유기반도체 기반 광전기화학 물 분해 기술

Organic Semiconductor Based Photoelectrochemical Water Splitting

김유리 · 이택호 | Yuri Kim · Tack Ho Lee

Department of Chemical Materials, Pusan National University,
Busandaehak-ro 63beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: tackho@pusan.ac.kr

1. 서론

연소 시 오염물질을 배출하지 않는 수소는 지속 가능한 태양광 에너지를 이용한 물 분해를 통해 생산할 수 있고, 전기에너지를 화학연료 형태로 수송과 저장이 가능하여 차세대 청정 연료로 각광받고 있다. 물을 수소와 산소로 분해하기 위해 필요한 전압은 이론적으로 1.23 V이며, 실제 물을 전기분해하기 위해서는 과전압(overpotential)을 감안한 높은 전압인 1.5~1.9 V가 필요하다. 그러므로 인가해야 하는 전압을 줄이거나, 외부 전압이 필요하지 않는 태양광 물 분해 시스템을 구성하는 것이 저렴한 그린수소를 생산할 수 있는 이상적인 목표라 할 수 있다.[1]

유기반도체는 분자설계를 통해 밴드갭(bandgap)과 에너지 준위 위치, 전하이동도 등의 특성을 조절할 수 있어 광전기화학 시스템에 적용하기 적합한 특성을 갖고 있다.[2] 특히, 근적외선(~1,000 nm)에 이르는 넓은 흡수영역을 가져, 기존 금속산화물 반도체의 자외선 영역(~500 nm)에 제한된 흡수영역보다 태양광 스펙트럼 흡수에 유리하다. 하지만 유기반도체의 광흡수로 여기 된 엑시톤(exciton)의 수명이 피코초(picosecond)-나노초(nanosecond) 수준으로 매우 짧기 때문에 밀리초(milisecond)-초 단위의 화학반응을 일으키는데 있어 한계가 있을 것으로 여겨져 왔다.

유기태양전지에서는 벌크이종접합(bulk-heterojunction, BHJ) 구조를 활용하여 이를 극복하고, 엑시톤 수명이 긴 비풀러렌 억셉터(non-fullerene acceptor) 등이 도입되어 단일접합에서 19%에 이르는 광전효율을 달성했다.[3] 이에 따라 고효율 유기 벌크이종접합 구조를 광전기화학 수소 생산에 이용하고자 하는 연구가 드물지만 시도되어 왔다. 더불어, 이온결합 물질인 유기금속할라이드 페로브스카이트(perovskite)보다 공유결합 형태의 고분자 기반 유기반도체가 수용액 전해질과의 접합에 있어 더욱 안정적일 것으로 여겨진다. 본 특집에서는 유기태양전지 기술 중심으로 발전해 온 고분자 기반의 유기반도체 소재가 광전기화학 물 분해 기술에 적용된 최근 사례들을 살펴보고, 이를 바탕으로 향후 발전 전망을 제시하고자 한다.

2. 본론

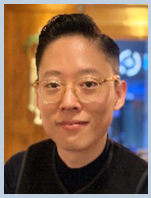
2.1 유기태양전지-전기화학셀 소자

태양광에너지를 이용해 수소를 생산하는 방법 중에 가장 직관적인 형태는 태양전지를 전기화학셀에 연결한 photovoltaic-electrochemical(PV-EC) 소자일 것이다. 이는 태양전지에서 발생한 전력을 전기화학셀에 인가하여

Author

김유리

2021 부산대학교 화공생명환경공학부 (학사)
2023-현재 부산대학교 화학소재학과 (석사과정)



이택호

2013 UNIST 에너지화학공학과 (학사)
2020 UNIST 에너지화학공학과 (박사)
2020-2022 (Post-Doc.) Imperial College London 화학과
2023-현재 부산대학교 화학소재학과 조교수

물 분해 반응을 일으킨다. 연결된 전기화학셀의 양극에서는 물이 산화되어 O_2가 생성되고(oxygen evolution reaction, OER), 음극에서는 수소이온이 환원되어 H_2가 발생한다(hydrogen evolution reaction, HER).

단일접합의 유기태양전지의 경우 개방전압(open circuit voltage; V_{OC})이 낮아 물분해에 필요한 광전압을 제공하지 못하기에, 두 개 이상의 유기태양전지 서브셀(sub cell)을 직렬 연결한 탠덤(tandem) 태양전지를 제작하여 전압을 높여 이를 보완할 수 있다.[2] 또한, 서로 다른 빛 파장대를 흡수하는 물질을 탠덤 구조로 만들게 되면 보다 넓은 태양 복사 스펙트럼을 사용할 수 있게 되면서 태양광 흡수에 유리하다.

UNIST 이재성, 김진영 교수 연구팀은 비풀러렌 억셉터 기반 탠덤 유기태양전지를 제작하고, 이에 연결할 전기화학셀(EC)의 설계 최적화를 통해 10%의 태양광-수소변환효율(solar-to-hydrogen efficiency, STH)을 PV-EC 소자에서 구현했다.[4] 태양전지에서 1.84 V의 V_{OC}를 구현하고 최대전력지점(maximum power point)에서 1.46 V의 광전압을 달성하였다. 전기촉매로는 Pt 또는 NiMo/Ni foam이 HER 촉매로 사용되었고, $NiFeO_x(OH)_y$/Ni foam이 OER 촉매로 사용되었다(그림 1a). 특히, 유기태양전지와 전기화학셀의 구동 면적비율을 조절하여 전기화학셀의 구동 전압이 유기태양전지의 최대전력지점인 1.46 V가 될 수 있도록 설계하여 두 시스템 간 연결에 의한 전력손실을 최소화하였다(그림 1b). 나아가 단일 유기태양전지-전기화학셀 소자를 제작하여, 무선 인공 광합성 소자(wireless monolithic artificial leaf)로 태양광 물 분해를 구현했다(그림 1c). 10%의 STH 효율은 그린수소생산 상업화의 기준이 될 만한 높은 변환효율이나, PV-EC 기술의 복잡성에 의한 고비용 때문에 경제성 측면의 한계가 있다.[5]

2.2 유기 광전기화학 소자

광-전기에너지 변환과 전기-화학에너지 변환 반응을 광전극 등의 단일 소자에서(혹은, 하나의 반도체/전해질 접합에서) 구현한 것을 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 소자라고 한다. 이는 PV-EC와 다르게 태양광-수소변환이 단일 소자에서 이루어지기 때문에 수소생산효율이 비교적 낮더라도 중간 단계에서 에너지 손실이 적다. 게다가 구조적으로 단순하여, 설계 및 유지 비용이 상대적으로 적어, 보다 경제적인 수소생산이 가능하고 실제 상용화에 유리할 것으로 기대된다.

보고된 유기 광전극의 구조는 유기태양전지와 매우 흡사하다. 다른 점은 전해질과 유기반도체의 접합을 위해 상부전극이 없고, HER 혹은 OER을 위해 전기촉매(조촉매)가 올려져 있다는 점이다. 다만 기존 유기태양전지의 구조가 수분에 약한 부분이 많기 때문에, 광전극 소자는 전해질 내에서의 구동 안정성을 고려하여 발전해 왔다.

École Polytechni gue Fédérale de Lausanne(EPFL)의 Kevin Sivula 연구팀은 고효율 유기태양전지에 흔히 쓰이는 단분자 억셉터 대신 perylene diimide 기반 고분자 억셉터를 이용하여 수소생산 광환원전극(photocathode)을 제작하였다(그림 2a).[6] 고분자는 높은 소수성을 갖고 있는데 반해, 단분자는 부분적으로 물에 용해될 수 있기 때문에 높은 수중 구동 안정성이 요구되는 광전극 소자에서 고분자:고분자 BHJ를 주로 이용한다. 또한, 하부 정공수송층으로 많이 사용되는 PEDOT:PSS를 대체한 MoO_3를 이용하여 수중 안정성을 개선하였다. 최종적으로 고분자 BHJ 위에 RuO_2 전기촉매를 스프레이 코팅하여 FTO/MoO_3/PTB7-Th:PDI-V/RuO_2 구조의 광환원전극을 제작하고(그림 2b), 0.67 V_{RHE}의 개시전압(onset potential)과 8.2 mA cm^{-2}의 광전류밀도를 0.0 V_{RHE}에서 달성하였다(그림 2c). 안정성 측면에서는 20시간 동안 지속적으로 구동하였을 때 1 sun 아래에서 초기값 대비 33% 정도의 성능저하를 보여주었다(그림 2d).

물 산화반응을 통해 산소를 생산하는 광산화전극(photoanode)은 4개의 정공이 필요한 느린 반응동안 전자-정공 재조합을 막아야하기 때문에 이를 구현하기가 더욱 어렵다. Imperial

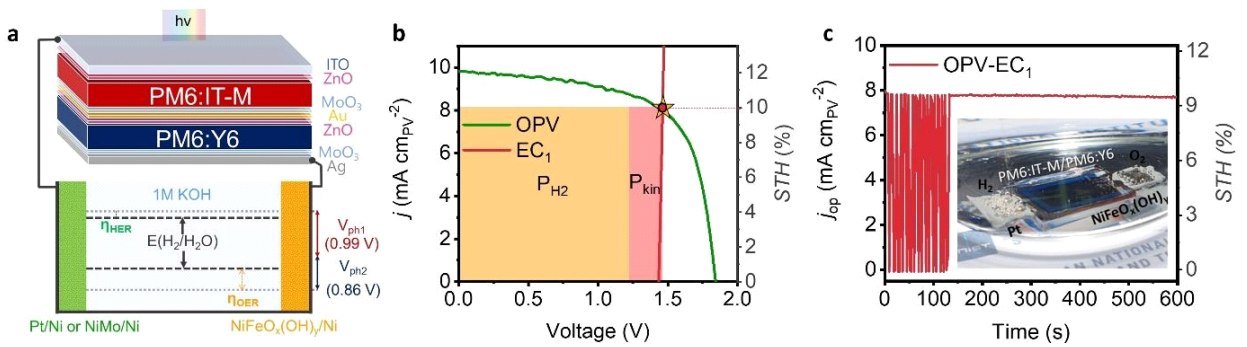


그림 1. (a) 유기태양전지-전기화학셀 소자 모식도, (b) 유기태양전지(OPV)와 전기화학셀(EC)의 전류밀도-전압 그래프. EC의 그래프가 OPV의 최대전력지점을 지나도록 설계하여 연결손실을 최소화하고 광-수소변환효율(STH) 10% 구현, (c) 8 mA cm^{-2} 구동전류밀도를 유지하는 OPV-EC 소자와 단일 인공 광합성 소자 이미지.[4]

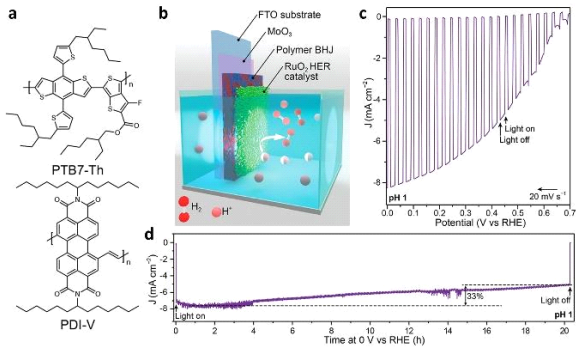


그림 2. (a) 고분자 도너 PTB7-Th와 고분자 억셉터 PDI-V의 분자구조, (b) 유기 광환원전극 구조 모식도, (c) 유기 광환원전극의 전류밀도-전압 그래프, (d) 구동 시간에 따른 유기 광환원전극의 광전류밀도 변화.[6]

College London의 James Durrant 연구팀은 두 가지 기능을 하는 고분자층을 도입하여 고성능 유기 광산화전극을 구현했다.[7] 연구팀은 고성능 유기태양전지로 잘 알려진 고분자:단분자 BHJ인 PM6:Y6를 광흡수층으로 이용했다. 특히 Y6는 엑시톤(exciton)의 수명이 다른 유기반도체 보다 길어 전해질과의 접합에서 광전기화학 반응을 발생하기에 적합할 것으로 여겨진다.[8] 이전에 언급하였듯이 Y6 단분자로 인해 물에 약한 점을 보완하기 위해 PM6 고분자층을 추가로 도입하여 ITO/ZnO/PM6:Y6/PM6/Au/NiFeOOH 구조의 광산화전극을 개발하였다(그림 3a). PM6 고분자층은 방수의 기능 뿐만 아니라(그림 3b), 전자가 OER 촉매인 NiFeOOH로 이동하는 것을 막아 정공이 물 산화반응에 참여하는 동안 전자-정공 재조합을 막는 역할을 하였다(그림 3c). 해당 기술로 비풀러렌 단분자 억셉터 또한 광전기화학 소자에 활용할 수 있게 되어 근적외선 영역(~1,000 nm)의 빛까지 물분해에 활용하여 1.23 V_{RHE}에서 4 mA cm^{-2}의 광전류밀도 성능을 구현했다(그림 3d). 더하여, 부산대 이택호 교수 연구팀은 PM6 고분자층 도입으로 유기반도체/전해질 계면에서 정공 폴라론(polaron) 수명을 수 초 단위로 구현할 수 있음을 보여, 유기반도체의 광전기화학 분야 활용 가능성을 보였다(그림 3e).[9]

3전극 소자에서 한 쪽 전극만 광전극(작업전극)인 경우, 기준전극과 반대전극을 도입하여 전압을 인가한 상태에서 빛을 주어야 구동한다. 따라서, 무전압(bias-free) PEC 소자를 구현하기 위해서는 광산화전극과 광환원전극을 연결한 탠덤 PEC 소자 제작이 요구된다. 이전에 보고된 성능이 검증된 광산화전극과 광환원전극을 사용할 수 있지만, 동일 조건에서 동시에 구동하려면 몇 가지 조건이 충족되어야 한다. 1) 같은 pH조건(pH 6-8)의 전해질에서 안정하게 구동해야 한다. 2) 각각 물 산화/환원에 필요한 충분한 기전력을 가져야 한다. 3) 광전류의 개시전압이 각각 충분한 값을 가져야 한다. 4) 두 전극의 전류-전압 곡선이 겹치게 되는 작동 전압에서 알맞은 광전류를 가져야 한다.[11] 하지만 최근 높은 성능을 가지는 광환원전극의 경우, 일반적으로 알맞지 않은 개시전압을

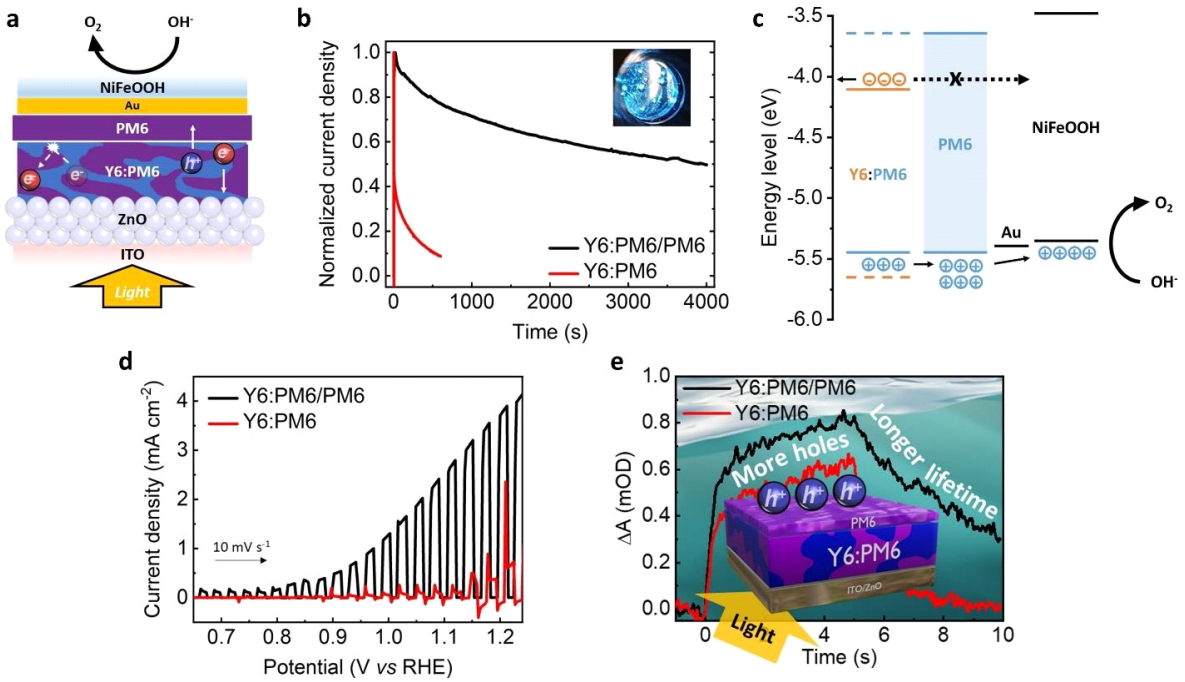


그림 3. (a) 유기 광산화전극 모식도, (b) 구동 시간에 따른 유기 광산화전극의 광전류밀도 변화. PM6 고분자층을 도입하여 광전류밀도 감소 정도가 줄어들었다. (c) 유기 광산화전극의 에너지 준위. PM6 고분자 층이 전자가 전기촉매로 향하는 것을 막는다. (d) 유기 광산화전극의 전류밀도-전압 그래프,[7] (e) 5초 간 LED 광원으로 여기한 뒤 5초 간 흡수도 차이의 시간에 따른 변화량. PM6 고분자 층 도입으로 정공 폴라론의 생성된 양이 늘어나고 그 수명이 길어졌다.[9]

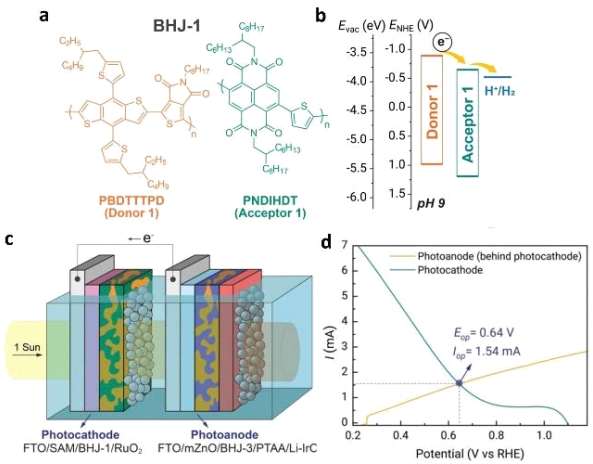


그림 4. (a) 고분자 도너 PBDTTTPD와 고분자 억셉터 PNDIHDT의 분자구조, (b) 고분자 도너 PBDTTTPD와 고분자 억셉터 PNDIHDT의 에너지 준위와 pH 9에서의 수소 환원 준위, (c) 탠덤 유기 광전기화학 소자의 모식도, (d) 탠덤 유기 광전기화학 소자의 전류밀도-전압 그래프.[10]

가지거나 pH 0-2 이하에서 구동된다. 그러므로 광산화전극이 구동할 수 있는 pH 6-10에서 광환원전극도 호환될 수 있도록 설계해야 한다. EPFL의 Kevin Sivula 연구팀은 PBDTTTPD:PNDIHDT 고분자 BHJ를 이용하여 FTO/2PACz/PBDTTTPD:PNDIHDT/RuO_2 구조의 광환원전극을 설계했다(그림 4a).[10] PBDTTTPD:PNDIHDT의 에너지준위는 pH 9에서 수소 환원 전위로 전자를 전달하기에 적합하여 염기성 전해질에서 잘 작동하는 광산화전극과 동일 전해질에서 구동이 가능하다(그림 4b). 이를 FTO/ZnO/ PBDTTTPD:PNDITCVT/PTAA/Li-IrO_2 구조의 광산화전극과[12] 연결하여 탠덤 PEC 소자를 구성하였다(그림 4c). 결과적으로 외부의 전압 없이 1.54 mA의 구동 광전류를 갖는 태양광 물 분해를 구현하였다(그림 4d).

2.3 유기 광촉매

유기 광촉매(photocatalyst, PC) 분산액은 전극 기판 등을 사용하지 않고 전해질에 입자들을 분산한 가장 단순한 형태이다. 광전기화학 반응이 반도체/전해질 접합에서 바로 발생하는 형태이므로, PC에 쓰일 광활성 반도체 재료의 밴드갭과 에너지준위 위치를 최우선으로 고려해야한다. 밴드갭의 크기에 따라 물분해 반응에 이용할 수 있는 에너지의 크기가 결정되고, 유기반도체의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)는 H^+/H_2 환원전위보다 높아야 수소 발생에 필요한 전자 전달에 용이하며, highest occupied molecular orbital (HOMO)는 H_2O/O_2 산화전위 보다 낮아야 산소 발생에 필요한 정공 전달에 용이한 에너지 밴드를 설계할 수 있다. University of Oxford의 Iain McCulloch와 Imperial College London의 James Durrant 연구팀은 고효율 유기태양전지 소재로 잘 알려진 PM6, Y6, PCBM 등을 유기 나노입자 제작에 이용했다(그림 5a). 어려운 H_2O 산화를 대신하여 아스코르브산(ascorbic acid, AA) 산화반응을 이용할 수 있도록 전해질과의 에너지 밴드를 설계하여 유기 광촉매 나노입자로부터 정공을 추출할 수 있도록 하였다(그림 5b).[13] 연구팀은 도너:억셉터 BHJ인 PM6:Y6 7:3(Pt 10%) 나노입자와 PM6:PCBM 2:8(Pt 5%)

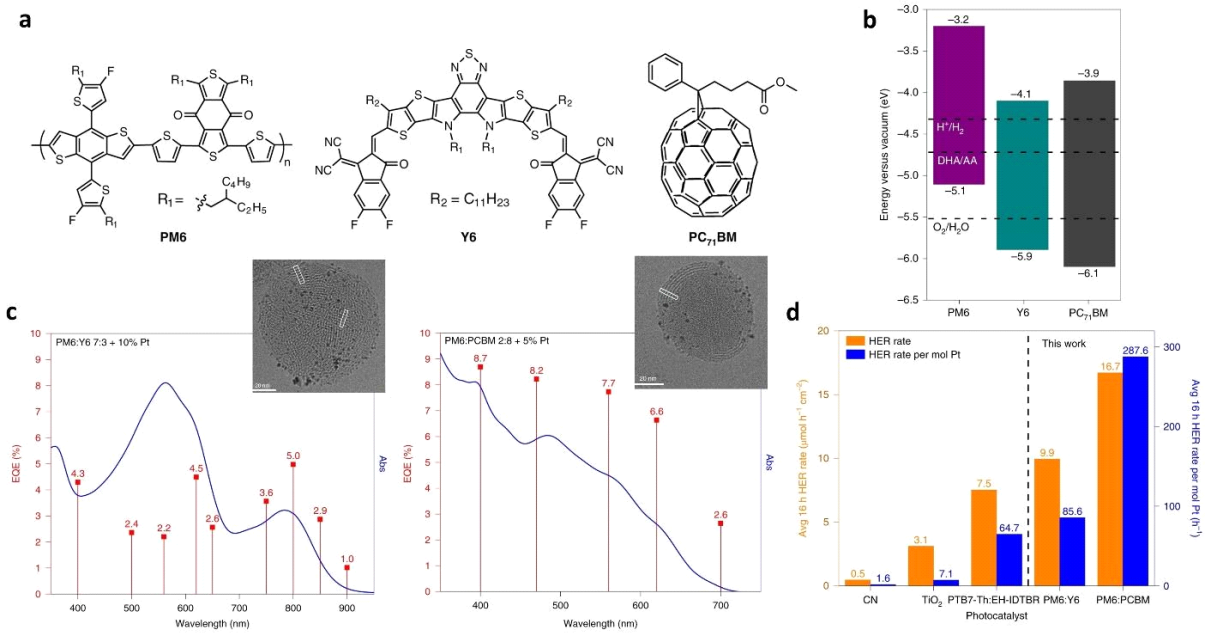


그림 5. (a) 고분자 도너 PM6와 단분자 억셉터 Y6, PCBM의 분자구조, (b) PM6, PCBM, Y6의 에너지 준위와 pH 2에서의 수소 환원 준위, AA 환원 준위, 물 산화 준위, (c) PM6:Y6, PM6:PCBM 나노입자의 흡수 스펙트럼, EQE, 전자현미경 이미지, (d) 기존 광촉매와 유기 나노입자의 수소생산효율 비교.[13]

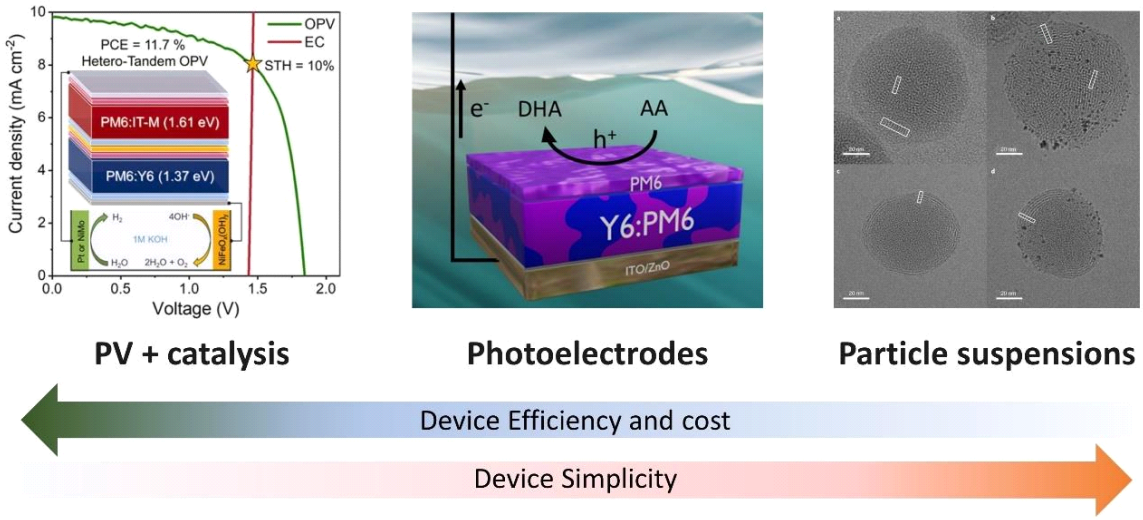


그림 6. 왼쪽부터 유기반도체 기반 PV-EC,[4] PEC,[9] PC[13] 시스템의 예. 왼쪽으로 갈수록 성능은 좋으나 수소생산단가 및 복잡성이 증가한다.

나노입자를 구현하였다. PM6와 Y6는 격자간 거리가 서로 비슷하여 나노입자 구성 시 무작위로 섞여 있는 형상을 나타내고, Pt 역시 무작위로 배치되어 있다. 반면, PM6와 PCBM은 부분적으로 코어/쉘 구조의 상 분리를 이루고 Pt 또한 쉘 부분에 위치해 있어 효과적으로 전자-정공 재결합을 막을 수 있고 효율적인 수소생산을 할 수 있게 되었다. 이는 광전하의 수명을 확보하여 산화/환원 반응을 용이하게 한 결과이다. PM6:Y6 나노입자가 900 nm의 파장대까지 광활성임에도, 결과적으로는 PM6:PCBM 나노입자가 더 좁은 700 nm 광활성범위 안에서 더 높은 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 보였다(그림 5c). PM6:Y6, PM6:PCBM 구성의 유기반도체 나노입자는 그간 많이 연구되어 온 광촉매 물질인 카본 나이트라이드(carbon nitride, CN)와 TiO_2보다 높은 각각 9.9 μmol h^{-1} cm^{-2}, 16.7 μmol h^{-1} cm^{-2}의 HER 성능을 달성하였다(그림 5d).

3. 결론

본 특집에서는 선형 고분자 반도체, 특히 유기태양전지에 많이 활용되어 왔던 유기반도체 기반의 광전기화학 적용의 예를 살펴보았다. 유기태양전지-전기화학 소자는 수소생산효율은 좋으나 단가가 비싼 점, 유기 광전기화학 소자는 이를 단일 소자로 개선하였으나 여전히 전기촉매가 필요한 점, 유기 나노입자 분산액은 생산단가는 가장 저렴하나 효율이 떨어지는 점이 특징이다(그림 6). 현 단계까지는 제한된 연구결과만 보고가 되어오고 있으며, 이 또한 구동 가능한 범위 안으로 안정성 위주의 결과에 집중되어 왔다. 하지만, 최근 유기반도체 소재의 발전으로 광전하의 수명이 늘어나고, 극성 용매 전해질과의 계면에서는 그 수명이 화학반응을 일으키기에 충분할 것으로 예상된다. 더불어, 유기태양전지 분야에서 많이 분석되어 온 모폴로지, 에너지준위 등 다양한 최적화 과정이 광전기화학 시스템에서 뚜렷하게 연구되어 오지 않았기 때문에, 광전기화학 성능의 발전 여지가 많이 남아있다. 향후 광전기화학에 특화된 유기반도체 재료의 개발을 바탕으로, 유기반도체 기반의 실질적이고 효율적인 그린수소생산이 가능해지길 기대한다.

참고문헌

1. P. Chatterjee, M. S. K. Ambati, A. K. Chakraborty, S. Chakrabortty, S. Biring, S. Ramakrishna, T. K. S. Wong, A. Kumar, R. Lawaniya, and G. K. Dalapati, *Energy Conv. Manag.*, **261**, 115648 (2022).
2. T. Yao, X. An, H. Han, J.Q. Chen, and C. Li, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800210 (2018).
3. P. Bi, S.Zhang, Z. Chen, Y. Xu, Y. Cui, T. Zhang, J. Ren, J. Qin, L. Hong, X. Hao, and J. Hou, *Joule*, **5**, 2408 (2021).
4. Y. K. Kim, T. H. Lee, J. Yeop, W. J. Byun, J. H. Kim, J. Y. Kim, and J. S. Lee, *App. Catal. B: Environ.* **309**, 121237 (2022).
5. J. H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J. W. Jang, and J. S. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1908 (2019).
6. L. Yao, N. Guijarro, F. Boudoire, Y. Liu, A. Rahmanudin, R. A. Wells, A. Sekar, H. H. Cho, J. H. Yum, F. Le Formal, and K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7795 (2020).
7. T. H. Lee, R. R. Rao, R. A. Pacalaj, A. A. Wilson, and J. R. Durrant, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2208001 (2022).
8. A. Classen, C. L. Chochos, L. Lüer, V. G. Gregoriou, J. Wortmann, A. Osvet, K. Forberich, I. McCulloch, T. Heumüller, and C. J. Brabec, *Nat. Energy*, **5**, 711 (2020).
9. T. H. Lee, S. A. J. Hillman, S. G.-Carrero, A. Difilippo, and J. R. Durrant, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2300400 (2023).

10. D. Zhang, H.-H. Cho, J.-H. Yum, M. Mensi, and K. Sivula, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2202363 (2022).
11. M. S. Prévot and K. Sivula, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 17879 (2013).
12. H.-H. Cho, L. Yao, J.-H. Yum, Y. Liu, F. Boudoire, R. A. Wells, N. Guijarro, A. Sekar, and K. Sivula, *Nat. Catalysis*, **4**, 431 (2021).
13. J. Kosco, S. G.-Carrero, C. T. Howells, T. Fei, Y. Dong, R. Sougrat, G. T. Harrison, Y. Firdaus, R. Sheelamanthula, B. Purushothaman, F. Moruzzi, W. Xu, L. Zhao, A. Basu, S. D. Wolf, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, and I. McCulloch, *Nat. Energy*, **7**, 340 (2022).