

단 신

식물에서 추출한 천연 쿠마린계 염료를 이용한 염료감응 태양전지의 제조

정은유* · 이상수†

한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터
136-791 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
*민족사관고등학교
225-823 강원도 횡성군 안흥면 봉화로 800
(2012년 8월 19일 접수, 2012년 9월 20일 채택)

Preparation of Dye Sensitized Solar Cell Using Coumarin Dyes Extracted from Plants

Onyu Jung* and Sang-Soo Lee†

Photo-electronic Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Korean Minjok Leadership Academy, 800 Bonghwa-ro, Anheung-myeon, Hoengseong-gun, Gangwon 225-823, Korea
(Received 19 August 2012; accepted 20 September 2012)

요 약

쿠마린 성분이 포함된 식물로부터 염료감응 태양전지에 사용되는 저렴하고 친환경적인 천연 염료를 개발하였다. 염료는 쿠마린 유도체가 포함된 계피와 당귀로부터 추출하였으며 이를 이용하여 염료감응 태양전지를 제작하였다. 계피 염료로부터 0.75%의 태양전지 효율을 얻었으며, 이는 기존 천연염료 태양전지에 관한 연구 결과와 비교하여 최고 수준임을 확인하였다. 아울러 자외선-가시광선 분광분석 및 푸리에변환 적외선 분석을 이용하여 식물에 포함된 쿠마린 유도체가 광감응 물질임을 확인하였다.

Abstract – Low priced and environment-friendly natural dye from coumarin- containing plants for the dye sensitized solar cell (DSSC) was developed. Dyes were extracted from cinnamon and angelica that contained coumarin derivatives, and DSSCs employing these dyes were prepared. PV efficiency of 0.75% was obtained from cinnamon dye, which is comparable to the highest efficiency reported in precedent studies about natural dye DSSC. It was confirmed by UV-visible and FT-IR spectroscopy that coumarin derivatives in the plants acted as photosensitive material.

Key words: DSSC, Coumarin, Natural Dye, Extraction

1. 서 론

원유가격 폭등, 이산화탄소의 지구온난화 등의 문제를 접할 때 마다 신재생에너지, 그 중에서도 태양전지에 대한 관심은 크게 높아지고 있다. 태양전지는 주로 실리콘계 태양전지가 많이 사용되고 있으나 최근에는 염료감응 태양전지가 많은 주목을 받고 있다. 광합성 원리를 이용한 염료감응 태양전지는 실리콘계 태양전지에 비해 효율은 낮지만 가격이 상대적으로 저렴한 장점이 있다[1,2]. 염료감응 태양전지에서 빛을 받아 전자를 발생시키는 핵심 재료인 염료(dye)로는 루테튬(Ru) 계가 주로 사용되지만 가격이 1 g에 무려 450만원이 넘을 정도로 매우 고가이다[3,4]. 비싼 염료로 인해 태양전지 제조비용에서 염료 가격이 차지하는 비중이 20%를 넘게 되면서 염료감응 태양전지의 가격 경쟁력이 약화되는 주요원인이 되고 있다. 루테튬은 백금족 원소 중에서 가장 희귀한 물질로서 인체에도 유해하기 때문에

대량으로 사용하기에는 문제가 있다.

이에 저렴하고 독성이 없고 아름다운 색감을 가진 식물에서 추출한 천연염료를 태양전지에 적용하기 위하여 오디, 블루베리, 플럼 등과 같은 식물을 이용한 연구가 있었으며 현재까지 발표된 천연염료 최고 효율은 0.78%이었다[5-9].

한편 유기 염료인 쿠마린을 출발물질로 하여 다양한 쿠마린 유도체를 합성하면 이를 이용하여 최대 7.7%의 태양전지 효율을 얻을 수 있다[10]. 쿠마린은 특유의 향기를 가진 약리작용을 나타내는 물질로, 기존 연구에 사용된 쿠마린 유도체는 인공적으로 합성된 화합물이지만 계피, 당귀, 인진쑥, 신선초, 미나리 등의 식물에도 쿠마린 유도체가 포함되어 있다[11]. 따라서 쿠마린 유도체를 함유한 식물로부터 추출된 천연염료는 다른 천연염료에 비해 높은 태양전지 효율을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 식물에 포함된 쿠마린 유도체가 포함된 식물로부터 천연염료를 추출하고 이를 이용하여 염료감응 태양전지를 제작하여 광전환 효율을 측정하였다. 아울러 기기분석을 통해 쿠마린이 포함

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s-slee@kist.re.kr

된 염료의 특성을 파악하였다.

2. 실험

2-1. 천연 염료 추출

쿠마린이 포함된 식물로는 계피, 당귀, 향기풀, 통카나무, 후박나무, 겨자, 미나리, 인진쑥 등이 있다. 본 연구에서는 비교적 구하기 쉬우며 쿠마린 유도체의 양이 상대적으로 많은 계피(Cinnamon, 학명 *Cinnamomum cassia*)와 당귀(*Angelica*, 학명 *Angelica gigas*)를 선택하였다. 계피에는 쿠마린과 bis(2-methylheptyl) phthalate가 포함되어 있으며[12,13], 당귀에는 데커신(Decursin)과 데커시놀(Decursinol)이 포함되어 있다[14]. Fig. 1에 계피와 당귀에 포함된 화합물의 구조식을 나타내었다.

경동시장에서 구입한 계피와 충북영농조합에서 구입한 당귀를 각각 100 g 분량을 믹서에 갈아 고운가루로 만든 후 에탄올 300 ml에 담가 70 °C에서 2시간 동안 가열하여 염료를 추출하였다. 추출된 염료는 회전진공증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 원심분리기로 분리하여 상등액만을 사용하였다. 당귀 추출액의 경우 상온에서 하루 동안 방치한 후 흰색의 당(sugar) 결정이 생성되었다.

쿠마린이 포함된 계피와 당귀 염료와 쿠마린이 포함되지 않은 염료를 비교하기 위하여 루테늄계 염료와 비슷한 색을 가진 복분자(Korean Raspberry, 학명 *Rubus coreanus* Miq)에서 염료를 추출하였다. 복분자는 건조 상태가 아닌 신선한 열매를 구입하였으며, 염료도 복분자 열매를 으갠 후 체로 거르고 원심분리해서 얻었다.

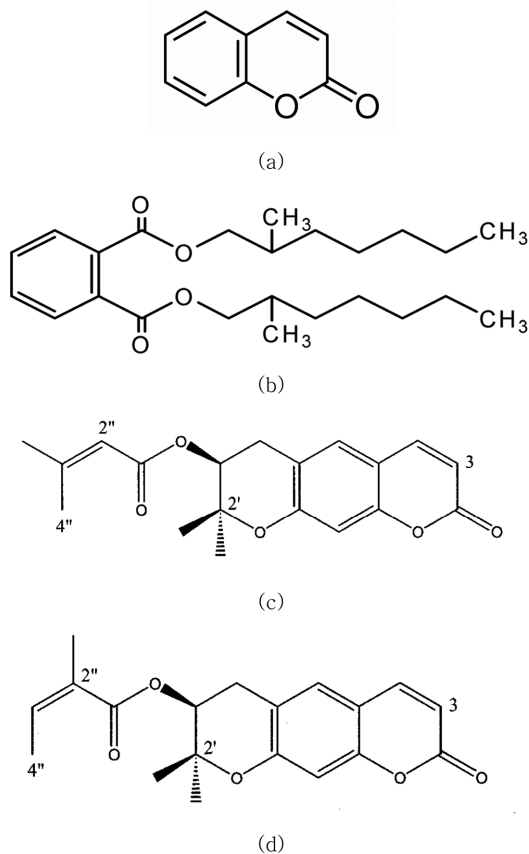


Fig. 1. Structure of (a) Coumarin, (b) bis(2-methylheptyl) phthalate, (c) Decursin, and (d) Decursinol.

2-2. 염료감응 태양전지의 제조

광전극은 불소 함유 산화주석(FTO)이 코팅된 유리를 2×2 cm 크기로 자른 후, 이를 증류수와 에탄올에 담귀 각각 10분 동안 초음파로 세척한 후 건조시켰다. 세척이 끝난 FTO 유리에 0.5 mm 크기의 정사각형 모양으로 TiO₂ 페이스트(Dyesol, 독일)를 코팅하였다. 코팅이 끝난 전극은 500 °C에서 15분 동안 열처리를 하고, 추출한 계피, 당귀 복분자 염료에 24시간 동안 담귀 TiO₂ 표면에 염료를 흡착시켰다.

대전극은 양극과 같은 조건으로 준비한 FTO 유리에 전해질을 주입할 구멍을 뚫고, 표면을 백금산용액(H₂PtCl₆, Aldrich)으로 스핀코팅 한 다음 400 °C에서 15분 동안 열처리하였다. 대전극과 광전극 사이에 60 μm 두께의 surlyn(Solaronix, 스위스)을 붙인 후 누른 상태에서 120 °C 오븐에 3분 동안 넣어 두 전극을 접합시켰다.

요오드계 전해질용액(Butyl methyl imidazolium iodide + Iodine)을 대전극의 구멍으로 피펫을 사용하여 주입하였고, 누액을 방지하기 위하여 구멍을 막아 염료감응 태양전지의 제작을 완료하였다. 이상과 같은 방법으로 각 염료별로 태양전지를 8개씩 제작하여 효율을 측정하였다.

2-3. 태양전지의 효율 측정 및 특성 분석

제작된 태양전지의 효율은 Luzchem 사의 모의 태양장치를 이용하여 AM1.5 빛의 표준입사광(1000 W/m²) 하에서, 전류-전압 소스미터(Keithley 2400)를 이용하여 태양 전지의 전류-전압 곡선을 얻었다. 얻은 곡선의 개방전압(V_{oc}), 단락전류(I_{sc}), 충전계수(ff)로부터 태양전지의 효율을 구하였으며, 염료별로 제작된 8개의 태양전지 셀 중에서 효율이 오차범위를 크게 벗어나는 셀을 제외하고 평균을 취하여 염료별 효율값을 얻었다.

염료의 광흡수 대역을 확인하기 위하여 자외선-가시광선 분광기(Optizen 2120, 한국)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 또한 추출된 염료에 쿠마린 유도체의 포함 여부 및 상대적인 양을 파악하기 위하여 FT-적외선 분광기(Bruker alpha, 독일)를 이용하여 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 태양전지의 전류-전압 곡선과 효율(η)

계피, 당귀, 복분자 천연염료로 제조한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 측정한 결과를 각각 Fig. 2에 나타내었다. 계피 염료의 개방전압(V_{oc})이 가장 높았으며, 다음으로 큰 차이를 두고 복분자, 당귀의 순이었다. 단락전류밀도(J_{sc})는 당귀와 계피가 거의 비슷했으며, 복분자는 상대적으로 낮았다. Fig. 2의 전류-전압 곡선으로부터 구한 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), 충전률(fill factor, ff), 효율(η)을 Table 1에 정리하였다. 아울러 천연 쿠마린 염료와 합성 쿠마린 염료를 비교하기 위하여 기존 논문에 발표된 쿠마린 343 염료를 이용한 연구결과[15]를 Table 1에 함께 나타내었다.

쿠마린 성분이 포함된 계피 염료로 제작된 태양전지의 경우 V_{oc} 0.58 V, J_{sc} 2.03 mA/cm², ff 0.64이며 효율은 0.75%였다. 역시 쿠마린 유도체가 포함된 당귀 염료로 제작된 태양전지는 V_{oc} 0.62 V, J_{sc} 0.44 mA/cm², ff 0.73으로 효율은 0.20%였다. 또한 쿠마린 유도체가 포함되지 않은 복분자 염료를 이용하여 제작한 태양전지는 V_{oc} 0.46 V, J_{sc} 0.88 mA/cm², ff 0.50이며 효율은 0.20%였다.

효율을 비교해 보면 당귀와 복분자는 0.2%의 낮은 효율을 나타낸

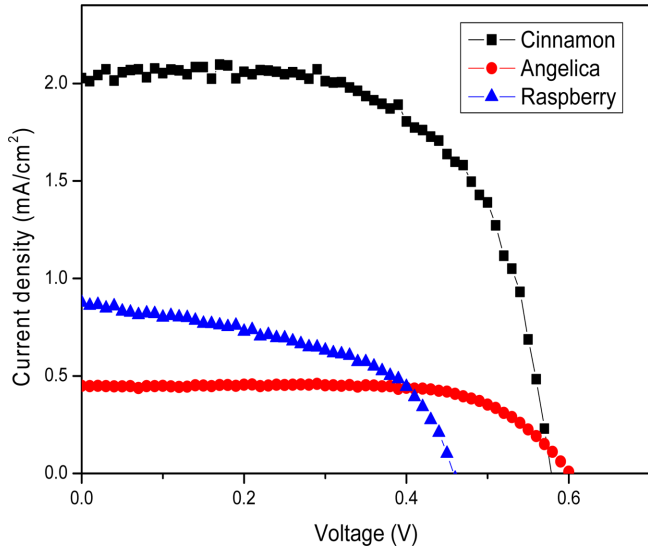


Fig. 2. Current-voltage characteristic curves of DSSC prepared with cinnamon, angelica and raspberry dyes.

것에 비해 계피는 상대적으로 매우 높은 0.75%의 효율을 나타내었다. 이는 기존에 발표된 천연염료 효율중에서 가장 높은 값인 0.78%에 근접하고 있다. 또한 문헌상에 나타난 쿠마린 343 태양전지의 효율 0.9%와도 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다[15]. 비록 계피 염료로 만든 태양전지의 효율이 루테늄계 염료로 만든 태양전지의 효율에 비해서는 낮지만 이는 매우 의미 있는 결과이다.

쿠마린 유도체 성분을 포함한 계피염료와 당귀 염료로 제작된 태양전지를 비교해 보면, 개방전압(V_{oc})은 당귀가 약간 높지만 단락전류밀도(J_{sc})는 계피가 당귀에 비해 약 4.6배 높음을 알 수 있다. 이는 전압의 크기에 영향을 주는 염료의 밴드갭(band gap) 에너지는 크게 차이 나지 않으나, 전류 밀도를 좌우하는 광 활성점이 계피가 더 많아 광전환율이 더 높음을 의미한다. 즉 계피와 당귀 염료 모두 유사한 쿠마린 유도체를 포함하고 있기 때문에 비슷한 V_{oc} 를 나타내지만, 염료에 포함된 쿠마린 유도체의 양과 종류가 다르고 염료와 티타니아와의 결합력 차이로 인해 J_{sc} 가 달라졌다고 생각된다. 특히 앞에서 언급한 당귀 염료에서 생성되는 당 성분은 염료와 티타니아와의 결합을 방해하여 광전환에 부정적인 영향을 미쳤으리라 생각된다.

쿠마린을 포함한 계피, 당귀 염료와 쿠마린이 포함되지 않은 복분자 염료의 태양전지 측정결과를 비교해보면 복분자의 V_{oc} 가 상대적으로 낮았으며, J_{sc} 도 당귀에 비해서는 높지만 계피에 비해서는 43%에 불과했다. 복분자 염료의 색이 루테늄과 거의 비슷하고 추출용매를 사용하지 않아 농도가 매우 진했음에도 불구하고 V_{oc} 와 J_{sc} 가 상대적으로 낮은 것은 쿠마린 유도체와 같은 광감응 성분이 없기 때문으로 해석된다.

기준에 태양전지에 사용되는 합성 쿠마린 염료인 쿠마린 343과 천연 쿠마린 염료를 비교해 보면 V_{oc} 는 작지만 J_{sc} 는 계피에 비해서도

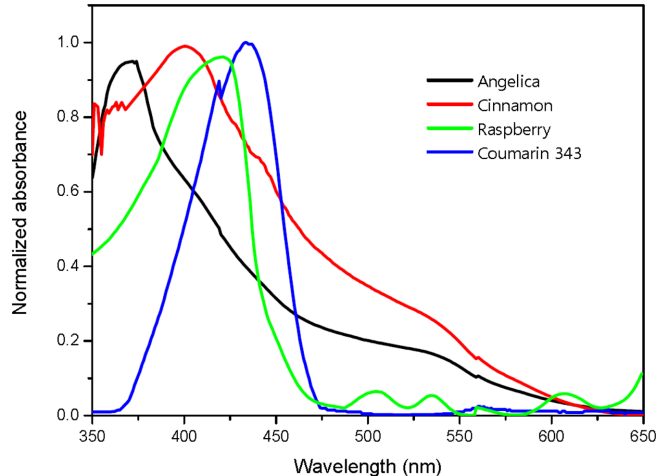


Fig. 3. UV-visible spectroscopy of natural dyes and coumarin 343.

2배 정도 크기 때문에 효율이 계피보다 약간 높음을 알 수 있다. 이는 쿠마린 343 구조에 광활성을 증가시키는 전자주개(electron donor)와 전자받개(electron acceptor)가 포함되어 있기 때문이다. 따라서 천연 쿠마린 염료 중에서 전자 주개와 받개가 포함된 것을 찾아내거나 혹은 일부 작용기를 치환하여 광활성을 높이는 연구가 향후 필요하다고 생각된다.

3-2. 자외선-가시광선 분광분석

Fig. 3는 계피, 당귀, 복분자, 쿠마린 343 염료의 광 흡수특성을 파악하기 위한 분광분석 결과이다. 분광분석에 사용된 염료의 농도가 서로 다르기 때문에 분광분석을 시행한 후 최대 흡광도를 1.0으로 일산화(normalize) 시켰다.

계피 염료는 600 nm부터 흡수가 시작되어 파장이 짧아질수록 흡광도가 증가되어 약 400 nm에서 최대에 도달하며, 당귀 염료는 600 nm에서 흡수가 시작되어 최대 흡수파장은 약 375 nm에서 나타난다. 당귀 염료의 최대 흡수파장이 계피 염료보다 짧기 때문에 전자전이에 의한 밴드갭 에너지도 계피보다 더 크며 따라서 당귀의 개방전압(V_{oc})도 계피보다 더 높아지게 된다. 또한 복분자와 쿠마린 343 염료의 최대 흡수파장은 각각 422 nm와 435 nm로 천연 쿠마린 염료인 계피와 당귀에 비해 더 길고 이에 따라 개방전압도 더 낮은 값을 나타내었다.

3-3. 푸리에변환 적외선 분광분석

같은 천연 쿠마린 염료인 계피와 당귀 염료의 단락전류밀도(J_{sc})가 서로 다른 이유를 알기 위하여 염료에 포함된 쿠마린 유도체의 상대적인 양을 파악할 수 있는 푸리에변환 적외선 분광분석(FT-IR)을 시행하였다. 쿠마린 유도체에서 나타나는 가장 대표적인 적외선 흡수 피크는 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 2-pyrone 링의 C=C 결합 신

Table 1. Open circuit voltages, short circuit current densities, fill factors and efficiencies of natural dyes and coumarin 343

	Cinnamon	Angelica	Korean Raspberry	Coumarin 343 [14]
V_{oc} (V)	0.58	0.62	0.46	0.41
J_{sc} (mA/cm ²)	2.03	0.44	0.88	4.1
Fill Factor	0.64	0.73	0.50	0.56
Efficiency (%)	0.75	0.20	0.20	0.9

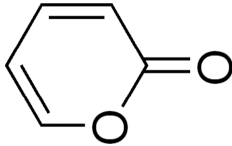


Fig. 4. The structure of 2-pyrone.

축진동이다[16]. 2-pyrone의 구조는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 쿠마린의 중심 골격과 일치한다.

Fig. 5은 에탄올 용매를 포함한 계피와 당귀 염료의 적외선 분광분석 결과이다. 당귀 염료의 IR 스펙트럼에서는 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 피크가 거의 나타나지 않으나 계피 염료의 IR 스펙트럼에서는 해당 파장에서 피크가 관찰되었다. 보다 명확한 분석을 위해 에탄올 스펙트럼을 제거시킨 후 적외선 분광 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 계피 염료의 IR 스펙트럼에서는 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 뚜렷한 흡수 피크가 관찰된 반면, 당귀 염료의 스펙트럼에서는 해당 파장에서 약한 흡수 피크 만이 관찰되었다. 즉 계피에서 추출한 염료에는 당귀에서 추출한 염료보다 쿠마린 유도체가 더 많이 포함되어 있음을 알 수

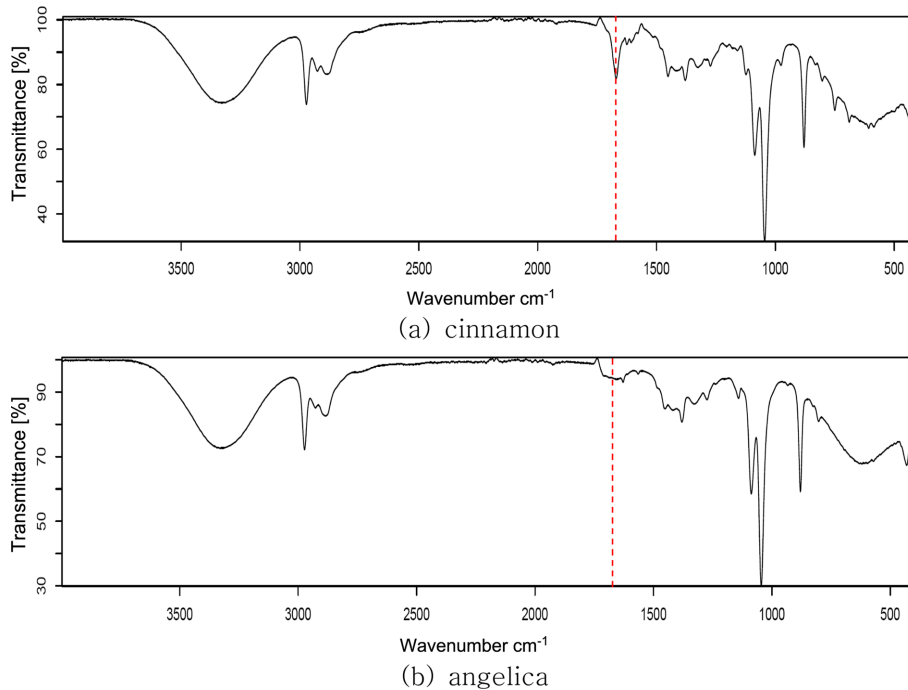


Fig. 5. FT-IR spectroscopy of extracted cinnamon and angelica dyes with ethanol spectrum.

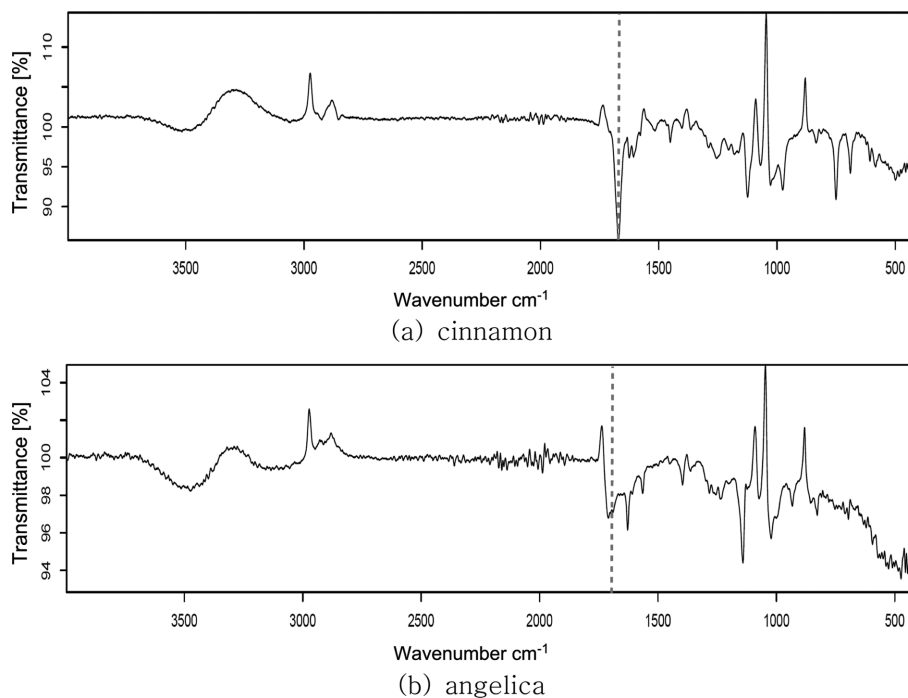


Fig. 6. FT-IR spectroscopy of extracted cinnamon and angelica dyes without ethanol spectrum.

있으며, 이에 따라 계피 염료는 상대적인 광학활성이 높아 단락전류 밀도가 증가되고 효율도 증가되었다고 판단된다.

4. 결 론

루테늄계 염료를 대체할 저렴하고 친환경적인 천연 염료의 개발을 위해 높은 광학 활성을 가진 쿠마린 성분을 포함하고 있는 식물로부터 염료를 추출하고 이를 이용한 태양전지를 제작하여 효율과 특성을 비교해본 결과를 정리하면 다음과 같다.

쿠마린 유도체 성분이 포함된 계피, 당귀로부터 염료를 추출하고 이를 이용하여 염료감응 태양전지를 제작하여 효율을 측정한 결과 각각 0.75, 0.2% 였다. 계피 염료로 만든 태양전지의 효율은 현재까지 천연염료로 만든 태양전지 최고 효율에 필적하는 결과를 얻을 수 있었다.

자외선-가시광선 분광분석결과 계피와 당귀 염료의 최대 흡수파장이 상대적으로 짧았으며 따라서 계피와 당귀 염료가 복분자 염료와 쿠마린 343 염료에 비해 상대적으로 높은 V_{oc} 를 나타내었다.

적외선 분광분석 결과 계피 염료에서 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 쿠마린 유도체의 C=C 결합에 의한 강한 흡수 피크가 관찰되었으며, 따라서 광학 활성이 높은 쿠마린 유도체를 많이 포함하고 있는 계피 염료로 만든 태양전지가 상대적으로 높은 태양전지 효율을 나타내었다.

참고문헌

1. Park, N. G., "Trend of Dye-Sensitized Solar Cell Technology Development," *Sol. Energy*, **4**(2), 27-43(2005).
2. Kim, G. S., Kim, Y. S., Kim, H. I., Seo, H. K., Yang, O. B. and Shin, H. S., "The Preparation and Property of Dye Sensitized Solar Cells using TiO_2 ," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONG-HAK)*, **44**(2), 179-186(2006).
3. http://shop.solaronix.com/dyes/ruthenium-dyes/ruthenizer-620-1h3_tba.html.
4. Rhee, S. W. and Kwon, W., "Key Technological Elements in Dye-sensitized Solar Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(7), 1481-1494 (2011).
5. Polo, A. S. and Iha, N. Y. M., "Clean and Renewable Energy from Dye-Sensitized Solar Cells Using Fruit Extracts," RIO 3-World Climate & Energy Event, December, Rio de Janeiro(2003).
6. Wongcharee, K., Meeyoo, V. and Chavadej, S., "Dye-sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Rosella and Blue Pea Flowers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**(7), 566-571(2007).
7. Garcia, C. G., Polo, A. S. and Iha, N. Y. M., "Fruit Extracts and Ruthenium Polypyridinic Dyes for Sensitization of TiO_2 in Photoelectrochemical Solar Cells," *J. Photochem. & Photobiol.*, **160**, 87-91(2003).
8. Calogero, G. and Di Marco, G., "Red Sicilian Orange and Purple Eggplant Fruits as Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**(11), 1341-1346(2008).
9. Hao, S., Wu, J., Huang, Y. and Lin, J., "Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell," *Sol. Energy*, **80**(2), 209-214(2006).
10. Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K. and Arakawa, H., "Design of New Coumarin Dyes Having Thiophene Moieties for Highly Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cells," *N. J. Chem.*, **27**(5), 783-785(2003).
11. Park, Y. J., "Extracting Method of Natural Pigment for Natural Dye," *Korean J. Breeding*, **36**(1s), 147-149(2004).
12. Park, S. G., "Coumarin," *J. New Hazard Chem.*, **4**(2), 8-12(2009).
13. Jung, H. W., Choi, J. Y., Lee, J. G., Choi, E. H., Oh, J. S., Kim, D. C., Kim, J. A., Park, S. H., Son, J. K. and Lee, S. H., "Isolation of Melanogenesis Inhibitors from Cinnamomi Cortex," *Korean J. Phcog.*, **38**(4), 382-387(2007).
14. Kang, Y. G., Lee, J. H., Chae, H. J., Kim, D. H., Lee, S. and Park, S. Y., "HPLC Analysis and Extraction Methods of Decursin and Decursinol Angelate in *Angelica gigas* Roots," *Korean J. Phcog.*, **34**(3), 201-205(2003).
15. Hara, K., Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Sugihara, H. and Arakawa, H., "Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cells Based on Novel Coumarin Dyes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**(1), 89-103(2003).
16. Lee, S., Lee, Y. S., Jung, S. H., Shin, K. H., Kim, B. K. and Kang, S. S., "Anti-Tumor Activities of Decursinol Angelate and Decursin from *Angelica gigas*," *Arch. Pharm. Res.*, **26**(9), 727-730(2003).