

전기화학 양극 산화법의 원리와 태양전지로의 응용



김재엽
한국과학기술연구원
Postdoc.



고민재
한국과학기술연구원
책임연구원
고려대학교 KU-KIST
융합대학원 학연교수
E-mail: mjko@kist.re.kr

요약

본고에서는 전기화학 양극 산화법(electrochemical anodization)의 원리와 태양전지로의 응용에 관한 연구동향을 알아본다.

서론

전기화학 양극 산화법(electrochemical anodization)에 의한 나노구조의 금속 산화물 합성에 관한 연구는 나노 무기 합성, 광결정(photonic crystal), 바이오센서, 태양전지 등의 분야에 폭넓게 주목을 받아 왔다. 전기화학 양극 산화법은 그 공정이 단순하고, 경제적으로 대량 생산하는 것에도 유리하며, 그에 의해 합성한 일차원적인 나노구조를 지니는 물질들은 독특한 물리적, 광학적 특성을 지닌다. 대략 60년 이전부터 알루미늄(Al)의 양극 산화를 통해 얻는 anodic aluminum oxide (AAO)의 합성과 그를 통한 나노 재료의 합성이 주목을 받아왔다. 알루미늄의 양극 산화를 통해 합성한 AAO는 수직 배향된 나노크기의 기공이 멤브레인 형태로 형성되어 있으며 이를 템플레이트로서 이용하여 다양한 유무기 나노 재료의 합성이 가능함이 보고되었다.

또한 최근 양극 산화법으로 합성한 TiO_2 나노 튜브 전극이 태양전지 등에 효과적으로 응용되면서 각광을 받게 되었다. 나노튜브의 일차원적인 구조가 광전자의 전달에 유리하며, 수직으로 배향된 기공 구조로

인해 태양전지 내 전해질 이동에 유리한 장점 등이 보고되었다.

알루미늄과 티타늄(Ti) 외에도 최근 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W), 주석(Sn) 등 다른 다양한 전이 금속들의 양극산화법이 보고되고 있으며, 그 특성에 맞게 다양한 분야로의 응용이 시도되고 있다. 본론에서는 전기화학 양극산화법의 원리와 그의 태양전지로의 응용에 관한 연구 동향에 대해 살펴보기로 하겠다.

본론

양극산화법의 원리

그림 1은 양극산화법에 의해 나노튜브 구조의 금속산화물이 형성되는 과정을 보여준다. 일반적으로 한쪽 전극에 Al, Ti 등의 금속(valve metal)을, 상대전극으로 백금 또는 탄소 전극으로 하여 특정한 전해질 속에서 일정한 전압을 걸어 반응을 진행시킨다. 일정한 전압 하에서 전해질 내의 산소 이온에 의해 해당 금속 표면이 산화되게 된다. 산화된 금속 표면은 전해질 내의 특정 이온에 의해 녹게 되면서 다공성의 구조가 만들어 지게 된다. 이 때, 특정 전압, 특정 전해질 하에서 그림 1에서 표현한 것과 같은 나노튜브 또는 멤브레인 구조로 금속산화물이 형성되게 된다. 특히 양극산화법에 의해 형성된 TiO_2 나노튜브는 태양전지 전극 물질로서 주목 받아왔다. 기존의 구형 나노입자에 비해서 광전자의 전달 및 전해질 침투 등에 유리한 이상적인 전극구조로 여겨져 왔다. 실제, 구형 나노입자에 비해 전자 재결합이 적고, 광산란(light-scattering) 효과가 더 좋음이 실험적으로 증명되었다.

그림 2는 양극산화법으로 합성한 TiO_2 나노튜브 전극의 구조를 보여준다. 일반적으로, 증류수와 NH_4F 를 소량 첨가한 ethylene glycol 용액에서 60V의 dc 포텐셜을 걸어주어 합성한다. 그림 2에서 보듯이 기공 크기 80-100nm, 벽두께 10nm 가량의 수직 배향된 나노튜브 구조가 규칙적으로 형성된 것을 알 수 있다. 이때, 나노튜브의 길이는 양

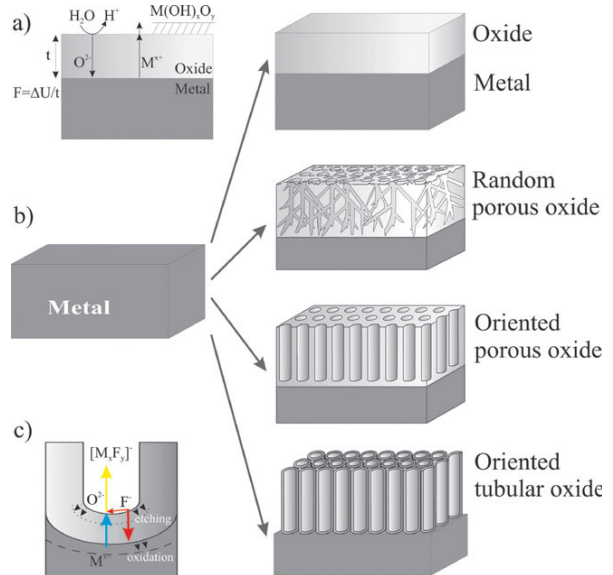


그림 1. 양극산화법에 의해 나노튜브 구조의 금속산화물이 형성되는 과정(Chem. Commun., 2009, 2791-2808)

극산화의 진행시간에 따라 조절할 수 있다. 또한 양극산화시 걸어주는 dc 포텐셜이 커질수록 나노튜브의 지름이 커지는 것으로 보고되었다.

또한, 이러한 일반적인 one-step 합성방법에서 나아가, 먼저 형성된 나노튜브 전극을 제거하고, 그것을 템플레트로 하여 재차 양극산화시키는 two-step 합성방법이 보고되었다. 이를 위해선 일차적으로 10 μ m 이상의 길이로 나노튜브를 형성시킨 뒤 ultrasonication을 통해 형성된 나노튜브를 제거시킨다. 이 때, 나노튜브가 제거된 무늬가 기판에 남아, 두 번째 양극산화를 진행시킬 시 이 무늬를 따라 나노튜브가 자라게 된다. Two-step 합성방법으로 형성한 나노튜브 전극이 그림 2(하)에 나와있다. 이처럼 two-step으로 합성 시에는 표면에 멤브레인과 같은 형태의 nanoporous 층이 형성됨을 관찰할 수 있다. 이러한 two-step 합성방법의 경우, 좀 더 긴 길이의 나노튜브 전극을 크랙 없이 효과적으로 합성하는 데에 유리한 것으로 보고되었다.

전해질 이동에 유리한 나노튜브 전극

그림 2에서처럼, 나노튜브 전극의 기공 크기(80-100nm)

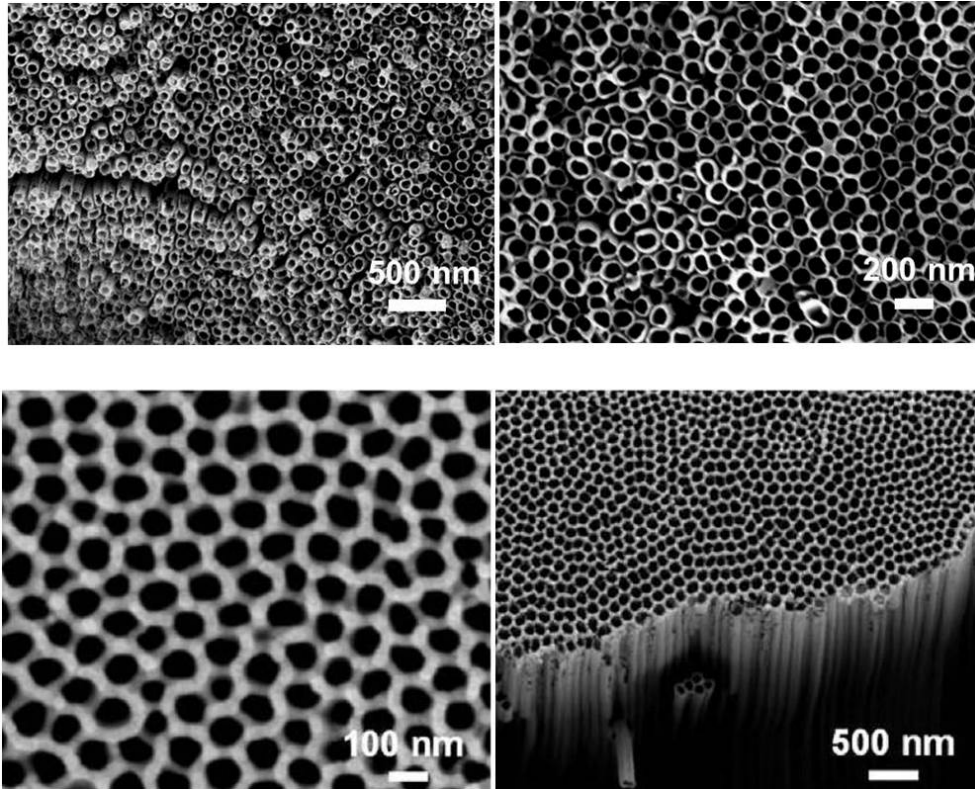


그림 2. One-step(상) 과 two-step(하) 양극 산화법에 의해 합성한 TiO₂나노튜브 전극의 FE-SEM 사진

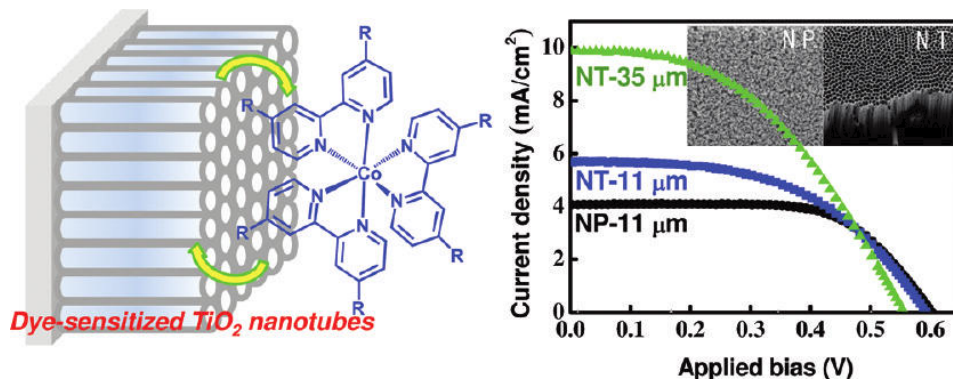


그림 3. 코발트 전해질 기반 염료감응 태양전지에서 전극에 따른 J-V curve (T-35 μm : 나노튜브 전극, 두께 35 μm ; NT-11 μm : 나노튜브 전극, 두께 11 μm ; NP-11 μm : 나노입자 전극, 두께 11 μm) (J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 19979-19985)

는 기존의 나노입자 전극의 기공크기($\sim 20\text{nm}$)보다 다소 크며 수직으로 기공이 배향되어 있어 점성이 큰 전해질의 침투 및 이동에 유리한 것으로 보고되었다. 그림 3은 코발트 전해질 기반 염료감응 태양전지에서, 전극 종류에 따른 J-V curve를 보여준다. 코발트 전해질은 기존에 염료감응 태양전지에서 주로 쓰이던 요오드 전해질에 비해 점성

이 크고, 산화환원쌍 역할을 하는 이온의 크기가 크기 때문에, 디바이스 내에서 전해질의 이동(diffusion)이 상대적으로 원활하지 않다. 따라서 이러한 코발트 전해질은 기존의 나노입자 전극에서 보다 나노튜브 전극과 함께 사용했을 때 효과적인 성능을 보여주는데, 표 1에서 보듯이 같은 두께일 때 나노입자 전극(광변환 효율 1.60%) 보다 나노튜브

표 1. 코발트 전해질 기반 염료감응 태양전지에서 전극에 따른 태양전지 성능(NT-35 μm : 나노튜브 전극, 두께 35 μm ; NT-11 μm : 나노튜브 전극, 두께 11 μm ; NP-11 μm : 나노입자 전극, 두께 11 μm) (J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 19979-19985)

sample	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	fill factor (%)	efficiency (%)	adsorbed amount of dye ($\times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$)
NP-11 μm	0.61	3.96	66	1.60 \pm 0.02	4.51
NT-11 μm	0.60	5.86	52	1.84 \pm 0.12	2.20
NT-35 μm	0.53	9.80	46	2.38 \pm 0.10	4.82

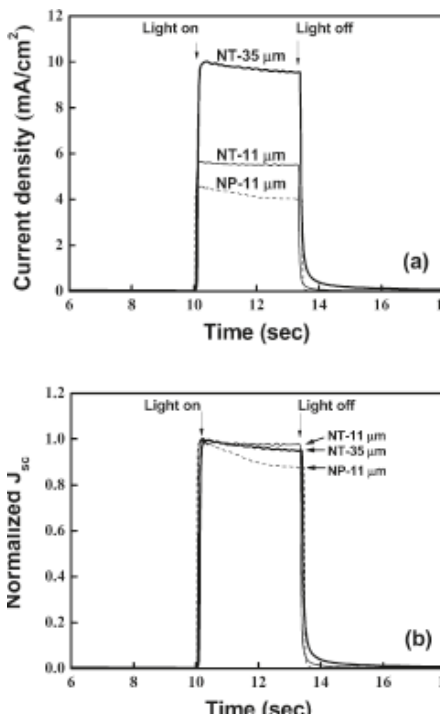


그림 4. 코발트 전해질 기반 염료감응 태양전지에서 전극 종류에 따른 photocurrent transients (NT-35 μm : 나노튜브 전극, 두께 35 μm ; NT-11 μm : 나노튜브 전극, 두께 11 μm ; NP-11 μm : 나노입자 전극, 두께 11 μm) (J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 19979-19985)

브 전극(1.84%)에서 우수한 광변환 효율이 보고되었다. 또한 비슷한 양의 염료가 흡착했을 때, 나노입자 전극에 비해 광전류 값이 2.5배, 광변환 효율이 1.5배 가량 증가함을 보였다.

이러한 효과는 앞서 이야기한 것처럼, 나노튜브 전극이 기본적으로 지니는 우수한 광산란 효과와 전자 재결합 특성에 기인한다. 또한 나노입자 전극에 비해 큰 기공 크기

및 수직으로 배향된 기공 구조가 전해질 이동에 유리함을 생각해 볼 수 있다. 그림 4는 이러한 전해질 이동에 관한 부분을 전극에 따라 비교한 데이터이다. 단락상태에서 태양전지의 광전류를 시간에 따라 모니터링 한 것인데, 전극 내에서 전해질 이동이 원활하지 않을수록, 시간이 지남에 따라 광전류 값이 감소하게 된다. 그림 4에서 보듯이 이러한 광전류의 감소 폭이 나노튜브 전극에서 크게 작아짐을 확인할 수 있다. 이러한 데이터는, 기존의 나노입자 전극에서 나타나는 전해질 이동에 관한 문제(diffusion limitation)가 나노튜브 전극을 사용함으로써 해결될 수 있음을 보여준다.

나노튜브 전극 표면에 형성시킨 전자 재결합 방지막

나노튜브 전극은 앞서 이야기한 바와 같이 나노입자 전극에 비해 향상된 전자 재결합 특성, 뛰어난 광산란 효과를 지니지만, 상대적으로 적은 표면적을 지닌다는 단점이 있다. 따라서 표 1에서도 알 수 있듯이, 같은 두께에서 나노튜브 전극의 염료 흡착량은 나노입자 전극의 절반 가량에 불과하다. 이러한 적은 염료 흡착량은 낮은 광전류 및 낮은 광변환 효율로 이어지게 된다. 따라서 나노튜브 전극의 경우, 나노입자 전극에 비해 전극 두께를 다소 두껍게 제작해야만 일정 이상의 효율을 얻을 수 있다. 그러나 전극이 두꺼워 질수록 전자 재결합 확률이 더 늘어나게 되기 때문에 낮은 광전압으로 이어지게 된다. 이러한 나노튜브 전극의 낮은 광전압을 향상 시키기 위해, 전극 표면에 전자 재결합 방지막을 증착시키는 연구가 보고되어왔다.

그림 5는 atomic layer deposition (ALD) 방법을 통해 Al_2O_3 막을 표면에 증착시킨 TiO_2 나노튜브 전극을 보여준다. Al_2O_3 는 insulator에 가까운 큰 band-gap을 지니기 때문에, TiO_2 전극 내에 주입된 광전자의 재결합을 효과적으로 막을 수 있다. 또한, ALD 방법은 이러한 재결합 방지막의 두께를 미세하게 조절할 수 있으며, 전극에 전체적으로 균일하게 증착 가능하다는 장점을 지닌다.

그림 6a는 ALD cycle 횟수, 즉 증착된 Al_2O_3 의 두께가

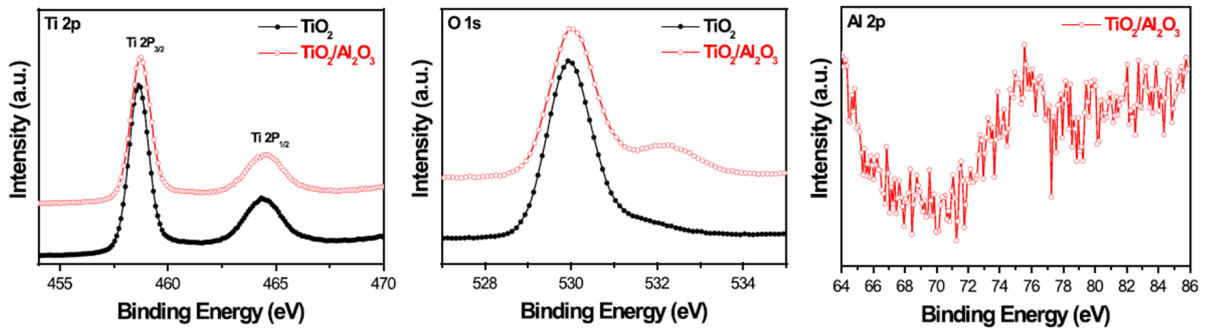
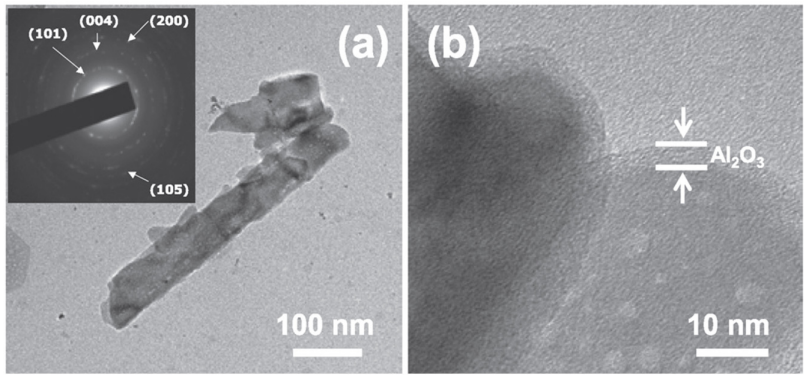


그림 5. ALD 프로세스를 통해 Al_2O_3 shell을 표면에 증착한 TiO_2 나노튜브의 TEM 사진(상)과 XPS 스펙트럼(하) (Nanotechnology, 2014, 25, 504003)

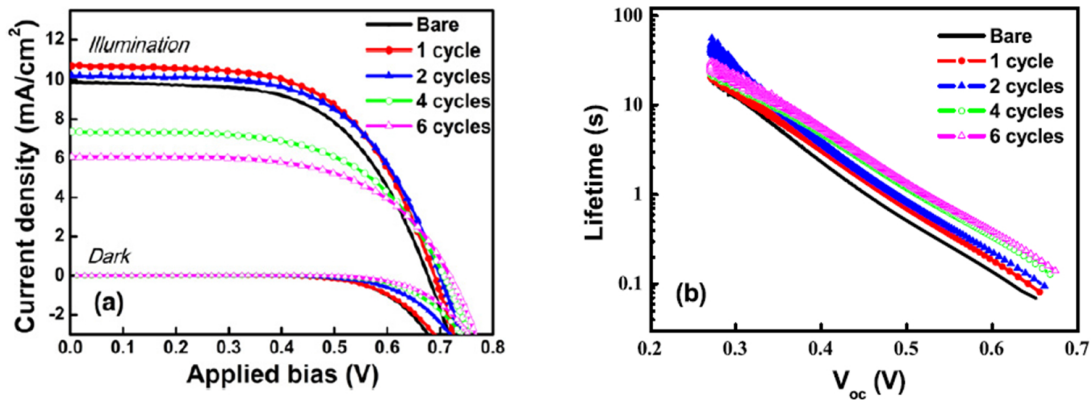


그림 6. Al_2O_3 ALD cycle수에 따른 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 나노튜브 전극의 J-V curve (a)와 electron lifetime (b) (Nanotechnology, 2014, 25, 504003)

두꺼워짐에 따른 TiO_2 나노튜브 전극의 J-V curve를 보여 준다. 표 2에 정리되었듯이, ALD cycle 수가 증가함에 따라 광전압이 점차적으로 향상되는 것을 알 수 있다. 염료 흡착량은 cycle 수에 따른 변화가 거의 없는 것으로 볼 때, Al_2O_3 의 전자 재결합 방지 효과로 광전압 및 효율이 향상되었음을 추측할 수 있다. 그에 대한 근거로, 그림 6a에서 보듯이, ALD cycle 수가 증가함에 따라, dark current가 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

이러한 전자 재결합 방지로 인한 나노튜브 전극 내의 광전자 수명(electron lifetime)을 open-circuit voltage decay 방법으로 측정된 결과가 그림 6b에 나와있다. 그림 6b에서 보듯이 Al_2O_3 막의 두께가 두꺼워 질수록 전자수명이 점차적으로 늘어나는 것을 알 수 있다. 그에 대한 결과로, 표 2에서 보듯이 bare sample에 비해 ALD cycle을 1,2회 진행했을 때 광전압, 광전류 값 및 광변환 효율이 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나, 그 이상으로 Al_2O_3 막이 두

표 2. Al₂O₃ ALD cycle수에 따른 TiO₂/Al₂O₃ 나노튜브 전극의 태양전지 성능(Nanotechnology, 2014, 25, 504003)

Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	Fill factor (%)	Efficiency (%)	Adsorbed amount of dye (×10 ⁻⁷ mol cm ⁻²)
Bare	0.675	9.90	59	3.95	2.00
1 cycle	0.690	10.72	59	4.37	1.93
2 cycles	0.700	10.20	60	4.26	1.94
4 cycles	0.705	7.34	59	3.05	1.97
6 cycles	0.720	6.08	60	2.63	1.98

꺼워졌을 경우, 광전류 및 광변환 효율이 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 Al₂O₃ 막이 일정 이상 두꺼울 경우 염료로부터 TiO₂ 전극으로 주입되는 전자가 다소 손실되는 것을 추측할 수 있다.

이러한 결과는 ALD로 증착한 Al₂O₃ 층이 두꺼운 TiO₂ 나노튜브 전극의 전자 재결합 속도를 늦춰주고, 전자 수명 및 광전압을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 보여준다. 그 외에, ZnO, Nb₂O₅ 등 큰 band-gap을 갖은 다른 금속 산화물 재료도 전자 재결합 방지막으로 활용 가능할 것으로 예상된다.

양극 산화법으로 합성한 SnO₂ 나노채널

앞서 살펴 본 바와 같이 태양전지 분야에서 양극 산화법의 응용은 주로 TiO₂ 나노튜브 전극에 관한 연구가 이루어져 왔다. 그러나, TiO₂ 외에 ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ 등의 다양한 금속 산화물 물질들이 염료감응 태양전지의 광전극 물질로 충분히 응용될 수 있다. 특히, SnO₂의 경우 TiO₂에 비해 빠른 광전달 특성을 보이고, 상대적으로 큰 band-gap (3.6eV, cf. TiO₂ ~3.2eV)으로 인해 UV 광에 안정하다는 장점 등을 지닌다. 또한, TiO₂에 비해 conduction band potential이 0.4eV가량 positive 하기 때문에, TiO₂로의 광전자 주입이 불가능한 염료 및 양자점 sensitizer 또한 활용이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 TiO₂에 비해 전자 재결합 속도가 매우 빠르고, 염료 흡착량이 상대적으로 적다는 단점 때문에 높은 광변환 효율을 보이지 못하고 있다.

최근, Sn의 양극 산화로 합성한 SnO₂ 나노채널 전극을 염료감응 태양전지 광전극으로 활용한 연구가 보고되었다. 그림 7(a-c)는 양극 산화법으로 합성한 SnO₂ 나노채널의

FE-SEM 사진을 보여준다. Oxalic acid 수용액을 전해질로 하여, 10V의 dc 포텐셜 하에서 반응을 진행시켰다. 그림에서 보듯이 튜브지름 50-80nm, 벽두께 20-30nm의 나노채널이 형성된 것을 알 수 있다. 이 실험에서 특징적인 것은, 양극산화를 ultrasonication과 함께 진행시켰다는 점이다. 이 때, 가해주는 초음파가 양극 산화반응이 전극 표면 전체적으로 균일하게 진행되도록 도움을 주어, 좀 더 균일한, 정렬된 나노채널이 형성될 수 있다.

그림 7d는 이러한 Sn의 양극 산화시의 current transient를 보여준다. Sn 양극 산화 프로세스는 일반적인 양극 산화의 단계를 거치는 것을 알 수 있다. 첫 단계(i)에서는 Sn 표면에 SnO₂ compact 층이 형성되고, 두 번째 단계(ii)에서는 chemical and field-assisted dissolution에 의해 이러한 금속 산화물 층이 깎이면서, 나노기공이 형성되기 시작한다. 마지막 단계(iii)에서, 나노채널 구조로 자라나게 된다. 한가지 특징적인 점은, 이러한 Sn의 양극 산화 반응이 기존의 Si이나 Ti의 양극 산화 반응에 비해 5-30배 가량 빠르다는 점이다.

그림 8a는 이러한 SnO₂ 나노채널 전극을 활용한 염료 감응 태양전지의 구조를 보여준다. 8b의 J-V curve와 표 3에서 보듯이, 양극 산화 시간이 330초 진행되었을 때 최대 광전류 및 광변환 효율을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 SnO₂ 나노채널 전극 두께가 두꺼워 질수록 염료 흡착량이 증가하며, 그에 비례하여 광전류 값이 증가하였다. 1.29%의 광변환 효율은, 기존의 보고된 SnO₂ 나노입자 전극의 경우와 비슷하며, 불투명한 전극의 특성상 상대전극 쪽에서 빛을 조사하는 back-illumination (그림 8a) 조건을 고려하면 나노입자 전극보다 뛰어난 광전특성을 보여주었다

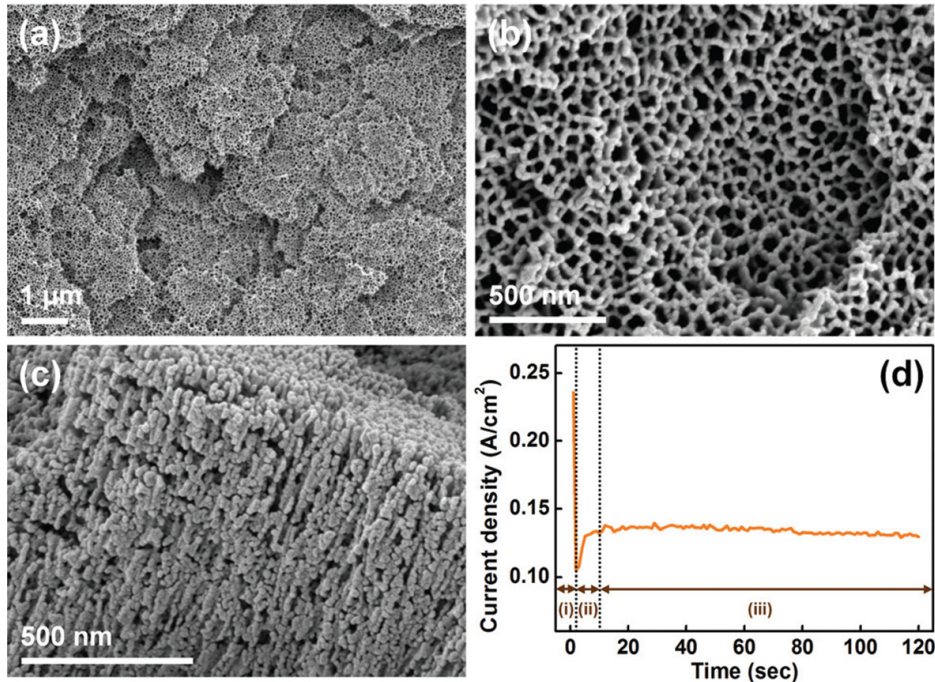


그림 7. 양극 산화법으로 합성한 SnO₂ 나노채널의 FE-SEM 사진(a-c)과 양극 산화시의 current transient (d) (Nanoscale, 2015, 7, 8368)

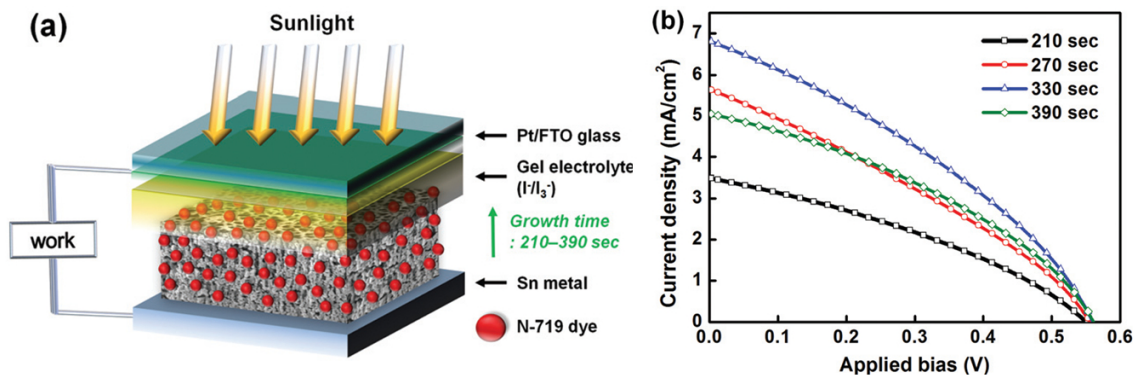


그림 8. SnO₂ 나노채널 전극을 이용한 quasi-solid state 염료감응 태양전지의 구조 (a)와 양극 산화 시간에 따른 J-V curve (b) (Nanoscale, 2015, 7, 8368)

표 3. 두께에 따른 SnO₂ 나노튜브 전극의 태양전지 성능(Nanoscale, 2015, 7, 8368).

Anodic oxidation time (s)/thickness (μm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	Adsorbed amount of the dye ($\times 10^{-8}$ mol cm ⁻²)
210/4.0	3.50 ± 0.42	550 ± 15	34.20 ± 0.82	0.66 ± 0.05	6.51
270/6.0	5.45 ± 0.46	558 ± 17	32.99 ± 1.93	1.00 ± 0.05	9.18
330/7.0	6.72 ± 0.21	560 ± 10	34.19 ± 1.11	1.29 ± 0.04	9.51
390/6.4	5.56 ± 0.51	557 ± 7	33.80 ± 4.58	1.04 ± 0.06	9.23

고 할 수 있다.

이러한 결과들은 양극 산화법으로 합성한 SnO₂ 나노채널 전극이 태양전지의 전극 물질로 효과적으로 활용할 수

있음을 보여준다. 또한, 5분 내외의 빠른 양극 산화 시간을 고려할 때, 경제적이고 신속한 프로세스가 가능한 방법임을 장점으로 말할 수 있다.

결 론

본고에서는 전기화학 양극 산화법의 원리와 태양전지로의 응용에 대해 살펴보았다. 양극 산화법으로 합성한 TiO_2 나노튜브 및 SnO_2 나노채널 전극이 기존의 나노입자 전극과는 차별되는 광전 특성을 지니는 것을 알 수 있다. 앞으로 양극 산화법 및 이를 이용한 태양전지에 관한 연구가 더욱 이어진다면 무기 나노 합성 및 태양전지 분야에 유용한 기술들이 개발 될 수 있을 것이라 예상 된다.

Acknowledgement

본 연구는 KIST기관고유사업과 산업통상자원부의 2015 글로벌전문기술개발사업 ‘드레이프성이 우수한 염료감응

태양전지 소재 및 아웃도어 응용제품 개발(10052064)’의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J.-Y. Kim, K. J. Lee, S. H. Kang, J. Shin and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 19979.
- [2] J.-Y. Kim, J. S. Kang, J. Shin, J. Kim, S.-J. Han, J. Park, Y.-S. Min, M. J. Ko and Y.-E. Sung, *Nanoscale*, 2015, 7, 8368.
- [3] J.-Y. Kim, K.-H. Lee, J. Shin, S. H. Park, J. S. Kang, K. S. Han, M. M. Sung, N. Pinna and Y.-E. Sung, *Nanotechnology*, 2014, 25, 504003.
- [4] A. Ghicov and P. Schmuki, *Chem. Comm.* 2009, 2791.