(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0056311
(43) 공개일자 2018년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/178 (2017.08)
C01B 32/18 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0154445
(22) 출원일자 2016년11월18일
심사청구일자 2016년11월18일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김현탁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

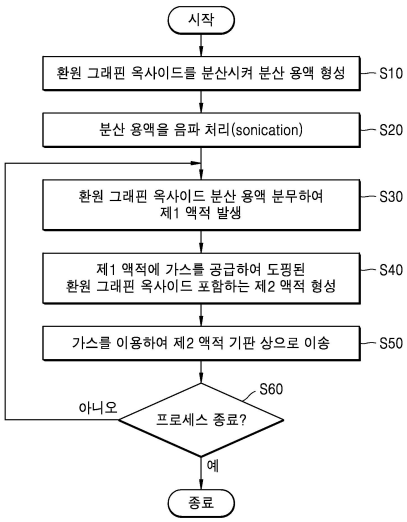
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소나노물질을 용매에 분산시켜 분산 용액을 형성하는 단계, 상기 분산 용액을 초음파 분무 노즐을 통해 분무하여 제1 액적을 발생시키는 단계 및 상기 제1 액적에 가스를 공급하여 상기 가스에 포함된 원소를 도핑함으로써 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 포함하는 제2 액적을 형성하는 단계를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
C01B 32/23 (2017.08)
C01B 32/354 (2017.08)
C01P 2002/52 (2013.01)
C01P 2004/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소나노물질을 용매에 분산시켜 분산 용액을 형성하는 단계;

상기 분산 용액을 초음파 분무 노즐을 통해 분무하여 제1 액적을 발생시키는 단계; 및

상기 제1 액적에 가스를 공급하여 상기 가스에 포함된 원소를 도핑함으로써 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 포함하는 제2 액적을 형성하는 단계;

를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가스를 이용하여 상기 제2 액적을 기판 상으로 이송하는 단계를 더 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제2 액적은 상기 가스에 의해 상기 제1 액적의 분무 방향과 상이한 방향으로 이동하여 상기 기판 상에 도달하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 금속층을 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 기판 상에 도전성 물질층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 도전성 물질층은 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 금속나노와이어, 도전성 폴리머 중 적어도 하나를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 분산 용액을 상기 초음파 분무 노즐을 통해 분무하기 전에 음파 처리(sonication)하는 단계를 더 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸피롤리돈(N-Methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 에탄올 중 적어도 하나를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 초음파 분무 노즐에서 발생되는 초음파의 최고 주파수는 120kHz 이상인, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노물질은 그래핀, 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO), 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 흑연, 활성 탄소 중 적어도 하나인, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 가스는 질소, 산소, 비활성원소 및 할로겐원소 중 적어도 하나를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 실시예들은 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 높은 도핑 농도로 대량생산할 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소나노물질은 기계적 성질, 전기적 선택성 및 전계방출 특성 등이 매우 뛰어나므로 나노 스케일의 전자 디바이스, 센서, 고기능성 복합재 등 다양한 분야에 이용되고 있다. 이러한 탄소나노물질로는 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 등이 있다.

[0003] 한편, 탄소나노물질에 이종 원소를 도핑함으로써 그 기능적 특성을 더욱 향상시킬 수 있는데, 예컨대 질소가 도핑된 그래핀은 높은 표면 영역, 우수한 전기적 전도성, 그리고 질소의 비공유 전자쌍과 그래핀의 ?-오피탈과의 컨쥬게이션(conjugation)을 갖게 된다.

[0004] 그래핀은 탄소 전극 재료로서도 주목 받고 있는데, 대표적인 전극 재료로는 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO)가 있다. 이러한 환원 그래핀 옥사이드에도 이종 원소를 도핑하게 되면, 전술한 바와 같이 면저항, 전하 이동성 등의 전기적 특성을 개선시킬 수 있다.

[0005] 그래핀, 환원 그래핀 옥사이드 등에 이종 원소를 도핑시키는 방법으로 많이 사용되는 방법 중에는 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 열처리법(thermal treatment), 플라즈마 처리법(plasma treatment) 등이 있다. 대한민국 공개특허공보 제2015-0111668호는 이러한 방법들에 대해 개략적으로 소개하고 있다.

[0006] 그 중 화학적 기상 증착법은 비교적 결합이 적은 고순도의 그래핀을 얻을 수 있다는 데 장점이 있으나, 이종 원소가 도핑된 그래핀의 성장이 오직 특정 금속이 증착된 표면에서만 가능하고 이후 성장된 그래핀을 다시 원하는 기판에 옮겨야 한다는 점에서 상당히 번거롭다. 아울러 비교적 생산 비용이 높다는 것도 단점이다.

[0007] 또한, 열처리법은 주로 산화 그래핀을 재료로 사용하므로, 환원이 되었다 하더라도 그래핀 본래의 높은 전하 이동도로 되돌리기가 어렵다는 문제가 남는다.

[0008] 한편, 플라즈마 처리법은 화학적 기상 증착법으로 성장시킨 대면적의 고품질 그래핀을 전자 도핑할 수 있다는 장점을 가지는 반면, 플라즈마 처리의 부산물로 그래핀 내에 다수의 탄소-산소 원자간 결합이 발생하여 그래핀의 전기적인 특징이 크게 열화될 수 있다는 문제점이 있다.

[0009] 따라서, 상술한 종래 도핑 방법으로는 이종 원소가 도핑된 그래핀 화합물을 고품질로 대량생산하는 데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2015-0111668호 (2015.10.06)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 높은 도핑 농도로 대량생산할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 탄소나노물질을 용매에 분산시켜 분산 용액을 형성하는 단계, 상기 분산 용액을 초음파 분무 노즐을 통해 분무하여 제1 액적을 발생시키는 단계 및 상기 제1 액적에 가스를 공급하여 상기 가스에 포함된 원소를 도핑함으로써 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 포함하는 제2 액적을 형성하는 단계를 포함하는, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법이 제공된다.

[0013] 상기 가스를 이용하여 상기 제2 액적을 기판 상으로 이송하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 제2 액적은, 상기 가스에 의해 상기 제1 액적의 분무 방향과 상이한 방향으로 이동하여 상기 기판 상에 도달할 수 있다.

[0015] 상기 기판은 금속층을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 기판 상에 도전성 물질층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 도전성 물질층은 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 금속나노와이어, 도전성 폴리머 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 분산 용액을 상기 초음파 분무 노즐을 통해 분무하기 전에 음파 처리(sonication)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 용매는 N-메틸피롤리돈(N-Methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 에탄올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 초음파 분무 노즐에서 발생되는 초음파의 최고 주파수는 120kHz 이상일 수 있다.

[0021] 상기 탄소나노물질은 그래핀, 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO), 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 흑연, 활성 탄소 중 적어도 하나일 수 있다.

[0022] 상기 가스는 질소, 산소, 비활성원소 및 할로겐원소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 상술한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 비교적 높은 도핑 농도로 대량생산할 수 있다. 따라서, 전기 전도성, 이온 결합성, 비표면적 등이 개선된 고품질의 전극재료를 단시간 내에 저비용으로 제조할 수 있다.

[0024] 물론 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 방법을 개략적으로 도시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 장치 및 제조 방법을 개

략적으로 도시한 개념도이다.

도 3은 도 2의 A 부분을 개략적으로 도시한 확대도이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 장치 및 제조 방법을 개략적으로 도시한 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0027] 본 명세서에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 x축, y축 및 z축은 직교 좌표계 상의 세 축으로 한정되지 않고, 이를 포함하는 넓은 의미로 해석될 수 있다. 예를 들어, x축, y축 및 z축은 서로 직교할 수도 있지만, 서로 직교하지 않는 서로 다른 방향을 지칭할 수도 있다.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 실시예들을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 도면을 참조하여 설명함에 있어 실질적으로 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 방법을 개략적으로 도시한 흐름도이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 방법은 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO)를 용매에 분산시켜 분산 용액을 형성하는 단계(S10), 상기 분산 용액을 초음파 분무 노즐을 통해 분무하여 제1 액적을 발생시키는 단계(S30) 및 상기 제1 액적에 가스를 공급하여 상기 가스에 포함된 원소를 도핑함으로써 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 제2 액적을 형성하는 단계(S40)를 포함한다.

[0032] 구체적으로는, 맨 먼저 환원 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 분산 용액을 형성하는 단계(S10)를 거친다.

[0033] 이 단계(S10)에서 환원 그래핀 옥사이드가 분산되는 용매는 N-메틸피롤리돈(N-Methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 에탄올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 물론 이에 한정되는 것은 아니며, 용액 상에서의 환원 그래핀 옥사이드의 분산 촉진 및 분산 안정성을 위해 다양한 형태의 용매가 이용될 수 있다.

[0034] 이후 분산 용액을 음파 처리(sonication)하는 단계(S20)를 거칠 수 있다.

[0035] 이 단계(S20)를 통해 분산 용액을 음파 처리함으로써 상기 분산 용액은 5시간 내지 24시간 동안 분산 상태를 유지할 수 있다. 따라서, 초음파 분무 노즐을 통해 분산 용액이 분무되는 동안 분산 용액 내의 환원 그래핀 옥사이드가 침전되지 않아 장시간 동안 복수 회의 공정을 수행할 수 있다.

[0036] 한편 이 단계(S20)는 공정 목표, 공정 조건 등에 따라 생략할 수도 있으며, 이 단계(S20)를 생략하는 경우 전술한 분산 용액을 형성하는 단계(S10)에서 후술할 분산 용액을 분무하는 단계(S30)로 바로 이어지게 된다.

[0037] 이후 분산 용액을 초음파 분무 노즐을 통해 분무하여 제1 액적을 발생시키는 단계(S30)를 거친다.

[0038] 이 단계(S30)에서 분산 용액은 초음파 분무 노즐에 유입되어 상기 노즐의 출구를 통해 외부로 분무되는데, 외부로 분무되는 분사 용액은 액적(droplet) 형태를 갖게 된다. 즉, 분산 용액이 초음파 분무 노즐을 통과하는 과정에서 초음파 에너지에 의해 미립자화(atomization)되어 상기 분산 용액은 균일한 크기 분포도를 갖는 미세 크기의 제1 액적으로 변하게 된다. 이 단계(S30)에서도 제1 액적을 이루는 환원 그래핀 옥사이드는 용매 내에 균일

하게 분산된 상태를 유지할 수 있다.

[0039] 이후 제1 액적에 가스를 공급하여 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 제2 액적을 형성하는 단계(S40)를 거친다.

[0040] 이 단계(S40)에서 제1 액적에 공급되는 가스는 질소, 산소, 비활성원소 및 할로겐원소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 가스는 질소 또는 산소를 포함할 수 있는데, 이로써 상기 가스에 포함된 질소 또는 산소의 이종 원소가 제1 액적을 이루는 환원 그래핀 옥사이드에 도핑되어 질소 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(nitrogen-doped reduced graphene oxide, N-rGO) 또는 산소 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(oxygen-doped reduced grapheme oxide, O-rGO)를 형성할 수 있다.

[0041] 이와 같이 형성된 도핑된 환원 그래핀 옥사이드는 액적 형태를 갖는다. 구체적으로, 이전 단계(S30)에서 초음파 에너지에 의해 활성화된 제1 액적은 공급 가스에 포함된 이종 원소 원자와 충돌하게 되고, 이에 따라 제1 액적의 환원 그래핀 옥사이드 내에 상기 이종 원소 원자가 순간적으로 도핑된다. 즉, 상기의 도핑 과정이 아주 짧은 시간 내에 이루어지기 때문에 액적 형태를 그대로 유지하는 상태에서 제1 액적에 포함된 환원 그래핀 옥사이드에 이종 원소가 도핑된 구조의 제2 액적이 형성되게 된다. 이때 제1 액적이 충분히 활성화되어 도핑이 용이하게 이루어질 수 있도록 이전 단계(S30)에서의 초음파의 최고 주파수는 120kHz 이상일 수 있다.

[0042] 이후 가스를 이용하여 제2 액적을 기판 상으로 이송하는 단계(S50)를 거친다.

[0043] 이 단계(S50)에서 가스는 이전 단계(S50)의 도핑 가스로서의 역할 뿐만 아니라 캐리어(carrier) 가스로서의 역할도 하게 된다. 즉, 이 단계(S50)에서 제2 액적은 이전 단계(S50)에서 공급된 도핑 가스에 의해 운반되어 기저층인 기판 상에 도달하게 된다.

[0044] 여기서의 기판은 구리, 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄, 알루미늄, 카본-코팅된 알루미늄, 니켈 발포제, 구리 발포제 및 도전성 금속 중 적어도 하나가 코팅된 폴리머 기재일 수 있다. 예컨대, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 이용하여 전지, 커패시터 등을 형성하는 경우, 상기 기판은 집전체(charge collector)로 기능할 수 있다.

[0045] 기판은 그 상부에 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층이 용이하게 형성될 수 있도록 예열된 것일 수 있다. 이때 기판의 예열 온도 또는 공정 중 온도는 대략 150℃일 수 있다.

[0046] 전술한 바와 같이, 이 단계(S50)에서의 제2 액적은 상기 도핑 가스에 의해 기판 상에 도달하게 되는데, 구체적으로는 상기 도핑 가스가 제1 액적과 동일 또는 유사하게 진행하던 제2 액적의 이동방향을 바꾸어 기판 상에 적하(滴下)시키는 방식으로 이루어진다. 따라서 이전 단계(S30)에서 초음파 분무 노즐을 통해 제1 액적이 분무된 방향과 상기 도핑 가스에 의해 제2 액적이 이동하는 방향은 상이할 수 있다.

[0047] 상술한 단계들(S10 내지 S50)을 거친 후 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층을 형성하는 프로세스를 종료할지 여부를 결정하는 단계(S60)를 거친다. 즉, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층의 결과물이 원하는 두께, 면적 등으로 형성되었는지 여부를 판단하여 상술한 단계들(S10 내지 S50)을 반복하거나 프로세스를 종료할 수 있다.

[0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 장치 및 제조 방법을 개략적으로 도시한 개념도이고, 도 3은 도 2의 A 부분을 개략적으로 도시한 확대도이다.

[0049] 도 2 및 앞의 도 1을 함께 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 제조하기 위한 제조 장치(100)는 초음파 발생부(110), 분산 용액 유로(120), 초음파 분무 노즐(130) 및 가스 분사부(140)를 구비할 수 있다.

[0050] 초음파 발생부(110)는 제1 액적을 발생시키는 단계(S30)에서 분산 용액을 액적 형태로 변환시키기 위한 초음파(US)를 생성하는 부분이다. 전술한 바와 같이 이때 생성되는 초음파(US)의 최고 주파수는 120kHz 이상일 수 있다.

[0051] 분산 용액 유로(120)는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 분산 용액이 제조 장치(100) 내부로 유입되는 통로의 역할을 하고, 이와 같이 유입된 분산 용액은 초음파 분무 노즐(130)을 통해 외부로 분무된다. 이때 초음파 발생부(110)에서 생성된 초음파(US)의 에너지에 의해 상기 분산 용액은 액적 형태로 변환되어 제1 액적(D1)을 형성하게 된다.

[0052] 이와 같이 형성된 제1 액적(D1)은 기판(S)의 일면에 평행한 방향인 +X 방향으로 분무된다. 여기서 기판(S)의 일

면에 평행한 방향이라 함은 기판(S)의 길이방향을 의미할 수 있다. 이로써 제1 액적(D1)은 초음파 분무 노즐(130)로부터 배출되어 대략 +X 방향으로 진행하게 된다.

[0053] 초음파 분무 노즐(130)을 통해 분무된 제1 액적(D1)은 초음파(US)의 에너지에 의해 활성화(activate)되는데, 이때 제 1 액적(D1)을 이루는 환원 그래핀 옥사이드의 가장자리가 활성화되기 쉽다. 이후 제1 액적(D1)은 대략 +X 방향으로 계속 진행하다가 가스 분사부(140)로부터 분사되는 가스(G)와 반응하게 되고, 이 과정에서 제1 액적(D1)의 활성화된 부분에 가스(G)에 포함된 이종 원소가 도핑된다. 이로써 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 제2 액적(D2)이 형성된다.

[0054] 한편 도 3을 참조하면, 제2 액적(D2)을 이루는 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 가장자리에는 이종 원소가 도핑될 수 있다. 즉, 도 2에 도시된 제2 액적(D2) 중 두 개의 액적들(D21, D22)을 선택하여 확대해 보면, 두 개의 액적들(D21, D22)을 이루는 도핑된 환원 그래핀 옥사이드들의 가장자리들(E1, E2)에 이종 원소가 도핑되어 있을 수 있다. 이때 두 개의 액적들(D21, D22) 중 일 액적(D22)이 나머지 액적(D21)보다 더 활성화된 상태일 수 있고, 이에 따라 일 액적(D22)이 나머지 액적(D21)보다 더 많은 이종 원소에 의해 도핑될 수 있다.

[0055] 예컨대, 도 3에 도시된 바와 같이 가장자리들(E1, E2)에 도핑된 이종 원소가 질소인 경우, 탄소보다 전자 한 개가 많은 질소가 탄소 원자로 이루어진 그래핀에 결합됨으로써 환원 그래핀 옥사이드의 전기 전도성, 이온 결합성 등이 향상되고 비표면적 또한 넓어지게 된다. 따라서 이와 같이 형성된 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드는 전지, 커패시터 등의 스토리지(storage) 소자뿐 아니라, 촉매, 도전성 필름 등 다양한 분야에 이용될 수 있다.

[0056] 다시 도 2를 참조하면, 제2 액적(D2)은 가스(G)에 의해 기판(S) 상으로 이송되어 기판(S) 상에 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(11)을 형성하게 된다. 이때 제2 액적(D2)은 제1 액적(D1)의 분무 방향(+X 방향)과 상이한 방향으로 가스(G)에 의해 안내되어 기판(S) 상에 도달할 수 있다. 이를 위해 가스(G)는 가스 분사부(140)로부터 기판(S)을 향하는 방향으로 분사될 수 있고, 이러한 가스(G)의 분사 방향을 조절하기 위해 가스 분사부(140)의 분사구(미표기)가 기판(S)에 대해 일정 각도로 경사지게 형성될 수 있다.

[0057] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드의 제조 장치 및 제조 방법을 개략적으로 도시한 개념도이다.

[0058] 도 4를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 제조하기 위한 제조 장치(200)는 초음파 발생부(210), 분산 용액 유로(220), 초음파 분무 노즐(230) 및 가스 분사부(240)를 구비할 수 있다. 이때 초음파 발생부(210), 초음파 분무 노즐(230) 및 가스 분사부(240)는 도 2에 도시된 이전 실시예와 그 구조 및 기능이 동일할 수 있으나, 분산 용액 유로(220)의 경우 상기의 이전 실시예와 구조적으로 상이할 수 있다. 따라서, 이하에서는 분산 용액 유로(220)를 중심으로 설명하되, 나머지 부분들에 대한 구체적인 설명은 전술한 내용으로 갈음하기로 한다.

[0059] 도 4에 도시된 바와 같이, 분산 용액 유로(220)는 제1 분산 용액 유로(221) 및 제2 분산 용액 유로(222)를 포함할 수 있다. 이때 제1 분산 용액 유로(221)에는 이전 실시예와 마찬가지로 환원 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 형성한 용액이 유입되고, 제2 분산 용액 유로(222)에는 다른 물질을 포함하는 분산 용액이 유입된다. 예컨대, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 금속나노와이어, 도전성 폴리머 중 적어도 하나의 도전성 물질이 분산된 분산 용액이 제2분산 용액 유로(222)로 유입될 수 있다.

[0060] 이와 같이 둘 이상의 물질을 분무할 수 있는 초음파 분무 노즐을 가진 제조 장치(200)를 이용하여 순차적으로 분무된 분산 용액을 액적의 형태로 기판(S) 상에 도달하도록 함으로써, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(21, 23)과 별도의 도전성 물질층(22)이 적층된 구조물을 형성할 수 있다. 이때 노즐에 각각의 분산 용액을 교대로 유입시킴으로써 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(21, 23)과 도전성 물질층(22)이 교대로 적층될 수 있다. 또한, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(21, 23)과 도전성 물질층(22)의 적층 순서는 가변적일 수 있다. 즉, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(21, 23)을 최하부층으로 형성하고, 그 위에 도전성 물질층(22)을 배치할 수도 있고, 이와 반대로 도전성 물질층(22)을 최하부층으로 형성하고, 이종 원소가 도핑된 환원 그래핀 옥사이드층(21, 23)을 그 위에 배치할 수도 있다.

[0061] 물론 분산 용액 유로의 수가 반드시 2개로 한정되는 것은 아니며, 적층되는 물질의 수에 따라 2개를 초과할 수도 있다. 또한, 도 4에 도시된 것과 달리 분산 용액 유로의 수 외에도 초음파 분무 노즐의 수를 2개 이상으로 할 수도 있다. 또한, 각각의 노즐의 분무 횟수, 분산 용액의 유입량, 가스의 분사 각도 등을 조절함으로써 각 층의 두께, 밀도, 면적 등을 다양하게 변형시킬 수 있다.

[0062] 이상에서는 초음파 분무 노즐을 통해 분무되는 피도핑물질이 환원 그래핀 옥사이드인 경우를 중심으로 설명하였으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 피도핑물질은 환원 그래핀 옥사이드 외에도 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 흑연(graphite), 활성 탄소(activated carbon) 등일 수 있다.

[0063] 참고로, 상술한 제조 방법들을 이용하여 그래파이트(GR), 환원 그래핀 옥사이드(rGO), 탄소나노튜브(CNT) 및 활성 탄소(AC)에 질소(N)를 도핑하는 경우, 각각의 도핑 전후 원소량은 하기 표 1과 같다. 이때 초음파 주파수는 120 kHz, 초음파 전력은 240 W, 도핑 기체인 질소 가스 및 산소 가스의 분사 압력은 3.0 psi, 분산 용액의 유량은 0.3 mL/min, 초음파 분무 속도는 30 mm/sec, 분무 영역은 10 mm^2, 기판의 온도는 150 ℃인 조건에서 실험하였다.

표 1

[0064] (단위 : %)

	GR		rGO		CNT		AC	
	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후
탄소(C)	99.48	92.18	91.19	80.70	84.47	78.12	99.99	95.16
질소(N)	0	**3.29**	0.72	**9.45**	0.10	**4.57**	0	**2.55**
산소(O)	0	2.36	5.05	3.75	9.88	10.09	0	0.45
수소(H)	0.13	1.03	0.46	1.04	5.03	5.65	0	0.43

[0065] 또한, 표 1과 동일 실험 조건 하에서 그래파이트(GR), 환원 그래핀 옥사이드(rGO), 탄소나노튜브(CNT) 및 활성 탄소(AC)에 산소(O)를 도핑하는 경우, 각각의 도핑 전후 원소량은 하기 표 2와 같다.

표 2

[0066] (단위 : %)

	GR		rGO		CNT		AC	
	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후	도핑 전	도핑 후
탄소(C)	99.48	88.34	91.19	74.33	84.47	72.06	99.99	94.27
질소(N)	0	0.97	0.72	2.52	0.10	0.41	0	0.54
산소(O)	0	**10.92**	5.05	**16.47**	9.88	**22.12**	0	**4.51**
수소(H)	0.13	0.20	0.46	3.36	5.03	5.03	0	0.70

[0067] 비교예로, 화학적 기상 증착법(CVD), 열처리법 및 플라즈마 처리법을 이용하여 그래핀에 질소(N)를 도핑하는 경우, 각각의 도핑 후 질소량의 대략적인 범위는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0068] (단위 : %)

	도핑 후 질소(N)		
	화학적 기상 증착법(CVD)	열처리법	플라즈마 처리법
질소(N)	4~13	2~4	1~2.5

[0069] 표 1 및 표 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질의 제조 방법의 경우, 열처리법 및 플라즈마 처리법보다는 많으면서도, 고농도 도핑이 가능한 화학적 기상 증착법(CVD)과는 유사한 수준으로 질소(N)를 도핑시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 그래핀 및 그래핀 옥사이드 뿐 아니라 탄소나노튜브, 흑연, 활성 탄소와 같은 여타의 탄소나노물질에도 질소(N), 산소(O)와 같은 이종 원소를 비교적 고농도로 도핑시킬 수 있음을 표 1 및 표 2의 결과를 통해 확인할 수 있다.

[0070] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법을 거침으로써, 환원 그래핀 옥사이드 등의 탄소나노물질에 이종 원소를 용이하게 도핑할 수 있게 되어, 이종 원소가 도핑된 탄소나노물질을 비교적 높은 도핑 농도로 대량생산할 수 있다. 따라서, 전기 전도성, 이온 결합성, 비표면적 등이 개선된 고품질의 전극재료를 단시간 내에 저비

용으로 제조할 수 있다.

[0071] 이와 같이 본 발명은 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 실시예의 변형이 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0072] 100, 200: 제조 장치

110, 210: 초음파 발생부

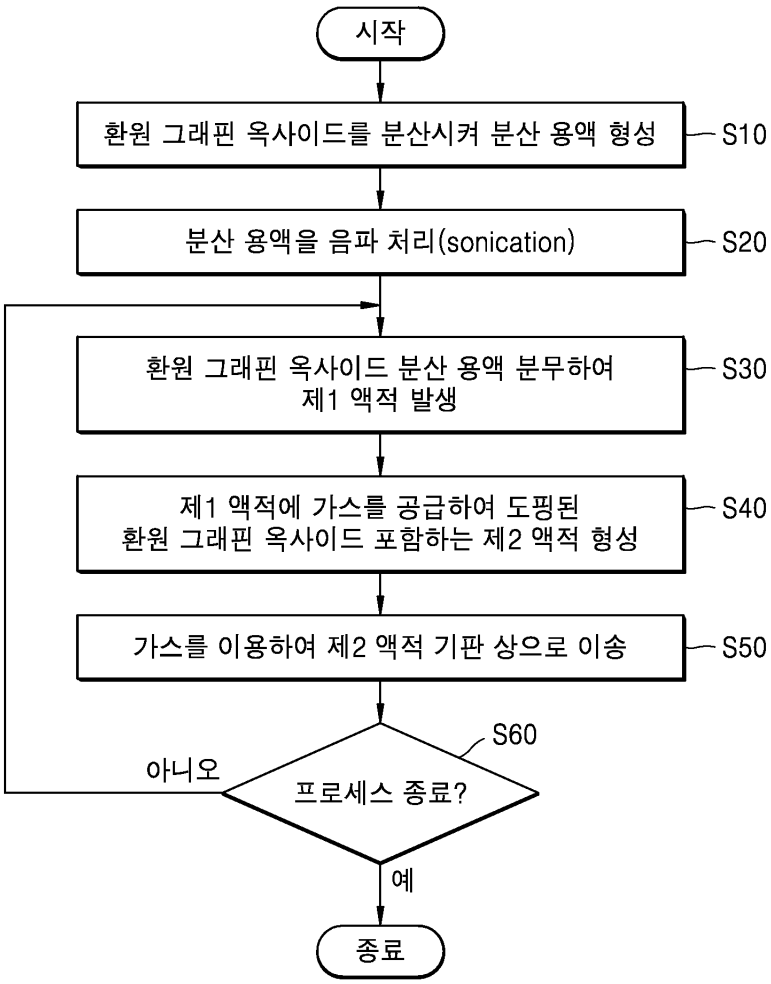
120, 220: 분산 용액 유로

130, 230: 초음파 분무 노즐

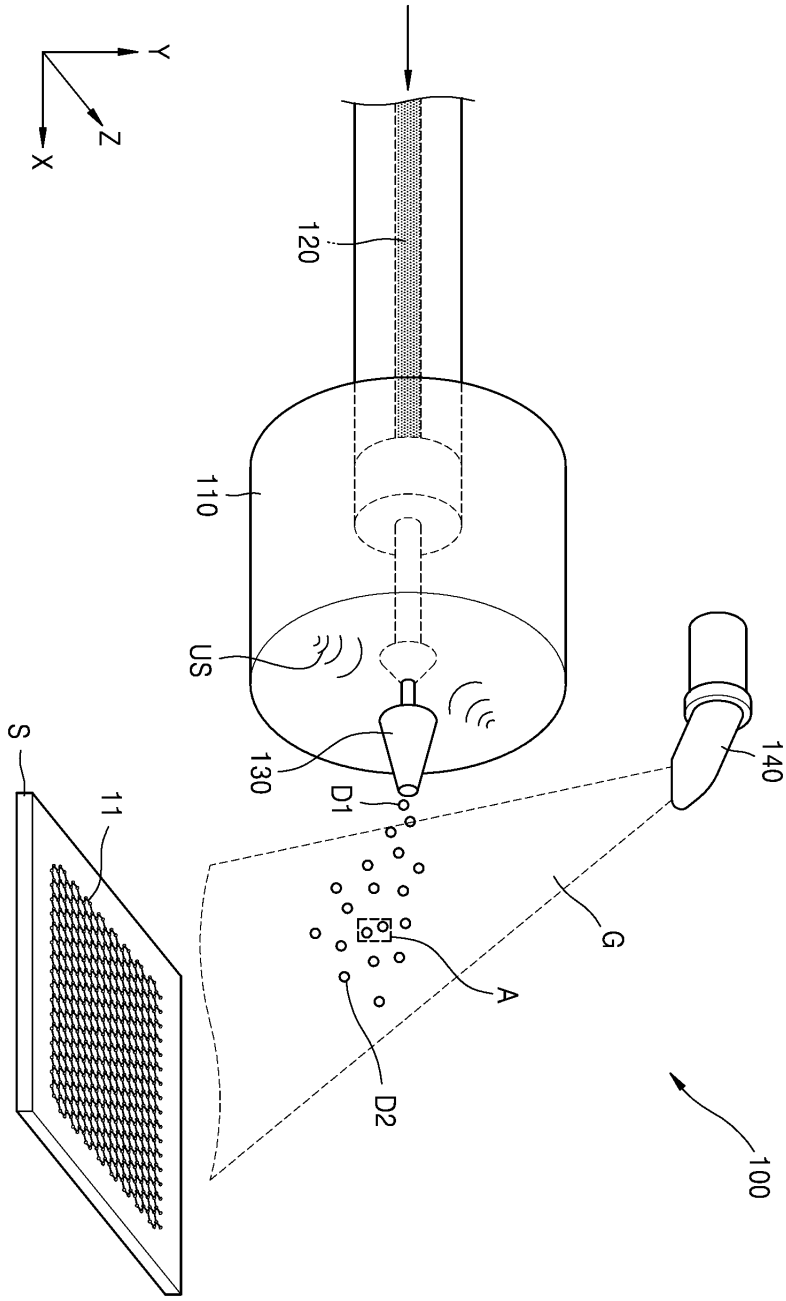
140, 240: 가스 분사부

도면

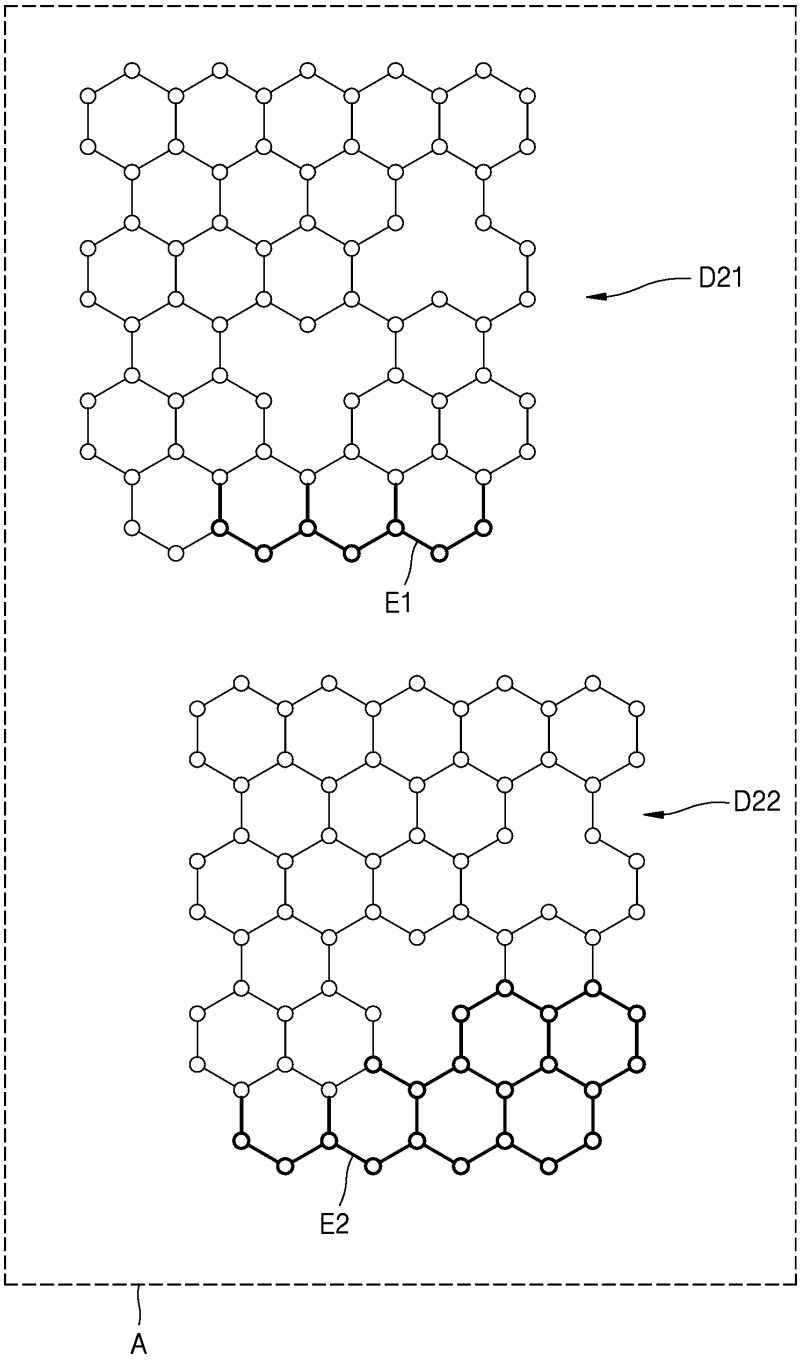
도면1



도면2



도면3



도면4

