creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

포피린과 나프탈로시아닌의 마이크로파 합성 및 염료감응 태양전지에의 응용

2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

전 승 엽

공 학 석 사 학 위 논 문

포피린과 나프탈로시아닌의 마이크로파 합성 및 염료감응 태양전지에의 응용

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함.

2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

전 승 엽

전승엽의 공학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 26일

주 심 공학박사 이 원 기 인

위 원 공학박사 박 성 수 인

위 원 이학박사 김 주 현 인

Contents

Contents..... i
List of Tables..... iv
List of Figures..... iv
Abstract..... viii

제 1 장. 서론.....1

제 2 장. 이론적 배경.....6
2-1. Porphyrin.....6
2-2. Naphthalocyanine.....13
2-2-1. Phthalocyanine.....13
2-2-2. Naphthalocyanine.....15
2-3 Microwave.....17
2-3-1. Green chemistry.....18
2-3-2. 마이크로파 특성.....21
2-4. Dye-sensitized Solar Cell.....23
2-4-1. 태양전지의 역사.....23
2-4-2. 태양에너지와 AM 1.5 조건.....24

2-4-3. 염료감응 태양전지의 역사와 배경.....26
2-4-4. 염료감응 태양전지의 기본원리.....28

제 3 장 합성 및 소자 제작.....32
3-1. 마이크로파 합성장치.....33
3-2. 출발 물질.....35
3-3. 분석 및 측정.....36
3-4. 염료감응형 태양전지 소자 제작.....37
3-4-1. TiO_2 코팅.....37
3-4-2. Pt 코팅.....38
3-4-3. 염료 침지.....39
3-4-1. 밀봉과 전해질 용액 주입.....40
3-5. Porphyrin 합성.....41
3-5-1. 5,10,15,20-tetraaryl porphyrin 합성.....41
3-5-2. Vanadyl porphyrins 합성.....46
3-6. Naphthalocyanine 합성.....49
3-6-1. 4-*tert*-butyl-1,2-dimethylbenzene (6a)의 합성.....49
3-6-2. 4-*tert*-butyl-1,2-bis(dibromomethyl)benzene (6b)의 합성.....54
3-6-3. 6-*tert*-butyl-2,3-naphthalenedicarbonitrile (6c)의 합성.....55

3-6-4. Vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocya
nine (6d)의 합성.....50

제 4장 합성 및 측정 결과.....60
4-1. Porphyrins 합성 결과.....60
4-1-1. 구조 분석.....60
4-1-2. 광학적 특성.....65
4-1-3. 광안정 특성.....69
4-2. Naphthalocyanine 합성 결과.....71
4-2-1. 구조 분석.....71
4-2-2. 광학적 특성.....71
4-3 염료감응형 태양전지 소자 특성.....74

제 5 장. 종합 및 결론.....78

참고문헌.....80

List of Tables

제 4 장

Table 1. FT-IR of porphyrins (**1a-5a**) and vanadyl porphyrins (**1b-5b**).....64

Table 2. UV-Vis absorption peaks of porphyrins (**1a-5a**) and vanadyl porphyrins (**1b-5b**).....68

List of Figures

제 2 장

Figure 1. Common core structure of porphyrin analogues.....7

Figure 2. The synthesis of porphyrin synthesis by method of Rothemund & Lindsey.....9

Figure 3. Typical synthetic method of porphyrin.....11

Figure 4. To be continued.....12

Figure 5. Structure of (a) phthalocyanine and (b) naphthalocyanine.....16

Figure 6. Microwave induced green synthesis.....20

Figure 7. Behavior of microwave in the material: (a) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramic

s), (b) reflect (conductor polymer, metal and conduct or materials), (c) absorber (polar polymer, dielectric c eramics, FeO, ZrO_2, SiC etc.) and (d) selective absor ber (matrix = low loss materials and fiber/particles/a dditives = absorbing materials).....22

Figure 8. A schematic representation of the structure and components of dye-sensitized solar cell.....30

Figure 9. Working principle of dye-sensitized solar cell (TCO: transparent conductive oxide).....31

제 3 장

Figure 10. The schematic diagram of microwave system.....34

Figure 11. Composition of TiO_2 layer of DSC.....37

Figure 12. The schematic diagram of sensitizer impregn ation.....39

Figure 13. Cross-section of assembled dye solar cell sh owing sealing rim.....40

Figure 14. The synthetic scheme of 5,10,15,20-tetraaryl porphyrin.....45

Figure 15. The synthetic scheme of vanadyl porphyrin.....48

Figure. 16. The schematic diagram of alkylation synthesis....51

Figure 17. The schematic diagram of steam distillation.....52
Figure 18. The schematic diagram of fractional distillation....53
Figure 19 The reaction scheme of 4-*tert*-butyl-1,2-dimethylb enzene (**6a**), 4-*tert*-butyl-1,2-bis(dibromomethyl)b enzene (**6b**) and 6-*tert*-butyl-2,3-naphthalenedicarb onitrile (**6c**).....57
Figure 20. The reaction scheme of vanadyl 2,11,20,29-tet ra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocyanine (**6d**).....59

제 4 장

Figure 21. IR spectra of the synthesized porphyrins (**1a -5a**).....62
Figure 22. IR spectra of the synthesized vanadyl porphyr ins (**1b-5b**).....63
Figure 23. UV-Vis absorption spectra of porphyrins (**1a-5a**) in chloroform.....66
Figure 24. UV-Vis absorption spectra of vanadyl porph yrins (**1b-5b**) in chloroform.....67
Figure25. The change of UV-Vis absorption spectra of porphy rin (**4a**) and vanadyl porphyrin (**3b**) with irradiation time of UV-B lamp in chloroform.....70

Figure 26. IR spectra of the **6b**, **6c** and **6d**.....72
Figure 27. UV-Vis absorption spectra of Vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocyanine (**6d**) in chloroform.....73
Figure 28. FE-SEM micrographs of surface of TiO_2 coated glass.....78
Figure 29. Optical transmittance spectra of samples coated with TiO2 impregnated with dye.....76
Figure 30. Photocurrent-voltage curve of a solar cell with the N719 sensitizer.....77

Microwave Synthesis of Porphyrin and Napthalocyanine and Application for Dye-sensitized Solar Cell

Seung Yup Jeon

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, porphyrin derivative and naphthalocyanine derivative with vanadium oxide were synthesized by using microwave. So that absorption region of solar energy was increased, titanium oxide impregnated mixtures of synthesized dyes and N719 could be take more efficient dye-sensitized solar cell (DSC). In detail, porphyrin with chloro, bromo, *tert*-butyl, methoxy as derivative was synthesized by using microwave method. Vanadyl porphyrin derivative was synthesized with porphyrin and vanadyl sulfate. Naphthalocyanine with *tert*-butyl derivative and vanadium oxide was synthesized. Synthesized dyes were confirmed by ^{1}H-NMR, FT-IR, and their optical character were measured by UV-Vis spectroscopy. DSC used mixtures of dyes and N719 was made. But dyes didn't impregnate titanium oxide chemically, DSC of mi

xture of dyes was not measured. If it was used dyes with carbo xylic acid, it expect good properties.

Keyword: porphyrin, naphthalocyanine, dye-sensitized solar cell microwave

포피린과 나프탈로시아닌의 마이크로파 합성 및 염료감응 태양전지에의 응용

전 승 엽

부경대학교 대학원 고분자

요 약

본 연구에서는 친환경적 에너지원인 마이크로파를 열원으로 사용하여서, 산화바나듐을 함유하는 포르피린 유도체와 나프탈로시아닌 유도체를 합성하고자 하였다. 합성된 염료와 N719를 혼합하여 티타늄 산화물에 흡착시켜서 태양광 흡수범위를 확장시켜서 좀 더 높은 효율을 가진 염료감응형 태양전지를 제작하고자 하였다. 구체적으로는 포르피린에 클로로, 브로모, 부틸, 메톡시 치환기를 도입하여 마이크로파 가열 조건에서 합성을 확인하였으며, 합성된 포르피린 유도체에 바나딜설페이트를 사용하여 바나딜 포르피린 유도체를 합성하였다. 나프탈로시아닌은 부틸 치환기를 가진 산화바나듐을 중심 금속으로 하는 염료를 합성하였다. 합성된 염료는 ^{1}H-NMR, FT-IR 등을 이용하여 구조를 분석하였고, UV-Vis를 이용하여 광학적 특성을 확인하였다. 합성한 염료와 N719를 사용하여 염료감응형 태양전지 소자를 제작하였으나, 티타늄 산화물에 염료가 화학적으로 흡착되지 않아서 염료가 혼합된 상태의 소자 특성을 분석하지 못하였다. 카르복시산을 도입한 염료를 사용한다면 충분한 특성을 보여줄 것이라 예상된다.

Keyword: 포르피린, 나프탈로시아닌, 염료감응형 태양전지, 마이크로파

제 1장. 서론

온실가스로 인한 전 세계적인 온난화현상이 가속화됨에 따라 온실가스를 줄이기 위한 글로벌 차원의 조치들이 강력하게 추진되는 추세이다. 예를 들면, 교토의정서에서는 2008~2012년 기간에 1990년 기준 전 세계 온실가스 발생량의 5.2%를 감축한다는 목표를 제시하고 있다. 한편, 기존 화석에너지가 고갈돼 가면서 주요 국가의 에너지 안보 수요가 늘어나고 있다. 이로 인하여 재생에너지산업에 주목할 수밖에 없는 상황이 되어서, 재생에너지 시장이 성장하는 기반이 되고 있으며, 국가 차원의 국부창출을 위한 신산업 육성 정책까지 더해지고 있다. 따라서 미국, 독일, 일본 등 선진국들은 당장 현실적인 에너지 문제 해결을 위해서 뿐 만 아니라 글로벌 재생에너지 시장에서 자국 기업이 주도권을 잡을 수 있도록 각종 지원을 하면서 관련 시장을 형성해 주고 있다.

세계 재생에너지 관련 기구인 REN21 (Renewalbe Energy Policy Network for the 21st Century)에 의하면 2005년 전 세계 재생에너지 분야의 신규투자는 약 380억 달러 규모로 전년 대비 27% 가량 늘어났다. 특히, 전력 부문에서는 풍력과 태양광이 재생에너지 시장의 성장을 주도하고 있다. 풍력은 2005년에만 신규로 11.5 GW의 발전용량이 추가되어 24% 정도 성장하였고, 태양광은 약 55% 정도가

성장하였다. 바이오 에탄올의 전 세계 생산용량은 연간 330 억L에 달하며, 바이오 디젤 분야의 2005년 성장률은 약 85%에 달했다[1].

시장 규모면에서 3대 재생에너지인 풍력, 태양광, 바이오 연료가 고속 성장을 하는 이유는 경제성 때문이다. 풍력발전은 이미 기존 화석 발전연료의 원가 수준에 근접해 있고, 태양광은 아직까지 제조 단가가 비싸지만, 2012년경에는 현재 수준의 절반까지 제조 원가를 낮출 수 있어서 경쟁력이 있으리라 예측된다. 바이오 에탄올은 유가가 배럴당 50 달러를 넘으면 경제성을 확보할 수 있으며, 현재 유가가 이미 80 달러 수준을 넘어섰기 때문에 사탕수수, 옥수수 등 원료 곡물 가격이 급상승하지 않는 한 충분한 경제성이 있는 분야이다[1].

현재 재생에너지 산업은 기존 화석연료를 대체할 경제성이 높은 방법을 선택하여 하루 빨리 산업화하느냐에 달려 있으므로 바이오 에탄올이건 다른 종류의 에너지건 대체에너지의 길은 광범위하게 열려 있다는 것이다. 즉, 각 지역에서 가장 풍부한 자원을 활용하는 방안으로 옥수수가 잘 자라는 브라질에서는 바이오 연료를 생산하고, 바람이 풍부한 북유럽에서 풍력으로 발전하고, 이런 자원이 불충분한 한국에선 태양광이나 조력을 사용할 수 있을 것이다[2].

태양광과 조력의 두 분야 중에서 화학분야에서는 태양광을 이용한 태양전지의 개발에 대한 관심이 크다. 태양전지는 광에너지를 전기에너지로 전환하는 발전소자로서 실리콘 태양전지, 유기태양전지 및 염료감응형 태양전지 (DSC; dye-sensitized solar cell)로 크게 나누어진다. 실리콘 태양전지는 현재 상용화된 종류로

서, 가격이 비싼 폴리실리콘을 이용하여 제작되어 제조 단가가 비싸면서 유연성이 없는 단점이 있다[3]. 그래서 주목받고 있는 것이 염료감응형 태양전지 (DSC)이다. DSC는 저렴한 가격, 유연성 및 높은 효율 특성으로 인하여 차세대 태양전지로서 많은 주목을 받고 있다. 염료감응형 태양전지는 반도체 접합 형식인 실리콘 태양전지와 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지이다[3]. 광합성 원리를 사용하기 때문에 태양빛을 흡수하는 것이 중요하고 태양에너지의 대부분은 가시광선과 적외선영역에 편중되어 있으므로 모든 가시광선을 포함한 920㎚ 이하 (근적외선) 영역의 태양빛을 흡수해야 한다[4]. 태양광을 흡수하는 소재로서 가시광영역만 흡수하지만 현재까지 가장 효율이 좋은 N719 dye가 있고 좀 더 효율을 높이고자 근적외선 영역까지도 흡수하는 black dye도 염료로 사용되고 있다[4]. 한편, 더 높은 효율을 제공하는 태양광 흡수소재를 개발하기 위해 활발한 연구가 진행 중이다.

전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 많아지면서 환경오염을 줄이기 위한 여러 가지 활동이 생겨나게 되었고, 화학 분야에서도 환경오염을 줄이기 위한 노력으로 'green chemistry'라는 새로운 패러다임이 나왔다. Green chemistry의 12개의 기본 원칙이 있으며, 반응물의 최대 합성, 합성 에너지 절약, 촉매 사용, 폐기물 생성 방지, 생분해 가능한 물질 제조 등의 내용이 기본

원칙이다. microwave는 좋은 열효율, 빠른 가열 능력과 작은 용매 사용량으로 인한 폐기물 절감의 이점 때문에 green chemistry를 만족하는 실천적인 방안 중의 하나로서 사용되고 있다[5].

선명한 색, 비선형 광학특성, 전하 발생 재료, 우수한 열적 화학적 안정성에 기인하여 프탈로시아닌계 화합물은 오래전부터 산업적으로 이용되고, 최근에는 광기능성 향상 및 신 특성성 부여에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 일반적으로 프탈로시아닌계 화합물은 가시광 영역의 빛을 잘 흡수한다. 또한, 프탈로시아닌 유도체 중에서 나프탈로시아닌 화합물은 근적외선 영역의 빛을 선택적으로 흡수하는 특성, 비선형 광학 특성, 열적 화학적 안정성에 기인하여 광통신, 조화파 발생장치, 홀로그래피, 자료저장장치와 같은 광학장치에 나프탈로시아닌 화합물의 적용에 대한 연구가 진행되고 있다[6-8].

따라서, 새로운 합성법인 마이크로파 무용매 합성법을 이용한 프탈로시아닌계 나프탈로시아닌 화합물을 합성하고, 합성된 나프탈로시아닌 화합물을 사용하여 염료 감응 태양전지를 제작하는 학문적 기초 연구는 재생 에너지 분야의 발전을 위해 매우 필요하다고 생각된다.

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에서 태양광 흡수 용도로 사용될 수 있는 소재로 naphthalocyanine과 porphyrin을 합성하고자 이에 필요한 전구체, 중간 합성물, 최종합성물을 재래식 및

마이크로파를 열원을 사용하여 합성하였고 각 화합물들의 구조 및 분자량을 ^{1}H-NMR, FT-IR 및 질량분석기를 이용하여 확인 분석하였다. 합성된 naphthalocyanine과 porphyrin의 분광학적 특성을 UV-Vis 분광기를 통해 확인하였다. 합성된 염료를 적당 양으로 혼합하여 더 넓은 영역의 빛을 흡수하는 DSC를 제작하여 효율을 개선시킬 목적으로 단일 염료로 제작된 DSC와 염료 혼합물를 사용한 DSC를 제작하여 광변환 효율을 측정하여 비교 고찰하였다.

제 2장. 이론적 배경

2-1. Porphyrin

포르피린은 대부분 생화학적으로 생성된 tetrapyrrole macrocyclic ligand이다. Pyrrole 네 분자가 네 개의 meso 탄소를 사이에 두고 고리를 이루는 거대 고리 분자로 18π aromatic system을 이루고 있는 화합물이다.[9,10] 자연적 또는 인공적으로 생성된 porphyrin은 거대 고리 주변의 β (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18)나 ɣ (meso: 5, 10, 15, 20)위치에 붙는 수많은 치환체를 가진다. 예를 들어, tetraphenylporphyrin (모든 ɣ 위치에 phenyl 치환체가 붙은 TPP)은 보통 상업적으로 porphyrin 합성에 많이 이용된다. Figure 1은 tetrahydrocorphin, tetrapyrrole macrocycle, (iso)bacteriochlorin과 chlorin을 포함하는 보다 환원된 porphyrin analogue (hydroporphyrin)의 일반적인 주 구조를 보여준다. 또한, 두 개의 pyrrole ring 사이에 ɣ 탄소가 없다는 점에서 (hydro)porphyrin과 다른 corrin의 주 구조도 보여준다. 이들 거대고리화합물의 음이온적인 형태는 자연적으로 발견되었으면 금속리간드와 같이 합성에 사용되었다.[11]

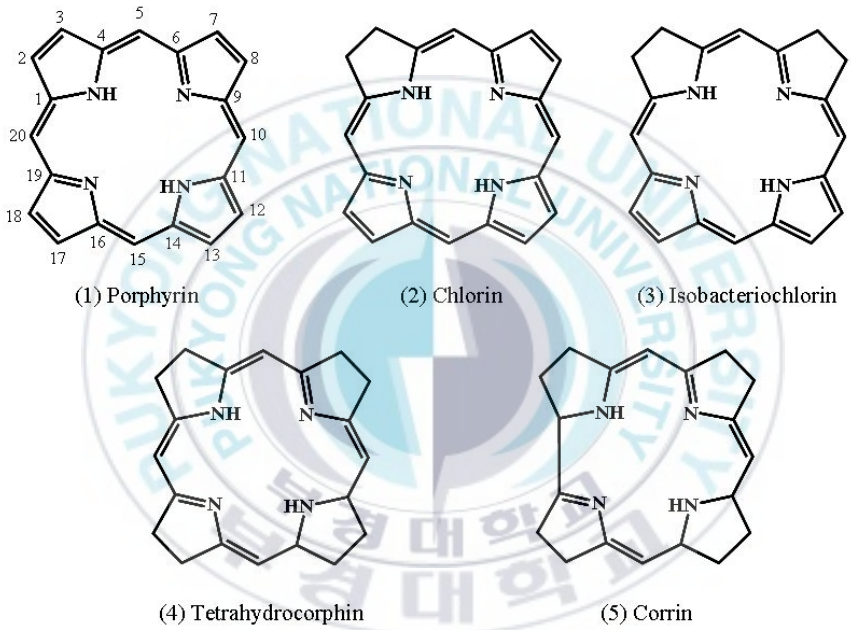

Figure 1. Common core structure of porphyrin analogues.

처음으로 포르피린의 분리는 1867년 Thudicum이 헤모글로빈을 강산으로 처리하여 분리하였으며, 50 여년이 흐른 1912년에는 Kuster가 고리모양의 구조를 제안했지만 큰 분자가 고리모양구조를 가지는 것은 불가능하다고 생각하였다. 그 후 10여 년간 Fischer와 연구팀은 methylpyrrol과 pyrrolcarbaldehyde의 축합반응으로 질소를 포함하는 오각형 물질인 pyrrole이 서로 4개 연결되어 거대한 고리를 이루고 있는 안정한 aromatic 화합물이라는 것을 확인하였으며 합성에 처음으로 성공하였다[12]. 그 후 1941년에는 P. Rothemund가 pyrrole 네 분자와 aldehyde 네 분자를 propionic acid에서 가열하여 meso-tetraarylporphyrin (TPP)을 합성하였고[13], 1964년에는 A. D. Adler와 그의 공동 연구자들에 의해서 그 합성 방법 및 수득율이 크게 개선하였다.[14] 1989년에 는 J . S. Lindsey 등에 의해 더욱 용이한 조건에서 포르피린을 합성 할 수 있는 방법이 발견되었고,[15] 최근에는 MacDonald 반응을 이용한 [2+2] 축합 반응으로 meso-위치에 여러 치환기를 갖는 포르피린을 합성하는 방법으로 용이한 반응조건에서 합성할 수 있는 포르피린의 종류가 더욱 다양해졌다[16-17].

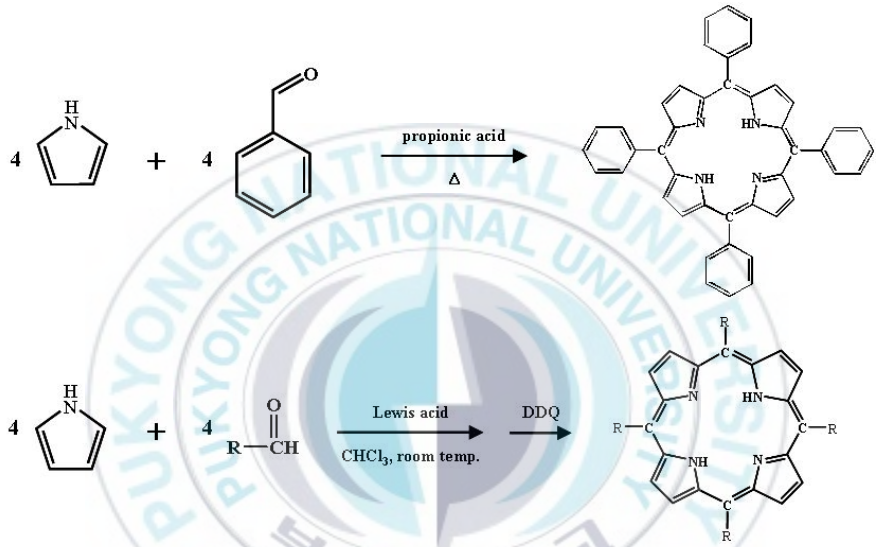

Figure 2. The synthesis of porphyrin synthesis by method of Rothemund & Lindsey.

지금까지 알려진 대표적인 방법을 Figure 3과 4에 나타내었다. Alder가 합성한대로 우선 생체 내에서 만들어지는 방법 (Scheme 1)을 이용해 같은 종류의 pyrrole 4분자를 결합시키는 것이다.[18] 치환기가 서로 다른 porphyrin을 만들 수 없기 때문에 대칭 porphyrin의 model compound를 합성할 때만 주로 사용한다. 좌우 대칭이거나 상하 대칭인 porphyrin인 경우 2 분자의 pyrrole을 각각 반응시켜 만든 것을 다시 서로 합성시키는 Fischer의 방법 (Scheme 2)이 있는데, 최근에는 이 합성법을 다양하게 변형시킨 McDonald법이 흔히 사용되고 있다. Porphyrin을 구성하는 pyrrole의 주위에 각 단계별로 8개의 서로 다른 치환기를 붙여 가는 방법을 러시아의 Mironov등이 발견해 미국 UC Davis의 Smith group에 의해 크게 발전된 합성법으로서 비대칭 porphyrin유도체들을 합성하는 방법 (Scheme 3)이 있다. Meso 탄소 위치에 methyl, ethyl, phenyl, halogen 등의 치환체를 가지는 porphyrin 유도체의 합성이 많이 요구되어지는데, 이 경우에 pyrrole과 aldehyde를 1 : 1로 결합시키는 방법 (Scheme 4)이 많이 이용되며 이들의 물리적, 화학적 성질 또한 많이 연구되어졌다.[19]

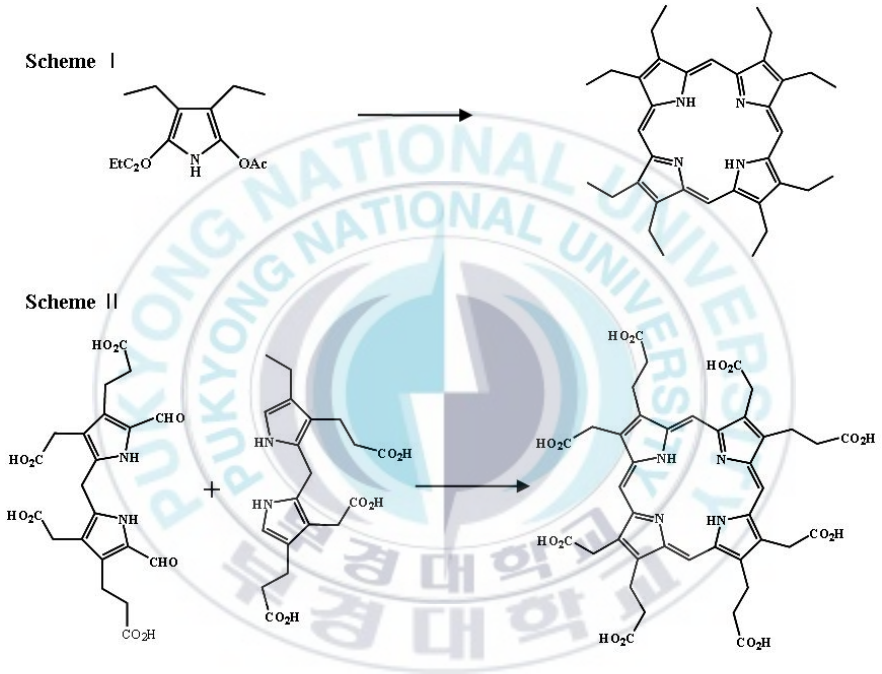

Figure 3. Typical synthetic method of porphyrin.

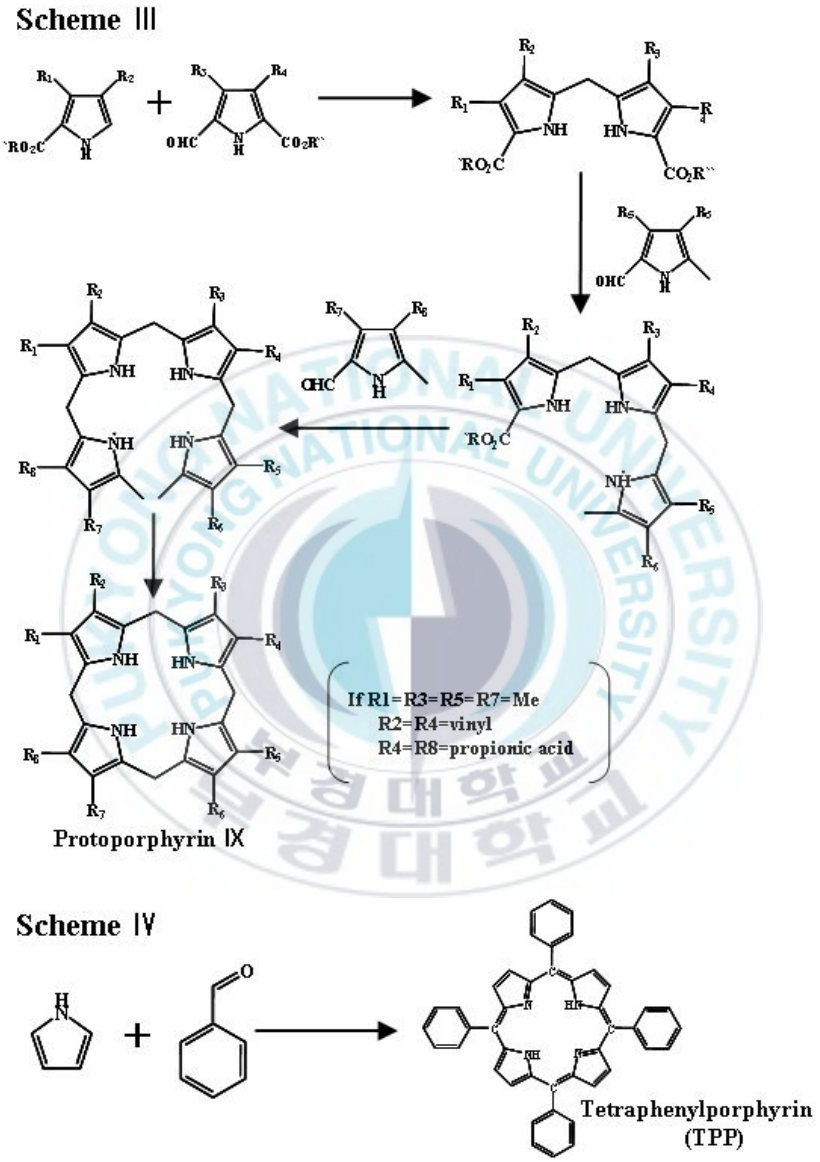

Figure 4. To be continued

2-2. Naphthalocyanine

2-2-1. Phthalocyanine

Phthalocyanine은 1907년에 1,2-cyanobenzamide의 특성을 연구하던 중 우연하게 발견되었다. 1930년대 Linstead가 대량으로 합성한 것을 시초로 하여 현재까지 기능성 소재, 안료 및 염료로 많이 사용되고 있다[20-21].

Phthalocyanine은 4개의 pyrrole이 결합되어 있는 거대분자로써 pyrrole 중심에 금속이 존재하는 metal phthalocyanine과 중심에 금속이 존재하지 않는 methal free phthalocyanine으로 구분된다. Metal phthalocyanine에 이용되는 금속으로는 대부분의 전이 금속과 일부 금속이 속한다.

Phthalocyanine은 금속염의 존재 하에서의 phthalonitrile, phthalimide, phthalic anhydride, diimnoisoindoline, 1,2-cyanobenzamide, 또는 다른 o-phthalic acid 유도체로부터 합성된다. 또 다른 방법으로는 리튬 프탈로시아닌 (Li_2Pc)을 이용하여 높은 순도의 프탈로시아닌을 합성하는 방법도 있다. 알콜에서 Li_2Pc는 1,2-dicyanobenzene으로 부터 쉽게 합성되고 높은 수율을 나타내며 알콜에서의 금속염 반응에 의해 다른 금속 프탈로시아닌 형태의 중간 유도체로 사용되며, 금속 프탈로시아닌은 중간매개물이 치환

반응을 통해서 합성된다. Phthalimide와 phthalicanhydride를 기초로 한 합성은 urea와 ammonium molybdate 또는 boric acid와 같은 촉매제가 필요하다[22,23].

Metal Phthalocyanine은 macrocycle π 전자계의 중심에 금속 이온이 배위하고 있는 구조를 가지고 있으며, 중심금속에 따라 MPc의 특성이 변한다. 프탈로시아닌 화합물은 azanitrogen과 iso indole로 이루어져 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 가진다. 프탈로시아닌은 다른 유기화합물에 비해 우수한 물리적 화학적 광학적 특성 보여준다. 500 ℃정도의 매우 높은 온도의 진공상태에서도 분해되지 않고 승화하며 우수한 안정성을 보여주며 dichromate, ceric acid와 같은 강력한 산화제를 제외하고는 강산, 염기에도 매우 안정하다. 특히 광전도체, 광수용체, 광기록매체 및 전자사진감광체 등 여러 분야에서 연구되고 있다. 또한, 프탈로시아닌의 강한 화학적, 광학적 저항성, 청결성, 내구성에 기인한 성질들에 의해 프탈로시아닌은 촉매 광호변성 물질, 광전류 물질, 칼라필터, 센서 등으로 이용되고 있다[24,25].

2-2-2. Naphthalocyanine

Figure 5에 주어진 나프탈로시아닌은 프탈로시아닌 유도체로서 프탈로시아닌의 벤젠부분이 나프탈렌으로 확장된 형태이다. 2,3-naphthalocyanine은 2,3-dicyanonaphthalene을 금속 혹은 적당한 금속염과 혼합하여서 비활성 용매에서 가열하여서 합성된다. 2,3-naphthalocyanine은 붉은색 영역과 근적외선 영역에서의 강한 흡수를 가지고 있어서 광기록용 소재, 보안 인쇄용 염료, 비선형 광학 특성, 레이저 염료, 광역학 치료용 소재로 사용될 수 있다[26]. 나프탈로시아닌과 그 유도체의 흥미로운 성질에도 불구하고, 일부 합성에 수반되는 더 큰 어려움 때문에 나프탈로시아닌은 많은 관심을 받지 못하고 있는 실정이다.

스핀 코팅이나 Langmuir-Blodgett법을 이용한 박막을 제조하기 위해서는 용해성이 필수적이다. 그러나 거대 고리 사이의 분자간력 때문에 주위에 치환기가 없는 금속나프탈로시아닌과 2,3-나프탈로시아닌은 클로로포름이나 톨루엔과 같은 일반 유기 용매에 잘 녹지 않는다. 입자의 대부분이 평면구조이고 확장된 공액구조를 가지기 때문에 생기는 서로 다른 고리 사이의 강한 반데르발스 힘은 나프탈로시아닌이 응집체를 형성하려는 강한 경향을 나타내게 한다[27,28]. 그렇지만, 나프탈로시아닌의 주변부에 큰 치환기를 도입하는 것은 나프탈로시아닌 고리의 이런 상호 평면간의 작용을 막아주고 물질의 용해도를 높일 수 있다.

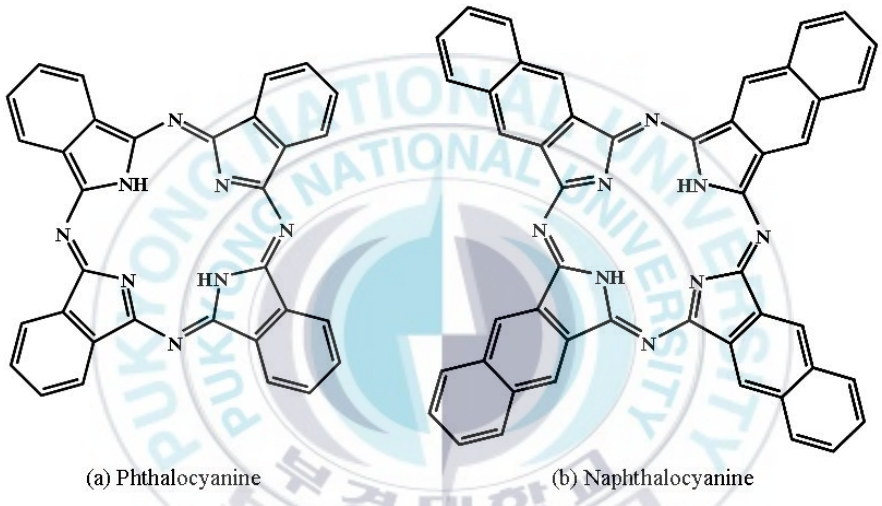

Figure 5. Structure of (a) phthalocyanine and (b) naphthalocya nine

2-3. Microwave

마이크로파 에너지는 파장이 1 ㎝ ~ 1 m이며, 주파수 범위가 30 GHz ~ 300 MHz인 전자기파를 가리킨다[29]. 현재, 파장이 1 ㎝에서 25 ㎝사이인 마이크로파는 주로 레이더 송신에 사용되고 있고, 나머지 파장의 마이크로파는 전화 통신에 사용되고 있고, 이들 용도의 주파수 중복을 피하기 위하여 가정용 및 산업용 마이크로파 가열용으로는 12.2 ㎝ (2.45 GHz) 또는 33.3 ㎝ (900 MHz)가 사용되고 있다[30]. 마이크로파의 응용은 2차 세계 대전 중 레이더를 개발하기 위한 목적으로 영국 버밍햄대 학교의 Randall과 Booth에 의해 고정된 마이크로파 주파수를 발생하는 마그네트론 장치가 처음으로 개발하였고, 이를 미국의 군수업체에서 대량 생산되기 시작하면서 시작되었다[31]. 1950년대에 물이 마이크로파로 신기롭게 가열된다는 결과가 발표된 후, 미국에서 물을 함유하고 있는 식품류의 가열 또는 요리에 사용되는 상업적 주방기구에 적용하려는 연구들이 진행되었고, 1970년 및 1980년대에 일본의 우수한 제조 기술 및 마케팅 능력에 힘입어 마이크로파 기술이 가정용 전자레인지로서 일반 대중들에게 널리 사용되기 시작하였다.

마이크로파는 가시광선이나 자외선등보다 장파장에 있어 에너지 적으로 매우 작기 때문에 화학반응을 직접 일으키는 것은 불

가능하다. 그러나 어떤 종의 유기화학반응계에 마이크로파를 조사하면 반응이 초고속으로 진행되고, 목적생성물이 높은 수율 및 선택적으로 얻을 수 있는 것이 알려져 있다. 마이크로파의 유기합성반응에의 이용은 1986년에 처음으로 보고되었다. 그 후의 연구에 의해 유기화학반응이 초고속으로 진행되는 것뿐 아니라 무용매 조건하에서도 높은 수율로 일어나는 것이 알려졌다. 또한 환경 친화적인 관점에서도 마이크로파는 응용하려는 연구가 활발히 신청되고 있다.

2-3-1. Green Chemistry

화학 분야에서 환경오염을 줄이기 위한 노력으로 'green chemistry'라는 새로운 패러다임이 생겼다. Green chemistry에서는 12개의 기본 원칙이 있으며 내용은 아래와 같다[5].

(1) 폐기물과 부반응물 생성 방지
(2) 최종 생성물이 되는 반응 시약의 최대한 반응
(3) 해로운 생성물 생성의 최소화 또는 방지
(4) 더 안전한 화합물의 디자인
(5) 합성을 위한 에너지 요구량 최소화
(6) 더 안전한 적당한 용매 선정

(7) 적당한 초기 물질의 선정

(8) 불필요한 유도체 사용 억제

(9) 가능한 촉매 사용 선호

(10) 생성물을 생분해성 특성 보유

(11) 사고의 가능성을 제거하기 위한 디자인

(12) 오염방지를 막기 위한 실시간 분석 기술의 강화

이런 기본 원칙을 적용하는 여러 가지 실천 방안 중의 하나로 마이크로파 반응이 있다. 마이크로파는 선택적으로 가열을 함으로써 열효율을 높아서 빠른 가열이 가능한 에너지 절약 반응이고, 부생성물을 생성하지 않고 고 수율 진행된다는 점에서 환경친화적인 반응이라 볼 수 있다. 뿐만 아니라 유기용매를 사용하지 않거나 또는 소량의 사용만으로 효율적인 마이크로파유기합성을 하는 것도 가능하기 때문에, 더욱 더 친환경인 합성방법으로 볼 수 있다. 종래의 가열반응을 생각해보면, 기질의 수십 배에서 수백 배의 유기용매를 이용해서, 균일한 반응계로, 수 시간의 가열로 반응을 진행하는 것이 보통이다. 배출규제가 더욱 더 엄격해지는 요즘, 유기용매의 사용량을 가능한 억제시켜서, 유기합성반응을 하는 것은 사회적 요청에 부응하는 것이기도 하다. 기질을 알루미나, 실리카, 또는 점토 등에 담지 시켜 마이크로파를 조사하고, 반응 후 담지에 이용한 무기산화물을 회수해서 순환시켜 재이용하는 무용매형의 마이크로파 합성반응 (scheme III)도 개발되고 있다[32].

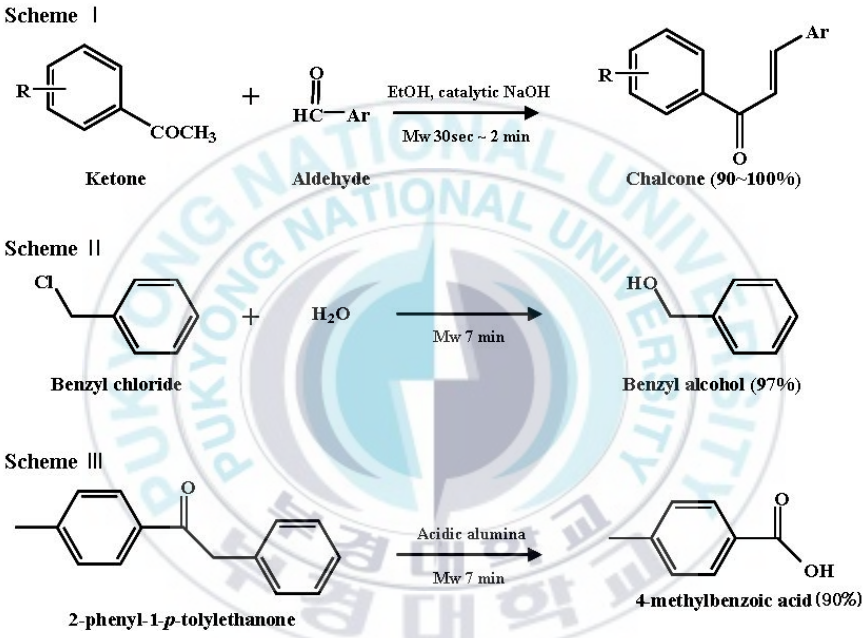

Figure 6. Microwave induced green synthesis.

2-3-2. 마이크로파 특성

마이크로파는 주어진 Figure 7과 같이 매체의 종류에 따라 반사되거나 흡수 또는 투과가 일어나게 된다. 예를 들어, 높은 전기전도도를 가지는 금속재료들은 마이크로파를 반사하기 때문에 가열되지 않으며, 세라믹 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 변하게 된다. 예를 들면, 높은 전기전도도 특성이 있는 금속 재료들은 마이크로파를 반사하므로 가열되지 않는다. Al_2O_3, MgO, SiO_2 및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 일부는 임계온도 이상의 고온에서는 이들의 손실정접계수 (tanδ) 값이 기하급수적으로 증가하므로 마이크로파와 점차적으로 coupling하여 효과적으로 흡수하여 가열되거나 열점 (hot spot)에 의한 thermal runaway 현상이 발생하기도 한다. 물을 비롯하여 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료, Co_2O_3, MnO_2, NiO, Fe_2O_3, CuO 등과 같은 전도체 또는 자성체 재료들은 마이크로파를 잘 흡수하여 가열되지만, 낮은 손실정접 값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않으므로 가열되지 않는 특징이 있다.

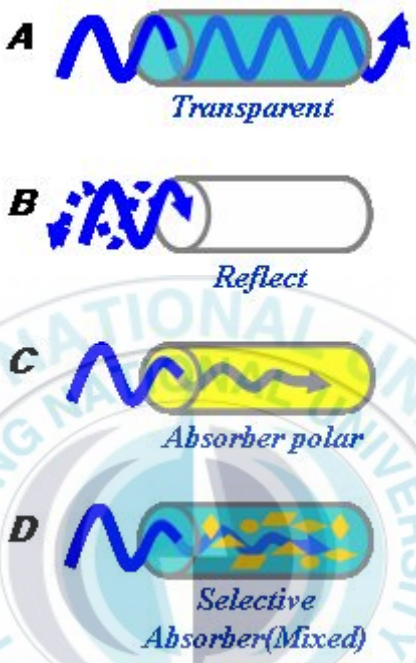

Figure 7. Behavior of microwave in the material: (a) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (b) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (c) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO_2, SiC etc.) and (d) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives = absorbing materials).

2-4. Dye-sensitized Solar Cell (DSC)

2-4-1. 태양전지의 배경

광전효과는 1839년 Becquerel이 금속 전극과 전해질로 구성된 셀이 빛에 노출될 경우 매우 적은 양의 전류가 발생된다는 광기전 효과를 발견함으로써 처음 확인되었다. 이후 1873년 영국의 Willoughby Smith에 고체 셀렌 (Se)에서 광전도도 현상이 일어난다는 보고된 후, 1883년 미국의 Charles Fritts는 고체 셀렌을 이용하여 약 1-2%의 에너지 변환효율 (태양빛 에너지를 전기에너지로 변환시키는 비율)을 갖는 태양전지를 발명했다. 실리콘 태양전지의 연구 개발은 1918년 폴란드 과학자 Czochralski의 단결정 실리콘 성장법을 개발한 이후 활기를 띄기 시작하였다. 1954년 AT&T벨 연구소의 Chapin, Fuller 및 Pearson에 의하여 처음으로 결정성 실리콘 물질을 이용하여 4.5%의 에너지변환 효율을 갖는 실용 가능한 태양전지가 개발되면서 본격적인 고효율 태양전지 개발의 서막이 시작되었다[33].

태양전지의 실용화는 호프만전자 (Hoffman Electronics)사에 의해 1958년 뱅가드 1호 위성 (지름 16cm 무게 1.5kg의 소형 위성으로 1958년 3월 17일에 발사)에 장착되면서 시작되었다. 사용

된 실리콘 태양전지는 에너지 변환효율이 9% 이었으며, 모듈의 출력 파워는 0.1 W로 5 mW 백업 송신기용으로 8년간 사용되었다. 호프만전자는 2년 뒤인 1960년 에너지 변환효율을 14% 까지 향상시켰다.

석유에 의존하던 1970년대 초 까지만 해도 태양전지는 먼 미래의 에너지원으로 그 중요성을 실감하지 못했지만, 1973년과 1979년 두 차례의 오일 쇼크는 태양전지의 중요성을 한층 부각시키는 계기가 되었고, 현재 많은 석유회사 들이 태양전지의 연구개발 및 생산에 참여하고 있다. 또한, 1990년 초 대두되었던 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서는 그런 에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화하는 계기가 되었다.

2-4-2. 태양에너지와 AM 1.5 조건

지구 대기층에 도달하는 평균 태양에너지는 매초 1,367 W/m^2 이다. 대기권에 의한 흡수, 굴절 및 반사에 의해 소실되는 에너지를 고려할 경우, 지구표면에 도달하는 에너지양은 매초 800 - 1,000 W이며, 연간 태양에너지의 총량으로 환산하면 7.95 X 1017kWh이다. 이는 전 세계가 연간 소비하는 총량 ($8.28X10^{13}$ kWh)에 비해 약 10,000배에 해당된다. 현실적인 표현으로 10%

의 에너지 변환 효율을 갖는 태양전지로 지구 전체의 0.1% 만 채우면 인류가 사용하는 에너지원을 전부 공급할 수 있게 되는 것을 의미한다.

태양에너지가 지구표면에 도달할 때 대기권에 의해 흡수, 반사 및 굴절 과정을 거쳐 세기가 감소되는데, 이와 같이 감소되는 정도를 “Air Mass (AM)"로 정의한다. 대기권 밖에 도달하는 태양에너지는 AM으로 정의될 수 있으며 1,367 W/m^2의 에너지를 가진다. 태양이 대기권을 통과하여 지구표면에 수직으로 도달할 때를 AM1로 정의한다. 태양이 정점으로부터 지평 (또는 수평)선으로 기울어지는 각을 Θ로 주어질 때 AM $\alpha = (1/\cos\Theta)$로 정의된다. 따라서 $\Theta = 0^o$ 일 때 AM1이 되며, AM1.5는 $\Theta = 48.19^o$ 일 때 그리고 AM2는 $\Theta = 60^o$ 조건에 해당된다. 지표면에 직접 도달하는 AM 1.5 Direct의 에너지 세기는 844 W/m^2 이지만, 종종 태양전지 에너지변환 효율의 측정에 사용되는 1태양 (onesun)조건에 해당되는 1000 W/m^2 (100 mW/cm2)세기의 표준 AM1.5 Global 스펙트럼은 구름이 없고, 25 km의 시계를 갖는 대기 상태에서 태양을 향해 37^o 기울어진 해수면에 조사되는 태양에너지의 분포에 의해 결정된다.

2-4-3. 염료감응형 태양전지의 배경

염료에 의해 광전현상이 발생하는 것을 발표한 최초 보고서는 1887년 6월 비엔나대학의 Moser 박사에 의해 염료용액 속에 요오드화은 및 브롬화은을 담구는 실험에서 발견하였다. 이 결과는 즉시 사진 연구가들에 의해 칼라사진의 개발에 활용되었다. 반도체를 이용한 최초의 실험은 1960년에 염료용액 속에 담긴 단결정 반도체를 이용하여 행하여졌다. 이 연구를 통하여 전극표면에 흡착된 분자들이 단분자층을 이루고 있을 때 효율이 좋고 분자층이 두꺼워질수록 전자의 이동이 차단되어 빛에너지의 흡수가 원활하지 않다는 것이 밝혀졌고, 효율은 0.5%에 불과하였다[34].

효율의 향상은 1976년 Tshubomura 연구팀이 Nature지에 기고한 '높은 기공도를 지닌 단결정 ZnO 분말'을 사용한 연구에 의해 이루어졌다. 이러한 방법으로 전극의 표면적을 크게 증가시킬 수 있었고, 이에 따라 효율은 1.5%까지 증가하였다. 이들은 또한 I^-/I^{3-} 산화환원 전달 시스템이 효율을 높이는데 크게 유리하다는 것을 발견하였다[35].

현재 주로 연구되고 있는 고효율 염료감응형 태양전지의 개발은 1980년부터 스위스 로잔에 있는 EPFL의 Gratzel 교수의 연구팀에 의해 이루어졌다. 저가의 나노기공 TiO_2 반도체를 도전성 유리 위에 접착시키고, Ru계 염료 및 I^-/I^{3-} 전해질을 사용함으로 1993년 10% 대의 최고효율을 지닌 전지를 개발하였다[36].

미래의 에너지문제와 환경문제를 극복할 수 있는 재생에너지원으로써 태양전지는 시간이 갈수록 중요성을 더해가고 있다. 현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 실리콘을 이용하는 태양전지는 25%까지 도달하는 효율과 제조공정의 확보 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 제조에 대형의 고가장비가 사용되고, 원료 가격의 한계 때문에 발전단가가 한계치에 도달하고 있다. 이에 따라 최근 저가로 제조할 수 있는 유연한 태양전지에 대한 관심이 급증하고 있고, 이 중 나노입자를 이용하는 광화학전지 (PEC)인 염료감응형 태양전지 (DSC)가 많은 주목을 받고 있다. 현재 단위셀에서 10%이상의 광전효율에 도달한 염료감응형 태양전지는 향후 가능할 실용도달 효율이 20%이고, 전지의 발전단가를 실리콘계 태양전지의 5분의 1이상으로 낮출 수 있고, 20년의 수명이 보장되고, 다양한 응용가능성을 지니고 있어, 세계적으로 많은 연구자들과 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있다.

2-4-4. 염료감응형 태양전지의 기본 원리

염료감응형 태양전지는 TiO_2를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, 태양광 흡수용 염료분자, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있는, 식물의 광합성원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은 기존의 태양전지에서는 태양어너지의 흡수과정과 EHP가 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나지만, 염료감응형 태양전지에서는 태양에너지의 흡수과정과 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다.

염료감응형 태양전지의 기본구조와 작동원리는 Figure 8과 9에 주어진 것과 같이 전극은 양쪽을 모두 투명전극을 사용하기도 하지만, 일반적으로 에너지효율을 높이기 위하여 태양광이 입사하는 반대쪽 전극은 반사도가 좋은 백금을 사용하고 있다. 태양광이 전지에 입사되면 광양자는 먼저 염료분자에 의해 흡수되고, 염료는 태양광 흡수에 의해 여기상태로 되고 전자를 TiO_2의 전도대로 보낸다. 전자는 전극으로 이동하여 외부회로로 흘러가서 전기에너지를 전달하고, 에너지를 전달한 만큼 낮은 에너지상태가 되어 상대전극으로 이동한다. 염료는 TiO_2에 전달한 전자수 만큼 전해질 용액으로부터 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 되는데, 이 때 사용되는 전해질은 I^-/I^{3-} 쌍으로써 산화 환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염

료에 전달하는 역할을 담당한다. 이에 따라 전지의 open circuit voltage는 TiO_2 반도체의 페르미에너지 준위와 전해질의 산화환원준위의 차이에 의해 결정된다. 이러한 과정에서 전지의 성능을 좌우하는 중요한 작용들은 다음과 같다.

(1) 염료에 의한 여기전자의 생성 및 TiO_2로의 전자의 투입이 소멸보다 빨리 이루어져야 한다.

(2) 염료로부터 TiO_2로 전자가 투입되는 시간이 전자가 TiO_2에서 생성된 정공과 결합하는 시간보다 짧아야한다. 일반적으로 염료에서 TiO_2로 전자가 투입되는 시간은 나노초(nano-second)이고, 정공이 여기전자와 결합하기 위해 이동하는 시간은 마이크로초(micro-second)이므로 큰 비율로 전자-정공의 결합에 의한 손실이 일어나지는 않지만, 이러한 반응이 일어나면 전지으 효율이 나빠지게 된다.

(3) TiO_2의 전도대에 있는 전자가 산화-환원 전해질과 결합하지 않아야 한다.

(4) 전자를 전달하여 산화된 염료가 전해질로부터 전자를 받아 다시 환원될 동안에 분해되지 않아야 한다. 이 반응은 전지의 수명과 큰 연관을 가진다.

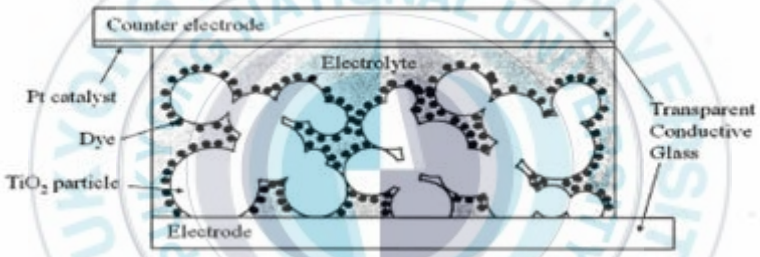

Figure 8. A schematic representation of the structure and components of dye-sensitized solar cell.

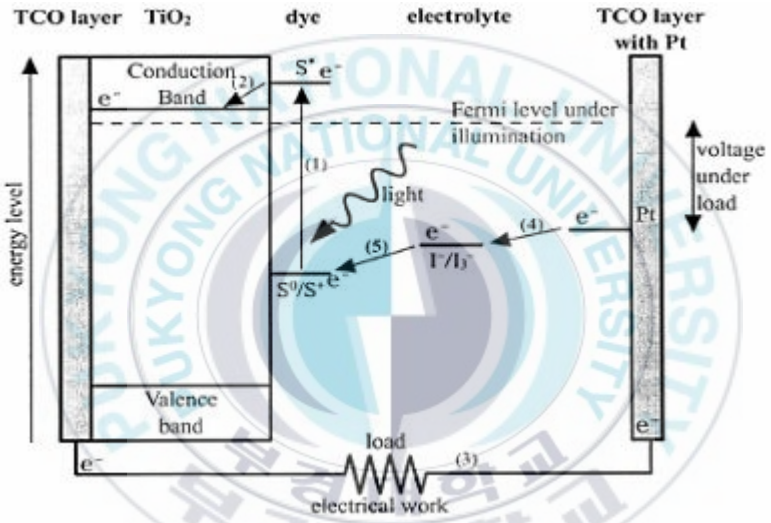

Figure 9. Working principle of dye-sensitized solar cell (TCO: transparent conductive oxide).

제 3장. 합성 및 소자 제작

염료감응형 태양전지(DSC)에 사용되고 있는 태양광 흡수용 염료는 대부분 루테늄계 염료가 사용되고 있는 실정이다. 더 높은 에너지 효율을 가진 DSC를 제작하기 위해서는 높은 흡광계수, 고효율성은 여기 전자의 분리, 넓은 광흡수 범위 등의 조건을 갖춘 태양광 흡수용 염료의 합성이 요구된다.

본 연구에서는 근적외선 흡수대를 가지는 포르피린과 나프탈로시아닌을 재래식 및 마이크로파 열원을 이용하여 합성하였고 DSC의 염료층에 이들 염료를 혼합하여 사용하고자 하였다. 또한, 각 염료의 합성과 그 광학적 특성을 살펴보고 혼합된 염료로 DSC를 제작하였고 이들의 소자 특성을 조사하고자 하였다.

3-1. 마이크로파 합성 장치

마이크로파 합성 장치로는 가정용 전자레인지의 본체를 개조하여 출력 조절을 위한 마이크로파 어플리케이터를 장착하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45 GHz, 출력 600 W인 마그네트론에 연결하여 Figure 10과 같이 가변식 마이크로파 합성 장치를 제작하였다. 마이크로파 합성 장치 내부에 균일한 조사를 위해 mode stirrer를 설치하였고, 테프론 코팅된 K형 열전대와 PID방식의 온도 제어기 (Europian 2416)를 연결하여 반응물의 온도를 측정 및 제어가 가능하도록 하였다. 또한 마이크로파 합성 장치 상부에는 지름 2cm 정도의 구멍을 뚫어서 합성 장치 내부의 반응용기에 열전대와 응축기를 삽입 설치하였고 삽입 부분 주위는 마이크로파의 누출을 막기 위해 테프론 재질로 밀폐하였다.

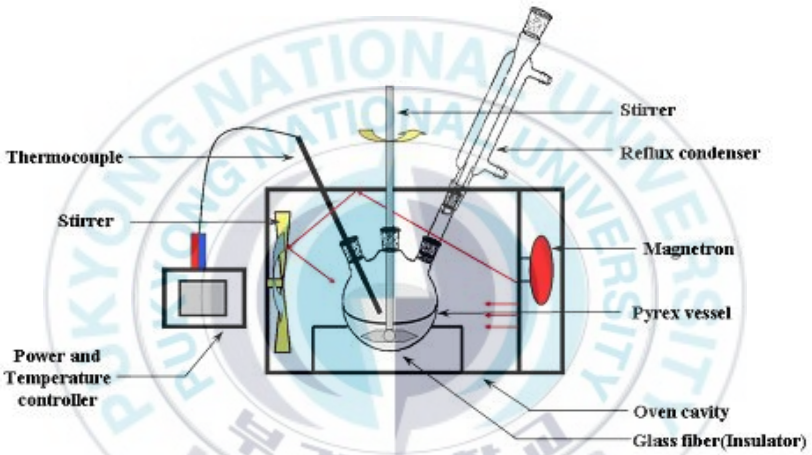

Figure 10. The schematic diagram of microwave system.

3-2. 출발 물질

나프탈로시아닌의 합성에는 o-xylene (Junsei, 98.5%), 2-chloro-2-methylpropane (Across, 98%), aluminium(Ⅲ) chloride anhydrous (Junsei, 98%), N-bromosuccinimide (Fluka, 95%), carbon tetrachloride (Duksan, 99.5%), 2,2-azobisisobutyronitrile (Junei, 98%), fumaronitrile (TCI, 98%), sodium iodide (Junsei, 99%), N,N-dimethylformamide (Duksan, 99.5%), vanadium(Ⅲ) chloride (Aldrich, 97%), copper(Ⅱ) chloride (Aldrich, 97%), quinoline (Junsei, 95%)을 모두 정제 없이 사용하였다. 포르피린 합성에서는 propionic acid (Aldrich, 99.5%), N,N-dimethylformamide (Duksan, 99.5%), vanadium(Ⅳ) oxide sulfate hydrate (Aldrich, 97%), 4-chlorobenzaldehyde (Fluka, 98%)를 모두 정제 없이 사용하였다. 또한, benzaldehyde (Aldrich, 99%), 4-Methoxybenzaldehyde (Aldrich, 98%), 3-Bromo-benzaldehyde (Aldrich, 97%), 4-tert-butylbenzaldehyde (Fluka, 97%), pyrrole (Aldrich, 98%)은 aluminum oxide을 이용한 간이 컬럼을 사용하여 정제하고 바로 사용하였다. 태양전지 제작에 사용한 시약 중에서 titania paste로는 Ti-nanoxide HT/SP로, 백금 촉매로는 Pt-Catalyst T/SP, 전해질로는 Iodolyte R-50, 투명 전도성 유리로는 TCO22-15, 기준 염료로는 Ruthenium 535-bisTBA를 solaronix사에서 구매하여 그대

로 사용하였으며, 용매로 사용한 ethanol (Aldrich, 99.5%)은 정제 없이 그대로 사용하였다.

3-3. 분석 및 측정

합성된 화합물은 ^{1}H-NMR (JEOL, JNM ECP-400)과 FT-IR (Bruker, IFS88)을 통해 구조를 확인하였으며, UV-Vis 분광기 (SHIMADZU, UV-1601)를 사용하여 분광학적 특성을 측정하였다. 그리고 광안정성을 확인하기 위해서 UV-B 램프 (Philips PL-L 36W/01/4p)를 사용하여 UV광을 조사하였고, UV-Vis 분광기를 통해 그 변화를 관찰하였다. 제작한 염료감응형 태양전지 소자는 AM1.5 조건의 solar simulator를 통해 전류-전압 특성을 확인하였다.

3-4. 염료감응형 태양전지 소자 제작

3-4-1. TiO_2 코팅

TCO22-15를 2×2㎝로 자른 조각을 에탄올에 넣고 30분간 초음파 처리하고 초음파 처리된 유리판을 완전히 건조시켰다. Figure 11에 도시된 바와 같이 3M magic tape를 2겹 붙이고 어플리케이터로 적당한 양의 Ti-nanoxide HT/SP를 균일하게 도포시켰다. 테이프를 제거하고 가열로에 넣어서 100 ℃에서 30분간 건조시키고, 450 ℃에서 30분간 소결시켜서 TiO_2 전극을 제작하였다.

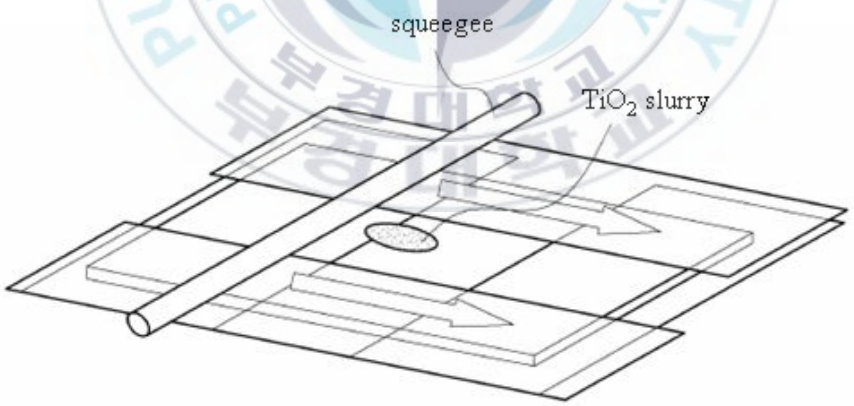

Figure 11. Composition of TiO_2 layer of DSC.

3-4-2. Pt 코팅

TCO22-15를 2×2㎝의 크기로 자른 조각을 에탄올에 넣고 30분간 초음파 처리하고, 감압건조기에서 완전히 건조시켰다. Figure 11에 도시된 바와 같이 3M magic tape를 이용한 닥터 블레이드 방법으로 Pt-catalyst T/SP를 얇고 균일하게 도포시켰다. 균일하게 도포된 유리조각을 가열로에 넣어서 100 ℃에서 10분간 건조시키고, 400 ℃에서 30분간 소결시켜서 Pt 전극을 제작하였다. 전해질을 넣기 위해서 제작된 전극에 작은 구멍을 뚫었다.

3-4-3. 염료 침지

염료 20㎎을 적당한 용매 (에탄올, 클로로포름 등) 100㎖으로 용해시킨 염료용액에 TiO_2 코팅된 유리판을 24 시간 동안 침지시켰다. 침지된 유리판을 용매에 담근 후, 살짝 흔들어서 흡착되지 않는 염료를 세척하였다. 염료가 흡착된 유리판은 60 ℃의 감압 건조기에서 완전 건조시켰다.

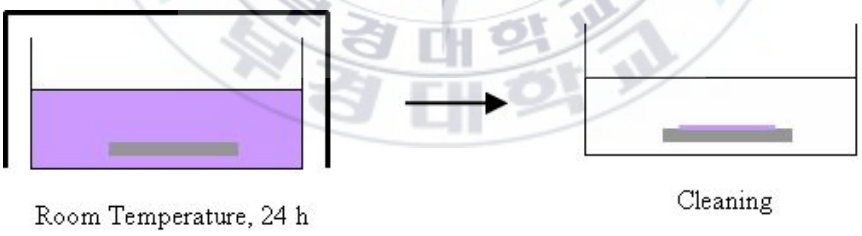

Figure 12. The schematic diagram of sensitizer impregnation.

3-4-4. 밀봉과 전해질 용액 주입

Figure 13과 같이 염료가 흡착된 유리판과 Pt 코팅된 유리판을 마주보게 하고 사이에는 hot melt 접착제를 넣고 가열하여 두 판을 접착시키고, Pt 코팅된 유리판에 뚫린 구멍으로 Iodolyte R-50 전해질 용액을 주입하고 완전히 밀봉하였다.

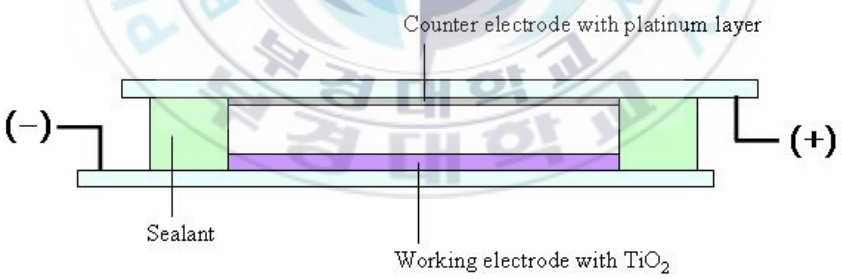

Figure 13. Cross-section of assembled dye solar cell showing sealing rim.

3-5. Porphyrin의 합성

3-5-1. 5,10,15,20-tetraaryl porphyrin의 합성

100 ㎖ 1구 둥근 플라스크에 pyrrole 20 mmol (1.37 g)과 benzaldehyde 유도체 20 mmol을 넣고 용매로서 propionic acid 10 ㎖를 투입하였다. Figure 10에 주어진 마이크로파 합성장치에 반응물이 투입된 플라스크를 설치한 후, 500W로 5분간 조사하여 반응하였다. 반응물을 냉각시키고 증류수 100 ㎖를 투입한 후, 분별 깔때기에 반응물을 옮기고 methylene chloride 50㎖로 3회에 걸쳐서 유기 용액층을 분리하였다. 분리된 유기 용액층을 회전 증발기를 이용하여 용매를 증발시킨 후, column chromatography (aluminum oxide, chloroform)를 이용하여 정제하여 회수하였다. Benzaldehyde와 4-methoxybenzaldehyde를 출발 물질로 해서 합성하는 경우에는 반응물을 단순히 냉각하여 결정화 시켜서 필터 건조하여 회수하였고, 이를 위와 동일한 column chromatography를 이용하여 정제하여 회수하였다. 이들의 합성과정은 Figure 14에 나타내었다[37].

5, 10, 15, 20-tetraphenyl porphine (1a)

Yield: 20%, color: purple crystal

IR (cm^{-1}): 3317, 3054, 3025, 2954, 2913, 1811, 1596, 1557, 1472, 144 1, 1400, 1350, 1220, 1176, 1154, 1071, 1001, 979, 965, 87 6, 849, 798, 731, 700, 657, 621

UV-Vis λ_{max} (nm): 418, 445, 516, 551, 590, 647 (in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = -2.77 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.72 (m, 12H, H_{ph}), 8.20 (dd, 8H, H_{ph}), 8.8 4 (s, 8H, H_{pyrr})

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-t-butylphenyl) porphine (2a)

Yield: 9%, color: purple crystal

IR (cm^{-1}): 3317, 2959, 2923, 2855, 1474, 1463, 1397, 1362, 1350, 126 7, 1217, 1195, 1187, 1153, 1108, 1022, 993, 981, 967, 880, 848, 805, 791, 760, 736

UV-Vis λ_{max} (nm): 421, 450, 519, 554, 593, 649 (in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = -2.73 (s, 2H, H_{pyrr}), 1.16 (s, 36H, H_{butyl}) 7.74 (d, 8H, H_{ph}), 8.1 4 (d, 8H, H_{ph}), 8.87 (s, 8H, H_{pyrr})

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-chlorophenyl) porphine (3a)

Yield: 9.6%, color: purple crystal

IR (cm^{-1}): 3319, 2955, 2923, 2853, 1592, 1557, 1488, 1472, 1394, 135 0, 1255, 1221, 1213, 1189, 1175, 1159, 1092, 1015, 993, 98

3, 966, 946, 854, 844, 795, 757, 728

UV-Vis λ_{max} (㎚): 419, 449, 516, 551, 590, 647 (in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = -2.86 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.73 (d, 8H, H_{ph}), 8.11 (d, 8H, H_{ph}), 8.83 (s, 8H, H_{pyrr})

5, 10, 15, 20-tetrakis(3-bromophenyl) porphine (4a)

Yield: 1.3%, color: purple crystal

IR (cm^{-1}): 3322, 2955, 2920, 2851, 2346, 1589, 1558, 1464, 1401, 1346, 1157, 1090, 971, 802, 791, 770, 730, 718, 705, 689

UV-Vis λ_{max} (㎚): 419, 448, 515, 550, 590, 646 (in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = -2.89 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.62 (t, 4H, H_{ph}), 7.94 (d, 4H, H_{ph}), 8.14 (d, 4H, H_{ph}), 8.37 (s, 4H, H_{ph}), 8.86 (s, 8H, H_{pyrr})

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-methoxyphenyl) porphine (5a)

Yield: 12.9%, color: purple crystal

IR (cm^{-1}): 3318, 2954, 2922, 2852, 1584, 1557, 1487, 1474, 1390, 1349, 1222, 1212, 1186, 1178, 1098, 1070, 1012, 992, 982, 966, 841, 798, 786, 756, 728

UV-Vis λ_{max} (㎚): 420, 450, 516, 551, 591, 649 (in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = −2.87 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.88 (d, 8H, H_{ph}), 8.05 (d, 8H, H_{ph}), 8.83 (s, 8H, H_{pyrr})

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

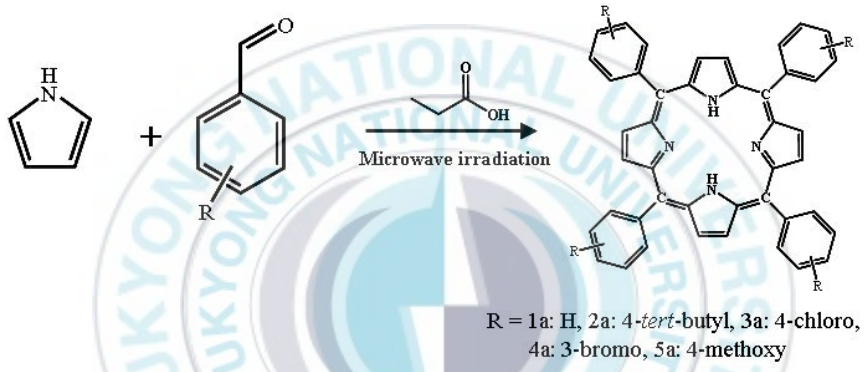

Figure 14. The synthetic scheme of 5,10,15,20-tetraaryl porphyrin.

3-5-2. Vanadyl porphyrin의 합성

250 ㎖ 1구 둥근 플라스크에 porphyrin (**1a-5a**) 0.5 mmol과 N,N-dimethylformamide 60 ㎖를 투입하였다. 마이크로파 합성 장치에 반응물이 투입된 플라스크를 설치한 후, 560W로 1분간 조사하고, 이에 vanadium(Ⅳ) oxide sulfate hydrate 0.46 g (2 mmol)을 투입하고 마이크로파를 560W 출력으로 30분간 조사하였다. 반응이 끝난 후, 반응물은 상온으로 냉각시키고 증류수 100 ㎖를 투입하여 냉장고에 12 시간동안 방치한 후, 이를 여과하여 감압 건조기에서 60 ℃로 24 시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 column chromatography (aluminum oxide, chloroform)를 이용하여 반응물만을 분리정제시켜서 회수하였다. 이들의 합성과정은 Figure 15에 나타내었다[38].

5, 10, 15, 20-tetraphenyl porphine vanadium(Ⅳ) oxide (1b)

Yield: 77.6%, color: vermilion crystal

IR (cm^{-1}): 2956, 2919, 2870, 1733, 1487, 1440, 1378, 1337, 1204, 1175, 1070, 1004, 806, 750, 725, 702, 662, 623

UV-Vis λ_{max} (㎚): 424, 547 (in $CHCl_3$)

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-t-butylphenyl) porphine vanadium (Ⅳ) oxide (2b)

Yield : Don't clearly separated, color: vermilion crystal

IR (cm^{-1}): 2957, 2923, 2854, 1473, 1464, 1397, 1377, 1362, 1350, 1267, 1194, 1108, 1082, 1070, 1023, 1003, 993, 980, 966, 847, 805, 791, 737

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-chlorophenyl) porphine vanadium(Ⅳ) oxide (3b)

Yield : Don't clearly separated, color: vermilion crystal

IR (cm^{-1}): 2955, 2922, 2851, 1593, 1484, 1394, 1338, 1207, 1176, 1091, 1004, 966, 851, 803, 724

UV-Vis λ_{max} (nm): 425, 547 (in $CHCl_3$)

5, 10, 15, 20-tetrakis(4-methoxyphenyl) porphine vanadium (Ⅳ) oxide (5b)

Yield : Don't clearly separated, color: vermilion crystal

IR (cm^{-1}): 2955, 2922, 2851, 1483, 1390, 1337, 1207, 1178, 1071, 1005, 966, 801, 724

UV-Vis λ_{max} (nm): 425, 547 (in $CHCl_3$)

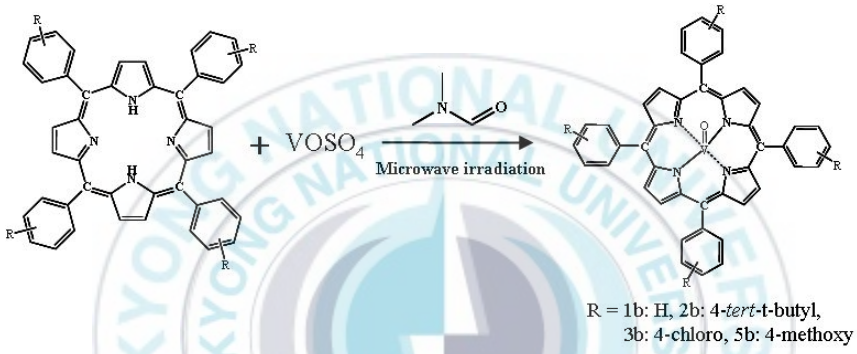

Figure 15. The synthetic scheme of vanadyl porphyrin.

3-6. Napthalocyanine의 합성

3-6-1. 4-*tert*-butyl-1,2-dimethylbenzene (6a)의 합성

500 ㎖ 삼구 둥근 플라스크에 $AlCl_3$ 28 g (0.17 mole)을 먼저 넣고, o-xylene 117.38 g (1.09 mole)을 투입하였다. 보온 수조에 반응물이 투입된 플라스크를 고정시키고 온도계와 stir를 설치하였고, 저온 반응분위기를 조성하기 위해여 조각난 얼음과 적당한 소금을 플라스크와 보온 수조 사이에 넣고 ceramic wool 단열재로 보온시켰다. o-xylene 44g (0.41 mole)과 2-chloro-2-methylpropane 56.68g (0.6 mole)을 섞은 용액을 분별 깔때기를 이용해서 천천히 떨어뜨렸다. 반응 시작되면서 생기는 HCl 증기를 제거하기 위해서 NaOH 수용액으로 채운 감압 플라스크를 연결하고 water aspirator로 적당한 감압을 유지하여서 반응 중에 나오는 증기를 제거하였다. 0-5 ℃를 6 시간동안 유지시킨 후, 반응물에 조각난 얼음을 천천히 투입하여 남아있는 활성 물질을 제거하고 반응을 정지시켰다. 냉각된 반응물을 Figure 17에 주어진 수증기 증류 장치를 통해 순수한 액상의 반응혼합물만을 회수하였고, 증류된 액체 혼합물은 Figure 18에 주어진 분별 증류 장치를 통해 200 ℃에서 나온 용액을 분리 회수하였다.

Yield: 43%, color: colorless liquid

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.38 (s, 9H, H_{butyl}) 2.30 (s, 3H, H_{methyl}), 2.34 (s, 3H, H_{methyl}), 7.13 (d, 1H, H_{ph}), 7.20 (d, 1H, H_{ph}), 7.24 (s, 1H, H_{ph})

GC-MS (m/e): 162 (22%), 147 (100%), 119 (37.6%), 107 (18.8%), 91 (14.4%), 77 (6.8%)

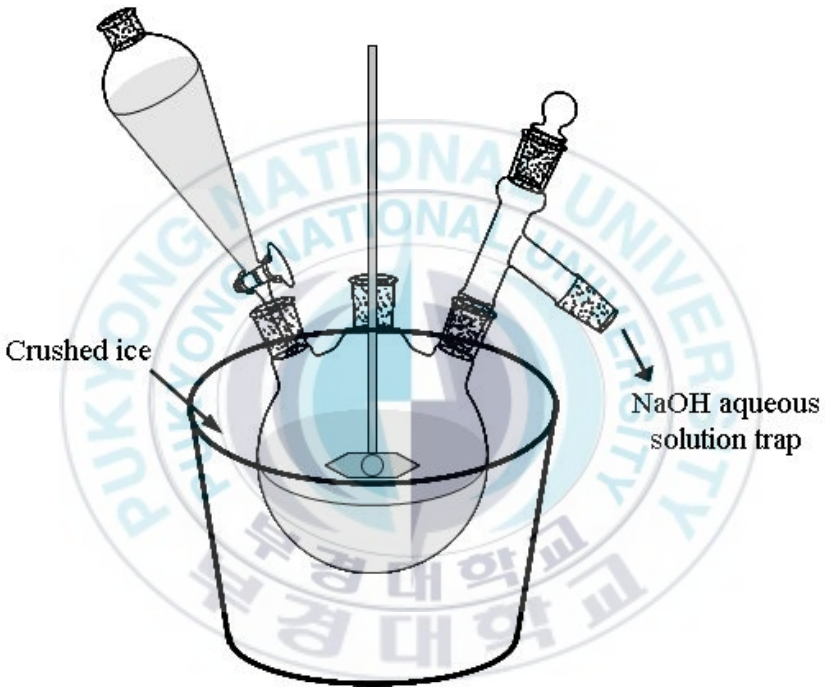

Figure 16. The schematic diagram of alkylation synthesis.

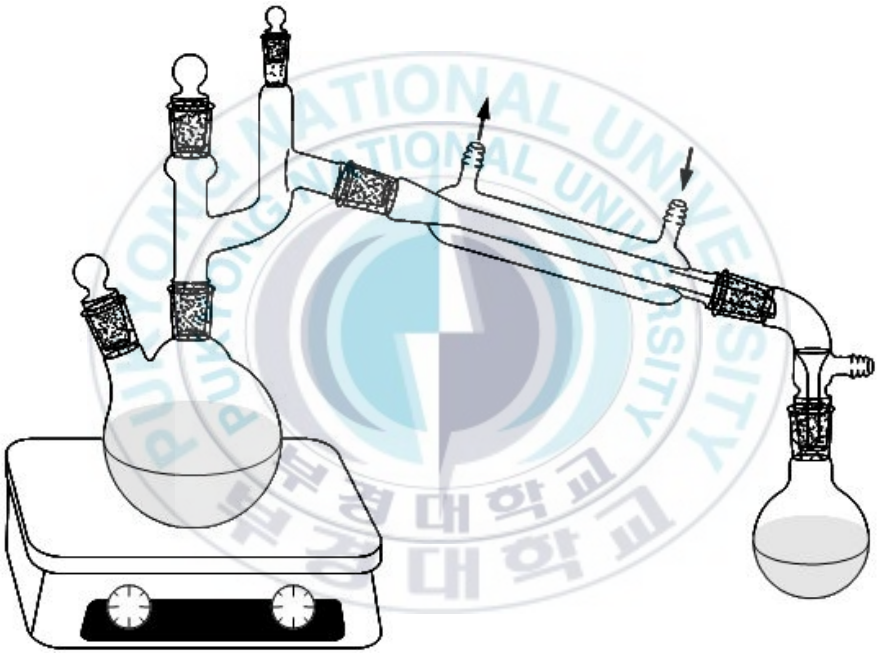

Figure 17. The schematic diagram of steam distillation.

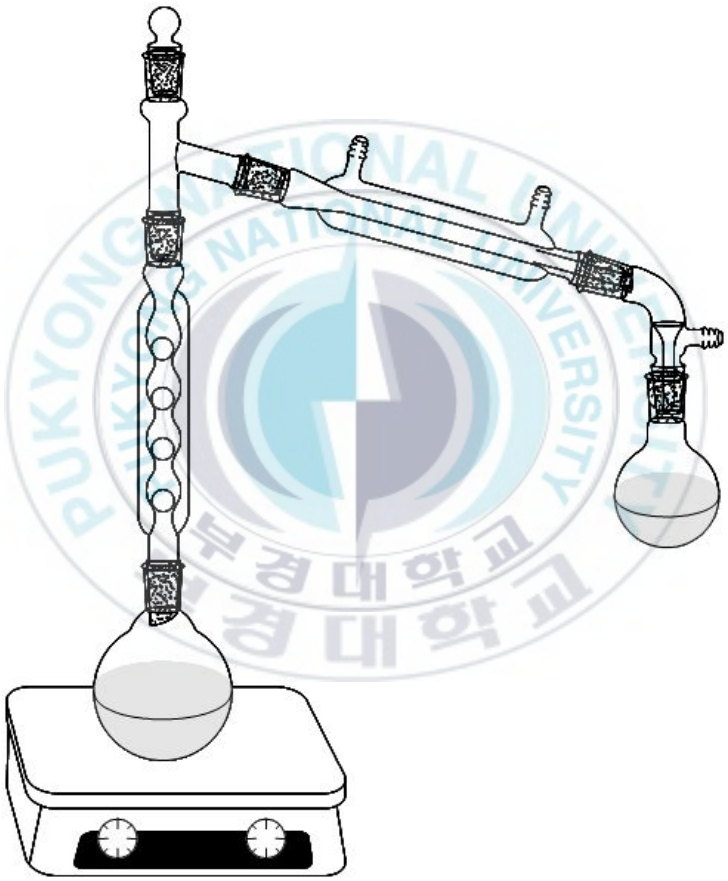

Figure 18. The schematic diagram of fractional distillation.

3-6-2. 4-*tert*-butyl-1,2-bis(dibromomethyl)benzene (6b)의 합성

500㎖ 1구 둥근 플라스크에 **6a** 18 g (0.1 mole)을 먼저 넣고 N-bromosuccinimide 76.8 g (0.41 mole)을 투입하고 용매로서 carbon tetrachloride 150 ㎖를 사용하였다. 혼합물이 담긴 플라스크를 hot plate 위에 설치하고, 교반하면서 용매가 환류되도록 가열하는 것과 동시에 UV-B램프를 사용하여 24 시간동안 UV광을 조사해 주었다. 반응물을 상온으로 냉각시키고, 필터를 이용하여 고상 물질을 제거한 후, 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. petroleum ether에서 결정화하여 결정을 생성시키고, 생성된 결정을 여과한 후, 건조시켜 회수하였다[39].

Yield: 65%, color: white crystal

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.33 (s, 9H, H_{butyl}) 7.09 (s, 1H, H_{methyl}), 7.17 (s, 1H, H_{methyl}), 7.37 (dd, 1H, H_{ph}), 7.60 (s, 2H, H_{ph})

IR (cm^{-1}): 3053, 3012, 2963, 2921, 2869, 1731, 1606, 1565, 1555, 1504, 1465, 1406, 1364, 1318, 1275, 1235, 1214, 1151, 1134, 930, 894, 835, 790, 756, 682, 646

GC-MS (m/e): 401, 397, 318, 237, 143

3-6-3. 6-*tert*-butyl-2,3-naphthalenedicarbonitrile (6c)의 합성

500㎖ 1구 둥근 플라스크에 **6b** 31.86 g (60 mmol), fumaronitrile 5.25 g (66 mmol)과 sodium iodide 60.5 g (400 mmol)을 투입하고 용매로 N,N-dimethylformamide 300 ㎖를 사용하였다. 70 ℃로 유지된 항온조에 반응물이 투입된 플라스크를 8 시간동안 교반시켰다. sodium sulfite 100 g을 녹인 수용액 1.2 ℓ과 얼음 0.8 ℓ를 섞은 수용액을 교반시키면서 반응물을 천천히 투입하여 황갈색 침전물을 얻었다. 침전물을 여과하여 60 ℃로 조절된 감압 건조기에서 24 시간동안 건조시키고 benzene과 petroleum ether을 2 : 1로 섞은 용액으로 재결정화시킨다. 얻어진 결정을 여과하고, 다시 60 ℃ 감압 건조기에서 24 시간동안 건조하여 회수하였다[39].

Yield: 65%, color: ivory-white crystal

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.43 (s, 9H, H_{butyl}) 7.88 (m, 2H, H_{naph}), 7.91 (m, 1H, H_{naph}), 8.30 (d, 2H, H_{naph})

IR (cm^{-1}): 3062, 3039, 2955, 2907, 2873, 2230, 1983, 1845, 1830, 1808, 1727, 1682, 1624, 1597, 1495, 1479, 1460, 1411, 1397, 1384, 1365, 1318, 1282, 1262, 1216, 1202, 1175, 1099, 1082,

1024, 949, 925, 905, 839, 759, 725, 692, 660, 636

GC-MS (m/e): 234, 219, 191, 165

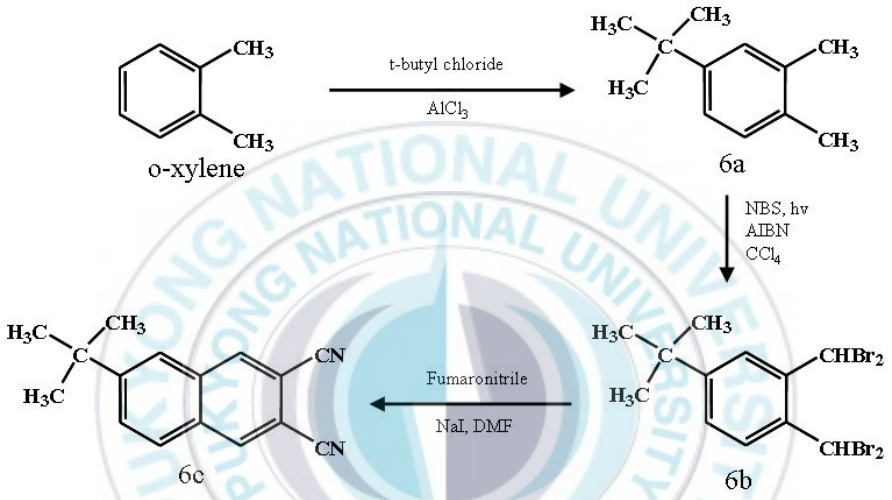

Figure 19. The reaction scheme of 4-*tert*-butyl-1,2-dimethylbenzene (**6a**), 4-*tert*-butyl-1,2-bis(dibromomethyl)benzene (**6b**) and 6-*tert*-butyl-2,3-naphthalenedicarbonitrile (**6c**).

3-6-4. Vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocyanine (6d)의 합성

100 ㎖ 1구 둥근 플라스크에 **6c** 0.98 g (4 mmol), vanadium(Ⅲ) chloride 0.32 g (2 mmol), quinoline 5 ㎖와 DBU (1,8-Diazabicyclo [5,4,0]-undec-7-ene) 2 ㎖를 차례로 투입하고, 반응물이 투입된 플라스크를 마이크로파 장치에 넣고 190 ℃에서 30분간 반응하도록 조사하였다. 반응물을 냉각시키고 methanol로 세척하면서 감압여과하고 난 후, 송풍 건조기에서 건조시켰다. 건조된 반응물은 column chromatography (silica gel, chloroform)를 이용하여 분리 정제시켜서 회수하였다[40].

Yield: 72%, color: dark green crystal

IR (cm^{-1}): 3055, 2957, 2907, 2868, 1733, 1626, 1504, 1461, 1368, 1358, 1331, 1318, 1271, 1259, 1206, 1163, 1143, 1100, 1083, 1004, 947, 903, 811, 748, 724

UV-Vis λ_{max}(㎚): 329, 358, 423, 449, 726, 766, 813 (in CHCl3)

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.88 (s, 36H, H_{butyl}) 8.10~8.79 (m, 20H, H_{naph})

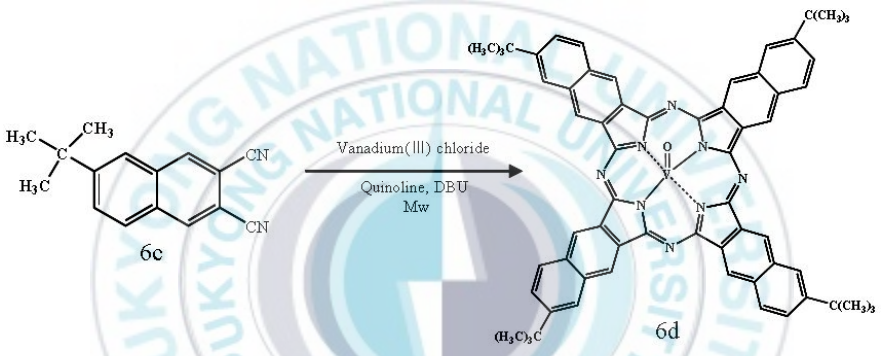

Figure 20. The reaction scheme of vanadyl 2,11,20,29-tetra-*ter* *t*-butyl-2,3-naphthalocyanine (**6d**).

제 4장. 합성 및 측정 결과

4-1. Porphyrins 합성 결과

4-1-1. 구조 분석

3-4 절에서 합성된 porphyrins과 vanadyl porphyrins의 FT-IR 스펙트럼을 아래의 Table 1과 Figure 21, 22에 나타내었다. ^{1}H-NMR에서 각각의 치환기에 따라 수소피크의 이동도, 적분값과 스핀-스핀 갈라짐으로 서로 다른 치환기를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. NMR data에 따라, **1a**는 phenyl기에 치환기가 전혀 없는 것을 확인하였고, **3a**와 **4a**는 각각 para자리와 ortho자리에 치환기가 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 치환기로 *tert*-butyl기를 가진 **2a**의 경우 δ = 1.16에서 methyl기 수소와 para자리에 치환기가 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 methoxy기를 가진 **5a**의 경우 δ = 0~3 사이에서 수소피크가 없는 것으로 확인되었고, IR 스펙트럼에서는 1066과 1071에서 나타나는 C-O 피크를 확인할 수 있었으며 N-H 피크가 존재하고 O-H 피크가 없는 것으로 확인되었다. 또한, ^{1}H-NMR의 결과에서도 -OH에 따른 수소 피크가 존재하지 않으므

로 methoxy기에서 methyl 부분만 다른 것으로 치환되었지만 hydroxy기는 아닌 것을 확인 할 수 있었다. Porphyrins (**1a**~**5a**)이 가지고 있는 δ = -2 이하의 피크 값은 포르피린 중심에 N-H가 존재하는 것을 확인시켜주는 것이기 때문에 금속이 없는 상태라는 것을 확인할 수 있었다[41]. 또한, FT-IR 스펙트럼에서 3300 cm^{-1} (N-H)대에서의 진동이 관찰되는 것으로도 금속이 치환되지 않고 N-H가 존재하는 것으로 확인할 수 있었다. 따라서, 금속이 치환된 vanadyl porphyrins (**1b**~**5b**)의 경우 3300 cm^{-1}피크가 사라지는 대신에 바나듐으로 인한 1000 cm^{-1} 근처의 피크가 생기는 것을 관찰할 수 있었다[42].

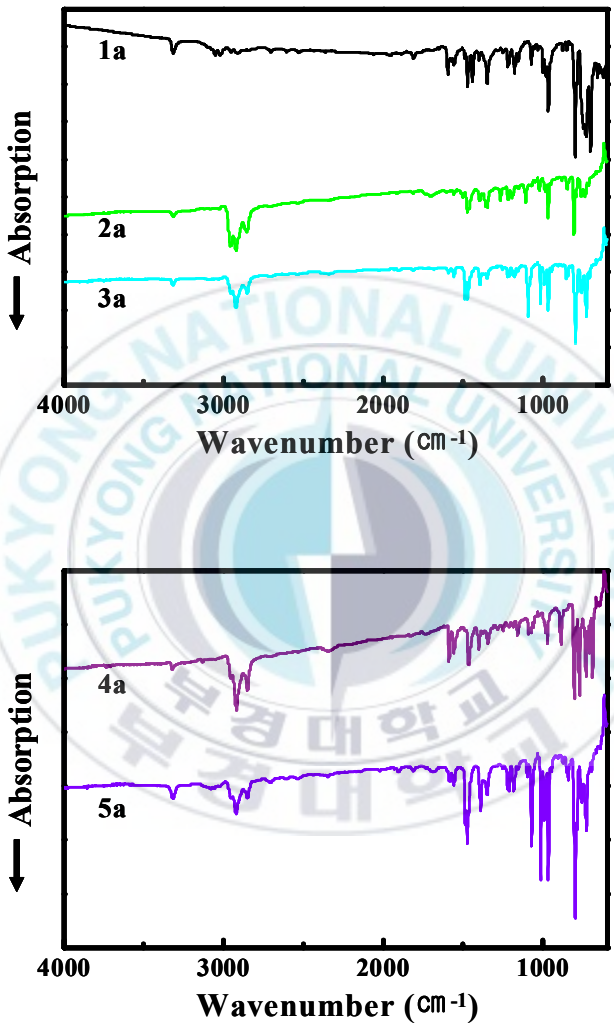

Figure 21. IR spectra of the synthesized porphyrins (1a-5a).

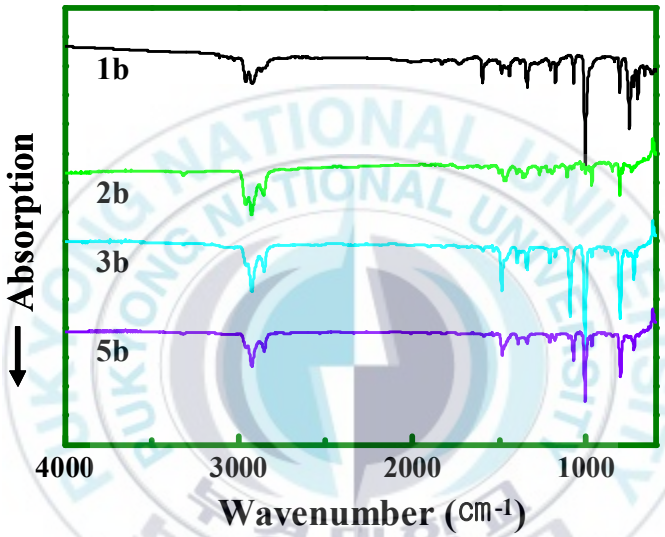

Figure 22. IR spectra of the synthesized vanadyl porphyrins (1b-5b).

Table 1. FT-IR of porphyrins (**1a-5a**) and vanadyl porphyrins (**1b-5b**).

Sample	Wavenumber (cm^{-1})
1a (R=H)	3318 (N-H streching)
2a (R=4-*tert*-butyl)	3317 (N-H streching)
3a (R=4-chloro)	3319 (N-H streching)
4a (R=3-bromo)	3324 (N-H streching)
5a (R=4-methoxy)	3319 (N-H streching)
1b (R=H)	1004 (N-V)
2b (R=4-*tert*-butyl)	1004 (N-V)
3b (R=4-chloro)	1005 (N-V)
5b (R=4-methoxy)	1005 (N-V)

4-1-2. 광학적 특성

합성된 포르피린 유도체와 바나딜 포르피린 유도체의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 Figures 23 및 24에 나타내었고, 각 시료의 최대 흡수 파장을 Table 2에 나타내었다. UV-Vis 흡수 스펙트럼을 살펴보면 금속이 없는 포르피린 유도체들 (**1a**-**5a**)과 바나듐과 결합한 바나딜 포르피린 양쪽 모두 최대흡수 파장에는 큰 변화가 없다. 다만 포르피린의 경우 420 ㎚대 파장 이상의 장파장 영역에서 4개의 작은 흡수 피크가 있지만 바나딜 포르피린은 550 ㎚ 근처에서 작은 흡수 피크 1개가 존재하였다. 이는 무금속 및 바나딜 포르피린 유도체에서 용해도를 증가시키기 위해서 치환기를 도입하여도 최대 흡수 파장의 이동은 매우 어렵다는 것을 확인하였다.

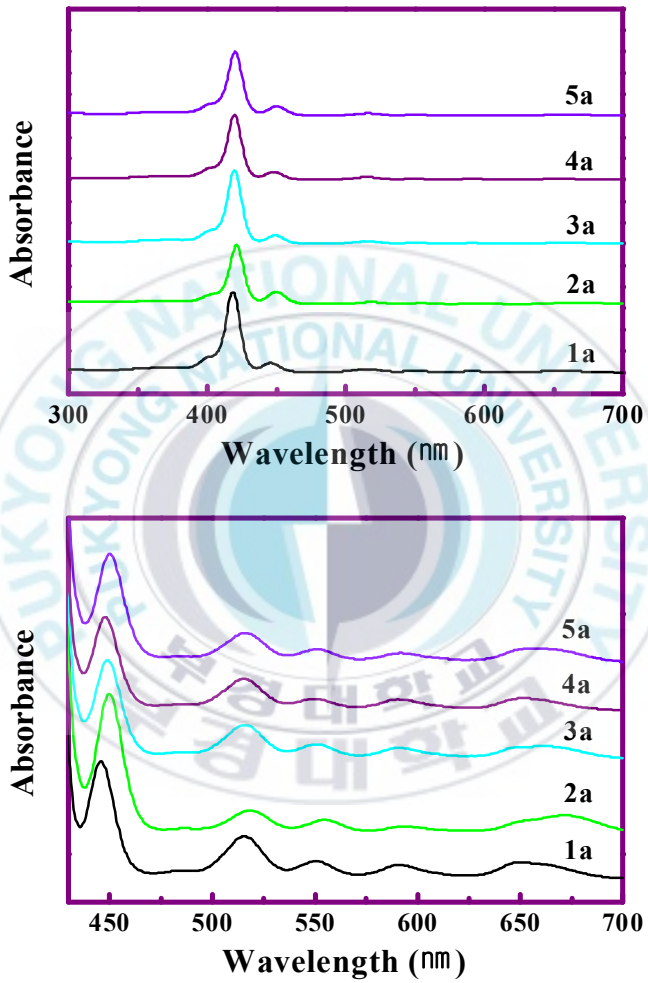

Figure 23. UV-Vis absorption spectra of porphyrins (1a-5a) in chloroform.

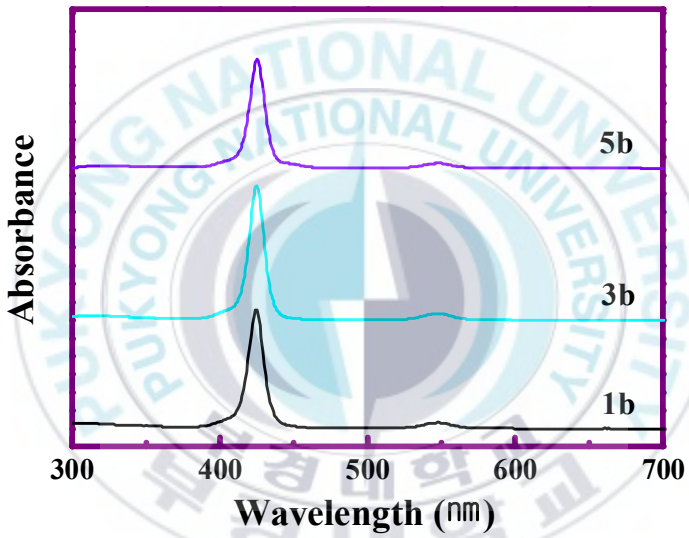

Figure 24. UV-Vis absorption spectra of vanadyl porphyrins (1b-5b) in chloroform.

Table 2. UV-Vis absorption peaks of porphyrins (**1a**-**5a**) and vanadyl porphyrins (**1b**-**5b**).

Sample	Wavenumber (cm^{-1})
1a (R=H)	418, 445, 516, 551, 590, 647
2a (R=4-*tert*-butyl)	421, 450, 519, 554, 593, 649
3a (R=4-chloro)	419, 449, 516, 551, 590, 647
4a (R=3-bromo)	419, 448, 515, 550, 590, 646
5a (R=4-methoxy)	420, 450, 516, 551, 591, 649
1b (R=H)	424, 547
3b (R=4-chloro)	425, 547
5b (R=4-methoxy)	425, 547

4-1-3. 광안정 특성

합성된 포르피린 (1a-5a)와 바나딜 포르피린 (1b-5b)의 광안정성을 확인하기 위해서 각 물질을 chloroform에 녹인 시료 용액에 UV-B 램프를 사용하여 UV광을 조사하였다. 조사 시간에 따른 시료의 UV-Vis 흡수 곡선의 변화를 Figure 25에 나타내었다. 무금속 포르피린은 UV광에 의해 변화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 바나딜 포르피린의 경우 사용된 시료에 미정제된 무금속 포르피린이 잔존한 것을 확인할 수 있었고, 이 무금속 포르피린이 UV광에 의해 변화되었다고 예상된다. 이 결과로 바나딜 포르피린은 UV광에 대해 매우 우수한 광견뢰도를 가지는 것을 알 수 있었다.

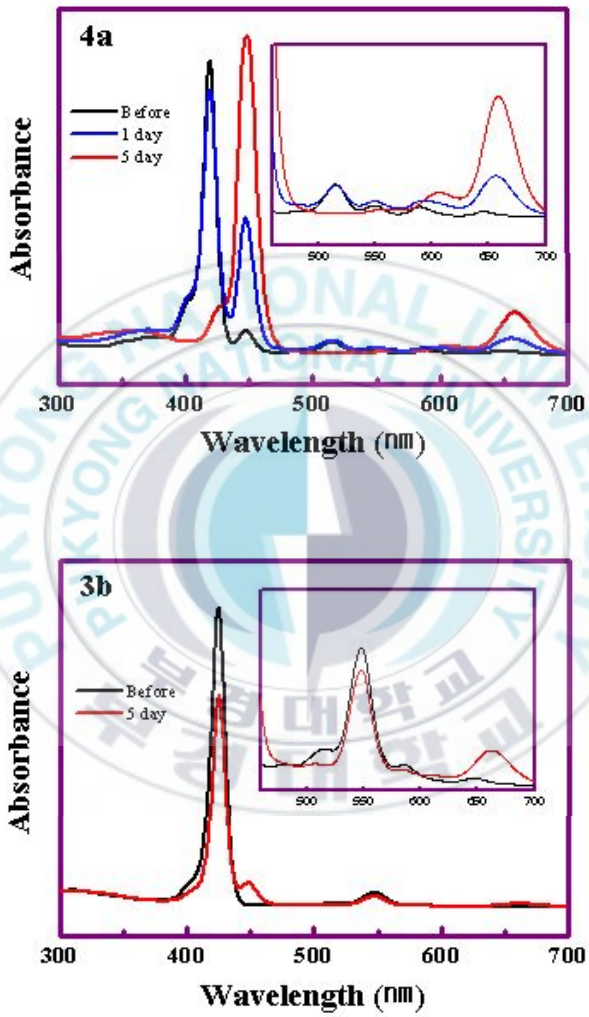

Figure 25. The change of UV-Vis absorption spectra of porphyrin (**4a**) and vanadyl porphyrin (**3b**) with irradiation time of UV-B lamp in chloroform.

4-2. Naphthalocyanine 합성 결과

4-2-1. 구조 분석

3-5 절에서 합성한 전구체들 (**6b**-**6c**)과 vanadyl naphthalocynine (**6d**)의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 26에 나타내었다. IR 데이터에서는 **6b**의 경우 1235 ㎝$^{-1}$ (C-Br)로 브롬을, **6c**는 2231 ㎝$^{-1}$ (C≡N)을 그리고 **6d**는 1004 ㎝$^{-1}$ (N-V)을 확인함으로서 반응이 제대로 일어난 것을 알 수 있었다. **6a**의 경우에는 ^{1}H-NMR로만 합성을 확인하였으며 **6b**와 **6c**의 경우에도 ^{1}H-NMR상의 데이터와 구조가 정확히 일치하였다. 다만 **6d**의 경우 나프탈렌 부분의 피크가 하나의 넓은 피크 형태로 나타났었다. 이는 프탈로시아닌계열의 물질이 용매에 완전하게 용해되지 못하고 응집이 된 상태로 존재하였기 때문이라 사료된다[43].

4-2-2. 광학적 특성

6d의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 Figure 27에 나타내었고, **6d**의 최대 흡수파장은 813 ㎚에 존재하였다.

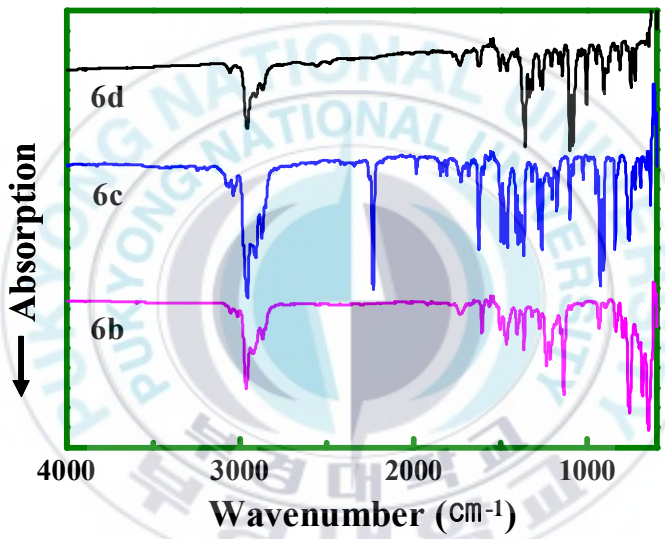

Figure 26. IR spectra of the **6b**, **6c** and **6d**.

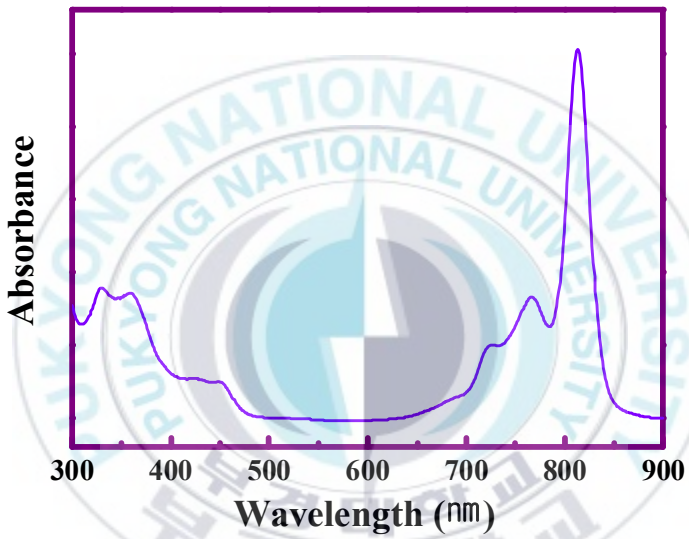

Figure 27. UV-Vis absorption spectra of Vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocyanine (**6d**) in chloroform.

4-3. 염료감응형 태양전지 소자 특성

3-4-1절에 나온 대로 제작한 TiO_2의 표면상태를 Figure 28에 나타내었다. 소결된 TiO_2 전극에 염료를 침지시켰을 때, 얼마나 흡착되었는지 확인하기 위해서 각각의 염료를 침지한 TiO_2 전극에 대한 투과도를 측정하여서 Figure 29에 나타내었다. 투과도 측정으로 **6d**와 TiO_2만 코팅된 시료의 투과도가 같은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 **6d**가 흡착되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다. **3b**, **5b**와 N719가 흡착된 TiO_2를 사용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였고, AM1.5 조건에서 전류-전압 특성을 측정하였다. **3b**와 **5b**의 경우 흡착은 잘되었지만 전해질 용액을 투입하면 TiO_2에 흡착된 염료가 용액에 용해되는 것을 관찰할 수 있었다. 염료가 용액에 용해되어 TiO_2에 흡착된 염료가 제거되었고, 전류-전압 특성이 측정되지 않았다. 대신, 같이 제작한 N719를 흡착한 태양전지의 경우에는 Figure 30에 나타낸 것과 같은 특성을 나타내었다.

합성한 염료들은 TiO_2에 흡착이 안 되거나 흡착이 되었어도 전해질 용액에 의해 쉽게 용해되어 흡착이 유지되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 염료혼합형 염료감응형 태양전지을 제작하기 위해서는 각 염료분자의 외곽에 카르복시산기와 같은 작용기를 가진 분자를 합성해야하는 것을 알 수 있었다.

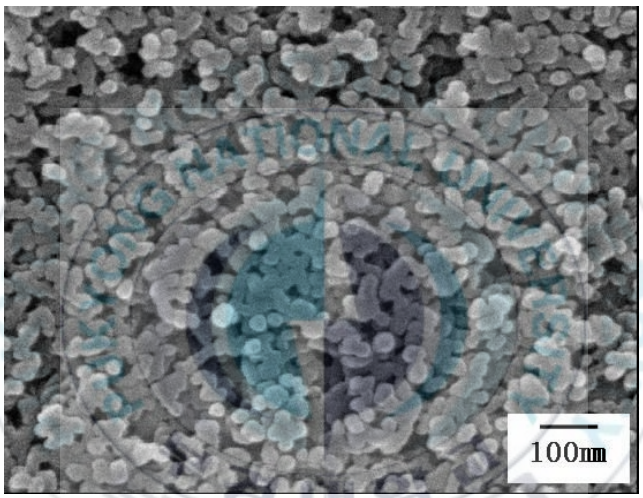

Figure 28. FE-SEM micrographs of surface of TiO_2 coated glass.

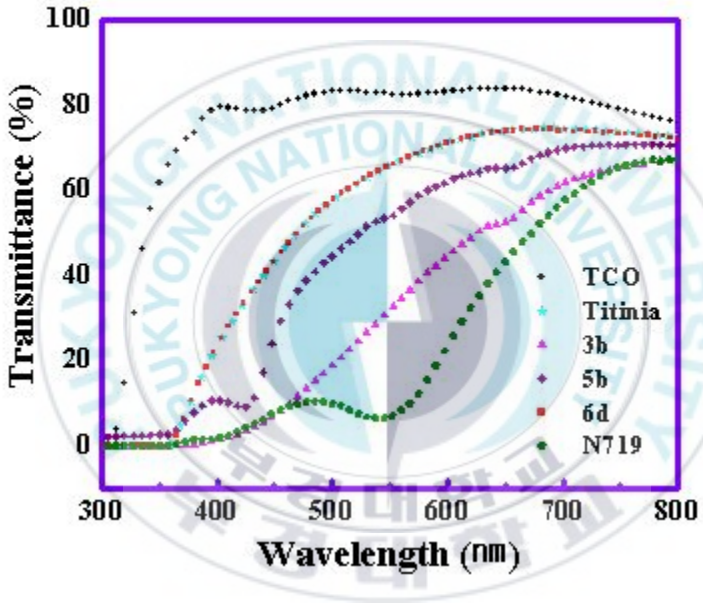

Figure 29. Optical transmittance spectra of samples coated with TiO2 impregnated with dye.

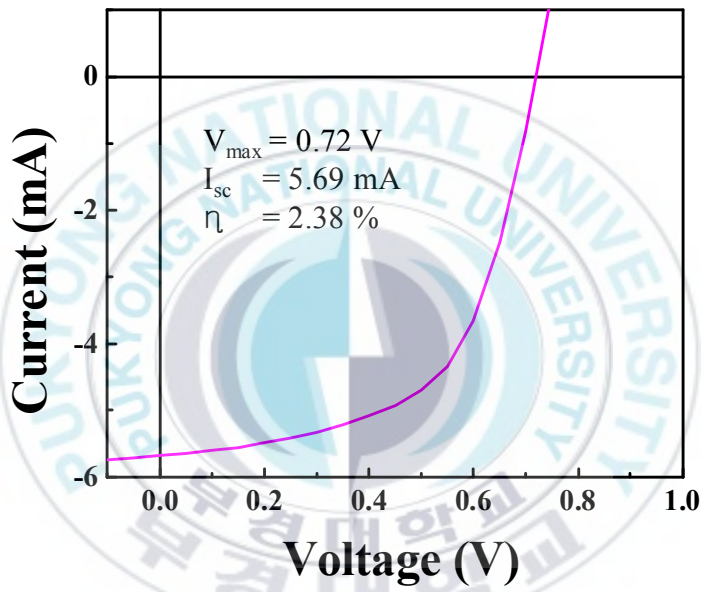

Figure 30. Photocurrent-voltage curve of a solar cell with the N719 sensitizer.

제 5장. 결론

Vanadyl porphyrin (**1b-5b**)과 Vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalocyanine (**6d**)를 마이크로파를 가열원으로 사용한 합성법으로 합성하였다. 합성한 염료와 N719를 감응 염료로써 단일 물질을 사용한 염료감응형 태양전지를 제작하고, 합성한 염료와 N719를 혼합한 용액에 침지시킨 TiO_2로 염료감응형 태양전지를 제작하여서 그 특성을 측정하여서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각각의 합성 조건에서 마이크로파를 사용하여 합성하였고, 합성된 염료가 가진 광학 특성으로 각 염료가 합성되었다는 것을 확인하였다.

2. Metal-free porphyrin의 경우 UV조사에 의해서 쉽게 변색되는 것을 알 수 있지만, vanadyl porphyrin의 경우 UV조사에 의해 쉽게 변색되지 않는 것을 확인하였다. 따라서, 염료감응형 태양전지에는 vanadyl porphyrin을 사용하였다.

3. 합성한 염료를 클로로포름에 녹인 용액에 TiO_2를 24 시간 동안 침지한 결과, vanadyl 2,11,20,29-tetra-*tert*-butyl-2,3-naphthalo

cyanine (**6d**)는 전혀 흡착되지 않는 것을 확인하였다.

4. Porphyrin으로 침지시킨 TiO_2의 투과도 측정한 결과, **1b**는 흡착이 거의 되지 않아서 투과도가 너무 높았으며, **3b**와 **5b**는 일정 수준의 흡착에 의해 낮은 투과도를 나타내는 것을 확인하였다.

5. **3b, 5b**와 N719를 사용하여 단일 염료용액과 혼합된 염료용액에 침지시킨 TiO_2로 염료감응형 태양전지를 제작한 결과, **3b**와 **5b**는 흡착된 염료가 전해질 용액에 녹아서 TiO_2에 흡착된 염료가 없어졌다. 그래서, 전류-전압 특성이 나타나지 않았으나, 같이 제작한 N719를 사용한 염료감응형 태양전지의 경우에는 전류-전압 특성이 나타나는 것을 확인하였다.

6. 염료의 말단 작용기를 tert-butyl, chloride, bromo, methoxy를 사용한 분자의 경우, 흡착이 안 되거나 흡착이 되었어도 전해질 용액에 의해 쉽게 용해되어 흡착이 유지되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 염료혼합형 염료감응형 태양전지을 제작하기 위해서는 각 염료분자의 외곽에 카르복시산기를 가진 분자를 합성해야하는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Eric Martinot, Worldwatch Institute, *RENEWABLES GLOBAL STATUS REPORT*, ren21 (2006)
2. 이필렬, *다시 태양의 시대로*, 양문, 서울 (2004)
3. 박남규, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 265 (2004)
4. 고재중, 이종찬, *Polymer Science and Technology*, **17**, 436 (2006)
5. V. K. Ahluwalia, M. Kidiwai, *New Trends in GREEN CHEMISTRY*, Anamaya, New Delhi (2004)
6. Rainer Polley, Michael Hanack, *J. Org. Chem.*, 60, 8278 (1995)
7. Sergei Vagin, Michael Hanack, *Eur. J. Org. Chem.*, 2661 (2003)
8. A. Boguta, D. Wrobel, T. J. Hoffmann, P. Mazurkiewicz, *Cryst. Res. Technol.*, 38, 267 (2003)
9. Ralph J . Fessenden, Joan S. Fessenden, *Organic chemistry*, 792- 793 (1990)
10. James E. huheey, Ellen A Keiter , Richard L. Keiter, *Inorganic chemistry*, 891- 899 (1993)
11. R. Bruce King., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John

Wiley & Sons., 4 (1995)

12. D. Dolphin, *The porphyrins*, Academic Press, New York, 1 (1985)
13. P. Rothemund, A. R. Menotti, *J . A m. Chem. Soc.* , **63**, 2 67. (1941)
14. A. D. Alder, F . R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. So c.*, **86** 3145 (1964)
15. J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J . Org. Chem*, **54**, 828 (198 7)
16. Phil- Yeon Heo.; Chang -Hee Lee., *Bull. Korean Chem. S oc.* **6**. 515 (1996)
17. Lee, C. H.; Lindsey, J . S., *Tetrahedron* **50**, 11427 (1994)
18. A. D. Alder, F. R. Longo, J. D. Frarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967)
19. K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing, New York (1975)
20. A.Braun and J. Tcherniac, *Ber. Dtsch, Chem, Ges.*, **40**, 27 09(1907).
21. R. P. Linstead, *J. Chem, Soc.*, **1016**(1934).
22. R. P. Linstead and A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1031**(1934).
23. R. P. Linstead and F. T. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **2981**(195 0).

24. P. A. Barret, D. A. Frye, and R. P. Linstead, *J. Chem. So c.*, **1157**(1938).

25. J. Simon and J. J. Andre, *"Molecular semiconductors"*(198 5)

26. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Application vol. 2*, VCH Publisher, New York (1993)

27. Y. O. Yeung, R. C. W. Liu, W. F. Law, P. L. Lau, J. Jian g, D. K. P. Ng, *Tetrahedron*, **53**, 9087 (1997)

28. M. T. M. Choi, P. P. S. Li, D. K. P. Ng, *Tetrahedron*, **56**, 3881, (2000)

29. T. S. Laverghetta, *Practical Microwave*, Prentice-Hall, Ne w Jersey (1996)

30. R. E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, Mc Graw-Hill, New York (1985)

31. A. Loupy, *Microwave in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinhein (2002)

32. S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**, 10403 (1995).

33. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954)

34. J. S. Connolly, *Notiz uber Verstarkung photoelectrischer Strome durch potische Sensibilisirung*, Academic Press (19 81)

35. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976)

36. M. K. Kazeeruddin, A. kay, I. Rodicio, E. Humphry-Baker, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993)

37. S. M. S. Chauhan, B. B. Sahoo, K. A. Srinivas, *Synth. Commun.*, **31**, 33 (2001)

38. Mark O. Liu, Chia-Hon Tai, Andrea Teh Hu, Mater. *Chem. Phys.*, **92**, 322 (2005)

39. E. I. Kovshev, V. A. Puchnova, E. A. Luk'yanets, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 369 (1971)

40. E. I. Kovshev, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obs. Khim.*, **42**, 696 (1972)

41. D. W. Thomas, A. R. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1338 (1956)

42. D. W. Thomas, A. R. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5111 (1959)

43. C. G. Claessens, D. Gonzalez-Rodriguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, **102**, 835 (2002)

감사의 글

선배의 권유로 실험실에 들어온 지 벌써 5년이 지나서 이제 제가 졸업할 차례가 되었습니다. 박성수 교수님, 교수님을 지도 교수님으로 뵙게 되어 늘 감사하게 생각합니다. 뒤돌아보면 정말 모자랐던 저를 지금까지 이끌어 주셔서 정말 감사합니다.

논문심사를 맡아주셔서 부족한 내용을 좀 더 알차게 될 수 있도록 지도해주신 이원기 교수님과 김주현 교수님께 감사드립니다. 그리고 많은 도움이 되었고 흥미로왔던 전공 수업을 해주신 민성기 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님께도 감사드립니다. 또한 학교에서 공부하고 생활하는데 많은 도움을 주신 홍성수 교수님, 이근대 교수님, 문명준 교수님도 감사합니다.

실험실에서 들어가서 지금보다도 더 모자란 저를 이끌어주시고 도와주셨던 화원조 선생님, 기석선배, 준필선배, 준식선배, 현석선배, 승욱선배 모두 감사드립니다. 그리고 저와 많은 생활을 했던, 채호선배, 대희선배, 지환선배, 경두선배, 화선이, 지운이 그리고 신득이, 헌동이, 진식이, 찬용이 모두 즐겁고 알찼던 실험실 생활을 했던 모두에게 고맙습니다. 현재도 실험실 생활하는 진이, 재환이, 나이, 은주, 윤이, 호욱이, 송혁이 모두 도와준거 고맙고, 열심히 ~ 그리고 좋은 실험실되기를~

벤처하시면서도 이것저것 많은 도움을 주신 서금석 사장님, 학

부 졸업하고도 자주 만났던 군섭이형, 성태형, 영철이, 은재, 원중이, 상배, 진아, 그 외 갑자기 적는다고 이름이 기억 안 나서 모든 분들에게 앞으로도 항상 건강하길 빌겠습니다.

마지막으로 어머니, 아버지 지금까지 말없이 돌봐주셔서 감사합니다. 이제 제가 어머니, 아버지를 도와드리도록 하겠습니다.