



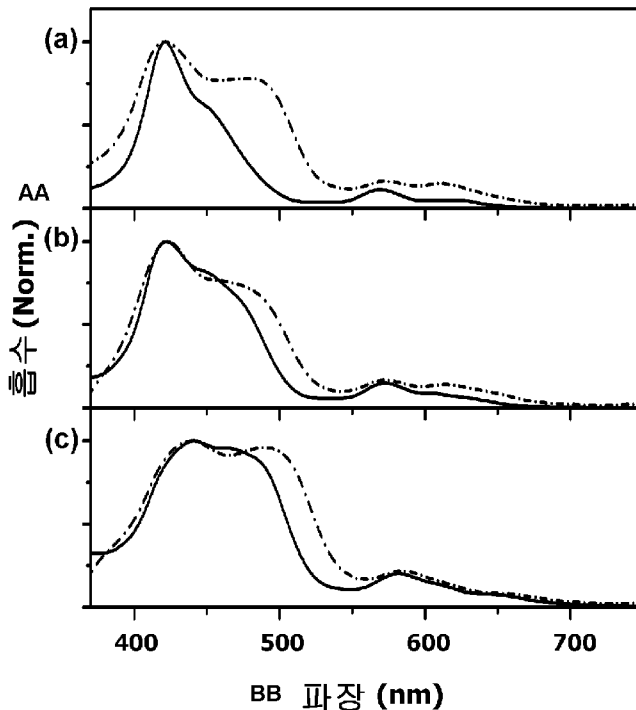
- (51) 국제특허분류: *C09B 62/036* (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002567
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 5일 (05.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0031855 2011년 4월 6일 (06.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교, 120-749 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김동호 (KIM, Dong Ho) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 잠원동 신반포 20 차 아파트 339-1104, 137-030 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 서울특별시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, 137-130 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: DYE FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 염료감응 태양전지용 염료 및 이를 함유하는 염료감응 태양전지

[Fig. 1]



AA ... Absorption

BB ... Wavelength

(57) Abstract: The present invention relates to a novel porphyrin derivative compound and a dye-sensitized solar cell including the same as a dye for the light-absorbing layer of a solar cell, and more specifically to a novel porphyrin derivative compound which has an electron donor-porphyrin-electron acceptor structure and is a novel zinc(II) porphyrin derivative, and a dye-sensitized solar cell including the same, wherein the novel porphyrin derivative compound has excellent photoelectric conversion efficiency and enables a photoelectric current to be generated in the visible light zone of a solar spectrum.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 포피린 유도체 화합물 및 이를 태양전지 광흡수층의 염료로 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 전자공여체-포피린-전자수용체의 구조를 가지며, 신규의 아연(II) 포피린 유도체인 것을 특징으로 하며, 태양 스펙트럼의 가시광 영역에서도 광전류의 생성이 가능하고, 광전변환효율이 우수한 신규의 포피린 유도체 화합물 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 공개:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 염료감응 태양전지용 염료 및 이를 함유하는 염료감응 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 포피린 유도체 화합물 및 이를 태양전지 광흡수층의 염료로 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 태양 스펙트럼의 가시광 영역에서도 광전류의 생성이 가능하고, 광전변환효율이 우수한 신규의 포피린 유도체 화합물 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 들어 지구 온난화의 주범으로 지목되는 이산화탄소의 배출량을 감소시키고 직면하는 에너지 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석 연료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 풍력, 원자력, 태양광 등의 자연 에너지를 활용하기 위한 광범위한 연구가 멀지 않은 장래에 고갈될 석유 자원을 대체하기 위한 연구로 진행되어 오고 있으며, 이 중 태양에너지를 이용한 태양 전지는 가장 환경 친화적이며, 다른 에너지원과는 달리 우리가 적절한 활용방법만 개발하면 자원이 무한하다.
- [4] 셀레니움(Se)을 이용한 태양전지가 1983년 개발된 이후로 최근에는 실리콘 태양 전지가 각광을 받고 있으나, 제작비용 측면에서 상당히 고가이기 때문에 실용화에는 한계가 있고, 전지효율이 아직은 상당히 부족하다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 비용이 저렴한 염료감응 태양전지의 개발이 여러 그룹에서 적극 검토되어 오고 있다.
- [5] 염료감응형 태양전지(DSSC)는 우수한 착색성과 용이한 공정성으로 인해 실리콘 기반 태양전지에 대한 경제적인 대안으로서 기대되는 차세대 태양전지이다. 염료 감응 태양 전지는 가시광선의 빛에너지를 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하는 메카니즘이며, 감광성 염료 분자 및 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광 전기화학적 태양 전지이다. 염료 감응 태양 전지는 투명한 전극으로 인해 건물 외벽 유리창이나 유리 온실 등에 응용이 가능하다는 이점이 있고 기존의 실리콘 태양 전지에 비해 제조 단가가 저렴하지만, 광전변환 효율이 낮아서 실제 적용에는 한계가 있다.
- [6] 광전 전류 변환효율은 태양빛의 흡수에 의해 생성된 전자의 양에 비례한다. 태양 전지의 효율을 증가시키기 위해서는 적절한 방법으로 태양빛의 흡수를 증가시키거나 흡착된 염료의량을 높여 전자를 더 많이 생성되게 하거나, 또는 생성된 여기전자가 전자-홀 재결합에 의해 소멸되는 것을 막아줄 수도 있다. 태양빛의 흡수를 높이기 위해 백금전극의 반사율을 높이거나, 산화물 반도체의

입자를 나노미터 수준의 크기로 제조하여 단위면적당 염료의 흡착량을 높일 수 있으며, 수 마이크로 크기의 반도체 산화물 광산란자를 섞어서 제조하는 방법 등이 개발되어 있다.

[7] 그러나 종래 방법으로는 태양 전지의 광전변환 효율 향상에 한계가 있으며, 따라서 효율 향상을 위한 새로운 기술 개발, 특히 광 흡수도가 높으며 동시에 광 흡수의 영역이 넓은 새로운 염료의 개발을 통한 광전변환 효율의 향상이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[8] 또한, DSSC에 사용되는 가장 효율적인 증감제는 루테늄(II) 폴리피리딜 착체로서 최대 11%의 전력변환효율을 제공하지만, 루테늄(II) 폴리피리딜 착체의 희소성과 환경문제로 인해 금속을 포함하지 않거나 저가의 금속을 사용하는 신규한 염료를 개발하고자 하는 노력이 이루어지고 있다.

[9] 이러한 염료들 중에서, 포피린은 우수한 광화학적, 전기화학적 안정성과 용이한 합성과정, 가시광 영역에서의 효과적인 태양에너지 흡수, 그리고 금속화반응을 통한 용이한 산화환원전위 제어 등의 장점으로 인하여 많은 주목을 받고 있다. 그러나, 루테늄(II) 폴리피리딜 착체에 비해 전반적인 전지성능은 여전히 낮은 상태로서, 이는 포피린이 자발적으로 응집체를 형성하려는 경향과 가시광 영역에서의 낮은 광 흡수능력이 낮은 효율의 원인이다. 따라서, 포피린의 이러한 문제점을 개선하여 전력변환효율을 향상시킨 신규의 포피린 염료 개발이 절실히 필요한 실정이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 종래 루테늄(II) 폴리피리딜 착체에 비해 낮은 광전변환효율과 포피린 유도체의 가시광 영역에서의 낮은 광 흡수능력을 개선한 신규의 포피린 유도체를 제공하는 것이다.

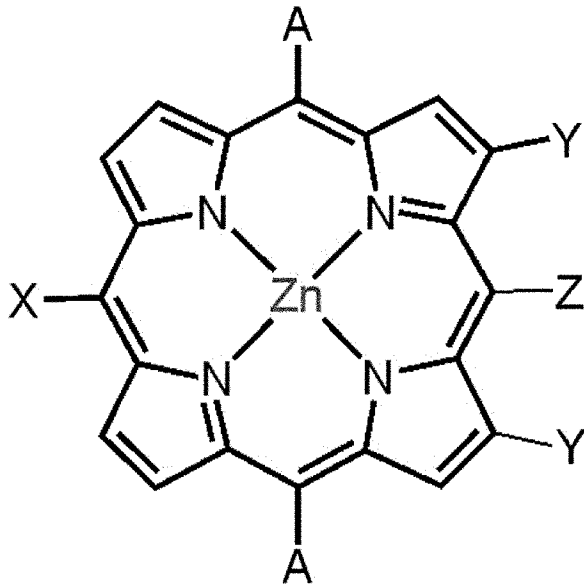
[12] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기의 포피린 유도체를 광흡수층의 염료로 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

[13]

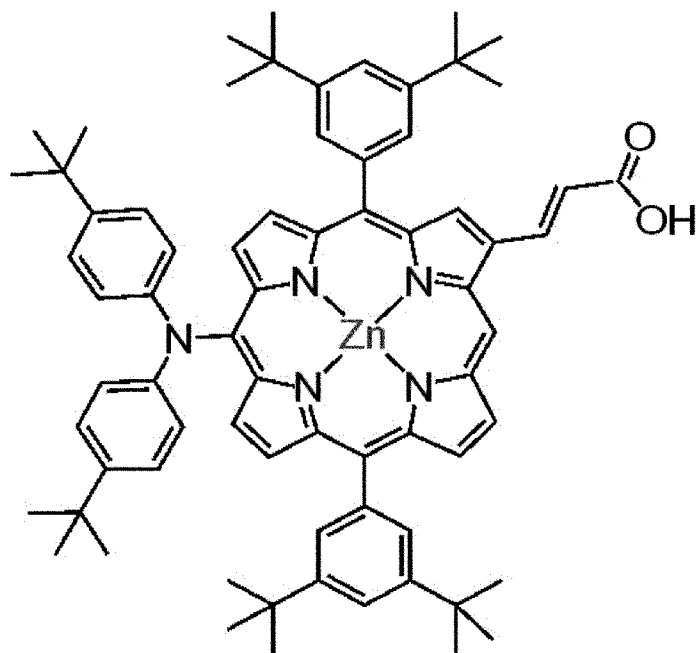
과제 해결 수단

[14] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 전자공여체-포피린-전자수용체의 구조를 가지며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 아연(II) 포피린 유도체를 제공한다.

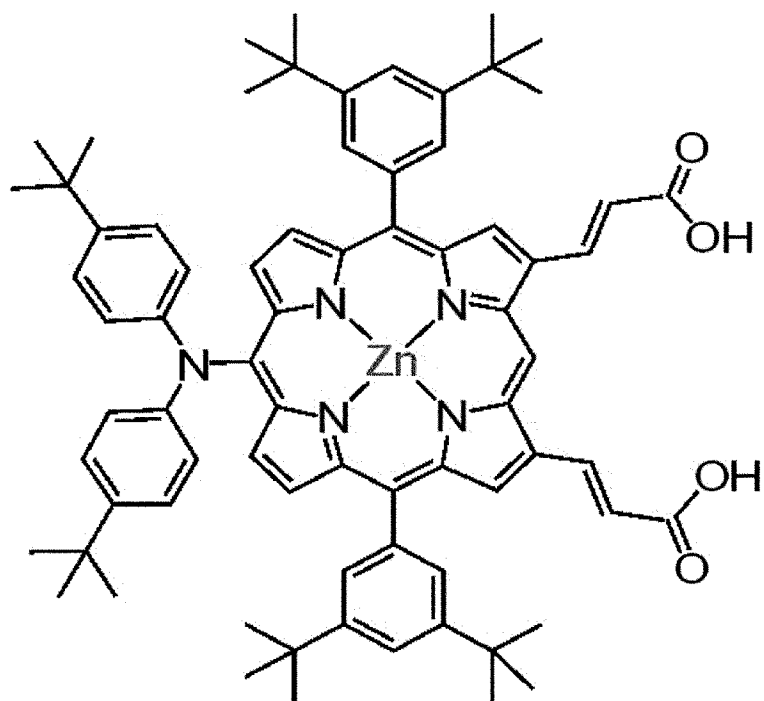
[15] 화학식 1



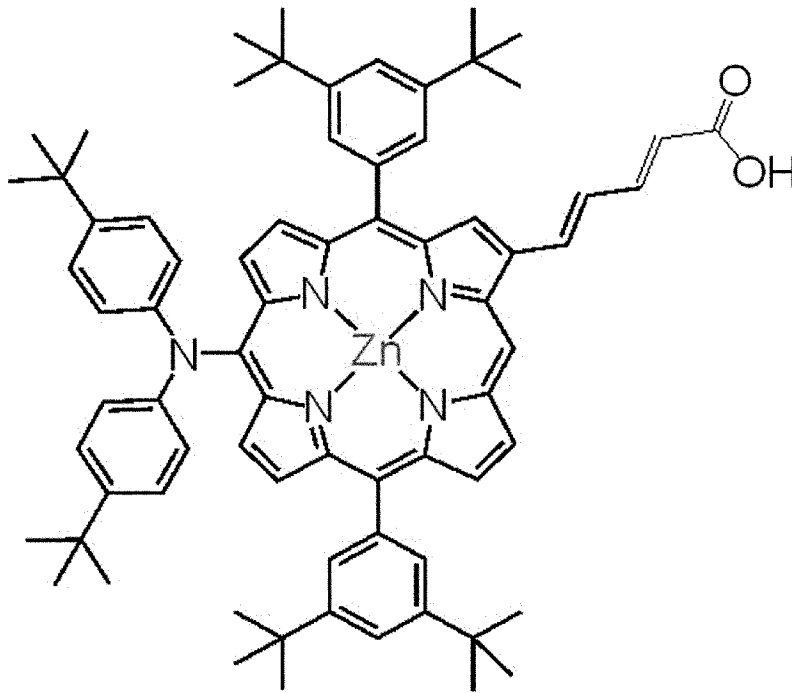
- [16] 상기 [화학식 1]에서,
- [17] 상기 X는 비치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이고,
- [18] 상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나, 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이며
- [19] 상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이고,
- [20] 상기 Z는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 X는 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 이고, 상기 Ar_1 과 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 각각 독립적으로 페닐기 또는 파라 위치에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며,
- [22] 상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 2개의 메타 위치 중 적어도 1개에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며,
- [23] 상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, $^*-CH=CH-COOH$, $^*-CH=CH-CH=CH-COOH$, $^*-CH=CH-(CH=CH)_n-COOH$ ($n=0$ 내지 10 사이의 정수)이며, 상기 * 부위에서 상기 [화학식 1]의 모핵에 연결되는 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 5]로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 포피린 유도체일 수 있다.
- [25] 화학식 2



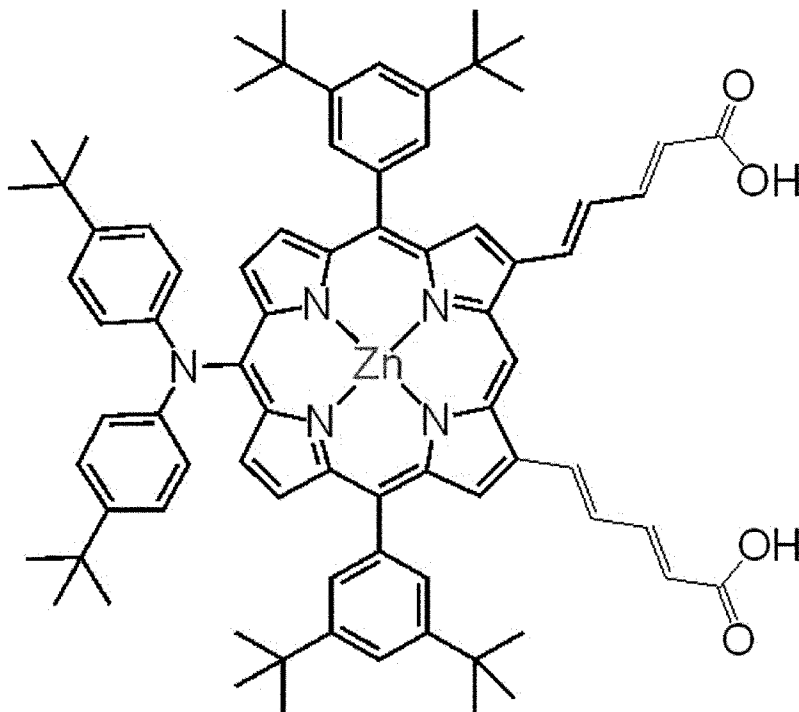
[26] 화학식 3



[27] 화학식 4



[28] 화학식 5



[29] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[30] 반도체 전극, 상기 [화학식 2], [화학식 3], [화학식 4], [화학식 5]의 포피린 유도체를 각각 포함하는 광흡수층 및 대향전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[31]

발명의 효과

[32] 본 발명에 따르면, 전자공여기를 가지는 비대칭 아연(II) 포피린 증감제가 TiO_2 표면상에서의 응집현상을 줄이고, 여기상태를 조정하며, 포피린 코어와 TiO_2 표면 사이의 전자적 상호작용을 강화시켜서 광 흡수 밴드가 확장되어 흡수 스펙트럼이 가시광 영역까지 확장되어 태양 스펙트럼의 가시광 영역에서도 광흡수가 가능하고, 종래의 포피린 유도체에 비하여 광전변환효율이 우수하여 고성능의 염료감응 태양전지의 제조가 가능하다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 메소 위치에 전자공여기가 부착된 β -기능화된 포피린 염료의 에탄올 내에서의 UV-Vis 흡수스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[35] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 포피린 염료의 에너지준위와 그에 따른 분자오비탈을 보여주는 그래프이다.

[36] 도 3a는 본 발명에 따른 포피린을 사용한 감응형 TiO_2 전지의 광전성능을 AM 1.5(100 mW/cm^2)를 사용하여 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

[37] 도 3b는 본 발명에 따른 포피린을 사용한 감응형 전지의 광전류 작용스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[38] 도 4a는 본 발명에 따른 태양전지의 에너지 변환효율을 나타내는 그래프이다.

[39] 도 4b는 본 발명에 따른 포피린 유도체를 포함하는 태양전지의 IPCE 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[40]

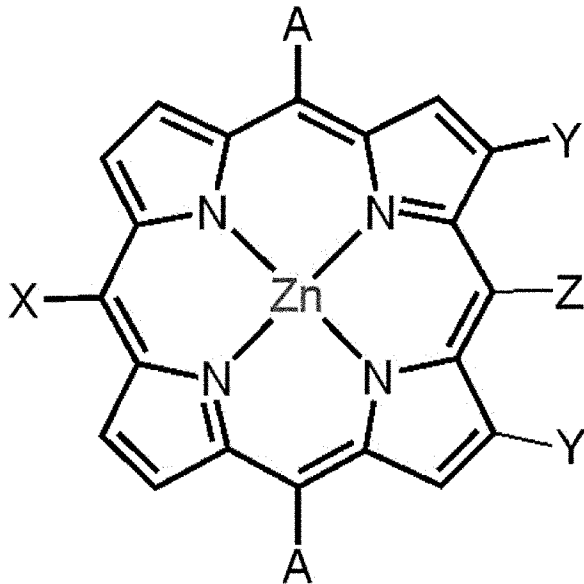
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[41] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[42] 본 발명은 메소-치환된 카르복시산 정착기(anchoring group)의 반대편에 위치한 포피린의 메소 위치에 디아릴아미노 전자공여기를 도입함으로써 푸시-풀 구조를 가지며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 신규한 아연(II) 포피린 화합물에 관한 것이다.

[43] [화학식 1]

[44]



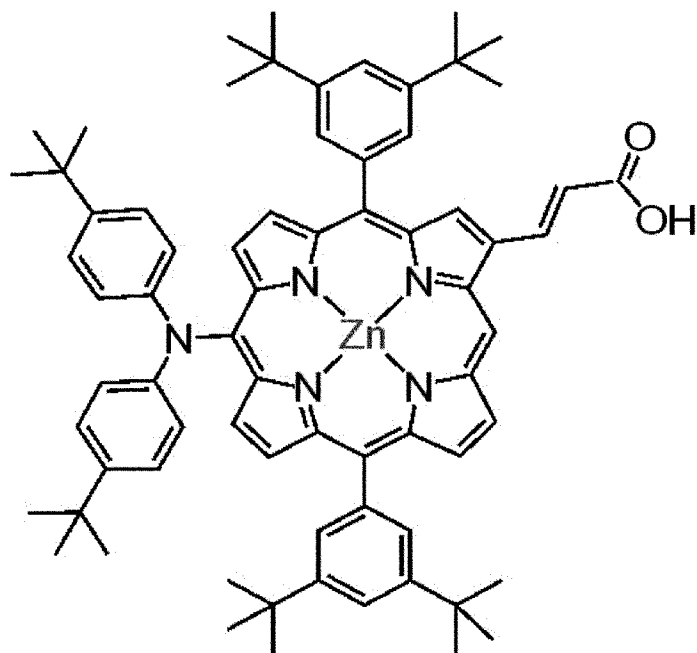
[45] 상기 [화학식 1]에서,

[46] 상기 X는 비치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이고, 상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나, 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이며, 상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이고, 상기 Z는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[47] 상기 X는 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 이고, 상기 Ar_1 과 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 각각 독립적으로 페닐기 또는 파라 위치에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며, 상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 2개의 메타 위치 중 적어도 1개에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며, 상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, $^*-CH=CH-COOH$, $^*-CH=CH-CH=CH-COOH$, $^*-CH=CH-(CH=CH)_n-COOH$ ($n=0$ 내지 10 사이의 정수)이며, 상기 * 부위에서 상기 [화학식 1]의 모핵에 연결될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지는 않으나, 상기 [화학식 1]의 포피린 유도체는 구체적으로 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 5]로 표시되는 포피린 유도체일 수 있다.

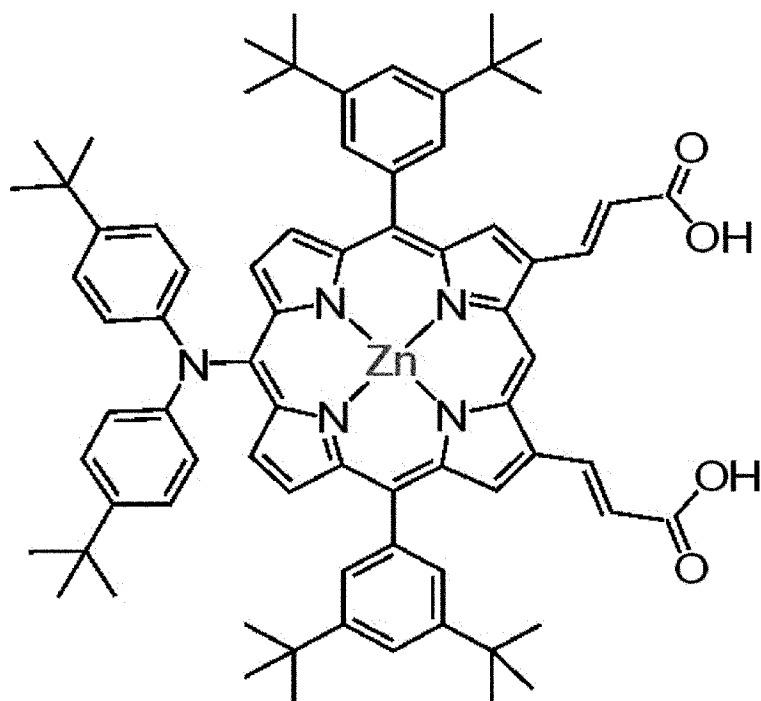
[48] [화학식 2]

[49]



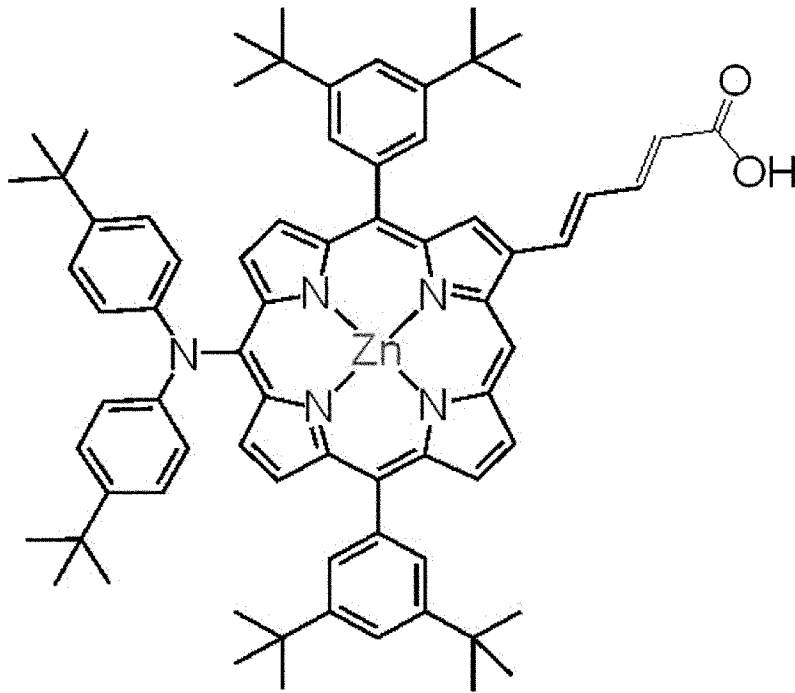
[50] [화학식 3]

[51]



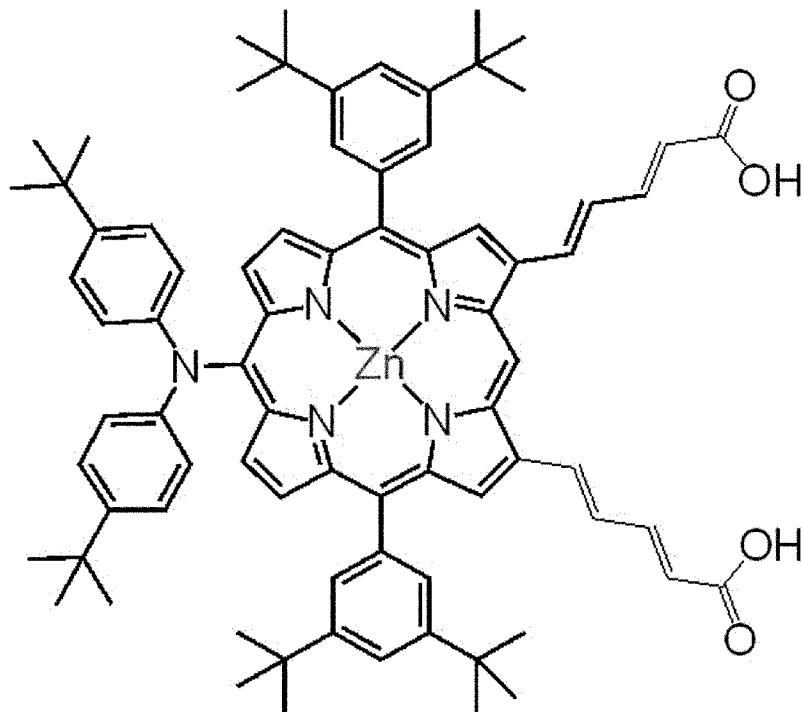
[52] [화학식 4]

[53]



[54] [화학식 5]

[55]



[56] 본 발명은 2-프로펜산 또는 2,4-펜타디엔산 정착기를 가지는 포피린 고리의 β -피롤 위치의 반대편에 위치한 포피린의 메소 위치에 비스(4-*t*-부틸페닐)아미노 전자공여기를 도입하여, 공여체-포피린-브릿지-수용체 구조를 가지는 아연(II) 포피린 염료인 것을 특징으로 한다.

[57] 본 발명은 반도체 전극, 상기 포피린 유도체를 포함하는 광흡수층 및 대향전극을 포함하는 염료감응 태양전지인 것을 특징으로 한다.

- [58] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 상기 포피린 유도체를 염료로 사용하고, 상기 광흡수층은 정전분무법을 이용하여, 직경 600-800 nm의 아나타제 나노입자로 구성된 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 포함하는 것을 특징으로 하며, 또한, 전지성능 저하의 원인이 되는 포피린 증감제의 TiO_2 표면상에서의 응집을 줄이기 위하여 케노디옥시콜린산(CDCA)을 공흡착제로 사용한 것을 특징으로 한다. 또한, TiCl_4 수용액을 사용하여 TiO_2 막을 후처리함으로써, 표면조도가 증가하도록 TiO_2 표면을 개질한 것을 특징으로 한다.
- [59] 상기 포피린 유도체에서 포피린의 측쇄로 도입된 카르복시산기를 정착기로 작용하여 TiO_2 표면상에 효과적으로 흡착되도록 하여, DSSC의 효율을 향상시킨다.
- [60] 상기의 특징에 의해서, 본 발명에 따른 포피린 유도체를 염료로 포함하는 염료감응 태양전지는 전자공여기를 가지는 비대칭 아연(II) 포피린 증감제가 TiO_2 표면상에서의 응집현상을 줄이고, 여기상태를 조정하며, 포피린 코어와 TiO_2 표면 사이의 전자적 상호작용을 강화시킨다. 포피린의 π -컨주게이션 경로가 확장되고 대칭성이 감소하게 되면, 흡수 밴드가 넓어지고 적색 편이되면서 소렛 밴드에 비해 Q 밴드가 강화된다. 이를 이용하여 광 흡수능력이 크게 개선된다.
- [61] 상기 [화학식 5]를 증감제로 사용했을 때 7.47 %의 전력변환효율이 얻어졌는데, 이는 동일한 조건에서 N3 염료를 사용한 경우인 7.68 %에 근접하는 값이다. 따라서, 포피린의 β 위치에 2 개의 정착기를 가지는 공여체-수용체 구조의 포피린 증감제를 사용하고 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 작업전극으로 사용하는 본 발명에 따르면 루테늄(II) 폴리피리딜 착체를 대체할 수 있는 DSSC의 개발이 가능하다.

[62]

발명의 실시를 위한 형태

- [63] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[64]

[65] <실시예>

[66] 제조예.

- [67] (1) 4-t-부틸피리딘(Aldrich), 아세토니트릴(Aldrich), 발레로니트릴(Aldrich), 구아니디늄 티오시나에이트(Aldrich) 및 H_2PtCl_6 (Fluka)는 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. H_2O 는 증류 및 여과(Milli-Q)를 통해 정제하였다. TiCl_4 (Fluka)는 0 °C에서 물로 희석(2 M)하여 저장용액을 제조한 후 냉장 보관하였고, FTO 코팅 유리판의 TiCl_4 처리시 다시 물로 희석(100 mM)하였다. 요오드(Aldrich)는 승화하여 정제하였다.

- [68] 시스-비스(이소-티오시아나토)-비스(2,2'-바이피리딜-4,4'-디-카르복실라토) 루테늄(II)(N3)과 TiO₂ 페이스트(Ti-Nanoxide HT)는 Solaronix에서 구입하였다.
- [69]
- [70] (2) 포피린 유도체 염료의 합성
- [71] 2-프로펜산 또는 2,4-펜타디엔산 정착기를 가지는 포피린 고리의 β-피롤 위치의 반대편에 위치한 메소 위치에 비스(4-*t*-부틸페닐)아미노기를 도입하여, 공여체-포피린-브릿지-수용체 구조를 가지는 [화학식 2], [화학식 3], [화학식 4], [화학식 5]로 표시되는 포피린 유도체를 합성하였다.
- [72]
- [73] (3) 합성에 1. [화학식 2]로 표시되는 화합물의 합성
- [74] 1) 5,15-bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin의 합성
- [75] meso-unsubstituted dipyrromethane (0.803 g, 5.49 mmol)와 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (2.036 g, 9.327 mmol)를 1000 ml RB에 넣고 CHCl₃ (730 ml)을 넣었다. 30분간 질소가스를 넣어 준 후 trifluoroacetic acid (1.07 ml, 13.99 mmol)을 넣고, 2 시간 동안 질소상태에서 Stirring 시켰다. 검붉은 색으로 변하면 p-chloranil (4.3 g, 17.48 mmol)을 넣고, CH₂Cl₂로 실리카 컬럼 크로마토그래피를 하였다. (수득률 58%)
- [76]
- [77] 2) 5,15-bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (48.67 g, 0.173 mmol)에 NBS를 반응시켜 Br을 치환시켰다.
- [78]
- [79] 3) 5,15-bis(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-10-(bis(4-*tert*-butylphenyl)amino)porphyrins의 합성
- [80] Br이 치환된 5,15-bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin에 bis(4-*tert*-butylphenyl)amine (48.67 g, 0.173 mmol), 90% NaH (28 mg, 0.42 mmol)을 100ml RB에 넣고, dry THF 5ml을 넣었다. 여기에 질소가스를 5분동안 넣어주었다. 그 후 DPEphos(8 mg, 0.015 mol), Pd(OAc)₂ (2.2 mg, 0.01 mmol)을 넣고, 5 시간 동안 질소상태에서 reflux시켰다. 그 후 CH₂Cl₂ / Hexane=1 / 4 eluent로 실리카컬럼크로마토그래피를 하였다. (수득률 78%)
- [81]
- [82] 4) 5,15-bis(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-10-(bis(4-*tert*-butylphenyl)amino)porphyrins (54.46 mg, 0.053 mmol)과 bis(pinacolato)diborane (67.54 mg, 0.266 mmol), dtbpy(1.42 mg, 0.0053 mmol)과 [Ir(cod)OMe]₂ (1.76 mg, 0.0027 mmol)을 질소상태에서 1,4-dioxane(4 ml)을 넣고, 72 시간 동안 reflux시켰다.
- [83]
- [84] 5) 1개 borylation된 포피린, 2개 borylation된 포피린 (40 mg, 0.034 mmol)에 [{Rh(cod)(OH)}₂] (1.53 mg, 0.0037 mmol)을 넣고 다섯차례 질소를 불어넣었다. Methyl acrylate (0.03 mL, 0.34 mmol)와 1,4-dioxane/water (1.5/0.15 ml)을 solvent로

사용하여 16 시간 동안 100 °C에서 stirring시키고 CH₂Cl₂로 희석한 후에, eluent (hexane / CH₂Cl₂)으로 컬럼하였다. (수득률 88%)

- [85] 그 후, CO₂Me를 hydrolysis 시켜 COOH로 만들기 위해 porphyrin methyl ester (31.0 mg, 0.028 mmol) 을 THF (2 ml)에 녹이고, ethanol (2 ml) 와 NaOH aq. (2.0 M, 1.5 ml) 을 넣고 질소상태에서 70 °C로 40 시간 동안 stirring 시켰다. 그리고 200 ml 물과 1.0M HCl을 넣으면 초록색의 고체상태가 되고, CHCl₃(x5)로 재결정하여 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 얻었다.

[86]

- [87] ¹HNMR (CDCl₃,250MHz) δ10.3(s,1H), 9.81-9.79(d,J=4.5Hz,1H), 9.33-9.31 (d,J=4.5Hz,1H), 9.23(s,1H), 9.20-9.18(d,J=4.5Hz,1H), 8.87-8.85(m,J=4.5Hz,4H), 8.04(s,2H), 8.00(s,2H), 7.81(s,1H), 7.79(s,1H), 7.26-7.23(d,J=4.5Hz,4H), 7.17-7.14 (d,J=4.5Hz,4H), 1.71-1.53(s,36H), 1.24-1.22(s,18H);;

- [88] MALDI-TOF : m/z calcd for C₇₁H₇₉N₅O₂Zn : 1098.3.

[89]

- [90] (4) 합성에 2. [화학식 4]로 표시되는 화합물의 합성

- [91] 1개 borylation된 포피린, 2개 borylation 된 포피린 (40 mg, 0.034 mmol) 에 2,4-pentadienoic acid 와 methyl ester (0.03ml, 0.34mmol) 을 1,4-dioxand/water solvent로 stirring 시키면 수득률이 82%가 나오고, gpc를 이용해서 side chain이 1개 치환된 [화학식 4]와 2개 치환된 [화학식 5]를 얻었다.

[92]

- [93] ¹HNMR (CDCl₃,250MHz) δ10.21(s,1H), 9.38-9.36(d,J=4.5Hz,1H), 9.20(s,1H), 9.05-9.03(d,J=4.5Hz,1H), 8.94-8.92(m,J=4.5Hz,4H), 8.72-8.75(d,J=4.5Hz,1H), 8.07 (s,2H), 8.06(s,2H), 7.81-7.79(d,J=4.5Hz,1H), 7.65(s,1H), 7.64(s,1H), 7.25-7.23 (d,J=4.5Hz,4H), 7.18-7.16(d,J=4.5Hz,4H), 6.56-6.54(d,J=4.5Hz,1H), 1.61-1.50 (m,36H), 1.24-1.22(m,18H);

- [94] MALDI-TOF : m/z calcd for C₇₃H₈₁N₅O₂Zn : 1125.2.

[95]

- [96] (5) 합성에 3. [화학식 5]로 표시되는 화합물의 합성

- [97] 1개 borylation된 포피린, 2개 borylation 된 포피린 (40 mg, 0.034 mmol) 에 2,4-pentadienoic acid 와 methyl ester (0.03ml, 0.34mmol) 을 1,4-dioxand/water solvent로 stirring 시키면 수득률이 82%가 나오고, gpc를 이용해서 side chain이 1개 치환된 [화학식 4]와 2개 치환된 [화학식 5]를 얻었다.

- [98] ¹HNMR (CDCl₃,250MHz) δ10.27(s,1H), 9.37(s,2H), 9.31-9.33(dd,J=4.5Hz,4H), 8.85-8.87(d,J=4.5Hz,2H), 8.30-8.35(dd,J=4.5Hz,2H), 8.05(s,4H), 7.81(s,2H), 7.65-7.63 (dd,J=4.5Hz,2H), 7.15-7.12(d,J=4.5Hz,4H), 7.01-6.99(d,J=4.5Hz,4H), 6.51-6.57 (d,J=4.5Hz,2H), 1.53-1.55(s,36H), 1.21-1.25(s,18H);

- [99] MALDI-TOF : m/z calcd for C₇₈H₈₅N₅O₄Zn : 1220.7.

[100]

- [101] 실시예 1. 본 발명에 따른 포피린 유도체 염료를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조
- [102] (1) 다기능성 메소세공 TiO_2 의 제조
- [103] 먼저, 정전분무용 TiO_2 분산용액을 제조하였다. 직경 600-800 nm의 메소세공 P25(Degussa) TiO_2 구체를 제조하기 위하여, 분쇄용 볼밀(Model UAM-015, Kotobuki)을 사용하여 10 wt% P25 TiO_2 를 에탄올에 분산하였다. 또한, 직경 600-800 nm의 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 제조하기 위하여, 0.3 mol의 아세트산을 실온에서 0.3 mol의 티타늄 이소프로폭사이드에 교반하며 적가하였다. 개질된 전구체를 약 30 분간 교반한 후, 격렬히 교반하면서 400 ml의 물에 최대한 빨리 가하였다. 흰색 침전이 즉시 형성되었다. 1 시간 동안 교반하여 가수분해 반응이 완료되도록 하였다. 6.2 ml의 65 % 질산을 가한 후, 얻어진 혼합물을 60 분 이내에 실온에서부터 80 °C까지 가열하고 1-2 시간 동안 해교(peptization)하였다. 얻어진 혼합물을 티타늄 압력용기에서 12 시간 동안 250 °C로 가열하였다.
- [104] 두 TiO_2 분산용액을 고전압 전원(BERTAN SERIES 205B)에 연결된 플라스틱 주사기에 채운 후, 전도성 FTO 기판(10 cm×10 cm) 상에 직접 전자 분무하였다. 금속 오리피스와 전도성 기판 사이에 15 kV의 전기장을 가하였다. 공급 속도는 주사기 펌프를 사용하여 35-30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 조절하였다. 넓은 면적에 걸쳐 균일한 두께를 얻기 위하여, 마이크로프로세서가 구비된 모션 제어시스템 상에 노즐과 기판을 위치시켰다.
- [105]
- [106] (2) 염료감응형 태양전지의 제조
- [107] DSSC 작업전극을 제조하기 위하여, 불소 도핑된 SnO_2 (FTO)전도성 유리 플레이트(TEC 8, Pilkington)를 10 분간 세척용액으로 초음파세척한 후 물과 에탄올로 헹구었다. 전기분무법을 이용, 세척된 FTO 유리 플레이트를 메소세공 P25 TiO_2 구체와 메소세공 아나타제 TiO_2 구체로 코팅하였다. TiO_2 코팅된 전극을 500 °C에서 30 분간 어닐링하였다. 어닐링된 TiO_2 층의 막두께를 Alpha-step 200 표면 프로파일러(Tencor P-10)로 측정하였더니 11-12 μm 이었다. 고투명성 상용 TiO_2 페이스트(Ti-Nanoxide HT, Solaronix)를 사용하여 투명한 TiO_2 막을 제조하였다. 투명한 TiO_2 층의 막두께는 약 4 μm 이었다. 제작된 작업전극을, 2 M TiCl_4 저장용액을 희석하여 얻은 0.1 M TiCl_4 수용액에 침지하였다. TiCl_4 처리 후, TiO_2 막을 탈이온수와 에탄올로 세척하고, 500 °C에서 30 분 동안 소결하였다. 80 °C에서 냉각시킨 후, 작업 전극을 포피린 염료 용액(0.2 mM 에탄올 용액)에 밤새(15-20 시간) 침지시켰다.
- [108] 상대전극을 제조하기 위하여, FTO 플레이트를 드릴링한 후, 탈이온수와 0.1 M HCl 에탄올 용액으로 10 분간 초음파 세척하였다. FTO 유리 플레이트를 세척한 후, H_2PtCl_6 용액(0.5 mM 이소프로판올 용액)을 FTO 유리 플레이트 상에 드롭코팅하고 400 °C에서 20분 동안 가열하여 상대전극을 제조하였다.

- [109] 염료가 흡착된 TiO_2 막(작업전극)과 Pt 상대전극 사이에 핫멜트 필름(Surlyn 1702, 25 μm 두께, Dupont)을 스페이서로 개재시킨 후 가열하여 샌드위치 형태의 전지를 제조하였다. 제조된 상대전극의 각 홀에 전해질용액(0.05 M I_2 , 0.3M LiI, 0.6 M 부틸메틸-이미다졸륨 아이오다이드, 0.5 M 4-t-부틸피리딘, 4:1 아세토니트릴/발레로니트릴 용액)을 넣고, 현미경 커버글래스와 설린(25 μm 두께)으로 홀을 밀봉하여 전해질용액이 새지 않도록 하였다.
- [110]
- [111] 실험에 1. 정상상태 흡수 및 형광 측정
- [112] UV-vis-NIR 분광계(Varian, Cary5000)를 사용하여 용액 내 및 투명 TiO_2 상에서의 정상상태 흡수스펙트럼을 얻었다. 정상상태 형광스펙트럼은 형광분광계(Hitachi, FL2500)를 사용하여 기록하였다.
- [113]
- [114] 실험에 2. 광전기화학 측정
- [115] AM 1.5 글로벌 필터가 장착된 인공태양광 장치(450 W, Oriel Co.)를 사용하여 DSSC의 전력변환효율(PCE)을 측정하였다. 입사광의 강도는 NREL 보정된 Si 태양전지(PV Measurements Inc.)를 사용하여 1 SUN(100 mW cm^{-2})으로 조정하였다. DSSC의 광전 특성은 전지에 외부 바이어스 전압을 가하고 그에 따른 광전류 생성량을 Keithley의 모델 2400 디지털 소스측정기로 측정하여 확인하였다. 광전류 생성을 위한 전압변화량과 지연시간은 각각 10 mV과 0.1 초였다. 전지성능은 3 개의 샘플에 대한 측정값을 평균하여 나타내었다.
- [116] 광전변환효율(IPCE)은 정전위기(potentiostat)(Keithley 2400 소스측정기)와 300 W 크세논램프(Oriel Co.), Spectrapro-150 모노크로메이터(Acton Research Co.)를 사용하여 400-800 nm 범위에서 측정하였다. 모노크로메이터의 출력측 슬릿에 400 nm 컷오프 필터를 부착하여 UV 광을 제거하였다. 각 파장에서의 광 강도는 보정된 전력측정기(LM-2 VIS, Coherent)를 사용하여 측정하였다.
- [117]
- [118] 실험에 3. 밀도범함수 이론 계산(Density Functional Theory Calculation, DFT)
- [119] Gaussian03 프로그램을 이용하여 슈퍼컴퓨터로 이론적 계산을 수행하였다. 모든 계산에는 밀도범함수이론(DFT) 방법과 Becke의 3변수 하이브리드 교환 범함수, 그리고 Lee-Yang-Parr의 상관 범함수(B3LYP)를 사용하였으며, 모든 원자에 대하여 6-31G(d) 기저집합을 적용하였다.
- [120]
- [121] 평가에 1. 정상상태 흡수/방출스펙트럼
- [122] 메소 위치에 전자공여기가 부착된 β -기능화된 포피린의 에탄올 내에서의 UV-vis 흡수스펙트럼을 하기 도 1에, 흡광계수와 흡수 및 방출스펙트럼 데이터를 하기 [표 1]에 나타내었다.
- [123] 표 1

[Table 1]

Compound	Soret	e ($\times 10^{-5}$, $M^{-1}cm^{-1}$)	Q-band	Emi (nm)	Γ , mol/mg TiO_2
화학식 2	421	1.74	569, 618	665	5.3
화학식 4	422	1.87	573, 607, 628	671	6.1
화학식 5	441	1.82	582, 609, 650	688	7.2

[124]

[125] 전자공여기의 속성은 증감제의 스펙트럼 특성과 광전 특성에 상당한 영향을 미친다. 일반적으로, 포피린은 약 400-450 nm에서 뚜렷하고 강한 Soret 흡수 밴드와 함께 약 500-650 nm에서 몇몇 중간 강도의 Q 흡수 밴드를 나타낸다. 본 발명에 따른 포피린 염료는 모두 400-500 nm 및 550-700 nm에서 π - π^* 천이에 따른 소렛 밴드와 Q 밴드를 보였다.

[126] 디아릴아미노기를 가지는 포피린의 흡수스펙트럼은 전자공여기가 없는 포피린에 비해 넓어진 소렛 밴드와 적색 편이된 Q 밴드를 보였다. 이러한 효과는 포피린 코어와 디아릴아미노기 사이의 전자적 상호작용에 의한 것임을 알 수 있다.

[127] 또한, 포피린 거대고리의 코어부분과 불포화된 정착기 사이의 전자적 상호작용이 π -컨주게이션 경로의 확장과 포피린의 대칭성 감소, 그리고 유연성의 증가를 통해 전자상태에 큰 영향을 준다. 특히, 강한 전자수용기가 부착된 올레핀 측쇄로 인해 흡수스펙트럼이 큰 영향을 받는다. β 위치에 연결된 올레핀 측쇄는 전자밀도가 포피린 부분에서 카르복시산 말단부로 분산되도록 해 준다.

[128] 결과적으로, [화학식 2] 화합물의 에탄올 내에서의 흡수스펙트럼은 넓어진 소렛 밴드와 함께 450-500 nm 영역에서 어깨 모양의 피크를 보였다. 측쇄가 2,4-펜타디엔산으로 치환된 [화학식 4] 화합물의 흡수스펙트럼 역시 이와 유사한 경향을 보였다. 그리고, [화학식 5] 화합물이 가장 뚜렷한 소렛 밴드의 피크 넓어짐과 적색편이를 보였는데, 이는 β 위치의 올레핀 측쇄가 포피린과 디아릴아미노기 사이의 전자적 상호작용을 효과적으로 매개한다는 것임을 알 수 있다. 이러한 점에서, 본 발명에 따른 포피린 염료는 특히, 녹색 영역에서의 광 흡수효율이 크게 증가한다.

[129]

[130] 평가에 2. TiO_2 상에의 흡착

[131] TiO_2 에 흡착된 본 발명에 따른 포피린의 분자적 구조를 확인하기 위하여, 고투명성 TiO_2 층을 이용하여 UV-vis 흡수스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 흡수스펙트럼을 순 TiO_2 층에 의한 흡수스펙트럼으로 보정하여 TiO_2 자체에 의한

효과를 제거하였다.

- [132] 하기 도 1에서, 감응형 박막 샘플(점선)의 흡수스펙트럼이 용액 내에서의 흡수스펙트럼(실선)보다 훨씬 넓어진 것을 알 수 있는데, 이는 TiO_2 표면에 흡착된 포피린 증감제들 사이의 분자적 상호작용 증가 때문으로 생각된다.
- [133] 흡착된 증감제의 표면점유율(Γ , mol/mg TiO_2)역시 DSSC의 효율에 중요한 영향을 미치는데, 이는 흡착량이 광 흡수능력과 직접적으로 관련될 수 있기 때문이다.
- [134] 표면점유율을 측정하기 위하여, 염료 용액(농도 약 $2 \times 10^{-4} \text{M}$)에 12 시간 동안 침지하여 제조한 포피린으로 개질된 TiO_2 층을 다시 THF/NaOH(aq) 혼합용매에 침지하였다. 혼합용매에 용해된 포피린의 흡광도와 TiO_2 층의 중량을 측정하여, TiO_2 에 흡착된 포피린의 총량을 계산하였다.
- [135] 상기 [표 1]에 제시된 표면점유율 값은 3 개의 포피린/ TiO_2 전극에 대한 측정값을 평균하여 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 같은 조건에서 루테늄(II) 폴리피리딜 착체(N3)의 TiO_2 에 대한 흡착량을 측정하였다.
- [136] 루테늄(II) 폴리피리딜 착체(N3)의 흡착량은 $8.7 \times 10^{-8} \text{mol/mg TiO}_2$ 으로, 이전에 보고된 값과 비슷하였다. β -기능화된 카르복시산을 하나 가지는 포피린인 [화학식 2]의 흡착량은 $5.3 \times 10^{-8} \text{mol/mg TiO}_2$ 이었다. 반면, [화학식 4]의 흡착량은 $6.1 \times 10^{-8} \text{mol/mg TiO}_2$ 로서, 짧은 브릿지를 가지는 포피린에 비해 13%가 많았다.
- [137] 따라서, 브릿지의 길이가 긴 경우, 포피린이 TiO_2 층에 부착함에 따라 이웃하게 되는 포피린 부분들 사이의 입체적 장애가 작아지는 것을 알 수 있다. [화학식 5]은 세 포피린 증감제 중 가장 높은 흡착량을 보였다. 이는 [화학식 5]가 β -위치에 컨주게이션 브릿지를 하나 더 가지기 때문이며, [화학식 4]보다 16% 높은 $7.3 \times 10^{-8} \text{mol/mg TiO}_2$ 의 표면점유율이 측정되었다.
- [138] 평가에 3. DFT 계산 및 에너지준위
- [139] 프론티어 분자오비탈과 주변 분자오비탈의 전자분포를 이해하기 위하여, B3LYP/6-31G(d) 수준에서 밀도범함수이론(DFT) 계산을 수행하였다.
- [140] 하기 도 2 및 [표 2]는 각 포피린 염료의 에너지준위와 그에 따른 분자오비탈을 보여준다.
- [141] 표 2
- [Table 2]

Compound	HOMO-1 (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO+1 (eV)	ΔE_{cal} (eV)
화학식 2	-5.22	-4.84	-2.53	-2.23	2.34
화학식 4	-5.28	-4.82	-2.48	-2.23	2.31
화학식 5	-5.50	-5.03	-2.99	-2.69	2.18

- [142] 포피린 고리에 전자공여기가 도입되자, 전자공여기가 없는 포피린에 비해

HOMO-LUMO 갭이 감소하였다. 포피린의 전자 흡수스펙트럼에서, Soret 밴드와 Q 밴드는 모두 π - π^* 천이에 따른 것으로서, Gouterman의 4-오비탈 모델, 즉 2 개의 π 오비탈(a_{1u} 와 a_{2u})과 2 개의 축퇴된(degenerate) π^* 오비탈(e_{gx} 와 e_{gy})을 이용하여 설명할 수 있다.

[143] 계산된 [화학식 2], [화학식 4] 및 [화학식 5]의 분자오비탈은 HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1의 전형적인 4 오비탈 특성을 나타낸다.공여기가 도입됨에 따라 a_{1u} 오비탈과 a_{2u} 오비탈 사이의 간격이 증가하였다. [화학식 4] (2.31eV)과 [화학식 2] (2.67 eV)를 비교하면, 다이아릴아미노 치환기를 전자공여기로 도입함에 따라 HOMO-LUMO 갭이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 LUMO는 조금 변화하는 데 비해 HOMO가 상당히 높아지기 때문이다. 이러한 현상은 β 위치에 디엔-브릿지된 카르복시산기를 하나 더 가지는 [화학식 5]에서 더 뚜렷하게 나타나며, π -시스템이 확장됨에 따라 HOMO-LUMO 에너지갭이 감소하는 것을 보여준다.

[144] 이것은 하기 도 1의 흡수 밴드에서의 적색편이와 일치하는 결과이다. HOMO 및 HOMO-1 에너지 준위의 경우 전자밀도가 주로 포피린 π -시스템과 디아릴아미노기에 분포된 반면, LUMO 및 LUMO-1 에너지준위에서는 전자밀도가 수용기 쪽으로 이동한다. 따라서, TiO_2 표면에 흡착된 포피린은 효과적인 전하전달을 가능하게 한다.

[145]

[146] 평가에 4. 다기능성 메소세공 P25 TiO_2 구체의 광전성능

[147] TiO_2 층에서의 전자 생성 및 재결합 과정이 높은 광전류밀도를 결정하는 중요한 단계이므로, 작업전극의 TiO_2 나노구조 역시 중요하다. 일반적으로, 투명한 전도상 산화막(TCO) 상에 작업전극을 제조할 때 표면적을 높이기 위하여 10-20 nm의 TiO_2 나노입자로 구성되는 TiO_2 막을 사용한다. 그러나, TiO_2 표면에 그래인 경계나 결함이 존재하는 경우 전자전달 속도가 감소하고 전하재결합 속도가 증가하므로, 크기가 작은 TiO_2 나노입자로 제조한 DSSC가 항상 높은 전력변환효율을 가지는 것은 아니다.

[148] 이러한 문제를 해결하기 위한 한 가지 방법은 나노튜브, 나노와이어 또는 나노섬유와 같은 1차원 나노구조를 사용하여 직접적인 경로를 제공함으로써 생성된 전하의 수집효율을 높이고 전하의 재결합을 낮추는 것이다. 그러나, 이러한 1차원 나노구조는 내부 표면적이 작아 염료 분자가 정착하기 어려운 단점이 있으며, 결국 전력변환효율이 제한적일 수밖에 없다.

[149] 전력변환효율을 높이기 위한 다른 방법은 큰 세공부피와 빠른 전자전달, 높은 표면적, 그리고 광전극 막에 의한 광산란효과의 여러 기능을 가지는 메소세공 TiO_2 구체를 사용하는 것이다. 세공부피가 큰 메소세공 TiO_2 구체는 전해질의 침투를 용이하게 하여 전하수집효율을 높이고 작업전극에서 신속한 전자전달이 가능하게 한다. 또한, 광산란효과와 TiO_2 층의 높은 표면적 역시 광 흡수능력과 염료 흡착량을 높일 수 있다는 점에서 바람직하다. 그러므로, 다기능성 메소세공

TiO₂구체는 광전변환효율을 크게 높여줄 것으로 기대된다. 이와 관련하여, P25(Degussa) 나노입자로 구성된 직경 600-800 nm의 메소세공 P25 TiO₂구체를 정전분무법에 의해 제조하여 작업전극으로 사용하였다.

[150] 정전분무된 광전극을 120 °C에서 (120 ton으로 12 분 동안) 핫프레싱하여 메소세공 TiO₂ 구체들 사이의 외부연결을 강화하였다. 프레싱 처리 후 세공부피가 약간 감소하였으나, P25 나노입자에 비해서는 여전히 높은 값으로서 전해질의 용이한 침투와 긴 전자확산경로를 제공할 수 있다.

[151] 포피린을 사용한 감응형 TiO₂ 전지의 광전성능을 AM 1.5(100 mW/cm²)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 3과 [표 3]에 나타내었다.

[152] 표 3

[Table 3]

Compound	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)	IPCE	
					Soret	Q-band
화학식 2	10.66	0.62	0.70	4.60	52.1 (450)	23.3 (580), 19.9 (620)
화학식 4	14.1	0.63	0.63	5.46	67.7 (470)	40.2 (580), 35.7 (620)
화학식 5	16.8	0.63	0.60	6.35	76.6 (490)	50.1 (590), 33.3 (660)

[153] 전력변환효율 η 는 다음 식에 따라 계산하였다.

[154] $\eta = J_{sc} \times V_{oc} \times ff$ (식 1)

[155] 위 식(1)에서 J_{sc} 는 단락 광전류밀도(mA/cm²), V_{oc} 는 개방전압(V), ff는 충전계수이다. β 위치의 치환체에 따라 전력변환효율이 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 디아릴아미노기를 갖는 포피린을 사용한 전지의 효율이 디아릴아미노 치환기가 없는 경우에 비해 훨씬 높았다.

[156] 짧은 브릿지를 갖는 포피린인 [화학식 2]의 경우, AM 1.5 표준조건에서 J_{sc} =8.64 mA/cm², V_{oc} =0.60 V, ff=0.68로, 전력변환효율 η 는 3.2%였다. 더 긴 브릿지를 갖는 포피린인 [화학식 4]를 사용한 TiO₂ 태양전지의 경우, J_{sc} =11.22 mA/cm², V_{oc} =0.60 V, ff=0.64로, 전력변환효율 η 는 4.22%였다. 2 개의 브릿지를 갖는 포피린인 [화학식 5]를 사용한 TiO₂ 태양전지의 경우, J_{sc} =11.43 mA/cm², V_{oc} =0.56 V, ff=0.68이었으며, 전력변환효율 η 가 4.36%로 가장 높았다.

[157] 반도체 표면에 형성되는 염료 응집체는 DSSC의 광전성능을 낮추는 주요원인 중 하나로 생각된다. 염료의 응집은 분자간 켄칭(Quenching), 즉 분자들이 TiO₂ 표면에 기능적으로 부착되지 못하여 필터로 작용하는 현상을 야기할 수 있으며, 이로 인해 전자주입효율이 크게 저하될 수 있다. 또한, 분자간 응집으로 인해 산화환원 쌍에 의한 증감제의 재생 역시 방해받을 수 있다. 이러한 응집을

줄이기 위한 한 가지 중요한 방법은 증감제가 흡착될 때 CDCA와 같은 공흡착제를 첨가하는 것이다.

- [158] 염료의 흡착시 2 당량의 CDCA를 가했을 때 전지의 전류밀도와 에너지 변환효율이 증가하는 것을 알 수 있다. CDCA는 분자 응집을 억제하고 이와 동시에 치밀한 증감제 층의 형성을 유도한다.
- [159] 태양전지의 효율을 더욱 높이기 위하여, 우리는 TiO_2 막을 TiCl_4 수용액으로 후처리하여 표면을 개질하였다. 이러한 후처리는 표면 조도를 증가시켜, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 면적의 감소에도 불구하고 염료의 흡착량을 증가시킨다. 또한, TiO_2 의 수용체 에너지 준위를 낮추어 전하주입효율을 높여주며, 전자의 수명을 상당히 연장하여 전자확산거리를 늘려준다.
- [160] TiCl_4 후처리와 관련된 I-V 관계를 상기 [표 3]에 나타내었다. 태양전지의 효율 증가는 주로 전류밀도의 증가에 의한 것이다. [화학식 5]를 사용한 감응형 전지의 경우, $J_{sc}=16.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.63 \text{ V}$, 충전계수 = 0.60으로, 최대효율은 6.35%였다. 그러나, 루테튬(II) 폴리피리딜 착체(N3)를 사용한 장치($\eta = 7.44 \%$)에 비해 전력변환효율은 여전히 낮다.
- [161] 이러한 특징은 IPCE 측정을 통해서도 확인되었다. 포피린을 사용한 모든 감응형 전지의 IPCE는 다음 식에 의해 계산하였으며, 광전류 작용스펙트럼을 하기도 3b에 도시하였다.
- [162]
$$\text{IPCE} = [1240(\text{eV nm}) \times J_{ph}(\text{mA/cm}^2)] / [\lambda(\text{nm}) \times \Phi(\text{mW/cm}^2)] \times 100 \text{ 식(2)}$$
- [163] 위 식(2)에서, J_{ph} 는 단색광 복사의 광전류밀도, λ 는 단색광의 파장, Φ 는 입사광의 광자강도이다. 작용 스펙트럼은 TiO_2 전극 및 에탄올 용액 내에서의 흡수스펙트럼과도 상관성을 보인다. 모든 포피린에서, 소렛 밴드영역은 디아릴아미노기가 없는 포피린에 비해 증가된 IPCE 값을 보인다.
- [164] 하기도 3b에서 보는 바와 같이, [화학식 2]와 [화학식 4]를 사용한 감응형 전지의 IPCE 값은 소렛 밴드 최대값에서 각각 52.1 %와 67.7 %, Q 밴드 최대값에서 각각 34.0 %와 45.4 %로 측정되었다. [화학식 5]를 증감제로 사용한 전지의 IPCE 스펙트럼은 최대값에서 소렛 밴드 최대값에서 76.6 %, Q 밴드 최대값에서 67.5 %의 IPCE 최대값을 보여, 피크가 충분히 넓지 않으면서도 N3의 68.2 %에 비해 높은 IPCE 최대값을 나타내었다.
- [165] 따라서, IPCE 최대값 역시 전력변환효율 값과 마찬가지로(도 3a) [화학식 2] (52.1%) < [화학식 4] (67.7%) < [화학식 5] (76.6%)의 순으로 증가함을 알 수 있다.
- [166]
- [167] 평가예 5. 다기능성 메소세공 아나타제 TiO_2 구체의 광전성능
- [168] TiO_2 막의 구조는 태양전지의 광전압, 충전계수 및 광전변환효율(IPCE)에 큰 영향을 준다. 자연계에서 TiO_2 는 루타일, 아나타제, 브루카이트와 같은 여러 형태의 결정상으로 존재한다. 이 중에서, 아나타제 상이 표면특성과 높은 전도성 밴드갭 에너지로 인해 가장 활성이 높은 TiO_2 결정상으로 확인된 바 있다.
- [169] 아나타제 막은 단위부피 당 표면적이 루타일 막에 비해 크므로, 염료의

흡착량이 증가하여 광전류가 증가하는 것이 확인되었다. 또한, 아나타제 TiO_2 는 밴드갭이 크고(3.2 eV, 루타일은 3.0 eV) 전도성 밴드갭 에너지가 높으므로, 동일한 전도성 밴드 전자밀도에 대하여 DSSC의 페르미 준위와 V_{oc} 를 증가시킨다. 한편, 작업전극으로서 사용되는 메소세공 P25 TiO_2 구체는 아나타제 상과 루타일 상이 8:2의 비율로 혼합된 형태로 존재한다. 따라서, 우리는 DSSC의 V_{oc} 값과 전반적인 성능 개선을 위하여, 아나타제 나노입자로 구성된 직경 600-800 nm의 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 정전분무법을 이용하여 제조하였다. 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 사용하여 작업전극을 제조한 후 120 °C에서 핫프레싱 TiO_2 구체들 간의 상호연결을 증가시켰다.

[170] 메소세공 아나타제- TiO_2 구체를 사용하여 제작한 [화학식 5] 화합물을 포함하는 염료감응형 전지는 $J_{sc}=18.36 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.71 \text{ V}$, 충전계수 = 0.57로, 7.47%의 최대 변환효율을 보였다(도 7a). 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 이용한 전지의 에너지 변환효율이 이처럼 높은 것은 J_{sc} 와 V_{oc} 값이 증가했기 때문이다. [화학식 5] 화합물을 포함하는 전지성능 7.47%는 루테늄(II) 폴리피리딜 착체(N3, $\eta=7.68 \%$)와 거의 같은 수준으로서 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 에너지변환효율이 매우 우수함을 알 수 있다.

[171] IPCE 스펙트럼을 하기 도 4b에 도시하였다. 메소세공 아나타제- TiO_2 구체를 사용함에 따라, 특히 Q 밴드 영역에서 광전류 작용스펙트럼이 상당히 개선된 것을 알 수 있고, 하기 도 4b에서 보는 바와 같이, [화학식 5] 증감제는 IPCE 스펙트럼의 향상으로 인한 J_{sc} 값의 증가로 인해 다른 증감제에 비해 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 결과적으로, [화학식 5]는 루테늄(II) 폴리피리딜 착체와 거의 동일한 수준의 넓은 광전류 작용스펙트럼을 보였으며, 광전류 작용값은 소렷 밴드 최대값에서 77.3 %, Q 밴드 최대값에서 67.5 %로 측정되었다.

[172]

산업상 이용가능성

[173] 이와 같이, 본 발명은 공여체-포피린-브릿지-수용체 구조를 기본구조로 하여, 메소 위치에 비스(4-t-부틸페닐)아미노기를 부착한 아연-포피린 염료인 것을 특징으로 하여, 본 발명에 따른 포피린의 흡수스펙트럼은 태양 스펙트럼의 중간 가시광 영역까지 확장되었다.

[174] 전자공여기가 없는 포피린과 비교했을 때 HOMO-LUMO 갭이 감소하였으며, DFT 계산 결과 공여기 부분의 HOMO와 수용기 부분의 LUMO에 전자밀도가 집중된 것으로 확인되었다. 이러한 특징은 포피린이 TiO_2 표면에 흡착될 때 전하전달 과정이 효율적으로 진행되도록 하는 데 있어 매우 유리한 것임을 알 수 있다.

[175] 또한, 본 발명에 따른 DSSC는 전반적인 성능을 개선하기 위하여, 순수한 메소세공 아나타제 TiO_2 구체를 작업전극으로 사용하였으며, 2 당량의 CDCA를

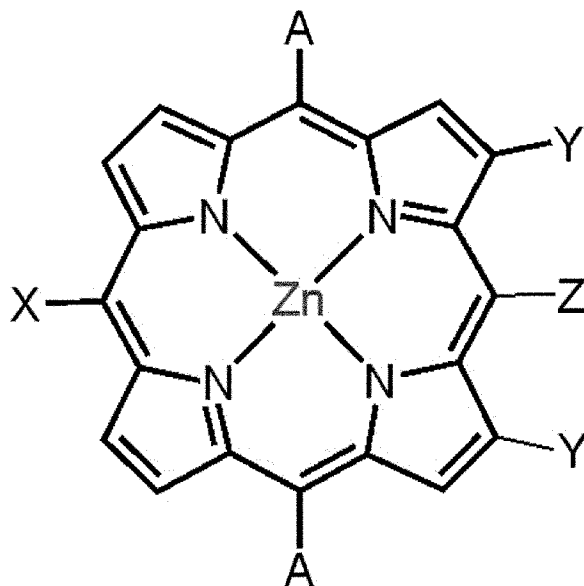
공흡착제로 가한 후, TiO_2 막을 TiCl_4 수용액으로 후처리하였다. [화학식 5]의 경우 가장 우수한 전지성능이 얻어졌는데, 변환효율이 7.47 %, 소릿 밴드에서의 최대 광전변환효율이 77.3 %이었다. 이러한 결과는 전자공여기로서 디아릴아미노기를 직접 연결하는 경우에 DSSC용 광흡수 염료로서 그 성능이 매우 뛰어남을 알 수 있으며, 또한, β -기능화된 포피린 염료는 태양 스펙트럼의 전체 가시광 영역에서 광전류를 생성할 수 있는 신규의 염료라고 할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

전자공여체-포피린-전자수용체의 구조를 가지며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 아연(II) 포피린 유도체.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,

상기 X는 비치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 12 내지 24의 디아릴아미노기이고,

상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나, 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬렌기이며

상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬기, 카르복실기 및 시아노기 중에서 선택되는 1종 이상으로 치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이고,

상기 Z는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 X는 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 이고, 상기 Ar_1 과 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 각각 독립적으로 페닐기 또는 파라 위치에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며,

상기 2개의 A는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 2개의 메타 위치 중 적어도 1개에 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기이며,

상기 2개의 Y는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, $^*\text{-CH=CH-COOH}$, $^*\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$,

$^*\text{-CH=CH-(-CH=CH-)}_n\text{-COOH}$ ($n=0$ 내지 10 사이의 정수)이며, 상기

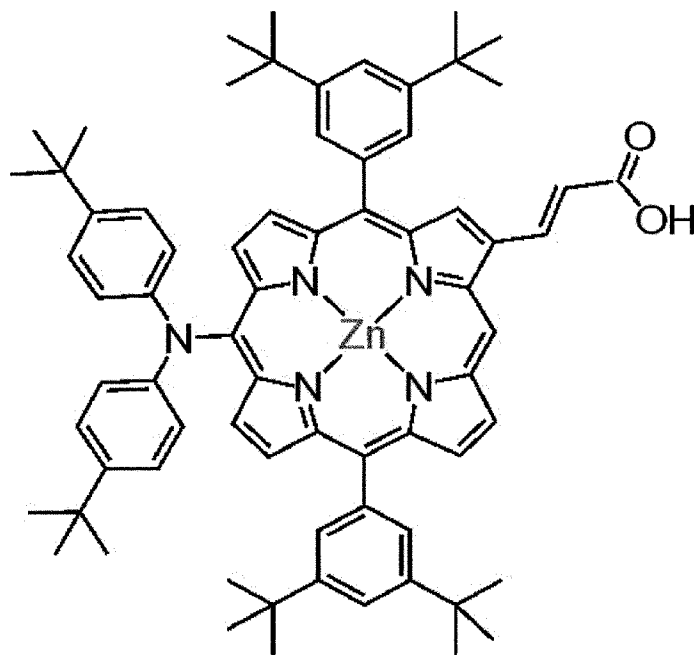
* 부위에서 상기 [화학식 1]의 모핵에 연결되는 것을 특징으로 하는 포피린 유도체.

[청구항 3]

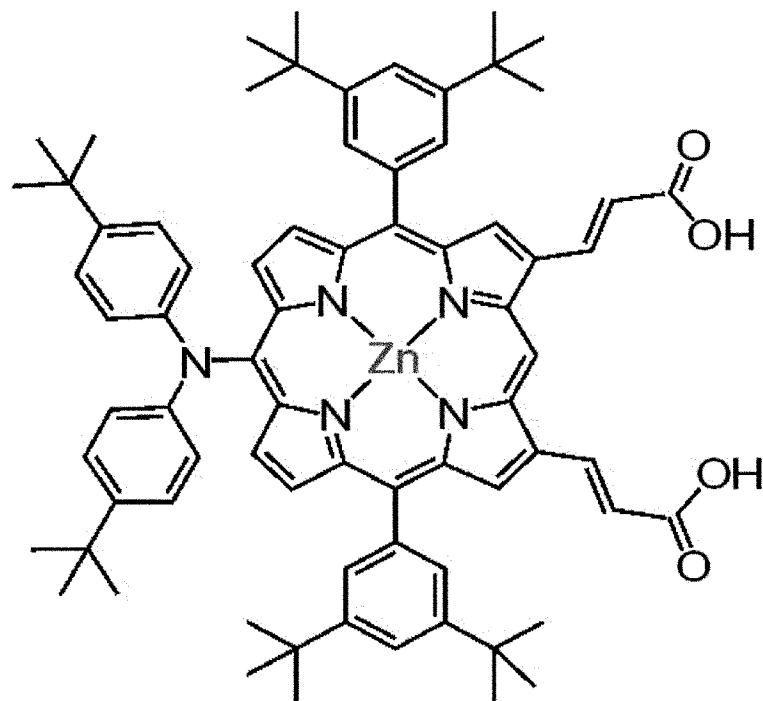
제 1 항에 있어서,

하기 [화학식 2] 내지 [화학식 5]로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 포피린 유도체.

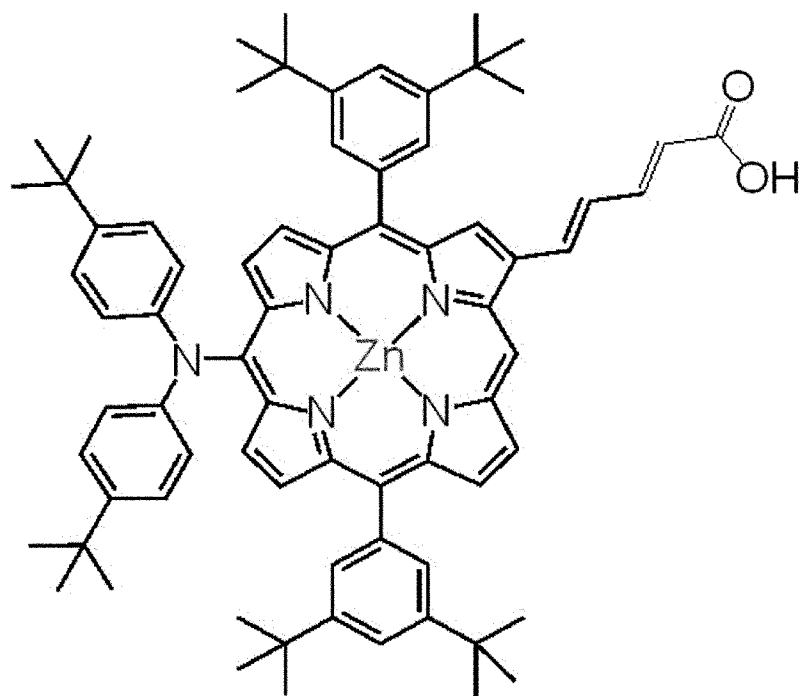
[화학식 2]



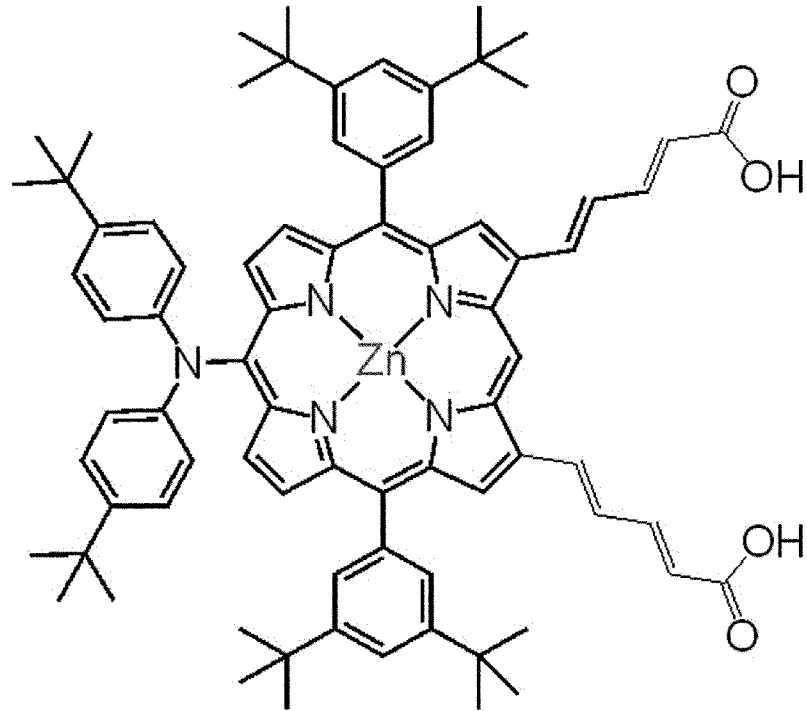
[화학식 3]



[화학식 4]



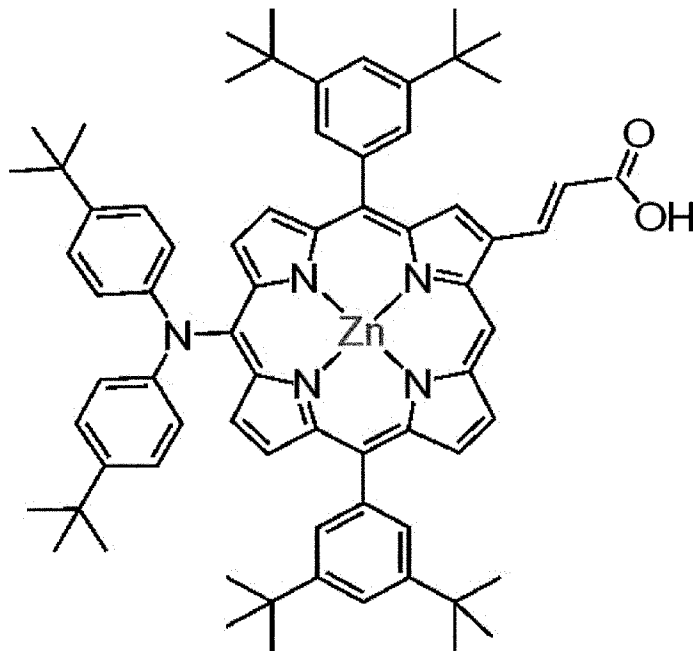
[화학식 5]



[청구항 4]

반도체 전극;

하기 [화학식 2]의 포피린 유도체를 포함하는 광흡수층
[화학식 2]

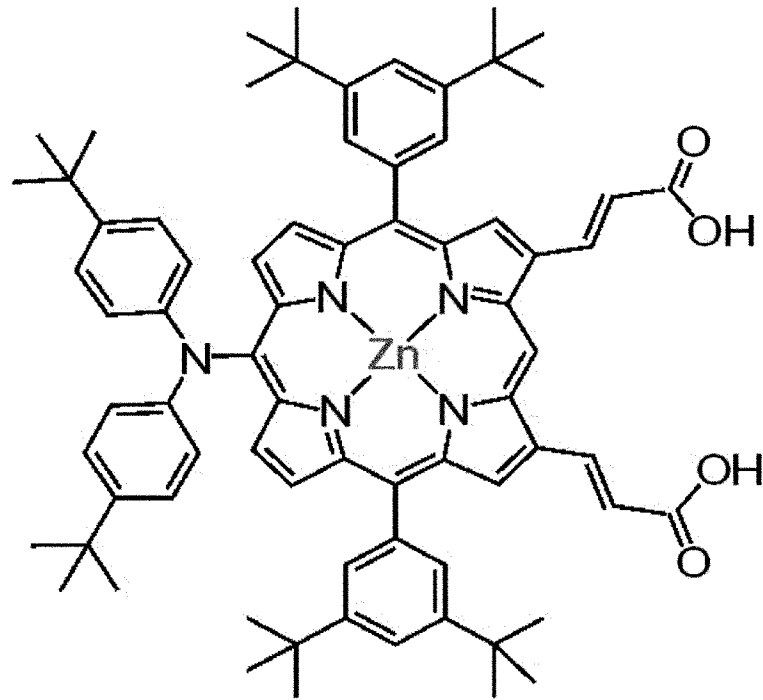


; 및 대향전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응
태양전지.

[청구항 5]

반도체 전극;

하기 [화학식 3]의 포피린 유도체를 포함하는 광흡수층
[화학식 3]



; 및

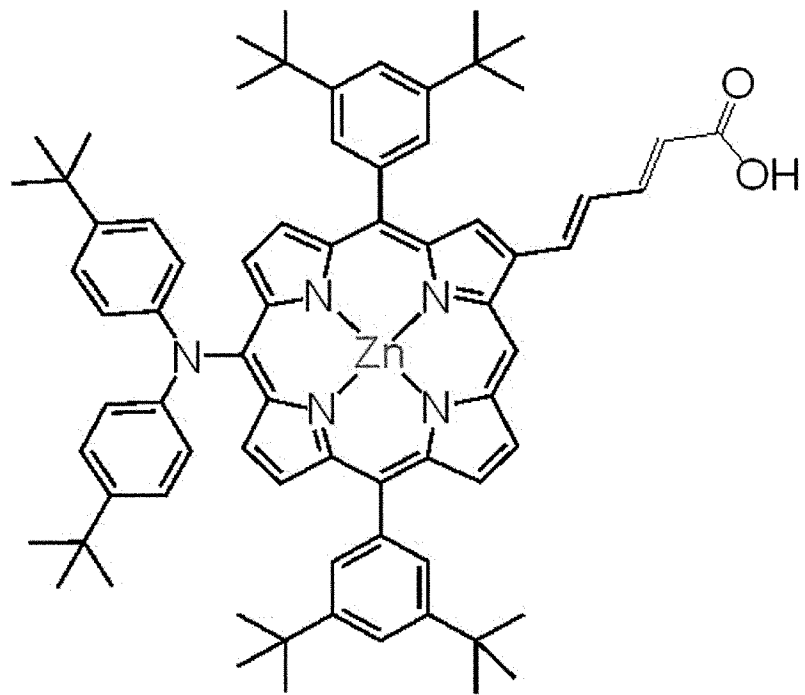
대향전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

[청구항 6]

반도체 전극;

하기 [화학식 4]의 포피린 유도체를 포함하는 광흡수층

[화학식 4]



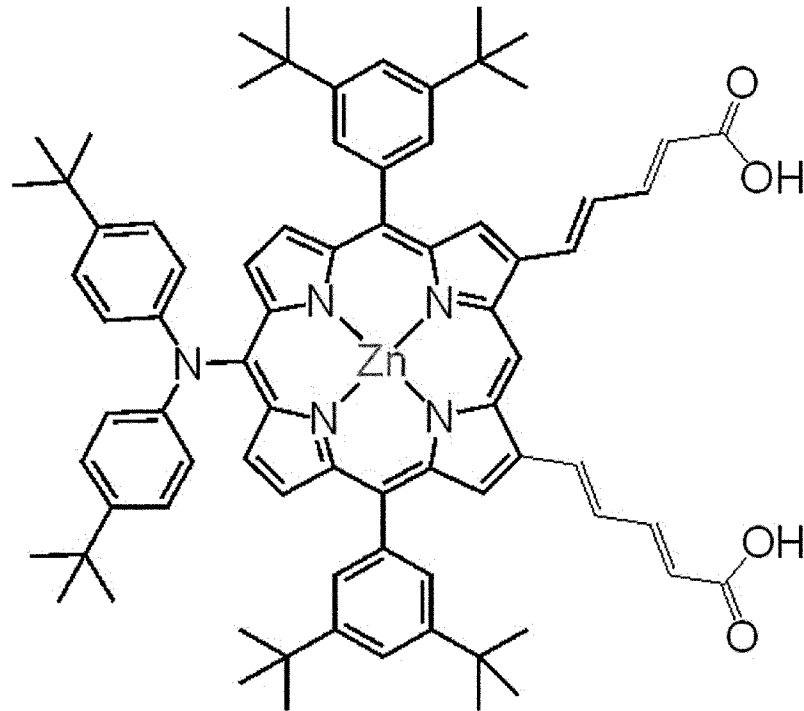
; 및

대향전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

[청구항 7]

반도체 전극;

하기 [화학식 5]의 포피린 유도체를 포함하는 광흡수층
[화학식 5]



; 및

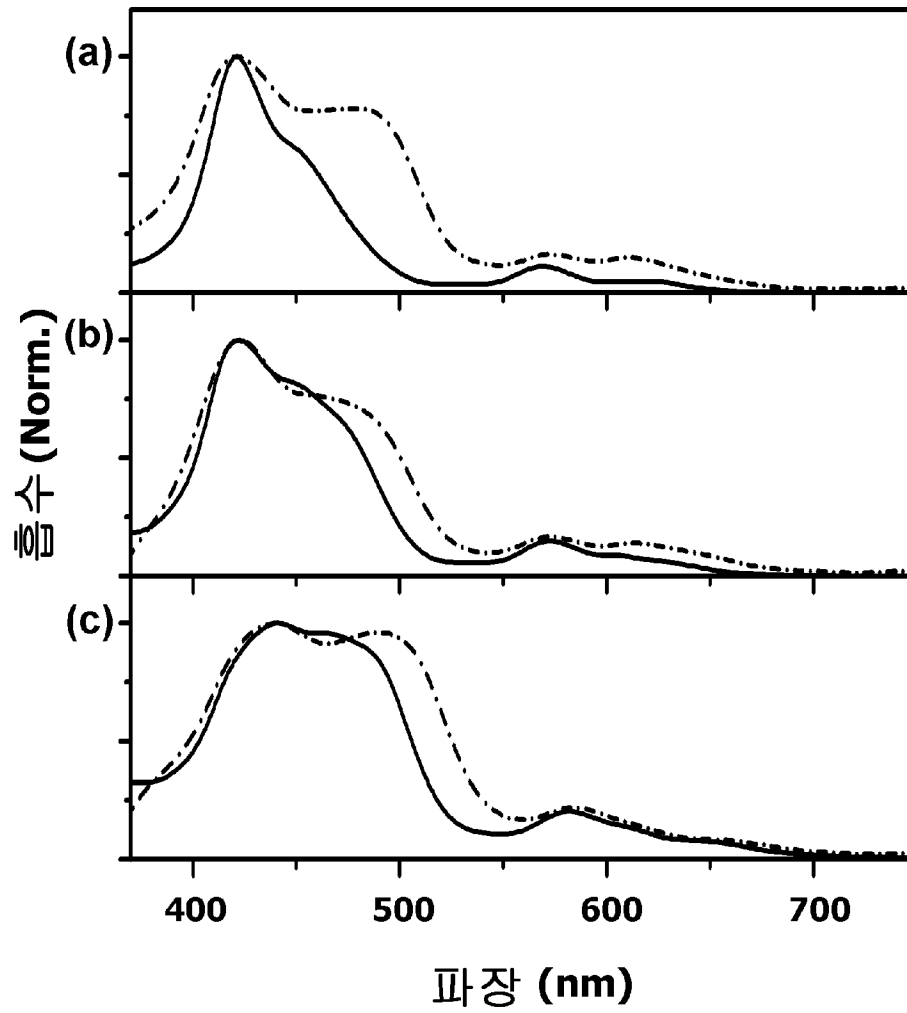
대향전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

[청구항 8]

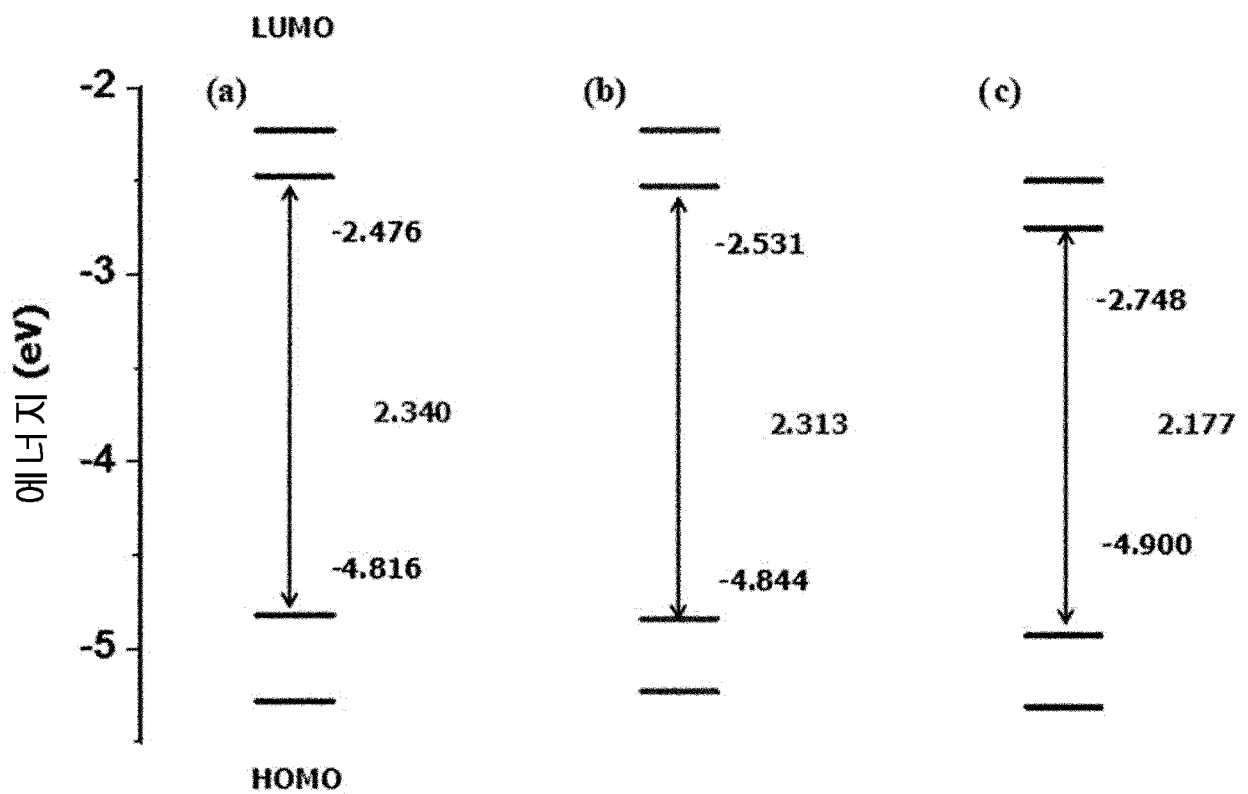
제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광흡수층은 테옥시콜린산, 테히드로테옥스콜린산,
케노테옥시콜린산, 콜린산 메틸 에스테르, 콜린산 나트륨 염,
크라운 에테르, 시클로덱스트린, 칼릭사렌, 폴리에틸렌옥시드 및
이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 공-흡착제를
포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

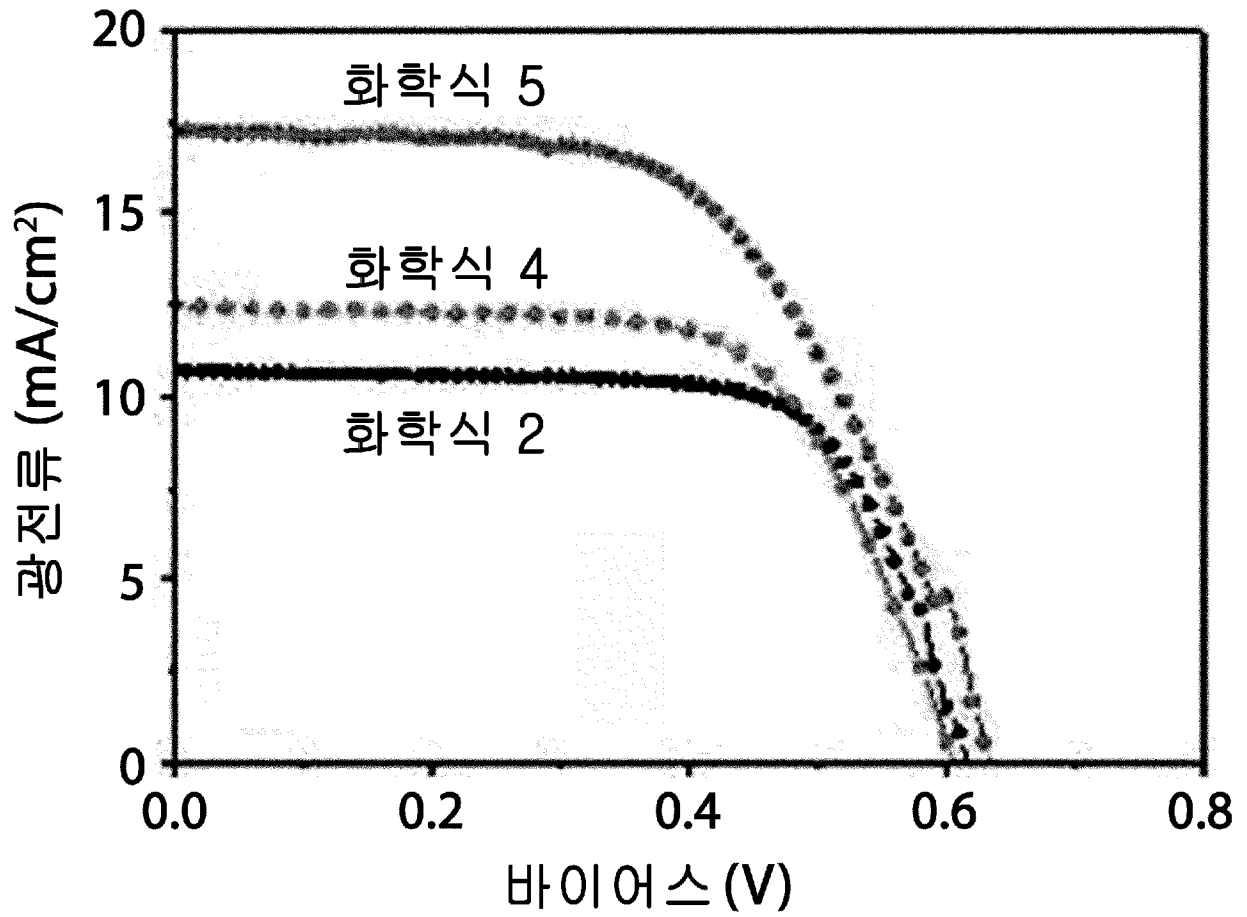
[Fig. 1]



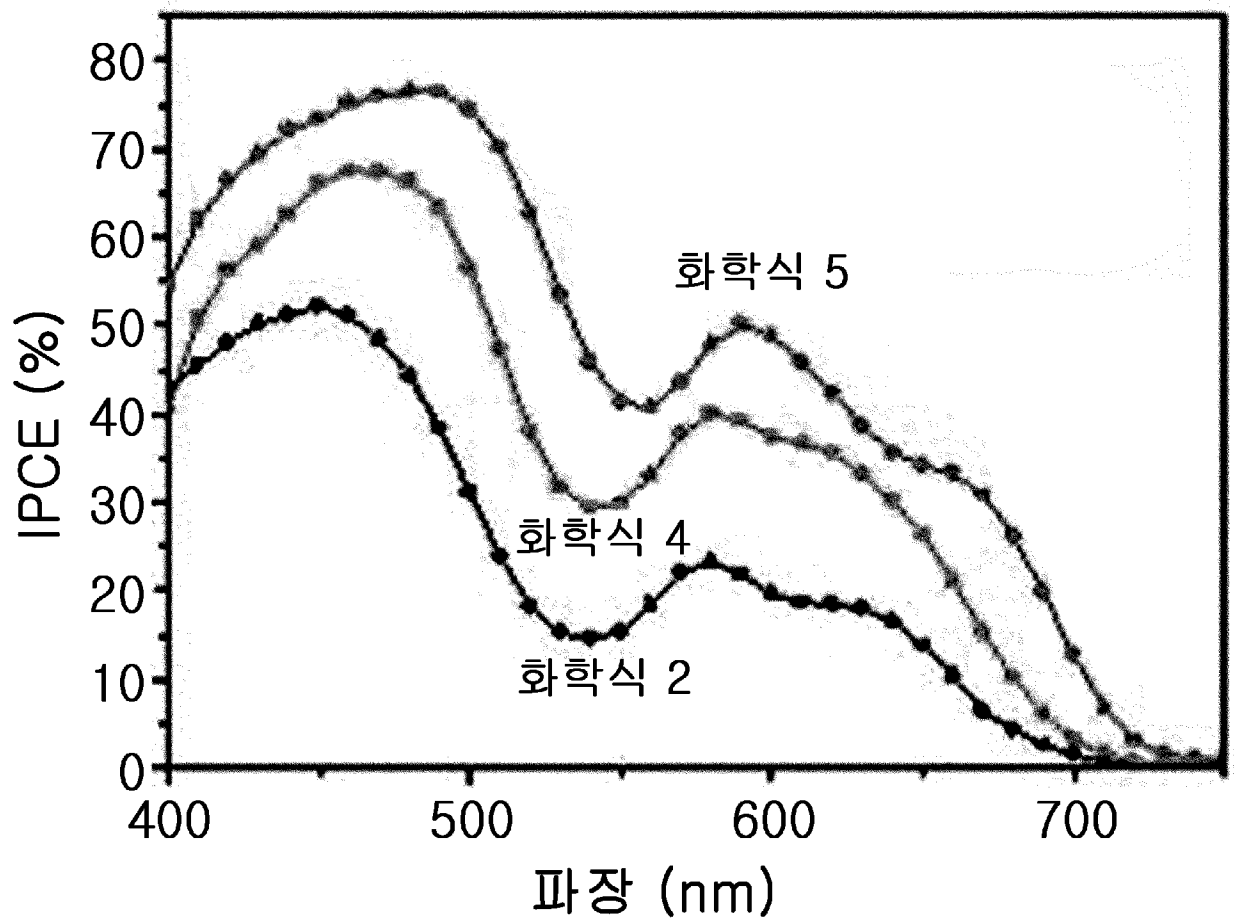
[Fig. 2]



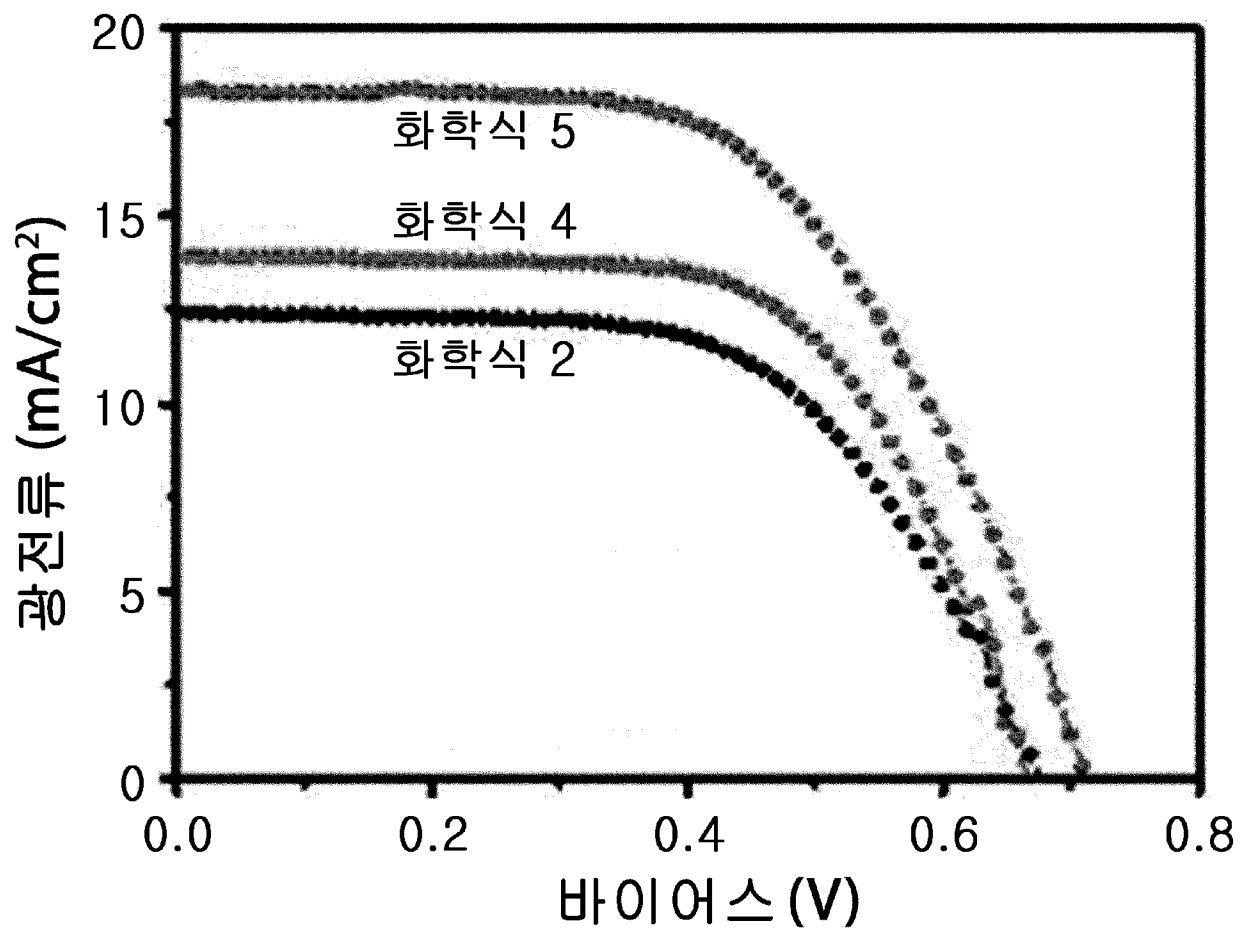
[Fig. 3a]



[Fig. 3b]



[Fig. 4a]



[Fig. 4b]

