(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 6 월 15 일 (15.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/099460 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 283/06 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) *H01G 9/20* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014265

(22) 국제출원일: 2016 년 12 월 7 일 (07.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0173387 2015 년 12 월 7 일 (07.12.2015) KR

(71) 출원인: **고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)** [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김환규 (KIM, Hwan Kyu)**; 30039 세종시 조치원읍 도원로 16, 117 동 201 호, Sejong (KR). **장부재 (JANG, Boo-Jae)**; 30019 세종시 조치원읍 원마루길 53, 1 동 102 호, Sejong (KR).

(74) 대리인: **특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM)**; 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

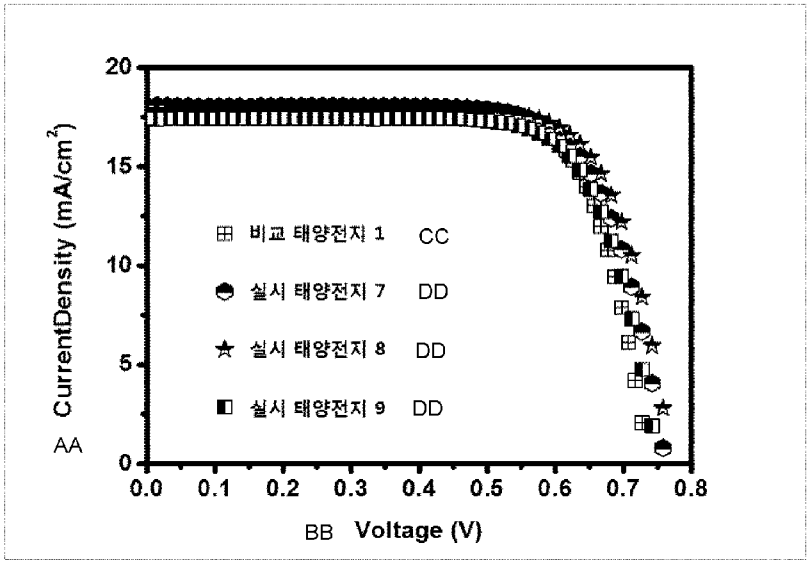
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: BLOCK POLYMER, QUASI-SOLID POLYMER ELECTROLYTE COMPRISING SAME, AND DYE-SENSITIVE SOLAR CELL EMPLOYING SAME

(54) **발명의 명칭** : 블록 중합체, 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질 및 이를 채용한 염료감응 태양전지

[도4]



AA ... Current Density (mA/Cm2)
BB ... Voltage (V)
CC ... Comparative solar cell
DD ... Exemplary solar cell

(57) **Abstract**: The present invention relates to a novel polymer, a quasi-solid polymer electrolyte comprising the same, and a dye-sensitive solar cell employing the same, and the polymer of the present invention has high conductivity and high solubility with respect to an organic solvent, thereby increasing the efficiency and the durability of a quasi-solid polymer electrolyte employing the same and a dye-sensitive solar cell.

(57) **요약서**: 본 발명은 신규한 중합체, 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질 및 이을 채용한 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 중합체는 전도도가 높고 유기용매에 대한 용해도가 높아 이를 채용한 준고체 고분자 전해질 및 염료감응 태양전지의 효율 및 내구성을 높인다.

WO 2017/099460 A1

명세서

발명의 명칭: 블록 중합체, 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질 및 이를 채용한 염료감응 태양전지

기술분야

[1] 본 발명은 중합체 및 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질에 관한 것으로, 구체적으로 측쇄부분에 작용기를 도입하여 안정성 및 용해도를 높인 신규한 중합체, 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질 및 준고체 고분자 전해질을 함유하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells)는 n-형 나노입자 반도체 산화물인 이산화타이타늄(TiO_2)전극에서 태양빛(가시광선)을 받은 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고 태양광을 전기에너지로 변환하여 에너지를 발생 시키는 원리를 가지는 차세대 태양전지로 각광받고 있다. 염료분자에서 생성된 전자가 이산화타이타늄(TiO_2)의 전도 띠(band)로 이동하여 나노입자 간 계면을 지나 투명 전도성 기판으로 이루어진 상대전극으로 이동하여 전류를 형성한다. 위와 같은 방식이 연속적으로 순환되고, 작동온도가 80℃에 육박하기 때문에 염료감응형 태양전지의 장기안정성을 위한 전해질의 고내구성이 매우 중요하다.

[3] 현재 염료감응 태양전지용 전해질은 I^-/I_3^- 와 Co^{2+}/Co^{3+} 산화-환원쌍을 기반으로 이온성 첨가물과 용해를 위해 아세토니트릴(Acetonitrile), 3-메톡시프로피오니트릴(3-Methoxypropionitrile)용매가 대표적으로 사용된다. 하지만 제조과정에서 밀봉의 어려움으로 인해 액체전해질의 누수 및 휘발문제점, 고온에서 요오드이온과 염료의 친핵성치환반응으로 인한 염료탈착현상 등의 문제점이 태양전지의 성능을 떨어뜨려 이것은 상용화단계의 큰 걸림돌로 작용하고 있다.

[4] 따라서 이를 보완하기 위해 액체전해질의 안정성을 향상 시킬 수 있는 고체・준고체 전해질에 대한 개발의 필요성이 요구되고 있다. 기존 고체・준고체 전해질은 액체전해질에 대비해 낮은 이온전도도(ionic conductivity)와 확산계수(diffusion coefficient)로 인해 태양전지효율이 현저히 낮다. 일반적으로 이온전도도(ionic conductivity)와 확산계수(diffusion coefficient) 값은 준고체전해질의 점도(viscosity)와 연관이 있지만, 전해질제조에 사용되는 중합체 자체의 전도성과도 깊은 연관이 있다.

[5] 고체・준고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리스티렌(PS), 폴리포스포젠, 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 유도체가 고분자가 사용되고 있다.

[6] 특히 측쇄에 C≡N 삼중결합 가지는 아크릴로나이트릴(Acrlyonitrile, 이하 AN) 중합체는 높은 전도도를 갖고, 전해질의 고형화 단계에서 분자 내부의 강력한 측쇄 상호 작용으로 인해 3차원 망상구조를 형성하는 역할을 하지만, 용해도가 낮기 때문에 높은 극성을 가진 N,N-디메틸 포름아미드, 디메틸 설폭사이드를 제외한 다른 유기용매에서는 용해되지 않는다.

[7] 일례로 Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 3640에서는 폴리아크릴로니트릴-코-바이닐아세테이트(PAN-co-VAc, MW : 250,000)의 고분자를 염료감응 태양전지의 준고체 전해질에 적용하였으나, 높은 점도 및 낮은 용해도로 인한 문제점을 여전히 가지고 있어 이를 극복하기위한 고분자에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

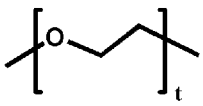
[8] 본 발명은 중합체 및 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질을 제공한다.

[9] 또한 본 발명은 본 발명의 준고체 고분자 전해질을 채용한 염료감응 태양전지를 제공한다.

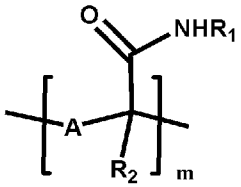
과제 해결 수단

[10] 본 발명은 액체 전해질의 흡수력이 뛰어나고, 열적안정성, 이온전도도 및 확산계수가 높아 준고체 고분자 전해질에 용이하게 적용가능한 중합체를 제공하는 것으로, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 1, 2 및 3을 단위체로 포함한다.

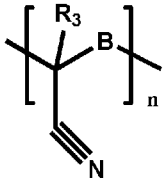
[11] [화학식 1]

[12] 

[13] [화학식 2]

[14] 

[15] [화학식 3]

[16] 

[17] [상기 화학식 1 내지 3에서,

[18] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지

5의 정수이며;

[19] R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

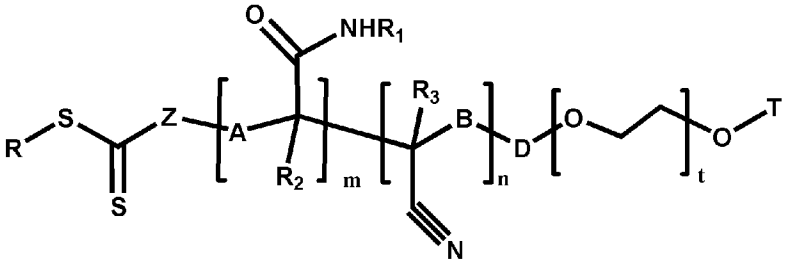
[20] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[21] n, m 및 t는 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이다.]

[22] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[23] [화학식 4]

[24]



[25] [상기 화학식 4에서,

[26] R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

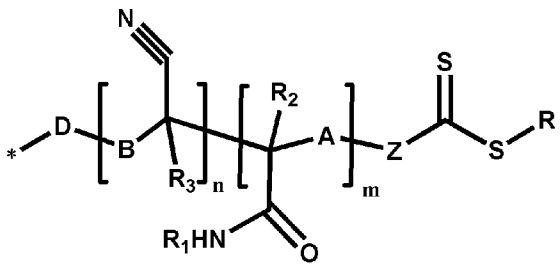
[27] Z는 S 또는 O이며;

[28] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지 5의 정수이며;

[29] D는 단일결합, -CO-, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며,이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며;

[30] R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[31] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[32] T는 (C1-C20)알킬 또는  이며;

[33] n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[34] 바람직하게 본 발명의 상기 화학식 4에서 A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의 정수이며;

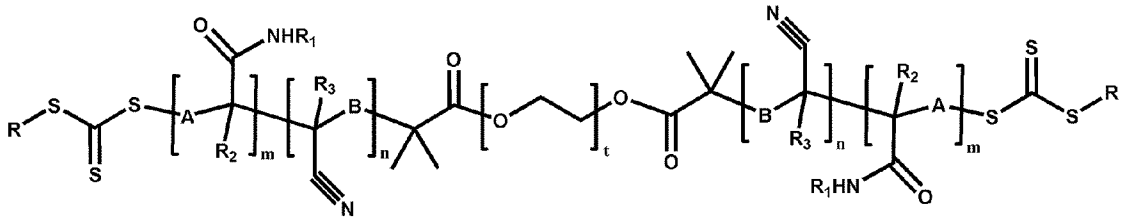
[35] D는 단일결합, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며;;

[36] R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

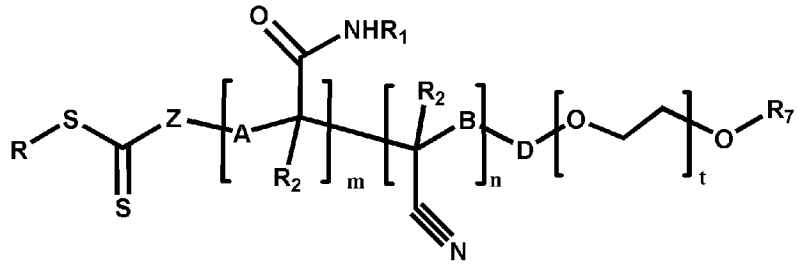
[37] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬일 수 있다.

[38] 바람직하게 본 발명의 화학식 1은 하기 화학식 5 또는 6으로 표시될 수 있다.

[39] [화학식 5]

[40] 

[41] [화학식 6]

[42] 

[43] [상기 화학식 5 및 화학식 6에서,

[44] R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[45] Z는 S 또는 O이며;

[46] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의 정수이며;

[47] D는 단일결합, -CO-, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며;

[48] R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[49] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[50] R_7은 (C1-C20)알킬이며;

[51] n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[52] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 5 또는 화학식 6에서, R은 (C1-C20)알킬이며; A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1이며; R_1은

(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며; R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며; R_7은 (C1-C20)알킬이며; n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 t는 30 내지 60의 정수일 수 있다.

[53] 또한 본 발명은 본 발명의 중합체를 포함하는 준고체 고분자 전해질을 제공한다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 준고체 고분자 전해질은 금속산화물 충전제 및 액체 전해질을 더 포함할 수 있다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 준고체 고분자 전해질 내에 액체전해질 100중량부에 대하여 5 내지 18중량부로 포함될 수 있다.

[56] 또한 본 발명은 본 발명의 준고체 고분자 전해질을 함유하는 염료감응 태양전지를 제공하다.

발명의 효과

[57] 본 발명의 중합체는 이온전도도 및 확산계수가 높고 액체전해질의 흡수력이 우수하다.

[58] 본 발명의 중합체는 열적 안정성이 높고 유기용매에 대한 용해도가 높다.

[59] 본 발명의 준고체 고분자 전해질은 본 발명의 중합체를 포함함으로써 액체전해질의 흡수력 및 열적안정성이 높아 이를 채용한 염료감응 태양전지는 고효율 및 고내구성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[60] 도 1은 본 발명의 비교태양전지 1, 실시태양전지 1, 실시태양전지 2 및 실시태양전지 3에서 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

[61] 도 2는 본 발명의 비교태양전지 1, 비교태양전지 2, 비교태양전지 3 및 비교태양전지 4에서 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

[62] 도 3은 본 발명의 비교태양전지 1, 비교태양전지 4, 비교태양전지 5, 비교태양전지 6에서 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

[63] 도 4는 본 발명의 비교태양전지 1, 실시태양전지 7, 실시태양전지 8 및 실시태양전지 9에서 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

[64] 도 5는 본 발명의 비교태양전지 1, 비교태양전지 5 및 비교태양전지 6에서 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.

[65] 도 6은 계면접합 성능을 보여주기 위한 비교전해질 1, 실시전해질 1, 실시전해질 2, 및 실시전해질 3을 측정한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)데이터이다.

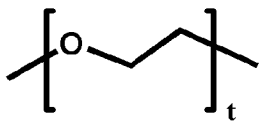
[66] 도 7은 계면접합 성능을 보여주기 위한 비교전해질 1, 실시전해질 4, 실시전해질 5, 및 실시전해질 6을 측정한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)데이터이다.

[67] 도 8은 실시전해질 1 내지 6의 EIS데이터와 LSV데이터를 이용하여 이온전도도와 확산계수를 계산한 데이터를 도면화한 것이다.

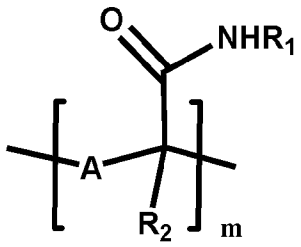
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[68] 본 발명은 준고체 고분자 전해질에 포함되어 액체전해질의 흡수력이 뛰어난 동시에 열적 안정성, 이온전도도, 확산계수 및 용해도가 높은 중합체를 제공하는 것으로 본 발명의 중합체는 하기 화학식 1, 2 및 3의 단위체를 포함한다.

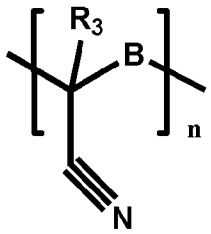
[69] [화학식 1]

[70] 

[71] [화학식 2]

[72] 

[73] [화학식 3]

[74] 

[75] [상기 화학식 1 내지 3에서,

[76] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지 5의 정수이며;

[77] R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

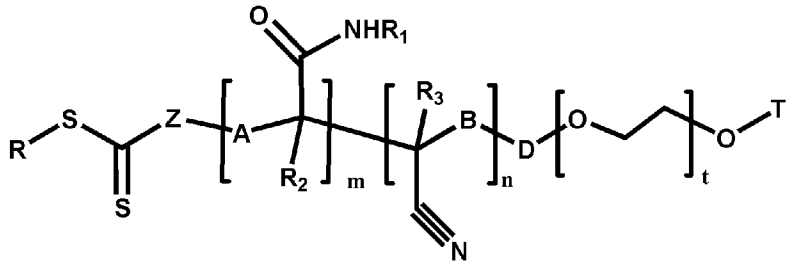
[78] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[79] n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[80] 본 발명의 중합체는 이온전도도 및 확산계수를 높이기위해 CN기를 가지는 단위체가 도입되었으며, 종래의 AN기반 고분자의 문제점인 점도 및 용해도를 높이기위해 아마이드 결합을 가지는 단위체가 도입됨으로써 준고체 고분자 전해질에 사용되는 기존의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 대비하여 높은 효율성 및 내구성을 가진다.

[81] 바람직하게 본 발명의 중합체는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[82] [화학식 4]

[83] 

[84] [상기 화학식 4에서,

[85] R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

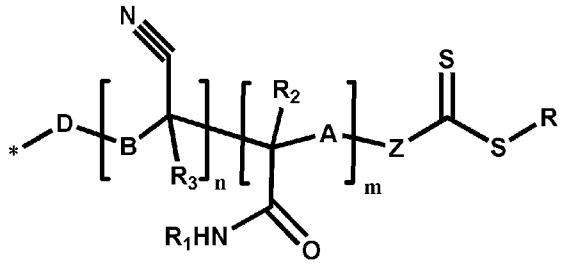
[86] Z는 S 또는 O이며;

[87] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지 5의 정수이며;

[88] D는 단일결합, -CO-, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며,이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며;

[89] R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[90] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[91] T는 (C1-C20)알킬 또는  이며;

[92] n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[93] 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 중합체는 측쇄 부분에 CN을 가지는 치환기가 도입되어 이온전도도 및 확산계수를 높이는 동시에 기존의 AN기반 중합체의 단점을 보완하기 위해 측쇄 부분에 용해도를 높이기위한 치환기(일례로 알킬기와 아민기를 동시에 가진 N-이소부톡시메틸 아크릴아미드(N-isobutoxymethyl acrylamide))가 동시에 도입되어 기존의 AN기반 중합체의 장점은 그대로 가지면서 AN기반 중합체의 문제점인 점도를 낮추고 용해도를 높였다.

[94] 바람직하게 본 발명의 상기 화학식 4에서 A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의

정수이며;

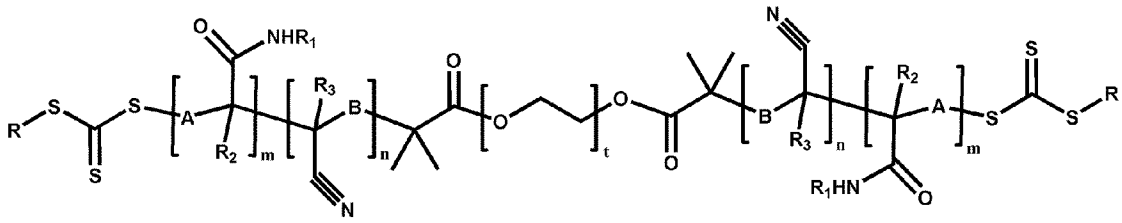
[95] D는 단일결합, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며;

[96] R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

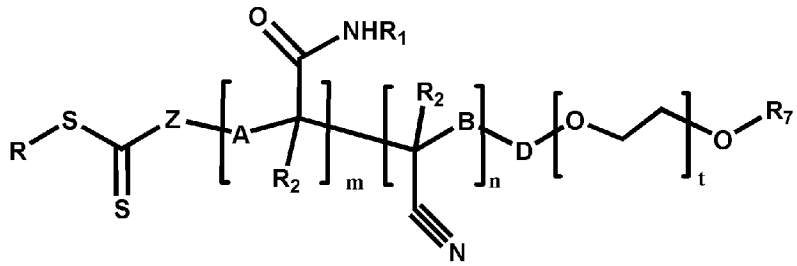
[97] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬일 수 있다.

[98] 바람직하게 본 발명의 화학식 4는 하기 화학식 5 또는 6으로 표시될 수 있다.

[99] [화학식 5]

[100] 

[101] [화학식 6]

[102] 

[103] [상기 화학식 5 및 화학식 6에서,

[104] R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[105] Z는 S 또는 O이며;

[106] A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의 정수이며;

[107] D는 단일결합, -CO-, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C1-C20)알콕시이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며;

[108] R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

[109] R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[110] R_7은 (C1-C20)알킬이며;

[111] n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[112] 전도도 및 용해도를 높이기 위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 5 또는 화학식 6에서, R은 (C1-C20)알킬이며; A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1이며; R_1은 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며; R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며; R_7은 (C1-C20)알킬이며; n, m 및

t는 1 내지 1000의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 t는 30 내지 60의 정수일 수 있다.

[113] 본 발명에 기재된「알킬」,「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하며, 1 내지 20개의 탄소원자 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는다.

[114] 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[115] 또한 본 발명의 중합체는 통상적인 중합체 합성방법으로 제조가 가능함은 물론이나, 중합체의 분자량과 조성을 조절하기 쉬운 리빙라디칼 합성법중 하나인 가역적 첨가-분절 사슬 이동 중합(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization, RAFT)법을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다.

[116] 즉, RAFT 합성법은 RAFT agent 내부에서 라디칼 이온이 안정화되기 때문에 단위체에 라디칼이 오래 머물지 않으면서 중합을 하여, 측쇄 작용기의 공명화(resonance) 여부와 관계없이 여러 가지 단위체를 새롭게 도입할 수 있을 뿐만 아니라, 금속촉매를 사용하지 않기 때문에 별도의 촉매 정제과정이 필요 없고, 동시에 분자량 조절이 용이하기 때문이다.

[117] 또한 본 발명은 본 발명의 중합체를 포함하는 준고체 고분자 전해질을 제공한다.

[118] 본 발명의 중합체를 포함하는 준고체 고분자 전해질은 이차전지, 캐패시터 및 태양전지의 전해질로 사용될 수 있으며, 금속산화물 및 액체 전해질을 더 포함할 수 있다.

[119] 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 전해질은 통상적으로 사용하는 유기용매에 요오드(I2)/요오드염의 형태인 산화/환원쌍일 포함할 수 있으며, I^- 및 I^{3-}이온은 요오드 및 요오드염으로부터 생성될 수 있고, I^- 및 I^{3-}이온은 서로가 공존하면서 가역반응을 일으킨다.

[120] 상기 요오드염으로는 이에 제한되지는 않지만, 예를 들면 요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드칼륨, 요오드화마그네슘, 요오드화구리, 요오드화규소, 요오드화망간, 요오드화바륨, 요오드화몰리브덴, 요오드화칼슘, 요오드화철, 요오드화세슘, 요오드화아연, 요오드화수은, 요오드화암모늄, 요오드화메틸, 요오드화메틸렌, 요오드화에틸, 요오드화에틸렌, 요오드화이소프로필, 요오드화이소부틸, 요오드화벤질, 요오드화벤조일, 요오드화알릴 요오드화이미다졸리움 및 요오드화 1-메틸-3-프로필이미다졸륨으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 요오드염은 준고체전해질 100중량부에 대하여 0.01~0.1중량부로 포함될 수 있다. 만약 요오드염의 함량이

0.01 중량부 미만인 경우에는 이온전도도가 감소하고, 0.1 중량부를 초과하는 경우에는 이온간의 상호간섭효과로 인해 점도가 높아짐으로 인하여 바람직하지 못하다. 요오드의 함량은 요오드염 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 만약 요오드의 함량이 1 중량부 미만인 경우에는 이온전도도가 감소하고 10 중량부를 초과하는 경우에는 I^{3-}이온에 의한 전자재결합의 가능이 높아짐으로 인하여 바람직하지 못하다.

[121] 본 발명의 액체전해질의 구체적인 일례로 아세토니트릴(CH_3CN), 리튬 요오드(LiI), 요오드(I_2), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 요오드(DMPII) 및 4-3차(tert)-부틸피리딘(tBP)등을 들 수 있다.

[122] 본 발명의 준고체 고분자 전해질에 포함되는 금속산화물 충전제의 일례로는 TiO_2, WO_3, ZnO, Nb_2O_5, SnO_2, SiO_2 또는 $TiSrO_3$중에서 선택된 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있으며, 입자형태 및 나노형태일 수 있고, 금속산화물 입자에 의한 전도도를 높이고 광산란을 감소하기 위한 측면에서 평균 입경이 20 내지 400nm일 수 있다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 준고체 고분자 전해질은 본 발명의 중합체를 액체전해질 100중량부에 대하여 5 내지 18중량부, 고형화 및 준고체 고분자 전해질을 채용한 태양전지의 성능을 높이기위한 측면에서 바람직하게는 7 내지 15중량부로 포함될 수 있다.

[124] 또한 본 발명은 본 발명의 준고체 고분자 전해질을 함유하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

[125] 본 발명의 염료감응형 태양전지는 본 발명의 기술분야의 당업자가 인식하는 범위내에서 제조될 수 있으며, 일례로 염료가 부착된 광전극 및 상기 광전극과 이격대향하는 상대전극 사이에, 금속산화물, 액체전해질 및 본 발명의 중합체를 포함하는 준고체 고분자 전해질을 주입하여 제조될 수 있다.

[126] 이하 본 발명의 중합체, 이를 포함하는 준고체 고분자 전해질 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지를 상세하게 설명하나, 이는 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니다.

[127] <u>사용된 시약</u>

[128] 아세톤, 클로로포름, 염산, 디클로로메탄, 이소프로판올, 헥산, 메탄올은 동양화학사 제품을 사용하였다.

[129] 알루미늄옥사이드(Al_2O_3), 아세토니트릴, 아조비스부티로니트릴(AIBN), 아크릴로니트릴(AN), N-이소 부톡시메틸 아크릴아마이드(BMAAm), 폴리에틸렌옥사이드(Mw : 2000), 폴리에틸렌옥사이드 메틸이써(Mw : 2000), 수산화나트륨, 카본다이설파이드, 도데케인 싸이올, 옥살릭 클로라이드, 디메틸 설폭사이드, N,N-디메틸,포름아마이드,1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드, LiI, I_2, 는 Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였다.

[130] 상기의 시약들 중 아크릴로니트릴과 N-아이소부톡시메틸 아크릴아마이드는

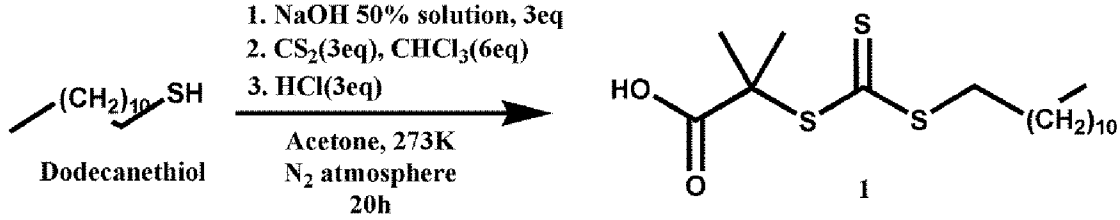
알루미늄 옥사이드로 정제한 후 사용하였다.

[131] **합성된 화합물의 확인방법**

[132] 모든 새로운 화합물은 ^{1}H-NMR 과 FT-IR로 구조를 확인하였다. ^{1}H-NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다.

[133] [실시예 1] 중합체 1의 제조

[134] 화합물 1(2-도데실싸이오카보노싸이오일싸이오-2-메틸프로패노익 산)의 제조

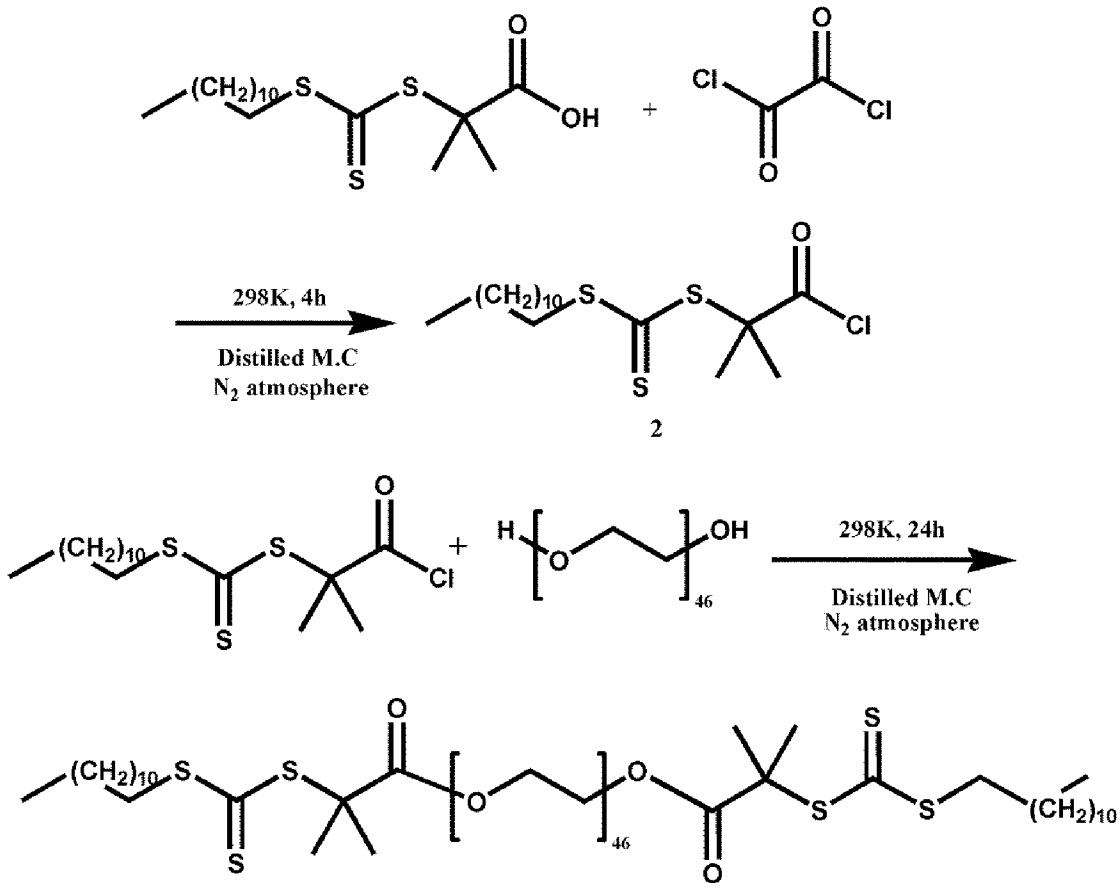
[135] 

[136] 100 mL 슈랭크 플라스크에 도데케인싸이올(1-도데케인싸이올, 4.22g, 20mmol), Acetone 30 mL를 넣고 30분 동안 N2 가스 퍼징 후 NaOH(50wt% solution,1 mL ,25mmol)를 주사기를 사용하여 30분동안 한 방울씩 적하 첨가한 후, 다시 30분 동안 교반하였다. 하얀색 염이 더 이상 생겨나지 않으면 CS2(3.8mL, 60mmol)를 주사기를 사용하여 20분 동안 한 방울씩 적하 첨가한 후 30분 동안 교반하였다. 용액이 투명한 노란색으로 변하면 CHCl3(5.0mL, 60mmol)를 20분 동안 한 방울씩 적하 첨가한 후, NaOH(50wt% solution, 1.4mL, 35mmol)를 30분 동안 한 방울씩 적하 첨가한 후 20시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 다시 N2 가스 퍼징을 유지하면서 2M HCl용액 30mL를 한 방울씩 적하 첨가하여 용액을 산성화시켰다. 산성화된 용액을 N2가스 퍼징을 3시간 동안 유지한 후 이소프로판올을 사용하여 정제 및 감압하에 용매를 제거한 후, 최종 물질을 헥산에서 재결정하여 노란색의 결정인 표제 화합물을 얻었다(50%).

[137] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm) δ3.24-3.30(t, 2H, -SC(S)CH_2CH_2-), 1.73(s, 6H, -C(CH_3)$_2$ -SC(S)S-), 1.64-1.67(t, 2H, -$CH_2(CH_2)_9$), 1.25-1.35(m, 18H, -$CH_2(CH_2)_9CH_3$), 0.85-0.90(t, 3H, -CH_2CH_3).

[138] 화합물 3의 제조

[139]



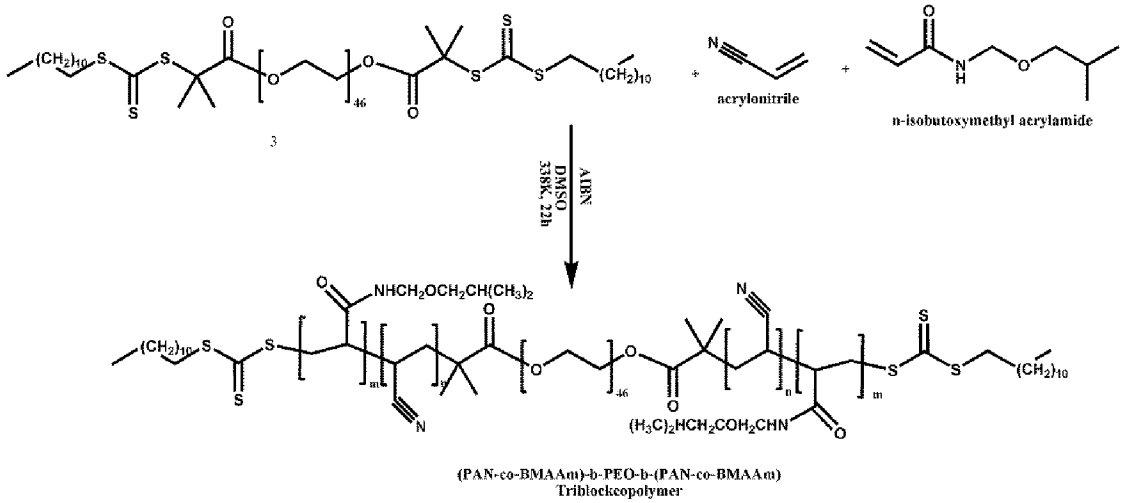
TTC-PEO_{46}-TTC

[140] 화합물 1(DDMAT, 1mmol, 0.364g)을 디클로로 메탄 5mL 에 녹이고 N2 가스 퍼징을 20분간 하였다. 그리고 Oxalyl chloride(2.0M solution, 4mmol, 0.507g)을 주사기를 사용하여 한 방울 씩 천천히 적하 한 후 가스가 발생하지 않을 때 까지 퍼징을 유지한 후 25℃ 상온에서 4시간동안 교반하였다. 반응 종결 후 감압 과정을 통해 용매 제거 과정을 2~3회 반복하였다. 제거 과정이 끝난 DDMAT-Cl(화합물 2)을 다시 디클로로 메탄 10mL에 녹이고 Poly(ethylene oxide)(2050g/mol, 0.25mmol, 0.51g)를 넣고 N2가스 퍼징 후 25℃ 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 감압 과정을 통해 용매를 제거한 뒤 50℃ 오븐에서 24시간동안 진공 건조시켜 목적물인 화합물 3(TTC-PEO_{46}-TTC)을 98%(0.63g, 0.58g)의 수율로 얻었다.

[141] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm) :δ4.22(d, 2H, O=C-O-CH_2), 3.64(d, 2H, O-CH_2), 3.37(t, 3H, O-CH_3), 3.25-3.30(d, 2H, S-CH_2), 1.64-1.67(m, 20H,$(CH_2)_{10}$) 0.85-0.90(t, 6H, CH_3).

[142] 중합체 1의 제조

[143]



[144] 화합물 3(0.1mmol)과 DMSO 30mL를 100mL 슈랭크 플라스크에 넣고, 정제된 Acrylonitrile(0.1mol, 5.6g)과 N-isobutoxymethyl acrylamide(3mmol, 0.50g)를 넣은 후 30분간 초음파 처리 후 AIBN(0.08mmol, 0.014g)을 넣고 30분 간 N2 가스 퍼징을 하였다. 그리고 65℃ oil bath에서 22시간동안 중합 후 뚜껑을 열어 반응을 종결시켰다. 반응이 끝난 용액은 메탄올에서 침전을 잡고 감압 필터 과정을 거치는데 이 과정을 2~3번 반복한 후 메탄올과 디클로로메탄으로 각각 24시간동안 soxhlet과정을 통해 정제하였다. 정제가 끝난 중합체는 70℃ 진공 오븐에 24시간동안 건조시켜 중합체 1((PAN-co-BMAAm)-b-PEO-b-(PAN-co-BMAAm)Triblockcopolymer)을 수득률 75%(4.14g)로 얻었으며, 주요 작용기들의 ^{1}H NMR 데이터는 하기와 같다.

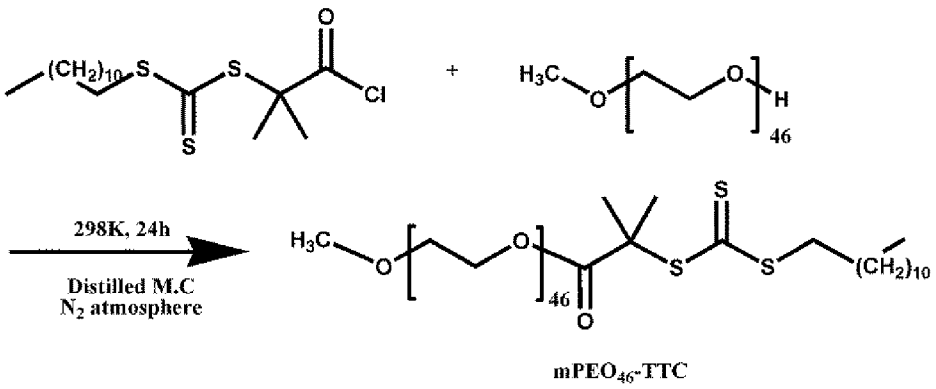
[145] ^{1}H NMR((CD_3)$_2$SO. ppm) :δ3.59(M, 4H, O-CH_2-CH_2)n of the PEG moiety, 3.48-3.28(s, 1H, N≡C-CH), 2.258(d, 2H, CH_2-CH-C≡N)0.87-0.90(t, 6H, CH_3).

[146]

[147] [실시예 2] 중합체 2의 제조

[148] 화합물 4의 제조

[149]



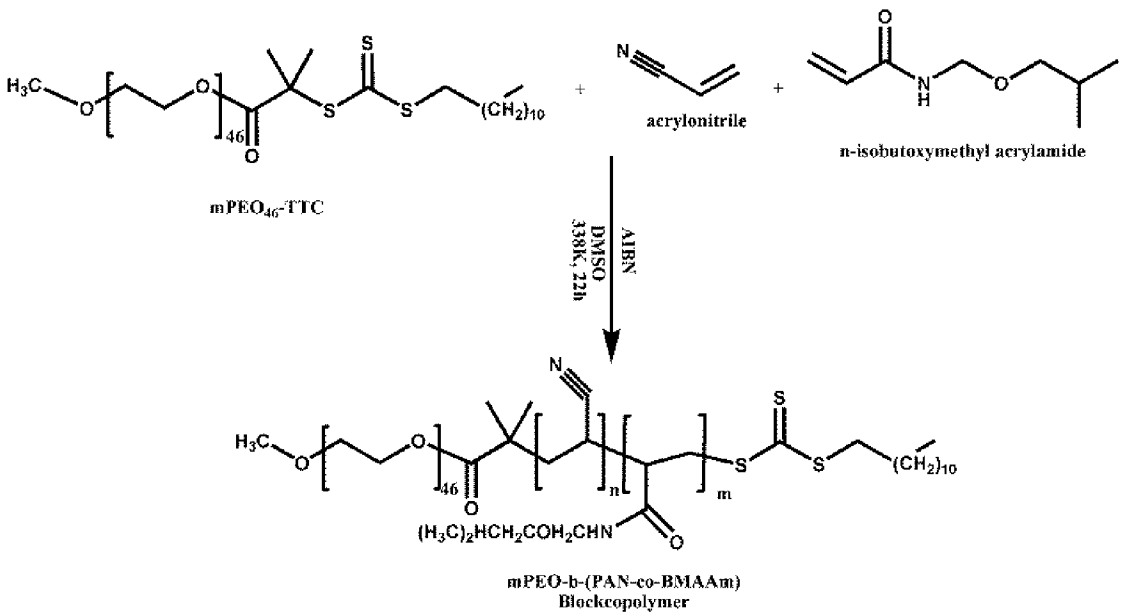
[150] 실시예 1, 화합물 3의 제조에서 Poly(ehtylene oxide) methyl ether(0.25mmol, 0.51g)를 사용한 것을 제외하고는 화합물 3의 제조방법과 동일하게 실시하여 화합물 4($mPEO_{46}$-TTC)를 얻었다.

[151] ^{1}H NMR($CDCl_3$ ppm) :δ4.22(d, 2H, O=C-O-CH_2), 3.64(d, 2H, O-CH_2), 3.37(t, 3H,

O-CH_3), 3.25-3.30(d, 2H, S-CH_2), 1.64-1.67(m, 20H,$(CH_2)_{10}$) 0.85-0.90(t, 6H, CH_3).

[152] 중합체 2의 제조

[153]



[154] 실시예 1의 중합체 1의 제조에서 화합물 3 대신 화합물 4를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1의 중합체 1의 제조방법과 동일하게 제조하여 중합체 2를 제조하였다. 주요 작용기들의 ^{1}H NMR 데이터는 하기와 같다.

[155] ^{1}H NMR((CD_3)$_2$SO. ppm)δ3.59(M, 4H, O-CH_2.CH_2)n of the PEO moiety, 3.48-3.28(s, 1H, N≡C-CH), 2.258(d, 2H, CH_2-CH-C≡N)0.87-0.90(t, 6H, CH_3).

[156]

[157] [실시예 3 및 비교예 1]준고체 고분자 전해질의 제조

[158] 아세토나이트릴 용매에 다음과 같은 물질들을 몰농도로 혼합하여 액체전해질을 제조하였다.

[159] 0.6 몰(M) 농도의 DMPII(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide),

[160] 0.1 몰(M) 농도 LiI,

[161] 0.05 몰(M) 농도 I2,

[162] 0.8 몰(M) 농도 tBP(tetrabutylammonium hexafluorophosphate)

[163] 제조된 액체전해질 100중량부에 대하여 하기 표 1에서 나타낸 바와 같은 중합체 및 금속산화물을 혼합하여 실시 전해질 1 내지 9 및 비교 전해질 1 내지 7의 준고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[164] 실시 전해질에 사용된 중합체 1 및 2는 본 발명에서 제조한 중합체이며, 비교 전해질 2 내지 7에 사용된 PAN-VA라고 기재된 중합체는 Tonghwa Synthetic Fiber사에서 합성한 폴리아크릴로니트릴-코-바이닐아세테이트(PAN-co-VAc, MW : 250,000, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 3640)이다.

[165] [표1]

전해질종류	중합체		금속산화물
	종류	함량	
실시 전해질 1	중합체 2	7중량부	-
실시 전해질 2	중합체 2	10중량부	-
실시 전해질 3	중합체 2	15중량부	-
실시 전해질 4	중합체 1	7중량부	-
실시 전해질 5	중합체 1	10중량부	-
실시 전해질 6	중합체 1	15중량부	-
실시 전해질 7	중합체 1	7중량부	TiO_2 10중량부
실시 전해질 8	중합체 1	10중량부	TiO_2 10중량부
실시 전해질 9	중합체 1	15중량부	TiO_2 10중량부
비교 전해질 1	-	-	-
비교 전해질 2	PAN-VA	7중량부	-
비교 전해질 3	PAN-VA	10중량부	-
비교 전해질 4	PAN-VA	15중량부	-
비교 전해질 5	PAN-VA	7중량부	TiO_2 10중량부
비교 전해질 6	PAN-VA	10중량부	TiO_2 10중량부
비교 전해질 7	PAN-VA	15중량부	TiO_2 10중량부

[166] 본 발명의 중합체 2의 고형화상태를 살펴본 결과 7중량부와 10중량부에서 고형화가 이루어지지 않았고 15중량부에서만 고형화가 가능했으며, 중합체 1은 7중량부를 제외한 10중량부와 15중량부에서 고형화가 가능하였다. 마찬가지로 금속산화물로 이산화티타늄 10중량부 첨가한 중합체 1은 7중량부를 제외한 10중량부와 15중량부에서 모두 고형화가 가능해 본 발명의 중합체 1이 중합체 2보다 고형화가 보다 용이함을 알 수 있었다.

[167] 중합체 PAN-VA는 7중량부에서 약간의 고형화가 이루어졌지만 고정되지 않은 상을 가지고 있었으며 15중량부에서는 점도가 높아서 전해질 주입이 어려우며, 특히 이산화티타늄을 첨가한 경우에도 전해질 주입이 불가능한 것을 알 수 있었다.

[168] 따라서 본 발명의 중합체가 보다 효율적으로 고형화가 일어남을 알 수 있었으며, 본 발명의 중합체가 준고체 고분자 전해질로 매우 유용함을 알 수 있다.

[169] 도 6 및 도 7은 실시전해질 1 내지 6 및 비교전해질 1의 계면접합 성능를

보여주기위해 측정한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)데이터로 이로부터 삼중블록 중합체가 블록 중합체보다 R_{ct} 저항과 확산저항(Diffusion resistance)이 더 작기 때문에 계면접합성과 전도도가 더 우수함을 알 수 있고, 이로 인해 태양전지의 성능이 우수할 것으로 판단되며, 실질적으로 본 발명에서 태양전지를 제작하였을 경우 우수한 전류 값(Jsc)과 FF를 가졌다.

[170] 한계전류 성능을 보여주기 위한 비교전해질 1, 실시전해질 1, 실시전해질 2, 실시전해질 3, 실시전해질 4, 실시전해질 5 및 실시전해질 6의 LSV(Linear Scan Voltammetry)를 측정하였다.

[171] 도 8은 본 발명의 실시전해질 1 내지 6의 EIS데이터와 LSV데이터를 이용하여 이온전도도와 확산계수를 계산한 데이터를 도면화한 것으로 이온전도도와 확산계수가 본 발명의 중합체 2를 채용한 실시전해질이 중합체 1을 채용한 실시전해질보다 우수하며, 이에 따라 이들의 채용한 태양전지에서도 보다 높은 전류 값과 FF의 우위로 나타났다.

[172] [실시예 4 및 비교예 2] 염료감응 태양전지의 제조

[173] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[174] 1. 염료용액 제조

[175] 에탄올 용매 6 ㎖에 0.3 m몰(M) 농도의 N-719 염료 용매를 혼합하여 용액을 제조하였다.

[176] 2. 염료감응형 태양전지의 제조

[177] ① FTO 유리기판으로 하여 수산화나트륨 세정용액에 투입하고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[178] ② 건조가 끝난 FTO 유리기판을 40 mM 농도의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후에 70 ℃ 오븐에서 30분간 가열하였다.

[179] ③ $TiCl_4$ 수용액으로 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80 ℃ 오븐에서 10분간 가열하였다.

[180] ④ 이어서 FTO 유리기판에 13 ㎚ 입경의 TiO_2 페이스트를 닥터블레이드(doctor blade)로 코팅하고 상온(20 ℃)에서 2시간 동안 건조시켰다.

[181] ⑤ TiO_2 페이스트가 코팅된 유리기판을 80 ℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[182] ⑥ 이어서, $Ti0_2$가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500 ℃에서 30분간 소성시켰다.

[183] ⑦ 상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400 ㎚인 $Ti0_2$ 페이스트를 닥터블레이드로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20 ℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500 ℃에서 30분간 소성시켰다.

[184] ⑧ 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40 mM $TiCl_4$ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80 ℃ 오븐에서 10분 동안 건조하였다.

[185] ⑨ 상기 건조된 FTO 유리기판을 열선총(heating gun)을 이용하여 30분 동안

소결한 후에 상기에서 제조된 0.3 mM로 희석된 N-719를 용액에 담궈서(dipping) 12시간 동안 염료를 흡착시켰다.

[186] ⑩ 상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[187] ⑪ FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6 ㎜의 두개 구멍을 뚫었다.

[188] ⑫ 이어서, FTO 유리기판을 H_2O/아세톤/HCl(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70 ℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

[189] ⑬ 이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H2PtCl6을 녹인)으로 스핀 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400℃에서 15분간 가열시켰다.

[190] ⑭ 상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 봉인 필름(sealing film)을 이용하여 80 ℃로 가열된 가열 압착기(hot press)를 이용하여 합체하였다.

[191] ⑮ 상기 두개 구멍을 통하여 하기 표 2에 기재된 각각의 전해질을 주입하고 봉인필름과 덮개 유리판(cover glass)으로 밀봉하였다.

[192] [표2]

염료감응태양전지 종류	채용전해질	전해질에 포함된중합체		전해질에 포함된 금속산화물
		종류	함량	
실시 태양전지 1	실시 전해질 1	중합체 2	7중량부	-
실시 태양전지 2	실시 전해질 2	중합체 2	10중량부	-
실시 태양전지 3	실시 전해질 3	중합체 2	15중량부	-
실시 태양전지 4	실시 전해질 4	중합체 1	7중량부	-
실시 태양전지 5	실시 전해질 5	중합체 1	10중량부	-
실시 태양전지 6	실시 전해질 6	중합체 1	15중량부	-
실시 태양전지 7	실시 전해질 7	중합체 1	7중량부	TiO_2 10중량부
실시 태양전지 8	실시 전해질 8	중합체 1	10중량부	TiO_2 10중량부
실시 태양전지 9	실시 전해질 9	중합체 1	15중량부	TiO_2 10중량부
비교 태양전지 1	비교 전해질 1	-	-	-
비교 태양전지 2	비교 전해질 2	PAN-VA	7중량부	-
비교 태양전지 3	비교 전해질 3	PAN-VA	10중량부	-
비교 태양전지 4	비교 전해질 4	PAN-VA	15중량부	-
비교 태양전지 5	비교 전해질 5	PAN-VA	7중량부	TiO_2 10중량부
비교 태양전지 6	비교 전해질 6	PAN-VA	10중량부	TiO_2 10중량부

[193] 비교 전해질 7은 점도가 너무 높아 전해질의 주입이 불가능하여 염료감응형 태양전지를 제조할 수 없었다.

[194] 제조한 염료감응형 태양전지(DSSC)의 물성

[195] ①DSSC의 광전류-전압(J-V)곡선 : 전류-전압 특성 측정기(1000 W xenon light source, Oriel 91193)를 이용하여 조명 조건 하(AM 1.5G, 100 mW/cm^2)에서 측정하였다.

[196] ②광세기 : NREL에서 재확인 (doubled-checked) 방식으로 보정한 Si solar cell (PV Measurement Inc.)을 사용하였다.

[197] ③전류-전압 곡선 : Keithley model 2400 digital source meter를 사용하여 측정하였다.

[198] ④광전기변환 효율(incident photon to current efficiency) : PV 측정장비(model QEX7 series)를 사용하여 측정하였다.

[199] (전기화학 임피던스 분광기기 (Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)))

[200] 2-전극계를 이용하여 양전극에 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H2PtCl6을 녹인)으로 스핀 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400℃에서 15분간 소성시킨 후 견본전지 (dummy cell)을 제작하여 준고체 전해질을 주입한 후 상대전극(counter electrode)과 전해질과의 계면저항을 확인하였다.

[201] 염료감응 태양전지의 성능 평가

[202] 실시예 4 및 비교예 2에서 제조한 실시 태양전지 1 내지 9 및 비교예 1 내지 6의 염료감응형 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하여 그 결과를 도 1 내지 도5 및 하기 표 3에 나타내었다.

[203] [표3]

태양전지	Jsc(㎃/㎠)	Voc(㎷)	FF	PCE, %
실시예 태양전지1	16.80	742	72.94	9.10
실시예 태양전지2	17.21	749	72.19	9.31
실시예 태양전지3	15.949	729	71.00	8.25
실시예 태양전지4	17.53	757	73.79	9.79
실시예 태양전지5	17.68	748	74.24	9.82
실시예 태양전지6	17.53	746	74.03	9.68
실시예 태양전지7	18.09	761	73.97	10.05
실시예 태양전지8	17.83	770	75.09	10.32
실시예 태양전지9	17.41	751	74.38	9.72
비교예 태양전지1	17.99	736	74.70	9.89
비교예 태양전지2	16.39	776	71.63	9.12
비교예 태양전지3	16.38	771	72.50	9.16
비교예 태양전지4	12.56	802	68.08	6.87
비교예 태양전지5	17.60	777	71.07	9.72
비교예 태양전지6	17.28	788	72.42	9.87

[204] 도 1 내지 도 5에 나타낸 바와 같이 비교 전해질과 실시 전해질 모두 금속산화물

충전제를 도입 했을 때 더 우수한 전류 값과 높은 개방전압 값을 갖는 것을 알 수 있다. 하지만 비교 전해질에 사용한 PAN-co-VAc 중합체는 높은 분자량과 높은 비율의 AN단위체에 의해 높은 점도를 가졌으며, 15 중량부에서 태양전지 제작이 어려웠다.

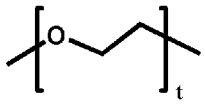
[205] 또한 블록 중합체 형태인 중합체 2 보다 삼중블록 중합체인 중합체 1을 포함한 전해질의 FF가 평균2% 이상 높고, 15중량부를 포함한 전해질(실시태양전지3, 실시태양전지6 및 비교태양전지5)을 대비해보면 삼중블록 중합체를 포함한 전해질의 전류 값 하락폭이 낮다.

[206] 따라서 본 발명의 중합체 특히, 중합체 1을 포함하는 전해질을 채용한 태양전지가 비교 태양전지와 대비하여 우수한 효과를 가짐을 알 수 있으며, 나아가 금속산화물 충전제를 도입한 경우에는 액체전해질만을 채용한 것과 대비하여 월등하게 우수한 성능을 가지는 태양전지를 제조할 수 있다.

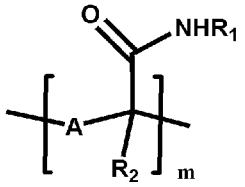
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1, 2 및 3을 단위체로 포함하는 중합체.

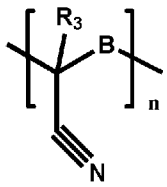
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 1 내지 3에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지 5의 정수이며;

R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

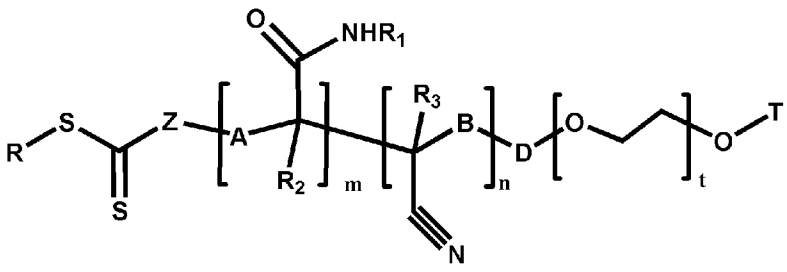
R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;

n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[청구항 2] 제 1항에 있어서

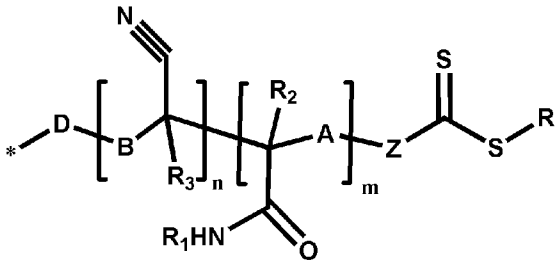
상기 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 중합체.

[화학식 4]



[상기 화학식 4에서,

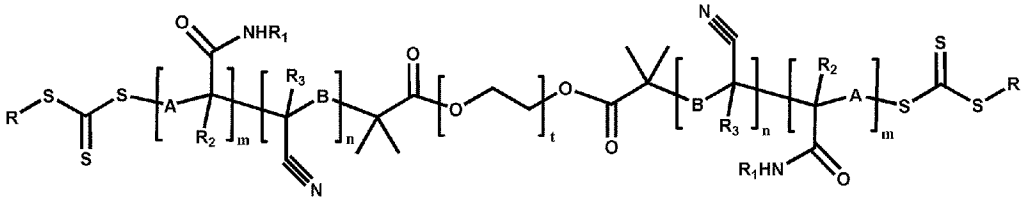
R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬,

(C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는
(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
Z는 S 또는 O이며;
A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며, o는 1 내지 5의 정수이며;
D는 단일결합, -CO-, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이며;
R_1은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
T는 (C1-C20)알킬 또는  이며;

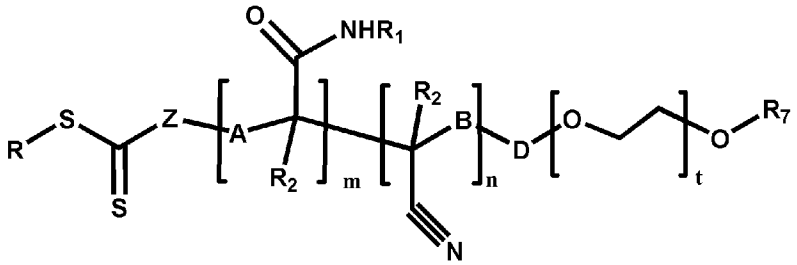
n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 화학식 1에서 Z는 S이며;
A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의 정수이며;
D는 단일결합, $-(CR_{13}R_{14})_pCO-$ 또는 $-(CR_{15}R_{16})_q-$이며, R_{13} 내지 R_{16}은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며;;
R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬인 중합체.

[청구항 4] 제 2항에 있어서,
상기 화학식 4는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 중합체.
[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 5 및 화학식 6에서,
R은 (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬,
(C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬 또는
(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1 내지 3의 정수이며;
R_1은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
R_7은 (C1-C20)알킬이며;
n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수이다.]

[청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 화학식 5 및 6에서 R은 (C1-C20)알킬이며;
A 및 B는 서로 독립적으로 $-(CR_{11}R_{12})_o-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, o는 1이며;
R_1은 (C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬이며;
R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
R_7은 (C1-C20)알킬이며;
n, m 및 t는 1 내지 1000의 정수인 중합체.

[청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 t는 30 내지 60의 정수인 중합체.

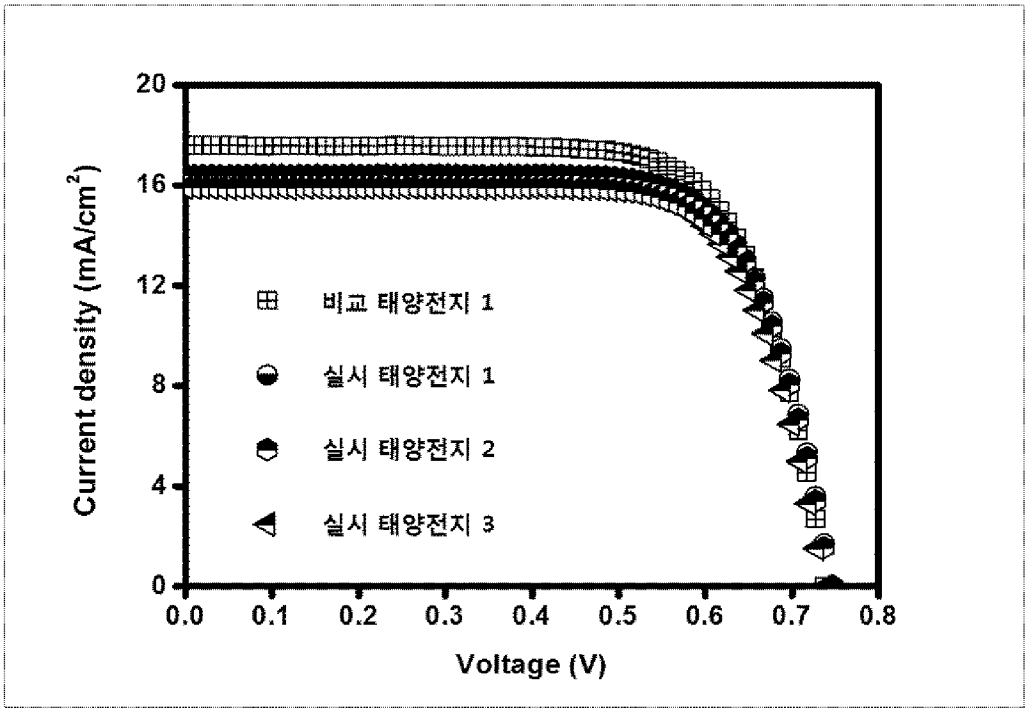
[청구항 7] 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한항의 중합체를 포함하는 준고체 고분자 전해질.

[청구항 8] 제 7항에 있어서
상기 준고체 고분자 전해질은 금속산화물 충전제 및 액체전해질을 더 포함하는 준고체 고분자 전해질.

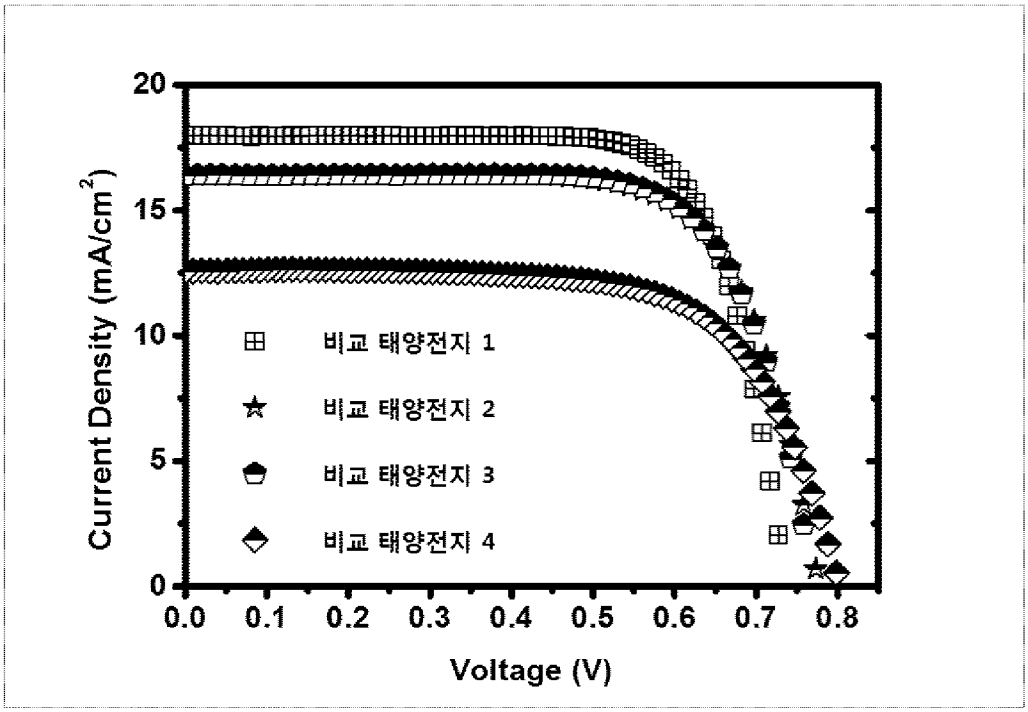
[청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 중합체는 액체전해질 100중량부에 대하여 5 내지 18중량부로 포함되는 준고체 고분자 전해질.

[청구항 10] 제 7항의 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지.

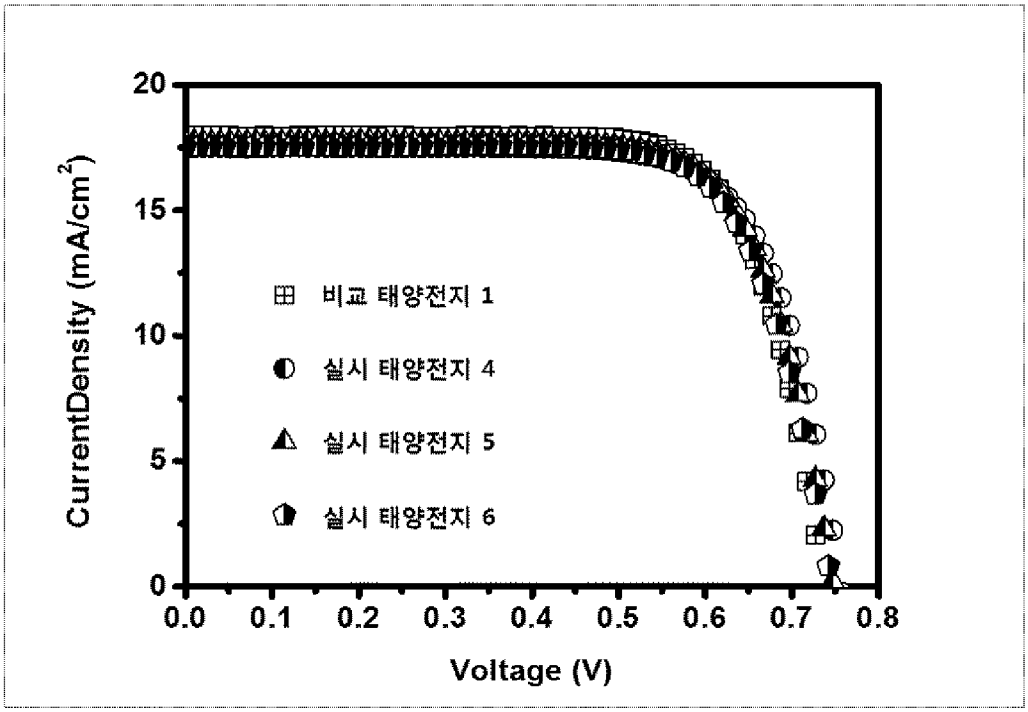
[도1]


Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
비교 태양전지 1
실시 태양전지 1
실시 태양전지 2
실시 태양전지 3

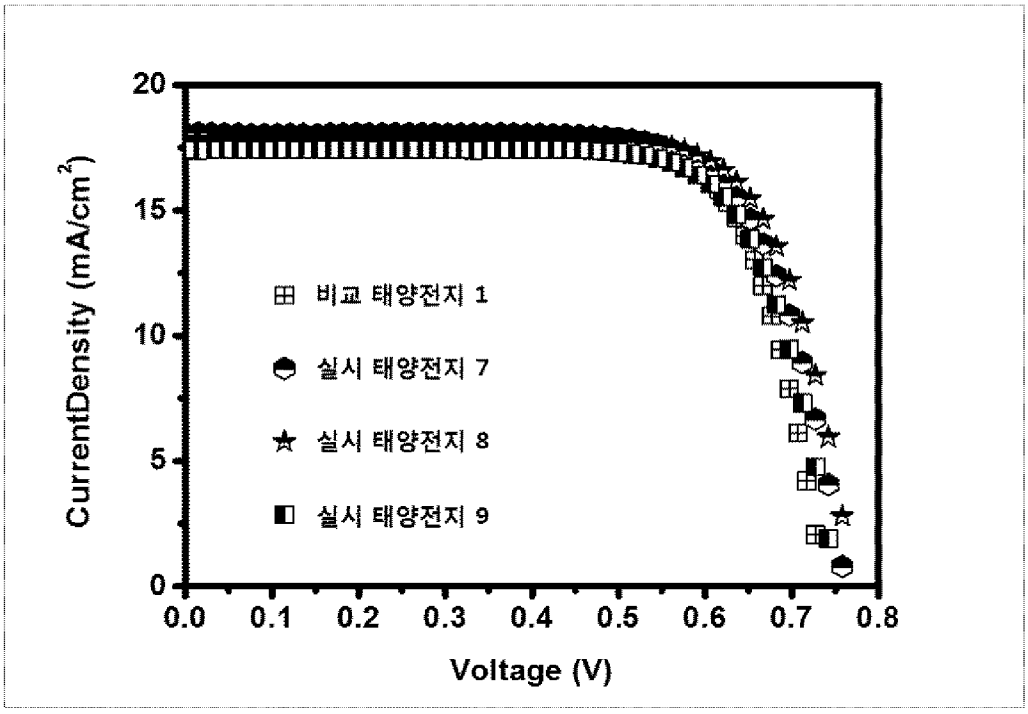
[도2]


Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
비교 태양전지 1
비교 태양전지 2
비교 태양전지 3
비교 태양전지 4

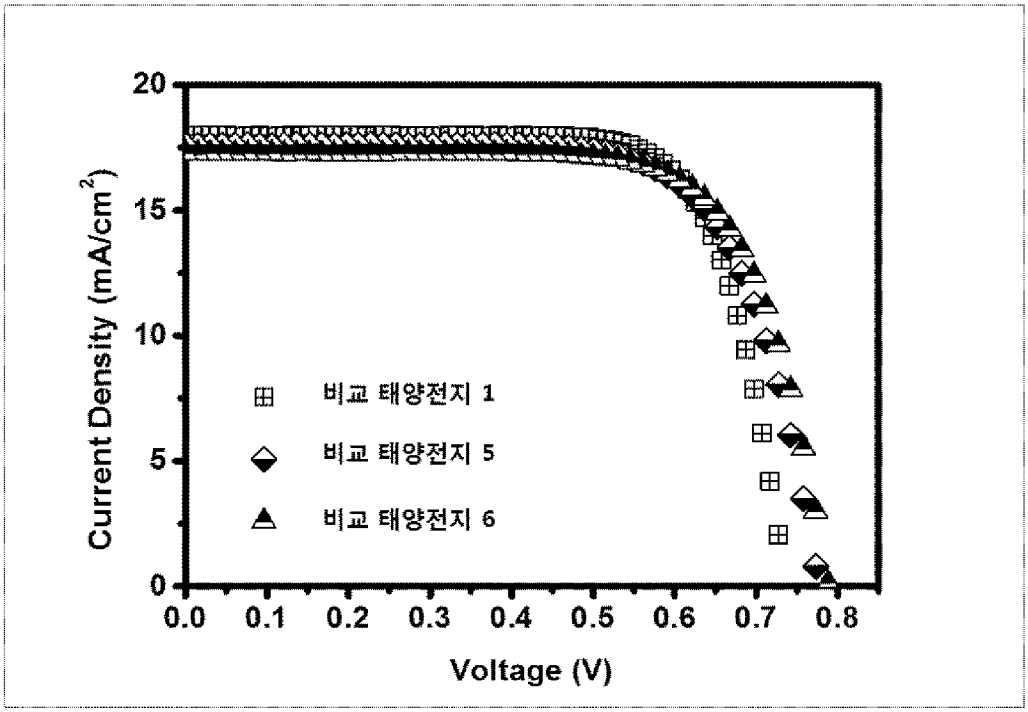
[도3]


CurrentDensity (mA/cm^2)
Voltage (V)
비교 태양전지 1
실시 태양전지 4
실시 태양전지 5
실시 태양전지 6

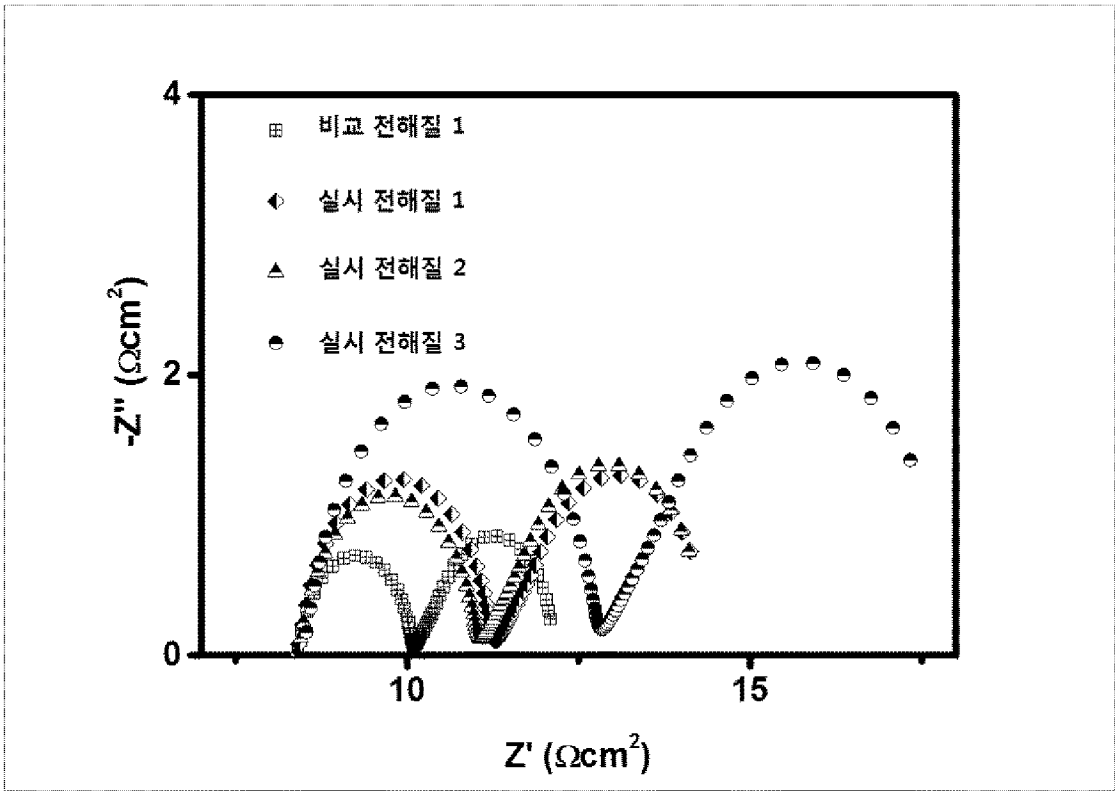
[도4]


CurrentDensity (mA/cm^2)
Voltage (V)
비교 태양전지 1
실시 태양전지 7
실시 태양전지 8
실시 태양전지 9

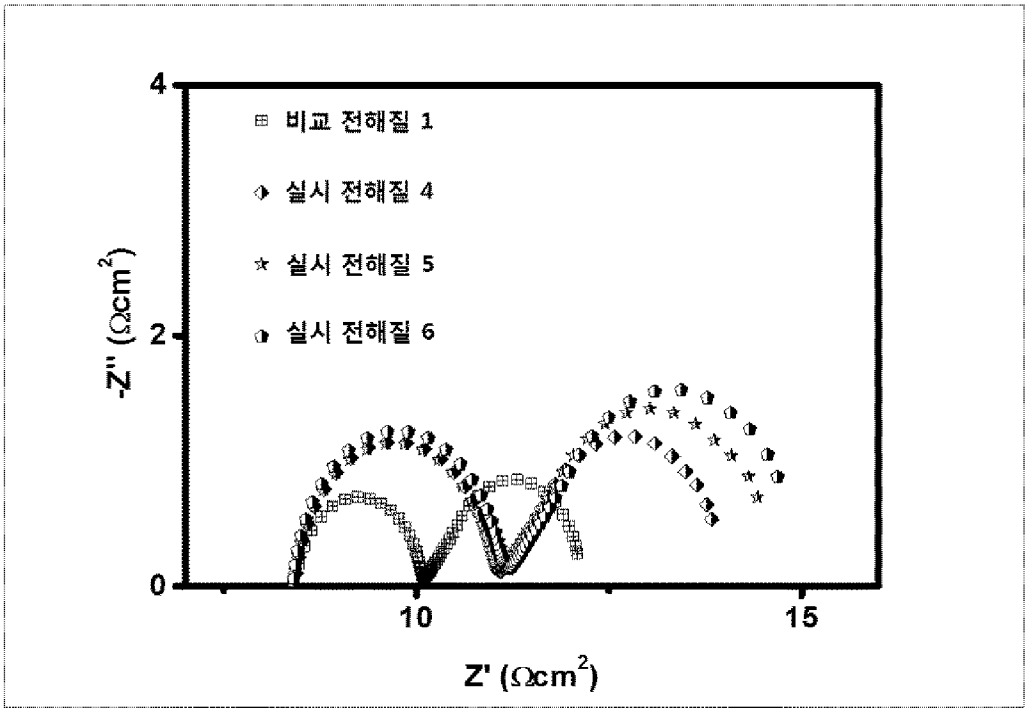
[도5]


Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
비교 태양전지 1
비교 태양전지 5
비교 태양전지 6

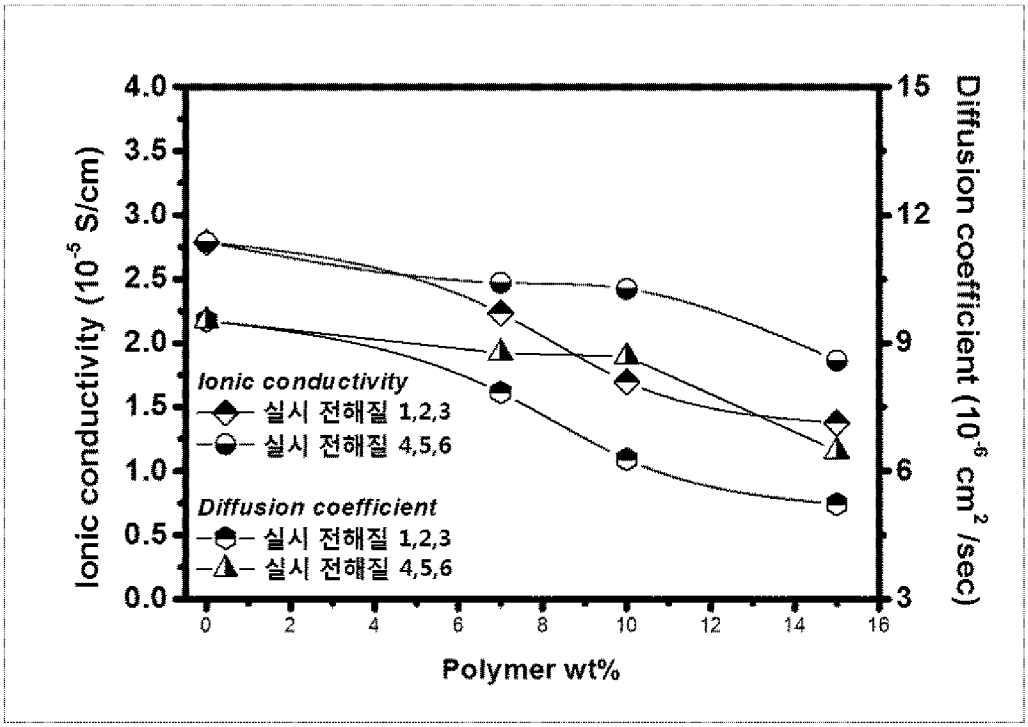
[도6]


-Z'' (Ωcm^2)
Z' (Ωcm^2)
비교 전해질 1
실시 전해질 1
실시 전해질 2
실시 전해질 3

[도7]


비교 전해질 1
실시 전해질 4
실시 전해질 5
실시 전해질 6
-Z'' (Ωcm2)
Z' (Ωcm2)
0
2
4
10
15

[도8]


Ionic conductivity (10-5 S/cm)
Diffusion coefficient (10-6 cm2 /sec)
Polymer wt%
Ionic conductivity
실시 전해질 1,2,3
실시 전해질 4,5,6
Diffusion coefficient
실시 전해질 1,2,3
실시 전해질 4,5,6
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
3
6
9
12
15
0
2
4
6
8
10
12
14
16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/014265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 283/06(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C08F 220/56(2006.01)i, H01G 9/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 283/06; H01M 10/05; C08L 39/04; H01L 51/42; H01G 9/20; C08L 33/20; C08F 220/44; C08F 220/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), Google & Keywords: dye induction, solar cell, semisolid, electrolyte, acrylonitrile, polyethylene glycol, acrylamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012-153300 A1 (UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA) 15 November 2012 See page 10, example 1; claim 1; and chemical formulas I, II.	1-10
A	KAFER, F. et al., "LCST and UCST in One: Double Thermoresponsive Behavior of Block Copolymers of Poly (ethylene glycol) and Poly(acrylamide-co-acrylonitrile)", Langmuir, 2015 [Electronic publishing: 22 July 2015], vol. 31, no. 32, pages 8940-8946 See abstract; and diagram 1.	1-10
A	KR 10-2009-0015036 A (ARKEMA FRANCE) 11 February 2009 See claims 1, 9; and chemical formulas (I), (II).	1-10
A	KR 10-2013-0088514 A (SNOGEN CO., LTD.) 08 August 2013 See claim 1.	1-10
PX	JANG, B. J. et al., "Highly Efficient Gel-state Dye-sensitized Solar Cells Using Triblock Copolymer Gel Electrolytes Based on Poly(ethyleneglycol-b-(acrylonitrile-co-N-(Isobutoxymethyl)acrylamide)$_2$ ", Thesis Abstract of the Polymer Society of Korea 2016 Autumn Conference (IUPAC-PSK40), October 2016, vol. 41, no. 2, page 979 See abstract.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 MARCH 2017 (14.03.2017)	**14 MARCH 2017 (14.03.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/014265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-153300 A1	15/11/2012	IT MI20110833 A1	13/11/2012
KR 10-2009-0015036 A	11/02/2009	CN 101466750 A	24/06/2009
		CN 101466750 B	14/11/2012
		EP 2001917 A1	17/12/2008
		EP 2001917 B1	02/07/2014
		FR 2899235 A1	05/10/2007
		FR 2899235 B1	05/10/2007
		JP 2009-531820 A	03/09/2009
		JP 5265516 B2	14/08/2013
		US 2010-0221614 A1	02/09/2010
		US 8445140 B2	21/05/2013
		WO 2007-113236 A1	11/10/2007
KR 10-2013-0088514 A	08/08/2013	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/014265

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 283/06(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C08F 220/56(2006.01)i, H01G 9/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 283/06; H01M 10/05; C08L 39/04; H01L 51/42; H01G 9/20; C08L 33/20; C08F 220/44; C08F 220/56

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), 구글 & 키워드: 염료감응, 태양전지, 준고체, 전해질, 아크릴로니트릴, 폴리에틸렌글리콜, 아크릴아미드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2012-153300 A1 (UNIVERSITA` DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA) 2012.11.15 페이지 10, 실시예 1; 청구항 1; 및 화학식 I, II 참조.	1-10
A	KAFER, F. 등, "LCST and UCST in One: Double Thermoresponsive Behavior of Block Copolymers of Poly (ethylene glycol) and Poly(acrylamide-co-acrylonitrile)", Langmuir, 2015 [전자공개: 2015.07.22], 제31권, 제32호, 페이지 8940-8946 초록; 및 도식 1 참조.	1-10
A	KR 10-2009-0015036 A (아르끄마 프랑스) 2009.02.11 청구항 1, 9; 및 화학식 (I), (II) 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0088514 A (주식회사 스노젠) 2013.08.08 청구항 1 참조.	1-10
PX	JANG, B. J. 등, "Highly Efficient Gel-state Dye-sensitized Solar Cells using Triblock Copolymer Gel Electrolytes based on Poly(ethyleneglycol-b-(acrylonitrile-co-N-(Isobutoxymethyl)acrylamide)$_2$ ", 한국고분자학회 2016년도 추계대술대회 연구논문 초록집(IUPAC-PSK40), 2016.10, 제41권, 제2호, 페이지 979 초록 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 03월 14일 (14.03.2017)	2017년 03월 14일 (14.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/014265

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-153300 A1	2012/11/15	IT MI20110833 A1	2012/11/13
KR 10-2009-0015036 A	2009/02/11	CN 101466750 A	2009/06/24
		CN 101466750 B	2012/11/14
		EP 2001917 A1	2008/12/17
		EP 2001917 B1	2014/07/02
		FR 2899235 A1	2007/10/05
		FR 2899235 B1	2007/10/05
		JP 2009-531820 A	2009/09/03
		JP 5265516 B2	2013/08/14
		US 2010-0221614 A1	2010/09/02
		US 8445140 B2	2013/05/21
		WO 2007-113236 A1	2007/10/11
KR 10-2013-0088514 A	2013/08/08	없음	