(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0007287
(43) 공개일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 62/503 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0065065
(22) 출원일자 2011년06월30일
심사청구일자 2011년06월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
고재중
충청북도 청주시 흥덕구 가로수로1131번길 101, 계룡리슈빌아파트 101동 1401호 (비하동)
임기민
경기도 구리시 동구릉로85번길 52, 일신건영2차아파트 602동 502호 (인창동)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 28 항

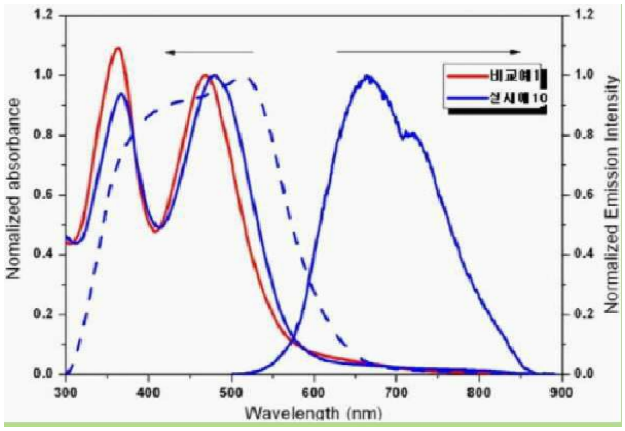
(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지용 염료, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료 감응태양 전지**

(57) 요 약

본 발명은 염료감응 태양전지용 염료 및 이로부터 제조된 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 상기 염료는 플루오레닐기 및 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기 함유 화합물을 포함한다.

본 발명의 염료감응 태양전지용 염료는 태양 전지용 광흡수층에 적용되어 태양 전지의 광전 전류 변환 효율을 개선시키고 개방 전압을 상승시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1

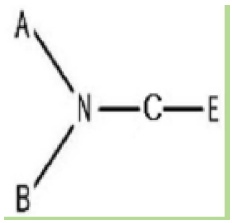


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이며, E는 산성 작용기이다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 3

제1항에 있어서,

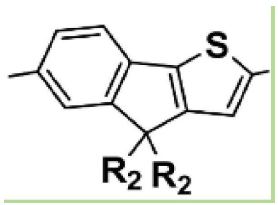
상기 A 및 B는 히드록시, 알킬, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 알킬아미노, 아릴기, 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, 아릴렌옥시기, 알케닐기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

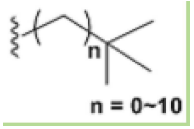
청구항 4

제1항에 있어서,

상기 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에 있어서, R_2는 수소(H), 알킬기 및 

로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이며, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

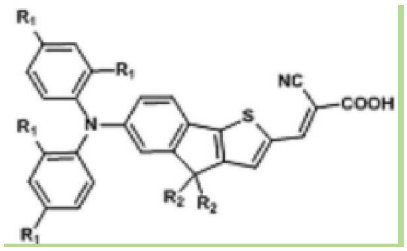
상기 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 6

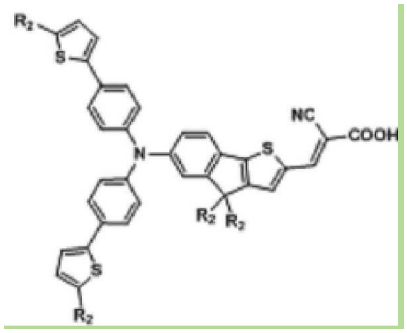
제1항에 있어서,

상기 염료는 하기 화학식 3 내지 9의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

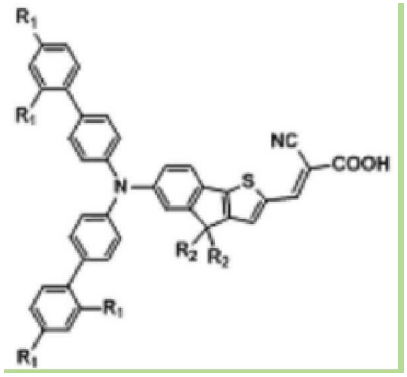
[화학식 3]



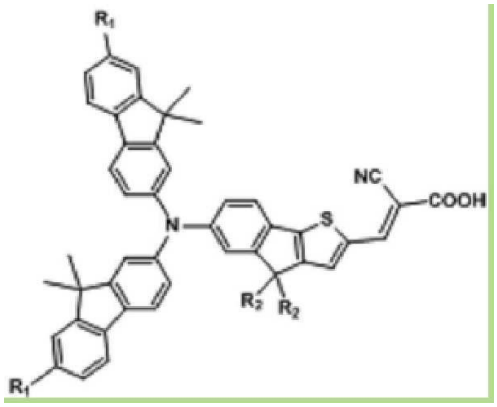
[화학식 4]



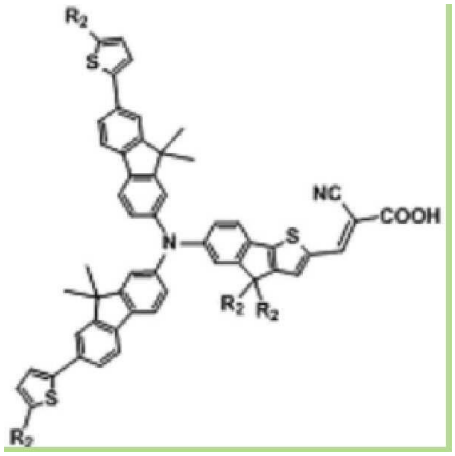
[화학식 5]



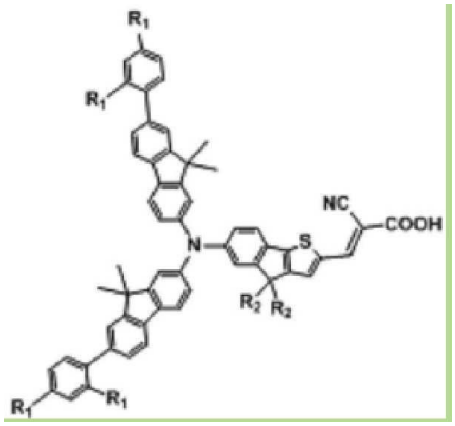
[화학식 6]



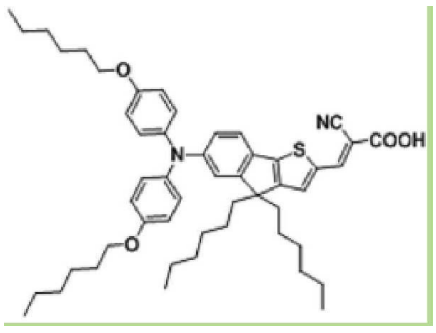
[화학식 7]

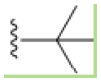
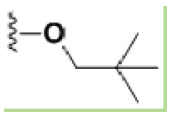
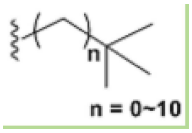


[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 화학식 3 내지 9에 있어서, R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, R_2는 수소(H), 알킬기, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)

청구항 7

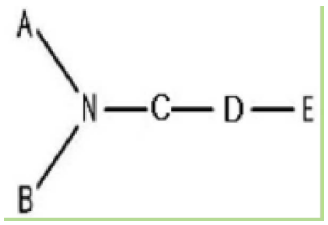
제6항에 있어서,

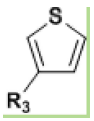
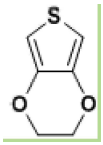
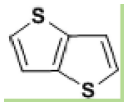
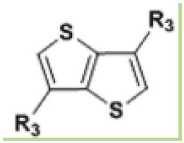
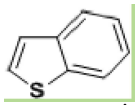
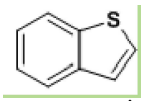
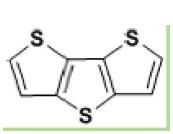
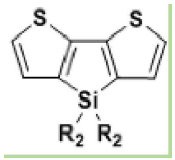
상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀 및 헥실을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

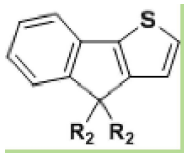
청구항 8

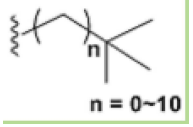
하기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료:

[화학식 10]



(상기 화학식 10에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이고, D는  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 

, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, R_3은 수소(H) 또는 알킬기이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, E는 산성 작용기이다.)

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 A 및 B는 히드록시, 알킬, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 알킬아미노, 아릴기, 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, 아릴렌옥시기, 알케닐기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

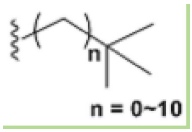
청구항 11

제8항에 있어서,

상기 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에 있어서, R_2는 수소(H), 알킬기 및 

로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이며, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)

청구항 12

제8항에 있어서,

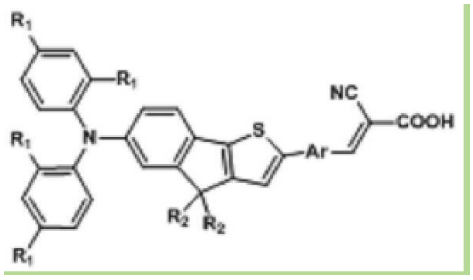
상기 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 13

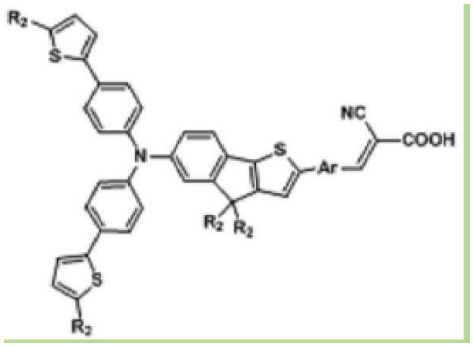
제8항에 있어서,

상기 염료는 하기 화학식 11 내지 31의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

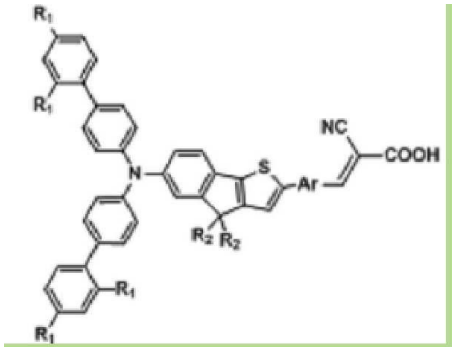
[화학식 11]



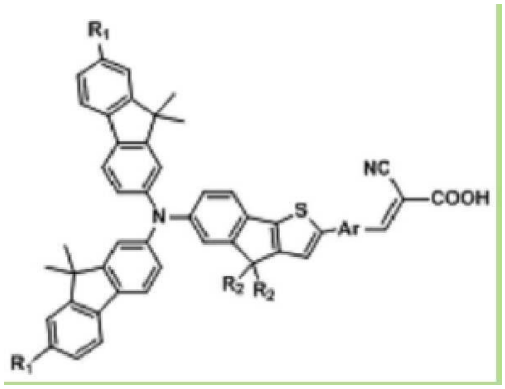
[화학식 12]



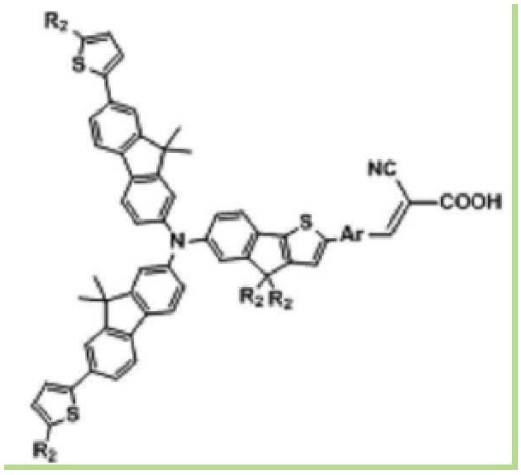
[화학식 13]



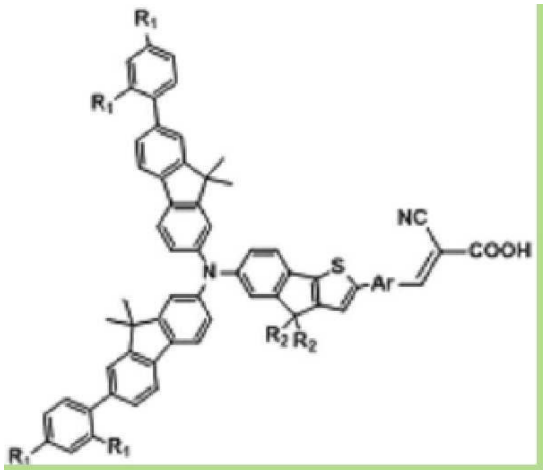
[화학식 14]



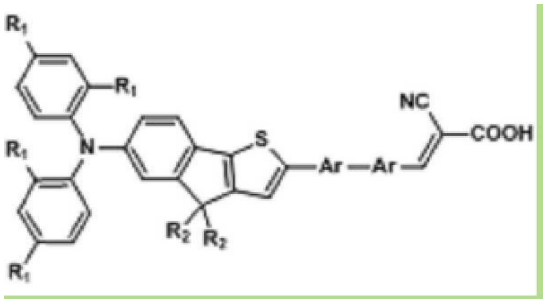
[화학식 15]



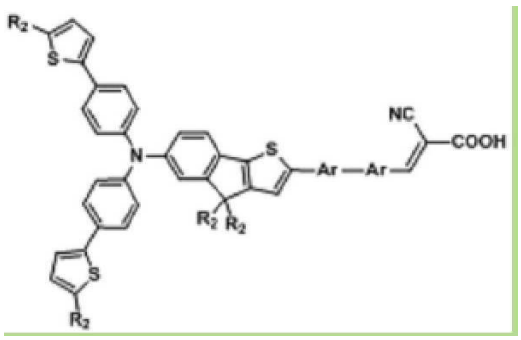
[화학식 16]



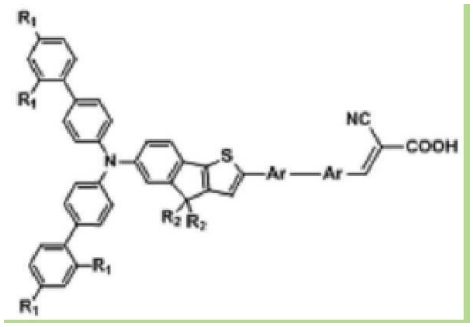
[화학식 17]



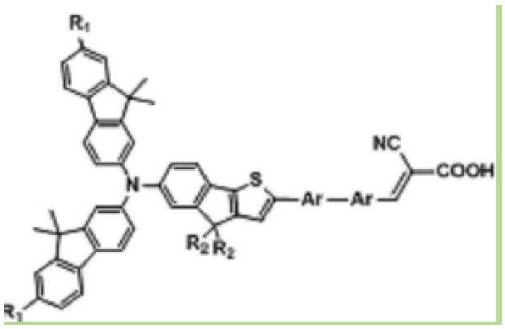
[화학식 18]



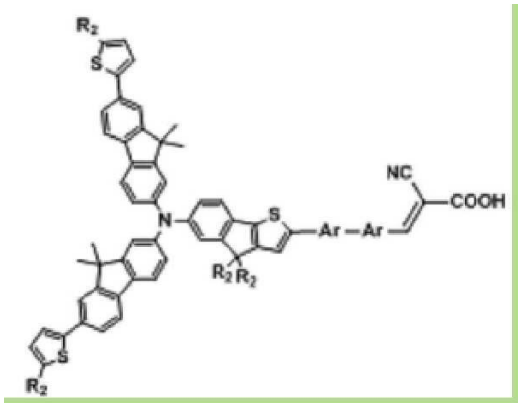
[화학식 19]



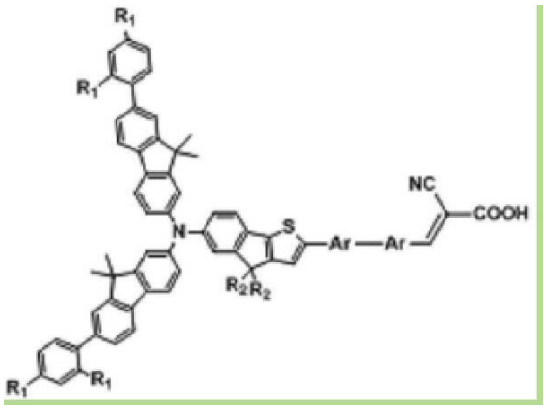
[화학식 20]



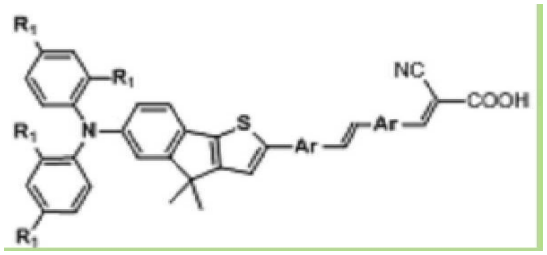
[화학식 21]



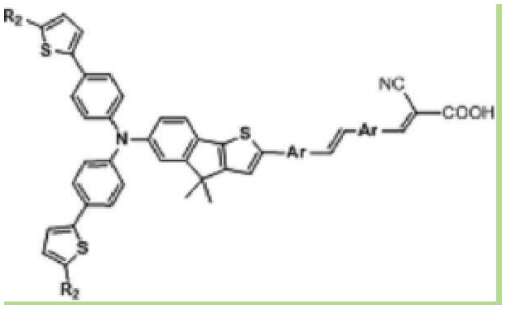
[화학식 22]



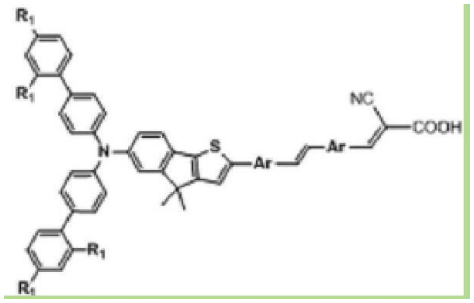
[화학식 23]



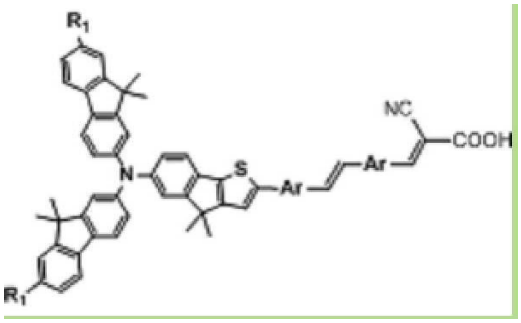
[화학식 24]



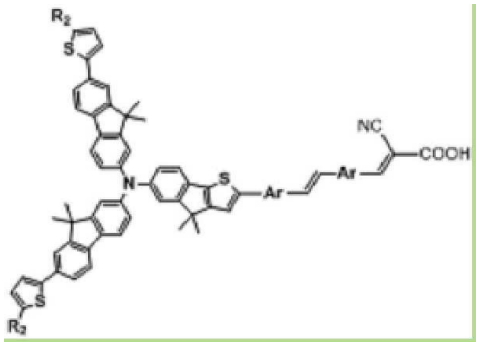
[화학식 25]



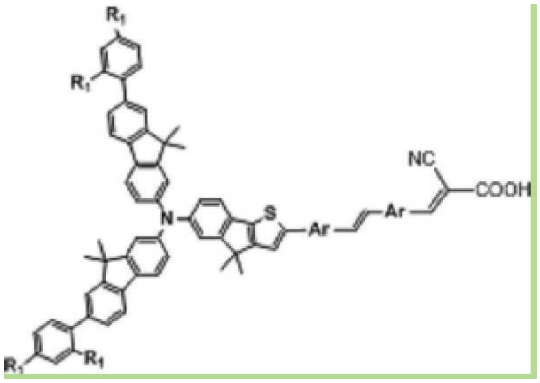
[화학식 26]



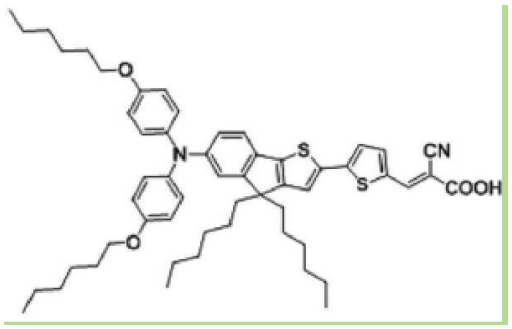
[화학식 27]



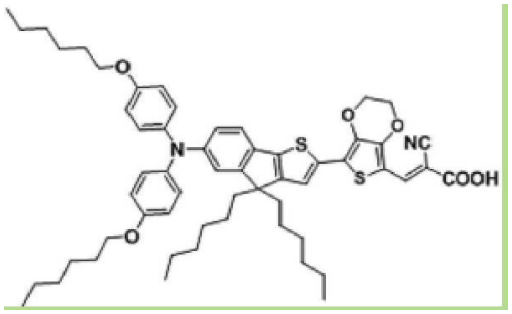
[화학식 28]



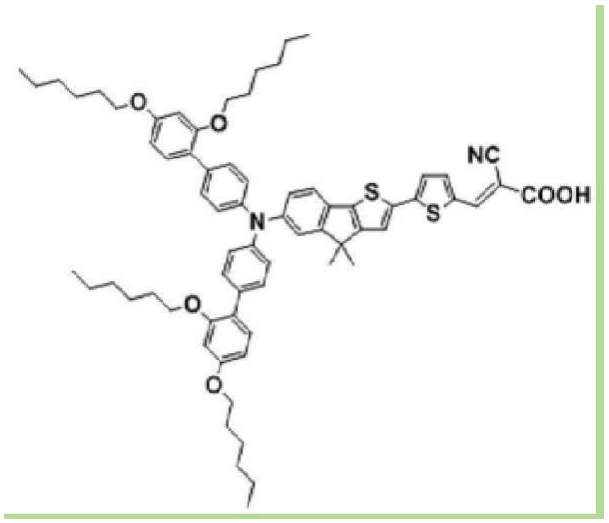
[화학식 29]

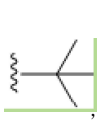
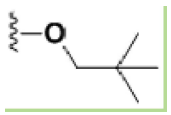


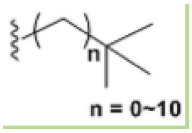
[화학식 30]



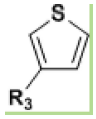
[화학식 31]



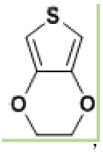
(상기 화학식 11 내지 31에 있어서, R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  , 

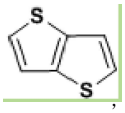
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

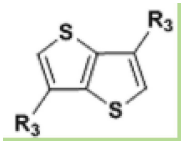
일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이며, Ar은  , 

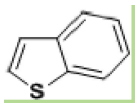
, 

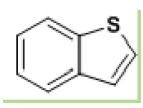
, 

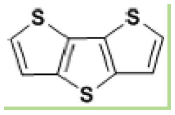
, 

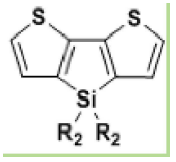
, 

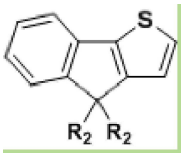
, 

, 

, 

, 

, 

, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, R_3은 수소(H) 또는 알킬기이며, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.)

청구항 14

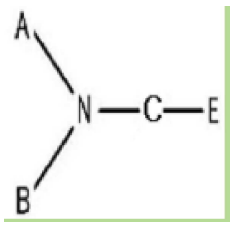
제13항에 있어서,

상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀 및 헥실을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 염료.

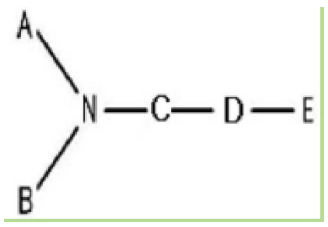
청구항 15

하기 화학식 32의 화합물과 하기 화학식 33의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 34의 화합물을 형성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 10의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법.

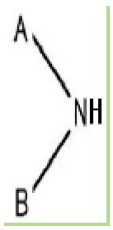
[화학식 1]



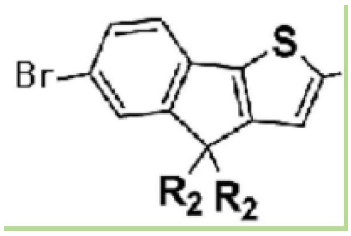
[화학식 10]



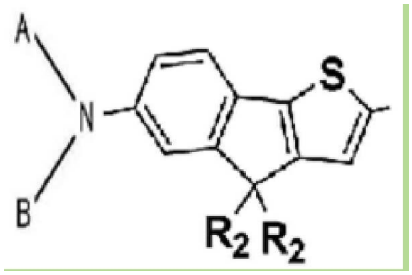
[화학식 32]

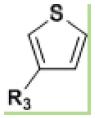
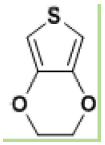
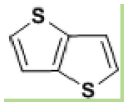
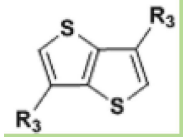
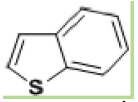
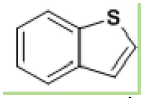
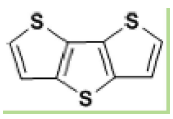
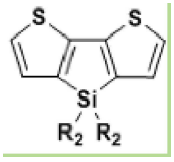
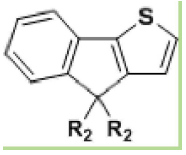
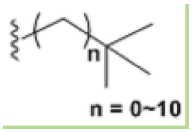


[화학식 33]



[화학식 34]



(상기 화학식 1, 10, 32, 33 및 34에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이고, D는  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, R_3은 수소(H) 또는 알킬기이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, E는 산성 작용기이다.)

청구항 16

제15항에 있어서,

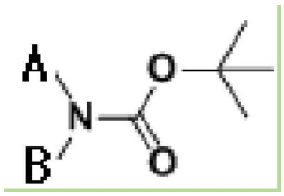
상기 화학식 32의 화합물은,

tetrahydrofuran(THF) 및 trifluoroacetic acid(TFA)의 혼합 용액에 하기 화학식 67의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계;

상기 TFA를 증발시키고 dichloromethane을 첨가한 후 NaOH 수용액으로 중화시키는 단계; 및

$MgSO_4$를 사용하여 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법.

[화학식 67]



(상기 화학식 67에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이다.)

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 화학식 1 및 상기 화학식 10의 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법.

청구항 18

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극의 어느 한 일면에 형성된 광 흡수층;

상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며,

상기 광 흡수층은 반도체 미립자, 및 상기 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 염료를 포함하는 것인 염료감응 태양전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전도성 투명 기판은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO-(Ga_2O_3 또는 Al_2O_3), 주석계 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 플라스틱 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 반도체 미립자는 단체 반도체, 금속 산화물, 페로브스카이트 구조를 갖는 복합 금속 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 반도체 미립자는 Si, TiO_2, SnO_2, ZnO, WO_3, Nb_2O_5, $TiSrO_3$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 반도체 미립자는 50nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 광흡수층은 하기 화학식 35의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

[화학식 35]



(상기 화학식 35에 있어서, X는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기,탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기,탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기,탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬티오기,에테르기,티오에테르기,에스테르기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌옥시기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

청구항 25

제18항에 있어서,

상기 첨가제는 디옥시콜린산인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 26

제18항에 있어서,

상기 첨가제는 염료 100중량부에 대하여 100 내지 3000중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 27

제18항에 있어서,

상기 광 흡수층은 25㎛이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 28

제18항에 있어서,

상기 제2전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지용 염료, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료 감응태양 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 태양 전지의 광전 전류 변환 효율을 개선시키고 개방 전압을 증가시킬 수 있는 염료 및 이를 채용하여 흡광 효율이 개선된 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어 직면하는 에너지 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석 연료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 수십 년 이내에 고갈될 석유 자원을 대체하기 위하여 풍력, 원자력, 태양력 등의 자연 에너지를 활용하기 위한 광범위한 연구가 진행되어 오고 있다. 이들 중 태양에너지를 이용한 태양 전지는 기타 다른 에너지원과는 달리 자원이 무한하고 환경 친화적이므로 1983년 Se 태양 전지를 개발한 이후로 최근에는 실리콘 태양 전지가 각광을 받고 있다.

[0003] 그러나 이와 같은 실리콘 태양 전지는 전지효율을 개선하는데 많은 어려움이 따르고 있어, 이러한 문제를 극복하기 위하여 제작 비용이 현저히 저렴한 염료감응 태양전지의 개발이 적극 검토되어 오고 있다.

[0004] 염료감응 태양전지는 실리콘 태양 전지와는 달리 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성할 수 있는 감광성 염료 분자, 및 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양 전지이다. 종래의 염료감응 태양전지 중에서 대표적인 연구 개발로는 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael gratzel)의 연구팀이 개발한 나노입자 산화티탄늄(아나타제)을 이용한 염료감응 태양전지가 있다.

[0005] 이 염료감응 태양전지는 기존의 실리콘 태양 전지에 비해 제조 단가가 저렴하고 투명한 전극으로 인해 건물 외벽 유리창이나 유리 온실 등에 응용이 가능하다는 이점이 있으나, 광전변환 효율이 낮아서 실제 적용에는 제한이 있는 상황이다.

[0006] 태양 전지의 광전변환 효율은 태양빛의 흡수에 의해 생성된 전자의 양에 비례하므로, 효율을 증가시키기 위해서는 태양빛의 흡수를 증가시키거나 염료의 흡착량을 높여 전자의 생성량을 늘릴 수도 있고, 또는 생성된 여기 전자가 전자-홀 재결합에 의해 소멸되는 것을 막아줄 수도 있다.

[0007] 단위면적당 염료의 흡착량을 늘리기 위해서는 산화물 반도체의 입자를 나노미터 수준의 크기로 제조하여야 하며 태양빛의 흡수를 높이기 위해 백금전극의 반사율을 높이거나, 수 마이크로 크기의 반도체 산화물 광산란자를 섞어서 제조하는 방법 등이 개발되어 있다. 그러나 이러한 종래 방법으로는 태양 전지의 광전변환 효율 향상에 한계가 있으며, 따라서 효율 향상을 위한 새로운 기술 개발이 절실히 요청되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 태양 전지의 광전 효율을 개선시키며 높은 개방 전압을 나타내는 염료감응 태양전지용 염료를 제공하는 것이다.

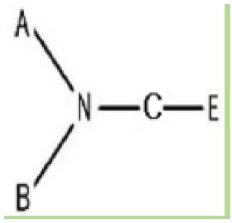
[0009] 본 발명의 다른 목적은 태양 전지의 광전 효율을 개선시키며 높은 개방 전압을 나타내는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 염료를 포함하여 광전 효율이 개선된 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (상기 화학식 1에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기일 수 있으며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이며, E는 산성 작용기일 수 있다.)

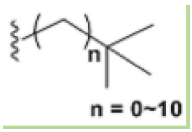
[0015] 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐기일 수 있다.

[0016] 상기 A 및 B는 히드록시, 알킬, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 알킬아미노, 아릴기, 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, 아릴렌옥시기, 알케닐기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0018] [화학식 2]

[0019] 

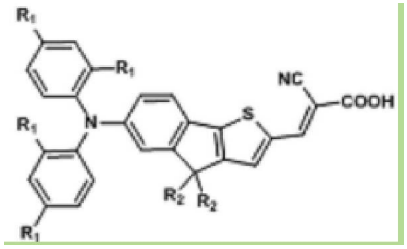
[0020] (상기 화학식 2에 있어서, R_2는 수소(H), 알킬기 및 

로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.)

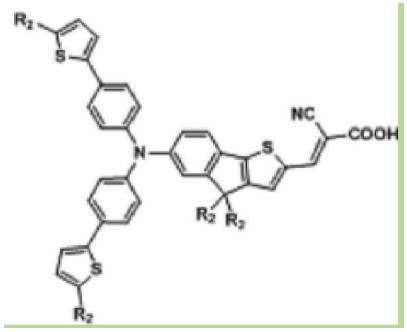
[0021] 상기 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

[0022] 상기 염료는 하기 화학식 3 내지 9의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.

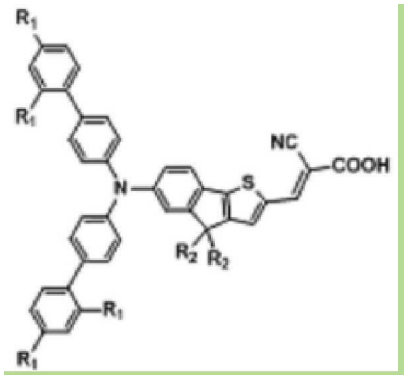
[0023] [화학식 3]

[0024] 

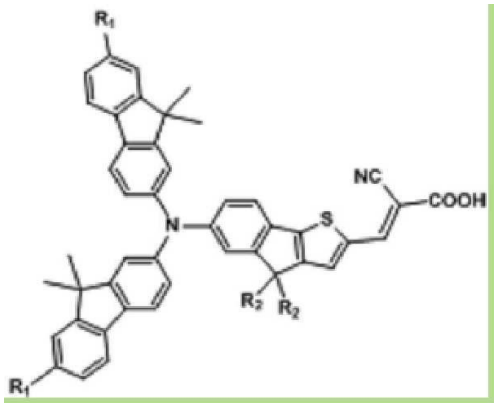
[0025] [화학식 4]

[0026] 

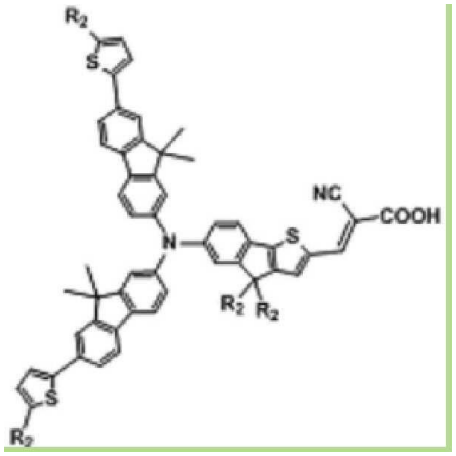
[0027] [화학식 5]

[0028] 

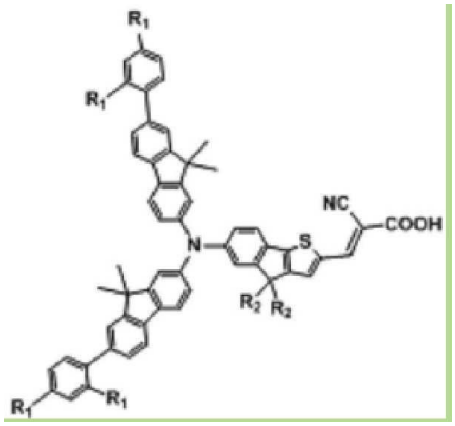
[0029] [화학식 6]

[0030] 

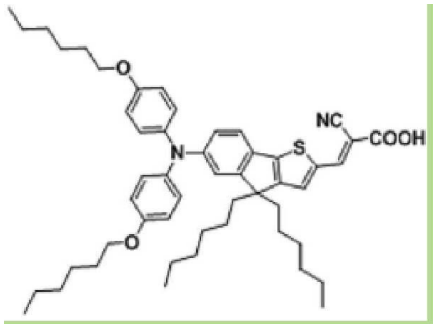
[0031] [화학식 7]

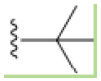
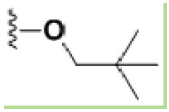
[0032] 

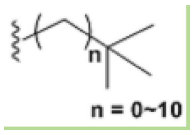
[0033] [화학식 8]

[0034] 

[0035] [화학식 9]

[0036] 

[0037] (상기 화학식 3 내지 9에 있어서, R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  , 

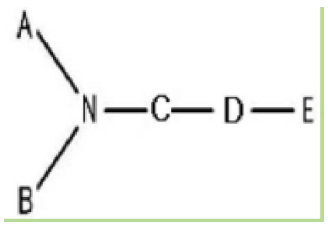
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, R_2는 수소(H), 알킬기, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.)

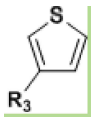
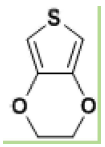
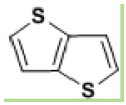
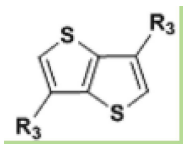
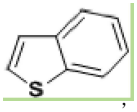
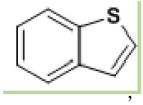
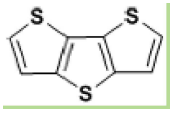
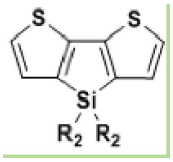
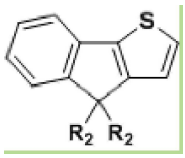
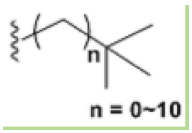
[0038] 상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀 및 헥실을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0039] 또한, 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 9의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다.

[0040] [화학식 10]

[0041] 

[0042] (상기 화학식 10에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레

닐(fluorenyl)기일 수 있으며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기일 수 있고, D는  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, R_2는 수소(H), 알킬기, 

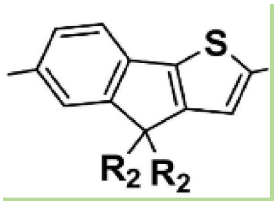
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있고, R_3은 수소(H) 또는 알킬기일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, E는 산성 작용기일 수 있다.)

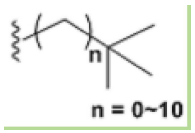
[0043] 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐기일 수 있다.

[0044] 상기 A 및 B는 히드록시, 알킬, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 알킬아미노, 아릴기, 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, 아릴렌옥시기, 알케닐기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함할 수 있다.

[0045] 상기 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 2]

[0047] 

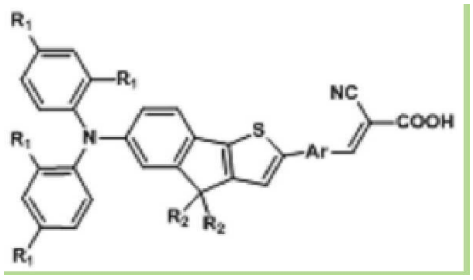
[0048] (상기 화학식 2에 있어서, R_2는 수소(H), 알킬기, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.)

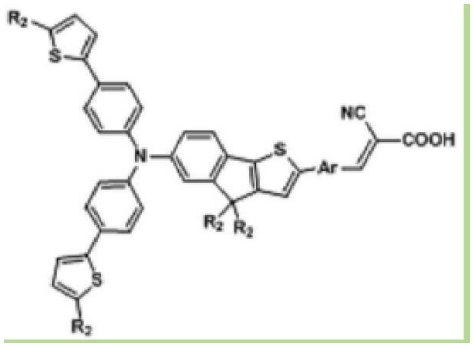
[0049] 상기 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

[0050] 상기 염료는 하기 화학식 11 내지 31의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

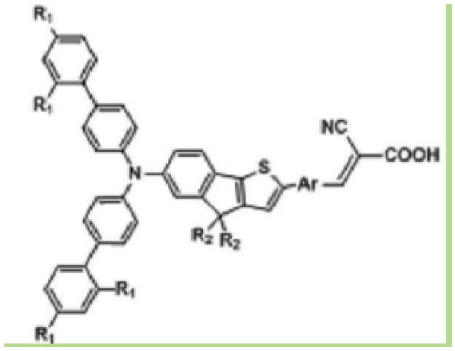
[0051] [화학식 11]

[0052] 

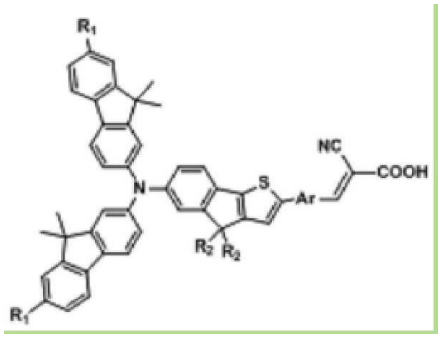
[0053] [화학식 12]

[0054] 

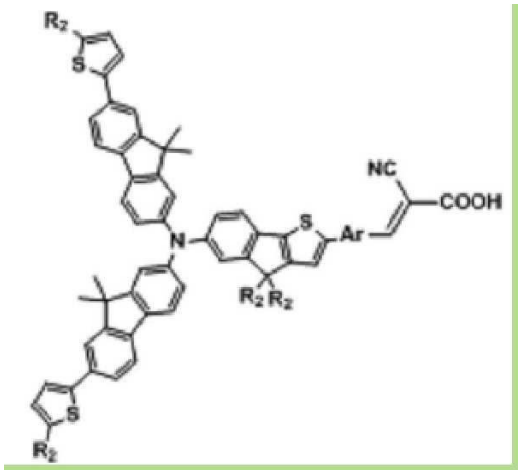
[0055] [화학식 13]

[0056] 

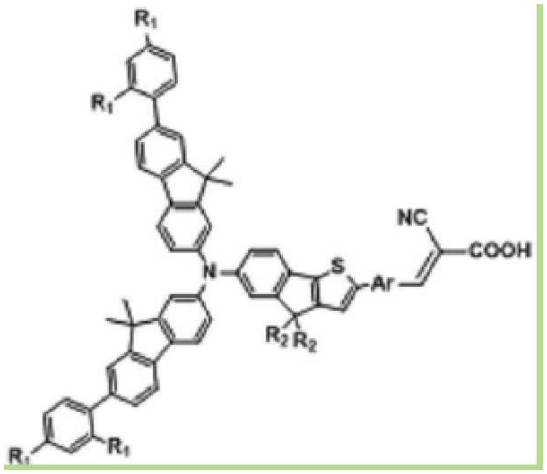
[0057] [화학식 14]

[0058] 

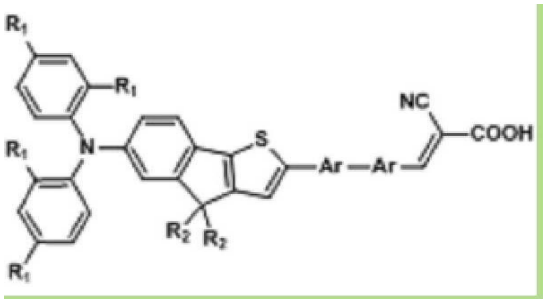
[0059] [화학식 15]

[0060] 

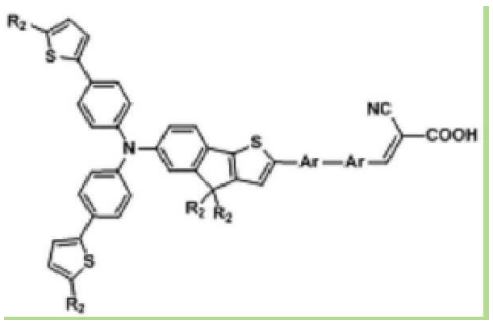
[0061] [화학식 16]

[0062] 

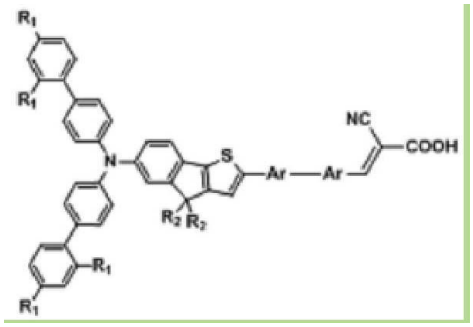
[0063] [화학식 17]

[0064] 

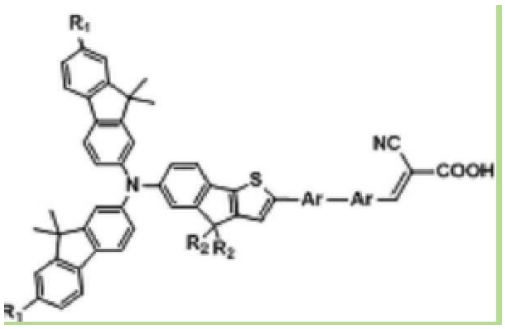
[0065] [화학식 18]

[0066] 

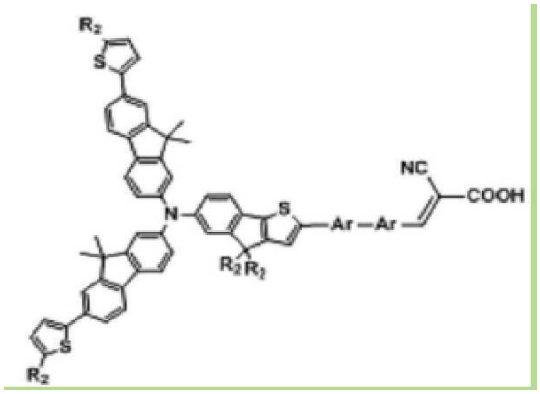
[0067] [화학식 19]

[0068] 

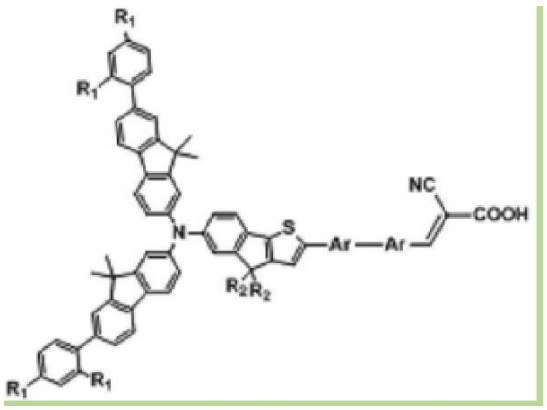
[0069] [화학식 20]

[0070] 

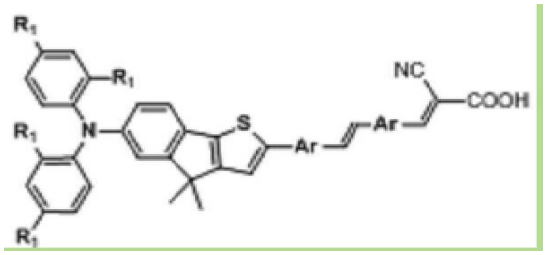
[0071] [화학식 21]

[0072] 

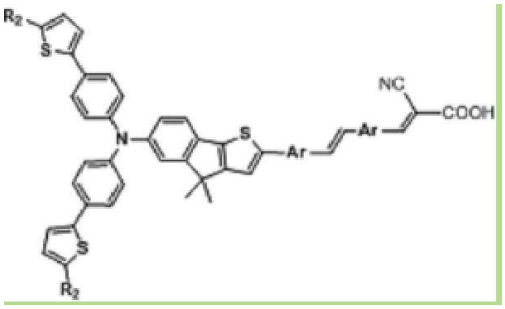
[0073] [화학식 22]

[0074] 

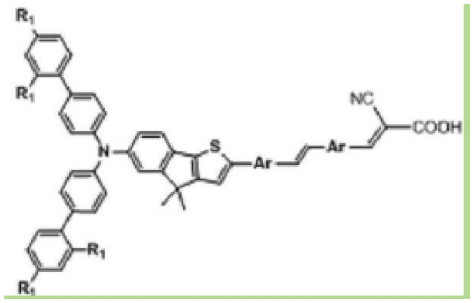
[0075] [화학식 23]

[0076] 

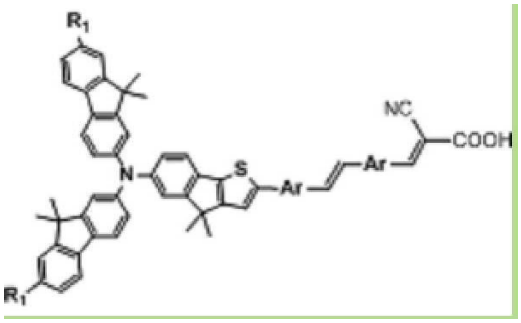
[0077] [화학식 24]

[0078] 

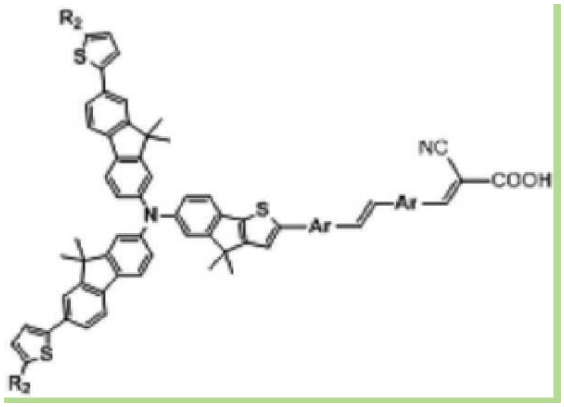
[0079] [화학식 25]

[0080] 

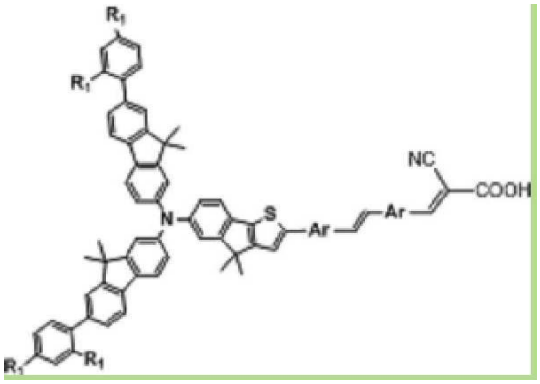
[0081] [화학식 26]

[0082] 

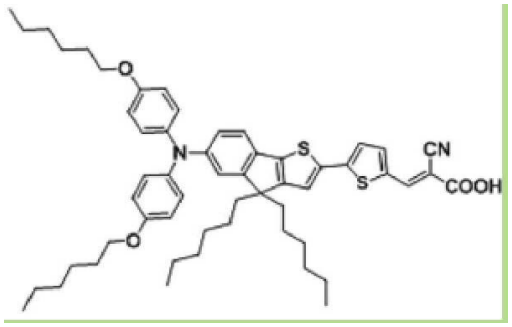
[0083] [화학식 27]

[0084] 

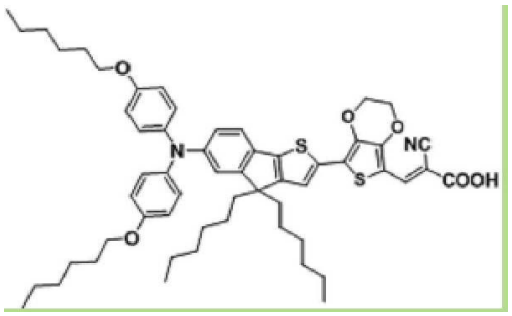
[0085] [화학식 28]

[0086] 

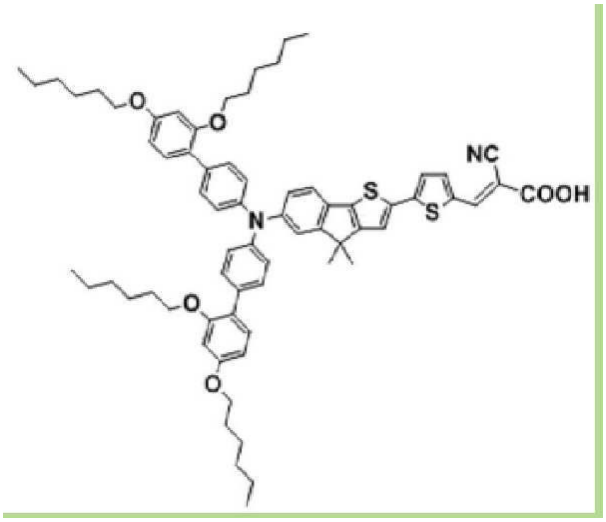
[0087] [화학식 29]

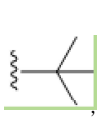
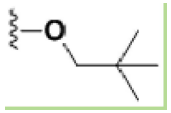
[0088] 

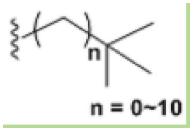
[0089] [화학식 30]

[0090] 

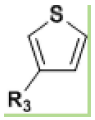
[0091] [화학식 31]

[0092] 

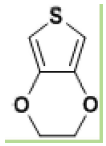
[0093] (상기 화학식 11 내지 31에 있어서, R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  , 

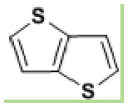
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, R_2는 수소(H), 알킬기, 

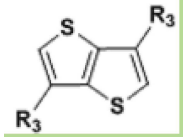
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있고, Ar은  , 

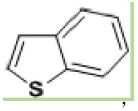
, 

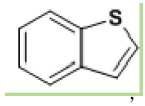
, 

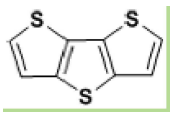
, 

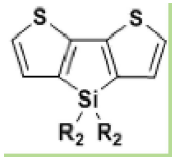
, 

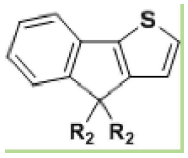
, 

, 

, 

, 

, 

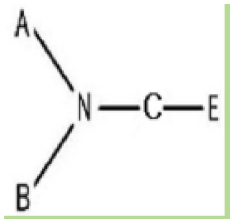
, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, R_3은 수소(H) 또는 알킬기일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.)

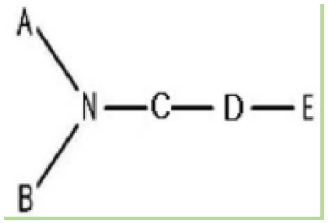
[0094] 상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀 및 헥실을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0095] 상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 32의 화합물과 하기 화학식 33의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 34의 화합물을 형성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 10의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법을 제공한다.

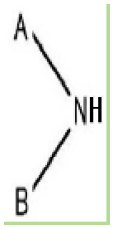
[0096] [화학식 1]

[0097] 

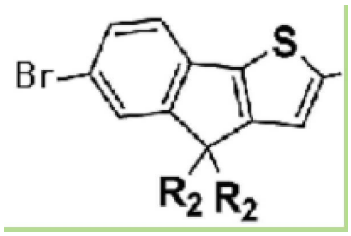
[0098] [화학식 10]

[0099] 

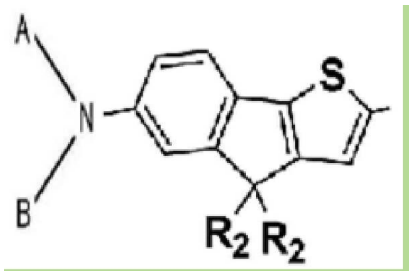
[0100] [화학식 32]

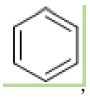
[0101] 

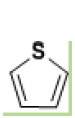
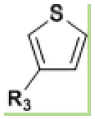
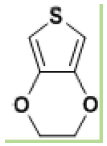
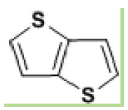
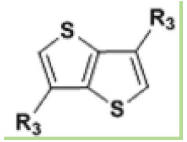
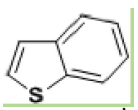
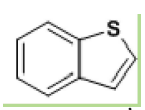
[0102] [화학식 33]

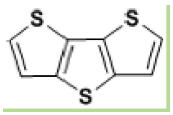
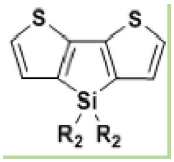
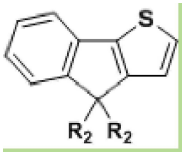
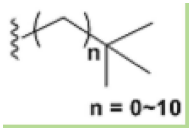
[0103] 

[0104] [화학식 34]

[0105] 

[0106] (상기 화학식 1, 10, 32, 33 및 34에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이고, D는  ,

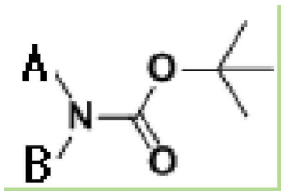
 ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

 ,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, R_2는 수소(H), 알킬기, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있고, R_3은 수소(H) 또는 알킬기이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, E는 산성 작용기이다.)

[0107] 상기 화학식 32의 화합물은, tetrahydrofuran(THF) 및 trifluoroacetic acid(TFA)의 혼합 용액에 하기 화학식 35의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및 상기 TFA를 증발시키고, dichloromethane, NaOH 및 $MgSO_4$를 사용하여 상기 화학식 32의 화합물을 형성하는 단계;를 포함하여 제조할 수 있다.

[0108] [화학식 35]

[0109] 

[0110] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 10의 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

[0111] 상기 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극; 상기 제1전극의 어느 한 일면에 형성된 광 흡수층; 상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 상기 광 흡수층은 반도체 미립자 및 상기 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 염료를 포함하는 것인 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0112] 상기 전도성 투명 기판은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO-(Ga_2O_3 또는 Al_2O_3), 주석계 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0113] 상기 플라스틱 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0114] 상기 반도체 미립자는 단체 반도체, 금속 산화물, 페로브스카이트 구조를 갖는 복합 금속 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0115] 상기 반도체 미립자는 Si, TiO_2, SnO_2, ZnO, WO_3, Nb_2O_5, $TiSrO_3$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0116] 상기 반도체 미립자는 50nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 것일 수 있다.

[0117] 상기 광흡수층은 하기 화학식 36의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0118] [화학식 36]

[0119] $X-CO_2H$

[0120] (상기 화학식 36에 있어서, X는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기,탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기,탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기,탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알

킬티오기,에테르기,티오에테르기,에스테르기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.)

[0121] 상기 첨가제는 디옥시콜린산일 수 있다.

[0122] 상기 첨가제는 염료 100중량부에 대하여 100 내지 3000중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0123] 상기 광 흡수층은 25㎛이하의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0124] 상기 제2전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0125] 본 발명의 염료감응 태양전지용 염료는 태양 전지용 광흡수층에 적용되어 광전 전류 변환 효율을 개선시키고, 개방 전압을 상승시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0126] 도 1은 본 발명의 실시예 10에 따른 염료감응 태양전지와 비교예 1에 따른 염료감응 태양전지의 파장에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다.

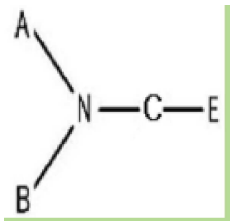
도 2는 본 발명의 염료감응 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 3은 상기 실시예 9, 실시예 10 및 비교예 1의 염료감응 태양전지에 대한 단위파장에서의 광전하 수율의 변화(IPCE: Incident photon to Current Efficiency)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0127] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다:

[0128] [화학식 1]

[0129] 

[0130] (상기 화학식 1에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이며, E는 산성 작용기이다.)

[0131] 본 발명은 또한, 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극, 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광 흡수층, 상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 상기 광 흡수층은 반도체 미립자 및 상기 염료를 포함하는 것인 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0132] 특별한 언급이 없는 한, 본 명세서에서 '알킬기'란 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 의미하고, '아릴기'는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를, '아릴옥시기'는 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기를, '아릴렌기'는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기를. '알킬렌기'는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를, '알킬렌옥시기'는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌옥시기를, '알콕시기'는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를, '알킬티오기'는 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기를, '아릴렌옥시기'는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌옥시기를 의미한다.

[0133] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0134] 염료감응 태양전지에서 태양 전지가 구동되는 첫 단계는 광에너지로부터 광전하를 생성하는 과정이다. 통상적으

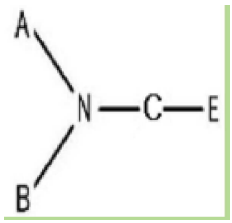
로 광전하 생성을 위하여 염료 물질을 사용하는데, 상기 염료 물질은 전도성 투명기판을 투과한 빛을 흡수하여 여기된다.

[0135] 상기 염료물질로는 금속 복합체가 널리 사용되고 있으며, 상기 금속 복합체 중에서도 루테늄의 모노, 비스 또는 트리스(치환 2,2'-비피리딘)착염 등이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이들은 금속 복합체의 바닥상태에서 빛에 의해 여기된 전자가 다시 바닥상태로 떨어지는 속도가 비교적 빨라 효율이 낮다는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 공유결합을 통해 금속 복합체에 다양한 전자 전달 물질을 도입하는 사례가 많이 보고되었다. 하지만 공유결합을 통한 전자 전달 물질 도입은 그 과정이 매우 복잡하고 어려워 다양한 전자 전달물질을 도입하기 어려운 문제가 있다.

[0136] 이에 대해 본 발명에서는 아닐린 구조에서 알킬 치환기 대신에 플루오레닐 작용기를 전자 공여체(electron donor)로서 도입하고, 상기 전자 공여체와 전자 수용체(electron acceptor)인 산성 작용기를 연결하는 브릿지로서 인데노[1,2-b]티오펜기를 도입한 화합물을 포함하는 염료를 제조하여 사용함으로써, 염료감응 태양전지의 광전 효율을 개선할 수 있다.

[0137] 보다 상세하게는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 염료감응 태양전지용 염료는 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0138] [화학식 1]

[0139] 

[0140] (상기 화학식 1에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이며, E는 산성 작용기이다.)

[0141] 상기 화학식 1의 화합물에 있어서, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 상기 A 또 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐기다.

[0142] 상기 방향족 탄화수소기로는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 페난스렌, 인덴, 페릴렌, 플루오렌, 비페닐, 터페닐, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0143] 또한 상기 헤테로고리기로는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피라졸, 피라졸리딘, 피란, 피롤, 벤조이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 트리아진, 디아졸, 몰포린, 티오펜, 티아졸, 벤조티아졸, 나프토티아졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 피라진, 퀴놀린, 퀴나졸린, 카바졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0144] 또한 상기 A 및 B는 히드록시, 알킬, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 알킬아미노, 아릴기, 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, 아릴렌옥시기, 알케닐기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함할 수도 있다.

[0145] 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 보다 더 바람직하게는 상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 또는 헥실 등을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기이고, 가장 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 저급 알킬기이다.

[0146] 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 산소-함유 치환 또는 비치환된 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, 보다 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 또는 t-부톡시 등을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알콕시기이다. 또한 상기 알콕시기는 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로겐 원자로 치환된 할로알콕시기를 포함한다. 보다 바람직하게는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리

플루오로에톡시, 플루오로에톡시 또는 플루오로프로폭시과 같은 탄소수 1 내지 3의 할로알콕시 라디칼이다.

[0147] 상기 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용될 수 있으며, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 또는 비페닐(biphenyl)과 같이 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30의 카르보사이클 방향족계 화합물(carbocyclic aromatic compound)인 것이 바람직하고, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 아릴기는 페닐기이다. 또한 상기 아릴기는 히드록시, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시, 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬아미노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 내지 3개의 치환기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0148] 상기 알킬티오기는 알킬-S-를 의미하며, 상기 알킬에 대한 정의는 상기한 바와 같다. 보다 바람직하게는 상기 알킬티오기는 탄소수 1 내지 12의 치환 또는 비치환된 알킬기를 포함한다.

[0149] 상기 아미노기는 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군에서 선택되며, 보다 바람직하게는 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디에틸아미노기, N,N-디이소플로필아미노기, N,N-디부틸아미노기, N-벤질아미노기, N,N-디벤질아미노기, N-페닐아미노기, N-페닐-N-메틸아미노기, N,N-디페닐아미노기, N,N-비스(m-톨릴)아미노기,, N,N-비스(p-톨릴)아미노기, N,N-비스(p-페닐일)아미노기, 비스[4-(4-메틸)비페닐]아미노기, N-N-비페닐-N-페닐아미노기, N-α-나프틸-N-페닐아미노기, N-β-나프틸-N-페닐아미노기, N-페난트릴-N-페닐아미노기 등의 탄소수 1 내지 30의 치환아미노기를 포함할 수 있다.

[0150] 상기 아릴렌옥시기는 아릴렌-O-을 의미하며, 여기서 아릴렌은 아릴기의 양 말단이 결합 가능한 라디칼의 형태를 갖는 것으로, 여기서 아릴기는 상기 정의한 바와 같다.

[0151] 상기 아릴옥시기는 아릴-O-를 의미하며, 여기서 아릴은 상기 정의한 바와 같다.

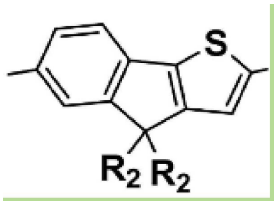
[0152] 상기 아릴렌은 아릴기의 양 말단이 결합 가능한 라디칼의 형태를 갖는 것으로, 여기서 아릴기는 상기 정의한 바와 같다.

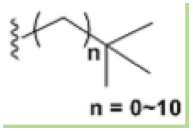
[0153] 상기 알킬렌기는 알킬기의 양 말단이 결합가능한 라디칼의 형태를 가지며, 여기서 알킬기는 상기 정의한 바와 같다.

[0154] 상기 알킬렌옥시기는 알킬렌-O-을 의미하며, 여기서 알킬렌은 상기 정의한 바와 같다.

[0155] 상기 화학식 1에 있어서, C는 하기 화학식 2로 표시되는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기일 수 있다.

[0156] [화학식 2]

[0157] 

[0158] 상기 화학식 2에 있어서, R_2는 수소(H), 알킬기, 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0159] 상기 염료의 흡광 스펙트럼은 공액분자(conjugated molecule)의 $p-p^*$ 천이($p-p^*$ transition)로 인해 367nm와 480nm의 파장에서 피크를 가지는데, 염료가 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 경우에는 상기 인데노[1,2-b]티오펜기가 인접한 티오페닐기에 대해 거의 평면에 가까울 정도로 작은 비틀림 각만을 형성하므로 전체 공액분자에서 전자의 비편재성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료의 경우 이를 포함하지 않는 염료와 비교할 때 480nm의 파장에서 장파장 이동(red-shift)을 관찰할 수 있으며, 높은 흡광 효율을 가질 수 있다.

[0160] 도 1은 본 발명의 실시예 10에 따른 염료감응 태양전지와 비교예 1에 따른 염료감응 태양전지의 파장에 따른 스

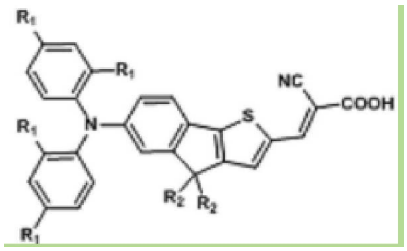
펙트럼을 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 10에 따른 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료를 포함하는 염료감응 태양전지의 경우에 비교예 1에 따른 염료감응 태양전지와 비교하여 480nm의 파장에서 장파장 이동이 있으며, 높은 흡광 효율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 또한, p-공액(p-conjugation) 시스템의 전자 비편재성으로 인해, 본 발명에 따른 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료의 경우 이를 포함하지 않는 염료와 비교할 때 전자공여능(electron-donating ability)이 낮아서 산화 전위가 더 큰 양의 값을 가지며, 여기 상태에서는 TiO_2의 전도대보다 더 작은 음의 값을 가지므로 LUMO의 다운힐 에너지 오프셋(downhill energy offset)은 전자 주입에 충분한 크기의 원동력(driving force)을 갖게 된다.

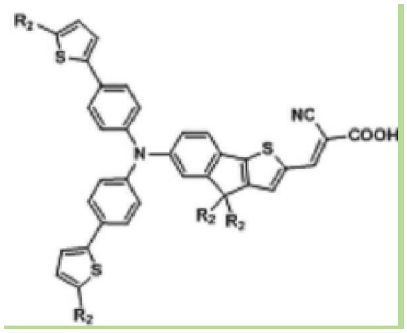
[0162] 상기 E는 산성 작용기이다. 구체적으로는 상기 E는 카르복시기, 아인산기, 술폰산기, 포스핀산기, 히드록시기, 옥시카르복시산, 산아미드, 붕산기, 스쿠아린산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 카르복시기이다.

[0163] 가장 바람직하게는 상기 염료는 하기 화학식 3 내지 9의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다:

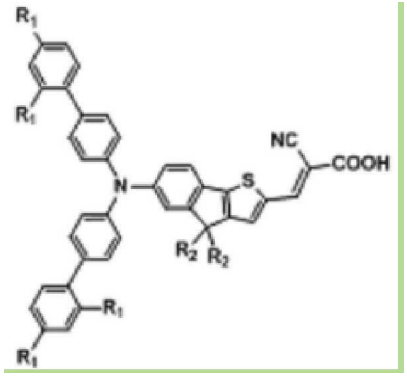
[0164] [화학식 3]

[0165] 

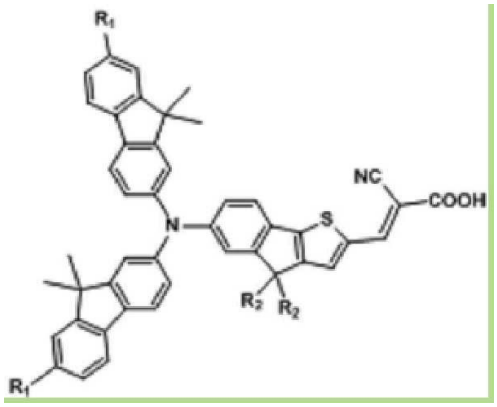
[0166] [화학식 4]

[0167] 

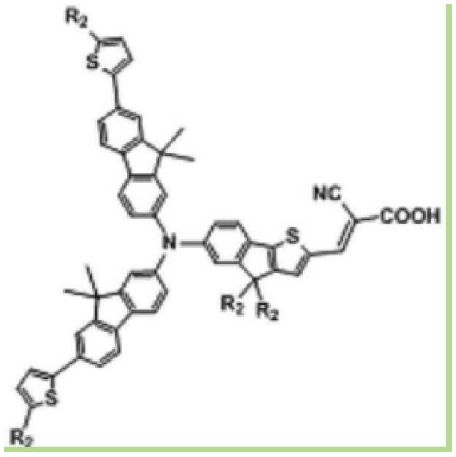
[0168] [화학식 5]

[0169] 

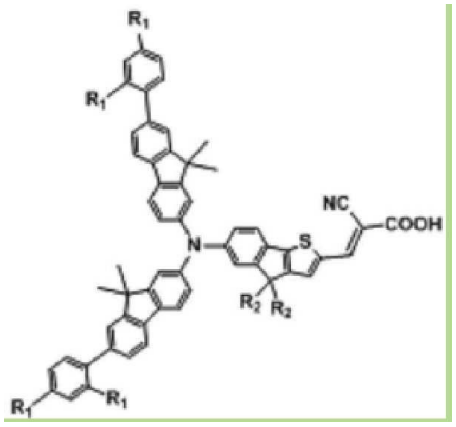
[0170] [화학식 6]

[0171] 

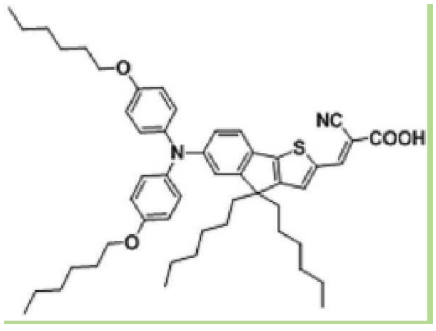
[0172] [화학식 7]

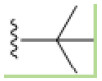
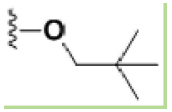
[0173] 

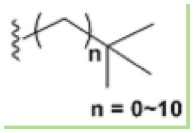
[0174] [화학식 8]

[0175] 

[0176] [화학식 9]

[0177] 

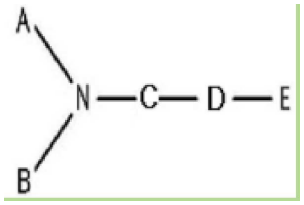
[0178] 상기 화학식 3 내지 9에서 R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 보다 더 바람직하게는 상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 또는 헥실 등을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기이고, 가장 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 저급 알킬기이다.

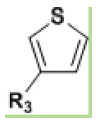
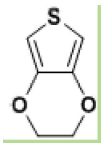
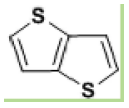
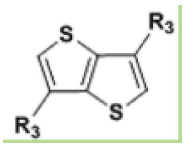
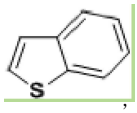
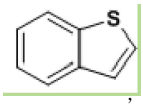
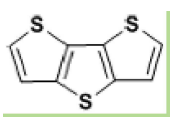
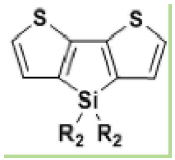
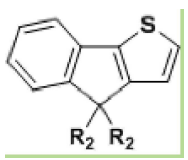
[0179] R_2는 수소(H), 알킬기, 

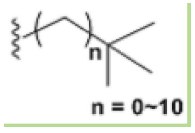
및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있으며, 상기 치환기에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0180] 한편, 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다:

[0181] [화학식 10]

[0182] 

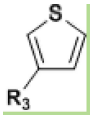
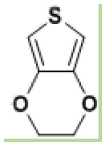
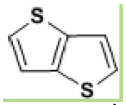
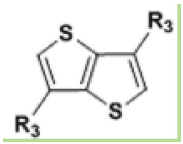
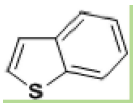
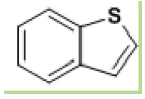
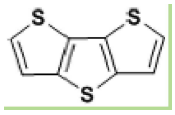
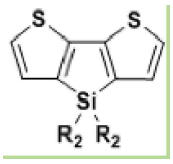
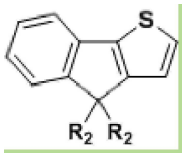
[0183] (상기 화학식 10에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, C는 인데노[1,2-b]티오펜(indeno[1,2-b]thiophene)기이며, D는  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, R_3은 수소(H) 또는 알킬기일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, E는 산성 작용기이다.)

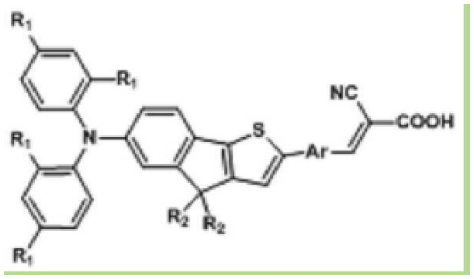
[0184] 상기 화학식 10의 화합물은 C와 E 사이에 브릿지로서 D가 있는 것을 제외하고는 상기 화학식 1의 화합물과 동일

하다.

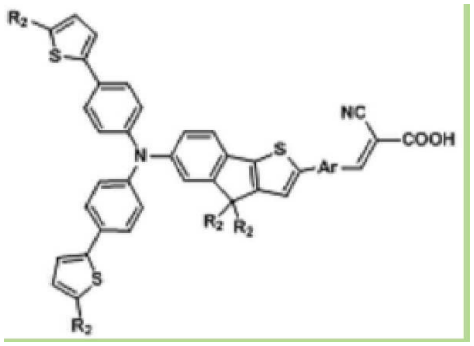
[0185] 한편, D는  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 및  로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 단일로 사용될 수 있고, 상기 군에서 선택된 적어도 하나 이상이 단일 결합 혹은 이중 결합으로 서로 연결되어 사용될 수도 있다.

[0186] 가장 바람직하게는 상기 염료는 하기 화학식 11 내지 31의 구조를 갖는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다:

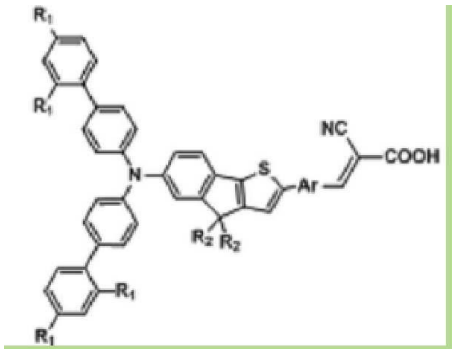
[0187] [화학식 11]

[0188] 

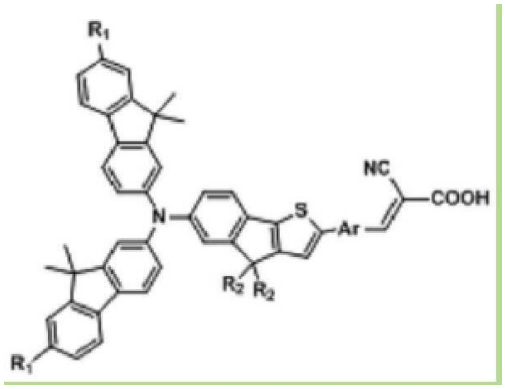
[0189] [화학식 12]

[0190] 

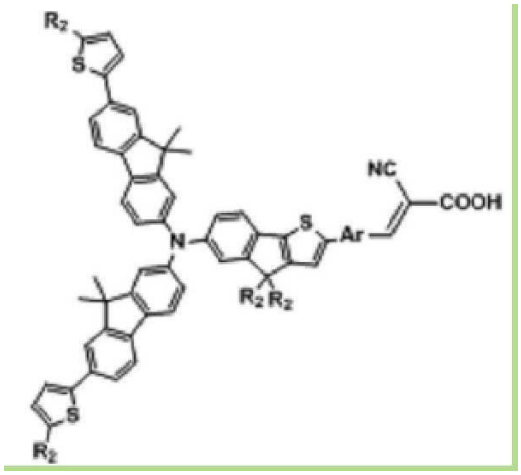
[0191] [화학식 13]

[0192] 

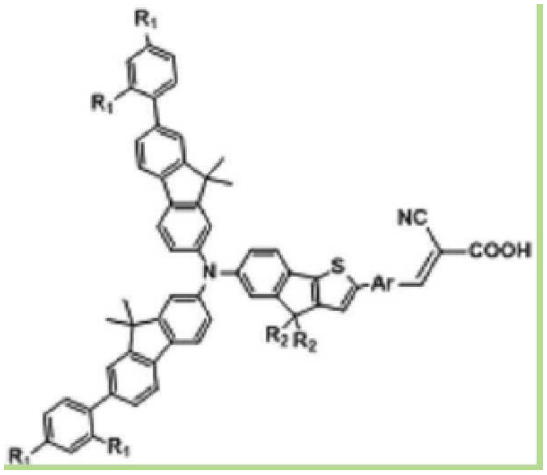
[0193] [화학식 14]

[0194] 

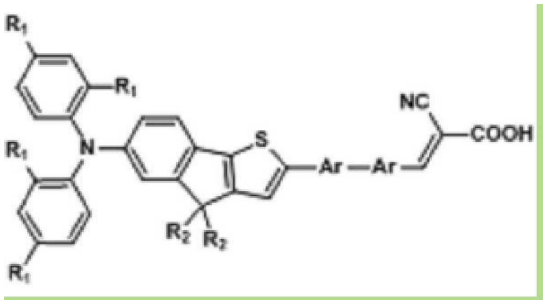
[0195] [화학식 15]

[0196] 

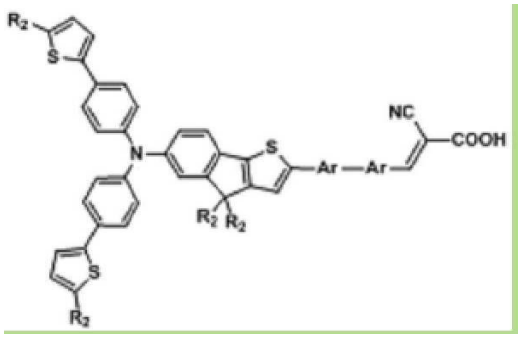
[0197] [화학식 16]

[0198] 

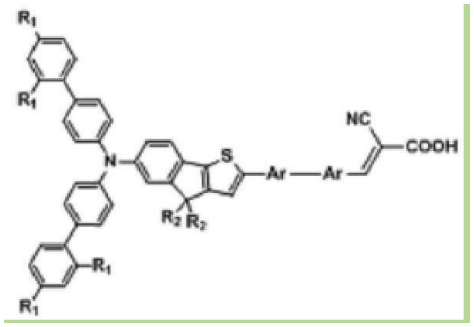
[0199] [화학식 17]

[0200] 

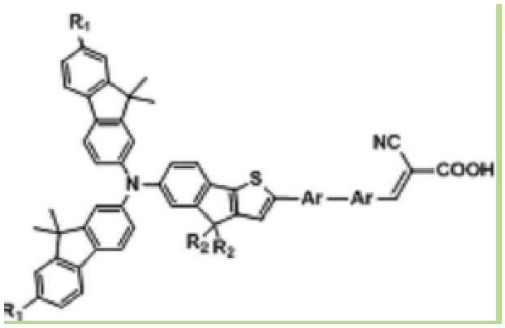
[0201] [화학식 18]

[0202] 

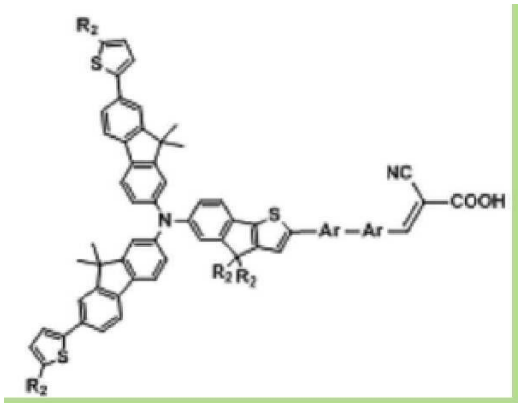
[0203] [화학식 19]

[0204] 

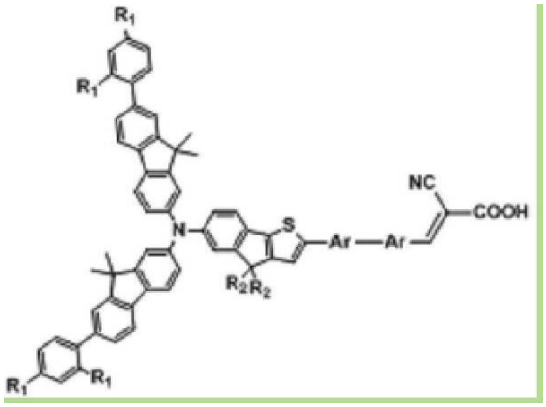
[0205] [화학식 20]

[0206] 

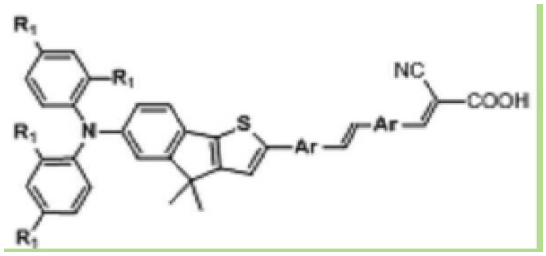
[0207] [화학식 21]

[0208] 

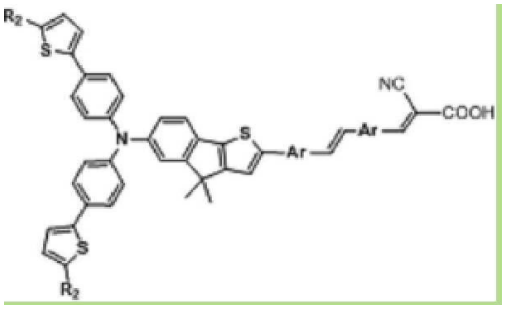
[0209] [화학식 22]

[0210] 

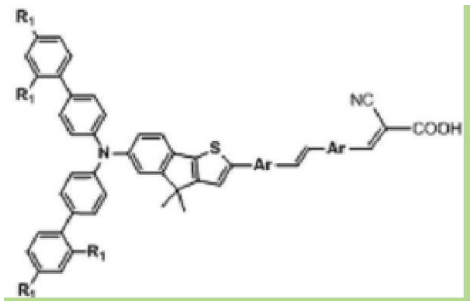
[0211] [화학식 23]

[0212] 

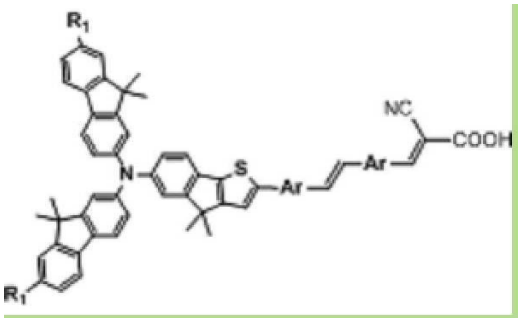
[0213] [화학식 24]

[0214] 

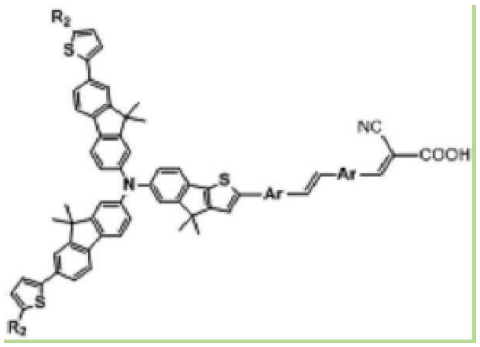
[0215] [화학식 25]

[0216] 

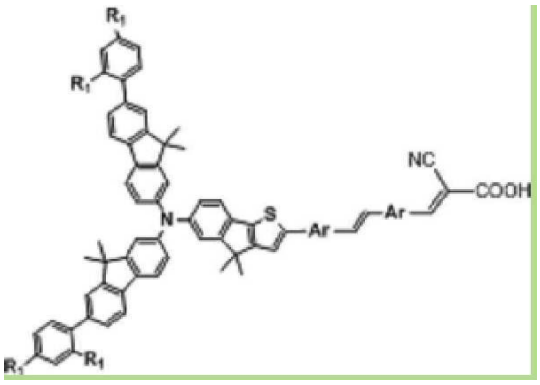
[0217] [화학식 26]

[0218] 

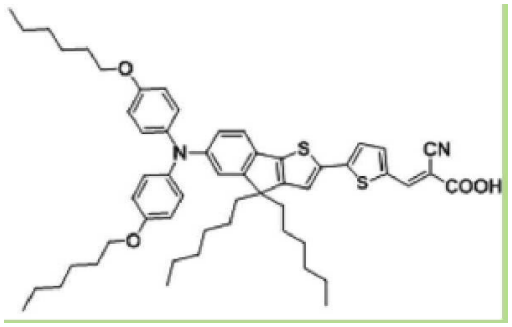
[0219] [화학식 27]

[0220] 

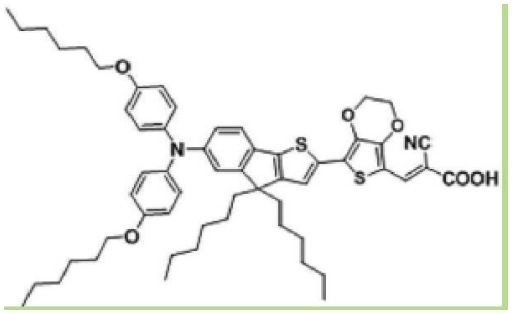
[0221] [화학식 28]

[0222] 

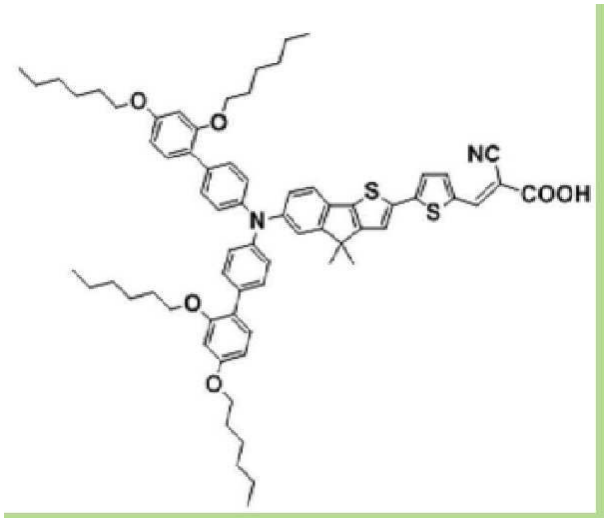
[0223] [화학식 29]

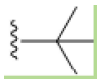
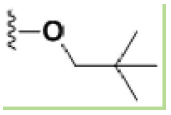
[0224] 

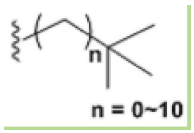
[0225] [화학식 30]

[0226] 

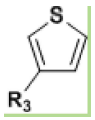
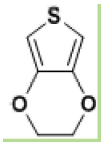
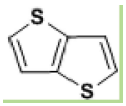
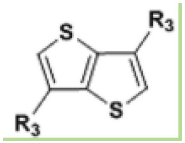
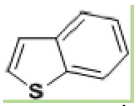
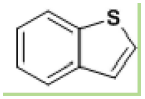
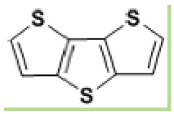
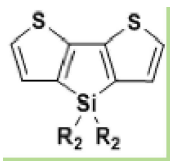
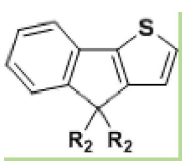
[0227] [화학식 31]

[0228] 

[0229] 상기 화학식 10 내지 31에서 R_1은 수소(H), 알킬기, 알콕시기,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있고, 상기 치환기에 있어서, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 보다 더 바람직하게는 상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 또는 헥실 등을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 저급 알킬기이고, 가장 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 저급 알킬기이다.

[0230] R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

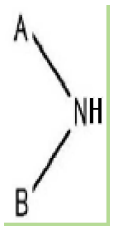
[0231] Ar은  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택

될 수 있으며, R_3은 수소(H) 또는 알킬기일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

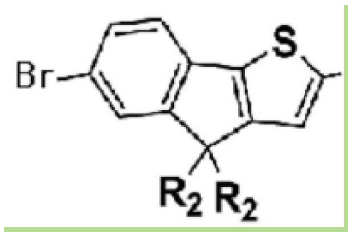
[0232] 상기 화학식 1의 화합물 또는 화학식 10의 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료는 아닐린 구조에서 알킬 치환기 대신에 플루오레닐 작용기를 도입하고, 플루오레닐 작용기와 산성 작용기 사이에 브릿지로서 인데노[1,2-b]티오펜을 도입함으로써 태양 전지용 광흡수층 등에 적용되어 흡광 효율 및 광전 전류 변환 효율을 개선시키고 개방 전압을 상승시킨다.

[0233] 한편, 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물 또는 화학식 10의 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 방법을 제공한다. 상기 염료감응 태양전지용 염료는 하기 화학식 32의 화합물과 하기 화학식 33의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 34의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

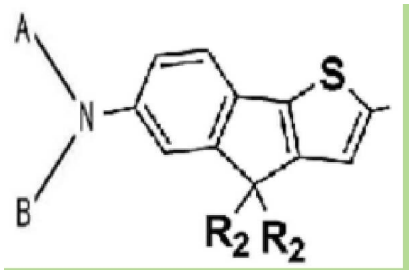
[0234] [화학식 32]

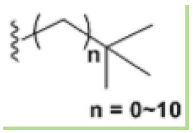
[0235] 

[0236] [화학식 33]

[0237] 

[0238] [화학식 34]

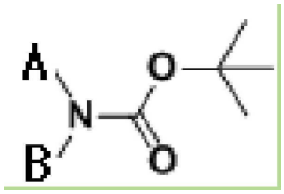
[0239] 

[0240] (상기 화학식 32 내지 34에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이며, R_2는 수소(H), 알킬기 또는 

이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.)

[0241] 한편, 상기 화학식 32의 화합물은, tetrahydrofuran(THF) 및 trifluoroacetic acid(TFA)의 혼합 용액에 하기 화학식 67의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계, 상기 TFA를 증발시키고 dichloromethane을 첨가한 후 NaOH 포화 수용액으로 중화시키는 단계 및 $MgSO_4$를 사용하여 건조시키는 단계를 포함하는 방법으로 형성될 수 있다.

[0242] [화학식 67]

[0243] 

[0244] 상기 화학식 67에서, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 방향족의 탄화수소, 치환 또는 비치환된 헤테로고리 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 A 및 B중 적어도 하나는 플루오레닐(fluorenyl)기이다.

[0245] 본 발명은 또한 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 상기 염료를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0246] 보다 상세하게는 상기 염료감응 태양전지는, 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극, 상기 제1전극의 어느 한 일면에 형성된 광 흡수층, 상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 상기 광흡수층은 반도체 미립자 및 상기 염료를 포함한다.

[0247] 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 염료감응 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[0248] 도 2를 참조하여 보다 상세히 설명하면, 염료감응 태양전지(10)는 두 개의 투명 판상 전극(제1전극(11) 및 제2전극(14))이 서로 면 접합된 샌드위치 구조이다. 상기 투명 전극중 어느 한 투명 전극(11)은 그 상대 전극(14)과 마주보는 일면에 광 흡수층(12)이 형성되어 있으며, 상기 광 흡수층(12)에는 반도체 미립자와, 상기 반도체 미립자에 흡착되며 가시광 흡수로 전자가 여기되는 광 감응 염료가 포함되어 있다. 또한 이 두 전극 사이의 공간은 산화 환원용 전해질(13)로 채워져 있다.

[0249] 염료감응 태양전지(10) 내로 태양광이 입사되면 광양자는 먼저 광 흡수층(12)내 염료 분자에 흡수되고, 이에 따라 염료 분자는 기저상태에서 여기상태로 전자 전이하여 전자-홀쌍을 만든다. 상기 여기상태의 전자는 반도체

[0250] 미립자 계면의 전도띠(conduction band)로 주입되며, 주입된 전자는 계면을 통해 제1전극(11)으로 전달된다. 이후 외부 회로를 통해 상대 전극인 제2전극(14)으로 이동한다. 한편 전자 전이 결과로 산화된 염료는 전해질층(13)내 산화-환원 커플의 이온에 의해 환원되고, 산화된 상기 이온은 전하 중성(charge neutrality)을 이루기 위해 제2전극(14)의 계면에 도달한 전자와 환원 반응을 함으로써 상기 염료감응 태양전지가 작동하게 된다.

[0251] 상기 제1전극(working electrode, 반도체 전극)(10)으로는 전도성 및 투명성을 갖는 전도성 투명 기판이라면 특별히 한정됨 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기판으로는 구체적으로 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), ZnO-(Ga_2O_3 또는 Al_2O_3), 주석계 산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

[0252] 또한, 상기 플라스틱 기판의 구체적인 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate): PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(poly(ethylene naphthalate): PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate: PC), 폴리프로필렌(polypropylene: PP), 폴리이미드(polyimide: PI), 또는 트리아세틸셀룰로오스(triacetyl cellulose: TAC) 등을 들 수 있다.

[0253] 상기 전도성 투명 기판으로는 도전성, 투명성 및 내열성이 우수한 SnO_2, 또는 비용면에서 저렴한 ITO를 포함하는 유리 기판을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0254] 또한 상기 전도성 투명 기판은 Ti, In, Ga, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 도핑될 수 있다.

[0255] 상기 광 흡수층(12)은 반도체 미립자, 및 상기 반도체 미립자에 흡착되며 가시광 흡수로 전자가 여기되는 본 발명의 일 실시형태에 따른 염료를 포함한다.

[0256] 상기 반도체 미립자는 실리콘으로 대표되는 단체 반도체 외에, 금속 산화물, 또는 페로브스카이트 구조를 갖는 복합 금속 산화물 등을 사용할 수 있다. 상기 반도체는 광 여기하에서 전도대 전자가 캐리어로 되어 애노드 전

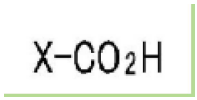
류를 제공하는 n형 반도체인 것이 바람직하다. 구체적으로 예시하면 상기 반도체 미립자로는 Si, TiO_2, SnO_2, ZnO, WO_3, Nb_2O_5, 또는 $TiSrO_3$ 등을 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 아나타제형의 TiO_2를 사용할 수 있다. 상기 반도체의 종류는 이들에 한정되는 것은 아니며, 이들을 단독 또는 두 가지 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0257] 또한 상기 반도체 미립자는 그 표면에 흡착된 염료가 보다 많은 빛을 흡수하도록 하기 위하여 표면적이 큰 것이 바람직하다. 이에 따라 상기 반도체 미립자는 50nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 25nm의 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 입자 직경이 50nm를 초과할 경우, 표면적이 작아져 촉매 효율이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0258] 상기 염료는 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0259] 상기 광흡수층은 또한 태양 전지의 광전 효율을 향상시키기 위하여 상기 염료와 함께 하기 화학식 35의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

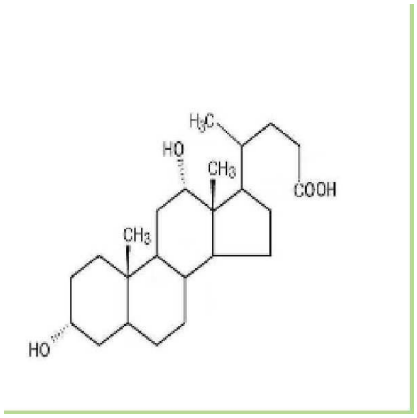
[0260] [화학식 35]

[0261] 

[0262] (상기 화학식 35에서, X는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기,탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬티오기, 에테르기, 티오에테르기, 에스테르기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌옥시기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0263] 보다 바람직하게는 상기 첨가제는 하기 화학식 36의 구조를 갖는 디옥시콜린산인 것이다.

[0264] [화학식 36]

[0265] 

[0266] 상기 첨가제는 염료 100중량부에 대하여 100 내지 3000중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 2000중량부로 포함될 수 있다. 첨가제의 함량이 100중량부 미만이면 염료 뭉침 현상이 일어나 바람직하지 않고, 3000중량부를 초과하면 염료 흡착량이 떨어져 바람직하지 않다.

[0267] 상기와 같은 조성을 광 흡수층은 25㎛이하, 바람직하게는 1 내지 25㎛의 두께, 보다 바람직하게는 5 내지 25㎛의 두께를 가질 수 있다. 광 흡수층의 두께가 25㎛를 초과하면 구조상의 이유에서 직렬 저항이 커지게 되고, 그 결과 투명전극까지의 전자전달 효율이 떨어져, 변환 효율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다. 따라서, 광 흡수층의 막 두께를 25㎛이하로 함으로써 그 기능을 유지하면서 직렬 저항을 낮게 유지하여 변환효율의 저하를 방지할 수 있게 된다.

[0268] 상기 제2전극(counter electrode, 상대 전극)(14)으로는 도전성 물질이면 어느 것이나 제한없이 사용가능하며, 절연성의 물질이라도 제1전극과 마주보고 있는 측에 도전층이 설치되어 있으면, 이것도 사용 가능하다. 구체적으로는 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서

선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0269] 상기 제2전극으로는, 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), ZnO-(Ga_2O_3 또는 Al_2O_3), 주석계 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판에, Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 도전층이 형성된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0270] 또한 산화환원의 촉매 효과를 향상시킬 목적으로 제1전극과 마주보고 있는 측은 표면적을 증가시킬 수 있는 미세구조를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, Pt 또는 Au의 경우 블랙 상태(본 발명에서의'블랙 상태'란 담지체에 담지되지 않은 상태를 의미한다.)인 것이, 카본의 경우 다공질 상태인 것인 바람직하다. 특히 백금흑 상태는 백금의 양극 산화법, 염화 백금산 처리 등에 의해 형성할 수 있으며, 또한 다공질 상태의 카본은 카본 미립자의 소결이나 유기폴리머의 소성 등의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0271] 상기 전해질층(13)은 전해액으로 이루어진다. 상기 전해액은 아이오다이드(iodide)/트리오다이드(triodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염료에 전달하는 역할을 수행하며, 이때 개방회로 전압은 염료의 에너지 준위와 전해질의 산환, 환원 준위의 차이에 의해 결정된다.

[0272] 상기 전해액은 제1전극 및 제2전극 사이에 균일하게 분산되어 있으며, 또한 광흡수층에 침윤될 수도 있다.

[0273] 상기 전해액으로서는 예를 들면 요오드를 아세토나이트릴에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0274] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 본 발명의 일 실시형태에 따른 염료감응 태양전지는, 전도성 투명 기판을 사용하여 제1전극을 제조하는 단계; 상기 제1전극의 일면에 반도체 미립자 및 염료를 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계; 제2전극을 제조하는 단계; 상기 광흡수층이 형성된 제1전극과 제2전극이 서로 마주보도록 제1전극 및 제2전극을 배치시킨 후 제1전극과 제2전극 사이에 전해질을 매립, 밀봉하는 단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0275] 상술한 구조를 갖는 태양 전지의 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려져 있어 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 충분히 이해될 수 있는 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다. 다만, 본 발명의 주요 특징인 광흡수층의 형성 공정에 대해서만 상세히 설명하기로 한다.

[0276] 먼저 전도성 투명 기판을 준비하여 제1전극으로 한다.

[0277] 다음으로, 반도체 미립자를 포함하는 페이스트를 상기 전도성 투명 기판의 일면에 코팅하고 열처리하여 다공질막의 형태로 반도체 미립자층을 형성할 수 있다.

[0278] 이때 코팅법에 따라 요구되는 페이스트의 물성도 조금씩 달라지는데, 일반적으로 닥터 브레이드 또는 스크린 프린트 등의 방법으로 페이스트를 코팅할 수도 있고, 투명막 형성을 위해서는 스핀 코팅 또는 스프레이 방법을 이용할 수도 있다. 이 외에도 일반적인 습식 코팅 방법을 적용할 수 있다. 열처리는 바인더를 첨가한 경우 400 내지 600℃에서 30분 정도 실시하는 것이 바람직하고, 바인더를 첨가하지 않은 경우에는 200℃ 이하의 온도에서 실시할 수 있다.

[0279] 또한, 다공질막의 다공성을 유지하기 위한 목적으로 다공질막에 고분자를 첨가하여 열처리(400 내지 600℃)하면 다공성이 더욱 높일 수 있다. 이 때 고분자로는 열처리 후 유기물이 잔존하지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 에틸렌 셀룰로오스(EC), 히드록시 프로필 셀룰로오스 (HPC), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리 비닐알코올(PVA), 또는 폴리비닐피리돈(PVP) 등을 사용할 수 있다. 이 중 도포법을 포함한 도포 조건을 고려하여 적합한 분자량을 갖는 것을 적절히 선택하여 사용한다. 이와 같은 고분자를 첨가하면 다공성 향상 이외에도 분산성 향상, 점도 증가로 성막성 및 기반과의 부착력도 향상시킬 수 있다.

[0280] 상기 제조된 반도체 미립자층에 염료를 포함하는 분산액을 분사, 도포 또는 침지하여 반도체 미립자에 염료를 흡착함으로써 염료층을 형성할 수 있다. 상기 분산액은 염료와 함께 태양 전지의 광전 효율을 높일 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 앞서 설명한 바와 동일하다. 상기 첨가제는 최종 제조된 태양 전지의 광촉매층내에 염료 100중량부에 대하여 100 내지 3000중량부로 포함될 수 있도록 분산액중에 0.3 내지 60mM의 농도로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 40mM의 농도로 포함될 수 있다. 분산액중의 첨가제 함량이 0.3mM 미만이면 염료 뭉침현상이 일어나 바람직하지 않고, 60mM을 초과하면 염료 흡착량이 떨어져 바람직하지 않다.

[0281] 염료의 흡착은 염료를 포함하는 분산액에 반도체 미립자층이 형성된 제1전극을 침지시킨 후 12시간 정도 지나면 자연 흡착되게 된다. 상기 염료는 앞서 설명한 바와 동일하다. 또한 상기 염료를 분산시키는 용매로서는 특별히 한정되는 것은 아니나, 아세토나이트릴, 디클로로메탄, 또는 알코올계 용매 등을 사용할 수 있다.

[0282] 또한, 상기 염료를 포함하는 분산액은, 장파장의 가시광 흡수를 개선하여 효율을 향상시키기 위하여 다양한 칼라의 유기 색소를 더 포함할 수 있다. 이때 유기 색소로는 큐마린(Cumarine), 또는 포피린(porphyrin)의 일종인 페오포바이드 에이(pheophorbide a) 등을 사용할 수 있다.

[0283] 상기 염료층 형성 후, 용매 세척 등의 방법으로 흡착되지 않은 염료를 세척함으로써 광 흡수층을 제조할 수 있다.

[0284] 별도의 전도성 투명 기판상에 전해도금, 또는 스퍼터링, 전자빔 증착 등의 물리 기상 증착법(PVD)을 이용하여 도전성 물질을 포함하는 도전층을 형성하여 제2전극을 준비한다.

[0285] 상기 광흡수층과 제2전극이 서로 마주보도록 제1전극 및 제2전극을 배치시킨 후, 광흡수층과 제2전극 사이에 전해질을 매립하고 밀봉하여 본 발명의 일 실시형태에 따른 염료감응 태양전지를 제조한다.

[0286] 상기 제1전극 및 제2전극은 접착제를 사용하여 서로 면 접합될 수 있다. 접착제로는 열 가소성 고분자 필름을 사용할 수 있으며, 일 예로 상품명 surlyn(듀퐁사제)을 사용할 수 있다. 이러한 열가소성 고분자 필름을 두 전극 사이에 위치시킨 후 가열 압착하여 밀폐시킨다. 접착제의 또 다른 종류로는 에폭시 수지 또는 자외선(UV) 경화제를 사용할 수 있으며, 이 경우 열처리 또는 UV 처리 후에 경화시킬 수도 있다.

[0287] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

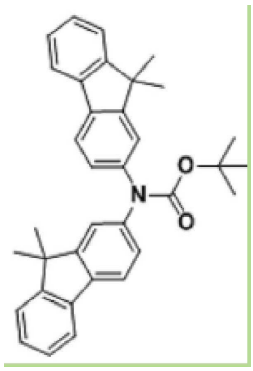
[0288] 실시예 1: 화학식 6의 화합물의 제조

[0289] 1) Bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)amine의 합성

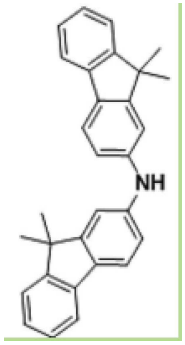
[0290] 하기 화학식 37의 화합물 tButyl bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)carbamate 11g(21.9mmol)을 tetrahydrofuran (THF) 250ml 및 trifluoroacetic acid (TFA) 100 ml의 혼합 용액에 용해시키고, 실온에서 10분간 저어주었다. 그 후, TFA를 증발시켜 제거하고 잔여물에 dichloromethane를 첨가하고, NaOH 포화 수용액으로 중화시켰다. Dichloromethane로 유기층을 추출하고 $MgSO_4$로 건조시켜 하기 화학식 38의 화합물 Bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)amine을 얻었다. 수율은 95%(8.35g)이었다.

[0291] ^{1}H NMR (300 MHz, $(CD^3)^2CO$): d 7.70-0.67(m, 4H), 7.48 (d, J = 6.9 Hz), 7.36 (s, 2H), 7.31-7.22 (m, 4H), 7.18 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.46 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2CO$): d 155.97, 153.83, 144.45, 140.29, 132.48, 127.79, 126.73, 123.27, 121.67, 119.69, 117.32, 112.46, 47.28, 27.53. Anal. Calcd for C30H27N: C, 89.73; H, 6.78. Found: C, 89.57; H, 6.68.

[0292] [화학식 37]

[0293] 

[0294] [화학식 38]

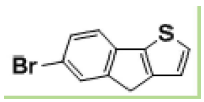
[0295] 

[0296] 2) 6-Bromo-4,4-dimethyl-4H-indeno[1,2-b]thiophene의 합성

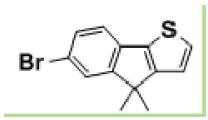
[0297] 하기 화학식 39의 화합물 6-Bromo-4H-indeno[1,2-b]thiophene 2.51g(10mmol)을 THF에 용해시키고 potassium tert-butoxide 15mmol로 처리한 후, iodomethane 30 mmol로 메틸화(methylation)시켰다. 상기 과정을 한번 더 수행하고, 유기층을 추출하고 $MgSO_4$로 건조시켜 하기 화학식 40의 화합물 6-Bromo-4,4-dimethyl-4H-indeno[1,2-b]thiophene를 얻었다. 수율은 99%(2.76g)이었다.

[0298] ^{1}H NMR ($CDCl_3$): d= 7.48 (s, 1H), 7.41 (d, 1H, J = 8.1Hz), 7.32 (d, 1H, J = 5.1Hz), 7.30 (d, 1H, J = 7.8Hz), 1.46 (s, 6H). Anal. Calcd for C43H37NS: C, 85.99; H, 6.13. Found: C, 85.92; H, 6.09.

[0299] [화학식 39]

[0300] 

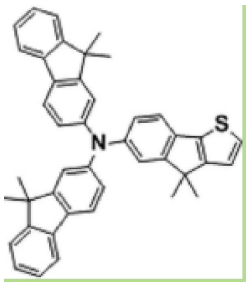
[0301] [화학식 40]

[0302] 

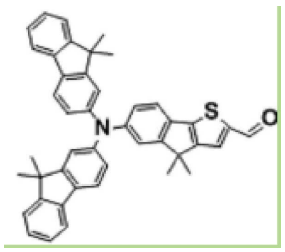
[0303] 3) 화학식 6의 화합물의 합성

[0304] 상기 화학식 38의 화합물 Bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)amine과 상기 화학식 40의 화합물 6-Bromo-4,4-dimethyl-4H-indeno[1,2-b]thiophene를 톨루엔에 용해시키고 rac-BINAP, t-BuONa 및 $Pd_2(dba)_3$를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 41의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 41의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 42의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 42의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 상기 화학식 6의 화합물을 얻었다.

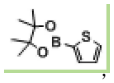
[0305] [화학식 41]

[0306] 

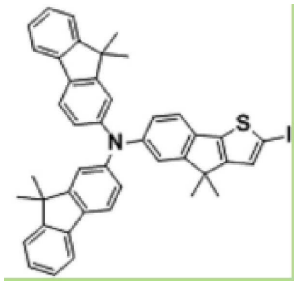
[0307] [화학식 42]

[0308] 

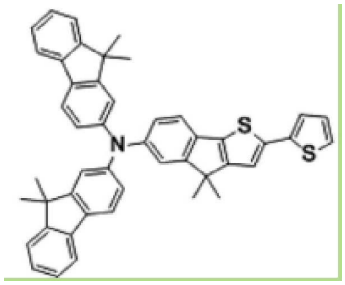
[0309] 실시예 2: 화학식 46의 화합물의 제조

[0310] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 상기 화학식 41의 화합물을 얻었다. 그 후, 상기 화학식 41의 화합물을 THF에 용해시키고 n-BuLi 및 I_2를 첨가하여 저온(-78℃)에서 반응시켜 하기 화학식 43의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 43의 화합물을 THF 및 H_2O의 혼합액에 용해시키고  , $Pd(PPh_3)_4$ 및 K_2CO_3를 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 44의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 44의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 45의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 45의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 46의 화합물을 얻었다.

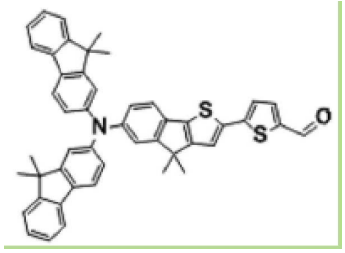
[0311] [화학식 43]

[0312] 

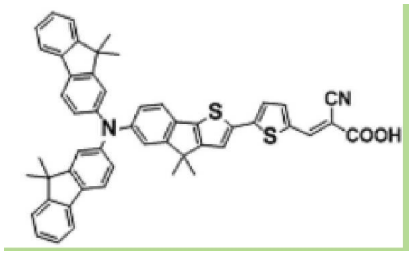
[0313] [화학식 44]

[0314] 

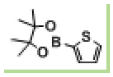
[0315] [화학식 45]

[0316] 

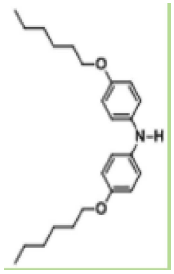
[0317] [화학식 46]

[0318] 

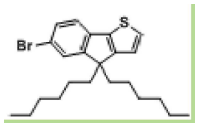
[0319] 실시예 3: 화학식 29의 화합물의 제조

[0320] 하기 화학식 47의 화합물과 하기 화학식 48의 화합물을 톨루엔에 용해시키고 rac-BINAP, t-BuONa 및 $Pd_2(dba)_3$를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 49의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 49의 화합물을 THF에 용해시키고 n-BuLi 및 I_2를 첨가하여 저온(-78℃)에서 반응시켜 하기 화학식 50의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 50의 화합물을 THF 및 H_2O의 혼합액에 용해시키고  , $Pd(PPh_3)_4$ 및 K_2CO_3를 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 51의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 51의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 52의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 52의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 화학식 29의 화합물을 얻었다.

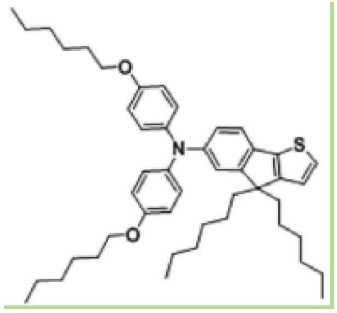
[0321] [화학식 47]

[0322] 

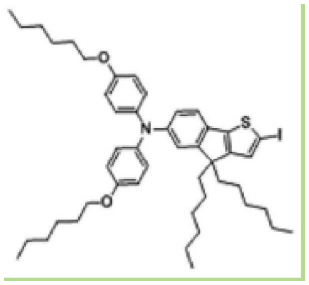
[0323] [화학식 48]

[0324] 

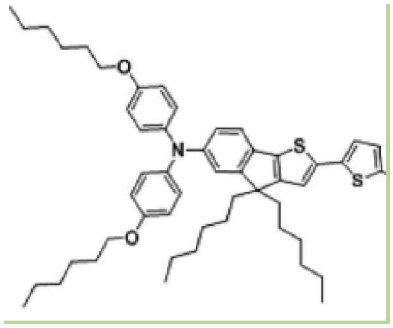
[0325] [화학식 49]

[0326] 

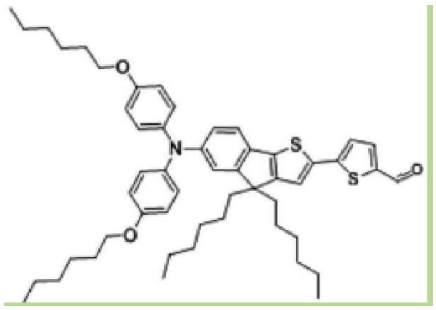
[0327] [화학식 50]

[0328] 

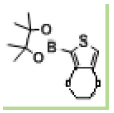
[0329] [화학식 51]

[0330] 

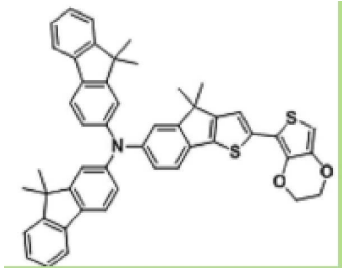
[0331] [화학식 52]

[0332] 

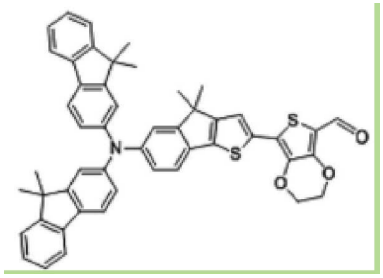
[0333] 실시예 4: 화학식 55의 화합물의 제조

[0334] 상기 실시예 2와 동일한 과정을 수행하여 상기 화학식 43의 화합물을 얻었다. 그 후, 상기 화학식 43의 화합물을 THF 및 H_2O의 혼합액에 용해시키고  , $Pd(PPh_3)_4$ 및 K_2CO_3를 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 53의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 53의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 54의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 54의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 화학식 55의 화합물을 얻었다.

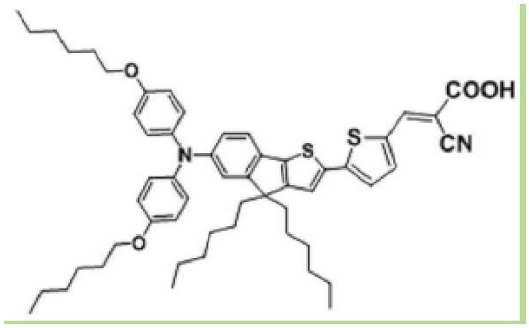
[0335] [화학식 53]

[0336] 

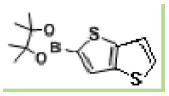
[0337] [화학식 54]

[0338] 

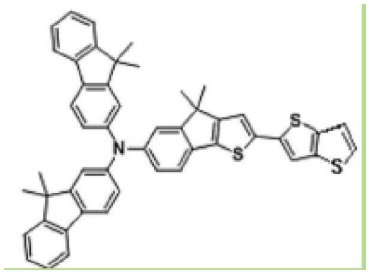
[0339] [화학식 55]

[0340] 

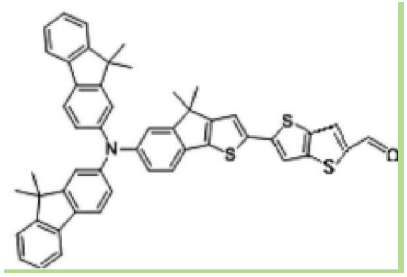
[0341] 실시예 5: 화학식 58의 화합물의 제조

[0342] 상기 실시예 2와 동일한 과정을 수행하여 상기 화학식 43의 화합물을 얻었다. 그 후, 상기 화학식 43의 화합물을 THF 및 H_2O의 혼합액에 용해시키고  , $Pd(PPh_3)_4$ 및 K_2CO_3를 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 56의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 56의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 57의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 57의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 화학식 58의 화합물을 얻었다.

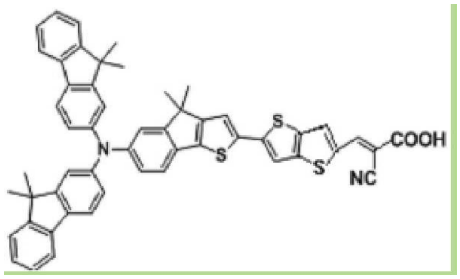
[0343] [화학식 56]

[0344] 

[0345] [화학식 57]

[0346] 

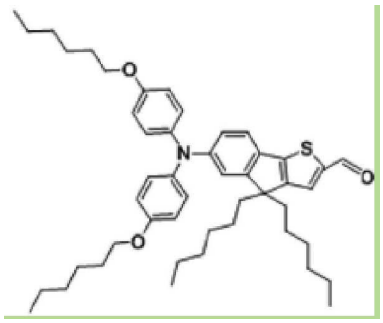
[0347] [화학식 58]

[0348] 

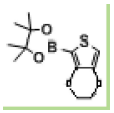
[0349] 실시예 6: 화학식 9의 화합물의 제조

[0350] 실시예 3과 동일한 과정을 수행하여 상기 화학식 49의 화합물을 얻었다. 그 후, 상기 화학식 49의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 59의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 59의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 상기 화학식 9의 화합물을 얻었다.

[0351] [화학식 59]

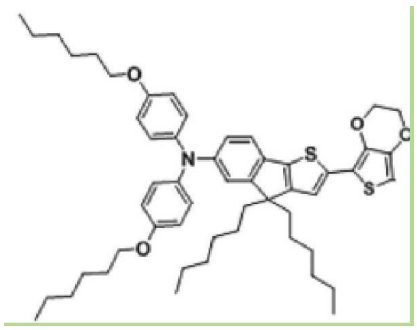
[0352] 

[0353] 실시예 7: 화학식 30의 화합물의 제조

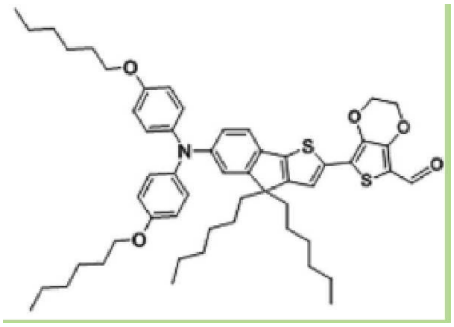
[0354] 실시예 3과 동일한 과정을 수행하여 상기 화학식 50의 화합물을 얻었다. 그 후, 상기 화학식 50의 화합물을 THF 및 H_2O의 혼합액에 용해시키고 

, $Pd(PPh_3)_4$ 및 K_2CO_3를 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 60의 화합물을 얻었다. 그 후, 하기 화학식 60의 화합물을 $CHCl_3$에 용해시키고 $POCl_3$ 및 DMF(dimethylformamide)를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 61의 화합물을 얻었다. 그 후 하기 화학식 61의 화합물을 CH_3CN 및 $CHCl_3$에 용해시키고 Cyanoacetic acid와 piperidine을 첨가하고 반응시켜 화학식 30의 화합물을 얻었다.

[0355] [화학식 60]

[0356] 

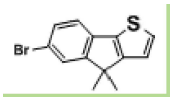
[0357] [화학식 61]

[0358] 

[0359] 실시예 8: 화학식 31의 화합물의 제조

[0360] 상기 화학식 48의 화합물 대신에 하기 화학식 62의 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 과정을 수행하여 하기 화학식 31의 화합물을 얻었다.

[0361] [화학식 64]

[0362] 

[0363] 실시예 9: 염료감응 태양전지의 제조

[0364] 인듐 도핑된 주석산화물 투명전도체 위에 입경 5~15nm 정도 크기의 산화 티타늄 분산액을 닥터블레이드법을 이용하여 0.2cm^2 면적에 도포하고, 450℃에서 30분간 열처리 소성공정을 통해 18㎛ 두께의 다공성 산화 티타늄 후막을 제작하였다. 그 후 80℃에서 시편을 유지한 후 상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물을 에탄올에 용해시킨 0.3mM 염료 분산액에 침지하여 염료 흡착 처리를 12시간 이상 실시하였다. 이후 염료 흡착된 다공성 산화 티타늄 후막을 에탄올을 이용하여 세척하고 상온 건조하여 광흡수층이 형성된 제1전극을 제조하였다.

[0365] 제2전극으로는 인듐 도핑된 산화 주석 투명전도체 위에 스퍼터를 이용하여 약 200nm 두께로 Pt층을 증착하였다. 전해액 주입을 위해 0.75mm 직경의 드릴을 이용하여 미세 구멍을 만들어 제2전극을 제작하였다.

[0366] 60㎛ 두께의 열가소성 고분자 필름을 제1전극과 제2전극 사이에 두고 100℃에서 9초 압착시킴으로써 두 전극을 접합시켰다. 제2전극에 형성된 미세구멍을 통하여 산화환원 전해질을 주입시키고, 커버 글라스와 열가소성 고분자 필름을 이용하여 미세 구멍을 밀봉함으로써 염료감응 태양전지를 제작하였다. 이때 이용된 산화-환원 전해질은 0.62M의 1,2-디메틸-3-헥실이미다졸리움아이오다이드(1,2-dimethyl-3-hexylimidazolium iodide), 0.5M의 2-아미노피리미딘(2-aminopyrimidine), 0.1M 의 LiI와 0.05M의 I_2를 아세토나이트릴(acetonitrile) 용매에 용해시킨 것을 이용하였다.

[0367] 실시예 10: 염료감응 태양전지의 제조

[0368] 염료로서 상기 화학식 46의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0369] 실시예 11: 염료감응 태양전지의 제조

[0370] 염료로서 상기 화학식 29의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0371] 실시예 12: 염료감응 태양전지의 제조

[0372] 염료로서 상기 화학식 55의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0373] 실시예 13: 염료감응 태양전지의 제조

[0374] 염료로서 상기 화학식 58의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0375] 실시예 14: 염료감응 태양전지의 제조

[0376] 염료로서 상기 화학식 9의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0377] 실시예 15: 염료감응 태양전지의 제조

[0378] 염료로서 상기 화학식 30의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

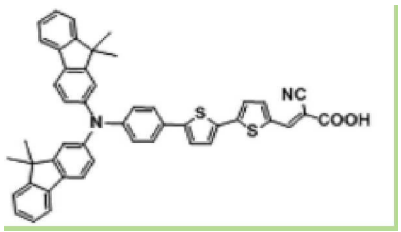
[0379] 실시예 16: 염료감응 태양전지의 제조

[0380] 염료로서 상기 화학식 31의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0381] 비교예 1: 염료감응 태양전지의 제조

[0382] 염료로서 하기 화학식 65의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

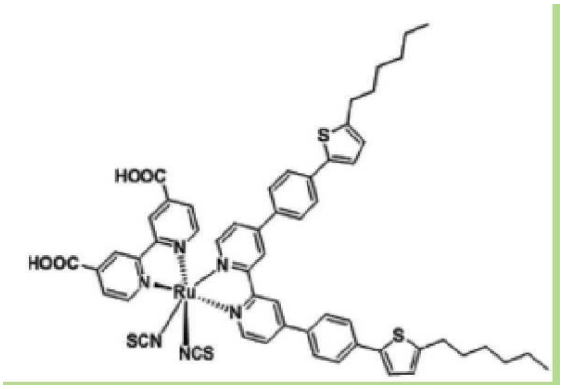
[0383] [화학식 65]

[0384] 

[0385] 비교예 2: 염료감응 태양전지의 제조

[0386] 염료로서 하기 화학식 66의 구조를 갖는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 실시하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0387] [화학식 66]

[0388] 

[0389] 상기 실시예 9 내지 12 및 16, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 염료감응 태양전지에 대하여 광전류 전압을 측정하고, 측정된 광전류 곡선으로부터 개방전압(open-circuit voltage: Voc), 전류 밀도(short-circuit current: Jsc) 및 충진계수(fill factor: FF)를 계산하였다. 또한 이로부터 태양 전지의 효율을 평가하였다.

[0390] 이때, 광원으로는 제논 램프(xenon lamp, Oriel, 01193)을 사용하였으며, 상기 제논 램프의 태양 조건(AM 1.5)은 표준 태양 전지(Frunhofer Institute Solare Engeriessysteme, Certificate No. C-ISE369, Type of material: Mono-Si + KG 필터)를 사용하여 보정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0391]

	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예16	비교예1	비교예2
개방전압(V)	0.775	0.738	0.710	0.750	0.724	0.733	0.660
전류밀도(mA/cm^2)	16.59	18.14	16.35	15.35	17.53	14.27	14.30
F.F	71.16	71.08	70.00	72.38	69.71	72.27	69.00
효율(%)	9.15	9.51	8.15	8.33	8.85	7.56	6.53

[0392] 결과, 실시예 9 내지 12 및 16의 태양 전지에서의 개방전압(Voc)은 모두 0.7V 이상인 반면, 비교예 2의 태양 전지에서의 개방전압은 0.7V 미만이었다. 또한, 전류밀도도 실시예 9 내지 12 및 16의 염료감응 태양전지가 비교예 1 내지 2의 염료감응 태양전지에 비해 높았으며, 충진계수도 예외적인 경우는 있지만 실시예들의 염료감응 태양전지들이 비교예들의 염료 감응 태양전지들에 비해 비교적 높은 것을 알 수 있었다. 그 결과, 실시예 9 내지 12 및 16의 염료감응 태양전지가 비교예 1 내지 2의 염료 감응 태양전지에 비해 현저히 우수한 광전 효율을 나타내었다. 이로부터 실시예 9 내지 12 및 16의 염료감응 태양전지에 포함된 본 발명의 염료가 비교예 1 내지 2에 사용된 염료에 비해 우수한 효과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0393] 도 3은 상기 실시예 9, 실시예 10 및 비교예 1의 염료감응 태양전지에 대한 단위파장에서의 광전하 수율의 변화(IPCE: Incident photon to Current Efficiency)를 나타낸 그래프이다.

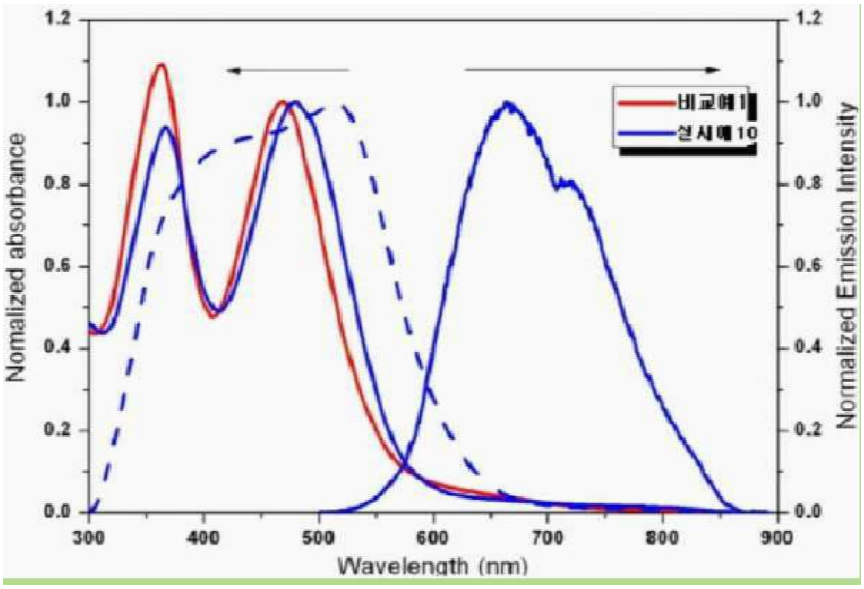
[0394] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 플루오레닐기 및 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 실시예 9 또는 실시예 10의 염료를 포함하는 염료감응 태양전지가 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하지 않는 비교예 1의 염료를 포함하는 염료감응 태양전지에 비해 단위 파장에서의 과전하 수율이 더 높았다. 즉, 본 발명에 따른 플루오레닐기 및 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료를 사용하는 경우 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하지 않는 염료를 사용할 때에 비해 보다 증가된 전류량을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0395] 도 4는 본 발명의 실시예 10에 따른 염료감응 태양전지의 염료의 촉진 노화에 따른 태양전지 성능 변화를 테스트 한 결과를 나타낸 것이다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 10에 따른 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료를 포함하는 염료감응 태양전지는 초기 효율(efficiency)이 7.62%로서 비교예 1에 따른 염료감응 태양전지에 비해 우수한 초기 효율을 가지며, 60℃에서 1000시간 경과 후에 7.36%의 효율을 보여 초기효율로부터 10% 미만의 효율 감소를 보임을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 플루오레닐기 및 인데노[1,2-b]티오펜기를 포함하는 염료를 사용하는 경우, 치환된 메틸기와 인데노티오펜기의 경직성(rigidity)으로 인해 TiO_2 필름에 억셉터가 접근하는 것을 방지할 수 있고, 이로 인해 암전류의 생성을 방지할 수 있어 보다 향상된 안정성을 확보할 수 있음

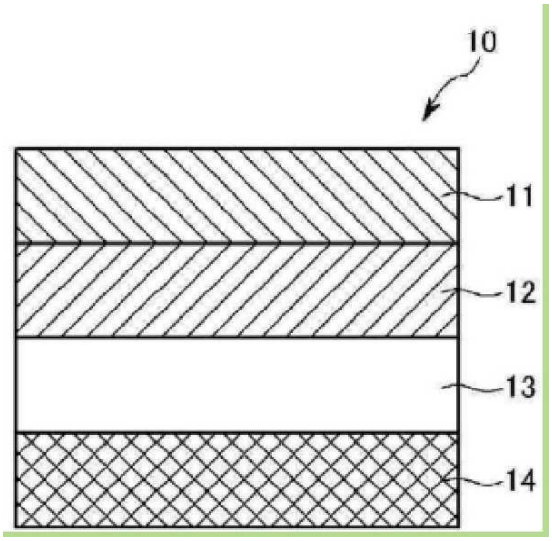
을 확인할 수 있다.

도면

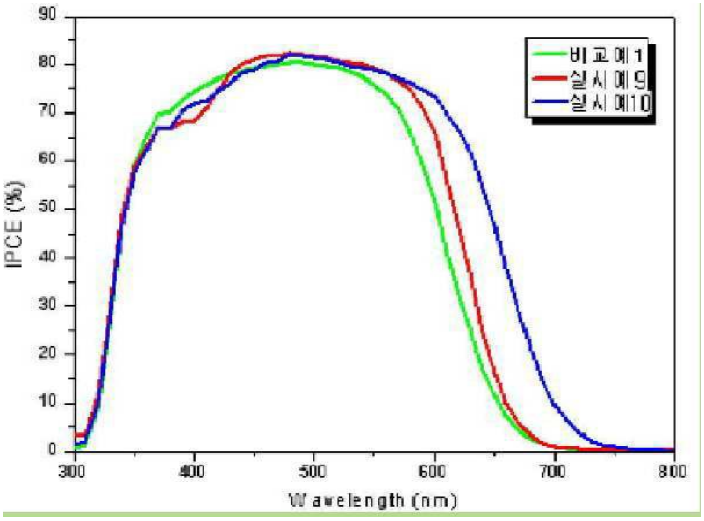
도면1



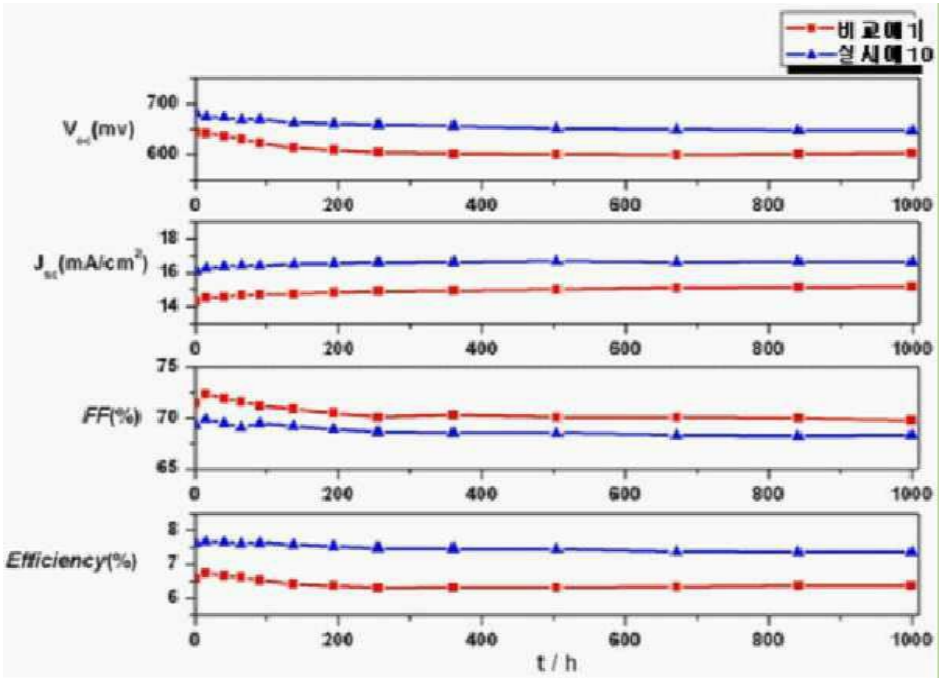
도면2



도면3


비교예1
실시예9
실시예10
IPCE (%)
Wavelength (nm)

도면4


비교예1
실시예10
V_{oc}(mv)
J_{sc}(mA/cm^2)
FF(%)
Efficiency(%)
t / h