



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0153249
(43) 공개일자 2023년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 417/14 (2006.01) C09B 11/00 (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 417/14 (2013.01)
C09B 11/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0032804
(22) 출원일자 2023년03월13일
심사청구일자 2023년03월13일
- (30) 우선권주장
1020220052763 2022년04월28일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
- 이정경
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
- 박준혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
- (74) 대리인
오위환, 정기택

전체 청구항 수 : 총 8 항

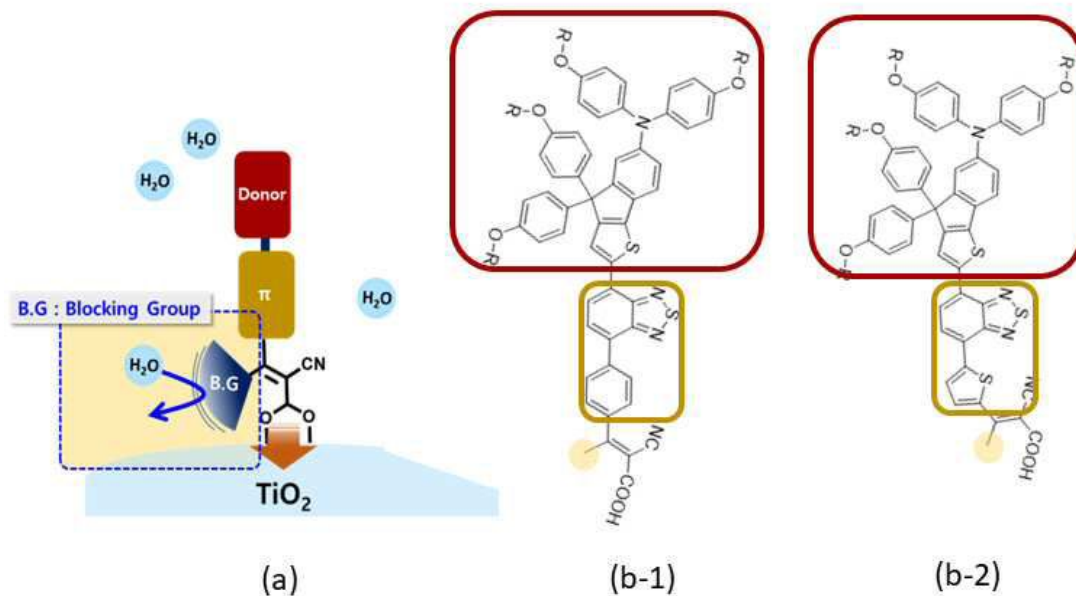
(54) 발명의 명칭 유기 화합물 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

본 발명은 태양전지 유기 염료에 관한 것으로 본 발명의 유기 화합물은 하기 화학식으로 표시된다. 또한 본 발명의 유기 화합물은 전자 주개(Electron donor), π -스페이서(π -spacer), 앵커링 그룹(Anchoring group)로 이루어지고, π -스페이서와 결합한 앵커링 그룹의 탄소는 수소와 결합하지 않는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르

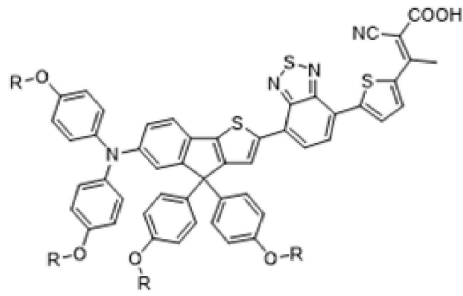
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

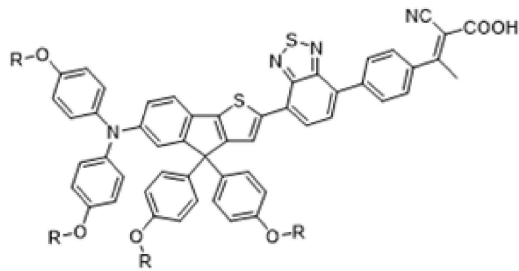


면 물에 접촉하거나 습도가 높은 환경에서 분해되지 않고 안정성이 우수한 유기 염료를 제공할 수 있고, 또한 본 발명의 유기 화합물을 사용하여 습기에 강하고 내구성이 향상된 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(52) CPC특허분류

C09B 23/00 (2013.01)

H01G 9/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139290
과제번호	2016M1A2A2940910
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	열/광/수에 안정한 다색 염료 및 저차원 탄소소재 전극개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.08.01 ~ 2022.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155481
과제번호	2021M3H4A1A03051390
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	바이오매스를 이용한 산소 프리 무독성 광전기화학 전자 추출 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

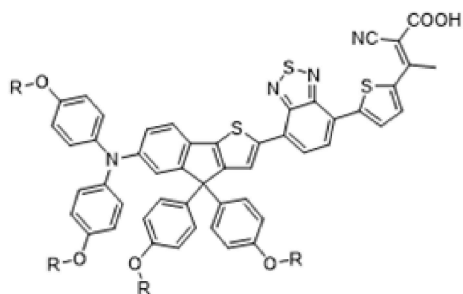
명세서

청구범위

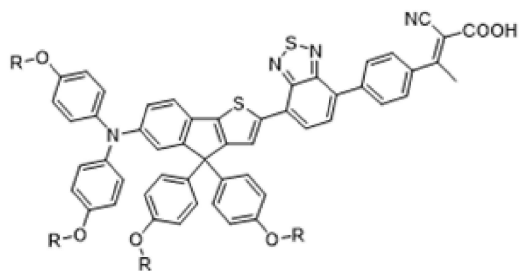
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 화합물 :

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서 R은 각각 수소, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30의 알킬, 탄소수 2 내지 30의 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30의 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20의 아릴이다.

청구항 2

전자 주개(Electron donor), π -스페이서(π -spacer), 앵커링 그룹(Anchoring group)로 이루어진 유기 화합물에서,

β 탄소는 수소와 결합하지 않는 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

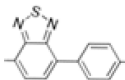
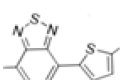
청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 앵커링 그룹은 시아노 아크릴산(Cyanoacrylic acid group)인 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 π -스페이서는  또는  인 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 β 탄소는 메틸기와 결합한 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 감응제(sensitizers).

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 유기 화합물-나노입자 복합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지의 염료로 사용할 수 있는 유기 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 친환경 발전에 대한 관심이 커지면서 신재생 에너지 시장에서 태양전지 사업이 빠르게 성장하고 있다. 실리콘 태양전지의 경우 오랜 연구 개발을 통해 실리콘 태양전지 모듈의 가격인하 및 시판된 태양전지 제품 중 가장 높은 효율을 달성할 수 있다. 단순히 에너지를 생성하는 태양전지 모듈의 기능을 넘어서 다양한 실용화 제품에 적용되기 위해서는 실리콘 태양전지는 기술적 한계를 가지고 있다. 실리콘 태양전지는 태양 입사각에 따라 급격한 효율 감소가 나타나므로, 실외 지붕에만 모듈 적용 가능하며, 다른 태양전지에 비교하여 고온에서 변환 효율이 낮아지는 특성이 있다.

[0003] 또한, 투명하고 플렉시블한 태양전지 제작이 어려우므로 실생활에 밀접한 제품 개발에 한계가 있고, 이러한 문제점을 해결하고, 실생활에 밀접한 태양전지를 개발하기 위해 염료감응 태양전지(DSSC; Dye-Sensitized Solar Cell)에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] DSSC는 플렉시블하며 투명성 확보가 가능할 뿐만 아니라 저조도 실내용 조명아래에서 고효율 구현이 가능한 장점이 있어, 생활 밀착형 실내 태양전지로서 개발이 가능하다. DSSC는 태양광흡수용 염료, n형 반도체 역할을 하는 넓은 밴드갭을 갖는 반도체 산화물, p형 반도체 역할을 하는 전해질, 촉매용 상대 전극, 태양광 투과용 투명 전극을 기본으로 한다. 염료로서 초기 (RuL2(μ -(CN)Ru(CN)L'2)2, (여기서, L은, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 및 L' is 2,2'-bipyridine이다) 염료를 시작으로, 대부분의 DSSC용 염료들은 Ru(루테튬)를 기반으로 개발되고 있다(N3, N719, black dye 등). Ru 기반 염료들은 다른 염료에 비하여, 상대적으로 높은 효율을 보여주고 있으나(~9%), Ru은 가격이 비싸고, 낮은 안정성 및 합성이 까다로운 문제가 있으므로, 금속 프리(metal-free) 유기 염료를 이용한 고효율 및 안정한 유기 염료 개발에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0005] 일반적으로 염료감응 태양전지에 사용되는 염료 화합물은 TiO2에 흡착하기 위해 분자 구조 말단에 anchoring group 을 가지고 있다. 다양한 anchoring group 중에서 Cyanoacrylic acid group은 높은 태양전지 효율 및 강한 electron-withdrawing(전자 받개) 능력 때문에 가장 많이 사용되는 anchoring group이다. 그러나, 일반적인 cyanoacrylic acid group은 acrylic acid 구조 및 강한 electron-withdrawing 특성으로 1,4-addition reaction(Michael reaction) 이 일어날 수 있으므로 태양전지가 물에 노출되면 물 분자에 의해 Michael reaction이 일어나 염료 화합물이 분해되는 문제점이 있다.

[0006] 한국등록특허 제10-2335394호는 특정 화학식을 갖는 다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole, DPP) 기반의 유기 청색염료를 개시하고 있다. 그러나 효율이 낮아 실용화 하기에는 여전히 부족한 한계점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 Cyanoacrylic acid group을 포함하는 염료 화합물이 물 분자와 만나도

Cyanoacrylic acid group에서 Michael reaction이 일어나지 않도록 하기 위함이다.

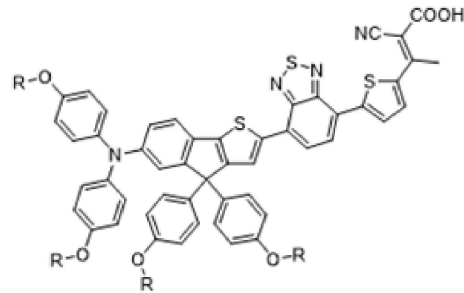
[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 염료감응 태양전지가 물에 노출되어도 염료 화합물의 anchoring group이 유지되어 구조가 파괴되지 않고 따라서 TiO₂ 흡착능이 저하되는 것을 억제하기 위함이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 물에 의한 저항성이 높으면서도 우수한 효율을 나타내는 염료감응 태양전지를 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

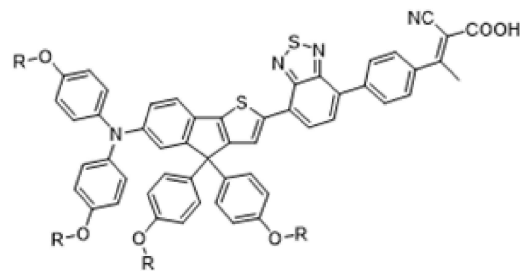
[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 R은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30의 알킬, 탄소수 2 내지 30의 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30의 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20의 아릴이다.

[0016] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 유기 화합물은 전자 주개(Electron donor), π -스페이서(π -spacer), 앵커링 그룹(Anchoring group)로 이루어지고, π -스페이서와 결합한 앵커링 그룹의 탄소는 수소와 결합하지 않도록 한다.

[0017] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 상기의 유기 화합물을 감응제, 유기 화합물-나노입자 복합체, 태양전지 등의 구성으로 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면 본 발의 유기 화합물은 Cyanoacrylic acid group을 포함함에도 불구하고 Cyanoacrylic acid group에서 물 분자와 반응이 일어나지 않으므로 분해되지 않는다.

[0019] 본 발명에 따른 유기 화합물을 물에 접촉하거나 습도가 높은 환경에서 분해되지 않고 안정성이 우수한 유기 염료로 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면 본 발명의 유기 염료를 사용하여 습기에 강하고 내구성이 향상된 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1의 (a)는 TiO₂에 흡착된 본 발명의 유기 화합물이 수분 존재 하에서 물 분자와 반응하지 않는 메커니즘을 나타낸 그림이고, 도 1의 (b-1)과 (b-2)는 본 발명의 일 예에 따른 유기 화합물에 대하여 전자 주개(Electron

donor), π -스페이서(π -spacer), 앵커링 그룹(Anchoring group)을 표시한 그림이다.

도 2는 본 발명의 유기 화합물의 합성 메커니즘을 나타낸 반응식이다.

도 3 내지 6은 본 발명의 유기 화합물과 비교예 유기 화합물의 H-NMR 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들의 파장에 따른 흡광계수를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들의 표준수소전극(NHE) 대비 전위차를 도시한 그림이다.

도 9는 비교예에 따른 유기 화합물 및 이를 열화시킨 화합물의 LC 및 MASS 값을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 유기 화합물 및 이를 열화시킨 화합물의 LC 및 MASS 값을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물 및 이들을 열화시킨 화합물의 표준 염료 분해 정도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들을 염료로 한 태양전지의 전압에 따른 전류를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포함하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0024]

본 발명의 유기 화합물은 크게 3가지로 구분되며, 전자 주개(Electron donor), π -스페이서(π -spacer), 앵커링 그룹(Anchoring group)으로 이루어져 있다. 도 1의 (a, b-1, b-2)에는 본 발명의 유기 화합물에서 전자 주개, π -스페이서, 앵커링 그룹이 표시되어 있다(도 1의 (a)에서 전자 주개는 donor, π -스페이서는 π 로 표시되어 있다). 도 1을 참고하여 본 발명을 살펴보면, 본 발명의 유기 화합물에서 π -스페이서와 결합한 앵커링 그룹의 탄소(이하 ' β 탄소'라고 한다)는 수소와 결합하지 않는다. 본 발명에서 β 탄소는 π -스페이서의 탄소 원자와 결합하고 앵커링 그룹의 탄소 원자와 이중 결합을 하고 나머지 결합은 수소 원자를 제외한 다른 치환기와 결합한다. 만약 β 탄소와 결합하는 원자 위치에 수소가 존재한다면 주변 물 분자와 반응하여 1,4-addition reaction(Michael reaction)이 일어나고 결과적으로 유기 화합물의 구조가 변화할 수 있다.

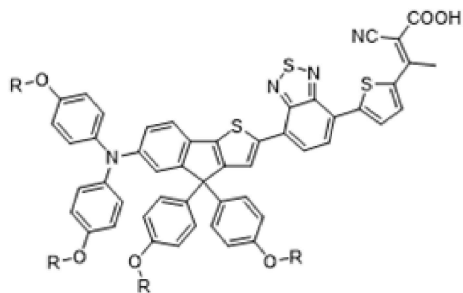
[0026]

도 1의 (a)는 TiO₂에 흡착된 본 발명의 유기 화합물이 수분 존재하에서 물 분자와 반응하지 않는 메커니즘을 나타낸 그림이다. 도 1의 (a)를 참고하여 본 발명을 살펴보면, 본 발명의 유기 화합물은 β 탄소가 수소와 결합하지 않아 앵커링 그룹에 수소가 존재하지 않기 때문에 주변 물 분자가 존재하여도 물 분자와 반응하지 않는다. 만약 β 탄소의 결합 위치에 수소 원자가 존재한다면 주변 물 분자와 반응하여 1,4-addition reaction이 일어나고 유기 화합물의 구조가 변하게 된다. 1,4-addition reaction 반응으로 π -스페이서와 앵커링 그룹의 결합이 끊어지고 따라서 유기 화합물이 분해된다. 결과적으로 TiO₂로부터 유기 화합물이 탈리되는 결과를 초래한다.

[0028]

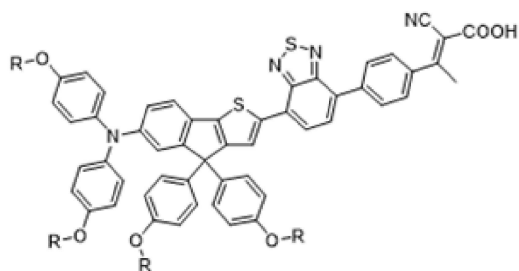
본 발명의 유기 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] [화학식 2]

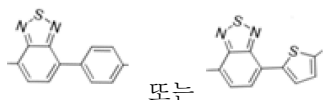


[0032]

[0033] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 R은 각각 수소, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 탄소수 1 내지 30의 알킬, 탄소수 2 내지 30의 알케닐, 탄소수 2 내지 30의 알키닐, 탄소수 2 내지 30의 알콕시, 탄소수 1 내지 30의 알킬카보닐 또는 탄소수 2 내지 20의 아릴이다.

[0035] 도 2는 본 발명의 유기 화합물의 합성 메커니즘을 나타낸 반응식이다. 본 발명의 유기 화합물은 화합물 14a 내지 화합물 14d를 각각 전구체로 하여 Knoevenagel 축합 반응을 통해 합성할 수 있다. 본 발명의 유기 화합물에 대한 구체적인 실시예는 하기에서 설명한다.

[0037] 본 발명의 유기 화합물에서 앵커링 그룹은 시아노 아크릴산(Cyanoacrylic acid group)이고, π -스페이서는



또는 일 수 있으나 이에 의해 한정하지 않는다.

[0038] 본 발명에서 β 탄소는 수소와 결합하지 않는 것을 특징으로 한다. β 탄소는 π -스페이스의 탄소 원자와 결합하고 앵커링 그룹의 탄소 원자와 이중 결합을 하고 나머지 결합은 수소 원자를 제외한 다른 치환기와 결합한다. 다른 치환기는 메틸기(Methyl group) 일 수 있다.

[0040] 본 발명의 유기 화합물은 감응제(sensitizers)로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 감응제는 빛을 감지하는 물질로 태양광, 특히 가시광선 영역의 태양광을 흡수하여 전자를 방출한다. 본 발명의 유기 화합물은 빛을 흡수하여 전자를 방출하는 특성을 가지므로 태양전지 등에 감응제로 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명의 유기 화합물은 나노입자와 함께 복합체를 형성할 수 있다. 본 발명의 유기 화합물-나노입자 복합체는 본 발명의 유기 화합물이 나노입자에 흡착된 상태일 수 있다. 나노입자는 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , TiSrO_3 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며 이에 의해 한정하지 않는다. 본 발명에서 유기 화합물-나노입자 복합체는 태양전지의 구성이 될 수 있다.

[0043]

[0044] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 실시예. 유기 화합물의 제조

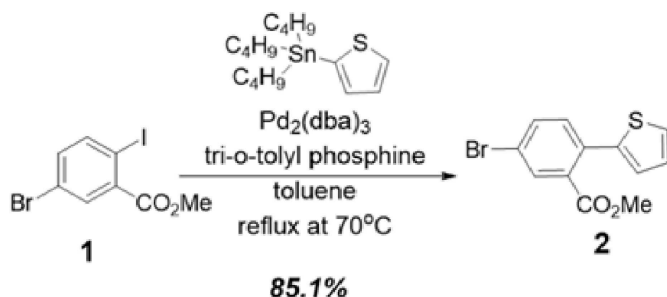
[0047] IDT-1, IDT-2, IDT-3, IDT-4 화합물을 합성하였고 아래 표에 정리하였다. 도 2는 본 발명의 유기 화합물의 합성 메커니즘을 나타낸 반응식이다 (화합물 14 a-d로부터 본 발명의 유기 화합물에 해당하는 화합물 15 a-d의 메커니즘이다).

표 1

비교예1	실시예1	비교예2	실시예2
IDT-1 (15a)	IDT-2 (15b)	IDT-3 (15c)	IDT-4 (15d)

[0050] 도 3 내지 6은 본 발명의 유기 화합물(IDT-2, IDT-4)과 비교예의 유기 화합물(IDT-1, IDT-3)의 H-NMR 그래프이다. H-NMR 그래프에 나타난 바와 같이, 실시예(IDT-2, IDT-4) 및 비교예(IDT-1, IDT-3)의 화합물들이 합성되었음을 확인할 수 있다.

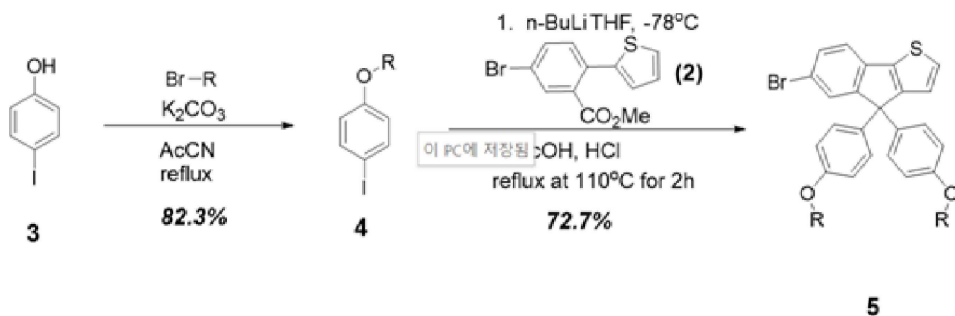
[0052] [화합물 2의 제조] 메틸 5-브로모-2-(티오펜-2일)벤조에이트



[0053]

[0054] 2구 둥근 바닥 플라스크에 메틸 5-브로모-2-요오도벤조에이트(methyl 5-bromo-2-iodobenzoate; 1.01g, 2.97mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium; 92mg, 0.10mmol) 및 트리-o-톨릴-포스핀(tri-o-tolyl-phosphine; 83 mg, 0.30mmol)을 질소 가스 버블링된 톨루엔(nitrogen gas bubbled toluene; 15mL)에 첨가하였다. 몇 분 동안 교반한 후 트리부틸스타닐 티오펜(Tributylstannyl thiophene; 1.11g, 2.97mmol)을 첨가하고 110 °C에서 밤새 환류시켰다. 반응 용액을 디클로로메탄(dichloromethane; 100mL) 및 H2O로 워시하였다. 용액에 MgSO4를 첨가하여 남아있는 수분을 제거하고 여과하였다. 생성된 용액을 회전식 증발기로 증발시켜 유기 혼합물만을 수집하였다. 생성물을 헥산과 CH2Cl2 혼합물을 용리액(eluent)으로 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 약간 노란색 액체인 화합물 2를 생성하였다.

[0056] [화합물 3으로부터 화합물 5의 제조]



[0057]

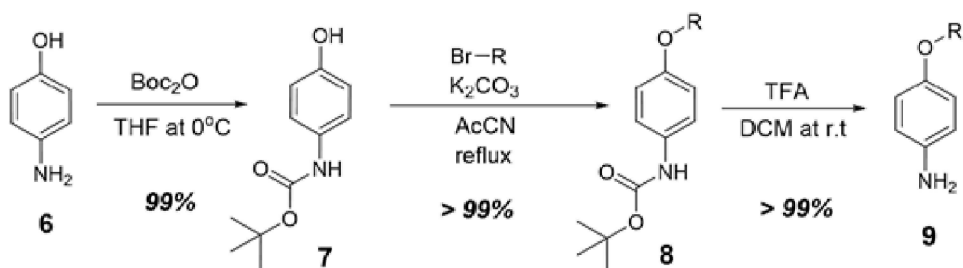
[0058] (1) 화합물 4의 제조 : 1-((2-에틸헥실)옥시)-4-요오도벤젠 (1-((2-ethylhexyl)oxy)-4-iodobenzene)

[0059] 요오도페놀(Iodophenol; 화합물 3) 및 중탄산칼륨(potassium bicarbonate)을 질소 하에서 탈기된 아세토니트릴(degassed acetonitrile)에 용해시켰다. Ethylhexylbromide를 RBF에 주입하였다. 용액을 85 °C에서 16시간 동안 가열하였다. 화합물 4는 디클로로메탄과 염수(brine)로 추출하였다. 디클로로메탄의 물은 MgSO4 여과로 제거하였다. 생성물을 100% 헥산으로 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 수득물은 투명한 액체이다.

[0060] (2) 화합물 5의 제조 : 6-브로모-4,4-비스(4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)-4H-인데노[1,2-b]티오펜 (6-bromo-4,4-bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophene)

[0061] 화합물 4(1-((2-ethylhexyl)oxy)-4-iodobenzene; 6.71g, 20.19mmol)을 건조 아르곤 퍼징에서 제조하였다. 아르곤 버블 테트라하이드로푸란(Argon bubbled tetrahydrofuran; 50 mL)을 주입하고 혼합물을 -78 °C로 냉각시켰다. 이어서, 헥산 중 2.5M n-BuLi(8.75mL, 21.87mmol)를 반응 혼합물에 적가(dropwise)하였다. 30분 후, THF에 녹인 화합물 2를 천천히 주입한 후 혼합물의 온도를 상온으로 올렸다. 반응물을 밤새 교반하였다. 물로 담금질(quenched)하고 반응 혼합물을 CH2Cl2(150 mL)로 추출했다. 유기층을 물과 염수로 세척하고 MgSO4로 건조시켰다. 회전 증발기를 통해 디클로로메탄을 제거하였다. 잔류물을 질소 가스로 퍼징한 아세트산에 용해시킨다. HCl(2 mL)을 천천히 첨가한 후 120 °C에서 밤새 환류시켰다. 담금질 및 추출 과정은 앞의 반응과 동일하다. 잔류물을 헥산 및 디클로로메탄으로 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 수득물은 점성이 있는 노란색을 띠었다.

[0063] [화합물 6으로부터 화합물 9의 제조]



[0064]

[0065] (1) 화합물 7의 제조 : tert-부틸(4-하이드록시페닐)카바메이트 (tert-butyl(4-hydroxyphenyl)carbamate)

[0066] 질소 가스 하에서 둥근 바닥 플라스크에 화합물 6(1g, 9.17mmol)을 준비하였다. 탈기된 테트라하이드로푸란(Degassed tetrahydrofuran)을 주입하고 온도를 0 °C로 냉각시켰다. THF에 용해된 디-tert-부틸 데카보네이트(Di-tert-butyl decarbonate; 2.2g, 10.09 mmol)를 화합물 6의 용액에 첨가하였다. 12시간 후, 비정제 생성물(crude produce)을 디클로로메탄으로 추출하였다. 흰색 고체 수득물은 유기 용매를 증발시켜 얻을 수 있다. 수율은 88%(1.64g)이었다.

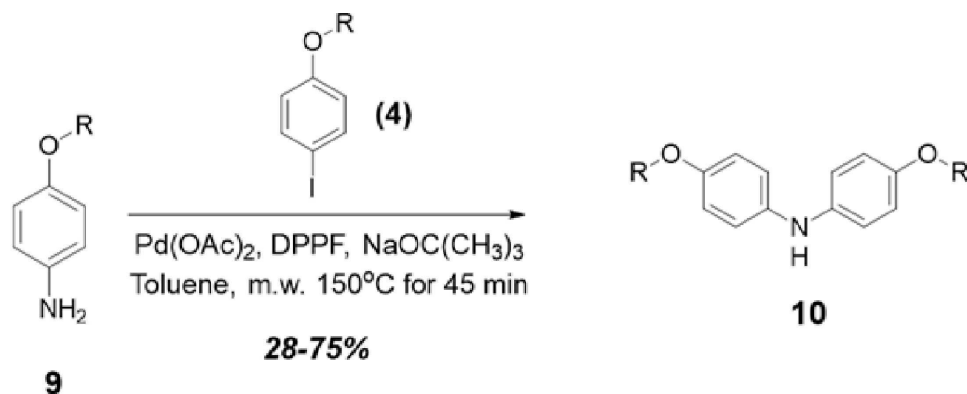
[0067] (2) 화합물 8의 제조 : tert-부틸 (4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)카바메이트 (tert-butyl (4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)carbamate)

[0068] 화합물 4와 동일한 과정을 거쳐 제조하였다.

[0069] (3) 화합물 9의 제조 : 4-((2-에틸헥실)옥시)아닐린 (4-((2-ethylhexyl)oxy)aniline)

[0070] 질소 가스 하에서 화합물 8(10g, 31.13 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 아민 그룹의 탈보호를 위한 용매로서 질소 퍼징된 디클로로메탄(Nitrogen purged dichloromethane; 100mL)을 첨가하였다. 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid; 17.75g, 166.65mmol)을 실온에서 천천히 용액에 첨가하였다. 화합물을 밤새 반응시켰다. 반응된 화학물질을 물과 염수로 추출하여 에틸아세테이트에 용해시켰다. 짧은 컬럼 크로마토그래피를 통해 순수한 생성물을 얻었다.

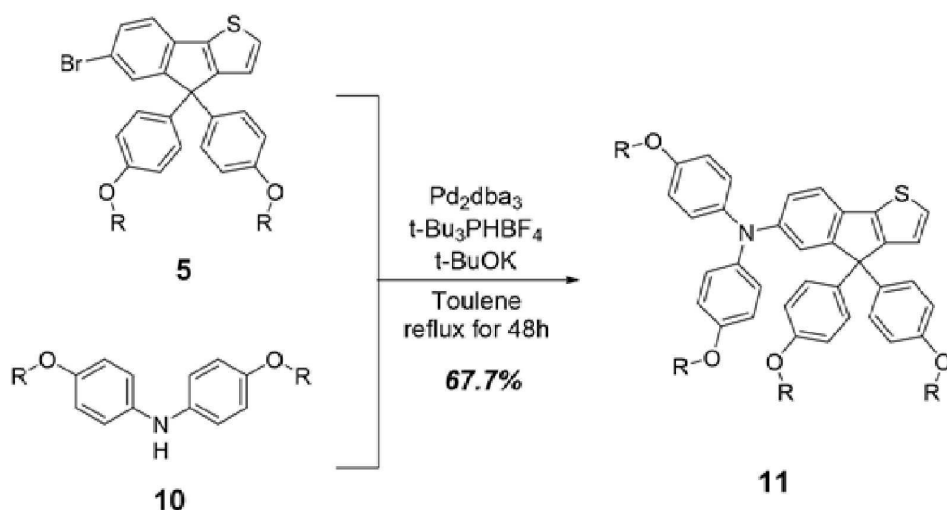
[0072] [화합물 10의 제조] 비스(4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)아민 (bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)amine)



[0073]

[0074] 화합물 4(3g, 13.56 mmol), 화합물 9(4.95g, 14.92 mmol), Pd(OAc)₂(137mg, 0.61mmol), DPPF(754mg, 1.36mmol) 및 NaOC(CH₃)₃(3.91 g, 40.68mmol)은 아르곤 하에서 마이크로웨이브 바이알에서 준비하였다. 탈기된 무수 톨루엔(Degassed anhydrous toluene; 15mL)을 모든 반응물과 함께 바이알에 첨가하였다. 150 °C에서 45분 동안 반응시킨 후 비정제 혼합물(crude mixture)을 포화 염화암모늄 용액으로 처리하였다. 생성물을 디클로로메탄 및 염수로 추출하였다. 생성물과 함께 디클로로메탄의 수분을 MgSO₄ 여과를 통해 제거하였다. 용매를 제거한 후, 헥산/DCM(2:1(v/v%)) 용리액을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 순수한 물질을 얻었다.

[0076] [화합물 11의 제조] N,N,4,4-테트라키스(4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)-4H-인덴노[1,2-b]티오펜-6-아민 (11) (N,N,4,4-tetrakis(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine)

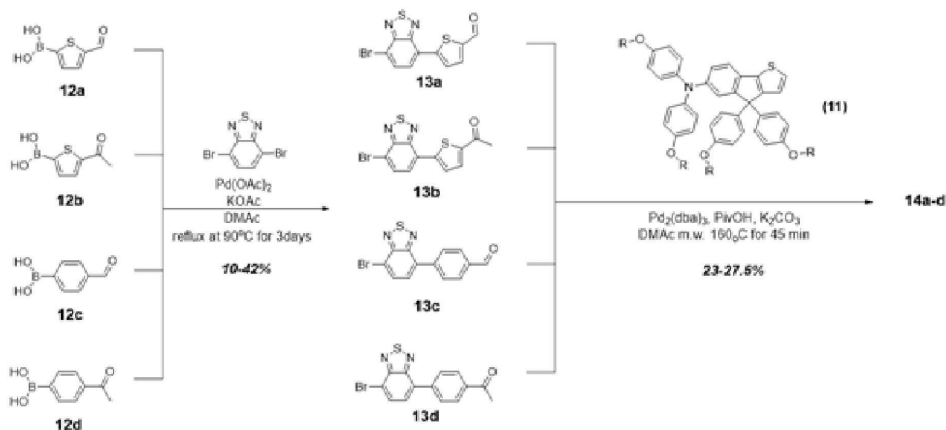


[0077]

[0078] 클러브 박스에서 Pd₂(dba)₃(25mg, 0.0239mmol), t-BuPHBF₄(14mg, 0.0478mmol) 및 포타슘 tert-부톡사이드 (potassium tert-butoxide; 885mg, 7.89mmol)를 2구 환형 바닥 플라스크(a two-neck round bottom flask)에서 준비하였다. 아르곤으로 불활성 시킨 상태이었다. 탈기된 무수 톨루엔(5mL) 중 화합물 5(1.57g, 2.39mmol) 및 화합물 10(1.12g, 2.63mmol)의 용액을 플라스크에 첨가하였다. 톨루엔(50mL)의 모든 화합물을 잠시 동안 교반하

고 용액을 110 °C에서 환류시켰다. 48시간 후, 온도를 실온으로 낮추어 반응을 정지시켰다. 비정제 생성물(crude product)은 물과 염수로 추출하여 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하고 유기 용매를 증발시켜 비정제 생성물만을 수집하였다. 잔류물을 Hex/DCM(v/v = 9/1) 혼합물을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 정제물은 점도가 높은 미황색 액체이다.

[0080] [화합물 12 a-d로부터 화합물 14 a-d의 제조]



[0081]

[0082] (1) 화합물 13 a-d 의 제조 : szukii 커플링 반응의 일반 방법

[0083] 화염 건조된 2구 둥근 플라스크에 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]티아디아졸(4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole; 1.5 eq), 화합물 12a-d (방향족 보론산; 1 eq), Pd(OAc)₂(0.03 eq), 및 KOAc(1.5 eq)를 아르곤으로 탈기시킨 무수 N,N-디메틸아세트아미드(anhydrous N,N-dimethylacetamide)에 용해시켰다. 혼합물을 30분 동안 교반한 다음, 온도를 90 °C에서 3일 동안 완화시켰다. 생성물은 CH₂Cl₂로 추출하여 얻었고 유기 용매는 회전식 증발기로 완전히 증발시켰다. 컬럼 크로마토그래피는 CH₂Cl₂와 헥산의 혼합물로 szukii 생성물(화합물 13 a-d)만을 얻기 위해 행해졌다.

[0085] (2) 화합물 14 a-d의 제조: C-H 직접 활성화 반응의 일반 방법

[0086] 화합물 11(1 eq), szukii 생성물(화합물 13 a-d)(1 eq), Pd₂(dba)₃(0.05 eq), 피볼산(pivalic acid; 1 eq) 및 탄산수소칼륨(potassium bicarbonate; 3.5 eq)을 마이크로파 반응기 튜브에서 아르곤에 의해 탈기된 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide)에 용해시켰다. 아르곤 하에서 용액이 담긴 마이크로웨이브 튜브를 뚜껑으로 캡핑하였다. 반응은 160 °C에서 45분 동안 마이크로웨이브 반응기에서 수행되었다. 화합물을 CH₂Cl₂ 및 염수로 추출하였다. 유기 용매를 증발시켜 유일한 생성물 혼합물을 남기고 CH₂Cl₂와 헥산의 반반인 용리액을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 생성물(화합물 14 a-d)을 정제하였다. 암청색 또는 자주색 고체는 CH₂Cl₂ 및 메탄올로 분쇄(trituration)하여 얻었다.

[0088] [화합물 IDT-1 내지 IDT-4의 제조]

[0089] 화합물 14 a-d 로부터 본 발명의 유기 화합물에 해당하는 화합물 15 a-d를 제조하였다. 도 2는 본 발명의 유기 화합물의 합성 메커니즘을 나타낸 반응식이다. 화합물 15a는 IDT-1이고, 화합물 15b는 IDT-2이고, 화합물 15c는 IDT-3이고 화합물 15d는 IDT-4이다.

[0091] (1) IDT-1 및 IDT-3 의 제조 : Knoevenagel 축합 반응

[0092] 건조된 2구 둥근 플라스크에 화합물 14a 또는 14c(1 eq), CNCH₂CO₂H(20 eq) 및 암모늄 아세테이트(20 eq)를 첨가하였다. 아르곤-버블 아세트산을 플라스크에 주입하였다. 반응은 110 °C에서 수행되었다. 16시간 후 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 물과 CH₂Cl₂로 세척하고 진공여과를 통해 원료를 모았다. IDT-1 및 IDT-3은 CH₂Cl₂와

10% 메탄올을 사용하는 컬럼 크로마토그래피로 정제할 수 있으며 결과적으로 암청색 또는 암자색 고체가 생성되었다. 마지막으로 에틸아세테이트와 메탄올로 분쇄를 진행하였다.

[0093] (2) IDT-2 및 IDT-4 의 제조 : Knoevenagel 축합 반응

[0094] 무수 CH_2Cl_2 에 화합물 14b 또는 14d(1 eq) 및 $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (20 eq)를 첨가하였다. 0 °C에서 사염화티타늄(titanium tetrachloride; 20 eq)을 적가하고 반응 혼합물을 30분간 더 교반하였다. 이어서, 피리딘(pyridine; 20 eq)도 반응물에 적가하였다. 30분 동안 교반한 후, 반응 온도를 40 °C까지 4시간 동안 증가시켰다. 충분한 양의 물로 급랭하고 디클로로메탄과 염수로 추출하여 얻었다. 생성물과의 혼합물을 반복적으로 세척하고, MgSO_4 로 건조시키고, 진공 압력하에 수집하였다. 원하는 잔류물을 10% 메탄올과 함께 디클로로메탄을 사용하고 에틸아세테이트 및 메탄올로 분쇄하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 수집하여 파란색 또는 밝은 자주색 고체를 수득하였다.

[0096] 시험예. 광학 및 전기화학적 특성 측정

[0097] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물(IDT-1, IDT-2, IDT-3, IDT-4)에 대하여 광학 및 전기화학적 특성 측정하였다. 도 7은 4종의 유기 화합물(IDT-1, IDT-2, IDT-3, IDT-4)들의 파장에 따른 흡광계수를 나타낸 그래프이고, 도 8은 표준수소전극(NHE) 대비 전위차를 도시한 그림이다. 또한, 아래 표 2에 각 측정 값을 기재하여 정리하였다. 아래 표와 도 7 및 도 8에서 나타난 바와 같이, 4종의 유기 화합물 모두 가시광선 영역의 태양광을 흡수하는 것을 확인할 수 있고 전자 방출하는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 4종의 유기 화합물 모두 감응제로 사용될 수 있음을 시사한다.

표 2

염료	$\lambda_{\text{max,abs}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{max,abs}}(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$E_{\text{ox}}^0(\text{V})$	$E_{\text{red}}^0(\text{V})$	$E_{\text{optical}}^0(\text{eV})$	HOMO(eV)	LUMO(eV)
IDT-1	598	28,209	1.19	-0.50	1.69	-5.36	-3.67
IDT-2	588	25,350	1.16	-0.58	1.74	-5.33	-3.59
IDT-3	562	30,150	1.03	-0.81	1.84	-5.20	-3.36
IDT-4	541	26,954	1.16	-0.76	1.92	-5.33	-3.41

[0099] * CH_2Cl_2 에서 20 μM IDT-photosensitizers의 UV-vis spectra. Acetonitrile(0.1 M TBAPF6 및 20 μM ferrocene 포함)에서 IDT-photosensitizers의 Cyclic voltammetry(0.63 V vs NHE)

[0101] 시험예. LC-MS 열화 시험(질량 및 정량 분석)

[0102] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들을 흡착 및 분해 안정성을 측정하기 위하여, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들을 열화시켜 LC 및 MASS 값을 측정하였다. 물 10%(v/v) 함유 전해질로 염료감응 태양전지를 제작한 후 빛(0.1 sun)이 있는 환경에서 태양전지를 열화시켰다.

[0103] 도 9는 비교예에 따른 유기 화합물(IDT-1) 및 이를 열화시킨 화합물(ex IDT-1)의 LC 및 MASS 값을 나타낸 그래프이고, 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 유기 화합물(IDT-2) 및 이를 열화시킨 화합물(ex IDT-2)의 LC 및 MASS 값을 나타낸 그래프이다. 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물 및 이들을 열화시킨 화합물의 표준 염료 분해 정도를 나타낸 그래프이다. 구체적으로 도 11의 (a)는 비교예1 화합물(IDT-1)의 열화된 화합물(ex IDT-1)과 실시예1 화합물(IDT-2)의 열화된 화합물(ex IDT-2)의 표준 염료 분해 정도를 나타낸 그래프이고, 도 11의 (b)는 비교예1(IDT-1)과 실시예1(IDT-2)의 표준 염료 분해 정도를 나타낸 그래프이다.

[0104] 도 11을 살펴보면, 특히 도 11의 (a)에 나타난 바와 같이, ex IDT-1 보다 ex IDT-2가 4배 적은 양이 검출되었다. 이것으로부터 본 발명의 유기 화합물은 수분에 노출되어도 분해 되지 않는 것을 알 수 있다.

[0106] 시험예. 장치 시험(Device Performance)

[0107] 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 각 유기 화합물들을 염료로 하여 태양전지를 제조하고 전압을 가하여 이에 따른 전류를 나타낸 그래프이고, 아래 표는 각 유기 화합물들을 염료로 하여 염료별 태양전지의 $V_{oc}(V)$, $J_{sc}(mA/cm^2)$, FF (%), PCE 값을 나타낸 표이다.

표 3

염료	전극	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF (%)	PCE
IDT-1	$Co(bpy)_3^{2+/3+}$	0.73	14.95	72.27	7.89 %
IDT-2		0.71	14.83	69.52	7.32 %
IDT-3		0.81	18.71	70.02	10.61 %
IDT-4		0.86	16.13	72.95	10.12 %

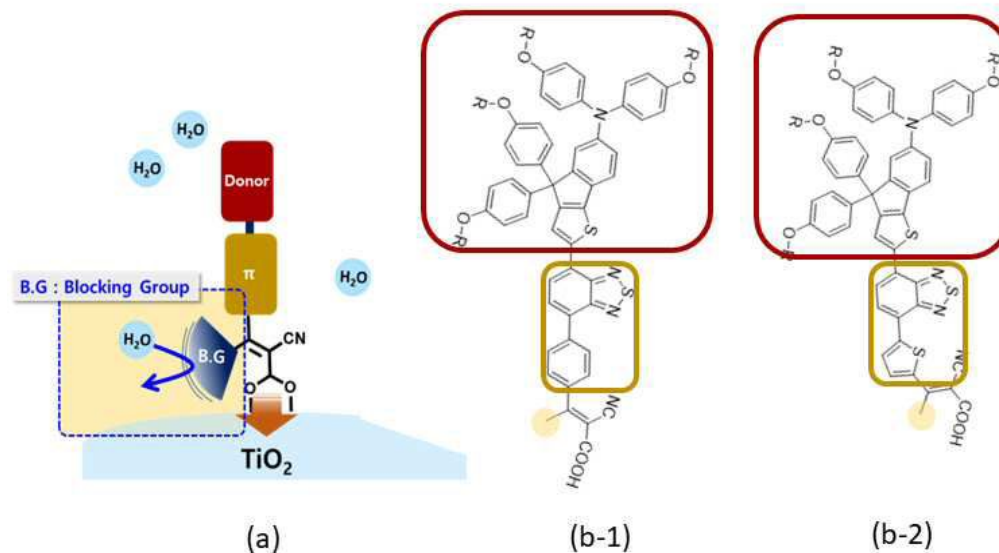
[0108]

[0109] 도 12와 표 3에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 유기 화합물들을 염료로 이용한 태양전지는 우수한 성능을 가진 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 본 발명의 유기 화합물들은 태양전지의 염료로서 적합하고 본 발명의 유기 화합물들을 염료로 사용한 태양전지는 안정성 및 우수한 효율을 갖는 것을 의미한다.

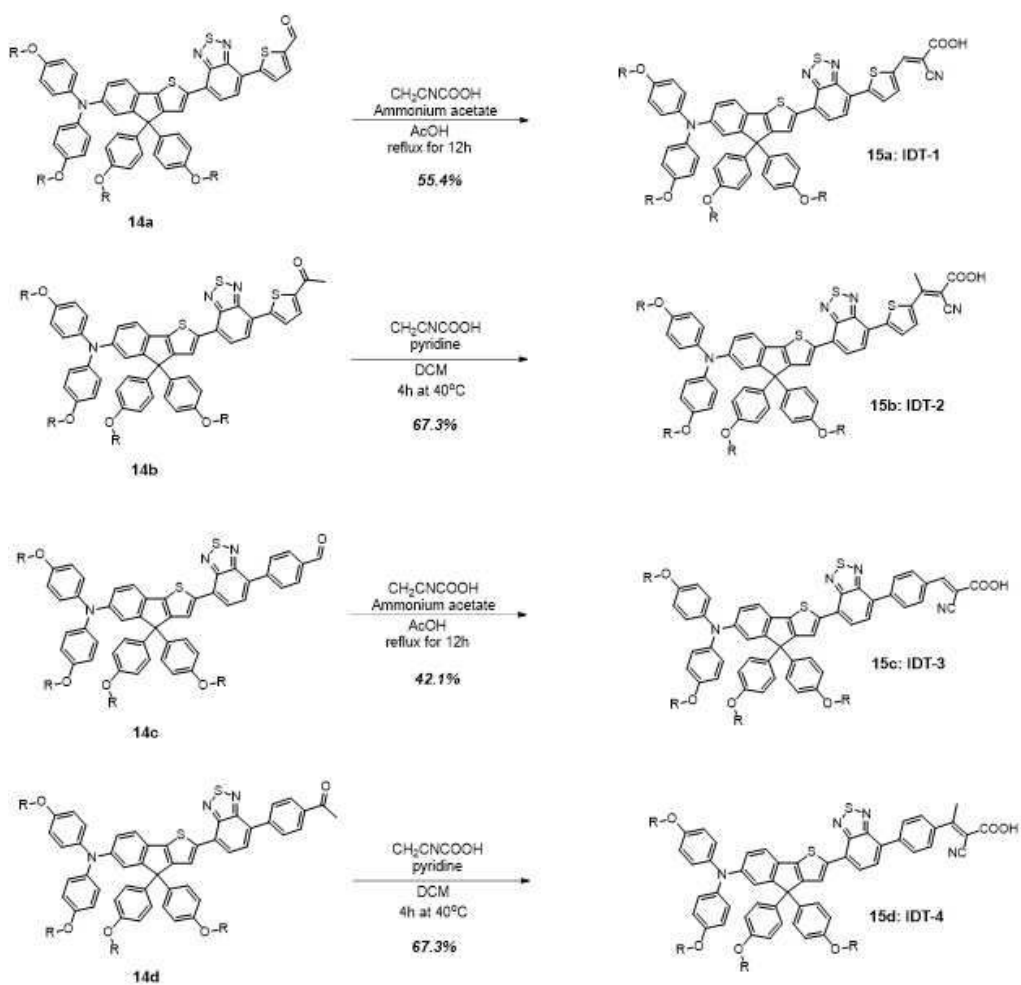
[0110] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

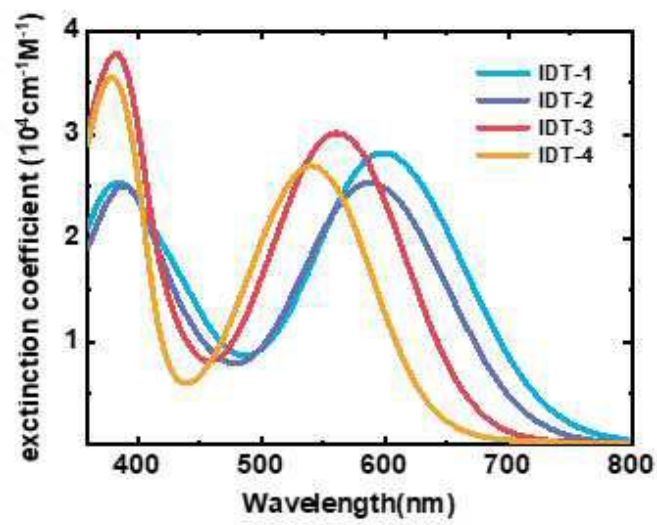
도면1



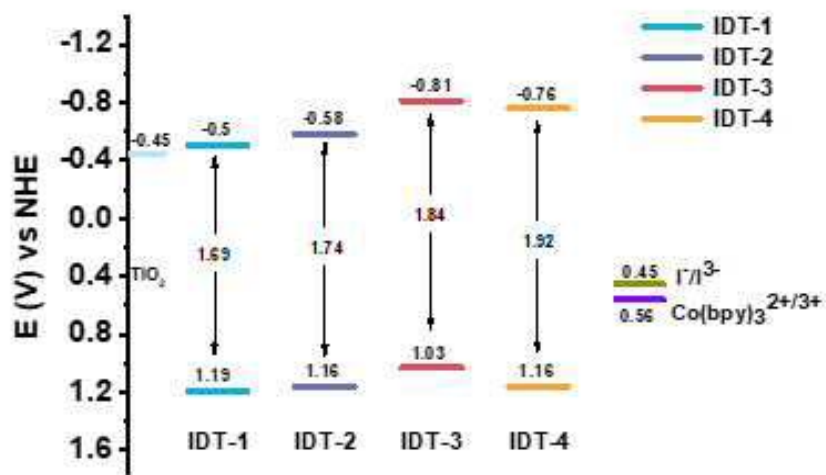
도면2



도면7

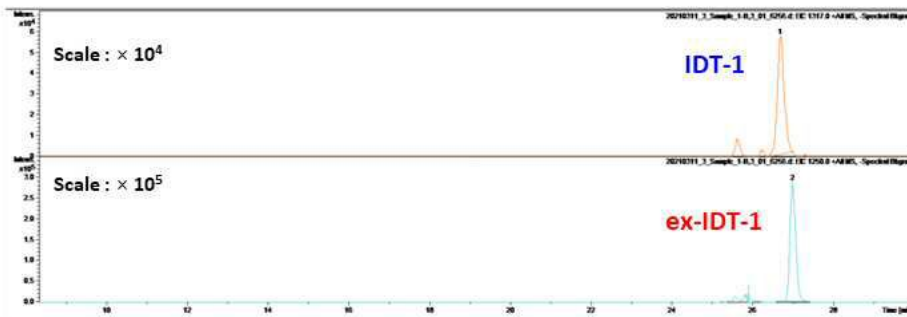


도면8

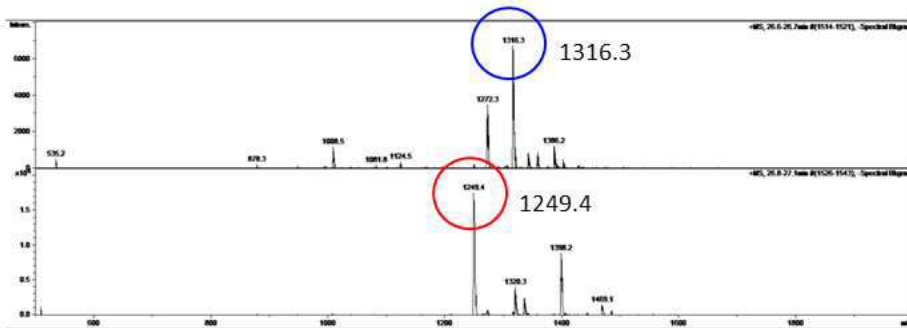


도면9

(a) LC

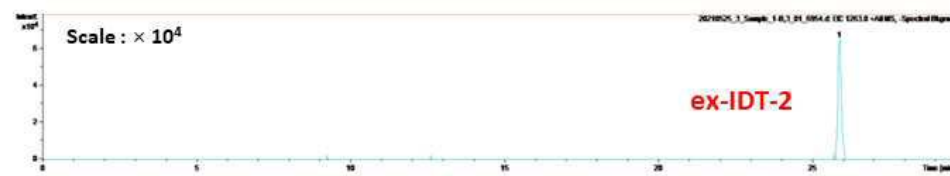


(b) MASS

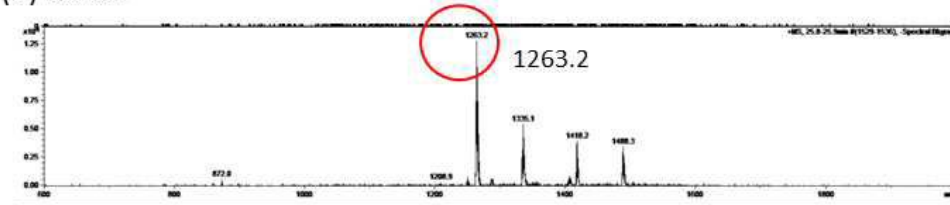


도면10

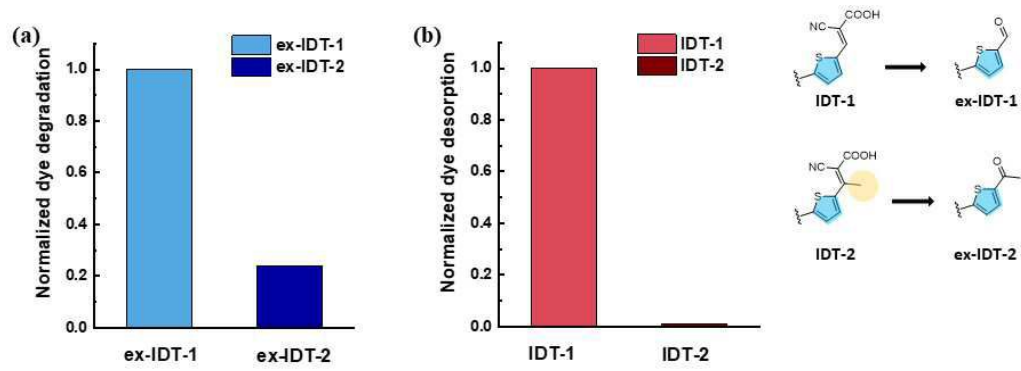
(a) LC



(b) MASS



도면11



도면12

