



플라즈몬 금속 산화물 나노입자를 활용한 차세대 전기변색 소자 개발 동향

나장한, 김성빈, 허성연

서울과학기술대학교 화공생명공학과

Recent Progress of Developing Next-Generation Electrochromic Windows from Plasmonic Metal Oxide Nanocrystals

Janghan Na, Sungbin Kim, and Sungyeon Heo

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea

(Received November 1, 2023; Revised November 8, 2023; Accepted November 10, 2023)

Abstract: Direct use of sunlight through the glass windows is an efficient way to reduce the energy consumption related to the heating, cooling, and lighting. Introduction of near-infrared modulating properties through colloidal doped metal oxide nanocrystals into the classical electrochromic materials accelerates the development of next-generation electrochromic devices. There has been a steady enhancement in the performance of electrochromic devices, necessitating a review of the recent progress in next-generation electrochromic devices employing doped metal oxide nanocrystals. This review provides an overview of the current developments in next-generation electrochromic smart windows utilizing colloidal doped metal oxide nanocrystals, with a focus on the key factors for achieving these advanced windows. Colloidal doped metal oxide nanocrystals are a crucial component in realizing and bringing to market the next generation of electrochromic windows, though further research and development are still required in this regard.

Keywords: Colloidal nanocrystal, Doped metal oxide, Electrochromic windows

1. 서론

현대 건축물에서는 유리창의 비율이 점차적으로 증가하고 있으며, 현대인들은 대부분의 시간을 이러한 건물 안에서 보내고 있다. 이에 따라 태양 에너지를 활용하기 위한 방법으로 염료감응형 태양전지를 창호에 적용하여 태양 에너지를 전기 에너지로 변환하는 등 많은 연구가 진행되어 왔다 [1]. 특히, 건물 내로 들어오는 태양 빛의 유입량을 유

리창을 통해 직접적으로 조절함으로써 채광 및 냉난방 조절에 관련된 에너지 소비를 줄이고, 효율적으로 활용하는 기술 중 하나인 전기변색 기술이 각광을 받고 있다. 이러한 전기변색 기술은 1960년대 후반, Deb에 의해 텅스텐 산화물로의 이온 삽입에 의한 가시광선 영역의 흡수가 처음으로 소개되었고 [2], 가시광선의 흡수 조절을 통해서 채광 및 프라이버시를 조절할 수 있는 장점으로 인하여 이후로 유기 전도성 고분자 및 무기 물질을 활용한 다양한 연구가 진행되었다 [3-5]. 그럼에도 불구하고 전기변색 소자의 상용화는 더디었고, 그 이유로는 기존의 물질로는 빠른 스위칭 속도, 사이클 안정성, 유연 기판에 적용이 가능한 폼팩터의 혁신, 광학 변조의 극대화 및 다양화, 그리고 경제성을 동시에 만족시키기 어려웠기 때문이다.

✉ Sungyeon Heo; sungyeonh@seoultech.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
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.

지표면에 도달하는 태양 스펙트럼은 가시광선이 42%, 적외선이 53%로 구성되기 때문에[6], 창을 통한 가시광선의 흡수 조절 뿐만 아니라 근적외선의 흡수 조절을 통하여 건물 내 온도를 조절할 수 있을 것으로 기대한다. 그럼에도 불구하고, 전통적인(conventional) 금속 산화물 물질은 플라론 흡수(polaronic absorption)를 통해 가시광선 영역을 주로 흡수하지만 근적외선 영역의 조절이 어려웠다 [7]. 이러한 근적외선 영역의 조절은 2011년도에 Delia Milliron 그룹으로부터 원자 수준 도핑을 통해 자유 전자의 농도를 높인 플라즈몬 흡수 특성을 나타내는 금속 산화물 나노입자의 도입을 통하여 소개되었고 [8], 그 이후로 근적외선 영역을 조절하는 전기변색 연구들이 활발히 진행되었다 [9-13].

본 리뷰에서는 콜로이드 나노입자 기반의 배터리 타입 전기변색 소자의 구동 원리 및 차세대 전기변색 소자 구현을 위한 중요 요소들을 소개하고, 전통적인 물질과 이와 대비되는 콜로이드 금속 산화물 나노입자의 특성을 설명하고자 한다. 마지막으로 플라즈몬 금속 산화물 나노입자를 활용하여 내구성, 변색 속도, 광학 변조, 그리고 플렉서블 폼팩터를 향상시킨 기존의 연구들을 기술하고자 한다.

2. 배터리 타입의 전기변색 소자 구동 원리 및 중요 요소

2.1 구동 원리

전기변색 소자는 크게 3가지 타입으로 나뉘는데 그중 유형 3의 경우 배터리의 구동 원리와 비슷하며, 본 리뷰에서는 유형 3에 기반한 소자를 다루고자 한다 [14]. 먼저 소자의 구성은 그림 1(a)와 같이 이온 저장층(ion storage layer), 전해질(electrolytes), 전기변색층(electrochromic layer), 전도성층(transparent conductor)으로 구성된다.

layer)으로 구분되고, 이온 저장층 및 전기변색층이 투명 전도성 기판(transparent conductor)에 각각 코팅되고, 이를 접합함으로써 기본 구조가 만들어진다. 유형 3의 경우 기본적으로 전해질 이온(H^+ , Li^+ , Na^+ 등)의 삽입/탈리에 의해서 변색이 진행된다. 투명(bleached) 상태에서는 이온 및 전자가 이온 저장층에 저장되어 있고, 전압의 인가 시에 이온 및 전자가 전기변색층에 삽입됨으로써 색이 변화하는 착색(colored) 상태가 진행된다. 배터리와는 달리 바인더를 필요로 하지 않고 전기적, 광학적 활성이 있는 전기변색 물질만 1마이크로미터 이하 두께의 박막 형태로 코팅 또는 증착된다. 비록 배터리와 구동 원리가 거의 동일할 지라도, 전기화학적 특성뿐만 아니라 광학적 특성을 동시에 고려해야 하는 특성이 있다.

2.2 차세대 전기변색 소자 구현의 중요 요소

차세대 전기변색 소자 개발에 있어서 중요한 요소로는 크게 내구성, 변색 속도, 광학 변조, 그리고 플렉서블 폼팩터가 있고, 이러한 요소들을 동시에 만족시키는 것이 중요하다 [그림 1(b)]. 먼저, 안정성(cycling stability)의 경우 성능 저하 시 교체가 쉬운 배터리와는 달리 건물에 설치되는 이유로 인하여 교체가 어려운 단점이 있으며 이에 따라 상용화를 위해서는 보통 50,000번 이상의 사이클 안정성이 요구된다 [15]. 이러한 안정성은 나노입자 기반의 전기변색 소자 구현에서 특히 달성하기 어려운 요소 중 하나이다. 유연 기판에 구현이 가능한 플렉서블 폼팩터(flexible form factor)의 경우, 전기변색 소자의 적용 분야를 확장시켜 스키 고글, 모터사이클 헬멧 등 굴곡이 있는 응용 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이러한 유연 기판에의 적용을 위해서는 용액 공정으로 나노입자를 코팅 후 고온 공정의 사용을 반드시 피해야만 할 것이다. 다음은 변색 속도(switching speed)이다. 탈색(bleached) 상태와 착

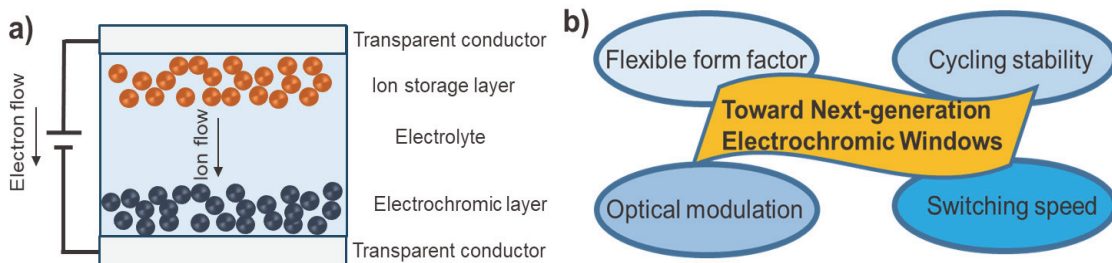


Fig. 1. (a) Operation mechanism of type III electrochromic devices with thin-film battery-type configuration and (b) four important factors for realizing next-generation electrochromic windows.

색(colored) 상태 간의 변환 속도가 빠르면 다양한 분야에 적용이 가능할 것이다. 예를 들어, 전기변색 소자의 스위칭 속도가 매우 빠르다면, 디스플레이로 적용할 수 있을 것이다. 마지막으로 광학 변조(optical modulation)이다. 먼저, 가시광선 및 근적외선을 독립적으로 조절할 수 있다면, 계절 또는 날씨가 변화하는 다양한 상황에서 개별적으로 대응함으로써 냉난방 및 채광에 관련된 에너지 소비를 효율적으로 절감할 수 있을 것이다. 또한, 동일 전압을 가하였을 때, 소자의 투과도가 더 큰 폭으로 변화한다면 소자 제작 시 전기변색 물질을 적게 사용하고 소비 전력 또한 줄일 수 있기에, 물질 자체의 투과도 변화를 최대화하는 것이 중요하다. 이는 후에 기술할 착색 효율(coloration efficiency, CE)과 연관된다. 색깔 또한 고려가 필요한데, 유리창이 파란색보다 좀 더 중성적인 검은색으로 변화할 시에 심미성을 더하고, 심리적인 안정감을 준다고 알려져 있어 이러한 중성적인 색(color neutrality)의 구현이 요구된다 [15]. 차세대 전기변색 소자 개발을 위해서는 위에 열거한 요소들을 충족시켜야 할 것이다.

3. 전통적인 무기 전기변색 재료

가시광선을 주로 변조시키는 전통적인(conventional) 전기변색 물질의 경우, 스퍼터링(sputtering)과 같은 고진공 공정 또는 용액 공정을 통해 박막 형태로 전기변색 필름이 제조된다 [16-18]. 이온 및 전자의 삽입으로 인하여 변색이 이루어지는 환원 변색(cathodic coloration) 물질로는 대표적으로 WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 등이 있고, 반대로 이온 및 전자의 탈리로 변색이 이루어지는 산화 변색(anodic coloration) 물질로는 NiO , IrO_2 가 있다. WO_3 는 음의 전압이 인가되었을 때, 색이 발현되는 대표적인 환원

변색 재료이다. 음의 전압 인가 하에 전자와 전해질 이온(Li^+ , H^+ 등)의 삽입에 따라서 텅스텐이 환원되고($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) 이에 따라서 투명한 색에서 짙은 파란색으로 바뀌게 된다 [$Li^+ + ye^- + W(VI)O_3$ (clear) $\leftrightarrow Li_yW(V)yW(IV)_{1-y}O_3$ (blue)].

이러한 기존 전기변색 물질의 가시광선 색 변화를 설명할 수 있는 공통된 이론은 없지만, 가장 많이 채택되는 이론은 폴라론 흡수(polaronic absorption)이다 [19]. 앞서 말한 WO_3 구조 안으로 전자의 주입 및 이온의 삽입이 진행됨에 따라 W^{6+} 가 W^{5+} 로 환원되게 되고, 전자는 금속 이온 사이트에 편재화되게 된다. 편재화된 전자는 주변의 이온과 정전기적 인력으로 인하여 전위 우물(potential well)을 생성하게 된다. 이러한 에너지 안정화는 전도대(conduction band) 아래에 위치하는 폴라론 밴드를 생성하고, 결과적으로 가시광선 영역에서 흡수 전이를 일으키게 되며, 이를 폴라론 흡수라고 한다. 이처럼 기존의 전통적인 물질의 경우, 가시광선 영역에서 흡수를 일으키고 이를 폴라론 흡수로 설명한다.

현재 대부분의 상용화된 방법은 진공 증착을 통한 제조로 이루어지며, 이에 따라 이온의 확산 경로는 일반적으로 수백 나노미터 정도로 느리게 진행된다. 이로 인해 이온의 삽입은 대부분 intercalation이라는 느린 반응을 통해 이루어진다. 이러한 한계점으로 인하여, 표면적을 증가시키고 동시에 이온 확산 경로를 단축시킬 수 있는 나노구조체를 만드는 공정에 관한 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 나노구조체를 만드는 방법 중 하나는 고분자와 같은 템플릿을 사용하고 추후에 고온 공정을 통해 제거하는 것이다 [20]. 이러한 방법들은 향상된 스위칭 속도를 보여주었지만, 근본적으로 가시광선 변조가 주를 이루었고, 낮은 변색 효율을 보여주었다.

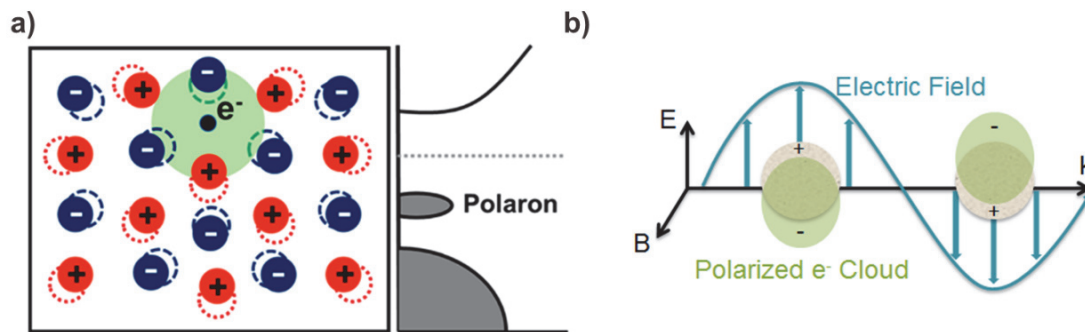


Fig. 2. Schematic of (a) polaronic formation from conventional materials and (b) localized surface plasmon resonance absorption from doped metal oxide nanocrystals [Reprinted with permission from ref. [19]. Copyright (2022) American Chemical Society].

4. 콜로이드 플라즈몬 금속 산화물 나노입자

4.1 국소표면 플라즈몬 공명에 의한 근적외선 흡수

콜로이드 나노입자에서 원자 수준의 도핑 조절을 통하여 자유전자의 농도를 높이고, 여기에 빛을 조사하면 자유전자의 공명 주파수와 일치하는 빛의 흡수가 일어나는데, 이를 국소표면 플라즈몬 공명현상(localized surface plasmon resonance, LSPR)이라고 한다. 이러한 LSPR 흡수 주파수의 위치는 다음과 같은 식 (1)에 의해서 표현된다 [21].

$$\omega_{LSPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1+2\epsilon_m} - \gamma^2} \quad (1)$$

또한, LSPR의 흡수 주파수의 위치는 다음과 같은 자유전자의 벌크 플라즈마 주파수(ω_p)에 영향을 받는다 [21].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e^*}} \quad (2)$$

여기에서, n 은 전하의 농도, m_e^* 는 전자의 유효질량에 해당된다. 전자의 농도가 매우 높아($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) 빛의 흡수 파장대가 가시광선인 금속 나노입자와는 달리, 전자의 농도가 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 수준인 금속 산화물 나노입자는 빛의 흡수가 적외선 영역에서 발생하게 된다.

식으로부터 자유전자의 농도가 변화함에 따라서, 흡수 파장의 위치 및 세기가 변화할 것으로 예측된다. 전기화학

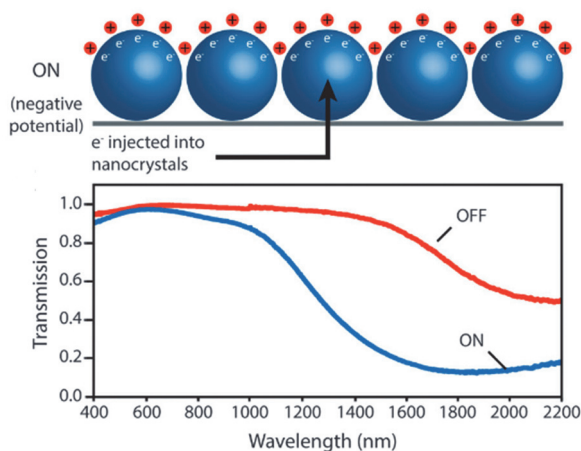


Fig. 3. LSPR near-infrared modulation of doped metal oxide nanocrystal thin film from electrochemical charging/discharging [Reprinted with permission from ref. [21]. Copyright (2014) American Chemical Society].

적 충방전에 의해서 흡수 파장대가 변화하고, 근적외선에서 동적으로 조절할 수 있음이 보고되었다(그림 3) [21]. 이처럼 근적외선의 흡수 스펙트럼의 세기와 위치는 전기화학 적 전자 주입과 연관되고, 이와 연관된 이온 삽입에 의하여 흡수 스펙트럼의 변화가 일어남을 확인할 수 있다. 결론적으로 근적외선의 변조가 어려웠던 전통적인 전기변색 소자의 한계점을 플라즈몬 금속 산화물 나노입자의 도입을 통하여 극복할 수 있는 시발점을 마련하게 되었다.

4.2 변색 속도-전기화학 적 충방전 메커니즘

유형 III 형태로 구동되는 전기변색 소자의 경우 배터리와 같이 이온의 삽입/탈리에 의해서 변색이 이루어진다. 특히, 콜로이드 나노입자의 경우 크기가 대부분 10 nm 이하로서, 이러한 나노입자의 조립으로 제조된 박막에서 이온의 확산이 쉬운 기공이 존재할 뿐만 아니라, 나노입자의 표면적이 매우 크고, 이에 따라 표면에서의 이온 삽입 및 흡착에 의해서 충전이 일어나기 때문에, 이온 확산거리가 짧고 충방전이 빠르게 일어난다. 이러한 특성으로 인하여 기존의 전통적인 물질이 주로 확산 제한(diffusion-limited)으로 이온 확산이 일어나는 반면, 콜로이드 나노입자의 경우 반응 제한(surface-limited)으로 준용량성(pseudo-capacitive) 충방전 메커니즘이 주를 이루게 된다 [22].

4.3 광학 변조

4.3.1 복합 물질을 이용한 가시광-근적외선 이중 대역 변조

먼저, 가시광선의 투과도를 조절할 수 있는 NbO_x 와 근적외선을 조절할 수 있는 ITO 나노입자의 조합을 통하여 무기 복합 박막을 제조하였고, 다른 전압에서 반응하는 가시광선/근적외선 이중 대역의 독립적인 변조가 Delia Milliron 그룹에서 2013년도 처음으로 보고되었다 [23]. 본 연구에서는 플라즈몬 공명에 의한 근적외선 흡수가 가능한 콜로이드 상태의 ITO 나노입자와 가시광선 영역의 흡수가 가능한 Nb-POM (polyoxometalate clusters)을 결합시켜, 박막 제조 및 고온 후처리 공정을 통하여 무기 복합 박막을 제조하였다 [그림 4(a)]. 이렇게 제조된 전기변색 박막은 가시광선-근적외선 영역에서 독립적인 변조가 가능하다. ITO 나노입자의 함량을 조절하여 파장에 따른 투과율을 측정 한 결과 ITO 나노입자가 43% 도입되었을 때, 근적외선 및 가시광선에서 가장 우수한 변조 특성을 보여 주었다. 본 연구는 가시광-근적외선 이중 대역의 독립적 조절을 최초로 보여주었다. 하지만 고온 공정을 수반할 뿐

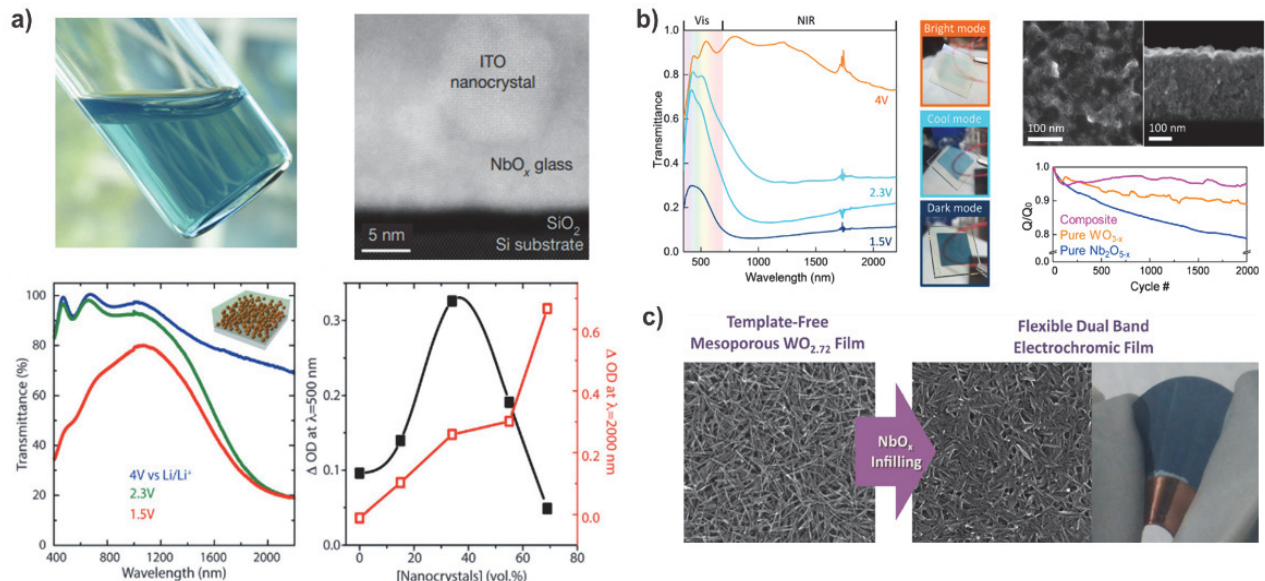


Fig. 4. (a) Visible-NIR dual band modulation from ITO-NbO_x inorganic thin films [Reprinted with permission from ref. [23]. Copyright (2013) Nature Publishing Group], (b) polymer-templated mesoporous WO_x-NbO_x composite electrochromic films [Reprinted with permission from ref. [24]. Copyright (2015) American Chemical Society], and (c) template-free mesoporous WO_x-NbO_x thin films on flexible substrates [Reprinted with permission from ref. [25]. Copyright (2017) American Chemical Society].

만 아니라, 전해질인 Li⁺ 이온의 삽입과 탈리가 NbO_x를 거쳐서 이루어지기 때문에 스위칭 속도가 느리다는 단점이 있을 뿐만 아니라, ITO나노입자 자체의 흡수 파장 대역이 단파장 적외선 영역인 780~1,600 nm 영역에서의 빛의 흡수를 조절하지 못한다는 한계점이 있다.

이를 극복하기 위한 방법으로 ITO 나노입자를 대신하여 단파장 근적외선을 흡수할 수 있는 WO_{3-x}를 이용한 연구가 보고되었다 [24]. 해당 연구는 큐브 모양의 WO_{3-x} 나노입자를 사용하였고, 기존의 연구에서 보여준 느린 스위칭 속도를 고공정의 박막을 제조함으로써 극복하였다 [그림 4(b)]. 먼저 고분자 템플릿을 사용하여 고공정(71%)의 메조포러스 무기 박막을 만들고, 여기에 Nb-POM을 넣고 고온 공정을 통해 기공이 여전히 존재하는 WO_x-NbO_x 무기 복합 박막을 ITO 기판 위에 제조하였다. 기공이 존재하는 특성으로 인하여 빠른 변색 속도 및 전기화학적 안정성, 780~1,600 nm의 영역도 변조가 가능한 가시광-근적외선 이중 변조를 보여주었다. 하지만 고공정의 메조포러스 박막을 만들기 위해 고분자 템플릿을 사용하고, 이를 제거하기 위한 고온 공정이 필요한 점으로 인하여 차세대 전기변색 소자 구현을 위한 유연 기판에 적용하는 품팩터를 만족시키기 어려운 한계점이 있었다.

이러한 단점을 비등방성의 WO_{2.72} 나노로드를 사용함으로써 극복한 연구가 보고되었다 [그림 4(c)] [25]. 해당 연구는 종횡비가 16과 7인 나노로드를 사용하고, 이를 용액

상 리간드 제거를 이용하여 나노입자 간 상호작용을 정전기적 반발력으로 변환하였고, 이를 통해 입자의 랜덤한 배열을 만들어 고공정의 박막을 고온 공정을 사용하지 않고 유연 기판에 구현할 수 있었다. 이렇게 만들어진 무기 박막 필름에 가시광 흡수가 가능한 NbO_x를 저온 공정을 통하여 도입하고, 최종적으로 유연 기판의 품팩터를 달성한 가시광-근적외선 이중 대역 조절이 가능한 차세대 전기변색 필름을 구현할 수 있었다.

4.3.2 단일 물질을 이용한 가시광-근적외선 이중 대역 변조

복합 물질을 사용하여 가시광선과 근적외선 영역을 변조하는 것이 가능하지만, 기공을 유지하는 동시에 두 물질을 복합화하는 공정은 까다로운 과정이다. 전통적인 TiO₂ 물질은 WO₃, NbO_x와 같은 금속 산화물로서 기존에는 플라톤에 의해 가시광선 영역에서만 변조가 가능하였다. Dahlman은 Nb의 함량을 조절해 가면서 TiO₂에 도핑을 진행하여 단일 물질에서 근적외선 및 가시광선의 변조가 가능한 콜로이드 상의 Nb-TiO₂ 나노입자를 합성하였다 [그림 5(a)] [26]. 해당 물질의 경우 전자 주입 시, 처음에는 용량성(capacitive) 충전으로 인한 LSPR 근적외선 흡수가 일어나고, 더 많은 전자의 주입 시 이온 삽입(intercalation)으로 바뀌고 결정 구조가 anatase에서 orthorhombic으로 바뀌게 된다. 이러한 변화는 근본적으로 플라톤에 의한 가시광선 흡수를 야기하게 된다. 본 연구

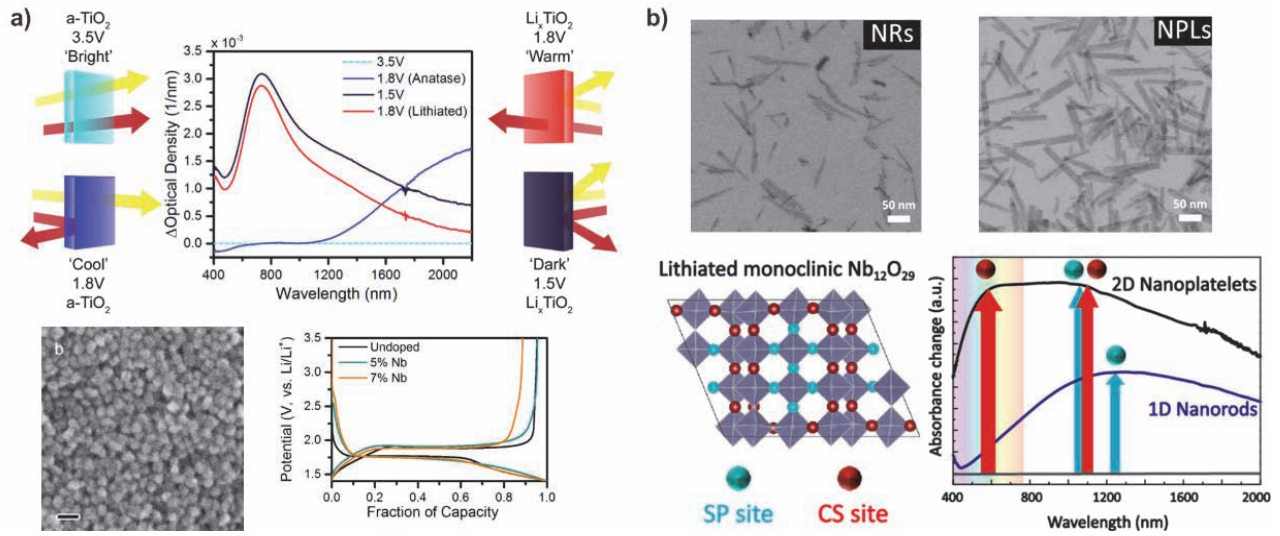


Fig. 5. (a) Four distinct electrochromic states from 5% Nb-doped TiO₂ nanocrystal thin films [Reprinted with permission from ref. [26]. Copyright (2015) American Chemical Society] and (b) spectroelectrochemical properties of ligand-stripped monoclinic Nb₁₂O₂₉ nanorods and nanoplatelet films [Reprinted with permission from ref. [27]. Copyright (2021) American Chemical Society].

는 단일 물질로서 전압에 따라 선택적인 가시광-근적외선 변조를 보여주었고, 근적외선을 차단하고 가시광선을 투과시키는 cool 모드, 둘 다 차단하는 dark 모드, 모두 통과시키는 bright 모드, 근적외선만을 통과시키는 warm 모드로 사용자가 원하는 환경에 따라 변화시킬 수 있도록 조정이 가능한 네 가지 모드를 보고하였다.

앞서 설명한 것은 단일 물질을 이용해 외부전압에 따른 나노입자의 결정 구조의 변화에 따른 변조효과를 나타낸다면 모양 및 결정 이방성의 특성에 의해 가시광-근적외선 이중 변조 또는 근적외선 변조의 차이를 보여준 monoclinic 구조의 Nb₁₂O₂₉ 나노입자를 이용한 연구도 보고되었다 [27]. 같은 결정 이방성을 가진 나노입자 내에서도 모양이 달라짐에 따라 (나노로드 또는 나노플레이트) 어떤 방향으로 꼭짓점을 공유하는지 혹은 모서리를 공유하는지의 차이가 달라지며 이에 따라 이온 삽입 시 흡수 파장대가 달라짐이 보였다. 결론적으로 나노로드의 경우에는 근적외선의 흡수, 나노플레이트의 경우에는 근적외선 및 가시광선의 동시 흡수를 나타내었다 [그림 5(b)].

4.3.3 착색 효율

주입된 전하밀도당 흡광도의 변화로 표현되는 착색 효율(coloration efficiency)은 전기변색의 성능을 나타내는 주요 지표이다. 이를 식으로 표현하면 $CE = \frac{\Delta OD}{Q}$ 이다 [21]. 착색 효율이 크면 클수록, 동일 투과도를 변화시키기 위한 주입 전하량이 적기 때문에, 안정성의 향상에도 도움이 되며, 이는 빠른 스위칭과도 연결이 된다.

먼저 나노입자 결정 안에 존재하는 각기 다른 사이트가 주는 영향에 관한 것이다 [28]. 세슘이 도핑된 헥사고날 구조의 텅스텐 산화물의 경우, 광학적으로 활성인 hexagonal 터널, 광학적으로 비활성인 trigonal cavity가 존재한다 [그림 6(a)]. 이러한 사이트를 선택적으로 활용하기 위해서 크기가 큰 전해질 이온인 Na⁺를 사용하여 hexagonal 사이트에만 삽입하게 하였으며, 이를 통해서 변색 효율을 향상시켰을 뿐만 아니라, 상대적으로 크기가 큰 Na⁺ 전해질을 사용하였음에도 불구하고, 용량성(capacitive) 충방전(charging/discharging)을 보여주었다. 이는 기존의 박막 기공도 확보를 통하여 변색 효율을 향상시킨 대부분의 접근법과는 달리 입자 내부의 결정 구조를 활용한 사례이다.

또한, 결정 이방성이 존재하는 금속 산화물 나노입자의 모양 이방성을 극대화시켜, 이에 따른 착색 효율에 미치는 영향을 분석한 연구가 소개되었다 [그림 6(b)]. 격자의 방향에 따라서 유효 질량의 차이가 나고, 이에 따라 c축 방향으로 유효질량이 낮은 나노로드의 경우, 나노플레이트보다 착색 효율이 높음을 시뮬레이션을 통해 설명하였다 [29]. 특히, Na⁺ 이온을 사용하였을 때 나노플레이트가 나노로드보다 높은 전하밀도를 보였는데, 이는 c축 방향으로만 삽입이 가능한 점에서 나노플레이트가 삽입 가능한 사이트가 많기 때문이다. 본 연구에서는 금속 산화물에 존재하는 결정 이방성이 착색 효율에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였고, 이에 따라 향후 전기변색 소재의 설계 시에 결정 및 모양 이방성에 대한 고려가 필요함을 시사해 주었다.

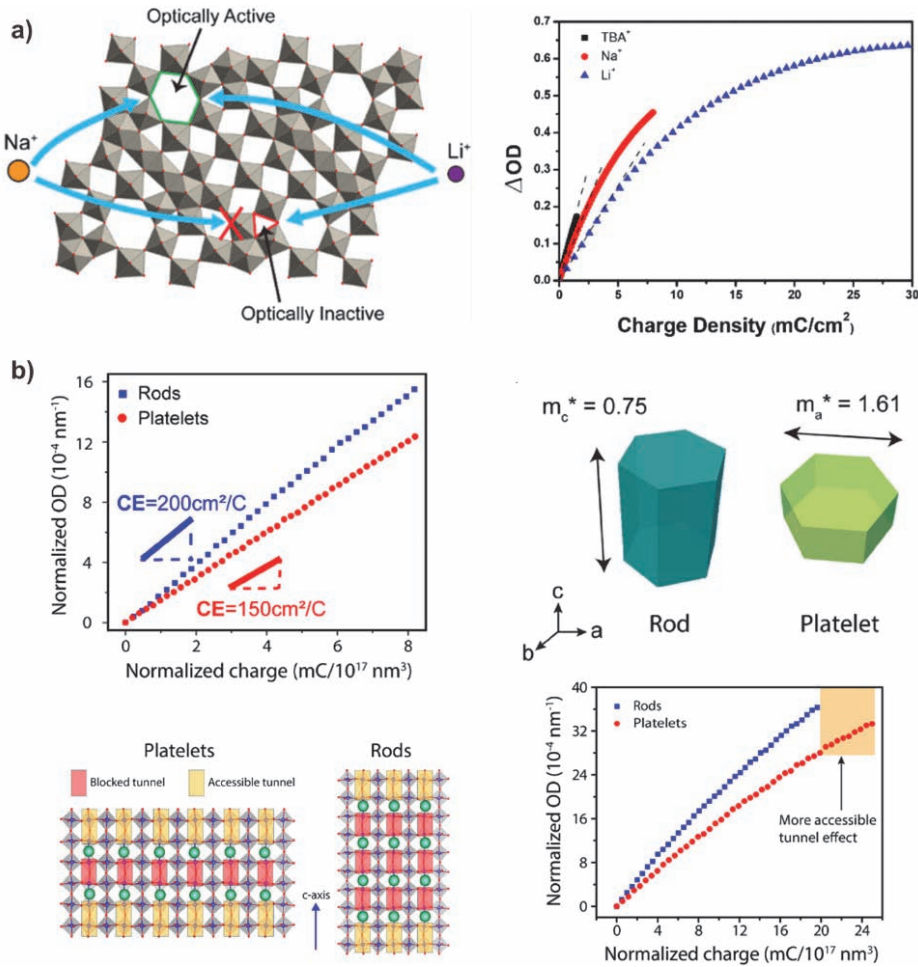


Fig. 6. (a) Crystal site effect on electrochromic coloration efficiency [Reprinted with permission from ref. [28]. Copyright (2020) American Chemical Society] and (b) optical density difference between Cs:WO_x nanoplatelets and nanorods [Reprinted with permission from ref. [29]. Copyright (2020) American Chemical Society].

4.3.4 색 중성도

전압 인가 시의 최대 광학 변조뿐만 아니라, 심미적인 이유로 인하여 구현되는 색상 또한 중요한 요소이며 보통 중성의 검은색을 선호한다. 전기변색 물질의 색 변화는 환원 시 변색되는 물질과 산화 시 변색되는 물질로 구분할 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 소자의 구성 시 상대 전극 및 기준 전극을 다른 변색 물질로 사용하고 이들의 조합을 통해 다양한 색상을 나타낼 수 있다.

한편, 무기 물질의 조합을 통해 복합 막을 만들어 중성적인 색을 구현한 연구로는 ITO-NbO_x 및 WO_x-NbO_x의 사례가 있다. 고분자 템플릿을 사용한 WO_x-NbO_x 전기변색 필름은 dark 모드에서 L*=54, a*=-11, b*=-22를 나타내었고 [23], 템플릿을 사용하지 않은 WO_x-NbO_x 전기변색 필름은 dark 모드에서 L*=42.6, a*=-1.1, b*=-22.5를 나타내어 중성적인 색을 구현할 수 있었다 [24].

4.4 안정성

플라스몬 금속 산화물 나노입자를 이용하면 근적외선 변조 및 유연 기판으로의 적용 등 다양한 특성을 구현할 수 있지만, 상용화를 위해서는 50,000번 이상의 사이클 안정성이 요구됨에 따라 이를 위한 안정성 강화가 요구된다. 나노입자의 경우 전해질 이온이 격자 내로 삽입 시 대부분 용량성(capacitive) 충/방전이 이루어지고, 인가 전압이 크지 않기 때문에, 배터리 재료와 같은 재료의 변형은 크게 일어나지 않는다.

그럼에도 불구하고, 나노입자를 이용 시 성능 저하가 야기되었다. 고분자 템플릿을 사용한 NbO_x-WO_x 무기 복합막 연구에서는 NbO_x 또는 WO_x만 사용한 필름보다 우수한 사이클 안정성을 보여주었고, 이를 NbO_x가 WO_x의 박리를 막아주어 구조 안정성을 향상시킨 것으로 설명하였다 [23].

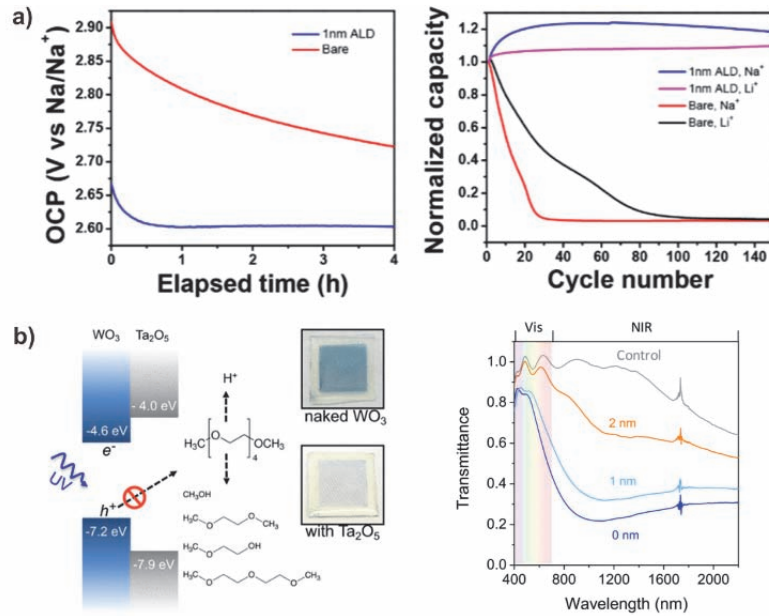


Fig. 7. (a) Enhanced electrochemical stability from Al₂O₃ atomic layer deposition on the monoclinic WO_{2.72} nanorods thin film [Reprinted with permission from ref. [28]. Copyright (2020) American Chemical Society] and (b) electrochemical performance of Ta₂O₅ coated WO_{3-x} films [Reprinted with permission from ref. [30]. Copyright (2016) American Chemical Society].

한편, Heo et al은 monoclinic WO_{2.72} 나노로드 입자 박막에서 Na⁺ 전해질 이온을 사용하였을 때, 전기변색 성능 저하가 매우 빠르게 일어남을 확인하였다 [27]. 전기화학 적 성능 저하가 매우 빠르게 일어나고 전하량의 변화가 거의 일어나지 않음을 고려할 때, 기존에 알려진 나노입자 박막의 탈리가 아님을 확인하였고, 또한, Na⁺의 트랩에 의한 것도 아님을 확인하였다. TOF-SIMS 분석을 통하여 전해질 이온의 분해에 의한 나노입자 표면에서 절연층이 생성되고, 이에 따른 이온 삽입이 어려운 특성으로 인하여 광학 변조가 급격하게 저하됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 Al₂O₃를 원자층증착(atomic layer deposition) 방법을 이용하여, 전해질과 텅스텐 산화물 표면이 직접적으로 접촉하는 것을 막아주었다.

전기변색 소자가 태양 빛에 지속적으로 노출되는 상황도 전기변색 소자의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, UV 조사하에서 WO₃의 원자가 띠(valence band)의 정공은 WO₃의 표면에 흡착된 분자들을 산화시키고, 여기에서 발생한 양성자(H⁺)들은 WO₃ 결정 안으로 삽입되어 H_xWO₃을 만들게 된다. Yang et al은 이를 3.9 eV의 밴드갭과 에너지가 깊은 원자가 띠(deep valence band)를 가진 Ta₂O₅를 원자층증착을 사용하여 증착함으로써 정공의 이동을 막았다 [30]. 이를 통해 3시간의 UV 조사 조건에서도 안정성이 강화된 전기변색 필름을 개발할 수 있었다.

4.5 플렉서블 폼팩터

현재 상용화된 전기변색 소자는 유리 기판에 진공 증착을 통해 제조한 박막이 쓰이고 있다. 이러한 프로세스는 보통 고온 공정이 수반되기 때문에, 유연 기판에 적용하기 어려운 단점이 있다. 하지만 전기변색 소자를 유연 기판을 이용해 제조한다면 다양한 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

보통 콜로이드 합성법을 통하여 합성된 나노입자의 표면은 유기 리간드로 싸여 있고, 대부분 전기 절연체의 역할을 하기 때문에 코팅 후 전기화학적 적용을 위해서 제거가 필요하다. 이는 고온 공정을 통하여 보통 제거되기 때문에 유연 기판에 적용하기 어려운 한계점이 있었다. 이러한 단점을 극복하기 위해 나노입자를 박막에 증착하기 전에 나노입자의 리간드를 제거하고 극성의 용매에 분산시켜 정전기적 반발력을 이용하여 증착시킨 연구가 소개되었다. 기존의 연구에서는 가시광선의 조절을 위해서 Nb-POM을 필름 상태에서 고온 공정을 통해서 NbO_x로 만들었는데, 이러한 방법은 유연 기판에의 적용을 어렵게 하였다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 상온에서 화학적 응축(chemical condensation)을 이용하여 박막을 형성시킨 연구가 소개되었고, 해당 연구에서는 유연 기판에 ITO-NbO_x 무기 박막을 상온 용액 공정으로 제조하여 가시광선-근적외선 이중 변조를 달성하였다 [31].

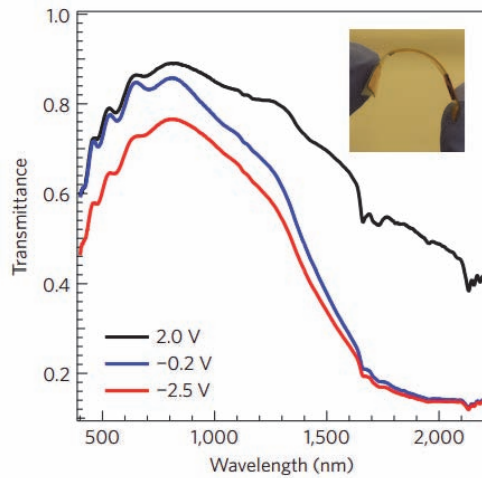


Fig. 8. Electrochromic performance of full solid state electrochromic devices using ITO-PET flexible substrates [Reprinted with permission from ref. [31]. Copyright (2016) Nature Publishing Group].

5. 결론

1960년대 말에 Deb에 의해 전기변색의 개념이 처음으로 소개된 이후, 40여 년 동안 연구 개발과 상용화는 주로 가시광선 영역의 조절에 초점이 맞추어졌다. 이러한 연구의 흐름은 2010년대에 근적외선 조절이 가능한 전기변색 개념의 도입으로 인해 가시광선과 근적외선을 동시에 조절하는 이중 대역 조절 연구로 발전해 왔다. 기존의 플라론 흡수에 의한 가시광선의 조절에도 불구하고, 근적외선 영역의 조절이 어려웠던 부분이 콜로이드 플라즈몬 반도체 나노입자의 도입으로 근적외선 흡수 조절을 통해 열의 유입을 조절할 수 있는 가능성이 추가된 것이다. 이러한 나노입자의 도입은 유연 기판으로 확장, 빠른 스위칭, 가시광선-근적외선 이중 변조가 가능한 가능성을 추가하였으나, 동시에 상용화를 위해서는 내구성 향상이 필수적으로 수반되어야 할 것이다. 구체적으로 나노입자의 경우 표면적 대 부피의 비율이 크고 박막 내 존재하는 기공으로 인하여 전해질 이온의 흡/탈착이 빠르게 전환 가능하나, 이러한 높은 표면적으로 인하여 전해질과 나노입자 표면에서 비가역적 화학 반응에 의해 내구성이 저하되는 것이 문제가 된다. 플라즈몬 반도체 나노입자를 활용한 전기변색 소자의 상용화를 위해서는 이처럼 전해질과의 반응성을 낮추어 내구성이 강화된 나노입자를 개발해야 할 것이다.

2023년 노벨 화학상은 현재 상업화에 성공한 콜로이드 퀀텀닷 나노입자를 개발한 화학자들에게 수여되었다. 플라즈몬 반도체 나노입자를 이용한 상용화를 위해서는 대

용량의 나노입자 합성, 정제 공정, 그리고 용액 공정에 기반한 소자 제작까지 많은 사항들이 요구된다. 현재 세계적으로 전기변색 시장은 점차 확대되고 있으나, 국내 시장은 시작 단계이다. 향후 전기변색 시장의 국내 확대 및 미래의 세계 시장에서 국내 기술력의 선점을 위해서는 콜로이드 플라즈몬 나노입자를 활용한 연구뿐만 아니라, 상용화를 위한 관련 공정들의 기반이 성숙되어야 할 것이다.

ORCID

Sungyeon Heo

<https://orcid.org/0000-0001-8690-5748>

감사의 글

본 연구는 2023년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(No.2022R1F1A1064253)을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1021/cr900356p>
- [2] S. K. Deb, *Philos. Mag. A*, **27**, 801 (1973).
doi: <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>
- [3] H. Shin, S. Seo, C. Park, J. Na, M. Han, and E. Kim, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 117 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1039/C5EE03160E>
- [4] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, and A. C. Dillon, *Adv. Mater.*, **18**, 763 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200501953>
- [5] S. H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, G. Jorgensen, and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3908 (2000).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.126817>
- [6] H. Kim, J. Ham, and H. Cho, *Case Stud. Therm. Eng.*, **35**, 102151 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.csste.2022.102151>
- [7] S. K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 245 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.026>
- [8] G. Garcia, R. Buonsanti, E. L. Runnerstrom, R. J. Mendelsberg, A. Llordes, A. Anders, T. J. Richardson, and D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **11**, 4415 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1021/nl202597n>
- [9] J. Fortunato, B. Z. Zydlewski, M. Lei, N. P. Holzappel, M. Chagnot, J. B. Mitchell, H. C. Lu, D. E. Jiang, D. J. Milliron, and V. Augustyn, *ACS Photonics*, **10**, 3409 (2023).

- doi: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.3c00921>
- [10] T. E. Williams, D. Ushizima, C. Zhu, A. Anders, D. J. Milliron, and B. A. Helms, *Chem. Commun.*, **53**, 4853 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/C6CC10183F>
- [11] C. J. Dahlman, A. Agrawal, C. M. Staller, J. Adair, and D. J. Milliron, *Chem. Mater.*, **31**, 502 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04519>
- [12] S. Heo, A. Agrawal, and D. J. Milliron, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1904555 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904555>
- [13] G. Li, S. Zhang, C. Guo, and S. Liu, *Nanoscale*, **8**, 9861 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1039/C5NR09147K>
- [14] Y. Wang, E. L. Runnerstrom, and D. J. Milliron, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **7**, 283 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034647>
- [15] G. Cai, J. Wang, and P. S. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 1469 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00183>
- [16] G. Atak, İ. B. Pehlivan, J. Montero, C. G. Granqvist, and G. A. Niklasson, *Electrochim. Acta*, **367**, 137233 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137233>
- [17] A. C. Dillon, A. H. Mahan, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, and S. H. Lee, *Thin Solid Films*, **516**, 794 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.177>
- [18] M.R.J. Scherer and U. Steiner, *Nano Lett.*, **13**, 3005 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1021/nl303833h>
- [19] B. Tandon, H. C. Lu, and D. J. Milliron, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 9228 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02155>
- [20] R. Buonsanti, T. E. Pick, N. Krins, T. J. Richardson, B. A. Helms, and D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **12**, 3872 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/nl302206s>
- [21] E. L. Runnerstrom, A. Llordés, S. D. Lounis, and D. J. Milliron, *Chem. Commun.*, **50**, 10555 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1039/C4CC03109A>
- [22] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1597 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>
- [23] A. Llordés, G. Garcia, J. Gazquez, and D. J. Milliron, *Nature*, **500**, 323 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1038/nature12398>
- [24] J. Kim, G. K. Ong, Y. Wang, G. LeBlanc, T. E. Williams, T. M. Mattox, B. A. Helms, and D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **15**, 5574 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02197>
- [25] S. Heo, J. Kim, G. K. Ong, and D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **17**, 5756 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02730>
- [26] C. J. Dahlman, Y. Tan, M. A. Marcus, and D. J. Milliron, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9160 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04933>
- [27] H. C. Lu, N. Katyal, G. Henkelman, and D. J. Milliron, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15745 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06901>
- [28] S. Heo, C. J. Dahlman, C. M. Staller, T. Jiang, A. Dolocan, B. A. Korgel, and D. J. Milliron, *Nano Lett.*, **20**, 2072 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00052>
- [29] S. Heo, S. H. Cho, C. J. Dahlman, A. Agrawal, and D. J. Milliron, *ACS Energy Lett.*, **5**, 2662 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01236>
- [30] Y. Wang, J. Kim, Z. Gao, O. Zandi, S. Heo, P. Banerjee, and D. J. Milliron, *Chem. Mater.*, **28**, 7198 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03793>
- [31] A. Llordés, Y. Wang, A. Fernandez-Martinez, P. Xiao, T. Lee, A. Poulain, O. Zandi, C. A. Saez Cabezas, G. Henkelman, and D. J. Milliron, *Nat. Mater.*, **15**, 1267 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1038/nmat4734>