

에너지전이를 이용한 차세대 태양전지 개발 현황

Recent Development of Next Generation Solar Cell with Energy Transfer

김정수 · 김현탁 · 권태혁 | Jeong Soo Kim · Hyun Tak Kim · Tae-Hyuk Kwon

Department of Chemistry, Ulsan National Institute of Science and Technology, 50, UNIST-gil,
Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798, Korea
E-mail : kwon90@unist.ac.kr

1. 서론

에너지 수요의 급증 및 자원고갈 문제로 경제성을 고려해 차세대 유기 태양에너지 개발이 주목을 받고 있다. 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하는 태양 전지의 효율은 기본적으로 흡광 능력에 비례하며, 태양 복사 스펙트럼 중 가시광선 영역과 근적외선 영역이 빛 에너지의 95% 이상을 차지하고 있다. 그러므로 효율적인 태양전지를 구현하기 위해서는 가능한 넓은 흡광 영역을 지니면서 가시광선 및 근적외선 영역의 파장을 흡수하도록 하는 것이 핵심이다.¹ 하지만 단결정 태양전지에서 최대 흡광시 이론적인 효율한계는 30.1%이며, 현재까지 보고된 유기태양전지의 최대 효율은 13% 이하이다.^{2,3} 효율을 개선시키기 위한 방법으로 서로 다른 흡광 영역을 지니는 이중쌍 태양전지(tandem solar cell)가 연구되었지만, 빛의 흡수로 인해 들뜬 전자가 이동해 전기 에너지로 바뀌는 과정에서 많은 손실이 일어나기 때문에 흡광 영역 중대를 효율적으로 이용하지 못하는 문제점이 있다.⁴ 따라서 최근 생물학과 유기전자재료 분야에서 활발히 연구 중인 에너지 전이 현상^{5,6}은 서로 다른 흡광 영역의 에너지를 효율적으로 전달 할 수 있으므로 흡광 능력 중대를 위한 새로운 태양전지 기술로써 발전 가능성이 높다.^{7,8}

에너지 전이(energy transfer)란 두 물질 사이에서 광자로 에너지가 전달되는 메커니즘이다. 즉, 에너지 주개(energy donor)와 에너지 받개(energy acceptor) 물질이 수십 나노미터 정도의 가까운 거리에 있을 때 일어나는 현상으로 에너지 전이 원리에 따라 크게 Förster resonance energy transfer(FRET), Dexter energy

Author



김정수

2013 안동대학교 응용화학과 (학사)
2013-현재 UNIST 화학과 (석박사 통합과정)



김현탁

2014 UNIST 나노화학과 (학사)
2014-현재 UNIST 화학과 (석박사 통합과정)



권태혁

1994 수원대학교 화학과 (학사)
1997 서울대학교 화학과 (석사)
2006 서울대학교 화학과 (박사)
2006-2008 서울대학교 화학과 (Post-Doc.)
2008-2012 Univ. of Melbourne (Post-Doc.)
2012-현재 UNIST 화학과 조교수

transfer, 삼중항-단일항 에너지 전이로 나뉜다(그림 1). 첫째, FRET은 에너지 전이 시 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의한 전기장(electric field)을 통하여 비방사형태로(nonradiative) 에너지가 전달되며 일반적으로 단일항에서 단일항으로(singlet to singlet)^{9,10} 에너지가 전이 된다. 둘째, Dexter energy transfer란 삼중항에서 삼중항으로(triplet to triplet) 또는 단일항에서 단일항으로(singlet to singlet)으로 에너지 전이가 일어나며, FRET과 큰 차이점은 에너지 전이 과정에서 에너지 주개와 에너지 받개끼리 상호간 직접적으로 전자를 교환(exchange electrons)하는 것이다. 그러므로 이러한 Dexter energy transfer가 일어나기 위해서는 10 Å 이내로 가까워야 하기 때문에 단거리 에너지 전이(short range energy transfer)라고도 불린다.^{11,12} 셋째, 효율적으로 인광이 일어나는 경우 삼중항에서 단일항으로 에너지 전이가 FRET과 비슷한 원리로 일어난다.^{8,10}

효율적인 에너지 전이가 일어나기 위해서는 다음과 같은 세가지 조건이 필요하다. 첫째, 에너지 전이 물질간의 거리가 충분히 가까워야 한다(40 nm 이내). 둘째, 에너지 받개의 양자 효율(quantum yield)이 높아야 한다. 셋째, 에너지 주개(energy donor)의 발광 파장영역이 에너지 받개의 흡수파장영역과 중첩되어야 하며, 반대로 에너지 주개의 흡수 파장영역과 에너지 받개 물질의 흡수파장 영역은 서로 달라야 한다. 에너지 전이가 50%의 확률로 일어날 때 두 에너지 전달물질 간의 거리를 R_0 (FRET radius)라고 하는데, 이는 에너지 전이 효율(energy transfer efficiency)에 직접적인 영향을 미치는 중요한 요소이다. 다음 수식들을 통하여 R_0 와 에너지 전이 효율의 상관관계를 파악 할 수 있다.^{7,9,13}

$$R_0^6 = \frac{9000 \cdot \ln(10) k^2 Q_D}{128 \cdot \pi^5 n^4 N_A} \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1)$$

- n : index of refraction of the host medium
- k^2 : orientational factor
- N_A : Avogadro's number
- Q_D : photoluminance efficiency
- F_D : emission profile
- $\epsilon(\lambda)$: molar extinction coefficient

$$\text{Energy Transfer Efficiency} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (2)$$

- R_0 : 에너지 전이 효율이 50%일 때 에너지 주개와 받개 사이의 거리
- r : 에너지 주개와 받개 사이의 거리

R_0 가 클수록 에너지 전이 효율은 증가하며, R_0 가 크기 위

해서는 빛 에너지 전달 물질의 양자효율이 높아야 하고 두 물질의 발광 및 흡수 파장영역의 중첩이 커져야 하는 것을 수식을 통해 알 수 있다.

에너지 전이 현상을 통해서 태양전지의 효율이 향상되었다는 것을 증명하기 위해서는 UV-Vis 스펙트로스코피를 이용한 흡광영역 증가 확인과 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE) 및 내부양자효율(internal quantum efficiency, IQE)와의 비교를 통해서 추가로 흡수한 빛이 유효한 전류로 바뀌었는가를 확인해야 한다. 또한 steady-state PL 또는 transient PL 측정으로 에너지 주개의 발광영역 및 여기자의 라이프 타임(exciton life time)의 변화를 확인할 수 있으며, 일반적으로 에너지 전이 효율과 비례하여 에너지 주개의 발광영역(전체적인 발광영역을 적분한 값) 및 라이프타임은 감소하게 된다. 다음 수식을 이용하여 steady-state PL 또는 transient PL로부터 에너지 전이 효율(energy transfer efficiency, ETE) 및 에너지 전이 속도를 구할 수 있다.¹⁴

$$ETE = (1 - IA_{D \text{ with } A} / IA_D) \times 100 \quad (3)$$

- $IA_{D \text{ with } A}$: 에너지 주개와 받개 사이의 에너지 전이 시 에너지 주개의 적분발광영역
- IA_D : 에너지 주개만의 적분 발광영역

$$ETE = (1 - \tau_{D \text{ with } A} / \tau_D) \times 100 \quad (4)$$

- $\tau_{D \text{ with } A}$: 에너지 주개와 받개 사이의 에너지 전이 시 에너지 주개의 라이프타임
- τ_D : 에너지 주개만의 라이프타임

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (5)$$

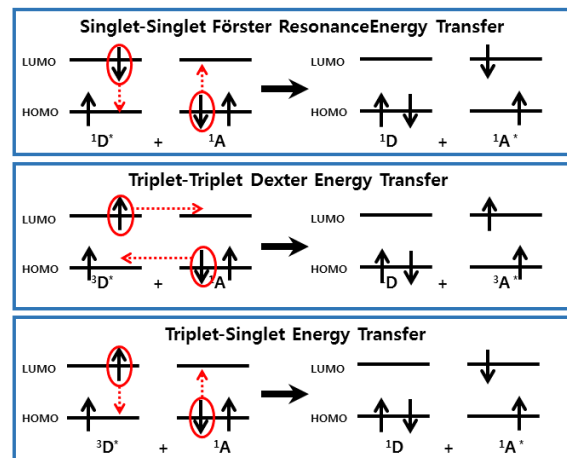


그림 1. 에너지 전이의 종류: 단일항-단일항 에너지 전이(FRET), 삼중항-삼중항 에너지 전이(Dexter), 삼중항-단일항 에너지 전이.

에너지 주개 물질은 에너지 받개 물질과 서로 다른 흡광 파장 영역을 가지며 에너지 전이 과정 중 빛 에너지는 열 에너지로 변환되거나 손실되지 않는 장점이 있다.¹⁵ 이를 태양 전지에 접목시킴으로써 흡수하지 못한 빛 에너지는 효율적으로 전달되고 추가적인 빛 에너지는 유효한 전자의 흐름으로 바뀌어 유기태양전지의 효율 향상에 기여 할 수 있다. 그림 2는 에너지 전이를 이용하여 에너지 주개 부분 흡광영역이 증가하여 태양빛을 효율적으로 흡수할 수 있는 이상적인 모습을 보여주는 그림이다. 즉 에너지 받개만 있는 경우 보다 훨씬 더 넓은 범위의 태양빛을 흡수 할 수 있다.

2. 본론

2.1 염료감응형 태양전지와 에너지전이 기술

2.1.1 염료감응형 태양전지

유기태양전지 중 염료감응형 태양전지는 굽힘성(flexibility), 다중색 구현(multi color), 투명성(transparency) 등의 고유한 특성을 가지고 있어 실생활 응용에 무한한 가능성을 가진다. 특히 실내 조명이나 건물을 투과해 들어오는 빛 에너지원으로 발전 시 기존 실리콘 태양전지보다 높은 효율을 보이므로 실내 인테리어에 적용하기 적합하며, 다양한 색상과 투명함으로 유리창을 대체 할 수 있어 건물에 자연스럽게 융화(building integrated photovoltaic)될 수 있다.¹⁶ 이러한 발전 가능성과 경제성을 갖춘 염료감응형 태양전지는 차세대 태양전지로서 주목 받고 있으나 현재까지 보고된 최고 효율은 13%로³ Shockley-Queisser의 이론적 한계 효율인 30%에 미치지 못하므로 고효율을 달성하기 위한 새로운 방안이 필요하다.

염료감응형 태양전지는 기본구조는 그림 3과 같으며,¹ 이는 빛을 흡수하기 위한 염료와 광자에 의해서 들뜬 전자를 외부회로로 전달하기 위해 물질들 간 에너지 준위 차이를 둔 형태이다. 염료에서 들뜬 전자는 TiO_2 로 이동하며 외부회로를 지나 counter electrode를 지나 electrolyte를 통해 다시

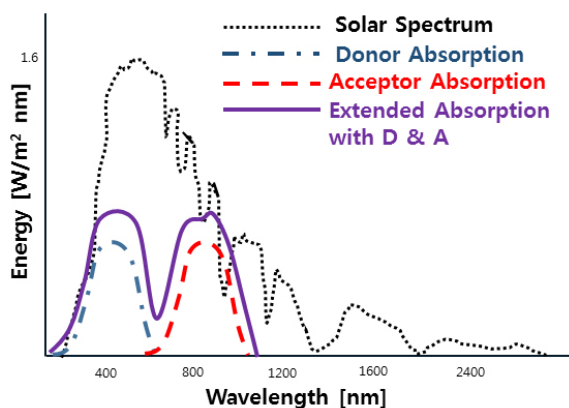


그림 2. 에너지 전이를 이용한 이상적인 흡광 영역의 증가.

산화된 염료를 환원시키는 원리로 구동된다.

구조와 원리를 통해서 알 수 있듯이, 염료감응형 태양전지의 효율은 염료 물질이 얼마나 많은 빛 에너지를 흡수하여 이용 가능한 전자의 흐름으로 전환하는가에 달려 있다. 그러므로 흡광 능력을 증대하기 위한 염료 개발에 목적을 둔 연구들이 진행되어 왔다. 초기 연구는 루테튬을 기반으로 한 염료 물질들이 연구되었으나 몰 흡광계수가 $20,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하의 한계를 보였으며, 그 후 몰 흡광계수가 개선된 전자 주개-받개(push-pull) 구조를 가지는 유기물질들이 개발되었으나 좁은 흡광 범위를 가지므로 넓은 태양 복사선의 흡수를 충족시키지는 못하였다. 즉, 단일한 염료로는 흡광 능력의 한계가 있음을 알 수 있으며, 최근에는 이를 극복하기 위한 새로운 방법으로 에너지 전이 기술을 접목시킨 염료감응형 태양전지 연구가 주목을 받고 있다.⁷

에너지 전이 현상을 염료감응형 태양전지에 적용 시, 서로 다른 흡수 파장영역을 가지는 두 염료를 사용하므로 흡광 범위가 증대된다. 즉, 염료가 흡수하지 못한 파장 영역을 에너지 주개가 흡수한 뒤 에너지 받개(염료)의 파장영역으로 바뀌어 에너지를 전달하게 되므로 결과적으로는 태양 전지의 전류량이 향상된다. 그림 4는 이상적인 에너지 전이 시 흡광 및 EQE 증가를 보여주는 가상적인 데이터이다. 350-400 nm의 UV파장 영역 태양 에너지가 빛 에너지 전달물질(donor)에서 흡수되어 700 nm의 NIR영역 흡수 파장을 보이는 빛 에너지 흡수물질(acceptor)로 전이되어(그림 4a), EQE 데이터에서도 추가된 빛의 흡수가 유효한 전자로 이용될 수 있음을 가정해 볼 수 있다(그림 4b).

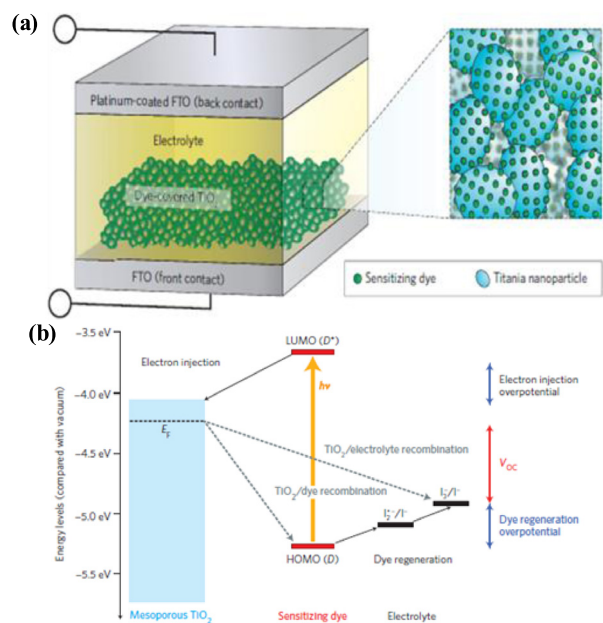


그림 3. (a) 염료감응형 태양전지의 구조, (b) 에너지 준위.¹

2.1.2 액체 전해질 염료감응형 태양전지와 에너지 전이

에너지 전이를 적용하기 위해서는 에너지 주개를 전해질에 함께 녹여 그림 5a와 같은 디바이스 구조를 만든다.⁸ 이는 기존에 흡광 능력을 향상시키기 위한 공동흡착(co-adsorption) 방법¹⁷보다 효율적이라 할 수 있다. 공동 흡착 방법이란 흡수 파장 영역이 다른 두 가지 염료에 카르복시산(carboxylic acid)과 같은 앵커기(Anchoring group)를 달아 TiO₂에 직접 흡착시켜 들뜬 전자의 수를 증가시키기 위한 방법이다. 이러한 공동 흡착 방법은 사용된 두 염료가 서로 경쟁적으로 TiO₂에 흡착되게 되며 결과적으로 흡착되는 양의 한계를 가지게 되어 실제적인 효율의 증가가 미약하다. 하지만 에너지 전이를 이용한 방법은 전해질에 에너지 주개를 녹이는 구조를 가지므로 에너지 주개를 상당량 사용할 수 있게 되어 앞선 공동흡착의 단점을 극복할 수 있다.^{7,18} 초기 에너지 전이 적용 사례인 *Nature Photonics*에 보고된 연구에서는 에너지 주개 물질로써 PTCDI를 사용하였고, 에너지 받개 물질로써 TT1 염료를 채택하여 500-600 nm 파장영역을 600-700 nm의 에너지로 전이시켰다(그림 5b, c). TT1대비 13 mM PTDI를 추가로 녹여 전류량이 6.88 mA cm⁻³에서 8.78 mA cm⁻³으로, 효율은 2.55%에서 3.21%로 증가하였다.

2.1.3 고체형 염료감응형 태양전지와 에너지 전이

염료감응형 태양전지의 전해질은 I⁻와 I₃⁻를 산화환원 중

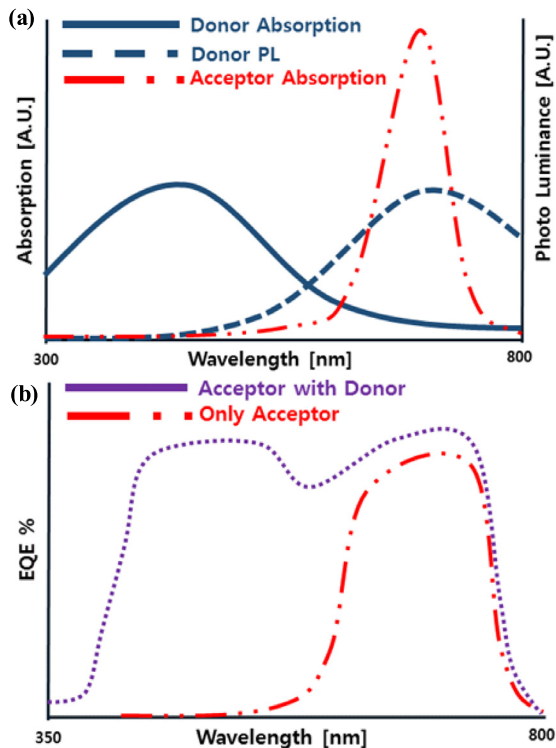


그림 4. (a), (b) 에너지 전이시 이상적인 흡광/EQE 증가.

간체로 사용하는데, 부식성과 휘발성을 가지는 iodine의 특성상 디바이스의 안정성에 문제점이 생기게 된다. 최근에는 이러한 Iodine 전해질을 대체하기 위한 hole transport materials (HTMs)이 개발되고 있다.¹⁹ HTM을 적용한 염료감응형 태양전지를 solid-state dye-sensitized solar cell(SDSC)라고 부르며, SDSC는 HTM을 사용하여 셀의 안정성이 개선되는 것 이외에도 HTM의 HOMO Level을 낮춤으로써 1,000 mV 이상의 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})을 구현할 수 있다.^{20,21} 하지만 SDSC 셀이 구동되기 위해서는 HTM이 TiO₂ 내로 충분히 침투해야 하는데, 이는 2 μ m 이하로 TiO₂ 필름 두께를 제한하게 된다.²² SDSC의 TiO₂ 필름 두께는 염료의 Loading 양과 비례하므로 결과적으로 저효율의 한계에 봉착하게 된다. 그러므로 얇은 박막에서(2 μ m) 고효율을 낼 수 있는 유기염료의 개발은 향후 매우 중요하다 할 수 있다.

그림 6a, b에서는 SDSC의 HTM에 에너지 전이 기술을 적용한 형태로,²³ Spiro-OMeTAD가 iodine electrolyte를 대체한 HTM으로 사용되었고 에너지 주개 물질로써 N877(energy-relay dye) 그리고 에너지 받개 물질로써 SQ1(sensitizer)이

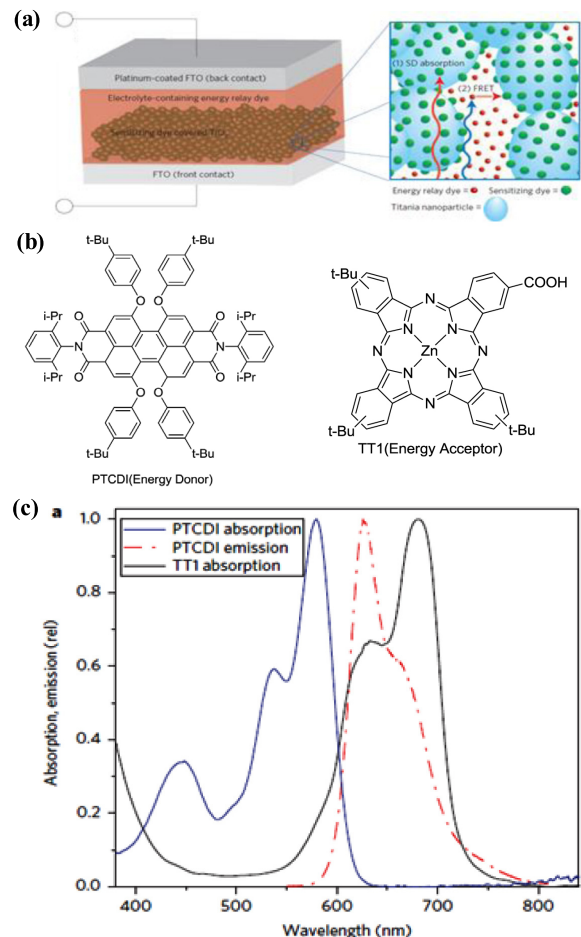


그림 5. (a) 에너지전이를 이용한 염료감응형 태양전지 구조, (b) 에너지 전이 물질구조, (c) UV/Vis Spectroscopy and PL.⁸

사용되었다. N877 염료는 450 nm 파장영역을 흡수하여 650 nm 영역을 흡수하는 SQ1 염료로 에너지를 잘 전달할 수 있음을 UV/Vis 스펙트로스코피를 통해 확인할 수 있다(그림 6c). 또한 확장된 흡광 영역이 유효한 전자로 변환된 것을 EQE의 450 nm 영역 에너지 변환효율의 증가로 알 수 있다

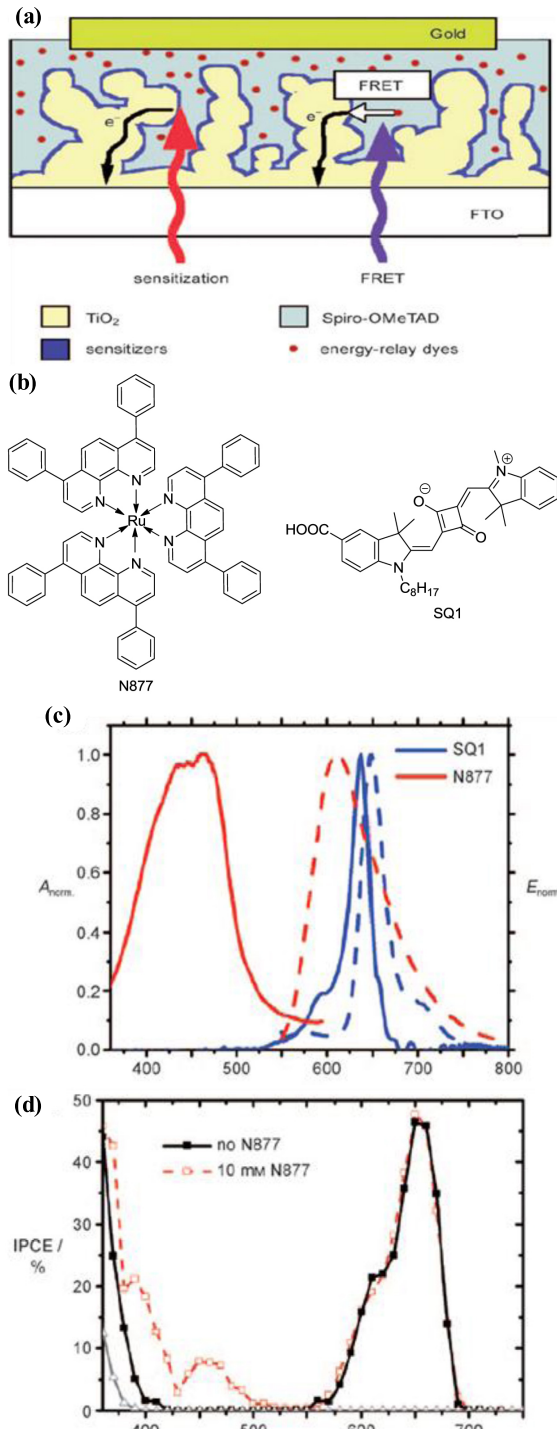


그림 6. (a) 에너지전이를 이용한 SDSC구조, (b) 에너지 전이물질의 구조 (c) UV/Vis Spectroscopy and PL (d) IPCE.²³

(그림 6d). 그 결과 전류량은 2.98 mA cm^{-2} 에서 3.87 mA cm^{-2} 로 효율은 1.40%에서 1.80%로 증가하였다. SDSC는 얇은 필름을 가지므로 flexible한 형태의 디바이스로 적용할 수 있으며 이를 위해서는 HTM이 TiO_2 로 원활히 침투되어야 하고, 얇은 필름 두께에서 고효율을 가지는 염료 및 에너지 전이 물질의 개발이 필요하다.

이론적으로는 에너지 전이 현상을 이용하여 전색성 흡광을 가지는 태양전지를 구현할 수 있으며, 그와 관련한 연구로 그림 7와 같은 다중 에너지 전이 연구가 보고되었다.¹⁸

그림 7a에서는 다중 에너지에 사용된 물질인 TTT1, DCM, 그리고 RB에 대한 구조를 보여 주고 있으며, 이에 상응하는 흡광 및 발광 스펙트로스코피(UV-Vis and PL spectroscopy) 데이터는 그림 7b에서 보여주고 있다. DCM, RB, TT1의 세 종류의 염료가 각각 460 nm, 543 nm, 680 nm의 서로 다른 흡수 파장을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 DCM(620 nm)과 RB(580 nm)의 발광 파장 영역은 TT1의 흡광 파장 영역(620-680 nm)과 상당부분 겹치며 이는 에너지 전이 조건

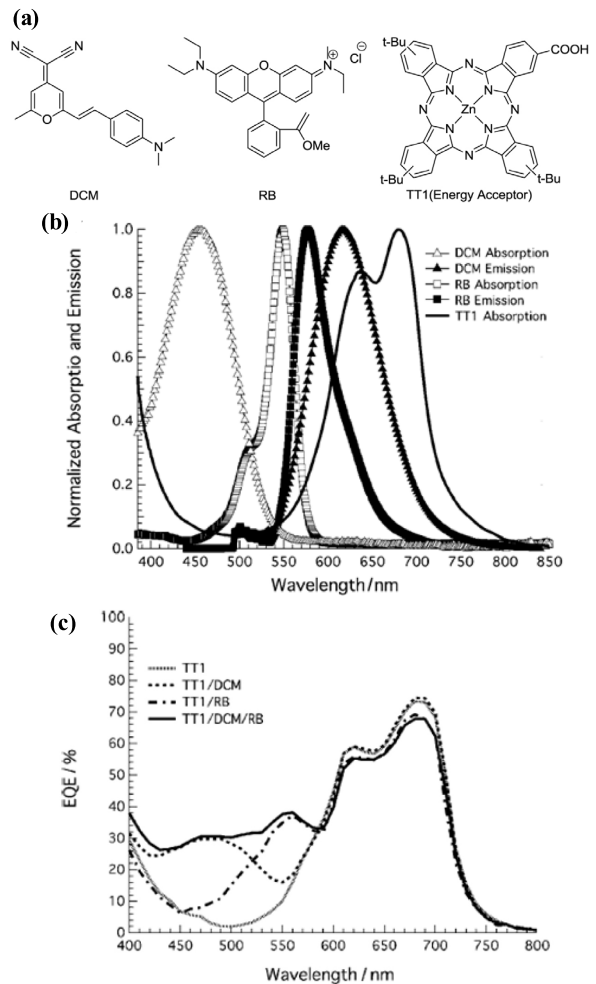


그림 7. (a) 다중 에너지 전이물질들의 구조, (b) 흡광 및 발광 스펙트로스코피(UV-Vis and PL spectroscopy), (c) 외부양자효율(EQE).¹⁷

을 충족하며 EQE를 통하여 전류량이 증가되었음을 확인 할 수 있다(그림 7c). TT1 0.1 mM 대비 TT1 0.1 mM/DCM 22 mM/RB 20 mM셀의 에너지 전이 데이터를 비교하였을 때, 전류량(J_{sc})은 6.79 mA cm^{-2} 에서 9.81 mA cm^{-2} 로 45% 증가하였으며, 효율은 2.94%에서 3.97로 35%가량 향상되었다. 보고된 셀의 절대 효율은 3.97%로 매우 낮지만 전류와 효율의 증가 비율로 본다면 다중 에너지 전이는 염료 감응형 태양전지의 효율을 손쉽게 높일 수 있는 효율적인 방법이 될 것이다.

2.2 고분자 태양전지와 에너지전이 기술

Alan J. Heeger에 의해 전도성 고분자가 개발된 후, 굽힘성과(flexibility)와 대량생산(roll to roll processing)이 가능한 bulk heterojunction solar cell(BHJC)이 또 하나의 차세대 유기태양전지로서 주목을 받고 있다.²² BHJC의 기본 구조는 ITO(indium tin oxide) glass를 산화 전극으로 사용하고, 광활성층을 전자 주개(p-type semiconductor) 및 전자 받개(n-type semiconductor) 물질을 혼합(blending)한 단일층으로 구성하며, 금속(ex. Al, Au)을 증착하여 환원 전극으로 사용한다(그림 8a). BHJC의 구동원리는 빛 에너지의 흡수(light absorption), 여기자의 생성(exiton generation), 이동(exiton diffusion), 분리(exiton separation) 그리고 전하의 수집(charge collection) 단계를 거쳐 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시킨다(그림 8b). 이러한 구동원리를 기반으로 BHJC의 효율을 결정 짓는 요인들에 대해서 알아보도록 하겠다.

광활성층 내에서 여기자의 분리는 전자 주개 영역과 전자

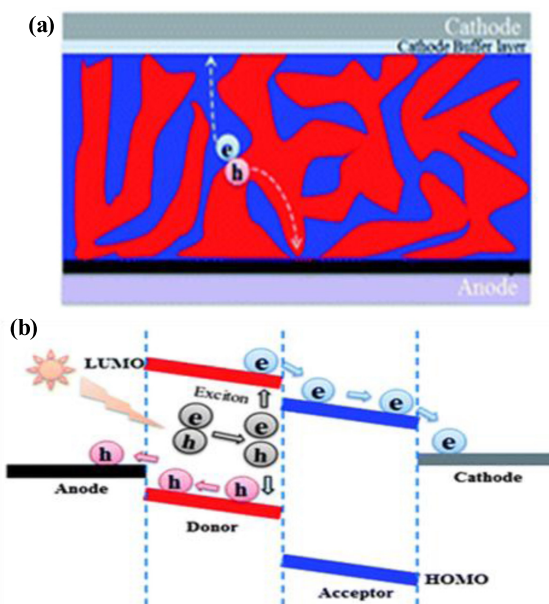


그림 8. (a) Bulk heterojunction solar cell의 구조, (b) 구동 원리.

받개 영역의 계면에서만 일어나게 되며, 전하의 수집은 전자 주개와 산화 전극사이, 그리고 전자 받개와 환원 전극사이에서 일어난다(그림 8a, b). 따라서 원활한 전하의 생성과 수집을 위해서, 전자 주개와 전자 받개의 계면 모폴로지(morphology)는 충분히 확보되어야 하며, 전극과 전자 주개 및 전자 받개 간의 접촉 또한 고려해야 한다. 이처럼 BHJC에서 모폴로지는 효율에 지대한 영향을 미치지만, 디바이스 제작시 스핀코팅을 사용하기 때문에 실제로 BHJC의 모폴로지를 통제하는 것은 한계가 있다.^{24,25}

광활성층에 사용되는 전자 주개 물질은 주로 빛의 흡수를 담당하여 효율에 가장 직접적인 영향을 미친다. 따라서 광활성층의 광학적 흡수를 증가시키기 위한 전자 주개 물질들에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다(그림 9). 주로 연구되어온 전자 주개들의 분자 구조는 thiophene기반 반도체 고분자 물질로 단일 분자내에 전하 주개-콘쥬게이트 브리지-전하 받개(donor-pi conjugate bridge-acceptor) 시스템을 가지며 현재까지 최고 효율 9% 이상을 달성했지만²⁴ 여전히 Shockley-Queisser의 이론적 한계효율에는 미치지 못하는 실정이다.²⁵ 흡광량을 증가시키기 위하여 두 가지 이상의 소자를 직렬로 결합하는 tandem구조의 BHJC 소자가 발표되어 흡광량을 증가로 고효율(10%)을 달성하였지만 공정상의 복잡성과 직렬 저항이 높다는 문제점이 남아있다.^{26,27}

위의 선행 연구들은 결국 단일 분자의 이용이나 소자 공학으로는 흡광량을 증가시키는 데 한계가 있음을 보여준다. 최근에는 이를 극복하기 위해 에너지 전이를 접목한 고분자 태양전지에 관한 연구들이 발표되었다.

에너지 전이를 BHJC에 적용시, 에너지 물질이 활성층(active layer)에 직접적으로 첨가 되는데, 활성층 대비 1 wt%의 에너지 전이 물질로도 에너지 전이 효과를 충분히 이끌어 낼 수 있다. 따라서 에너지 전이를 이용한 고분자 태양

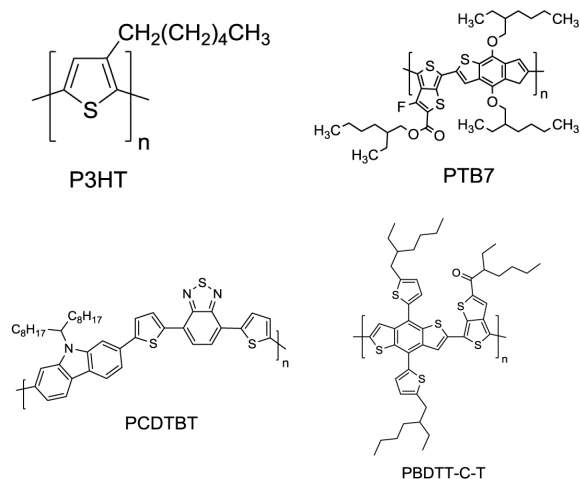


그림 9. 대표적인 광학적 활성체(active material), 전자 주개(p-type semiconducting polymer)의 분자구조.

전지는 미량으로 첨가된 에너지 주개 또는 받개가 활성층의 모폴로지를 훼손시키지 않는 고유의 장점을 가진다.

2.2.1 고분자 태양전지에서 FRET을 이용한 에너지 전이

에너지 주개를 형광물질로 사용할 경우, FRET에너지 전이를 이용하게 된다. 형광은 단일항(singlet)으로 여기된 전자가 기저상태로 돌아 올 때, 나오는 빛을 의미하며, 이는 여기자의 라이프타임(exciton lifetime)이 매우 짧은(~nanosecond) 특징이 있다.

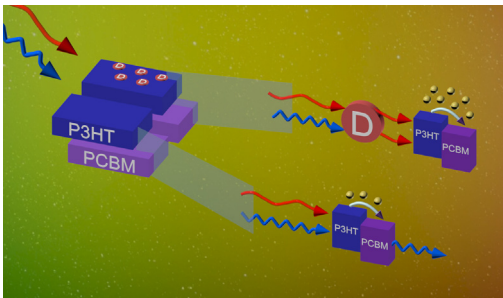


그림 10. BHJ에 적용된 에너지 전이 모식도(에너지 주개=D, 에너지 받개=P3HT, 전자 받개=PCBM).

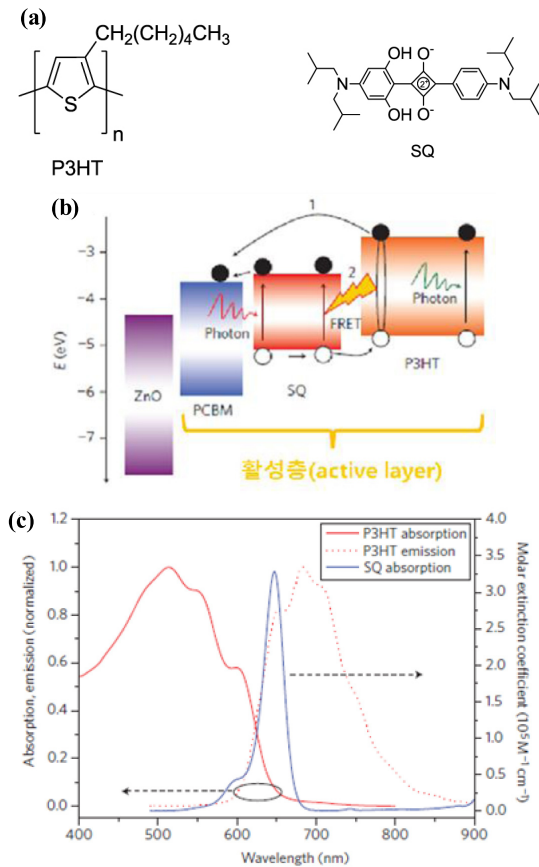


그림 11. (a) 에너지 주개(P3HT)와 에너지 받개(SQ)의 분자구조, (b) 성문 혼합 태양 전지 시스템의 에너지 준위 모식도, (c) SQ의 흡광(빨간 선), P3HT의 흡광(빨간 선)과 방출(빨간 점선).

Taylor 그룹은 에너지 주개 물질로 P3HT(poly(3-hexylthiophene))를, 에너지 받개 물질로 SQ(squaraine)을 사용하여(그림 11a), 그림 11b와 같은 소자 구조(ITO/ZnO/Active layer(P3HT: SQ 1 wt% : PCBM blending)/Ag)를 통해 FRET 에너지 전이 효과를 증명하였다.²⁸ P3HT에서 흡수한 400-650 nm 에너지는 647 nm에서 SQ 염료로 전이되었다. P3HT의 방출영역이 SQ의 흡광영역과 잘 겹치며 또한 SQ염료는 흡광률이 높아 두 물질은 FRET 쌍으로 적합하다고 판단할 수 있다. P3HT와 SQ의 상호 보완적인 흡광영역과 흡광율은 에너지 전이를 통한 고분자 스펙트럼을 효과적으로 활용할 수 있음을 보여준다(그림 11c).

그림 12a는 에너지 받개 물질인 SQ의 wt%에 따라 전류량이 변화를 측정한 데이터이다. 에너지 주개 P3HT 흡광영역인 300-620 nm에서는 SQ 1 wt% 첨가시 전류량이 포화 되는 것을 보여준다. 이는 SQ와 P3HT사이에서 일어나는 에너지 전이가 SQ 1 wt%만으로도 충분한 효과를 낼 수 있음을 의미한다. 하지만 SQ의 흡광영역인 620-900 nm에서는 첨가된 SQ의 양에 비례하여 전류량의 증가를 보여주었다(에너지 전이가 일어나지 않는 영역이므로 SQ 증가에 따른 전류 증가만 관찰됨). 그림 12b는 저항측정을 통하여 SQ의 비율이 1 wt%일 때, 전하의 재결합(recombination)을 막는 분로저항

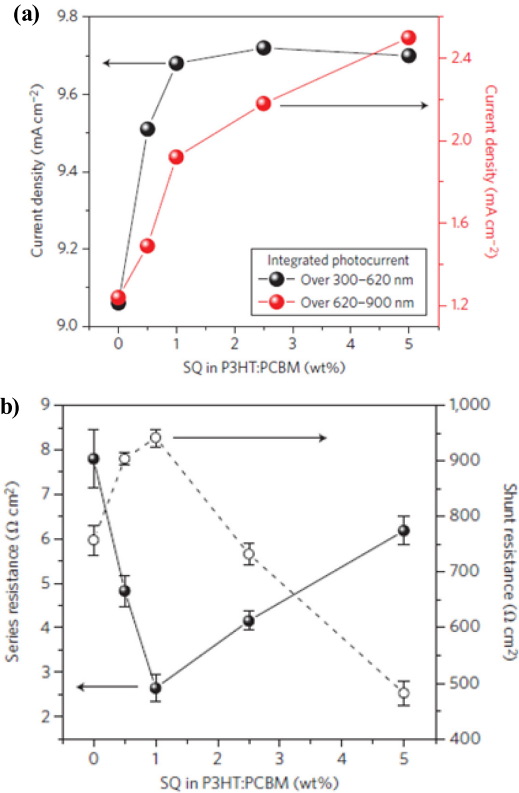


그림 12. (a) 활성층의 SQ 비율(0 wt%-5 wt%)에 따른 광전류 비교(입사광 영역 = 300-620 nm, 620-900 nm), (b) 직렬저항(series resistance)과 분로저항(shunt resistance) 비교.

(shunt resistance)이 가장 높고 전하의 순환을 방해하는 직렬저항(series resistance)은 가장 낮음을 알 수 있다. 즉, 활성층에서 SQ의 비율이 1 wt%일 때, 모폴로지 면에서 가장 안정하며 전하의 순환이 가장 원활히 이루어진다. 보고된 바 FRET 에너지 전이를 이용한 고분자 태양전지는 기준 소자 대비 38%의 높은 효율 증가(3.27% → 4.51%)를 달성하였다.²⁸

2.2.2 고분자 태양전지에서 Triplet-Singlet 에너지 전이

최근 BHJC에서 에너지 주개 물질로 인광을 사용한 삼중항-단일항 에너지 전이가 보고되었다.⁸ 인광은 단일항 상으로 여기된 전자가 계간 교차(intersystem crossing)를 통해 삼중항 상태가 된 후 기저상태로 돌아올 때 나오는 빛을 의미한다. 인광을 에너지 전이에 이용시 적절한 양자 효율과 라이프타임이 형광물질보다 1,000배 이상 길기 때문에 월등한 에너지 전이 효율을 낼 수 있다는 고유의 장점을 가지고 있다. 또한 인광은 형광에 비해 단일항-삼중항 상 사이의 계간 교차에 의해

stokes shift가 크기 때문에, 자기 소멸(self-quenching)이 거의 일어나지 않으므로 인광물질을 에너지 주개로 사용시 에너지 반개와 흡광영역이 중복을 줄일 수 있어 빛 에너지를 더욱 효율적으로 활용할 수 있다.

본 연구실에서는 인광을 효율적으로 활용하기 위해 이리듐 착물을 인광 에너지 주개 물질로 P3HT를 에너지 받개 물질로 사용하여(그림 13a), 그림 13b와 같은 구조(ITO/PEDOT/active layer(P3HT: PCBM: Ir-complex 1 wt% blending)/Al)를 통해 삼중항-단일항 에너지 전이 효과를 확인 하였다. 이리듐 착물은 인광물질로써 흡광영역(360 nm)과 방출영역(615 nm) 사이에서 stokes shift가 매우 크게 나타남을 알 수 있다(그림 13c). 또한 이리듐 착물의 밴드갭이 P3HT의 밴드 갭을 포함하며, 이리듐 착물의 방출 영역과 P3HT의 흡광영역이 겹치는 부분이 많기 때문에 두 물질 사이의 에너지 전이가 더욱 효율적으로 일어날 수 있다.

에너지 주개와 에너지 받개가 R_0 (FRET radius)안에 존재할 때, 에너지 주개 물질의 여기자의 라이프타임은 에너지 전이에 의해 급격히 감소하게 된다. 에너지 주개로 사용된 이리듐 착물의 라이프타임 측정 결과, 본래 이리듐 착물의 라이프타임은 0.3s이며, P3HT와 혼합한 층에서의 이리듐 착물의 라이프타임은 0.5 ns로 triplet-singlet 에너지 전이에 의해 급격히 감소함을 관측하였다(그림 14). 라이프타임 감소와 식 (4)를 통해 계산한 이리듐 착물의 에너지 전이 효율은 99.8%로 매우 높았으며, 그에 따른 소자의 전류 생산량이 20% 증가하는 결과를 얻었다.⁸

3. 결론

지금까지 에너지 전이를 이용한 차세대 유기태양전지 연구 결과들을 살펴보았다. 에너지 전이 현상은 자연의 시스템을 모방한 것으로 에너지 전이 과정에서 열 에너지로의 손실이 없는 장점을 가진다. 에너지 전이 기술을 염료감응형 태양

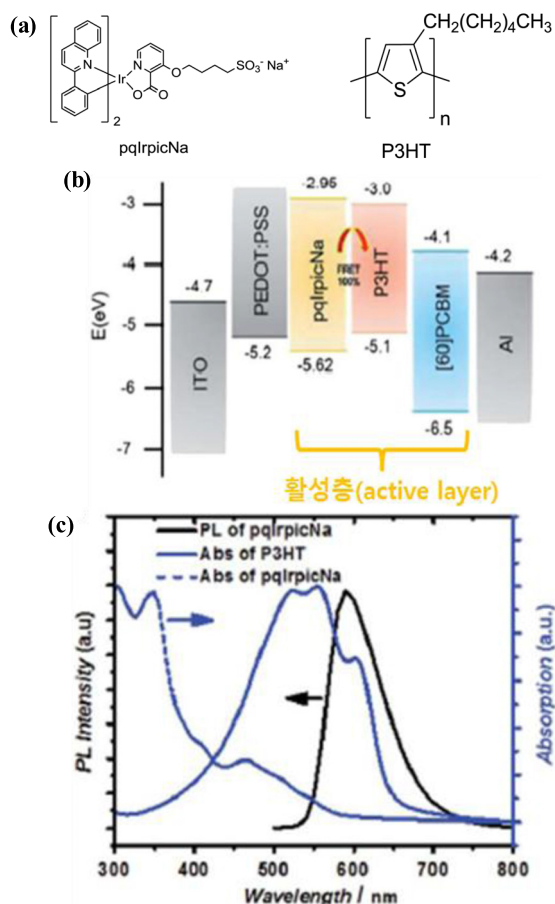


그림 13. (a) 에너지 주개(pqlrpicNa, 이리듐 착물)와 에너지 받개(P3HT)의 분자구조, (b) 에너지 전이를 이용한 고분자 태양전지의 에너지 준위, (c) P3HT의 흡광(파란 선), 이리듐 착물의 흡광(파란 점선), 방출(검은 선) 스펙트럼.⁸

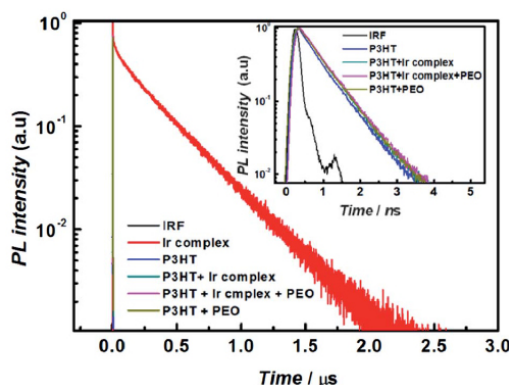


그림 14. 이리듐 착물 본래의 time-resolved PL signal과 이리듐 착물-P3HT 혼합층의 time-resolved PL signal.⁸

전지에 적용 시 흡광 영역을 증대시켜 효율이 기존 대비 35% 증가하는 놀라운 가능성을 보았으며 더 나아가 다중 에너지 전이를 통해 전색성 흡광 유기태양전지를 구현할 것으로 기대된다. 고분자 태양전지의 경우 효율에 중대한 영향을 미치는 흡광영역을 모폴로지 훼손 없이 증대시킬 수 있는 에너지 전이 기술만의 장점을 가지며, 인광을 활용한 삼중항-단일항 에너지 전이로 높은 에너지 전이효율을 달성할 수 있다. 하지만 현재까지 연구된 에너지 전이를 이용한 태양전지 연구는 절대 효율이 낮다는 한계를 보였다(5%미만). 이는 현재까지 에너지 전이 현상을 이용한 효율증가의 가능성만을 보여 주었기 때문이며, 추후 고효율을 보이는 활성층 물질에 맞는 맞춤형 에너지 주개들을 개발 할 수 있다면 전색성 흡광 구현 뿐 아니라 고효율 유기태양전지에 한걸음 더 다가갈 것이다.

참고문헌

1. B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, *Nat. Photonics*, **6**, 162 (2012).
2. S. William and Queisser, *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).
3. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **6**, 242 (2014).
4. T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 347 (2009).
5. T.-H. Kwon, J. Kwon, and J.-I. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3726 (2008).
6. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, *Nature*, **459**, 234 (2009).
7. B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fre'chet, M. K. Nazeeruddin, and M. D. McGehee, *Nat. Photon.*, **7**, 406 (2009).
8. M. H. Yun, E. Lee, W. C. Lee, H. S. Choi, B. R. Lee, M. H. Song, J.-I. Hong, T.-H. Kwon, and J. Y. Kim, *J. Mater. Chem.*, **2**, 10195 (2014).
9. J. I. Basham, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *ACS nano*, **3**, 1253 (2010).
10. W. C. Galley and L. Stryer, *Biochemistry*, **8**, 1831 (1969).
11. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
12. T.-H. Kwon, M. K. Kim, J. Kwon, D.-Y. Shin, S. J. Park, C.-L. Lee, J.-J. Kim, and J.-I. Hong, *Chem. Mater.*, **19**, 3673 (2007).
13. E. T. Hoke, B. E. Hardin, and M. D. McGehee, *Opt. Express*, **18**, 3893 (2010).
14. T.-H. Kwon, M. K. Kim, J. Kwon, D.-Y. Shin, S. J. Park, C.-L. Lee, and J.-I. Hong, *Chem. Mater.*, **19**, 3673 (2007).
15. G. K. Mor, J. Basham, M. Paulose, S. Kim, O. K. Varghese, A. Vaish, S. Yoriya, and C. A. Grimes, *Nano Lett.*, **10**, 2387 (2010).
16. M. Gratzel, *Prog. Photovoltaics*, **14**, 429 (2006).
17. J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, 4680 (2007).
18. J.-H. Yum, B. E. Hardin, E. T. Hoke, E. Baranoff, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, M. D. McGehee, and M. Grätzel, *ChemPhysChem*, **12**, 657 (2011).
19. N. J. Jeon, J. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, and S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19087 (2013).
20. I.-K. Ding, N. Te'treault, J. Brillet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, and M. D. McGehee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2431 (2009).
21. P. Chen, J. H. Yum, F. D. Angelis, E. Mosconi, S. Fantacci, S.-J. Moon, R. H. Baker, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nano Lett.*, **9**, 2487 (2009).
22. L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 13504 (2005).
23. J.-H. Yum, B. E. Hardin, S.-J. Moon, E. Baranoff, F. Nüesch, M. D. McGehee, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9277 (2009).
24. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudi, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
25. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, *Nat. Photonics*, **6**, 591 (2012).
26. A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **26**, 10 (2014).
27. J. Y. Kim, K. H. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
28. L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Photonics*, **6**, 180 (2012).
29. J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M. Y. Sfeir, E. A. Bielinski, S. Tomasulo, M. L. Lee, N. Hazari, and A. D. Taylor, *Nat. Photonics*, **7**, 479 (2013).