

피콜리닉산 리간드를 갖는 염료감응형 태양전지용 루테늄 염료 합성과 특성분석

정혜인, 안병관^a

가톨릭대학교 화학과

Synthesis and Characterization of an Organometallic Ruthenium Complex Bearing 4-Picolinic Acid Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)

Hye-In Jung and Byeong-Kwan An^a

Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

(Received January 25, 2016; Revised February 15, 2016; Accepted February 23, 2016)

Abstract: A novel heteroleptic ruthenium(II) complex bearing a 4-picolinic acid unit as anchoring ligands (*trans*-dithiocyanato *bis*(4-picolinic acid)ruthenium(II) (*trans*-H1)) was synthesized and its chemical structure was identified by ¹H-NMR, FT-IR and mass spectroscopy. The optical, thermal, electrochemical and dye adsorption properties of *trans*-H1 dye were investigated and compared with those of the gold standard ruthenium complex, Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂*cis*(NCS)₂ (N3). DSSCs based on *trans*-H1 dyes were examined under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm⁻² and exhibited typical photovoltaic properties with an open-circuit voltage (*V*_{OC}) of 0.46 V, a short-circuit current (*J*_{SC}) of 4.10 mA·cm⁻², a fill factor (*FF*) of 60.4%, and a conversion efficiency (*PCE*) of 1.14%.

Keywords: Ruthenium complex, 4-picolinic acid, DSSCs (dye-sensitized solar cells), TiO₂ (titanium dioxides)

1. 서 론

염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 기존의 실리콘 기반 태양전지의 문제점을 효과적으로 해결할 수 있을 것으로 기대되어 지속적으로 많은 연구들이 진행되고 있다 [1,2]. 특히 염료감응형 태양전지의 효율과 소자 안정성 확보에 핵심이 되는 염료분자들에 대한 개발 연구는 현재까지 가장 활발하게 이루어지고 있다. 지금까지 개발된 염료감응형

태양전지용 염료들 중 루테늄(ruthenium) 기반의 금속착체 분자들은 매우 우수한 태양전지 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [3-5]. 가장 대표적인 루테늄 기반의 금속착체 분자는 Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂*cis*(NCS)₂ (N3) 및 이 금속착체의 유도체 분자들이다.

이들 N3 염료 분자 유도체들은 루테늄 금속에 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine(dcbpy)과 같은 바이피리딘(bipyridine) 공액 분자가 핵심 리간드로 결합되어 있다. dcbpy 리간드의 공액단위는 루테늄 금속에서 공액 리간드 분자로 전하이동(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 과정을 효과적으로 유도시켜 가시광선-적외선 영역의 빛을 폭넓고 강하게 흡수할 수 뿐만 아니라 [3,4], -COOH 단위는 염료분자를 이산화티타늄 전극 표면에 강력하게 흡착키는데 중요한 역할을 한다.

a. Corresponding author; bk.an@catholic.ac.kr

하지만 dcbpy 리간드 분자는 합성 단계가 복잡 하며 사용되는 중간체 물질들이 고가인 단점을 가지고 있다.

dcbpy 리간드 분자에서 두 피리딘 단위의 2번 페닐 위치에 있는 C-C 결합을 끊게 되면, 4-피콜리닉산(4-picolinic acid)이 된다. 이 4-피콜리닉산 분자도 dcbpy 분자와 같이 피리딘 단위로 이루어져 있어 루테늄 금속과 배위결합을 통한 금속착체를 형성 할 수 있을 뿐만 아니라, 이산화티타늄 전극 표면에 흡착될 수 있는 -COOH 단위도 함께 가지고 있다. 더욱이 합성적 측면에서 dcbpy 분자보다 월등히 높은 경제적인 우수성을 가진다. 또한, 흥미로운 것은 두 피리딘 단위가 연결된 dcbpy 리간드와 달리, 4-피콜리닉산은 독립적으로 루테늄 금속과 결합하게 됨에 따라 각각의 4-피콜리닉산 리간드는 보다 큰 공간적인 자유도를 가질 수 있다. 이로 인해 4-피콜리닉산 기반의 루테늄 금속착체는 나노 기공 구조의 이산화티타늄 전극 표면에 대해서 dcbpy기반의 N3보다 향상된 흡착능을 가질 수 있다.

본 연구에서는 이러한 4-피콜리닉산 분자를 공액 리간드로 사용하여 새로운 루테늄 금속착체인 *trans*-dithiocyanato bis(4-picolinic acid) ruthenium(II) (*trans*-H1) 염료를 합성하고 (그림 1), 이 분자의 기본적인 광학적, 열적, 전기화학적 및 이산화티타늄 표면에 대한 흡착 특성을 dcbpy 기반의 N3 루테늄 금속착체 염료와 비교·평가하는 연구를 진행하였다. 그리고 이 금속착체 분자의 염료감응형 태양전지 염료로서의 활용 가능성도 함께 타진하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 측정 장비

구입한 피콜리닉산(4-picolinic acid)은 특별한 정제 없이 바로 사용하였다. *trans*-H1 루테늄 분자 구조는 ¹H-NMR (Advance 500, Bruker Biosciences Korea Co. Ltd.), FT-IR (SENSOR27, Bruker), GC-MS (JMS-700, JEOL Ltd.)을 이용하여 분석하였다. 열중량 분석은 TGA 4000 (Perkin Elmer)을 통하여 질소 기류하에서 온도를 분당 10도씩 증가시켜 측정하였다. 흡착 반응과 태양전지 소자 제작에 사용된 상용 이산화티타늄 필름(Dyesol Pty. Ltd.) 전극은 20 nm 이하와 250~400 nm의 서로 다른 나노 입자 크기로 이루어져 있으며 도포된 이산화티타늄 층의 두께는 13 μm이고,

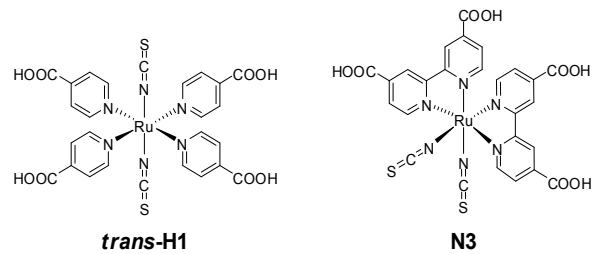


Fig. 1. Chemical structure of *trans*-H1 and N3 complex.

전극에 사용된 이산화티타늄 나노 입자의 공극률 (porosity)은 50~60% 이며, 총 표면적은 70~80 m²/g 이다.

루테늄 염료/이산화티타늄의 흡착에 관련된 광학적 특성은 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼을 통하여 평가하였다. 루테늄 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극의 흡수 스펙트럼은 반사모드로 측정하였다. 사용한 자외선/가시광선 흡광도계는 Lambda 1050 (Perkin Elmer) spectrophotometer이다. 태양전지 특성 평가에 사용된 전류-전압 측정은 Keithley 4200을 사용하였고, AM1.5G (100 mW/cm²) 광원은 Oriel SOL3A class AAA solar simulator를 사용하였다. 특성 평가시 사용된 광원의 세기는 단결정 실리콘 태양전지 표준셀 (미국재생에너지연구소에서 검증)을 이용하여 검증하였다.

2.2 *trans*-H1 염료의 합성

trans-dichloro(picolinic acid)ruthenium(II) (*trans*-Ru(Py-COOH)₄Cl₂): 15 mL의 (*N,N*-dimethylformamide) 용매 속에 0.500 g의 RuCl₃ (2.410 mmol)을 넣고 질소 기류 하에서 15분간 교반시킨다. 15 mL의 DMF를 추가적으로 더 넣은 후, 1.187 g의 4-picolinic acid (9.641 mmol)를 넣어 3시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 용액은 실온으로 냉각시킨 뒤, 유리 필터를 이용하여 불순물을 걸러낸다. 걸러진 DMF 용액은 진공조건에서 제거하고, 얻어진 고체 생성물은 아세톤:디에틸에테르(1:4) 혼합용액 50 mL을 이용하여 씻는다. 씻은 고체 생성물은 다시 2 M HCl 용액에서 4시간 동안 교반시키고, 최종적으로 유리 필터로 걸러낸다. 걸러진 질은 갈색 고체 생성물은 감압 조건하에서 충분히 건조시킨다. 합성 수율은 0.8841 g (55.2%) 이다.

trans-dithiocyanato bis(4-picolinic acid) ruthenium(II) (*trans*-H1): 30 mL의 DMF 용매 속에 0.8876 g의 *trans*-Ru(Py-COOH)₄Cl₂ (1.335 mmol), 0.1 M NaOH, 0.6609 g의 NH₄NCS (8.683 mmol)를 함께 넣고 6시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후, 용액은 실온으로 냉각 시키고 용매는 감압 조건하에서 제거한다. 얻어진 고체 생성물은 물에 녹인 후, 녹지 않는 부분은 유리 필터로 걸러낸다. 얻어진 수용액에 0.1 M 질산 용액을 천천히 첨가하여 용액의 pH가 2가 되게 한다. 이때 짙은 붉은색 입자 결정이 얻어지고, 이 결정은 필터과정을 통하여 분리한다. 합성 수율은 0.2781 g (34.1%) 이다.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*): δ 13.9 (br, -COOH), 8.29 (d), 7.86 (d) (pyridine protons). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3,447 (OH, br), 2,096 (-CN (-N=C=S), strong), 1,710 (C=O, strong). FAB-MS *m/z* calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₈RuS₂ 709.98, found 709.90.

2.3 *trans*-H1와 N3 염료의 흡착 농도 측정 실험

trans-H1 및 N3 루테늄 염료와 이산화티타늄 흡착 농도 측정 실험을 위해서 아세토니트릴(acetonitrile) 용매를 이용하여 1 × 10⁻⁴ M의 루테늄 염료 용액을 제조하였다. 제조된 루테늄 염료는 3 mL씩 서로 다른 바이알에 넣고, 한쪽 바이알에만 이산화티타늄 전극을 넣어 비교 용액 바이알과 함께 암실에 24시간 보관하였다. 흡착 실험에 사용된 이산화티타늄 전극 (유효면적: 0.88 cm²)은 흡착 실험 전에 TiCl₄ 수용액 (2 M)에 70°C에서 30분간 담근 뒤 증류수로 세척하였고, 세척된 이산화티타늄 전극은 450°C에서 30분간 가열한 뒤 용액에 넣기 바로 전에 80°C까지 온도를 낮추었다. 24시간이 지난 후, 이산화티타늄 전극이 들어 있는 용액에서 전극을 제거하였다. 비교 바이알과 전극이 담겨 있었던 바이알의 용액을 채취하여 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼의 흡광도를 측정하였다 [6].

2.4 염료감응형 태양전지 제조

태양전지 소자에 사용할 루테늄 염료 흡착 이산화티타늄 전극은 상기한 흡착 실험과 동일한 방법으로 준비하였다. 하지만 여기에 사용된 이산화티타늄 전극의 유효 평균면적은 약 0.20 cm² 이고, 면적은 Image J 프로그램을 사용하여 측정하였다. 흡착에 사용된 로딩 용액의 농도는 3 × 10⁻⁴ M 이었다.

루테늄 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극은 백금이 도포된 FTO 반대 전극과 열경화성 설린(sulryn) 수지를 이용하여 접합하였고, 백금 FTO 전극에 미리 구멍을 뚫은 주입구를 통하여 요오드 전해질 용액을 감압 방법으로 주입하였다. 사용된 요오드 전해질 용액은 1-3-dimethylimidazolium iodide (0.6 M), LiI (0.05 M) 및 I₂ (0.03 M)을 아세토니트릴/발레로니트릴(valeronitrile) 혼합용매(85/15 부피비)에 녹여 제조하였다. 태양전지 성능의 재현성과 일관성을 위해 각 샘플당 태양전지는 3개씩 제조하였다. 준비된 태양전지의 가장자리는 직렬 저항(series resistance)을 낮추기 위해 인듐 납땜을 하였다. 제조된 태양전지는 특성 평가시 광원의 광산란 침투 효과를 막기 위해 마스크를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

N3 루테늄 금속착체 염료의 dcbpy 리간드 대신에 4-피콜리산을 리간드로 활용하기 위해 RuCl₃을 이용하여 중간체인 Ru(Py-COOH)₄Cl₂를 합성하고, 이 화합물의 -Cl 단위를 -NCS 단위로 최종적으로 치환시키는 반응을 진행하였다. 합성한 루테늄 금속착체의 구조는 ¹H-NMR, FT-IR 및 질량분석을 통하여 확인하였다. 그림 2에 합성된 루테늄 금속착체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 4-피콜리산과 비교하여 나타내었다.

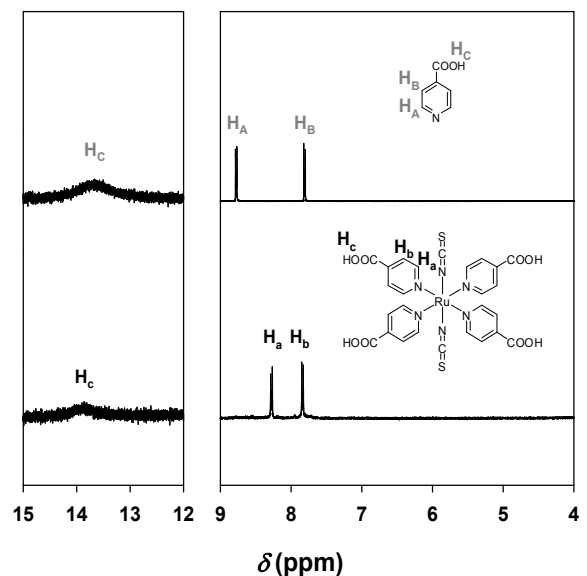


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of 4-picolinic acid and *trans*-H1 complex in DMSO-*d*.

독립적인 4-피콜리산의 두 양성자(H_A , H_B)는 8.77와 7.81 ppm에서 나타났지만, 루테늄 금속착체 화합물에서의 이 두 양성자(H_a , H_b)는 8.27와 7.84 ppm로 이동하여 나타나는 것을 확인하였다. 여기에서 주목할 만한 사실은 4-피콜리산 리간드의 두 양성자 피크가 두 개만 나타난 것이다. 이는 루테늄 금속착체에서 4개의 4-피콜리산 리간드가 모두 같은 환경에 놓여 있다는 것을 의미하고, 이 결과를 바탕으로 합성된 루테늄 금속착체가 *cis*형이 아닌 *trans* 형임을 확인할 수 있었다 [7-8]. 얻어진 루테늄 금속착체 *trans*-H1의 구조적인 특징은 FT-IR을 통해서도 확인하였다. 피콜리산 리간드의 카르복실산 단위는 $3,447\text{ cm}^{-1}$ 에서의 $-\text{OH}$ 진동과 $1,710\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{C}=\text{O}$ 진동을 통하여 확인하였고, *trans*-H1의 또 다른 중요한 리간드인 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 단위는 $2,096\text{ cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CN}$ 진동을 발견함으로써 확인할 수 있었다 [9]. 질량분석 (FAB)을 통하여 얻어진 *trans*-H1의 실제 분자량 $709.90(\text{m/z})$ 은 이론적인 분자량인 $709.98(\text{m/z})$ 과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

trans-H1의 광흡수 특성은 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼 분석을 통해 확인하였다.

그림 3에 아세토니트릴 용액($5 \times 10^{-5}\text{ M}$)에서의 *trans*-H1와 N3의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. *trans*-H1은 407 nm에서 최대 흡수 파장을 가졌으며, 이는 전형적으로 루테늄 금속착체에서 나타나는 루테늄 금속(d)에서 피콜리산 리간드(π^*)로의 전하 이동 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT)현상에 의한 것이다 [4]. 가시광선 영역의 광흡수 관점에 볼 때, *trans*-H1의 광흡수능은 N3 분자에 비해 작다는 것도 함께 확인할 수 있었다.

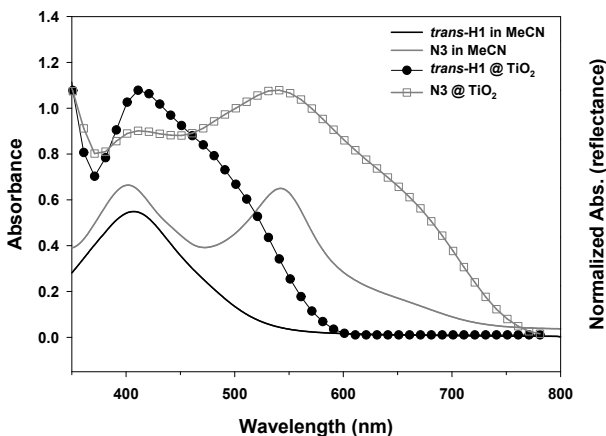


Fig. 3. UV/vis absorption spectra of *trans*-H1 and N3 dye solutions and dye-adsorbed TiO_2 substrates.

Table 1. Summary of optical, thermal, electrochemical and adsorption properties of *trans*-H1 and N3 dyes.

Dye	$\lambda_{\text{max}}^{(a)}$ (nm)	$T_{5\%}^{(b)}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$E_{\text{ox}}^{(c)}$ (V)	$\Gamma^{(d)}$ ($\times 10^{16}/\text{cm}^2$)
<i>trans</i> -H1	407	237	0.88	13
N3	401, 541	299	1.12	9.8

^(a)Maximum absorption band in acetonitrile solution.

^(b)Temperature for 5% weight loss measured by TGA.

^(c) $E_{1/2}$ for the 1st oxidation potential versus NHE.

^(d)Dye adsorption amount onto TiO_2 substrate.

질소기류하의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 *trans*-H1은 237도 부근에서 5% 열분해가 나타나는 것을 확인하였고, 순환 전압 전류법 (cyclic voltammetry, CV)를 통해서 *trans*-H1의 첫 번째 산화포텐셜이 0.88 V에서 가역적으로 나타나는 것을 확인하였다 (표1). 이러한 결과를 통해 *trans*-H1 염료가 N3 염료와 같이 DSSC 소자에 충분히 활용 될 수 있음을 알 수 있었다.

태양전지 소자를 제작하기 위해 *trans*-H1 염료 분자를 이산화티타늄 전극 표면에 흡착시키는 반응을 진행하였다. 준비된 *trans*-H1 아세토니트릴 용액(3.0×10^{-4})에 흰색의 이산화티타늄 전극을 24시간 동안 담고 난 후, 흰색의 이산화티타늄 전극이 주황색으로 변화된 것을 확인하였다(그림 4 inset). 이는 아세토니트릴 용액 속에 녹아있는 *trans*-H1 분자의 카르복실산기($-\text{COOH}$)가 이산화티타늄의 표면 (Ti^{4+})에 화학적 반응을 통해 흡착되었음을 의미한다. 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극의 광 흡수 스펙트럼은 그림 3에 나타내었다.

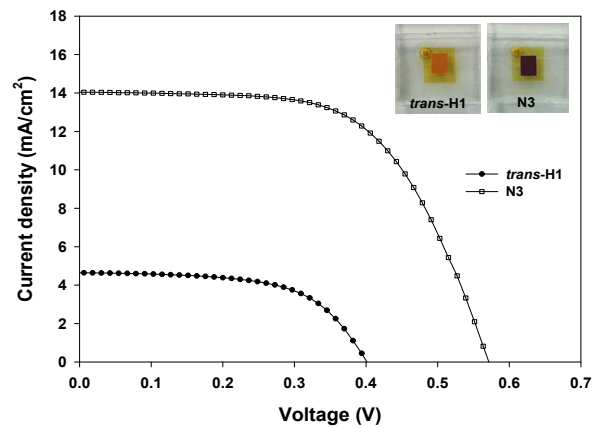


Fig. 4. IV curves of *trans*-H1 and N3-based DSSCs under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm^{-2} .

Table 2. Characteristic properties of *trans*-H1 and N3-based DSSC devices under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm⁻².

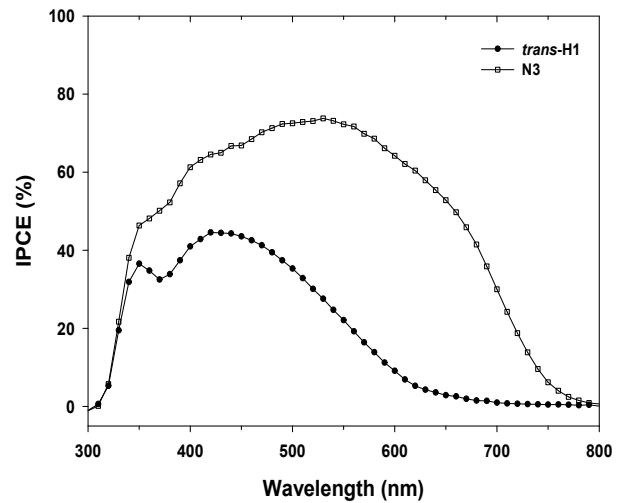
Device ^(a)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
<i>trans</i> -H	0.46±0.01	4.10±0.13	60.4±0.35	1.14±0.02
N3	0.64±0.02	13.40±0.38	64.9±2.10	5.60±0.28

^(a)The cell data for each dyes were averaged using three devices for consistency. The active areas of the devices were ca. 0.20 cm².

다공성 이산화티타늄 전극 표면에 흡착된 *trans*-H1 염료의 측정된 양(Γ)은 $13 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 으로 계산되었으며, 이는 N3 염료($\Gamma=9.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)의 흡착된 양에 비해 32% 정도 증가된 것이다. 이는 *trans*-H1의 리간드인 4-피콜리산 분자가 N3 염료의 바이피리딘 리간드에 비해 공간적인 자유도가 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

이산화티타늄 전극에 흡착된 *trans*-H1 염료의 기본적인 DSSC 태양전지 특성을 살펴보기 위해 용액 전해질(1-3-dimethylimidazolium iodide (0.6 M), LiI (0.05 M) 및 I₂ (0.03 M))을 이용하여 DSSC 태양전지를 제조하였고, 제조된 태양전지는 AM1.5 광원을 이용하여 태양전지 특성을 평가하였다. N3기반 DSSC 태양전지도 함께 제조되어 두 태양전지 소자의 성능 비교 평가도 함께 진행하였다.

제작된 *trans*-H1 태양전지는 기본적인 DSSC 태양전지의 특성을 잘 나타내었다 (그림 4 및 표2). 이는 *trans*-H1 분자가 DSSC 태양전지 염료로서의 기능을 성공적으로 수행함을 의미한다. 하지만 *trans*-H1 태양전지의 개방전압(open-circuit voltage (V_{oc})), 단락전류(short-circuit current density (J_{sc})) 및 FF (fill factor)는 N3 태양전지 보다 모두 낮게 나타났으며, 이로 인해 태양전지의 전환효율 (conversion efficiency)도 *trans*-H1 태양전지($PCE = 1.14\%$)가 N3 태양전지($PCE = 5.60\%$)에 비해 낮게 나타났다. 이는 *trans*-H1 염료의 가시광선 영역에 대한 광흡수능이 N3 염료에 비해 낮은 것과 매우 밀접한 관계가 있다. 용액 및 이산화티타늄 흡착 필름 상태의 광흡수 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 *trans*-H1 분자는 가시광선 영역에서 N3 분자에 비해 낮은 광흡수 특성을 나타내었고, 이로 인해 *trans*-H1 소자의 입사된 광자 대비 생성 전자 효율 (incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE) 스펙트럼도 N3 소자에 비해 낮게 나타남을 확인하였다 (그림 5).

**Fig. 5.** IPCE (incident photo-to-current conversion efficiency) spectra of *trans*-H1 and N3-based DSSCs.

4. 결론

4-피콜리닉산 리간드를 사용한 새로운 루테늄 금속 착체인 *trans*-H1 루테늄 염료를 합성하였고, ¹H-NMR, FT-IR 및 질량분석을 통하여 이 금속착체의 화학적 구조를 확인하였다. 특히 이 루테늄 염료의 구조가 N3 루테늄 금속착체와 같은 *cis*형이 아닌 *trans*형의 구조를 가지는 것도 함께 확인하였다. *trans*-H1 분자는 광학적, 열적 및 전기화학적으로 DSSC 태양전지용 염료로 활용될 수 있음을 확인하였으며, 이산화티타늄 전극 표면에 N3 분자 보다 더 많은 분자가 흡착되는 것도 확인하였다. *trans*-H1 분자를 이용한 태양전지는 전형적인 DSSC 태양전지 특성을 잘 나타내었지만, 가시광선 영역에 대한 낮은 광흡수능 때문에 N3 기반의 태양전지 보다 낮은 전환효율을 가지는 것을 확인하였다. 향후 4-피콜리닉산 리간드 기반 루테늄 금속착체 염료의 광흡수능을 보다 개선하기 위해서는 N3 염료와 같이 4-피콜리닉산 리간드를 *cis*형태로 루테늄 금속과 결합시킬 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 신진연구지원사업(NRF-2011-0014926)과 2013학년도 가톨릭대학교 교비연구비에 의해 연구되었음 (M-2013-B0002-00101).

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>]
- [2] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2338 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200503083>]
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00067a063>]
- [4] M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, **38**, 151 (1994).
- [5] P. Xie and F. Guo, *Curr. Org. Chem.*, **11**, 1272 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/138527207781696026>]
- [6] B. K. An, P. L. Burn, and P. Meredith, *Chem. Mater.*, **21**, 3315 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm900838b>]
- [7] J. C. Benjamin, J. Thomas, and S. W. Peter, *Inorg. Chem.*, **34**, 593 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic00107a011>]
- [8] J. G. Małecki, M. Jaworska, R. Kruszynski and R. Gil-bortnowska, *Polyhedron*, **24**, 1445 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.092>]
- [9] J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, T. Groń, and M. Bałanda, *Polyhedron*, **30**, 746 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2010.12.007>]