



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월12일
(11) 등록번호 10-1501001
(24) 등록일자 2015년03월04일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/04 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0141298</p> <p>(22) 출원일자 2013년11월20일
심사청구일자 2013년11월20일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020130108580 A
WO201304730 A1
KR1020120120995 A
KR1020120105380 A</p> | <p>(73) 특허권자
한국전기연구원
경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)</p> <p>(72) 발명자
서선희
경남 창원시 성산구 원이대로 495, 214동 801호 (반림동, 트리비아아파트)</p> <p>이건용
경남 창원시 성산구 원이대로 774, 305동 702호 (상남동, 성원아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인부경</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 천대식

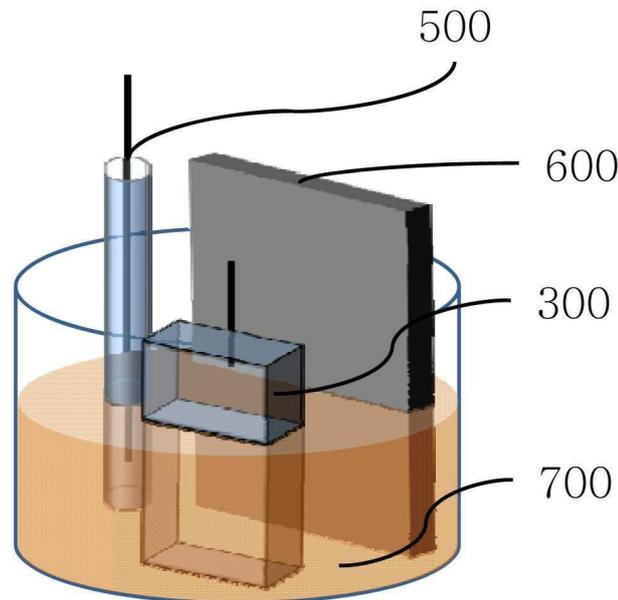
(54) 발명의 명칭 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매전극

(57) 요약

본 발명은 그래핀산화물을 이용한 촉매전극에 관한 것으로서, 그래핀산화물 분말을 용매에 분산하여 분산용액을 만드는 제1 단계; 상기 분산용액을 전도성기판 표면에 결합시키는 제2단계; 제2단계를 거친 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 제1건조시키는 제3단계; 제3단계를 마친 전도성기판의 표면에 결합된 그래핀산화물을 수계전해

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



질을 이용하여 전기화학적 환원법으로 환원시키는 제4단계; 제4단계를 마친 전도성기판을 제2건조시키는 제5단계;로 이루어져, 150℃ 이하의 저온에서 그래핀산화물의 환원이 이루어지는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매전극을 제공하는데 그 기술적 특징이 있다. 상기 발명은 독성 물질을 사용하지 않으므로 친환경적일 뿐만 아니라 저온공정을 채택하여 유연한 플라스틱 기판에 적용가능한 효과가 있으며, 또한, 고투과성이 확보되므로 가시광에 대한 투과율이 보다 향상됨에 따라 기존의 백금과 유사한 고투과 고성능을 달성 할 수 있어 투명 촉매전극으로의 사용이 가능한 장점이 있으며, 재료비가 절감되어 보다 저렴하게 공급할 수 있어 경제적으로 유용한 다른 효과도 있다.

(72) 발명자

정은지

전라북도 고창군 무장면 강남리 산81

김미형

경상남도 창원시 성산구 가양로 97, 407동 1001호
(남양동, 개나리4차아파트)

윤성환

경상남도 창원시 성산구 대암로101번길 1

이동윤

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

차승일

경남 창원시 의창구 창원천로94번길 19, 자이동 103-2508호 (대원동)

한중탁

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774(상남동, 성원아파트 311동 2101호)

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀산화물 분말을 용매에 분산하여 분산용액을 만드는 제1 단계;
 상기 분산용액을 전도성기판 표면에 결합시키는 제2단계;
 제2단계를 거친 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 제1건조시키는 제3단계;
 제3단계를 마친 전도성기판의 표면에 결합된 그래핀산화물을 수계 전해질을 이용하여 전기화학적 환원법으로 환원시키는 제4단계;
 제4단계를 마친 전도성기판을 제2건조시키는 제5단계;로 이루어져, 150℃ 이하의 저온에서 그래핀산화물의 환원이 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제1단계의 용매는,
 물, 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘 및 테트라하이드로퓨란(THF) 중 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용되는 것을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 제2단계의 전도성기판은 표면에 건식표면처리인 UV-O3 혹은 플라즈마 처리하거나, 습식표면처리인 피란하 처리하여 친수성이 부여되도록 하는 표면처리가 이루어짐을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 제2단계에서 사용되는 전도성 기판은, 기판은 ITO 혹은 FTO가 코팅된 유리, 플라스틱, 금속 기판 중의 어느 하나임을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 제2단계의 그래핀산화물을 전도성기판에 결합시키는 것은 분산용액을 비산시켜 코팅하는 스프레이코팅법이나, 기판을 회전시켜 분산용액을 떨어뜨리는 스펀코팅법으로 이루어짐을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 제3단계의 제1건조는 20 내지 150℃의 온도에서 건조됨을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 제4단계의 수계 전해질에서 전기화학적 환원은, 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 작동전극으로 하여 전기화학적 환원이 이루어짐을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 전기화학적 환원은, 상기 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 작동전극으로 사용하고, 수계 전해질의 전도성을 부여하기 위해 0.05 ~ 0.2 M의 인산염 버퍼 수용액(phosphate buffer solution, PBS)이 사용됨을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 제5단계의 제2건조는, 20 내지 150℃의 온도에서 대기중, 질소 혹은 산소분위기 또는 진공에서 이루어짐을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제 9항중 어느 하나의 항에 의하여 전도성 기판에 결합된 그래핀산화물 환원에 형성된 전도성기판을 촉매전극으로 사용됨을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 촉매전극은 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용됨을 특징으로 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 그래핀산화물을 이용한 촉매전극에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 그래핀산화물을 독성이 없는 수계 전해질에서 저온환원공법을 이용하여 형성되도록 함으로써 플라스틱기판에 적용가능한 에너지 절감형을 도모하고 고투과성을 이루도록 하여 재료비 절감 및 투명소자에 적용가능하도록 하는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매전극에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

일반적으로, 탄소 원자들로 구성된 물질로는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 흑연(graphite) 등이 존재한다. 이 중에서 그래핀은 탄소 원자들이 2 차원 평면상으로 원자 한 층으로 이루어지는 구조이다. 특히, 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 뿐 아니라 우수한 전도성 물질로서 실리콘보다 매우 빠르게 전자를 이동시키며 구리보다도 매우 큰 전류를 흐르게 할 수 있는데, 이는 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 실험적으로 증명되었으며 현재까지 많은 연구가 진행이 되고 있다. 이러한 그래핀은 대면적으로 형성할 수 있으며, 전기적, 기계적, 화학적인 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 뛰어난 도전성을 가지므로, 전자 회로의 기초 소재로 관심을 받고 있다. 또한, 그래핀은 일반적으로 주어진 두께의 그래핀의 결정 방향성에 따라 전기적 특성이 변화할 수 있으므로 사용자가 선택 방향으로의 전기적 특성을 발현시킬 수 있고 이에 따라 쉽게 소자를 디자인할 수 있다. 따라서 그래핀은 탄소계 전기 또는 전자기 소자 등에 효과적으로 이용될 수 있다.

[0003]

일예를 들자면, 최근 염료감응형 태양전지에서 개발에 관한 가장 중요한 도전중의 하나는 상대전극으로 사용되는 백금(Pt)이 희소성 고가의 소재로 이를 효율적으로 대체할 수 있는 소재를 개발하여 염료감응형 태양전지의 대규모 제작에서의 경제성을 확보하려는 것이다. 이에 부응하는 하나의 대안으로써 그래핀을 이용하는데 많은 연구들이 수행되고 있다.

[0004]

그러나, 그래핀산화물(graphene oxide)은 절연체로써 전극소재로 사용하기 위해서는 필히 환원공정을 거쳐야 하며, 이때 주로 하이드라진과 같은 독성이 강한 화학약품을 사용하여 환원함으로써 매우 위험한 작업일 뿐만 아니라 환경에도 많은 악영향을 주는 문제점이 있다.

[0005]

또한, 그래핀산화물은 전기화학적 촉매제로 최근 많이 연구되고 있으며, 주로 그래핀나노플레이트(graphene nanoplate, GNP)형태를 주로 사용하고, GNP를 전도성 유리기판에 광 투과율이 70%이하가 되도록 코팅하고, 이를 300℃이상의 고온의 열처리를 거쳐 촉매전극을 제조하게 된다. 따라서 이 경우에는 플렉시블한 플라스틱 기판은 사용할 수 없게 되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 대한민국 특허(출원번호 : 10-2010-0092512호)

(특허문헌 0002) 대한민국 특허(출원번호 : 10-2012-0012881호)

(특허문헌 0003) 대한민국 특허(출원번호 : 10-2012-0026276호)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명은 상기 필요성에 의해 안출된 것으로서, 독성이 없는 수계전해질에서 전기화학적 기법으로 그래핀산화물을 환원하되 150℃미만의 저온에서 이루어지도록 함으로써 유연한 플라스틱 기판에 적용가능하도록 할 뿐만 아니라 보다 높은 효율을 달성할 수 있는 촉매전극 제조를 가능하게 하고, 나노시트 형태로 도포함으로써 높은 광투과율을 달성함으로써 재료비 절감 및 투명소자에 적용가능한 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법 및 이에 의해 제조된 태양전지의 상대전극의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 그래핀산화물 분말을 용매에 분산하여 분산용액을 만드는 제1 단계; 상기 분산용액을 전도성기판 표면에 결합시키는 제2단계; 제2단계를 거친 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 제1건조시키는 제3단계; 제3단계를 마친 전도성기판의 표면에 결합된 그래핀산화물을 수계전해질을 이용하여 전기화학적 환원법으로 환원시키는 제4단계; 제4단계를 마친 전도성기판을 제2건조시키는 제5단계;로 이루어져, 150℃ 이하의 저온에서 그래핀산화물의 환원이 이루어지는 그래핀산화물 기반 고투과성 촉매전극의 저온 제조방법을 제공하는데 그 기술적 특징이 있다.

[0009] 그리고 바람직 하기로는, 상기 제1단계의 용매는, 물, 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘 및 테트라하이드로퓨란(THF) 중 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용되도록 하고, 제2단계의 전도성기판은 표면에 건식표면처리인 UV-O3 혹은 플라즈마 처리하거나, 습식표면처리인 피란하 처리하여 친수성이 부여되도록 하는 표면처리가 이루어지도록 한다.

[0010] 그리고, 상기 제2단계에서 사용되는 전도성 기판은, 기판은 ITO 혹은 FTO가 코팅된 유리, 플라스틱, 금속 기판 중의 어느 하나이며, 상기 제2단계의 그래핀산화물을 전도성기판에 결합시키는 것은 분산용액을 비산시켜 코팅하는 스프레이코팅법이나, 기판을 회전시켜 분산용액을 떨어트리는 스프인코팅법으로 이루어지도록 하고, 상기 제3단계의 제1건조는 20 내지 150℃의 온도에서 건조되며, 제4단계의 수계전해질에서 전기화학적 환원은, 상기 그래핀산화물이 결합된 전도성기판을 작동전극으로 사용하고, 수계전해질의 전도성을 부여하기 위해 0.05 ~ 0.2 M의 인산염 버퍼 수용액(phosphate buffer solution, PBS)이 사용되도록 하고, 상기 제5단계의 제2건조는, 20 내지 150℃의 온도에서 대기중, 질소 혹은 산소분위기 또는 진공에서 이루어지도록 한다.

[0011] 또한 본 발명은, 전도성 기판에 결합된 그래핀산화물 환원에 형성된 전도성기판은 촉매전극으로 사용되고, 상기 촉매전극은 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용되는데 다른 기술적 특징이 있다.

발명의 효과

[0012] 상기 발명은 독성물질을 사용하지 않으므로 친환경적일 뿐만 아니라 저온공정을 채택하여 유연한 플라스틱 기판에 적용가능한 효과가 있다.

[0013] 또한, 고투과성이 확보되므로 가시광에 대한 투과율이 보다 향상됨에 따라 기존의 백금과 유사한 고투과 고성능을 달성 할 수 있어 투명 촉매전극으로의 사용이 가능한 장점이 있으며, 재료비가 절감되어 보다 저렴하게 공급할 수 있어 경제적으로 유용한 다른 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도1은 종래 그래핀산화물의 환원에 의한 촉매용 전도성기판을 나타낸 개념도.

도 2는 본 발명에 의한 수계전해질을 이용하여 그래핀산화물의 환원에 의해 생성된 촉매용 전도성기판을 나타낸 개념도.

도3은 본 발명에 사용된 GO의 물리적 화학적 특성 (a) SiO2 기판에 스프인코팅된 GO의 표면 SEM 사진. (b, c) GO 분말의 XPS 피크를 나타낸 도.

도4는 본 발명에 따른 GO전극의 전기화학적 환원을 위한 셀 구조를 나타낸 도.

도5는 본 발명에 의한 전도성 기관의 그래핀산화물의 전기화학적 환원조건(버퍼용액의 pH와 스캔속도)에 따른 (a) 전기화학적 환원 피크와 이를 촉매전극으로 사용한 (b) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²)을 나타낸 도.

도6은 본 발명에 의한 전도성 기관의 그래핀산화물의 전기화학적 환원조건(스캔 반복횟수)에 따른 (a) 전기화학적 환원 피크와 이를 촉매전극으로 사용한 (b) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²)을 나타낸 도.

도7은 본 발명에 사용된 전기화학적 환원법과 기존 화학적 환원법 비교 결과. 기준시편인 백금 (Pt), 환원되지 않은 GO, 하이드라진 증기를 이용한 화학적으로 환원된 GO (CRGO), 본 발명에 의해 전기화학적으로 환원된 GO (ERGO)를 촉매전극으로 사용한 (a) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²) 및 (b) 상기 전극을 작동전극으로 하여 3-전극셀에서 100 mV/s에서 측정된 사이클릭볼타메트리 곡선 (전해질: 2 mM Co(bpy)3[PF6]2 , 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile).

도8은 GO의 환원 전/후의 (a) 라만 스펙트럼과 (b) FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 전도성 기관 위에 그래핀산화물을 결합시켜 촉매전극 또는 염료감응 태양전지에서 상대전극으로의 사용 및 범용적인 전기화학 전극으로 사용하기 위한 것으로, 본 발명에 따른 전극 및 제조방법에 따르면, 그래핀산화물을 저온 수계처리하여 고효율을 달성할 수 있는 그래핀산화물처리를 수행하는데 주안점이 있다.

[0016] 이하 첨부된 도면을 참고하여, 본 발명에 따른 전도성 기관에 그래핀산화물이 결합된 고투과성 전극 및 그 제조방법에 대해 설명하고자 한다.

[0017] 도1은 일반적인 고온 열처리 또는 하이드라진과 같은 화학적 환원제를 이용한 그래핀산화물의 환원에 의한 전극 개념도 이고, 도 2는 본 발명에 의한 저온 수계처리된 그래핀산화물의 환원에 의한 전극개념도 이다.

[0018] 도시된 바와 같이, 도1에 따르면, 전도성기관(20)위에 그래핀산화물(10)이 형성된 전극을 보여준다. 상기 그래핀산화물(10)은 나노플레이트 형태이고, 전도성기관(20)은 고온열처리(40)때문에 고온에 견디는 유리나 세라믹으로 사용가능하기에 유연한 기관은 사용할 수 없음을 나타낸다. 그리고, 상대적으로 빛투과성(30)이 약할 수 밖에 없는 구조이다.

[0019] 이에 반하여 도2에 나타난 본 발명은 저온수계환원법(400)으로 이루어지므로, 플라스틱과 같은 유연한 기관(200)위에 나노시트형태의 그래핀산화물(100)이 형성되어 전체적으로 유연한 전도성 기관(300)을 형성할 수 있으며, 이에 따라 빛투과성(30)이 좋아짐을 알 수 있다. 이하에서는 이러한 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0020] 그래핀산화물

[0021] 본 발명에서 사용되는 그래핀산화물(graphene oxide,GO)은 Modified Hummer's method를 통해 합성하였다. 도 3에서는 이렇게 합성된 그래핀산화물의 엑스피에스(XPS) 분석결과를 나타낸다. 그래핀산화물의 탄소/산소(C/O) 무게비는 도3a 와 도3b에서 나타나듯이, 2.088에 이르며, 다수의 산소계 기능기를 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0022] 분산용액제조

[0023] 이렇게 합성된 그래핀산화물 분말을 용매에 분산하여 분산용액을 만든다. 상기 용매는 물,알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF) 중 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용될 수 있다. 그리고, 분산을 효과적으로 수행하기 위하여 초음파를 이용하여 처리하는 것도 바람직하다. 상기 초음파처리시 분산은 보다 효과적으로 이루어지며, 통상 이러한 분산용액 제조는 1 내지 2시간 정도 소요되면 족할 것이다.

[0024] 전도성기관의 표면처리

[0025] 그래핀분말과는 별도로 전도성기관에 친수성을 부여할 수 있는데, 건식표면처리인 UV-오존(O3)혹은 플라즈마 처리하거나, 또는 습식표면처리인 피관하처리를 행함으로써 친수성이 부여될 수 있도록 한다. 상기와 같이 전도성기관에 친수성을 부여함으로써 후술하는 그래핀산화물의 부착력이 보다 향상될 수 있기 때문이다. 그리고 사

용가능한 전도성 기판은 ITO 혹은 FTO가 코팅된 유리, 플라스틱, 금속 등 어느 기판이나 사용가능하다. 일 예를 들어 기판은 SiO₂/Si 기판, ITO/glass 기판 혹은 ITO/PEN 기판 등을 사용하여 수행할 수 있다. 특히 플라스틱 기판을 사용할 경우 플렉시블한 전극을 제조할 수 있는 잇점이 있다.

- [0026] 그래핀산화물분산용액의 전도성기판에 결합시켜 전극형성
- [0027] 그래핀산화물 분산용액을 상술한 표면처리된 전도성기판이나 표면처리 하지 않은 기판 어느것이나 분산용액을 나노시트형태의 얇은 수 나노에서 수십나노미터의 두께를 가지는 막의 형태로 결합되도록 한다. 이를 위해서는 분산용액을 비산시켜 코팅하는 스프레이코팅법이나, 기판을 회전시켜 분산용액을 떨어뜨리는 스핀코팅법을 사용할 수 있다. 따라서 종래의 나노플레이트에 비해 보다 얇은 막의 형태로 이루어지되, 성능이 개선되므로 빛투과성이 증대되어 투명전극으로의 활용이 가능해진다. 일 예를 들어 도 3c는 SiO₂ 기판에 상기 그래핀산화물 분산용액 2 ml를 스핀코팅 후 얻은 표면 SEM 사진이다. 사진에서 나타난 바와 같이, 그래핀산화물의 나노시트(nanosheet)의 크기는 수 백 nm에서 수 μ m로 그 분포가 다양하며, 그래핀산화물 나노시트(GO nanosheet)가 기판 전체를 덮지는 못하였고, 일부 GO는 겹쳐져 코팅됨을 알 수 있다.
- [0028] 전극 건조
- [0029] 상기와 같이 전도성기판위에 코팅된 그래핀 산화물 분산용액을 건조시키기 위하여 20 내지 150℃의 온도에서 건조시키는 것이 바람직하다. 20도 보다 낮은 온도에서의 건조는 시간이 너무 걸리고, 분산용액의 얇은 막의 평탄도에 따라 흐름성이 발생하므로 좋지 못하고, 150이상의 고온에서는 급속건조로 인하여 막의 형태에 주름이 발생할 수 있으며, 플라스틱 기판의 경우 변질될 우려가 있기 때문이다.
- [0030] 전극의 그래핀산화물의 환원
- [0031] 플라스틱 기판과 같은 전도성기판은 고온에 취약하므로 저온에서 환원을 시켜야 하므로, 본 발명에서는 수계전해질에서 전기화학적 환원을 수행한다. 이렇게 함으로써 종래의 하이드라진과 같은 환원제 사용에 따른 오염을 방지하고, 고온열처리가 필요하지 않게 된다. 이러한 수계전해질 환원은 전기화학적 방법을 통해 그래핀산화물에 부착된 산소를 제거하여 환원된 그래핀산화물(reduced GO, RGO)을 제조한다.
- [0032] 도4는 이러한 전기화학적 환원셀 구조를 나타낸 도로써, 도식된 바와 같이, 그래핀산화물이 코팅된 전도성기판을 작동전극(300)으로 하고, Ag/AgCl (3M NaCl 포화) 전극을 기준전극(500)으로, 백금 판을 상대전극(600)으로 사용하여 전기화학적 환원을 실시하였다. 이때 고순도 물의 전도성을 부여하기 위해 0.05 ~ 0.1 M의 인산염 버퍼 수용액 (phosphate buffer solution, PBS)을 사용할 수 있다. PBS의 pH는 HCl과 HNO₃를 이용하여 적정한다.
- [0033] 환원전극의 건조
- [0034] 건조는 20℃~150℃의 온도의 대기 중, 질소 혹은 산소분위기, 또는 진공에서 건조 시키는 것이 바람직하며, 이렇게 건조된 그래핀산화물 환원전극은 전해질을 포함한 염료감응 태양전지의 투명 촉매전극으로 사용 가능하다.
- [0035] 이하 본 발명에 의한 구체적인 실시예를 적시하고, 이에 따른 다양한 실험결과를 설명하도록 한다.
- [0036] 실시예
- [0037] 제1단계(그래핀산화물 분산용액 제조)
- [0038] 그래핀옥사이드 분말 0.1 g을 증류수 100 ml에 넣고 1시간 동안 초음파 처리한다.
- [0039] 제2단계(전도성기판에 분산용액 코팅)
- [0040] 친수성 그래핀옥사이드의 기판과의 부착력을 향상시키기 위해 전도성 기판을 UV-03에 10분간 노출시킨 후, 상기 준비된 그래핀산화물 분산용액 2 ml를 회전하고 있는 전도성 기판에 떨어뜨려 스핀코팅 한다.
- [0041] 제3단계(건조)
- [0042] 상기 전도성 기판에 코팅된 그래핀산화물 전극을 120℃ 오븐에서 2시간 건조한다.
- [0043] 제4단계(전극의 환원 및 환원전극 건조)
- [0044] 0.05 M 인산염 완충용액을 전해질로 사용하여 완충용액의 pH, 스캔범위, 스캔속도를 달리하여 전기화학적으로 환원시킨다. 전기화학적으로 환원시킨 전극을 45℃ 진공 오븐에서 진공 건조하여 최종 완성시킨다.
- [0045] 제5단계(전극으로서 사용)

- [0046] 상기 전극을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용한다. 이때, 염료감응 태양전지의 TiO₂ 광전극은 MK-2 유기염료 (2-Cyano-3-[5'-(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)-3',3',4-tetra-n-hexyl-[2,2',5',2',5',2']-quater thiophen-5-yl] acrylic acid)를 광흡수제로 사용하였으며, 전해질은 cobalt(II/III)tris(2,2'-bipyridine) (Co(bpy)₃^{2+/3+})계를 산화환원쌍으로 사용하였다. 전해질은 0.165 M [Co(bpy)₃](PF₆)₂, 0.045 M [Co(bpy)₃](PF₆)₃, 0.1 M LiClO₄ (Aldrich), and 0.2 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich)이 포함된 아세토니트릴계 용액을 사용하였다.
- [0047] 이하에서는 상기의 과정을 통해 그래핀산화물의 환원에 의해 제조된 전도성 기판을 염료감응형 태양전지의 상대전극으로 사용하여 실험한 결과를 설명하도록 한다.
- [0048] 먼저, 전기화학적 환원 조건을 최적화 하기 위해 PBS의 pH와 스캔속도에 따른 태양전지에서의 촉매전극 성능을 확인하였다
- [0049] 도 5는 전기화학적 환원조건(버퍼용액의 pH와 스캔속도)에 따른 (a) 전기화학적 환원 피크와 이를 촉매전극으로 사용한 (b) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²)을 나타낸 도이고, 도6은 전기화학적 환원조건(스캔 반복횟수)에 따른 (a) 전기화학적 환원 피크와 이를 촉매전극으로 사용한 (b) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²)을 나타낸 도이다.
- [0050] 그리고 표1은 본 발명에 따라 ITO 유리기판에 코팅된 GO의 전기화학적 환원조건 및 이를 촉매전극으로 사용한 염료감응 태양전지의 광전특성값을 정리한 내용이다.

표 1

	전기화학적 환원조건				Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	효율 (%)
	버퍼용액 pH	스캔범위 (V)	스캔속도 (mV/s)	스캔 반복횟수				
실시예	10.0	0 ~ -1.3	500	1	0.775	12.22	0.434	4.11
	2.0	0 ~ -0.8	10	1	0.775	12.33	0.481	4.60
	2.0	0 ~ -0.8	500	1	0.792	12.49	0.531	5.25
	2.0	0 ~ -0.8	500	15	0.775	12.62	0.466	4.56

- [0052] 도시된 바와 같이, PBS의 pH가 낮은 산성일 수록 스캔할 수 있는 범위가 좁아지는데, 이는 높은 인가 전압하에서 ITO의 변질 (갈변)을 막기 위해 pH에 따라 스캔할 수 있는 전압 범위는 변하게 된다. 500 mV/s의 빠른 스캔속도에서 pH10의 염기성 수용액에서는 -1.03V에서, pH2의 산성 용액에서는 -0.8V에서 GO의 환원에 의한 피크가 발생한다.
- [0053] 동일한 PBS의 pH에서도 스캔속도가 느려지면 환원피크 전압이 -0.57V에서 나타나고, 피크전류값이 크게 감소함을 알 수 있다. 전기화학적 환원 과정 중 볼타메트리 곡선에서 환원피크전압을 지나간 경우는 ([pH10, 500mV/s, 1회스캔] 혹은 [pH2, 10mV/s, 1회스캔]) 촉매전극으로의 특성은 도5와 표1에서 FF와 효율에서 보는 것과 같이 촉매성능이 유사하나, 피크전압에서 환원반응을 끝낸 경우 (pH2, 500mV/s, 1회스캔) 촉매특성이 더욱 향상됨을 알 수 있다.
- [0054] 즉, 환원반응을 통해 RGO에서 촉매사이트가 되는 산소계 기능기를 많이 제거한 경우는 촉매성능이 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 피크전압까지만 스캔을 하더라도 스캔반복 횟수를 증가시켜 환원정도를 심화시킨 경우는 (pH2, 500mV/s, 15회반복) 도6과 표1에서 보는 바와 같이 피크전압을 지나 스캔한 경우와 유사한 촉매특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0055] 비교실험
- [0056] 상기 전기화학적으로 환원된 GO (ERGO)를 기존 GO를 환원하기 위해 주로 사용되는 하이드라진을 이용해 화학적으로 환원한 경우 (CRGO)와 비교 실험하였다
- [0057] 도 7은 본 발명에 사용된 전기화학적 환원법과 기존 화학적 환원법 비교 결과. 기준시편인 백금 (Pt), 환원되지 않은 GO, 하이드라진 증기를 이용한 화학적으로 환원된 GO (CRGO), 본 발명에 의해 전기화학적으로 환원된 GO (ERGO)를 촉매전극으로 사용한 (a) 염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선 (100 mW/cm²) 및 (b) 상기 전극을 작

동전극으로 하여 Co계 전해질의 3-전극셀에서 100 mV/s에서 측정된 사이클릭볼타메트리 곡선 (전해질: 2 mM Co(bpy)3[PF6]2, 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile)을 나타낸 도이고, 표 2는 본 발명에 따라 ITO 유리기판에 코팅된 GO의 환원방법 및 상세조건과 이를 촉매전극으로 사용한 염료감응 태양 전지의 광전특성값을 나타낸 표이다.

표 2

[0058]	촉매전극			Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	효율 (%)
	촉매소재	환원방법	상세조건				
기준시편	Pt	고온열처리	400° C, 공기 중	0.758	12.23	0.719	6.68
실시에	GO	-	-	0.775	12.33	0.310	2.96
	C-rGO	화학적 환원	하이드라진 증기	0.775	12.46	0.442	4.27
	EC-rGO	전기화학적 환원	인산염 버퍼용액 (pH2), 500mV/s	0.792	12.49	0.531	5.25

[0059] 도시된 바와 같이, 도7과 표2는 환원을 하지 않은 GO 전극과 통상적인 백금촉매전극 (백금전구체를 400℃에서 열분해, FTO glass 기판 사용)과도 비교한 결과를 나타낸다. 상기 본 발명에 의한 ERGO는 백금보다는 효율이 낮으나, 환원하지 않은 GO나 통상적인 화학적으로 환원된 CRGO보다는 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0060] 태양전지의 전해질에 사용되는 산화환원쌍에 대한 촉매특성 알 수 있는 사이클릭 볼타메트리 측정 결과를 도 7(b)에 나타내었다. -0.05V 부근의 음전압 영역의 피크는 Co계 산화환원쌍의 환원반응에 의한 환원피크로, 염료감응 태양전지에서 촉매전극의 성능과 관련된다.

[0061] 환원피크전류(I_{p,c})가 클수록 전기화학적 활성면적이 넓음을, 환원피크전압(E_{p,c})이 산화피크전압 (~+0.1V 부근)에 가까울 수록 촉매표면에서 전해질 내 활성이온으로의 전자전달이 빠름을 의미하여, 전기화학적 촉매특성을 판단할 수 있는 지표가 된다.

[0062] 도7(b)에서 볼 수 있듯이 GO, CRGO, Pt는 I_{p,c}는 유사하나 E_{p,c}가 감소하고, ERGO는 상기 다른 조건보다 I_{p,c}는 크나 E_{p,c}는 Pt보다 큼을 알 수 있다 (I_{p,c} 크기는 GO<CRGO<Pt< ERGO, |E_{p,c}| 크기는 GO>CRGO>ERGO>Pt) ERGO, Pt) 즉, 그래핀산화물 기반 촉매의 전기화학적 활성면적이 상기 순서로 증가하고, 활성이온인 산화환원쌍으로의 전자전달 속도가 상기 순서로 빨라짐을 의미한다. ERGO는 활성면적이 가장 넓으나, 백금 대비 상대적으로 느린 전자전달 속도를 갖음을 알 수 있다.

[0063] 본 발명으로 제조된 ERGO는 백금 이하의 성능을 보이지만, 도7(c)에서 볼 수 있듯이, 고온에서 제조된 백금과 유사한 광투과율을 갖을 정도로 소량 사용되었고, 환원되지 않은 GO나 기존 공법으로 제조된 CRGO보다는 촉매활성면적이 더 넓고 전자전달 속도도 빨라 촉매특성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0064] 그리고, 도8은 GO의 환원에 따른 라만스펙트럼과 FT-IR 결과를 나타낸 도이다. 도시된 바와 같이, GO의 화학적 환원에 의한 CRGO는 기존에 잘 알려진 바와 같이 G피크가 감소하였다. 이는 산소의 제거에 의해 그래핀 시트 내의 도메인 크기가 감소하였음을 나타낸다.

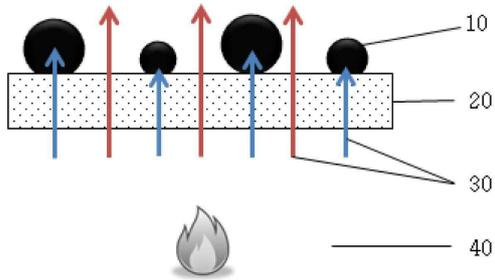
[0065] 그러나 본 발명에 의해 전기화학적 환원된 ERGO는 G피크의 크기가 GO와 CRGO 중간에 해당하는 환원의 중간 단계에 있음을 알 수 있다. 또한 도8(b)의 FT-IR 결과에서 볼 수 있듯이, 화학적 환원에 의해 1720-1620cm⁻¹ 영역의 C=O 케톤 피크, 3050cm⁻¹ 영역의 하이드록실 피크가 제거 되었으며, 1530cm⁻¹ 영역에 새 형성된 sp² C=C 피크를 통해 그래핀 본연의 구조가 회복 되었음을 확인할 수 있다.

[0066] ERGO의 FT-IR 결과는 GO와 CRGO의 중간단계로 여겨지며, 1720cm⁻¹ 영역의 C=O 피크는 유지된 반면 1400cm⁻¹과 1050cm⁻¹ 영역의 산소계 기능기는 상당히 감소하였고, 1530cm⁻¹ 영역의 sp² C=C 피크가 약하게 존재함을 확인할 수 있다.

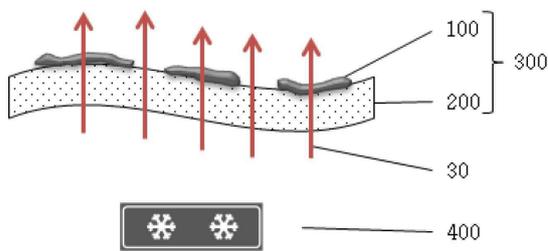
[0067] 이상의 실험결과에 따르면, 본 발명에 의한 그래핀산화물이 코팅된 전도성기판을 수계전해질에 의한 그래핀산화물 환원에 의하여 제조됨으로써 보다 적은 양으로도 우수한 촉매전극의 성능을 발휘하며, 고투과성을 나타내므로 염료감응형 태양전지의 상대전극이나 기타 투명전극으로 사용가능함을 알 수 있다.

도면

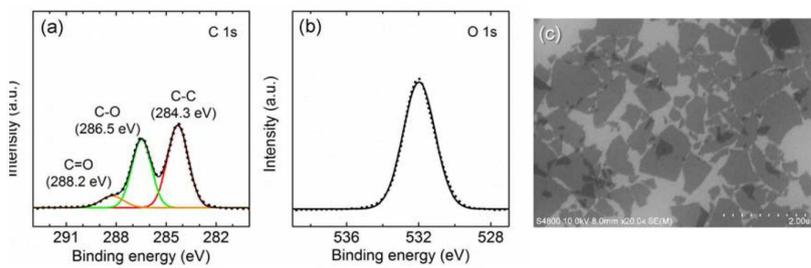
도면1



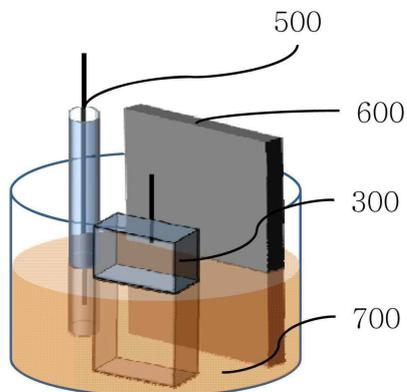
도면2



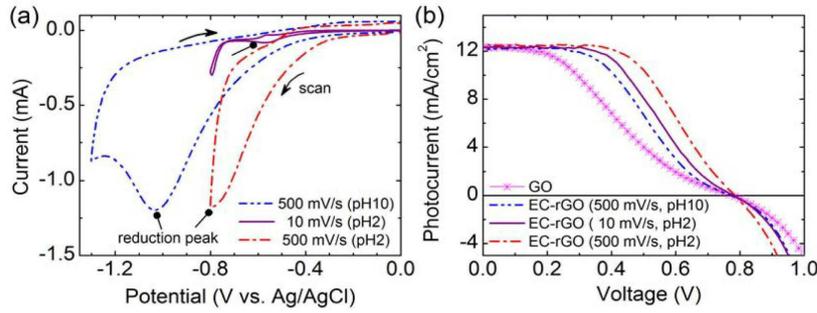
도면3



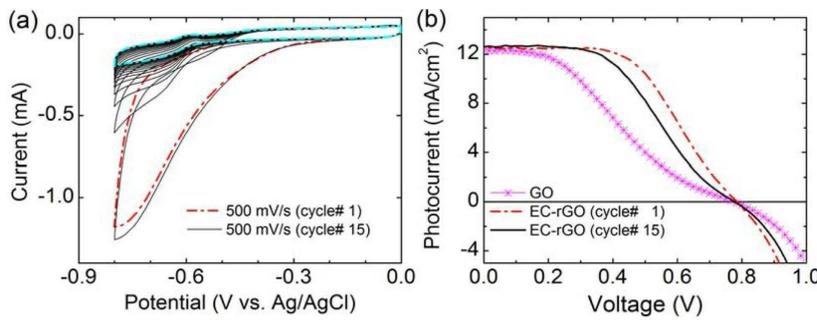
도면4



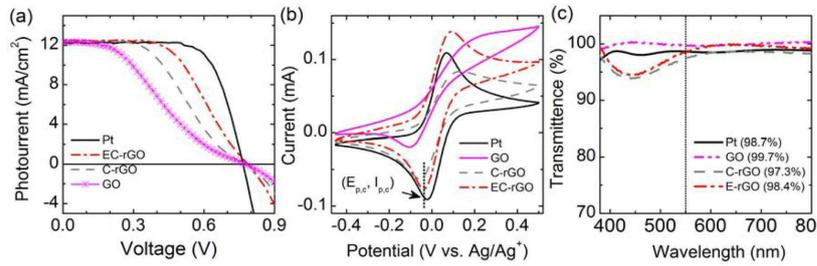
도면5



도면6



도면7



도면8

