



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0103683
(43) 공개일자 2008년11월28일

(51) Int. Cl.

C09B 49/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0050701

(22) 출원일자 2007년05월25일

심사청구일자 2008년07월04일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

주식회사 동진세미켄

인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자

이중찬

충북 청원군 오창면 각리 637-1(34/6) 한라비발디
아파트 811동1204호

배호기

경기 평택시 안중읍 현화리 820-1 이화마을건영캐
스빌 105-1103

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

원영호

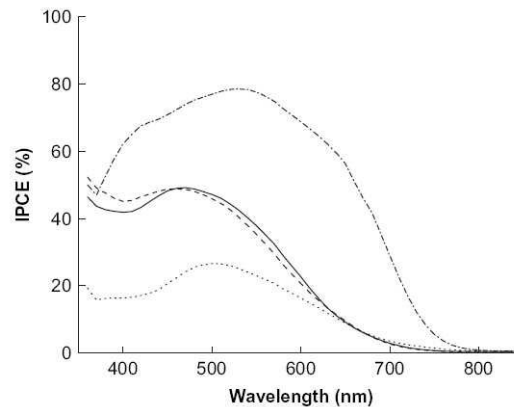
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 신규한 줄로리딘계 염료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 신규한 줄로리딘(julolidine)계 염료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 전자 공여체로서 줄로리딘을, 중간 연결부분에 바이티오펜 유닛을, 전자 수용체로서 시아노아크릴산을 갖는 본 발명의 염료 화합물은 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 흡광계수, J_{sc} (단위로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 고가의 칼럼을 사용하지 않고도 정제가 가능하여 염료 합성단가를 획기적으로 낮출 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

백중협

서울 노원구 중계4동 현대아파트 201동 802호

고재중

충북 청주시 흥덕구 가경동 효성아파트 가동 1003호

최현봉

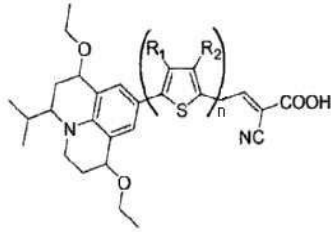
충북 청주시 흥덕구 복대1동 영조1차 아름다운나날아파트101-1002

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 줄로리딘계 염료:

[화학식 1]



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₁₋₁₂ 알콕시이며, C₁₋₁₂ 알콕시인 경우 이들은 서로 결합하여 산소-함유 헤테로환을 형성할 수 있고;

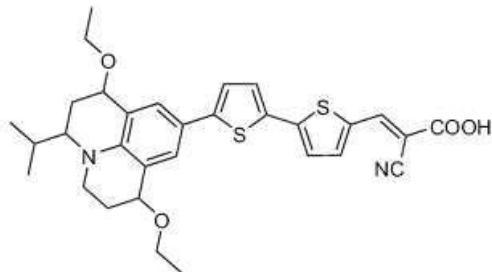
n은 2 내지 5의 정수이며, 임의적으로 둘 이상의 티오펜 유닛은 비닐기로 연결될 수 있다.

청구항 2

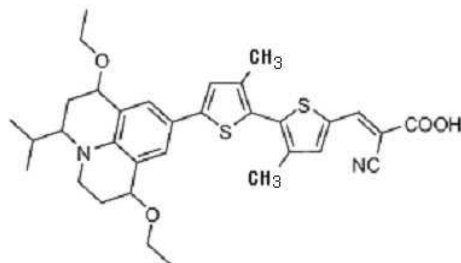
제1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 것들 중 하나인 것을 특징으로 하는, 줄로리딘계 염료:

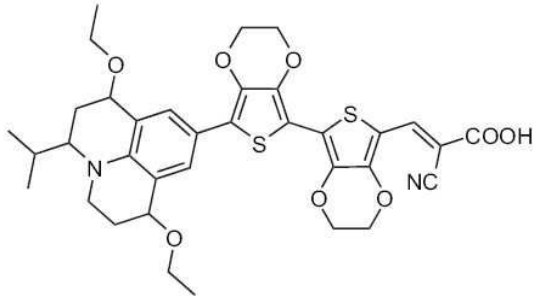
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]

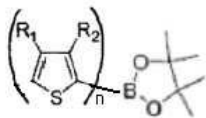


청구항 3

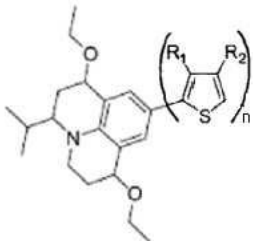
- (1) 브로모줄로리딘을 하기 화학식 2의 화합물과 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고,
- (2) 화학식 3의 화합물을 n-부틸리튬으로 리튬치환반응(lithiation)시킨 후 연속적으로 디메틸포름아미드로 냉각하여 하기 화학식 4의 화합물을 제조하고,
- (3) 화학식 4의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시키는 것을 포함하는

제1항의 화학식 1로 표시되는 줄로리딘계 염료의 제조방법:

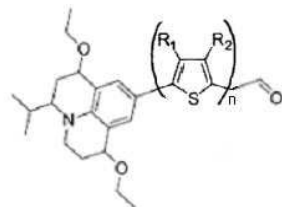
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서, R₁, R₂ 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항의 줄로리딘계 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

포섭화합물의 존재 하에서, 상기 산화물 반도체 미립자에 줄로리딘계 염료를 담지시킨 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자가 이산화티탄을 필수성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전 변환소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자가 평균 입경이 1 ~ 500 nm인 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

청구항 8

제4항의 염료증감 광전변환소자를 전극으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 염료감응태양전지가, 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를 코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을 형성하는 단계, 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 화학식 1로 표시되는 염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 산화티타늄 필름 전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여 대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계, 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되는, 바이티오펜 유도체를 함유하는 신규한 줄로리딘(julolidine)계 염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <7> 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그라철클(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노 입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 효율이 높고 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- <8> 염료감응태양전지에 사용되는 염료로서 높은 광전기 전환효율을 나타내는 루테튬 금속 착체가 널리 사용되어 왔는데, 이 루테튬 금속 착체는 가격이 너무 비싸다는 단점이 있었다.
- <9> 최근, 흡광효율, 산화환원 반응 안정성 및 분자내 전하-전달(charge-transfer, CT)계 흡수의 측면에서 우수한 물성을 나타내는, 금속을 함유하지 않은 유기염료가, 고가의 루테튬 금속 착체를 대체할 수 있는 태양전지용 염료로서 사용될 수 있음이 발견되어, 금속이 결여된 유기염료에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다.

- <10> 유기염료는 일반적으로 π -결합 유닛에 의해 연결되는 전자 공여체(electron donor)-전자 수용체(electron acceptor) 잔기의 구조를 갖는다. 대부분의 유기염료에서, 아민 유도체가 전자 공여체의 역할을 하고, 2-시아노아크릴산 또는 로다닌 잔기가 전자 수용체의 역할을 하며, 이 두 부위는 메타인 유닛 또는 티오펜 체인과 같은 π -결합 시스템에 의해 연결된다.
- <11> 일반적으로, 전자 공여체인 아민 유닛의 구조적 변화는 전자 특성의 변화, 예를 들어 청색 쪽으로 쉬프트(shift)된 흡광 스펙트럼을 가져오고, π -결합 길이를 변화시켜 흡광 스펙트럼과 산화환원 전위(redox potential)를 조절할 수 있다.
- <12> 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 유기염료는 루테늄 금속 착체 염료에 비해 낮은 변환효율과 낮은 구동 안정성을 나타내므로, 이러한 전자 공여체와 수용체의 종류 또는 π -결합 길이를 변화시킴으로써, 기존의 유기염료 화합물들에 비해 향상된 물흡광계수를 가지며 높은 광전기 변환효율을 나타내는 새로운 염료를 개발하려는 노력이 지속되고 있는 실정이다.

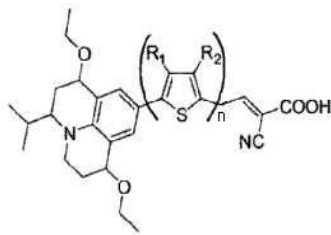
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 따라서, 본 발명은 종래의 금속 착체 염료보다 향상된 물흡광계수 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 유기염료 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <14> 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하여 현저히 향상된 광전기 변환효율을 나타내며, J_{sc} (단위로 광전류 밀도, short circuit photocurrent density)와 물흡광계수가 우수한 염료증감 광전변환소자, 및 효율이 현저히 향상된 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

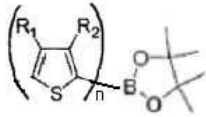
- <15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 줄로리딘계 염료를 제공한다.

화학식 1



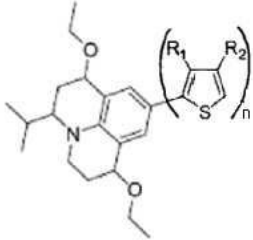
- <16>
- <17> 상기 식에서,
- <18> R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-12} 알킬 또는 C_{1-12} 알콕시이며, C_{1-12} 알콕시인 경우 이들은 서로 결합하여 산소-함유 헤테로환을 형성할 수 있고;
- <19> n 은 2 내지 5의 정수이며, 임의적으로 둘 이상의 티오펜 유닛은 비닐기로 연결될 수 있다.
- <20> 또한 본 발명은
- <21> (1) 브로모줄로리딘을 하기 화학식 2의 화합물과 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고,
- <22> (2) 화학식 3의 화합물을 n -부틸리튬으로 리튬치환반응(lithiation)시킨 후 연속적으로 디메틸포름아미드로 냉각하여 하기 화학식 4의 화합물을 제조하고,
- <23> (3) 화학식 4의 화합물을 CH_3CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시키는 것을 포함하는
- <24> 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.

화학식 2



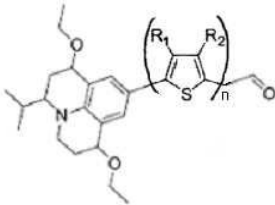
<25>

화학식 3



<26>

화학식 4



<27>

<28> 상기 식에서, R₁, R₂ 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

<29> 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자를 제공한다.

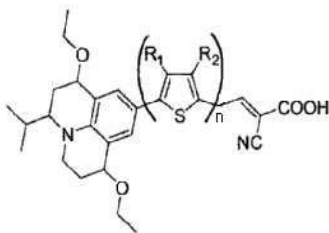
<30> 또한 본 발명은 상기 염료증감 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

<31> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<32> 본 발명자들은, 줄로리딘을 전자 공여체로 사용하고, 중간 연결부분에는 몰흡광계수를 증가시키고 소자의 안정성을 증가시키기 위한 바이티오펜 유닛을 도입하고, TiO₂ 개질에 잘 연결되어 전자 운반능력이 가장 좋은 시아노아크릴산을 전자 수용체로 사용하는, 새로운 유기염료 구조를 갖는 화학식 1로 표시되는 화합물을 산화물 반도체 미립자에 담지시켜 염료감응태양전지를 제조할 경우 광전기 변환효율, J_{sc}(단회로 광전류 밀도) 및 몰흡광계수가 높아 기존 염료감응태양전지보다 우수한 효율을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

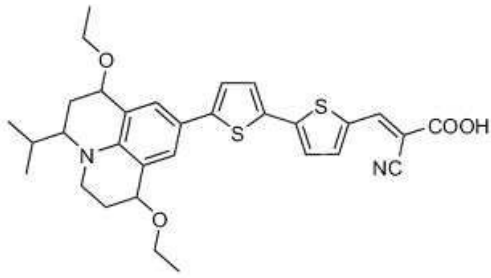
<33> 본 발명의 줄로리딘 유기염료는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 하기 화학식 1a 내지 1c의 구조를 갖는다.

<34> [화학식 1]



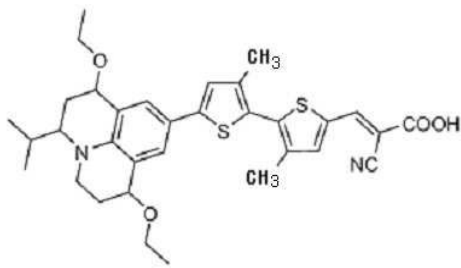
<35>

화학식 1a



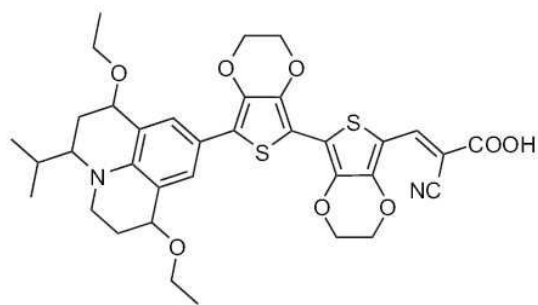
<36>

화학식 1b



<37>

화학식 1c

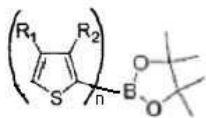


<38>

<39> 상기 식에서, R₁, R₂ 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

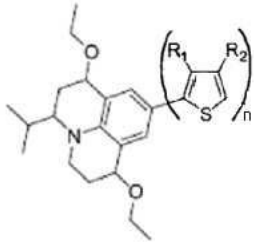
<40> 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공하는 바, 화학식 1로 표시되는 염료는 (1) 브로모줄로리딘을 하기 화학식 2의 화합물(1.2 당량)과 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고, (2) 화학식 3의 화합물을 n-부틸리튬(1.2 당량)으로 리튬치환반응시킨 후 연속적으로 디메틸포름아미드(DMF)로 냉각하여 하기 화학식 4의 화합물을 제조하고, (3) 화학식 4의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다(하기 반응식 1 참조).

<41> [화학식 2]



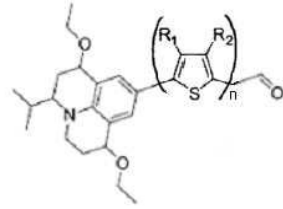
<42>

<43> [화학식 3]



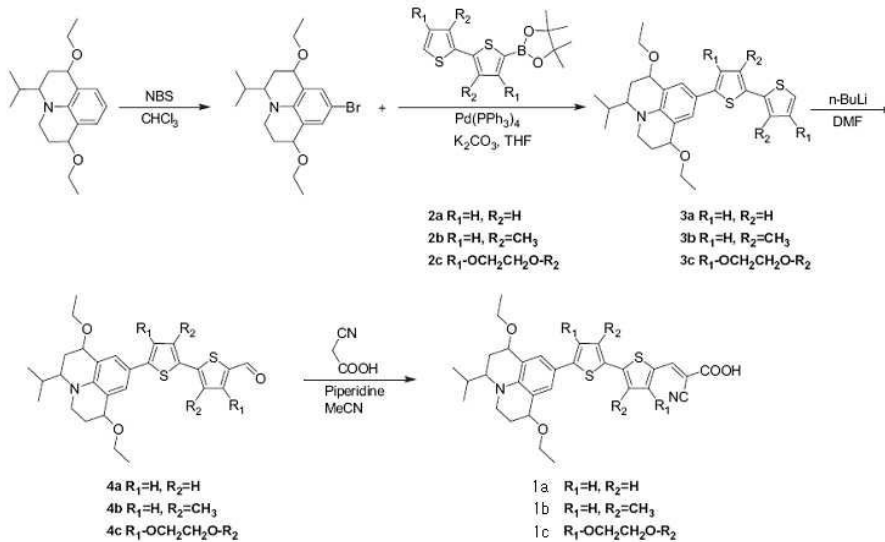
<44>

<45> [화학식 4]



<46>

반응식 1



<47>

<48> 상기 식에서, R_1 , R_2 및 n 은 상기에서 정의한 바와 같다.

<49> 상기 반응식에 있어서, 화학식 1의 염료의 제조에 출발물질로서 사용되는 브로모줄로리딘은 줄로리딘을 $CHCl_3$ 중에서 NBS로 브롬화 반응시켜 얻을 수 있다.

<50> 또한 본 발명은 염료증감 광전변환소자를 제공하는 바, 상기 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명은 염료증감 광전변환소자는 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 사용하는 것 이외에 종래 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기관상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

<51> 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기관으로서는 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 글라스의 표면 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 혹은 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 붕소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 1000 Ω 이하가 바람직하며, 특히 100 Ω 이하의 것이 바람직하다.

- <52> 또한 산화물 반도체의 미립자로서는 금속산화물이 바람직하다. 구체적인 예로서는 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐 등의 산화물을 사용할 수 있다. 이들 중 티탄, 주석, 아연, 니오브, 인듐 등의 산화물이 바람직하고, 이들 중 산화티탄, 산화아연, 산화주석이 더욱 바람직하며, 산화티탄이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.
- <53> 또한 상기 산화물 반도체의 미립자의 입경은 평균 입경으로서 1 ~ 500 nm인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 100 nm인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.
- <54> 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등으로 직접 기판상에 박막으로 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로 반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해함으로써 얻을 수 있는 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기판상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1 ~ 200 nm이 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.
- <55> 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤 또는 헥산 등의 탄화수소를 이용할 수 있고, 이것들은 혼합해서 사용할 수 있고, 이 중 물을 이용하는 것이 슬러리의 점도변화를 적게 한다는 점에서 바람직하다. 또한 산화물 반도체 미립자의 분산 상태를 안정화시킬 목적으로 분산 안정제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 분산 안정제의 구체적인 예로는 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- <56> 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 100 ℃ 이상, 바람직하게는 200 ℃ 이상이고, 또 상한은 대체로 기체의 융점(연화점) 이하로서 통상 상한은 900 ℃이며, 바람직하게는 600 ℃ 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.
- <57> 본 발명에서 기판상의 박막의 두께는 1 ~ 200 μm 인 것이 적합하며, 바람직하게는 1 ~ 50 μm 이다. 소성을 실시하는 경우 산화물 반도체 미립자의 박층이 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.
- <58> 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기판별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성 함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다. 염화물로서는 예를 들면 4염화 티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.
- <59> 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료를 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적시간은 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ 이 적합하고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ 일 수 있다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.
- <60> 본 발명에서 담지하는 화학식 1의 표시되는 염료는 1종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할 수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료와 함께 다른 염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다(문헌[M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller,

P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. *Am. Chem. Soc.*, 제115권, 6382쪽(1993년)] 참조). 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.

<61> 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로덱스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.

<62> 또한, 염료를 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 전극표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민의 에탄올 용액에 염료를 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.

<63> 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료증감 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 상기 산화물 반도체 미립자에 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.

<64> 바람직하게는, 본 발명의 염료감응태양전지의 구체적인 제조방법의 일례로는 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를 코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을 형성하는 단계, 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 화학식 1로 표시되는 염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 산화티타늄 필름전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여 대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.

<65> 산화환원 전해질, 정공수송 재료, p형 반도체 등의 형태는 액체, 응고체(겔 및 겔상), 고체 등 일 수 있다. 액상의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용해염 등이, 응고체(겔 및 겔상)의 경우에는 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 함유시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 사용할 수 있다.

<66> 정공수송 재료로서는 아민 유도체나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 트리페닐렌계 화합물 등의 디스콧에크 액정상을 이용하는 물건 등을 사용할 수 있다. 또한 p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 사용할 수 있다. 대전극으로는 도전성을 가지고 있으며, 산화환원 전해질의 환원 반응을 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 글라스 또는 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착하거나, 도전성 미립자를 도포한 것을 사용할 수 있다.

<67> 본 발명의 태양전지에 이용하는 산화환원 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질, 페로시아나염-페로시아나염이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속 산화환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설파이드, 비올로젠 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는 요오드 분자가 바람직하다. 또한 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물로서는 LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로젠화 금속염, 또는 테트라알킬암모늄요오드, 이미다졸리움요오드, 피리디움요오드 등의 할로젠의 유기 암모늄염, 또는 I₂를 사용할 수 있다.

<68> 또한 산화환원 전해질은 이를 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매로는 전기 화학적으로 불활성인 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 설포란, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 부틸로락톤 등이 바람직하다. 상기 용매들은 1종 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 겔상 양전해질의 경우에는 올리고머 및 폴리머

등의 매트릭스에 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 전분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 산화환원 전해질의 농도는 0.01 - 99 중량%인 것이 좋으며, 0.1 - 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

<69> 본 발명의 태양전지는 기관상의 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전변환소자(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 산화환원 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

<70> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<71> [실시예]

<72> **[실시예 1] 염료의 합성**

<73> 모든 반응은 아르곤 분위기에서 진행되었고, 용매는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사에서 구입한 적합한 시약으로 증류되었다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 스펙트로미터로, 원소 분석은 Carlo Erba Instruments CHNS-O EA 1108 분석기로, 질량 스펙트럼은 JEOL JMS-SX102A 기기로 측정하였다. 흡광 및 발광 스펙트럼은 각각 Perkin-Elmer Lambda 2S UV-visible 스펙트로미터 및 Perkin LS 형광 스펙트로미터로 측정하였다.

<74> <순환 전압전류 측정> 순환 전압전류계로서 BAS 100B(Bioanalytical Systems, Inc.)를 사용하였다. 골드 디스크, 작업전극 및 플라티늄 와이어 전극으로 이루어진 3전극 시스템을 사용하였다. TiO_2 상의 염료의 산화환원 전위는 50 mV s^{-1} (vs. Fc/Fc^+)의 스캔 비율로 0.1M ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{N-PF}_6$ 을 이용하여 CH_3CN 중에서 측정하였다.

<75> **I) 9-브로모-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘**

<76> 시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘(5g, 16.47mmol) 및 *N*-브로모숙신이미드(2.91g, 16.47mmol)를 클로로포름(100ml) 중에서 2시간 동안 혼합하였다. 이 혼합용액에 물(30ml)과 염수를 첨가한 후, 유기층을 분리하여 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 진공 하에서 제거한 후 얻어진 고형물을 크로마토그래피(용리액 $\text{MC}:\text{Hx}=1:1$, $R_f=0.5$)하여 무색 오일상의 표제 화합물을 얻었다 (수율 70%).

<77> ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.27 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 4.34 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.19 (t, $J=3.9$ Hz, 1H), 3.72 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 3.22 (m, 2H), 3.00 (m, 1H), 2.36 (oct, $J=6.6$ Hz, 1H), 1.97 (m, 4H), 1.26 (q, $J=6.6$ Hz, 6H), 0.97 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J=6.9$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 141.0, 131.3, 130.3, 125.0, 124.1, 107.2, 73.8, 64.2, 63.7, 61.9, 42.9, 28.8, 27.4, 27.1, 20.5, 17.0, 15.7, 15.6. MS: m/z 381 [M^+]. Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$: C, 59.69; H, 7.38. Found: C, 59.42; H, 7.24.

<78> **II) 9-(2,2'-바이티오펜-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 3a)**

<79> 상기 단계 I)에서 얻은 화합물(1g, 2.61mmol), 2-(2,2'-바이티오펜-5-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(0.915g, 3.132mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.150g, 0.13mmol) 및 2M K_2CO_3 수용액(2ml)을 THF(100ml) 중에서 12시간 동안 환류하였다. 반응용액을 냉각시키고 물(30ml)과 염수를 첨가한 후, 유기층을 분리하여 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 진공 하에서 제거한 후 얻어진 고형물을 크로마토그래피(용리액 $\text{MC}:\text{Hx}=1:1$, $R_f=0.3$)하여 황색 고체상의 표제 화합물을 얻었다 (수율 70%).

<80> Mp: 189°C . ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.42 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.15 (t, $J=6.3$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J=3.3$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=3.3$ Hz, 1H), 4.42 (t, $J=5.1$ Hz, 1H), 4.30 (t, $J=3.9$ Hz, 1H), 3.75 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.27 (m, 2H), 3.05 (m, 1H), 2.42 (oct, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.06 (m, 4H), 1.29 (q, $J=7.1$ Hz, 6H), 0.99 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J=6.9$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 139.8, 138.7, 136.4, 135.5, 133.9, 133.3, 132.2, 131.5, 130.3, 128.2, 127.4, 124.8, 122.1, 109.8, 72.7, 70.8, 65.8, 63.8, 62.7, 42.8, 28.8, 27.4, 27.2, 20.4, 19.3, 15.4, 15.2. MS: m/z 467 [M^+]. Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 69.34; H, 7.11. Found: C, 69.12; H, 6.95.

- <81> **III) 9-(3,3'-디메틸-2,2'-바이티오펜-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 3b)**
- <82> 2-(2,2'-바이티오펜-5-일)-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 2-(3,3'-디메틸-2,2'-바이티오펜-5-일)-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 II)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 65%).
- <83> Mp: 187°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.40 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.24 (d, J=5.1 Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.91 (d, J=5.1 Hz, 1H), 4.42 (t, J=5.1 Hz, 1H), 4.29 (t, J=3.9 Hz, 1H), 3.77 (m, 2H), 3.63 (m, 2H), 3.26 (m, 2H), 3.05 (m, 1H), 2.40 (oct, J=6.9 Hz, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.01 (m, 4H), 1.27 (q, J=6.9 Hz, 6H), 0.99 (d, J=6.6 Hz, 3H), 0.89 (d, J=6.1 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 139.0, 138.5, 137.3, 135.8, 134.1, 133.3, 130.5, 130.3, 129.4, 125.9, 125.3, 122.1, 121.0, 109.8, 72.1, 70.7, 65.8, 64.5, 63.8, 48.0, 31.9, 31.5, 29.2, 27.2, 27.1, 20.4, 19.4, 15.5, 15.1. MS: m/z 467 [M⁺]. Anal. Calcd for C₂₉H₃₇N₂O₂S₂: C, 70.26; H, 7.52. Found: C, 69.89; H, 7.13.
- <84> **IV) 9-(2,2'-비스(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 3c)**
- <85> 2-(2,2'-바이티오펜-5-일)-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4,4,5,5,-테트라메틸-2-(2,2',3,3'-테트라하이드로-5,7'-바이티에노[3,4-*b*][1,4]디옥신-7-일)-1,3,2-디옥사보롤란(1.278g, 3.132mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 II)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 77%).
- <86> Mp: 198°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.55 (s, 1H), 7.42 H. Choi et al. / Tetrahedron 63 (2007) 1553.1559 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 4.43 (t, J=5.1 Hz, 1H), 4.34.4.25 (m, 8H), 4.24 (t, J=3.7 Hz, 1H), 3.74 (m, 2H), 3.66 (m, 2H), 3.26 (m, 2H), 3.03 (m, 1H), 2.41 (oct, J=6.9 Hz, 1H), 2.06 (m, 4H), 1.26 (q, J=7.2 Hz, 6H), 0.98 (d, J=6.9 Hz, 3H), 0.88 (d, J=6.3 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 141.4, 137.8, 136.5, 136.0, 127.9, 126.8, 122.5, 121.5, 119.8, 116.9, 110.6, 105.4, 97.0, 92.9, 73.9, 73.1, 65.9, 65.1, 65.0, 64.7, 63.7, 63.3, 62.3, 42.9, 29.2, 27.5, 25.7, 20.6, 17.6, 15.8, 15.7. MS: m/z 583 [M⁺]. Anal. Calcd for C₃₁H₃₇N₂O₆S₂: C, 63.78; H, 6.39. Found: C, 63.55; H, 6.18.
- <87> **V) 9-(5'-포밀-2,2'-바이티오펜-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 4a)**
- <88> 상기 단계 II)에서 얻은 화합물 3a(0.22g, 0.47mmol)의 무수 에탄올 용액에, *n*-BuLi(0.35ml, 헥산 중의 1.6M 용액)를 아르곤 하에서 첨가하였다. 3시간 후에, 여기에 DMF(0.05g, 0.7mmol)를 아르곤 하에서 0°C에서 첨가하고 5% KOH로 세척하였다. 반응용액을 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 제거한 후 얻어진 고형물을 실리카 겔 크로마토그래피(용리액 MC:Hx=1:1, R_f=0.2)하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 75%).
- <89> Mp: 186°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.82 (s, 1H), 7.64 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.28 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.28 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.20 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.08 (d, J=3.9 Hz, 1H), 4.41 (t, J=5.4 Hz, 1H), 4.30 (t, J=3.7 Hz, 1H), 3.77 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.08 (m, 1H), 2.41 (oct, J=6.3 Hz, 1H), 2.02 (m, 4H), 1.29 (q, J=6.9 Hz, 6H), 0.99 (d, J=6.6 Hz, 3H), 0.88 (d, J=6.3 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 182.6, 145.8, 143.2, 136.2, 134.5, 133.9, 133.3, 132.2, 131.5, 130.8, 128.2, 127.4, 124.8, 122.1, 111.8, 72.5, 70.1, 65.8, 63.8, 62.7, 42.8, 28.8, 27.4, 27.2, 20.4, 19.3, 15.4, 15.2. MS: m/z 495 [M⁺]. Anal. Calcd for C₂₈H₃₃N₂O₃S₂: C, 67.84; H, 6.71. Found: C, 67.36; H, 6.24.
- <90> **VI) 9-(5'-포밀-3,3'-디메틸-2,2'-바이티오펜-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 4b)**
- <91> 화합물 3a 대신에 화합물 3b를 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 V)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 72%).
- <92> Mp: 179°C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.82 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.29 (d, J=5.1 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 4.41 (t, J=5.1 Hz, 1H), 4.29 (t, J=3.9 Hz, 1H), 3.74 (m, 2H), 3.63 (m, 2H), 3.27 (m, 2H), 3.07 (m, 1H), 2.41 (oct, J=6.9 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.00 (m, 4H), 1.28 (q, J=7.2 Hz, 6H), 0.99 (d, J=6.9 Hz, 3H), 0.88 (d, J=6.3 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 182.8, 143.0, 141.2, 140.4, 139.2, 138.4, 137.0, 130.5, 127.1, 126.0, 125.0, 122.9, 122.0, 120.6, 112.1, 73.7, 73.1, 64.0, 63.5, 62.3, 42.9, 31.9, 31.5, 29.1, 27.2, 27.1, 22.6, 17.4, 15.8, 15.7. MS: m/z 523 [M⁺]. Anal. Calcd.

for $C_{30}H_{37}NO_3S_2$: C, 68.80; H, 7.12. Found: C, 68.55; H, 6.89.

<93> VII) 9-(5'-포밀-2,2'-비스(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-5-일)-시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리딘 (화합물 4c)

<94> 화합물 3a 대신에 화합물 3c를 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 V)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 75%).

<95> Mp: 186°C. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 9.86 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 4.42 (m, 9H), 4.31 (t, J=3.7 Hz, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.64 (m, 2H), 3.27 (m, 2H), 3.04 (m, 1H), 2.41 (oct, J=6.3 Hz, 1H), 2.08 (m, 4H), 1.27 (q, J=7.5 Hz, 6H), 0.99 (d, J=6.6 Hz, 3H), 0.88 (d, J=6.0 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 179.6, 159.0, 156.0, 138.9, 137.7, 136.5, 133.4, 132.1, 130.5, 129.8, 128.7, 125.9, 124.9, 121.0, 106.9, 73.7, 73.3, 65.8, 65.4, 65.1, 64.7, 63.7, 63.3, 62.3, 42.3, 29.1, 27.2, 25.5, 20.7, 17.6, 15.8, 15.7. MS: m/z 611 [M⁺]. Anal. Calcd for $C_{32}H_{37}NO_7S_2$: C, 62.82; H, 6.10. Found: C, 62.55; H, 5.95.

<96> VIII) 2-시아노-3-(5'-(시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리디닐)-2,2'-바이티오펜-5-일)아크릴산 (화합물 1a)

<97> 화합물 4a(0.38g, 0.76mmol)과 시아노아세트산(0.13g, 1.53mmol)의 혼합물을 진공건조한 후, 이를 MeCN(60ml) 및 피페리딘(0.07ml, 0.76mmol)에 첨가하고, 혼합용액을 6시간 동안 환류하였다. 반응용액을 냉각시키고 유기층을 진공 하에서 제거한 후 얻어진 고형물을 실리카 겔 크로마토그래피(용리액 MC:MeOH=2:1, R_f =0.6)하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 51%).

<98> Mp: 225°C. 1H NMR ($DMSO-d_6$): δ 8.12 (s, 1H), 7.65 (d, J=3.3 Hz, 1H), 7.39 (d, J=3.6 Hz, 1H), 7.37 (d, J=3.6 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.22 (d, J=3.3 Hz, 1H), 4.37 (t, J=5.8 Hz, 1H), 4.28 (t, J=3.9 Hz, 1H), 3.70 (m, 2H), 3.61 (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 3.06 (m, 1H), 2.25 (oct, J=6.3 Hz, 1H), 1.90 (m, 4H), 1.19 (q, J=6.9 Hz, 6H), 0.94 (d, J=6.9 Hz, 3H), 0.82 (d, J=6.9 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($DMSO-d_6$): δ 164.3, 150.6, 145.8, 142.3, 142.0, 141.7, 140.6, 136.6, 135.3, 134.8, 131.7, 126.9, 123.6, 122.5, 122.0, 119.1, 118.7, 73.7, 72.8, 64.2, 63.0, 62.5, 41.4, 29.7, 28.6, 28.2, 22.5, 17.0, 15.4, 15.3. MS: m/z 562 [M⁺]. Anal. Calcd for $C_{31}H_{34}N_2O_4S_2$: C, 66.16; H, 6.09. Found: C, 65.78; H, 5.87.

<99> IX) 2-시아노-3-(5'-(시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리디닐)-3,3'-디메틸-2,2'-바이티오펜-5-일)아크릴산 (화합물 1b)

<100> 화합물 4a 대신에 화합물 4b를 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 VIII)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 56%).

<101> Mp: 212°C. 1H NMR ($DMSO-d_6$): δ 8.03 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 4.37 (t, J=5.3 Hz, 1H), 4.28 (t, J=3.9 Hz, 1H), 3.69 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 3.27 (m, 2H), 3.08 (m, 1H), 2.35 (oct, J=6.8 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.90 (m, 4H), 1.18 (q, J=7.2 Hz, 6H), 0.94 (d, J=6.9 Hz, 3H), 0.83 (d, J=6.9 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($DMSO-d_6$): δ 163.3, 149.0, 145.4, 144.8, 141.5, 137.8, 136.1, 135.6, 135.3, 134.8, 132.2, 128.9, 127.3, 125.5, 124.6, 124.1, 119.0, 73.8, 72.8, 64.3, 63.1, 61.5, 41.4, 40.4, 38.6, 29.7, 28.6, 28.4, 23.0, 17.2, 15.4, 15.1. MS: m/z 523 [M⁺]. Anal. Calcd. for $C_{33}H_{38}N_2O_4S_2$: C, 67.09; H, 6.48. Found: C, 66.79; H, 6.33.

<102> X) 2-시아노-3-(5'-(시스,시스-1,7-디에톡시-3-이소프로필줄로리디닐)-2,2'-비스(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)-5-일)아크릴산 (화합물 1c)

<103> 화합물 4a 대신에 화합물 4c를 사용한 것을 제외하고는 상기 단계 VIII)와 동일한 공정을 수행하여 표제 화합물을 얻었다 (수율 60%).

<104> Mp: 232°C. 1H NMR ($DMSO-d_6$): δ 8.03 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 4.42 (m, 8H), 4.35 (t, J=5.9 Hz, 1H), 4.27 (t, J=3.8 Hz, 1H), 3.70 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 3.16 (m, 2H), 3.10 (m, 1H), 2.35 (oct, J=6.8 Hz, 1H), 1.93 (m, 4H), 1.17 (q, J=7.3 Hz, 6H), 0.95 (d, J=6.3 Hz, 3H), 0.83 (d, J=6.9 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 161.8, 155.9, 144.6, 140.9, 140.4, 135.9, 126.1, 125.4, 122.4, 120.1, 118.4, 118.1, 115.3, 109.1, 108.1, 104.7, 103.8, 72.5, 72.1, 67.2, 65.2, 64.4, 63.0, 61.2, 59.6, 47.3, 28.6, 23.0, 22.5, 20.1, 17.2, 15.5, 15.4. MS: m/z 678 $[\text{M}^+]$. Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C, 61.93; H, 5.64. Found: C, 61.56; H, 5.34.

[실시예 2] 염료감응태양전지의 제조

염료 화합물의 전류-전압 특성을 평가하기 위해, $12+8\ \mu\text{m}$ TiO_2 투명층을 이용하여 태양전지를 제조하였다. TiO_2 페이스트(Solaronix, 13nm 페이스트)를 스크린 프린팅하여 $12\ \mu\text{m}$ 두께의 제1 TiO_2 층을 제조하고, 광산란을 위해 다른 페이스트(CCIC, HWP-400)로 $8\ \mu\text{m}$ 두께의 제2 TiO_2 산란층을 제조하였다. 이 TiO_2 이중층 필름을 40mM TiCl_4 용액으로 처리하고 500°C 에서 30분간 건조하였다. 처리된 필름을 60°C 로 냉각한 후, 상기 단계 VIII) 내지 X)에서 제조된 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각의 용액(10mM의 케노디옥시콜산 함유 에탄올 중에 0.3mM 염료)에 침지시켰다. 염료-흡착된 TiO_2 전극과 백금-대전극 사이에 스페이서로서 고온용융 필름(Surlyn 1702, 25 μm 두께)을 놓고 가열하여 밀봉된 샌드위치 전지를 조립하였다. 전해질 용액으로는 아세트니트릴 중에 0.6 M 3-헥실-1,2-디메틸이미다졸리움 요오드, 0.04 M I_2 , 0.025 M LiI, 0.05 M 구아니디움 티오시아네이트 및 0.28 M *tert*-부틸피리딘을 용해시킨 것을 사용하였다.

[실시예 3] 제조된 염료 및 염료감응태양전지의 물성 측정

상기 단계 VIII) 내지 X)에서 제조된 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각의 에탄올에서의 흡광 및 발광 스펙트럼(1a: 실선, 1b: 막대선, 1c: 점선), 및 TiO_2 층 상에 담지시의 흡광 스펙트럼(1a: 막대선-점선, 1b: 막대선-점선-점선, 1c: 짧은 막대선)을 도 1에 나타내었다. 발광 스펙트럼은 298K에서 화합물 1a의 경우 450nm에서, 1b의 경우 410nm에서, 1c의 경우 500nm에서 여기시킴으로써 얻어졌다.

도 1의 그래프로부터, 화합물 1a의 흡광 스펙트럼과 비교해 볼 때, 화합물 1b의 흡광 스펙트럼은 청색 쪽으로 쉬프트(shift)되고, 화합물 1c의 흡광 스펙트럼은 적색 쪽으로 쉬프트됨을 알 수 있다.

이러한 차이는 염료 화합물의 분자 구조의 차이에 기인하는데, 화합물 1a 내지 1c 각각의 최적화 구조(B3LYP/3-21G에 대해 TD-DFT로 산출)를 도 2에 나타내었다((a): 1a, (b): 1b, (c): 1c). 도 2의 (a) 및 (b)에서 관찰되는 위쪽에 생성된 작은 줄로리딘과 티에닐 유닛 간의 트위스트 각도이고, 아래쪽에 생성된 작은 2개의 티에닐 유닛의 2면각이다. 도 2의 (c)에서 관찰되는 위쪽에 생성된 작은 줄로리딘과 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 2면각이고, 아래쪽에 생성된 작은 비스(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 2면각이다. 도 2의 분자 구조로부터, 화합물 1a와 비교해 볼 때, 화합물 1b는 더 트위스트되어 있고, 화합물 1c는 덜 트위스트되어 있어 평면에 가까움을 알 수 있다.

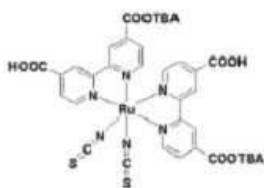
또한, 화합물 1a 및 1c 각각의 기하학적 구조(HOMO 및 LUMO의 분자 오비탈, B3LYP/3-21G에 대해 TD-DFT로 산출)을 도 3에 나타내었다. 이로부터 HOMO-LUMO 여기가 아닐린 유닛으로부터 시아노아크릴산기까지 전자 분포를 이동시킴을 알 수 있으며, 광여기에 의해 유도된 전자 분포의 변화가 효율적인 전하 분리를 가져옴을 알 수 있다.

본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각의 광학 성능 및 산화환원 성능, 및 각각의 염료 화합물을 사용하여 제조된 태양전지의 광전자화학특성(photoelectrochemical characteristics) 및 IPCE 스펙트럼을 측정하여 도 4, 도 5 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

Dye	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$, nm (ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E_{ox}^{b} , V	E_{0-0}^{c} , V	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d}}$, V	J_{sc} , mAcm^{-2}	V_{oc} , V	ff	η^{e} , %
1a	462 (17,400)	1.34	2.21	-0.87	6.26	0.61	0.64	2.47
1b	422 (12,000)	1.37	2.55	-1.18	6.58	0.61	0.73	2.95
1c	506 (31,500)	1.10	2.00	-0.90	2.26	0.55	0.59	0.74
N719					16.29	0.75	0.64	7.84

<114> 상기 표 2에서 N719는 종래 염료감응태양전지에 사용되는 루테튬계 촉매로 하기와 같은 구조를 갖는다.



<115>

<116> 상기 표 1에서, ϵ 는 흡광계수, E_{ox} 는 산화전위, E_{0-0} 는 흡광 및 발광 스펙트럼의 교차점의 전압, J_{sc} 는 단회로 광전류 밀도(short-circuit photocurrent density), V_{oc} 는 오픈 회로 광전압(open circuit photovoltage), ff는 충전 인자(fill factor), η 는 전체 광변환효율을 나타낸다. 또한, a는 흡광 스펙트럼이 에탄올 용액에서 측정되고, b는 TiO_2 상의 염료의 산화환원 전위가 50 mV s^{-1} (vs. Fc/Fc^+)의 스캔 비율로 $0.1M (n-C_4H_9)_4N-PF_6$ 를 이용하여 CH_3CN 중에서 측정되고, c는 E_{0-0} 가 에탄올 중에서의 흡광 및 발광 스펙트럼의 교차점으로부터 결정되고, d는 E_{LUMO} 가 $E_{ox}-E_{0-0}$ 에 의해 산출되고, e는 염료감응태양전지의 성능이 0.18cm^2 작업면적으로 측정됨을 의미한다.

<117> 도 4의 태양전지의 IPCE 그래프 및 도 5의 태양전지의 광전류 전압 곡선(AM 1.5 radiation 하)으로부터(1a: 실선, 1b: 막대선, 1c: 점선, N719: 막대선-점선), 화합물 1c의 IPCE 최대값이 화합물 1a 및 1b에서 얻어지는 것보다 더 낮고, 전체 변환효율 또한 낮음을 알 수 있다.

<118> 이러한 결과는, 염료의 효율이 염료 흡착량 보다는 TiO_2 층 상에서의 염료의 응집 정도에 크게 의존하며, 이는 본 발명 염료 화합물의 트위스트 비평면 구조와도 관련이 있음을 의미한다. 즉, 염료의 광전기 변환효율은 바이티오펜 연결 잔기의 구조적 변형에 따라 크게 변하며, 줄로리딘과 티에닐 유닛 사이의 비틀림이 심할수록 광전기 변환효율이 더 높아짐을 알 수 있다.

발명의 효과

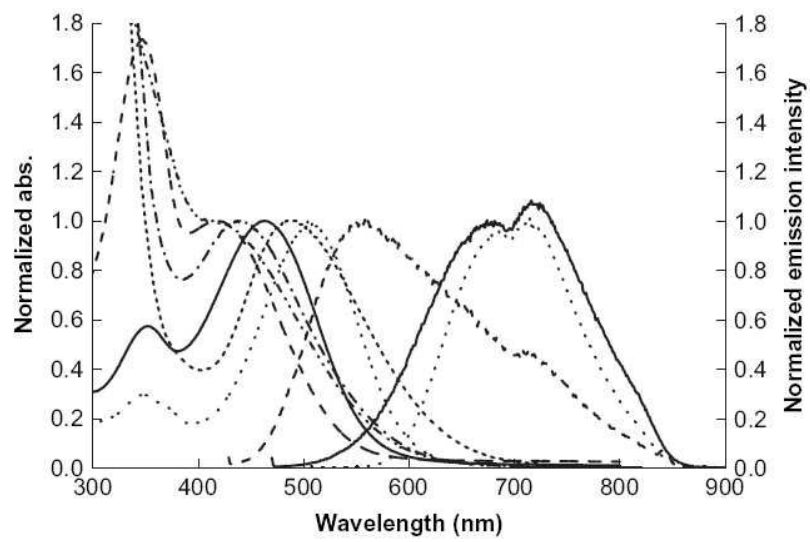
<119> 본 발명의 신규한 줄로리딘계 염료는 종래의 금속 착체 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 고가의 칼럼을 사용하지 않고도 정제가 가능하여 염료 합성단가를 획기적으로 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

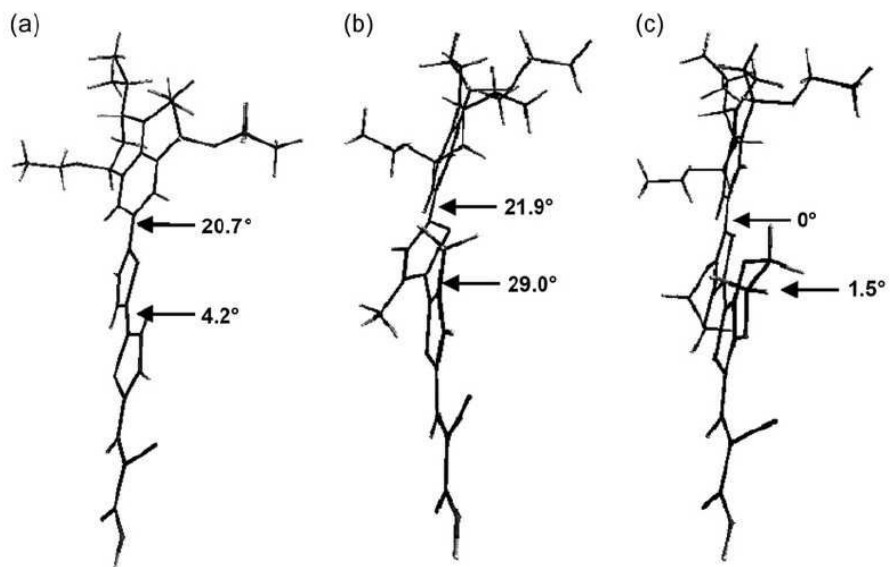
- <1> 도 1은 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각의 에탄올에서의 흡광 및 발광 스펙트럼, 및 TiO_2 층 상에 담지시의 흡광 스펙트럼이고,
- <2> 도 2의 (a), (b), (c)는 각각 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각의 최적화 구조(B3LYP/3-21G에 대해 TD-DFT로 산출)를 나타낸 모식도이고,
- <3> 도 3의 (a), (b)는 각각 본 발명의 염료 화합물 1a 및 1c 각각의 기하학적 구조(HOMO 및 LUMO 분자 오비탈, B3LYP/3-21G에 대해 TD-DFT로 산출)를 나타낸 모식도이고,
- <4> 도 4는 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각을 사용하여 제조한 태양전지의 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency) 스펙트럼이고,
- <5> 도 5는 본 발명의 염료 화합물 1a 내지 1c 각각을 사용하여 제조한 태양전지의 광전류 전압 곡선(AM 1.5 radiation 하)이다.

도면

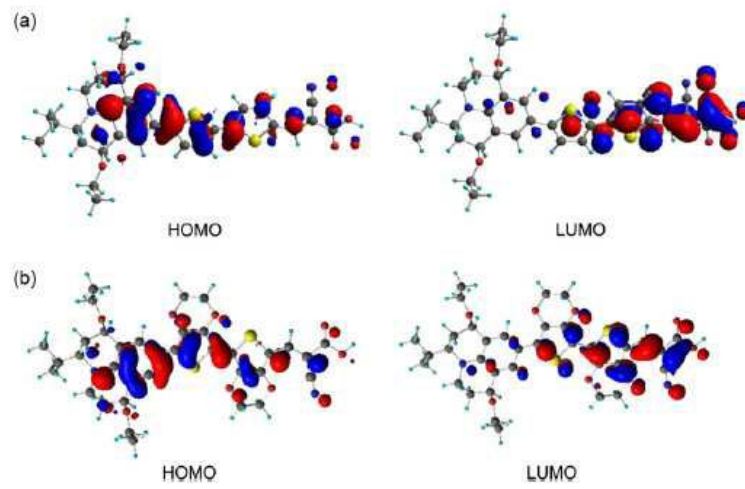
도면1



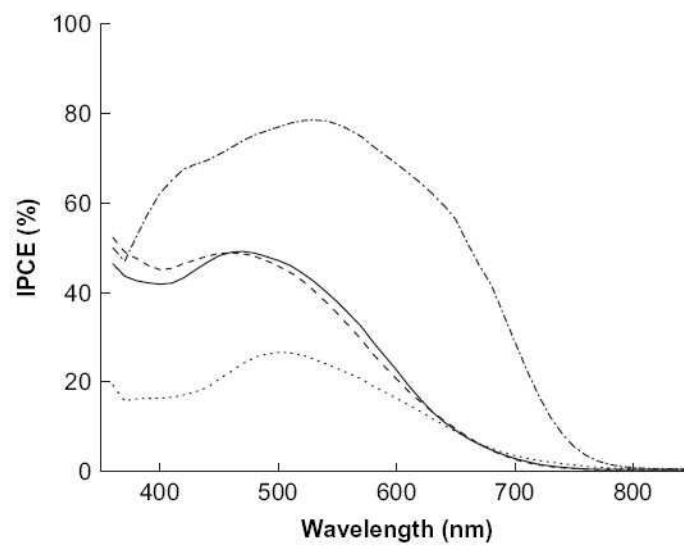
도면2



도면3



도면4



도면5

