



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0030058
(43) 공개일자 2024년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 409/04 (2006.01) C07D 241/44 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) C09B 49/00 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 409/04 (2013.01)
C07D 241/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0108606
(22) 출원일자 2022년08월29일
심사청구일자 2022년08월29일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
이송이
부산광역시 부산진구 가야대로498번길 14, 208호 (개금동, 개금역 대상웰리움)
김미라
부산광역시 해운대구 마린시티2로 38, T2동 609호 (우동, 해운대아이파크)
박지충
부산광역시 남구 용소로 45, B15호관 5427호(대연동, 부경대학교대연캠퍼스)
(74) 대리인
특허법인 무한

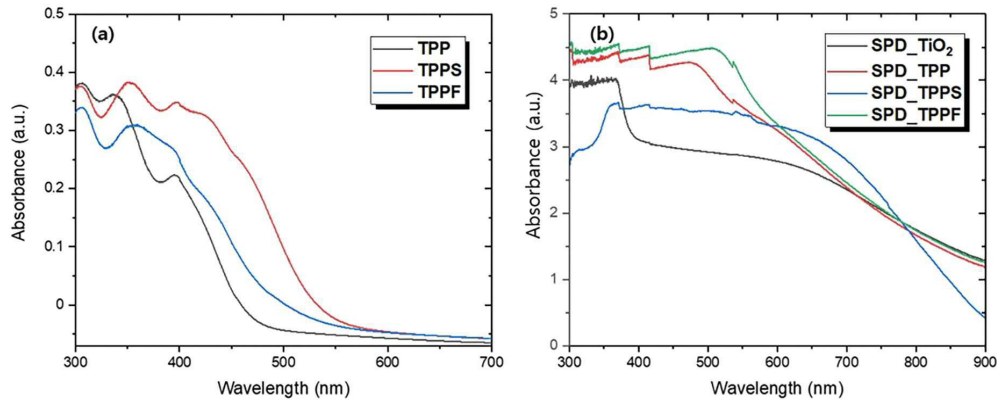
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 신규한 화합물, 이를 포함하는 조성물 및 염료감응형 태양전지

(57) 요약

본 발명은, 신규한 화합물, 이를 포함하는 조성물 및 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 일 실시 예에 따라, 도너(donor) 그룹, 억셉터(acceptor) 그룹 및 보조억셉터(auxiliary acceptor) 그룹이 배열된 피라진 유도체 기반의 신규한 화합물, 이를 포함하는 조성물 및 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C07D 471/04 (2022.08)

C09B 49/00 (2013.01)

C09B 57/00 (2013.01)

H01G 9/2004 (2013.01)

H01G 9/2027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155678
과제번호	2022R1C1C1007740
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	광역동/광역치료의 통합적 치료를 위한 원소치환 기반 고효율 유기 감광제 개발 연

구

기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711172971
과제번호	2022R1A5A8023404
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	스마트집 기반 액티브 시니어 헬스케어 중개연구 센터

기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

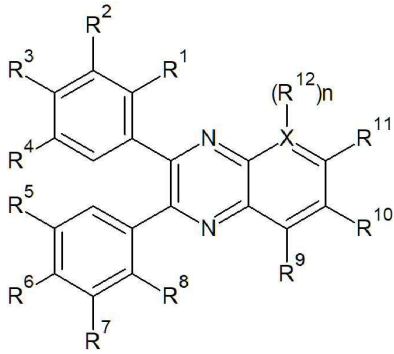
명세서

청구범위

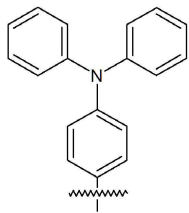
청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는, 화합물:

[화학식 1]

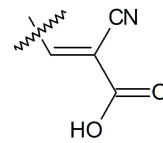


(여기서, R¹ 내지 R⁸에서 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 및 R⁵ 내지 R⁸ 중 하나는,

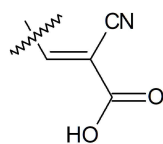


이고, 나머지는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기에서 선택되고,

R⁹ 내지 R¹²는 각각, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, -R_a-COO-R_b(R_a는 탄소수 1 내지 3의 알킬



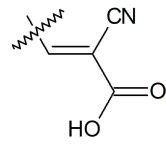
렌기이고, R_b는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 할로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 할로알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기 및 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기이고,



상기 치환은 할로젠, 카르복실기, 히드록실기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 1 내지 20의 할로알킬에서 선택된 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어지고,

X는 질소 또는 탄소이고, n은 0 또는 1이며, 단, X가 질소이면, n은 0이고,

상기 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기는
화합물.

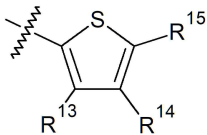


로 치환된다.)

청구항 2

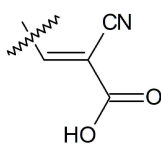
제1항에 있어서,

상기 티오펜기는



이고,

R^{13} 내지 R^{15} 중 하나는



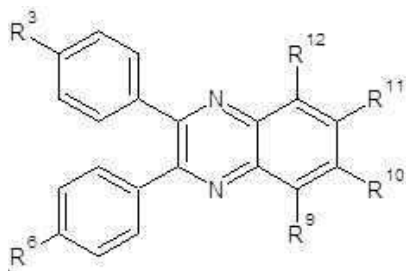
이고, 나머지는 수소, 할로젠 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기에서 선택되는
것인,
화합물.

청구항 3

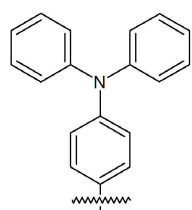
제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기의 화학식 1-1 및 화학식 1-2에서 선택되는 것인, 화합물:

[화학식 1-1]

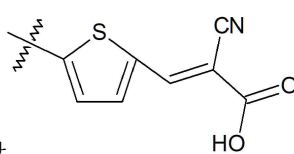


(화학식 1-1에서 R^3 및 R^6 은 각각

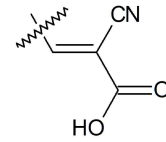


이고,

R^9 내지 R^{12} 는, 각각

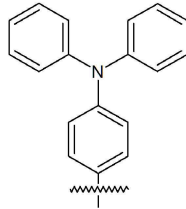
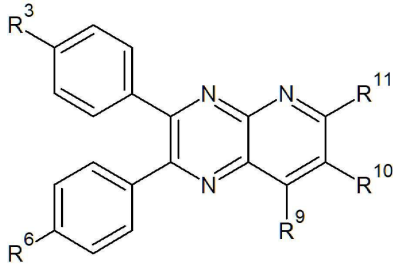


, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알

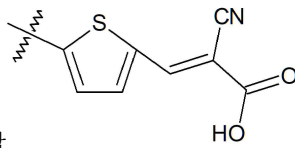


킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 6 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어진다.)

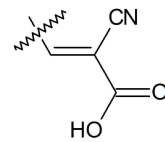
[화학식 1-2]



(화학식 1-2에서 R^3 및 R^6 은 각각 이고,



R^9 내지 R^{11} 은, 각각 , 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알

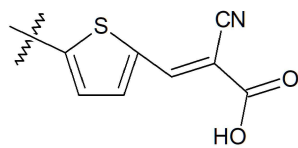


킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 7 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어진다.)

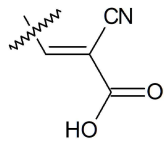
청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 1-1에서,



R^9 내지 R^{12} 중 둘은 각각 또는 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되고, 나머지는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.) 및



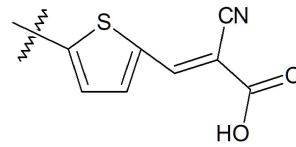
에서 선택되는 것인, 화합물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 화학식 1-2에서,

R^9 내지 R^{11} 중 하나는 히드록실기, 카르복실기 및 $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소



또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)에서 선택되고, 나머지는 각각

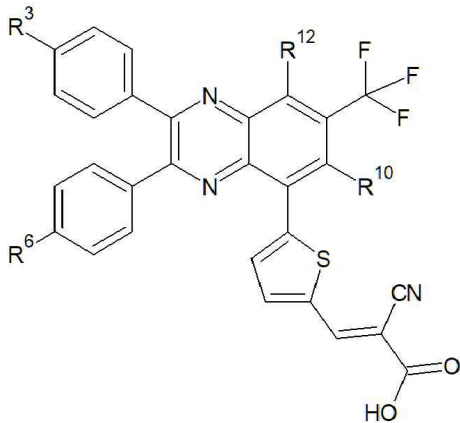
10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되는 것인, 화합물.

청구항 6

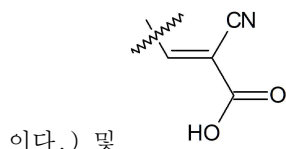
제1항에 있어서,

하기의 화학식 1-3, 1-4 및 1-5에서 선택되는 것인, 화합물:

[화학식 1-3]

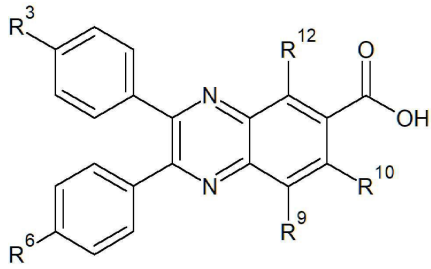


(여기서, R^{10} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기

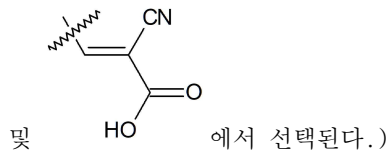


이다.) 및 에서 선택된다.)

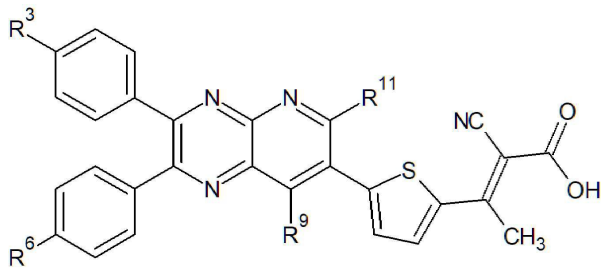
[화학식 1-4]



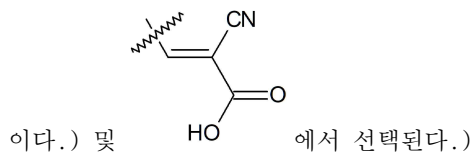
(여기서, R^9 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)



[화학식 1-5]



(여기서, R^9 및 R^{11} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기



청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화합물은 금속-프리(free)인 광감응 염료인 것인,

화합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물;

을 포함하는,

염료감응형 태양전지용 광감응제 조성물.

청구항 9

제1 전극, 제2 전극 및 전해질;

을 포함하고,

제1 전극 또는 제2 전극과 상기 전해질 사이에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 광감응제층을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 전극 또는 상기 제2 전극은, 투명 기관; 상기 투명 기관 상에 형성된 다층 무기산화물층; 을 포함하고,

상기 광감응제층은 상기 다층 무기산화물층 상에 형성된 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다층 무기산화물층은 평판형 구조체이고,

상기 다층 무기산화물층의 두께는 1 μm 내지 30 μm 인 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 다층 무기산화물층은 투명 기관 상에 도포된 무기산화물을 열처리하여 제조된 다층 구조체인 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 무기산화물은,

Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, 및 Ga 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 무기산화물의 입자 크기는 1 nm 내지 1000 nm인 것인,

염료감응형 태양전지.

청구항 15

제10항에 있어서,
상기 다층 무기산화물층은,
투명 기판 상에 형성된 제1 무기산화물층;
상기 제1 무기산화물층 상에 형성된 제2 무기산화물층; 및
상기 제2 무기산화물층 상에 형성된 제3 무기산화물층;
을 포함하고,
상기 제1 무기산화물층, 제2 무기산화물층 및 상기 제3 무기산화물층은,
각각 광투과도, 층두께 및 무기산화물의 입자크기 중 적어도 하나 이상이 상이한 것인,
염료감응형 태양전지.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 제1 무기산화물층은 광차단층이고,
상기 제2 무기산화물층은 광투과를 위한 투명층이고,
상기 제3 무기산화물층은 광산란층이며, 상기 제3 무기산화물층 상에 광감응제층이 형성되는 것인,
염료감응형 태양전지.

청구항 17

제10항에 있어서,
상기 광감응제층은,
다층 무기산화물층 중 하나의 층의 두께의 100 % 미만까지 흡착되는 것인,
염료감응형 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 신규한 화합물, 이를 포함하는 조성물 및 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 신규한 화합물은 유기 광감응제(Organic photosensitizer)(예: 염료감응형 태양전지를 위한 유기 광감응제)로 활용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 태양전지는 광기전력을 이용하여 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로 실리콘 태양전지, 염료감응형 태양전지, 페로브스카이트 태양전지 등이 알려져 있다. 그 중 염료감응형 태양전지는 저비용, 경량, 투명성 등으로 기존의 상용화된 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 염료감응형 태양전지(DSSC)는 광감응 염료 분자, 무기 산화물, 전해질로 구성된 광전기화학적 태양전지이다. 즉, 염료가 흡착된 나노다공성 산화티타늄(TiO_2)을 기반으로 하는 염료감응형 태양전지는 낮은 생산 비용 및 높은 생산성, 저온 제조 공정, 간단한 구조 등으로 상용화에 유리한 장점을 가지고 있다. 염료감응형 태양전지(DSSC)는 나노결정질 반도체 산화

물(예: TiO_2) 전극, 염료(또는, 광감응제), 전해질, 상대 전극 및 투명 전도성 기판으로 구성된다. 여기서 광감응제는 염료감응형 태양전지에서 태양 에너지 흡수제 역할을 하고, 그 특성은 광 수확 효율과 염료감응형 태양전지의 전체 태양열-전기 변환 효율에 상당한 영향을 준다. 특히, 유기 광감응제는 저렴한 비용으로 쉽게 합성 및 정제가 가능하고, 더 높은 몰 흡수 계수와 다양한 구조의 설계가 가능하다는 점에서 무기 광감응제에 비해 많은 장점을 갖는다.

[0003] 염료감응형 태양전지의 성능은 효율성 및 수명을 개선시키고, 고성능 광학 및 전자 염료감응형 태양전지 장치를 제공하기 위해서는 염료감응형 태양전지 장치의 재료(예: 유기 광감응제)의 구조적 이해 및 설계가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 현재 염료감응형 태양전지의 실용화된 염료로는 루테늄 기반 착화합물로 안정성 뿐만아니라 고비용과 제작의 어려움 등으로 아직 상용화가 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 새로운 유기 기반 광감응제들의 개발이 필요하다. 염료감응형 태양전지에 적용하기 위하여 새로운 π 리간드, 도너/억셉터(donor/accept) 그룹, 앵커링(anchoring) 그룹 등을 포함하는 새로운 유기 광감응제의 개발에 관한 연구가 절실히 요구되고 있다.

[0005] 이에 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 일 실시 예에 따라, 억셉터(A)로서 피라진 유도체, 도너(D)로서 트리페닐아민기(triphenylamine group) 및 링커(π 로서 페닐기(phenyl group)를 기반으로 하는 새로운 유기 D- π -A 유형 및 보조 헤테로사이클릭 링커-수용체(π '-A')의 연결을 더 추가한 새로운 D- π -A- π '-A' 유형의 광감응제로 설계된 신규한 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 일 실시 예에 따라, 본 발명에 의한 화합물을 포함하고, 광전지 성능(예: 광전환 효율)을 향상시킬 수 있는 염료감응형 태양전지용 광감응제 조성물을 제공할 수 있다.

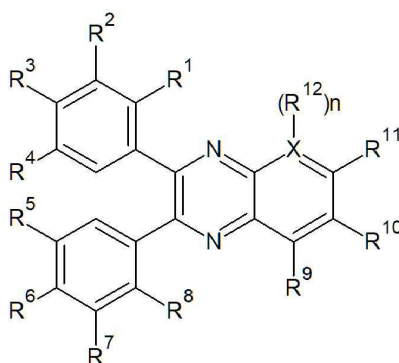
[0007] 일 실시 예에 따라, 본 발명에 의한 화합물을 포함하고, 광전지 성능(예: 광전환 효율)이 향상된 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

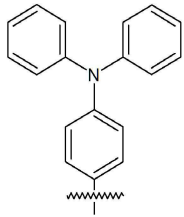
[0009] 일 실시 예에 따라, 화합물은, 하기의 화학식 1로 표시되는, 화합물일 수 있다.

[0010] [화학식 1]



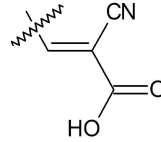
[0011] (여기서, R^1 내지 R^8 에서 R^1 내지 R^4 중 하나 및 R^5 내지 R^8 중 하나는,

[0012]

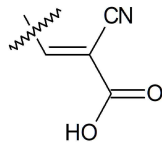


[0013] 이고, 나머지는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기에서 선택되고,

[0014] R^9 내지 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬

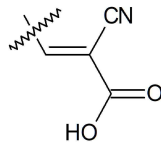


렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.) 및 , 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 할로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 할로알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기 및 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기이고,

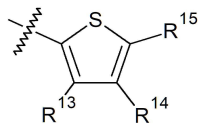


[0015] 상기 치환은 할로젠, 카르복실기, , 히드록실기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 1 내지 20의 할로알킬에서 선택된 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어지고,

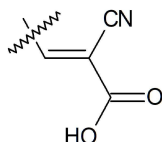
[0016] X는 질소 또는 탄소이고, n은 0 또는 1이며, 단, X가 질소이면, n은 0이고,



[0017] 상기 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기는 로 치환된다.)



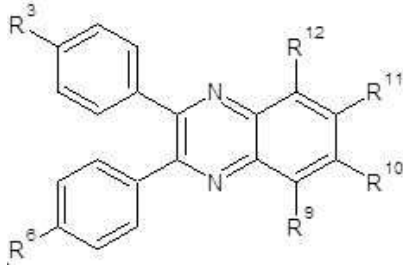
[0019] 일 실시 예에 따라, 상기 티오펜기는 이고,



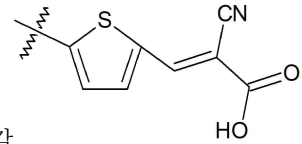
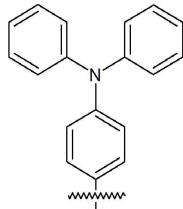
[0020] R^{13} 내지 R^{15} 중 하나는 이고, 나머지는 수소, 할로젠 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시 예에 따라, 상기 화합물은 하기의 화학식 1-1 및 화학식 1-2에서 선택되는 것일 수 있다.

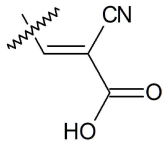
[0022] [화학식 1-1]



[0023]

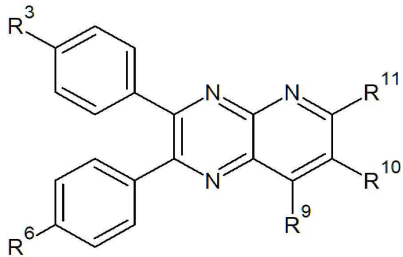


[0024] (화학식 1-1에서 R^3 및 R^6 은 각각 이고, R^9 내지 R^{12} 는, 각각 , 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기

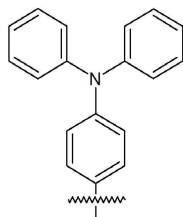


이다.), , 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 7 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어진다.)

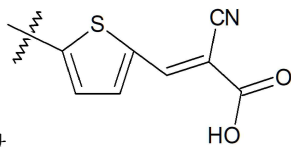
[0025] [화학식 1-2]



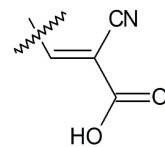
[0026]



[0027] (화학식 1-2에서 R^3 및 R^6 은 각각 이고,



[0028] R^9 내지 R^{11} 은, 각각 , 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알

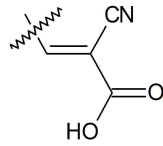
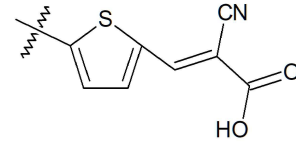


킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), , 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기,

수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 7 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어진다.

[0029]

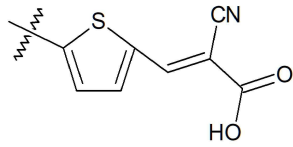
일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1-1에서, R^9 내지 R^{12} 중 둘은 각각 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되고, 나머지는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는



탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 에서 선택되는 것일 수 있다.

[0030]

일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1-2에서, R^9 내지 R^{11} 중 하나는 히드록실기, 카르복실기 및 $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)에서 선택되고, 나머지는 각각



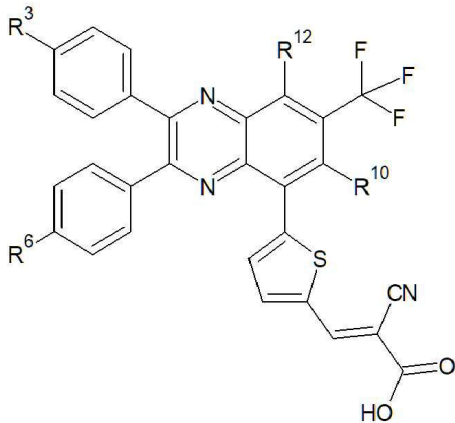
, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0031]

일 실시 예에 따라, 하기의 화학식 1-3, 1-4 및 1-5에서 선택되는 것일 수 있다.

[0032]

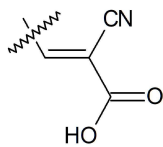
[화학식 1-3]



[0033]

[0034]

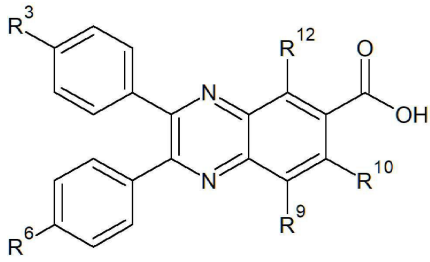
(여기서, R^{10} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기



이다.) 및 에서 선택된다.)

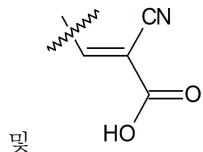
[0035]

[화학식 1-4]



[0037]

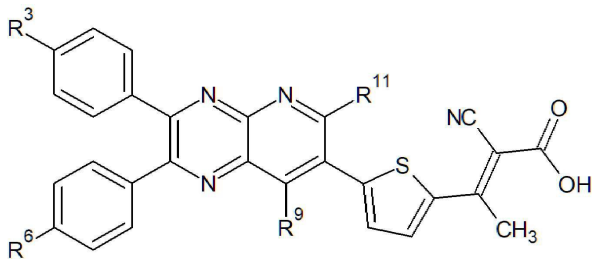
[0038] (여기서, R^9 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)



및 에서 선택된다.

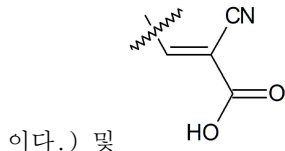
[0039]

[화학식 1-5]



[0040]

[0041] (여기서, R^9 및 R^{11} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기



이다.) 및 에서 선택된다.)

[0042]

일 실시 예에 따라, 상기 화합물은, 금속-프리(free)인 광감응 염료인 것일 수 있다.

[0043]

일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지용 광감응제 조성물은 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0044]

일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지는 제1 전극, 제2 전극 및 전해질;을 포함하고, 제1 전극 또는 제2 전극과 상기 전해질 사이에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 광감응제층을 포함하는 것일 수 있다.

[0045]

일 실시 예에 따라, 상기 제1 전극 또는 상기 제2 전극은, 투명 기관; 상기 투명 기관 상에 형성된 다층 무기산화물층;을 포함하고, 상기 광감응제층은 상기 다층 무기산화물층 상에 형성된 것일 수 있다.

[0046]

일 실시 예에 따라, 상기 다층 무기산화물층은 평판형 구조체이고, 상기 다층 무기산화물층의 두께는 1 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.

[0047]

일 실시 예에 따라, 상기 다층 무기산화물층은 투명 기관 상에 도포된 무기산화물을 열처리하여 제조된 다층 구조체인 것일 수 있다.

[0048]

일 실시 예에 따라, 상기 무기산화물은, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, 및 Ga 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0049] 일 실시 예에 따라, 상기 무기산화물의 입자 크기는 1 nm 내지 1000 nm인 것일 수 있다.
- [0050] 일 실시 예에 따라, 상기 다층 무기산화물층은, 투명 기판 상에 형성된 제1 무기산화물층; 상기 제1 무기산화물층 상에 형성된 제2 무기산화물층; 및 상기 제2 무기산화물층 상에 형성된 제3 무기산화물층; 을 포함하고, 상기 제1 무기산화물층, 제2 무기산화물층 및 상기 제3 무기산화물층은, 각각 광투과도, 층 두께 및 무기산화물의 입자크기 중 적어도 하나 이상이 상이한 것일 수 있다.
- [0051] 일 실시 예에 따라, 상기 제1 무기산화물층은 광차단층이고, 상기 제2 무기산화물층은 광투과를 위한 투명층이고, 상기 제3 무기산화물층은 광산란층이며, 상기 제3 무기산화물층 상에 광감응층이 형성되는 것일 수 있다.

- [0052] 일 실시 예에 따라, 상기 광감응층은, 다층 무기산화물층 중 하나의 층의 두께의 100 % 미만까지 흡착되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 일 실시 예에 따라, 금속을 포함하지 않는 (metal-free) 새로운 화학적 구조를 가진 신규한 피라진 유도체 기반의 화합물을 제공하고, 이는 유기 광감응제(예: 광전지용 유기 광감응제)(예: 염료감응형 태양전지)로 활용될 수 있다.
- [0054] 일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지를 위한 금속을 포함하지 않는 (metal-free) 새로운 유기 광감응제는, 기존의 금속 기반의 광감응제(예: 루테늄 착화물 광감응제)를 대체할 수 있다.
- [0055] 일 실시 예에 따라, 신규한 피라진 유도체 기반의 화합물은, 도너(donor) 그룹, 억셉터(acceptor)그룹, 보조억셉터(auxiliary acceptor) 그룹 등을 다양하게 설계하여 화학적 구조 개선시키고, 밴드갭 조절을 조절함으로써, 염료감응형 태양전지의 광전지 성능(예: 효율)을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1a는, 일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지(1)의 구성을 나타낸 단면도이다.
- 도 1b는, 일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지(1)의 다층 무기산화물층(400)의 구성을 나타낸 단면도이다.
- 도 2는, 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제작된 염료감응형 태양전지의 구조를 나타낸 것으로, (a) 조밀한 TiO_2 , 투명 TiO_2 및 분산 TiO_2 로 제작된 DSSC 장치 및 (b) 다층 TiO_2 전극(SPD)의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 일 실시 예에 따른, 광감응제 TPP, TPPS 및 TPPF의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, (a) CHCl_3 (10 μM) 내 및 (b) SPD 유형 TiO_2 전극에 흡착된 상태에서 측정한 것이다.
- 도 4는, 일 실시 예에 따라, 용매 내에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, (a) (b) 및 (c) 10 μM 농도에서 용매 변화; 및 (d), (e) 및 (f) CHCl_3 내에서 다양한 농도(1~10 μM) 변화에 따라 측정된 것이다.
- 도 5는, 일 실시 예에 따라, 다른 용매에서 (a) TPP(10 μM), (b) TPPS(10 μM) 및 (c) TPPF(10 μM)의 형광 방출 스펙트럼이다.
- 도 6은, 일 실시 예에 따라, 아세토니트릴 내의 테트라부틸암모늄헥사플루오로보레이트(TBATFB, tetrabutylammonium hexafluoroborate)에서 TiO_2 전극에 흡착된 (a) TPP, (b) TPPS 및 (c) TPPF의 CV(Cyclic voltammograms, 스캔 속도: 100 mV s^{-1})이다.
- 도 7은, 일 실시 예에 따라, 진공 상태에서 B3LYP/6-31G(d) 수준에서 DFT로 최적화된 TPP, TPPS 및 TPPF의 프론티어 분자 궤도(Frontier molecular orbital)를 나타낸 것으로. 모든 광감응제의 B3LYP/6-31G(d) 기하학 최적화로 인한 가장 높은 점유분자궤도(HOMO) 및 가장 낮은 비점유분자궤도(LUMO)의 전자 밀도가 표시된다.
- 도 8은, 일 실시 예에 따라, (a) 및 (a-1) FE-SEM 이미지: 조밀한 TiO_2 (차단층)의 표면 및 단면 이미지; (b) 및 (b-1) FE-SEM 이미지: TPP 흡착 SPD 유형 TiO_2 전극의 표면 및 단면 이미지; (c) 및 (c-1) FE-SEM 이미지: TPPS 흡착 SPD 유형 TiO_2 전극의 표면 및 단면 이미지; (d) 및 (d-1) FE-SEM 이미지: TPPF 흡착 SPD 유형 TiO_2

전극의 표면 및 단면 이미지; (e) 및 (e-1) FE-SEM 이미지: Pt 상대 전극의 표면 및 단면 이미지이다.

도 9는, 일 실시 예에 따라, TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제 기반 DSSC 장치의 IPCE 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은, 일 실시 예에 따라, TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제 기반 DSSC 장치의 J-V 곡선을 나타낸 것이다.

도 11은, 일 실시 예에 따라, (a) TPP, (b) TPPS 및 (c) TPPF 광감응제를 기반으로 하는 DSSC 장치의 Nyquist 플롯(Nyquist plot)을 나타낸 것이다.

도 12는, 일 실시 예에 따라, TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 기반으로 하는 DSSC 장치의 보드 플롯(Bode plot)을 나타낸 것이다.

도 13은, 일 실시 예에 따라, TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 기반으로 하는 DSSC 장치의 개방 회로 조건(open-circuit condition)에서 측정된 실제 및 가상 임피던스 및 정전 용량 스펙트럼 대 주파수를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

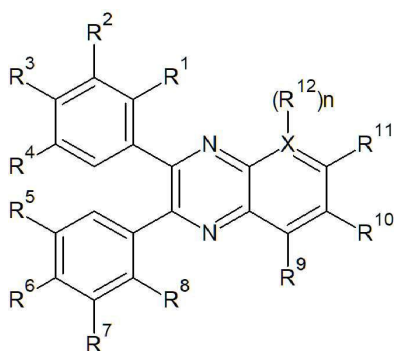
[0058] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0059] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0060] 일 실시 예에 따라, 신규한 화합물은 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물일 수 있다. 일 예로, 신규한 화합물은 금속을 포함하지 않는 (metal-free, 또는 미포함) 새로운 화학적 구조를 가진 피라진 유도체 기반의 유기 광 감응제일 수 있다. 일 예로, 신규한 화합물은 도너(donor) 그룹, 억셉터(acceptor)그룹, 및 보조 억셉터(auxiliary acceptor) 그룹의 종류 및 배열(또는, 연결) 관계를 설계하여 화학적 구조 또는 밴드갭을 조절할 수 있다. 예를 들어, 신규한 화합물(예: 광감응제)의 HOMO 및 LUMO 에너지 수준을 미세 조정하기 위해 억셉터 단편(예: 치환기)을 변화시키거나 보조 억셉터(예: 보조 헤테로사이클릭 링커-억셉터)를 적절하게 접합시켜 화학 구조적 변형을 유도할 수 있다. 예를 들어, 화학적 구조 또는 밴드갭 조절을 통해 적절한 밴드갭을 이용하는 염료감응형 태양전지의 광전 효과를 변화시키고 광전지 성능(예: 효율)을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 도너 그룹, 억셉터 그룹, 및 반도체/광전극의 표면에 고정시키는데 유용한 치환체 그룹에 관련된 화학 구조적 변형을 유도할 수 있다.

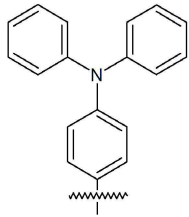
[0061] 일 실시 예에 따라, 신규한 화합물은 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] 일 예로, 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁸에서 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 및 R⁵ 내지 R⁸ 중 하나는, 트리페닐아민기(예:



)일 수 있다. 예를 들어, 트리페닐아민기는 화학식 1로 표시되는 화합물에서 도너(donor) 그룹에 해당되며, 이는 화학식 1에서 링커(π 인 페닐기(phenyl group)에 연결된 것일 수 있다.

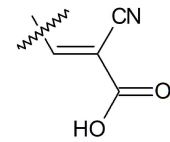
[0065] 일 예로, 화학식 1에서 R^1 내지 R^8 중 트리페닐아민기에 해당되는 치환기를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기에서 선택될 수 있다.

[0066] 일 예로, 화학식 1에서 R^1 내지 R^8 중 트리페닐아민기에 해당되는 치환기를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기에서 선택될 수 있다.

[0067] 어떤 예에서 화학식 1에서 R^1 내지 R^8 중 트리페닐아민기에 해당되는 치환기를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기에서 선택될 수 있다.

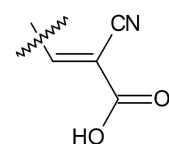
[0068] 어떤 예에서 바람직하게는 화학식 1에서 R^1 내지 R^8 중 트리페닐아민기에 해당되는 치환기를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기에서 선택될 수 있다.

[0069] 일 예로, 화학식 1에서 R^9 내지 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는



탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 할로알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 할로알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 티오펜기 및 비티오펜(Bithiophene)기에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서 R^9 내지 R^{12} 의 치환기를 변형시켜 분자간의 응집 등을 개선시키고 광전지 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서 R^9 내지 R^{12} 의 치환기를 변형시켜 보조 링커-억셉터(π -A')가 추가된 유형의 화학 구조를 제공할 수 있다.

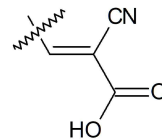
[0070] 어떤 예에서 화학식 1에서 R^9 내지 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a



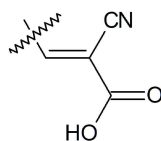
는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 할로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 할로알키닐기, 탄소수

1 내지 10의 할로알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 티오펜기 및 비티오펜(Bithiophene)기에서 선택될 수 있다.

[0071] 어떤 예에서 바람직하게는 화학식 1에서 R^9 내지 R^{12} 중 적어도 하나는 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내

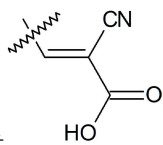


지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 할로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 할로알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 티오펜기에서 선택될 수 있다.

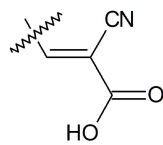


[0072] 일 예로, 화학식 1에서 치환은 할로젠, 카르복실기, 하이드록실기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 1 내지 20의 할로알킬에서 선택된 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어질 수 있다. 어떤 예에서 화학식 1에서 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어질 수 있다.

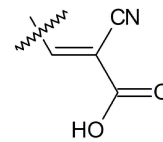
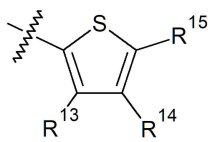
[0073] 일 예로, 화학식 1에서 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 어떤 예에서



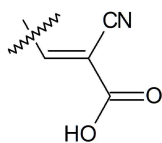
바람직하게는 로 치환될 수 있다. 는 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기의 고리 내 적어도 하나 이상의 탄소에 연결될 수 있다. 어떤 예에서 하나의 탄소에 연결될 수 있다.



[0074] 일 예로, 화학식 1에서 티오펜기는 이고, R^{13} 내지 R^{15} 중 하나는 이고, R^{13} 내



지 R^{15} 중 인 치환기를 제외한 나머지는 수소, 할로젠 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택될 수 있다.



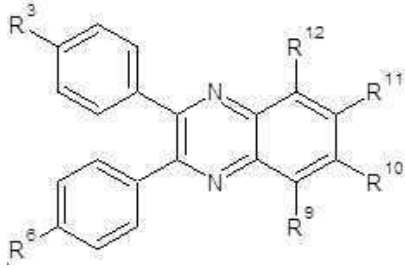
[0075] 일 예로, 화학식 1에서 X는 질소 또는 탄소이고, n은 0 또는 1일 수 있다. 어떤 예에서 X가 질소일 경우에 n은 0이고, X가 탄소일 경우에 n은 1일 수 있다.

[0076] 일 예로, 화학식 1에서 티오펜기 또는 비티오펜(Bithiophene)기는 보조 헤테로사이클릭 링커-수용체(auxiliary heterocyclic linkers-acceptor)(예: 티오펜-시아노아크릴기(thiophene-cyanoacrylic group))로 활용되며, 이는 엑셉터(A)로서 피라진 유도체, 도너(D)로서 트리페닐아민기(triphenylamine group), 링커(π 로서 페닐기(phenyl group) 및 보조 헤테로사이클릭 링커-수용체(π -A')이 접합된 D- π -A- π -A' 유형의 화학식 1로 표시되는 화합물(예: 광감응제)를 제공할 수 있다. 또한, 이는 화학식 1의 화합물(예: 광감응제)의 HOMO 및 LUMO 에너지 수준의 미세 조정에 이용될 수 있다.

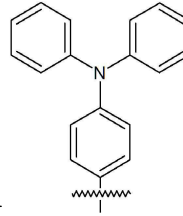
[0077] 일 예로, 화학식 1의 화합물은 엑셉터(A)로서 피라진 유도체, 도너(D)로서 트리페닐아민기(triphenylamine group) 및 링커(π 로서 페닐기(phenyl group)를 기반으로 하는 새로운 유기 D- π -A 유형의 화학식 1로 표시되는 화합물(예: 광감응제)을 제공할 수 있다.

[0078] 일 예로, 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기의 화학식 1-1 및 화학식 1-2에서 선택될 수 있다.

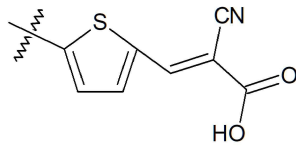
[0079] [화학식 1-1]



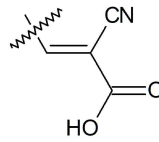
[0080]



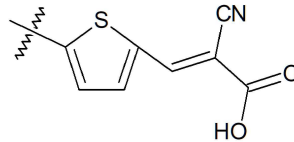
[0081] 일 예로, 화학식 1-1에서 R^3 및 R^6 은 각각 이고, R^9 내지 R^{12} 는, 각각



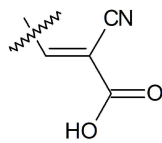
, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는



수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 7 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어질 수 있다.

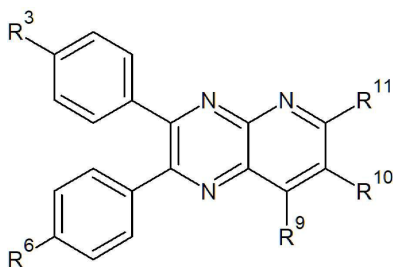


[0082] 일 예로, 화학식 1-1에서, R^9 내지 R^{12} 중 둘은 각각 또는 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되고, 나머지는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의



알킬기이다.) 및 에서 선택되는 것일 수 있다.

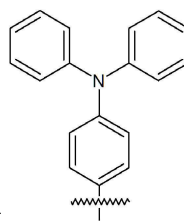
[0083] [화학식 1-2]



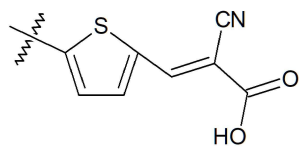
[0085]

[0086]

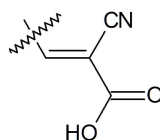
일 예로, 화학식 1-2에서 R^3 및 R^6 은 각각



이고, R^9 내지 R^{11} 은, 각각



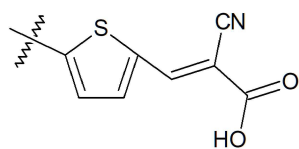
, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는



수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.), 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 6 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴알킬기에서 선택되며, 치환은 할로젠, 탄소수 1 내지 5의 알킬 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어질 수 있다.

[0087]

일 예로, 상기 화학식 1-2에서, R^9 내지 R^{11} 중 하나는 히드록실기, 카르복실기 및 $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)에서 선택되고, 나머지는 각각



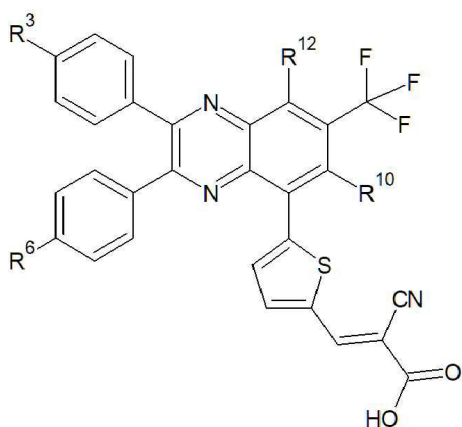
, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0088]

일 예로, 화학식 1의 화합물은, 하기의 화학식 1-3, 화학식 1-4 및 화학식 1-5에서 선택될 수 있다.

[0089]

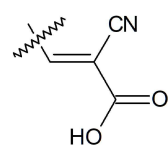
[화학식 1-3]



[0090]

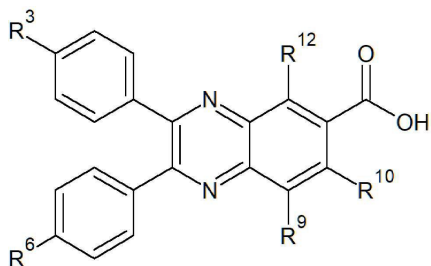
[0091]

일 예로, 화학식 1-3에서 R^{10} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1



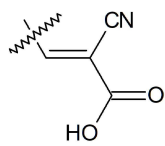
내지 3의 알킬기이다.) 및 에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 R^{10} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 및 카르복실기에서 선택될 수 있다.

[0092] [화학식 1-4]



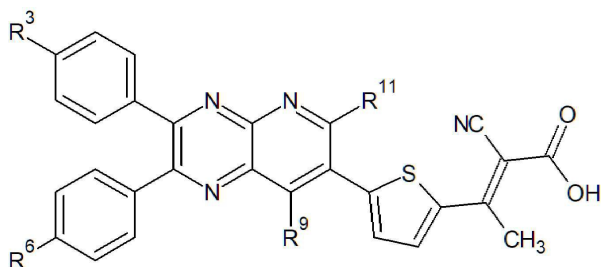
[0093]

[0094] 일 예로, 화학식 1-4에서 R^9 , R^{10} 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의



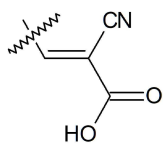
알킬기이다.) 및 에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 R^9 및 R^{12} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택될 수 있다.

[0095] [화학식 1-5]



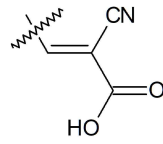
[0096]

[0097] 일 예로, 화학식 1-5에서 R^9 및 R^{11} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 히드록실기, 카르복실기, $-R_a-COO-R_b$ (R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_b 는 수소 또는 탄소수 1



내지 3의 알킬기이다.) 및 에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 R^9 및 R^{11} 는 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기에서 선택될 수 있다.

[0098] 일 예로, 본 문서에서 “치환” (예: 화학식 1, 화학식 1-1, 화학식 1-2, 화학식 1-3, 화학식 1-4 및 화학식 1-



5)은 할로젠, 카르복실기, , 하이드록실기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 1 내지 20의 할로알킬에서 선택된 적어도 하나 이상의 치환기로 이루어질 수 있다. 어떤 예에서 “치환”은 동일하거나 상이한 치환기가 분자(또는, 작용기) 내 1개 내지 20개; 1개 내지 12개; 1개 내지 8개; 또는 1개 내지 5개로 포함될 수 있다. 어떤 예에서 할로젠 원자로 치환되어 할로젠화된 것일 수 있다.

[0099] 일 예로, 본 문서에서 알킬렌기는 예를 들어, 탄소수 1 내지 3; 탄소수 1 내지 2; 탄소수 1의 알킬렌기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[0100] 일 예로, 본 문서에서 알케닐렌기는 예를 들어, 탄소수 2 내지 3; 탄소수 2의 알케닐렌기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[0101] 일 예로, 본 문서에서 알킬기는 예를 들어, 탄소수 1 내지 20; 탄소수 1 내지 10; 탄소수 1 내지 5; 탄소수 1

내지 4; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

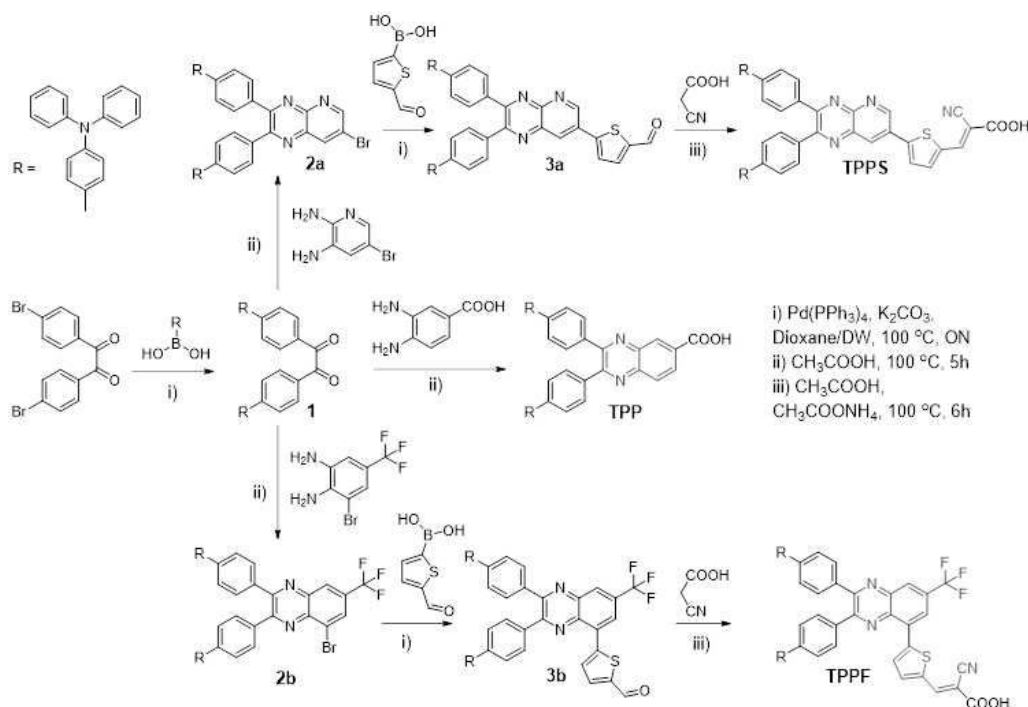
- [0102] 일 예로, 본 문서에서 할로알킬기는 -F, -Br, -Cl 및 -I에서 선택된 적어도 하나 이상의 할로젠 원소에 의해 할로젠화된 것으로, 탄소수 1 내지 20; 탄소수 1 내지 10; 탄소수 1 내지 5; 탄소수 1 내지 4; 또는 탄소수 1 내지 3의 할로알킬기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0103] 일 예로, 본 문서에서 알케닐기는 예를 들어, 탄소수 2 내지 20; 탄소수 2 내지 10; 탄소수 2 내지 5; 탄소수 2 내지 4; 또는 탄소수 2 내지 3의 알케닐기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0104] 일 예로, 본 문서에서 할로알케닐기는 -F, -Br, -Cl 및 -I에서 선택된 적어도 하나 이상의 할로젠 원소에 의해 할로젠화된 것으로, 탄소수 2 내지 20; 탄소수 2 내지 10; 탄소수 2 내지 5; 탄소수 2 내지 4; 또는 탄소수 2 내지 3의 할로알케닐기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0105] 일 예로, 본 문서에서 알키닐기는 예를 들어, 탄소수 2 내지 20; 탄소수 2 내지 10; 탄소수 2 내지 5; 탄소수 2 내지 4; 또는 탄소수 2 내지 3의 알키닐기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0106] 일 예로, 본 문서에서 할로 알키닐기는 예를 들어, 탄소수 2 내지 20; 탄소수 2 내지 10; 탄소수 2 내지 5; 탄소수 2 내지 4; 또는 탄소수 2 내지 3의 할로알키닐기이고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0107] 일 예로, 본 문서에서 아릴기는 단일 고리 또는 다환 고리일 수 있고, 다환 고리는 동일하거나 상이한 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 것일 수 있다. 예를 들어, 탄소수 6 내지 30; 탄소수 6 내지 20; 탄소수 6 내지 14; 또는 탄소수 5 내지 12의 아릴기일 수 있다.
- [0108] 일 예로, 본 문서에서 헤테로 아릴기는 단일 고리 또는 다환 고리일 수 있고, 다환 고리는 동일하거나 상이한 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 것일 수 있다. 예를 들어, 탄소수 5 내지 20; 탄소수 6 내지 20; 탄소수 5 내지 14; 또는 탄소수 5 내지 10의 헤테로 아릴기이며, 각 고리 내에 동일하거나 상이한 적어도 1 내지 3 개의 헤테로 원자를 포함하고, 상기 헤테로 원자는, N, O, 또는 S 헤테로 원자에서 선택될 수 있다.
- [0109] 일 예로, 본 문서에서 시클로알킬기는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20; 탄소수 5 내지 20; 탄소수 5 내지 15; 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기일 수 있다.
- [0110] 일 예로, 본 문서에서 시클로알케닐기는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20; 탄소수 5 내지 15; 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알케닐기일 수 있다.
- [0111] 일 예로, 본 문서에서 아릴알킬기는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30; 탄소수 7 내지 20; 탄소수 7 내지 15; 또는 탄소수 7 내지 10의 아릴알킬기일 수 있다.
- [0112] 일 예로, 본 문서에서 아릴옥시는 탄소수 6 내지 20; 탄소수 6 내지 14; 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기일 수 있고, 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0113] 일 예로, 본 문서에서 알콕시(-O-R)는 탄소수 1 내지 20(-R); 탄소수 1 내지 10; 또는 탄소수 1 내지 5(-R)의 알콕시;일 수 있다. 예를 들어, “” 는 알킬기일 수 있다.
- [0114] 일 예로, 본 문서에서 할로알콕시기는 “-R” 이 -F, -Br, -Cl 및 -I에서 선택된 적어도 하나 이상의 할로젠 원소에 의해 할로젠화된 것으로, 예를 들어, “-R” 는 할로알킬기일 수 있다.
- [0115] 일 예로, 본 문서에서 할로젠은 F, Br, Cl 및 I에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0116] 일 실시 예에 따라, 조성물은 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의 화합물)을 포함할 수 있다. 일 예로, 조성물은 화학식 1로 표시되는 화합물인 광감응제를 포함하는 염료감응형 태양전지를 위한 광감응제 조성물일 수 있다.
- [0117] 일 예로, 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의 화합물)은 조성물 중 0.01 중% 내지 100 중량%; 0.01 중% 내지 100 중량% 미만; 0.1 중량% 내지 99 중량%; 0.1 중량% 내지 90 중량%; 0.1 중량% 내지 80 중량%; 또는 0.1 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.
- [0118] 일 예로, 조성물은 고상, 액상, 에어로졸, 콜로이드, 서스펜션, 페이스트, 젤 등일 수 있다.
- [0119] 일 예로, 조성물은 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 분산성, 점성, 적용되는 기재 등을 고려하여 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함하는 용매, 계면활성제 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 용매는 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의

화합물)의 용해도, 분산성 등을 고려하여 선택될 수 있다.

- [0120] 일 실시 예에 따라, 광전지는 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의 화합물)을 포함할 수 있다. 일 예로, 광전지는 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의 화합물)을 광감응제로 적용한 염료감응형 태양전지일 수 있다.
- [0121] 도 1은 일 실시 예에 따라, 염료감응형 태양전지의 구성을 나타낸 단면도이며, 도 1에서 염료감응형 태양전지는 제1 전극(100), 제2 전극(300) 및 전해질(200)을 포함하고, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300) 사이에 신규한 화합물(예: 새로운 피라진 유도체 기반의 화합물)(예: 화학식 1의 화합물)을 포함하는 광감응제층(PS)을 포함할 수 있다.
- [0122] 일 실시 예에 따라, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300)은 양극 또는 음극일 수 있다. 일 예로, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300)은 각각 투명 기관(110, 310)을 포함하고, 투명 기관은 전도성투명막을 포함하는 전도성 투명 기관(110, 310)일 수 있다.
- [0123] 일 예로, 투명 기관(110, 310)은 글래스, 소다라임 글래스, 보로 실리케이트 글래스 등의 투명유리기판 또는 PET (Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(Polycarbonate), PP(Polypropylen), PI(Polyimide), TAC(Tri Acetyl Cellulose), PES(Polyethersulfone), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PI(Polyimide), PAI(Polyamide polyamide Imide), PSF(Polysulfone), PPS(Polyphenylene Sulfide), PEEK(Polyether ether ketone) 또는 PEK(Poly(ether ketone) 등의 투명플라스틱 기관 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0124] 일 예로, 투명 기관(110, 310)은 전도성 투명막을 포함하는 전도성 투명기관일 수 있다. 전도성 투명막은 주석 도핑 산화인듐(ITO), 불소 도핑 산화주석(FTO), 산화아연(ZnO), 안티몬 도핑 산화주석(ATO) 또는 산화주석(TO) 등을 포함할 수 있다.
- [0125] 일 예로, 제1 전극(100) 또는 제2 전극(300)은 투명 기관(예: 전도성 투명막) 상에 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐, 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO₃, TiO₂ 등과 같은 전도성 금속 또는 탄소나노튜브(CNT) 또는 전도성 고분자 등을 포함하는 촉매전극(예: 양극)(예: 320)을 포함할 수 있다.
- [0126] 일 실시 예에 따라, 전해질(200)은 산화환원용 전해질을 포함하고, 제1 전극(100) 및 제2 전극(300) 사이에 충전되고, 전해질은 산화/환원 반응을 통해 양극전극으로부터 전자를 받아 음극전극의 광감응 염료로 전달할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 염료감응형 태양전지에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0127] 일 예로, 제1 전극(100) 또는 제2 전극(300)은 투명 기관(예: 전도성 투명막) 상에 형성된 다층 무기산화물층(400)을 포함하는 전극(예: 음극)(예: 120)일 수 있다.
- [0128] 일 실시 예에 따라, 도 1b를 참조하면 다층 무기산화물층(400)은 투명 기관 상에 도포된 무기산화물을 열처리하여 제조된 다층 구조체인 것일 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드법, 스크린 프린트, 스프레이(예: 초음파 분사), 스핀 코팅, 딥 코팅, 등으로 무기산화물을 도포한 이후에 열처리할 수 있다. 어떤 예에서 다층의 각층을 도포한 이후에 열처리할 수 있다. 예를 들어, 50 °C 내지 600 °C에서 10분 이상; 또는 30분 10분 내지 1 시간; 또는 10분 내지 40분 동안 소결할 수 있다. 어떤 예에서 100 °C 내지 200 °C 1차 온도 및 450 °C 내지 550 °C 2차 온도에서 순차적으로 각각 10분 내지 40분 동안 소결될 수 있다. 일 예로, 다층 무기산화물층(400)은 평판형 구조체(예: 시트 또는 필름)이며, 다층 무기산화물층의 두께는 0.5 μm 내지 50 μm인 것일 수 있다. 어떤 예에서 각층은 0.5 μm 내지 30 μm; 0.5 μm 내지 20 μm; 또는 0.5 μm 내지 10 μm일 수 있다.
- [0129] 일 예로, 다층 무기산화물층(400)의 무기산화물은, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, 및 Ga 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 즉, 언급한 원소 중 각각 또는 둘 이상을 포함하는 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0130] 일 예로, 다층 무기산화물층(400)의 무기산화물의 입자 크기는 1 nm 내지 1000 nm; 1 nm 내지 900 nm; 1 nm 내지 800 nm; 1 nm 내지 500 nm; 1 nm 내지 300 nm; 1 nm 내지 250 nm; 5 nm 내지 200 nm; 5 nm 내지 150 nm; 5 nm 내지 100 nm; 10 nm 내지 50 nm; 또는 20 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 크기는 입자의 형태에 따라 직경, 반경, 길이 또는 두께일 수 있다.

- [0131] 일 예로, 다층 무기산화물층(400) 중 각층의 두께는, 각각 0.5 μm 내지 30 μm ; 0.5 μm 내지 20 μm ; 또는 0.5 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0132] 일 예로, 다층 무기산화물층(400)은, 투명 기관 상에 형성된 제1 무기산화물층(410); 제1 무기산화물층 상에 형성된 제2 무기산화물층(420); 및 제2 무기산화물층 상에 형성된 제3 무기산화물층(430); 을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 전극의 투명 기관(410)(예: 전도성 투명 기관)(예: 110) 상에 형성된 제1 무기산화물층; 제1 무기산화물층 상에 형성된 제2 무기산화물층(420); 및 제2 무기산화물층 상에 형성된 제3 무기산화물층(430)을 포함하고, 이는 제1 전극(100)의 전극층(120)(예: 음극)으로 활용될 수 있다.
- [0133] 일 예로, 제1 무기산화물층(410), 제2 무기산화물층(420) 및 제3 무기산화물층(430)은, 각각 무기산화물의 입자 크기, 두께 또는 이 둘 모두가 상이할 수 있다. 예를 들어, 제1 무기산화물층(410), 제2 무기산화물층(420) 및 제3 무기산화물층(430)은 무기산화물의 입자 크기 또는 두께를 제어하여 광학적 기능 또는 특성(예: 광투과도 또는 광산란)을 제어할 수 있다.
- [0134] 어떤 예에서 제1 무기산화물층(410)의 두께는 0.5 μm 내지 5 μm 이고, 제2 무기산화물층(420)의 두께는 5 μm 내지 15 μm 이고, 제3 무기산화물층(430)의 두께는 15 μm 내지 30 μm 일 수 있다. 어떤 예에서, 제1 무기산화물층(410), 제2 무기산화물층(420) 및 제3 무기산화물층(430)은 입자 크기를 제어하여 광학적 기능 또는 특성(예: 광투과도 또는 광산란)을 제어할 수 있다. 어떤 예에서 제1 무기산화물층(410)은 입자들이 조밀하게 코팅된 광차단층이고, 제2 무기산화물층(420)은 광투과를 위한 투명층이고, 제3 무기산화물층(430)은 광산란층으로, 광산란 기능을 위해서 입자들이 분산되며, 제3 무기산화물층(430) 상에 광감응제층이 형성될 수 있다. 어떤 예에서 제2 무기산화물층(420)에서 무기산화물의 입자 크기는 10 nm 내지 50 nm; 또는 15 nm 내지 20 nm;일 수 있다. 어떤 예에서 제3 무기산화물층(430)은 분산된 무기산화물을 포함하고, 무기산화물의 입자 크기는 20 nm 내지 300 nm일 수 있다.
- [0135] 일 실시 예에 따라, 광감응제층(PS)은 다층 무기산화물층(400) 상에 형성될 수 있다. 본 발명에 의한 조성물 또는 광감응제를 포함하는 페이스트로 무기산화물층 상에 도포할 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드법, 스크린 프린트, 스프레이(예: 초음파 분사), 스핀 코팅, 딥 코팅, 등을 이용할 수 있다.
- [0136] 일 예로, 광감응제층(PS)은 단일층 또는 복수층일 수 있다. 일 예로, 광감응제층(PS)의 두께는 10 옹스트롬 내지 10 nm; 12 옹스트롬 내지 5 nm; 또는 12 옹스트롬 내지 20 옹스트롬; 또는 12 옹스트롬 내지 14 옹스트롬일 수 있다.
- [0137] 일 예로, 광감응제층(PS)은 광감응제 코팅층 및 무기산화물층(400) 내에 함침된 영역을 포함할 수 있다. 일 예로, 광감응제층(PS)은 무기산화물층(400) 내에 함침된 영역을 포함할 수 있다. 일 예로, 광감응제층(PS)은 무기산화물층(400)의 표면에서 깊이 방향으로 흡착 또는 함침될 수 있다. 예를 들어, 광감응제층(PS)은 분자간의 응집 등이 낮아 무기산화물 입자 상에 흡착량을 증가시켜 광전지의 성능을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 다층 무기산화물층(400) 중 하나의 층(예: 표면에 광감응제층(PS)이 형성되는 층)의 두께의 100 % 미만; 90 % 이하; 80 % 이하; 60 % 이하; 50 % 이하; 30 % 이하; 또는 10 % 이하로 흡착 또는 함침될 수 있다.
- [0138] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0139] **실시예**

[0140] [스킴 1]



[0141]

[0142] **합성예**

[0143] 스킴 1을 참조하여 목적 화합물을 합성하였다.

[0144] (1) **2a**(4',4'''-(7-bromopyrido[2,3-b]pyrazine-2,3-diyl)bis(N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine)), **2b**(4',4'''-(5-bromo-7-(trifluoromethyl)quinoxaline-2,3-diyl)bis(N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine)) 및 **TPP**(2,3-bis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)quinoxaline-6-carboxylic acid)의 합성

[0145] **1** 및 디아민의 혼합물 (1.1 당량, 스킴 1에 제시한 각 디아민 화합물 적용: 2,3-diamino-5-bromopyridine, 3-bromo-5-(trifluoromethyl)benzene-1,2-diamine, 및 3,4-diaminobenzoic acid) 아세트산 중 100 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 DW로 희석하고 MC로 추출하였다. 유기상을 Na_2SO_4 로 건조하고 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트)로 정제하여 생성물을 획득하였다. **2a**는 NMR 용매에 완벽하게 용해되지 않아 다음 단계에 바로 사용하였다.

[0146] **2b**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (dt, J = 1.7, 0.8 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.78 - 7.74 (m, 2H), 7.69 - 7.65 (m, 2H), 7.62 - 7.56 (m, 4H), 7.50 (dd, J = 8.7, 3.0 Hz, 4H), 7.30 - 7.25 (m, 8H), 7.15 - 7.10 (m, 12H), 7.07 - 7.01 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 155.30, 155.04, 147.91, 147.60, 142.09, 141.90, 140.71, 140.14, 136.40, 136.24, 133.65, 133.62, 130.91, 130.41, 129.45, 128.84, 127.83, 126.87, 126.66, 126.56, 125.54, 124.72, 123.72, 123.69, 123.29; ESI HRMS m/z = 914.2230 $[\text{M}]^+$, calc. for $\text{C}_{59}\text{H}_{40}\text{BrF}_3\text{NO}$ = 914.22.

[0147] (2) **3a**(5-(2,3-bis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)pyrido[2,3-b]pyrazin-7-yl)thiophene-2-carbaldehyde)의 합성

[0148] DW/Dioxane(1/1) 내에 **2a**, 5-포밀-2-티에닐보론산(1.1 eq, 5-Formyl-2-thienylboronic acid), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05 eq) 및 K_2CO_3 (2.0 eq)의 혼합물을 용매를 밤새 100 °C로 가열하였다. 그 후, 반응 혼합물을 DW로 희석하고 MC로 추출하였다. 유기상을 Na_2SO_4 로 건조하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트)로 정제하여 생성물을 획득하였다.

[0149] (3) **3b**(5-(2,3-bis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-(trifluoromethyl)quinoxalin-5-yl)thiophene-2-carbaldehyde)의 합성

[0150] DW/Dioxane(1/1) 내에 **2b**, 5-포밀-2-티에닐보론산(1.1 eq, 5-Formyl-2-thienylboronic acid), Pd(PPh₃)₄(0.05 eq) 및 K₂CO₃(2.0 eq)의 혼합물을 용매를 밤새 100 °C로 가열하였다. 그 후, 반응 혼합물을 DW로 희석하고 MC로 추출하였다. 유기상을 Na₂SO₄로 건조하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트)로 정제하여 생성물을 획득하였다.

[0151] **3a**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.98 (s, 1H), 9.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.72 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.80 - 7.74 (m, 2H), 7.71 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.70 - 7.66 (m, 2H), 7.63 - 7.56 (m, 4H), 7.54 - 7.48 (m, 4H), 7.27 (dt, *J* = 6.5, 1.7 Hz, 7H), 7.12 (ddd, *J* = 8.6, 3.3, 1.7 Hz, 12H), 7.03 (ddt, *J* = 8.6, 7.3, 1.5 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 155.87, 150.26, 147.94, 147.58, 141.96, 139.72, 136.53, 136.19, 135.63, 134.33, 133.53, 130.96, 130.41, 129.44, 127.82, 126.78, 126.66, 126.39, 124.70, 123.70, 123.29, 79.13, 29.80; ESI HRMS *m/z* = 879.3034 [M]⁺, calc. for C₆₀H₄₁N₅OS = 879.30.

[0152] **3b**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.01 (s, 1H), 8.46 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.82 - 7.77 (m, 2H), 7.72 - 7.68 (m, 2H), 7.62 (t, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.55 - 7.49 (m, 4H), 7.30 - 7.25 (m, 8H), 7.13 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 12H), 7.04 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 183.61, 147.91, 147.61, 131.07, 130.38, 129.43, 128.10, 127.87, 127.83, 126.66, 124.69, 123.74, 123.27, 29.80; ESI HRMS *m/z* = 946.2959 [M]⁺, calc. for C₆₂H₄₁F₃N₄OS = 946.30.

[0153] (4) **TPPS**((E)-3-(5-(2,3-bis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)pyrido[2,3-b]pyrazin-7-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid)의 합성

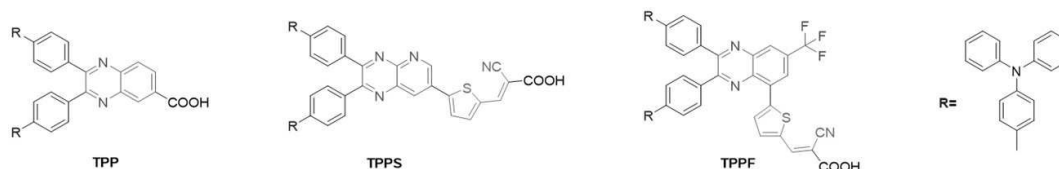
[0154] **3a**, 2-시아노아세트산(1.1 eq, 2-cyanoacetic acid) 및 암모늄 아세테이트(ammonium acetate)의 혼합물을 6시간 동안 아세트산에서 환류시켰다. 그 후, 차가운 탈이온수에 부었다. 침전물을 여과하여 수거하고 물로 세척한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피(MC/MeOH: 95/5)로 정제하여 생성물(85 ~ 90%)을 획득하였다.

[0155] (5) **TPPF**((E)-3-(5-(2,3-bis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-(trifluoromethyl)quinoxalin-5-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid)의 합성

[0156] **3b**, 2-시아노아세트산(1.1 eq, 2-cyanoacetic acid) 및 암모늄 아세테이트(ammonium acetate)의 혼합물을 6시간 동안 아세트산에서 환류시켰다. 그 후, 차가운 탈이온수에 부었다. 침전물을 여과하여 수거하고 물로 세척한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피(MC/MeOH: 95/5)로 정제하여 생성물(85 ~ 90%)을 획득하였다.

[0157] (6) 합성된 광감응제의 TPP, TPPS 및 TPPF의 화학 구조

[0158] TPP는 D-π-A 유형의 광감응제이고, TPPS 및 TPPF은 D-π-A-π'-A`형 광감응제이다.



[0159]

[0160] (7) 합성된 광감응제의 TPP, TPPS 및 TPPF의 NMR(¹H 및 ¹³C) 및 질량 분석

[0161] **TPP**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.99 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.40 (dd, *J* = 8.7, 1.9 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.71 - 7.45 (m, 12H), 7.25 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 7.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 12H), 7.02 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 147.63, 137.00, 130.53, 130.45, 129.42, 127.82, 126.57, 124.65, 123.81, 123.77, 123.21; ESI HRMS *m/z* = 768.3253 [M-COO]⁺, calc. for C₅₇H₄₀N₄O₂ = 812.32.

[0162] **TPPS:** ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.47 (s, 1H), 8.77 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 8.39 (s, 1H), 7.91 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 7.80 - 7.65 (m, 6H), 7.64 - 7.55 (m, 5H), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 5H), 7.27 (s, 2H), 7.11 (d, J = 7.8 Hz, 15H), 7.03 (t, J = 7.4 Hz, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 147.59, 132.40, 131.00, 129.42, 128.92, 127.81, 124.66, 123.25; ESI HRMS m/z = 945.3013 $[\text{M-H}]^+$, calc. for $\text{C}_{63}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ = 946.31.

[0163] **TPPF:** ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.76 - 8.15 (m, 3H), 8.02 - 7.47 (m, 13H), 7.45 - 6.72 (m, 24H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 147.74, 147.42, 130.15, 128.17, 126.53, 126.23, 124.82, 123.94, 123.91, 123.53, 123.49, 123.48; ESI HRMS m/z = 969.3110 $[\text{M-COO}]^+$, calc. for $\text{C}_{65}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ = 1013.30.

[0164] (8) DSSC 디바이스의 제작

[0165] 작동 전극은 다음과 같이 준비하였다. 먼저항이 15 Ω 인 FTO 유리를 기판으로 사용하였다. 도 2에서 볼 수 있듯이 FTO 유리 위의 TiO_2 전극은 하소에 의해 다층 TiO_2 페이스트를 층별로 증착하여 준비하였다. 먼저 FTO 기판에 조밀한 TiO_2 층(차단층)을 증착하였다. 조밀한 TiO_2 층을 120 $^\circ\text{C}$ 에서 30분, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 순차적으로 소결하였다. 소결 공정 후, TiO_2 증착된 전극은 유리의 균열을 피하기 위해 제어된 냉각 속도(5 $^\circ\text{C}/\text{min}$)로 500 $^\circ\text{C}$ 에서 실온으로 냉각하였다. 다층 TiO_2 전극(SPD)은 투명 TiO_2 페이스트와 분산된 TiO_2 페이스트를 사용하여 압착 방법을 반복하고 조밀한 TiO_2 층으로 동일한 하소 공정을 수행하여 제조하였다. “SPD”는 TiO_2 다층구조에서 transparent TiO_2 (SP)층과 dispersed TiO_2 (D) 층을 적층하여 제조된 구조를 의미한다.

[0166] (9) 광학특성

[0167] CHCl_3 (10 μM) 에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 SPD 유형 TiO_2 전극에 흡착된 TPP, TPPS 및 TPPF는 도 3에 나타내었다.

[0168] CHCl_3 용액에서 TPP, TPPS 및 TPPF는 각각 338/396 nm, 350/398 nm 및 358/396 nm의 두 가지 뚜렷한 흡수 피크를 나타낸다. 즉, 338(TPP) nm, 349(TPPS) nm, 358(TPPF) nm에서의 최대 흡수(λ 는 $\pi-\pi^*$ 전자) 전이에 해당된다. 이 결과는 λ_{max} 의 적색 편이가 TPPS와 TPPF에서 공액 브릿지로 티오펜의 도입으로 인한 π -전자 공액의 확장으로 인한 것임을 알 수 있다. 396(TPP) nm에서의 흡수 피크는 트리페닐아민 공여 단위와 아세트산 앵커링 모이어티 사이의 ICT에 해당된다. 또한, 398(TPPS) nm 및 396(TPPF) nm에서의 흡수 피크는 트리페닐아민 공여 단위와 시아노아크릴산 앵커링 모이어티 사이의 ICT에 해당된다. 이들의 흡수 피크는 500 nm 이상으로 광범위하게 확장된다.

[0169] 도 3의 (b)에서 TPP, TPPS 및 TPPF가 SPD 유형 TiO_2 표면에 흡착되었을 때 CHCl_3 용액에 비해 흡수 최대값이 각각 75 nm, 62 nm 및 112 nm 만큼 적색 편이된다. 이는 앵커링 그룹과 표면 티타늄 음이온의 상호작용 및 J형 응집체의 부분적 형성에 기인한 것이다. 이러한 스펙트럼 변화는 나노결정질 TiO_2 표면에서 광감응제 분자의 분자간 상호작용과 관련될 수 있다. π -분자의 면대면 H형 응집은 흡수 밴드의 청색 이동을 생성할 수 있는 반면 기울어진(또는 head-to-tail) J형 응집은 결과적으로 레드 시프트를 일으킨다. 또한, TPP, TPPS 및 TPPF가 SPD 유형의 TiO_2 표면에 흡착되었을 때 다층 TiO_2 (SPD) 층의 지배적인 광산란 효과로 인해 가시 파장에서 800 nm 이상으로 흡수가 확대된다. 흡광도는 더 큰 나노 입자로 구성된 추가 산란층에 의한 빛 산란 때문에 가시광선에서 근적외선 범위의 흡수를 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0170] 도 4의 (a), (b) 및 (c)는 10 μM 농도에서 다양한 용매 내에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 흡수 스펙트럼을 비교한 것이다. 해당 데이터는 표 1에 나타내었다. 다양한 농도(1 μM ~ 10 μM)의 CHCl_3 용액에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 흡수 스펙트럼은 도 4의 (d), (e) 및 (f)에 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하고, 몰 흡광 계수(ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)는 흡광도 대 농도 플롯의 기울기를 사용하여 계산하였다.

표 1

Compound	$\lambda_{\max}$ (nm)	Emission (nm)	ϵ^a ($M^{-1}cm^{-1}$)	E_{oxid}^b (V)	HOMO ^b /LUMO ^c (eV)	Optical band gap ^d (eV)	Theoretical band gap ^e (eV)
TPP	338 ^f 336 ^g 338 ^h	590 ^f 505 ^g 568 ^h	21 770	0.89	-5.91/-3.18	2.73	2.78
TPPS	350 ^f 350 ^g 352 ^h	628 ^f 575 ^g 629 ^h	37 700	0.65	-5.67/-3.24	2.43	2.13
TPPF	358 ^f 358 ^g 357 ^h	620 ^f 598 ^g 655 ^h	27 510	0.68	-5.70/-3.26	2.44	2.13

^a Molar extinction coefficients (ϵ).

^b The formal oxidation potentials (versus NHE) were internally calibrated with ferrocene and taken as the HOMO.

^c LUMO was calculated by HOMO + Optical band gap.

^d Optical band gap calculated by the (ahv)²-energy of the absorption spectra of photosensitizers adsorbed on TiO₂ electrode.

^e Theoretical values at the B3LYP/6-31G(d) level.

^f Compound was measured in 10 μ M of CHCl₃.

^g Compound was measured in 10 μ M of Toluene.

^h Compound was measured in 10 μ M of THF.

흡수 $\lambda_{\max}$ 에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 몰 흡광 계수는 각각 21,770 $M^{-1}cm^{-1}$, 37,700 $M^{-1}cm^{-1}$ 및 27,510 $M^{-1}cm^{-1}$ 인 반면 N719 염료의 몰 흡광 계수는 535 nm에서 14,700 $M^{-1}cm^{-1}$ 이다. 합성된 광감응제는 기존의 N719 염료보다 더 높은 몰 흡광계수를 보여준다. 10 μ M 농도의 다양한 용매에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 형광 방출 스펙트럼은 도 5에 나타내었다. 해당 데이터도 표 1에 요약되어 있다.

TPP, TPPS 및 TPPF가 $\pi-\pi^*$ 대역 내에서 여기되었을 때, CHCl₃에서 529 nm, 628 nm 및 620 nm, THF에서 각각 568 nm, 629 nm 및 655 nm에서 매우 약한 발광 최대값을 나타낸다. 한편, TPP, TPPS, TPPF는 각각 톨루엔에서 505 nm, 575 nm 및 598 nm에서 상대적으로 강한 최대 발광을 나타낸다. 이러한 현상은 합성된 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제가 톨루엔 용매에서 분자와 상대적으로 덜 얽히기 때문일 수 있다.

(10) 분자 오비탈 계산

광물리적 특성, 분자 구조 및 전자 분포를 더 이해하기 위해 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제의 HOMO 및 LUMO의 프론티어 분자 궤도를 계산하여 도 7에 나타내었다.

계산은 유기 광감응제의 HOMO가 트리페닐아민 그룹에 대해 비편재화되고 LUMO가 티오펜-시아노아크릴 그룹을 포

함하거나 포함하지 않는 피라진 유도체 그룹에 대해 비편재화되어 있음을 보여준다.

[0185] 유기 광감응제의 HOMO 및 LUMO를 조사한 결과 HOMO-LUMO 여기가 전자 분포를 페닐 아미노 단위에서 피라진 유도체 부분 또는 티오펜-시아노아크릴 부분으로 이동시키는 것으로 나타난다. 분자의 두 말단에서 잘 분리된 HOMO와 LUMO는 전자 여기에서 공여체에서 수용체로 전하 이동을 나타내는 도너-억셉터 화합물의 특징이다.

[0186] 따라서 광여기에 의해 유도된 전자 분포의 변화는 효율적인 전하 분리를 유도한다. 300-500 nm 파장 범위에서 이러한 광감응제에 의한 빛의 흡수는 트리페닐아민 공여체 그룹에서 피라진 유도체 수용체 또는 시아노아크릴 수용체 말단으로 전하 이동 및 TiO_2 의 전도대로 후속 전자 주입으로 이어질 것으로 예상된다.

[0187] (11) 전기화학적 특성

[0188] TiO_2 전극에 흡착된 TPP, TPPS, TPPF의 전기화학적 특성을 CV(Cyclic voltammetry) 분석을 통해 조사하였다. TiO_2 전극에 흡착된 광감응제 화합물의 CV를 얻기 위해 광감응제가 코팅된 TiO_2 전극을 작업 전극으로 코팅하였다. An Ag/AgNO₃ 전극과 Pt 와이어를 각각 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다.

[0189] 지지 전해질은 아세토니트릴 중 0.1M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로보레이트(TBATFB, tetrabutylammonium hexafluoroborate)이다. 페로센의 CV를 얻었고 페로세늄/페로센(Fc^+/Fc , ferrocenium/ferrocene) 산화환원 커플을 전위 기준으로 사용하였다. 광감응제 대 정상 수소 전극(NHE)의 전위는 전위 대 Fc^+/Fc 에 의해 보정하였다. 이에 상응하는 데이터를 표 1에 나타내었다.

[0190] TiO_2 전극에 흡착된 TPP, TPPS, TPPF의 CV는 도 6에 나타난 바와 같이, 트리페닐아민 유닛을 갖는 것으로, 각각 0.89 V, 0.65 V 및 0.68 V 영역에서 산화 웨이브를 나타낸다. HOMO 값은 LUMO 및 광학 밴드 갭에서 계산된다. TPPS 및 TPPF에서 LUMO는 주로 피라진 유도체 그룹을 통해 티오펜-시아노아크릴산 유닛 내에서 주로 국한되지만, TPP의 LUMO는 주로 피라진 유도체 그룹에 국한된다. 따라서 HOMO-LUMO 여기는 전자 밀도를 트리페닐아민에서 피라진 유도체 그룹 또는 시아노아크릴산 그룹으로 이동할 수 있다.

[0191] 이러한 광감응제에 의한 광 흡수 후 TiO_2 층으로의 효율적인 전자 주입을 유도할 수 있다. 또한, 계산된 HOMO 및 LUMO 에너지를 TiO_2 의 전도대 가장자리와 산화환원 커플의 전위(redox couple, 도 7)와 비교하면, 모두 모두 I_3^-/I^- 산화환원 커플(- 4.8 eV 대 진공) 보다 더 네거티브 HOMO 에너지를 가지며, 이는 산화된 광감응제의 빠른 재생을 유도한다. TiO_2 의 전도대 TiO_2 (-4.0 eV vs. vacuum)에 비해 더 많은 양의 LUMO 에너지가 여기된 전자를 효과적으로 주입시킬 수 있다.

[0192] (12) DSSC 디바이스의 광기전 성능(Photovoltaic performance)

[0193] TPP, TPPS 및 TPPF를 광감응제로 사용하는 DSSC 장치는 나노 다공성 TiO_2 전극, 전해질 및 Pt 상대 전극으로 제작하였다. 도 2는 차단층으로 콤팩트한 TiO_2 , 투명 TiO_2 , 산란층으로 분산된 TiO_2 로 구성된 다층형 나노다공성 TiO_2 전극(SPD)을 보여준다. 나노다공성 TiO_2 전극의 SEM 표면 이미지에서(도 8), 조밀한 구조와 양호한 표면 커버리지를 갖는 작은 입자(small grains)가 관찰된다. SPD 유형 TiO_2 전극의 단면 이미지에서 계산된 두께는 0.8 μm 의 콤팩트한 TiO_2 를 포함하는 약 20 μm 이다.

[0194] SPD형 TiO_2 전극에서 조밀한 하부층과 다공성 상부층의 형성이 관찰된다. 도 8의 (a)에서 나타난 바와 같이, 조밀한 TiO_2 에 의한 하부층에서 조밀하고 균일하게 형성된 박막의 형성은 TiO_2 의 작은 입자크기에 기인한 것으로 추정된다.

[0195] 도 8의 (b), (c), 및 (d)에서 SPD형 TiO_2 전극은 TiO_2 가 상부층으로 분산되어 있어 작은 응집체와 큰 입자를 나타내지만, 비교적 양호한 표면 피복을 보여준다. 이러한 다층 TiO_2 전극에서 광산란 효과를 관찰할 수 있다. 이 이미지에서 밝은 부분은 TiO_2 이고, TiO_2 주위에 분산된 어두운 부분은 함침된 광감응제이다. 기공 크기와 표면적 사이의 절충은 요오드화물/삼요오드화물 이온 종(iodide/tri-iodide ionic specie)을 TiO_2 매트릭스로 확산시키기 위한 충분한 공간을 제공하여 최대 변환 효율로 이어질 수 있다.

[0196] TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 기반으로 하는 DSSC 장치의 IPCE(Incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency) 스펙트럼은 도 9에 나타내었고, 관련 데이터는 표 2에 나타내었다. IPCE는 통과하는 전자의 수로 정의된다. 외부 회로를 입사 광자의 수로 나눈 값이며, 다음 식을 사용하여 계산된다.

$$[0197] \quad \text{IPCE} = \{(1240 \times J_{\text{sc}}) / (\lambda \times P_{\text{in}})\} \times 100$$

[0198] (여기서 J_{sc} (mA/cm²)는 단락 전류 밀도, λ (nm)는 여기 파장, P_{in} (mW/cm²)은 입사광 강도이다.)

[0199] 도 9는, TPP, TPPS 및 TPPF가 약 350 nm 내지 600 nm 영역에서 가시광을 광전류로 효율적으로 변환할 수 있음을 보여준다. TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제 기반 DSSC는 각각 410 nm에서 38.19 %, 450 nm에서 34.48 %, 440 nm에서 47.80 %의 최대 IPCE 값을 생성한다. 동일한 조건의 N719 염료의 경우 최대 IPCE는 500nm에서 47.35%이다. 이러한 결과는 최대 IPCE의 적색 편이가 이 세 가지 유기 광감응제의 흡수 스펙트럼과 일치하는 π -전자 접합 (π -electron conjugation)의 확장에 기인한 것이다.

[0200] DSSC 장치의 전력 변환 효율은 성능 매개변수, 개방 전압(V_{oc}), 단락 전류 밀도(J_{sc}) 및 필 팩터(FF)에서 획득하였다. P_{in} 과 P_{max} 는 각각 입사광 파워(100 mW/cm²)와 최대 파워 포인트를 나타낸다. 필 팩터계수는 V_{oc} , J_{sc} 및 P_{max} 에서 계산된다. 전력 변환 효율 및 필 팩터는 다음의 식으로 계산된다:

$$[0201] \quad \text{Power Conversion Efficiency } (\eta) = P_{\text{max}}/P_{\text{in}} = (I_{\text{max}} \times V_{\text{max}})/P_{\text{in}} = FF \times \{(I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}})/P_{\text{in}}\}$$

$$[0202] \quad \text{Fill Factor } (FF) = (I_{\text{max}} \times V_{\text{max}})/(I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}) = P_{\text{max}}/(I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}})$$

[0203] 도 10은, TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 사용하는 DSSC 장치의 J - V 곡선을 보여준다. 활성 면적이 0.40 cm²인 셀을 제작하고 세 가지 다른 광감응제(TPP, TPPS 및 TPPF)와 SPD 유형 TiO₂ 전극을 사용하여 DSSC 장치를 제작하였다. AM 1.5 조명에서 이러한 DSSC 장치의 J_{sc} , V_{oc} , FF , 및 η 값은 표 2에 나타내었다. 도 10 및 표 2에서 나타낸 바와 같이, TPPF 감응 셀은 2.64%(J_{sc} : 5.69 mA/cm², V_{oc} : 0.69 V, FF : 0.67)의 η 를 보여준다. 이들 DSSC의 전력변환효율은 광감응제에 따라 TPPF(2.64%) > TPP(1.80%) > TPPS(1.31%) 순이다.

표 2

	Maximum IPCE (%)	Wavelength (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	Fill factor	Efficiency (%)
SPD_TPP	38.19	410	0.72	3.84	0.65	1.80
SPD_TPPS	34.48	450	0.59	4.01	0.55	1.31
SPD_TPPF	47.80	440	0.69	5.69	0.67	2.64

[0205] 측정된 J_{sc} (TPP: 3.84 mA/cm², TPPS: 4.01 mA/cm², TPPF: 5.69 mA/cm²) 값은 IPCE 스펙트럼에 해당하는 3가지 광감응제를 기반으로 한다(도 9). 이러한 DSSC 장치의 더 큰 J_{sc} 는 TiO₂ 전극의 적색 편이 흡수 스펙트럼의 영향과 TPPF > TPPS > TPP의 순서로 IPCE 스펙트럼의 확장을 보여준다. 보조 링커-수용체(π -A')로 thiophene-cyanoacryl 그룹을 포함하는 D- π -A- π '-A'형 TPPF 및 TPPS는 확장된 공주게이션 그룹으로 인한 π '-A' 유닛으로 인하여 포함하지 않는 D- π -A형 TPP에 비해 향상된 J_{sc} 를 보여준다. 많은 요인들이 DSSC 장치의 V_{oc} 에 영향을 미칠 수 있다. 먼저 V_{oc} (TPP: 0.72 V, TPPS: 0.59 V, TPPF: 0.69 V)은 TiO₂ 전극에 흡착된 광감응제의 양에 영향을 받을 수 있다. TiO₂ 전극에 흡착된 TPP, TPPS 및 TPPF의 양은 각각 0.58 mmol/cm³, 0.46 mmol/cm³ 및 0.98 mmol/cm³이다. TiO₂ 전극에 흡착된 광감응제의 양은 50 mM NaOH 용액에서 광감응제를 탈착시켜 추정하였다.

[0206] 흡착되지 않은 TiO₂ 영역은 TiO₂ 전극에 흡착된 광감응제의 양이 감소함에 따라 증가한다. 흡착되지 않은 TiO₂ 면적의 이러한 증가는 산화환원 종(redox specie)이 TiO₂ 표면에 접근할 가능성을 증가시켜 TiO₂ 표면에서 I₃⁻

수용체 중과 전자 재결합을 허용한다. 따라서 TPPS와 TPPF는 동일한 이론적 밴드갭(2.13 eV)과 유사한 광학적 밴드갭을 가지지만 V_{oc} 에서는 큰 차이를 보인다.

[0207] TiO_2 전극에 흡착된 광감응제의 양이 증가함에 따라 V_{oc} 가 증가하는 것이 확인된다.

[0208] 또한, TPPF로 치환된 트리플루오로메틸기의 화학 구조는 분자간 응집을 방지하여 TiO_2 전극에 TPPF 흡착량을 증가시킬 수 있다. 이러한 화학구조를 갖는 TPPF는 V_{oc} 값뿐만 아니라 J_{sc} 값도 증가시켜 전체 효율을 증가시킬 수 있다.

[0209] 둘째, 밴드갭과 광감응제의 HOMO/LUMO 수준이 V_{oc} 에 영향을 미칠 수 있다. 표 1과 같이 TPP, TPPS 및 TPPF의 이론적 밴드갭은 각각 2.73 eV, 2.43 eV 및 2.44 eV이다. TPP, TPPS 및 TPPF의 흡수 스펙트럼 에너지를 기반으로 계산된 광학 밴드갭은 각각 2.69 eV, 2.36 eV 및 2.38 eV이다. TPP(0.72V)의 V_{oc} 값은 TPP의 계산된 밴드갭이 더 크기 때문에 TPPS(0.59V) 또는 TPPF(0.69V)보다 더 높다.

[0210] 그러나, TiO_2 전극에 흡착된 광감응제의 흡광도 스펙트럼에서 얻은 TPPF의 광학적 밴드갭은, TPPS와 TPPF가 2.13 eV의 동일한 이론적 밴드갭을 갖지만, TPPS보다 약간 높다. 즉, 이는 몰(molar) 흡착량과 광감응제의 화학 구조에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0211] (12) EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)

[0212] DSSC 소자의 광전지 성능에 대한 계면 전하 이동의 영향을 확인하기 위해 EIS 측정을 통해 계면 전하 이동 저항을 조사하였다. DSSC 장치의 EIS 측정값은 0.1Hz ~ 1MHz의 주파수 범위에서 -0.60V(즉, DSSC의 대략적인 V_{oc} 와 동일)의 어둠 속에서 기록된다. TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제를 사용하는 DSSC 장치의 Nyquist 플롯과 Bode 플롯은 각각 도 11과 도 12에 나타내었다. 상응하는 R_s , R_{1CT} , 및 R_{2CT} 데이터는 표 3에 나타내었다.

표 3

[0213]

	R_s	R_{1CT}	R_{2CT}	τ_e (ms) ^a
SPD_TPP	13.62	2.08	5.90	0.032
SPD_TPPS	14.36	5.66	22.56	0.188
SPD_TPPF	12.58	2.53	6.73	0.042

[0214] ^aThe electron lifetime(τ_e) of injected electrons in the TiO_2 films determining the frequency f_{peak} of the middle frequency peak using following equation, $\tau_e = 1/(2\pi f_{peak})$.

[0215] 표 3에서 R_s , R_{1CT} , 및 R_{2CT} 는 각각 직렬 저항(Series resistances), Pt/Electrolyte 계면의 전하 이동 저항, TiO_2 /Photosensitizer/Electrolyte 계면의 전하 이동 저항이다.

[0216] 세 종류의 유기 광감응제에 기초한 이들 DSSC 소자의 R_s 및 R_{1CT} 값에는 큰 차이가 없다. 그러나 TPPS 기반 DSSC 소자의 R_{2CT} 는 22.56 Ω 으로 특히 높은 값을 보여준다. TPP, TPPF보다 4배 이상 높다. 높은 R_{2CT} 는 DSSC 장치 기반 TPPS에서 FF의 나쁜 결과를 초래하여 이 장치의 모든 성능을 감소시켰다. TPPS에서 낮은 FF의 원인은 DSSC 장치 내부의 TiO_2 /Photosensitizer/Electrolyte 계면 문제에서 발견된다. TPPS와 TPPF의 R_{2CT} 및 FF 결과로부터, TPPF의 부피가 큰 트리플루오로메틸기가 DSSC 시스템에서 광감응제와 전해질 사이의 계면 전하 이동 저항(interfacial charge transfer resistance)을 감소시키는 데 도움이 될 수 있음을 확인하였고, FF 및 전력 변환율을 증가시키는 결과를 얻었다.

[0217] TiO_2 /광감작제/전해질 계면에 해당하는 주파수 영역의 피크 주파수(f_{peak})에서 파생된 전자 수명(τ_e) 값은 $\tau_e = 1/2\pi f_{peak}$ 에 따라 Bode 플롯(도 12)에 표시된다. 곡선 피팅에서 TPP, TPPS 및 TPPF의 전자 수명 값은 각각 0.032, 0.188 및 0.042ms이다. 전자 수명이 길수록 전해질에서 주입된 전자와 I_3^- 의 역재결합 반응이 더 효과적으로 억제된다. 이러한 합성된 TPP, TPPS 및 TPPF 광감응제의 전자 수명 값은 너무 낮아서 DSSC 장치의 성능

에 영향을 미치는 것으로 간주되지 않는다.

- [0218] TPP, TPPS 및 TPPF를 기반으로 하는 DSSC를 통한 캐리어의 전기적 역학을 추가로 탐색하기 위해 주파수에 따른 임피던스의 실수부(Z') 변화를 도 13의 (a)에 나타내었다. 이것은 (i) 스펙트럼의 특정 주파수에서 피크 포인트의 출현 및 (ii) 고주파에서 임피던스 곡선의 허수 부분이 서로 일치하는 것과 같은 TiO_2 흡착 광감응제의 몇 가지 중요한 특성을 제공한다.
- [0219] 도 13의 (a)에서 Z' 는 10 Hz에서 1×10^5 Hz까지의 작동 주파수에 대해 표시된다. 10Hz의 저주파에서 Z' 의 가장 높은 값은 TPP의 경우 17.6 Ω , TPPS의 경우 36.6 Ω , TPPF의 경우 20.3 Ω 인 것으로 나타난다. Z' 는 저주파 영역에서 주파수 독립적인 안정기 유형 동작을 나타내며 주파수가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 저주파의 계면 전하 캐리어가 TiO_2 가 흡착된 광감응제의 입자 경계에 갇히기 때문에 발생하며, 인가된 전기장에 반응하여 쉽게 이완될 수 있다. 이는 계면 상태의 시간 상수 및 주파수에 따른 용량이 초과되어 TiO_2 가 흡착된 광감응제의 전도에 기여할 수 있다.
- [0220] 반면에 Z' 는 TiO_2 -흡착 광감작제의 전도도 증가를 나타내는 중간 주파수 영역에서 주파수 종속 분산 특성을 나타낸다. 마지막으로 더 높은 주파수에서 Z' 의 모든 스펙트럼은 매우 작은 값으로 병합되어 TiO_2 의 감소된 장벽 특성으로 인해 TiO_2 흡착된 광감응제의 입자 경계 계면에서 공간 전하 분극의 방출 가능성을 나타낸다.
- [0221] 공간 전하 분극의 존재는 샘플의 낮은 주파수에서 관찰된 높은 Z' 값을 기반으로 예측된다. 또한, 더 높은 주파수(1KHz)에서 Z' 값은 함께 병합되고 주파수 독립적인 것으로 밝혀져 공간 전하의 방출 가능성을 시사한다.
- [0222] 주파수에 따른 임피던스(Z'')의 허수부의 변화는 도 13의 (b)에 나타내었다. 이 동작은 시스템에 공간 전하가 있음을 보여준다. Z'' 의 값은 주파수에 따라 증가하여 피크 값에 도달한다. 그런 다음 주파수가 추가로 증가함에 따라 감소한다.
- [0223] 피크 최대값의 왼쪽을 향한 영역은 장거리 이동을 나타내고 피크의 오른쪽을 향한 영역은 전하 캐리어의 국부적인 움직임을 나타낸다. TPP, TPPS 및 TPPF의 피크 주파수는 각각 4910 Hz, 512 Hz 및 3820 Hz이다. Z'' 피크의 위치는 이완 주파수($f_{\max}$) 값을 표시한다.
- [0224] 이완 시간은 다음 관계식으로 추정할 수 있다: $\tau = 1/2 \pi f_{\max}$.
- [0225] TPP, TPPS 및 TPPF의 이완 시간은 각각 32 μs , 311 μs 및 41 μs 를 나타낸다. 도 13의 (b)와 같이 모든 곡선은 더 높은 주파수 영역에서 특정 주파수에서 병합된다. 이것은 더 높은 주파수에서 공간 전하 분극의 감소 때문일 수 있다.
- [0226] 도 13의 (c)는 주파수에 대한 커패시턴스 변화의 실제 부분을 보여준다. 주파수에 따른 정전 용량의 변화는 특정 주파수에서 TiO_2 나노 물질의 기공 내부로 전해질 이온 침투를 나타낸다.
- [0227] 더 낮은 주파수에서 전해질 이온은 TiO_2 나노물질 내부 깊숙한 기공에 접근할 수 있으므로, 따라서 커패시턴스가 증가한다. 그러나 고주파수에서 전해질 이온은 기공의 표면에만 접근하므로, 커패시턴스가 감소한다. 매우 높은 주파수에서 저항처럼 동작하고 커패시턴스는 주파수와 무관하다. 저주파에서 커패시턴스의 실수 부분은 시스템에 저장된 커패시턴스의 척도이다.
- [0228] 본 발명은, 엑셉터 또는 보조 헤테로사이클릭 링커-수용체의 변형에 따른 피라진 유도체(TPP, TPPS 및 TPPF)를 기반으로 하는 일련의 새로운 유기 광감응제를 성공적으로 합성하고 특성화하였다. 보조 링커-엑셉터(π -A')로서 티오펜 시아노아크릴(thiophene-cyanoacryl) 그룹을 포함하는 D- π -A- π -A'형 TPPS 및 TPPF는 확장된 공주게이션 그룹에 의해서 D- π -A 형 보다는 증감된 J_{sc} 를 나타낸다. 광감응제가 동일한 도너(D) 그룹과 동일한 보조 링커-엑셉터(π -A') 그룹을 가질 때 트리플루오로메틸-치환된 벤조피라진 광증감제(trifluoromethyl-substituted benzopyrazine photosensitizer, TPPF)가 비치환된 벤조피라진 광증감제(TPPS) 보다 우수한 V_{oc} , FF 및 전체 전환 효율(overall conversion efficiency) 값을 나타낸다.
- [0229] TPPF의 벌키한 트리플루오로메틸 구조가 광감응제의 응집을 방지하는 것으로 확인되므로, 유사한 구조의 TPPS에 비해 TPPF의 물 흡착량(molar adsorption amount)이 증가하였다. 이는 V_{oc} 의 향상과 TPPF 기반 DSSC 장치의

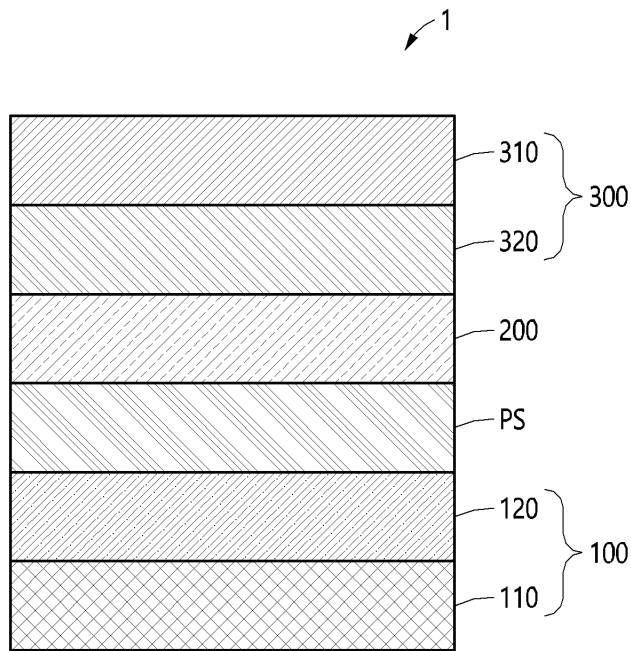
전반적인 성능에 영향을 준다. AM 1.5 조사(100 mW/cm^2)에서 세 종류의 광감응제를 기반으로 한 DSSC의 전체 변환 효율은 1.31% ~ 2.64%이다. 임피던스 분석의 실수부와 허수부의 주파수 의존성은 TiO_2 흡착 광감응제와 전해질의 계면 거동으로 해석된다.

[0230]

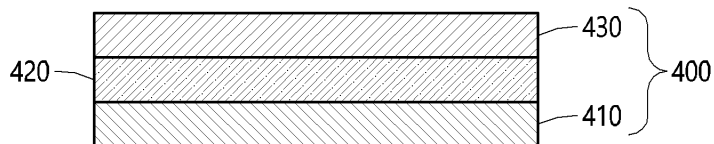
이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

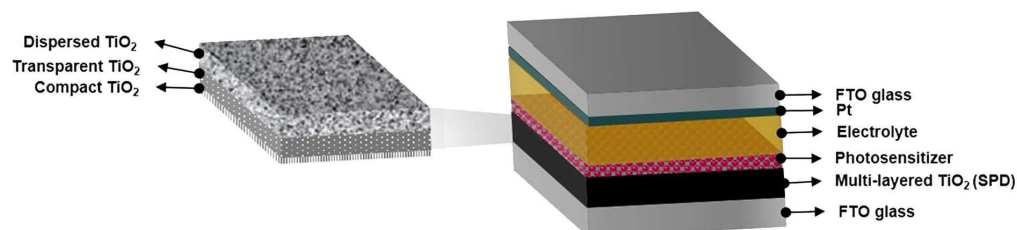
도면1b



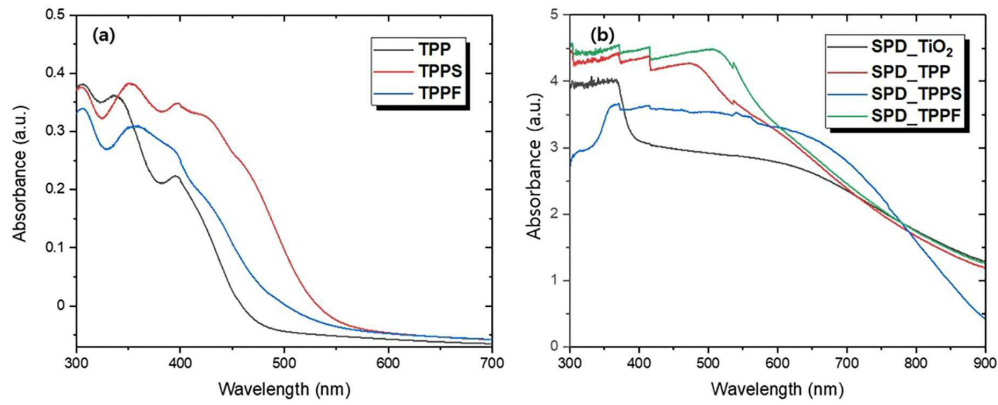
도면1a



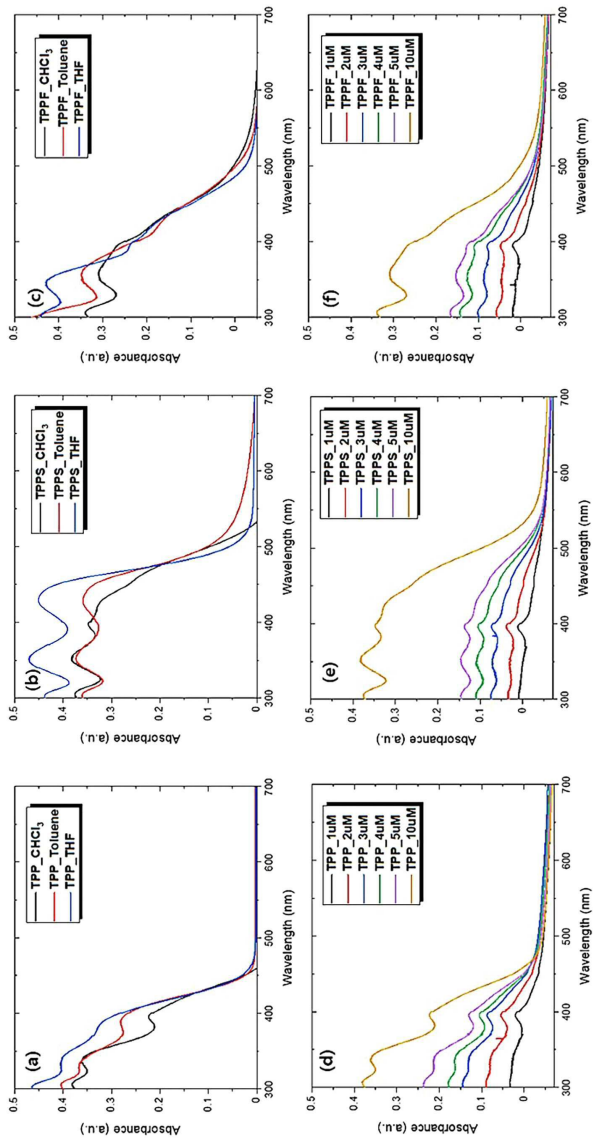
도면2



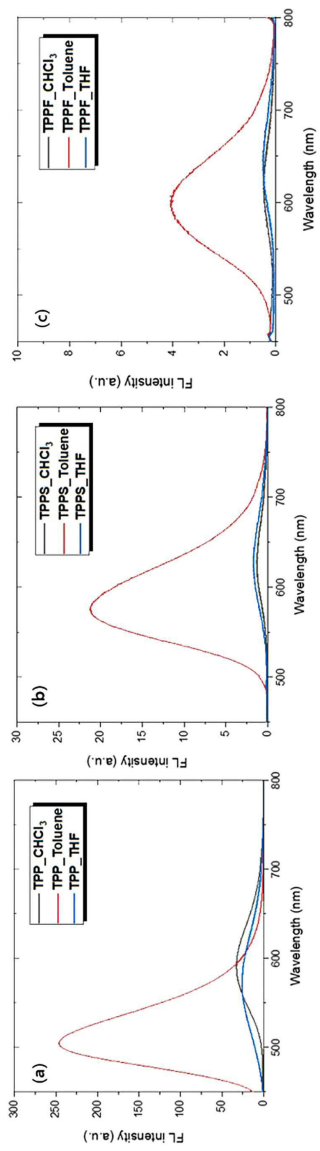
도면3



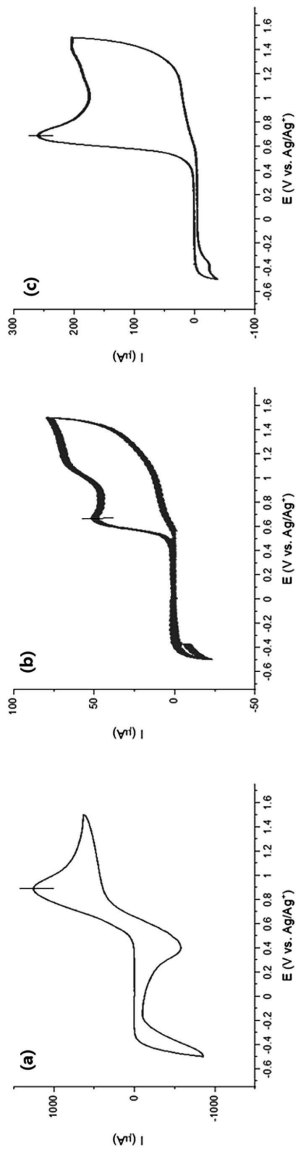
도면4



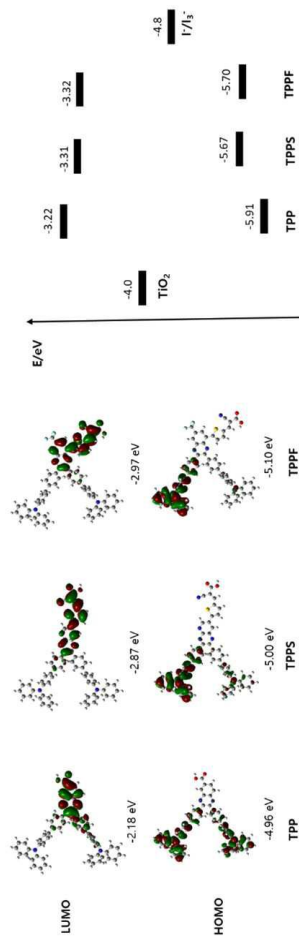
도면5



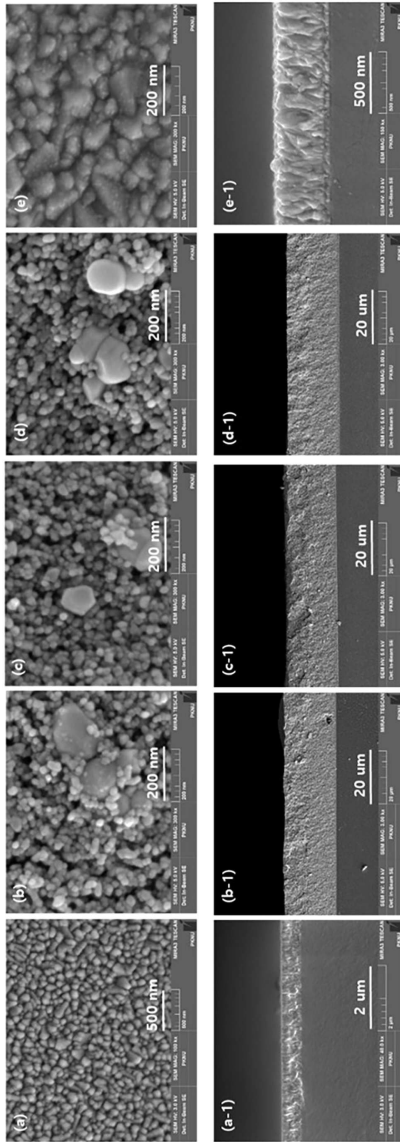
도면6



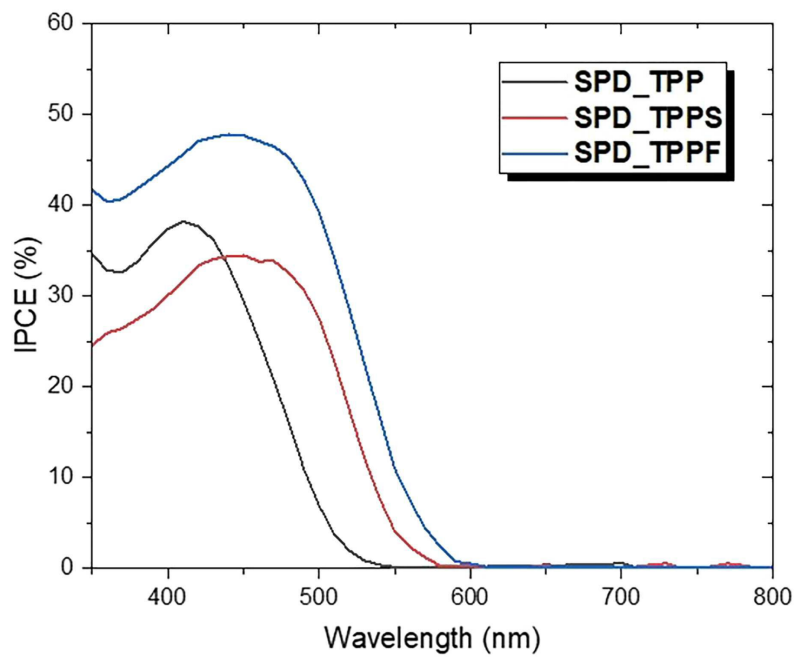
도면7



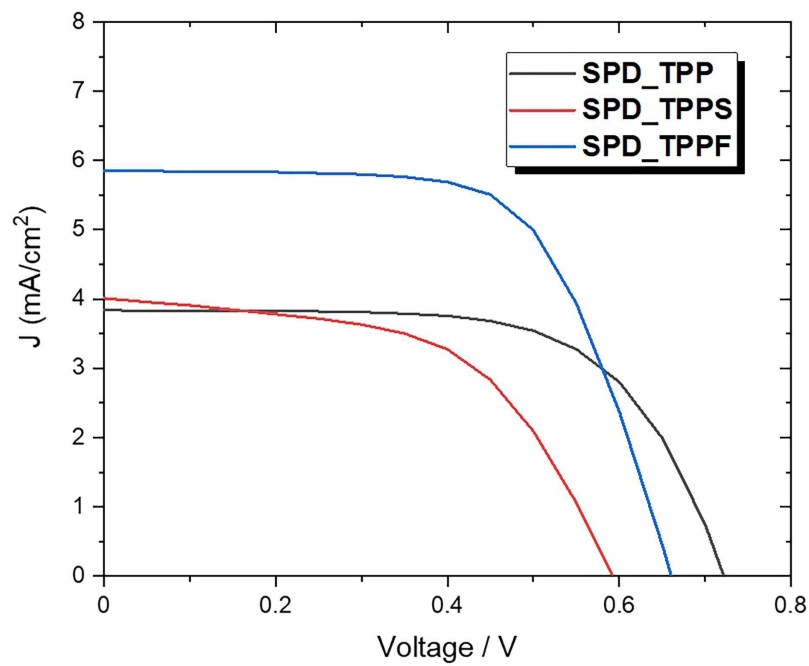
도면8



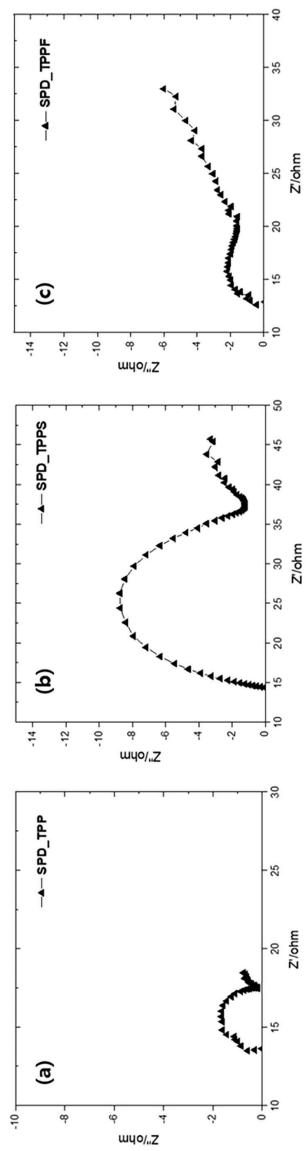
도면9



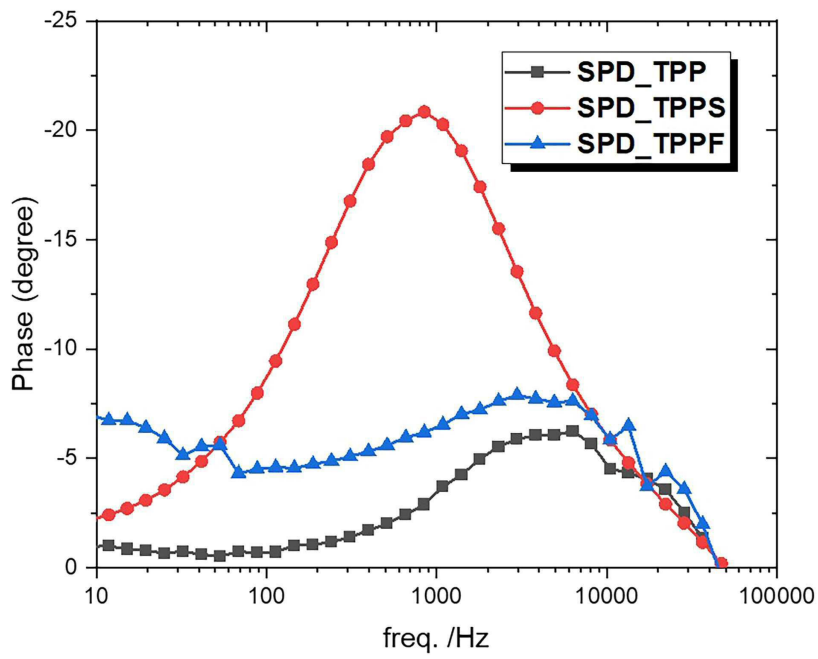
도면10



도면11



도면12



도면13

