

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0035696 (43) 공개일자 2012년04월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09B 57/10 (2006.01) C09B 45/12 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	
(21) 출원번호 10-2010-0097381	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2010년10월06일	고재중	
심사청구일자 2010년10월06일	충청북도 청주시 흥덕구 가로수로1131번길 101, 비하계룡리슈빌아파트 101동 1401호 (비하동)	
	김점중	
	경상남도 사천시 사천읍 구암두문로 254-9, 106동 1303호 (원광 이안애 아파트)	
	임기민	
	경기도 구리시 동구릉로85번길 52, 일신건영2차아 파트 602동 502호 (인창동)	
	(74) 대리인	
	특허법인이지	

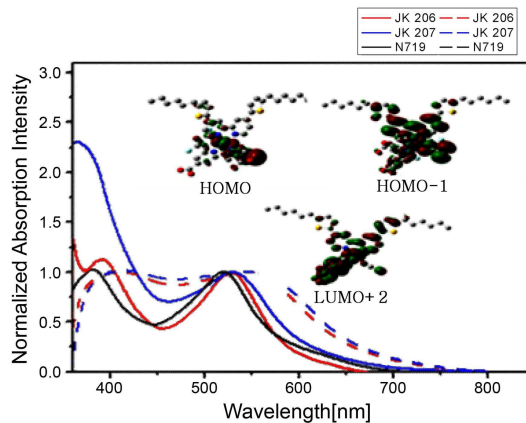
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 염료감응 태양전지용 루테튬계 염료

(57) 요약

본 발명은 염료감응 태양전지용 루테튬계 염료 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 루테튬계 염료는 C-N-N 리간드, N-N 리간드 및 NCS 리간드로 고리 금속화되어 루테튬 복합체를 이루어 비정질 안정성을 나타내고, 확장 및 레드 쉬프트된 흡광 특성으로 인해 우수한 몰흡광계수, 단회로광전류 밀도(J_{sc}), 광전기 변환효율 및 장기간 안정성을 나타낸다.

대표도 - 도1

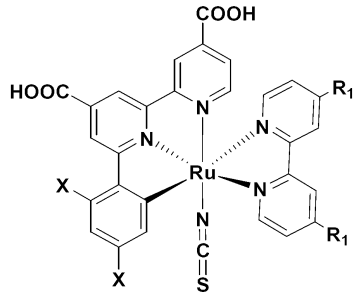


특허청구의 범위

청구항 1

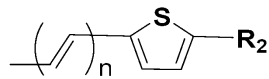
하기 화학식 1로 표시되는 루테튬계 염료.

[화학식 1]

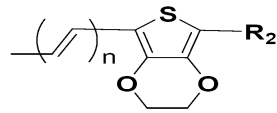


(상기 화학식 1에서, X는 F 또는 Cl이며, R₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

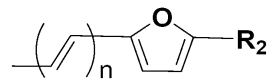
[화학식 2-1]



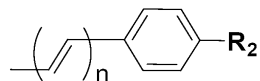
[화학식 2-2]



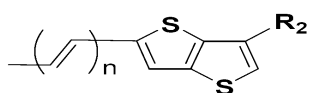
[화학식 2-3]



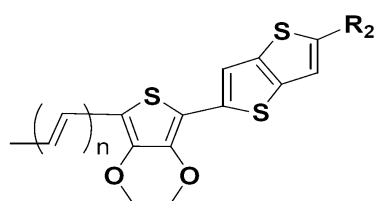
[화학식 2-4]



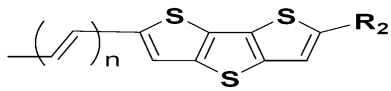
[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



[화학식 2-8]



[화학식 2-9]



(상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n 은 0 또는 1의 정수이며, R_2 는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R_3 은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R_1 은 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료.

청구항 3

제 1항에 있어서,

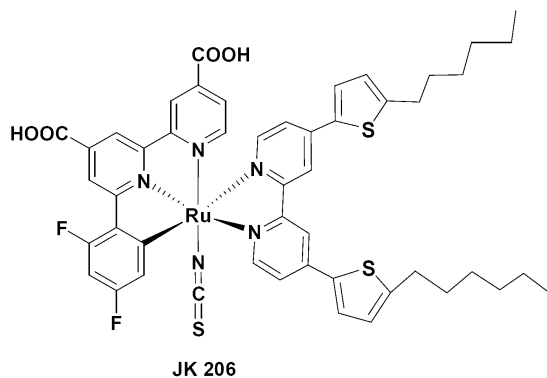
상기 R_1 은 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료.

[화학식 1-1]

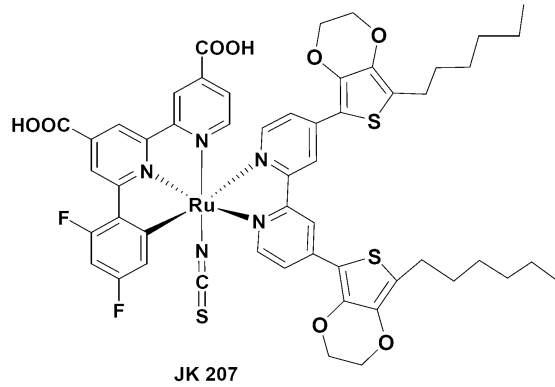


청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테늄계 염료.

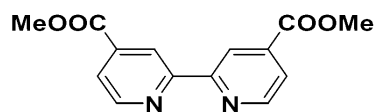
[화학식 1-2]



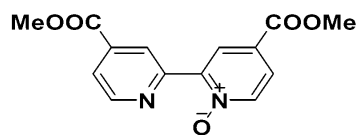
청구항 6

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 m-클로로퍼옥시벤조산(MCPBA)과 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[화학식 3]

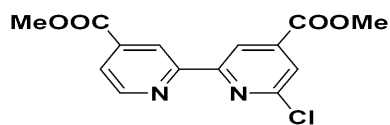


[화학식 4]



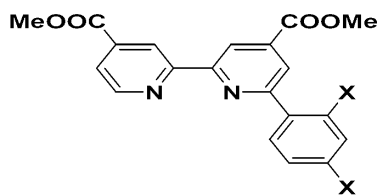
상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 POCl₃와 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

[화학식 5]



상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 2,4-디플루오로페닐보론산 피나콜 에스터 또는 2,4-디클로로페닐보론산 피나콜 에스터와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 3단계;

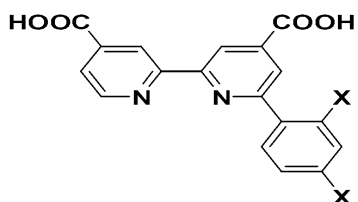
[화학식 6]



(상기 화학식 6에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 수산화칼륨 및 메탄올과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 제 4단계; 및

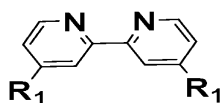
[화학식 7]



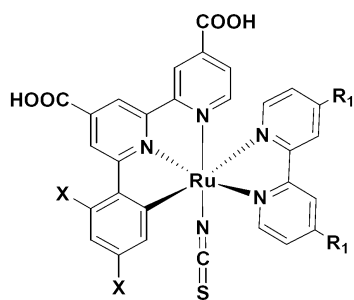
(상기 화학식 7에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 $[Ru(Cl)_2(p\text{-cymene})]_2$, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 및 티오시아산 암모늄(NH_4NCS)으로 순차적으로 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 제 5단계;

[화학식 8]

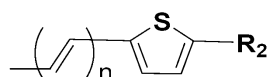


[화학식 1]

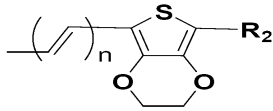


(상기 화학식 8 및 1에서, 상기 X는 F 또는 Cl이며, R_1 은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

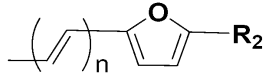
[화학식 2-1]



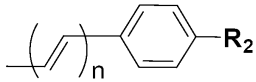
[화학식 2-2]



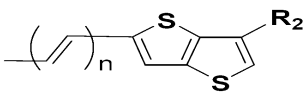
[화학식 2-3]



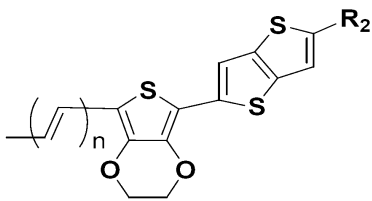
[화학식 2-4]



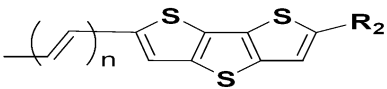
[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



[화학식 2-8]



[화학식 2-9]



(상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n은 0 또는 1의 정수이며, R₂는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R₃은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

를 포함하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 X는 F인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 R₁은 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 R₁은 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 n이 0인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 11

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 R₂는 헥실기(C₆H₁₃)인 것을 특징으로 하는 루테튬계 염료의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 따른 루테튬계 염료로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자는 TiO₂인 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자.

청구항 14

제 13항에 따른 염료감응 광전변환 소자를 구비하는 염료감응 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지용 루테튬계 염료, 그의 제조방법, 루테튬계 염료를 함유한 광전변환 소자 및 상기 광전변환 소자를 구비한 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 염료감응 태양전지의 광전기 변환효율 증가를 위한 새로운 염료감응 태양전지용 유기염료를 제공하는 것이다.

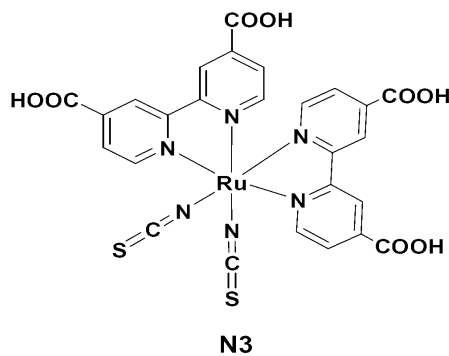
배경 기술

[0002] 태양전지는 내부의 반도체가 빛을 흡광하여 전자와 정공이 발생되는 광기전 효과를 이용하여 전류를 흐르게 하는 전지를 말한다. 종래 태양전지의 반도체로는 실리콘이나 갈륨 아세나이드(GaAs)와 같은 무기물을 n-p 접합하여 다이오드 형태로 한 반도체가 주로 사용되었다. 그러나 상기의 무기물 반도체는 에너지변환효율이 높은 반면 제조비용이 높아 태양전지분야에서 그 활용 실적이 충분하지 못하였다. 상기와 같은 무기물 반도체의 문제점을 극복하기 위하여 상기 무기물 반도체를 유기염료로 대체하는 기술이 제안되었다.

[0003] 통상적으로, 염료는 주로 가시광선대역의 빛을 잘 흡광함으로써 색을 갖는 것인데, 이를 이용한 태양전지는 유기염료가 빛을 흡광할 때, 전자와 정공으로 분리 된 후 다시 결합하는 소위 산화-환원(redox) 반응을 통하여 전류를 생성시키는 것이다. 이러한 유형의 태양전지를 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell)라 한다.

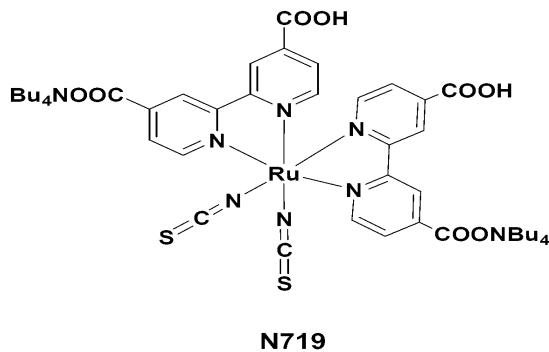
[0004] 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 기존의 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡광하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.

[0005] 그라첼 연구실은 염료감응 태양전지용 염료로써 일련의 루테늄 복합체를 공표하였다. 그라첼 연구실은 1993년 N3 염료로 제조된 염료감응 태양전지를 발표하였으며, 염료감응 태양전지의 변환 효율은 AM 1.5 자극광의 조도하에서 10.0%를 나타냈다.



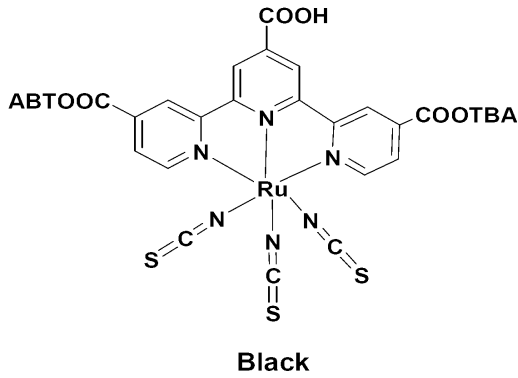
[0006]

[0007] 그라첼 연구실은 2003년에 N719 염료로 제조된 염료감응 태양전지를 발표하였으며, 염료감응 태양전지의 변환 효율은 AM 1.5 자극광의 조도하에서 10.85%를 나타냈다.



[0008]

[0009] 또한, 그라첼 연구실은 2004년에 Black 염료로 제조된 염료감응태양전지를 발표하였으며, 염료감응태양전지의 변환 효율은 AM 1.5 자극광의 조도하에서 11.04%를 나타내었다.



[0010]

[0011]

그러나 아직도 상기 염료들과 비교하여 산화물 반도체 미립자와의 결합력, 광전기 변환효율, 단회로 광전류 밀도(J_{sc}) 및 몰흡광계수를 높여 태양전지의 효율성 및 내구성을 더욱 높일 것이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

본 발명은 염료감응 태양전지용 루테튬계 염료 및 그의 제조방법을 제공한다. 또한 상기 염료를 이용하여 종래의 금속 착제 염료 및 유기염료보다 우수한 광전기 변환효율 및 안정성을 가지는 염료감응 광전변환 소자 및 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

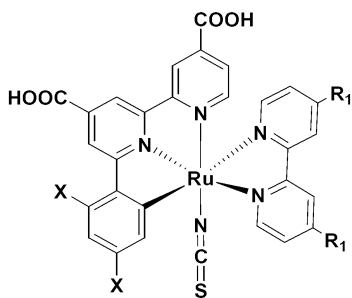
과제의 해결 수단

[0013]

본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 루테튬계 염료가 제공된다.

[0014]

[화학식 1]



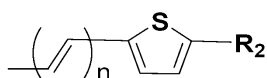
[0015]

[0016]

(상기 화학식 1에서, X는 F 또는 Cl이며, R₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

[0017]

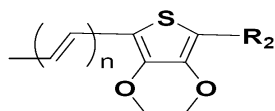
[화학식 2-1]



[0018]

[0019]

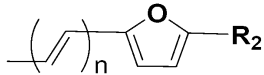
[화학식 2-2]



[0020]

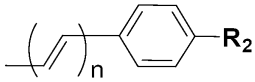
[0021] [화학식 2-3]

[0022]



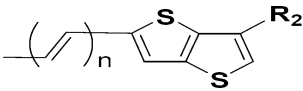
[0023] [화학식 2-4]

[0024]



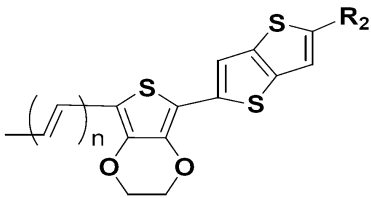
[0025] [화학식 2-5]

[0026]



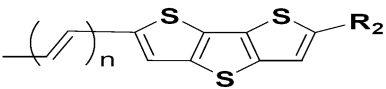
[0027] [화학식 2-6]

[0028]



[0029] [화학식 2-7]

[0030]



[0031] [화학식 2-8]

[0032]



[0033] [화학식 2-9]

[0034]



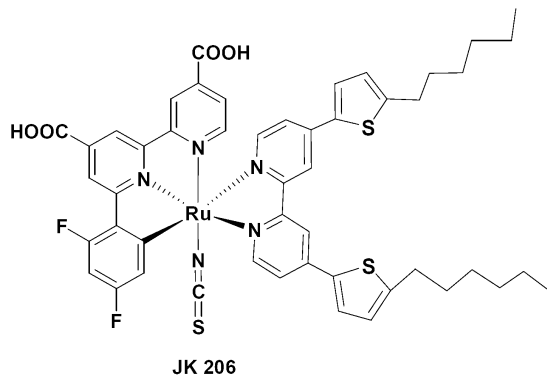
[0035] (상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n은 0 또는 1의 정수이며, R₂는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R₃은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R₁은 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R₁은 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료가 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

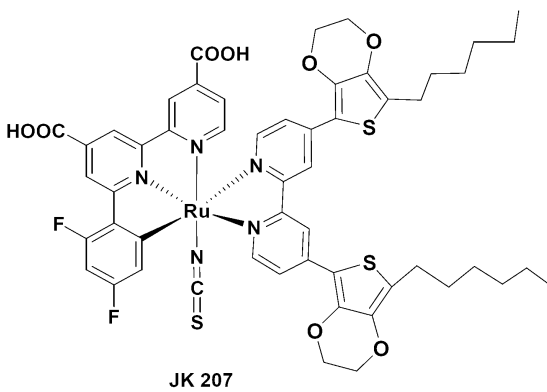
[0039] [화학식 1-1]



[0040]

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료가 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

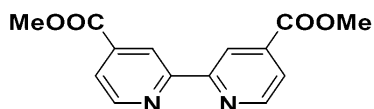
[0042] [화학식 1-2]



[0043]

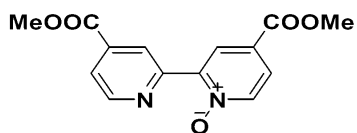
[0044] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 m-클로로퍼옥시벤조산(MCPBA)과 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[0045] [화학식 3]



[0046]

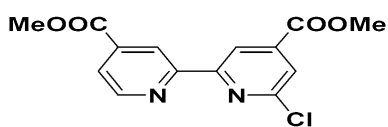
[0047] [화학식 4]



[0048]

[0049] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 POCl_3 와 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

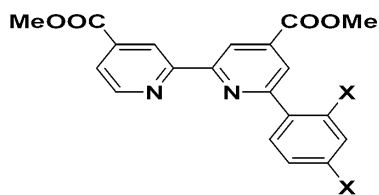
[0050] [화학식 5]



[0051]

[0052] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 2,4-디플루오로페닐보론산 피나콜 에스터 또는 2,4-디클로로페닐보론산 피나콜 에스터와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 3단계;

[0053] [화학식 6]

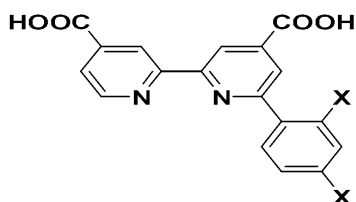


[0054]

[0055] (상기 화학식 6에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

[0056] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 수산화칼륨 및 메탄올과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 제 4단계; 및

[0057] [화학식 7]

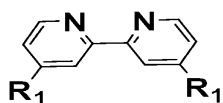


[0058]

[0059] (상기 화학식 7에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

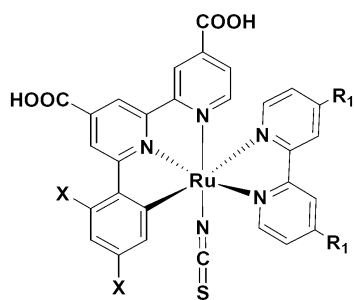
[0060] 상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 $[Ru(Cl)_2(p\text{-cymene})]_2$, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 및 티오시아산 암모늄(NH_4NCS)으로 순차적으로 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 제 5단계;

[0061] [화학식 8]



[0062]

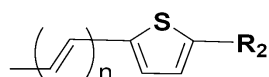
[0063] [화학식 1]



[0064]

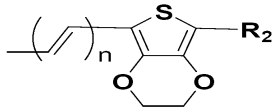
[0065] (상기 화학식 8 및 1에서, 상기 X는 F 또는 Cl이며, R_1 은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

[0066] [화학식 2-1]



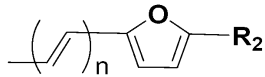
[0067]

[0068] [화학식 2-2]



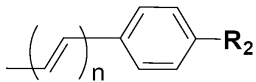
[0069]

[0070] [화학식 2-3]



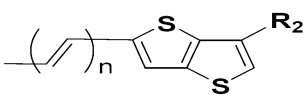
[0071]

[0072] [화학식 2-4]



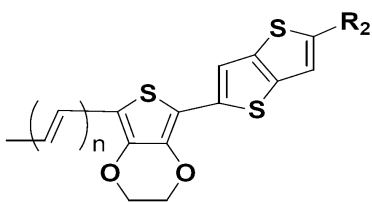
[0073]

[0074] [화학식 2-5]



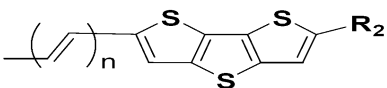
[0075]

[0076] [화학식 2-6]



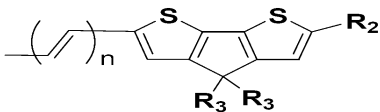
[0077]

[0078] [화학식 2-7]



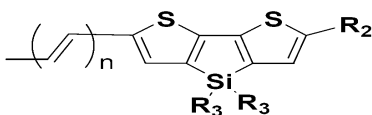
[0079]

[0080] [화학식 2-8]



[0081]

[0082] [화학식 2-9]



[0083]

[0084] (상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n은 0 또는 1의 정수이며, R₂는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R₃은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

[0085] 를 포함하는 루테튬계 염료의 제조방법이 제공된다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 X는 F일 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₁은 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₁은 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

- [0089] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 n은 0일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 R₂는 헥실기 (C₆H₁₃)일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 염료로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환 소자가 제공될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산화물 반도체 미립자는 TiO₂일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 염료감응 광전변환 소자를 구비하는 염료감응 태양전지가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0094] 본 발명의 루테늄계 염료는 C-N-N 리간드, N-N 리간드 및 NCS 리간드로 고리 금속화되어 루테늄 복합체를 이루어 비정질 안정성을 나타내고, 확장 및 레드 쉬프트된 흡광 특성으로 인해 우수한 물흡광계수, 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 광전기 변환효율 및 장기간 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0095] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조한 염료 JK 206 과 염료 JK 207 및 염료 N719 각각의 에탄올 중에서 측정된 흡광 스펙트럼 및 실시예 3, 4 및 비교예에서 제조한 태양전지의 흡광스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 1에 삽입된 그림은 염료 JK 206의 DFT 및 TD-DET에 의해 계산된 바닥상태 및 들뜬 상태의 MOs를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3, 4 및 비교예에서 제조한 태양전지의 J-V 커브와 IPCE 지수를 나타낸 그래프이다.

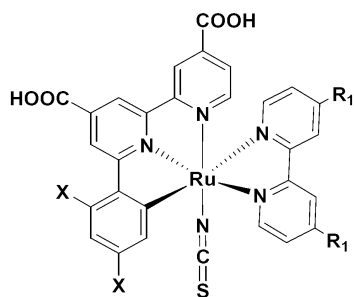
도 3은 실시예 3 및 비교예에서 제조한 태양전지를 60℃에서 visible-light soaking(AM 15G, 100 mW cm⁻²)하에서 1000시간 동안 유지시키면서 시간에 따라 측정된 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충전물(FF) 및 광전기 변환효율의 그래프이다.

도 4는 실시예 3, 4 및 비교예에서 제조한 태양전지의 전기화학 임피던스(impedance) 스펙트럼을 명조건(조명 100 mWcm⁻²) 및 암조건 하에서 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

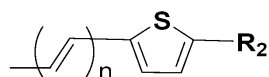
- [0096] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지용 루테늄계 염료는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

- [0097] [화학식 1]



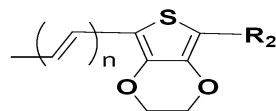
- [0098]
- [0099] (상기 화학식 1에서, X는 F 또는 Cl이며, R₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

[0100] [화학식 2-1]



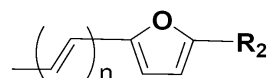
[0101]

[0102] [화학식 2-2]



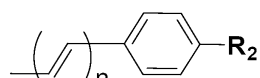
[0103]

[0104] [화학식 2-3]



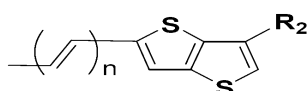
[0105]

[0106] [화학식 2-4]



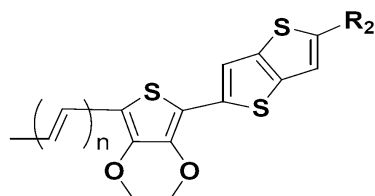
[0107]

[0108] [화학식 2-5]



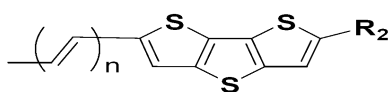
[0109]

[0110] [화학식 2-6]



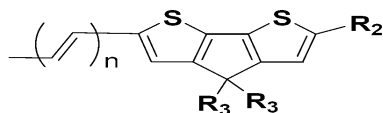
[0111]

[0112] [화학식 2-7]



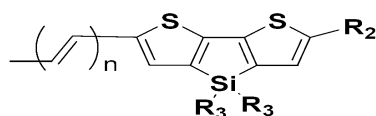
[0113]

[0114] [화학식 2-8]



[0115]

[0116] [화학식 2-9]



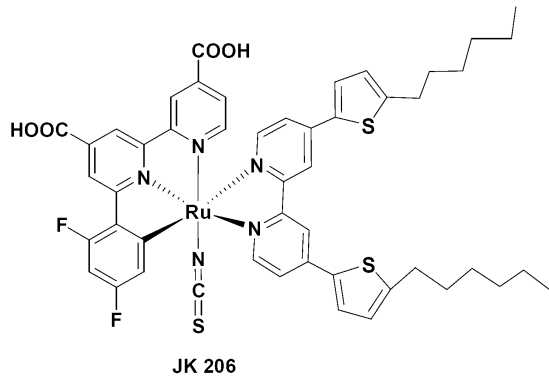
[0117]

[0118] (상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n은 0 또는 1의 정수이며, R₂는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R₃은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

[0119] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 R₁은 상기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

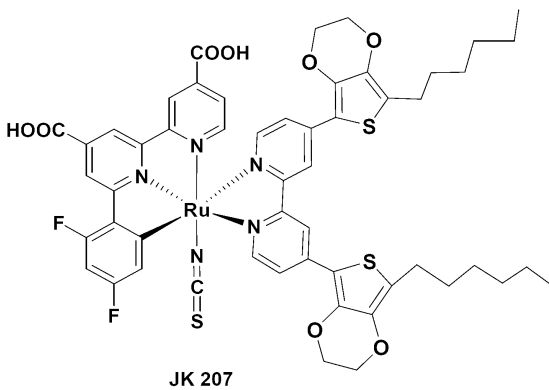
[0120] 보다 바람직하게는 상기 염료가 하기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0121] [화학식 1-1]



[0122]

[0123] [화학식 1-2]



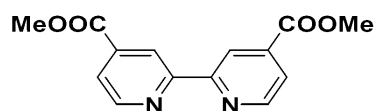
[0124]

[0125] 본 발명에 따른 태양전지용 루테늄계 염료를 제조하는 방법은 하기에서 상세하게 설명되는 제 1단계 내지 제 5 단계의 반응을 포함한다.

[0126] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

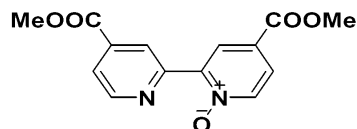
[0127] 본 발명의 루테늄계 염료 제조방법은 구체적으로 다음과 같은 단계로 이루어진다. 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 m-클로로퍼옥시벤조산(MCPBA)과 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 제 1단계;

[0128] [화학식 3]



[0129]

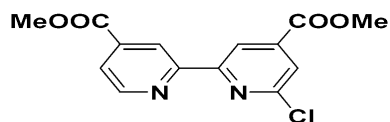
[0130] [화학식 4]



[0131]

[0132] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 POCl_3 와 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 제 2단계;

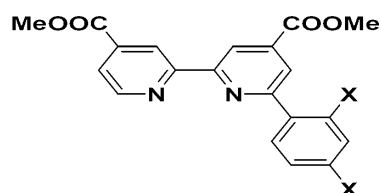
[0133] [화학식 5]



[0134]

[0135] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 2,4-디플루오로페닐보론산 피나콜 에스터 또는 2,4-디클로로페닐보론산 피나콜 에스터와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조하는 제 3단계;

[0136] [화학식 6]

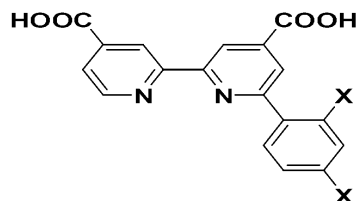


[0137]

[0138] (상기 화학식 6에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

[0139] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 수산화칼륨 및 메탄올과 반응시켜 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 제 4단계; 및

[0140] [화학식 7]

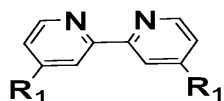


[0141]

[0142] (상기 화학식 7에서, 상기 X는 F 또는 Cl이다.)

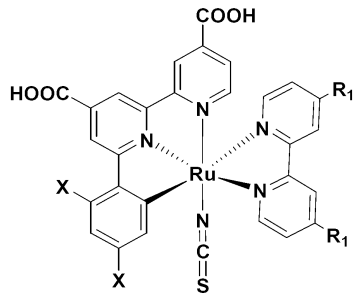
[0143] 상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{p-cymene})]_2$, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 및 티오시아산 암모늄(NH_4NCS)으로 순차적으로 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 제 5단계;

[0144] [화학식 8]



[0145]

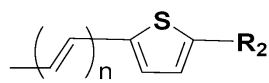
[0146] [화학식 1]



[0147]

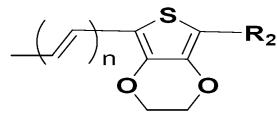
[0148] (상기 화학식 8 및 1에서, 상기 X는 F 또는 Cl이며, R₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다.)

[0149] [화학식 2-1]



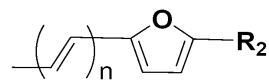
[0150]

[0151] [화학식 2-2]



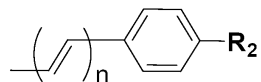
[0152]

[0153] [화학식 2-3]



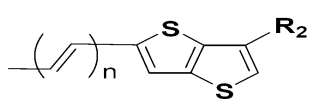
[0154]

[0155] [화학식 2-4]



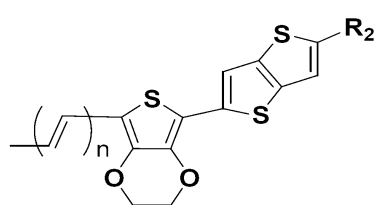
[0156]

[0157] [화학식 2-5]



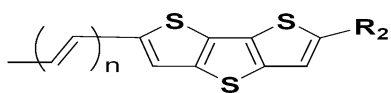
[0158]

[0159] [화학식 2-6]



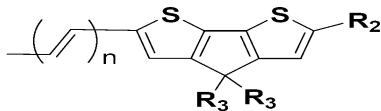
[0160]

[0161] [화학식 2-7]



[0162]

[0163] [화학식 2-8]



[0164]

[0165] [화학식 2-9]

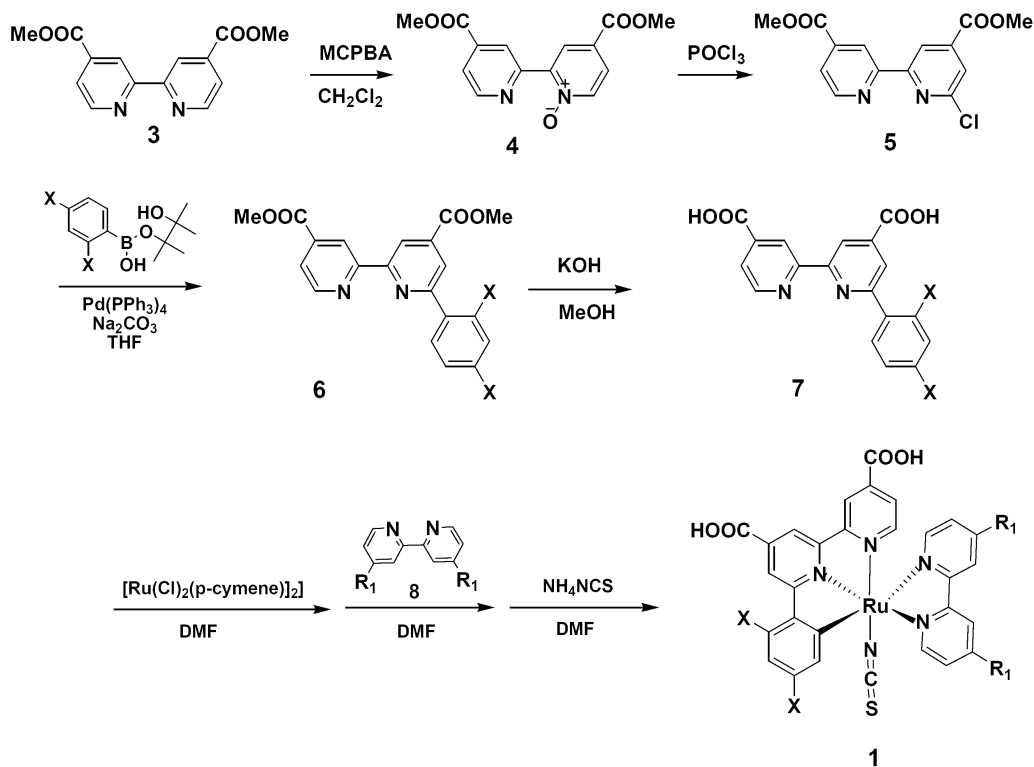


[0166]

[0167] (상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, n은 0 또는 1의 정수이며, R₂는 수소, C1-C20 알킬기 또는 C1-C20 알콕시기이며, R₃은 수소 또는 C1-C8 알킬기이다.)

[0168] 상기 제 1단계 내지 5단계를 반응모식도로 나타내면 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0169] [반응식 1]



[0170]

[0171] 또한 본 발명은 염료증감 광전변환소자를 제공한다. 상기 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명은 염료증감 광전변환소자는 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 사용하는 것 이외에 종래 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

[0172] 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기판으로서 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 글라스의 표면 또는 폴리메틸렌테레프탈레이트 혹은 폴리메테

르셀폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 1000 Ω 이하가 바람직하며, 특히 100 Ω 이하의 것이 바람직하다.

[0173] 또한 산화물 반도체의 미립자로서는 금속산화물이 바람직하다. 구체적인 예로서는 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐 등의 산화물을 사용할 수 있다. 이들 중 티탄, 주석, 아연, 니오브, 인듐 등의 산화물이 바람직하고, 이들 중 산화티탄, 산화아연, 산화주석이 더욱 바람직하며, 산화티탄이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.

[0174] 또한 상기 산화물 반도체의 미립자의 입경은 평균 입경으로서 1 ? 500 nm인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 ? 100 nm인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.

[0175] 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등으로 직접 기판상에 박막으로 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로 반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해함으로써 얻을 수 있는 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기판상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1 ? 200 nm가 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.

[0176] 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤 또는 헥산 등의 탄화수소를 이용할 수 있고, 이것들은 혼합해서 사용할 수 있고, 이 중 알코올을 이용하는 것이 슬러리의 점도변화를 적게 한다는 점에서 바람직하며 알코올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 산화물 반도체 미립자의 분산 상태를 안정화시킬 목적으로 분산 안정제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 분산 안정제의 구체적인 예로는 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0177] 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 용점(연화점) 이하로서 통상 상한은 900 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 바람직하게는 600 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.

[0178] 본 발명에서 기판상의 박막의 두께는 1 ? 200 μm 인 것이 적합하며, 바람직하게는 1 ? 50 μm 이다. 소성을 실시하는 경우 산화물 반도체 미립자의 박층이 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.

[0179] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기판별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로 에폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다. 염화물로서는 예를 들면 사염화티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.

[0180] 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않음

며, 구체적인 예로서 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료를 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적시간은 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 및 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ 이 적합하고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ 일 수 있다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.

[0181] 본 발명에서 담지하는 화학식 1의 표시되는 염료는 1종류일 수도 있고, 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료와 함께 다른 염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO 2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다(문헌[M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)] 참조). 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.

[0182] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재 하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로텍스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.

[0183] 또한, 염료를 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 전극표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 일반적으로 염료 용액과 포섭화합물 용액의 혼합용액에 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.

[0184] 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료증감 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 상기 산화물 반도체 미립자에 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.

[0185] 정공수송 재료로서는 아민 유도체나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 트리페닐렌계 화합물 등의 디스코텍 액정상을 이용하는 물건 등을 사용할 수 있다. 또한 p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 사용할 수 있다. 대전극으로는 도전성을 가지고 있으며, 산화환원 전해질의 환원 반응을 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 글라스 또는 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착하거나, 도전성 미립자를 도포한 것을 사용할 수 있다.

[0186] 본 발명의 태양전지에 이용하는 산화환원 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질, 페로시아나염이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속 산화환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설피드, 비올로겐 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는 요오드 분자가 바람직하다. 또한 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물로서는 LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로겐화 금속염, 또는 테트

라알킬암모늄요오드, 이미다졸리움요오드, 피리디움 요오드 등의 할로겐의 유기 암모늄염, 또는 I_2 를 사용할 수 있다.

[0187] 또한 산화환원 전해질은 이를 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매로는 전기 화학적으로 불활성인 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 설포란, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 부틸로락톤 등이 바람직하다. 상기 용매들은 1종 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 겔상 양전해질의 경우에는 올리고머 및 폴리머 등의 매트릭스에 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 전분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 산화환원 전해질의 농도는 0.01 - 99 중량%인 것이 좋으며, 0.1 - 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0188] 본 발명의 태양전지는 기관상의 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전변환소자(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 산화환원 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

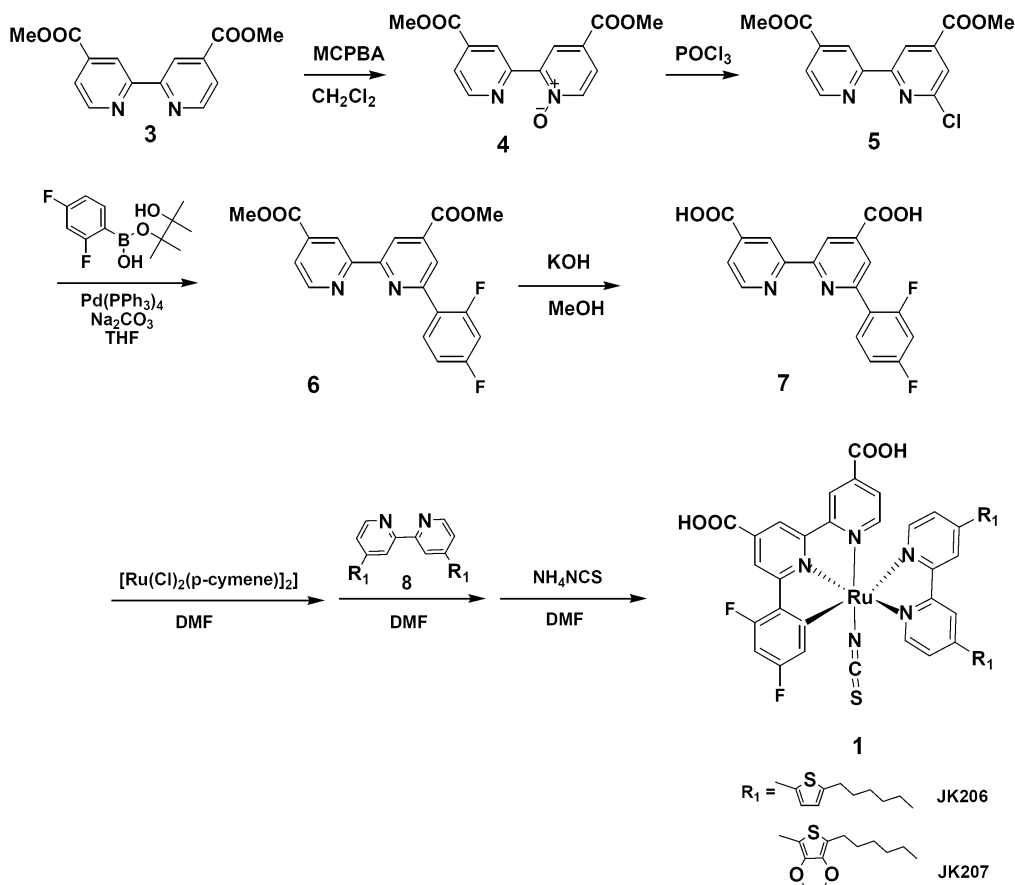
[0189] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0190] 분석방법

[0191] 모든 반응은 아르곤 분위기 하에서 수행되었고, 용매는 적합한 시약으로 증류되었다. 1H 스펙트럼 및 ^{13}C 스펙트럼은 Varian Mercury 300 스펙트로미터로 측정하였다. 원소 분석은 Carlo Erba 장비 CHNS-OEA 1108 분석기로 수행하였고, 질량 스펙트럼은 JEOL JMS-SX102A 장비로 측정하였다. 흡광 및 광발광(photoluminescence) 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 2S UV- visible 분광계 및 Perkins LS 형광 분광계로 각각 측정하였다.

[0192] 본 발명의 실시예는 하기 반응식 2와 같은 방법으로 루테튬계 염료를 제조하였다.

[0193] [반응식 2]



[0194]

[0195] **실시예 1: 염료 JK 206의 제조**

[0196] 1-1. 4,4'-비스(메톡시카르보닐)-2,2'-비피리딘-1-옥사이드(4)의 제조

[0197] 4,4'-비스(메톡시카르보닐)-2,2'-비피리딘(3)(1.0 g, 3.67 mmol)을 염화 메틸렌에 녹인 뒤 m-클로로 퍼옥시벤조산(MCPBA) (821 mg, 3.67 mmol)을 천천히 첨가하여 반응시켰다. 그 뒤 반응 용매를 감압조건 하에서 제거하고 실리카겔 상에서 컬럼크로마토그래피(용리액, CH_2Cl_2 : MeOH = 30:1, R_f = 0.42)를 이용하여 수율 78%의 표제화합물 4를 얻었다.

[0198] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 9.32 (s, 1H), 8.91 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 8.79 (s, 1H), 8.38 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.95 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 4.01 (s, 3H), 3.99(s, 3H).

[0199] $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 165.9, 165.3, 158.8, 158.4, 150.2, 148.0, 139.4, 128.5, 125.3, 123.6, 123.4, 118.3, 51.5, 51.0.

[0200] $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ 에 대한 이론치: C, 58.33; H, 4.20, 실측치: C, 58.12; H, 4.14.

[0201] 1-2. 디메틸-6-클로로-2,2'-비피리딘-4,4'-디카복시레이트(5)의 제조

[0202] 상기 화합물 4(200 mg, 0.69 mmol)를 POCl_3 (0.4 mL)에 녹인 뒤 1.5시간 동안 환류시킨 뒤 물 50 ml와 염화메틸렌 50 ml를 첨가하였다. 유기층을 분리하고 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압조건 하에서 제거하고 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, CH_2Cl_2 , R_f = 0.54)로 분리하여 수율 80%의 표제화합물 5를 얻었다.

- [0203] $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: 8.87 (m, 3H), 7.91 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.99(s, 3H).
- [0204] $^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: 165.5, 164.4, 157.0, 155.1, 151.9, 150.2, 141.3, 138.8, 124.2, 123.8, 120.8, 119.2, 53.1, 52.9.
- [0205] $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4$ 에 대한 이론치: C, 54.83; H, 3.62, 실측치: C, 54.51; H, 3.50.
- [0206] 1-3. 디메틸-6-(2,4'-디플루오로페닐)-2,2'-비피리딘-4,4'-디카복시 레이트(6)의 제조
- [0207] 상기 화합물 5(260 mg, 0.85 mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산 피나콜 에스터(223 mg, 0.93 mmol), $\text{Pd(PPh}_3\text{)}_4$ (54 mg), 및 Na_2CO_3 (99 mg)를 THF (50 ml)/ H_2O (10 ml) 혼합액에 녹인 뒤 12시간 동안 환류시켰다. 그 후 감압 조건 하에서 용매를 제거한 뒤 H_2O (50 ml) 와 CH_2Cl_2 (50 ml)를 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압조건 하에서 제거하고 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, CH_2Cl_2 , R_f = 0.63)로 분리하여 수율 68%의 표제화합물 6을 얻었다.
- [0208] $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: 8.98 (s, 1H), 8.89 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 8.85 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 8.34 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 8.12 (s, 1H), 7.88 (dd, 1H, J = 1.8, 1.5 Hz), 7.06 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 4.92 (s, 3H), 4.90 (s, 3H).
- [0209] $^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: 165.7, 165.6, 156.4, 156.2, 152.9, 150.1, 139.3, 138.5, 132.3, 123.7, 123.6, 123.2, 120.5, 119.2, 112.2, 104.9, 104.5, 104.2, 52.8, 51.7.
- [0210] $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 에 대한 이론치: C, 62.50; H, 3.67, 실측치: C, 62.38; H, 3.54.
- [0211] 1-4. 6-(2,4-디플루오로페닐)-2,2'-비피리딘-4,4'-디카복시산(7)의 제조
- [0212] 상기 화합물 6(1.88 g, 4.89 mmol) 및 수산화칼륨(1.1 g, 4eq)을 MeOH (50 ml)/ H_2O (10 ml) 혼합액에 녹인 뒤 12시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 2M 염산 용액으로 중성화시켜준 뒤 침전물을 걸러내어 물로 씻어준 뒤 수율 92%의 흰색 고체인 표제화합물 7을 얻었다.
- [0213] $^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{)}$: 8.88 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 8.79 (s, 1H), 8.75 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 8.18 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 7.43 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 7.31 (m, 1H).
- [0214] $^{13}\text{C NMR (DMSO-}d_6\text{)}$: 166.4, 166.2, 156.0, 155.6, 152.6, 150.9, 140.9, 140.0, 132.7, 124.0, 123.5, 119.9, 119.1, 113.0, 112.7, 105.6, 105.3, 104.9.
- [0215] $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 에 대한 이론치: C, 60.68; H, 2.83, 실측치: C, 60.41; H, 2.90.
- [0216] 1-5. 염료 JK 206의 제조
- [0217] 4,4'-비스-(5-헥실티오펜-2-일)-2,2'-비피리딘(137 mg, 0.28 mmol) 및 디클로로(p-cymene)루테튬(II) 다이머(87 mg, 0.14 mmol) 아르곤으로 기체를 제거한 DMF(15 ml)에 녹인 뒤 80℃에서 4시간 동안 빛을 차단하여 환류시켰다. 그 다음 상기 화합물 7(100 mg, 0.28 mmol)을 반응 플라스크에 첨가시킨 뒤 반응 혼합액을 160℃에서 4시간 동안 교반하였다. 그 후 과량의 티오시안산 암모늄(NH_4NCS) (126 mg, 1.42 mmol)을 첨가해주면 용액이 검게 변하게 되고, 연속해서 140℃에서 8시간 동안 반응하였다. 그 후 혼합물을 상온으로 식혀준 뒤 진공에서 용매를 제거하였다. 여기에 물을 첨가하여 침전물을 얻어 필터하여 물로 씻어준 뒤 진공 하에서 건조하였다. 카복실릭 그룹의 수소를 제거시킴으로써 용해도를 부여하기 위해 2.2 당량의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 함유한 메탄올에 상기 건조된 고체를 녹여 Sephadex LH-20 컬럼(용리액: MeOH)을 사용하여 정제하였다. 생성물질

이 녹아있는 용액을 농축시키고 0.02M 질산을 사용하여 용액의 PH를 5.1까지 낮추었다. 침전물을 흡입여과에 의해 소결 유리 도가니(sintered glass crucible)에 걸러주어 공기 중에서 건조하여 수율 60%의 염료 **JK 206**을 얻었다.

[0218] **MS (FAB, ^{102}Ru):** m/z 1002 [M^+].

[0219] $^1\text{H NMR (CD}_3\text{OD)}$: 9.59 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz), 9.12 (s, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.32 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 8.29 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 8.12 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.34 (m, 1H), 6.96 (m, 3H), 6.87 (m, 2H), 6.22 (m, 1H), 2.97 (t, 2H, $J = 3.9$ Hz), 2.90 (t, 2H, $J = 4.2$ Hz), 1.66 (m, 4H), 1.40 (m, 12H), 1.01 (m, 6H).

[0220] **C₄₉H₄₅F₂N₅O₄RuS₃에 대한 이론치:** C, 58.67; H, 4.52; N, 6.98, **실측치:** C, 58.31; H, 4.42; N, 6.71.

[0221] 실시예 2: 염료 JK 207의 제조

[0222] 실시예 1의 1-1 내지 1-4의 과정을 동일하게 수행하여 화합물 **7**을 얻었다. 그 뒤 4,4'-비스-(5-헥실티오펜-2-일)-2,2'-비페리딘(137 mg, 0.28 mmol) 대신에 4,4'-비스(7-헥실-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)-2,2'-비페리딘 (270 mg, 0.44 mmol)을 사용하여 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 염료 **JK 207**를 수율 45%로 얻었다.

[0223] **MS (FAB, ^{102}Ru):** m/z 1118 [M^+].

[0224] $^1\text{H NMR (CD}_3\text{OD)}$: 9.47 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 9.08 (s, 1H), 8.90 (d, 1H, $J = 1.2$ Hz), 8.37 (m, 3H), 8.14 (d, 1H, $J = 4.2$ Hz), 7.48 (s, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.23 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 7.14 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz), 7.04 (m, 1H), 6.36 (m, 1H), 4.50-4.25 (m, 8H), 2.76 (t, 2H, $J = 4.5$ Hz), 2.66 (t, 2H, $J = 4.2$ Hz), 1.63 (m, 4H), 1.31 (m, 12H), 0.89 (m, 6H).

[0225] **C₅₃H₄₉F₂N₅O₈RuS₃에 대한 이론치:** C, 56.87; H, 4.41; N, 6.26, **실측치:** C, 56.61; H, 4.35; N, 6.08.

[0226] 실시예 3: 염료감응 태양전지의 제조

[0227] FTO 유리 플레이트(Pilkington TEC Glass-TEC 8, Solar 2.3mm 두께)를 계면활성제를 사용하여 초음파 베스(bath)에서 30분간 세척한 뒤 물 및 에탄올로 씻어주었다. FTO 유리 플레이트를 70°C의 40 mM TiCl_4 수용액에 30분간 담지시킨 후 물과 에탄올로 씻어주었다. FTO 유리 플레이트 상의 투명한 나노결정 층을 닥터 블레이드를 이용하여 TiO_2 페이스트(Soalronix, Ti-Nanoxide T/SP)를 인쇄한 뒤 25°C에서 2시간 동안 건조시켰다. TiO_2 전극을 공기 흐름(air flow)하에서 325°C에서 5분간, 375°C에서 5분간, 450°C에서 15분간 및 500°C에서 15분간 점진적으로 가열하였다. TiO_2 전극을 다시 70°C의 40 mM TiCl_4 수용액에 30분간 담지시키고, 500°C에서 30분간 소결하였다. 이어 TiO_2 전극을 상기 실시예 1에서 제조한 염료 JK 206(3a, 7a-히드록시-5b-콜산(Cheno)을 함유한 에탄올 중에 0.1 mM에 상온에서 24시간 동안 담지시킨 뒤 초음파 베스에서 물, 아세톤 및 0.1M 염산 수용액으로 세척하였다. 대전극은 FTO 플레이트에 H_2PtCl_6 용액(에탄올 1 ml 중에 백금 2 g)의 액적을 코팅시키고, 400°C에서 15분간 열처리하여 제조하였다. 염료-흡착된 TiO_2 전극 및 백금-대전극 사이에 스페이서(spacer)로서 고온용융필름(Surlyn)을 놓고 80°C로 가열하여 밀봉된 샌드위치형 전지를 조합한 뒤 고온용융필름과 덮개유리(0.1 mm 두께)로 구멍을 밀봉하여 태양전지를 제조하였다.

[0228] 이때, 태양전지에는 2개의 전해질(전해질 A 및 B)이 사용되었다. 전해질 A는 아세트니트릴에 용해된 0.6 M 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 요오드, 0.05 M 요오드, 0.1 M 요오드화리튬, 0.1 M tert-부틸피리딘이며, 전해질 B는 MPN에 용해된 DMII / 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 요오드 / 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 / I_2 / N-부틸벤지미다졸 / GNCS (몰비율: 12/12/16/ 1.67/ 3.33/0.67)이다.

[0229] **실시예 4: 염료감응 태양전지의 제조**

[0230] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하되, 염료 JK 206을 대신하여 실시예 2에서 제조한 염료 JK 207를 사용하여 태양전지를 제조하였다.

[0231] **비교예**

[0232] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하되, 염료 JK 206을 대신하여 염료 N719를 사용하여 태양전지를 제조하였다.

[0233] **시험예 : 실시예 및 비교예에서 제조된 염료 및 전지의 물성 측정**

[0234] 상기 제조된 태양전지의 광전자 화학적 특성, IPCE 지수, 흡광스펙트럼 및 물 흡광계수를 측정하여 도 1 내지 4 및 표 1에 나타내었다.

표 1

염료	$\lambda_{\text{abs}}^a / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$E_{\text{redox}}^b / \text{V}$	E_{0-0}^c / V	$E_{\text{LUMO}}^d / \text{V}$	$J_{\text{sc}}^e \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$	$V_{\text{oc}} \text{ (V)}$	FF	$\eta^e \text{ (\%)}$
JK 206	391(19,800), 527 (18,000)	0.99	1.99	-1.00	17.33	0.75	0.72	9.39
JK 207	368(22,900), 530 (16,800)	0.96	1.87	-0.91	12.53	0.70	0.66	5.79
N719	380(13,100), 520(13,100)				16.45	0.77	0.72	9.17

[0236] a: 에탄올 용액에서 측정한 흡광 스펙트럼

[0237] b: 100 mVs⁻¹의 스캔 속도로 0.1M (n-C₄H₉)₄NPF₆와 함께 CH₃CN에서 측정한 TiO₂ 상의 염료의 NHE 대비 산화-환원 포텐셜(E_{ox} 는 산화 포텐셜)

[0238] c: 흡광 스펙트럼의 개시점에서부터 측정된 E_{0-0} 의 값

[0239] d: $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ 에 의해 계산된 값

[0240] e: 0.18 cm² 작업면적에 대해서 측정된 DSSC의 성능

[0241] 전해질: 아세토니트릴에 용해된 0.6 M DMPImI, 0.05 M I₂, 0.5 M TBP, 및 0.1 M LiI.

[0242] 도 1에는 JK 206, JK 207, N719 및 JK 206, JK 207, N719로 제조한 태양전지의 흡광 스펙트럼을 나타내었다. 도 1에서 보여지는 바와 같이 JK 206의 흡광 스펙트럼(빨간 실선)은 691 nm 및 527 nm에서 두개의 최대점을 나타내고 있다. 상기 두 최대점에서의 물 흡광계수는 각각 $1.98 \times 10^3 \text{ M cm}^{-1}$ 및 $78.0 \times 10^3 \text{ M cm}^{-1}$ 이다(표 1). N719에 비해 JK 206의 물 흡광계수는 31% 증가하였고, 약 7 nm 레드 쉬프트(red-shift) 되었다. 이러한 염료 JK 206의 흡수 밴드의 확장파와 레드 쉬프트는 고리 금속화(cyclometalation)에 기인하는 것으로 보여진다. 따라서 상기 염료 JK 206의 흡수 밴드의 확장파와 레드 쉬프트는 태양 스펙트럼(solar spectrum) 수집에 적합하며, 높은 광전류를 유도한다.

[0243] 표 1에서의 염료 JK 206의 순환전압전류(cyclic voltammogram)은 NHE 대비 0.99 V에서 준가역의 산화를 나타내었고, 이는 Ru^{III/II} 쌍에 기인하는 것으로 보여진다. 반면, 염료 JK 206의 E_{LUMO} 는 NHE 대비 -1.00 V를

나타내었다. N719와 비교했을 때 염료 JK 206의 산화 포텐셜의 음극 쉬프트는 고리 금속화로 인해 염료 JK 206의 전자 공급 특성의 증가에 영향을 준다.

[0244] 도 1에 삽입된 그림은 염료 JK 206의 DFT 및 TD-DET에 의해 계산된 바닥상태 및 들뜬 상태의 MOs이다. 계산을 통해 527 nm에서 염료 JK 206의 첫번째 밴드는 주로 HOMO → LUMO+2 (47%) 및 HOMO-1 → LUMO+2(19%)의 혼합에 의해 특성지어진 것으로 보여진다. 염료 JK 206의 HOMO는 주로 루테늄 중심 및 NCS 리간드에 집중되어 있는 반면, HOMO-1은 루테늄 중심, NCS 리간드 및 티에닐(thienyl) 단위체에 비편재화 되어 있으며, LUMO+2 오비탈은 C-N-N 리간드에 주로 분포되어있다.

[0245] 도 2는 본 발명의 염료인 JK 206, JK 207 및 염료 N719를 담지시켜 제조한 태양전지의 J-V 커브 및 IPCE(%)를 나타낸 것이다. 도 2에서 보여지는 바와 같이 본원발명의 JK 206 및 JK 207은 N179에 비하여 J-V 커브가 전 과정에 걸쳐 높음을 알 수 있다. 또한, JK 206 및 염료 N719를 담지시켜 제조한 태양전지는 표 1에서 나타나는 바와 같이 17.33 및 16.45 mA cm^{-2} 의 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 0.75 및 0.77의 개방전압(V_{oc}), 0.72 및 0.72의 충전률(FF)을 가진다. 또한 JK 206의 광전기 변환효율은 9.39%로 기준물질인 N719(광전기 변환효율 9.17%)에 비해 높음을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 루테늄계 염료는 종래 태양전지에 널리 사용되는 염료로서 기준물질로 사용한 N719에 비해 향상된 효율을 가지는 태양전지를 제조할 수 있다.

[0246] 도 3은 JK 206 및 N719를 담지시켜 제조한 태양전지를 60℃에서 visible-light soaking(AM 15G, 100 mW cm^{-2})하에서 1000시간 동안 유지시키면서 시간에 따라 측정한 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충전률(FF) 및 광전기 변환효율의 그래프이다.

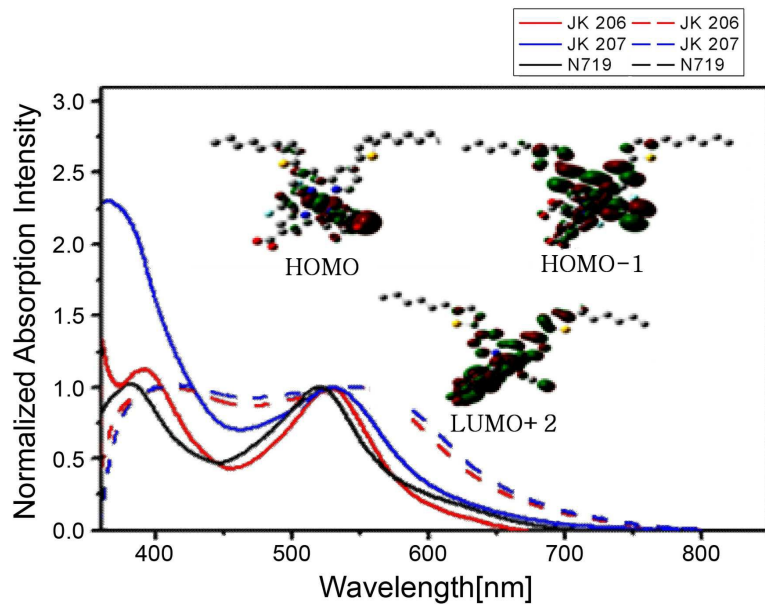
[0247] 도 4는 JK 206, JK 207 및 N719를 담지시켜 제조한 태양전지의 전기화학 임피던스(impedance) 스펙트럼을 명조건(조명 100 mWcm^{-2}) 및 암조건 하에서 측정한 그래프이다.

[0248] 상기 결과들로부터 알 수 있듯이 본 발명의 루테늄계 염료는 C-N-N 리간드로 고리 금속화된 루테늄 복합체의 인트린직 안정성과 확장 및 레드 쉬프트된 흡광 특성으로 인해 우수한 몰흡광계수, 단회로광전류 밀도(J_{sc}), 광전기 변환효율 및 장기간 안정성을 나타내어 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

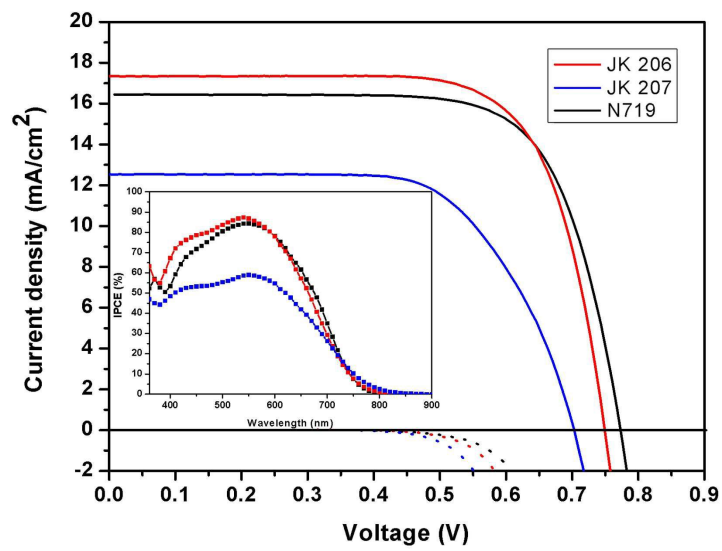
[0249] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

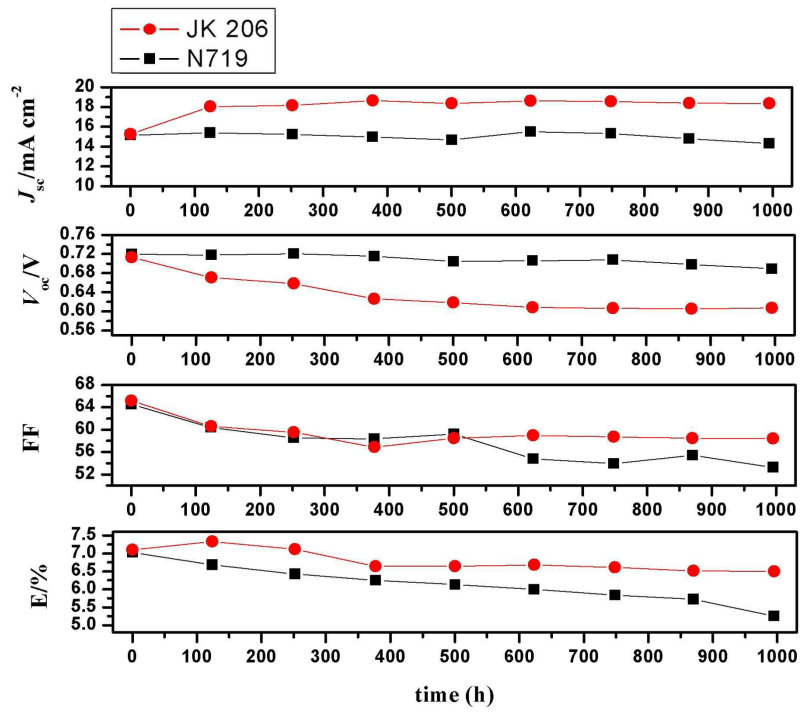
도면1



도면2



도면3



도면4

