

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-171812

(P2008-171812A)

(43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-338110 (P2007-338110)	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社 SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-742 (KR)
(22) 出願日	平成19年12月27日(2007.12.27)	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2007-0001365	(72) 発明者	孫 炳 熙 大韓民国449-712京畿道龍仁市器興 区農書洞山14-1 三星綜合技術院
(32) 優先日	平成19年1月5日(2007.1.5)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

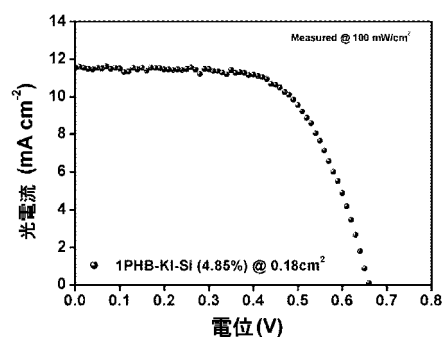
(54) 【発明の名称】 イオン結合したオリゴマー複合体を用いる染料感応太陽電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 2種のオリゴマーが混合されて塩を生成する、イオン結合で連結されたオリゴマー複合体を含有する電解質を含むことにより、機械的物性に優れるうえ、製造工程上の便宜を図り、エネルギー変換効率が高い染料感応太陽電池、およびその製造方法の提供。

【解決手段】 光電極、対向電極、および前記対向電極と前記対向電極との間に電解質層を含む染料感応太陽電池において、前記電解質層は、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアール基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとがイオン結合で連結されたオリゴマー複合体、および酸化-還元カップルを含有する電解質から構成されることを特徴とする、染料感応太陽電池を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

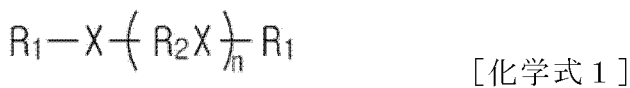
【請求項 1】

光電極、対向電極、および前記光電極と前記対向電極との間に電解質層を含む染料感応太陽電池において、前記電解質層は、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとがイオン結合によって連結されたオリゴマー複合体、および酸化 - 還元カップル (redox couple) を含有する電解質から構成されてなることを特徴とする、染料感応太陽電池。

【請求項 2】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式 1 で表わされる物質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の染料感応太陽電池。

【化 1】

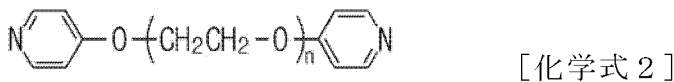


(ただし、式中、 R_1 は窒素ヘテロ原子を含む置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基、または置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアルアルキル基であり、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、 X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【請求項 3】

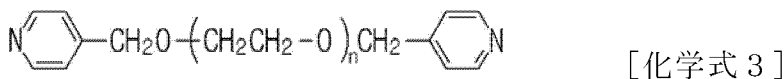
前記化学式 1 で表わされる塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式 2 ~ 5 で表わされるオリゴマーからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 2 に記載の染料感応太陽電池。

【化 2】



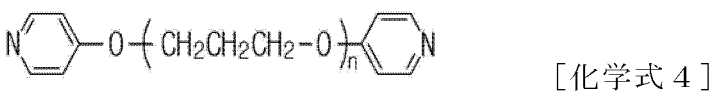
(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【化 3】



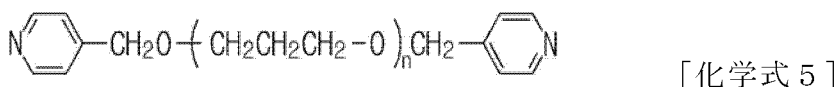
(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【化 4】



(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【化 5】



(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【請求項 4】

前記分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 6 で表わされる物質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の染料感応太陽電池。

10

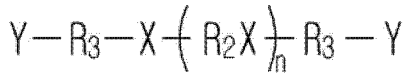
20

30

40

50

【化 6】



[化学式 6]

(ただし、式中、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、

R_3 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のヘテロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のヘテロアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールエステル基、および置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールエステル基からなる群より選ばれ、

X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、

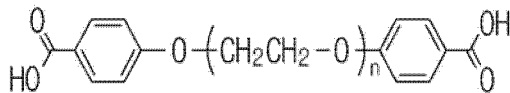
Y はカルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれ、

n は 13 ~ 14 の整数である。)

【請求項 5】

前記化学式 6 で表わされる酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 7 ~ 9 で表わされるオリゴマーからなる群より選ばれ、請求項 4 に記載の染料感応太陽電池。

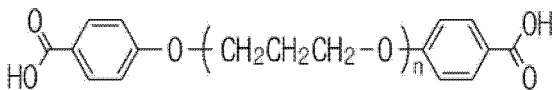
【化 7】



[化学式 7]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

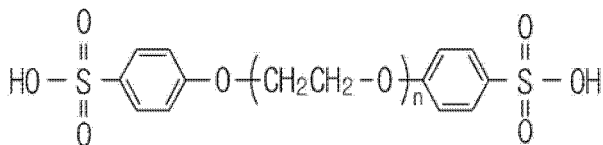
【化 8】



[化学式 8]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

【化 9】



[化学式 9]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

【請求項 6】

前記電解質層は、酸性作用基を有するオリゴマーと塩基性作用基を有するオリゴマーを、酸性作用基と塩基性作用基のモル比を基準として 1 : 1 ~ 1 : 20 の割合で含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の染料感応太陽電池。

【請求項 7】

前記酸性作用基と前記塩基性作用基のモル比は 1 : 1 であることを特徴とする、請求項 6 に記載の染料感応太陽電池。

【請求項 8】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、慣性半径が 6 ~

10

20

30

40

50

50 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の染料感応太陽電池。

【請求項 9】

前記酸化 - 還元カップルは、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、または臭化カリウムの金属塩、およびヨウ化イミダゾリウム塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の染料感応太陽電池。

【請求項 10】

光電極、対向電力、および前記光電極と前記対向電極との間に電解質層を含む染料感応太陽電池を製造する方法であって、

前記方法は、

分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとを、酸性作用基と塩基性作用基のモル比を基準として 1 : 1 ~ 1 : 20 の割合で混合することにより、均一な溶液を製造する段階と、

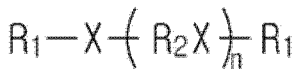
前記製造された溶液に酸化 - 還元カップルを添加して電解質を製造する段階と、

前記製造された電解質を前記光電極と前記対向電極との間に注入して反応させる段階とを含むことを特徴とする、染料感応太陽電池の製造方法。

【請求項 11】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式 1 で表わされる物質であることを特徴とする、請求項 10 に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

【化 10】



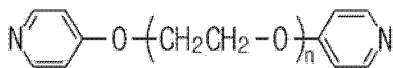
[化学式 1]

(ただし、式中、 R_1 は窒素ヘテロ原子を含む置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基、または置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリアルアルキル基であり、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、 X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【請求項 12】

前記化学式 1 で表わされる塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式 2 ~ 5 で表わされるオリゴマーからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 11 に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

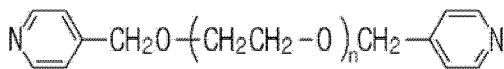
【化 11】



[化学式 2]

(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

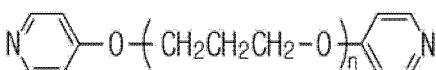
【化 12】



[化学式 3]

(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【化 13】



[化学式 4]

(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

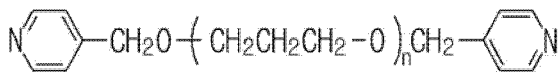
10

20

30

40

【化 1 4】



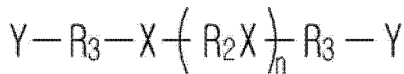
[化学式 5]

(ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。)

【請求項 1 3】

前記分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 6 で表わされる物質であることを特徴とする、請求項 10 に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

【化 1 5】



[化学式 6]

(ただし、式中、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、

R_3 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のヘテロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアルアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のヘテロアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルエステル基、および置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアルエステル基からなる群より選ばれ、

X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、

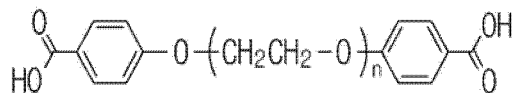
Y はカルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれ、

n は 13 ~ 14 の整数である。)

【請求項 1 4】

前記化学式 6 で表わされる酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 7 ~ 9 で表わされるオリゴマーからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 13 に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

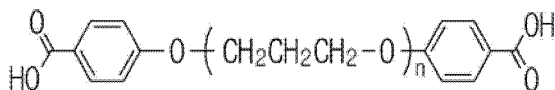
【化 1 6】



[化学式 7]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

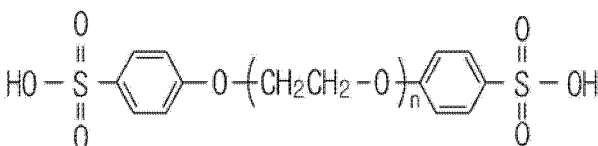
【化 1 7】



[化学式 8]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

【化 1 8】



[化学式 9]

(ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。)

【請求項 1 5】

前記酸性作用基と前記塩基性作用基のモル比は 1 : 1 であることを特徴とする、請求項

10

20

30

40

50

10に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

【請求項16】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアール基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、慣性半径が6～50であることを特徴とする、請求項10に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

【請求項17】

前記酸化-還元カップルは、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、または臭化カリウムの金属塩、およびヨウ化イミダゾリウム塩であることを特徴とする、請求項10に記載の染料感応太陽電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン結合したオリゴマー複合体を用いる染料感応太陽電池およびその製造方法に係り、より詳しくは、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアール基を塩基性作用基として有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとが混合されて塩を生成する、イオン結合で連結されたオリゴマー複合体(oligomer complexes)を用いることにより、機械的物性に優れながらも製造工程上の便宜を提供する電解質を含む、エネルギー変換効率が高い染料感応太陽電池、およびその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子としての太陽電池は、他のエネルギー源とは異なり、無限で環境親和的なので、その重要性が増している。特に、携帯用コンピュータ、携帯電話、個人携帯端末機などの各種携帯用情報機器に搭載すると、太陽光のみで充電が可能であると期待されている。

【0003】

従来から、太陽電池としては単結晶または多結晶のシリコン太陽電池が多用されてきた。ところが、シリコン太陽電池は、製造時の大型高価装備の使用および高い原料コストのため製造コストが高く、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する変換効率の改良にも限界があって、新しい代案が模索されている。

30

【0004】

シリコン太陽電池の代案として、安価で製造することが可能な有機材料を用いる太陽電池についての関心が集中しているが、特に製造コストが非常に低い染料感応型太陽電池が多く注目を浴びている。染料感応型太陽電池は、染料粒子が吸着した金属酸化物ナノ粒子からなる光電極、対向電極、および両電極間の空間に充填された酸化還元用電解質を含んで構成される光電気化学的太陽電池である。光電極は、伝導性透明基板と、金属酸化物および染料を含む金属酸化物層とから構成される。

【0005】

太陽電池に太陽光が入射すると、光子はまず染料によって吸収される。染料は太陽光の吸収によって励起状態になり、これにより電子は金属酸化物の伝導帯へ移動し、正孔は電解質層へ移動する。電子は、電極へ移動して外部回路に流れ込んで電気エネルギーを伝達し、エネルギーを伝達しただけの低いエネルギー状態になって対向電極へ移動する。

40

【0006】

従来の液体電解質を用いた一般的な染料感応型太陽電池は、高いエネルギー変換効率を示すが、電解液の漏水と溶媒の蒸発による特性の低下、低温での塩の検出など安定性の問題、および非環境親和的な有機溶媒の使用による問題などがある。これは、商業化の進展に伴う大きい問題点として認識されている。このような電解液の漏洩を防止することができるように多様な研究が行われており、特に太陽電池の安定性と耐久性を向上させることが

50

可能な固体電解質を用いた染料感応型太陽電池の開発が行われている。

【0007】

液状電解質の上述した問題点に対応して、ポリマーに電解液を染み込ませるゲル型電解質も提案されているが、ゲル型電解質は、電解質の粘度が高く、特にゲル型電解質の架橋点がポリマー間の弱い相互作用によってゲルを形成しており、加熱によって液状化し易いという問題がある。

【0008】

例えば沸騰点の高いN-メチル-2-ピロリドンまたは3-メトキシプロピオニトリルなどの溶媒に溶解されたポリ(フッ化ビニレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)を含んだ染料感応太陽電池が提案されたが、このように製造された高分子電解質は、常温で液体電解質と類似の高イオン伝導度を示すが、機械的物性に劣り、これにより太陽電池の製造工程を難しくし、保液性に劣るという欠点を持つ(非特許文献1)。

10

【0009】

固体電解質を用いる太陽電池の場合には、製造された電解質溶液における溶媒による効率低下の欠点を補完するために溶媒を除去し、固体相で正孔伝導体物質を用いて、光電極に入り込んだ電子を容易に還元して染料を再び酸化させることにより、電流が流れるように構成する。

【非特許文献1】M. G. Kang et al., ECS, 151, E257, 2004

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このような固体電解質を用いた染料感応型太陽電池は、イオン伝導度の高い高分子電解質を開発することと、電子再結合現象を防止または抑制して太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることが鍵である。よって、そのような太陽電池の開発に対する要求は持続されている。

【0011】

そこで、本発明は、上述した技術的要求に応えるためのもので、その目的とするところは、2種のオリゴマーが混合されて塩を生成する、イオン結合で連結されたオリゴマー複合体を含有する電解質を含むことにより、機械的物性に優れるうえ、製造工程上の便宜を図り、エネルギー変換効率が高い染料感応太陽電池を提供することにある。

30

【0012】

本発明の他の目的は、前記染料感応太陽電池の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために、本発明のある観点によれば、光電極、対向電極、および前記対向電極と前記対向電極との間に電解質層を含む染料感応太陽電池において、前記電解質層は、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとがイオン結合で連結されたオリゴマー複合体、および酸化-還元カップル(redox couple)を含有する電解質から構成されることを特徴とする、染料感応太陽電池を提供する。

40

【0014】

また、本発明の他の様相は、前記染料感応太陽電池の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0015】

上述したように、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリアル基を塩基性作用基として有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸、リン酸、およびスルホン酸からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとが混合されて塩を生成する、イオン結合で連結されたオリゴマー複合体を含む電解質を用いた本発明

50

の具現例によれば、機械的物性に優れるうえ、製造工程上の便宜を図り、エネルギー変換効率が高い染料感応太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の具現例について詳細に説明する。

【0017】

本発明の一具現例は、光電極 (photo electrode)、対向電極 (counter electrode)、および前記光電極と前記対向電極間の電解質を含む染料感応太陽電池において、前記電解質層は、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとがイオン結合で連結されたオリゴマー複合体 (oligomer complexes)、および酸化-還元カップルまたは酸化-還元対 (redox couple) を含有する電解質から構成されることを特徴とする、染料感応太陽電池を提供する。

10

【0018】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとが混合されて電解質を構成する、イオン結合したオリゴマー複合体は、粘度が低い2種類のオリゴマーを用いて反応させると、イオン結合が可能な有機塩を生成し、続けて連続反応させると、初期には液状のオリゴマーが固体高分子に変わり、染料感応太陽電池に使用できる固体電解質を形成する。

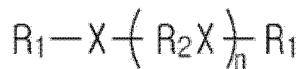
20

【0019】

具体的には、前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式1で表わされるが、必ずしもこれに限定されるのではない。

【0020】

【化1】



[化学式1]

30

【0021】

ただし、式中、 R_1 は窒素ヘテロ原子を含む置換もしくは非置換の炭素数5～30のヘテロアリアル基、または置換もしくは非置換の炭素数5～30のヘテロアリアルアルキル基であり、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数1～5のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数1～5のヘテロアルキレン基であり、 X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、 n は3～14の整数である。

【0022】

前記塩基性作用基である、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基は、ヘテロ原子として窒素を含み、環原子数5～30の芳香族環系を意味する。

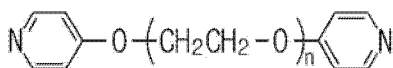
40

【0023】

さらに具体的には、前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基を塩基性作用基として有するオリゴマーは、化学式2～5で表わされるが、必ずしもこれに限定されるのではない。

【0024】

【化2】



[化学式2]

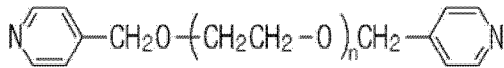
50

【 0 0 2 5 】

ただし、式中、n は 3 ~ 1 4 の整数である。

【 0 0 2 6 】

【化 3】



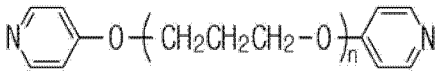
[化学式 3]

【 0 0 2 7 】

ただし、式中、n は 3 ~ 1 4 の整数である。

【 0 0 2 8 】

【化 4】



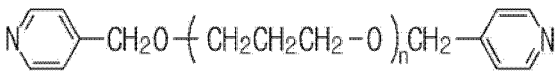
[化学式 4]

【 0 0 2 9 】

ただし、式中、n は 3 ~ 1 4 の整数である。

【 0 0 3 0 】

【化 5】



[化学式 5]

【 0 0 3 1 】

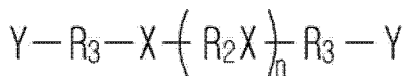
ただし、式中、n は 3 ~ 1 4 の整数である。

【 0 0 3 2 】

また、具体的には、前記分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 6 で表わされ、さらに具体的には化学式 7 ~ 9 で表わされ得る。しかし、必ずしもこれに限定されるのではない。

【 0 0 3 3 】

【化 6】



[化学式 6]

【 0 0 3 4 】

ただし、式中、R₂ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、

R₃ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のヘテロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のヘテロアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールエステル基、および置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールエステル基からなる群より選ばれ、

X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、

Y はカルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれ、

n は 1 3 ~ 1 4 の整数である。

【 0 0 3 5 】

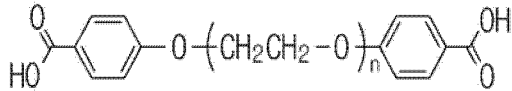
10

20

30

40

【化 7】



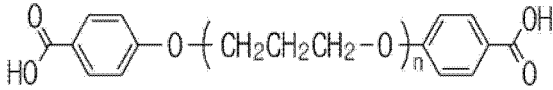
[化学式 7]

【0036】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0037】

【化 8】



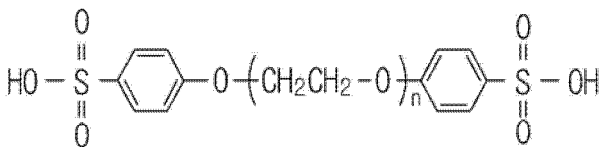
[化学式 8]

【0038】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0039】

【化 9】



[化学式 9]

【0040】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0041】

一方、前記化学式において、置換基であるアルキレン基の具体的な例としては、直鎖状または分岐鎖状であって、メチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、*sec*-ブチレン、*tert*-ブチレン、ペンチレン、*iso*-ペンチレン、ヘキシレンなどを挙げることができ、前記アルキレン基に含まれている少なくとも一つの水素原子は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アミジノ基、ヒドラジン基、またはカルボキシル基で置換できる。

【0042】

前記ヘテロアルキレン基は、前記アルキレン基の主鎖中の炭素原子のうち少なくとも一つ、好ましくは 1 ~ 5 個の炭素原子が O、S、N、P などのヘテロ原子で置換されたものを意味する。

【0043】

前記アリーレン基は、少なくとも一つの芳香族環を有する芳香族炭素環式系を意味し、前記環は、ペンダント方法によって共に付着或いは融合 (*fused*) できる。アリーレン基の具体的な例としては、フェニレン、ナフチレン、テトラヒドロナフチレンなどの芳香族基を挙げることができ、前記アリーレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

【0044】

前記アリールアルキレン基は、上記の定義通りのアリーレン基において、水素原子中の一部が低級アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなどのラジカルで置換されたものを意味する。例えばベンジレン、フェニルエチレンなどがある。前記アリールアルキレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

【0045】

前記ヘテロアリール基は、N、O、P または S の中から選ばれた 1、2 または 3 つのヘテロ原子を含み、残りの環原子が C の環原子数 5 ~ 30 の芳香族環系を意味し、前記環は、ペンダント方法で共に付着または融合できる。そして、前記ヘテロアリール基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

前記ヘテロアリアルアルキル基は、ヘテロアリアル基の水素原子の一部が低級アルキル基で置換されたものを意味し、ヘテロアリアルアルキル基中のヘテロアリアルに対する定義は、上述した通りである。前記ヘテロアリアルアルキル基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

【 0 0 4 7 】

前記ヘテロアリーレン基は、N、O、PまたはSの中から選ばれた1、2または3つのヘテロ原子を含み、残りの環原子がCの環原子数5～30の芳香族環系を意味し、前記環らは、ペンダント方法で共に付着または融合できる。そして、前記ヘテロアリーレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

10

【 0 0 4 8 】

前記ヘテロアリアルアルキレン基は、ヘテロアリーレン基の水素原子の一部が低級アルキル基で置換されたものを意味し、ヘテロアリアルアルキレン基中のヘテロアリーレンに対する定義は、上述した通りである。前記ヘテロアリアルアルキレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

【 0 0 4 9 】

前記シクロアルキレン基は、炭素原子数5～30の1価の単環式系を意味する。前記シクロアルキレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

20

【 0 0 5 0 】

前記ヘテロシクロアルキレン基は、N、O、PまたはSの中から選ばれた1、2または3つのヘテロ原子を含み、残りの環原子がCの環原子数5～30の1価の単環式系を意味する。前記シクロアルキレン基中の少なくとも一つの水素原子は、前記アルキレン基の場合と同様の置換基で置換可能である。

【 0 0 5 1 】

前記アルキルエステル基はアルキル基とエステル基とが結合している作用基を意味し、前記アルキル基は上記の定義の通りである。

【 0 0 5 2 】

前記ヘテロアルキルエステル基はヘテロアルキル基とエステル基とが結合している作用基を意味し、前記ヘテロアルキル基は上記の定義の通りである。

30

【 0 0 5 3 】

前記アリアルエステル基はアリアル基とエステル基とが結合している作用基を意味し、前記アリアル基は上記の定義の通りである。

【 0 0 5 4 】

前記ヘテロアリアルエステル基はヘテロアリアル基とエステル基とが結合している作用基を意味し、前記ヘテロアリアル基は上記の定義の通りである。

【 0 0 5 5 】

前記電解質は、分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとを混合して製造することができ、混合された溶液に酸化・還元カップルをさらに加えて電解質を製造する。前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとは、酸性作用基と塩基性作用基のモル比を基準として1：1～1：20の割合で混合することが好ましく、より好ましくは1：1に近接した割合で混合することがよい。

40

【 0 0 5 6 】

前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5～30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、および

50

スルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、慣性半径が 6 ~ 50 であることが好ましい。

【0057】

前記において、慣性半径 (Radius of gyration, R_g) は、オリゴマー電解質のコイルサイズを明示するもので、数式 1 で表わされる。数式 1 において、定数 A は各物質の実験定数値であって、分子の種類に応じて固有の値を使用することができる。

【0058】

【数 1】

$$R_g (\text{\AA}) = A\sqrt{Mw} \quad [\text{数式 1}]$$

10

【0059】

ただし、式中、 Mw はオリゴマーの分子量 (Molecular weight) を意味する。

【0060】

本発明で使用可能な前記慣性半径が 6 ~ 50 のオリゴマーは、ポリプロピレングリコール (polypropylene glycol)、ポリエチレングリコール (polyethyleneglycol)、およびポリエチレングリコールジメチルエーテル (polyethyleneglycol dimethylether) からなる群より選ばれるが、これに限定されるものではない。

20

【0061】

前記オリゴマーの慣性半径が 6 ~ 50 の範囲内であれば、慣性半径が小さいため、液体電解質を用いた太陽電池の製造工程における電解質の注入工程を可能にして太陽電池の製造工程上の便利さを提供することができる。

【0062】

前記酸化 - 還元カップル (redox couple) は、電解質における酸化 - 還元反応を誘導する作用体である。酸化 - 還元カップルは、ヨウ素イオンまたは臭素イオンなどのハロゲン族陰イオン、および相対金属陽イオンから構成されているが、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、または臭化カリウムの金属塩、およびヨウ化イミダゾリウム塩を使用することができる。前記酸化 - 還元カップルは、これに制限されるものではないが、例えば DMP II (1, 1-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide)、HM II (1-methyl-3-hexyl imidazolium iodide)、EM II (1-ethyl-3-methyl imidazolium iodide)、MB II (1-methyl-3-butyl imidazolium iodide)、Li I (lithium iodide)、および KI (potassium iodide) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を使用することができ、前記物質全てを添加することもできる。前記酸化 - 還元カップルは、前記対向電極から伝達された電子によって酸化 - 還元反応を行い、その電子を基底状態の有機染料へ伝達することにより、続けて電流が発生するようにする。

30

40

【0063】

また、本発明に係る染料感応太陽電池は、ピリジン基などの塩基性作用基を含んで太陽電池のエネルギー変換効率を増加させるのに効果的である。これは、周知の如く、カルボキシル基が含まれる低分子物の使用は太陽電池における電子再結合現象を防止または抑制する方法に該当し、4-tert-ブチルピリジンは電解質中にある、電子再結合をよく行うヨウ素と反応して塩を生成することにより、電子再結合速度を減らし、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるためである (H. Kusama et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 80, 167)。

【0064】

50

前記電解質は、シリカナノ粒子をさらに含むことができる。前記シリカナノ粒子は、電解質を安定化させて固体化速度を増加させる。

【0065】

このような本発明の具現例に係る電解質層を備えた染料感応太陽電池は、光電極、電解質層、および対向電極を備える。

【0066】

前記光電極は、基板上に伝導性物質がコートされた透明電極と、染料が吸着された金属酸化物からなる金属酸化物層とを含んでいる。本発明の光電極では、基板上に伝導性物質がコートされて透明電極が形成される。前記基板としては、透明性を持っているものであれば特に限定されず、石英およびガラスなどの透明無機基板、またはポリエチレンテレフタレート（PET：polyethylene terephthalate）、ポリエチレンナフタレート（PEN：polyethylene naphthalate）、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレンなどの透明プラスチック基板を使用することができる。また、前記基板上にコートされる伝導性物質としては、酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）、 $ZnO - Ga_2O_3$ 、 $ZnO - Al_2O_3$ 、 $SnO_2 - Sb_2O_3$ などを挙げることができるが、必ずしもこれらに制限されるのではない。

10

【0067】

本発明の光電極において、金属酸化物層は、金属酸化物と、金属酸化物の表面に吸着された染料とから構成される。このような金属酸化物層は、高効率を得るために太陽光エネルギーを最大限多く吸収することが必要なので、多孔性の金属酸化物を用いて表面を拡大させてその内部に染料を吸着させる。前記金属酸化物は、例えばチタン酸化物、タングステン酸化物、ニオブ酸化物、ハフニウム酸化物、インジウム酸化物、スズ酸化物、および亜鉛酸化物からなる群より選ばれた少なくとも一つを使用することができるが、必ずしもこれに制限されるのではない。前記金属酸化物は、単独でまたは2種以上混合して使用することができる。好ましい金属酸化物は、例えば TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 $TiSrO_3$ などを挙げることができ、特に好ましくはアナターゼ型の TiO_2 がよい。

20

【0068】

本発明において、染料としては、太陽電池分野で一般に使用されるものであれば何の制限もなく使用することができるが、ルテニウム錯体が好ましい。電荷分離機能を有し且つ光感応作用を示すものであれば特に限定されず、ルテニウム錯体の以外にも、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリトロシンなどのキサンチン系染料、キノシアニン、クリプシアニンなどのシアニン系染料、フェノサフラニン、カプリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物、その他のアゾ染料、フタロシアニン化合物、ルテニウムトリスピリジルなどの錯化合物、アントラキノン系染料、多環キノン系染料などを挙げることができ、これらを単独でまたは2種以上混合して使用することができる。前記ルテニウム錯体としては、 $RuL_2(SCN)_2$ 、 $RuL_2(H_2O)_2$ 、 RuL_3 、 RuL_2 などを使用することができる（式中、Lは2, 2'-ピピリジル-4, 4'-ジカルボキシレートなどを示す）。

30

40

【0069】

前記対向電極は、導電性物質であればいずれも使用可能であるが、絶縁性物質でも、透明電極に対向している側に導電層が設置されていると、これも使用可能である。但し、電気化学的に安定な材料を電極として使用することが好ましく、具体的には白金、金およびカーボン、カーボンナノチューブなどを使用することが好ましい。また、酸化還元触媒効果を向上させる目的で透明電極と対向している側は、微細構造で表面積が増大することが好ましく、例えば白金であれば白金黒状態、カーボンであれば多孔質状態からなっていることが好ましい。

【0070】

50

本発明の染料感応太陽電池は、次のように動作する。金属酸化物層の表面に吸着した染料が、透明電極を透過して金属酸化物層に入射した光を吸収する。このような染料は、光を吸収することにより、基底状態から励起状態へ電子転移して電子・正孔対を成し、励起状態の電子は、前記金属酸化物の伝導帯に注入された後、電極へ移動して起電力を発生する。染料で光励起されて発生した電子が金属酸化物の伝導帯に移動すると、電子を失った染料は、電解質層の正孔伝達物質から電子の提供を受けて元々の基底状態に復元する。

【0071】

また、本発明の他の様相によれば、前記電解質を含む太陽電池の製造方法を提供する。

【0072】

具体的に、本発明の具現例に係る染料感応太陽電池の製造方法は、光電極、対向電力、および光電極と対向電極との間に電解質層を含む染料感応太陽電池を製造する方法であって、前記方法は、(1)分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとを、酸性作用基と塩基性作用基とのモル比を基準として1:1~1:20の割合で混合することにより、均一な溶液を製造する段階と、(2)前記製造された溶液に酸化-還元カップルを添加して電解質を製造する段階と、(3)前記製造された電解質を光電極と対向電極の間に注入して反応させる段階とを含む、染料感応太陽電池の製造方法を提供する。

10

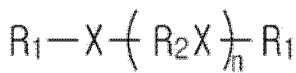
【0073】

具体的には、前記(1)段階で使用可能な前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリアル基である塩基性作用基を有するオリゴマーは、化学式1で表わされるが、必ずしもこれに限定されるのではない。

20

【0074】

【化10】



[化学式1]

【0075】

ただし、式中、 R_1 は窒素ヘテロ原子を含む置換もしくは非置換の炭素数5~30のヘテロアリアル基、または置換もしくは非置換の炭素数5~30のヘテロアリアルアルキル基であり、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数1~5のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数1~5のヘテロアルキレン基であり、 X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、 n は3~14の整数である。

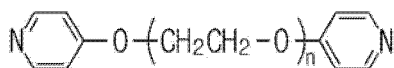
30

【0076】

さらに具体的には、前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリアル基を塩基性作用基として有するオリゴマーは、化学式2~5で表わされるが、必ずしもこれに限定されるのではない。

【0077】

【化11】



[化学式2]

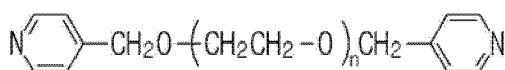
40

【0078】

ただし、式中、 n は3~14の整数である。

【0079】

【化12】



[化学式3]

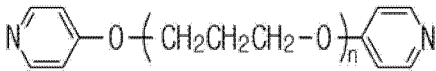
【0080】

50

ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。

【0081】

【化13】



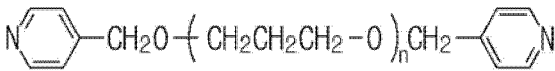
[化学式 4]

【0082】

ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。

【0083】

【化14】



[化学式 5]

【0084】

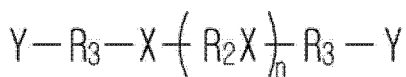
ただし、式中、 n は 3 ~ 14 の整数である。

【0085】

また、具体的に、前記分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーは、化学式 6 で表わされ、さらに具体的には化学式 7 ~ 9 で表わされ得る。しかし、必ずしもこれに限定されるのではない。

【0086】

【化15】



[化学式 6]

【0087】

ただし、式中、 R_2 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のヘテロアルキレン基であり、

R_3 は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のヘテロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアルアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 30 のヘテロアルキルエステル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルエステル基、および置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアルエステル基からなる群より選ばれ、

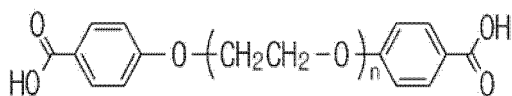
X は酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群より選ばれ、

Y はカルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれ、

n は 13 ~ 14 の整数である。

【0088】

【化16】



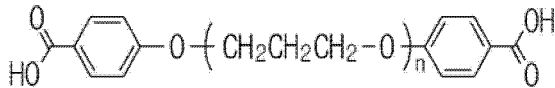
[化学式 7]

【0089】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0090】

【化 17】



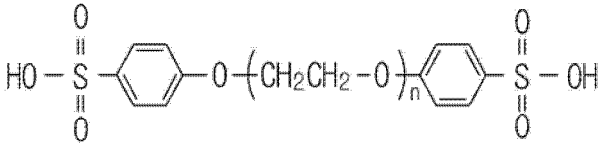
[化学式 8]

【0091】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0092】

【化 18】



[化学式 9]

10

【0093】

ただし、式中、 n は 1 ~ 40 の整数である。

【0094】

前記(1)段階で、2種のオリゴマーは、酸性作用基と塩基性作用基のモル比を基準として1:1~1:20の割合で混合することが好ましく、より好ましくは、1:1に近接した割合で混合することが好ましい。

【0095】

20

前記本発明において、前記分子の両末端に、窒素ヘテロ原子を含む炭素数5~30のヘテロアリール基である塩基性作用基を有するオリゴマーと、分子の両末端に、カルボン酸基、リン酸基、およびスルホン酸基からなる群より選ばれた酸性作用基を有するオリゴマーとは、慣性半径が6~50であることが好ましい。

【0096】

前記オリゴマーの慣性半径が6~50の範囲内であれば、液体電解質を用いる太陽電池の製造工程における電解質の注入工程を可能にして太陽電池の製造工程上の便利さを提供することができる。

【0097】

前記(2)段階で、酸化-還元カップルは、電解質における酸化-還元反応を誘導する作用体であって、ヨウ素イオンまたは臭素イオンなどのハロゲン族陰イオン、および相対金属陽イオンから構成されているが、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウムまたは臭化カリウムの金属塩、およびヨウ化イミダゾリウム塩を使用することができる。前記酸化-還元カップルとしては、これに限定されるものではないが、例えばDMP II (1, 1-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide)、HM II (1-methyl-3-hexyl imidazolium iodide)、EM II (1-ethyl-3-methyl imidazolium iodide)、MB II (1-methyl-3-butyl imidazolium iodide)、LiI (lithium iodide)、およびKI (potassium iodide) からなる群より選ばれた少なくとも1種を使用することができ、前記物質全てを添加することもできる。前記酸化-還元カップルは、前記対向電極から伝達された電子によって酸化-還元反応を行い、その電子を基底状態の有機染料へ伝達することにより、続けて電流が発生するようにする。

30

40

【0098】

前記(3)段階は、従来のゲル型または固体電解質を含む染料感応太陽電池の場合、透明基板上に電解質をコートし乾燥させた後、コートされた電解質に対向電極が形成された基板を積層する方法を使用したが、従来の方法とは異なり、粘度の低い2種のオリゴマーを混合した溶液を、既に形成された光電極と対向電極との間に注入する工程を行うことにより、液体電解質を使用する染料感応太陽電池の製造工程のように注入工程を可能にして、製造工程上の便宜性を図ることにより、固体電解質の産業化に寄与することができる。

50

【0099】

このような構造を持つ本発明に係る染料感応型太陽電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、従来の技術に知られているいずれの方法でも制限なく使用することができる。例えば、本発明の電解質層を用いて染料感応太陽電池を製造する場合には、従来の技術分野で広く知られている方法に従い、半導体電極と対向電極を向かい合うように配置すると同時に、所定の密封部材を用いて電解質層が密封される空間を形成した後、この空間に電解液を注入して製造することができる。例えば、熱可塑性高分子フィルム（例えば、SURLYN（DuPont社製）、エポキシ樹脂または紫外線（UV）硬化剤などの接着剤を用いて透明電極と対向電極を付着させることができる。このような熱可塑性高分子フィルムなどを両電極の間に位置させた後、加熱圧着して密閉させる。

10

【0100】

前記2種のオリゴマーを前記のように製造した光電極と対向電極との間に注入してセルを製作し、しかる後、前記2種のオリゴマーは、時間が経過するとイオン結合の連続反応によって高分子化されて固体電解質を形成する。

【0101】

すなわち、前記製造方法によれば、高粘度のゲル電解質を注入した後、固体化させる方法を改良することができる。粘度の低い2種のオリゴマーを注入し、時間が経過した後、イオン結合によって固体化がなされると、セル製作の際に低い粘度のオリゴマーを使用するので、電解質注入の際に一層便利に製作することができ、固体化は注入後に行われることにより、太陽電池の製造工程上の便宜性を提供する。

20

【実施例】

【0102】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。これらの実施例は本発明を説明するためのもので、本発明の保護範囲を制限するものではない。

【0103】

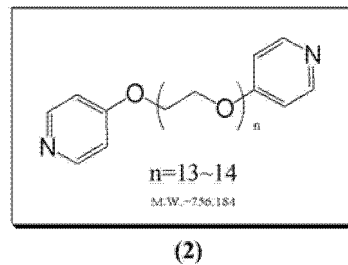
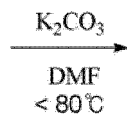
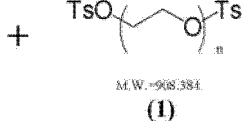
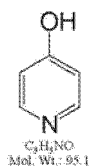
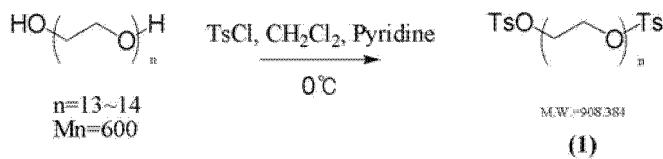
（製造例1：ポリエチレングリコール-ジピリジンの合成）

反応式1の反応スキームに従い、両末端に塩基性作用基としてピリジン基を持つポリエチレングリコール-ジピリジンを合成した。

【0104】

【化19】

30



[反応式1]

40

【0105】

1 Lの三口フラスコにポリエチレングリコール（PEG）、 CH_2Cl_2 、ピリジンを仕込んで氷浴で冷却させた。塩化トシル（tosyl chloride）を7回に分けて前記フラスコに入れた後、徐々に室温まで上昇させ、2日間攪拌した。反応が終了すると、1 N HCl 水溶液、蒸留水で洗浄し、有機層を集めて MgSO_4 で乾燥させ、化

50

合物(1)を製造した。この際、塩化トシルが多く残っている場合、シリカゲルカラムで除去した。塩化メチレン(Methylene chloride、M.C.)を用いて塩化トシルが全て抽出されると、10% MeOH/M.C.で溶出した。

【0106】

こうして製造された化合物(1)、4-ヒドロキシピリジンおよびDMFを1Lの三口フラスコに仕込んでフラスコの内部温度を約70に維持しながら攪拌した(この際、フラスコの内部温度が80を超過しないようにしなければならない)。約24時間反応の後に反応を終結させ、減圧してDMFを除去した。M.C.に溶かして塩水(brine)で洗浄した。その後、有機層を集めてMgSO₄で乾燥させてカラムクロマトグラフィーで分離した。カラムクロマトグラフィーの展開液は塩化メチレンとメタノールを使用し、収率は57%であった。ポリエチレングリコール-ジピリジンの製造に使用された物質の分子量などの情報を表1に示す。

【0107】

【表1】

	4-ヒドロキシピリジン	化合物(1)	K ₂ CO ₃	DMF
分子量(Mw)	95.1	908	138.21	
当量(Equiv.)	2	1	2.5	
mMole	93.92	46.64	117.4	
使用量	8.93g	42.64g	16.23g	350mL
密度(density)		0.978		

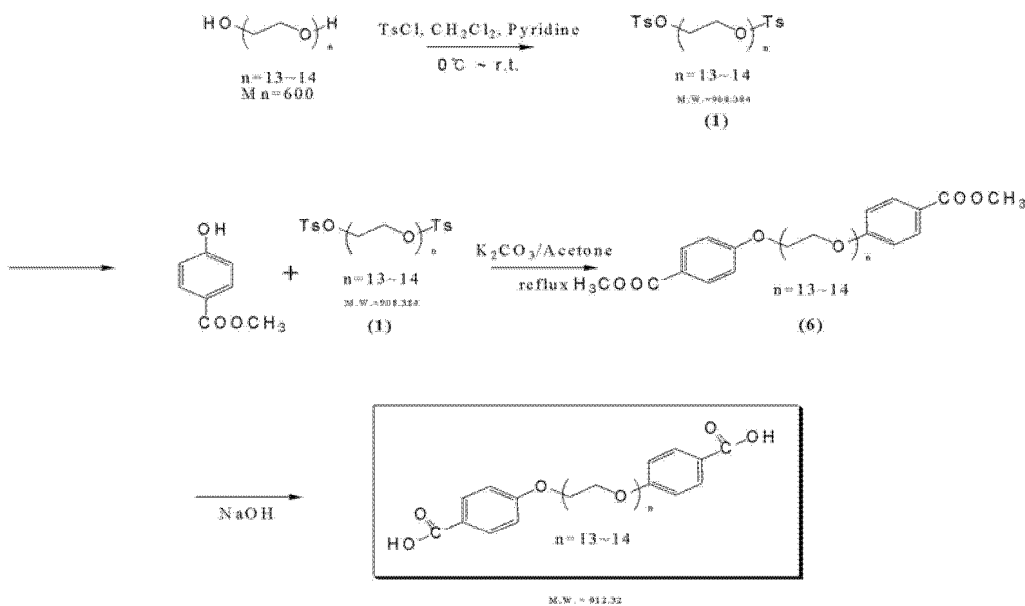
【0108】

(製造例2: ポリエチレングリコール-ジアシドの合成)

反応式2の反応スキームに従い、両末端に酸性作用基としてカルボキシル基を持つポリエチレングリコール-ジアシド(PEG-diacid)を合成した。

【0109】

【化20】



【反応式2】

【0110】

物質(1)の合成過程は、製造例1と同一であり、1Lの1三口フラスコにフェノール、アセトン、K₂CO₃を仕込み、前記製造された物質(1)を仕込んで還流させる。約14時間反応させた後、アセトンを回転蒸発器で殆ど除去させて、塩化メチレンに溶かして蒸留水で洗浄した。その後、有機層を集めてMgSO₄で乾燥させ、塩化メチレンを

． 85%の光変換効率を得る。よって、実施例1の太陽電池は固体電解質分野で向上したエネルギー変換効率を持っていることが分かる。

【0117】

以上述べたように、本発明の好適な実施例を参考して本発明について詳細に説明したが、これらは例示的なものに過ぎず、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者であれば、様々な変形および均等な他の実施が可能なのを理解するであろう。したがって、本発明の真正な技術的保護範囲は特許請求の範囲の技術的思想によって定められるべきである。

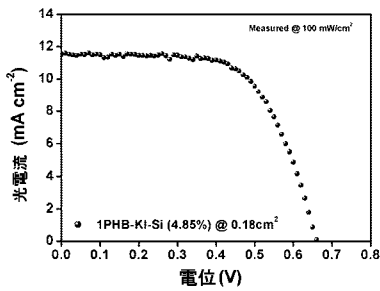
【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】本発明の実施例1で製造された太陽電池の光電流 - 電圧の相関関係曲線の一例を示す図面である。

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 朴 商 てつ
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- (72)発明者 南 政 圭
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- (72)発明者 鄭 源 哲
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- (72)発明者 朴 永 俊
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- (72)発明者 姜 龍 洙
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- (72)発明者 李 龍 鍵
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4 - 1 三星綜合技術院
- F ターム(参考) 5F051 AA14 FA03 GA03
5H032 AA06 AS06 AS10 AS16 AS19 BB05 BB06 BB09 BB10 CC16
CC17 EE01 EE02 EE03 EE04 EE07 EE16 EE17 EE18 EE20
HH01