



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0104313

(43) 공개일자 2015년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)

B01J 8/20 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)

C01B 31/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0025889

(22) 출원일자 2014년03월05일

심사청구일자 2014년03월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

박정희

경기도 성남시 분당구 판교로 430 (이매동, 아름마을건영아파트) 103동 703호

박기동

경상남도 밀양시 무안면 서부안길 3-1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

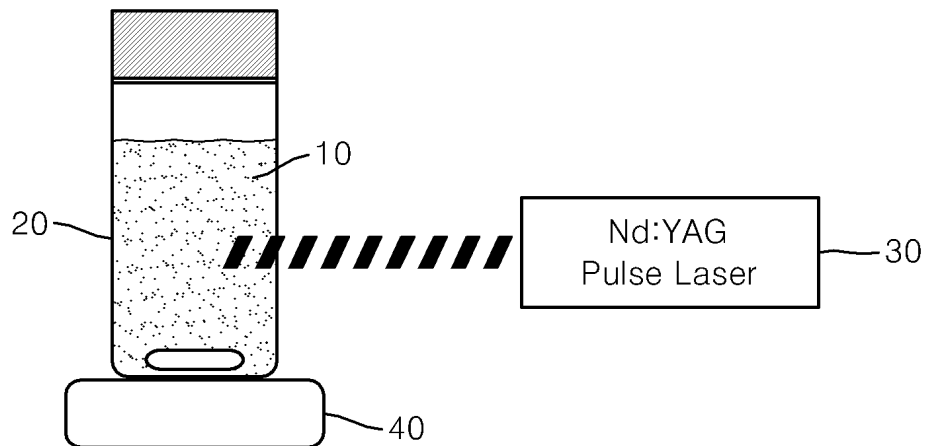
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광화학 반응을 이용한 나노다이아몬드의 흑연화 방법 및 이 방법으로 제조된 탄소 나노소재

(57) 요약

고가의 진공 장비와 큰 에너지 소모없이 나노다이아몬드를 흑연화하는 간단한 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 나노다이아몬드의 흑연화 방법에서는 나노다이아몬드를 용매에 분산시켜 콜로이드 용액을 형성한 후, 상기 콜로이드 용액에 펄스 레이저를 조사하여 광화학 반응을 유도함으로써 상기 나노다이아몬드를 흑연화한다. 본 발명에 따르면, 콜로이드 용액 상에서 나노다이아몬드와 용매의 광화학적 반응으로 다이아몬드 구조를 흑연 구조로 변환시킨다. 용매와 레이저를 이용할 뿐 고가의 진공 장비와 큰 에너지 소모가 없이 진행할 수 있으므로 간단하고 저비용으로 나노다이아몬드의 흑연화가 가능해진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임영록

서울특별시 강북구 삼양로 27길 95, 101동 303호
(미아동, 두산위브트레지움아파트)

임형순

서울특별시 성북구 인촌로30길 6 (안암동5가) 투
룸 1층

장동명

서울특별시 용산구 후암로35길 42-5 (후암동)

정찬수

경기도 광명시 기아로16번길 9 (소하동,
정우빌라) 나동 206호

명세서

청구범위

청구항 1

나노다이아몬드를 용매에 분산시켜 콜로이드 용액을 형성하는 단계; 및

상기 콜로이드 용액에 펄스 레이저를 조사하여 광화학 반응을 유도함으로써 상기 나노다이아몬드를 흑연화하는 단계를 포함하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm, 또는 355 nm인 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저는 Nd-YAG 펄스 레이저인 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저 조사 시간은 10 분 내지 5 시간인 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 헥산올, 아세톤, 부탄올, 아세토나이트릴, 헥산, 벤젠 또는 톨루엔인 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 펄스 레이저의 조사 시간을 달리하여 상기 나노다이아몬드 안의 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율을 조절하는 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 흑연화된 나노다이아몬드를 상기 용매로부터 분리한 후 질소나 황 원소 도핑을 위한 열처리를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 흑연화된 나노다이아몬드를 NH_3 나 H_2S 가스 분위기 중에서 열처리하여 질소나 황 원소 도핑을 실시하는 것을 특징으로 하는 나노다이아몬드의 흑연화 방법.

청구항 9

제1항 또는 제7항에 따라 제조된 흑연화된 나노다이아몬드를 포함하는 탄소 나노소재.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 흑연화된 나노다이아몬드는 다이아몬드-흑연 코어-셸 나노구조, 양과 라이크 카본 또는 다공성 탄소구인 것을 특징으로 하는 탄소 나노소재.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 나노다이아몬드의 흑연화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노다이아몬드의 일부 혹은 전부를

흑연으로 변화시켜 일부 혹은 전부 흑연 구조를 갖는 탄소 나노소재로 변환시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소 기반의 나노소재 기술은 물리학, 신소재 재료 공학, 생명공학, 전기, 전자, 에너지 변환 및 저장 등 넓은 분야에 적용 가능한 기술이다. 특히 저렴한 원재료의 가격, 화학적 변화를 통한 다양한 응용 가능성, 우수한 전기적 특성을 기반으로, 에너지 고갈 및 환경 오염 문제에서 탄소 기반의 나노소재 기술의 중요성이 높게 평가되고 있다.
- [0003] 탄소의 결정체로는 종래 다이아몬드 및 흑연의 2 종류가 알려져 있다. C60(통칭 풀러렌)이 발견된 후의 지속적인 연구에 의해 나노튜브, 그래핀, 양파 라이크 카본(onion-like carbon)과 같은 다양한 흑연 구조의 탄소나노물질이 발견되었다. 이들 흑연 구조의 탄소나노물질은 초전도, 도전성, 반도체적 성질, 절연성, 강자성, 초원자적 성질 등의 다양한 특성을 나타내는 것부터, 나노 트랜지스터, 다이오드, 전자 방출체, 단일 전자 디바이스, 광센서, 전자사진 감광체, 초고속 디바이스, 초전도 마그넷, 태양전지, 고체 윤활체, 삼차원 비선형 광학소자, 초고속 광스위칭 소자, 경량 영구자석, 기체 저장체(산소, 수소, 아르곤 등), 초원자 구조체 등 다양한 용도에 적용 가능성이 있다.
- [0004] 그 중에서 양파 라이크 카본은 동심 구상의 탄소 구조로서 양파 구조 탄소 나노구라고도 불리는데, 그 크기는 수 nm 정도로 매우 작고 경량이며, 방사선 및 고온에의 내성이 우수하고, 고탄성이 기대되어 고체 윤활체와 같은 나노미터 레벨의 기계 재료에의 응용 측면에서 연구되어 왔다. 또한, 의약품, 화장품, 연료전지용 수소 흡장 탄소재료로서의 용도로 연구되고 있다. 최근에 툴루스 대학(프랑스), 드렉셀 대학(미국)의 공동연구팀은 양파 라이크 카본을 이용한 슈퍼커패시터 전극을 제작하여 주목할 만한 에너지와 전력 특성 향상을 확인하고 Nature nanotechnology (Brunet et al., Vol.5, 651-654쪽)에 보고하였다.
- [0005] 양파 라이크 카본의 합성법으로서는 글래스카본(glassy carbon)으로 이루어진 성형체를 열간 정수압 가압법(HIP)으로, 1000 ~ 3000 기압하, 2000 ~ 3000℃의 열처리를 실시해 제조하는 방법, 다이아몬드 미분말을 불활성 가스 분위기 중에서 1600 ~ 1800℃로 가열하여 흑연화시키는 방법 등이 개시되고 있다. 특히 폭발법으로 형성한 나노다이아몬드(detonation nanodiamond)의 안정적인 공급에 힘입어 나노다이아몬드의 열 어닐링에 의한 흑연화 방법이 양파 라이크 카본의 합성의 주류가 되고 있다.
- [0006] 그러나, 지금까지 알려진 나노다이아몬드의 흑연화 반응은 약 1600 ~ 1800 ℃의 높은 반응온도를 필요로 하므로 고가의 진공 장비뿐만 아니라 큰 에너지가 소모된다. 따라서 이러한 경제적이지 못한 방법을 대체할 수 있는 방법 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 고가의 진공 장비와 큰 에너지 소모없이 나노다이아몬드를 흑연화하는 간단한 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 흑연화 정도가 제어된 나노다이아몬드 유래 탄소 나노소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 나노다이아몬드의 흑연화 방법에서는 나노다이아몬드를 용매에 분산시켜 콜로이드 용액을 형성한 후, 상기 콜로이드 용액에 펄스 레이저(pulse laser)를 조사하여 광화학 반응을 유도함으로써 상기 나노다이아몬드를 흑연화한다.
- [0010] 상기 펄스 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm, 또는 355 nm일 수 있다. 상기 펄스 레이저는 Nd-YAG 펄스 레이저일 수 있다. 상기 펄스 레이저 조사 시간은 10 분 내지 5 시간일 수 있다. 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 헥산올, 아세톤, 부탄올, 아세토나이트릴, 헥산, 벤젠 또는 톨루엔일 수 있다.
- [0011] 상기 펄스 레이저의 조사 시간과 용매의 종류를 달리하면 상기 나노다이아몬드 안의 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율을 조절할 수 있다.
- [0012] 흑연화된 나노다이아몬드를 상기 용매로부터 분리한 후 질소(N)나 황(S) 원소 도핑을 위한 열처리를 더 수행하

면 산소 환원 촉매를 제조할 수 있다. 상기 질소나 황 원소 도핑은 상기 흑연화된 나노다이아몬드를 NH_3 나 H_2S 가스 분위기 중에서 열처리하여 실시한다.

[0013] 본 발명에 따라 흑연화된 나노다이아몬드는 전기 촉매로서의 활용도 가능한 새로운 탄소 나노소재이다. 이 탄소 나노소재는 상기 나노다이아몬드 안의 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율에 따라, 다이아몬드-흑연 코어-셸(core-shell) 나노구조, 양과 라이크 카본 또는 다공성(mesoporous) 탄소구의 형태일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 콜로이드 용액 상에서 나노다이아몬드와 용매의 광화학적 반응으로 다이아몬드 구조를 흑연 구조로 변환시킨다. 용매와 레이저를 이용할 뿐 고가의 진공 장비와 큰 에너지 소모가 없이 진행할 수 있으므로 간단하고 저비용으로 나노다이아몬드의 흑연화가 가능해진다.

[0015] 용매의 종류를 달리하거나 레이저 조사 시간을 조절함으로써 화학반응속도를 제어하면, 흑연층의 두께를 조절하여 나노다이아몬드를 흑연화할 수 있고, 이에 따라 전부 혹은 일부가 흑연층으로 구성된 다양한 형태의 탄소 나노소재를 합성할 수 있다. 예를 들어, 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율이 조절된 구형의 다이아몬드-흑연 코어-셸 나노입자 뿐만 아니라 모두 흑연층으로 변환된 양과 라이크 카본, 다공성 탄소구 등 다양한 형태의 탄소 나노소재를 합성할 수 있다.

[0016] 이에 따라, 응용하고자 하는 분야에 적합한 형태로 흑연화 정도가 조절된 탄소 나노소재를 환경 친화적으로 합성할 수 있다. 특히 본 발명에 따라 흑연화된 나노다이아몬드이면서 황이나 질소로 도핑된 탄소 나노소재는 산소 환원 반응에 있어 활성이 우수한 전기 촉매로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 광화학 반응을 이용한 나노다이아몬드의 흑연화 방법에 대한 개략도이다.

도 2는 실험에 사용된 나노다이아몬드의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3 내지 도 5는 펄스 레이저 조사 시간 경과에 따른 나노다이아몬드 분산용액의 색변화를 보여주는 사진들로서, 도 3의 용매는 물, 도 4의 용매는 에탄올, 그리고 도 5의 용매는 헥산올이다.

도 6은 물을 용매로 사용하였을 때 시간별 용액의 색 변화를 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectrum)으로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 7과 도 8은 에탄올 용매에서 레이저 조사 시간 경과에 따른 나노다이아몬드의 투과전자현미경 사진들이다.

도 9는 용매로 에탄올을 사용한 경우 시간에 따른 나노다이아몬드의 흑연화 진행단계의 모식도이다.

도 10은 본 발명에 따라 흑연화시킨 나노다이아몬드의 전기 촉매로서의 성능을 평가하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0019] 본 발명에 따른 방법은 나노다이아몬드를 물 또는 에탄올과 같은 단순한 다양한 용매에 분산시키고 실온에서 펄스 레이저를 조사하여 용매와 나노다이아몬드간의 광화학 반응을 통한 흑연화를 유도하는 방법이므로, 기존 1600 °C 이상의 고온 열 어닐링에 의한 양과 라이크 카본 합성 방법과 차별화된다. 뿐만 아니라, 용매의 종류와 레이저 조사 시간의 변화를 통하여 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율을 조절하는 단계를 포함함으로써 다양한 구조의 탄소 나노소재를 합성할 수 있다는 점에서도 기존 방법들과 차별화된다.

[0020] 이하, 본 발명에 따른 광화학 반응을 이용한 나노다이아몬드의 흑연화 방법에 관하여 상세히 설명한다.

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 광화학 반응을 이용한 나노다이아몬드의 흑연화 방법에 대한 개략도이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 나노다이아몬드를 용매에 분산시켜 콜로이드 용액(10)을 만든 후 이 콜로이드 용액(10)을 파

이렉스로 제작된 반응기(20)에 넣는다.

- [0023] 나노다이아몬드는 탄소 원자를 포함하는 폭발물의 원료 물질을 고온, 고압의 환경에서 폭발시켜 탄소 원자들이 서로 결합하여 다이아몬드 결정을 형성하는 방법으로 합성한 상용의 나노다이아몬드를 사용할 수 있다. 가장 많이 공급되어 쉽게 입수할 수 있는 상용 제품은 평균 5 nm 직경의 구 형태를 가지며 표면적 (Brunauer-Emmett-Teller, BET)은 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도이다.
- [0024] 용매로는 물, 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 프로판올($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), 헥산올($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$), 아세톤($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 부탄온($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$), 아세토나이트릴(CH_3CN), 헥산(C_6H_{14}), 벤젠(C_6H_6), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 등, 쉽게 입수할 수 있으면서 저렴하고 취급이 용이한 다양한 용매가 사용될 수 있다.
- [0025] 다음에, 콜로이드 용액(10)에 펄스 레이저(30)를 조사하여 5.5 eV의 밴드갭을 가지는 나노다이아몬드의 다광자 흡수를 유도한다. 펄스 레이저(30)는 예컨대 10 Hz, 펄스당 800 mJ의 세기로 조사하여 광화학 반응을 유도한다. 조사 세기가 너무 낮으면 흑연화가 일어나기 어렵고, 조사 세기가 너무 높으면 생성된 흑연층의 분해가 빨라지고 흑연화 정도의 조절이 어렵다. 펄스 레이저의 폭도 고려 대상이다. 펄스 폭이 너무 좁으면 투입되는 에너지가 적게 되므로 흑연화 정도가 감소한다. 펄스 폭이 너무 넓으면 투입되는 에너지가 과잉이 되므로 흑연화에 오히려 바람직하지 않다.
- [0026] 콜로이드 용액(10)에 펄스 레이저(30)를 조사하면 에너지 투입에 따라 나노다이아몬드와 용매 계면에 순간적인 가열과 가압이 이루어져 흑연화가 발생한다고 생각할 수도 있다. 그러나 그보다는 다광자흡수로 인해 생성된 전자와 정공이 용매와 광화학 반응을 일으켜 흑연화가 일어나게 하는 것이 본 발명의 특징이다. 펄스 레이저(30)의 파장은 근적외선(1064 nm), 가시광선(532 nm) 또는 자외선(355 nm) 파장일 수 있다. 또한, 1064 nm 기본 파장을 조합하여 만들 수 있는 532 nm 또는 355 nm 파장을 사용할 수도 있다. 그리고 펄스 레이저(30)는 Nd-YAG 펄스 레이저일 수 있다.
- [0027] 펄스 레이저(30)의 조사 중 균일한 반응을 위해 자석막대를 이용한 스테러(40)를 이용해 계속 교반시킴이 바람직하다. 콜로이드 용액(10)을 적당한 온도로 가열해도 좋지만 가열이 반드시 필요하지는 않고, 펄스 레이저(30) 조사 세기가 적절하면 실온에서의 처리에 의해서도 흑연화가 가능하다. 펄스 레이저(30) 조사 시간은 10 분 내지 5 시간일 수 있고, 나노다이아몬드를 분산시키는 용매의 종류와, 펄스 레이저 조사 시간에 따라 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율 조절이 가능하다. 펄스 레이저(30)의 세기가 증가할수록 흑연화에 필요한 시간은 제공에 반비례하여 감소한다. 또한 후술하는 실험예에서 보듯이, 용매에 따라 나노다이아몬드 흑연화 반응이 종결되는 시점이 변화한다.
- [0028] 펄스 레이저(30)의 조사가 끝난 후에는 콜로이드 용액(10)을 원심분리기에 넣어 용매와 흑연화된 나노다이아몬드를 분리해낸 후, 오븐에서 건조시켜 파우더 형태의 결과물을 얻을 수 있다.
- [0029] 후속적으로, 흑연화된 나노다이아몬드를 퀴즈 튜브에 넣고 수소를 흘려주면서 800℃에서 2시간 동안 처리할 수 있다. 이 때, 질소나 황을 추가적으로 도핑하기 위하여, 수소 대신에 NH_3 나 H_2S 가스를 흘려주면 된다. 도핑 농도는 가스 유량과 열처리 온도 조절을 통해 제어할 수 있다. 질소나 황이 도핑된 흑연화된 나노다이아몬드는 산소 환원 반응[oxygen reduction reaction (ORR)]의 전기적인 촉매로 사용될 수 있다.
- [0030] 실험예
- [0031] 흑연화에 사용한 나노다이아몬드의 양은 5 mg이며, 용매는 5 mL를 사용하였다. 나노다이아몬드도 약 5 nm의 크기를 갖는 상용 제품(JSC diamond center, 99% 순도)이다.
- [0032] 용매의 종류를 달리하여 흑연화 반응이 종결되는 특정 시점까지 펄스 레이저(30)를 조사하여 표 1의 결과를 얻었다. 펄스 레이저(30)는 파장이 532nm이었다.

표 1

Solvent	Time (min)
Water	> 180 min
Methanol	60 min
Ethanol	70 min
Propanol	85 min
Hexanol	90 min
Acetone	90 min
Acetonitrile	80 min
Butanone	120 min
Hexane	> 180min
Benzene	> 180min
Toluene	> 180min

[0033]

[0034]

표 1에서 알코올의 경우 용매의 탄소사슬의 길이가 증가함에 따라 나노다이아몬드의 흑연화 반응이 종결되는 시간이 증가함을 알 수 있으며 메탄올, 에탄올을 용매로 사용했을 때 물을 비롯한 다른 탄화수소 용매보다 빠르게 나노다이아몬드의 흑연화가 진행되어 흑연화 반응에 매우 효과적인 용매임을 알 수 있다. 메탄올, 에탄올과 같은 알코올은 물보다 흑연화 반응에 효과적이다. 그 이유는 용매의 점성, 끓는 점 등이 관련이 있다고 판단된다. 용매의 광화학적 산화 반응은 나노다이아몬드의 흑연화를 가속화한다.

[0035]

이처럼 본 발명에서는 광화학 반응을 이용하여 나노다이아몬드의 흑연화를 유도하였으며, 용매 종류의 변화와 펄스 레이저 조사 시간의 조절을 통해 흑연층 두께를 조절하여 다양한 형태 제어는 물론 다이아몬드 구조와 흑연 구조의 비율을 효과적으로 조절할 수 있다.

[0036]

도 2는 실험에 사용된 나노다이아몬드의 투과전자현미경 이미지로, 나노다이아몬드의 크기는 약 5 nm이고, 격자 분석을 통하여 (111) 면간거리가 2.1 Å인 sp³ 혼성결합의 결정구조임을 알 수 있다.

[0037]

도 3 내지 도 5는 펄스 레이저 조사 시간 경과에 따른 나노다이아몬드 분산용액의 색변화를 보여주는 사진들이다.

[0038]

도 3은 용매가 물인 경우인데, 도 3을 참조하면, 용액의 색깔이 3 시간동안 점차 검은색으로 천천히 변화함을 알 수 있다. 이것은 나노다이아몬드가 흑연화됨에 따라 용액 색깔이 천천히 검은색으로 변화함에 따른 것이다.

[0039]

도 4는 용매가 에탄올인 경우이다. 도 4를 참조하면, 10 분의 레이저 조사 시간 경과 후 용액의 색깔이 검정색으로 변화하였다. 이를 통해 나노다이아몬드가 용매와 광화학 반응을 일으켜 흑연화되는 시간이 도 3의 물에 비해 매우 짧아짐을 알 수 있다. 또한 펄스 레이저 조사 시간이 40~50 분 경과하면 흑연화 반응이 종결된 후 흑연화된 구조가 파괴되어 용액의 색이 투명한 노란색으로 변함을 알 수 있다. 노란색은 폴리인(polyne, C_nH₂) 분자 형성에 따른 결과이다.

[0040]

도 5는 헥산올을 용매로 사용하는 경우의 용액 변화를 나타내는 것으로, 도 5를 참조하면, 흑연화 반응이 종결되는 시점이 에탄올에 비해 증가하여 90 분이 소요됨을 알 수 있다.

[0041]

도 6은 물을 용매로 사용하였을 때 시간별 용액의 색 변화를 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectrum)으로 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 6을 참조하면, 시간이 경과함에 따라 흑연화가 진행되어 장파장 영역의 흡광도가 증가하고 반대로 나노다이아몬드가 흡수하는 단파장 영역의 흡광도는 감소함을 알 수 있다.

[0042]

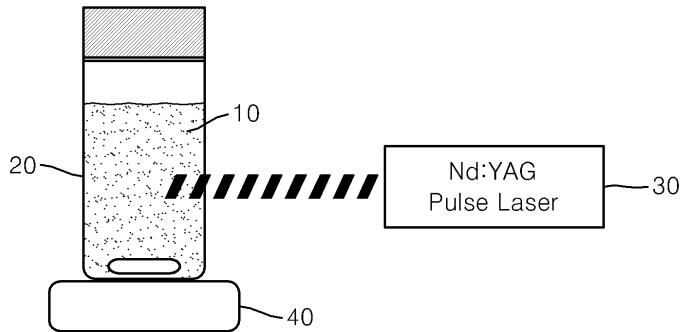
용매로 에탄올을 사용하여 레이저 조사 시간에 따른 나노다이아몬드의 구조 변화를 투과전자현미경으로 확인하였다. 도 7은 에탄올 용매에서 10 분의 레이저 조사 시간이 경과하였을 때의 투과전자현미경 사진이다. 도 7을 참조하면, 일부의 나노다이아몬드의 표면이 흑연층으로 변화됨을 알 수 있다. (i)과 (ii) 확대 이미지 및 FFT(Fast-Fourier Transform) 이미지 분석 결과도 도 7에 도시하였다. FFT 이미지 분석을 수행하여 결정구조의

변화를 분석한 결과, (i), (ii)에서는 나노다이아몬드 sp3 혼성구조 (111) 격자패턴이 존재한다.

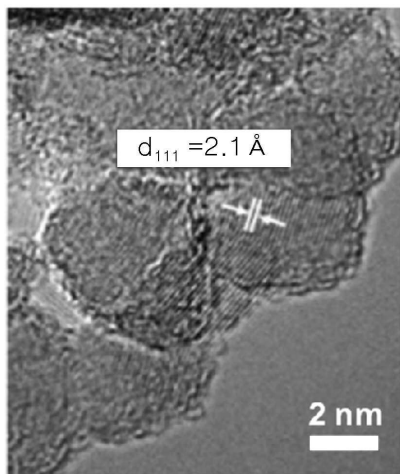
- [0043] 도 8은 에탄올 용매에서 30 분의 레이저 조사 시간이 경과하였을 때의 투과전자현미경 사진이다. 도 8을 참조하면, 펄스 레이저 조사 시간이 30 분으로 증가할 경우 대부분의 나노다이아몬드가 흑연화됨을 알 수 있고, 표면의 흑연층 두께가 보다 증가하여 안쪽까지 흑연층으로 변화됨을 알 수 있다. (iii)과 (iv) 확대 이미지 및 FFT 이미지 분석 결과도 도 8에 도시하였다. FFT 이미지 분석을 수행하여 결정구조의 변화를 분석한 결과, (iii), (iv)에서는 나노다이아몬드 sp3 혼성구조 (111) 격자패턴이 사라지고 sp2 혼성구조 (002) 격자패턴이 형성된다.
- [0044] 도 7과 도 8의 격자분해능 투과전자현미경 이미지분석을 통해 펄스 레이저 조사 시간 증가에 따라 나노다이아몬드 (i)의 흑연층 두께가 증가하며 형태가 다이아몬드-흑연 코어-셸 나노구조 (ii)에서부터 모두 흑연층으로 변화된 양과 라이크 카본 (iii), 다공성 탄소구 (iv)까지 변화함을 알 수 있다. 이에 따라 나노다이아몬드 고유의 sp3 혼성결합이 흑연층 증가에 따라 감소하고, 반대로 흑연화로 인하여 sp2 혼성결합은 증가함을 알 수 있다. FFT 이미지 분석을 수행하여 결정구조의 변화를 분석한 결과, 펄스 레이저 조사 시간이 경과할수록 나노다이아몬드 sp3 혼성구조 (111) 격자패턴이 사라지고 sp2 혼성구조 (002) 격자패턴이 형성됨을 확인하였다.
- [0045] 도 9는 용매로 에탄올을 사용한 경우 시간에 따른 나노다이아몬드의 흑연화 진행단계의 모식도이다. 시간증가에 따라 나노다이아몬드의 흑연층 두께가 증가한다. 조사 시간이 짧을 때에는 나노다이아몬드의 표면에만 흑연층이 형성되어 다이아몬드-흑연 코어-셸 나노구조가 만들어지고, 조사 시간이 일정 시간에 이르면 나노다이아몬드가 모두 흑연층으로 변화된 양과 라이크 카본을 얻을 수 있다. 조사 시간이 이보다 길어지면 흑연화된 구조가 파괴되어 다공성 탄소구까지 만들 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 흑연화 방법으로 얻어지는 탄소 나노소재는 산소 환원 반응의 전기적인 촉매로 사용될 수 있다. 탄소 나노소재의 흑연층은 앞에서 설명한 방법에서처럼 질소나 황과 같은 다른 원자로 쉽게 도핑이 되며 이에 따라 촉매 활성은 더욱 증가시킬 수 있다. 이러한 새로운 탄소 나노소재는 현재 연료 전지에 사용되고 있는 고가의 Pt-탄소 촉매를 대체할 수 있다.
- [0047] CV(cyclic voltammetry) 측정과 RDE(rotating disk electrode) 측정을 실시하여 ORR의 전기적인 촉매로의 특성을 평가하였다.
- [0048] 도 10(a)는 본 발명 방법에 따라 표면에 3 ~ 4개의 흑연층을 형성한 나노다이아몬드(이하, GND라고 함)와 질소 도핑된 GND(이하, N-GND라고 함)와 황 도핑된 GND(이하, S-GND라고 함)를 산소가 없는 0.1 M KOH와 산소 포화된 0.1 M KOH 안에서 측정한 CV 그래프이다. 산소가 없는 0.1 M KOH 경우에는 ORR 전위 구간에서 특징없는 곡선을 보이지만 산소 포화된 0.1 M KOH 경우에는 0.25V 부근에서 뚜렷한 ORR 피크를 나타낸다. 이것은 산소 환원에서의 전기적인 촉매 활성을 나타내는 것이다. 질소나 황이 도핑된 경우에는 더욱 그 피크가 크다.
- [0049] 전기촉매로서의 성능을 비교하기 위하여 RDE를 이용한 LSV(linear sweep voltammetry) 측정도 실시하였다. LSV는 작업 전극의 전위를 초기 전위로부터 최종전위까지 일정한 속도로 변화를 주면서 그에 대응하는 전류를 기록하는 분석 방법이다, 속도는 400 ~ 2500 rpm으로 하였다. 도 10(b)는 속도 1600 rpm에서의 LSV 곡선들을 보여준다. 상용 20 wt% Pt/ 불칸 카본(VC)의 LSV 곡선이 레퍼런스로 사용되었다.
- [0050] 도 10(c)와 도 10(d)는 다양한 회전속도 하에서의 N-GND와 S-GND의 LSV 곡선을 도시한다. GND, N-GND, 그리고 S-GND의 ORR 온셋 전위(onset potential)는 0.19, 0.08, 0.16 V인데 이것은 Pt/VC의 0.01 V에 비하여 높다. 질소 도핑에 따라 ORR 전류가 향상되어 Pt/VC에 가까워진 것을 알 수 있다.
- [0051] 고온의 어닐링을 이용하는 종래 방법에 비하여, 펄스 레이저를 이용하는 본 발명은 간단한 방법이며 다루기가 용이하다. 종래 방법은 고온 가열이 필수이므로 고비용일 뿐만 아니라 불활성 가스 분위기 조성을 위한 고가의 장비가 필요하다. 본 발명에서는 취급이 용이한 용매에 펄스 레이저 조사라는 단순한 친환경적인 방법을 이용하며 실온에서 지극히 단시간의 처리에 의해 흑연화를 이룰 수 있으므로 공정 비용이 감소한다. 용매의 종류와 레이저 조사 시간 변경을 통해 다이아몬드와 흑연의 비율을 쉽게 제어할 수 있는 장점도 있다.
- [0052] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

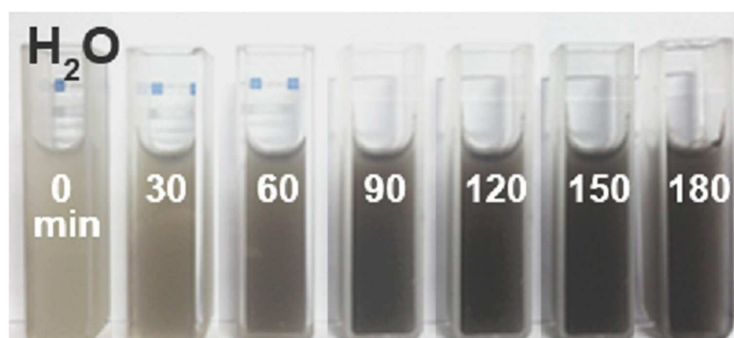
도면1



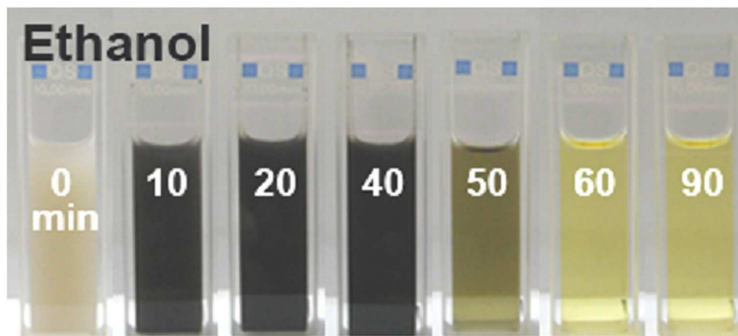
도면2



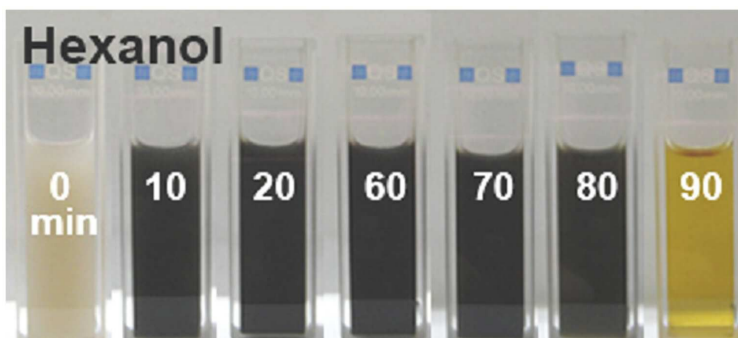
도면3



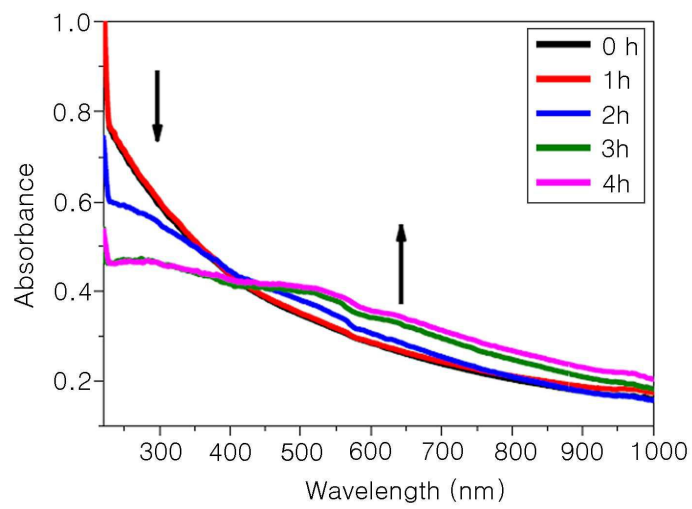
도면4



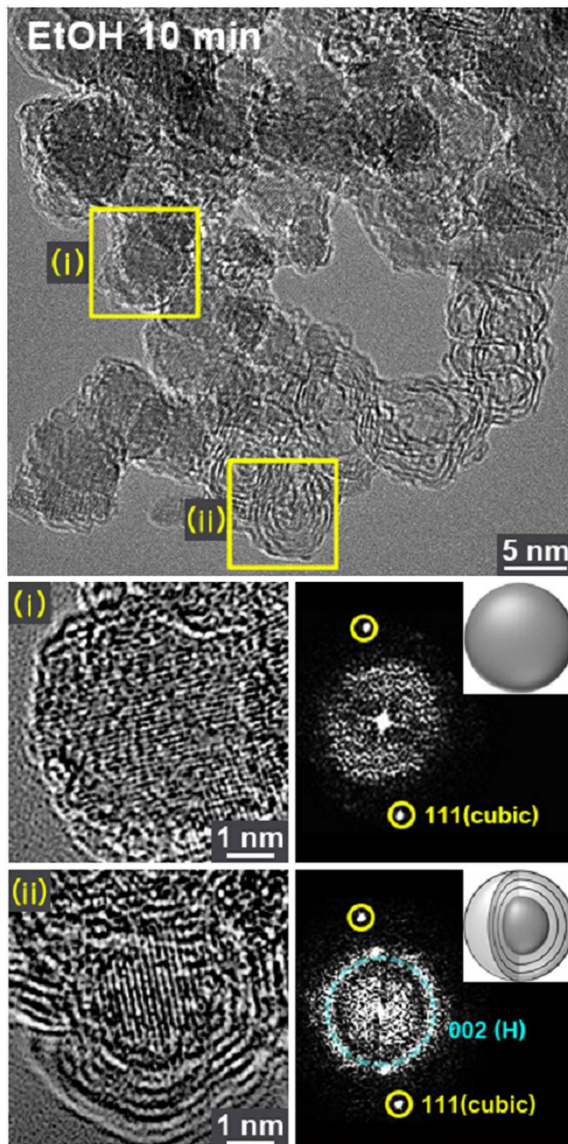
도면5



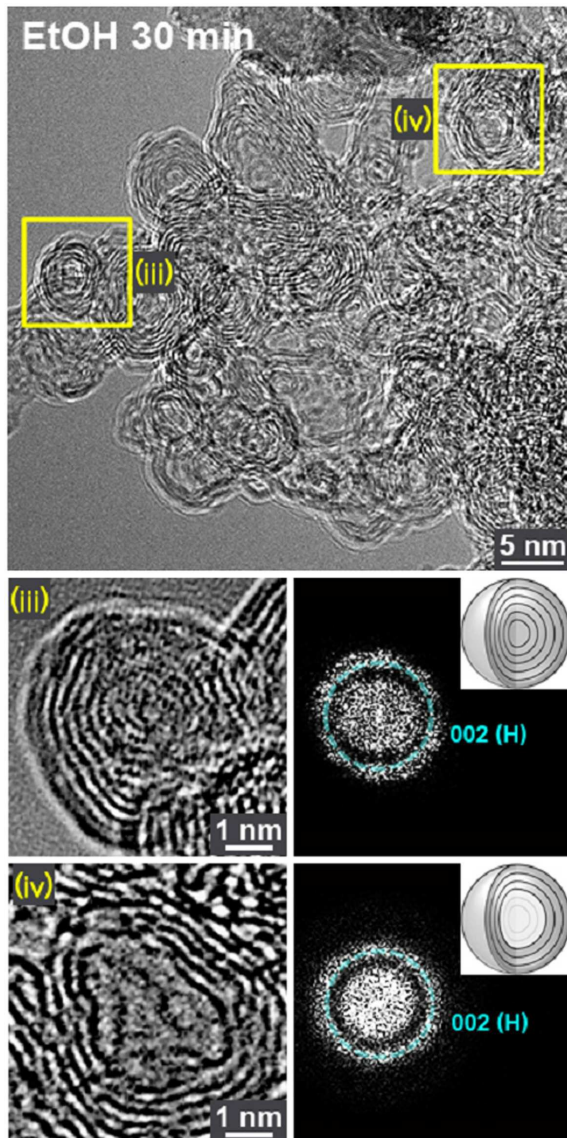
도면6



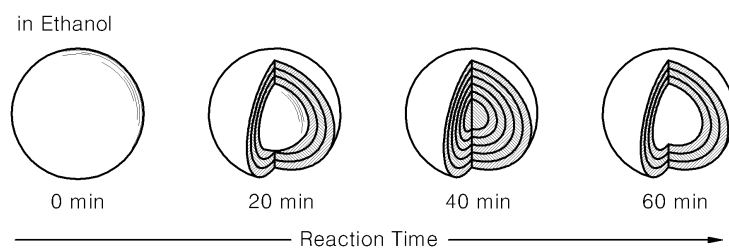
도면7



도면8



도면9



도면10

