



- (51) 국제특허분류:
C09B 69/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/000587
- (22) 국제출원일: 2012년 1월 25일 (25.01.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0008702 2011년 1월 28일 (28.01.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 안현철 (AN, Hyun-Cheol) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 정희정 (JUNG, Hee-Jung) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 배호기 (BAE, Ho-Gi) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 박찬석 (PARK, Chan-Seok) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이춘영 (LEE, Chun-Young) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR).

마이클그레이트젤 (MICHAEL, Gratzel) [CH/CH]; 에펠 체하-1015 로잔느 스테이션 6 에스비-아이에스아이씨-엘피아이, Switzerland (CH). 엠디 케이나제루딘 (MD. K., Nazeeruddin) [CH/CH]; 에펠 체하-1015 로잔느 스테이션 6 에스비-아이에스아이씨-엘피아이, Switzerland (CH). 첸이이 (CHENYI, Yi) [CN/CN]; 에펠 체하-1015 로잔느 스테이션 6 에스비-아이에스아이씨-엘피아이, Switzerland (CN). 자레드히스 델캄 (JARED, Heath Delcamp) [US/US]; 에펠 체하-1015 로잔느 스테이션 6 에스비-아이에스아이씨-엘피아이, Switzerland (US).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3 차빌딩 407 호, 135-717 Seoul (KR).

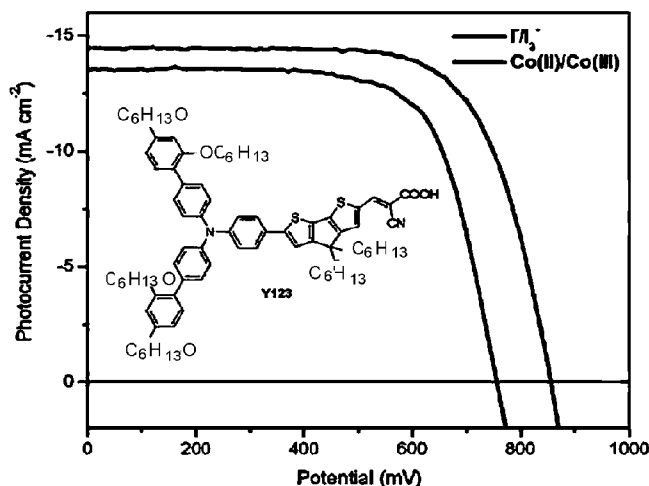
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL ORGANIC DYE AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 신규한 유기염료 및 이의 제조방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a novel organic dye and to a production method therefor. The dye composition of the present invention, which has a specific unit on an interim linking moiety (spacer), a specific aliphatic compound as an electron donor, is used in a dye-sensitized solar cell (DSSC) and exhibits better molar absorptivity, J_{sc} (short-circuit photocurrent density) and photoelectric conversion efficiency than conventional dyes, and, more particularly, allows a substantial improvement in solar cell efficiency when used in parallel with an electrolyte system comprising a $[Co(II)(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ and $[Co(III)(bpy)_3](B(CN)_4)_3$ redox couple.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 유기염료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 전자 공여체로서 특정 지방족 화합물을, 중간 연결부분(스페이서(spacer))에 특정 유닛을 갖는 본 발명의 염료 화합물은 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내며, 특히 $[Co(II)(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ 와 $[Co(III)(bpy)_3](B(CN)_4)_3$ 의 레독스 커플을 포함하는 전해질 시스템과 병행 사용하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 신규한 유기염료 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되는 염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 효율이 높고 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- [3] 염료감응태양전지에 사용되는 염료로서 높은 광전기 전환효율을 나타내는 루테튬 금속 착체가 널리 사용되어 왔는데, 이 루테튬 금속 착체는 가격이 너무 비싸다는 단점이 있었다.
- [4] 최근, 흡광효율, 산화환원 반응 안정성 및 분자내 전하-전달(charge-transfer, CT)계 흡수의 측면에서 우수한 물성을 나타내는, 금속을 함유하지 않은 유기염료가, 고가의 루테튬 금속 착체를 대체할 수 있는 태양전지용 염료로서 사용될 수 있음이 발견되어, 금속이 결여된 유기염료에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다.
- [5] 유기염료는 일반적으로 π -결합 유닛에 의해 연결되는 전자 공여체(electron donor)-전자 수용체(electron acceptor) 잔기의 구조를 갖는다. 대부분의 유기염료에서, 아민 유도체가 전자 공여체의 역할을 하고, 2-시아노아크릴산 또는 로다닌 잔기가 전자 수용체의 역할을 하며, 이 두 부위는 메타인 유닛 또는 티오펜 체인과 같은 π -결합 시스템에 의해 연결된다.
- [6] 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 유기염료는 루테튬 금속 착체 염료에 비해 낮은 변환효율과 낮은 구동 안정성을 나타내므로, 이러한 전자 공여체와 수용체의 종류 또는 π -결합 길이를 변화시킴으로써, 기존의 유기염료 화합물들에 비해 향상된 몰흡광계수를 가지며 높은 광전기 변환효율을 나타내는 새로운 염료를 개발하려는 노력이 지속되고 있는 실정이다.
- [7] 또한 염료감응태양전지에 사용되는 전해질은 일반적으로 Iodide/Triiodide의 레독스 시스템을 이용하고 있다. 그러나 이 시스템은 금속에 대한 부식성이 있어 염료감응태양전지의 내구성을 떨어뜨리며, 또한 레독스 전위차가 작은 것이 문제점으로 대두되어 새로운 전해질에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

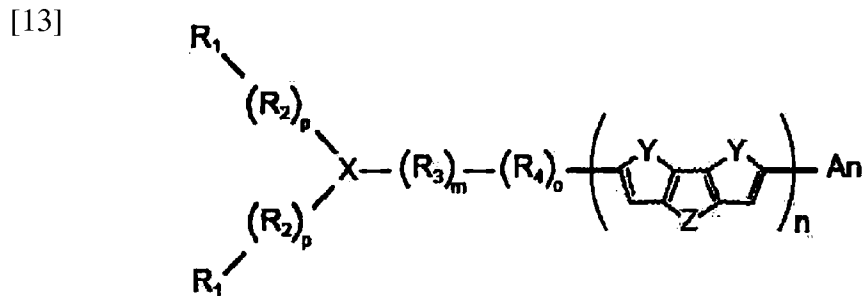
기술적 과제

- [8] 따라서, 본 발명은 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내며, 특히 코발트계 전해질과 병행사용하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 유기염료 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하여 종래보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내는 염료증감 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한 본 발명은 기존의 염료감응태양전지보다 얇은 박막으로의 제조를 가능하게 하고, 금속에 대한 부식성이 적어 염료감응태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 특히 레독스 전위차가 커 염료감응태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 새로운 전해질 시스템 및 이를 포함하는 염료감응태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

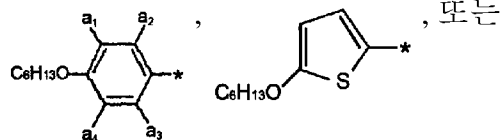
과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기염료를 제공한다.

[12] [화학식 1]

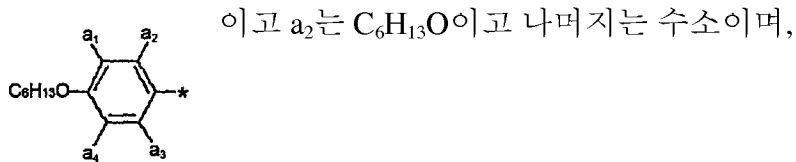


- [14] 상기 화학식 1에서,
- [15] X는 N, P, 또는 As이며, 바람직하기로 N이며,
- [16] Y는 각각 독립적으로 S 또는 O이며, 바람직하기로 모두 S이며,
- [17] Z는 O, S, B(C₆H₁₃), N(C₆H₁₃), P(C₆H₁₃), C(C₆H₁₃)₂, 또는 Si(C₆H₁₃)₂이며, 바람직하기로 C(C₆H₁₃)₂이며
- [18] R₁은 각각 독립적으로



- [19] 이며(*는 연결부분), 여기서 a₁ 내지 a₄는 각각 독립적으로 수소,

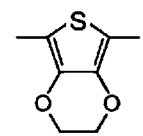
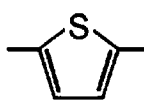
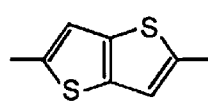
C₆H₁₃O, C₁₋₆의 알킬이며, 바람직하기로 두 개의 R₁은 서로 같으며, 더욱



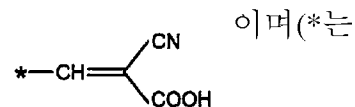
[20] R_2 는 각각 독립적으로 C_{1-6} 의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이고 서로 환을 형성할 수 있으며, 바람직하기로 두 개의 R_2 은 서로 같으며, 더욱 바람직하기로 페닐이며,

[21] R_3 은 C_{1-6} 의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이며,

[22] 이때, R_1 과 R_2 , R_2 와 R_3 은 치환기에 의하여 환을 형성할 수도 있고,

[23] R_4 는 , , 또는 이며,

[24] An은 Anchoring group이며, 바람직하기로



연결부분),

[25] p 는 1 내지 3의 정수이며, 바람직하게는 1이며,

[26] m 은 0 또는 1이며, 바람직하기로 1이며,

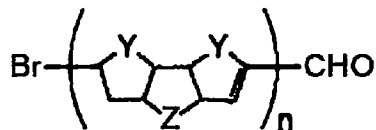
[27] o 는 0 또는 1이며, 바람직하기로 0이며,

[28] n 은 1 내지 2이며, 바람직하기로 1이다.

[29] 또한 본 발명은 R_1 -(R_2) p 에 X; 필요에 따라 (R_3) m 또는 (R_4) o ; 하기 화학식 2의 전구체 화합물을 순차 반응시킨 후 얻어진 화합물의 말단에 An를 결합하여 제조되는 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.

[30] [화학식 2]

[31]



[32] 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

[33] 또한 본 발명은 $[Co(II)(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ 와 $[Co(III)(bpy)_3](B(CN)_4)_3$ 의 레독스 커플을 포함하는 염료감응태양전지용 전해질 시스템을 포함한다.

[34] 또한 본 발명은 상기 전해질 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[35] 본 발명의 염료 화합물은 염료감응태양전지(DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을

나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 고가의 칼럼을 사용하지 않고도 정제가 가능하여 염료 합성단가를 획기적으로 낮출 수 있다.

- [36] 또한 본 발명의 전해질 시스템은 기존의 염료감응태양전지보다 얇은 박막으로의 제조를 가능하게 하고, 금속에 대한 부식성이 적어 염료감응태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 특히 레독스 전위차가 커 염료감응태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

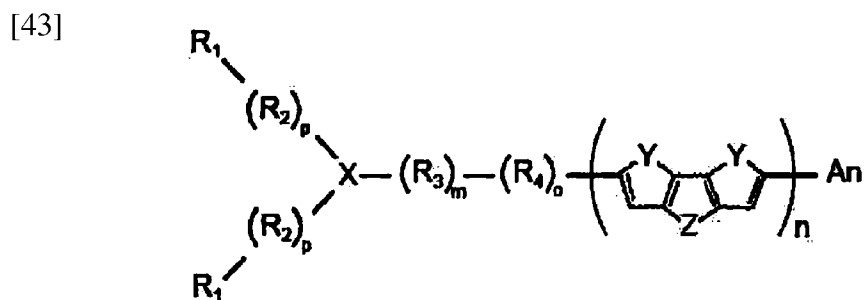
도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 염료 Y123에 대한 CHCl_3 에 용해시켜 광흡수스펙트럼을 측정한 결과이고,
 [38] 도 2는 본 발명의 실시예 3 및 4에 대한 광전류 밀도-전압(J-V)를 측정한 결과이고,
 [39] 도 3은 본 발명의 실시예 3 및 4에 대한 IPCE 스펙트럼을 측정한 결과이다.

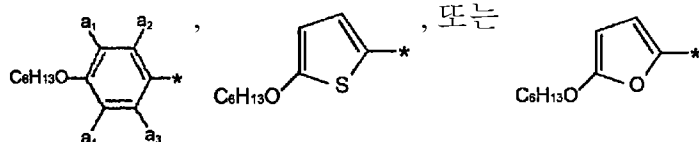
발명의 실시를 위한 형태

- [40] 본 발명자들은, 전자 공여체로서 특정 지방족 화합물을, 중간 연결부분(스페이서(spacer))에 특정 유닛을 갖는 본 발명의 염료 화합물은 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내며, 특히 특히 $[\text{Co(II)}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_2$ 와 $[\text{Co(III)}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_3$ 의 레독스 커플을 포함하는 전해질 시스템과 병행사용하여 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [41] 본 발명의 유기염료는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

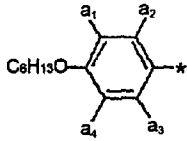
- [42] [화학식 1]



- [44] 상기 화학식 1에서,
 [45] X는 N, P, 또는 As이며, 바람직하기로 N이며,
 [46] Y는 각각 독립적으로 S 또는 O이며, 바람직하기로 모두 S이며,
 [47] Z는 O, S, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})$, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{13})$, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, 또는 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ 이며, 바람직하기로 $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ 이며
 [48] R_1 은 각각 독립적으로



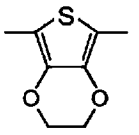
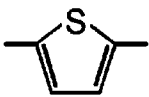
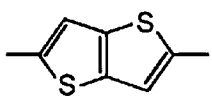
이며(*는 연결부분), 여기서 a_1 내지 a_4 는 각각 독립적으로 수소, $C_6H_{13}O$, C_{1-6} 의 알킬이며, 바람직하기로 두 개의 R_1 은 서로 같으며, 더욱 바람직하기로
 이고 a_2 는 $C_6H_{13}O$ 이고 나머지는 수소이며,

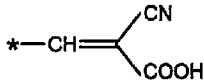


[49] R_2 는 각각 독립적으로 C_{1-6} 의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이고 서로 환을 형성할 수 있으며, 바람직하기로 두 개의 R_2 은 서로 같으며, 더욱 바람직하기로 페닐이며,

[50] R_3 은 C_{1-6} 의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이며,

[51] 이때, R_1 과 R_2 , R_2 와 R_3 은 치환기에 의하여 환을 형성할 수도 있고,

[52] R_4 는 , , 또는 이며,

[53] An은 Anchoring group이며, 바람직하기로 이며,

[54] p는 1 내지 3의 정수이며, 바람직하게는 1이며,

[55] m은 0 또는 1이며, 바람직하기로 1이며,

[56] o는 0 또는 1이며, 바람직하기로 0이며,

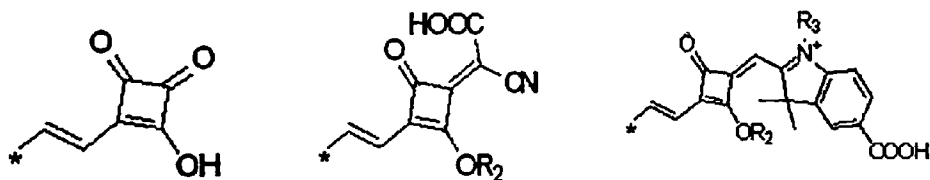
[57] n은 1 내지 2이며, 바람직하기로 1이다.

[58] 상기에서 An은 구체적인 예로 하기와 같은 구조일 수 있다.(*는 연결부분이다)

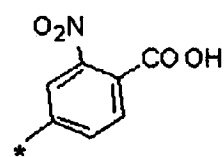
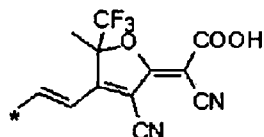
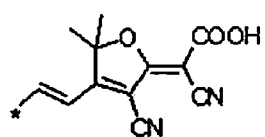
[59]



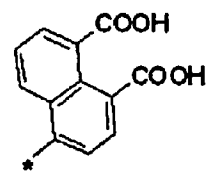
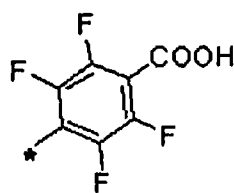
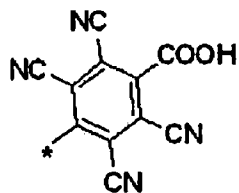
[60]



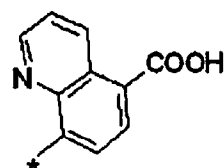
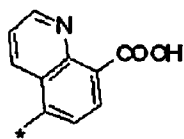
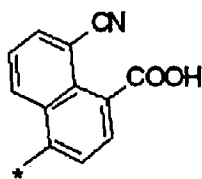
[61]



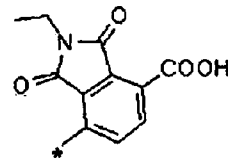
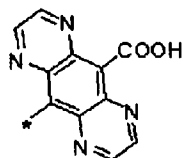
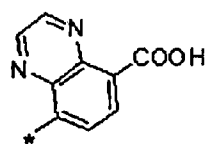
[62]



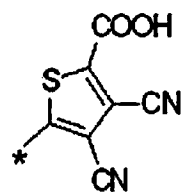
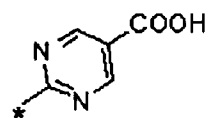
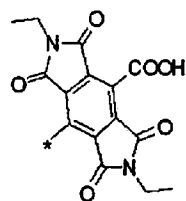
[63]



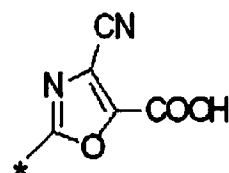
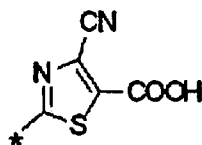
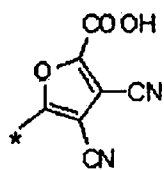
[64]



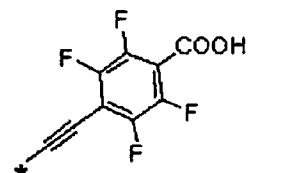
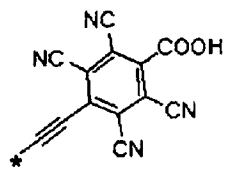
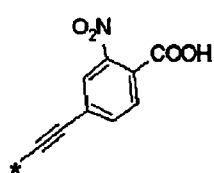
[65]



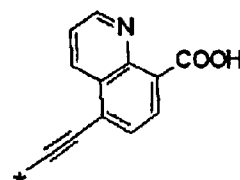
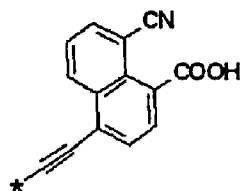
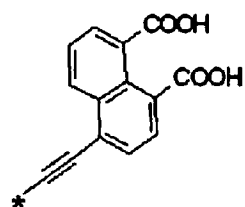
[66]



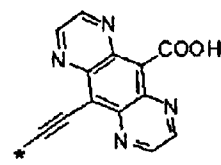
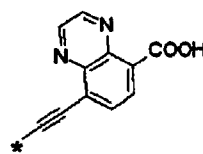
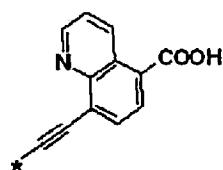
[67]



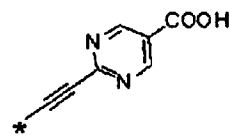
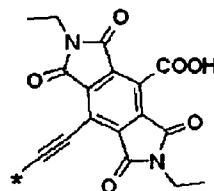
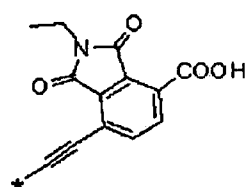
[68]



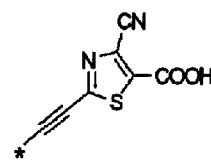
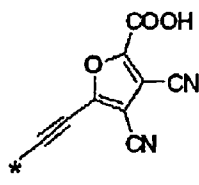
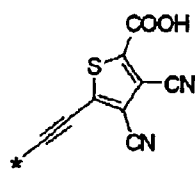
[69]



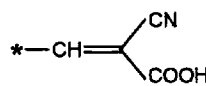
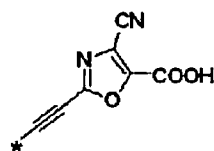
[70]



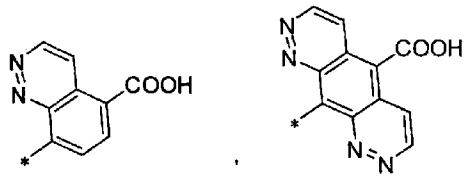
[71]



[72]

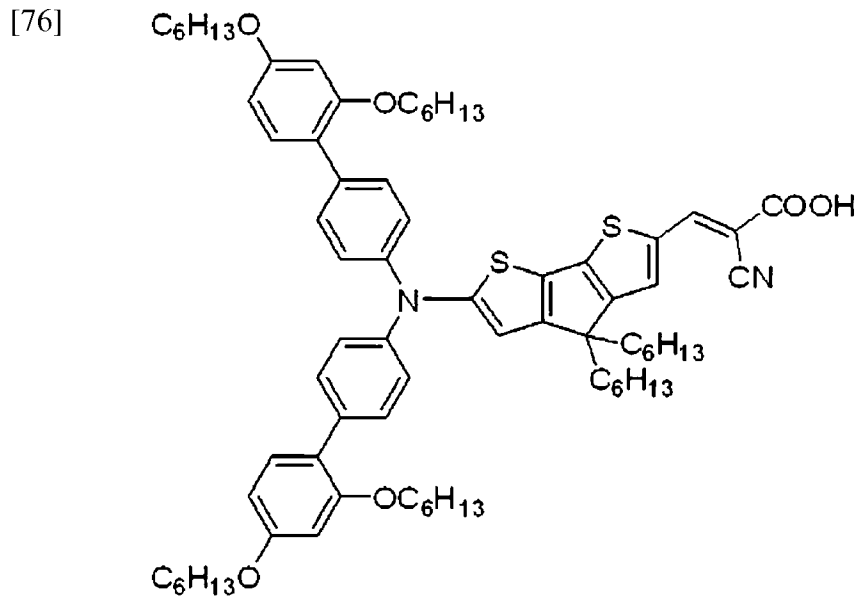


[73]

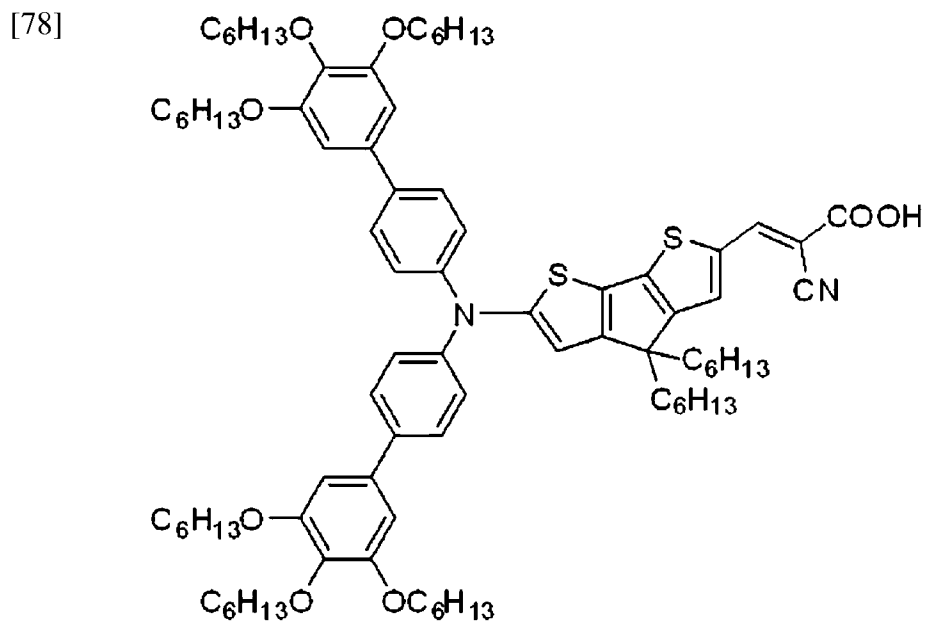


[74] 본 발명의 화학식 1의 염료 화합물은 바람직하게는 하기 구조식 중 어느 하나로 나타내어질 수 있다.

[75] [화학식1]

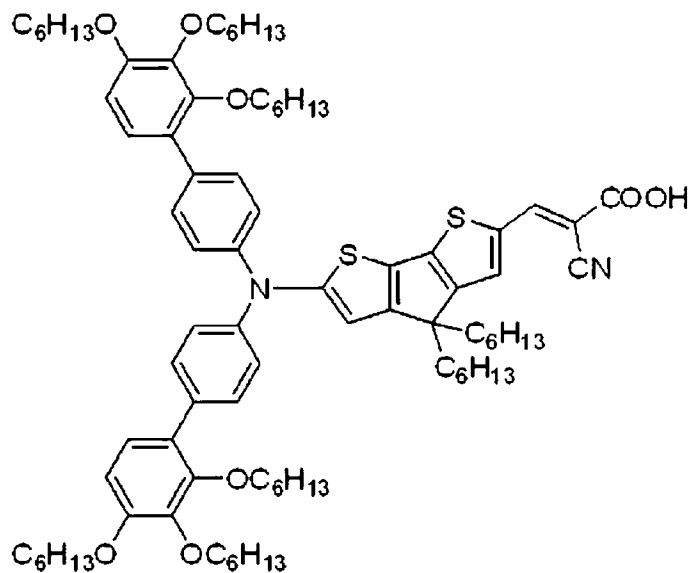


[77] [화학식2]



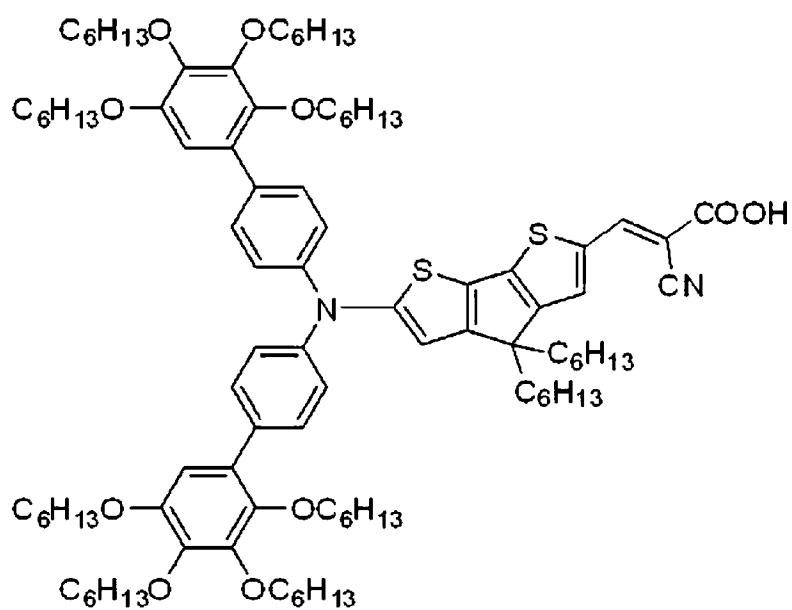
[79] [화학식3]

[80]



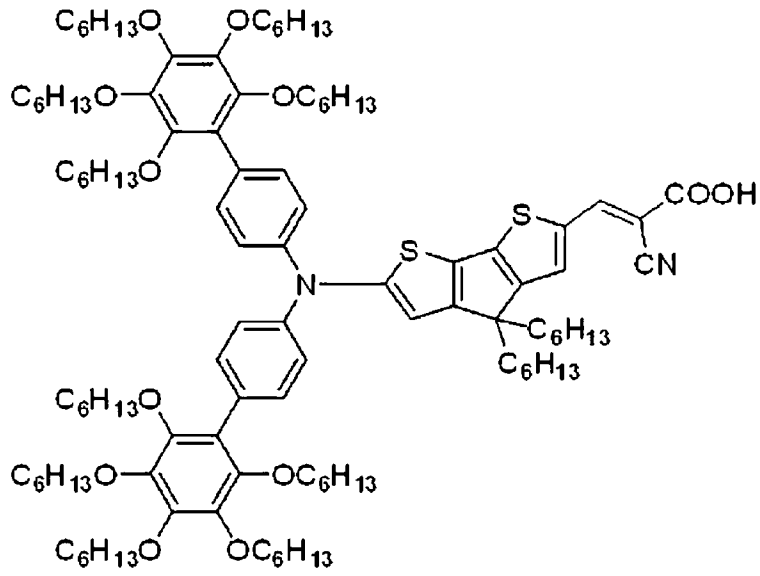
[81] [화학식4]

[82]

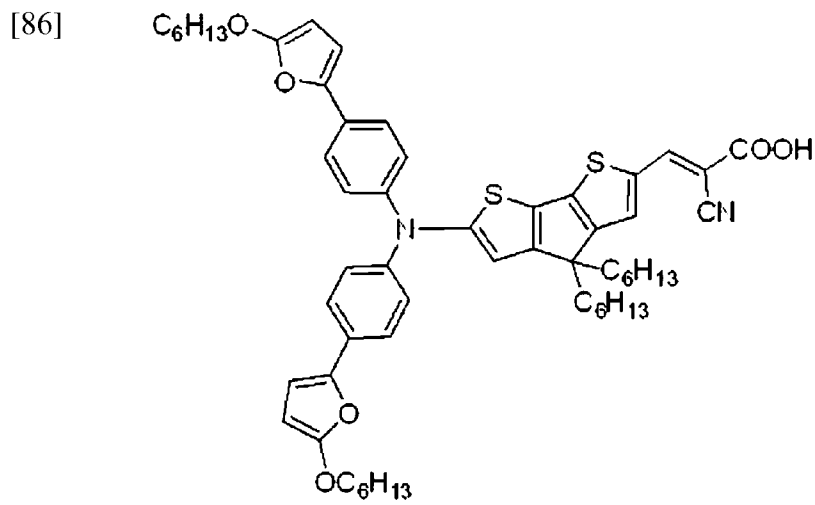


[83] [화학식5]

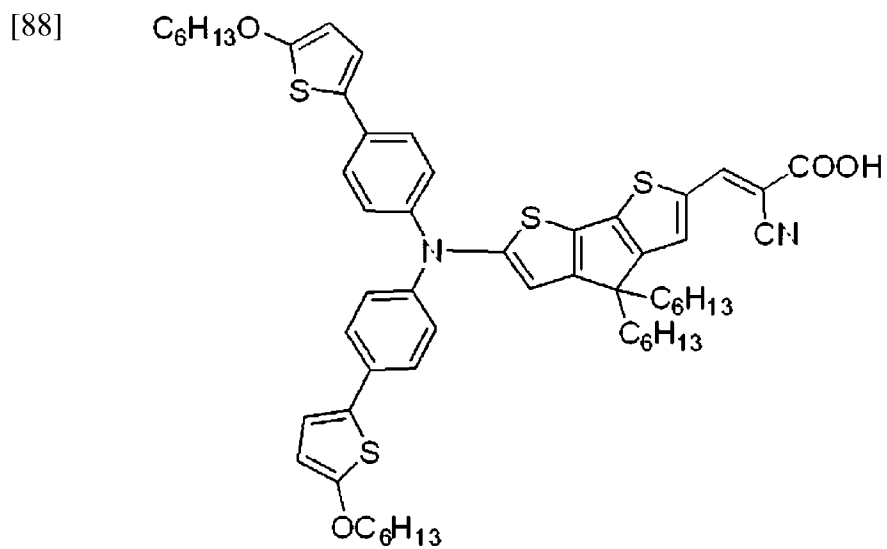
[84]



[85] [화학식6]

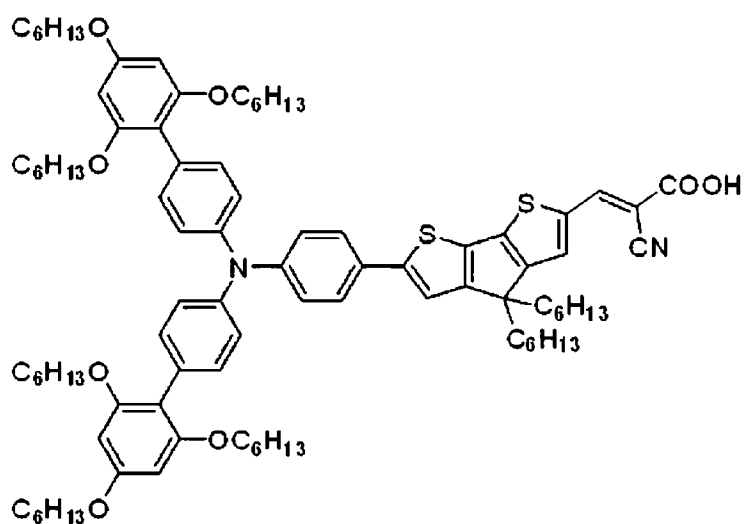


[87] [화학식7]



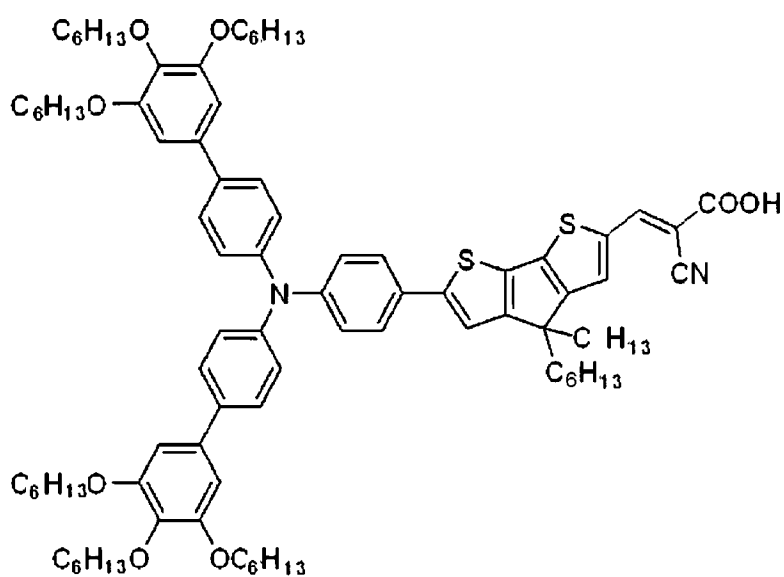
[89] [화학식8]

[90]



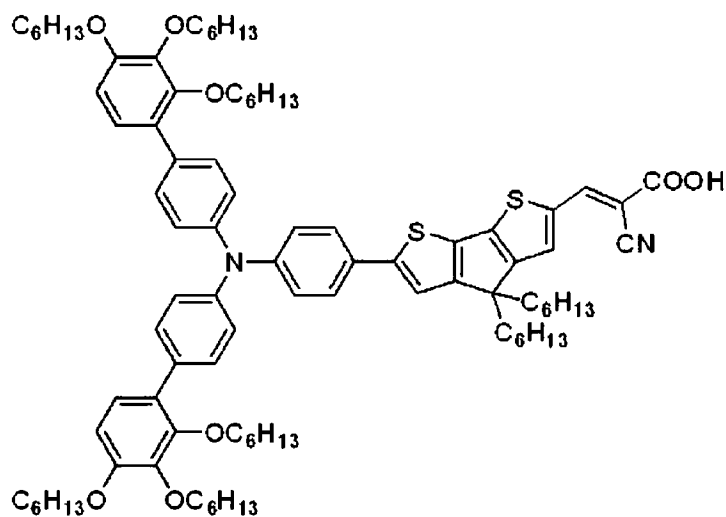
[91] [화학식9]

[92]



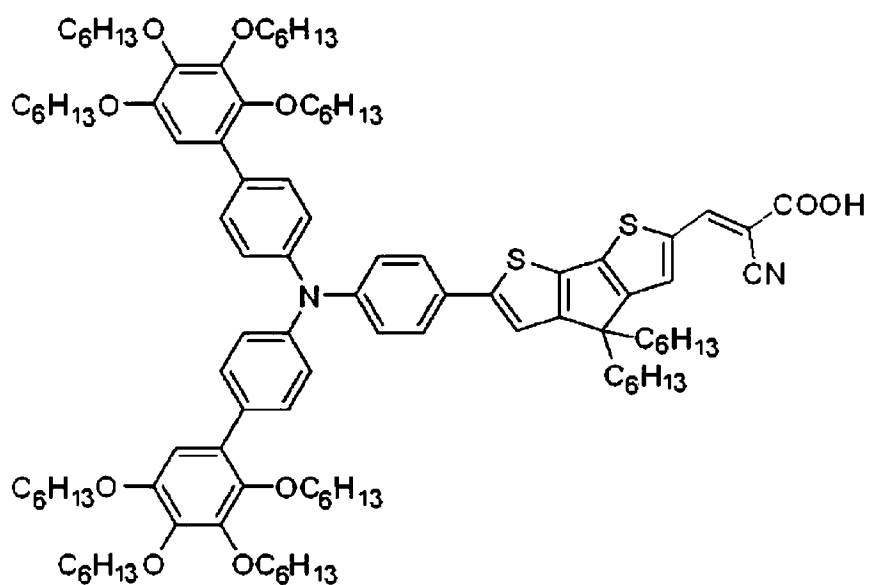
[93] [화학식10]

[94]



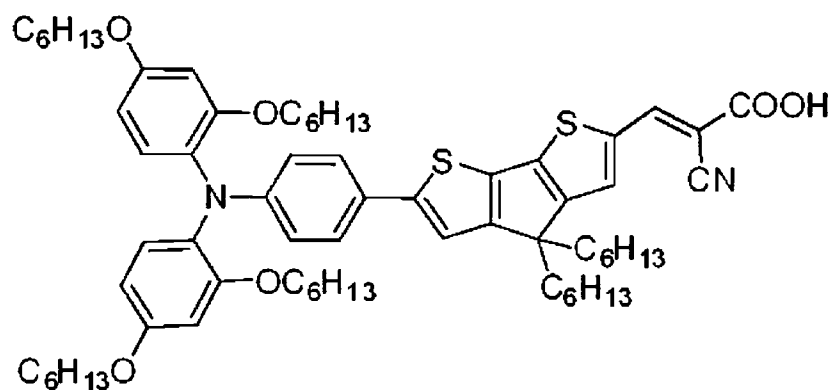
[95] [화학식 11]

[96]



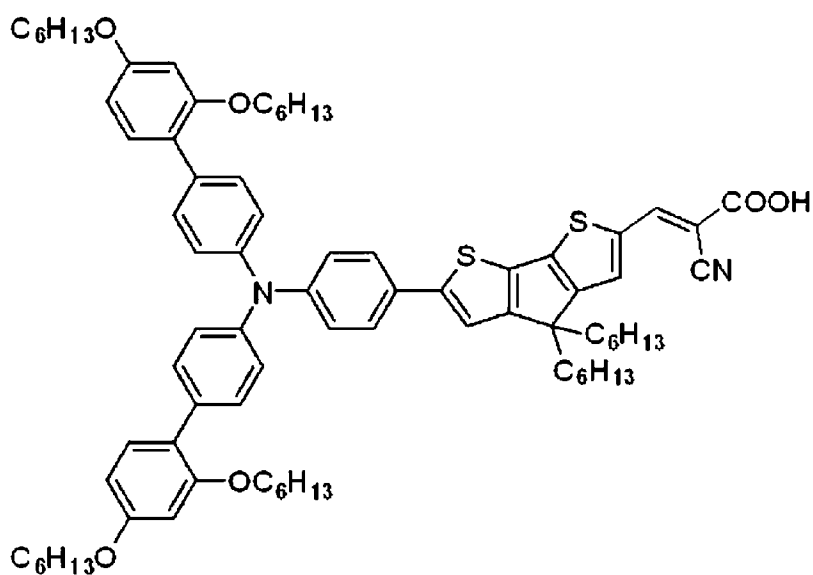
[97] [화학식 12]

[98]



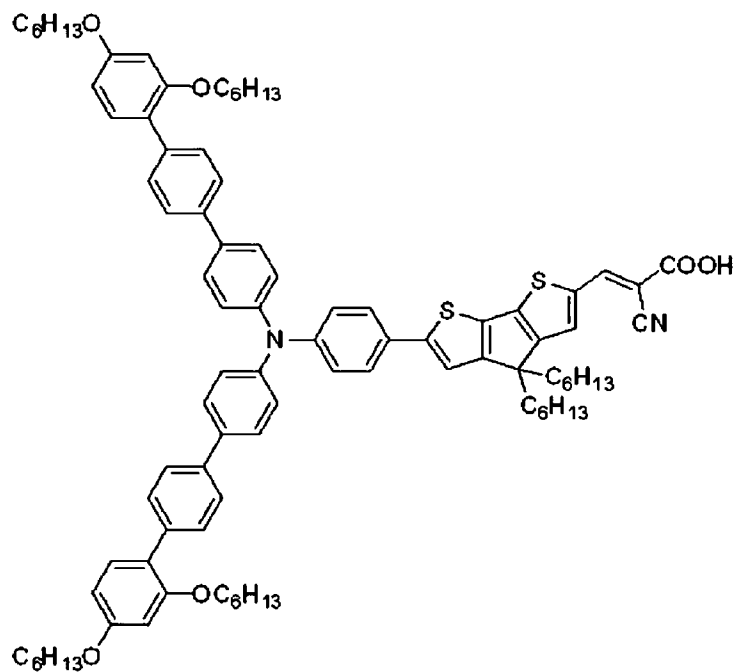
[99] [화학식 13]

[100]



[101] [화학식 14]

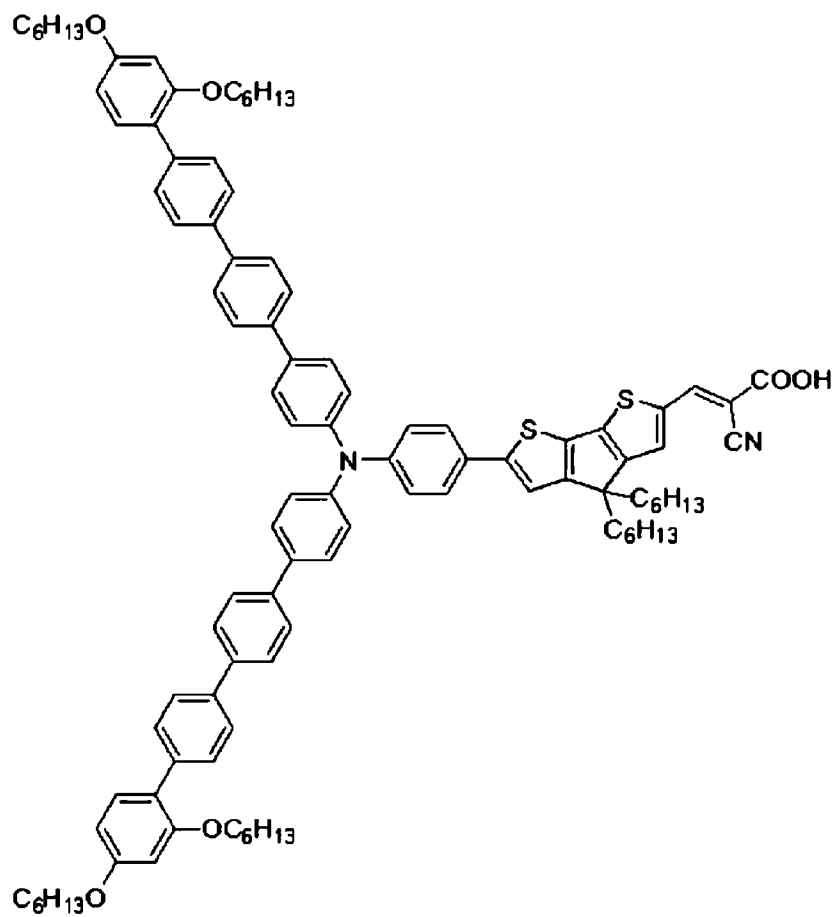
[102]



[103]

[화학식 15]

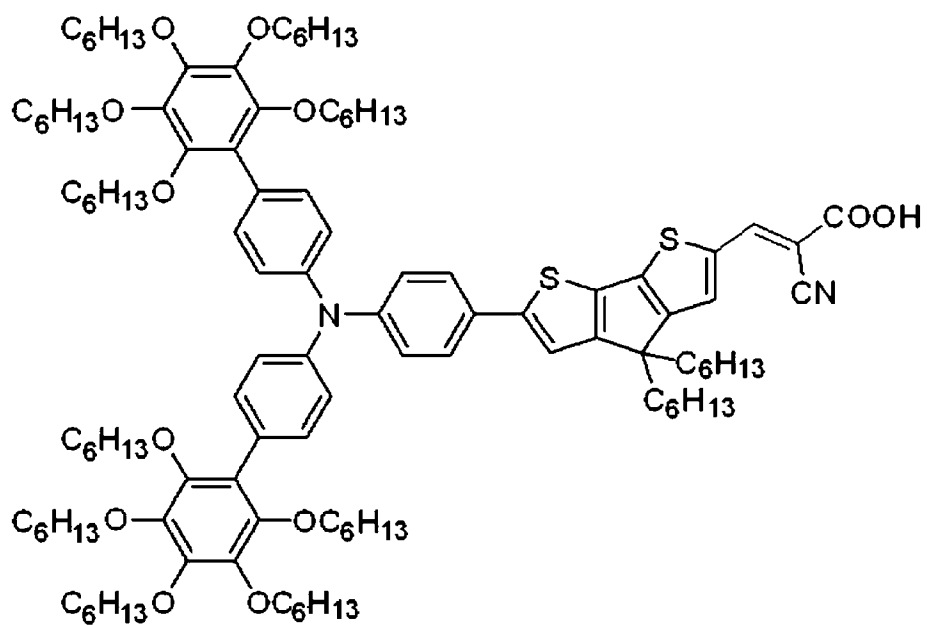
[104]



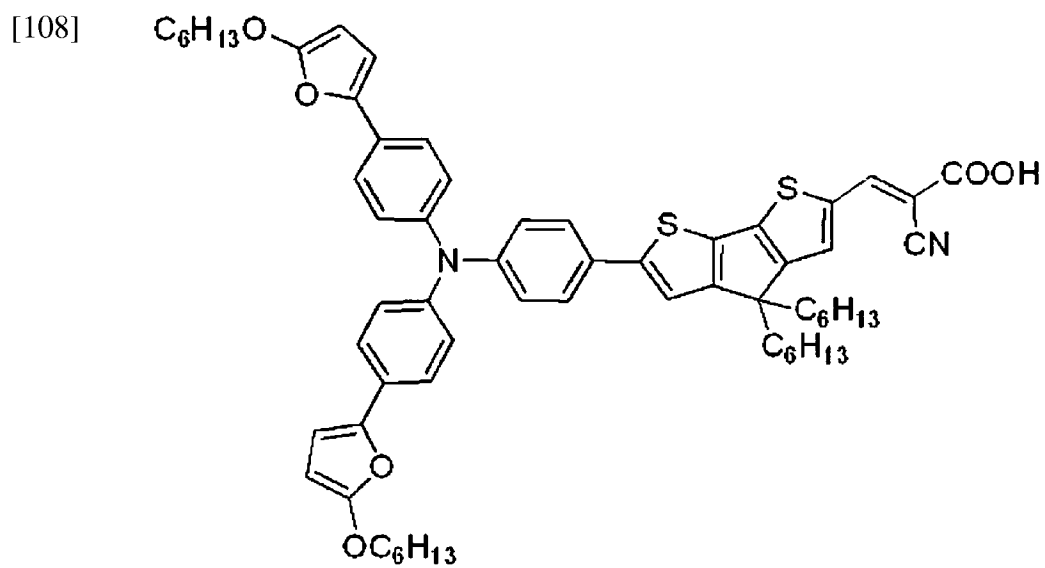
[105]

[화학식 16]

[106]

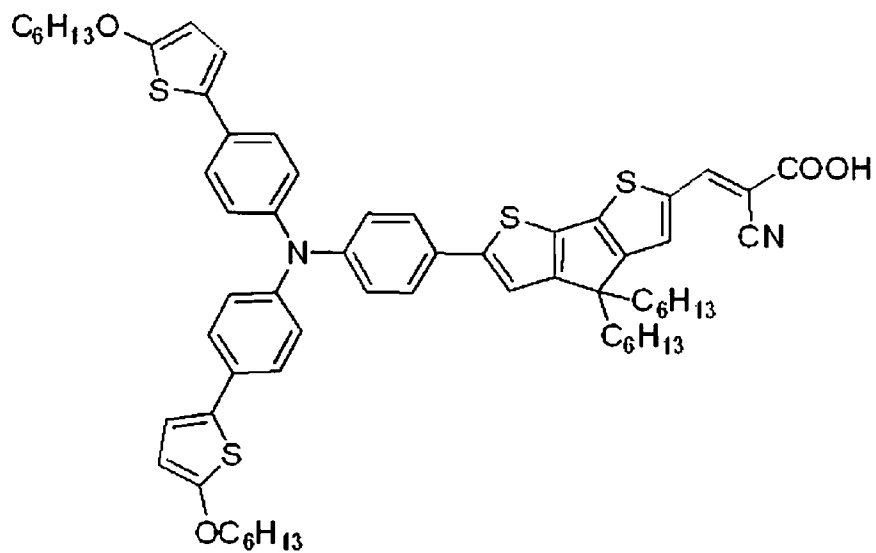


[107] [화학식 17]

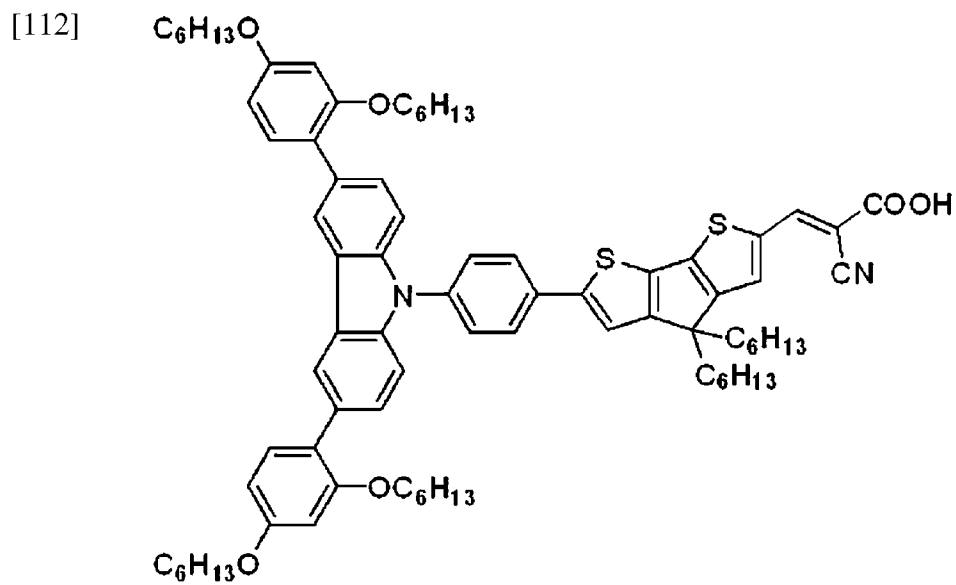


[109] [화학식 18]

[110]

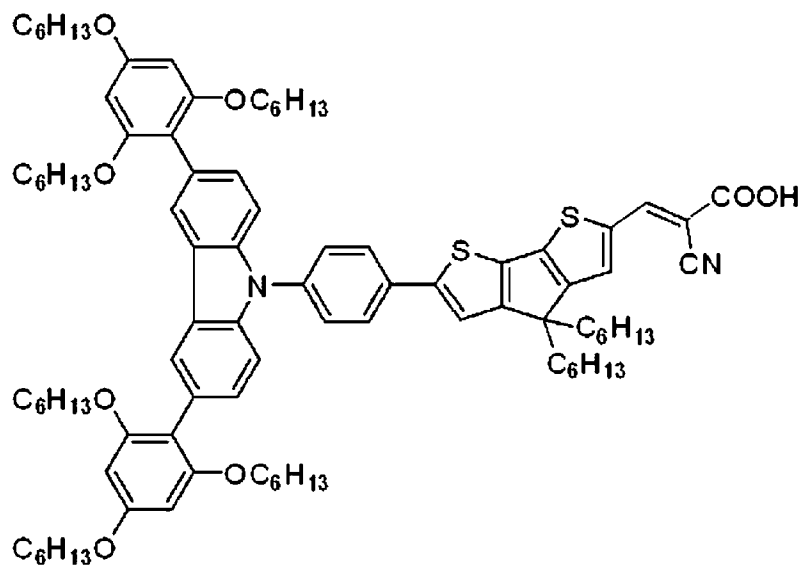


[111] [화학식19]

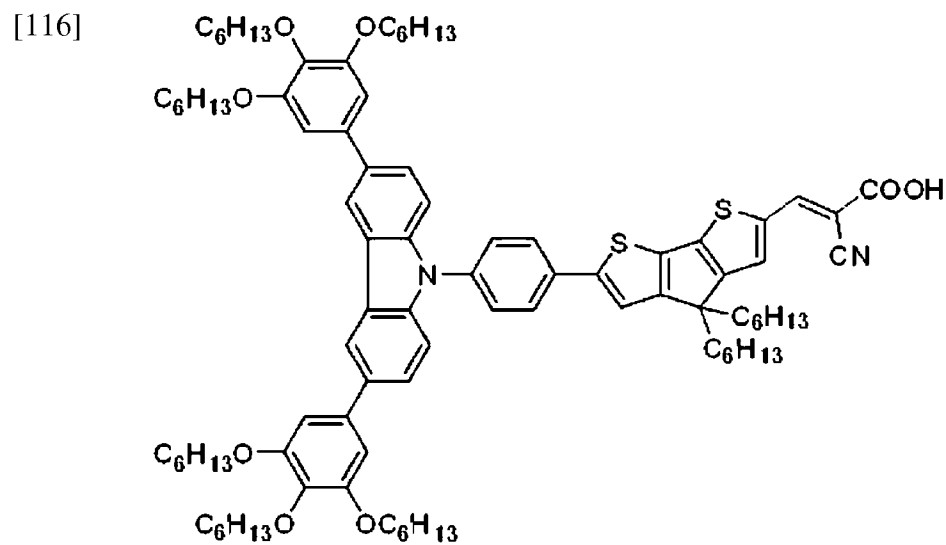


[113] [화학식20]

[114]

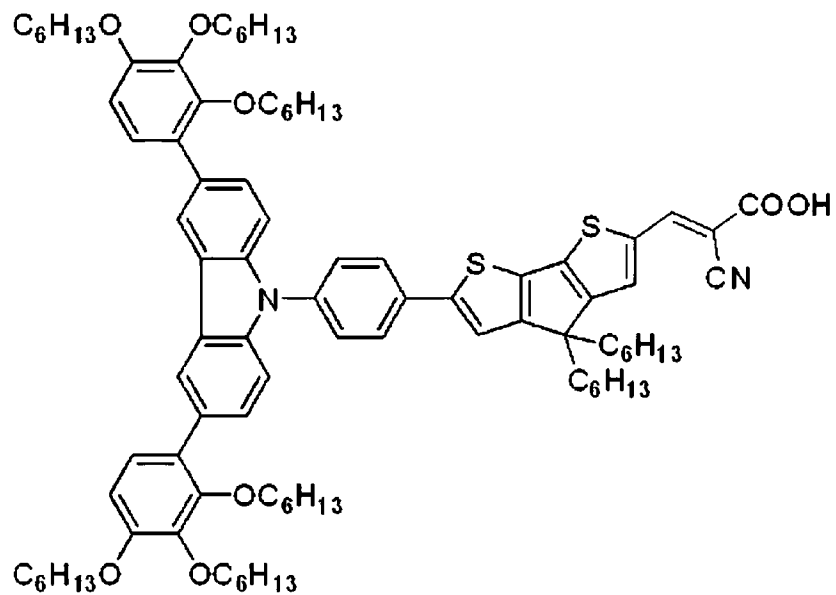


[115] [화학식 21]



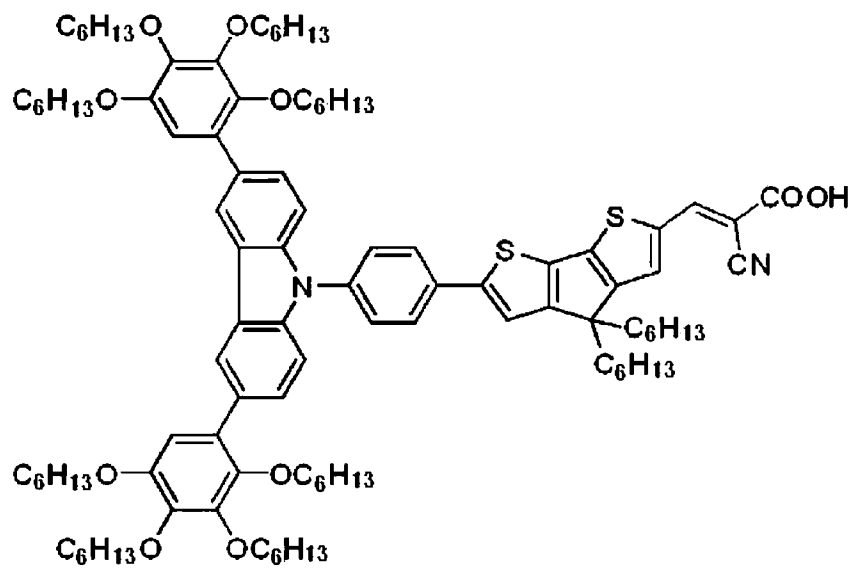
[117] [화학식 22]

[118]



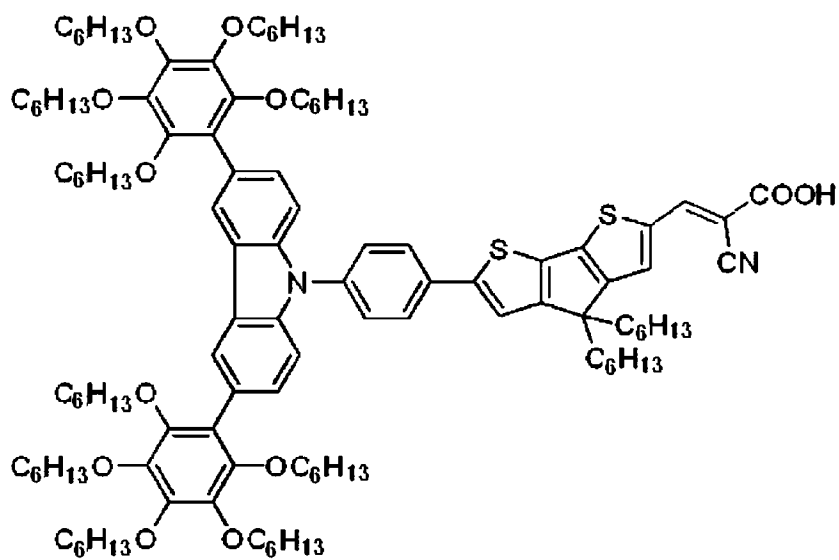
[119] [화학식 23]

[120]

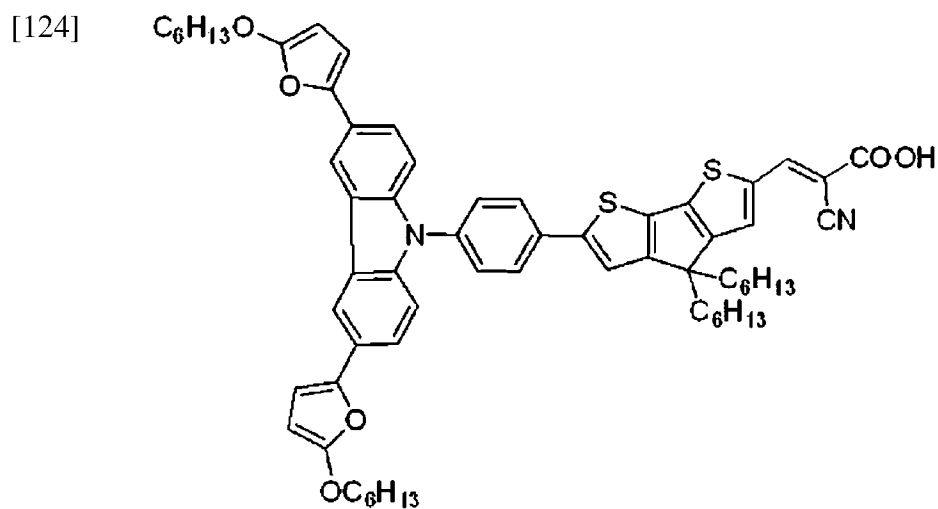


[121] [화학식 24]

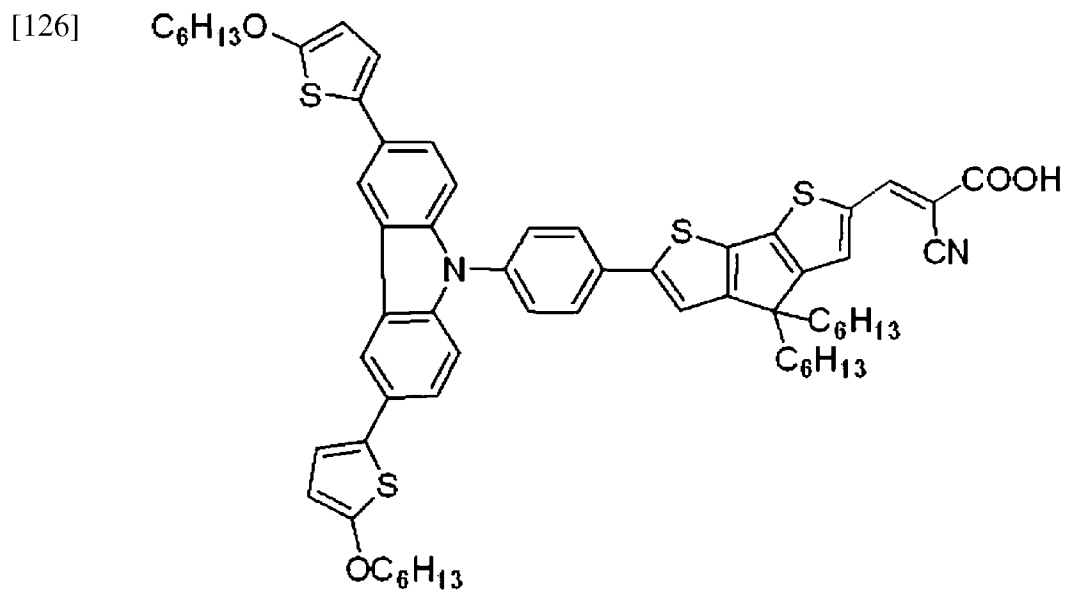
[122]



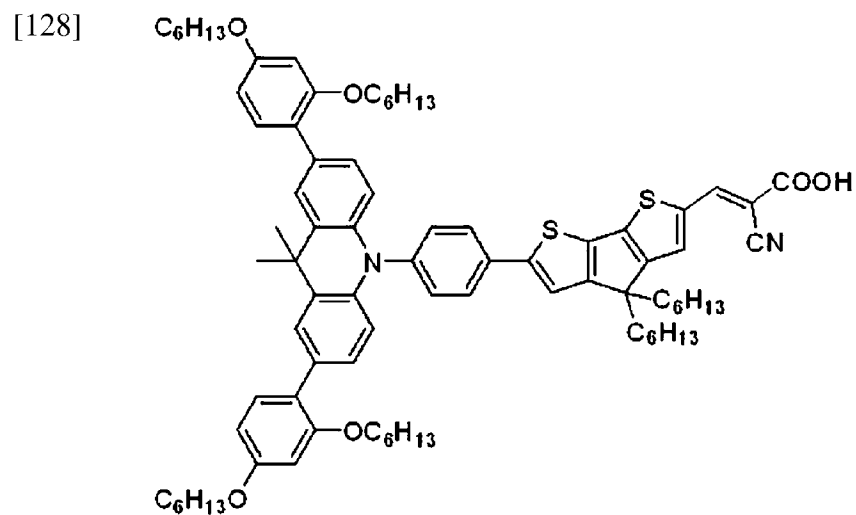
[123] [화학식 25]



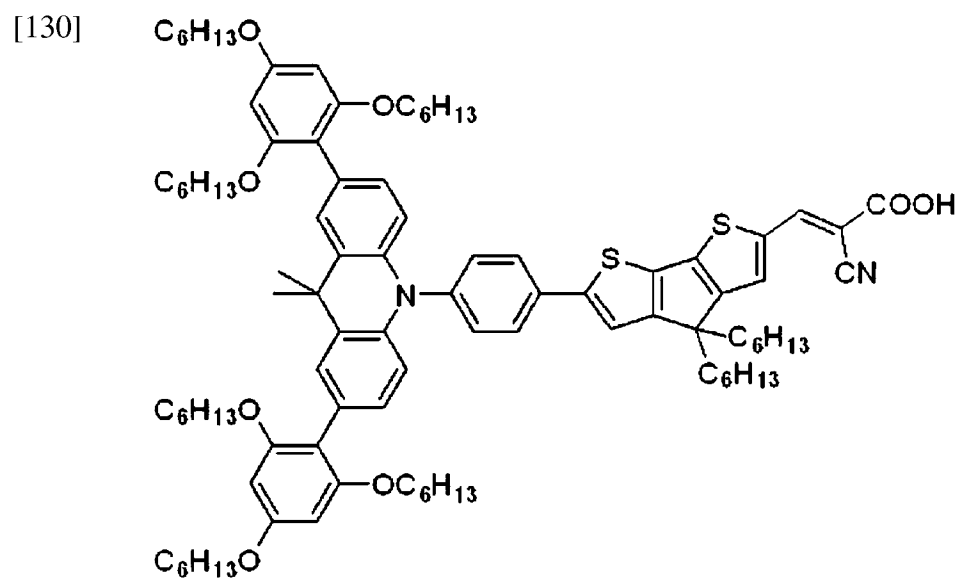
[125] [화학식 26]



[127] [화학식 27]

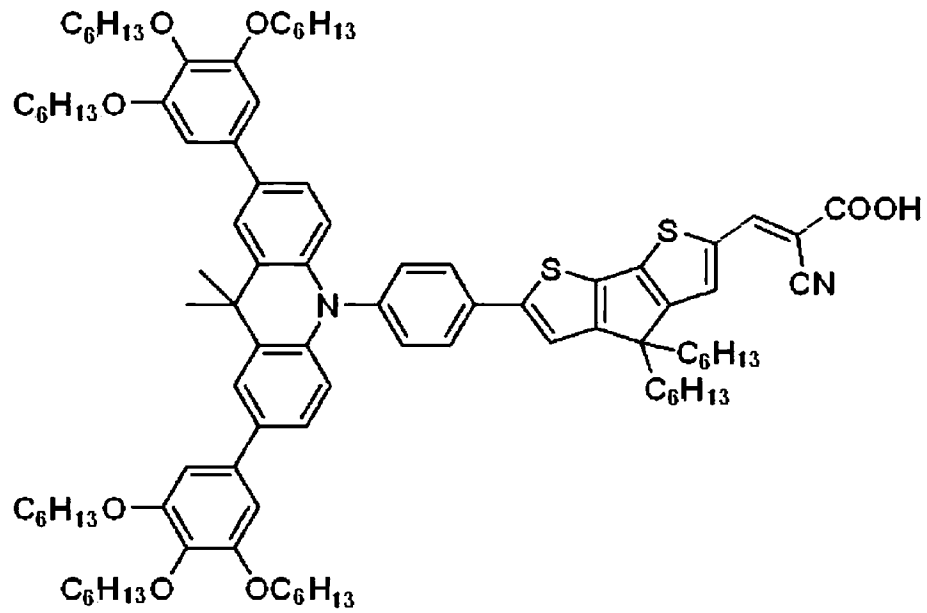


[129] [화학식 28]

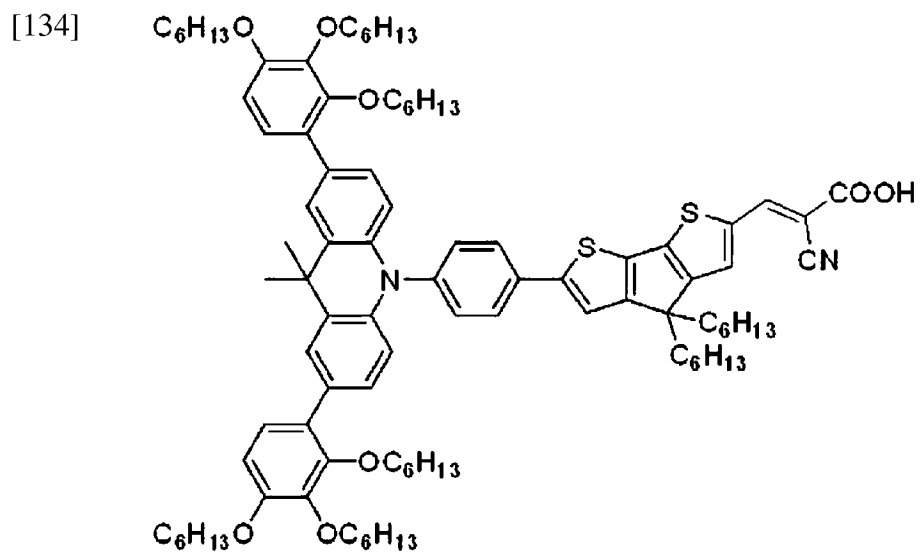


[131] [화학식 29]

[132]

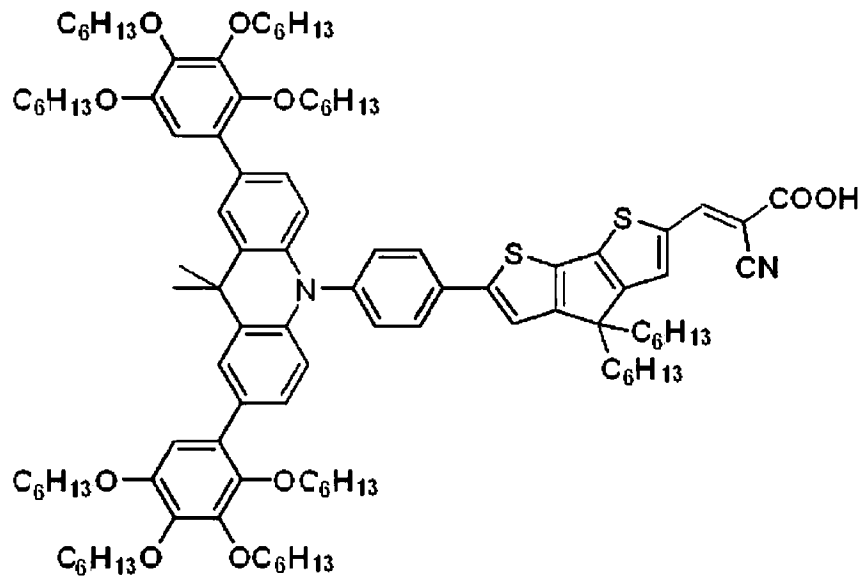


[133] [화학식30]

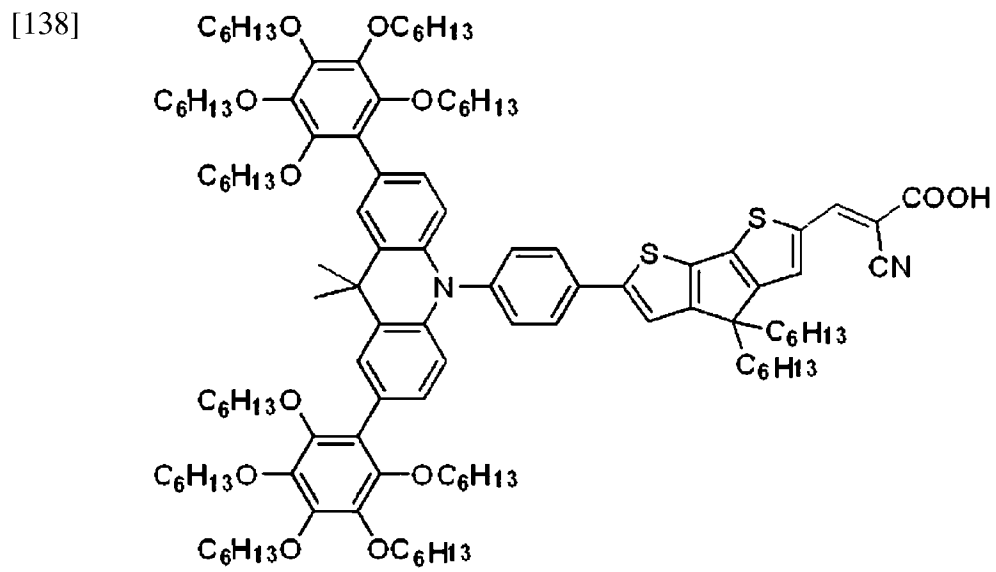


[135] [화학식31]

[136]

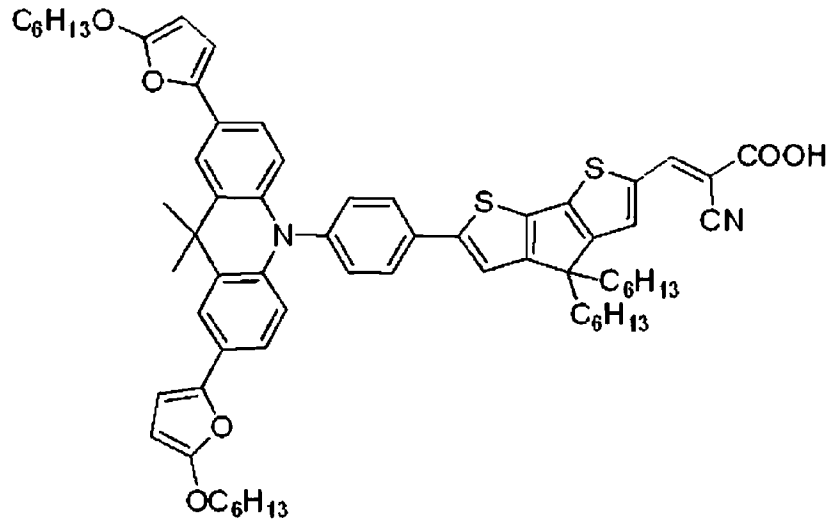


[137] [화학식32]

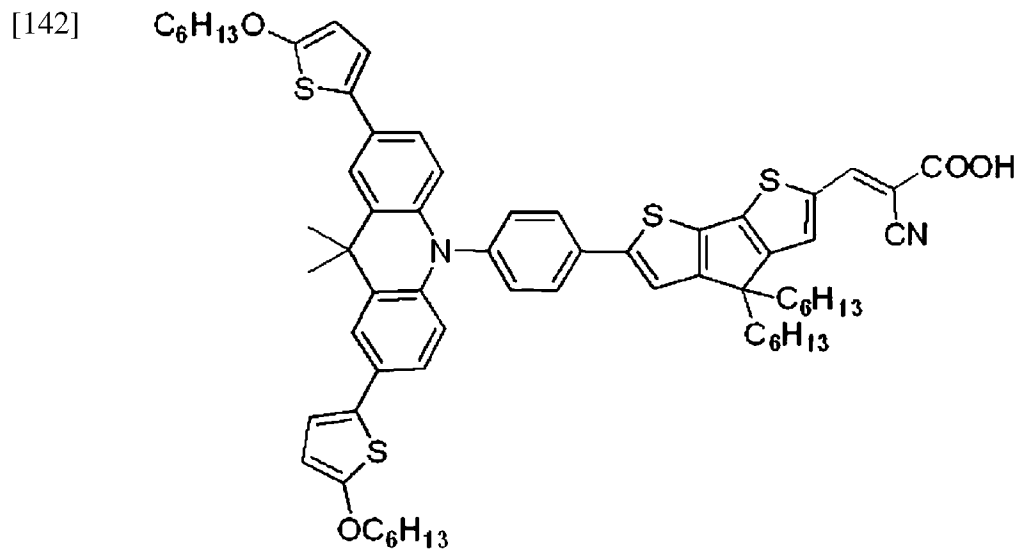


[139] [화학식33]

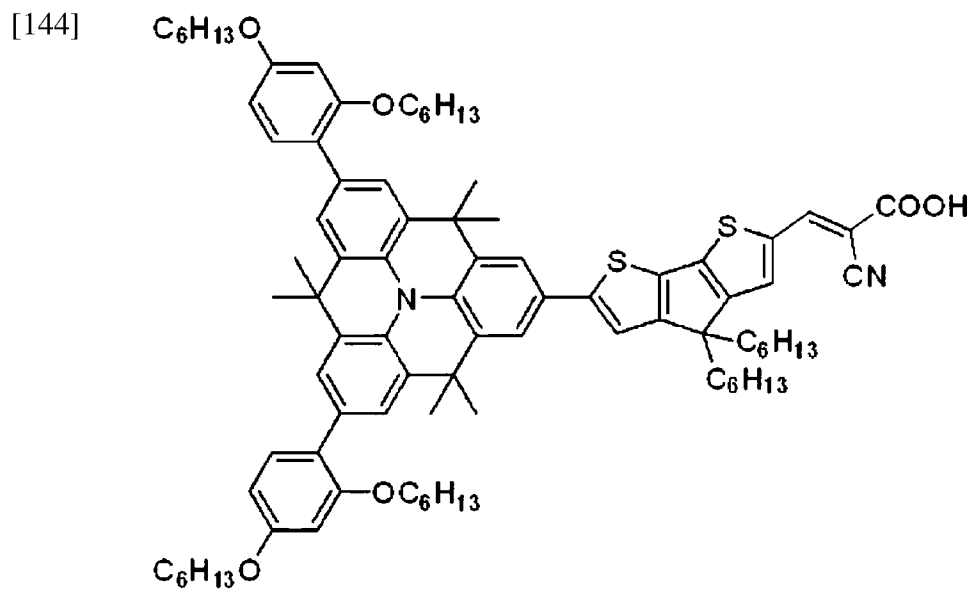
[140]



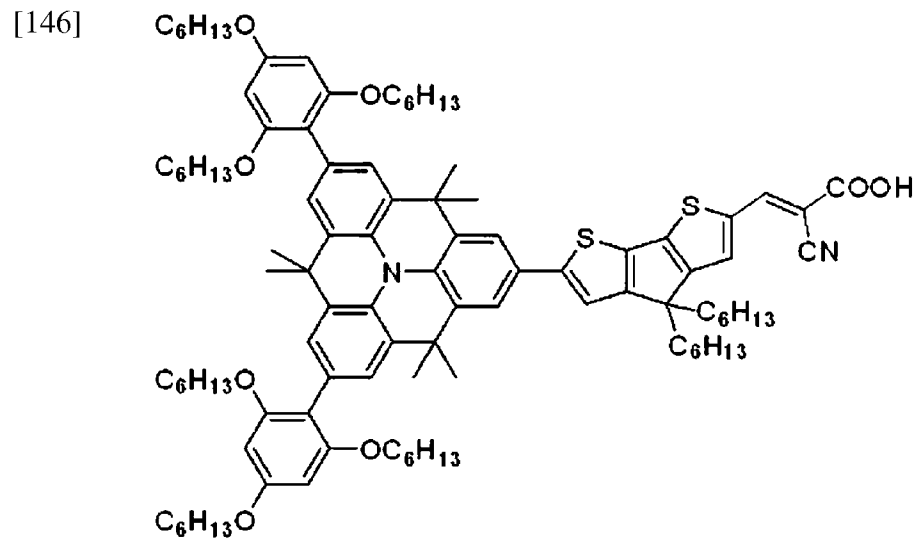
[141] [화학식34]



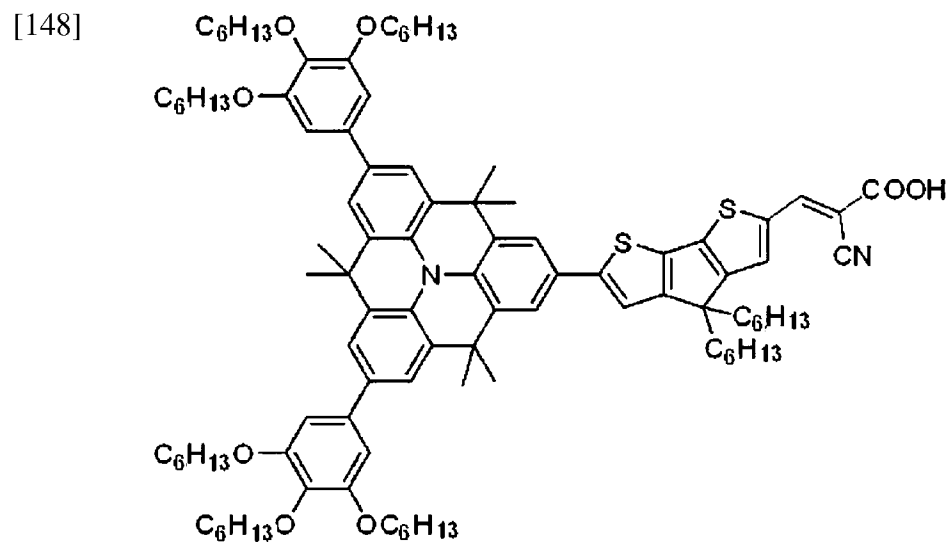
[143] [화학식35]



[145] [화학식36]

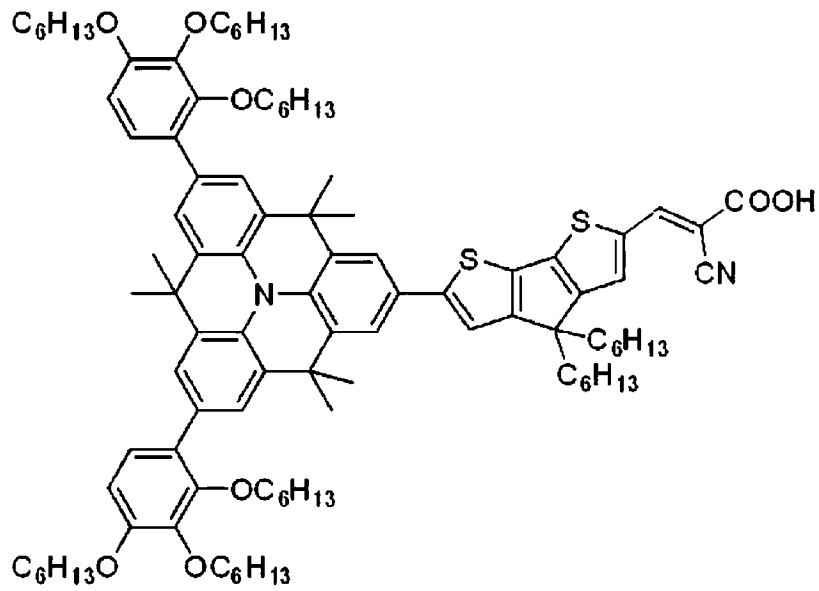


[147] [화학식37]

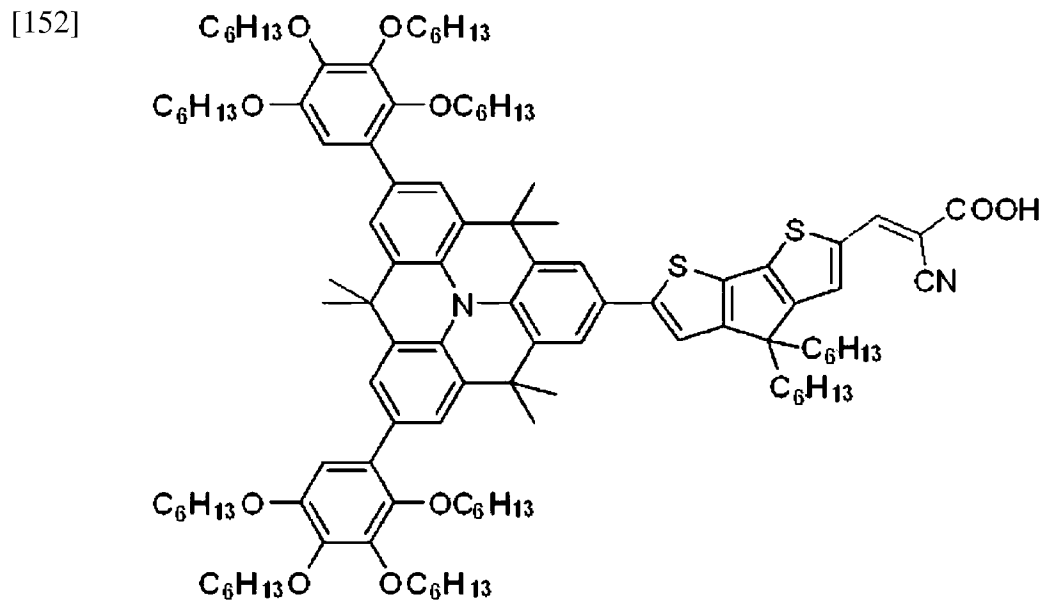


[149] [화학식38]

[150]

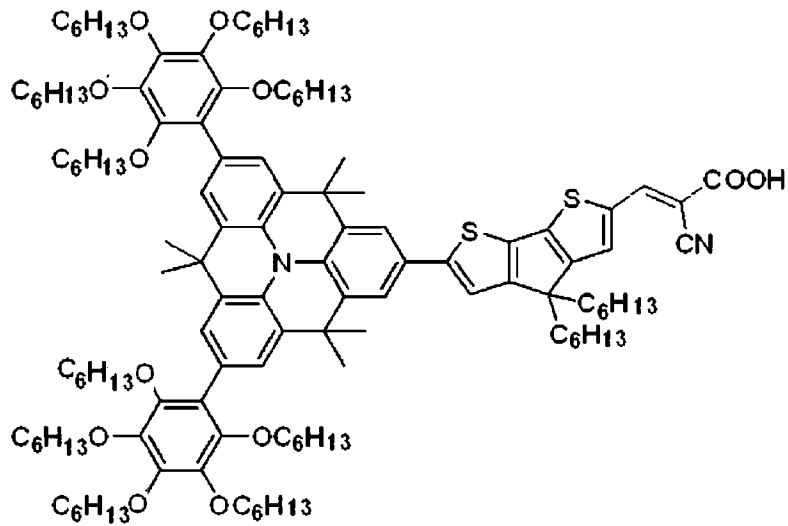


[151] [화학식 39]

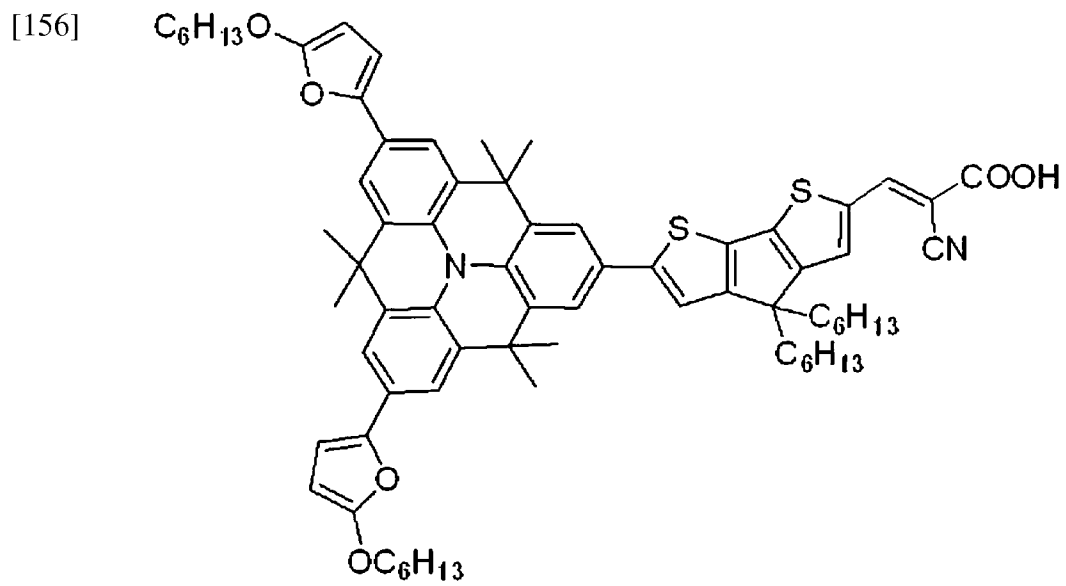


[153] [화학식 40]

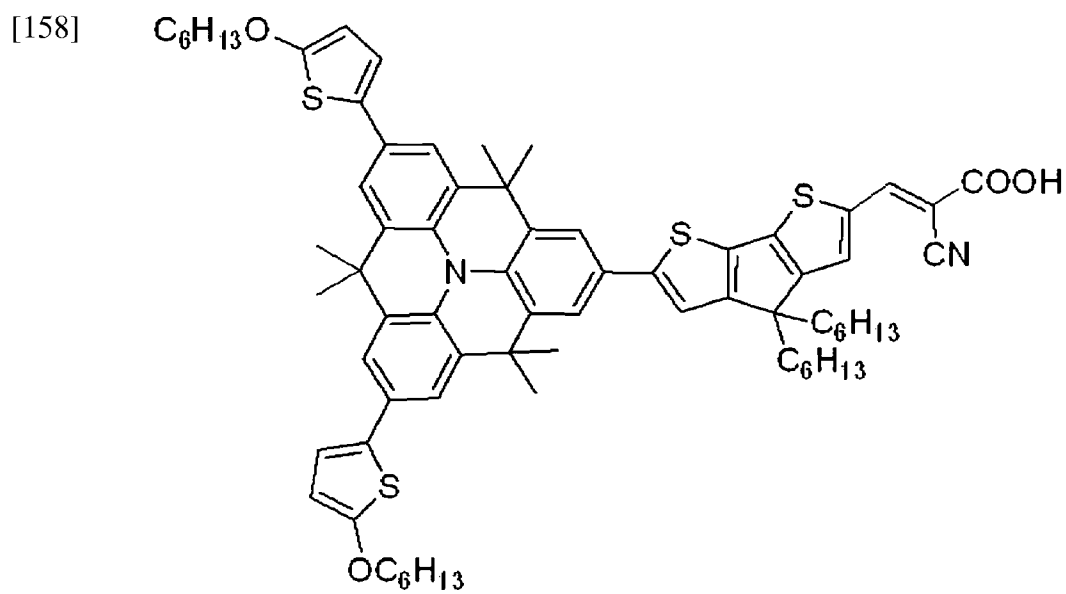
[154]



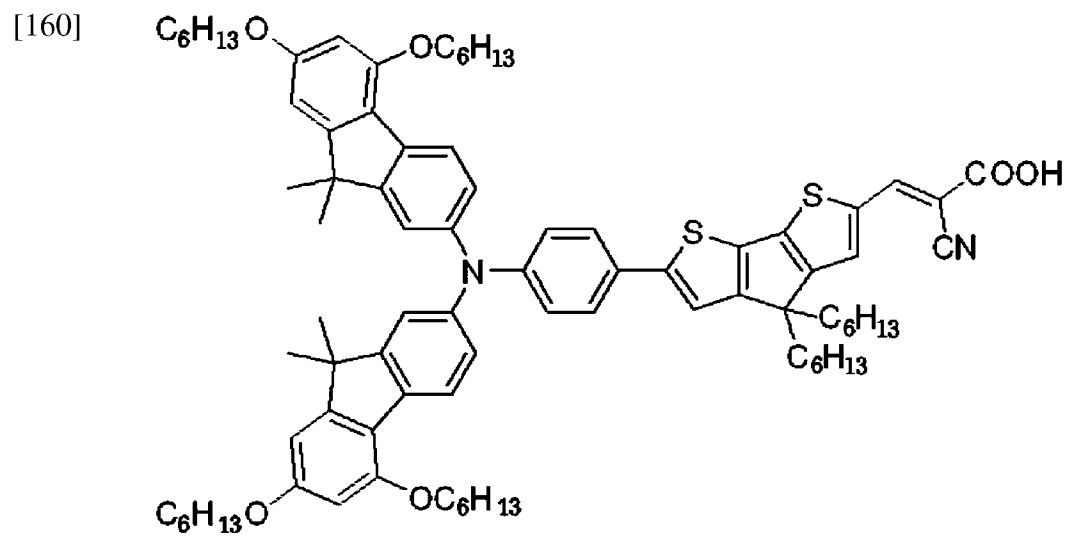
[155] [화학식41]



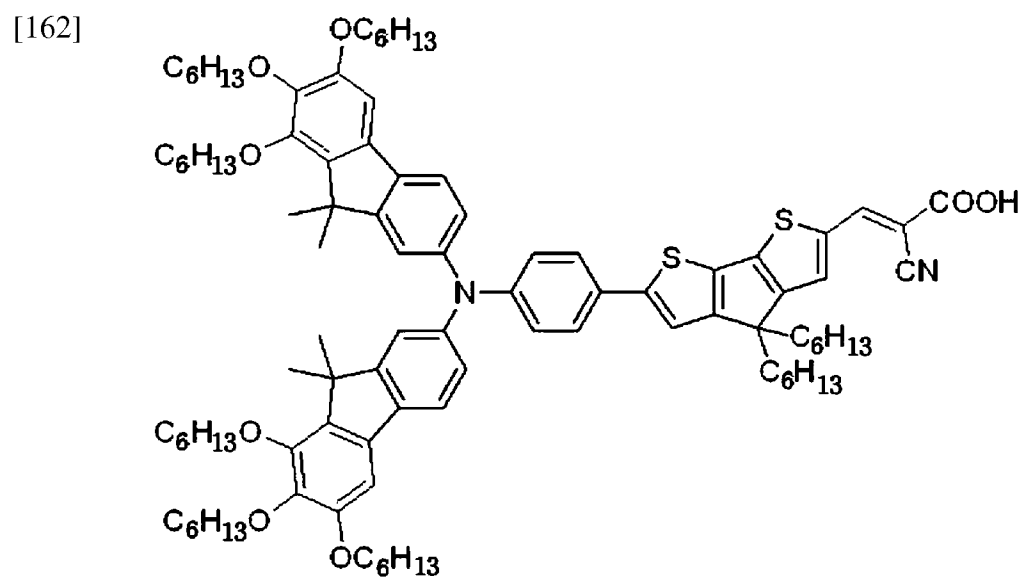
[157] [화학식42]



[159] [화학식 43]

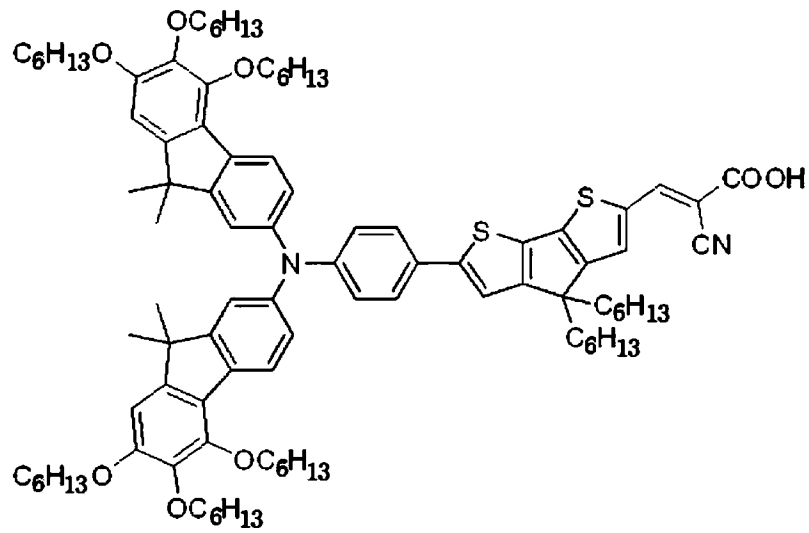


[161] [화학식 44]



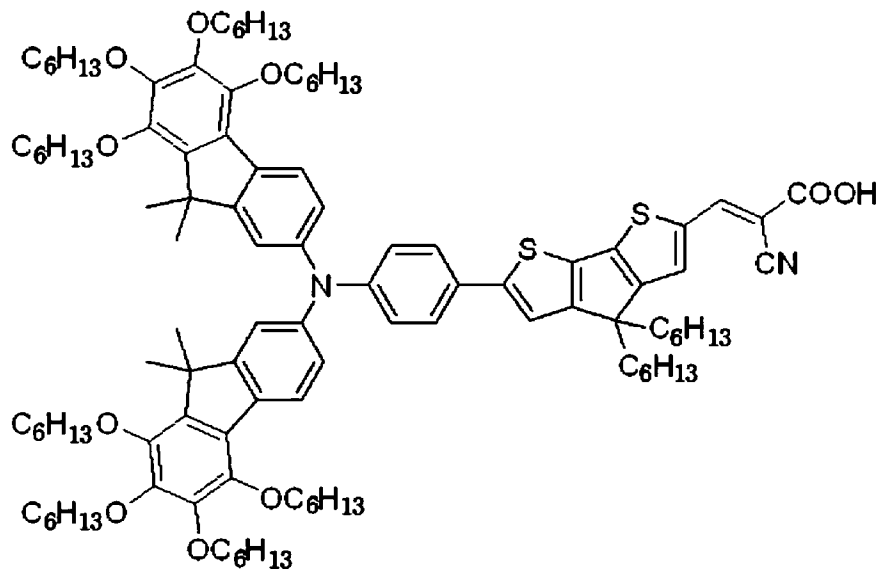
[163] [화학식 45]

[164]



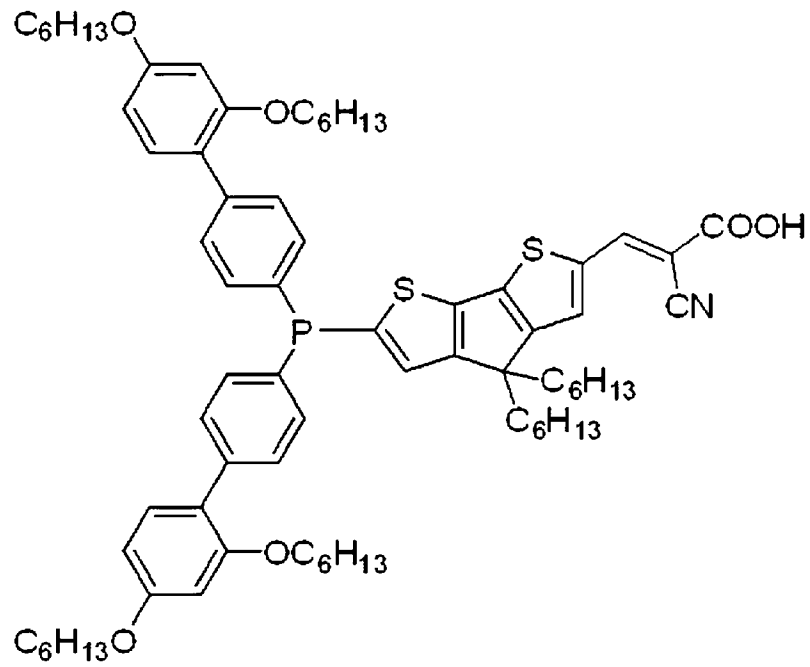
[165] [화학식 46]

[166]



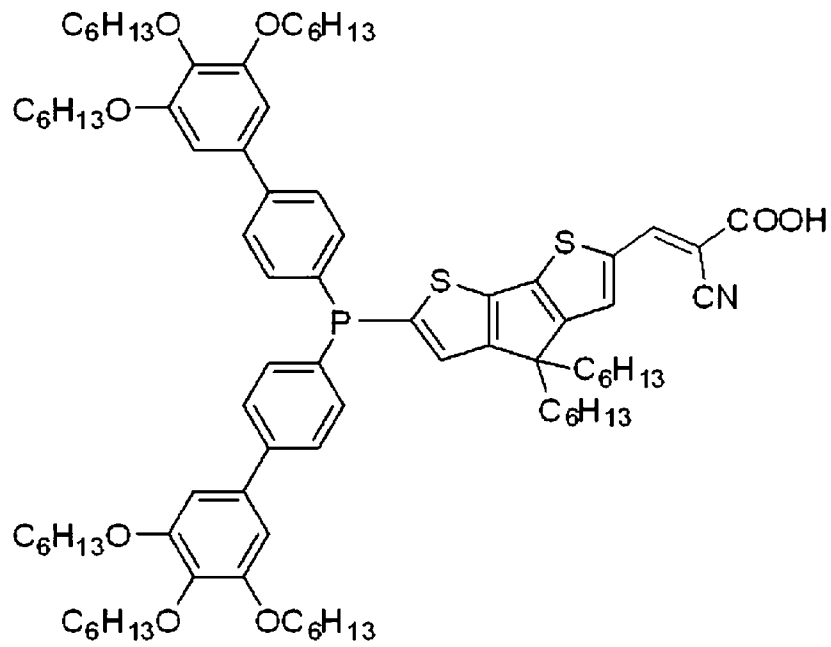
[167] [화학식 47]

[168]



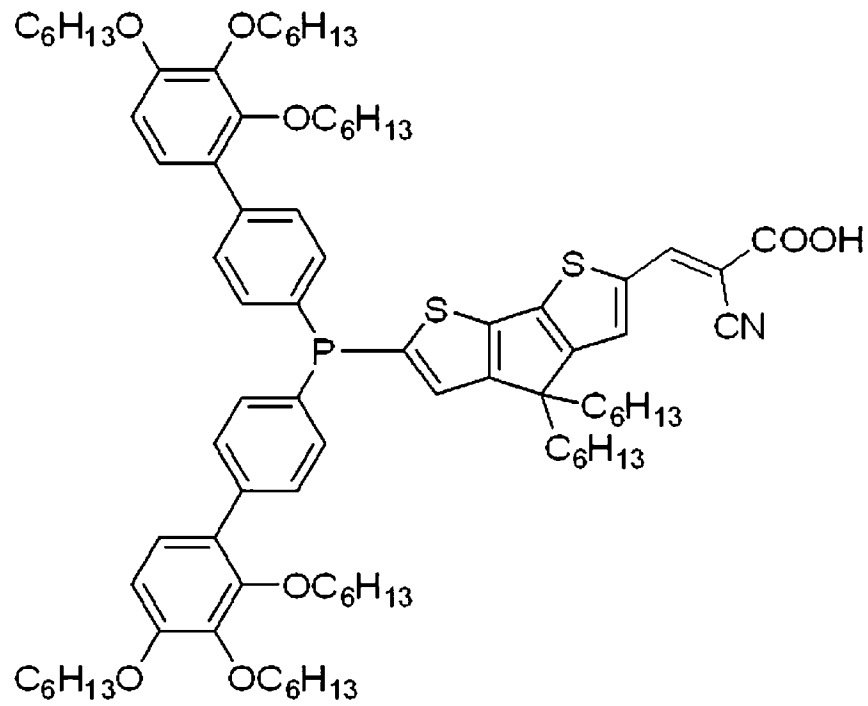
[169] [화학식48]

[170]



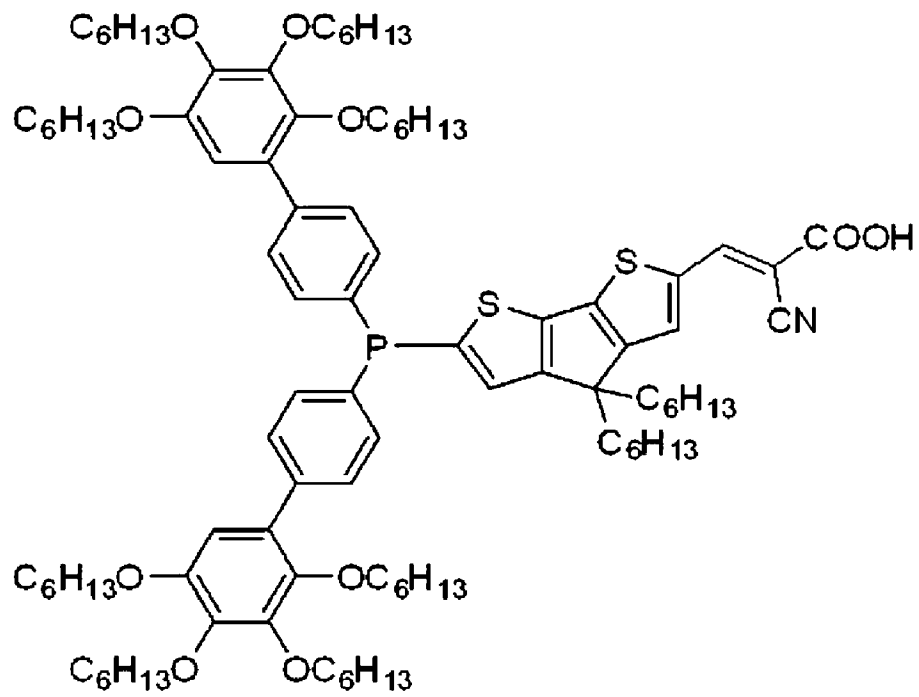
[171] [화학식49]

[172]



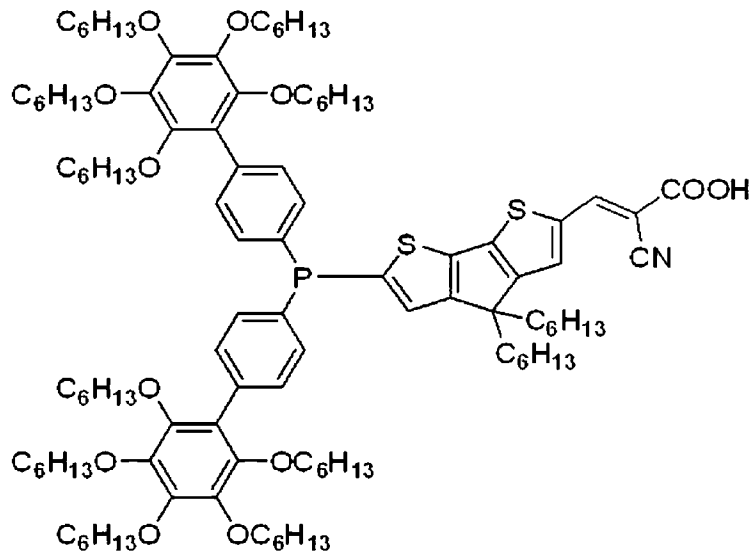
[173] [화학식 50]

[174]

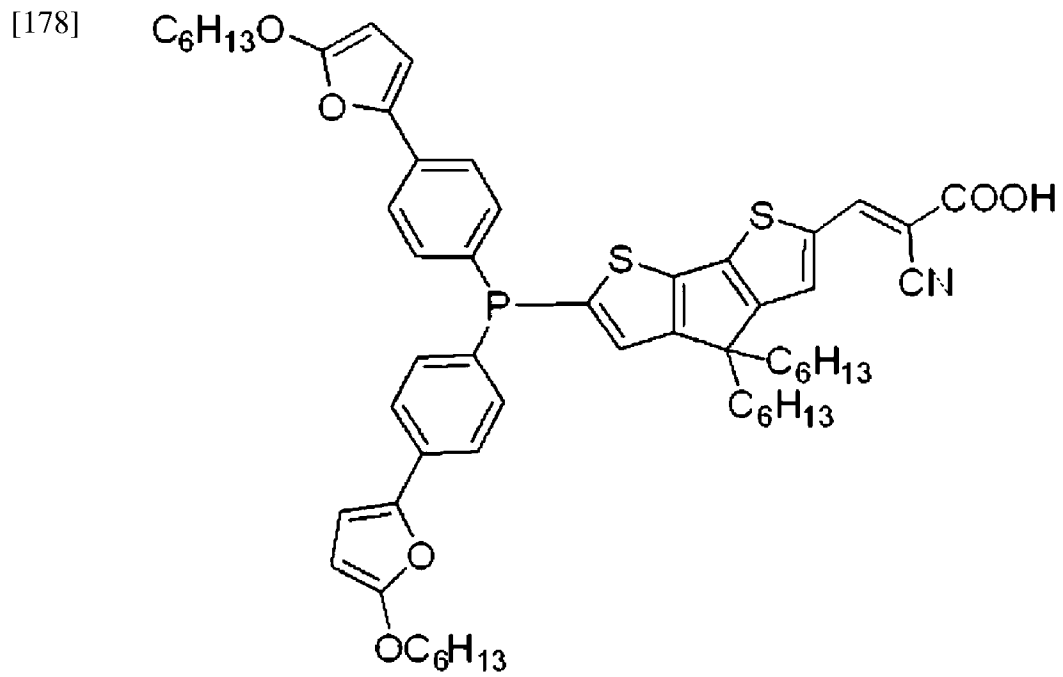


[175] [화학식 51]

[176]

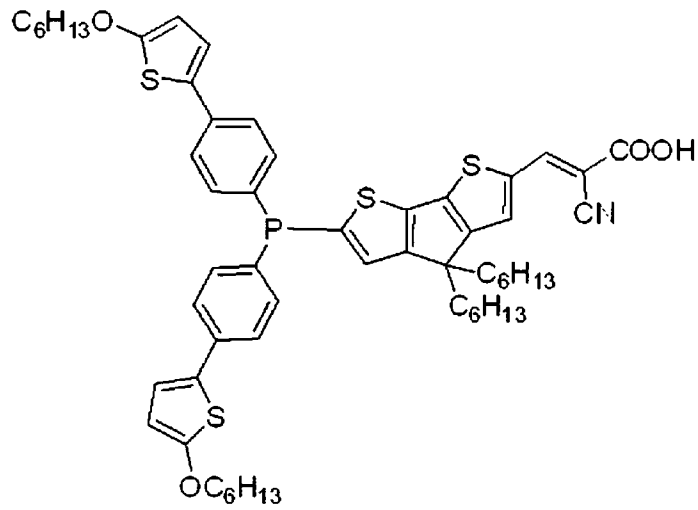


[177] [화학식52]

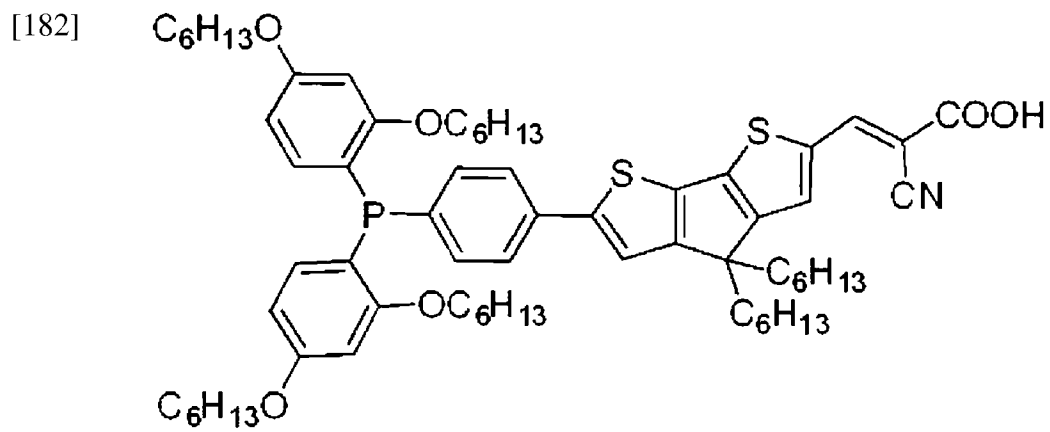


[179] [화학식53]

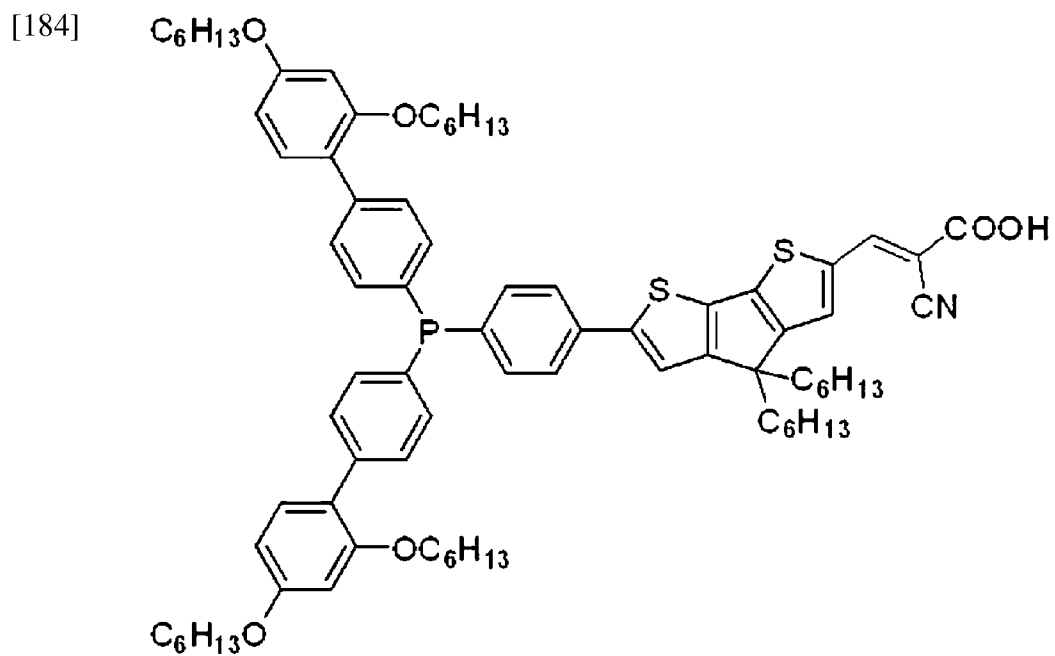
[180]



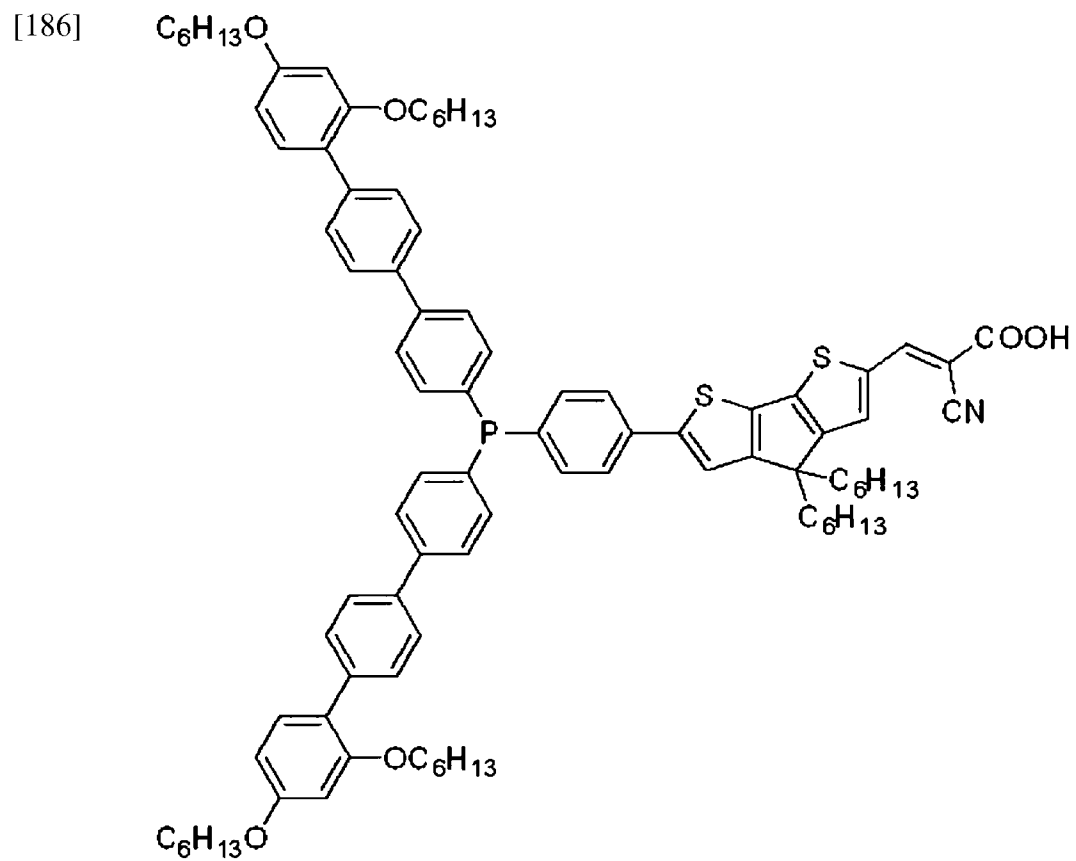
[181] [화학식 54]



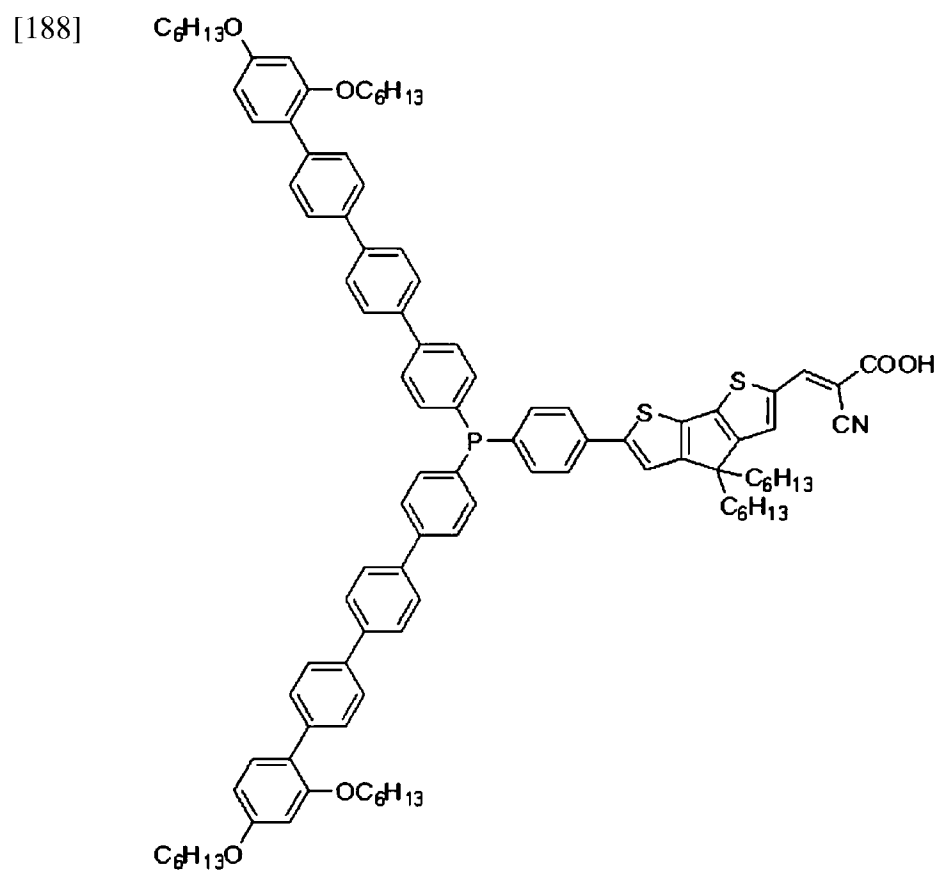
[183] [화학식 55]



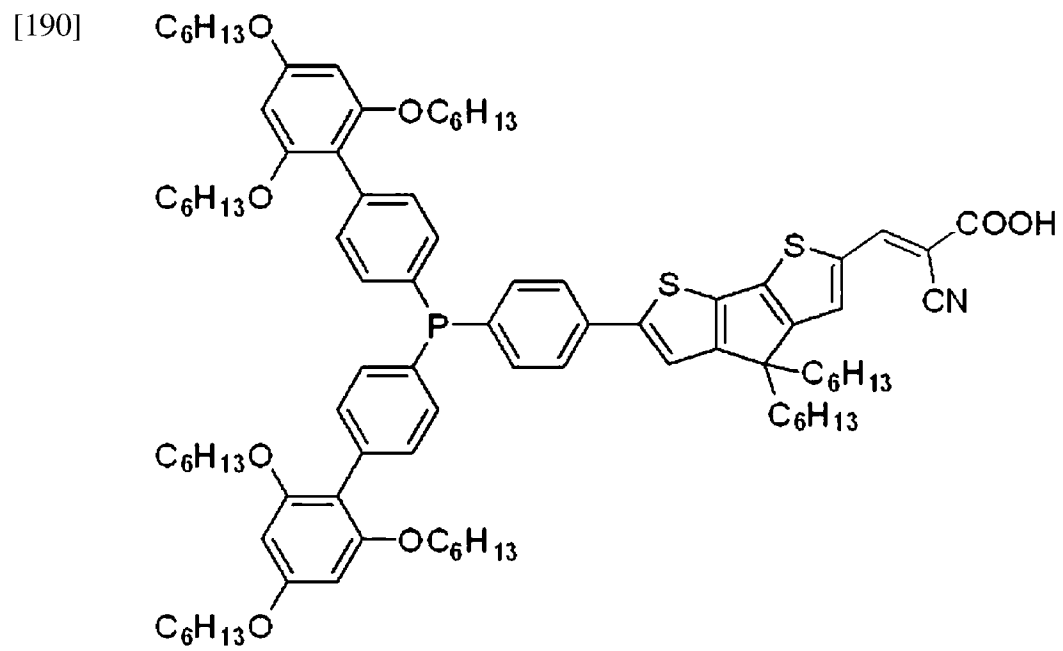
[185] [화학식 56]



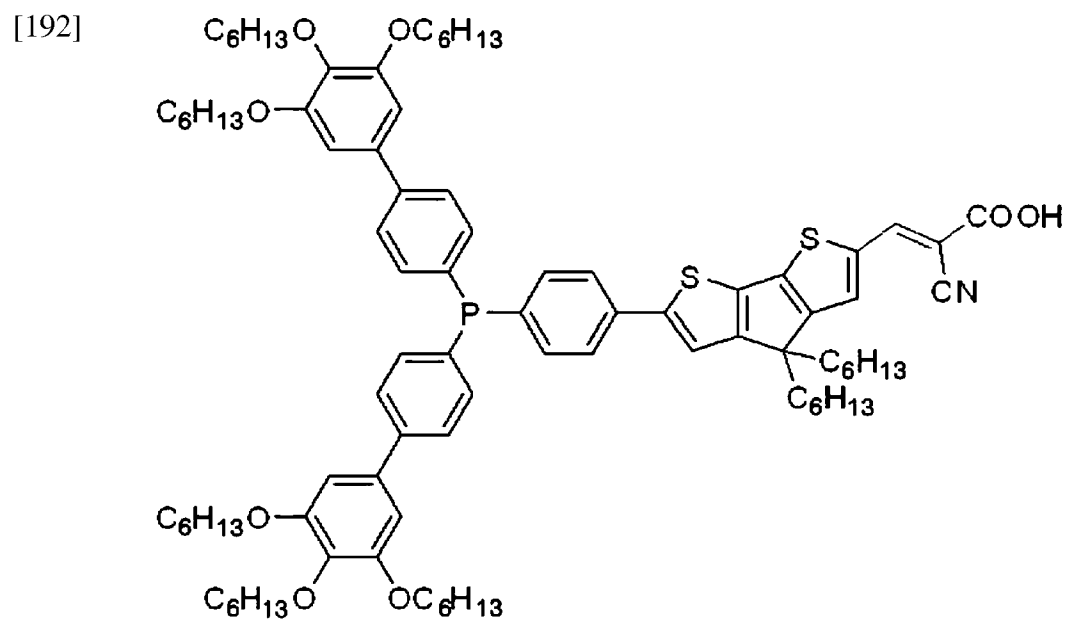
[187] [화학식 57]



[189] [화학식 58]

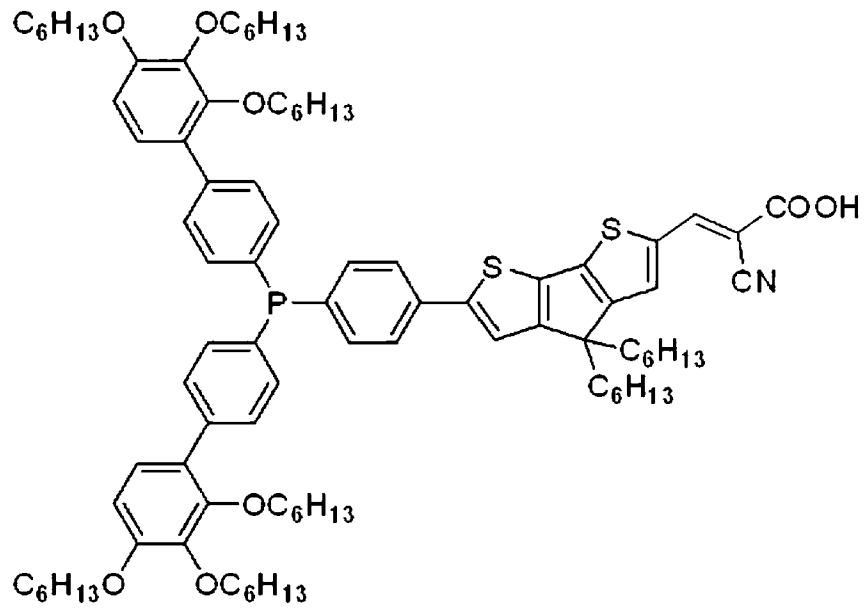


[191] [화학식 59]

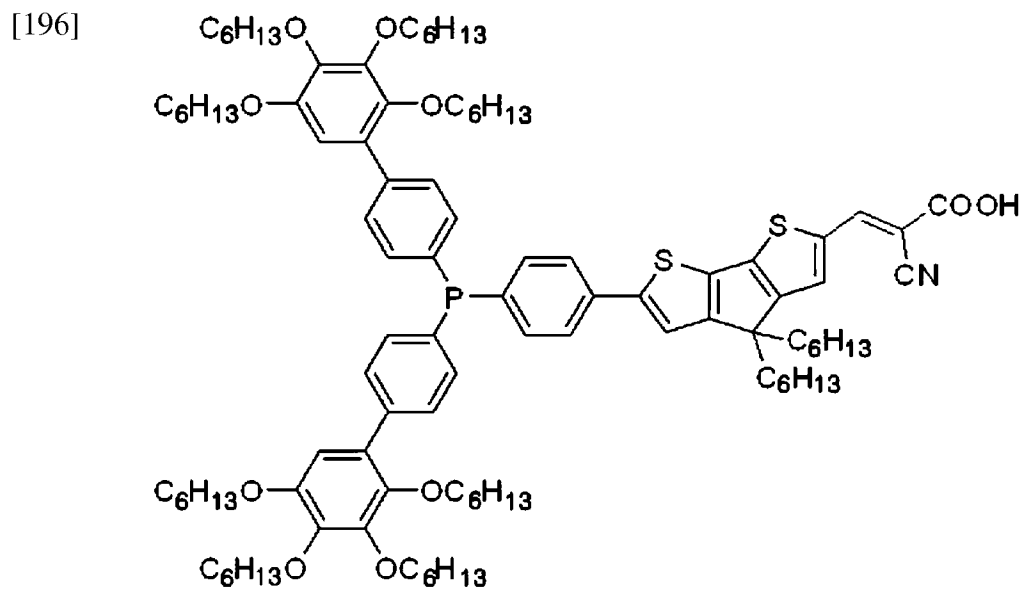


[193] [화학식 60]

[194]

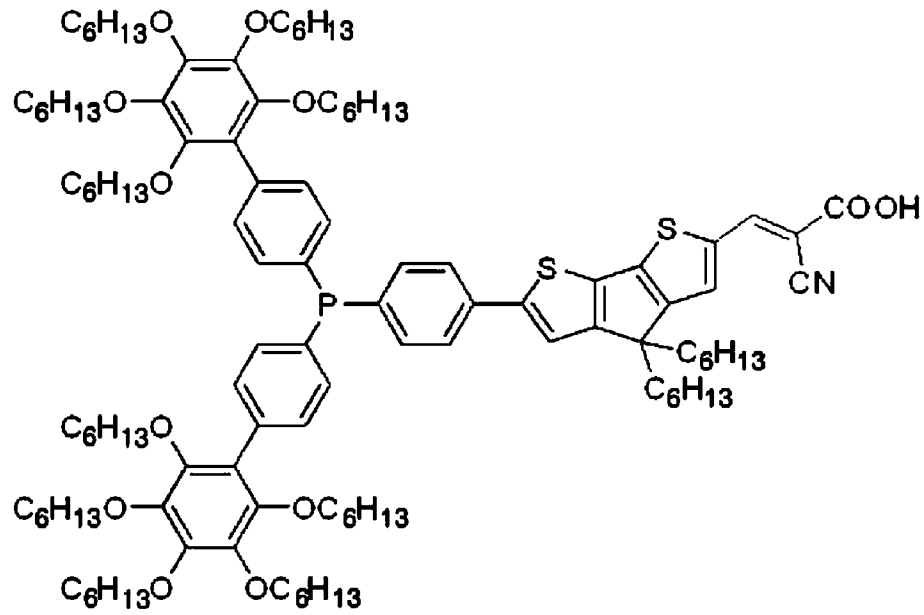


[195] [화학식 61]

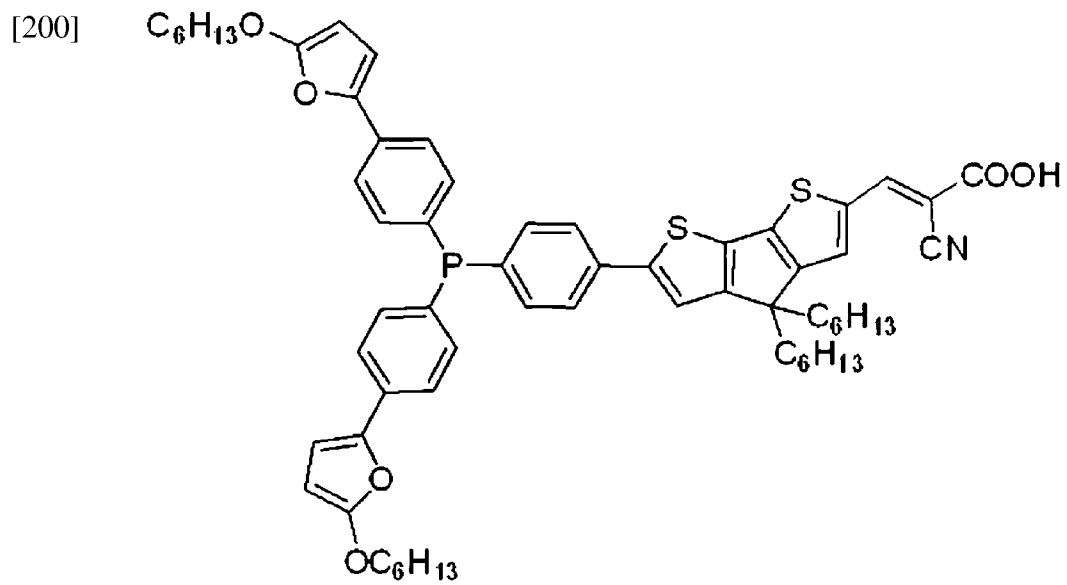


[197] [화학식 62]

[198]

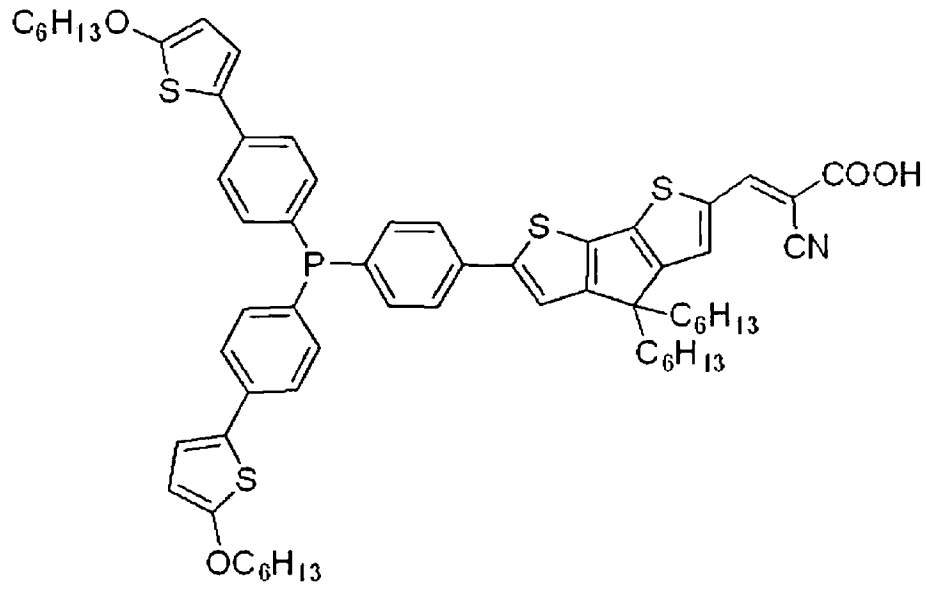


[199] [화학식 63]

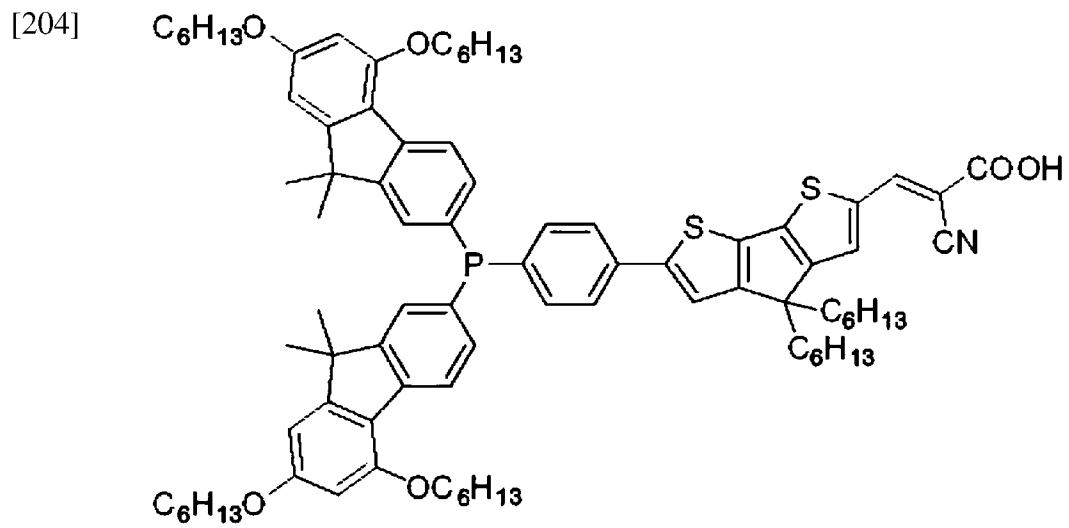


[201] [화학식 64]

[202]

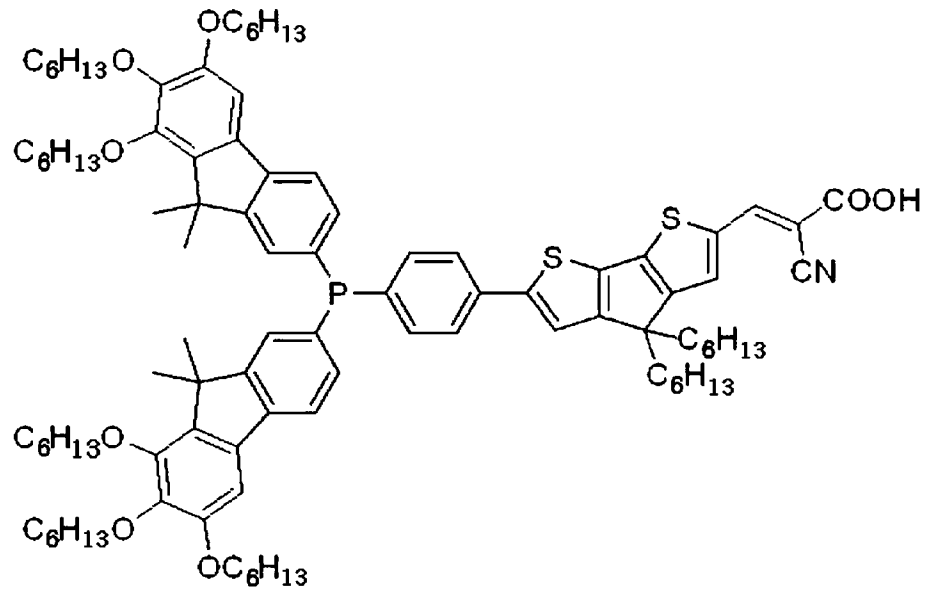


[203] [화학식 65]



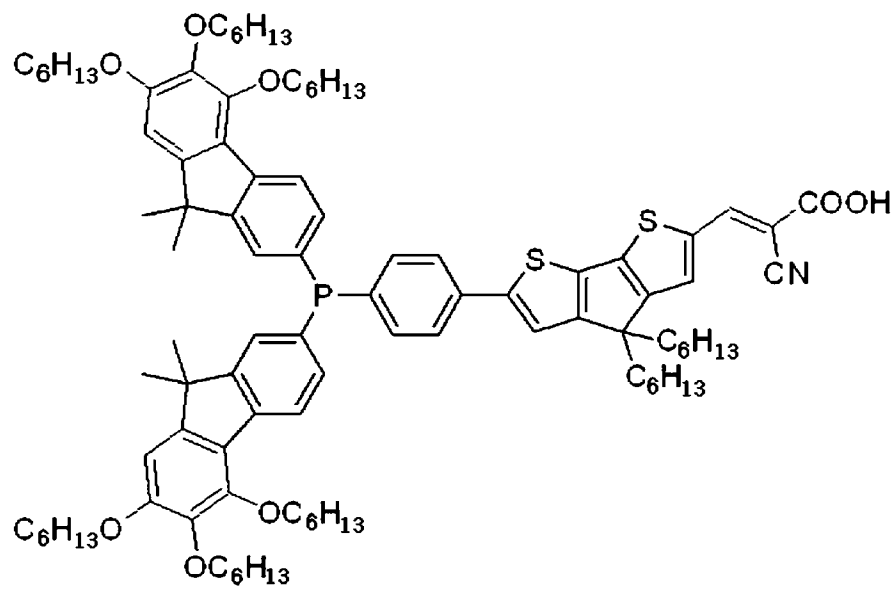
[205] [화학식 66]

[206]



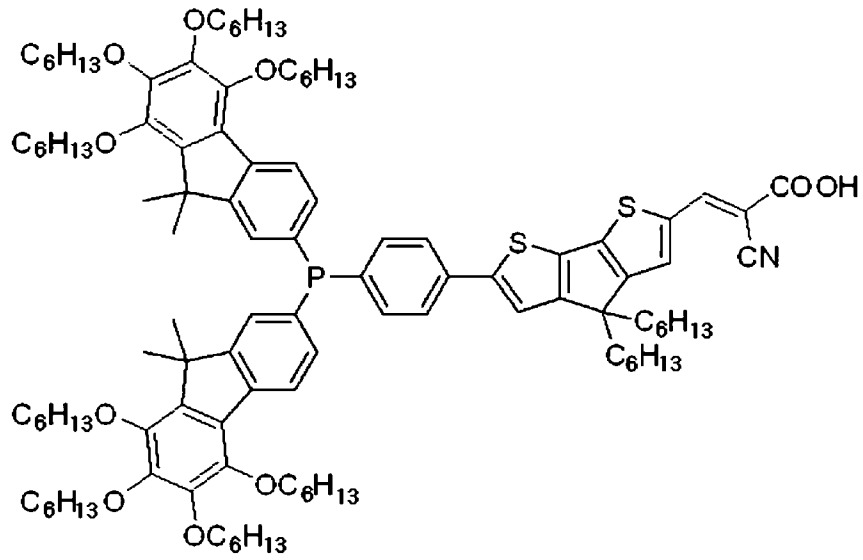
[207] [화학식 67]

[208]

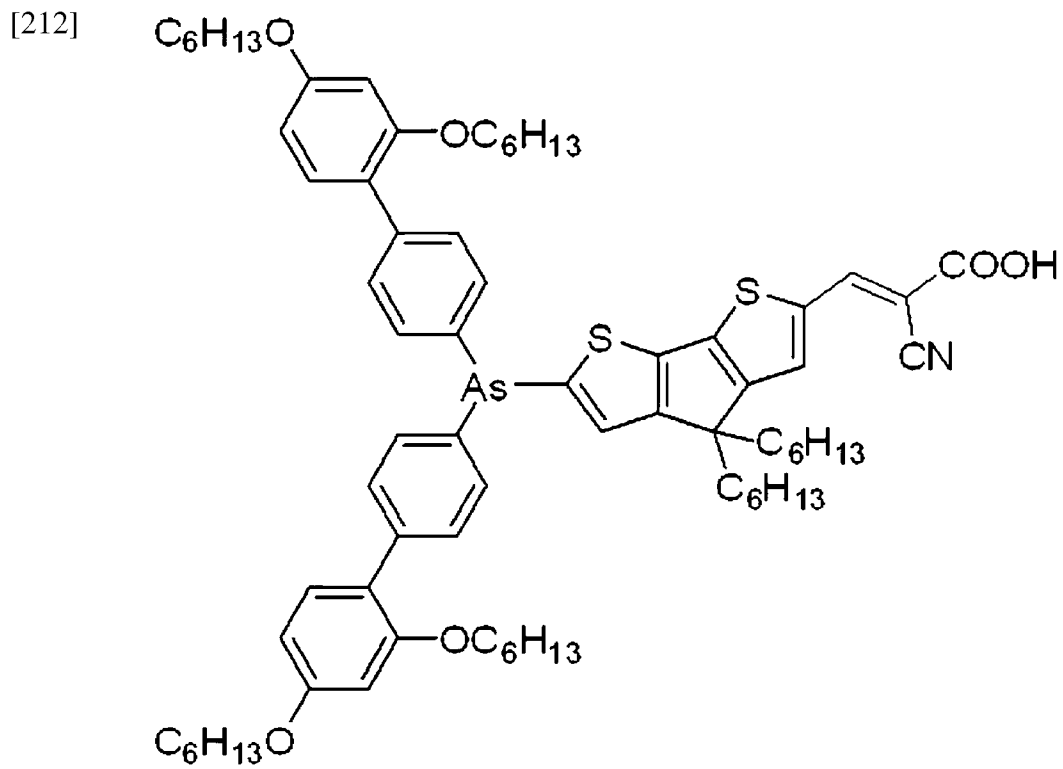


[209] [화학식 68]

[210]

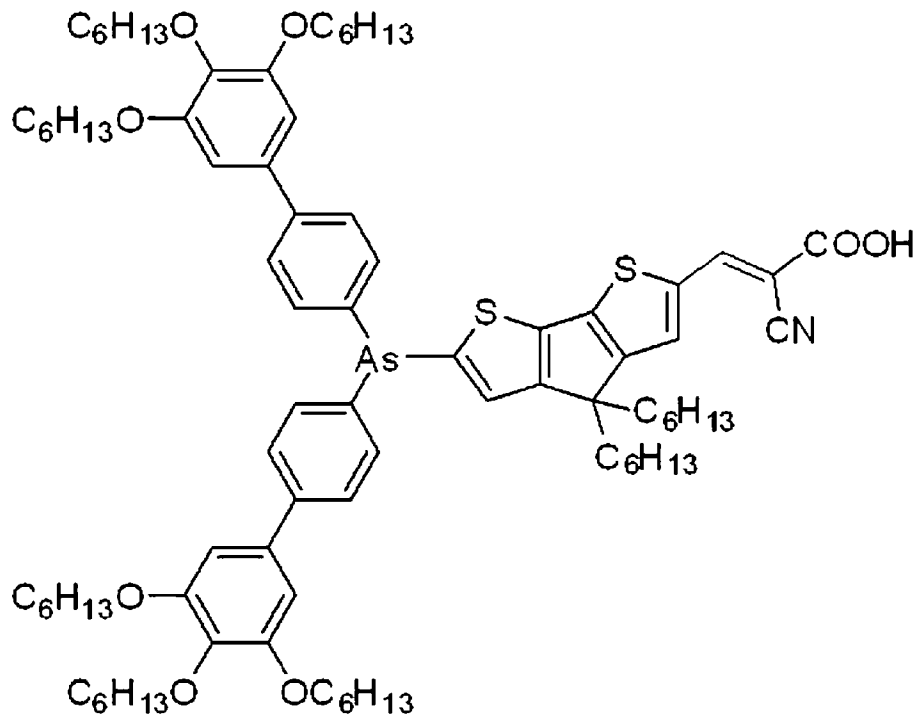


[211] [화학식 69]

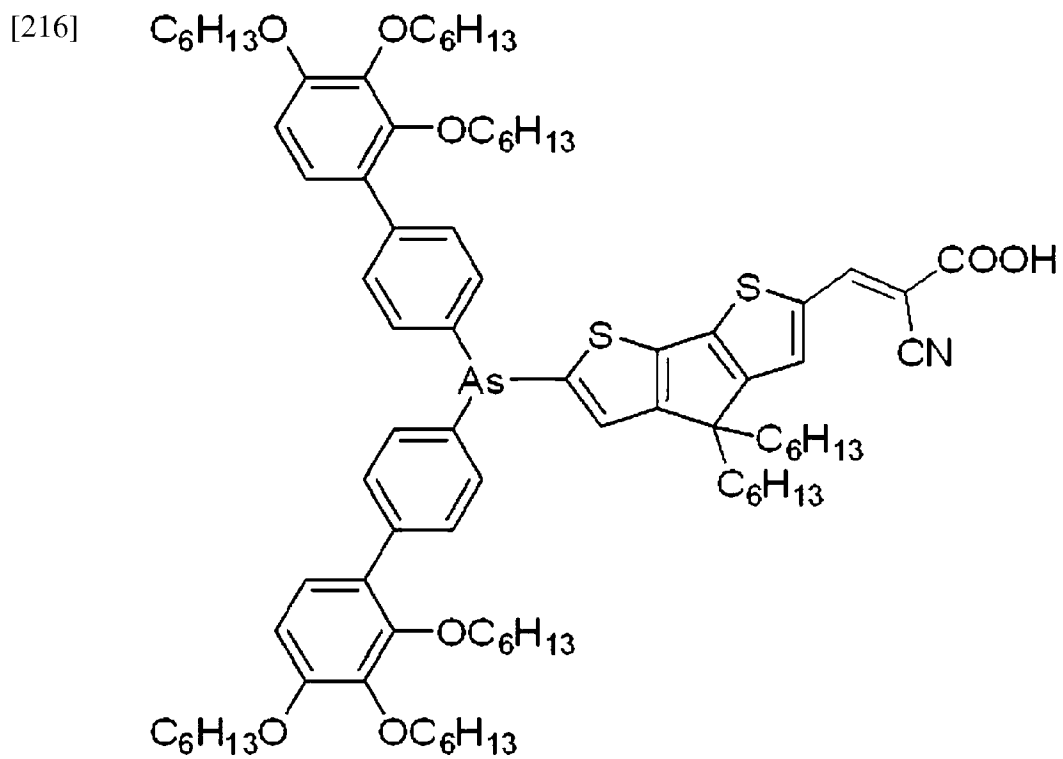


[213] [화학식 70]

[214]

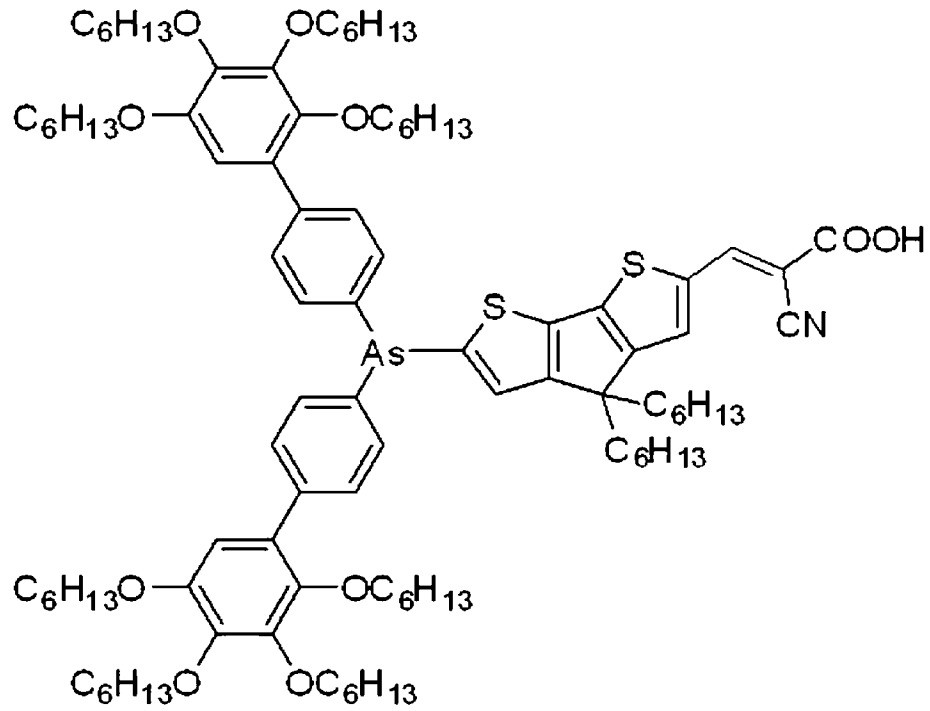


[215] [화학식 71]



[217] [화학식 72]

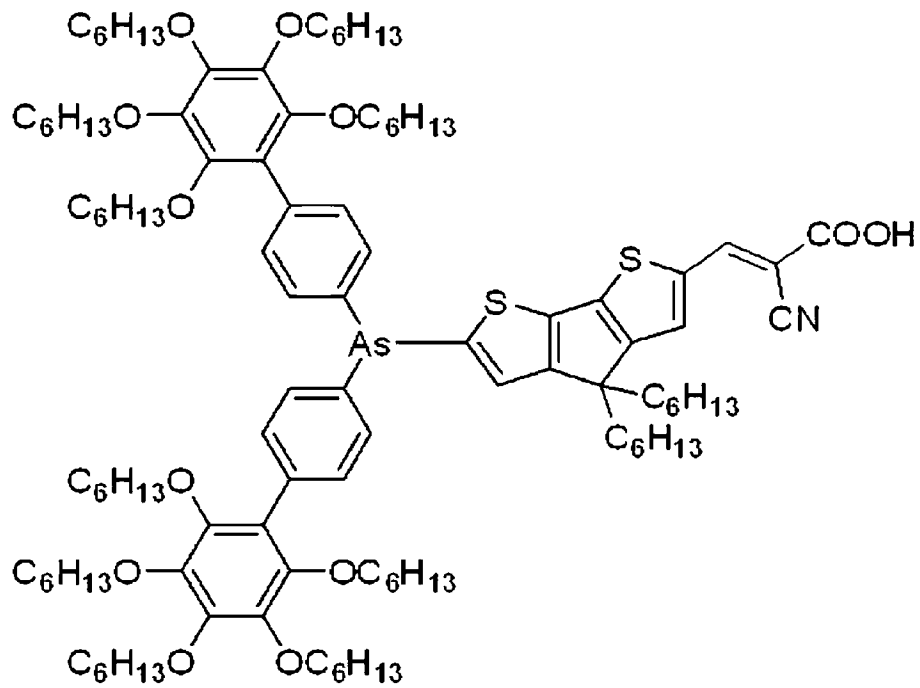
[218]



[219]

[화학식 73]

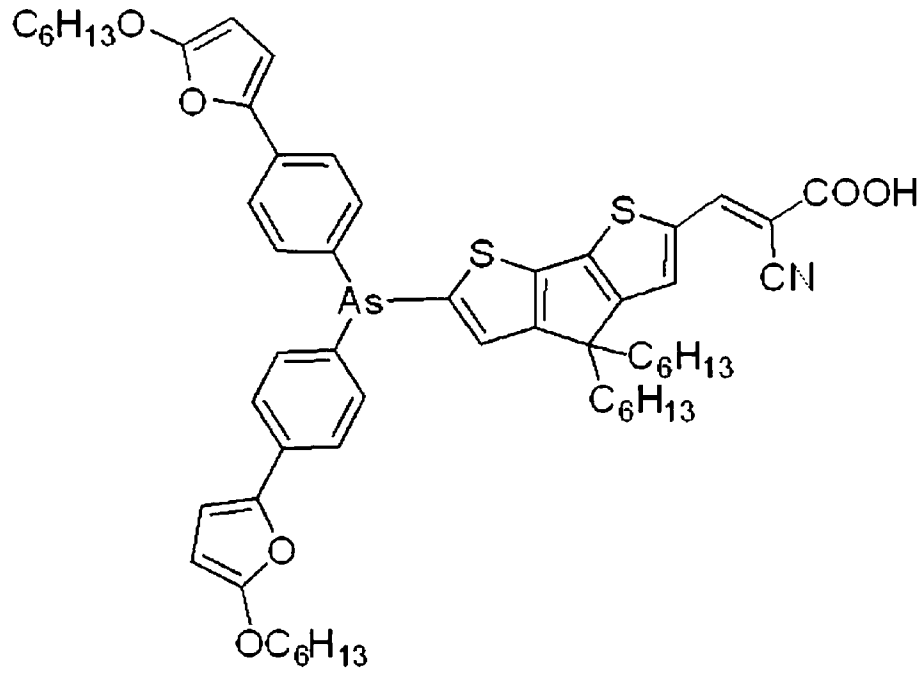
[220]



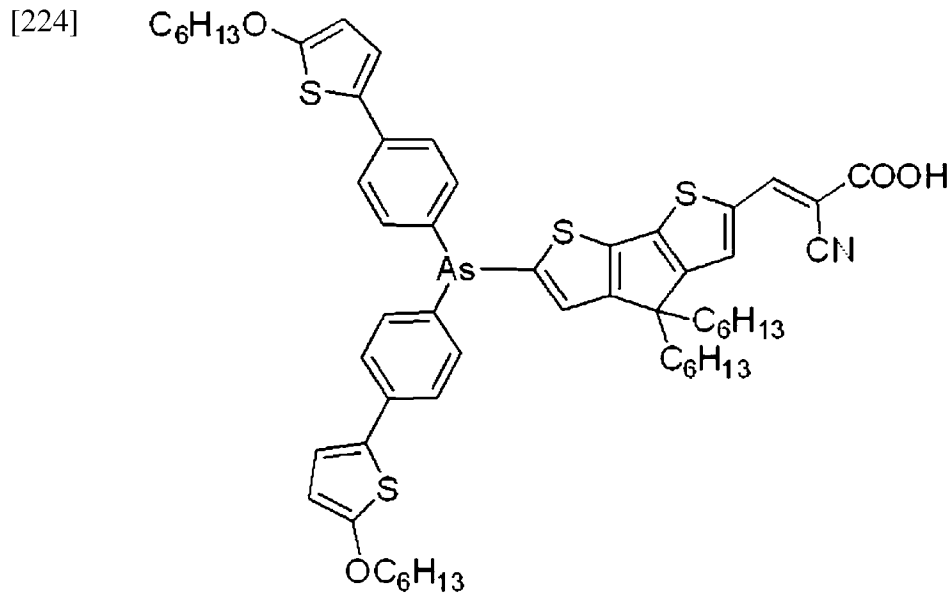
[221]

[화학식 74]

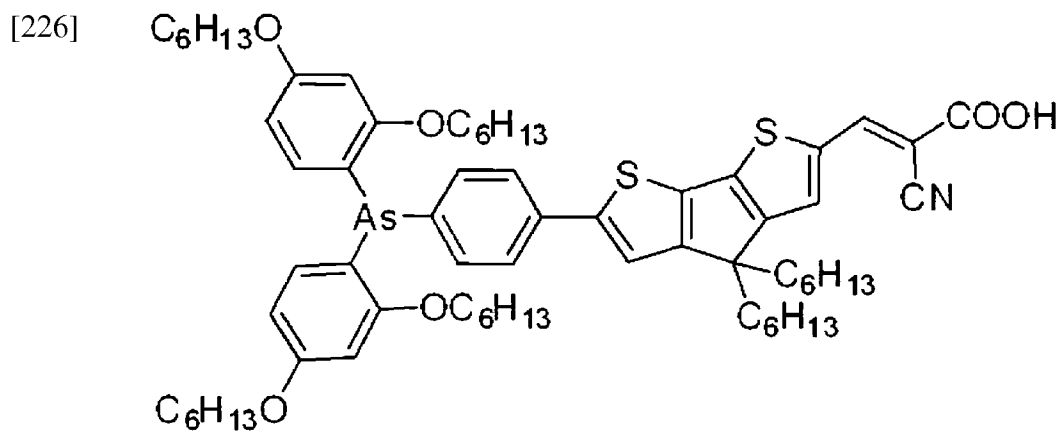
[222]



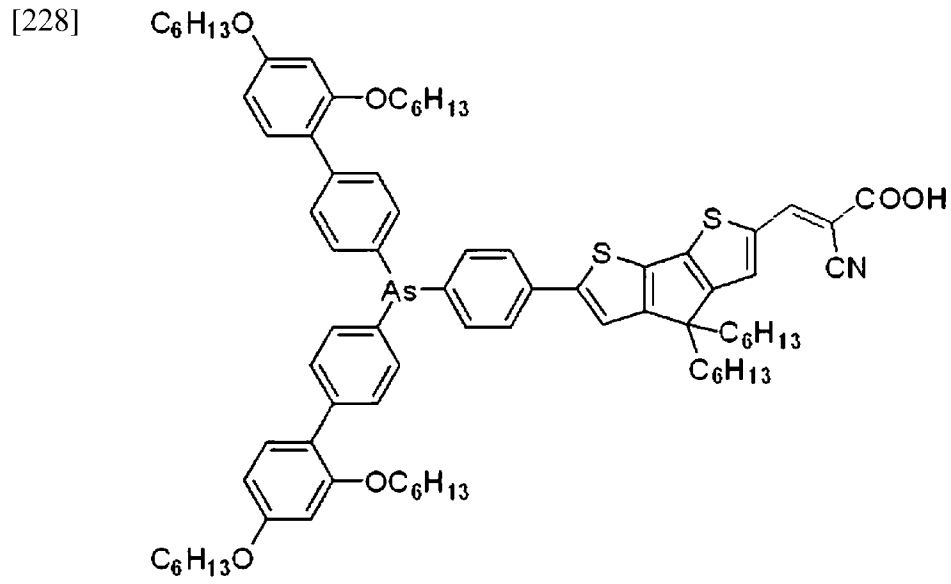
[223] [화학식 75]



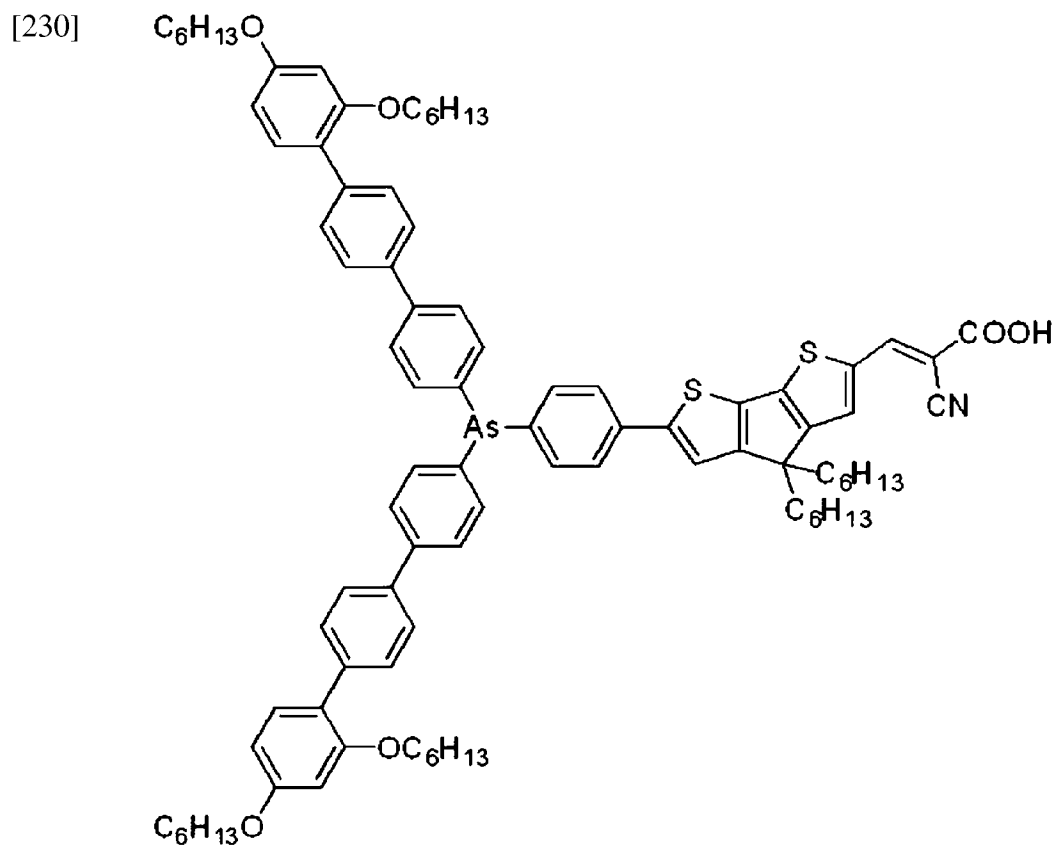
[225] [화학식 76]



[227] [화학식 77]

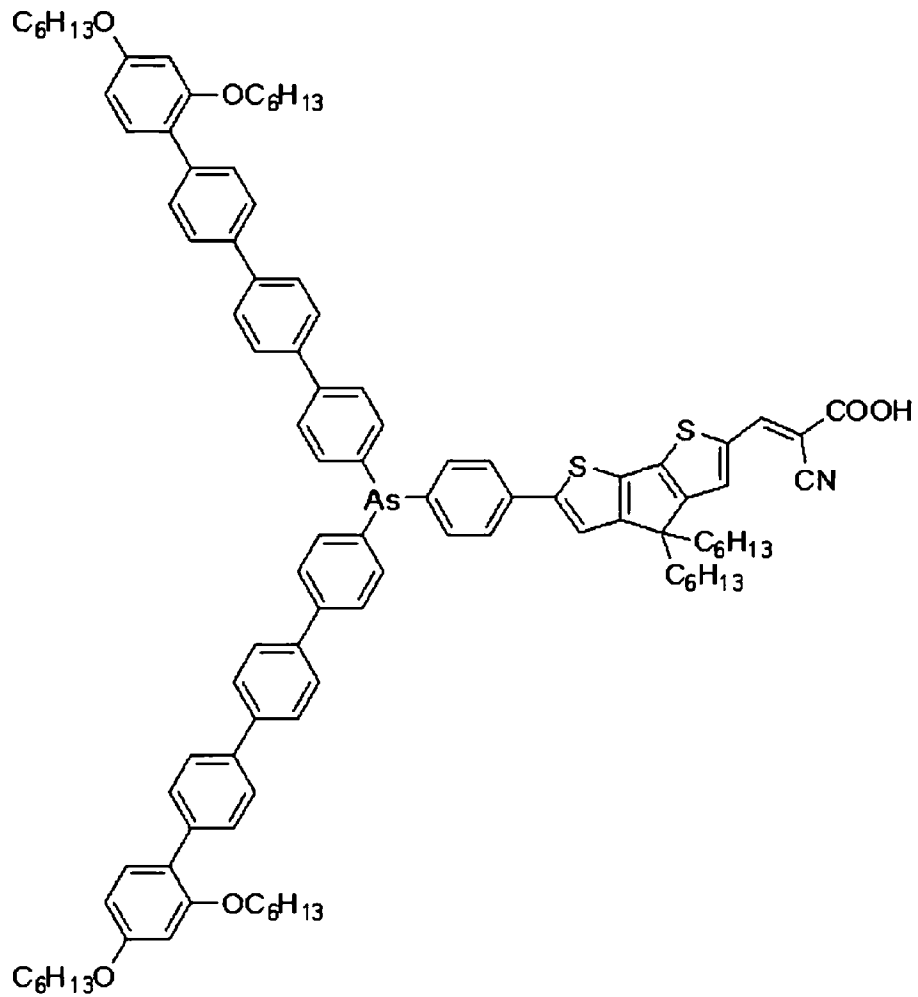


[229] [화학식 78]

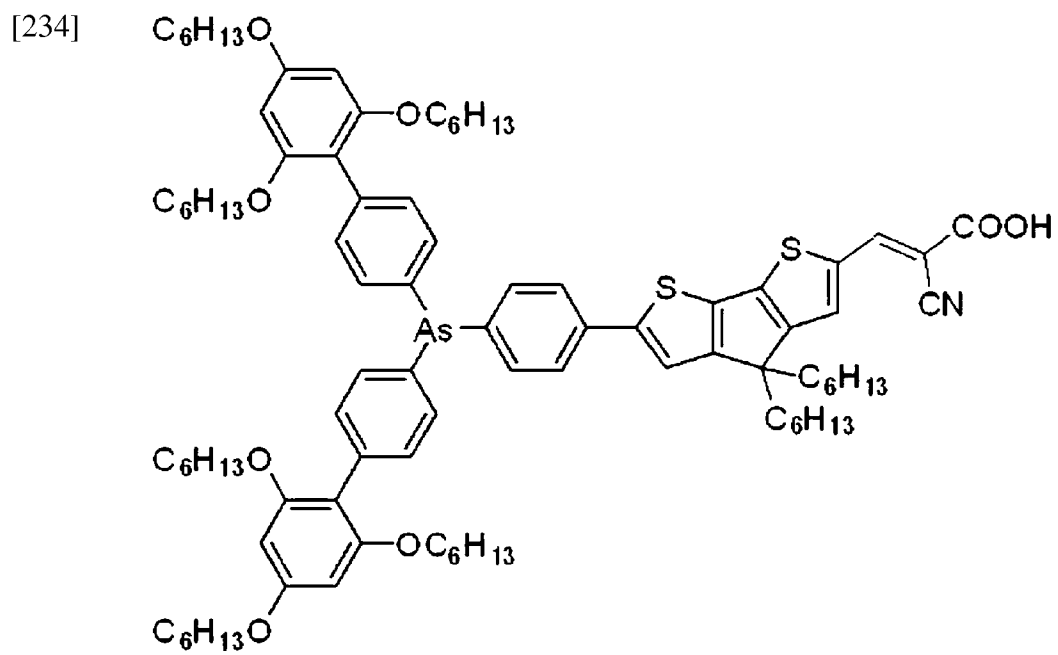


[231] [화학식 79]

[232]

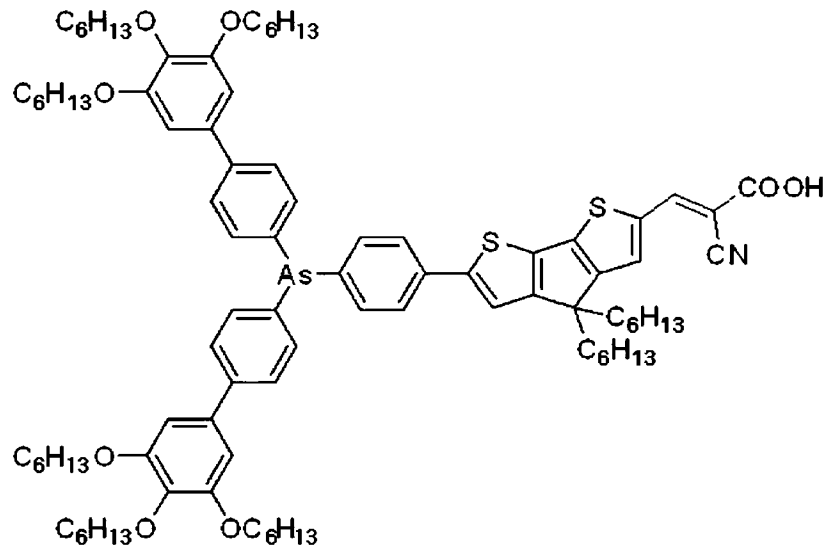


[233] [화학식 80]

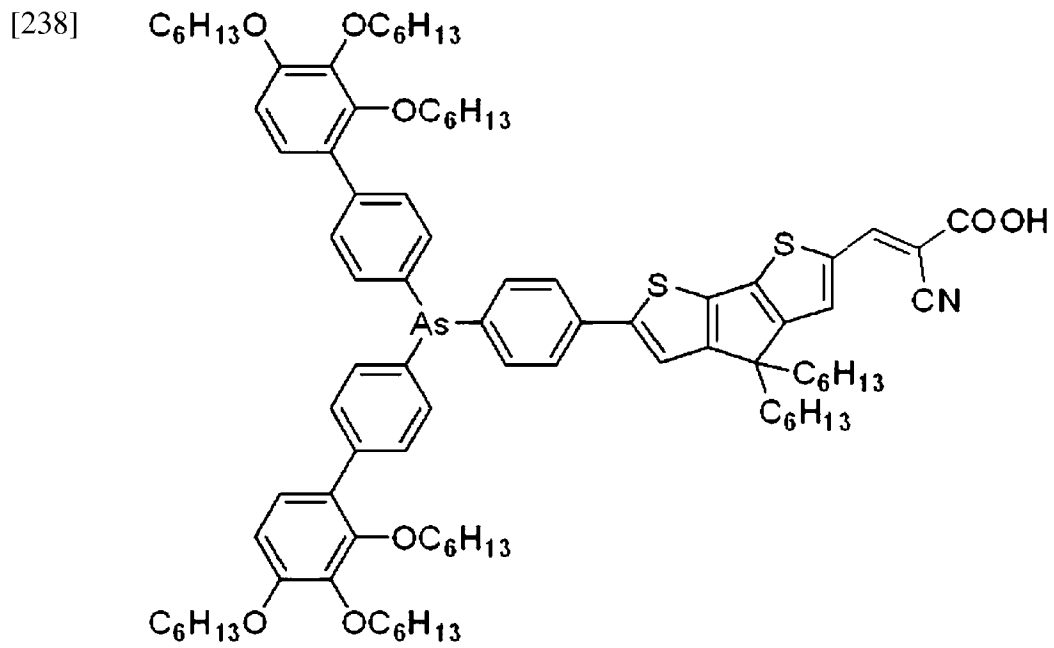


[235] [화학식 81]

[236]

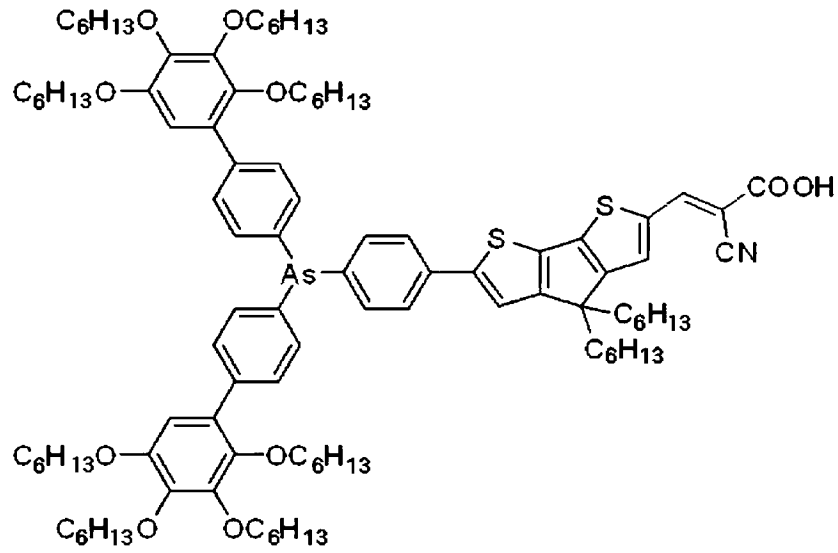


[237] [화학식 82]

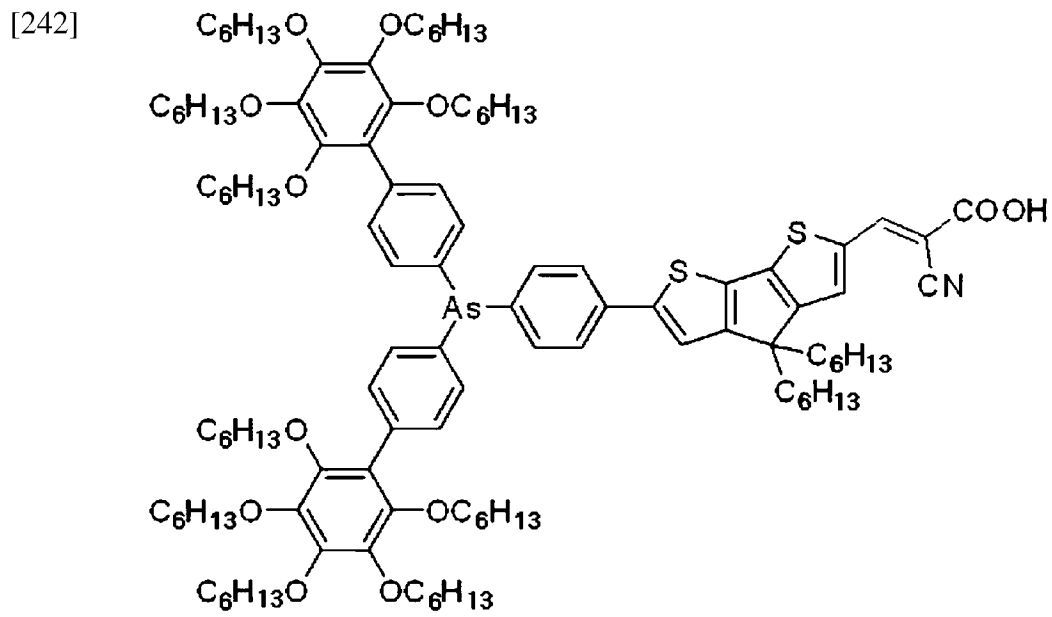


[239] [화학식 83]

[240]

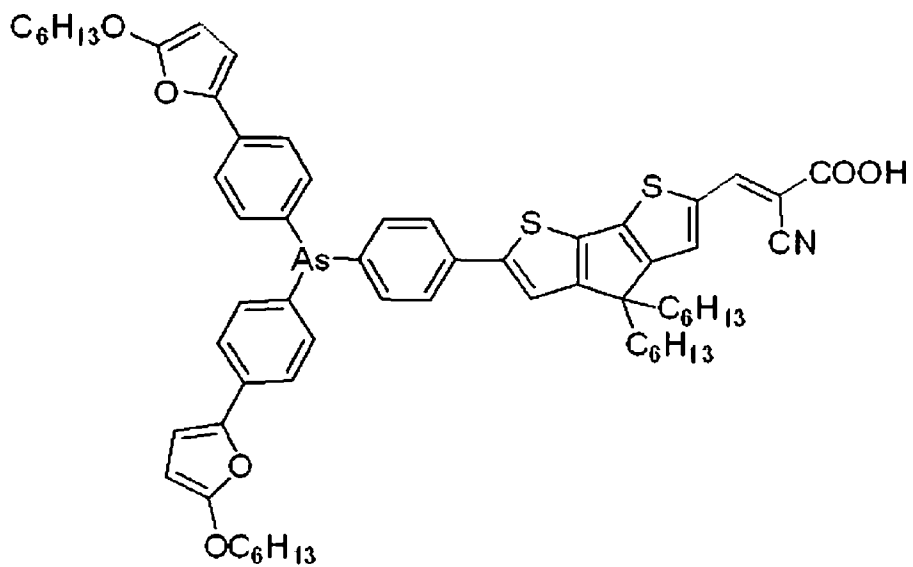


[241] [화학식 84]

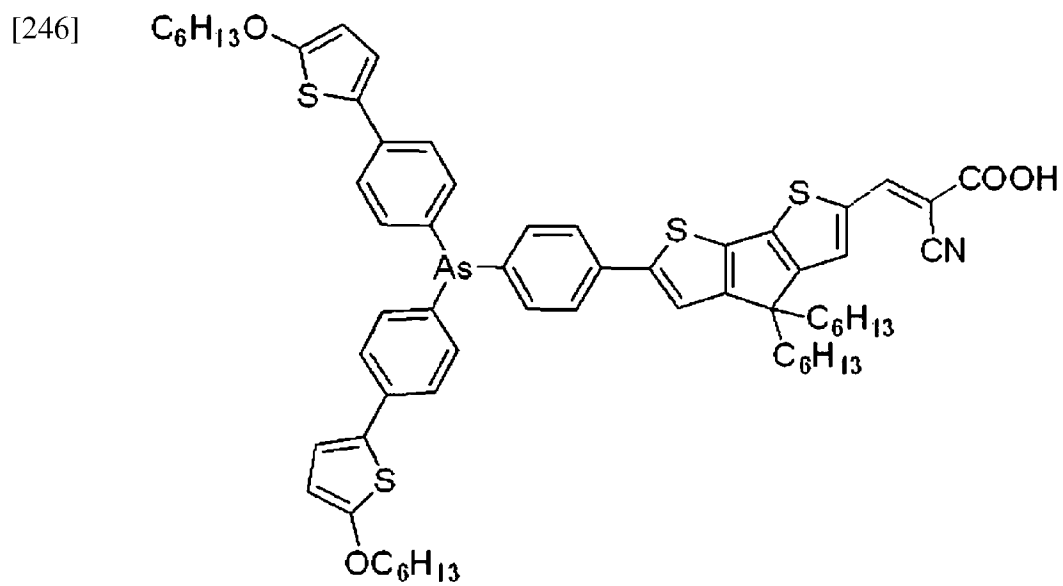


[243] [화학식 85]

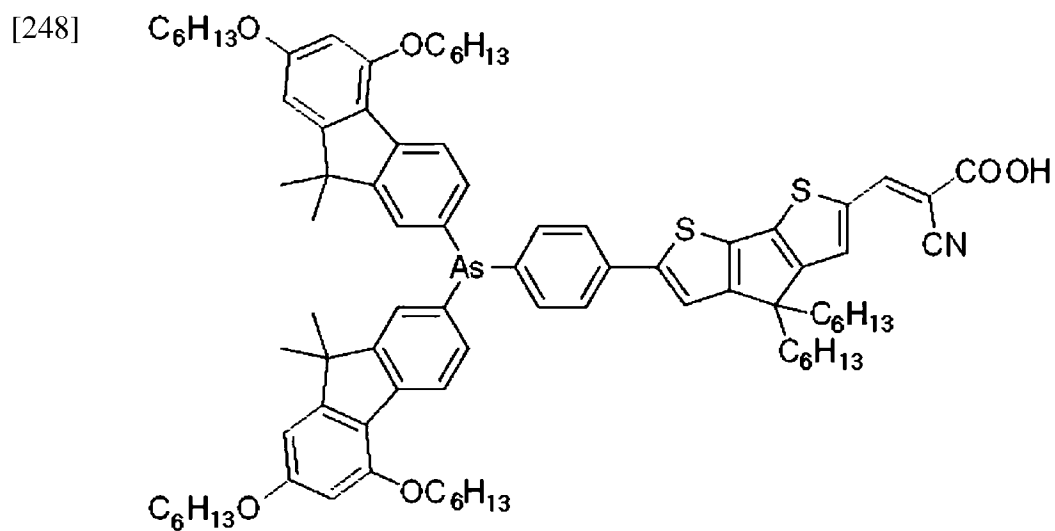
[244]



[245] [화학식 86]

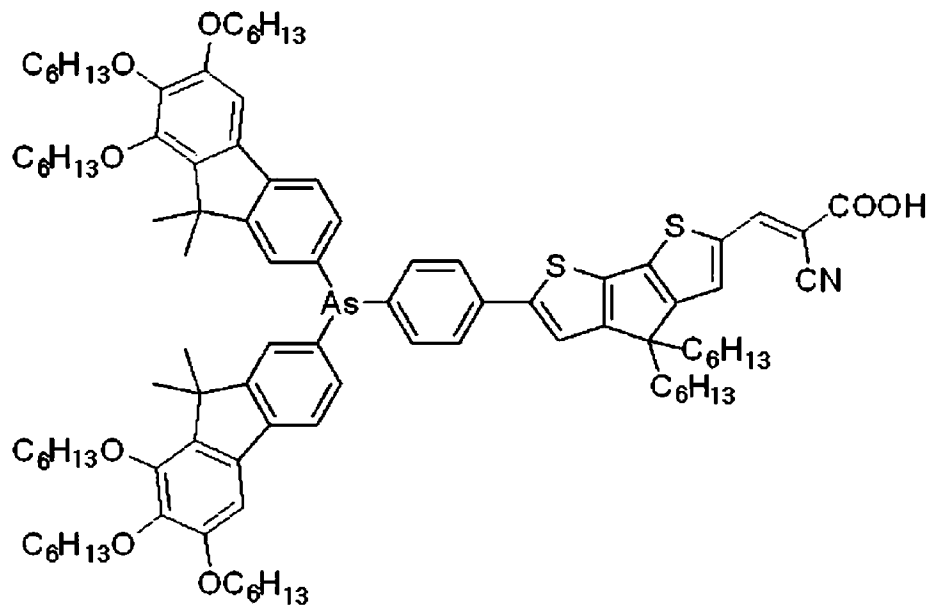


[247] [화학식 87]



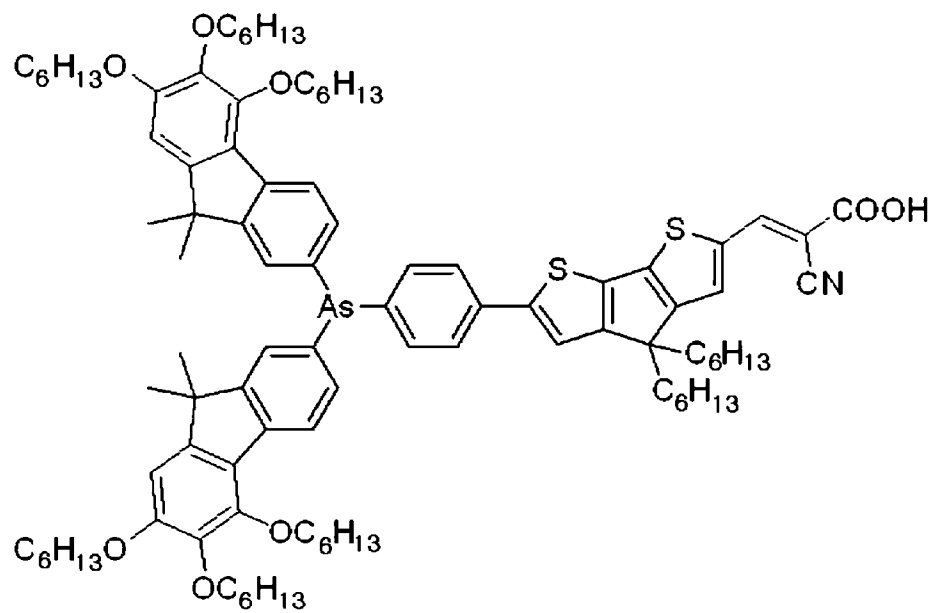
[249] [화학식 88]

[250]



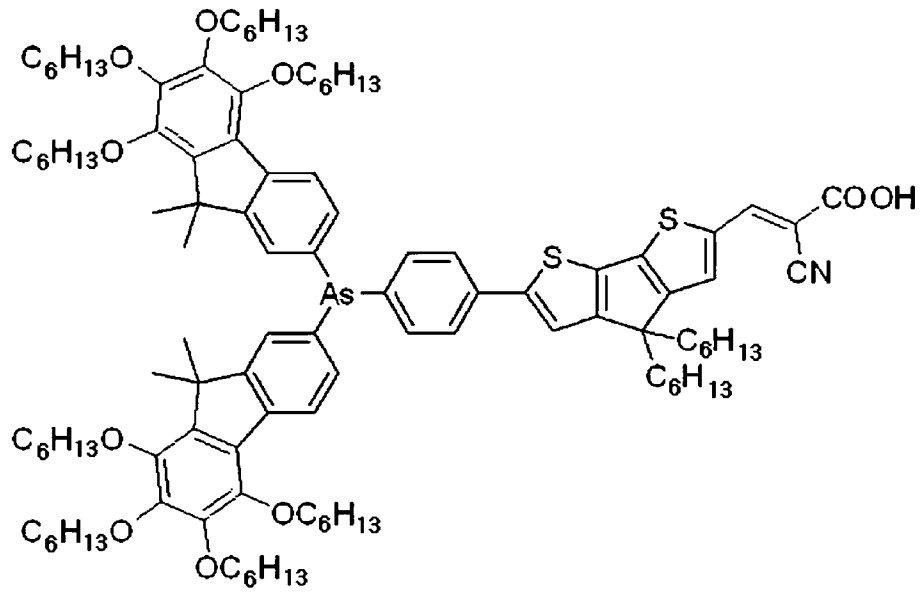
[251] [화학식 89]

[252]

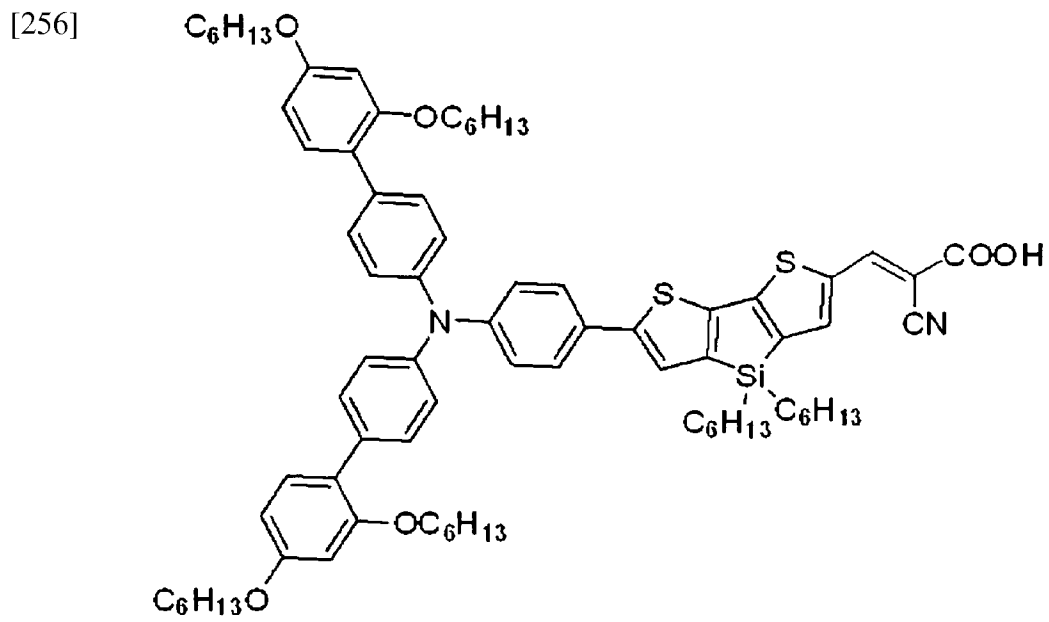


[253] [화학식 90]

[254]



[255] [화학식 91]



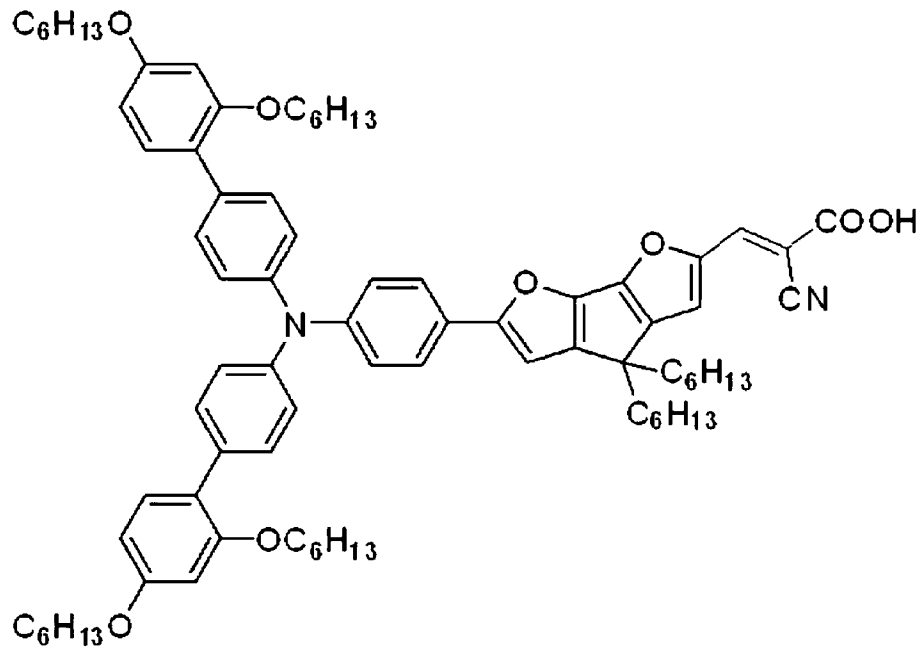
[257] [화학식 92]

[258]

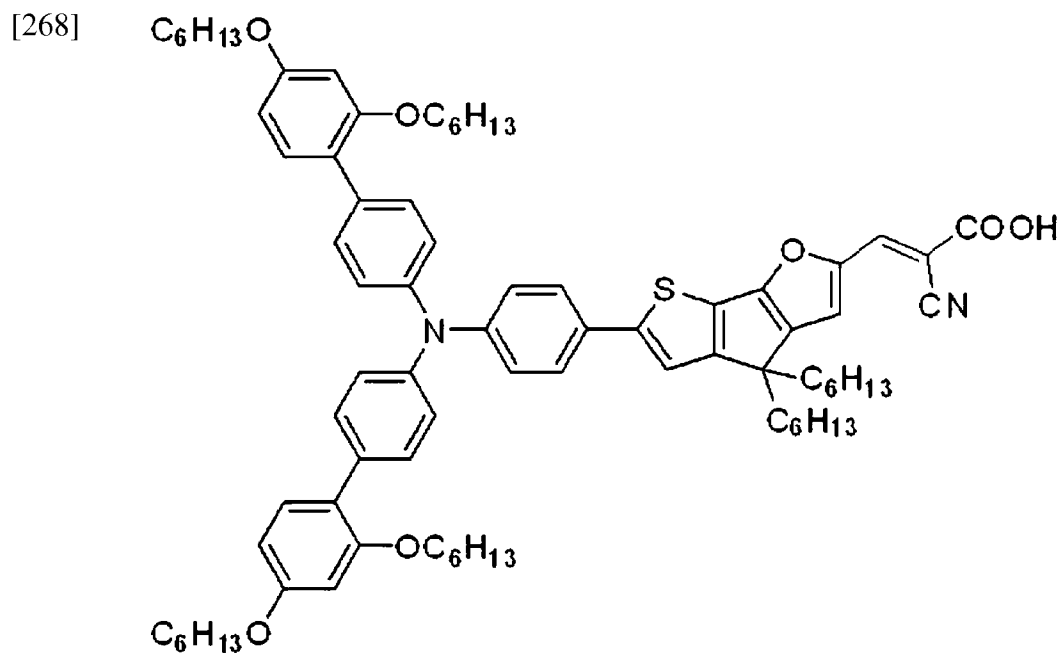


[264]

[266]

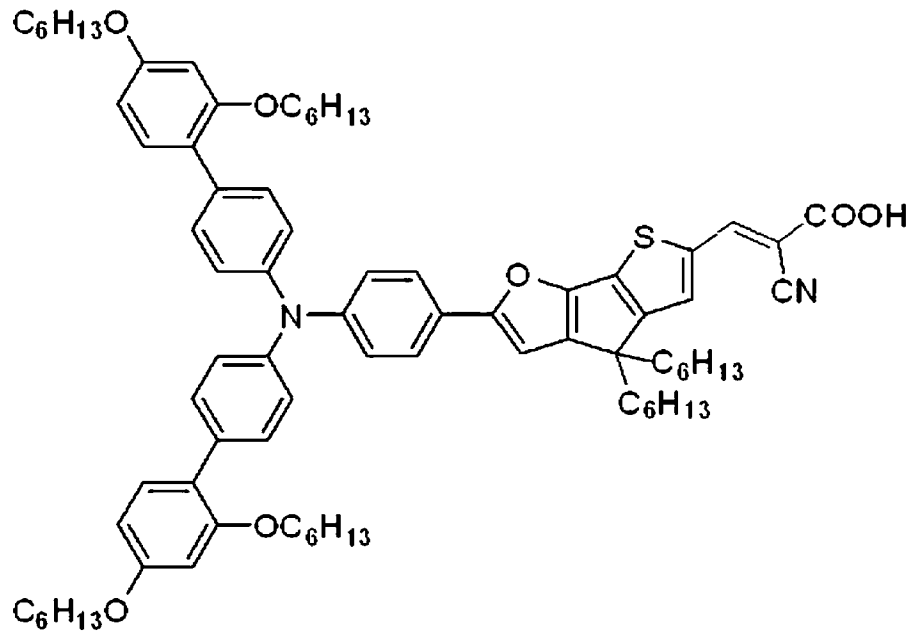


[267] [화학식97]



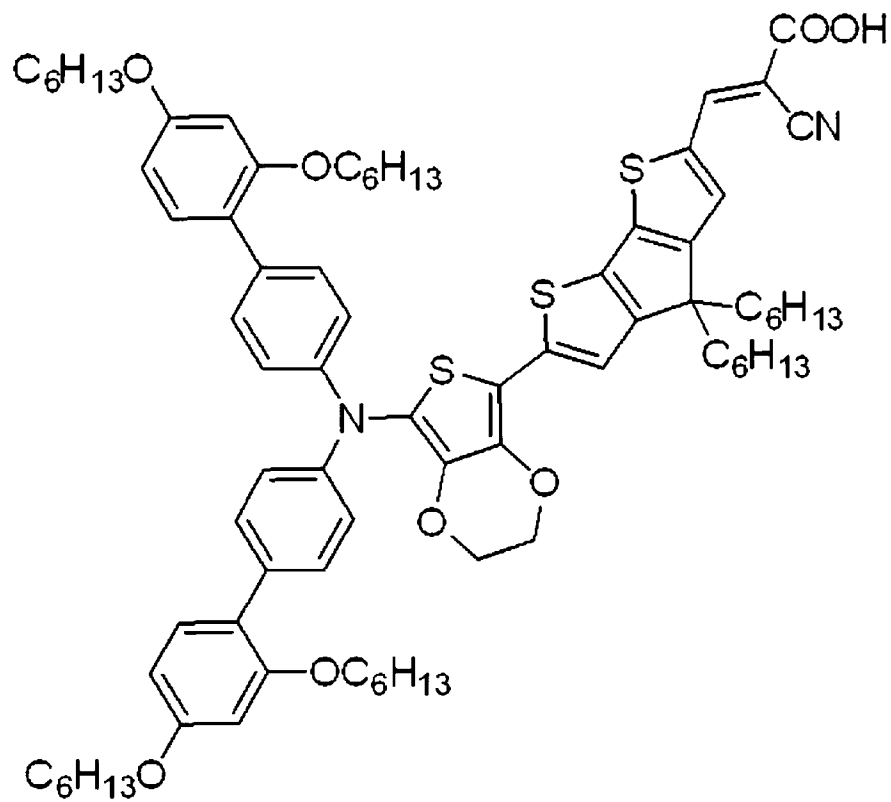
[269] [화학식98]

[270]



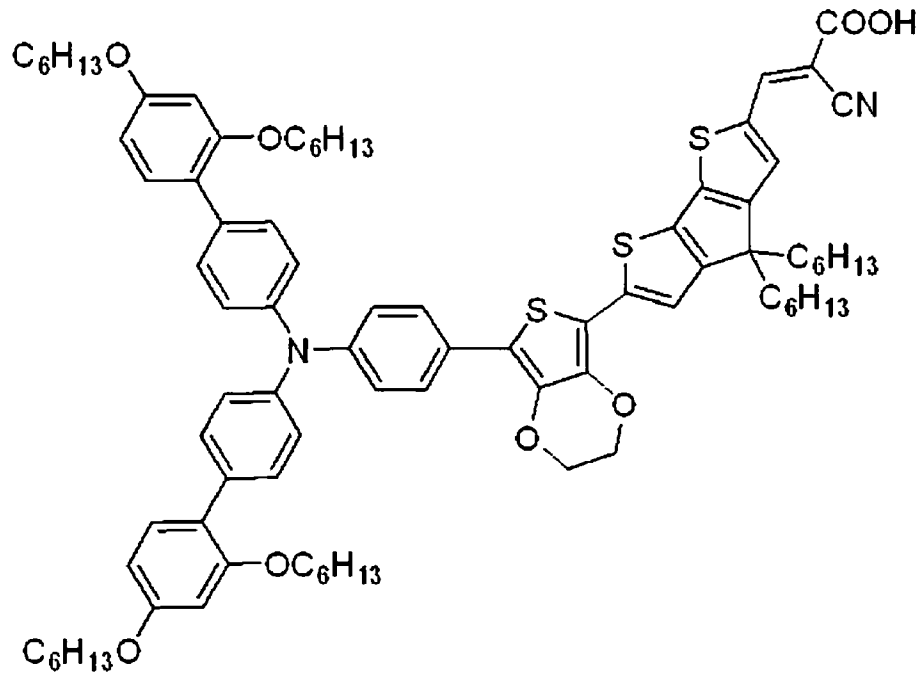
[271] [화학식99]

[272]



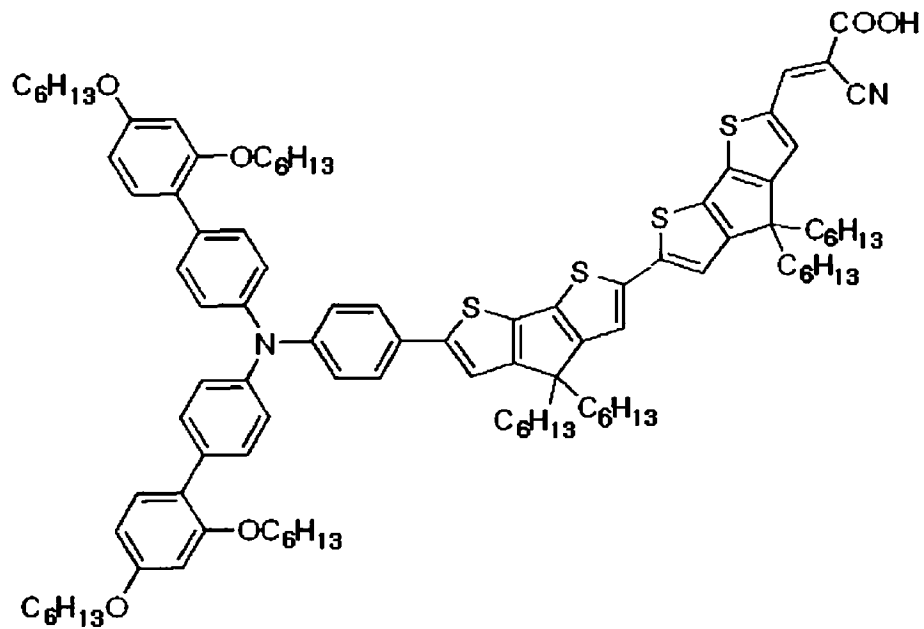
[273] [화학식100]

[274]



[275] [화학식101]

[276]

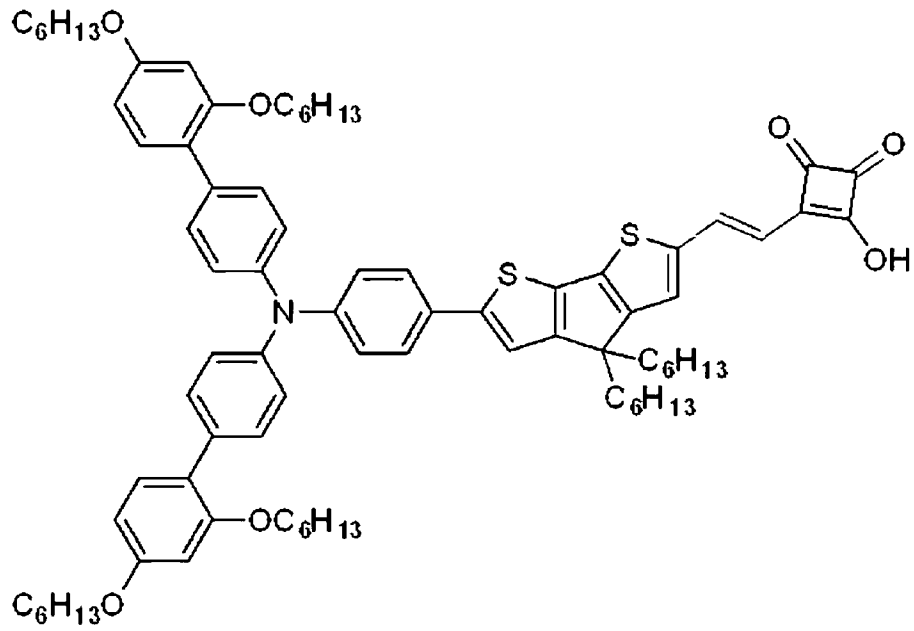


[277] [화학식102]

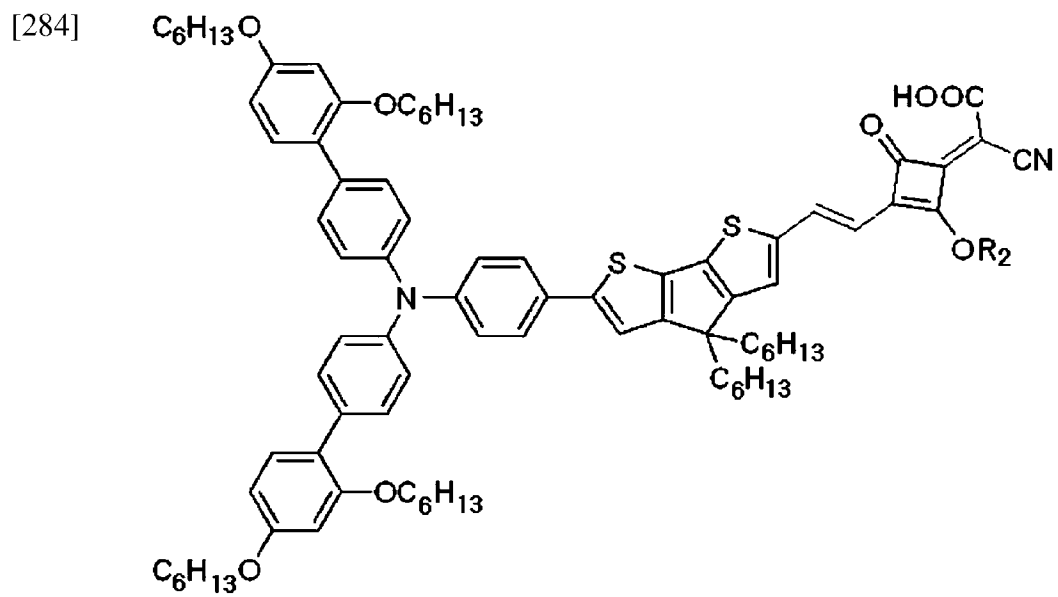
[278]

[280]

[282]

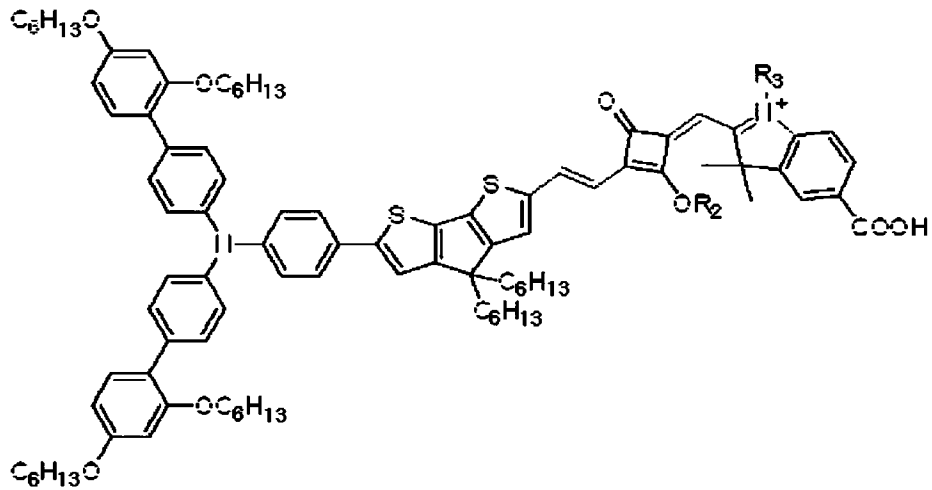


[283] [화학식 105]

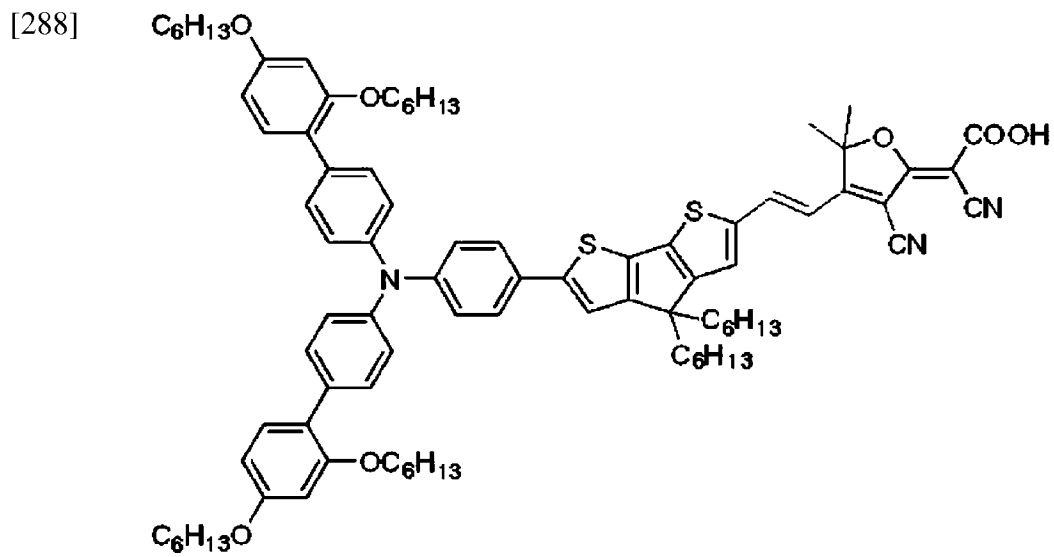


[285] [화학식 106]

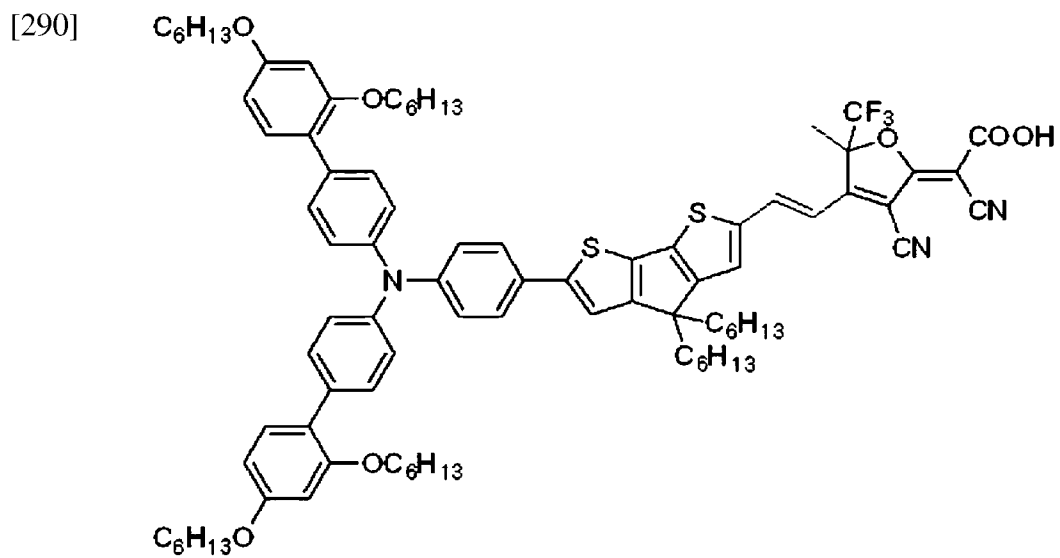
[286]



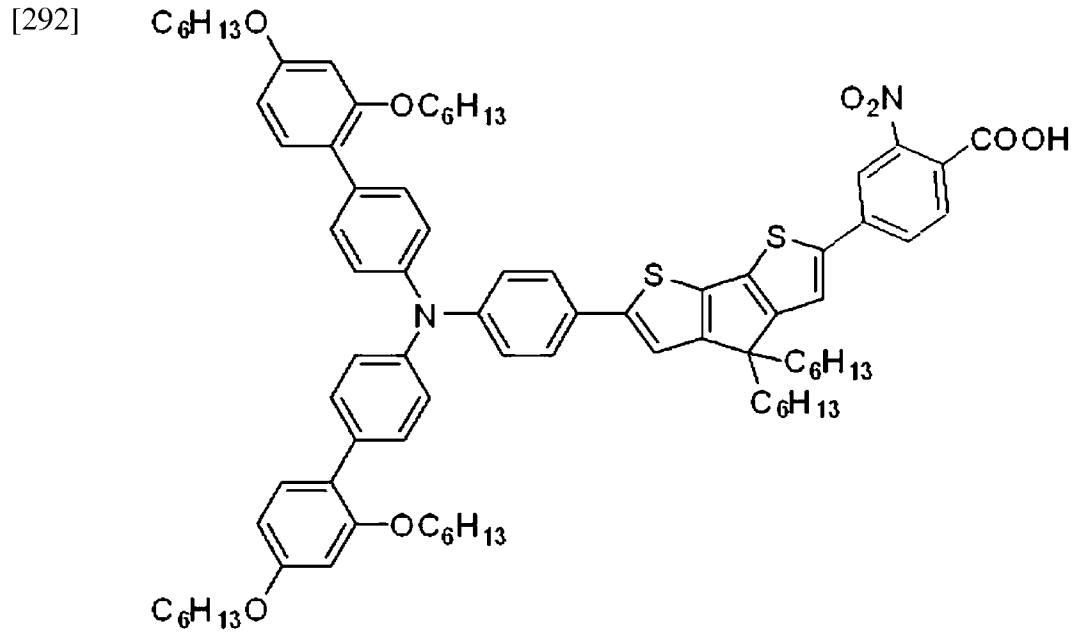
[287] [화학식 107]



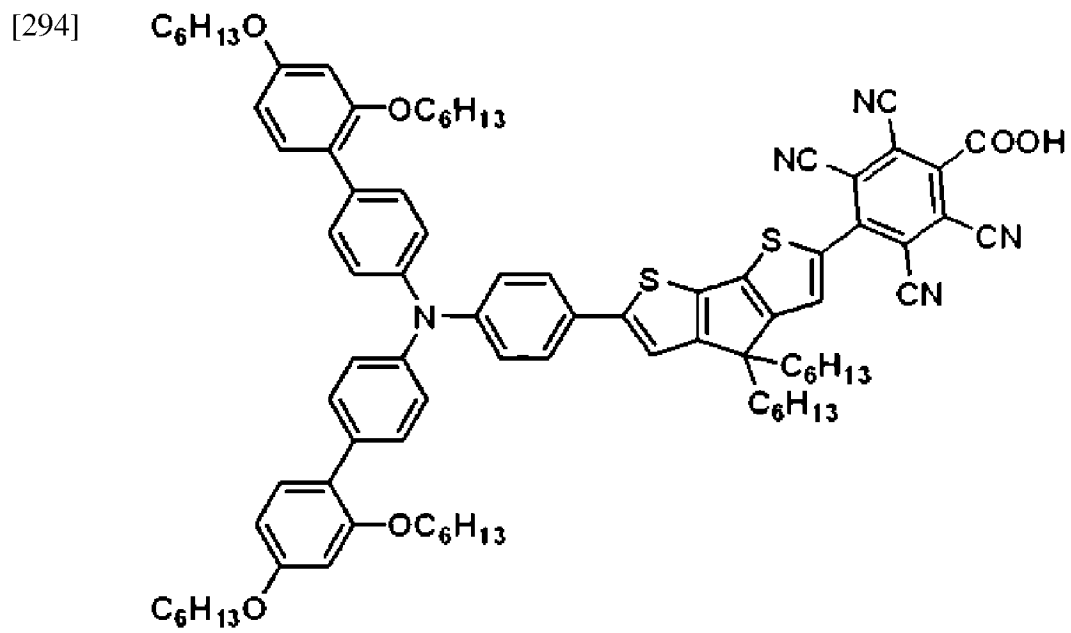
[289] [화학식 108]



[291] [화학식 109]

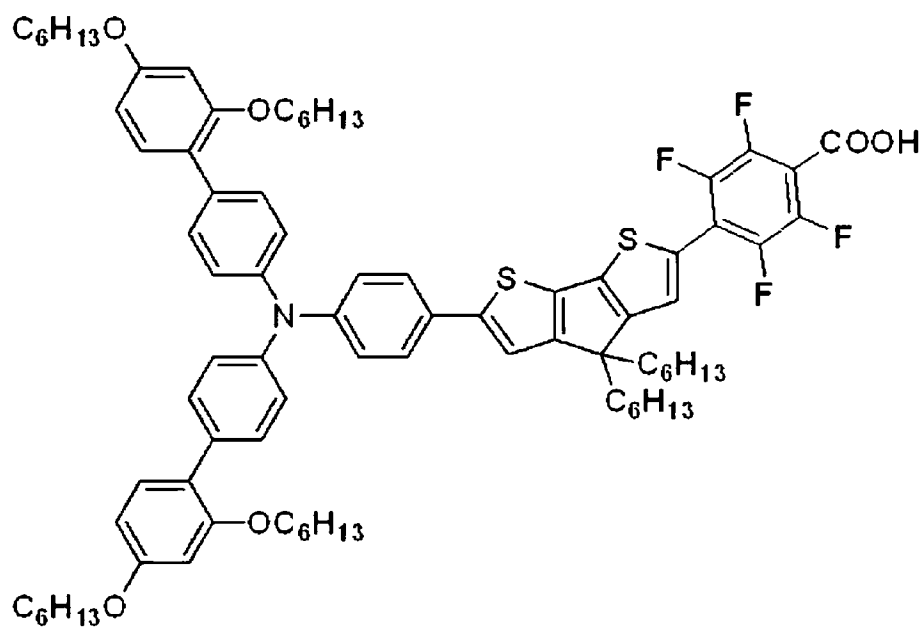


[293] [화학식 110]

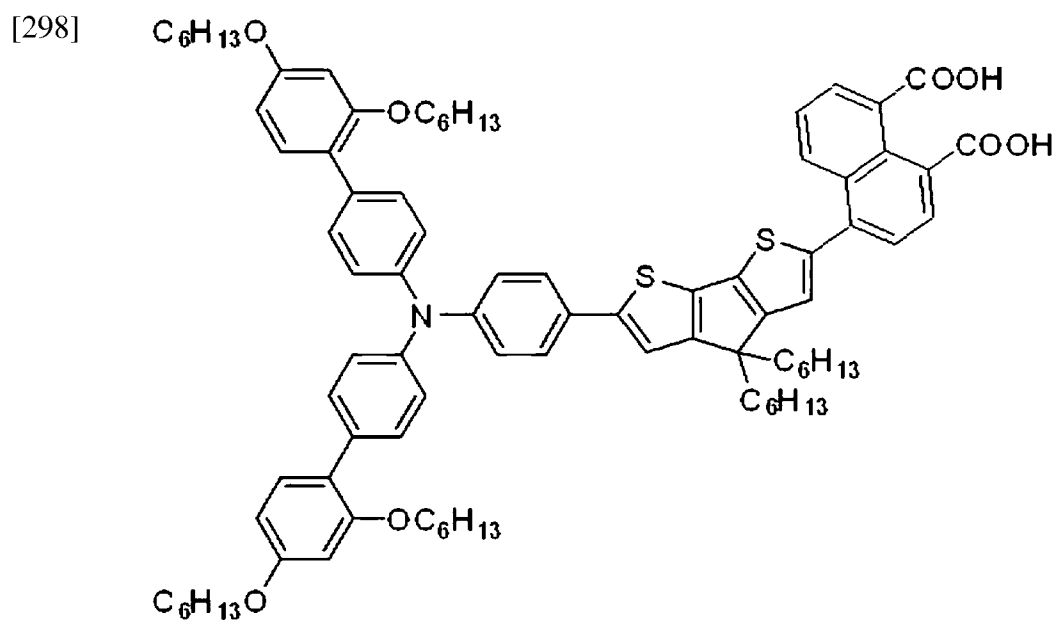


[295] [화학식 111]

[296]

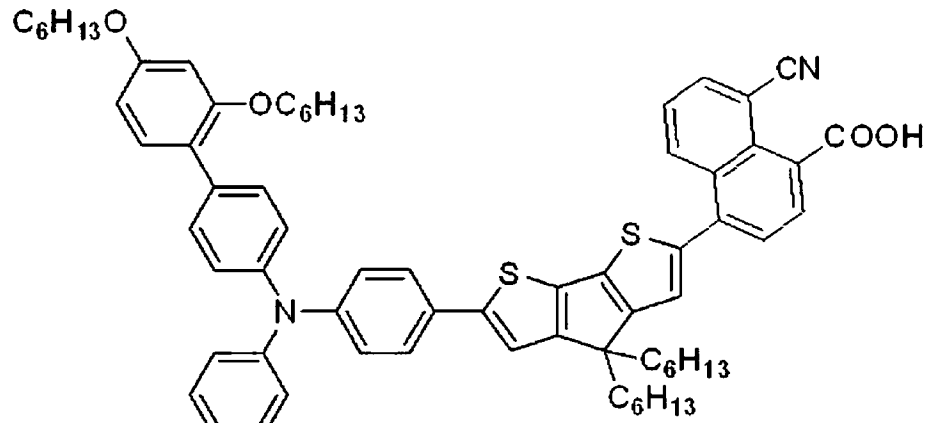


[297] [화학식 112]

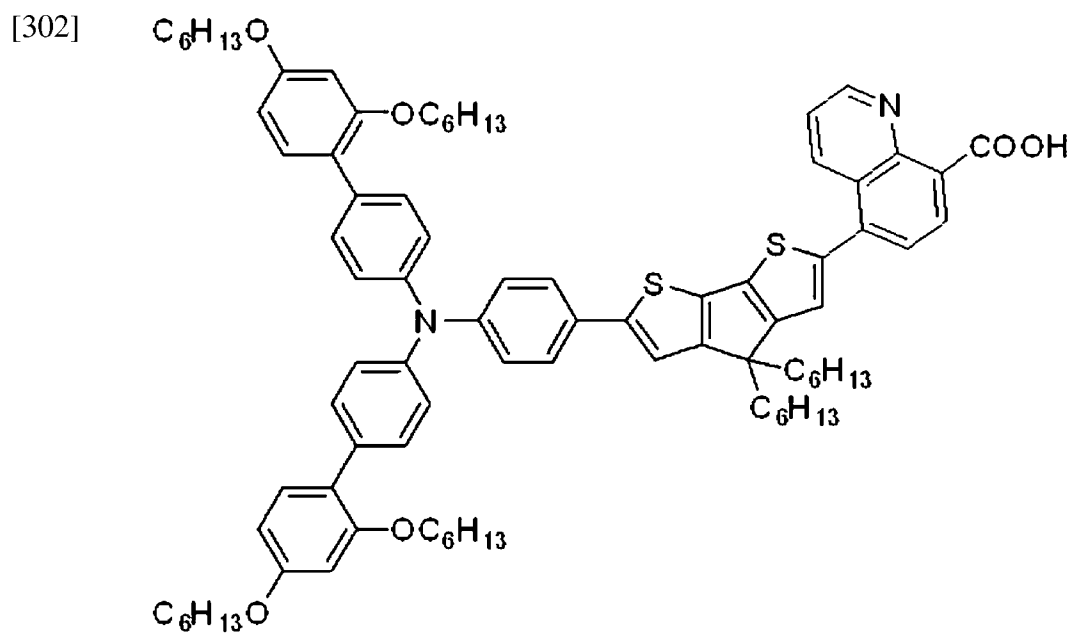


[299] [화학식 113]

[300]

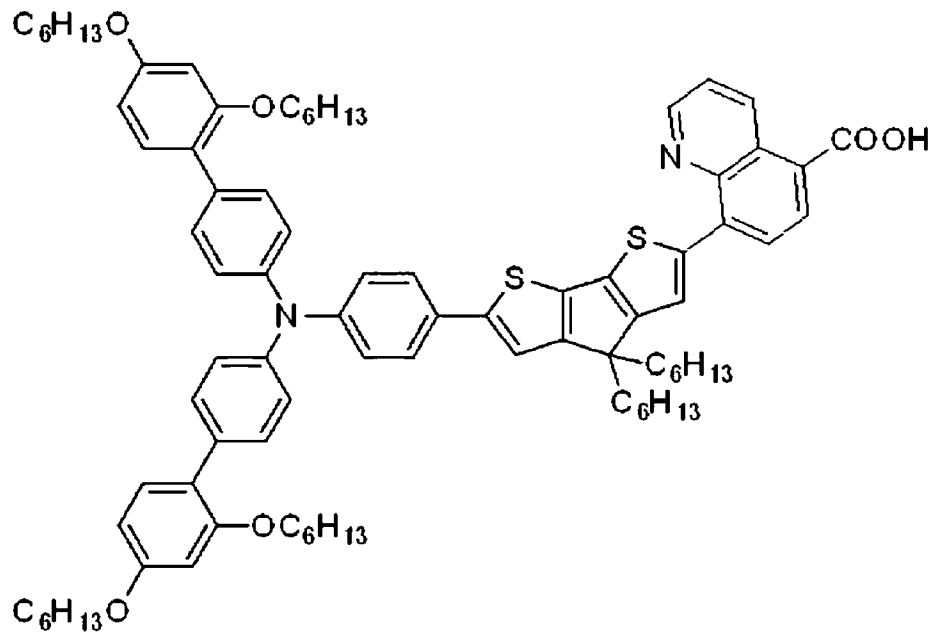


[301] [화학식 114]

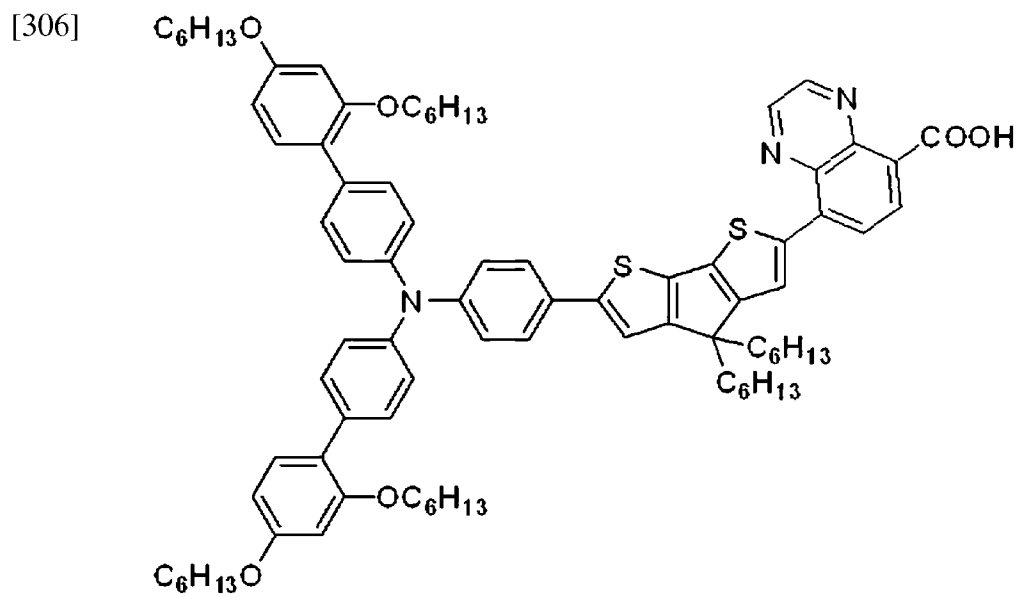


[303] [화학식 115]

[304]



[305] [화학식 116]

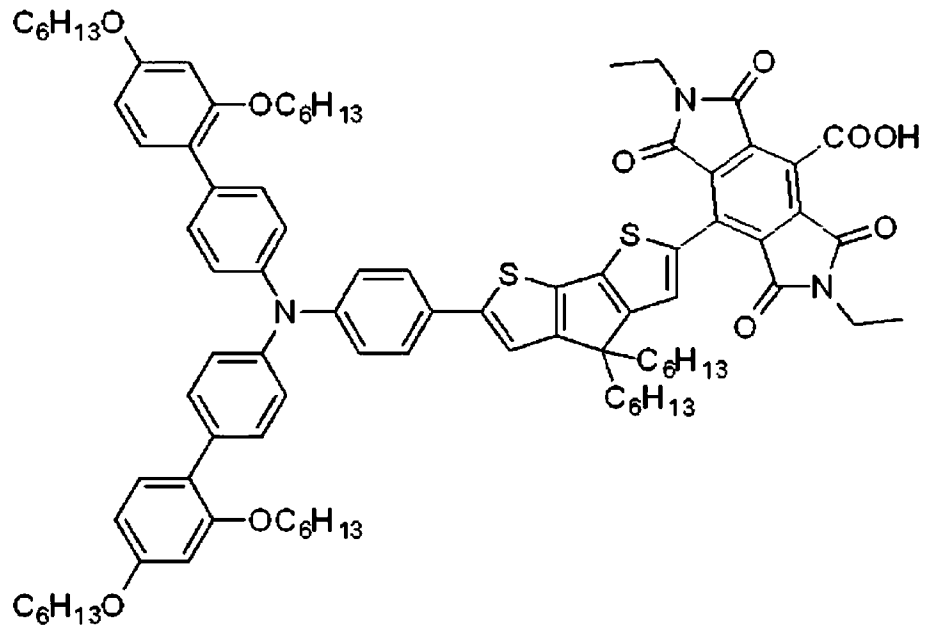


[307] [화학식 117]

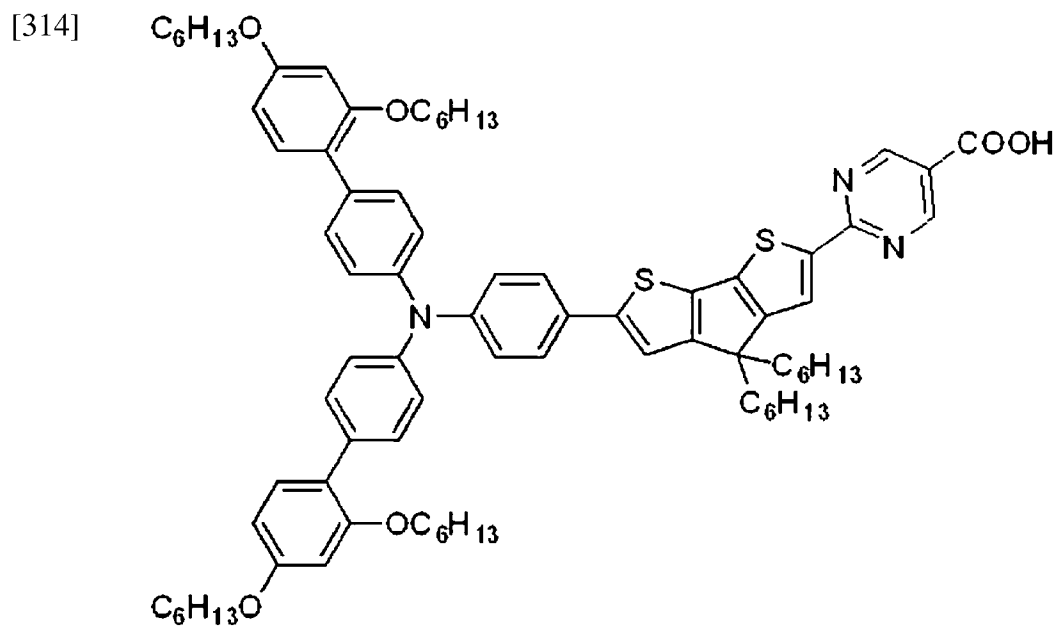
[308]

[310]

[312]

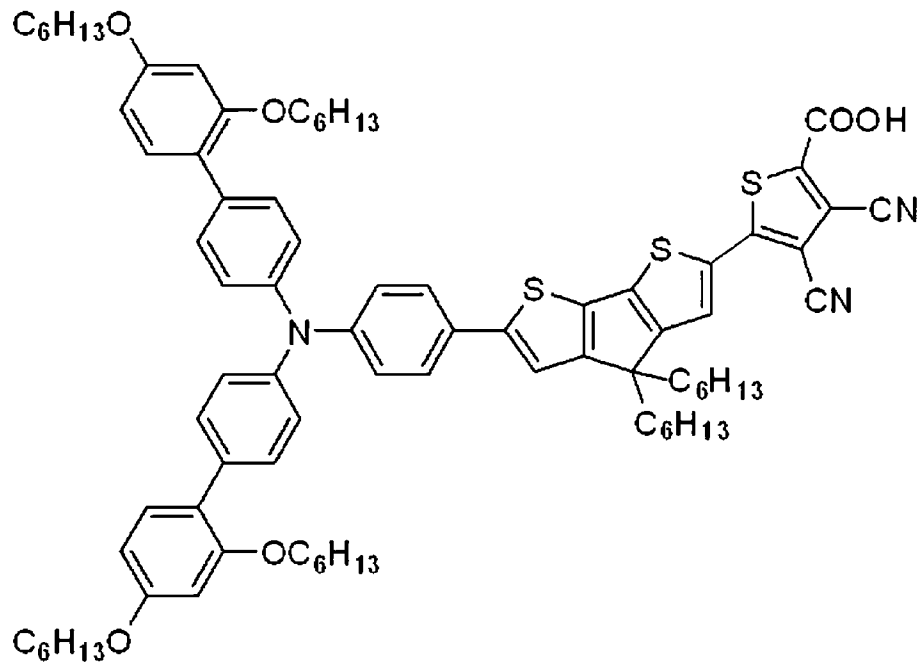


[313] [화학식 120]

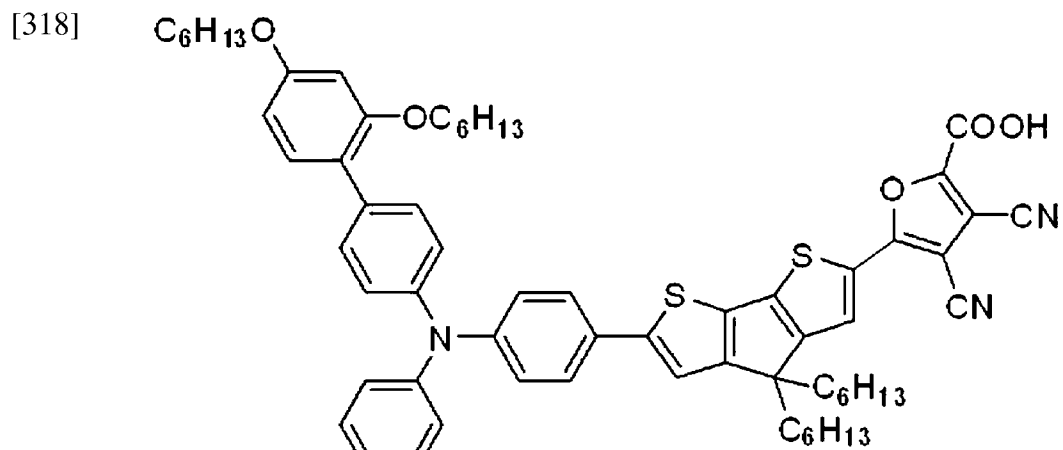


[315] [화학식 121]

[316]

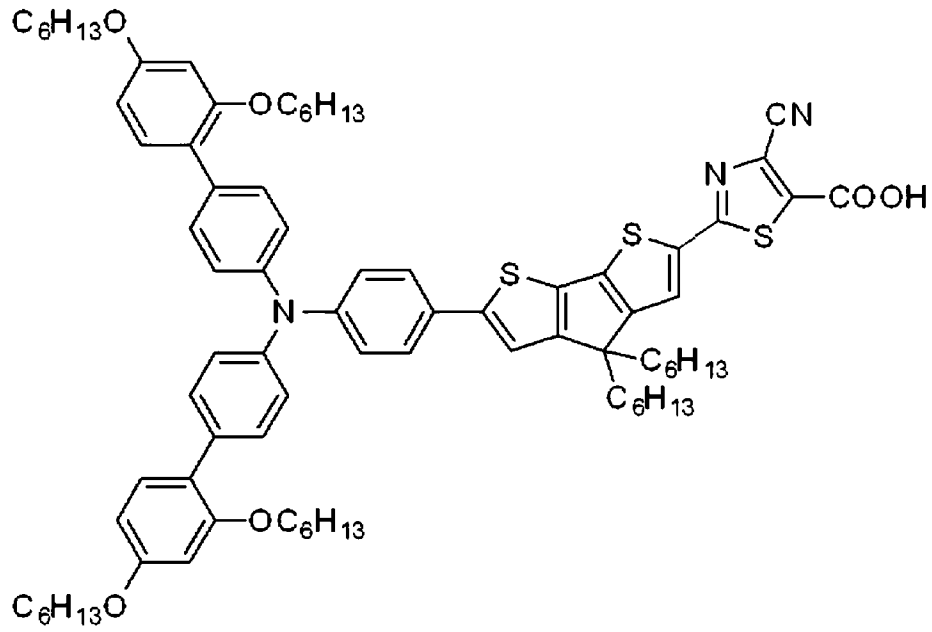


[317] [화학식 122]

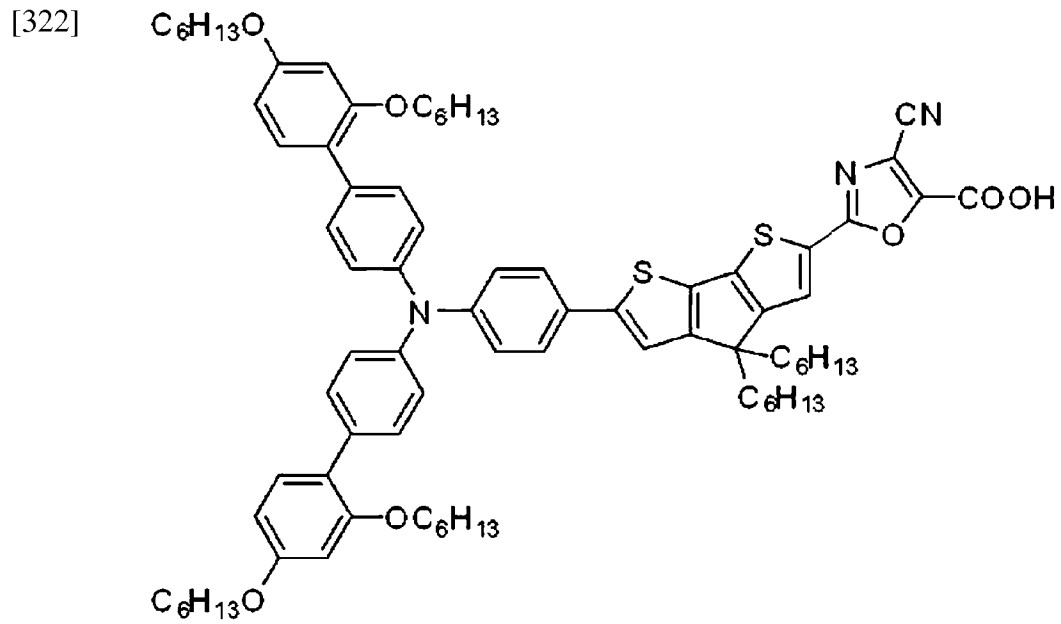


[319] [화학식 123]

[320]

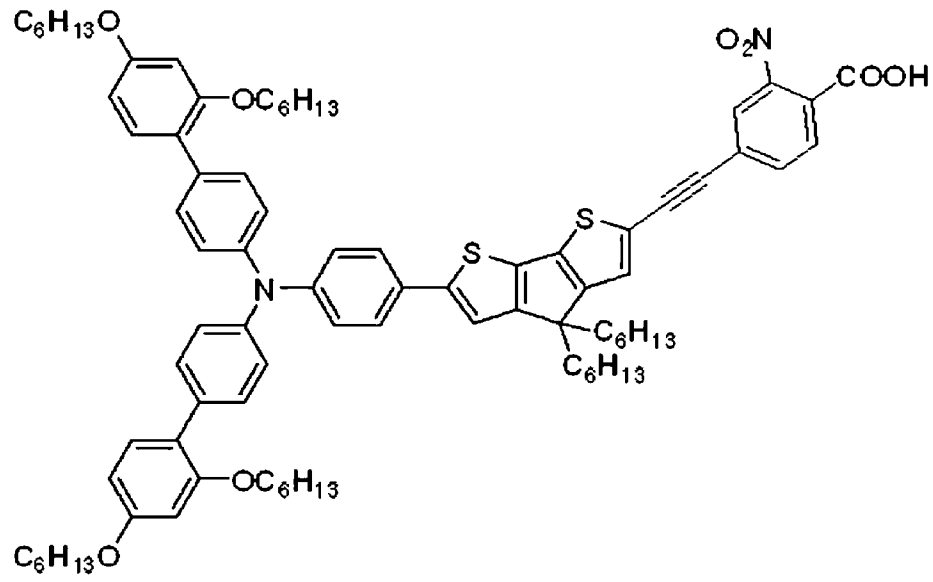


[321] [화학식 124]

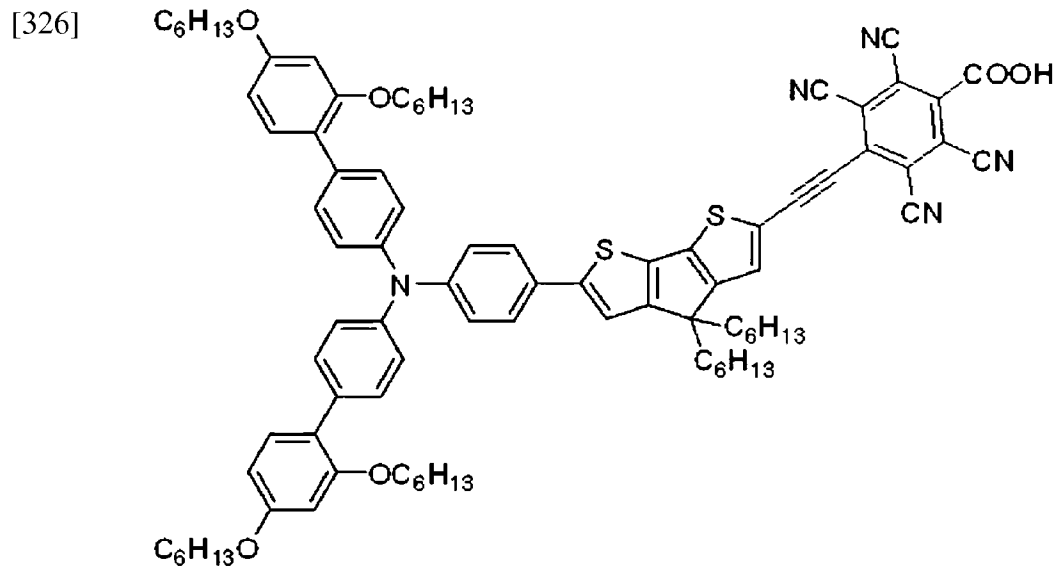


[323] [화학식 125]

[324]

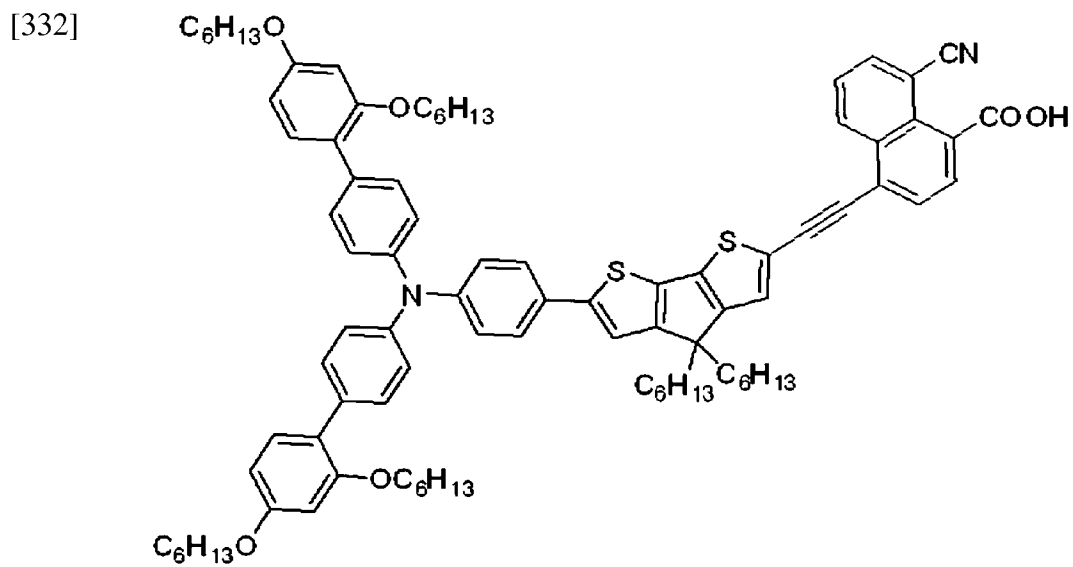
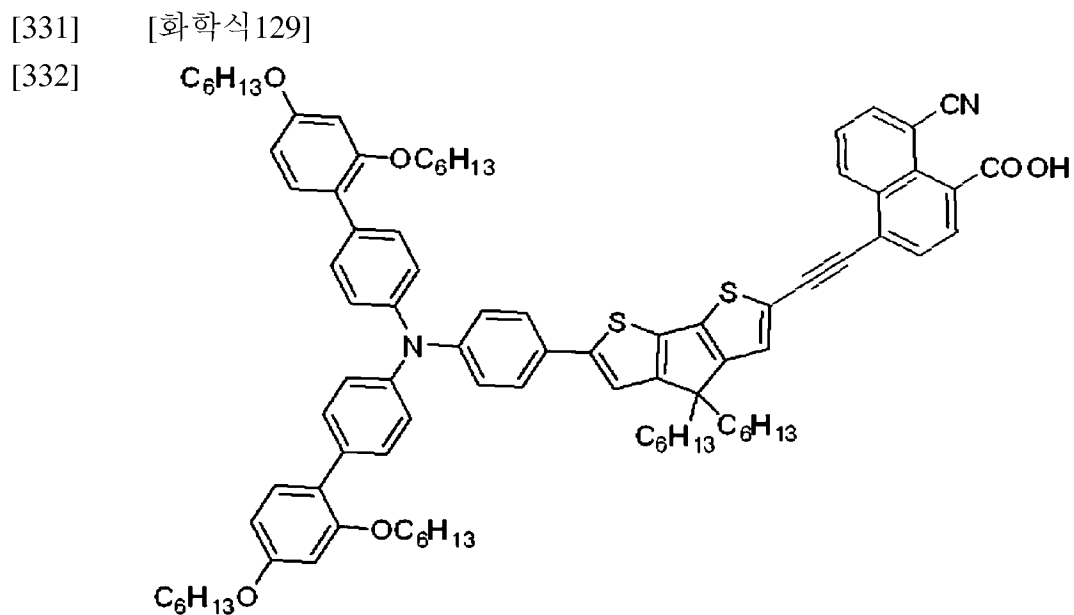
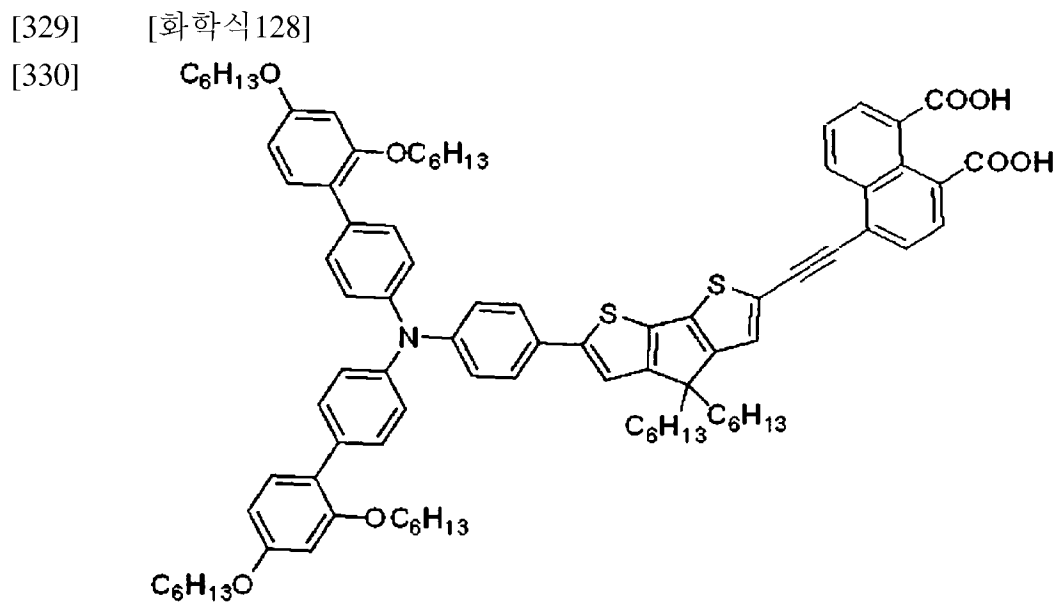
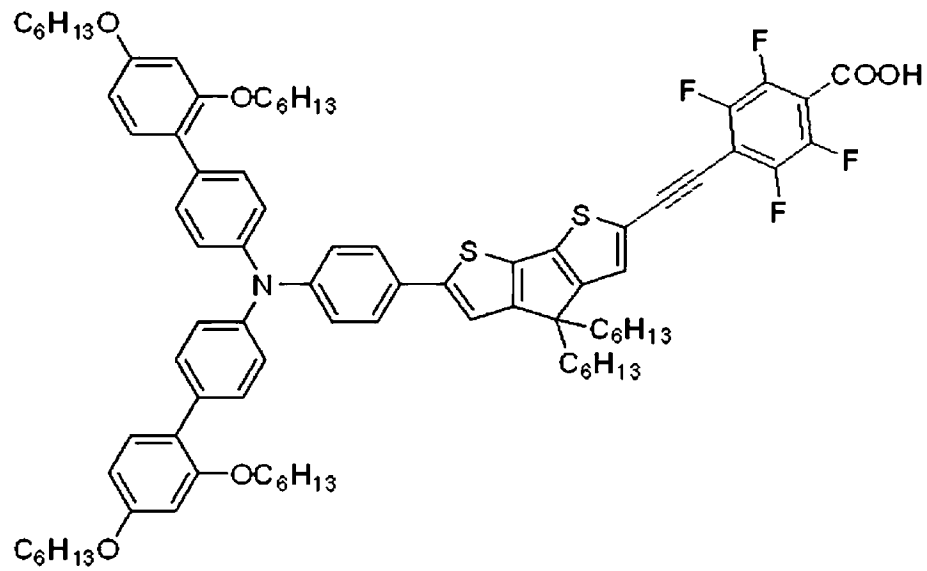


[325] [화학식 126]

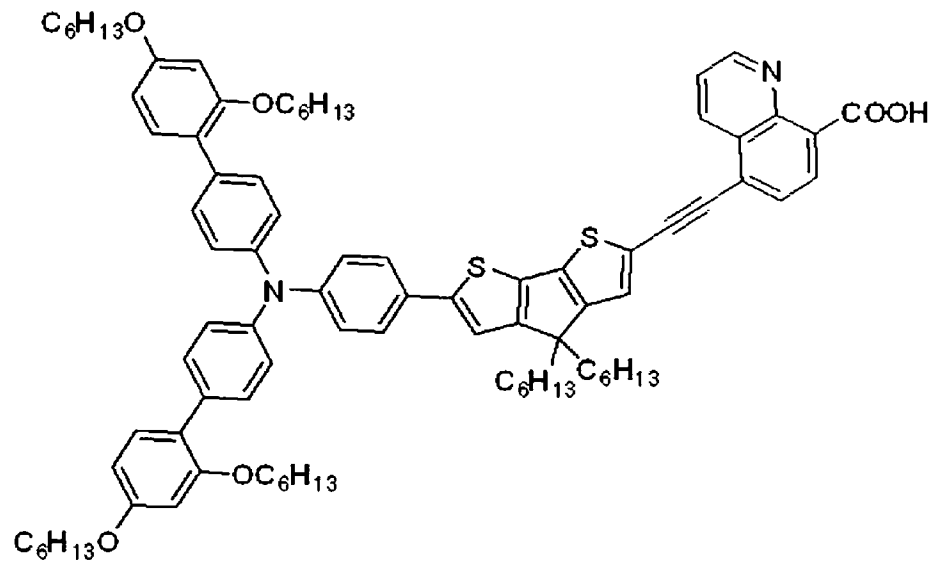


[327] [화학식 127]

[328]

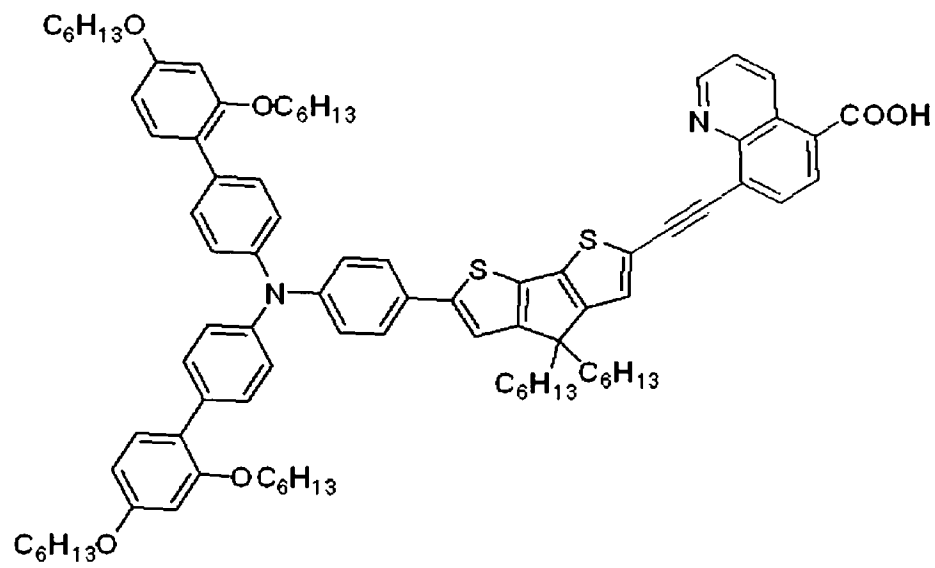


[334]



[335] [화학식 131]

[336]

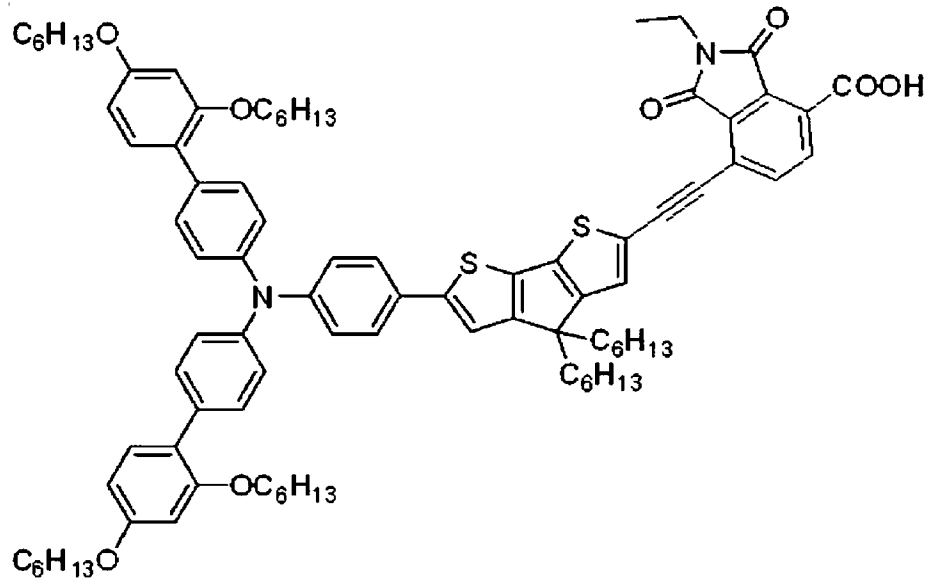


[337] [화학식 132]

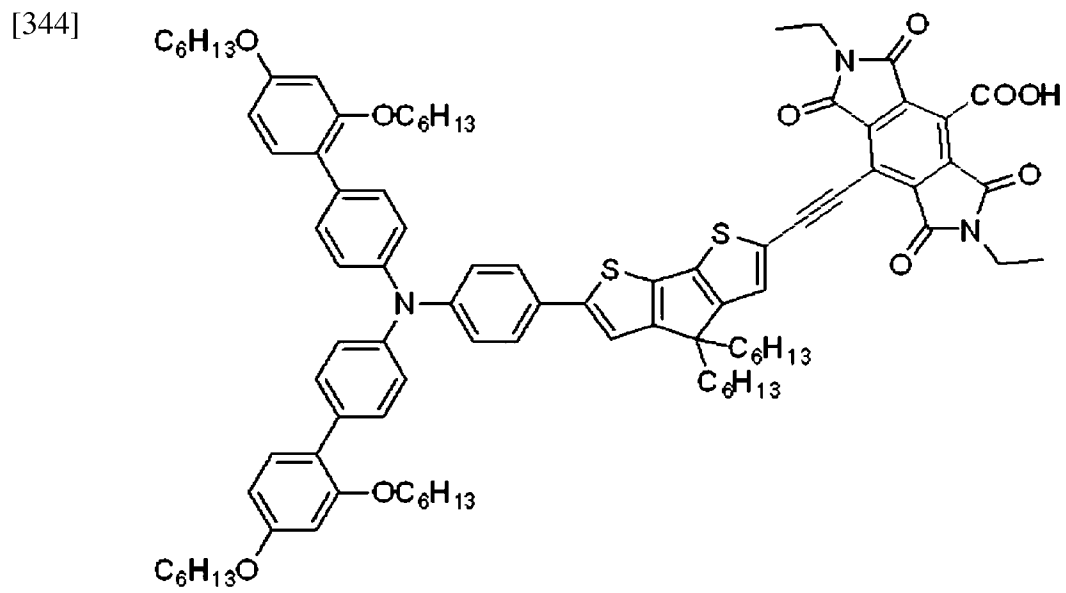
[338]

[340]

[342]

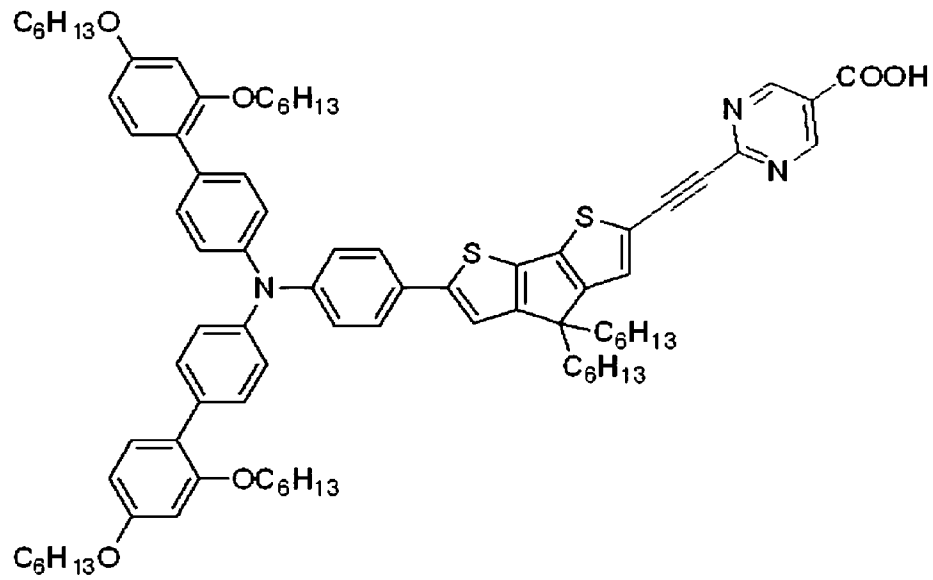


[343] [화학식 135]

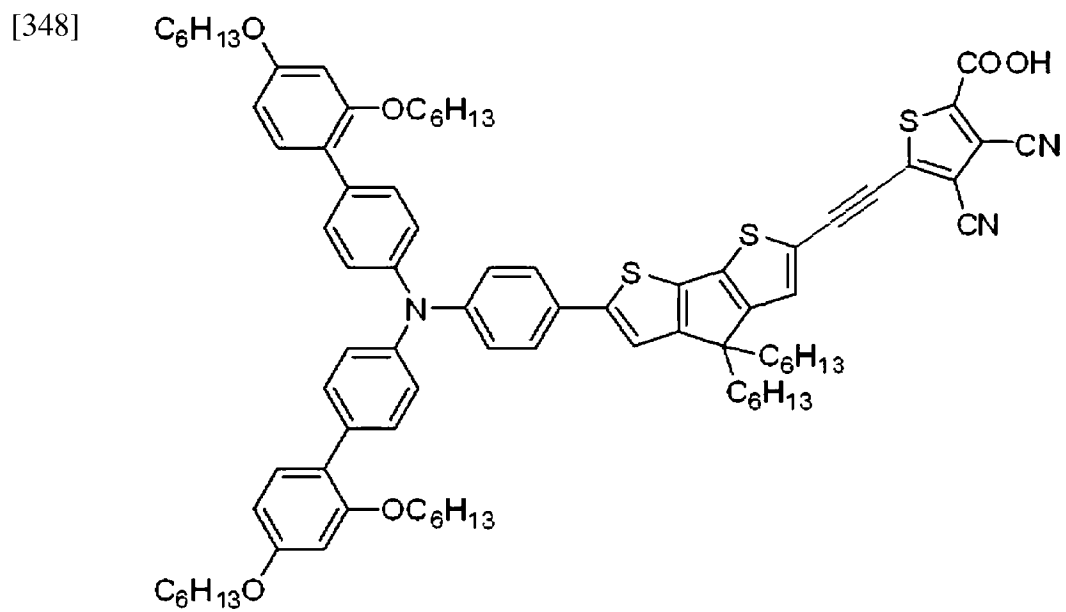


[345] [화학식 136]

[346]

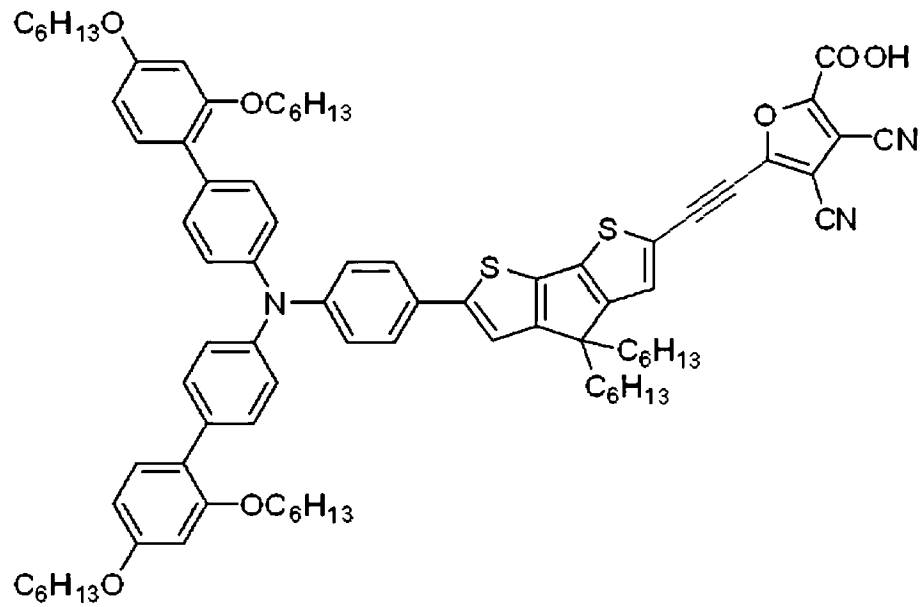


[347] [화학식 137]

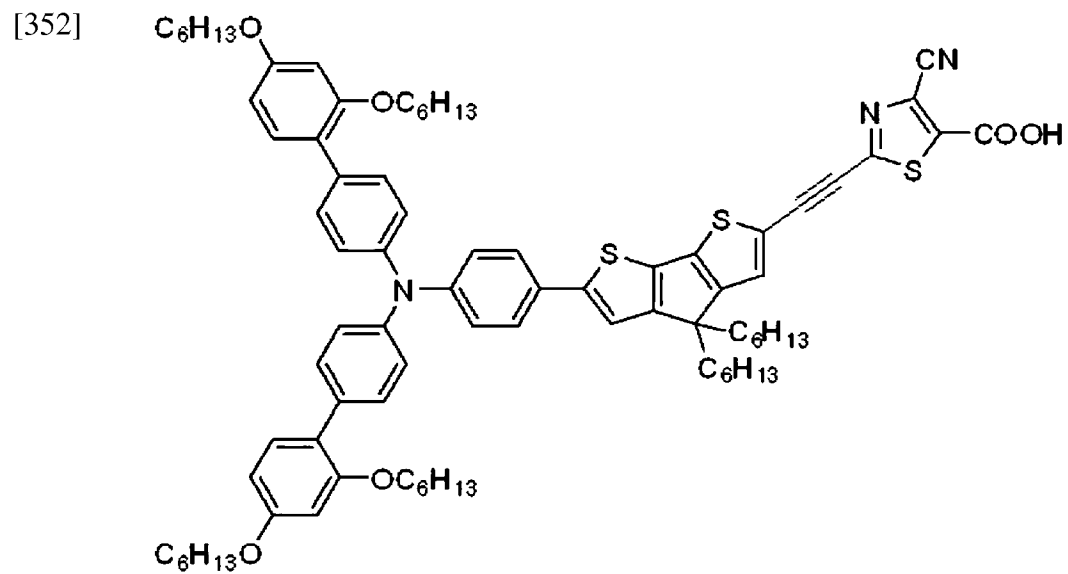


[349] [화학식 138]

[350]

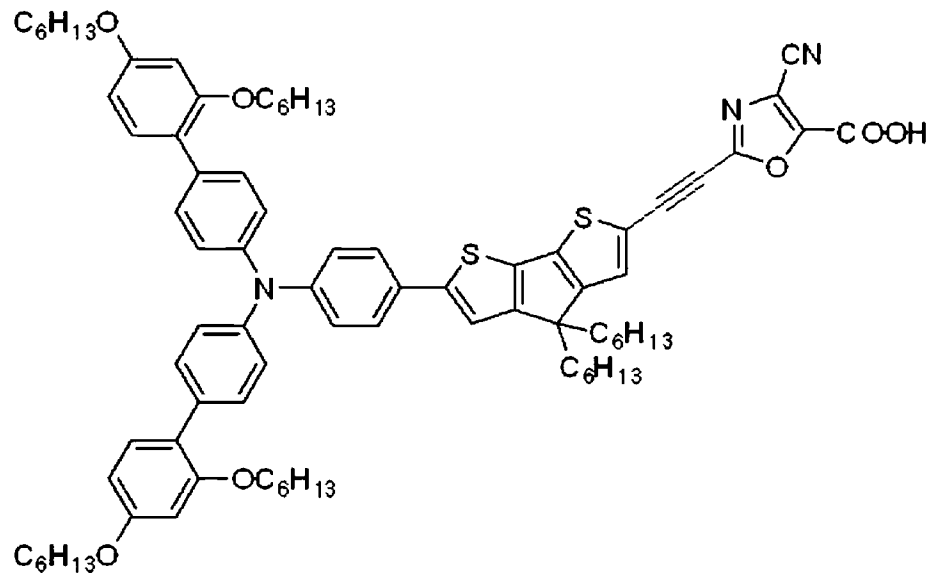


[351] [화학식 139]



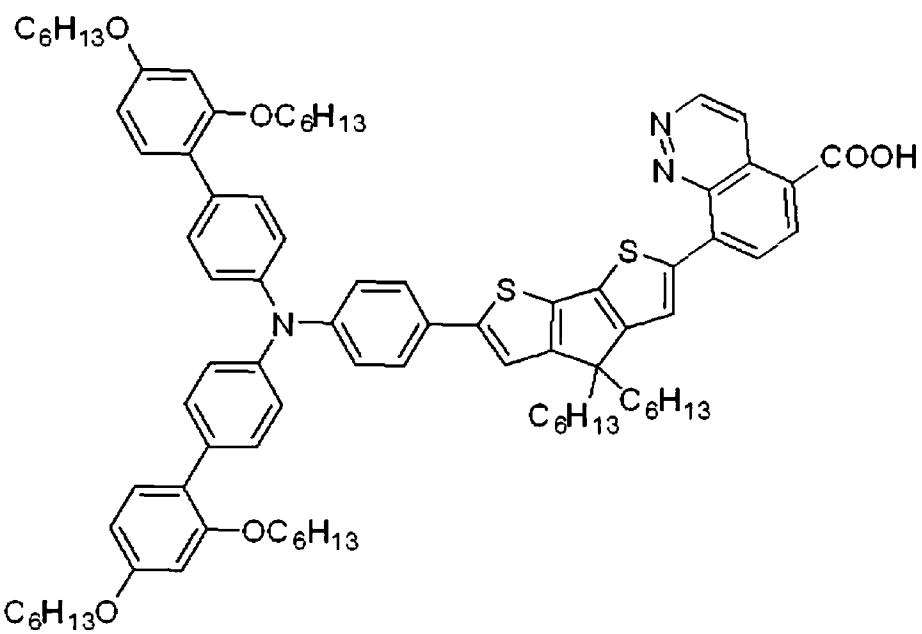
[353] [화학식 140]

[354]



[355] [화학식 141]

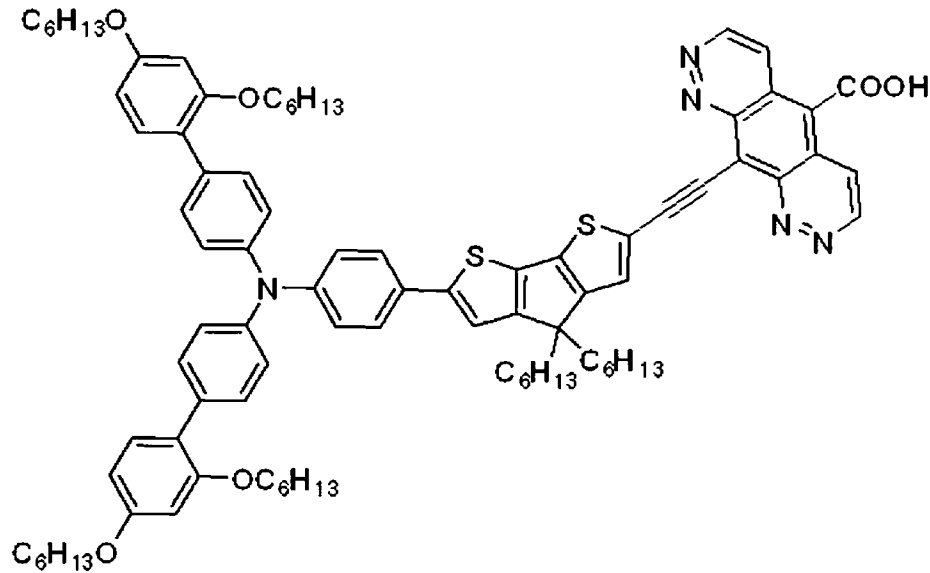
[356]



[357] [화학식 142]

[358]



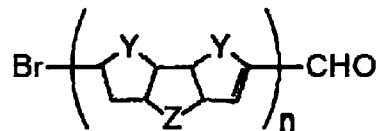


[363]

[364] 또한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 염료는 R_1 -(R_2) p 에 X; 필요에 따라 (R_3) m 또는 (R_4) o ; 하기 화학식 2의 전구체 화합물을 순차 반응시킨 후 얻어진 화합물의 말단에 An를 결합하여 제조되는 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.

[365] [화학식 2]

[366]



[367]

[368] 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 바, 상기 염료감응 태양전지는 산화물 반도체 미립자에 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명의 염료감응 태양전지는 상기 화학식 1로 표시되는 염료를 사용하는 것 이외에 종래 염료를 이용하여 염료감응 태양전지를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 일례로 대한민국공개특허공보 제10-2009-38377호(출원인 동진썬미켐(주))에 기재된 방법들이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 염료감응 태양전지는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

[369] 또한 본 발명은 또한 본 발명은 $[Co(II)(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ 와 $[Co(III)(bpy)_3](B(CN)_4)_3$ 의 레독스 커플을 포함하는 염료감응태양전지용 전해질 시스템 및 상기 전해질 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

[370] 본 발명의 전해질은 기존의 Iodide/Triiodide의 레독스 커플을 이용하는 시스템을 대신하여 $[Co(II)(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ 와 $[Co(III)(bpy)_3](B(CN)_4)_3$ 의 레독스 커플을 사용한 것으로 상기 레독스 커플을 사용함으로써 기존의

염료감응태양전지보다 얇은 박막으로의 제조를 가능하게 하고, 금속에 대한 부식성이 적어 염료감응태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 특히 레독스 전위차가 커 염료감응태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[371] 본 발명의 전해질 시스템은 기존의 Iodide/Triiodide의 레독스 커플을 이용하는 시스템을 대신하여 $[\text{Co(II)}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_2$ 와 $[\text{Co(III)}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_3$ 의 레독스 커플을 사용한 것을 제외하고는 공지된 전해질 시스템에 사용되는 사항들이 적용될 수 있음은 물론이다. 일례로 대한민국공개특허공보 제10-2009-38377호(출원인 동진썸미켄(주))에 기재된 방법들이 적용될 수 있으며, 바람직하기로는 용매를 아세토니트릴로 사용하고 LiClO_4 와 *tert*-butylpyridine를 더욱 포함할 수 있다. 산화환원 전해질의 농도는 0.01-5 M인 것이 좋으며, 0.05-0.5 M인 것이 더욱 바람직하다.

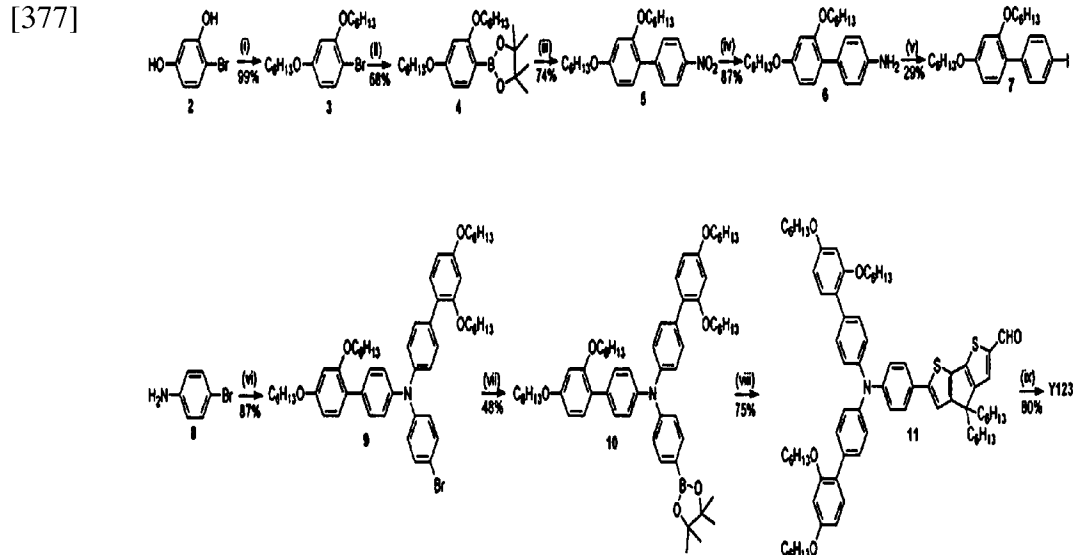
[372] 이하에서 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[373] 사용된 모든 원료들은 상업적으로 시판되는 것을 사용하였다.

[374] 실시예 1 염료의 합성

[375] 하기 기재한 반응식 1에 따라 화학식 1-13으로 표시되는 염료(Y123)를 제조하였다. 사용된 모든 원료들은 상업적으로 시판되는 것을 사용하였다.

[376] [반응식 1]



[378] 상기 반응식 1에서 각각의 반응에 사용된 반응물들은 아래의 기재와 같다.

[379] (i) 1-bromohexane, K_2CO_3 , DMF; (ii) *n*-BuLi, THF, isopropyl pinacol borate; (iii) 4-bromo-nitrobenzene, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Cs_2CO_3 , DMF, H_2O ; (iv) Zn, NH_4Cl , acetone, H_2O ; (v) H_2SO_4 , NaNO_2 , KI, H_2O ; (vi) **6**, CuI, 1,10-phenantroline, *t*-BuOK, toluene; (vii) *n*-BuLi, THF, isopropyl pinacol borate; (viii) **1**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Cs_2CO_3 , DMF, H_2O ; (ix) cyanoacetic acid, piperidine, CHCl_3 . 상기에서 화합물 1은

6-bromo-4,4-dihexyl-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene-2-carbaldehyde이다.

- [380] 상기 제조된 염료 Y123에 대한 CHCl₃에 용해시켜 광흡수스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [381] 실시예 2 전해질 시스템
- [382] 0.22 M [Co(II)(bpy)₃](B(CN)₄)₂, 0.05 M [Co(III)(bpy)₃](B(CN)₄)₃, 0.1 M LiClO₄, 0.2 M tert-butylpyridine를 아세토니트릴에 용해시켜 전해질을 제조하였다.
- [383] 참조예 전해질 시스템
- [384] 1.0 M 1,3-dimethylimidazolium(DMII), 0.03 M Iodine, 0.1 M guandenumthiocyanate, 0.5 M tert-butylpyridine, 0.05 M LiI를 발레로니트릴/아세토니트릴(15:85 v/v)에 용해시켜 전해질을 제조하였다.
- [385] 실시예 3 염료감응태양전지의 제조
- [386] 상기 실시예 1에서 제조한 염료와 실시예 2에서 제조한 전해질을 이용하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [387] 보다 상세하게는 FTO 유리기판 위에 2 μ m 두께의 제1 TiO₂ 층을 제조하고, 광산란을 위해 5 μ m 두께의 산란층을 제조하였다. 제조된 TiO₂ 전극을 본 발명에 따른 염료의 용액 (상기 실시예 1에서 제조된 염료가 0.1 mM tert-부탄올과 아세토니트릴이 1:1(v/v)로 구성된 용매에 용해된 용액)에 7시간 함침시켜 염료를 흡착시켰다. 또한 FTO 기판 상에 백금을 코팅하여 대전극을 제조하였다.
- [388] 실시예 4 염료감응태양전지의 제조
- [389] 상기 실시예 3에서 전해질 시스템으로 실시예 2의 전해질 대신에 참조예의 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [390] 실험
- [391] 상기 제조한 염료감응 태양전지의 Voc, Jsc, FF 및 η (%)를 측정하였으며, 그 결과를 도 2, 도 3 및 하기 표 1에 나타내었다.
- [392] 표 1

[Table 1]

	Voc(mV)	Jsc(mA cm ⁻²)	FF	효율(η)(%)
실시예 3	757	13.6	0.70	7.2
실시예 4	855	14.6	0.70	8.8

[393]

- [394] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이 본 발명의 신규 염료는 우수한 광전기 변환효율을 나타내었으며, 특히 본 발명의 전해질 시스템을 병행사용한 실시예 3의 경우 실시예 4에 비하여 더욱 우수한 효율을 나타내었다. 이는 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이 본 발명의 전해질 시스템이 기존의 전해질 시스템에 비하여 광 흡수밴드를 좀 더 장파장으로 이동시키고, Jsc, 및 Voc 값이 향상되어 전체적으로

효율을 더욱 향상시킨 것으로 파악된다.

산업상 이용가능성

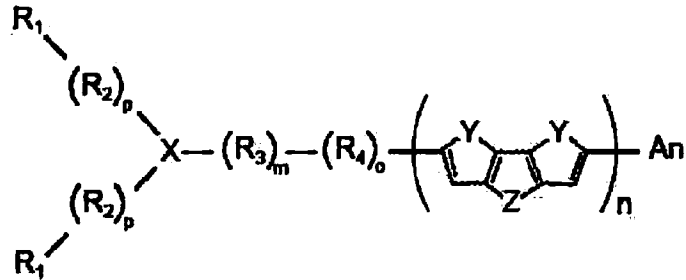
- [395] 본 발명의 염료 화합물은 염료감응태양전지(DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 물흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 고가의 칼럼을 사용하지 않고도 정제가 가능하여 염료 합성단가를 획기적으로 낮출 수 있다.
- [396] 또한 본 발명의 전해질 시스템은 기존의 염료감응태양전지보다 얇은 박막으로의 제조를 가능하게 하고, 금속에 대한 부식성이 적어 염료감응태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 특히 레독스 전위차가 커 염료감응태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 유기염료:

[화학식 1]



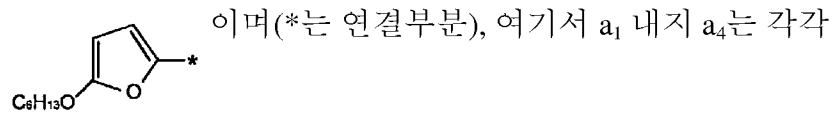
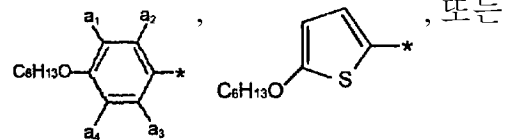
상기 화학식 1에서,

X는 N, P, 또는 As이며,

Y는 각각 독립적으로 S 또는 O이며,

Z는 O, S, B(C₆H₁₃), N(C₆H₁₃), P(C₆H₁₃), C(C₆H₁₃)₂, 또는 Si(C₆H₁₃)₂이며,

R₁은 각각 독립적으로



이며(*는 연결부분), 여기서 a₁ 내지 a₄는 각각

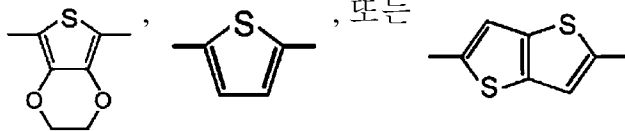
독립적으로 수소, C₆H₁₃O, C₁₋₆의 알킬이며,

R₂는 각각 독립적으로 C₁₋₆의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이고 서로 환을 형성할 수 있으며,

R₃은 C₁₋₆의 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 페닐이며,

이때, R₁과 R₂, R₂와 R₃은 치환기에 의하여 환을 형성할 수도 있고,

R₄는



An은 Anchoring group이며,

p는 1 내지 3의 정수이며,

m은 0 또는 1이며,

o는 0 또는 1이며,

n은 1 내지 2이며,

[청구항 2]

제1항에 있어서,

X는 N이며, Y는 모두 S이며, Z는 C(C₆H₁₃)₂이며, R₂는 모두

페닐이며, R_3 은 페닐이며, p 는 1이며, m 은 1인 것을 특징으로 하는 유기염료.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

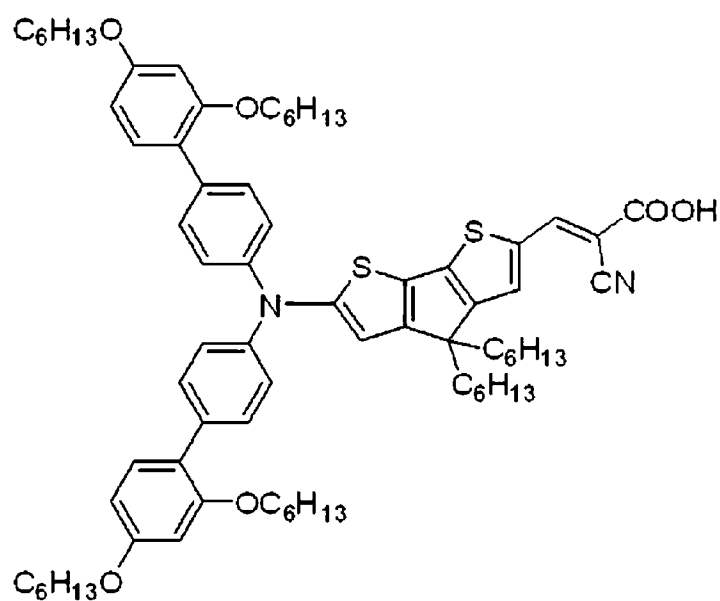
R_1 은 a_2 는 $C_6H_{13}O$ 이고 나머지는 수소인 것을 특징으로 하는 유기염료.

[청구항 4]

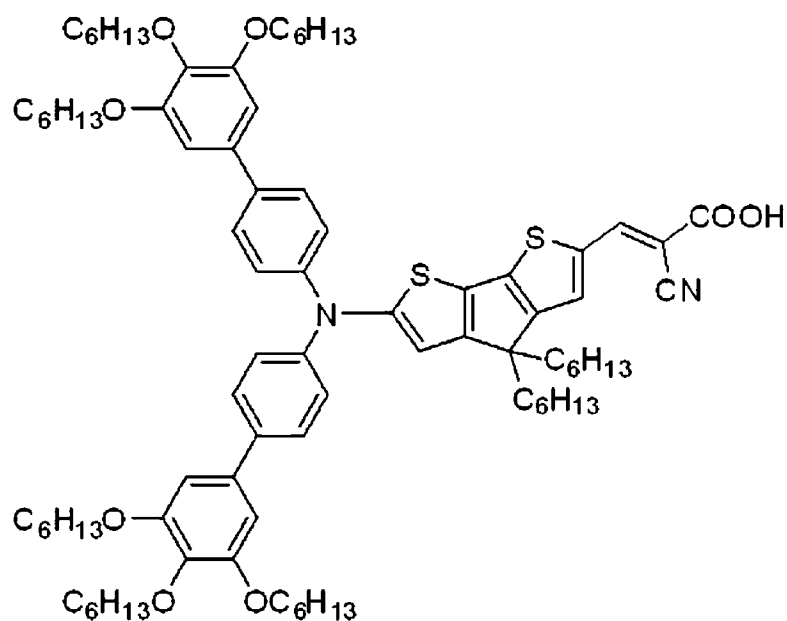
제1항에 있어서,

하기 화학식 1-1 내지 1-144 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기염료:

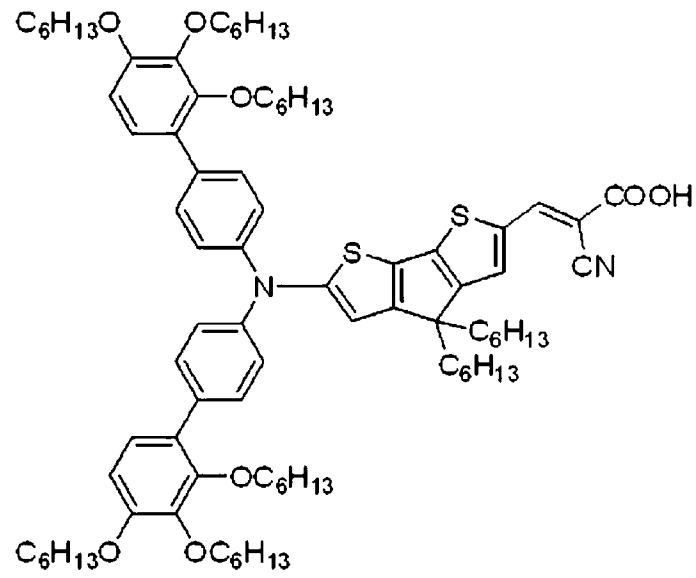
[화학식1]



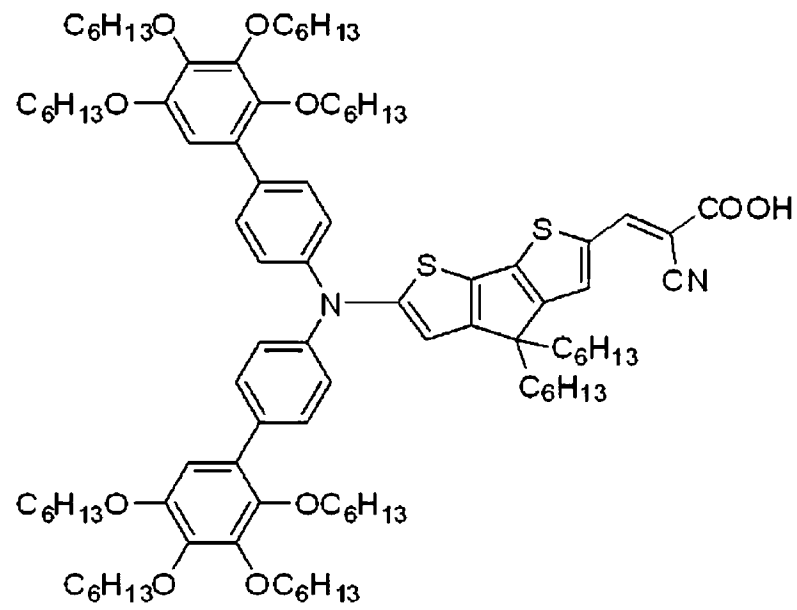
[화학식2]



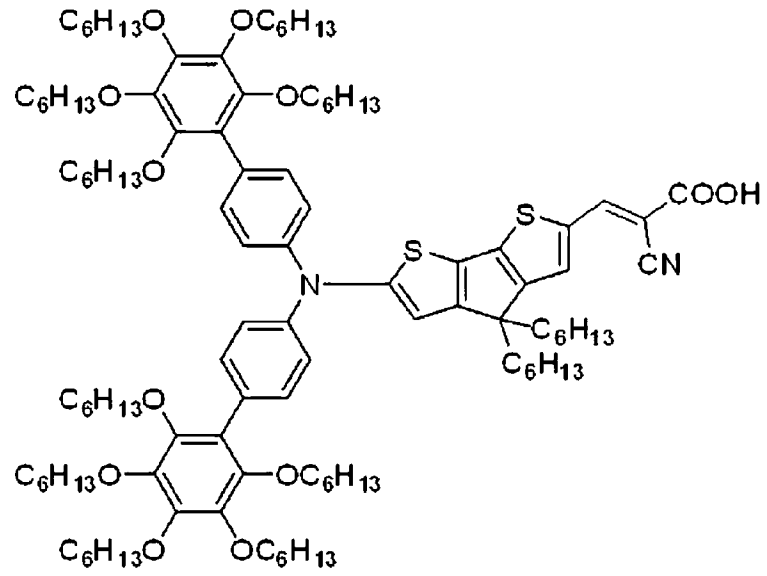
[화학식3]



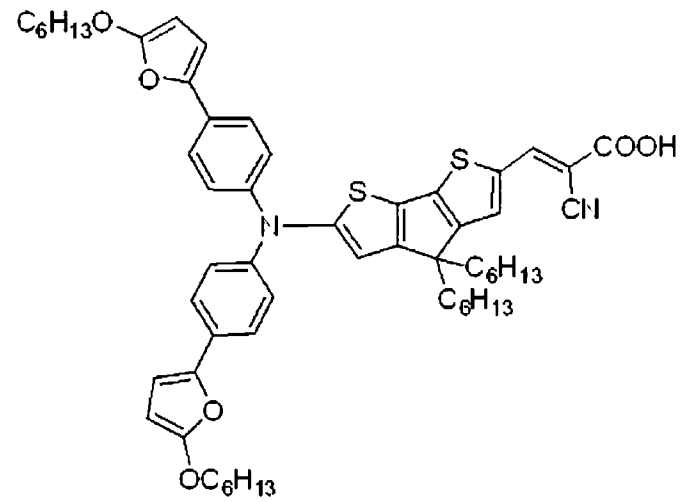
[화학식4]



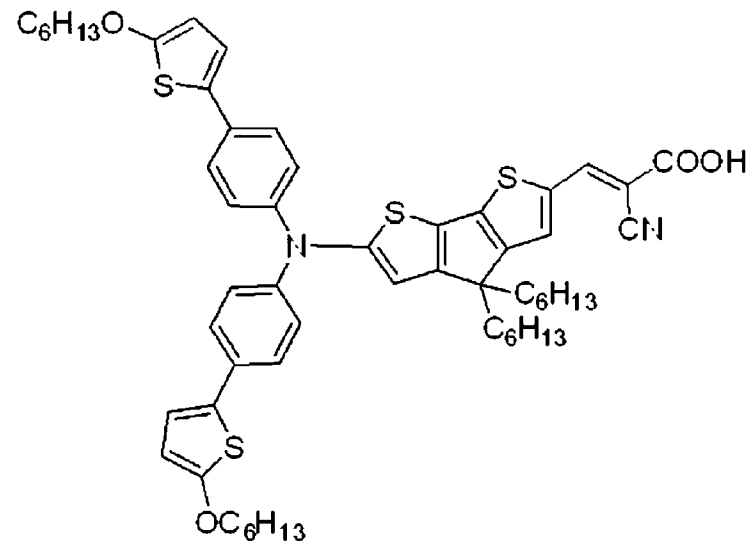
[화학식5]



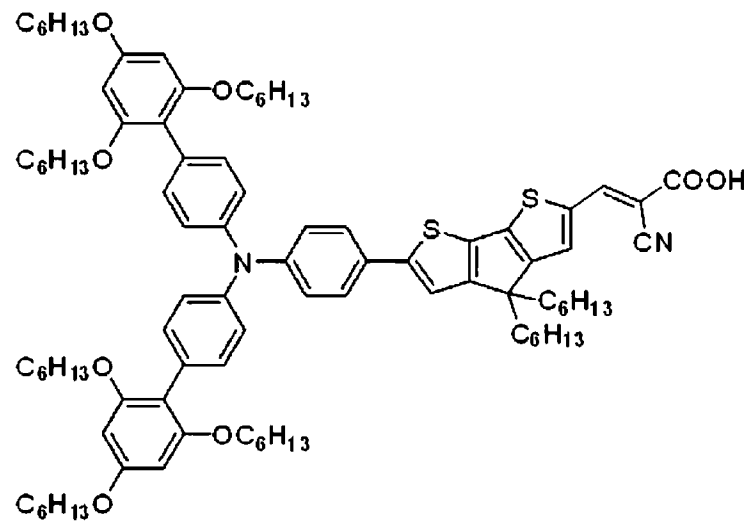
[화학식 6]



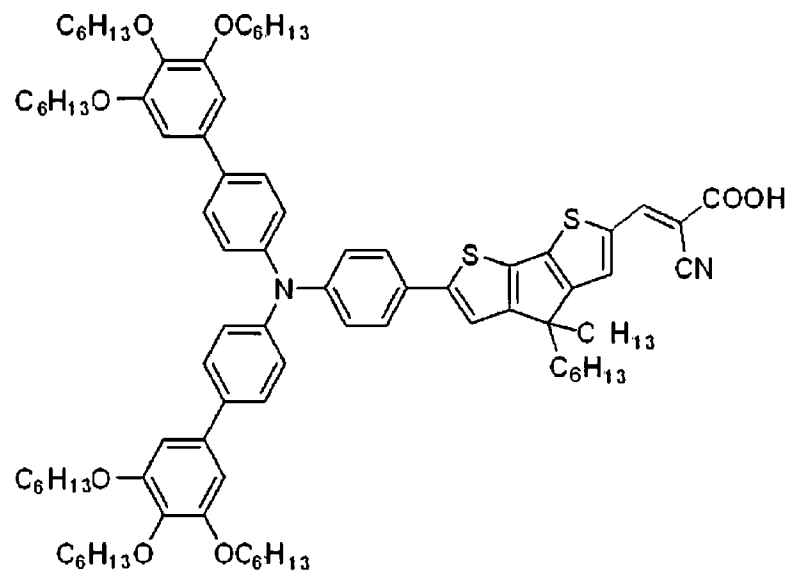
[화학식 7]



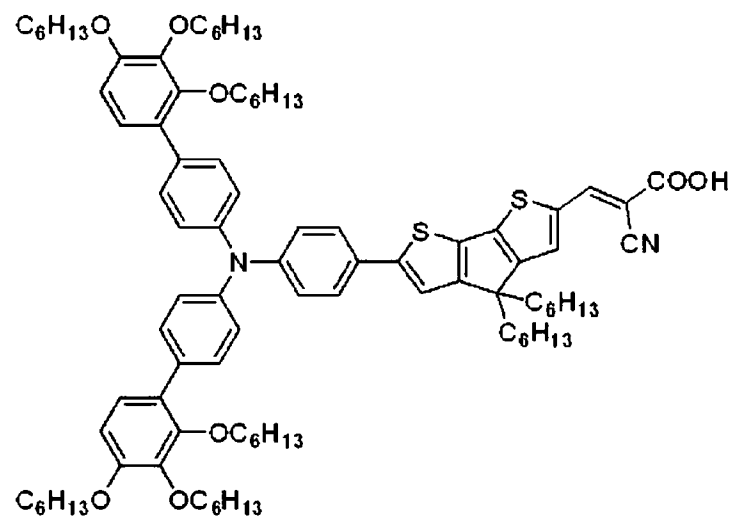
[화학식 8]



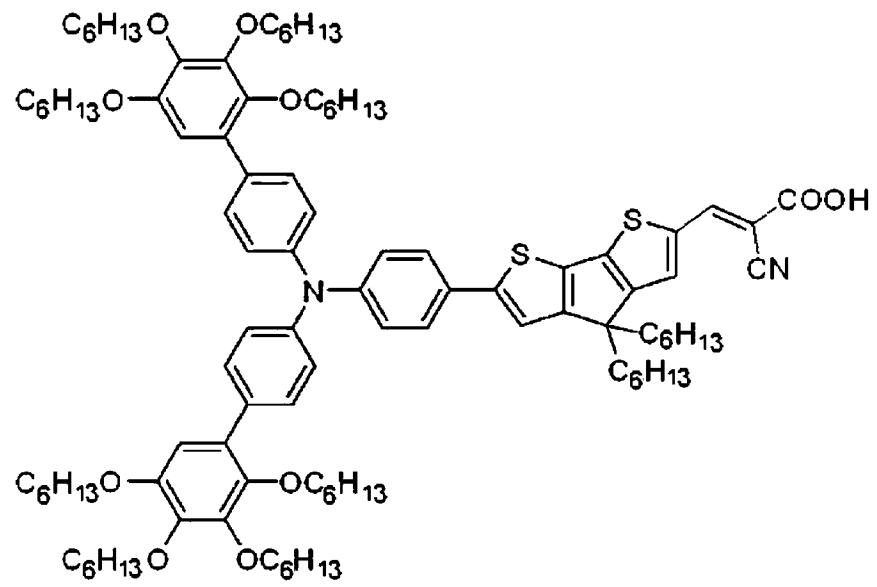
[화학식 9]



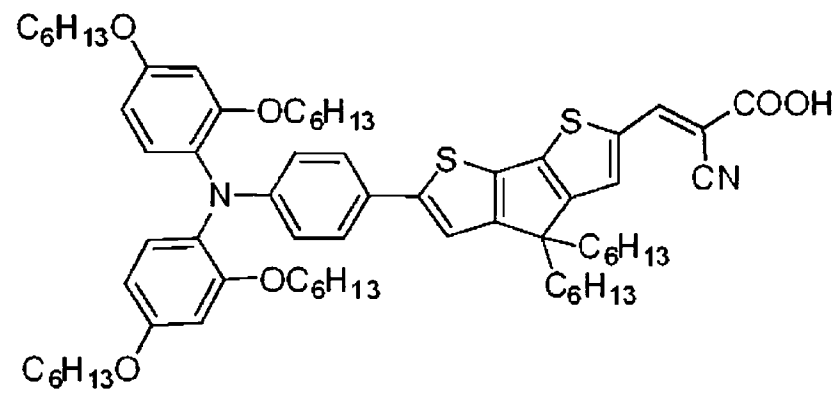
[화학식 10]



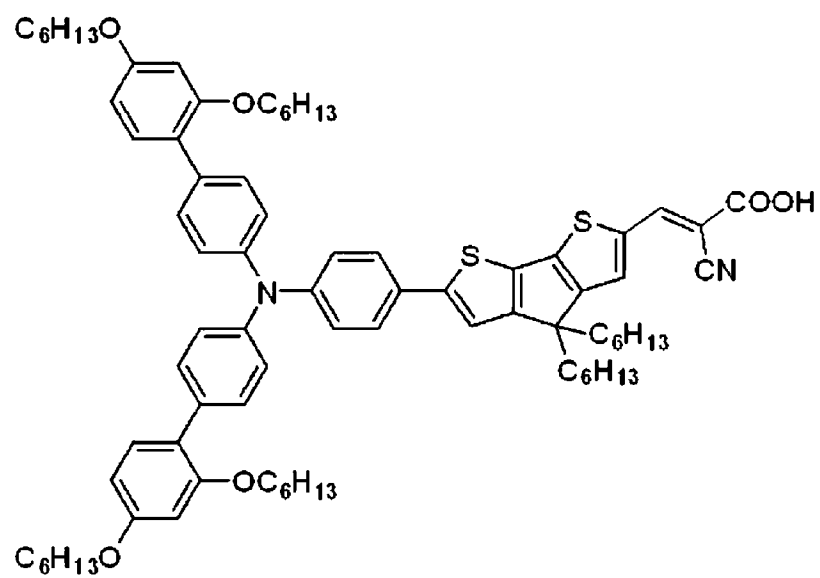
[화학식 11]



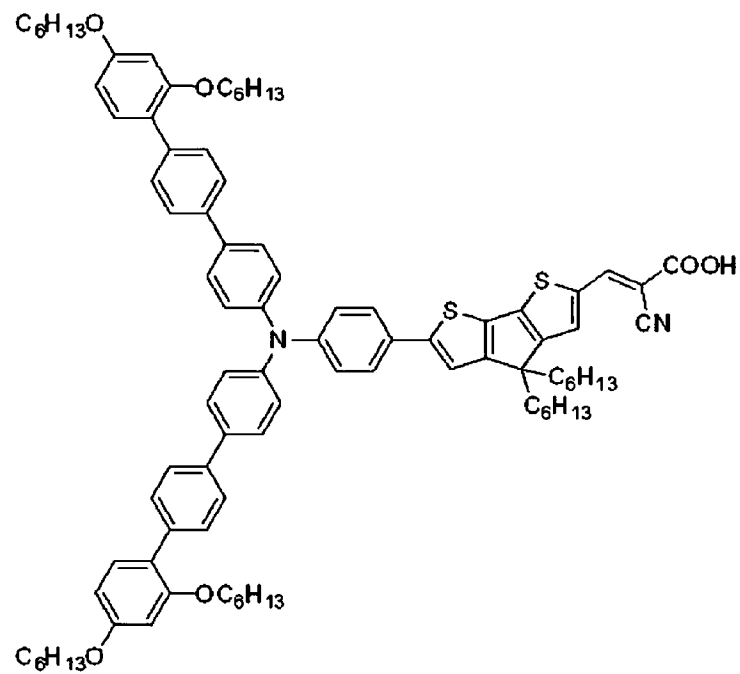
[화학식 12]



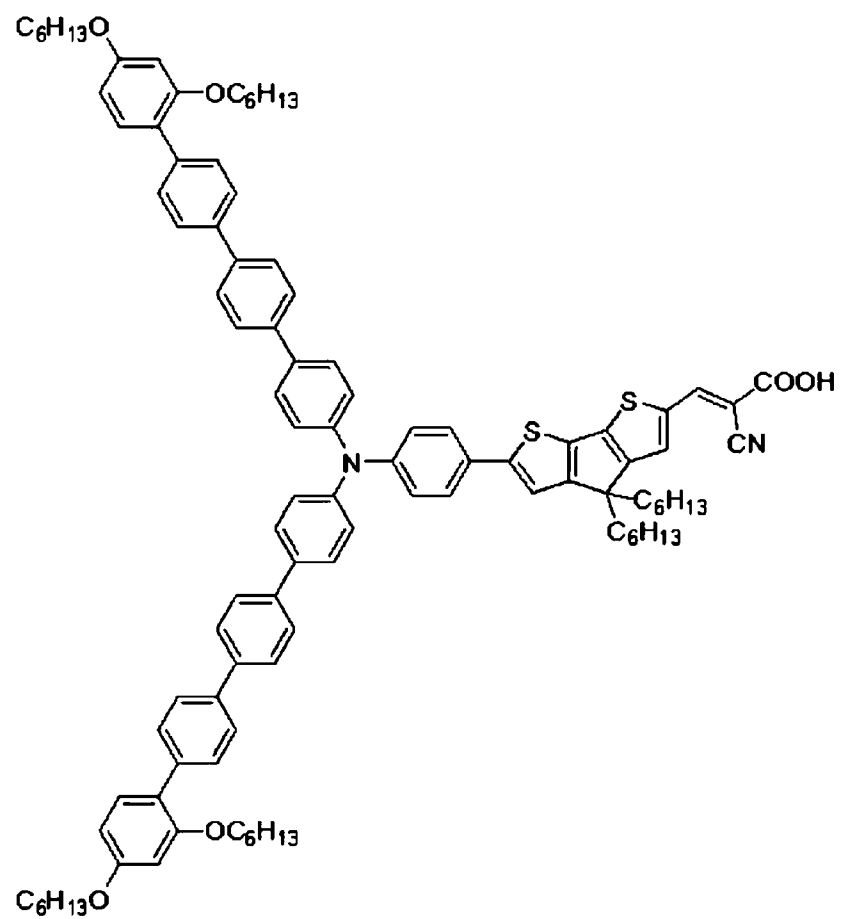
[화학식 13]



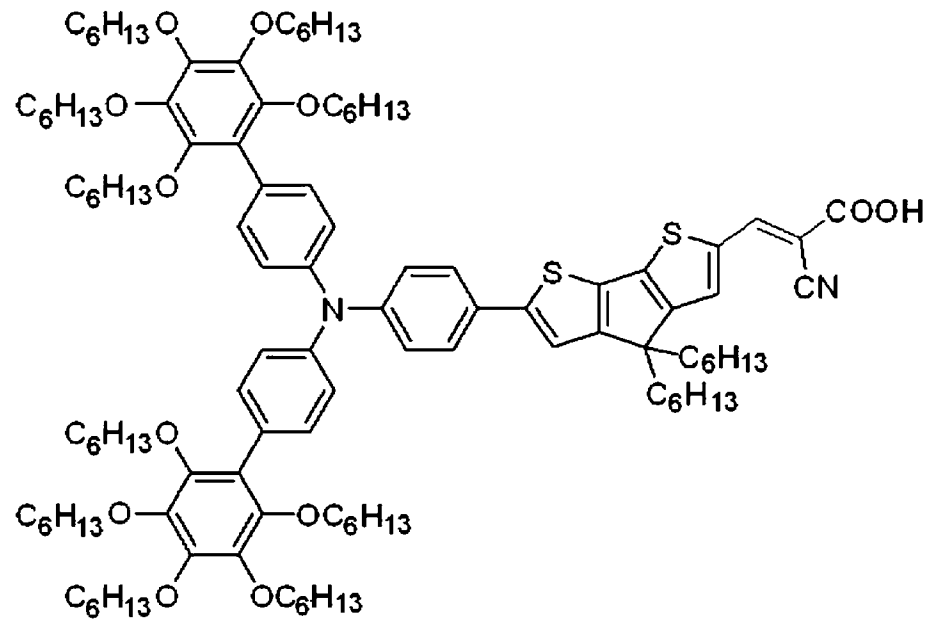
[화학식 14]



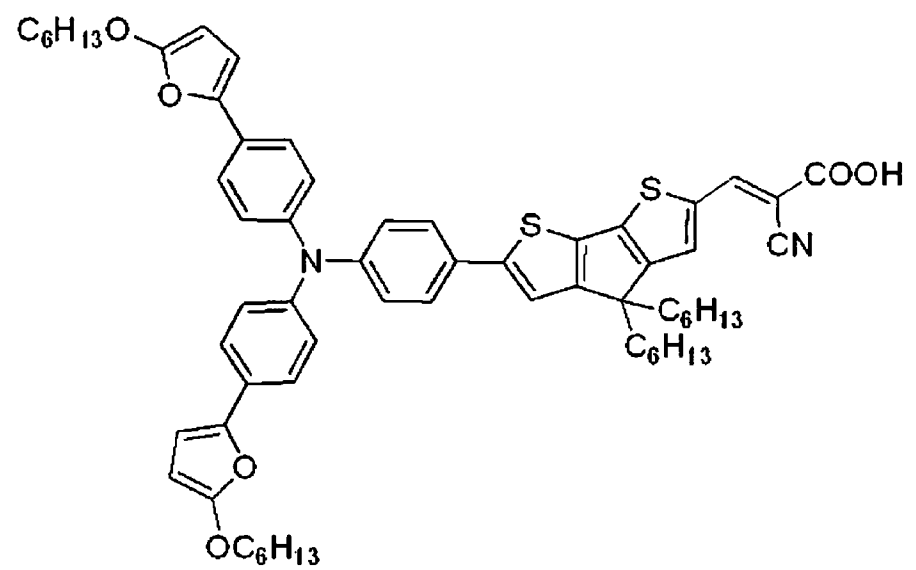
[화학식 15]



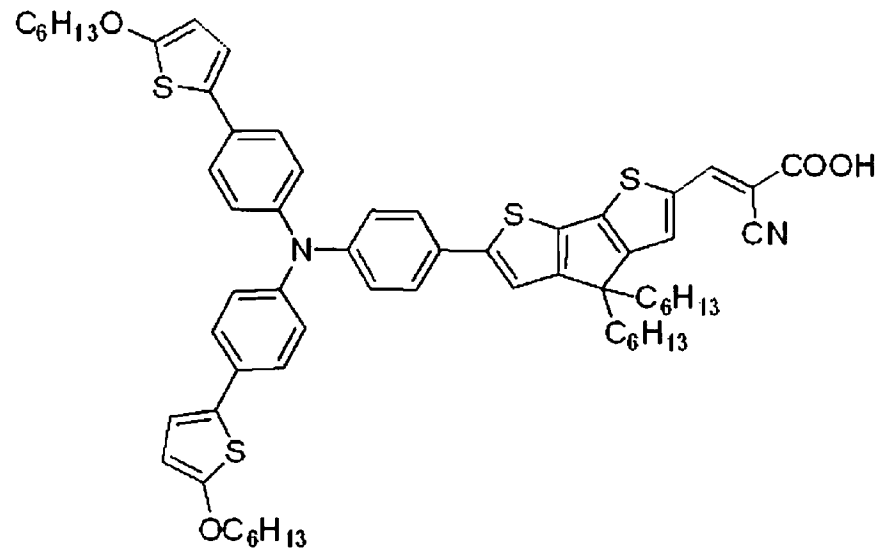
[화학식 16]



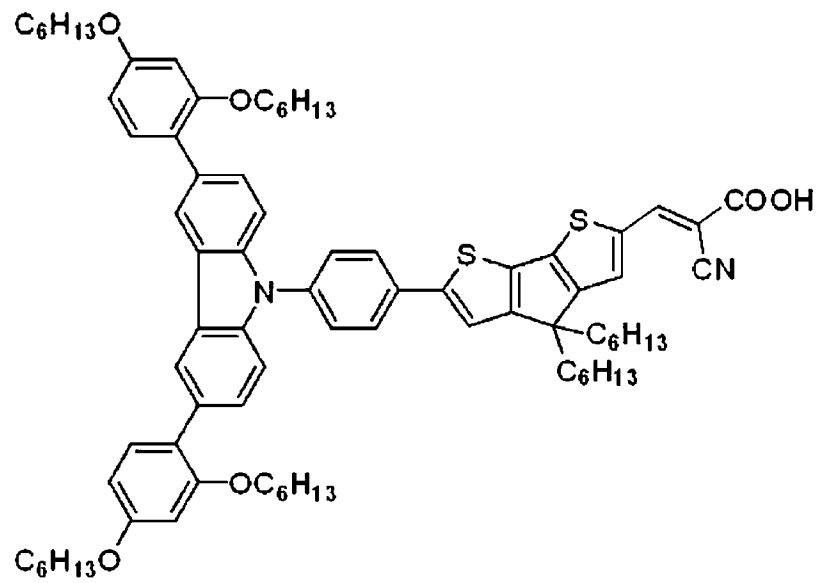
[화학식 17]



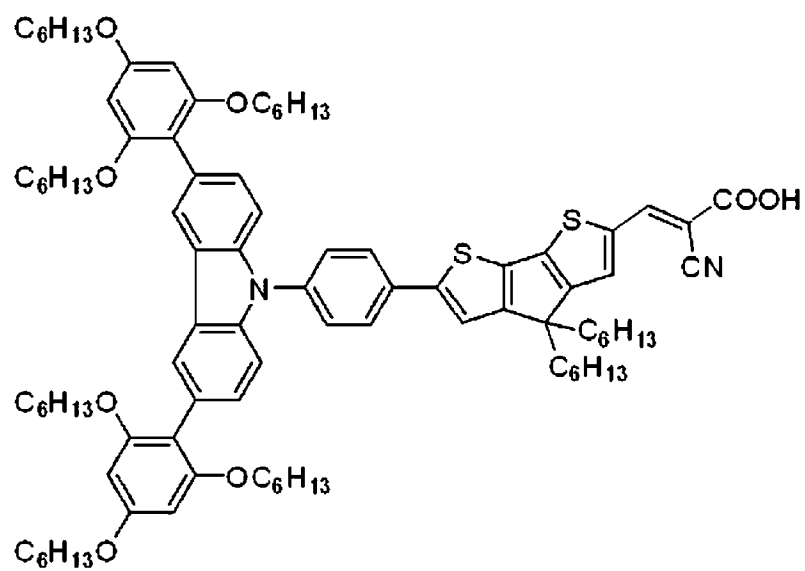
[화학식 18]



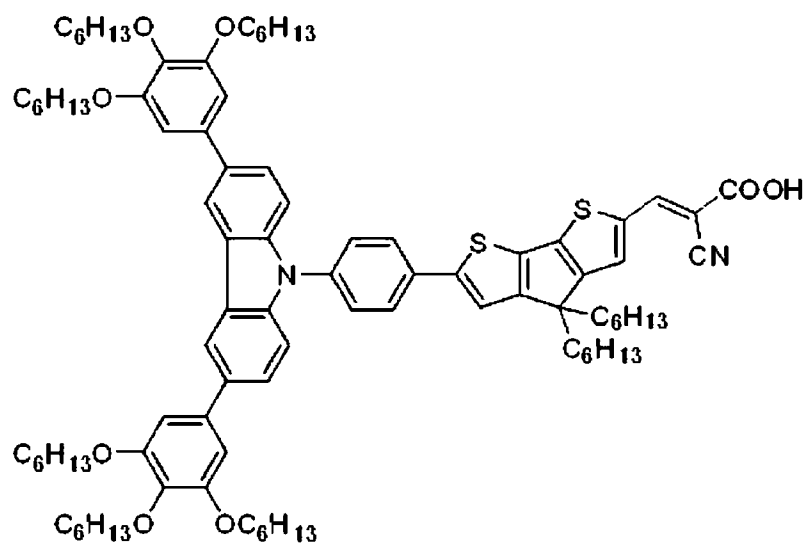
[화학식 19]



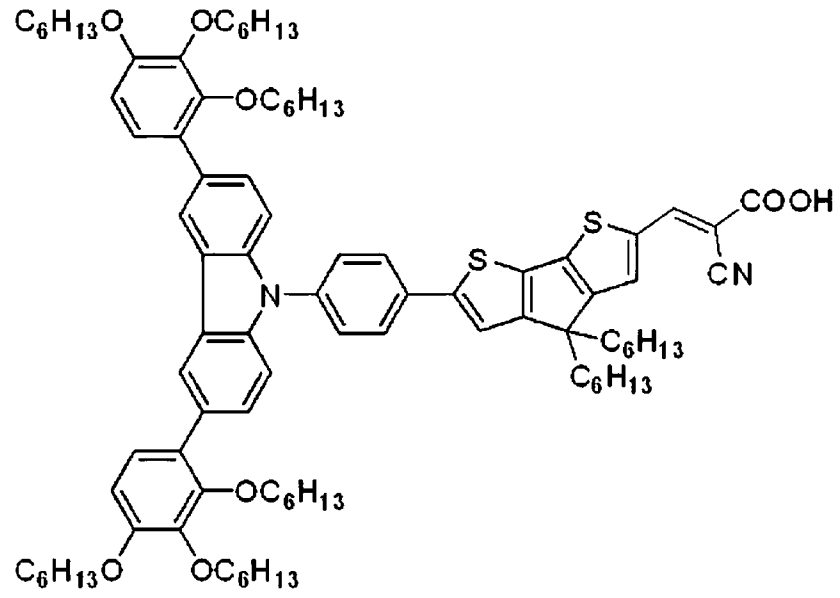
[화학식 20]



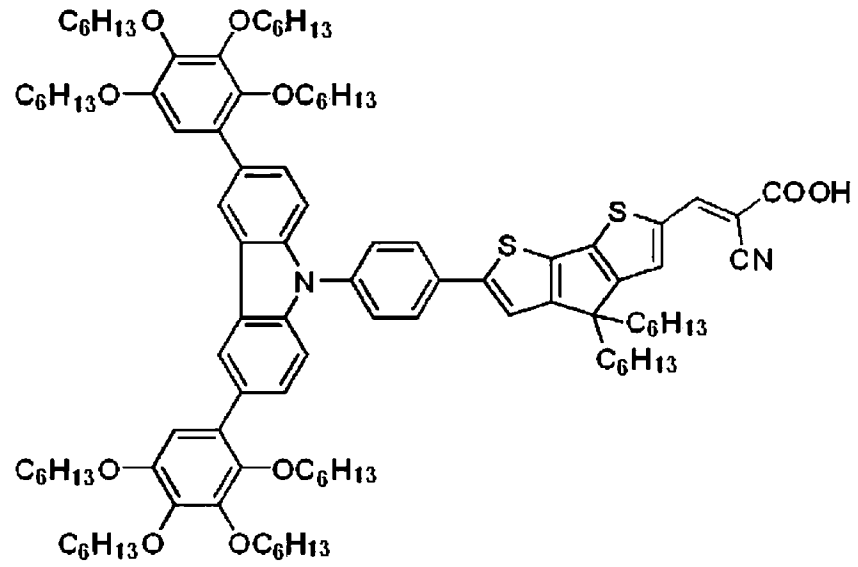
[화학식 21]



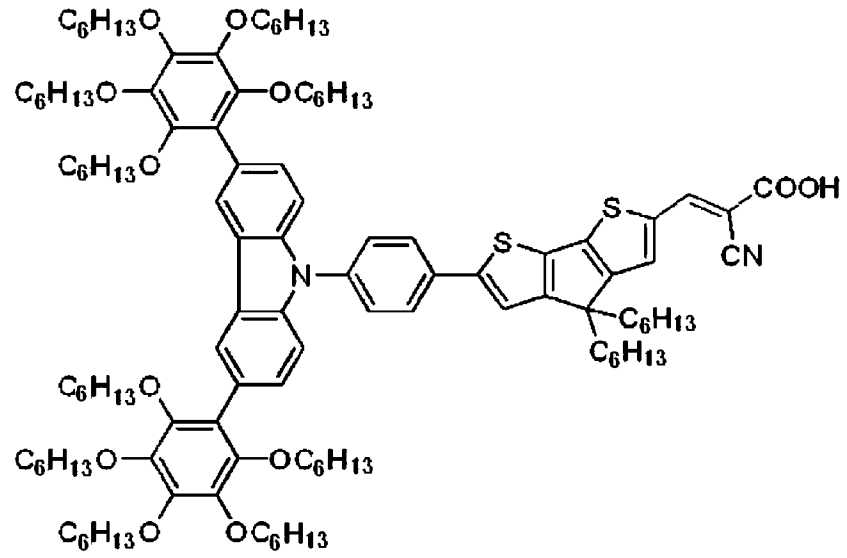
[화학식 22]



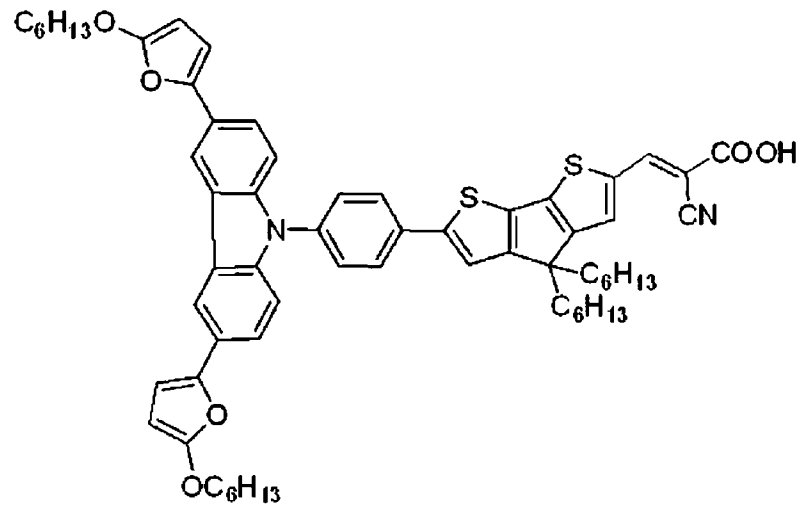
[화학식 23]



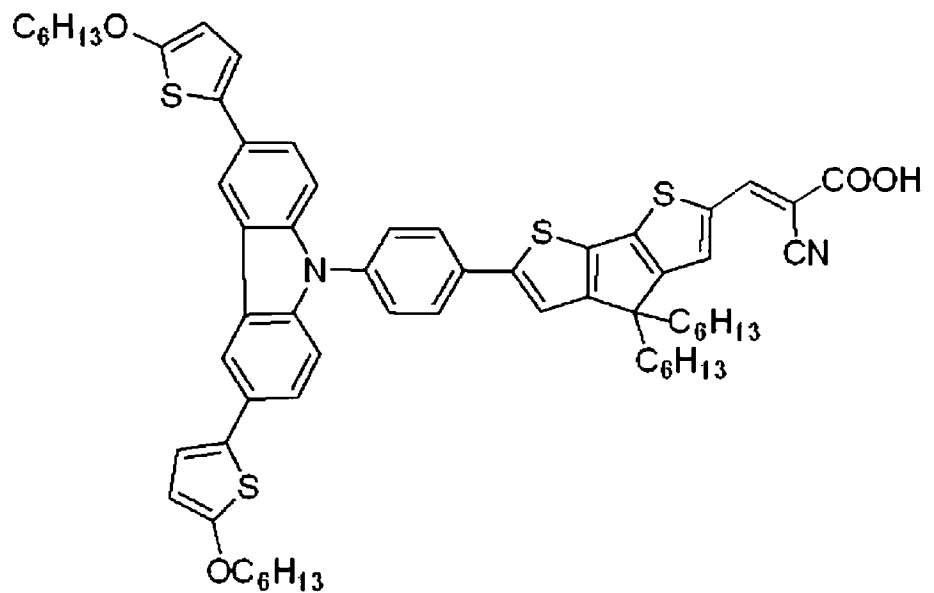
[화학식 24]



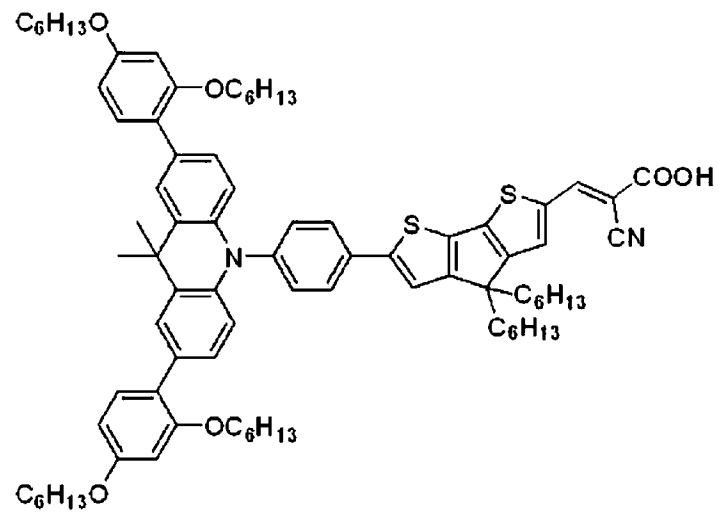
[화학식 25]



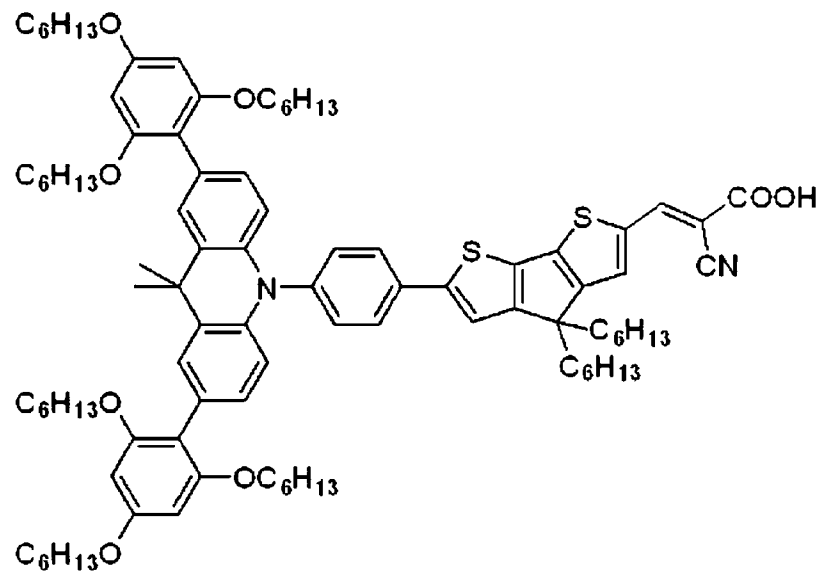
[화학식 26]



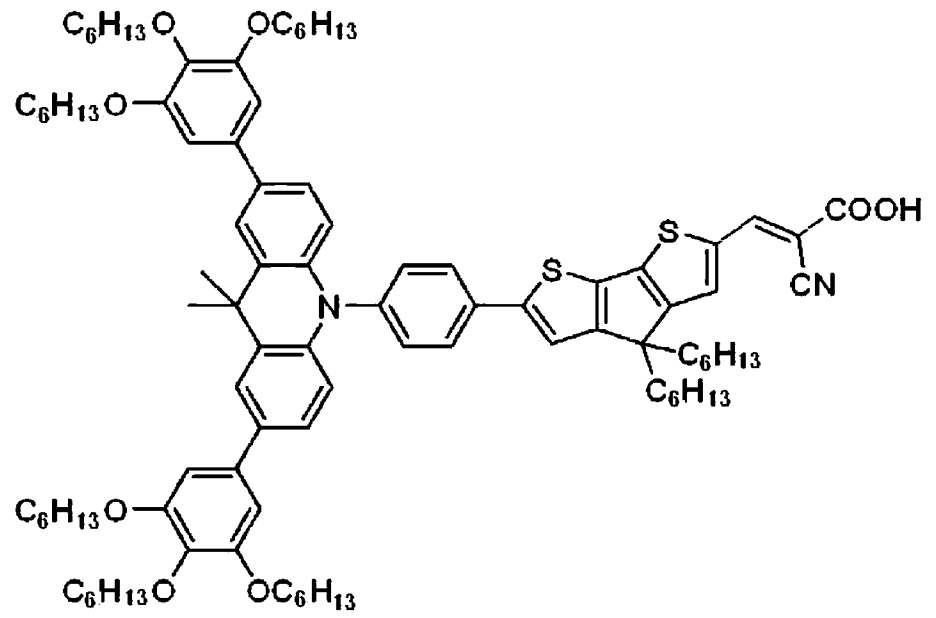
[화학식 27]



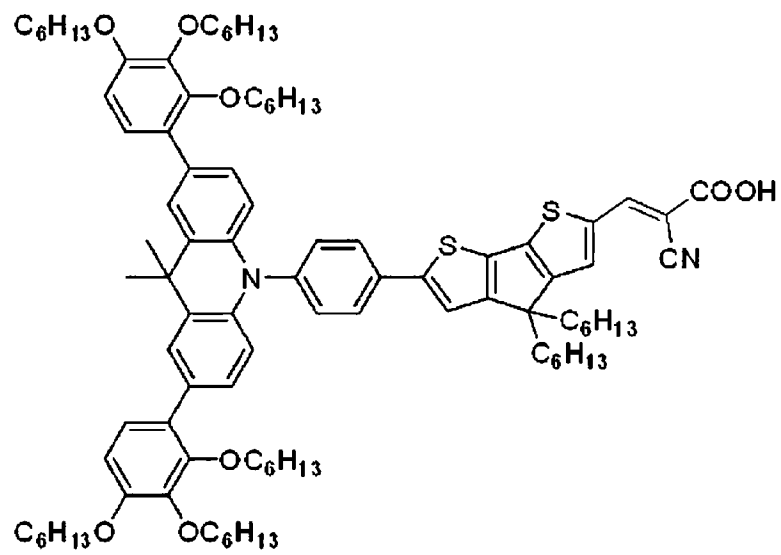
[화학식 28]



[화학식 29]



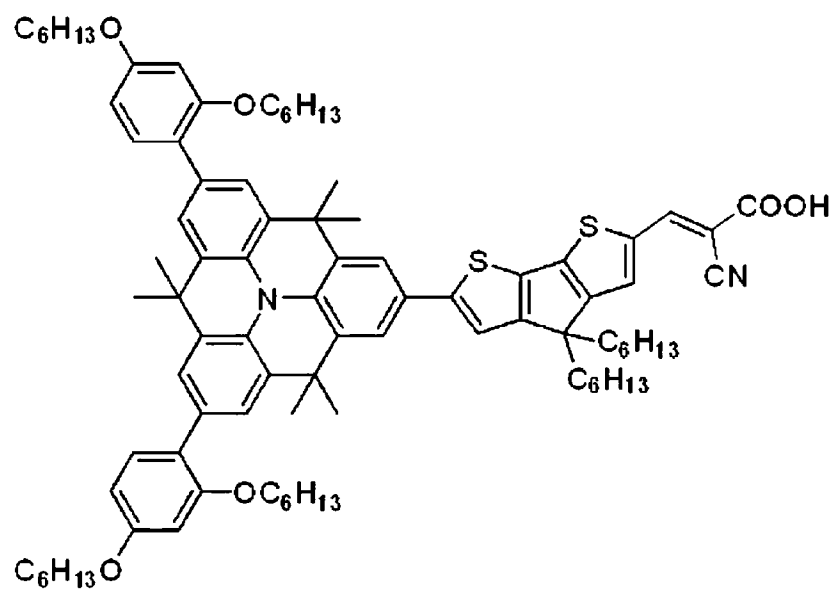
[화학식30]



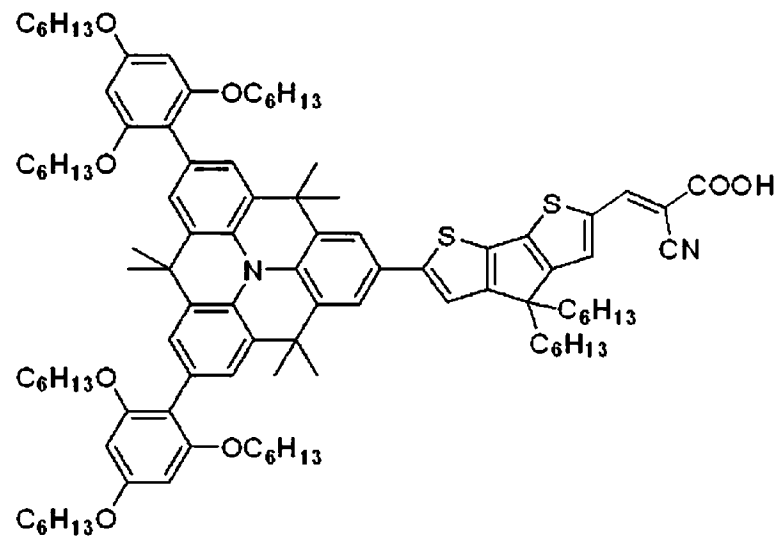
[화학식31]

[화학식 32]

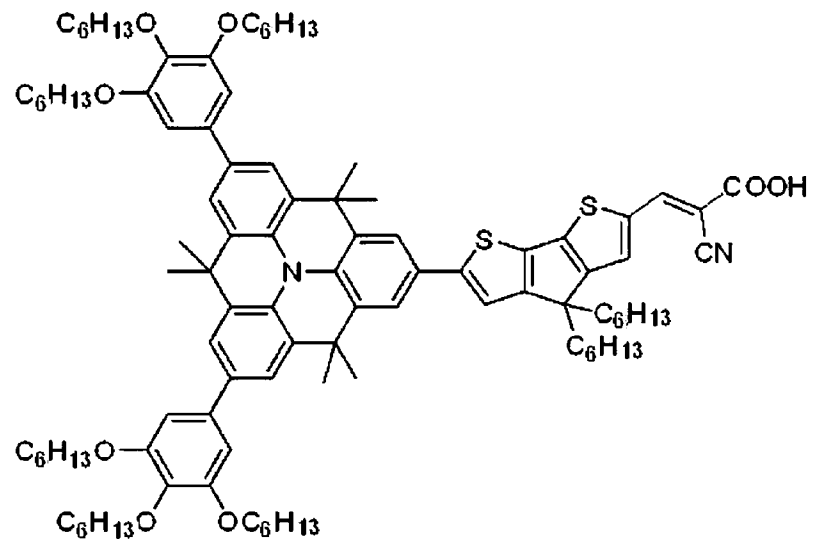
[화학식 33]



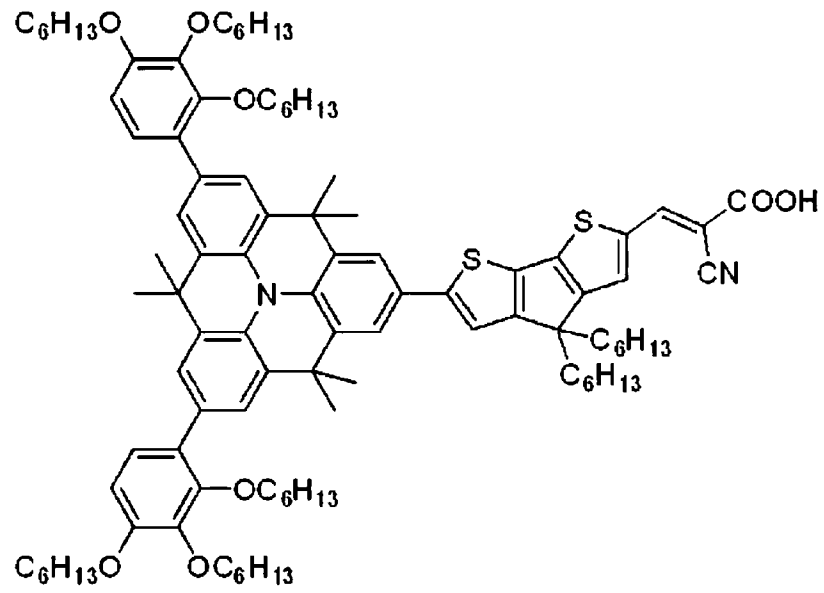
[화학식36]



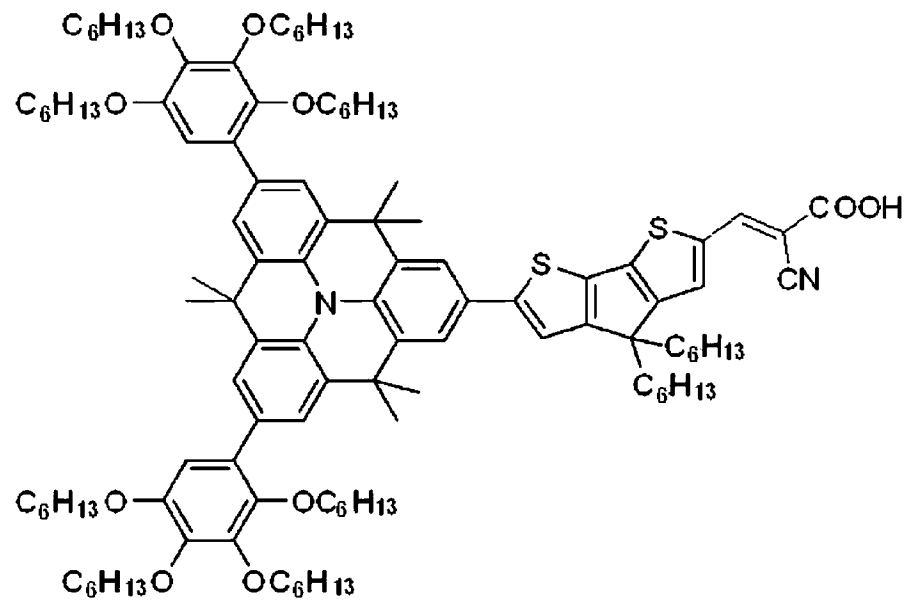
[화학식37]



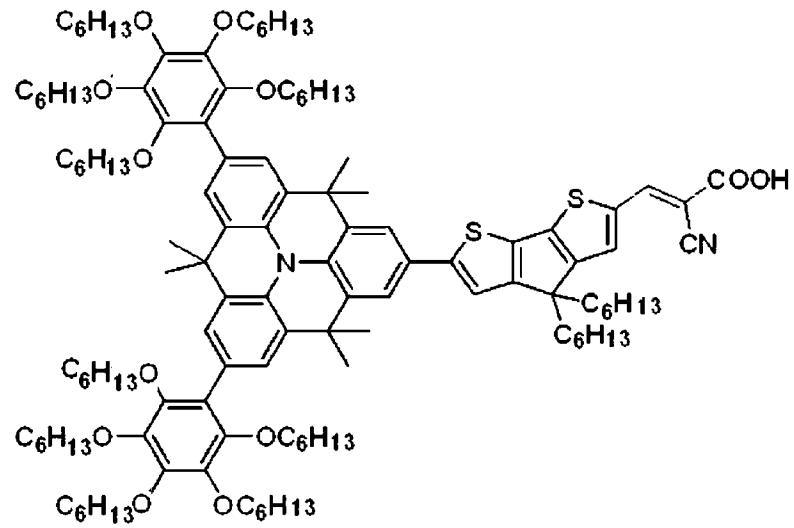
[화학식38]



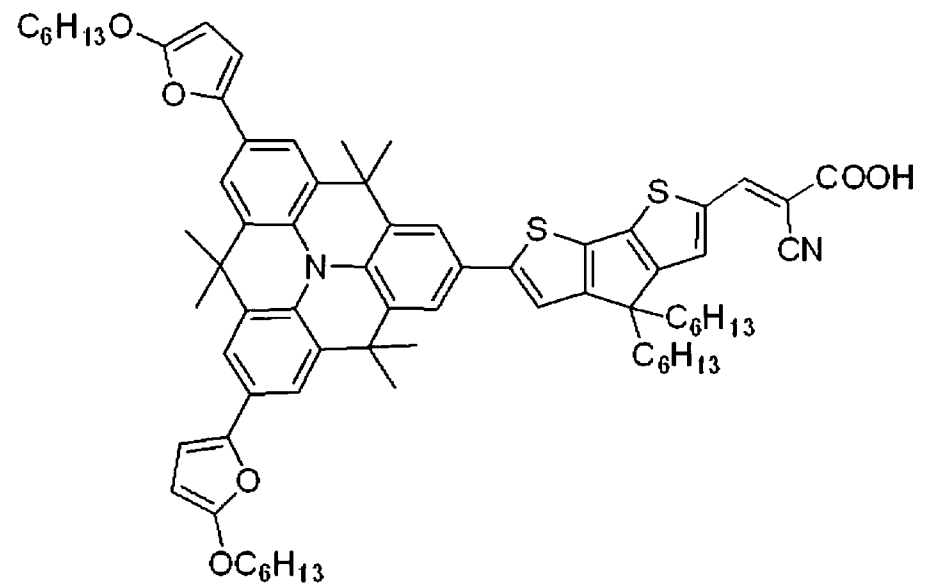
[화학식 39]



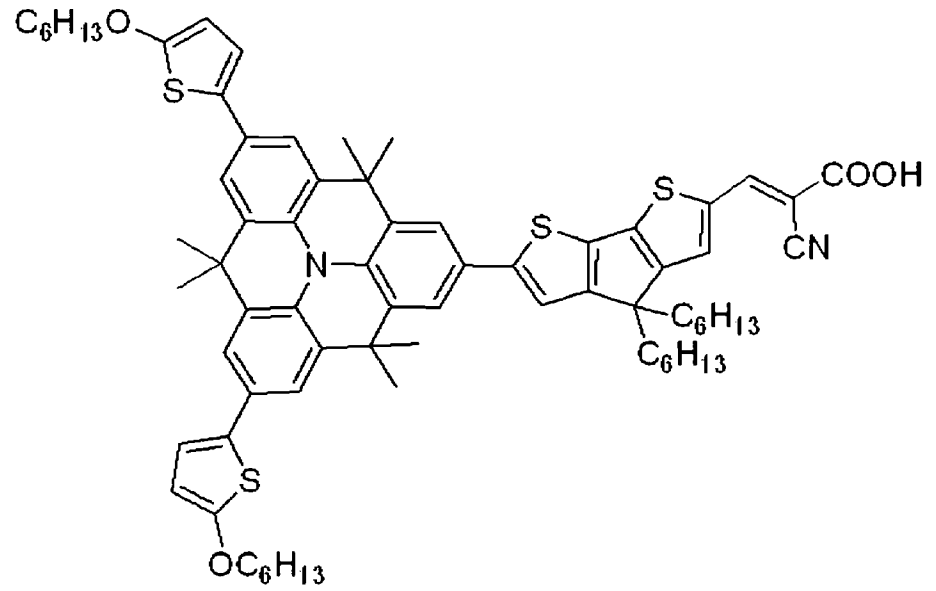
[화학식 40]



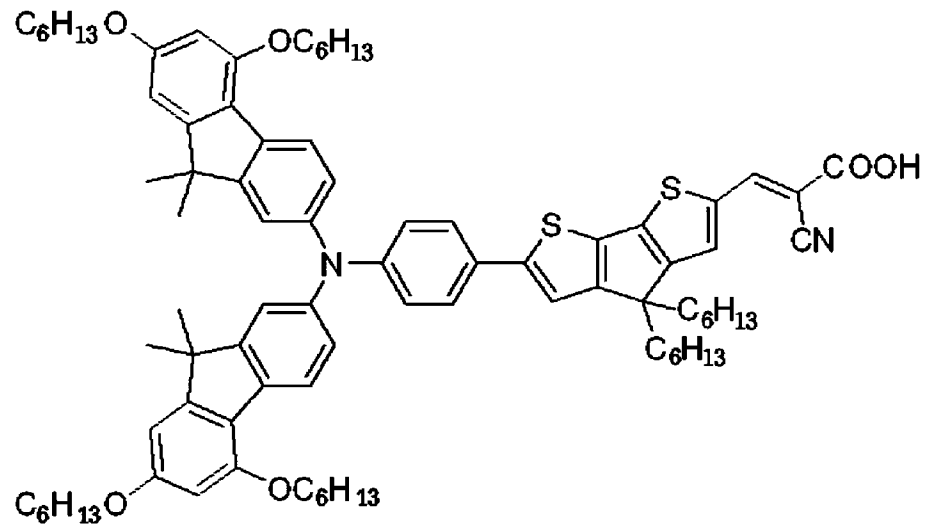
[화학식41]



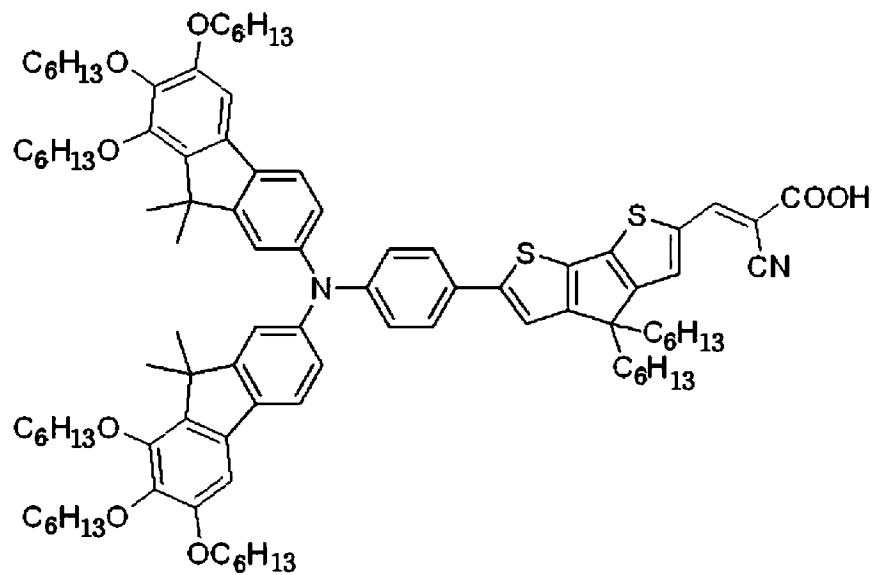
[화학식42]



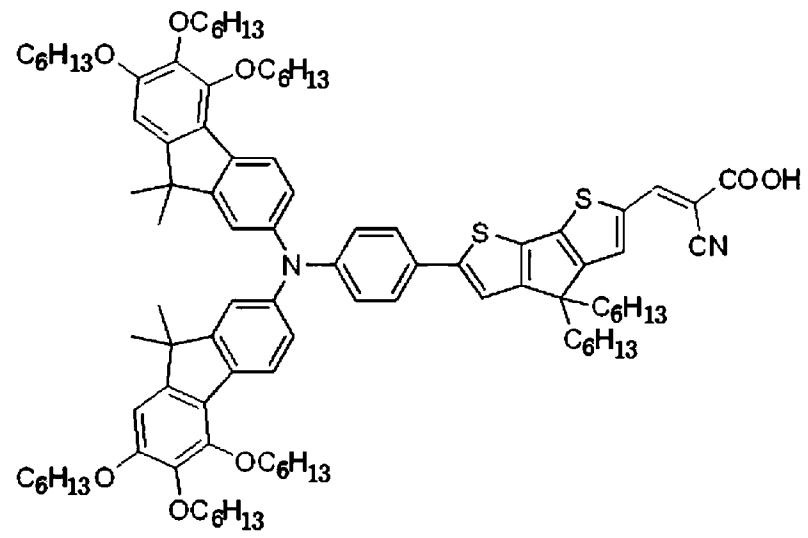
[화학식 43]



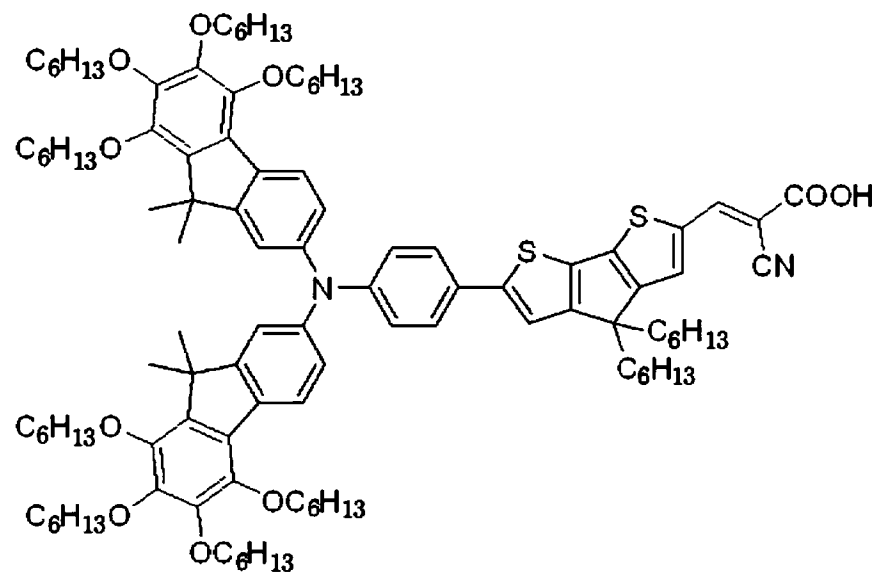
[화학식 44]



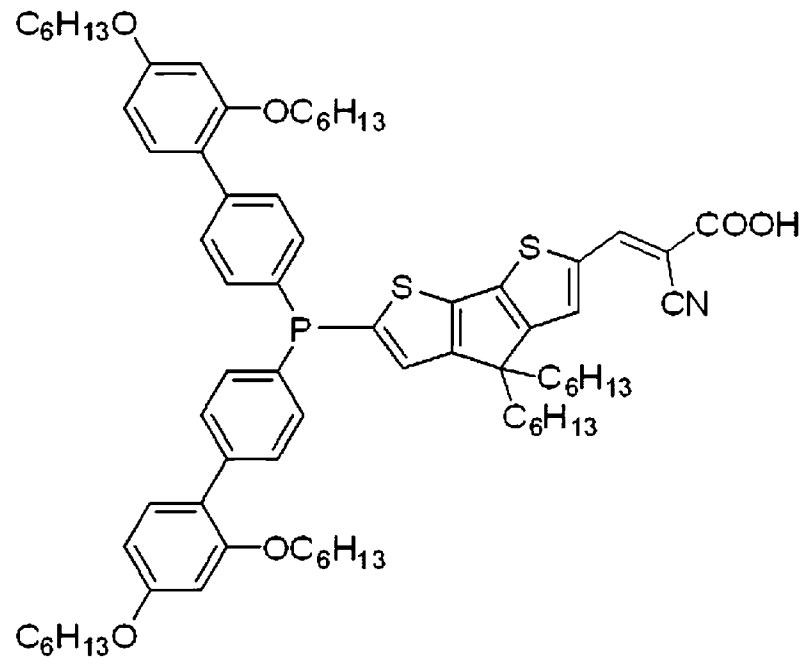
[화학식 45]



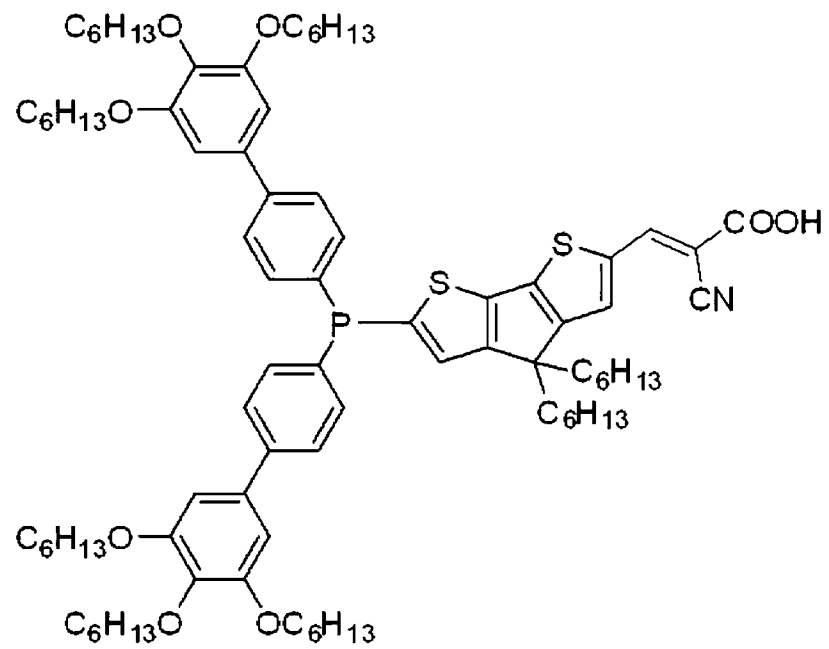
[화학식 46]



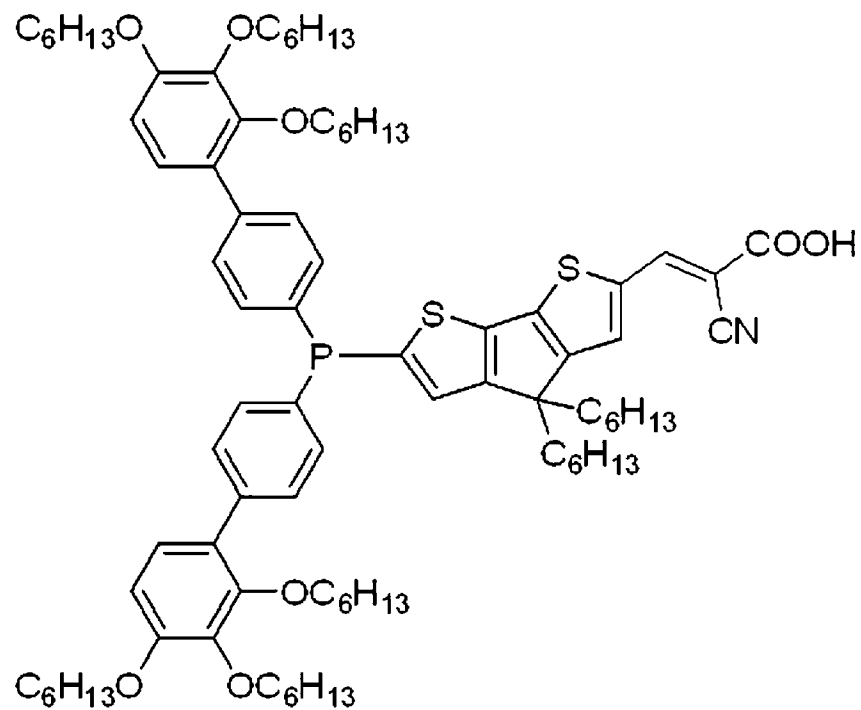
[화학식 47]



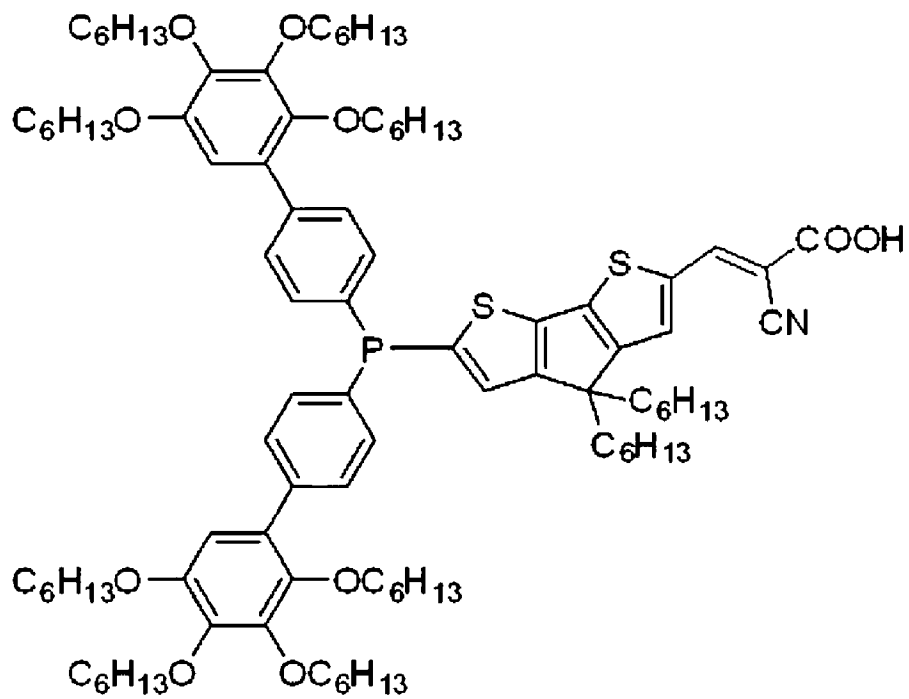
[화학식 48]



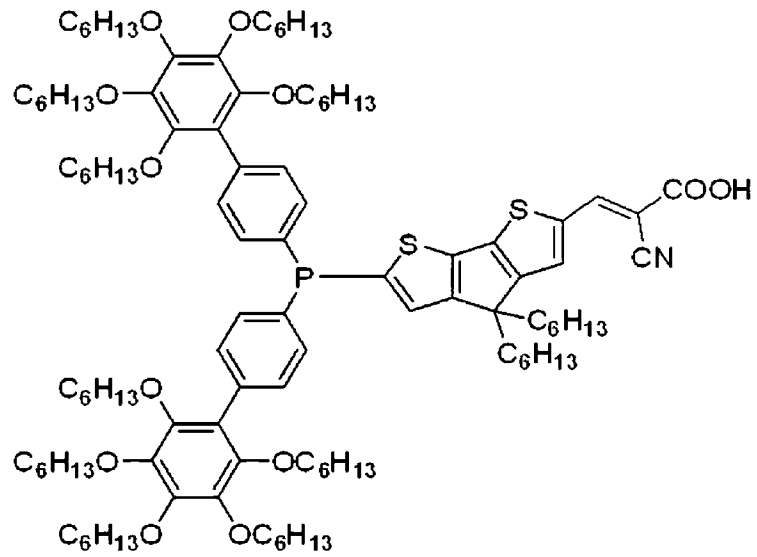
[화학식 49]



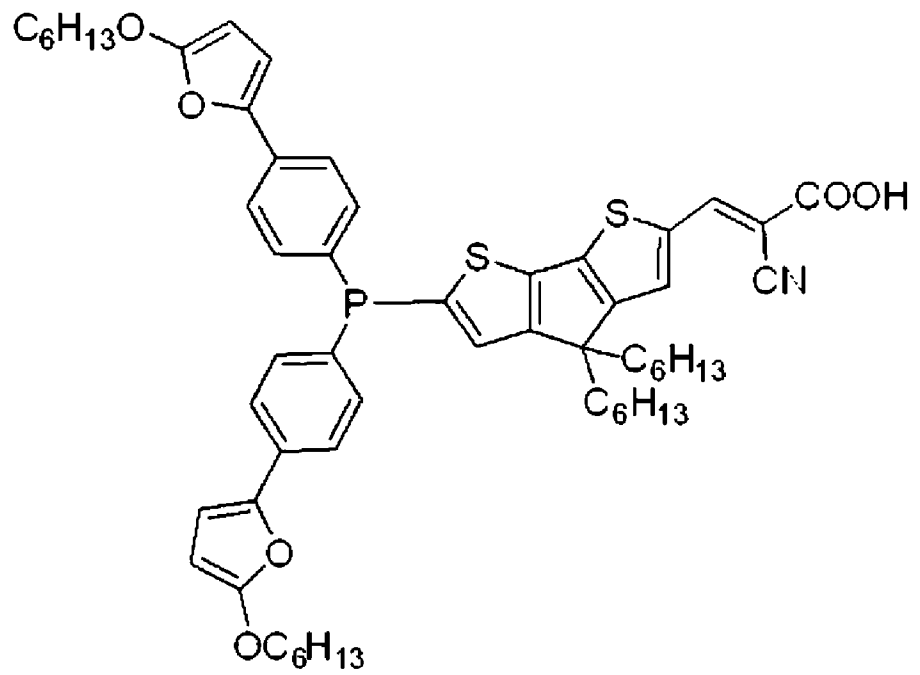
[화학식50]



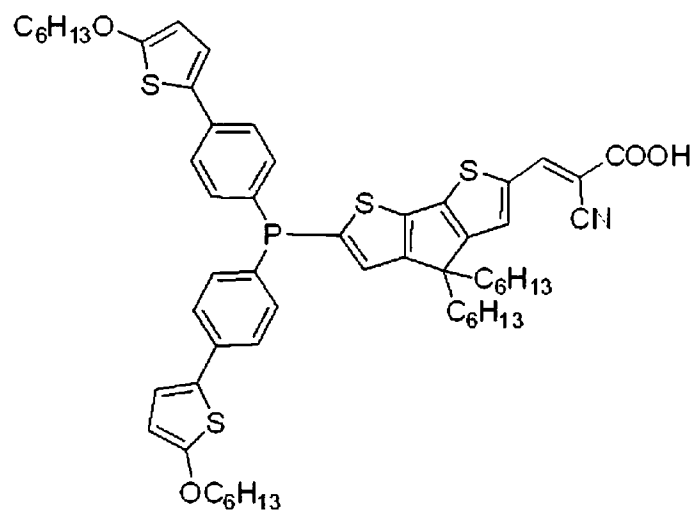
[화학식51]



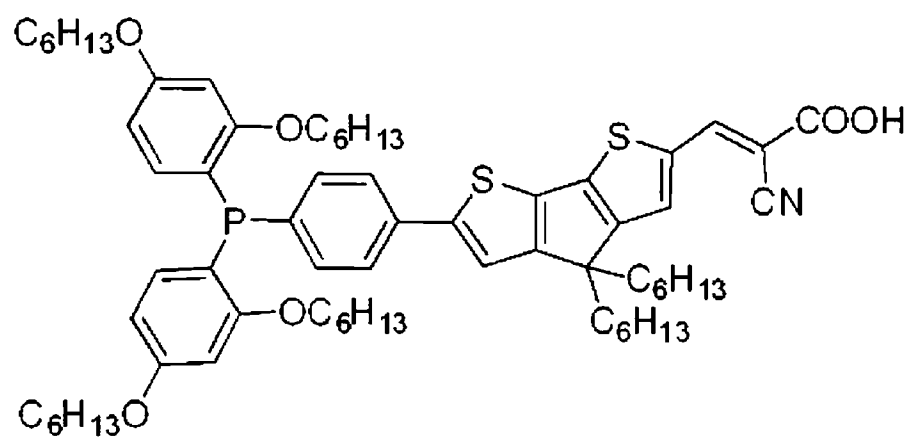
[화학식52]



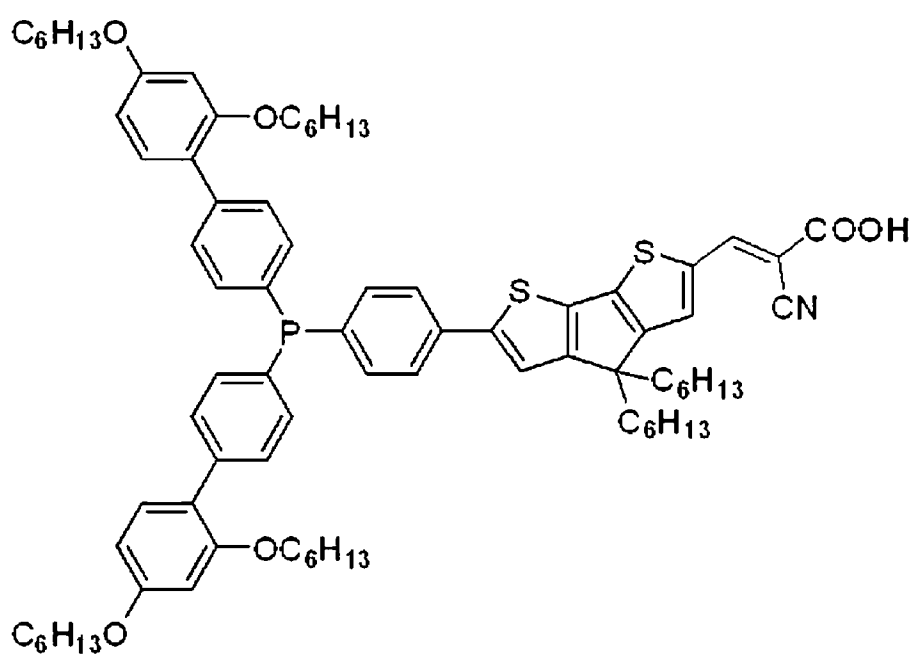
[화학식53]



[화학식 54]

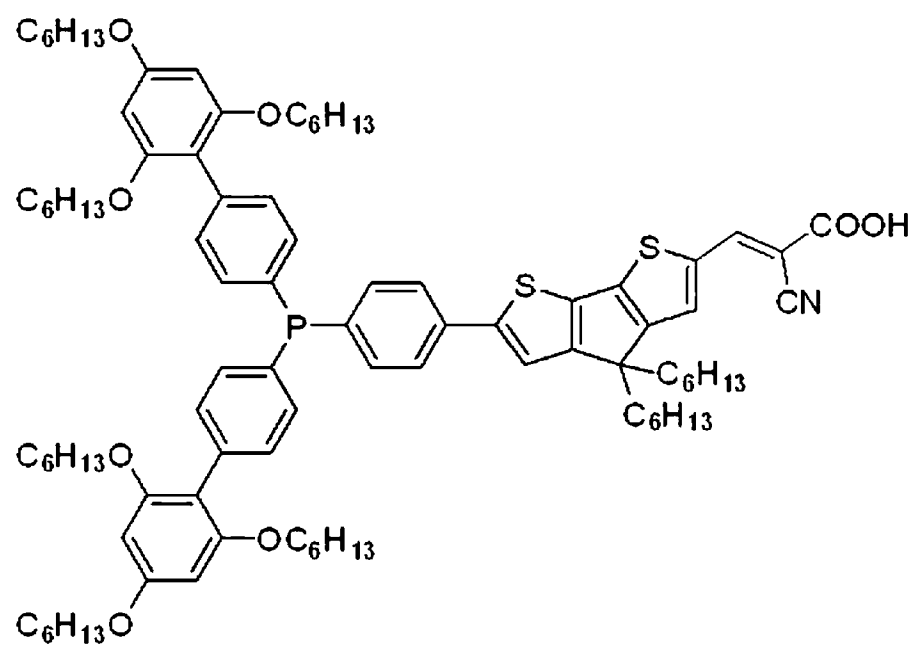


[화학식 55]

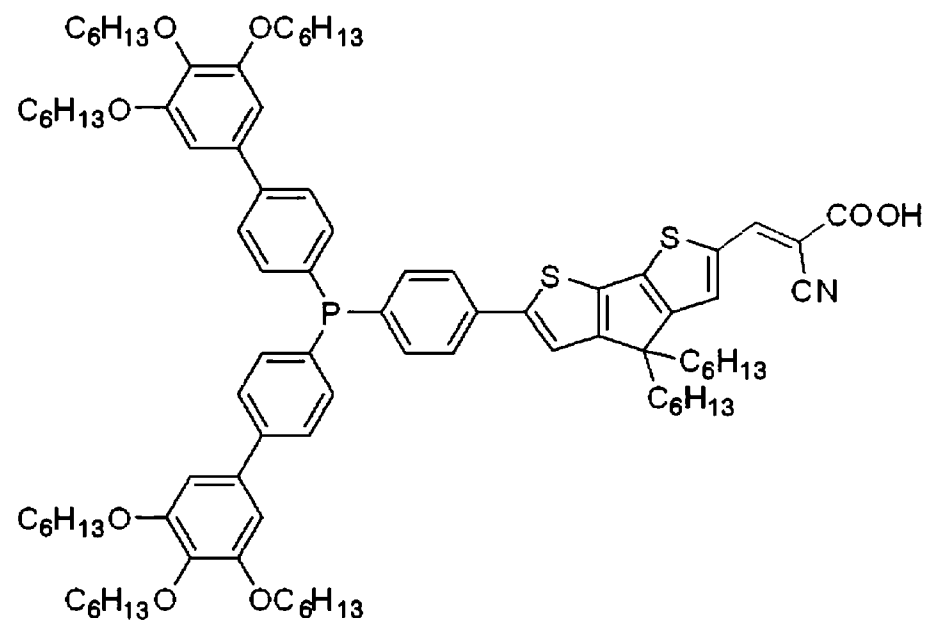


CCCCCCCCCOc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)P(c4ccc(cc4)-c5ccc(cc5)-c6c7c(c8c6sc7C#CC(=O)O)sc8C)(c9ccc(cc9)-c10ccc(cc10)OC)C1=CC=C(C=C1)OCCCCCOc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)P(c5ccc(cc5)-c6sc7c(c8c6sc(C#N)C(=O)O)c8C)C9=CC=C(C=C9)C1=CC=C(C=C1)OC

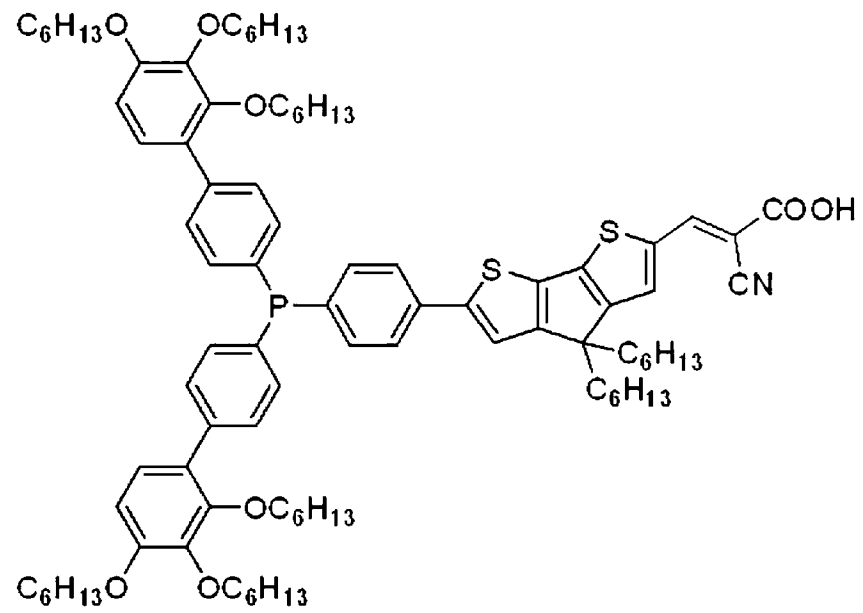
[화학식 58]



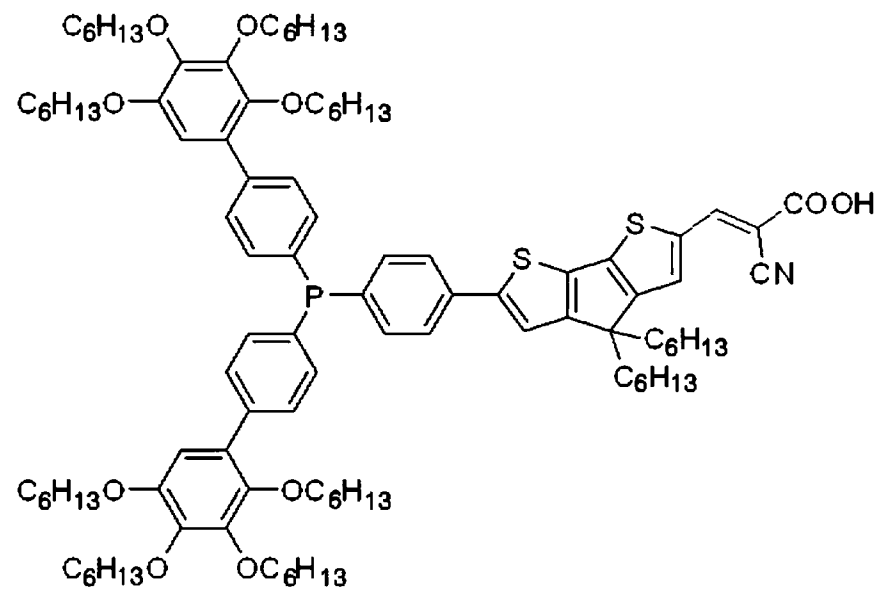
[화학식 59]



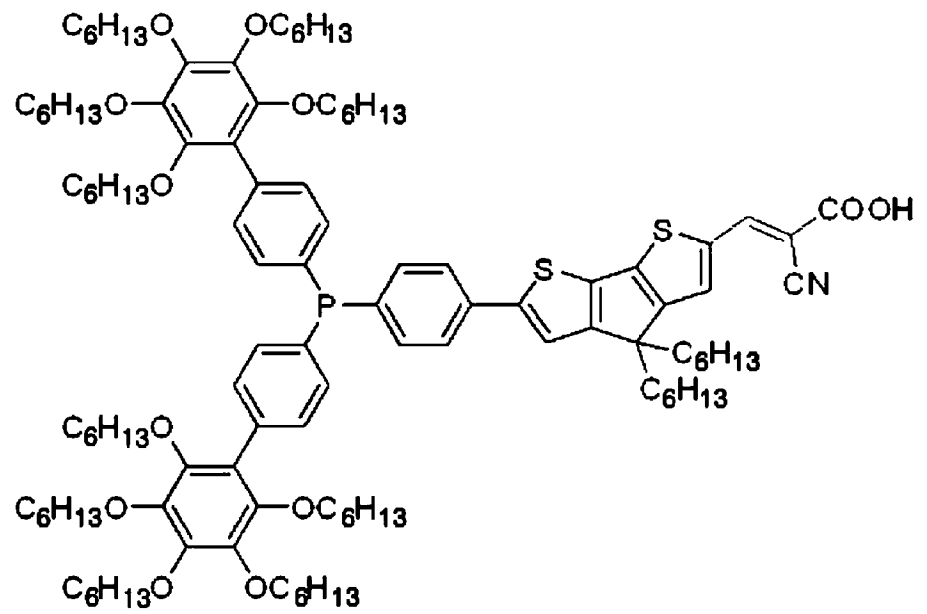
[화학식 60]



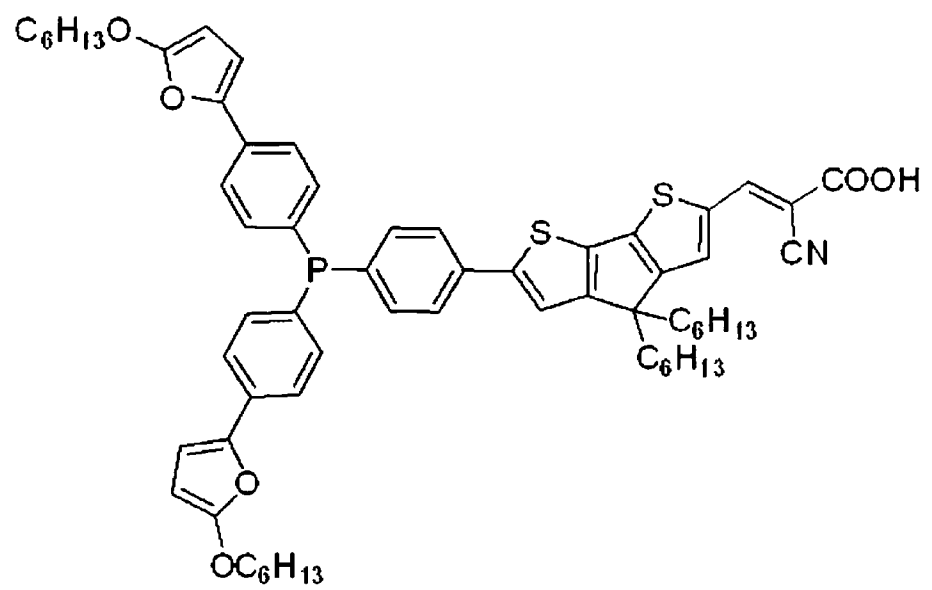
[화학식 61]



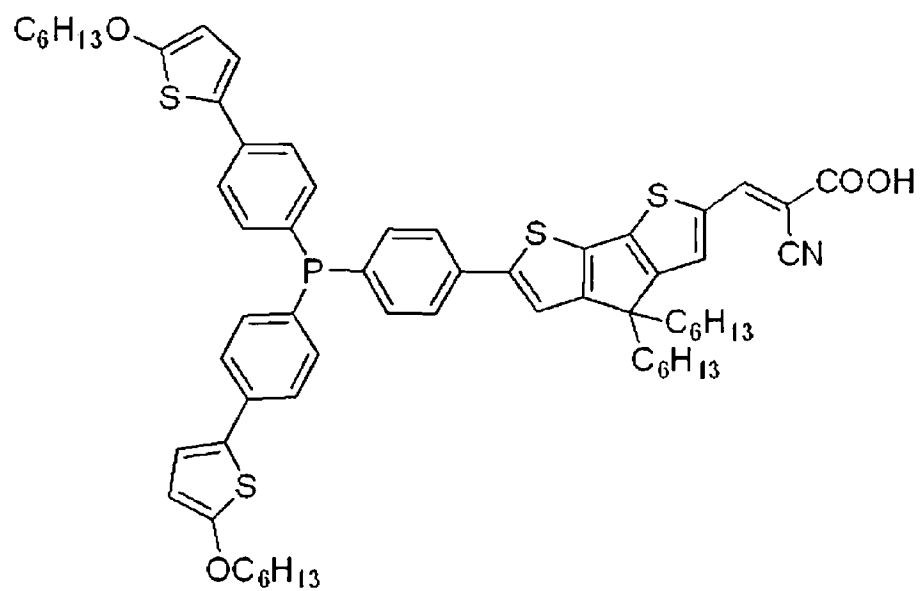
[화학식 62]



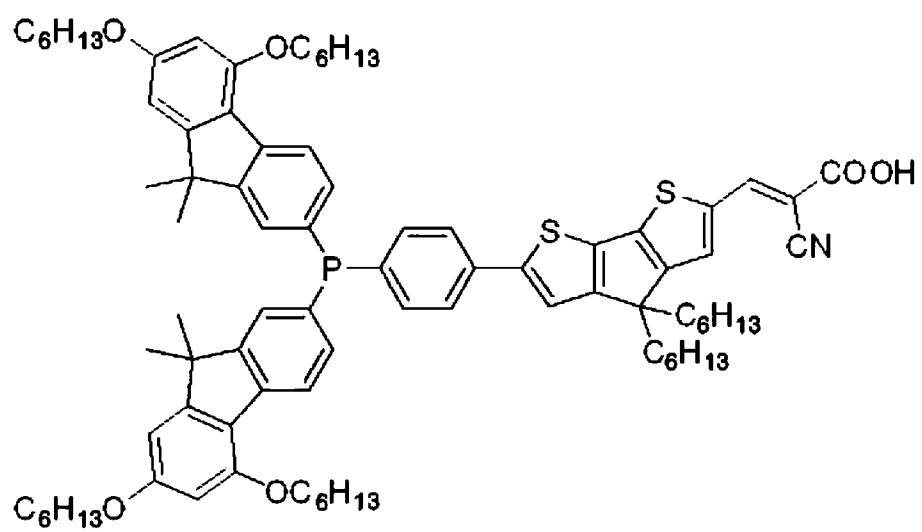
[화학식 63]



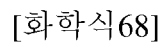
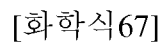
[화학식 64]

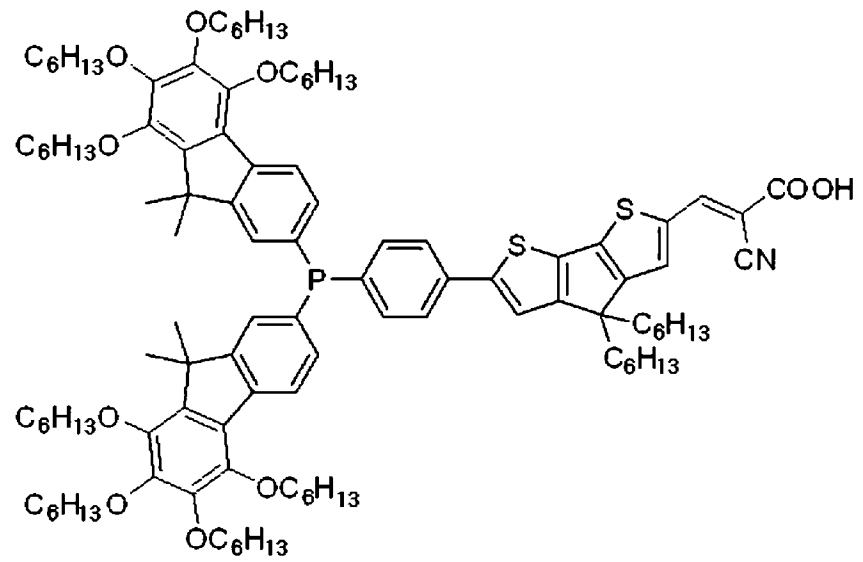


[화학식 65]

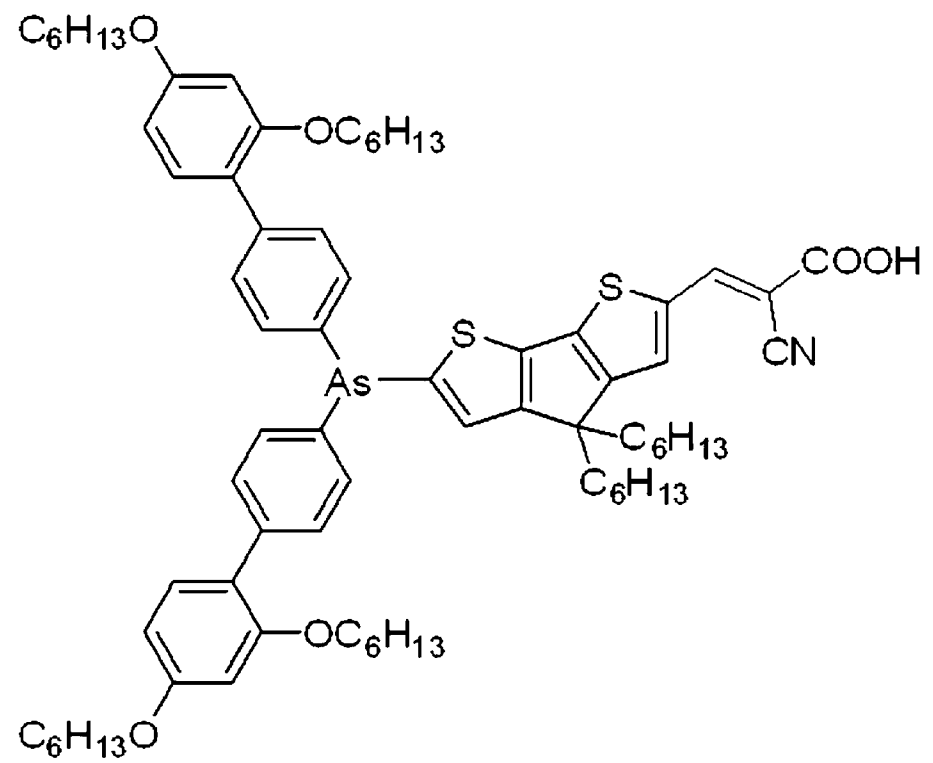


[화학식 66]

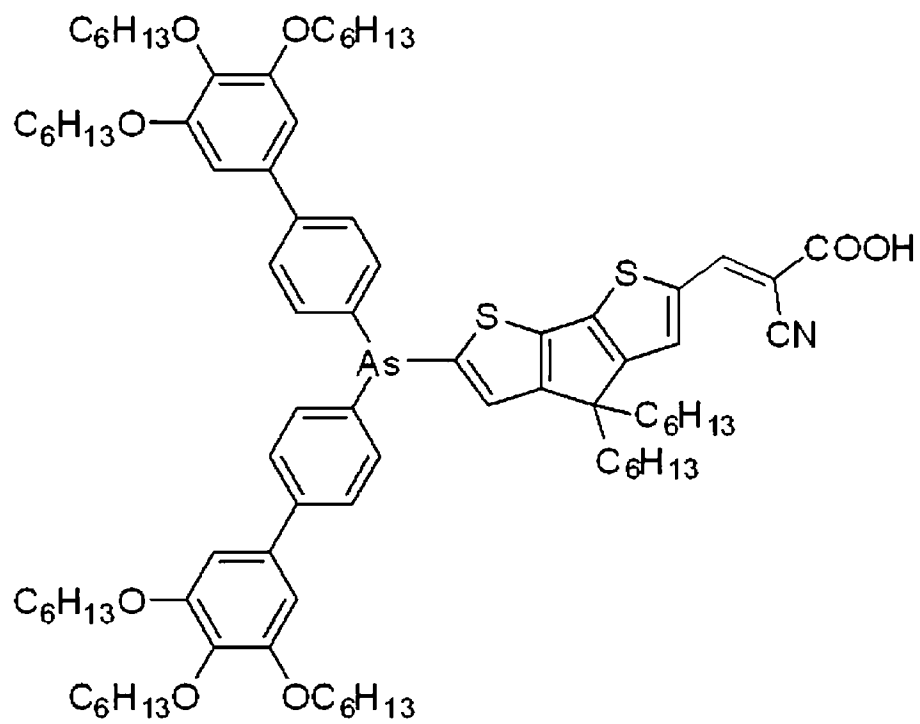




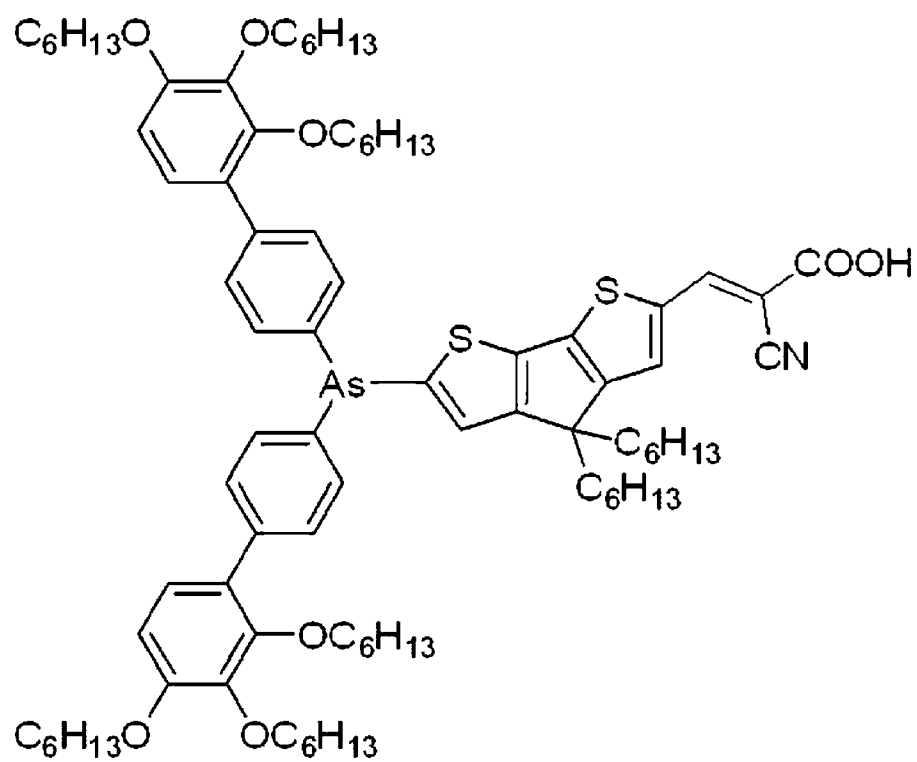
[화학식 69]



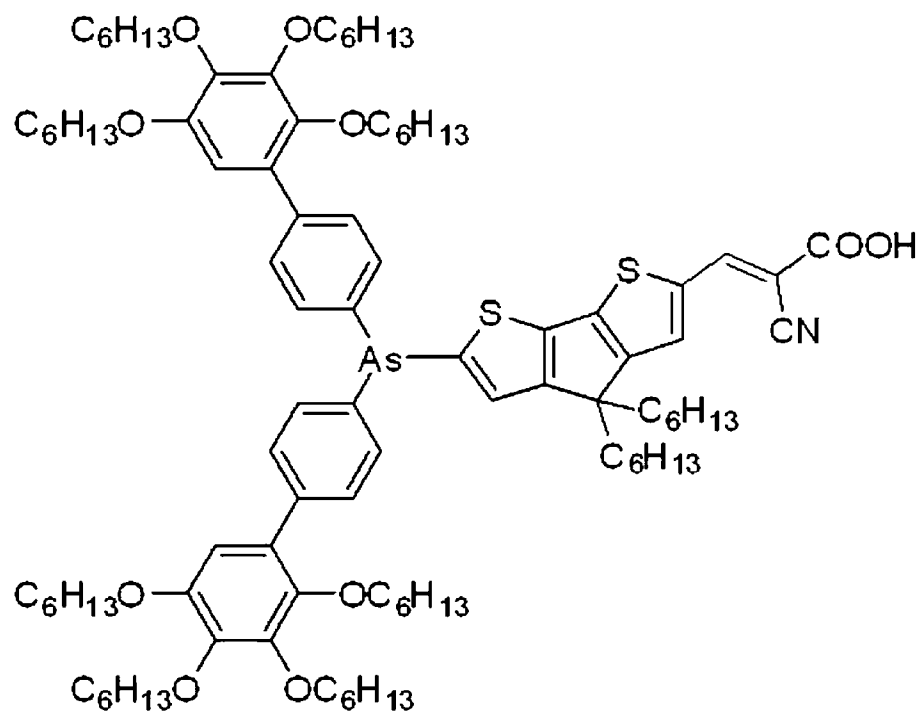
[화학식 70]



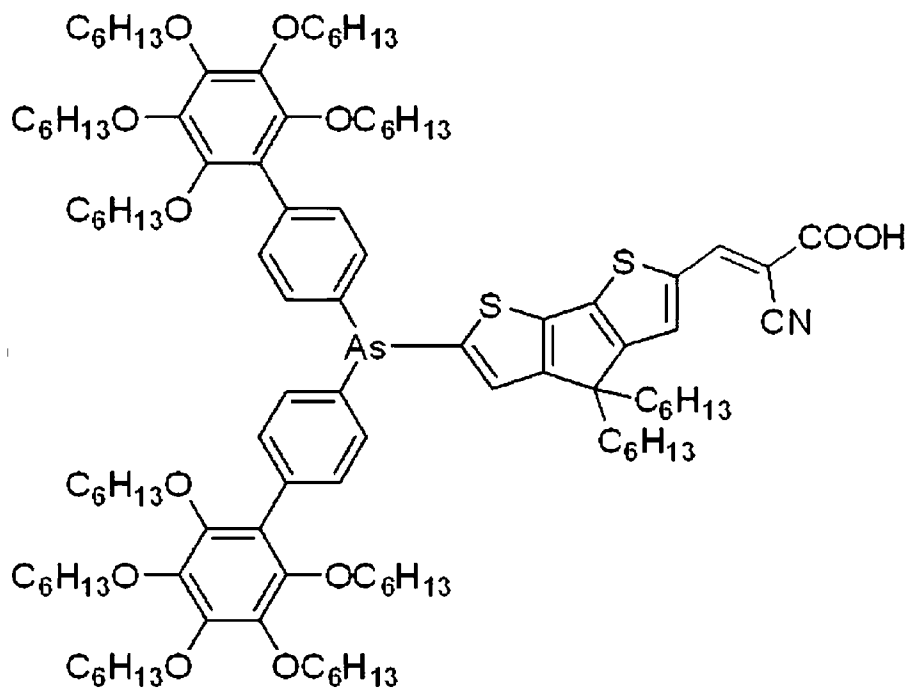
[화학식 71]



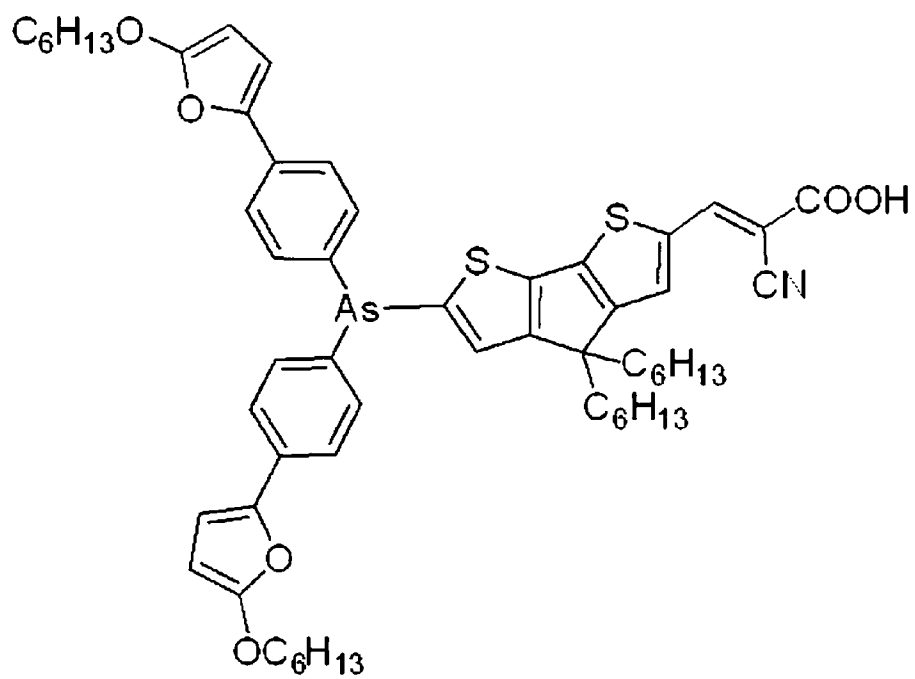
[화학식 72]



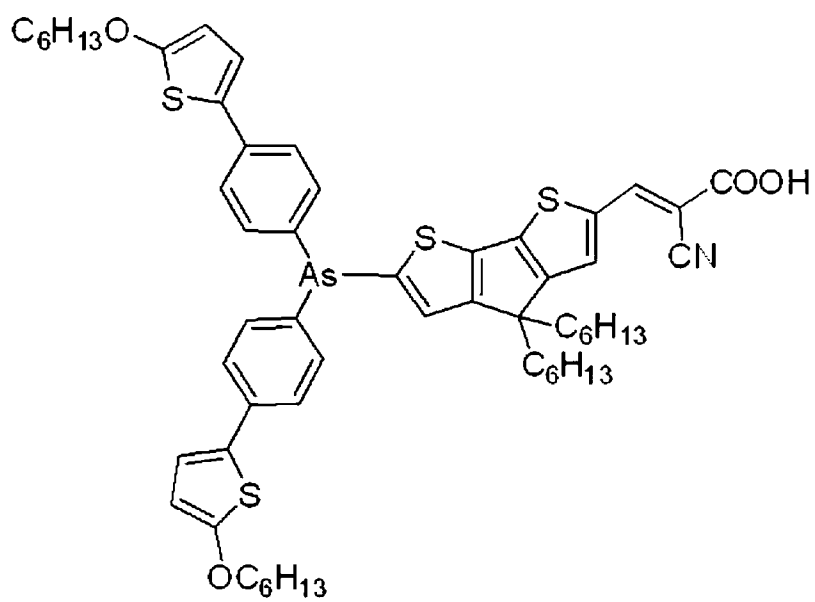
[화학식 73]



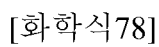
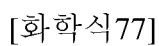
[화학식 74]

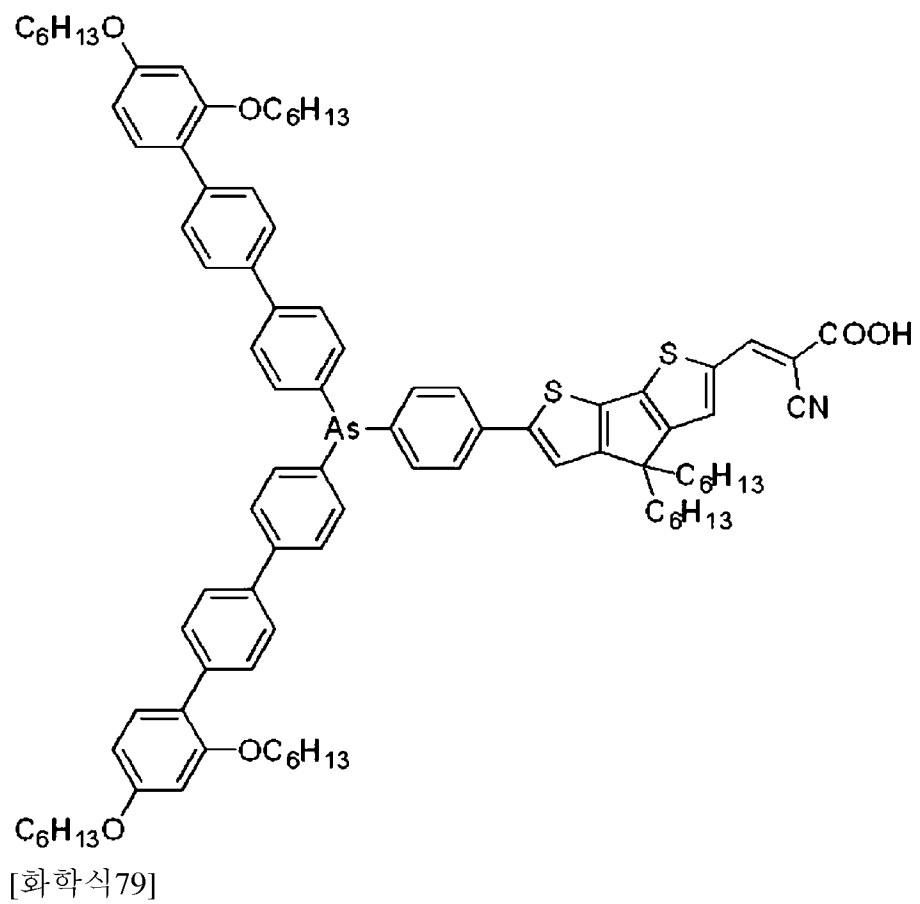


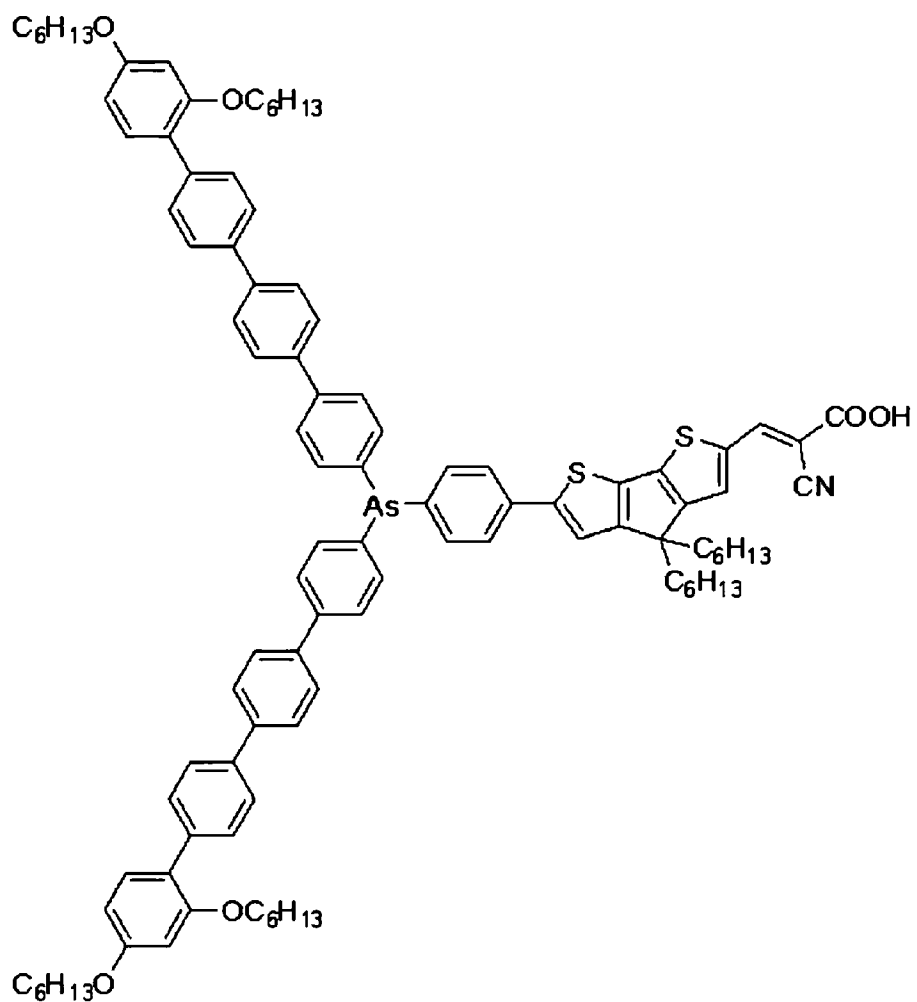
[화학식 75]



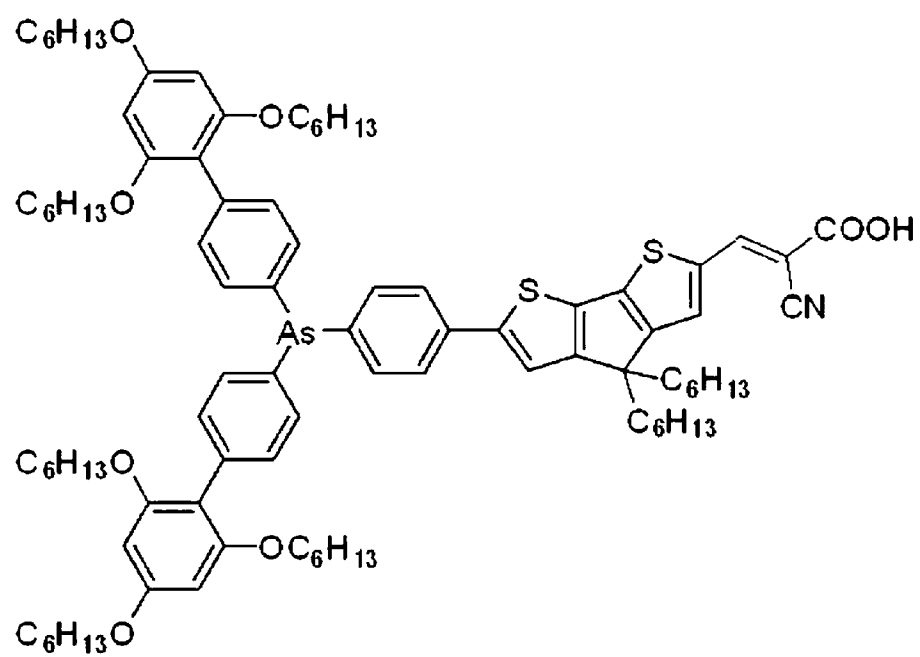
[화학식 76]



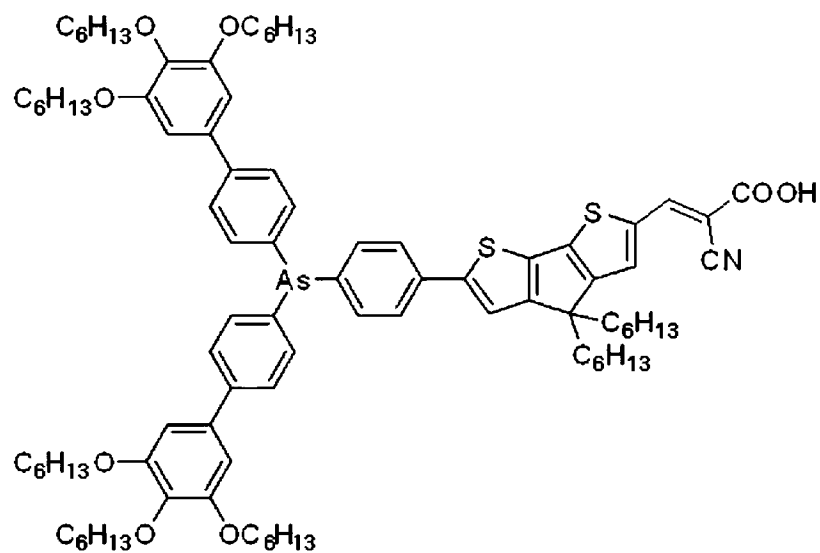




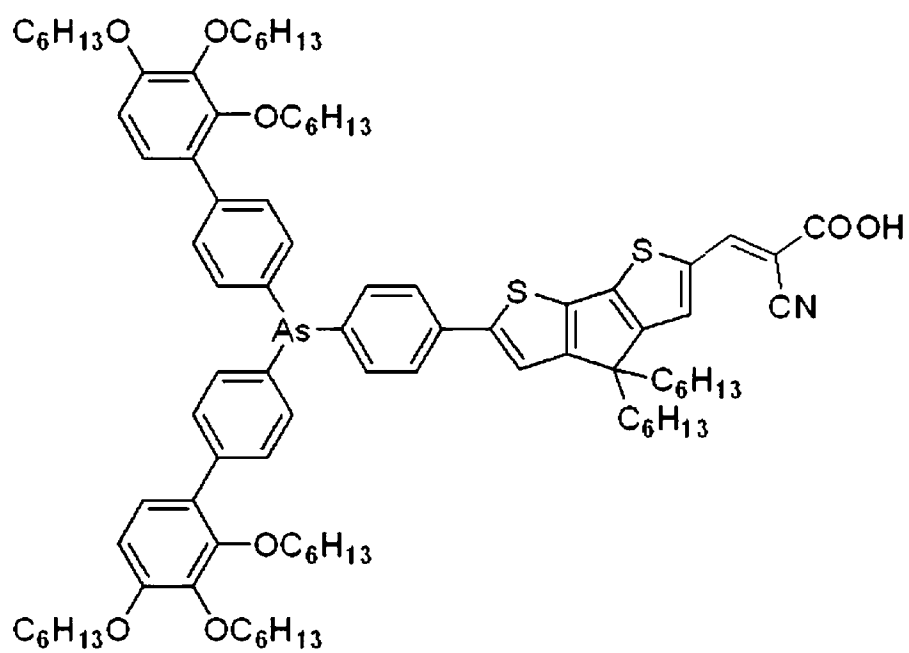
[화학식 80]



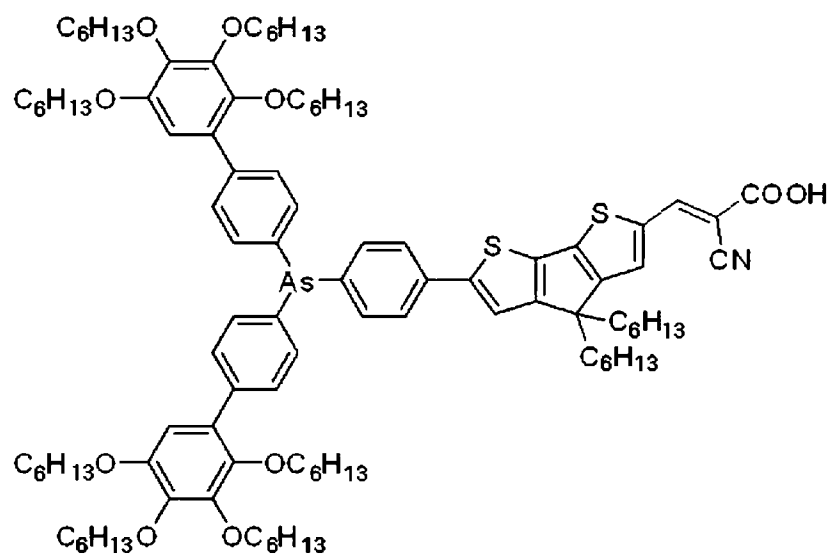
[화학식 81]



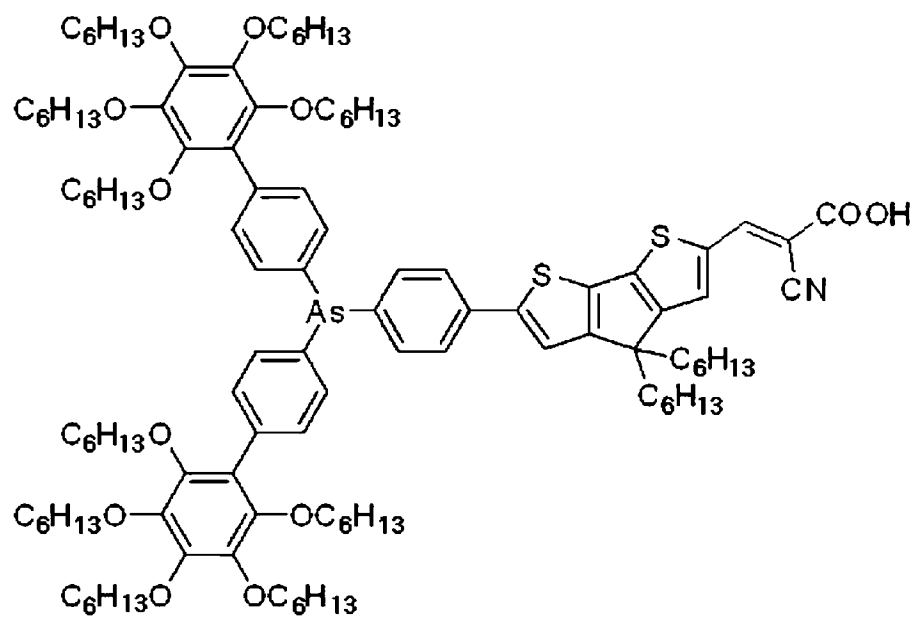
[화학식 82]



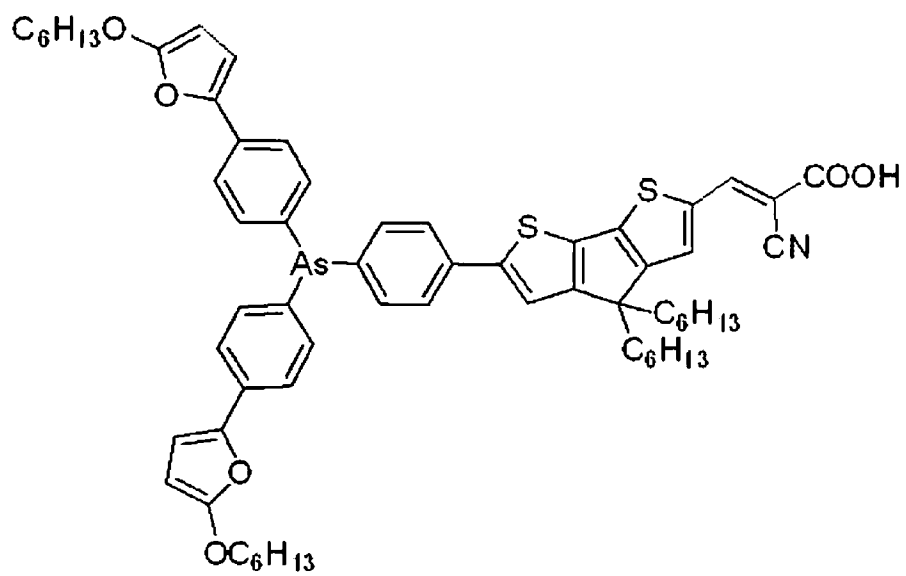
[화학식 83]



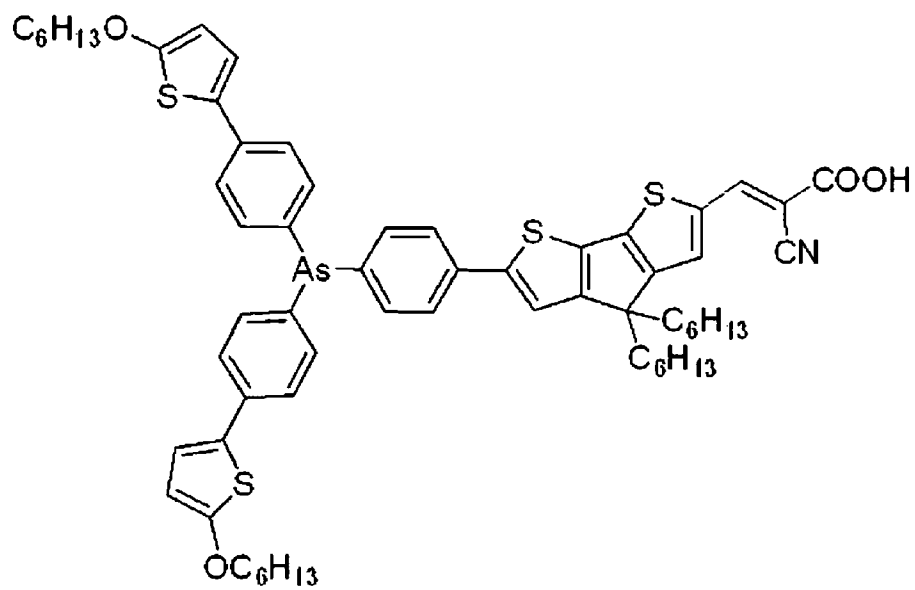
[화학식 84]



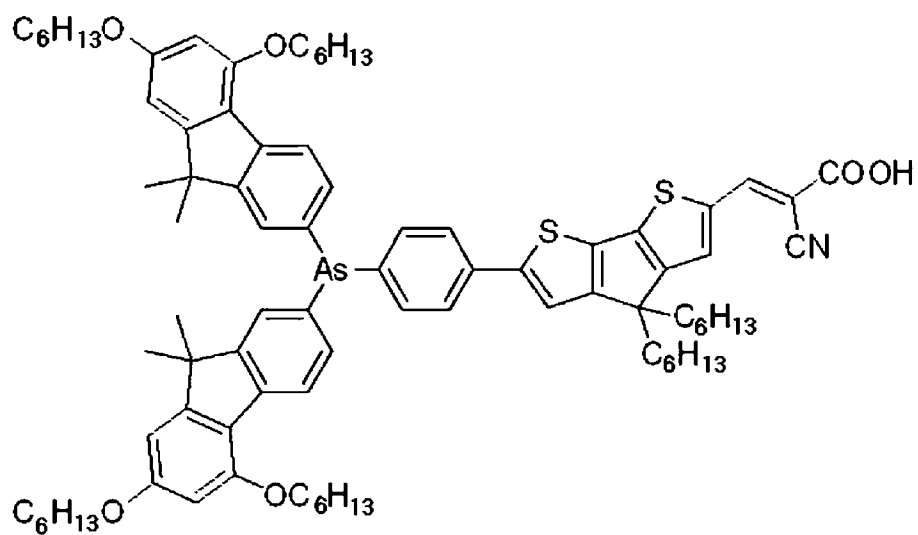
[화학식 85]



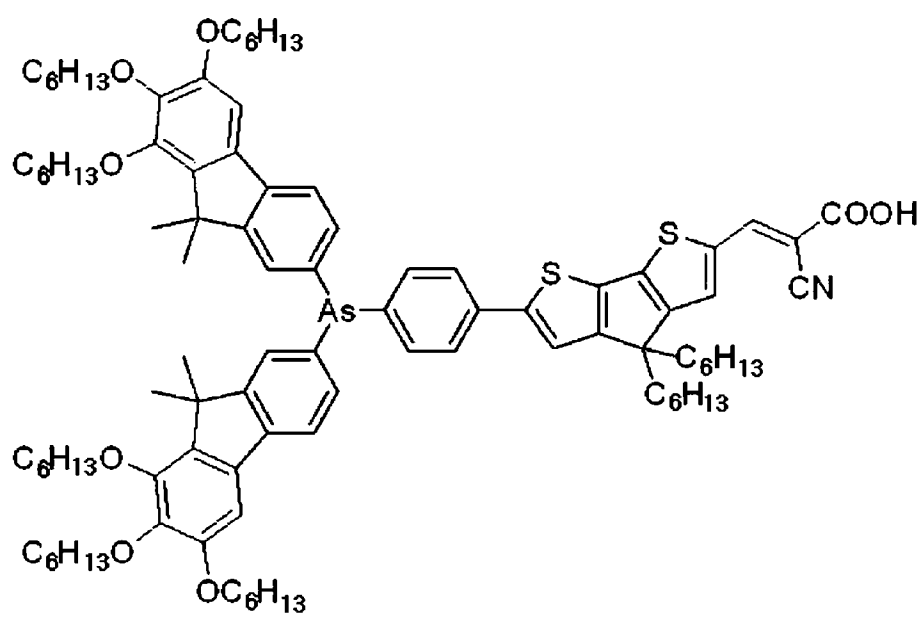
[화학식 86]



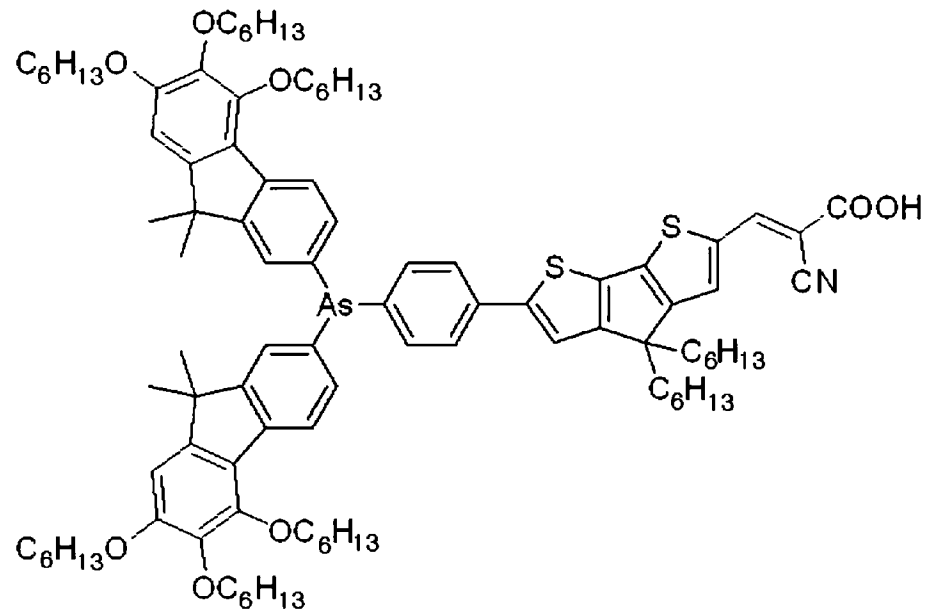
[화학식 87]



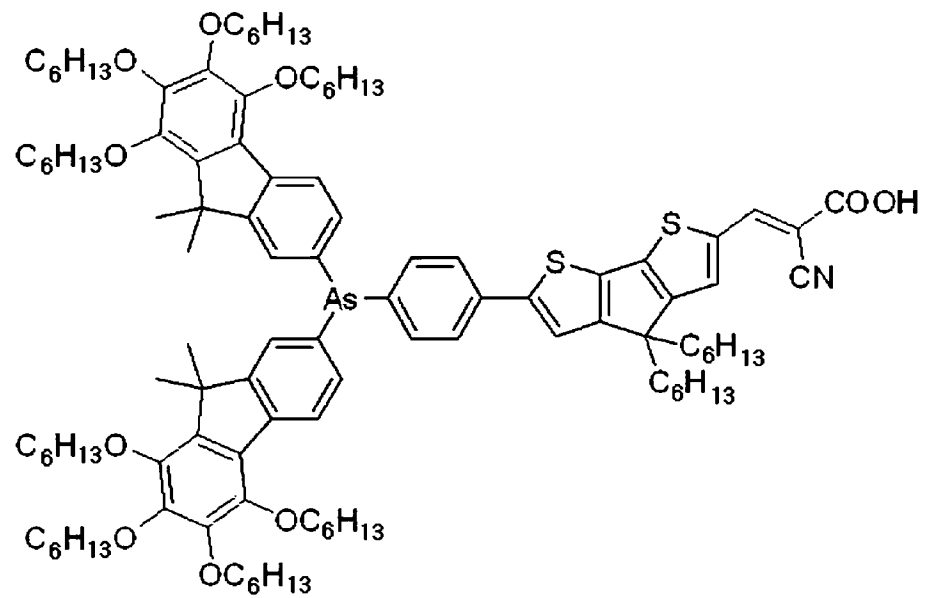
[화학식 88]



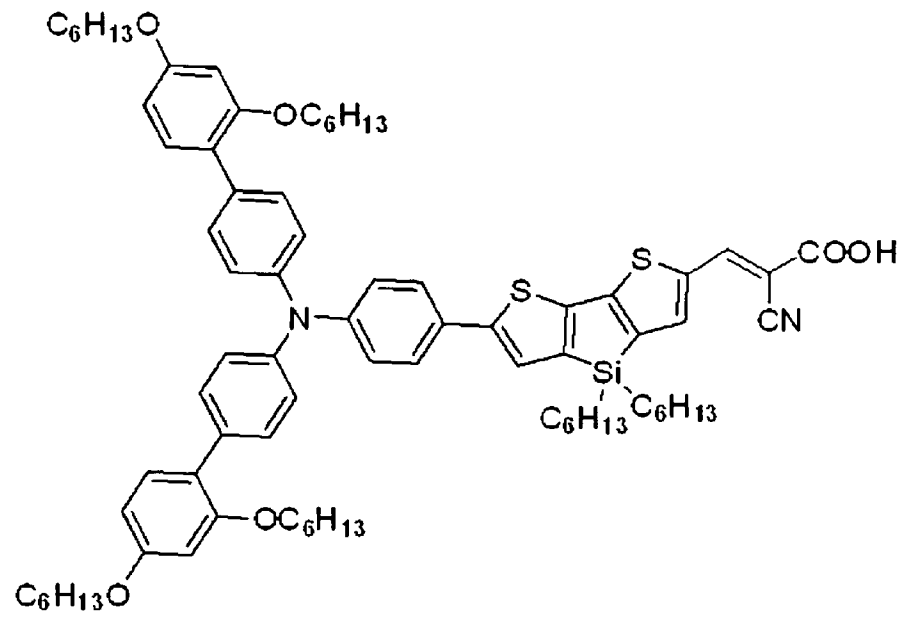
[화학식 89]



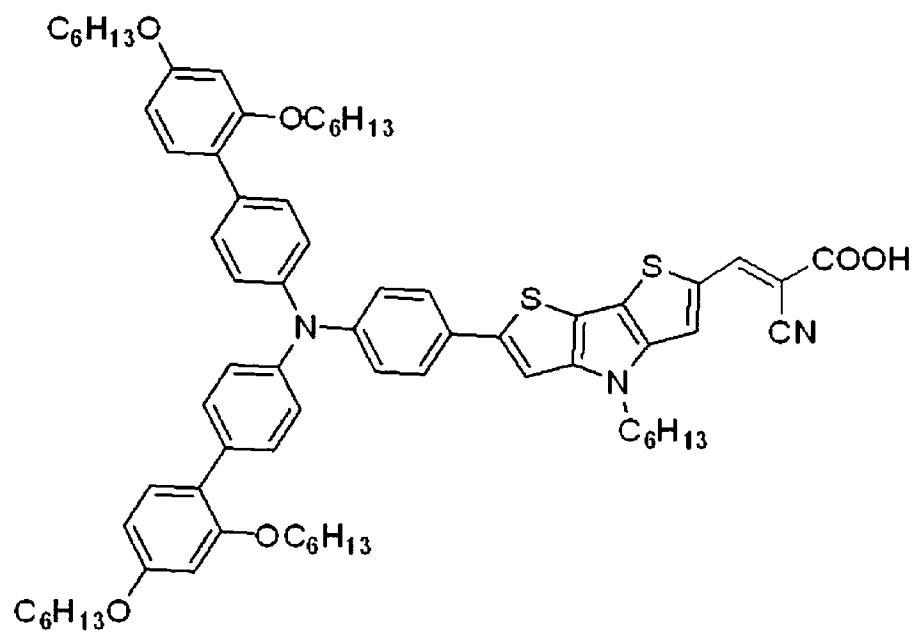
[화학식90]



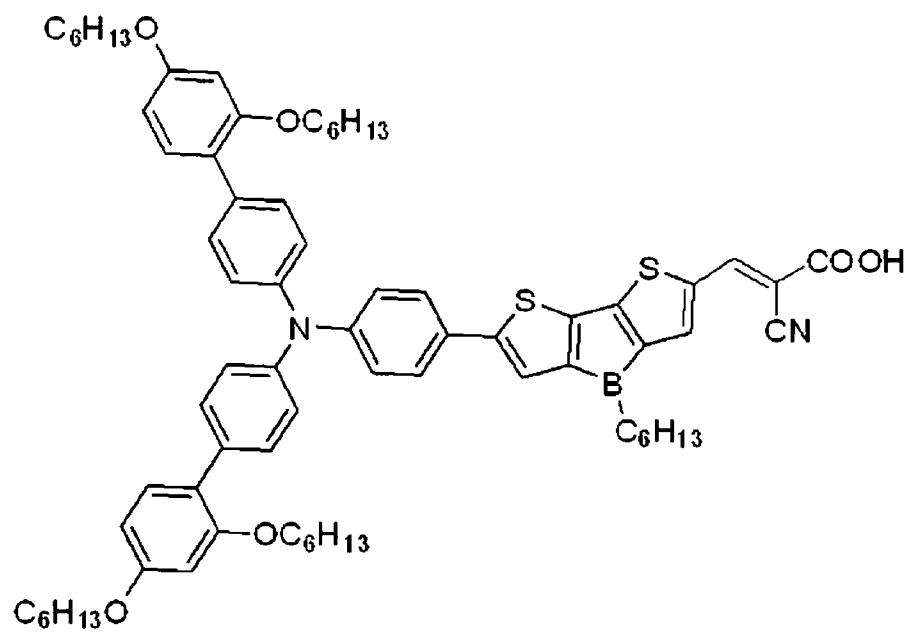
[화학식91]



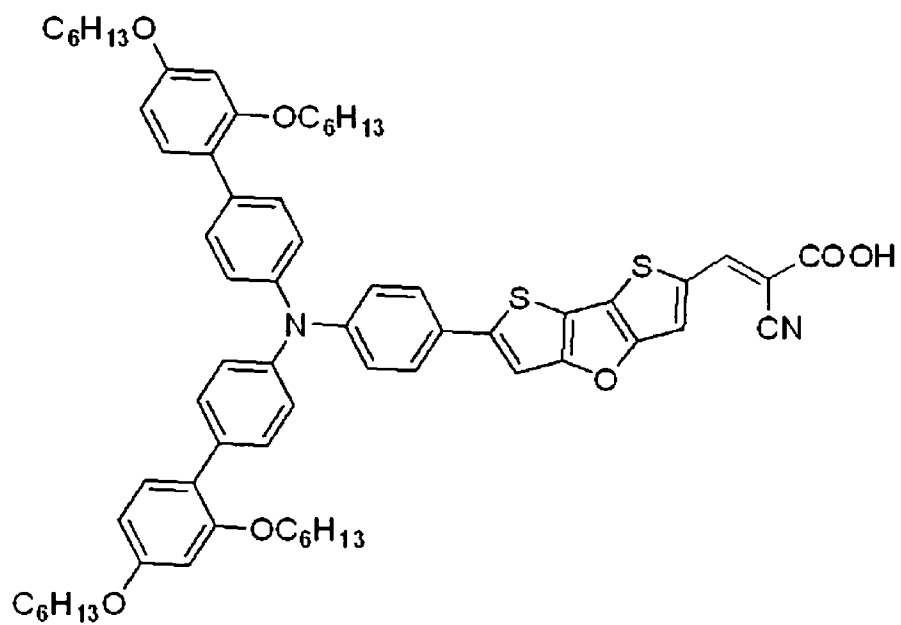
[화학식92]



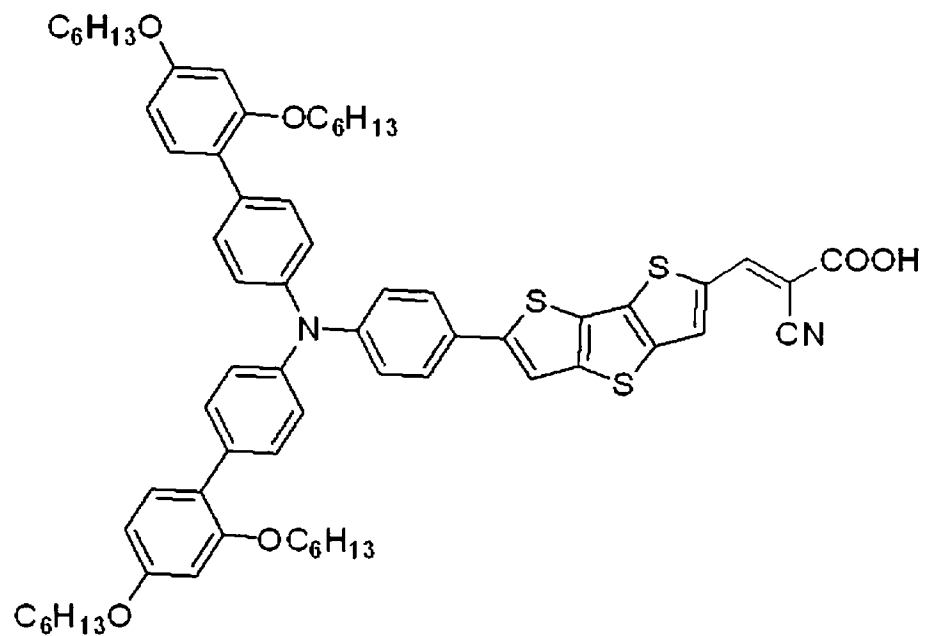
[화학식93]



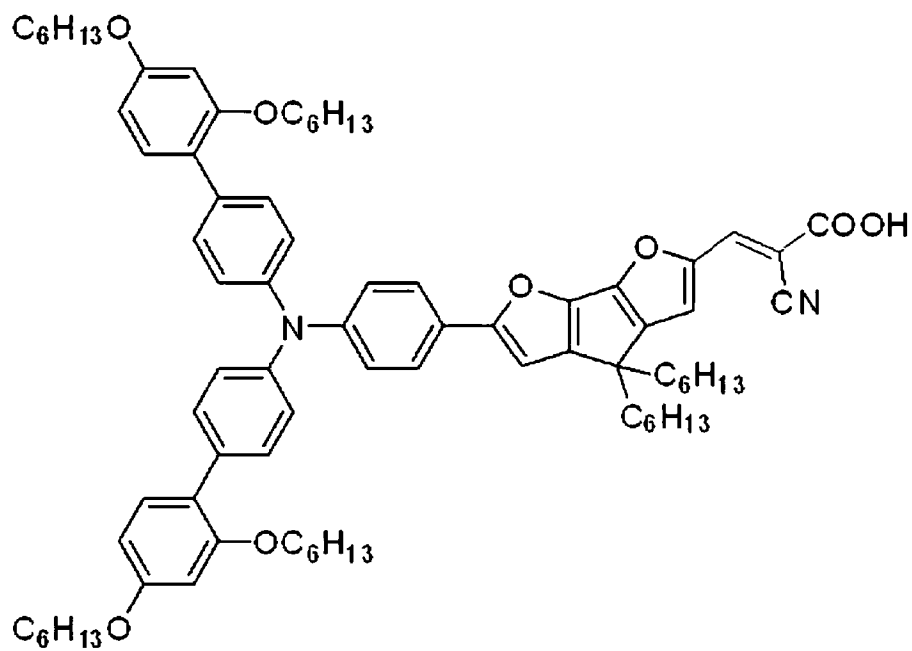
[화학식 94]



[화학식 95]



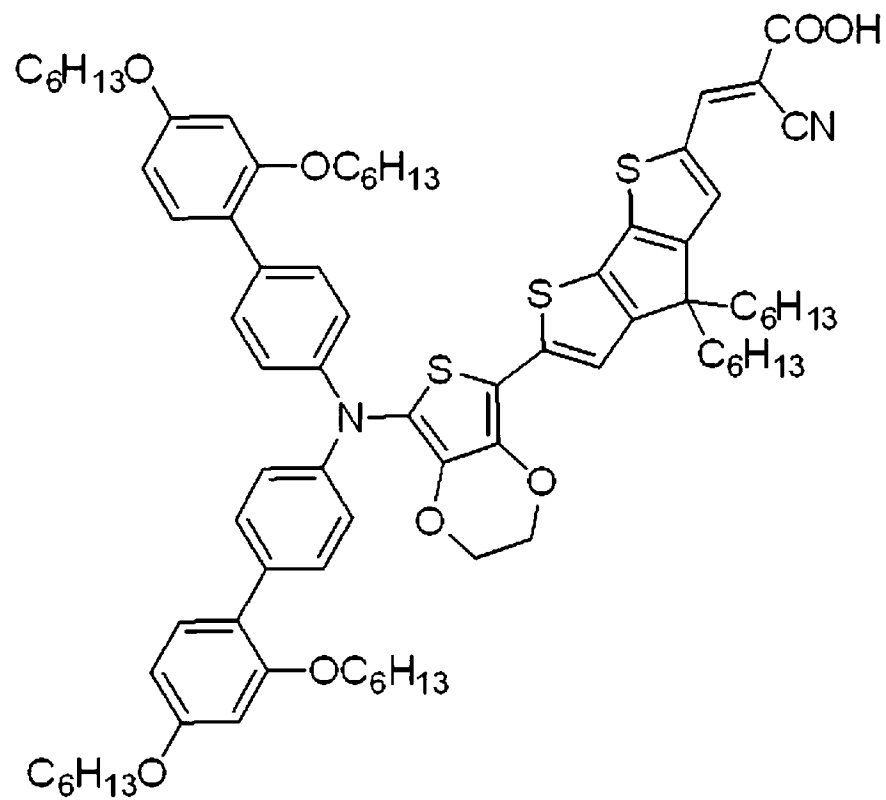
[화학식96]



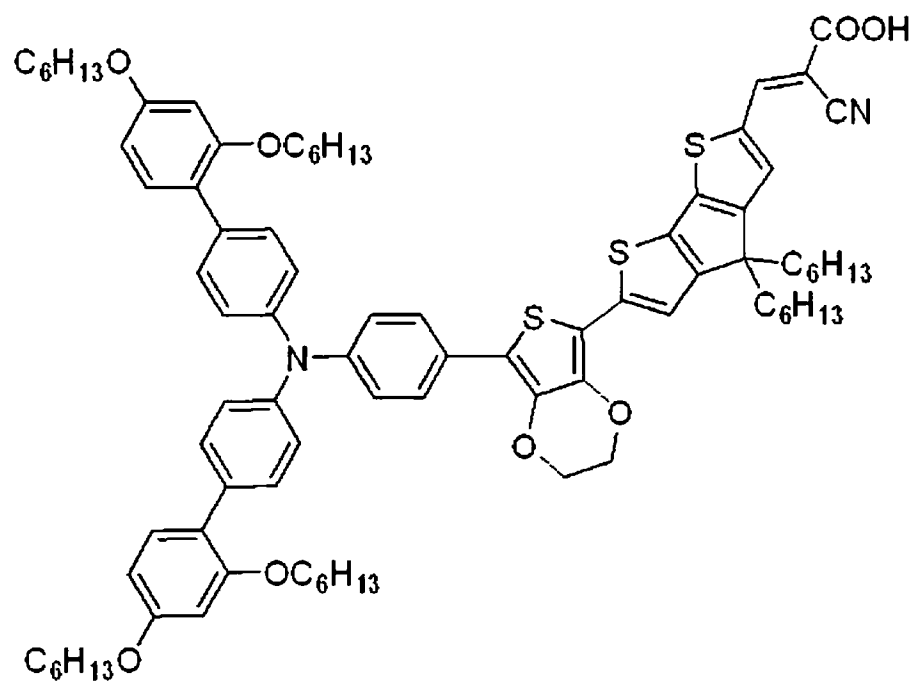
[화학식97]

[화학식 98]

[화학식99]



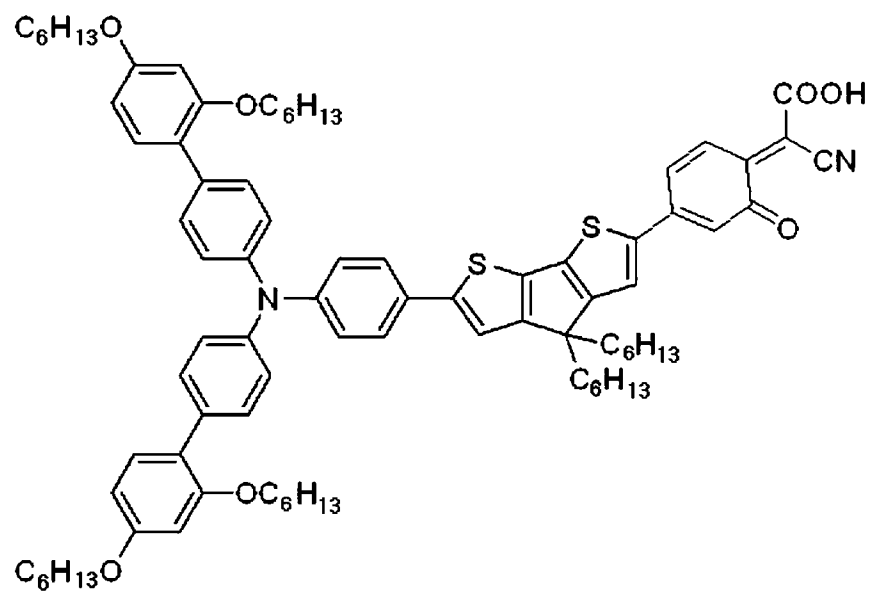
[화학식 100]



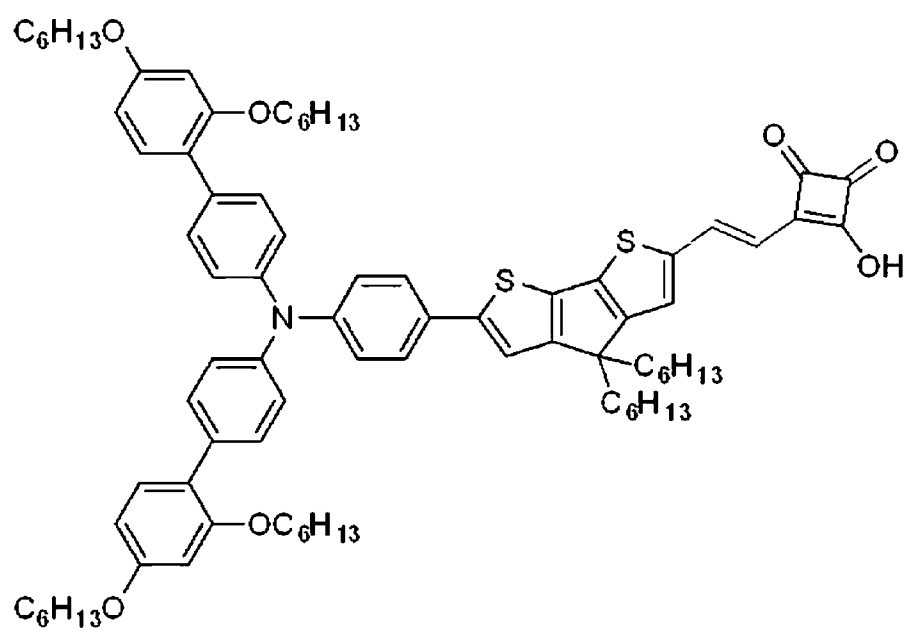
[화학식 101]

[화학식 102]

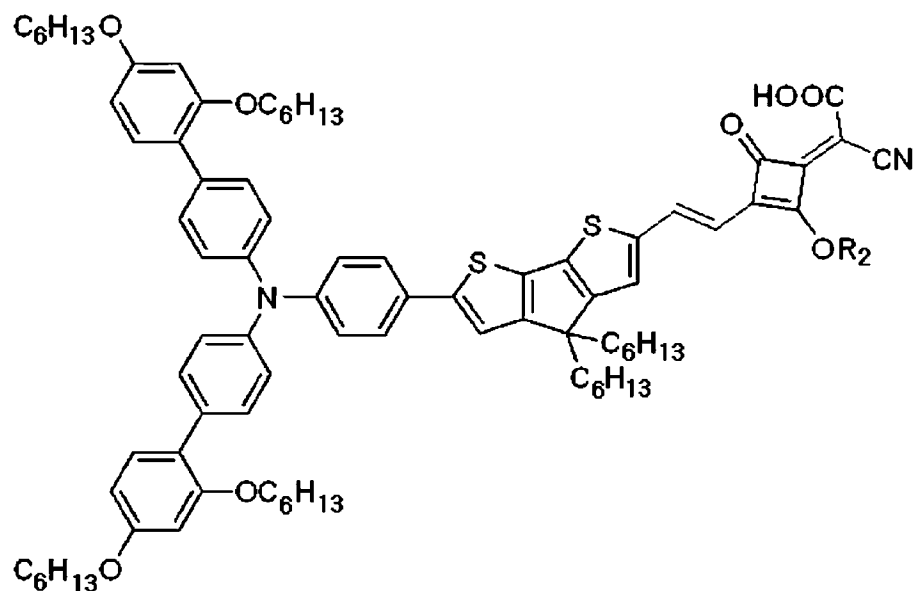
[화학식 103]



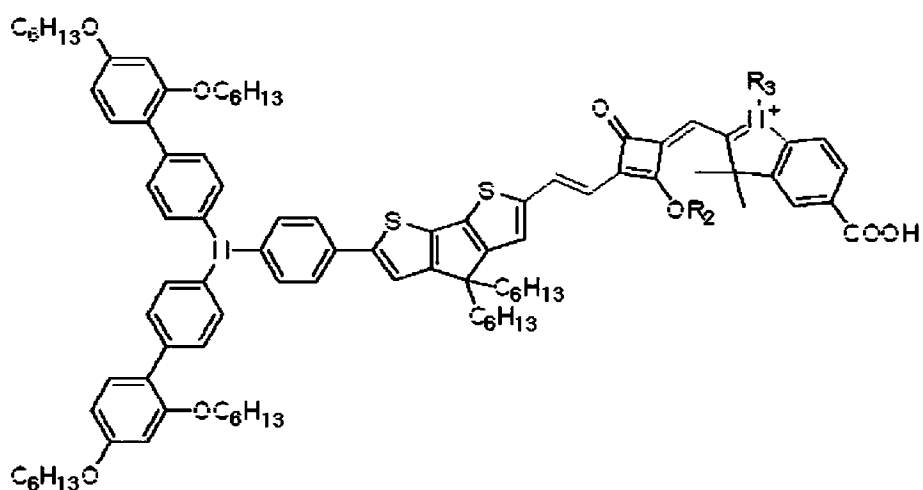
[화학식 104]



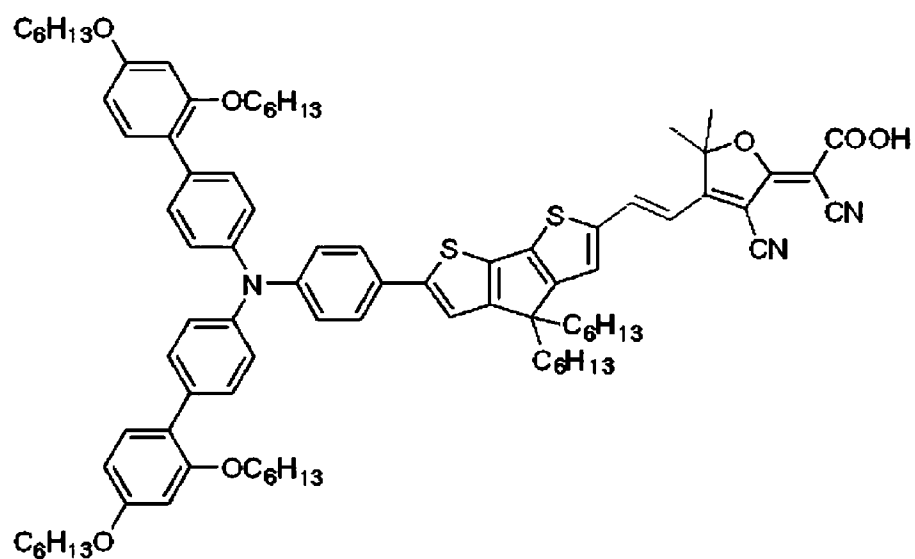
[화학식 105]



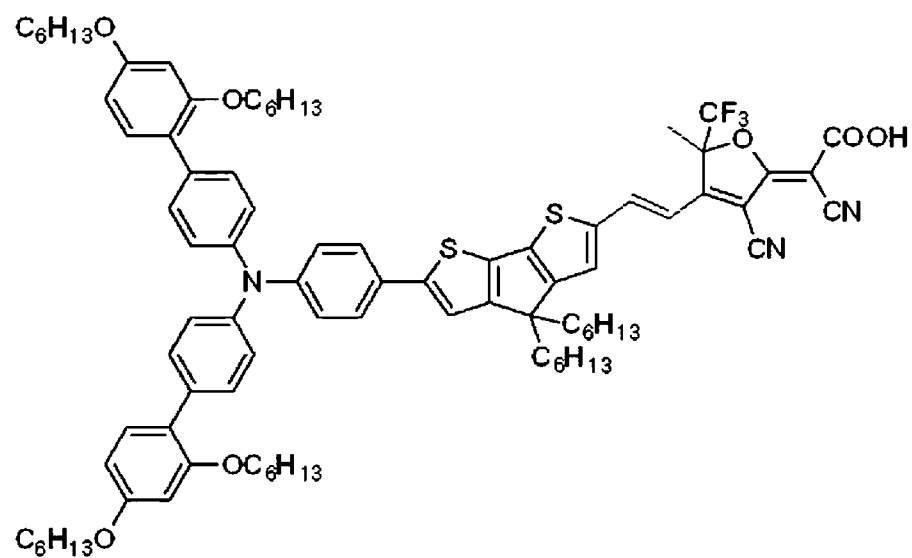
[화학식 106]



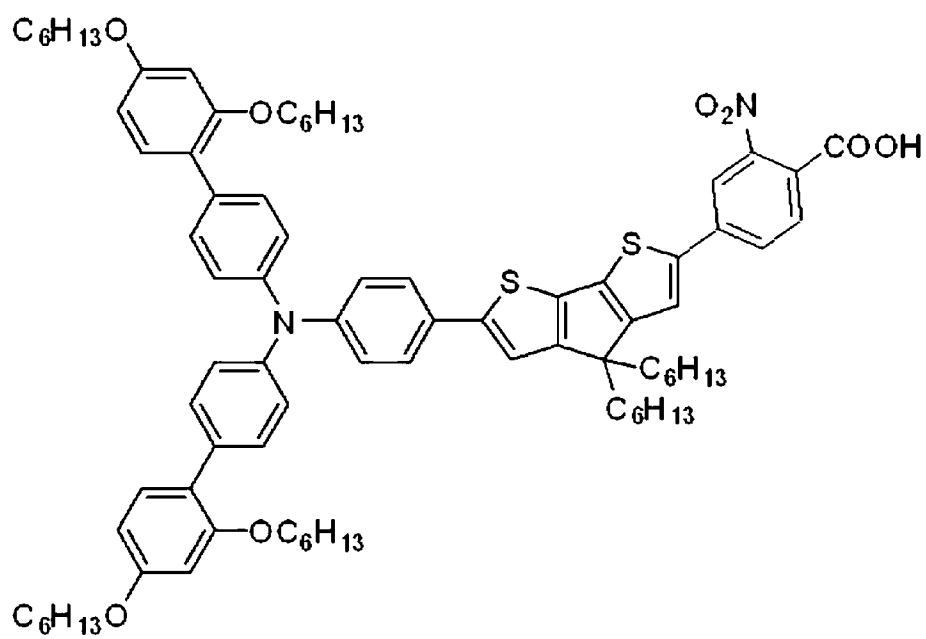
[화학식 107]



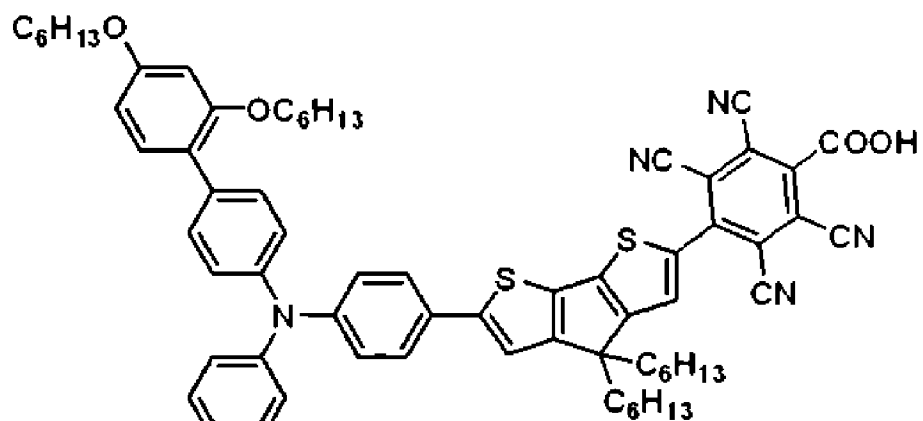
[화학식 108]



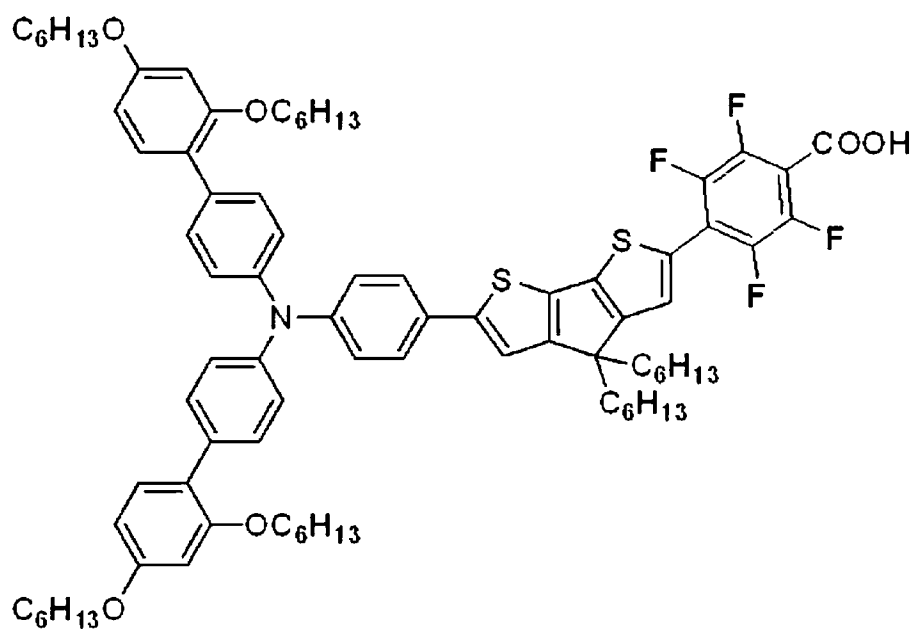
[화학식 109]



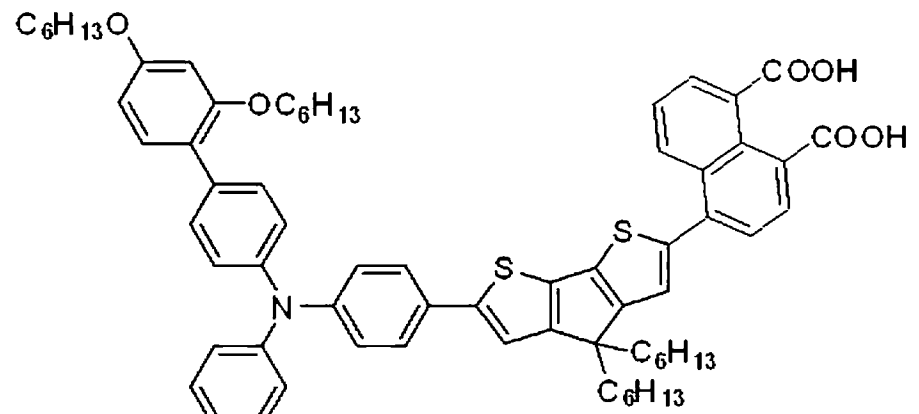
[화학식 110]



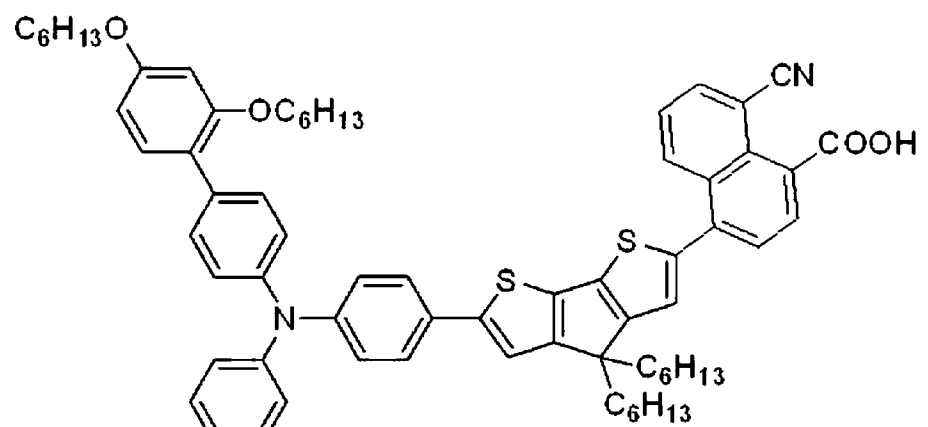
[화학식111]



[화학식112]



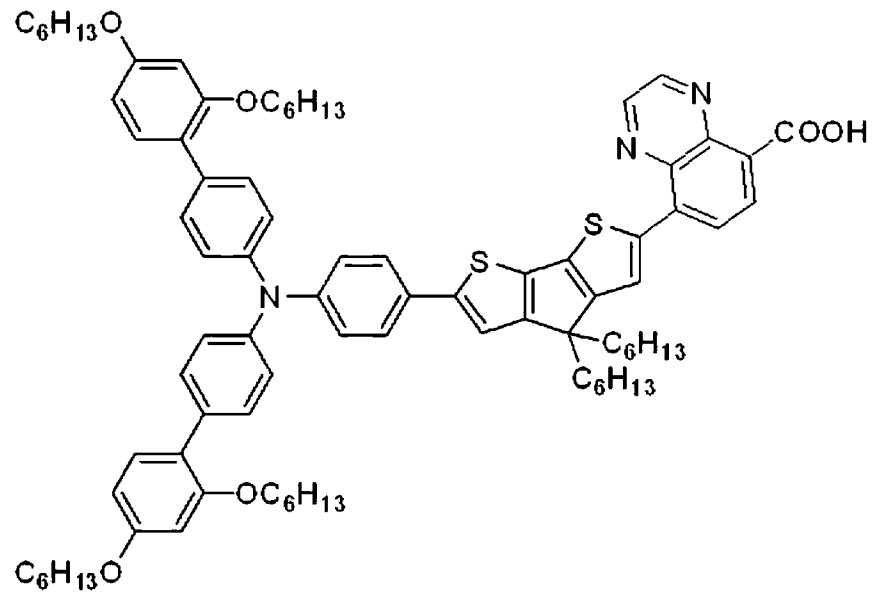
[화학식 113]



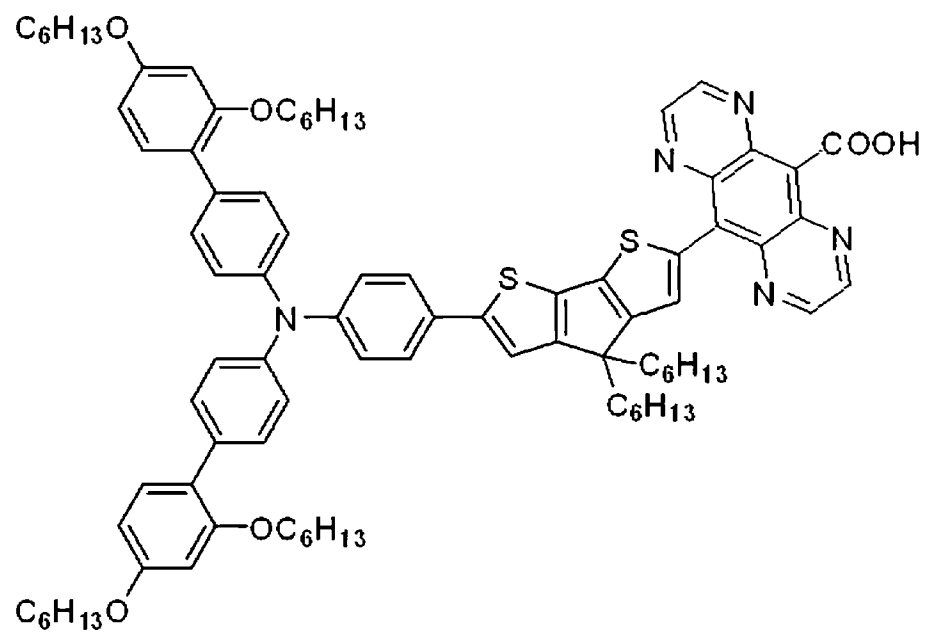
[화학식 114]

[화학식 115]

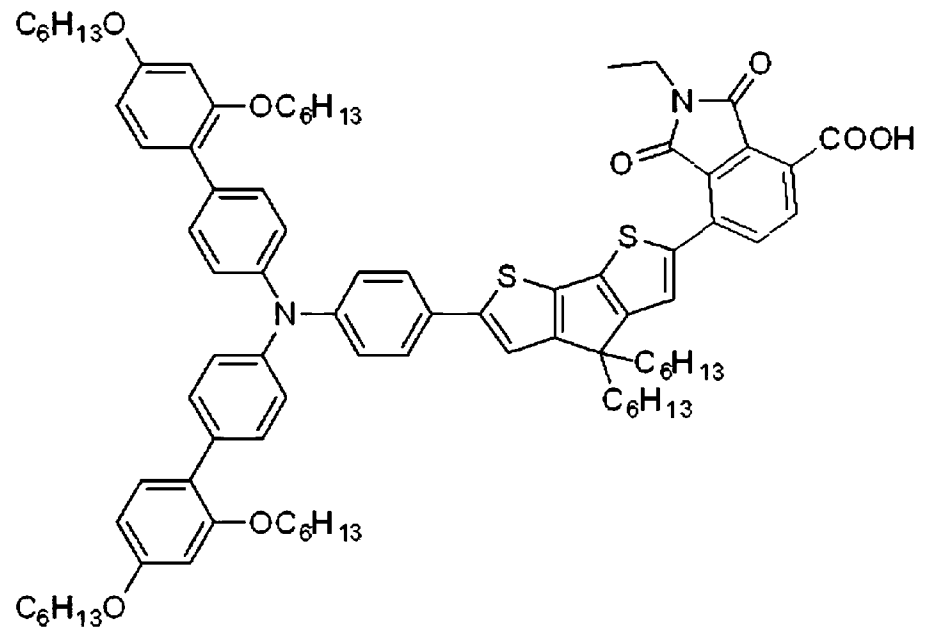
[화학식 116]



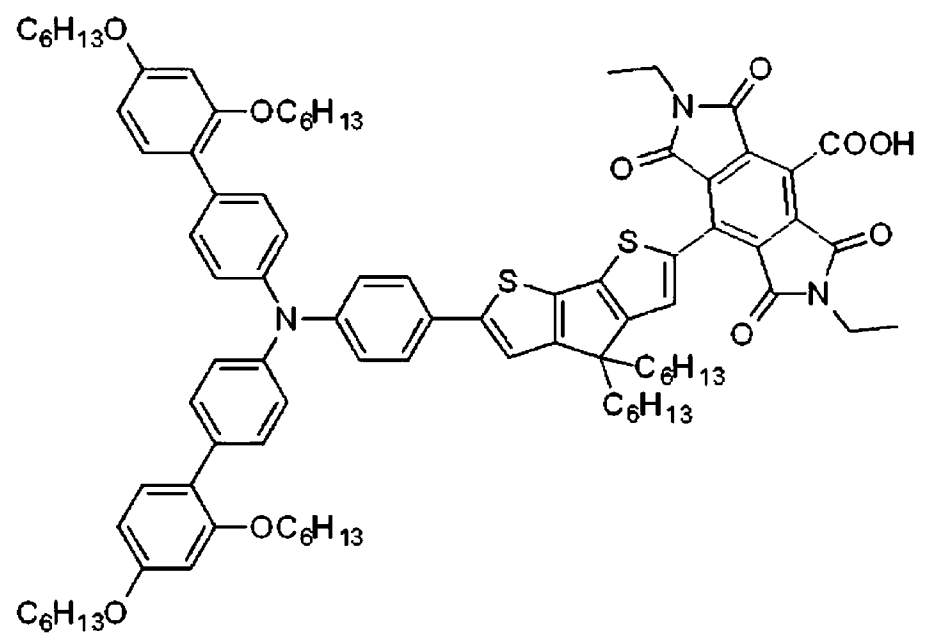
[화학식 117]



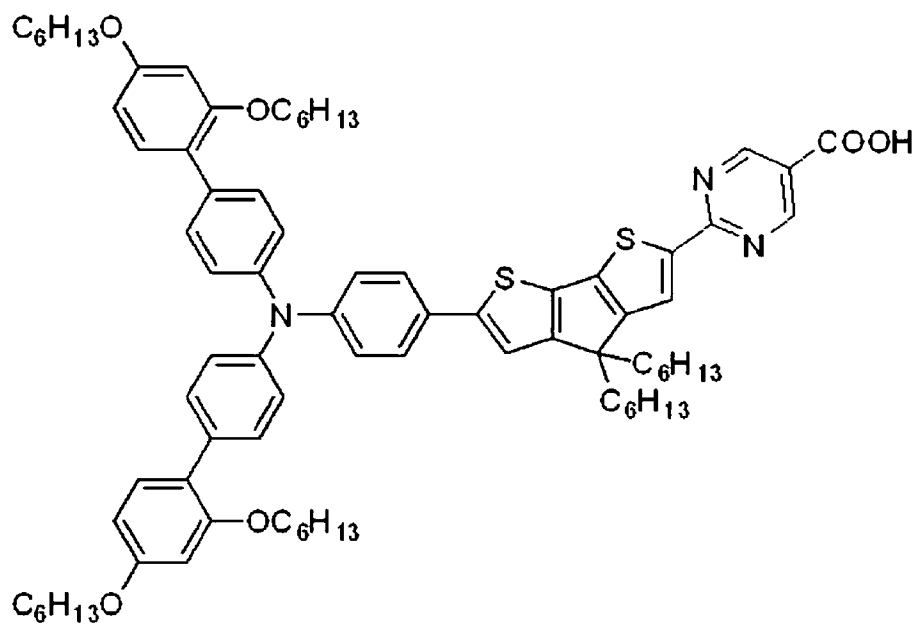
[화학식 118]



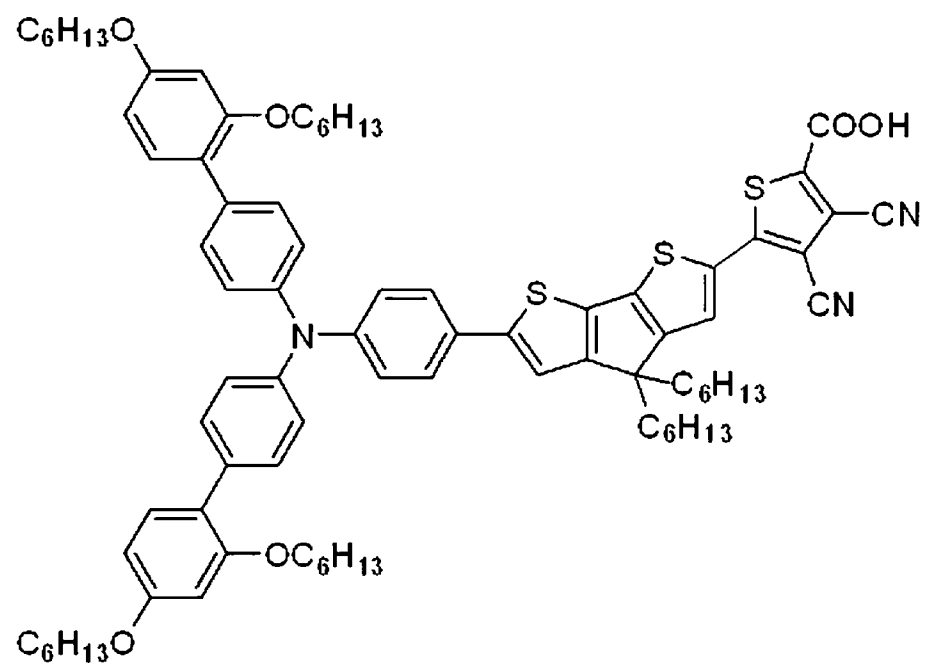
[화학식 119]



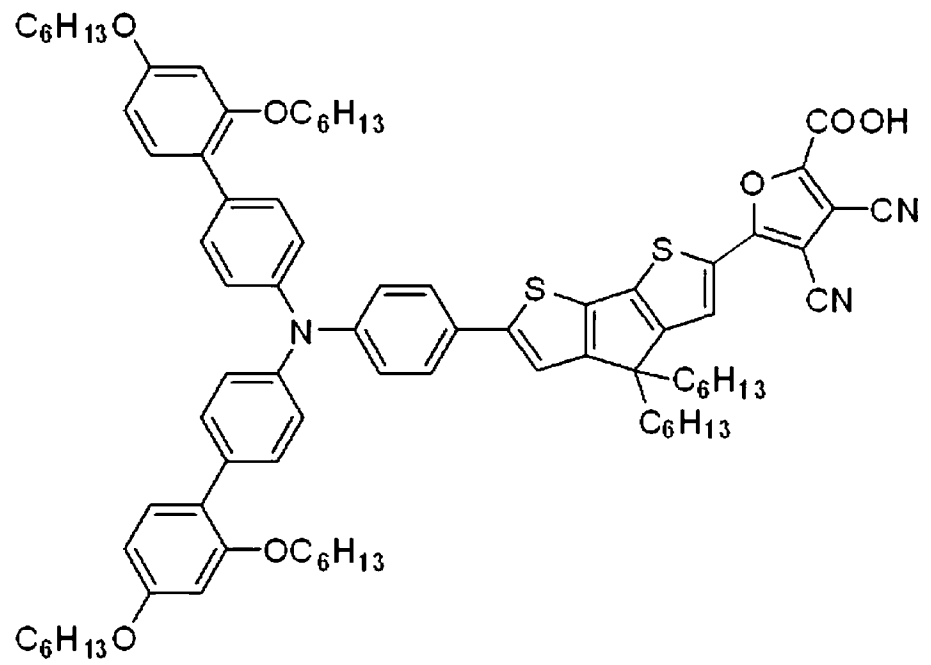
[화학식 120]



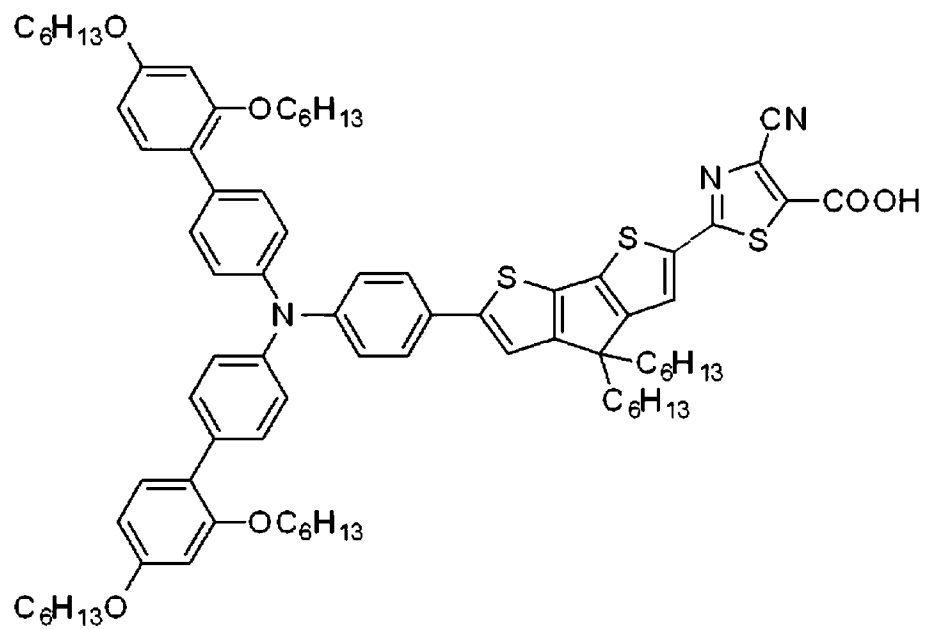
[화학식 121]



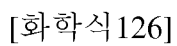
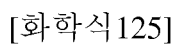
[화학식 122]

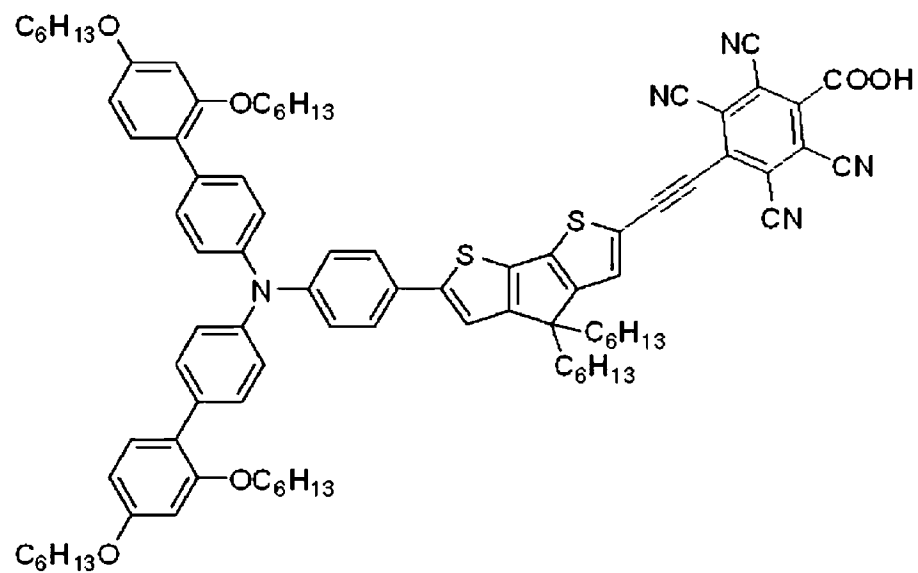


[화학식 123]

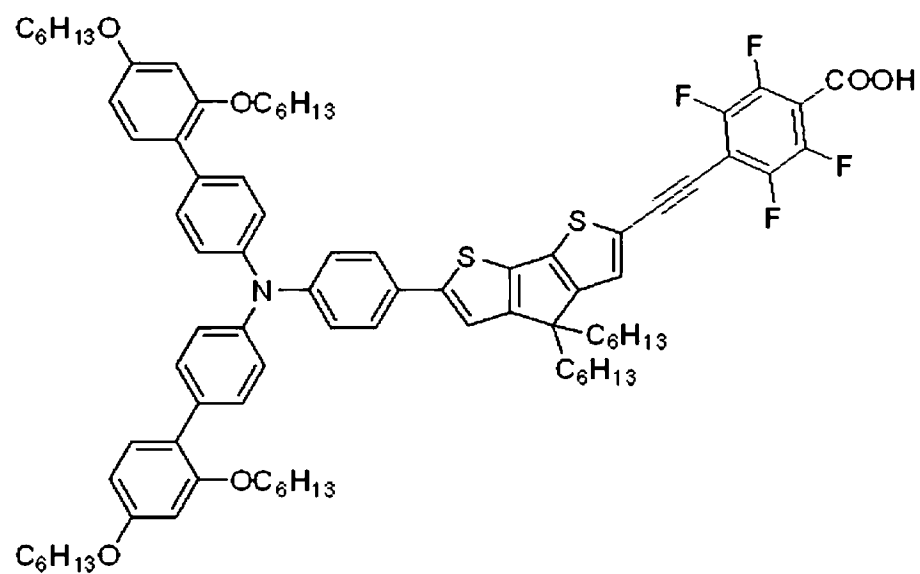


[화학식 124]

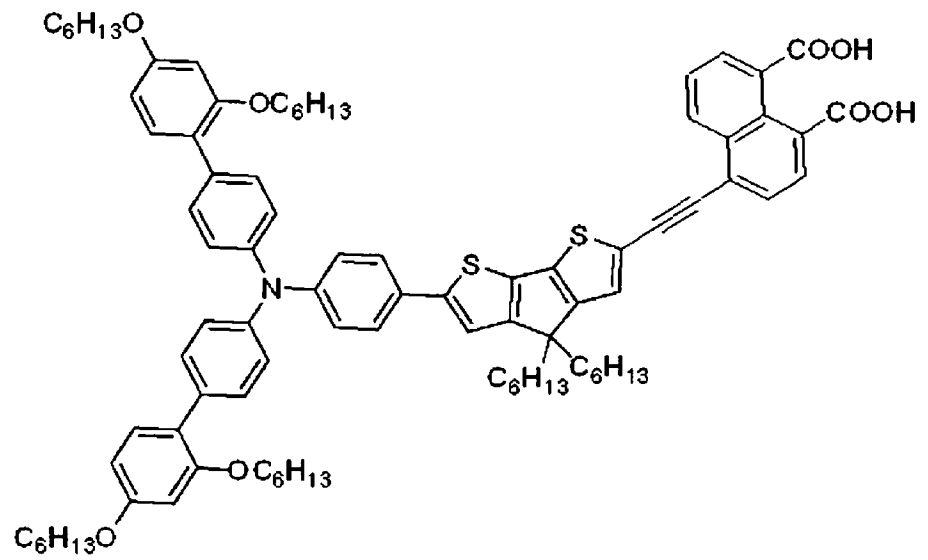




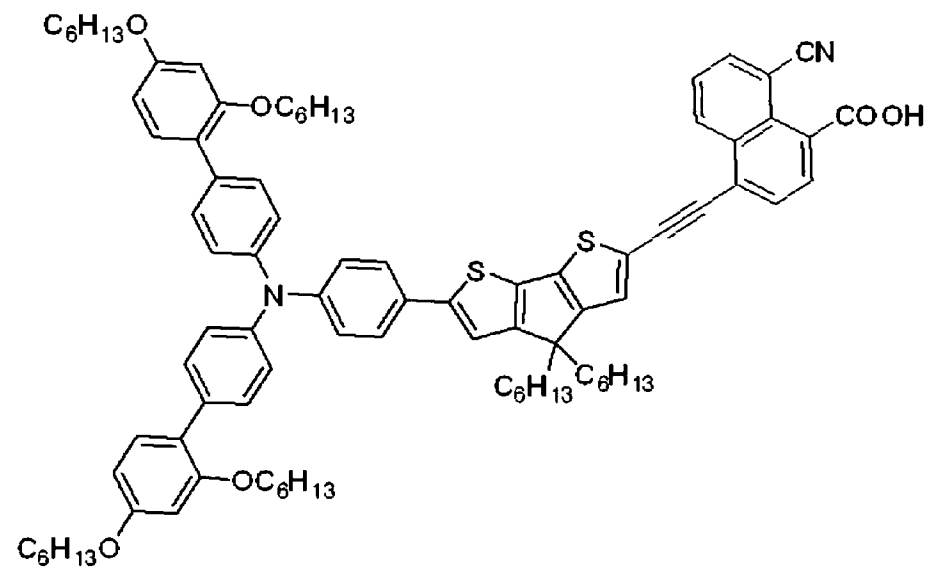
[화학식 127]



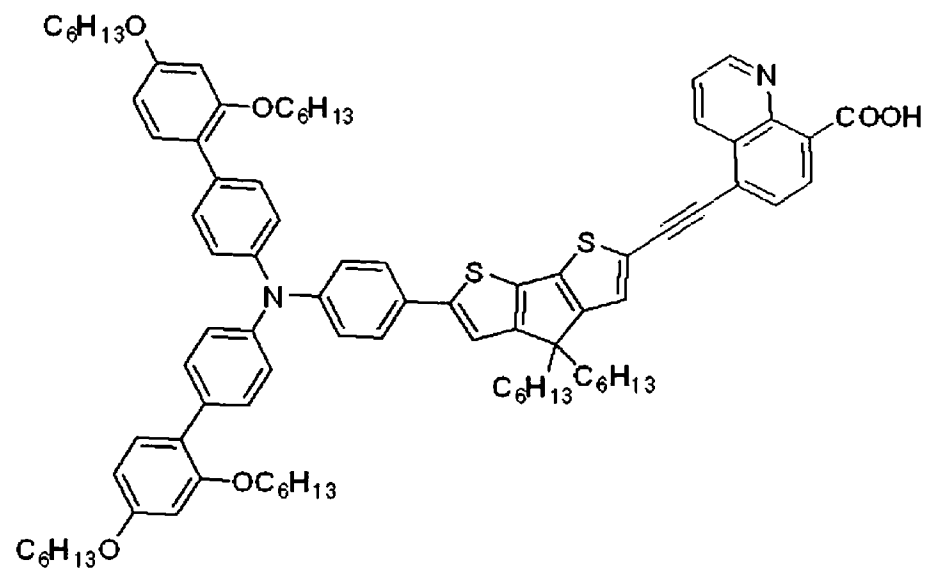
[화학식 128]



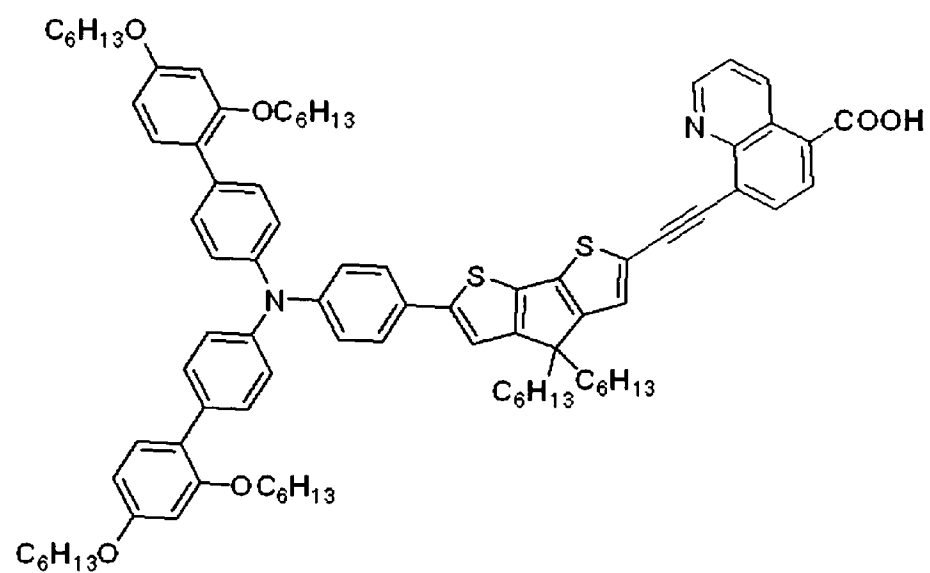
[화학식 129]



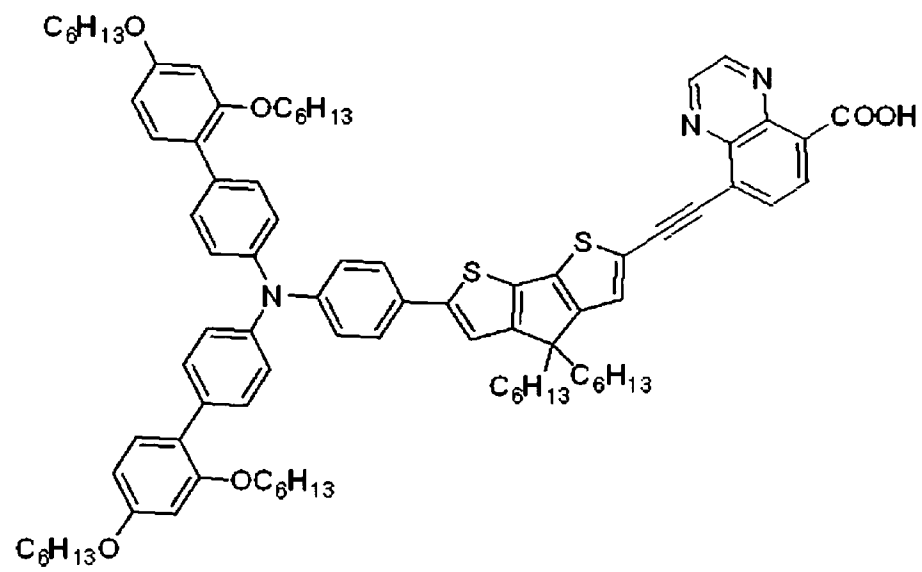
[화학식 130]



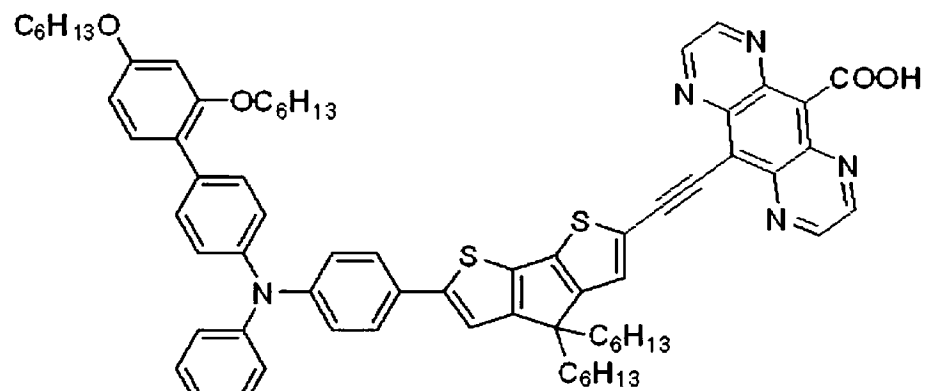
[화학식 131]



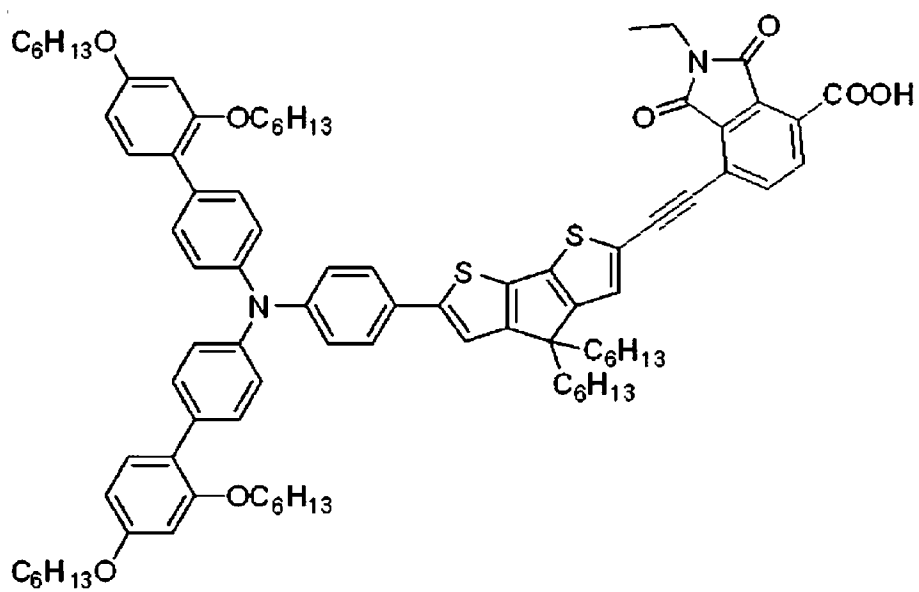
[화학식 132]



[화학식 133]



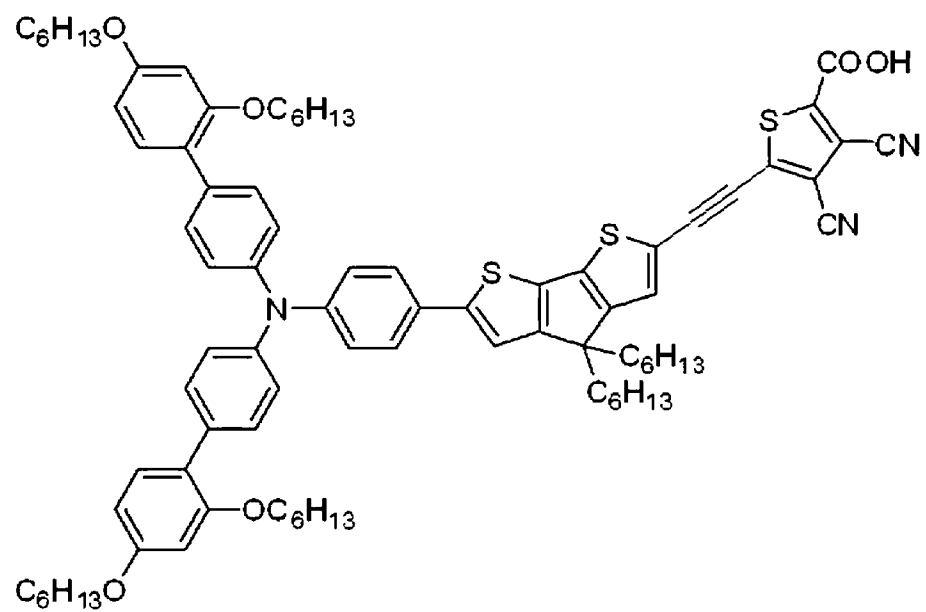
[화학식 134]



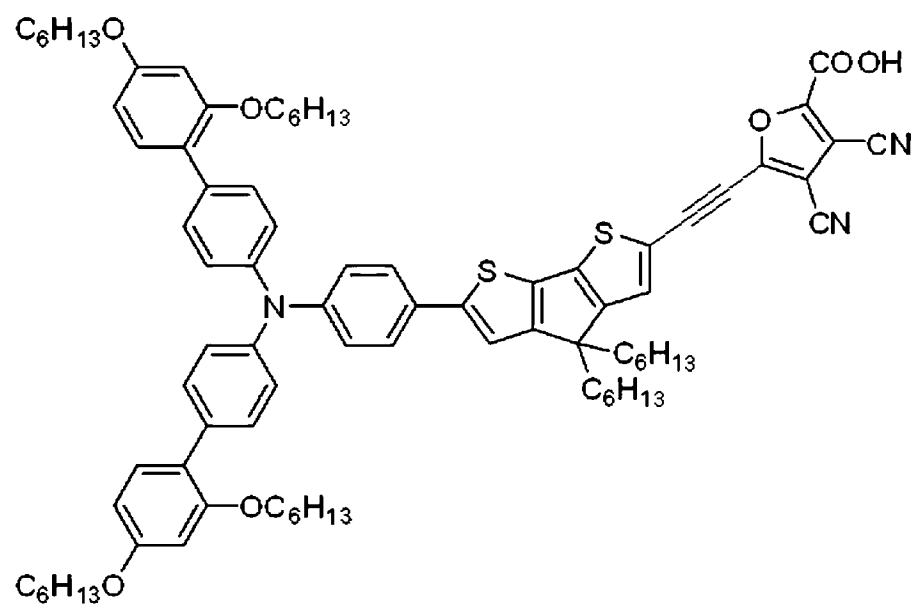
[화학식 135]

[화학식 136]

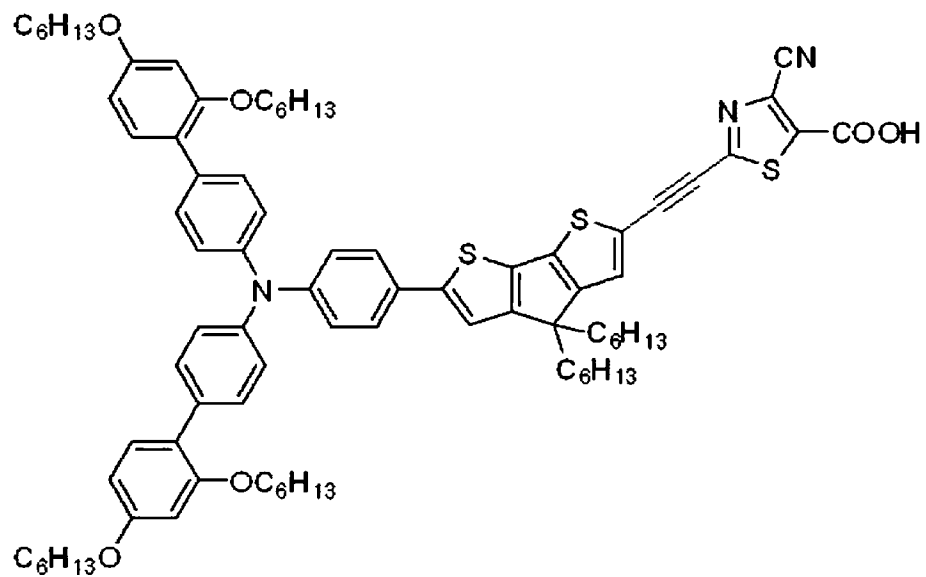
[화학식 137]



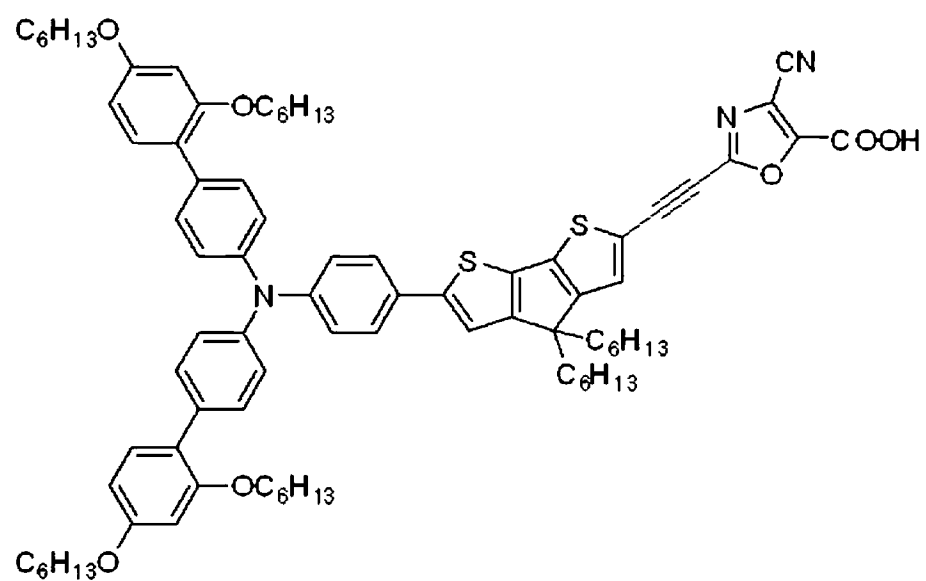
[화학식 138]



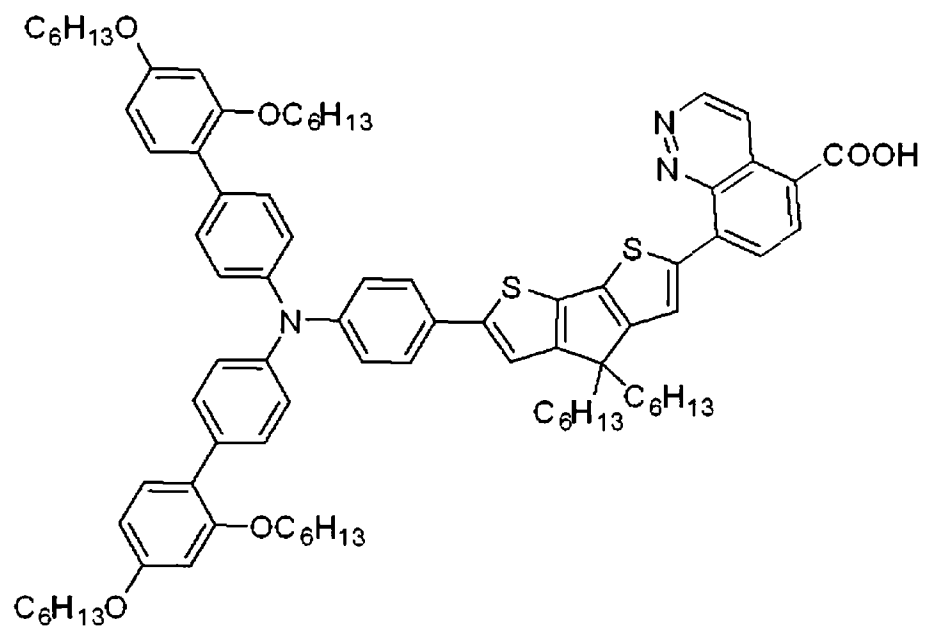
[화학식 139]



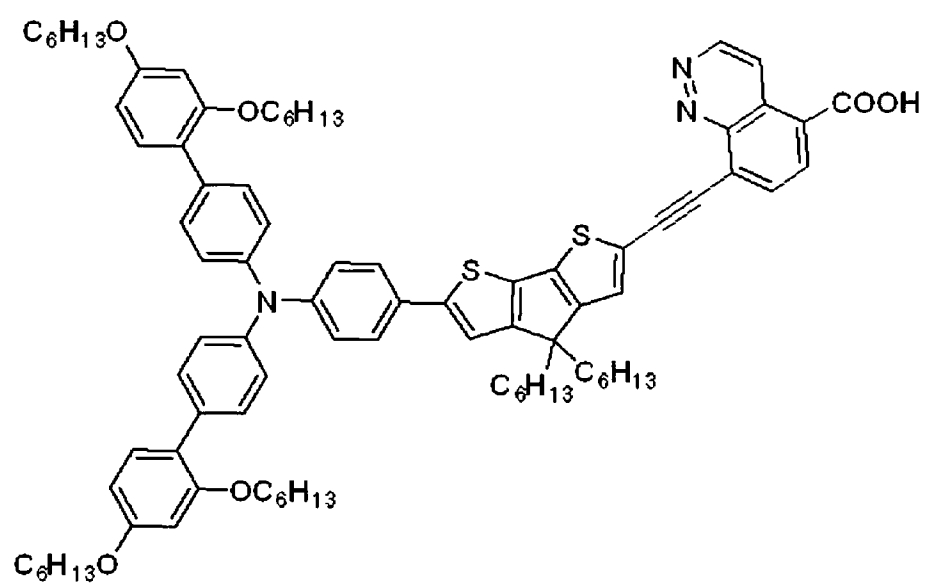
[화학식 140]



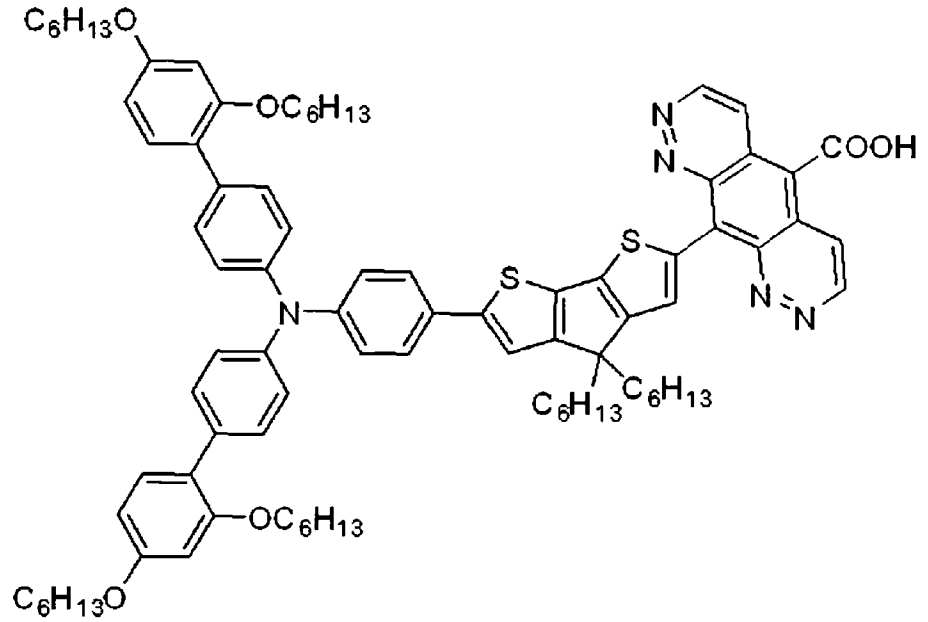
[화학식 141]



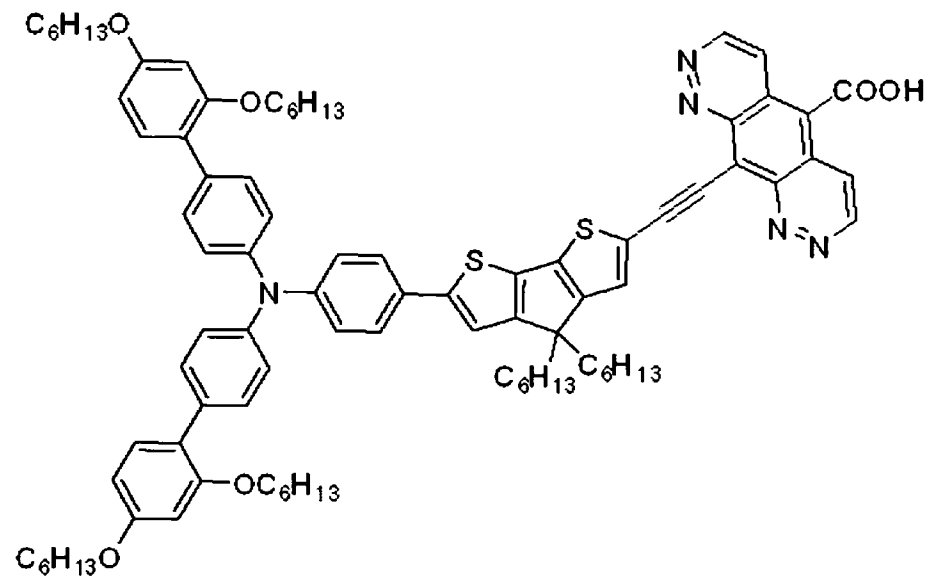
[화학식 142]



[화학식 143]



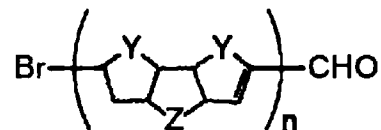
[화학식 144]



[청구항 5]

R_1 -(R_2) p 에 X; 필요에 따라 (R_3) m 또는 (R_4) o ; 하기 화학식 2의 전구체 화합물을 순차 반응시킨 후 얻어진 화합물의 말단에 An를 결합하여 제조되는 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법:

[화학식 2]

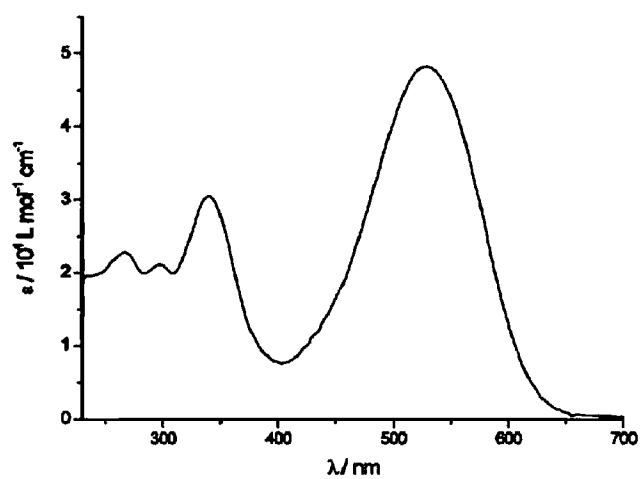


[청구항 6]

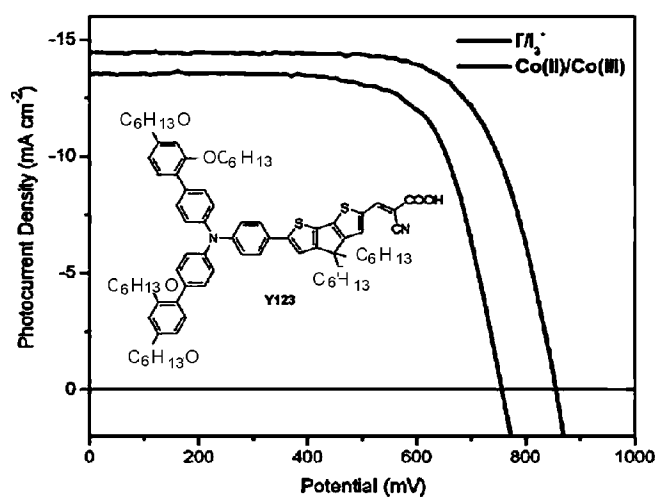
제5항에 있어서,
X는 N이며, Y는 모두 S이며, Z는 $C(C_6H_{13})_2$ 이며, R_2 는 모두 페닐이며, R_3 은 페닐이며, p 는 1이며, m 은 1인 것을 특징으로 하는

- 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
R₁은 a₂는 C₆H₁₃O이고 나머지는 수소인 것을 특징으로 화학식 1로 표시되는 염료의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 기재의 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는
염료감응태양전지.
- [청구항 9] [Co(II)(bpy)₃](B(CN)₄)₂와 [Co(III)(bpy)₃](B(CN)₄)₃의 레독스 커플을 포함하는 염료감응태양전지용 전해질 시스템.
- [청구항 10] 제9항 기재의 전해질 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는
염료감응태양전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 염료감응태양전지는 제1항 기재의 염료를 사용하는 것을
특징으로 하는 염료감응태양전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

