



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0074149
(43) 공개일자 2013년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 409/12 (2006.01) C09B 49/04 (2006.01)
HO1L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0142042
(22) 출원일자 2011년12월26일
심사청구일자 2011년12월26일

(71) 출원인
군산대학교산학협력단
전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
군산대학교)
(72) 발명자
이상희
전라북도 군산시 나운동 롯데아파트 107-905
(74) 대리인
김종혁

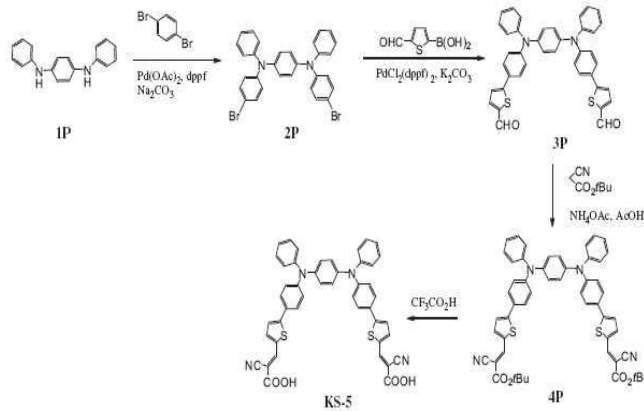
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지를 위한 신규 염료 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 신규 유기염료 KS-5 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기염료는 두 개의 앵커링 그룹을 포함하며 두 개의 평면을 교차시킴으로서 TiO₂ 표면에서 염료의 결합 강도를 증가시키고 염료 간 회합을 막음으로서 염료감응 태양전지용 염료로 사용하면 TiO₂ 표면에 강하게 흡착하고 안정적이며 광전변환효율이 높은 태양전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1

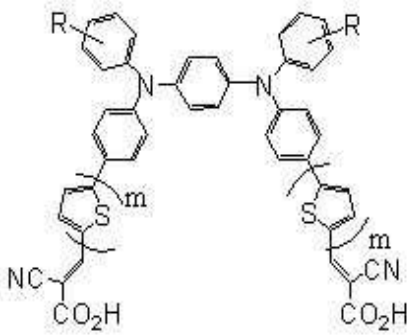


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 KS-5 유도체.

[화학식 1]



이때, R은 OR' 또는 NR'₂이고, R'는 알킬 또는 C_nH_{2n+2} (n은 1 내지 20), m은 1 내지 3이다.

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 L1 2분자를 이용하여 N¹,N⁴-비스(4-브로모페닐)-N¹,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민을 합성하는 단계(2P);

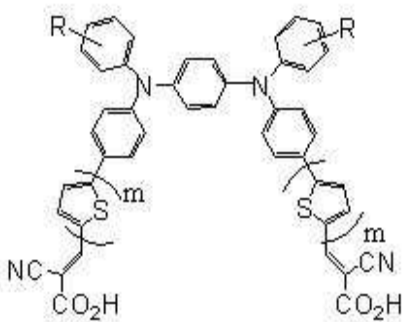
상기 2P의 합성물을 이용하여 5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)디티오펜-2-카발데하이드)의 합성단계(3P);

상기 3P의 합성물을 이용하여 (2E,2'E)-테르트-부틸 3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리레이트)의 합성단계(4P); 및

상기 4P의 합성물을 이용하여 (2E,2'E)-3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리릭 에시드)(KS-5)

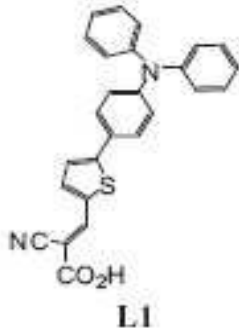
를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 KS-5 제조방법.

[화학식 1]



이때, R은 OR' 또는 NR'₂이고, R'는 알킬 또는 C_nH_{2n+2} (n은 1 내지 20), m은 1 내지 3이다.

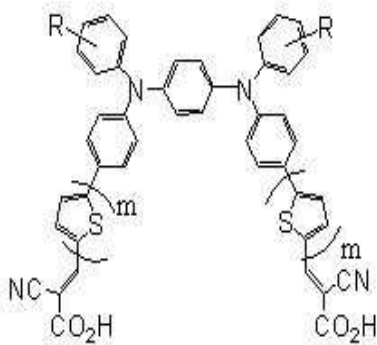
[화학식 2]



청구항 3

청구항 2의 합성방법에 의해 합성되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 KS-5 유도체.

[화학식 1]

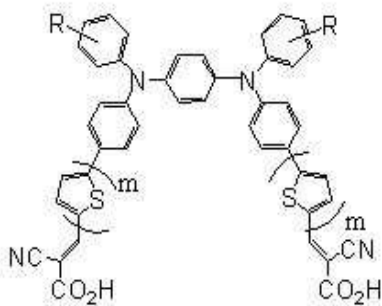


이때, R은 OR' 또는 NR'₂이고, R'는 알킬 또는 C_nH_{2n+2} (n은 1 내지 20), m은 1 내지 3이다.

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 KS-5 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료.

[화학식 1]



이때, R은 OR' 또는 NR'₂이고, R'는 알킬 또는 C_nH_{2n+2} (n은 1 내지 20), m은 1 내지 3이다.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 두 개의 앵커링 그룹을 포함하고 두 개의 평면이 교차함으로써 염료간 회합을 억제하기 때문에 염료 감응 태양전지용 염료로 사용하면 TiO_2 표면에 강하게 흡착하고 안정적이며 광전변환효율이 높은 태양전지를 제조할 수 있는 신규 염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 태양전지는 친환경적인 에너지원으로서, 실리콘 태양전지, 염료감응 태양전지 등이 알려져 있다. 염료감응 태양전지(DSSCs)는 가격이 저렴하고 다양한 분야에 활용도가 높아서 전통적인 실리콘 기반의 태양전지를 대체할 수 있는 전지로 각광받고 있다. 염료감응 태양전지에서 가장 중요한 부분은 감광제이다. 루테튬(Ru) 감광제는 AM 1.5 방사선 하에서 11%까지 광전변환효율이 있지만, 가격이 비싸고 독성이 있어서 환경친화적인 문제가 있으므로 값싸고 합성이 용이하며 환경친화적인 유기염료를 개발할 필요성이 대두되고 있는 실정이다. 최근에는 유기염료를 기반으로 하는 염료감응 태양전지의 개발에 많은 진척이 있는 실정이다. 그러나 기존의 유기염료들은 광전변환효율과 안정성이 낮아 새로운 염료에 대한 개발의 필요성은 계속 남아있다.
- [0003] 염료감응 태양전지의 광전변환효율 및 안정성에 영향을 미치는 가장 큰 요소는 TiO_2 표면에 염료를 부착시키는 강도에 있다. TiO_2 에 염료를 부착시키는 강도에 따라 흡광도가 증가할 뿐만 아니라 효율적인 전하주입이 유도된다. Ru(II) 감응제는 1-4 앵커링 그룹에서 효과적으로 전자전달이 이루어지는데 반해, 기존의 유기염료 분자는 단지 하나의 앵커링 그룹(anchoring group)이 존재한다는 것이 가장 큰 단점 중 하나이다. 상기 문제점을 해결하기 위해서 최근에 이중/다중 전자수용체 타입의 유기적인 감응제를 개발한 사례들이 보고된 바 있다. 그러나 이중 전자수용체 타입의 분자 구조에 대한 연구는 오히려 미흡한 편이다. TiO_2 표면에 염료를 부착함으로써 광-산화 공여체 및 광-주입 전자들 간에 물리적으로 격리를 유지하면서 효율적으로 전하주입 및 전자 전달을 하는 것이 중요하다.
- [0004] 또한, 염료감응 태양전지에 있어서 유기염료가 TiO_2 표면에 집적되지 않도록 하는 것도 하나의 중요한 문제이나, 기존에는 일반적으로 벌키 그룹(bulky group)을 도입하였고, Ru-염료와 비슷한 나선형 배열에 두 개의 발색단을 연결시키는 독특한 접근도 시도되고 있다.

발명의 내용

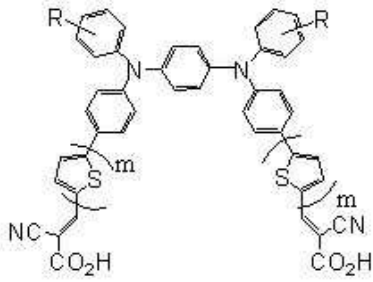
해결하려는 과제

- [0005] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자는 두 개의 L1 염료 분자를 결합하여 신규의 KS-5 유기염료를 합성한 후 광감제로 사용하여 염료감응 태양전지(DSSCs)에서의 광전변환효율을 검토하고, 기존의 유기염료에 비해 광전변환효율이 우수하고 염료 집적을 줄일 수 있는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0006] 본 발명의 주된 목적은 두 개의 앵커링 그룹을 지니고 있어서 염료감응 태양전지에 적용하기 적합한 신규 유기염료 화합물인 KS-5 및 이의 합성방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규 유기염료 KS-5 유도체를 제공한다:

[0008] [화학식 1]



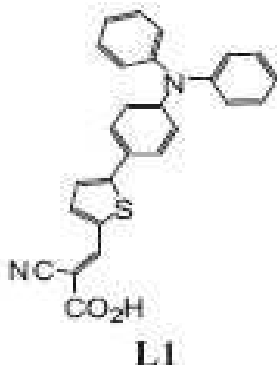
[0009]

[0010] 이때, R은 OR' 또는 NR'₂이고, R'는 알킬 또는 C_nH_{2n+2} (n은 1 내지 20), m은 1 내지 3이다.

[0011] 더욱 상세하게는 본 발명은 하기 화학식 2의 L1 2 분자를 이용하여 N¹,N⁴-비스(4-브로모페닐)-N¹,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민을 합성하는 단계(2P); 상기 2P 합성물을 이용하여 5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)디티오펜-2-카발데하이드)의 합성단계(3P); 상기 3P 합성물을 이용하여 (2E,2'E)-테르트-부틸 3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리레이트)의 합성단계(4P); 및

[0012] 상기 4P 합성물을 이용하여 (2E,2'E)-3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리릭 에시드)(KS-5)를 합성하는 단계를 포함하는 공정을 통해 상기 화학식 1로 표시되는 KS-5를 제조할 수 있다.

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 KS-5 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 신규 유기염료 KS-5는 두 개의 평면이 교차하는 독특한 구조를 가지므로 흡착상태에서 염료 집적을 최소화할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 신규 유기염료 KS-5는 두 개의 앵커링 그룹을 포함하기 때문에 TiO₂ 표면에서 염료의 결합 강도를 증가시킴으로써 염료감응 태양전지용 염료로 사용하면 저가의 안정적이고 광전변환효율이 높은 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 KS-5를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 KS-5가 L1에 비하여 광 흡수 영역이 넓음을 보여주며 또한 KS-5는 염료간 회합을 거의 하지 않음을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 KS-5의 기하학적 구조로 a: 정면, b: 측면을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 KS-5의 HOMO 및 LUMO 구조를 나타낸 것으로 전하 분리가 잘 되고 있음을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 KS-5 및 L1의 염료감응 태양전지에서의 파장에 따른 광전변환효율 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 KS-5 및 L1의 염료감응 태양전지에서의 광전류 밀도에 대한 전압 곡선으로 변환 효율 곡선을 비교하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 하기 실시 예를 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시 예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 본 실시예에 사용되는 화합물 및 용매는 기재가 되어있지 않는 한 부가적인 정제없이 상업적으로 판매되는 제품을 사용하였다. 모 염료(parent dye) L1은 기존의 공지된 방법에 따라 합성하였다.

[0021] <실시 예 1> 신규 유기염료 KS-5 합성방법

[0022] 1. N¹,N⁴-비스(4-브로모페닐)-N¹,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민을 합성하는 단계(2P)

[0023] 톨루엔(dry toluene) 80 ml에 N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민 (1P) 500 mg(1.92 mmol, 1 eq), 1,4 디브로모벤젠 1.81 g(7.68 mmol, 4 eq), 나트륨 t-부톡사이드 554 mg(5.76 mmol, 3 eq), dppf 111 mg(0.2 mmol, 1 eq) 및 Pd(OAc)₂ 18 mg(0.08 mmol, 1 eq) 혼합물을 플라스크에 첨가하였다. 공기를 제거하고 8시간 동안 아르곤 대기 하에서 역류시키며 소성하였다. 실온으로 식힌 후, 증류수를 붓고 냉각시킨 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO₄로 건조시키고 진공상태에서 증발시켰다. 추출에 의해 모아진 반응 혼합물을 처음에는 헥산으로 그 다음에는 헥산:톨루엔 (7:1)으로 추출하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 2P에서 백색 고체 770 mg(1.35 mmol, 70%)을 수득하였다. mp 228-229°C. IR: 3082, 3056, 3033, 2922, 2351, 1596, 1582, 1505, 1484, 1308, 1270, 1069, 1004, 833, 815, 745, 693, 529, 520, 508. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, 4H, J=9 Hz), 7.27 (dd, 4H, J=8 Hz and 8 Hz), 7.08 (d, 4H, J=8 Hz), 7.02 (t, 2H, J=8 Hz), 6.96 (s, 4H), 6.95 (d, 4H, J= 9 Hz). ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.3, 146.9, 142.7, 132.1, 129.4, 125.5, 124.8, 124.1, 123.1, 114.6. HRMS (FAB) m/z: calcd. for C₃₀H₂₂Br₂N₂, 568.0149; found, 568.0143.

[0024] 2. 5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)디티오펜-2-카발데하이드)의 합성단계(3P)

[0025] 톨루엔 (dry toluene) 50 ml에 2P의 생성물 500 mg (0.876 mmol, 1 eq), PdCl₂(PPh₂)₂ 60 mg (0.08 mmol, 0.1 eq) 및 dppf 48 mg (0.08 mmol, 0.1 eq)를 혼합한 용액에 톨루엔 15 ml에 5-포틸티오펜-2-일-2-보로닉 산 274 mg (1.75 mmol, 2 eq) 및 K₂CO₃ 725 mg (5.25 mmol, 6 eq) 를 혼합한 용액을 첨가하였다. 상기 혼합물을 12분 동안 70°C의 전자레인지에서 소성하였다. 증류수를 붓고 반응을 냉각시킨 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시킨 후 정제하였다. 용매를 처음에는 톨루엔으로 그 다음에는 헥산:에틸 아세테이트 (4:1)로 추출하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 환류 증발시켜 3P에서 노란색 고체 310 mg(0.49 mmol, 56 %)을 수득하였다. mp 245-246°C. IR: 3025, 2918, 2360, 2341, 1692, 1588, 1506, 1311, 1271. ¹H NMR (500

MHz, CDCl_3) δ 9.84 (2H, s), 7.70 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.53 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.32 (dd, 4H, $J = 8$ Hz and

[0026] 7.5 Hz), 7.30 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.17 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 7.09 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.08 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.05 (s, 4H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 182.6, 154.5, 148.9, 146.8, 142.7, 141.3, 137.8, 131.5, 129.5, 127.3, 126.1, 125.1, 123.9, 122.8, 122.1. HRMS (FAB) m/z : calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 632.1592; found, 632.1586.

[0027] 3. (2E,2'E)-테르트-부틸 3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리레이트)의 합성단계(4P)

[0028] 톨루엔에 3P의 생성물 200 mg (0.316 mmol, 1 eq), 삼차-부틸 시아노아세테이트 180 mg (1.26 mmol, 4 eq), 암모늄 아세테이트 96 mg (1.26 mmol, 4 eq) 및 아세트산 2 ml를 플라스크에 혼합하였다. 공기를 제거하고 45분 동안 아르곤 대기 하에서 역류시키며 소성하였다. 식힌 후, 증류수를 붓고 냉각시킨 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 로 건조시키고 진공상태에서 증발시켰다. 생성물을 톨루엔으로 추출하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 4P에서 오렌지색 고체 248 mg(0.284 mmol, 95%)을 수득하였다. mp 231-232 °C. IR: 3031, 2978, 2924, 2981, 2360, 2335, 2216, 1715, 1584, 1499, 1281, 1155. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (s, 2H), 7.69 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.56 (d,

[0029] 4H, $J = 9$ Hz), 7.32 (dd, 4H, $J = 8.5$ Hz and 7.5 Hz), 7.30 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.17 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz), 7.09 (t, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.08 (d, 4H, $J = 9$ Hz), 7.06 (s, 4H), 1.57 (s, 18H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 162.03, 154.3, 149.03, 149.01, 146.7, 145.7, 142.7, 138.9, 133.9, 129.5, 127.3, 126.1, 125.1, 123.9, 123.02, 122.09, 116.5, 98.7, 83.2, 28.02. HRMS (FAB) m/z : calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, 878.2960; found, 878.2966.

[0030] 4. (2E,2'E)-3,3'-(5,5'-(4,4'-(1,4-페닐렌비스(페닐아자네디일)비스(4,1-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크리릭 에시드)(KS-5)를 합성하는 단계

[0031] 4P 생성물 200 mg (0.224 mmol) 및 트리플루오로아세트산 산 20 ml에 물 200 ml 를 혼합하여 15분 동안 교반시킨 다음, 어두운 붉은색 고체 3 mg (0.213 mmol, 95%)을 정제하여 얻었다. mp 288-289 °C. IR: 3443, 3032, 2923, 2958, 2963, 2345, 2215, 1685, 1571, 1492, 1436, 1412, 1316. ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.45 (s, 2H), 7.98 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.68 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.63 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7.38 (dd, 4H, $J = 8.5$ Hz and 7.5 Hz), 7.15 (m, 6H), 7.09 (s, 4H), 7.01 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ 164.2, 153.7, 149.08, 147.1, 146.6, 142.7, 142.3, 133.9, 130.3, 127.9, 126.8, 125.6, 125.4, 124.7, 124.3, 121.9, 117.08, 97.5. HRMS (FAB) m/z : calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, 766.17085; found, 766.1713.

[0032] ^1H 및 ^{13}C NMR 분석은 Varian VNMRs 500 MHz NMR 분광기에 의해 분석하였다. 질량 분석은 FAB 모드에서 JEOL로 JMS-700으로 얻었다. UV-가시광선 흡수 분석은 Shimadzu UV-2401PC 분광측정기에 의해 분석하였다. 형광 분석은 SCINCO, FluoroMate FS-2 형광측정기에 의해 분석하였다. FTIR 분석은 JASCO, 6300FV + IRT5000 분광측정기에 의해 분석하였다. 순환전류는 GCE (glassy carbon electrode, working electrode, Pt wire as counter electrode and Ag/Agb as reference electrode)를 이용하여 50 mV s^{-1} 의 스캔으로 0.1 M TBA(PF6)를 포함하는 DMSO:EtOH (1:1) 용액에서 분석하였다.

[0033] <실시 예 2> 염료감응 태양전지의 제조

[0034] 스캐폴을 이용하여 플루오르-도핑된 SnO₂ 전도성 글라스 기판 (FTO, Pilkington TEC-8 글라스, 6-9 Ohms/sq, 두께 2.3 mm)에 20 nm 크기의 TiO₂ 입자 (CICC, PST-18NR)로 구성된 페이스트를 코팅한 다음, 공기 중에서 2시간 동안 건조시켰다. 상기 TiO₂ 필름을 325 °C에서 5분 동안, 375 °C에서 5분 동안, 450 °C에서 15분 동안 그리고 500 °C에서 15분 동안 단계적으로 소성하였다. 두번째 산란층을 400 nm anatase TiO₂ 입자 (CICC,PST-400C)를 포함하는 페이스트로 만들고 광-산란층을 형성하기 위해 첫번째 층 위에 코팅했다. 상기 두번째 층을 대기 중에서 건조시킨 후 첫번째 층과 같은 방법으로 소결시켰다. TiO₂ 전극을 70 °C에서 30분 동안 40mM TiCl₄ 수용액에 담구고, 물과 에탄올로 세정한 다음 500 °C에서 30분 동안 소성하였다. 80 °C로 식힌 후, TiO₂ 전극을 2시간 동안 염료 용액(0.4 mM for L1 and 0.2 mM for KS-5 in DMSO:ethanol (1:1) solvent)에 담구었다. 염료-코팅 전극을 에탄올로 빠르게 세정하였다. 백금 상대 전극을 준비하기 위해, FTO 글라스에 작은 홀을 뚫고 H₂PtCl₆ 용액 (2 mg Pt in 1ml of ethanol) 방울을 400 °C에서 15분 동안 소결함으로써 FTO 플레이트에 두었다. 염료-흡착된 TiO₂ 전극과 백금 상대 전극을 결합체로서 thin Surlyn 폴리머 투명 필름(SX 1170-25, 25 mm)을 이용하여 밀봉된 샌드위치 타입 셀로 조립하였다. 두 전극을 밀봉하기 위해 샌드위치 셀을 110°C에서 압축하였다. vacuum backfilling 방법을 이용하여 진공 홀을 통해 전극의 얇은 층을 상대 전극부터 내부 전극 공간으로 도입하였다. 전해질은 발레로니트릴:아세토니트릴 (15:85)에 용해된 0.6 M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 아이오다이드 (BMII), 0.04 M I₂, 0.025 M 리튬 아이오다이드(LiI), 0.05 구아니디늄 티오시아네이트 (GUNCS), 0.25 M 4-t-부틸피리딘 (TBP)으로 구성되었다. 전해질 용액의 유출을 막기위해 Surlyn 및 현미경 커버 슬라이드로 진공을 밀봉했다.

[0035] (1) 평가방법

[0036] 전류-전압의 특징은 2400 소스 미터에 부착된 Xe-램프 (Oriel 300 W solar simulator) 를 이용하여 AM 1.5G 방사선 하에서 수행하고 crystalline silicon reference cell (VLSI standards, PVM-495-KG5)로 측정하였다. 태양 전지의 효율은

[0037] $\eta = (J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF) / P_{in}$, 여기에서 J_{sc} (mA cm⁻²)는 단락 광전류 밀도, V_{oc} (V)는 개방전압, FF는 필팩터, P_{in} 은 유입 방사에너지(1 sun illumination (AM 1.5G),

[0038] $P_{in} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$)이다. 상기 측정을 하기 위해서 0.159 cm²의 발광 활성 영역을 가진 TiO₂ 배경 영역에 암막을 적용시켰다.

[0039] (2) 유기염료의 광학적 특성 평가

[0040] 도 2에 나타낸 바와 같이, DMSO:에탄올 (1:1) 용액에서 KS-5의 UV-가시광선 흡광 스펙트럼은 가시광선 영역에서 고점을 나타내었다. KS-5은 페닐렌디아민에 의한 공주게이션 길이가 증가하기 때문에 KS-5의 흡광 스펙트럼은 L1의 흡광 스펙트럼보다 폭넓고 적색 편이적(418-425nm)이었다.

[0041] L1의 경우 최대 광 흡수 영역이 용액 중에서도와 TiO₂ 흡착상태에서 서로 다른데, 이로부터 L1은 부분적 J-타입 회합을 하고 있음을 알 수 있다. 반면, KS-5의 경우는 용액 중에서도와 TiO₂흡착상태에서 최대 흡수 영역이 같다. 이로부터 KS-5는 염료간 회합을 거의 하지 않음을 알 수 있다. 이는 KS- 5의 TiO₂에 흡착된 상태에서 비평면적인 기하구조로부터 예측된 결과다.

[0042] 표 1에 나타낸 바와 같이, KS-5의 몰흡광계수(ε)는 모 염료 L1보다 2배 이상 높았다. 이는 KS-5의 광 흡수 효율이 L1에 비해 더 높다는 것을 의미한다.

표 1

Dye	Absorption		Emission	Potentials and energy levels			Photovoltaic performance data ⁴			
	λ_{abs}^a (nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$))	λ_{Dye} (nm (on TiO ₂))		λ_{em}^a (nm)	E_{ox}^b (V)	E_{Dye}^c (V)	$E_{ox} - E_{Dye}$ (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF
L1	418 (23,760)	425	580	1.21	2.48	-1.27	9.3	616	0.73	4.2
KS-5	435 (50,483)	435	593	0.92	2.36	-1.46	13.4	646	0.70	6.1

[0043]

[0044] (3) 유기염료의 태양광 성능

[0045] 도 3에 나타낸 바와 같이, KS-5는 두 개의 D- π -A 가지가 88.6° 로 동일 평면상에 있지도 않고 두 평면이 교차한 배향의 기하학적 구조를 가진다. KS-5의 전자주계 부분이 TiO₂ 표면에서 9.2Å의 공간 분리가 되어있기 때문에 TiO₂ 표면에서 전자 주계 부분으로 역전류가 흐름이 차단되어 전자 전달이 효율적이다. 일반적인 모노 앵커링 염료 분자의 경우 일부 염료분자는 TiO₂ 표면에 수평으로 정렬되어 이로 인한 역전류는 효율을 감소할 수 있다. 반면, KS-5는 두 개의 앵커링 그룹을 사용함으로써 TiO₂ 표면에 더 강하게 흡착하기 때문에 TiO₂ 표면에서 수직 배향이 더욱 유리하게 되어 역전류를 방지할 수 있게 된다.

[0046] L1의 경우 KOH 메탄올 용액에서 초음파를 가하면 TiO₂ 표면에 흡착된 L1이 5초 이내에 탈착된다. 그러나 같은 조건에서 KS-5를 TiO₂ 표면에서 완전하게 제거하기 위해서는 5분 이상이 필요하다. 이로부터 KS-5가 매우 강하게 TiO₂에 흡착되었음을 알 수 있다.

[0047] TiO₂ 필름 (4.5 μ m) 상에 흡착된 염료의 양은 탈착된 염료 용액의 흡광도를 측정하여 계산하였다. KS-5 (3.94 $\times 10^{-5}$ mmol/cm²)의 흡착량(몰수)은 L1 (4.86 $\times 10^{-5}$ mmol/cm²)보다 적었지만, KS-5는 L1 두 분자로 이루어져 있고 몰 흡광계수가 두 배 이상 되기 때문에 KS-5에 의한 광 흡수량이 L1에 비하여 1.5배 이상 된다. 이는 염료의 결합력이 강할수록 TiO₂ 표면에 흡착되는 염료의 양이 증가한다는 것을 알 수 있었다. TiO₂ 표면에 흡착되는 염료의 양을 증가시키는 일반적인 방법은 두꺼운 TiO₂ 필름을 사용하는 것이지만 이는 상대적으로 낮은 개방전압 (V_{oc})을 나타내어 오히려 효율이 낮아진다. KS-5는 이상적인 두께(2-4 μ m)의 TiO₂ 필름을 사용하더라도 염료감응 태양전지에서 높은 효율을 나타낼 수 있는 것을 알 수 있다.

[0048] L1 및 KS-5 염료를 파장에 따른 광자를 전류로 변환시키는 최대효율(IPCEs)을 도 5에 나타내었다. KS-5의 최대 IPCE 값은 460 nm에서 87%로 나타났다. 이는 일반적인 유기염료의 IPCE 값이 400 nm에서 540 nm의 분석 범위에서 70% 이상을 나타내는 것보다 넓은 IPCE 스펙트럼인 것을 알 수 있었다. 반면 L1의 IPCE 스펙트럼은 460 nm에서 74%에 불과하므로 KS-5에 비해 전체적으로 낮은 값을 나타내었다. KS-5는 L1에 비하여 광흡수 스펙트럼이 넓고 IPCE 값이 높게 나타나므로 광전변환에서 높은 효율을 나타낼 수 있다.

[0049] 광전류-전압 (J-V) 곡선을 도 6에 나타내었으며 표 1은 이와 관련한 데이터를 표시하였다. A.M.1.5의 표준상태에서 염료감응 태양전지용 유기염료로서 KS-5는 0.159 cm² 활성 영역에서 13.4 mA cm⁻²의 단락 광전류 밀도(J_{sc}), 0.646의 개방전압(V_{oc}), 6.1%의 총변환효율(η)에 상응하는 70.2의 필팩터를 나타낸 반면, 염료 L1은 염료감응 태양전지에서 낮은 단락 광전류 밀도(J_{sc}) 및 4.2%의 낮은 변환효율(η)을 나타내었다. 전해질 용액이나 TiO₂ 필름의 두께 등이 다른 상황에서 L1의 변환효율(η)이 2.75% (3 μ m), 5.2% (6 μ m)인 것이 보고된 바 있다.

[0050] (4) 유기염료의 전기화학적 특성

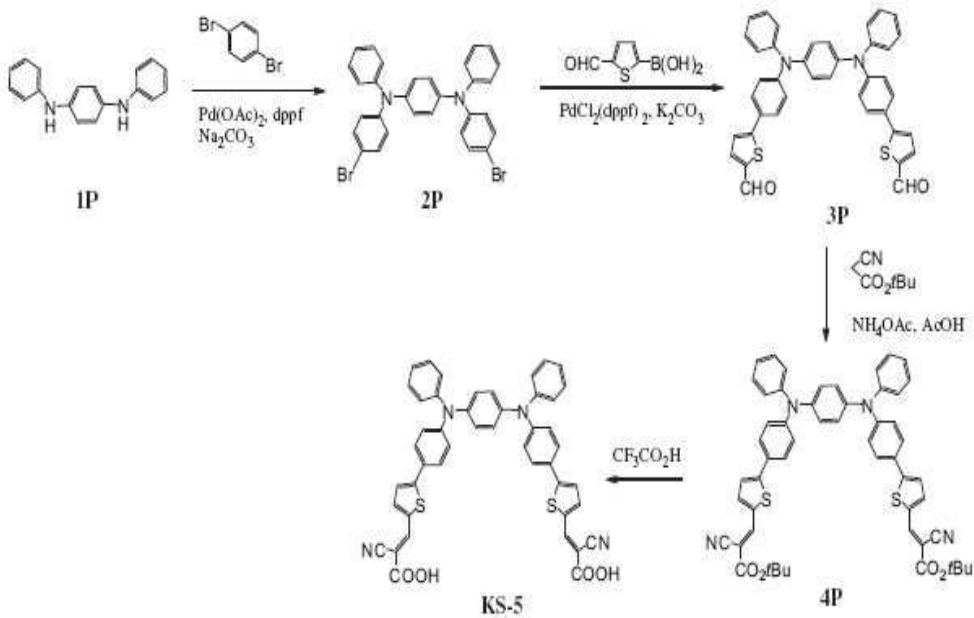
[0051] 유기염료의 산화환원성은 순환 전류 전압법(Supplementary Material)으로 산출하였다. KS-5의 HOMO 수준은 I⁻/I₃⁻ (0.4 V vs NHE) 전극쌍보다 낮고 LUMO 수준은 TiO₂ (-0.5 V vs NHE)의 전도 밴드 말단보다 높은 값을 나타

내므로, 광전변환에서 효율적인 전자 주입이 가능한 것을 알 수 있다. KS-5 와 L1의 산화환원성을 비교해 보면, KS-5 의 E_{ox} 및 E_{o-} 값이 L1보다 낮으므로 KS-5는 효율적으로 전자를 공여할 수 있다.

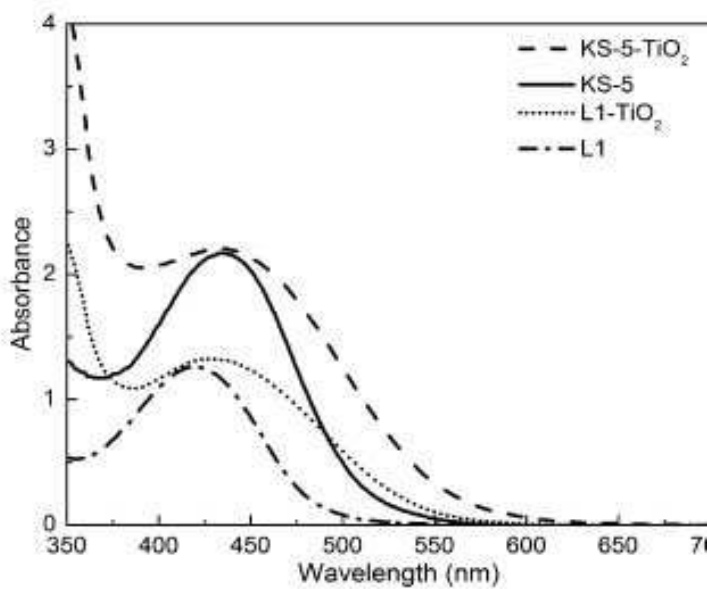
[0052] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

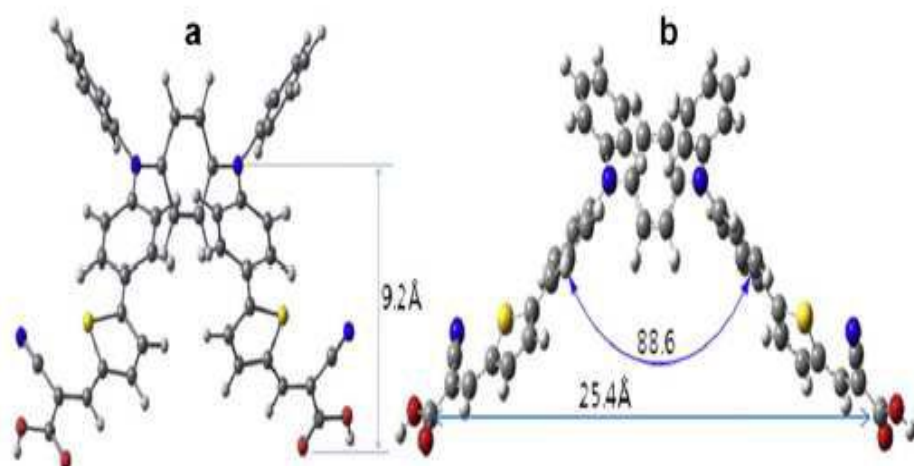
도면1



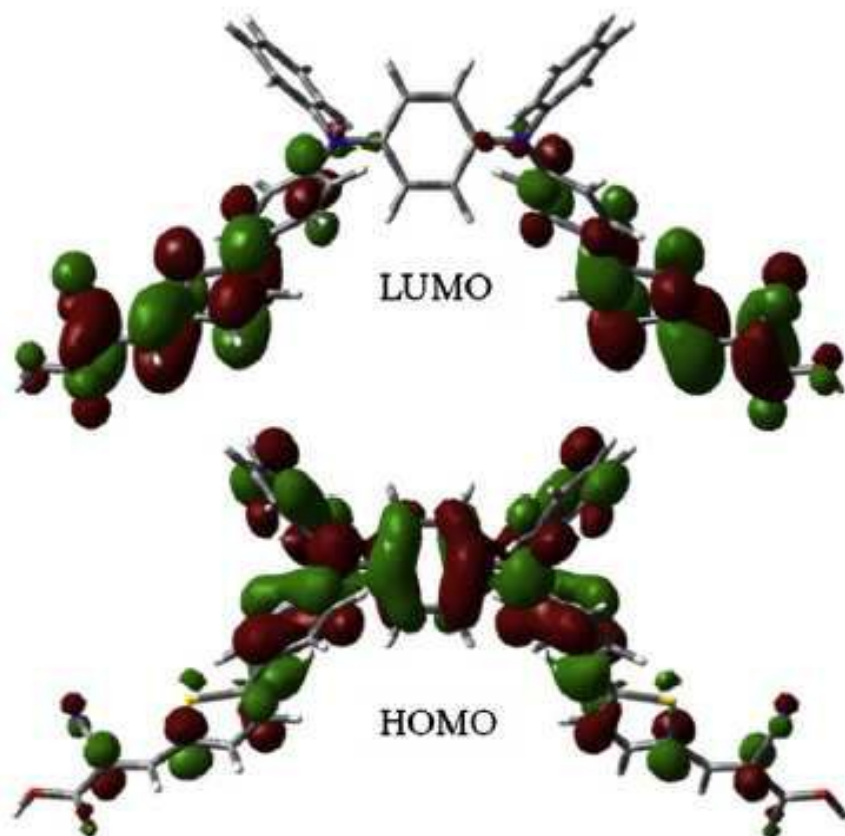
도면2



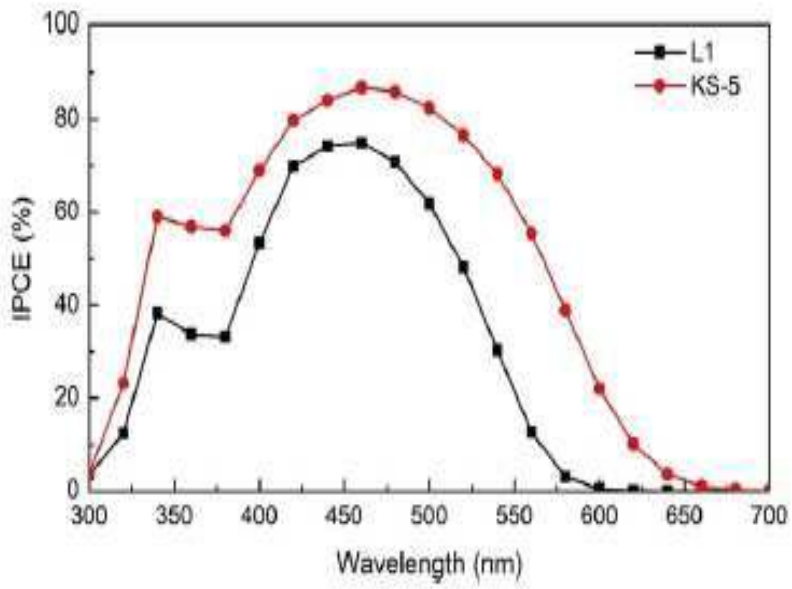
도면3



도면4



도면5



도면6

