

다중벽 탄소 나노튜브 기반 고충전 나노복합 페이스트를 이용한 염료 감응 태양 전지용 상대 전극의 제조에 있어서 분산 제어의 효과

박소현 · 홍성철[†]

세종대학교 공과대학 나노신소재공학과 및 고분자 연구소

(2013년 1월 30일 접수, 2013년 3월 6일 수정, 2013년 3월 10일 채택)

Effect of Dispersion Control of Multi-walled Carbon Nanotube in High Filler Content Nano-composite Paste for the Fabrication of Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cell

So Hyun Park and Sung Chul Hong[†]

Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong Polymer Research Center,
Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received January 30, 2013; Revised March 6, 2013; Accepted March 10, 2013)

초록: 가공이 쉬우면서도 성능이 우수한 염료 감응 태양 전지(DSSC)용 상대 전극을 제조하기 위하여 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 기반의 고충전 나노복합 페이스트를 제조하고, MWCNT의 분산 제어가 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. MWCNT의 분산성을 향상시키기 위하여 폴리스티렌 기반의 기능성 블록 공중합체를 리빙 라디칼 중합법으로 합성하여 MWCNT의 표면 개질제로 사용하였으며, 적절한 용매 조건의 선택을 통하여 고충전 나노복합 페이스트의 가공성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. MWCNT의 분산 제어를 통해 이를 상대 전극으로 도입한 DSSC의 광전 변환 효율이 향상됨을 확인할 수 있었으며, 이는 볼밀법을 이용한 MWCNT의 물리적 분산을 통해서도 검증할 수 있었다. 미량의 platinum(Pt) 나노입자와 복합화시킬 경우, 표준 Pt 상대 전극보다도 더 우수한 성능을 가지는 MWCNT 기반 상대 전극을 제조할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) based nano-composite pastes having a high filler content are prepared for the facile fabrication of a counter electrode (CE) of dye-sensitized solar cell (DSSC). A polystyrene-based functional block copolymer is prepared through a controlled "living" radical polymerization technique, affording a surface modifier for the dispersion control of MWCNT in the paste. Physical dispersion through a ball-milling method additionally confirms the importance of the dispersion control, providing DSSC with enhanced processability and improved solar-to-electricity energy conversion efficiency (η) values. The performances of the DSSCs are further improved through the incorporation of minor amount of platinum (Pt) nanoparticles into the MWCNT pastes. The DSSC with the Pt/MWCNT hybrid CE exhibits very high η values, which is superior to that of DSSC with the standard Pt CE.

Keywords: dispersion control, surface modifier, multi-walled carbon nanotube, counter electrode, dye-sensitized solar cell.

서 론

염료 감응 태양 전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)는 최근 12%의 광전 변환 효율을 달성하며 차세대 에너지원으로 각광받고 있다.¹ DSSC는 비정질 실리콘 태양 전지에 버금가는 광전 변환 효율을 가지면서도 실리콘 태양 전지에 비해 제조가 쉽고, 생산 단가가 저렴하다는 장점 때문에 대면적의

태양 전지를 만드는데 적합한 기술로 여겨지고 있다.^{2,4}

DSSC는 염료가 흡착된 다공질의 TiO_2 반도체로 이루어진 광전극, 전해질 그리고 상대 전극으로 이루어져 있다. 이 중 상대 전극은 광전극에서 공급된 전자를 전해질 내의 I_3^- 에 전달함으로써 I^- 로 환원시키는 역할을 한다.⁵ 현재 platinum(Pt)이 높은 촉매 활성도로 인해 상대 전극의 구성 성분으로 가장 많이 쓰이고 있다.⁶⁻⁹ 그러나 Pt는 I_3^-/I^- 전해질에 의하여 부식되어 PtI_4 로 변성될 수 있는 문제점이 있으며, 이 문제는 높은 온도에서 운용될 경우 더욱 심각한 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹² 뿐만 아니라, 전기 도금법이나 열 증착법 등으로 코

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sunghong@sejong.ac.kr

팅된 Pt는 상대적으로 낮은 부착력으로 인하여 약간의 물리적인 접촉에 의해서도 쉽게 박리될 수 있는 문제가 있다. 이러한 문제점들은 태양 전지의 장기 안정성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 또한 Pt 코팅은 제조 단가가 높고, 특히 박막 증착 공정 등은 대량 생산으로 연결되기 어려운 약점을 가지고 있다. 따라서 Pt를 충분한 전기 화학적 활성을 가지는 다른 물질로 대체하는 것은, 저가의 대량 생산이 가능한 DSSC를 제조하기 위한 필수 기술로 판단되어지고 있다. 즉, 높은 전기 전도도와 촉매 활성뿐 아니라, 가격이 저렴하고, 부식에 강한 상대 전극 개발의 필요성이 대두되고 있다.^{13,14}

이러한 필요성에 의하여 최근 탄소계 물질들이 상대 전극의 촉매 물질로써 고려되고 있다.¹⁵⁻²¹ 흑연,²² 그래핀,^{23,24} 카본 블랙,²⁵ 그래핀/탄소 나노튜브 복합체,^{26,27} 다공성 탄소 물질,²⁸⁻³¹ 그리고 탄소 나노섬유와³² 같은 탄소계 물질들을 상대 전극으로 사용한 연구에서 주목할만한 성과들이 보고되고 있다.

이 같은 탄소계 물질 중에서도 탄소 나노튜브는 효율적인 전도성 구조, 넓은 표면적, 독특한 촉매적 특성 때문에 상대 전극으로써 활발히 연구되고 있으며,³³⁻⁴¹ 탄소 나노튜브를 이용한 전극은 전압과 전류 밀도, 그리고 총 반응량 등의 수치가 Pt를 이용한 전극과 동등하거나 더 우수한 성능을 보여 줄 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 탄소 나노튜브를 이용한 연구의 경우, 높은 L/D(length-to-diameter ratio) 값으로 인한 얽힘, 분산과 배열 등의 어려움으로 인해 기대치만큼 좋은 가공성과 특성을 얻지 못할 수 있으며, 이러한 문제는 특히 고충전 나노복합재에서 두드러지게 나타날 수 있다.⁴²⁻⁴⁴ 또한 Pt 전극에 비하여 상대적으로 떨어지는 TCO 기판에의 접착으로 인하여, DSSC 소자의 장기 안정성이 문제가 될 수 있다.²⁵

DSSC에 있어 높은 광전 변환 효율 및 장기 안정성은 매우 중요한 요소이기 때문에 이러한 탄소계 물질들을 기반으로 한 DSSC의 상대 전극은 보다 개선되어야 할 필요성이 있다. 이러한 측면에서 탄소계 물질과 Pt의 복합화를 통해 높은 촉매 활성과 동시에 안정성을 가지는 상대 전극을 제조하고자 하는 연구가 의미가 있다.⁴⁵⁻⁵⁰

앞선 연구들에서, 본 저자는 탄소 나노튜브의 분산 제어에 관한 다양한 시도들을 보고해 왔다.⁵¹⁻⁵³ 이들 연구를 토대로, 본 연구에서는 고충전 페이스트에 있어서의 탄소 나노튜브의 분산 제어가, 이를 이용하여 제조된 상대 전극과 DSSC의 성능에 미치는 효과에 대하여 고찰해 보고, Pt와의 복합화를 통하여 성능을 더욱 극대화시킬 수 있는 방법을 찾아보고자 하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용되는 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)는 JEIO에서 제공받은 것

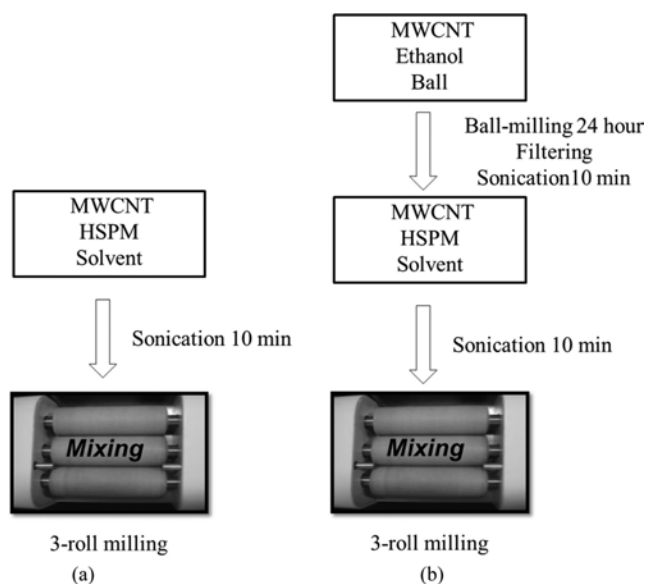
을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. MWCNT와 복합화하기 위한 Pt의 전구체로는 chloroplatinic acid solution(H_2PtCl_6 , 8 wt% solution in water, Aldrich)를 사용하였다. MWCNT용 표면 개질제인 피렌 기능화 poly(maleic acid-co-p-hydroxystyrene)-block-poly(p-hydroxystyrene)(HSPM)은 이전 연구에서 보고한 방법을 따라 제조하였다.^{51,52} HSPM의 수평균 분자량(M_n)은 12000 g/mol이었으며 다분산도(M_w/M_n)는 1.23이었다. 각 고분자 사슬에는 피렌기가 평균적으로 3개 도입되어 있는 것으로 분석되었다. 페이스트를 제조하기 위한 바인더로는 에틸 셀룰로오스(EC, 에톡시 함량 48%, 삼천화학)를 사용하였으며, 용매로는 에탄올(95.0%, 삼천화학), α -테르피네올(95%, Kanto Chemical Co., Inc.)을 정제 없이 사용하였다. 비교 대상인 표준 Pt 상대 전극 제조를 위한 Pt 전구체로는 chloroplatinic acid hexahydrate($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를, 용매로는 무수 2-프로판올(99.5%, Aldrich)을 사용하였다. 광전극의 나노반도체 산화물로는 TiO_2 (Ti-20, ENB Korea)를 사용하였고, 염료는 N719(Solaronix, 0.5 mM in 아세토니트릴/삼차부틸알콜, 1/1 v/v), 투명 전도성 기판은 F-doped SnO (fluorine-doped tin oxide, FTO, $8 \Omega/\square$, 두께 2.3 mm, TEC8, Pilkington) 유리를 사용하였다. 도포되는 TiO_2 층의 두께 조절을 위하여 3M의 scotch magic tape를 사용하였다. 광전극과 상대 전극의 조립을 위해 25 μm 두께의 쉘린(Solaronix 1170-25)을 사용하였다.

불밀을 통한 물리적 분산. 불밀 과정을 위하여 5와 3 mm 크기의 지르코니아 볼을 섞어 사용하였으며, 13.5 Hz의 속도로 24시간 동안 불밀(대청, 한국)한 후, 초음파 수조에서 10분간 초음파 처리하였다.

페이스트, 상대 전극 및 DSSC의 제조. 상대 전극의 필러로 선정된 Pt와 MWCNT의 복합체는 FTO 기판 위에 스크린 프린팅 기법으로 도포되도록 페이스트로 제조되었다. 각 페이스트는 초음파 수조에서 10분간 초음파 처리를 한 후 3-roll(Exak, 22851 Norderstedt, Germany) 밀링을 통하여 제조되었으며, 그 조성은 Table 1에 보인 바와 같다. 불밀 과정을 포함한 제조 과정은 Figure 1에 요약하였다. 준비된 페이스트를 FTO 유리기판 위에 스크린 프린팅을 통하여 코팅시킨 후, 350 °C에서 20분간 열 처리하여 C10-350 및 C10/H5-350 상대 전극을 제조하였고, 350 °C에서 10분, 400 °C에서 20분간 열 처리를 하여 C10-400 및 C10/H5-400 상대 전극을 제조하였으며, 350 °C에서 10분, 420 °C에서 20분간 열 처리하여 C10-420 및 C10/H5-420 상대 전극을 제조하였다. 그 이외의 상대 전극은 모두 350 °C에서 10분, 420 °C에서 20분간 열 처리하여 제조하였다. 스크린 프린팅에 사용되는 마스크는 기판(4 cm×3 cm, ST 325 mesh, 두께 61 μm)을 벗어나지 않으며, 광전극의 염료가 흡착된 부분을 충분히 덮을 수 있도록 제작하였다. 비교 대상으로 쓰인 Pt 상대 전극은 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 무수 2-프로판올로 희석하여 7 mM 용액으로 제조한

Table 1. Compositions of MWCNT Based Pastes with and without Surface Modifier for the Fabrication of CEs for DSSCs

Designation	MWCNT (wt%)	HSPM (wt%)	H ₂ PtCl ₆ solution (wt%)	EC (wt%)	α -Terpineol (wt%)	Ethanol (wt%)
C4	4	-	-	1	55	40
C4/H2	4	2	-	1	53	40
C4/P1	4	-	1	1	54	40
C4/P1/H2	4	2	1	1	52	40
C10	10	-	-	1	49	40
C10/H5	10	5	-	1	44	40

**Figure 1.** Fabrication processes for the pastes through 3-roll milling (a); additional ball-milling (b) procedures.

후, FTO 유리기관에 도포하고, 400 °C에서 20분간 열 처리를 통해 Pt 전구체를 환원시켜 제조하였다. 광전극을 제조하기 위해, 에탄올로 깨끗이 세척한 FTO 유리기관 위에 1-부탄올에 0.15 M의 농도로 제조된 titanium(IV) bis(ethylacetoacetato) diisopropoxide를 스핀 코팅한 후, 500 °C에서 10분간 열처리를 시켰다. 그 후 나노반도체 산화물인 TiO₂ 페이스트(ENB Korea, 결정크기: 20 nm)를 3 M tape를 이용하여 두께를 조절하면서, 독터 블레이드법으로 코팅하고, 500 °C에서 30분간 열 처리하여 12 μ m 두께의 TiO₂ 전극막을 형성하였다. 이를 무수 에탄올에 0.5 mM의 농도로 용해시킨 N719 염료 (Solaronix)에 담지시키고, 밀봉한 상태로 60 °C의 숙성 교반기에서 3시간 동안 두어 염료가 TiO₂에 흡착되도록 하였다. 염료가 흡착된 전극을 에탄올로 세척하여 FTO 유리 기관에 과잉으로 흡착된 염료를 제거하였다. 0.4 cm²의 활성 면적만 남긴 후 나머지 부분은 제거를 하여 광전극을 완성하였다. 셀은 광전극과 각각의 상대 전극 사이에 space 역할 및 고체 접

착제 역할을 해주는 25 μ m 두께의 썰린을 사용하여 조립하였다. 고온 프레스를 이용하여 상대 전극에는 110 °C, 광 전극에는 100 °C의 열을 가해 줌으로써 샌드위치 형태로 접착하였다. 다이아몬드 팁과 드릴을 이용하여 미리 구멍을 뚫어 놓은 DSSC 상대 전극의 홀을 통하여, 아세토니트릴(acetonitrile, 99.5%, 덕산)과 발레로니트릴(valeronitrile, 99.5%, Aldrich)을 85:15의 부피비로 혼합한 용매에 0.7 M 1-propyl-3-methylimidazolium iodide(>99%, C-Tri), 0.03 M iodine(>99.8%, Aldrich), 0.05 M guanidinium thiocyanate(>97%, Aldrich), 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine(99%, Aldrich)을 혼합하여 제조된 전해질을 주입한 뒤, 썰린을 사용하여 홀에 커버 글라스를 부착함으로써 DSSC를 완성하였다.

분석. 상대 전극의 면 저항은 4-point-probe(6220 Keithley)를 이용하여 1 mA의 전류 하에서 4개의 팁을 상대 전극에 접촉하여 측정하였다. 상대 전극 샘플의 표면 상태 및 두께는 전계 방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi, S-4700)을 사용하여 관찰하였다. DSSC의 특성 값인 개방 전압(V_{oc}), 전류 밀도(J_{sc}), 채움 인자(F.F.), 광전 변환 효율 값(η)은 2 × 2 Class A ASTM E927-05 solar simulator(Newport Co., 150 W Xenon lamp)을 이용하여 마스크 없이 1 sun 하에서 Si 표준 셀을 기준으로 하여 측정하였다.

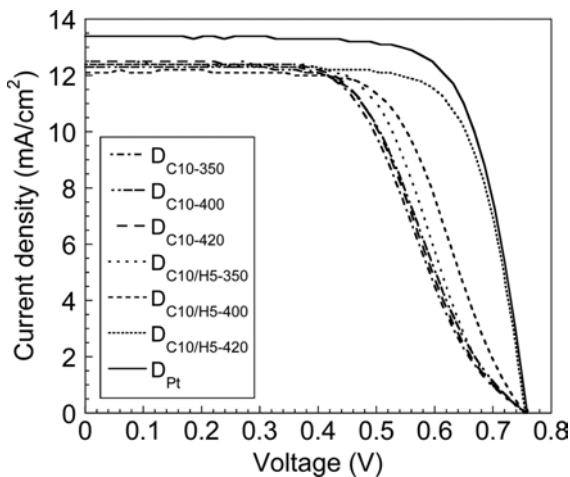
결과 및 토론

본 연구에서 상대 전극을 제조하기 위하여 준비된 페이스트의 조성은 Table 1에 보인 바와 같다. 생산성의 향상을 위하여 페이스트 내 MWCNT의 함량을 10 wt%까지 고충전시켜 보았다.⁵³ HSPM은 리빙 라디칼 중합법으로 조절 합성하여, 페이스트 내 MWCNT의 분산을 위한 화학적 표면 개질제로 사용하였다.⁵¹⁻⁵³ 제작된 페이스트 내에는 바인더로서 EC와 HSPM 등의 유기화합물이 존재하므로, 이의 효과적인 제거를 위한 열 처리 조건을 찾는 것이 필요하다. HSPM의 경우, 첫 열 분해는 300 °C 부근에서 일어나지만 주된 열 분해는 400~500 °C에서 일어나며, EC는 300 °C에서, MWCNT는

Table 2. Sheet Resistance of MWCNT Based CEs and the Photocurrent-voltage Characteristics of the DSSCs

Designation ^a	Thermal treatment (°C)	CE thickness (μm)	CE sheet resistance (Ω/sq)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)	η (%)
$D_{C10-350}$	350 ^b	1.87	7.87	0.759	12.4	54.8	5.2
$D_{C10/H5-350}$	350 ^b	2.78	7.29	0.757	12.4	58.9	5.5
$D_{C10-400}$	350-400 ^c	2.30	7.93	0.754	12.3	56.7	5.3
$D_{C10/H5-400}$	350-400 ^c	2.94	7.48	0.754	12.1	62.7	5.7
$D_{C10-420}$	350-420 ^d	1.59	8.46	0.759	12.5	55.5	5.3
$D_{C10/H5-420}$	350-420 ^d	2.78	8.49	0.756	12.4	73.7	6.9
D_{Pt}	-	n.d. ^e	8.88	0.759	13.4	73.4	7.5

^aTo denote the designations of samples, please refer to Table 1. ^bThe CEs from the pastes were thermally treated at 350 °C for 20 min. ^cThe CEs from the pastes were thermally treated at 350 °C for 10 min followed by 400 °C for 20 min. ^dThe CEs from the pastes were thermally treated at 350 °C for 10 min followed by 420 °C for 20 min. ^eNot determined.

**Figure 2.** I-V characteristic curves of the DSSCs employing various CEs.

약 500 °C 이상에서 열 분해가 시작된다.⁵³ 본 연구에서는 페이스트를 300과 500 °C 사이에서 열 처리를 함으로써, 페이스트 내의 유기물질들을 효과적으로 제거함과 동시에 MWCNT의 열에 의한 손상을 최소화하고자 하였다.

전극으로 쓸 수 있을 정도의 높은 수준의 전기 전도성을 갖는 상대 전극을 얻기 위하여는, 전기 전도도와 전기화학적 촉매로서 중요한 역할을 하는 MWCNT의 열에 의한 손상을 최소화하면서도 가능한 완벽한 유기화합물의 제거가 필요하므로, 고충전 페이스트의 경우에도 보다 세밀한 열 처리 조건의 결정이 필요하였다. 이에, 본 연구에서는 350 °C를 기본으로 400과 420 °C 열 처리 조건을 추가하는 2단계 열 처리 방법을 시도하고,⁵³ 얻어지는 상대 전극의 면 저항을 4-point probe로 측정하여 Table 2에 나타내었다. MWCNT 기반의 상대 전극들은 7.29~8.49 Ω/sq 범위의 면 저항 값을 나타냄으로써, Pt 표준 상대 전극의 8.88 Ω/sq 보다 상대적으로 낮았다. 이는 이들 열 처리 조건에서 유기 화합물들의 제거가 어

느 정도 효과적으로 이루어졌음을 의미한다. 그러나 이들 상대 전극을 이용하여 구성된 DSSC의 광전 변환 특성을 살펴보면(Table 2, Figure 2), 모두 Pt 표준 상대 전극으로 구성된 DSSC의 η 값(7.5%)에 비하여 낮은 η 값을 보여 주었다(5.2~6.9%). 이는 주로 낮은 F.F. 값에 기인하는 것으로, 열 처리 후에도 미량의 유기 화합물이 잔존하여 DSSC의 광전기화학적 반응에 저항으로 작용하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이는 보다 높은 열 처리 조건을 적용한 경우(350-420, Table 2)에 더 효과적인 유기물의 제거가 이루어져서, 상대적으로 더 높은 F.F. 값과 η 값을 보이는 경향에서도 알 수 있었다. 그러나 420 °C 이상에서 열 처리할 경우, MWCNT에 열에 의한 손상이 발생함도 동시에 관찰할 수 있었으며, 이에 따라, 350 °C에서 10분, 이어서 420 °C에서 20분간 2단계로 열 처리하는 것을 표준 조건으로 선정하였다.

본 연구에서 HSPM은, 피렌 머릿기들이 π - π 결합을 통하여 MWCNT와 강하면서도 안정한 비공유 결합을 형성하도록 함과 동시에,⁴² *p*-hydroxystyrene기로 구성된 꼬리사슬을 통하여 페이스트의 용매와 친화성이 있도록 설계되었다. 특히, 본 연구에서는 고충전 복합 페이스트 내에서 보다 우수한 MWCNT의 분산을 위하여, 일반적인 α -테르피네올을 기반의 페이스트에 약 40 wt%의 에탄올을 첨가하였다. α -테르피네올의 한센 용해도 인자 값은 19.0 MPa^{1/2}이고, 에탄올의 한센 용해도 인자 값은 26.6 MPa^{1/2}으로, 이를 약 50:40의 비율로 혼합함으로써, 약 22.4 MPa^{1/2}을 갖는 페이스트 용액을 제조할 수 있었다.⁵¹ Poly(*p*-hydroxystyrene)의 한센 용해도 인자 값이 24.6 MPa^{1/2}인 것으로 판단하건대, 서로 매우 근접한 한센 용해도 인자 값을 가짐으로써, 분산성이 우수한 혼합 용매 기반의 페이스트를 제조할 수 있을 것으로 판단되었다. 실제로 Table 1에서 보인 바와 같이(C10, C10/H5 in Table 1), MWCNT의 함량을 10 wt%까지 고충전시켜도 가공성이 우수한 페이스트를 제조할 수 있었으며, 이를 통하여 MWCNT의 분산성이 우수한 나노복합 페이스트를 제조할 수 있음을

알 수 있었다. 다만, 빠른 작업속도를 확보함으로써, 에탄올의 증발과 조성의 변화를 최소화하는 것이 필요하였다.

이러한 분산 제어의 효과는 제조된 상대 전극들의 모폴로지 관찰을 통해서도 확인할 수 있었다. Figure 3에 각각의 열처리 조건에서 제조된 상대 전극의 측면과 표면의 모폴로지를 FE-SEM을 통하여 관찰한 결과를 정리하였다. MWCNT만을 사용하여 제조한 C10 계열(C10-350, C10-400, C10-420 in Figure 3) 상대 전극의 경우에는, 열 처리 조건에 관계없이 거친 측면과 균일하게 코팅되지 않은 표면을 확인할 수 있는 반면(Figure 3(a)), HSPM을 통해 분산 조절된 MWCNT를 사용하여 제조한 C10/H5 계열(C10/H5-350, C10/H5-400, C10/H5-420 in Figure 3)의 상대 전극은 측면과 표면 모두 매우 균일하게 코팅 가공되었음을 확인할 수 있었다(Figure 3(b)). 이는 적절한 용매 조건 및 HSPM에 의하여 필러인 MWCNT의 분산이 제어됨으로써 해당 고충전 페이스트의 가공성이 향상되고, 이를 통하여 보다 균일한 스크린 프린팅 공정이 가능하였음을 의미한다. 또한 C10 계열과 C10/H5 계열 각각의 상대 전극의 두께를 확인하여 보면(Table 2), C10/H5 계열의 두께가 2.78~2.94 μm 로서, C10 계열의 두께인 1.59~2.30 μm 보다 더 두꺼운 것을 알 수 있다. 이는 HSPM의 도입에 의하여 잘 분산된 MWCNT의 분포가 열 처리 후에도 보존된 결과로 판단된다.

MWCNT가 페이스트 내에 10 wt%로 고충전된 C10 계열

들을 이용하여 제조된 상대 전극을 적용한 DSSC의 경우에도, HSPM으로 인한 화학적 분산 효과를 관찰할 수 있었다(Table 2, Figure 2). HSPM이 첨가된 $D_{\text{C10/H5}}$ 들의 경우, HSPM이 첨가되지 않은 D_{C10} 들과 비교할 때, 열 처리 조건에 관계없이 10~30% 이상 개선된 F.F. 값을 보여 주었다. 이러한 F.F.의 증가로 인해 η 값도 각 열 처리 조건에서, D_{C10} 들에 비하여 6~30% 이상 향상되었다. 특히, D_{C10} 계열의 경우, η 값이 열 처리 조건 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았지만, $D_{\text{C10/H5}}$ 계열의 경우에는 열 처리 조건의 변화에 따라 큰 폭으로 F.F. 값이 향상됨도 관찰할 수 있었다. 특히, $D_{\text{C10/H5-420}}$ 의 경우, F.F. 값이 73.7%로 D_{Pt} 의 F.F. 값인 73.4%에 필적할 만한 값을 보여 주었다. 즉, HSPM에 의하여 MWCNT의 분산성과 페이스트의 가공성이 현저히 개선되면서도, 최적화된 열 처리 과정에 의하여 MWCNT의 열적 손상이 최소화되고 유기화합물들이 효과적으로 제거되는 조건이 얻어진 것으로 판단되었다. 결과적으로, 열 처리 조건이 최적화된 $D_{\text{C10/H5-420}}$ 의 경우 6.9%의 η 값을 보임으로써, HSPM이 첨가되지 않은 $D_{\text{C10-420}}$ 의 η 값인 5.3%에 비하여 광전 변환 성능이 30% 이상 향상된 것을 확인할 수 있었다.

이러한 MWCNT의 분산 제어 효과를 확인하기 위하여, 볼밀 과정을 통하여 물리적으로 분산성이 향상된 MWCNT를 이용하여 페이스트를 구성하고, 그 효과를 비교 검증하여 보았다. 볼밀 가공을 위하여 C10 계열(MWCNT 농도 10 wt%)

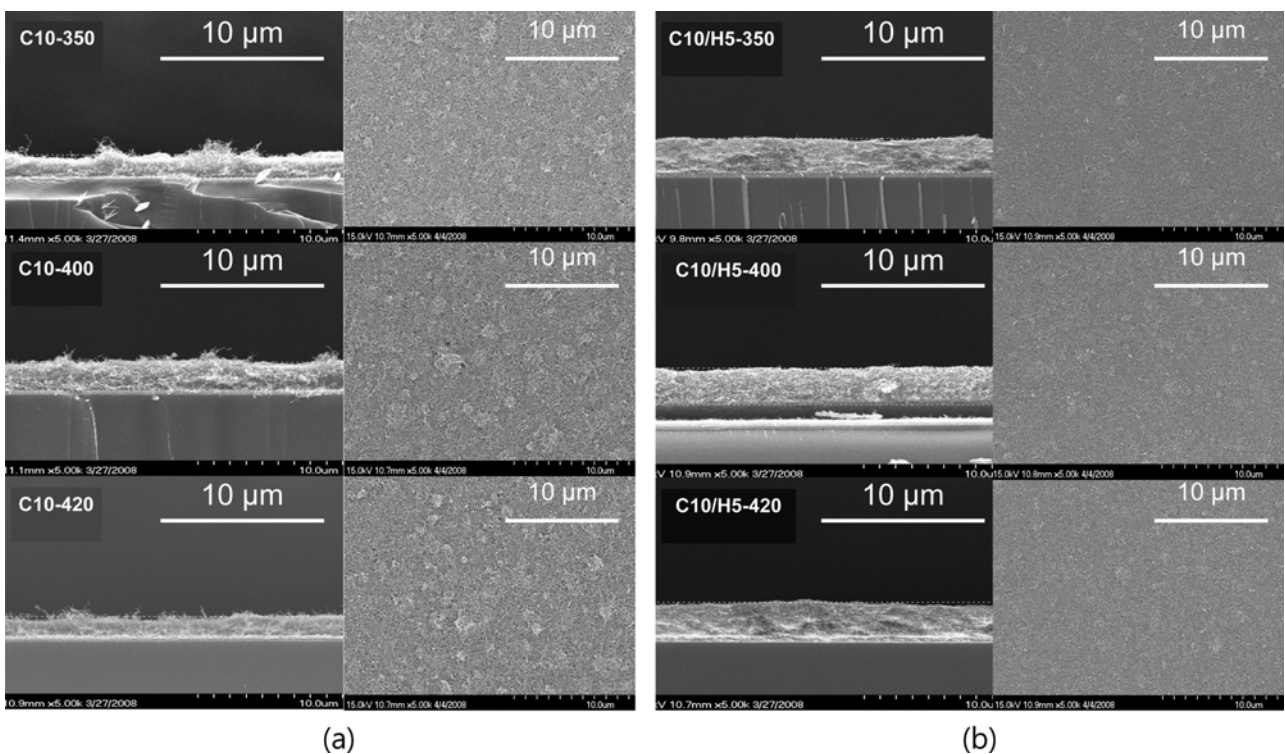


Figure 3. FE-SEM images of CE prepared from non-modified MWCNT (a); MWCNT modified with HSPM (b): Each of left images, side view; right images, top view.

Table 3. Effect of Ball-milling Procedure on the Performance of MWCNT Based CEs in the DSSCs^a

Designation	CE sheet resistance (Ω/sq)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	F.F. (%)	η (%)
D_{C4}	8.12	0.560	14.7	41.4	3.4
$D_{C4/H2}$	6.90	0.785	11.5	66.1	6.0
D_{C4-BM}^b	7.17	0.773	13.1	62.6	6.4
$D_{C4/H2-BM}^b$	7.17	0.780	13.2	68.3	7.0
D_{Pt}	8.88	0.759	13.4	73.4	7.5

^aThe CEs from the pastes were thermally treated at 350 °C for 10 min followed by 420 °C for 20 min. ^bBall-milled samples.

대신 C4 계열(MWCNT 농도 4 wt%)의 페이스트를 제조하였는데, 이는 볼밀 과정 중 MWCNT의 농도를 낮춤으로써 MWCNT의 절단 등 바람직하지 못한 부반응을 최소화하고, 물리적 분산 효과를 보다 분명하게 관찰할 수 있을 것으로 판단되었기 때문이다. 실험 결과의 비교를 위하여 볼밀을 하지 않은 C4와 HSPM 표면 개질제가 첨가된 C4/H2, 그리고 볼밀 과정과 더불어 HSPM 표면 개질제도 첨가된 C4/H2-BM 페이스트 등을 제조하였으며, 이들의 DSSC의 광전 특성들을 Table 3에 정리하였다. C4/H2, C4-BM, 그리고 C4/H2-BM 상대 전극의 면 저항은 각각 6.90, 7.17, 7.17 Ω/sq 로 분산 제어가 되지 않은 C4 상대 전극의 면 저항 8.12 Ω/sq 에 비하여 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 물리적 또는 화학적 분산 조절을 통해 균일하게 분산되고 가공성이 우수해진 MWCNT 페이스트의 제조가 가능해지고, 이를 통하여 MWCNT가 보다 균일하게 코팅된 상대 전극의 제조가 가능해졌기 때문으로 판단되었다. 이러한 상대 전극들을 적용시킨 DSSC의 광전 변환 효율을 살펴보면 분산 제어의 효과가 더욱 분명하게 나타났다. 즉, $D_{C4/H2}$, D_{C4-BM} 및 $D_{C4/H2-BM}$ 의 η 값은 각각 6.0, 6.4, 7.0%로 D_{C4} 의 광전 변환 효율인 3.4% 보다 월등히 높은 η 값을 보임을 알 수 있었다. 이들 값의 증가는 주로 F.F. 값의 향상에 기인하며, 이는 분산 조절을 통하여 MWCNT가 보다 균일하게 코팅된 상대 전극을 적용함으로써, DSSC의 전기화학적 저항이 감소하였기 때문으로 판단되었다. MWCNT가 화학적으로 분산된 $D_{C4/H2}$ 의 경우 약 6.0%의 광전 변환 효율을 보임으로써, MWCNT가 물리적으로 분산된 D_{C4-BM} 의 6.4%에 대응할만한 값을 보였으며, HSPM을 통한 화학적 분산과 볼밀 과정을 통한 물리적 분산이 모두 적용된 $D_{C4/H2-BM}$ 의 경우, η 값이 7.0%로 극대화됨으로써, 분산 조절에 의하여 보다 우수한 성능의 상대 전극을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. $D_{C4/H2-BM}$ 의 η 값인 7.0%는 표준 D_{Pt} 의 7.5%에 거의 근접한 수준이었다.

이러한 최적의 조건들을 바탕으로, D_{Pt} 의 성능에 필적하는 DSSC를 구성하기 위하여 MWCNT 기반 페이스트에 미량의

Table 4. Effect of Pt and HSPM on the Performance of CEs and the Photocurrent-voltage Characteristics of the DSSCs^a

Designation	CE sheet resistance (Ω/sq)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	F.F. (%)	η (%)
D_{C4}	8.12	0.560	14.7	41.4	3.4
$D_{C4/Pt}$	8.30	0.772	13.6	73.2	7.7
$D_{C4/Pt/H2}$	7.35	0.783	13.6	73.4	7.8
D_{Pt}	8.88	0.759	13.4	73.4	7.5

^aThe CEs from the pastes were thermally treated at 350 °C for 10 min followed by 420 °C for 20 min.

Pt 나노입자를 도입하는 방법을 시도하여 보았다. 즉, 미량의 Pt 전구체 용액(1 wt%)을 페이스트에 추가하였으며(Table 1), 첨가된 Pt 전구체는 페이스트 내의 유기 화합물을 제거하기 위한 열 처리 과정을 통하여 자동으로 동시에 Pt 나노입자로 열 환원됨을 확인하였다. 제조된 Pt 나노입자는 3~5 nm의 크기를 가지고 MWCNT 내에 고르게 분산되어 있었다. 이렇게 제조된 나노복합 페이스트를 이용하여 상대 전극 및 DSSC를 제조하여 관찰한 결과를 Table 4에 정리하였다. MWCNT에 미량의 Pt를 복합화시킨 상대 전극을 적용한 $D_{C4/Pt}$ 의 경우, V_{oc} 와 F.F. 값이, D_{C4} 보다 획기적으로 향상됨을 확인할 수 있었으며, 약 7.7%의 높은 η 값을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 표준 D_{Pt} 의 광전 변환 효율인 7.5%보다도 약 0.2% 높은 광전 변환 효율이었다. 이는 미량의 Pt 나노입자와 MWCNT를 복합화함으로써, Pt 나노입자는 MWCNT의 부족한 전기 화학적 촉매 작용을 보충하여 주고, MWCNT는 다공성 구조와 활성 표면적 증가를 통해 촉매 역할을 함과 동시에 전자의 전달 통로 역할을 함으로써, 서로 시너지 효과를 나타내었기 때문으로 판단되었다. 특히, HSPM을 통하여 화학적 분산 제어를 한 C4/Pt/H2 상대 전극을 적용한 $D_{C4/Pt/H2}$ 의 경우에는, 7.8%로 가장 높은 η 값을 보여 주었으며, 이는 표준 D_{Pt} 의 광전 변환 효율인 7.5%보다도 약 0.3% 이상 높은 값이었다. 이상의 연구를 통하여, MWCNT과 미량의 Pt 나노입자를 복합화하고 이들의 분산을 제어함으로써, 가공성이 우수하면서도 Pt 표준 상대 전극보다도 더욱 우수한 성능을 가지는, DSSC용 MWCNT 기반 나노복합 상대 전극을 제조할 수 있었다.

결론

MWCNT 기반의 상대 전극이 도입된 고성능의 DSSC를 제조하기 위하여 MWCNT 고충전 나노복합 페이스트를 제조하고, MWCNT의 분산 제어가 가공성과 DSSC의 성능에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. MWCNT의 분산을 제어하기 위하여 화학적 표면 개질제로 폴리스티렌 기반의 기

능성 블록 공중합체인 HSPM을 합성하여 사용하였다. 스크린 프린팅법을 통한 전극의 제조 후 열 처리 조건을 최적화한 결과, 350과 420 °C에서의 2단계 열 처리를 통하여 페이스트 내의 유기화합물을 효과적으로 제거하면서도 MWCNT의 손상은 최소화시키는 조건을 찾을 수 있었다. HSPM 표면 개질제의 도입 및 적절한 용매 조건의 선정을 통하여, 가공성이 우수하면서도 보다 균일한 전극의 제조가 가능함을 모폴로지 관찰을 통하여 확인하였으며, 이로부터 제조된 DSSC는 6.9%의 높은 η 값을 보임을 알 수 있었다. 불밀법을 통한 물리적 분산을 통하여도, MWCNT의 분산 제어보다 우수한 성능의 DSSC용 상대 전극을 만드는데 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 분산 제어된 MWCNT 페이스트에 추가적으로 미량의 Pt 나노입자를 복합화시킴으로써, 궁극적으로 표준 Pt 상대 전극을 도입한 DSSC보다도 0.3% 이상 우수한 값을 보이는 고성능의 DSSC를 제조할 수 있었다. 이상의 연구를 통하여, MWCNT의 분산 제어와 미량의 Pt 나노입자와의 복합화를 통하여 가공성이 우수하면서도 매우 우수한 성능을 가지는 DSSC용 상대 전극을 만들 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2012005345). 또한, 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 기반형 융합 연구 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2012M3C1A1054503).

참 고 문 헌

1. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
2. M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **8**, 171 (2000).
3. B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 549 (2006).
4. Y.-S. Yen, H.-H. Chou, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, and J. T. Lin, *J. Mater. Chem.*, **22**, 8734 (2012).
5. T. N. Murakami and M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 572 (2008).
6. L.-L. Li, C.-W. Chang, H.-H. Wu, J.-W. Shiu, P.-T. Wu, and E. Wei-Guang Diau, *J. Mater. Chem.*, **22**, 6267 (2012).
7. T.-L. Hsieh, H.-W. Chen, C.-W. Kung, C.-C. Wang, R. Vittal, and K.-C. Ho, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5550 (2012).
8. Z. Lan, J. Wu, J. Lin, and M. Huang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3948 (2012).
9. H. Boennemann, G. Khelashvili, S. Behrens, A. Hinsch, K. Skupien, and E. Dinjus, *J. Clust. Sci.*, **18**, 141 (2007).
10. A. Kay and M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44**, 99 (1996).
11. E. Olsen, G. Hagen, and S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, 267 (2000).
12. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003).
13. C. Longo and M. A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 889 (2003).
14. G.-B. Lee and C. Nah, *Elast. Compos.*, **47**, 272 (2012).
15. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1461 (2009).
16. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, *J. Photochem. Photobiol. A*, **194**, 27 (2008).
17. E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 173103 (2007).
18. Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen, and Q. Meng, *Electrochem. Commun.*, **9**, 596 (2007).
19. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 814 (2005).
20. K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J.-I. Nakamura, and K. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 459 (2003).
21. M. Latifatu, K. M. Kim, Y. J. Kim, and J. M. Ko, *Elast. Compos.*, **47**, 292 (2012).
22. G. Veerappan, K. Bojan, and S. W. Rhee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 857 (2011).
23. S. Y. Jang, Y. G. Kim, D. Y. Kim, H. G. Kim, and S. M. Jo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3500 (2012).
24. J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2794 (2012).
25. T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2255 (2006).
26. H. Choi, H. Kim, S. Hwang, W. Choi, and M. Jeon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 323 (2011).
27. J. Velten, A. J. Mozer, D. Li, D. Officer, G. Wallace, R. Baughman, and A. Zakhidov, *Nanotechnology*, **23**, 085201 (2012).
28. Y. Jo, J. Y. Cheon, J. Yu, H. Y. Jeong, C. H. Han, Y. Jun, and S. H. Joo, *Chem. Commun.*, **48**, 8057 (2012).
29. D. Y. Kang, Y. Lee, C. Y. Cho, and J. H. Moon, *Langmuir*, **28**, 7033 (2012).
30. G. S. Paul, J. H. Kim, M. S. Kim, K. Do, J. Ko, and J. S. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 375 (2012).
31. E. Ramasamy, J. Chun, and J. Lee, *Carbon*, **48**, 4556 (2010).
32. P. Joshi, L. Zhang, Q. Chen, D. Galipeau, H. Fong, and Q. Qiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3572 (2010).
33. D. Noureldine, T. Shoker, M. Musameh, and T. H. Ghaddar, *J. Mater. Chem.*, **22**, 862 (2012).
34. S. U. Lee, W. S. Choi, and B. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 680 (2010).
35. S. I. Cha, B. K. Koo, S. H. Seo, and D. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **20**, 659 (2010).
36. X. Mei, C. S. Jen, B. Fan, and J. Ouyang, *Nanotechnology*, **21**, 395202 (2010).
37. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1145 (2009).

38. J. G. Nam, Y. J. Park, B. S. Kim, and J. S. Lee, *Scr. Mater.*, **62**, 148 (2010).
39. E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1087 (2008).
40. H. Zhu, H. Zeng, V. Subramanian, C. Masarapu, K. H. Hung, and B. Wei, *Nanotechnology*, **19**, 465204 (2008).
41. A. Y. C. H. Yoon, *Elast. Compos.*, **46**, 231 (2011).
42. I. H. Choi, M. Park, S.-S. Lee, and S. C. Hong, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3087 (2008).
43. Y.-S. Shim, B.-G. Min, and S.-J. Park, *Macromol. Res.*, **20**, 540 (2012).
44. C. Basavaraja, B. S. Kim, and D. S. Huh, *Macromol. Res.*, **19**, 233 (2011).
45. V. Tjoa, J. Chua, S. S. Pramana, J. Wei, S. G. Mhaisalkar, and N. Mathews, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3447 (2012).
46. F. Gong, H. Wang, and Z. S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17676 (2011).
47. M.-Y. Yen, C.-C. Teng, M.-C. Hsiao, P.-I. Liu, W.-P. Chuang, C.-C. M. Ma, C.-K. Hsieh, M.-C. Tsai, and C.-H. Tsai, *J. Mater. Chem.*, **21**, 12880 (2011).
48. R. Bajpai, S. Roy, P. Kumar, P. Bajpai, N. Kulshrestha, J. Rafiee, N. Koratkar, and D. S. Misra, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3884 (2011).
49. H. Han, U. Bach, Y.-B. Cheng, R. A. Caruso, and C. MacRae, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 103102 (2009).
50. P. Li, J. Wua, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, and Q. Li, *Sol. Energy*, **83**, 845 (2009).
51. S. C. Hong, J. E. Shin, H. J. Choi, H. H. Gong, K. Kim, and N.-G. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11393 (2010).
52. H. J. Choi, J. E. Shin, G.-W. Lee, N.-G. Park, K. Kim, and S. C. Hong, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, S165 (2010).
53. H. J. Choi, H. H. Gong, J.-Y. Park, and S. C. Hong, *J. Mater. Sci.*, **48**, 906 (2012).