



## 양극산화 이산화티탄 나노튜브 광전극

글 \_ 박민아, 김진영

한국과학기술연구원 광전하이브리드 연구센터, 과학기술연합대학원대학교 (UST)

### 초록

이산화티탄 나노튜브와 같이 방향성을 가지고 성장한 반도체는 염료감응 태양전지의 새로운 박막구조로서 많은 관심을 받고 있다. 감응형 태양전지의 전력 생산에 필요한 빛 흡수, 전하주입, 전하운반체수송 등이 박막에서 이루어진다는 점에서 박막은 태양전지의 광전효율을 결정하는 중요한 요소이다. 특히 이산화티탄 나노튜브가 가지는 물리적, 전기적, 광학적 특성을 조절함으로써 이산화티탄 나노입자를 이용한 태양전지의 광전효율을 빠르게 따라잡을 수 있었다. 본고에서는 이산화티탄 나노튜브의 구조와 합성에 대해 검토하고 나노입자와 나노튜브 각각의 구조가 감응형 태양전지에서 빛의 수집과 전하 수집에 주는 영향에 대해 논의하고자 한다. 뿐만 아니라 나노튜브의 구조적, 전기적 특성에 따른 태양전지 제작과정의 차이를 알아본다.

### 1. 서론

염료감응 태양전지를 포함하는 감응형 태양전지는 미래형 태양전지로서 각광받고 있다. 감응형 태양전지는 전자와 정공의 전도를 위한 두 개의 물질이 연속적으로 상호 침투하는 구조를 가지고 있으며 전자를 위한 전도 물질은 일반적으로 100 nm 이하의 크기를 가지는 다공성 금속산화물 반도체로 host 물질의 역할을 한다. 정공을 위한 전도체는 host 물질의 다공을 채우는 guest 물질

로 이루어진다. 빛을 흡수하는 감응물질은 두 전도물질 사이의 넓은 접촉면에 위치하며 염료, 양자점, 박막 등으로 이루어진다. 감응형 태양전지의 특징은 광 흡수와 전하의 분리가 두 전도물질의 접촉면에서 모두 일어나는 것이며 감응제가 전하를 전도하기도 한다.<sup>1)</sup>

염료감응 태양전지는 다공성의 이산화티탄 층에 염료를 화학흡착하고  $I_3^-/I^-$  산화환원 전해질을 채워 제작되며 AM1.5 조건에서 11% 이상의 광전변환효율을 기록하고 있다.<sup>2)</sup> 염료의 light harvesting efficiency, 염료에서 이산화티탄으로의 injection efficiency, 이산화티탄을 통한 전자전달과 투명 전도성 기관으로 수집된 전하의 증가로 고효율을 달성할 수 있다. 염료감응태양전지의 light harvesting efficiency를 증가시키는 방법으로는 이산화티탄 나노입자의 표면적을 증가시켜 염료 흡착량을 늘리는 것이 일반적이다. 이를 위해 이산화티탄 층의 두께를 증가시키거나 나노입자의 크기를 감소시킨다. 하지만 단순한 이산화티탄의 면적증가는 전자 수송을 지연시키고 전자 정공 재결합을 증가시킨다.

이처럼 light-harvesting과 charge-collection의 대비되는 영향으로 실험에서 얻어지는 광전변환효율은 이론적 값보다 낮다. 예를 들어 black dye (tri(cyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tri(carboxylate)Ru(II), 920 nm or 1.35eV)를 이용한 염료감응 태양전지는 이론적으로  $34.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 단락전류를 가지고 19.6%의 효율달성이 가능하지만 실험적으로 11.2%의 최고효율을 가지고 있다.<sup>3)</sup> 그러므로 light harvesting에서 얻어지는 이익이 재결합의 증가

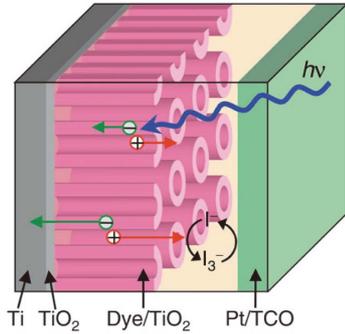


Fig. 1. 이산화티탄 나노튜브를 이용한 염료감응태양전지 모식도<sup>2)</sup>

로 인해 발생하는 손실을 상쇄할 수 있을 때 효율의 증가가 가능하다. 이로 인해 전자-정공 재결합을 최소화하며 가시광선 및 근적외선 영역의 light-harvesting efficiency와 charge-injection efficiency를 증가시키기 위해 전자전달에 더 유리할 것으로 예상되는 나노선 또는 나노튜브에 관한 연구가 이루어졌다.<sup>4,6)</sup> Fig. 1에서 볼 수 있듯이 전도성 기판에 수직으로 배향하는 방향성을 가지고 성장한 나노구조는 넓은 표면적을 가질 뿐 아니라<sup>4)</sup> 전자 전달이 최단거리로 이루어지며 나노튜브의 내부에 고체/준고체 전해질이 침투될 수 있다는 이점을 가지고 있다.

## 2. 본론

### 2.1. 나노튜브의 제조와 형상

이산화티탄 나노튜브는 전기화학적 양극산화, 수열합성, template-assisted synthesis 등으로 만들어 질 수 있다. 특히 티타늄기판의 양극산화를 이용한 방법은 1999년에 처음으로 보고 되었으며 2전극 혹은 3전극 전기화학 시스템을 구성하여 불소를 포함하는 전해질에서 전압을 인가하면 작동전극에서 티타늄의 양극산화가 일어나 이산화티탄 나노튜브가 형성된다. 이 때 전극의 전기화학적, 화학적 구성을 조절함으로써 이산화티탄 나노튜브의 직경, 관의 두께, 길이, 간격 등 형상의 조절이 가능하다. 이렇게 형성된 이산화티탄 나노튜브의 형상은 주사전자현미경 사진을 통해서 확인할 수 있으며 Fig. 2의 이산화티탄 나노튜브 주사전자현미경 사진을 보면, 이산화티탄

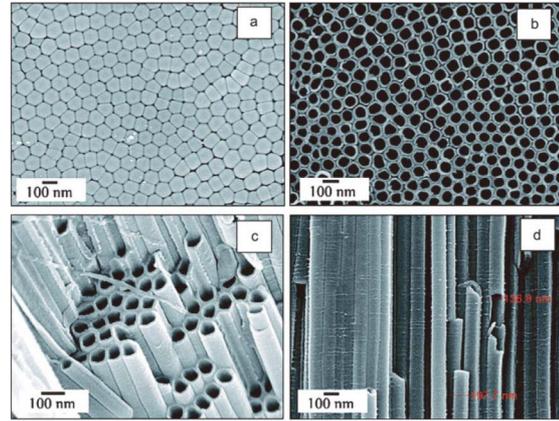
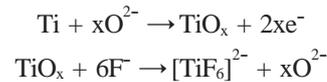


Fig. 2. 티타늄기판의 양극산화를 통해 합성한 이산화티탄 나노튜브<sup>7)</sup>

나노튜브의 바닥은 막혀있고(Fig. 2(a)), 윗부분은 완전히 개방되어 있다(Fig. 2(b)).<sup>7)</sup> 측면(Fig. 2(c), (d))사진을 통해서는 뾰뾰하게 채워진 나노튜브들 각각이 분리되어 있음을 알 수 있다.<sup>8)</sup>

티타늄기판을 이용한 이산화티탄 나노튜브의 형성 메커니즘이 완벽히 밝혀지지는 않았지만, 산화물의 형성과 인가된 전기장의 소멸이 동시에 일어나며 티타늄 기판에 생긴 구멍의 바닥에서 수직방향으로 성장이 일어나는 것이 일반적으로 받아들여지고 있다. 불소가 포함된 전해질에서 전체적인 이온반응은 아래의 식으로 표현될 수 있다.



이 때 나노튜브의 성장속도는 티타늄과 나노튜브 사이의 산화물층에 형성되는 전기장의 영향을 받는다. 그러므로 가해지는 전압을 증가시키면 나노튜브의 직경은 선형적으로 증가하고, 동일 전압에서 시간을 증가시키면 나노튜브를 길게 성장시킬 수 있다.<sup>7,9)</sup>

### 2.2. 나노튜브와 나노입자 필름의 비교

감응형 태양전지에서 이산화티탄 나노튜브는 선형적 성장을 통해 전자 이동의 최단경로를 제공하고, 튜브의 내관을 통해 전해질 이온의 효율적인 이동이 가능하며, 나노튜브 내면과 외면에 감응제가 동시에 흡착할 수 있



기 때문에 나노선에 비해 넓은 비표면적을 가진다. 특히 14-20  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 나노튜브층 roughness factor (단위 두께당 비표면적)는 1800-3000 정도로 이산화티탄 나노입자층과 비슷하다. 지난 몇 년간 이산화티탄 나노튜브와  $\text{I}_3/\text{I}^-$ 액체 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 광전변환효율은 1-3% 수준에서 7-9% 수준으로 꾸준히 증가하였다. 이는 나노입자 층을 이용한 염료감응태양전지의 11-12% 효율에 근접한다.<sup>2)</sup>

최근 이산화티탄 나노튜브 기반 염료감응 태양전지의 전하이동 및 전자-정공 재결합과 관련된 연구 및 이산화티탄 나노튜브 합성에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>1-5)</sup> Fig. 3은 동일한 필름의 두께(약 4  $\mu\text{m}$ ), 공극률(65 $\pm$ 5%), 평균결정크기(26 $\pm$ 2nm)를 갖는 나노튜브와 나노입자 각각으로 구성된 염료감응태양전지의 빛의 세기에 따른 전하이동 및 재결합 시간계수를 비교하고 있다.<sup>4)</sup> Fig. 3(a)는 나노튜브 층과 나노입자 층에서 전자수송 시간계수가 입사광의 세기에 대해 power-law 의존성을 가지고 있음을 나타낸다. 이러한 의존성은 나노입자 층에서 전자가 필름을 통해 전달되는 동안 trapping/detrapping을 거치면서 나타나게 되는데, 나노튜브 층에서도 비슷한 기작을 통해 전자가 이동한다고 할 수 있다. 그러나 상이한 기율기에서 trap의 분포 및 trap되는 정도의 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 3(b)에서는 나노튜브가 나노입자 층보다 재결합 시간계수가 10배 이상 크다는 것을 알 수 있으며 이는 나노튜브의 재결합 site가 보다 적음을 의미한다. 위의 분석에서 나노입자 층보다 나노튜브 층의 charge-collection efficiency가 높으며 전자확산거

리가 100  $\mu\text{m}$ 로 이는 나노튜브 기반 염료감응 태양전지의 높은 charge-collection efficiency와 일치하는 결과이다.<sup>5)</sup> 아직 나노입자 층보다 나노튜브 층에서 전하이동이 빠르지 않으나 재결합이 10배 느린 이유는 확실히 설명되지 않았지만, trap이 전하이동과 재결합에 영향을 미치는 것은 확실하다. 테라헤르츠 현미경을 통해 이산화티탄 나노튜브 기반 염료감응 태양전지를 분석해보면 전도대 근처의 exciton과 유사한 trap state는 전하이동을 느리게 하며 전자 trap site의 분포와 밀도는 양성자의 농도에 관련이 있다고 보고되고 있다. 이러한 연구 결과들은 이산화티탄 나노튜브 층의 전하이동과 재결합 메커니즘에 대한 의미 있는 고찰이며 앞으로 추가적인 연구가 필요하다.

염료감응 태양전지의 광전류 분석을 통해 나노튜브를 이용할 경우 나노입자 층보다 light-harvesting efficiency가 20% 가량 증가함을 알 수 있다. 이는 두 구조물에 흡착된 염료의 양이 같다는 점을 고려할 때 나노튜브 층의 강한 빛 산란효과에 의한 것이라 할 수 있다.<sup>4)</sup> 이와 유사한 결과가 최근 보고된 바가 있는데, 나노입자 층 위에서 서브미크론 크기의 입자를 가지는 산란막을 증착시켜 이중층 구조를 이루는 광전극을 형성할 경우, 나노튜브 기반 염료감응 태양전지와 비슷한 빛 산란효과를 띠어 보고되었다. 또한 편광-라만분광분석을 통해 나노튜브를 따라 빛 산란이 증가함을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 다른 연구에서는 초임계 이산화탄소 건조법을 통해 나노튜브 배열을 향상시킬 때 이산화티탄 나노튜브 기반 염료감응태양전지의 light-harvesting과 charge-collecting이 증가됨을 확인하였다.<sup>11)</sup> 더불어 굴곡기판에 나노튜브를 성장시켜 light-scattering을 증가시키거나 투명한 전도성 산화물위에 이산화티탄 나노튜브를 이식하여 빛 흡수를 증가시키는 연구 등 나노튜브를 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다.

### 2.3. 열처리에 의한 나노튜브의 구조와 전하이동특성 변화

양극산화로 형성된 이산화티탄 나노튜브는 비정질이며 열처리를 통해 감응형 태양전지에 적합한 전기적 특성을 가지는 아나타제상의 이산화티탄으로 결정화를 시킬 필요가 있다. 이 때 결정구조, 결정크기, 나노튜브구조

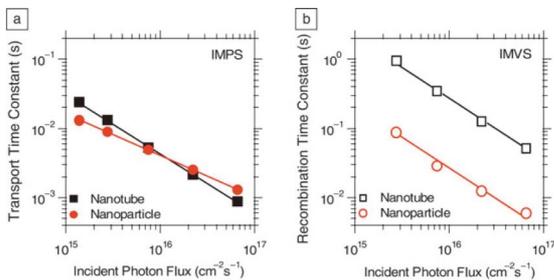


Fig. 3. 나노튜브와 나노입자 기반 염료감응 태양전지의 빛 세기에 따른 전하이동 및 재결합 시간계수.<sup>4)</sup>



는 열처리 온도와 시간, 분위기 (대기, 산소, 아르곤, 질소 등)에 크게 영향을 받는다.<sup>11-13)</sup>

Fig. 4(a)는 200°C부터 600°C 범위에서 열처리한 티타늄기판 위 이산화티탄 나노튜브의 라만스펙트럼을 보여준다.<sup>13)</sup> 200°C에서 열처리한 경우, 나노튜브 성장 직후의 비정형 이산화티탄과 비슷한 넓은 라만피크를 보여준다. 300°C 열처리 온도에서는 아나타제상 이산화티탄임을 나타내는 3개의 밴드가 나타나며 400°C로 온도를 올리면 이 3개 밴드의 세기가 증가한다. 고배율 투과전자현미경 사진을 통해 400°C에서 열처리한 이산화티탄 나노튜브는 완전히 아나타제상이 되었음을 알 수 있다.<sup>4)</sup> 또 500°C 열처리조건에서 루타일상을 나타내는 2개의 밴드가 추가적으로 나타나며 600°C로 온도를 증가시키면 밴드의 세기가 증가한다. 위 결과는 300°C에서 아나타제상이 형성되기 시작하고 450°C 이상의 온도에서 루타일상이 생성된다는 여러 논문들과 일치하는 결과이다.<sup>11,12)</sup> 양극산화된 나노튜브에서 일반적인 이산화티탄에 비해 상대적으로 저온에서 루타일상이 형성되는 이유에 대해서는 티타늄기판과 나노튜브 계면의 산소결핍영역, 즉 TiO<sub>x</sub> 층이 루타일상으로 쉽게 형성되고 나노튜브 벽으로 점차 확대되는 현상이 보고된 바 있다.<sup>13)</sup> 티타늄기판이 없는 경우에는 600°C 이상의 온도에서 아나타제에서 루타일상으로 상변이가 관찰된다. Fig. 4(b)와 4(c)에서도 볼 수 있듯이 티타늄기판 없는 나노튜브층의 경우 700°C 이하 온도에서는 순수한 아나타제상만 나타나며 800°C에서 루타일상이 나타난다.<sup>13)</sup> 티타늄 기판 위에 형성된

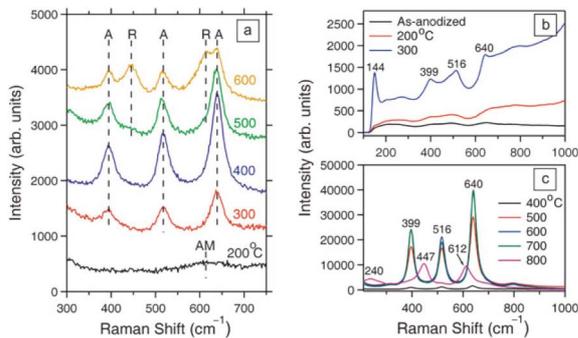


Fig. 4. (a) 200-600°C에서 열처리한 티타늄기판 위 이산화티탄 나노튜브의 라만스펙트럼, (b) 200-800°C에서 열처리한 독립적 이산화티탄 나노튜브의 라만스펙트럼.<sup>12)</sup>

나노튜브의 경우 일단 나노튜브 벽에 루타일이 존재할 때 루타일 결정이 seed로 작용하여 아나타제에서 루타일로 상변이를 촉진시켜 600°C이하의 온도에서 나노튜브 벽의 변형이 일어난다.

Fig. 5는 티타늄기판에 형성된 나노튜브를 이용하여 제작된 염료감응 태양전지에서 열처리 온도에 따른 전자확산계수의 광전자밀도 의존성을 보여준다. 동일한 광전자밀도에서 전자확산계수는 열처리 온도에 의해 변하게 되는데, 200°C와 300°C에서는 전자확산계수가 일정하지만 400°C로 증가하면서 10배 증가한 후 500°C에서 다시 감소하기 시작하여 600°C에서는 급격히 감소하는 현상이 나타난다. 열처리 온도에 따른 전자확산계수의 변화는 나노튜브의 형상 및 결정구조의 변화와 관계가 있다. 열처리 온도가 200°C에서 300°C로 증가하여도 전자확산계수의 변화는 아주 작는데, 이는 300°C 열처리에서 아나타제 상으로 결정화가 이루어지기는 하지만 결정상이 연속적으로 형성되지 않고 비정질 나노튜브에 독립적으로 존재하기 때문에 여전히 비정질과 같은 전자확산 거동을 보이는 것으로 이해할 수 있다. 또한 낮은 온도에서 전자확산계수가 작은 것은 이산화티탄 나노튜브기반 염료감응 태양전지에서 비정형 이산화티탄이 전자의 수송을 지연시킨다는 보고와 일치하는 결과이다.<sup>14)</sup> 열처리 온도가 400°C로 증가할 때는 결정성의 증가로 trap site가 감소하여 전자확산계수는 증가하고 600°C로 증가하면 루타일상의 형성과 나노튜브벽의 분해로 인해 전자수송이

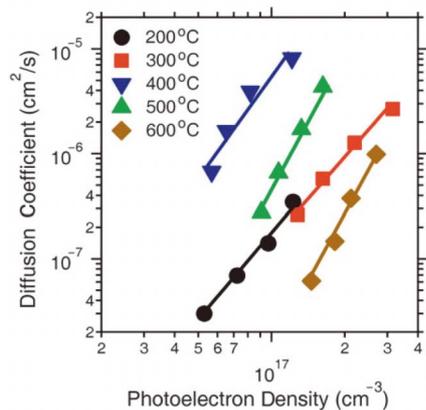


Fig. 5. 200-600°C에서 열처리한 이산화티탄 나노튜브를 이용한 염료감응 태양전지의 전자확산계수의 광전자밀도 의존성.<sup>13)</sup>



느려지게 된다.<sup>13)</sup>

이와 같은 결과들을 통해 이산화티탄 나노튜브구조를 완전히 유지하며 결정성을 증가시키기 위한 연구의 필요성이 대두되었고 수초의 시간대로 보다 빨리 나노튜브를 결정화시켜 티타늄기판으로부터 루타일 형성을 억제하는 적외선을 이용한 열처리에 대한 연구가 진행되었다. 뿐만 아니라 과산화수소를 포함한 전해질에서 티타늄 기판을 전처리 하여 열처리 없이 나노튜브를 결정화하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다.

### 2.4. 무기반도체 감응형 이종접합

무기반도체 감응물질을 사용함으로써 근적외선을 비롯한 전체적인 빛 흡수의 증가로 태양전지 성능을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 무기반도체 감응체는 다공성의 이산화티탄 층에서 나노결정의 형태로 이산화티탄 표면에 부착되거나, 얇은 막으로 형성되어 이산화티탄 표면을 덮거나, 막의 공극을 모두 채우는 등의 형태로 형성된다. 이산화티탄 층의 공극을 채우는 경우에는 감응물질 뿐 아니라 정공 전도의 역할도 가능하다. CdS, CdSe, CdTe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> 등 다양한 반도체들이 화학적 용액 성장법, 양자점 합성 및 흡착 공정, 연속 이온층 흡착 및 반응, 분무열분해, 원자층 증착, 전착과 같은 방법으로 다공성 이산화티탄 막에 증착된다. 일반적으로 다공성 절연체 막에 반도체를 전착하는 것은 그다지 어렵지 않지만, 이산화티탄과 같이 반도체 성질을 가지는 나노구조 전극의 경우에는 전기전도성과 작은 공극 크기 등의 이유로 다공성 막의 공극이 쉽게 막히는 등 막 전체에 균일하게 전착시키는 것이 쉽지 않다고 알려져 있다.<sup>1,15)</sup>

이러한 문제를 해결하기 위해 전기전도성이 있는 이산화티탄 막의 공극에 p-타입의 반도체를 전기화학적으로 성장시키는 방법이 개발되었다.<sup>1)</sup> 공극 내 반도체의 공간적 성장과정을 결정하는 중요한 요소는 양극성 확산거리이다. 이는 전도기판에서부터 전해질과 반응하기 전까지 이산화티탄 막에서 전자가 평균적으로 이동하는 거리로 생각할 수 있고, 전착용액의 조성을 바꾸어 그 거리를 조절할 수 있다. 양극성 확산거리가 필름의 두께보다 작을

경우에 전도기판과 이산화티탄 필름 사이 계면, 즉 다공성 전극 내부에서 반도체의 성장이 시작되고 공극을 채우는 방향으로 진행된다. 하지만, 그 반대의 경우에는 다공성 전극 상부에서 우선적으로 반도체의 성장이 일어나기 때문에, 기공이 쉽게 막히게 되어 공극이 채워지지 않고 상부막이 형성되는 현상이 나타나게 된다. Fig. 6에 무수 에탄올 기반의 전착 전해질 용액을 이용하여 다공성의 이산화티탄 나노튜브와 나노입자 필름에 전착한 p-CuInSe<sub>2</sub>(CIS)의 예가 나타나 있다. Capacitance-voltage 분석을 통해 계산된 이 용액 조건에서 양극성 확산거리는 이산화티탄 필름두께(8 μm)의 1/30정도인 약 300 nm 인데, Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 광전극 내부에서의 전자 전달이 양극성 확산거리와 유사한 영역, 즉 이산화티탄/전도성기판 접합 면에 가까운 좁은 영역에서 이루어

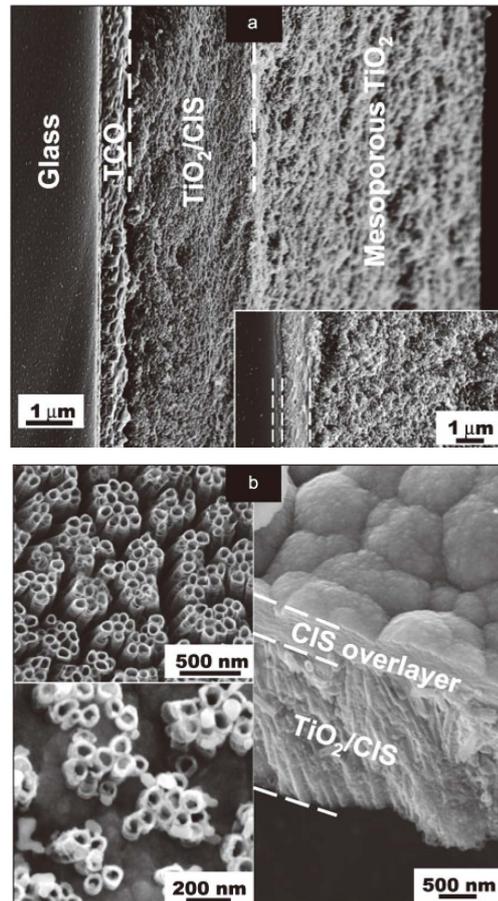


Fig. 6. 이산화티탄 나노입자와 나노튜브에 흡착된 CIS의 주사전자현미경 사진.<sup>1)</sup>



지는 것을 확인할 수 있다. 전착 반응을 지속적으로 유지할 경우에는 반도체막이 점진적으로 수직방향 성장을 계속하여 결과적으로는 공극이 없는  $\text{TiO}_2$  나노입자와 CIS의 벌크형태로 정선 구조의 박막이 형성된다. Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이, 상기 현상은  $\text{TiO}_2$  나노튜브 막에서도 동일하게 나타나며 주사전자현미경 사진으로 좌측 상단에서 전착 전 비어있던 나노튜브가 짧은 전착 후 일부 공극이 채워짐을 하단의 사진에서 확인할 수 있다. 우측 사진에서는 계속된 전착 후 공극이 모두 채워지고 나노튜브 위로 얇은 CIS 필름이 형성됨을 보인다. 반면에 상기 무수에탄올 기반 전착 전해질 용액에 5 vol%의 물을 첨가하게 되면, 8  $\mu\text{m}$  이상으로 양극성 확산거리가 증가함을 capacitance-voltage 측정을 통해 알 수 있고, 그 결과 양극성 확산거리가 필름의 두께보다 커 지게되어 이산화티탄 필름 외부에 CIS가 형성되고 이로 인해 내부 공극이 완전히 채워지지 않게 된다.<sup>1)</sup> 이와 같은 오버레이어 형성을 억제하기 위한 또 다른 방법으로 2단계 전착법이 개발되었는데, 전구체 용액에 이산화티탄 전극을 번갈아 담금으로써 공극이 채워지고 내부전해질에서 전착이 일어나며 이를 이용해 다결정 이산화티탄 나노튜브에 CdTe가 전착된 실험이 이루어진 바 있다.<sup>15)</sup>

### 2.5. 투명 나노튜브

기존의 양극산화 나노튜브는 대부분 티타늄 호일을 이용하여 제작되었기 때문에 불투명한 광전극이 형성되어 빛 조사가 상대전극을 통해 이루어져야 한다는 문제점을 가지고 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 투명전극 위에 나노튜브 막을 직접 형성시키는 것이 중요하지만 기술적으로 어려움이 있어 왔다. 투명 전도성 기판에 니오븀이 도핑된 이산화티탄(NTO)을 합성함으로써 티타늄의 양극산화 시간이 연장되어도 투명 전도성 기판과 나노튜브의 분해 없이 티타늄 금속의 양극산화가 이루어지게 할 수 있다. NTO는 나노튜브와 NTO 접촉면에서 전기장에 의한 분해를 저하시키며 자기중료 기작을 통해 투명 전도성 기판의 붕괴를 막는다. NTO의 전도성은 추가적인 양극산화를 막는 중요한 요인이다. 그러므로 NTO 층 없이 양극산화가 지속될 경우 투명 전도성 기판의 전

기화학적 부식을 가져오고 기판으로부터 나노튜브 층의 분리를 야기한다. 양극산화가 지속된 후 NTO층은 여전히 강하게 나노튜브 층과 결합하고 있으며 그 결과 잔여 티타늄없이 투명한 나노튜브 층을 형성할 수 있다. 특히 양극산화 후 나노튜브 층을 590°C 이상에서 열처리했을 때도 루타일상이 전혀 형성되지 않으며 이를 통해 양극산화가 끝난 후 티타늄 금속 층이 남아있지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 입사광의 방향에 따라 염료감응 태양전지에서 전자 이동시간과 입사광의 양자효율 및 광전기화학적 특성이 달라진다. 태양전지의 광전변환효율은 상대전극 쪽으로 빛을 조사했을 때보다 이산화티탄 전극 방향으로 조사했을 때 약 2배 높았다.<sup>16)</sup> 이러한 광전변환효율의 증가는 주로 높은 light-harvesting efficiency와 함께 광전류밀도의 증가에서 기인하며 전자-정공 재결합이 감소된 결과이다. 특히 광학적 경로의 변화는 빛 흡수와 전자-정공 재결합이 단락전류와 광전변환효율에 미치는 영향을 바꿀 것으로 예상된다. 반면 개방전압은 입사광의 방향에 거의 영향을 받지 않았고, 나노튜브 필름의 두께가 약 2배로 증가할 때 광전변환효율이 약 두배로 증가하는 결과를 얻을 수 있다. 여러 연구에 따르면 같은 전기화학적 특징은 투명한 나노튜브 전극을 합

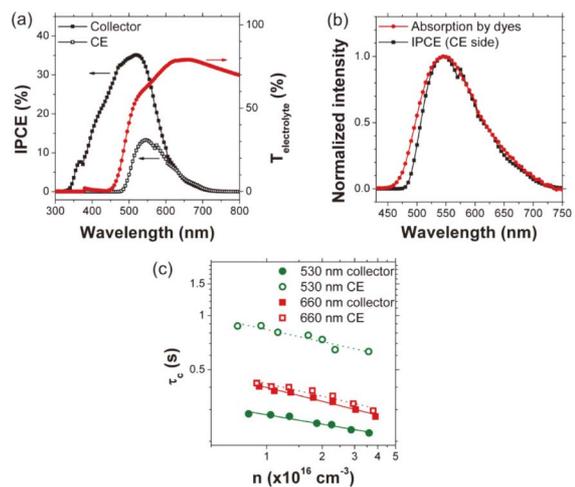
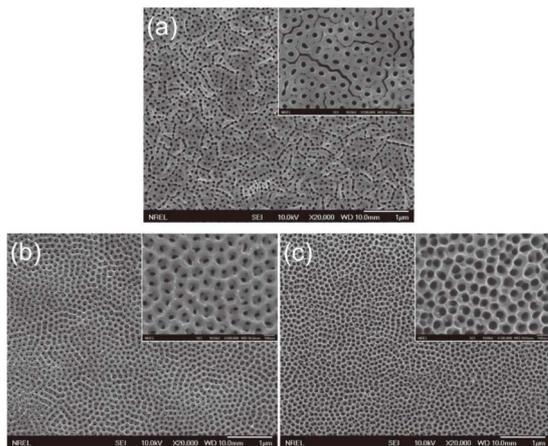


Fig. 7. (a), (b) 투명나노튜브 기반 염료감응태양전지의 빛 조사 방향에 따른 IPCE spectra와 전해질의 투과도 (c)단일파장에서의 transport time constants.<sup>16)</sup>



성함에 있어 유용하게 사용될 수 있다.

Fig. 8(a)는 통상적으로 사용되는 1 단계 양극산화를 통해 성장한 이산화티탄 나노튜브 필름을 보여주는 주사전자현미경 사진이다.<sup>17)</sup> 표면은 다공성 막으로 덮여 있고 나노튜브 각각을 구분할 수 없다. 나노튜브를 덮고 있는 다공성 막의 형성은 에틸렌글리콜 전해질에서 일어나는 화학적식각속도가 매우 느리기 때문이며<sup>18)</sup> 이온빔 식각을 통해 쉽게 제거될 수 있다. Fig. 8(a)에 삽입되어 있는 사진에서 이온빔 식각(1.2keV, 26mA, 30분 조건)된 나노튜브 필름 표면을 볼 수 있는데 인접한 튜브사이 공간이 매우 좁아 조밀하게 쌓여있는 나노튜브 배열을 확인할 수 있다. Fig. 8(b)에서 볼 수 있듯이 2단계의 양극산화를 거친 필름의 표면 역시 다공성 막으로 덮여 있지만, 1단계 양극산화 때보다 더 잘 배열되어 있으며 이는 처음 생성된 나노튜브들을 제거하고 형성된 작은 구멍들에 의해 티타늄 표면의 거칠기가 감소하기 때문이다. 이러한 현상은 티타늄기판을 2단계에 걸쳐 양극산화 시켰을 때와 비슷하다.<sup>19)</sup> Fig. 8(b)에 삽입된 주사전자현미경 사진에서 공극 지름의 평균이  $38(\pm 7)\text{nm}$ 로 공극 간의 거리는  $117(\pm 11)\text{nm}$ 임을 알 수 있다. 나노튜브의 형상은 튜브형성 후 에칭을 통해 공극을 확장시키는 과정을 통해 조절될 수 있는데 Fig. 8(c)에서 공극 간 거리는  $112(\pm 13)\text{nm}$ 로 유지되며 공극 지름이  $66(\pm 5)\text{nm}$ 로 확장된 것



**Fig. 8.** SEM 사진 (a)1단계 양극산화로 형성된 이산화티탄 나노튜브 (b)2단계 양극산화로 형성된 이산화티탄 나노튜브 (c)공극확장 과정 후 나노튜브.

을 볼 수 있다. 결과적으로 공극 확장 과정의 시간을 다양하게 하여 공극 배열의 불규칙을 가져오지 않고 공극 크기를 조절할 수 있다. 이러한 결과들에서 2단계의 양극산화와 이 후에 이루어지는 공극 확장 과정은 투명한 이산화티탄 나노튜브 필름의 형상을 조절하는 편리한 방법임을 알 수 있다.

### 3. 결론

전기화학적 양극산화공정을 통해 제작된 이산화티탄 나노튜브는 전자동역학 및 광학적 특이성으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 현재 낮은 비표면적 문제가 어느 정도 극복이 되면서 광전변환효율이 전통적인 나노입자 기반 염료감응 태양전지 수준에 근접하고 있다. 향후 trap site를 조절하여 전자 수송과 전자-정공 재결합 조절, 나노튜브의 결정성 향상, 태양광에 대한 흡광도 증가, 나노튜브의 광학적 특성 및 효과적으로 빛을 흡수할 수 있는 태양전지구조개발 등을 통해 광전변환효율의 추가적인 향상이 이루어진다면 염료감응 태양전지는 물론 관련 연구분야에서의 활용도가 높아질 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. Q. Wang, K. Zhu, N. R. Neale, and A. J. Frank, "Constructing Ordered Sensitized Heterojunctions: Bottom-Up Electrochemical Synthesis of p-Type Semiconductors in Oriented n-TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays," *Nano Lett.*, **9** [2] 806-13 (2009).
2. M. Gratzel, "Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells," *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **164** [1-3] 3-14 (2004).
3. A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat, "Electrons in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Transport, Recombination and Photovoltaic Properties," *Coord. Chem. Rev.*, **248** [13-14] 1165-79 (2004).
4. K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, "Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays," *Nano Lett.*, **7** [1] 69-74 (2007).
5. J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, and A. B. Walker, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Transport, Trapping,



- and Transfer of Electrons,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130** [40] 13364-72 (2008).
6. D. Kuang, J. Brilliet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, “Application of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells,” *Acs Nano*, **2** [6] 1113-16 (2008).
  7. H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, “A New Benchmark for TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Growth by Anodization,” *J. Phys. Chem. C*, **111** [20] 7235-41 (2007).
  8. S. Berger, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, “Transition from Nanopores to Nanotubes: Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium-Aluminides,” *Chem. Mat.*, **20** [10] 3245-47 (2008).
  9. S. Bauer, S. Kleber, and P. Schmuki, “TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Tailoring the Geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF Electrolytes,” *Electrochem. Commun.*, **8** 1321-25 (2006).
  10. K. Nakayama, T. Kubo, and Y. Nishikitani, “Electrophoretically Deposited TiO<sub>2</sub> Nanotube Light-Scattering Layers of Dye-Sensitized Solar Cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** [8] 6610-14 (2008).
  11. V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, and P. Schmuki, “Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-Assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation,” *J. Phys. Chem. C*, **112** [33] 12687-96 (2008).
  12. J. Wang, L. Zhao, V. S. -Y. Lin, and Z. Q. Lin, “Formation of Various TiO<sub>2</sub> Nanostructures from Electrochemically Anodized Titanium,” *J. Mater. Chem.*, **19** 3682-87 (2009).
  13. K. Zhu, N. R. Neale, A. F. Halverson, J. Y. Kim, and A. J. Frank, “Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, **114** [32] 13433-41 (2010).
  14. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. Liu, M. J. Pellin, T. J. Marks, and J. T. Hupp, “Radial Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells,” *Nano Lett.*, **8** [9] 2862-66 (2008).
  15. J. A. Seabold, K. Shankar, R. H. T. Wilke, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, and K. S. Choi, “Photoelectrochemical Properties of Heterojunction CdTe/TiO<sub>2</sub> Electrodes Constructed Using Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays,” *Chem. Mater.*, **20** [16] 5266-73 (2008).
  16. J. Y. Kim, J. H. Noh, K. Zhu, A. F. Halverson, N. R. Neale, S. Park, K. S. Hong, and A. J. Frank, “General Strategy for Fabricating Transparent TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Photoelectrodes: Illumination Geometry and Transport Properties,” *Acs Nano*, **5** [4] 2647-56 (2011).
  17. J. Y. Kim, K. Zhu, N. R. Neale, and A. J. Frank, “Transparent TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes Prepared via Two-step Anodization,” *Nano Convergence*, **1** 1-9 (2014).
  18. O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Long Vertically Aligned Titania Nanotubes on Transparent Conducting Oxide for Highly Efficient Solar Cells,” *Nat. Nanotech.*, **4** [9] 592-97 (2009).
  19. Y. Shin and S. Lee, “Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes,” *Nano Lett.*, **8** [10] 3171-73 (2008).

## ●● 김진영



- 2000년 서울대학교 공학사
- 2002년 서울대학교 공학석사
- 2006년 서울대학교 공학박사
- 2007-2010년 Postdoctoral Researcher, National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA
- 2010-2011년 Research Staff, National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA
- 2011년-현재 한국과학기술연구원 선임연구원

## ●● 박민아



- 2008년 영남대학교 공학사
- 2014년 영남대학교 공학석사
- 2014년-현재 한국과학기술연구원 (과학기술연합대학원대학교, UST) 박사과정