

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0108908 (43) 공개일자 2014년09월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 14/00</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2013-0022783		(72) 발명자 박수진 경기 용인시 수지구 고기로 3, 102동 702호 (동천동, 대우아파트) 정미화 인천 남구 미추홀대로669번길 51-1, (주안동)
(22) 출원일자 2013년03월04일 심사청구일자 2013년03월04일		(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 7 항

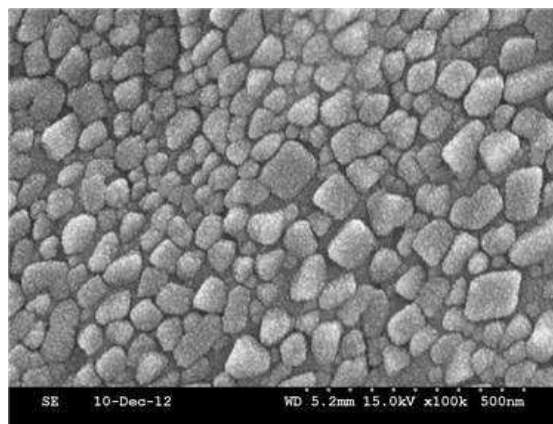
(54) 발명의 명칭 금속나노입자가 도입된 금속-그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 파우더가 코팅된 그래핀 전극의 표면에 전기영동법(electro-phoretic deposition)을 이용하여 금속나노입자를 도입하여 금속/그래핀 복합체가 형성됨으로써 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법을 제공함으로써, 기존의 물리적이거나 화학적으로 금속나노입자를 도입한 방법보다 조밀하고 균일하게 금속나노입자의 도입을 정밀하게 제어할 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라, 상기 제조된 금속/그래핀 복합체는 기존의 복합체보다 더 나은 전기화학적 특성을 발현한다. 또한 다양한 방법으로 제조된 그래핀에도 적용이 가능한 방법이고 기존의 방법보다 제조공정이 용이하고 저렴하기 때문에 여러 분야에서 응용이 가능한 고 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 E212-40005-0028-1

부처명 환경부

연구사업명 에코공정 기반기술

연구과제명 그래핀 기반 산업용 폐수처리 전극개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.10.01 ~ 2013.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 그래핀 파우더를 제조하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 그래핀 파우더와 바인더를 혼합하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 혼합물을 금속의 표면에 증착시켜 그래핀 전극을 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 그래핀 전극에 금속나노입자를 도입하는 단계;를 포함하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계의 그래핀 파우더는 화학적 합성법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 그래핀 파우더 : 바인더를 9 : 1의 질량비로 혼합하고, 상기 바인더는 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV), 폴리 파라-페닐렌비닐렌-co-2,5-디옥토시-메타-페닐렌비닐렌(Poly para-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-mphenylenevinylene, PMPV)와 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV)의 공중합체(copolymer), 폴리아릴렌 에틸렌(poly aryleneethylene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리메타메틸크릴레이트(PMMA), 폴리 히드록시 아미노 에테르(Poly hydroxy amino ethers, PHAE)와 폴리 플루오린-디옥탄(poly fluorine-diocane), 폴리페닐아세틸렌(PPA, Polyphenylacetylene), 폴리카보실란(polycarbosilane)류, 폴리-테트라-부틸아크릴레이트(poly t-butyl acrylate), 나일론으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (4)단계에서 전기영동법(electro-phoretic deposition)을 이용하되, 금속이온을 포함하는 전구체용액이 구비된 전기영동장치의 음극에 그래핀 전극을 연결하고, 양극에는 SUS(스테인리스 스틸)시트를 연결하여 전류를 제공하는 함으로써 그래핀 전극의 표면에 금속나노입자를 도입하는 것을 특징으로 하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 금속이온은 Ag, Cu, Pt, Au, Al, Ti 중 선택되는 어느 하나의 금속이온인 것을 특징으로 하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 금속이온을 포함하는 전구체용액의 몰비는 0.001 내지 50M인 것을 특징으로 하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀 파우더가 코팅된 그래핀 전극의 표면에 전기영동법(electro-phoretic deposition)으로 금속나노입자를 도입하여 금속/그래핀 복합체가 형성됨으로써 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 그래핀은 많은 연구에 대상이 되고 있는 만큼 우수하고 특이한 성질을 가진다. 그래핀은 무수히 많은 벤젠 고리의 집합체로써 전자의 이동성이 매우 높은 전기 이동성을 지니고 있다. 또한 그래핀은 매우 투명한 광학적 성질도 가지고 있다고 알려져 있다. 이러한 성질을 가지는 그래핀은 현재 많은 연구가 진행되고 있는 슈퍼캐패시터, 태양전지 등 전기화학적 특성이 필요한 곳에서 응용분야로 충분한 가능성을 가지고 있다.

[0003] 그래핀의 우수한 특성으로 많은 분야에서 응용이 기대되고 있지만, 이러한 그래핀도 실제로 산업에서 적용하기 위해서는 여러 문제점을 가지고 있다. 그 첫

[0004] 번째 문제점은 제조방법에 따른 그래핀의 양과 고유한 특성의 구현화이다. 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition)방법으로 제조되는 그래핀은 다른 그래핀에 비해 순도가 높고 특히 원하는 크기의 그래핀을 만들 수 있지만 제조되는 그래핀의 양의 적고 금속 표면에서 성장하는 방법이기 때문에 그래핀을 이용하기 위해서는 추가적인 처리가 필요하다는 것이 문제로 지적되고 있고, 물리적인 방법을 이용하여 만드는 그래핀 또한 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition)의 문제점과 비슷하게 그래핀의 수량 확보가 어렵다. 이와 다르게 흑연을 산 처리하여 만들어진 GO를 다시 환원하여 만들어진 환원된 그래핀의 양은 다른 방법보다 많은 양을 획득할 수는 있지만 순수한 그래핀의 특성을 구현시키기 어렵다는 단점이 있다. 그리고 그래핀의 두 번째 문제점은 그래핀의 탄소의 2차원적 집합체로서 사용되는 고분자 복합재료에 대해 매트릭스 고분자와 상용성을 가지고 있어야 한다. 하지만 널리 알려진 순수한 탄소재료는 용융, 용해되지 않은 특성을 가지고 있기 때문에 이러한 탄소재료를 고분자 복합재료에 적용시키기 위해서는 화학적 개질 혹은 물리적 개질을 통하여 고분자와의 상용성을 높여야 할 필요성을 가지고 있다.

[0005] 따라서 본 발명자는 위에서 제시한 문제점을 해결하기 위하여 그래핀 표면에 금속나노입자를 보다 간단한 공정인 전기영동법을 통해 도입하고, 기존의 다른 방법보다 고르고 균일한 금속나노입자로 도입된 금속/그래핀 복합체의 제조방법을 제공하고자 한다. 한편, 관련 종래기술로는 한국공개특허 제10-2011-0121583호(마이크로웨이브-폴리올 합성법을 이용한 전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의

[0006] 제조방법), 한국공개특허 제10-2012-0103947호(전이금속 산화물/그래핀 복합체 및 이의 제조방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그래핀 파우더가 코팅된 그래핀 전극의 표면에 전기영동법(electro-phoretic deposition)으로 금속나노입자를 도입하여 금속/그래핀 복합체를 형성함으

로써 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 단시간의 간단한 공정을 통해 그래핀 표면에 금속나노입자를 대면적으로 도입할 수 있고, 제조공정상 그래핀의 손실이나 손상이 적으며, 금속 입자의 크기와 밀도가 조밀하여 뛰어난 전기적 특성을 가진 상기와 같은 제조공정에 의해 제조된 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 나노복합체를 포함하는 상대전극을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 파우더를 제조하는 단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 그래핀 파우더와 바인더를 혼합하는 단계;와 (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 혼합물을 금속의 표면에 증착시켜 그래핀 전극을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 그래핀 전극에 금속나노입자를 도입하는 단계;를 포함하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를

[0010] 포함하는 상대전극의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 (1)단계의 그래핀 파우더는 화학적 합성법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (2)단계에서 그래핀 파우더 : 바인더를 9 : 1의 질량비로 혼합하고, 상기 바인더는 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV), 폴리 파라-페닐렌비닐렌-co-2,5-디옥토시-메타-페닐렌비닐렌(Poly para-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-mphenylenevinylene, PMPV)와 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV)의 공중합체(copolymer), 폴리아릴렌 에틸렌(poly aryleneethylene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리메타메틸크릴레이트(PMMA), 폴리 히드록시 아미노 에테르(Poly hydroxy amino ethers, PHAE)와 폴리 플루오린-디옥탄(poly fluorine-dioctane), 폴리페닐아세틸렌(PPA, Polyphenylacetylene), 폴리카보실란(polycarbosilane)류, 폴리-테트라-부틸아크릴레이트(poly t-butyl acrylate), 나일론으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 (4)단계에서 전기영동법(electro-phoretic deposition)을 이용하되, 금속이온을 포함하는 전구체용액이 구비된 전기영동장치의 음극에 그래핀 전극을 연결하고, 양극에는 SUS(스테인리스 스틸)시트를 연결하여 전류를 제공함으로써 그래핀 전극의 표면에 금속나노입자를 도입하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 금속이온은 Ag, Cu, Pt, Au, Al, Ti 중 선택되는 어느 하나의 금속이온일 수 있고, 상기 금속이온을 포함하는 전구체용액의 몰비는 0.001 내지 50M인

[0015] 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의해 제조된 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 파우더가 코팅된 그래핀 전극의 표면에 전기영동법(electro-phoretic deposition)을 이용하여 금속나노입자를 도입하여 금속/그래핀 복합체가 형성됨으로써 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법을 제공함으로써, 기존의 물리적이거나 화학적으로 금속나노입자를 도입한 방법보다 조밀하고 균일하게 금속나노입자의 도입을 정밀하게 제어할 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라, 상기 제조된 금속/그래핀 복합체는 기존의 복합체보다 더 나은 전기화학적 특성을 발현한다.

[0018] 또한 다양한 방법으로 제조된 그래핀에도 적용이 가능한 방법이고 기존의 방법보다 제조공정이 용이하고 저렴하기 때문에 여러 분야에서 응용이 가능한 고 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 본 발명에 의해 제조된 금속(은) 나노입자를 도입한 금속/그래핀 복합체의 SEM 사진이다.

도 2 는 본 발명에 의해 제조된 금속/그래핀 복합체와 그래핀의 상대적인 전기 화학적 특성을 보여주는 순환전위전류곡선이다.

도 3 은 본 발명에 의해 제조된 금속(은)/그래핀 복합체와 순수 그래핀의 전기화학적 특성인 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은 (1) 그래핀 파우더를 제조하는 단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 그래핀 파우더와 바인더를 혼합하는 단계;와 (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 혼합물을 금속의 표면에 증착시켜 그래핀 전극을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 그래핀 전극에 금속나노입자를 도입하는 단계;를 포함하는 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 본 발명의 제조과정 각 단계를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0023] 상기 (2) 단계에서 i) 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition)으로 그래핀을 제조하면 금속표면에 그래핀이 성장되어진다. 이 경우 금속표면에 그래핀이 코팅되어 있어 추가 처리 없이 금속에 성장된 그래핀 그대로 전기영동법을 사용하여 손쉽게 금속나노입자를 표면에 도입할 수 있다. 이 때 기재상에 그래핀 필름을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 화학기상증착법이라면 제한 없이 사용 가능하며, 또한 상기 촉매층의 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있다. ii) 화학적인 방법으로나 물리적인 방법으로 그래핀을 합성했을 경우 단일, 혹은 복합 바인더와 혼합하여 금속표면이나 필름표면에 코팅한 후 전기영동법으로 표면에 코팅하여 사용할 수 있는데 이때 사용되는 바인더는 열경화성수지, 광경화성 수지, 열가소성 수지, 가수분해하여 축
- [0024] 합반응을 일으키는 실란화합물, 열가소성 수지, 전도성고분자, 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV), 폴리 파라-페닐렌비닐렌-co-2,5-디옥토시-메타-페닐렌비닐렌(Poly para-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-mphenylenevinylene, PMPV)와 폴리 파라-페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, PPV)의 공중합체(copolymer), 폴리아릴렌 에틸렌 (poly aryleneethylene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리메타메틸크릴레이트(PMMA), 폴리 히드록시 아미노 에테르(Poly hydroxy amino ethers, PHAE)와 폴리 플루오린-디옥탄(poly fluorine-dioctane), 폴리페닐아세틸렌(PPA, Polyphenylacetylene), 디엔에이(DNA), 알엔에이(RNA), 단백질, 폴리카보실란(polycarbosilane)류, 폴리-테트라-부틸아크릴레이트(poly t-butyl acrylate), 나일론 중 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 (4)단계에서 전기영동법(electro-phoretic deposition)에 의해 그래핀 전극의 표면에 금속나노입자를 도입할 수 있으며, 이때 양극으로 사용될 수 있는 금속은 Au, Pt를 제외하고 모든 금속시트를 사용할 수 있으나 SUS 시트를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 음극은 상기 (2)단계에서 제조된 그래핀 전극을 연결하고 전류를 제공하면 금속 이온이 금속 입자로 환원되면서 그래핀 표면에 도입되어 진다. 상기 과정에서 전류의 세기는 10^{-5} 내지 100 mA 범위에서 선택되는 것이 바람직하고 더욱 바람직하게는 10^{-3} 내지 10 mA 인 것이다. 더불어, 반응시간은 5 내지 3600초 범위에서 선택되는 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 30 내지
- [0026] 3600초인 것이다. 한편, 전기영동법(electro-phoretic deposition) 이용시 사용되는 금속이온을 포함하는 전구체용액의 금속이온은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re Os, Ir, Pt, Au, Y 등이 있으며, 어떤 것이든 제한되지 않으나 전기화학적인 물성의 향상을 위한 금속으로 Ag, Cu, Pt, Au, Al, 및 Ti를 사용하는 것이 바람직하고, 물성적으로나 경제적으로 이 중 Ag를 선택하는 것이 가장 바람직하다. 위의 선택한 금속을 포함하는 유기화합물을 준비하여 0.001 M내지 50 M, 바람직하게는 0.01 M 내지 10 M을 선택하는 것이다.
- [0027] 마지막으로 상기 제조방법에 의해 제조된 금속나노입자가 도입된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 건조하는 단계를 포함할 수 있으며, 건조과정은 제조된 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 80℃~200℃의 오븐으로 옮긴 후, 6 내지 12시간 건조 후 증류수로 남아 있는 이온을 제거한 후, 다시 120℃의 오븐으로 옮긴 후, 24시간이상 완전 건조하여 금속/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0028] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0029] **실시예 1.**
- [0030] 그래핀 옥사이드 제조를 위하여 천연흑연 1 g을 250 ml 삼각플라스크에 넣고 황산 약 15 ml를 첨가 후 약 24 시

간 교반을 하는 전처리 공정을 거친 후 천연흑연/황산 혼합물이 담긴 플라스크를 아이스 베스에 넣고 온도를 약 0℃로 유지한 후 교반과 함께 산화제로 약 3 g의 과망간산칼륨을 서서히 첨가하여 격한 발열반응을 억제하여 반응물의 온도를 조절하였다. 과망간산칼륨의 첨가 후 혼합물은 약 35℃에서 6시간 교반하며 산화반응을 진행하였다.

[0031] 산화반응 후 반응물에 증류수를 서서히 첨가하여 고점도의 반응물을 희석하여 주었다. 이때 마찬가지로 아이스 베스를 이용하여 물의 첨가에 따른 격한 발열반응을 막으며 반응물의 온도를 20℃ 이하로 조절하였고 증류수 첨가 후 35℃에서 약 1시간동안 교반과 함께 반응을 유지하였다. 마지막으로 산화반응 종료를 위하여 10% 과산화수소 수용액 140 ml를 반응물에 서서히 첨가하고 약 1시간동안 교반하여 주었다. 과산화수소 수용액 첨가시 얻은 보라색의 반응물은 진한 황금색으로 변하며 반응이 종료되었다. 제조된 그래핀 옥사이드는 미반응의 과망간산칼륨 제거 및 반응물의 세척을 위하여 진한 염산 용액 약 400 ml를 이용하여 4 ~ 5회 세척을 하였다. 과망간산칼륨 세척 후 증류수를 이용하여 반응물이 중성이 될 때까지 세척하였다. 중성이 된 그래핀 옥사이드는 아세톤을 이용하여 최종 세척 후 건조 공정을 거쳐 그래핀 옥사이드를 얻었다.

[0032] 그래핀 제조를 위하여 건조된 그래핀 옥사이드 100 mg을 증류수 100 ml에 첨가하고 약 2 ~ 3시간 동안 초음파 처리를 통하여 물리적 박리 공정을 수행하였

[0033] 다. 초음파 처리 후 박리된 그래핀 옥사이드가 포함된 용액은 3500 rpm의 속도로 30분간 원심분리를 통하여 미박리 샘플 또는 다층 그래핀 옥사이드 샘플을 제거 및 분리하여 실험에 사용하였다. 마지막으로 여과 및 건조 공정을 거쳐 최종적으로 박리된 그래핀 옥사이드 파우더를 얻을 수 있었다.

[0034] 환원 공정을 통하여 박리된 그래핀 옥사이드를 이용하여 그래핀을 제조하기 위하여 100 mg의 그래핀 옥사이드 파우더는 100 ml의 증류수에 첨가하고 추가적으로 1 시간 초음파 처리 후 반응 플라스크에 옮겨 담고 하이드라진 일수화물을 첨가 후 150℃에서 24시간 교반하며 환원반응을 수행하였다. 반응 완료 후 그래핀 옥사이드 표면에 형성된 다수의 관능기를 환원시킴으로써 탄소로만 이루어진 그래핀을 얻을 수 있고, 반응물은 세척-여과-건조 공정을 거침으로써 최종적으로 그래핀 파우더를 얻을 수 있었다.

[0035] 이렇게 얻은 그래핀 파우더에 PVP 바인더를 9:1의 질량비로 혼합하고, 적당량의 용매를 이용해 슬러리를 제조하여 SUS금속 표면에 바코팅한 후 24시간 건조 후 2M의 AgNO_3 수용액에 전기영동장치를 통해 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 1200초 동안 제공하여 그래핀 표면에 은나노입자를 도입하여 금속(은)/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.

[0036] **실시예 2.**

[0037] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 바인더의 종류를 PVDF와 PVP 이종을 선택하여 그래핀 파우더에 PVDF와 PVP를 9:0.7:0.3의 질량비로 혼합하고, 적당량의 용매를 이용해 슬러리를 제조하여 SUS금속 표면에 바코팅한 후

[0038] 24시간 건조 후 1M의 AgNO_3 수용액에 전기영동장치를 통해 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 60초 동안 제공하여 그래핀 표면에 은 나노입자를 도입하여 금속(은)/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.

[0039] **실시예 3.**

[0040] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 금속 전구체 수용액(AgNO_3)의 농도를 0.1M로 조정하고, 전기영동장치에 전류를 제공할 때 전류를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 2400초 동안 제공하여 주어 그래핀 표면에 은 이온을 도입하여 금속(은)/그래핀 나노 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.

[0041] **실시예 4.**

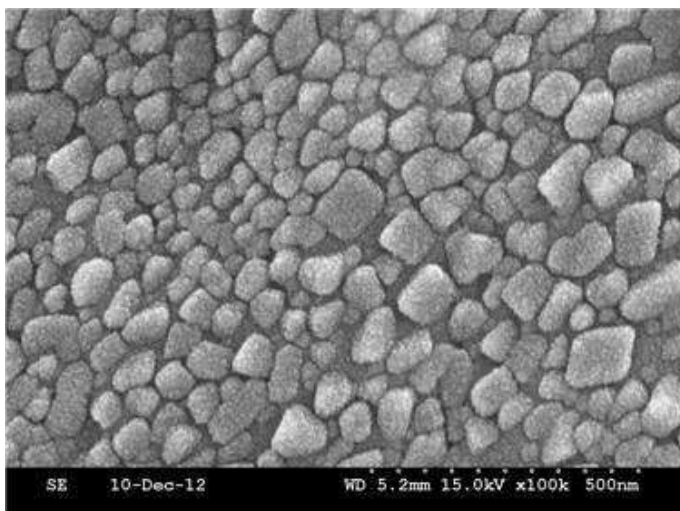
[0042] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 바인더의 종류를 PVDF의 일종으로 선택하여 슬러리를 제조하여 금속 전구체 수용액을 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 로 조정하고 0.2M로 준비하고 전기영동장치에 전류를 제공할 때 전류를 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 3000초 동안 제공하여 주어 그래핀 표면에 니켈 나노입자를 도입하여 금속(니켈)/그래핀 나노 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.

[0043] **실시예 5.**

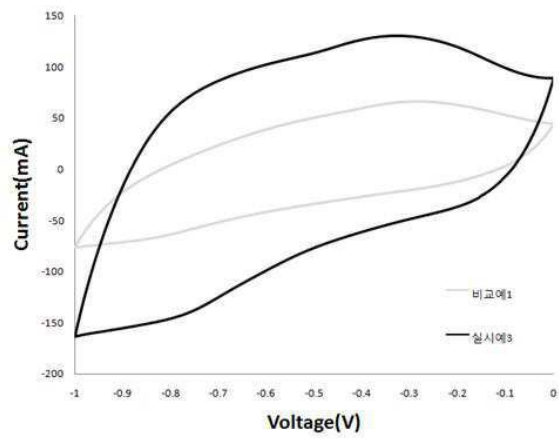
- [0044] 화학증착방법으로 제조된 그래핀 전극을 음극에 SUS시트를 양극에 연결하고, 0.1M의 AgNO_3 수용액에 전기영동 장치를 통해 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 2400초 동안 제공하여 그래핀 표면에 은 나노입자를 도입하여 금속(은)/그래핀 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.
- [0045] **비교예 1.**
- [0046] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 증류수에 전기영동장치에 전류를 제공할 때 전류를 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 30초 동안 제공하여 주어 그래핀 표면에 은 이온을 도입하여 금속(은)/그래핀 나노 복합체를 포함하는 상대전극을 얻었다.
- [0047] **비교예 2.**
- [0048] 화학기상증착방법으로 제조된 그래핀 전극을 음극에 SUS시트를 양극에 연결하고, 증류수에 전기영동장치를 통해 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류를 30초 동안 제공하여 그래핀 상대전극을 얻었다.
- [0049] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 금속(은)/그래핀 나노 복합체와 순수 그래핀의 표면 관찰**
- [0050] 주사전자현미경(S4300, HITACHI, Japan)을 통해 본 발명에서 제조한 금속(은)/그래핀 복합체의 표면을 관찰하고, 이를 도 1.에 나타내었다.
- [0051] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 금속(은)/그래핀 복합체와 순수 그래핀 sheet의 비교 전기화학적 평가 중 하나인 순환전위전류곡선(cyclic voltammograms), 촉방전 곡선을 관찰하였다.**
- [0052] 전기화학적 특성 평가는 3상 전극 시스템에서 수행하였다. 금속(은)/그래핀 복합체를 작동전극으로 Pt 전선을 상대전극으로, Ag/AgCl 을 기준전극으로 사용하여KOH수용액 내에서 측정하였다. 그래핀 필름과 금속(은)/그래핀 복합체를 모두 기준전극에 대하여 KOH 수용액 상에서 0.0~-1.0V범위로 전해액의 순환전위전
- [0053] 류곡선을 나타내었다(도 2 및 도 3).
- [0054] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

