



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000629
- (22) 국제출원일: 2014년 1월 22일 (22.01.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0008788 2013년 1월 25일 (25.01.2013) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-713 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김환규 (KIM, Hwan-Kyu); 339-763 세종특별자치시 조치원읍 도원로 16, 117 동 201 호 (자이아파트), Sejong-si (KR). 주명종 (JU, Myung-Jong); 360-050 충청북도 청주시 상당구 대성로 34, 아트빌 103 호, Chungcheongbuk-do (KR). 최인택 (CHOI, In-Taek); 158-825 서울시 양천구 가로공원로 66, 신반도 연립 1 동 204 호, Seoul (KR). 김상균 (KIM, Sang-Gyun); 361-260 충청북도 청주시 흥덕구 2 순환로 1229, 508 동 1301 호 (가경동, 이편한세상아파트), Chungcheongbuk-do (KR). 김재천 (KIM, Jae-Cheon); 158-831 서울시 양

천구 남부순환로 65길 6, 101 동 403 호 (신월동, 나산아파트), Seoul (KR). 이재준 (LEE, Jae-Joon); 463-831 경기도 성남시 분당구 분당로 196, 115 동 903 호 (분당동, 장안타운아파트), Gyeonggi-do (KR). 백중범 (BAEK, Jong-Beom); 689-791 울산시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 307 동 1603 호 (구영우미린 1 차아파트), Ulsan (KR). 전인엽 (JEON, In-Yup); 689-805 울산시 울주군 인양읍 반천강변길 51, 103 동 706 호 (반천현대아파트), Ulsan (KR). 최현정 (CHOI, Hyun-Jung); 363-930 충청북도 청원군 내수읍 마산 3길 3, 103 동 309 호 (진흥아파트), Chungcheongbuk-do (KR).

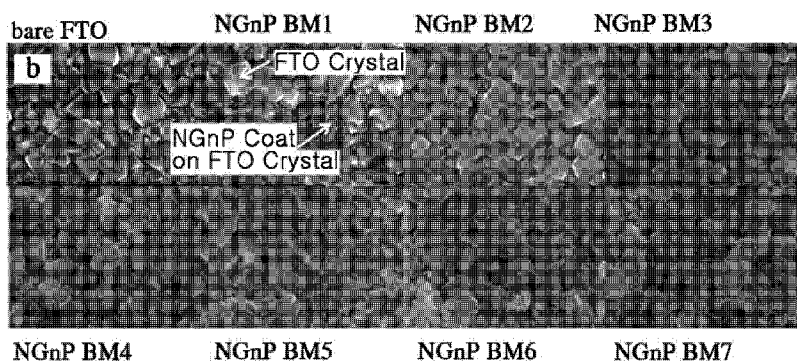
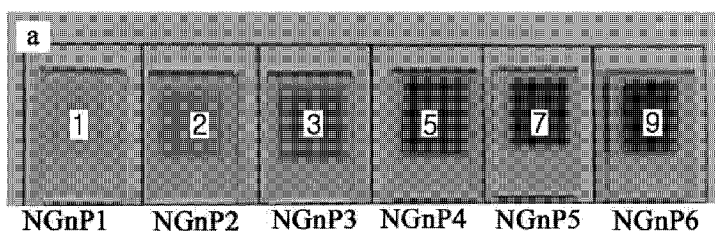
- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 135-854 서울시 강남구 논현로 38길 12 (도곡동, 한양빌딩), Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

- (54) Title: GRAPHENE COUNTER ELECTRODE FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL COMPRISING SAME

- (54) 발명의 명칭 : 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to a graphene counter electrode for a dye-sensitized solar cell, a method for manufacturing same, and a dye-sensitized solar cell comprising same, the method comprising the steps of: a) manufacturing a graphene compound onto which nitrogen elements are doped by doping nitrogen on graphite; and b) surface-treating an FTO transparent electrode with the graphene compound manufactured in step a) by using electrostatic spray deposition.

(57) 요약서: 본 발명은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 염료감응 태양전지의 원리는, 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양빛(가시광선)이 흡수되면 염료 분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되며 산화된 전해질이 상대전극으로 이동된 전자를 받아 다시 환원되는 것이다.
- [3] 현재까지 염료감응 태양전지에 사용되는 상대전극 물질로는 예를 들어, WO98/050393에서와 같이 주로 Pt(platinum)를 사용하였지만, 상기 Pt를 사용하는 경우에는 산화-환원 전해질에 의한 반응으로 인한 부식성으로 인한 안정성이 약하며, 특히 Pt의 가격이 높기 때문에 경제성이 떨어진다는 문제점이 있었다. 따라서, 이러한 문제점을 극복할 수 있는 새로운 상대전극 물질에 대한 개발의 필요성이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 기존에 사용해오던 Pt(platinum) 상대전극보다 장기안정성, 촉매 특성이 매우 우수한 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극 및 이의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [5] 상술한 목적을 달성하기 위하여,
- [6] 본 발명은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면 처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법을 제공한다.
- [7] 또한, 본 발명은 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [9] 상기 과제의 해결 수단에 따른 본 발명의 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지는 장기안정성, 촉매 특성이 기존의 Pt 상대전극을 이용한 태양전지에 비하여 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [10] 도 1(a)은 본 발명의 합성에 1의 그래핀 화합물 제조단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.
- [11] 도 1(b)은 본 발명의 합성에 2의 그래핀 화합물 제조단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.
- [12] 도 2는 본 발명의 상대전극을 제조하는 단계를 모식화하여 나타낸 도면이다.
- [13] 도 3(a)는 FTO 표면 상태를 나타낸 사진이다.
- [14] 도 3(b)는 본 발명의 합성에 1에서 제조한 그래핀을 FTO 투명전극에 정전 방사 전착법으로 표면처리한 후의 상태를 나타낸 사진이다.
- [15] 도 3(c)는 FTO 표면 상태를 확대하여 나타낸 사진이다.
- [16] 도 3(d)는 본 발명의 합성에 2에서 제조한 그래핀을 FTO 투명전극에 정전 방사 전착법으로 표면처리한 후의 상태를 나타낸 사진이다.
- [17] 도 4(a)는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조한 상대 전극을 나타낸 사진이다.
- [18] 도 4(b)는 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13에서 제조한 상대 전극의 표면을 나타낸 사진이다.
- [19] 도 5(a)는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조한 상대전극의 투과도를 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 5(b)는 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13에서 제조한 상대전극의 투과도를 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 6(a)은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 촉매특성을 측정한 그래프이다.
- [22] 도 6(b)은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 촉매특성을 측정한 그래프이다.
- [23] 도 7(a)은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 안정성을 측정한 그래프이다.
- [24] 도 7(b)은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1에서 제조한 상대전극의 안정성을 측정한 그래프이다.
- [25] 도 8(a)은 본 발명의 실시예 14 내지 실시예 19 및 비교예 2에서 제조한 상대전극의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.
- [26] 도 8(b)은 본 발명의 실시예 20 내지 실시예 26 및 비교예 2에서 제조한 상대전극의 전류-전압 곡선을 측정한 그래프이다.
- [27] 도 9는 본 발명의 실시예 13에서 제조한 상대전극의 그래핀 화합물의 enRP를

측정한 사진이다.

[28] 도 10은 본 발명의 합성에 1에서 제조한 그래핀 화합물을 XPS 성분분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[29] 도 11은 본 발명의 합성에 2에서 제조한 그래핀 화합물을 XPS 성분분석한 결과를 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[31] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법은 a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및 b) 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계를 포함한다.

[32]

[33] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하기 위해서, 먼저 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조한다. 본 발명에 있어서, 상기 그래파이트에 질소를 도핑하는 방법으로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 PPA와 P_2O_5 를 이용하여 그래파이트의 표면을 개질함으로써 분산력을 높인 후, 분산된 그래파이트에 질소 분위기 하에서 열처리하여 질소 원소를 도핑시켜 그래핀 화합물을 제조할 수 있다. 또한 그래파이트에서 질소를 도핑하는 다른 방법으로 ball milling 방식으로 질소 분위기하에서 그래파이트의 표면을 ball mill 사용하여 개질함과 동시에 질소가 도핑시켜 그래핀 화합물을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 질소 원소를 도핑시켜 그래핀 화합물의 제조는 도 1(a)에서와 같다. 먼저 순수한 그래파이트의 가장자리 부분에서 선택적인 작용이 수행된다. 이 후, 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid)의 존재하에서 폴리(인산)/오산화인(P_2O_5)와 반응하여 가장자리부분에 아미노벤조일기가 형성된 그래파이트(EFG)가 형성한다. 상기 EFG는 다른 변수를 최소화 하기 위하여, 속슬레 추출(Soxhlet extractions)에 의하여 추출한다. 상기 EFG 파우더는 질소 분위기하에서 $900^{\circ}C$ 에서 2시간동안 열처리한다. 열처리하는 동안, EFG의 가장자리에 공유결합된 4-아미노벤조일 부분($4-H_2N-Ph-CO-$)은 C-용접 및 N-도핑 동안 그래핀 화합물을 만들기 위하여 초기 상태로 있을 수 있다.

[34] 또한 그래파이트에서 질소를 도핑하는 다른 방법으로는 도 1(b)에서와 같다.

[35] 스텐레스 캡슐안을 질소 분위기하에서 순수한 그래파이트와 5mm지름의 ball mill을 500 RPM속도로 교반시켜 줌으로써 순수한 그래파이트가 깨지면서 활성 라디칼이 생성되어 질소가 쉽게 도핑되는 원리를 이용하였다.

[36] 상기와 같이 제조되는 본 발명의 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물은 질소 원소를 1~15 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 질소 원소가 1 중량% 미만으로

포함되는 경우 촉매특성 및 안정성에 문제가 있으며, 질소 원소가 15 중량% 초과로 포함되었을 경우에는 질소량 증가에 따른 효과의 증가가 별로 없다.

[37] 상기 제조된 각각의 그래핀 화합물은 일반적으로 사용되는 유기 용제에 분산될 수 있으며, 이를 이용하여 FTO/유리기판에 증착시킬 수 있다. 종래의 스프인코팅을 이용하는 경우에는 두께, 형태 및 균일성을 제어하기 어렵다는 문제가 있었으나 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 다음과 같이 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하였다.

[38]

[39] 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하기 위해서, 이 후, 정전 방사 전착법(Electrostatic Spray Deposition)을 이용하여 상기 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명 전극에 표면 처리하여 상대전극을 제조한다. 상기 정전 방사 전착법은 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 도 2와 같은 장치를 이용할 수 있다. 본 발명의 그래핀 상대전극의 제조방법을 도 2와 함께 살펴보면, 상기 단계에서 제조된 그래핀 화합물은 2-프로판올에 분산된 후, 약 10 kV의 높은 전압하에서 약 200 μ L/min의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입된다. 전기장은 상기 그래핀 화합물을 포함하는 전하를 띤 수많은 미세 방울들을 최소화한 결과로 각 방울의 표면 장력을 극복하게 된다. 이를 통하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되어 FTO 투명 전극의 표면처리를 하게 된다. 상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 4분 내지 9분의 시간으로 표면처리를 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 도 3(a), 도 3(b), 도 3(c), 도 3(d)를 비교해 보면, 정전 방사 전착법으로 표면처리를 한 도 3(b)와 도 3(d)의 FTO 투명 전극은 표면처리를 하지 않은 도 3(a), 도 3(c)의 FTO 투명 전극에 비하여 강한 촉매특성을 지닌 상대전극이 된다.

[40]

[41] 또한, 본 발명은 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제공한다.

[42] 구체적으로 본 발명의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극은 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극; 및 상기 제1전극 표면에 질소가 도핑된 그래핀 화합물을 포함하는 표면처리 층을 포함한다.

[43] 상기 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[44] 먼저 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 질소가 도핑된 그래핀 화합물을 방사 전착법에 의하여 표면처리 할 수 있도록, 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[45] 상기 질소가 도핑된 그래핀 표면층은 산화-환원 특성을 갖는 전해질을 환원시켜주는 작용을 하는데, 상기 전해질로써는 I/I_3^- , 코발트 착화합물, 페로센 등이 있다.

[46]

- [47] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해질 것이다.

[49]

[50] 그래핀 화합물의 제조

[51] [합성예 1]

- [52] 순수한 그래파이트(Aldrich Chemicals 사 제품) 0.5g와 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid) 0.5g을 섞은 후, 여기에 PPA(83% P_2O_5 assay: 20.0 g)/오산화인(P_2O_5) 5.0g을 넣은 후, 이를 130°C에서 72시간 교반하였다. 이 후, 생성된 화합물을 속슬레 추출(S Soxhlet extractions)에 의하여 추출한 후, 생성된 화합물을 질소 분위기하에서 900°C에서 2시간 동안 열처리하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 제조하였다. 상기 그래핀 화합물 내의 질소함량을 XPS 분석법을 이용하여 측정하여 도 9에 나타내었으며, 그래핀 화합물의 구성비는 탄소(C) 95.16%, 질소(N) 1.73%, 산소(O) 1.78% 이었다.

[53] [합성예 2]

- [54] 스텐레스로 이루어진 캡슐에 지름 5mm 스텐레스 ball을 넣고 순수한 그래파이트(Aldrich Chemicals 사 제품) 5g과 8 bar압력에 해당되는 질소가스를 주입하여 밀봉하고 5200 RPM속도로 48시간동안 교반하였다. 이 후, 생성된 화합물을 1M HCl을 이용하여 세척하여주고 세척된 화합물을 0.05 mmHg 압력으로 -120°C로 48시간 동안 냉건조 시켜주어 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 제조하였다. 상기 그래핀 화합물 내의 질소함량을 XPS 분석법을 이용하여 측정하여 도 9에 나타내었으며, 그래핀 화합물의 구성비는 탄소(C) 70.67%, 질소(N) 14.84%, 산소(O) 7.43%, 수소(H) 0.79% 이었다.

[55]

[56] 상대전극의 제조

[57] [실시예 1]

- [58] 상기 합성예 1을 사용하여 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 2-프로판올에 분산시킨 후, 10 kV의 전압하에서 200 μ L/min의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입시켰다.

- [59] 이 후, 전기장을 가한 후, 1분간 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되도록 FTO 투명 전극의 표면처리를 하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의

두께는 0.08 μm 이었다.

[60] [실시예 2]

[61] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 2분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.17 μm 이었다.

[62]

[63] *[실시예 3]

[64] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 3분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.26 μm 이었다.

[65] [실시예 4]

[66]

[67] *상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 4분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.35 μm 이었다.

[68] [실시예 5]

[69] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 5분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.44 μm 이었다.

[70] [실시예 6]

[71] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 6분간 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.51 μm 이었다.

[72]

[73] [실시예 7]

[74] 상기 합성예 2를 사용하여 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 2-프로판올에 분산시킨 후, 10 kV의 전압하에서 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 일정한 속도로 분사 모세 혈관에 주입시켰다.

[75] 이후, 전기장을 가한 후, 1분간 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물이 균일한 FTO/유리 기판 상에 증착되도록 FTO 투명 전극의 표면처리를 하여, 질소 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 0.08 μm 이었다.

- [76] [실시예 8]
[77] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 2분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.17\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [78] [실시예 9]
[79] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 3분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.26\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [80] [실시예 10]
[81] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 4분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.35\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [82] [실시예 11]
[83] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 5분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.44\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [84]
[85] *[실시예 12]
[86] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 6분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.51\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [87] [실시예 13]
[88] 상기 FTO 투명 전극의 표면처리를 7분간 하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 제조하였다. 제조된 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 그래핀 화합물의 두께는 $0.58\ \mu\text{m}$ 이었다. 상기 그래핀 화합물의 두께 측정을 도 9에 나타내었다.
- [89] [비교예 1]
[90] 종래의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극으로 Pt(platinum) 상대전극을 사용하였다.
[91] 상기 제조된 실시예 1 내지 13의 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극을 도 4(a), 도 4(b)에 나타내었다.
- [92]
[93] 염료 용액 제조

- [94] 에탄올 용매 (6mL)에 다음과 같은 염료 및 공흡착 정공수송물질 몰농도로 혼합하여 용액을 제조하였다.
- [95] 0.3m몰(M) 농도의 O-alkylated-JK-225-sensitizer 염료 용매
- [96] 30m몰(M) 농도의 DCA 용매
- [97]
- [98] 전해질 제조
- [99] Co(bpy)₃(BCN₄)₂을 0.22 몰(M), Co(bpy)₃(BCN₄)₃을 0.05 몰(M), LiClO₄를 0.1 몰(M) 및 4-tert-butylpyridine을 0.8 몰(M) 첨가하여 아세토나이트릴 전해질(2 mL)을 제조하였다.
- [100]
- [101] 염료감응 태양전지의 제조
- [102] [실시예 14]
- [103] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [104] 1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용해 건조시켰다.
- [105] 2. 세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 TiCl₄ 수용액에 담근 후에 70°C 오븐에서 30분간 가열하였다.
- [106] 3. TiCl₄ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80°C 오븐에서 10분간 가열하였다.
- [107] 4. 이어서, TiCl₄ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO₂ 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20°C) 2시간 동안 건조시켰다.
- [108] 5. TiO₂가 코팅된 FTO 유리기판을 80°C 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.
- [109] 6. 이어서, TiO₂가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500°C에서 30분간 소성시켰다.
- [110] 7. 상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO₂ 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20°C) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500°C에서 30분간 소성시켰다.
- [111] 8. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM TiCl₄ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80°C 오븐에서 10분 동안 건조하였다.
- [112] 9. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 상기에서 제조된 0.3mM로 희석된 O-alkylated-JK-225-sensitizer의 용액에 딥핑(dipping)하여 12시간 동안 염료와 공흡착 정공수송물질을 흡착시켰다.
- [113]
- [114] *10. 상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

- [115] 11. FTO 유리기관(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 구멍을 뚫었다.
- [116] 12. 이어서, FTO 유리기관을 H₂O/아세톤/HCl(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70°C 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.
- [117] 13. 이어서, 실시예 1에서 제조된 FTO 상대전극을 준비한다.
- [118] 14. 상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80°C로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.
- [119] 15. 상기 두개 구멍을 통하여 상기에서 제조된 전해질을 주입하고 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.
- [120]
- [121] [실시예 15]
- [122] 상기 FTO 상대전극을 실시예 2에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [123] [실시예 16]
- [124] 상기 FTO 상대전극을 실시예 3에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [125] [실시예 17]
- [126] 상기 FTO 상대전극을 실시예 4에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [127] [실시예 18]
- [128] 상기 FTO 상대전극을 실시예 5에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [129] [실시예 19]
- [130] 상기 FTO 상대전극을 실시예 6에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [131]
- [132] [실시예 20]
- [133] 상기 FTO 상대전극을 실시예 7에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [134] [실시예 21]
- [135] 상기 FTO 상대전극을 실시예 8에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [136] [실시예 22]
- [137] 상기 FTO 상대전극을 실시예 9에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.
- [138] [실시예 23]
- [139] 상기 FTO 상대전극을 실시예 10에서 제조된 상대전극으로 하는 것을

제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[140] [실시예 24]

[141] 상기 FTO 상대전극을 실시예 11에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[142] [실시예 25]

[143] 상기 FTO 상대전극을 실시예 12에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[144] [실시예 26]

[145] 상기 FTO 상대전극을 실시예 13에서 제조된 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[146] [비교예 2]

[147] 상기 FTO 상대전극을 비교예 1에서 사용한 상대전극으로 하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[148]

[149] **실험예 1: 염료감응 태양전지 상대전극의 투과도 측정**

[150] 상기 제조된 실시예 1 내지 실시예 13의 투과도를 측정하여 도 5(a), 도 5(b)에 나타내었다. 합성예 1을 이용한 실시예 1의 투과도가 가장 높았으며 실시예 6의 투과도가 가장 낮았다. 합성예 2를 이용한 실시예 7의 투과도가 가장 높았고 실시예 13의 투과도가 가장 낮았다.

[151]

[152] **실험예 2: 염료감응 태양전지 상대전극의 촉매특성 측정**

[153] 상기 합성예 1을 이용한 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1의 상대전극의 촉매 특성의 확인하기 위하여, dummy cell을 제작하여 전해질에 대한 산화-환원 전류값을 측정하였다. 측정된 결과를 도 6(a)에 나타내었다. 상기 합성예 2를 이용한 실시예 7 내지 실시예 13 및 비교예 1의 상대전극의 촉매 특성을 같은 방법으로 측정하여 도 6(b)에 나타내었다. 이를 통하여 실시예 4 내지 실시예 6의 경우, 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 촉매적 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 7 내지 실시예 13의 경우, 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 촉매적 특성이 우수하다는 것을 확인하였다.

[154]

[155] **실험예 3: 염료감응 태양전지 상대전극의 안정성 측정**

[156] 실시예 6의 상대전극과 비교예 1의 상대전극의 안정성을 측정하기 위해서 dummy cell 을 제작하여, 다음과 같이 연속적으로 각각의 상대전극에 전압을 연속적으로 가하여 (0 V → 1 V → -1 V → 0 V) 안정성을 테스트하였다. 측정된 테스트 결과를 도 7에 나타내었다. 이를 통하여 실시예 6의 상대전극이 비교예 1(기존의 Pt 상대전극)보다 내부저항 크기가 작음을 확인하여 안정성이

우수함을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 12의 상대전극과 비교예 1의 상대전극을 상기와 같은 방법으로 안정성을 테스트하여 실시예 12의 상대전극이 비교예 1보다 내부저항 크기가 작음을 확인하여 안정성이 우수함을 확인하였다.

[157]

[158] **실험예 4: 염료감응 태양전지의 성능 평가**[159] 실시예 14 내지 실시예 26 및 비교예 2에서 제조한 각각의 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm²) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하여 그 결과를 도 8(a), 8(b) 및 하기 표 1에 나타내었다.

[160]

[161] 표 1

[Table 1]

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	PCE(%)
비교예 2	11.6	916	0.74	7.85
실시예 14	9.32	913	0.55	4.66
실시예 15	8.70	893	0.61	4.70
실시예 16	11.2	916	0.69	7.07
실시예 17	12.5	875	0.70	7.64
실시예 18	12.4	896	0.72	8.01
실시예 19	12.6	884	0.74	8.24
실시예 20	12.77	877	0.67	7.55
실시예 21	13.55	877	0.70	8.32
실시예 22	13.69	886	0.71	8.67
실시예 23	13.88	884	0.72	8.97
실시예 24	14.07	889	0.74	9.31
실시예 25	14.11	887	0.74	9.28
실시예 26	14.01	889	0.74	9.25

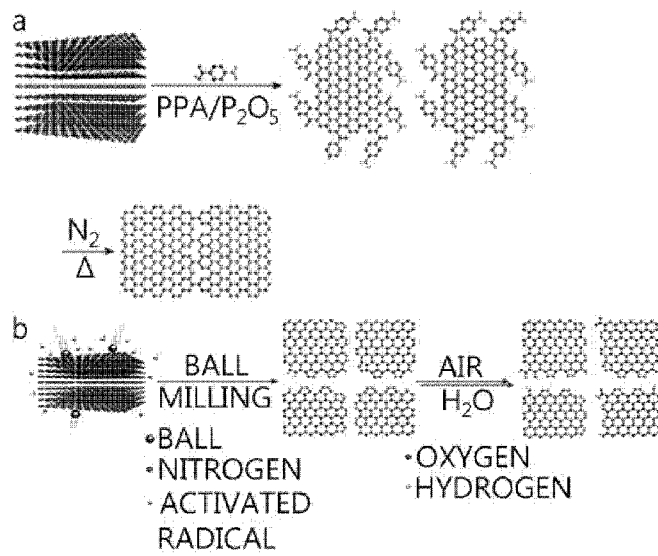
[162] 상기에서와 같이, 본 발명에 의한 상대전극을 사용한 실시예 17 내지 26의 태양전지의 VOC, J_{sc} 및 Filter Factor가 종래의 상대전극을 사용한 비교예 2의 태양전지에 비하여 동등 또는 우위의 성능을 갖는 것을 알 수 있다.

[163]

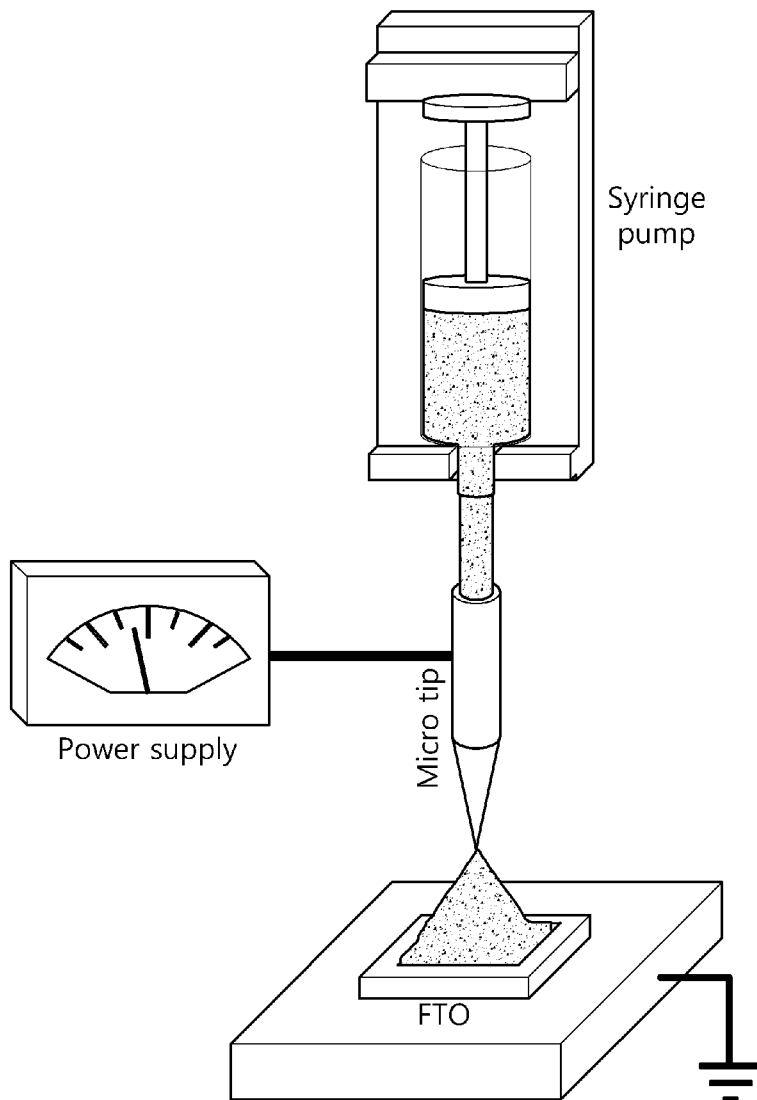
청구범위

- [청구항 1] a) 그래파이트(Graphite)에 질소를 도핑(doping)하여 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 제조하는 단계; 및
b) 정전 방사 전착법(Electronic Spray Deposition)을 이용하여 상기 a) 단계에서 제조된 그래핀 화합물을 FTO 투명전극에 표면처리하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 4분 내지 9분간 표면처리를 하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 FTO 투명 전극에 표면처리하는 단계는 FTO 투명 전극에 증착된 그래핀 화합물의 두께가 0.1 내지 0.6 μm 가 되도록 표면처리하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극의 제조방법.
- [청구항 4] 질소 원소가 도핑된 그래핀화합물을 포함하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 그래핀 화합물은 질소 원소를 1~15 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.
- [청구항 6] 청구항 4에 있어서, 상기 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극은 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극; 및
상기 제1전극 표면에 질소가 도핑된 그래핀 화합물의 두께가 0.1 내지 0.6 μm 인 표면처리 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지용 그래핀 상대전극.
- [청구항 7] 청구항 4의 그래핀 상대전극을 포함하는 염료감응 태양전지.

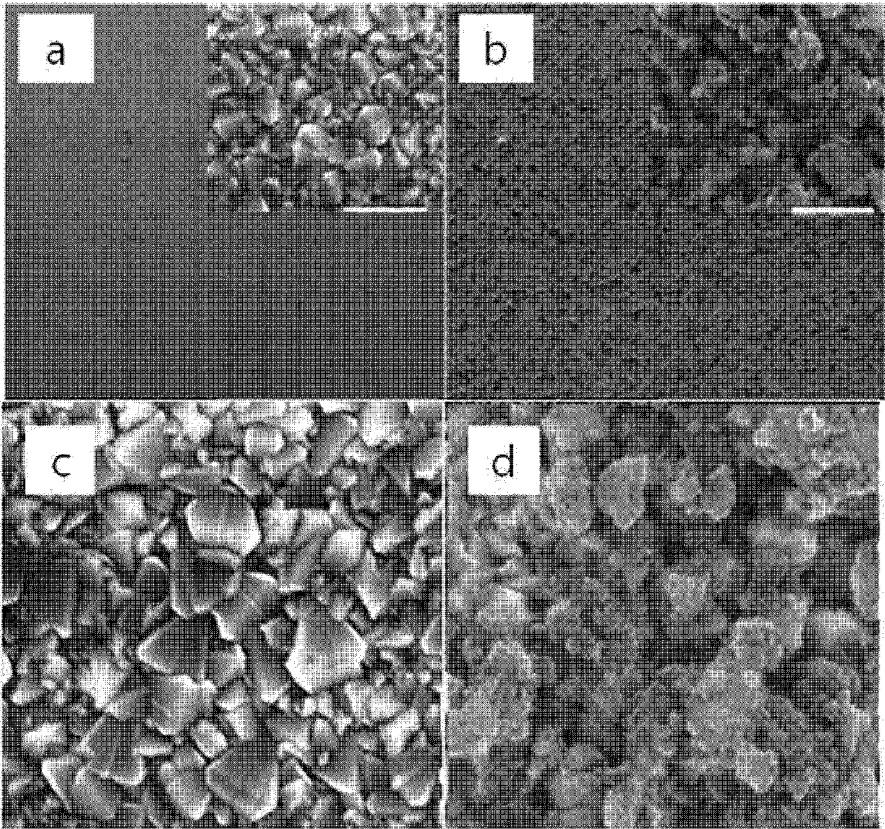
[Fig. 1]



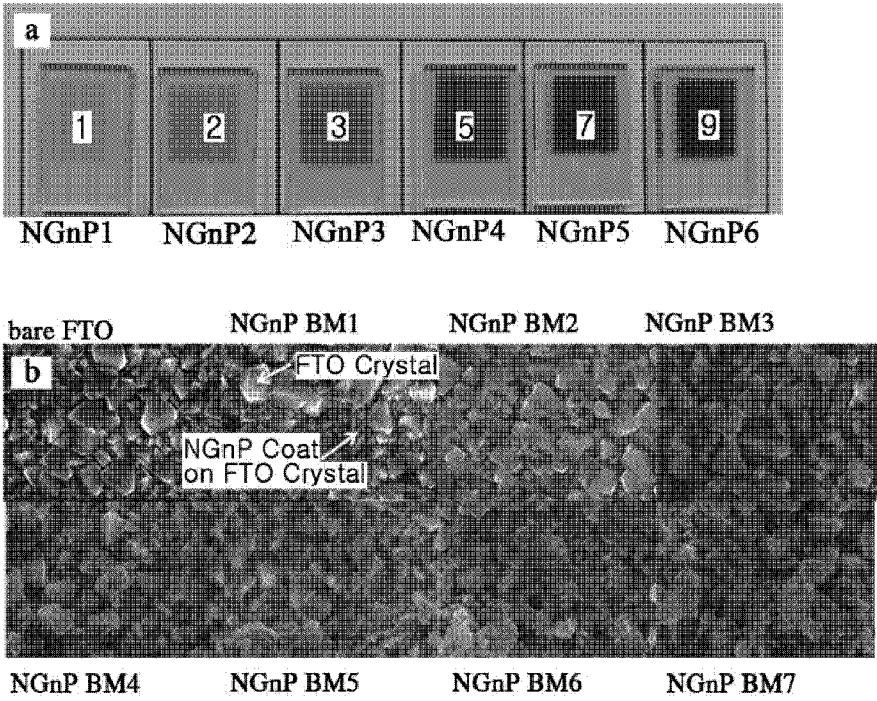
[Fig. 2]



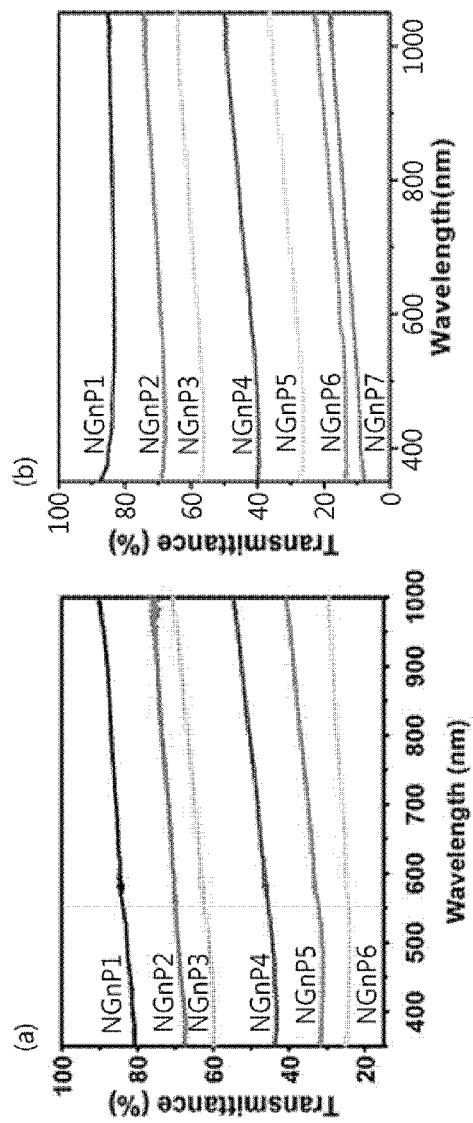
[Fig. 3]



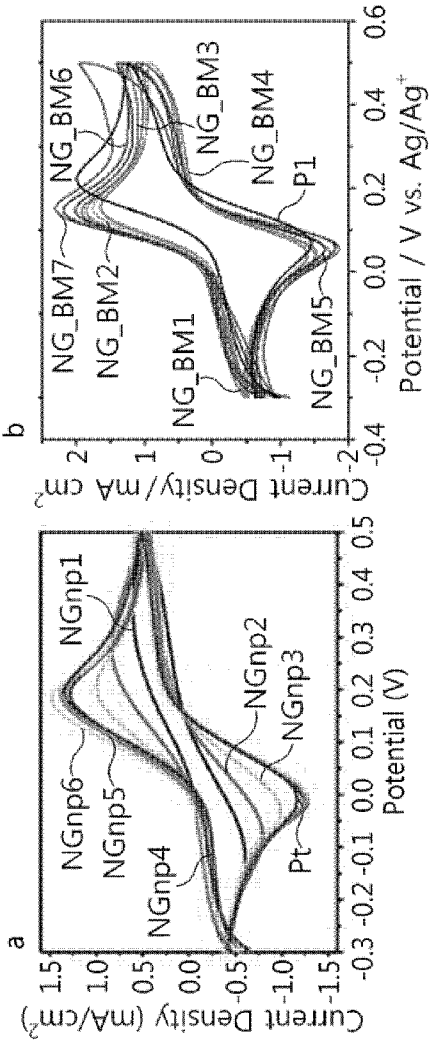
[Fig. 4]



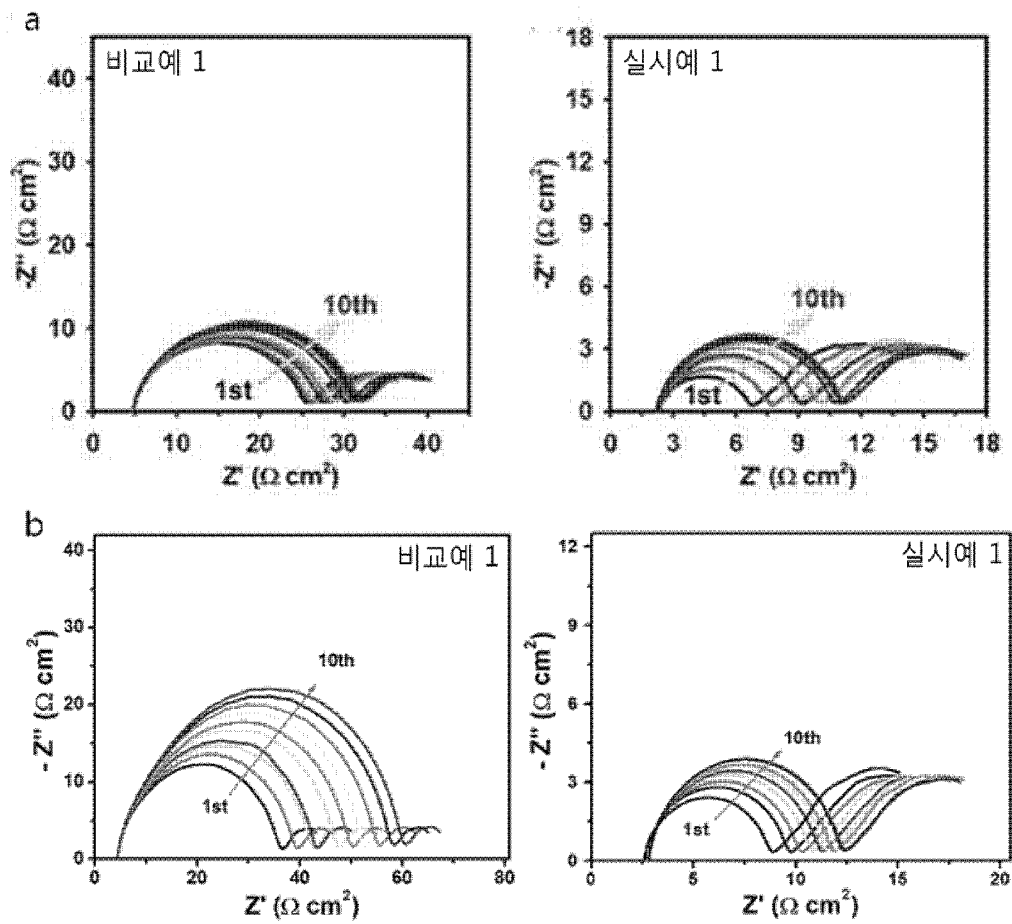
[Fig. 5]



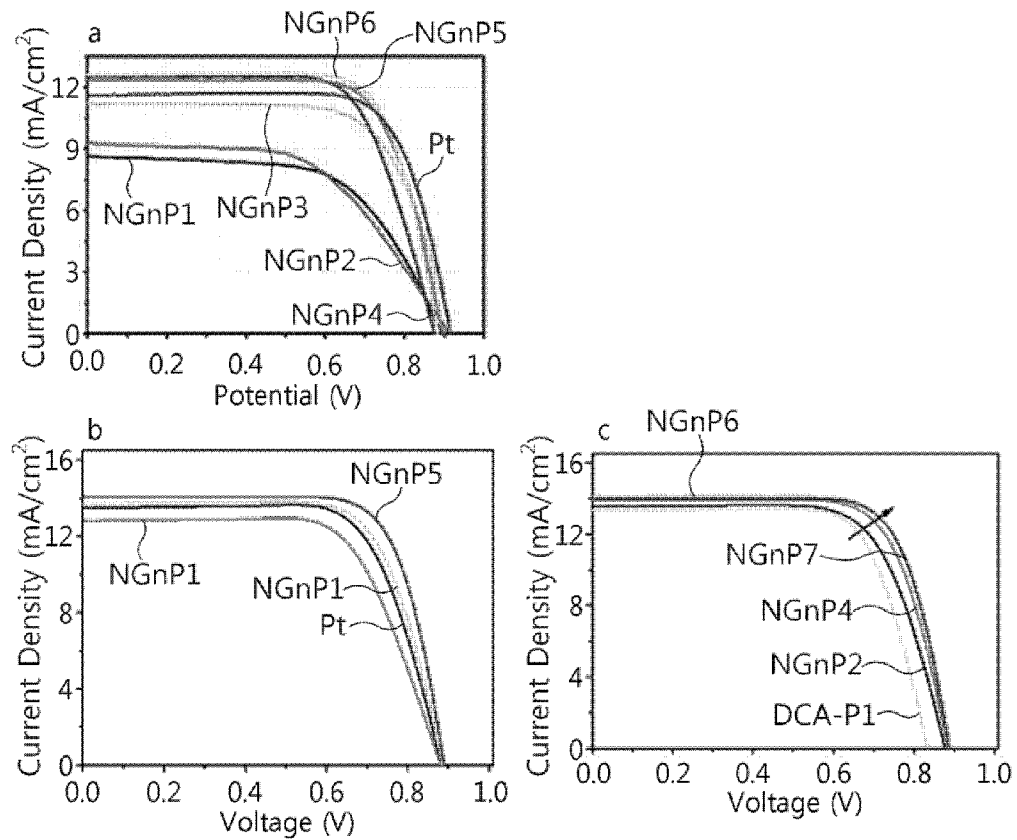
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

10/01 11.00

ID#

L 395.nm

R 220.nm

Avg 595.nm

TIR 925.nm

Ra 155.nm

L 950.0um

R 5200.um

Area 1238.9

SCAN MENU 1

um a/um

2000 .2 1

400 1 5

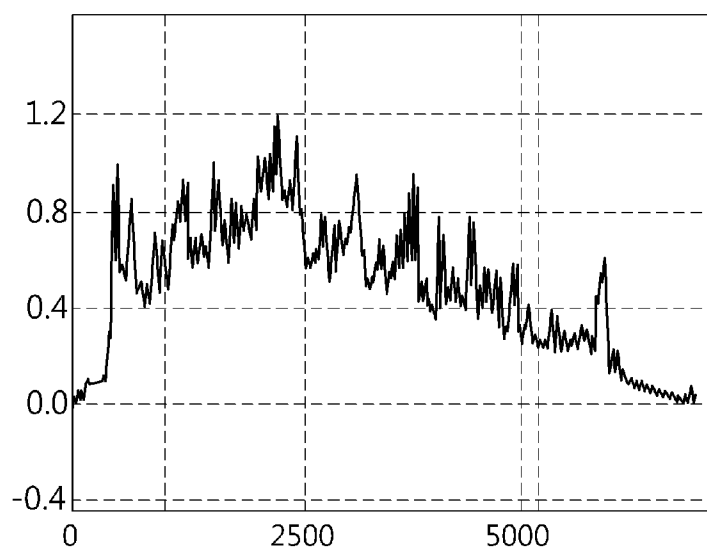
80 5 25

SCAN t=28 a

DIR. -->

STYLUS 9mg

0 7000um LEVEL



[Fig. 10]

Table 1. XPS Analysis Data for Samples

sample	Composition (%)		
	C	N	O
P-graphite	85.05	BDL ^a	14.92
EFG	74.81	6.65	18.54
N-graphite	95.16	1.73	1.78

^aBelow the detection limit.

[Fig. 11]

Sample	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	C/O	C/N
Graphite	99.64	BDL ^a	0.13	BDL	1021	NA
NGnp	70.67	0.79	7.43	14.84	11.3	5.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000629**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/042; H01L 31/0224; H01L 31/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphite, graphene, nitrogen, surface, electrostatic, spinning, dye, sensitization, graphite, graphene, nitrogen, dop*, electronic, spray, deposition, FTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	In-Yup Jeon et al., Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use, Journal of the American Chemical Society, 30 October 2012, 135(4), pp. 1386-1393 See abstract, column 1, columns 3-4, column 6 and figure 1.	1-17
Y	Sung-Yeon Jang et al., Electrostatically Sprayed Thin Films of Aqueous Dispersible Graphene Nanosheets: Highly Efficient Cathodes for Dye-Sensitized Solar Cells, Applied Materials and Interfaces, 24 June 2012, 4(7), pp. 3500-3507 See abstract, column 1, column 5 and figures 1, 2.	1-17
A	KR 10-1043582 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 June 2011 See abstract, paragraphs [0045], [0075-0086] and figure 1.	1-17
A	KR 10-1153947 B1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 08 June 2012 See abstract, paragraphs [0017-0032], claim 3 and figure 1.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 APRIL 2014 (23.04.2014)

Date of mailing of the international search report

28 APRIL 2014 (28.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/000629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1043582 B1	22/06/2011	US 2011-0214723 A1 US 2013-0240032 A1	08/09/2011 19/09/2013
KR 10-1153947 B1	08/06/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/042; H01L 31/0224; H01L 31/18 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래파이트, 그래핀, 질소, 표면, 정전, 방사, 염료, 감응, graphite, graphene, nitrogen, dop*, electronic, spray, deposition, FTO		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	In-Yup Jeon et al., Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use, Journal of the American Chemical Society, October 30 2012, 135(4), pp 1386-1393 요약, 컬럼 1, 컬럼 3-4, 컬럼 6 및 도면 1 참조.	1-7
Y	Sung-Yeon Jang et al., Electrodynamically Sprayed Thin Films of Aqueous Dispersible Graphene Nanosheets: Highly Efficient Cathodes for Dye-Sensitized Solar Cells, Applied Materials and Interfaces, June 24 2012, 4(7), pp 3500-3507 요약, 컬럼 1, 컬럼 5 및 도면 1,2 참조.	1-7
A	KR 10-1043582 B1 (한국과학기술원) 2011.06.22 요약, 단락 [0045], [0075-0086] 및 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-1153947 B1 (한국세라믹기술원) 2012.06.08 요약, 단락 [0017-0032], 청구항 3 및 도면 1 참조.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 23일 (23.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 28일 (28.04.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 유병철 전화번호 +82-42-481-8594 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/000629

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1043582 B1	2011/06/22	US 2011-0214723 A1 US 2013-0240032 A1	2011/09/08 2013/09/19
KR 10-1153947 B1	2012/06/08	없음	