

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 10-2005-0109481
H01L 31/032 (43) 공개일자 2005년11월21일

(21) 출원번호 10-2005-7014544
(22) 출원일자 2005년08월06일
 번역문 제출일자 2005년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001336 (87) 국제공개번호 WO 2004/070868
 국제출원일자 2004년02월09일 국제공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00032891 2003년02월10일 일본(JP)

(71) 출원인 도쿠리쓰교세이호징 가가쿠 기주쓰 신코 기코
일본 사이타마켄 가와구치시 혼쵸 4쵸메 1반 8고

(72) 발명자 후나오카 마사미츠
일본 미에켄 츠시 이신덴고즈베타 3010 아즈 야마노테 8-304
아오야기 미츠루
일본 미에켄 츠시 고우메이쵸 265

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 리그닌 유도체를 사용한 광전 변환 소자 및 광전기 화학전지

요약

본 발명은 리그닌에 페놀 화합물을 도입하여 얻어지는 리그닌 유도체의 이용에 관한 것으로, 특히 반도체 박막 전극, 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 태양 전지의 이용에 관한 것이다.

본 발명은 탄소자원적 제약이 따르지 않는 광전 변환 소자 반도체 박막 전극, 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 하고 있으며, 리그노페놀 유도체, 그 리그노페놀 유도체에서 얻어지는 2차 유도체, 그 리그노페놀 유도체에서 얻어지는 고차 유도체, 그 2차 유도체의 가교체, 그 고차 유도체의 가교체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체막을 사용한 광전 변환 소자이다.

대표도

도 1

색인어

광전 변환 소자

명세서

기술분야

본 발명은 리그닌에 페놀 화합물을 도입하여 얻어지는 리그닌 유도체의 이용에 관한 것으로, 특히 반도체 박막 전극, 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 태양 전지의 이용에 관한 것이다.

배경기술

태양 전지는 광전 에너지 변환을 목적으로 하는 광전지이며, 현재 널리 보급되어 있다. 가장 널리 사용되고 있는 것은, 반도체 결정 또는 아몰퍼스판의 표면 부근에 pn 접합을 형성하고 가시광선의 조사에 의해 접속하는 외부회로에 p에서 n을 향해 전류를 발생시키는 것이다. 규소를 대표로 한 이러한 태양 전지는 제조 공정에서 많은 에너지를 소비하며, 또한 유해 중금속인 화학 물질을 사용하는 등 에너지, 환경보전 상에 문제를 내포하고 있다. 또한, 동시에 제조 비용도 높았다.

최근 환경에 대한 부하가 작고, 제조 비용이 싸고, 높은 변환 효율이 있는 등의 장점이 있다는 점에서 색소 증감 광전 변환 셀이 주목받게 되었다. 1991년에 스위스의 그레첼(Graetzel) 등이 다공질인 산화 티탄 박막 표면에 루테튬비피리딘카르복실산 색소를 흡착시킨 전극을 사용하여 10.0%의 광전 변환 효율을 달성하였다. 이 색소 증감 태양 전지로는, 루테튬 등의 귀금속 착물, 클로로필 유도체나 포르피린의 아연 착물 등이 여기 중심으로서 제안되어 있다.

그러나, 여기 중심이 되는 루테튬 등의 귀금속에는 자원적 제약이 따를 것으로 생각된다. 그리고 색소의 리간드 구조의 합성 원료는 주로 석유 등의 화학자원 유래 물질이며, 금후 탄소자원적 제약이 따를 것으로 생각된다.

또한 규소계, 유기 금속 착물계의 양 태양 전지 이외에 유기물만 사용한 태양 전지가 제공되어 있다. 유기물, 또는 유기 색소로 증감된 산화물 반도체 전극을 포함하는 태양 전지는, 예를 들어 쿠마린계 색소를 사용한 것이 발표되어 있다 (Chem. Commun., (6), 569-570(2001)). 이러한 유기 색소 증감형 태양 전지의 광전 변환 효율은 6.0%라는 높은 것이었다. 유기 색소 태양 전지는 성능 이외에도 재료, 환경 부하, 비용면에서 보면 매우 유리한 것이라 할 수 있다. 그러나, 다른 태양 전지와 마찬가지로 합성 원료는 주로 석유 등의 화학자원 유래 물질이다. 따라서, 여전히 탄소자원적 제약이 따를 것으로 예측된다.

발명의 상세한 설명

(발명의 개시)

그래서 본 발명에서는, 탄소자원적 제약이 따르지 않는 광전 변환 소자 반도체 박막 전극, 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은, 삼림자원인 리그노셀룰로오스 내의 리그닌에 주목하였다. 즉, 이 리그닌을 소정 방법을 이용해 페놀 화합물로 유도체화하여 얻어지는 리그닌 유도체를 사용하여 반도체 박막 전극을 구성하였더니 그 전극이 광전 변환 특성을 나타내는 것을 발견하여, 이 지견에 기초해 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명에 의하면 이하의 수단이 제공된다.

본 발명에 의하면, 이하의 (a)~(e)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체막을 사용한 광전 변환 소자가 제공된다.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물의 유도체 (이하, 본 명세서에서 리그노페놀 유도체라 함)

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

본 발명의 바람직한 형태는, 상기 반도체 입자는 리그노페놀 유도체로 증감되어 있는 상기 광전 변환 소자이다. 또 본 발명의 바람직한 형태는, 상기 페놀 화합물은 p-크레졸, 2,6-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2-메톡시페놀, 2,6-디메톡시페놀, 카테콜, 레졸시놀, 호모카테콜, 피로갈롤 및 플로로갈루시놀에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 상기 어느 하나의 소자이다. 또한 바람직한 형태는, 상기 페놀 화합물이 p-크레졸인 상기 어느 하나의 소자이다. 또한, 본 발명의 바람직한 형태는, 상기 반도체막은 상기 리그닌 유도체와 함께 유기재료 및/또는 무기재료를 함유하는 상기 어느 하나에 기재된 소자이다.

본 발명의 다른 바람직한 형태는, 상기 리그닌 유도체는 가열, 광조사 및 방사선 조사에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 에너지 조사가 실시되고 있는 상기 어느 하나에 기재된 소자이다. 또 다른 바람직한 형태는, 상기 반도체막은 상기 리그닌 유도체와 함께 셀룰로오스계 재료, 리그닌계 재료 및 폴리페놀계 재료를 함유하는 리그노셀룰로오스계 재료 유래의 유기 재료 또는 그 유도체를 함유하는 상기 어느 하나에 기재된 소자이다.

또한 본 발명에 의하면, 상기 어느 하나의 광전 변환 소자를 구비하는 광전기 화학 전지도 제공된다.

그리고 또한 본 발명에 의하면, 이하의 (a)~(e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체 입자가 제공된다.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물의 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

또한 본 발명에 의하면, 광전 변환 소자의 제조 방법으로서,

이하의 (a)~(e);

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 리그닌의 페놀 화합물 유도체인 리그노페놀 유도체를 제조하는 공정

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 2차 유도체를 제조하는 공정

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 고차 유도체를 제조하는 공정

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체를 가교하여 2차 유도체의 가교체를 제조하는 공정

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체를 가교하여 고차 유도체의 가교체를 제조하는 공정

으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체의 제조 공정, 및

상기 제조 공정에 의해 제조한 리그닌 유도체를 사용하여 반도체막을 조제하는 공정,

을 구비하는 제조 방법도 제공된다.

또한 본 발명에 의하면, 이하의 (a)~(e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체인 광증감제가 제공된다.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물의 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

본 발명의 광전 변환 소자 및 광전기 화학 전지에 의하면, 지속적으로 재생산 가능한 삼림자원인 리그닌 함유 재료 유래의 리그닌 유도체로 증감된 반도체를 구비하기 때문에, 석유 등의 화석계 탄소자원 고갈의 위험성을 피할 수 있다. 또한 삼림자원의 새로운 용도를 제공함으로써 삼림자원의 순환 이용을 촉진할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 리그노페놀 유도체 제조 프로세스의 일례를 나타내는 도면이다.

도 2 는 아릴프로판 유닛을 갖는 천연 리그닌에 대한 페놀 화합물을 이용하는 상 분리 처리에 의해 구조 변환하여 리그노페놀 유도체가 얻어지는 것을 나타내는 도면이다. 또 본 도면에 나타내는 것은 페놀 화합물로서 p-크레졸을 사용한 구조 변환례이다.

도 3 은 페놀 유도체 중에 형성될 수 있는 오르토위 결합 유닛과 파라위 결합 유닛을 각각 나타내는 도면이다.

도 4 는 오르토위 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체를 알칼리 처리한 경우의 구조 변환례를 나타내는 도면이다.

도 5 는 박막전극의 일례를 나타내는 도면이다.

도 6 은 광전 변환 소자와 광전기 화학 전지의 일례를 나타내는 도면이다.

도 7 은 리그노페놀 유도체를 얻을 때 사용한 페놀 화합물의 종류에 따라 가교체 구조가 다른 것을 나타내는 도면이다.

(발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

본 발명의 광전 변환 소자 및 광전기 화학 전지는, 삼림자원 유래의 리그닌 함유 재료를 원료로 하는 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체 박막 전극을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

이하, 이 반도체 박막 전극에 관해서 설명하고, 이어서 본 소자 및 전지에 관해서 설명한다.

본 발명의 반도체 박막 전극은 소정의 리그닌 유도체에 의해 증감되고 있는 반도체층을 구비하고 있다.

(리그닌 유도체)

본 발명에서의 리그닌 유도체란, (a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물의 유도체, (b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체, (c) 리그노

페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체, (d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체, (e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체로 이루어지는 균을 말하며, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

(리그노페놀 유도체)

본 발명에서 사용하는 리그닌 유도체의 1종인 리그노페놀 유도체는, 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물에 의한 유도체이다. 이 반응 과정에 의해 리그닌의 아릴프로판 유닛의 벤질위 (즉, C1 위, 이하 간단히 C1 위라 함) 에 페놀 화합물이 그래프트 (도입) 된 리그닌 유도체를 얻을 수 있다. 페놀 화합물은 그 페놀성 수산기에 대하여 오르토위 또는 파라위에서 상기 C1 위의 탄소원자에 결합한다. 그 결과, 1,1-비스(아릴)프로판 유닛이 리그닌 내에 형성된다. 이 반응에서 페놀 화합물은 상기 C1 위에 대하여 선택적으로 도입되기 때문에, 출발원료인 리그닌 함유 재료에서의 C1 위에서의 여러 가지 결합을 개방하여 리그닌 매트릭스의 다양성을 저감하고, 또한 저분자량화할 수 있다. 그리고, 그 결과 종래의 리그닌에는 없었던 각종 용매에 대한 용해성, 열유동성, 열가소성 등 각종 특성을 발현하는 것이 이미 알려져 있다.

또, 여기에서 페놀 화합물로 용매화한다는 것은 액체의 페놀 화합물에 리그닌 함유 재료를 침지하거나 하여 용매화하는 것 외, 액체 또는 고체의 페놀 화합물을 그 페놀 화합물이 용해되는 용매에 용해시킨 것을 리그닌 함유 재료에 적용한 후, 용매를 증류 제거함으로써 리그닌 함유 재료에 페놀 화합물을 수착(收着)시키는 것에 의해서도 달성할 수 있다.

본 발명자들은 지금까지의 연구에 의해, 진한 산에 의한 탄수화물의 팽윤에 근거하는 조직 구조의 파괴와, 페놀 화합물에 의한 리그닌의 용매화를 조합하여 리그닌의 불활성화를 억제하면서, 리그노셀룰로오스계 재료를 탄수화물과 리그노페놀 유도체로 분리하는 방법을 개발하고 있다 (일본 공개특허공보 평2-233701호). 이 방법으로 얻어진 리그노페놀 유도체의 활용법으로는, 예를 들어 셀룰로오스계 섬유 등의 성형 재료에 적용하여 성형체를 제작하는 것이 보고되어 있다 (일본 공개특허공보 평9-278904호). 이러한 리그노페놀 유도체는, 1,1-비스(아릴)프로판을 고빈도 구성 단위로서 갖는 리그닌계 폴리머이고, 고점결성을 잠재적으로 갖고 있음이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 평9-278904호).

또, 이러한 리그노페놀 유도체는, 메틸올화함으로써 가교성을 부여할 수 있고, 리니어 또는 네트워크형의 가교 구조를 구축할 수 있는 동시에, 알칼리 처리에 의해 다시 저분자화되어 용매 중에 용해되는 것도 본 발명자들에 의해 발견되어 있다 (일본 공개특허공보 2001-261839호).

또한, 이들 외에, 리그노페놀 유도체에 관한 보다 일반적인 기재 및 그 제조 프로세스에 관해서는 국제 공개 WO99/14223호, 일본 공개특허공보 2001-64494호, 일본 공개특허공보 2001-261839호, 일본 공개특허공보 2001-131201호, 일본 공개특허공보 2001-34233호, 일본 공개특허공보 2002-105240호에 기재되어 있다 (이들 특허문헌에 기재된 내용은, 모두 인용에 의해 본 명세서 중에 포함되는 것으로 한다).

이 프로세스에 의해 리그노셀룰로오스계 재료로부터 리그노페놀 유도체를 얻는 시스템에서의 구조 변환 프로세스의 일례를 도 1에 나타낸다.

이 구조 변환 프로세스는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 리그노셀룰로오스계 재료를 미리 페놀 화합물로 용매화해 놓은 다음, 그 리그노셀룰로오스계 재료를 산과 접촉시킴으로써 리그닌의 아릴프로판 유닛의 리그닌의 복합 상태를 완화시키고, 동시에, 천연 리그닌의 아릴프로판 유닛의 C1 위 (벤질위) 에 선택적으로 상기 페놀 유도체를 그래프팅시켜, 리그노페놀 유도체를 생성시키고, 동시에 셀룰로오스와 리그노페놀 유도체로 분리할 수 있다. 이 프로세스에 있어서의 구조 변환의 일례를 도 2에 나타낸다.

리그노페놀 유도체는 그 자체로, 리그노셀룰로오스계 재료 등의 리그닌 함유 재료로부터 반응, 분리하여 얻어지는 리그닌 유래의 폴리머 혼합물이다. 이 때문에, 얻어지는 폴리머에 있어서의 도입 페놀 유도체의 양이나 분자량은, 원료가 되는 리그닌 함유 재료의 리그닌 구조 및 반응 조건에 따라 변동된다.

(리그닌 함유 재료)

본 발명에서의 리그닌 함유 재료에는, 천연 리그닌을 함유하는 리그노셀룰로오스계 재료를 포함한다. 리그노셀룰로오스계 재료는, 목질화된 재료, 주로 목재인 각종 재료, 예를 들어, 나무분(粉), 칩 외에, 폐기재, 단재, 낡은 종이 등의 목재 자원에 부수되는 농산 폐기물이나 공업 폐기물을 들 수 있다. 또한 사용하는 목재의 종류로는, 침엽수, 활엽수 등 임의의 종류의 것을 사용할 수 있다. 그리고, 각종 초본 식물, 거기에 관련된 농산 폐기물이나 공업 폐기물 등도 사용할 수 있다.

또한, 리그닌 함유 재료로는, 천연 리그닌을 함유하는 재료뿐만 아니라, 리그노셀룰로오스 재료를 펄핑 처리 후에 얻어지는 이른바 흑액도 이용할 수 있다.

(페놀 화합물)

페놀 화합물로는, 1 개의 페놀 화합물, 2 개의 페놀 화합물, 또는 3 개의 페놀 화합물 등을 사용할 수 있다.

1 개의 페놀 화합물의 구체예로는, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 페놀, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 나프톨, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 안트롤, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 안트로퀴논올 등을 들 수 있다.

2 개의 페놀 화합물의 구체예로는, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 카테콜, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 레졸시놀, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 히드로퀴논 등을 들 수 있다.

3 개의 페놀 화합물의 구체예로는, 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 피로갈롤 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서는 1 개의 페놀 화합물, 2 개의 페놀 화합물 및 3 개의 페놀 화합물 중 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 1 개의 페놀을 사용한다.

1 가에서 3 개의 페놀 화합물이 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고 임의의 치환기를 갖고 있어도 되지만, 바람직하게는 전자 흡인성의 기 (할로젠 원자 등) 이외의 기이고, 예를 들어 탄소수가 1~4, 바람직하게는 탄소수가 1~3 인 저급 알킬기 함유 치환기이다. 저급 알킬기 함유 치환기로는, 예를 들어 저급 알킬기 (메틸기, 에틸기, 프로필기 등), 저급 알콕시기 (메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등) 이다. 또한, 아릴기 (페닐기 등) 의 방향족계 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, 수산기 함유 치환기여도 된다.

이들 페놀 화합물이, 그 페놀성 수산기에 대하여 오르토위 또는 파라위의 탄소 원자에 있어서 리그닌의 아릴프로판 유닛의 C1 위의 탄소에 결합함으로써, 1,1-비스(아릴)프로판 유닛이 형성되게 된다. 따라서, 적어도 1 개의 도입 사이트를 확보하기 위해서는, 오르토위 및 파라위 중 적어도 하나의 위치에 치환기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다.

페놀 화합물의 페놀성 수산기의 오르토위 탄소 원자가 상기 C1 위에 결합하여 형성된 유닛을 오르토위 결합 유닛이라고 하고, 페놀 화합물의 페놀성 수산기의 파라위 탄소 원자가 상기 C1 위에 결합하여 형성된 유닛을 파라위 결합 유닛이라고 한다. 도 3 에, 오르토위 결합 유닛 및 파라위 결합 유닛의 일례로서, 페놀 화합물로서 각각 p-크레졸과 2,6-디메틸페놀을 사용하여 형성되는 유닛을 나타낸다.

이상의 점에서, 본 발명에서는, 무치환 페놀 유도체 외에 적어도 하나의 무치환 오르토위 또는 파라위를 갖는 각종 치환 형태의 페놀 유도체의 1 종 또는 2 종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

오르토위 결합 유닛과 파라위 결합 유닛은, 예를 들어 후술하는 알칼리 처리 공정에서 다른 기능을 발현한다. 오르토위 결합 유닛은, 완화된 알칼리 처리에 의해 도입된 페놀 화합물에 있어서의 페놀성 수산기를 소실시킴과 함께 아릴쿠마란 구조를 그 유닛에서 생성하고, 강한 알칼리 처리에 의해 아릴기 이동에 수반하여 분자 형태가 변동한다. 어느 경우에서도, 오르토위 결합 유닛은 알칼리 처리에 의한 효율적인 리그노페놀 유도체의 저분자화에 기여한다.

한편, 파라위 결합 유닛은, 알칼리 처리에 의해 아릴쿠마란 구조나 그 후의 분자 형태 변동을 생성하지 않고, 그 유닛 부위에 있어서의 저분자화에는 기여하지 않는다. 따라서, 알칼리 처리 내성을 부여하는 기능을 갖는다고 할 수 있다.

또한, 리그노페놀 유도체에 있어서, 사용하는 페놀 화합물의 종류를 선택함으로써, 얻어지는 리그노페놀 유도체에 대한 후단의 2 차 유도체화 공정에서의 가교성 관능기의 도입 빈도를 조절하여, 결과적으로 가교성체 (프리폴리머) 의 가교 반응성을 제어할 수 있다.

후술하지만, 가교성기의 도입 부위는 페놀성 수산기에 대하여 오르토 및 파라위이다. 또한, 도입 페놀 화합물의 리그닌의 페닐프로판 단위에 대한 도입 사이트도 페놀성 수산기에 대하여 오르토위 또는 파라위이다. 따라서, 도입 페놀 화합물에서의, 페놀성 수산기로 대한 오르토위 및 파라위(최대 3 사이트)에 대한 치환기의 도입 양태에 의해 도입 페놀 화합물에 대한 가교성 관능기의 도입 사이트나 도입량을 제어하고, 나아가서는 리그닌 모체측에 대한 도입량도 제어할 수 있다. 예를 들어, 도입 페놀 유도체의 치환 양태와 리그닌에 대한 결합 부위 및 가교성기의 도입 부위는 이하의 표와 같다.

[표 1]

도입하는 페놀 유도체의 치환기 양태	리그닌의 페닐프로판 단위에 대한 결합 위치	도입 페놀 유도체에 있어서의 가교성기 도입 사이트의 유무	오르토위 결합 유닛의 형성능	파라위 결합 유닛의 형성능	가교성체의 폴리머 형성능	
미치환	오르토위 (2 위, 6 위) 또는 파라위 (4 위)	있음 (2 이상)	있음 (리그닌에 대한 결합 위치가 오르토위일 때)	있음 (리그닌에 대한 결합 위치가 파라위일 때)	네트워크형	
1 치환	2 위 또는 6 위	있음 (1 개: 파라위)	있음	없음	네트워크형	
	4 위(파라위)	있음 (1 개: 오르토위)	없음	있음	네트워크형	
	4 위 치환	오르토위 (2 위 또는 6 위)	있음 (1 개: 오르토위)	있음	없음	네트워크형
2 치환	2,4-치환	6 위 (오르토위)	없음	있음	없음	리니어형
	2,6-치환	4 위 (파라위)	없음	없음	있음	리니어형

오르토위 결합 유닛: 페놀 유도체의 페놀성 수산기에 대하여 오르토위의 탄소 원자가 리그닌의 페닐프로판 유닛의 측쇄 C1 위의 탄소 원자에 결합한, 1,1-비스(아릴)프로판 유닛

파라위 결합 유닛: 페놀 유도체의 페놀성 수산기에 대하여 파라위의 탄소 원자가 리그닌의 페닐프로판 유닛의 측쇄 C1 위의 탄소 원자에 결합한 1,1-비스(아릴)프로판 유닛

이와 같이, 반응성이 다른 가교성기 도입 부위를 갖는 페놀 화합물이나, 도입 부위수가 없거나 또는 다른 페놀 화합물을 1 종 또는 2 종 이상 조합하여 리그닌에 도입함으로써, 후에 가교성기의 도입시에 가교성기의 도입 부위나 수를 제어할 수 있고, 결과적으로, 가교성체를 가교하여 얻어지는 가교체의 가교 밀도도 제어할 수 있다.

또한, 오르토위 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체를 얻기 위해서는, 적어도 하나의 오르토위 (바람직하게는 모든 오르토위)에 치환기를 갖고 있지 않은 페놀 화합물을 사용한다. 또한, 적어도 하나의 오르토위 (2 위 또는 6 위)가 치환기를 갖지 않고, 파라위 (4 위)에 치환기를 갖는 페놀 화합물 (전형적으로는, 2, 4 위 치환 1 가 페놀 유도체)이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 모든 오르토위가 치환기를 갖지 않고, 파라위에 치환기를 갖는 페놀 화합물 (전형적으로는, 4 위 치환 1 가 페놀 화합물)이다. 따라서, 4 위 치환 페놀 화합물 및 2, 4 위 치환 페놀 화합물을 1 종 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

파라위 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체를 얻기 위해서는, 파라위에 치환기를 갖고 있지 않은 페놀 화합물 (전형적으로는, 2 위 (또는 6 위) 치환 1 가 페놀 화합물)이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 동시에 오르토위 (바람직하게는, 모든 오르토위)에 치환기를 갖는 페놀 화합물 (전형적으로는, 2, 6 위 치환 1 가 페놀 화합물)을 사용한다. 즉, 2 위 (또는 6 위) 치환 페놀 화합물 및 2, 6 위 치환 페놀 중 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

페놀 유도체의 바람직한 구체예로는, p-크레졸, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 2-메톡시페놀(Guaiacol), 2,6-디메톡시페놀, 카테콜, 레졸시놀, 호모카테콜, 피로갈롤 및 플로로글루시놀 등을 들 수 있다. p-크레졸을 사용함으로써, 높은 도입 효율을 얻을 수 있다.

(산)

리그닌 함유 재료와 접촉시키는 산으로는, 특별히 한정되지 않고, 리그노페놀 유도체를 생성할 수 있는 범위에서 각종 무기산이나 유기산을 사용할 수 있다. 따라서, 황산, 인산, 염산 등의 무기산 외에, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 포름산 등을 사용할 수 있다. 리그닌 함유 재료로서 리그노셀룰로오스계 재료를 사용하는 경우에는, 셀룰로오스를 팽윤시키는 작용을 갖고 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 65중량% 이상의 황산 (바람직하게는 72중량%의 황산), 85중량% 이상의 인산, 38중량% 이상의 염산, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 포름산 등을 들 수 있다. 바람직한 산은, 85중량% 이상 (바람직하게는 95중량% 이상) 의 인산, 트리플루오로아세트산 또는 포름산이다.

리그닌 함유 재료 중의 리그닌을 리그노페놀 유도체로 변환하여 분리하는 방법으로는 각종 방법을 채용할 수 있다.

예를 들어, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 리그닌 함유 재료에 액체상의 페놀 유도체 (상기에서 설명한 것, 예를 들어, p-크레졸) 를 침투시켜, 리그닌을 페놀 유도체에 의해 용매화시키고, 다음으로, 리그노셀룰로오스계 재료에 산 (상기에서 설명한 것, 예를 들어 72% 황산) 을 첨가하여 혼합하고, 셀룰로오스 성분을 용해한다. 이 방법에 의하면, 리그닌이 저분자화되고, 동시에 그 기본 구성 단위의 C1 위에 페놀 화합물이 도입된 리그노페놀 유도체가 페놀 화합물상으로 생성된다. 이 페놀 화합물상으로부터 리그노페놀 유도체가 추출된다. 리그노페놀 유도체는, 리그닌 중의 벤질아릴에테르 결합이 개열되어 저분자화된 리그닌의 저분자화체의 집합체로서 얻어진다.

도 2 는, 아릴프로판 유닛을 갖는 천연 리그닌에 대하여 상분리 처리를 실시함으로써, 본 발명에 있어서의 리그노페놀 유도체가 얻어지는 것을 나타내고 있다.

페놀 화합물상으로부터 리그노페놀 유도체를 추출하는 것은, 예를 들어 다음 방법으로 실시할 수 있다. 즉, 페놀 화합물상을 대과잉의 에틸에테르에 첨가하여 얻은 침전물을 모아, 아세톤에 용해한다. 아세톤 불용부를 원심 분리에 의해 제거하여 아세톤 가용부를 농축한다. 이 아세톤 가용부를, 대과잉의 에틸에테르에 적하하여 침전 구분을 모은다. 이 침전 구분으로부터 용매 증류 제거하여 리그노페놀 유도체를 얻는다. 또, 조(粗)리그노페놀 유도체는, 페놀 화합물상이나 아세톤 가용구분을 단순히 감압 증류에 의해 제거함으로써 얻을 수 있다.

또한, 리그닌 함유 재료에 고체상 또는 액체상의 페놀 화합물을 용해한 용매 (예를 들어, 에탄올 또는 아세톤) 를 침투시킨 후, 용매를 증류 제거 (페놀 유도체의 수축) 한 경우도, 앞의 방법과 마찬가지로 리그노페놀 유도체가 생성된다. 이 방법에 있어서는, 생성된 리그노페놀 유도체는 액체 페놀 화합물로서 추출 분리할 수 있다. 또는, 전체 반응액을 과잉의 수중에 투입하고, 불용 구분을 원심분리로 모아, 탈산 후 건조시킨다. 이 건조물에 아세톤 또는 알코올을 첨가하여 리그노페놀 유도체를 추출한다. 또한, 이 가용 구분을 제 1 방법과 동일하게, 과잉의 에틸에테르 등에 적하하여, 리그노페놀 유도체를 불용 구분으로서 얻을 수도 있다. 이상, 리그노페놀 유도체의 조제방법의 구체예를 설명하였지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 이들에 적절히 개량을 첨가한 방법으로 조제할 수도 있다.

이하에, 리그노셀룰로오스계 재료에서 얻어지는 리그노페놀 유도체가 갖는 전체적, 일반적 성질을 든다. 단, 본 발명에서의 리그노페놀 유도체를, 이하의 성질을 갖는 것에 한정하는 취지는 아니다.

- (1) 중량 평균 분자량이 2000~20000 정도이다.
- (2) 분자 내에 공액계를 거의 갖지 않고 그 색조는 매우 담색이다. 전형적으로는 옅은 핑크계 백색 분말이다.
- (3) 침엽수 유래로 약 170℃, 활엽수 유래로 약 130℃ 에 고-액상 전이점을 갖는다.
- (4) 메탄올, 에탄올, 아세톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아מיד 등에 용이하게 용해된다.

또한, 리그노페놀 유도체에 있어서는, C1 위에 대한 페놀 화합물의 도입 형태는 그 페놀성 수산기를 개재하여 도입되어 있는 것도 있음이 알려져 있다. 또한, 얻어지는 리그노페놀 유도체에 있어서는, 통상 페놀 화합물이 그래프트되어 있지 않은 아릴프로판 유닛도 잔존하고 있다.

(2 차 유도체)

또한, 본 발명에 있어서 사용하는 리그닌 유도체는 이 리그노페놀 유도체에 대하여 추가로 화학적인 수식을 행하여 얻어지는 2 차 유도체를 포함하고 있다.

2 차 유도체란, 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1 종의 반응을 행하여 얻어지는 유도체이다.

여기서 아실기 도입 반응이란, 아실기 (RCO-) 를 리그노페놀 유도체 중의 수산기에 도입하여, 결과적으로, 페놀의 OH 기의 산소원자에 아실기가 결합하여, -O-COR 기가 방향 고리에 형성되는 반응이다. 구체적으로는, 무수 아세트산 등의 아실화제와의 반응에 의해 수산기에 대하여 아실기를 도입한다. 결과적으로 수산기를 보호하게 되기도 한다. 아실기 (아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 바레틸기, 벤조일기, 툴루오일기, 바람직하게는 아세틸기) 를 도입함으로써 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 무수 아세트산 등과 접촉시킴으로써 행한다. 그 아실화 처리에 의해, 수산기가 보호된다. 이 때문에, 수산기에 의한 특성 발현이 억제된다. 예를 들어, 수소 결합이 저감되어 회합성을 저하시킬 수 있는 경우가 있다. 이 아실기 도입 반응은 일반적인 아실기 도입 반응 조건을 리그노페놀 유도체에 적절히 적용하여 실시할 수 있다. 또한, 아세틸 클로리드 등의 카르복시산모노할라이드를 사용해도 아실기를 도입할 수 있다.

카르복실기 도입 반응이란, 산디클로리드 등의 산디 (또는 그 이상의) 할라이드를 사용하여 페놀성 수산기를 에스테르화하는 동시에 카르복실기를 도입하는 반응이다. 예를 들어, 아디프산디클로리드나 말레산디클로리드, 테레프탈산디클로리드 등을 사용할 수 있다. 이들 산할로겐화물을 사용한 에스테르화 반응에 대해서는, 당업자에 있어서 주지이고, 일반적인 반응 조건을 리그노페놀 유도체에 대해서도 적절히 적용하여 실시할 수 있다.

아미드기 도입 반응이란, 아미드기 (-CONHR) 를 리그노페놀 유도체 중의 수산기에 도입하는 반응이다. 아미드기의 R 로는, 탄소수 1~5 정도의 저급 직쇄 또는 분기 알킬기 또는, 탄소수 6~9 정도의 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 알킬아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다. 아미드기의 도입 반응은 리그노페놀 유도체 중의 2 중 결합 또는 상기 카르복실기 도입 반응 후에 그 카르복실기에 대하여 행한다. 이들 부분에 대한 아미드기 도입 반응에 대해서는, 종래 공지 각종 시약 및 조건을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

가교성기 도입 반응은 리그노페놀 유도체를 알칼리 조건 하에서 가교성기 형성 화합물과 반응시켜, 리그노페놀 유도체 중의 페놀성 수산기의 오르토위 및/또는 파라위에 가교성기를 도입함으로써 실시할 수 있다.

즉, 본 2 차 유도체는 사용하는 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기를 해리할 수 있는 상태 하에 있어서, 리그노페놀 유도체에 가교성기 형성 화합물을 혼합하여 반응시킴으로써 얻어진다. 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기가 해리될 수 있는 상태는, 통상 적당한 알칼리 용액 중에 있어서 형성된다. 사용하는 알칼리의 종류, 농도 및 용매는 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기가 해리되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 0.1N 의 수산화 나트륨 수용액을 사용할 수 있다.

이러한 조건 하에서, 가교성기는 페놀성 수산기의 오르토위 또는 파라위에 도입되기 때문에, 사용한 페놀 화합물의 종류나 조합에 의해 가교성기의 도입위치가 대략 결정된다. 즉, 오르토위 및 파라위에 있어서 2 치환되어 있는 경우에는, 도입 페놀핵에는 가교성기는 도입되지 않고, 리그닌 모체측의 페놀성 방향핵에 도입되게 된다. 모체측의 페놀성 방향핵은 주로 리그노페놀 유도체의 폴리머 말단에 존재하기 때문에, 주로 폴리머 말단에 가교성기가 도입된 프리폴리머가 얻어진다.

또한, 오르토위 및 파라위에 있어서 1 치환 이하의 경우에는, 도입 페놀핵과 리그닌 모체의 페놀성 방향핵에 가교성기가 도입되게 된다. 따라서, 폴리머쇄의 단말 외, 그 길이에 걸쳐 가교성기가 도입되어, 다관능성 프리폴리머가 얻어진다.

리그노페놀 유도체에 도입하는 가교성기의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 리그닌 모체측의 방향핵, 또는 도입 페놀 화합물의 방향핵에 도입 가능한 것이면 된다. 가교성기로는, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 1-히드록시배럴알데히드기 등을 들 수 있다. 가교성기 형성 화합물로는, 구핵성 화합물로서, 결합 후에 가교성기를 형성하거나 또는 유지하는 화합물이다. 예를 들어, 포름알데히드나 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 글루탈알데히드류 등을 들 수 있다. 도입 효율 등을 고려하면, 포름알데히드를 사용하는 것이 바람직하다.

리그노페놀 유도체와 가교성기 형성 화합물을 혼합할 때, 가교성기를 효율적으로 도입하는 관점에서는, 가교성기 형성 화합물을 리그노페놀 유도체 중의 리그닌의 아릴프로판 단위의 방향핵 및/또는 도입 페놀핵의 1몰배 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10몰배 이상이고, 더욱 바람직하게는 20몰배 이상이다.

다음으로, 알칼리액 중에 리그노페놀 유도체와 가교성기 형성 화합물이 존재하는 상태에서, 필요에 따라 이 액을 가열함으로써 가교성기가 페놀핵에 도입된다. 가열 조건은 가교성기가 도입되는 한 특별히 한정되지 않지만, 40~100℃ 가 바람직하다. 40℃ 미만에서는 가교성기 형성 화합물의 반응율이 매우 낮아 바람직하지 못하고, 100℃ 보다 높으면 가교성기 형성 화합물 자신의 반응 등 리그닌으로의 가교성기 도입 이외의 부반응이 활발화되므로 바람직하지 못하다. 보다 바람직

하계는 50~80℃ 이고, 예를 들어 약 60℃ 가 특히 바람직하다. 반응은, 반응액을 냉각하거나 함으로써 정지하고, 적당한 농도의 염산 등에 의해 산성화 (pH2 정도) 하고, 세정, 투석 등에 의해 산, 미반응의 가교성기 형성 화합물을 제거한다. 투석 후 동결건조 등에 의해 시료를 회수한다. 필요하다면, 오산화이인 위에서 감압건조시킨다.

이렇게 해서 얻어지는 가교성 2 차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 페놀성 수산기에 대한 오르토위 및/또는 파라위에 가교성기를 갖게 된다.

본 2 차 유도체의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 2000~20000, 바람직하게는 2000~10000 정도이다. 또한, 가교성기의 도입량은 통상, 0.01~1.5몰/C9 단위 정도인 경우가 많다.

(알칼리 처리)

알칼리 처리 반응은 리그노페놀 유도체를 알칼리와 접촉시킴으로써 행한다. 바람직하게는 가열한다. 예를 들어, 도입한 페놀 화합물의 페놀성 수산기의 오르토위가 C1 위에 도입된 오르토위 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체에 있어서는, 알칼리 처리에 의해, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 도입 페놀 화합물의 페녹시드 이온에 의한 C2 위 탄소의 공격이 생긴다. 일단, 이 반응이 생기면 C2 아릴에테르 결합이 개열되어, 예를 들어 완하인 알칼리 처리에서는, 도 4 에 나타내는 바와 같이 리그노페놀 유도체가 오르토위 결합 유닛을 갖는 경우, 그 도입 페놀 유도체의 그 페놀성 수산기가 개열되어, 생긴 페녹시드 이온이 C2 아릴에테르 결합을 구성하는 C2 위를 분자내 구핵 반응적으로 어택하여, 그 에테르 결합을 개열시켜 저분자화할 수 있다.

C2 아릴에테르 결합의 개열에 의해, 리그닌의 모핵에 페놀성 수산기가 생성되게 된다 (도 4 우측, 점선 원내 참조). 또한, 그 분자내 구핵 반응에 의해, 도입 페놀핵이, 그것이 도입된 페닐프로판 단위와 쿠마란 골격을 형성한 구조 (아릴쿠마란 단위) 가 발현된다.

이들의 결과, 페놀 유도체측에 있던 페놀성 수산기 (도 4 좌측, 점선 원내) 가 리그닌 모핵측 (도 4 우측, 점선 원내) 으로 이동되게 된다. 이러한 변화에 의해, 이 2 차 유도체는 리그노페놀 유도체와는 다른 광흡수 특성을 구비할 수 있게 된다.

그 알칼리 처리는 구체적으로는 리그노페놀 유도체의 가교체를 알칼리 용액에 용해하고, 일정 시간 반응시키고, 필요하다면 가열함으로써 행한다. 이 처리에 사용할 수 있는 알칼리 용액은 리그노페놀 유도체 중의 도입 페놀 유도체의 페놀성 수산기를 해리시킬 수 있는 것이면 되고, 특별히 알칼리의 종류 및 농도, 용매의 종류 등은 한정되지 않는다. 알칼리하에 있어서 상기 페놀성 수산기의 해리가 생기면, 인접기 관여효과에 의해 쿠마란 구조가 형성되기 때문이다. 예를 들어, p-크레졸을 도입한 리그노페놀 유도체에서는 수산화나트륨 용액을 사용할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 용액의 알칼리 농도범위는 0.5~2N 으로 하고, 처리시간은 1~5 시간 정도로 할 수 있다. 또한, 알칼리 용액 중의 리그노페놀 유도체는 가열됨으로써 용이하게 쿠마란 구조를 발현한다. 가열시의 온도, 압력 등의 조건은 특별히 한정하지 않고 설정할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 용액을 100℃ 이상 (예를 들어, 140℃ 정도) 으로 가열함으로써 리그노페놀 유도체의 가교체의 저분자화를 달성할 수 있다. 또한, 알칼리 용액을 가압하에 있어서 그 비등점 이상으로 가열하여 리그노페놀 유도체의 가교체의 저분자화를 행해도 된다.

또한, 동일한 알칼리 용액이고 동일 농도에 있어서는, 가열온도가 120℃~140℃ 인 범위에서는, 가열온도가 높을수록 C2-아릴에테르 결합의 개열에 의한 저분자화가 촉진되는 것을 알 수 있다. 또한, 이 온도범위에서, 가열온도가 높을수록 리그닌 모체 유래의 방향핵 유래의 페놀성 수산기가 증가하고, 도입된 페놀 유도체 유래의 페놀성 수산기가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, 저분자화의 정도 및 페놀성 수산기 부위의 C1 위 도입 페놀 유도체측에서 리그닌 모체의 페놀핵으로의 변환의 정도를 반응온도에 따라 조정할 수 있다. 즉, 저분자화가 촉진되고, 또는, 보다 많은 페놀성 수산기 부위가 C1 위 도입 페놀 유도체측에서 리그닌 모체로 변환된 아릴쿠마란체를 얻기 위해서는 80~140℃ 정도의 반응온도가 바람직하다.

오르토위 결합 유닛에 있어서의 C1 페놀핵의 인접기 관여에 의한 C2-아릴에테르의 개열은, 전술한 바와 같이 아릴쿠마란 구조의 형성을 수반하지만, 리그노 페놀 유도체의 가교체의 저분자화는 반드시 아릴쿠마란이 효율적으로 생성되는 조건하 (140℃ 부근) 에서 행할 필요는 없고, 재료에 따라, 또는 목적에 따라 보다 높은 온도 (예를 들어 170℃ 부근) 에서 행할 수도 있다. 이 경우, 일단 생성된 쿠마란 고리는 개열되고, 도입 페놀 유도체측에 페놀성 수산기가 재생되고, 또한, 아릴기 이동에 수반하는 분자형태 변동에 의해 공액계의 새로운 발현에 의해 리그노페놀 유도체나 상기한 아릴쿠마란 구조를 갖는 2 차 유도체와는 다른 광흡수 특성을 발현시킬 수 있다.

이상으로부터, 알칼리 처리에 있어서의 가열온도는, 특별히 한정되지 않지만, 필요에 따라 80℃ 이상 200℃ 이하에서 행할 수 있다. 80℃ 를 크게 밀돌면 반응이 충분히 진행되지 않고, 200℃ 를 크게 초과하면 바람직하지 못한 부반응이 과생되기 쉬워지기 때문이다.

쿠마란 구조의 형성과 그에 수반하는 저분자화를 위한 처리의 바람직한 일례로는, 0.5N 의 수산화나트륨 수용액을 알칼리 용액으로서 사용하여, 오토클레이브내 140℃ 에서 가열시간 60분이라는 조건을 들 수 있다. 특히, 이 처리조건은 p-크레졸 또는 2,4-디메틸페놀로 유도체화한 리그노페놀 유도체에 바람직하게 사용된다. 또한, 새로운 공액계의 발현을 수반하는 알칼리 처리의 일례로는, 0.5N 의 수산화나트륨 수용액을 알칼리 용액으로서 사용하여, 오토클레이브내 170℃ 에서 가열시간 20분~60분이라는 조건을 들 수 있다.

(고차 유도체)

이들 유도체화 처리에 의해 각종 2 차 유도체를 얻을 수 있다. 또한, 이들 2 차 유도체에 대하여, 추가로 상기한 각 처리(바람직하게는 종류가 다른 처리) 를 행함으로써, 고차 유도체화할 수 있다.

이 경우, 실시된 처리에 의해 발생한 구조적 특징을 조합하여 유지하는 고차 유도체를 얻을 수 있다. 예를 들어, 알칼리 처리와 가교성기 도입 반응, 알칼리 처리와 아실기 도입 반응 등의 수산기 보호 처리, 가교성기 도입 반응과 아실기 도입 반응 등의 수산기 보호 처리를 조합할 수 있다.

(가교체)

가교체는, 가교성기가 도입된 2차 가교성체 혹은 고차 가교성체를 열가교하여 얻어진다. 가교체는, 반도체 입자 혹은 반도체층에 가교성체를 공급하여 거기서 열가교됨으로써 생성된다. 열가교 등의 조건에 관해서는 후술한다. 또, 리니어리티가 높은 가교성체는, 유기 용매에 대한 용해성을 갖는 경우가 있다. 이 경우, 팽증감제 용액으로서 반도체 입자나 반도체층에 리그닌 유도체를 흡착시키는 것도 가능하다.

각종 리그닌 유도체는, 가열, 광, 방사선 조사 등의 각종 에너지 조사가 실시되어 있어도 된다. 이들 중 어느 하나의 에너지 조사에 의해, 리그닌 유도체의 중합이 촉진되어, 그것에 의하여 형성되는 공액계에 의해 광흡수역이나 흡수강도를 증대시킬 수 있다. 에너지 조사는, 특별히 한정하지 않고, 열선, 각종 광선, 방사선, 전자선을 1종 혹은 2종 이상을 조합할 수 있다. 이들 에너지 조사는 리그닌 유도체의 분리추출이나 순환이용 등의 과정에서 실시되고, 특히, 공액계의 증가가 의도되어 있지 않아도 된다. 또, 후술하는 바와 같이, 리그닌 유도체를 담지한 반도체 입자에 대하여 별개로 이들 에너지 조사를 실시할 수도 있다.

(반도체 박막 전극, 광전 변환 소자 및 광전기 화학 전지)

다음으로, 도 5 및 6 에 나타내는, 각종 리그닌 유도체를 사용한 반도체 박막 전극 (2), 광전 변환 소자 (20) 및 광전기 화학 전지 (40) 에 관해서 설명한다. 본 반도체 박막 전극 (2) 은, 도전성 지지체 (4) 와 그것에 적층되는 반도체층 (6) 으로 구성되고, 반도체층 (6) 에는, 리그닌 유도체의 1종 혹은 2종 이상이 담지되어 있다. 또한, 광전 변환 소자 (20) 에 있어서는, 추가로 전하 이동층 (22) 과 대극 (24) 을 구비하고 있다. 본 명세서에 있어서는, 광전 변환 소자를 외부회로에서 일컫는 전지용도로 구성한 것을 광전기 화학 전지라 하기로 한다. 광전기 화학 전지는 태양 전지를 포함하고 있다.

(도전성 지지체)

도전성 지지체 (4) 는, 금속과 같이 지지체 자체에 도전성이 있는 것, 또는 표면에 도전제를 포함하는 도전층 (도전제층) 을 갖는 유리 혹은 플라스틱의 지지체를 사용할 수 있다. 그 도전제로는, 백금, 금, 은, 구리, 알루미늄, 로듐, 인듐 등의 금속, 탄소, 혹은 도전성 금속 산화물 (인듐-주석 복합 산화물, 산화주석에 불소를 도핑한 것 등) 을 들 수 있다.

도전성 지지체 (4) 는, 실질적으로 투명한 것이 바람직하다. 실질적으로 투명하다는 것은, 광의 투과율이 10% 이상이며, 바람직하게는 50% 이상이고, 보다 바람직하게는 70% 이상이다. 따라서, 투명 도전성 지지체로는, 유리 혹은 플라스틱에 도전성 금속 산화물을 도포한 것이 바람직하다.

(반도체층)

반도체층 (6) 은, 단층이어도 되고 다층구성이어도 된다. 반도체로는, 규소, 게르마늄과 같은 단체 반도체 이외에, 금속의 칼코게니드 (예를 들어, 산화물, 황화물, 셀렌화물 등) 로 대표되는 화합물 반도체 또는 페롭스카이트 구조를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 금속의 칼코게니드로서 바람직하게는 티탄, 주석, 아연, 철, 텅스텐, 지르코늄, 하프늄, 스트론튬, 인듐, 세륨, 이트륨, 란타넘, 마니슘, 니오브 혹은 탄탈의 산화물, 카드뮴, 아연, 납, 은, 안티몬, 비스무트의 황화물, 카드뮴, 납의 황화물, 카드뮴, 납의 셀렌화물, 카드뮴의 텔루르화물 등을 들 수 있다. 다른 화합물 반도체로는 아연, 갈륨, 인듐, 카드뮴 등의 인화물, 갈륨비소, 구리-인듐-셀렌화물, 구리-인듐-황화물 등을 들 수 있다.

또한, 페롭스카이트 구조를 갖는 화합물로는, 바람직하게는 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산바륨, 니오브산갈륨을 들 수 있다.

본 발명에 사용하는 반도체로는, 보다 바람직하게는, Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, Nb₂O₅, CdS, PbS, CdSe, InP, GaAs, CuInS₂, CuInSe₂ 로 할 수 있고, 더욱 바람직하게는, TiO₂ 이며, Nb₂O₅ 이다. 가장 바람직하게는, TiO₂ 이다.

본 발명에 사용되는 반도체는, 단결정이어도 되고 다결정이어도 된다. 또한, 입자직경은, 특별히 한정하지 않지만, 평균 입자직경으로서, 0.01~0.06 μ m 인 것이 바람직하다. 반도체 입자는, 각종 입경분포의 것을 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 반도체 입자는, 종래 공지된 졸-법 등에 의해 제작할 수 있다.

(광증감제)

광증감제로서, 1종 혹은 2종 이상의 리그닌 유도체만을 이용할 수도 있고, 리그닌 유도체 이외의 다른 유기계 증감제 등을 더불어 사용할 수도 있다. 광전기 화학 전지의 제작을 목적으로 하는 경우에는, 상이한 광흡수 특성을 구비하고, 광전 변환의 과장역을 가능한 한 넓게 취하는 것이 바람직하다. 혹은 특히 태양광에 알맞은 흡수특성을 구비하도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 광전 변환의 과장역이 넓어지도록 혹은 적절해지도록, 각종 리그닌 유도체 혹은 리그닌 유도체와 다른 유기계 증감제 등을 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 리그노p-크레졸 고체는 437nm 에 극대 흡수피크를 갖고, 700nm 까지 브로드한 흡수를 갖고 있다.

리그닌 유도체는, 상기한 바와 같이, 각종 2차 변환이나 가교구조를 용이하게 실현할 수 있다. 이 때문에, 광전 변환특성의 제어 이외에, 반도체에 대한 흡착이나 반도체층 형성을 위한 구조제어가 용이하다.

또, 다른 유기계 증감제로는, 예를 들어, 프탈로시아닌, 포르피린, 시아닌, 멜로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계 등의 메틴계 색소나 크산틴계, 아조계, 안트라퀴논계 등의 색소를 들 수 있다. 또한, 더불어 사용할 수 있는 금속착물로는, 루테튬 착물이나 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하다.

또, 리그닌 유도체를 광증감제로서, 반도체 입자 혹은 반도체층 (6) 에 부여하기 위해서는, 리그닌 유도체와 다른 재료, 예를 들어, 유리 등의 무기 혹은 셀룰로오스 등의 유기재료와 미리 복합화하여 얻어진 복합재료를 사용할 수 있다. 또한, 이러한 무기 및/또는 유기재료는, 반도체막 (6) 내에서 복합화되어도 된다. 무기재료로는, 세라믹스, 유리, 금속 등을 들 수 있다. 또한, 유기재료로는, 셀룰로오스계 재료 이외의 각종 수지 등을 들 수 있다.

리그닌 유도체와 무기 혹은 유기재료와의 복합재료를 사용함으로써, 리그닌 유도체가 안정적으로 유지되어, 리그닌 유도체가 잘 고정되고, 더구나 균일하게 분산유지된 반도체층 (6) 을 용이하게 얻을 수 있다.

(전극의 제작)

광증감제를 유지하는 반도체층 (6) 은, 광증감제를 담지시킨 반도체 입자를 도전성 지지체 (4) 상에 공급하여 층체를 형성하거나, 혹은 도전성 지지체 (4) 상에 반도체층 (6) 을 형성한 후, 그 반도체층 (6) 에 광증감제를 담지시킬 수도 있다.

반도체 입자 혹은 반도체층 (6) 중 어느 것에 대하여 광증감제를 담지시키기 위해서는, 광증감제의 용액 중에 건조시킨 반도체 입자나 지지체 (4) 상에 형성한 반도체층 (6) 을 침지하는 방법을 채용할 수 있다. 광증감제의 용액은 필요에 따라 가열할 수 있다. 예를 들어, 50 $^{\circ}$ C 이상 100 $^{\circ}$ C 이하로 가열할 수 있다.

광증감제의 용액은, 리그노페놀 유도체, 2차 유도체 및 고차 유도체 등, 사용하고자 하는 리그닌 유도체가 용해하는 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 리그노페놀 유도체를 용해하는 용매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 알칼리 수용액, 혹은 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합액, 혹은 이들의 1종 혹은 2종 이상과 물과의 혼합액을 채용할 수 있다.

본 리그닌 유도체에서는, 아세톤, 피리딘, 메탄올, THF 등의 1종 혹은 2종이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 메탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

광증감제로서 가교성 2차 유도체나 고차 유도체를 용해한 광증감제 용액에 침지 등을 행하여, 반도체 입자나 반도체층(6)에 충분히 광증감제를 흡착시킨 후에는, 이들 가교성 유도체를 열가교시켜 가교체를 생성시키고, 가교체를 광증감제로서 기능시킬 수 있다.

열가교의 조건은, 가교 반응을 진행할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 1°C~2°C/분의 승온 프로그램 조건에서 150°C~180°C 정도까지 가열하여, 그 후 냉각할 수 있다. 또한, 승온 후, 최고 설정온도에 도달하고 나서 1 시간 유지한 후, 냉각하는 조건을 들 수 있다. 각종 가교구조를 도 7에 나타낸다.

가교에 의해서 구축되는 가교체 구조는, 상기 기술한 바와 같이, 도입 페놀핵의 치환부위와 치환수에 의해 결정된다. 도 7의 좌측은, 1치환 페놀로서 예를 들어, p-크레졸을 사용한 리그노페놀 유도체를 메틸올하여 프리 폴리머로 하고, 열가교함으로써, 네트워크형 고분자 재료가 생기는 것을 나타내고 있다. 이 프리 폴리머로는, 분자쇄 전체에 걸쳐 가교성기가 도입되어 있기 때문이다.

한편, 도 7의 우측에는, 2치환 페놀로서 2,4-디메틸페놀을 사용한 리그노페놀 유도체를 메틸올화하여 프리 폴리머로 하고, 열가교함으로써, 리니어형 가교구조가 형성되는 것이 나타나 있다. 이러한 프리 폴리머로는, 주로 폴리머 말단에 가교성기가 도입되어 있기 때문이다.

또한, 도 7의 중앙에는, 도입 페놀 유도체로서, 1치환 페놀과 2치환 페놀을 사용함으로써 (전형적으로는, p-크레졸과 2,4-디메틸페놀), 양자에게 기초하는 제 1 유닛을 구비한 리그노페놀 유도체에 가교성기를 도입하여 프리 폴리머로 하고, 결과적으로, 네트워크형과 리니어형을 혼성시킨 고분자 재료가 얻어지는 것이 나타나 있다.

또, 반도체층(6)에는, 각종 리그닌 유도체 (특히, 리그노페놀 유도체 이외의, 가교성체를 제외하는 2차 유도체 및 고차 유도체)와, 각종 디이소시아네이트류 등의 중합성 화합물, 페놀수지 재료, 에피클로로히드린 등을 사용하고, 이들을 반도체 입자 또는 반도체층에 공급하고, 거기서 리그노페놀 유도체와 이들의 중합성 화합물 등을 반응시켜 각종 리그닌 유도체의 가교체 구조를 구축하고, 이것에 의해 광전 변환을 실현할 수도 있다.

또한, 반도체층(6)에는, 본 발명의 리그닌 유도체 이외의 삼림자원 유래의 유기 화합물이나 그 유도체를 포함할 수 있다. 이러한 유기 화합물 및 유도체에는, 셀룰로오스계 재료, 폴리페놀계 재료, 용매에 가용인 다른 리그닌계 재료 등을 들 수 있다. 셀룰로오스는, 반도체막 등의 형상 유지작용을 가져 반도체막 등에 사용할 수 있다. 또한, 리그노페놀계 유도체의 제조 프로세스에서의 부산물로서 또는 다른 리그닌 제조 프로세스에서의 부산물인 폴리페놀계 재료는, 광증감 작용을 갖고, 다른 광증감제로서 본 리그닌 유도체와 조합하여 사용할 수 있다. 폴리페놀계 재료로는, 예를 들어, 목재의 탈지 아세톤액의 140°C 가열 농축물(목재 추출액)을 이용할 수 있다. 또한, 공지된 그래프트 리그닌이나 증자폭쇄(蒸煮爆碎) 등의 각종 공업 리그닌으로서 광증감제 용액에 사용하는 용매에 가용인 것을 다른 광증감제로서 사용할 수 있다.

또, 광증감제를 흡착한 혹은 흡착하지 않은 반도체 입자를 도전성 지지체(4) 표면에 공급하여 반도체층(6)을 형성하기 위해서는, 반도체 입자의 분산액 또는 콜로이드 용액을 도전성 지지체(4) 상에 도포하는 방법이나 졸-겔법 등의 종래 공지된 각종 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 침지법, 롤러법, 딥법, 에어나이프법, 익스트루전법, 슬라이드호퍼법, 와이어법, 스펀법, 스프레이법, 캐스트법, 각종 인쇄법 등을 채용할 수 있다. 바람직하게는, 도포법 또는 인쇄법, 침지법 등 습식의 막부여 방법을 채용할 수 있다. 또, 반도체층(6)은, 도전성 지지체(4)에 대한 밀착성을 향상시키기 위해서, 약 40°이상 약 700°C 이하에서 가열처리를 행하는 것이 바람직하다. 이러한 가열처리를 행하는 경우에는, 가열처리 후(바람직하게는 직후)에 광증감제를 흡착시키는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 지지체(4) 표면에 반도체 입자와 광증감제를 동시에 공급하여 광증감된 반도체층(6)을 형성할 수도 있다.

또, 반도체 입자의 분산액의 조제방법으로는, 졸-겔법 이외에, 막자사발이나 밀을 사용하여 분쇄하는 방법을 채용할 수 있다. 분산매로는, 물, 또는 각종 유기용매를 사용할 수 있다. 유기용매로는, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있다.

최종적으로 얻어지는 광증감제를 유지하는 반도체층 (6) 은, 리그닌 유도체가 원래 갖는 점결성이 발휘되어, 리그닌 유도체와 반도체 입자가 양호하게 밀착된 반도체층 (6) 을 형성할 수 있다. 리그닌 유도체가 가교되어 있는 경우에는, 더 한층 밀착력 및 강도가 높은 반도체층 (6) 을 형성할 수 있다.

(광전 변환 소자 및 광전기 화학 전지)

다음으로, 도전성 지지체 (4) 와 반도체층 (6) 을 구비하는 반도체 박막 전극 (2) 에 전하 이동층 (22) 과 대극 (24) 을 구비하는, 광전 변환 소자 (20) 및 광전기 화학 전지 (40) 에 관해서 설명한다.

(전하 이동층)

전하 이동층 (22) 은, 전형적으로는, 산화 환원쌍을 유기용매에 용해한 액체 (전해액), 산화 환원쌍을 유기용매에 용해한 액체를 폴리머 매트릭스에 함침한 겔 전해질, 산화 환원쌍을 함유하는 용융염 등을 들 수 있다. 또한, 고체 전해질이나 정공 (홀) 수송 재료를 들 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 전해액은, 전해질로서, I₂ 와 요오드화물의 조합으로 하는 것이 바람직하다. 요오드화물로는, LiI, NaI, KI, CsI, CaI₂ 등의 금속요오드화물, 혹은 테트라알킬암모늄요오다이드, 피리디늄요오다이드, 이미다졸륨요오다이드 등의 4급 암모늄 화합물의 요오드염을 사용할 수 있다. Br₂ 와 브롬화물의 조합에 있어서, 브롬화물로는, LiBr, NaBr, KBr, CsBr, CaBr₂ 등의 금속 브롬화물 또는 테트라알킬암모늄브로마이드, 피리디늄브로마이드 등 4급 암모늄 화합물의 브롬염 등) 이외의, 페로시아나산염-페리시아나산염이나 페로센-페리시늄 이온 등의 금속착물, 폴리황화나트륨, 알킬티올-알킬디설피드 등의 황화합물, 비올로겐 색소, 히드로퀴논-퀴논 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 I₂ 와 요오드화칼륨의 조합이나 요오드화리튬과 실리튬의 조합을 사용할 수도 있다.

본 발명의 전해질에 사용하는 용매는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트 화합물, 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 복소환 화합물, 디옥산, 디에틸에테르 등의 에테르 화합물, 에틸렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜디알킬에테르, 폴리프로필렌글리콜디알킬에테르 등의 쇄상 에테르류, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리프로필렌글리콜모노알킬에테르 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올류, 아세토니트릴, 글루타로디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물, 디메틸술폭시드 (DMSO), 술폴란 등 비프로톤 극성물질, 물 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아세토니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 전해질은 폴리머 첨가, 오일 겔화제 첨가, 다관능 모노머류를 포함하는 중합, 폴리머의 가교 반응 등의 수법에 의해 겔화 (고체화) 시켜 사용할 수도 있다. 또, 본 발명에서는, 전해질 대신에 유기 또는 무기 혹은 이 양자를 조합한 정공 수송재료를 사용할 수도 있다.

전하 이동층 (22) 의 형성은, 예를 들어 다음과 같이 하여 실시할 수 있다. 광증감제를 담지시킨 반도체층 (6) 상에 우선 대극 (24) 을 접착시켜 두고, 그 간극에 액상의 전하 이동층 (22) 을 삽입할 수 있다. 또, 다른 방법으로서, 반도체층 (6) 상에 직접 전하 이동층 (22) 을 부여하는 방법으로, 대극 (24) 은 그 후에 부여할 수도 있다.

전자의 경우의 전하 이동층 (22) 의 삽입 방법으로서, 침지 등에 의한 모관 현상을 이용하는 상압 프로세스와 상압보다 낮은 압력으로 하여 기상을 액상으로 치환하는 진공 프로세스를 이용할 수 있다. 후자의 경우, 습식의 전하 이동층 (22) 에서는 미건조 그대로 대극을 부여하고, 예지부의 액 누설 방지 조치도 실시하게 된다. 또, 겔 전해질의 경우에는 습식으로 도포하여 중합 등의 방법으로 고체화하는 방법도 있으며, 이 경우에는 건조, 고정화한 후에 대극을 부여할 수도 있다. 전해액 외에 습식 유기 정공 수송 재료나 겔 전해질을 부여하는 방법으로는, 반도체층 (6) 이나 색소의 부여와 동일하게, 습식의

각종 방법을 적용할 수 있다. 침지법, 롤러법, 딥법, 에어나이프법, 압출 성형법, 슬라이드 호퍼법, 와이어바법, 스펀법, 스프레이법, 캐스트법, 각종 인쇄법 등을 생각할 수 있다. 고체 전해질이나 고체의 정공(홀) 수송 재료의 경우에는 진공 증착 법이나 CVD 법 등의 드라이 막형성 처리로 전하 이동층 (22) 을 형성하고, 그 후 대극을 부여할 수도 있다.

(대극)

대극 (24) 은, 광전 변환 소자 (20) 를 광전기 화학 전지 (40) 로 했을 때, 광전기 화학 전지의 정극으로서 작용하는 것이다. 대극 (24) 은 통상적으로 상기 서술한 도전성 지지체 (4) 와 동일하게 도전성층을 갖는 지지체를 사용할 수 있지만, 강도나 밀봉성이 충분히 유지되는 구성에서는 지지체는 반드시 필요한 것은 아니다. 구체적으로 대극에 사용하는 도전성 재료로는, 예를 들어 백금, 금, 은, 구리, 알루미늄, 로듐, 인듐, 팔라듐 등의 금속, 탄소 또는 도전성 금속 산화물 (인듐-주석 복합 산화물, 산화주석에 불소를 도핑한 것 등) 을 들 수 있다. 바람직하게는 백금을 사용한다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 조합한 합금 (예를 들어 Au/Pd 등) 으로서 사용할 수도 있다. 대극의 두께는 특별히 제한은 없지만, 2 nm 이상 20 μ m 이하인 것이 바람직하다.

반도체층 (6) 에 광이 도달하기 위해서는, 상기 서술한 도전성 지지체 (4) 와 대극 (24) 중 적어도 일방은 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명의 소자 (20) 및 전지 (40) 에서는, 도전성 지지체 (4) 가 투명하여 광 (태양광) 을 지지체층으로부터 입사시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 대극 (24) 은 광을 반사시키는 성질을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에 있어서 대극 (24) 으로는 금속 또는 도전성의 산화물을 증착한 유리 또는 플라스틱, 또는 금속 박막도 사용할 수 있다.

대극 (24) 의 형성에 대해서는 전하 이동층 (22) 의 경우와 동일하게, 전하 이동층 (22) 상에 부여하는 경우와 먼저 반도체층 (6) 상에 부여하는 경우 2 가지가 있다. 어느 경우에 있어서나, 대극재의 종류나 전하 이동층 (22) 의 종류에 따라, 적당히 전하 이동층 (22) 상 또는 반도체층 (6) 상에 대극재를 도포, 라미네이트, 증착, 접착 등의 방법에 의해 형성할 수 있다. 예를 들어 대극 (24) 을 접착시키는 경우는, 상기의 도전성 재료를 도포, 증착, CVD 등의 수법에 의해 도전층으로서 형성된 기판을 접착시킬 수 있다. 또, 전하 이동층 (22) 이 고체인 경우에는, 그 위에 직접 상기 서술한 도전성 재료를 도포, 도금, PVD, CVD 등의 수법으로 대극 (24) 을 형성할 수 있다.

본 발명의 광전 변환 소자 (20) 및 광전기 화학 전지 (40) 에 의하면, 광증감제로서 사용한 리그닌 유도체가 광전 변환 특성을 가짐과 함께 삼림 자원 유래라는 점에서, 화석 자원에 상관없이 전력을 공급할 수 있다. 리그노페놀 유도체, 2차 유도체, 고차 유도체 및 가교체는 모두 폴리머임과 함께 본래적으로 점결성을 갖기 때문에, 반도체 입자와 양호한 복합 형태를 구성하고, 또 반도체층에 양호하게 복합화되어, 안정적으로 효율적인 광전 변환을 실현시킬 수 있다. 또, 리그노 페놀 유도체, 2차 유도체, 일부의 고차 유도체는 모두 고분자에 관계없이 유기 용매에 대해 용해성을 구비하고 있으며, 광증감제 용액을 용이하게 조제할 수 있다. 또, 리그노 페놀 유도체, 2차 유도체, 고차 유도체가 구비하는 유기 용매 용해성에 의해 사용 후의 소자 등을 소정 유기 용매에 침지하거나 함으로써 반도체와 리그닌 유도체의 복합 상태를 해방시켜, 이들 양 재료 또는 일방의 재이용을 용이하게 실시할 수 있다. 또한, 가교체라 하더라도 가교 구조의 리니어성이 높은 경우 (페놀 화합물로서, 2,4-치환 페놀 유도체 (예를 들어 2,4-디메틸페놀) 만 사용하여 구성한 리그노페놀 유도체의 가교성의 2차 유도체) 의 경우, THF 에 용해되기 때문에 재이용은 용이하다.

또한, 리그닌 유도체가 오르토위 결합 유닛을 구비하는 경우, 알칼리 처리에 의해 리그닌 유도체 (가교체라 하더라도) 를 용이하게 저분자화할 수 있다. 즉, 유도화의 일종인 알칼리 처리를, 소자로부터 리그닌 유도체를 분리하는 수단으로서 채용할 수 있다. 알칼리 처리를 채용하는 것에 의하면, 리그닌 유도체나 가교체의 저분자화에 의해 반도체층 (6) 으로부터 해방시킬 수 있으며, 게다가 이로 인하여 구조 변환도 실현시킬 수 있다.

또, 반도체층 (6) 으로부터 리그닌 유도체를 해방시키기 위한 알칼리 처리는, 반도체층 또는 소자를 그대로, 바람직하게는 분쇄 등에 의해 소편화 또는 분말화한 것에 대해 실시한다. 알칼리 처리 조건은, 복합 재료를 탈복합시킬 수 있다면 특별히 한정하지 않는다. 상기한 알칼리 처리의 항에 있어서 개시한 각종 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어 0.1N~0.5N 정도의 NaOH 등의 알칼리 용액을 100 $^{\circ}$ C 이상 (예를 들어 140 $^{\circ}$ C 정도) 로 가열함으로써 리그노 페놀 유도체 및 그 가교체의 저분자화를 달성할 수 있다. 가압 하에서 비점 이상으로 가열할 수도 있다. 완화된 조건으로는, 약 80 $^{\circ}$ C 이상 약 150 $^{\circ}$ C 이하에서 실시할 수도 있다. 또 증강된 조건으로는, 약 150 $^{\circ}$ C 이상 약 170 $^{\circ}$ C 이하에서 실시할 수 있다.

특히 리그닌 유도체는, 알칼리 처리에 의해 저분자화와 함께 새로운 부분 구조나 페놀성 수산기 등이 발현됨으로써, 한층 더 유도체화의 자유도가 높아져 있다.

또, 리그닌 유도체는 이미 설명한 바와 같이 분리나 해방이 용이한 한편, 각종 구조 변환이 가능하다. 따라서, 바람직한 광전 변환 특성이나 반도체층에 대한 흡착 특성 등을 얻기 위한 구조나 조성 구성도 용이하다. 게다가, 삼립 자원을 광전 변환 소자로서 이용한 후에, 다른 용도로 순차적으로 그대로 사용 또는 구조 변환하여 사용하는 것이 가능하고, 또 다른 용도로 사용한 후에 그대로 또는 구조 변환하여 광전 변환 소자로서 이용할 수 있다.

실시에

이하, 본 발명을 구체예를 들어 설명하지만, 이 구체예는 본 발명을 구체적으로 설명하는 것으로서, 본 발명을 구속하지는 않는다.

(실시예 1 : 리그노 페놀 유도체의 조제)

아세톤으로 탈지한 건조 미송 목분 3.0g 에 p-크레졸 3.0g 을 함유하는 아세톤 용액 3.0ml 를 첨가하여 교반하고, 밀폐하여 하룻밤 방치하였다. 방치 후, 유리 막대로 교반하면서 아세톤을 증류 제거하고, p-크레졸을 수착시킨 목분을 얻었다. 이 수착 목분 전체량에 대해 72% 황산 3.0ml 를 첨가하고 유리 막대로 빠르게 교반하여 점도가 저하된 후, 공기 중 실온에서 1 시간 자기 교반을 실시하였다. 이어서, 300ml 의 이온 교환수에 교반하면서 투입하고, pH5~6 까지 원심 분리하면서 산을 제거하였다. 원침물을 하룻밤 동결 건조시켜 얻은 건조물을 300ml 의 아세톤 중에 투입하고, 공기 중 실온에서 밀폐 상태 중에서 하룻밤 자기 교반하였다. 이 액을 원심 분리하고 갈색의 상청액을 회수하여 80ml 까지 농축시킨 후, 300ml 디에틸에테르에 빙냉 하 1 방울씩 적하하였다. 얻어진 백자색 침전을 원심 분리에 의해 회수하고 에테르를 제거하여 본 발명의 리그노페놀 유도체인 페놀 화합물로서 p-크레졸을 사용한 것의 미송-리그노-p-크레졸을 얻었다.

(실시예 2 : 광전기 화학 전지의 제작)

실시예 1 에서 얻은 리그노 페놀 유도체 10mg 을 20ml 의 아세톤에 용해시켜 광증감제 용액을 조제하였다. 산화티탄 박막을 30mm×20mm 의 면적으로 코팅한 FTO 유리를 이 광증감제 용액에 침지시켜 하룻밤 방치하였다. 유리를 꺼내어 건조시키고, 산화티탄 표면에 I₂/KI 용액을 3 방울 적하하고, 탄소를 60 KeV 에서 증착시킨 FTO 유리 사이에 끼워 고정하여 광전기 화학 전지 (태양 전지) 를 제작하였다.

(실시예 3 : 성능의 평가)

실시예 2 에서 제작한 전지에 태양광, 20 WFL 형광등, 20 WHL 백열등의 각종 광선을 조사하면, 표 2 에 나타내는 광기전력과 광전류를 얻을 수 있었다.

[표 2]

조사 조건	광 기전력 : V (mV)	광 전류 : I (μA/cm ²)
태양광 (직사)	356	84.7
태양광 (응달)	324	22.7
형광등 (거리 10mm)	182	2.7
백열등 (거리 10mm)	202	2.7

표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2 에서 제작한 전지는 전력을 공급할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 4)

실시예 1 에서 조제한 리그노-p-크레졸 10mg 을 20ml 의 아세톤에 용해시켜 광증감제 용액을 조제하였다. 산화티탄 박막을 30mm×20mm 의 면적으로 코팅한 FTO 유리를 이 광증감제 용액에 침지시켜 하룻밤 방치하였다. 유리를 꺼내어 건조시킨 후, 산화티탄 표면에 LiI/I₂/프로필렌카보네이트 용액 (0.5M KI, 0.05M I₂) 을 9 방울 적하하고, Au-Pd 합금 (60/40)

을 증착시킨 FTO 유리 사이에 끼워 고정하여 광전기 화학 전지 (태양 전지) 를 제작하였다. 또, 실시예 1 의 리그노 페놀 유도체 대신, 목재의 탈지 아세톤액의 140℃ 가열 농축물 (목재 추출액이며 폴리페놀류를 함유함) 9 방울 적하하고, 동일하게 하여 광전기 화학 전지를 제작하였다.

이들 전지에 대하여 직사 일광 하에, 광 기전력과 광 전류를 측정하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[표 3]

시료	광 기전력 : V (mV)	광 전류 : I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
미송-리그로-p-크레졸	517	218.2
목재의 탈지 아세톤액 140℃ 가열 농축물	487	148.1

(실시예 5)

건조 노송 목분에 대해 실시예 1 과 동일하게 조작하고, 페놀 화합물로서 페놀, 카테콜, 레졸시놀, 피로갈롤 각각을 사용하여 각종 리그로페놀 유도체를 조제하였다. 각 리그노페놀 유도체 10mg 을 20ml 의 아세톤에 용해시켜 광증감제 용액을 조제하였다. 산화티탄 박막을 40mm×20mm 의 면적으로 코팅한 ITO 유리에 이 광증감제 용액을 적하하고, 직후에 건조시켰다. 건조한 박막 표면에 LiI/I_2 /프로필렌카보네이트 용액 (0.5M KI, 0.05M I_2) 을 25 방울 적하하고, Au-Pd 합금 (60/40) 을 증착시킨 ITO 유리 사이에 끼워 고정하여 광전기 화학 전지 (태양 전지) 를 제작하였다.

이 전지에 대하여 직사 일광 하에, 광 기전력과 광 전류를 측정하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[표 4]

시료	광 기전력 : V (mV)	광 전류 : I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
노송-리그노-페놀	490	96.0
노송-리그노-카테콜	373	84.4
노송-리그노-레졸시놀	309	68.1
노송-리그노-피로갈롤	392	100.4

(실시예 6)

건조 노송, 미송 목분 각각에 대해 실시예 1 과 동일하게 조작하고, 페놀 화합물로서 페놀, p-크레졸 각각을 사용하여 각종 리그노 페놀 유도체를 조제하였다. 각 리그노 페놀 유도체 10mg 을 20ml 의 메탄올에 용해시켜 광증감제 용액을 조제하였다. 산화티탄 박막을 60mm×8.0mm 의 면적으로 코팅한 ITO 유리를 이 광증감제 용액에 투입하고, 3 시간 후에 건조시켰다. 건조된 박막 표면에 LiI/I_2 /아세토니트릴 용액 (0.5M KI, 0.05M I_2) 을 25 방울 적하하고, Pt 를 증착시킨 ITO 유리 사이에 끼워 고정하여 광전기 화학 전지 (태양 전지) 를 제작하였다.

이 전지에 대하여 150W 제논 램프의 조사 하에 광 기전력과 광 전류를 측정하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[표 5]

시료	광 기전력 : V (mV)	광 전류 : I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
노송-리그노-페놀	480	9.49
미송-리그노-p-크레졸	530	11.50

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이하의 (a)~(e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체막을 사용한 광전 변환 소자.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물 유도체인 리그노페놀 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체막은 리그노페놀 유도체로 증감되어 있는 광전 변환 소자.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 페놀 화합물은 p-크레졸, 2,6-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2-메톡시페놀, 2,6-디메톡시페놀, 카테콜, 레졸시놀, 호모카테콜, 피로갈롤 및 플로로글루시놀에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 소자.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 페놀 화합물은 p-크레졸인 소자.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리그노페놀 유도체는, 아릴프로판 유닛의 C1 위의 탄소에 페놀 화합물의 페놀성 수산기에 대하여 오르토위의 탄소원자가 결합한 오르토위 결합 1,1-비스(아릴)프로판 유닛 및/또는 파라위의 탄소원자가 결합한 파라위 결합 1,1-비스(아릴)프로판 유닛을 갖는 소자.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반도체막은, 상기 리그닌 유도체와 함께 유기재료 및/또는 무기재료를 함유하는 셀룰로오스계 재료, 세라믹스계 재료, 금속계 재료 및 유리계 재료에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 재료를 함유하는 소자.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리그닌 유도체는 가열, 광조사 및 방사선 조사에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 에너지 조사가 실시되고 있는 소자.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반도체막은, 상기 리그닌 유도체와 함께 셀룰로오스계 재료, 리그닌계 재료 및 폴리페놀계 재료를 함유하는 리그노셀룰로오스계 재료 유래의 유기재료 또는 그 유도체를 함유하는 소자.

청구항 9.

광전 변환소자의 제조 방법으로서,

이하의 (a)~(e);

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 리그닌의 페놀 화합물 유도체인 리그노페놀 유도체를 제조하는 공정

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 2차 유도체를 제조하는 공정

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 고차 유도체를 제조하는 공정

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체를 가교하여 고차 유도체의 가교체를 제조하는 공정

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체를 가교하여 고차 유도체의 가교체를 제조하는 공정

으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체의 제조 공정, 및

상기 제조 공정에 의해 제조한 리그닌 유도체를 사용하여 반도체막을 조제하는 공정,

을 구비하는 제조 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 구비하는 광전기 화학 전지.

청구항 11.

이하의 (a)~(e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체에 의해 증감된 반도체 소자.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물 유도체인 리그노페놀 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

청구항 12.

이하의 (a)~(e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리그닌 유도체인 광증감제.

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀 화합물의 유도체인 리그노페놀 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 1종의 반응을 실시하여 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체에 대하여, 아실기 도입 반응, 카르복실기 도입 반응, 아미드기 도입 반응, 가교성기 도입 반응 및 알칼리 처리 반응에서 선택되는 2종 이상의 반응을 실시하여 얻어지는 고차 유도체

(d) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체

(e) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체

도면

도면1

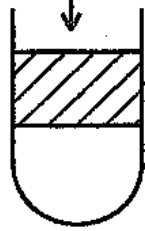
리그노셀룰로오스계 재료



페놀 화합물 처리



진한 산 첨가



유기 상(페놀 화합물상)

아세톤

용해물

불용물

과일 에틸에테르

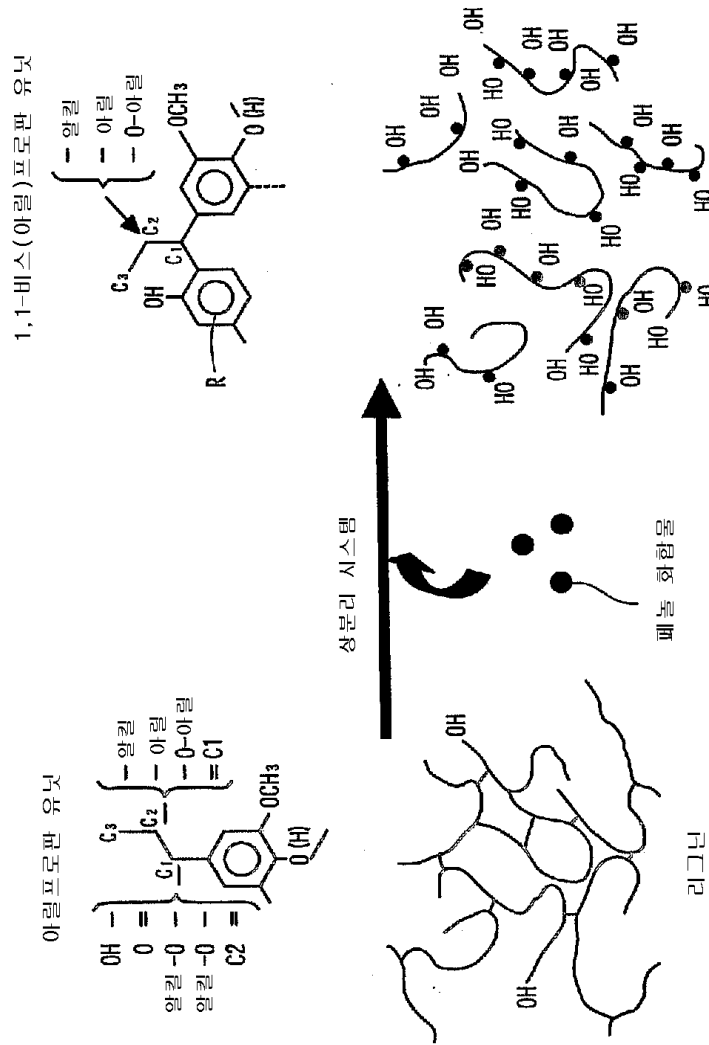
용해물

불용물

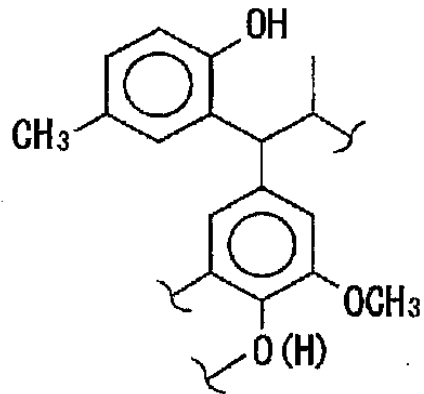


리그노페놀

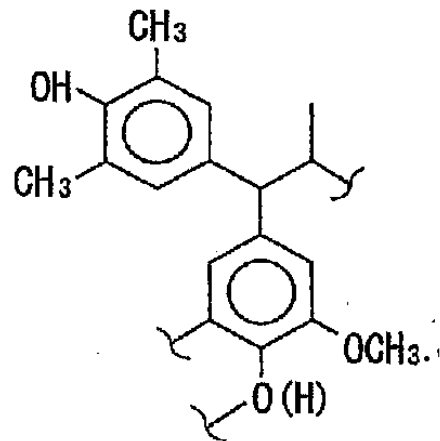
도면2



도면3

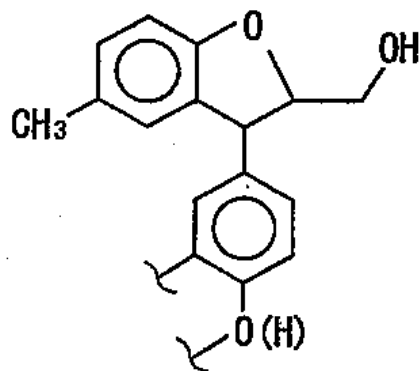


오르토위 결합 유닛

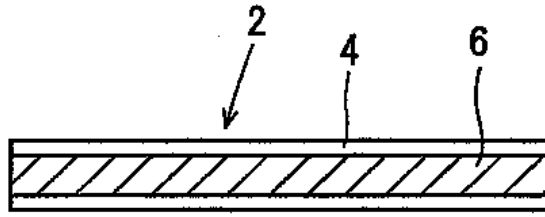


파라위 결합 유닛

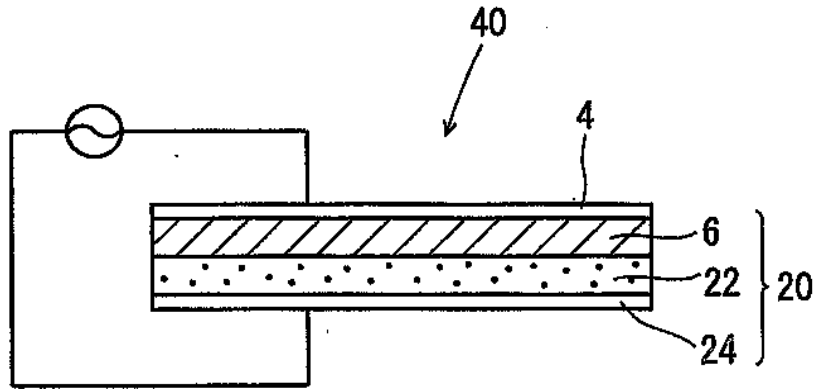
도면4



도면5



도면6



도면7

