

에너지 전환 소자용 TiO₂/CNT 하이브리드 나노 섬유 전극

서 재섭¹⁾, 김 주용¹⁾, 진 형준²⁾, 강 민성²⁾

TiO₂/CNT Hybrid Nanofiber Electrode for Energy Conversion Devices

Jae Sub Seo, Jooyong Kim, Hyoung-Joon Jin, Minsung Kang

Key words : Fiber electrode(섬유 전극), Hybrid(혼성), Energy Conversion(에너지 전환), MWNT(멀티월나노튜브), Titanium dioxide(이산화티타늄), Electro spinning(전기방사)

Abstract : TiO₂ electrode electrospun directly onto the substrate was developed for energy conversion device. To enhance energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cell, electrodes should have higher surface area to absorb more dyes and higher conductivity to reduce recombination of generated electrons. TiO₂ nanofibers with higher surface areas were fabricated by annealing electrospun TiO₂/PVP nanofibers at 500°C for 3 hrs in air. it was revealed that TiO₂ nanofiber electrodes is hybrid with MWNT showed higher conductivity than TiO₂ semiconductor electrode possibly due to band gap change.

1. 서 론

태양전지(photovoltaic cell 또는 solar cell)는 광기전 효과(photovoltaic effect)에 의해 태양빛에너지를 전기로 직접 변환시키는 전기 발생장치이다. 이 중 염료감응형 태양전지는 광합성 원리를 이용한 광 전기화학태양전지로서 에너지 전환 효율을 높이기 위해서는 빛에 반응하여 전자를 발생시킬 수 있는 염료를 많이 흡착할 수 있도록 전극의 비 표면적이 커야 하며 동시에 여기된 전자가 다시 재결합이 되지 않도록 전기 전도도가 높아야 한다. 전극의 비 표면적을 극단적으로 높일 수 있는 방법으로써 섬유 제조방법 중 실험 변수의 조절에 의해 나노섬유의 직경을 조절할 수 있는 전기방사법을 이용하여 수십 나노미터의 크기의 높은 비 표면적의 TiO₂나노섬유를 제조하였다. 전기방사법은 주사기 펌프에 연결된 주사기 금속노즐에 고전압(10~30kV)을 인가하면 높은 정전기에 의해 액체방울이 금속노즐을 통해 밀려 나오면서 원뿔형의 Taylor cone이 발생하며, 전기장의 세기가 표면장력보다 크면 정전기력을 가진 액체는 모세관 끝의 Taylor cone에서 직경이 얇아지면서 전하반발력에 의해 여러 개의 필라멘트로 나누어져 금속 콜렉터에 나노크기의 섬유가 제조되어진다. 나노섬유의 비표면적은[표면적($2\pi rL$)/부피(πr^2L)]의 관계는 나노섬유의 나노직경 크기로 인하여 비표면적을 획기적으로 증가시킬 수 있으며 전기방사법은 기존 기술에 비해 초기 투자비 및 운전비가 저렴하고 유지관리가 용이한 장점을 지니고 있다. 전류 값을 높이기 위한 방

법으로서 TiO₂ 전극에 전기전도성이 우수한 탄소 나노튜브를 혼합하여 새로운 전극을 제조하였으며 밴드 갭이 큰 반도체성 TiO₂ 전극보다 우수한 전기전도도를 나타낸다. CNT의 첨가로 인하여 전기 전도도의 향상 이외에 TiO₂ 표면 혹은 입자 간에 CNT가 존재함으로써 UV에 대한 차단 효과를 얻을 수 있다.

2. 본 론

2.1 TiO₂/CNT 복합 섬유전극 제조

2.1.1 MWNT 정제 및 개질

주어진 Multi wall Carbon nanotube (MWNT, Iljin Nanotech Co., Korea)는 금속 촉매와 같은 불순물을 제거하기 위해 3M의 HNO₃ 에서 12시간 동안 60 °C의 온도로 처리한 후 다시 5M의 HCl 용액 내에서 120 °C의 온도에서 6시간동안 처리한다. 산 처리된 MWNT는 충분히 수세와 정제를 한 후 상온에서 진공건조기를 이용하여 24시간 건조한다.

-
- 1) 숭실대학교 섬유공학과
E-mail : jykim@ssu.ac.kr
Tel : (02)820-0620 Fax : (02)817-8346
 - 2) 인하대학교 고분자신소재 공학과
E-mail : hjjin@inha.ac.kr
Tel : (032)860-7480 Fax : (032)865-5178

2.1.2 TiO₂/CNT 섬유 전구체 제조

전기방사용 TiO₂ 전구체를 제조하기 위하여 titanium tetraisopropoxide (97%, Aldrich) 1.5g와 에탄올(99.9%) 3 ml 과 acetic acid(99.5%) 3 ml 혼합 교반하였다. 그리고 전기방사를 하기 위한 고분자 용액으로 PVP(polyvinylpyrrolidone, Mw=1,300,000, Aldrich) 0.45 g을 에탄올에 용해하여 7.5 ml를 제조한다. 정제 및 개질된 Multi wall Carbon nanotube는 에탄올에 0.001% 농도로 분산시킨다. 준비된 고분자 용액과 CNT 분산액을 TiO₂ 졸에 첨가한 후 약 30분간 교반하여 PVP농도 0.03 g/ml, titanium tetraisopropoxide 농도 0.1 g/ml인 최종 졸을 제조한다.

2.1.3 TiO₂/CNT 나노 섬유전극 제조

제조된 TiO₂ 전구체 졸을 주사기에 주입한다. 직경 22게이지의 스테인리스 스틸 주사기 바늘 끝에 직류고전압장치(Au-100P6, Matsusada Precision Inc.)를 이용하여 11 kV의 전압을 인가하여 전기장을 생성한 후 미세 주사기 펌프를 이용하여 0.04 ml/min의 속력으로 최종 제조된 용액을 주입하였다. 주사바늘 팁 끝과 collector와의 거리는 10 cm로 고정하였다. TiO₂/CNT 나노 하이브리드 섬유는 FTO glass위에 직접 방사하여 적층하였다. 제조된 섬유전극의 지지체인 PVP의 제거와 TiO₂의 결정화 및 FTO glass와의 부착력을 증가시키기 위하여 공기 중에서 5시간 건조시킨 후 500°C에서 3시간 열처리 하여 아나타제 구조의 나노섬유 전극을 제조한다.

2.2 TiO₂/CNT 복합 섬유전극 분석

제조된 나노섬유의 직경은 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 이용하여 측정하였으며, 또한 Fourier Transform-Infrared Spectrometers(FT-IR)를 이용하여 열처리 전/후 지지체로 사용된 PVP의 존재 여부를 확인하였다. TiO₂ 나노섬유의 결정구조 분석은 X-Ray Diffraction(XRD)분석방법을 이용하여 분석하였다. 마지막으로 전극의 성능을 평가하기 위해 Autolab®(Potentiostat Gavanostat)을 이용하여 전극의 전류-전압 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

전기방사 법을 이용하여 제조된 TiO₂ 전극의 비표면적은 0.2662 m²/g 으로 Powder의 0.0336 m²/g 보다 높게 측정되었다. 제조된 웹의 열처리 전 후의 나노섬유의 직경은 최 상층부에 존재하는 섬유만을 측정하였을 때 열처리 전 320nm, 열처리 후 180nm로 측정 되었다. Fig. 1.에서 보이는 것과 같이 열처리 전에 비하여 열처리 후 섬유의 직경은

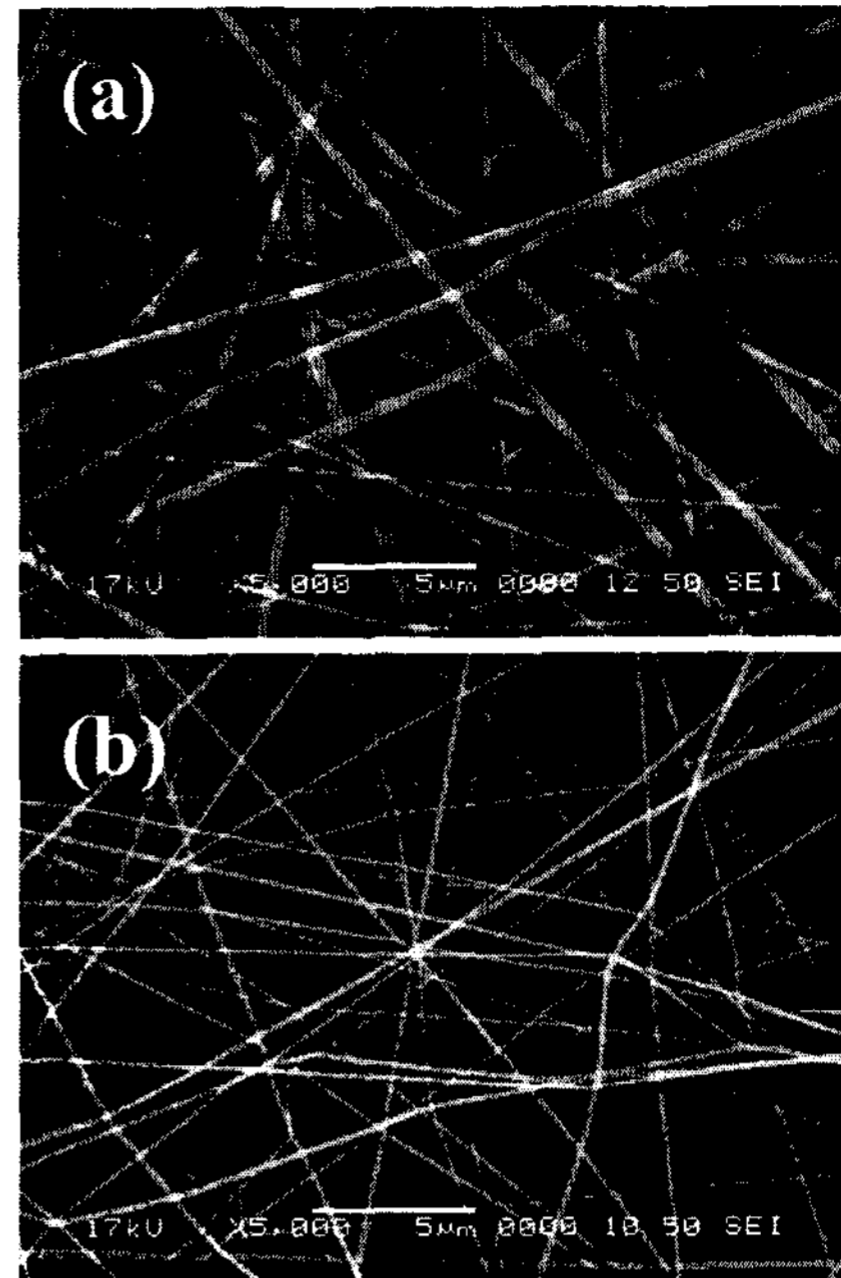


Fig. 1. SEM image of electrospun web before(a) and after(b) calcination in air at 500°C for 3 hrs

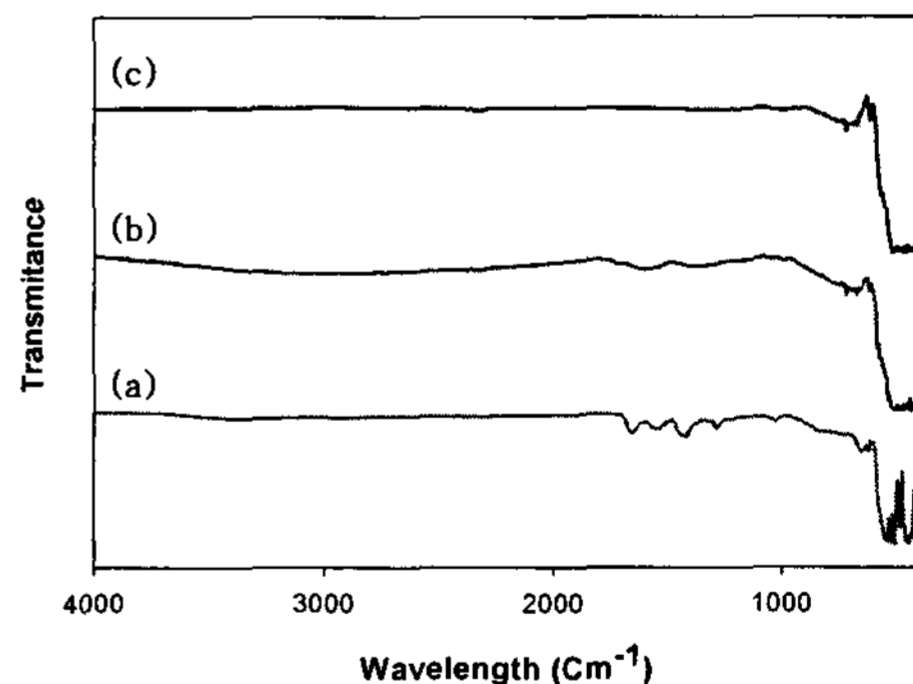


Fig. 2. FT-IR spectrum of (a)pre-calcined as-spun fibers and (b)titania fibers calcined at 300°C and (c)titania fibers calcined at 500°C

감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 섬유 제조 시 지지체로 사용된 PVP의 분해와 TiO₂의 결정화에 의한 영향으로 추정되어지며 Fig. 2.의 FT-IR(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, Jasco FT/IR-4000)분석을 통하여 1000~2000 cm⁻¹에 나타나는 PVP의 흡수 피크가 열처리 시간에 따라 점차 제거되어지는 것을 확인할 수 있으며, 열처리 후 PVP가 제거되었음을 확인할 수 있다. TiO₂ 입자는 구형의 입자로 생성되지 않고 PVP와 함께 나노 섬유 속에 포함되어 섬유의 형태를 취하며

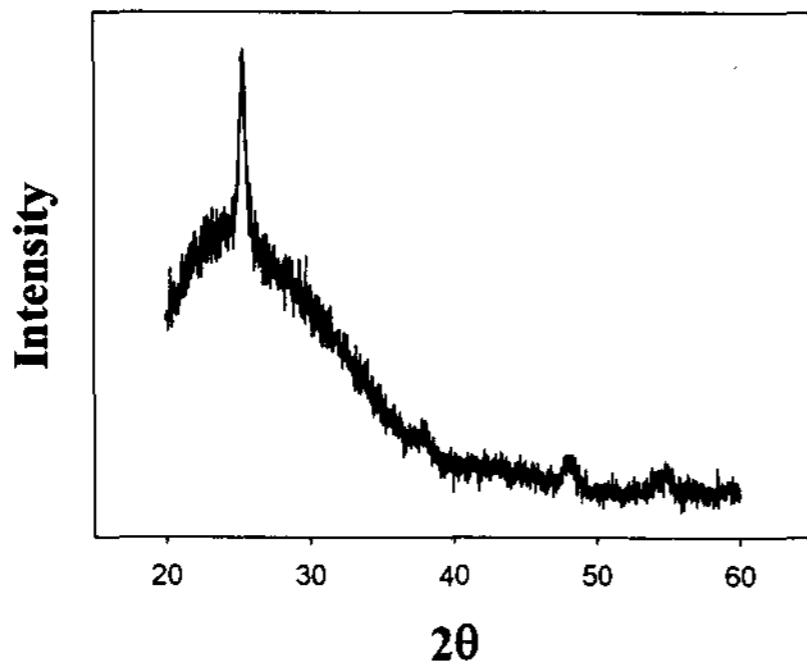


Fig. 3. XRD pattern of titania fibers calcined at 500°C

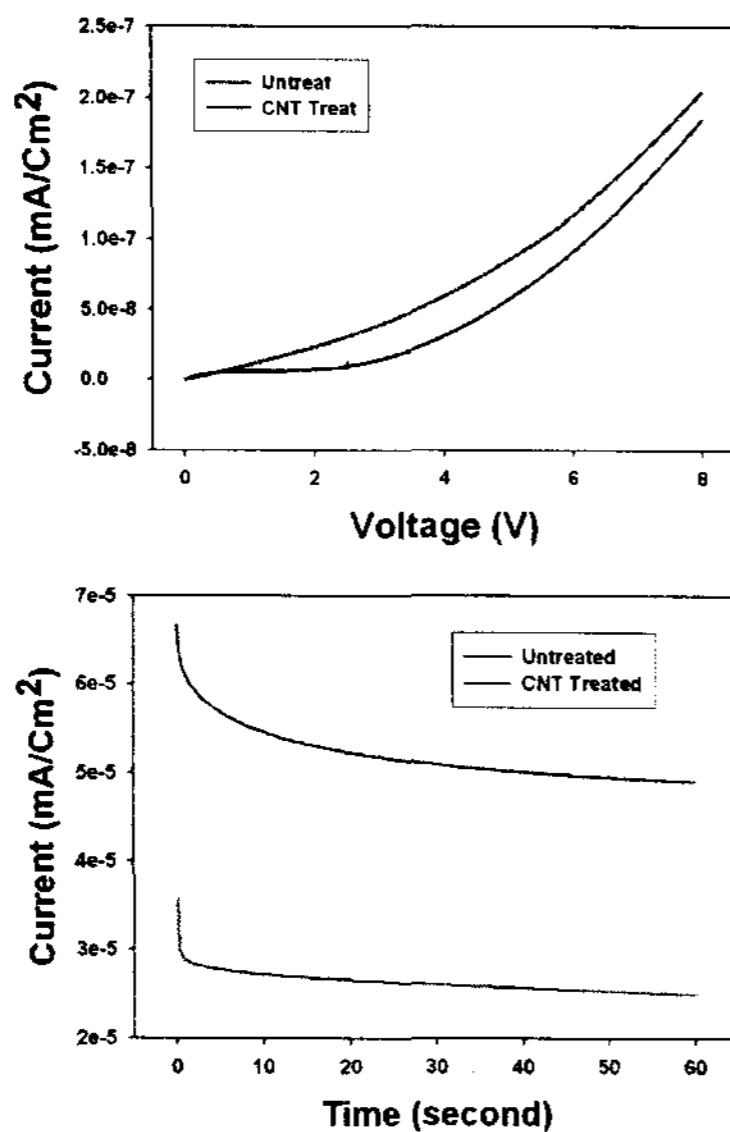


Fig 4. I-V characteristics of TiO₂ electrode (a) Darkcurrent and (b) UV-current at 2V

열처리 후 연속적인 TiO₂ 나노섬유가 형성되었다. Fig. 3.은 XRD 분석결과를 나타낸다. 열처리에 따른 TiO₂ 결정의 peak을 나타내며 500°C에서 처리 시 아나타제 결정구조의 패턴이 관찰되었다.

Fig. 4.는 제조된 TiO₂/MWNT 나노섬유의 전류/전압 특성을 나타낸다. (a)에서는 CNT를 첨가하지 않은 경우에 비해서 첨가했을 때 상대적으로 낮은 전압에서 높은 전류가 흐르는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 4. (b)에서와 같이 UV를 가해 주었을 때 광 전류 특성을 나타내며, 최초 예상과는 다르게 MWNT를 첨가하지 않은 전극에서 광 전류의 발생이 더 높게 나타났으며, 그 이유는 첨가된 MWNT가 TiO₂ 표면 혹은 입자 사이에 존재하게 됨으로써 조사된 UV와 TiO₂ 입자와의 접촉을 막아주기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 이러한

효과는 염료감응형 태양전지에서 TiO₂ 전극과 UV와의 반응을 막아줌으로써 태양전지의 안정성에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

염료감응형 태양전지의 효율을 높이기 위해 전기방사법을 이용하여 높은 비 표면적을 가지는 TiO₂ 나노섬유 전극을 쉽게 제조할 수 있었다. FT-IR분석을 통하여 지지체인 PVP가 완벽하게 제거된 TiO₂ 나노섬유전극을 제조하였으며, XRD 분석을 통하여 아나타제 구조의 전극임을 확인할 수 있었다. 전극의 전도도를 향상시키기 위해서 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브와의 복합화를 통하여 전극의 전기 전도도를 향상시킬 수 있었으며 첨가된 MWNT가 TiO₂ 입자를 둘러싸게 됨으로써 추가적인 공정 없이 UV에 대한 차단 효과를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 UV의 차단을 통해서 태양전지의 안정성에 기여함으로써 수명을 증가시키는 효과를 기대할 수 있다.

References

- [1] Jin Hee Kim, Jae Hoon Lee, Young Gun Shul and Tae Hee Lee, "Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Electrode Prepared by the Sol-Gel Method", Energy Engg. J, Vol. 3, pp.36-43, 1994
- [2] Dan Li and Younan Xia, "Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning", Nano Lett., Vol. 3, pp.555-560, 2003
- [3] Sooil Park, Deuk yong Lee, Myung-Hyun Lee, Se-Jong Lee and Bae-Yeon Kim, "Fabrication of Electrospun Titania Nanofiber", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 42, pp.548-553, 2005
- [4] Jeerapong Watthanaarun, Varong Pavarajarn, Pitt Supaphol, "Titanium(IV)oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques : preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant", Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 6, pp240-245, 2005