



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월27일

(11) 등록번호 10-1454391

(24) 등록일자 2014년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0127380

(22) 출원일자 2012년11월12일

심사청구일자 2012년11월12일

(65) 공개번호 10-2014-0062536

(43) 공개일자 2014년05월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR100783766 B1*

KR1020080024559 A

KR1020100098897 A

KR1020080049168 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국전기연구원

경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)

(72) 발명자

서선희

경남 창원시 성산구 원이대로 495, 214동 801호 (반림동, 트리비앙아파트)

김미형

경남 창원시 성산구 가양로 99, 407동 1001호 (남양동, 개나리4차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 조우연

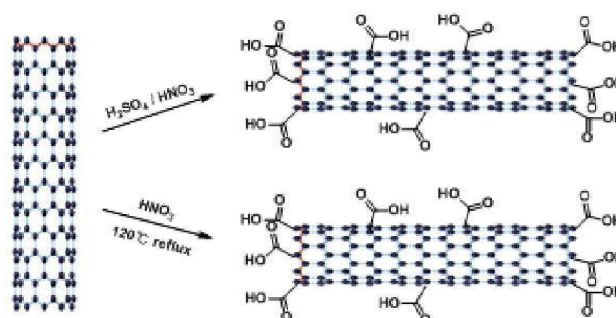
(54) 발명의 명칭 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명 촉매전극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명 촉매전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브 분말을 산성용매와 혼합하여 탄소나노튜브 표면에 작용기를 부여하는 제1 단계와; 상기 제1단계의 작용기가 부여된 탄소나노튜브 분말을 타 용매를 이용하여 탄소나노튜브 분산액을 형성시키는 제2단계와; 상기 1,2단계와는 별도로 이루어지되, 상기 작용기와 반응하는 반응기가 표면에 형성되도록 전도성기판을 표면처리하는 제3단계와; 상기 탄소나노튜브 분산액에 촉합제를 넣고 상기 제3단계의 전도성기판과 반응시킴으로써 전도성 기판의 표면에 형성된 반응기와 탄소나노튜브의 표면에 형성된 작용기와의 반응에 의하여 전도성 기판 표면에 수직정렬된 탄소나노튜브를 화학적으로 결합시키는 제4단계; 그리고 후열처리하는 제5단계:로 이루어지는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법을 제공하는데 그 기술적 특징이 있다.

상기 발명은 탄소나노튜브 전기화학 전극에 있어서 전극 반응 효율을 증가시킴으로써, 백금형 염료감응 태양전지를 대신하여 사용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

윤성환

경남 창원시 성산구 대암로101번길 1, (대방동)

이동윤

경남 김해시 계동로102번길 24, 405동 1103호 (대청동, 갑오마을부영아파트)

정은지

전라북도 고창군 무장면 강남리 81

차승일

경상남도 창원시 의창구 두대동 더시티세븐 자이 103동 2508호

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

탄소나노튜브 분말을 염산, 황산, 질산 중의 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 이루어지는 산성용매와 혼합하여 탄소나노튜브 표면에 카르복실기로 이루어지는 기능성기를 부여하되, 얼음이 채워진 수조에서 초음파처리를 행하고 초음파 처리하는 시간을 조정하거나 리플렉스를 통해 탄소나노튜브의 길이 및 기능성기의 정도가 제어되도록 하는 제1 단계와;

상기 제1단계의 기능성기가 부여된 탄소나노튜브 분말을 타 용매를 이용하여 탄소나노튜브 분산액을 형성시키는 제2단계와;

상기 1,2단계와는 별도로 이루어지되, 상기 기능성기와 반응하는 반응기가 표면에 형성되도록 전도성기판을 표면처리하는 제3단계와;

상기 탄소나노튜브 분산액에 축합제를 넣고 상기 제3단계의 전도성기판과 반응시킴으로서 전도성기판의 표면에 형성된 반응기와 탄소나노튜브의 표면에 형성된 기능성기와의 반응에 의하여 전도성 기판 표면에 수직정렬된 탄소나노튜브를 화학적으로 결합시키는 제4단계; 그리고

후열처리하는 제5단계:로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 제2단계에서 사용되는 용매는 물, 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드, 디메틸폼아미드, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘, 및 테트라하이드로퓨란 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 제4단계에서 사용되는 탄소나노튜브 분산액에 첨가되는 축합제는 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC)임을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 제3단계에서 전도성기판은 실리콘웨이퍼, 에프티오 및 아이티오 중 어느 하나이고, 전도성기판의 표면처리는 피란하처리, 수산화암모늄과 과산화수소 및 물로 이루어진 암모니아계혼합용액 또는 염산과 과산화수소로 이루어지는 염산계혼합용액중 어느 하나를 사용하여 기판 표면에 수산화 작용기(-OH)가 도입되도록 하는 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 수산화 작용기가 부여된 전도성기판에 자기조립 단분자막(self assembly monolayer)이 더 형성되도록 하고, 상기 자기조립 단분자막은 기판과 결합되는 헤드그룹은 Si-O계, P-O계 또는 S계 중 어느 하나이며 다른 작용기 끝단은 아민그룹(R-NH₂) 또는 트리플루로메틸그룹(R-CF₃)중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 8

제 3항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 제4단계를 거친 시료를 아세톤용매에 넣어 초음파 처리함

으로써 불순물인 물리적으로 부착된 탄소나노튜브를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 전도성 기판에 수직 정렬된 탄소나노튜브가 화학적으로 결합되어 형성된 탄소나노튜브 전극은 70 내지 400℃ 온도로 후열처리됨을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 전도성 기판에 수직 정렬된 탄소나노튜브가 화학적으로 결합되어 형성된 탄소나노튜브 전극은,

코발트계 전해질을 사용하는 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 이용되는 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 투명 촉매전극에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전도성 기판에 수직방향으로 짧은 탄소나노튜브가 화학적으로 결합됨으로써 기판에서 탄소나노튜브로의 전자전달 (electron transfer)이 용이하고, 탄소나노튜브 내에서의 전자이동(electron transport) 거리가 짧아 전자손실이 적고, 탄소나노튜브에 구조결합과 말단부가 풍부하여 전해질내 이온으로의 전자전달 속도가 빨라 전기화학 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명 촉매전극 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 탄소나노튜브는 금속에 버금가는 전기전도도를 가지고 있으며, 비표면적이 넓고 화학적 기계적으로 안정하며, 전기화학 반응용 전극으로 사용되는 경우 촉매 역할을 수행하기 때문에 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 기존에 사용되던 고가의 백금 전극을 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 또한 기타 전지, 슈퍼캐패시터 등에 이용되는 전기화학 전극으로 활용이 가능하다.

[0003] 상기 염료감응 태양전지의 경우를 고려하면, 염료감응 태양전지는 태양광흡수를 통해 여기된 광전자를 생성할 수 있는 광감응 염료는 광전자를 흡수하여 외부전극으로 이동시킬 수 있는 다공성 n형 반도체 산화물막의 표면에 흡착되어 있으며, 전해질 층에는 여기된 전자를 n형 반도체 산화물 층으로 주입하고 산화된 염료에 전자를 공급해주는 이온이 있어 지속적으로 광흡수를 할 수 있게 된다. 이렇게 광전극에 전자를 공급하고 산화된 이온은 전해질 층을 가로질러 상대전극으로 이동하게 된다. 산화된 이온은 상대전극에서 환원반응을 통해 전자를 공급받아, 다시 광전극측으로 이동하게 되면서 계속적으로 태양광 에너지를 전기에너지로 변환하게 된다.

[0004] 이때 상대전극은 전해질 내 이온과 환원반응 속도 및 계면저항을 최소화하여 촉매특성을 극대화하기 위해 전자의 전달에 있어서 손실을 최소한으로 유지하는 것이 중요하다. 이러한 요구사항에 부합되는 소재로 종래에는 백금이나 팔라듐과 같은 귀금속이 사용되고 있으나, 고가이거나 매장량에 한계가 있으며, 장시간 사용 시 강한 산성의 전해질 내에서 화학적 안정성에 의문이 제기되고 있다.

[0005] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 비교적 가격이 저렴하고 전해질 내에서 화학적 안정성이 우수한 탄소나노튜브를 상대전극으로 활용하는 기술이 개발되었다. 탄소나노튜브 상대전극은 탄소나노튜브를 고분자 바인더와 혼합하여 제조된 페이스트(paste)를 스크린 프린팅 및 스프레이 공정을 이용하여 기판에 도포하는 방식으로 제조되며, 열처리를 통하여 절연성 바인더 및 유기성 불순물을 제거하는 후공정이 포함되어 있다.

[0006] 도 1을 참조하여 일반적인 탄소나노튜브의 전극구조를 살펴보면, 도시된 바와 같이, 상대전극으로 탄소나노튜브를 사용하는 경우, 가격이 상대적으로 저렴하고 화학적 안정성이 우수한 장점이 있지만, 탄소나노튜브가 갖는 1차원적인 선형 구조로 인해 전기전도도의 이방성이 발생하고, 전도성기판/CNT 계면(10) 또는 CNT/CNT계면(20)에서 물리적 간격에 의한 터널링을 통해 전자가 전달되므로 전자전달의 효율이 저하되는 문제점이 있다. 또한, CNT/전해질 계면(30)에서 전해질 내 이온으로의 전자전달 활성사이트인 말단부 및 구조결함이 풍부하지 못해 전자전달의 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 필요성에 의해 안출된 것으로서, 짧은 탄소나노튜브를 전도성 기판에 수직방향으로 화학적으로 결합되게 함으로써 전도성 기판으로부터 터널링이 아닌, 화학적 결합으로 인해 직접적으로 전자를 전달 받고, 탄소나노튜브끼리의 접촉에 의한 전자의 터널링을 억제하고, 전기화학적 활성사이트까지 이동거리를 최소화하여 전자손실을 감소시키고, 풍부한 활성사이트를 가지도록 하여 에너지 변환효율을 극대화하기 위한 탄소나노튜브 전극 및 그 제조방법의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 탄소나노튜브 분말을 염산, 황산, 질산 중의 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 이루어지는 산성용매와 혼합하여 탄소나노튜브 표면에 카르복실기로 이루어지는 기능성기를 부여하되, 열음이 채워진 수조에서 초음파처리를 행하고 초음파 처리하는 시간을 조정하거나 리플렉스를 통해 탄소나노튜브의 길이 및 기능성기의 정도가 제어되도록 하는 제1 단계와; 상기 제1단계의 기능성기가 부여된 탄소나노튜브 분말을 타 용매를 이용하여 탄소나노튜브 분산액을 형성시키는 제2단계와; 상기 1,2단계와는 별도로 이루어지되, 상기 기능성기와 반응하는 반응기가 표면에 형성되도록 전도성기판을 표면처리하는 제3단계와; 상기 탄소나노튜브 분산액에 촉합제를 넣고 상기 제3단계의 전도성기판과 반응시킴으로써 전도성기판의 표면에 형성된 반응기와 탄소나노튜브의 표면에 형성된 기능성기와 반응에 의하여 전도성 기판 표면에 수직정렬된 탄소나노튜브를 화학적으로 결합시키는 제4단계; 그리고 후열처리하는 제5단계:로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 전극 제조방법을 제공하는데 그 기술적 특징이 있다.

[0009] 삭제

[0010] 또한, 상기 제2단계에서 사용되는 용매는 물, 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드, 디메틸폼아미드, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘, 및 테트라하이드로퓨란중 어느 하나이고, 제4단계에서 사용되는 탄소나노튜브 분산액에 첨가되는 촉합제는 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC)이며, 상기 제3단계에서 전도성기판은 실리콘웨이퍼, 에프티오 및 아이티오 중 어느 하나이고, 전도성기판의 표면처리는 피란하처리, 수산화암모늄과 과산화수소 및 물로 이루어진 암모니아계 혼합용액 또는 염산과 과산화수소로 이루어지는 염산계 혼합용액중 어느 하나를 사용하여 기판 표면에 수산화기(-OH)가 도입되도록 한다.

[0011] 그리고 더욱 바람직 하기로는, 수산화 작용기가 부여된 전도성기판에 자기조립 단분자막(self assembly monolayer)이 더 형성되도록 하고, 상기 자기조립 단분자막은 기판과 결합되는 헤드그룹은 Si-O계, P-O계 또는 S계 중 어느 하나이며 다른 작용기 끝단은 아민그룹(R-NH₂) 또는 트리플루로메틸그룹(R-CF₃)중의 어느 하나이도록 하며, 상기 제4단계를 거친 시료를 아세톤용매에 넣어 초음파 처리함으로써 불순물인 물리적으로 부착된 탄소나노튜브를 제거하는 단계를 더 포함하도록 하고, 상기 전도성 기판에 수직 정렬된 탄소나노튜브가 화학적으로 부착되어 형성된 탄소나노튜브 전극은 70 내지 400 온도로 후열처리되도록 한다.

[0012] 바람직 하기로는, 탄소나노튜브 전극은 70 내지 400℃ 후열처리되어 형성되도록 하고, 상기 탄소나노튜브 전극은 코발트계 전해질을 사용하는 염료감응 태양전지의 상대전극으로 이용되도록 한다.

[0013] 삭제

발명의 효과

- [0014] 상기 발명은 탄소나노튜브 전기화학 전극에 있어서 전극 반응 효율을 증가시킴으로써, 염료감응 태양전지를 포함하는 에너지 변환 장치에서 변환 효율을 증가시킬 수 있다. 특히, 전도성 기판에 수직방향으로 화학적으로 탄소나노튜브가 결합되게 함으로써 다음과 같은 장점과 효과를 기대할 수 있다.
- [0015] 첫째, 일반적인 탄소나노튜브 전극의 경우 일반적으로 탄소나노튜브가 횡방향으로 그물망 형태로 배열됨으로써 전도성 기판과 접합하는 면적이 작고 물리적으로 이격되어 있다. 또한 탄소나노튜브-탄소나노튜브 접합부 역시 물리적인 거리를 유지하여 전자 이동을 위해서는 상기 접합부에서 터널링을 통해야 한다. 이러한 터널링은 전자 전달 및 이동을 느리게 하는 문제점을 갖는다. 그러나 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극은 탄소나노튜브가 기판에 화학적으로 결합되어 있고, 탄소나노튜브끼리의 접합없이 기판에 수직방향으로 배열됨으로써 전자 손실을 최소화할 수 있는 효과를 갖는다.
- [0016] 둘째, 전자전달 거리가 짧아 전자손실이 적어지고, 전해질 내 이온으로 전자전달속도가 빠른 활성사이트가 되는 구조결합과 말단부(edge-site)가 풍부하게 존재하여 전자전달 효율이 향상될 수 있다.
- [0017] 셋째, 탄소나노튜브가 수직방향으로 규칙적으로 배열됨에 따라 보다 적은양의 탄소나노튜브 사용이 가능하며, 가시광에 대한 투과율이 보다 향상됨에 따라 기존의 백금과 유사한 고투과 고성능을 달성할 수 있어 투명 촉매 전극으로의 사용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도1은 종래 일반적인 탄소나노튜브의 전극구조를 나타낸 도.
- 도 2는 본 발명에 의한 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명전극의 개념도.
- 도3은 전도성기판의 작용기 형성 및 자기조립단분자막 형성을 나타낸 도.
- 도4는 탄소나노튜브의 작용기 형성을 나타낸 도.
- 도5는 도3과 도4에서 형성된 전기전도성 기판과 탄소나노튜브를 이용하여 탄소나노튜브 전극의 형성을 나타낸 도.
- 도6은 본 발명에 따른 전극의 가시광에 대한 투과율 곡선을 나타낸 도로써, (a)는 전도성 투명기판을 포함한 투과율 곡선이고, (b)는 본 발명의 전극만의 투과율 곡선.
- 도7은 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 전극의 표면 주사현미경 사진.
- 도8은 본 발명에 따라 제작된 Si기판위에서 탄소나노튜브 전극의 표면 원자력현미경사진.
- 도9는 본 발명에 따라 제작된 탄소나노튜브 전극의 라만스펙트럼을 보인 도.
- 도 10은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 전류-전압 특성 곡선을 나타낸 도.
- 도 11은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 태양전지의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 도.
- 도 12는 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 태양전지의 특성값을 나타낸 도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 전도성 기판 위에 탄소나노튜브를 결합시켜 염료감응 태양전지에서 상대전극으로의 사용 및 범용적인 전기화학 전극으로 사용하기 위한 것으로, 본 발명에 따른 전극 및 제조방법에 따르면, 전처리된 전도성기판과 별도로 처리된 탄소나노튜브를 반응시켜 탄소나노튜브가 전도성 기판에 수직방향으로 화학적 결합이 이루어지도록 하여 전극 반응 효율을 향상시킨 것이다.
- [0020] 이하 첨부된 도면을 참고하여, 본 발명에 따른 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명 전극 및 그 제조방법에 대해 설명하고자 한다.
- [0021] 도 2는 본 발명에 의한 전도성 기판에 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브 투명전극의 개념도 이다.
- [0022] 도시된 바와 같이, 전도성기판(100)위에 탄소나노튜브(CNT)(200)가 수직방향으로 배열되어 있다. 여기서 전도

성기관/CNT계면(10)을 이루는 부위는 후술하겠지만 화학적으로 결합되어 있어 전도성기관과 탄소나노튜브 사이의 계면 저항이 최대한 억제되어 에너지 효율이 향상됨을 알 수 있으며, CNT/전해질계면(30)이 주로 일방향으로 이루어져 계면저항의 최소화를 달성할 수 있어 이 역시 에너지 효율 향상을 기대할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 종래 무작위 배열시 형성되는 CNT/CNT계면(20)은 본 발명에서는 거의 형성되지 않음으로 인하여 종래에 발생하는 계면저항에 의한 손실이 없어짐을 알 수 있다.

[0023] 그리고, 탄소나노튜브가 수직방향으로 규칙적인 배열을 가지므로 가시광 투과성이 좋아짐을 예측할 수 있으며, 이는 투명전극 제조에 적합함을 알 수 있다. 본 발명에 의한 전극은 백금을 이용한 염료감응 태양전지의 투과도와 거의 유사함을 알 수 있었으며, 말단부(edge-site)가 풍부하게 존재함으로써 전자전달 효율의 향상에 의한 에너지 변환효율이 증대됨을 알 수 있다. 이하 이러한 구조를 가지는 본 발명의 탄소나노튜브 투명전극의 제작 과정을 도시한 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

[0024] 도3은 전도성기관의 기능성기 형성 및 자기조립단분자막 형성을 나타낸 도이고, 도4는 탄소나노튜브의 기능성기 형성을 나타낸 도이며, 도5는 도3과 도4에서 형성된 전기전도성 기관과 탄소나노튜브를 이용하여 탄소나노튜브 전극의 형성을 나타낸 도이다.

[0025] 도시된 바와 같이, 본 발명은 전도성 기관에 탄소나노튜브가 수직방향으로 화학적으로 결합하기 위하여 전도성 기관과 탄소나노튜브를 전처리한다.

[0026] 먼저, 전도성기관의 전처리과정을 설명하기로 한다. 전도성기관으로 사용가능한 것은 에프티오(FTO) 아이티오(ITO), 금속기관, 플라스틱기관 및 섬유상 기관 등 어느 것이나 가능하며, 전도성기관의 상태에 따라 각각 사용되는 약품을 달리하여 전도성 표면에 작용기로 수산화 작용기(-OH)가 도입되도록 하는 과정이다.

[0027] 이를 위해 내화확성이 강한 기관은 피란하처리(piranha, 황산:과산화수소=3:1)하거나, 내화확성이 약한 기관일 경우 암모니아계 혼합용액(수산화암모늄:과산화수소:물=1:1:5)에 처리함으로써 기관표면에 수산화 작용기(-OH)를 유도할 수 있다. 또한 상황에 따라 수산화암모늄과 과산화수소 또는 염산과 과산화수소를 이용하여 기관 표면에 수산화 작용기(-OH)를 유도할 수 있다. 이러한 전도성 기관에 수산화 작용기(-OH)를 도입하는 방법은 당 업계에서 일반적으로 잘 알려진 방법이므로 이하 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0028] 한편, 나노튜브와의 표면결합을 향상시키고 합성의 재연성확보를 위해 수산화 작용기가 있는 기관에 자기조립 단분자막(self-assembly monolayer, SAM)을 추가로 형성할 수도 있다. 상술하다시피 자기조립 단분자막은 기관 표면과의 결합도 강하여 막의 안정성이 뛰어나고 원하는 경우 쉽게 제거할 수 있는 특성이 있으므로 전자, 광학, 나노 분야에서 널리 사용되고 있는 기법이다. 본 발명에서 이때 자기조립 단분자막(SAM)은 기관과 결합되는 헤드그룹은 Si-O계, P-O계, S계 중 어느 하나이고, 다른 작용기 끝단은 아민그룹(R-NH₂)과 트리플루로메틸 그룹(R-CF₃)중 하나이고, 이들 사이에는 탄소계 체인으로 구성된 것이 바람직하다.

[0029] 상기와는 별도로 탄소나노튜브 역시 작용기를 가지도록 처리한다. 탄소나노튜브에서 가지는 작용기는 전도성기관의 작용기인 수산화 작용기(-OH) 또는 아민기(-NH₂)와의 반응성이 잘 이루어지는 카르복실기(-COOH)를 가지도록 처리한다. 이를 위해 탄소나노튜브분말을 용매와 혼합하여 탄소나노튜브를 정제하고 탄소나노튜브 표면에 카르복실기를 도입한다. 이때 사용되는 용매로는 산성용액으로 염산, 질산, 황산 등의 강산성 용액 중 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용될 수 있다. 그리고 바람직 하기로는 이러한 과정은 얼음이 채워진 수조에서 저온 상태를 유지하여 초음파 처리하는 시간을 조정하거나, 리플렉스(Reflux)를 통해 탄소나노튜브의 길이 및 기능화 정도를 조정하도록 할 수 있다. 이러한 탄소나노튜브의 카르복실기로 이루어진 작용기 도입, 도입되는 양의 조절 및 탄소나노튜브의 길이조절은 이미 당업계에서 많이 이루어지고 있는 기술들이다.

[0030] 상기 기능성기가 부여된 탄소나노튜브 분말을 제2용매를 이용하여 탄소나노튜브 분산액을 형성시킨다. 이는 탄소나노튜브의 고른 분산을 위해서이며, 이를 위해 별도의 분산제가 첨가될 수도 있다. 분산액 제조를 위해 사용가능한 제2용매는 물, 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘 및 테트라하이드로퓨란(THF)중 어느 하나이거나, 이들의 둘 이상 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 첨가되는 분산제로는 소듐도데실설포네이트, 소듐도데실벤젠설포네이트, 트리톤엑스(Triton X)중 하나인 것이 바람직 함을 알 수 있었다.

[0031] 다음으로 상기 탄소나노튜브 분산액에 축합제로(condensing agent)로 다이사이클로헥실카보다이이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC)를 넣어 분산시키는 단계이다. 이 단계가 완성된 상태에서 기 준비된 전도성기관 함께 반응용기에 넣고 반응시켜 탄소나노튜브를 기관에 부착한다. 이때 질소분위기하에서 반응온도는 40 내

지 80℃ 정도가 되도록 하여 반응시킨다. 일반 대기하에서는 산소분자가 오염물질로 작용하므로, 비반응성인 질소가스하에서 반응시키며, 상기 온도하에서 가장 적절하게 반응함을 알 수 있었다.

[0032] 다음으로 물리적으로 부착된 불필요한 탄소나노튜브 제거에 따른 화학적으로 결합된 탄소나노튜브 전도성기판을 제작하는 단계이다. 상술한 단계에서 전도성기판과 탄소나노튜브는 반응용기 내에서 반응을 일으켜 탄소나노튜브의 카르복실기(-COOH)가 전도성 기판의 수산화 작용기(-OH) 또는 아민 작용기(-NH₂)와 결합하여 화학적 결합을 이루나, 때로는 단순한 물리적 흡착되어 붙어 있는 이물질들이 존재한다. 이러한 물리적 부착된 비반응성 탄소나노튜브를 제거하여 순수한 화학적 결합으로 이루어진 탄소나노튜브 전도성 기판을 만들기 위해서이다. 이를 위해 아세톤 용매에 상기 단계를 거친 시료를 넣고 초음파 처리하는 것으로 180초 이하 실시되는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 180초 이상의 장시간 초음파 처리에서는 오히려 수율이 떨어짐을 알 수 있었다.

[0033] 마지막으로 상기 과정을 거쳐 수직정렬된 탄소나노튜브가 화학적으로 부착된 기판을 후열처리하여 전극을 제조한다. 상기 수직정렬된 짧은 탄소나노튜브 전극은 70 내지 400℃ 범위의 온도에서 후열처리 되고, 상기 후열처리는 진공 혹은 대기중, 산소분위기, 질소분위기 및 아르곤 분위기 중 어느 하나의 분위기에서 처리 가능하다.

[0034] 상기와 같은 과정에 의해 수직정렬된 짧은 탄소나노튜브가 화학적으로 결합된 전도성 기판은 염료감응 태양전지의 상대전극으로 사용가능하다. 이러한 상대전극은 전해질에 존재하는 산화환원쌍에 전자를 전달하기 유리한 탄소소재의 말단부(edge-site)나 결함부(defect-site)가 풍부하지만, 전자의 이동거리가 짧고 기판과 화학적으로 결합되어 있어 전자이동에 의한 손실이 최소화된다.

[0035] 따라서 화학적으로 결합된 짧은 탄소나노튜브가 부착된 전도성 기판은, 탄소나노튜브의 로딩량을 최소화 하면서도 우수한 촉매특성을 확보할 수 있고, 가시광에 대한 투과율이 95%이상으로 매우 우수하여 투명 태양전지에 적용가능하다는 것을 알 수 있었다.

[0036] 이하 본 발명에 의한 구체적인 실시예를 적시하고, 이에 따른 다양한 실험결과를 설명하도록 한다.

[0037] 실시예

[0038] 제1단계

[0039] 황산과 질산 3:1의 부피비로 제작된 용액 100ml에 시중에서 구입한 탄소나노튜브분말(SWCNT,p2) 0.1g을 넣고, 얼음이 채워진 수조에서 10시간 동안 초음파 처리한다.

[0040] 제2단계

[0041] 상기 초음파 처리된 탄소나노튜브용액에 물을 첨가하여 24시간 동안 정제시켜 침전물을 분리시킨 후, 0.2 μm 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 이용하여 필터링하고 건조시키는 과정을 통해 카르복실기 작용기가 형성된 탄소나노튜브 분말을 획득한다.

[0042] 제3단계

[0043] 상기 기능화된 탄소나노튜브 분말 0.006g을 0.1wt% 에스디에스(SDS)가 포함된 디엠에스오(DMSO) 용매에 넣어 탄소나노튜브 분산액을 형성한다.

[0044] 제4단계

[0045] 상기 기능화된 탄소나노튜브 분말의 1.5배의 디시시(DCC)를 상기 제3단계의 탄소나노튜브 분산액에 넣어 반응에 필요한 용액을 만든다.

[0046] 제5단계

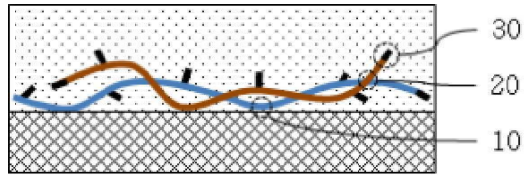
[0047] 이와는 별도로 기능성기가 부여된 전도성 기판을 제작한다. 이를 위해 반응에 사용될 기판은 실리콘 웨이퍼와 에프티오 글래스(FTO glass)를 사용하였다. 먼저 피란하용매(황산:과산화수소=3:1)에 기판을 30분간 담그고 물을 이용해 세척한 뒤 건조시키면 수산화 작용기가 있는 기판이 형성된다.

[0048] 그리고 상기 수산화 작용기가 있는 기판을 경우에 따라 3-(aminopropyl)trithoxysilane(APTES) 용액(5mM APTES, 아세톤:물=5:1)에 30분간 담근 후 물을 이용해 세척한 뒤 건조시키면 자기조립 단분자막(SAM)이 기판에 형성된다. 이때 SAM은 기판과 결합되는 헤드그룹은 Si-O계이고 다른 작용기 끝단은 아민그룹(R-NH₂)이며 이들 사이의 스페이서(spacer)는 3개의 탄소체인으로 구성되어 있다.

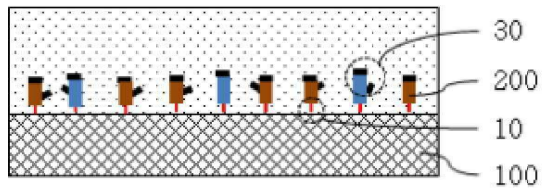
- [0049] 제6단계
- [0050] 상기와 같이 각각 준비된 탄소나노튜브용액과 전도성기판을 반응용기에 넣고 질소분위기 하에서 반응온도 50℃에서 반응시킴으로써 기판에 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 합성시킨다.
- [0051] 제7단계
- [0052] 상기 기판에 물리적으로 흡착된 탄소나노튜브를 제거하여 화학적으로 결합되고 수직으로 정렬된 10 내지 50nm의 짧은 탄소나노튜브만을 회수하기 위해 아세톤 용매에 담근 뒤 60초 동안 초음파 처리하고 건조한다. 그 후, 상기 수직 정렬된 탄소나노튜브가 부착된 기판을 70℃ 오븐에서 건조하거나, 300 내지 400℃에서 1시간 동안 후열처리를 한다.
- [0053] 이하에서는 상기의 과정을 통해 기판 상에 수직정렬된 탄소나노튜브가 부착된 전도성 기판을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 이용하여 실험한 결과를 설명하도록 한다.
- [0054] 도6은 본 발명에 따른 전극의 가시광에 대한 투과율 곡선을 나타낸 도로써, (a)는 전도성 투명기판을 포함한 투과율 곡선이고, (b)는 본 발명의 전극만의 투과율 곡선이다. 도시된 바와 같이, 본 발명에 의한 전극(수직정렬된 단일벽 탄소나노튜브, (vertically aligned single-walled carbon nanotube, VA-SWNT)의 후처리 온도에 따른 투과율 결과로, 기존의 탄소축매전극 대비 매우 높은 투과율(550nm에서 96% 이상) 특성을 보임을 알 수 있다.
- [0055] 도7은 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 전극의 표면 주사현미경 (SEM) 사진이다. 도시된 바와 같이 에프티오(FTO) 전도성 박막의 거친 표면으로 인해 SWNT의 수직정렬 여부를 확인하기 위해 에프티오(FTO)기판과 동일한 표면처리된 Si기판에서도 반응을 진행하여 표면을 비교하였다. 그 결과 도면(d)에 나타난 바와 같이 300℃ 열처리에도 SWNT가 잔류함을 알 수 있었다.
- [0056] 도8은 본 발명에 따라 제작된 Si기판 위에서 탄소나노튜브 전극의 표면 원자력현미경(Atomic Force Microscopic, AFM)사진이다. 도시된 바와 같이, Si기판에서의 AFM상의 형태를 보면, 기판에 대해 수직으로 잘 정렬되어 있음을 알 수 있으며, 높이가 10 내지 25nm 정도의 탄소나노튜브가 성장되어 있음을 알 수 있다.
- [0057] 도9는 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 전극의 라만스펙트럼을 보인도이다. 도시된 바와 같이, 탄소나노튜브 고유의 radical breathing mode(RBM)피크 가나타나며, 육각형sp²결합의 구조적 결합에 의한 D-band, 흑연구조에 의한 G-band가 모두 관찰됨을 알 수 있다. 따라서 탄소나노튜브가 전도성 표면에 잘 부착되어 있음을 알 수 있다.
- [0058] 도 10은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 전류-전압 특성 곡선을 나타낸 도이다.
- [0059] 본 실험예에서는 전해질로는 코발트계 산화환원쌍을 이용하는 전해질을 사용하였다. 도시된 바와 같이, 저온 건조만으로는 상대전극으로의 특성이 좋지 않으나(낮은 태양전지 효율과 높은 탄소나노튜브/전해질 계면저항(R_{CE}), 300℃ 이상의 열처리를 통해 기존 백금과 유사한 전기화학적 특성을 보여줌을 알 수 있다. 따라서 300℃ 이상 고온 열처리된 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극은 백금을 대신하여 염료감응 태양전지의 상대전극으로 사용가능함을 알 수 있다.
- [0060] 도 11은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 태양전지의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 도이다. 본 실험예는 100mW/cm²의 광량에서 개방전압을 인가한 상태에서 측정한 것이다. 도시된 바와 같이, 상대전극에서의 임피던스(Z_{CE})은 70도 조건에서는 작동전극의 임피던스(Z_{WE})와 겹쳐짐을 알 수 있다. 그러나, 후열처리 온도를 증가시킴으로써 상대전극의 계면저항(R_{CE})는 103.7에서 18.1Ωcm²으로 감소하고, 임피던스(Z_{CE})와 작동전극의 임피던스(Z_{WE})는 분리됨을 알 수 있다. 즉, 후열처리를 통해 전자전달에 대한 저항과 전자전달 속도에 관한 특성이 향상됨을 알 수 있다.
- [0061] 도 12는 본 발명에 의한 탄소나노튜브 전극을 염료감응 태양전지의 상대전극으로 사용한 경우 태양전지의 특성 값을 나타낸 도이다. 도시된 바와 같이, 기존 탄소계 상대전극이 백금과 유사한 전기화학적 특성을 보이기 위해서는 두께가 5μm 이상이 되어야 하고, 이 상태에서는 불투명 했던 것에 비교해, 본 발명은 전도성 유리기판과 유사한 투과율을 가지면서도 짧고 결합이 많은 탄소나노튜브를 전도성 기판에 화학적으로 결합시킴으로써 사용량을 극소화할 수 있음을 알 수 있고, 중온 열처리를 통해 저온 건조때 대비 34%의 태양전지의 효율을 향상으로 백금에 상당하는 전기화학적 특성을 가지는 촉매제가 될 수 있음을 알 수 있다.

도면

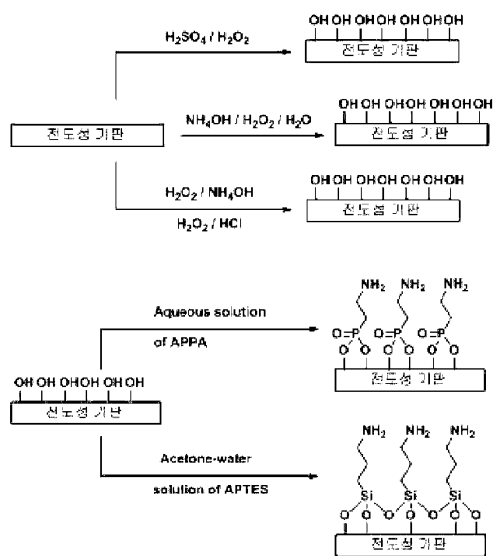
도면1



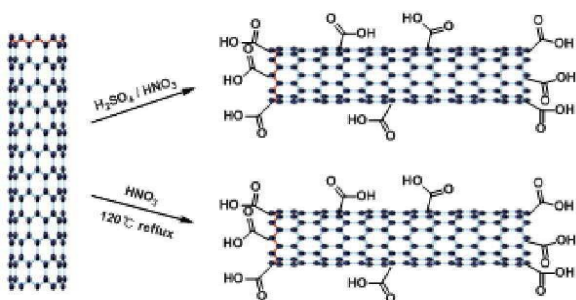
도면2



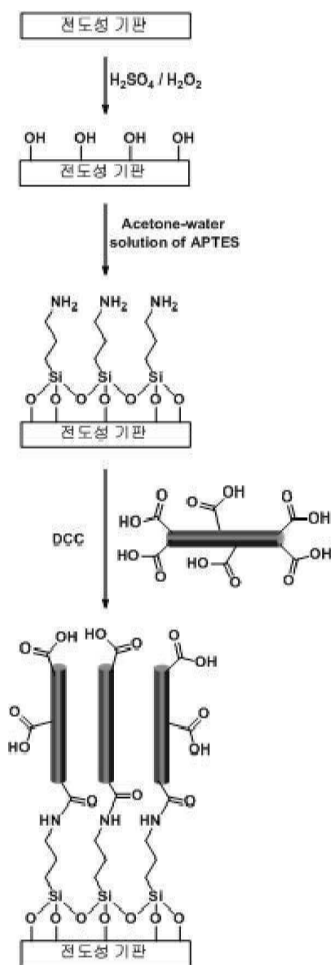
도면3



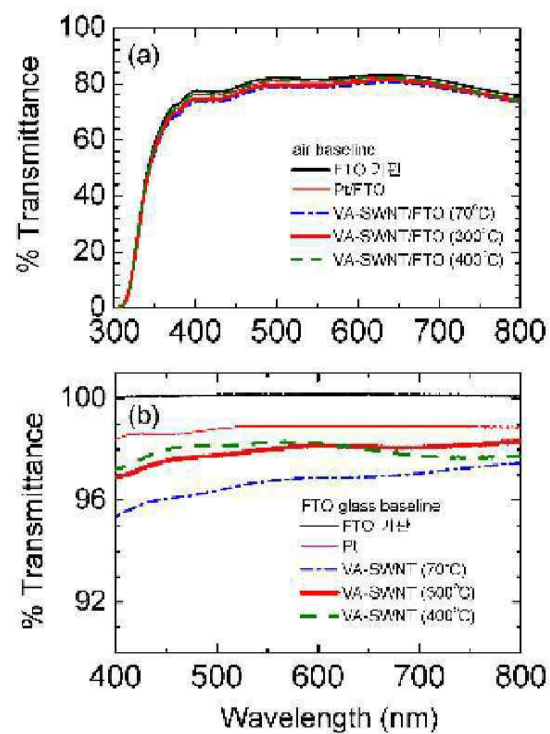
도면4



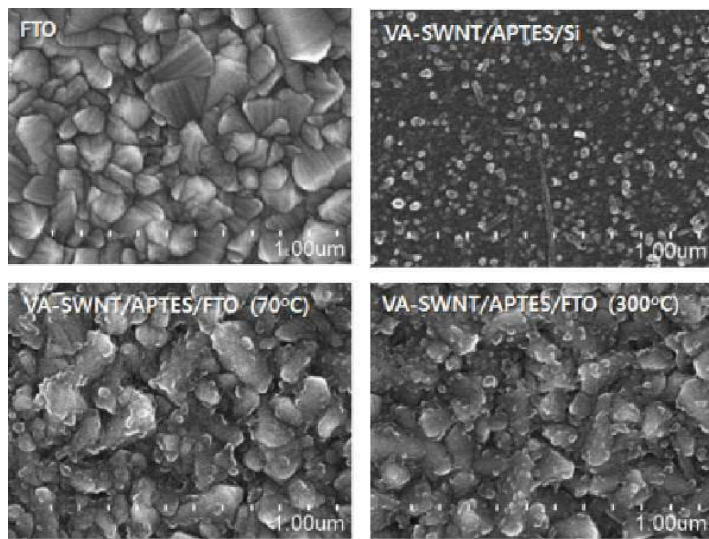
도면5



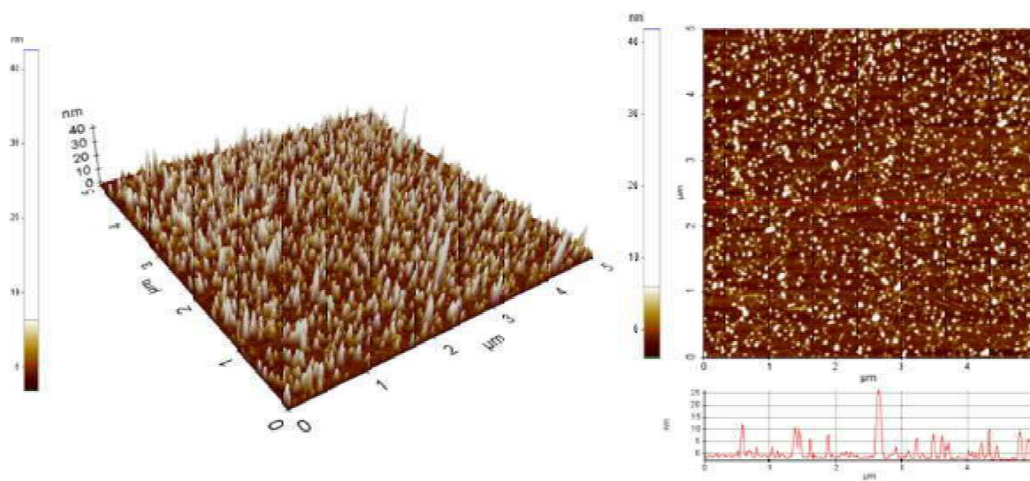
도면6



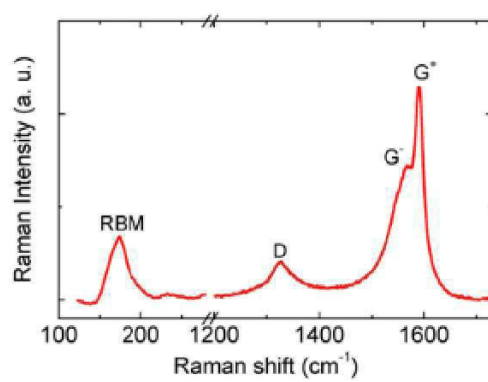
도면7



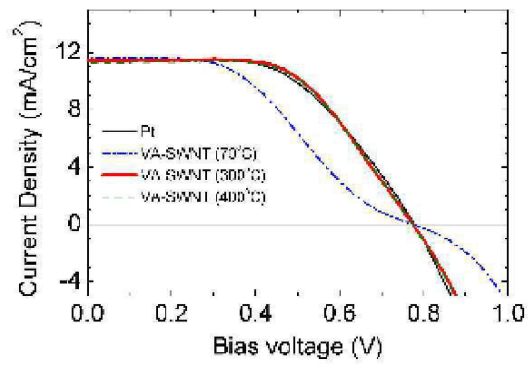
도면8



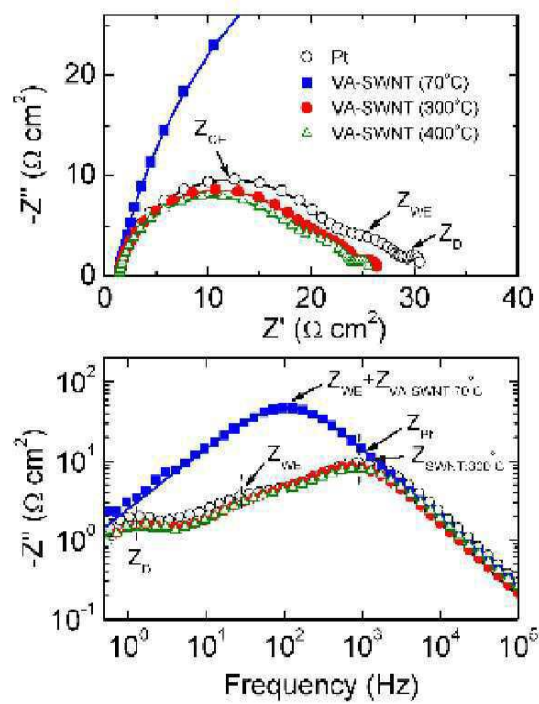
도면9



도면10



도면11



도면12

시료	후처리 온도	J _{sc} (mA/cm²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)	R _{ce} (Ωcm²)
Pt	-	11.49	0.776	0.554	4.94	20.3
실시예	70°C	11.59	0.773	0.427	3.83	103.7
	300°C	11.44	0.773	0.579	5.12	18.1
	400°C	11.28	0.772	0.583	5.07	17.1