

열처리된 탄소나노튜브 상대전극의 전기화학적 특성 연구

이수경¹ · 문준희¹ · 황속현¹ · 김금채¹ · 이동윤² · 김도현¹ · 전민현^{1*}

¹인제대학교 나노시스템공학과, 나노메뉴팩처링연구소, 김해 621-749

²한국전기연구원 광전기연구그룹, 창원 641-120

(2007년 11월 16일 받음)

본 연구에서는 염료감응 태양전지의 상대전극으로써 다중벽 탄소나노튜브를 사용하여 전기화학적 특성에 미치는 열처리 효과에 대해 연구하였다. 다중벽 탄소나노튜브는 실리콘 기판위에 철 촉매를 사용하여 열화학 기상증착법으로 합성하였다. 직경이 다른 다중벽 탄소나노튜브를 각각 성장하여 두 개의 샘플을 준비하였고 질소 분위기의 RTA(rapid thermal annealing) system에서 900°C 온도로 1분간 열처리 하였다. 다중벽 탄소나노튜브의 구조적, 전기적, 전기화학적 특성은 FE-SEM, Raman spectroscopy, 2-point probe station, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)을 이용하여 측정하였다. 라만 스펙트럼 분석에서 열처리 한 다중벽 탄소나노튜브의 I(D)/I(G) ratio는 상당히 감소한 것을 확인하였으며, 다중벽 탄소나노튜브 표면과 전해질과의 산화 환원 반응 특성에서는 열처리 전보다 열처리 후의 전해질과의 산화 환원 반응 특성이 향상된 것을 알 수 있었다. 표면에서의 반응 저항 또한 열처리 후의 다중벽 탄소나노튜브가 더 낮은 값을 나타내었다. 그 결과, 열처리 후의 다중벽 탄소나노튜브를 상대전극으로 사용하였을 때의 전기화학적 특성이 더 좋은 것을 확인하였다.

주제어 : 염료감응 태양전지, 상대전극, 다중벽 탄소나노튜브, 임피던스

I. 서 론

높은 전기전도도, 열전도 효율, 강한 기계적 강도 등의 우수한 특성을 가지는 탄소나노튜브는 다양한 구조로 성장될 수 있기 때문에 여러 분야에서 관심의 대상이 되고 있다. 탄소나노튜브의 전기적·기계적 특성이 탄소나노튜브의 구조적 특성에 따라 서로 다르게 나타나는 것은 최근의 실험 결과에서 많이 연구되었다[1-4]. 이와 같은 탄소나노튜브의 특성을 이용한 많은 응용분야 중에서도 염료감응형 태양전지에서 탄소나노튜브의 역할은 높은 전도성과 촉매 특성 등으로 인해 점차 주목 받고 있으며, 최근, 탄소나노튜브를 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용하고자 하는 연구가 소개되고 있다[5-7]. 세계적으로 염료감응 태양전지에 관한 연구는 활발히 이루어지고 있으나, 상대전극에 관해서는 여전히 미비한 상태이다. 현재 상대전극으로 쓰이고 있는 Pt의 경우 높은 전기전도도를 가지나, 고가의 제조비용으로 인해 실제 상용화를 위한 저가에 사용 가능한 대체 재료의 필요성이 부각되고 있다. 그 중에서도 한국전기연구원에서 발표한 연구결과, 탄소나노튜브의 전기화학적 특성이 백금에 상응하는 특성을 얻을 수 있다는

연구결과가 나온바 있다[8]. 본 실험실에서 성장되는 탄소나노튜브의 전기화학적 특성 또한 염료감응 태양전지를 위한 상대전극으로서 사용되기에 적절한 특성을 가진 것을 확인하였다.

이에 본 연구에서는 백금에 비해 상대적으로 표면적이 넓고, 표면에서의 뛰어난 전도성과 넓은 영역에서 흡수가 가능한 촉매 특성 등의 이점을 가진 탄소나노튜브를 이용하여 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용하기 위한 연구를 하였다. 실험에서 사용된 탄소나노튜브는 Fe 촉매를 사용하여 합성되었으며, 900도의 온도에서 아세틸렌 가스와 함께 합성하였다. 탄소나노튜브의 전기 화학적 특성을 향상시키기 위해 합성된 탄소나노튜브를 급속열처리 후, 전기적, 전기화학적 특성을 분석, 평가하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 열화학 증착법(thermal chemical vapor deposition)을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)를 합성하였다. 태양전지에 사

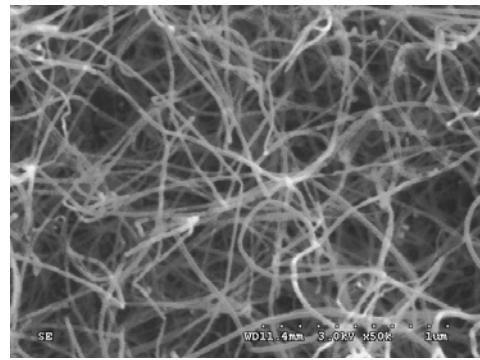
* [전자우편] mjeon@inje.ac.kr

용된 기판의 면적은 18 mm × 20 mm이고 비저항이 1~20 Ω cm인 P-type의 실리콘 기판을 원충산화식각용액을 이용하여 산화막을 제거한 후, 시료 가운데 8 mm × 8 mm 크기로 패턴을 형성하였다. 이온 스퍼터링 장치를 이용하여 Fe 박막을 다중벽 탄소나노튜브를 성장하는데 촉매로서 증착시켰다. Fe 박막이 증착된 시료는 열화학 증착장비의 반응로 내부에 장착되어 900°C의 온도에서 반응이 이루어졌다. 상온에서 반응온도까지 도달하는 동안 반응로 내부에는 Fe 촉매금속의 산화를 막기 위한 Ar gas와 촉매금속을 식각하여 촉매 크기를 조절하는 NH₃ gas를 흘려주었다. 반응온도에 도달한 후에는 C₂H₂ gas를 함께 흘려주어 10분 동안 다중벽 탄소나노튜브를 성장하였다. 성장과정이 끝난 후에는 반응로의 온도가 상온에 도달하는 동안 대기 중의 산소와 다중벽 탄소나노튜브가 반응하는 것을 막기 위해 Ar gas를 흘려주었다. 이 때 실험이 이루어진 시료는 두 가지로, 반응온도에서 흘려주는 C₂H₂의 유량을 10sccm과 20sccm으로 조절하여 서로 직경이 다른 다중벽 탄소나노튜브 시료 A와 시료 B를 각각 합성하였다. 이 두 조건으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브의 시료에 대하여 급속 열처리 (rapid thermal annealing) 공정을 이용하여 열처리를 하였다. 이러한 열처리 과정을 거친 다중벽 탄소나노튜브는 라만 분광법 (raman spectroscopy)을 이용하여 결정성의 변화를 관찰 하였다[9]. 또한 열처리가 다중벽 탄소나노튜브의 저항에 미치는 영향을 알아보기 위해 전류-전압 측정으로부터 열처리 전과 후의 저항을 측정하였다. 열처리된 다중벽 탄소나노튜브의 전기화학적 특성이 염료 감응 태양전지의 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 열처리 전 후의 다중벽 탄소나노튜브 시료들로 전기화학적 임피던스 (electrochemical impedance spectroscopy) 측정을 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1 다중벽 탄소나노튜브 합성과 열처리

Fig 1 에서와 같이 서로 다른 두 종류의 다중벽 탄소나노튜브의 구조적 특성을 알아보기 위해 전계방출 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy)을 이용하여 두 시료의 다중벽 탄소나노튜브가 가진 직경과



(a)



(b)

Fig. 1. The SEM images of MWNTs on Si substrate; (a) sample A and (b) sample B

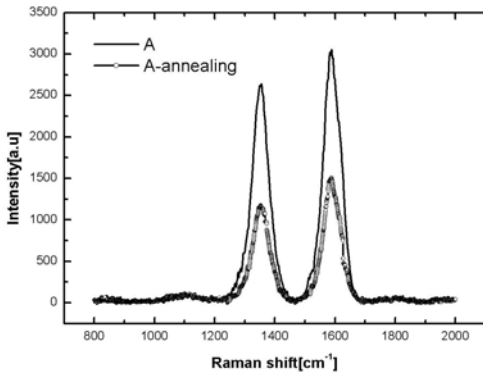
표면구조를 관찰 하였다.

전계방출 주사전자현미경 분석 결과, (a) 시료 A는 약 15~25 nm, (b) 시료 B는 약 70~90 nm의 직경을 가진 것으로 성장 조건에 따라 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경이 다르다는 것을 확인 할 수 있었다.

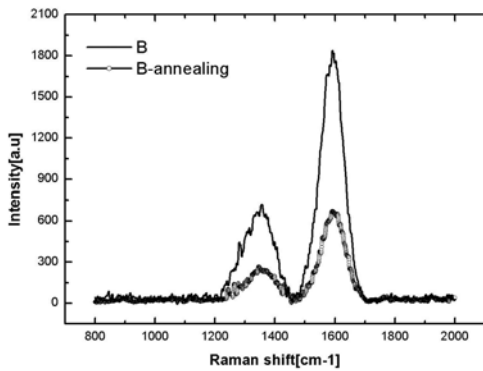
이 시료의 열처리 전과 후 구조적, 전기화학적 특성 변화를 알아보기 위해 급속 열처리 공정을 이용하여 고순도의 N₂ 분위기에서 1분간 900°C의 온도로 열처리 하였다.

3.2 열처리 전과 후의 다중벽 탄소나노튜브의 특성 변화

본 연구에서 다중벽 탄소나노튜브의 구조적 특성을 알아보기 위해 마이크로 라만 분광법을 사용하였고 514.5 nm 파장을 갖는 Ar 레이저를 장착하여 상온, 대기 중에서 측정이 이루어졌다. Fig 2(a)는 시료 A의 열처리 전과 후의 라만스펙트럼을 보여 주고있으며 Fig 2(b)는 시료B의 열처



(a)

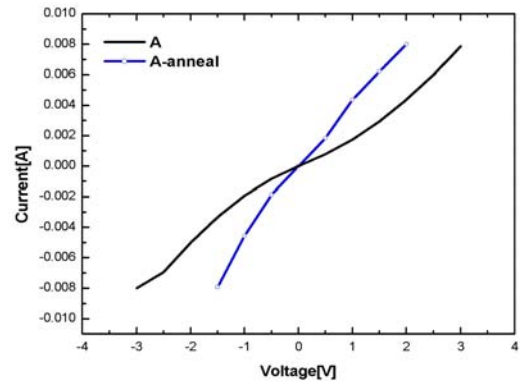


(b)

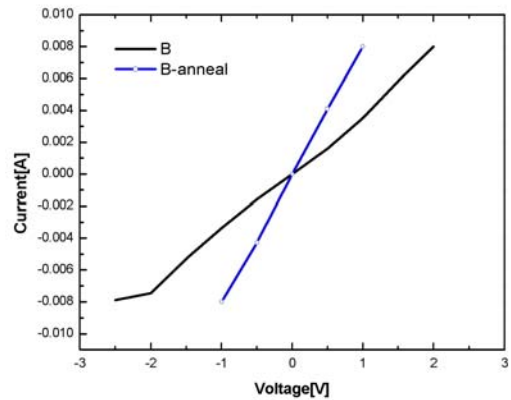
Fig. 2. Raman spectrum of (a) sample A and (b) sample B with rapid thermal annealing process

리전과 후의 라만스펙트럼을 보여주고 있다. 라만 분광 분석을 통해 얻어지는 다중벽 탄소나노튜브의 주요한 피크들은 전형적인 흑연면(graphite sheet)의 특성에 의해 나타나는 1590 cm^{-1} 부근의 G-밴드 피크와 결함을 가진 흑연막이나 비정질 탄소입자로 여겨지는 1350 cm^{-1} 부근의 D-밴드 피크이다[9].

본 실험에 사용된 두 시료에 대하여도 Fig 2의 (a)와 (b)에서 보듯이 $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 의 G-밴드를 확인 할 수 있으며, D-밴드 역시 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있다. 시료 A의 경우(Fig 2(a)) 열처리 전의 I(D)/I(G) 상대비율이 0.852, 열처리 과정을 거친후 시료의 I(D)/I(G) 상대비율 값이 0.776이며, 시료 B의 경우(Fig 2(b))에서는 열처리 전 0.363의 비율을 가진 시료 B가 열처리 후에는 0.34의 비율로 열처리 후의 다중벽 탄소나노튜브가 열처리 전의 구조



(a)



(b)

Fig. 3. I-V property of the as grown MWNTs and the annealed MWNTs : (a) sample A, (b) sample B.

에 비해 I(D)/I(G) 비율이 낮아진 것이 발견되었다. 이러한 비율 감소의 원인중의 하나는 탄소나노튜브에 남아있는 불순물 또는 비정질 탄소가 열에너지로 인해 분리되면서 탄소나노튜브의 결정성이 좋아진 것으로 판단된다. Q.M. Gong et. al 의 연구 결과에 의하면 탄소 나노튜브의 열처리를 통하여 다중벽 탄소나노튜브의 내부적 결함이 흑연구조로 재결합하거나 비정질 탄소가 떨어져 나가는 현상을 보고한 바 있다[10].

Fig 3은 열처리 전과 후의 다중벽 탄소나노튜브의 전류-전압 특성을 측정한 결과이다. 이 실험결과를 보면, 다중벽 나노튜브의 굵기가 굵어질수록, 열처리를 할수록 전기 전도도가 향상되었음을 확인 할 수 있었다.

열처리 전과 후의 저항을 비교하여 보면 열처리 후 시료 Fig 3(a)는 $566.7\ \Omega$ 에서 $283.3\ \Omega$ 으로, 시료 Fig 3(b)는

333.3 Ω에서 125 Ω으로 낮아지는 것을 알 수 있다. Fig 3 (a)와 (b)의 두 시료에서 열처리 전과 후에 저항값의 변화가 있는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 열처리로 인해 탄소 나노튜브의 내부결합 및 비정질 탄소의 감소로 인해 표면을 따라 흐르는 전자의 농도 및 이동도가 증가하고 실리콘 기판과 그 위에 성장된 탄소나노튜브 사이의 접촉 저항이 줄어들었기 때문인 것으로 사료된다[11].

3.3 다중벽 탄소나노튜브의 전기화학적 특성 변화

전기적 저항의 측정 결과로 부터 열처리 후의 다중벽 탄소나노튜브가 상대적으로 적은 결함을 가지게 됨을 확인하였다. 열처리가 다중벽 탄소나노튜브의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전기화학적 임피던스(EIS) 분석을 해보았다.

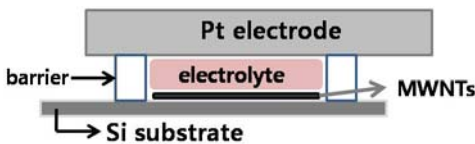


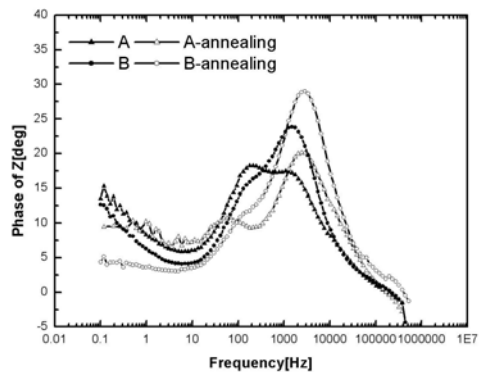
Fig. 4. Schematic of the sample for EIS measurement

Fig 4는 임피던스 측정을 위하여 다중벽 탄소나노튜브를 상대전극으로 사용하여 제작된 샘플의 구조를 나타내고 있다. Fig 4에 보듯이 전기화학적 특성측정을 위한 측정 샘플은 다중벽 탄소나노튜브 전극과 백금(Pt) 전극을 서로 마주보는 형태로 맞물린 후 그 사이에 요오드 이온을 함유하고 있는 전해질(Iodolyte-TG50)을 주입하여 만들었다. 전해질이 새어나오지 않도록 시료와 백금 전극 사이에 장벽을 형성하였으며, 샘플 외부에는 전지내의 전해질이 새어나오지 않을 정도의 압력만을 가하여 상하부가 접촉하도록 형성하였다. 기존의 백금 전극과 탄소나노튜브 전극의 특성을 비교하기 위해 백금 전극을 상대전극으로, 탄소나노튜브 전극을 기준전극으로 사용하였으며, 전기화학적 임피던스(EIS) 측정은 상온, 공기 중에서 이루어졌다.

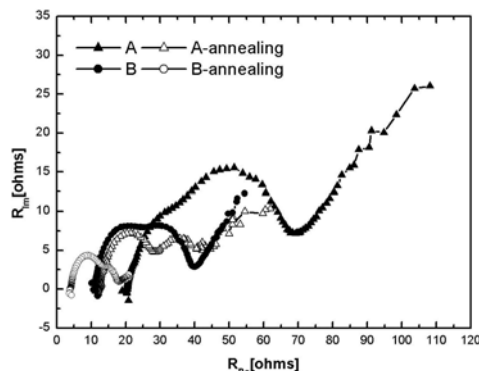
Fig 5는 임피던스 측정결과를 보여주고 있다. Fig 5의 전기화학적 임피던스(EIS) 결과에서 단위 셀의 교류저항 측정은 100 mHz ~ 100 MHz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 이 때 인가해준 DC 바이어스 값은 -0.5 V를 사용하

였다. 위의 임피던스 측정 결과에서 Fig 5(a) Bode plot의 경우, 반응이 일어나는 주파수 영역을 비교해 보았을 때, 시료 A와 B의 열처리 전 반응이 각각 1484.97 Hz, 1484 Hz에서 일어난 것에 비해 열처리 후의 시료 A는 2420.13 Hz, 시료 B는 2848.04 Hz에서 반응이 나타난 것을 확인할 수 있었다.이 결과는 상대적으로 높은 주파수에서의 피크는 다중벽 탄소나노튜브와 전해질 간의 산화환원(redox) 반응이 열처리 전에 비해 더 빨리 일어난다는 것을 의미한다.

Fig 5(b)는 작업 전극과 전해질 용액의 저항 특성을 예측할 수 있는 Nyquist plot을 나타내고 있다. 두 개의 반원 모양의 특성이 겹쳐져 나타난 것을 확인 할 수 있으며, 반원특성이 시작하는 곳의 저항 값을 전해질저항 (R_s), 두 번째 반원특성이 끝나는 지점의 저항 값을 전하전이 저항 (R_p) 라고 한다. 셀 안의 상대전극-전해질-작업전극 간의 반응에 의해 얻어지는 전체 저항 (R_p) 중 에서, 전해질 저항 (R_s)을 제외한 저항 값으로 열처리 전과 후의 저항을 비교해 보았다. 열처리 전의 시료 A와 B는 $R_p - R_s$ 값이 각각



(a)



(b)

Fig. 5. Impedance spectrum of the two types sample ; (a) bode plot, (b) nyquist plot

48.9 Ω , 29.13 Ω 이었고, 열처리 후에는 이 값이 29.32 Ω 과 13.61 Ω 으로 두 배 이상 낮아진 것을 확인하였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 직경이 서로 다른 두 종류의 다중벽 탄소나노튜브를 성장하여, 성장된 시료와 열처리한 시료를 사용해 염료감응형 태양전지의 상대전극에서의 전기화학적 특성을 향상시키기 위한 연구를 하였다.

라만분석의 결과, 구조적인 면에서 결합 정도 및 흑연구조의 I(D)/I(G) 상대 비율 면에서 열처리 후의 시료가 월등히 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리가 전기저항에 미치는 영향을 확인하기 위해 전류-전압 측정을 하였으며 열처리 후에 저항이 감소함을 확인 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 열처리된 다중벽 탄소나노튜브가 염료 감응형 태양전지의 상대전극으로의 활용여부를 확인하였다. 특히 전기화학적 임피던스(EIS) 측정 결과, 열처리 과정을 거친 다중벽 탄소나노튜브가 상대적으로 높은 고주파영역에서 반응을 하며, 전체 저항에서 전해질 저항을 제외한 저항 값이 열처리 후에 확연히 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로, 본 실험을 통하여 염료감응형 태양전지용 상대전극으로 사용하기 위한 다중벽 탄소나노튜브는 그 굵기가 굵어질수록, 적절한 열처리를 할수록 전기 저항 특성의 감소와 전기화학적 특성 향상이 확인되었고 향후 염료 감응 태양전지의 상대전극으로 충분히 활용될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 (주)거양의 연구지원으로 진행되었음.

참고문헌

- [1] C. J. Lee, D. W. Kim, and T. J. Lee *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1721 (1999).
- [2] R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu, C. R. Physique **4**, 993 (2003).
- [3] L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D. W. Hess, C. P. Wong, Carbon **44**, 253 (2006).
- [4] Rupesh Khare, Suryasarathi Bose, J. Minerals & Materials Characterization & Engineering **4**, 31 (2005).
- [5] 이동윤, 김현주, 구보근, *한국태양에너지 학술발표대회 논문집*. p71.
- [6] M. Pumera, Nanoscale Res. Lett. **2**, 87 (2007)
- [7] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, Chem. Lett. **32**, 28 (2003).
- [8] 김현주, 이동윤, 구보근, J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers **17**, 1090 (2004).
- [9] F. Huang, K. T. Yue, P. Tan, and S. Zhang, Z. Shi, X. Zhou, and Z. Gu, J. Appl. Phys. **84**, 4022 (1998)
- [10] Q. M. Gong, Z. Li, Y. Wang, B. Wu, Z. Zhang, J. Liang, Mater. Res. Bull. **10**, 1016 (2006).
- [11] Y. Zhang, Y. Xu and E. Suhir, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4878 (2006).

Electrochemical properties of heat-treated multi-walled carbon nanotubes

S.K. Lee¹, J.H. Moon¹, S.H. Hwang¹, G.C. Kim¹, D.Y. Lee², D.H. Kim¹, M.H. Jeon^{1*}

¹Department of Nano Systems Engineering, Center for Nano Manufacturing, Inje University, Gimhae 621-749

²Optoelectric Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120

(Received November 16 2007)

We have studied the effect of heat treatment of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) as a counter electrode on the electro-chemical properties of dye-sensitized solar cells. MWNTs on the p-type Si substrate were synthesized by thermal chemical vapor deposition (CVD) using Fe catalysts. We prepared the two types of MWNTs samples with the different diameters. The rapid thermal annealing (RTA) treatment for the MWNTs was carried out at the growth temperature (900 °C) for 1 minute with N₂ gas atmosphere. The structural, electrical and electrochemical properties of MWNTs were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Raman spectroscopy, 2-point probe station and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The I(D)/I(G) ratio of heat-treated MWNTs in Raman spectra was considerably decreased. It was also found that the heat-treated MWNTs showed better redox reaction of iodide at the interface between MWNTs surface and electrolyte than that of as-grown MWNTs. The redox resistance value of heat-treated electrodes was measured to be much lower than that of as-grown electrode at the interface. As a result, the counter electrode using the heat-treated MWNTs showed better electrochemical properties.

keywords : MWNTs, electrochemical property, I(D)/I(G) ratio, RTA, thermal CVD

*[E-mail] : mjeon@inje.ac.kr