



- (51) 국제특허분류:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012145
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 10일 (10.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0009712 2014년 1월 27일 (27.01.2014) KR
- (71) 출원인: 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) [KR/KR]; 689-798 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 백종범 (BAEK, Jong-Beom); 689-791 울산시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 307-1603, Ulsan (KR). 전인엽 (JEON, In-Yup); 689-751 울산시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 103-706, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

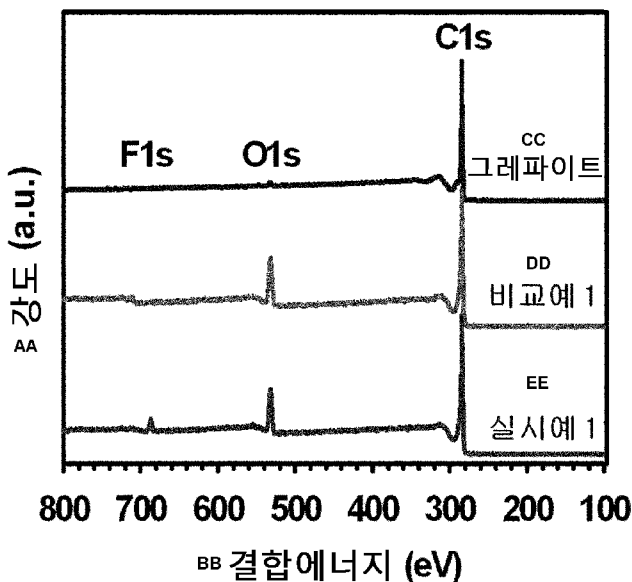
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

(54) 발명의 명칭 : 기계 화학적 방법에 의한 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method capable of functionalizing edges of graphite with a fluoro group by pulverizing a large piece of graphite into small pieces of graphite and then putting external atmosphere materials containing a fluoro or fluorocarbon compound together therewith. Therefore, while it is possible to prepare graphite or graphene having edges functionalized with a fluoro group, which was not possible using conventional mechanochemical methods, the preparation process is very simple and economical and allows mass production.

(57) 요약서: 본 발명은 큰 조각의 그래파이트를 작은 조각의 그래파이트로 분쇄한 다음, 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물을 함유하는 외부 분위기 물질을 함께 넣어줌으로써 그래파이트의 가장자리를 플루오로기로 기능화시킬 수 있는 방법으로서, 종래 기계 화학적 방법으로 불가능했던 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조가 가능하게 하면서, 그 제조 공정이 매우 간단하고, 경제적이며, 대량화가 가능하다.

AA ... Intensity (a.u.)
BB ... Binding energy (eV)
CC ... Graphite
DD ... Comparative example 1
EE ... Example 1

명세서

발명의 명칭: 기계 화학적 방법에 의한 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 기계적인 방법에 의하여 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 매우 뛰어난 물리적, 전기적 특성을 보유하고 있는 물질로써 미래의 가장 주목할 만한 신소재로 꼽히고 있다. 이렇게 뛰어난 물성을 보유한 그래핀을 제조하는 방법으로는 여러 가지가 보고되었는데, 기계적 박리법, 화학적 박리법, 박리-재삽입-팽창법, 화학 증기 증착법, 에피택시 합성법, 화학적 합성법 등으로 구분할 수 있다.
- [3] 기계적 박리법은 그래핀 고유의 우수한 특성을 보유하도록 하지만, 최종 수율이 극히 낮아 단지 실험실 등에서 그래핀의 특성 연구용으로 이용하고 있다.
- [4] 화학 증기 증착법으로 제조된 그래핀은 우수한 특성을 보여주는 것으로 보고되고 있으나, 중금속 촉매가 필요하고, 매우 복잡한 제조 공정을 거쳐야 하며, 경제적인 면에서 약점을 노출했기 때문에 대량 생산에는 제약이 따르고 있다.
- [5] 에피택시 합성법은 생산된 그래핀의 전기 특성이 좋지 못하고 기판이 매우 비싼 단점이 있다.
- [6] 따라서, 현재 가장 많이 사용하고 있는 방법은 화학적 방법에 의해 산화 그래파이트를 제조 후 초음파 처리 등을 거쳐 산화 그래핀을 얻은 후 환원시켜 그래핀을 얻는 방법이다. 이러한 방법에 의하여 얻어지는 산화 그래파이트는 전체적으로 기능화되기 때문에 그 물리적 및 전기적 특성이 떨어지는 문제점이 있고, 또한, 이러한 산화 그래파이트는 어떠한 기능기에 의하여 어느 정도로 기능화되는지를 예측하기 어렵기 때문에 이를 이용한 2차 반응에 대한 예측이 어려운 문제점이 있고, 최종 생성물인 그래핀은 우수한 특성을 잃어버리게 되어, 산화 그래파이트를 거쳐 제조된 그래핀은 투명 전극 등과 같이 분야에서의 응용에는 많은 제약이 따르고 있다.
- [7] 본 발명자들은 한국특허 제10-124815호에서 하나 이상의 외부 분위기 물질의 존재하에서 기계적으로 그래파이트를 분쇄시키는 공정을 포함하는 기계 화학적 방법에 의한 가장자리가 기능화된 그래파이트의 제조방법을 등록받은 바 있다. 이 방법은 우수한 그래핀을 대량으로 생산할 수 있고, 다양한 종류의 기능기를 그래파이트의 가장자리에 도입할 수 있는 방법이었으나, 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물을 이용하여 가장자리에 플루오로기가 도입된 그래파이트를 제조하는 것은 불가능하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 또한 본 발명은 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래핀을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 진공 또는 불활성 분위기에서 기계적으로 그래파이트를 분쇄시키는 단계; 및 상기 분쇄된 그래파이트와 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계;를 포함하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법이다.
- [11] 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계 및 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 외부 분위기가 차단된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [12] 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 불활성 기체를 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하다.
- [13] 상기 불활성 분위기는 아르곤, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 분위기인 것이 바람직하다.
- [14] 상기 플루오르화탄소 화합물은 화학식이 $C_aH_bX_cF_d$ 이고, X는 염소, 브롬 또는 요오드이며, a는 1 내지 6의 정수이며, b는 0 내지 8의 정수이고, c는 0 내지 8의 정수이고, d는 2 내지 12의 정수이며, a d 인 것이 바람직하고, 예를 들어 상기 플루오르화탄소 화합물은 삼플루오르 메탄, 사플루오르 메탄, 삼플루오르 에탄, 사플루오르 에탄, 일클로로 삼플루오르 에탄, 이클로로 이플루오르 에탄, 오프플루오르 에탄, 육플루오르 에탄 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [15] 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 1 내지 100시간 동안 분쇄시키는 것이 바람직하다.
- [16] 상기 분쇄된 그래파이트와 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 1 내지 20 bar 압력으로 1 내지 100시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [17] 상기 분쇄된 그래파이트는 평균 직경이 50 nm 이상인 것이 바람직하다.
- [18] 상기 플루오로기는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [19] 이러한 본 발명의 제조 방법은 큰 조각의 그래파이트를 작은 조각의 그래파이트로 분쇄한 다음, 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물을 함유하는 외부 분위기 물질을 함께 넣어줌으로써 그래파이트의 가장자리를 플루오로기로

기능화시킬 수 있는 방법으로서, 그 제조 공정이 매우 간단하고, 경제적이며, 대량화가 가능하다는 장점을 가진다.

- [20] 또한, 본 발명의 제조방법에 의하면, 한국특허 제10-124815호의 외부 분위기 물질의 존재 하에서 그래파이트의 분쇄하는 방법으로 불가능했던, 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀을 제조할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 실험예 1에서 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 반응 전의 그래파이트, 비교예 1 및 실시예 1의 시료 표면의 플루오르 피크를 확인한 스펙트럼이다.
- [22] 도 2는 실험예 2에서 에너지 분산형 X-선 분광 분석기(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여, 실시예 1의 시료 표면의 플루오르 포함 여부를 확인한 것으로, 좌측 상단은 SEM 이미지, 우측 상단(C)는 탄소 원자의 분포 이미지, 좌측 하단은 산소 원자의 분포 이미지, 우측 하단(F)는 플루오르 원자의 분포 이미지이다.
- [23] 도 3은 실험예 2에서 에너지 분산형 X-선 분광 분석기를 이용하여, 실시예 2의 시료 표면의 플루오르 포함 여부를 확인한 것으로, 좌측 상단은 SEM 이미지, 우측 상단(C)는 탄소 원자의 분포 이미지, 좌측 하단은 산소 원자의 분포 이미지, 우측 하단(F)는 플루오르 원자의 분포 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 본 발명은 진공 또는 불활성 분위기에서 기계적으로 그래파이트를 분쇄시키는 단계; 및 상기 분쇄된 그래파이트와 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계;를 포함하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법이다.
- [25] 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계 및 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 외부 분위기가 차단된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다. 그래파이트는 분쇄되면서 그 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 상기 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하거나, 주위에 존재하는 상기 고체, 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하게 되므로, 그래파이트가 분쇄되는 동안 또는 분쇄된 후에 진공 또는 불활성 분위기를 유지함으로써 플루오로기로 가장자리가 기능화될 수 있도록 한다.
- [26] 외부 분위기가 차단되지 않으면 그래파이트의 분쇄 과정에서 생성된 가장자리 부분의 탄소의 전하나 라디칼이 외부 분위기와 먼저 반응하게 되므로, 그 후 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물을 첨가하더라도 플루오로기로 가장자리가 기능화될 수 없다. 또한 그래파이트를 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물 분위기에서 분쇄시키는 경우에는 플루오르와 탄소의 결합을 유도할 수 있을 만큼 고에너지가 발생되지 않으므로 플루오로기로

- 가장자리가 기능화될 수 없다.
- [27] 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물은 반응성이 크기 때문에 불활성 기체와 혼합되어 사용될 수 있다.
- [28] 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계의 불활성 분위기 또는 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 혼합되는 불활성 기체로는 불활성 기체로는 아르곤, 헬륨 또는 네온이 사용될 수 있다.
- [29] 상기 플루오르화탄소 화합물은 화학식이 $C_aH_bX_cF_d$ 이고, X는 염소, 브롬 또는 요오드이며, a는 1 내지 6의 정수이며, b는 0 내지 8의 정수이고, c는 0 내지 8의 정수이고, d는 2 내지 12의 정수이며, a d 인 것이 바람직하고, 예를 들어 상기 플루오르화탄소 화합물은 삼플루오르 메탄, 사플루오르 메탄, 삼플루오르 에탄, 사플루오르 에탄, 일클로로 삼플루오르 에탄, 이클로로 이플루오르 에탄, 오픈플루오르 에탄, 육플루오르 에탄 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [30] 상기 그래파이트 대비 하나 이상이 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물의 몰비는 1:0.1 내지 1:20이며, 바람직하게는 1:1 내지 1:10이다. 상기한 최대 몰비에 비하여 더 큰 비율의 그래파이트를 사용하는 경우에는 제조된 그래파이트 또는 그래핀의 가장자리 표면에 충분한 기능화가 발생하지 않는 등 기능화된 그래파이트 또는 그래핀 제조 수율이 상당히 떨어지는 문제점이 있다.
- [31] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 그래파이트를 분쇄시키는 용기는 어떤 재질로 제조된 것을 사용하여도 무방하나, 특히 금속 재질의 용기를 사용하는 것이 바람직하다. 다만 용기의 재질에 따라 그래파이트 분쇄 후 최종 생성물에 포함된 분쇄 용기 성분을 제거하는 과정이 추가로 필요할 수도 있다.
- [32] 예를 들어, 금속 분쇄 용기 내에서 그래파이트를 분쇄시키는 경우에는, 이러한 그래파이트를 분쇄시키는 공정 후에 산 수용액을 이용하여 금속을 제거하는 공정을 더 수행한다.
- [33] 이때, 상기 산은 pH가 3 이하인 산으로서, 염산, 황산, 질산, 탄산, 인산, 아세트산, 과염소산이며, 바람직하게는 염산, 황산, 질산이다. 또한 상기 산은 0.1 M 내지 5M, 바람직하게는 0.5M 내지 2M의 약산의 몰비 범위 내에서 사용되는 것이 기능화된 그래파이트 제조에 바람직하다.
- [34] 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 1 내지 100시간 동안 이루어지며, 바람직하게는 100 rpm 내지 2,000rpm의 속도로 24시간 내지 72시간 동안 이루어진다.
- [35] 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 1 내지 100시간 동안 이루어지며, 바람직하게는 12시간 내지 64시간 동안 이루어진다. 이때 압력은 1 내지 20 bar, 바람직하게는 2 내지 15 bar이다.
- [36] 상기 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트의 제조방법에 의하면, 상기 그래파이트는 상기 분쇄 공정을 통하여 분쇄되면서 그 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응하여 가장자리가 플루오로기로

기능화된 그래파이트 또는 그래핀이 된다.

- [37] 이러한 본 발명의 가장자리가 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조 방법에 의해 단층의 그래핀이 제조되거나, 또는 그래핀이 1 내지 20 장, 바람직하게는 2 내지 15 장 적층된 그래파이트, 즉 그래핀 나노플레이트가 제조될 수 있으며, 이들의 혼합물이 함께 제조될 수 있다.
- [38] 상기 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀은 평균 직경이 50 nm 이상으로 제조되는 것이 바람직하다.
- [39] 상기 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 가장자리에 결합된 기능기는 가장자리가 기능화된 그래파이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량% 포함된다.
- [40] 상기 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀은 그래핀이 1 내지 20 장 적층된 그래핀 나노플레이트

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더욱 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[42] **비교예 1: 플루오르 분위기에서 분쇄**

- [43] 그래파이트(99%, 100mesh) 5g을 금속 분쇄 용기에 넣었다. 상기 금속 분쇄 용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고, 플루오르와 아르곤 혼합가스를 5 bar의 압력으로 주입하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄가 모두 끝난 후 분쇄물에 1M의 염산으로 처리하여 분쇄물 중에 포함된 금속을 제거하였다. 그런 후에 동결 건조하여 그래핀 나노 플레이트를 얻었다.

[44] **실시예 1: 분쇄 후 플루오르 반응**

- [45] 그래파이트(99%, 100mesh) 5g을 금속 분쇄 용기에 넣었다. 상기 금속 분쇄 용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고, 아르곤 가스를 10 bar의 압력으로 주입하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄가 모두 끝난 후 아르곤 가스를 제거하고 플루오르와 아르곤 혼합가스를 5 bar 압력으로 넣어준다. 이 상태로 24 시간 방치한 후 용기에서 미반응 가스를 제거하고 생성물을 얻었다. 생성물을 1M의 염산으로 처리하여 생성물 중에 포함된 금속을 제거하였다. 그런 후에 동결 건조하여 플루오르로 기능화된 그래핀 나노 플레이트를 얻었다.

[46] **실시예 2: 분쇄 후 사플루오르 메탄 반응**

- [47] 그래파이트(99%, 100mesh) 5g을 금속 분쇄 용기에 넣었다. 상기 금속 분쇄 용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고, 아르곤 가스를 10 bar의 압력으로 주입하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄가 모두 끝난 후 아르곤 가스를 제거하고 사플루오르 메탄(CF₄)를 2 bar 압력으로 넣어준다. 이 상태로 24 시간 방치한 후 용기에서 미반응 가스를 제거하고 생성물을 얻었다. 생성물을 1M의 염산으로 처리하여 생성물 중에 포함된 금속을 제거하였다. 그런 후에

동결 건조하여 플루오르로 기능화된 그래핀 나노 플레이트를 얻었다.

[48] **실험예 1: X-선 광전자 분광 분석**

[49] X선을 시료 표면에 입사하여 방출되는 광전자의 에너지는 측정함으로써 시료 표면의 조성 등을 분석하는 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여, 비교예 1 또는 실시예 1의 반응 전의 그래파이트(Graphite), 비교예 1의 그래파이트 및 실시예 1의 그래파이트의 플루오르 피크를 확인하였다.

[50] 686 eV에서 관찰되는 플루오르 피크는 실시예 1에서만 확인되었고, 비교예 1의 방법으로는 그래파이트의 플루오르의 가장자리 기능기화가 이루어지지 않음을 알 수 있었다(도 1).

[51] **실험예 2: 에너지 분산형 X-선 분광 분석**

[52] 실시예 1 및 실시예 2의 그래파이트에서 플루오르 원자가 포함되어있는지를 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광 분석기(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하였다.

[53] 도 2의 좌측 상단은 실시예 1의 가장자리가 플루오르기로 기능화된 그래파이트 시료의 SEM 이미지로서 판상형의 응집된 시료의 모양을 확인하였고, 평균 크기는 500 수준임을 확인하였으며, 우측 상단(C)는 빨간 점을 통해 확인되는 탄소 원자의 분포 이미지로서 탄소 원자가 포함되어있음을 확인하였으며, 좌측 하단은 녹색 점을 통해 확인되는 산소 원자의 분포 이미지이고, 우측 하단(F)는 황색점을 통해 확인되는 플루오르 원자의 분포 이미지로서 플루오르 원자가 포함되어 있음을 확인하였다.

[54] 도 3의 좌측 상단은 실시예 2의 가장자리가 플루오르기로 기능화된 그래파이트 시료의 SEM 이미지이로서, 역시 판상형의 응집된 시료의 모양을 확인하였고, 평균 크기는 500 수준임을 확인하였으며, 우측 상단(C)는 빨간 점을 통해 확인되는 탄소 원자의 분포 이미지로서 탄소 원자가 포함되어있음을 확인하였으며, 좌측 하단은 녹색 점을 통해 확인되는 산소 원자의 분포 이미지이고, 우측 하단(F)는 황색점을 통해 확인되는 플루오르 원자의 분포 이미지로서 플루오르 원자가 포함되어 있음을 확인하였다.

산업상 이용가능성

[55] 또한, 본 발명의 제조방법은 그 자체가 매우 친환경적이라 상업화의 가능성이 매우 높다고 할 수 있다.

[56] 또한, 종래의 산화 그래파이트의 제조 방법에 의하면, 그래파이트의 가장자리뿐 아니라 가운데 면도 기능화되는 반면, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 그래파이트의 가장자리만 기능화되므로, 본 발명의 제조 방법은 종래의 산화 그래파이트에 비하여 더 우수한 물리적 및 전기적 특성을 보유하도록 할 수 있다.

[57] 또한, 이러한 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조되는 가장자리가 기능화된

그래파이트 또는 그래핀은, 그래파이트 또는 그래핀의 실제 응용을 앞당길 수 있는 새로운 전구체라고 할 수 있을 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 진공 또는 불활성 분위기에서 기계적으로 그래파이트를 분쇄시키는 단계; 및
상기 분쇄된 그래파이트와 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계;를 포함하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계 및 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 외부 분위기가 차단된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 상기 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 불활성 기체를 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 불활성 분위기는 아르곤, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 분위기인 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 플루오르화탄소 화합물은 화학식이 $C_aH_bX_c$, F_d 이고, X는 염소, 브롬 또는 요오드이며, a는 1 내지 6의 정수이며, b는 0 내지 8의 정수이고, c는 0 내지 8의 정수이고, d는 2 내지 12의 정수이며, ad 인 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 플루오르화탄소 화합물은 삼플루오르 메탄, 사플루오르 메탄, 삼플루오르 에탄, 사플루오르 에탄, 일클로로 삼플루오르 에탄, 이클로로 이플루오르 에탄, 오픈플루오르 에탄, 육플루오르 에탄 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 그래파이트를 분쇄시키는 단계는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 1 내지 100시간 동안 분쇄시키는 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 분쇄된 그래파이트와 플루오르 또는 플루오르화탄소 화합물과 반응시키는 단계는 1 내지 20 bar

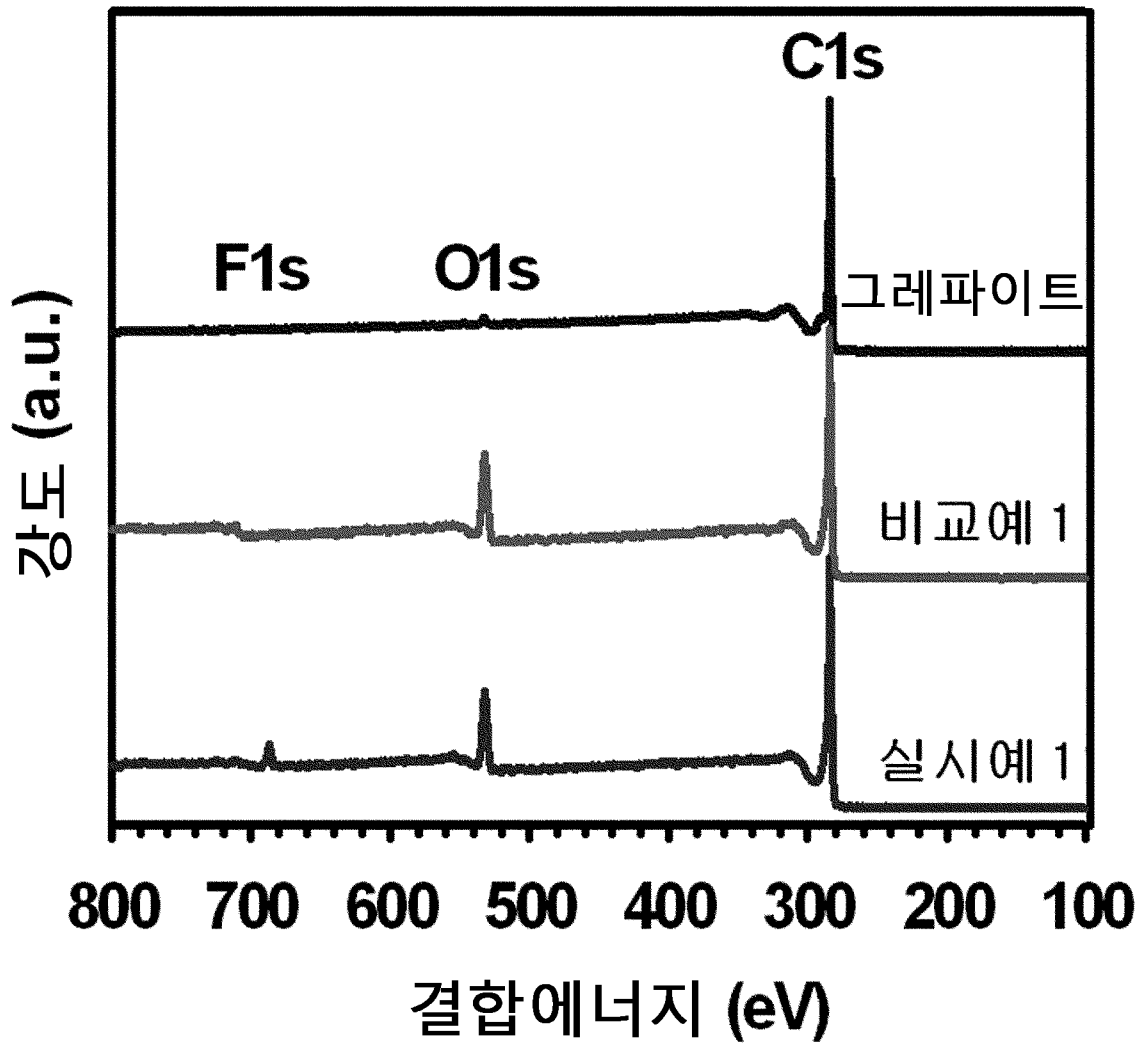
압력으로 1 내지 100시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 분쇄된 그래파이트는 평균 직경이 50 nm 이상인 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.

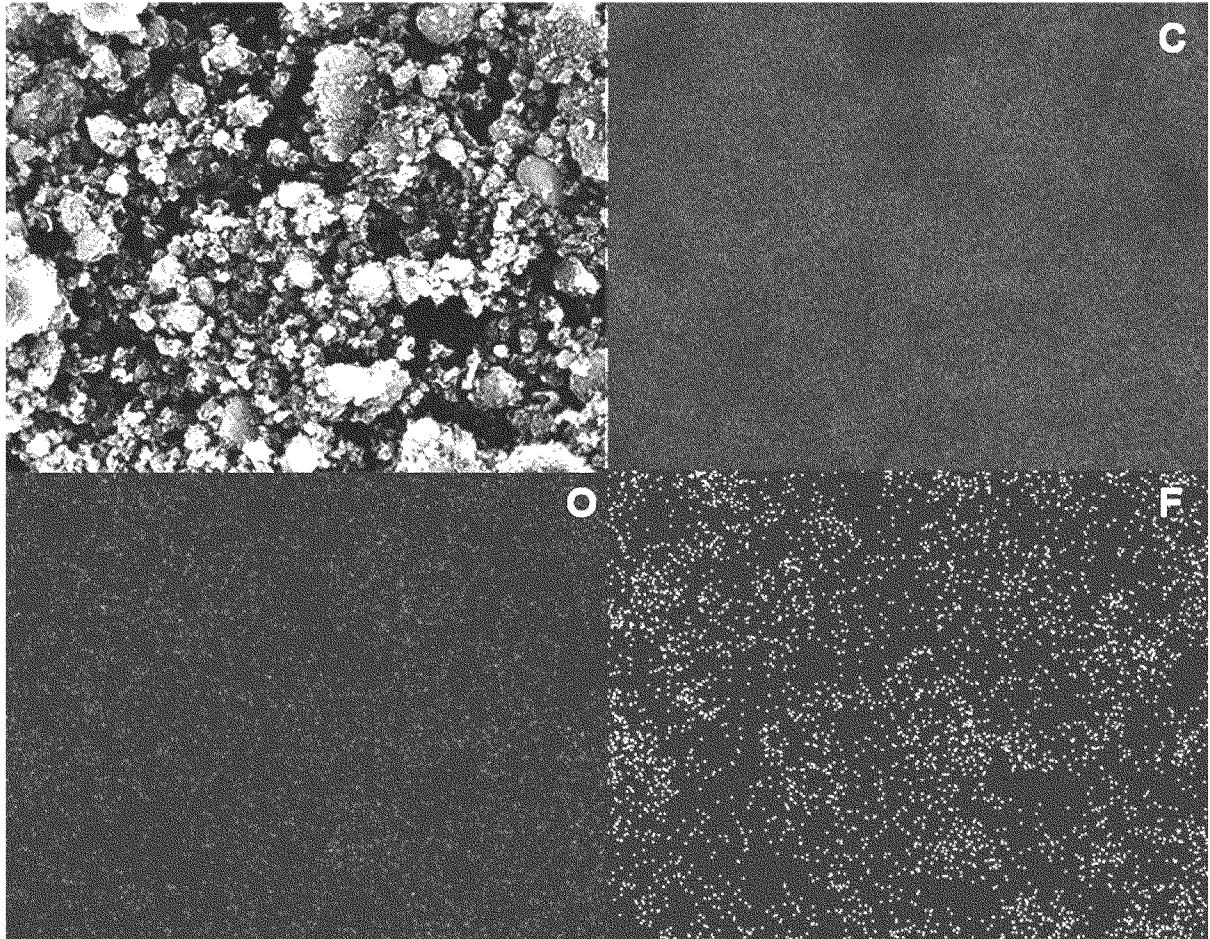
[청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 플루오르기는 가장자리가 플루오르기로 기능화된 그래파이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀은 그래핀이 1 내지 20 장 적층된 그래핀 나노플레이트인 것을 특징으로 하는 가장자리가 플루오로기로 기능화된 그래파이트 또는 그래핀의 제조방법.

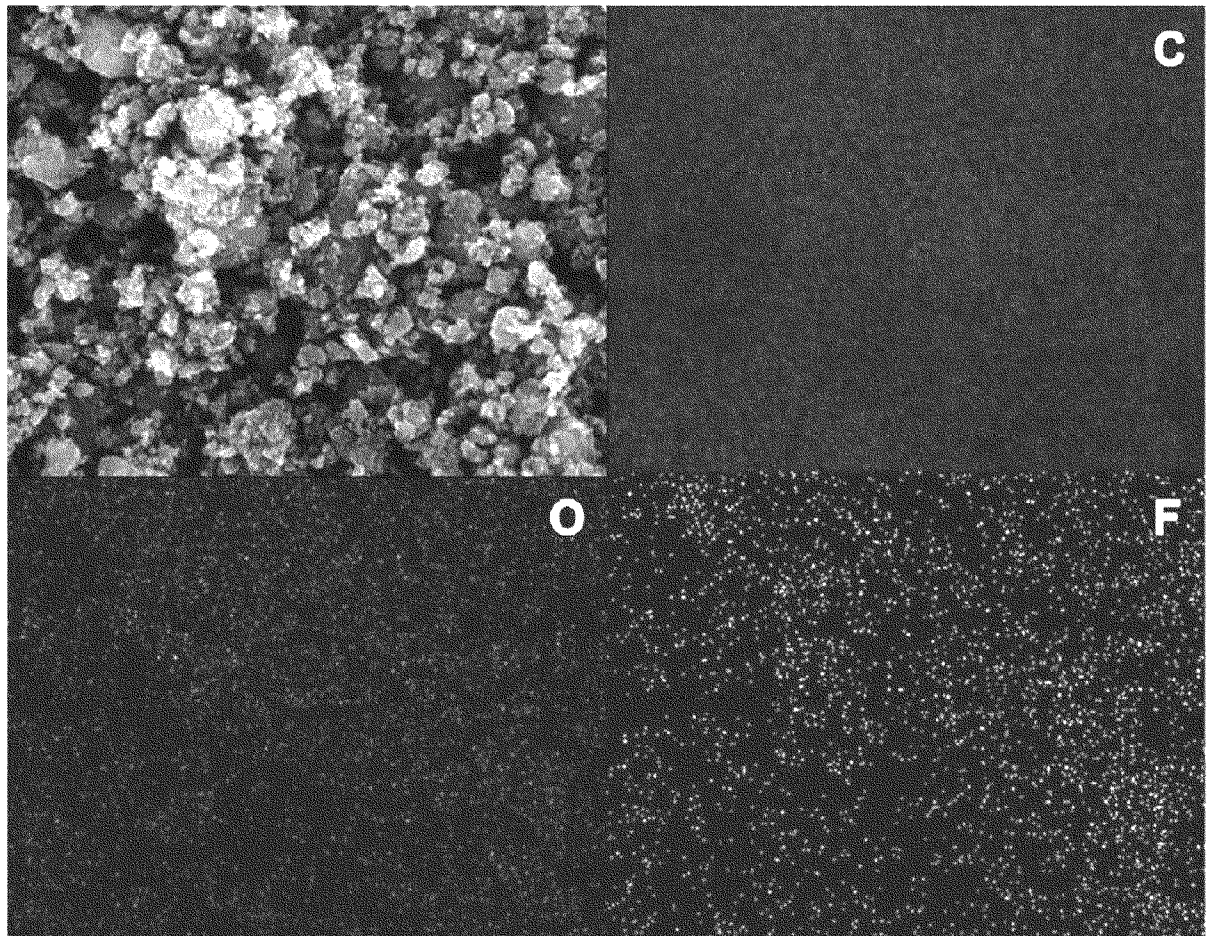
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012145**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; C09C 1/46; B01J 21/18; C01B 31/02; B05D 1/40

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: functionalized graphite, functionalized graphene, fluoro group

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0009070 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 23 January 2013	1-4,7-11
A	See abstract; paragraphs [0025]-[0048]	5-6
A	KR 10-2012-0023471 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 13 March 2012 See abstract; paragraphs [0062]-[0120]	1-11
A	KR 10-2013-0045736 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 06 May 2013 See abstract; paragraphs [0034]-[0065]	1-11
A	JP 2006-008472 A (HITACHI POWDERED METALS CO LTD) 12 January 2006 See paragraphs [0022]-[0033]	1-11



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

"I" 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 MARCH 2015 (05.03.2015)

Date of mailing of the international search report

05 MARCH 2015 (05.03.2015)

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/KR2014/012145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0009070 A	23/01/2013	CN 103764557 A EP 2733116 A1 JP 2014-520751A US 2013-0018204 A1 WO 2013-009003 A1	30/04/2014 21/05/2014 25/08/2014 17/01/2013 17/01/2013
KR 10-2012-0023471 A	13/03/2012	KR 10-1321114 B1	23/10/2013
KR 10-2013-0045736 A	06/05/2013	NONE	
JP 2006-008472 A	12/01/2006	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 31/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 31/04; C09C 1/46; B01J 21/18; C01B 31/02; B05D 1/40 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: 기능화된 그래파이트, 기능화된 그래핀, 풀루오르기		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0009070 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2013.01.23 요약; 문단 [0025-0048] 참조	1-4,7-11
A		5-6
A	KR 10-2012-0023471 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2012.03.13 요약; 문단 [0062-0120] 참조	1-11
A	KR 10-2013-0045736 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2013.05.06 요약; 문단 [0034-0065] 참조	1-11
A	JP 2006-008472 A (히타치분말야금주식회사) 2006.01.12 문단 [0022-0033] 참조	1-11
☐ 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 “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 2015년 03월 05일 (05.03.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 03월 05일 (05.03.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 7140		심사관 이진홍 전화번호 +82-42-481-8649 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/012145

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0009070 A	2013/01/23	CN 103764557 A EP 2733116 A1 JP 2014-520751A US 2013-0018204 A1 WO 2013-009003 A1	2014/04/30 2014/05/21 2014/08/25 2013/01/17 2013/01/17
KR 10-2012-0023471 A	2012/03/13	KR 10-1321114 B1	2013/10/23
KR 10-2013-0045736 A	2013/05/06	없음	
JP 2006-008472 A	2006/01/12	없음	