

## DU-도전학기 결과보고서

성 명		학 번	
단과대학		학과(전공)	
<b>도전학기 과제명</b>	카바졸기가 포함된 정공수송물질의 합성 및 고체염료감응형 태양전지 적용 연구 Synthesis of a hole transporting material containing carbazole groups and its application to solid state dye-sensitized solar cell		
<b>지도교수 의견</b>	DU-도전학기의 주제는 카바졸기가 포함된 정공수송물질을 합성하고, 이를 고체염료감응형 태양전지에 적용하여 정공수송물질로서의 적용성을 평가하는 것이다. 정공수송 특성을 가질 것으로 예측되는 2종류의 카바졸기를 포함하는 물질을 합성, 분리 및 정제를 하여 얻었으며, $^1\text{H}$ 및 $^{13}\text{C}$ NMR을 이용하여 성공적 합성을 입증하였다. 비록 태양전지 제조 공정 최적화를 수행하지 않은 상태이지만, 이들 정공수송물질이 적용된 태양전지에서 2.5% 정도의 효율을 얻었다. 이와 같이 고체염료감응형 태양전지 제조에 대한 단기간의 교육 이수를 통한 태양전지 제조 및 특성 평가 결과에 의하면, 합성된 2종의 물질들이 고체염료감응형 태양전지의 정공수송물질로서 역할을 수행할 수 있음을 확인할 수 있었다.		

### 1. 도전 과제의 목표

본 과제를 수행하며 정공수송물질의 기본적인 이론과 측정 원리들을 학습하여 원활한 장비이용 및 연구를 위한 기본적인 능력을 습득하고, 측정된 data를 해석하여 구체적인 이해와 탐구력, 및 해석능력 향상을 목표로 한다.

### 2. 도전 과제 내용

#### 1. 정공수송물질의 기본적인 이론과 메커니즘 학습

- Hole Transfer Material(HTM)의 정공 생성 메커니즘과 기본적인 이론학습

#### 2. 정공수송물질의 합성을 위한 기본적인 이론교육

- 고분자 합성 및 분리에 대한 이론교육
- 다양한 논문들을 이용하여 여러 HTM 합성법 연구

#### 3. 정공수송물질 합성과 분석

- 카바졸기가 들어간 정공수송물질 합성
- Nanofiltration, liquid-liquid extraction, rotary evaporator, TLC 측정법을 이용한 분리 및 정제
- 가스크로마토그래피법 (Gas chromatography) 및 핵자기공명분석(Nuclear magnetic resonance analysis)을 통한 합성 확인

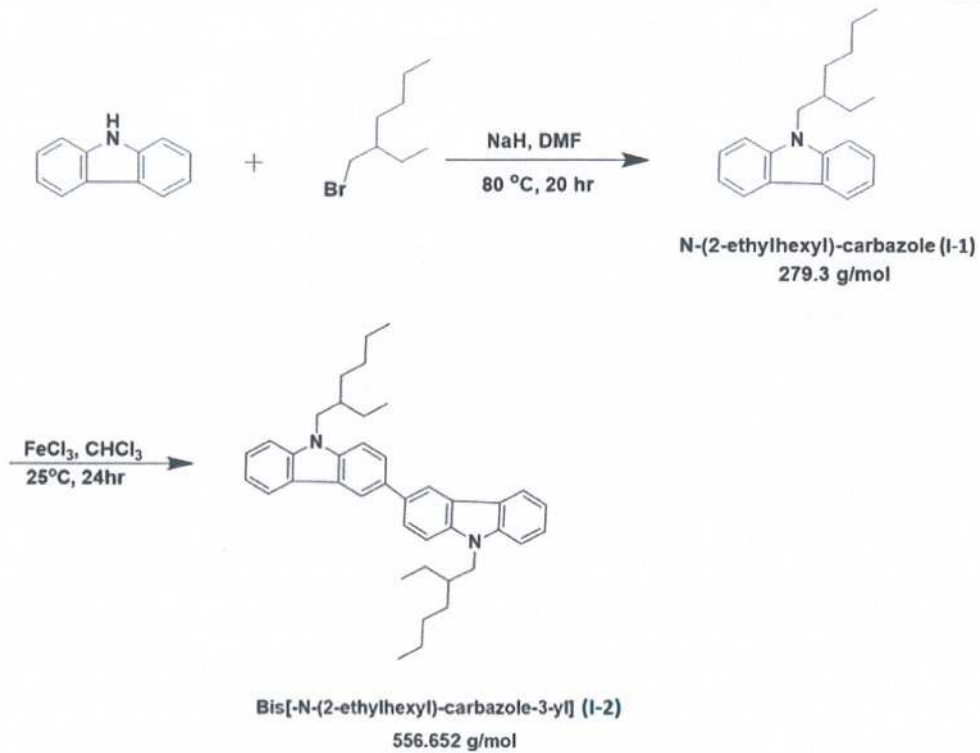


Fig. 1. 카바졸기가 들어간 정공수송물질 bis[N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] 합성

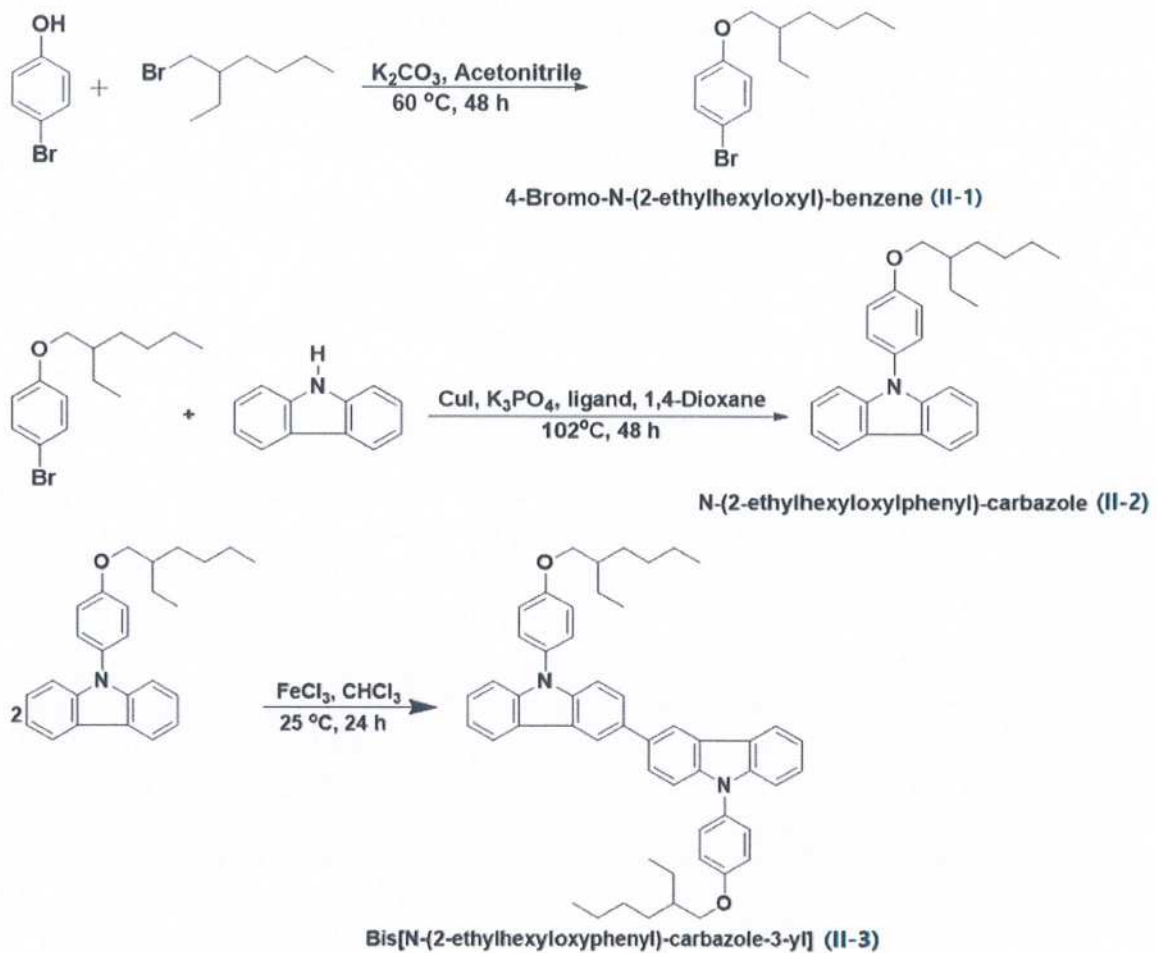


Fig. 2. 카바졸기가 들어간 정공수송물질 Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenol)-cabazole-3-yl] 합성

#### 4. 정공수송물질의 분광학적 특성 분석

- 광전자분광법(Photoelectron spectroscopy)을 이용한 물질의 특성 분석
- 광루미네선스(Photoluminescence spectroscopy)를 이용하여 물질의 결정구조와 불순물 농도 측정
- 자외선, 가시광선 분광(UV-visible spectroscopy)을 이용하여 분자의 전자구조적 성질 분석

#### 5. 정공수송물질을 이용한 고체염료감응형 태양전지 제작 및 분석

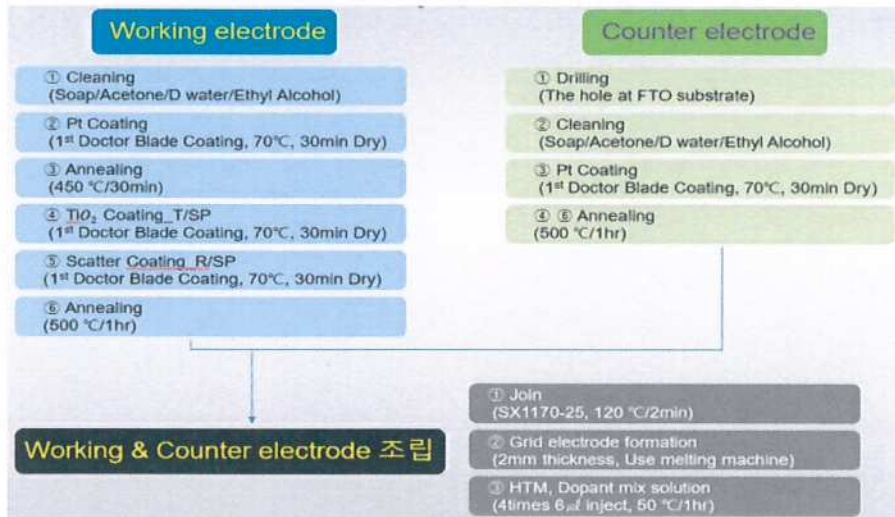


Fig. 3. 고체염료감응형 태양전지 제작 순서도

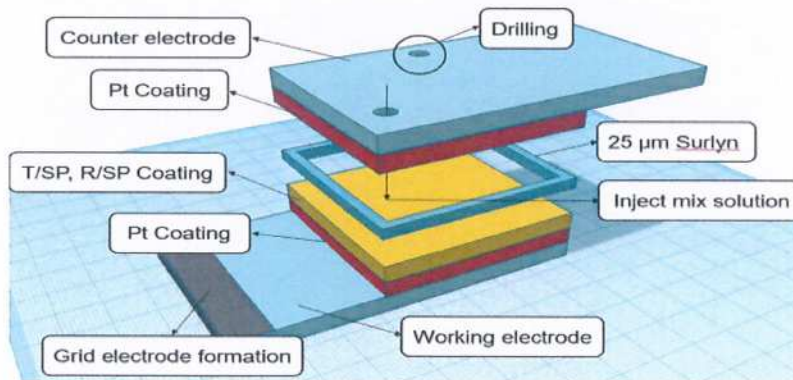


Fig. 4. 고체 염료감응형 태양전지 모식도

- Fig 3에 나타난 제작 과정을 통하여 Fig. 4과 같은 구조의 고체염료감응형 태양전지 제작
- 전기화학 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하여 소자 특성 평가

#### 6. 실험 데이터 분석 및 보고서 작성

- 일련의 실험을 통해 얻은 데이터의 정리 및 실험 결과에 대한 보충실험 수립 및 수행
- 발표 및 토의에 의한 실험 데이터 검증 및 최종 보고서 작성

### 3. 도전 과제의 성과

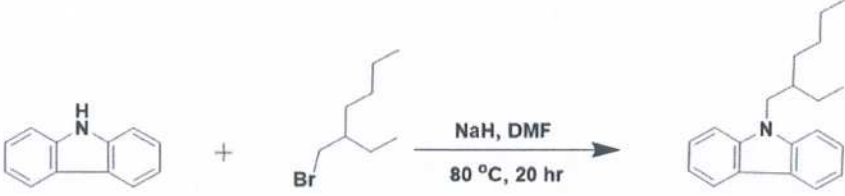
#### 1. 정공수송물질의 합성을 위한 기본적인 이론교육

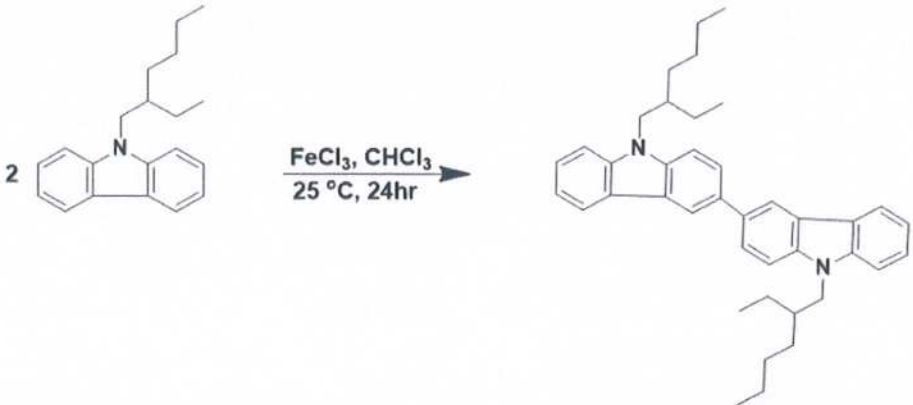
- 고분자 합성 및 분리에 대한 이론교육
- 다양한 논문들을 이용하여 여러 HTM 합성법 연구

## 2. 정공수송물질 합성과 분석

## 2-1 N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) 합성

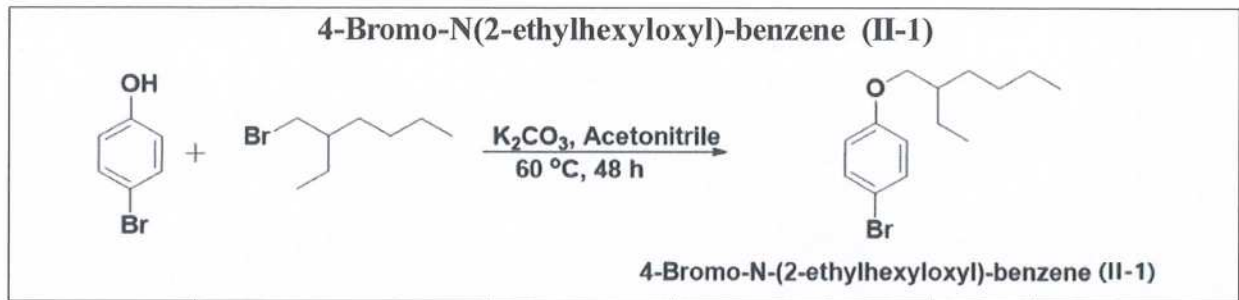
- Formulation

N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1)							
 Carbazole + 2-Ethylhexyl bromide $\xrightarrow[80\text{ }^{\circ}\text{C}, 20\text{ hr}]{\text{NaH, DMF}}$ N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) <b>N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1)</b> <b>279.3 g/mol</b>							
Carbazole (g) (mmol)	2-Ethylhexyl -Bromide (g) (mmol)	NaH (g) (mmol)	DMF (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product (I-1)	
						Weight (g)	Yield (%)
10.0000 59.81	13.8598 71.77	3.3000 137.50	70	80	20	11.5274	69.0

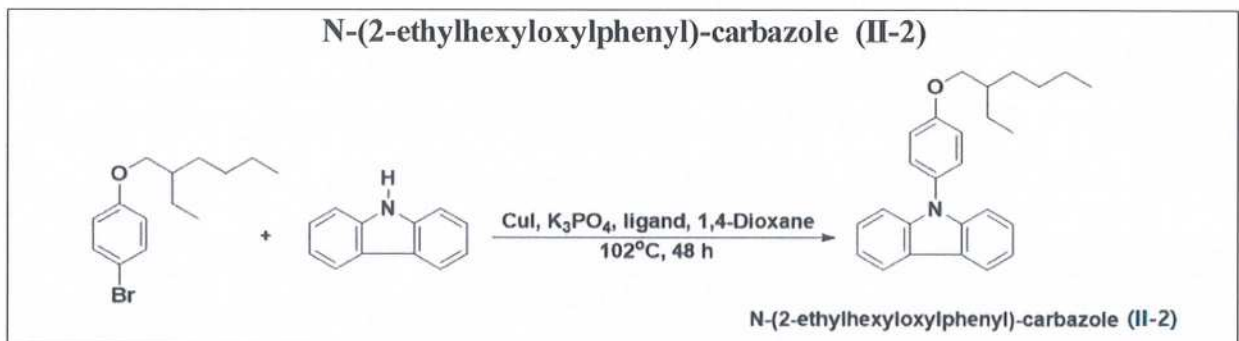
Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2)							
 2 N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) $\xrightarrow[25\text{ }^{\circ}\text{C}, 24\text{ hr}]{\text{FeCl}_3, \text{CHCl}_3}$ Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) <b>Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2)</b>							
Bis[-N-(2ethylhexyl)-car bazole-3-yl] (I-1) (g) (mmol)	FeCl <sub>3</sub> (g) (mmol)	DMF (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product (I-2)		
					Weight (g)	Yield (%)	
4.0339 14.44	6.7042 41.33	60	30	24	3.3606	83.6 %	
4.0000 14.32	6.6478 40.99	60	30	24	2.6505	66.5 %	

## 2-2 Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3-yl] 합성

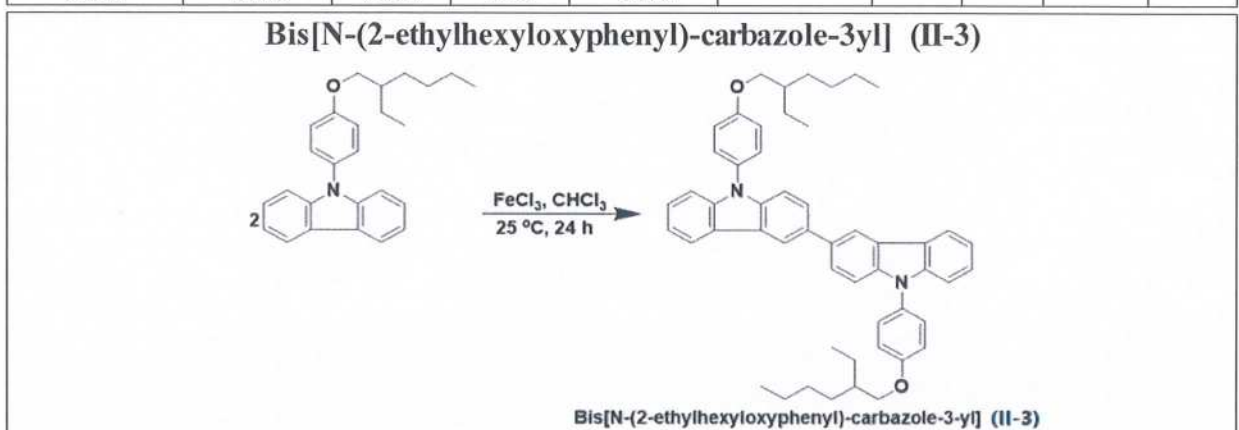
- Formulation



4-bromophenol (g) (mmole)	2-Ethylhexyl-bromide (g) (mmole)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g) (mmole)	Acetonitrile (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product (II-1)	
						Weight (g)	Yield (%)
10.0000 57.80	16.7435 86.70	23.9648 173.40	100	60	48	13.6788	83.0



4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1) (g) (mmole)	Carbazole (g) (mmole)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g) (mmole)	CuI (g) (mmole)	Trans-1,2-cyclohexane diamine (g) (mmole)	1,4-Dioxane (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product (II-2)	
								Weight (g)	Yield (%)
10.0000 35.07	7.0370 42.09	15.6795 73.87	0.8683 4.56	2.0420 17.88	100	102	48	8.8034	67.6



N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2) (g) (mmole)	FeCl <sub>3</sub> (g) (mmole)	Chloroform (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product (II-3)	
					Weight (g)	Yield (%)
5.0000 13.73	6.3758 39.31	85	25	24	2.0163	50.1

### 2-3 정공수송물질 분리 및 정제

#### - N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) 분리 및 정제

1. liquid-liquid extraction Ether/Water = 150:400 mL
2. Test TLC with Hexane
  - $R_{f1}=0$ ,  $R_{f2}=0.23$   $R_{f3}=0.3$   $R_{f4}=0.4$   $R_{f5}=0.8$
3. Dry over  $MgSO_4$
4. Run the Rotary evaporator
5. Run the column: hexane, silica gel 250 mL
6. Collect from tube 57 to tube 345

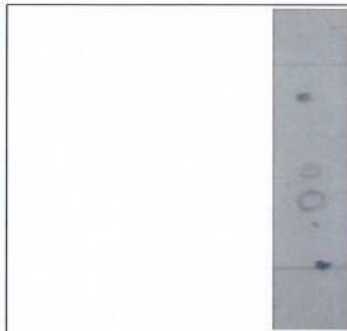


Fig. 5. N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) 분리 및 정제 전 TLC 측정

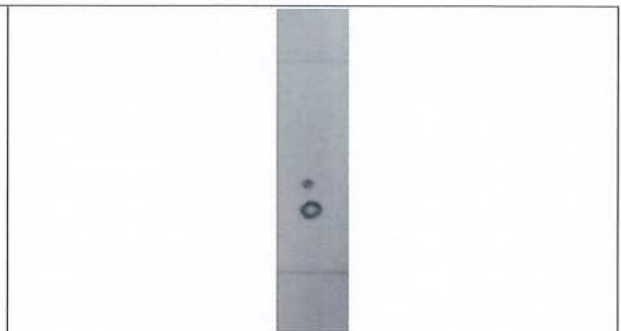


Fig. 6. N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) 분리 및 정제 후 TLC 측정

#### - Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) 분리 및 정제

1. liquid-liquid extraction Mc/Water = 70:200 mL
2. Test TLC with Hexane:MC=5:1 (v/v)
  - $R_{f1}=0.0$ ,  $R_{f2}=0.2$ ,  $R_{f3}=0.3$ ,  $R_{f4}=0.4$
3. Dry over  $MgSO_4$
4. Run the Rotary evaporator
5. Run the column in Hexane:MC=5:1 (v/v) and 250 mL silica gel
6. Collect from tube 36 to tube 100

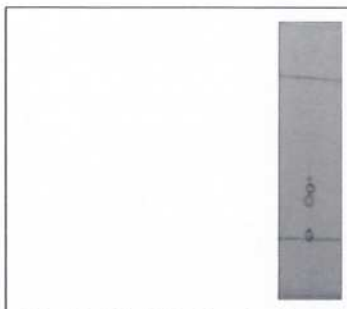


Fig. 7. Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) 분리 및 정제 전 TLC 측정

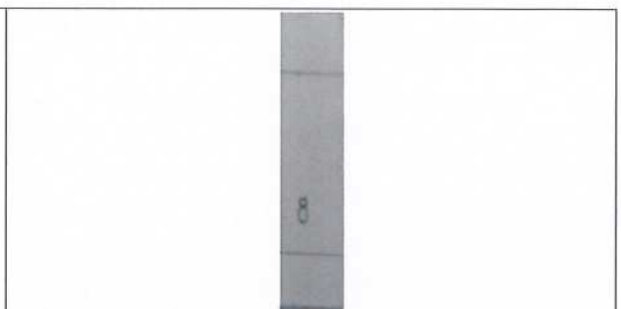


Fig. 8. Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) 분리 및 정제 후 TLC 측정

#### - 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1) 분리 및 정제

1. liquid-liquid extraction Mc/Water = 200:300 mL
2. Test TLC with Hexane

- $R_{f1}=0.2$ ,  $R_{f2}=0.5$ ,  $R_{f3}=0.6$
- 3. Dry over  $MgSO_4$
- 4. Run the Rotary evaporator
- 5. Run the column in Hexane and 250 mL silica gel
- 6. Collect from tube 67 to tube 134



Fig. 9. 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1) 분리 및 정제 전 TLC 측정



Fig. 10. 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1) 분리 및 정제 후 TLC 측정

- N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2) 분리 및 정제

1. liquid-liquid extraction Ether/Water = 80:250 mL
2. Test TLC with Hexane:EA=9:1 (v/v)
  - $R_{f1}=0.0$ ,  $R_{f2}=0.2$ ,  $R_{f3}=0.3$ ,  $R_{f4}=0.6$ ,  $R_{f5}=0.7$ ,  $R_{f6}=0.8$ ,  $R_{f7}=0.9$
3. Dry over  $MgSO_4$
4. Run the Rotary evaporator
5. Run the column: Hexane:EA=9:1 v/v, silica gel 250 mL.
6. Collect from tube 20 to tube 33

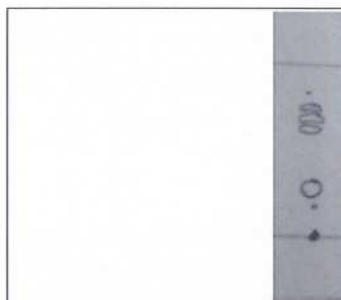


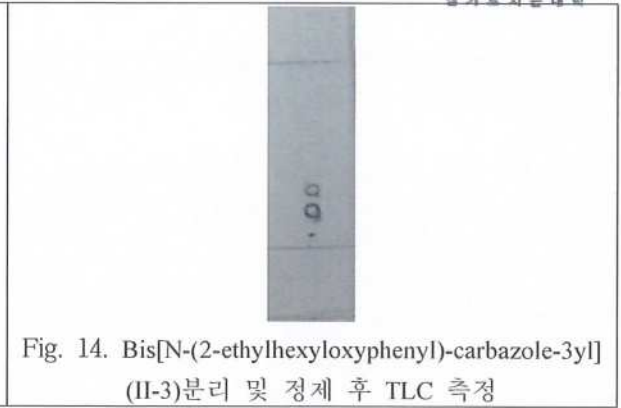
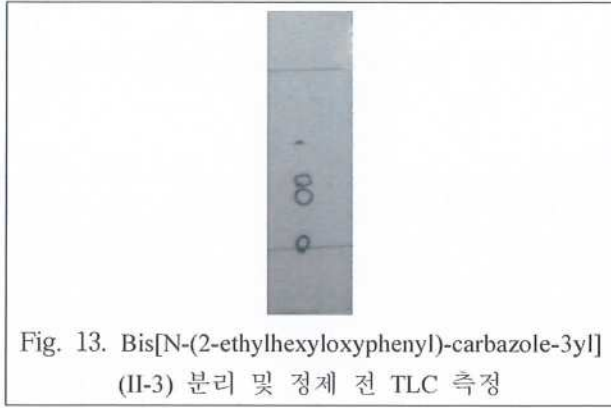
Fig. 11. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2) 분리 및 정제 전 TLC 측정



Fig. 12. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2) 분리 및 정제 후 TLC 측정

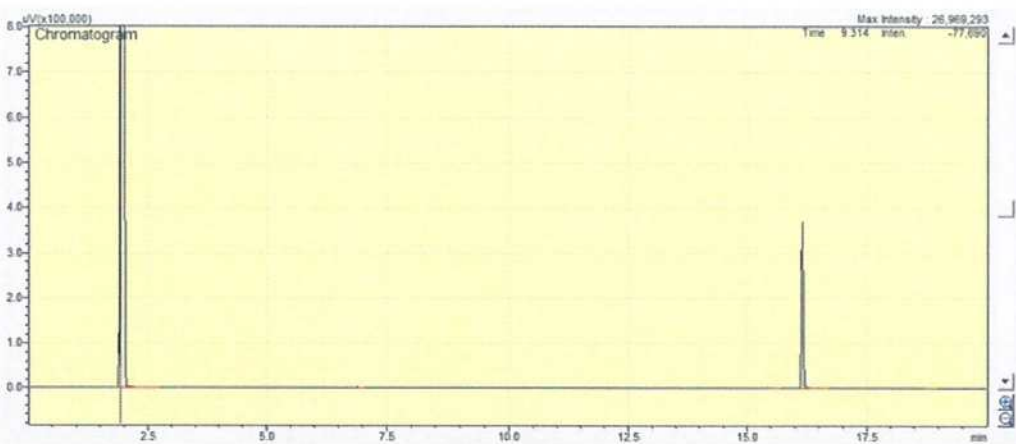
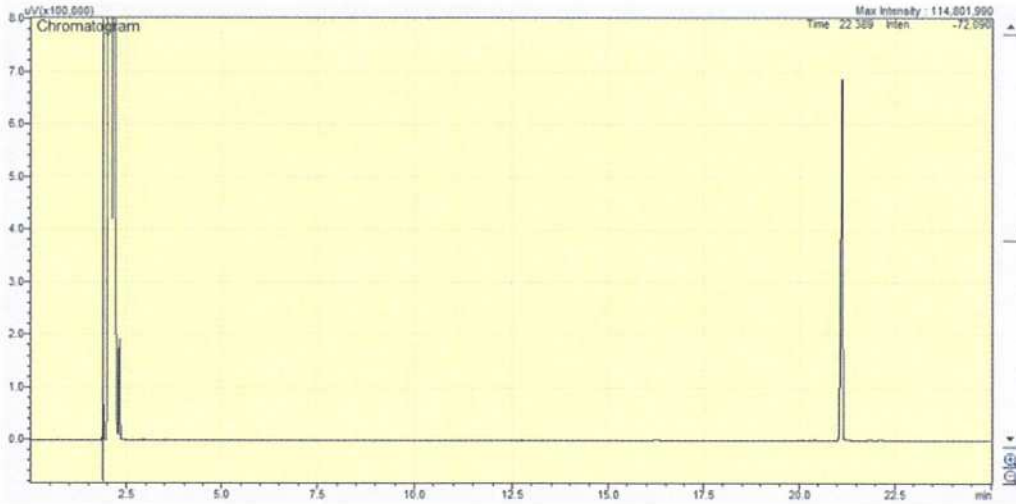
- Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3yl] (II-3) 분리 및 정제

1. liquid-liquid extraction Water/Mc=300:150 (v/v)
2. Test TLC with: Hexane/Mc=5:2 (v/v)
  - $R_{f1}=0.0$ ,  $R_{f2}=0.3$ ,  $R_{f3}=0.4$ ,  $R_{f4}=0.6$
3. Dry over  $MgSO_4$
4. Run the Rotary evaporator
5. Run the column: hexane:Mc=5:2 (v/v), silica gel 250 mL
6. Collect from tube 91 to tube 136



## 2-4 정공수송물질 분석

- Gas chromatography를 이용한 합성 확인



\*N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1), 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1)을 제외한 시료들은 Gas chromatography 결과값을 도출해 내지 못함



- Nuclear magnetic resonance analysis를 이용한 합성 확인

◎ N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) NMR 분석

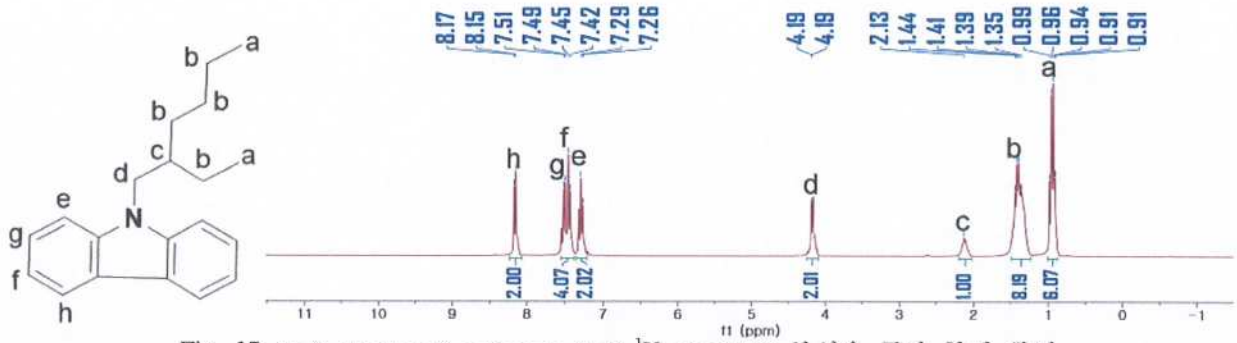


Fig. 17. N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) <sup>1</sup>H spectrum 분석을 통한 합성 확인

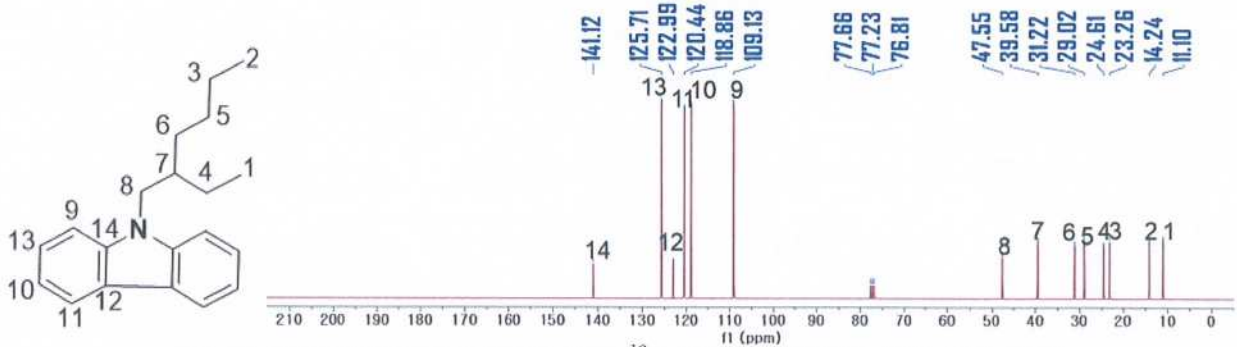


Fig. 18. N-(2-ethylhexyl)-carbazole (I-1) <sup>13</sup>C spectrum 분석을 통한 합성 확인

◎ Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) NMR 분석

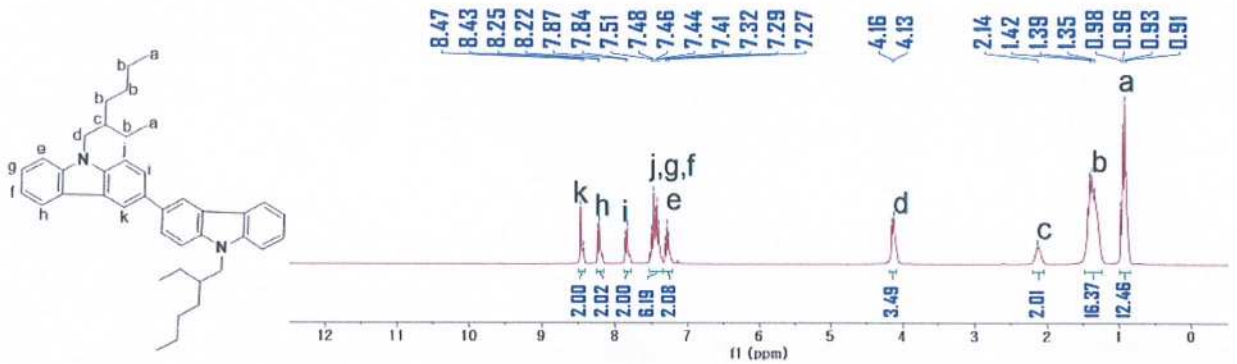


Fig. 19. Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) <sup>1</sup>H spectrum 분석을 통한 합성 확인

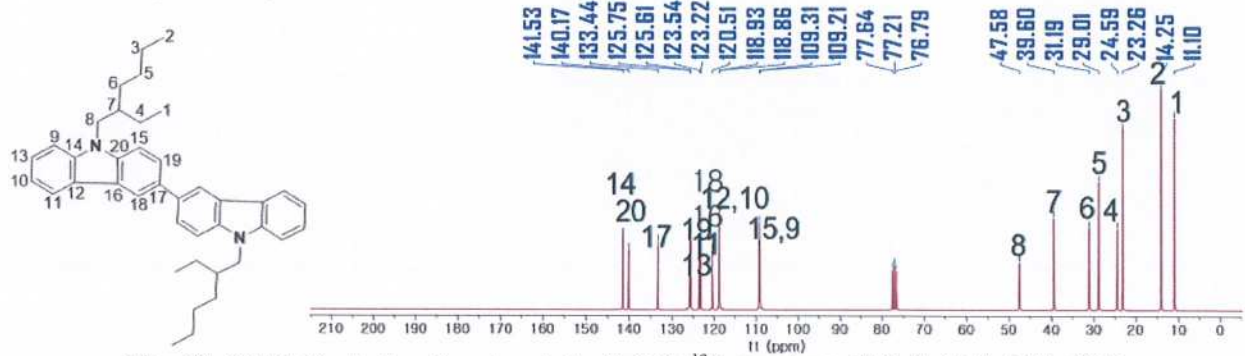


Fig. 20. Bis[-N-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-yl] (I-2) <sup>13</sup>C spectrum 분석을 통한 합성 확인

© 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1) NMR 분석

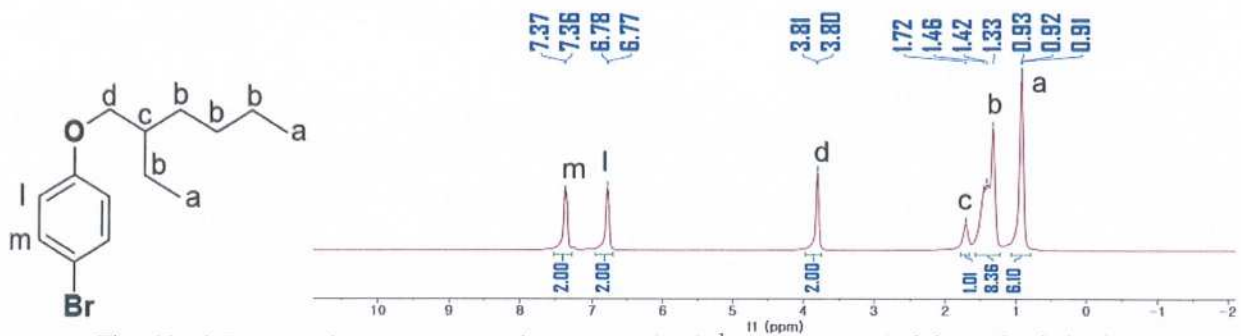


Fig. 21. 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1)  $^1\text{H}$  spectrum 분석을 통한 합성 확인

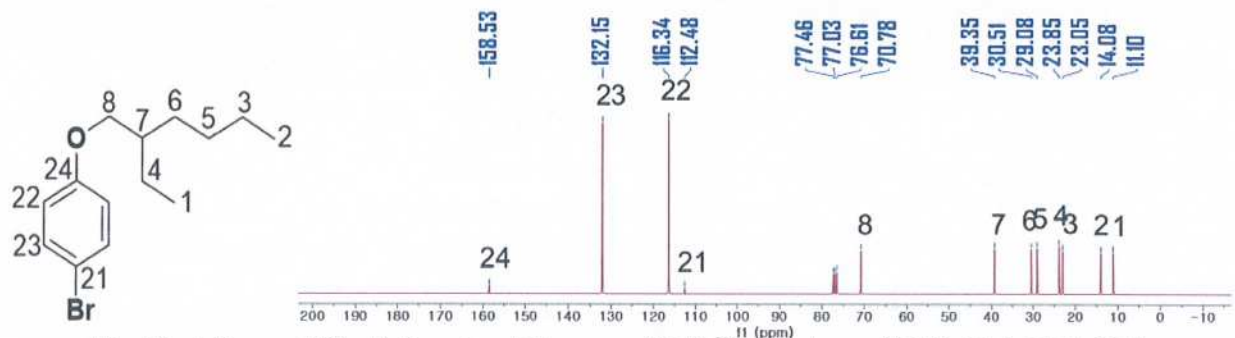


Fig. 22. 4-Bromo-N(2-ethylhexyloxy)-benzene (II-1)  $^{13}\text{C}$  spectrum 분석을 통한 합성 확인

© N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2) NMR 분석

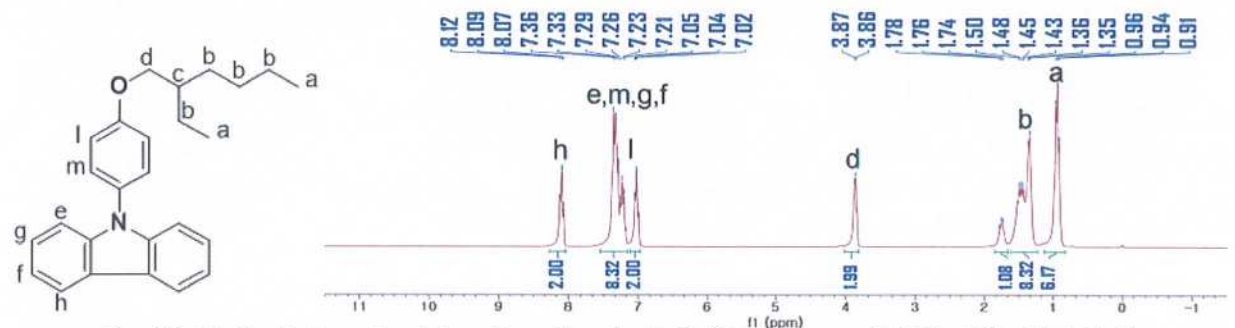


Fig. 23. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2)  $^1\text{H}$  spectrum 분석을 통한 합성 확인

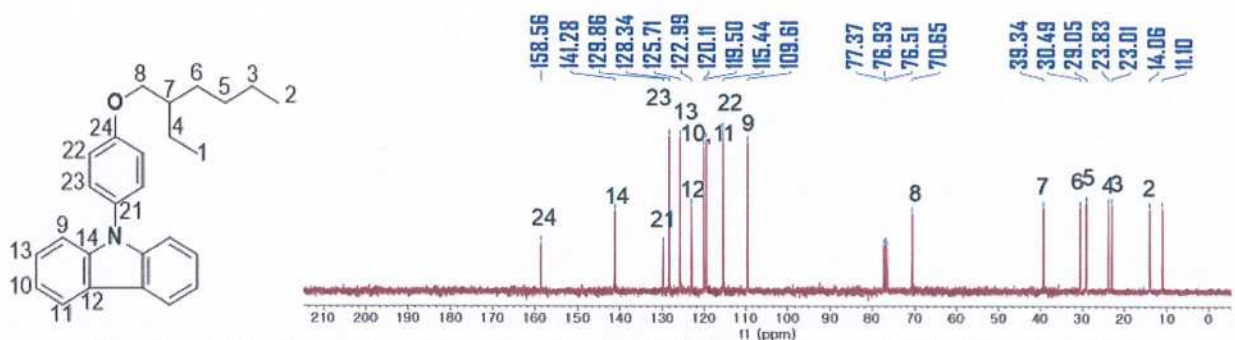


Fig. 24. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole (II-2)  $^{13}\text{C}$  spectrum 분석을 통한 합성 확인

© Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3yl] (II-3) NMR result 분석

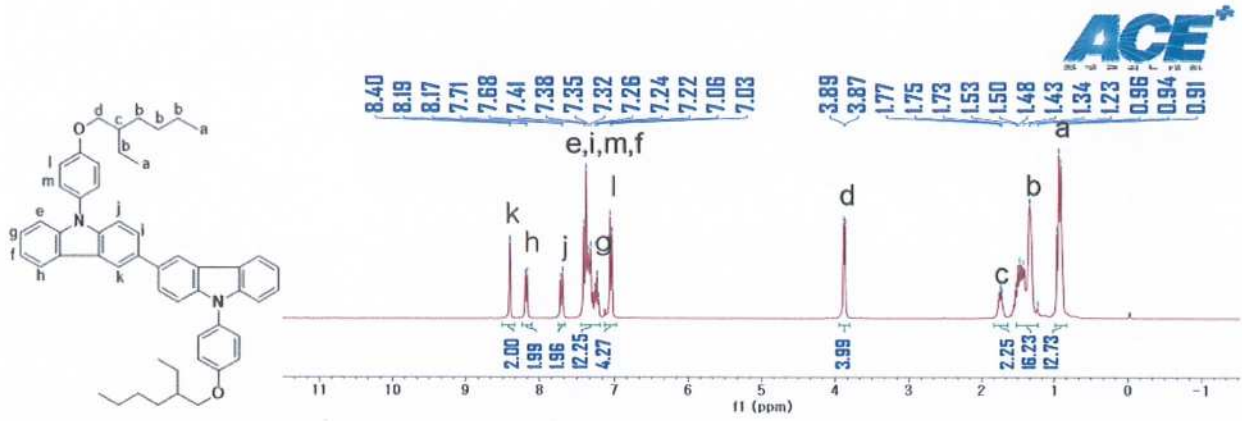


Fig. 25. Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3yl] (II-3) <sup>1</sup>H spectrum 분석을 통한 합성 확인

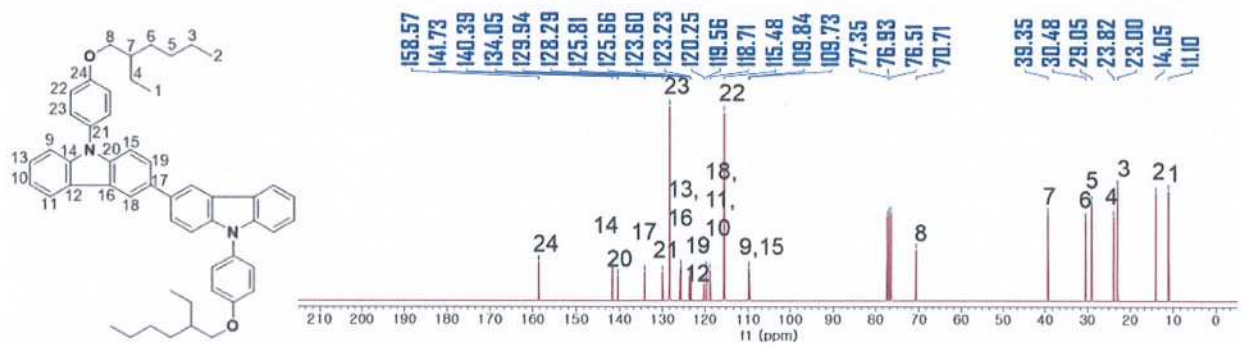


Fig. 26. Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3yl] (II-3) <sup>13</sup>C spectrum 분석을 통한 합성 확인



Fig. 27. 완성된 화합물 I-1, I-2



Fig. 28. 완성된 화합물 II-1, II-2, II-3

### 3. 정공수송물질 분석을 위한 교육과 완성된 화합물의 특성분석

#### 3-1 대구가톨릭대학교에서 데이터 분석을 위한 기기 사용법 학습

- Dark current, Dark impedance, Illumination impedance, Current-Voltage, OCVD 데이터 분석 및 해석 방법 학습
- 실험전 안전교육 및 주의사항 숙지

4. 정공수송물질의 분광학적 특성 분석

4-1 자외선, 가시광선 분광(UV-visible spectroscopy)을 이용하여 분자의 전자구조적 성질 분석

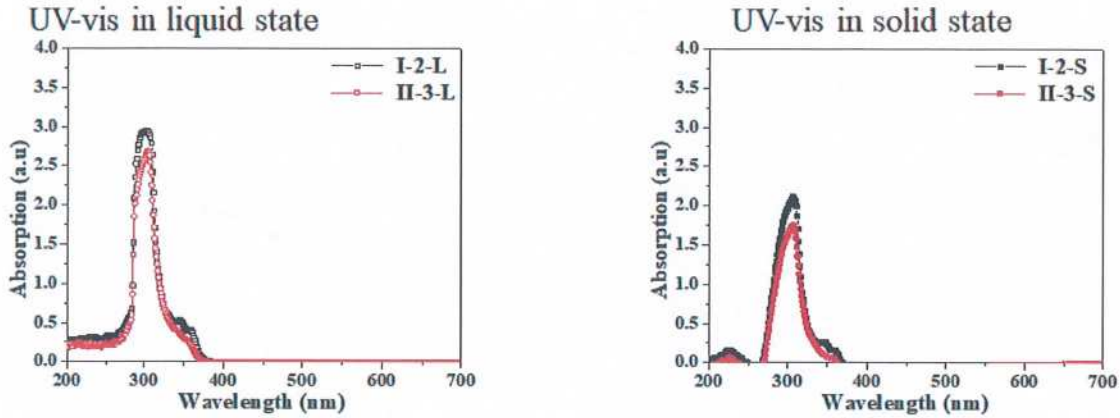


Fig. 29. 화합물 별 액체상태(왼쪽)과 고체상태(오른쪽)의 UV-visible spectroscopy 데이터

4-2 광루미네선스(Photoluminescence spectroscopy)를 이용하여 물질의 결정구조와 불순물 농도 측정

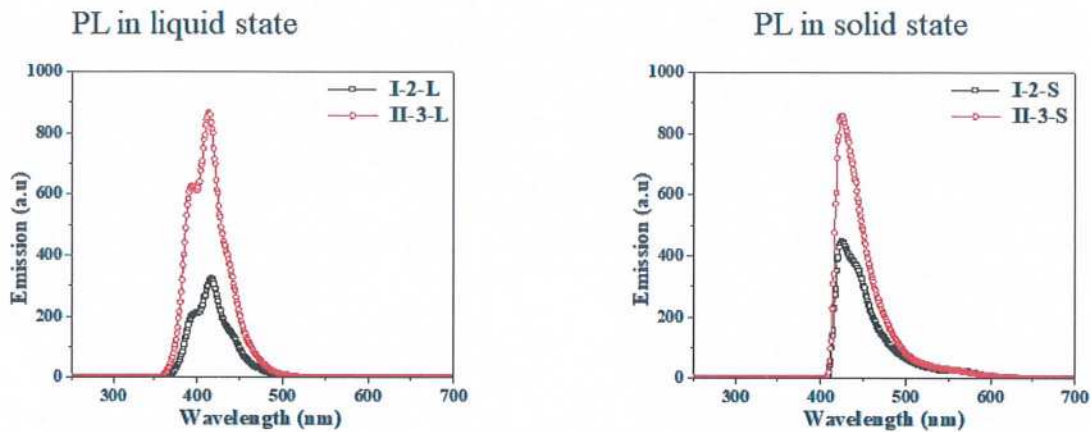


Fig. 30. 화합물 별 액체상태(왼쪽)과 고체상태(오른쪽)의 Photoluminescence spectroscopy 데이터

4-3 UV-PL 데이터 분석

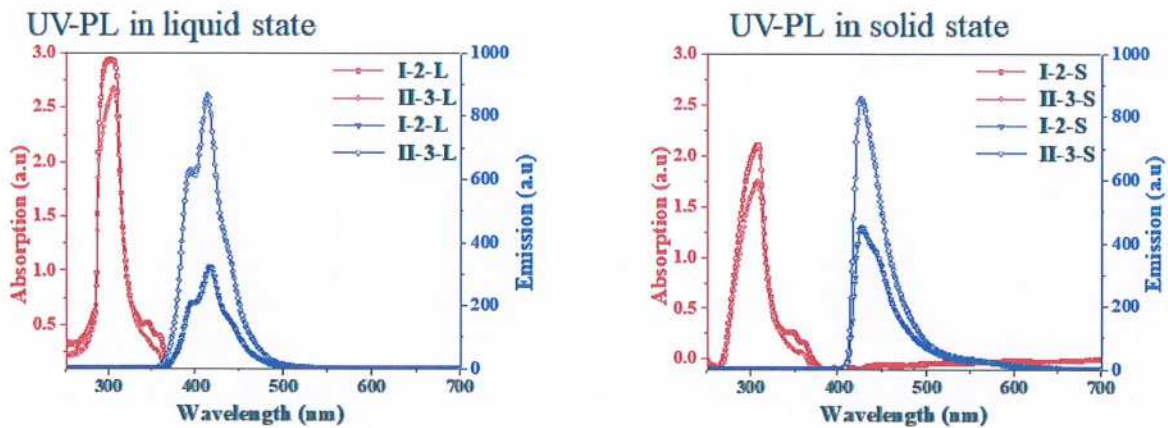


Fig. 31. 화합물 별 액체상태(왼쪽)과 고체상태(오른쪽)의 UV-PL 오버랩 그래프

### AC-2 measurement

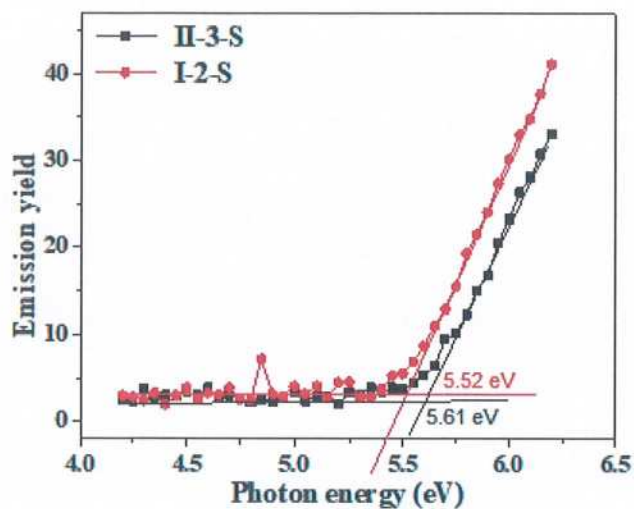


Fig. 32. 화합물 별 HOMO level 측정 그래프

$$E_{gap} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)} (eV)$$

$$h (\text{Plank's constant}) = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$$

$$c (\text{Light velocity}) = 2.999 \times 10^8 m/s$$

$$1 eV = 1.602 \times 10^{-19} J$$

	HTM	$\lambda_{max, UV}$ (nm)	$\lambda_{max, PL}$ (nm)	Intersession (nm)	Band gap (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Liquid	I-2	301	416	368	3.37	5.52	2.15
	II-3	305	412	363	3.42	5.61	2.19
Solid	I-2	306	425	408	3.04	5.52	2.48
	II-3	306	425	406	3.05	5.61	2.56

여기서

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{gap}$$

## 5. 정공수송물질을 이용한 고체염료감응형 태양전지 제작 및 분석

## 5-1 실험전 고체염료감응형 태양전지 제작을 위한 제작 순서도 작성

## (1) Working electrode 제조

구분	소재		함량	공정	비고
	소재명	제조사			
① Cleaning	Soap	Non	60mL /20cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 각 세정액을 이용하여 초음파 세정기를 통한 20 min 세척</li> <li>• 70°C, 30min dry</li> </ul>	
	Acetone	Samchun Chemical			
	Distilled Water	OCI company			
	Ethyl Alcohol	Samchun Chemical			
② TPA 처리	Titanium diisopropoxide - bis(acetyl acetone)	Sigma-Aldrich	2mL /20cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0.3M solution 제조한 뒤 스프인코팅 (TPA: 0.21ml, ethanol: 1.79ml)</li> <li>• 용매로 ethanol 사용</li> <li>• Hot plate에서 150°C, 2min Dry</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1회 사용량 제조 후 1회 사용(후드필수)</li> <li>• 1step: 500rpm, 5s</li> <li>• 2step: 3000rpm, 30s</li> <li>• 3step: 500rpm, 5s</li> </ul>
③ TiO <sub>2</sub> Coating	TiO <sub>2</sub> paste (Ti-Nanoxide T/SP)	Solaronix	0.01g /1cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1st Doctor Blade Coating</li> <li>• 70°C, 30min Dry</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• paste coating시 Blade의 기울기,</li> <li>• 굽는 속도 일정 필요</li> <li>• 면적: 5x5mm<sup>2</sup></li> </ul>
④ Scatter Coating	TiO <sub>2</sub> paste (Ti-Nanoxide R/SP)	Solaronix	0.01g /3cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1st Doctor Blade Coating</li> <li>• 70°C, 30min Dry</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• paste coating시 Blade의 기울기,</li> <li>• 굽는 속도 일정 필요</li> <li>• 면적: 5x5mm<sup>2</sup></li> </ul>
⑤ Annealing	-	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500°C, 1hour (5°C/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ts 6hr</li> <li>• Tm 1hr</li> </ul>
⑥ TiCl <sub>4</sub> 처리	TiCl <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	100ml /20cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 증류수: 100ml, TiCl<sub>4</sub>: 0.445ml</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cell 이 충분히 잠길 정도로 진행해야 됨</li> </ul>

				<ul style="list-style-type: none"> <li>• 40mM 수용액, 70°C, 30분처리</li> <li>• Rinsing → Distilled Water, Ethyl Alcohol</li> <li>• 70°C, 15min Dry</li> </ul>	(약 100ml)
⑦ Annealing	-	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500°C, 1hour (5°C/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ts 6hr</li> <li>• Tm 1hr</li> </ul>
⑧ 염료 흡착	N719	Solaronix	10mL /5cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0.5mM 제조</li> <li>• 0.2971g N719 + ethanol 394.46g = 0.5L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 염료가 잘 녹지 않기 때문에 전날부터 교반하여 잘 녹았는지 확인하여 사용할 것</li> <li>• 12hr 염료흡착</li> <li>• cell이 충분히 잠길 정도로 진행해야 함</li> </ul>

## (2) Counter electrode 제조

구분	소재		함량	공정	비고
	소재명	제조사			
①Drilling	DREMEL WORK STATION 300	DREMEL	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Drill tip이 회전하면서 열을 발생하므로 구멍 뚫을 부분에 물을 뿌린 후 drilling 함</li> <li>• 천천히 여러 번에 걸쳐서 뚫기</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 전해질 주입구가 일정 크기 이상이어야 함</li> </ul>
②Cleaning	Soap	Non	60mL /15cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 각 세정제를 이용하여 초음파 세정기에서 20min 세척</li> <li>• 70°C, 30min Dry</li> </ul>	
	Acetone	Samchun Chemical			
	Ethyl Alcohol	Samchun Chemical			
	Distilled Water	OCI company			
③Pt 코팅	Platinum paste PT-1	Dyesol-Timo	10mL /15cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1st Doctor Blade Coating</li> <li>• 70°C, 30min Dry</li> </ul>	
④Annealing	-	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 450°C, 30min (10°C/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ts 4hr 30min</li> <li>• Tm 30min</li> </ul>

### (3) Working & Counter electrode 조립

구분	소재		합량	공정	비고
	소재명	제조사			
① 접합	SX1170-60	Solaronix	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• sealant (25<math>\mu</math>m)를 이용해 두 전극 접합</li> <li>• 120°C, 10min 열처리</li> <li>• 상대 electrode에 맞닿지 않게 주의할 것</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 두께를 최소로 만들기 위해서 클립을 2개로 꽂아 고정시켜준다.</li> <li>• Ts 10min Tm 2min</li> </ul>
② 그리드전극 형성	합금	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2mm 두께로 한쪽 방향으로 한 번에 형성할 것</li> <li>• 상대 electrode에 전극이 맞닿지 않게 주의 할 것.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 연습 cell 에 일정 양, 두께를 맞추기 위해 연습 후 진행</li> </ul>
③ HTM, Dopant 주입	Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl], or Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenol)-cabazole-3-yl] +MPII(1M), TBP(0.2M), LITFSI(0.066M)	Daegu university	0.2mL /1cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl]분자량 565.6g/mol or</li> <li>• Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenol)-cabazole-3-yl]분자량 740.7g/mol을 Chloroform 1ml에 10mg씩 50mg을 녹인 후 교반</li> <li>• Dopant 제조 (Chloroform:1ml, MPII:0.2521g, TBP: 0.0270g, LiTFSI: 0.019g) Chloroform 1ml에 MPII 1.0M, 각각 TBP 0.2M을 넣고 LITFSI를 0.066M을 넣어 교반</li> <li>• HTM solution과 Dopant 용액을 부피비 3:1로 섞은 후 교반</li> <li>• 주입 후 50°C, 1hr 진공건조</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MPII는 스포이드를 사용하여 주입</li> <li>• 사용 전 HTM을 시린지 필터와 주사기를 이용하여 여과시켜 사용한다.</li> <li>• 주입 시 마이크로 피펫을 사용하여 용액을 주입한다.</li> <li>• 4회 주입 1회 4<math>\mu</math>l 2회 3<math>\mu</math>l 3회 2<math>\mu</math>l 4회 1<math>\mu</math>l</li> </ul>
④ 전해질 주입 구 밀봉	테이프	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 주입구를 테이프로 밀봉함.</li> </ul>	



5-2 Dopant, Monomer 종류에 따른 고체염료감응형 태양전지 제작

- Formulation 작성

**Formulation:**

Material	Solvents	Note
Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] (556.6g/mol), 0.09M, (0.015g) or Bis[N-(2-ethylhexyloxy)phenol]-cabazole-3-yl] (740.7g/mol), 0.07M, (0.015g)	Chloroform 0.3 mL	HTM solution: Dopant solution=3:1 (v:v)  M_PII : 0.25M TBP : 0.05M LiTFSI : 0.0165M M_II-2 : 0.067M M_III-3 : 0.05M
M_PII 1M (0.1261 g)	Chloroform 0.5 mL	
TBP 0.2M (0.0136 g)		
LiTFSI 0.066M (0.0095g)		

5-3 실험 데이터 분석

◎ 측정 순서

- Dark current (DC) → dark impedance (DI) → current-voltage (IV) → illumination impedance(II)  
→ open-circuit voltage decay (OCVD) 순으로 측정

◎ 측정시 주의 사항

- Dark current, Dark impedance 측정 시 암막 설치 할 것
- OCVD 측정 시 interval time을 0.2s로 수정
- OCVD 측정 시 6초간 빛을 쬐어준 후 100초 후 실험 종료할 것

◎ 측정 결과

- Experiment 1\_Bis[N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] or Bis[N-(2-ethylhexyloxy)phenol]-cabazole-3-yl] + MPII + TBP

○ 조건

Absorption: 20hr	No.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2	1(21.5)	0.803	0.56	47.4	0.2123
	2(24.3)	0.964	0.60	79.4	0.4610
	3(21.2)	0.724	0.59	78.9	0.3397
	4(24.2)	1.097	0.61	83.7	0.5586
	5(21.0)	0.882	0.62	86.5	0.4699
	Average	0.894	0.60	75.2	0.4083
II-3	1(23.5)	0.636	0.61	51.1	0.1993
	2(23.4)	1.031	0.60	51.6	0.3210
	3(24.1)	0.707	0.61	52.5	0.2271
	4(24.5)	0.549	0.60	58.6	0.1932
	5(23.9)	0.424	0.61	51.5	0.1332
	6(24.1)	0.781	0.61	58.5	0.2806
	Average	0.688	0.61	54.0	0.2257

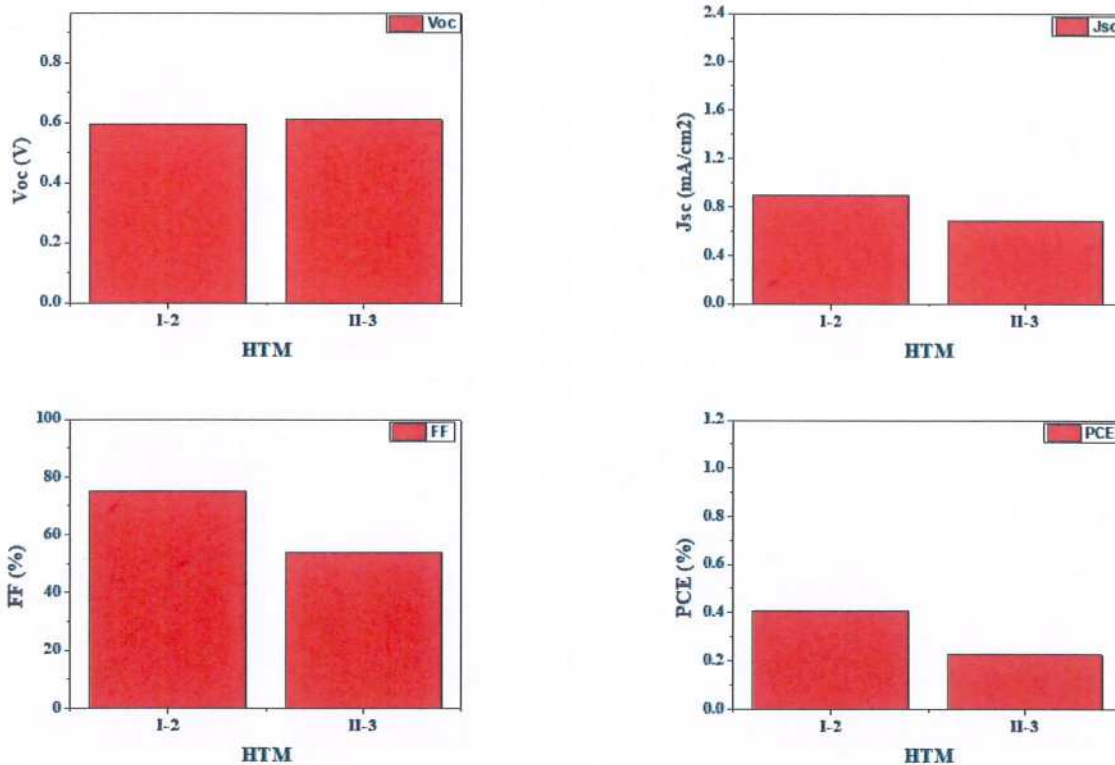


Fig. 34. (실험 1) 완성된 Device 효율 비교그래프

## <I-V curve>

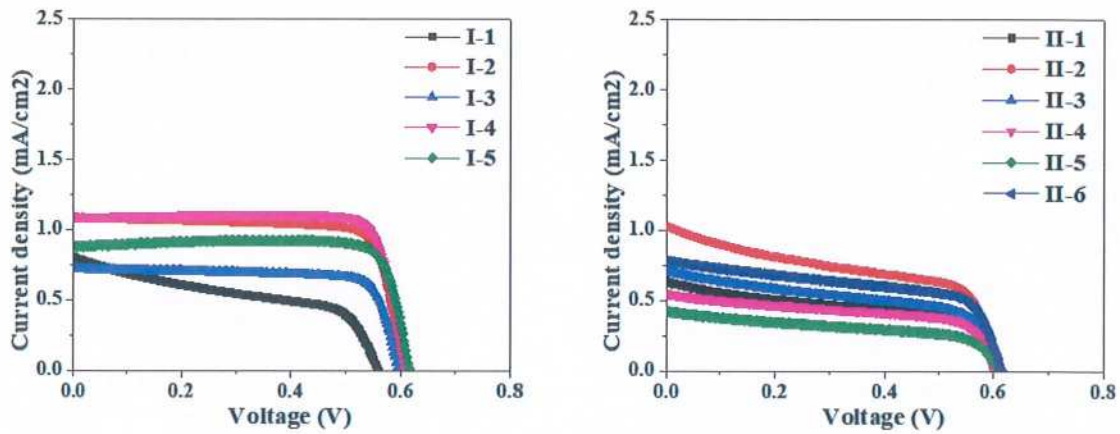


Fig. 35. (실험 1) Current-Voltage 그래프

## <Dark Current>

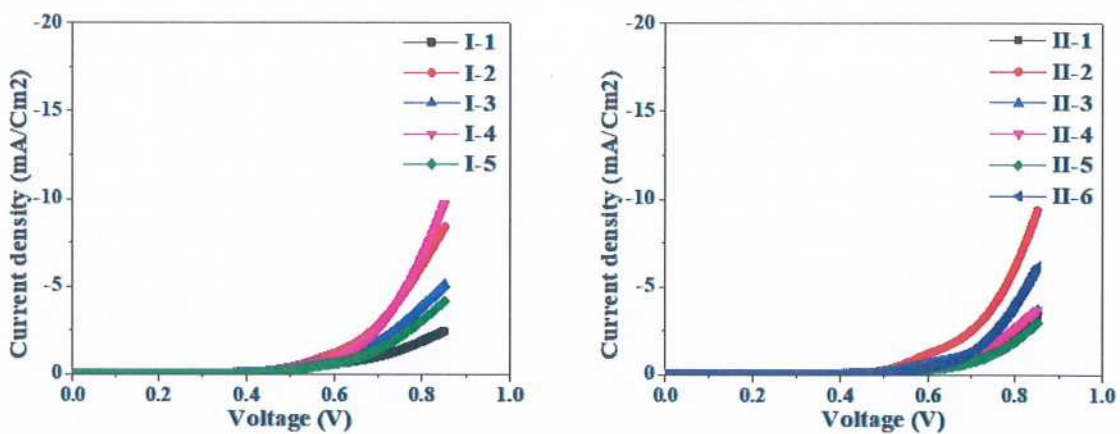


Fig. 36. (실험 1) Dark Current 그래프

## <Dark Impedance>

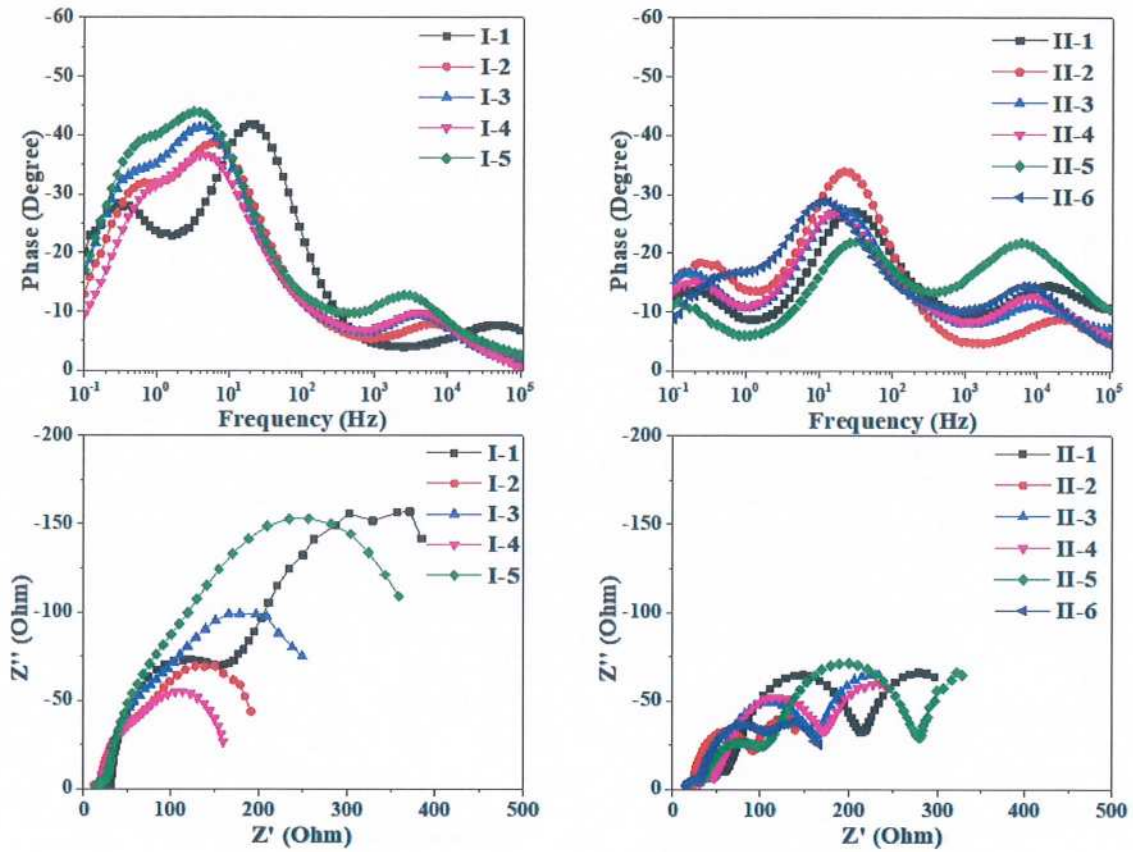


Fig. 37. (실험 1) Dark Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	18.9881	8.38
I-2	5.58259	28.51
I-3	3.93493	40.45
I-4	4.6869	33.96
I-5	3.3036	48.18

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	26.9389	5.91
II-2	22.6168	7.04
II-3	18.9881	8.38
II-4	15.9416	9.98
II-5	32.087	4.96
II-6	11.2365	14.16

## <Illumination Impedance>

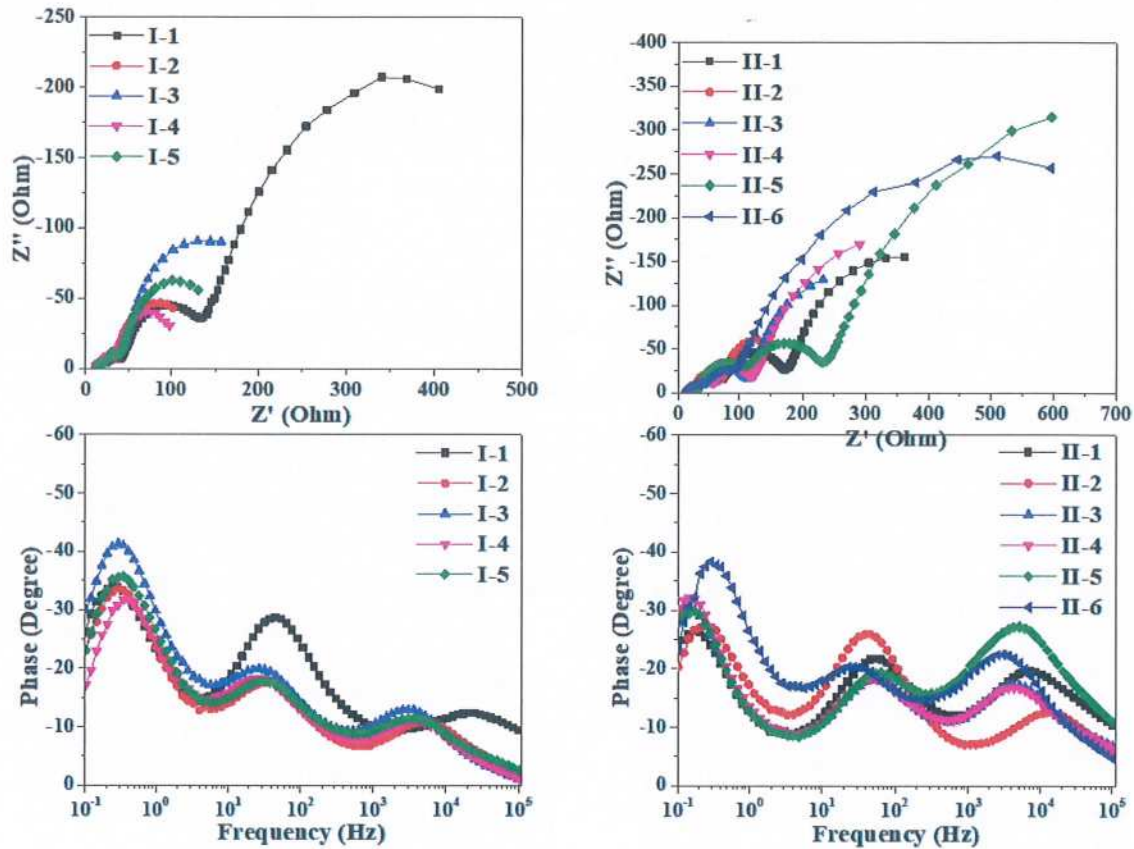


Fig. 38. (실험 1) Illumination Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	45.52268	3.50
I-2	32.087	4.96
I-3	26.93889	5.91
I-4	22.61676	7.04
I-5	32.087	4.96

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	54.2222	2.94
II-2	45.5227	3.50
II-3	54.2222	2.94
II-4	54.2222	2.94
II-5	64.5842	2.46
II-6	26.9389	5.91

## <OCVD>

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

e (elementary electric charge) =  $1.602176 \times 10^{-19}$

k (Boltzmann constant) =  $1.38065 \times 10^{-23}$  J/K

T (Kelvin Temperature) = 298 K

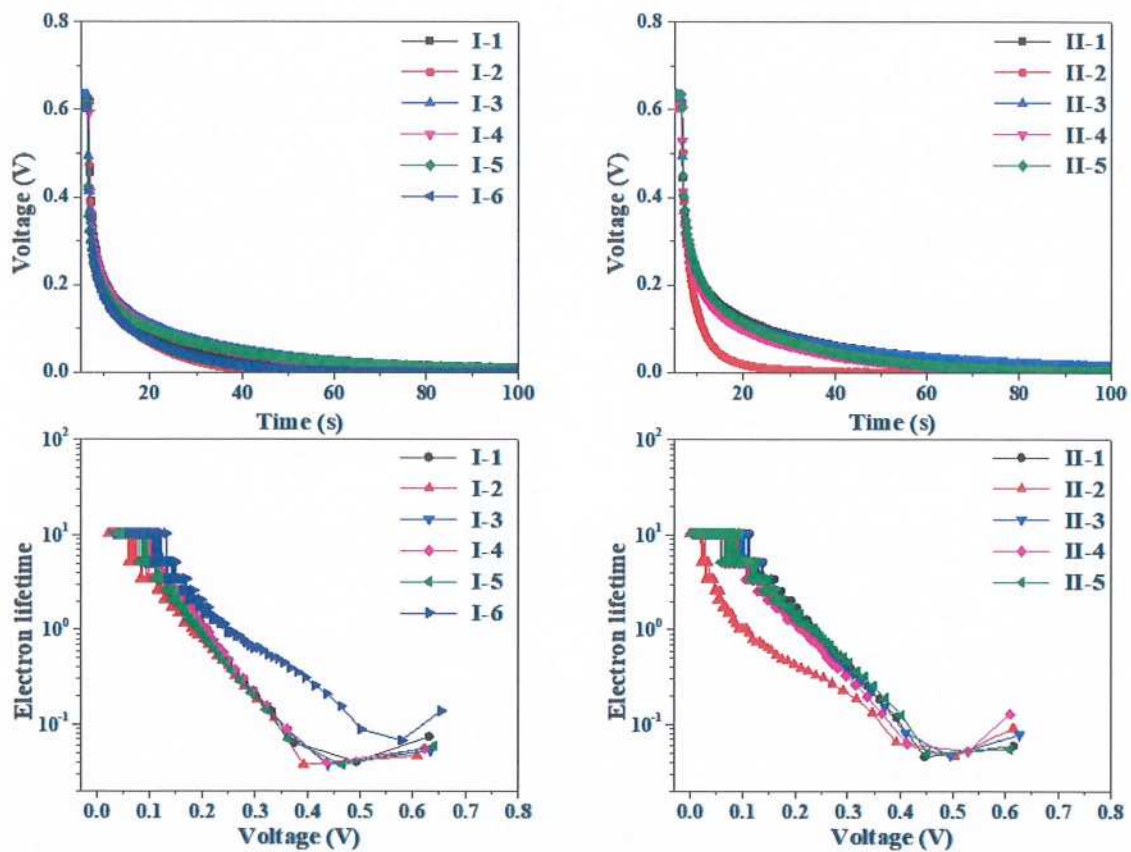


Fig. 39. (실험 1) OCVD 그래프

- Experiment 2\_Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] or Bis[N-(2-ethylhexyloxy)phenol]-cabazole-3-yl] + MPII + TBP + LITFSI

○ 조건

Absorption: 20hr	No.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2	1(22.6)	1.169	0.55	63.0	0.4036
	2(24.2)	1.285	0.56	59.4	0.4259
	3(23.6)	1.188	0.55	75.3	0.4882
	4(21.1)	1.075	0.55	56.7	0.5670
	5(23.0)	1.185	0.55	69.0	0.4513
	6(22.2)	1.058	0.54	63.5	0.3640
	Average	1.160	0.55	64.5	0.4500
II-3	1(23.3)	1.493	0.56	48.7	0.4103
	2(22.5)	1.941	0.57	87.9	0.9656
	3(23.1)	1.703	0.57	88.2	0.8619
	4(22.9)	1.338	0.56	65.4	0.4914
	5(24.3)	1.308	0.57	57.1	0.4274
	6(23.3)	1.172	0.55	49.7	0.4972
	Average	1.493	0.56	66.2	0.6090

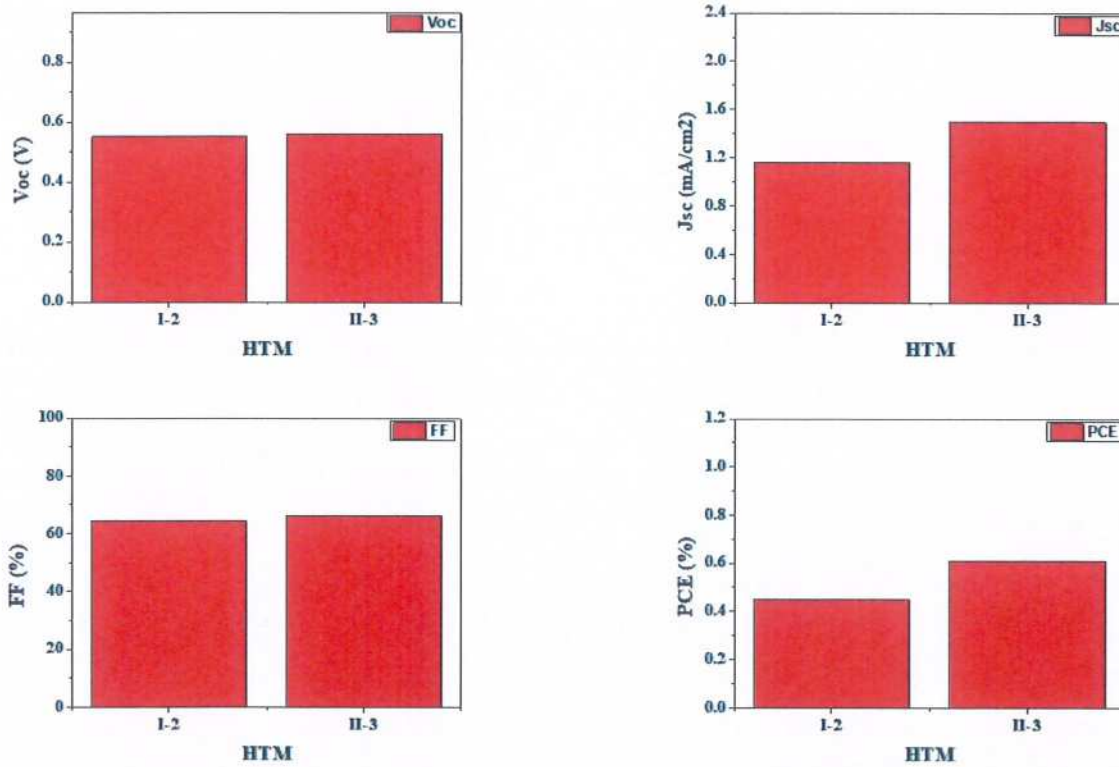


Fig. 40. (실험 2) 완성된 Device 효율 비교그래프

## <I-V curve>

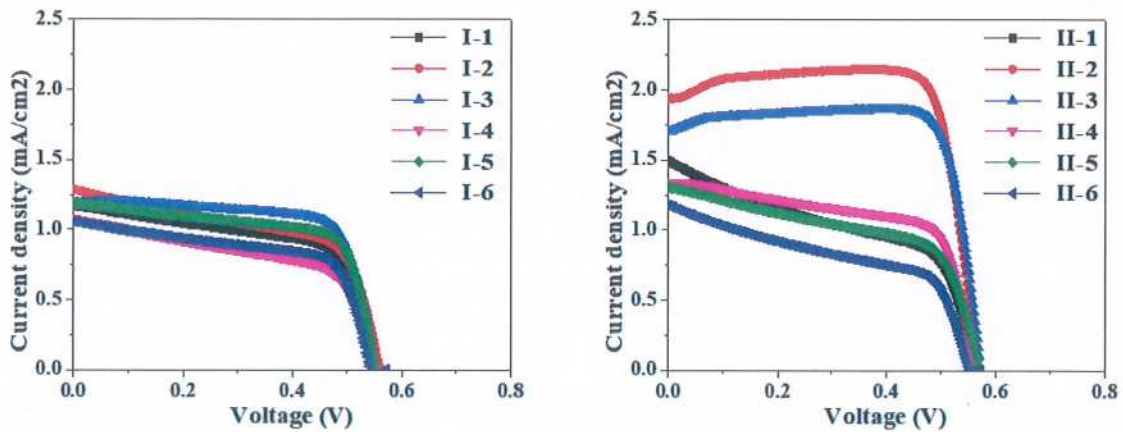


Fig. 41. (실험 2) Current-Voltage 그래프

## <Dark Current>

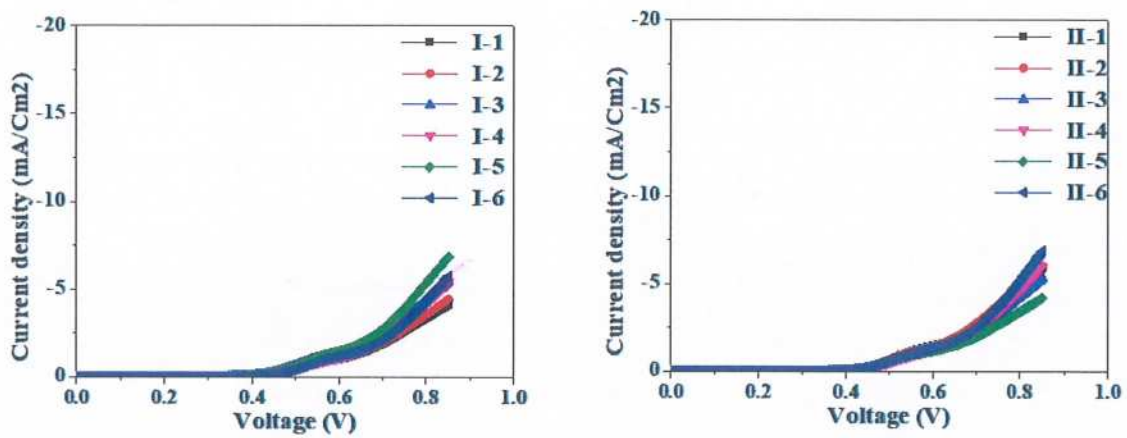


Fig. 42. (실험 2) Dark Current 그래프



## <Dark Impedance>

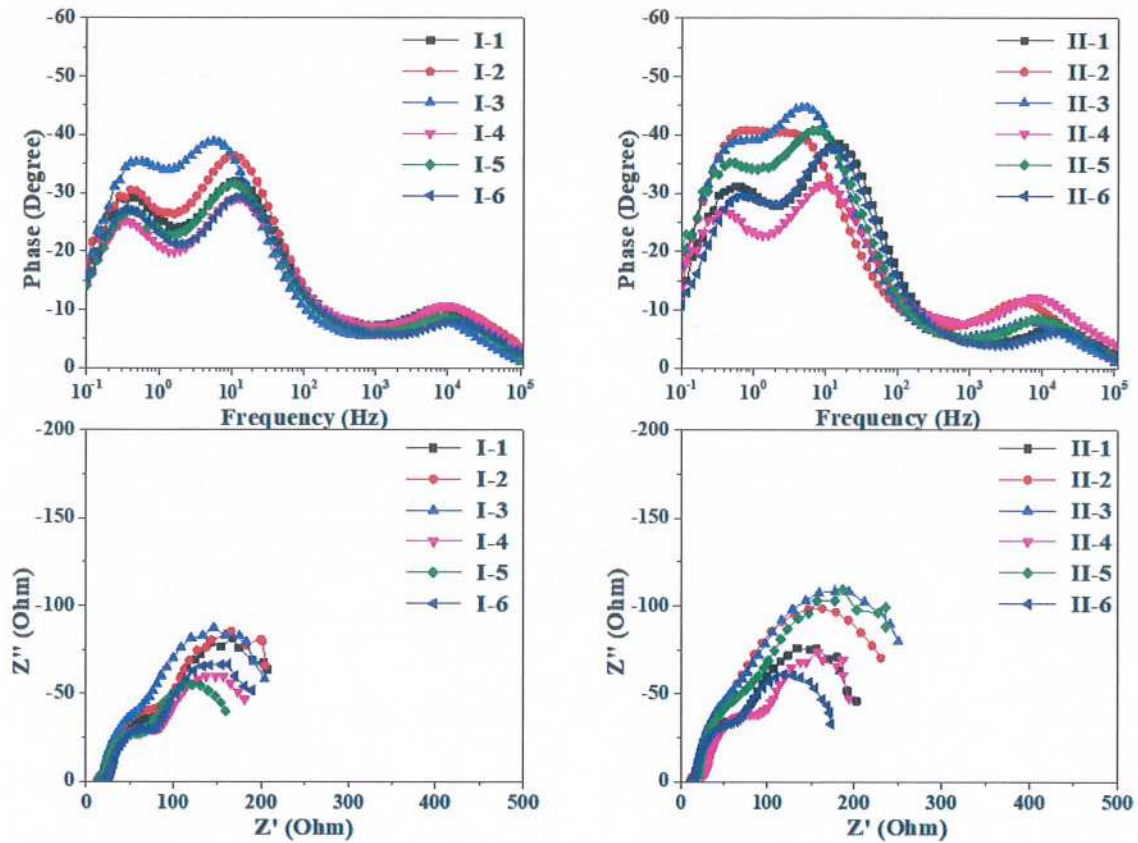


Fig. 43. (실험 2) Dark Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	11.2365	14.16
I-2	11.2365	14.16
I-3	5.58259	28.51
I-4	13.3839	11.89
I-5	11.2365	14.16
I-6	13.3839	11.89

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	15.9416	9.98
II-2	0.81544	195.18
II-3	5.58259	28.51
II-4	9.43373	16.87
II-5	6.64944	23.94
II-6	11.2365	14.16

## <Illumination Impedance>

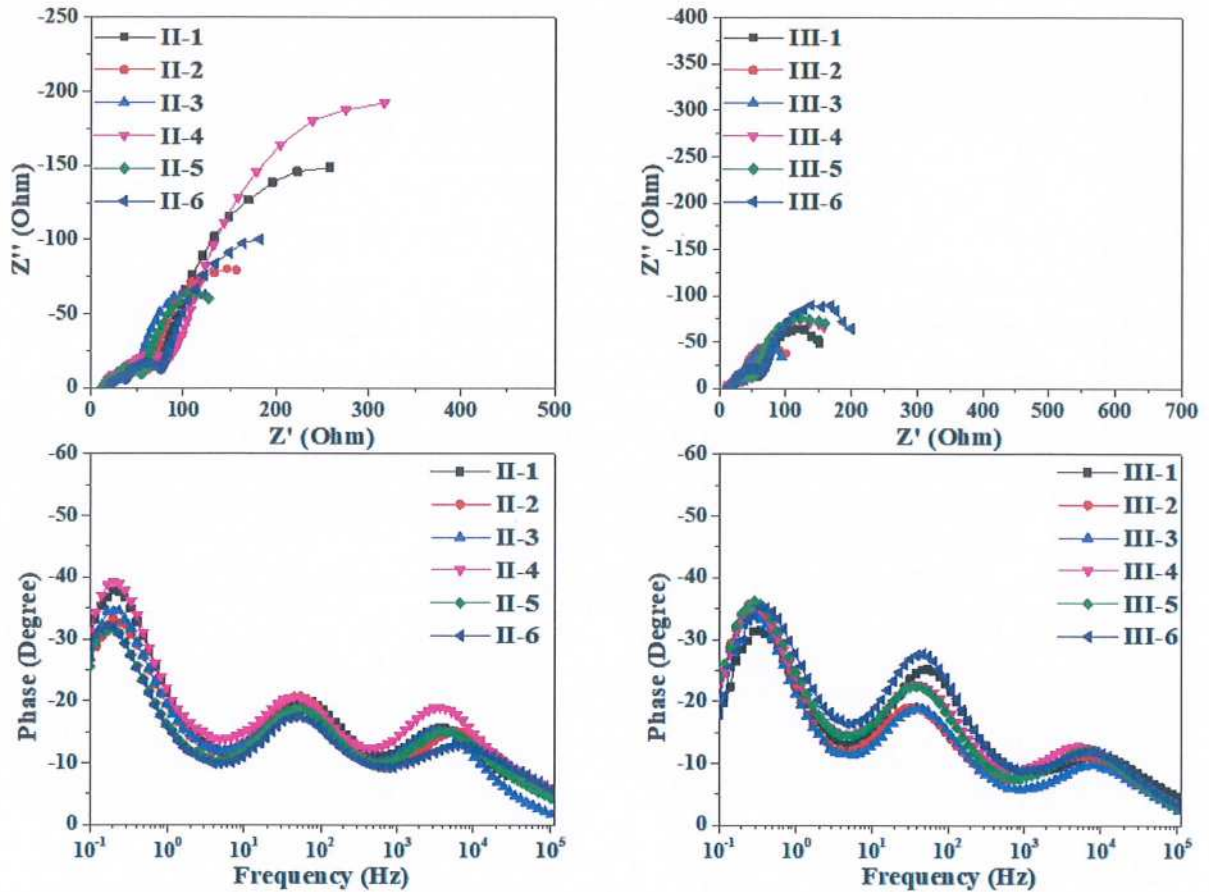


Fig. 44. (실험 2) Illumination Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	64.5842	2.46
I-2	54.2222	2.94
I-3	45.5227	3.50
I-4	45.5227	3.50
I-5	54.2222	2.94
I-6	45.5227	3.50

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	54.2222	2.94
II-2	32.087	4.96
II-3	38.2189	4.16
II-4	38.2189	4.16
II-5	38.2189	4.16
II-6	45.5227	3.50

## <OCVD>

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

e (elementary electric charge) =  $1.602176 \times 10^{-19}$

k (Boltzmann constant) =  $1.38065 \times 10^{-23}$  J/K

T (Kelvin Temperature) = 298 K

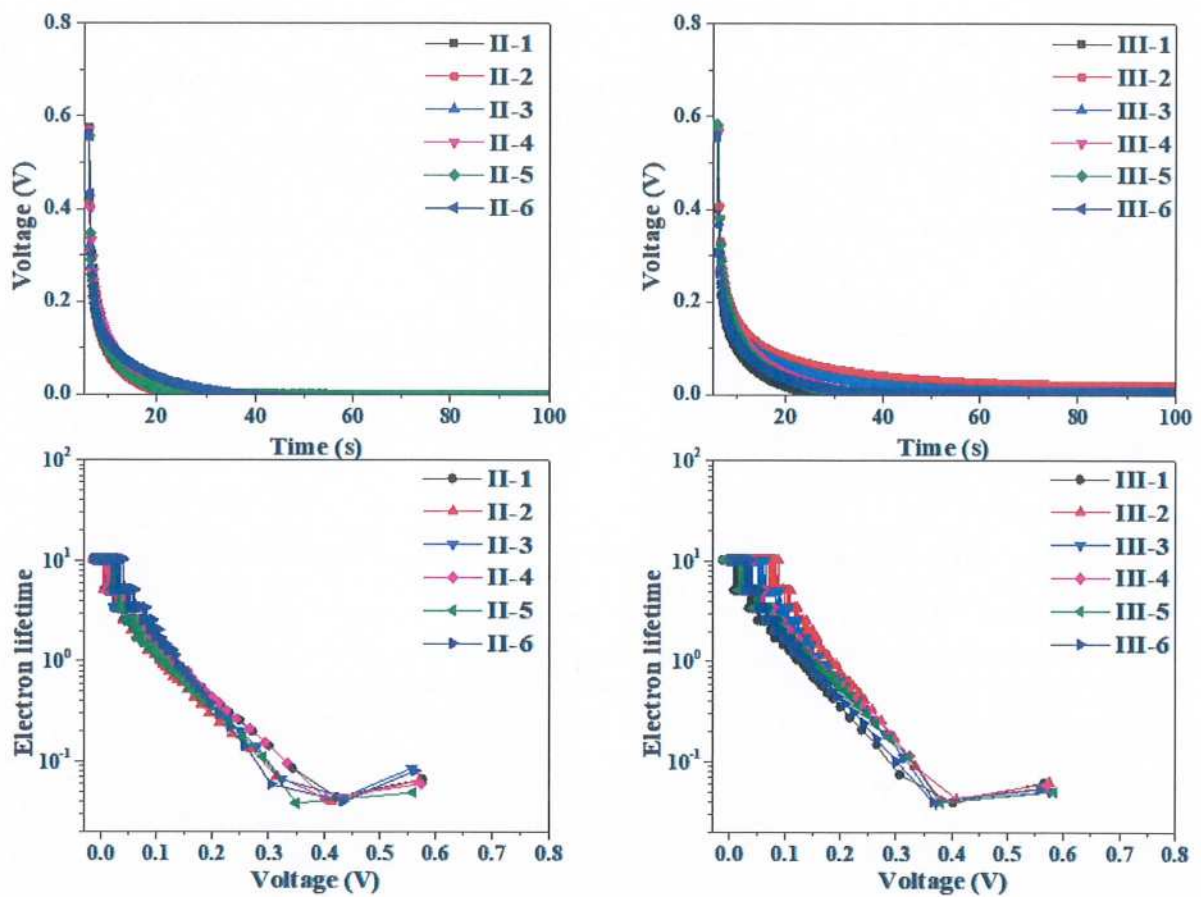


Fig. 45. (실험 2) OCVD 그래프

- Experiment 3\_Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] or Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenol)-cabazole-3-yl] + MPII + TBP

○ 조건

Absorption:	20hr	No.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2		1(24.4)	2.231	0.63	84.0	1.172
		2(24.4)	2.473	0.63	79.4	1.224
		3(23.5)	1.338	0.64	89.0	0.7626
		4(24.8)	2.142	0.62	85.1	1.124
		5(22.4)	1.489	0.60	87.0	0.7801
		6(21.4)	1.644	0.61	85.8	0.8580
		Average	1.886	0.62	85.1	0.9868
II-3		1(22.3)	2.156	0.62	83.9	1.125
		2(23.6)	2.108	0.61	84.6	1.095
		3(22.6)	2.139	0.63	85.8	1.152
		4(25.4)	1.121	0.61	89.2	0.6059
		5(24.1)	1.579	0.64	78.9	0.7888
		Average	1.821	0.62	84.5	0.9533

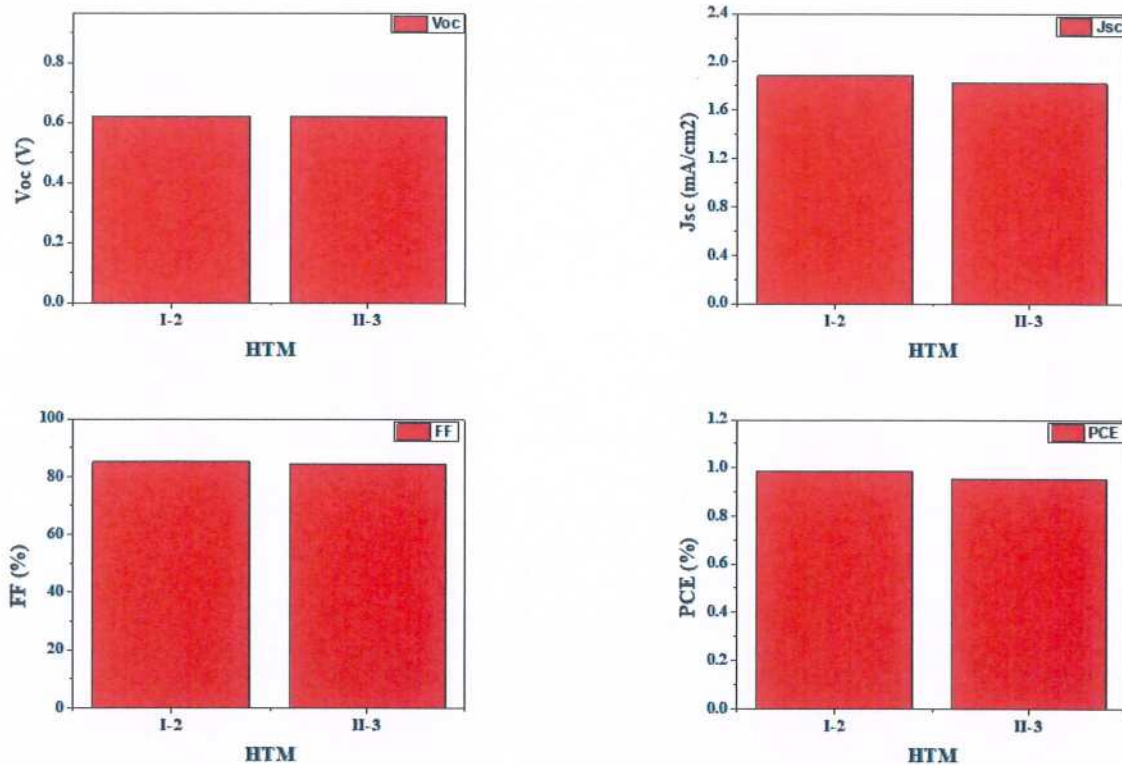


Fig. 46. (실험 3) 완성된 Device 효율 비교그래프

## <I-V curve>

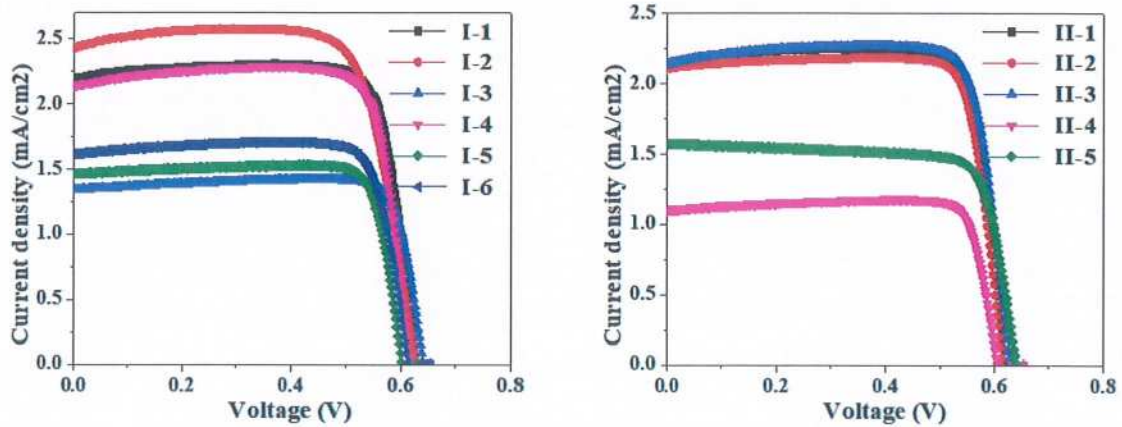


Fig. 47. (실험 3) Current-Voltage 그래프

## <Dark Current>

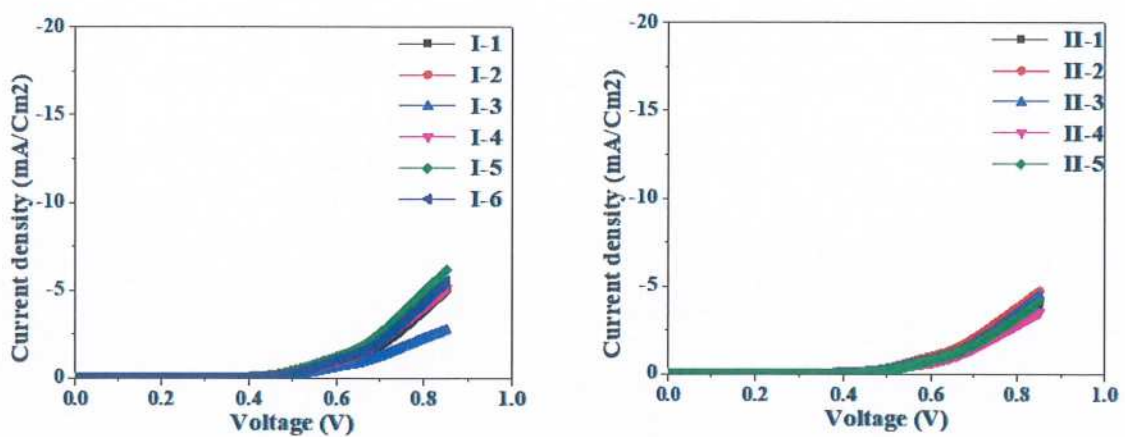


Fig. 48. (실험 3) Dark Current 그래프

## <Dark Impedance>

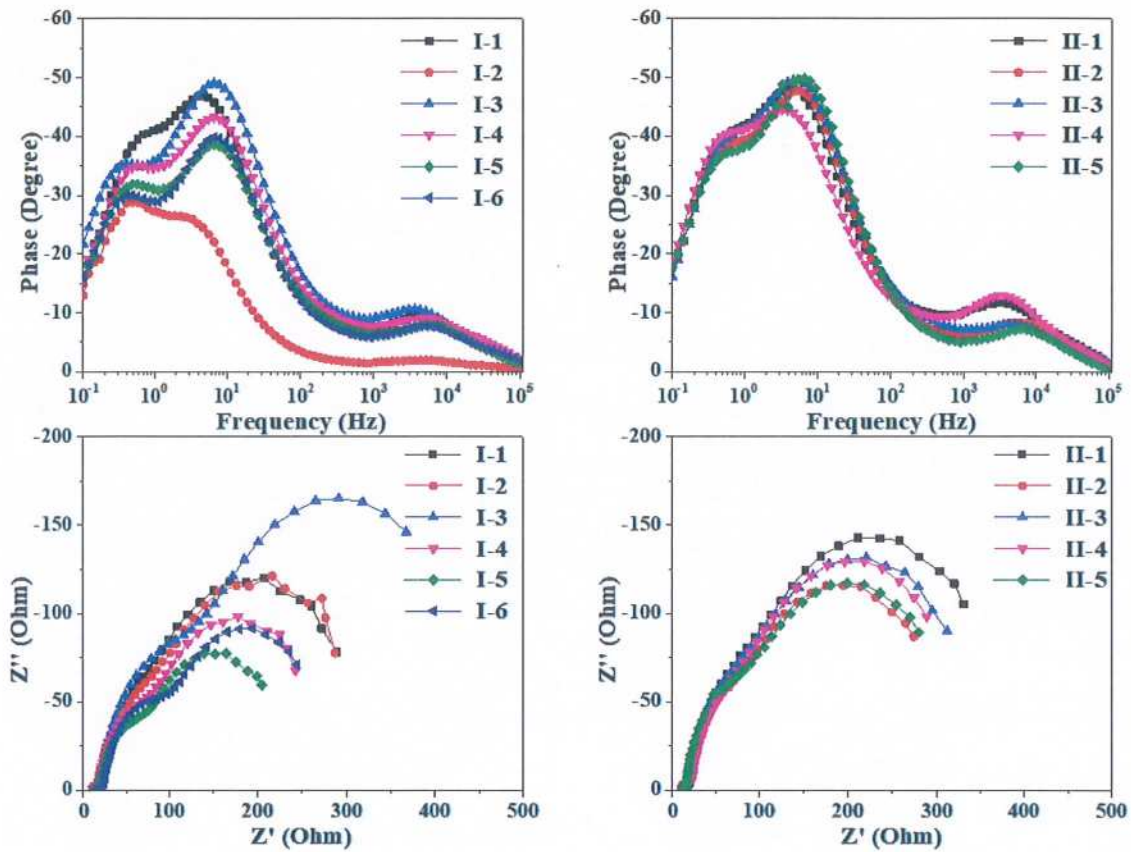


Fig. 49. (실험 3) Dark Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	4.6869	33.96
I-2	0.48255	329.82
I-3	0.48255	329.82
I-4	0.68461	232.48
I-5	0.57477	276.90
I-6	0.48255	329.82

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	3.93493	40.45
II-2	5.58259	28.51
II-3	5.58259	28.51
II-4	3.3036	48.18
II-5	6.64944	23.94

## <Illumination Impedance>

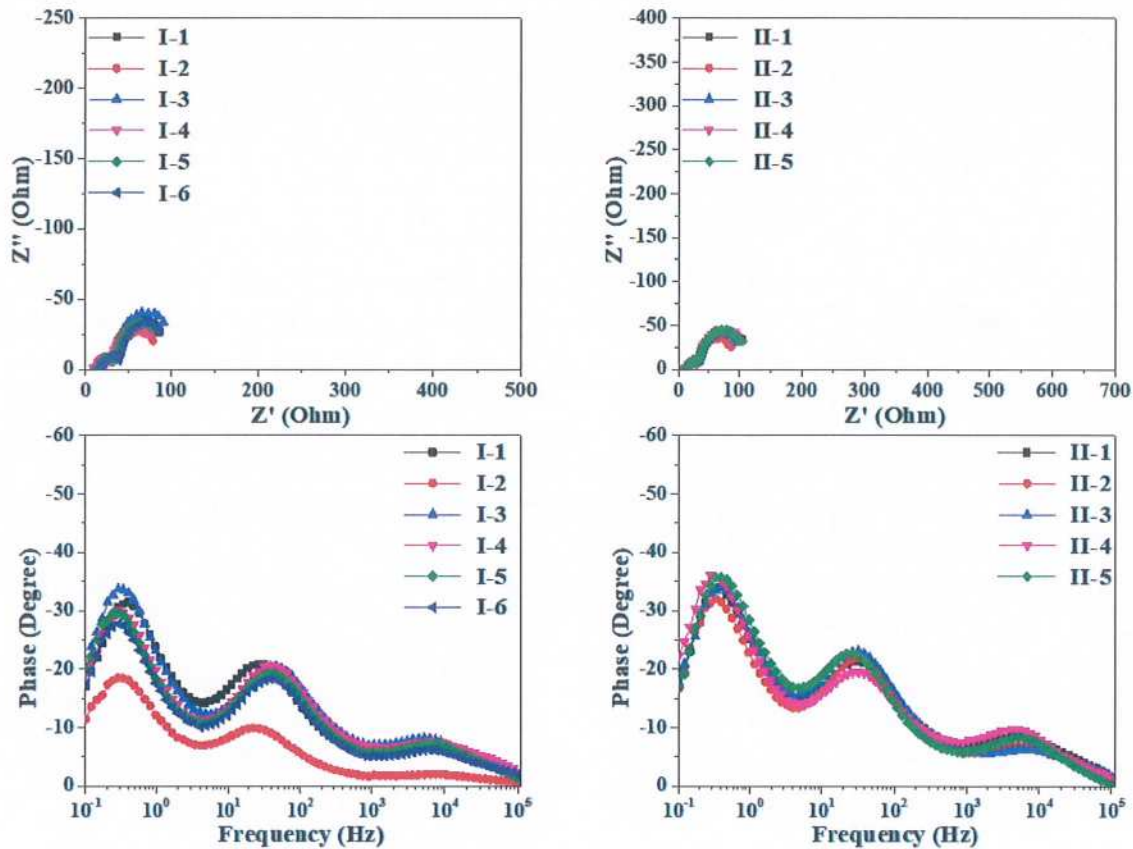


Fig. 50. (실험 3) Illumination Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	26.93889	5.91
I-2	18.98808	8.38
I-3	45.52268	3.50
I-4	38.21893	4.16
I-5	38.21893	4.16
I-6	38.21893	4.16

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	32.087	4.96
II-2	32.087	4.96
II-3	32.087	4.96
II-4	32.087	4.96
II-5	26.93889	5.91

## <OCVD>

$$\tau_n = - \frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

e (elementary electric charge) =  $1.602176 \times 10^{-19}$

k (Boltzmann constant) =  $1.38065 \times 10^{-23}$  J/K

T (Kelvin Temperature) = 298 K

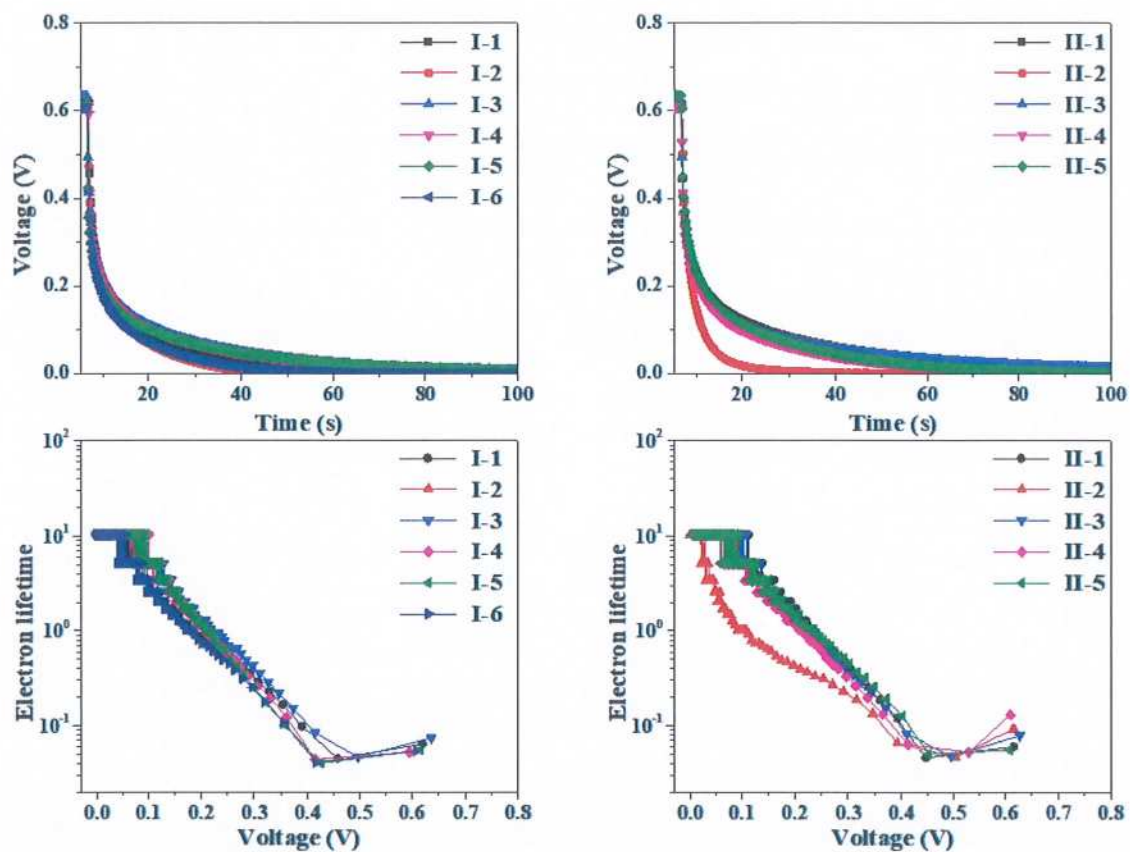


Fig. 51. (실험 3) OCVD 그래프



- Experiment 4\_Bis[-N-(ethylhexyl)-cabazole-3-yl] or Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenol)-cabazole-3-yl] + MPII + TBP + LITFSI

○ 조건

Absorption: 20hr	No.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2	1(21.7)	0.967	0.54	67.9	0.3534
	2(21.4)	4.904	0.59	79.6	2.296
	3(22.6)	4.112	0.58	79.8	1.897
	4(22.8)	3.299	0.57	80.0	1.494
	5(19.4)	2.406	0.56	68.7	0.9277
	6(22.3)	3.303	0.58	79.9	1.520
	Average	3.1542	0.57	76.0	1.4147
II-3	1(25.1)	1.936	0.56	72.2	0.7769
	2(23.2)	1.166	0.56	67.7	0.4403
	3(22.3)	1.735	0.53	64.6	0.5959
	4(20.3)	6.551	0.55	70.2	2.538
	5(21.3)	1.416	0.06	25.7	0.0211
	Average	2.847	0.55	68.7	1.0878

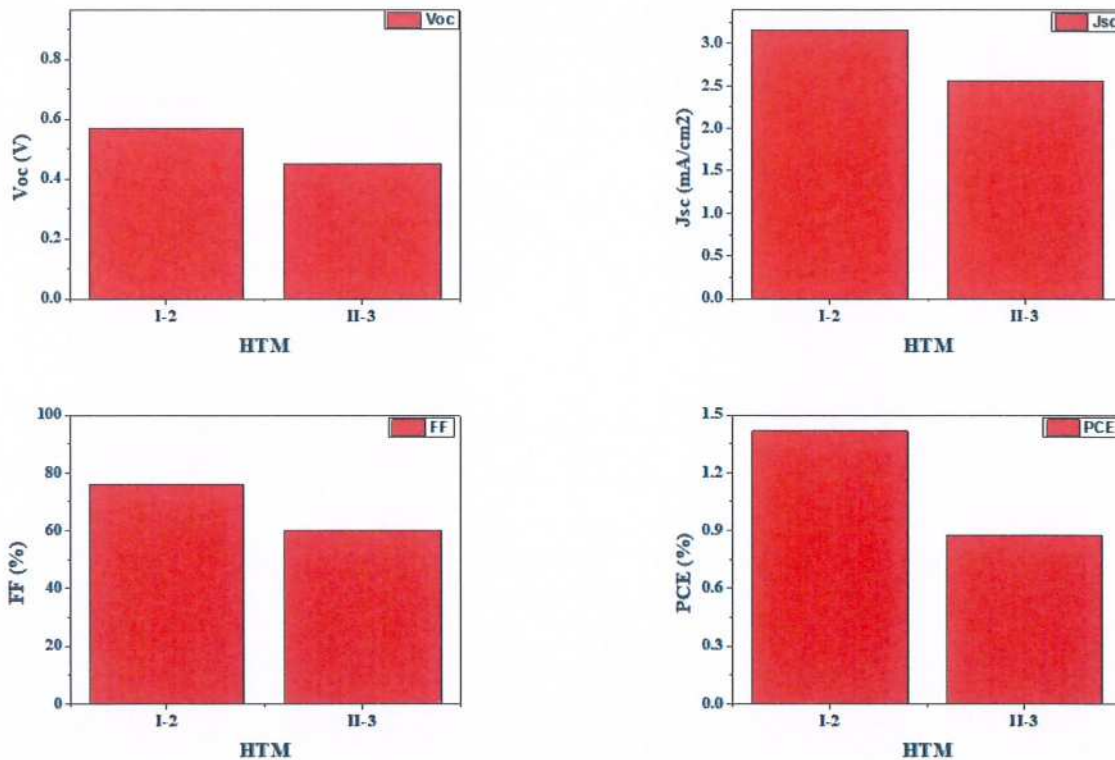


Fig. 52. (실험 4) 완성된 Device 효율 비교그래프

## <I-V curve>

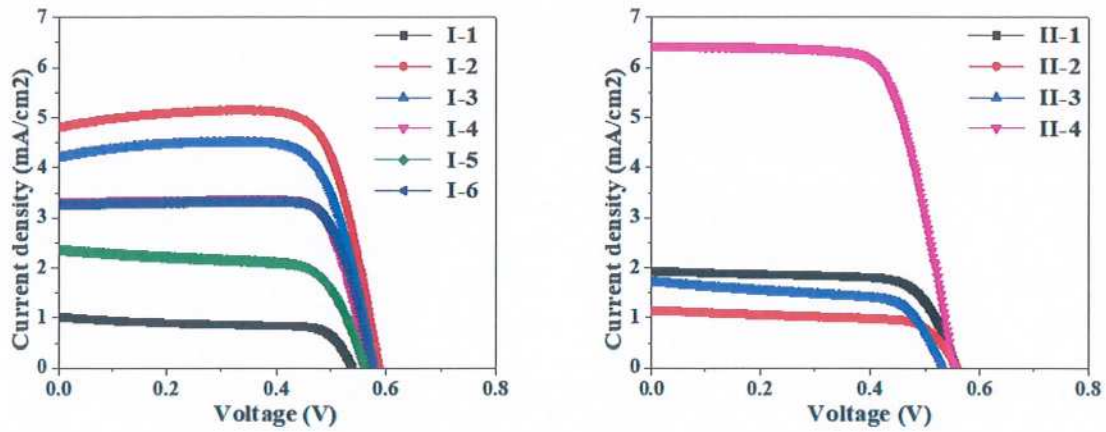


Fig. 53. (실험 4) Current-Voltage 그래프

## <Dark Current>

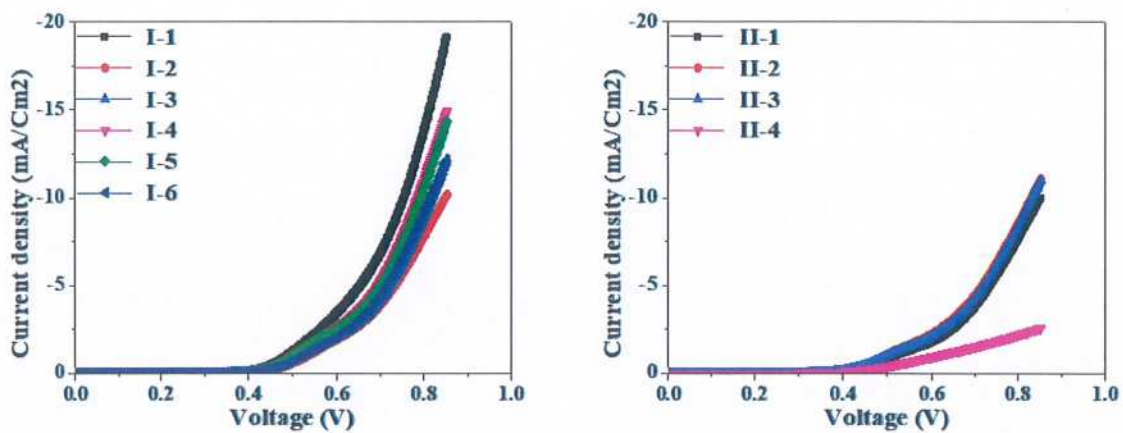


Fig. 54. (실험 4) Dark Current 그래프

## <Dark Impedance>

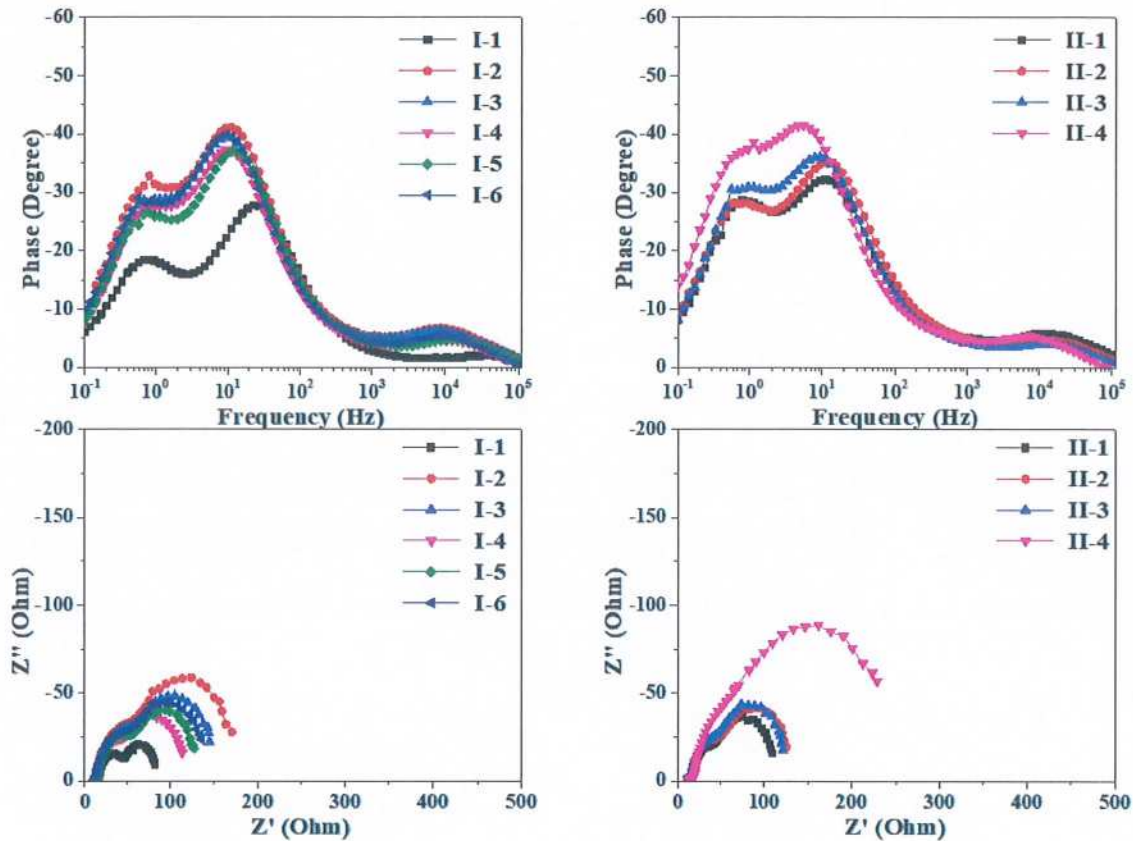


Fig. 55. (실험 4) Dark Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	22.61676	7.04
I-2	11.23655	14.16
I-3	9.43373	16.87
I-4	9.43373	16.87
I-5	11.23655	14.16
I-6	9.43373	16.87

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	11.23655	14.16
II-2	11.23655	14.16
II-3	9.43373	16.87
II-4	5.58259	28.51

## <Illumination Impedance>

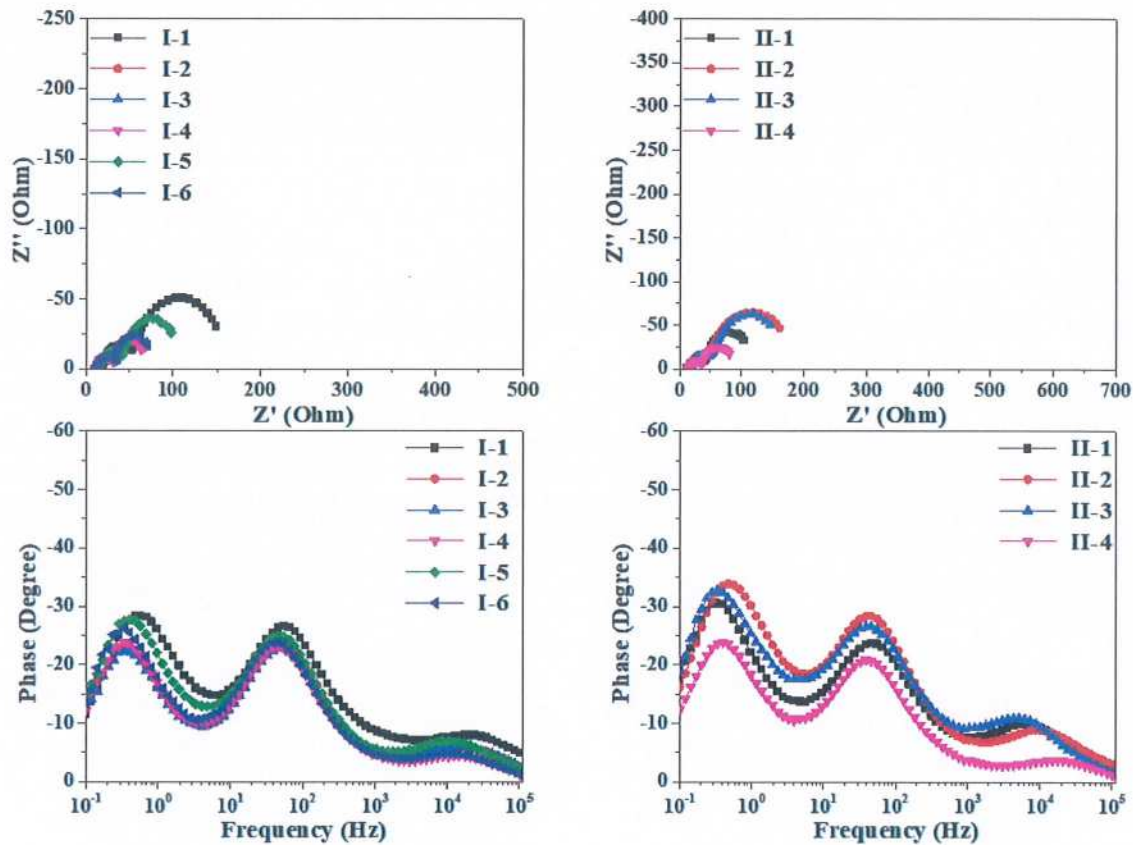


Fig. 56. (실험 4) Illumination Impedance 그래프

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
I-1	54.22221	2.94
I-2	54.22221	2.94
I-3	45.52268	3.50
I-4	45.52268	3.50
I-5	45.52268	3.50
I-6	45.52268	3.50

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
II-1	45.52268	3.50
II-2	45.52268	3.50
II-3	45.52268	3.50
II-4	38.21893	4.16

## <OCVD>

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

e (elementary electric charge) =  $1.602176 \times 10^{-19}$

k (Boltzmann constant) =  $1.38065 \times 10^{-23}$  J/K

T (Kelvin Temperature) = 298 K

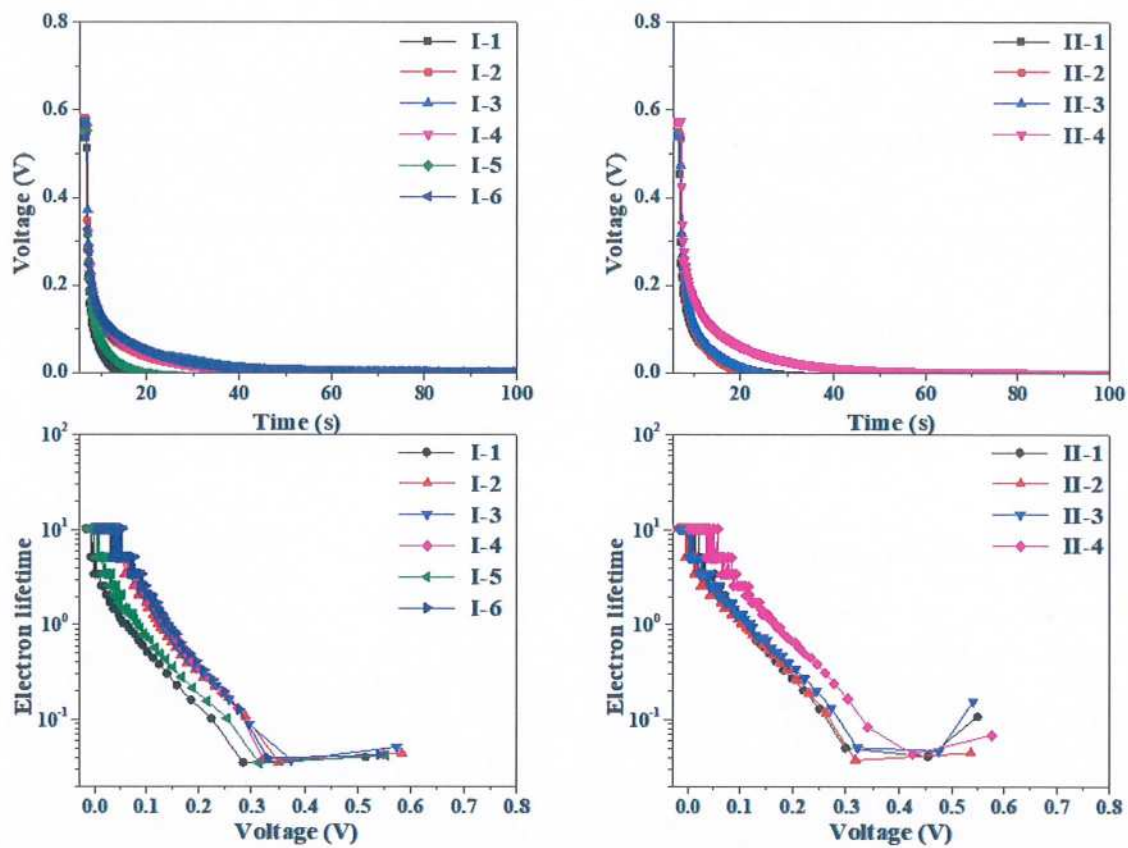


Fig. 57. (실험 4) OCVD 그래프

6. 데이터 분석 및 국제학회 발표용 포스터 작성

6-1 일련의 실험을 통해 얻은 데이터의 정리 및 실험 결과에 대한 보충실험 수립 및 수행

- 총괄 실험결과

○ 조건

Absorption: 20hr	No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2	2 dopant_1	1.097	0.61	83.7	0.5586
	2 dopant_2	2.473	0.63	79.4	1.224
	3 dopant_1	1.075	0.55	56.7	0.5670
	3 dopant_2	4.904	0.59	79.6	2.296
	Average	2.387	0.60	74.9	1.1614
II-3	2 dopant_1	1.031	0.60	51.6	0.3210
	2 dopant_2	2.139	0.63	85.8	1.152
	3 dopant_1	1.941	0.57	87.9	0.9656
	3 dopant_2	6.551	0.55	70.2	2.538
	Average	2.916	0.59	73.9	1.2441

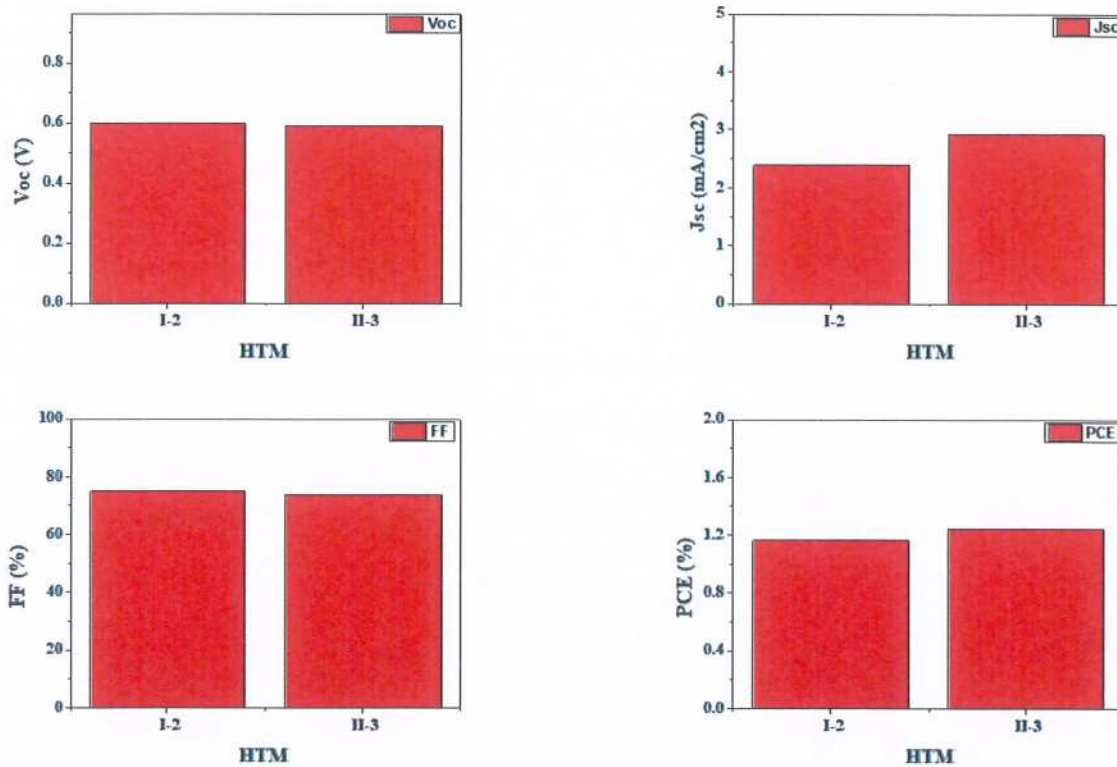


Fig. 58. 조건별 총괄 Device 효율 비교그래프

○ 조건

Absorption: 20hr	No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
I-2	2 dopant	2.473	0.63	79.4	1.224
	3 dopant	4.904	0.59	79.6	2.296
	Average	3.689	0.61	79.5	1.76
II-3	2 dopant	2.139	0.63	85.8	1.152
	3 dopant	6.551	0.55	70.2	2.538
	Average	4.345	0.59	78.0	1.845

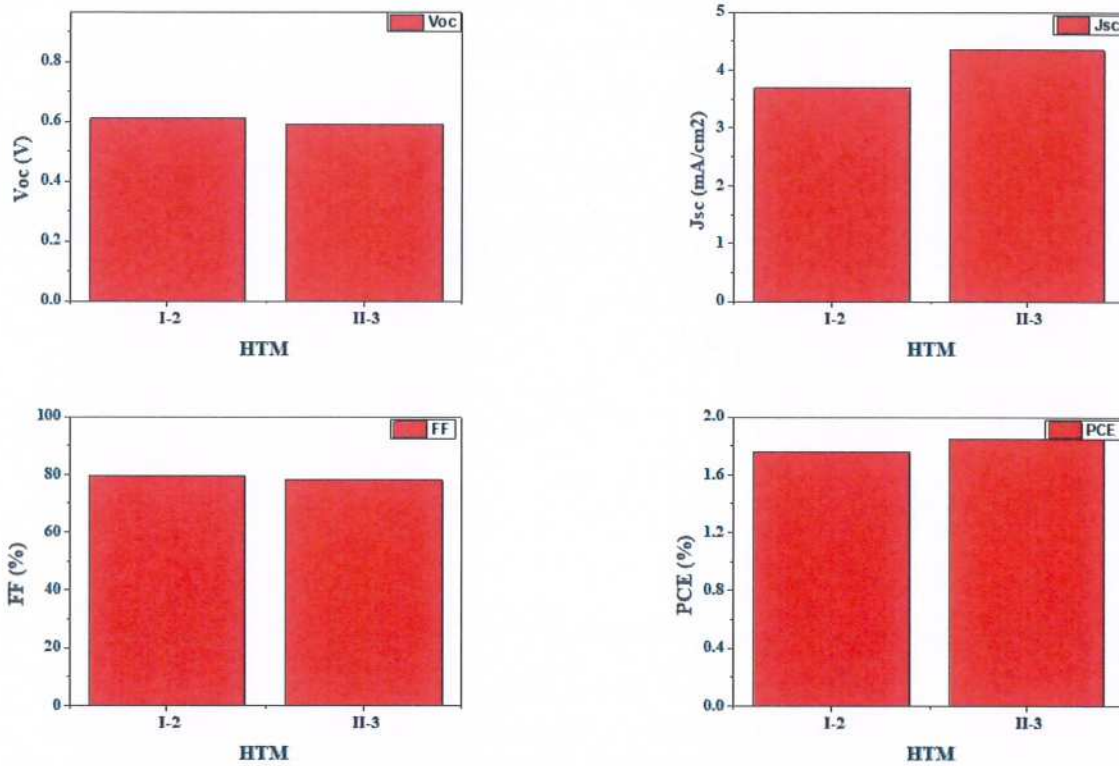


Fig. 59. 조건별 최종 Device 효율 비교그래프

## <I-V curve>

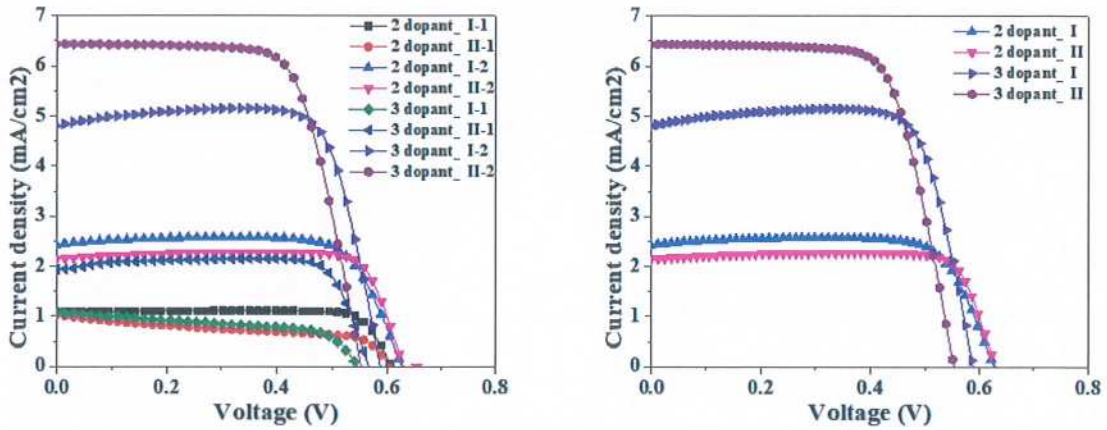


Fig. 60. 조건별 총괄 Current-Voltage 그래프와(왼쪽) 최종 그래프(오른쪽)

## <Dark Current>

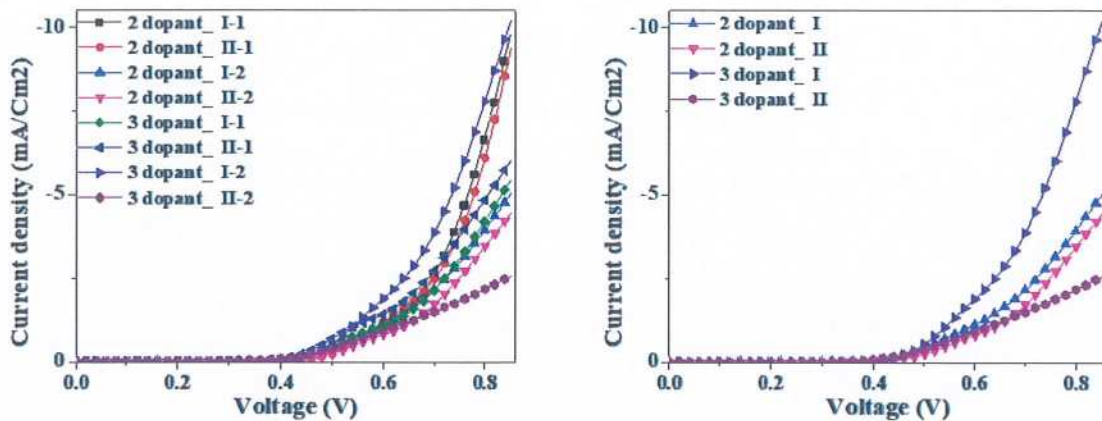


Fig. 61. 조건별 총괄 Dark Current 그래프와(왼쪽) 최종 그래프(오른쪽)



## <Dark Impedance>

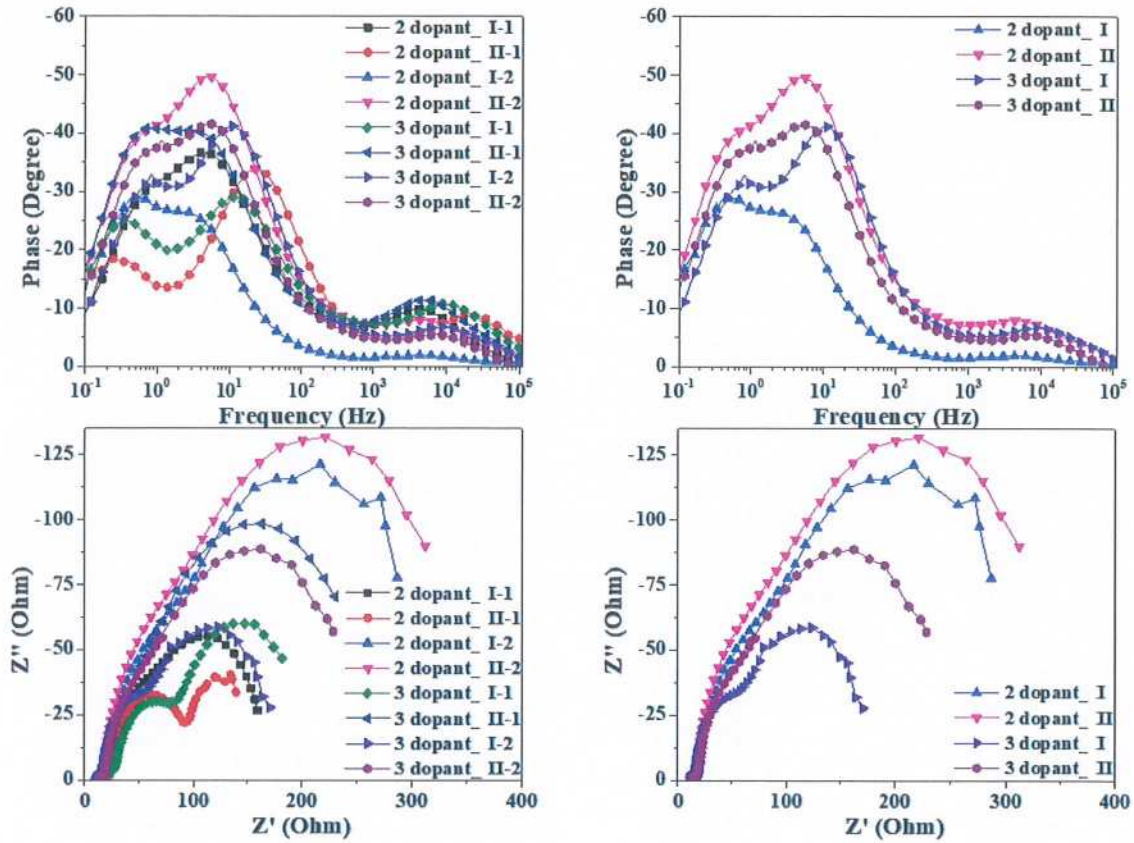


Fig. 62. 조건별 총괄 Dark Impedance 그래프와(왼쪽) 최종 그래프(오른쪽)

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
2 dopant_I-1	4.6869	33.96
2 dopant_I-2	0.48255	329.82
2 dopant_II-1	22.6168	7.04
2 dopant_II-2	5.58259	28.51
3 dopant_I-1	13.3839	11.89
3 dopant_I-2	11.23655	14.16
3 dopant_II-1	2.32857	68.35
3 dopant_II-2	5.58259	28.51

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
2 dopat_I	0.48255	329.82
2 dopnat_II	5.58259	28.51
3 dopnat_I	11.23655	14.16
3 dopnat_II	5.58259	28.51

## <Illumination Impedance>

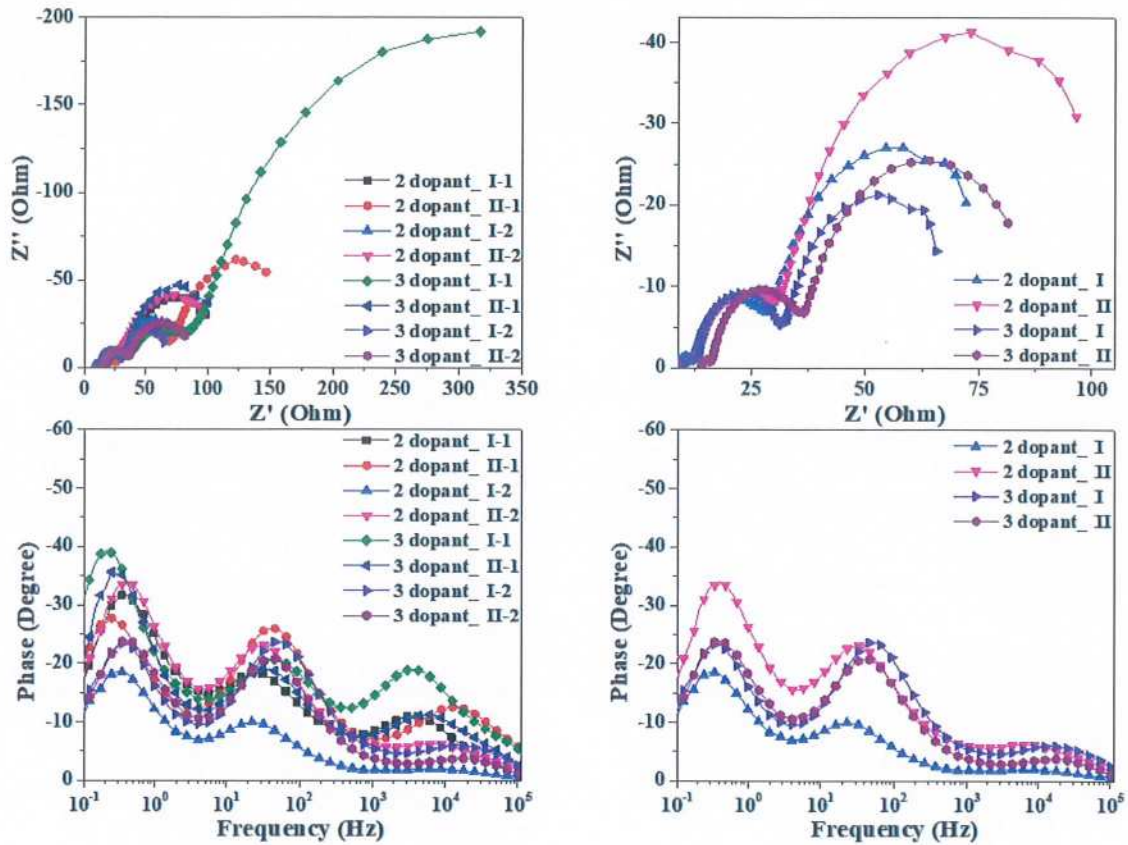


Fig. 63. 조건별 총괄 Illumination Impedance 그래프와(왼쪽) 최종 그래프(오른쪽)

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
2 dopant_I-1	22.61676	7.04
2 dopant_I-2	22.61676	7.04
2 dopant_II-1	45.5227	3.50
2 dopant_II-2	32.087	4.96
3 dopant_I-1	45.5227	3.50
3 dopant_I-2	54.22221	2.94
3 dopant_II-1	32.087	4.96
3 dopant_II-2	38.21893	4.16

	$f_{\max}$ (Hz)	$\tau$ (ms)
2 dopat_I	22.61676	7.04
2 dopnat_II	32.087	4.96
3 dopnat_I	54.22221	2.94
3 dopnat_II	38.21893	4.16

# <OCVD>

$$\tau_n = - \frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

e (elementary electric charge) =  $1.602176 \times 10^{-19}$

k (Boltzmann constant) =  $1.38065 \times 10^{-23}$  J/K

T (Kelvin Temperature) = 298 K

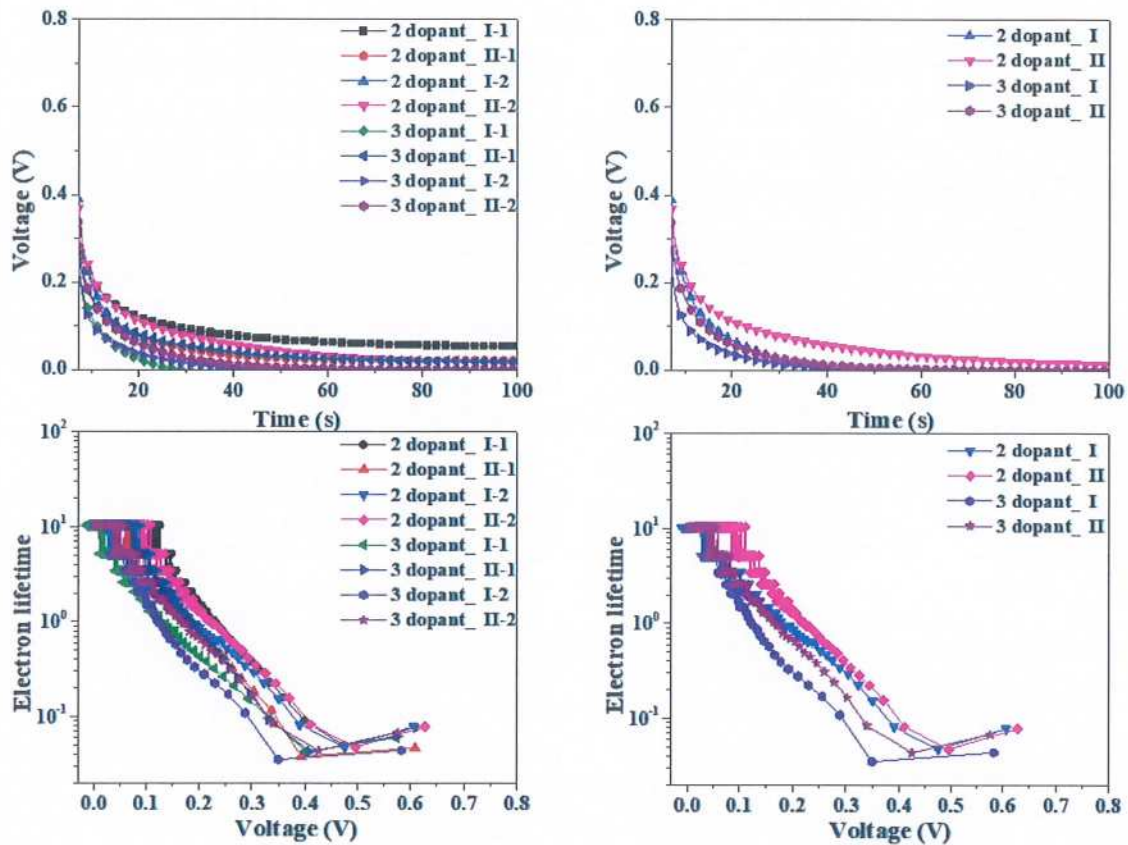


Fig. 64. 조건별 총괄 OCVD 그래프와(왼쪽) 최종 그래프(오른쪽)

6-2 광저우 학회용 포스터 작성

- 최종발표때 제출

4. 자기평가

유기합성부터 Device제조까지 모두 나에게 생소한 실험이라 많은 공부가 필요했던 것 같다. 책에서만 배우다 막상 실험을 시작해보니 흔히 알려져 있는 혼합법도 잘 되지 않아 당황스럽기도 하고 어려움을 겪게 되었지만, 여러 조건들을 변경하면서 초기조건을 찾게 되었다.

모든 실험들이 손을 많이 타는 실험이라 실패도 많이 했고, 아직도 완벽하지 않은 실험을 하면서 아쉬운 점도 많았지만, 다음 기회가 온다면 더 잘 할 수 있을 것 같다.

5. 최종 결과물

5.1 유기합성

- GC와 NMR 측정에서 깨끗한 피크를 얻을 수 있었고, 이를 바탕으로 높은 순도의 HTM을 얻을 수 있었음.

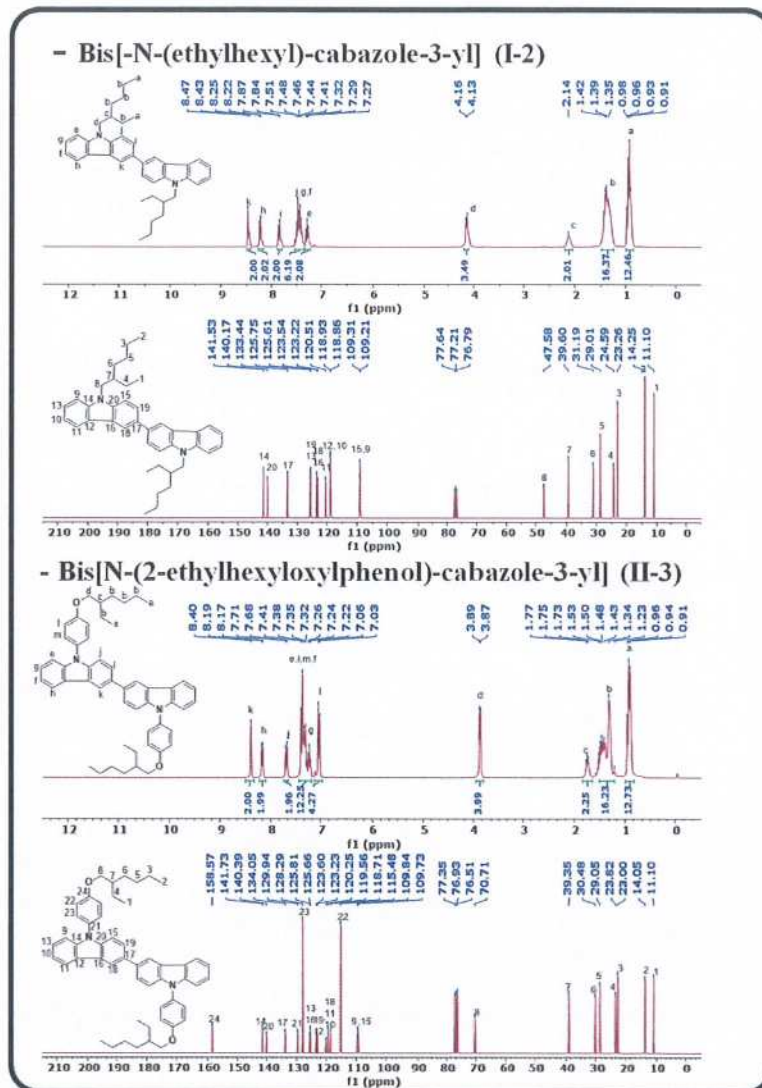


Fig. 65. NMR result

### 5.2 정공수송물질의 분광학적 특성 분석

- UV-PL 측정으로 전자구조적 성질과 결정구조, 불순물을 측정할 수 있었으며, 이를 바탕으로 한 정공수송물질의 정의되지 않은 excited state의 proton energy를 측정할 수 있었으며 Homo level, Lumo level, Band gap을 계산할 수 있었고, 고체상과 액체상의 에너지 level의 차이는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었음 - (ssDSSC는 고체 HTM을 사용하므로)

	Material	$\lambda_{max, UV}$ (nm)	$\lambda_{max, PL}$ (nm)	Intersession (nm)	Band gap (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Liquid	I-2	301	416	368	3.37	5.52	2.15
	II-3	305	412	363	3.42	5.61	2.19
Solid	I-2	306	425	408	3.04	5.52	2.48
	II-3	306	425	406	3.05	5.61	2.56

### 5.3 정공수송물질을 사용한 태양전지 제작

- 두 가지 정공수송물질을 바탕으로 한 태양전지 제작.
- Dopant를 MPlI, TBP만 넣은 샘플과 MPlI, TBP, LiTFSI를 넣은 샘플을 분리하여 제작 및 측정.

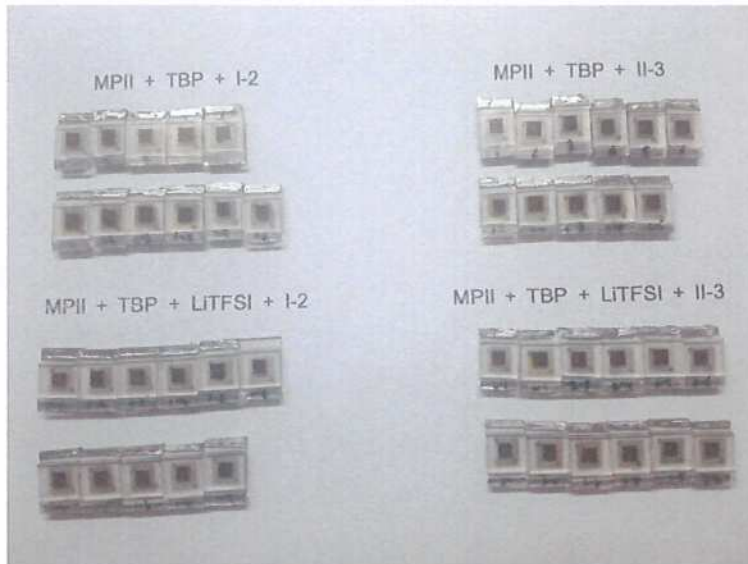


Fig. 66. 조건별 염료감응형 태양전지 최종결과물

### 5.4 정공수송물질을 사용한 태양전지 분석

- Dark current, Dark impedance, Current-Voltage, Illumination Impedance, electron life time 측정.
- 두가지 정공수송물질에서 뚜렷하게 큰 차이는 없었으나, Dopant에 따른 효율의 차이가 나타남.
- 최종적으로 MPlI, TBP, LiTFSI를 모두 첨가한 태양전지에서 N-(2-ethylhexyl)-carbazole에서는 2.3%, Bis[N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-carbazole-3yl]에서는 2.5%의 효율을 달성.
- 효율이 나타난다는 점과, 측정결과가 나온다는 점에서 cabazole group을 가지는 물질은 태양전지의 정공수송물질로써 역할 수행이 가능하다는 결론.

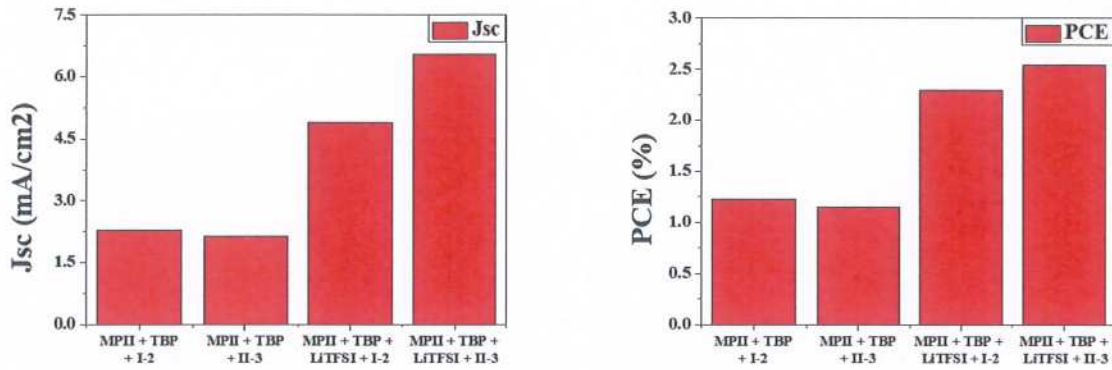


Fig. 67. 조건별 태양전지의 효율

### 5.5 도전과제 성과 내용 보완

- 도전학기 활동을 시작하기 이전에는 몰랐지만 실험을 통해 알게 된 것과 학습한 것들 -

#### 1. 실질적 합성과정과 이에 대한 조건 탐색

- 실제상황에서의 합성 실습 및 이론 학습을 하며 초기조건을 찾아가는 실험을 거쳤으며, 부족한 부분은 polymer lab 대학원생들의 도움과 교수님과의 면담을 통해 수정 보완해 나갔음.

#### 2. 분리공정에서의 실험 테크닉 향상 및 이론 학습

- TLC 측정법 및 해석
- Rotary evaporator 기기 운용법
- liquid-liquid extraction 이론 학습 및 실험
- nano filtration 이론 학습 및 실험

#### 3. 장비사용법과 데이터 해석법 학습

- NMR 운용법과 데이터 해석
- UV-PL 운용법과 데이터 해석
- solar simulator 운용법과 데이터 해석

#### 4. 대구가톨릭대학교에서 태양전지의 기본 이론학습과 ssDSSC의 메커니즘 학습

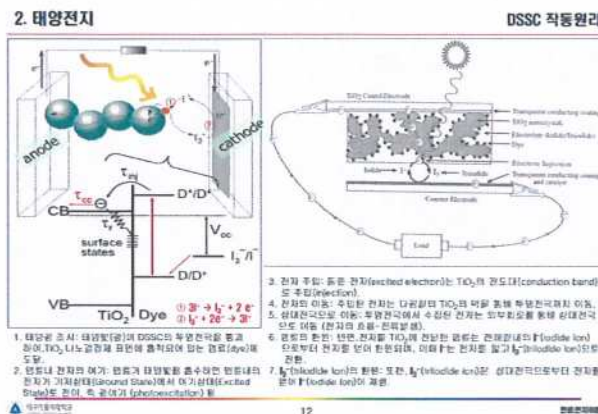


Fig. 68. 연료전지 이론 학습 ppt