



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년03월31일  
 (11) 등록번호 10-1378722  
 (24) 등록일자 2014년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07D 233/61 (2006.01) C07D 233/38 (2006.01)  
 C07D 403/12 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0133510  
 (22) 출원일자 2011년12월13일  
 심사청구일자 2011년12월13일  
 (65) 공개번호 10-2013-0066825  
 (43) 공개일자 2013년06월21일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020110011158 A\*  
 US20100154889 A1  
 KR100553337 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국교통대학교산학협력단  
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50  
 (72) 발명자  
 김환기  
 충북 충주시 금릉로 17, 101동 1304호 (칠금동, 삼일무지개아파트)  
 이순호  
 인천광역시 서구 원당대로302번길 13 (왕길동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 13 항

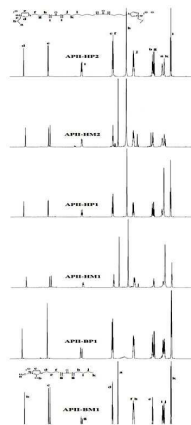
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **신규의 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료 감응 태양전지용 전해질**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물, 이의 제조방법과 이를 포함하는 염료감응 태양 전지용 전해질에 관한 것이다. 본 발명의 신규한 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물을 포함하는 전해 질은 점도가 큰 준고체(겔) 상태로 존재하고, 우레아기와 이미다졸륨기 사이의 분자간 또는 분자내 수소결합 상호작용으로 인해 염료감응 태양전지의 전해질에 사용시 안정성이 매우 우수하며, 전지 내 음이온 물질의 수송 능 력이 우수하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**서동완**

충청북도 충주시 신촌2길 28, 104동 1002호 (호암동, 현대호반아파트)

**임영돈**

충청북도 충주시 하단7길 11-1, 105호 (단월동, 유림원룸)

**진현미**

경기도 안산시 단원구 선부광장북로 67, 233동 202호 (선부동, 수정한양아파트)

**홍대환**

충청북도 충주시 이류면 대학로 50, 대학로 50 신소재공학과 (충주대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0009047  
 부처명 산업통상자원부  
 연구사업명 지역혁신센터 조성사업  
 연구과제명 친환경 에너지 부품소재센터  
 기여율 1/2  
 주관기관 한국교통대 산학협력단  
 연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2009-C1AAA001-0093168  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업  
 연구과제명 융합기반 프로톤 익스체인저연구  
 기여율 1/2  
 주관기관 건국대학교  
 연구기간 2011.09.30 ~ 2013.09.29

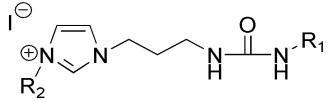
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

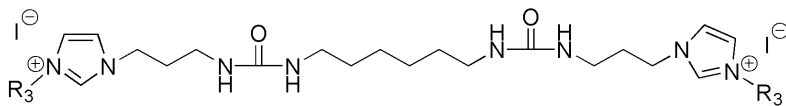
하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

[화학식 2]



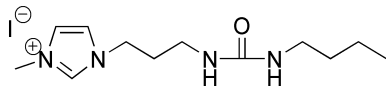
상기 화학식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

**청구항 2**

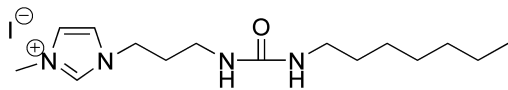
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드.

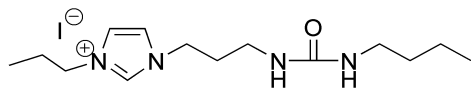
[화학식 1-1]



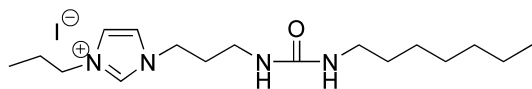
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]

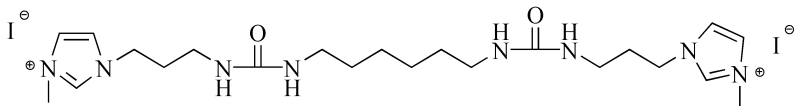


**청구항 3**

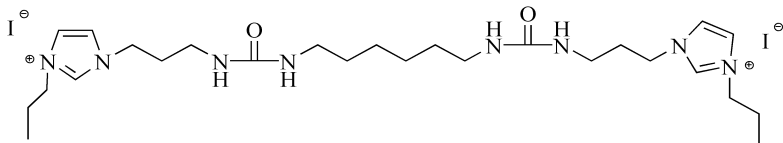
제1항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드.

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

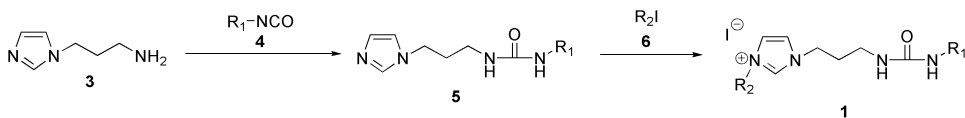


**청구항 4**

하기 반응식 1에 따라,

화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 4의 R<sub>1</sub>-NCO를 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I를 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 반응식 1에서 R<sub>1</sub>은 부틸 또는 헵틸이고, R<sub>2</sub>는 메틸 또는 프로필인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

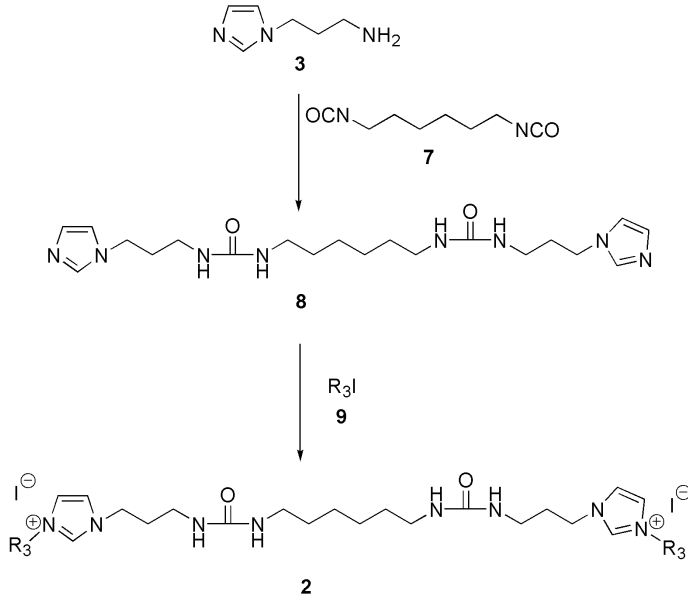
질소 분위기 하 0℃에서 화학식 3의 아미노프로필이미다졸을 무수 디클로로메탄에 녹인 용액과 화학식 4의 R<sub>1</sub>-NCO를 무수 디클로로메탄에 녹인 용액을 혼합한 후 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 5의 화합물을 질소 분위기 하 0℃에서 무수 아세트나이트릴과 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I의 혼합 용액에 첨가하여 80℃에서 48시간 동안 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법.

**청구항 7**

하기 반응식 2에 따라,

화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 7의 화합물을 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 8의 화합물과 화학식 9의 R<sub>3</sub>-I를 반응시켜 화학식 2의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법.

[반응식 2]



상기 반응식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 반응식 2에서 R<sub>3</sub>은 메틸기 또는 프로필기인 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법.

**청구항 9**

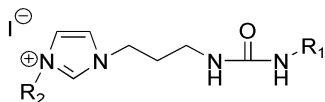
제7항에 있어서,

질소 분위기 하 0℃에서 화학식 3의 아미노프로필이미다졸을 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 용액과 화학식 7의 화합물을 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 용액을 혼합한 후 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 8의 화합물을 질소 분위기 하 0℃에서 무수 아세트나이트릴과 화학식 9의 R<sub>3</sub>-I의 혼합 용액에 첨가하여 80℃에서 48시간 동안 반응시켜 화학식 2의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법.

**청구항 10**

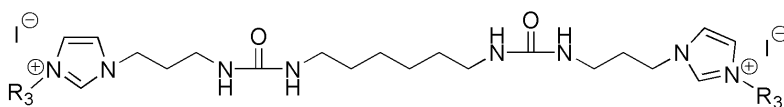
하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 염료감응 태양전지용 전해질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기임.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

$R_1$ 이 부틸 또는 헵틸이고,  $R_2$ 는 메틸 또는 프로필인 화학식 1로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 전해질.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

$R_1$ 이 헵틸이고,  $R_2$ 는 프로필인 화학식 1로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 전해질.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

$R_3$ 이 메틸 또는 프로필인 화학식 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 전해질.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물, 이의 제조방법과 이를 포함하는 염료감응 태양전지용 전해질에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 1991년 오레건과 마이클 그라첼의 선구적인 연구로 탄생한 염료감응 태양전지는 가시광선영역대의 파장을 흡수하여 전자-홀 쌍을 생성하는 감광성 염료분자와 그로부터 생성된 전자를 전달하는 나노결정성 산화티타늄 입자로 만든 산화물 반도체 전극을 이용한 광전기화학적 태양전지이다(미국 특허공보 제4,927,721호 및 동 제 5,350,644호). 색소증감형 태양전지 또는 습식 태양전지로도 지칭되는 염료감응 태양전지는 실리콘형 태양전지에 비해 상대적으로 간단한 제조공정과 저렴한 제조비용으로 인해 이와 관련한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 종래의 액체 전해질을 적용한 염료감응 태양전지(한국공개특허 제2001-0030478호 등)는 높은 에너지 변환 효율을 보이는 동시에 전해액 누수 및 용매 증발로 인한 성능의 저하 등의 안정성 문제와 유기 용매 사용으로 환경오염 문제를 야기하는데, 이는 염료감응 태양전지의 상업화의 가장 큰 문제점으로 인식되고 있다. 이 같은 문제를 해결하고자 다양한 연구가 진행되고 있으며, 특히 염료감응 태양전지의 내구성과 안정성 개선을 통해 태양전지의 수명을 늘릴 수 있는 준고체 전해질 또는 고체 전해질을 적용한 염료감응 태양전지 개발이 진행되고 있다.

[0004] 상술한 액체 전해질의 문제점을 개선하기 위한 개발의 예로 이온성 액체 전해질을 적용한 염료감응 태양전지가 있다(한국공개특허 제2009-0022383호 등). 종래 유기용매를 사용한 염료감응 태양전지 전해질에 비하여 낮은 증기압으로 용매 증발을 근본적으로 차단하여 이를 적용한 염료감응 태양전지는 우수한 내구성과 안정성을 보인다. 하지만 액체 상을 가지는 상기 전해질은 염료감응 태양전지의 완벽한 실링(sealing)을 하지 못했을 시 전해액의 누수로 인한 염료감응 태양전지의 성능의 저하 등의 안정성 문제를 해결하는데 어려움을 보인다.

[0005] 또한, 이온성 액체 전해질 이외의 또 다른 예로는 고체 고분자 전해질을 들 수 있다. 고체 고분자 전해질은 낮은 가격과 제조공정상 편의를 제공하는 특징과 우수한 기계적 강도를 제공함으로써 우수한 내구성과 안정성을 나타내는 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다(논문 [M.S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. G. Won, N. G. Park, Y. S. Kang, Chem. Commun., 2005, 889~891] 등). 하지만 태양전지 내에서 이온전도도가 낮고, 전해질과 염료가 흡착된 산화티타늄 전극이 불완전하게 접촉하는 등의 단점이 있다. 이와 같이, 종래의 전해질로는 염료감응 태양전지의 내구성과 안정성을 기대하기 힘들며, 태양전지의 광 변환 효율 향상에 한계를 보인다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하고, 안정성 및 내구성이 개선되면서 이온 전도도가 우수한 염료감응 태양전지용 전해질을 개발하고자 예의 연구한 결과, 신규한 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물을 합성하고, 상기 화합물을 포함하는 전해질을 채용하여 에너지 변환 효율이 높은 염료감응 태양전지를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

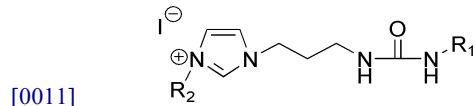
[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 신규한 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 신규한 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 전해질을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

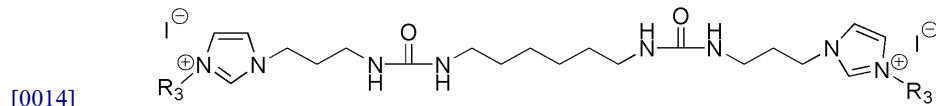
[0009] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0012] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0013] [화학식 2]

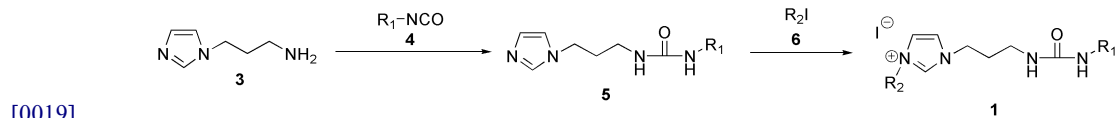


[0015] 상기 화학식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드의 제조방법을 제공한다.

[0017] 더욱 상세하게는, 본 발명은 하기 반응식 1에 따라, 화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 4의 R<sub>1</sub>-NCO를 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I를 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

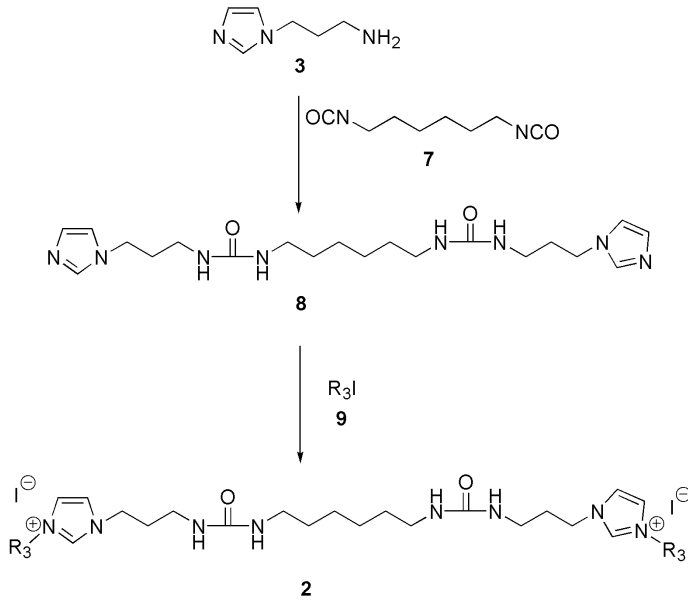
[0018] [반응식 1]



[0020] 상기 반응식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0021] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2에 따라, 화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 7의 화합물을 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 8의 화합물과 화학식 9의 R<sub>3</sub>-I를 반응시켜 화학식 2의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0022] [반응식 2]



[0023]

[0024] 상기 반응식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드의 염료감응 태양전지용 전해질에서의 용도를 제안한다. 즉, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 염료감응 태양전지용 전해질을 제공한다.

**발명의 효과**

[0026] 본 발명에 따른 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드는 점도가 큰 준고체(겔) 상태의 전해질을 제조할 수 있고, 우레아기와 이미다졸륨기 사이의 분자간 또는 분자내 수소결합 상호작용으로 인해 염료감응 태양전지의 전해질에 사용시 안정성이 매우 우수하며, 전지 내 음이온 물질의 수송 능력이 우수하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 전해질은 종래 염료감응 태양전지의 액체 전해질에 첨가하거나 액체 전해질의 주요 성분을 대체하여 그 성능 및 기능을 향상시킨 대체 전해질을 제조할 수 있으므로 에너지 변환 효율이 높은 염료감응 태양전지를 제조에 유용하게 이용될 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 전해질을 채용한 염료감응 태양전지는 종래 액체 전해질을 사용한 염료감응 태양전지에서 발생되던 전해질의 누액 및 휘발로 인한 문제점을 해결할 수 있으므로 더욱 안정적이고 개선된 염료감응 태양전지를 제조하는 것이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

[0029] 도 1은 본 발명의 제조예 1 내지 6에서 합성한 화합물의 구조를 확인한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1(A), 제조예 2(B), 제조예 3(C), 제조예 4(D), 제조예 5(E) 및 제조예 6(F)에서 합성한 화합물을 포함하는 전해질의 점도 및 색을 확인할 수 있는 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 전해질의 열 산화 안정성을 열 중량 분석기(thermogravimeter, TGA)를 이용하여 측정된 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 염료감응 태양전지의 광전류-전압의 상관관계 곡선이다.

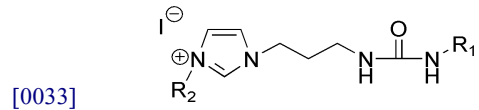
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**



[0030] 이하, 본 발명은 상세하게 설명한다.

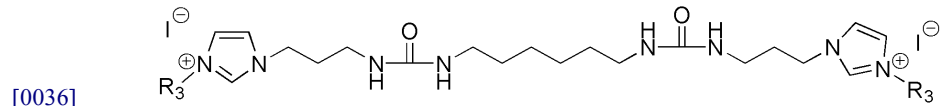
[0031] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 제공한다.

[0032] [화학식 1]



[0034] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

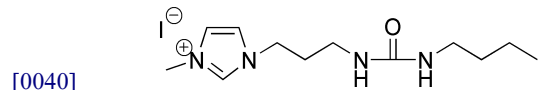
[0035] [화학식 2]



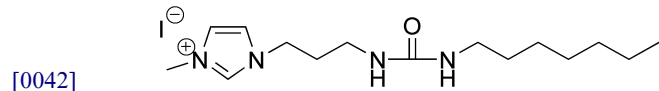
[0037] 상기 화학식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0038] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것이 바람직하다.

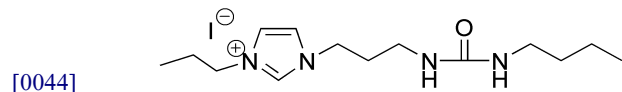
[0039] [화학식 1-1]



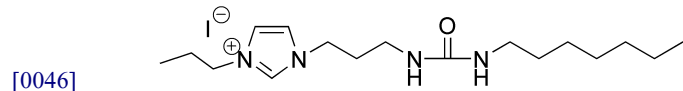
[0041] [화학식 1-2]



[0043] [화학식 1-3]

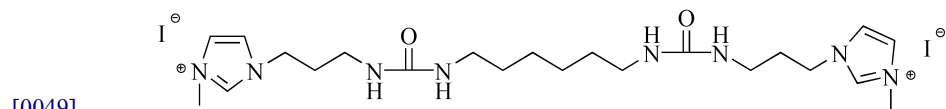


[0045] [화학식 1-4]

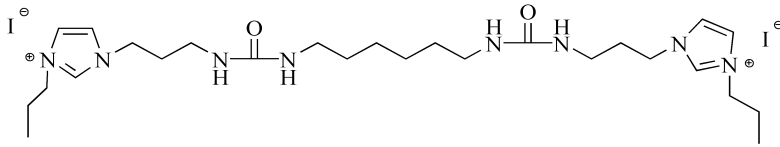


[0047] 본 발명에 따른 화학식 2의 화합물은 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것이 바람직하다.

[0048] [화학식 2-1]



[0050] [화학식 2-2]



[0051]

[0052] 본 발명에 따른 화학식 2의 화합물은 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물인 것이 특히 바람직하다.

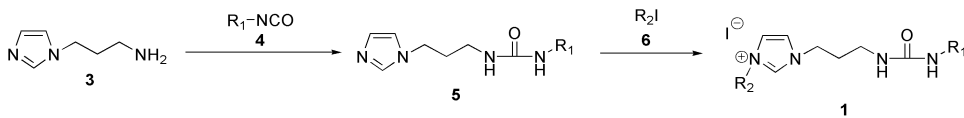
[0053] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드는 아미노프로필 이미다졸륨 아이오다이드 염(APPI)의 화학 구조에 수소 결합 주개인 우레아가 포함되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드는 이미다졸륨과 우레아 결합 사이의 분자간 또는 분자내 수소 결합 상호작용을 보유하여 전해질의 안정성 및 전지 내 음이온 물질의 수송 능력에 유리한 효과가 있다.

[0054] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드의 제조방법을 제공한다.

[0055] 본 발명에 있어서, 화학식 1로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드와 화학식 2로 표시되는 아이오다이드는 각각 하나의 말단에 이소시아네이트기가 존재하는 화학식 5의 화합물 및 양 말단에 이소시아네이트기가 존재하는 화학식 7의 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 화학식 3의 아미노프로필이미다졸을 출발물질로 하여 동일한 과정으로 제조할 수 있다.

[0056] 더욱 상세하게는, 본 발명은 하기 반응식 1에 따라, 화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 4의 R<sub>1</sub>-NCO를 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I를 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0057] [반응식 1]



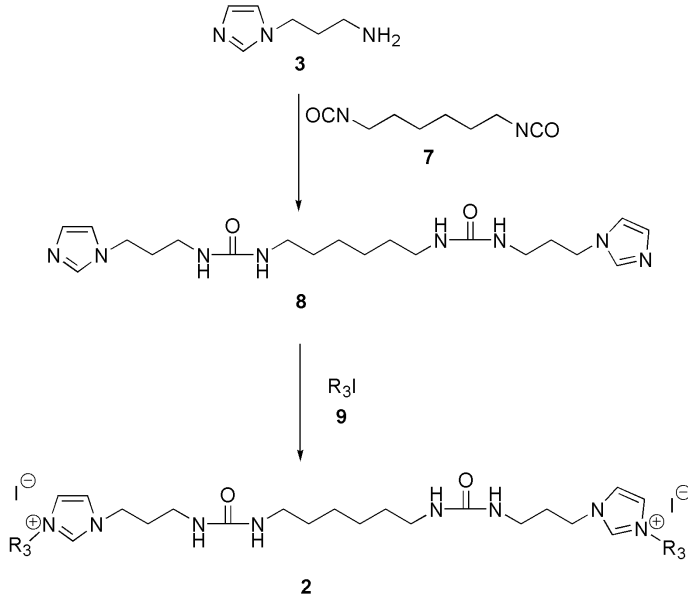
[0058]

[0059] 상기 반응식 1에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>4-7</sub> 알킬기이고, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 질소 분위기 하 0℃의 온도에서 화학식 3의 아미노프로필이미다졸을 유기용매(무수 디클로로메탄)에 녹인 용액에 화학식 4의 R<sub>1</sub>-NCO를 유기용매(무수 디클로로메탄)에 녹인 용액을 첨가하여 40℃에서 24시간 환류시켜 반응시킨다. 얻은 반응물을 세척한 후 유기용매(무수 아세트나이트릴)와 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I의 혼합용액에 첨가한 후 80℃에서 48시간 환류시켜 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 이때, 유기용매는 무수 디클로로메탄과 무수 아세트나이트릴을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아니다.

[0061] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2에 따라, 화학식 3의 아미노프로필이미다졸과 화학식 7의 화합물을 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하고, 제조된 화학식 8의 화합물과 화학식 9의 R<sub>3</sub>-I를 반응시켜 화학식 2의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0062] [반응식 2]



[0063]

[0064] 상기 반응식 2에서, R<sub>3</sub>은 C<sub>1-3</sub> 알킬기이다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 질소 분위기 하 0℃의 온도에서 화학식 3의 아미노프로필이미다졸을 유기용매(무수 테트라하이드로퓨란)에 녹인 용액에 화학식 8의 화합물을 유기용매(무수 테트라하이드로퓨란)에 녹인 용액을 첨가하여 40℃에서 24시간 환류시켜 반응시킨다. 얻은 반응물을 세척한 후 유기용매(무수 아세트나이트릴)에 화학식 6의 R<sub>2</sub>-I와 함께 첨가한 후 80℃에서 48시간 환류시켜 화학식 2의 화합물을 제조할 수 있다. 이때, 유기용매는 무수 테트라하이드로퓨란과 무수 아세트나이트릴을 사용할 수 있지만, 이에 한정되는 것이 아니다.

[0066] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 포함하는 염료감응 태양전지용 전해질을 제공한다. 본 발명의 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드는 종래 염료감응 태양전지의 액체 전해질의 주요 성분을 대체하는 대체제로 사용할 수 있으므로, 종래의 전해질 성능 및 기능을 향상시킨 대체전해질 제조에도 사용 가능하다.

[0067] 본 발명에 있어서, 상기 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드는 점도가 매우 큰 준고체 상태의 전해질을 제조할 수 있고 제조된 염료감응 태양전지의 전해질은 열 산화 안정성이 매우 우수하다. 특히, 화학식 2로 표시되는 화합물의 경우, 대칭형 구조를 갖기 때문에 염료감응 태양전지의 전해질에 필수적으로 포함되는 요오드 이온을 상대적으로 고농도로 포함할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 전해질용 첨가제 또는 대체제로서 사용할 경우에는 종래 액체 전해질에서 사용되는 용매에 용해시켜 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 용매는 아세트나이트릴, 에틸렌 글리콜, 부탄올, 이소부틸알코올, 이소펜틸알코올, 이소프로필알코올, 에틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, n-부틸 에테르, 프로필 에테르, 이소프로필 에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 이소부틸케톤, 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 감마-부티로락톤(GBL), N-메틸-2-피롤리돈, 3-메톡시프로피오니트릴(MPN) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기용매인 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명이 상기 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 유기용매에 대해 본 발명의 화합물은 0.2~0.8M의 농도, 특히 0.6M의 농도로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

[0069] 또한, 본 발명에 따른 우레아 함유 이미다졸륨 아이오다이드를 전해질용 첨가제/대체제로서 사용할 경우, 염료감응 태양전지의 액체 전해질 제조에 통상적으로 사용되는 기타 첨가제(예를 들면, 요오드(I<sub>2</sub>), 4-tert-부틸피리딘(TBP), 구아니디늄 티오시아네이트 등) 또는 가소제를 더 포함할 수도 있다.

[0070] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0071] **신규 화합물 제조**

[0072] 본 제조예에서 사용된 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 부틸 이소시아네이트, 헵틸 이소시아네이트, 요오드화메틸, 요오드화프로필, 1,6-이소시아네이트헥산 및 아세트나이트릴은 Aldrich Chemical사로부터 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다. 디클로로메탄, 톨루엔, 메탄올, 테트라하이드로퓨란과 같은 통상적인 시약들 역시 추가 정제 없이 사용하였다.

[0073] **제조예 1: APII-BM1**

[0074] N<sub>2</sub> 분위기 하 0℃에서 1-(3-아미노프로필)이미다졸(1.92 mL, 0.0159 mol)을 무수 디클로로메탄(20 mL)에 녹인 용액에 부틸 이소시아네이트(2.783 mL, 0.0239 mol)을 무수 디클로로메탄(20 mL)에 녹인 용액을 서서히 첨가하였다. 이후 반응 혼합물을 40℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 얻은 황색 용액을 감압 하에서 증발시켰다. 잔류하는 황색 고체(2 g, 8.917 mmol)를 N<sub>2</sub> 분위기 하 0℃에서 무수 아세트나이트릴(20 mL) 및 요오드화메틸(1.133 mL, 0.0178 mol)에 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 80℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 감압 하에서 증발시킨 후 톨루엔으로 세척하고, 진공 하 60℃에서 24시간 동안 건조하여 아미노프로필이미다졸류-부틸메틸(94.8% 수율, 3.1 g)을 얻었다.

[0075] **제조예 2: APII-BP1**

[0076] 요오드화메틸(1.133 mL, 0.0178 mol) 대신 요오드화프로필(1.7433 mL, 0.0178 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 수행하여 아미노프로필이미다졸류-부틸프로필(94.0% 수율, 3.3 g)을 얻었다.

[0077] **제조예 3: APII-HM1**

[0078] 부틸 이소시아네이트(2.783 mL, 0.0239 mol) 대신 헵틸 이소시아네이트(3.853 mL, 0.0239 mol)를 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 수행하여 아미노프로필이미다졸류-헵틸메틸(96.1% 수율, 2.95 g)을 얻었다.

[0079] **제조예 4: APII-HP1**

[0080] 부틸 이소시아네이트(2.783 mL, 0.0239 mol) 및 요오드화메틸(1.133 mL, 0.0178 mol) 대신 헵틸 이소시아네이트(3.853 mL, 0.0239 mol) 및 요오드화프로필(1.7433 mL, 0.0178 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 수행하여 아미노프로필이미다졸류-헵틸 프로필(91.7% 수율, 3.0 g)을 얻었다.

[0081] **제조예 5: APII-HM2**

[0082] 무수 테트라하이드로퓨란(20 mL) 중에서 이소시아네이트헥산(1.923 mL, 0.0319 mol)을 N<sub>2</sub> 분위기 하 0℃에서 1-(3-아미노프로필)이미다졸(2.883 mL, 0.0238 mol)을 무수 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 녹인 용액에 서서히 첨가하였다. 이후 반응 혼합물을 40℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 얻은 백색 고체를 여과하였고, 디클로로메탄으로 세척하였다. 백색 고체(2 g, 4.478 mmol)를 무수 아세트나이트릴(20 mL) 및 요오드화메틸(1.214 mL, 0.019 mol)에 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 80℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 감압 하에서 증발시킨 후 진공 하 60℃에서 24시간 동안 건조하여 아미노프로필이미다졸류-헵틸메틸 2(92.2% 수율, 3.1 g)을 얻었다.

- [0083] **제조예 6: APII-HP2**
- [0084] 요오드화메틸(1.214 mL, 0.019 mol) 대신 요오드화프로필(1.85 mL, 0.019 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 수행하여 아미노프로필이미다졸륨-헵틸프로필 2(88.4% 수율, 3.2 g)을 얻었다.
- [0085] **실험예 1: 구조 확인**
- [0086] 상기 제조예에서 합성한 화합물은 <sup>1</sup>H NMR(Bruker Avance 400M, Bruker, Germany)을 이용하여 구조를 확인하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 제조예 1 내지 4의 화합물은 하나의 이미다졸륨기와 하나의 우레아기를 포함하는 구조이며, 제조예 5 및 6의 화합물은 2개의 이미다졸륨기와 2개의 우레아기를 포함하는 구조이다.
- [0087] 도 1에서 보는 바와 같이, 제조예 1 내지 6에서 제조한 본 발명에 따른 화합물은 <sup>1</sup>H NMR 특유의 피크로부터 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 공통적으로 나타나는 δ 9.2 ppm 및 δ 7.8 ppm에서의 피크는 방향족 이미다졸륨 양성자에 속하는 것인 데, 염 형태로 전환된 이미다졸이 전자 끄는 기로 작용하여 다운필드로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 우레아의 NH 다중 피크는 δ 5.85-6.02 ppm에서 나타났다.
- [0088] 구체적으로, 제조예 1에서 합성한 화합물의 경우, 이미다졸륨 부근의 메틸렌 분자(H<sub>a</sub>, H<sub>d</sub>)는 각각 δ 4.21 및 δ 3.88 ppm이고, 우레아기의 NH 부근의 메틸렌 분자(H<sub>f</sub>, H<sub>h</sub>)는 δ 3.02 ppm에서 나타났다. δ 0.85-1.96 ppm 부근의 피크는 알킬기(H<sub>i</sub>, H<sub>j</sub>, 및 H<sub>k</sub>)에 속한다. 제조예 6에서 합성한 화합물의 경우, 이미다졸륨 부근의 메틸렌 분자(H<sub>c</sub>, H<sub>f</sub>)는 δ 4.21 ppm, 우레아기의 NH 부근의 메틸렌 분자(H<sub>h</sub>, H<sub>j</sub>)는 각각 δ 3.58 및 3.01 ppm에 나타났다. 알킬기 내 양성자는 δ 0.85-2.10 ppm에 나타났다.
- [0089] **염료감응 태양전지의 제조**
- [0090] **실시예 1**
- [0091] 제조예 1에서 합성한 화합물을 0.5 M 테트라부틸피리딘(TBP), 0.03 M I<sub>2</sub> 및 0.1 M 구아니디늄 티오시아네이트(GNCS)와 함께 3-메톡시프로피오니트릴에 용해시켜 전해질을 제조하였다. 본 발명의 화합물의 농도는 0.6 M로 고정하였다. 시판되는 이산화티타늄 페이스트(Ti-Nanoxide HT, Solaronix SA)를 TiO<sub>2</sub> 공급원으로 사용하였다. 0.25cm<sup>2</sup> 면적의 얇은 TiO<sub>2</sub> 페이스트 층을 불소 도핑된 산화 주석(TCO30-8, ~8 ohm/cm<sup>2</sup>, Solaronix, SA) 유리 기판에 닥터 블레이드법을 통해 증착하였고, 공기 중에서 30분 동안 450℃의 온도로 소결하였다. 얻어진 TiO<sub>2</sub> 광전극을 어두운 분위기에서 24시간 동안 염료 용액(N719, Ru 535 bis-TBA, Solaronix, SA)에 함침시켰다. 광전극 상 Pt 코팅된 전도 유리를 밀봉함으로써 샌드위치형 염료감응 태양전지를 조립하였다.
- [0092] **실시예 2 내지 6**
- [0093] 제조예 1에서 합성한 화합물 대신 각 제조예 2 내지 6에서 합성한 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질을 제조한 후 이를 포함하는 염료감응 태양전지를 조립하였다.
- [0094] **비교예 1**
- [0095] 제조예 1에서 합성한 화합물 대신 메틸메틸이미다졸륨 아이오다이드(DMII)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질을 제조한 후 이를 포함하는 염료감응 태양전지를 조립하였다.
- [0096] **실험예 2: 점도 측정**
- [0097] 도 2는 본 발명의 제조예 1(A), 제조예 2(B), 제조예 3(C), 제조예 4(D), 제조예 5(E) 및 제조예 6(F)에서 합

성한 화합물을 포함하는 전해질의 점도 및 색깔을 보여주는 사진이다. 도 2로부터, 본 발명에서 신규 화합물을 포함하는 전해질은 어두운 갈색이었고, 비액체형 또는 비용매 전해질로 사용될 수 있는 실온에서 점성의 겔 상태를 확인할 수 있었다. 2개의 우레아기를 함유하는 실시예 5 및 6에 따른 전해질은 실시예 1 내지 4에 따른 전해질에 비해 점성이 더 강하다. 이때, 이미다졸륨염의 알킬기의 사슬 길이가 증가할수록 점도는 점진적으로 감소하였다.

[0098] **실험예 3: 열 중량 분석**

[0099] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에 따른 전해질의 열 산화 안정성은 열 중량 분석(TGA)을 통해 연구하였고, 그 결과를 도 3에 나타냈다. 실시예 1 내지 6에 따른 전해질의 TGA 곡선에서, 열 안정성은 분자량, 사슬 길이 및 작용기에 따라 좌우됨을 확인하였다. 특히, 실시예 5 및 6에 따른 전해질의 TGA 곡선은 비교예 1의 전해질에 비해 우수한 열 안정성을 보여주었고, 약 350℃에서 일단계(one-step) 열화 프로파일이 관찰되었다. 1개의 우레아기를 함유하는 실시예 1 내지 4에 따른 전해질의 중량 손실은 대략 275℃에서 시작되었다. 이러한 결과로부터, 2차 수소 결합을 보유하고 분자량이 더 클수록 열 산화 안정성이 더욱 우수해짐을 알 수 있다.

[0100] **실험예 4: 이온 전도도의 측정**

[0101] 28℃에서 용매가 없는 겔 상태에서 이온 전도도를 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타냈다. 우레아기가 2개인 실시예 5 및 6에 따른 전해질의 이온 전도도( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )는 우레아기가 1개인 실시예 1 내지 4에 따른 전해질에 비해 더 낮았고, 이는 높은 점도와 수소 결합에 의해 영향을 받은 것으로 보인다. 또한, 프로필기를 함유하는 전해질의 이온 전도도는 낮은 점도로 인해 메틸기 함유 전해질에 비해 수치가 높다. 즉, 알킬기의 사슬이 길어질수록 점도가 낮아지고, 따라서 이온전도도가 높다.

[0102] **실험예 5: 전기화학적 특성 분석**

[0103] 전해질 내 트리아이오다이드의 확산 계수는 실온에서 아세토나이트릴 중 느린 스캔 속도를 사용하는 순환 전압 전류법을 통해 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타냈다. 본 발명의  $\text{I}_3^-$ 에 대한 확산 계수는  $0.92 \sim 1.28 \times 10^{-4} (\text{cm}^2 \text{S}^{-1})$ 의 범위로, 비교예 1과 매우 유사한 값을 보여준다. 실시예 1 내지 4의 전해질에 포함되는 화합물은 한 개의 우레아기를 가지고 있고 실시예 5 및 6의 전해질에 포함되는 화합물은 2개의 우레아기를 가지고 있기 때문에 높은 트리아이오다이드 확산 계수를 나타내었다. 이로부터 트리아이오다이드의 확산 계수는 이미다졸륨염의 전해질내 우레아기 사이에 존재하는 분자 또는 분자내 수소 결합에 좌우 되는 것이 명백하다. 이러한 사실로부터 전해질의 음이온의 확산 계수가 분자량의 의해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 확인하였다.

[0104] **실험예 6: 전해질로서의 기능성 평가**

[0106] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 염료감응 태양전지의 광전류-전압 상관관계 곡선을 도 4에 나타냈다. 개방 회로 전압( $V_{oc}$ ), 단락회로 전류밀도( $J_{sc}$ ), 충전율(fill factor)(FF) 및 광전환 효율( $\eta$  %)은 표 1에 나타냈다.

표 1

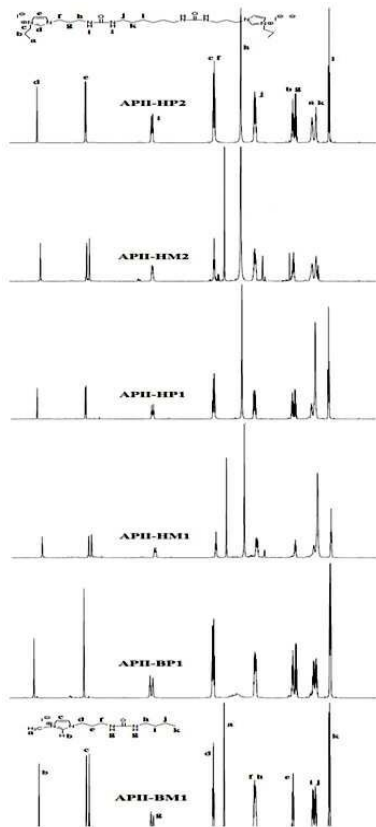
구분	이온 전도도 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{DI}_3^- (\text{cm}^2 \text{S}^{-1})$	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF(%)	$\eta$ (%)
비교예 1	고체	$1.38 \times 10^{-4}$	0.711	14.60	63.5	6.59
실시예 1	5.5	$1.07 \times 10^{-4}$	0.711	14.20	60.2	6.08
실시예 2	5.9	$0.99 \times 10^{-4}$	0.729	16.10	54.6	6.44
실시예 3	6.9	$1.01 \times 10^{-4}$	0.711	14.01	59.3	5.91

실시예 4	10.8	$0.92 \times 10^{-4}$	0.729	17.63	56.9	7.31
실시예 5	0.12	$1.17 \times 10^{-4}$	0.635	13.53	62.2	5.34
실시예 6	0.40	$1.28 \times 10^{-4}$	0.674	14.24	50.4	4.48

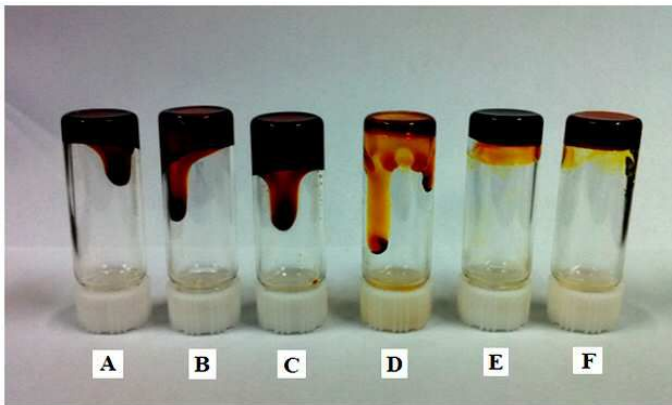
[0108] 표 1로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1-3과 실시예 5 및 6은 최종 제조된 염료감응 태양전지의 광전환 효율은 종래 기술에 비해 다소 떨어지더라도, 실시예 1-3은 이온전도도의 향상이 기대되며 실시예 5 및 6은 더 높은  $D_e$  수치를 나타내어 전해질 내 빠른 전하 수송에 의해 광전류를 감소시켰다. 실시예 4에 따른 염료감응 태양전지의 광전환 효율은 7.31%로서 종래의 액체 전해질인 DMII를 포함하는 염료감응 태양전지의 효율인 6.59%보다 높은 효율을 나타내는바, 충분히 염료감응 태양전지의 종래 액체 전해질을 대체할 수 있음을 확인하였다.

**도면**

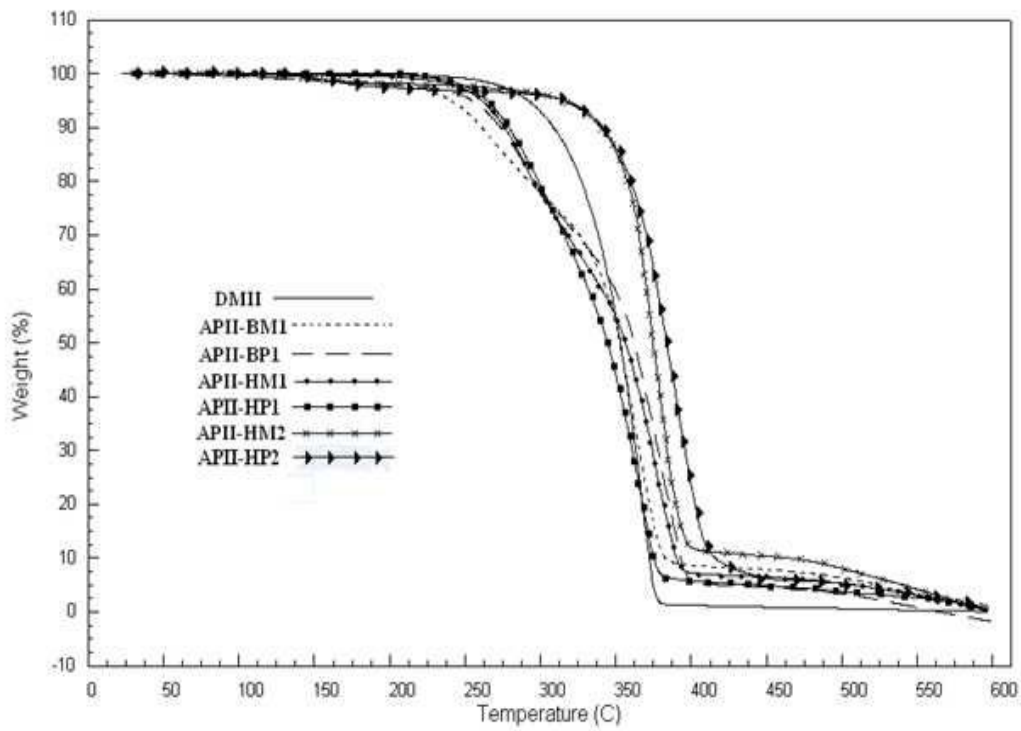
**도면1**



도면2



도면3





도면4

