



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0131093
(43) 공개일자 2013년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/82 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0054890
(22) 출원일자 2012년05월23일
심사청구일자 2013년05월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김환규
충청남도 연기군 조치원읍 도원로 16 자이아파트
117-201
최인택
서울특별시 양천구 가로공원로67길 16 (신월동)
송상현
서울특별시 동작구 성대로6가길 68-1 (상도동)
(74) 대리인
김중관, 권오식, 박창희

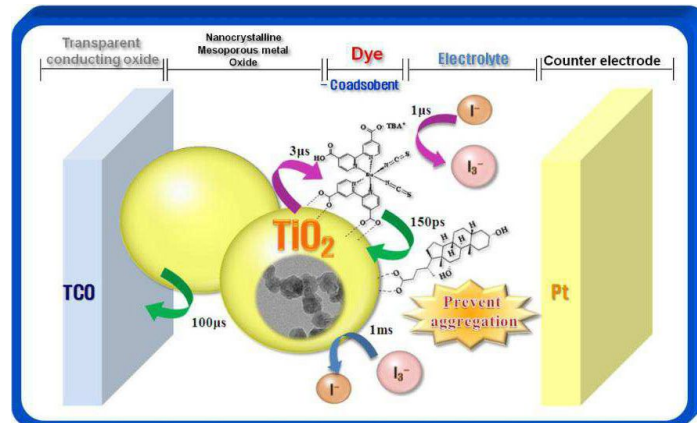
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **고효율 염료 감응 태양전지를 위한 맞춤형 정공전도 특성을 갖는 공흡착제**

(57) 요약

본 발명은 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 카바졸 유도체, 그의 공흡착체로서의 용도 및 그를 포함하는 고효율의 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대표도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011K000596

부처명 교육과학기술부

연구사업명 미래기반기술개발사업(원천기술개발사업(신기술 융합형 성장동력사업))

연구과제명 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 (세종)

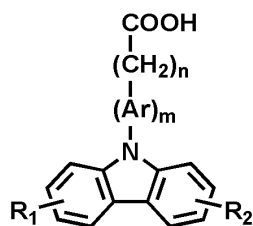
연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 카바졸 유도체:

[화학식 1]

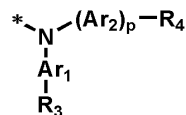


상기 화학식 1에서

Ar은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴,



(C6~C20)아릴(C1~C15)알킬, (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬 또는 이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 R'로 치환되거나 치환되지 않은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며,

R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 및 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₃ 및 R₄의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

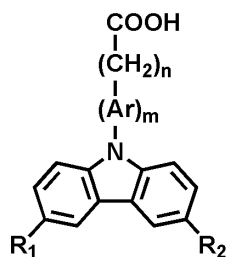
p는 0 내지 10의 정수이고, p가 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

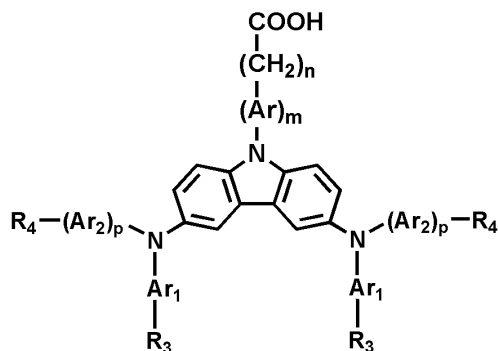
제 1항에 있어서,

상기 카바졸 유도체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 카바졸 유도체인 것을 특징으로 하는 카바졸 유도체:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, Ar, Ar₁, Ar₂, R₃, R₄, n, m 및 p는 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 Ar은 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT; 3,4-ethylenedioxythiophene)의 2가기이고;

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT), 카바졸, 플로렌, 페노티아진(Phenothiazine) 또는 페녹사진(phenoxazine)의 2가기이고, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

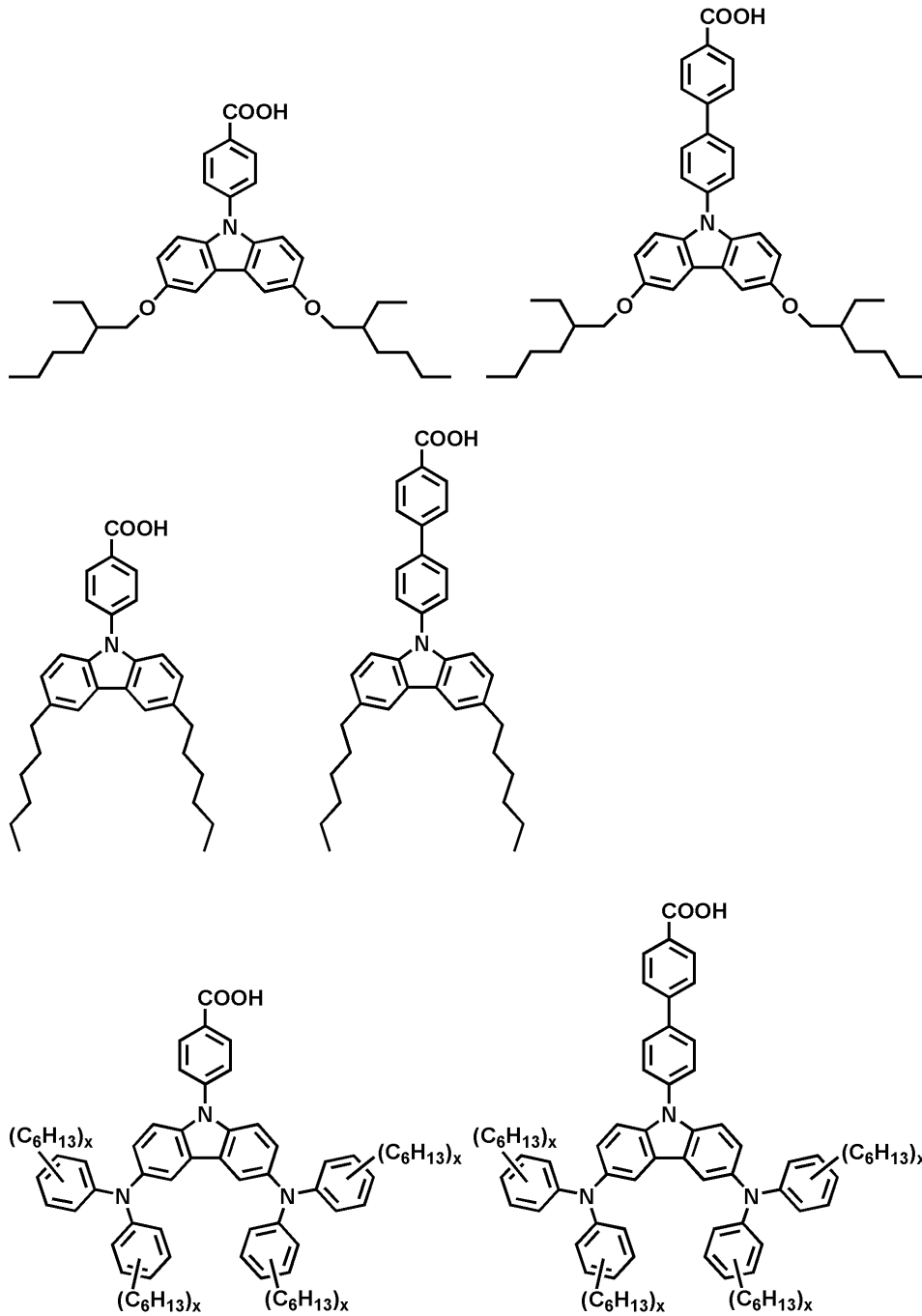
R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴 또는

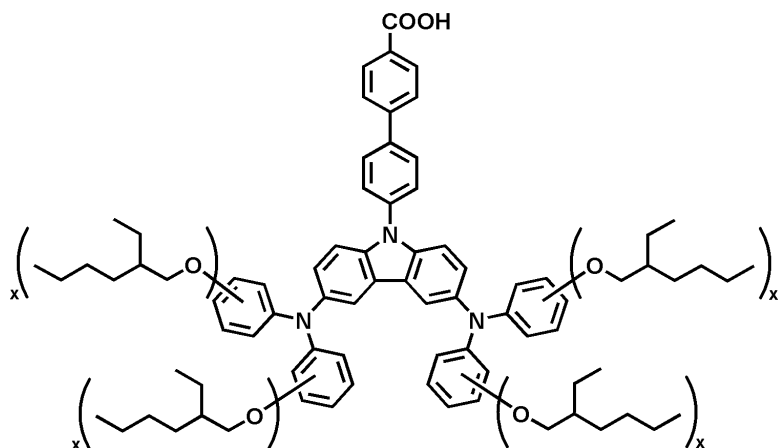
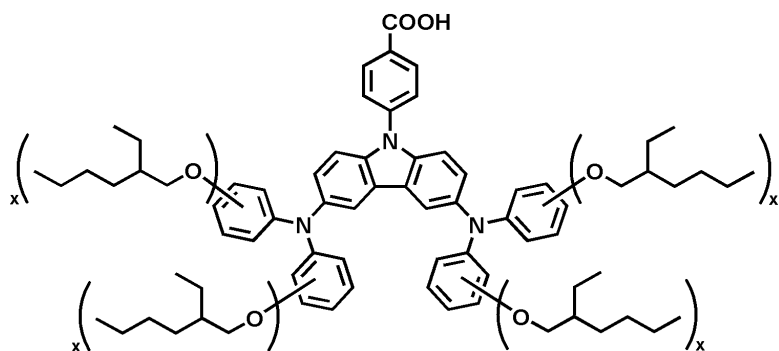
1가의 에닷(EDOT)인 것을 특징으로 하는 카바졸 유도체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 카바졸 유도체는 하기 구조로 표시되는 카바졸 유도체인 것을 특징으로 하는 카바졸 유도체:





[상기 x 는 1 내지 3의 정수이다.]

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 카바졸 유도체를 포함하는 정공전도특성을 갖는 공핍층체.

청구항 6

제 5항의 정공전도특성을 갖는 공핍층체를 포함하는 염료감응 태양전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 염료감응 태양전지는

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질을 포함하며;

상기 광흡수층은 제 5항에 따른 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명세서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 카바졸 유도체, 그의 공흡착체로서의 용도 및 그를 포함하는 고효율의 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염료감응 태양전지의 작동원리는, 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 메커니즘으로 설명될 수 있다.

[0003] 특히, 염료감응 태양전지의 광전환 효율은 다른 종류의 태양전지와는 달리 셀 제작 공정보다도 재료의 특성에 크게 의존한다. 재료측면에서 염료감응 태양전지의 광전환 효율에 가장 많은 영향을 미치는 인자로는 염료(dye), 전해질(electrolyte), 및 투명 금속 산화물 나노 구조(metal oxide)를 들 수 있는데, 이 요소들을 얼마나 잘 조합시키느냐에 따라서 광전환 효율이 크게 좌우된다.

[0004] 유기염료는 1) 높은 흡광 효율(분자내 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이)을 나타내어 빛을 잘 흡수할 수 있고, 2) 다양한 구조의 분자설계가 용이하여 흡수 파장대를 자유롭게 조절할 수 있으며, 3) 금속을 사용하지 않음으로써 자원적인 제약이 없으며, 4) 유기금속 염료보다 훨씬 저가로 합성될 수 있다는 장점이 있다. 그에 반해 1) 유기금속 염료에 비해 아직은 효율이 낮고, 2) π -컨쥬게이션 유기 분자의 특성상 분자간 인력에 의한 π - π 스택킹(stackings)이 발생하기 쉬우며, 3) 유기물의 특성상 광흡수 후 여기 상태(π^*)의 수명이 짧으며, 4) 가시광선 영역에서 흡수 스펙트럼의 파장대 폭이 넓지 않아 가시광선 전파장대의 빛을 흡수하기 힘들다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 현재까지 유기금속 염료를 사용하는 염료감응 태양전지의 효율은 11.2% 정도가 최고이며, 최근 유기염료가 빠른 속도로 발전하여 유기금속 염료의 최대효율에 접근하고 있지만, 아직까지 유기금속 염료보다 더 높은 효율이 보고된 적은 없으며, 유기금속 염료 또한 최고 효율이 지난 몇 년간 정체되어 있는 상태이다. 따라서 염료감응 태양전지의 효율을 증가시키려면 새로운 염료의 개발도 필요하지만, n형 반도체의 전도띠를 높일 수 있는 물질을 개발하여 개방전압(V_{oc})의 증가를 통하여 효율을 높일 수 있는 산화물 전극의 최적화가 필요하다.

[0006] DSSC(dye sensitized solar cell)에서 염료의 분자구조는 중요한 역할을 하게 된다. DSSC는 빛을 흡수한 후 염료와 금속 산화물의 계면에서 전하분리를 시작하는데, 이때 염료의 에너지 준위와 금속산화물 계면에서의 전자 이동과정에 의해 태양전지의 성능이 결정된다.

[0007] 염료의 분자설계 이외에 부가물을 첨가함으로써 DSSC의 효율을 증가시킬 수 있는데, 그 예로 TBP(4-*tert*-butylpyridine)의 첨가나 공흡착제(co-adsorbent)로서 데옥시콜린산(deoxycholic acid, DCA)의 이용을 들 수 있다. 구체적으로, DCA는 금속 산화물 표면에서 염료의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로 전자주입 효율을 향상시킨다. 그리고 DCA의 사용으로 금속 산화물 표면에 흡착되는 염료의 양이 감소되는 것도 광전류와 광전압을 개선시키는 효과를 제공한다. 개방회로 전압(V_{oc})의 최고 값은 태양광 시뮬레이터(AM 1.5G, 100mWcm^{-2})로 조명하였을 때 금속 산화물의 페르미(Fermi) 준위와 산화환원 쌍의 산화환원 퍼텐셜의 차이이다. 전해질에 TBP를 첨가하는 것은 금속 산화물의 전도띠 준위를 크게 올리고, DSSC의 V_{oc} 와 fill factor(FF)를 향상시키기 때문에 전지의 전체적인 효율을 향상시킨다. V_{oc} 의 향상은 암전류의 감소 즉, 주입된 전자와 전해질에 포함된 트리요오드(I_3^-) 사이의 재결합의 감소를 의미한다.

[0008] 한국공개특허 제10-2011-0044160호는 반도체 산화물층에 고분자 공흡착체가 흡착 또는 반응되어 있어서, 단분자 공흡착체보다 넓은 면적에 걸쳐 전자재결합 현상을 효과적으로 차단하여 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키는 염료감응형 태양전지용 광전극을 개시하고 있다.

[0009] 그러나 상기와 같은 종래의 방법은 주입된 전자와 산화된 염료 및 전해질의 I_3^- 이온간의 재결합을 충분히 억제하지 못하기 때문에, DSSC가 이론적인 값보다 낮은 V_{oc} 를 나타내는 실질적인 원인으로 작용하는 것으로 보인다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2011-0044160호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 카바졸 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

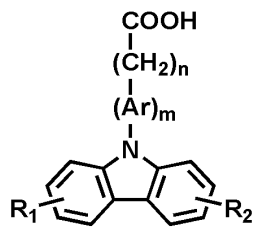
[0012] 또한, 본 발명은 상기 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 카바졸 유도체를 기존에 사용해오던 테옥시콜린산(DCA)의 대용으로 사용할 수 있는 새로운 개념의 맞춤형 정공전도성 특성을 갖는 공핍층으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 정공전도특성을 갖는 공핍층을 광흡수층에 포함함으로써 높은 광전류와 광전압을 얻을 수 있는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 물질로, 하기 화학식 1로 표시되는 카바졸 유도체를 제공한다:

[0015] [화학식 1]



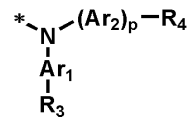
[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서

[0018] Ar은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0019] n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

[0020] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴,



(C6~C20)아릴(C1~C15)알킬, (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬 또는 이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

[0021] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 R'로 치환되거나 치환되지 않은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며,

[0022] R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 및 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

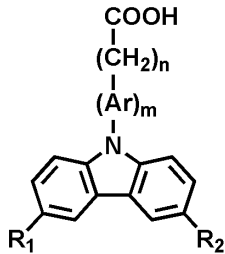
[0023] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₃ 및 R₄의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시

(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

[0024] p는 0 내지 10의 정수이고, p가 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

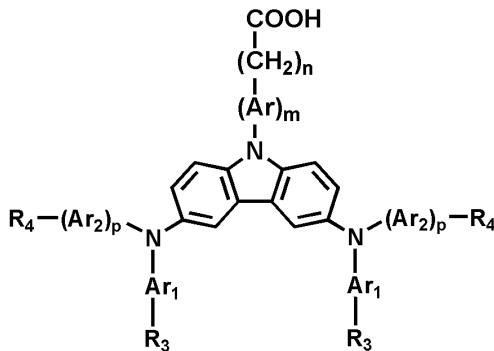
[0025] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 카바졸 유도체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 카바졸 유도체를 포함할 수 있다:

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] 상기 화학식 2 및 3에서, Ar, Ar₁, Ar₂, R₃, R₄, n, m 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고;

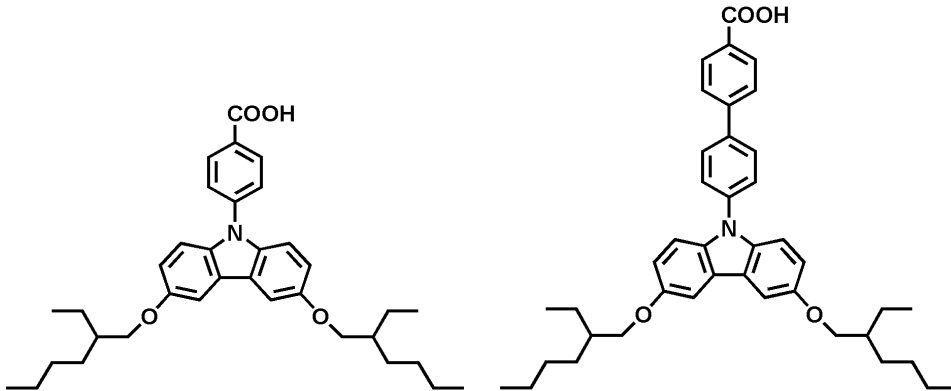
[0031] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 상기 Ar은 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT; 3,4-ethylenedioxythiophene)의 2가기이고; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT), 카바졸, 플로렌, 페노티아진(Phenothiazine) 또는 페녹사진(phenoxazine)의 2가기이고, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고; R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴 또는 1가의 에닷(EDOT)일 수 있으나, 이에 한정되는

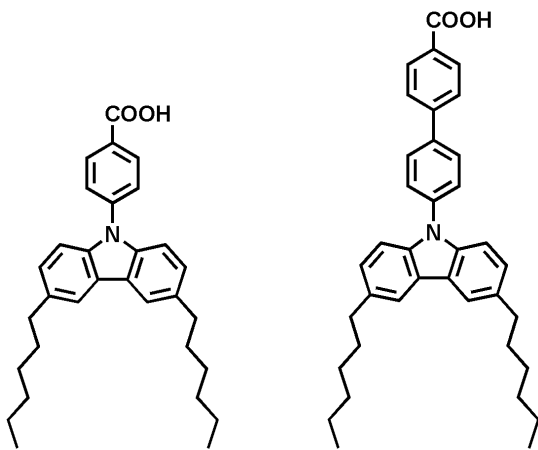
것은 아니다.

[0033] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 카바졸 유도체는 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

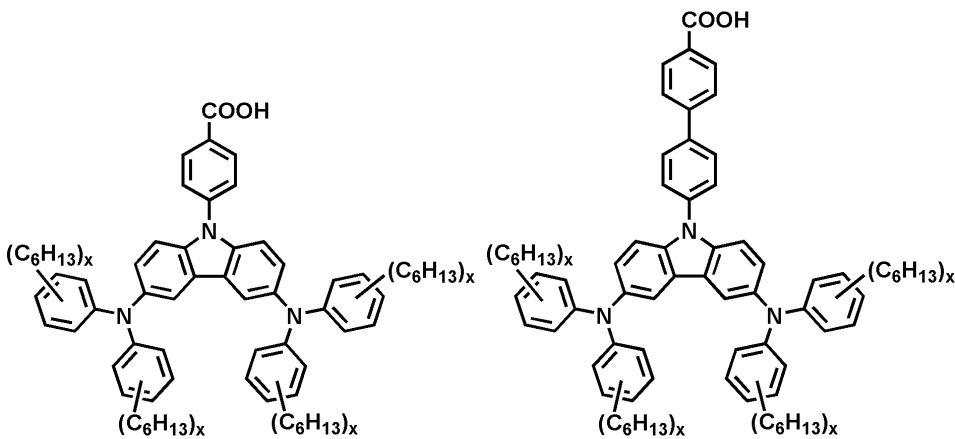
[0034]



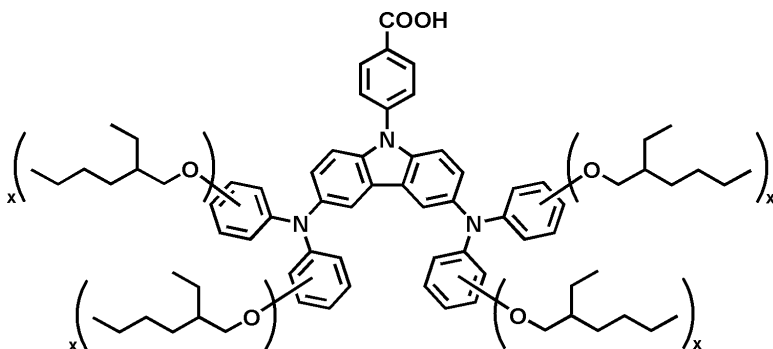
[0035]

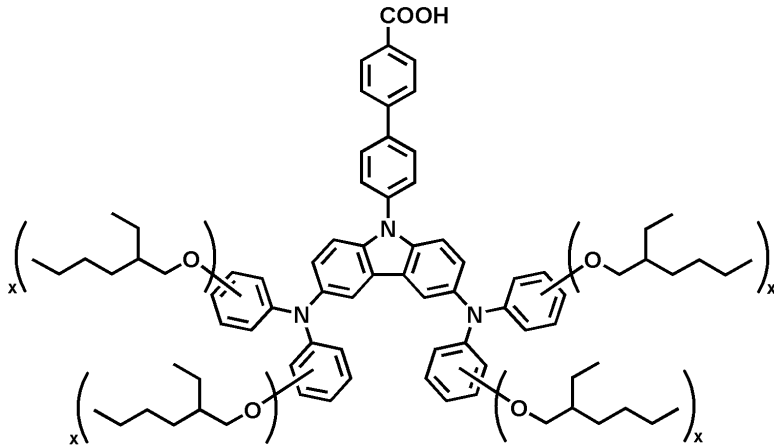


[0036]



[0037]





[상기 x는 1 내지 3의 정수이다.]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 카바졸 유도체의 공흡착체로서의 용도를 제공한다.

본 발명에 따른 공흡착체는 기존에 사용해오던 테옥시콜린산(DCA)의 대용으로 사용할 수 있는 새로운 개념의 맞춤형 정공전도성 특성을 갖는 공흡착체로서, 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위보다 낮은 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄이며, 또한 기본 전위보다 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성함으로써 개방전압(V_{oc})을 높이며, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 J_{sc} 값을 상승시키며, 빠른 정공(홀) 수송 능력으로 전기전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2 /염료/전해질 계면에서 저항을 낮추고 더 높은 J_{sc} 값을 제공하며, 또한 분자량이 작아서 기공 채움(Pore filling)에 대한 문제없이 TiO_2 계면에 흡착이 가능하다. 본 발명에 따른 공흡착체는 또한 염료분자의 HOMO 레벨과 맞춤형 공흡착체의 HOMO 레벨이 ohmic contact(저항접촉)하여 염료분자에 생성된 홀이 공흡착체 물질로 저항 없이 더욱더 빠르게 이동되게 하여 높은 J_{sc} 값을 상승시키며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 정공전도특성을 가지고 있다.

또한, 본 발명은 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 광흡수층에 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

본 발명의 정공전도특성을 갖는 카바졸 유도체는 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위보다 낮은 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄여주며, 또한 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체의 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 더욱 증가시키는 효과를 제공한다.

또한, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 J_{sc} 값을 상승시키며, 높은 정공(홀) 수송 능력으로 전기전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2 /염료/전해질 계면 사이의 저항을 낮춰 더 높은 J_{sc} 값을 제공하며, 분자량이 작아서 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면에 흡착 가능하여 염료분자에 생긴 홀이 공흡착체 물질로 더욱더 빠르게 이동되게 하며, TiO_2 로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시켜서 궁극적으로 염료감응 태양전지의 광전류와 광전압을 향상시키는 효과를 제공한다.

또한, 본 발명의 정공전도특성을 발현하는 카바졸 유도체는 가격이 저렴하여 태양전지의 효율을 향상시키는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

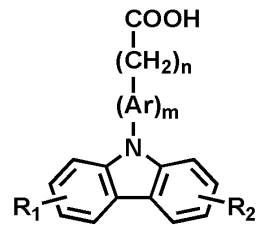
도면의 간단한 설명

도 1은 염료감응 태양전지에서 정공전도특성을 갖는 공흡착체의 역할을 도식화하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 염료 맞춤형 정공전도특성 특성을 갖는 물질로, 하기 화학식 1로 표시되는 카바졸 유도체에 관한 것이다:

[화학식 1]

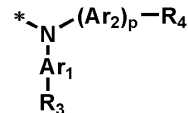


상기 화학식 1에서

Ar은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴,



(C6~C20)아릴(C1~C15)알킬, (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬 또는 이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 R'로 치환되거나 치환되지 않은 (C6~C20)아릴렌 또는 (C3~C20)헤테로아릴렌이며, 상기 헤테로아릴렌은 질소, 황 및 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며,

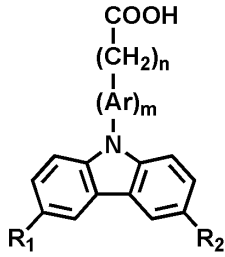
R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 및 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 R'는 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₃ 및 R₄의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

p는 0 내지 10의 정수이고, p가 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

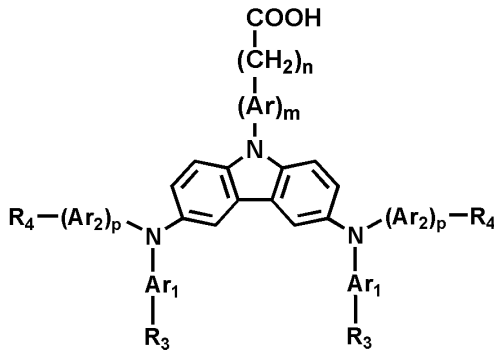
본 발명에 따른 카바졸 유도체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 카바졸 유도체를 포함할 수 있다:

[0059] [화학식 2]



[0060]

[0061] [화학식 3]



[0062]

[0063] 상기 화학식 2 및 3에서, Ar, Ar₁, Ar₂, R₃, R₄, n, m 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고;

[0064]

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C6~C20)아릴, (C3~C20)헤테로아릴, (C6~C20)아릴(C1~C15)알킬 또는 (C3~C20)헤테로아릴(C1~C15)알킬이고, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬은 각각 독립적으로 (C1~C15)알킬, (C1~C15)알콕시, (C1~C15)알콕시(C1~C15)알킬, (C1~C15)알킬(C1~C15)알콕시 및 (C1~C15)알콕시(C1~C15)알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있다.

[0065]

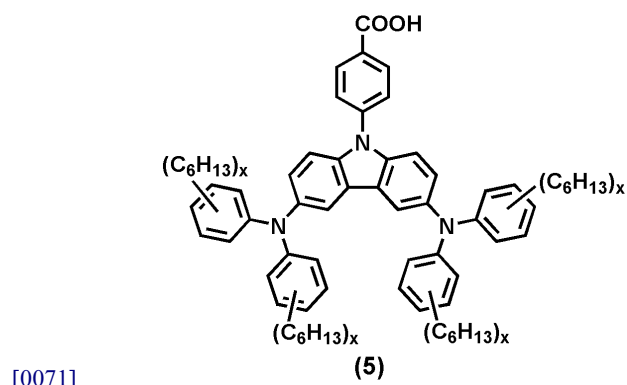
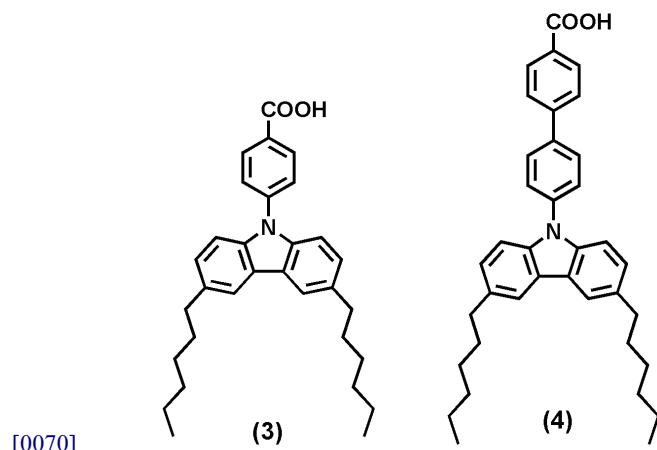
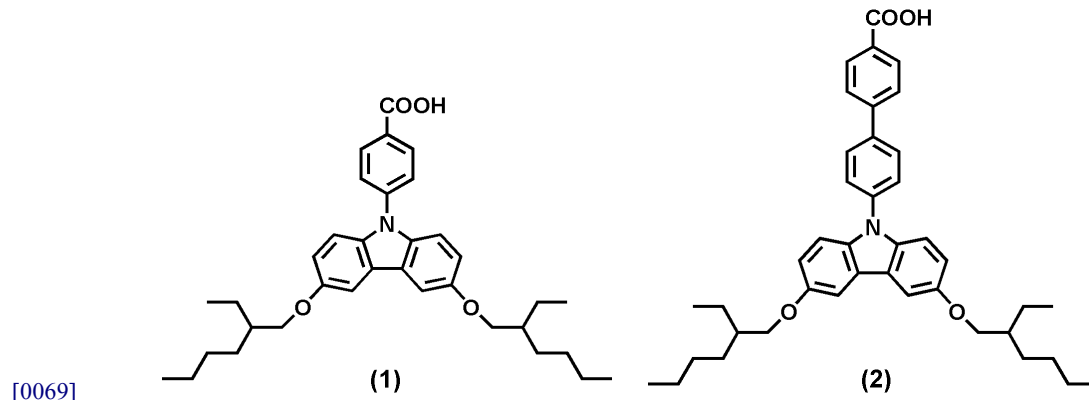
본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

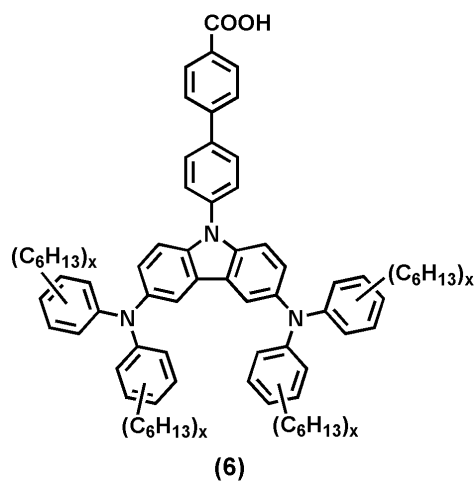
[0066]

보다 구체적으로, 상기 Ar은 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT; 3,4-ethylenedioxythiophene)의 2가기이고; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT), 카바졸, 플로렌, 페노티아진(Phenothiazine) 또는 페녹사진(phenoxazine)의 2가기이고, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고; R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 2-에틸헥실옥시, 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부톡시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시, 3-메톡시펜틸옥시, 3-에톡시펜틸옥시, 3-프로폭시펜틸옥시, 2-메톡시헥실옥시, 2-에톡시헥실옥시, 2-프로폭시헥실옥시, 페닐, 나프틸, 티오펜일, 안트릴, 이미다졸릴, 피리딜, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퀴놀릴 또는 1가의 에닷(EDOT)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

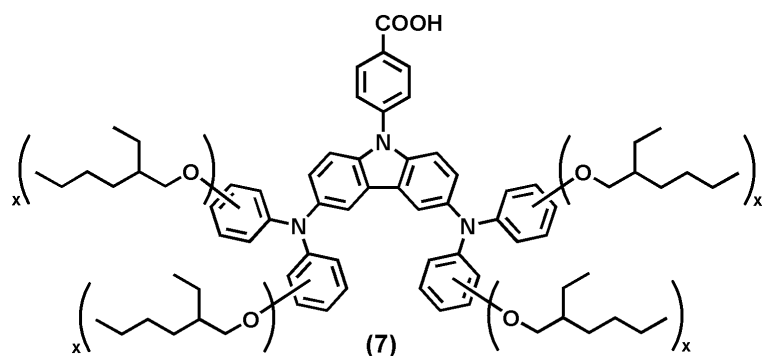
[0067] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 카바졸 유도체는 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

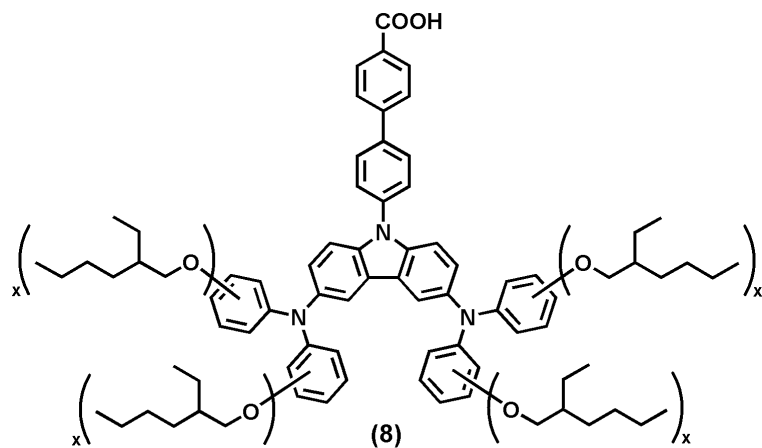




[0072]



[0073]



[0074]

[0075] [상기 x는 1 내지 3의 정수이다.]

[0076] 상기 화합물(1) 내지 (4)는 카바졸 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자가 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 매우 우수하다.

[0077] 상기 화합물(5) 내지 (8)는 카바졸 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자 1개를 포함하고, 도너와(Donor) 결합하는 비공유 전자쌍을 갖는 2개의 질소 원자가 카바졸 구조에 치환되어 있으므로 정공의 수송능력이 매우 우수하다.

[0078] 본 발명에 따른 카바졸 유도체는 우수한 정공전도특성을 가지고 있기 때문에 염료감응 태양전지에 있어서 종래 사용되던 데옥시콜린산(DCA)을 대신하여 공흡착체로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 카바졸 유도체를 공 흡착체로 사용하는 경우 염료의 응집을 방지하는 기능이 우수할 뿐만 아니라, 작은 분자량에 의해 TiO_2 계면까지 침투하는 것이 가능하여 기공 채움(Pore filling) 문제도 최소화하는 특징을 갖는다.

- [0079] 또한, 본 발명은 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.
- [0080] 본 발명의 정공전도특성을 갖는 카바졸 유도체를 공흡착체로서 광흡수층에 포함하는 염료감응 태양전지는 상기 공흡착체에 의한 홀전도성이 우수하여 염료의 재충전이 빨라지며, 염료간의 π - π 스택킹(staking)이 방지되며, TiO_2 로 넘어간 전자가 전해질 또는 염료로 재결합되는 것을 방지하여 높은 JSC값과 높은 V_{oc} 값을 갖는다.
- [0081] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:
- [0082] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;
- [0083] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;
- [0084] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및
- [0085] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.
- [0086] 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0087] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0088] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료, 정공전도특성을 갖는 화합물 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 상기 반도체 미립자 상에 흡착되는 염료로는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테튬계 유기금속화합물을 들 수 있다. 그리고 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체는 빛을 흡수하여 전자를 내준 염료에 생긴 홀을 채우며 자신이 다시 홀이 되며, 다시금 전해질에 의하여 홀을 채운다.
- [0089] 상기 제2전극으로는 상기 제1전극과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 제1전극의 투광성 전극 상에 백금 등으로 집전층이 더 형성된 것이 사용될 수도 있다.
- [0090] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해될 것이다.

[0091] 사용된 시약

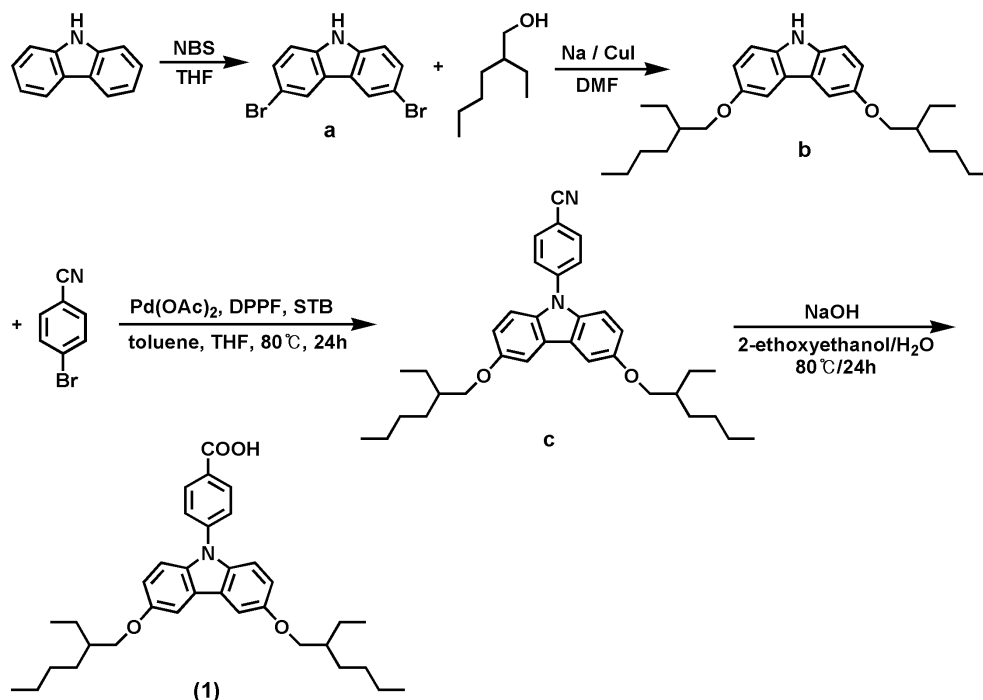
- [0092] 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 염산, 다이메틸폼아마이드, 0-다이클로로벤젠은 동양화학사 제품을 사용하였다.
- [0093] 카바졸, 4-브로모벤조나이트릴, 4-hexylaniline, 2-ethylhexan-1-ol, *N*-브로모숙신이미드, 염화구리(I), 수산화나트륨(NaOH), 소듐하이드라이드(NaH), 탄산칼륨(potassium carbonate), 4-hexylaniline, 18-crown-6, 수산화나트륨, 소듐-tert-부톡사이드, 나트륨, 2-ethoxyethanol, 1-bromi-4-hexylbenzene, Palladium(II) acetate, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (DPPF)는 Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였다.
- [0094] 상기의 시약들은 별다른 정제과정 없이 사용하였다.

[0095] 합성된 화합물의 확인방법

- [0096] 모든 새로운 화합물은 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. ^1H -NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다.

[0097]

실시예 1: 4-(3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸-9-일)벤조산 (4-(3,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9H-carbazol-9-yl)benzoic acid) (1)의 합성



[0098]

[0099]

1-1: 3,6-다이브로모-9H-카바졸 (a)의 합성

[0100]

카바졸(5.0 g, 29.9 mmol)을 THF(50 ml)에 녹이고 *N*-브로모숙신이미드(11.18g, 62.80mmol)를 넣어주었다. 실온에서 4시간 반응시킨 후, 용매를 날리고 물과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 추출물을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 판크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=4/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득률은 83%(8.1g)이었다.

[0101]

^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 8.13-(s, -Ar, 2H), 7.53(d, -Ar, 2H), 7.32-7.3(d, -Ar, 2H)

[0102]

1-2: 3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸 (b)의 합성

[0103]

상기에서 얻은 3,6-다이브로모-9H-카바졸 (a)(8.1g, 25.08 mmol)을 과 2-에틸헥산-1-올(39.20g, 301.02 mmol), 나트륨 (6.82g, 301.02 mmol) 및 CuI(11.94g, 62.71 mmol)을 DMF 500ml에 넣고 질소 하에서 녹인 후 120°C에서 4시간동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거하고 반응물을 물과 에틸 아세테이트로 추출하고, $MgSO_4$ 로 건조한 후에 판크로마토그래피(*n*-헥산/DCM=3/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 70%(7g)이었다.

[0104]

^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 8.13-(s, -Ar, 2H), 7.53(d, -Ar, 2H), 7.32-7.3(d, -Ar, 2H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 1H, $(CH_2)_3-H$), 1.53-1.28(m, 8H, $-CH_2$), 0.97-0.88(t, 6H, $-CH_3$)

[0105]

1-3: 4-(3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (c)의 합성

[0106]

상기에서 얻은 3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸 (b)(7 g, 16.52 mmol)와 4-브로모벤조나이트릴(4.51 g, 24.79 mmol)을 $Pd(OAc)_2$ (0.37 g, 1.65 mmol), DPPF (0.92 g, 1.65 mmol), STB(4.72g, 49.08mmol) 및 톨루엔 100ml와 함께 넣고 80°C에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종료후 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$ 로 건조하고 판크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 71%(6g)이었다.

[0107]

^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 8.13-(s, -Ar, 2H), 7.54(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H)7.53(d, -Ar, 2H), 7.32-7.3(d, -Ar, 2H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 1H, $(CH_2)_3-H$), 1.53-1.28(m, 8H, $-CH_2$), 0.97-

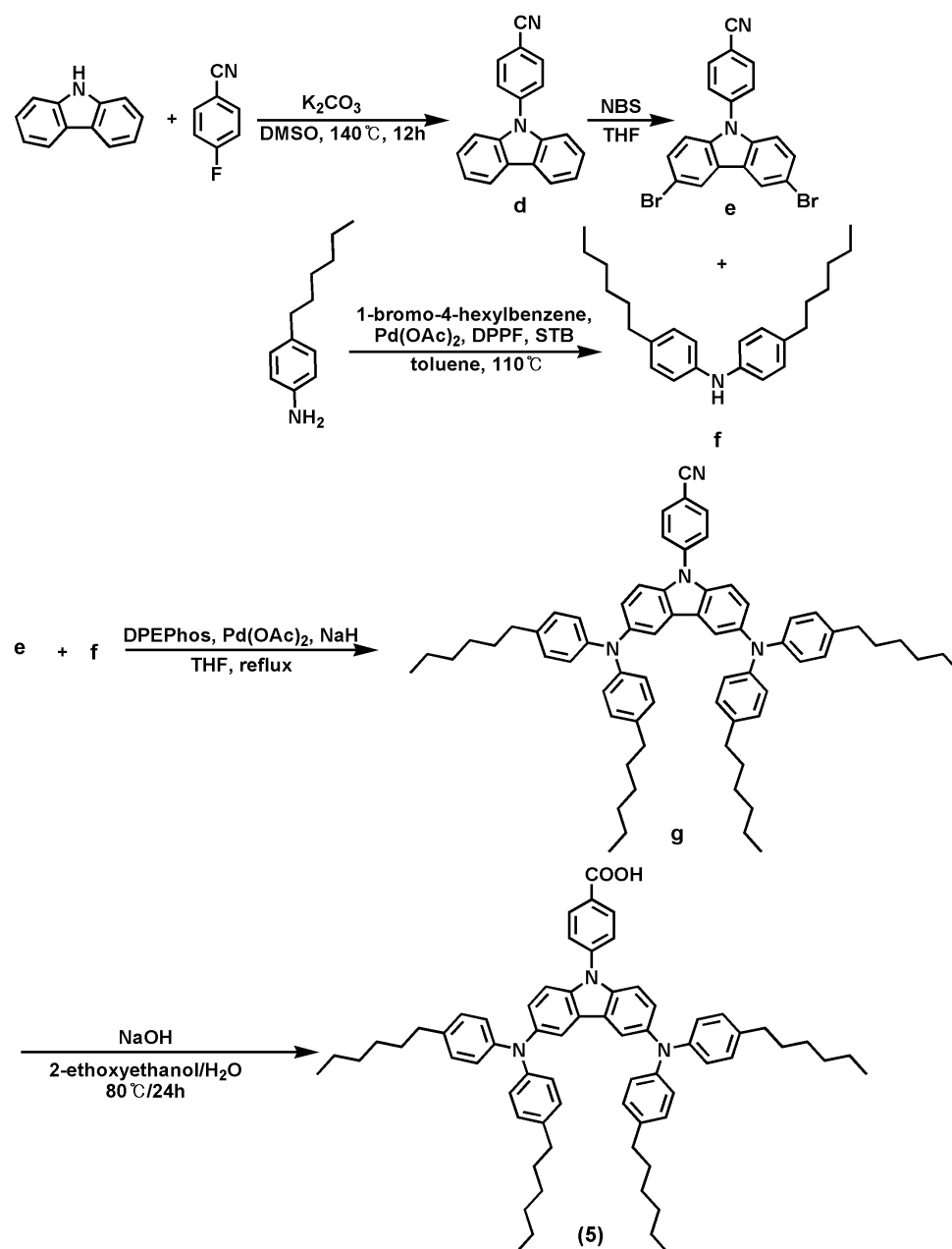
0.88(t, 6H, -CH₃)

[0108] 1-4: 4-(3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸-9-일)벤조산 (1)의 합성

[0109] 상기에서 얻은 4-(3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (c)(6g, 11.43 mmol)와 수산화나트륨 (4.57g, 114.34 mmol)을 2-에톡시에탄올/H₂O(2:1(v/v)) 100ml에 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, MgSO₄로 건조시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 84%(2.0g)이었다.

[0110] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 8.13(s, -Ar, 2H), 7.73(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H)7.53(d, -Ar, 2H), 7.32-7.3(d, -Ar, 2H), 3.80-3.79(d, 2H, CH₂-O), 1.73-1.67(m, 1H, (CH₂)₃-H), 1.53-1.28(m, 8H, -CH₂), 0.97-0.88(t, 6H, -CH₃)

[0111] 실시예 2: 4-(3,6-비스(비스(4-헥실페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)벤조산 (4-(3,6-bis(bis(4-hexylphenyl)amino)-9H-carbazol-9-yl)benzoic acid) (5)의 합성



[0112]

[0113] **2-1: 4-(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (d)의 합성**

[0114] 9H-카바졸(3 g, 17.94 mmol)을 K_2CO_3 (8.22g, 26.91mmol)와 DMSO(30ml)에 넣고 실온에서 1시간 교반시킨 후, 4-플루오로벤조나이트릴(2.61g, 21.5mmol)을 적하시키고 150℃에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종료후 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$ 로 건조하고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 94%(4.5g)이었다.

[0115] ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 8.13(d, Ar-H, 2H), 7.44(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H), 7.32(d, Ar-H, 2H), 7.27(m, Ar-H, 2H), 7.10(d, Ar-H, 2H)

[0116] **2-2: 4-(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (e)의 합성**

[0117] 상기에서 얻은 4-(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (d)(4.5 g, 16.8 mmol)을 THF(50 ml)에 녹이고 *N*-브로모숙신이미드(5.9g, 33.9mmol)를 넣어주었다. 실온에서 4시간 반응시킨 후, 용매를 날리고 물과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 추출물을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=4/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 90%(6.5g)이었다.

[0118] ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 8.27(s, -Ar, 2H)

[0119] **2-3: 비스(4-헥실페닐)아민 (f)의 합성**

[0120] 4-헥실아닐린 (20 g, 112.81 mmol)와 1-브로모-4-헥실벤젠 (40.81 g, 169.21 mmol)을 $Pd(OAc)_2$ (2.53 g, 11.28 mmol), DPPF (6.25 g, 11.28 mmol), STB(32.20g, 335.04mmol) 및 톨루엔 200ml와 함께 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$ 로 건조하고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 38%(15g)이었다.

[0121] ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 6.92(d, N-Ar-H, 4H), 6.80(d, Ar-H, 4H), 3.80(s, NH, 1H), 2.68(t, Ar-CH₂, 4H), 1.28-1.78(m, CH₂, 12H), 0.88(m, CH₃, 6H)

[0122] **2-4: 4-(3,6-비스(비스(4-헥실페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (g)의 합성**

[0123] 상기에서 얻은 4-(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (e) (6.5 g, 15.25 mmol)와 비스(4-헥실페닐)아민 (f) (15.45 g, 45.76 mmol)을 $Pd(OAc)_2$ (1.37 g, 6.10 mmol), DPEPhos (6.57 g, 12.20 mmol), NaH(7.32g, 305.09 mmol) 및 THF 300ml와 함께 넣고 60℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종료후 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$ 로 건조하고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=3/2)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 41%(6.00g)이었다.

[0124] ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 8.27(s, -Ar, 2H), 7.22(d, N-Ar-H, 8H), 6.84(d, Ar-H, 8H), 2.68(t, Ar-CH₂, 8H), 1.28-1.78(m, CH₂, 24H), 0.88(m, CH₃, 12H)

[0125] **2-5: 4-(3,6-비스(비스(4-헥실페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)벤조산 (5)의 합성**

[0126] 상기에서 얻은 4-(3,6-비스(비스(4-헥실페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴 (g)(6g, 11.43 mmol)와 수산화나트륨(2.55g, 63.87 mmol)을 2-에톡시에탄올/ H_2O (2:1(v/v)) 100ml에 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$ 로 건조시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/3)로 분리하여 표제화합물을 수득하였다. 수득율은 49%(3.0g)이었다.

[0127] ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 7.71-7.73(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 8.27(s, -Ar, 2H), 7.22(d, N-Ar-H, 8H), 6.84(d, Ar-H, 8H), 2.68(t, Ar-CH₂, 8H), 1.28-1.78(m, CH₂, 24H), 0.88(m, CH₃, 12H)

[0128] **실시예 3: 정공전도특성을 갖는 공핍층체를 함유하는 염료 용액의 제조**

- [0129] 다음의 염료 및 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 하기 주어진 농도가 되도록 에탄올에 용해하여 염료 용액을 제조하였다.
- [0130] NKX2677 염료[(주)林原生物化學研究所 사 제품, 일본]: 0.3m몰(M)
- [0131] 4-(3,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9H-카바졸-9-일)벤조산[실시예 1의 화합물 1]: 10m몰(M)
- [0132] **실시예 4: 염료감응 태양전지의 제조**
- [0133] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [0134] 1.FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용해 건조시켰다.
- [0135] 2.세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후에 70℃ 오븐에서 30분 간 가열하였다.
- [0136] 3. $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 간 가열하였다.
- [0137] 4.이어서, $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시켰다.
- [0138] 5. TiO_2 가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.
- [0139] 6.이어서, TiO_2 가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.
- [0140] 7.상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.
- [0141] 8.이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM $TiCl_4$ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조시켰다.
- [0142] 9.이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 상기 실시예 3에서 제조된 염료 용액(EtOH)에 담겨 12시간 동안 염료와 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 흡착시켰다.
- [0143] 10.상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.
- [0144] 11.FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 의 전해질 주입구를 만들었다.
- [0145] 12.이어서, FTO 유리기판을 H_2O /아세톤/HCl(부피비=4:4:2) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.
- [0146] 13.이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H_2PtCl_6 을 녹임)으로 스핀 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400℃에서 15분간 가열시켰다.
- [0147] 14.상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80℃로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.
- [0148] 15.합체된 셀에 진공펌프라인을 이용하여 이온성 전해질을 주입한다.
- [0149] 16.상기 셀에 전해질 주입구를 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.

도면

도면1

