

실리콘 기판의 산화층이 다중벽 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향

김금채 · 이수경 · 김상효 · 황숙현 · 전민현[†]
인제대학교 나노시스템공학과 나노메뉴팩처링연구소

Effect of SiO₂ Layer of Si Substrate on the Growth of Multiwall-Carbon Nanotubes

Geumchae Kim, Sookyoung Lee, Sanghyo Kim, Sookhyun Hwang,
Hyonkwang Choi and Minhyon Jeon[†]

Department of Nano Systems Engineering, Center for Nano Manufacturing, Inje University

(2008년 11월 28일 접수 : 2008년 12월 10일 최종수정 : 2008년 12월 16일 채택)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized on different substrates (bare Si and SiO₂/Si substrate) to investigate dye-sensitized solar cell (DSSC) applications as counter electrode materials. The synthesis of MWNTs samples used identical conditions of a Fe catalyst created by thermal chemical vapor deposition at 900 °C. It was found that the diameter of the MWNTs on the Si substrate sample is approximately 5~10 nm larger than that of a SiO₂/Si substrate sample. Moreover, MWNTs on a Si substrate sample were well-crystallized in terms of their Raman spectrum. In addition, the MWNTs on Si substrate sample show an enhanced redox reaction, as observed through a smaller interface resistance and faster reaction rates in the EIS spectrum. The results show that DSSCs with a MWNT counter electrode on a bare Si substrate sample demonstrate energy conversion efficiency in excess of 1.4 %.

Key words multi-walled carbon nanotubes, dye-sensitized solar cells, SiO₂ layer, energy conversion efficiency

1. 서 론

최근 지속적인 고유가의 영향으로 세계 각국은 대체 에너지원 개발에 박차를 가하고 있다. 현재 상용화되어 가장 널리 사용되는 것이 실리콘계 태양전지이지만 대형의 고가 제조장비, 실리콘 원료 가격 및 설치 장소의 한계로 대면적화가 어렵다는 단점을 가지고 있다.¹⁻³⁾ 따라서, 최근 차세대 에너지원으로 경제적이고 친환경적인 염료감응형 태양전지 (Dye-sensitized solar cell, DSSCs)가 주목 받고 있다.^{4,5)}

염료감응형 태양전지의 구성 요소 중 하나인 상대전극은 우수한 촉매 특성을 가져야 하고, 전해질과 반응하여 열화 되지 않아야 하는데, 이러한 촉매 상대전극용으로 가장 널리 사용되고 있는 것이 백금 (Platinum, Pt)이다.⁶⁻⁸⁾ 백금 전극의 경우 높은 전기 전도도와 우수한 촉매특성을 가지고 있으나, 가격이 너무 고가이고 촉매작용이 일어나는 표면적을 증가시키기가 어려워 실제 상용화를 위한 저렴하고 셀 안정성이 뛰어난 대체 재료의 필요성이 부각되고 있다.⁹⁾

한국 전기 연구원에서 발표한 연구 결과에 따르면, 탄소나노튜브의 전기화학적 특성이 백금에 상응하는 특성을 얻을 수 있다는 연구결과가 나온 바 있다.¹⁰⁾

이에 본 연구에서는 백금에 비해 상대적으로 비표면적이 넓고, 뛰어난 전도성과 우수한 촉매 특성을 가진 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)를 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 적용하여 보았다. 실험에서 사용된 MWNTs는 열화학 기상증착법으로 Si기판과 SiO₂ /Si 기판 위에 각각 성장하였다. 이때 기판의 SiO₂ 층 유무에 따라 성장된 MWNTs의 구조적, 전기화학적 특성을 알아보고, 실제로 염료감응형 태양전지의 상대전극에 적용하여 각각의 에너지 변환효율을 비교하여 보았다.

2. 실험 방법

2.1 MWNTs의 합성 및 특성

본 연구에서는 열화학 기상증착법을 이용하여 MWNTs를 합성하였다. 실험에 사용된 기판은 p-type Si 기판 위에 300 nm 두께의 SiO₂ 산화막 층을 완충산화식각 용액으로 제거한 시료 A와 제거하지 않은 시료 B로 나누어서 각각 이온빔 스퍼터를 이용하여 Fe 촉매금속을 증

[†]Corresponding author

E-Mail : mjeon@inje.ac.kr (M. H. Jeon)

착하였다. Fe 박막이 증착 된 시료는 열화학 기상증착 장비의 반응로 내부에 증착되어 900 °C의 온도에서 반응이 이루어졌다. 상온에서 반응온도까지 도달하는 동안 반응로 내부에는 Fe 촉매금속의 산화를 막기 위한 Ar가스와 촉매금속을 식각하여 촉매 크기를 조절하는 NH₃ 가스를 흘려주었다. 반응온도에 도달 한 후에는 C₂H₂ 가스를 함께 흘려주어 10분 동안 MWNTs를 성장하였다. 성장이 끝난 후에는 반응로의 온도가 상온에 도달하는 동안 대기 중의 산소와 MWNTs가 반응하는 것을 막기 위해 Ar gas를 흘려주었다. 성장 된 MWNTs는 전계방출 주사전자현미경 (Field- Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하여 MWNTs의 표면과 튜브의 직경을 관찰하였다. 또한, 마이크로 라만 분광법을 이용해 구조적 특성을 평가하였다. 라만 측정은 514.5 nm 파장을 갖는 Ar⁺ 레이저를 장착하여 상온, 대기 중에서 측정하였다. MWNTs의 촉매 특성은 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)를 이용하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

2.2 MWNTs를 이용한 DSSCs 제작

Fluorine doped SnO₂ (FTO)가 증착 된 유리 기판 위에 10 mL D.I water와 10 mg CMC (Carboxymethylcellulose)가 혼합 된 용액과 섞은 MWNTs 혼합액을 5×6 mm²의 면적으로 페이스트하여 제작하고, 염료가 흡착 된 TiO₂ 작업전극은 반응 면적이 3×4 mm²으로 제작하였다. MWNTs 전극은 요오드 전해질, 염료가 흡착된 TiO₂ 작업전극과 함께 염료감응형 태양전지로 제작하여 AM 1.5 Global 1 sun 조건의 광원에 10% 필터를 사용하여 에너지 변환효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MWNTs의 구조적 특성

Fig.1 은 서로 다른 두 종류의 MWNTs의 표면과 직경을 관찰한 전계방출 주사전자현미경 분석 결과이다.

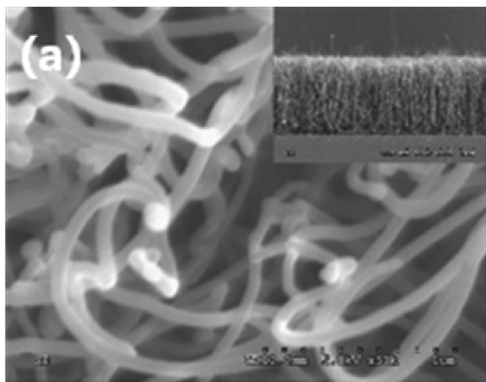


Fig.1 (a)의 그림은 시료 A의 경우, MWNTs의 직경이 약 65~70 nm이고, 길이는 25 μm로 관찰 되었다. 반면, Fig.1(b) 그림은 시료 B의 경우로 MWNTs의 직경이 55~50 nm이고, 길이는 30 μm 로 시료 A에 비해 직경이 가늘고, 성장 속도가 빨라 진 것을 확인 할 수 있었다. 기판의 SiO₂층이 성장 밀도를 향상 시키고 직경을 감소 시킨 것이다.^{11,12)}

Fig.2 는 시료 A와 시료 B의 라만 스펙트럼을 보여 주고 있다. 라만 분광 분석을 통해 얻을 수 있는 MWNTs의 주요한 피크들은 전형적인 흑연면 (graphite sheet)의 특성에 의해 나타나는 1590 cm⁻¹ 부근의 G-밴드 피크와 결합을 가진 흑연막이나 비정질 탄소입자로 여겨지는 1350 cm⁻¹ 부근의 D-밴드 피크이다. 본 실험에 사용된 두 샘플에 대해서도 Fig. 2에서 G-밴드 피크와 D-밴드 피크를 확인 할 수 있었다. 시료 A의 경우 I(D)/I(G) 상대 비율이 0.285, 시료 B의 경우는 0.395의 비율로 SiO₂ 산화층을 제거한 실리콘 기판 위에 성장한 MWNTs이 결합이 적고, 고순도임을 확인 할 수 있었다.

3.2 MWNTs의 전기화학적 특성

Fig.3은 전기화학적 임피던스 곡선을 보여주고 있다. 단위 셀의 교류저항 측정은 100 mHz~100 MHz의 주파수

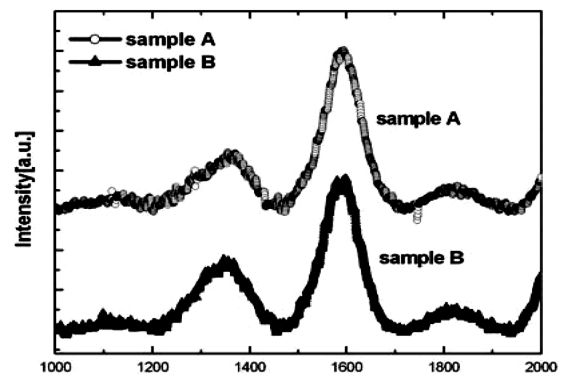


Fig. 2. Raman spectrums of MWNTs: sample A on Si substrate (○) and sample B on SiO₂/Si substrate (▲).

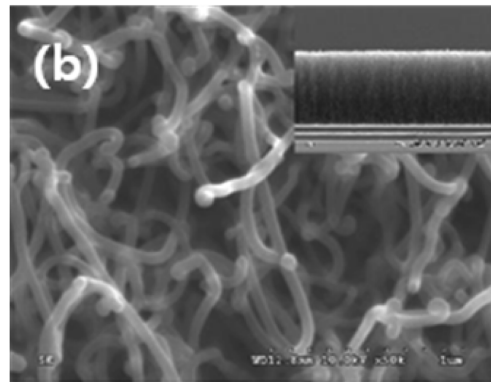


Fig. 1. The SEM images of MWNTs; (a) sample A on Si substrate and (b) sample B on SiO₂/Si substrate.

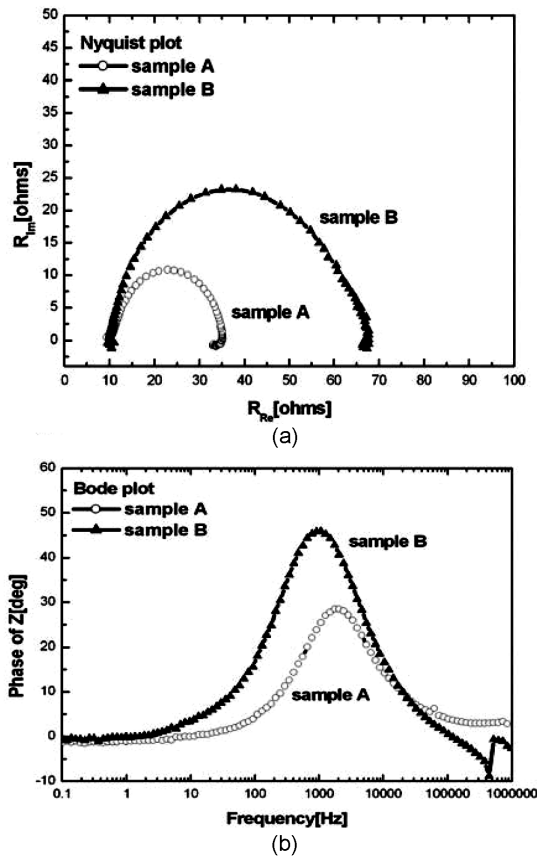


Fig. 3. Electrochemical Impedance spectra: nyquist plot(top) and bode plot(bottom) for sample A on Si substrate (○) and sample B on SiO₂/Si substrate (▲); (a) nyquist plot, (b) bode plot.

범위에서 이루어졌으며, 이 때 인가해준 DC 바이어스의 값은 -0.5 V 를 사용하였다. Fig. 3(a)의 Bode plot의 경우, 반응이 일어나는 주파수 영역을 비교해 보았을 때, 시료 B의 반응이 1.07 kHz 일어난 것에 비해 시료 A의 경우는 1.75 kHz 에서 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 상대적으로 높은 주파수에서 반응하는 시료 A가 MWNTs와 전해질 간의 산화-환원 (redox) 반응이 시료 B에 비해 더 빨리 일어난다는 것을 의미한다. Fig. 3 (b)는 작업 전극과 전해질 용액의 저항 특성을 예측할 수 있는 Nyquist plot을 나타내고 있다. 반원 모양의 특성이 나타난 것을 확인할 수 있으며, 반원특성이 시작하는 곳의 저항 값을 전해질저항 (R_s), 반원 특성이 끝나는 지점의 저항 값을 전하전이 저항 (R_p)라고 한다. 셀 안의 상대전극-전해질-작업전극 간의 반응에 의해 얻어지는 전체 저항 (R_p) 중에서, 전해질 저항 (R_s)을 제외한 저항 값으로 시료 A와 B의 저항을 비교해 보았다. 두 샘플의 경우 전해질 저항은 $10.55\ \Omega$ 이고, $R_p - R_s$ 값이 각각 $35.13\ \Omega$, $67.27\ \Omega$ 이었다.

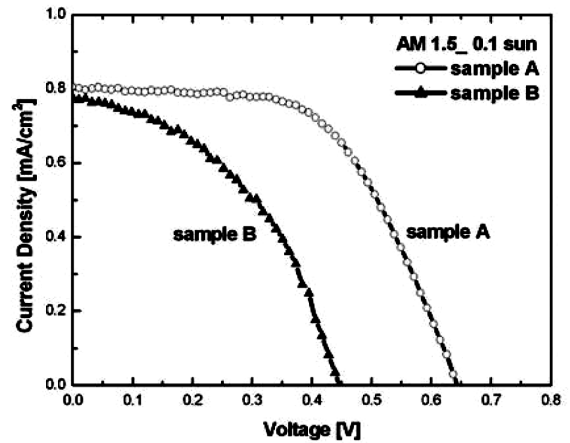


Fig. 4. Photocurrent-voltage curves for dye-sensitized solar cells, assembled with MWNTs counter electrode using MWNTs grown on Si substrate (sample A) and SiO₂/Si substrate (sample B).

3.3 DSSCs의 에너지 변환효율 측정

Fig.4는 시료 A와 B의 MWNTs를 이용하여 상대전극으로 이용한 염료감응형 태양전지의 에너지변환효율 나타내었다. SiO₂ 층이 제거된 실리콘 기판 위에 성장된 시료 A의 상대전극은 에너지변환효율이 0.1 sun 조건에서 개방전압 (Open voltage, V_{oc})은 0.65 V , 단락전류밀도 (short circuit current density, J_{sc})는 0.803 mA/cm^2 으로 Fill Factor (FF)가 57.296% 의 효율 (η)을 얻을 수 있었다. 이에 비해 시료 B의 경우, 동일한 조건에서 개방전압은 0.45 V , 단락전류밀도는 0.778 mA/cm^2 로 FF가 43.154% 의 효율 (η)을 얻었다. 결과적으로, SiO₂ 층을 제거한 실리콘 기판에서 성장된 시료 A의 MWNTs 상대전극을 사용한 염료감응형 태양전지는 SiO₂ 층 위에 성장된 시료 B의 경우보다 더 우수한 동작 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열화학 기상증착법으로 SiO₂ 층을 제거한 실리콘 기판(시료 A)과 SiO₂ 층이 있는 실리콘 기판(시료 B)에서 각각 MWNTs 성장하여 구조적 특성과 전기화학적 특성을 측정하고, 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 제작하여 에너지변환효율을 비교·분석하였다. 성장된 MWNTs는 기판의 상태에 따라 성장된 구조가 다른 것을 SEM 이미지와 라만 스펙트럼에서 확인할 수 있었다. SiO₂ 층이 제거된 실리콘 기판(시료 A)의 경우 결함이 더 적은 고순도의 MWNTs가 성장되었고, 이는 전기화학적 특성 분석에서 반응저항의 차이로 나타났다. 시료 A의 MWNTs 비교적 낮은 계면 저항을 가지

고 반응 속도 또한 빠르게 나타나 전해질과의 산화-환원 반응을 위한 촉매 특성이 시료 B에 비해 보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 시료 A의 경우 염료감응형 태양전지의 에너지변환효율이 시료 B에 비해 약 1.4% 높게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 2단계 두뇌한국(BK)21 사업에 의하여 지원되었음

참 고 문 헌

1. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh and H. Keppner, *Science*, **285**, 692 (1999).
2. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
3. M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa and W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **15**, 35 (2007).
4. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
5. M. Grätzel, *J. Inorg. Chem.*, **44**, 6841 (2005).
6. N. Papageorgiou, W. F. Maier, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 876(1997).
7. A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta*, **46**, 3457 (2001).
8. T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E68 (2005).
9. H. J. Kim, D. Y. Lee, B. K. Koo, W. J. Lee, J. S. Song and D. Y. Lee, *J. of KIEEME*, **17**, 1090 (2004).
10. A. Kay and M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44**, 99, (1996).
11. R. L. Vander Wal and L. J. Hall, *Carbon*, **41**, 659, (2003).
12. D. F. Johnson, B. J. Craft and S. M. Jaffe, *J. Nanopart. Res.*, **3**, 63, (2001).