

총 설

삼중항-삼중항 소멸에 의한 광에너지 상향전환 기술의 원리와 최신 연구현황

이학래 · 신성주 · 이명수 · 최현석 · 김재혁[†]

부산대학교 화공생명·환경공학부
46241 부산광역시 금정구 부산대학교63번길 2
(2017년 6월 7일 접수, 2017년 7월 24일 수정본 접수, 2017년 7월 28일 채택)

Principle and Research Trends of Triplet-triplet Annihilation Upconversion

Hak Lae Lee, Sung Ju Shin, Myung Soo Lee, Hyun Seok Choe and Jae Hyuk Kim[†]

Department of Chemical and Environmental Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

(Received 7 June 2017; Received in revised form 24 July 2017; accepted 28 July 2017)

요 약

삼중항-삼중항 소멸에 의한 광에너지 상향전환 기술(Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC)은 특정 에너지 조건을 만족시키는 유기물들의 조합에 의해 낮은 에너지의 광자를 높은 에너지의 광자로 변환시키는 특수한 광화학 공정이다. TTA-UC는 태양광 스펙트럼 중 낮은 에너지 빛에 활용되지 못하고 소실되는 광자를 고 에너지의 광자로 변환시킴으로써 태양광에 기반한 광학기기들의 광에너지 전환효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 기술로 평가받고 있다. 본 논문은 아직 국내학계에 생소한 연구분야인 TTA-UC현상의 광화학적 원리와 특징을 소개하고, TTA-UC와 관련한 최신 연구동향과 응용분야, 그리고 향후 연구방향을 고찰하였다.

Abstract – Triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) is a special photochemical process that converts low energy photons to higher energy photon via combination of organic chemicals which fulfill specific energetic criteria. TTA-UC has been known as attractive technology that is able to enhance energy conversion efficiency of the photonic devices based on sunlight, which is achieved by conversion of wasted low energy photons in solar spectrum into higher energy photon. In the present paper, we introduced the photochemical mechanism and characteristics of TTA-UC phenomenon, which is yet unfamiliar to the domestic academia, and investigated recent research status, application, and future research directions of TTA-UC technology.

Key words: Upconversion, Triplet-triplet annihilation, Non-linear photochemistry, Wavelength shifting, Upconverting materials

1. 서 론

지구온난화와 기후변화에 대한 관심이 높아지고 있는 지금, 신재생에너지는 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 각광받고 있으며 그 시장규모는 선진국을 중심으로 급격히 성장하고 있다. 신재생에너지 중에서도 태양광 발전은 생산되는 에너지 규모나 고용창출 효과에서 절대적인 비중을 차지하여 연구개발에도 지속적인 투자가 이루어지고 있는 분야이다. 특히, 태양전지는 유/무기 첨단소재, 반도체, 전기/전자 기술이 융합된 첨단 연구분야로서 태양광 발전의 절대적인 부분을 차지하고 있다. 그러나, 태양전지의 에너지 전환효율은 10~20% 수준에 머무르고 있는데, 이는 내부적

인 에너지 손실에도 기인하지만, 보다 근본적으로는 태양전지가 입사되는 태양광 스펙트럼을 100% 흡수하지 못하기 때문이다. 즉, 태양전지는 태양광 스펙트럼 중 특정 에너지 이상을 가지는 광자(photon)만을 흡수하며 나머지 광자들은 태양전지의 구동에 활용되지 못하고 소실된다. 이에 많은 연구자들은 보다 넓은 스펙트럼의 광자를 흡수할 수 있도록 태양전지의 소재를 개질하는 연구에 주력해 왔으나, 새로운 개념의 에너지 전환 기술인 광에너지 상향전환 기술(Upconversion, 이하 UC)은 이같은 문제의 해결에 대해 기존과는 전혀 다른 접근법을 제시한다.

UC는 둘 혹은 그 이상의 낮은 에너지의 광자들을 융합시켜 하나의 높은 에너지의 광자로 변환시키는 광화학 공정이다. 즉, UC 기술을 이용하면 태양전지에 활용되지 못하고 소실되는 낮은 에너지의 광자들을 활용가능한 고에너지의 광자로 변환시킬 수 있다. 예를 들어, UC 기술을 이용하면 적외선 영역의 빛을 가시광선으로, 혹은 가시광선 영역의 빛을 자외선으로 변환시킬 수도 있다. 이는 태

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaehyuk.kim@pusan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

양전지의 소재나 구성을 바꾸는 것이 아니라 입사되는 태양에너지 자체를 변화시키는 것으로, 기존의 태양전지 구성을 크게 바꾸지 않고 적용시킬 수 있는 매우 직관적인 기술이라 할 수 있다. UC는 광자를 흡수하여 에너지 전달이 가능하게끔 디자인된 특정 에너지 레벨을 가지는 유/무기 소재의 조합에 의해 구현되는데, 현재까지 학술적으로 활발히 연구되어 온 UC현상은 작동기작과 소재의 종류에 따라 크게 두 가지로 분류된다.

첫째로, 희토류 중에서도 란타늄족(Lanthanide, 예: Er^{3+} , Yb^{3+})이 도핑된 무기 호스트 물질(예: $NaYF_4$, YF_3)에서 구현되는 UC가 있으며, 이는 흔히 inorganic-based UC라고도 불린다. 무기소재에서 구현되는 UC는 긴 lifetime을 가지는 여기상태(excited state)에서 추가적으로 광자를 받아들인 후 짧은 파장의 광자를 방출하는 Excited state absorption (EST)와 여기상태 간의 에너지 교환에 의해 더 높은 여기상태로 이동하는 Energy transfer upconversion (ETU) 이 주된 작동기작으로 알려져 있다(Fig. 1(a)) [1]. Inorganic-based UC의 경우, 주로 900~1000 nm IR 영역의 레이저를 광원으로 이용하여 가시광선 및 UV 영역으로의 UC 발광특성을 보이며, 호스트 물질과 도핑된 희토류의 종류, 농도 등에 따라 서로 다른 발광스펙트럼과 양자효율을 보여준다(Fig. 1(b)) [2-4]. 그러나 무기물에 의한 UC를 구현하기 위해서는 레이저와 같은 단일파장(monochromatic)의 고강도 광원 ($I_{ex} > 10^3 \sim 10^5 \text{ mW/cm}^2$)이 필수적으로 요구되며, 공통적으로 매우 낮은 수준의 양자효율(<0.001%)을 가지는 것으로 보고되고 있다. 이러한 Inorganic-based UC 소재의 한계점은 태양전지로의 적용성을 제한하고 있으며, 최근에는 bio-imaging 등으로 응용분야를 바꾸고 있다.

UC를 구현하는 두번째 방법은 유기물 기반의 광감응제(Sensitizer, 이하 Sens)와 전자수용체(Acceptor, 이하 Acc)의 조합으로 이루어지는 삼중항-삼중항 소멸에 의한 UC (Triplet-triplet annihilation based UC, 이하 TTA-UC)이다. Sens는 광자를 최초로 받아들여 여기된 전자를 형성시키는 물질이며, Acc로 여기된 전자를 전달하므로 문헌에 따라서는 전자주개(Donor)로 표현되기도 한다. 한편, Acc는 둘 이상의 Sens로부터 여기된 전자를 받아들인 후, 삼중항 소멸(Annihilation)에 의해 최종적으로 UC photon을 생성해내는 물질로, 마찬가지로 Annihilator로도 종종 표현된다. 종류를 막론하고,

모든 TTA-UC는 Sens, Acc, 그리고 두 물질이 녹아있는 매질(Media)로 구성되며 TTA-UC의 구현가능성과 energy shifting 정도, 양자효율, 광안정성 등은 위 세 물질의 물리/화학적 특성에 의해 결정된다.

TTA-UC 현상은 1960년대 초반 Parker와 Hatchard에 의해 학계에 최초로 보고되었지만 지금까지 UC에 대한 연구는 Inorganic-based UC 분야가 주를 이루어 왔으며, TTA-UC가 활발히 연구되기 시작한 것은 불과 15년 정도밖에 되지 않는다[5,6]. 이 시기부터 학계에서 TTA-UC가 재조명받기 시작한 이유는 높은 항간교차율(Intersystem crossing, ISC)을 가지는 Sens가 개발되면서 TTA-UC의 효율이 비약적으로 향상되었기 때문이며, 이후 TTA-UC는 연구 부흥기를 맞이하게 된다. Felix N. Castellano의 연구팀은 당시 TTA-UC연구를 주도적으로 수행하였으며, 이들이 다른 연구팀과 도출한 TTA-UC 기술의 장점을 요약하면 다음과 같다. 1) 연속파장의 광원(예: 태양광) 이용가능, 2) 넓은 흡광영역, 3) 낮은 입사강도($I_{ex} < 1 \sim 10^2 \text{ mW/cm}^2$)에서 구현가능, 4) 높은 양자효율 (>1~40%). 따라서, TTA-UC 기술은 실제 태양광에 기반한 기기의 에너지 전환 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 현실적용가능 기술로 평가받고 있다.

앞서 언급한 UC현상의 매력적인 특징에도 불구하고, 아직 국내에는 UC를 전문적으로 연구하는 연구진이 드물며, 특히 TTA-UC를 연구하는 연구자는 국내에서 고작 한 두명에 불과할 정도로 아직 생소한 연구분야이다. 이와는 대조적으로 TTA-UC 기술은 첨단 환경-에너지 기술로서의 잠재적인 가능성을 인정받아 국제적으로는 학계를 중심으로 최근 10년간 집중적인 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 아직 국내 학계에는 생소한 TTA-UC의 원리를 소개하고, 현재까지 본 연구자와 다른 연구자들에 의해 보고되었던 흥미로운 연구결과들과 앞으로의 연구전망에 대해 살펴보았다.

2. TTA-UC의 원리

TTA-UC는 Sens와 Acc간의 확산에 의한 에너지 전달과 에너지 융합(fusion)에 의해 구현된다. 일차적으로 Sens는 입사되는 광자를 흡수하여 $^1Sens^*$ 상태로 여기되며, 항간교차(Intersystem crossing, ISC)를 거쳐 $^3Sens^*$ 가 생성된다(1). 산소가 존재하는 조건에서 $^3Sens^*$ 는 기저상태의 삼중항 산소와 빠르게 반응하여 일중항 산소

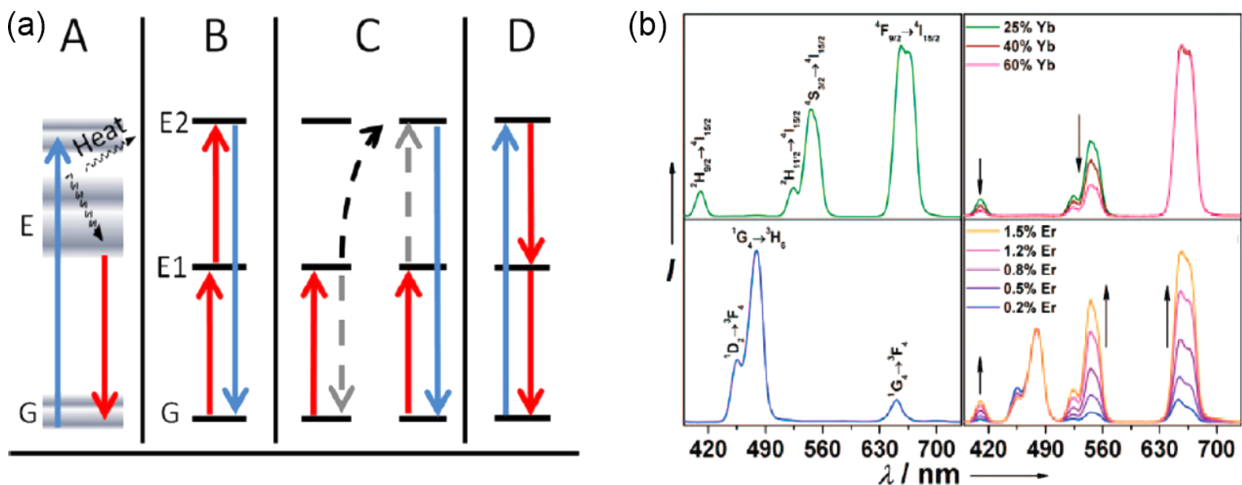
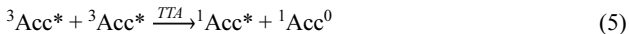
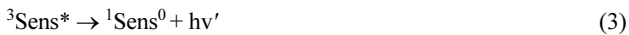


Fig. 1. (a) Categories of wavelength conversion mechanisms focused on the inorganic UC. (A) Stokes emission, (B) Excited state absorption (EST), (C) Energy transfer upconversion (ETU), (D) Downconversion [1]. (b) Inorganic-based UC emission spectra of $NaYF_4$ doped with various lanthanide metals [2].

(1O_2)를 생성하며(2), 산소와 같은 삼중항 quencher가 없는 상태에서는 $^3Sens^*$ 는 기저상태로 전이되며 인광(phosphorescence)을 내게 된다(3). 한편, 적절한 에너지 준위를 가지는 Acc가 Sens와 함께 존재할 경우, $^1Acc^0$ 는 Triplet-triplet energy transfer (TTET)를 통해 여기된 $^3Sens^*$ 로부터 전자를 전달받아 $^3Acc^*$ 로 여기된다. TTET는 분자간의 Dexter-type 에너지 전달과정으로 TTA-UC에서는 $^3Sens^*$ 로부터 $^3Acc^*$ 가 생성되는 유일한 경로이다. 따라서 고농도의 $^3Acc^*$ 를 생성하기 위해서는 고농도의 $^3Sens^*$ 가 우선 생성되어야 하며, $^3Sens^*$ 는 항간교차에 의해 $^1Sens^*$ 로부터 생성되므로 TTA-UC를 위한 Sens에는 높은 수준의 항간교차율이 요구된다. 이렇게 형성된 $^3Acc^*$ 는 같은 과정으로 통해 형성된 또 다른 $^3Acc^*$ 와 삼중항-삼중항 소멸(Triplet-triplet annihilation, TTA)을 하고, 최종적으로 $^1Acc^*$ 를 형성한다(5). TTA는 Dexter energy transfer 중에서도 특이한 경우로써, 여기된 두 개의 삼중항 분자끼리의 충돌에 의해 wavefunction 오버랩이 일어나고, 이를 통해 두 분자간의 실질적인 전자의 교환으로 에너지가 전달되는 과정이다. 일반적인 Dexter energy transfer와 달리, TTA에서는 두 개의 여기 삼중항 분자 간에 전자의 교환이 일어나면서 최종적으로 각각 기저상태($^1Acc^0$)와 여기기상태($^1Acc^*$)인 두 개의 일중항 분자가 생성된다. 일련의 과정을 통해 형성된 $^1Acc^*$ 는 기저상태로 전이되며 형광을 내게 된다(6). Fig. 2는 TTA-UC의 원리와 에너지 레벨을 개략적으로 보여주고 있다.



TTET와 TTA는 모두 Dexter type의 에너지 전달과정으로 물질의 확산도(Diffusivity)에 크게 관계하고, 이는 전체 TTA-UC의 양자효율에 직접적인 영향을 준다. 일반적으로 OLED등의 광학재료에 상용화되어 쓰이는 많은 종류의 형광/인광 염료물질들이 TTA-UC를 구현하는 Sens나 Acc의 후보군으로 인식되지만, 효과적인 TTA-UC 구현을 위해서는 만족되어야 할 몇 가지 필수적인 조건들이 존재한다. 첫째로, Fig. 2(b)에 보이듯 Sens와 Acc간의 효과적인 에너지 전달을 위해 Sens의 일중항, 삼중항 에너지 준위가 Acc의 일중항, 삼중항 에너지 준위 사이에 위치하여야 한다. 몇몇 연구자들은 이를 흔히 Sens의 에너지 준위가 Acc의 에너지 준위에 ‘샌드위치’되어

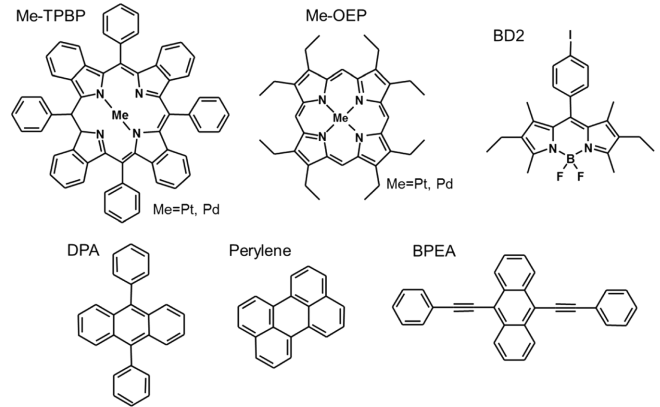


Fig. 3. Molecular structure of the sensitizers and acceptors typically used in TTA-UC.

야 한다고 표현하기도 한다. 뿐만 아니라, 효과적인 TTET를 위해서는 $^3Acc^*$ 의 lifetime이 길어야 하며(수십 ms 이상), ISC 효율 또한 높아야 한다. 이를 만족시키는 물질인 금속류가 포함된 porphyrin이나 phthalocyanine 계열의 2차원 구조의 bulky한 염료가 주로 TTA-UC에서 Sens로 이용된다. 마지막으로 Acc 자체의 에너지 준위에도 중요한 조건이 따르는데, TTA를 통해 $^1Acc^*$ 를 생성하기 위해서는 $^1Acc^*$ 의 에너지 준위가 $^3Acc^*$ 의 에너지 준위의 2배보다 낮아야 한다($^3Acc^* + ^3Acc^* > ^1Acc^*$). Fig. 3은 TTA-UC에 전형적으로 이용되는 몇 가지 Sens와 Acc 물질들의 분자구조를 보여주고 있다.

3. TTA-UC의 양자효율

이론적으로 TTA-UC의 양자효율은 Eq. 7과 같이 TTA-UC를 구성하는 각 단계효율의 곱연산으로 계산된다.

$$\Phi_{UC} = \Phi_{ISC} \Phi_{TTET} \Phi_{TTA} \Phi_F \quad (7)$$

이 때, Φ_{ISC} , Φ_{TTET} , Φ_{TTA} , Φ_F 는 각각 $^1Sens^*$ 의 항간교차율, TTET 효율, TTA 효율, 그리고 $^1Acc^*$ 의 형광양자효율을 의미한다. 일반적으로 TTA-UC에 이용되는 Sens의 항간교차율은 1에 근접하고, Acc의 형광양자효율은 90% 이상인 것을 이용한다. Φ_{TTET} 는 $^1Acc^0$ 가 $^3Sens^*$ 로부터 전자를 전달받아 $^3Acc^*$ 가 형성되는 효율을 의미하며, Acc의 유무에 따른 $^3Sens^*$ 의 인광 lifetime의 변화를 측정하여 Eq. 8을 통해 계산된다. 이 때 τ 와 τ_0 는 각각 Acc가 존재할 때와 존재하지 않을 때 $^3Sens^*$ 의 인광 lifetime을 의미한다. Φ_{TTET} 는 매질 내에서 Sens와 Acc의 확산도(diffusivity)에 크게 관계하며 Acc의 농도

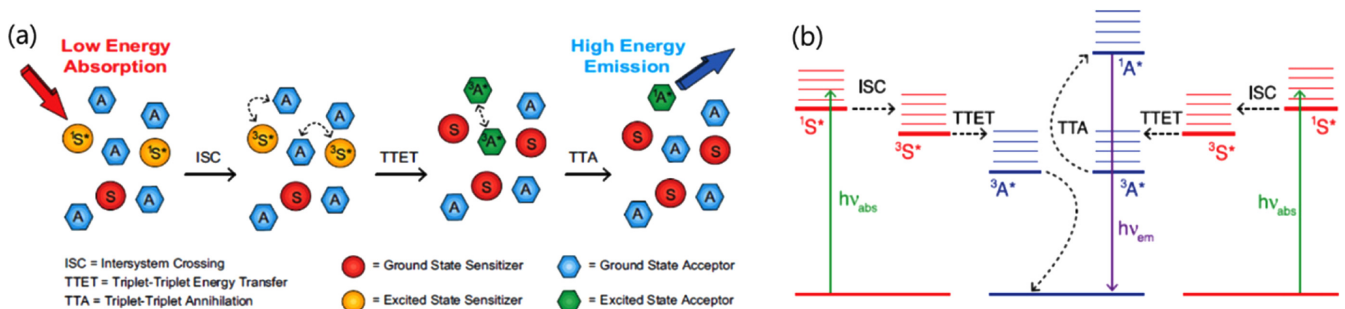


Fig. 2. (a) Schematic diagram and (b) Jablonski energy diagram of TTA-UC [7].

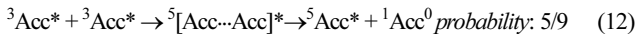
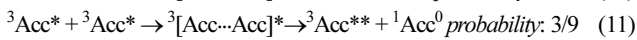
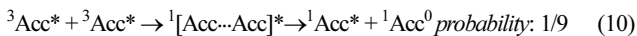
가 높아질수록 증가하는 경향을 보인다. 일반적으로 Acc의 농도가 Sens의 농도보다 50~100배 정도 높을 경우 용액 및 연성 고분자 (elastomer) 내에서 90% 이상의 수치를 가진다.

$$\Phi_{TTT} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (8)$$

Φ_{TTA} 는 두 개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 annihilation 과정을 거쳤을 경우, 하나의 $^1\text{Acc}^*$ 가 생성되는 효율을 의미한다. Φ_{TTA} 는 전체 TTA-UC의 양자 효율을 결정하는데 가장 큰 비중을 차지하며 Eq. 9와 같이 표현된다.

$$\Phi_{TTA} = f \cdot \eta_{TTA} \quad (9)$$

이 때, f 는 spin-statistical factor로 두 개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 TTA 과정을 거쳤을 경우, 하나의 $^1\text{Acc}^*$ 가 생성되는 확률을 의미한다. 두 개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 annihilation되면, 각 $^3\text{Acc}^*$ 의 스핀 다중도 (spin-multiplicity)에 의해 총 9종 (3×3)의 전이상태 (encounter complex)가 동등한 확률로 생성될 수 있는데, 이 때 각 종의 생성확률은 $1/9$ 이 된다. 각 encounter complex가 차지하는 비율은 spin-multiplicity에 정확히 비례하는데, TTA에서는 일중항 (singlet)/삼중항 (triplet)/오중항 (quintet)이 1:3:5의 비율로 생성된다. 예를 들어, 총 18개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 annihilation에 참여하였다면 1개의 일중항, 3개의 삼중항, 5개의 오중항 encounter complex가 만들어지며, 이 중 $^1\text{Acc}^*$ 은 일중항 encounter complex로부터 생성되므로 (Eq. 10) 최종적으로 1개의 $^1\text{Acc}^*$ 가 생성되고 f 는 $1/18 = 0.0555$ 가 된다. TTA-UC는 두 개의 광자로부터 하나의 광자를 생산하는 과정이므로 18개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 9개의 $^1\text{Acc}^*$ 를 생성할 때 양자효율은 100%로 기준한다. 따라서 앞서 계산된 f 에 2를 곱하면 수정된 f 는 $0.0555 \times 2 = 0.111$ 이 된다. 불과 10년전까지만 해도 TTA-UC의 이론적인 양자효율의 한계치는 다른 인자들의 수치가 unity에 가깝더라도 f 값의 한계로 11.1%로 여겨져 왔다.



그러나 최근 실험적인 결과들은 TTA-UC의 양자효율이 f 값을 훨씬 상회하는 20~40%까지도 보고되고 있으며, 이에 따라 f 값에 대

한 심도있는 재분석이 이루어졌다. Cheng 등에 의하면, $^5\text{Acc}^*$ 의 에너지 레벨이 $^3\text{Acc}^*$ 의 에너지 레벨의 2배보다 높으면 ($E(^5\text{Acc}^*) > 2E(^3\text{Acc}^*)$) Eq. 12의 오중항 encounter complex는 $^5\text{Acc}^*$ 를 생성시키지 못하고 Eq. 13처럼 2개의 $^3\text{Acc}^*$ 와 평형을 이루게 된다[8,9]. 즉, 오중항 encounter complex가 생성되더라도 이는 삼중항 Acc로 재해리되어 다시 일중항 또는 삼중항 생성 채널에 이용될 수 있다. 이러한 경우 f 값은 $1/4 = 0.25$, 즉 25%로 증가한다.



한편, 위와 동일한 조건에서 Eq. 11의 $^3\text{Acc}^{**}$ 는 다시 $^3\text{Acc}^*$ 로 변환될 수 있는데, 이를 감안하면 총 8개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 TTA에 참여하였을 때는 Eq. 14와 같이 무한등비급수로 계산될 수 있다. 이는 결과적으로 5개의 $^3\text{Acc}^*$ 가 TTA에 참여하여 하나의 $^1\text{Acc}^*$ 를 생성한 것과 같으며, 따라서 이 경우는 $1/5 \times 2 = 0.4$, 즉 40%까지 증가하게 된다.

$$f = \frac{1}{8} + \frac{3}{8} \times \frac{1}{8} + \frac{3}{8} \times \frac{3}{8} \times \frac{1}{8} + \frac{3}{8} \times \frac{3}{8} \times \frac{3}{8} \times \frac{1}{8} \cdots = \frac{1}{5} \quad (14)$$

만약, $^3\text{Acc}^{**}$ 의 에너지 레벨이 $^3\text{Acc}^*$ 의 에너지 레벨의 2배보다 높으면 ($E(^3\text{Acc}^{**}) > 2E(^3\text{Acc}^*)$) Eq. 11은 $^3\text{Acc}^{**}$ 를 생성시키지 못하고 Eq. 15처럼 2개의 $^3\text{Acc}^*$ 와 평형을 이루게 된다. 이 경우, 생성된 모든 $^3\text{Acc}^*$ 는 일중항 생성 채널로 소모되며 이론적인 값은 1로 수렴한다.



한편, $^3\text{Acc}^*$ 는 두 가지 다른 경로로 소모되는데, 하나는 비발광 (non-radiative)의 pseudo-first order decay이고 다른 하나는 TTA에 의한 second order decay이다. η_{TTA} 는 $^3\text{Acc}^*$ 의 소모경로 중 TTA 현상으로 소모되는 비율을 의미한다. TTA-UC의 양자효율을 결정하는 다른 인자들이 입사강도에 크게 영향을 받지 않는데 비해, η_{TTA} 는 입사광의 강도 (power intensity)에 크게 관계한다. 입사광의 강도가 낮을 경우, $^3\text{Acc}^*$ 는 TTA보다는 비발광의 pseudo-first order로 주로 소모되고, 이 때 η_{TTA} 는 입사광 강도에 대해 선형적으로 증가한다. 한편, 입사광의 강도가 충분히 높을 경우 생성된 $^3\text{Acc}^*$ 는 TTA를 통해 대부분 소모되고, η_{TTA} 는 일정한 수치로 수렴하게 된

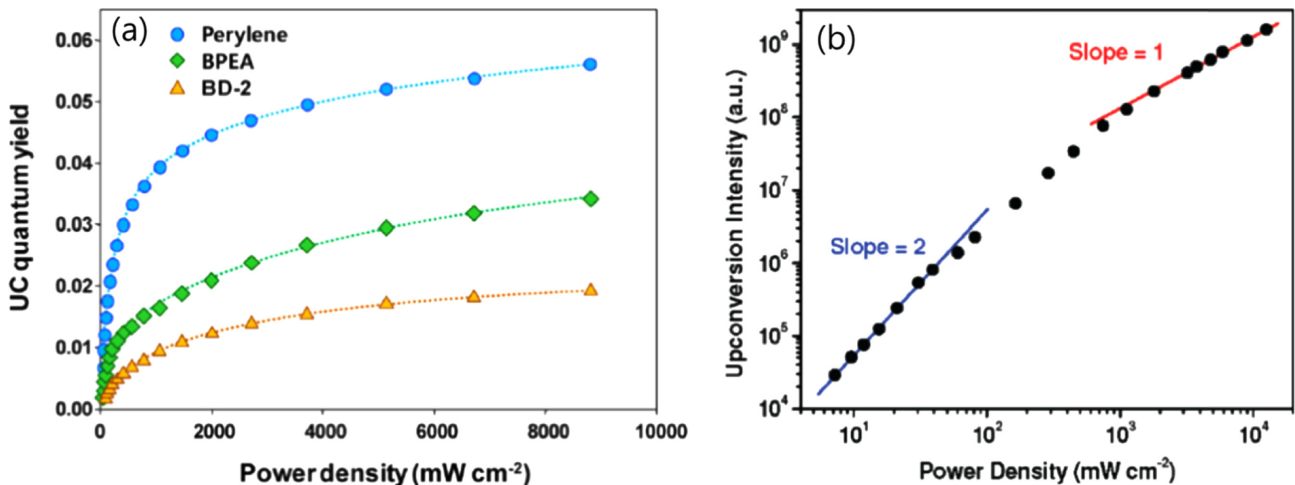


Fig. 4. (a) UC quantum yield of PdTPBP/acceptors in PIB/MO as a function of the incident laser power density [10] and (b) Double logarithmic plot of the UC intensity of PdOEP/DPA in Ar-degassed toluene [11].

다. 이러한 η_{TTA} 와 입사광 강도의 상관관계변화는 TTA-UC의 전체 양자효율(Φ_{UC}) 변화에도 직접적인 영향을 미치게 되며, 이에 따라 Φ_{UC} 는 입사광 강도에 따라 선형적으로 증가하였다가 변이영역을 거쳐 일정수치로 수렴하는 곡선형태를 띠게 된다(Fig. 4(a)).

위와 유사하게, UC 발광강도(emission intensity)는 입사광의 강도가 낮을 때 여기된 삼중항 Acc농도의 제곱($[^3Acc]^2$)에 비례하다가 입사광의 강도가 높아질 경우 여기된 삼중항 Acc농도에 선형적으로 비례($[^3Acc]$)하는 경향을 보이는데, 이를 로그-로그 도표로 표현하면 Fig. 4(b)와 같이 UC 발광강도가 입사광의 강도에 따라 quadratic 상관관계에서 전이영역을 거쳐 linear 상관관계로 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 변화곡선은 TTA-UC 현상의 매우 특징적인 형태이며, quadratic과 linear영역의 접점에 해당하는 입사광 강도를 전이입사강도(threshold intensity, I_{th})라 한다. I_{th} 는 Sens와 Acc의 종류와 농도, 매질의 종류, 산소의 유무 등에 따라 달라지며 양자효율과 함께 TTA-UC의 효율을 평가하는 또 다른 인자가 된다.

이상에서 TTA-UC를 구성하는 각 단계의 효율을 분석하여 전체 TTA-UC의 양자효율을 측정하는 방법에 대해서 살펴보았으나, $f_{\text{값}}$ 과 η_{TTA} 의 경우 정밀한 분석을 위해서는 고가의 광학분석기기가 요구되며 일반적인 실험방법으로는 분석이 어려운 경우가 많다. 따라서 내부적인 구성요소의 효율분석보다 전체 TTA-UC의 양자효율 분석이 중요할 경우 TTA-UC 양자효율은 이미 양자효율값이 알려져 있거나 쉽게 측정이 가능한 quantum counter를 기준물질(standard)로 이용하여 Eq. 16을 적용해 측정된다.

$$\Phi_{UC} = 2\Phi_{std} \left(\frac{A_{std}}{A_{UC}} \right) \left(\frac{I_{UC}}{I_{std}} \right) \left(\frac{\eta_{UC}}{\eta_{std}} \right)^2 \quad (16)$$

이 때 아래첨자 std는 quantum counter를 의미하며, Φ 는 양자효율, A는 여기과장에서의 흡광도, I는 발광강도, η 는 매질에서의 굴절율을 각각 의미한다. UC 현상은 두 개의 광자흡수에 의한 현상이므로 UC 양자효율은 정확히 두 개의 광자가 흡수되어 하나의 광자가 방출될 때를 100%로 가정한다. 따라서 Eq. 16에는 환산계수 2가 포함되어 있다. Quantum counter는 UC의 여기과장과 매질의 종류에 따라 적절하게 선택되며, 대표적으로 Rhodamine, methylene blue, 혹은 sensitizer 자체가 이용되기도 한다.

4. 용액상에서의 TTA-UC

앞서 기술되었듯이 TTA-UC는 Sens와 Acc의 확산에 의한 충돌과

에너지 교환 및 융합에 의해 구현되며 대부분의 Sens와 Acc는 물에 불용성이다. 따라서 초기 TTA-UC 연구는 대부분 Sens/Acc가 잘 용해될 수 있는 toluene, DMF 등의 유기용매상에서 이루어져 왔다. 이러한 유기용매상에서 TTA-UC를 구현하는 경우 또 다른 제약이 발생하는데, 바로 용존산소에 의한 $^3Sens^*$ 와 $^3Acc^*$ 의 quenching 현상이다. 용매 내에 용존산소가 존재할 경우, 기저상태의 삼중항 산소는 여기된 Sens 및 Acc와 반응하여 일중항 산소를 만들게 되고, 이는 결과적으로 TTET와 TTA 효율을 크게 저하시키는 원인이 된다. 따라서 일반적으로 유기용매가 대기중의 산소와 평형상태로 존재할 경우 TTA-UC는 구현될 수 없다. 2000~2010년 사이에 이루어진 TTA-UC에 대한 연구는 대부분 비활성 기체(예: 질소, 아르곤)로 용매를 purging시키거나 freeze-pump-thaw 방법으로 산소를 제거시킨 유기용매에서 이루어져 왔으며(Fig. 5), Green-to-blue, Red-to-green/yellow, NIR-to-VIS, VIS-to-UVA 영역의 TTA-UC가 보고된 바 있다[12-18]. 탈산소화된 유기용매에서의 UC 양자효율은 사용된 Sens와 Acc 조합에 따라 차이가 있지만 대략 2~20%사이의 값을 보이며, 최근에는 40% 이상의 UC 양자효율 또한 보고되었다[19].

탈산소화된 유기용매에서의 TTA-UC는 지금까지도 TTA-UC 기작을 탐구하거나 새롭게 합성된 Sens/Acc의 UC 효율을 평가하는데 널리 이용되고 있다. 그러나 외부로부터의 산소 침투에 의해 용매내의 산소농도가 높아지면 TTA-UC는 구현되지 못한다는 점과 고독성/고휘발성의 유기용매를 사용한다는 점은 TTA-UC의 실용성의 응용 가능성을 제한하는 요소로 작용하여 왔다. 2012년 본 연구자는 고분자 물질인 PIB (polyisobutylene)가 녹아있는 저독성/비휘발성의 탄화수소(hexadecane, HD) 용액에서 탈산소화 공정을 거치지 않은 산소 포화 조건에서도 구현되는 Green-to-blue UC를 최초로 보고하였다[20]. 첨가제로 사용된 PIB는 UC 구현에 매우 중요한 역할을 하였는데, PIB의 중합과정에서 미반응되고 남아있는 이중결합이 일중항 산소와 화학적으로 결합하여 산소를 고분자 사슬 내부로 entrap 시키면서 국지적인 산소결핍 상태를 만드는 것으로 분석되었다. 이 이후에도 용액 내에 불포화 탄화수소가 존재할 때 탈산소 공정없이도 구현되는 TTA-UC는 본 연구자와 다른 연구자들에 의해 꾸준히 연구되고 있으며, 광촉매의 효율향상 연구 등으로 적용분야 또한 더욱 확대될 것으로 기대된다[21-23].

2016년 최근에 들어, Ye 등은 기존의 무극성 유기용매가 아닌 OH-group을 포함하는 극성 용매에서의 효율적인 TTA-UC 성공사례를 보고하면서 친환경적인 면에서의 TTA-UC 기술의 적용 가능성을 넓혔다. 이들은 알코올과 β -cyclodextrin (이하 β -CD)의 혼합

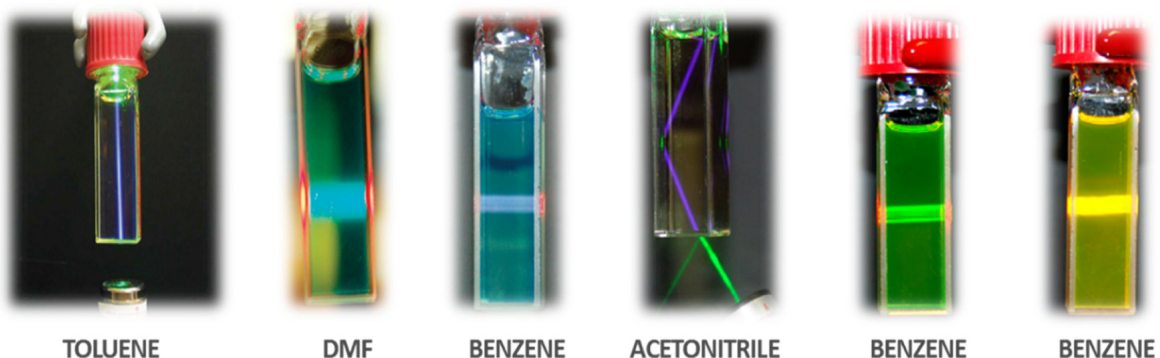


Fig. 5. Images of TTA-UC achieved in organic solvents [12-15].

물을 용매로 하였을 때 PdTPP/DPA의 green-to-blue UC가 최대 36%의 양자효율로 일어남을 확인하였다. OH-group을 포함하는 극성 용매에서의 TTA-UC 성공사례는 기존의 대부분의 용액상에서의 TTA-UC 실험이 이루어진 benzene, DMF, toluene 등과 같은 환경 문제를 일으킬 수 있는 유기용매와 비교하였을 때 낮은 독성과 휘발성으로 인한 친환경적 유리함과 실공정에의 높은 적용 가능성을 보여준다고 할 수 있다[24].

5. TTA-UC 용액의 encapsulation 기술

기본적으로 유기 액상에서 구현되는 TTA-UC를 태양전지나 광촉매와 같은 실공정에 적용하기 위해서는 미시적인 수준에서 TTA-UC 용액을 효과적으로 encapsulation 시키는 기술이 필요하다. 이를 위해 TTA-UC 용액을 3차원 구조를 가지는 dendrimer나 micelle, 혹은 고분자 물질인 polymethyl methacrylate (PMMA)나 polystyrene (PS) 내부로 entrap 시키는 연구들이 활발히 수행되어 왔다[25-27]. 그러나 이러한 연구들은 대부분 산소에 의한 quenching을 방지하기 위해 매우 제한된 조건(예: 글러브 박스)에서 수행되었다. 2012년 산소포화 조건에서 구현되는 TTA-UC를 최초로 보고한 동일 논문에서, 본 연구자는 TTA-UC가 구현되는 오일상 용액을 미세유체 기술(microfluidics)을 이용해 광경화성 고분자 내부로 encapsulation시킨 결과를 보고하였다. Fig. 6(a)서 보이듯, 모세관 미세유체기술을 이용해 만들어진 double emulsion은 경화반응 후 균일한 크기 (~100 nm)의 oil-core/polymer-shell 구조를 가진 capsule 형태를 보여주었다[20,23]. 이러한 기술로 제조된 UC-capsule은 물에 완전한 분산이 가능하고, 물에 분산된 상태나 건조상태에서도 안정하고 뚜렷한 UC 현상을 보여주었다. 나아가, 좀 더 복잡한 구조의 미세유체기술을 이용하여 triple emulsion을 제조함으로써 물 층을 UC 캡슐의 내부에 도입하여 UC의 효율을 극대화시킨 후속연구 또한 수행되었다(Fig. 6(b)). 이와 유사한 encapsulation 기술로 Liu 등은 soybean oil-core와 단백질(BSA) shell로 구성된 TTA-UC nanocapsule의 합성을 보고한 바 있으며[21], Askes 등은 물에 분산가능한 unilamellar vesicle에서의 TTA-UC 현상을 보고하였다[28]. Micro-emulsion 기술과 hydro-condensation을 이용하여 합성된 oleic acid-core와 SiO₂-shell을 가지는 UC 나노입자 또한 2015년 본 연구자와 공동연구자에 의해 보고된 바가 있다[29].

6. 고체상 물질에서의 TTA-UC

TTA-UC는 기본적으로 UC pair의 확산이 최대화되는 저점도의

용액상에서 가장 효율적으로 구현될 수 있다. 비록 다양한 방법으로 UC 용액을 encapsulation하는 기술이 개발되었지만, 완전한 고체상에서 효율적으로 구현되는 TTA-UC 소재는 기술의 가공성과 적용성 측면에서 본 연구분야의 또 다른 큰 도전과제라 할 수 있다. 고체상의 연성 고분자(elastomer)에 적정농도 이상의 UC pair를 담지시킬 경우 제한적이지만 고분자 내부에서 UC pair의 확산과 에너지 전달이 가능해지고, 따라서 TTA-UC가 구현될 수 있다. 이러한 고체상 고분자 물질 내부에서의 TTA-UC는 2007년 Islangulv에 의해 최초로 보고된 이후 지금까지도 TTA-UC 분야에서 가장 활발히 연구되고 있는 연구 과제 중 한가지이다[30]. 고체상 TTA-UC의 담지체로 이용되는 고분자는 대개 PU (polyurethane) 계열의 연성 고분자이며, 이는 PU 자체가 높은 cross-linking으로 인해 상대적으로 다른 고분자들에 비해 산소의 투과도가 낮고 실온에서 제조가 가능하며, UC pair들의 담지율이 상대적으로 높을 뿐 아니라 경화 후에도 높은 연성도를 지니기 때문이다. 이를 바탕으로, 2012년 본 연구자는 상업적으로 이용 가능한 PU에서 20%이상의 UC 양자수율을 가지는 TTA-UC 현상에 대해 보고하였다(Fig. 7(a)) [31].

TTA-UC 현상이 확산에 기반한 만큼 연성 고분자 내에서의 TTA-UC 효율은 온도가 증가할수록 높아지는 경향을 보이며[32], UC pair의 농도가 극단적으로 높아졌을 경우는 PMMA나 polystyrene과 같은 단단한(rigid) 고분자 내에서도 TTA-UC가 구현되는 것으로 알려져 있다[33,34]. 일반적으로 고분자는 T_g (Glass transition temperature) 이상의 온도에서는 유체와 같이 부드러운 상태로 존재하고 T_g 이하의 온도에서는 고체와 같이 단단한 상태로 존재하는데, 2017년 Turshatov 등은 라디칼 연쇄 중합반응을 통해 UC 발색단이 첨가된 Poly (olefin sulfone)를 합성하여 T_g (315 K)가 상온 이상인 단단한 고분자 상태에서도 TTA-UC가 구현됨을 확인하였다[35]. 또한 2016년 Monguzzi 등은 라디칼 연쇄 중합반응을 통해 TTA-UC가 가능한 탄성체인 n-polyacrylate elastomer를 합성하여 T_g와 L_T (Diffusion length, 확산거리)가 UC 효율에 미치는 영향에 관한 연구를 보고하였다[36].

한편, 실리카(Silica) 나노입자와 같은 무기 고체상 물질에서 구현되는 TTA-UC도 Liu 등에 의해 보고되었으며[37], 최근에 Kamada 등은 용매 THF에 Sens와 Acc를 고농도로 녹인 후 미량의 용액을 빠르게 증발시키는 급속 건조법(Rapid-drying solution casting)으로 만들어진 고체상에서도 TTA-UC가 가능함을 보고하였다[38]. 또한 2016년 Oldenburg 등은 금속이온에 리간드를 규칙적으로 연결시켜 배열한 다공성 물질인 Surface-anchored metal-organic framework (SURMOF) 상에서 Sens와 Acc를 이질 접합(Heterojunction)시키는 방법을 이용하여 얇은 고체상에서 TTA에 기반한 green-to-blue

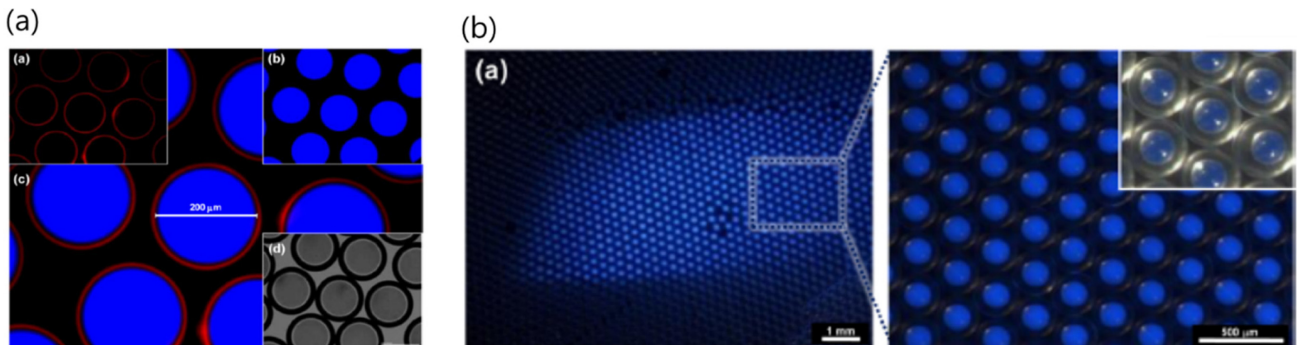


Fig. 6. Microscopic images of the (a) double emulsion and [20] and (b) triple emulsion TTA-UC micro-capsules prepared by microfluidics [22].

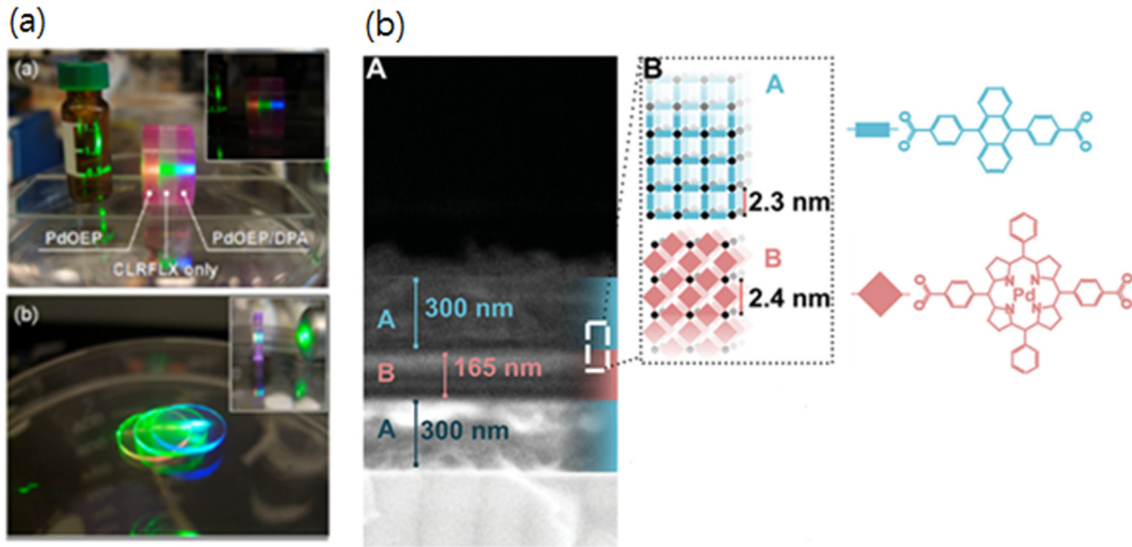


Fig. 7. (a) Images of green-to-blue UC achieved in commercially-available polyurethane [31] and (b) SEM cross-section of a three-layer A-B-A SURMOF hetero-structure and Schematic of the hetero-structure showing the layers are made from different organic linkers [39].

UC를 구현시켰다. Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 이들은 SURMOF를 A-B-A의 구조로 제작하였는데, A는 Acc를 리간드로 연결시킨 층이며 B는 Sens를 리간드로 연결시킨 층이다. 이와 같이 Sens층을 Acc층 사이에 trap-ping 시킴으로써 여기된 Sens의 에너지가 Acc로 효과적으로 전달되도록 하여 TTA-UC가 일어남을 확인했으며, 최대 4%의 UC 양자수율을 얻어내어 학계의 큰 주목을 끌기도 하였다[39]. 최근 Thevenaz 등은 고분자와 Sens/Acc 간의 상분리에 의한 UC 효율 저하 문제를 해결하기 위해 고분자의 backbone에 Sens와 Acc를 공유결합시켜 terpolymer를 합성하고 micro-emulsion 기술을 이용한 UC 나노입자를 제조함으로써 확산이 크게 제한된 조건에서도 UC 현상이 구현된 사례를 보고하기도 하였다[40].

7. Triplet energy migration에 기반한 TTA-UC

앞서 기술되었듯이, TTA-UC는 확산에 기반한 chromophore 간의 에너지 전달에 의해 구현되므로 고체상에서의 UC 효율은 용액상에서와 비교하면 현저히 떨어질 수 밖에 없다. 심지어 용액상이라 할지라도 태양광과 같이 낮은 입사강도의 빛에 의해서는 유의할 만한 UC 현상이 관찰되지 않으며, 추가적인 집광장치가 필요하게 된다. 뿐만 아니라 용매 내에 존재하는 용존산소에 의한 quenching 현상을 막기 위해 탈산소화 공정을 거치거나, PIB와 같이 활성산소를 encapsulation 할 수 있는 고분자 물질을 첨가하여 점도를 불가피하게 증가시켜야 하는 등 2차적인 문제도 존재한다. 이러한 분자의 확산에 기반한 TTA-UC의 문제점들의 해결방안으로 2016년 Yanai 등은 triplet-triplet energy migration에 기반한 UC (TEM-UC)라는 새로운 개념의 TTA-UC 현상을 소개하였다[41]. 기존의 고분자에서 chromophore 간의 에너지 전달이 내부에 무작위적(random)으로 분포된 chromophore의 제한된 확산에 의해 일어났다면, TEM-UC에서는 고도로 배열(aligned)된 chromophore들 사이에서 최소한의 확산도를 가지고 일어난다. Fig. 8에서 보이듯 자가조립(Self-assembly)에 의해 조밀하게 배열된 Acc 분자들 사이에 Sens 분자가 위치하게 되면, 여기된 Sens는 인접한 Acc에 TTET를 통해 에너지를 전달한

다. Sens로부터 에너지를 전달받은 Acc는 또 다시 인접한 Acc에 에너지를 전달하고, 이러한 Acc 간의 에너지 전달이 연속적으로 발생하는 TEM 현상에 의해 만난 두 개 이상의 $^3\text{Acc}^*$ 는 최종적으로 TTA를 통해 UC 방사를 일으킨다. 기존의 TTA-UC가 chromophore의 충돌에 의한 energy transfer의 빈도를 결정하는 확산도를 기반으로 하는데 반해, TEM에 기반한 TTA-UC는 분자의 확산이 완전히 결여된 상태에서도 Sens와 Acc 사이 및 Acc와 Acc 사이의 에너지 교환이 효과적으로 일어날 수 있다는 점을 새롭게 시사한 것이다.

2016년 Kouno 등은 DPA를 base로 한 양쪽친매성(Amphiphilic) Acc와 PtP_4COONa 를 Sens로 이용하여 산소가 풍부한 물에서 TEM을 기반으로 한 TTA-UC를 최초로 보고하였다[42]. Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 물의 조밀한 hydrogen bonding network 속에서 Acc의 친수성 부분에 의해 자가조립(Self-assembly)이 이루어지고 소수성 부분인 DPA끼리는 인접하게 된다. 여기에 Sens를 첨가할 경우 정전기적 상호작용에 의해 Acc의 소수성 부분과 인접하여 TEM에 의한 TTA-UC가 일어나며, 최대 13% UC 효율의 green-to-blue UC를 확인하였다. 이와 같이 별도의 탈산소 공정을 거치지 않은 물속에서 TTA-UC가 일어날 수 있는 이유는 hydrogen bonding network 속의 Acc와 Sens의 매우 조밀한 배열이 산소의 침투에 대한 barrier 역할을 하여 용존산소에 의한 quenching을 효과적으로 차단하기 때문으로 보여진다. 또한 최근에 Mahato 등은 앞서 언급되었던 Metal-organic frameworks (MOFs)를 이용하여 고체상에서의 TEM-UC를 성공시킨 사례를 보고하였다[43]. Fig. 9(b)에서 보는 바와 같이 금속이온에 Acc인 DPA 리간드를 연결하여 MOFs를 만들고 Sens인 PtOEP를 내부에 담지시켰다. 추가로 여기된 Acc들로부터 에너지를 전달받을 수 있는 흡광영역을 지닌 콜렉터 역할의 Coumarin 343을 외벽에 둘러싸 TEM-UC에 의한 방사가 더욱 효율적으로 일어날 수 있게 하여 최대 2.3% UC 효율의 green-to-blue UC를 보고하였다. TEM에 기반한 TTA-UC의 연구사례는 최근 지속적으로 보고되고 있으며, 확산이 제한된 조건에서 TTA-UC의 효율을 극대화할 수 있는 새로운 접근법이 될 것으로 기대된다.

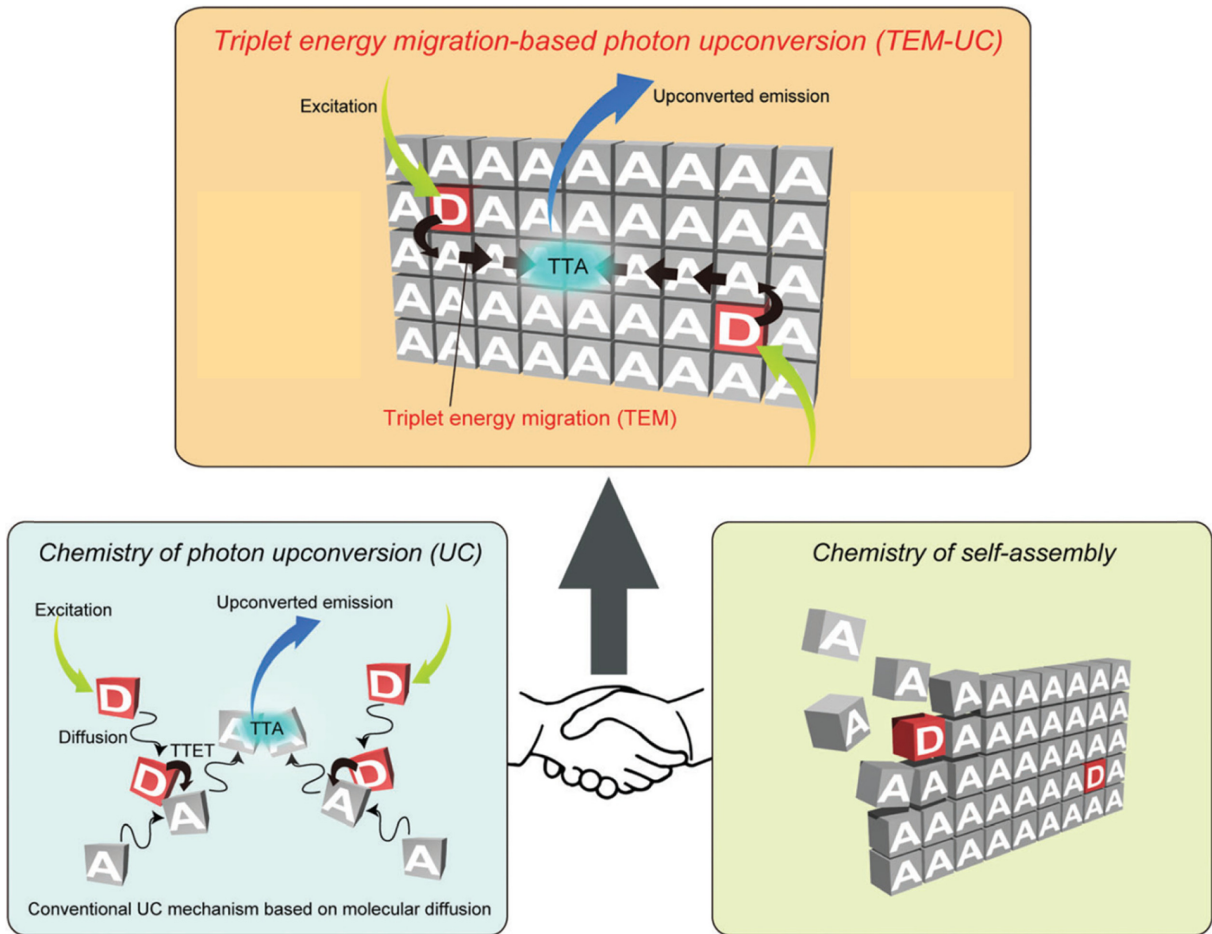


Fig. 8. Schematic of the concept of triplet energy migration-based upconversion (TEM-UC) [41].

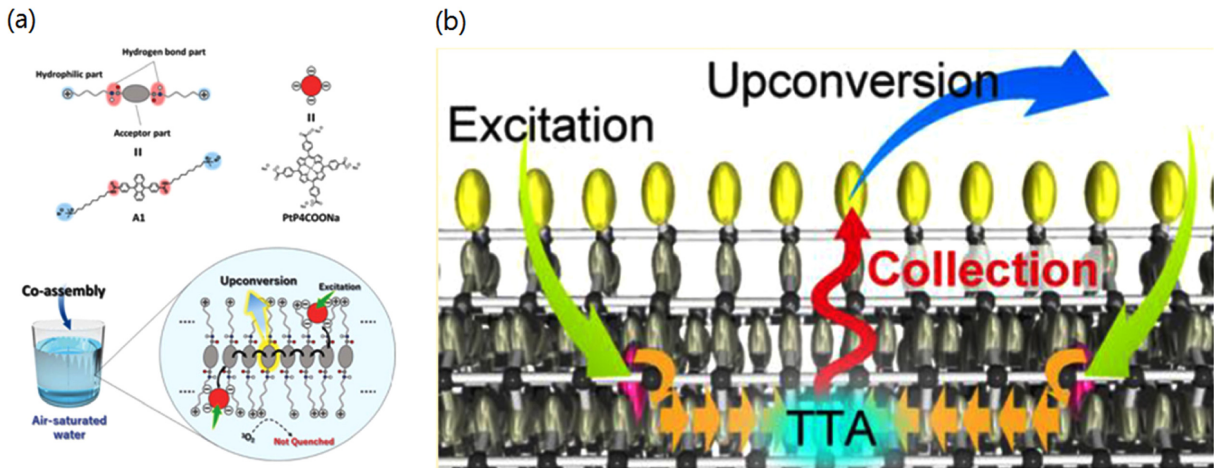


Fig. 9. Schematic of (a) of the aqueous TEM-UC system [42] and (b) TEM-UC in MOFs [43].

8. TTA-UC의 적용분야 및 연구사례

8-1. TTA-UC의 광촉매 반응에의 적용

TTA-UC 기술의 일차적인 적용분야는 광촉매 반응이다. 일반적으로 금속산화물로 구성되는 광촉매는 고유의 밴드갭 에너지(band gap energy)를 가지고 있으며, 밴드갭 에너지 이상의 광자가 조사되어야만 활성화되어 전자-정공(electron-hole pair)을 생성하고 산화/환원 반응 등에 활용가능한 화학적인 포텐셜을 지니게 된다. 이러한 원리에 기초하여 TTA-UC는 광촉매의 밴드갭 에너지 이하에 해당하여 손실되는 광자를 밴드갭 이상의 에너지로 pumping해 줌으로써 광촉매 자체의 개질 없이도 광촉매의 효율을 향상시킬 수 있는 매력적인 기술로 인식되고 있다. Khnayer 등은 탈산소 공정을 거친 용액상의 PdOEP/DPA를 이용할 경우 WO₃의 밴드갭 에너지 이하의 입사 조건에서도 WO₃가 광활성화됨을 최초로 보여주었다

환원 반응 등에 활용가능한 화학적인 포텐셜을 지니게 된다. 이러한 원리에 기초하여 TTA-UC는 광촉매의 밴드갭 에너지 이하에 해당하여 손실되는 광자를 밴드갭 이상의 에너지로 pumping해 줌으로써 광촉매 자체의 개질 없이도 광촉매의 효율을 향상시킬 수 있는 매력적인 기술로 인식되고 있다. Khnayer 등은 탈산소 공정을 거친 용액상의 PdOEP/DPA를 이용할 경우 WO₃의 밴드갭 에너지 이하의 입사 조건에서도 WO₃가 광활성화됨을 최초로 보여주었다

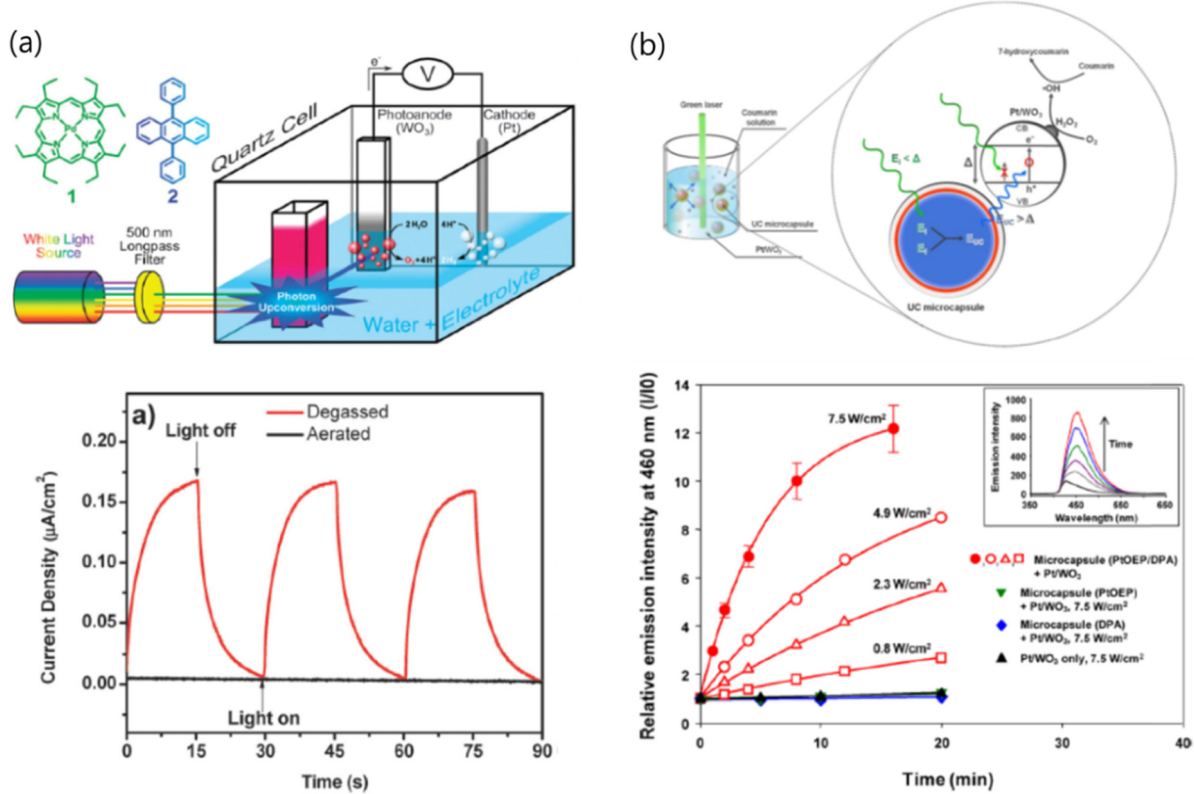


Fig. 10. Sub-band gap photo-activation of (a) WO_3 achieved by PdOEP/DPA upconversion solution [19] and (b) Pt/WO_3 achieved by green-to-blue UC microcapsule dispersed in water [20].

(Fig. 10(a)) [19]. 이를 발전시켜 본 연구자는 Green-to-blue UC microcapsule과 광촉매인 Pt/WO_3 를 물에 분산시켜, 수계에서 구현되는 sub-band gap 영역에서의 광활성화 사례를 최초로 보고하였다(Fig. 10(b)) [20]. 이후 TTA-UC와 광촉매를 융합한 연구는 더욱 활발히 진행되어 UC nanocapsule/CdS [29], UC film/ $\text{Ag-SiO}_2/\text{WO}_3$ [44] 등의 여러 연계연구 사례가 보고되었다. 최근에는 Kim 등에 의해 red-to-green UC nanocapsule과 Cds에 보조 촉매로서 grapheme oxide nanodisk (GOND)를 활용하여, TTA-UC로 상향전환된 green 광에 의해 광활성화된 Cds가 용액 내에 존재하는 산소를 환원시켜 과산화수소 합성에 성공한 연구사례도 보고되었다[45].

8-2. TTA-UC의 태양전지에의 적용

TTA-UC의 또 다른 직접적인 적용분야는 태양전지이다. 광촉매

의 경우와 유사하게 태양전지는 일차적으로 밴드갭 이상의 에너지에 해당하는 광자를 흡수하여 기능하므로, TTA-UC는 태양전지의 흡광영역을 확장시키는 효과를 부여하여 전체적인 태양전지의 에너지 전환효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 새로운 에너지 변환 기술로 인식되고 있다. 대부분의 TTA-UC를 태양전지에 혼성시킨 연구는 Fig. 11과 같은 구조를 가진다[46,51]. TTA-UC 층은 태양전지의 뒤 쪽(back-layer)에 위치시키고 상향전환된 광자를 태양전지로 되돌려 보내기 위한 reflector를 아래쪽에 위치시킨다. 입사된 스펙트럼 중 태양전지에 흡수되지 못한 광자(붉은 색)는 TTA-UC 층에 의해 밴드갭 에너지 이상의 광자로 상향전환되고 하단에 위치한 reflector를 통해 태양전지로 재흡수되어 태양전지의 효율을 증가시킨다. TTA-UC와 태양전지(Si-based photovoltaics, DSSC 등)를 연계한 연구는 몇몇 연구팀에 의해 활발하게 연구되고 있으나

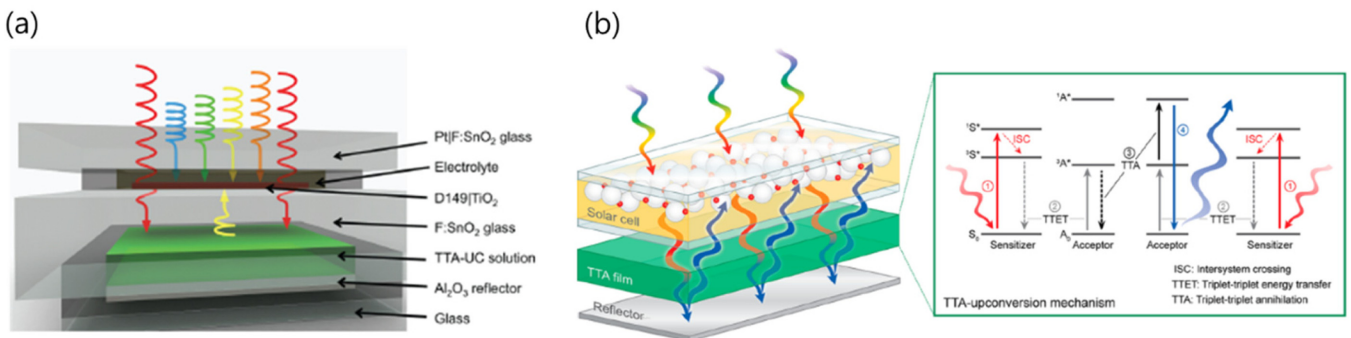


Fig. 11. Schematic of UC-assisted photovoltaics [46,51].

[46-51] 실질적인 태양광 조사조건(1 sun)에서의 태양전지의 효율 향상은 아직 미미한 수준이다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 가장 최근에 들어 복수의 Sens와 Acc를 활용하여 더욱 넓은 파장대의 태양광을 흡수함으로써 태양전지의 효율을 높이려는 시도가 이루어졌다. Cheng 등은 Sens인 PQ4PdNA와 2종류의 Acc인 rubrene과 BPEA를 혼합한 UC 용액을 하단부에 위치시켜 TTA-UC에 의한 태양전지의 효율증가를 관찰한 결과, 각각의 Acc를 단독으로 사용하였을 때보다 둘을 동시에 혼합한 UC 용액을 사용하였을 때의 Photocurrent가 최대 3배까지 높아지는 결과를 확인하였다[52]. 한편 Hagstrom 등은 각각 red, green의 흡광영역을 가진 PtOEP와 PdTPBP 2종류의 Sens를 perylene과 혼합하여 만든 UC 필름에서의 red&green-to-blue TTA-UC를 보고하여 태양전지에의 적용 가능성을 제시하였다[53]. 이와 같이 TTA-UC의 solar device에의 적용을 위해 넓은 파장대의 태양광을 흡수할 수 있는 방법과 TTA-UC 자체의 양자수율 향상시킬 수 있는 방법을 연구하는 동시에 효과적인 혼성 공정구성을 위한 노력이 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

8-3. TTA-UC의 Bioimaging에의 적용

TTA-UC는 태양전지나 광촉매와 같은 에너지 소재 개발뿐만 아니라 Bioimaging과 같은 생체 의학 분야에도 적용될 수 있다. Bioimaging이란 생체 내에서 일어나는 생리학적 또는 병적 현상, 더 나아가 치료에 의한 과정을 영상화하는 기술이다. 이러한 기술은 생체 내에서 일어나는 현상을 관찰하고자 개체를 희생시킨 후 대상 세포를 적출하여 분석하는 것이 아닌 살아있는 상태에서 분자

수준의 반응까지 영상화할 수 있다는 장점을 지니고 있어 지난 20년간 활발히 연구되어 왔다. 생체 내에 형광 물질을 주입 후 자외선(UV) 또는 짧은 파장대의 가시광을 조사하여 영상화하는 형광 이미징(fluorescence imaging)은 대표적인 Bioimaging 기술이지만, 높은 에너지의 광원 조사로 인한 세포 손상과 낮은 투과력, 그리고 생체 내부의 자가형광 autofluorescence에 의한 낮은 S/N 등이 문제점으로 지적받아 왔다. TTA-UC 기술은 Bioimaging의 이러한 문제점을 극복할 수 있는 이상적인 해결책으로 주목 받아 최근 들어 활발한 연구가 진행되고 있다.

2013년 Liu 등은 Fig. 12(a)에서와 같이 무해한 단백질인 BSA(Bovine Serum Albumin)와 식물성 기름인 soybean oil로 수용성 나노캡슐(UC nanocapsules)을 합성하여 생체 내 red-to-green TTA 상향전환에 성공하였다[21]. 연구팀은 산소조건 하에서 UC 양자수율이 급격히 감소한 톨루엔과 달리, soybean oil을 용매로 사용할 경우 산소의 존재와 무관하게 안정적인 UC 양자수율을 보여준다는 사실을 실험으로 증명하였다. 이를 통해 합성된 UC nanocapsule은 Fig. 12(b)와 같이 생체조직에 대한 높은 투과도와 S/N를 보여줌으로써 Bioimaging 기술에의 높은 적용가능성을 보여주었다. 같은 해, Whonhaas 등은 나노 에멀전(nanoemulsion)과 용매 증발법(solvent evaporation techniques)을 이용하여 독성이 없고 생체적합성이 뛰어난 red-to-green UC PMMA 나노캡슐을 합성하여 Bioimaging에 적용가능하다는 사실을 보여주었다(Fig. 12(c)) [54]. 2016년, Kwon 등은 각각 다른 종류의 중앙에 선택적으로 결합하여 TTA-UC를 통해 다른 파장의 빛을 방출하는 dual-color 나노캡슐을 개발하여 질병

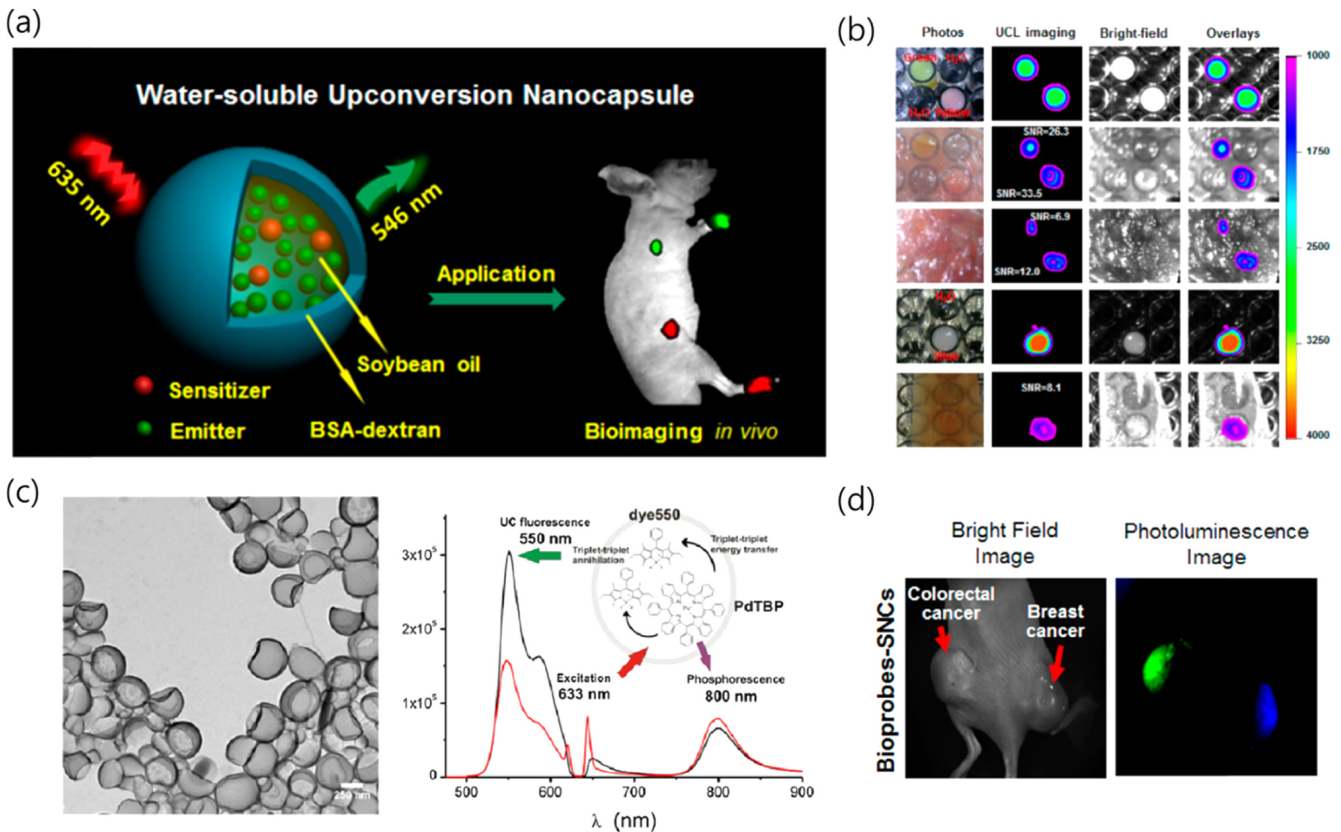


Fig. 12. (a) Schematic of water-dispersible red-to-green UC nanocapsule for bioimaging [21], (b) enhancement of penetration depth and S/N of UC nanocapsule [21], (c) TEM image and UC spectrum of PdTNP/dye555 nanocapsules [54] and (d) bright field and fluorescence image from target-specific dual emissive UC nanocapsules [55].

진단에 있어서 TTA-UC 기술의 더욱 폭넓은 적용 가능성을 제시하였다(Fig. 12(d)) [55]. 연구팀은 PdTPBP/perylene (SNC-B)와 PdTPBP/BPEA (SNC-G)를 각각 UC pair로 이용하여 나노캡슐을 합성하였고, SNC-B와 SNC-G에 각각 유방암 세포와 대장암 세포에 선택적으로 결합할 수 있도록 MUC1과 TCP1가 결합되었다. 합성된 UC 나노캡슐을 Bioimaging을 위해 유방암 세포와 대장암 세포가 존재하는 생체 내에 주입한 후 635 nm 파장의 광원을 조사한 결과 그림 8(d)에서 보이는 바와 같이 각각의 종양세포에서 다른 색의(green, blue) 발광을 확인할 수 있었다.

2016년 Liu 등은 기존에 보고된 bioimaging에 사용한 NIR-to-VIS 방식의 TTA-UC는 강한 세기의 근적외선 빛을 쬐어주기 때문에 광독성(phototoxicity)으로 인해 세포 조직에 손상을 줄 수 있으며, 더욱이 근적외선 레이저 기기의 이용은 상대적으로 경제성이 낮다는 점을 지적하며 green-to-blue TTA-UC를 bioimaging에 적용한 사례를 최초로 보고하였다[56]. 이들은 PdOEP와 DPA를 polymeric micelle 안에 encapsulation하여 특정 암세포에만 부착하는 targeting peptide인 cRGDfK를 체인의 끝에 결합하여 TTA-UC 나노캡슐을 합성하였다. 이를 생체 내에 투여할 경우 저장도 광원 (200 mW/cm^2)의 530 nm LED를 최대 5분이라는 짧은 시간동안만 조사함으로써 세포조직의 손상을 최소화할 뿐 아니라, 간이나 비장과 같은 목표에서 벗어난 세포에 잔여량이 적어 목표세포인 암세포에서 뚜렷하게 TTA-UC에 의한 방사를 관찰할 수 있다. 또한 Tian 등은 TTA-UC를 구현하기 위한 나노물질들이 생체 구성요소간의 특이한 흡수, 분산, 신진대사와 배설을 유발할 수 있다는 점을 지적하며, PtTPBP와 BDP를 포함한 UC 나노입자의 체외 및 체내에서의 잠재적 독성을 체계적으로 분석하여 향후 TTA-UC의 의학적 활용에 대한 연구에 대한 방향을 제시하였다[57].

9. VIS-to-UV Upconversion

TTA-UC를 이용하여 가시광선으로부터 자외선을 얻는 데에는 red-to-blue와 같은 가시광선-가시광선 상향전환보다 까다로운 조건이 요구된다. 이는 TTA-UC 구현을 위해 필요한 Sens와 Acc의 에너지 요구조건 때문인데, Sens의 ISC과정($^1\text{Sens}^* \rightarrow ^3\text{Sens}^*$)에서 에너지갭(ΔE_{ST})에 의한 에너지 손실이 Sens와 pairing이 가능한 Acc의 범위를 크게 제한하며 이러한 문제는 효율적인 VIS-to-UV 상향전환에 대한 연구에 큰 걸림돌로 작용하고 있다[58].

액상에서 TTA를 기반으로 한 VIS-to-UV UC의 최초의 연구는 2006년 Castellano 등에 의해 발표되었다. 연구팀은 Ir(ppy)₃을 Sens로, Pyrene 및 3,8-di-*tert*-butylpyrene을 Acc로 하여 용매에서 450 nm의 레이저를 조사하였을 때 360~420 nm의 파장영역으로의 VIS-to-UV UC가 일어남을 보고하였다[59]. 또한 2009년 Sens와 Acc로 biacetyl과 2,5-diphenyloxazole (PPO)을 이용하여 benzene 상에서 UC 용액을 제조하였고, 442 nm 광원 조사시 TTA-UC에 의한 360 nm 파장대에서의 UV 방사를 확인하였다[18]. 이후 2016년 까지 이루어진 TTA-UC 연구의 대부분은 VIS-to-VIS이나 NIR-to-VIS에 초점이 맞춰져 있었으며, VIS-to-UV에 대한 연구는 극히 소수에 불과하였다. 최근에 들어 Yanai 등은 극단적으로 작은 에너지갭(ΔE_{ST})을 가지는 Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) 물질을 Sens로 이용하여 에 의한 에너지 손실 문제를 극복하고 높은 수준의 energy shifting과 UC 양자효율을 보여준 VIS-to-UV 연구 결과를 발표하였다[58]. 이들은 TADF의 하나인 4CzIPN을 Sens로, TP와 QP를 각각 Acc로 이용한 용액상 TTA-UC 실험에서 445 nm의 광원 조사시 340 nm 영역에서 UV가 방사되는 것을 관찰하였으며 (Fig. 13(a), (b)), Fig. 13(c)에서 보듯이 각각 최대 2.8%, 3.9%의 UC 양자수율을 얻어내었다.

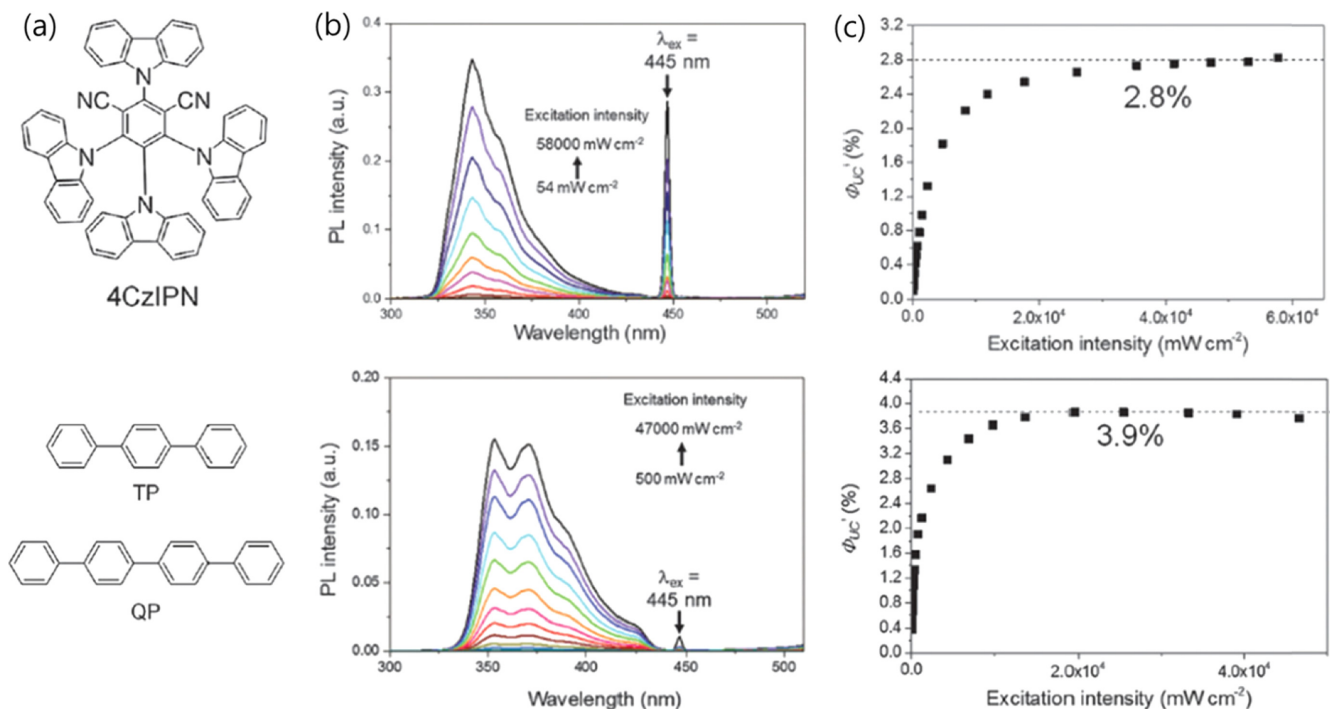


Fig. 13. (a) Molecular structure of 4CzIPN, TP, and QP, (b) UC spectrum and (c) UC quantum yield of 4CzIPN/TP and 4CzIPN/QP in degassed toluene [58].

액체상에서의 TTA 상향전환은 지속성과 내구성 문제로 기술적 응용 및 실용화에 많은 제한이 따른다. 앞서 기술되었듯이, 고체상에서는 UC pair의 확산도가 크게 떨어지기 때문에 UC pair 간의 TTET 및 TTA 효율 또한 크게 감소하고, 따라서 UC 효율이 액상에 비하여 극히 낮아지게 된다. 최근 TTA-UC 기술의 연구동향은 polymer film과 같은 고체상에서의 UC 효율을 높이는 방향으로 진행되고 있으며, Ma 등은 최근 고분자 필름 형태에서의 VIS-to-UV TTA 상향전환 연구결과를 최초로 발표하였다. 이들은 Sens에 Acc를 공유결합시킴으로써 고체상 고분자 내에서 UC pair 간의 확산도 저하로 인한 TTET 효율감소를 해결하고자 하였으며, Ir (ppy)에 2,7-di-tert-butylpyrene (DBP)을 공유결합시킨 후 PU 고분자 내부로 담지시킴으로써 2.6%의 UC 양자수율을 보이는 VIS-to-UV 고분자 필름을 제조하는데 성공하였다[60]. 또한, 이들은 후속 연구에서 4CzPN에 DBP를 공유결합시켜 새로운 Sens를 합성한 사례를 보고하기도 하였다[61]. 합성된 Sens를 이용하여 필름 및 액체상에서의 상향전환 결과를 비교하였을 때, 액체상에서는 오히려 Acc를 Sens에 공유결합 시킬 경우 UC 효율이 감소한 반면, 필름상에서는 Acc에 Sens를 공유결합 시킨 경우에만 TTA-UC가 관찰되었다.

VIS-to-UV TTA 상향전환의 결과로 얻은 자외선은 유기물 분해 및 살균 등 에너지 관련분야 뿐만 아니라 환경분야에서도 폭넓게 활용될 수 있다. 에너지갭(ΔE_{ST})으로 인한 Acc 선택의 제한성과 polymer film 형태에서의 상향전환 효율증가는 VIS-to-UV TTA-UC에 있어서 앞으로도 계속해서 해결해 나가야 할 과제라 할 수 있을 것이다.

10. 결 론

본 리뷰논문에서는 TTA-UC의 원리와 효율 분석법, 본 연구진 및 다른 연구진들의 흥미로운 최신 연구결과들과 향후 TTA-UC의 적용 분야에 대해 살펴보았다. TTA-UC는 표면적으로 매우 직관적인 현상이지만 효과적인 구현과 적용을 위해서는 많은 화학적·광화학·소재공학 지식의 요구된다. 또한 새로운 Sens/Acc 합성과 같은 유기화학적 배경, 광화학 특성 분석능력, 태양전지와 같은 전기화학적 지식, 광촉매와 관련한 무기화학적 지식, 고분자 공학, 소재공학 등 여러 공학적 능력이 요구되는 첨단 융합 연구분야라 할 수 있다. 무한한 청정 에너지원인 태양 에너지를 보다 효과적으로 활용하고, 여러 광학기반 기기 및 의료 기기의 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 TTA-UC 기술은 광에너지 전환 연구분야에 새로운 패러다임을 제시하고 있다. TTA-UC는 아직 국내에는 그 단어조차 생소한 연구분야이며, 해외에도 이를 전문적으로 연구하는 연구진은 많지 않다. 바꾸어 말하면, 아직 연구를 해야 할 연구 과제가 산적해 있다는 의미이다. 본 리뷰 논문을 통해 국내 관련 연구분야의 연구자들에게 새로운 연구분야를 소개하고 활발한 공동 연구의 계기가 되었으면 하는 바람을 가지며 글을 마친다.

감 사

본 논문은 연구재단의 신진연구자 지원사업 “광에너지 상향전환 기술을 이용한 광촉매의 광감응 효율 향상에 관한 연구 (2015R1C1A1A02036753)”으로부터 지원받아 작성되었음.

References

1. Cates, E. L., Chinnapongse, S. L., Kim, J.-H. and Kim, J.-H., “Engineering Light: Advances in Wavelength Conversion Materials for Energy and Environmental Technologies,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**(22), 12316-12328(2012).
2. Wang, F. and Liu, X., “Upconversion Multicolor Fine-tuning: Visible to Near-infrared Emission from Lanthanide-doped NaYF₄ Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(17), 5642-5643(2008).
3. Kim, D.-H., Ryu, J. H., Chung, J. H., Eun, J. W., Shim, K. B. and Cho, S.-Y., “Visible up-conversion Luminescence of CaWO₄: Er³⁺, Yb³⁺ and Emission Enhancement by Tri-doping of Ions,” *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(4), 519-524(2012).
4. Jung, K. Y. and Kim, W. H., “Luminescence Characterization of Green Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(5), 620-626(2015).
5. Parker, C. A. and Hatchard, C. G., “Sensitized Anti-stokes Delayed Fluorescence,” *Proc. Chem. Soc. London.*, 386-387(1962).
6. Parker, C. A. and Hatchard, C. G. and Joyce, T. A., “P-type Delayed Fluorescence from Ionic Species and Aromatic Hydrocarbons,” *J. Mol. Spectrosc.*, 311-319(1964).
7. McCusker, C. E. and Castellano, F. N., “Materials Integrating Photochemical Upconversion,” *Top. Curr. Chem.*, **374**, 19-43(2016).
8. Cheng, Y. Y., Raphael, T. K., Clady, G. C. R., Tayebjee, M. J. Y., Ekins-Daukes, N. J., Crossley, M. J. and Schmidt, T. W., “On the Efficiency Limit of Triplet-triplet Annihilation for Photochemical Upconversion,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 66-71(2010).
9. Cheng, Y. Y., Fucel, B., Khoury, T., Clady, R. G. C. R., Tayebjee, M. J. Y., Ekins-Daukes, N. J., Crossley, M. J. and Schmidt, T. W., “Kinetic Analysis of Photochemical Upconversion by Triplet-triplet Annihilation: Beyond Any Spin Statistical Limit,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1795-1799(2010).
10. Kim, J.-H., Deng, F., Castellano, F. N. and Kim, J.-H., “Red-to-Blue/Cyan/Green Upconversion Microcapsules for Aqueous- and Dry-phase Color Tuning and Magnetic Sorting,” *ACS Photonics*, **1**(4), 382-388(2014).
11. Haefele, A., Blumhoff, J., Khnayzer, R. S. and Castellano, F. N., “Getting to the (square) Root of the Problem: How to Make Noncoherent Pumped Upconversion Linear,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 299-303(2012).
12. Islangulov, R. R., Kozlov, D. V. and Castellano, F. N., “Low Power Upconversion Using MLCT Sensitizers,” *Chem. Commun.*, **30**, 3776-3778(2005).
13. Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N., “Supra-nanosecond Dynamics of a Red-to-blue Photon Upconversion System,” *Inorg. Chem.*, **48**(6), 2541-2548(2009).
14. Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N., “Triplet Sensitized Red-to-blue Photon Upconversion,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 195-200(2010).
15. Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N., “Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet-triplet Annihilation,” *Coord. Chem. Rev.*, **254** 2560-2573(2010).
16. Singh-Rachford, T. N., Haefele, A., Ziesler, R. and Castellano, F. N., “Boron Dipyrromethene Chromophores: Next Generation Triplet Acceptors/annihilators for Low Power Upconversion Schemes,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16164-16165(2008).
17. Yakutkin, V., Aleshchenkov, S., Chernov, S., Miteva, T., Nelles,

- G, Cheprakov, A. and Balushev, S., "Towards the IR Limit of the Triplet-triplet Annihilation-supported up-conversion: Tetraanthraporphyrin," *Chem. Eur. J.*, **14**, 9846-9850(2008).
18. Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N., "Low Power Visible-to-UV Upconversion," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5912-5917(2009).
 19. Khnayzer, R. S., Blumhoff, J., Harrington, J. A., Haefele, A., Deng, F. and Castellano, F. N., "Upconversion-powered Photoelectrochemistry," *Chem. Commun.*, **48**, 209-211(2012).
 20. Kim, J. H. and Kim, J. H., "Encapsulated Triplet-triplet Annihilation-based Upconversion in the Aqueous Phase for Sub-band-gap Semiconductor Photocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17478-17481(2012).
 21. Liu, Q., Yin, B., Yang, T., Yang, Y., Shen, Z., Yao, P. and Li, F., "A General Strategy for Biocompatible, High-effective Upconversion Nanocapsules Based on Triplet-triplet Annihilation," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5029-5037(2013).
 22. Kim, J. H. and Kim, J. H., "Triple-emulsion Microcapsules for Highly Efficient Multispectral Upconversion in the Aqueous Phase," *ACS Photonics*, **2**, 633-638(2015).
 23. Kim, J. H., Deng, F., Castellano, F. N. and Kim, J. H., "Red-to-blue/cyan/green Upconverting Microcapsules for Aqueous and Dry-phase Color Tuning and Magnetic Sorting," *ACS Photonics*, **1**, 382-388(2014).
 24. Ye, C., Wang, J., Wang, X., Ding, P., Liang, Z. and Tao, X., "A New Medium for Triplet-triplet Annihilated Upconversion and Photocatalytic Application," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 3430(2016).
 25. Tanaka, K., Inafuku, K. and Chujo, Y., "Environment-responsive Upconversion Based on Dendrimer-supported Efficient Triplet-triplet Annihilation in Aqueous Media," *Chem. Commun.*, **46**, 4378-4380(2010).
 26. Turshatov, A., Busko, D., Balushev, S., Miteva, T. and Landfester, K., "Micellar Carrier for Triplet-triplet Annihilation-assisted Photon Energy Upconversion in a Water Environment," *New. J. Phys.*, **13**(2011).
 27. Wohnhaas, C., Turshatov, A., Mailander, V., Lorenz, S., Balushev, S., Miteva, T. and Landfester, K., "Annihilation Upconversion in Cells by Embedding the Dye System in Polymeric Nanocapsules," *Macromol. Biosci.*, **11**, 772-778(2011).
 28. Askes, S. H. C., Mora, N. L., Harkes, R., Koning, R. I., Koster, B., Schmidt, T., Krosa, A. and Bonnet, S., "Imaging the Lipid Bilayer of Giant Unilamellar Vesicles Using Red-to-blue Light Upconversion," *Chem. Commun.*, **51**, 9137-9140(2015).
 29. Kwon, O. S., Kim, J. H., Cho, J. K. and Kim, J. H., "Triplet-triplet Annihilation Upconversion in CdS-decorated SiO₂ Nanocapsules for Sub-bandgap Photocatalysis," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 318-325(2015).
 30. Islangulov, R. R., Lott, J., Weder, C. and Castellano, F. N., "Noncoherent Low-power Upconversion in Solid Polymer Films," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12652-12653(2007).
 31. Kim, J. H., Deng, F., Castellano, F. N. and Kim, J. H., "High Efficiency Low-power Upconverting Soft Materials," *Chem. Mater.*, **24**, 2250-2252(2012).
 32. Singh-Rachford, T. N., Lott, J., Weder, C. and Castellano, F. N., "Influence of Temperature on Low-power Upconversion in Rubbery Polymer Blends," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12007-12014(2009).
 33. Merkel, P. B. and Dinnocenzo, J. P., "Low-power Green-to-blue and Blue-to-UV Upconversion in Rigid Polymer Films," *Journal of Luminescence*, **129**, 303-306(2009).
 34. Monguzzi, A., Frigoli, M., Larpent, C., Tubino, R. and Meinardi, F., "Low-power-photon Up-conversion in Dual-dye-loaded Polymer Nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 139-143(2012).
 35. Turshatov, A., Busko, D., Kiseleva, N., Grage, S. L., Howard, I. A. and Richards, B. S., "Room-temperature High-efficiency Solid-state Triplet-triplet Annihilation Up-conversion in Amorphous Poly(olefin sulfone)s," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8280-8286(2017).
 36. Monguzzi, A., Mauri, M., Bianchi, A., Dibbanti, M. K., Simonutti, R. and Meinardi, F., "Solid-state Sensitized Upconversion in Polyacrylate Elastomers," *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2609-2614(2016).
 37. Liu, Q., Yang, T., Feng, W. and Li, F., "Blue-emissive Upconversion Nanoparticles for Low-power-excited Bioimaging in Vivo," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5390-5397(2012).
 38. Kamada, K., Sakagami, Y., Mizokuro, T., Fujiwara, Y., Kobayashi, K., Narushima, K., Hirata, S. and Vacha, M., "Efficient Triplet-triplet Annihilation Upconversion in Binary Crystalline Solids Fabricated Via Solution Casting and Operated in Air," *Mater. Horiz.*, **4**, 83(2017).
 39. Oldenburg, M., Turshatov, A., Busko, D., Wollgarten, S., Adams, M., Baroni, N., Welle, A., Redel, E., Woll, C., Richards, B. S. and Howard, I. A., "Photon Upconversion at Crystalline Organic-organic Heterojunctions," *Adv. Mater.*, **28**, 8477-8482(2016).
 40. Thevenaz, D. C., Lee, S. H., Guignard, F., Balog, S., Lattuada, M. and Weder, C., Simon, Y. C., "Single-component Upconverting Polymeric Nanoparticles," *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 826-832(2016).
 41. Yanai, N. and Kimizuka, N., "Recent Emergence of Photon Upconversion Based on Triplet Energy Migration in Molecular Assemblies," *Chem. Commun.*, **52**, 5354(2016).
 42. Kouno, H., Ogawa, T., Amemori, S., Mahato, P., Yanai, N. and Kimizuka, N., "Triplet Energy Migration-based Photon Upconversion by Amphiphilic Molecular Assemblies in Aerated Water," *Chem. Sci.*, **7**, 5224(2016).
 43. Mahato, P., Yanai, N., Sindoro, M., Granick, S. and Kimizuka, N., "Preorganized Chromophores Facilitate Triplet Energy Migration, Annihilation and Upconverted Singlet Energy Collection," *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6541-6549(2016).
 44. Kim, H. I., Weon, S. H., Kang, H. M., Hagstrom, A. L., Kwon, O. S., Lee, Y. S., Choi, W. Y. and Kim, J. H., "Plasmon-enhanced sub-bandgap Photocatalysis via Triplet-triplet Annihilation Upconversion for Volatile Organic Compound Degradation," *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 11184-11192(2016).
 45. Kim, H. I., Kwon, O. S., Kim, S. J., Choi, W. Y. and Kim, J. H., "Harnessing Low Energy Photons (635 nm) for the Production of H₂O₂ Using Upconversion Nanohybrid Photocatalysts," *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1063-1073(2016).
 46. Nattestad, A., Cheng, Y. Y., MacQueen, R. W., Schulze, T. F., Thompson, F. W., Mozer, A. J., Fackel, B., Khoury, T., Crossley, M. J., Lips, K., Wallace, G. G. and Schmidt, T. W., "Dye-sensitized Solar Cell with Integrated Triplet-triplet Annihilation Upconversion System," *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**(12), 2073-2078(2013).
 47. Cheng, Y. Y., Fackel, B., MacQueen, R. W., Khoury, T., Clady, R. G. C. R., Schulze, T. F., Ekins-Daukes, N. J., Crossley, M. J., Stannowski, B., Lips, K. and Schmidt, T. W., "Improving the Light-harvesting of Amorphous Silicon Solar Cells with Photo-

- chemical Upconversion,” *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6953-6959(2012).
48. Schulze, T. F., Czolk, J., Cheng, Y. Y., Fuckel, B., MacQueen, R. W., Khoury, T., Crossley, M. J., Stannowski, B., Lips, K., Lemmer, U., Colsmann, A. and Schmidt, T. W., “Efficiency Enhancement of Organic and Thin-film Silicon Solar Cells with Photochemical Upconversion,” *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22794-22801(2012).
49. Schulze, T. F. and Schmidt, T. W., “Photochemical Upconversion: Present Status and Prospects for Its Application to Solar Energy Conversion,” *Energy Environ. Sci.*, **8**, 103-125(2015).
50. Cheng, Y. Y., Nattestad, A., Schulze, T. F., MacQueen, R. W., Fuckel, B., Lips, K., Wallace, G. G., Khoury, T., Crossley, M. J. and Schmidt, T. W., “Increased Upconversion Performance for Thin Film Solar Cells: a Trimolecular Composition,” *Chem. Sci.*, **7**, 559-568(2016).
51. Li, C., Koenigsmann, C., Deng, F., Hagstrom, A., Schmuttenmaer, C. A. and Kim, J. H., “Photocurrent Enhancement from Solid-state Triplet-triplet Annihilation Upconversion of Low-intensity, Low-energy Photons,” *ACS Photonics*, **3**, 784-790(2016).
52. Cheng, Y. Y., Nattestad, A., Schulze, T. F., MacQueen, R. W., Fuckel, B., Lips, K., Wallace, G. G., Khoury, T., Crossley, M. J. and Schmidt, T. W., “Increased Upconversion Performance for Thin Film Solar Cells: a Trimolecular Composition,” *Chem. Sci.*, **7**, 559(2016).
53. Hagstrom, A. L., Deng, F. and Kim, J.-H., “Enhanced Triplet-triplet Annihilation Upconversion in Dual-sensitizer Systems: Translating Broadband Light Absorption to Practical Solid-state Materials,” *ACS Photonics*, **4**, 127-137(2017).
54. Wohnhaas, C., Mailaender, V., Droge, M., Filatov, M. A., Busko, D., Avlasevich, Y., Balushev, S., Miteva, T., Landfester, K. and Turshatov, A., “Triplet-triplet Annihilation Upconversion Based Nanocapsules for Bioimaging Under Excitation by Red and Deep-red Light,” *Macromol. Biosci.*, **13**, 1422-1430(2013).
55. Kwon, O. S., Song, H. S., Conde, J., Kim, H. I., Artzi, N. and Kim, J. H., “Dual-color Emissive Upconversion Nanocapsules for Differential Cancer Bioimaging in vivo,” *ACS Nano*, **10**, 1512-1521(2016).
56. Liu, Q., Wang, W., Zhan, C., Yang, T. and Kohane, D. S., “Enhanced Precision of Nanoparticle Phototargeting in vivo at a Safe Irradiance,” *Nano Lett.*, **16**, 4516-4520(2016).
57. Tian, B., Wang, Q., Su, Q., Feng, W. and Li, F., “In vivo Biodistribution and Toxicity Assessment of Triplet-triplet Annihilation-based Upconversion Nanocapsules,” *Biomaterials*, **112**, 10-19(2017).
58. Yanai, N., Kozue, M., Amemori, S., Kabe, R., Adachic, C. and Kimizuka, N., “Increased Vis-to-UV Upconversion Performance by Energy Level Matching Between a TADF Donor and High Triplet Energy Acceptors,” *J. Mater. Chem. C*, **4**, 6447-6451(2016).
59. Zhao, W. and Castellano, F. N., “Upconverted Emission from Pyrene and Di-tert-butylpyrene Using Ir(ppy)₃ as Triplet Sensitizer,” *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11440-11445(2006).
60. Jiang, X., Guo, X., Peng, J., Zhao, D. and Ma, Y., “Triplet-triplet Annihilation Photon Upconversion in Polymer Thin Film: Sensitizer Design,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 11441-11449(2016).
61. Peng, J., Guo, X., Jiang, X., Zhao, D. and Ma, Y., “Developing Efficient Heavy-atom-free Photosensitizers Applicable to TTA Upconversion in Polymer Films,” *Chem. Sci.*, **7**, 1233-1237(2016).