

산학연 연구실 소개(1)

고려대학교 신소재화학과 글로벌 에너지 미래 선도 연구실 (Global GET(Green Energy Technology)-Future Lab, Korea University)

주소: 세종특별자치시 조치원읍 세종로 2511번지 고려대학교 과학기술대학 신소재화학과 (우: 30019)

전화: 044-860-1493, E-mail: hkk777@korea.ac.kr

Homepage: <http://getfl.korea.ac.kr>

연구책임자 | 김환규 연구센터장
고려대학교 신소재화학과

1. 연구실 소개

현재와 미래의 전세계적인 에너지 및 환경 문제는 인류가 해결해야 할 중요한 과제이다. 이를 해결하기 위한 방법으로서 에너지 변환 및 저장 소자에 대한 연구는 필수 불가결한 연구 분야로 여겨지고 있으며, 그 중에서도 에너지 변환 소자인 태양전지는 친환경적이고 무한한 태양에너지를 가장 효율적인 에너지 형태로 전환시켜 주는 소자로서 에너지·환경 문제의 근원적인 해결책으로 여겨지고 있다. 2007년에 설립된 글로벌 에너지 미래 선도 연구실은 리더십을 갖춘 창의적이고 도전적인 통섭형 인재 양성을 슬로건으로 하여 다학제적인(interdisciplinary) 접근 방법을 통하여 염료감응 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지를 중심으로 차세대 박막 태양전지 원천 기술 개발을 목표로 하고 있다.

본 연구실의 연구 주제는 다음의 5가지로 구분된다. 염료감응 태양전지 분야의 1) 유기화합물 및 유기금속화합물 기반 염료 설계 및 합성, 2) 고분자 공중합체 기반 다기능성 에너지 카본 나노 상대전극 소재 개발, 3) RAFT 중합법에 의한 PAN 기반 블록 공중합체형 고분자 전해질 개발, 그리고 페로브스카이트 태양전지 분야의 4) 광활성층 개발, 5) 유기 단분자 및 고분자 기반 정공수송 물질 개발이 이에 해당된다(그림 1). 또한, 위의 연구 분야에 해당되는 핵심 소재를 설계 및 합성하고 이를 소자에 적용하는 일련의 모든 과정을 수행하고 있으며, 이미 수행한 15여 년간 유기반도체의 합성 및 전기적·광학적 특성 연구로부터 얻어진 과학적 지식, 집광 나노 소재의 설계 및 합성 기술, π -전자 제어 기술, 구조 및 형태 제어 기술, 재료 특성 평가 기술, 분광 분석기술 및 다층 박막 제조 기술 등의 핵심 요소 기술을 확보로부터, 염료감응 태양전지 및 페로브스카이트 기반 유기/무기 혼성 박막 태양전지의 소재 및 소자 제작 기술면에서도 세계적 수준의 연구 성과를 확보하고 있는 상태이다.

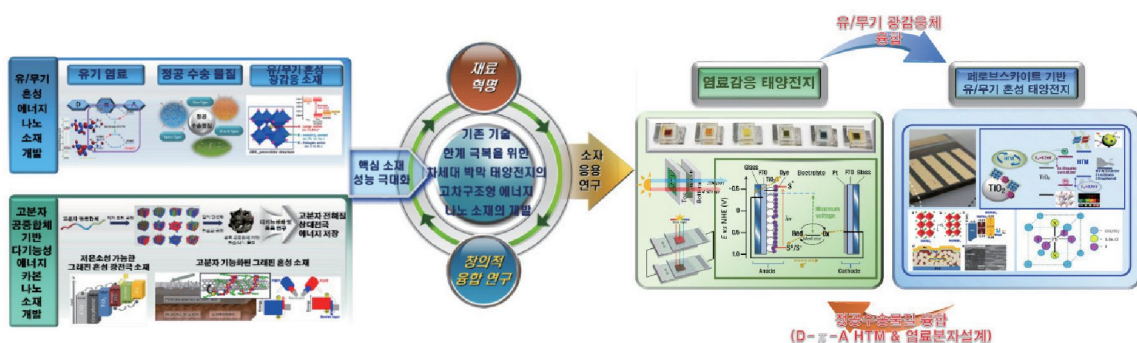


그림 1. 글로벌 에너지 미래 선도 연구실 연구 개요.

2. 주요 연구분야

2.1 고성능 염료감응 태양전지를 위한 유기 및 포피린 염료 개발

염료감응 태양전지의 광감응체로 이용되는 염료는 광전자 발생에 직접 참여하는 소재로서, 흡수 파장대 결정 및 흡광 계수 특성으로 광전류를 결정하는 가장 핵심적인 소재이다. 또한 분자의 광화학적·전기화학적 산화·환원의 가역성에 따라 염료의 안정성의 형태가 주로 결정되어 소자의 내구성을 좌우하는 역할을 한다. 현재 본 연구실은 안정성 확보 및 고효율 특성을 발현할 수 있는 유기, 포피린 염료 개발을 진행하고 있다.

2.1.1 포피린 염료 개발

엽록소와 흡사한 구조인 포피린은 가시광선에서 700 nm까지의 영역에 해당하는 광흡수가 가능한 전색성(panchromatic) 특성과 높은 흡광 계수 및 촉매적 특성으로 광전자 소재 분야에 응용되고 있는 분자구조이다. 이러한 포피린의 우수한 특성을 염료감응 태양전지에서 발현할 수 있도록 본 연구실에서는 포피린에 카복실산(carboxylic acid) 및 사이안화 아크릴산(cyanoacrylic acid)을 포피린 분자에 anchoring 그룹으로 도입하였고, 염료의 TiO₂ 표면에서의 거동을 연구하였다. 그 결과, 포피린 염료의 전자주개 작용기의 전자의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)분포가 전자 재결합 특성에 영향을 미치며, TiO₂ 표면에서의 재결합이 anchoring 그룹에 따라 달라짐을 밝혀냈다. 또한 전자주개가 포피린 염료에 미치는 에너지준위 변화와 염료감응 태양전지에서 재결합 특성에 미치는 영향을 연구한 바 있으며 이를 통해 장기안정성 및 흡광계수가 뛰어난 신규 포피린 염료 개발하였다(*Chem. Comm.* (2012), *J. Mater. Chem. A* (2013), 및 *Dyes & Pigments* (2018)와 4편). 또한 본 연구실에서는 기존에 보고되었던 세계 최고효율을 발현하는 SM315 포피린 염료(스위스 연구그룹 및 광전변환효율 13%)를 능가하는 D- π -A 구조형 새로운 포피린 염료를 개발하였는데, 이는 SM315 염료의 전자주개의 비틀림각도를 개선하고 전자의

주개능력을 강화시킨 플루오렌(fluorene)을 도입하였기 때문이다. 따라서 기존의 바이 페닐계열의 전자주개보다 장파장 흡수 및 효과적인 전해질과의 전자 재결합 방지를 유도하였고 이를 통해 효율을 향상시켰다. 또한 단파장 흡수 유기 염료와의 병렬연결 적층형 소자(tandem SC)에 적용한 결과 효과적인 장파장 흡수로 인하여 14%의 광전변환 효율을 구현하였고, 직렬연결 적층형 소자를 개발하여 상하층 모두 코발트 전해질을 적용한 결과 1.83V의 고전압 태양전지를 구현하였으며, 이러한 고전압 특성을 이용하여 물분해 연구에도 응용하여 실제 태양전지의 응용가능성을 보여주었다(*Adv. Energy Mater.* (2017)) (그림 2).

2.1.2 유기 염료 개발

유기염료의 분자 구조는 D- π -A 형태(전자주개-공액계 연결부-전자받개)로 빛에 의한 분자내 전하이동(intramolecular charge transfer)을 유도하여 장파장 흡수가 가능한 구조를 가진다. 본 연구실에서는 D- π -A 형태에서의 전자주개, 공액계 연결부 및 전자받개 각각의 부분들과 연계되는 구조-특성 상관 관계에 대한 연구를 수행하고 있으며, 각 작용기의 분자 구조를 변형하거나 새로운 분자구조를 도입하여 분자의 에너지 준위와 들뜬 상태의 거동을 파악하는 연구를 수행하고 있다.

본 연구실에서는 다중 채널형 고차구조 염료 개발을 통하여 염료의 안정성에 대한 연구를 진행하였고(*J. Mater. Chem. A* (2013) 외 2편), 신규 발색단 고효율 염료를 다수 개발하였다(*Energy & Environ. Sci.* (2009), *Dyes & Pigments* (2017)와 1편). 최근 기존 대표유기염료 Y123 (효율 10%)보다 우수한 비대칭 공액계 연결부를 도입한 유기염료를 개발하는데 성공하였다. 이는 비대칭 공액계 연결부의 전자주개 능력을 증가시켜 분자내 전하 이동을 향상시켰기 때문이다. 소자 공정을 통해 고효율 포피린 염료와의 탠덤형 염료감응 태양전지에 적용하였을 때, 14.64%에 달하는 세계 최고 수준의 태양전지 연구 결과를 얻게 되었다(*Adv. Energy Mater.* (2015), *J. Mater. Chem. A* (2017)) (그림 3).

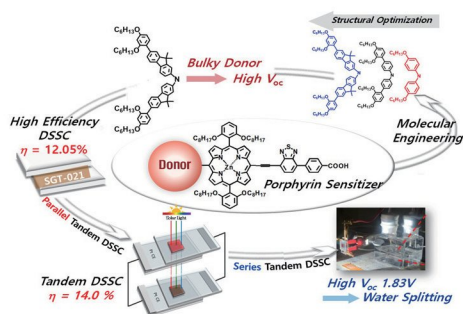


그림 2. 고효율 포피린염료 개발, 탠덤셀 소자응용 및 물분해 응용.

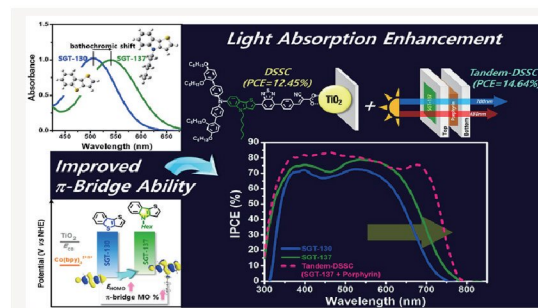


그림 3. 고효율 유기염료 개발 및 탠덤셀 소자에의 응용.

2.2 준고체 전해질용 구조 및 형태 제어 가능한 맞춤형 고분자 공중합체 설계 및 합성

준고체 전해질은 기존 액체형 염료감응 태양전지의 발생하는 누액, 휘발 및 약한 기계적 물성과 같은 장기안정성을 보완하기 위해 사용하며, 보통 액체 전해질에 고분자를 첨가하여 사용한다. 따라서 고분자의 구조와 형태에서 유발되는 결정성 및 고분자 매트릭스 내에서의 이온의 이동이 주된 연구 분야이다. 이러한 조건에 맞는 고성능의 준고체 전해질용 고분자를 개발하기 위해, 본 연구실에서는 구조 및 형태 제어 가능한 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer) 고분자 중합법을 이용하여 준고체 전해질용 고분자를 개발하고 있다. RAFT 고분자 중합법은 균일한 구조와 좁은 분자량분포를 갖는 고분자를 중합할 수 있으며, 중합 후 고분자에 포함되어 있는 연쇄이동제의 기능을 이용할 수 있는 장점이 있어 고분자의 구조 및 형태 조절이 용이하다. 본 연구진은 이러한 RAFT 중합법의 장점을 활용하여 이중 블록 고분자와 삼중 블록 고분자를 개발하였다. 이온전도도 및 확산계수를 높이기 위해 CN기를 가지는 아크릴로나이트릴기(acrylonitrile)를 도입하였고, 아크릴로나이트릴기를 도입함으로써 일어나는 점도와 용해도 문제를 해결하기 위해 알킬기를 가진 아마이드 작용기를 가지는 단위체로 사용하였다. 그 결과 기존의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)기반 준고체 전해질과 대비하여 높은 효율성 및 내구성을 높였으며, 점도를 낮추고 용해도를 높이는 결과를 얻게 되었다(국내 특허 1건) (그림 4).

2.3 탄소 나노 물질 기반 상대전극 개발

염료감응 태양전지에서 상대전극은 주로 Pt를 사용하며 이는 Pt의 우수한 촉매특성으로 인해 상대전극/전해질계면에서 전하 이동저항을 낮게 해주기 때문이다. 하지만 10-100 mg/cm²의 소량을 이용함에도 불구하고 백금의 비싼 가격은 염료감응 태양전지의 실제 사용에 걸림돌이 되고 있다.

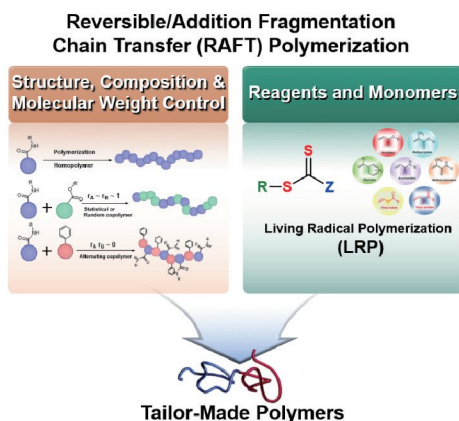


그림 4. 가격적 첨가 해리 연쇄이동 중합법(RAFT) 및 맞춤형 고분자 개발.

따라서 백금의 낮은 가격 경쟁력을 보완하고 우수한 촉매특성을 가지는 상대전극을 개발하기 위해서, 본 연구실에서는 울산과학기술원 및 동국대와의 공동협력연구를 통하여 그래핀에 다양한 기능기를 도입한 우수한 전기촉매 특성의 전극을 개발하였다. 그래핀 나노플레이트에 질소를 도입한 상대전극, 간단한 ball milling 공정을 통하여 질소, 셀레늄, 텔루륨 및 안티모나가 도입된 그래핀 나노플레이트를 적용한 상대전극, 선택적으로 carboxyl 그룹을 도입한 그래핀 나노플레이트를 적용한 상대전극을 개발하였고, 선택적으로 fluorine을 도입하여 태양전지의 상대전극과 리튬 배터리 전극로 활용하는 우수한 연구 결과를 도출 하였으며(ACS Nano (2013), Adv. Mater. (2014), Energy & Environ. Sci. (2014), Adv. Funct. Mater. (2015), J. Mater. Chem. A (2016)), 개발된 그래핀 기반 상대전극의 우수한 촉매 특성 원인을 매커니즘 분석을 통하여 규명하였다(Sci. Adv. (2016)).

또한 본 연구실은 귀금속 상대전극 대체 가능한 고분자 블록 공중합체 기반 탄소 나노 상대전극 소재 개발함으로써 기존 지지체인 실리카 기반 나노 소재 합성에 비해 단순 제조 공정을 가능하게 했으며 구조 및 형태 제어 가능한 고분자 블록 공중합체의 열가교에 의한 안정화 및 탄소 개질화를 통한 다공성이 우수한 탄소 나노물질 개발하여 태양전지 상대전극(J. Mater. Chem. A (2015))으로 적용하는 성과를 얻어냈다(그림 5).

2.4 유기 p형 반도체 물질(HTM) 및 유기/무기(Perovskite) 혼성 페로브스카이트 박막 태양전지의 개발

유기/무기 혼성 페로브스카이트 태양전지는 뛰어난 광흡수능력 및 양극성 전하 이동도에 의한 높은 광 전환 효율(~23.3%)과 소자 공정상의 용이성 등의 장점으로 실리콘 태양전지를 뛰어넘을 차세대 태양전지로 주목받고 있다.

이러한 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 유기정공 수송물질은 spiro-MeOTAD와 같은 무정형의 구조를 가지는 형태의 물질로서 비교적 높은 용해도를 가지고는 있지만

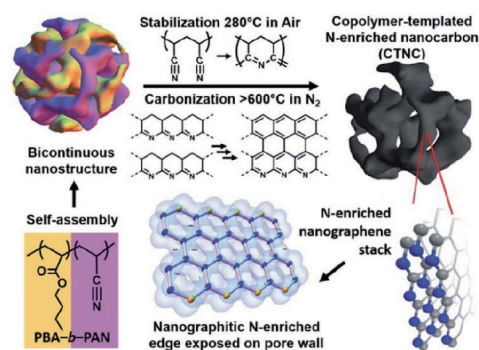


그림 5. 고분자 블록 공중합체의 열안정화 및 탄소 개질화를 통한 우수한 다공성탄소 나노물질 개발.

TiO₂ 동공내의 pore filling 문제로 인하여 태양전지의 TiO₂의 두께를 얇게 가져가야 하는 구조적 한계에 직면하게 되어 전류량의 감소를 가져왔으며 또한 spiro-MeOTAD은 PTAA, P3HT, PCPDTBT, PCDTBT(hole mobility : $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)와 같은 고분자 정공수송물질의 정공수송능력보다 약 10~100배정도 느린(hole mobility : $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)속도로 인하여 태양전지에 활용하였을 때 전류량과 전압감소를 가져오는 요인으로 발생된다. 정공수송물질은 광감응체보다 0.2 eV 높은 위치의 HOMO 값을 가져야 하지만 할라이드 조성 변화를 통해 새롭게 개발된 유/무기 광감응체의 HOMO값이 매년 변화하기 때문에 다양하고 우수한 정공수송물질을 필요하다. 또한 기존에 개발되어 있는 spiro-MeOTAD의 경우 낮은 합성 수율로 인하여 가격이 비싸다는 문제가 발생되어 쉬운 합성 경로 및 높은 수율을 갖는 정공수송물질이 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구실에서는 정공수송능력이 우수한 carbazole을 기반으로 하는 정공수송물질을 개발하여 페로브스카이트 태양전지의 HTM으로 적용하여 18.7%의 우수한 광변환 효율을 얻었다(그림 6) (*J. Mater. Chem. A* (2017)). 본 연구실에서는 이러한 연구결과를 기반으로 페로브스카이트 태양전지의 안정성 향상을 위해 dopant-free 새로운 유기 p-형 반도체 물질의 개발에 관한 연구를 수행하고 있다.

2.5 페로브스카이트 박막 태양전지용 나노-하이브리드 광전극 및 나노-하이브리드 정공수송층 소재 개발

저온 소성 가능한 TiO₂/카본 나노소재 혼성 광전극에 사용되는 카본 나노소재는 구조적으로 2D 형태를 가진 그핀과의 혼성이 굉장히 우수할 수 있다. 이러한 광전극의 에너지 레벨과 전기적 특성을 조절하기 위해서는 자체적인 합성법을 통한 대량 생산 기술을 개발해야 하며, 또한 광전극에 사용되는 카본나노소재의 두께가 투과도와 전기적 특성을 결정하기 때문에 솔루션 공정에서 분산력이 우수한 카본 나노소재 합성법을 도입함으로써 투과도 80% 이상의 카본 나

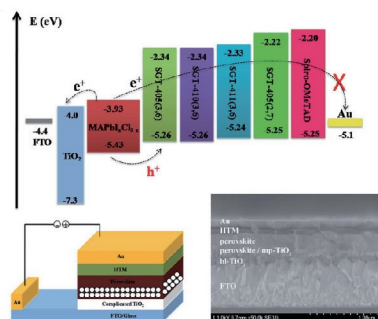


그림 6. (a) 본 연구실에서 개발한 HTM과 페로브스카이트 광활성층의 에너지 준위, (b) 페로브스카이트 태양전지 구조 및 (c) FE-SEM의 cross-section,

노물질 광전극을 개발하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 나노-하이브리드 정공수송층 소재 개발을 위하여 우수한 정공수송 물질로 알려진 전도성 고분자물질(PTAA, P3HT, PCPDTBT 또는 PCDTBT)에 탄소 나노 튜브 혼성 기술을 통하여 접촉 표면적 증가시켜 태양전지의 전류를 향상 시키는 연구와 신규 정공수송물질의 HOMO준위를 제어하기 위하여 다양한 물질이 도핑된 카본 나노 소재 적용함으로써 산화된 광감응체의 재충전을 극대화하여 높은 전류 값을 가질 수 있는 연구와 함께 다양한 카본 나노 소재를 접목시켜 인접한 페로브스카이트 층과의 화학적 친화도를 높임으로써 HTM의 결정도 조절 및 분산도를 증가시켜 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hole mobility 이상의 HTM 개발을 위한 연구를 활발하게 진행 중에 있다(그림 7).

3. 연구실 현황

본 연구실은 김환규 교수와 박사과정 6명, 석사과정 6명 그리고 학부연구생 2명 및 행정요원 2명으로 구성되어 활발한 연구를 진행하고 있으며, 글로벌 실험실답게 미국 카네기 멜론 대학교 K. Matyjaszewski 교수, 워싱턴대학교(시애틀) Alex K.-Y. Jen 교수, 영국 옥스퍼드대학교 Robin Nicholas 교수, 스위스 로잔공대 Md. K. Nazeeruddin 교수, 대만 교통대학교 Eric W. G. Diau 교수팀들과 유기적인 공동연구 그룹을 형성하여 국제협력연구를 활발히 진행하고 있다. 개발된 소재들을 기반으로 염료감응 및 페로브스카이트 태양전지의 성능을 최대화하여, 각각의 장점을 통합시키기 위한 적층형 융합 태양전지 기술을 개발하여 저가, 고효율, 장기 안정성을 갖는 태양전지의 상용화를 앞당기고, 개발된 성능에 따라 융합 연구를 통해 에너지 저장분야까지 연구영역을 점차 확장시킬 것이다.

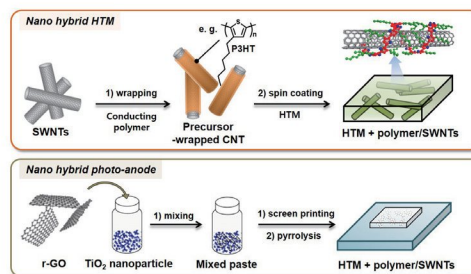


그림 7. 나노-하이브리드 광전극 및 나노-하이브리드 정공수송층 소재개발에 대한 모식도.

