



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0095307
(43) 공개일자 2011년08월24일

(51) Int. Cl.

C09B 57/10 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7013243

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월11일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년06월10일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2009/055011

(87) 국제공개번호 WO 2010/055471

국제공개일자 2010년05월20일

(30) 우선권주장

08105761.4 2008년11월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/274,019 2009년08월12일 미국(US)

(71) 출원인

에폴 뿔리떼끄닉 빼데탈 드 로잔느 (으베에프엘)

스위스, 체하-1015 로잔느, 스테이션 10, 으베에
프엘-에스에르이

우니베르시테트 울름

독일, 89081 울름, 헬름홀츠슈트라세 16

(72) 발명자

자키루딘, 샤이크, 모하마드

스위스, 씨에이치-1030 부지니-로잔, 뤼 드 린더
스트리 57

클레인, 세드릭

프랑스, 에프-67170 브뤼마뜨, 뤼 드 오슈펠딩 3
씨

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강명구

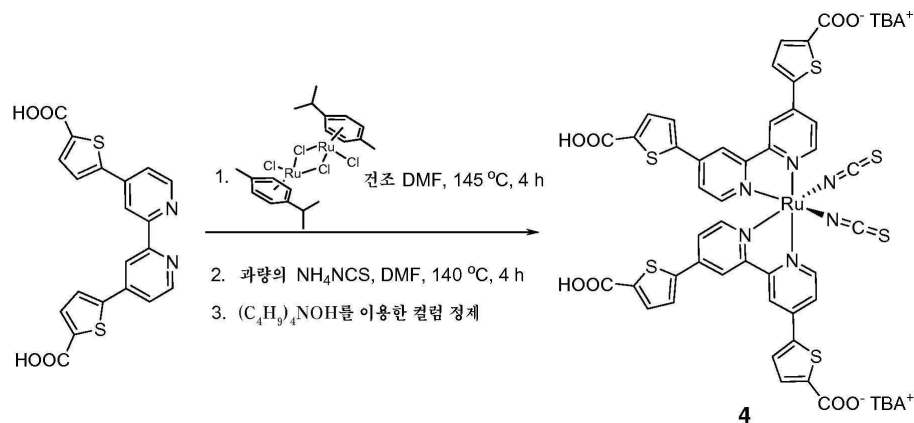
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 염료-감응형 태양광 소자의 감응제를 위한 신규한 고정 리간드

(57) 요약

본 발명은 염료 감응형 태양 전지 (DSCs)의 금속계 감응성 염료에서 고정 리간드로서 사용될 수 있는 새로운 피리딘 화합물에 관련된다. 폴리피리딘 화합물을 포함하는 염료는 개선된 집광 능력을 나타내어, 증가된 전환 효율, 특히 TiO₂ 박막 소자들에서 증가된 전환 효율을 가져온다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

나지루딘, 모하마드, 카야

스위스, 씨에이치-1024 에쿠블렌스, 체민 드 몬타
네이 10

그라첼, 미카엘

스위스, 씨에이치-1025 세인트-술피스, 체민 드 마
르퀴사트 7에이

미쉬라, 아마레쉬

독일, 89231 네오-울름, 반호프슈트라세 82

피셔, 마르쿠스

독일, 63452 하노이, 마틴-루터-킹 슈트라세 22에
이

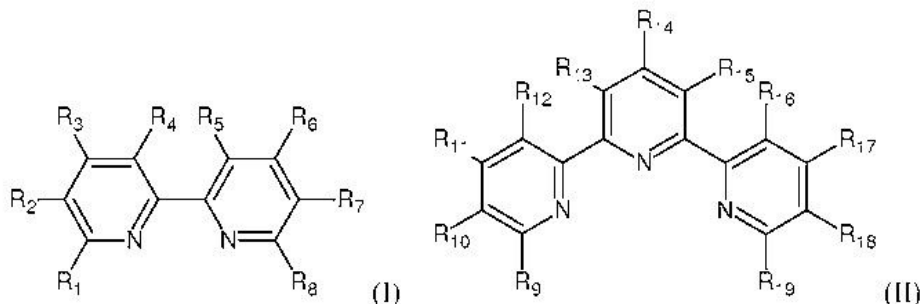
보이에를레, 페터

독일, 89275 엘링겐, 슈피탈가르텐슈트라세 34

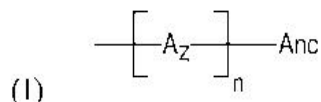
특허청구의 범위

청구항 1

아래 구조식 (I) 및/또는 (II)의 화합물:



여기서 구조식 (I)의 화합물의 치환체 R_1 - R_8 중 적어도 하나 및 구조식 (II)의 치환체 R_9 - R_{19} 중 적어도 하나는 아래 구조식 (1)의 치환체이고:



여기서 n 은 1-5의 정수이고, Z 는 정수 그룹 $1, \dots, n$ 중 하나의 정수이고, 임의의 A_Z 는 n 개의 연속하는 부분들 A 의 Z 번째 부분을 나타내고, 임의의 A_Z 는 그 외 다른 임의의 A_Z 와 상이할 수 있으며;

구조식 (I)의 화합물의 R_1 - R_8 중 둘 이상 또는 구조식 (II)의 화합물의 치환체 R_9 - R_{19} 중 둘 이상이, 각각, 구조식 (1)의 치환체인 경우, 이러한 치환체의 임의의 n 은 또다른 구조식 (1)의 치환체의 n 과 동일하거나 상이할 수 있으며, 임의의 A_Z 는 또다른 구조식 (1)의 치환체 각각의 A_Z 와 상이할 수 있고;

임의의 A_Z 는 독립적으로 C_4 - C_{20} 아릴로부터 선택되며, 상기 아릴은, 치환체 Anc 외에도, 추가 치환되거나 추가 치환되지 않으며, 상기 아릴은 1-10개의 헤테로원자를 포함하며;

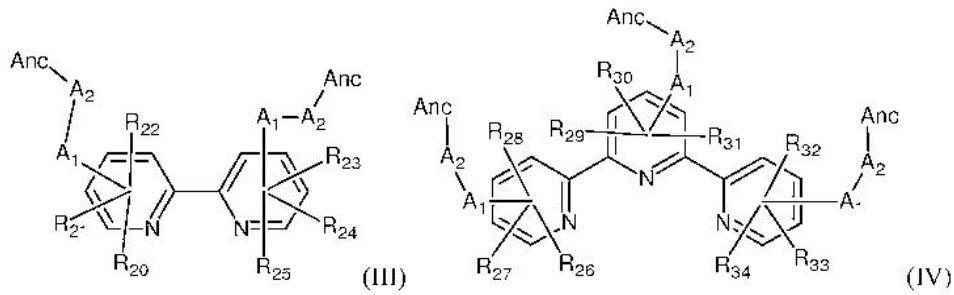
$n \geq 2$ 인 경우, A_Z 는 또한 비닐렌 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 및 에틸일렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)로부터 선택될 수 있고, 상기 비닐렌은 치환될 수 있으며; 적어도 하나의 A_Z 가 상기 정의된 바와 같은 아릴임을 조건으로 하고;

Anc는 독립적으로 선택된 고정기이고;

구조식 (1)의 치환체가 아닌, 구조식 (I)의 R_1 - R_8 중 임의의 하나 또는 구조식 (II)의 R_9 - R_{19} 중 임의의 하나는 그 외 다른 것과 독립적으로, H, 할로젠, 또는 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{20} 탄화수소에서 선택됨.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 구조식 (I) 및/또는 (II)의 화합물은, 각각, 아래 구조식 (III) 및/또는 (IV)의 화합물에서 선택되며:



여기서,

A₁ 및 A₂는 상기 Az와 같이 정의되고;

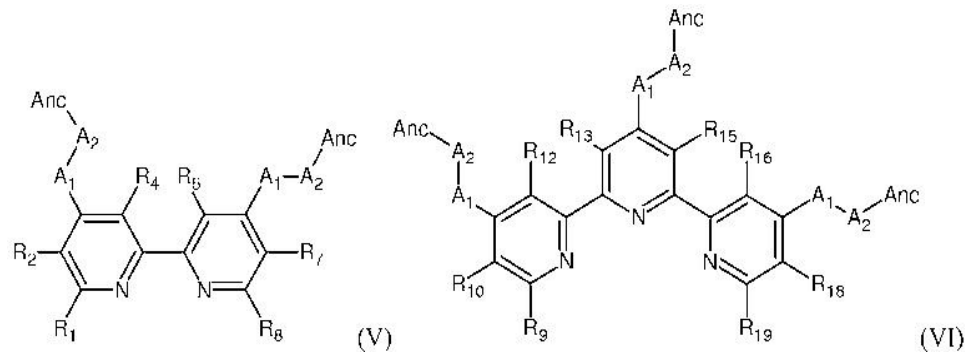
여기서 A₂는 존재할 수도 있고 (n=2) 또는 존재하지 않을 수도 있으며(n=1), A₂가 존재하지 않는 경우, 고정기 Anc는 직접적으로 A₁에 연결되고;

Anc는 상기와 같이 정의되고;

R₂₀-R₃₄는 상기 R₁-R₁₉와 같이 정의됨을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은 아래 구조식 (V) 또는 (VI)의 화합물로부터 선택되며;



여기서 A₁ 및 A₂는 상기 Az와 같이 정의되고;

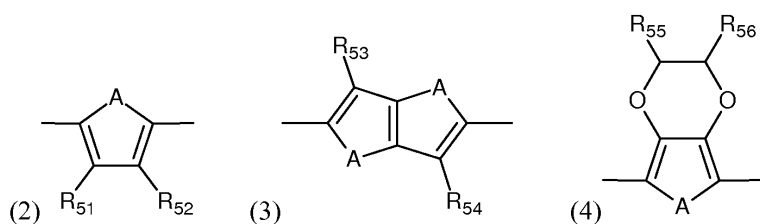
A₂는 존재할 수도 있고 (n=2) 또는 존재하지 않을 수도 있으며 (n=1), A₂가 존재하지 않는 경우, 고정기 Anc는 직접적으로 A₁에 연결되고;

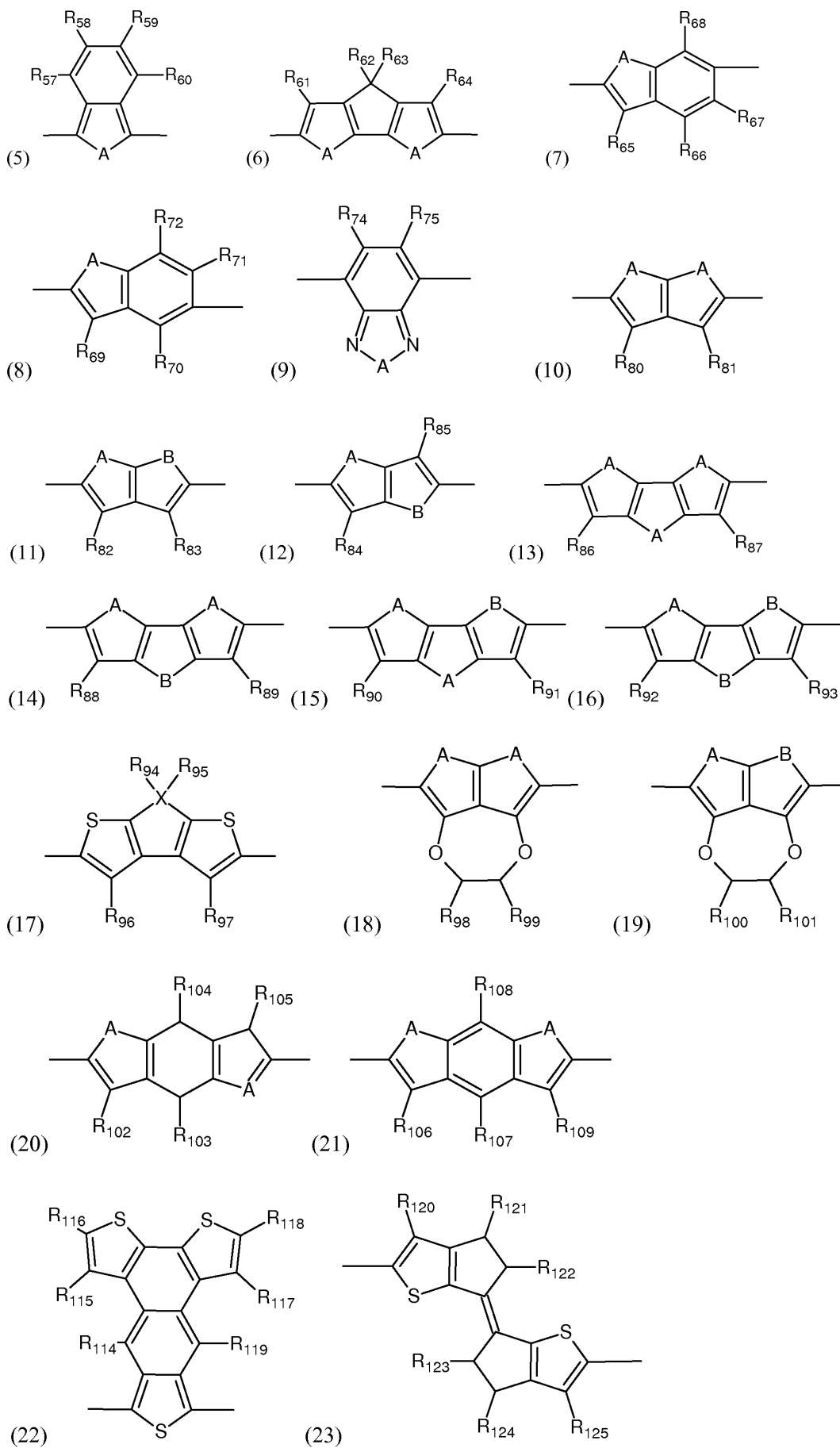
Anc는 상기와 같이 정의되고;

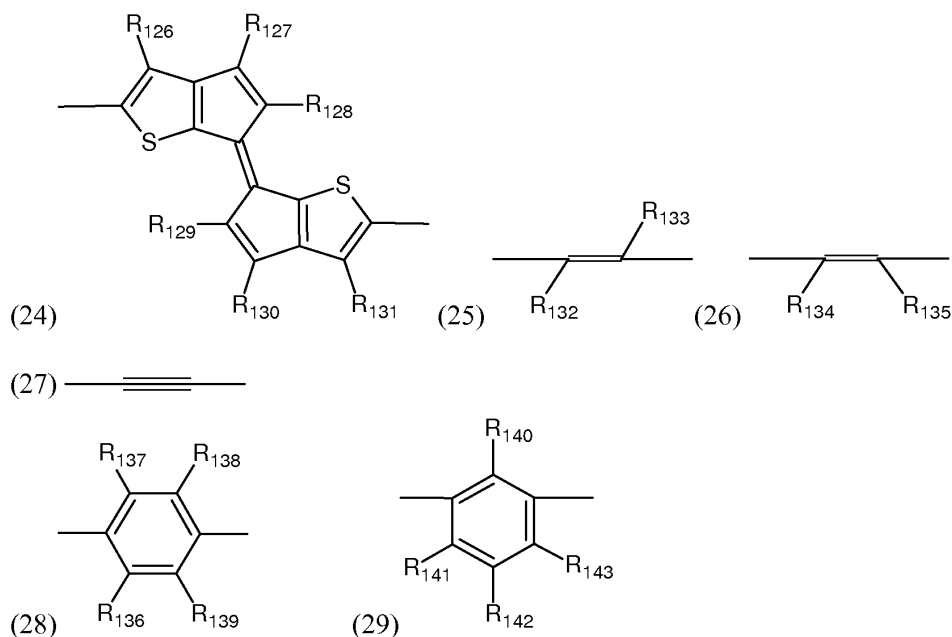
R₁, R₂, R₄, R₅, R₇-R₁₀, R₁₂, R₁₃, R₁₅, R₁₆, R₁₈ 및 R₁₉는 상기와 같이 정의됨을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 부분 Az, A₁ 및 A₂는, 적용가능한 한, 적어도 하나의 부분이 아래 부분들 (2)-(24) 중 임의의 하나에서 선택됨을 조건으로, 독립적으로 이러한 부분들 (2)-(29)로부터 선택될 수 있으며;







여기서 A 및 B는, 적용가능한 경우, 각각 독립적으로 S (황), O (산소), 및 Se (셀레늄)로부터 선택되고;

X는 C, Si, Ge, Sn 또는 Pb 중 임의의 하나로부터; 바람직하게는 C 및 Si 중 하나로부터 선택되며, 가장 바람직하게는 X는 C이고;

치환체 R_{51} - R_{143} 은, 적용가능한 경우, 서로 독립적으로 H, 할로젠 및 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{20} 탄화수소로부터 선택되는 용도.

청구항 5

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 구조식 (1)의 치환체에서 $n > 1$ 인 경우, 첫번째 부분 A_1 ($A_z=1$)은 구조식 (2)-(5)의 부분들로부터 선택됨을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고정기 (Anc)는 $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-PO_4H_2$, $-P(R_{100})O_2H$, $-SO_3H_2$, $-CONHOH^-$ 아세틸아세토네이트, 전술한 것들의 탈양성자화 형태, 상기 탈양성자화 형태의 염, 및 Π -전도성을 가지는 킬레이트기에서 선택되며; R_{100} 은 1 내지 20개의 탄소 및 0-20개의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소이고, 상기 탄화수소는 탄소 원자에 의해 상기 포스핀산기의 P 원자에 공유적으로 결합되며; R_{100} 은 고정기 Anc를 보유하는 바이- 또는 폴리피리딘 리간드에 추가로 공유적으로 결합될 수 있음을 특징으로 하는 용도.

청구항 7

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, n 은 1 또는 2임을 특징으로 하는 용도.

청구항 8

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, A_1 은 구조식 (2) 또는 (4)의 부분임을 특징으로 하는 용도.

청구항 9

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 구조식 (I)의 화합물에서, R_3 및 R_6 에서 선택된 하나 또는 둘 모두는 구조식 (1)의 치환체들로부터 선택되고; 및/또는 구조식 (II)의 화합물에서, R_{11} 및 R_{14} 및 R_{17} 로부터 선택된 하나, 둘, 또는 셋 모두는 구조식 (1)의 치환체들로부터 선택됨을 특징으로 하는 용도.

청구항 10

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 구조식 (1)의 치환체가 아닌, 구조식 (I)의 R_1-R_8 중 모든 다른 치환체들 또는 구조식 (II)의 R_9-R_{10} 의 모든 다른 치환체들은 독립적으로, H, 할로겐 또는 C_1-C_{10} 알킬, C_2-C_{10} 알켄일, C_2-C_{10} 알킨일, 및 C_4-C_{15} 아릴로부터 선택되며, 상기 알킬, 알켄일, 및 알킨일은 선형 또는 가지형이고, 상기 알킬, 알켄일, 및 알킨일은 선택적으로 추가 치환되며, 상기 아릴이 C_4 아릴인 경우, 아릴은 O, S 및 N으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함함을 특징으로 하는 용도.

청구항 11

전술한 청구항 중 어느 한 항의 화합물에 있어서, n은 1이고, 구조식 (1)의 모든 치환체에서, A_1 ($A_2=1$)은 (25)-(32) 중 임의의 하나로부터 선택됨을 특징으로 하는 화합물.

청구항 12

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치환체들 $R_{51}-R_{143}$ 은, 존재하는 한, 독립적으로 H, 할로겐, 본 명세서에 정의된 고정기, 시아노, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알켄일로부터 선택되며, 상기 알킬 및 알켄일은 선형 또는 가지형이고 선택적으로 추가 치환됨을 특징으로 하는 화합물.

청구항 13

제 1 내지 12항 중 어느 한 항에 정의된 구조식 (I) 및/또는 (II)의 화합물의, 염료 감응형 태양 전지의 유기금속 감응제에서 고정 리간드로서의 용도.

청구항 14

다음 구조식 (XI), (XII) 또는 (XIII)의 염료:

$M L_1 L_2 L_3 L_4$ (XI)

$M L_5 L_3 L_4 L_6$ (XII)

$M L_5 L_2 L_4$ (XIII)

여기서 M은 Ru, Os, Ir, Re, Rh, 및 Fe로부터 선택된 금속 원자이고;

L_1 은 제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에 따른 구조식 (I), (III) 또는 (V)의 바이피리딘 리간드이고;

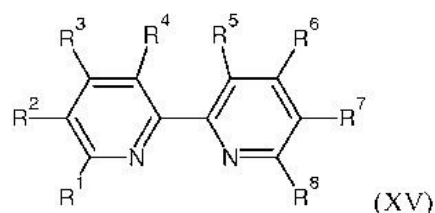
L_2 는, L_1 와 독립적으로, 상기 제 1항 내지 12항 중 어느 한 항의 구조식 (I), (III) 또는 (V)의 리간드이거나 2 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_3-C_{30} 탄화수소인 두자리 리간드이고;

L_3 , L_4 및 L_6 은 H_2O , $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NCO$, $-NCS$ 및 $-NCSe$ 에서 독립적으로 선택되는 일가 리간드이고;

L_5 는 제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에 따른 구조식 (II), (IV) 또는 (VI)의 리간드임.

청구항 15

제 14항에 있어서, L_2 는 다음 구조식 (XV)의 바이피리딘 리간드이고,

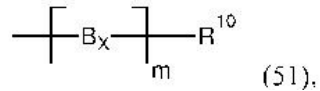


여기서 치환체들 R^1-R^8 은, 서로 독립적으로, H, 할로겐, 및 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1-C_{20} 탄화수

소로부터 선택됨을 특징으로 하는, 염료.

청구항 16

제 15항에 있어서, R^1-R^8 중 하나 또는 그 이상은, 서로 독립적으로, 아래 구조식 (51)의 치환체들로부터 선택되고:



여기서 m 은 1-10의 정수이고, X 는 1, ..., m 의 정수 그룹 중 하나의 정수이고, 임의의 B_x 는 m 개의 연속한 부분들 B 중 X 번째 부분을 나타내고, 임의의 B_x 는 임의의 다른 B_x 와 상이할 수 있으며;

구조식 (XV)의 화합물의 R^1-R^8 중 둘 이상이 구조식 (51)의 치환체인 경우, 이러한 치환체 중 임의의 m 은 또다른 이러한 구조식 (51)의 치환체와 동일하거나 상이할 수 있으며 임의의 B_x 는 이러한 구조식 (51)의 또다른 치환체 각각의 B_x 와 상이할 수 있으며;

임의의 B_x 는 독립적으로 C_4-C_{20} 아릴로부터 선택되고, 상기 아릴은 치환체 R_{10} 이외에도, 추가 치환되거나 추가 치환되지 않으며, 상기 아릴은 0-5개의 헤테로원자를 포함하고;

임의의 B_x 는 또한 치환된 또는 비치환된 비닐렌 (---CH=CH---) 및 에틸렌 ($\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$)에서 독립적으로 선택될 수 있고;

R^{10} 은 독립적으로 H, 할로젠, 및 0-20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1-C_{20} 탄화수소로부터 선택됨을 특징으로 하는, 염료.

청구항 17

제 16항에 있어서, B_x 는 독립적으로 상기 구조식 (2)-(29)의 부분들로부터 선택됨을 특징으로 하는 염료.

청구항 18

제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에서 정의된 구조식 (I) 및/또는 (II)의 화합물 및/또는 제 14항 내지 17항 중 어느 한 항에 따른 염료를 포함하는 광전 변환 소자.

청구항 19

제 18항에 있어서,

반도체 물질(4)을 포함하는 광 흡수층(3) 및,

그 위에 흡착되는 제 14항 내지 17항 중 어느 한 항에 따른 염료를 포함하는 염료층(5) 및/또는 제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 염료(5)를 포함함을 특징으로 하는 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 기술 분야

[0002] 본 발명은 새로운 화합물, 유기금속 화합물에서 리간드로서의 이러한 화합물들의 용도, 특히, 상기 화합물을 포함하는 유기금속 화합물 및 염료, 광전 변환 소자, 특히, 염료-감응형 태양 전지에서 이러한 화합물의 그리고 이러한 염료의 용도 및 신규한 화합물 또는 신규한 염료를 포함하는 광전 변환 소자에 관련되어 있다.

배경 기술

[0003] 선행 기술 및 문제점

[0004] 지난 20년 동안, 메조스koop 염료-감응형 태양 전지 (DSCs)는 이들의 적은 제작 비용 및 우수한 변환 효율로 인

해 실제 태양광 응용분야에 있어 유망한 후보물로 부상하여왔다. 10% 이상의 전력 전환 효율을 가지는 DSC는 초기에는 보다 두꺼운 티타니아 막 ($> 12-15 \mu\text{m}$) 및 휘발성 전해질과 조합하여 감응제로서 시스-디(티오시아나토)-*비*/스[2,2'-바이피리딜-4,4'-디카르복실릭 애시드] 루테늄(II) (N3) 또는 이의 *비*/스-테트라부틸암모늄 (TBA) 염 대응물(counterpart) N719를 사용하여 실현되었다. DSCs에서, 감응제는 중요한 성분들 중 하나인데, 왜냐하면 감응제는 태양광을 흡수하여 전하 분리 과정을 유도하기 때문이다. DSCs의 전력 전환 효율을 향상시키기 위하여, 새로운 감응제를 고안하여 보다 높은 전환 효율을 가지는 소자를 만들어 내는 것이 필수적이다.

[0005] 본 발명의 목적은 개선된 집광 능력(light-harvesting ability)을 나타내는, DSCs에서 사용될 수 있는 감응형 염료를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또다른 목적은 향상된 물 흡광계수를 나타내는 상기와 같은 전지를 위한 염료를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 더욱이, 본 발명의 목적은 N719 및 Z907과 같은 선행 기술의 염료와 비교할 때 적색 편이된 흡광 밴드(red-shifted absorption band)를 나타내는 염료를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 보다 적은 원료를 필요로 하는 보다 경제적인 소자를 제조하는 것이다.

[0009] 상기 목적들은 본 발명에 의해 다루어지므로, 본 발명의 일부를 형성한다.

발명의 내용

[0010] 발명의 요약

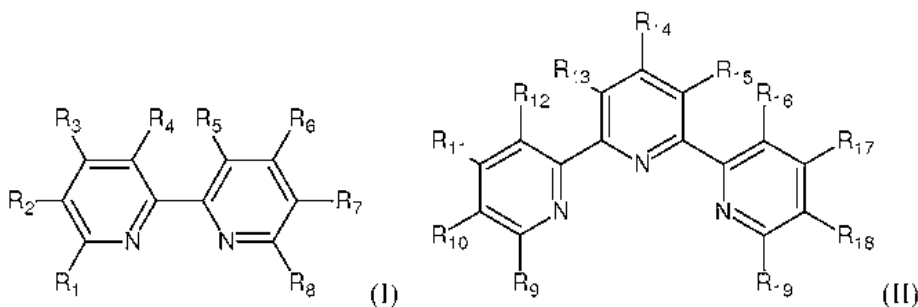
[0011] 본 발명은 광전자 소자(optoelectronic devices), 전기화학 소자, 광전 변환 소자, 태양광 전지 및 태양 전지를 위한 새로운 유기금속 화합물을 제공한다. 특히, 본 발명은 상기 소자들을 감응시키기 위해 사용될 수 있는 새로운 감응형 유기금속 화합물을 제공한다.

[0012] 새로운 염료는 확장된 π -공액 시스템을 포함하는 신규한 고정 리간드를 포함한다. 헤테로원자, 예를 들어, 티오펜 및 이들의 유도체, 그리고 가능하게는 비닐렌 및 에틸렌 부분을 포함하는 치환 또는 비치환된 아렌이 바이-, 터-, 또는 폴리피리딘과, 예를 들어, 카르복시산 작용기와 같은 고정기 사이에 삽입된다.

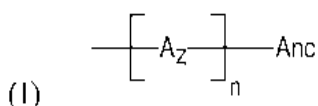
[0013] 신규한 화합물은 유기금속 감응 염료에서 고정 리간드로서 사용될 수 있다. 놀랍게도, 본 발명의 고정 리간드는 상응하는 감응 염료의 스펙트럼 응답을 개선시킬 수 있다. 특히, 고정 리간드는 염료의 물 흡광 계수를 증가시키고, 또한 염료의 집광 능력을 향상시킨다.

[0014] 놀랍게도, 본 발명의 신규한 고정 리간드를 포함하는 염료는 높은 태양광 성능, 특히, 높은 변환 효율을 가지는 소자를 만든다. 특히, 반도체 광전극 박막에 기초한 소자들은 필적할만한 구조를 가지는 선행 기술의 염료를 포함하는 소자와 비교해 볼 때 증가된 변환 효율을 보여준다.

[0015] 따라서, 한 양상에서, 본 발명은 아래 구조식 (I) 또는 (II)의 화합물을 제공한다:



[0016] 여기서 구조식 (I)의 화합물의 치환체 R₁-R₈ 중 적어도 하나 및 구조식 (II)의 치환체 R₉-R₁₈ 중 적어도 하나는 아래 구조식 (I)의 치환체인데



[0018]

- [0019] 여기서 n 은 1-5의 정수이고, Z 는 연속하는 정수들 $1, \dots, n$ 의 그룹 중 하나의 정수이고, 임의의 A_z 는 n 개의 연속하는 부분들 A 의 Z 번째 부분을 나타내고, 임의의 A_z 는 그 외 다른 임의의 A_z 와 상이할 수 있으며;
- [0020] 이 때, 구조식 (I)의 화합물의 R_1 - R_8 중 둘 이상 또는 구조식 (II)의 화합물의 치환체 R_9 - R_{19} 중 둘 이상이, 각각, 구조식 (1)의 치환체인 경우, 이러한 치환체의 임의의 n 은 또다른 구조식 (1)의 치환체의 n 과 동일하거나 상이할 수 있으며, 임의의 A_z 는 또다른 구조식 (1)의 치환체 각각의 A_z 와 상이할 수 있고;
- [0021] 임의의 A_z 는 독립적으로 C_4 - C_{30} 아틸로부터 선택되며, 상기 아틸은, 치환체 Anc 외에도, 추가 치환되거나 추가 치환되지 않으며, 상기 아틸은 1-10개의 헤테로원자를 포함하며; 상기 아틸은 단 4개의 고리 탄소 (C_4 아틸)를 포함할 때 O, S 및 Se로부터 선택된 적어도 하나의 고리 헤테로원자를 포함하고;
- [0022] $n \geq 2$ 인 경우, A_z 는 또한 비닐렌 ($=$) 및 에틴일렌 (\equiv)로부터 선택될 수 있고, 상기 비닐렌은 치환될 수 있으며; 적어도 하나의 A_z 가 상기 정의된 바와 같은 아틸임을 조건으로 하고;
- [0023] Anc 는 고정기이고;
- [0024] 구조식 (1)의 치환체가 아닌, 구조식 (I)의 R_1 - R_8 중 임의의 하나 또는 구조식 (II)의 R_9 - R_{19} 중 임의의 하나는 그 외 다른 것과 독립적으로, H, 할로젠, 또는 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{20} 탄화수소에서 선택된다.
- [0025] 두 번째 양상에서, 본 발명은 유기금속 화합물의 일 성분으로서, 예를 들어, 고정 리간드로서 본 발명의 피리딘 화합물의 용도를 제공한다. 예를 들어, 유기금속 화합물은 염료 및/또는 감응성 염료이다.
- [0026] 세 번째 양상에서, 본 발명은 다음 구조식 (XI), (XII) 또는 (XIII)의 염료를 제공하는데:
- [0027] $M L_1 L_2 L_3 L_4$ (XI)
- [0028] $M L_5 L_3 L_4 L_6$ (XII)
- [0029] $M L_5 L_2 L_4$ (XIII)
- [0030] 여기서 M 은 Ru, Os, Ir, Re, Rh, 및 Fe; 바람직하게는 Ru, Os, 및 Rh로부터 선택된 금속 원자이고;
- [0031] L_1 은 상기 정의된 바와 같은 구조식 (I), (III) 또는 (V)의 바이피리딘 리간드이고;
- [0032] L_2 는, L_1 와 독립적으로, 상기 정의된 바와 같은 구조식 (I), (III) 또는 (V)의 리간드이거나 2 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_3 - C_{30} 탄화수소인 두자리 리간드이고;
- [0033] L_3 , L_4 및 L_6 은 H_2O , $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NCO$, $-NCS$ 및 $-NCSe$ 에서 독립적으로 선택되는 일가 리간드이고;
- [0034] L_5 는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 구조식 (II), (IV) 또는 (VI)의 터피리딘 리간드이다.
- [0035] 네 번째 양상에서, 본 발명은 본 발명의 상기 화합물, 유기금속 화합물, 염료, 및 감응성 염료로부터 선택된 하나 또는 그 이상을 포함하는, 광전자 소자, 전기화학 소자, 광전 변환 소자, 태양 전지, 및/또는 태양광 전지를 제공한다. 바람직하게는, 소자는 염료-감응형 태양 전지 (DSCs)이다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도면의 간단한 설명
- 도 1은 본 발명에 따른 고정 리간드로서 사용될 수 있는 화합물 (2)의 합성을 설명하는 도식 (1)을 보여준다.
- 도 2는 본 발명에 따른 헤테로헵틱 염료를 나타내는 화합물 (3a) 및 (3b)의 합성을 설명하는 도식 (2)를 보여준다.
- 도 3은 고정 리간드로서 화합물 (2)를 두번 포함하는 본 발명에 따른 호모헵틱 염료인 화합물 (4)의 합성을 설명하는 도식 (3)을 보여준다.
- 도 4는 본 발명의 터피리딘 화합물의 예를 보여준다.

도 5는 본 발명의 염료들의 예들을 보여준다.

도 6은 본 발명의 바이피리딘 화합물의 예들을 보여준다.

도 7은 화합물 (3b)의 전자 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 8은 화합물 (3a) (사각형 푸른색 선, 실시예 6), 화합물 (3b) (삼각형 녹색 선, 실시예 7) 및 1 당량의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 보유하는 화합물 (3a)(사각형 적색선)를 보유하는 염료-감응형 태양 전지의 광전류-전압 특성을 보여준다. 각각의 암전류는 점선으로 도시되어 있다. 상기 전지는 이중층 (7+5 μm)의 TiO_2 막을 포함한다. 이들 소자들에서 Z946 (낮은 휘발성의) 전해질이 사용되었으며, 전해질의 조성은 실시예에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 이러한 염료들이 가지는 변환 효율은 모두 6.6-7.6 범위에 있었다.

도 9는 도 8에 관하여 설명한 것과 동일한 전지를 사용하여 얻은 IPCE 스펙트럼을 보여준다.

도 10은 TiO_2 표면 위에 본 발명의 감응제 화합물 (3b)를 보유하는 염료-감응형 태양 전지의 광전류-전압 특성을 보여주는데, 이 화합물은 공흡착제가 없거나(청색 마름모꼴 라인) 상이한 공흡착제 (4:1 비율의 3b + DINHOP, 적색 사각형 라인); (1:1 비율의 3b + GBA, 녹색 삼각형 라인, 실시예 참조)로 공흡착된다. 전지들은 이중층 (8.5+5nm) TiO_2 막을 포함한다. 본 발명에 따른 이러한 염료들이 가지는 변환 효율은 모두 7.5-8 범위에 있었다(실시예 8-10).

도 11은 도 10에 설명된 것과 동일한 전지를 사용하여 얻은 IPCE 스펙트럼을 보여준다.

도 12는 60°C에서의 가시광선-소킹 (1 sun; 100 mW/cm^2)하에 1000시간에 걸쳐 도 10 및 도 11에 도시된 바와 같은 전지의 안정성을 보여준다. 단락회로 광전류 밀도(J_{sc}), 개방 전압 (V_{oc}), 충전 인자 (FF) 및 변환 효율(%)은 단지 조금만 변화하며, 90-106%의 안정성을 가져옴을 알 수 있다(실시예 15-17).

도 13은 5 μm 의 단일 막 TiO_2 광전극 (적색 사각형 라인) 상에서 공흡착제 구아니딘 부티릭 애시드 (3b + GBA)를 사용하여 흡착된 본 발명의 감응제 화합물 (3b)을 보유하는 염료-감응형 태양 전지의 광전류-전압 특성을 보여준다. 이러한 본 발명의 전지들은 선행 기술의 GBA를 사용하여 공흡착된 감응제 Z907 [시스-RuLL'(SCN)₂] (L = 4,4'-디카르복실릭 애시드-2,2'-바이피리딘, L' = 4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘)을 사용하여 제조된 상응하는 전지들 (청색 마름모꼴 라인)에 비교되어 있다 (실시예 11 및 12).

도 14는 도 13에 설명된 것과 동일한 전지를 사용하여 얻은 IPCE 스펙트럼을 보여준다. 본 발명에 따른 염료를 포함하는, 5 μm 의 단일 박막 TiO_2 를 가지는 전지들은 선행 기술의 염료를 가지는 동일한 전지와 비교할 때 약 24%의 증가된 변환 효율을 나타낸다. 7%의 변환 효율은 본 발명의 염료를 사용하여 얻어진 것인데, 이러한 효율은 이중층 TiO_2 막을 가지는 훨씬 더 두꺼운 전지들을 사용하여 얻은 효율에 거의 가깝다.

도 15는 도 13과 동일한 도면을 보여주는데, 차이점은 3 μm 의 단일막 TiO_2 광전극을 포함하는 전지들이 사용된다는 것이다 (실시예 13 및 14).

도 16은 도 15에서 설명한 것과 동일한 전지들을 사용하여 얻은 IPCE 스펙트럼을 보여준다. 본 발명의 염료를 포함하는 전지들은 구조적으로 필적할만한 선행 기술의 염료를 포함하는 전지보다 5% 이상 더 높은 변환 효율을 가진다.

도 17은 본 발명에 따른 화합물 (4) (비스(테트라부틸암모늄)-시스-디티오시아나토-디[5-(4'-(5-카르복시티오펜-2-일)-2,2'-바이피리딘-4-일)티오펜-2-카르복실레이트]루테늄(II)) 및 선행 기술의 염료 N719 [비스(테트라부틸암모늄)-시스-디티오시아나토-비스(4'-카르복시-2,2'-바이피리딘-4-카르복실레이트)루테늄(II)]의 전기 흡수 및 방출 스펙트럼을 보여준다 (실시예 22).

도 18은 3.3 μm 의 투명한 메조다공성 TiO_2 박막 상에 흡착된 화합물 (4) (상부, 청색 라인) 및 N719 (하부, 적색 라인)의 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 19는 3.3 μm 의 나노결정질 TiO_2 박막 상에서 본 발명의 화합물 (4) (청색 마름모꼴 라인) 및 N719 (적색 사각형 라인) 감응제의 IPCE (입사-광자-대-전자 전환 효율) 스펙트럼을 보여준다.

도 20은 화합물 (4) (청색 마름모꼴 라인) 및 N719 (적색 사각형 라인) 염료를 보유하는 염료-감응형 태양 전지의

광전류-전압 특성을 보여준다 (AM 1.5G; 100 mW cm⁻²). 전지 면적: 0.158 cm².

도 21은 본 발명의 염료-감응형 태양 전지의 한 구체예의 구조를 도식적으로 설명한다.

도 22는 도 21에 도시된 염료-감응형 태양 전지의 광 흡수층(3)의 구조를 도식적으로 보여준다.

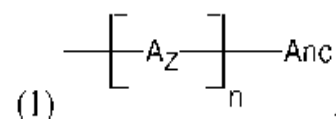
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 바람직한 구체예들의 상세한 설명

[0038] 본 발명의 피리딘 화합물은 유기금속 화합물에서, 특히 금속계 감응성 염료에서 리간드로서 유용하다. 리간드들은 선택 표면에, 예를 들어 반도체 표면에 염료 전부를 고정시킬 수 있는 고정 리간드로서 적합하다. 신규한 고정 리간드는 확장된 π -공액 시스템을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 헤테로원자, 예를 들어, 티오펜 및 이들의 유도체를 포함하는 치환된 및/또는 비치환된 아렌 그리고 가능하게는 치환된 및/또는 비치환된 비닐렌 및 에틴일렌 부분은 모노- 또는 폴리피리딘과 고정기, 예를 들어, 카르복시산 작용기 사이에 삽입된다.

[0039] 본 발명의 화합물은 피리딘 화합물, 바람직하게는 폴리피리딘 화합물이다. 본 발명의 목적에 있어서 용어 "폴리피리딘"은 둘 또는 그 이상의 피리딘 부분, 예를 들어, 바이피리딘, 터피리딘과 같은 피리딘 부분을 포함하는 화합물을 의미한다. 본 발명의 목적에 있어서 용어 피리딘 화합물은, 많은 피리딘 단위를 포함하는 폴리피리딘을 비롯하여, 모노-, 바이-, 및 터-피리딘 화합물을 포함한다.

[0040] 구조식 (I) 및 (II)로 예시화된 본 발명의 피리딘 화합물은, 구조식 (1)의 적어도 하나의 치환체의 존재에 의하여 추가 치환될 수 있다:



[0041]

[0042] 특히, 치환체들 R₁-R₁₉는, 이들이 구조식 (1)의 치환체가 아닌 경우, H, 할로젠 또는 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₂₀ 탄화수소로부터 선택될 수 있다.

[0043] 바람직한 구체예에 따르면, R₁-R₁₉는 서로 독립적으로, H, 할로젠 및 0-15개, 바람직하게는 0-10개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₁₅ 탄화수소, 0-10개, 바람직하게는 0-5개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₁₀ 탄화수소, 그리고 더욱 바람직하게는 0 내지 5개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₅ 탄화수소로부터 선택된다. 치환체 R₁-R₁₉ (이들은 구조식 (I)의 치환체와 상이함)의 추가 구체예들 및 바람직한 구체예들은, 치환체 R₅₁-R₁₄₃에 대해 아래 추가로 정의된 바와 완전히 동일하지만, 물론, 독립적으로 상기 치환체 R₅₁-R₁₄₃으로부터 선택된다.

[0044] 한 구체예에 따르면, 구조식 (I)의 화합물에서 R₅ 및 R₆에서 선택된 하나 또는 둘 모두는 구조식 (1)의 치환체들로부터 선택되며; 및/또는 구조식 (II)의 화합물에서 R₁₁ 및 R₁₄ 및 R₁₇에서 선택된 하나, 둘 또는 셋 모두는 구조식 (1)의 치환체들로부터 선택된다.

[0045] 상기 구조식 (I) 및 (II)의 화합물에서, 그리고 또한 아래 추가로 설명되는 이들 화합물들의 또다른 구체예들에서, 가능하게는 비닐렌 및 에틴일렌 부분 이외에, 하나 또는 그 이상의 헤테로원자를 포함하는 상기 치환된 또는 비치환된 아렌은 일반적으로 Az로서 본 명세서에서 언급된다. n이 1-5의 정수이기 때문에, 본 발명은 다음과 같은 Az의 연속을 제공한다: n=1 : -A₁-; n=2: -A₁-A₂-; n=3: -A₁-A₂-A₃-; n=4: -A₁-A₂-A₃-A₄-; n=5: -A₁-A₂-A₃-A₄-A₅-. 바람직한 구체예에 따르면, n은 1-3, 바람직하게는 1-2에서 선택된 정수이다. 가장 바람직하게는, n은 1 또는 2이다.

[0046] 본 발명의 피리딘 화합물 각각은 적어도 하나의 구조식 (1)의 치환체를 포함하며: 상기 화합물이 구조식 (1)의 치환체들을 둘 또는 그 이상 포함할 경우, 이러한 각각의 치환체는 이러한 다른 치환체들과 동일하거나 상이할 수 있다.

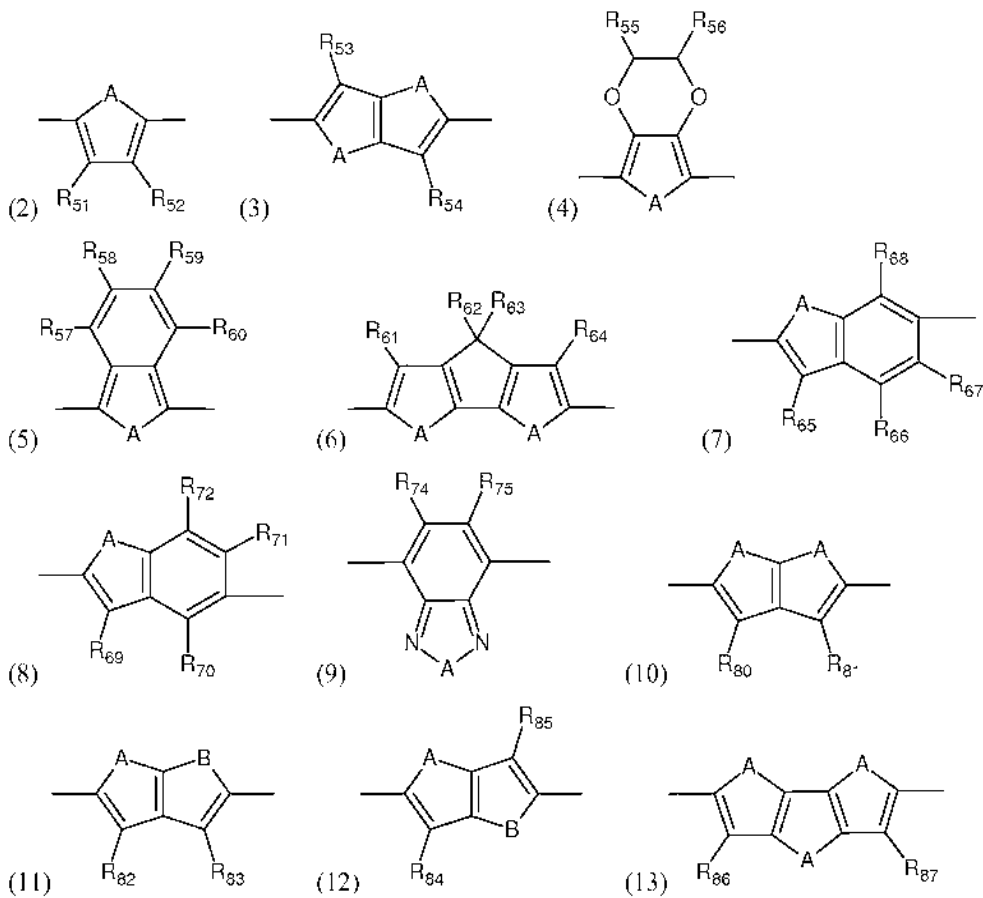
[0047] 한 구체예에 따르면, 상기 화합물은 상기 화합물에 포함된 각각의 피리딘 고리 상에 하나 또는 그 이상, 바람직하게는 하나의, 구조식 (1)의 치환체를 포함한다.

[0048] 한 구체예에 따르면, 폴리피리딘 화합물 상에서 구조식 (1)의 치환체 중 둘 또는 그 이상 및/또는 가능하게는 모두가 동일하다.

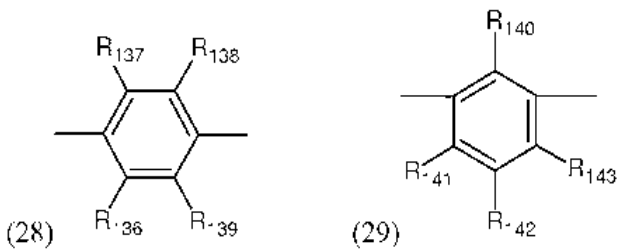
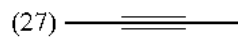
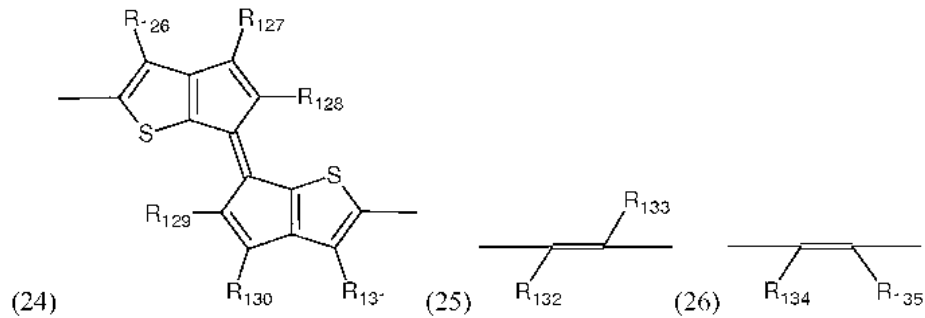
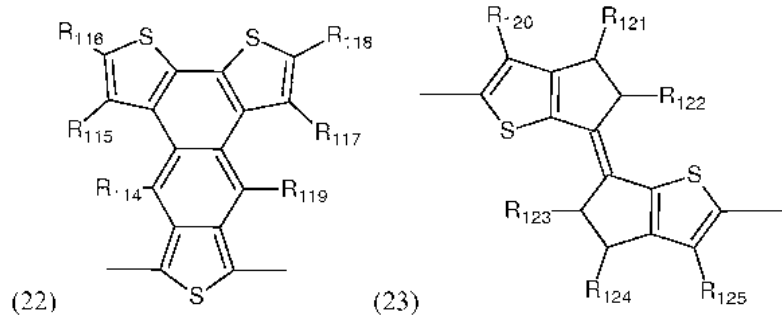
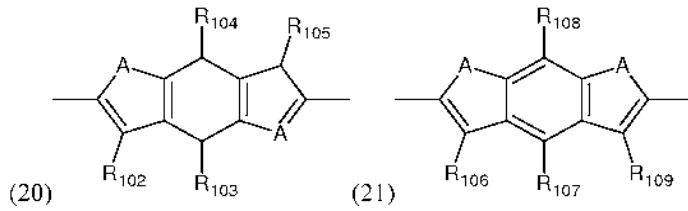
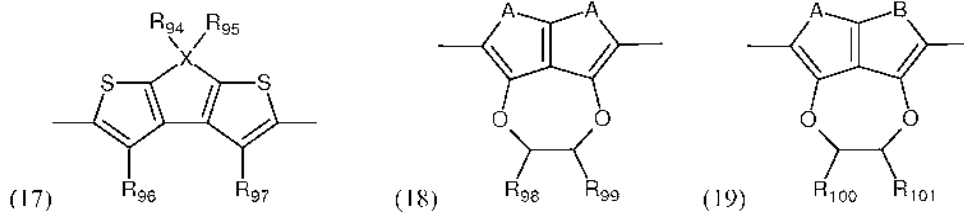
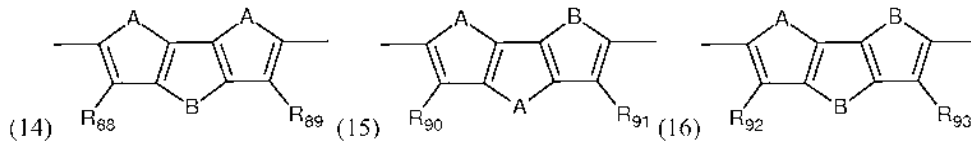
[0049] 한 구체예에 따르면, 폴리피리딘 화합물은 대칭이다. 용어 '대칭'은 또한 둘 또는 그 이상의 동일한 고정기가 존재하는 경우에도 적용되는데, 이러한 고정기는 상이하게 양성자화되거나 탈양성자화되며 선택적으로 염의 형태로 제공된다. 다시 말하면, 다른 것은 대칭인 화합물에서 유일한 비대칭이 두 개의 별도의 고정기 상의 양이온의 성질 또는 양이온의 부재인 경우, 이것은 본 발명의 화합물이 대칭인지 여부에 대한 문제에 영향을 주는 것으로 고려되지 않는다.

[0050] 본 발명의 피리딘 화합물의 한 구체예에 따르면, 구조식 (1)의 치환체 중 하나 또는 그 이상 (하나 이상의 피리딘 고리가 존재하는 경우), 둘 또는 그 이상 및/또는 가능하게는 모두는 구조식 (1)의 치환체를 포함하는 피리딘 고리 중 위치 4의 탄소에 부착된다.

[0051] 본 발명의 피리딘 화합물에서 아릴 부분 Az의 예들은 아래 주어진 구조식 (2)-(29) 부분이다. 한 구체예에 따르면, 임의의 부분 Az, 예를 들어, A₁ 및/또는 A₂는, 적어도 하나의 부분 Az가 아래 부분들 (2)-(24) 중 임의의 하나에서 선택됨을 조건으로, 적용가능한 한, 독립적으로 이러한 부분들 (2)-(29)로부터 선택될 수 있다:



[0052]



여기서 A 및 B는, 적용가능한 경우, 각각 독립적으로 S (황), O (산소), 및 Se (셀레늄)로부터 선택되고;

X는 C, Si, Ge, Sn 또는 Pb 중 임의의 하나로부터; 바람직하게는 C 및 Si 중 하나로부터 선택되며, 가장 바람직하게는 X는 C이고;

치환체 R₅₁-R₁₄₃은, 적용가능한 경우, 서로 독립적으로 H, 할로젠 및 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₂₀

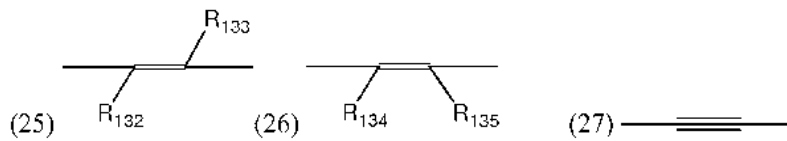
탄화수소로부터 선택된다.

[0059] 한 구체예에 따르면, 동일한 부분 안에서 A가 S인 경우, B는 0 또는 Se이다. 한 구체예에 따르면 A는 S이고 B는 0이다.

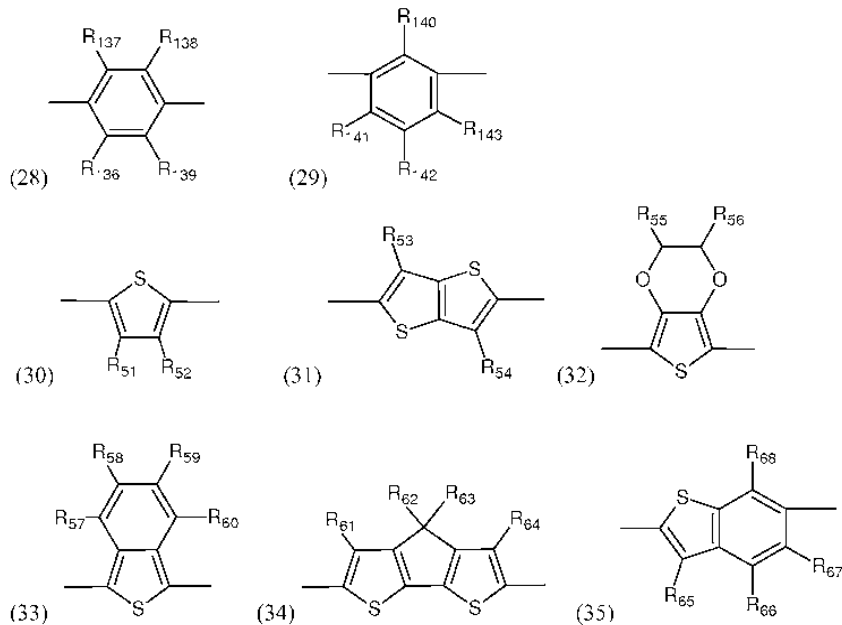
[0060] 상기 나타난 바와 같이, n이 1보다 큰 경우, Az는 또한 페닐렌, 비닐렌 ($\text{--}\equiv\text{--}$) 및 에틴일렌 ($\text{--}\equiv\text{--}$)으로부터 선택될 수도 있는데, 여기서 상기 페닐렌 및 비닐렌은 적어도 하나의 Az가 페닐렌, 비닐렌 또는 에틴일렌 어느 것도 아니지만 방향족 고리 안에 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 아릴(헤테로아릴)임을 조건으로 추가 치환될 수 있다.

[0061] 상기 부분 (2)-(21)의 바람직한 구체예에 따르면, A는 S이고 B는 0이다.

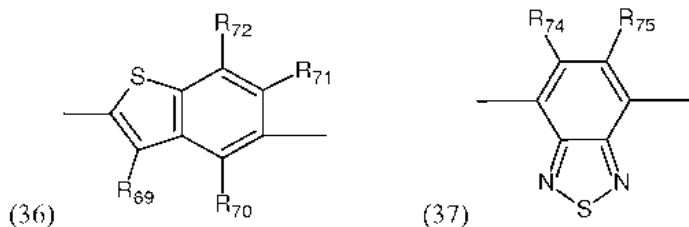
[0062] 본 발명의 피리딘 화합물의 바람직한 구체예에 따르면, 임의의 Az, A₁ 및 A₂, 적용가능한 한, n이 2 또는 그보다 큰 경우, 적어도 하나의 부분은 아래 부분들 (25)-(37) 중 임의의 하나로부터 선택되고, n = 1인 경우, 상기 부분 A₁ (Az=1)은 아래 구조식 (30)-(37) 중 임의의 하나로부터 선택됨을 조건으로, 아래 구조식 (25)-(37)의 부분들로부터 독립적으로 선택되며



[0063]



[0064]



[0065]

[0066] 여기서 적용가능한 한 R₅₁-R₇₅, R₁₃₂-R₁₄₃은 서로 독립적으로 본 명세서의 다른 부분에서 정의된 바와 같다.

[0067] 따라서, 본 발명의 화합물에서, n이 1인 경우, A₁은 상기 정의된 바와 같은 부분 (2)-(24)로부터, 바람직하게는 부분 (30)-(37)로부터 선택되며, n이 ≥ 1인 경우, 적어도 하나의 구조식 (1)의 치환체에서 적어도 하나의 부분 Az가 구조식 (2)-(24)의 부분들로부터, 바람직하게는 부분들 (30)-(37)로부터 선택됨을 조건으로 임의의

Az는 부분 (2)-(29)로부터, 바람직하게는 (25)-(37)로부터 선택될 수 있다.

[0068]

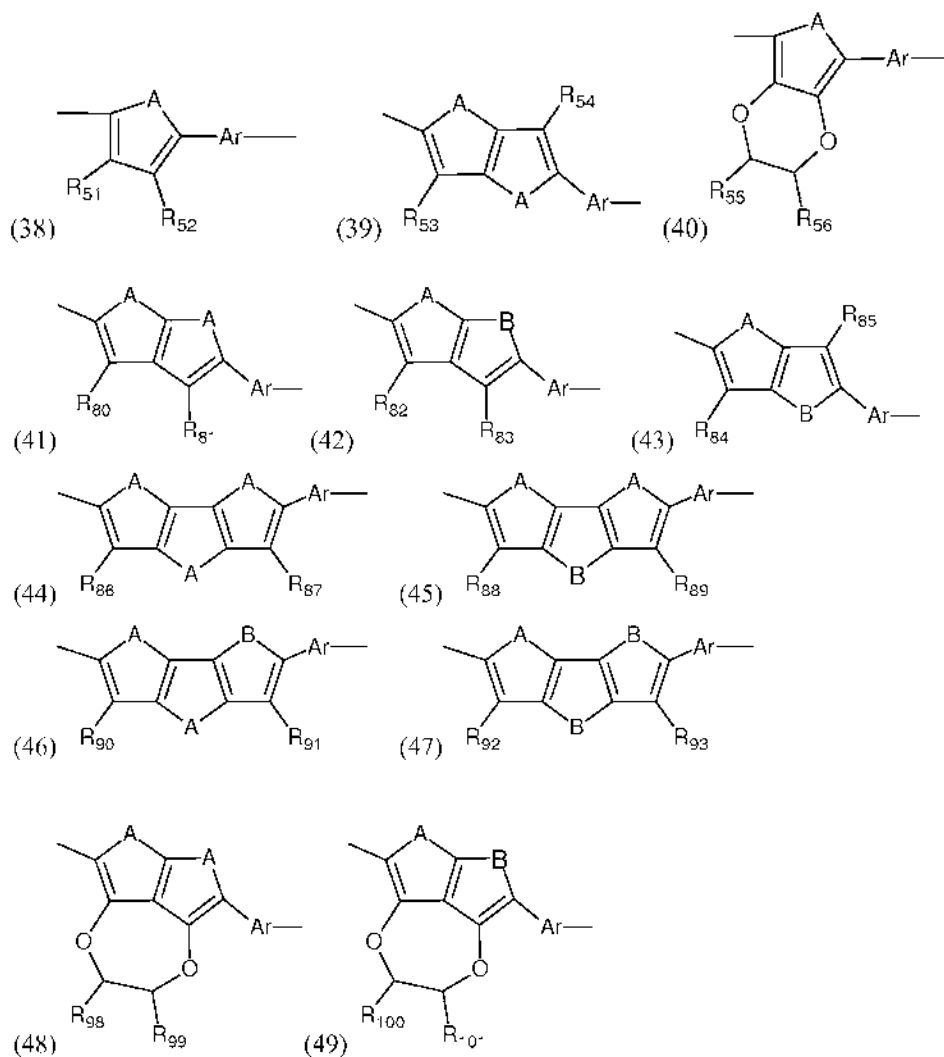
한 구체예에 따르면, 구조식 (1)의 치환체에서 n이 1보다 큰 경우, 제 1 부분 A₁ (Az=1)은 구조식 (2)-(24), 바람직하게는 (30)-(37)의 부분, 가장 바람직하게는 부분 (2)-(5), 바람직하게는 (30), (31), (32) 및 (33)으로부터 선택된다.

[0069]

한 구체예에 따르면, n은 1이고 구조식 (1)의 모든 치환체에서 A₁ (Az=1)은 (2)-(24), 바람직하게는 (30)-(37) 중 임의의 하나로부터 선택되며, 바람직하게는 A₁은 구조식 (30) 또는 (32)의 부분이다. 바람직하게는, 치환체들 R₅₁, R₅₂, R₅₅, 및 R₅₆은 H이다.

[0070]

한 구체예에 따르면, n이 2 또는 그보다 큰 경우, 부분들 -A₁-A₂-는 아래 구조식 (38)-(49)의 부분들로부터 선택되고:



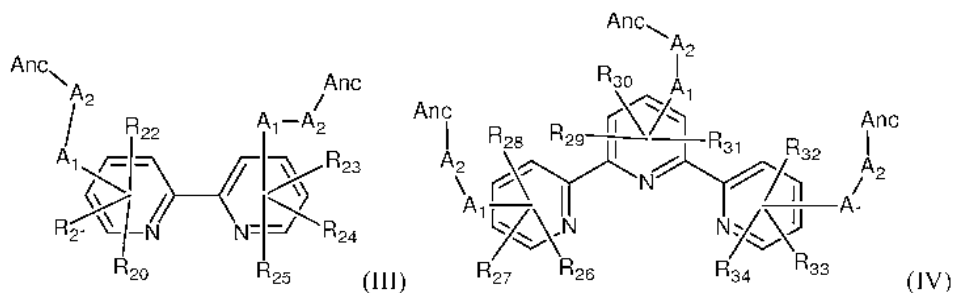
[0072]

[0073]

여기서 치환체들 R₅₁-R₁₀₁은, 존재하는 한, 치환체들 R₅₁-R₁₄₃과 같이 정의되며; A 및 B는 상기 정의된 바와 같고; 그리고, Ar은 치환된 또는 비치환된 비닐렌 (상기 부분 25 및 26), 에틸렌 (상기 부분 27)으로부터 그리고 헤테로원자가 없는 치환된 또는 비치환된 Ar-디일로부터 선택되고; 바람직하게는, Ar은 6 내지 25개의 탄소 원자를 포함하고; 바람직하게는, Ar은 치환된 또는 비치환된 페닐렌, 바람직하게는, 1,4-파라-페닐렌 (부분 28) 또는 1,3-메타-페닐렌 (부분 29)을 나타낸다.

[0074]

한 구체예에 따르면, 구조식 (I) 및 (II)의 화합물은, 각각, 아래 구조식 (III) 및 (IV)의 화합물들로부터 선택되고:



[0075]

[0076]

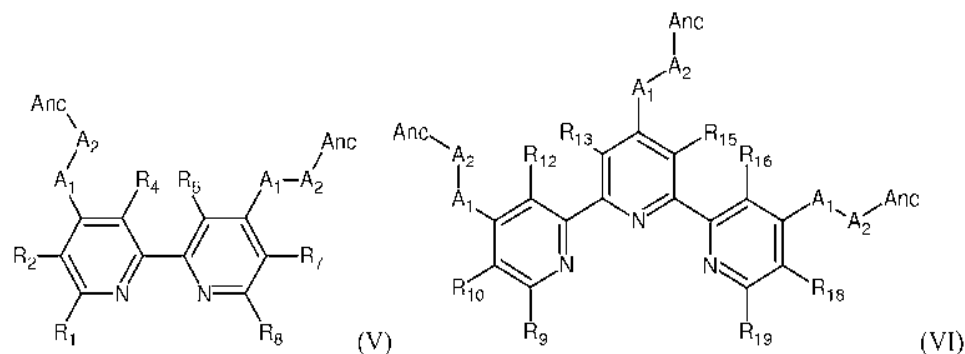
여기서 A_1 및 A_2 는 상기 A_z 와 같이 정의되고; 여기서 A_2 는 존재할 수도 있고 ($n=2$) 또는 존재하지 않을 수도 있으며($n=1$), 여기서, A_2 가 존재하지 않는 경우, 고정기 Anc는 직접적으로 A_1 에 연결되고; A_1 및 A_2 중 적어도 하나는 S, O 및 Se로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 가지는 방향족 고리를 포함하는 헤테로아릴이고;

[0077]

Anc는 상기과 같이 정의되고; R_{20} - R_{34} 는 독립적으로 상기 R_1 - R_{19} 와 같이 정의된다. 따라서, 치환체들 R_{20} - R_{34} 는 상기 구조식 (1)의 치환체들이거나 치환체들이 아닐 수도 있으며, 가장 바람직하게는 H이다.

[0078]

또한 더욱 바람직한 구체예에 따르면, 구조식 (I) 및 (II)의 화합물 각각은 아래 구조식 (V) 또는 (VI)의 화합물로부터 선택되고



[0079]

[0080]

여기서 A_1 및 A_2 는 상기 A_z 와 같이 정의되고; A_2 는 존재할 수도 있고 ($n=2$) 또는 존재하지 않을 수도 있으며 ($n=1$), A_2 가 존재하지 않는 경우, 고정기 Anc는 직접적으로 A_1 에 연결되고; A_1 및 A_2 중 적어도 하나는 S, O 및 Se로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 가지는 방향족 고리를 포함하는 헤테로아릴이다.

[0081]

Anc는 상기과 같이 정의되고; 여기서 R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_7 - R_{10} , R_{12} , R_{13} , R_{15} , R_{16} , R_{18} 및 R_{19} 는 상기 R_1 - R_{19} 와 같이 정의된다. 따라서, 이들 치환체들은 상기 구조식 (1)의 치환체들이거나 치환체들이 아닐 수도 있다.

[0082]

상기 구조식 (III)-(VI)의 화합물들의 한 구체예에 따르면, A_2 는 존재하지 않는다. 또다른 구체예에 따르면, A_1 및 A_2 는 구조식 (III)-(VI)의 화합물 각각에서 동일하다. 이는 A_1 이 A_2 와 동일함을 의미하는 것이 아니라, 경우에 따라 다를 수 있음을 의미한다.

[0083]

상기 나타낸 바와 같이, 치환체들 R_{51} - R_{143} 은, 적용가능한 한, 서로 독립적으로, H, 할로젠, 및 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{20} 탄화수소로부터 선택된다.

[0084]

바람직한 구체예에 따르면, 상기 탄화수소는 0-15개, 바람직하게는 0-10개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{15} 탄화수소; 바람직하게는 0-10개, 바람직하게는 0-5개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_{10} 탄화수소; 더욱 바람직하게는 0-5개의 헤테로원자를 보유하는 C_1 - C_5 탄화수소이다.

[0085]

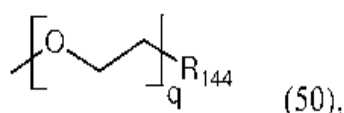
바람직한 구체예에 따르면, R_{51} - R_{75} 를 포함하는, R_{51} - R_{143} 탄화수소는 독립적으로 알킬, 알켄일, 알킨일, 및 아릴로부터 선택되며, 여기서 상기 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴은 선형, 가지형 또는 고리형일 수 있으며, 선택적으로 추가 치환될 수 있다. 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, O, S, N에서 선택된 헤테로원자는, 탄화수소 구조 내부에 제공될 수 있다. 헤테로원자는 또한 작용기의 형태로 제공될 수도 있다. 상기 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴에서 탄소의 수는 상기 전체적인 탄화수소에 대해 정의한 것과

같다. 물론, 탄화수소가 알켄일 또는 알킨일인 경우, 탄화수소는 2개 이상의 탄소를 포함하며, 탄화수소가 아릴인 경우, 적어도 4개의 탄소(헤테로아릴) 또는 적어도 6개의 탄소(페닐)를 포함한다.

[0086] 한 구체예에 따르면, 본 명세서에서 언급되는 헤테로원자는 할로젠, 특히 F, Cl, Br, 및 I; O, S, Se, N, P, As, Si, B, 그리고 금속들로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 헤테로원자는 할로젠, O, S, Se, 및 N 및 할로젠, 더욱더 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택된다.

[0087] 한 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 독립적으로 H, 할로젠, -CN 및 알킬로부터 선택되고, 여기서 상기 알킬은 선형, 가지형 또는 고리형일 수 있으며, 추가 치환될 수도 있으며 하나 또는 그 이상의 헤테로원자, 예를 들면, O, S 및/또는 N을 포함할 수 있고, 여기서 상기 알킬은 부분적으로 또는 전체적으로 할로젠화된 것일 수 있다. 상기 알킬에서 탄소의 수는 바람직하게는 전체 탄화수소에 대해 정의된 바와 같다.

[0088] 예를 들어, R_{51} - R_{143} 은 아래 구조식 (47)의 치환체들로부터 선택될 수 있으며:



[0089]

[0090] 여기서 q는 1-7의 정수이고 R_{144} 는 H로부터 그리고 C_1 - C_5 알킬로부터 선택된다.

[0091] 또다른 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 H, 할로젠, 본 명세서에 정의된 바와 같은 고정기, -CN (시아노), 및 C_1 - C_{10} 알킬, C_2 - C_{10} 알켄일, C_2 - C_{10} 알킨일 및 C_4 - C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되며, 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일은 선형, 가지형 또는 고리형일 수 있고, 상기 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴의 하나 또는 그 이상의 탄소들은 산소, 황 및 질소로부터 선택된 하나 또는 그 이상에 의해 치환될 수 있으며, 상기 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴의 수소 원자는 부분적으로 또는 완전히 할로젠으로 치환될 수 있고; 상기 아릴은 C_1 - C_5 알킬 및 C_2 - C_5 알켄일로 치환될 수 있으며, 상기 아릴은, C_4 아릴인 경우, 방향족 고리를 제공하기 위하여 고리 안에 O, S 및 N로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함한다.

[0092] 또다른 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 독립적으로 H; 할로젠; -CN (시아노); C_1 - C_5 알킬; $-\text{NR}_{145}\text{R}_{146}$; $-\text{R}_{147}\text{-N-R}_{145}\text{R}_{146}$ 에서 선택되는데; 여기서 R_{145} 및 R_{146} 은 H 및 C_1 - C_5 알킬로부터 선택되고, R_{147} 은 C_1 - C_5 알코-디일(alk-diy1); C_1 - C_5 알콕실; $-\text{R}_{147}\text{-O-R}_{148}$ 이고, R_{147} 은 상기 정의한 바와 같고, R_{148} 은 C_1 - C_5 알킬이고; 티오알킬로부터 온 것이다. 더욱 바람직한 한 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 독립적으로 H 또는 할로젠이다.

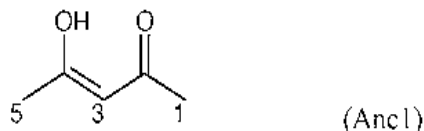
[0093] 또다른 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 독립적으로 H, 할로젠, -CN(시아노), C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕실로부터 선택된다. 더욱 바람직한 한 구체예에 따르면, R_{51} - R_{143} 은 독립적으로 H 또는 할로젠에서 선택된다.

[0094] 바람직하게는 적용가능한 한 R_{51} - R_{143} 중 하나, 여러개 또는 모두는, H이다.

[0095] 한 구체예에 따르면, 고정기(Anc)는 $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{P}(\text{R}_{100})\text{O}_2\text{H}$ (포스핀산), $-\text{SO}_3\text{H}_2$, $-\text{CONHOH}^-$ 아세틸아세토네이트, 전술한 것들의 탈양성자화 형태, 상기 탈양성자화 형태의 염, 및 Π -전도성을 가지는 킬레이트기에서 선택되며 여기서 R_{100} 은 1 내지 20개의 탄소 및 0-20개의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소이고, 상기 탄화수소는 상기 포스핀산 그룹의 P 원자에 탄소 원자에 의해 공유적으로 결합되고; R_{100} 은 고정기 Anc를 이동시키는 바이- 또는 폴리피리딘 리간드에 공유적으로 연결될 수도 있다. 예를 들어, 치환체 R_{100} 은 부분 Az에 공유적으로 결합될 수 있다. 바람직하게는 R_{100} 은 0-10개의 헤테로원자를 가지는 C_1 - C_{10} 이고, 예를 들면, 0-6개의 헤테로원자를 포함하는 C_1 - C_6 탄화수소이다. R_{100} 은, 예를 들면, 치환된 또는 비치환된 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴로부터 선택될 수 있으며, 알킬, 알켄일, 알킨일 및 아릴 중의 탄소들은 O, N, 및 S로부터 선택된 헤테로원자에 의해 치환될 수도 있으며, 상기 알킬, 알켄일, 및 알킨일은 선형, 또는 가지형 및/또는 고리형 화합물일 수 있다.

[0096] 고정기의 한 예는 아래 구조식 (Anc1)의 아세틸아세토네이트이며, 여기서 Anc1은 이를 공유 결합에 의해, 구조식 (Anc1)의 화합물의 탄소 1, 3, 또는 5, 바람직하게는 탄소 3으로부터 선택된 탄소에 보유시키는(carrying) 종결

부분 An에 연결된다:



[0097]

[0098]

당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 고정기 Anc1의 케토 및 엔올 토토머 형태가 용액에 함께 존재하므로, 이들은 모두 본 발명에 포함된다.

[0099]

상기 고정기의 탈양성자화 형태의 염은 유기 또는 무기 양이온의 염으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 이러한 염은 상기 화합물의 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ 또는 암모늄 염으로부터 선택된다. 종종 사용되는 암모늄 화합물의 예는 테트라부틸-암모늄이다.

[0100]

중요하게는, 단일 피리딘 화합물에 존재하는 고정기, 예를 들어, 구조식 (III) 및 (VII)의 바이피리딘 화합물에 있는 두 개의 고정기는 상이할 수 있다. 더욱이, 단일 피리딘 화합물에 존재하는 고정기는 상이하게 양성자화되거나, 탈양성자화될 수 있거나, 및/또는 탈양성자화된 고정기의 유기 또는 무기 염의 형태로 제공될 수 있다.

[0101]

한 구체예에 따르면, 바이- 또는 터피리딘 화합물의 적어도 하나의 고정기는 양성자화되어 있으며, 다른 고정기는 탈양성자화 되어 있는데, 예를 들어, 음으로 하전된 작용기로서 또는 양으로 하전된 유기 화합물 또는 금속의 염으로서 제공된다.

[0102]

바람직한 구체예에 따르면, 고정기는 독립적으로 카르복실릭 애시드 ($-COOH$), 이들의 탈양성자화 형태 및 이들의 염으로부터 선택된다.

[0103]

Π -전도성을 가지는 킬레이트 고정기의 예는 옥심, 다이옥심, 하이드록시퀴놀린, 살리실레이트, 및 α -케토-엔올레이트기가 있다.

[0104]

한 구체예에 따르면, 구조식 (1)의 치환체는 하나 또는 그 이상, 예를 들어, 두 개의 고정기 Anc를 포함한다. 예를 들어, n 이 1인 경우, 구조식 (1)의 개별 치환체 A_1 은 두 개의 고정기 Anc를 보유할 수 있다. 또다른 예에 따르면, n 이 2인 경우, 구조식 (1)의 개별 치환체 A_1 및 A_2 는 각각 하나의 고정기 Anc를 포함할 수 있으며 또는 구조식 (1)의 개별 치환체 A_2 는 두 개의 고정기를 포함할 수 있다.

[0105]

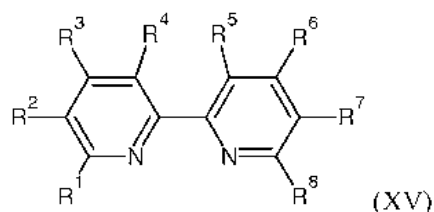
그러므로 본 발명은 본 발명의 하나 또는 그 이상의 피리딘 화합물, 특히, 하나 또는 그 이상의 고정 리간드로서 사용하기 위한 피리딘 화합물을 포함하는 염료를 제공한다. 고정 리간드는 선택된 염료에, 예를 들어, 반도체 표면에 염료를 결합시키기에 적합하다.

[0106]

본 발명의 염료는 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 구조식 (XI), (XII) 또는 (XIII)을 가진다.

[0107]

본 발명의 염료의 한 구체예에 따르면, 리간드 L_2 는 아래 구조식 (XV)의 피리딘 화합물 중에서 선택될 수 있으며:



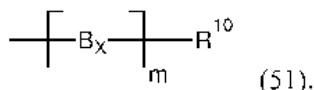
[0108]

[0109]

여기서 치환체들 R^1-R^8 은, 서로 독립적으로, H, 할로젠, 및 0 내지 20개의 헤테로원자를 포함하는 C_1-C_{20} 탄화수소로부터 선택된다.

[0110]

한 구체예에 따르면, R^1-R^8 중 하나 또는 그 이상은, 서로 독립적으로, 아래 구조식 (51)의 치환체들로부터 선택되고:



[0111]

[0112]

m은 1-10의 정수이고, X는 1, ..., m의 정수 그룹 중 하나의 정수이고, 임의의 B_x는 m개의 연속한 부분들 B 중 X 번째 부분을 나타내고, 임의의 B_x는 임의의 다른 B_x와 상이할 수 있으며;

[0113]

구조식 (XV)의 화합물의 R¹-R⁸ 중 둘 이상이 구조식 (51)의 치환체인 경우, 이러한 치환체 중 임의의 m은 또다른 이러한 구조식 (51)의 치환체와 동일하거나 상이할 수 있으며 임의의 B_x는 이러한 구조식 (51)의 또다른 치환체 각각의 B_x와 상이할 수 있으며; 임의의 B_x는 독립적으로 C₄-C₂₀ 아릴로부터 선택되고, 상기 아릴은 치환체 R₁₀ 이외에도, 추가 치환되거나 추가 치환되지 않으며, 상기 아릴은 0-5개의 헤테로원자를 포함하고; B_x가 C₄ 아릴인 경우, 이것은 상기 아릴을 제공하기 위하여 방향족 고리안에 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하며, 여기서 임의의 B_x는 또한 치환된 또는 비치환된 비닐렌 (---CH=CH---) 및 에틴일렌 ($\text{---C}\equiv\text{C---}$)에서 독립적으로 선택될 수 있고; R¹⁰은 독립적으로 H, 할로젠, 및 1-20개의 헤테로원자를 포함하는 C₁-C₂₀ 탄화수소로부터 선택된다.

[0114]

바람직한 구체예에 따르면, R¹⁰은 독립적으로 치환체들 R₅₁-R₁₄₃에 정의된 바와 같다.

[0115]

한 구체예에 따르면, 임의의 B_x는 독립적으로 상기 상세히 정의된 바와 같이, 상기 구조식 (2)-(29) 및 (25-37)의 부분들로부터 선택된다. 한 구체예에 따르면, B_x는 독립적으로 상기 정의된 A_z와 같다.

[0116]

한 구체예에 따르면, R¹-R⁸ 및 R₁₀은 상기 R₅₁-R₁₄₃과 같이 정의된다.

[0117]

한 구체예에 따르면, 치환체들 R¹-R⁸은, 서로 독립적으로, H, 할로젠으로부터, 그리고 구조식 (XV)의 바이피리딘 리간드의 π-시스템에 공액된 π-시스템을 포함하는 치환체들로부터 선택된다. 바람직하게는, 치환체들 R₁-R₈은, 서로 독립적으로, H로부터, 그리고 치환된 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알켄일로부터 그리고 치환된 또는 비치환된 아릴로부터 선택되며, 0-10개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 알켄일은 아릴로 치환될 수 있으며 그 역도 가능하다. 아릴 및/또는 알켄일은 모두 예를 들어, 알콕실 및/또는 폴리에테르로 치환될 수 있다.

[0118]

한 구체예에 따르면, 리간드 L₂는 WO 2006/010290A1 (페이지 6-8)에 정의되고 개시된 바와 같이 피리딘 리간드 (a), (b), (c), (d), (g), (h), (i), 또는 (j)에 대응한다. 바람직하게는, 구조식 (XV)의 바이피리딘 리간드는 WO 2006/010290의 구조식 (a) 또는 (a')의 리간드이다 ((a')에 관해, 8페이지 참조).

[0119]

본 발명의 화합물은 유기금속 화합물에서, 특히 염료에서 리간드로서 유용하다. 그러므로 본 발명은 또한 유기금속 화합물, 특히, 본 발명의 화합물을 포함하는 염료를 포함한다. 본 발명의 염료는 광전자 소자 및/또는 전기화학 소자에서 감응성 염료로서 사용될 때 유리한 성질을 가진다. 특히, 본 발명의 염료는 광전 변환 소자, 예를 들어, 태양광 전지 및/또는 태양 전지 (이들 용어는 동일한 것으로 고려됨)에서 감응성 염료로서 사용될 때 유리한 성질을 가진다. 바람직하게는, 본 발명의 염료는 염료-감응형 태양 전지 (DSCs)의 감응성 염료로서 사용된다.

[0120]

본 발명은 또한 구조식 (I) 또는 (II)의 화합물 및/또는 상기 설명된 이러한 화합물의 구체예들의 화합물, 및/또는 상기 화합물을 포함하는 유기금속 화합물을 리간드로서 포함하는 광전 변환 소자를 고려한다. 바람직하게는, 광전 변환 소자는 상기 본 명세서에 정의된 바와 같은 감응성 염료, 특히 구조식 (XI) 내지 (XIII)의 염료로부터 선택된 염료를 포함한다.

[0121]

바람직하게는, 상기 광전 변환 소자는 재생 전지, 바람직하게는 재생 DSC이다.

[0122]

도 21 및 22는 본 발명의 염료-감응형 태양 전지의 구체예를 보여준다.

[0123]

본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 광전 변환 소자는 광 흡수 층 (3)을 포함하며, 이러한 광 흡수층은 반도체 물질(4) 및, 이러한 반도체 물질 위에 흡수되며, 본 발명에 따른 염료를 포함하는 염료층(5) 및/또는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 염료(5)를 포함한다.

[0124]

한 구체예에 따르면, 본 발명의 DSC는 하나 또는 두 개의 투명한 기재층 (1), 전도층 (2), 광 흡수층 (3), 전하 수송층 (6) 및 상대 전극 (7)을 포함한다. 상기 전도층(2), 상기 광 흡수층 (3), 상기 전해질 층(6) 및 상기 상

대 전극 (7)은 바람직하게는 이러한 순서로, 예를 들어, 두 개의 투명한 기재층 (1) 사이에 연결된다. 상기 반도체 나노입자층 (4)은 바람직하게는 상기 전도층(2)과 전기적으로 연결되고 상기 염료층 (5)는 상기 전하 수송층 (6)과 전기적으로 접촉되어 있다.

[0125] 한 구체예에 따르면, 광전극은 하나 또는 두 개의 반도체 물질 막 또는 층들, 예를 들어, 하나 또는 두 개의 메조스코픽 다공성 막들, 층들을 포함한다. 바람직한 반도체 물질의 한 예는 TiO_2 이다. 예를 들어, 상기 소자는 단일 메조스코픽, 다공성 반도체 물질층을 포함하는 및/또는 구성되는 광전극을 포함한다. 단일층은 $\leq 10\mu m$, 바람직하게는 $\leq 8\mu m$, 더욱 바람직하게는 $\leq 6\mu m$ 그리고 가장 바람직하게는 $\leq 5\mu m$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0126] 바람직하게는, 반도체 물질 (4)은 광전극의 적어도 일부를 제공한다. 광전극은 바람직하게는 나노결정질의 다공성 반도체 물질층을 포함하는데, 상기 다공성 층은 20 보다 큰, 바람직하게는 200 보다 큰 그리고 1000 보다 훨씬 더 큰 거칠기 인자(roughness factor)로 특징된다. 바람직하게는, 광전극은 광양극(광양극)이다. 광전극 및 상대 전극은 바람직하게는 지지 기재 (1), 예를 들어, 투명 유리 또는 플라스틱 위에 제공되는데, 이들 지지 기재들 중 적어도 하나는 투명하다.

[0127] 본 발명에 적합한 전극 (광전극 및 상대 전극) 물질, 및 전해질은 EP 1507307, W02006/010290, W02007/093961, 및 그 외 많은 문헌들에 공개되어 있다. 전기 전도성 전하 수송물질을 함유하는 소자들은 W02007/107961에 공개되어 있다. 상기 문헌들에서, 이러한 소자들의 제작방법 또한 공개되어 있다. EP 1507307의 도 1에, 본 발명의 가능한 구조의 소자의 한 구체예가 공개되어 있다. 8페이지, 10째줄 내지 9 페이지 51째줄에, 본 발명에 포함되는 소자들의 준비에 관한 일반적인 정보 및 적합한 물질이 공개되어 있다. 물론, 본 발명은 이들 참고문헌에 공개된 소자들에 제한되는 것은 아니다.

[0128] 본 발명은 아래 실시예에 의해 설명되는데, 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0129] 실시예

[0130] 실험

[0131] 25°C에서 *Bruker* AMX 500 (1H NMR: 500 MHz, ^{13}C NMR: 125 MHz) 또는 *Avance* 400 분광기 (1H NMR: 400 MHz, ^{13}C NMR: 100 MHz)에 NMR 스펙트럼을 기록하였다. 화학적 편이값 (δ)은 국제 표준과 같이 잔여 용매 양성자 (DMSO- d_6 : 1H δ = 2.5 ppm 및 ^{13}C δ = 39.4 ppm)를 사용하여 백만분율(ppm)로 표현한다. 용점은 *BuchiB-545* 장치를 이용하여 결정하였다. 원소 분석은 *Elementar Vario EL* (University of UIm)에서 실시하였다. ESI 및 EI 질량 스펙트럼은 *micromass ZMD*에서 또는 *Bruker Daltonics Reflex III*의 *VarianSaturn 2000* GC-MS, MALDI-TOF에서 기록하였다. 광학적 측정은 *Merck Uvasol*급 용매를 사용하여 1 cm 큐벳에서 실시되었으며, 흡수 스펙트럼은 *Perkin Elmer Lambda 19* 분광기에서, 그리고 형광 스펙트럼은 *Perkin Elmer LS 55* 분광기에서 기록되었다. 순환형 전압전류법 실험은 백금 작업 전극, 백금 와이어 상대 전극, 및 Ag/AgCl 기준 전극을 가지고 있는 3전극 단일-구획 전지에서 컴퓨터-제어 *EG&G PAR 273* 포텐쇼멧을 사용하여 실시하였다. 모든 전위들은 내부적으로 페로센/페로세늄 쌍을 기준으로 하였다.

[0132] 실시예 1 : 4,4'-디(티오펜-2-일)-2,2'-바이피리딘 (1)

[0133] 10 mL의 탈기된 건조 톨루엔:THF (2:1)에서 용해시킨 4,4'-디브로모-2,2'-바이피리딘 (2 g, 6.36 mmol), 트리부틸스틸릴 티오펜 (5.7 g, 15.28 mmol)의 혼합물에 $Pd(PPh)_3Cl_2$ (134 mg, 191 μmol) 및 CsF (4.84 g, 31.8 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 110°C에서 8h 동안 가열하였다. 반응 완결은 TLC로 체크하였다. 감압하여 용매를 제거하였으며 미정제 생성물을 1:1 (v/v) 비율의 헥산:DCM 혼합물로 용리하는 컬럼 크로마토그래피 (basic Al_2O_3)로 정제하였다. 용매의 증발 후 (1) (1.93 mg, 6.03 mmol, 95%)이 무색 고체로서 얻어졌다. M.p. >250°C; 1H NMR: (d_6 -DMSO, 400 MHz) δ ppm: δ ppm 7.25 (t, 1H), 7.78 (d, J = 4.97 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 3.32 Hz, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.72 (d, J = 5.13 Hz, 1H). ^{13}C NMR: (d_6 - DMSO, 100 MHz) δ ppm: 115.89, 119.85, 126.64, 128.43, 128.95, 140.25, 141.66, 150.10, 155.59. $C_{18}H_{12}N_2S_2$ 에 대한 원소 분석: 계산. C, 67.47; H, 3.77; N, 8.74%; 발견됨: C, 67.52; H, 3.81 %; N, 8.71%.

[0134] 실시예 2: 5,5'-(2,2'-바이피리딘-4,4'-디일)디티오펜-2-카르복실릭 애시드 (2)

[0135] -78℃의 60 mL의 건조 THF에서의 *n*-BuLi (4.29 mL, 6.87 mmol, *n*-헥산에서 1.6 M) 용액에 디이소프로필아민 (759 μ l, 7.5 mmol)을 방울방울 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분간 교반한 후 10분간 실온으로 따뜻해지게 하고, -78℃로 재냉각시켰다. 100 mL THF에 용해시킨 (1) (1 g, 3.12 mmol)을 서서히 첨가하였으며, 반응 혼합물을 30분간 교반하였다. 또다른 플라스크에 드라이 아이스를 넣은 후 캐놀라를 통해 반응 플라스크로 CO₂를 발포시켰다. 백색 고체가 침전되었다. 여기에 1M HCl을 서서히 첨가하여, pH를 ~5로 만들었다. 이 고체를 여과시키고 물과 메탄올로 행구었다. 고온의 DMSO로부터 재결정화시켜, 원하는 생성물 (2) (도 1)를 백색 고체로서 얻었다 (892 mg, 2.2 mmol, 78%). M.p. >300℃; ¹H NMR: (d₆-DMSO, 400 MHz) δ ppm: 7.81 (d, J = 3.89 Hz, 1H), 7.88 (dd, J = 5.02, 1.69 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 3.93 Hz, 1H), 8.66 (d, J = 1.43 Hz, 1H), 8.81 (d, J = 5.20 Hz, 1H); ¹³C NMR: (d₆-DMSO, 100 MHz) δ ppm: 116.22, 119.88, 126.44, 133.45, 140.56, 145.68, 149.79, 155.47, 161.63, 169.08. C₂₀H₁₂N₂O₄S₂에 대한 원소 분석: 계산. C, 58.81; H, 2.96; N, 6.86%, 발견: C: 58.91; H: 2.93; N: 6.81%.

[0136] 실시예 3: Ru(5,5'-(2,2'-바이피리딘-4,4'-디일)디티오펜-2-카르복실릭 애시드)(4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘)(NCS)₂ (3)

[0137] RuCl₂(*p*-시멘)₂ (112.4 mg, 0.184 mmol) 및 dnbpy (150 mg, 0.367 mmol)를 슐랭크 튜브에 넣고 건조 DMF (30 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 아르곤 하에 4시간 동안 연속 교반하면서 60℃로 가열하였다. 후속적으로, dtcbpy (150 mg, 0.367 mmol)를 이 반응 플라스크에 첨가하고, 반응 혼합물을 140℃의 암실에서 4 h 동안 환류시켰다. 마지막으로, 과량의 NH₄NCS (837 mg, 11.0 mmol)를 상기 반응 혼합물에 첨가하고 추가 4 h 동안 환류를 계속하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며, 진공하에 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 상기 플라스크에 물을 첨가하고, 흡입 여과에 의해 소결 유리 도가니에 불용성 고체를 수집하였다. 상기 고체를 증류수 및 디에틸 에테르로 세척한 후 진공하에 건조시켰다. 미정제 착물을 수산화나트륨 메탄올 용액에 용해시키고 용리액으로 메탄올을 사용하여 Sephadex LH-20 컬럼 상에서 정제하였다. 수집된 주요 밴드를 농축시켜 두 개의 반쪽으로 나누고 한 부분을 신속하게 pH 3.2로 적정하여 화합물 (3a)를 분리하였다. 이후 두 번째 반쪽을 산성 메탄올 용액 (HNO₃)을 사용하여 서서히 pH 4.8로 적정하여 화합물 (3b)를 분리하였다. 침전된 (3a)를 흡입 여과에 의해 소결 유리 도가니에 수집하고 건조시켰다. ¹H NMR (d₄-MeOH, 400 MHz) δ ppm: 0.8 (t, 3H), 0.85 (t, 3H), 1.1-1.5 (m, 24H), 1.57 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.65 (t, 2H), 2.91 (t, 2H), 7.12 (dd, J = 5.76, 0.93 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 5.73 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 2.20 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 3.55 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 5.61, 0.96 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 3.53 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 3.84 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 3.90 Hz, 1H), 8.27 (dd, J = 5.91, 1.71 Hz, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 9.03 (s, 1H), 9.09 (d, J = 5.76 Hz, 1H), 9.16 (s, 1H), 9.26 (d, J = 5.91 Hz, 1H).

[0138] 실시예 4: Ru(비스[5,5'-(2,2'-바이피리딘-4,4'-디일)디티오펜-2-카르복실릭 애시드])(NCS)₂ (4)

[0139] RuCl₂(*p*-시멘)₂ (74 mg, 0.122 mmol) 및 dtbpy (200 mg, 0.489 mmol)를 아르곤으로 퍼지시킨 슐랭크 튜브에 넣고 건조 DMF (30 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 연속적으로 교반하면서 암실에서 145℃까지 5 h 동안 가열하였다. 후속적으로, 과량의 NH₄NCS (1.1 g, 14.6 mmol)를 반응 혼합물에 첨가하고 추가 4 h 동안 환류를 계속하였다.

[0140] 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 진공하에 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 상기 건조된 고체에 소량의 물을 첨가하고 소결 유리 도가니에서 흡입 여과에 의해 여과시켰다. 상기 고체를 증류수 및 디에틸 에테르로 추가 세척한 후, 진공하에 건조시켰다. 이러한 미정제 착물을 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 첨가한 메탄올 용액에 용해시키고, 용리액으로서 메탄올을 사용하여 Sephadex LH-20 컬럼 상에서 정제하였다. 수집된 주요 밴드를 농축시킨 후 산성 메탄올 용액 (HNO₃)을 사용하여 pH 4.4로 서서히 적정하였다. 침전물 (도 3의 화

합물 (4))이 흡입 여과에 의해 소결 유리 도가니 상에 2TBA 염으로서 수집되었으며, 진공하에 건조시켰다. ^1H NMR ($\text{d}_4\text{-MeOH}/\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz) δ ppm: 0.9 (t, 12H), 1.29 (m, 8H), 1.52 (m, 8H), 3.2 (t, 8H), 7.38 (dd, $J = 6.11, 1.88$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 3.76$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 6.13$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 3.63$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 3.94$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 3.87$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 5.97, 1.77$ Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 9.14 (s, 1H), 9.31 (d, $J = 5.96$ Hz, 1H). $\text{C}_{74}\text{H}_{94}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_6 \cdot 1[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 원소 분석: 계산. C, 50.97; H, 5.16; N, 7.17%, 발견. C, 51.12; H, 4.44; N, 7.15%.

[0141] 실시예 5 : 일반적인 소자 제작

[0142] 전지는, 20 nm 크기의 TiO_2 아나타제형 나노입자로 된 7 μm 두께 투명층으로 이루어진 메조스코픽 TiO_2 막, 그리고 그 위에 400 nm 크기의 TiO_2 로 된 5 μm 두께의 두번째 산란층이 포개져 있다. 이중층 막들을 520°C로 가열 하였으며 30분간 소결시킨 후, 80°C로 냉각시켰다. 상기 전극을 아세토니트릴/터-부틸 알콜-혼합물 (부피 비:1:1)에서 10% DMSO를 함유하는 염료 용액 (150 μm)에 16시간 동안 침적시켰다. 상기 소자들은 Z946으로 코팅화된 낮은 휘발성의 전해질을 사용하여 제작되었다. 상기 Z946 전해질은 용매로서 3-메톡시프로피오니트릴을, 그리고 용질로서, 1.0 M의 1,3-디메틸이미다졸리움 요오다이드 (DMII), 0.15 M의 I_2 , 0.5 M의 n-부틸벤즈이미다졸 및 0.1 M 구아니디늄티오시아네이트(GuNCS)를 함유한다. 상기 전지를 25 μm -두께의 투명한 Surlyn 고리 (DuPont 사)를 사용하여 130°C에서 15초 동안 상대 전극 (FTO 유리, $15 \Omega \text{ cm}^{-2}$, 450°C에서 15분간 화학적으로 침전된 백금 용액으로 코팅됨)에 대해 밀봉시켰다. 상기 전지는 상대 전극에 이미 뚫려있는 구멍을 통해 전해질로 채워졌다. 그 후 그 구멍을 전해질 누출을 피하기 위하여 Byne1 디스크 및 얇은 유리로 밀폐시켰다.

[0143] 실시예 6-14: 실시예 3의 염료 3을 사용하여 얻은 결과들

[0144] 소자 제작:

[0145] TiO_2 입자들의 이중 또는 단일 박층을 보유하는 염료 감응형 태양 전지(DSC)를 제조하였으며 공-흡착 화합물들과 함께 또는 공-흡착 화합물들 없이 상이한 염료로 코팅시켰다.

[0146] 20 nm의 TiO_2 입자들로 이루어진 5.5 및 3.3 μm 두께의 투명층들을 플루오르-도핑된 SnO_2 (FTO) 전도성 유리 전극 상에서 스크린 프린트하였다.

[0147] TiO_2 입자들의 이중층 막 (7+5 μm)은 먼저 플루오르-도핑된 SnO_2 (FTO) 전도성 유리 전극 상에서 20 nm TiO_2 입자들 7 μm 를 스크린 프린팅한 후, 400 nm의 광 산란 아나타제 입자들로 된 5 μm 두께의 제 2 층으로 코팅함으로써 제조하였다.

[0148] TiO_2 막의 제조에 관한 세부사항은 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 14336에 의해 이미 설명된 바 있다.

[0149] TiO_2 막들은 먼저 500°C에서 30분간 소결된 후, 대기중에서 약 80°C로 냉각된다. 그 후, TiO_2 막 전극들을 실온에서 16 h 동안 10% DMSO와 아세토니트릴 및 tert-부틸 알콜 (부피비, 1:1)의 혼합물에서 공흡착제와 함께 그리고 공흡착제 없이 염료 용액(150 μm)에 담가 염료를 흡착시킨다. 그 후, 상기 막들을 아세토니트릴로 세척하고 대기 흐름에 의해 건조시켰다.

[0150] 상기 실시예 5에서 설명한 바와 같이 전지들을 상대 전극에 대해 밀봉시키고 저-휘발성 Z946 전해질 용액을 공급하였다.

[0151] 다양한 염료-감응형 태양 전지의 광전 특징들은 아래 표 3에 자세하게 나타나있으며 도 7-16에 추가로 설명된다.

[0152] 표 1: 본 발명 및 선행 기술의 DSCs의 구조 및 광전 특성들.

표 1

실시예	TiO ₂ 막	염료	공흡착제	V _{OC} (V)	J _{sc} ¹	FF	효율 (%)	IPCE 최대 (%)	λ _{최대} (nm)
6	이중	3a	-	0.678	13.7	0.71	6.6	58.8	530
7	(7+5μm)	3b	-	0.709	14.8	0.72	7.6	60.1	550
8	이중	3b	-	0.709	14.8	0.72	7.6	60.1	550
9	(8.5-5 μm)	3b	DINHOP ² (4:1)	0.732	14.9	0.72	8.0	63.8	550
10		3b	GBA ³ (1:1)	0.778	12.9	0.74	7.5	65.1	550
11	단일 박막	Z907 ⁴	GBA ³ (1:1)	0.800	11.1	0.74	6.6	73.8	520
12	(5μm)	3b	GBA ³ (1:1)	0.744	12.7	0.73	7.0	62.5	520
13	단일 박막	Z907 ⁴	GBA ³ (1:1)	0.810	8.9	0.74	5.4	70.7	520
14	(3 μm)	3b	GBA ³ (1:1)	0.753	10.5	0.71	5.7	66.6	540

[0153]

[0154]

1) (mA/cm²); 2) DINHOP = 비스-(3,3-디메틸-부틸)-포스피닉 애시드; 3) GBA=4-구아니디노 부티릭 애시드는 Fluka사로부터 얻었다; 4) 선행 기술의 염료는 [시스-RuLL'(SCN)₂] (L = 4,4'-디카르복실릭 애시드-2,2'-바이피리딘, L' = 4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘).

[0155]

DINHOP (비스-(3,3-디메틸-부틸)-포스피닉 애시드)의 합성:

[0156]

Buchi 반응기 (10ml)에서 3, 3-디메틸부텐 (4.00g, 47.5 mmol)에 하이포포스포러스 애시드 (aq. 50%) (0.80 g, 11.9 mmol) 및 디-tert.-부틸퍼옥사이드 (무용매, 0.30g, 2.4mmol)를 첨가하고, 135℃로 가열하고, 22시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과시키고, 고체를 물로 두 번 그리고 약간의 아세톤으로 철저히 세척하였다. n-헥센으로부터의 재결정화는 1.01 g (73%)의 비스-(3,3-디메틸-부틸)-포스피닉 애시드를 산출하였다. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.92 (18H, s), 1.49 (4H, m), 1.64 (4H, m), 9.15 (1H, br) 31P NMR (CDCl₃) δ ppm: 62.8 (s), HR-MS m/z 235.1821 (C₁₂H₂₇O₂P).

[0157]

실시예 8-14에 관한 결론

[0158]

특히 표 1의 비교 실시예 11-14 (도 13-16)로부터 알 수 있는 것과 같이, 본 발명의 염료 (3b)는 놀랍게도 염료가 3 또는 5 μm의 TiO₂ 박막에 제공되는 경우 선행 기술의 염료 Z907 ([시스-RuLL'(SCN)₂] (L = 4,4'-디카르복실릭 애시드-2,2'-바이피리딘, L' = 4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘)]보다 더 높은 변환 효율(Eff.(%))을 가진 소자를 만들어낸다.

[0159]

이러한 높은 변환 효율은 (표 1에서 7%, 실시예 12; 5.7% 실시예 14) 이러한 TiO₂ 박막들 (각각 5 및 3 μm) 상에서의 Ru-염료에 있어 매우 놀랍다. 특히, 실시예 12 및 14의 전지에서, J_{sc} 값들은 각각 14.4% 및 18%이며, 이는 선행 기술의 염료를 사용하는 비교 실시예 11 및 13의 전지들에서보다 높다.

[0160]

이러한 결과들은 흡수 스펙트럼에서의 적색 편이 및 물 흡광 계수의 증가로 인하여, 본 발명의 염료들이 TiO₂ 박막을 가지는 선행 기술의 염료들에 비해 더 우수한 성능을 가짐을 보여준다. 이러한 접근은 티타니아 초박막을 사용하고 증가된 전환 효율을 가지는 효율적인 전색체 감응제를 고안할 수 있게 한다.

[0161]

실시예 15-17: 소자 안정성 시험

[0162]

실시예 8-10에서 얻은 소자들을 60℃ 1000 h 동안 가시광선-소킹 (1 sun; 100 mW/cm²) 처리하였다.

[0163]

그 결과들은 도 12 및 아래 표 2에서 볼 수 있다. 화합물 (3b) 염료를 가지는 소자들은 탁월한 안정성을 나타냄

을 알 수 있다.

표 2: 1000 시간 동안 완전한 태양광에 노출시킨 후, 실시예 8-10의 DSCs (표 1)

표 2

실시예	염료	공흡착제	EL	상태	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	효율 (%)	안정성 (%)
15	3b	-	Z946	최종	0.648	14.2	0.74	6.8	90
16	3b	DINHOP (4:1)	Z946	최종	0.660	16.0	0.73	7.7	98
17	3b	GBA (1:1)	Z946	최종	0.710	15.0	0.74	7.9	106

실시예 18-21 : 2 μ m의 메조다공성 TiO₂ 막 상에 본 발명의 염료를 보유하는 염료 감응형 고체상 태양 전지

소자 제작:

고체상 소자 제작에 있어, 홀-전도체 (스파이로-OMeTAD)와 고도로 도핑된 FTO 층 사이의 직접적인 접촉으로부터 발생하는 전자-홀 재조합을 방지하기 위하여 분무 열분해법을 사용하여 FTO 전도성 유리 기재 (LOF Industries, TEC 15 Ω /square, 2.2 mm 두께)를 얇고 치밀한 TiO₂ 층으로 코팅하였다. 전형적인 20 nm 직경을 가지는 TiO₂ 나노입자의 1.8 μ m 메조다공성 층을 상기 치밀층 상부에 닥터-블레이딩법으로 증착시켰다. TiO₂ 전극들을 디클로로메탄에 0.3 mM 염료 및 10 mM 케노(cheno)를 용해시킨 염료 용액에 5h 동안 담금으로써 염색시켰다. 스파이로-OMeTAD 용액 (클로로벤젠에서 137 mM)은 112 mM의 tert-부틸피리딘 및 21 mM의 Li[CF₃SO₂]₂N (고농축 아세트니트릴 용액으로부터 첨가됨)의 최종 농축물을 함유하였다. 마지막으로, 증발에 의해 금 접합 (gold contact) (100 nm)이 유기 반도체막 위에 증착되었다 (EDWARDS AUTO 500 마그네트론 스퍼터링 시스템).

결과 및 결론:

표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 홀 수송물질로서 스파이로-MeOTAD를 가지는 염료 (3b)는 메조다공성 TiO₂ 초박막을 사용하는 유사한 조건하에서 선행 기술의 염료 Z907에 비하여 우수한 태양광 성능을 제공하였다.

표 3: 산성-TiO₂, 2 μ m 막, 하룻밤 담금을 이용한 고체상 소자의 결과

표 3

실시예	조건	기재	Jsc	Voc (V)	FF	효율 (%)
18	3b	산성-TiO ₂	6.98	708.72	48.5	2.4
19	3b+GBA		9.15	776.32	45.6	3.2
20	3b+GBA	50nm	7.52	796	60	3.6
21	Z907+GBA	50nm	6	824.3	63.5	3.1

실시예 22: 실시예 4의 화합물 (4)에 관한 결과

화합물 (4)의 DMF에서의 전자 흡수 스펙트럼이 도 17에 도시되어 있으며 테이터는 아래 표 4에 요약되어 있다. 화합물 (4)는 300 내지 750 nm 영역에서 넓은 흡수 밴드를 보여주었다. 287 및 331 nm에서의 두 개의 고-에너지 밴드들은 리간드 내 (intra-ligand) π - π^* 전이로 인한 것이다. 화합물 (4)의 흡수 스펙트럼은 금속에서 리간드로의 전하 이동 전이 (MLCT)에 의해 특징지어진다. 563 nm에서 가장 낮은 에너지 MLCT 밴드는 28 nm인데, 이는 고정 리간드에서의 π -공액의 확장 및 증가된 HOMO 에너지 준위로 인해 표준 N719 감응제 (아래 참조)에 비하여 적색-편이되어 있다.

전술한 N719 염료는 시스-디(티오시아나토)-*bis*[2,2'-바이피리딘-4,4'-디카르복실릭 애시드]루테늄(II)의 비스-테트라부틸암모늄 (TBA) 염이며, (a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382. (b) Md. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska and M. Gratzel, J. Am.

Chem. Soc. 2005, 127, 16835를 참조하라.

[0176] 표 4: DMF에서 측정한 화합물 (4) 및 N719의 분광 및 전기화학적 데이터. (HOMO/LUMO 대. $\text{Fc}/\text{Fc}^+_{\text{vac}} = -5.1 \text{ eV}$)

표 4

[0177]

염료	$\lambda_{\text{흡수}}(\text{nm})$ ($\epsilon [\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{발광}}(\text{nm})$	$E^\circ_{\text{산화}}(\text{V})$	$E^\circ_{\text{적색1}}(\text{V})$	$E^\circ_{\text{적색2}}(\text{V})$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)
4	287(59000) 331(62300) 426(24800) 563(23200)	800	0.28	-1.86	-2.08	-5.33	-3.37	1.96
N719	312(47200) 388(13800) 535(13500)	800	0.39	-2.17	-	-5.38	-3.06	2.32

[0178] 표 5: 다양한 두께의 나노결정질 TiO_2 막 위에 흡착된 화합물 (4) 및 N719의, 충분한 태양광 강도하에서의 태양광 변수 비교

표 5

[0179]

염료	TiO_2 막 두께 (μm)	$V_{\text{oc}}(\text{V})$	$J_{\text{sc}}(\text{mAcm}^{-2})$	FF	$\eta(\%)$
4	3.3	0.68	12.2	0.74	6.1
	5.5	0.67	14.1	0.73	6.9
	7+5	0.66	15.8	0.73	7.6
N719	3.3	0.74	9.1	0.71	4.8
	5.5	0.72	12.5	0.70	6.3
	7+5	0.71	15.3	0.71	7.7

[0180] 중요하게는, 티오펜 단위체를 리간드로 삽입시킨 결과, N719 감응제와 비교하여 가장 긴 파장의 MLCT 밴드에 있어서 몰 흡광 계수의 72% 증가가 관찰되었다. 화합물 (4)의 방출 데이터는 298 K의 대기-평형 DMF 용액에서 저에너지 MLCT 흡수 밴드에서 여기시킴으로써 얻었는데, 800 nm에서 주간 방출 최대치를 보였다.

[0181] 화합물 (4)의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 순환 전압전류법에 의해 결정되었다 (표 4). 상기 착물은 0.28 V에서 산화파(oxidation wave)를 보여주었는데 (vs. Fc^+/Fc), 이것은 Ru^{II} 중심의 산화로 인한 것이다. 표준 N719 염료와 비교할 때, 금속 중심의 산화는 음극(cathode)으로 110 mV만큼 편이되어 있는데, 이에 의해 티오펜 삽입의 결과로서 새로운 리간드의 전자가 풍부(electron-rich character)한 특성을 나타낸다 -1.86 및 -2.08 V(vs. Fc^+/Fc)에서 두 개의 가역적인 환원파는 바이피리딘 리간드의 연속적인 1개의 전자 환원으로 인한 것일 수 있다. 화합물 (4)의 제 1 음극 전위는 N719의 음극 전위보다 310 mV 만큼 더 양의 값이다.

[0182] 여기된 상태의 감응제 산화 전위는 전자 전달 과정에서 중요한 역할을 한다. TiO_2 광양극(photoanode)의 의사 페르미 준위 및 I_3^-/I^- -계 전해질의 산화환원 준위는 각각 대략 -4.0 eV 및 -4.83 eV 대 진공에 위치하고 있다. 화합물 (4)의 HOMO 준위는 -5.33 eV에 위치하고 있으며, LUMO 준위는 -3.37 eV에 위치하고 있다. 전체적으로, 화합물 (4)의 HOMO-LUMO 밴드 갭 ($E_g=1.96 \text{ eV}$)은 N719 ($E_g=2.32 \text{ eV}$)와 비교할 때 대략 360 meV 더 작으며, 이것은 또한 흡수 스펙트럼의 적색-편이에 반영된다. 화합물 (4)의 LUMO 준위의 위치는 여기된 염료로부터 TiO_2 로의 능률적인 전자 이동을 촉진시키기 위하여 TiO_2 전도밴드보다 충분히 더욱 음이다. 한편, 화합물 (4)의 HOMO 준위는 염료 재생을 가능하게 하는 산화환원 매개체의 에너지 준위보다 충분히 더 아래에 있다.

[0183] 3.3 μm 의 투명한 TiO_2 박막에 흡착된 화합물 (4) 및 N719의 흡수 스펙트럼은 용액에서의 상응하는 스펙트럼과

유사한 특징들을 보여주었으나, 고정기와 TiO_2 표면의 상호작용으로 인한 약간의 적색-편이를 나타내었다 (도 18). 이러한 투명한 박막은 N719 및 화합물 (4)의 염료의 태양광 성능에 있어서의 차이점을 조사하기 위하여 사용되었다.

[0184]

단색의 입사 광자-전류 전환 효율 (IPCE)은 여기 파장의 함수로서 입사 광자들의 수로 나누어진, 외부 회로에서 빛에 의해 생성된 전자들의 수로서 정의된다. 도 19는 $3.3 \mu\text{m}$ 의 투명한 광양극 및 낮은 휘발성의 전해질을 함유하는 3-메톡시프로피오니트릴(MPN)을 가지는, 화합물 (4) 및 N719 염료의 DSSC 소자들을 사용하여 얻은 IPCE 스펙트럼을 보여준다. N719 및 화합물 (4)는 550 nm 에서 각각 67 및 74%의 IPCE 값을 보였으며, 화합물 (4)에 대해서는 연장된 적색 응답을 보인다. 표준 글로벌 AM 1.5 태양 조건하에서, 화합물 (4)의 감응형 전지는 12.2 mA cm^{-2} 의 단락회로 광전류 밀도(J_{sc}), 0.68 V 의 개방 회로 전압(V_{oc}), 및 0.74의 충전 인자 (FF)를 제공하는데, 이는 6.1%의 전체 전환 효율에 상응한다 (도 20). 이러한 높은 성능은 낮은 휘발성의 전해질과 조합된 $3.3 \mu\text{m}$ 의 TiO_2 박막 상에서의 Ru^{II} -염료로 인해 매우 흥미롭다. 유사한 조건하에서, N719 염료-감응형 전지는 고작 4.8%의 전체 전환 효율을 제공한다. 태양광 변수들은 표 5에 주어져있다. 화합물 (4) 감응제의 J_{sc} 값은 N719에 비해 34% 더 높다. 이러한 관찰 결과는 가시광선 영역에서의 적색-편이된 흡수 및 증가된 몰 흡광 계수와 일치하는 것이다.

[0185]

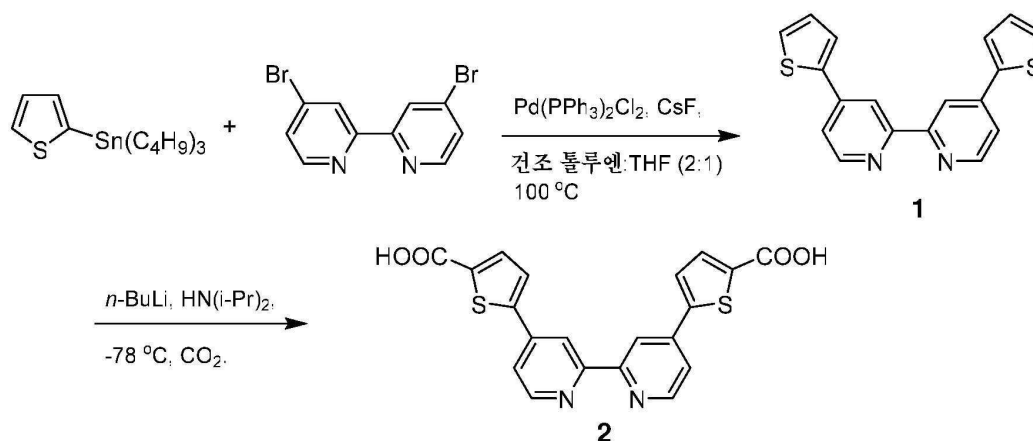
화합물 (4) 감응제와 함께 태양광 성능에 대한 나노결정질 TiO_2 막 두께의 영향을 3.3 및 $5.5 \mu\text{m}$ 의 막 두께를 사용하여 연구하였다. 추가적으로, $7 \mu\text{m}$ 의 투명층 및 $5 \mu\text{m}$ 의 산란층으로 이루어진 두꺼운 TiO_2 막을 시험하였다. 화합물 (4) 및 N719를 이용하는 해당 소자들의 상세한 태양광 변수들이 표 5에 주어져있다. 화합물 (4)에 대하여 막 두께를 3.3 으로부터 5.5 를 넘어 $7+5 \mu\text{m}$ 까지 증가시키는 것은 전류 밀도를 12.2 로부터 14.1 을 넘어 15.8 mA cm^{-2} 로 증가시키는 결과를 가져왔다. 결과적으로, 전체적인 전지 성능은 충분한 태양광하에서 6.1 로부터 7.6% 로 증가하였다. 보다 얇은 막을 사용하였을 때 화합물 (4)의 태양광 성능은 N719 소자를 능가하였던 반면, 이중층 막을 사용하였을 때는 그 성능이 거의 동일하였다는 점이 흥미롭다.

[0186]

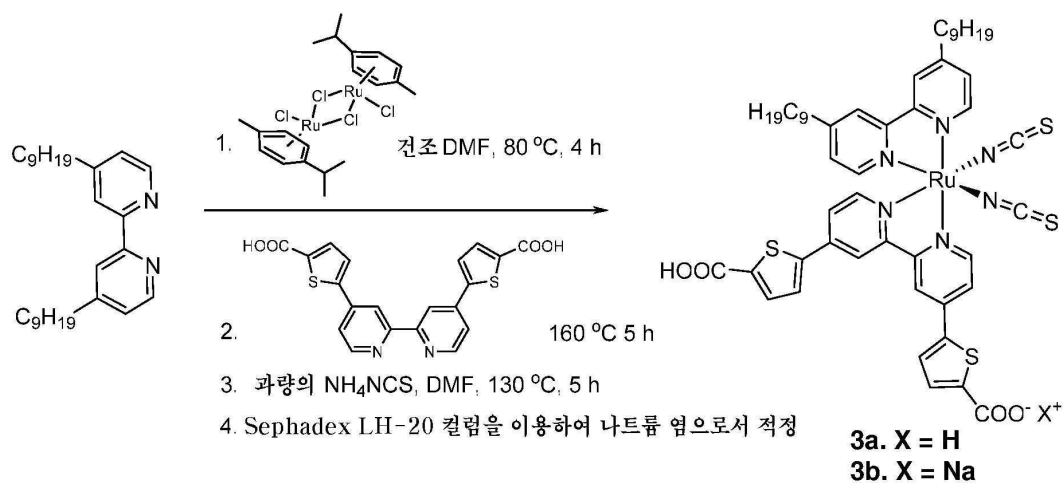
결론적으로, 우리는 새로운 고정 리간드, 5,5'-(2,2'-바이피리딘-4,4'-디일)-*bis*(티오펜-2-카르복실릭 애시드) 및 이의 루테늄 착화합물 (4)를 고안하고 합성하였다. 고정 리간드의 π -공액을 확장시키는 것은 증가된 몰 흡광 계수 및 적색 파장 영역에서의 향상된 스펙트럼 응답의 결과로서 박막에서의 소자 성능을 증가시켰다. 고정 부위에 티오펜을 함유하는 이러한 종류의 감응제는 종래에는 보고된 바 없었다. 이러한 접근은 증가된 태양광 전환 효율을 가지는 효율적인 전색체 감응제를 고안할 수 있게 한다.

도면

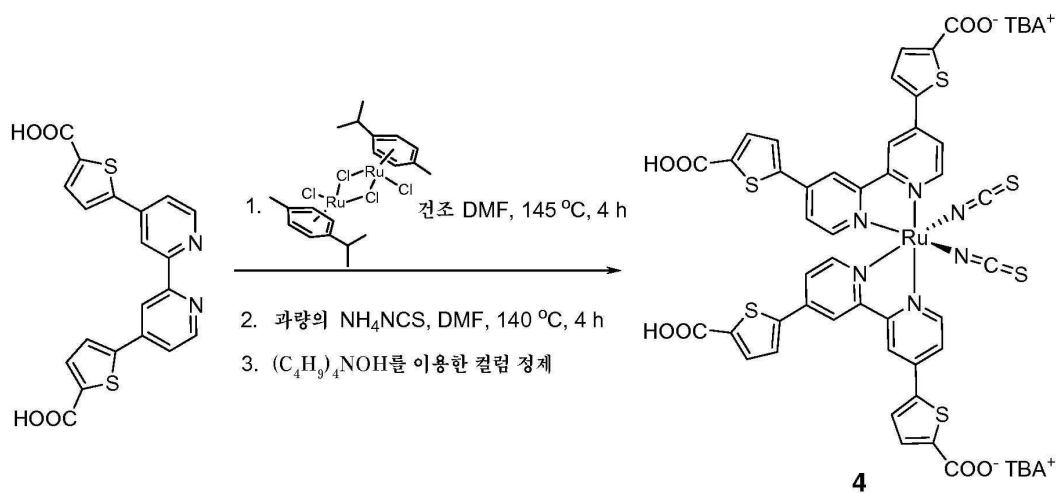
도면1



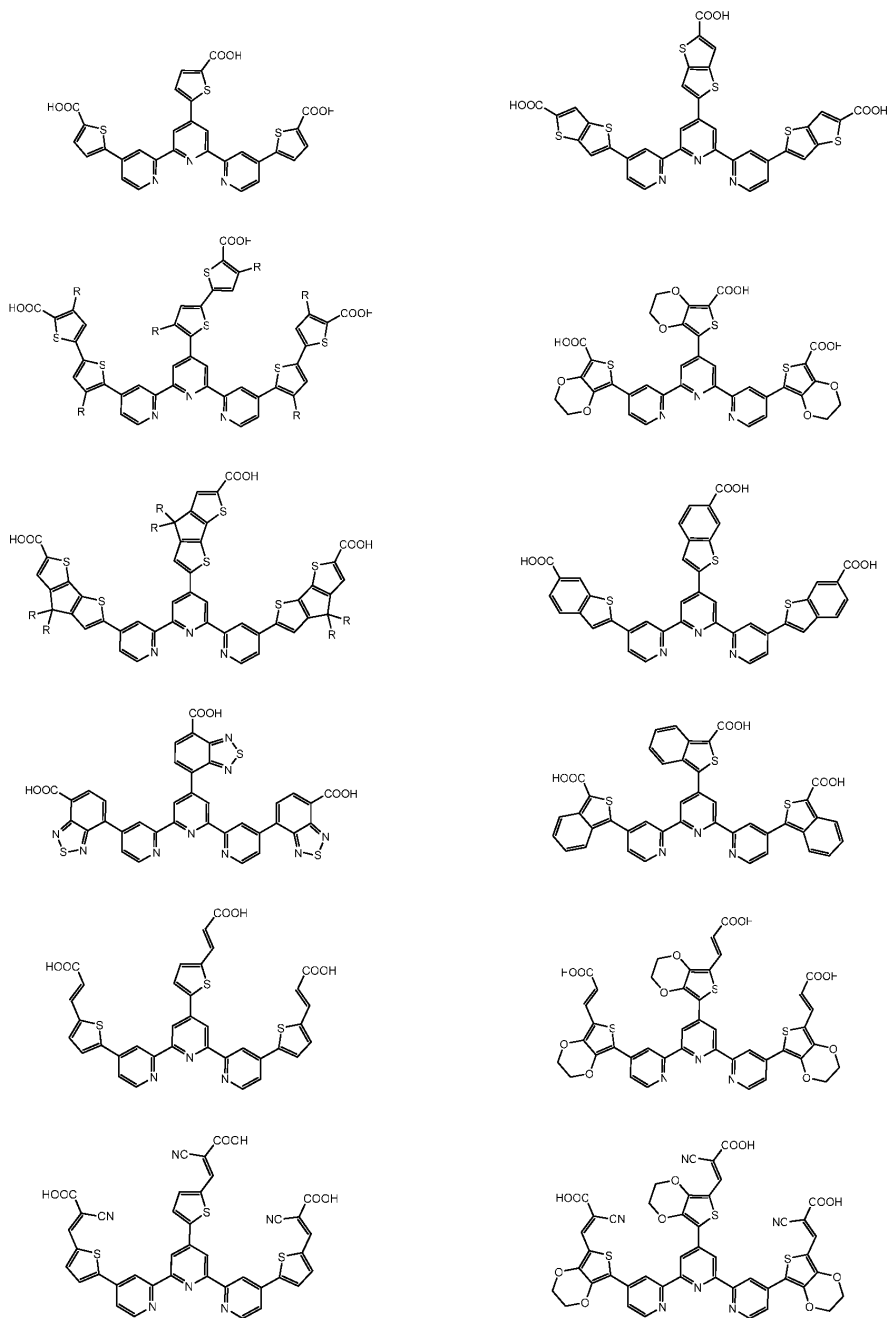
도면2



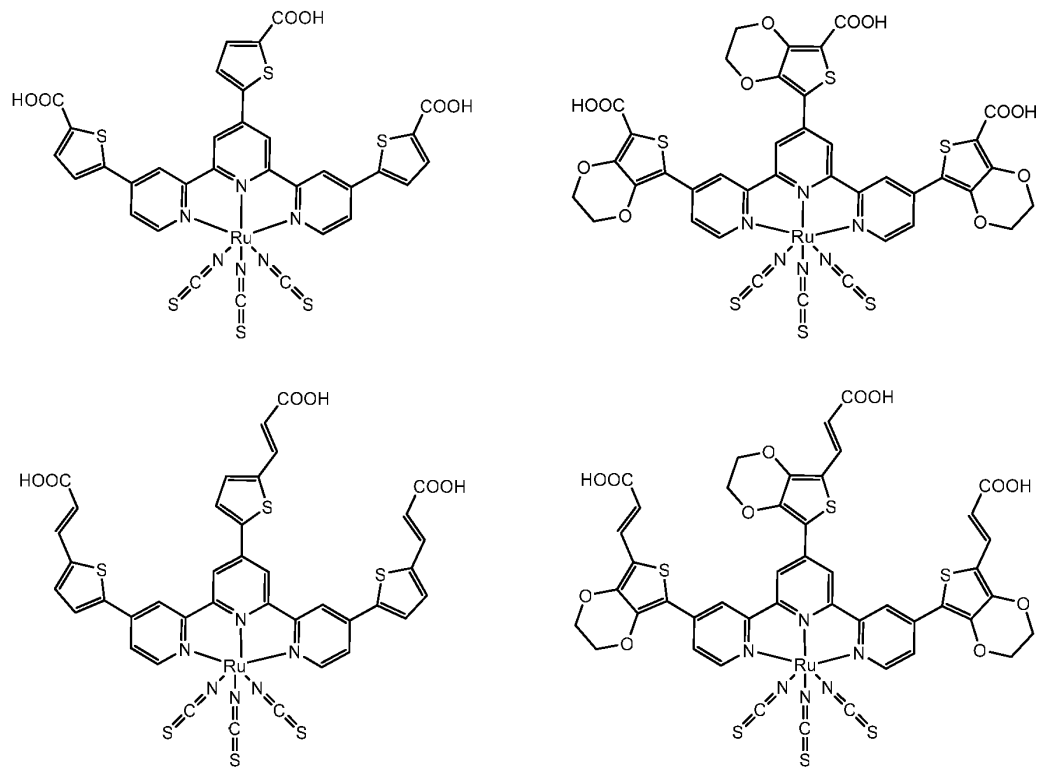
도면3



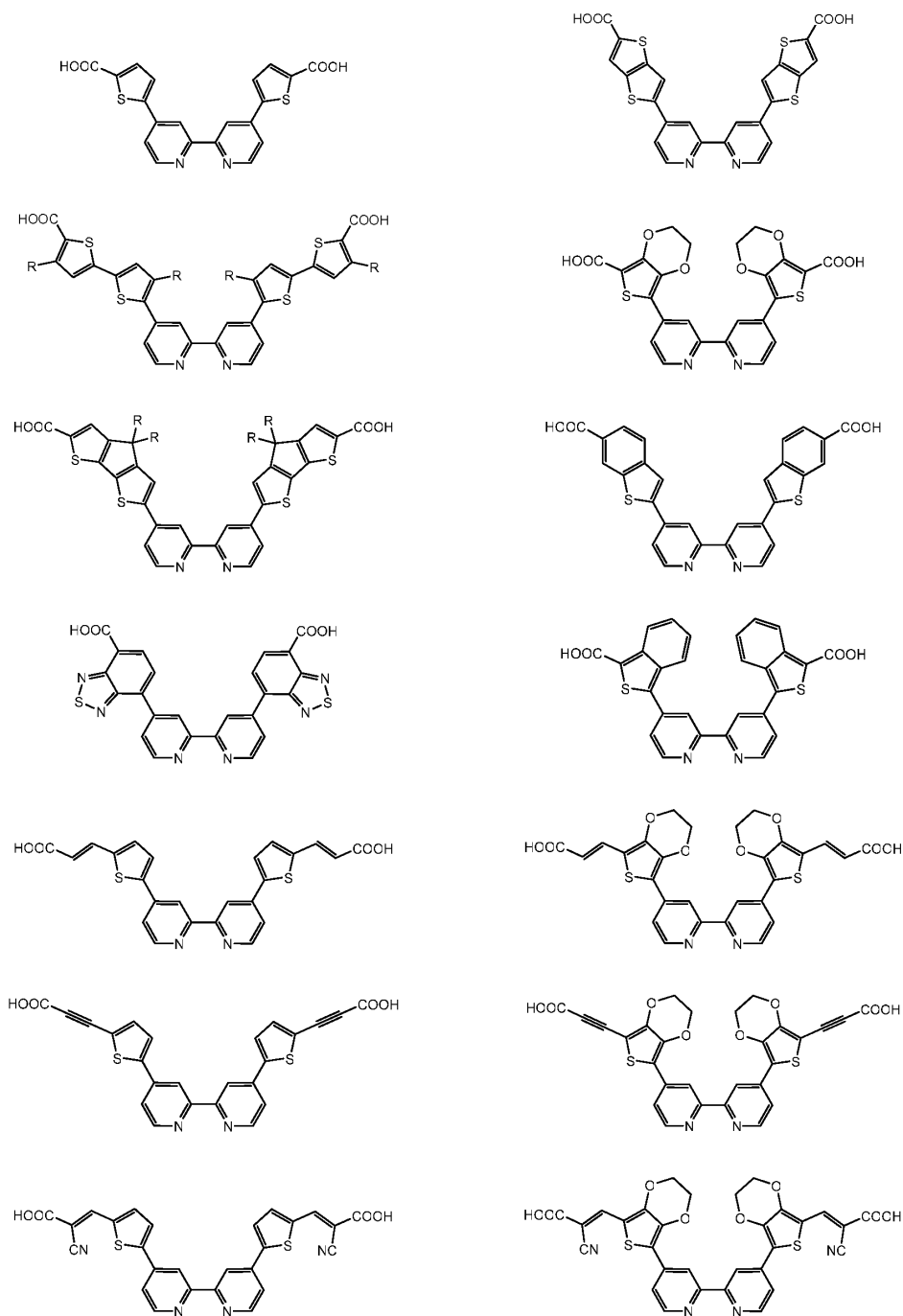
도면4



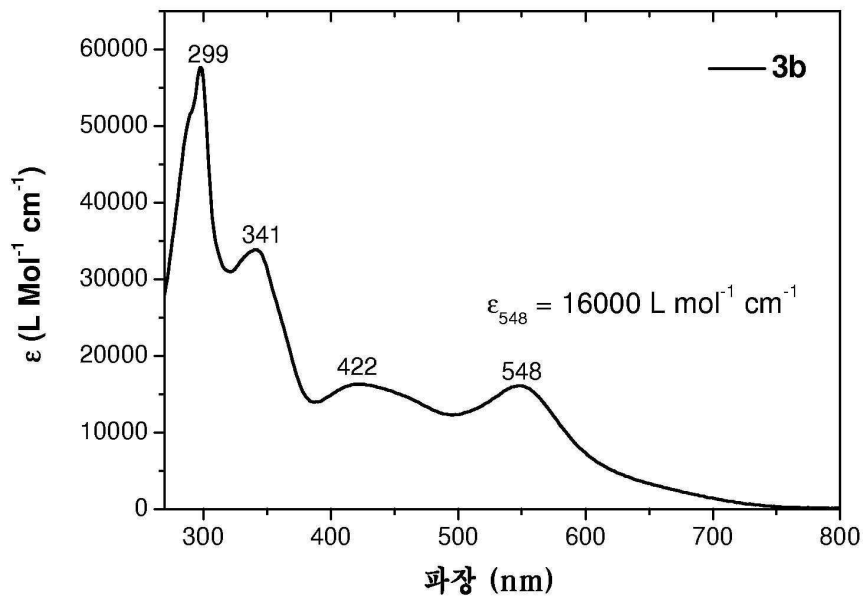
도면5



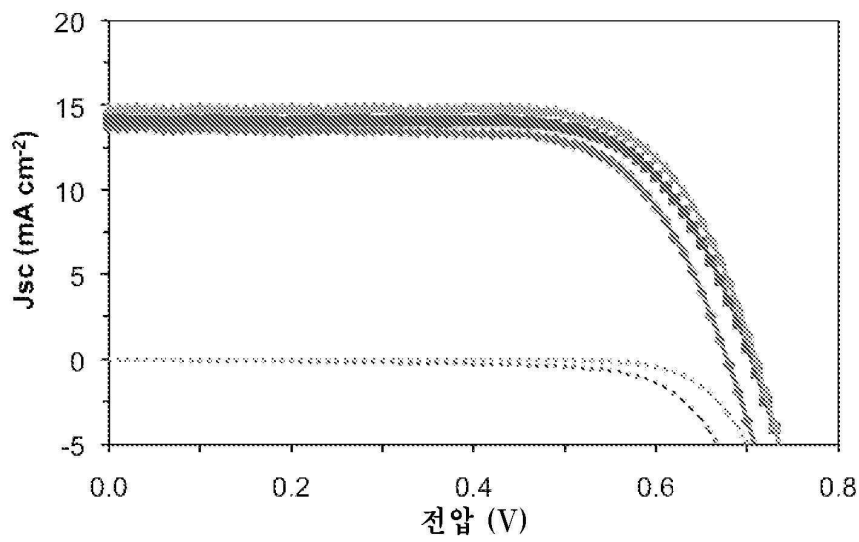
도면6



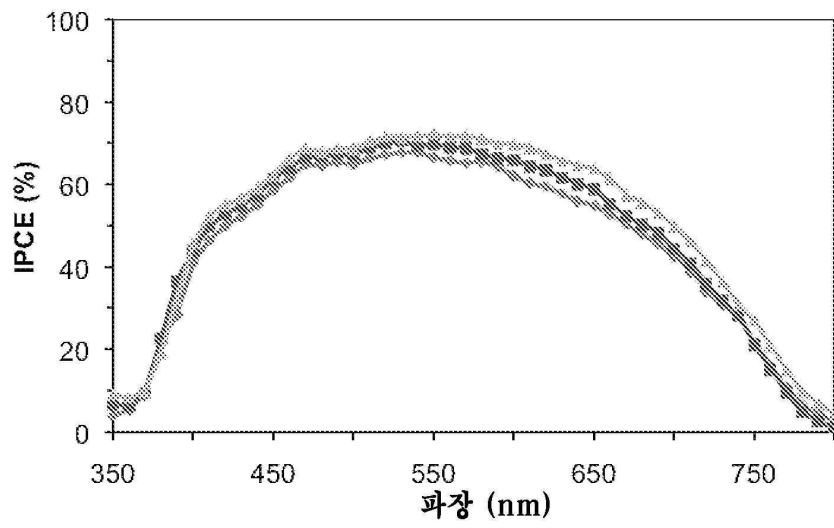
도면7



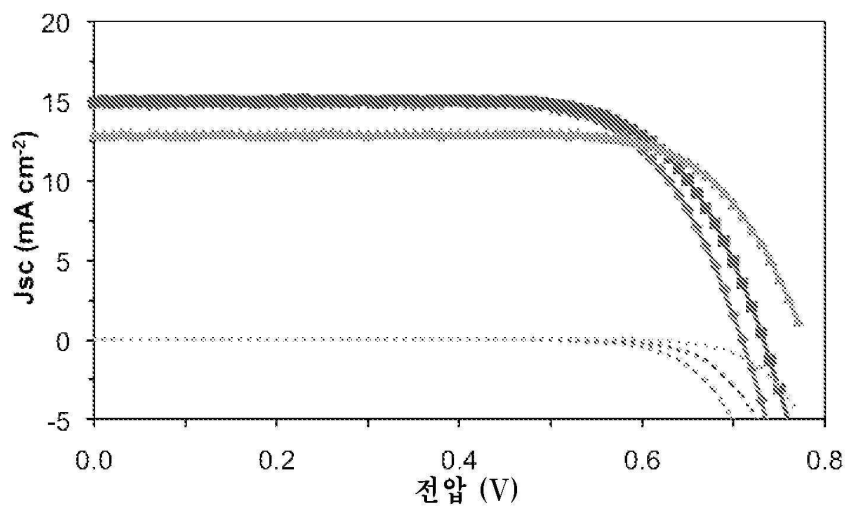
도면8



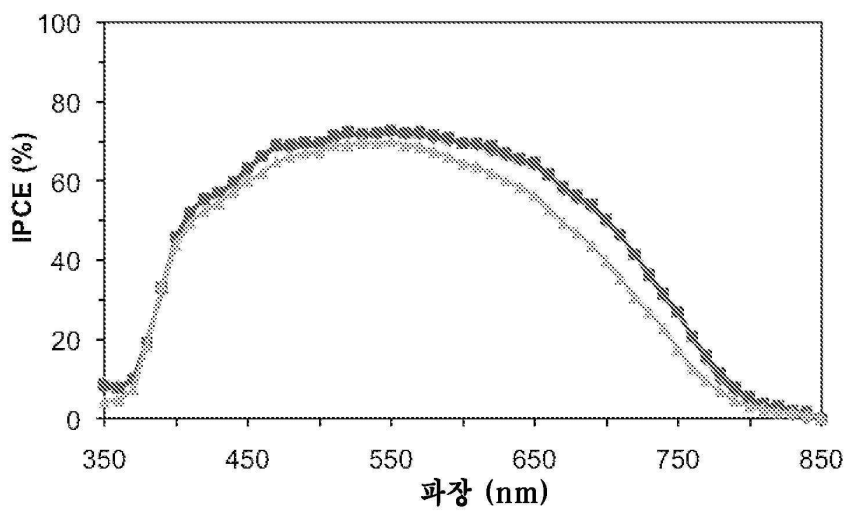
도면9



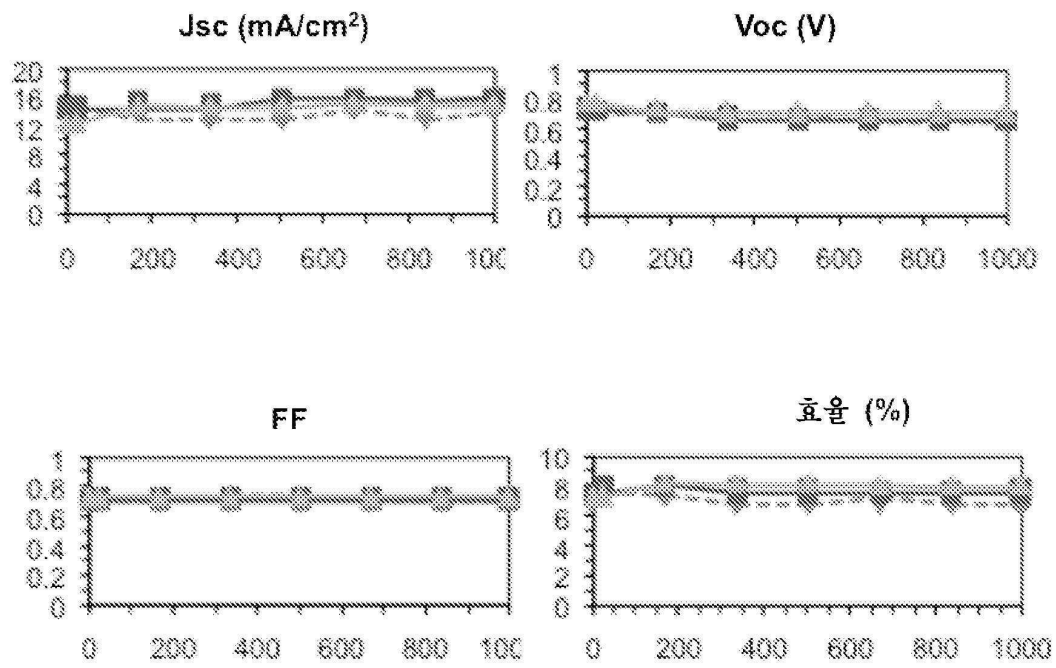
도면10



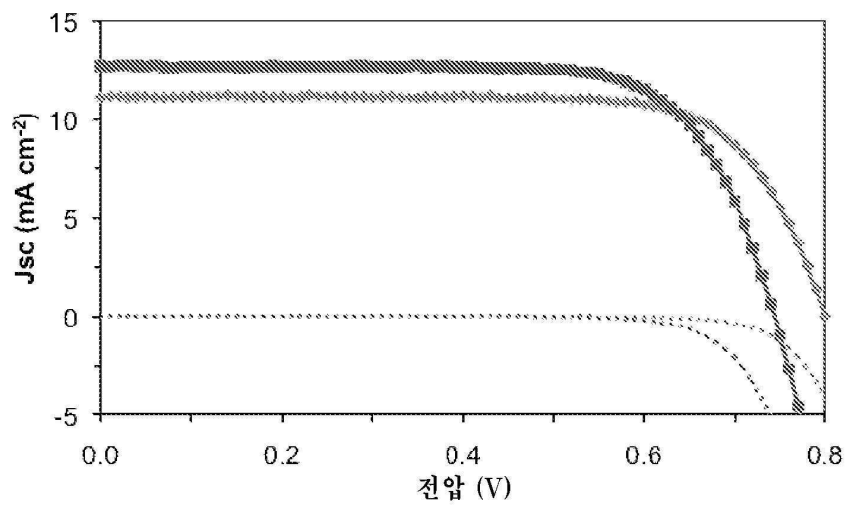
도면11



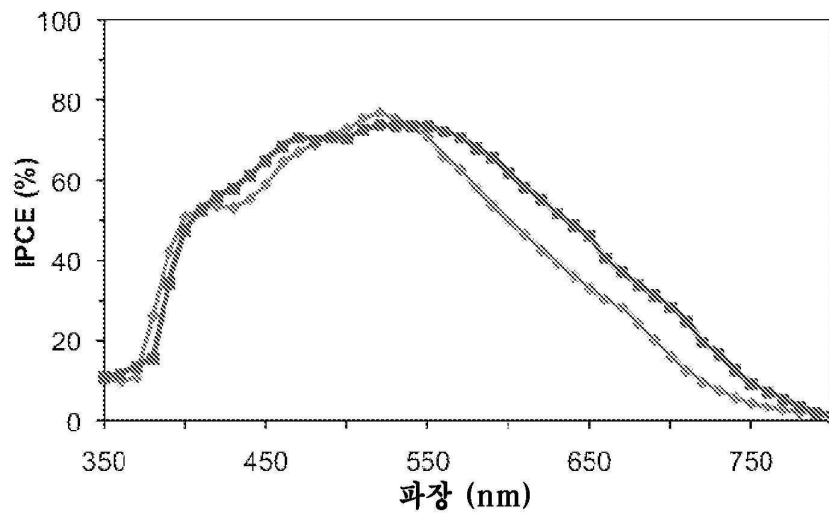
도면12



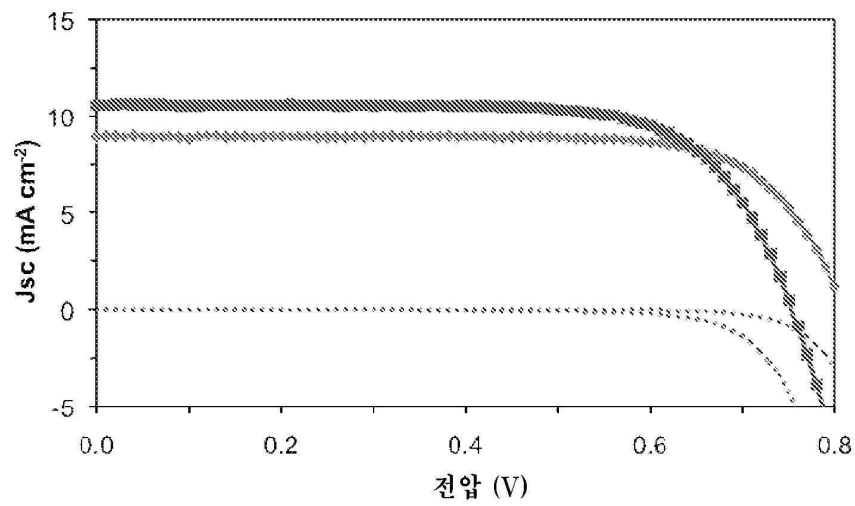
도면13



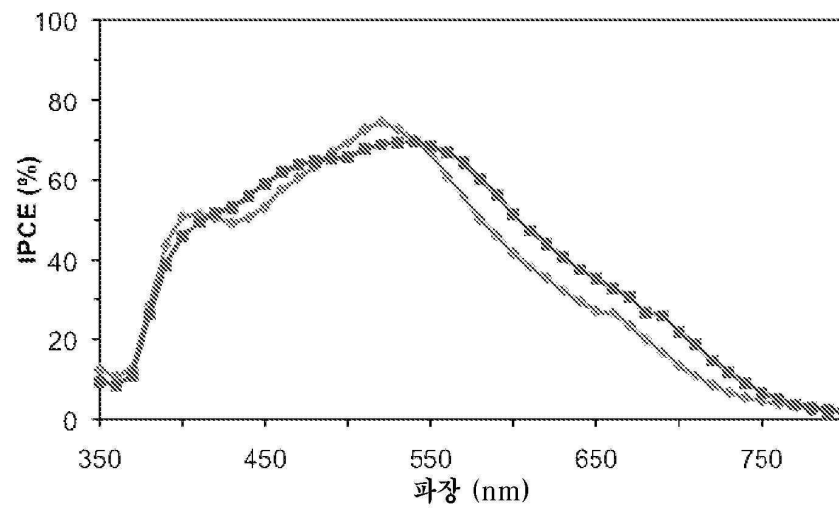
도면14



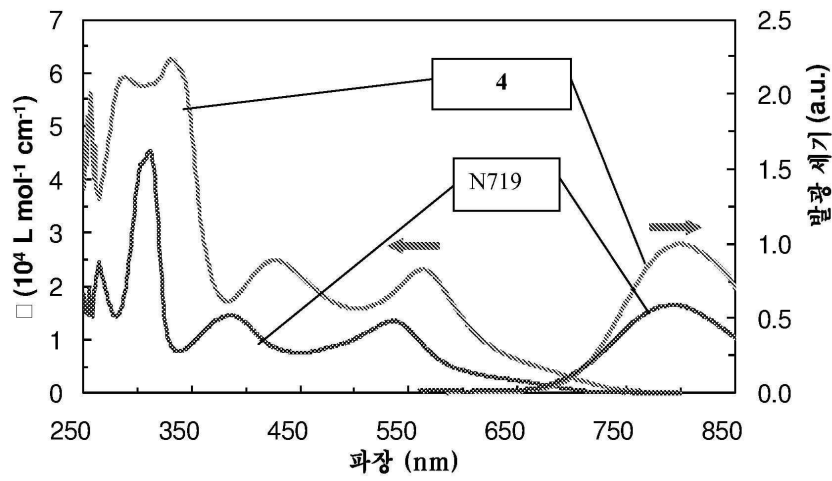
도면15



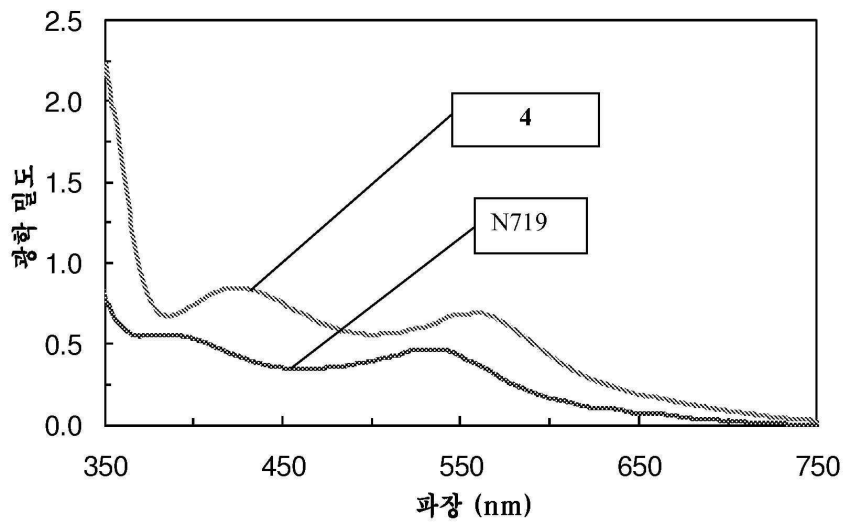
도면16



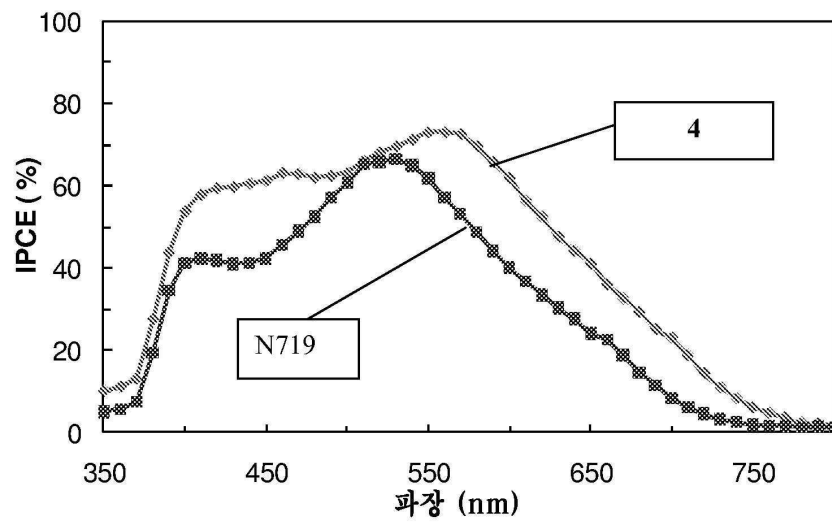
도면17



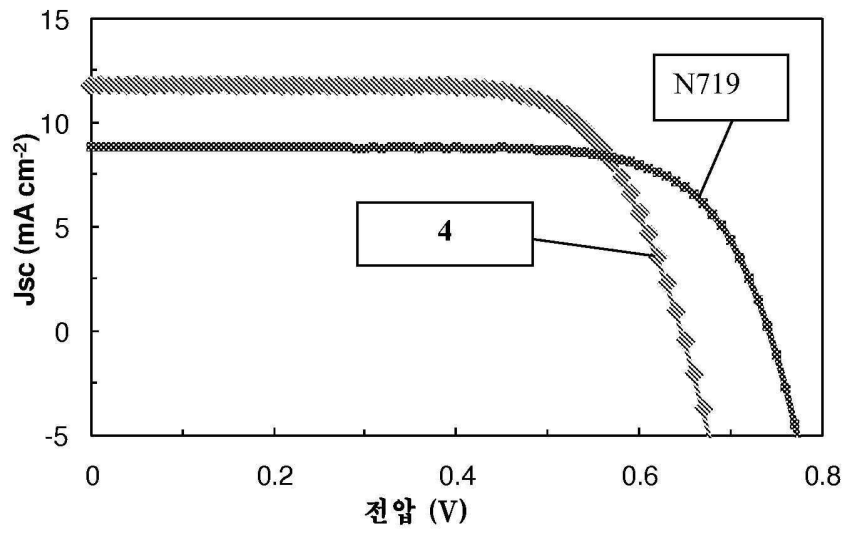
도면18



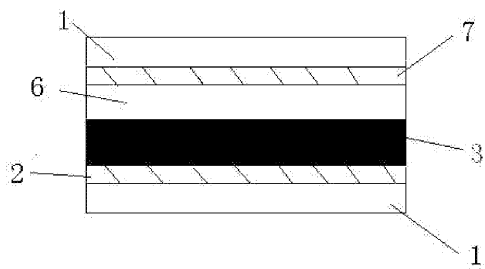
도면19



도면20



도면21



도면22

