

표면개질 및 분산제어된 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 염료감응태양전지 대전극의 제조

*최 희정¹⁾, 이 기원²⁾, 박 남규³⁾, 김 경곤⁴⁾, **홍 성철⁵⁾

Fabrication of counter electrodes for dye-sensitized solar cells by using surface modified and dispersion controlled multi-walled carbon nanotubes

*Hee Jung Choi, Gi Won Lee, Nam Kyu Park, Kyung Kon Kim, **Sung Chul Hong

Key words : dye-sensitized solar cell(염료감응태양전지), counter electrode(대전극), multi-walled carbon nanotube(다중벽 탄소나노튜브), surface modification (표면개질), dispersion (분산), living radical polymerization (리빙라디칼중합)

Abstract : 본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브용 표면개질제를 리빙라디칼중합법을 통하여 제조하고, 이를 이용하여 표면개질되고 분산제어된 다중벽탄소나노튜브를 제조하고 염료감응형 태양전지의 대전극 재료로 사용하였다. 우선 리빙라디칼중합법 중 nitroxide mediated polymerization (NMP) 기술을 이용하여 poly(maleic anhydride-co-p-acetoxystyrene)-block-poly(p-acetoxystyrene)를 합성하고, 공중합체 중의 maleic anhydride기에 이미드화 반응을 통하여 pyrene기를 도입하였다. 공중합체 중의 p-acetoxystyrene 반복단위들은 가수분해 반응을 통하여 p-hydroxystyrene 반복단위로 변환하였으며, 제조된 공중합체의 구조와 열 특성 등을 GPC, GC, ¹H-NMR, TGA을 통하여 분석하였다. 제조된 공중합체를 이용하여 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 polymer wrapping법으로 처리하였고, 표면개질된 탄소나노튜브의 분산성을 다양한 용매에서 비교분석하였다. 표면이 개질되고 페이스트 내의 분산성이 향상된 다중벽 탄소나노튜브를 염료감응태양전지의 대전극 제조에 응용하였으며, 표면처리 및 분산제어 여부에 따른 제작 특성 및 동작특성 등을 평가하였다.

1. 서론

염료감응태양전지(Dye-sensitized solar cell)는 Transparent Conducting Oxide(TCO), TiO₂를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, Photosensitizing Dye, Redox Electrolyte, Counter electrode로 구성되어진다. 이는 광합성 원리를 응용한 태양 광 발전 소자로써, 낮은 가격과 친환경성, 유연성, 투명성 등의 특성을 지니고 있어, 고가의 Si계 태양전지를 대체할 유력한 전지로 많은 관심을 받고 있다.¹⁾

이 염료감응태양전지의 대전극은 광전극에서 공급된 전자를 I₃⁻에 전달함으로써, I⁻로 효율적으로 환원해 주는 역할을 한다. 현재 대전극은 FTO/glass 또는 ITO/glass, 유연성 기판에 Pt를 sputtering시키거나, electroplating하여 Pt 박막을 형성시킨 Pt 전극이 사용되고 있으며, Pt 전극은 높은 광반사능으로 DSSC의 효율을 향상시키는 mirror역할도 동시에 수행할 수 있다. 그러

나, Pt는 I₃⁻/I⁻ 전해질에 의하여 부식되어 PtI₄로 변성됨으로써 DSSC의 성능과 장기안정성을 저하시키는 문제점을 가지고 있으며, 이 문제는 높은 온도에서 운용될 경우 더욱 심각한 것으로 알려

- 1) 세종대학교 나노공학과
E-mail : skygmlwjd@naver.com
Tel : (02)3408-3750 Fax : (02)3408-4342
- 2) 한국과학기술연구원 에너지재료연구단
E-mail : leaders-01@kist.re.kr
Tel : (02)958-5370 Fax : (02)985-5309
- 3) 한국과학기술연구원 재료연구부
E-mail : npark@kist.re.kr
Tel : (02)958-5365 Fax : (02)958-5409
- 4) 한국과학기술연구원 재료연구부
E-mail : kimkk@kist.re.kr
Tel : (02)958-5362 Fax : (02)958-5409
- 5) 세종대학교 나노공학과
E-mail : sunghong@sejong.ac.kr
Tel : (02)3408-3750 Fax : (02)3408-4342

저 있다.²⁻⁴⁾

이에 따라, 본 연구에서는 고가의 Pt를 대체하고 촉매 특성이 우수한 대전극을 연구하고자 다중벽 탄소나노튜브를 이용하였다. 다중벽 탄소나노튜브는 기계적 강도, 전기전도도, 종횡비 (aspect ratio), 표면적, 높은 부식저항성과 촉매 활성 등의 특징을 지니고 있다. 그러나 탄소나노튜브는 튜브간 강력한 반데르발스 상호작용과 매우 큰 L/D ratio에 의한 얽힘 현상 때문에, 효율적으로 이들을 분산시키는 것이 CNT의 응용을 위하여 매우 중요한 과정이다. 본 연구에서는 리빙라디칼 정밀중합법 중 nitroxide mediated polymerization (NMP) 기술을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브용 표면개질제를 합성하였고, 이를 다중벽 탄소나노튜브에 적용하여 표면정질을 조절하고 다양한 용매에서의 분산성을 제어하였다. 이렇게 표면 및 분산제어된 탄소나노튜브를 이용하여 염료감응태양전지의 대전극을 제작하고 이의 동작특성 등을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 표면개질제의 제조

1) NMP법을 이용한 poly(maleic anhydride-co-p-acetoxystyrene)-block-poly(p-acetoxystyrene)(PAS)의 제조

① NMP법을 이용하여 p-Acetoxystyrene (p-ASty), Maleic anhydride (MA), 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (TEMPO) 을 [p-ASty] : [MA] : [AIBN] : [TEMPO] = 300 : 28 : 1 : 2.4의 비율로 투입하고 135°C, 2시간 동안 반응시켜 고분자를 제조하였다. 제조된 고분자의 전환율, 분자량과 분자량 분포, 구조 등을 GPC, GC, IR, ¹H-NMR 등을 이용하여 확인하였다.

2) Pyrene 기능화 PAS (SPM)의 제조

① PAS공중합체 중의 maleic anhydride기를 이용하여 이미드화 반응을 통하여 PAS에 pyrene기를 도입하였다. 7시간, 100°C의 조건에서 PAS와 1-Pyrenemethylamine hydrochloride를 반응시켰으며, 반응여부를 GPC와 ¹H-NMR 등을 이용하여 분석하였다.

3) 가수분해된 SPM (HSPM)의 제조

① SPM 공중합체 중의 p-acetoxystyrene 반복단위들을 sulfuric acid, deionized water 등을 이용하여 가수분해하였으며, 그 구조를 ¹H-NMR 등을 이용하여 분석하였다.

2.2 다양한 용매에서의 분산성 관찰

1) 다중벽 탄소나노튜브 0.5mg, HSPM 0.25mg, 용매 10mL를 바이알에 넣은 후, bath type sonication을 30°C에서 10분간 실행하고, 시간에 따른 분산성의 변화를 비교조사하였다.

2.3 대전극의 제조

1) 다중벽탄소나노튜브, 용매, 바인더, 표면개질제를 투입한 후, 10분 동안 sonication을 실행하였고, 3-roll-mill을 통하여 페이스트를 제조하였다. 이를 FTO glass 위에 스크린프린트함으로써 대전극을 제조하고, 이를 이용하여 염료감응태양전지 소자를 제작하였다. 제조된 소자의 동작특성은 Solar simulator (1000W Xenon lamp, Si reference cell KG-5 filter)를 이용하여 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면개질제의 제조

Figure 1은 NMP법에 의해 제조된 표면개질제의 ¹H-NMR 분석결과이다. 잘 정의된 PAS가 제조된 것을 확인할 수 있었으며 (Figure 1a), MA의 이미드화 반응을 통하여 pyrene기가 도입됨을 확인할 수 있었다 (Figure 1b). 제조된 SPM의 수평균분자량 (Mn)은 14 600, 분자량 분포 (Mw/Mn)은 1.23이었다. 또한 SPM의 가수분해반응을 통하여 HSPM을 제조하였음을 확인하였다 (Figure 1c).

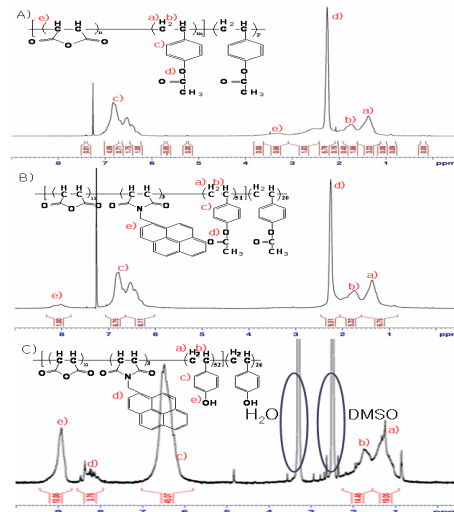


Figure 1. ¹H-NMR을 통한 PAS (a), SPM (b), HSPM (c)의 구조분석.

3.2 다양한 용매에서의 분산효과

표면개질된 다중벽 탄소나노튜브의 분산성을 water, THF, toluene, DMF, hexane, ethanol, α-terpineol, DMSO 등의 용매에서 살펴보았다. 그 결과, ethanol, α-terpineol, DMSO에서 분산성과 분산안정성이 현저히 향상됨을 확인할 수 있었으며, 이는 표면개질제의 p-hydroxystyrene기에 의하여 용매친화성이 향상되었기 때문으로 생각된다.

3.3 대전극의 제조와 염료감응 태양전지 소자 특성

표면개질 및 분산제어된 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 대전극의 경우, 그렇지 않은 경우에 비하여 우수한 전기전도성을 보였으며, 이를 이용한 태양전지 소자의 경우도 분산제어되지 않은 경우에 비하여 분산제어된 경우가 20 % 이상 우수한 에너지 변환 효율을 보여 주었다. 이는 H_2PtCl_6 의 열환원에 의하여 제조된 백금대전극을 채택한 경우와도 거의 비슷한 활성을 보여주었다. 이는 탄소나노튜브의 넓은 표면적과 우수한 촉매활성으로 인한 것으로 판단되며, 표면개질제의 첨가로 인하여 다중벽 탄소나노튜브를 분산제어 함으로써 광전기적 특성들이 더욱 향상됨을 알 수 있었다.

4. 결론

Pyrene 기능성 공중합체를 NMP법을 이용하여 제조하고, 이를 이용하여 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 개질하였다. 표면개질된 탄소나노튜브는 ethanol과 α -terpineol 등에서 향상된 분산성을 보여 주었으며, 이는 표면개질제의 p-hydroxystyrene기에 의하여 용매친화성이 향상되었기 때문으로 생각된다. 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 스크린프린트법을 통하여 염료감응 태양전지의 대전극에 적용한 결과, 분산제어되지 않은 탄소나노튜브 대전극에 비하여 보다 우수한 광전기적 특성을 보여 주었다.

후 기

본 연구는 MOCIE new and renewable energy R&D project under contract 2006-N-PV12-P-05에 의하여 수행되었음에 감사드립니다.

References

- [1] Michael Grätzel, 2000, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, No. 1, pp. 171-185.
- [2] Andreas Kay, Michael Grätzel, 1996, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 44, No. 1, pp. 99-117.
- [3] E. Olsen, G. Hagen, and S. E. Lindquist, 2000, "Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I_2 ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 63, No. 3, pp. 267-273.
- [4] Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Jacques E. Moser, Mohammad K. Nazeeruddin, Takashi Sekiguchi & Michael Grätzel, 2003, "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte," Nat. Mater., Vol. 2, No. 6, pp. 402-407.