



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월13일
 (11) 등록번호 10-1105473
 (24) 등록일자 2012년01월05일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C01B 31/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0004279
 (22) 출원일자 2010년01월18일
 심사청구일자 2010년01월18일
 (65) 공개번호 10-2011-0084627
 (43) 공개일자 2011년07월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005306729 A*
 KR1020090017454 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인제대학교 산학협력단
 경상남도 김해시 인제로 197 (어방동, 인제대학교)
 (72) 발명자
전민현
 부산광역시 북구 화명동 대림타운APT 201동 601호
최현광
 경상남도 김해시 어방동 시영아파트 102동 401호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김성현

전체 청구항 수 : 총 20 항

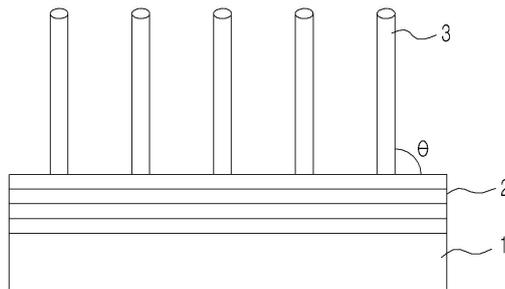
심사관 : 정두한

(54) 신규한 구조의 탄소계 나노복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

기판; 상기 기판의 상부 일면에 기판과 평행한 방향으로 형성된 그래핀 시트; 및 상기 그래핀 시트의 다른 일면에 그래핀과 소정의 각도를 이루도록 형성된 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질들을 포함하는 탄소계 나노복합체를 개시한다. 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체는 기판과의 접착력이 우수하고 페이스트 공정을 거치지 않고 기판에 부착시킬 수 있고, 그래핀과 탄소나노튜브는 두 가지 방향의 전류 흐름이 발생되어 전기적 저항이 크게 감소된다. 또한 그래핀을 통하여 탄소나노튜브에 높은 전류밀도를 형성하게 하고, 탄소나노튜브가 높은 비표면적을 가지도록 하여 산화-환원반응을 빠르게 하고, 그래핀 시트가 우수한 방열특성을 지니고 있어 탄소나노튜브에서 발생된 열을 외부로 빠르게 전달함으로써 탄소나노튜브의 열화현상을 방지할 수 있다. 따라서 전지의 전극 또는 전계 방출 표시 소자로 사용하는 경우 종래기술에 비하여 높은 전류밀도와 수명연장의 효과를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1b



(72) 발명자

황숙현

부산광역시 동래구 사직1동 54-42번지 8/7

김현국

경상남도 김해시 내동 142-11번지

특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관의 상부 일면에 기관과 평행한 방향으로 형성된 그래핀 시트; 및

상기 그래핀 시트의 다른 일면에 그래핀의 형성 방향과 5 내지 90°의 각도를 이루도록 형성된 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 포함하는 탄소계 나노복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트의 두께는 2 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트는 1 내지 100개의 층으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소계 나노물질은 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 및 탄소나노화이버 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 단일벽, 쌍벽, 또는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 직경은 2 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 탄소계 나노물질은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Rh, Si, Ti, W, U, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매 금속으로부터 형성된 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기관은 유리, Si, SuS 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 기관에는 탄소가 투입되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 투입된 탄소가 기관과 그래핀 사이에 탄소층을 형성하여 탄소층과 그래핀이 공유결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체.

청구항 12

기관을 형성하는 단계;

상기 기관 상부 일면에 기관과 평행한 방향으로 그래핀 시트를 형성하는 단계; 및

상기 그래핀 시트의 다른 일면의 상부에 그래핀 시트와 5 내지 90°의 각도를 이루도록 형성된 종횡비(aspect

ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 성장시키는 단계를 포함하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 그래핀 시트는 스퍼터를 이용하여 촉매 금속을 증착한 뒤 화학 기상증착법을 이용하여 직접 성장시키는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 그래핀 시트는 그래핀 옥사이드를 얻고 열처리 또는 화학적 처리 공정을 통하여 산소를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 기관은 탄소를 투입하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드 또는 그래핀 시트를 Fe/Mo 용매와 함께 혼합하고 기관 상에 도포하는 단계를 포함하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 탄소계 나노물질은 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 및 탄소나노화이버 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 탄소계 나노물질은 그래핀 시트가 형성된 기관에 촉매금속을 증착시키거나, 상기 기관을 촉매금속 수용액에 함침한 다음 화학 기상증착법에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소계 나노복합체의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전지의 전극.

청구항 20

제19항에 따른 전지의 전극을 채용한 태양전지.

청구항 21

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전계 방출 표시 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 구조의 탄소계 나노복합체, 이의 제조방법, 탄소계 나노복합체를 이용한 전지의 전극 및 전계 방출 표시 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기관과의 접촉력을 좋게 하고 전기적 저항을 축소시킴으로써 소자의 수명을 연장시킬 수 있는 신규한 구조의 탄소계 나노복합체, 이의 제조방법, 탄소계 나노복합체를 이용한 전지의 전극 및 전계 방출 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 탄소계 나노물질을 이용한 다양한 분야에서는 탄소나노튜브를 많이 이용하고 있다. 탄소나노튜브는 그 직경이 보통 수 nm 정도로 극히 작고, 극히 미세한 원통형의 재료이다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소 원자와 결합되어 있고 육각형 벌집 무늬를 이룬다. 탄소나노튜브는 그 구조에 따라서 금속적인 도전성 또는 반도체적인 도전성을 나타낼 수 있는 재료로서, 여러 가지 기술 분야에 폭넓게 응용될 수 있

을 것으로 기대되는 물질이다.

- [0003] 이는 탄소나노튜브가 기존의 다른 물질에 비해 높은 전기 전도도, 기계적 강도, 빠른 산화 환원 반응, 탁월한 전자 방출 효과 및 높은 가격 경제성 등을 지니고 있으므로 이를 이용하기 위함이다.
- [0004] 탄소나노튜브로 대표되는 탄소계 나노물질의 성장을 위해 전기 방전법(arc discharge), 레이저 증착법(Laser Vapor Deposition), 화학 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 증착법(Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition) 등 다양한 방법을 사용하여 형성시키는 방법이 보고되고 있다.
- [0005] 전기 방전법은 진공 챔버 안에 양극과 음극에 각각 직경이 다른 흑연봉을 일정한 거리를 두고 배치시킨 후 전기 방전을 유도하는 방법으로 양극쪽과 챔버 결면에서 탄소나노튜브가 생성된다. 그러나 이 방법은 양산에 어려움이 많고 비정질 탄소나 금속분말과 같은 분순물이 많아 별도의 정제 과정이 필요하며 탄소나노튜브의 두께 및 길이 조절이 용이하지 않다.
- [0006] 레이저 증착법은 레이저를 흑연봉에 조사하여, 기화시킴으로써 탄소 나노 튜브를 생성시킨다. 이 경우도 앞선 전기 방전법과 마찬가지로 생산량이 극소량으로 양산에 무리가 있다.
- [0007] 화학 기상 증착법은 고온의 로 안에 탄소 성분의 전구 물질로 사용되는 가스를 흘려주면서 탄소 나노 튜브를 생성시키는 방법으로 양산에 유리하나, 촉매와 함께 600 ~ 1000℃의 고열이 필요로 하기 때문에 촉매 제거에 많은 노력이 요하며, 고온의 공정 조건으로 인해 유리 또는 플라스틱과 같은 기판을 사용하기에 어려움이 있는바 기판의 선택에 한계점을 지니고 있다.
- [0008] 플라즈마 증착법은 기판상에 촉매 금속막을 형성한 후, 식각 가스로부터 발생되는 플라즈마를 이용하여 촉매 금속막을 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다.
- [0009] 종래의 디스플레이 및 방사선 의료용에 사용되는 전계 방출 표시 소자는 높은 전계 방출 특성을 얻기 위하여 단위 면적당 높은 전류 밀도가 기대되는 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)를 반도체 기판 위의 촉매금속을 이용하여 형성시켜 소자에 응용하려고 하였다.
- [0010] 성장된 탄소계 나노물질을 이용하기 위해서는 디바이스의 기판에 접합 또는 증착을 해야 한다. 이러한 접합은 화학 기상 증착법과 같은 성장 장비를 이용하여 기판 위에 직접 성장하는 방법과 직접 성장된 기판에서 성장된 물질을 분리하여 다른 기판에 접합하는 방법이 있다. 탄소계 나노물질(그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 등)과 기판과의 결합력은 접촉 면적에 비례하는 반데르발스(Van der Waals) 힘에 의지한다. 기존 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유는 직경이 수에서 수백 나노미터로 미세하여 기판과의 결합력이 매우 약해서 소자 응용시 구동 시간이 짧고 쉽게 열화되어 버린다는 문제점이 있었다.
- [0011] 이러한 문제점을 극복하기 위하여 성장된 물질을 성장용 기판에서 제거한 후 슬러리(slurry)로 만들어 이용하는 디바이스 기판에 접합하는 공정을 이용할 수 있다. 이때 슬러리에는 기판과의 접착력 향상을 위해 바인더 물질을 함께 첨가한다. 만들어진 슬러리는 기판에 접합 후 건조 및 소성공정을 거친 후 박막으로 기판에 최종 형성된다. 그러나 접합 공정으로 제조된 박막은 부도체인 바인더 물질로부터 비롯된 소성 이후의 잔탄으로 인해 직접 성장된 경우에 비해 전기 전도도 등과 같은 전기적 특성이 매우 떨어진다.
- [0012] 탄소나노튜브를 이용하는 경우 바인더 문제와 함께, 슬러리 제조시 비예측성(random) 수평적 배열에 의한 전기적 특성의 급격한 감소 현상이 발생된다. 이러한 단점으로 인하여 이론적인 계산 결과로 얻은 이상적인 효율, 밝기 등과 같은 특성이 발현되지 않는 심각한 문제점이 있어 탄소나노튜브 응용이 활성화되지 못하고 있는 실정이다. 또한 탄소계 나노물질은 기판과의 접촉 및 소자구동시 열에 의한 소자 수명 단축 등의 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 직접 성장 방법에서의 접착력 문제, 접합 공정에서의 바인더 문제, 탄소나노튜브의 응용이 제한되는 상기 문제점을 해결하기 위하여 2차원 평면 구조를 가지는 신규한 구조의 탄소계 나노복합체를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 직접 성장 방법에서의 접착력 문제, 접합 공정에서의 바인더 문제, 탄소나노튜브의 응용이 제한되는 상기 문제점을 해결하기 위하여 2차원 평면 구조를 가지는 신규한 구조의 탄소계 나노복합체의 제

조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 저항이 증가하여 전기적 특성의 저하되는 문제를 해결하기 위하여 신규한 구조의 탄소계 나노복합체를 채용한 전지의 전극을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 기관과의 접촉 및 소자구동시 열에 의한 소자 수명 단축 등의 문제를 해결하기 위하여 신규한 구조의 탄소계 나노복합체를 채용한 전계 방출 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0018] 기관;

[0019] 상기 기관의 상부 일면에 기관과 평행한 방향으로 형성된 그래핀 시트; 및

[0020] 상기 그래핀 시트의 다른 일면에 그래핀 시트와 소정의 각도를 이루도록 형성된 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 포함하는 탄소계 나노복합체를 제공한다.

[0021] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0022] 기관을 형성하는 단계;

[0023] 상기 기관 상부 일면에 기관과 평행한 방향으로 그래핀 시트를 형성하는 단계; 및

[0024] 상기 그래핀 시트의 다른 일면의 상부에 그래핀 시트와 소정의 각도를 이루도록 형성된 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 성장시키는 단계를 포함하는 탄소계 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0026] 상기 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전지의 전극을 제공한다.

[0027] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0028] 상기 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전계 방출 표시 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체는 기관과의 접촉력이 우수하고 페이스트 공정을 거치지 않고 기관에 부착시킬 수 있고, 그래핀과 탄소나노튜브는 두 가지 방향의 전류 흐름이 발생되어 전기적 저항이 크게 감소된다. 또한 그래핀을 통하여 탄소나노튜브에 높은 전류밀도를 형성하게 하고, 탄소나노튜브가 높은 비표면적을 가지도록 하여 산화-환원반응을 빠르게 하고, 그래핀 시트가 우수한 방열특성을 지니고 있어 탄소나노튜브에서 발생된 열을 외부로 빠르게 전달함으로써 탄소나노튜브의 열화현상을 방지할 수 있다. 따라서 전지의 전극 또는 전계 방출 표시 소자로 사용하는 경우 종래기술에 비하여 높은 전류밀도와 수명연장의 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체 구조의 일 실시예를 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 그래핀 시트의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 3은 도 2에 따른 라만 스펙트럼의 G밴드 스펙트럼을 피팅한 결과를 도시한다.

도 4는 도 2에 따른 라만 스펙트럼의 2D밴드 스펙트럼을 피팅한 결과 및 그래핀 레이어의 수를 비교한 도표를 도시한다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 그래핀의 AFM 사진과 두께를 도시한다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 탄소계 나노복합체의 TEM사진을 도시한다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 탄소계 나노물질의 SEM사진을 도시한다.

도 8은 염료감응형 태양전지(DSSC)의 상대전극(Counter electrode)의 전기화학반응을 알아보기 위한 Nyquist 데이터 값을 도시한다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 전극의 형태에 따른 Bode phase 그래프를 도시한다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 염료감응형 태양전지(DSSC)의 상대전극(counter electrode)으로 제작한 후 측정된 I-V curve 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 기관; 상기 기관의 상부 일면에 기관과 평행한 방향으로 형성된 그래핀 시트; 및 상기 그래핀 시트의 다른 일면에 그래핀 시트와 소정의 각도를 이루도록 형성된 중횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 포함하는 탄소계 나노복합체를 포함하는 탄소계 나노복합체를 제공한다.
- [0032] 도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체 구조의 일 실시예를 도시한다. 본 발명에 따르면, 도 1a는 기관(1) 상에 그래핀(2)은 기관(1)과 평행한 방향으로 형성되고, 탄소계 나노물질(3)은 기관(1) 및 그래핀(2)과 소정의 각도(θ)를 이루도록 형성되고 있고, 도 1a에서 각도 θ 는 90° 미만을 나타내고 있고, 도 1b에서 각도 θ 는 90° 를 나타내고 있다. 바람직하게는 도 1b에 도시한 바와 같이 각도 θ 가 90° 를 나타낸다.
- [0033] 탄소계 나노물질은 기관에서 성장시키는 경우 기관과의 접착력이 약하였다. 이는 탄소계 나노물질과 기관의 결합은 반데르발스힘(van der waals force)에 의지하는 데 이는 접촉 면적에 비례하는 특성을 가지고 있다. 그러므로 탄소계 나노물질은 직경이 수 nm에서 수백 nm에 불과하므로 기관과 약하게 결합될 수밖에 없었다. 이에 본 발명자들은 탄소계 나노물질이 기관과 접착력을 더욱 우수하게 하기 위하여 기관과의 접촉 면적을 증가시키는 방안을 얻게 되었다.
- [0034] 본 발명에 따르면, 기관과의 접착은 2차원 평면 구조인 그래핀이 담당하게 되어 기관과의 접착력을 증가시킬 수 있다. 이러한 기관과의 접착력 개선은 탄소계 나노물질의 활용하기 위하여 사용하던 종래의 집합 공정을 생략할 수 있기 때문에 제조 공정상의 이점을 얻을 수 있다.
- [0035] '집합' 공정이라 함은 탄소계 나노물질을 이용한 소자를 제작하기 위하여 성장된 탄소나노튜브, 탄소 와이어와 같은 탄소계 나노물질 페이스트 조성물을 제조하여 기관에 도포하고 이를 건조 및 소성하는 공정을 말한다. 이 과정에는 페이스트 조성물을 만들기 위하여 바인더가 사용되고, 이러한 바인더는 소성 이후에도 잔탄으로 남게 되어 소자에서 저항으로 작용되기 때문에 소자의 전기적 특성이 급격히 저하된다.
- [0036] 또한 페이스트 조성물을 이용하여 탄소계 나노물질을 도포하는 공정 중에 나노물질이 예측되지 못하게 수평적으로 배열됨으로써 전기적 특성이 급격히 감소하였다. 따라서 탄소계 나노물질을 온전하게 이용할 수 없었다. 그러나 본 발명에 따른 그래핀과 탄소계 나노물질의 구조는 바인더를 사용하지 않을 수 있고, 잔탄에 의하여 발생되는 전기적 저항 문제를 해결할 수 있다. 또한 페이스트 조성물을 이용한 도포 공정이 없기 때문에 탄소계 나노물질의 배열로 인한 전기적 특성의 감소가 없고, 탄소계 나노물질을 온전하게 이용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0037] 본 발명에 따라 그래핀을 형성하는 방법은 기관 상에 직접 성장시키는 방법과 화학적으로 합성하는 방법이 있다.
- [0038] 그래핀의 직접 성장방법은 Plasma CVD, Arc CVD, Thermal CVD 등의 장비를 이용한 방법으로 성장이 가능하며, 촉매 금속을 사용하여 불순물이 없는(순도가 높은) 그래핀을 얻을 수 있으며, 또한 순도는 낮지만 촉매층의 두께에 따라서 그래핀 시트 층수를 어느 정도 제어할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 Thermal CVD 장비를 이용하여 촉매 금속 위에 그래핀을 성장시키는 방법을 택하여, 복합체 성장 후 다시 촉매 금속을 용매에 녹여 제거하는 방법을 사용한다.
- [0039] 그래핀의 화학적 합성방법은 1958년 Hummer에 의해서 그라파이트 원석에서 화학적 처리 과정을 거친 뒤 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide: G.O.) 수용액을 얻고, 옥사이드 층을 수용액 상태에서 없애주는 방법을 통하여 다량의 안정화된 그래핀 수용액을 얻을 수가 있다. 이 방법은 화학적으로 대량의 그래핀을 용이하게 합성할 수 있으며, 비교적 안정화된 수용 상태로 보관이 가능하다.
- [0040] 그래핀 시트의 두께는 2 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 그래핀 시트가 2 nm 미만인 경우에는 그래핀 한 층이 가지는 최소한의 두께(1.1 내지 1.8 nm)보다 작아지므로 바람직하지 못하고, 100 nm를 초과하는 경우에는 벌크 그라파이트 특성을 나타내어 바람직하지 못하다.
- [0041] 그래핀 시트는 박막의 형태로 단일층 뿐만 아니라 2 내지 50개의 복수층으로 형성될 수 있다. 그래핀 시트가 50 개를 초과하는 경우에는 탄소나노튜브층에 비하여 그래핀 층이 너무 두껍게 형성되기 때문에 바람직하지

못하다. 형성된 그래핀 시트는 라만 스펙트럼 분석을 하면 모노 레이어인 경우 2D 피크가 2700 cm^{-1} 부근에서 하나의 형태로 나타나게 되고, 레이어가 증가할수록 2D 피크가 오른쪽으로 이동하게 되며 강하게 발현되는 피크의 왼쪽에 숄더(shoulder) 피크가 나타나므로 그래핀 레이어의 수를 가늠할 수 있다.

- [0042] 본 발명에 따르면, 그래핀이 형성된 다음 그래핀과 소정의 경사를 이루도록 탄소계 나노물질을 성장시킨다. 탄소계 나노물질을 성장시키는 방법은 직접성장법과 화학적인 합성법으로 나눌 수 있다.
- [0043] 직접성장법은 형성된 그래핀 박막에 탄소계 나노물질의 성장을 위한 적절한 촉매 금속을 증착 또는 액상으로 코팅한다. 다음으로 화학기상증착법(CVD) 또는 기타 성장 장비를 이용하여 탄소계 나노물질을 성장시킨다. 촉매 금속은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Rh, Si, Ti, W, U, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 전기전도도가 우수한 Fe, Pt, Au 등이 사용될 수 있다.
- [0044] 화학적인 합성법은 그래핀 옥사이드 또는 그래핀 박막 용매에 탄소계 나노물질의 성장을 위한 적절한 촉매 금속을 혼합한 다음 형성된 혼합물을 기판 위에 적절한 농도로 코팅하고 건조한 다음 성장시킨다.
- [0045] 그래핀이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판에 Fe/Mo 용액을 딥 코팅시켜 탄소계 물질을 생성할 수 있다. Fe/Mo 용액은 탄소계 물질을 생성하기 위한 촉매의 역할을 하게 된다. Fe/Mo 용액은 그래핀이 형성되기 이전 그래핀 옥사이드와 함께 혼합되어 기판 상부에 도포될 수 있고, 상기 기판은 예를 들어, 탄소가 침탄된 형태의 기판일 수 있고, 바람직하게는 SUS 기판이다.
- [0046] 위에서 설명한 것과 다른 화학적인 합성법으로 기판 상에 그래핀 옥사이드층을 형성하고, 촉매 금속막을 식각공정에 의하여 탄소계 나노물질을 형성할 수 있다. 상세하게는 열 증착법, 전자빔 증착법이나 스퍼터링법을 사용하여 그래핀 옥사이드층 상에 수 nm 내지 수백 nm 두께로, 바람직하기로는 2 nm 내지 10 nm 두께로 촉매 금속막을 형성한다. 촉매 금속막의 제작에 이용가능한 금속은 직접성장법에 따른 금속의 종류와 동일하다. 이어서, 촉매 금속막을 식각하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들(independently isolated nano-sized catalytic metal particles)을 형성한다. 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계는 암모니아 가스, 수소 가스 및 수소화물 가스로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 식각 가스를 열 분해시켜 사용하는 가스 식각법 또는 식각 가스의 플라즈마를 사용하는 플라즈마 식각법에 의해 수행된다.
- [0047] 본 발명에서 기판과의 접촉력을 유지하게 하는 하부 구조물인 그래핀 박막은 2차원 평면 구조로 되어 있다. 이에 그래핀에서의 전자의 이동은 수평 방향으로 발생이 되어 수평 방향으로 전류 흐름이 발생된다. 상부 구조물인 탄소나노튜브, 탄소 와이어 등과 같은 카본계 물질들은 전자가 그래핀 시트와 소정의 각도를 이루는 방향으로 이동하여 그래핀 시트와는 다른 방향의 전류 흐름이 발생된다. 이는 외부 회로에서 그래핀 박막에 전류가 인가되면 같은 탄소계 나노물질에 계면 간의 저항 손실이 없이 전자의 이동이 직접적으로 이루어져 계면 간의 물질 차이에 의한 저항 손실이 없게 된다. 또한 그래핀과 소정의 경사를 이루는 탄소나노튜브, 탄소 와이어는 접합 공정을 이용하는 것보다 더 넓은 비표면적을 제공하게 되어 다양한 분야에서 우수한 전기적 특성을 제공한다.
- [0048] 본 발명에서 탄소계 나노물질은 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 선형 형상의 나노물질을 말한다. 상기 종횡비가 2 미만으로 짧을 경우, 낮은 종횡비를 가지게 됨에 따라 전계 방출원으로서 효율이 떨어지므로 바람직하지 못하고, 100,000 이상으로 긴 경우에는 방출 소자의 두께가 두꺼워지는 단점이 있기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0049] 탄소계 나노물질이 그래핀 시트와 소정의 각도를 이루도록 형성된다. 여기서 '소정의 각도(θ)'라 하는 것은 그래핀 시트와 평행하지 않고 일정한 각도(θ)를 형성하는 것을 의미하는 것으로서 각도는 0° 를 초과하는 경우에는 다 해당될 수 있지만, 구체적으로 예를 들면 5 내지 90° 일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 90° , 더욱 바람직하게는 60 내지 90° 이고, 가장 바람직하게는 90° 로서 그래핀 시트와 수직으로 형성되는 것이다.
- [0050] 본 발명의 탄소계 나노물질은 길이가 1 내지 $150\ \mu\text{m}$ 이고, 직경이 2 내지 500 nm인 물질로서 속이 비어 있는 튜브형태가 될 수도 있고, 속이 차 있는 화이버 형태일 수도 있다. 직경이 2 nm 이하인 경우에는 균일한 직경으로의 성장이 어렵고 전극 특성이 떨어지기 때문에 바람직하지 못하고, 500 nm 이상인 경우에는 상대적으로 낮은 종횡비를 가지게 됨에 따라 효율이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0051] 탄소계 나노물질의 예로는 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 또는 탄소나노화이버 등이 있으나 이에 한정되지는 않는다. 탄소나노튜브인 경우 직경은 2 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 탄소나노튜브는 단일벽, 쌍벽, 또는 다

중벽 탄소나노튜브일 수 있다. 이들의 다발로 형성된 것일 수 있다. 다발로 형성될 경우 좁은 지역에 높은 밀도를 보임으로써 전계 방출시에 높은 전류 밀도를 가지게 되는 장점이 있다.

- [0052] 종래의 페이스트 조성물을 이용하여 도포, 건조 및 소성 공정을 이용하는 경우 투명 전도성 기판이 대부분 고온 성장을 견디지 못하는 문제점이 있었으나, 본 발명에 따르면 기판은 녹는점 또는 투명 전도성 기판의 전기 전도도가 유지되는 온도의 범위에 따라서 선택적으로 사용할 수 있다. 특히, 유리, Si, 및 SUS 기판 뿐만 아니라 플라스틱 기판을 사용할 수 있고, 향후 디스플레이에 이용되는 경우 플렉서블화에도 유용할 수 있다. 유리와 같은 절연성 기판에 ITO 박막을 형성하는 도전성을 부여한 기판도 사용할 수 있을 것이다.
- [0053] 또한 본 발명의 일 구현예에 따르면, 기판의 접착력을 향상시키기 위하여 기판에 탄소를 투입한 경우를 포함한다. 기판에 탄소를 투입(침탄)하여 기판 내에서의 탄소 함유량을 증가시킬 수 있다. 상기 투입된 탄소가 기판과 그래핀 사이에 탄소층을 형성하여 탄소층과 그래핀이 공유결합을 형성할 수 있다. 여기서 기판은 여러 종류를 사용할 수 있지만, SUS를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] SUS를 예를 들어 탄소투입방법을 설명하면, 탄소를 침탄한 SUS 기판 상부에 그래핀 시트 또는 그래핀 옥사이드를 도포한 후 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노와이어를 포함하는 탄소계 나노물질의 성장을 위하여 SUS 기판을 가열한다. 기판의 가열로 인하여 SUS 기판 표면에 있던 탄소의 결합기와 그래핀의 결합기가 결합 에너지로 인하여 결합력이 증대된다.
- [0055] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 기판을 형성하는 단계; 상기 기판 상부 일면에 기판과 평행한 방향으로 그래핀 시트를 형성하는 단계; 및 상기 그래핀 시트의 다른 일면의 상부에 그래핀 시트와 소정의 경사를 이루도록 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 75,000인 탄소계 나노물질을 성장시키는 단계를 포함하는 탄소계 나노복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0056] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전지의 전극을 제공한다. 전지로는 태양전지, 연료전지, 2차 전지 등 다양한 형태의 전지의 전극으로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 신규한 구조의 탄소계 나노복합체는 수평 방향과 그 수평 방향과 소정의 각도를 이루는 방향의 두 가지 전류 흐름이 발생되어 기판과 탄소나노튜브, 탄소와이어 간의 전기적 저항이 기존 탄소계 나노물질을 응용한 전지의 전극 또는 소자에 비하여 크게 감소되기 때문에 전지의 에너지 변환효율을 개선할 수 있다.
- [0057] 태양전지는 실리콘 태양전지, 염료감응형 태양전지, CIGS 태양전지 등의 전지에 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체를 태양전지의 전극으로 이용함으로써 종래기술 대비 에너지 변환효율이 우수한 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0058] 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 알칼리형, 인산형, 용융탄산염형, 고체 산화물형 및 고체고분자 전해질형으로 분류할 수 있는데, 여기서, 백금촉매를 필요로 하는 연료전지는 알칼리형, 인산형, 고체고분자 전해질형 연료전지이다. 본 발명에 따른 탄소계 나노복합체를 채용한 전극은 알칼리형 연료전지, 인산형 연료전지 및 고체고분자 전해질형 연료전지에 사용할 수 있다. 또한 직접메탄올연료전지의 구조는 고체고분자 전해질형 연료전지와 동일하기 때문에 이 경우에도 사용이 가능하다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 일 태양에 따르면, 탄소계 나노복합체를 이용하여 제조되는 전계 방출 표시 소자를 제공한다. 기존 탄소나노튜브(CNT)를 전자방출원으로 이용한 전계 방출 표시 소자(FED; Field Emission Display)가 알려져 있다. 그러나 이러한 전계 방출 표시소자의 경우에도 탄소나노튜브를 페이스트 공정 등을 이용하여 도포하고 소성 및 활성화(activation) 공정 등을 거치게 되면 전계 방출의 효과가 예상보다 저조하게 되었으나 본 발명의 따른 탄소계 나노복합체 구조를 도입함으로써 전계 방출의 효과를 개선할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 탄소계 나노복합체는 전자 전달 및 전계 방출이 동시에 일어나는 기존 탄소계 나노물질과 달리 전자 전달 및 열의 외부 수송은 수평형 구조가 담당하고 전계 방출 역할은 수평형 구조와 소정의 경사를 이루는 구조가 담당하게 된다. 이러한 특성으로 디바이스 동작 때 발생하는 열을 그래핀이 외부로 빠르게 전달하여 열화에 의한 소자 수명 단축을 막을 수 있다.
- [0061] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더 상세히 설명한다. 본 명세서상의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐 권리범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0062] 실시예

[0063] 그래핀 시트의 제조

[0064] 실시예 1

[0065] 실리콘 웨이퍼를 유기세척하고 Fe 촉매를 RF, 이온 스퍼터를 이용하여 100 nm 두께로 증착하였다. 이어서 Ar 가스를 500 sccm으로 하여 60 torr 압력하에 온도가 900 °C가 되도록 30분간 가열하였다. 900 °C에서 5분 동안 유지한 다음 메탄 가스를 25 sccm로 하고 10분간 탄소나노튜브를 성장시킨 다음 수소가스를 500 sccm으로 하여 50분간 냉각시켜 실리콘 웨이퍼 상에 수층의 그래핀을 성장시켰다.

[0066] 실시예 2

[0067] 핫 플레이트 위에 Vial을 올리고 그 안에 H₂SO₄ 6 ml를 넣은 뒤 80 °C까지 가열하였다. K₂S₂O₈과 P₂O₅를 2g 전자저울로 측정된 뒤 천천히 넣고 그래파이트 분말 4g을 넣는다. 반응물의 색이 짙은 푸른색을 나타냈는지 확인하였다. 반응이 끝난 뒤엔 6시간 동안 실온(25°C)에서 냉각시키고 6시간이 지나면 여과지로 그래파이트 분말을 걸러냈다. 걸러낸 그래파이트 분말 위에 탈이온수를 계속 부어 주어서 세척하고 pH 7이 될 때까지 계속 실시하였다.

[0068] 여과 및 세척을 마친 그래파이트 분말을 실온(25 °C)에서 하룻밤 동안 건조시켜 그래파이트 옥사이드를 제조하였다. 기계교반기를 배치시키고 그 위에 테프론 비커, 얼음 그리고 소금을 넣은 아이스 박스를 올려놓았다. 테프론 비커 안에 농축 H₂SO₄(92 ml)와 그래파이트 옥사이드(G.O)를 투입하였다.

[0069] 테프론 비커 내부 온도가 20 °C를 넘지 않게 유지하면서 KMnO₄ 12 g을 조금씩 첨가하였다. KMnO₄를 첨가하고 반응이 안정 단계에 들어가면 35 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 경과 후 탈이온수 185 ml를 서서히 넣었다. 15분 경과 후 탈이온수 560 ml와 30% H₂O₂ 10 ml를 첨가하였다. 그래파이트 옥사이드를 여과하고 그 위에 탈이온수와 HCl의 비율이 10:1인 용액 1리터를 서서히 부어서 그래파이트 옥사이드에 붙어 있는 금속이온을 제거하였다. 여과지에 남아 있던 그래파이트 옥사이드를 탈이온수(800 ml)에 넣었다. 그래파이트 옥사이드를 투석 멤브레인으로 여과하고 0.5% w/v의 그래파이트 옥사이드를 얻게 되었다. 30분 동안 초음파 처리(500w 30%)하고 원심분리기에서 3,000 rpm으로 30분간 회전시켜서 박리되지 않은 그래파이트 옥사이드를 제거하여 수층의 그래핀 옥사이드 시트를 얻었다.

[0070] 실시예 3

[0071] 그래파이트-옥사이드에 있는 옥사이드기를 제거하기 위하여 그래파이트 옥사이드 용액에 기판을 딥 코팅하고, 가열로 내에서 5시간 동안 300°C의 온도로 가열하고, 어닐링으로 산소를 환원하여 그래핀을 얻은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[0072] 실시예 4

[0073] 그래핀 용액 5 ml와 탈이온수 5 ml, 히드라진 (35 wt%) 5 μ l, 암모니아(28 wt%) 35 μ l를 바이알에 넣고 수 분간 격렬하게 교반한 후 95°C의 물에서 1시간 가량 방치 후 1.75 wt%의 그래핀(Cheical Conversion Graphene)을 완성한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 제조한 그래핀 용액에 기판을 딥코팅시켜 수 층의 그래핀을 기판에 코팅하였다.

[0074] 탄소계 나노복합체의 제조

[0075] 실시예 5

[0076] 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4에서 완성된 그래핀이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판에 이온 스퍼터를 이용해 Fe 6 nm를 증착시켰다. 이어서 CVD에서 Ar/NH₃ 가스를 각각 1000/140 sccm으로 하고 60 torr 압력하에 온도가 900℃가 되도록 30분간 가열하였다. 압력을 700 torr로 올리고 900℃에서 Ar/NH₃ 대기(1000/140 sccm) 하에 5분 동안 유지하고 C₂H₂ 를 20 sccm로 하고 10분간 탄소나노튜브를 성장시킨 다음 아르곤가스를 1000 sccm으로 하여 50분간 냉각시켜 탄소계 나노복합체를 완성하였다.

[0077] **비교예 1**

[0078] 실리콘 웨이퍼를 유기세척하고 Fe 촉매를 RF, 이온 스퍼터를 이용하여 100 nm 두께로 증착하였다. 이어서 Ar 가스를 500 sccm으로 하여 60 torr 압력하에 온도가 900 ℃가 되도록 30분간 가열하였다. 900 ℃에서 5분 동안 유지한 다음 메탄 가스를 25 sccm로 하고 10분간 탄소나노튜브를 성장시킨 다음 수소가스를 500 sccm으로 하여 50분간 냉각시켜 실리콘 웨이퍼 상에 수층의 그래핀을 성장시켰다.

[0079] **비교예 2**

[0080] 열화학 기상증착법 (Thermal chemical vapor deposition, thermal CVD)으로 Si 기판 위에 다중벽 탄소나노튜브 (Multi walled carbon nanotubes, MWNTs)를 성장시킨 다음 성장된 MWNTs를 칼을 이용하여 기판에서 긁어내었다.

[0081] CMC (carboxyl methyl cellulose) : D.I. water를 1:500의 비율로 섞어서 바인더(binder)를 준비하였고, 바인더에 먼저 제조한 MWNTs를 넣어 적당히 섞은 후 약 1시간 초음파(ultrasonic) 처리를 하여 MWNTs 페이스트를 제조하였다.

[0082] MWNTs 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 FTO 기판 위에 코팅하여 MWNTs 전극을 제작하였고, 이때 형성되는 MWNTs 전극은 3M 테잎을 이용하여 약 0.3 cm²의 면적을 가지도록 패터닝하였다. 3M 테잎을 떼어낸 후 약 5시간 정도 상온에서 건조하였다.

[0083] **탄소나노복합체 평가 및 결과**

[0084] 도 2는 실시예 2에서 합성한 그래핀 시료의 라만 스펙트럼을 1200 cm⁻¹ ~ 3000 cm⁻¹ 영역에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이때 514.4 nm의 아르곤 이온 레이저(Ar ion laser)를 사용하였다. 일반적인 그래파이트계의 라만 스펙트럼(514.5 nm)은 1580 (±20)cm⁻¹ 부근의 G-band와 1350 (±10)cm⁻¹ 부근의 defect 또는 disorder 특성을 나타내는 D-band로 구분된다. 특히, 그래핀은 이중 공명 (double resonance) 현상으로 인해 D-band의 2배인 2700 (±5)cm⁻¹ 부근에서 2D-band가 나타난다. 이 band는 그래핀의 각 레이어 간의 간섭에 의해 나타나기 때문에 다중 레이어를 가지는 그래핀 시료를 분석하는데 중요한 역할을 한다.

[0085] 도 3은 도 2에 따른 라만 스펙트럼의 G밴드 스펙트럼을 피팅한 결과를 도시한다. 그래파이트계의 라만 특성은 내츄럴 그래파이트에 가까울수록 1580 cm⁻¹ 부근에서 파장이 높아지는 쪽(왼쪽 방향)으로 이동하며, 2700 cm⁻¹ 부근에서는 파장이 낮아지는 쪽(오른쪽 방향)으로 이동하는 경향이 있다. 한편, 그래핀에 가까울수록 1580 cm⁻¹ 부근에서 파장이 낮아지는 쪽(오른쪽 방향)으로 이동하며, 2700 cm⁻¹ 부근에서는 파장이 높아지는 쪽(왼쪽 방향)으로 이동하는 경향이 있다.

[0086] 도 4는 도 2에 따른 라만 스펙트럼의 2D밴드 스펙트럼을 피팅한 결과(a) 및 그래핀 레이어의 수를 비교한 도표 (b)를 도시한다. 또한, G-band와 2D-band의 상대적인 크기로부터 그래핀 층의 두께를 확인할 수 있다고 알려져 있다[A.C Ferrari, PRL 97, 187401 (2006)]. 본 실시예에서는 도 2의 peak 부분에서의 G-band와 2D band의 상대적인 비율이 valley 보다 크게 나타나므로 그래핀 층이 두겹계 형성된 것으로 판단할 수 있다. 그래핀은 라만 분광결과 1350 cm⁻¹ 부근에서 D-band 가 거의 나타나지 않으며, 그래핀의 존재를 유무를 판단할 수 있다.

[0087] 일반적으로 2D 피크는 2700 cm⁻¹ 부근에서 나타나는데, 그래핀이 모노레이어 (monolayer)일 경우 피크가 하나의

형태로 강하게 나타난다. 그래핀의 층수가 증가할수록 2D 피크가 오른쪽으로 이동하게 되며 강하게 발현되는 피크의 왼쪽에 숄더(shoulder) 피크가 나타나 그래핀 층수를 가늠할 수 있게 된다.

[0088] 라만 스펙트럼에서는 2668 cm^{-1} 과 2702 cm^{-1} 의 두 개의 피크가 겹쳐져 있는 것으로 나타난다. 2702 cm^{-1} 에서 나타나는 피크의 반치폭(FWHM: 68)과 피크 강도는 2668 cm^{-1} 에서 나타나는 피크의 그것보다 각각 2배 정도 큰 것을 알 수 있다. 도 4의 (b)를 참고하면, 합성된 그래핀은 2 ~ 5 층의 라만 피크와 유사하게 숄더 피크가 나타났다. 그러나, 2D-band의 피크가 2700 cm^{-1} 부근에서 피크의 이동이 없이 나타난 것으로 보면, 2 ~ 4 층 정도로 이루어진 그래핀 시트가 합성되었다고 볼 수 있다.

[0089] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 그래핀의 AFM 사진과 두께를 도시한다. 도 5를 참고하면, 그래핀의 단차가 있는 부분을 측정하여 그래핀의 두께를 가늠할 수 있다. 우측의 그래프에는 두 곳에서 측정한 그래핀 두께를 나타낸다. 약 2nm 내지 6nm로 측정된 것을 알 수 있다.

[0090] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 탄소계 나노복합체의 TEM사진을 도시한다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라서 SiO_2 기판 상에 그래핀이 형성되고 상기 그래핀 상에 다중벽 탄소나노튜브가 형성된 모습을 확인할 수 있다.

[0091] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 탄소계 나노물질인 MWCNT의 TEM사진을 도시한다. 도 7을 참조하면, MWCNT가 조밀하게 형성된 모습을 확인할 수 있다.

[0092] **염료감응태양전지(DSSC)의 제조**

[0093] 투명한 염료감응형 태양전지를 제조하기 위하여 실시예 5 및 비교예 1, 2를 탄소계나노복합체를 포함하는 페이스트를 제조하였다. 티타늄 산화물층과 동일한 방법으로 15 mm × 10 mm의 크기로 자른 FTO 유리 기판 위에 실시예 5, 비교예 1 및 비교예 2를 포함하는 페이스트를 실온에서 400 °C까지 승온하여 도포하여 전극을 제조하였다. 염료가 흡착된 티타늄 산화물 위에 전해질(I⁻/I₃⁻ (N719: 스위스 솔라로닉스사로부터 구입))이 도포된 전극 기판과 탄소나노복합체 전극 기판을 소자 접합하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[0094] **DSSC의 분극저항 평가**

[0095] 도 8은 염료감응형 태양전지(DSSC)의 상대전극(Counter electrode)의 전기화학반응을 알아보기 위하여 Half cell로 측정된 Nyquist 데이터 값을 도시한다. 도 9를 참조하면, 동일한 전해질 I⁻/I₃⁻ (N719: 스위스 솔라로닉스사로부터 구입) 및 Cell 면적을 이용하였기 때문에 전해질 저항을 나타내는 Rs의 값은 6.8 내지 7.0 Ω으로 동일하게 나타내는 것을 보여준다. 그리고 그와 동시에 상대전극(Counter electrode)과 전해질 사이의 저항을 나타내는 분극저항(Rp)값의 크기는 실시예 5 < 비교예 2 < 비교예 1의 순서로 나타냈으며 가장 낮은 실시예 5의 분극저항 값은 2.5 Ω처럼 매우 낮게 나타나는 것으로 확인되었다. 따라서 전기화학 반응이 실시예 5에서 가장 활발하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

[0096] 비교예 1(Graphene)과 같은 경우에는 본 발명의 실시예 5와 같이 넓은 표면적의 구조를 갖지 못해 충분한 반응 면적을 갖지 못함으로써 이러한 값을 나타내었다고 해석할 수 있다. 이것은 그래핀의 전기전도도가 다중벽 탄소나노튜브보다 뛰어난 것으로 알려져 있지만, 전하전달특성은 재료가 가진 특성보다는 구조적인 면에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

[0097] 그리고 다중벽 탄소나노튜브는 기판 표면에 페이스팅 시 부도체인 바인더 물질로 인한 소성 이후의 잔탄으로 직접 성장된 경우에 비해 전기 전도도 등과 같은 전기적 특성이 매우 떨어진다. 그리고 대부분이 비 예측성 수평적 배열에 의한 전기화학적 특성이 급속한 감소 현상이 발생된다. 결과적으로 바인더가 사용되지 않고 수직배열을 유지하고 있는 탄소나노 복합체의 구조적 특성으로 인해 반응면적이 넓고 전기전도도 줄어든 것으로 볼 수 있다.

[0098] **DSSC의 주파수 대역의 평가**

[0099] 도 9는 전극의 형태에 따른 Bode phase 그래프를 도시한다. 도 9를 참조하면, 비교예 1(Graphene)의 주요 반응 주파수 대역은 1000 Hz대임을 알 수 있고 반응의 속도가 그만큼 느리다는 것을 알 수 있다. 비교예 2(MWCNT)와 같은 경우는 반응 대역범위가 약 1000 Hz 내지 20000 Hz이지만, 실시예 5의 경우는 피크의 범위가 500Hz 내지 50000 Hz이며 이것으로 보아 더 빠른 주파수 대역에서 반응을 시작하는 것을 알 수 있다. 결국 전기화학 반응이 GMWNTs에서 더 빠르게 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

[0100] 탄소나노튜브는 옆면보다 끝단에서 더 활발한 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러므로 비예측성 수평적 배열을 가진 다중벽 탄소나노튜브의 경우보다 경사각을 갖는 배열이 유지되어 있는 본 발명의 구조적 특징으로 인하여 전기화학 반응에 기여하는 탄소나노튜브의 끝단이 대부분 전해질에 노출되어 있기 때문에 더 우수한 주파수 특성을 보일 수 있다.

[0101] **DSSC의 효율 등 평가**

[0102] 도 10은 실시예 5, 비교예 1, 2를 동일한 전해질 I^-/I_3^- (N719) 및 Cell 면적을 이용해서 염료감응형 태양전지 (DSSC)의 상대전극(counter electrode)으로 제작한 후 1 sun, AM 1.5조건에서 측정된 I-V curve 그래프를 도시한 것이다. Jsc, Voc, Fill factor, Energy conversion efficiency를 측정하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0103]

	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill factor	η (%)
실시예 5	5.6	0.76	0.70	3.0
비교예 1	5.6	0.71	0.37	1.5
비교예 2	5.5	0.74	0.65	2.6

[0104] 표 1을 참조하면, 상기 도 8에서 나타난 전지화학반응 (Nyquist, Bode phase plot)결과와 일관된 효율의 경향성 (Graphene < MWNTs < GMWNTs)을 확인할 수 있다. 특히 염료감응태양전지의 효율을 나타내는 Fill factor는 DSSC 내부에서 빛의 전반사 조건, 각 부분의 재료 등에 가장 큰 영향을 받지만 DSSC에서의 전기화학적 반응이 가장 큰 영향을 미치기 때문이다. GMWNTs cell의 Fill factor값인 0.7은 Sharp사에서 백금을 이용해 10.2% 효율을 보인 DSSC에서 Fill factor값인 0.7 동일한 것으로 백금을 대체할 수 있는 가능성을 보여준다.

[0105] 현재 측정을 위해 사용한 DSSC는 TiO₂두께가 약 7 μ m 여서 빛의 전반사 두께가 되어있다. 하지만 무반사 코팅을 일으킬 수 있는 두께인 12 내지 13 μ m가 되면 염료에 입사되는 광량이 약 25% 이상 증가할 것으로 예상되므로 효율이 증가할 것으로 예측할 수 있다.

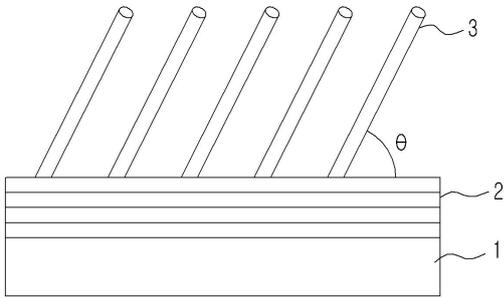
[0106] 그리고 TiO₂의 넓이가 0.12 cm²인 반면, 기관으로 사용하는 FTO의 넓이가 3.6cm²이어서 측정시에 기관 저항 때문에 Jsc가 낮다. 대부분의 논문에서는 TiO₂ 면적/기관면적의 비율을 0.25 내지 0.36으로 제시하는 반면 실험 시 사용한 면적의 비율이 0.03인 것을 보았을 때 이 두 가지 Design factor만 수정해서 측정한다면 현재의 우수한 Fill factor는 유지하면서 효율을 매우 높일 것으로 예상된다.

부호의 설명

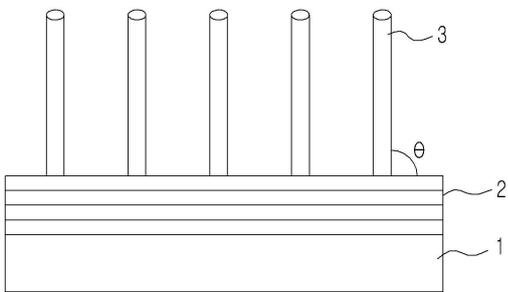
- [0107]
- 1...기관
 - 2...그래핀
 - 3...탄소계 나노물질

도면

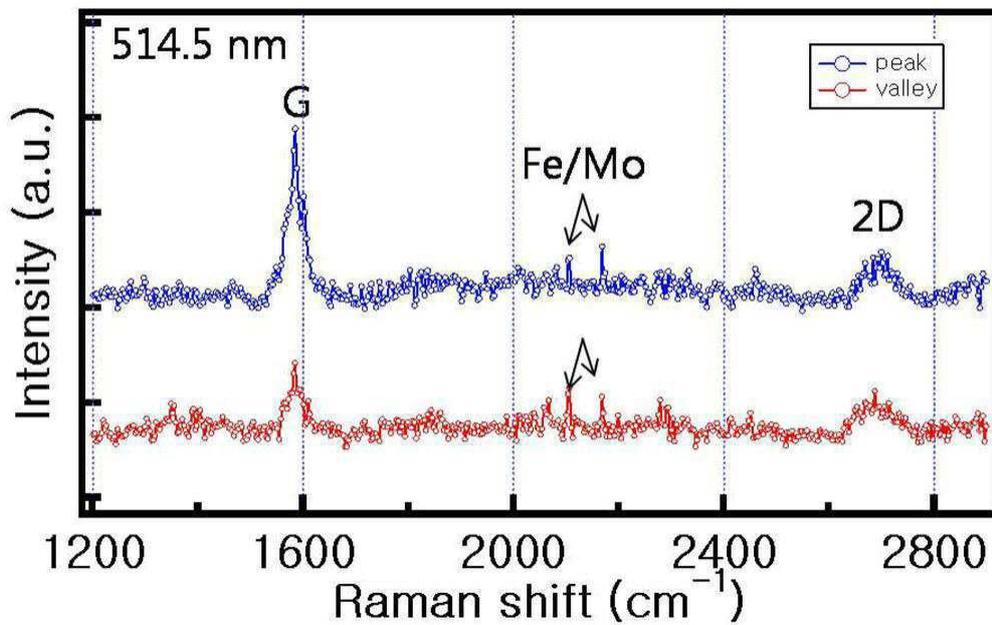
도면1a



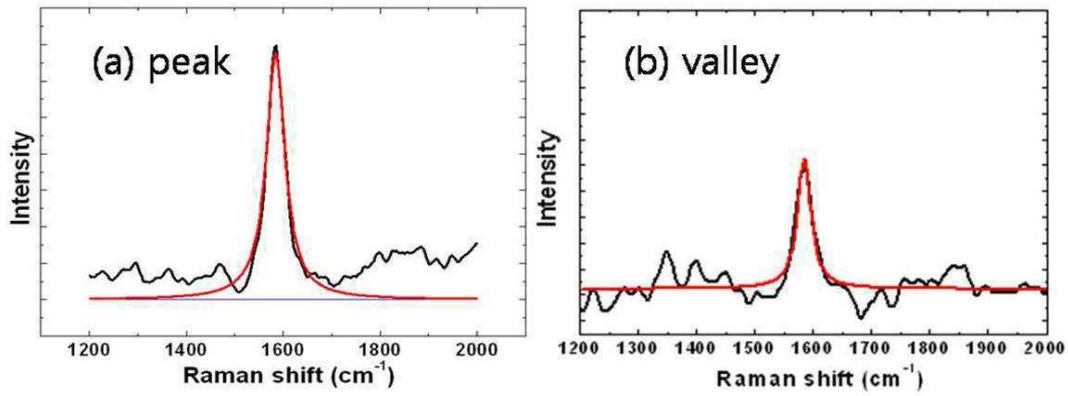
도면1b



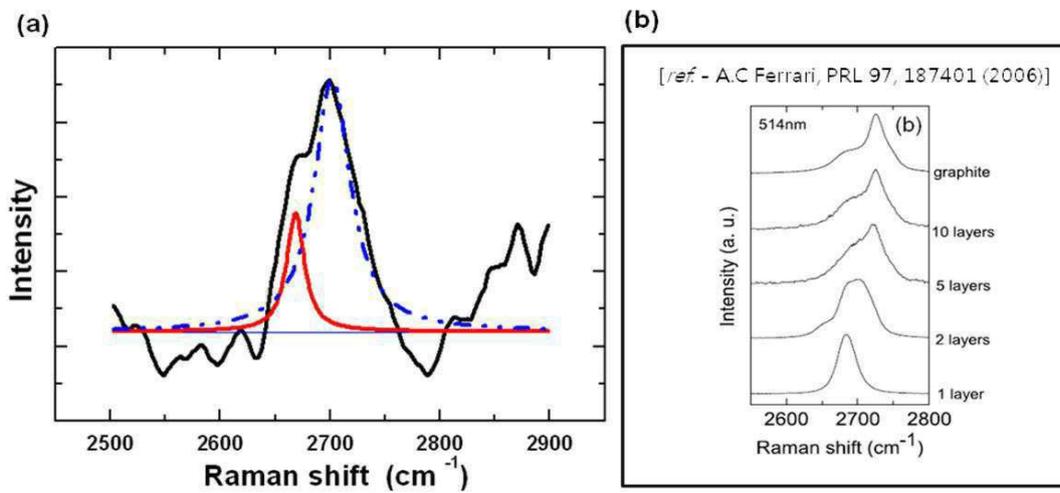
도면2



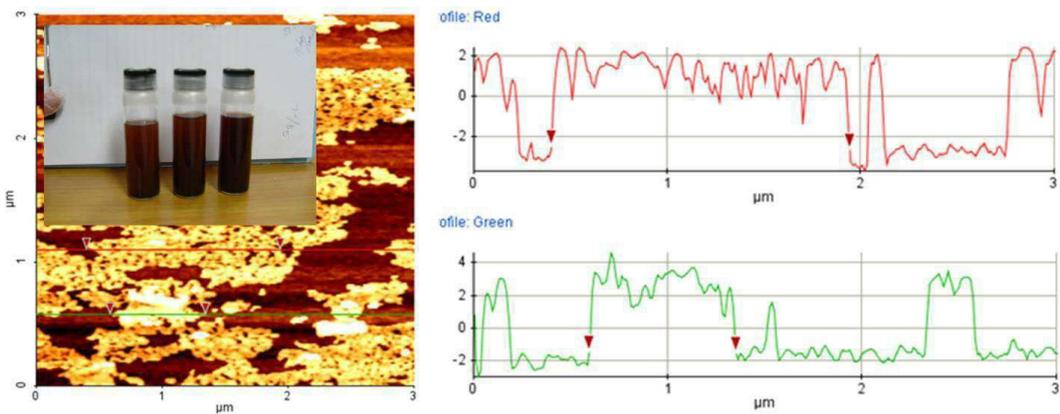
도면3



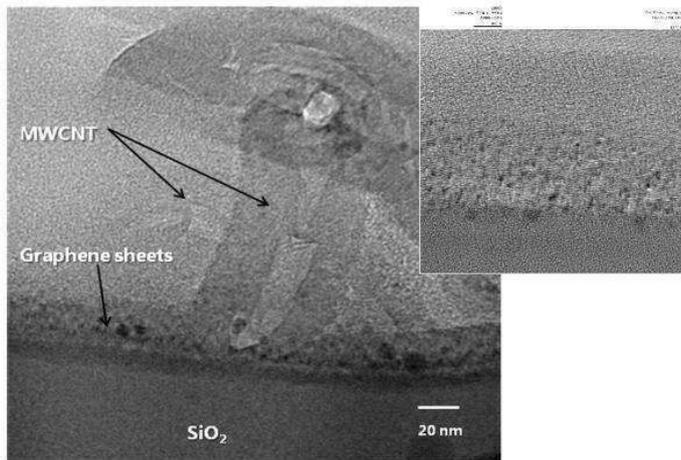
도면4



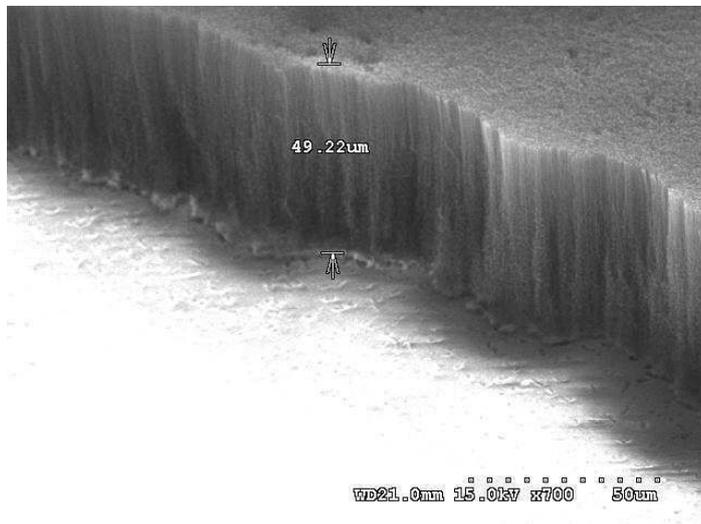
도면5



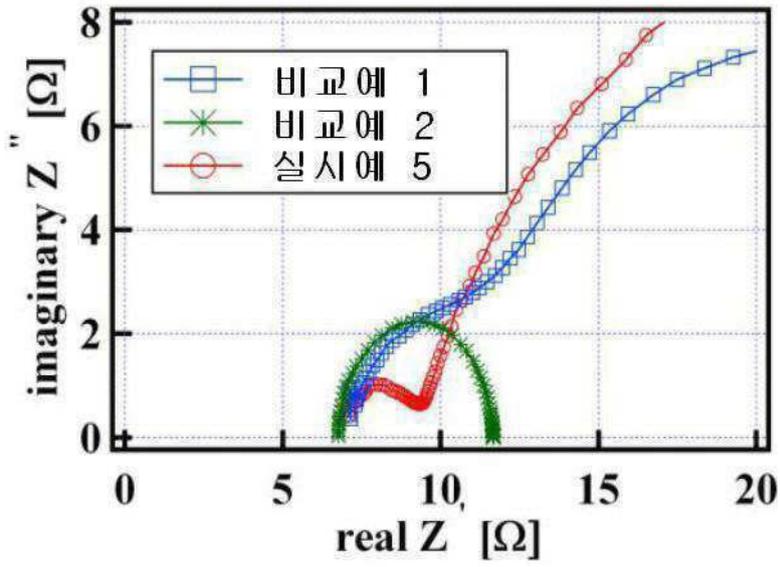
도면6



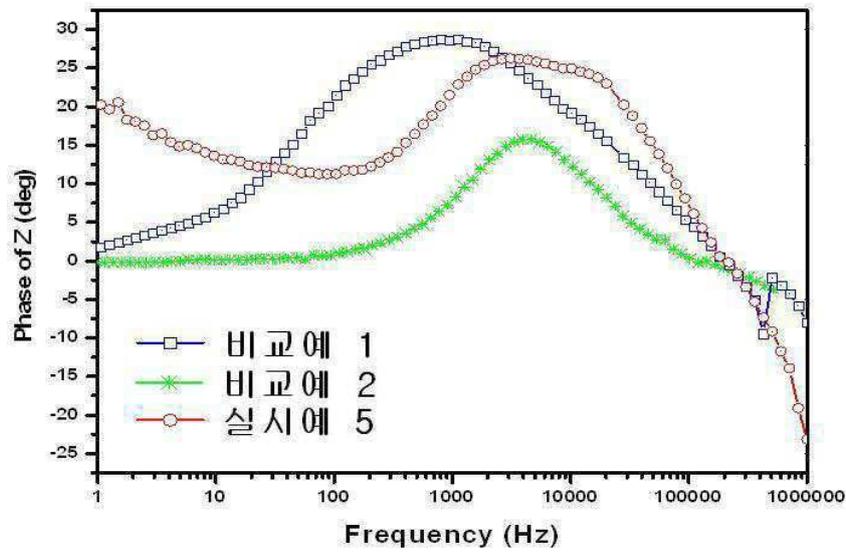
도면7



도면8



도면9



도면10

