

고분자/페로브스카이트 하이브리드 나노결정 합성 및 응용 기술 동향

Polymer/Perovskite Hybrid Nanocrystal Synthesis and Applications

김 민 | Min Kim

School of Chemical Engineering, Jeonbuk National University,
567 Baekje-daero, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea
E-mail: minkim@jbnu.ac.kr

1. 서론

유무기 금속 할라이드 페로브스카이트는 뛰어난 광전 특성을 기반으로 다양한 응용 분야에 활용되고 있다. 특히, 우수한 광전 특성, 흡광 능력, 결정 허용성, 용액 공정 용이성의 장점을 살려 태양 전지에 주로 적용되고 있으며, 지난 10여 년간 집중적인 연구로 25.5%의 높은 광전효율을 달성하여 실리콘 태양전지와 같이 상용화 가능성을 보여주고 있다. 최근에는 페로브스카이트를 양자점 형태의 나노 소재로 제작하여 뛰어난 발광 특성 뿐 아니라 다양한 표면 기능성을 제어하여 응용 범위를 크게 넓히고 있다. 특히, 페로브스카이트 나노결정은 우수한 발광 특성(PLQY~100%)과 좁은 반치폭(~20 nm)을 보여 차세대 디스플레이·태양전지 소자에 응용 가능성이 높으며, 다차원 나노구조를 쉽게 제어할 수 있다는 장점에 의해 나노결정을 활용한 연구가 포토디텍터, 화학센서, 광촉매 등의 분야에 활발하게 응용되고 있다. 하지만 페로브스카이트는 뛰어난 특성에도 불구하고 소재 자체의 불안정성으로 인해 장시간 소자 구동과 공기·열의 노출에 취약한 특성을 보여, 소자 응용에 걸림돌로 작용하고 있다.¹

페로브스카이트 나노결정 합성을 위한 연구로, 기존의 반도체 양자점 합성 방법인 열주입 방식을 주로 이용하여, 그 외 방법으로 용매 치환법, 재결정법, 에멀전 합성법 등의 다양한 방식이 개발되고 있다. 특히, 무기 페로브스카이트 나노결정은 ABX_3 ($A = Cs^+$, $B = Pb^{2+}$, $X = Cl^-, Br^-, I^-$)의 화학구조를 가지며 할라이드를 쉽게 치환할 수 있어 2.8 eV에서 1.6 eV의 밴드갭으로 자유롭게 제어할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 나노결정의 높은 표면적(부피 대비)때문에 표면에서의 주 결정면, 표면 결정, 결정 화학, 표면 화학 조성 등이 특성 변화에 큰 영향을 줄 수 있으며, 이를 활용하여 광학적, 전기적 특성을 다양하게 제어할 수 있다. 또한, 나노 결정 표면에 결합되어 있는 리간드(ligand)의 표면 안정화 효과를 통하여 페로브스카이트 소재 자체의 열역학적 불안정성을 해결할 수 있다.¹

페로브스카이트 나노결정의 리간드로 올레익산(oleic acid)와 올레일아민(oleyl amine)이 기존 반도체 양자점(PbS, CdSe 등)에서 도입되어 주로 쓰이고 있다. 리간드는 나노결정의 표면을 안정화 시켜주고 용액 내 분산을 도와주며 결정화 메커니즘 제어에 주된 역할을 하여 나노막대, 나노판 등의 결정을 합성할 수 있게 한다. 최근, 이를 위한 효과적인 전략으로 고분자 리간드가 주목받고 있으며, 다양한 작용기를 제어할 수 있고 나노결정 표면을 효과적으로 감싸줄 수 있다는 장점으로 많은 연구가 진행되고 있다.² 본 특집에서는 고분자 리

Author



김 민

2008 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2014 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2015 포항공과대학교 고분자연구소 (Post-Doc.)
2019 Italian Institute of Technology (MSCA Research Fellow)
2020-현재 전북대학교 화학공학부 조교수

간드의 페로브스카이트 적용과 이를 이용한 나노결정 합성 및 구조 제어와 나노 패턴화에 대한 전략에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

올레익산과 올레일아민 리간드는 페로브스카이트 나노결정의 표면을 안정화시켜주기 위해 사용되지만, 페로브스카이트 표면과의 결합력이 강하지 않아, 탈착과 결합을 반복하는 동적 결합 거동을 가진다. 특히, 올레익산의 $R-COO^-$ 작용기가 쉽게 산화되면서 리간드-페로브스카이트 결합을 잃어버리게 된다(그림 1). 이러한 리간드 탈착 현상은 나노결정의 세척 및 농축 과정에 쉽게 야기되며, 나노결정 결합력이 강하고 표면 결점을 안정화시켜주는 리간드가 필요하다. 기존 올레익산과 올레일아민의 불안정한 결합을 해결하기 위하여, 결합력이 우수하며 표면 안정화 효과가 뛰어난 고분자 리간드에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.² 본론에서는 고분자 리간드의 분자 구조 및 기능성에 따라 여러 종류로 나누어서 비교하고 각 구조의 특징과 나노결정 결합 방식 등을 종합하고자 한다.

2.1 고분자 블렌딩

합성된 페로브스카이트 나노결정을 고분자로 감싸는 전

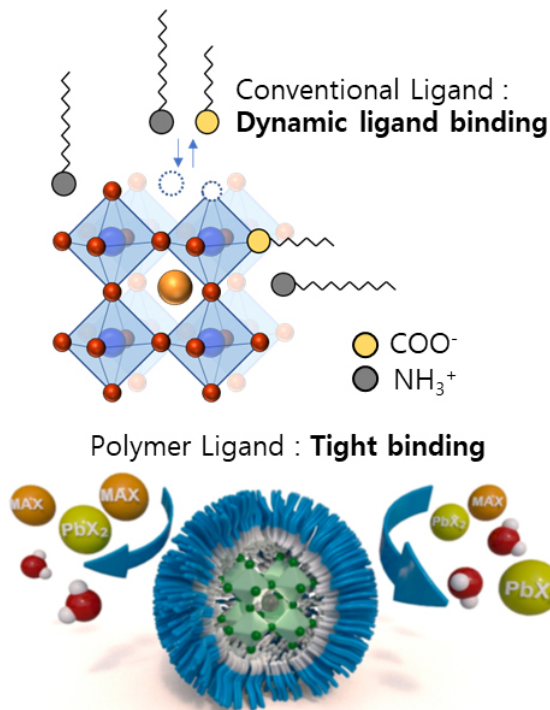


그림 1. 페로브스카이트 나노결정의 기존 리간드와 고분자 리간드의 탈착 거동 모식도.²

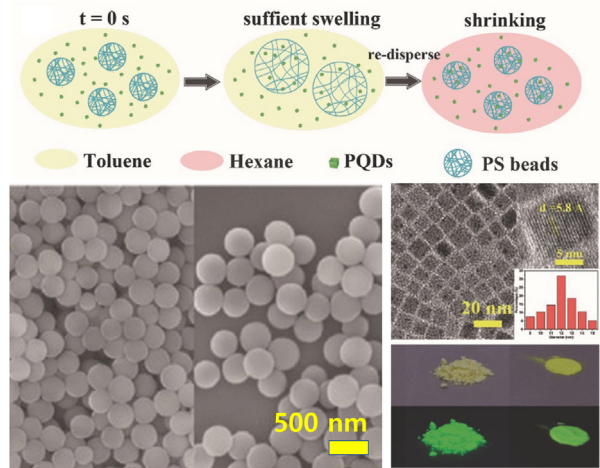


그림 2. PS 고분자 팽윤-수축 전략을 이용한 블렌드 비드 합성 전략과 수집된 비드의 SEM과 TEM 이미지.⁴

략으로 나노결정과 고분자를 블렌딩시키는 방법이 제시되었다. 우선 나노결정을 열주입 혹은 결정화 방법으로 합성한 뒤에 고분자 용액에 투입시키는 방법이다. 이 경우, 고분자 매트릭스에 나노결정이 임베드되어 수분 및 산소의 침투를 효과적으로 방지할 수 있다. 용액 상에서 나노결정과 고분자 매트릭스의 균일한 혼합 상을 만들 수 있으며, 높은 비율의 고분자 조성으로 인해 페로브스카이트와 고분자 사이에 특별한 화학적 결합력이 없이도 균일한 블렌딩이 가능하다. 블렌딩 고분자로는 PMMA, PDMS, PS 등의 다양한 물질이 활용될 수 있으며, 고분자 가공법을 활용해 3차원 구조체를 제작해 인장 가능한 유연 소재로의 다양한 응용이 가능하다.³ 특히, 나노결정의 고분자 내 효과적인 분산과 특성 유지를 위하여 고분자와의 용해도 인자(solubility parameter) 및 팽윤 정도(swelling)를 이용하여 분산을 균일하게 제어하고 프로세스하는 기술이 연구되고 있다. 예시로, siloxane 고분자 매트릭스에 나노결정 입자를 분산시킨 후에 UV 가교 결합을 통하여 효과적인 봉지 효과를 유도할 수 있다. 발표된 연구 결과로는 polymethyl methacrylate, polyvinyl pyrrolidone, poly(maleic anhydridealt-1-octadecene), polydimethylsiloxane 등에 분산하여 페로브스카이트 나노결정의 안정성을 높이고 발광 소재로 활용한 연구가 있다. 그 중 한 연구로, 페로브스카이트/고분자 혼합 비드를 만들기 위하여, 고분자의 양 용매에 나노결정을 혼합시킨 후 세타 용매로 치환하는 팽윤-수축 전략을 이용하여 나노결정을 고분자로 밀도있게 감싸는 연구가 발표되었다(그림 2).⁴

2.2 고분자 리간드(Zwitterionic Polymer)

페로브스카이트 나노결정의 표면과 상호결합하는 고분자를 리간드로 활용하는 전략이 시도되었으며, 이를 위하여 이온결합, 수소결합 등의 강한 결합력을 가지는 고분자가

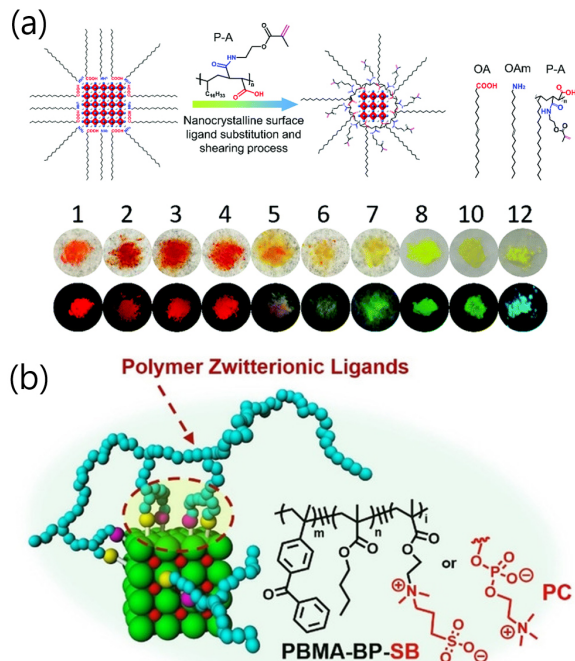


그림 3. (a) 여러 자리 고분자 리간드와 (b) 양성 이온 고분자의 구조 및 화학 결합.^{5,6}

개발되었다. 페로브스카이트 고분자 리간드의 기능을 갖기 위해서는 화학적 결합이 가능한 고분자 구조를 선별해야 하고, 리간드의 주된 결합 작용기인 COO^- , NH_3^+ , SO_3^- , PO_3H^- 등을 보유한 고분자를 이용하여 나노결정을 합성하거나 치환하는 전략을 사용한다. 특히 고분자의 작용기에 양과 음의 전하를 모두 지닌 양성 이온(zwitterionic) 혹은 여러 자리 고분자 리간드(multidentate polymer)를 활용할 때, 기존의 단일 자리 리간드보다 뛰어난 결합력과 안정성을 가진다는 것이 보고되었다(그림 3).⁵ 나노결정 합성 후에 필수적으로 부산물 세척 작업을 하게 되는데, 이 때 리간드가 탈착될 가능성이 고분자 리간드를 사용했을 때 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이를 위하여 개발된 고분자 리간드로, 카르복실 기능기와 아마이드 본드를 가지는 n-butyl methacrylate (BMA)고분자와 양성 이온 특성을 갖는 PBMA-BP-SB 리간드가 발표되었다.⁶

2.3 나노결정 유도 고분자 중합

페로브스카이트 나노 결정/고분자 블렌드 시스템은 두 물질이 서로 다른 소수성/친수성 특성을 가지므로 열역학적 상분리가 일어나기 쉬워 높은 분산 균일도를 유지하기가 어렵다. 이를 해결하기 위하여, 나노결정 표면으로부터 직접 고분자 중합을 개시하는 전략이 제시되었다. 페로브스카이트 나노결정을 스티렌 단량체 용액과 혼합한 후 자외선을 이용한 광중합을 적용한 연구가 발표되었다(그림 4). 이 방법은 타 종류의 단량체인 methyl methacrylate(MMA)에도

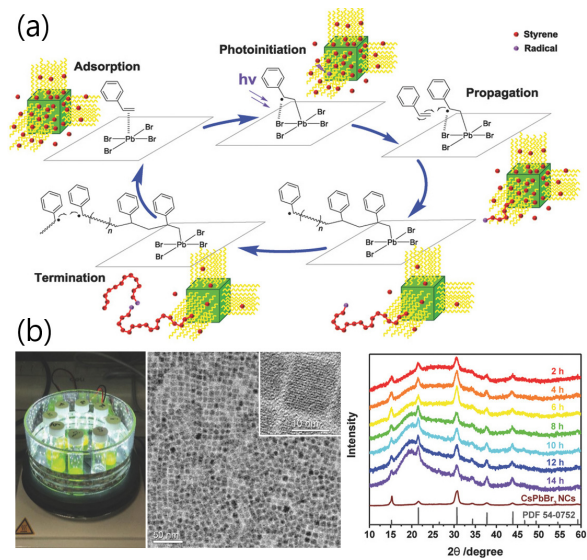


그림 4. (a) 광 여기 중합 방법을 이용한 PS 형성 메커니즘과 (b) 합성된 PS-페로브스카이트 나노결정 이미지.⁷

적용 가능하여 PMMA가 중합되어 표면에 결합된 나노결정 복합 소재를 합성하였다. 이 방법의 장점은 빛을 이용한 중합법을 이용하므로 다양한 시스템에 도입 가능하고 페로브스카이트와 직접 결합하기 때문에 안정성 향상에 큰 영향을 준다는 것이다. 또 다른 연구 결과로 페로브스카이트 나노결정/고분자 복합체의 분산 균일성을 높이기 위해 제시된 one-pot 합성 전략이 있다. 페로브스카이트 결정을 중합 가능한 모노머 용매에 직접 투입한 후 UV혹은 열을 이용한 중합을 진행하는 것이다. 이 방법은 유기 용매의 사용 없이 단량체 용매만으로 결정/중합체의 복합 블렌딩을 합성할 수 있어서 친환경 합성법으로 적용이 가능하다.⁷

2.4 블록 공중합체 고분자 나노반응기

페로브스카이트 나노결정의 합성 및 안정화를 동시에 해결하기 위한 전략으로, 자기조립된 블록 공중합체 마이셀을 나노반응기로 활용한 연구가 발표되었다. 양친매성(amphiphilic) 블록 공중합체의 친수상이 내핵으로 형성된 마이셀을 나노반응기로 활용할 수 있으며, 페로브스카이트 나노결정을 내핵 안에 합성함과 동시에 외핵의 소수상 파트가 리간드로서 결정을 안정화시키는 역할을 한다. 블록 공중합체의 내핵상에 페로브스카이트의 전구체 이온과 결합하여 크기를 제한하고 이를 결정화시키는 반응을 가하는 전략이 중요하며, 이와 같이 형성된 나노결정-블록 공중합체 복합 구조체는 뛰어난 안정성을 보인다. 또한, 블록 공중합체 마이셀의 소수상과 친수상의 조성비를 제어하면 마이셀의 크기 및 다차원의 다양한 나노구조체를 합성할 수 있어, 이를 활용하여 나노결정 구조 제어의 범위가 매우 넓다. 발표된 연구로, PS-*b*-P2VP 고분자를 용액 상 마이셀 구조로 만들어 나노

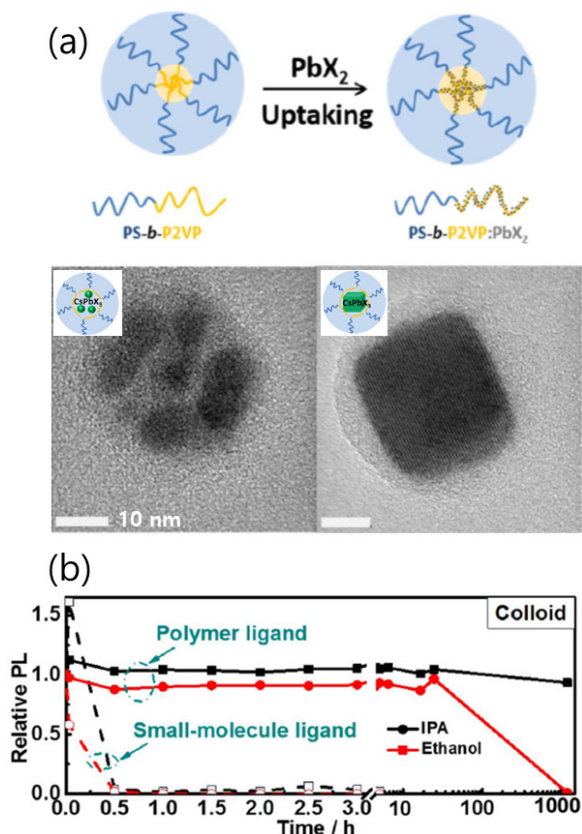


그림 5. (a) 블록 공중합체 마이셀을 활용한 페로브스카이트 나노결정 합성 및 (b) 장시간 PL 안정성 비교.⁸

반응기로 활용한 연구가 있다(그림 5). P2VP를 마이셀 내 핵상에 위치하도록 하고, 내핵상에 PbBr₂ 전구체를 주입한 후, 비용매를 활용한 결정화가 진행되도록 하면 페로브스카이트 나노결정을 마이셀 내부에 합성할 수 있다.⁸

블록 공중합체 나노중합체로 합성한 페로브스카이트 나노 결정은 기존의 저분자 리간드보다 크게 향상된 상 안정성을 보여주며, 특히 리간드가 쉽게 탈착할 수 있는 극성 용매에서의 안정성 또한 크게 향상된 결과를 보였다.

2.5 나노결정의 가교 패턴화

외부 자극(UV 혹은 열)에 가교 반응을 일으키는 리간드 작용기를 도입하여 페로브스카이트 나노결정의 미세 패턴화 기술이 시도되었다. 이를 위해선 리간드가 가교결합할 수 있도록 결가지나 말단기 기능기가 조절되어야 하며, 예시로 photoactive pendent group(-N₃)이 측쇄 말단에 달려 있는 구조 혹은 ring-opening 중합이 가능한 glycidyl 구조, conjugated linoleic acid 구조 등이 발표되었다.⁹ 광에너지에 의해 가교반응이 가능한 이 작용기를 활용하여 UV 노광 마

스크를 활용한 선택적 가교 반응을 거쳐 페로브스카이트 나노 패턴화에 응용할 수 있다. 가교화된 고분자 리간드는 나노결정을 효과적으로 보호하기 때문에 현상 용매(developing solvent)에 영향을 받지 않고 다양한 패턴화가 가능하다. 가교 기반 나노패턴 공정 기술을 이용하여 고해상도 원터치 디스플레이 및 포토디텍터에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 결론

페로브스카이트 나노결정은 우수한 광전변환특성을 안정적으로 활용하기 위해서는 표면 안정화 리간드 엔지니어링이 필수적이다. 이를 위해 다양한 구조를 도입할 수 있고 안정성을 높이는 데 용이한 고분자 리간드가 광범위하게 연구되고 있다. 고분자 리간드는 나노결정 표면과의 상호작용 및 고분자 사슬의 패킹을 이용하여 표면을 효과적으로 안정화시킬 수 있으며, 기능성 결사슬을 도입하여 복합 나노 구조를 제어하거나 나노패턴화할 수 있다. 앞으로 더 다양한 응용분야에 페로브스카이트 나노 결정 복합체가 쓰일 것으로 기대하며, 이를 위해서는 페로브스카이트 결정 형성 제어와 표면 화학에 대한 깊은 이해가 필요하다.

참고문헌

1. J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. D. Trizio, and L. Manna, *Chem. Rev.*, **119**, 3296 (2019).
2. V. A. Hintermayr, C. Lampe, M. Löw, J. Roemer, W. Vanderlinden, M. Gramlich, A. X. Böhm, C. Sattler, B. Nickel, T. Lohmüller, and A. S. Urban, *Nano Lett.*, **19**, 4928 (2019).
3. J. Tong, J. Luo, L. Shi, J. Wu, L. Xu, J. Song, P. Wang, H. Li, and Z. Deng, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 4872 (2019).
4. Y. Wei, X. Deng, Z. Xie, X. Cai, S. Liang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, and J. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703535 (2017).
5. H. Xiao, Y. Wei, P. Dang, S. Liang, Z. Cheng, G. Li, and J. Lin, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 9968 (2020).
6. H. Kim, N. Hight-Huf, J.-H. Kang, P. Bisnoff, S. Sundararajan, T. Thompson, M. Barnes, R. C. Hayward, and T. Emrick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 10802 (2020).
7. Y.-C. Wong, J. D. Andrew Ng, and Z.-K. Tan, *Adv. Mater.*, **30**, 1800774 (2018).
8. S. Hou, Y. Guo, Y. Tang, and Q. Quan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 18417 (2017).
9. J. Yang, D. Hahn, K. Kim, S. Rhee, M. Lee, S. Kim, J. H. Chang, H. W. Park, J. Lim, M. Lee, H. Kim, J. Bang, H. Ahn, J. H. Cho, J. Kwak, B. Kim, C. Lee, W. K. Bae, and M. S. Kang, *Nat. Commun.*, **11**, 2874 (2020).