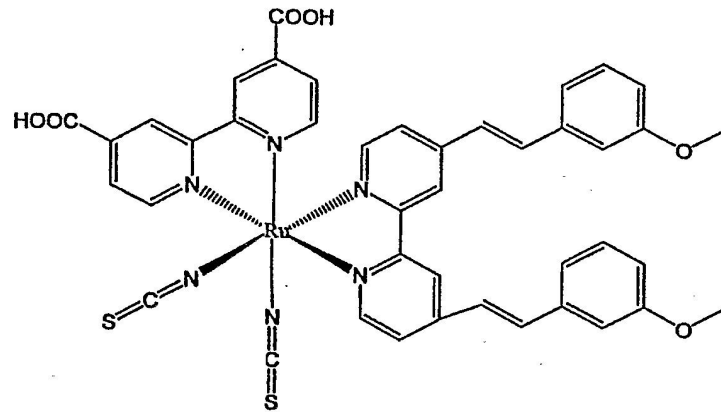
도면11



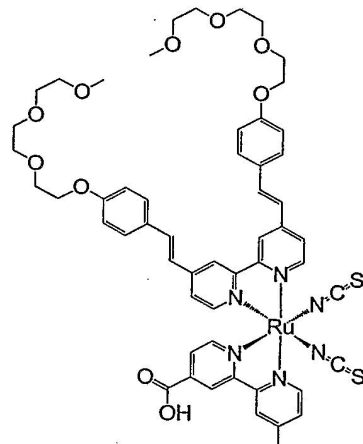
도면12



도면13



Z910



K60

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제14항

【변경전】

상기 자기조립 단층막

【변경후】

자기조립 단층막