



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0081374
(43) 공개일자 2013년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) H01B 1/04 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2012-0002302

(22) 출원일자 2012년01월09일

심사청구일자 2012년01월09일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

윤순길

대전 서구 삼천동 국화아파트 506-607

(74) 대리인

김원준

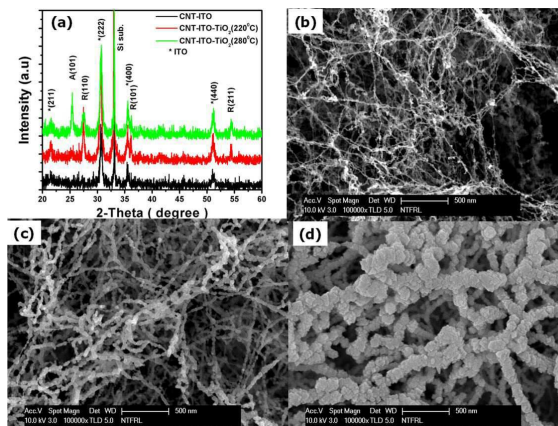
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단일벽 탄소나노튜브; 단일벽 탄소나노튜브 상에 형성된 ITO(Indium-tin oxide) 박막층; ITO 박막층 상에 형성된 이산화티탄 박막층; 을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 광전기화학 활성이 우수한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

단일벽 탄소나노튜브;

단일벽 탄소나노튜브 상에 형성된 ITO(Indium-tin oxide) 박막층;

ITO 박막층 상에 형성된 이산화티탄 박막층;

을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 ITO 박막층은 두께가 100-200nm인 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티탄 박막층은 두께가 200-300nm인 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티탄 박막층은 루틸형으로 이루어지거나 루틸형과 아나타제형이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체.

청구항 5

(A) 기판 상에 단일벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

(B) 상기 단일벽 탄소나노튜브 상에 나노클러스터 증착법에 의해 ITO 박막층을 제조하는 단계; 및

(C) 상기 ITO 박막층 상에 나노클러스터 증착법에 의해 이산화티탄 박막층을 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 ITO 박막층은,

증기화된 소스증기를 250~300℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하며,

기판의 온도는 180~300℃로 가열하여 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서

상기 이산화티탄 박막층은 전구체로 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{dibm})_2$ ($\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$)을 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이산화티탄 박막층은,

증기화된 소스증기를 200~240℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하며,

기판의 온도는 300~400℃로 가열하여 루틸형으로 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이산화티탄 박막층은 나노클러스터 증착법에 의해,

증기화된 소스증기를 240~300℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하며,

기판의 온도는 300~400℃로 가열하여 루틸형과 아나타제형이 혼합되도록 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광전기화학 활성이 우수한 이산화티탄/ITO(indium-tine oxide)/단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, SWCNT) 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화티탄(TiO_2)은 빛에 의한 부식성이 없고 생물학적, 화학적으로 무해하여 인체에 영향을 주지 않을 뿐 아니라 전자기적, 촉매적, 전기화학적, 광화학적 특성으로 인해 광촉매를 비롯하여 가스 센서, 태양전지, 반사방지 코팅 등 폭 넓은 분야에 응용이 가능하며 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 이산화티탄은 루틸형(Rutile), 부르카이트형(brookite) 및 아나타제형(Anatase)의 3가지 결정구조가 알려져 있으며 이 중 루틸형과 아나타제형 결정이 주로 사용된다. 아나타제형 결정의 밴드갭은 ~3.2eV로 루틸형 결정의 밴드갭인 ~3.0eV보다 크고, 비표면적이 넓어 전자-정공 쌍의 재결합 속도가 느리기 때문에 아나타제형 결정의 광전기화학 활성은 루틸형 결정에 비해 우수하다. 그러나 실제적으로는 단일 상태의 결정에 비해 루틸형과 아나타제형이 혼합된 상태의 이산화티탄 분말의 광전기화학 활성이 더 높으며, 이는 엇갈린 밴드 배치(staggered band alignment)로 인해 아나타제/루틸 계면간의 전하 분리에 기인하는 것으로 예상된다.

[0004] 단일벽 탄소나노튜브에 이산화티탄이 증착되면, 빛을 전류나 전압으로 변환하는 광다이오드 효과(photodiode effect)를 생성하며, 계면 간에 전하가 이동할 때 엑시톤(exciton)의 결합속도의 감소로 인한 단락 광전류(short circuit photocurrent)를 생성한다.

[0005] 탄소나노튜브는 1개의 탄소원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합한 육각형 벌집 모양의 흑연면이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 실린더 형태를 갖는 거대분자(macromolecule)이다. 탄소나노튜브는 속이 비어 있어

가볍고, 전기전도도는 구리만큼 좋으며, 열전도도는 다이아몬드만큼 우수하고, 인장력도 철강에 견줄만큼 독특한 물리적 성질을 갖는다. 탄소나노튜브는 불순물을 도핑하지 않아도 직경 및 감긴 형태에 따라서 금속 또는 반도체의 전기적 성질을 조절할 수 있다. 탄소나노튜브는 말려진 형태에 따라 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 나노튜브(multi-wall carbon nanotube: MWCNT)로 구분하고, 단일벽 탄소나노튜브가 여러 개로 뭉쳐있는 형태를 다발형 나노튜브(rope carbon nanotube)로 부른다. 탄소나노튜브의 다양한 물리적 특성을 이용하여 전지의 전극, 단전자 소자, 가스센서, 의공학용 미세부품 등 다양한 분야에서 응용에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 탄소나노튜브에 특정 물질을 코팅하는 기능성 탄소나노튜브에 대해서도 다양한 연구가 진행되고 있다. 대표적으로는 실리카, 산화마그네슘과 같은 넓은 밴드갭을 갖는 물질이 코팅된 탄소나노튜브가 연구되고 있으며, 이산화티탄이 코팅된 이산화티탄/탄소나노튜브 복합체에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] 특히 단일벽 탄소나노튜브는 표면적이 넓고, 전기 전도성이 우수하며, 기계적 강도가 높고 열에 대해 안정적이기 때문에, 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 태양전지나 여러 환경분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 이산화티탄/다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MWCNT) 역시 개선된 광촉매 활성을 나타내지만 다중벽 탄소나노튜브와 이산화티탄 표면간의 접촉이 단일벽 탄소나노튜브에 비해 훨씬 적기 때문에 단일벽 탄소나노튜브와의 복합체에 비해 이산화티탄의 광촉매 활성의 증가효과가 적다. 단일벽 탄소나노튜브는 반도체 이산화티탄 입자에 비해 전도성이 높고 전자 이송속도가 훨씬 빠르다. 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 광전극에서 전자는 상대 전극(counter electrode)으로 보다 빠르게 이동하여 이산화티탄 박막 내의 전하 재결합이 감소된다. 따라서 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 박막은 이산화티탄 그 자체보다 계면 전하 이동 저항이 더 낮다. 그러나, 단일벽 탄소나노튜브의 저항값 자체가 크기 때문에, 이산화티탄 박막에서의 전하 재결합을 효과적으로 감소시키기 위해 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 복합체 박막의 접촉 저항이 낮아져야만 한다.

[0008] 수열합성이나 졸겔법 등 현재까지의 기술에 의해 탄소나노튜브에 코팅된 이산화티탄은 그 두께가 매우 균일하지 못하며, 많은 양의 이산화티탄이 입자로 존재하여 이산화티탄/탄소나노튜브의 광전기화학적 특성에 좋지 않은 영향을 미친다. 이에, (1) 이산화티탄과 탄소나노튜브 사이의 계면특성을 개선하는 것과 (2) 이산화티탄의 결정화 시 입자의 크기와 결정상태를 제어하는 것이 이산화티탄/탄소나노튜브 복합체의 광전기화학 특성의 개선을 위한 중요한 연구과제로 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 이산화티탄과 단일벽 탄소나노튜브 계면의 접촉저항이 낮고 탄소나노튜브에 코팅된 이산화티탄의 결정성이 높은 새로운 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체와 그 제조방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 400℃ 이하의 낮은 온도에서 증착하더라도 단일벽 탄소나노튜브 상에 루틸형과 아나타제형의 혼합 결정이 형성되는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 단일벽 탄소나노튜브; 단일벽 탄소나노튜브 상에 형성된 ITO(Indium-tin oxide) 박막층; ITO 박막층 상에 형성된 이산화티탄 박막층; 을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체에 관한 것이다.

[0012] 본 발명에 의한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 이산화티탄과 단일벽 탄소나노복합체의 계면에 전도성 ITO 박막이 존재하여 이산화티탄과 단일벽 탄소나노튜브의 접촉저항을 감소시켜 광전기화학 특성이 우수하다.

[0013] 상기 ITO 박막층은 두께가 100-200nm인 것이 바람직하다. 이산화티탄과 단일벽 탄소나노튜브의 계면에 존재하는 ITO 박막층의 두께가 증가하면 접촉저항이 감소하나, 광투과도가 감소하기 때문에 상기 두께가 너무 얇은 경

우에는 접촉저항의 감소 정도가 충분하지 않고, 두께가 너무 두꺼워지면 광투과도가 낮아져 광전기화학 특성이 나빠지게 된다.

[0014] 상기 이산화티탄 박막층의 두께는 200~300nm인 것이 바람직하다. 이산화티탄 박막층의 두께가 너무 얇으면 반도체로서의 특성이 나타나지 않으며 너무 두꺼우면 표면 거칠기가 증가하여 빛의 흡수에 영향을 미친다.

[0015] 상기 이산화티탄 박막층은 루틸형으로 이루어지거나 루틸형과 아나타제형이 혼합되어 있을 수 있다. 특히 이산화티탄 박막층에 루틸형과 아나타제형이 혼합되어 있는 경우 광전기화학 특성이 더욱 우수하다.

[0016] 본 발명은 또한 (A) 기판 상에 단일벽 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (B) 상기 단일벽 탄소나노튜브 상에 나노클러스터 증착법에 의해 ITO 박막층을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 ITO 박막층 상에 나노클러스터 증착법에 의해 이산화티탄 박막층을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 나노클러스터 증착법은 본 발명자들에 의해 개발된 상온 화학증착법이다 (Nanotechnology **2008** 19, 435305). 보다 구체적으로는 증기화된 소스증기와 산화제를 챔버 내에 주입하여 기판 위에 증착시키는 유기금속화학 증착법이 증착된 박막의 품질은 우수하나 증착 시 기판의 온도가 400℃ 이상의 고온으로 가열되기 때문에 적용에 제한이 있다는 문제를 해결하기 위하여, 증기화된 소스증기를 챔버 내의 샤워헤드에서 소스증기의 열분해 온도 이상으로 가열하는 것에 의해 소스증기가 열분해되어 결정화된 나노 클러스터가 형성되도록 하여 공급하는 한편 기판의 온도는 400℃이하의 온도로 가열하여 박막을 제조하는 방법이다. 나노클러스터 증착법은 챔버 내의 샤워헤드를 기판과 함께 가열하는 것에 특징이 있는 것으로 이를 제외한 다른 구성 및 조건은 종래기술의 유기금속화학 증착법에 의한 박막 제조에 사용되는 구성 및 조건을 사용할 수 있으며 이에 대해서는 구체적인 나열을 생략한다.

[0017] 이때 상기 ITO 박막층은, 증기화된 소스증기를 250~300℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하며, 기판의 온도는 180~300℃로 가열하여 제조하는 것을 특징으로 한다. ITO 박막의 제조에 사용하는 소스증기의 열분해 온도는 200~250℃로 샤워헤드의 온도가 250℃보다 낮으면 소스증기의 열분해가 충분하지 않기 때문에 증착되는 박막의 결정화가 충분하지 않아 기판의 온도를 높게 유지해야 한다. 반면에 샤워헤드의 온도가 너무 높으면 샤워헤드에서 형성된 나노클러스터들이 반응하여 큰 결정입자를 형성하여 박막의 품질이 크게 저하된다. 상기 기판의 온도는 샤워헤드의 온도가 낮아질수록 더 높은 것이 바람직하나 내열성이 낮은 고분자 기판 등에 적용하기 위해서는 300℃ 이하의 온도로 조절하는 것이 바람직하다. 사전 실험 결과에 의하면 기판의 온도가 180℃ 미만인 경우에는 박막의 일부만이 결정화되기 때문에 전체 박막이 결정화될 수 있도록 180℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0018]

[0019] 상기 이산화티탄 박막층은 전구체로 화학증착법에 의한 이산화티탄 박막의 제조 시 사용되는 것은 어떤 것이라도 사용이 가능하지만, 특히 $Ti(O-iPr)_2(dibm)_2$ ($Ti(O-i-C_3H_7)_2(C_9H_{15}O_2)_2$)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 $Ti(O-iPr)_2(dibm)_2$ 은 본 발명에서 처음으로 사용하는 전구체로 112℃에서의 증기압이 높고, 열분해 온도가 약 220℃로 나노클러스터 증착법에 의한 박막 제조에 매우 바람직한 특성을 갖고 있다.

[0020] 상기 이산화티탄 박막층은 샤워헤드의 온도를 조절하는 것에 의해 박막 내 이산화티탄의 결정형을 조절할 수 있다. 즉, 증기화된 소스증기를 200~230℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하는 경우 루틸형의 박막을 제조할 수 있으며, 증기화된 소스증기를 240~300℃로 가열된 챔버내의 샤워헤드에서 열분해하여 챔버 내에 공급하면 루틸형과 아나타제형이 혼합된 박막을 제조할 수 있다. 이때 기판의 온도는 300~400℃로 가열하는 것이 바람직하다. 기판의 온도가 너무 높으면 박막의 결정성이 낮아진다.

발명의 효과

[0021] 이상과 같이 본 발명에 의한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 광전기화학특성이 우수하여 태양전지, 광촉매, 전계방출 디스플레이 소자 등 여러 산업분야에서 다양하게 응용할 수 있다.

[0022] 또한 본 발명은 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브의 제조방법은 낮은 온도에서도 결정성이 우수한 복합체를

제조할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 결정구조를 보여주는 X-선 회절분석 스펙트럼 및 주사전자현미경 사진.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 의한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 투과전자현미경 사진.
- 도 3은 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기적 특성을 측정하기 위한 장치의 개념도.
- 도 4는 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기적 특성을 보여주는 그래프 및 주사전자현미경 단면 사진.
- 도 5는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기화학적 활성을 측정하기 위한 시스템의 구성도.
- 도 6은 본 발명의 복합체에 대한 선형 소인 볼타모그램 및 광변환효율을 나타낸 그래프.
- 도 7은 여러 가지 전해질 용액에서의 본 발명의 복합체에 대한 선형 소인 볼타모그램, 광변환효율의 그래프 및 흡광 스펙트럼.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0025] 실시예 : 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조

- [0026] 전기방전(arc discharge)에 의해 유리 기판 상에 단일벽 탄소나노튜브를 4 μ m의 두께로 증착하였다.
- [0027] ITO 박막과 이산화티탄 박막은 본 발명자들이 개발한 나노클러스터 증착 방법(Nanotechnology 2008, 19, 435305)을 사용하여 형성하였다.
- [0028] 보다 구체적으로, ITO 박막 제조를 위한 인듐(In)과 주석(Sn) 소스로 트리에틸 인듐[TEIn, (C₂H₅)₃In]과 테트라메틸 틴[TMT, Sn(CH₃)₄]을 각각 버블러(bubbler)에 장입하였으며, In과 Sn의 bubbler 온도는 각각 30℃와 70~120℃로 유지하였다. 운반가스로 Ar 가스를 In과 Sn 전구체 각각에 60과 100 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 속도로 주입하여 약 250℃로 유지된 샤워헤드에서 분사하였다. 샤워헤드에는 산화제로 산소를 100 sccm의 속도로 주입하였다. 기판의 온도는 ITO의 결정성을 확보하기 위해 약 250℃에서 유지하였다. 챔버 내의 압력은 6 Torr를 유지하도록 챔버에 부착된 압력게이지를 통하여 조절하였다. 상기와 같은 조건에서 단일벽 탄소나노튜브 상에 ITO 박막을 증착하였다.
- [0029] 이후, ITO 박막 상에 Ti(O-iPr)₂(dibm)₂ (Ti(O-i-C₃H₇)₂(C₉H₁₅O₂)₂)을 전구체로 사용하여 이산화티탄 박막을 증착하였다. Ti(O-iPr)₂(dibm)₂는 112℃에서 증기압이 높으며, 열분해 온도가 약 220℃로 이산화티탄의 전구체로 유용한 특성을 갖는다. 상기 전구체를 0.075 mol/L의 농도로 헥산에 용해시켜 액체상태를 주사기에 장입하여 시린지 펌프로 주사하여 약 200℃ 근방에서 유지된 증발기에 장입하였다. 전구체가 증발기(vaporizer)로 이동되면 즉시 증기화되어 100 sccm의 속도로 주입되는 운반가스인 Ar 가스에 의해 반응기 내부에 존재하는 샤워헤드로 이동된다. 샤워헤드에는 산화제로 산소를 100 sccm의 속도로 주입하였으며, 샤워헤드는 루팅형 이산화티탄의 증착을 위해서는 200~230℃로 아나타제형 이산화티탄의 증착을 위해서는 240~300℃를 유지하였다. 기판의 온도는 400℃를 유지하며 1시간 동안 이산화티탄 박막을 증착하여 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

- [0030] **비교예 : 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조**
- [0031] 단일벽 나노튜브 상에 ITO 박막을 증착하는 과정을 생략한 것을 제외하고는 상기 실시예의 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 제조방법과 동일한 방법에 의해 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0032] **이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 구조 분석**
- [0033] 실시예의 각 단계별 시편에 대해 Cu K α 방사선과 니켈 필터를 사용하여 X-선 회절분석(XRD, Rigaku D/MAX-RC)을 실시하고, 주사전자현미경(SEM, Topcon DS-130C)으로 표면을 관찰하였다. 도 1의 (a)는 X-선 회절분석 스펙트럼으로 CNT-ITO는 단일벽 탄소나노튜브상에 ITO 박막이 형성된 시편을 CNT-ITO-TiO₂는 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 시편을 의미하며 CNT-ITO-TiO₂ 옆에 기재된 온도는 이산화티탄 박막 증착 시의 샤워헤드의 온도를 나타낸다. CNT-ITO의 XRD 스펙트럼으로부터 단일벽 탄소나노튜브 상에 증착된 ITO 박막이 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이산화티탄은 증착시 샤워헤드의 온도에 따라 루틸형과 아나타제형의 비율이 변하는 것을 알 수 있으며, 220℃에서는 루틸형이 아나타제형보다 우세하게 형성되었고, 반대로 280℃에서는 아나타제형 결정이 루틸형보다 우세하였다. 도 1의 (b)~(d)는 각각 단일벽 탄소나노튜브, ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 및 280℃의 샤워헤드 온도에서 이산화티탄 박막을 증착한 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 도 1의 (c)로부터 약 30~40nm 두께의 ITO 박막이 가교된 단일벽 탄소나노튜브를 덮고 있으며, 도 1의 (d)로부터 150~200nm 두께의 이산화티탄 박막이 ITO/단일벽 탄소나노튜브 상에 성장하여 있음을 알 수 있다.
- [0034] 상기 SEM 이미지를 관찰한 실시예의 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM, JEM-2100, HR)으로 관측하여 결정성을 분석하였다. 도 2는 실시예의 TEM 이미지 사진으로 단일층 탄소나노튜브층, ITO 층, 이산화티탄 층이 명확히 구분되는 것을 볼 수 있다. 도 2의 좌측 상단 및 우측 하단의 사각형은 녹색 또는 빨간색으로 표시된 A~D 영역의 역고속 푸리에 변화(inverse fast Fourier transform)의 확대 이미지로서, ITO 및 이산화티탄 박막의 결정 격자면을 명확하게 보여준다. 격자면 간 거리는 이미지 상의 10~20면에 대한 거리로부터 계산하여 도면상에 기재하였다. 단일벽 탄소나노튜브와 가까운 층에서 관측되는 격자면 간 거리는 0.25nm (A) 및 0.29nm (B)는 각각 ITO(440) 및 ITO(222) 결정구조에 해당한다. 마찬가지로 ITO 박막 가까이에 존재하는 이산화티탄 층에서의 격자면 간 거리는 0.35nm (C)와 0.32nm(D)로 각각 아나타제형 이산화티탄(101) (JCPDS card no. 21-1272)과 루틸형 이산화티탄(110) (JCPDS card no. 21-1276)에 해당하여 도 1의 XRD 스펙트럼에서 확인한 바와 같이 루틸형과 아나타제형이 모두 포함되어 있음을 다시 확인할 수 있었다. 단일층 탄소나노튜브의 두께는 약 3nm이며, 이산화티탄 셸(shell)은 다결정성 구조를 나타내었다.
- [0035] **ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기적, 광학적 특성 측정**
- [0036] ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기적 특성을 측정하기 위하여 도 3의 개념도에 도시한 바와 같이 SiO₂/Si 기판 상에 백금 전극과 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 형성하였다. ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 실시예에 기재된 것과 동일한 방법으로 SiO₂/Si 기판 상에 형성하였으며, 복합체 위에 200 μ m의 넓이의 새도우마스크(shadow mask)를 사용하여 백금 전극패턴을 형성하였다. 전극 간 갭은 4mm이다.
- [0037] 비교를 위하여 유리 기판 상에 ITO 박막을 증착하고 상기 도 3과 같은 구조의 전극패턴을 형성하여 그 특성을 비교하였다. ITO 박막 증착 시의 조건을 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 제조 시와 동일하였다.
- [0038] 도 4의 (a)는 ITO 증착시간에 따라 생성된 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체에 대하여 상기 장치를 이용하여 측정한 전류-전압 특성 그래프이다. 전류-전압 그래프가 직선인 것으로부터 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 백금 상부 전극에 대해 Ohmic behavior를 보임을 알 수 있다.
- [0039] 도 4의 (b)는 유리 기판 상에 형성된 ITO 박막의 면저항(초록색)과 실리콘 기판 상에 형성된 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 저항(파란색)을 ITO 박막 증착시간의 함수로 나타낸 그래프이다. 증착시간이 증가하면 ITO 박막의 두께는 선형적으로 증가하므로, 상기 그래프는 저항과 ITO 박막 두께의 상관관계를 나타낸다. ITO 박막과 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 모두 ITO 증착 시간이 증가함에 따라 저항 값이 작아져, ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 저항값이 단일벽 탄소나노튜브에 코팅된 ITO 박막의 두께에 의해 결정됨을 시사하였다.

- [0040] 도 4의 (c)는 유리기판 상에 형성된 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체에 대해 ITO 증착 시간에 따른 광투과도를 나타내는 그래프이다. 참고를 위하여 유리기판 상에 형성된 ITO박막과 단일벽 탄소나노튜브 각각에 대한 광투과도를 함께 도시하였다. 광투과도는 코팅되지 않은 유리를 대조군으로 측정하였다. 도 4의 (c)는 300~900nm 영역의 광투과도가 ITO 박막의 증착시간과 밀접한 관련이 있으며 ITO 박막의 증착시간이 길어질수록 광투과도가 낮아짐을 나타낸다.
- [0041] 도 4의 (d)는 유리 기판 상에 형성된 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체(ITO 증착시간 120 분)의 SEM 단면 이미지로 단일벽 탄소나노튜브 상에 뿐만 아니라 유리 기판에도 약 170nm 두께의 ITO 박막이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 복합체의 형성 시 유리 기판 상에 동시에 형성되는 ITO 박막은 단일벽 탄소나노튜브가 유리 기판상에 더욱 견고하고 부착될 수 있도록 하며, 단일벽 탄소나노튜브의 전도성을 증가시킨다. 더욱이 광전기화학 셀의 제조 시 값비싼 ITO 유리 기판 대신 유리 기판을 사용할 수 있도록 하는 효과가 있다.
- [0042] **이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 전기화학적 활성 측정**
- [0043] 전기화학적 활성을 측정하기 위하여 도 5에 도시된 것과 같은 시스템을 구성하였다. 기준전극(reference electrode, RE)으로는 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, Cl^- 의 포화 칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을, 상대전극(counter electrode, CE)으로는 백금전극을 사용하였으며, 작동전극(working electrode, WE)으로는 도 5의 좌측 사진과 같이 실시예의 방법에 의해 유리기판 상에 이산화티탄/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 형성하여 전극으로 사용하였다.
- [0044] 보다 구체적으로 작동전극의 전극형성 영역에 웨도우마스크를 사용하여 유리기판 상에 단일벽 탄소나노튜브를 전기 방전으로 형성하였다. ITO 박막은 단일벽 탄소나노튜브가 형성된 영역 뿐 아니라 전체 유리 기판에 150~170nm 두께로 증착되도록 하여 작동전극이 구리선과 전기적으로 접속하도록 하였다. 이산화티탄의 증착 시에는 웨도우마스크를 사용하였으나, 이산화티탄의 증착이 기상원료에 의해 이루어지기 때문에 증착 부위를 더욱 명확히 제한하기 위하여 에폭시 수지를 코팅하여 추가적으로 증착부위를 제한하였다. 이산화티탄의 증착 시의 샤워헤드의 온도는 220℃(루틸형) 또는 280℃(루틸형+아나타제형)로 2시간동안 증착하였으며, 비교를 위하여 별도로 ITO 유리기판 상에 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 또는 이산화티탄/단일벽 탄소나노튜브 복합체를 증착하거나 이산화티탄 페이스트를 코팅하여 작동전극을 제조하고 광전기화학 특성을 측정하였다.
- [0045] 상기 전극들을 사용하여 도 5에 도시된 시스템에서 UV를 조사하면서 광전기화학 특성을 관찰하였다. 전해질로는 10mg/L MB(methylene blue)와 0.1M NaCl 농도의 pH 3.0인 용액을 사용하였다. 작동전극과 UV 램프의 거리는 3cm였으며, 각 전극간의 거리는 1.5cm로 고정하였다. 작동전극의 UV에 대한 반응은 4W, 365nm UV 광원(UV-handlamp VL-4.L.C. France, light power(I_0)=0.3 mW/cm²)을 갖는 Keithley 2400 I-V SourceMeter를 사용하여 측정하였다. 10mV/s의 스캔속도로 기준전극에 대한 전위를 -0.6~0.85까지 스캔하였다.
- [0046] 도 6은 상기 방법에 의해 측정된 복합체의 선형 소인 볼타모그램(linear sweep voltammograms)으로. (a), (b), (c)는 각각 비교예의 이산화티탄(루틸형+아나타제형)/단일벽 탄소나노튜브 복합체, 이산화티탄(루틸형)/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 및 이산화티탄(루틸형+아나타제형)/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체에 대한 그래프이다.
- [0047] 도 6에서 UV 조사 시, 전위 바이어스(potential bias)가 증가할수록 양극의 광전류가 증가하며 각 복합체에 대하여 (a)~(c)로부터 포화 광전류밀도는 0.8V(SCE에 대해)에서 각각 0.1, 0.2 및 0.28mA/cm²임을 확인할 수 있다.
- [0048] 광-변환 효율(photo-conversion efficiency, ϵ_{ff})을 하기 식으로 부터 계산하고 도 6의 (d)에 도시하였다.
- [0049]
$$\epsilon_{ff} = [j_p(E_{rev}^0 - E_{app}) \times 100 / (I_0)] \quad (1)$$
- [0050]
$$E_{app} = (E_{meas} - E_{aoc}) \quad (2)$$
- [0051] 여기서, j_p 는 광전류밀도 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); I_0 는 입사광의 세기(300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$); E_{rev}^0 는 표준 가역전위(물분해 반응(water-splitting reaction)에 대해서 1.23 V); E_{app} 는 가해진 전위의 절대값; E_{meas} 는 +0.6V에서 측정한 작동전극의 기준전극에 대한 전극 전위; and E_{aoc} 는 같은 전해질 용액의 개회로(open-circuit)에서 UV 조사 시의 전극

전위, $-0.114V$)이다.

[0052] 도 6의 (d)의 결과에서 볼 수 있듯이, 광변환효율의 최대값은 ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 0.05%, 이산화티탄 페이스트는 7%, 이산화티탄(루틸형+아나타제형)/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 18%, 이산화티탄(루틸형)/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 41%, 이산화티탄(루틸형+아나타제형)/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체는 45%로 확인되었다. ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체의 광변환효율이 매우 낮은 것은 밴드 갭이 $3.3eV$ 로 넓기 때문에 UV에 대한 감도가 낮기 때문이다.

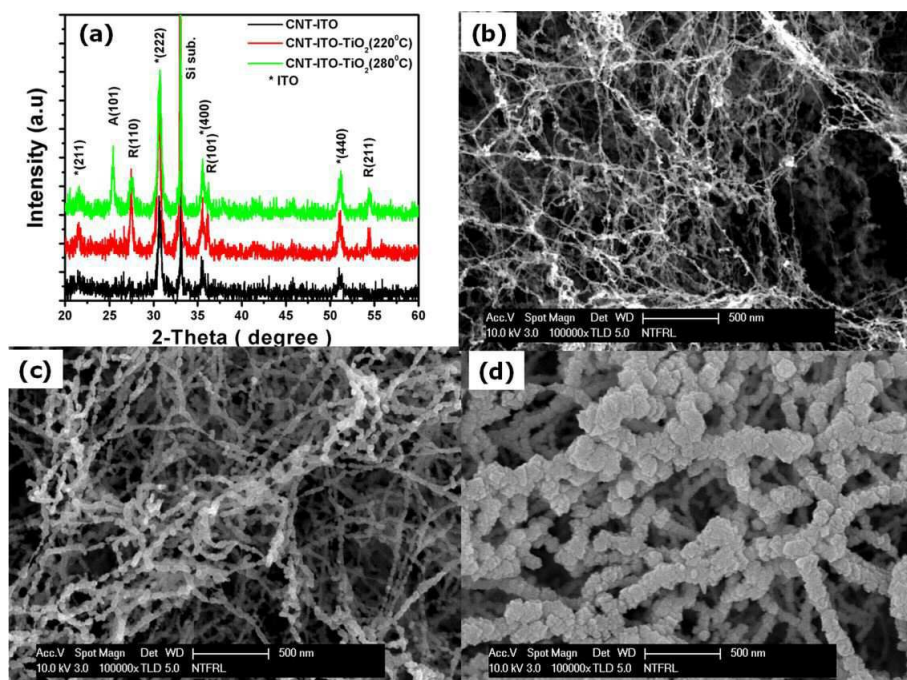
[0053] 전해질을 변경한 것을 제외하고는 전술한 방법과 동일한 방법을 사용하여 이산화티탄(루틸형+아나타제형)/ITO/단일벽 탄소나노튜브 복합체 전극에 대해 여러 가지 전해질 용액에서 광전기화학 특성을 조사하였다. 도 7의 (a)는 각 전해질 용액의 선형 소인 볼타모그램이고, (b)는 광변환효율을 전극에 가한 전압의 함수로 나타낸 그래프이며, (c)는 각 전해질 용액에서 파장에 따른 흡광도를 보여주는 스펙트럼이다. 전해질로는 0.1M NaCl ($pH = 3.0$), 0.01M NaCl ($pH = 7.0$), 10 mg/L MB + 0.1M NaCl ($pH = 3.0$) 또는 10 mg/L MB + 0.1M NaCl ($pH = 7.0$)을 사용하였다.

[0054] 도 7의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 본 발명에 의한 복합체 전극은 광조사 시 광전류 밀도의 증가가 전해질 용액의 종류에 따라 변화하였다. 복합체 전극의 포화 광전류밀도는 0.1M NaCl ($pH = 3.0$) 용액에서 0.42 mA/cm^2 로 가장 컸으며, 10 mg/L MB + 0.1M NaCl ($pH = 3.0$) 용액의 포화 광전류밀도인 0.28 mA/cm^2 의 약 1.5배에 달하였다. 도 7의 (b)는 10 mg/L MB + 0.1M NaCl ($pH = 3.0$) 용액에서는 0.1V(SCE에 대해)를 가하였을 때 광변환효율이 약 45%로 최대이었으나, 1M NaCl ($pH = 3.0$) 용액에서는 0.2V(SCE에 대해)를 가하였을 때 광변환효율이 약 67%로 최대가 됨을 보여주어 광변환효율이 전해질의 종류에 따라 크게 변화함을 알 수 있다. 광변환효율 값 67%는 이제까지 보고된 바 없는 높은 수치이다. Hou 등(Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2165)은 0.01M Na_2SO_4 ($pH=7.0$) 용액에서 이산화티탄 나노튜브어레이와 ZnFe_2O_4 /이산화티탄 나노튜브어레이가 UV 조사($I_0=2.6 \text{ mW/cm}^2$) 시 각각 16.16 및 28.33%의 광변환효율을 나타냄을 보고하였다. 본 발명의 복합체에 대하여 0.01M NaCl($pH=7$) 용액에서 측정한 광변환효율 값은 약 33%로 상기 Hou 등에 비해 높은 효율을 나타내었다.

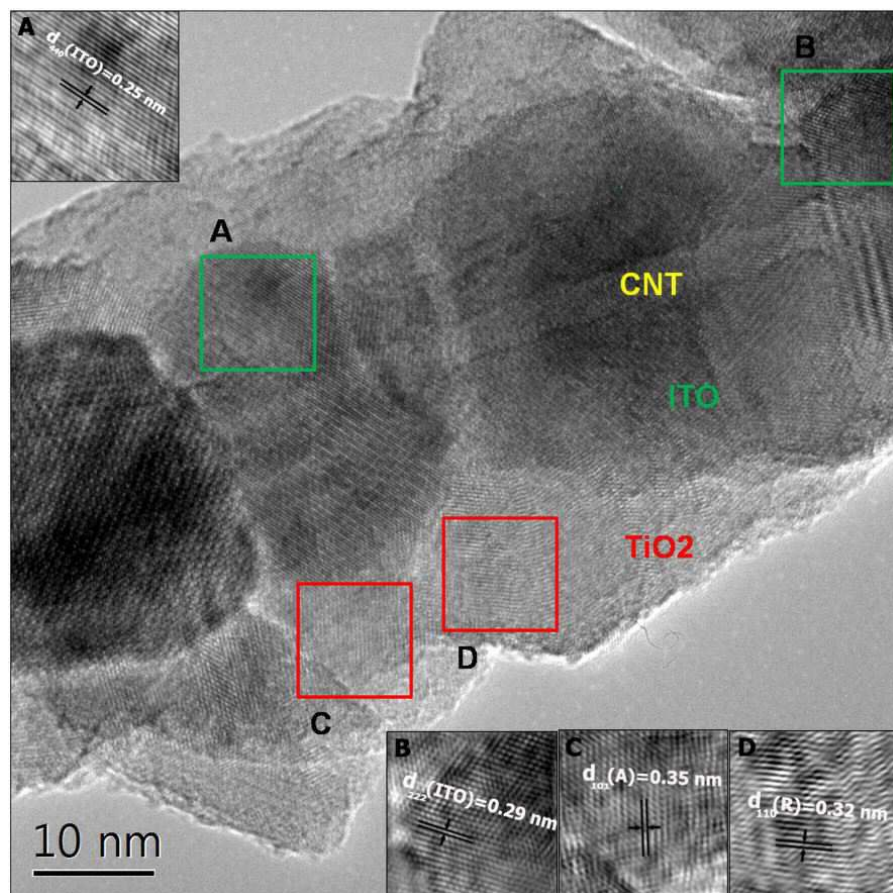
[0055] 전해질의 종류에 따른 광변환효율의 차이는 도 7의 (c)에 도시한 바와 같이 전해질의 종류에 따른 흡광 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. 0.1M NaCl($pH=3$)은 UV 영역에서 빛을 전혀 흡수하지 않지만, 10 mg/L MB + 0.1M NaCl ($pH = 3.0$ 또는 7.0)의 경우 250nm와 365nm의 UV 영역에서 강하게 빛을 흡수한다. 이는 0.1M NaCl 용액에서 전해질의 광흡수로 인한 UV 광의 손실이 없어 복합체 전극의 광변환효율이 높을 것임을 시사한다.

도면

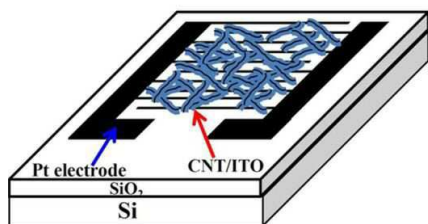
도면1



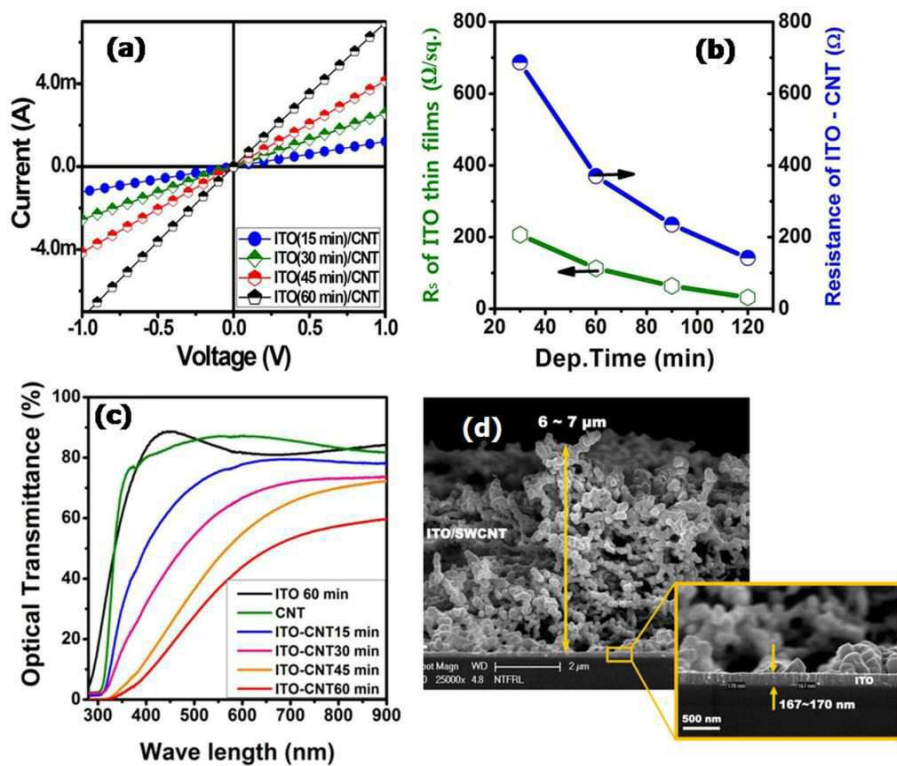
도면2



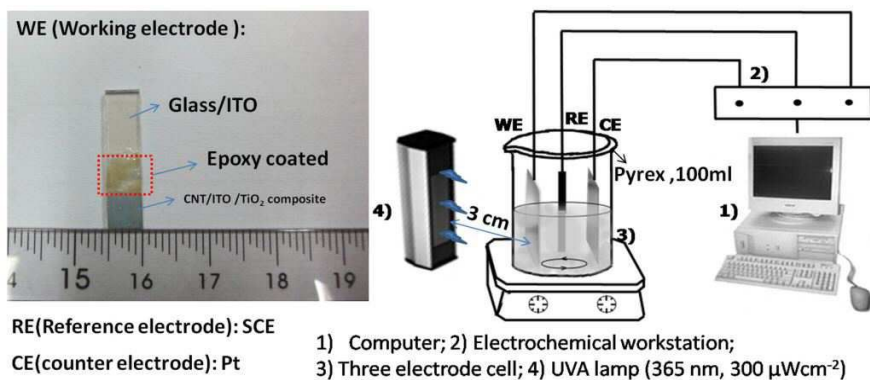
도면3



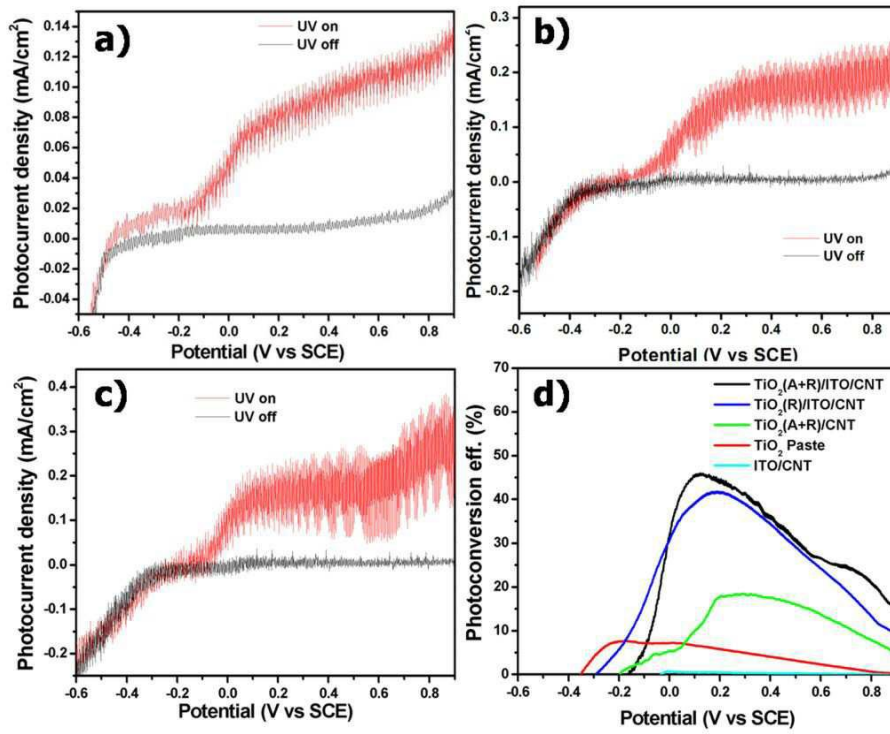
도면4



도면5



도면6



도면7

