



- (51) 국제특허분류:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004111
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 20일 (20.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0055753 2015년 4월 21일 (21.04.2015) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이종찬 (LEE, Jongchan); 06522 서울시 서초구 나루터로 4길 28 308동 1204호, Seoul (KR). 임민영 (LIM, Minyoung); 35234 대전시 서구 둔산남로 15, 106동 505호, Daejeon (KR). 신휘섭 (SHIN, Huiseob); 15822 경기도 군포시 고산로 539번길 7-12, 937동 803호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 강문호 (KANG, Moonho); 06575 서울시 서초구 사평대로 70, 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).

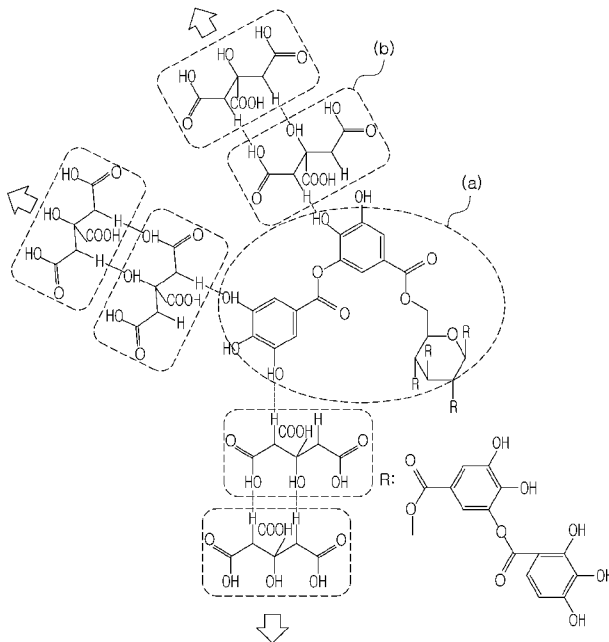
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: GRAPHENE OXIDE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 그래핀 옥사이드 및 그 제조 방법

[도 1]



(57) Abstract: Provided are graphene oxide and a method for manufacturing the same. The graphene oxide is formed of first compounds comprising hydroxyl groups, and second compounds comprising hydroxyl groups. The graphene oxide includes first binding between the first compounds and the second compounds, and second binding between the second compounds.

(57) 요약서: 그래핀 옥사이드 및 그 제조 방법이 제공된다. 상기 그래핀 옥사이드는 하이드록시기를 포함하는 제 1 화합물 및 하이드록시기를 포함하는 제 2 화합물에 의해 형성되고, 상기 제 1 화합물 및 상기 제 2 화합물 간의 제 1 결합, 및 상기 제 2 화합물 간의 제 2 결합을 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 그래핀 옥사이드 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀 옥사이드 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 탄소 원자로 만들어진 2차원 물질로 벌집 모양의 구조를 가지고 있으며, 구조적 화학적으로 매우 안정하고 실리콘보다 100배 이상 높은 전하 이동도를 나타낼 수 있다. 또한 그래핀은 탄소 원자 하나의 두께(0.35 nm)에 불과하기 때문에 매우 높은 투명도를 지니며, 열적/기계적 특성도 우수하여, 높은 전하이동도, 높은 전류밀도, 뛰어난 열 전도도 및 낮은 발열량, 내화학적 및 높은 기계적 강도, 화학반응의 다양성, 간단한 패터닝 공정, 유연성, 신축성 등의 장점이 존재한다. 특히 최근에는 대면적/대량 생산을 위한 새로운 그래핀 합성법들이 개발되면서 다양한 전자 소자로서의 응용 가능성이 한층 더 높아졌다.
- [3] 그래핀을 합성하는 방법은 크게 흑연으로부터 박리하는 하방 방법(Top-down approach)과 탄소원으로부터 화학적으로 합성하는 상방 방법(Bottom-up approach)의 두 가지로 나뉠 수 있다. 상기 하방 방법에는 흑연으로부터 기계적으로 박리하는 방법, 용액 상에서 계면활성제 등으로 분산시켜 화학적으로 박리하는 방법, 산화시켜 그래핀 산화물을 만든 뒤 용액 상에 분산시킨 후 환원시키는 방법 등이 있다. 상기 상방 방법에는 화학증기증착법(CVD)을 이용하여 금속 촉매표면에 그래핀을 형성시키는 방법, 실리콘 카바이드(SiC)를 열로 분해해서 표면에 그래핀을 형성시키는 방법 등이 있다.
- [4] 현재 저가격으로 대량의 그래핀을 합성하는 방법으로 가장 주목 받고 있는 방법은 그래파이트(Graphite, 흑연)를 이용해서 화학적으로 산화된 그래핀인 그래핀 옥사이드(GO)를 합성한 뒤 다시 환원(reduced GO, rGO)시키는 GO/rGO 방법이다. 용액 상에서 화학적인 방법으로 작용기가 도입되어 단층으로 분리된 GO를 용액 공정을 통해 기판에 코팅한 뒤 환원하거나 또는 용액 상에서 환원한 뒤 기판에 코팅하여 rGO 박막을 제조하는 방법이다. 이 방법은 단층으로 얻을 수 있는 비율이 높고, 저가격의 용액 공정을 이용하여 프린팅 공정에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 기계적인 안정성이 우수하고 높은 투명도를 가진 전도성 박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 산화 과정이 들어가기 때문에 위험한 산화제의 사용 문제와 상대적으로 낮은 전도도 및 전하이동도($0.001 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 가진다는 단점이 있으며, 기판 상에 균일한 단층 박막을 제조하는 것이 매우 힘들어 광학적인 특성이 다른 방법에 비해 떨어지는 단점을 가지고 있다. 따라서 저가격, 고품질의 그래핀을 대량으로 합성하기 위해

보다 안전하고 용이한 합성 방법이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 물성이 우수하고 면적이 큰 그래핀 옥사이드를 제공한다.
- [6] 본 발명은 간단한 공정으로 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- [7] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해질 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드는 하이드록시기를 포함하는 제1 화합물 및 하이드록시기를 포함하는 제2 화합물에 의해 형성되고, 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물 간의 제1 결합, 및 상기 제2 화합물 간의 제2 결합을 포함한다.
- [9] 상기 제1 화합물을 코어로 상기 제1 결합이 형성되고, 상기 제2 결합은 상기 코어의 주변으로 연속적으로 형성될 수 있다.
- [10] 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합은 탄화 반응으로 인해 형성된 결합을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 제1 화합물은 폴리페놀을 포함할 수 있다.
- [12] 상기 제1 화합물은 탄닌산(Tannic acid), 엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀 카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid), 휴믹산(Humic acid), 풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [13] 상기 제2 화합물은 상기 제2 결합에 의해 그래핀 구조를 형성할 수 있다.
- [14] 상기 제2 화합물은 시트르산(Citric acid)을 포함할 수 있다.
- [15]
- [16] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드 제조 방법은 하이드록시기를 갖는 제1 화합물 및 하이드록시기를 갖는 제2 화합물을 혼합하는 단계, 및 상기 혼합물의 중합 반응을 수행하여 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계를 포함한다.
- [17] 상기 제1 화합물은 폴리페놀(Polyphenol), 탄닌산(Tannic acid), 엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀 카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid), 휴믹산(Humic acid), 풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 제2 화합물은 시트르산(Citric acid)을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물은 1:1 내지 1:5로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

- [19] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드는 코어를 포함하여 대면적으로

형성될 수 있다. 또한 상기 그래핀 옥사이드는 대면적이면서도 우수한 물성을 갖고 있어 전자재료, 센서 등 다양한 산업 분야에 활용이 가능하다. 또한 상기 그래핀 옥사이드는 표면에 다양한 산소 기능기를 포함하고 있어 다양한 화학반응을 통해 기능성 작용기를 도입하여 바이오 센서, 고분자 나노복합재료, 및 분리막 등에 적용 가능하다.

- [20] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드 제조 방법은 비교적 저렴한 재료를 이용하여 경제적이다. 또한 상기 그래핀 옥사이드 제조 방법은 기존의 방법에 비해 간단하고 친환경적이며 실용성이 높아 다양한 산업 분야에서 이용될 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드 제조 방법은 산화 과정을 포함하지 않으므로 안전하다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드를 나타낸다.
 [22] 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드의 IR(Infrared spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다.
 [23] 도 3은 본 발명의 비교예에 따른 그래핀 옥사이드의 AFM(Atomic force microscope) 분석 결과를 나타낸다.
 [24] 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드의 AFM(Atomic force microscope) 분석 결과를 나타낸다.
 [25] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예들 및 비교예에 따른 그래핀 옥사이드의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 나타낸다.

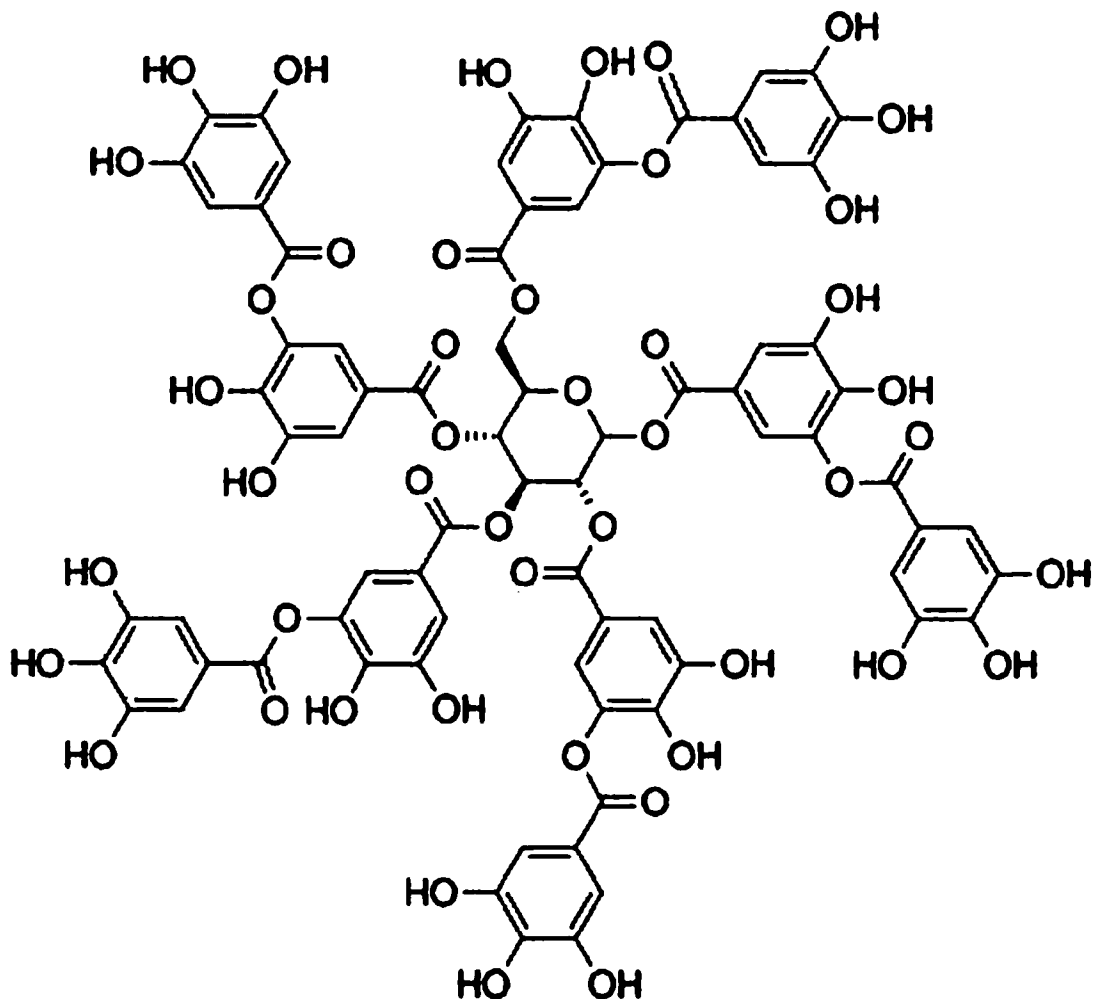
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [27] 본 명세서에서 사용되는 제1 및 제2 등의 용어는 구성요소를 구분하기 위한 것이며, 이에 의해 본 발명이 특별히 제한되지 않는다. 또한, 상기 제1 및 상기 제2는 순서를 한정하기 위한 것이 아니며, 상기 제1 및 상기 제2 사이에 제3 및 제4 등의 다른 구성요소가 더 포함될 수도 있다.
- [28]
- [29] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드는 하이드록시기(Hydroxyl group)를 갖는 제1 화합물 및 하이드록시기(Hydroxyl group)를 갖는 제2 화합물에 의해 형성되고, 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물의 제1 결합 및 상기 제2 화합물 간의 제2 결합을 포함한다.

- [30] 상기 제1 화합물은 복수의 하이드록시기를 포함할 수 있다. 상기 제1 화합물에 포함된 하이드록시기와 상기 제2 화합물의 수소가 탈수 반응으로 제거되고 상기 제1 결합이 형성될 수 있다. 상기 제1 화합물은 상기 제1 하이드록시기를 많이 가질수록 상기 그래핀 옥사이드의 상기 코어 역할을 잘 수행할 수 있다. 상기 제1 화합물의 구조는 평면에 가까울 때 상기 그래핀 옥사이드가 잘 형성될 수 있으며, 이는 상기 그래핀 옥사이드가 평면 구조이기 때문일 수 있다.
- [31] 예를 들어, 상기 제1 화합물은 폴리페놀(Polyphenol)일 수 있다. 다른 예에서, 상기 제1 화합물은 탄닌산(Tannic acid), 엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀 카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid), 휴믹산(Humic acid), 풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [32] 상기 탄닌산은 글루코스(Glucose)의 하이드록시기(Hydroxyl group)와 상기 갈릭산의 에스터 반응을 통해 다수의 상기 하이드록시기를 가지며, 식물로부터 유래한 물질로 가격이 매우 저렴하다는 장점이 있다. 상기 탄닌산은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[33] [화학식 1]

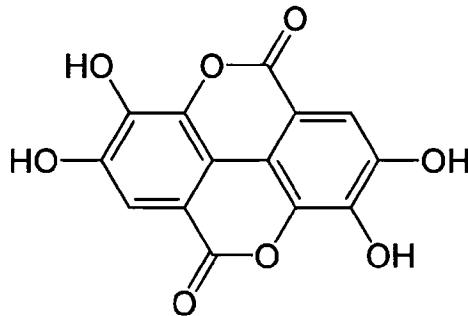
[34]



[35] 상기 엘라그산은 다수의 하이드록시기를 가지며, 식물로부터 유래한 물질로 가격이 매우 저렴하다는 장점이 있다. 상기 엘라그산은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[36] [화학식 2]

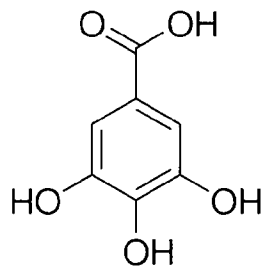
[37]



[38] 상기 갈산은 음식자산으로도 불리며, 녹차, 홍차, 포도주, 및 커피 등에 많이 함유되어 있는 상기 탄닌산의 성분이다. 상기 갈산은 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[39] [화학식 3]

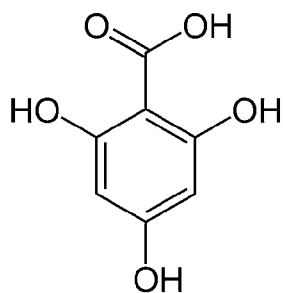
[40]



[41] 상기 플로로글루시놀 카르복실산은 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[42] [화학식 4]

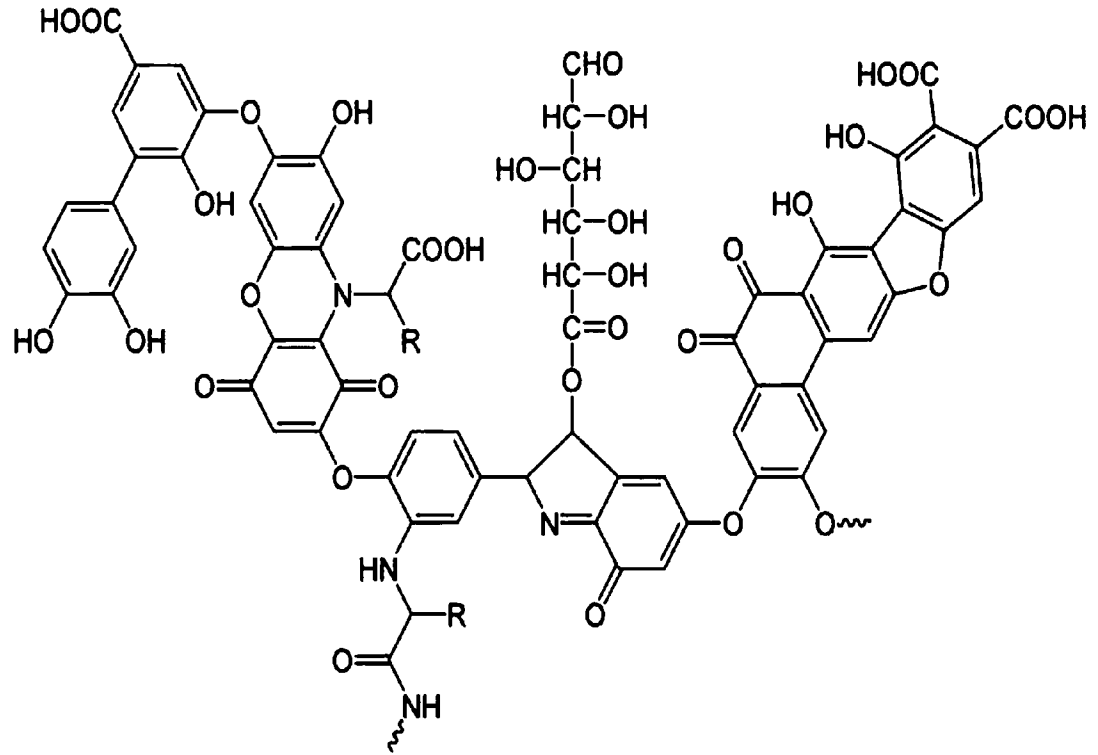
[43]



[44] 상기 휴믹산은 하기 화학식 5로 표현될 수 있다.

[45] [화학식 5]

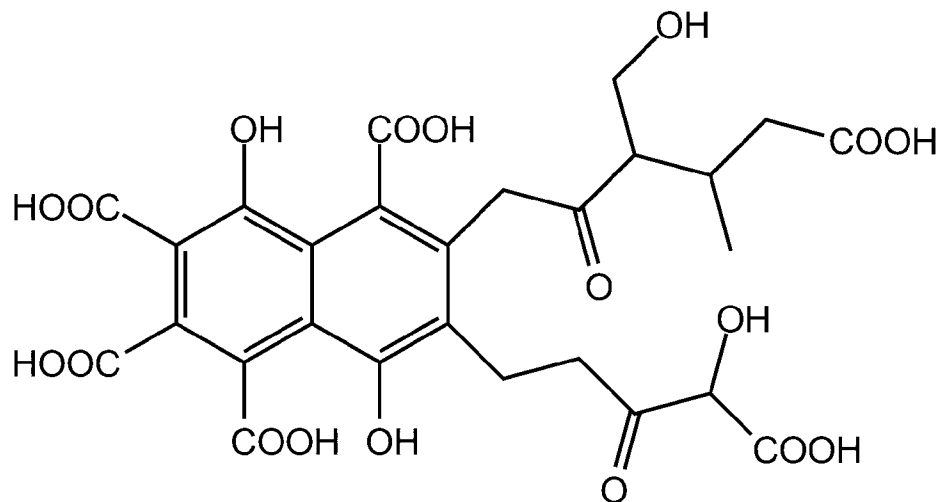
[46]



[47] 상기 풀빅산은 하기 화학식 6으로 표현될 수 있다.

[48] [화학식 6]

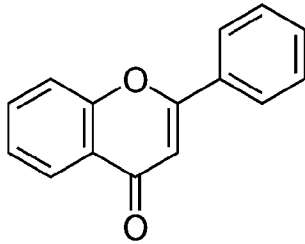
[49]



[50] 상기 플라보노이드는 플라본(Flavone)을 포함할 수 있다. 상기 플라본은 벤젠 고리와 피란 고리로 구성된 축합 고리를 모핵으로 하는 케톤에 페닐 결사슬을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라보노이드는 안토잔틴(Anthoxanthins), 안토시아닌(Anthocyanin), 및 카테킨(Catechin) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 플라본은 하기 화학식 7을 포함할 수 있다.

[51] [화학식 7]

[52]



[53]

[54] 상기 제2 화합물은 복수의 하이드록시기를 가질 수 있다. 상기 하이드록시기는 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합에 관여할 수 있다. 상기 제2 화합물은 시트르산(Citric acid)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합을 형성할 수 있으면 된다.

[55] 상기 제1 화합물의 하이드록시기와 상기 제2 화합물의 수소가 탈수 반응으로 제거되면 상기 제1 결합이 형성될 수 있다. 상기 제1 결합은 탄화 반응에 의한 탄소 간의 결합일 수 있다. 상기 탄화 반응은 유기 화합물이 열분해나 화학적 변화에 의하여 탄소로 변하는 것을 의미할 수 있다.

[56] 상기 제2 화합물의 상기 하이드록시기와 다른 제2 화합물의 수소가 상기 탈수 반응으로 제거되고 상기 제2 결합이 형성될 수 있다. 상기 제2 결합은 상기 탄화 반응에 의한 탄소 간의 결합일 수 있다. 상기 제2 화합물은 상기 제1 화합물을 코어로 하여 주변에 연속적으로 상기 제2 결합을 형성할 수 있다. 상기 제2 결합은 그래핀 구조를 형성할 수 있다. 상기 그래핀 구조는 탄소 원자들이 sp^2 혼성 결합으로 육각형 형태의 2차원 결정 모양을 이루는 것을 의미할 수 있다. 상기 제1 화합물이 상기 코어로 작용하기 때문에 상기 제2 결합이 안정적이고 연속적으로 형성될 수 있으며, 이로 인해 상기 그래핀 옥사이드가 큰 면적으로 형성될 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드 제조 방법은 하이드록시기를 갖는 제1 화합물 및 하이드록시기를 갖는 제2 화합물을 혼합하는 단계, 및 상기 혼합물의 중합 반응을 수행하여 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드가 형성된 후, 상기 그래핀 옥사이드를 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드를 제조하는 구체적인 방법은 아래와 같다.

[59]

[60] 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물을 혼합한다. 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물은 1:1 내지 1:5로 혼합될 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물은 1:1 내지 1:3으로 혼합될 수 있다. 상기 혼합 비율은 상기 제1 화합물의 종류, 상기 제2 화합물의 종류, 및 상기 반응의 조건 등에 따라 선택될 수 있다. 상기 제1 화합물과 상기 제2 화합물이 혼합된 혼합물에서 탄소:수소:산소의 비는 1:1:1 내지 1:5:1일 수 있다. 이는 상기 수소가

나중에 H₂O의 형태로 제거될 수 있기 때문이며, 상기 혼합물 내 상기 수소의 비율이 더 높아도 상관없다.

- [61] 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물의 상기 중합 반응을 수행하여 상기 그래핀 옥사이드를 형성할 수 있다. 상기 중합 반응은 150 내지 250°C에서 1 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 중합 반응은 상기 제1 화합물과 상기 제2 화합물의 제1 결합 및 상기 제2 화합물 간의 제2 결합을 형성할 수 있다. 이때 상기 제1 화합물은 상기 그래핀 옥사이드의 코어 역할을 하며, 상기 제2 화합물은 상기 코어에 상기 제1 결합을 형성하고, 연속적으로 상기 제2 화합물들이 상기 제2 결합을 형성하며 상기 그래핀 옥사이드가 형성될 수 있다. 상기 중합 반응은 탄화 반응일 수 있다. 상기 중합 반응은 150°C 미만에서 잘 수행되지 않을 수 있으며, 250°C를 초과하면 상기 혼합물이 연소 될 수 있다. 상기 중합 반응이 1시간 미만 수행되면 미반응물이 많을 수 있다. 상기 중합 반응의 조건은 특별히 한정되지 않으며, 상기 제2 화합물의 종류 및 양에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물을 반응 용기에 넣고 150°C에서 10분간 혼합한 후에, 200°C로 승온하여 2시간 동안 상기 중합 반응을 통해 상기 그래핀 옥사이드를 형성하고, 물을 넣어 상기 반응을 종결시킬 수 있다.
- [62] 상기 그래핀 옥사이드를 정제할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드를 포함하는 생성물에 물을 용매로 이용하여 초음파 처리 및 여과를 하면, 상기 중합 반응의 미반응물을 제거할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드를 포함하는 생성물에 에탄올을 용매로 이용하여 상기 초음파 처리 및 상기 여과를 하면, 작은 크기의 그래핀 옥사이드를 제거할 수 있다.
- [63] 상기 제1 화합물은 복수의 하이드록시기를 포함할 수 있다. 상기 제1 화합물에 포함된 하이드록시기를 제1 하이드록시기라고 하면, 상기 제1 하이드록시기와 상기 제2 화합물의 수소가 탈수 반응하여, 상기 제1 화합물과 상기 제2 화합물이 상기 제1 결합을 형성할 수 있다. 상기 제1 화합물은 상기 제1 하이드록시기를 많이 가질수록 상기 그래핀 옥사이드의 상기 코어 역할을 잘 수행할 수 있다. 상기 제1 화합물의 구조는 평면에 가까울 때 상기 그래핀 옥사이드가 잘 형성될 수 있으며, 이는 상기 그래핀 옥사이드가 평면 구조이기 때문일 수 있다.
- [64] 예를 들어, 상기 제1 화합물은 폴리페놀(Polyphenol)일 수 있다. 다른 예에서, 상기 제1 화합물은 탄닌산(Tannic acid), 엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀 카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid), 휴믹산(Humic acid), 풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1 화합물의 예시에 대한 설명은 상기 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드의 설명에서 기재된 바와 같다.
- [65]
- [66] 상기 제2 화합물은 복수의 하이드록시기를 가질 수 있다. 상기 하이드록시기는 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합에 관여할 수 있다. 상기 제2 화합물은

시트르산(Citric acid)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합을 형성할 수 있으면 된다.

[67] 상기 제1 화합물의 하이드록시기와 상기 제2 화합물의 수소가 탈수 반응으로 제거되면 상기 제1 결합이 형성될 수 있다. 상기 제1 결합은 탄화 반응에 의한 탄소 간의 결합일 수 있다. 상기 탄화 반응은 유기 화합물이 열분해나 화학적 변화에 의하여 탄소로 변하는 것을 의미할 수 있다.

[68] 상기 제2 화합물의 상기 하이드록시기와 다른 제2 화합물의 수소가 상기 탈수 반응으로 제거되고 상기 제2 결합이 형성될 수 있다. 상기 제2 결합은 상기 탄화 반응에 의한 탄소 간의 결합일 수 있다. 상기 제2 화합물은 상기 제1 화합물을 코어로 하여 주변에 연속적으로 상기 제2 결합을 형성할 수 있다. 상기 제2 결합은 그래핀 구조를 형성할 수 있다. 상기 그래핀 구조는 탄소 원자들이 sp^2 혼성 결합으로 육각형 형태의 2차원 결정 모양을 이루는 것을 의미할 수 있다. 상기 제1 화합물이 상기 코어로 작용하기 때문에 상기 제2 결합이 안정적이고 연속적으로 형성될 수 있으며, 이로 인해 상기 그래핀 옥사이드가 큰 면적으로 형성될 수 있다.

[69]

[70] [비교예]

[71]

[72] 본 비교예에서, 상기 제2 화합물 간의 상기 제2 결합으로 형성된 그래핀 옥사이드를 제조하였다. 하기의 설명은 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 상기 제2 화합물의 종류 등의 다양한 변수에 의해서 반응 조건 등의 구체적인 제조 방법은 달라질 수 있다. 본 비교예에서, 상기 제2 화합물은 상기 시트르산을 사용하였다.

[73] 먼저, 상기 시트르산을 상온에서 반응 용기에 넣고 150°C 에서 10분간 두었다. 상기 시트르산을 200°C 로 승온하여 상기 시트르산의 중합 반응을 수행하여 상기 그래핀 옥사이드를 형성하였다. 상기 중합 반응을 약 2시간 동안 수행한 후, 물을 넣고 상기 중합 반응을 종결시켰다. 물을 용매로 사용하여 초음파 처리 및 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 상기 중합 반응의 미반응물이 제거될 수 있다. 이후 에탄올을 용매로 사용하여 상기 초음파 처리 및 상기 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 작은 크기의 상기 그래핀 옥사이드가 제거될 수 있다.

[74]

[75] [실시예 1]

[76]

[77] 실시예 1을 제조한 방법은 다음과 같으나, 이들이 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 상기 제1 화합물의 종류 및/또는 상기 제2 화합물의 종류 등의 다양한 변수에 의해서 반응 조건 등의 구체적인 제조 방법은 달라질 수 있다.

[78] 상기 제2 화합물은 상기 시트르산(CA)을 사용하였고, 상기 제1 화합물은 상기

탄닌산(TA)을 사용하였다.

- [79] 먼저, 상온에서 상기 시트르산 및 상기 탄닌산을 3:1로 반응 용기에 넣고 150°C에서 10분간 혼합하여 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 200°C로 승온하여 중합 반응을 유도하였으며, 이때 상기 그래핀 옥사이드가 형성될 수 있다. 상기 중합 반응을 약 2시간 동안 수행한 후, 물을 넣고 상기 중합 반응을 종결시켰다. 물을 용매로 사용하여 초음파 처리 및 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 상기 중합 반응의 미반응물이 제거될 수 있다. 이후 에탄올을 용매로 사용하여 상기 초음파 처리 및 상기 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 작은 크기의 상기 그래핀 옥사이드가 제거될 수 있다.

[80]

[81] [실시예 2]

[82]

- [83] 실시예 2를 제조한 방법은 다음과 같으나, 이들이 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 상기 제1 화합물의 종류 및/또는 상기 제2 화합물의 종류 등의 다양한 변수에 의해서 반응 조건 등의 구체적인 제조 방법은 달라질 수 있다.

- [84] 상기 제2 화합물은 상기 시트르산(CA)을 사용하였고, 상기 제1 화합물은 상기 탄닌산(TA)을 사용하였다.

- [85] 먼저, 상온에서 상기 시트르산 및 상기 탄닌산을 1:1로 반응 용기에 넣고 150°C에서 10분간 혼합하여 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 200°C로 승온하여 중합 반응을 유도하였으며, 이때 상기 그래핀 옥사이드가 형성될 수 있다. 상기 중합 반응을 약 2시간 동안 수행한 후, 물을 넣고 상기 중합 반응을 종결시켰다. 물을 용매로 사용하여 초음파 처리 및 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 상기 중합 반응의 미반응물이 제거될 수 있다. 이후 에탄올을 용매로 사용하여 상기 초음파 처리 및 상기 여과를 수행하였으며, 이 과정에서 작은 크기의 상기 그래핀 옥사이드가 제거될 수 있다.

[86]

[87] [표1]

	비율(중량%)		반응온도(°C)
	시트르산(CA)	탄닌산(TA)	
비교예	100	0	200
실시예 1	75	25	200
실시예 2	50	50	200

- [88] 표 1은 상기 시트르산 및 상기 탄닌산의 혼합 비율 및 반응온도를 나타낸다. 표 1을 참조하면, 상기 시트르산만 사용하여 제조한 상기 그래핀 옥사이드를 비교예이라 하고, 상기 그래핀 옥사이드의 크기를 조절하기 위하여 상기 시트르산과 상기 탄닌산의 비율을 3:1로 조절하여 제조한 상기 그래핀

옥사이드를 실시예 1라 하였으며, 상기 시트르산과 상기 탄닌산의 비율을 1:1로 조절하여 제조한 상기 그래핀 옥사이드를 실시예 2라 하였다.

[89]

[90] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드를 나타낸다. 도 1을 참조하면, 상기 그래핀 옥사이드는 탄닌산(a)을 중심으로 수행되는 카복실산(b)의 중합 반응으로 형성될 수 있다. 탄닌산(a)은 상기 고리 구조를 포함하는 상기 폴리페놀이다. 탄닌산(a)은 글루코스(Glucose)의 하이드록시기(Hydroxyl group)와 상기 갈릭산의 에스터 반응을 통해 풍부한 상기 하이드록시기를 가지며, 식물로부터 유래한 물질로 가격이 매우 저렴하다는 장점이 있다.

[91]

[92] 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드의 IR(Infrared spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다. 상기 IR 분석을 통하여, 본 발명의 실시예들에 따른 상기 그래핀 옥사이드가 허머 방법(Hummer's method)으로 형성된 그래핀 옥사이드인 GO_Hummer's method(이하 GO_H)의 구조적 특징을 확인할 수 있다. 상기 허머 방법은 화학적 박리법의 하나로써, 흑연(Graphite)을 화학적으로 산화시켜 그래핀 옥사이드를 얻는 방법일 수 있다. 상기 허머 방법은 물성이 우수하고, 면적이 큰 그래핀 옥사이드를 형성할 수 있다는 장점이 존재하지만, 상기 산화 과정에서 에너지가 많이 소모된다는 단점이 존재한다.

[93]

도 2를 참조하면, 상기 탄닌산이 코어로 포함된 실시예 1 및 실시예 2는 GO_H와 비슷한 구조를 갖는 것으로 나타났다. 반면, 비교예의 구조는 상기 허머 방법으로 제조된 상기 그래핀 옥사이드의 구조와 차이가 있는 것으로 나타났다. 즉, 상기 제1 화합물을 코어로 상기 제2 화합물이 상기 제1 결합 및 상기 제2 결합을 형성하면 기존의 화학적 방법인 상기 허머 방법에 의한 그래핀 옥사이드와 유사한 구조를 가지며, 상기 제1 화합물이 그래핀 옥사이드 구조 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

[94]

[95] 도 3은 본 발명의 비교예에 따른 그래핀 옥사이드의 AFM(Atomic force microscope) 분석 결과를 나타내고, 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드의 AFM(Atomic force microscope) 분석 결과를 나타낸다. 상기 AFM 분석을 통하여, 상기 제1 화합물의 일 실시예인 상기 탄닌산의 코어 역할로 인해 큰 면적의 그래핀 옥사이드를 형성할 수 있는지 확인할 수 있다.

[96]

도 3 내지 도 5를 참조하면, 비교예는 22 ~ 36 nm의 크기 분포를 갖고, 실시예 1은 96 ~ 106 nm의 크기 분포를 가지며, 실시예 2는 82 ~ 100 nm의 크기 분포를 갖는 것으로 나타났다. 즉, 상기 제2 화합물의 일 실시예인 상기 시트르산을 단일로 사용하여 제조한 비교예의 크기는 상기 탄닌산을 포함하여 제조한 실시예 1 및 실시예 2에 비하여 작은 것으로 나타났다. 이는 상기 제2 화합물이 단일로 중합될 때는 큰 크기의 상기 그래핀 옥사이드가 형성되기 어렵고, 상기

제1 화합물을 코어로 하여 상기 제2 화합물의 결합이 형성되면 큰 크기의 상기 그래핀 옥사이드가 형성되기 쉽다는 것을 나타낼 수 있다.

[97]

[98] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예들 및 비교예에 따른 그래핀 옥사이드의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 나타낸다. 상기 라만 스펙트럼 분석을 통하여, 본 발명의 실시예들에 따른 상기 그래핀 옥사이드가 허머 방법(Hummer's method)으로 형성된 그래핀 옥사이드인 GO_Hummer's method(이하 GO_H)와 유사한 특성을 나타내는지 확인할 수 있다. 상기 허머 방법은 화학적 박리법의 하나로서, 흑연(Graphite)를 화학적으로 산화시켜 그래핀 옥사이드를 얻는 방법일 수 있다. 상기 허머 방법은 물성이 우수하고, 면적이 큰 그래핀 옥사이드를 형성할 수 있다는 장점이 존재하지만, 상기 산화 과정에서 에너지가 많이 소모된다는 단점이 존재한다.

[99] 도 6 및 도 7을 참조하면, 상기 탄닌산을 코어로 포함하는 실시예 2는 상기 허머 방법으로 제조된 GO_H와 유사한 피크를 나타내어, 유사한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 상기 실시예 2는 약 1580 cm^{-1} 부근의 G 피크(6각형 구조의 탄소 원자들이 인접한 원자와 서로 반대방향으로 진동하는 모드)와 약 1340 cm^{-1} 부근에 D 피크(결정 내의 결함에 의한 피크)를 나타냈다. 상기 시트르산과 상기 탄닌산을 1:1로 혼합하여 제조한 실시예 2가 기존의 허머 방법에 의한 상기 그래핀 옥사이드와 가장 유사한 것으로 나타났다. 따라서 상기 제1 화합물이 상기 탄닌산이고, 상기 제2 화합물이 상기 시트르산인 경우, 상기 탄닌산 및 상기 시트르산의 비율이 약 1:1 내지 1:3인 것이 바람직할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 상기 비율은 상기 탄닌산 및 상기 시트르산과 유사한 구조 및/또는 분자량을 갖는 범위 내의 제1 화합물 및 제2 화합물에 유사하게 적용될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[100]

[101] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

[102]

산업상 이용가능성

[103] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드는 코어를 포함하여 대면적으로 형성될 수 있다. 또한 상기 그래핀 옥사이드는 대면적이면서도 우수한 물성을 갖고 있어 전자재료, 센서 등 다양한 산업 분야에 활용이 가능하다. 또한 상기

그래핀 옥사이드는 표면에 다양한 산소 기능기를 포함하고 있어 다양한 화학반응을 통해 기능성 작용기를 도입하여 바이오 센서, 고분자 나노복합재료, 및 분리막 등에 적용 가능하다.

- [104] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 옥사이드 제조 방법은 비교적 저렴한 재료를 이용하여 경제적이다. 또한 상기 그래핀 옥사이드 제조 방법은 기존의 방법에 비해 간단하고 친환경적이며 실용성이 높아 다양한 산업 분야에서 이용될 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드 제조 방법은 산화 과정을 포함하지 않으므로 안전하다.

[105]

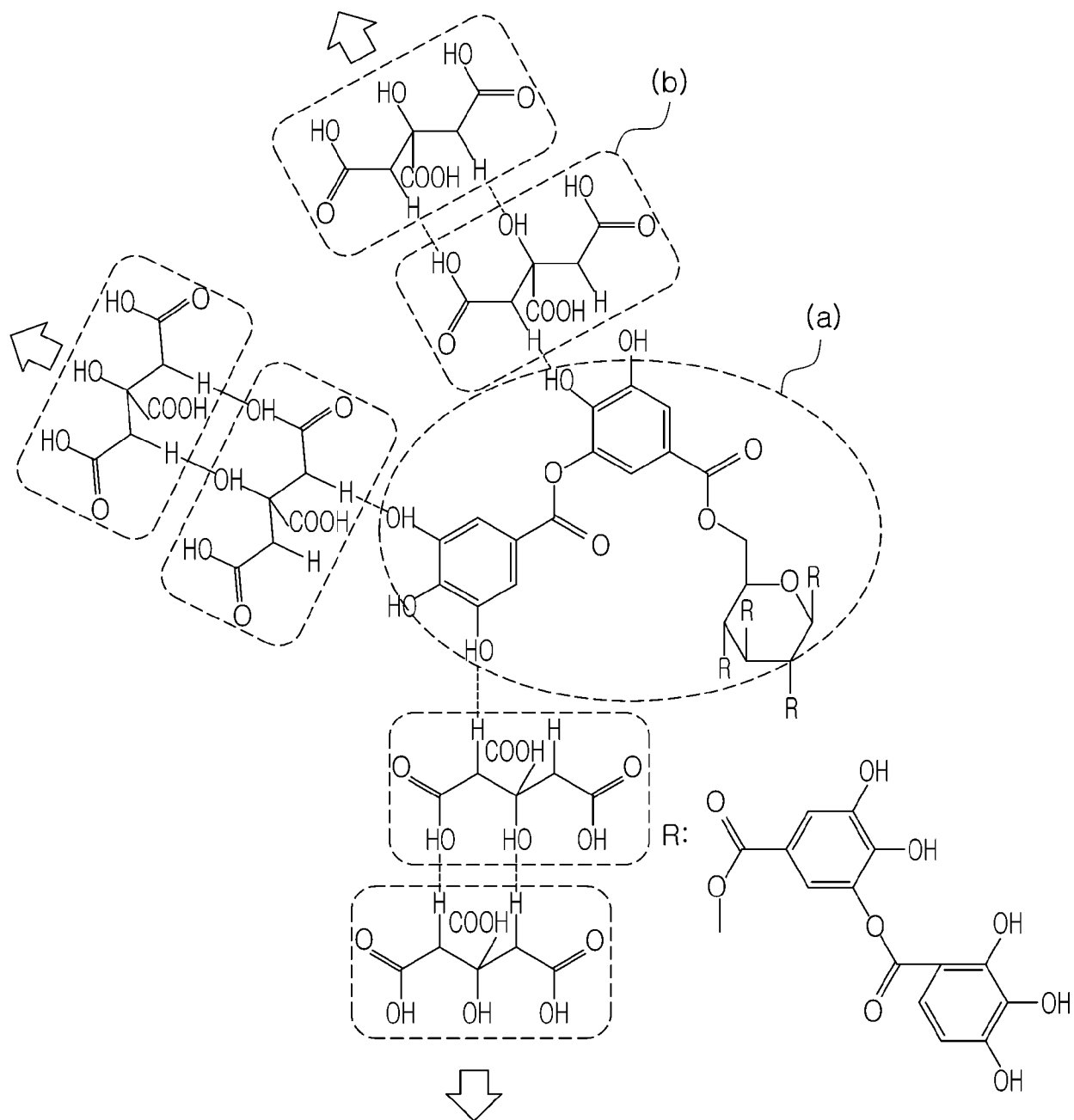
청구범위

- [청구항 1] 하이드록시기를 포함하는 제1 화합물 및 하이드록시기를 포함하는 제2 화합물에 의해 형성되고,
상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물 간의 제1 결합; 및
상기 제2 화합물 간의 제2 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 화합물을 코어로 상기 제1 결합이 형성되고,
상기 제2 결합은 상기 코어의 주변으로 연속적으로 형성되는 것을
특징으로 하는 그래핀 옥사이드.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 결합 및 상기 제2 결합은 탄화 반응으로 인해 형성된 결합을
포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 화합물은 폴리페놀을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀
옥사이드.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 화합물은 탄닌산(Tannic acid), 엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀 카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid),
휴믹산(Humic acid), 풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid)
중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀
옥사이드.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 화합물은 상기 제2 결합에 의해 그래핀 구조를 형성하는 것을
특징으로 하는 그래핀 옥사이드.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 화합물은 시트르산(Citric acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는
그래핀 옥사이드.
- [청구항 8] 하이드록시기를 갖는 제1 화합물 및 하이드록시기를 갖는 제2 화합물을
혼합하는 단계; 및
상기 혼합물의 중합 반응을 수행하여 그래핀 옥사이드를 형성하는
단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드 제조 방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 제1 화합물은 폴리페놀(Polyphenol), 탄닌산(Tannic acid),
엘라그산(Ellagic acid), 갈산(Gallic acid), 플로로글루시놀
카르복실산(Phloroglucinol carboxylic acid), 휴믹산(Humic acid),
풀빅산(Fulvic acid), 및 플라보노이드(Flavonoid) 중에서 선택된 하나

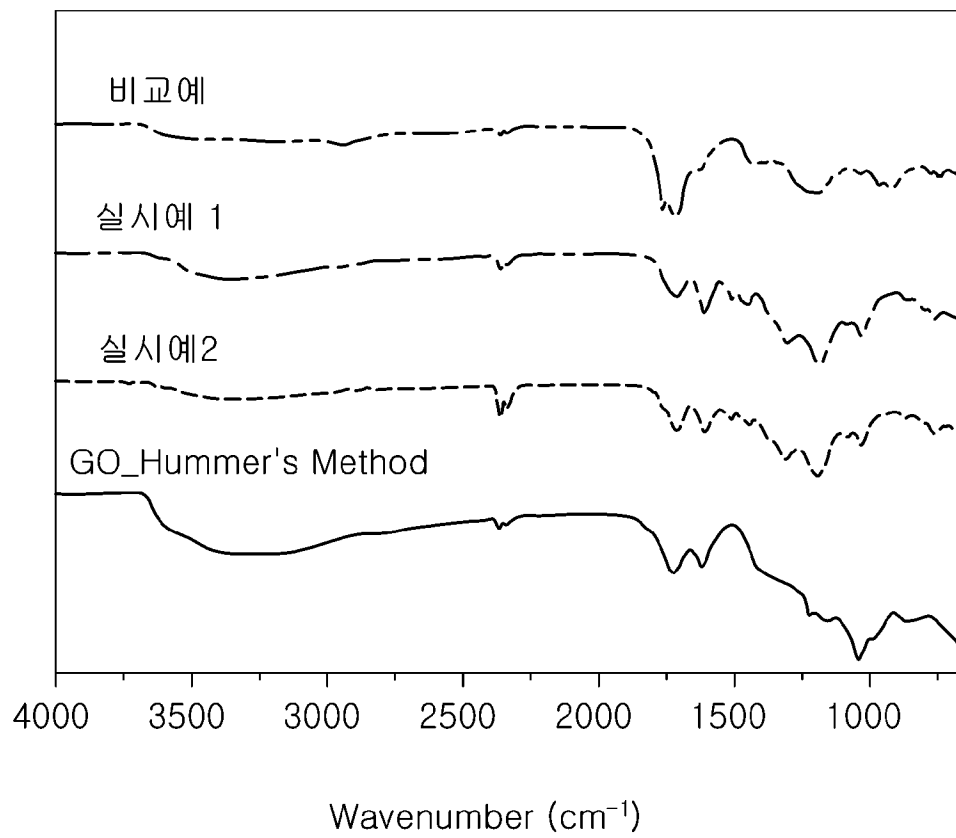
이상을 포함하고,
상기 제2 화합물은 시트르산(Citric acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는
그래핀 옥사이드 제조 방법.

[청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물은 1:1 내지 1:5로 혼합되는 것을
특징으로 하는 그래핀 옥사이드 제조 방법.

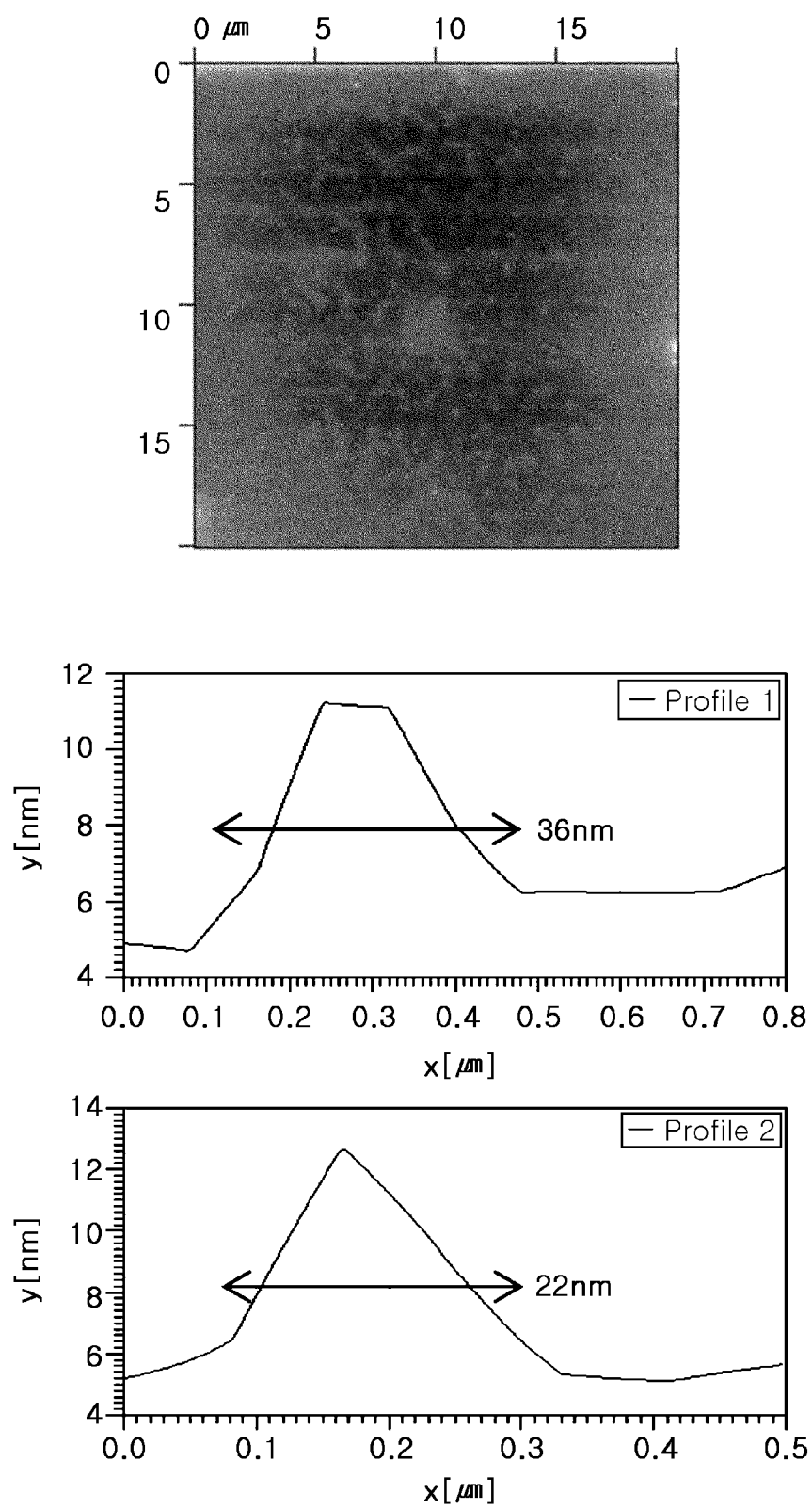
[도1]



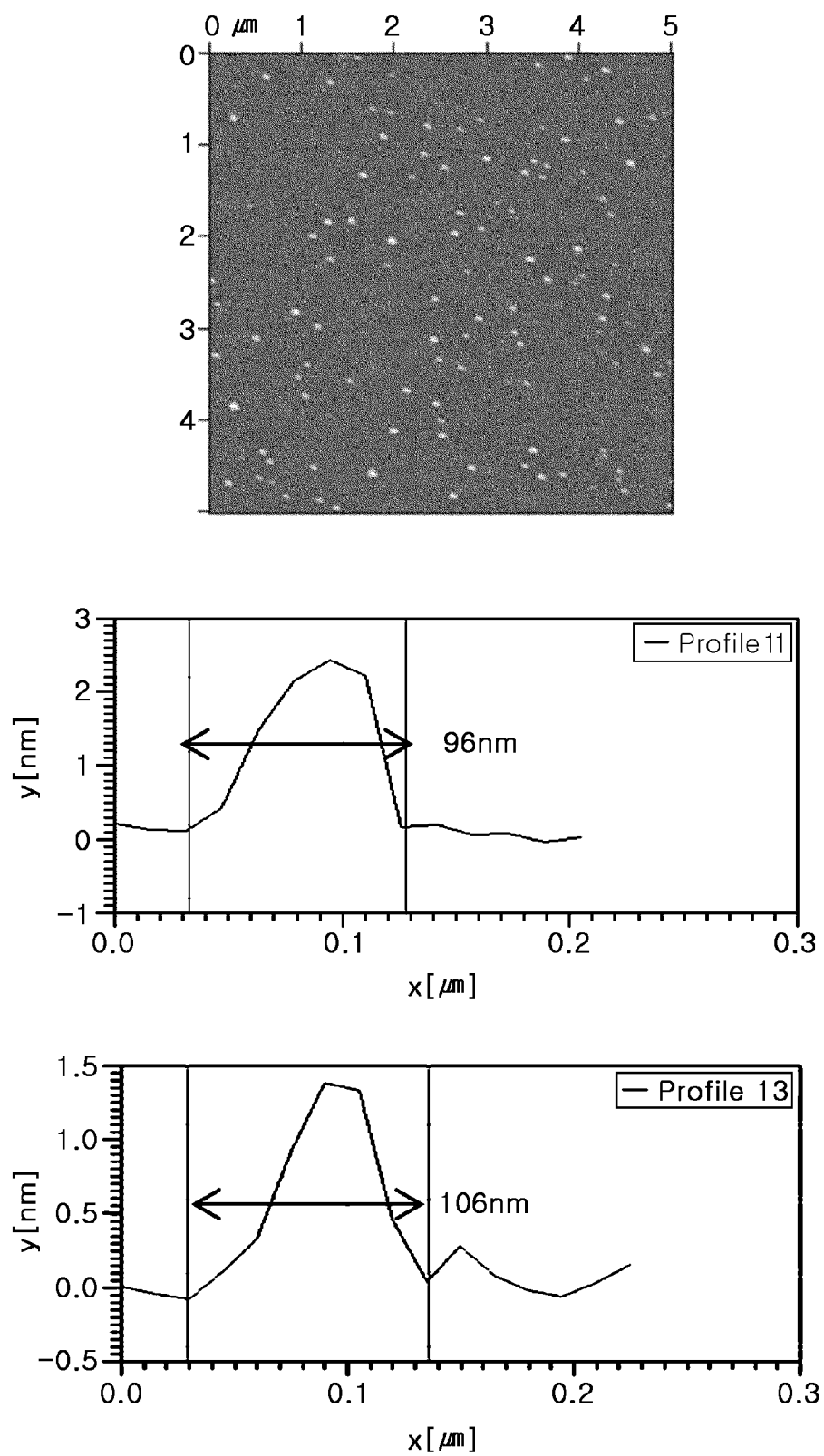
[도2]



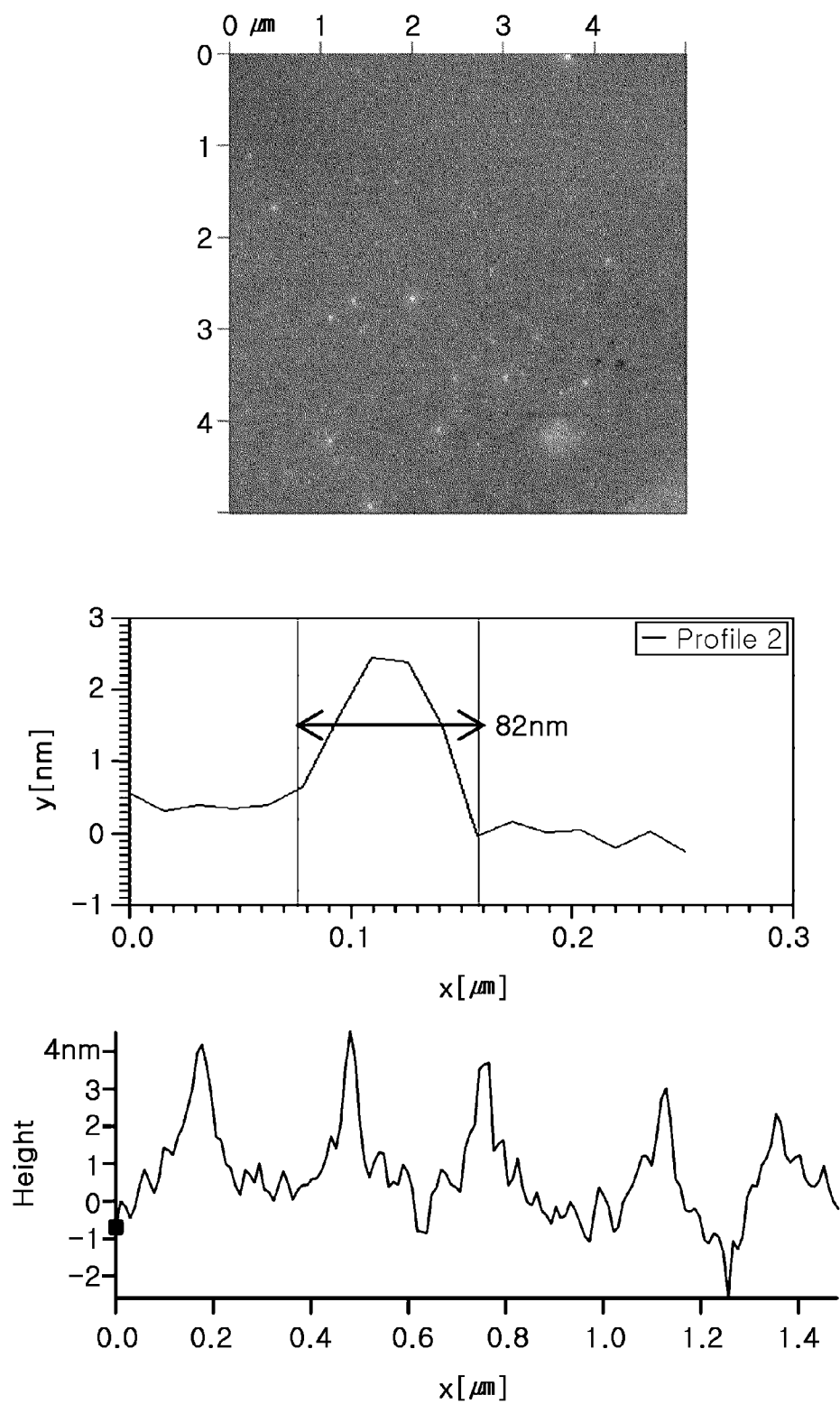
[도3]



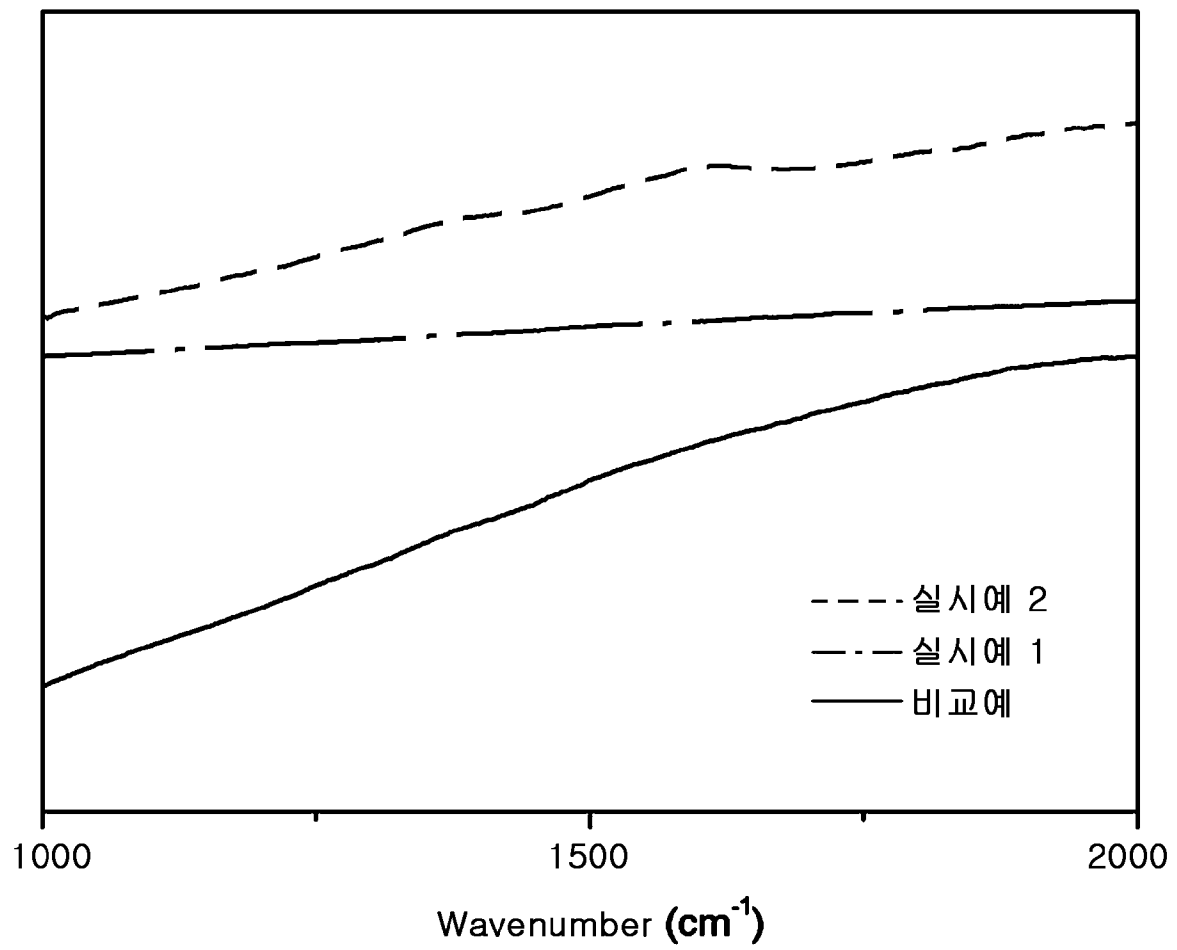
[도4]



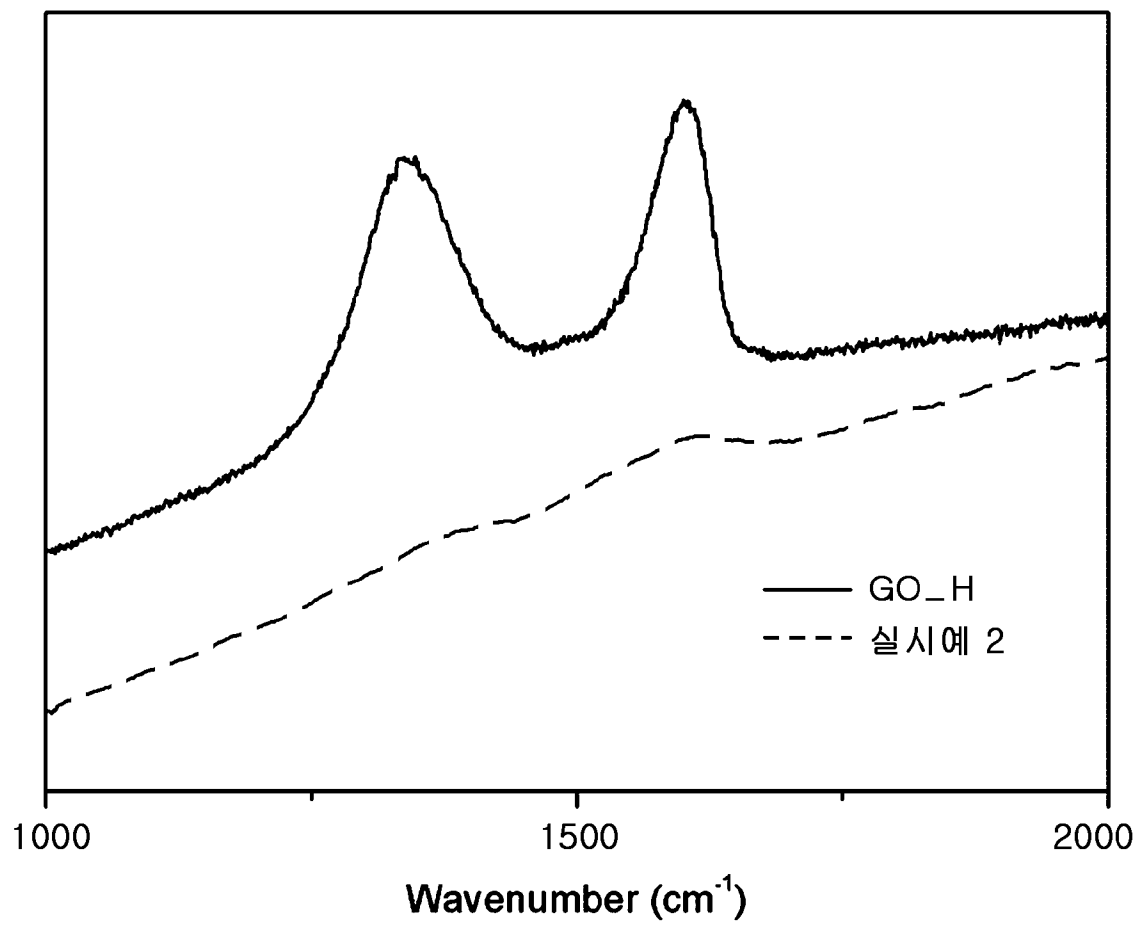
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004111**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/04(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; B82B 3/00; C01B 31/02; C07C 303/26

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, graphene oxide, GO, rGO, hydroxyl, polyphenol, tannic acid, citric acid, carboxylic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DONG, Yongqiang et al., "Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Prepared by Tuning the Carbonization Degree of Citric Acid," Carbon, 2012, vol. 50, no. 12, pages 4738-4743 See abstract; and pages 4738-4740.	1-10
A	QU, Dan et al., "Formation Mechanism and Optimization of Highly Luminescent N-doped Graphene Quantum Dots," Scientific reports, 2014, vol. 4, paper no. 5294, pages 1-9 See abstract; and pages 1-3.	1-10
A	JP 2014-125406 A (MICC TEC. CO., LTD.) 07 July 2014 See paragraphs [0006]-[0020]; and claim 1.	1-10
A	KR 10-2014-0108732 A (PEERLESS WORLDWIDE, LLC.) 12 September 2014 See abstract; paragraphs [0240]-[0262]; claim 1; and figure 1.	1-10
A	US 2013-0197256 A1 (WU, Yi - Shuen et al.) 01 August 2013 See abstract; and paragraphs [0026]-[0035]; and claims 1-6.	1-10



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

05 JULY 2016 (05.07.2016)

Date of mailing of the international search report

06 JULY 2016 (06.07.2016)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2014-125406 A	07/07/2014	JP 5357323 B1	04/12/2013
KR 10-2014-0108732 A	12/09/2014	AU 2012229052 A1	10/10/2013
		AU 2012229052 B2	21/05/2015
		CA 2857947 A1	20/09/2012
		CA 2857947 C	04/08/2015
		CA 2892532 A1	20/09/2012
		CN 103534205 A	22/01/2014
		EP 2686271 A1	22/01/2014
		JP 2014-514231 A	19/06/2014
		JP 2015-180746 A	15/10/2015
		JP 5760101 B2	05/08/2015
		KR 10-1479894 B1	06/01/2015
		US 2014-0134092 A1	15/05/2014
		US 8865113 B2	21/10/2014
		WO 2012-125854 A1	20/09/2012
US 2013-0197256 A1	01/08/2013	US 8771630 B2	08/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**C01B 31/04(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/04; B82B 3/00; C01B 31/02; C07C 303/26

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, 그래핀 옥사이드, GO, rGO, 하이드록실, 폴리페놀, 탄닌산, 시트르산, 카르복실산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	DONG, YONGQIANG 등, "Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid," Carbon, 2012년, 50권, 12호, 페이지 4738-4743 요약; 및 페이지 4738-4740 참조.	1-10
A	QU, DAN 등, "Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots," Scientific reports, 2014년, 4권, 논문 번호 5294, 페이지 1-9 요약; 및 페이지 1-3 참조.	1-10
A	JP 2014-125406 A (MICC TEC CO., LTD.) 2014.07.07 단락 [0006]-[0020]; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0108732 A (피어리스 월드와이드, 엘엘씨) 2014.09.12 요약; 단락 [0240]-[0262]; 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-10
A	US 2013-0197256 A1 (WU, YI-SHUEN 등) 2013.08.01 요약; 및 단락 [0026]-[0035]; 및 청구항 1-6 참조.	1-10

☐ 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 07월 05일 (05.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 06일 (06.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-125406 A	2014/07/07	JP 5357323 B1	2013/12/04
KR 10-2014-0108732 A	2014/09/12	AU 2012229052 A1	2013/10/10
		AU 2012229052 B2	2015/05/21
		CA 2857947 A1	2012/09/20
		CA 2857947 C	2015/08/04
		CA 2892532 A1	2012/09/20
		CN 103534205 A	2014/01/22
		EP 2686271 A1	2014/01/22
		JP 2014-514231 A	2014/06/19
		JP 2015-180746 A	2015/10/15
		JP 5760101 B2	2015/08/05
		KR 10-1479894 B1	2015/01/06
		US 2014-0134092 A1	2014/05/15
		US 8865113 B2	2014/10/21
		WO 2012-125854 A1	2012/09/20
US 2013-0197256 A1	2013/08/01	US 8771630 B2	2014/07/08