



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0058957
(43) 공개일자 2019년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/198 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/198 (2017.08)

C01P 2002/52 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0156416

(22) 출원일자 2017년11월22일

심사청구일자 2017년11월22일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권태혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김현탁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

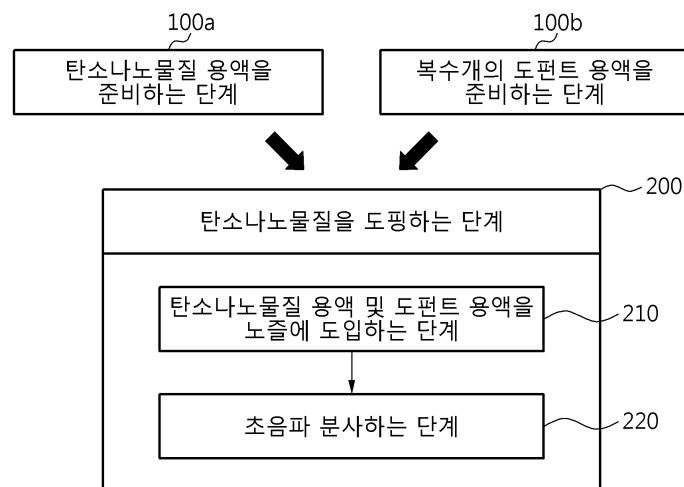
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법 및 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질

(57) 요약

본 발명은, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법 및 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 탄소나노물질 용액을 준비하는 단계; 복수개의 도펀트 용액을 준비하는 단계; 상기 탄소나노물질 용액을 제1 노즐에 도입하는 단계; 상기 복수개의 도펀트 용액을 제2 노즐에 도입하는 단계; 및 기판 상에 상기 탄소나노물질 용액 및 상기 도펀트 용액을 동시에 초음파 분사하는 단계;를 포함하고, 상기 제2 노즐에 도입하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 도입하고, 상기 초음파 분사하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 상기 탄소나노물질 용액과 동시에 초음파 분사하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법 및 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노물질 용액을 준비하는 단계;

복수개의 도펀트 용액을 준비하는 단계;

상기 탄소나노물질 용액을 제1 노즐에 도입하는 단계;

상기 복수개의 도펀트 용액을 제2 노즐에 도입하는 단계; 및

기관 상에 상기 탄소나노물질 용액 및 상기 도펀트 용액을 동시에 초음파 분사하는 단계;

를 포함하고,

상기 제2 노즐에 도입하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 도입하고,

상기 초음파 분사하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 상기 탄소나노물질 용액과 동시에 초음파 분사하는 것인,

다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도펀트는, 비탄소 원소이고,

상기 도펀트는, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노물질은, 산화 그래핀, 환원 그래핀, 그래파이트, 탄소나노튜브, 탄소나노로드, 탄소나노섬유, 카본블랙 및 활성탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노물질은, 나노입자, 나노로드, 나노시트 및 나노와이어로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 초음파 분사하는 단계에서 기관의 온도는, 50 °C 내지 300 °C인 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의

제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 초음파 분사하는 단계는, 50 kHz 이상의 초음파 에너지를 인가하여 수행되는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 초음파 분사하는 단계에서 기체 도펀트를 추가 도입하는 것을 더 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기체 도펀트는, 질소, 황 및 산소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제조방법은, 상기 탄소나노물질의 격자 중 하나 이상에 상기 도펀트를 도핑하고, 상기 탄소나노물질의 분자 내에 서로 상이한 도펀트를 포함하는 복수개의 도핑된 격자를 형성하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 1 원자% 내지 20 원자%의 도펀트를 포함하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 초음파 분사하는 단계에서 분사된 도펀트는, 수초 이내에 탄소나노물질의 격자 내에 도핑되는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제조방법은, 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10로 탄소나노물질을 도핑하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법.

청구항 13

하나 이상의 서로 상이한 도펀트를 포함하는 복수개의 도핑된 격자를 포함하고,
1 원자% 내지 20 원자%의 도펀트로 도핑된 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10으로 도핑된 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법 및 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 에너지 분야에서 전기화학촉매는 물분해(Water splitting) 및 연료전지(Fuel cell) 응용으로 각광을 받고 있다. 이론(Volcano plot)에 의하면 주로 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir)과 같은 희귀금속들이 좋은 전기화학 촉매 특성을 가지고 있으며, 수많은 연구결과에서 또한 희귀금속 계열의 촉매 성능이 검증되어왔다(ACS Catal. 2012, 2, 781-794).

[0003] 희귀금속촉매는 제한적인 매장량과 그에 따른 고비용의 한계로 상용화가 불가능하다는 지적을 받고 있으며, 이를 해결하기 위해 탄소나노물질에 희귀금속을 단일원자(Single-atom) 단위로 도핑하여, 비표면적 및 촉매특성을 극대화시키는 연구가 활발히 진행되었다(Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7936-7942). 예를 들어, 탄소-질소-희귀금속(C-N-M) 구조가 가장 이상적인 전기화학촉매 특성을 가진다고 밝혀 졌으나, 금속(M)들 간의 강한 금속 결합력에 의한 금속 입자(Particle) 또는 클러스터(Cluster)를 형성하기 때문에 C-N-M 구조를 구현하는 것은 매우 어려운 기술이다.

[0004] 인위적으로 희귀금속(M)과 탄소(C) 또는 질소(N)와 원자적으로 결합을 시키는 단일-원자 도핑(Single-atom doping)이 새로운 연구주제로 떠오르며, 현재까지 개발된 합성방법은 공동침전(Co-precipitation), 함침법(Impregnation), 수열처리(Hydrothermal treatment), 원자층 증착(Atomic layered deposition, ALD)와 같은 4가지 방법이 전부이며 주로 ALD 법에 의해 합성이 진행되고 있다. ALD법을 포함하는 상기 4가지 방법은 합성 기술 중에서도 가장 조건이 혹독하며, 고비용 및 복잡한 공정이 수반된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 초음파 분사 화학반응을 이용하여 고품질의 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 대용량으로 제조할 수 있는, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 품질이 우수한 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 하나의 양상은, 탄소나노물질 용액을 준비하는 단계; 복수개의 도펀트 용액을 준비하는 단계; 상기 탄소나노물질 용액을 제1 노즐에 도입하는 단계; 상기 복수개의 도펀트 용액을 제2 노즐에 도입하는 단계; 및

기관 상에 상기 탄소나노물질 용액 및 상기 도펀트 용액을 동시에 초음파 분사하는 단계; 를 포함하고, 상기 제 2 노즐에 도입하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 도입하고, 상기 초음파 분사하는 단계는, 복수개의 도펀트 용액을 연속으로 상기 탄소나노물질 용액과 동시에 초음파 분사하는 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법에 관한 것이다.

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 도펀트는, 비탄소 원소이고, 상기 도펀트는, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소나노물질은, 산화 그래핀, 환원 그래핀, 그라파이트, 탄소나노튜브, 탄소나노로드, 탄소나노섬유, 카본블랙 및 활성탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소나노물질은, 나노입자, 나노로드, 나노시트 및 나노와이어로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 초음파 분사하는 단계에서 기관의 온도는, 50 ℃ 내지 300 ℃ 일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 초음파 분사하는 단계는, 50 kHz 이상의 초음파 에너지를 인가하여 수행될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 초음파 분사하는 단계에서 기체 도펀트를 추가 도입하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기체 도펀트는, 질소, 황 및 산소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 상기 탄소나노물질의 격자 중 하나 이상에 상기 도펀트를 도핑하고, 상기 탄소나노물질의 분자 내에 서로 상이한 도펀트를 포함하는 복수개의 도핑된 격자를 형성할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 1 원자% 내지 20 원자%의 도펀트를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 초음파 분사하는 단계에서 분사된 도펀트는, 수초 이내에 탄소나노물질의 격자 내에 도핑될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10로 탄소나노물질을 도핑할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 양상은, 하나 이상의 서로 상이한 도펀트를 포함하는 복수개의 도핑된 격자를 포함하고, 1 원자% 내지 20 원자%의 도펀트로 도핑된 것인, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10으로 도핑될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은, 초음파 분사를 이용하여 탄소나노물질 용액 및 복수개의 도펀트 용액을 동시에 연속적으로 분사하여 고품질의 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질(multi-heteroatom doped carbon nanomaterials)을 제조할 수 있고, 기존의 탄소나노물질의 도핑 공정에 비하여 공정 시간을 단축하고 공정 순서를 단순화시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명은, 도핑된 탄소나노재료의 도핑 농도(Doping ratio)의 결과가 상당히 높고, 양산화가 가능한 용액공정(Solution process)을 통해 다양한 다중-이종원자의 도핑을 실현시킬 수 있고, 고품질의 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 대용량으로 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법의 공정 흐름을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 초음파 분사 시스템의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 초음파 분사 화학반응에 의한 탄소나노물질의 도핑 매커

니즘을 예시적으로 나타낸 것으로, (a)는 초음파 분사 화학반응(Ultrasonic chemical reaction) 및 (b)는 미립자화 반응(atomization reaction)을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 분자 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 이종원자 도핑 탄소나노물질의 선형 흡음 전압-전류법(Linear sweep voltammetry)을 통한 산소환원반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 성능을 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 3에서 제조된 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 분자 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 4에서 제조된 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 원소분석을 나타낸 것으로, a) B, N-RGO, b) P, N-RGO, c) S, N-RGO 및 d) Mn, S, N-RGO의 서베이 스캔(Survey scan)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들이므로, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0026] 본 발명은, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 초음파 분사 화학 기술(Ultrasonic spray chemistry)에 의한 용액 공정을 적용하여, 다양한 이종원자가 도핑된 고품질의 탄소나노물질을 제공할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하며, 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법의 공정 흐름을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1에서 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 제조방법은, 탄소나노물질 용액을 준비하는 단계(100a); 복수개의 도펀트 용액을 준비하는 단계(100b); 및 탄소나노물질을 도핑하는 단계(200);를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 예로, 탄소나노물질 용액을 준비하는 단계는, 탄소나노물질을 용매에 분산 및/또는 용해시켜 탄소나노물질 용액을 형성하는 단계이다.
- [0029] 예를 들어, 상기 탄소나노물질은, 산화 그래핀, 환원 그래핀, 그라파이트, 탄소나노튜브, 탄소나노로드, 탄소나노섬유, 탄소나노리본, 카본블랙 및 활성탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0030] 예를 들어, 상기 탄소나노물질은, 나노입자, 나노로드, 나노시트 및 나노와이어로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 형상을 포함할 수 있다.
- [0031] 예를 들어, 상기 탄소나노물질 용액은, 상기 탄소나노물질 용액 전체에 대해 0.05 mg/ml 이상; 0.05 mg/ml 내지 2.0 mg/ml; 또는 0.05 mg/ml 내지 1.0 mg/ml의 탄소나노물질을 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내에 포함되면 이종원자가 도핑된 고품질의 탄소나노물질을 제공할 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 용매는, 상기 탄소나노물질의 분산 및/또는 용해시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 유기용매 및 물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올 또는 tert-부탄올 등과 같은 알코올류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 탄화수소류; 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 테트라하이드로퓨란(THF) 등과 같은 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등과 같은 글리콜 에테르류; 아세톤 등과 같은 케톤류; 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 테트라클로로메탄(tetrachloromethane), 클로로포름, 디클로로메탄(DCM) 등과 같은 염화탄화수소류; 및 아세트아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸-폼아미드(DMF) 등과 같은 아미드류에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 일 예로, 복수개의 도펀트 용액을 준비하는 단계(100b)는, 각 도펀트 화합물을 용매 내에 분산 및/또

는 용해시켜 복수개의 도펀트 용액을 제조하는 단계이다.

- [0034] 예를 들어, 상기 도펀트는, 상기 탄소나노물질의 구성원소와 상이한 이종원자며, 예를 들어, 비탄소 원자이며, 비금속, 전이금속, 비전이금속 등을 포함할 수 있으며, 예를 들어, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0035] 예를 들어, 상기 도펀트 화합물은, 도펀트 원소를 포함하고, 도핑 공정에서 도펀트 원소를 제공할 수 있는 화합물이면 제한 없이 적용될 수 있고, 바람직하게는 상기 도펀트 화합물은, 상기 용매에 용해되어 액상을 형성하는 것일 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 도펀트 화합물은, 도펀트 원소를 포함하는 가용성 또는 비가용성 염이며, 예를 들어, 상기 도펀트 원소를 포함하는 수산화물, 알콕사이드염, 탄산염, 염소산, 과염소산염, 차아염소산염, 망간산염, 플루오로화물, 황산염, 질산염, 초산염, 염화염 및 인산염의 금속염, 희귀금속착화물, 유기금속착화물, 유기금속, 황산, 인산, 염산, 질산 등일 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 도펀트 용액 중 도펀트 화합물의 농도는, 0.005 mg/ml 이상; 0.005 mg/ml 내지 10.0 mg/ml; 또는 0.005 mg/ml 내지 5.0 mg/ml 일 수 있다. 상기 범위 내의 도펀트 화합물의 농도의 적용 시 본 발명에 의한 초음파 분사에 의해 저농도에서 고농도(예를 들어, 1 원자% 내지 20 원자%)까지 다양한 도핑 농도의 조절이 가능하고, 예를 들어, 초음파 분사에 의해 20 원자% 가까이 고농도 도핑 농도를 갖는 탄소나노물질을 간단한 방법으로 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 탄소나노물질을 도핑하는 단계(200)는, 탄소나노물질 용액 및 도펀트 용액을 노즐에 도입하는 단계(210); 및 초음파 분사하는 단계(220);를 포함할 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 탄소나노물질을 도핑하는 단계(200)는, 복수개의 노즐을 갖는 초음파 분사 시스템을 이용할 수 있으며, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 초음파 분사 시스템의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 2에서 탄소나노물질을 도핑하는 단계(200)는, 제1 노즐 및 제2 노즐을 포함하는 더블 노즐(Double-nozzle)을 구비한 초음파 분사 시스템을 이용할 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 탄소나노물질 용액 및 도펀트 용액을 노즐에 도입하는 단계(210)는, 탄소나노물질 용액을 제1 노즐에 도입하고, 복수개의 도펀트 용액을 제2 노즐에 도입하는 단계이다. 예를 들어, 탄소나노물질 용액 및 도펀트 용액을 노즐에 도입하는 단계(210)에서 복수개의 도펀트 용액은, 제2 노즐을 통하여 연속적으로 도입하거나 및/또는 상이한 노즐, 예를 들어, 제3 노즐에서 연속적으로 도입될 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 노즐에 도입하는 단계(210)는, 각 용액을 0.2 ml/min 이상; 0.3 ml/min 내지 10 ml/min; 0.3 ml/min 내지 6 ml/min; 0.3 ml/min 내지 2 ml/min; 또는 0.1 ml/min 내지 1 ml/min의 유량으로 도입될 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 도펀트 용액은, 탄소나노물질 용액과 동일하거나 또는 상이한 유량으로 도입될 수 있으며, 상기 도펀트 용액의 유량에 의한 도핑 농도의 정교한 조절(예를 들어, 도핑 농도 ± 1 원자%로 조절이 가능함)이 가능할 수 있다. 예를 들어, 0.05ml/min 내지 4.0 ml/min의 유량으로 도입될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 예로, 초음파 분사하는 단계(220)는, 탄소나노물질 용액 및 복수개의 도펀트 용액을 동시에 기관을 향해 초음파 분사하여 탄소나노물질을 다중 도핑하는 단계이다.
- [0044] 예를 들어, 탄소나노물질 용액 및 복수개의 도펀트 용액은 초음파 분사에 의해 하나의 분사 헤드를 통하여 동시에 초음파 분사되고, 상기 복수개의 도펀트 용액(각 용액의 도펀트: X, X', X'')은, 연속적으로 노즐에 도입되고 분사될 경우에, 초음파 분사 화학반응에 의해, 이중(XX'-C, Dual doping, C는 탄소나노물질), 삼중(XX'X''-C, Triple doping) 등으로 도핑된 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 합성할 수 있다. 보다 구체적으로, 도 3을 참조하면, 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 초음파 분사 화학반응에 의한 탄소나노물질의 도핑 매커니즘을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 3의 (a)는 초음파 분사 화학반응(Ultrasonic chemical reaction)의 초음파 에너지 공동 현상 및 도 3의 (b)는 미립자화 반응(Atomization reaction)을 나타낸 것, 도 3의 (a)에서 등방성 초음파의 고진동 정상파(Isostatic ultrasound)의 초음파 에너지원에 의해, 액상 매질에서 진공 기포의 폭발(초음파 공동 현상, Cavitation)이 일어나게 되며, 폭발(Cavitation)이 일어나는 순간 일시적으로 온도와 압력이 기하급수적으로 증가(예를 들어, 약 5000 ° C, 1000 atm)하게 되어 양자역학적으로 높은 활성화 에너지를 생성하고, 이러한 순간적인 고온 고압에 의해 탄소나노물질들은, 화학적으로 불안정한 활성화 상

태가 된다. 도 3의 (b)에서, 이와 함께 분사된 용액은, 미립자화 반응(Atomization reaction)에 의해 탄소나노물질의 도핑이 이루어진다. 즉, 상기 동시에 분사되는 각 도펀트 용액에서 공급되는 도펀트는 상기 초음파에 의해 활성화 상태의 탄소나노물질들과 충돌하고 그 순간 상기 탄소나노물질의 격자 내에 원자 단위로 도핑되고, 복수개의 도펀트 용액의 연속적인 공급에 의해서 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 합성할 수 있다. 이는 초음파 분사 화학 반응은 수초 내에 반응 및 원자 단위의 결합이 가능하며, 미립자에 의해 분자 전체적으로 균일한 비탄소 원자 도핑 구조의 구현 및 특성 조절이 가능할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 하나의 분자 구조 내에 상기 복수개의 도펀트 용액에서 제공된 적도 하나 이상의 도펀트에 의해 도핑될 수 있다. 즉, 최종 합성된 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 탄소나노물질의 분자 내에 동시에 분사된 하나의 도펀트 용액에 의해 도핑되거나 및/또는 탄소나노물질의 분자 내에 복수개의 도펀트에 의해 도핑된 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 포함할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 도 4를 참조하면, 도 4는, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 분자 구조를 예시적으로 나타낸 것으로, 도 4에서 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 분자 내에 복수개의 도펀트 용액에 도핑된 것으로, 복수개의 도핑된 격자를 포함하고, 이들 격자들은, 각각 서로 상이한 하나 이상의 도펀트 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 도펀트 용액의 도펀트로 도핑된 탄소나노물질의 격자를 갖는 제1 도핑 영역, 제2 도펀트 용액에 의한 제2 도핑 영역, 제3 도펀트 용액에 의한 제3 도핑 영역, 제4 도펀트 용액에 의한 제4 도핑 영역 등을 포함하고, 상기 도핑 격자들은, 서로 상이한 하나 이상의 도펀트 원소를 포함할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 초음파 분사하는 단계(220)에서 기관의 온도는, 50 °C 이상; 50 °C 내지 300 °C; 50 °C 내지 200 °C; 또는 100 °C 내지 150 °C일 수 있다. 상기 온도 범위 내에 포함되면 충분한 용매의 휘발이 가능하여 불순물 등을 제거할 수 있으므로, 순도가 높은 생성물을 제공할 수 있다.

[0048] 예를 들어, 초음파 분사하는 단계(220)는, 10 mm/sec 이상; 20 mm/sec 이상; 30 mm/sec 내지 200 mm/sec; 30 mm/sec 내지 100 mm/sec; 또는 30 mm/sec 내지 60 mm/sec의 분사 이동속도로 초음파 분사할 수 있다.

[0049] 예를 들어, 초음파 분사하는 단계(220)는, 50 kHz 이상; 50 kHz 내지 300 kHz; 100 kHz 내지 300 kHz; 150 kHz 내지 200 kHz의 초음파 에너지 및 200 W 이상; 200 W 내지 400 W; 또는 200 W 내지 300 W의 초음파 파워를 인가하여 초음파 분사할 수 있다. 상기 초음파 에너지 범위 내에 포함되면, 과도한 초음파 에너지에 의한 용매 등의 변형을 방지하고, 도펀트의 원자 단위의 도핑을 유도할 수 있다.

[0050] 예를 들어, 상기 초음파 분사하는 단계(220)은, 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질에서 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10; 1:1 내지 1:8; 또는 1:1 내지 1:5로 탄소나노물질이 도핑될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예로, 초음파 분사하는 단계(220)는, 기체 도펀트를 추가 도입할 수 있다. 상기 기체 도펀트는, 초음파 분사 시 캐리어 가스의 기능을 가지면서 도펀트를 제공할 수 있는 기체 도펀트 소스로 제공될 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 기체 도펀트에 의해 AX-C, AXX'-C(A는 기체 도펀트) 등의 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 합성할 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 기체 도펀트 소스는, 질소, 황 및 산소 중 1종 이상의 기체 도펀트를 포함할 수 있으며, 예를 들어, NH₃, N₂H₄, N₂ 또는 O₂ 가스일 수 있다. 상기 기체 도펀트 소스는, 단독 또는 H₂, Ar, air 등과 같은 가스와 함께 도입될 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 초음파 분사하는 단계에서 분사된 도펀트는, 초음파 분사 화학반응에 의해 수초, 예를 들어, 10초 이내, 8초 이내 또는 5초 이내에 탄소나노물질과 도펀트의 반응 및 원자 단위의 결합이 가능하고, 탄소나노물질 분자 전체적으로 균일한 비탄소 원자 도핑 구조를 형성할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 하나 이상의 서로 상이한 도펀트를 포함하는 복수개의 도핑된 격자를 포함하는 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 제공하고, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질의 전체에서 1 원자% 내지 20 원자%의 도펀트로 도핑될 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질 전체에서 복수개의 도펀트는, 제1 도펀트 대 나머지 도펀트의 원자비 1:1 내지 1:10로 도핑될 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질은, 초음파 분사 공정에 의해 기능이 향상될 수 있으며, 예를 들어, 산소환원반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 성능 등과 같은 촉매 기능 등이 향상될 수 있다.

[0058] 실시예 1

[0059] RGO 용액(환원 그래핀, 0.5 mg/mL/N-methylpyrrolidone, NMP)을 제조하였다. 이중 노즐을 구비한 초음파 분사 시스템에서 1번 노즐에 RGO 용액 주입하고, 질소 가스와 함께 하기의 표 1의 초음파 분사 조건(Ultrasonic spray conditions)에 따라 동시에 기관 상으로 초음파 분사하여 이중원소 도핑된 환원 그래핀(N-RGO로 구성)을 합성하였다.

[0060] 실시예 2

[0061] RGO 용액(환원 그래핀, 0.5 mg/mL/N-methylpyrrolidone, NMP) 및 Pt 도판트 용액 (0.01 mg/ml H_2PtCl_6 /Ethanol)을 제조하였다. 이중 노즐을 구비한 초음파 분사 시스템에서 1번 노즐에 RGO 용액 주입하고, 2번 노즐에 도판트 전구체 용액을 주입하고, 질소 가스와 함께 하기의 표 1의 초음파 분사 조건(Ultrasonic spray conditions)에 따라 동시에 기관 상으로 초음파 분사하여 이중원소 도핑된 환원 그래핀(Pt-N RGO로 구성)을 합성하였다.

표 1

반응 조건	초음파 주파수 (Frequency)	초음파 파워(Power)	도핑 기체 분사 압 (Impact air)	액상 유량 (Flow rate)	분사 이동속도 (Spray speed)	분사 영역 (Spacing area)	기관의 온도 (Substrate temperature)
	180 kHz	240 W	3.0 psi (N_2)	0.4 mL/min	30 mm/sec	10 mm ²	150 ° C

[0063] 실험예 1

[0064] XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의한 원소 분석 결과 측정하여 표 2에 나타내었다. 또한, RGO, N-RGO, 및 Pt/N-RGO의 선형 훔음 전압-전류법(Linear sweep voltammetry)을 통한 산소환원반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 성능을 측정하여 도 5에 나타내었다.

표 2

Atomic %	RGO	N-RGO	Pt,N-RGO
C _{1s}	84.75	84.15	70.23
O _{1s}	13.05	9.34	12.29
N _{1s}	2.20	6.51	11.08
Pt _{4f}		-	4.37

[0066] 도 5를 살펴보면, 순수한 RGO보다 초음파 분사에 의한 N-RGO가 ORR 성능(Onset potential 및 Current density)이 향상되는 것을 볼 수 있으며, N-RGO 보다는 Pt와 N이 이중 도핑(dual doping)된 Pt/N-RGO의 ORR 성능이 뛰어남을 확인할 수 있다.

[0067] 실시예 3

[0068] RGO 용액(환원 그래핀, 0.5 mg/mL in N-methylpyrrolidone, NMP) 및 도판트 전구체 용액으로 S 도판트 전구체 용액 (0.5 M Dibenzylidene disulfide in Ethanol), B 도판트 전구체 용액 (0.5 M Trimethylborate in Ether) 및 P 도판트 전구체 용액((0.5 M Triphenylphosphine in Ethanol)을 제조하였다. 이중 노즐을 구비한 초음파 분사 시스템에서 1번 노즐에 RGO 용액 주입하고, 2번 노즐에 도판트 전구체 용액을 주입하고, 질소 가스와 함께 하기의 초음파 분사 조건(Ultrasonic spray conditions)에 따라 동시에 기관 상으로 초음파 분사하여 도 6의 (a)에 나타난 다중-이중원자 도핑된 환원 그래핀(B, N-RGO; P, N-RGO 및 S, N-RGO로 구성)을 합성하였다.

[0069] 실시예 4

[0070] RGO 용액(환원 그래핀, 0.5 mg/mL in N-methylpyrrolidone, NMP) 및 도판트 전구체 용액으로 S 도판트 전구체 용액 (0.5 M Dibenzylidene disulfide in Ethanol), B 도판트 전구체 용액 (0.5 M Trimethylborate in Ether) P 도판트 전구체 용액((0.5 M Triphenylphosphine in Ethanol)), Mn, S 도판트 용액 (0.5 M $KMnO_4$ 및 3 M H_2SO_4 in

H₂O)을 제조하였다. 이중 노즐을 구비한 초음파 분사 시스템에서 1번 노즐에 RGO 용액 주입하고, 2번 노즐에 도판트 전구체 용액을 주입하고, 질소 가스와 함께 하기의 초음파 분사 조건(Ultrasonic spray conditions)에 따라 동시에 기관 상으로 초음파 분사하여 다중-이종원자 도핑된 환원 그래핀(B,N-RGO; P,N-RGO; S,N-RGO; 및 Mn,S,N-RGO로 구성)을 합성하였다.

실험예 2

실시예 3에서 제조된 다중-이종원자 도핑된 환원 그래핀의 프리 에너지를 측정하여 도 6의 (b)에 나타내었다. 도핑되지 않은 환원 그래핀과 다중-이종원자 도핑된 환원 그래핀은, 도핑된 도펀트에 따라 분리된 프리-에너지를 나타내고 있다.

실시예 4에서 제조된 다중-이종원자 도핑된 환원 그래핀의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)을 측정하여 도 7에 나타내었고, XPS에 의한 원소 분석 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3

Atomic %	B,N-RGO	S,N-RGO	P,N-RGO	S,N-RGO	Mn,S,N-RGO
C _{1s}	67.10	79.06	84.96	79.06	70.26
O _{1s}	3.22	13.86	4.02	13.86	17.53
N _{1s}	3.83	4.88	4.25	4.88	6.28
B _{1s}	21.78	-		2.21	-
S _{2p}		2.21			4.59
P _{2p}			4.25		-
Mn _{2p}					1.34

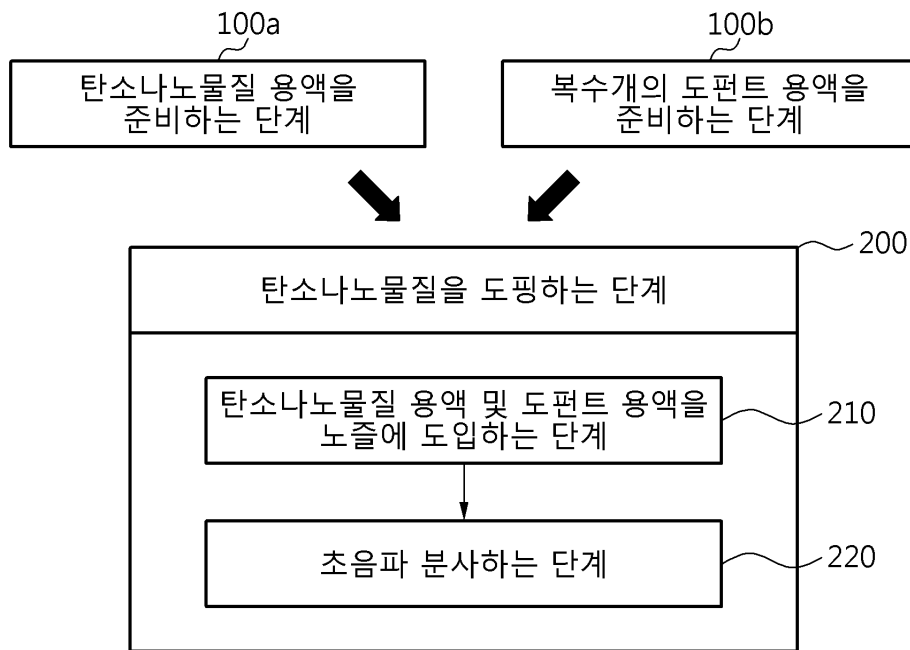
도 7을 살펴보면, XPS 에서 B, N-RGO, P, N-RGO, S, N-RGO 및 Mn, S, N-RGO에 따른 B, P, S 및 Mn 원소 피크를 확인할 수 있으며, 표 3의 원소 분석에서 각 원소의 원자 %의 수치를 확인할 수 있으며, 이는 초음파 분사 화학 반응에 의해서 다중 도핑된 환원 그래핀이 합성된 것으로 보여준다.

본 발명은, 초음파 분사를 이용하여 고품질의 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 제공하는 것으로, 친환경적이고 경제적인 초음파 에너지원으로 단 시간 내에 탄소나노물질에 연속공정(Continuous)으로 다중-이종원자가 도핑되고, 도핑 농도(Doping ratio)의 결과가 높은 다중-이종원자 도핑 탄소나노물질을 합성할 수 있다.

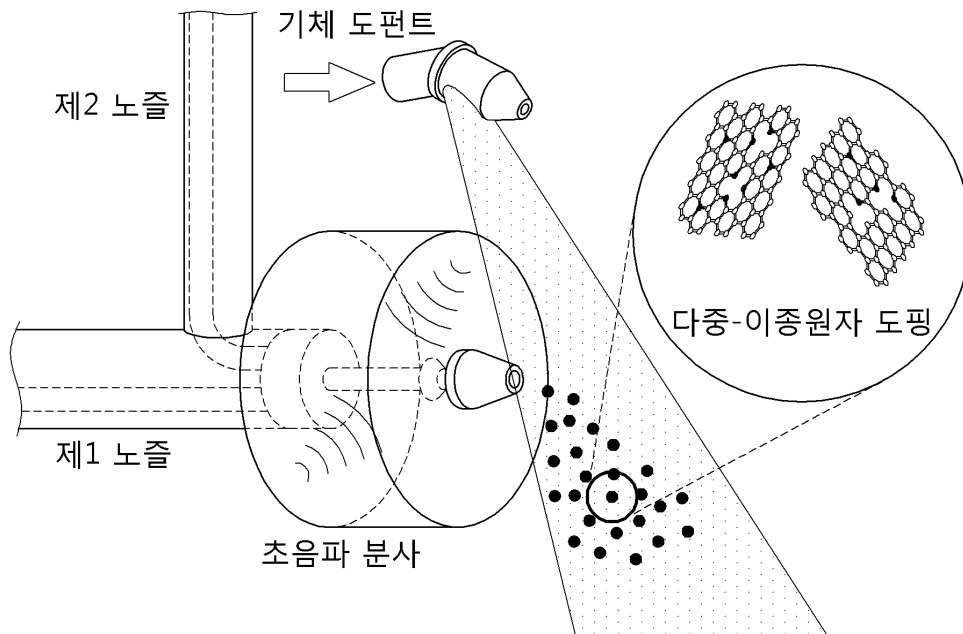
이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1

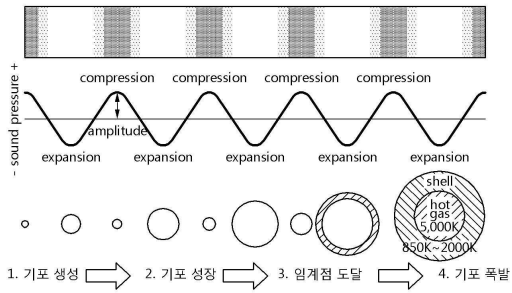


도면2

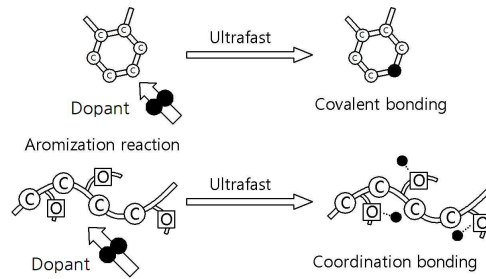


도면3

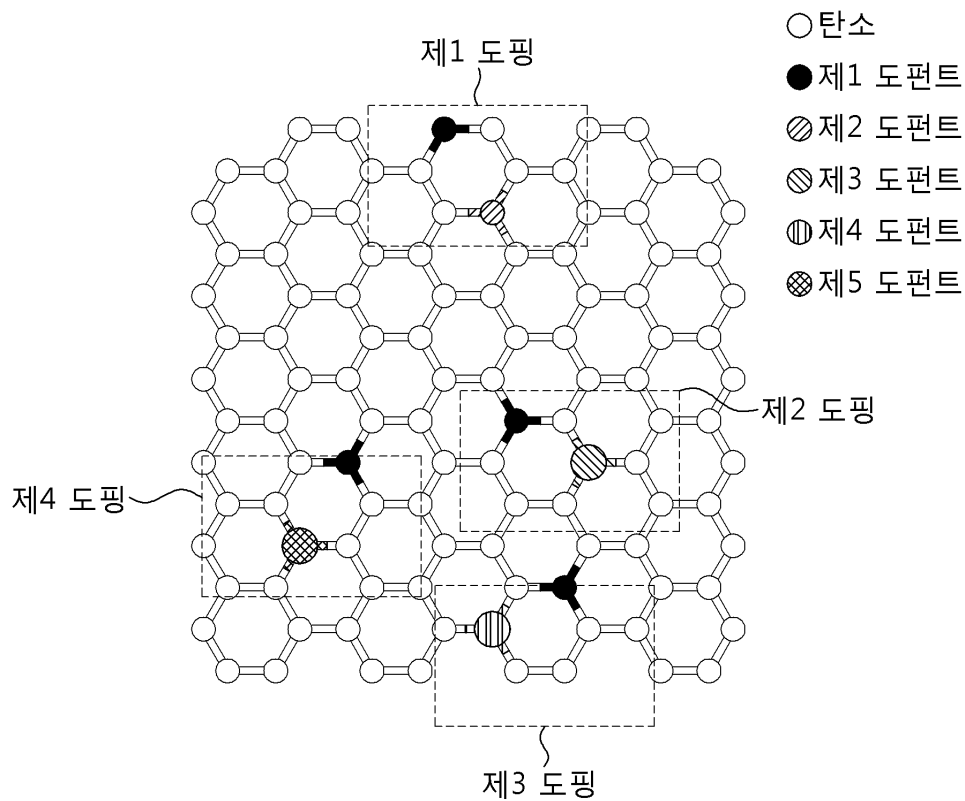
(a) 초음파 에너지 (공동 현상, Cavitation)



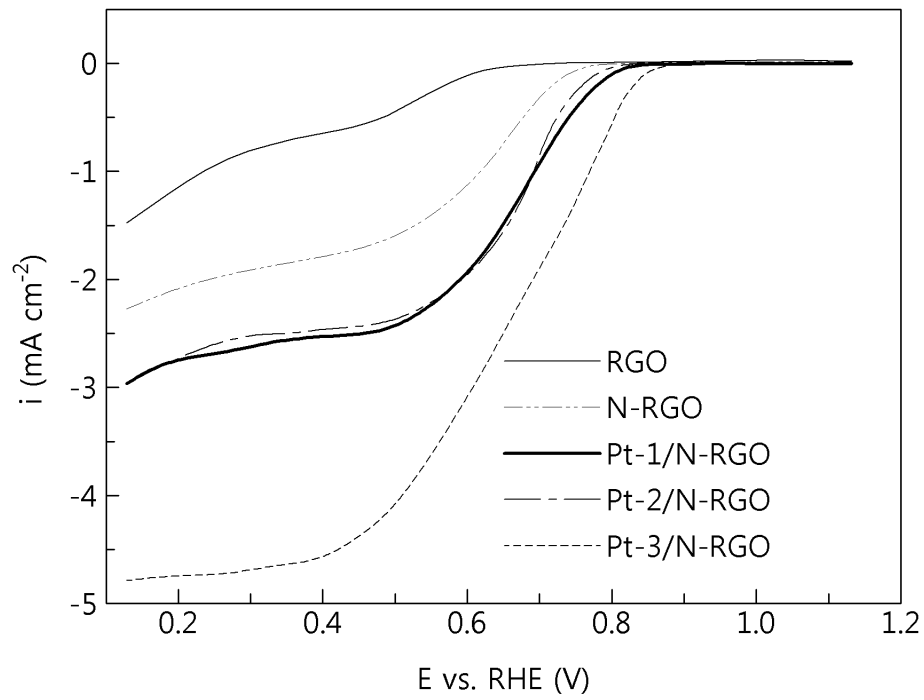
(b) 미립자화 반응



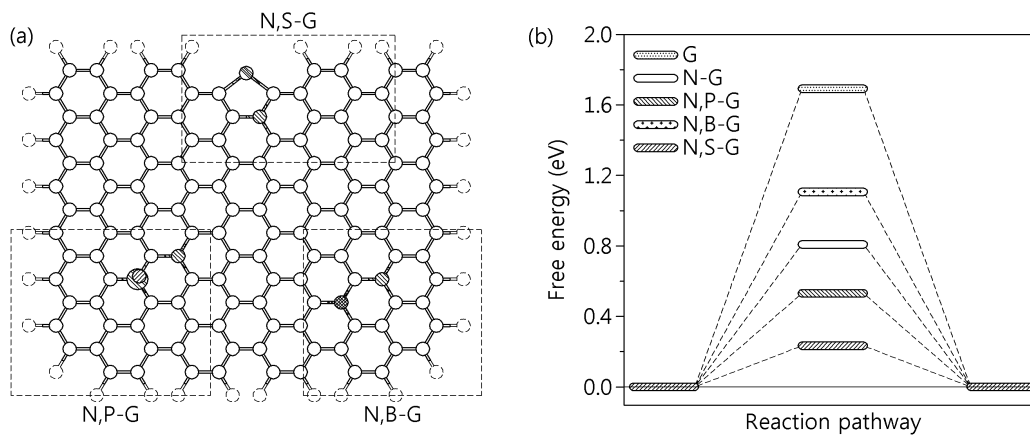
도면4



도면5



도면6



도면7

