



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월14일  
 (11) 등록번호 10-1429759  
 (24) 등록일자 2014년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 31/04 (2014.01) C08L 101/12 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0117906  
 (22) 출원일자 2013년10월02일  
 심사청구일자 2013년10월02일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120040666 A  
 KR1020090013530 A  
 KR100994790 B1  
 JP2013157292 A

(73) 특허권자  
 건국대학교 산학협력단  
 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
 (72) 발명자  
 이재준  
 경기 성남시 분당구 장안로51번길 31, 102동 202호 (분당동, 건영아파트)  
 모하마드 만부부 라만  
 충청북도 충주시 봉방동 상지시티빌 807  
 (74) 대리인  
 특허법인다인

전체 청구항 수 : 총 11 항

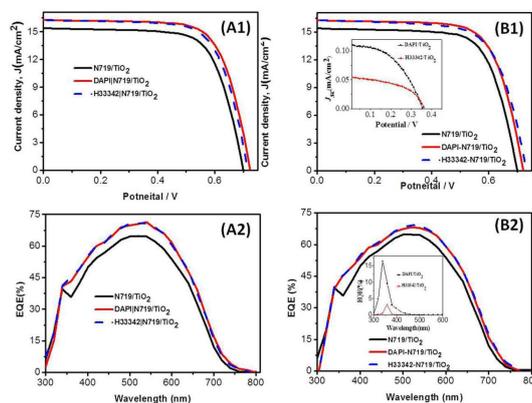
심사관 : 천대식

(54) 발명의 명칭 **염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지**

**(57) 요약**

본 발명은 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 태양광을 투과할 수 있는 재질의 윈도우와, 상기 윈도우의 일면상에 형성되고 광민감성 염료가 흡착된 나노 금속산화물을 포함한 광전극 및 상기 광전극과 이격되어 대면하는 상대전극을 포함하며, 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전되는 전해질을 포함한 염료감응형 태양전지에 적용되는 전해 조성물에 있어서, 상기 전해 조성물은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 에너지 전달물질을 포함한 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 염료감응형 태양전지는 에너지 전달 물질(energy relay dyes, ERDs)을 전해질에 혼합하여 전해 조성물의 형태로 제조하여 사용하기 때문에 제조과정이 간단하고 종래의 염료감응형 태양전지의 구조를 변경하거나 복잡한 제조과정을 거치지 않고도 염료감응형 태양전지의 효율을 크게 향상하였다.

**대표도 - 도3**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012A4220003  
 부처명 서울특별시  
 연구사업명 세계유수연구소유치 지원사업  
 연구과제명 건국대학교-프라운호퍼연구소 차세대 태양전지 연구소  
 기여율 50/100  
 주관기관 건국대학교 산학협력단  
 연구기간 2012.12.01 ~ 2013.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013A0120009  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 지역혁신인력양성사업  
 연구과제명 저온소성 기반의 연성 염료감응형태양전지용 소재 개발 및 최적화  
 기여율 50/100  
 주관기관 건국대학교 글로컬 산학협력단  
 연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

태양광을 투과할 수 있는 재질의 윈도우와, 상기 윈도우의 일면상에 형성되고 광민감성 염료가 흡착된 나노 금속산화물을 포함한 광전극 및 상기 광전극과 이격되어 대면하는 상대전극을 포함하며, 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전되는 전해질을 포함한 염료감응형 태양전지에 적용되는 전해 조성물에 있어서,

상기 전해 조성물은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 에너지 전달물질을 포함한 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 이산화티타늄( $TiO_2$ ), 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 및 산화아연( $ZnO_2$ )으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 전해 조성물은 액상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 광민감성 염료는 500~600 nm사이에 큐-밴드(Q-bands)를 가지고 있는 물질인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 광민감성 염료는 포피린(porphyrine) 염료, 스쿠알린(squaraine) 염료 또는 루테늄계 염료인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 루테늄계 염료는 N719, N3, Ru505 및 Z907로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 7**

제4항에 있어서,

상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위는 200 내지 400nm 범위이고, 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대는 400 내지 600nm 범위인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 에너지 전달물질은 DAPI 또는, H33342인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 에너지 전달물질은 전체 전해 조성물을 기준으로 1 내지 10mM 범위의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 에너지 전달물질로부터 광민감성 염료로의 에너지 전달은 FRET 및 RET를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 태양광을 투과할 수 있는 재질의 윈도우와, 상기 윈도우의 일면상에 형성되고 광민감성 염료가 흡착된 나노 금속산화물을 포함한 광전극 및 상기 광전극과 이격되어 대면하는 상대전극을 포함하며, 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전되는 전해질을 포함한 염료감응형 태양전지에 적용되는 전해 조성물에 있어서, 상기 전해 조성물은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 에너지 전달물질을 포함한 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 요즘 신재생 에너지에 대한 관심이 높아지면서 태양광, 수력, 지열, 원자력 등 다양한 대체 에너지원에 대한 관심이 높아지고 있다. 수많은 대체 에너지원이 있지만 이중에서도 가장 지리적인 조건의 영향을 적게 받고 많은 에너지를 만들 수 있는 태양광을 가장 성장 가능성이 높은 에너지원으로 보았다.

[0003] 태양광을 이용하는 태양전지는 크게 실리콘태양전지와 염료감응형태양전지로 나눌 수 있다. 아직까지는 실리콘 태양전지의 효율이 다른 종류의 태양전지보다 높기 때문에 주로 실리콘 태양전지가 주를 이루고 있다. 태양전지를 제작 할 때에 무기소재를 이용하며 Pn 접합을 할 때 실리콘을 이용하는 전지를 실리콘태양전지라고 부른다. 실리콘 태양전지는 효율은 높지만 값이 비싸고 태양전지를 사용했을 때에는 친환경적인 에너지원이 될 수 있을지 몰라도 태양전지의 제작 과정과 원료 자체가 환경 친화적이지 못한 것이 단점이다.

[0004] 반면, 염료감응형 태양전지는 아직까지 널리 사용되고 있지는 않지만 차세대 태양전지로 주목을 받고 있다. 염료감응형 태양전지는 염료를 이용하기 때문에 투명하다는 큰 장점이 있다. 이를 이용하여 미래에는 창문을 태양전지로 만들 수 있고 이는 디자인적인 측면에서도 많은 효과를 거둘 수 있어 염료감응형 태양전지를 활용하여 더 효율적인 전력생산에 큰 도움을 줄 것이다. 이러한 염료감응형 태양전지를 상용화를 위해서는 효율을 높여야 한다. 도 1은 염료감응형 태양전지의 구조를 도식적으로 나타낸 구조도이다. 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 염료감응형태양전지의 구조를 크게 4가지로 나눌 수 있다. (-)전극, 염료, 전해질, (+)전극으로 나눌 수 있다. 각각의 전극은 빛이 통과해야 하기 때문에 투명한 유리로 만들어져 있다. (-)전극에는 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)을 바르게 되는데 이는 전자의 흐름을 일정한 방향으로 유지시키기 위한 것이다. (-)전극 밑에는 염료가 흡착되어 있는데, 빛을 받은 염료는 전자를 방출하여 산화티타늄으로 전달시킨다. (+)전극은 백금코팅이 되어 있어 산화티타늄이 전달시킨 전자를 받아 전류가 흐르는 회로를 만들어준다. 마지막으로 전해질은 빠져나간 염료의 전자를 보충시켜주기 위해서 (+)전극에서 전자를 받아 다시 염료에 전달시킨다.

[0005] 한편, 형광공명에너지전이는 FRET(Forster resonance energy transfer)이라고도 하는데 이는 형광물질과 감광제가 서로 10 나노미터 이내로 가까워지면 두 물질 사이에 에너지 전달이 일어나는 현상을 말한다. 염료감응형 태양전지에서 형광공명에너지전이를 일으키기 위해서는 각각 에너지 전달 물질(Energy relay dye)과 감광제로

사용될 두 가지 염료가 필요하다. 전지로 들어온 빛 중에 감광제가 흡수하지 못하는 파장의 빛을 형광물질이 흡수한 후 그 에너지를 감광제에 전달하면 감광제는 높은 에너지 상태가 되어 전자를 방출한다. 에너지 전달 물질에서 방출된 에너지의 전달 영역이 감광제가 흡수할 수 있는 에너지의 영역과 유사할 때 형광공명에너지전이는 더 크게 일어난다. 형광공명에너지전이가 일어나면 감광제는 단독으로 사용할 때 흡수하는 빛의 영역 외에 에너지 전달 물질이 흡수하는 영역의 에너지도 이용할 수 있게 되므로, 루테튬계 염료처럼 넓은 파장대의 빛을 흡수할 있는 염료를 사용하는 것과 비슷한 효과를 볼 수 있다.

[0006] 이러한 FRET 효과를 이용하여 염료감응형 태양전지의 광전환 효율을 높이기 위한 노력이 있어왔다. 기존에 에너지 전달물질로서 tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II)chloride(N877), 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-*p*-dimethylamino-styryl-4*H*-pyran(DCM), N,N'-di(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butyl phenoxy)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI) 및 2,2',7,7'-tetrakis(3-hexyl-5-(7-(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]tdiazol-4-yl)thiophen-2-yl) 9,9'-spirobifluorene (Spiro-TBT), and Rhodamine B (RB)등은 스쿠알렌(squaraine (SQ-1)) 및 프탈로시아닌계 등의 감광제(염료) 등과 커플링되어 spiro-OMETAD 기반 고상 DSSC 및  $I^-/I_3^-$  기반의 역상 DSSCs에 적용된 사례를 보고한 바 있다(Yum, J.-H.; Hardin, B. E.; Moon, S.-J.; Baranoff, E.; Nuesch, F.;McGehee, M. D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9277 -9280., Mor, G. K., Basham, J.; Paulose, M.; Kim, S.; Varghese, O. K.; Vaish, A.; Yoriya, S.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2010**, 10, 2387-2394., J.-H. Yum,B. E. Hardin,E. T. Hoke,E. Baranoff,S. M. Zakeeruddin,M. K. Nazeeruddin,T. Torres,M. D. McGehee,M. Gratzel ,Chem. Phys. Chem., 2011,12,657-661., Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; Armstrong, P. B.; Yum, J.- H.; Comte, P.; Torres, T.; Frechet, J. M. J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; McGehee, M. D. *Nat. Photonics* **2009**, 3, 406-411., Driscoll, K., Fang, J.; Humphry-Baker, N.; Torres, T.; Huck, W. T. S.; Snaith, H. J.; Friend, R. H. *Nano Lett.* **2010**, 10, 4981-4988.). 또한,대한민국 특허 제773147호에는 투명유리기판에 FTO(Fluorine-doped tin oxide) 박막을 증착시킨 투광층과 상기 FTO(Fluorine-doped tin oxide) 박막에 백금을 증착시킨 촉매층을 포함하는 상대 전극, 및 유리기판에 FTO(Fluorine-doped tin oxide) 박막을 증착시킨 투광층을 포함하는 광 전극을 포함하며; 상기 광 전극은 이산화 티타늄을 포함한 전이금속산화물과 형광물질의 혼합물로 코팅되어 염료가 흡착되고, 상기 상대 전극과 광 전극 사이는 접촉필름으로 밀봉되고 전해액으로 충전되는 것을 특징으로 하는 형광물질이 함유된 염료 감응형 태양전지가 개시되어 있다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2012-40666호에는 광전극(음극), 대전극(양극), 및 상기 전극들 사이에 전해질을 포함하는 염료감응형 태양전지에 있어서, 상기 광전극이 염료 및 형광체가 화학적 결합을 통해 순차적으로 흡착된 반도체 산화물 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지가 개시되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 염료감응형 태양전지들의 경우 FRET 효과에 의해 효율을 높이는 것이어서 염료와 형광물질이 Forster radius 내(1 내지 2nm 내외)에 가까이 존재하여야만 효과가 발휘될 수 있기 때문에 TiO<sub>2</sub>-감광제-에너지 전달물질이 모두 흡착 구조로 되어 있어야 하는 구조적 제한이 있으며, 이를 제조하기 위한 제조공정 역시 복잡해 질 수밖에 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 제773147호  
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2012-40666호

**비특허문헌**

[0008] (비특허문헌 0001) Yum, J.-H.; Hardin, B. E.; Moon, S.-J.; Baranoff, E.; Nuesch, F.;McGehee, M. D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9277 -9280.,  
 (비특허문헌 0002) Mor, G. K., Basham, J.; Paulose, M.; Kim, S.; Varghese, O. K.; Vaish, A.; Yoriya, S.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* 2010, 10, 2387-2394.,  
 (비특허문헌 0003) J.-H. Yum,B. E. Hardin,E. T. Hoke,E. Baranoff,S. M. Zakeeruddin,M. K. Nazeeruddin,T. Torres,M. D. McGehee,M. Gratzel ,Chem. Phys. Chem., 2011,12,657-661.,

(비특허문헌 0004) Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; Armstrong, P. B.; Yum, J.-H.; Comte, P.; Torres, T.; Frechet, J. M. J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; McGehee, M. D. Nat. Photonics 2009, 3, 406-411.,

(비특허문헌 0005) Driscoll, K., Fang, J.; Humphry-Baker, N.; Torres, T.; Huck, W. T. S.; Snaith, H. J.; Friend, R. H. Nano Lett. 2010, 10, 4981-4988.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 종래 FRET 효과에만 의존하던 염료감응형 태양전지의 광효율 증가를 FRET 외 다른 메카니즘에 의해서도 도모할 수 있는 에너지 전달물질을 염료감응형 태양전지의 전해질에 첨가하여 보다 간단하고 광전환 효율을 높일 수 있는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 상기 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 태양광을 투과할 수 있는 재질의 윈도우와, 상기 윈도우의 일 면상에 형성되고 광민감성 염료가 흡착된 나노 금속산화물을 포함한 광전극 및 상기 광전극과 이격되어 대면하는 상대전극을 포함하며, 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전되는 전해질을 포함한 염료감응형 태양전지에 적용되는 전해 조성물에 있어서, 상기 전해 조성물은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 에너지 전달물질을 포함한 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 전해 조성물이 액상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 금속산화물이 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 산화아연(ZnO<sub>2</sub>)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 광민감성 염료가 500~600 nm사이에 큐-밴드(Q-bands)를 가지고 있는 물질인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 광민감성 염료가 포피린(porphyrine) 염료, 스쿠알린(squaraine) 염료 또는 루테늄계 염료인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 루테늄계 염료가 N719, N3, Ru505 및 Z907로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위는 200 내지 400nm 범위이고, 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대는 400 내지 600nm 범위인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 에너지 전달물질이 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) 또는 H33342인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 에너지 전달물질은 전체 전해 조성물을 기준으로 1 내지 10mM 범위의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 에너지 전달물질로부터 광민감성 염료로의 에너지 전달이 FRET 및 RET를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 포함한 염료감응형 태양전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물 및 염료감응형 태양전지는 에너지 전달 물질(energy relay dyes, ERDs)을 전해질에 혼입하여 전해 조성물의 형태로 제조하여 사용하기 때문에 제조과정이 간단하고 종래의 염료

감응형 태양전지의 구조를 변경하거나 복잡한 제조과정을 거치지 않고도 염료감응형 태양전지의 효율을 크게 향상할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022]

- 도 1은 염료감응형 태양전지의 구조를 설명하기 위한 구조도
- 도 2는 N719의 화학구조식
- 도 3은 실시예에서 제조한 셀의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프
- 도 4는 염료감응태양전지 내에서 일어나는 형광공명에너지 전달 현상을 도식화한 그림
- 도 5(a)와 (b)는 각각 DAPI(왼쪽) 및 H33342(오른쪽)의 화학적 구조를 나타낸 것 및 그 흡광도를 N719의 흡광도와 대비하여 나타낸 스펙트럼
- 도 6은 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 광효율 증가 효과를 설명하기 위한 구조도
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지를 구성하는 DAPI, H33342, N719, TiO<sub>2</sub> 의 에너지 준위 및 전해질인 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 산화환원전위를 도시한 것
- 도 8의 A 및 B는 각각 0.02 μM 농도에서 N719의 농도를 0에서 3 μM까지 변화시키면서 DAPI and H33342의 발광도를 측정된 결과이고, C 및 D(a)는 DAPI 및 H33342의 농도 변화에 따른 광흡수율 향상도를 나타낸 것이며, (b)는 N719의 전체 흡광도 변화를 나타낸 것이고(ΔOD), (c)는 상대적 흡광도 변화를 나타낸 것(Δα/α)
- 도 9A는 N3, Ru505 및 Z907의 흡광도와 DAPI and H33342의 발광도를 대비한 광학특성 그래프이고, B 내지 D는 각각 광민감성 염료로서 N3, Ru505 및 Z907을 TiO<sub>2</sub>에 흡착시키고 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 기반 전해 조성물에 에너지 전달물질 을 첨가하거나 첨가하지 않았을 경우의 셀의 전류-전압 특성을 나타낸 것
- 도 10은 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 전해 조성물에 있어서 에너지 전달물질인 DAPI H33342의 농도를 변화시키면서 측정된 광전류-전압(J-V) 특성 그래프

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023]

이하에서 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0024]

본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물은 태양광을 투과할 수 있는 재질의 윈도우와, 상기 윈도우의 일 면상에 형성되고 광민감성 염료가 흡착된 나노 금속산화물을 포함한 광전극 및 상기 광전극과 이격되어 대면하는 상대전극을 포함하며, 상기 광전극과 상대전극 사이에 충전되는 전해질을 포함한 염료감응형 태양전지에 적용되며, 상기 전해 조성물은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 300~400 nm의 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 450~600 nm의 파장대에서 광에너지를 방출하는 단분자를 사용한 것이다. 이러한 스토크 시프트(stokes shift) 현상을 갖는 단분자를 상기 전해 조성물에 도입하였을 때, 전해질의 단분자에서 방출된 에너지는 광민감성 염료로 전이 하게 되고 이를 형광공명에너지전이[Förster resonance energy transfer(FRET)] 칭한다. 이러한 FRET현상을 이용하여 에너지 전달물질을 포함한 것을 특징으로 한다.

[0025]

염료감응형 태양전지는 고상 전해질을 사용하는 타입이나 액상 전해질을 적용하는 타입으로 나누어 질 수 있는데, 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물의 경우 양 쪽 모두 적용가능하다. 하지만 염료가 흡착이 된 이산화티타늄옥사이드 사이로 전해질이 잘 침투를 하기 위해서는 액상전해질을 적용한 염료감응형 태양전지인 것이 바람직하며, 특히 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 기반 액상 전해질이 더욱 바람직하다. 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물이 적용되는 염료감응형 태양전지의 구조는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 그 구체적 구조를 모두 잘 알고 있을 것이므로 본 명세서에서 전지 또는 전지 셀의 구조에 관한 더 이상의 상세한 설명은 하지 않기로 한다.

[0026]

본 명세서에서 '나노 금속산화물'의 용어는 1 내지 1,000 nm 범위의 단위 크기를 갖는 금속산화물을 의미하며, 그 형태는 특별히 제한되는 것은 아니다. 가령, 1 내지 1,000 nm 범위의 나노로드, 나노파티클, 나노와이어, 나노할로우 형태 등이 금속산화물이 상기 '나노 금속산화물'의 의미에 모두 포함된다. 또한, 상기 금속산화물

은 특별히 제한되는 것은 아니며 공지의 염료감응형 태양전지에 적용가능한 것을 모두 포함하며, 전자의 포집 및 이동에 방해되지 않고 유리한 것이면 족하다. 상기 금속산화물의 바람직한 예로는 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 산화아연(ZnO<sub>2</sub>)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 광민감성 염료는 특별히 제한되는 것은 아니나, 에너지 전달물질과의 관계에서 결정되는 것이 바람직하며 가시광 영역인 500~600 nm의 파장 사이에 큐밴드(Q bands)를 가지고 있는 포피린(porphyrine) 염료, 스쿠알린(squaraine) 염료 또는 루테늄계 염료인 것이 바람직하다. 특히, 상기 루테늄계 염료는 MLCT(metal to ligand charge transfer)밴드를 가지고 있기 때문에 UV파장이 약 530~610nm사이에서 높은 흡광도를 가지고 있기 때문에 광민감성 염료의 예로 더욱 바람직하다. 상기 루테늄계 염료는 N719, N3, Ru505 및 Z907로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물에 포함되는 에너지 전달물질은 상기 광민감성 염료의 흡광도가 60% 이하인 단파장 범위에서 광흡수를 하며 상기 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 특성을 가지고 있다. 에너지 전달물질의 흡광도가 광민감성 염료의 흡광도에 비해 60% 이하인 단파장범위에서 광흡수를 하고 염료의 흡광도가 60% 이상인 파장대에서 광에너지를 방출하는 특성을 가져야 에너지 효율이 높기 때문이다. 통상 광민감성 염료의 경우 가시광선 영역에서 최대흡광도를 가지기 때문에 에너지 전달물질은 청자색의 가시광 내지 자외선 영역에서 빛을 흡수하고 광민감성 염료의 흡광도가 높은 영역의 파장의 광을 방출하는 특성을 가지는 것이 광효율을 높이게 된다. 광민감성 염료가 전술한 루테늄계 염료인 경우 상기 에너지 전달물질의 바람직한 예로는 DAPI 또는 H33342을 들 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 광민감성 염료의 일예인 루테늄계 염료의 경우 MLCT(metal to ligand charge transfer)밴드를 가지고 있기 때문에 파장이 약 530~610nm사이에서 높은 흡광도를 보이는데, DAPI 또는 H33342은 350~500nm 사이의 흡수 파장대를 이루고 있고 스토크스 이동(scokes shift)에 따라 약 100nm의 파장 이후인 450~600 nm의 영역에서 형광 파장대를 방출하기 때문에 특히 바람직하나, 본 발명의 에너지 전달물질이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] DAPI 및 H33342는 형광분광학에서 DNA의 염색제로 널리 사용되는 염료로 특히 자외선 영역의 빛에 강한 흡광도를 보이는 것으로 알려져 있다. 도 5(a)와 (b)는 각각 DAPI(왼쪽) 및 H33342(오른쪽)의 화학적 구조를 나타낸 것 및 그 흡광도를 N719의 흡광도와 대비하여 나타낸 스펙트럼이다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, DAPI 및 H33342는 모두 N719의 흡광도가 60% 이하이고 단파장 영역인 300 내지 400nm 범위의 파장대의 빛에 최대 흡광도를 보이며, 반면 DAPI 및 H33342의 광에너지 방출영역은 N719의 흡광도가 60% 이상인 400 내지 600nm 범위의 파장대에서 이루어지고 있음을 알 수 있다. 또한, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 염료감응형 태양전지를 구성하는 DAPI, H33342, N719, TiO<sub>2</sub> 의 에너지 준위 및 전해질인  $I^-/I_3^-$ 의 산화환원전위를 도시한 것이다. 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 루테늄 염료와 에너지 전달물질을 동시에 적용하였을 때, 전류의 값이 향상으로 인한 전체적인 효율이 향상되는 걸 확인 할 수 있다. 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 있어서 에너지 전달물질인 DAPI 및 H33342과 광민감성 염료인 루테늄 염료는 각각의 HOMO준위와 LUMO준위를 가지고 있으며, 루테늄 염료의 경우 LUMO로 들뜬 전자는 산화옥사이드(TiO<sub>2</sub>)의 전도대(conduction band)로 전이를 할 수 있지만 에너지 전달물질의 경우 각각의 LUMO값과 산화옥사이드(TiO<sub>2</sub>)의 전도대(conduction band)값의 에너지 준위차가 크기 때문에 전자가 이동을 하기가 쉽지 않음을 알 수 있다. 이는 표1을 통해서도 알 수 있다. 루테늄 염료의 경우 전류값이 15.4 mA/cm<sup>2</sup>인 반면 에너지전달물질을 사용하였을 시, 전류값이 각각 0.11, 0.054 mA/cm<sup>2</sup>임을 확인할 수 있고 이는 전자가 원활히 전이 되지 못하고 있다는 사실을 보여준다. 이러한 결과는 광민감성 염료로 N719를 사용할 때 에너지 전달물질로서 DAPI 또는 H33342의 적합성을 보여주는 것이라 할 수 있다. 상기 에너지 전달물질로부터 광민감성 염료로의 에너지 전달은 FRET 및 RET를 통해 수행되는 것으로 보인다. 도 4는 염료감응태양전지 내에서 일어나는 형광공명에너지 전달 현상을 도식화한 그림이고, 도 5는 에너지 전달물질과 광민감성 염료의 흡광스펙트럼과(실선) 형광스펙트럼(점선)((A)DAPI 와 N719, (B) H33342 와 N719)이다. 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, N719와 DAPI 또는 H33342를 조합하는 경우 형광공명 에너지전달이 발생하는 것을 알 수 있으며, 이러한 형광공명 에너지전달효과로 인해 태양전지의 효율증대를 기대할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물에 있어서 에너지 전달물질로부터 광민감성 염료로의 에너지 전달은 FRET 뿐 아니라 RET(radiative energy transfer) 메커니즘에 의해서도 이루어진다. 도 10은 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지용 전해 조성물에 있어서 에너지 전달물질인 DAPI H33342의 농도를 변화시키면서 측정한 광전류-전압(J-V) 특성 그래프이다. 상기 에너지 전달물질은 전체 전해 조성물을 기준으로 1 내지 10mM 범위의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 실험적 결과값을 토대로 약 5 mM의 에너지 전달물질을 적용하였을

때, 전류값의 향상으로 인한 전체적인 효율이 향상되는 걸 확인할 수 있다. 이는 에너지 전달 물질과 루테튬 염료 사이에서 FRET와 RET효과가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 상기 에너지 전달물질의 농도가 전체 전해 조성물을 기준으로 1 mM 미만이면 에너지 전달효과가 미미하고, 반면 10 mM을 초과하는 경우에도 태양전지의 전체 광전환 효율이 저하되기 때문이다.

[0031] 이러한 본 발명의 염료감응형 태양전지용 전해 조성물을 적용하는 경우 종래의 염료감응형 태양전지의 구조를 변경하거나 FRET효과를 위하여 별도의 에너지 전달물질을 전극에 흡착시키는 등의 별도의 노력을 하지 않고 단순히 본 발명의 전해 조성물을 태양전지 셀에 충전하는 것만으로도 광전환 효율을 10 내지 20% 상승시킬 수 있다.

[0032] 이하에서 본 발명의 구체적 태양인 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0033] 제조예(전극 및 셀(cell) 제조)

[0034] 셀은 하기와 같은 과정을 거쳐 제작되었다.

[0035] 유리판에 TiO<sub>2</sub> 코팅

[0036] - 유리판의 전기가 통하는 면을 위로 올라오게 놓는다.

[0037] - TiO<sub>2</sub>를 바르고 싶은 부분을 제외하고 테이프를 붙여서 가린다.

[0038] - 유리판 위에 전체적으로 TiO<sub>2</sub>를 바른 후 테이프를 떼어낸다.

[0039] - Furnace에서 건조 (500 C, 2시간)후 dye에 담근다.

[0040] 백금코팅

[0041] - H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>를 FTO면 위에 고루 퍼지게 한 다음 공기 중에서 건조.

[0042] - 충분히 건조 후 heat gun으로 백금 외의 다른 물질을 날림 (400C, 30분)

[0043] Sealing

[0044] - 유리판에 감광제를 흡착시킨 판과 surlyn tape를 붙인다.

[0045] - Furnace에서 (150C, 15분)가열하면 판이 서로 붙는다.

[0046] 실시예(전해 조성물 제조)

[0047] 본 실시예의 전해 조성물은 하기와 같이 제조되었다

[0048] 0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII, Solaronix SA), 0.1 M lithium iodide (LiI), 0.1 M iodine (I<sub>2</sub>), and 0.5M 4-*tert*-butylpyridine (*t*BP)을 3-methoxypropionitrile (MPN)에 녹여 액체전해질 제조하였다. 제조된 액체 전해질에 다음과 같은 에너지 전달 물질을 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI), 2'-(4-ethoxyphenyl)-5-(4-methyl-1-piperazinyl)-2,5'-bi-1H-benzimidazole tri-hydrochloride (H33342) 각각의 농도에 맞추어서 도입을 해주었다.

[0049] 실시예 및 비교예(염료감응형 태양전지의 물성 측정)

[0050] 상기 제조예에서 제조한 셀의 전극에 광민감성 염료 또는 에너지 전달물질을 각각 흡착시키거나 광민감성 염료를 전극에 흡착시킨 후 위 실시예에서 제조한 전해 조성물을 커 감광제 별로 기준셀을 제작한 후 셀 별로 전해 조성물을 첨가하여 제작하였다. 셀 종류별로 3개 이상 제작한 후 여러 가지 전기화학적 특성 및 효율을 측정하였다. 측정은 한 개의 셀에 대해서도 효율을 여러 번 측정한 후 평균을 재었다.

[0051] 또한, 비교를 위하여 상기 에너지 전달물질을 N719/TiO<sub>2</sub> 전극에 흡착을 한 후 FRET효과만 나타나도록 하여 동일한 측정을 수행하였다. 이렇게 에너지 전달물질을 전극에 흡착시킨 경우를 타입 B로 명명하였다.

[0052] 또한, 본 발명의 실시예 및 제조예에 적용된 물질 또는 이를 통해 제조된 전해 조성물이나 각 셀의 특성은 아래

의 장치 및 방법을 사용하여 측정하였다.

- [0053] -UV-Vis 흡광도 등의 측정: spectrophotometer(Perkin Elmer, Lambda 35, USA) 및 spectrofluorometer(Horiba, Flouorolog-3, USA).
- [0054] - 전기화학적 특성: potentiostat (CHI 430A, CH Instruments Inc., USA)
- [0055] -태양광 시뮬레이션 및 광전환효율 측정: A solar simulator equipped with a 200W Xenon lamp (McScience, Polaronix<sup>®</sup> K201) 사용. current density-voltage (*J-V*) 측정시 photovoltaic power meter (McScience, Polaronix<sup>®</sup> K101 LAB20).
- [0056] -Incident-photon-to-current conversion efficiency (IPCE): IPCE measurement system (McScience, Polaronix<sup>®</sup> K3100) with 300W xenon light source
- [0057] 하기 표 1 및 도 3에 상기와 같이 제조된 셀의 전기화학적 특성을 정리하였다.

**표 1**

Cells Types	Cells	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$k_{T/E}$
	N719/TiO <sub>2</sub>	15.40	699	70.31	7.6	14.0
	DAPI/TiO <sub>2</sub>	0.11	356	46.59	0.08	
	H33342/TiO <sub>2</sub>	0.054	364	49.43	0.04	
	N3/TiO <sub>2</sub>	10.73	678	72.57	5.3	
	Ru505/TiO <sub>2</sub>	4.93	617	74.69	2.3	
	Ru505/TiO <sub>2</sub>	4.15	619	64.56	1.7	
	Z907/TiO <sub>2</sub>					
Type A	DAPI N719/TiO <sub>2</sub>	16.30	723	71.13	8.4	9.6
	H33342 N719/TiO <sub>2</sub>	16.26	716	70.16	8.2	10.4
	DAPI N3/TiO <sub>2</sub>	11.44	695	71.66	5.5	
	H33342 N3/TiO <sub>2</sub>	11.32	707	68.80	5.7	
	DAPI Ru505/TiO <sub>2</sub>	5.44	633	77.49	2.7	
	DAPI Ru505/TiO <sub>2</sub>	5.54	662	76.04	2.8	
	H33342 Ru505/TiO <sub>2</sub>	5.09	630	68.21	2.2	
	DAPI Z907/TiO <sub>2</sub>	4.46	650	65.02	1.9	
Type B	H33342 Z907/TiO <sub>2</sub>					
	DAPI-N719/TiO <sub>2</sub>	16.25	720	70.43	8.3	
	H33342-N719/TiO <sub>2</sub>	16.31	732	68.15	8.1	

[0059] 상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 염료조성물은 종래의 염료에 비해 광전환 효율이 약 10 내지 20% 이상 향상됨을 알 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 전술한 효과가 FRET효과에 의한 것인지를 검증해 보았다. 전술한 바와 같이, FERT(Forster resonance energy transfer,)효과는 광민감성 염료와 에너지 전달물질이 Forster 반경 내에 근접해야 효과가 발생한다. 본 발명의 실시예에 사용된 광민감성 염료의 예인 N719와 에너지 전달물질의 예인 DAPI 및 H33342의 Forster 반경은 Wang(왕(Wang etc.))등의 논문에 제시된 바와 같이, 아래의 식으로부터 구해진다(참조:Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 808-809.).

[0061] 
$$R_0^6 = 8.79 \times 10^{-25} \left\{ Q_d \kappa^2 n^{-4} J \right\} \quad (\text{cm}^6)$$

[0062] 상기 식에서 J는 spectral overlap이고,  $Q_d$ , orientation factor for the dipole moment ( $k^2$ ) = 2/3이며, n은 refractive index(=1.5)이다. 이러한 계산은 참고문헌(Yum, J.-H.; Hardin, B. E.; Moon, S.-J.; Baranoff, E.; Nuesch, F.;McGehee, M. D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9277-9280.)에 의해 계산되었다. 상기 식을 이용하여 계산한 결과 N719/DAPI 및 N719/H33342의 Forster 반경은 각각 2.14 및 1.93 nm이었다. 하기 표 2는 에너지 전달물질로 사용된 DAPI H33342 및 광민감성 염료로 사용된 N719의 광학 파라미터, 에너지 갭( $E_g$ )과 밴드 포지션(energy band position), 쿼텀일드(quantum yield ( $Q_d$ )), 스펙트럴 오버랩 인테그랄(spectral overlap integral (J)) 및 포스터 반경(Forsters radius ( $R_0$ ))을 측정하거나 계산된 값들을 정리한 것이다.

표 2

[0063]

Dye / ERDs	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$Q_d$	J ( $M^{-1} \text{cm}^3$ )	$R_0$ (nm)
N719	380, 517	-	14.0x10 <sup>3</sup> <sup>[b]</sup>	1.80 <sup>[a]</sup> , 1.97 <sup>[b]</sup> , 1.60 <sup>[b]</sup>	-5.61	-3.81	-	-	-
DAPI	348	457	2.8x10 <sup>5</sup>	2.27 <sup>[a]</sup>	-5.69	-3.42	0.69 <sup>[a]</sup>	1.22x10 <sup>-15</sup>	2.14
H33342	340	460	2.0x10 <sup>5</sup>	3.23 <sup>[a]</sup>	-6.04	-2.81	0.63 <sup>[a]</sup>	7.37x10 <sup>-16</sup>	1.93

[0064]

(상기 표 중 a는 실측치이고, b는 문헌을 통해 보고된 값)

[0065]

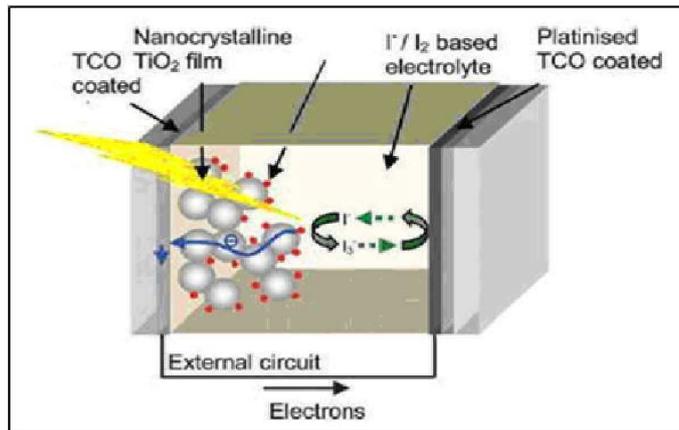
표 2에서 보는 바와 같이 에너지 전달 물질의  $Q_d$ 값은 각각 0.69와 0.63으로, 에너지 전달 물질의 형광값이 높음을 알 수 있고, 에너지 전달 물질의 많은 양의 에너지가 루테늄 염료로 전이 될 수 있음을 알 수 있다. J값은 에너지 전달 물질의 형광과 루테늄 염료의 빛 흡수량의 오버랩량을 측정된 값으로 각각  $1.22 \times 10^{-15}$ 과  $7.37 \times 10^{-16} M^{-1} \text{cm}^3$ 으로 많은 부분이 오버랩 되어 있음을 알 수 있고 그에 대한 데이터는 J-V값으로 확인을 하였다.  $R_0$  값은 루테늄 염료와 에너지 전달 물질의 거리를 측정된 결과로써 각각 2.14와 1.93 nm로 측정하였다. 이는 에너지 전달 물질의 에너지가 루테늄 염료에 충분히 전이 될 수 있는 거리임을 알 수 있다. 위와 같은 실험적 결과로 전류값이 에너지 전달 물질이 없을 때보다 향상 되었고 그에 따른 전체적인 효율이 증가를 하였음을 알 수 있다.

[0066]

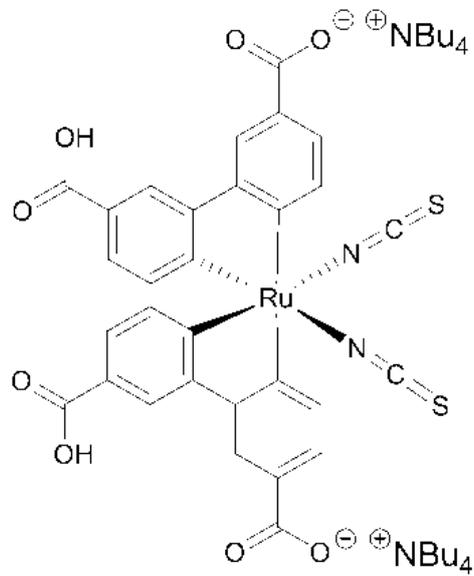
앞에서 설명된 본 발명의 일 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

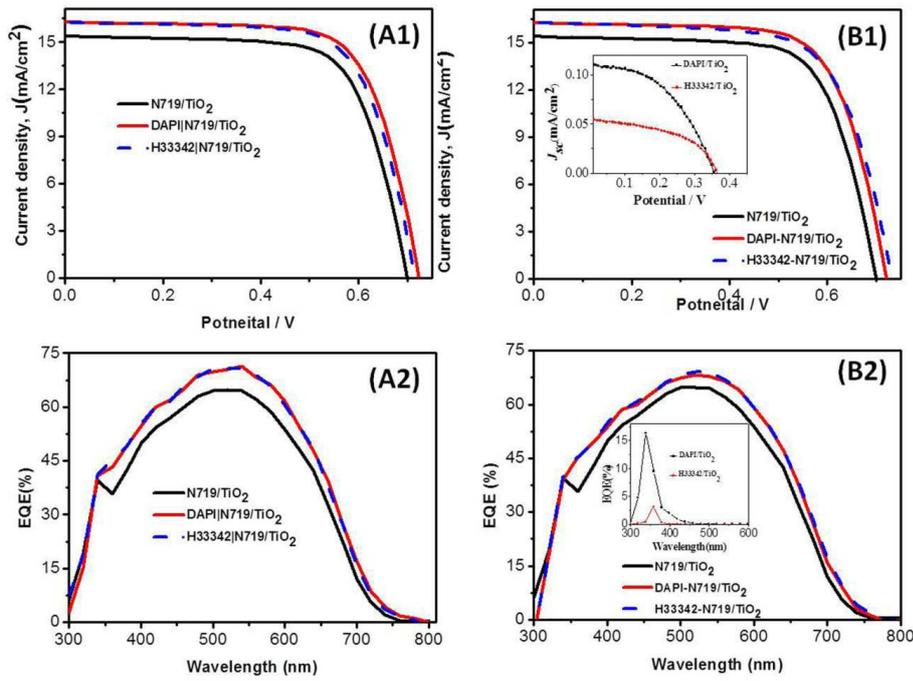
도면1



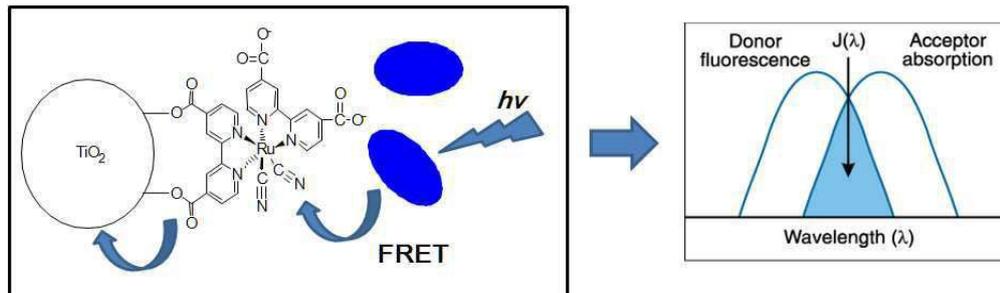
도면2



도면3

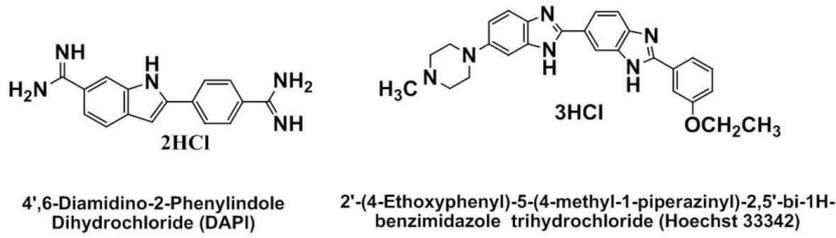


도면4

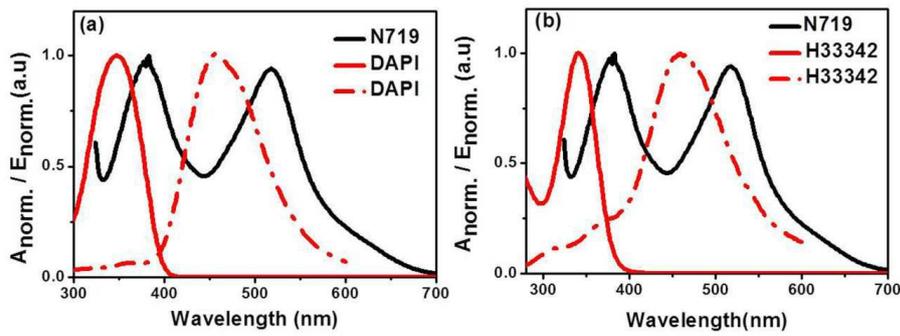


도면5

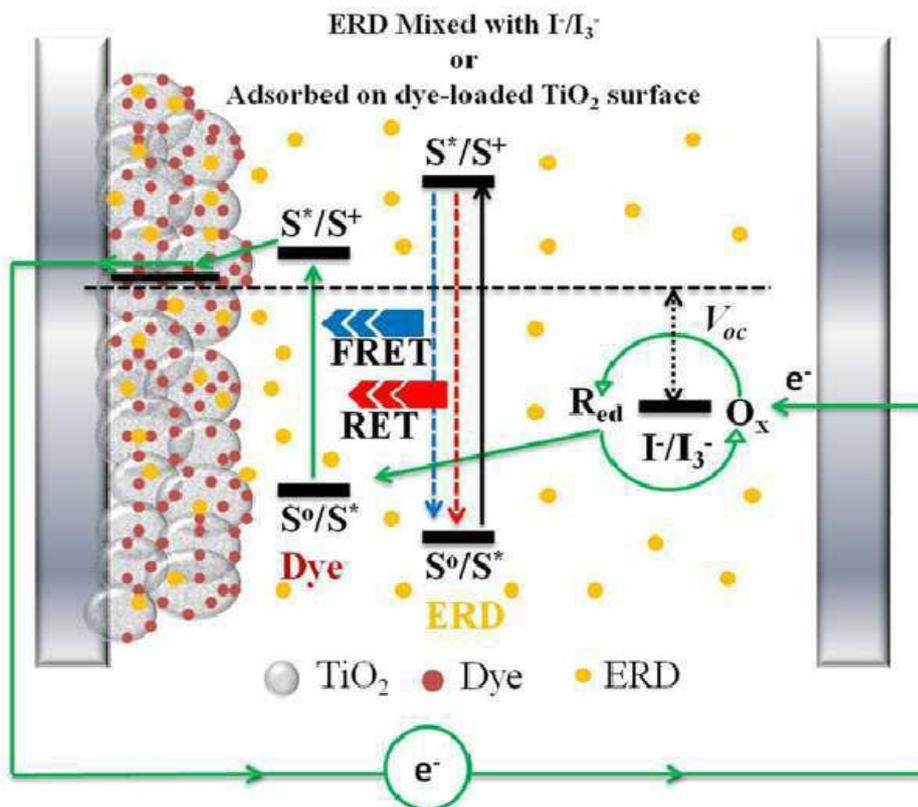
(A)



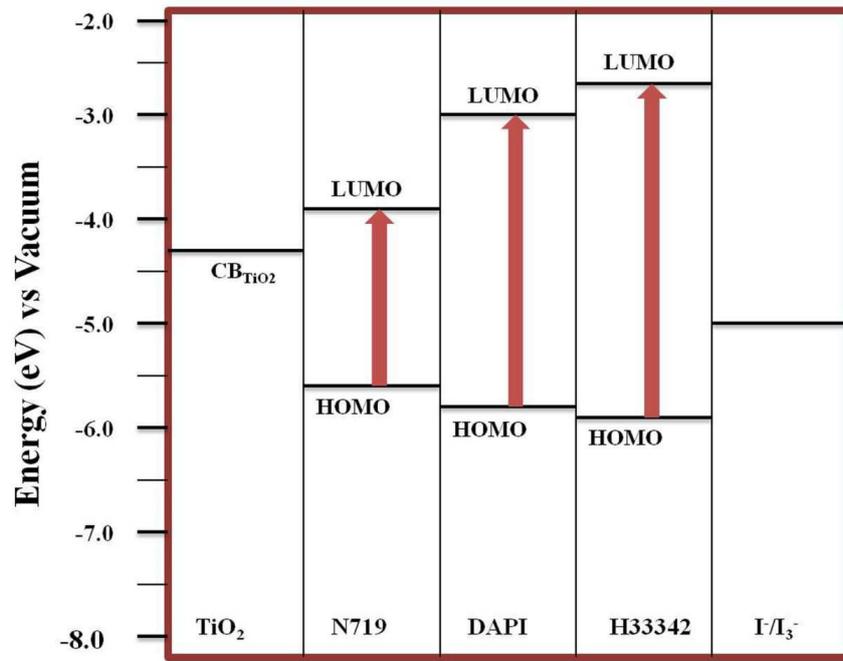
(B)



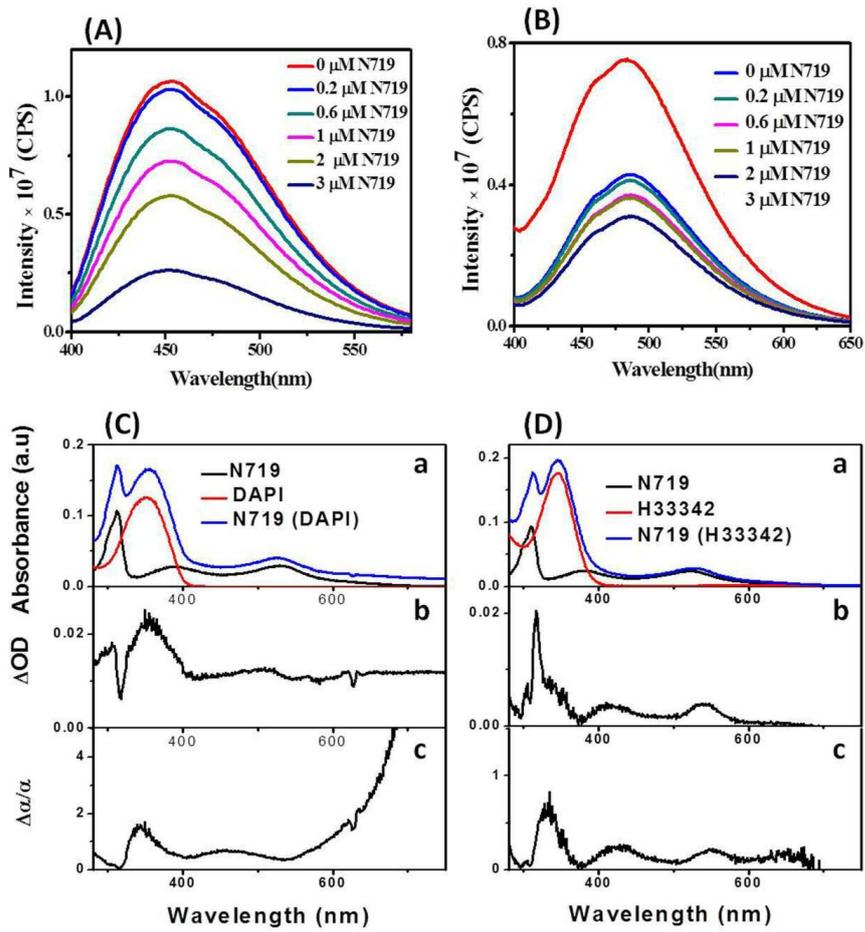
도면6



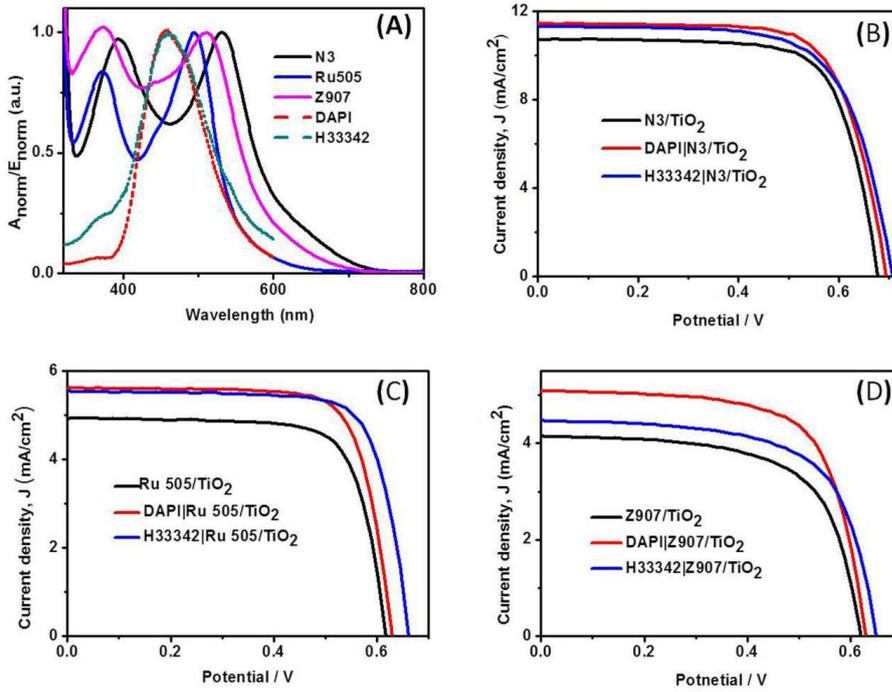
도면7



도면8



도면9



도면10

