



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014252
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0484 (2013.01)
H01M 4/926 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0107277
(22) 출원일자 2015년07월29일
심사청구일자 2015년07월29일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
전인엽
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

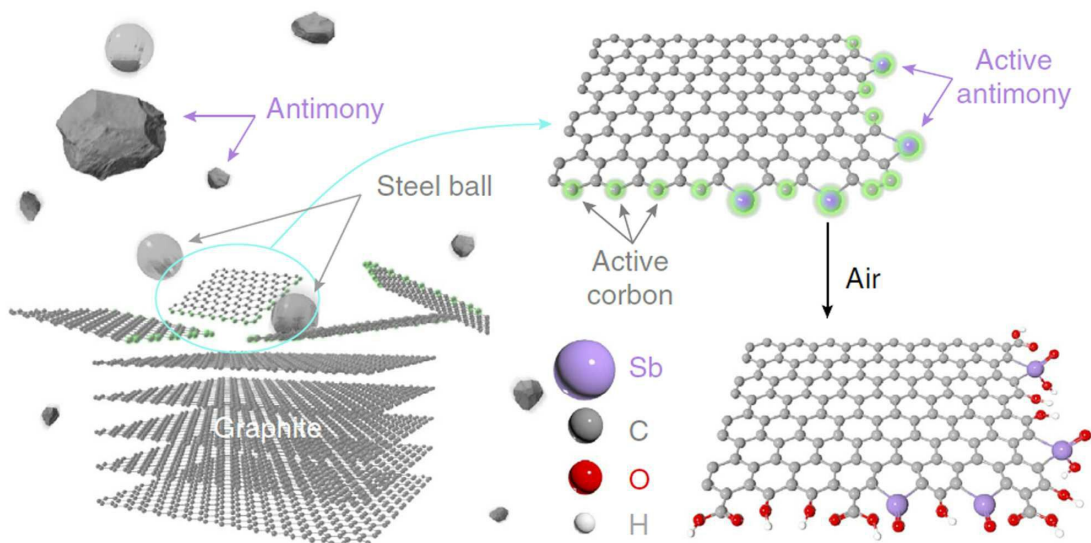
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 금속이 도입된 그래핀 플레이트

(57) 요약

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 제조공정으로는 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.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C01P 2002/70 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A3A2069102

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 창의적연구(백종범)사업단 간접비 과제

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

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, 안티몬 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 μ m인 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 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 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, 안티몬 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 그래핀 플레이트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속이 도입된 그래핀 플레이트에 관한 것으로서, 구체적으로는 전이후 금속 또는 준금속이 그래핀의 가장자리부에 도입된 그래핀 플레이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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 현재 까지 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 장기 간 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.

[0004] 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, 13211326, 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.

[0005] 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 산업적 실행가능성이 낮아, 상업화에 많은 제약이 있다. 긴 수명은 상업화를 위한 가장 중요한 요소인데, 수명은 Pt/C와 이중원소 도핑된 탄소계 물질을 포함하는 대부분의 전기화학촉매들이 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 실행가능성의 실현을 방해한다.

[0006] 본 발명자들은 볼 밀링에 의해 GnPs의 가장자리 선택적으로 기능화하기 위한 단순하지만 친환경적인 기계화학적 반응을 고안한 바 있다. 본 출원인의 한국공개특허 제2013-009070호에서는 카르복실기와 같은 기능기가 그래핀의 가장자리에 도입되는 기술을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 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.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 목적은, 전이후 금속 또는 준금속이 가장자리 부분의 탄소와 결합되어 있는 그래핀 플레이트에 의해 달성된다.

[0009] 바람직하게는, 상기 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 납 및 비스무트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0010] 또한 바람직하게는, 상기 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소, 안티몬 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0011] 바람직하게는, 상기 그래핀 플레이트 중 전이후 금속 또는 준금속의 총 원소함량은 0.1 원소% 내지 5 원소%일 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 상기 그래핀 플레이트의 입자크기(grain size)는 0.1 내지 100 μ m일 수 있다.

[0013] 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.

[0014] 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

[0015] 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

[0016] 도 1a는 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 제조공정을 개략적으로 도시한 것이고, 도 1b는 볼밀로 분쇄하기 전 천연 그래파이트의 SEM 사진이고, 도 1c는 고체 Sb 존재 하에서 볼밀로 분쇄한 그래핀 플레이트(SbGnP)의 사진이다.

도 2a는 천연 그래파이트의 XPS 스펙트라 이미지를 도시한 것이고, 도 2b는 전이후 금속 중 알루미늄이 도입된 그래핀의 XPS 스펙트라 이미지의 확대도이다.

도 3은 전이후 금속이 도입된 그래핀의 XPS 스펙트라 이미지를 도시한 것이다.

도 4는 준금속이 도입된 그래핀의 XPS 스펙트라 이미지를 도시한 것이다.

도 5a 및 5b는 안티몬이 도입된 그래핀(SbGnP)의 원자배열 투과전자현미경의 이미지를 도시한 것이다.

도 6은 흑연, 상업용 백금촉매 및 본 발명에 따른 안티몬이 도입된 그래핀의 전기화학적 활성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 흑연, 상업용 백금촉매 및 본 발명에 따른 안티몬이 도입된 그래핀의 안정성을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 전기화학적으로 비활성인 그래핀의 활용 분야를 확대하기 위해서는 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 약화시키는 경우가 많다. 따라서, 기존의 방법으로 제조된 그래핀은 그래핀 자체의 우수한 특성을 발휘하는데는 한계가 있다.
- [0018] 본 발명은 그래핀의 가장자리 부분에 금속을 도입한 그래핀 플레이트에 관한 것으로서, 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.
- [0019] 본 발명은 그래핀의 가장자리에 이종 원소, 바람직하게는 금속, 보다 바람직하게는 전이후 금속 또는 준금속을 도입하여 분극화시킨 그래핀을 제공한다.
- [0020] 상기에서 전이후 금속은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sb), 납(Pb) 및 비스무트(Bi)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0021] 상기에서 준금속은 실리콘, 게르마늄, 비소, 안티몬 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 제조방법은 다음의 단계들을 포함한다:
- [0024] 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.
- [0025] 상기에서 분쇄 공정은 100 내지 10,000 rpm의 속도로 24 내지 60시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0027] 도 1a는 본 발명에 따른 금속이 도입된 그래핀 플레이트의 제조공정을 개략적으로 도시한 것으로서, 상기 금속이 안티몬인 경우를 도시한 것이다.
- [0028] 도 1a를 보면, 그래파이트와 고체 안티몬(Sb)을 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 안티몬(Sb)과 결합하게 된다. 이때 그래핀 플레이트는 0.1 내지 100 μ m의 크기(grain size)를 갖게 된다.
- [0029] 도 1b는 볼밀로 분쇄하기 전 천연 그래파이트의 SEM 사진이고, 도 1c는 고체 Sb 존재 하에서 볼밀로 분쇄한 그래핀 플레이트(SbGnP)(아래 실시예 10에서 제조됨)의 사진이다(스케일 바: 1 μ m). 도 1b 및 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).
- [0030] 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 특성을 갖는 그래핀 플레이트는 전기촉매 성능의 향상

에 기여할 수 있다.

[0031]

[0032] 이하에서 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0034] **실시예 1**

[0035] 흑연 5g과 알루미늄(Al) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 알루미늄이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0036] 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.

[0037] 또한 도 3a의 AlGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 AlGnP 중 C, O, Al의 원소함량(at.%)을 계산하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0039] **실시예 2**

[0040] 흑연 5g과 갈륨(Ga) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 갈륨이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0041] 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.

[0042] 또한 도 3b의 GaGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 GaGnP 중 C, O, Ga의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0043]

[0044] **실시예 3**

[0045] 흑연 5g과 인듐(In) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 인듐이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0046] 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.

[0047] 또한 도 3c의 InGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 InGnP 중 C, O, In의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0049] **실시예 4**

[0050] 흑연 5g과 주석(Sn) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 제거한 후 약 500 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물에 포함된 금속은 1M의 염산으로 제거한 후 추가로 미반응 주석은 진한 염산으로 제거하였다. 이후, 생성

물을 동결건조하여 주석이 도입된 그래핀(SnGnP) 6.44 g을 얻었다. 그래핀에 주석이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0051] 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.

[0052] 또한 도 3d의 SnGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SnGnP 중 C, O, Sn의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0054] 실시예 5

[0055] 흑연 5g과 납(Pb) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 납이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0056] 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.

[0057] 또한 도 3e의 PbGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 PbGnP 중 C, O, Pb의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0059] 실시예 6

[0060] 흑연 5g과 비스무트(Bi) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 비스무트가 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.

[0061] 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.

[0062] 또한 도 3f의 BiGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 BiGnP 중 C, O, Bi의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0064] 실시예 7

[0065] 흑연 5g과 실리콘(Si) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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.

[0066] 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.

[0067] 또한 도 4a의 SiGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SiGnP 중 C, O, Si의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0069] 실시예 8

- [0070] 흑연 5g과 게르마늄(Ge) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 게르마늄이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [0071] 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.
- [0072] 또한 도 4b의 GeGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 GeGnP 중 C, O, Ge의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [0074] **실시예 9**
- [0075] 흑연 5g과 비소(As) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 비소가 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [0076] 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.
- [0077] 또한 도 4c의 AsGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 AsGnP 중 C, O, As의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [0079] **실시예 10**
- [0080] 흑연 5g과 안티몬(Sb) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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. 그래핀에 안티몬이 도입되었는지 여부를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하여 확인하였다.
- [0081] 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.
- [0082] 또한 도 4d의 SbGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 SbGnP 중 C, O, Sb의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.
- [0083] 또한, 상기 SbGnP의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 사진을 도 5a 및 5b에 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. 또한, 도 5b는 암체어 구조의 그래핀 플레이트의 가장자리부에 부착되어 있는 단일 Sb 원자를 찍은 AR-TEM 사진이다. 도 5b를 보면, 단일 Sb 원자가 암체어 구조를 갖는 그래핀 플레이트의 가장자리에 붙어 있는 것을 볼 수 있고, 이것은 C-Sb 결합이 그래핀 플레이트의 가장자리에서 선택적으로 이루어진다는 것을 보여준다.
- [0084] 도 5a 및 도 5b를 통해서, Sb 뿐만 아니라, 다른 준금속 및 전이금속도 그래핀의 가장자리에만 도입된 것으로 유추할 수 있다.
- [0086] **실시예 11**
- [0087] 흑연 5g과 텔루륨(Te) 5g, 금속볼을 반응용기에 넣고, 공기를 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.

[0088] 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.

[0089] 또한 도 4e의 TeGnP 스펙트럼을 분석하여 최종 제조된 TeGnP 중 C, O, Te의 원소함량(at.%)을 산출하여 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

	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

[0090]

시험예 1

[0092]

[0093] 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.

[0094]

시험예 2

[0095]

[0096] 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.

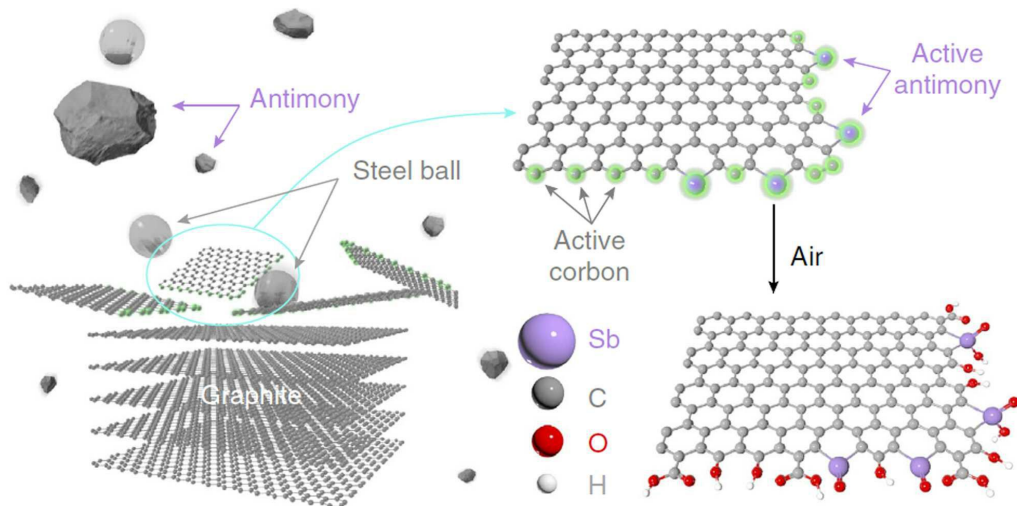
[0097]

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 각

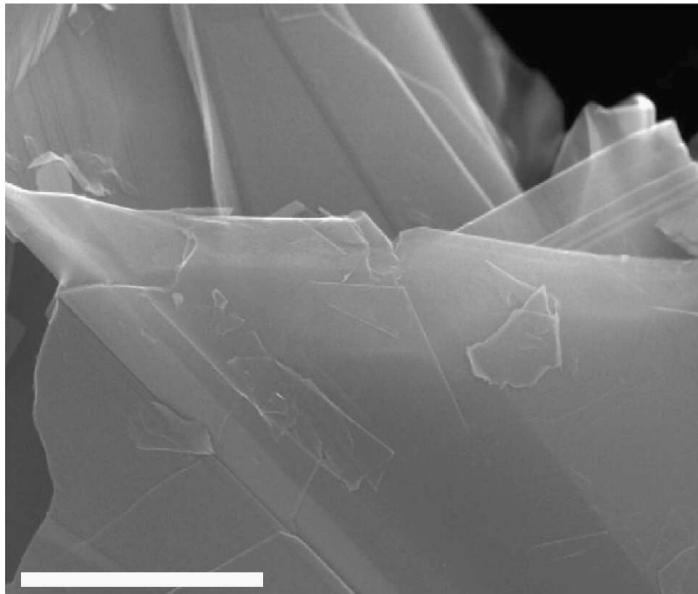
각 6.4%와 18.9%의 용량 손실을 나타내었다. 이러한 결과는, 가장자리 부분에 도입된 Sb가 그래핀 플레이트가 전체 ORR 성능의 개선에 중요한 역할을 할 수 있음을 의미한다.

도면

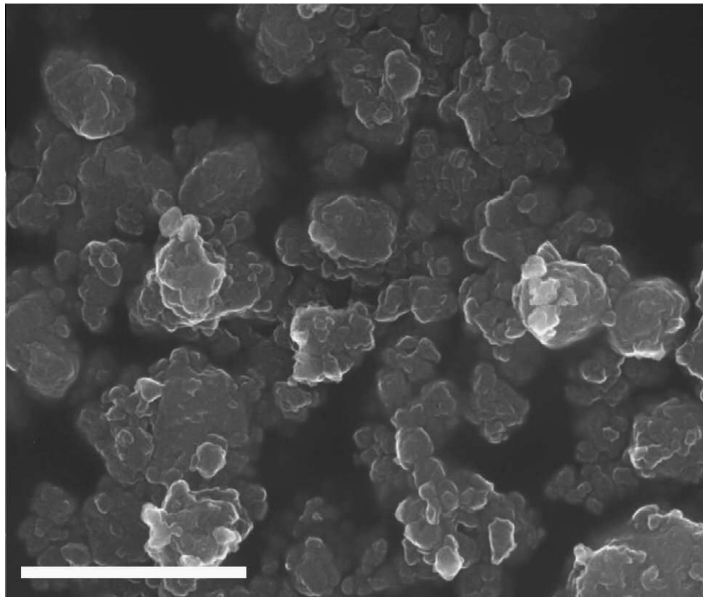
도면1a



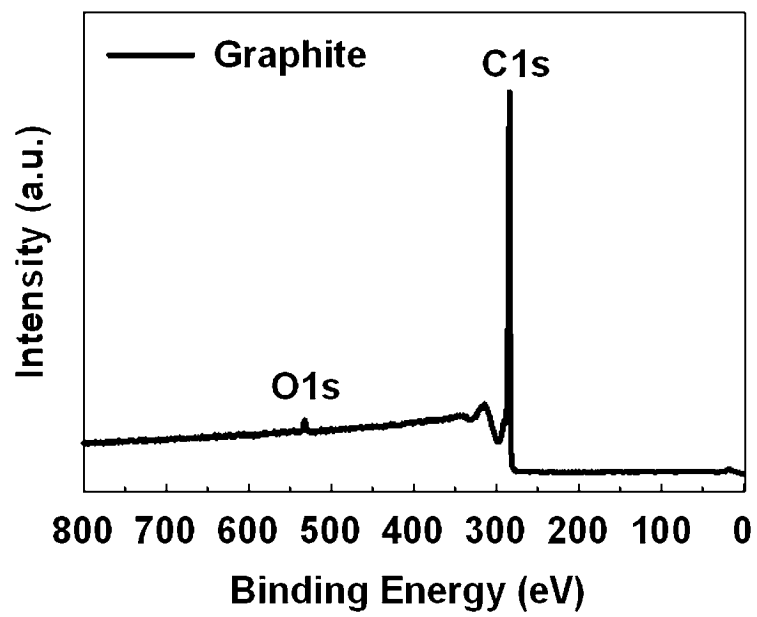
도면1b



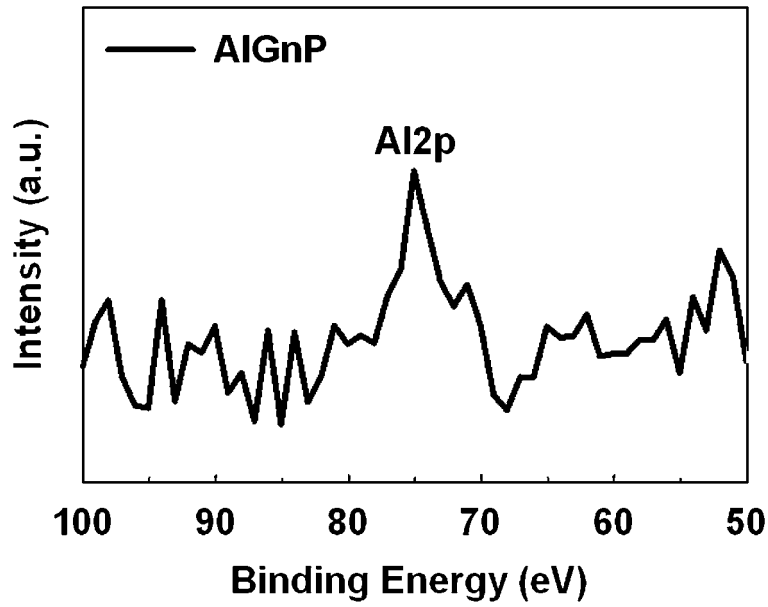
도면1c



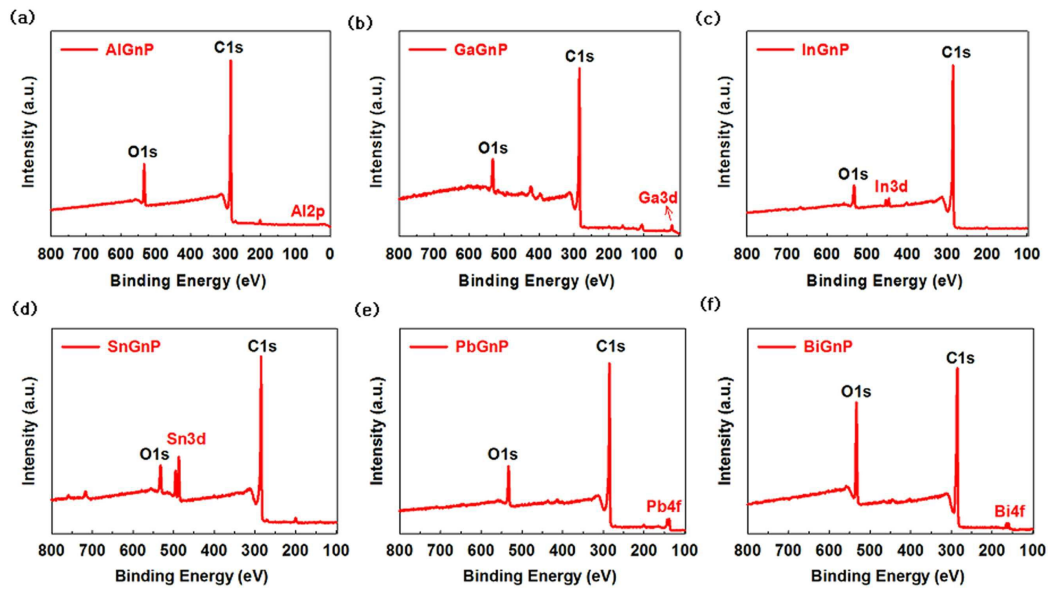
도면2a



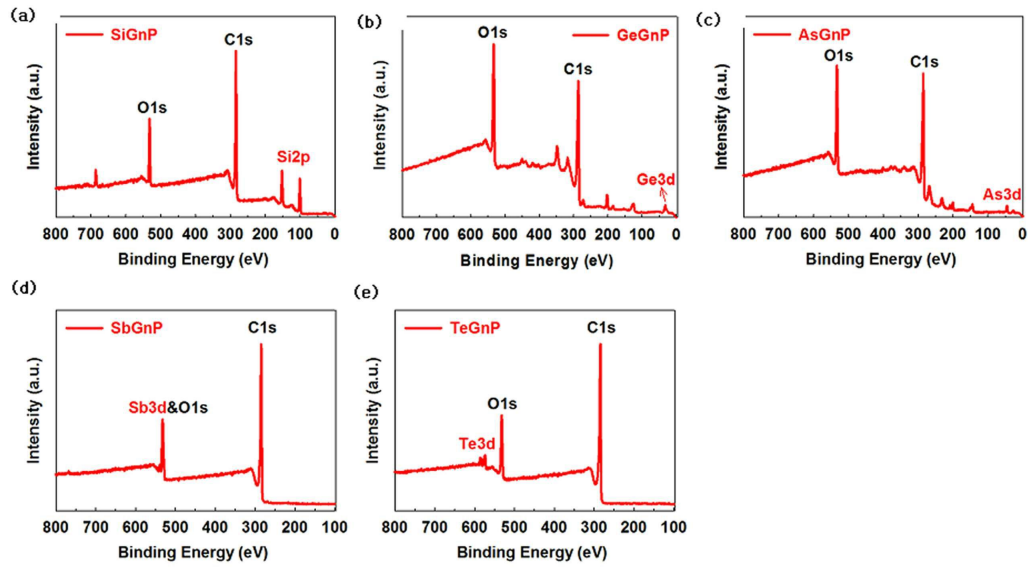
도면2b



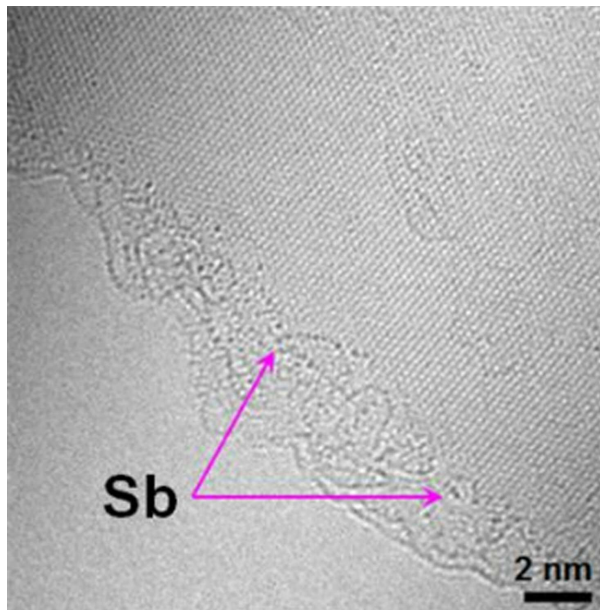
도면3



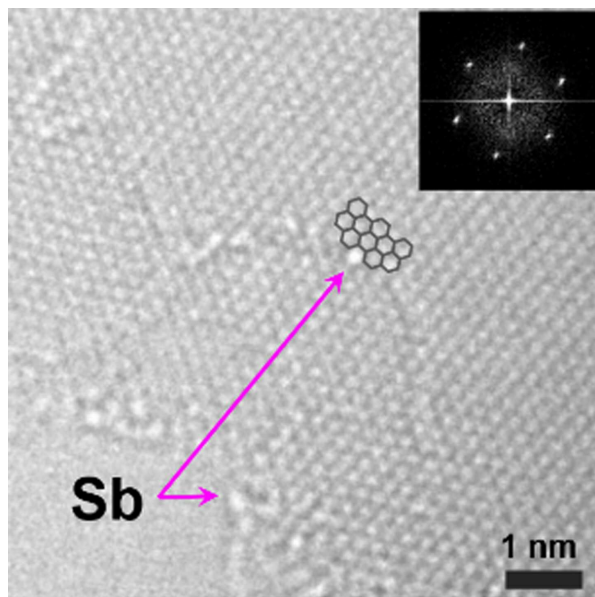
도면4



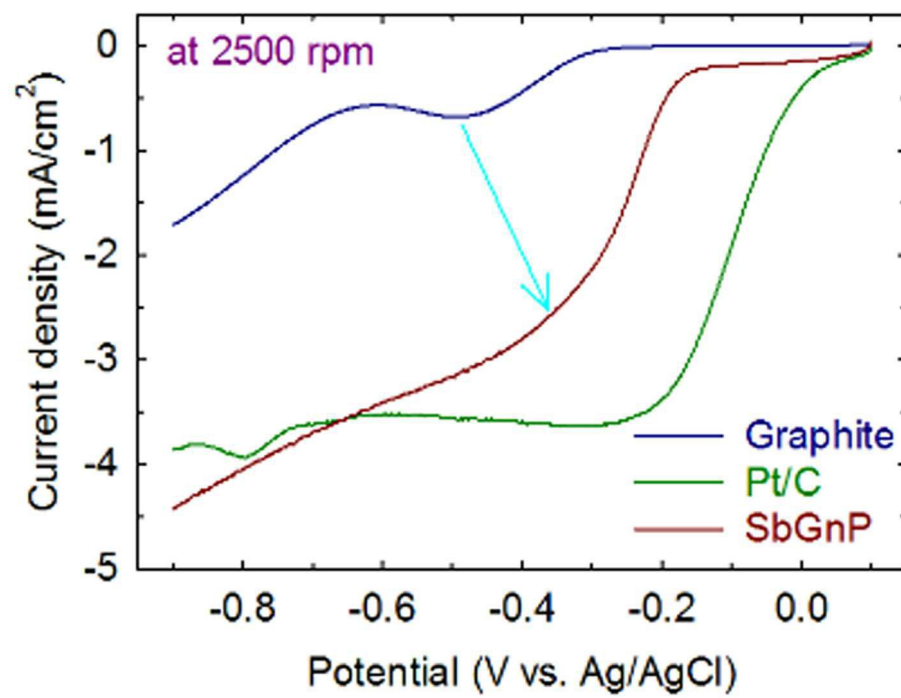
도면5a



도면5b



도면6



도면7

