(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0153309
(43) 공개일자 2023년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) *C09B 57/00* (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/04 (2022.08)
C09B 57/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0055724
(22) 출원일자 2023년04월27일
심사청구일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
1020220052762 2022년04월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
노덕호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
박준혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
오위환, 정기택

전체 청구항 수 : 총 10 항

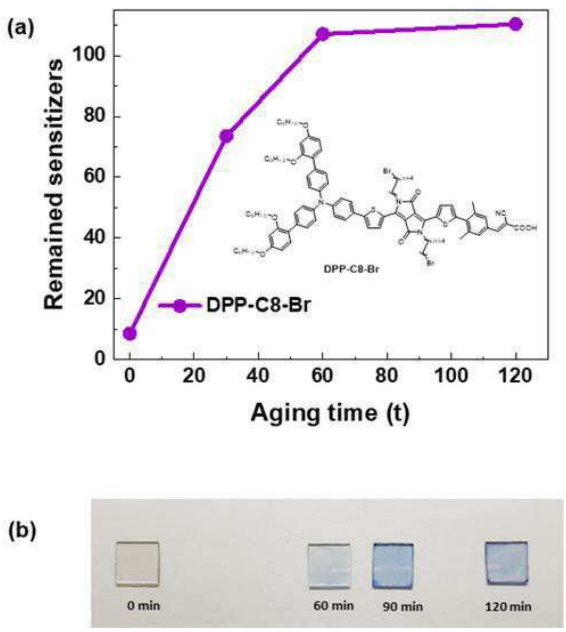
(54) 발명의 명칭 **유기 화합물, 이를 포함하는 염료감응 태양전지**

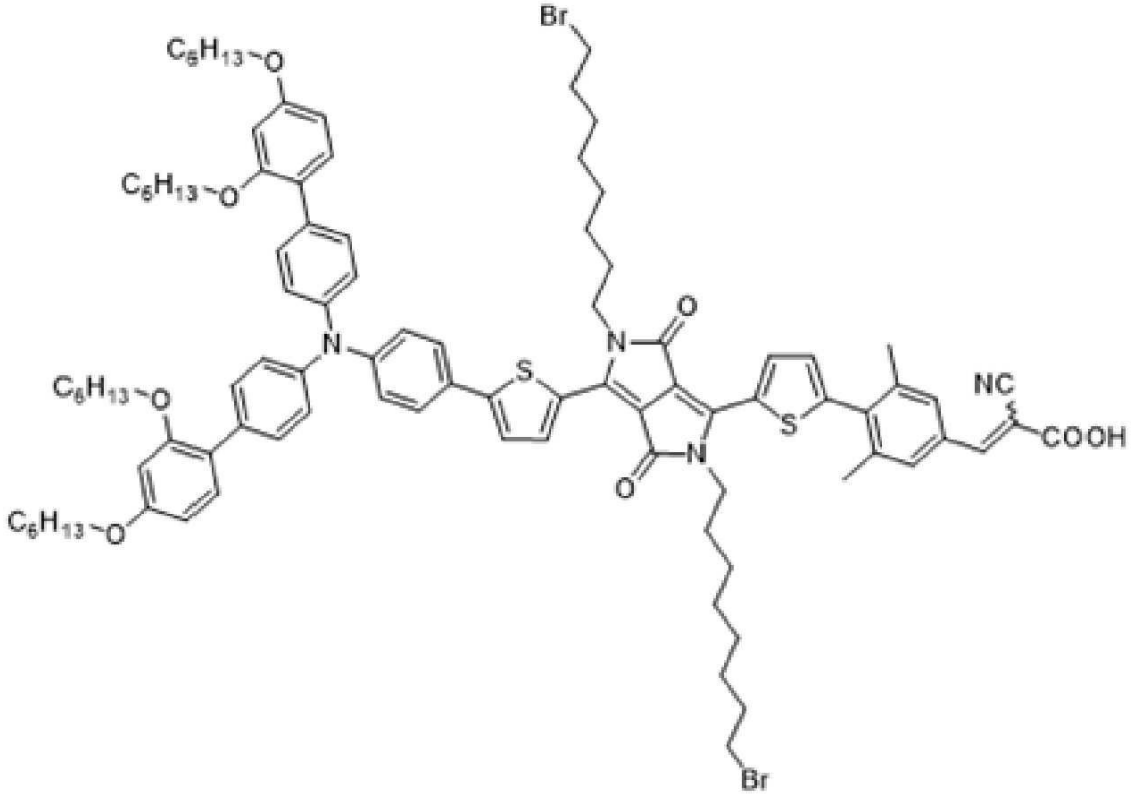
(57) 요 약

본 발명은 다이케토피롤로피(DPP) 계열의 신규한 유기 화합물에 관한 것으로 하기 화학식으로 표시된다:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도5





본 발명에 따르면 본 발명의 유기 화합물은 감응제로 사용되어 나노입자에 흡착되어 빛 조사 시 전자 방출 및 이동 가능하여 태양전지 등의 소자로 사용될 수 있다.

또한 본 발명의 유기 화합물은 가교 결합을 통하여 색 변화를 나타내어 염료 감응 태양 전지에 염료로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따르면 다이케토피롤로피(DPP) 계열 유기 화합물을 염료로 하는 염료감응 태양전지의 효율 및 안정성을 향상 시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01G 9/2059 (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

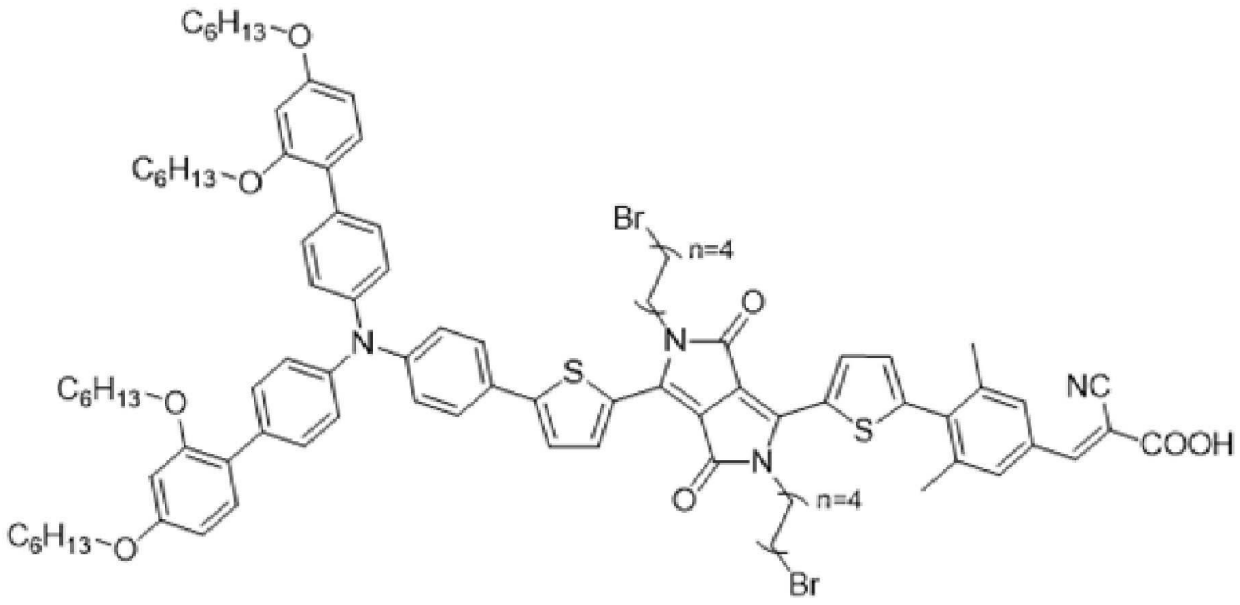
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물 :

[화학식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

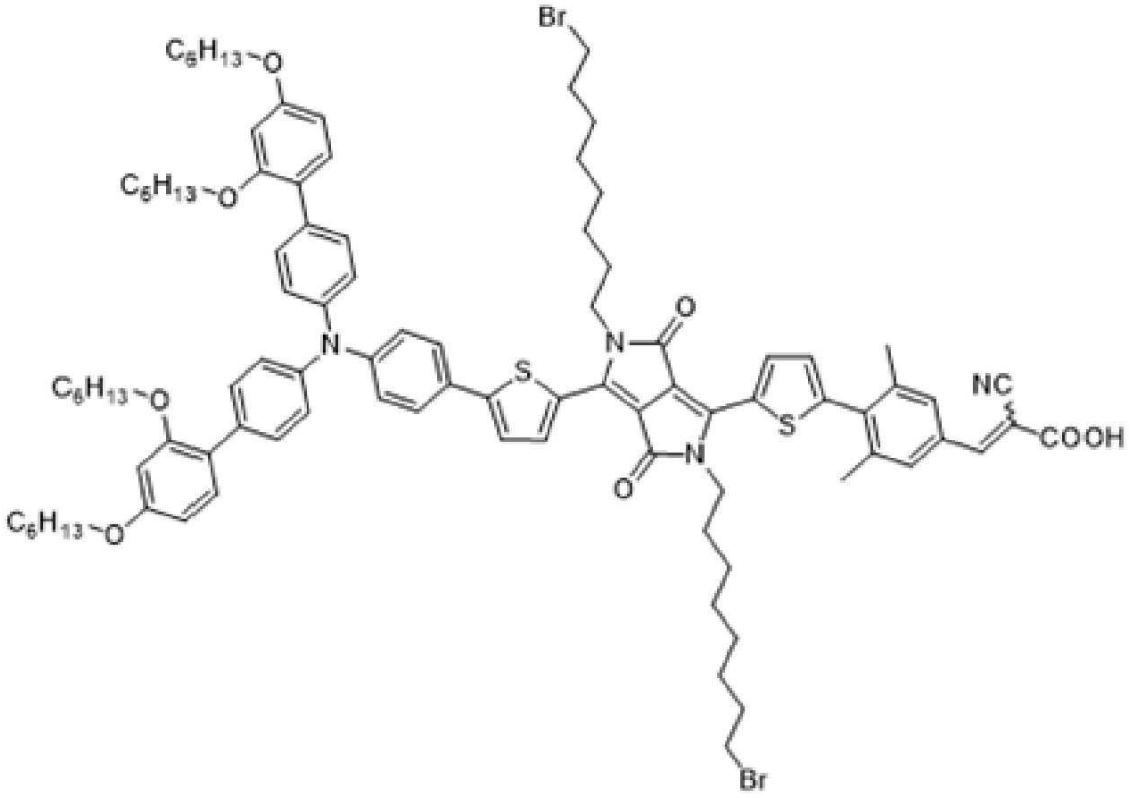
상기 Br 원자는 가교기(Cross-linkable group)인 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole; DPP)을 기반으로 하는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물 :

[화학식 2]



청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 감응제(sensitizers).

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 유기 화합물-나노입자 복합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 화합물을 전자이동체에 흡착 시키는 흡착 단계; 및

상기 유기 화합물을 가교제와 결합시켜 가교 시키는 가교 단계;

를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유기 화합물의 Br 원자 위치에서 가교 결합이 일어나는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 가교 단계는 50 내지 140 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

가교제는 TIMB(1,3,5-Tris((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene)인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다이케토피롤로피(DPP) 계열 유기 화합물 및 이를 이용한 염료 감응 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 플렉시블 태양전지 제작이 어려움으로 실생활에 밀접한 제품 개발에 어려움이 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(루테늄)을 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] 한국등록특허 제10-2335394호는 특정 화학식을 갖는 다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole, DPP) 기반의 유기 청색염료를 개시하고 있다. 그러나 TiO2에 흡착/탈착 과정이 가역 반응 (reversible reaction)이다. TiO2 계면을 전해질에 노출시켜 전류 밀도를 감소 시키거나 탈착된 염료가 백금 카운터 전극에 부착되는 등 성능 저하 및 안정성 감소 등 단점으로 인해 실용화 하기에는 여전히 부족한 한계점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 신규한 구조의 유기 화합물을 제공하는 데에 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 염료 감응 태양전지의 염료로서 활용 가능한 다이케토피롤로피(DPP) 계열 유기 화합물을 제공하는 데에 있다.

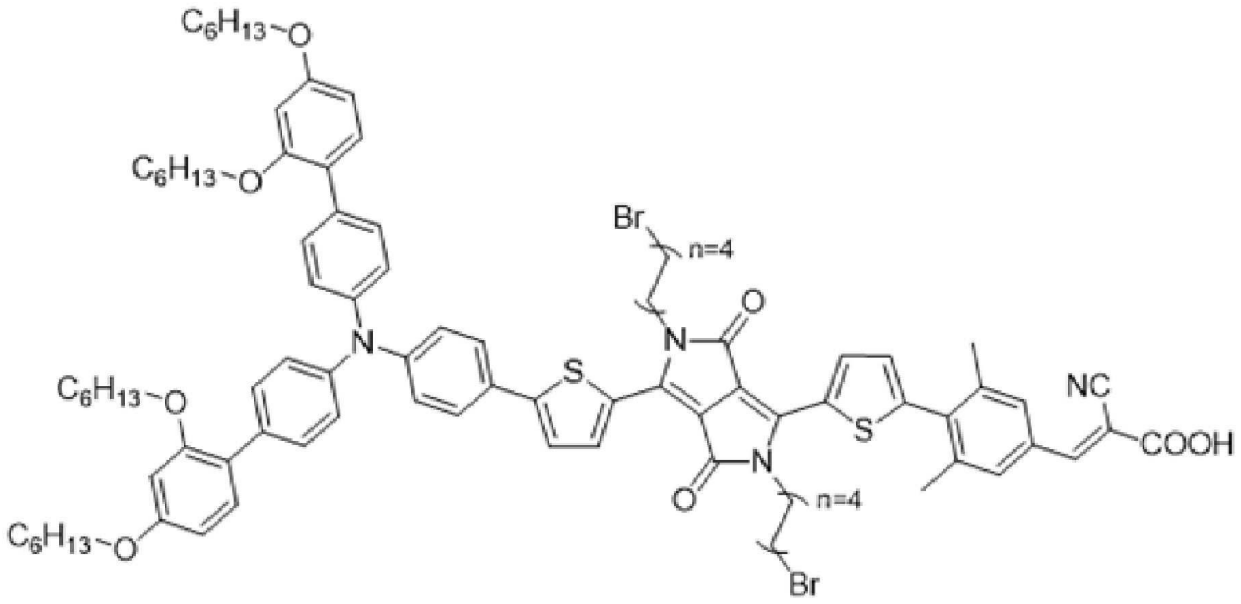
[0008] 본 발명의 목적은 다이케토피롤로피(DPP) 계열 유기 화합물을 태양 전지 염료로 활용하기 위한 방법을 제공하는 데에 있다.

[0009] 탈착이 되지 않는 비가역 반응의 가교형 염료를 제공하는 데에 있다.

[0010] 전류 밀도(J_{SC})가 감소하지 않고 전극에 TiO2 interfaces가 노출되지 않는 태양전지의 감응제를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물을 제공한다:



[0013]

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조방법을 제공한다:

[0015] 상기 유기 화합물을 전자이동체에 흡착 시키는 흡착 단계; 및

[0016] 전자이동체에 흡착된 유기 화합물을 가교제와 결합시켜 가교 시키는 가교 단계.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면 본 발명의 신규한 구조의 유기 화합물은 태양전지 염료 등 감응제로 제공될 수 있다.

[0018] 루테인 등 종래 염료감응 태양전지의 염료를 대체할 수 있는 다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole; DPP) 기반 유기 화합물을 제공한다.

[0019] 에너지 효율이 높은 반면 안정성은 향상되어 실용화, 상용화 가능한 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 유기 화합물의 합성 방법을 나타낸 식이다.

도 2의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(상)을 확인하기 위하여 본 발명의 화학식으로 표시되는 유기 화합물(하)와 비교한 high-resolution mass spectrum (HRMS) 그래프이고, (b)는 1H-NMR 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)에 대하여 (a)는 파장에 따른 흡광 능력을 나타내는 UV-vis absorption spectrum이며, (b)는 산화 전위를 분석한 cyclic voltammetry (CV)이고, (c)는 (b)는 산화 전위를 분석한 differential pulse voltammetry (DPV) 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)과 비교예 유기 화합물(bTPA-DDP-DMP)를 비교한 것으로 (a)는 비교예 유기 화합물(bTPA-DDP-DMP)의 온도에 따른 질량 변화(Weight) 및 열류(Heat flow)를 나타낸 그래프이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)의 온도에 따른 질량 변화(Weight) 및 열류(Heat flow)를 나타낸 그래프이다.

도 5의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)로 제작한 염료감응 태양전지에서 시간에 따른 잔류(Remained) sensitizers 량을 나타낸 그래프이고, (b)는 전극의 시간에 따른 사진이다.

도 6은 각 단계에서의 Br 원자의 결합세기에 따른 강도를 나태낸 XPS 그래프이다.

도 7은 각 단계에서의 N 원자의 결합세기에 따른 강도를 나태낸 XPS 그래프이다.

도 8은 각 단계에서의 N 원자와 인접한 C 원자의 결합세기에 따른 강도를 나타낸 XPS 그래프이다.

도 9는 본 발명의 유기 화합물(DPP-Br)과 가교된 상태(After treatment)를 비교한 것으로, (a)는 전압(Voltage)에 따른 전류 밀도(Current Density)를 나타낸 그래프이고 (b)는 파장(Wavelength)에 따른 QE를 나타낸 그래프이다.

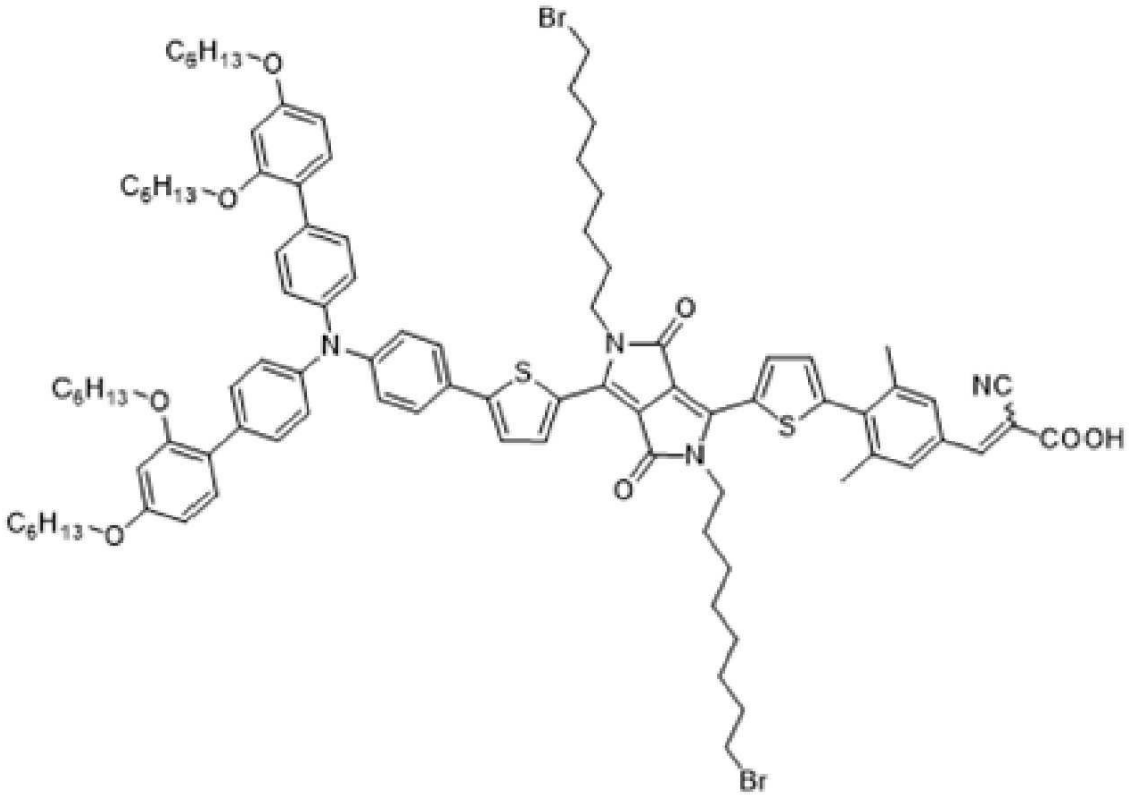
도 10은 본 발명의 유기 화합물(DPP-Br)과 가교된 상태(After treatment)를 비교한 것으로, (a)는 0.7V 전압에서의 암조건에서 impedence를 나타낸 그래프이고, (b)는 전압에 따른 암전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 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.

[0023] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물이다:

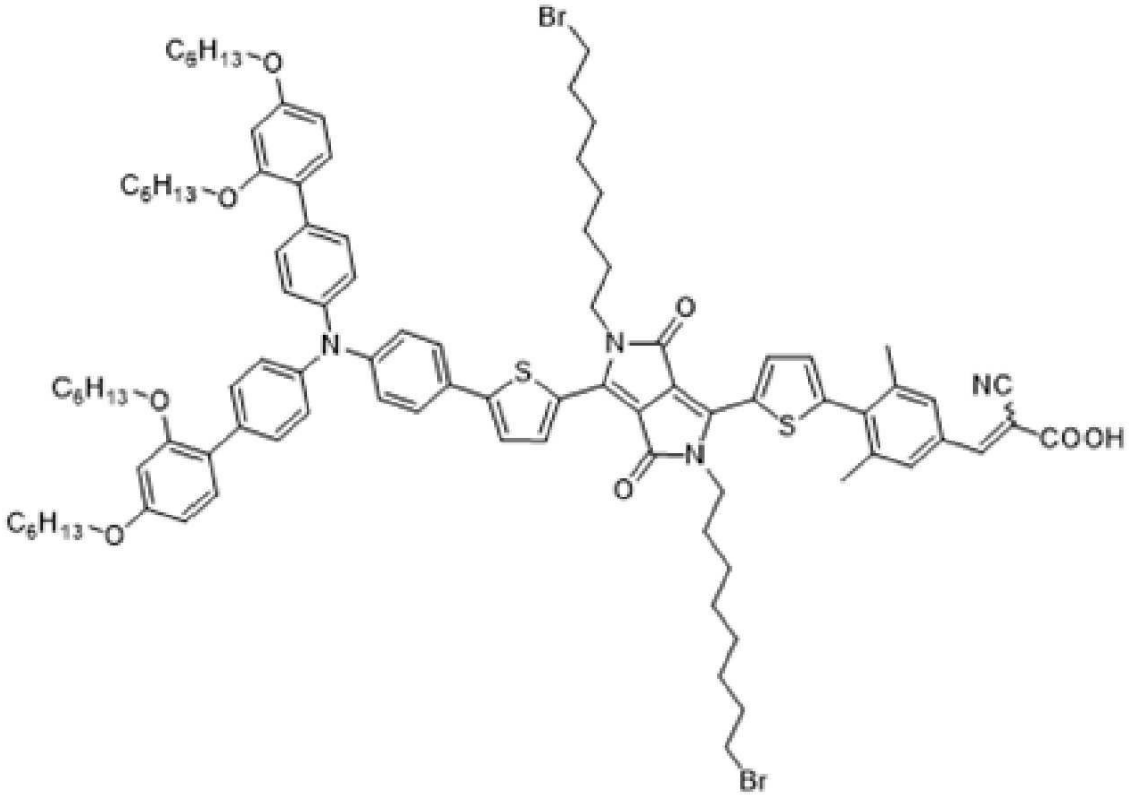
[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 본 발명은 다이케토피롤로피(DPP) 계열로서 다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole; DPP)을 기반으로 다이케토피롤로피의 N 원자에 할로겐 알킬기기가 결합한 구조이다. 할로겐은 F, Cl, Br, I 일 수 있으며 바람직하게는 Br 원자일 수 있다. 본 발명 유기 화합물의 할로겐 원자는 좋은 이탈기(good leaving group)로서 본 발명의 유기 화합물이 가교제와 결합할 수 있도록 가교 위치를 제공하는 가교기(Cross-linkable group) 역할을 한다.

[0028] 본 발명의 유기 화합물은 염료감응 태양전지 염료로 제공되는 다이케토피롤로피(DPP) 계열 염료로서 하기 화학식으로 표시된다:



[0029]

[0030] 본 발명의 유기 화합물은 다이케토피롤로피(diketopyrrolopyrrole; DPP)을 기반으로 하여 N 원자에 8개의 C원자가 결합되어 있고 다시 말단 C 원자는 Br 원자와 결합한 구조이다(DPP-C8-Br 구조). 본 발명 유기 화합물의 Br 원자는 좋은 이탈기로서 본 발명의 유기 화합물이 가교제와 결합할 수 있도록 가교 위치를 제공하는 가교기(Cross-linkable group)가 된다.

[0032] 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.

[0034] 본 발명의 유기 화합물은 나노입자와 함께 복합체를 형성할 수 있다. 본 발명의 유기 화합물-나노입자 복합체는 본 발명의 유기 화학물이 나노입자에 흡착되어 형성될 수 있다. 나노입자는 TiO2, SnO2, ZnO, WO3, Nb2O5, TiSrO3 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며 이에 의해 한정하지 않는다. 본 발명에서 유기 화합물-나노입자 복합체는 태양전지의 구성이 될 수 있다. 이 때에 나노입자는 전자이동체로서 작용한다.

[0036] 본 발명의 유기 화합물이 나노입자와 함께 복합체를 형성하여 태양전지 소자로 사용되는 경우, 더 향상된 에너지 효율 및 열적 안정성을 위하여 가교 시킬 수 있다. 가교 방법은 염료감응 태양전지 제조에 사용될 수 있으며 하기 단계를 포함한다.

[0037] 본 발명의 유기 화합물을 전자이동체에 흡착 시키는 흡착 단계; 및

[0038] 상기 유기 화합물을 가교제와 결합시켜 가교 시키는 가교 단계.

[0040] 본 발명에서 가교제는 본 발명 유기 화합물의 Br 원자와 결합함으로써 본 발명 유기 화합물을 가교 시킨다. 가교제는 바람직하게 TIMB (1,3,5-tris((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene) 일 수 있으나 이에 의해 한정되지 않는다.

[0042] 가교 단계에서 50 내지 140 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 가열시켜 본 발명 유기 화합물의 Br 원자가 쉽게 이탈되도록 한다.

[0044] 본 발명에서 전자이동체는 금속 산화물일 수 있으며 앞서 살펴본 바와 같이 TiO2, SnO2, ZnO, WO3, Nb2O5, TiSrO3 중에서 선택되는 어느 하나의 나노입자일 수 있으며 이에 의해 한정하지 않는다.

[0046] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0047] **실시예. DPP 유기 화합물 제조**

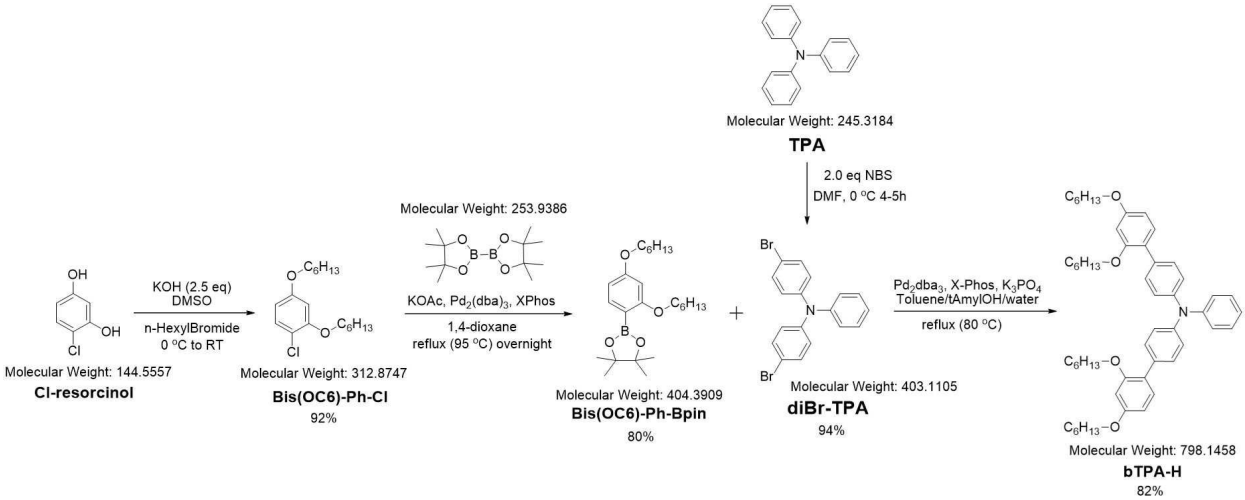
[0048] 본 발명의 유기 화합물의 합성 방법을 도 1에 나타내었다.

[0049] 본 발명의 유기 화합물 :

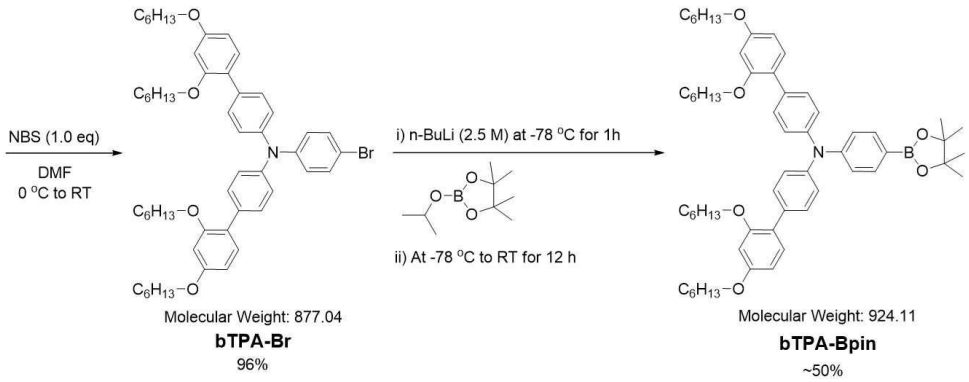
[0050] (E)-3-(4-(5-(4-(5-(4-(bis(2',4'-bis(hexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)-2,5-bis(8-bromooctyl)-3,6-dioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1-yl)thiophen-2-yl)-3,5-dimethylphenyl)-2-cyanoacrylic acid (8, DPP-C8-Br).

[0051] 화합물 7(300mg, 0.186mmol), 시아노아세트산(158mg, 1.86mmol) 및 암모늄 아세테이트(287mg, 3.72mmol)를 아르그론 하에서 150mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 탈기된 아세트산(50mL)을 혼합물에 첨가하였다. 탈기된 아세트산(50mL)을 혼합물에 첨가하였다. 반응액을 110℃에서 밤새 환류시켰다. RT로 냉각한 후, 생성된 용액을 CHCl3(200mL)로 희석하고 H2O(2 x 200mL)로 세척하였다. 유기층을 수집하고 회전 증발기를 통해 증발시켰다. 남은 미정제 생성물을 CHCl3/MeOH/AcOH(10:1:0.1) 혼합물을 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 CH2Cl2 및 MeOH로 분쇄한 후 암자색 고체로서 화합물 8d(302mg, 97%)를 얻었다.

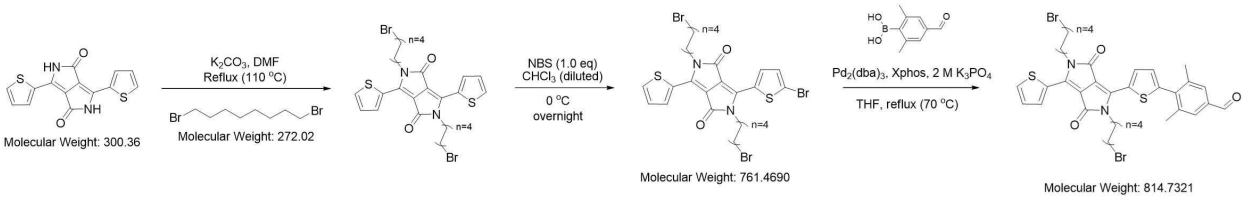
[0052]



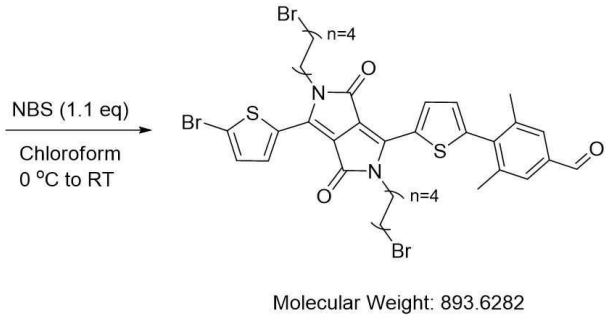
[0053]



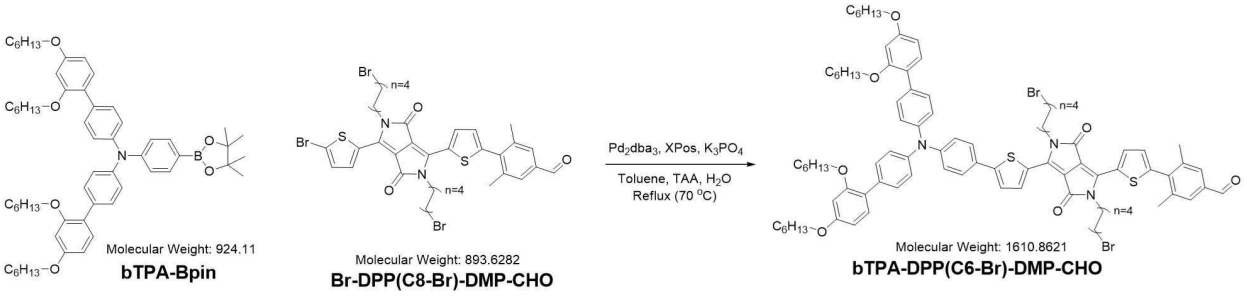
[0054]



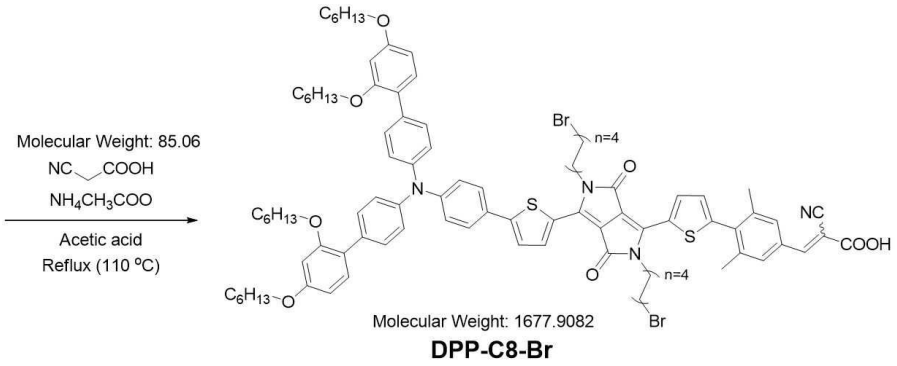
[0055]



[0056]



[0057]



[0060] **확인예. NMR 측정**

[0061] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(상)을 확인하기 위하여 본 발명의 화학식으로 표시되는 유기 화합물(하)와 비교한 high-resolution mass spectrum (HRMS) 그래프이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 염료는 해당 위치에서 피크를 나타낸 것으로 보아 본 발명의 화학식으로 표시되는 유기 화합물로 제조되었음을 확인하였다.

[0062] 1H NMR (400 MHz, THF) δ (ppm): 9.15 (bs, 2H), 8.29 (bs, 1H), 7.67 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.43-7.50 (m, 6H), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.10-7.15 (m, 5H), 7.05-7.09 (m, 2H), 6.57 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 6.51 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 4.14 (bs, 4H), 3.93-3.98 (m, 8H), 3.34-3.52 (m, 4H), 2.18 (s, 6H), 1.81-1.72 (m, 12H), 1.50-1.29 (m, 44H), 0.93-0.86 (m, 12H). HRMS (LC/Q-TOF) calc. for C95H116Br2N4O6S2: 1630.6703. Found: m/z = 1630.6618 [(M-CO2+H)+].

[0064] **확인예. 물성평가**

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물의 광학적, 전기화학적 물성을 평가하였다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)에 대하여 (a)는 파장에 따른 흡광 능력을 나타내는 UV-vis absorption spectrum이며, (b)는 산화 전위를 분석한 cyclic voltammetry (CV)이고, (c)는(b)는 산화 전위를 분석한 differential pulse voltammetry (DPV) 그래프이다. ferrocene을 내부표준(internal standard) 물질로 사용하였다. 각 값을 하기 표에 기재하였다. 유기 화합물은 320-700 nm 파장의 영역을 흡광하며, 흡광 peak (λ_{max})은 577, 335 nm 이며 각각 53700, 59000 M-1 cm-1의 molar extinction coefficient (ε)의 값을 가진다. 유기 화합물의 흡광 그래프 on-set 값을 측정하여 밴드갭(band gap, E_{0-0}), 1.86 eV, 에너지를 추정하였다. 유기 화합물의 산화 전위 ($E_{S+/S}$)는 CV (b) 와 DPV (c)를 이용하여 측정하였으며, 각 값은 0.96, 0.98 V을 보여준다. 유기화합물의 들뜬상태에서의 산화 전위 ($E_{S+/S*}$)는 산화 전위에 밴드갭 에너지를 빼서 추정한 -0.90 V를 보여준다. 염료의 흡광 영역 및 산화 전위, 들뜬 상태에서의 산화 전위를 통해 보면, 본 발명에서 제시하는 유기 화합물을 염료감응형 태양전지에 적합한 특성이 있는 것을 확인할 수 있다.

[0066] [UV-Vis 시험 조건]

[0067] Solution: 20 uM of dye in CHCl3 solution

[0069] [CV and DPV 시험 조건]

[0070] Solution: 0.1 M ACN (10 mL) with 20 uM of dye (1.0 mM * 200 uL) and 20 uM of ferrocene (10 mM * 20 uL)

[0071] Three-electrode: working-ITO, counter-Pt wire, and reference-Ag/AgCl

[0072] CV: potential window - 0-1.8 V at 10 mV/s of scan rates

[0073] DPV: potential window - 0-1.8 V at 30 mV/s of scan rates with pulse time (10 ms) and pulse amplitude (10 mV)

표 1

[0074]

Dyes	λ_{max} (nm)	ε (M-1 cm-1)	E_{0-0} (eV)	$E_{S+/S}$ (V) [CV]	$E_{S+/S}$ (V) [DPV]	$E_{S+/S*}$ (V)
DPP-C8-Br	577, 335	53,700, 59,000	1.86	0.96	0.98	-0.90

[0075] **시험예. 열적 안정성 평가**

[0076] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)과 비교예 유기 화합물(bTPA-DDP-DMP)를 비교한 것으로 (a)는 비교예 유기 화합물(bTPA-DDP-DMP)의 온도에 따른 질량 변화(Weight) 및 열류(Heat flow)를 나타낸 그래프이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)의 온도에 따른 질량 변화(Weight) 및 열류(Heat flow)를 나타낸 그래프이다.

[0077] 도 4를 참고하여 살펴보면 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)는 250 ℃ 이상에서도 열류 저하 정도가 bTPA-DDP-DMP 보다 더 낮을 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 본 발명의 유기 염료는 열적 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0079] **시험예. 잔류(Remained) sensitizers 량 평가**

[0080] 도 5의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 화합물(DPP-C8-Br)로 제작한 염료감응 태양전지에서 시간에 따른 잔류(Remained) sensitizers 량을 나타낸 그래프이고, (b)는 전극의 시간에 따른 사진이다.

[0081] 도 5의 (a)를 참고하여 살펴보면 도 5의 (a) 그래프에 나타난 바와 같이, 가교 시간이 경과함에 따라 필름을 유기 용매로 씻어도 잔류(Remained) sensitizers 의 양이 비례하여 증가하다가 60 분 이후 부터는 거의 100% 유지하는 것을 알 수 있다. 도 5의 (b)는 염료를 유리에 코팅 후, 가교 시간에 따라 염료를 유기 용매를 씻은 후의 필름을 나타낸다. 가교를 하지 않은 경우 염료가 전부 씻겨 나가지는 것을 보여주지만, 가교 시간이 증가할수록

유기 용매에 염료가 씻겨 나가지 않는 것을 보여준다. 도5를 참고하여 살펴보면, 염료가 충분히 가교 되기 위해서는 60분인 것을 알 수 있다.

[0083] **시험예. XPS**

[0084] 본 발명의 유기 화합물과 가열 단계에서의 상태, 가교 결합 후의 상태를 비교하기 위하여 각 단계별 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 측정하였다. 도 6은 각 단계에서의 Br 원자의 결합세기에 따른 강도를 나태낸 XPS 그래프이고, 도 7은 각 단계에서의 N 원자의 결합세기에 따른 강도를 나태낸 XPS 그래프이고, 도 8은 각 단계에서의 N 원자와 인접한 C 원자의 결합세기에 따른 강도를 나태낸 XPS 그래프이다. 도 6 내지 8을 참고하여 살펴보면, 본 발명의 유기 화합물은 열처리 (140 °C for 1h) 또는 가교제 (TIBM, 80 °C for 1h)를 도입하면 유기 화합물 간에 가교가 되는 것을 확인할 수 있다.

[0086] **시험예. 장치 수행**

[0087] 도 9는 본 발명의 유기 화합물(DPP-Br)과 가교된 상태(After treatment)를 비교한 것으로, (a)는 전압(Voltage)에 따른 전류 밀도(Current Density)를 나타낸 그래프이고 (b)는 파장(Wavelength)에 따른 QE(Quantum Efficiency, 양자효율)를 나타낸 그래프이다. 또한 수행 조건 및 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0088]

Sample	Treatment	Photoanode	Electrolyte	Soaking Condition	*Voc* [V]	*Jsc* [mA cm^{-2}]	*FF* [%]	*η*
DPP-Br	Control	30-NRD X 2 (~3.5 μm) +Scattering layer	Iodine	ACN : TAA : Toluene= 1:1:2 [RT, 24 hour] CDCA 1 mM	0.71	9.144	75.61	4.91%
	150 °C for 1hour (glove box)				0.70	10.95	70.19	5.38%

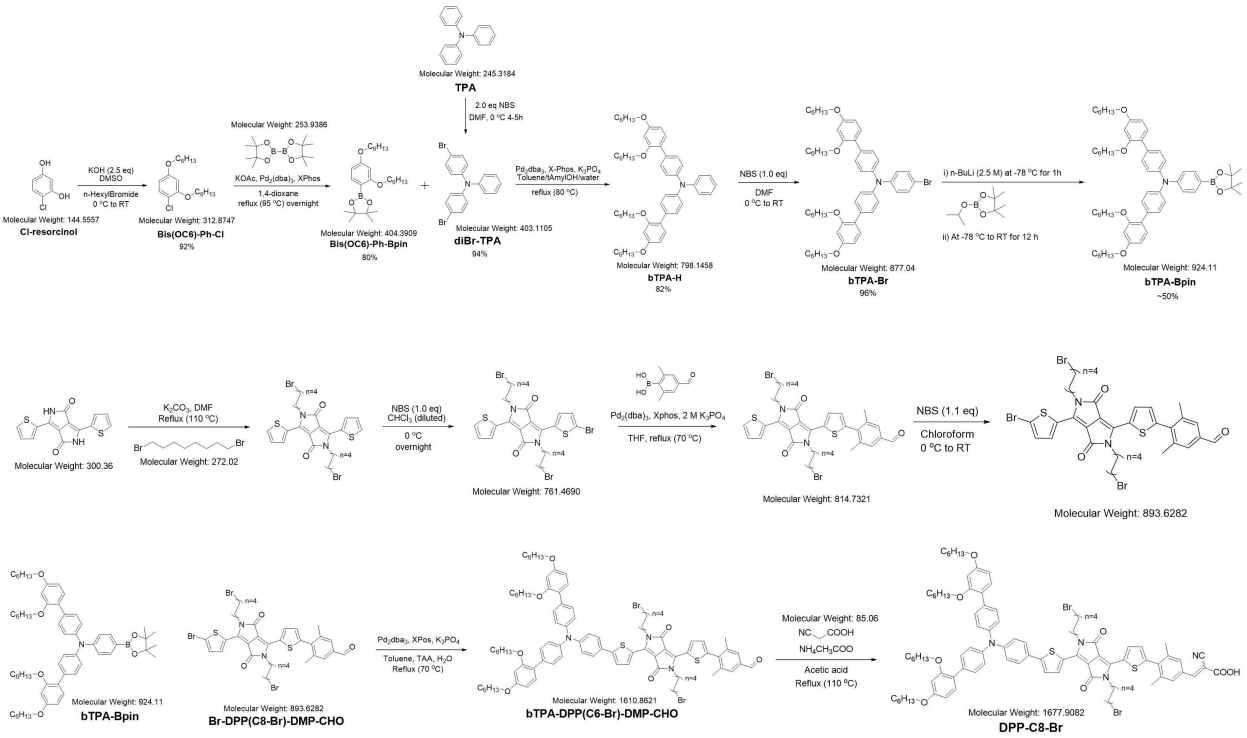
[0089] 도 9의 (a) 및 표 2를 참고하여 살펴보면, 본 발명의 유기 화합물은 전류 밀도가 9.144 Jsc(mA /㎠) 인 반면, 가교된 경우 약 10.95 Jsc(mA /㎠)를 나타내어 본 발명의 유기 화합물을 가교한 경우 더 높은 전류 밀도를 나타내었다. 이것으로부터 본 발명의 유기 화합물을 가교하여 염료감응 태양전지로 사용하는 경우 더 높은 성능을 얻을 수 있음을 의미한다. 도 9의 (b)를 참고하여 살펴보면, 본 발명의 유기 화합물 자체 보다 가교한 경우 특히 파장 500 내지 600 nm에서 더 높은 QE를 나타낸다. 이것으로부터 본 발명의 유기 화합물을 가교 하여 염료감응 태양전지로 사용하는 경우 더 높은 효율을 얻을 수 있음을 의미한다.

[0091] 도 10은 본 발명의 유기 화합물(DPP-Br)과 가교된 상태(After treatment)를 비교한 것으로, (a)는 0.7V 전압에서의 암조건에서 impedence를 나타낸 그래프이고, (b)는 전압에 따른 암전류 밀도를 나타낸 그래프이다. 도 10의 (a)를 참고하여 살펴보면, 유기 염료체의 가교를 했을 경우, 하지 않았을 때 보다 금속 산화물의 표면에서 높은 전압 bias 환경에서 전해질로 전하가 손실되는 전하 재결합(charge recombnation restitance)가 다소 저해 됨을 알 수 있다. 도 10의 (b)를 참고하여 살펴보면, 유기 염료체의 가교를 했을 경우, 하지 않았을 때 보다 금속 산화물의 표면에서 향상된 표면 비활성화(surface passivation)을 통해, 낮은 전압 bias에서 전해질로 전하가 손실되는 전하 재결합(charge recombnation)가 저해 됨을 알 수 있다.

[0093] 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 형상으로 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.

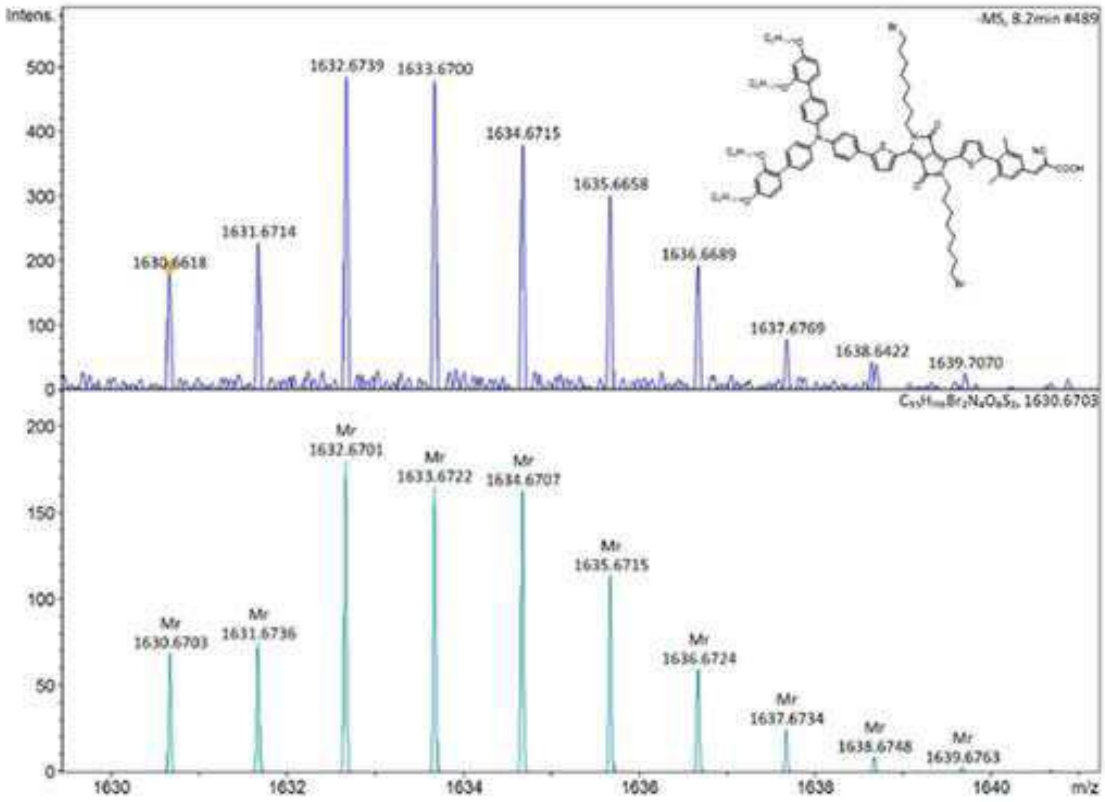
도면

도면1

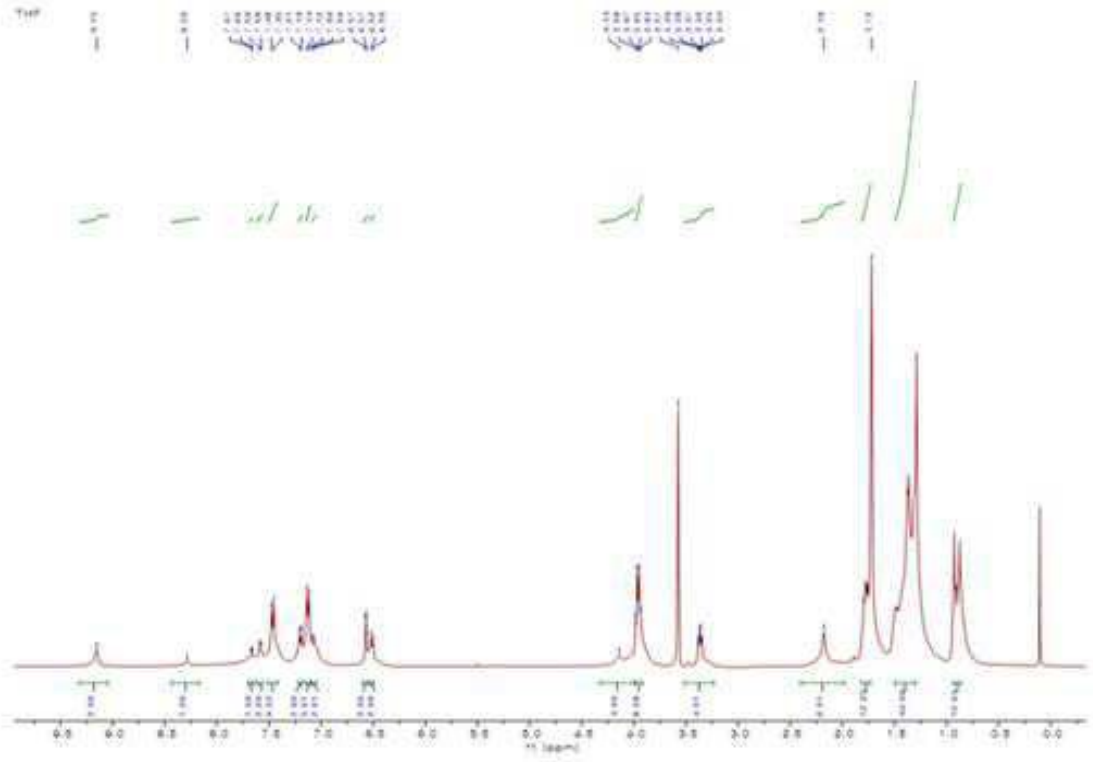

Molecular Weight: 245.3184
TPA
2.0 eq NBS
DMF, 0 °C 4-5h
Molecular Weight: 144.5557
Cl-resorcinol
KOH (2.5 eq)
DMSO
n-HexylBromide
0 °C to RT
Molecular Weight: 312.8747
Bis(OC6)-Ph-Cl
92%
Molecular Weight: 253.9386
KOAc, Pd2(dba)3, XPhos
1,4-dioxane
reflux (95 °C) overnight
Molecular Weight: 404.3909
Bis(OC6)-Ph-Bpin
80%
Molecular Weight: 403.1105
diBr-TPA
94%
Pd2dba3, X-Phos, K3PO4
Toluene/tAmylOH/water
reflux (80 °C)
Molecular Weight: 798.1458
bTPA-H
82%
NBS (1.0 eq)
DMF
0 °C to RT
Molecular Weight: 877.04
bTPA-Br
96%
i) n-BuLi (2.5 M) at -78 °C for 1h
ii) At -78 °C to RT for 12 h
Molecular Weight: 924.11
bTPA-Bpin
~50%
Molecular Weight: 300.36
K2CO3, DMF
Reflux (110 °C)
Molecular Weight: 272.02
NBS (1.0 eq)
CHCl3 (diluted)
0 °C
overnight
Molecular Weight: 761.4690
Pd2(dba)3, Xphos, 2 M K3PO4
THF, reflux (70 °C)
Molecular Weight: 814.7321
NBS (1.1 eq)
Chloroform
0 °C to RT
Molecular Weight: 893.6282
Molecular Weight: 924.11
bTPA-Bpin
Molecular Weight: 893.6282
Br-DPP(C8-Br)-DMP-CHO
Pd2dba3, XPos, K3PO4
Toluene, TAA, H2O
Reflux (70 °C)
Molecular Weight: 1610.8621
bTPA-DPP(C6-Br)-DMP-CHO
Molecular Weight: 85.06
NC COOH
NH4CH3COO
Acetic acid
Reflux (110 °C)
Molecular Weight: 1677.9082
DPP-C8-Br

도면2

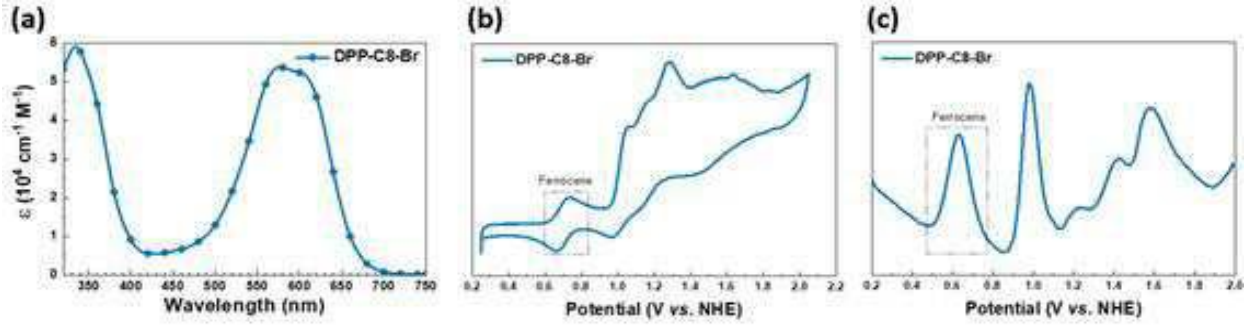
(a)


Intens.
MS, 8.2min #489
1632.6739
1633.6700
1634.6715
1635.6658
1631.6714
1630.6618
1636.6689
1637.6769
1638.6422
1639.7070
Mr
1632.6701
Mr
1633.6722
Mr
1634.6707
Mr
1635.6715
Mr
1630.6703
Mr
1631.6736
Mr
1636.6724
Mr
1637.6734
Mr
1638.6748
Mr
1639.6763
m/z

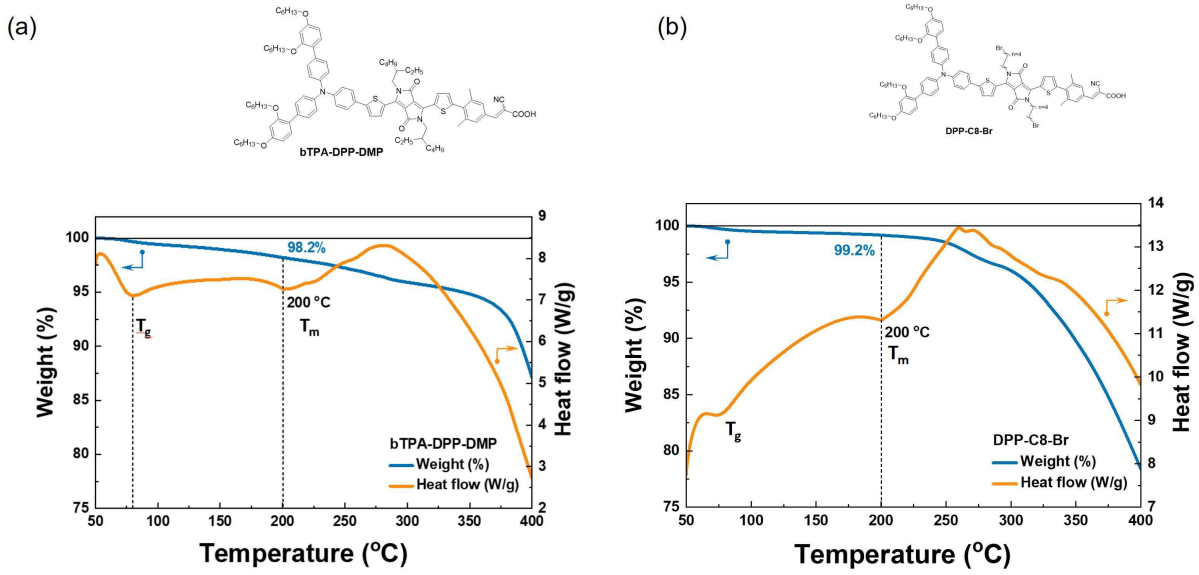
(b)



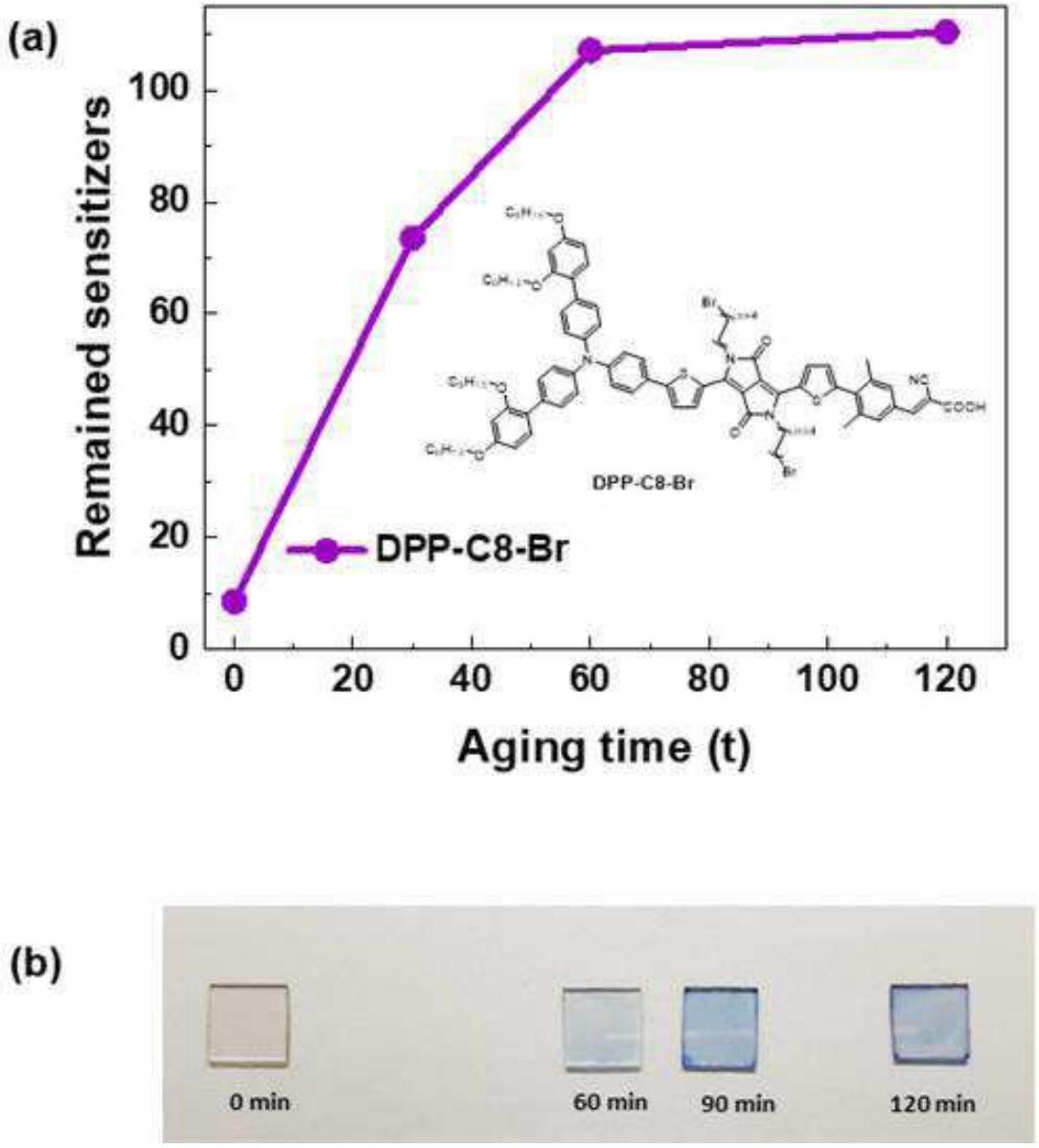
도면3


(a)
DPP-C8-Br
ε (10⁴ cm⁻¹ M⁻¹)
Wavelength (nm)
(b)
DPP-C8-Br
Ferrocene
Potential (V vs. NHE)
(c)
DPP-C8-Br
Ferrocene
Potential (V vs. NHE)

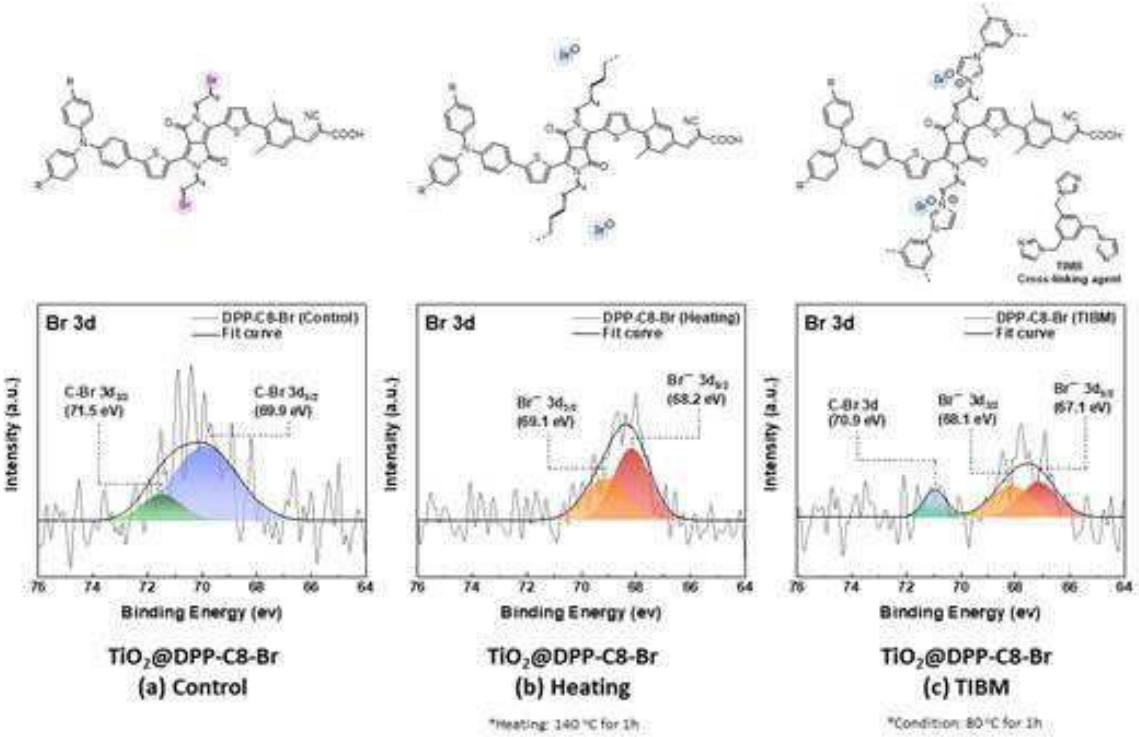
도면4


(a)
bTPA-DPP-DMP
98.2%
200 °C
Tg
Tm
bTPA-DPP-DMP
Weight (%)
Heat flow (W/g)
Weight (%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)
(b)
DPP-C8-Br
99.2%
200 °C
Tg
Tm
DPP-C8-Br
Weight (%)
Heat flow (W/g)
Weight (%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)

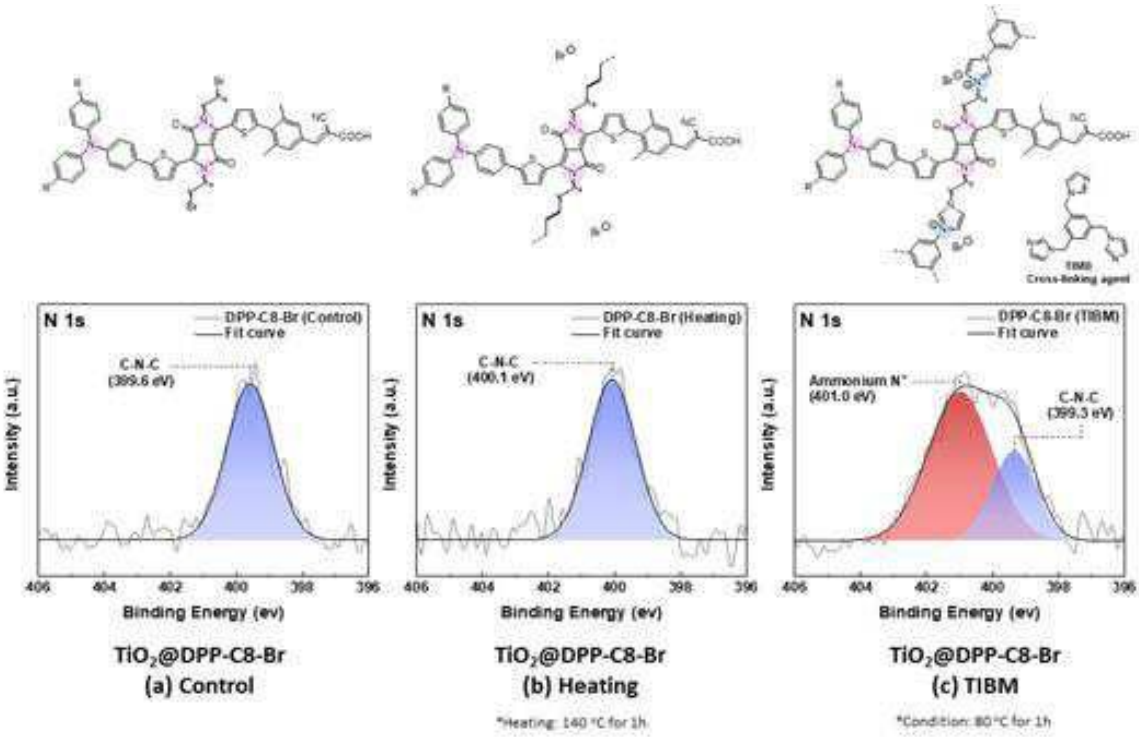
도면5


(a)
Remained sensitizers
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
Aging time (t)
DPP-C8-Br
DPP-C8-Br
(b)
0 min
60 min
90 min
120 min

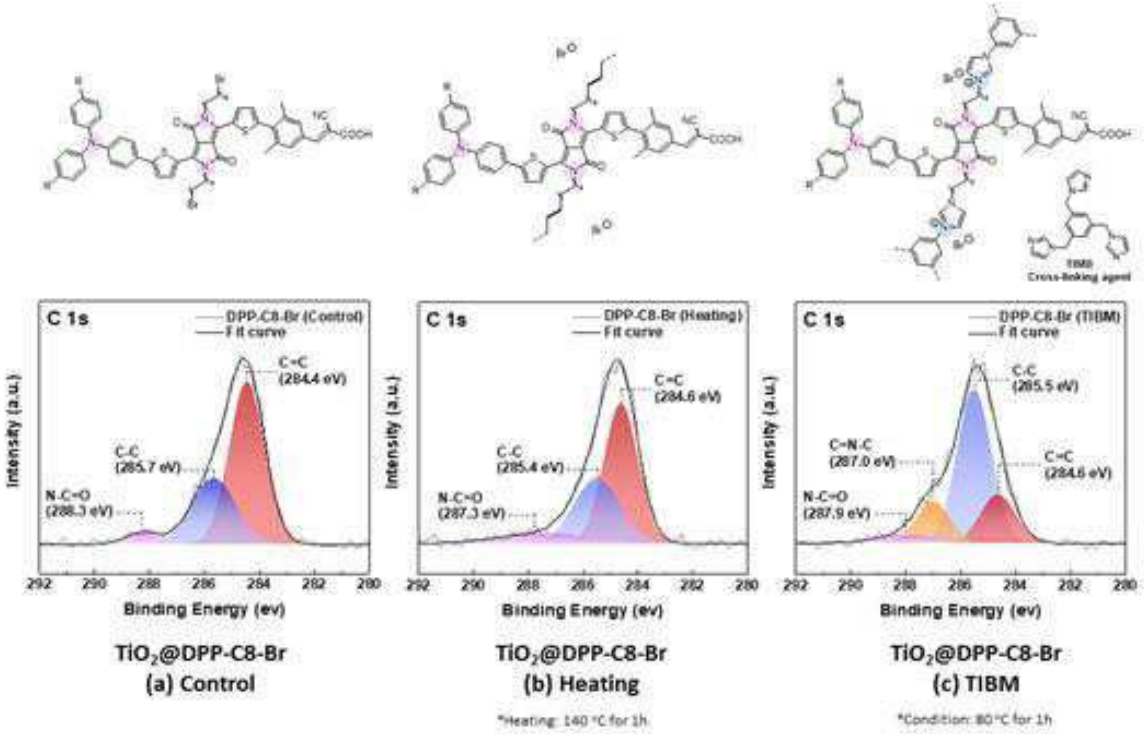
도면6


Br 3d
DPP-C8-Br (Control)
Fit curve
C-Br 3d3/2 (71.5 eV)
C-Br 3d5/2 (69.9 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(a) Control
Br 3d
DPP-C8-Br (Heating)
Fit curve
Br⁻ 3d3/2 (69.1 eV)
Br⁻ 3d5/2 (68.2 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(b) Heating
*Heating: 140 °C for 1h
Br 3d
DPP-C8-Br (TIBM)
Fit curve
C-Br 3d (70.9 eV)
Br⁻ 3d3/2 (68.1 eV)
Br⁻ 3d5/2 (67.1 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(c) TIBM
*Condition: 80 °C for 1h

도면7


N 1s
DPP-C8-Br (Control)
Fit curve
C-N-C (399.6 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(a) Control
N 1s
DPP-C8-Br (Heating)
Fit curve
C-N-C (400.1 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(b) Heating
*Heating: 140 °C for 1h
N 1s
DPP-C8-Br (TIBM)
Fit curve
Ammonium N+ (401.0 eV)
C-N-C (399.3 eV)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (ev)
TiO2@DPP-C8-Br
(c) TIBM
*Condition: 80 °C for 1h

도면8



TiO_2@DPP-C8-Br
(a) Control

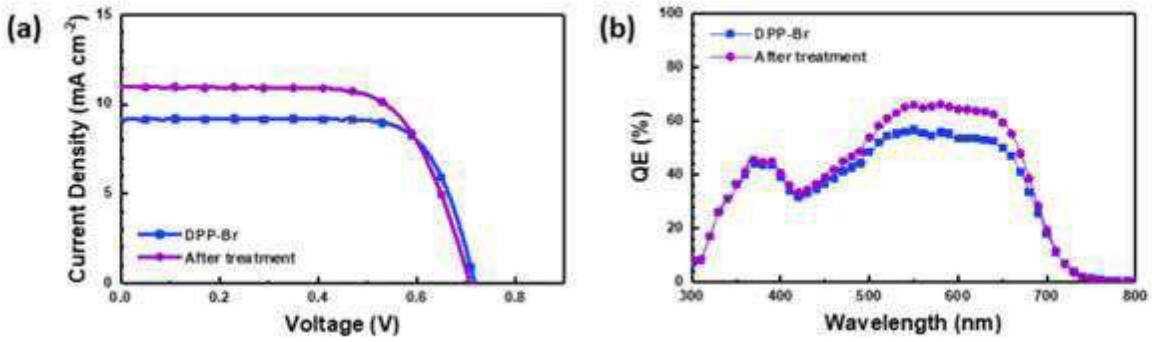
TiO_2@DPP-C8-Br
(b) Heating

*Heating: 140 °C for 1h

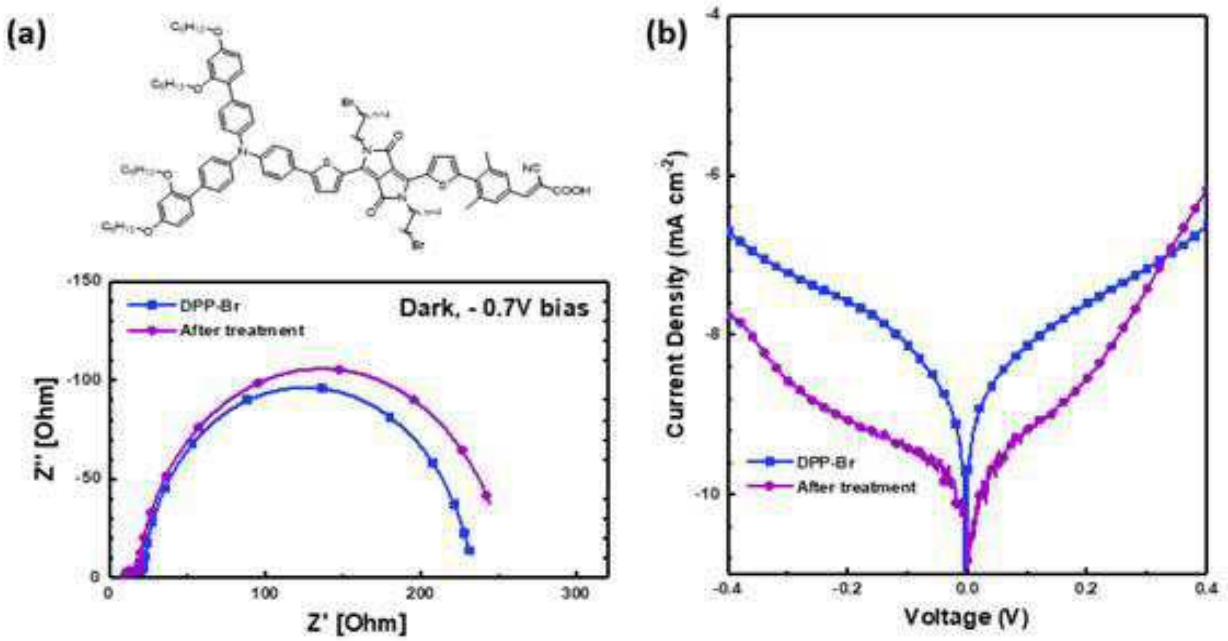
TiO_2@DPP-C8-Br
(c) TIBM

*Condition: 80 °C for 1h

도면9



도면10


(a)
DPP-Br
After treatment
Dark, - 0.7V bias
Z'' [Ohm]
Z' [Ohm]
(b)
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
DPP-Br
After treatment