



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0003215
(43) 공개일자 2009년01월09일

(51) Int. Cl.

H01L 35/24 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7022193

(22) 출원일자 2008년09월11일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월11일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2007/050472

국제출원일자 2007년02월13일

(87) 국제공개번호 WO 2007/093961

국제공개일자 2007년08월23일

(30) 우선권주장

06101577.2 2006년02월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

에폴 뿔리떼끄닉 뻬데탈 드 로잔느 (으뻬에프엘)
스위스, 쉐아쉬-1015 로잔느, 스테이션 10, 에스
알아이-씨엠2

(72) 발명자

광, 데이빈

스위스, 체하-1007 로잔느, 체민 드 몬텔리 70

왕, 펑

영국, 캠브리지웨이 씨비3 0에프와이, 캠브리지,
플랫 디3 7 찰스바비지 로드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강명구

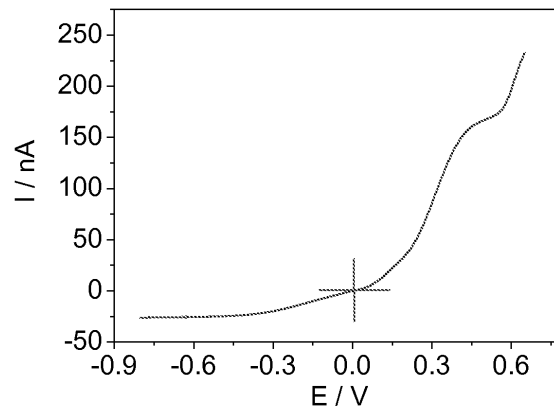
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 이온성 액체 전해질

(57) 요약

본 발명은 테트라시아노보레이트 및 유기 양이온을, 전기화학적 및/또는 광전자 장치(특히, 태양 전지)에 전해질의 구성성분으로 포함하는 전해질에 관한 것이다. 이러한 이온성 액체는 저 점성을 가지며, 용매가 없는 전해질로 사용될 수 있다. 주요하게는, 섭씨 80도에서 1000시간 동안의 장기간의 열 스트레스를 가한 후에도, 이온성 액체가 태양 전지에서 안정한 상태를 유지한다. 이때, 광전지 변환 효율은 안정 상태를 유지하고, 초기값의 90% 이상을 유지한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

자키루딘, 사이크 모하메드

스위스, 체하-1020 리넨, 애버뉴 룡그몰레 12

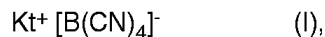
그라첼, 미셸

스위스, 체하-1025 에스티-숄피스, 체민 데 마르퀴
셋 7에이

특허청구의 범위

청구항 1

전해질을 포함하는 전기화학적 및 광전자 장치에 있어서, 상기 장치는,
다음의 식(I)의 이온성 액체를 포함하고,



Kt^+ 는 유기 양이온인 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

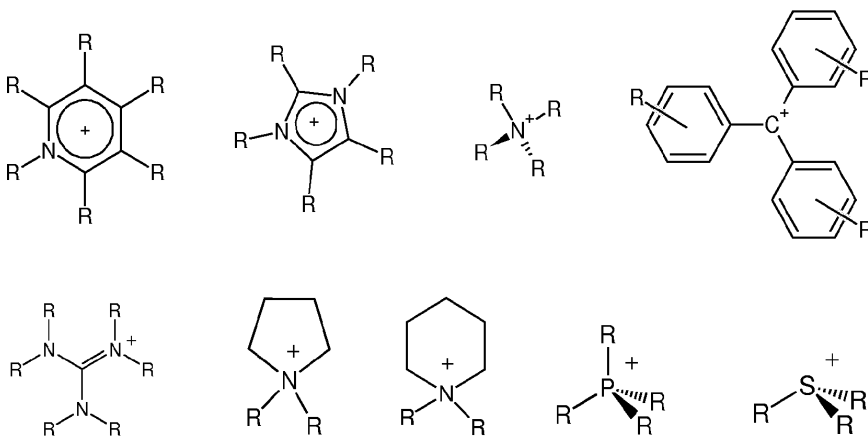
상기 유기 양이온 Kt^+ 는 하이드로카본(hydrocarbon)이고, N^+ , P^+ , C^+ , S^+ 및 이들 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 한 이상의 이온화된 원자를 포함하며,

상기 하이드로카본은 하나 또는 복수 개의 헤테로 원자를 포함하거나, 하나 또는 복수 개의 헤테로 원자로 치환되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 액체의 Kt^+ 는 다음의 그룹으로부터 선택되고,



R은,

H(수소)(헤테로 원자에 연결된 하나 이상의 R은 H와 다름);

선형 또는 가지형 C1-C20 알킬;

하나 또는 복수의 이중 결합을 포함하는 선형 또는 가지형 C2-C20 알케닐;

하나 또는 복수의 삼중 결합을 포함하는 선형 또는 가지형 C2-C20 알키닐;

포화되거나, 부분적 또는 전체적으로 불포화된 C3-C7 시클로알킬;

불화물 또는 염화물과 같은, 할로젠-헤테로 원자 결합이 존재하지 않는 할로겐;

양 이온화된 헤테로 원자를 가지는 상기 그룹(group)의 결합이 존재하지 않으며, 하나 이상의 R과 다른 NO_2 ; 그리고

양 이온화된 헤테로 원자를 가지는 이러한 원자의 결합이 존재하지 않으며, 하나 이상의 R과 다른 CN이며,

여기서 R은 서로 동일하거나 다르고;

한 쌍의 R이 단일 또는 이중 결합에 의해 연결되고;

하나 또는 복수의 R이, 부분적 또는 전체적으로 -F 및 -Cl과 같은 할로겐으로 치환되거나, -CN 또는 -NO₂로 부분적으로 치환되며,

이 경우에 R의 일부가 할로겐화되며, 그리고

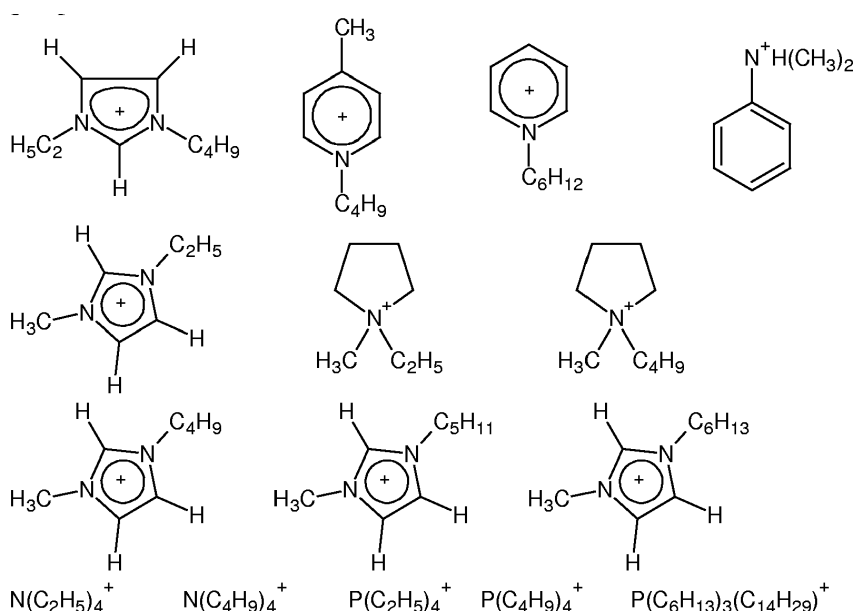
R의 하나 또는 둘의 원자가 헤테로 원자 및, -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, SO₂-, -S(O)₂O-, -N=, -P=, -NR'-, -PR'-, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR'R')-, -P(O)(NR'R')O-, -P(O)O(NR'R')NR-, -S(O)NR'-, 및 -S(O)NR'-으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나로 치환되거나 치환되지 않으며,

R'은 H, 부분적 또는 전체적으로 퍼플루오르화 된 C1-C6 알킬, 및 부분적 또는 전체적으로 퍼플루오르화 된 페닐 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기 양이온 Kt⁺는 다음의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전지화학적 및 광전자 장치.



청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 추가 음이온으로 요오드화물을 포함하는 추가 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지화학적 및 광전자 장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전해질 물질은 할로겐화물 이온, 폴리할로겐화물 이온, $CF_3SO_3^-$;

CF_3COO^- , $(CF_3SO_2)_3C^-$, NO_3^- , PF_6^- , BF_4^- , $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, NCS^- , RSO_3^- ;

$R^1SO_4^-$ 를 포함하는 복합 음이온 중에서 선택된 음이온을 포함하는 또 다른 추가 이온성 액체를 포함하되, R¹은 수소, 선형이나 가지형의 알킬기 또는 알콕시 기 중에서 선택되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는

것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 비공유 전자쌍을 가지는 질소 원자를 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 50vol.%의 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 및 광전자 장치는 광전지, 리튬 이온 배터리, 발광 장치, 일렉트로크로믹 또는 포토-일렉트로크로믹 장치, 일렉트로크로믹 센서 및 바이오 센서 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 및 광전자 장치는 안료 또는 양자점 감광성 태양 전지인 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

반도체, 제 1 항 내지 제 8 항에 따른 장치의 전해질 및 카운터 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, GaP, InP, GaAs,

CdTe, CuInS₂, 및 CuInSe₂ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 물질에 기반한 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 및 광전자 장치.

청구항 13

식(I)의 이온성 액체; 그리고

하나 이상의 추가 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 이온성 액체는 산화환원-활성 음이온, 산화환원-활성 양이온 또는 이들 모두를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 이온성 액체는 음이온으로 요오드화물(I^-)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 이온성 액체는 양이온으로서, N-치환 이미다졸륨 이온을 포함하거나, N-알킬 이미다졸륨 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항에 있어서,

10 내지 80 vol.%의 식(I)의 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항에 중 어느 한 항에 따른 이온성 액체 또는 제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 전해질의 일렉트로크로믹 장치 및 광전자 장치에서 사용하는 용법.

청구항 19

광전자 전지를 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법은,

제 1 항 내지 제 8항 중 어느 한 항 따른 장치의 이온성 액체, 또는 제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 전해질을 반도체의 표면과 접촉시키는 단계를 포함하되,

상기 표면은 감광제로 코팅되는 것을 특징으로 하는 광전자 전지.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 전기화학적 및/또는 광전자 장치, 새로운 전해질, 이러한 장치에서 이온성 액체를 사용하는 것, 그리고 광전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 전해질은 전기화학적 및/또는 광전자 장치의 주요 부분을 형성하고, 이러한 전해질로 구성된 다양한 구성요소의 물리적 및 화학적 속성에 따라 장치의 성능의 광범위하게 의존한다.
- <3> 태양 전지 중에, 예를 들면 안료(dye) 또는 양자점(quantum dot)을 이용하여 감광성을 가지게 되는 것이 지난 15년간, 실리콘 기술의 대안으로 주목을 받아왔으며, 장치 성능을 강화하기 위한 효과적인 안료, 전해질 및 TiO_2 필름의 개발이 진척되어 왔다.
- <4> 전해질에 기반한 고 증기압 유기 용매(solvent)의 캡슐화 및 누설 현상이 많은 전기화학적 및/또는 광전자 장치, 특히 감광성 태양 전지의 상업화에 대한 주요한 도전 과제였다. 무시할 수 있는 증기압 및 고 이온 전도성 때문에, 상온의 이온성 액체가 이러한 장치에 존재하는 휘발성 용액을 대신할 매력적인 후보이다.
- <5> 예를 들어, 이미다졸륨(Imidazolium) 요드화물 이온성 액체가 매우 점성이 강하며, 이러한 전해질 내 고농도의 요드화물 이온이 여기된 감화제(sensitizer)의 환원형 소멸(reductive quenching)을 통해 손실 채널(loss channel)을 형성하며, 이는 장치 성능을 저하한다. 감광성 태양 전지에 대한 이성분 이온성 액체 전해질의 사용이 전해질의 점성과 환원형 (광)소멸 효과 모두를 줄인다. 다양한 이성분 이온성 액체 전해질이, 섭씨 60도에서, 가속화된 광 충전 테스트(accelerated light soaking test) 중인, 좋은 안정성을 가진 7.0% 이상의 광전지 변화 효율에 이르는 안료-감광성 태양 전지에 적용되기 시작했다. 그러나, 이러한 강한 효과를 얻기 위해 요오드화물과 함께 사용되어온, 음이온 티오시아네이트(anions thiocyanate), 셀레노시아네이트(selenocyanate), 다이시아나미드(dicyanamide) 및 트라이시아노메타나이드(tricyanomethanide)의 결점은, 섭씨 80도에서의 지속적인 열 스트레스 조건에서 광전지 성능의 손실로 귀결되는 열적 불안정성이다.

발명의 상세한 설명

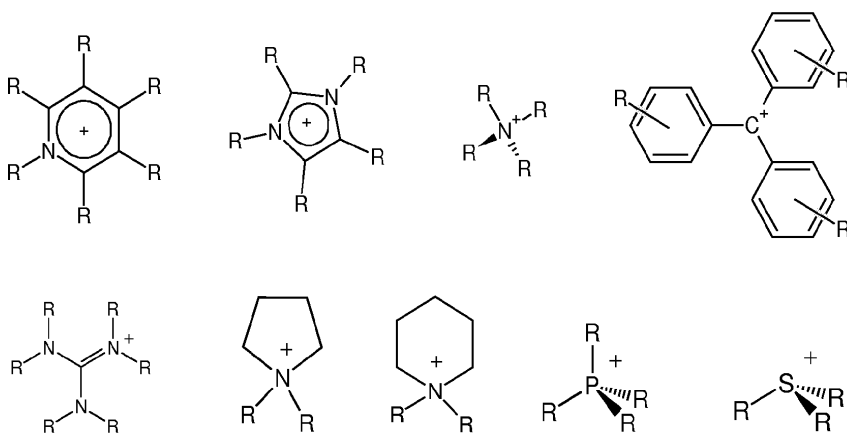
- <6> 위와 같은 면에서, 본 발명의 목적은 이러한 장치의 성능을 향상시킬 수 있는 전기화학적 및/또는 광전자 장치에 맞는 전해질을 제공하는 것이다. 나아가, 이러한 장치, 특히 감광성 태양 전지의 열 안정성을 증가시키는 것이 목적이다.
- <7> 본 발명의 추가적인 목적은 전기화학 및/또는 광전자 장치 내의 요오드화물 이온의 양을 감소시키는 것이다. 요오드화물 이온의 단점은 예를 들면, 높은 점성 및 이를 포함하는 전해질의 저 효율성이다.
- <8> 본 발명은 또 다른 목적은 위와 같은 장치에 효과적으로 사용될 수 있는 새로운 전해질 또는 새로운 전해질 구성성분을 제공하는 것이다. 무시할 수 있을 정도의 증기압을 가지는 이온성 액체는, 이들의 무독성에 기인하여 "그린 솔벤트(환경 용매, green solvent)"로 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 광전자 장치 내의 전해질로 위와 같은 이온성 액체를 사용하여, 광전자 장치를 환경 친화적으로 만드는 것이다.
- <9> 놀랍게도, 본 발명은, 테트라시아노보레이트(tetracyanoborate) 음이온에 기반한 이온성 액체 및 유기 양이온이 전기화학적 및/또는 광전자 장치(특히, 감광성 태양 전지)의 성능과 안정성을 향상시킨다는 사실을 발견하였다. 최초로, 이러한 이온성 액체를 포함하는 전해질을 사용하는 안료-감광성 태양 전지에서, 섭씨 80도에서 1000 시간 견딘 그리고 섭씨 60도에서 광 흡수(충전)를 수행한 후에도, 광전지 효율이 초기값의 90% 이상 유지되었다. 이러한 놀랍도록 향상된 기술은 위에 기술된 목적에 관한 문제를 해결하고, 이온성 액체 전해질만을 사용할 수 있었던 분야에 산업적 응용을 촉진할 것이다.
- <10> 따라서, 제 1 측면에서, 본 발명은 $Kt^+[B(CN)_4]^-$ (식 (I))의 이온성 액체를 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학적 및/또는 광전자 장치를 제공한다. 여기서, Kt^+ 는 유기 양이온이다.
- <11> 추가적인 측면에서, 본 발명은 식(I)의 이온성 액체 및 하나 이상의 추가적인 이온성 액체를 포함하는 전해질을 제공한다.
- <12> 다른 측면에서, 본 발명은 전기화학적 및/또는 광전자 장치 내의 본 발명에 따른 이온성 액체의 사용법을 제공한다.
- <13> 또 다른 측면에서, 본 발명은 광전자 전지를 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은 본 발명에 따른 이온성 액체를 전해질 및/또는 반도체 표면과 접촉시키는 단계를 포함하고, 반도체의 표면은 선택적으로 감광제(sensitiser)로 코팅될 수 있다.

실시예

- <21> 이하에서, 첨부된 도면 및 실시예와 함께 본 발명을 상세히 설명한다.
- <22> 본 발명은 전기화학적 장치 및/또는 광전자 장치에 관한 것이다. 전기화학적 장치는 전기 및 화학 현상적 상호작용 또는 상호 전환작용(interconvert)이 일어나는 장치이다. 예시로서, 이러한 장치는 전하 운송이 산화 환원 반응에 관련되거나 동반되는 장치를 포함한다. 일반적으로, 전기화학적 장치는, 용량성 충전 프로세스 및/또는 산화-환원(oxido-reductive) 프로세스가 발생하는 하나 이상의 전극을 포함하는 장치이다. 일반적으로, 전기화학적 장치는 용량성 충전 프로세스 또는 화학적 반응이 외부 전압에 의해 이루어지거나, 화학적 반응에 의해 전압이 생성되는 장치이다.
- <23> 광전자 장치(optoelectronic device)는 광학 에너지-대-전기 에너지 변환을 일으키거나 관리하는 장치이다.
- <24> 어느 것을 "포함하다" 또는 "포함"이라는 용어는 다른 것들 중에 포함되었다는 의미이며, 그것만으로 구성되지는 의미가 아니다.
- <25> 전해질은 용해 및/또는 녹은 상태로 존재함으로써 자유 이온으로 해리된 하나 이상의 물질에 의해, 전기적 전도성을 가지는 매체이다.
- <26> "이온성 액체"에서 액체는, 본 발명의 목적에 따르면, 섭씨 100도 및 그 이하에서 녹는점을 가지는 물질 및/또는 화합물이다. 바람직하게는, 이 명세서에 언급된 이온성 액체, 특히 식(I)에 따른 이온성 액체는 바람직하게 섭씨 50도 이하의 녹는점을 가지며, 더 바람직하게는 섭씨 35도 이하, 그리고 가장 바람직하게는 섭씨 25도 이하의 녹는점을 가진다. 따라서, 본 발명의 일부로서 사용된 이온성 액체가 상온(섭씨 25도)에서 용융된 이온성

액체이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 선택적인 하나 이상의 전해질의 이온성 액체는 RT 용융액이다.

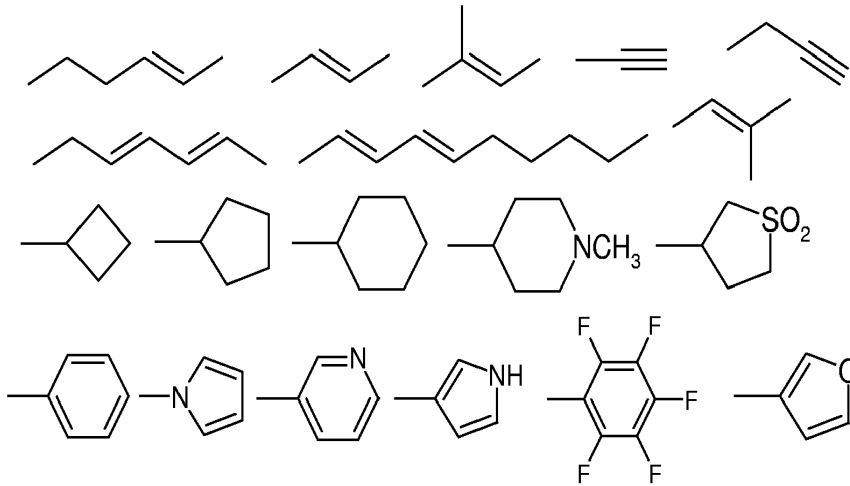
- <27> 본 발명은 식 (I) $(Kt^+ [B(CN)_4]^-)$ 의 이온성 액체를 사용하며, 여기서 $[B(CN)_4]^-$ 는 테트라시아노보레이트(teracyanoborate)이고, Kt^+ 는 유기 양이온이다. Kt^+ 는 하나 이상의 양 전하를 가진다. 바람직하게는 하나의 양 전하를 가진다.
- <28> 식(I)의 예시적인 구성성분이 유럽 특허(WO 2004/072089, 18페이지, 예 9)에 게시된다.
- <29> 바람직한 실시예에서, 유기 음이온(Kt^+)은 N^+ , P^+ , C^+ , S^+ 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 이온화된 원자를 포함한다. 예를 들어, 유기 양이온은 하나 이상의 4가 질소, 4가 인, 3가 황, 카르보 양이온(carbocation) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <30> 하이드로카본(탄화 수소, Kt^+)이 바람직하게는 1-30 (더 바람직하게는 2-20) 탄소 원자를 포함할 수 있고, 선형, 고리형 및/또는 가지형(분기형)일 수 있다. 또한, 하나 또는 몇몇 개의 헤테로 원자를 포함할 수 있으며, 치환될 수 있다.
- <31> 헤테로 원자는 바람직하게는 N, O, P, S 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- <32> 하이드로카본의 치환은 이하에 추가로 정의된 치환기(R)로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 Kt^+ 는 고리형의, 5 및/또는 6개 링을 포함하며, 이는 위에 정의된 바와 같이 하나 또는 몇몇 개의 헤테로 원자를 포함하고, 이 링은 각각 선택적으로 1-5 또는 6개의 치환기(R)를 다음에 정의된 바와 같이, 포함한다. 바람직하게는 Kt^+ 는 1 또는 2개의 N-헤테로 원자를 포함한다. 더 바람직하게는, 이 링에 존재하는 하나 이상의 N-헤테로 원자가 이하에 정의된 바와 같이, R에 의해 치환된다.
- <33> 바람직한 실시예에서, 이온성 액체의 유기 양이온(Kt^+)이 다음의 그룹(group)에서 선택된다.



- <34> 여기서, R은:
- <35> H(수소), 헤테로 원자에 연결된 하나 이상의 R은 H와 구분됨;
- <36> 선형 또는 가지형 C1-C20 알킬;
- <37> 선형 또는 가지형 C2-C20 알케닐로서, 하나 또는 서너 개의 이중 결합을 포함;
- <38> 선형 또는 가지형 C2-C20 알키닐로서, 하나 또는 서너 개의 삼중 결합을 포함;
- <39> 포화된, 부분적 또는 전체적으로 불포화된 C3-C7 시클로알킬;
- <40> 할로젠, 바람직하게는 불화물 또는 염화물로서, 할로젠-헤테로 원자 결합이 존재하지 않음;
- <41> NO_2 로서, 양 이온화된 헤테로 원자를 가지는 이러한 원자단(group)의 결합이 존재하지 않으며, 하나 이상의 R은 NO_2 와는 다름;
- <42> CN으로서, 양 이온화된 헤테로 원자를 가지는 이러한 원자의 결합이 존재하지 않으며, 하나 이상의 R은 CN과는

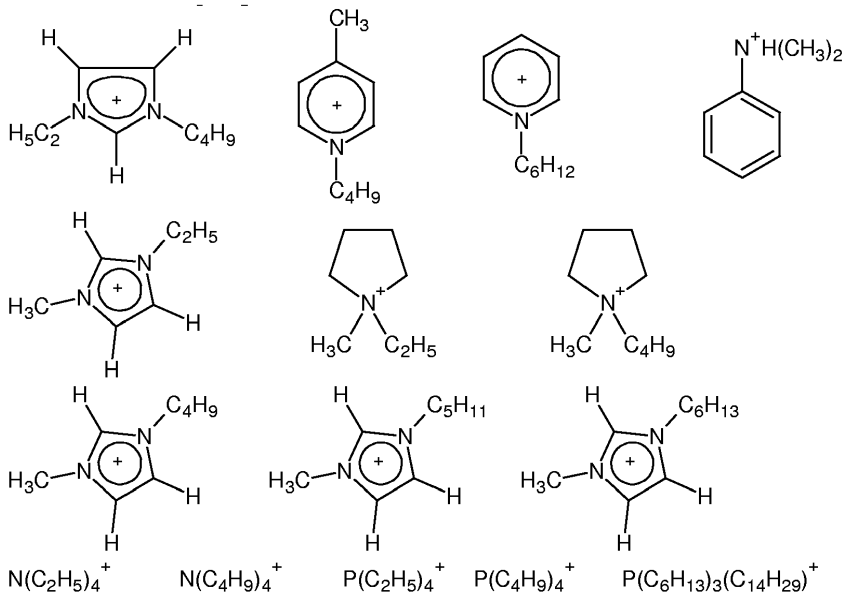
다름;

- <44> 여기서 R은 동일하거나 다를 수 있으며;
- <45> 한 쌍의 R이 단일 또는 이중 결합에 의해 연결될 수 있고;
- <46> 하나 또는 서너 개의 R이 부분적으로 또는 전체적으로 할로젠, 바람직하게는 -F 및/또는 -Cl로 치환될 수 있으며, 또는 -CN 또는 -NO₂로 부분적으로 치환될 수 있고, 모든 R이 전부 할로젠화되는 것은 아니다.
- <47> 그리고, 이 경우에 R 중에서 하나 또는 두 개의 탄소 원자가, 다음의 그룹(-O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, SO₂-, -S(O)₂O-, -N=, -P=, -NR'-, -PR'-, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR'R')-, -P(O)(NR'R')O-, -P(O)O(NR'R')NR-, -S(O)NR'-, 및 -S(O)₂NR'-)으로부터 선택된 헤테로 원자 및/또는 원자단으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 여기서 R'은 H, 선택적으로 일부 또는 전부가 퍼플루오르화(perfluorinate) 된, C1-C6 알킬이며, 선택적으로 일부 또는 전부가 퍼플루오르화 된 페닐이다.
- <48> 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 전체적으로 불포화된 치환기는 또한 방향족 치환기를 포함한다.
- <49> 치환기 R은 H, C1-C20, 바람직하게는 C1-C12 알킬, C2-C20, 바람직하게는 C2-C12 알케닐 기 또는 알키닐 기로부터 선택될 수 있으며, 이는 포화되거나 불포화되고, 방향족 C3-C7 시클로알킬기, NO₂, CN 또는 할로젠을 포함한다. 그러나 할로젠은 헤테로 원자가 아니라, 카본의 치환기로만 나타난다. NO₂ 및 CN은 양 이온화된 헤테로 원자의 치환기로 나타날 수 없으며, 나아가 동시에 모든 치환기가 각각 NO₂ 또는 CN인 것은 아니다.
- <50> 치환기가 이환(bicyclic) 또는 다환(polycyclic) 링 시스템을 형성하도록, 서로 페어와이즈(pairwise)로 연결될 수 있다. 이러한 치환기는 일부 또는 전부가 할로젠, 바람직하게는 F 및/또는 Cl로 치환될 수 있으며, 또는 부분적으로 CN이나 NO₂로 치환될 수 있다. 이들은 나아가 하나 또는 두 개의 헤테로 원자나 다음을 포함하는 그룹으로부터 선택된 원자단을 포함할 수 있다.
- <51> O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, S(O)₂O, N, P, NH, PH, NR', PR', P(O)(OR'), P(O)(OR')O, P(O)(NR'R'), P(O)(NR'R')O, P(O)(NR'R')NR', S(O)NR', S(O)₂NR'
- <52> 그러나, 전체적인 할로젠화의 경우에, 모든 치환기 R이 전체적으로 할로젠화되는 것은 아니며, 이는 하나 이상의 할로젠이 퍼할로젠화(perhalogenate)되지 않는다는 것을 의미한다.
- <53> 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니나, 유기 양이온의 치환기의 예는 다음과 같다.
- <54> -F, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁ 그리고
- C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -OS₂CH₃, -OS₂CF₃, -CH₂N(H)C₂H₅, C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, --N(CH₃)CF₃, O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -OCF₃, -S(O)CF₃, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CF=CF, -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃, -CF=CFN(CF₃)CF₃, -CFH₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CHO, -C(O)OH, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,
- <55>



<56>

<57> 본 발명에 따른 장치의 바람직한 실시예에 의하면, 유기 양이온(Kt^+)는 다음의 그룹에서 선택된다.



<58>

<59> 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명의 전해질과, 본 발명에 따른 장치에 포함된 전해질은 10-80 vol.%의 식(I)의 이온성 액체를 포함한다. 바람직하게는, 전해질이 15-50 vol.%, 더 바람직하게는 20-45 vol.%, 그리고 가장 바람직하게는 30-40 vol.%의 식(I)의 이온성 액체를 포함한다. 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 부피 백분율은 섭씨 25도에서의 부피를 나타낸다. 주어진 화합물 또는 합성물은 이러한 온도에서 액체가 아니며, 부피는 부피가 측정될 수 있는 최저 온도에서 측정된다. 구체적으로 화합물 또는 합성물의 녹는점에서 측정된다.

<60> 전해질의 다른 구성요소는 하나 또는 서너 개의 추가적인 이온성 액체, 용매, 요오드 등이며 이하에서 기술된다.

<61> 바람직하게는, 전해질이 두 개의 이온성 액체를 포함하는 이원(binary, 이성분) 시스템이며, 위에 기술된 개별적인 양만큼 존재하는 식(I)의 이온성 액체와 함께, 90-20 vol.%, 바람직하게는 85-50 vol.%, 더 바람직하게는 80-55vol.%, 그리고 가장 바람직하게는 70-69 vol.%의 이온성 액체를 추가로 포함한다. 이러한 이 단락에서 백분율은 위의 식(I)의 이온성 액체의 백분율에 함께, 전해질 내의 전체 이온성 액체(=1000vol.%)에 대해 표현된다. 이하에 기술된 선택적인 구성성분(가령, 비공유 전자 쌍을 가지는 N-함유 화합물, 요오드, 용제, 중합체(폴리머) 및 나노입자)은 예를 들면, 이에 포함되지 않는다.

<62> 위에 표시된 백분율로 두 개의 이온성 액체를 포함하는 이원 시스템이 특히 효과적인 것임을 알 수 있다. 이러한 전해질은, 안료 감광성 태양 전지에서 최대 단락 회로 전류 및 광전지 변환 효율을 나타낸다.

<63> 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명의 전해질이 식(I)의 이온성 액체 및 하나 이상의 추가 이온성 액체를 포함

한다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 장치의 전해질은, 바람직한 실시예에서, 추가 이온성 액체를 포함한다. 두 개의 이온성 액체의 혼합물을 포함하는 전해질이 이원 전해질이며, 세 개의 이온성 액체의 혼합물을 포함하는 전해질은 3원 전해질이다. 본 발명은 따라서, 이원 및 3원 전해질을 포함하고, 예를 들어 하나 이상의 이온성 액체를 가진다.

- <64> 본 발명에 따른 전해질의 바람직한 실시예에 의하면, 하나 이상의 추가 이온성 액체가 산화환원-활성 음이온과, 산화환원-활성 양이온 또는 이들 모두를 포함한다. 본 발명을 목적을 달성하기 위한, 산화환원-활성 이온은 전극에서 산화 및/또는 환원 반응을 견딜 수 있는 이온이다.
- <65> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 전해질이 음이온으로 요오드를 이용하는 이온성 액체를 포함한다. 추가 이온성 액체의 양이온이, 4가 질소 원자, 바람직하게는 환형(고리형) 유기 화합물을 포함하는 유기 화합물 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 이온성 액체의 양이온이 위에 포함된 유기 양이온(식(I)의 Kt^+ 포함)으로부터 선택될 수 있다. 또는 예를 들면 유럽 특허(EP 1 180 774 A2)에 포함된 바와 같이 치환될 수 있는, 피리디늄 염(pyridinium salt), 이미다졸륨 염(imidazolium salt), 트리아졸륨 염(triazolium salt)으로부터 선택된다.
- <66> 하나 이상의 추가 이온성 액체의 양이온은, 음이온이 산화-환원될 때, 유럽특허(EP 0 986 079 A2, 12페이지부터 21페이지 30줄까지)에 도시된 양이온으로부터 선택될 수 있다. 위의 내용에 나타난 양이온은 이 명세서에 참조문헌으로 포함된다.
- <67> 추가적인 이온성 액체의 바람직한 양이온은 N1 및/또는 N3에서 치환된 이미다졸륨 이온이다. 치환기들은 서로에 독립적으로(두 개가 존재하는 경우에), 알킬, 알콕실, 알케닐, 말키닐, 알콕실알킬, 폴리에스터, 및 아릴(예, 페닐)로부터 선택될 수 있다. 이러한 치환기 중 어느 것이나 1-20, 바람직하게는 1-10 개의 탄소를 포함하고, 선형, 환형(고리형) 및/또는 가지형일 수 있으며, 하나 이상의 헤테로 분자를 포함할 수 있다. 여기서, 이러한 치환기가 추가로 치환될 수 있다.
- <68> 추가 이온 액체의 바람직한 이미다졸륨-기반 양이온은, 음이온이 산화-환원되는 경우에, 1, 2 또는 C1-C10으로, 바람직하게는 C1-C6-알킬 기로 치환된 이미다졸륨 이온이다.
- <69> 더 바람직하게는, 이미다졸륨 이온이 N1 및 N3 위치에서 두 번 치환된다.
- <70> 추가 이온성 액체에 관한 바람직한 실시예는 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드(PMII), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드(BMII), 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드(HMII)이다.
- <71> 추가적인 이온성 액체의 실시예는 여러 문헌에서 찾아볼 수 있다. 예를 들면, 유럽특허(EP 1180774A2, 페이지 22의 10줄부터 페이지 29의 15줄까지)에 게시된 용융염(molten salts)이 이하에 참조문헌으로 포함된다.
- <72> 바람직하게는, 추가 이온성 액체는 상온의 이온성 액체이고, 이는 이 액체가 섭씨 25도 이하의 녹는점을 가지는 것을 의미한다.
- <73> 위에 나타난 바와 같이, 본 발명은 3가 이온성 액체를 포함한다.
- <74> 따라서, 본 발명의 전해질 또는 본 발명에 따른 장치에 사용된 전해질은, 바람직한 실시예에서, 다음 중에서 선택된 음이온을 포함하는 또 다른 추가 이온성 액체를 포함한다.
- <75> 할로겐화물 이온, 폴리할로겐화물 이온, 하나 이상의 할로겐화물 이온(
- <76> $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- , $(CF_3SO_2)_3C^-$, NO_3^- , PF_6^- , BF_4^- , $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, NCS^- , RSO_3^- , $R^1SO_4^-$)을 포함하는 복합 음이온.
- <77> 여기서 R^1 은 수소 및, 선형이나 가지형 알킬 또는 알콕시 기 중에서 선택되고, 1-20 개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직하게, 할로겐 이온은 I^- 이다. 또 다른 추가 이온성 액체의 적합한 음이온은 위의 문헌의 내용에 동일하게 포함되고, 이 명세서에 참조문헌으로 포함된다.
- <78> 또 다른 추가 이온성 액체 내의 양이온이 다른 추가 이온성 액체에 관해 위에 기술한 바와 같이 선택될 수 있다. 바람직하게는, 또 다른 추가 이온성 액체는 섭씨 25도 이하의 녹는점을 가진다.
- <79> 본 발명에 사용되는 전해질은 바람직하게는, 요오드(I_2)를 포함한다. 바람직하게, 이러한 전해질은 0.005 내지

7 mol/dm³, 더 바람직하게는 0.01 내지 6.5 mol/dm³ 및 가장 바람직하게는 0.05 내지 6 mol/dm³의 요오드(I₂)를 포함한다.

- <80> 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 전해질은 그리고 본 발명에 따른 장치에 존재하는 전해질은 비공유 전자쌍을 가지는 질소 원자를 포함하는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다. 바람직하게, 이러한 화합물은 pH 8에서 이온화되지 않는다.
- <81> 유럽 특허(0 986 079 A2), 페이지 2, 40-55줄 및 페이지 3, 14줄부터 페이지 7, 54줄까지의 내용에서 이러한 화합물의 예를 발견할 수 있다. 이는 이 명세서에 참조문헌으로 포함된다.
- <82> 바람직하게, 분자 내에 비공유 전자쌍의 가지는 질소 원자를 포함하는 화합물이 유럽 특허(1 507 307 A1, 페이지 5, 27-29줄)에 기재된 화합물로부터 선택된다.
- <83> 일반적으로, 비공유 전자를 가지는 N-원자를 포함하는 화합물의 바람직한 예시로는 N-알킬 치환 벤조이미다졸이 있다. 바람직하게, 치환기는 C1-C6 알킬 또는 C6-C14 아릴(바람직하게는 알킬)이다. 바람직하게, 알킬(기)는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 중에서 선택된다. 예를 들어, 추가적인 치환기인, 알킬 이나 아릴(aryl)이 다른 곳에 존재할 수 있고, 특히 벤조이미다졸의 C2 위치에 존재할 수 있다.
- <84> 비공유 전자쌍을 가지는 화합물의 바람직한 예시로서, N-메틸벤조이미다졸(NMBI), N-에틸벤조이미다졸(ethylbenzimidazole), N-프로필벤조이미다졸, N-부틸벤조이미다졸, N-헥실벤조이미다졸, 1-메틸-2-페닐-벤조이미다졸 및/또는 1,2디메틸-벤조이미다졸이 있다.
- <85> 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 또는 본 발명의 장치에 존재하는 전해질은 50vol.% 이하의 유기 용매를 포함한다. 바람직하게는, 전해질이 40% 이하, 더 바람직하게는 30%이하, 더 바람직하게는 20% 이하, 심지어는 10% 이하의 유기 용매를 포함한다. 가장 바람직하게는 5% 이하의 유기 용매를 포함한다. 예를 들면, 실질적으로 유기 용매에 대해 자유롭다. 백분율은 상온(RT=25℃)에서, 부피에 기반하여 표시된다.
- <86> 본 발명에 따른 전해질의 중요하나 기대치 않았던 효과는, 유기 용매의 양을 줄일 수 있고, 심지어 전부 생략할 수 있다는 것이다. 감광성 태양 전지에서, 유기 용매 기반 전해질의 캡슐화(encapsulation), 증기화 및 누설이 주요 문제를 야기하고, 이러한 장치의 상업적 이용이 아직 미비하다. 따라서, 전해질로 이루어진 휘발성 유기 용매를 대체하기 위한 많은 노력이 이루어지고 있다. 그러나 용매가 빠진 이온성 액체는 일반적으로 너무 점성이 강하다. 한편 정상상태 전해질에서, 광전지 성능이 유기 용매-기반 전해질과 경쟁이 될 만큼 높지 않다.
- <87> 위에 설명한 바와 같이 작은 양이 존재하는 유기 용매가 문헌(예를 들면, 유럽 특허, EP 0 986 079 A2, 8페이지, 34-49 줄 및 9페이지 1-33줄)에 게시된 것 중에서 선택될 수 있다. 또한 용매는 유럽특허(EP 1 180 774 A2, 29 페이지, 31-40 줄)에 게시되어 있다. 그러나 바람직한 용매는 유럽 특허(EP 1 507 307 A1, 5 페이지, 53-58 줄 및 6 페이지, 1-16 줄)에 게시된다. 바람직하게, 용매는 알콕시알칸니트릴(alkoxyalkanenitrile) 용매이다. 따라서, 알콕시 기는 C1-C8이고, 바람직하게는 C1-C4 알콕시 기이며, 알칸(alkane)은 C1-C10 알칸, 바람직하게는 C2-C6 알칸이다. 바람직하게, 용매가 존재하는 경우에 이는 C1-C4 알콕시 프로프리온니트릴(예를 들면, 3-메톡시프로프리온니트릴(3-methoxypropionitrile))이다.
- <88> 용매가 본 발명에 따라 그리고 본 발명의 장치에 포함된 전해질에 존재하는 경우에, 젤링제(gelling agent)로 중합체가 추가로 포함될 수 있다. 여기서, 중합체는 PVDF (polyvinylidenefluoride), PVDF+HFP (polyvinylidene-hexafluoropropylene), PVDF+HFP+CTFE (polyvinylidene-hexafluoropropylene-chlorotrifluoroethylene) 혼성 중합체, 나피온(nafion), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크리로나이트릴, 폴리프로틸렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리아닐린, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene) 및 이들의 변형물이다. 이러한 중합체를 전해질에 부가하기 위하여, 액체 전해질을 유사-고체 또는 고체 전해질로 만든다. 따라서 용매 유지도가 향상되며 특히, 노화(aging) 중에 향상된다.
- <89> 본 발명에 따른 그리고 본 발명의 장치에 포함된 전해질이 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO 또는 ZnO와 같은 메탈 옥사이드 나노입자를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 고체성(solidity)을 증가시키고 이에 따라 용매 유지도를 향상시킨다.
- <90> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 전기화학 및/또는 광전자 장치는 광전지, 전기화학 배터리(예를 들면, 리튬 이온 배터리 및/또는 커패시터), 발광 장치, 일렉트로크로믹(electrochromic) 또는 포토일렉트로크로믹

(photoelectrochromic) 장치, 전기화학 센서 및/또는 바이오 센서이다. 전기화학 장치는 전기화학 디스플레이 또는 전기화학 커패시터(예를 들면, 슈퍼 커패시터)일 수 있다. 커패시터는 이중 막 커패시터일 수 있다.

<91> 일렉트로크로믹 및/또는 포토일렉트로크로믹 장치에 관하여, 본 발명은 특정한 실시예에 따라, 미국 특허(US 6426827)에 포함된 것과 같은 일렉트로크로믹 장치에 관련된다. 이러한 참조문헌의 장치 내 전해질이 본 발명에 정의된 것과 같은 이온성 액체를 포함하도록 변경될 수 있다. 따라서, 본 발명은 둘 이상의 전극으로 구성된 시스템이며, 전극은 어느 것이나 투명 또는 불투명할 수 있고, 이들 중 하나 이상이 (I) 두 개의 전극 사이에 인가된 전압, (II) 시스템이 노출된 빛의 광도 (III) (I)과 (II)의 결합적 영향에 따라 색이 변경된다. 이러한 참고 문헌에 노출된 일렉트로크로믹 시스템의 서브-클래스(이는 이 명세서에 참조문헌으로 포함됨)가 본 발명에 따른 장치에 포함될 수 있다. 예시로서, 다양한 일렉트로크로믹, 동적 포토일렉트로크로믹 및 위의 참조문헌에 포함된 안정한 포토일렉트로크로믹 시스템을 포함한다.

<92> 다른 바람직한 실시예에서, 장치는 안료 또는 양자점 감광 태양 전지이다. 양자점 감광 태양 전지(Quantum dot sensitised solar cell)는 예를 들면 미국 특허 6,861,722에 게시된다. 안료-감광 태양 전지에서, 안료는 전기 에너지로 변환될 태양광을 흡수하는데 사용된다. 안료의 예가 유럽 특허 (EP 0 986 079 A2, EP 1 180 774 A2 및 EP 1 507 307 A1)에 게시된다.

<93> 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명의 장치가 태양 전지인 경우에, 이는 반도체와, 청구항 제1-8항에 따른 전해질과 카운터 전극(counter electrode)을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 반도체는 다음의 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 물질에 기반한다.

<94> Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, GaP, InP,

<95> GaAs, CdTe, CuInS₂, CuInSe₂

<96> 바람직하게는, 반도체가 메조포러스(mesoporous) 표면을 포함하고, 이에 따라 선택적으로 안료로 덮인 표면을 증가시키며, 전해질과 접촉한다. 바람직하게는, 반도체가 유리 지지체나 플라스틱 또는 금속 포일 상에 존재한다. 바람직하게, 지지체는 전도성을 띤다.

<97> 본 발명에 따른 장치는 바람직하게 카운터 전극을 포함한다. 예를 들어, Pt 또는 탄소 또는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT)으로 코팅된 유리 상의 불소-도핑된 틴 옥사이드나 주석(tin)-도핑된 인듐 옥사이드(각각, FTO- 또는 ITO-유리)를 포함한다.

<98> 본 발명의 장치는, 본 발명의 전해질로 간단히 대체된 전해질에 의해, 종래 기술의 대응하는 장치로 제조될 수 있다. 예를 들어, 안료-감광 태양 전지의 경우에, 장치 어셈블리가 수많은 특허문헌(가령, WO91/16719, 예시 34 및 35) 및 과학적 문헌(예, Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.;

<99> Grätzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-

Baker, R.; Grätzel, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336.)에 게시되어 있다.

<100> 바람직하게는, 감광 반도체 물질이 광전극(photoanode) 전제를 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 본 발명에 따른 발명의 이온성 액체를 반도체의 표면에 접촉시키는 단계를 포함하고, 이 표면은 선택적으로 감광제(sensitiser)로 코팅된다. 바람직하게, 반도체가 위에 주어진 물질로부터 선택되며, 감광제는 위에 게시한 바와 같이 양자점 및/또는 안료로부터 선택된다.

<101> 바람직하게, 이온성 액체가 본 발명에 따른 전해질의 형태로 적용된다. 이는 반도체 상에 쏟아 부을 수 있다. 그렇지 않으면, 바람직하게, 카운터 전극 내 홀을 통해 전지의 내부 루멘(lumen)에 진공 상태를 형성하고, 참조 문헌(Wang, P et al. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336)에 게시된 바와 같이 전해질을 부가함으로써, 카운터 전극을 포함하는 이미 완성된 장치에 적용된다.

<102> 본 발명은 이하에서 다음의 예시를 이용하여, 범위에 제한 없이 설명될 것이다.

<103> <예시>

- <104> 예 1: 이온성 액체, 전해질 및 확산 계수
- <105> 이온성 액체, EMIB(CN)₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate) 가 머크(Merck, 독일)로부터 획득되었다. 이의 함성물이 추가로 WO 2004/072089(18 페이지, 예 9)에 추가로 게시된다. EMIB(CN)₄의 점성도는 섭씨 20도에서 19.8 cP이다.
- <106> 이원 이온성 액체, "전해질 A"는, PMII(1-메틸-3-프로필이미다졸륨) 요오드 및 EMIB(CN)₄(부피 비: 123:7)의 혼합물 내의 0.2 M₁, 0.5 M NMBI(N-메틸벤지미다졸) 및 0.1 M 구아니디늄 티오시아네트 (GuNCS)로 구성된다. PMII는 참조문헌(Bonhôte, P. et al Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178.)에 따라 제공된다.
- <107> 비교를 위해, 다른 이원 이온성 액체 전해질 B가 0.2 M I₂, 0.5 NMBI 및 PMII 내의 0.1 M GuNCS를 사용하여 제조된다.
- <108> 요오드화물과 삼 요오드화물(triiodide)의 확산 계수가 참조문헌(Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed: Weinheim, 2001)에 게시된 바와 같이 측정되었다. 식($I_{ss}=4ncaFD_{app}$)으로부터 계산된 요오드화물과 삼 요오드화물의 확산 계수는 각각, $4.08 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 및 $3.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다. 삼 요오드화물의 확산 계수가 전해질 기반의 순수한 PMII의 확산 계수보다 1.8배 더 크다. 이는 이원 이온성 액체 전해질(A)의 더 낮은 점성에 기인한 것이다. 전해질 A의 양극 및 음극의 정상상태 전류(I_{ss})가 Pt 울트라마이크로 전극을 이용하여 측정되며, Pt 포일을 카운터 전극으로 사용한다. 20mV s⁻¹의 스캔 속도에서, 전해질 A에 대한 정상상태 볼탐메트리(voltammetry) 곡선이 도 1에 도시된다.
- <109> 테트라시아노보레이트 및 유기 양이온을 포함하는 전해질이 좋은 전해질 속성 및 요오드화물 및 삼 요오드화물에 대해 상대적으로 높은 확산 계수를 가진다.
- <110> 예 2: 안료-감광 태양 전지의 제조
- <111> 이중막, 메조포러스 TiO₂ 전극이 참조문헌(Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells B Co-Grafting
- <112> Amphiphilic Sensitizer and hexadecylmalonic Acid on TiO₂ Nanocrystals M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336, 구체적으로 페이지 14337)에 공개된 바와 같이 제조되어, 이중막 구조로 구성된 광전극을 얻는다. 이 광전극은 각각 6.8um 및 4um의 두께를 가지는 투명막(20nm 입자)와 산란막(400nm 입자)을 포함한다.
- <113> 전극이 위와 동일한 참조문헌(300uM Z-907Na가, Wang Peng, Wenger B, Humphry-Baker R, Teuscher J, KantlehrW, Mezger J, Stoyanov E:V, Zakeeruddin Shaik M, Graetzel M; Charge separation and efficient light energy conversion in sensized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids. J. Am Chem. Soc, 2005, 127, 6850 in acetonitrile and tert-butyl alcohol, v:v = 1:1)에 기술된 바와 같이, 상온에서 14시간 동안 안료 용액(solution)에 담가 짐으로써, Z-907 Na 안료로 소결되고 코팅되었다.
- <114> 안료-감광성 태양 전지가 열적으로 백금과 합금된 전도성 유리 전극으로, 위의 참조문헌에 게시된 바와 같이, 제조된다. 이러한 전극은 35um 두께의 바이넬 핫-멜트 링(Bynel hit-melt ring)(듀폰, 미국)에 의해 분리되고, 가열에 의해 봉합된다. 내부 공간이, 진공 펌프를 사용하여 전해질 A와 전해질 B로 채워지고 이에 따라 각각 장치 A 및 B가 생성된다.
- <115> 예 3: 안료-감광성 태양 전지의 특성
- <116> 전류-전압 곡선 및 전지의 입상 광자-대-전류 변환 효율(IPCE)의 측정이 참조문헌(Wang et al J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336.)에 보고된 바와 같이, 인가된 외부 전위 바이어스 조건에서, 키이슬리 모델 2400 디지털 소스 미터(Keithlyey, USA)를 이용하여 얻어진다.

<118> AM=1.5 전 태양광 조명(full sunlight illumination) 조건에서 측정된, Z-907 Na 감광제 및 전해질 A에 기반한 장치(A)의 광전류-전압 곡선이 도 2에 도시된다.

<119> 장치(A)의 광전류 동작 스펙트럼(도 2 참조)은 입사 광자 대 전류 변환 효율(IPCE)이 530nm에서 80%에 가깝다는 것을 나타낸다. 다양한 광도에서, 장치(A, B)의 광전지 변환 효율이 다음의 표 1에 표시된다.

표 1

<120> 서로 다른 광도에서 장치 A 및 B의 광전지 매개변수

서로 다른 광도에서 η (%)			
전해질	1.0sun	0.5sun	0.3sun
A	6.4	7.1	7.3
B	5.8	6.3	6.5

<121> 50 및 30mWcm⁻²의 저 방사 조도 및 상온에서, 장치(A)의 광전지 변환 효율은 각각 7.1% 및 6.5%이다.

<122> 전해질 A를 포함하는 장치 A는 일반적으로 전해질(B)을 포함하는 장치 B에 비하여 높은 광전류 밀도 및 뛰어난 변환 효율을 가진다(표 1 참조). 이러한 개선된 수치는, 이론에 의해 뒷받침되지 않더라도, 전해질 A의 낮은 점성도에 의해 설명될 수 있다.

<123> AM-1.5 전체 태양광 조명 조건 및 각기 다른 온도 조건에서 장치 A의 광전지 매개변수는 이하에 표 2에 도시된 바와 같다. 이러한 매개변수는 단락 회로 광전류 밀도(J_{sc}), 필 팩터(FF), 개방 회로 광전압(V_{oc}) 및 광전지 변환 효율(η)이다.

표 2

서로 다른 온도(temperature)에서 장치 A의 광전지 매개변수

Temperature	J_{sc}	FF	V_{oc}	η
RT (25 °C)	12.70	0.704	715.9	6.40
40 °C	13.11	0.721	678.2	6.42
60 °C	13.33	0.716	644.5	6.15
80 °C	13.06	0.709	623.1	5.77

<124>

<125> 예 4: 본 발명에 따른 전기화학적 장치의 장기안정성

<126> Z907Na(amiphilic) 안료 및 EMIB(CN)₄를 포함하는 전해질 A에 기반한 위의 장치(A)와 비교되는 안료-감광성 장치가 어두운 상태(dark)의 고온(섭씨 80도)에서, 그리고 섭씨 60도에서의 조사(light soaking)시 장기간의 안정성 조사(investigation)에 받는다.

<127> 태양 전지는 어두운 상태, 섭씨 80도에서 노화된다. 노화된 전지의 개개의 측정 전에, 전지가 섭씨 60도의 가시광(AM 1.5) 조건에서 1시간 동안 조명되었다.

<128> 섭씨 80도의 어둠속에서 노화되는 중에, 이러한 매개변수(J_{sc} , V_{oc} , FF, η)의 결과값이 도 3에 도시된다. 이러한 에이징(노화) 프로세스 중에 필 팩터(fill factor)가 증가함을 알 수 있으며, 이는 Pt의 전자-촉매 활동도 또는 전해질 및 카운터 전극 사이의 접촉성을 향상시키는 데 기여할 수 있다. 열 노화 중에, 각각 1mAcm⁻² 및 50mV인 단락 회로 전류 밀도 및 개방 회로 전압이 감소한다. 이러한 손실은 FF의 5% 증가로 부분적으로 보상되며, 결과적으로 장치(A)의 전체 광전지 효율이 섭씨 80도에서 1000h의 노화 후에도 초기값의 90% 이상 유지된다. 이는 긴 시간 동안 섭씨 80도에 노출된 이온 이온성 액체 전해질을 포함하는 안료-감광성 태양 전지에서 이와 같이 뛰어난 안정성이 획득된 것은 최초이다.

<129> 이러한 결과는 광전자 장치 및/또는 전기화학적 장치, 특히 이온성 액체 전해질 만을 이용하는 장치의 과학적 연구 및 산업적 응용을 촉진한다.

- <130> 추가로, 장치(A)는 100mAc^{-2} 및 섭씨 60도에서 전지 시뮬레이터에 대한 가속 테스트를 거친다. 이 셀은, UV 차단 필터(400nm까지)의 역할을 하도록 60um 두께의 폴리에스터 필름으로 덮인다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, FF(5%)의 증가로 인해, 단락 회로 전류 밀도(0.551mAcm^{-2}) 및 개방 회로 전압(50mV)이 조금 감소된다.
- <131> 무엇보다도, 오랜 시간 동안 섭씨 60도에서 노출될 때, 장치가 뛰어 광-안정성을 나타내었다. 장치의 광전지 변환 효율이, 섭씨 60도에서 조사(light soaking) 조건에서 1000시간이 지난 후에도, 초기값의 안정성의 90% 이상을 유지하였다.
- <132> 예 5: 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS)
- <133> EIS가 다음의 참조문헌(Bisquert, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5,
- <134> 5360; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Solar Energy Materials &
- <135> Solar Cells 2005, 87, 117; and Wang, Q.; Moser, J. E.; Grätzel, M. J. Phys. Chem.B. 2005, 109, 14945.
- <136> 에 포함된 절차에 따라 수행된다.
- <137> EIS는 예 2의 태양 전지의 노화 프로세스 중에, 광전지 매개변수의 변화를 이해하기 위해 광 전기화학적 인터페이스 변화를 조사할 수 있도록 한다. 전형적인 EIS 스펙트럼은, 도 4에 도시된 바와 같이, 나이퀴스트 선도의 세 개의 세미서클 또는 보드 위상 앵글 표현의 세 개의 특성 주파수 피크(peak)를 나타낸다. 주파수를 증가시키기 위해, 전해질, TiO_2 /전해질 인터페이스에서의 전자 수송 및 카운터 전극에서의 산화환원 전하 수송에서 각각, 이러한 특성이 네른스트 확산(Nernst diffusion)에 기여한다. 도 4A 및 4B는 - 0.70 V 바이어스의 어두운 조건에서 측정된, 섭씨 80도에서의 1000시간의 노화 전후에 장치(A)의 나이퀴스트 선도 및 보드 위상을 나타낸다. 고 주파수로 중간 주파수 피크 위치가 조금 이동되며(도 4B), 이는 새로 준비된 전지와 비교할 때, 노화 후에 전자 응답 시간(τ)이 감소되는 것을 나타낸다.
- <138> 새로 제조(또는 준비)된 전지 및 노화된 전지의 EIS 데이터는, TiO_2 /안료/전해질 및 Pt/전해질 인터페이스가 뛰어난 안정성을 나타낸다는 것을 확인시켜주고, 이는 안정한 광전지 성능을 얻을 수 있도록 한다.
- <139> 예 6: 전해질의 최적화
- <140> 본 발명에 따른 전해질의 식(I)의 화합물의 최적 양을 결정하기 위해, 예 1의 전해질 A의 이온성 액체의 부피비가 변경되고, 광전지 매개변수의 변형 예가 다음과 같이 분석되었다.
- <141> 도 6A 및 B는, x-축 상에, 이원 전해질의 PMII의 변경 비율을 나타내며, 여기서 잔여 부피에는 $\text{EMIB}(\text{CN})_4$ 가 제공되어 100Vol.%를 만든다. 추가 구성요소가 예 1의 전해질 A에 나타낸 바와 같이 존재한다.
- <142> 도 6A 및 B는 각각, 단락 회로 전류와 변환 효율이, 약 65V%의 PMII에서 최적값을 가지며, 따라서 $\text{EMIB}(\text{CN})_4$ 는 이원 전해질에서 약 35vol.%가 최적값을 가진다.
- <143> 예 7: 일렉트로크로믹 장치(1)
- <144> 이 실시예에서, 외부 전류-전압원을 이용한 광 전송 제소를 위한 투명 일렉트로크로믹 장치가 제조된다.
- <145> 이 장치는 두 개의 병렬 및 투명 전극을 포함하고, 이 전극의 개개의 지지체는 전도성 유리 플레이트로 형성되며, 도핑된 틴 옥사이드로 덮이고, 콘택트를 이용하여 외부 전기 회로와 연결된다.
- <146> 일렉트로크로믹 장치는 미국 특허(US 6,426,827)에 따라, SnO_2 로 구성된 전도성 유리 상에 나노크리스탈 티나늄 다이옥사이드로 구성되, 7um 두께의 캐소드(cathod)를 이용하여 제조된다. 이는 N-메틸-N'-(3-프로필포스포네이트)-바이페리이늄의 단일막을 포함한다. 애노드는 무색의 전기화학적으로 코팅된 폴리-페로시아나이드 아이언(II)으로 형성되고, 이는 참조문헌(Itaya, Ataka and Toshima in *J. Am Chem. Soc.* 1982, 104, 4767))에 기술된 방법에 따라 전착(electrodeposit)된다.
- <147> 두 개의 전극 사이의 공간(30um)이 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트로 구성된 용액으로 채워진다. 전지는 열-용융성 폴리머로 봉합된다. 1V의 전압이 전극 사이에 가해지면, 600nm에서 시스템의 흡광도(absorbance)가 0에서 1.5까지 2초 내에 변경된다. 외관(appearance)은 투명색에서 짙은 청색으로 변경된다.

프로세스가 동일한 시간 간격에서 가역적이다(reversible).

예 8: 일렉트로크로믹 장치(2)

추가적인 일렉트로크로믹 장치가 7 μ m 두께의 나노크리스탈 티타늄 다이옥사이드로 구성된 캐소드를 이용하여 제조된다. 이 캐소드는 일렉트로크로믹 전지 내에 위치한 면(face) 상에 코팅되고, 불투명한 마이크로크리스탈 티타늄 다이옥사이드의 막과 백색 금홍석(rutile)이 형성된다. 애노드가 아연 플레이트로부터 형성된다. 전극 사이의 용액이 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 내의 0.2M 농도의 징크 클로라이드를 포함한다. 시스템은, 전극 사이에 인가된 전압이 0에서 1V로 높아지면, 반사에 의해, 백색으로부터 청색 외관으로, 2초 내에 변경된다. 프로세스가 동일한 시간 구간에서 가역적이다. 두 개의 전극이 단락 회로에 연결되면, 시스템이 청색이 되고, 가장 열역학적으로 안정한 상태이며, 아연 산화환원(Oxidoreduction) 전위가 이러한 조건하에서 비올로겐 일렉트로크로모포릭(viologen electrochromophoric) 그룹보다 낮다. 시스템이 유색 또는 무색 상태 어느 것이든, 이러한 상태는 회로가 개방된 때, 수 시간 동안 유지될 것이다.

예 7 및 8은 식(I)의 화합물, 즉 일렉트로크로믹 장치에서 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트의 사용을 나타낸다.

예 9: 전기 이중막 커패시터

전기 이중막 커패시터가 미국특허(US 7,110,243)의 예 1에 따라 제조되며, 50vol.% 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트의 전해질 및 50vol.%의 아세토니트릴 용액이 동일한 예에 사용된다. 프로필린 카보네이트 및 감마-부티로락톤-베이스 전해질 대신에 사용된다. 이러한 이중막 커패시터의 구조가 미국특허(US 7,110,243)의 도 1에 도시된다. 이에 따라 기능성 커패시터가 획득된다.

다르게 정의되었더라도, 이 명세서에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는, 본 발명이 속하는 분야의 일반적인 기술자가 공통적으로 이해하는 의미와 동일하다. 이 명세서에 설명된 바와 동일하거나 유사한 방법이 실제로 사용되거나 본 발명을 테스트하는 데 사용될 수 있으나, 적합한 방법이 이 명세서에 기술된다.

상술한 본 발명의 실시예들은 단지 예시와 설명을 위한 것일 뿐이며, 본 발명을 설명된 형태로 한정하려는 것이 아니다. 따라서, 다양한 변화 및 변경을 할 수 있음은 본 발명이 속하는 분야의 당업자에게 자명하다. 또한, 이 명세서의 상세한 설명이 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항에 의해서 정의된다.

도면의 간단한 설명

본 발명이 온전히 이해되고 실질적인 효과를 내기 위해, 본 발명의 바람직한 실시예(이에 제한되는 것은 아님)를 첨부된 도면을 참조하여, 이하에서 설명한다.

도 1은 본 발명에 따라, 20mV⁻¹의 스캔 속도에서, 전해질, PMII(1-프로필-3-메틸이미다졸륨 아오다이드) 및 EMI[B(CN)₄](1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트) v:v=13:7)에 대한 정상 상태 볼타메트리(voltammetry) 곡선을 나타낸다.

도 2는 전해질 A와 함께 Z907Na를 포함하는 AM-1.5 자연 조명(100mWcm⁻², full sunlight illumination) 조건에서 안료-감광성 태양 전지의 전류 밀도-전압 특성을 나타내는 도면이다. 이 도면은 여기 광(exciting light)의 파장에 대한 함수로 입사 광-대-전류 변환 효율을 나타낸다.

도 3은 어두운 상태, 섭씨 80도에서 지속적으로 가열되는 동안, 장치의 광전지 매개변수(AM-1.5 자연 조명)의 변화를 나타내는 도면이다.

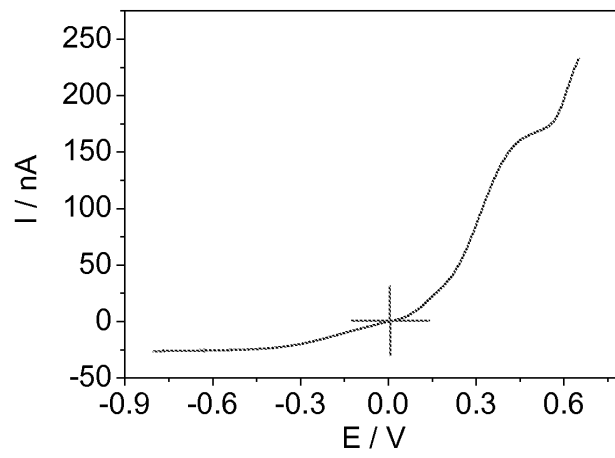
도 4는 섭씨 80도에서 1000 시간 동안 견딘 셀과 새로운 셀에 대해, 어두운 상태, -0.7V 바이어스 조건에서 측정된, (A) 나이퀴스트 선도와 (B) 보드 위상 선도를 나타내는 도면이다.

도 5는 섭씨 60도에서 지속적인 태양 가시-광선 흡수 중에, 장치의 광전지 매개변수(AM-1.5 자연 조명)의 변화를 나타내는 도면이다.

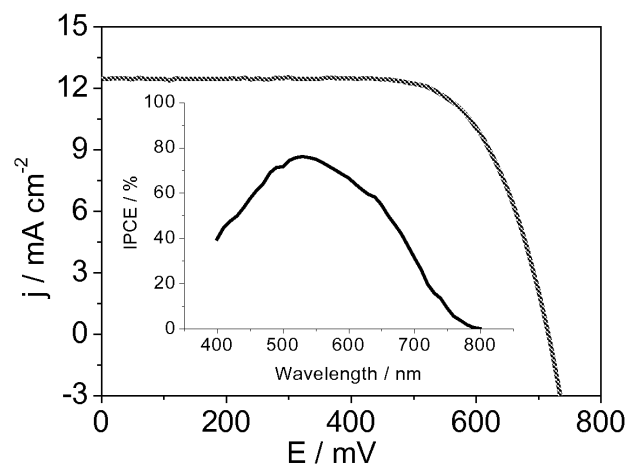
도 6A 및 B는 Z907Na 안료와 함께, 서로 다른 비율의 전해질 내의 PMII 및 EMIB(CN)₄를 포함하는 안료 감광성 태양 전지의 단락 회로 전류(Jsc/mAcm⁻²) 및 광전지 변환 효율(η)의 변화를 각각 나타내는 도면이다.

도면

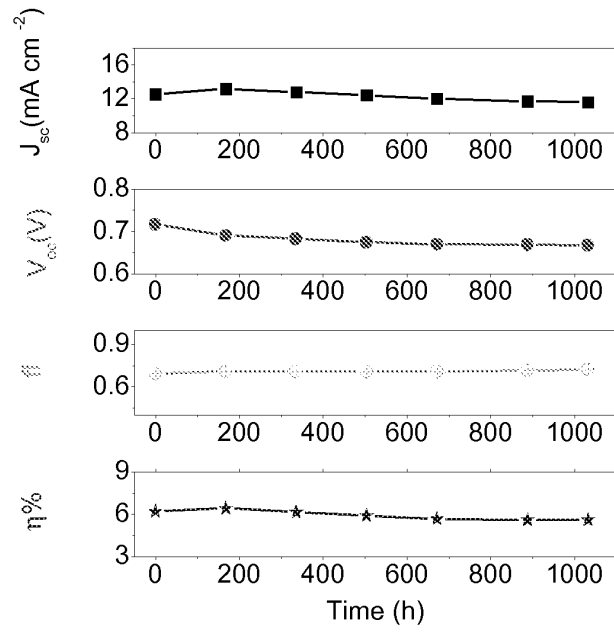
도면1



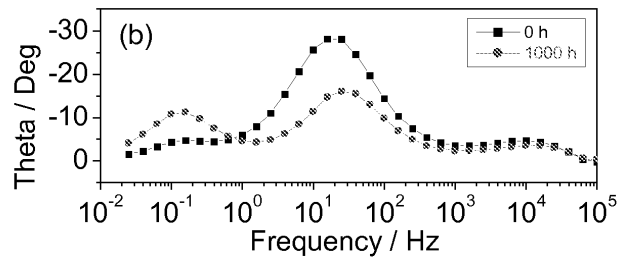
도면2



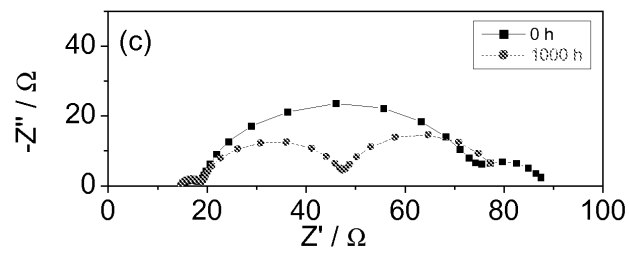
도면3



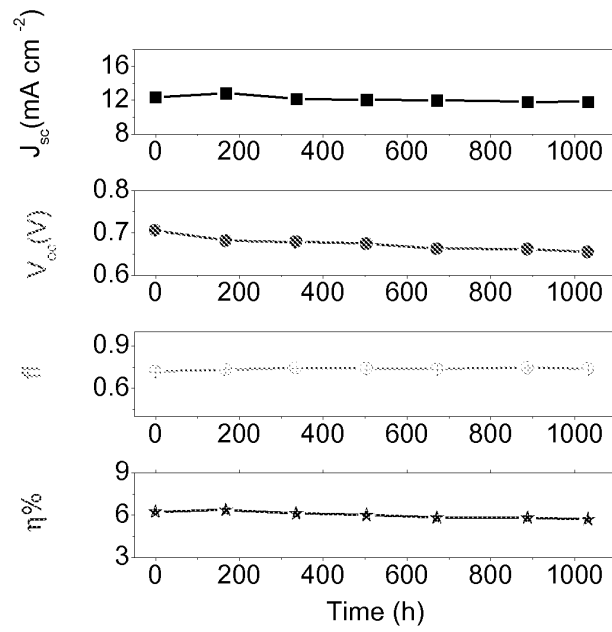
도면4a



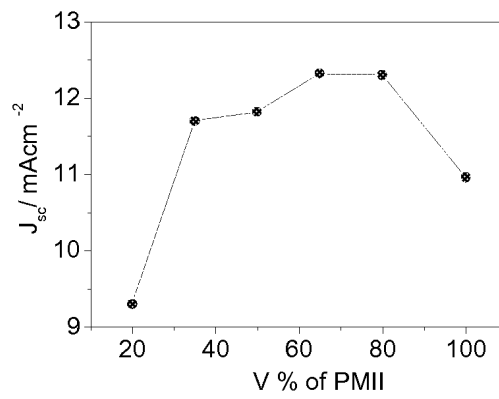
도면4b



도면5



도면6a



도면6b

