

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/018855 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 31/04* (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/008374
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 29일 (29.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0107277 2015년 7월 29일 (29.07.2015) KR
- (71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 백종범 (BAEK, Jong Beom); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 전인엽 (JEON, In Yup); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인세진 (SESHIN PATENT & LAW FIRM); 08505 서울시 금천구 가산디지털2로 123, 207호 (가산동, 월드메르디앙벤처센터 2차), Seoul (KR).

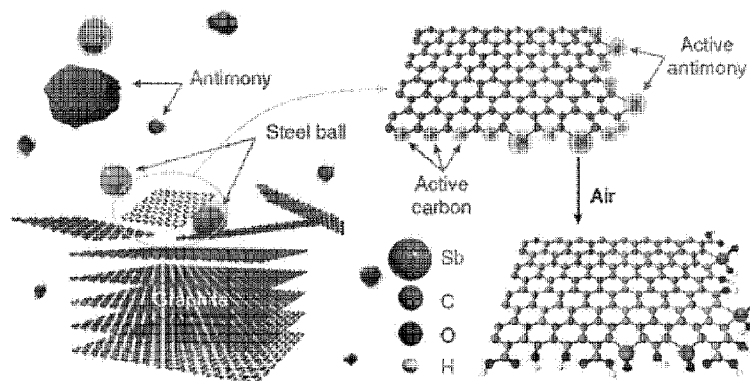
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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.
- (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, ST, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METAL-DOPED GRAPHENE PLATE

(54) 발명의 명칭 : 금속이 도입된 그래핀 플레이트



(57) Abstract: The present invention relates to a metal-doped graphene plate and, specifically, relates to a graphene plate in which a post-transition metal or a metalloid is doped to the edge of graphene. The present invention discloses the graphene plate, wherein a post-transition metal or a metalloid, which cannot be produced by conventional graphene production processes, is doped to the edge of graphene, thereby exhibiting excellent electrochemical activity and durability. Due to the features, the graphene plate according to the present invention can be applied more quickly and easily in various fields, and can contribute to commercialization of graphene.

(57) 요약서: 본 발명은 금속이 도입된 그래핀 플레이트에 관한 것으로서, 구체적으로는 전이후 금속 또는 준금속이 그래핀의 가장자리에 도핑된 그래핀 플레이트에 관한 것이다. 본 발명에 따른 그래핀 플레이트는 기존 그래핀 제조공정으로 는 제조할 수 없었던 전이후 금속과 준금속이 그래핀 플레이트의 가장자리에 도입되어 있어, 우수한 전기화학적 활성과 내구성을 갖고 있다. 이러한 특성으로 인해 본 발명에 따른 그래핀 플레이트는 다양한 분야에서 더 빠르고 쉽게 응용될 수 있고, 그래핀의 상용화에 기여할 수 있다.

WO 2017/018855 A1

명세서

발명의 명칭: 금속이 도입된 그래핀 플레이트

기술분야

- [1] 본 발명은 금속이 도입된 그래핀 플레이트에 관한 것으로서, 구체적으로는 전이후 금속 또는 준금속이 그래핀의 가장자리부에 도입된 그래핀 플레이트에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 에너지 수요는 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 화석 연료는 공급이 감소되고 있고, 급속한 산업화와 인구 증가로 인해 온실가스는 증가하고 있다. 에너지 수요의 대부분은 석탄, 석유 및 천연가스와 같은 기존의 화석연료에 의해 충족되고 있다. 하지만, 현재 인류는 천연 에너지원의 고갈과 환경 오염이라는 문제에 직면하고 있다. 따라서, 태양광, 바람, 열, 수력발전, 바이오매스 및 연료전지와 같은 재생가능한 대체 에너지원에 대한 연구가 대단한 관심을 받고 있다.
- [3] 연료 전지는 배터리보다 많은 장점들, 예를 들면 에너지 안전성, 낮은 작동 비용, 안정적인 전력 발생, 연료 선택, 청정 방출 및 높은 전력 효율을 갖고 있다. 그러나 2 가지 주요 기술적 위험(제조 비용 및 신뢰성)이 현재까지 상업화를 방해하고 있다. 특히, 주요 단점은 빠른 음극 수소 산화 반응과 비교하여 양극 산소 환원 반응(ORR)이 동역학적으로 느리다는 것이다. 백금(Pt)계 물질이 지금까지 가장 효율적인 촉매로 밝혀졌다. 그러나, 백금의 희귀성으로 인해 제조 비용이 높고, 이들을 이용한 연료 전지는 일산화탄소 중독, 연료 선택도 및 장기간 안정성과 관련된 다양한 문제를 갖고 있다. 그러므로, 대량의 상업적 적용을 위하여, 저비용, 연료 선택도, 내구성 및 고활성 전기촉매를 개발할 필요가 있다. 이를 위해, 백금계 합금, 비귀금속 금속계 촉매, 효소학적 전기화학 촉매 및 이종원소 도핑된 탄소계 물질들을 포함하여 가능한 백금의 대체제를 찾기 위해 상당한 노력이 기울여지고 있다. 이들 후보 중에서, 이종원소 도핑된 탄소계 물질들, 예를 들어 카본 블랙, 탄소 나노입자, 탄소 나노튜브 및 그래핀이 ORR을 위한 효율적인 금속 프리 전기화학촉매로서 많이 연구되고 있다.
- [4] 그래핀은 2차원 벌집 격자층을 갖는 sp^2 탄소의 단일 층으로 이루어진 탄소계 물질로서, 뛰어난 전기 전도성, 넓은 표면적, 우수한 기계적 유연성, 및 높은 열적/화학적 안정성을 포함한 많은 특이한 물성을 갖고 있다. 현재, 다양한 이종 원소로 도핑된 그래핀과 관련하여 다수의 연구들이 보고되고 있다. 예를 들어, 붕소(Wang, S. et al. BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. Angew. Chem. Int. Ed. 51, 4209-4212, 2012; Sheng, Z.H., Gao, H.L., Bao, W.J., Wang, F.B. & Xia, X.H. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. J. Mater. Chem. 22, 390395, 2012) 질소(Qu,

L., Liu, Y., Baek, J.B. & Dai, L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano* 4, 1321-1326, 2010; Geng, D. et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* 4, 760-764, 2011), 황(Yang, Z. et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano* 6, 205-211, 2011; Jeon, I.Y. et al. Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: the electron spin effect. *Adv. Mater.* 25, 6138-6145, 2013), 인(Jeon, I.Y. et al. Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* 3, 1795-1810, 2013), 요오드(Jeon, I.Y. et al. Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* 3, 1795-1810, 2013), 셀레늄(Jin, Z. et al. Metal-free selenium doped carbon nanotube/graphene networks as a synergistically improved cathode catalyst for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* 4, 6455-6460, 2012) 및 이들의 혼합물(Yang, S. et al. Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions. *Adv. Funct. Mater.* 22, 3634-3640, 2012; Liang, J., Jiao, Y., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 11496-11500, 2012)에 대하여 보고되고 있다.

- [5] 일반적으로, 화학 기상 증착법과 그래파이트 산화 방법은 이중 원소 도핑된 그래핀과 그래핀 나노플레이트(GnPs)의 합성을 위해 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 방법들은 복잡한 제조 과정과 유해한 시약(예를 들어, 강산, 발암성 환원제)의 사용으로 인해 경제성이 낮고 상업화에 많은 제약이 있다. 긴 수명은 상업화를 위한 가장 중요한 요소인데, Pt/C와 이중원소 도핑된 탄소계 물질을 포함하는 대부분의 전기화학촉매들의 수명은 산소에 의해 이산화탄소가 되는 탄소의 전기화학적 붕괴(에칭)와 관련된다. 탄소의 전기화학적 에칭($C + O_2 \rightarrow CO_2$)은 추가로 에너지 전환과 긴 수명을 갖는 저장장치와 상업적 실현가능성의 실현을 방해한다.

- [6] 본 발명자들은 볼 밀링에 의해 GnPs의 가장자리 선택적으로 기능화하기 위한 방법으로서, 단순하지만 친환경적인 기계화학적 반응을 고안한 바 있다. 본 출원인의 한국공개특허 제2013-009070호에서는 카르복실기와 같은 기능기가 그래핀의 가장자리에 도입되는 기술을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 전기화학적으로 활성을 나타내는, 금속이 도입된 그래핀 플레이트를

제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로, 본 발명은, 가장 최적화된 볼 밀링 방법에 기초하여, 금속, 바람직하게는 전이후 금속 또는 준금속이 가장자리 부분에 도입된 그래핀 플레이트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 목적은, 전이후 금속 또는 준금속이 가장자리 부분의 탄소와 결합되어 있는 그래핀 플레이트에 의해 달성된다.
- [9] 바람직하게는, 상기 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납 및 비스무트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [10] 또한 바람직하게는, 상기 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [11] 바람직하게는, 상기 그래핀 플레이트 중 전이후 금속 또는 준금속의 총 원소함량은 0.1 원소% 내지 5 원소%일 수 있다.
- [12] 바람직하게는, 상기 그래핀 플레이트의 입자크기(grain size)는 0.1 내지 100 μm 일 수 있다.
- [13] 또한 바람직하게는, 상기 그래핀 플레이트는 전이후 금속 또는 준금속과 그래파이트를 1:10 내지 10:1의 중량비로 혼합한 후 기계적으로 분쇄하여 제조된 것일 수 있고, 상기 분쇄는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 24 내지 60시간 동안 진공상태에서 이루어질 수 있다.
- [14] 본 발명의 목적은 그래파이트와 준금속 또는 전이후 금속을 1:10 내지 10:1의 중량비로 혼합하여 준비하는 단계; 진공 하에서 상기 그래핀과 상기 금속을 볼밀로 분쇄하면서 반응시키는 단계; 상기 반응물을 용매로 세척하여 미반응물을 제거하는 단계; 및 상기 반응물을 동결건조하는 단계를 포함하는, 금속이 가장자리 부분의 탄소와 결합되어 있는 그래핀 플레이트의 제조방법이 의해서 달성된다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 그래핀 플레이트는 기존 그래핀 제조공정으로는 제조할 수 없었던 전이후 금속과 준금속이 도입된 그래핀 플레이트를 제공한다. 본 발명에 따른 그래핀 플레이트는 우수한 전기화학적 활성과 내구성을 갖고 있기 때문에 다양한 분야에서 더 빠르고 쉽게 응용될 수 있고, 그래핀의 상용화에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트(XGnP)의 제조공정을 개략적으로 도시한 것이고, 도 1c는 분쇄 전 천연 그래파이트(a), CGnP(b), HGnP(c), AlGnP(d), GaGnP(e), InGnP(f), GeGnP(g), SnGnP(h), PbGnP(i), AsGnP(j), SbGnP(k), BiGnP(l)의 SEM 사진이다(스케일 바: 1 μm).
- [17] 도 2a는 천연 그래파이트의 XPS 스펙트럼 이미지를 도시한 것이고, 도 2b는 전이후 금속 중 알루미늄이 도입된 그래핀(AlGnP)의 XPS 스펙트럼 이미지의

확대도이다.

- [18] 도 3은 전이후 금속이 도입된 그래핀(XGnP)의 XPS 스펙트라 이미지를 도시한 것이다.
- [19] 도 4는 준금속이 도입된 그래핀(XGnP)의 XPS 스펙트라 이미지를 도시한 것이다.
- [20] 도 5a는 안티몬이 도입된 그래핀(SbGnP), 도 5b는 알루미늄이 도입된 그래핀(AlGnP), 도 5c는 인듐이 도입된 그래핀(InGnP), 도 5(d)는 납이 도입된 그래핀(PbGnP), 도 5e는 비스무트가 도입된 그래핀(BiGnP)의 원자배열 투과전자현미경의 이미지를 도시한 것이다.
- [21] 도 6은 흑연, 상업용 백금촉매 및 본 발명에 따른 안티몬이 도입된 그래핀의 전기화학적 활성을 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 7은 흑연, 상업용 백금촉매 및 본 발명에 따른 안티몬이 도입된 그래핀의 안정성을 비교한 그래프이다.
- [23] 도 8은 0.2 mVs^{-1} 의 스캔 속도에서 0.02V 내지 3V 에서 초기 3회 사이클 동안 XGnP(X=C, H, Ga, Sn 또는 Sb)의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 그래프이다(a: CGnP, b: HGnP, c: GaGnP, d: SnGnP, e: SbGnP).

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 그래핀은 전기화학적으로 비활성이므로, 활용 분야를 확대하기 위해서는 그래핀에 전기화학적 활성을 부여할 필요가 있다. 이를 위해 비금속원소인 질소(N), 인(P), 황(S), 셀레늄(Se), 플루오로(F), 염소(Cl), 붕소(Br), 요오드(I)를 이용하여 그래핀을 도핑하는 방법이 알려져 있다. 하지만, 기존의 방법인 화학기상증착법이나 산화법을 이용하여 이종 원소를 그래핀에 도입하는 경우, 도입 자체가 잘 되지 않고, 그래핀 자체의 우수한 특성을 악화시키는 경우가 많다. 따라서, 기존의 방법으로 제조된 그래핀은 그래핀 자체의 우수한 특성을 발휘하는데는 한계가 있다.
- [25] 본 발명은 그래핀의 가장자리 부분에 금속을 도입한 그래핀 플레이트를 제공한다. 본 발명은 전기화학적으로 비활성인 그래핀에 전기화학적 활성과 안정성을 부여하기 위하여 금속, 예를 들면 전이후 금속 또는 준금속을 그래핀의 가장자리 부분에 도입한 그래핀 플레이트에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 그래핀의 가장자리의 탄소와 상기 금속을 결합시킨 그래핀 플레이트에 관한 것이다.
- [26] 본 발명은 그래핀의 가장자리에 이종 원소, 바람직하게는 금속, 보다 바람직하게는 전이후 금속 또는 준금속을 도입하여 분극화시킨 그래핀을 제공한다.
- [27] 상기에서 전이후 금속은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 납(Pb) 및 비스무트(Bi)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [28] 상기에서 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소 및 텔루륨으로 이루어진 군에서

선택될 수 있다.

[29]

[30] 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 제조방법은 다음의 단계들을 포함한다:

[31] 그래파이트와 준금속 또는 전이후 금속을 1:10 내지 10:1의 중량비로 준비하는 단계; 진공 하에서 상기 그래핀과 상기 금속을 볼밀로 분쇄하면서 반응시키는 단계; 상기 반응물을 용매로 세척하여 미반응물을 제거하는 단계; 및 상기 반응물을 동결건조하는 단계.

[32] 상기에서 분쇄 공정은 100 내지 10,000 rpm의 속도로 24 내지 60시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[33]

[34] 도 1a는 본 발명에 따른 금속(안티몬)이 도입된 그래핀 플레이트의 제조공정을 개략적으로 도시한 것으로서, 도 1b는 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 제조공정을 개략적으로 도시한 것이다.

[35] 도 1a 및 도 1b를 보면, 그래파이트와 고체 금속을 진공 조건하에서 금속 볼밀(steel ball)을 이용하여 교반하게 되면, 그래파이트가 그래핀 플레이트로 분쇄되면서 그래핀 플레이트의 가장자리에 위치한 탄소(C)가 활성화되고, 이들 중 일부가 금속과 결합하게 된다. 이때 그래핀 플레이트는 0.1 내지 100 μ m의 크기(grain size)를 갖게 된다.

[36] 도 1c는 볼밀로 분쇄하기전 천연 그래파이트(a), CGnP(b), HGnP(c), AlGnP(d), GaGnP(e), InGnP(f), GeGnP(g), SnGnP(h), PbGnP(i), AsGnP(j), SbGnP(k), BiGnP(l)의 SEM 사진이다. 도 1c를 보면, 천연 그래파이트의 크기는 약 150 μ m이지만, 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 크기(grain size)가 1 μ m 이하인 것을 알 수 있다(스케일 바: 1 μ m).

[37] 본 발명에서는 천연 그래파이트를 고체인 준금속 또는 전이후 금속과 함께 볼밀로 분쇄함으로써, 다층 구조의 그래파이트를 다수의 그래핀 플레이트로 제조하고, 가장자리 부분에 상기 금속을 도입하여 넓은 표면적과 기공 부피를 갖는 그래핀 플레이트를 제공할 수 있다. 이러한 특징을 갖는 그래핀 플레이트는 전기촉매 성능의 향상에 기여할 수 있다.

[38]

[39] 이하에서 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[40]

[41] **실시예 1**

[42] 흑연 5g과 알루미늄(Al) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후

추가로 미반응 알루미늄은 진한 염산으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 알루미늄이 도입된 그래핀(AlGnP) 7.73 g을 얻었다. 제조된 AlGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 알루미늄이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[43] 그 결과를 도 2b와 도 3a에 나타내었다. 도 2b와 도 3a를 보면, 그래핀의 C와 Al이 결합한 C-Al 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Al이 도입된 그래핀은 도 2에 나타낸 천연 그래파이트와 비교하여, 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Al2p 피크를 나타내고 있어 C-Al 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[44] 또한 도 3a의 AlGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 AlGnP 중 C, O, Al의 원소함량(at.%)을 계산하여 아래 표 1에 나타내었다.

[45] AlGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5b에 도시하였다. 도 5b를 보면, 어두운 색을 갖는 Al 원자가 AlGnP의 가장자리를 따라서만 관찰된다. 이를 통해 Al이 그래핀 플레이트의 가장자리에만 도입되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[46]

[47] 실시예 2

[48] 흑연 5g과 갈륨(Ga) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 갈륨은 진한 염산으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 갈륨이 도입된 그래핀(GaGnP) 5.40 g을 얻었다. 제조된 GaGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 갈륨이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[49] 그 결과를 도 3b에 나타내었다. 도 3b를 보면, 그래핀의 C와 Ga이 결합한 C-Ga 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Ga이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Ga3d 피크를 나타내고 있어 C-Ga 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[50] 또한 도 3b의 GaGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 GaGnP 중 C, O, Ga의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[51]

[52] 실시예 3

[53] 흑연 5g과 인듐(In) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응

인듐은 왕수로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 인듐이 도입된 그래핀(InGnP) 5.89 g을 얻었다. 제조된 InGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 인듐이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

- [54] 그 결과를 도 3c에 나타내었다. 도 3c를 보면, 그래핀의 C와 In이 결합한 C-In 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. In이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 In3d 피크를 나타내고 있어 C-In 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [55] 또한 도 3c의 InGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 InGnP 중 C, O, In의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [56] InGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5c에 도시하였다. 도 5c를 보면, 어두운 색을 갖는 In 원자가 InGnP의 가장자리를 따라서만 관찰된다. 이를 통해 In이 그래핀 플레이트의 가장자리에만 도입되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[57]

[58] **실시예 4**

- [59] 흑연 5g과 주석(Sn) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 주석은 진한 염산으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 주석이 도입된 그래핀(SnGnP) 6.44 g을 얻었다. 제조된 SnGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 주석이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [60] 그 결과를 도 3d에 나타내었다. 도 3d를 보면, 그래핀의 C와 Sn이 결합한 C-Sn 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Sn이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Sn3d 피크를 나타내고 있어 C-Sn 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [61] 또한 도 3d의 SnGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SnGnP 중 C, O, Sn의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[62]

[63] **실시예 5**

- [64] 흑연 5g과 납(Pb) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 납은 왕수로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 납이 도입된 그래핀(PbGnP) 5.20 g을 얻었다. 제조된 PbGnP의 SEM 사진을 도 1c에

나타내었고, 그래핀에 납이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[65] 그 결과를 도 3e에 나타내었다. 도 3e를 보면, 그래핀의 C와 Pb이 결합한 C-Pb 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Pb이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Pb4f 피크를 나타내고 있어 C-Pb 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[66] 또한 도 3e의 PbGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 PbGnP 중 C, O, Pb의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[67] PbGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5d에 도시하였다. 도 5d를 보면, 어두운 색을 갖는 Pb 원자가 PbGnP의 가장자리를 따라서만 관찰된다. 이를 통해 Pb이 그래핀 플레이트의 가장자리에만 도입되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[68]

[69] **실시예 6**

[70] 흑연 5g과 비스무트(Bi) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 비스무트는 진한 질산으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 비스무트가 도입된 그래핀(BiGnP) 5.20 g을 얻었다. 제조된 BiGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 비스무트가 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[71] 그 결과를 도 3f에 나타내었다. 도 3f를 보면, 그래핀의 C와 Bi가 결합한 C-Bi 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Bi가 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Bi4f 피크를 나타내고 있어 C-Bi 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[72] 또한 도 3f의 BiGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 BiGnP 중 C, O, Bi의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[73] BiGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5e에 도시하였다. 도 5e를 보면, 어두운 색을 갖는 Bi 원자가 BiGnP의 가장자리를 따라서만 관찰된다. 이를 통해 Bi가 그래핀 플레이트의 가장자리에만 도입되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[74]

[75] **실시예 7**

[76] 흑연 5g과 실리콘(Si) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서

48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 실리콘은 HF 용액으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 실리콘이 도입된 그래핀(SiGnP) 10.37 g을 얻었다. 그래핀에 실리콘이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[77] 그 결과를 도 4a에 나타내었다. 도 4a를 보면, 그래핀의 C와 Si이 결합한 C-Si 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Si이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Si2p 피크를 나타내고 있어 C-Si 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[78] 또한 도 4a의 SiGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SiGnP 중 C, O, Si의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[79]

[80] **실시예 8**

[81] 흑연 5g과 게르마늄(Ge) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 게르마늄은 왕수로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 게르마늄이 도입된 그래핀(GeGnP) 7.21 g을 얻었다. 제조된 GeGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 게르마늄이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[82] 그 결과를 도 4b에 나타내었다. 도 4b를 보면, 그래핀의 C와 Ge이 결합된 C-Ge 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Ge이 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Ge3d 피크를 나타내고 있어 C-Ge 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[83] 또한 도 4b의 GeGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 GeGnP 중 C, O, Ge의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[84]

[85] **실시예 9**

[86] 흑연 5g과 비소(As) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 비소는 5% HF 용액으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 비소가 도입된 그래핀(AsGnP) 6.31 g을 얻었다. 제조된 AsGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 비소가 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

- [87] 그 결과를 도 4c에 나타내었다. 도 4c를 보면, 그래핀의 C와 As이 결합한 C-As 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. As가 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 As3d 피크를 나타내고 있어 C-As 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [88] 또한 도 4c의 AsGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 AsGnP 중 C, O, As의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [89]
- [90] **실시예 10**
- [91] 흑연 5g과 안티몬(Sb) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 안티몬은 왕수로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 안티몬이 도입된 그래핀(SbGnP) 6.11 g을 얻었다. 제조된 SbGnP의 SEM 사진을 도 1c에 나타내었고, 그래핀에 안티몬이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [92] 그 결과를 도 4d에 나타내었다. 도 4d를 보면, 그래핀의 C와 Sb이 결합한 C-Sb 결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Sb가 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Sb3d 피크를 나타내고 있어 C-Sb 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [93] 또한 도 4d의 SbGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SbGnP 중 C, O, Sb의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [94] 또한, 상기 SbGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5a에 도시하였다. 도 5a는 SbGnP의 가장자리에서 얻은 AR-TEM 사진으로서, 어두운 색을 갖는 Sb 원자가 SbGnP의 가장자리를 따라서만 관찰된다. 이를 통해 Sb가 그래핀 플레이트의 가장자리에만 도입되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [95]
- [96] **실시예 11**
- [97] 흑연 5g과 텔루륨(Te) 5g을 스테인리스 스틸 용기(250ml)에 넣고, 스테인리스 스틸 볼 500g을 상기 용기에 넣고 밀봉하였다. 이후 용기에 아르곤 가스를 5회 충전(70 psi)/방전(0.05 mmHg)하여 공기를 완전히 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 텔루륨은 KOH 용액(3~5M)으로 제거하였다. 이후, 생성물을 동결건조하여 텔루륨이 도입된 그래핀(TeGnP) 6.07 g을 얻었다. 그래핀에 텔루륨이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [98] 그 결과를 도 4e에 나타내었다. 도 4e를 보면, 그래핀의 C와 Te가 결합한 C-Te

결합이 그래핀의 가장자리에 생성된 것을 알 수 있다. Te가 도입된 그래핀은 그래파이트에 존재하는 강한 C1s 피크에 더하여, O1s 피크와 Te3d 피크를 나타내고 있어 C-Te 결합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[99] 또한 도 4e의 TeGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 TeGnP 중 C, O, Te의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[100] [표1]

	C (at.%)	O (at.%)	X (at.%)
AlGnP	86.76	10.36	1.63
GaGnP	85.79	9.80	2.94
InGnP	90.15	6.80	0.38
SiGnP	68.23	12.09	17.41
GeGnP	68.87	23.55	3.74
SnGnP	87.90	7.77	1.39
PbGnP	88.89	9.62	0.46
AsGnP	73.33	22.59	1.83
SbGnP	82.87	15.95	1.18
BiGnP	80.75	19.11	0.15
TeGnP	85.43	13.93	0.64

[101]

[102] 시험예 1

[103] 양극 산소 환원 반응(Cathodic oxygen reduction reation, ORR) 동안, 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 전기촉매 거동을 확인하기 위하여, 회전 디스크 전극 측정을 실시하였다. 본 시험은 실시예 10에서 제조된 SbGnP, 천연 그래파이트, Pt/C 촉매를 이용하여, 다양한 회전 속도(600~2500 rpm) 및 10 mVs⁻¹의 일정 스캔 속도로 O₂-포화 0.1M KOH 수용액 중에서 수행하였다. 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6을 보면, 본 발명의 SbGnP에 대한 제한(limiting) 전류 밀도가 천연 그래파이트, Pt/C와 비교하여 상당히 높은 것을 알 수 있다.

[104]

[105] 시험예 2

[106] 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 전기촉매적 활성을 확인하기 위하여, 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 측정하였다. 본 시험은 실시예 10에서 제조된 SbGnP, 천연 그래파이트, Pt/C 촉매를 이용하여, N₂- 및 O₂

-포화 0.1M KOH 수용액에서 측정하였다.

- [107] 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 보면, 실시예 10에서 제조된 SbGnP가 O₂-포화 0.1M KOH 수용액 중에서 100,000회 후에도 용량 손실이 거의 없는 것으로 나타났다. 반면에 천연 그래파이트와 상용 Pt/C의 경우에는 각각 6.4%와 18.9%의 용량 손실을 나타내었다. 이러한 결과는, 가장자리 부분에 도입된 Sb가 그래핀 플레이트의 전체 ORR 성능의 개선에 중요한 역할을 할 수 있음을 의미한다.

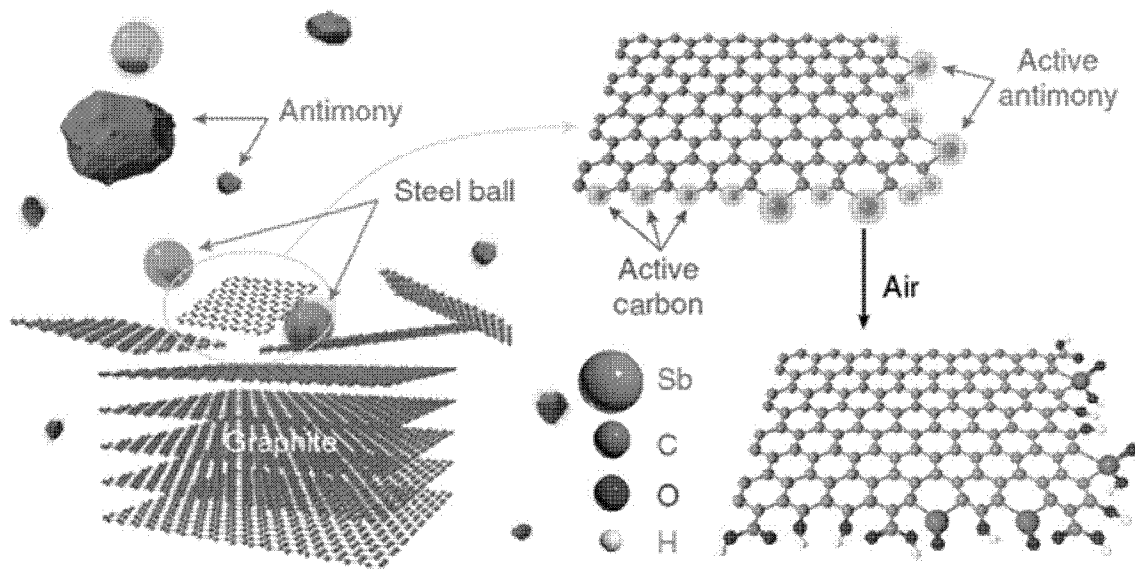
[108]

- [109] 추가로 0.2 mVs⁻¹의 스캔 속도에서 0.02V 내지 3V의 전압 범위에서 초기 3회 사이클 동안 XGnP(X=C, H, Ga, Sn 또는 Sb)의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 측정하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다(a: CGnP, b: HGnP, c: GaGnP, d: SnGnP, e: SbGnP). 도 8을 보면, 1회 사이클에서 첫 번째 음극 피크(cathodic peaks)는 약 0.9V에 중심이 있었고, 이어지는 사이클들에서는 거의 나타나지 않았다. 이것은 1회 사이클에서 샘플 위에 강한 고체-전해질 인터페이스(solid-electrolyte interphase, SEI) 층이 형성된 것을 나타낸다. SEI 층이 형성된 후, 0.5V 근처의 출발 음극 피크는 Li⁺가 그래파이트 층에 삽입된 것과 관련되고, 이것은 그래핀이 리튬 저장능력이 있다는 것을 나타낸다. 음극 스캔(anodic scan) 동안, XGnP(X=Ga, Sn 또는 Sb)는 0.5V, 1V, 및 2.5V 근처에서 부분적으로 가역성의 산화환원반응(redox) 피크를 분명하게 나타내었고, 이것은 리튬 이온과, 그래파이트 층의 가장자리에서의 결합/산소화(oxygenated) 작용기 사이의 상호작용 때문으로 추정된다. 이것은 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트가 HGnP와 CGnP보다 더 우수한 전기적 활성을 갖는다는 것을 보여준다.

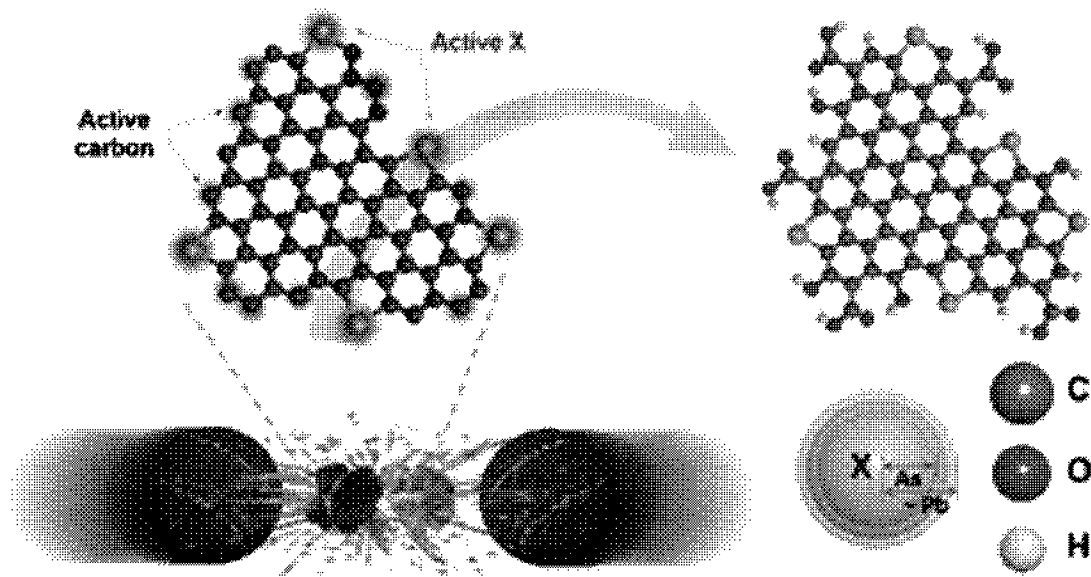
청구범위

- [청구항 1] 전이후 금속 또는 준금속이 가장자리 부분의 탄소와 결합되어 있는 그래핀 플레이트.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납 및 비스무트로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 그래핀 플레이트 중 전이후 금속 또는 준금속의 총 원소함량은 0.1 원소% 내지 5 원소%인 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 그래핀 플레이트의 길이 및 폭은 각각 0.1 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 그래핀 플레이트는 전이후 금속 또는 준금속과 그래파이트를 1:10 내지 10:1의 중량비로 혼합한 후 기계적으로 분쇄하여 제조된 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 분쇄는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 24 내지 60시간 동안 진공상태에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀 플레이트.
- [청구항 8] 그래파이트와 준금속 또는 전이후 금속을 1:10 내지 10:1의 중량비로 혼합하여 준비하는 단계;
진공 하에서 상기 그래핀과 상기 금속을 불밀로 분쇄하면서 반응시키는 단계;
상기 반응물을 용매로 세척하여 미반응물을 제거하는 단계; 및
상기 반응물을 동결건조하는 단계를 포함하는, 금속이 가장자리 부분의 탄소와 결합되어 있는 그래핀 플레이트의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 분쇄는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 24 내지 60시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 그래핀 플레이트의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납 및 비스무트로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 그래핀 플레이트의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 그래핀 플레이트의 제조방법.

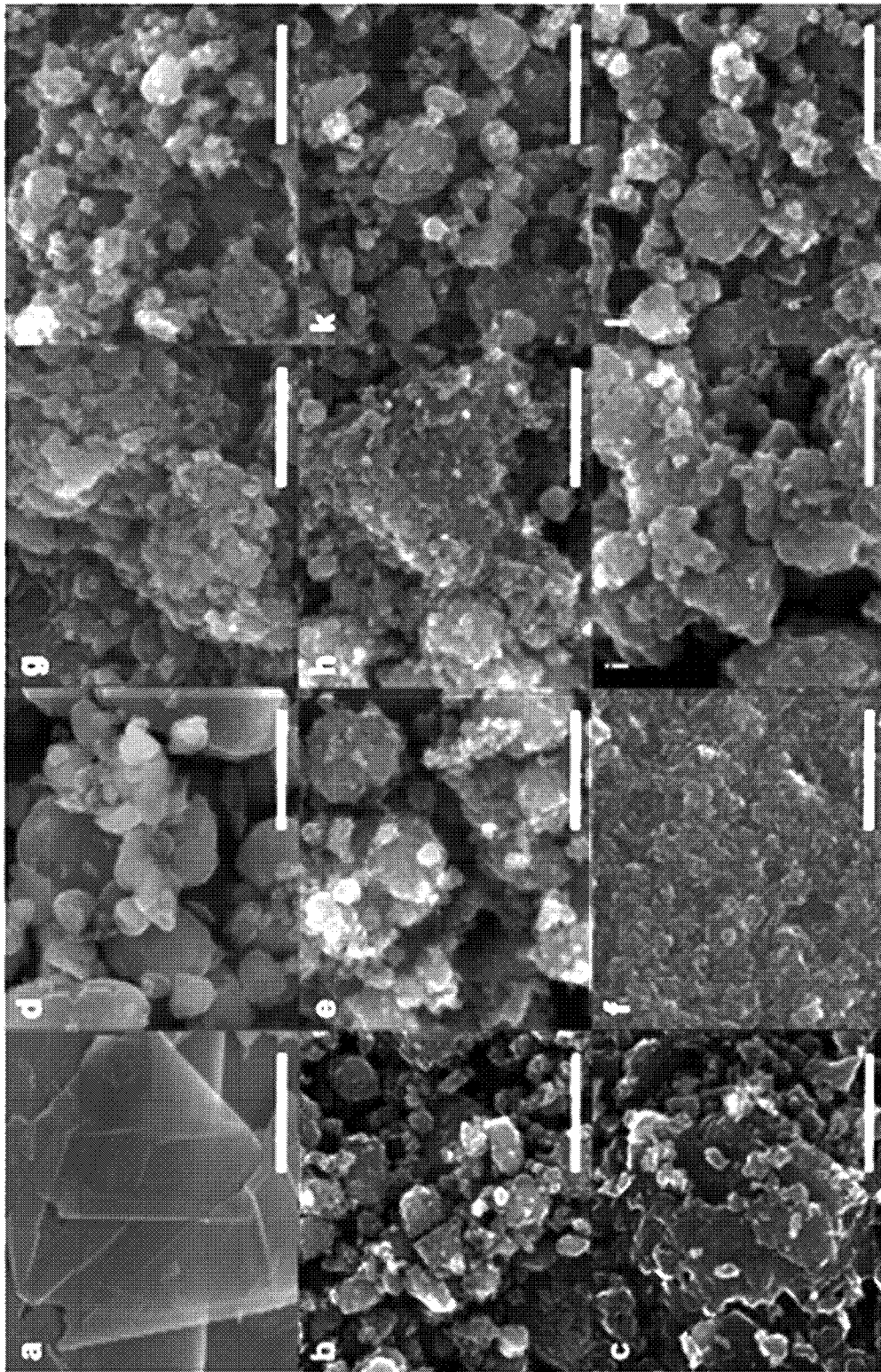
[도1a]



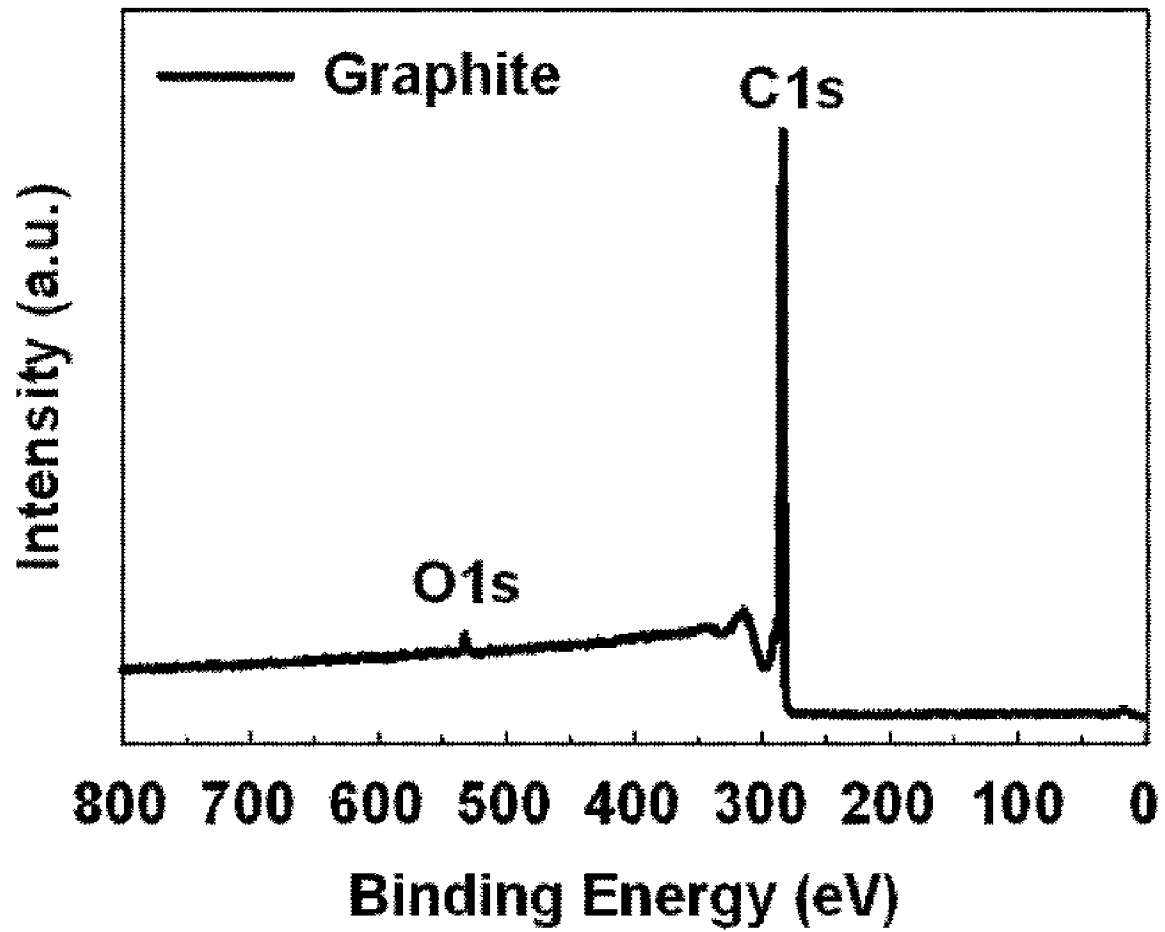
[도1b]



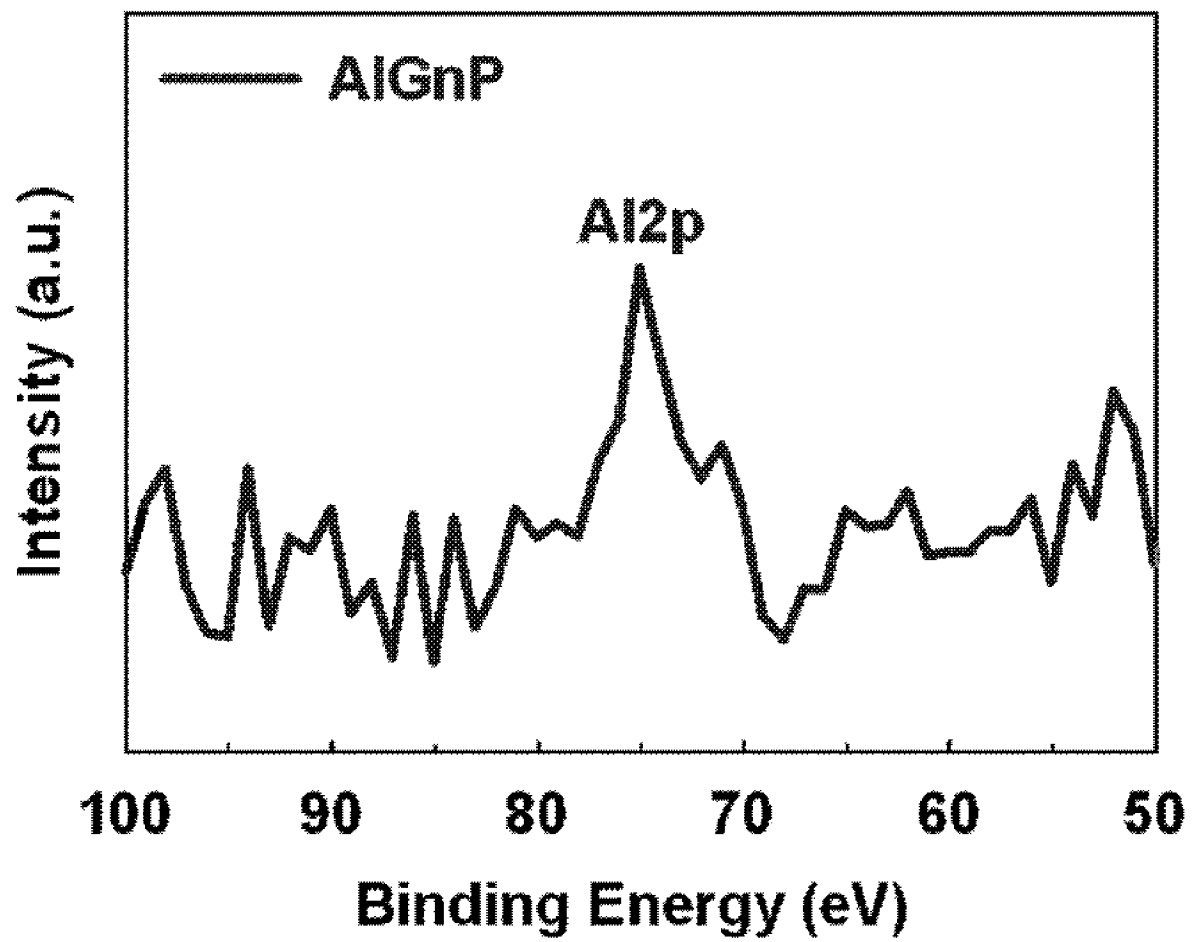
[도1c]



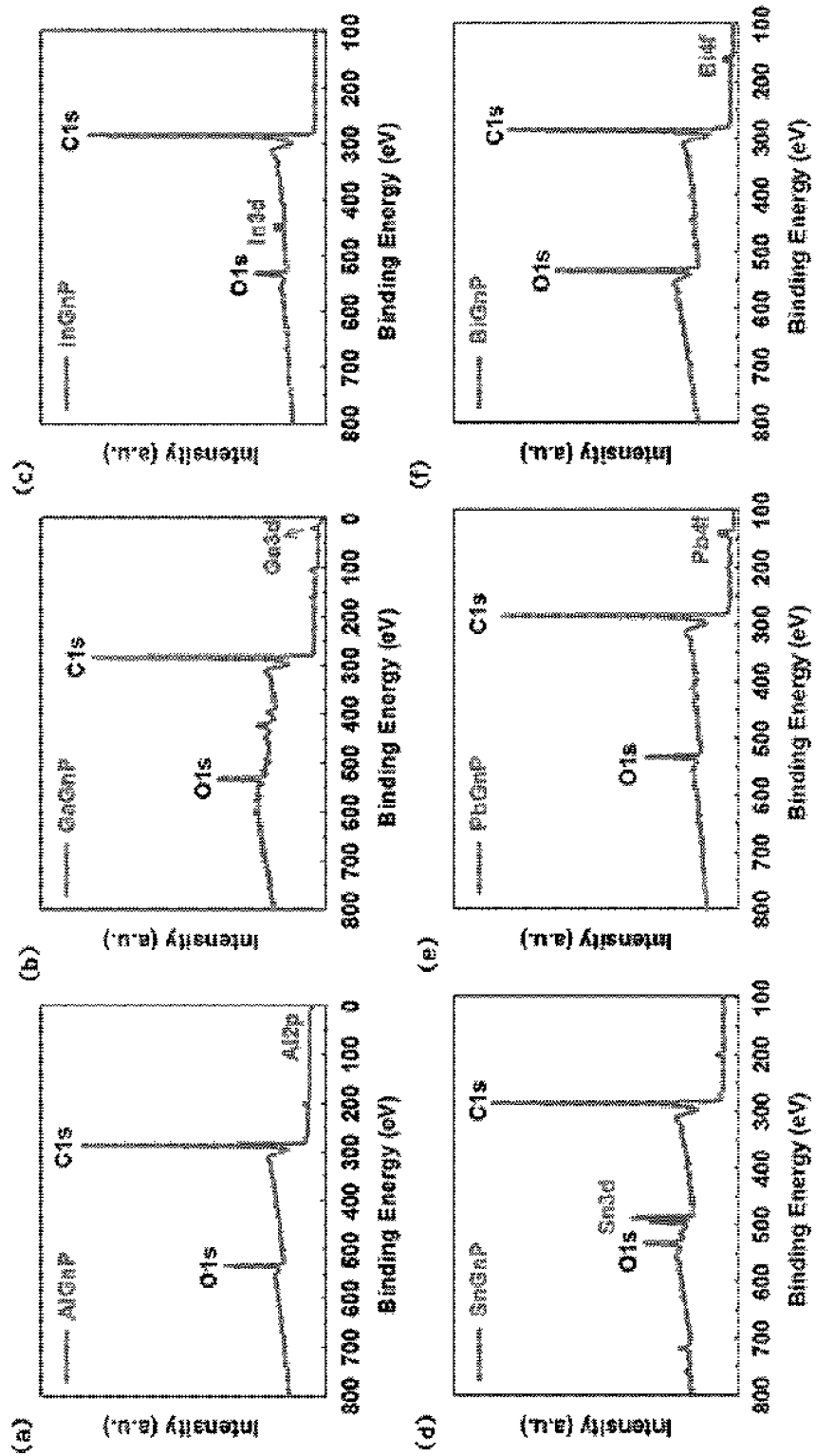
[도2a]



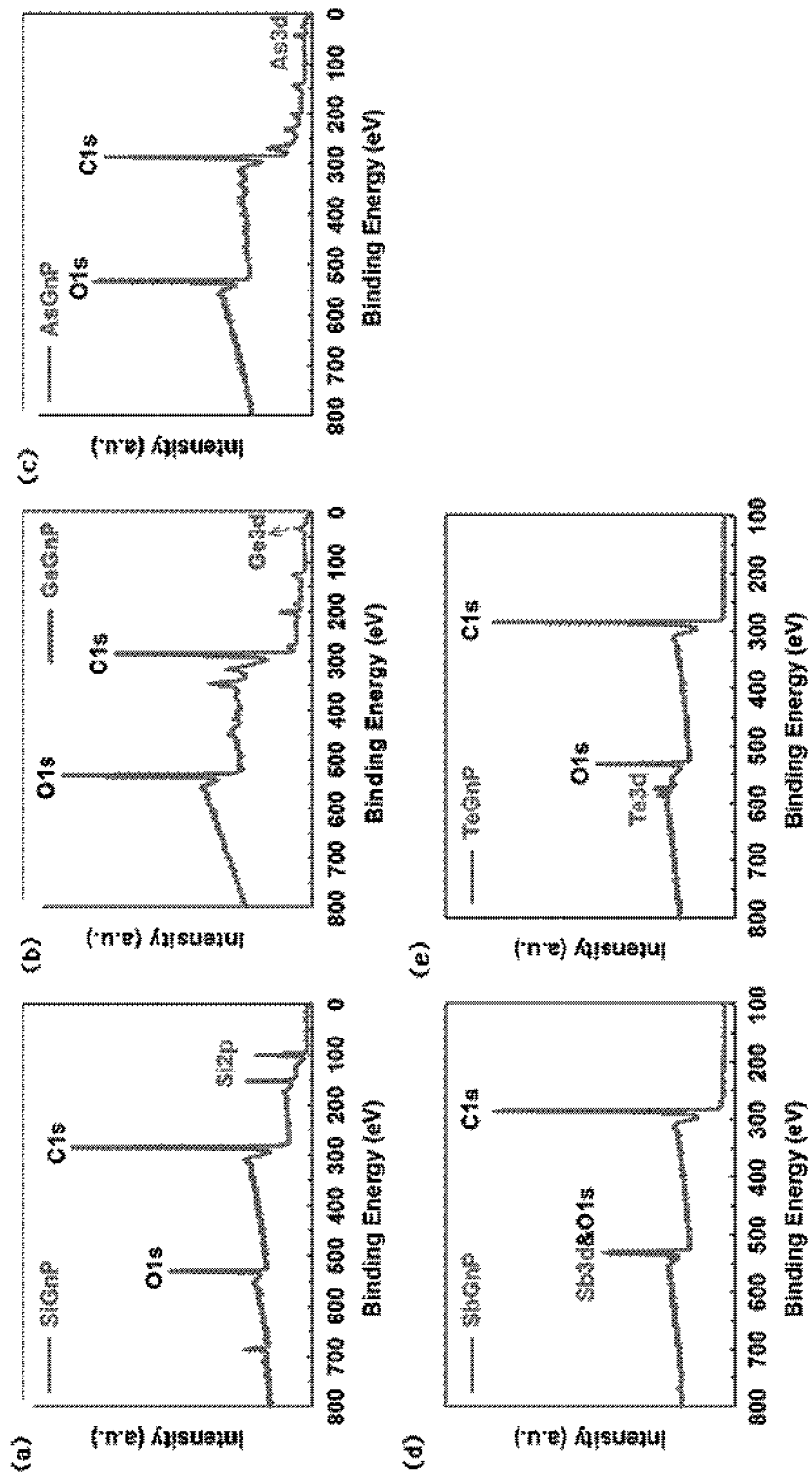
[도2b]



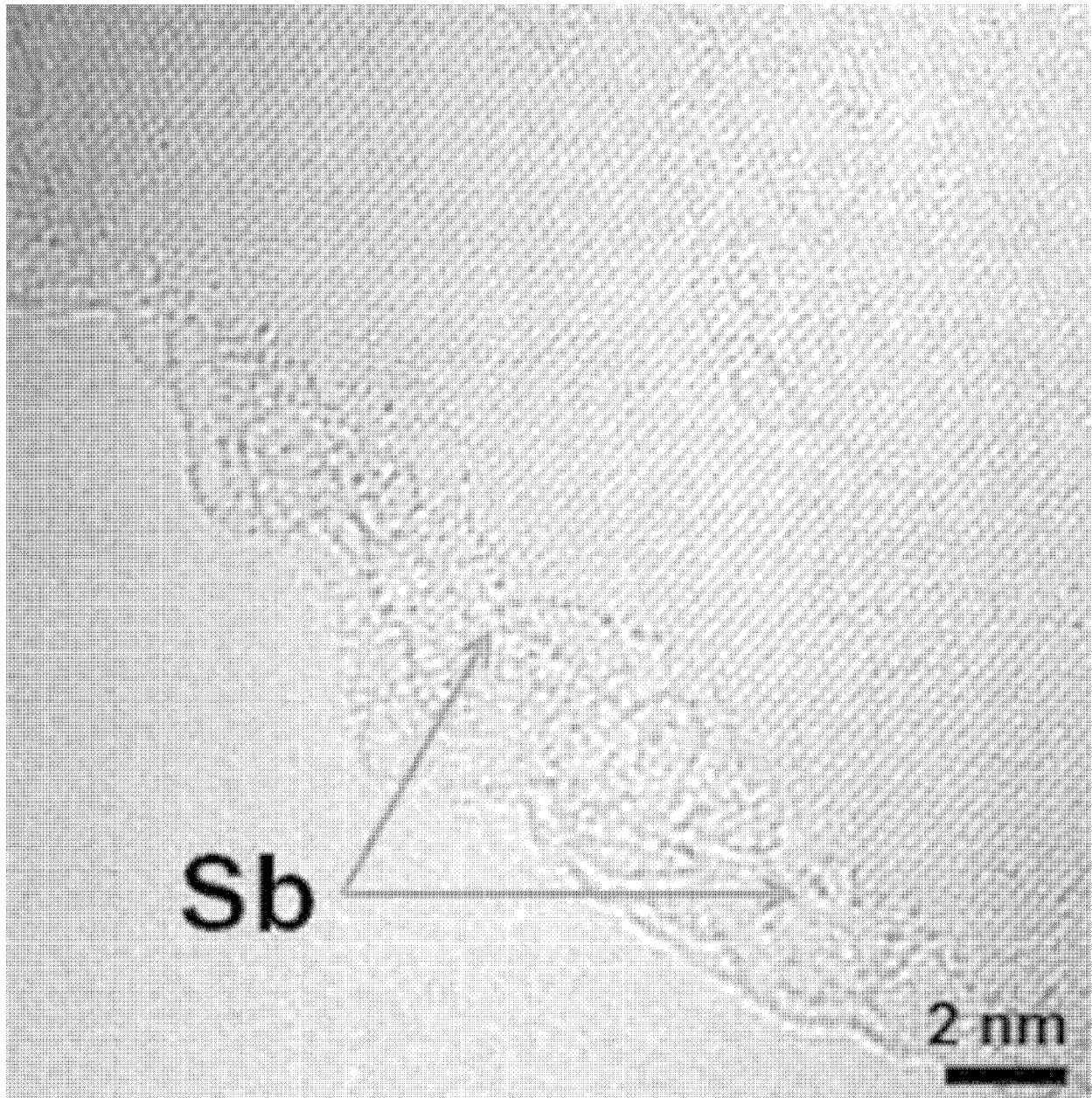
[도3]



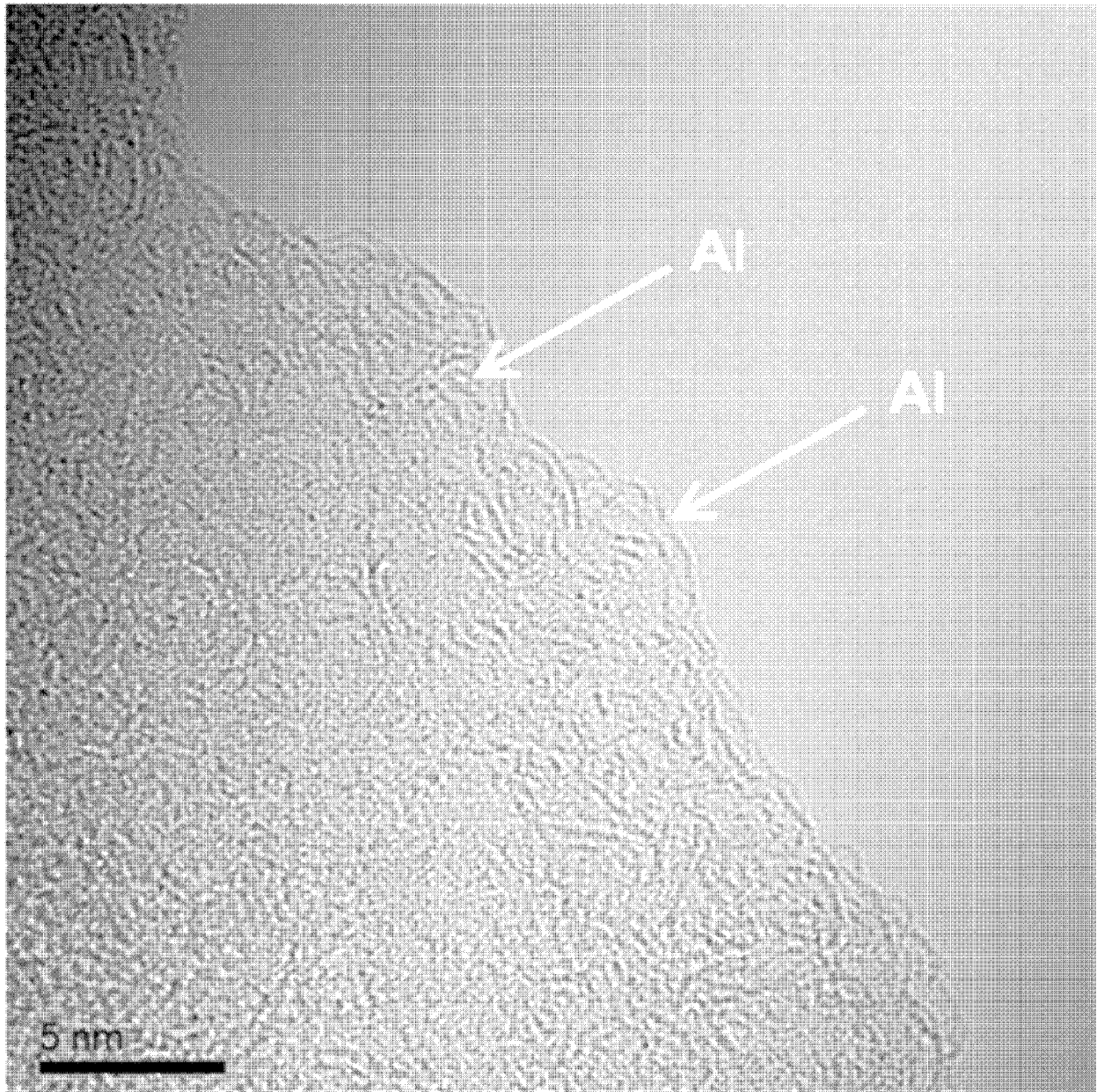
[도4]



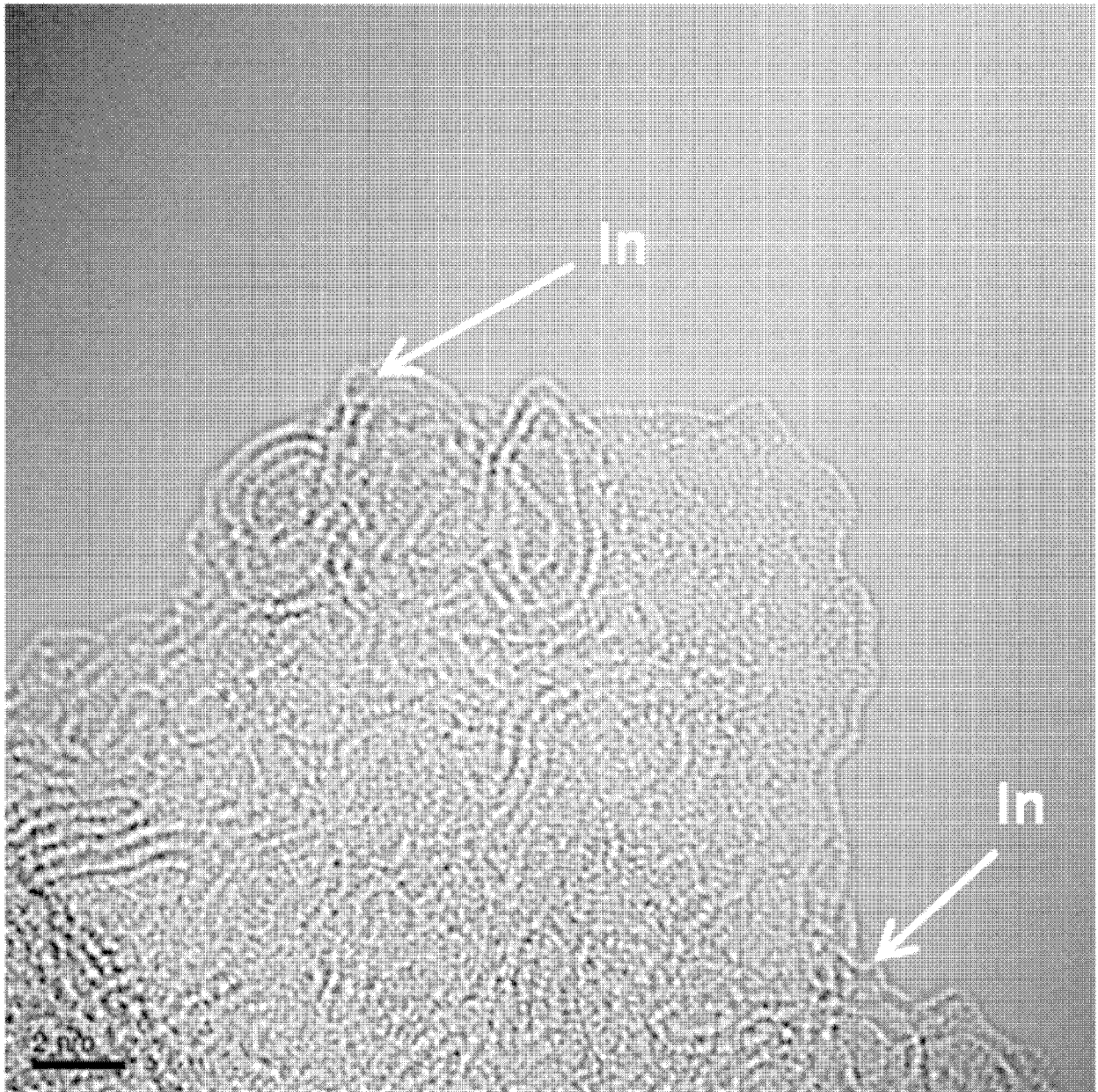
[도5a]



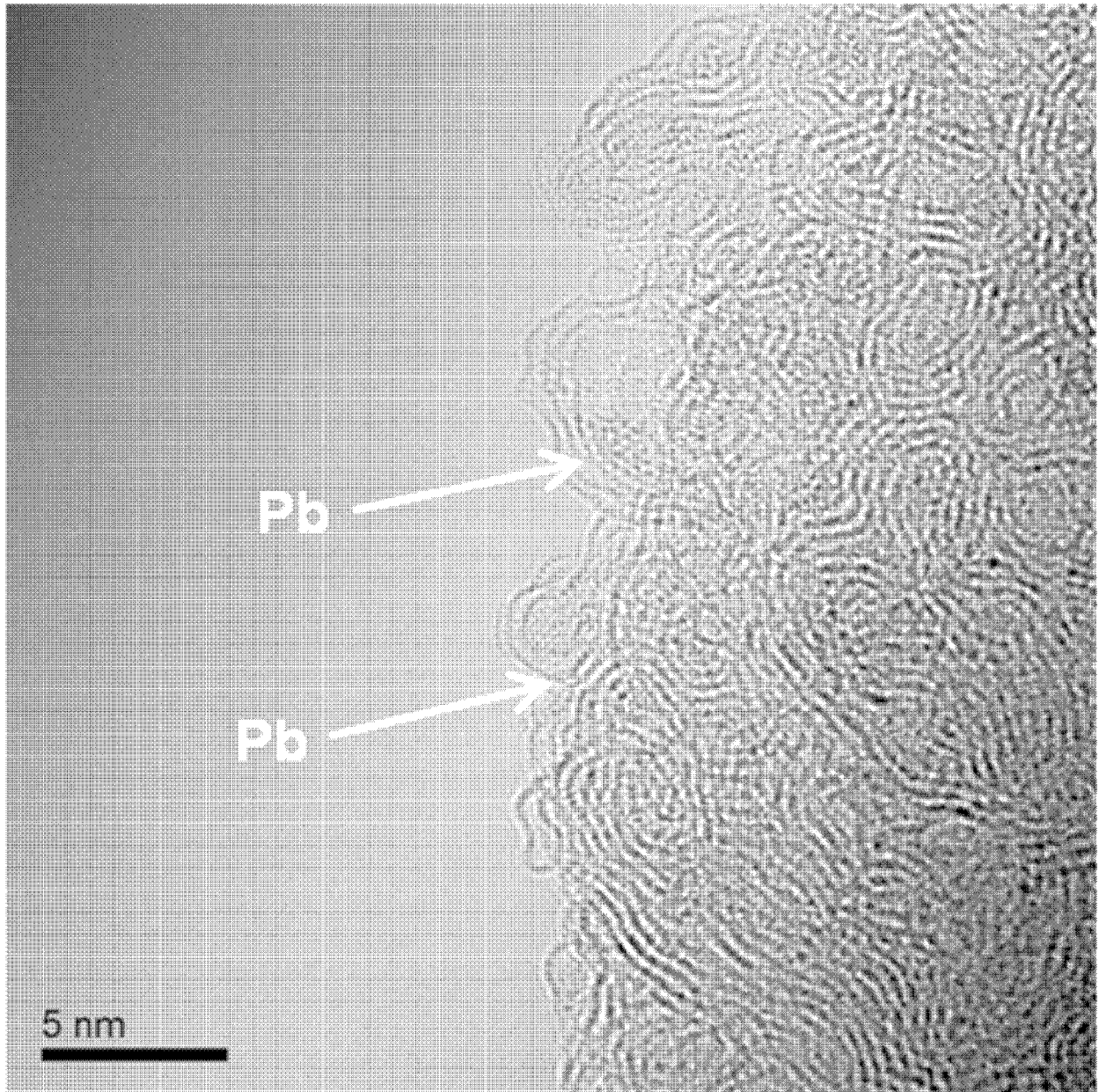
[도5b]



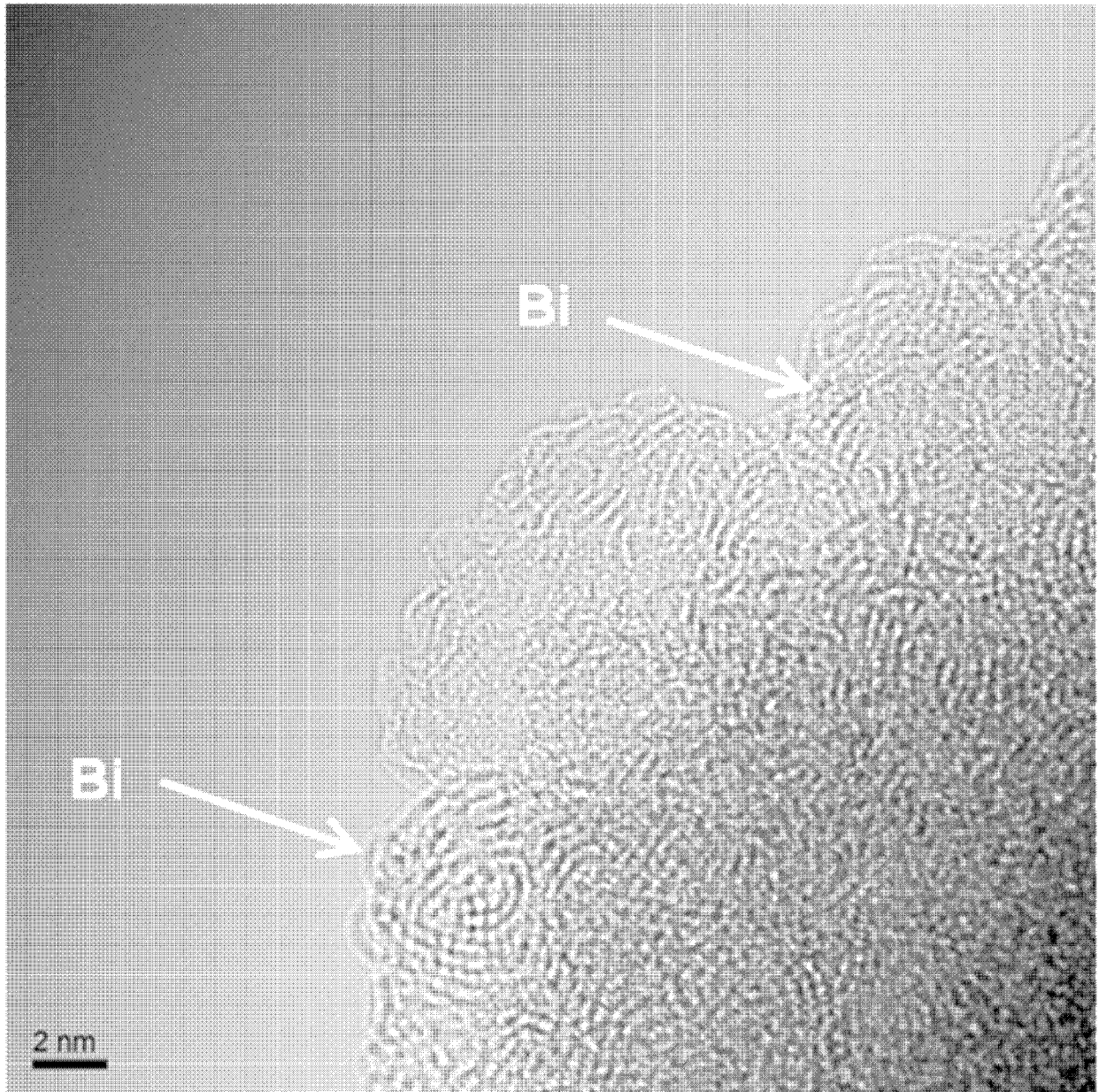
[도5c]



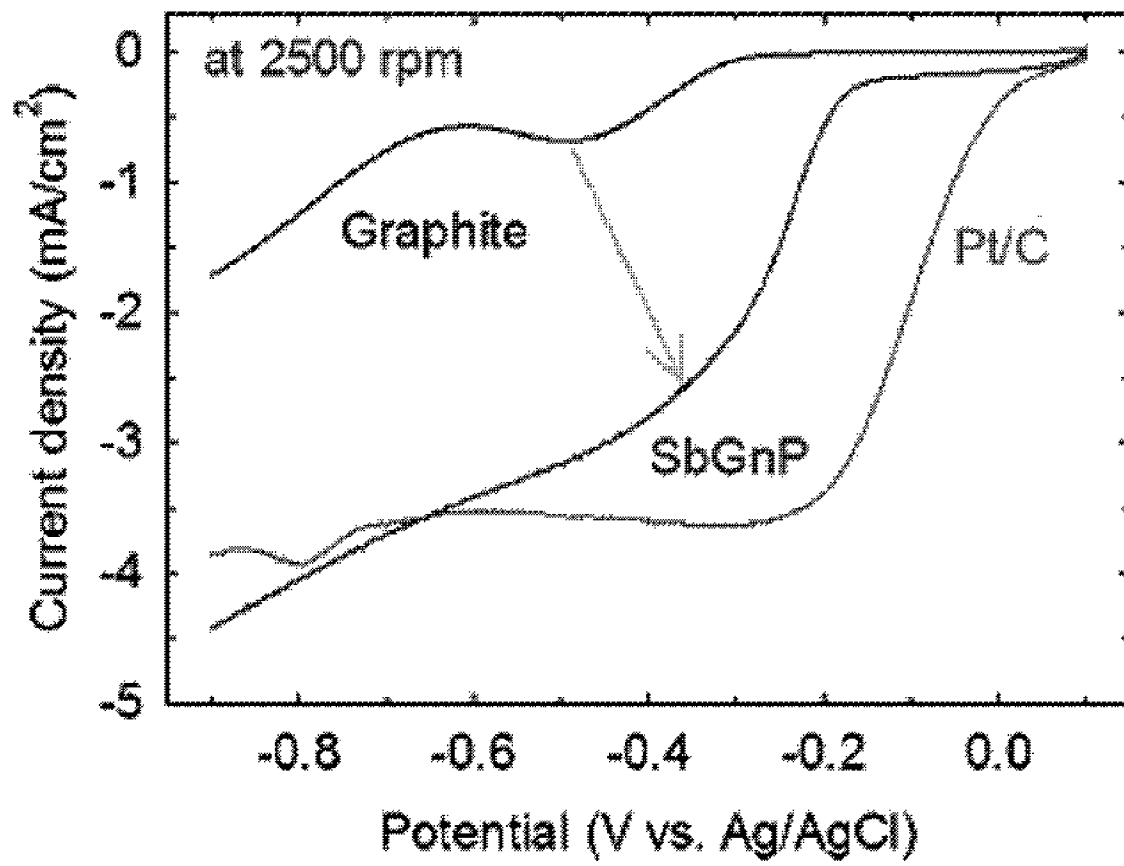
[도5d]



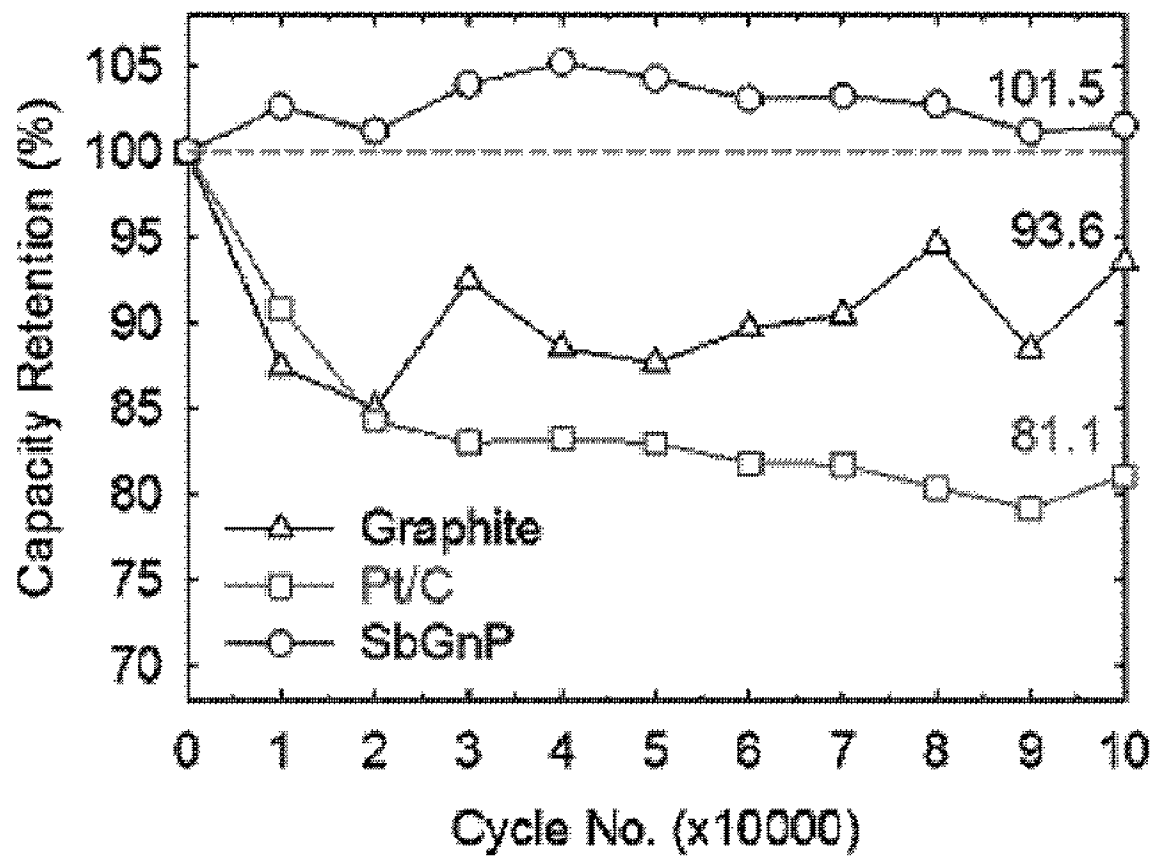
[도5e]



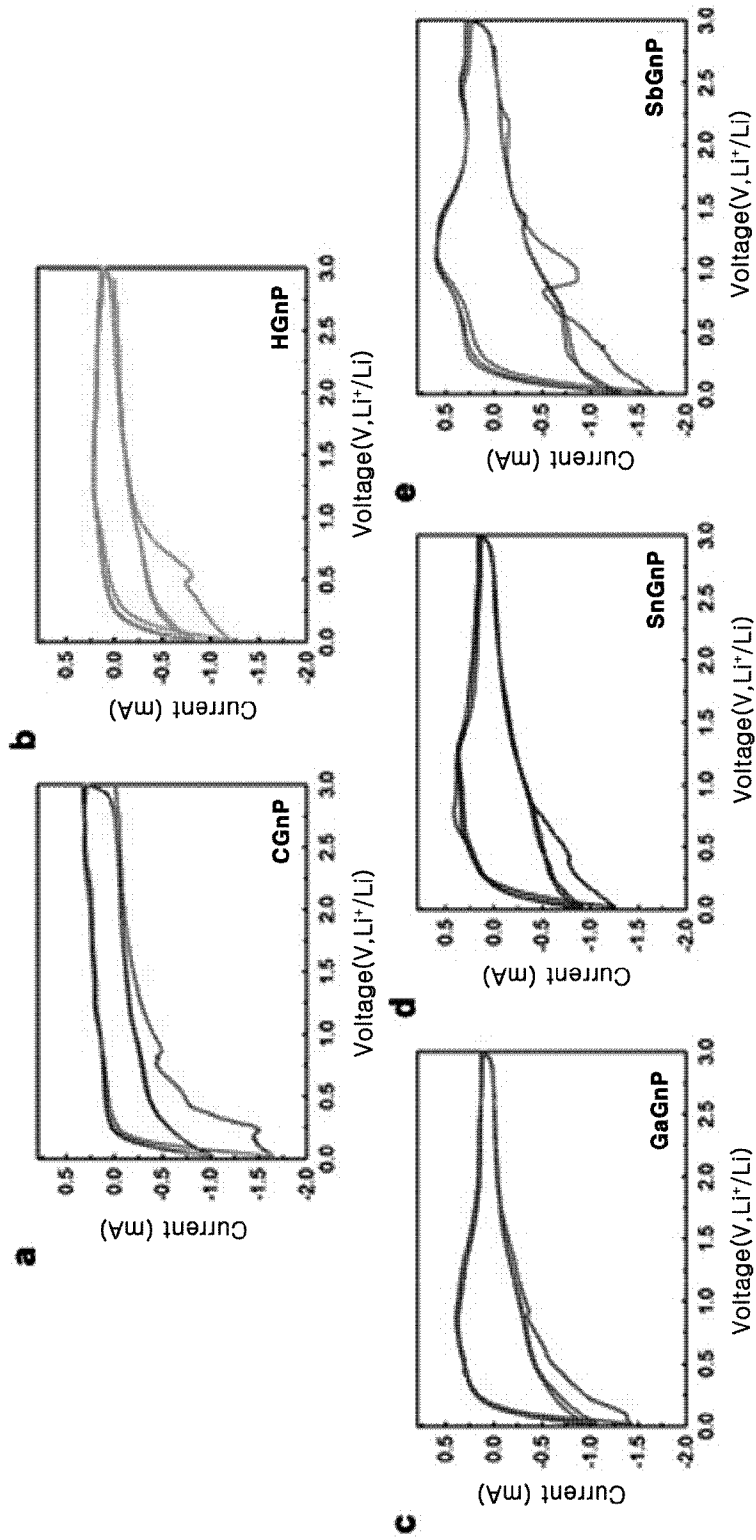
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/008374**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/04(2006.01)i, H01M 4/92(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)

C01B 31/04; H01M 4/92

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: graphene plate, graphene, post-transition metal, semi-metal, aluminum, gallium, indium, tin, lead, bismuth, silicone, germanium, arsenic, tellurium, boundary carbon, ball mill pulverizing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JEON, In - Yup et al., "Edge-selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect", Advanced Materials, 2013, vol. 25, no. 42, pages 6138-6145 and Supporting Information, pages 1-22 See page 6138, right column, lines 18-21, 45, 46; page 6139, right column, lines 11-15; page 6144, right column, lines 1-15; and figures 1, 2, S1.	1-11
Y	RASHAD, Muhammad et al., "Effect of Graphene Nanoplatelets Addition on Mechanical Properties of Pure Aluminum Using a Semi-powder Method", Progress in Natural Science: Materials International, 2014, vol. 24, no. 2, pages 101-108 See abstract; and figures 3, 4.	1,2,4-10
Y	CHANG, Jungbo et al., "Multilayered Si Nanoparticle/reduced Graphene Oxide Hybrid as a High-performance Lithium-ion Battery Anode", Advanced Materials, 2014, vol. 26, no. 5, pages 758-764 See page 758, right column, lines 16-18; and figures 1, 2.	1,3-9,11



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

24 OCTOBER 2016 (24.10.2016)

Date of mailing of the international search report

01 NOVEMBER 2016 (01.11.2016)

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

International application No.

PCT/KR2016/008374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JEON, In - Yup et al., "Antimony-doped Graphene Nanoplatelets", Nature Communications, 22 May 2015 (Published online), vol. 6, paper no. 7123, inner pages 1-8 See page 2, right column, line 7-page 5, left column, line 21; and figures 1, 2.	1-11
Y	JEON, In - Yup et al., "Facile, Scalable Synthesis of Edge-halogenated Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-free Eletrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction", Scientific Reports, 2013, vol. 3, paper no. 1810, inner pages 1-7 See abstract; inner page 6, right column, lines 21-35; and figure 1.	1-11
Y	BHATTACHARJYA, Dhrubajyoti et al., "Graphene Nanoplatelets with Selectively Functionalized Edges as Electrode Material for Electrochemical Energy Storage", Langmuir, 05 May 2015 (Published online), vol. 31, no. 20, pages 5676-5683 See abstract; and page 5677, right column, lines 11-30.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/008374

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 31/04(2006.01)i, H01M 4/92(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/04; H01M 4/92

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: 그래핀 플레이트, 그래파이트, 전이후 금속, 준금속, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 비스무트, 실리콘, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 가장자리 탄소, 불릴 분쇄

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JEON, IN-YUP 등, "Edge□selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal□free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: The electron spin effect," Advanced Materials, 2013년, 25권, 42호, 페이지 6138-6145 및 Supporting Information, 페이지 1-22 페이지 6138, 오른쪽 컬럼, 라인 18-21, 45, 46; 페이지 6139, 오른쪽 컬럼, 라인 11-15; 페이지 6144, 오른쪽 컬럼, 라인 1-15; 및 도면 1, 2, S1 참조.	1-11
Y	RASHAD, MUHAMMAD 등, "Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method," Progress in Natural Science: Materials International, 2014년, 24권, 2호, 페이지 101-108 요약; 및 도면 3, 4 참조.	1,2,4-10
Y	CHANG, JINGBO 등, "Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode," Advanced Materials, 2014년, 26권, 5호, 페이지 758-764 페이지 758, 오른쪽 컬럼, 라인 16-18; 및 도면 1, 2 참조.	1,3-9,11

☒ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 24일 (24.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 11월 01일 (01.11.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JEON, IN-YUP 등, "Antimony-doped graphene nanoplatelets," Nature Communications, 2015.05.22 (온라인 공개), 6권, 논문번호 7123, 내부페이지 1-8 페이지 2, 오른쪽 컬럼, 라인 7-페이지 5, 왼쪽 컬럼, 라인 21; 및 도면 1, 2 참조.	1-11
Y	JEON, IN-YUP 등, "Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free eletrocatalysts for oxygen reduction reaction," Scientific Reports, 2013년, 3권, 논문번호 1810, 내부페이지 1-7 요약; 내부페이지 6, 오른쪽 컬럼, 라인 21-35; 및 도면 1 참조.	1-11
Y	BHATTACHARJYA, DHRUBAJYOTI 등, "Graphene nanoplatelets with selectively functionalized edges as electrode material for electrochemical energy storage," Langmuir, 2015.05.05 (온라인 공개), 31권, 20호, 페이지 5676-5683 요약; 및 페이지 5677, 오른쪽 컬럼, 라인 11-30 참조.	1-11

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음