

탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성

論文

54C-4-1

Electrochemical Properties of Carbon Nano-Tube Electrode

金玄珠[†] · 李東胤^{*} · 具寶根^{**} · 李元宰^{***} · 宋在成[§]

(Hyun-Ju Kim, Dong-Yoon Lee, Bo-Kun Koo, Won-Jae Lee and Jae-Sung Song)

Abstract - For application of carbon nano-tube (CNT) as a counter electrode materials of dye-sensitized solar cell (DSSC), the electrochemical behavior of CNT electrode was studied, employing cyclic-voltammetry (C-V) and impedance spectroscopy. Fabrication of CNT-paste and formation of CNT-counter electrode for characteristic measurement have been carried out, using ball-milling and doctor blade process, respectively. Unit cell for measurements was assembled using Pt electrode, CNT electrode, and iodine-embedded electrolyte. Field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) was used for structural investigation of CNT powder and electrode. Sheet resistance of electrode was measured with 4-point probe method. Electrochemical properties of electrode, C-V and impedance spectrum, were studied, employing potentiogalvanostat (EG&G 273A) and lock in amplifier (EG&G 5210). As a results, the sheet resistance of CNT electrode is almost similar to that of F-doped SnO₂ (FTO) coated glass substrate as approximately 10 ohm/sq. From C-V and impedance spectroscopy measurements, it was found that CNT electrode has high reaction rate and low interface reaction resistance between CNT surface and electrolyte. These results provides that CNT electrode were superior to that of conventional Pt electrode. Particularly, the reaction rate in the CNT electrode is about thrice high than Pt electrode. Therefore, CNT electrode is to be good candidate material for counter electrode in DSSC.

Key Words : Carbon Nano-Tube (CNT), Electrochemical Properties, Dye-Sensitized Solar Cell (DSC), Counter Electrode

1. 서 론

탄소 재료는 고도전성, 내마모성, 큰 비표면적, 흑색, 경량 및 싼 가격 등의 여러 가지 특징을 가진 매우 독특한 재료이다[1,2]. 이 때문에 사용량이 적지 않으며 이러한 기능을 단독 또는 복합적으로 이용하여 전자기기의 주요 재료 및 보조재료로서 응용되고 있다. 그 외 환경문제에서 파생한 에너지, 자원절약 등의 시장 수요에 대응하는 재료로서 점점 존재 가치가 높아지고 있다[3-5].

탄소나노튜브 (carbon nano-tube, CNT)는 그 형태로부터 만들어지는 그물구조와 CNT 사이의 넓은 공간들은 전자의 빠른 흐름을 유도하고 촉매효율을 최대화 시키는 데 큰 효과가 있으며[6], 근래에 대량 생산 기술 개발에 따라 생산 가격이 급격히 하락하고 있다.

이러한 CNT의 특성 및 이점을 최대한 이용할 수 있는 여

러 가지 분야 중 하나가 바로, 최근 에너지 연구 분야에서 활성을 띠고 있는 염료감응형 태양전지의 상대전극 분야이다. 염료감응형 태양전지의 상대전극은 양호한 redox 반응 촉매이어야 하고, 전해질과 반응하여 열화 되지 않아야 한다. 또한, redox couple의 환원 시 낮은 전압을 유지해 주고, 높은 전기전도율을 지니고 있어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 태양전지에 CNT를 적용하기 위해 촉매 특성을 중심으로 CNT의 전기화학적 특성을 측정하고 고찰해보았다.

2. 실험 방법

1.1 절 preparation of MWCNT electrode

전극을 제조하기 위한 초기 분말은 (주)카본나노텍에서 Fe 촉매를 사용하여 열화학기상증착 법으로 제조한 것으로, 평균 직경은 10~20nm, 평균 길이는 5μm인 multi-wall Carbon Nano Tube (MWCNT, 이하 CNT라 함)이다.

우선, CNT 전극막을 제조하기 위한 초기 물질로 MWCNT 분말을 사용하고, 용매는 deionized water (DI water), 바인더는 carboxylmethylcellose (CMC)를 사용하였고, 이들을 이용한 페이스트는 각각의 양과 혼합방법을 변화시켜가며 제조하였다.

CNT 페이스트의 적정 비를 결정하기 위한 조건으로는 페

† 교신저자, 正會員 : 昌原大學 新素材材料課程 碩士
E-mail : hjk9123@keri.re.kr

* 正會員 : Institute of Crystallography, RAS 博士

** 正會員 : 仁濟大學 電算電子物理學科 學士

*** 正會員 : Technology and Medicine Univ. of London, Imperial College of Science 博士

§ 正會員 : 韓國科學技術員 材料工學科 博士

接受日字 : 2004年 7月 15日

最終完了 : 2005年 2月 14日

이스트와 기판과의 접착력, CNT 전극막의 표면저항 등이 있다. 이러한 조건을 고려하여 결정된 CNT 분말, DI water, CMC의 최적 무게 비는 10: 88.5: 1.5 이다.

최적 무게비에 따라 CNT 분말, DI water, CMC를 청량한 후 혼합하여 초기 페이스트를 만든 후, 혼합된 paste를 ball-milling기를 이용하여 24시간 혼합시켜 균일한 상태의 최종 페이스트로 제조하였다. 제조된 pasté를 이용하여 $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 기판위에 9mm × 9mm 크기로 doctor blade법으로 프린팅하였으며, 70°C에서 건조시켜 막을 형성하였다.

그림 1은 CNT 전극의 제조 순서를 나타낸 것이다.

전기화학적 특성 측정을 위한 보조 전극 및 기준전극으로는 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링 장비 (SHIMADZU)를 이용하여 Pt 막을 제조하여 사용하였다. 스퍼터링 조건은, 타켓은 직경 4"의 Pt를 사용하였으며, 초기 진공도 1×10^{-6} torr 이하였고, 작업 중 진공도와 방전전력은 각각 3×10^{-3} torr와 150W로 고정시켰으며, 가스는 Ar으로 50 sccm 이었다.

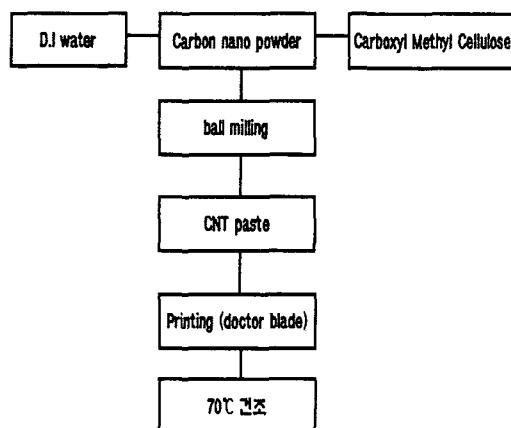


그림 1. CNT 상대전극 제조 공정도

Fig. 1. The schematic diagram of experimental processes used in this work.

2.2 Electrochemical measurement

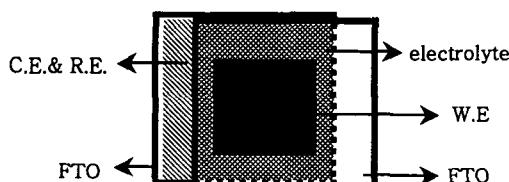


그림 2. 측정용 샘플의 위면

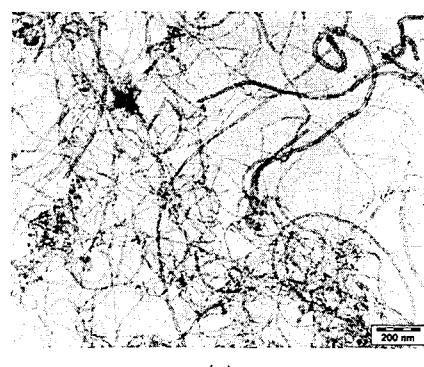
Fig. 2. Top view of a sample for measurement

전기화학적 특성 측정을 위해 위 2.1에서 준비된 작업전극과 보조전극을 실링제(solaronics SA, Amorsil 4)를 사용하여 샌드위치형으로 접합하고 요오드 이온을 함유하고 있는 전해

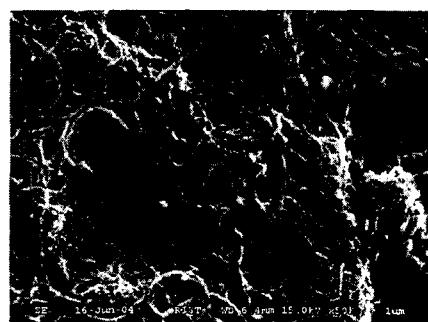
질 주입 후 최종 밀봉하여 측정용 샘플을 준비하였다[Fig. 2]. 사용된 전해질은 염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로 적용을 위해 선택된 것이다.

Cyclic-voltammetry (C-V) 및 impedance spectroscopy 등의 전기화학적 특성은 일반적으로 잘 알려진 3-전극 시스템인 potentiogalvanostat (EG&G 273A)와 lock-in amplifier (EG&G 5210)를 사용하여 측정하였다. 모든 측정은 상온, 공기 중에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰



(a)



(b)

그림 3. CNT 분말의 TEM 이미지(a)와 박막의 SEM 이미지(b)

Fig. 3. (a) TEM image of carbon nano-tube powder & (b) SEM image of film

그림 3은 CNT 분말 및 전극막 사진을 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 보는 것과 같이, 사용된 CNT의 평균 직경은 약 20nm이하이고 평균 길이는 약 5μm이하이다. 이러한 초기 분말을 사용하여 제조된 막의 형상을 그림 3(b)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, CNT를 이용하여 전극막을 형성함으로써 전해질과 접촉할 수 있는 반응면적이 일반적으로 사용되는 금속 재료에 비해 매우 넓음을 알 수 있다. 또한, CNT 자체저항이 약 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 전도성이 매우 좋고, 막 제조 후 4-point probe를 이용하여 측정된 면저항 또한 약 $10\Omega/\square$ 으로 기판으로 사용된 투명전극과 유사하여 전극재료로서 손색이 없음을 확인하였다. 이러한 특성을 가진 CNT 전극막을 Pt 보조전극과 접합하여 측정용 셀을 제조한 후 C-V 거동특

성 및 임피던스 스펙트럼을 측정하고 분석하였다.

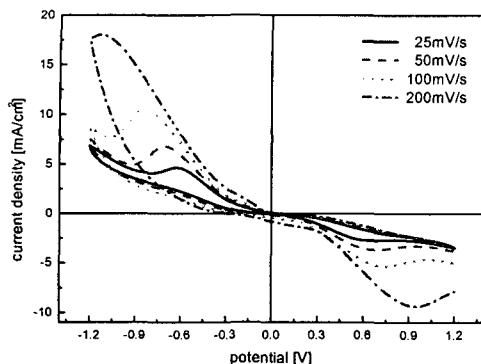


그림 4. 다양한 주사속도에 대한 CV 측정결과

Fig. 4. Cyclic voltammogram with different scan rates at aCNT electrode.

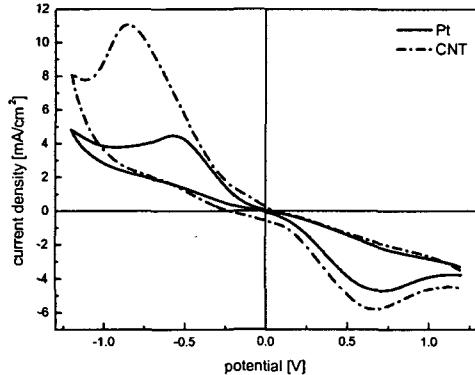


그림 5. CNT 및 Pt 전극에 대한 CV 측정결과.

Fig. 5. Resulting cyclic voltammogram of Pt and CNT. Sweep rate was 100mV/s

그림 4에 전압 주사속도의 변화에 따른 CNT의 C-V 거동을 나타내었다. 그림에 나타난 것과 같이, 주사속도가 증가함에 따라 요오드를 포함한 전해질에 대한 전극 반응에서 current peak intensity 및 반응 전위가 증가하는 결과를 보였다. 즉, 주사속도가 25, 50, 100 그리고 200 mV/s로 증가함에 따라 음극 전위 peak은 -0.6에서 -1.12 V로 이동하였다. CNT 뿐 아니라 본 연구실에서 선행 연구된 Pt의 경우 역시 동일한 반응을 보였으며, 다양한 주사 속도 중 100 mV/s의 경우가 반응 전위 peak이 뚜렷하게 나타나 촉매 반응을 비교 분석하기 위해 적정한 것으로 나타났다. 이에 상대전극 연구 시 적정 주사속도를 100 mV/s로 판단하고, 이후 측정을 동일 조건에서 진행하였다.

샘플의 작업전극과 전해질 사이에서 일어나는 전극반응은 $I_3 + 2e \rightarrow 3I$ 로서, C-V특성 곡선으로부터 환원 반응에 대한 정보를 얻고자 한다. 그림 5는 100 mV/s의 주사속도로 측정된 CNT의 C-V 곡선으로, 전극 특성 비교를 위해 Pt의 결과와 함께 나타내었다. 그림에서 전극반응의 속도는 곧 전류의 세기를 나타내며, J-V 즉, peak의 내부 면적은 총 반응량을

의미한다. 이러한 CNT의 결과는 그림에서 보는 것과 같이

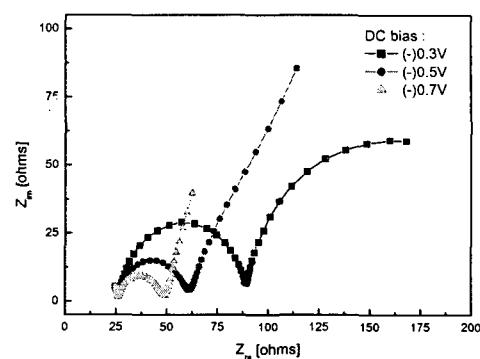


그림 6. 다양한 DC 바이어스 전압에서의 Nyquist plots.

Fig. 6. Impedance spectrum (Nyquist plots) for CNT electrode at various DC bias voltage.

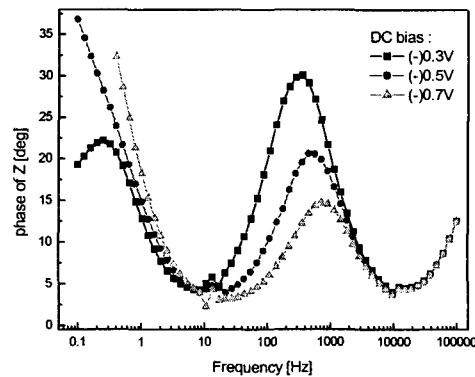


그림 7. 다양한 DC 바이어스 전압에서의 Bode plots.

Fig. 7. Impedance spectrum (Bode plots) for CNT electrode at various DC bias voltage.

일반적으로 전극으로 가장 좋다고 알려진 Pt 보다 태양전지의 상대전극으로서의 촉매 및 전극 특성이 월등히 좋게 나타남을 확인할 수 있다[7].

그림 6과 7은 CNT의 특성을 알아볼 수 있는 또 다른 방법으로 전극에 대한 임피던스를 측정하여 결과를 도시한 것이다. 단위 셀의 교류 저항 측정은 100kHz ~ 100MHz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 작업전극에 전해질이 산화 또는 환원될 수 있도록 -0.3, -0.5 그리고 -0.7V의 전위를 걸어주었다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 셀에 가해주는 DC 바이어스 값이 작을수록 반응이 빠르고 전극 계면에서의 저항이 작게 나타나 전극 재료의 산화 또는 환원 반응 전위값에 따라 셀의 임피던스 특성이 달라짐을 알 수 있다. 따라서, 본 실험에서 사용된 CNT 전극의 경우 환원 반응이 일어나는 전위 값이 대략 -0.5 V 근처에서 일어나는 점을 미루어 이때의 결과를 이용하여 스펙트럼 특성을 설명하였다.

그림 6에 가해주는 DC bias 전압에 따른 CNT 전극의 임피던스 특성을 주어진 주파수에서 허수항을 실수항의 함수로 도시하는 방법을 사용하여 Nyquist plot으로 나타낸 것이다.

일반적인 전기화학 반응계로부터 얻어지는 임피던스 스펙트럼은 식 (1)로부터 교류 전위의 주파수에 따라 고주파 영역에서는 반원이, 낮은 주파수 쪽에는 약 1의 기울기를 가지는 직선이 나타난다. 이때 직선이 나타나기 전의 반응은 전해질에 의한 반응속도의 지배를 받지만, 이 선이 나타나기 시작하는 영역 즉, 매우 낮은 주파수 영역에서 전극 반응은 반응물질의 확산에 의하여 지배를 받는다[8]. 여기서, 전해질 저항 즉, R_s 값은 일정하며, 전해질에 따라 다르게 나타나는 값이다. 또한 이 값은 사용된 전해질의 농도 및 셀 부피에 의존하는데 이 조건을 여러 샘플에 대해 동일하게 유지하여 측정하였다. 그림 6에 도시된 결과로 볼 때, 본 실험에 사용된 샘플은 저항과 커페시티로 이루어진 간단한 회로를 형성하고 전극반응은 요오드에 의한 하나의 반응만 가짐을 예측할 수 있다. 이 때, 고주파 영역에서의 x 절편이 전해질 저항을 나타내게 되는데, 본 실험에서 사용된 요오드를 포함하는 전해질의 저항이 약 25 ohm임을 알 수 있다. 한편, 전극에서 용액으로, 또는 그 반대 방향으로 전자가 이동할 때에 극복해야 할 저항을 일반적으로 편극저항 (polarization resistance: R_p)이라고 부르며, 그 값은 그림의 실수축 즉 x축에 나타나는 전해질 저항 값과 반응물질 확산이 시작되기 전 저항 값 차이에 해당하는 값을 나타낸다[9]. 따라서, 본 실험에 사용된 CNT 전극의 경우 -0.5V의 DC bias를 걸었을 경우 R_p 값이 약 35 ohm임을 알 수 있었다.

그림 6으로부터 CNT 전극과 전해질사이의 계면 특성을 알 수 있었고, 그림 7로부터 우리는 CNT의 반응속도를 비교하여 예측할 수 있다. 즉, CNT의 임피던스 결과로부터 일반적으로 알려진 Pt의 결과와 비교해 볼 때, 그림 6으로부터 CNT의 경우 Pt에 비해 계면에서의 복합저항이 약 1/5 정도로 작으며 전극 반응이 쉽게 일어남을 확인할 수 있으며, 그림 7로부터 역시 CNT가 Pt에 비해 전극과 전해질 사이의 저항 값이 매우 작고, 저항의 실수와 허수 두 벡터 사이의 위상각이 작으며, 높은 주파수에서 반응 특성을 보임으로써 요오드의 redox 반응이 잘 일어나고 있음을 알 수 있다[7].

위에서 설명된 임피던스 스펙트럼의 도시법으로 사용된 Nyquist plot과 Bode plot은 각각 다음에 나타낸 식1과 식2에 의해 이해할 수 있다[8,10].

$$Z(w) = R_s + \frac{R_p + \sigma w^{-1/2}}{(\sigma w^{1/2} C_d + 1)^2 + w^2 C_d^2 (R_p + \sigma w^{-1/2})^2} - \frac{j[w C_d (R_p + \sigma w^{-1/2})^2 + \sigma w^{-1/2} (w^{1/2} C_d \sigma + 1)]}{(\sigma w^{1/2} C_d + 1)^2 + w^2 C_d^2 (R_p + \sigma w^{-1/2})^2} \quad (\text{식 } 1)$$

$$Z(w) = R_s + \frac{R_p}{1 + w^2 R_p^2 C_d^2} - \frac{jw R_p^2 C_d}{1 + w^2 R_p^2 C_d^2} \quad (\text{식 } 2)$$

이와 같이, CNT의 전기화학적 특성을 종합해 볼 때, 다양한 재료적 이점을 지닌 CNT를 최근 들어 대체에너지 분야에서 이슈로 등장하고 있는 염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로 적용함에 있어, 현재 사용 중인 Pt에 비해 redox 반응 특성에 있어 CNT가 월등히 뛰어남을 알 수 있다. 이는 나노 튜브가 가지고 있는 많은 이점 중에 특히 그물형태를

이루고 있는 CNT가 요오드를 포함한 전해질과의 접촉 면적이 월등히 넓어 나타나는 결과로 사료되어진다. CNT 자체 저항 또한 약 10^{-4} Ω·cm로 매우 작으며, 이로 인해 예측되는 뛰어난 전도도에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT가 가지고 있는 여러 가지 특성 중 큰 비표면적과 생산 가격이 하락하고 있는 점 등에 착안하여 이를 염료감응형 태양전지의 전극으로서 적용을 위해 측정 특성을 중심으로 하여 CNT의 전기화학적 특성을 측정하고 고찰해보았다.

CNT의 넓은 표면적은 FE-SEM 결과를 통해 확인하였으며, 전기화학적 특성은 cyclic voltammetry (C-V) 및 impedance spectroscopy를 이용하여 평가하였다.

C-V 및 impedance 스펙트럼 측정 결과, 넓은 표면적에 의한 전해질과의 반응량이 크게 나타나고 우수한 반응 전위 특성 및 탄소나노튜브의 높은 전기전도도로 인한 전해질과 전극 계면 사이 저항이 매우 낮은 결과를 보였으며, 이는 기존에 알려진 Pt와 비교했을 때 우수한 특성을 확인하였다.

따라서, 본 연구결과 CNT가 현재 전극재료로서 널리 사용 중인 Pt에 비해 전기화학적 특성이 결코 떨어지지 않으므로, 태양전지의 상대전극 재료로서 충분히 적용가능성 있는 재료라고 사료되어진다.

참 고 문 헌

- [1] P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Nature 391 (1998) 466.
- [2] S.H. Jhi, J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Nature 399 (1999) 132.
- [3] S.J. Tans, R.M. Verschueren, and C. Dekker, Nature 393 (1998) 49.
- [4] C. Liu, Y.Y. fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, and M.S. Dresselhaus, Science 286 (1999) 1127.
- [5] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Science 287 (2000) 622.
- [6] H.J. Sang, et al, Nature 412, 169
- [7] 구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성, “백금상대전극의 제조법에 따른 염료감응형 태양전지의 효율비교”, 한국전기전자재료학회 2004년도 학제학술대회 논문집, vol. 5, No. 1, pp 385-388, 2004.
- [8] 백운기, 박문수, “개정2판 전기화학”, pp.59-202, 2003.
- [9] Macdonald, J.R., Impedance spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, New York, pp. 20-25, 1987.
- [10] F.Scholz, Electroanalytical Methods, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, pp 149-166, 2002.

저자 소개



김 현 주(金 玄 珠)

1980년 2월 29일생. 2002년 창원대학교대학원 신소재재료과정 졸업(석사). 현재 한국전기연구원 전자기소자연구그룹 위촉연구원.

Tel. : 055-280-1647, Fax. : 055-280-1590
E-mail : hjk9123@keri.re.kr



이 원 재(李 元 宰)

1963년 7월 21일생. 1989년 부산대학교 대학원 금속공학과 졸업(석사), 1997년 런던 대 재료공학과 졸업(박사). 현재 한국전기연구원 전자기소자연구그룹 선임연구원.

Tel. : 055-280-1643, Fax. : 055-280-1590
E-mail : wjlee@keri.re.kr



이 동 윤(李 東 鳳)

1961년 3월 6일생. 1985년 부산대학교 대학원 금속공학과 졸업(석사), 1999년 Institute of Crystallography, RAS 졸업(박사), 현재 한국전기연구원 전자기소자연구그룹 선임연구원.

Tel. : 055-280-1635, Fax. : 055-280-1590
E-mail : dylee@keri.re.kr



송 재 성(宋 在 成)

1956년 8월 31일생. 1982년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사), 1991년 동 대학원 재료공학과 졸업(박사), 현재 한국전기연구원 전자기소자연구그룹장·책임연구원.

Tel. : 055-280-1640, Fax. : 055-280-1590
E-mail : jssong@keri.re.kr



구 보 근(具 寶 根)

1979년 8월 17일생. 2002년 인제대학교 전산전자물리학과 졸업(학사). 현재 한국전기연구원 전자기소자연구그룹 위촉연구원.

Tel. : 055-280-1648, Fax. : 055-280-1590
E-mail : bpsh9@keri.re.kr