(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 9 월 24 일 (24.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/190105 A2

(51) 국제특허분류:
C01B 32/16 (2017.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/003909

(22) 국제출원일: 2020 년 3 월 20 일 (20.03.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0031849 2019 년 3 월 20 일 (20.03.2019) KR

(71) 출원인: 한국과학기술연구원 (**KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR).

(72) 발명자: **황준연 (HWANG, Junyeon)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). **정현수 (JEONG, Hyeonsu)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). **구본철 (KU, Bon-Cheol)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). **홍승기 (HONG, Seung Ki)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). **유남호 (YOU, Nam Ho)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). **이동명 (LEE, Dongmyeong)**; 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR).

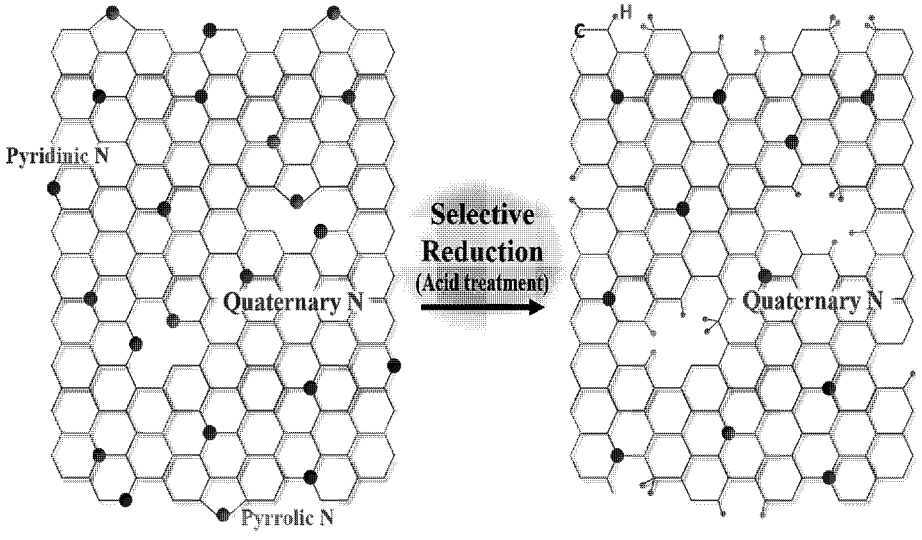
(74) 대리인: **특허법인한얼 (HANOL INTELLECTUAL PROPERTY AND LAW)**; 05836 서울시 송파구 법원로 135, 6층, Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBON MATERIAL HAVING SP2 HYBRID STRUCTURE WITH CONTROLLED CONTENT OF PYRIDINIC NITROGEN AND PYRROLIC NITROGEN, AND CARBON MATERIAL PREPARED BY SAME

(54) 발명의 명칭: 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 SP2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소 소재



< Pristine-N doped sp^2-carbon > < Quaternary-N doped sp^2-carbon >

(57) Abstract: The present invention relates to: a method for preparing a carbon material with controlled content of pyridinic nitrogen and pyrrolic nitrogen, comprising the step of bringing a super strong acid into contact with a carbon material having a nitrogen-doped sp2 hybrid structure so as to reduce pyridinic nitrogen and pyrrolic nitrogen while maintaining graphitic nitrogen or quaternary nitrogen present in the carbon material; and a carbon material prepared by same.

(57) 요약서: 본 발명은 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 초강산을 접촉시켜, 상기 탄소 소재에 존재하는 그래파이트성 질소(graphitic nitrogen or quaternary nitrogen)를 유지시키면서 피리딘성 질소(pyridinic nitrogen) 및 피롤성 질소(pyrrolic nitrogen)를 환원시키는 단계를 포함하는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법과, 이에 의해 제조된 탄소 소재에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2020/190105 A2

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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 SP2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소 소재

기술분야

[1] 본 발명은 탄소 재료의 전기전도도 향상을 위해 sp2 탄소재료에 도핑된 질소의 결합 구조가 제어된 탄소 소재를 제조하는 방법과 이에 의해 제조된 탄소 소재에 관한 것이다.

배경기술

[2] 그래핀 및 탄소나노튜브와 같은 나노탄소재료들은 낮은 밀도와 높은 기계적 및 전기적 특성을 가져 에너지 소재, 초고강도 재료, 반도체 등 다양한 분야에서 연구되고 있으며, 최근에는 나노탄소재료의 전기적 특성과 화학성 특성을 제어하기 위하여 질소, 붕소, 인, 알칼리 금속 등을 도핑하는 화학적 도핑 방법이 연구되고 있다.

[3] 도핑을 위한 다양한 도펀트 중에서, 질소는 매우 흔한 원소일 뿐만 아니라 sp2 탄소의 격자를 치환할 수 있는 원소이기 때문에 화학적, 열적, 및 전기적 안정성이 매우 뛰어난 도펀트이다. 이러한 안정성은 상용화에 가장 적합한 특성이므로, 그래핀, 탄소나노튜브, 및 나노혼과 같은 나노탄소재료뿐만 아니라, 탄소섬유나 카본블랙과 같은 다양한 탄소재료에서도 연구되고 있다(KR 10-2014-0054784).

[4] 탄소재료는 대표적으로 화학적 기상 증착 방법(chemical vapor depositon), 질소 플라즈마 이용법, 열처리 방법 등에 의해 질소로 도핑될 수 있다. 질소는 탄소재료로 도핑되었을 때 주로 세 가지 결합 형태로 존재할 수 있는데, 이는 결함 혹은 edge 부분에 도핑되는 피리딘성 질소(pyridinic nitrogen) 및 피롤성 질소(pyrrolic nitrogen)와 탄소의 sp2 육각형 구조에 치환형태로 도핑되는 그래파이트성 질소(graphitic nitrogen or quaternary nitrogen)일 수 있다.

[5] 이러한 질소의 결합 형태에 따라 탄소재료의 도핑 효과가 달라질 수 있다. 먼저, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소는 비공유 전자쌍을 가져 화학적 활성을 가지므로 에너지 소재에서 화학반응 촉매 효과가 있다고 알려져 있다. 그러나, 이들은 전자를 편재화시켜 전자 캐리어 밀도를 감소시킬 뿐만 아니라, 구조적 대칭을 파괴하여 밴드 갭을 open시키기 때문에 전기 전도적 관점에서는 결함으로 작용한다. 반면, 그래파이트성 질소는 탄소보다 전자가 한 개 많은 질소 원자가 전자 도너로 작용하여 n-type 도핑 효과를 나타내어, 전기전도성 향상에 효과를 나타냄이 알려져 있다.

[6] 따라서, 도핑된 탄소 재료의 적용 분야에 따라 적절한 결합 형태를 가지도록 제어하려는 많은 연구가 진행되었으며, 전기전도도 향상을 위해 질소를

도핑하는 연구들도 진행되었다. 그러나, 기존의 연구들에서는 그래파이트성 질소 외에도 전기전도도에 부정적인 피리딘성 질소 및 피롤성 질소가 함께 형성됨으로 인해 질소 도핑을 통해 큰 전기전도도 향상 효과를 거두지 못했다(KR 10-2006-0001394).

[7] 이는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소에 의해 그래파이트성 질소의 n-type 도핑 효과가 상쇄된 결과로 해석할 수 있다. 따라서, 탄소재료에 그래파이트성 질소로 선택적으로 도핑하는 기술이 요구된다.

[8] 그러나, 나노탄소재료에 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 도핑시키는 것에 비하여 그래파이트성 질소만을 도핑시키는 것은 매우 어렵다. 그 이유는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소가 그래파이트성 질소에 비해 더 낮은 에너지에서 이루어지는 반응이기 때문이다. 구체적으로, 그래파이트성 질소가 형성되지 못하는 낮은 에너지에서 반응시켜 피리딘성 질소 및 피롤성 질소만을 도핑할 수 있는 것과는 달리, 그래파이트성 질소가 형성되는 에너지에서는 더 낮은 에너지에서 생성되는 반응이 수반되어 세 가지 형태의 질소들이 모두 형성되기 때문이다.

[9] 한편, 그래파이트성 질소를 선택적으로 도핑할 수 있는 방법으로 탄소재료의 합성 과정에서 방향족 탄소 고리에 질소를 포함한 분자를 함께 성장시키는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이 방법은 합성된 물질의 고유한 모포로지(morphology)에 영향을 주기 때문에, 본래의 탄소재료와 전혀 다른 모포로지를 갖는 새로운 물질을 합성하게 되므로 원하는 탄소재료의 물성을 개선하기 위해 사용될 수 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 기존의 방법에 따라 제조된 탄소재료에 후처리 공정을 통해 질소를 도핑함으로써, 탄소재료의 모포로지를 유지하면서도 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원 또는 제거하여 질소의 결합 형태를 제어함을 통해 탄소재료의 전기전도도를 향상시키는 방법이 요구된다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명의 목적은 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 초강산을 접촉시켜, 상기 탄소 소재에 존재하는 그래파이트성 질소(quaternary nitrogen)를 유지시키면서 피리딘성 질소(pyridinic nitrogen) 및 피롤성 질소(pyrrolic nitrogen)를 환원하여 제거시키는 단계를 포함하는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 다른 목적은 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[13] 본 발명의 제조방법은 질소가 도핑된 sp2 탄소 소재에서 전기전도도를

감소시키는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 제거시킴과 동시에 전기전도도를 증가시키는 그래파이트성 질소만을 잔류시켜, 원 재료의 전기전도도를 효과적으로 향상시킬 수 있다. 이는, 최근 많은 연구가 진행되고 있는 그래핀 또는 탄소나노튜브와 같은 sp2 탄소 기반의 나노탄소재료로 구성된 섬유 또는 필름에 적용될 경우, 금속을 대체할 수 있는 전기전도재료로 응용할 수 있으므로, 고성능 신소재 개발을 가능케 한다. 또한, 본 발명의 제조방법은 기존에 알려진 도핑공정을 유지하면서 후처리 단계에 적용되므로, 산업화 비용이 낮아 매우 경제적이다.

[14] 또한, 본 발명에서 초강산이 용액 중에 포함되어 처리될 경우 습식 공정이므로 생산성, 균일성, 및 재현성이 뛰어나다는 장점을 가진다. 더욱이, 초강산을 처리할 경우 액정상의 용액 형태를 얻을 수 있어, 추가 공정에서 액정방사섬유, 필름, 잉크 등을 제조하는 데에 효과적으로 적용 가능한 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 반응을 개략적으로 나타낸 도이다.

[16] 도 2는 액정상의 탄소나노튜브를 나타낸 도이다.

[17] 도 3은 탄소나노튜브 액정방사섬유를 나타낸 도이다.

[18] 도 4는 탄소나노튜브 필름을 나타낸 도이다.

[19] 도 5는 질소 도핑하지 않은 탄소나노튜브(Pr-CNT), 질소 도핑하고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브(N-CNT), 및 질소 도핑하고 초강산 처리된 탄소나노튜브(N_Q-CNT)의 X-선 광전자 분광법에 따른 (a) N1s, (b) C1s, 및 (c) Survey 스펙트럼을 나타내는 도이다.

[20] 도 6은 질소 도핑하고 클로로황산($ClSO_3H$) 처리된 탄소나노튜브 및 질소 도핑하고 98% 황산(H_2SO_4(98%)) 처리된 탄소나노튜브의 X-선 광전자 분광법에 따른 N1s 스펙트럼을 나타내는 도이다.

[21] 도 7은 sp2 탄소에 도핑된 여러 형태의 질소가 강산에 의해 환원되는 메커니즘을 간략히 나타낸 도이다.

[22] 도 8은 Pr-CNT, N-CNT, 및 N_Q-CNT의 (a,b,d,e,g,h) 고분해능투과전자현미경 결과와 (c,f,i) EDX 성분분석 결과를 나타낸 도이다.

[23] 도 9는 Pr-CNT, N-CNT, 및 N_Q-CNT의 라만 스펙트럼과 이의 분석을 나타낸 도이다.

[24] 도 10은 Pr-CNT, N-CNT, 및 N_Q-CNT의 UV-광전자 분광법 결과를 나타낸 도이다.

[25] 도 11은 Pr-CNT, N-CNT, 및 N_Q-CNT의 (a) 1.5K 내지 300K 영역의 비저항, (b) 300K에서의 비저항을 기준으로 나타낸 비저항, 및 (c) 전기전도도를 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면 다음과 같다. 한편,

본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.

[27] 또한, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 통상의 실험만을 사용하여 본 출원에 기재된 본 발명의 특정 양태에 대한 다수의 등가물을 인지하거나 확인할 수 있다. 또한, 이러한 등가물은 본 발명에 포함되는 것으로 의도된다.

[28]

[29] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 질소가 도핑 된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 초강산을 접촉시켜, 상기 탄소 소재에 존재하는 그래파이트성 질소(graphitic nitrogen or quaternary nitrogen)를 유지시키면서 피리딘성 질소(pyridinic nitrogen) 및 피롤성 질소(pyrrolic nitrogen)를 환원시키는 단계를 포함하는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법을 제공한다.

[30] 구체적으로, 본 발명에서 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소를 포함하는 소재를 의미할 수 있으며, 그 외에 다른 혼성 구조의 탄소를 추가적으로 포함하거나 탄소 외의 다른 원소를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 탄소나노혼, 흑연, 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 카본블랙, 및 활성탄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서 탄소나노튜브는 탄소가 sp2 결합으로 구성되는 한 층 이상의 벌집격자(honeycomb) 막이 원기둥 모양으로 형성되는 구조체를 의미할 수 있다.

[31] 본 발명의 일 실험예에서는 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재로서 탄소나노튜브를 사용하여 질소 도핑 한 후 초강산 처리함을 통해 본래의 탄소 소재의 모포로지를 유지하면서도 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원하여 그래파이트성 질소가 선택적으로 도핑된 탄소 소재를 제조할 수 있음을 확인하였다. 그러나, 본 발명의 제조방법은 판상의 sp2 격자를 단위로 하는 매크로 모폴로지(macro morphology)에 대한 반응을 기반으로 한 것이 아니라 각 원자 단위의 질소에 대한 화학적 반응을 기반으로 한 것이기 때문에 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 탄소나노튜브에 제한되지 않을 수 있다.

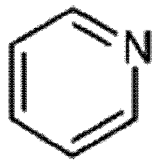
[32] 본 발명에서 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 본 발명의 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재가 질소로 도핑된 구조일 수 있으며, sp2 탄소 격자를 가지고 질소가 도핑된 탄소재료라면 제한되지 않고 포함된다. 상기 질소는 피리딘성 질소, 피롤성 질소, 및 그래파이트성 질소 모두를 포함할 수 있으며, 피리딘성 질소 및 그래파이트성 질소를 포함하거나, 피롤성 질소 및 그래파이트성 질소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 본 발명에서 도핑은 탄소 구조를 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상이 헤테로 원자로 대체된 것을 의미할 수 있다. 도 1에는 본 발명의 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를

갖는 탄소 소재의 예시가 나타나있다.

[33] 본 발명에서 피리딘성 질소는 당해 질소 원자를 포함하는 6원 헤테로사이클릭 화합물에 존재하는 질소 원자를 의미하며, 예컨대 하기 화학식 1의 질소와 같이 방향족 헤테로사이클릭 화합물에 포함될 수 있으나, 화학식 2의 질소와 같이 비방향족 헤테로사이클릭 화합물에 포함될 수도 있다.

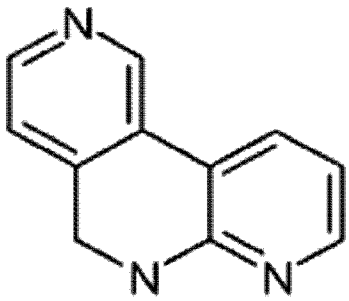
[34] [화학식 1]

[35]



[36] [화학식 2]

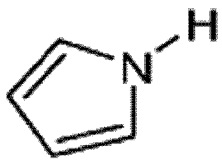
[37]



[38] 본 발명에서 피롤성 질소는 당해 질소 원자를 포함하는 5원 헤테로사이클릭 화합물에 존재하는 질소 원자를 의미하며, 예컨대 하기 화학식 3의 질소와 같이 방향족 헤테로사이클릭 화합물에 포함될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

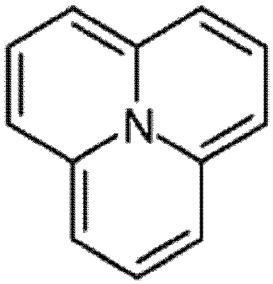
[39] [화학식 3]

[40]



[41] 본 발명에서 그래파이트성 질소는 그래파이트성 질소로도 지칭될 수 있으며, 3개 이상의 탄소 원자에 공유 결합된 질소 원자를 의미한다. 그래파이트성 질소는 예컨대 하기 화학식 4와 같이 멀티사이클릭 화합물의 구성 요소일 수 있다.

[42] [화학식 4]

[43] 

[44] 본원의 비제한적인 일 실시예에서는 질소 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에서 전기 전도도에 부정적인 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원하여 제거함으로써 그래파이트성 질소가 선택적으로 도핑된 탄소 소재를 제조하였으며, 제조된 탄소 소재가 질소가 도핑되지 않은 탄소 소재나 피리딘성 질소 및/또는 피롤성 질소가 선택적으로 환원되지 않은 탄소 소재에 비해 현저히 향상된 전기 전도도를 가짐을 확인하였다.

[45] 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 본 발명의 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재를 질소로 도핑하여 준비될 수 있다. 질소 도핑은 이에 제한되지는 않으나, 플라즈마 처리방법, 화학적 기상 증착 방법, 및 질소 반응물과 함께 열처리하는 방법으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법을 통해 수행될 수 있다. 여기서 질소 반응물은 질소 기체, 우레아류, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 다이아졸류, 트라이아졸류, 피리딘류, 다이아진류, 및 트라이아진류로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 일 실시예에서는 유도결합플라즈마(induced coupled plasma; ICP)를 사용하여 질소 도핑하였으나, 본 발명은 질소를 도핑할 수 있는 한 특정 도핑 방법에 제한되지 않는다.

[46] 본 발명에서 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 접촉시키기 위한 초강산(superacids)은 Hammett 산도 함수(H_0)가 -12인 순수 황산보다 산성이 강한 산을 의미한다. 구체적으로, 본 발명의 초강산은 H_0가 -12 미만, -12.5 미만, -13 미만, -13.5 미만, 또는 -13.8 미만인 산일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[47] 더욱 구체적으로, 상기 초강산은 클로로황산(chlorosulfonic acid; $ClSO_3H$), 트리플릭산(trifluoromethanesulfonic acid; CF_3SO_3H), 플루오로황산(fluorosulfonic acid; HSO_3F), 카보레인산류(Carborane acids), 마법산(magic acid; $FSO_3H{\cdot}SbF_5$), 플루오로안티몬산(Fluoroantimonic acid; H_2FSbF_6), 또는 이들의 조합일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 H_0가 -13.8로 알려진 클로로황산일 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실험예에서는 초강산으로서 클로로황산을 사용하여 탄소 소재의 본래 모포로지를 손상시키지 않으면서 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원하여 n-도핑 특성을 나타내며 전기전도도가 향상될 수 있음을 확인하였다. 그러나, 본 발명의 산은 클로로황산에 제한되지 않고, 초강산인 한 이에 포함될 수 있다.

[49] 본 발명에서 초강산 처리에 의해 탄소 소재에 존재하는 그래파이트성 질소를

잔류시키면서도 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원 또는 제거할 수 있는 것은 특정 이론에 구속되지는 않으나 다음과 같은 메커니즘으로 설명할 수 있다(도 6). 먼저, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소는 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가지므로, 강한 산성 환경에서 H^+와 반응할 수 있다. 즉, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소는 강한 산성 환경에서 환원되어 sp2 탄소 격자로부터 제거될 수 있다. 반면, 그래파이트성 질소가 가지는 5개의 최외곽 전자 중 3개는 이웃하는 탄소와 시그마 결합을 이루고, 다른 한 개는 이웃 탄소와 파이 결합을 이루며, 마지막 한 개는 전자 도너로서 비편재화되거나 질소에 편재화되므로, 다른 질소와 달리 H^+와 반응할 수 있는 비공유 전자쌍을 가지지 않는다. 따라서 초강산 처리를 할 경우 그래파이트성 질소를 제외한 피리딘성 질소 및 피롤성 질소는 H^+와 반응하여 제거될 수 있다.

[50]

[51] 본 발명에서 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 접촉시키기 위한 초강산은 용액 중에 존재할 수 있다. 이 경우, 초강산은 상기 용액 중에 10 내지 50 mg/mL, 15 내지 45 mg/mL, 20 내지 40 mg/mL, 또는 25 내지 35 mg/mL의 농도로 존재할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다만, 10 mg/mL 미만의 농도로 존재할 경우, 단위 부피당 탄소 소재의 함량이 적으므로 제조된 액정상의 탄소 소재로 섬유 또는 필름을 제조할 경우 제조된 섬유 또는 필름이 부스러지거나 강도가 약할 수 있다. 반대로, 50 mg/mL 초과의 농도로 존재할 경우, 탄소 소재가 충분히 액정화되지 못할 수 있으며, 이로 인해 액정을 이용한 섬유 제조 과정에서 노즐이 막히거나 제조된 섬유 내의 배향성이 낮아져, 제조된 섬유의 강도가 약해질 수 있다.

[52] 본 발명의 초강산은 탄소 소재의 진용제(true solvent)일 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 제조방법은 초강산 처리 과정과 동시에 탄소 소재 액정을 얻을 수 있으며, 이 액정은 곧바로 방사 또는 필름화가 가능하므로, 매우 간단한 과정만으로도 매크로 어셈블리로 효과적으로 활용할 수 있다는 큰 장점이 있다. 본 발명의 일 실험예에서는 클로로황산은 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원시킬 수 있는 초강산으로 사용됨과 동시에 탄소나노튜브의 진용제로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[53] 본 발명에서 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 환원시키는 단계는 6시간 이상, 8시간 이상, 10시간 이상, 12시간 이상, 15시간 이상, 18시간 이상, 21시간 이상, 24시간 이상, 36시간 이상의 시간 동안 초강산을 포함하는 용액과 접촉시켜 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다만, 12시간 이상으로 접촉시킬 경우 질소가 도핑된 탄소 소재에서 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 선택적 환원 효과가 우수하며, 36시간 이상으로 접촉시킬 경우 탄소 소재가 우수한 액정성을 가지게 되어 섬유, 필름 등의 제조에 편리하게 사용될 수 있다.

[54] 본 발명의 비제한적인 일 실험예에서는 초강산을 12시간 동안 탄소 소재와 접촉시켜 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 제거할 수 있음을

확인하였으며, 다른 일 실험예에서는 초강산을 36시간 동안 탄소 소재와 접촉시켜 선택적 환원을 수행할 수 있는 동시에 탄소 소재가 액정상을 가져 이를 이용해 섬유 또는 필름으로 가공될 수 있음을 확인하였다.

[55]

[56] 본 발명의 제조방법은 질소가 도핑된 sp2 구조의 탄소 소재에 존재하는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원시킬 수 있으며, 이를 통해 탄소 소재에 전자 도너로서 기능하는 그래파이트성 질소만을 잔류시켜 캐리어 밀도를 증가시킬 수 있으므로 결과적으로 전기전도도가 향상된 탄소 소재를 제공할 수 있게 한다. 본 발명에 따라 제조된 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 전기전도도는 질소가 도핑되기 전의 탄소 소재 및 질소가 도핑된 후 초강산 처리되어 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어되기 전의 탄소 소재에 비하여 향상될 수 있다. 구체적으로, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 전기전도도는 질소가 도핑되기 전의 탄소 소재에 비하여 50%, 70%, 90%, 95%, 100%, 105%, 110%, 또는 120% 이상 향상된 것일 수 있으며, 질소가 도핑된 후 초강산 처리되어 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어되기 전의 탄소 소재에 비하여 100%, 120%, 140%, 160%, 180%, 185%, 190%, 195%, 200%, 205%, 210%, 215%, 220%, 225%, 또는 230% 이상 향상된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 더욱이, 본 발명의 제조방법은 또한 기존의 도핑 공정을 유지하며 후처리하는 방법이므로 공정도입 비용을 최소화하는 장점을 가진다. 본 발명의 제한되지 않는 일 실험예에서는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재는 전기전도도가 질소 도핑되지 않은 탄소 소재의 2.2배로 증가(즉, 120% 향상)하였으며, 질소 도핑되고 피리딘성 질소 및 피롤성 질소가 선택적으로 환원되지 않은 탄소 소재의 3.3배로 증가(즉, 230% 향상)하여, 전기전도도가 현저히 향상됨을 확인하였다.

[57]

[58] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재를 제공한다. 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재는 상술한 본 발명의 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 이에 따라 제조된 탄소 소재는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소가 선택적으로 환원 또는 제거되어 전기전도도를 증가시키는 그래파이트성 질소를 선택적으로 함유하므로, n-도핑 특성을 가지며 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있다. 더욱이, 본 발명의 탄소 소재는 초강산 처리 과정에서도 탄소 소재 고유의 모폴로지를 유지하므로, 개선된 물성을 가지면서도 원하는 모폴로지를 가질 수 있다.

[59] 또한, 초강산이 탄소 소재의 진용제이면서 용액 중에 존재하여 탄소 소재에 처리되는 경우, 이에 따라 제조된 탄소 소재는 액정상을 가져 곧바로 방사 또는 필름화가 가능하다는 장점을 가진다.

발명의 실시를 위한 형태

[60] 이하 실시예 및 실험예를 바탕으로 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 오롯이 sp2 탄소로의 효과를 확인하기 위하여, 탄소재료 중 sp2 탄소 비율이 가장 높은 재료 중 하나인 단일벽 탄소나노튜브를 통해 본 발명의 효과를 확인하였다. 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[61]

[62] **실시예 1: 질소 도핑되고 초강산 처리된 탄소나노튜브 제조**

[63] 탄소 재료 중 sp2 기반의 탄소 비율이 높은 단일벽 탄소나노튜브(이하 SWCNT; TUBALL™, carbon>99%)를 탄소 재료로 이용하였다.

[64] 이후 같은 반응로에서 SWCNT 분말(0.5 ~ 2 g)을 N_2(50 ~ 250 sccm) 분위기에서 ICP(100 W 20 min) 처리하여 질소 도핑하였다. SWCNT의 균일한 도핑을 위해 모든 플라즈마 처리 중에는 반응 챔버를 연속적으로 회전(50 rpm)하면서 혼합하였다. 이와 같이 피리딘성 질소(N_{Py}), 피롤성 질소(N_{Pyrr}), 및 그래파이트성 질소(N_Q)가 혼재되어 존재하는 제조된 질소 도핑된 SWCNT를 수득하였다.

[65] 이후 질소 도핑된 CNT를 수분이 없는 Dry room에서 클로로황산과 30 mg/mL의 비율로 혼합한 뒤 3일 동안 교반하여, 질소 도핑된 SWCNT의 N_{Py} 및 N_{Pyrr}을 선택적으로 환원함으로써, N_{Py} 및 N_{Pyrr}이 선택적으로 환원된 N_Q으로 도핑된 탄소나노튜브를 수득하였다.

[66]

[67] **실시예 2: 질소 도핑되고 초강산 처리된 탄소나노튜브 제조**

[68] 실시예 1과 동일한 조건으로 질소 도핑된 CNT를 제조한 뒤, 클로로황산과 혼합한 후 3일이 아닌 12시간 동안 교반한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 클로로황산을 처리하여, N_{Py} 및 N_{Pyrr}이 선택적으로 환원된 CNT를 제조하였다.

[69]

[70] **실시예 3: 질소 도핑되고 초강산 처리된 탄소나노튜브 액정방사섬유 제조**

[71] 실시예 1의 초강산 처리를 거친 CNT를 사용하여 액정방사섬유를 제조하였다. 구체적으로, 클로로황산과 혼합되어 액정상을 가지는 용액 상태의 CNT를 실린지 펌프를 이용하여 10 내지 30 G의 압력과 0.01 내지 1 mL/min의 속도로 응고조의 아세톤에 노즐을 통해 분사하여 섬유화한 후, 제2 응고조의 물에서 권취하였으며, 이후 100℃에서 12시간 건조시켰다.

[72]

[73] **실시예 4: 질소 도핑되고 초강산 처리된 탄소나노튜브 필름 제조**

[74] Blade coating 방법에 따라, 실시예 3의 CNT 액정방사섬유를 유리 기판 위에 적하한 후 다른 한 장의 유리 기판으로 이를 덮고 밀어 주는 방식으로 CNT를

align하여 탄소나노튜브 필름을 제조하였다. 수득한 필름을 도 4에 나타내었다.

[75]

[76] **비교예 1: 질소 도핑되지 않은 탄소나노튜브**

[77] 단일벽 탄소나노튜브(이하 SWCNT; TUBALL™, carbon>99%)를 구매하여 받은 그대로 사용하였다.

[78]

[79] **비교예 2: 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브 제조**

[80] 실시예 1과 동일한 조건으로 질소 도핑된 CNT를 제조한 후 초강산 처리를 하지 않음으로써 질소 도핑되고 N_{Py} 및 $N_{Pyπ}$가 환원되지 않은 CNT를 제조하였다.

[81]

[82] **비교예 3: 질소 도핑되고 초강산이 아닌 산이 처리된 탄소나노튜브 제조**

[83] 초강산 대신에 98% 황산을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 탄소나노튜브를 제조하였다.

[84]

[85] **비교예 4: 질소 도핑되지 않은 탄소나노튜브 액정방사섬유 제조**

[86] 질소 도핑의 전기전도도 개선 효과를 확인하기 위해, 질소가 도핑되지 않은 탄소나노튜브 액정방사섬유를 제조하였다. 구체적으로, SWCNT를 클로로황산과 30 mg/mL의 비율로 혼합하고 3일 동안 교반하여 액정상을 가지는 용액 상태의 SWCNT 용액을 수득하였으며, 이를 실시예 3와 동일한 조건에서 섬유화하고 권취한 후 건조시켰다.

[87]

[88] **비교예 5: 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브 액정방사섬유 제조**

[89] 질소의 선택적 환원 효과가 전기전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해, 실시예 1과 동일한 질소 도핑 조건에서 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브 액정방사섬유를 제조하였다.

[90] 구체적으로, SWCNT를 클로로황산과 30 mg/mL의 비율로 혼합하고 3일 동안 교반하여 액정상을 가지는 용액 상태의 SWCNT 용액을 수득하였으며, 이를 실시예 3와 동일한 조건에서 섬유화하고 권취한 후 건조시켰다. 제조된 탄소나노튜브 섬유를 실시예 1과 동일한 조건에서 ICP 처리하여 질소 도핑하였다. 이를 통해 N_{Py}, $N_{Pyπ}$, 및 N_{Q}가 혼재하여 존재하는 질소 도핑된 탄소나노튜브 액정방사섬유를 제조하였다.

[91]

[92] **비교예 6: 질소 도핑되지 않은 탄소나노튜브 필름 제조**

[93] 실시예 3의 CNT 액정방사섬유 대신 비교예 4의 CNT 액정방사섬유를 사용한 것 외에는 실시예 4과 동일한 방식으로 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.

[94]

[95] **비교예 7: 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브 필름 제조**

[96] 실시예 3의 CNT 액정방사섬유 대신 비교예 5의 CNT 액정방사섬유를 사용한 것 외에는 실시예 4과 동일한 방식으로 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.

[97]

[98] **실험예 1: 탄소나노튜브 액정상, 액정방사섬유, 및 필름의 제조 확인**

[99] 비교예 1의 CNT를 클로로황산과 혼합한 CNT(LC-Pr-CNT) 및 실시예 1에서 질소 도핑된 CNT를 클로로황산과 혼합한 상태의 CNT(LC-N_Q-CNT)를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 볼 수 있듯이 CNT가 클로로황산에 용해되어 액정상을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 3에서 수득된 CNT 액정방사섬유를 도 3에 나타내었으며, 실시예 4에서 수득된 CNT 필름을 도 4에 나타내었다.

[100]

[101] 이를 통해, 클로로황산을 이용할 경우 CNT가 액정상을 가지게 되어 액정방사섬유, 필름 등으로의 가공이 유리한 장점을 가짐을 확인할 수 있었다.

[102]

[103] **실험예 2: 질소 도핑 및 초강산 처리에 따른 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 선택적 환원 효과 확인**

[104] 질소 도핑 및 초강산 처리에 의해 N_Q가 유지되면서 N_{Py} 및 N_{Pyrr}이 선택적으로 환원되었는지 확인하기 위해, 질소 도핑되지 않은 탄소나노튜브(비교예 1; Pr-CNT), 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 탄소나노튜브(비교예 2; N-CNT), 및 질소 도핑되고 초강산 처리된 탄소나노튜브(실시예 1; N_Q-CNT)를 X-선 광전자 분광법을 통해 비교하여 도 5에 나타내었다. 구체적으로, Cu 기판 위에 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예 1의 CNT를 분말 상태로 고르게 도포한 뒤 [Thermo Scientific, ESCALAB 250Xi]를 이용하여 측정하여 XPS 분석을 수행하였다.

[105]

[106] 도 5(a)에서는, N-CNT가 비대칭 형태의 N1s 피크를 가짐을 볼 수 있다. 이는 여러 형태의 질소 피크가 convolution된 것임을 의미한다. 이에, N1s 피크의 노이즈를 최소화한 raw 데이터를 수득한 뒤, N-CNT 및 NQ-CNT 스펙트럼을 Gaussian 분포를 가지는 세 가지 형태의 세부 스펙트럼으로 deconvolution한 결과를 함께 나타내었다. N-CNT는 N_{Py}(398.4 eV), N_{Pyrr}(399.8 eV), 및 소량의 N_Q (401.0 eV)의 우세한 세 가지의 피크를 나타내었다. 반면에, N_Q-CNT는 대칭의 완전한 Gaussian 분포를 가져 convolution된 다른 피크 없이 N_Q의 단일 피크만을 나타내었다. 이를 통해, 초강산 처리에 의해 N_Q를 잔류시키면서 N_{Py} 및 N_{Pyrr}이 선택적으로 제거되었음을 확인하였다.

[107]

[108] 산에 의한 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 제거 반응은, 도 6과 같은 메커니즘으로 이해할 수 있다(도 6에서는 편의상 질소의 환원 반응만 나타내었으며, 탄소의 불포화 결합의 환원 과정은 나타내지 않았다). 구체적으로 메커니즘을 살펴보면, sp2 Carbon lattice에 도핑된 N_{Py} 및 N_{Pyrr}은 비공유 전자쌍을 갖기 때문에 Louis-Base 특성을 가지며, 이러한 비공유 전자쌍은 클로로황산과 같은 풍부한 Proton

환경에서 Protonation site로 작용하여 불포화 결합을 가지는 탄소와 더불어 Proton에 의해 계속해서 환원된다(도 6(a) 및 도 6(b)). 매우 높은 Proton 환경은 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 반응을 비가역적으로 진행시킬 수 있는 driving force가 된다. 반면에, N_Q는 다섯 개의 전자 중 세 개의 전자가 탄소와의 결합에 관여하고, 다른 하나의 전자는 sp2 혼성 오비탈로 결합에 관여하며, 마지막 하나의 전자가 캐리어로서 π^* state에 비편재화되거나 주변의 탄소와 커플링을 이루며 편재화되는 두 가지 역할을 한다. 따라서, N_Q의 전자는 비공유 전자쌍을 이루지 못하고, Proton에 대해 화학적으로 비활성의 성질을 가진다(도 6(c)). 결과적으로, 이러한 메커니즘에 따라 초강산 처리 이후에는 질소도핑된 CNT에 N_{Py} 및 N_{Pyrr}은 제거되고 오직 N_Q만이 남게 되는 것으로 이해된다.

[109]

[110] 한편, 도 5(b)에서는 이러한 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 환원에 의해 주변 탄소의 Fermi level 변화함에 의해 C1s가 화학적 이동함을 확인할 수 있다. 탄소의 sp2 격자에 전자를 비편재화시키는 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 도입될 경우, 질소 스스로는 negative charge(n-type 도핑을 의미하지 않음)를 띄지만, 주변의 탄소들은 positive charge를 띄게 된다. 탄소의 낮아진 전자 농도는, 원자핵과 Core level electron의 결합력을 증가시켜 C1s가 높은 결합에너지 쪽으로 화학적 이동하게 한다. 실제로, 도 5(b)에서는, N_{Py} 및 N_{Pyrr}을 포함하고 있는 N-CNT가 Pr-CNT(284.38 eV) 또는 N_Q-CNT(284.28 eV)와 비교하여 높은 결합 에너지(284.50 eV)로 화학적 이동함을 확인할 수 있다. 이는 여러 형태의 질소가 도핑되었을 때, 더 지배적인 결합 형태인 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 효과가 더 크게 나타남을 의미한다. 반면에, 선택적 환원 이후 CNT(N_Q-CNT)에는 전자 도너 역할을 하는 N_Q만이 존재하기 때문에, 탄소의 높아진 fermi-level에 의해 down shift함을 확인할 수 있다.

[111] 또한, 도 5(c)의 Survey Spectrum에서는 구성 원소의 상대적 비율을 확인하였다. N-CNT에서 Pr-CNT에는 존재하지 않던 N1s(400 eV) 신호가 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이를 N_QCNT에서도 관찰할 수 있다. 여기서, 클로로황산 처리에도 불구하고 N_Q-CNT의 O1s(533 eV)가 비슷한 수준으로 유지됨을 확인할 수 있으며, 이는 흔히 질소 도핑된 CNT가 황산과 같은 강한 산성환경에서 산화된다고 알려진 것과는 달리, 클로로황산에서 화학적 손상 없이 환원 반응이 가능함을 보여준다.

[112]

[113] 이를 통해, 탄소 함유 재료를 질소 도핑한 후 초강산 처리하여 화학적 damage 없이 N_Q을 유지하면서 N_{Py} 및 N_{Pyrr}을 선택적으로 환원시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[114]

[115] **실험예 3: 질소 도핑 및 초강산이 아닌 산 처리에 의한 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 선택적 환원 여부 확인**

[116] 초강산이 아닌 산 처리가 질소 도핑된 탄소나노튜브의 피리딘성 질소 및

피롤성 질소에 미치는 영향을 확인하기 위해, 질소 도핑되고 초강산처리된 탄소나노튜브(실시예 2) 및 질소 도핑되고 초강산이 아닌 산이 처리된 탄소나노튜브(비교예 3)를 X-선 광전자 분광법을 통해 비교하였다. 구체적으로, Cu 기판 위에 실시예 2 및 비교예 3의 CNT를 분말 상태로 고르게 도포한 뒤 [Thermo Scientific, ESCALAB 250Xi]를 이용하여 측정하여 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과 XPS N1s 스펙트럼을 도 6에 나타내었다.

[117]

[118] 분석 결과, 질소 도핑하고 클로로황산($ClSO_3H$) 처리된 탄소나노튜브에서는 클로로황산 처리에 의해 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 선택적으로 환원되어 N_Q만이 잔류함을 확인하였다. 반면에, 질소 도핑하고 98% 황산(H_2SO_4(98%)) 처리된 탄소나노튜브에서는 황산 처리에 의해 N_Q 외에 N_{Py}가 잔류하고 있어, N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 선택적으로 환원되어 제거되지 않았음을 확인하였다.

[119]

[120] 이를 통해, 황산과 달리 클로로황산과 같은 초강산은 질소 도핑된 탄소 소재에서 N_{Py} 및 N_{Pyrr}를 모두 선택적으로 환원하여 제거할 수 있음을 확인하였다.

[121]

[122] **실험예 4: 질소 도핑 및 초강산 처리에 따른 탄소나노튜브의 구조 변화 여부 확인**

[123] 질소 도핑 및 초강산 처리에 의해 탄소나노튜브의 구조가 변화하는지 여부를 확인하기 위하여, 실험예 2에서와 동일한 CNT 분말을 고분해능 투과전자현미경(High Resolution Transmission electron microscopy; HR-TEM)을 통해 [FEI-Titan G3, Cs-Corrector + Monochromator equipped, 80kV]에서 분석하고, 동일 장비의 HAADF-STEM 모드에서 EDX 성분분석(Super-X, 4-SDD system)하여 도 7에 나타내었다. 시편은 에탄올에서 bath type sonicator를 이용하여 분산한 뒤, Lacey Carbon Grid에 적하하여 준비하였다.

[124]

[125] 분석 결과, Pr-CNT는 결함이 보이지 않는 높은 결정성을 갖고 있으며(도 7(a)), 이들이 반데르발스힘에 의해 번들 형태로 존재하고 있음을 볼 수 있다(도 7(b)). 또한, N-CNT는 질소 도입에도 불구하고 Bamboo-like CNT와 같이 형태가 변하거나 왜곡되지 않음을 확인할 수 있었다(도 7(d)). 다만, 몇몇 점 결함들(노란 화살표)이 탄소나노튜브의 측벽에서 관찰되었는데, 이는 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 존재하는 위치일 것으로 보인다. EDX 분석 결과, N-CNT(도 7(f))에서는 Pr-CNT(도 7(c))에서는 볼 수 없었던 질소(붉은색)이 CNT 번들(탄소; 푸른색)에 균일하게 분포됨을 볼 수 있었다.

[126]

[127] 한편, N_Q-CNT는 제거된 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 빈 자리에 의한 점 결함을 그대로 보유하지만, unzipping이 더 진행되지 않고 원기둥 형태의 CNT 구조를 유지하며(도 7(g)), CNT의 번들 내부에 분포된 질소를 가짐을 볼 수 있다(도 7(i)).

[128]

[129] 이를 통해, 질소 도핑 및 초강산 처리가 N_{Py} 및 N_{Pyrr}를 선택적으로 환원하면서도 CNT의 고유한 구조적 특성을 유지시킴을 확인할 수 있었다.

[130]

[131] **실험예 5: 질소 도핑 및 초강산 처리에 따른 탄소나노튜브의 도핑 특성 변화 확인**

[132] 질소 도핑 및 초강산 처리가 탄소나노튜브의 도핑 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해, 실시예 4, 비교예 6, 및 비교예 7의 CNT 필름에 대하여 Raman 및 UV-광전자 분광(Photoelectron spectroscopy; UPS)을 측정하였다. 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[133]

[134] 도 9(a)는 1000 ~ 3000 cm^{-1}에서 발생하는 라만 스펙트럼으로서, 1580 ~ 1600 cm^{-1}에서 관찰되는 가장 강한 peak인 G-band (graphitic mode), 1300 ~ 1350 cm^{-1}에서 관찰되는 D-band(defect-induced mode), 마지막으로 2550 ~ 2700 cm^{-1}에서 관찰되는 2D-Band(Double resonance mode)의 세 가지 강한 피크를 나타낸다. 도 6(b)는 라만 스펙트럼으로부터 D-band의 피크 세기에 대한 G-band의 피크 세기의 비율인 R value(I_G/I_D ratio)를 도출하여 나타낸 것으로서, R-value를 통해 결정성을 알 수 있다. 높은 R value는 D-band 피크 세기가 낮음을 의미하므로, 높은 결정성을 가짐을 의미한다. 예컨대 CNT의 sp2 lattice에 결합의 길이가 더 짧은 질소가 도핑될 경우 대칭 파괴(symmetry breaking)에 의한 결정성 감소로 D-band가 증가하며, 이에 따라 R-value가 감소한다. N-CNT는 Pr-CNT보다 더 낮은 R value를 가짐을 통해 이를 확인할 수 있다. 한편, N_Q-CNT에는 초강산 처리에 의해 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 제거된 후에 구조적인 점 결함이 남아 있음에도 불구하고(도 7), N-CNT에 비해 R value가 증가하였음을 볼 수 있다. 이는 질소와 치환된 수소 및 구조적인 빈 자리에 의한 영향보다, 전자를 비편재화시키는 N_{Py} 및 N_{Pyrr}이 carbon lattice의 Disorder(D-band) 증가에 더 큰 영향을 미침을 시사한다.

[135]

[136] 도 9(c)에서는 질소의 결합 형태에 따라 2700 cm^{-1} 근처에 보이는 2D 밴드가 커다란 shift를 나타냄을 볼 수 있다. 2D 밴드는 CNT의 π valence band가 가지는 캐리어 밀도에 매우 민감하게 변화하는데, 구체적으로 p-type 도핑에서 up shift, n-type 도핑에서 down shift된다. G-band의 shift가 1 cm^{-1} 이내였던 점을 감안하면, 2D 밴드의 shift는 1 내지 9 cm^{-1} 정도로 매우 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 488, 514, 및 785 nm의 모든 파장에서, N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 비율이 높은 N-CNT에서는 2D 밴드가 blue shift하여 p-type 특성을 보인 반면, N_Q만이 도핑된 N_Q-CNT에서는 2D band가 red shift하여 n-type 특성을 나타냄을 확인하였다.

[137]

[138] CNT의 도핑 특성을 UV-광전자 분광법(Photoelectron Spectroscopy; UPS)의 valence-level spectrum을 통해서도 확인할 수 있다(도 10). 구체적으로, 피크의

edge 부분에 나타나는 2nd cut-off를 이용하여 재료의 일함수(Φ)를 알 수 있다. Pr-CNT와 비교하면, N-CNT에서는 더 높은 비율을 가지는 N_{Py} 및 N_{Pyrr}의 p-type 특성이 더 낮은 비율을 가지는 N_Q의 n-type 특성보다 크게 나타남에 따라 Fermi level이 낮아져 Vacuum-level까지의 에너지 갭이 커진 결과로, Pr-CNT에 비해 높은 일함수를 가지게 된 것으로 볼 수 있다. 그러나, N_Q-CNT에는 산에 의해 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 제거되어 전자 도너인 N_Q의 영향만을 받아 Fermi level이 높아져 일함수가 감소하였고(5.46 eV -> 4.59 eV), 이에 따라 N_Q-CNT는 n-type 도핑 특성을 보임을 확인할 수 있었으며, 이러한 N_Q에 의한 일함수 감소 경향은 이론적으로 계산된 연구 결과와 일치한다.

[139]

[140] 이를 통해, N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 환원되지 않은 탄소나노튜브는 p-type 특성을 나타내는 반면, 본 발명에 따라 N_{Py} 및 N_{Pyrr}를 선택적으로 환원한 탄소나노튜브는 n-type 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[141]

[142] **실험예 6: 초강산 처리에 의한 탄소나노튜브의 전기전도도 향상 효과 확인**

[143] 도 11(a)는 4-Probe 방법을 통해 저온에서 측정된 N-CNT 섬유의 Temperature Dependent Specific Resistance를 나타낸다. 흥미롭게도, 헤테로 원자의 도핑 효과에도 불구하고 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 혼재된 N-CNT 섬유(푸른색)는 Pr-CNT에 비해 오히려 전기저항이 증가하는 경향을 보였다. 이는, 전기전도 과정 중 N_{Py} 및 N_{Pyrr}가 전자 편재 및 산란 자리로 작용하여 전자 밀도가 감소함에 의한 것으로 볼 수 있다. 반면, N_Q-CNT 섬유(붉은색)는 Pr-CNT에 비해 전기 저항이 감소하는 경향을 볼 수 있었는데, 이는 N_Q가 전자 도너 역할을 함에 따라 캐리어 밀도가 증가함에 의한 것으로 볼 수 있다.

[144]

[145] 도 11(b)에서는 R/R_{300K}의 플롯을 통해, 온도에 따른 전기저항 변화의 경향성을 확인할 수 있다. 1.5K 내지 100K의 저온 영역에서는 전반적으로 온도 증가에 따라 전기저항이 감소하는데, 이는 온도에 기인하는 전자 캐리어 증가에 의한 영향으로 볼 수 있다. N-CNT의 경우 전자의 농도가 부족하기 때문에, 이러한 전자 캐리어의 의존성이 Pr-CNT보다 감소함을 볼 수 있는데, 이는 도핑에 의해 초기 전자 캐리어의 농도가 높아져 상대적으로 Metallic한 특성이 증가했기 때문이다. 150K 이후 Electron-Electron 간 또는 Electron-Phonon 간 산란에 의해 전기저항이 더 빠르게 증가되는 점도, 도핑 이후 Metallic한 특성이 증가했음을 뒷받침한다.

[146]

[147] 도 11(c)에서는 질소 도핑되지 않은 Pr-CNT 액정방사섬유(비교예 4), 질소 도핑되고 초강산 처리되지 않은 N-CNT 액정방사섬유(비교예 5), 및 질소 도핑되고 초강산 처리된 N_Q-CNT 액정방사섬유(실시예 3)의 전기 전도도를 나타낸 것이다.

[148] 실시예 3의 N_Q-CNT 섬유는 전기전도도가 비교예 4의 Pr-CNT 섬유의 2.2배, 비교예 5의 N-CNT 섬유의 3.3배가 되어 현저히 향상됨을 확인할 수 있다.

[149] 이를 통해, 본 발명에 따라 제조되는 탄소 소재는 탄소 소재 고유의 모폴로지를 유지하면서도, 전기전도도에 부정적인 영향을 미치는 피리딘성 질소 및 피롤성 질소를 선택적으로 환원 또는 제거함과 동시에, 전기전도도를 향상시키는 그래파이트성 질소를 유지시켜 탄소 소재의 전기전도도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재에 초강산을 접촉시켜, 상기 탄소 소재에 존재하는 그래파이트성 질소(quaternary nitrogen)를 유지시키면서 피리딘성 질소(pyridinic nitrogen) 및 피롤성 질소(pyrrolic nitrogen)를 환원시키는 단계를 포함하는,
피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서, sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재를 질소로 도핑하여 질소가 도핑된 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재를 준비하는 준비 단계를 추가로 포함하는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 sp2 혼성 구조를 갖는 탄소 소재는 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 탄소나노혼, 흑연, 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 카본블랙, 및 활성탄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 준비 단계는 플라즈마 처리방법, 화학적 기상 증착 방법, 및 질소 반응물과 함께 열처리하는 방법으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법을 통해 수행되는 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 질소 반응물은 질소 기체, 우레아류, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 다이아졸류, 트라이아졸류, 피리딘류, 다이아진류, 및 트라이아진류로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 초강산은 용액 중에 존재하는 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 용액 중의 초강산의 농도는 10 내지 50 mg/mL인 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 환원 단계는 12시간 이상의 시간 동안 상기 용액과 접촉시켜 수행되는 것인, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재의 제조방법.

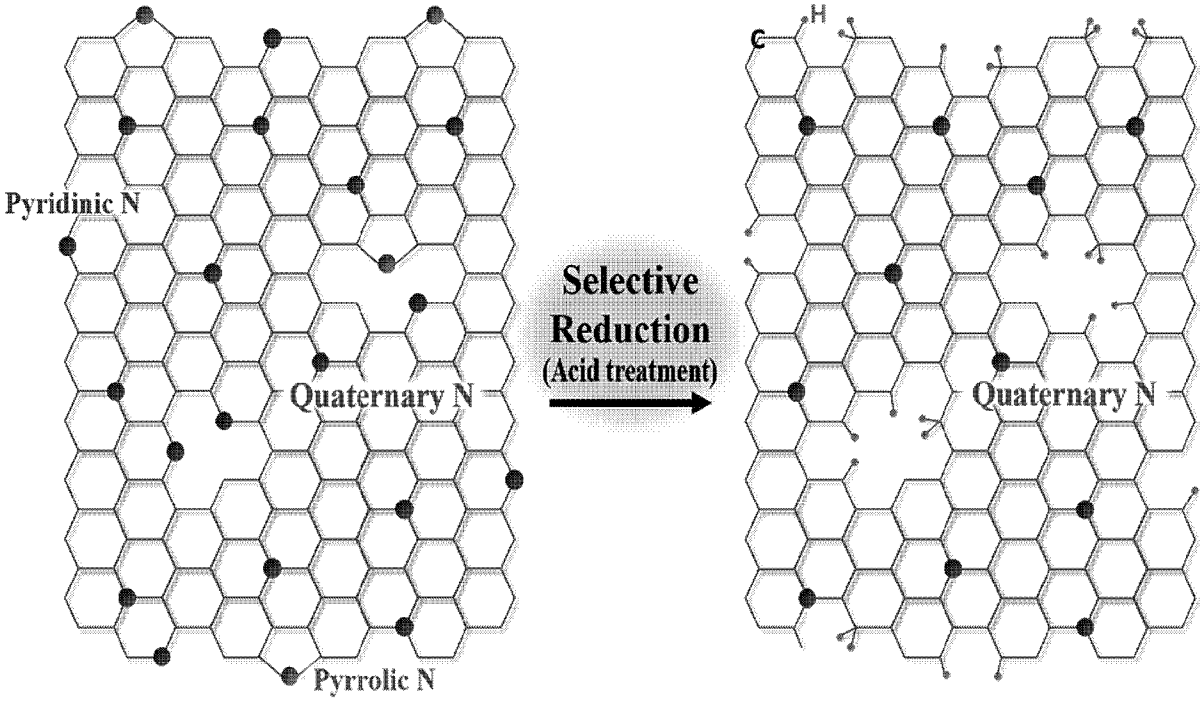
[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재.

[청구항 10] 제7항의 방법으로 제조되어 액정상을 가지는, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재.

[청구항 11] 제9항에 있어서, 질소가 도핑되지 않은 탄소 소재; 또는 질소가 도핑되고

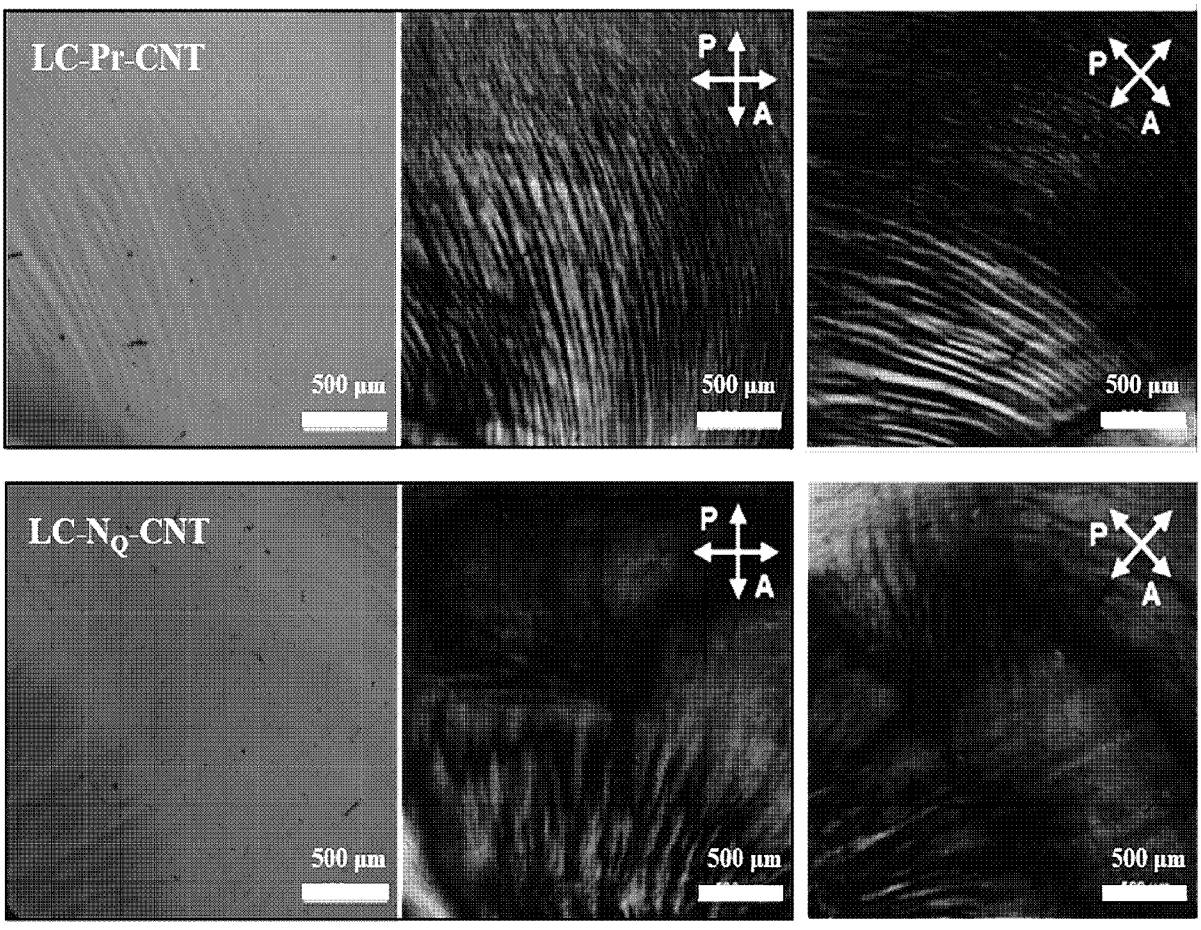
피리딘성 질소 및 피롤성 질소가 환원되지 않은 탄소 소재에 비해 전기 전도도가 증가된, 피리딘성 질소 및 피롤성 질소의 함량이 제어된 탄소 소재.

[도1]

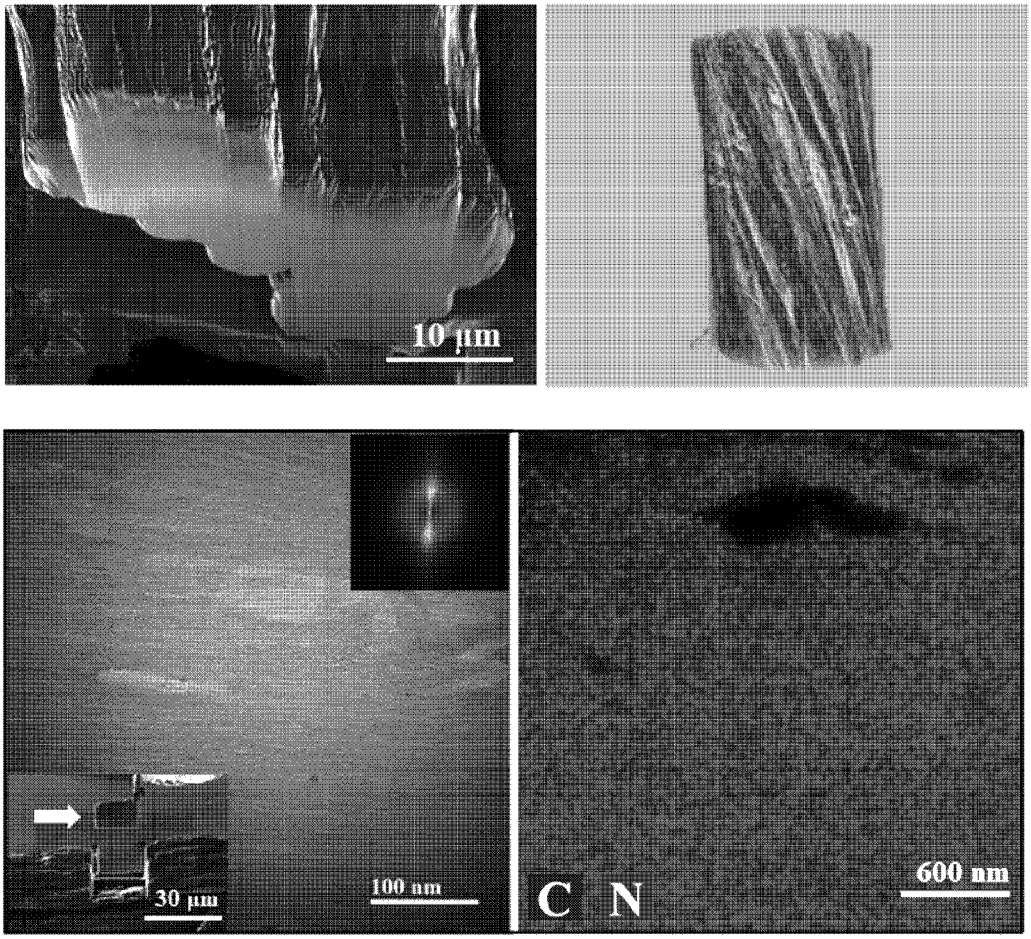


< Pristine-N doped sp^2-carbon > < Quaternary-N doped sp^2-carbon >

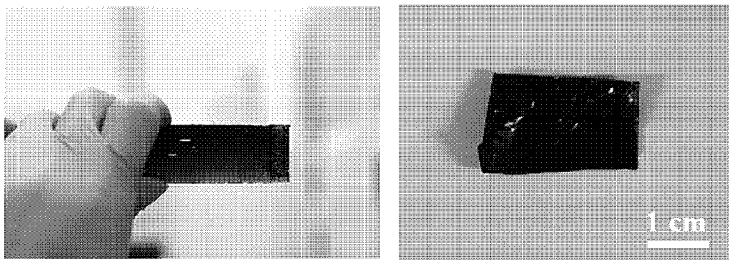
[도2]



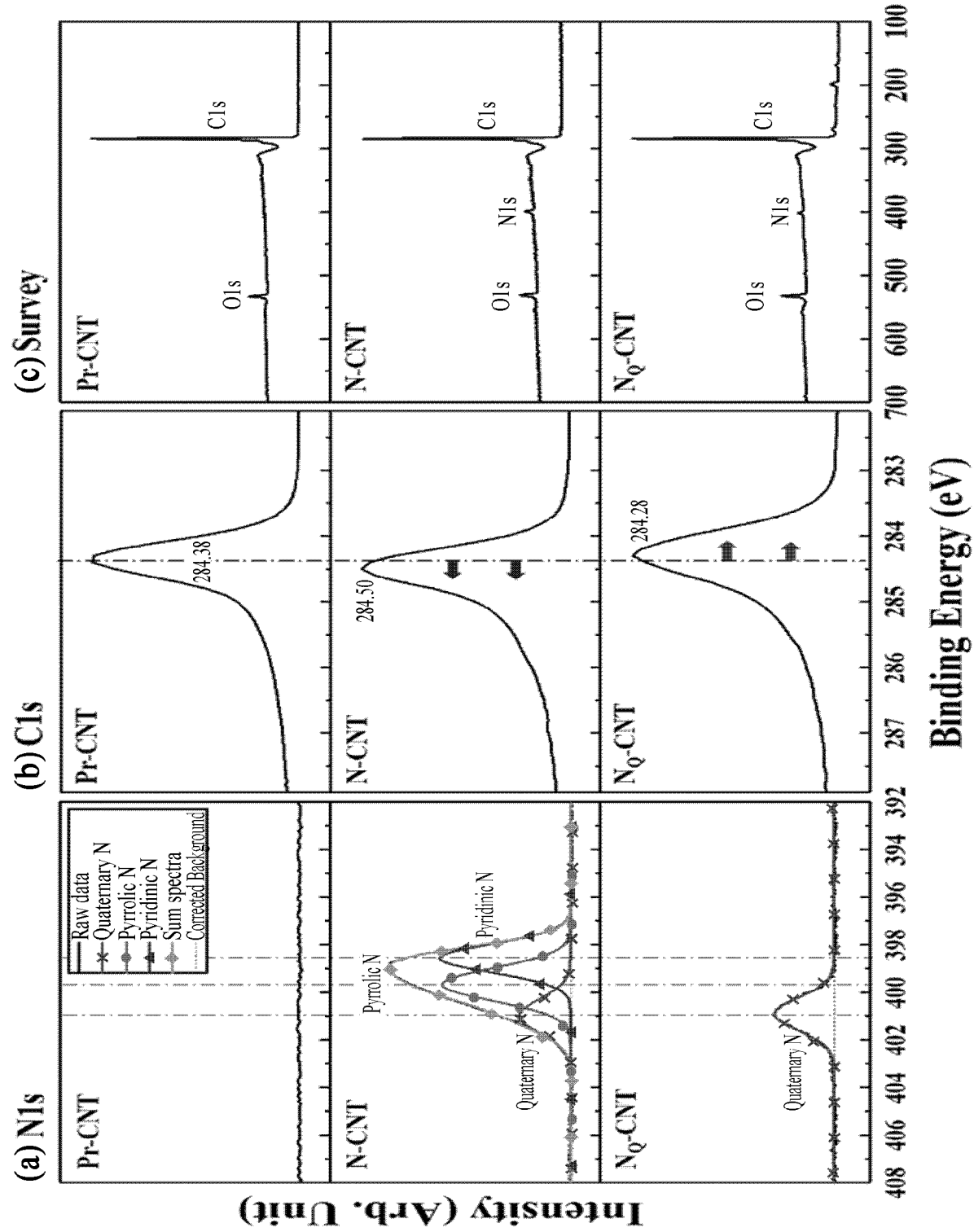
[도3]



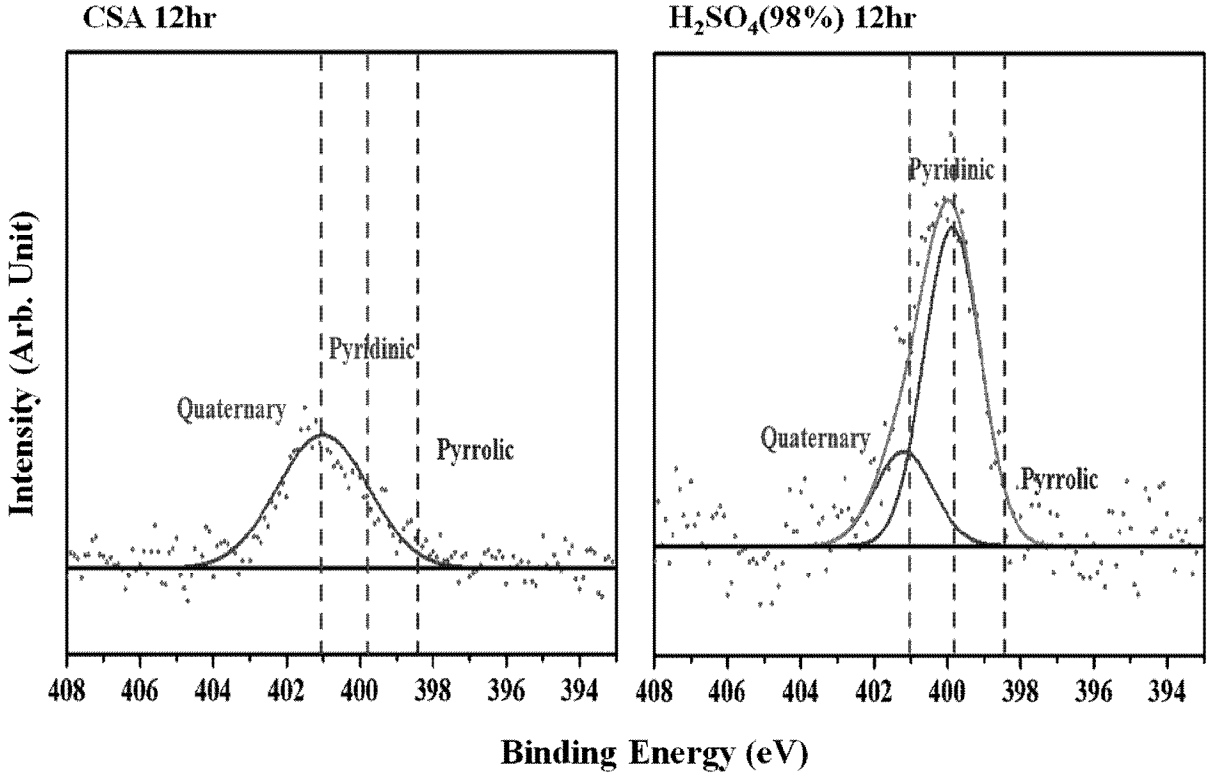
[도4]



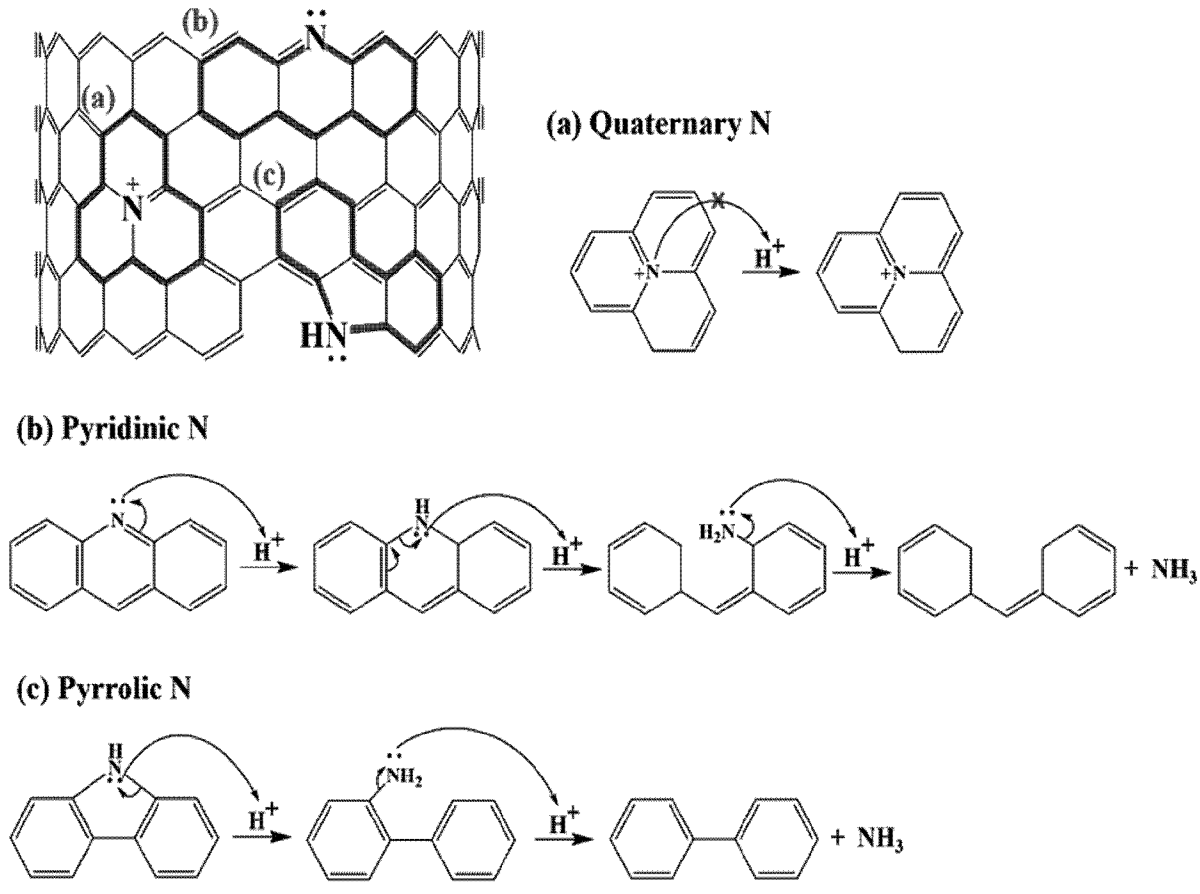
[도5]


(a) N1s
(b) C1s
(c) Survey
Pr-CNT
N-CNT
NQ-CNT
Raw data
Quaternary N
Pyrrolic N
Pyridinic N
Sum spectra
Corrected Background
Pyrrolic N
Pyridinic N
Quaternary N
284.38
284.50
284.28
O1s
N1s
C1s
Intensity (Arb. Unit)
Binding Energy (eV)
408 406 404 402 400 398 396 394 392
287 286 285 284 283
100 200 300 400 500 600 700

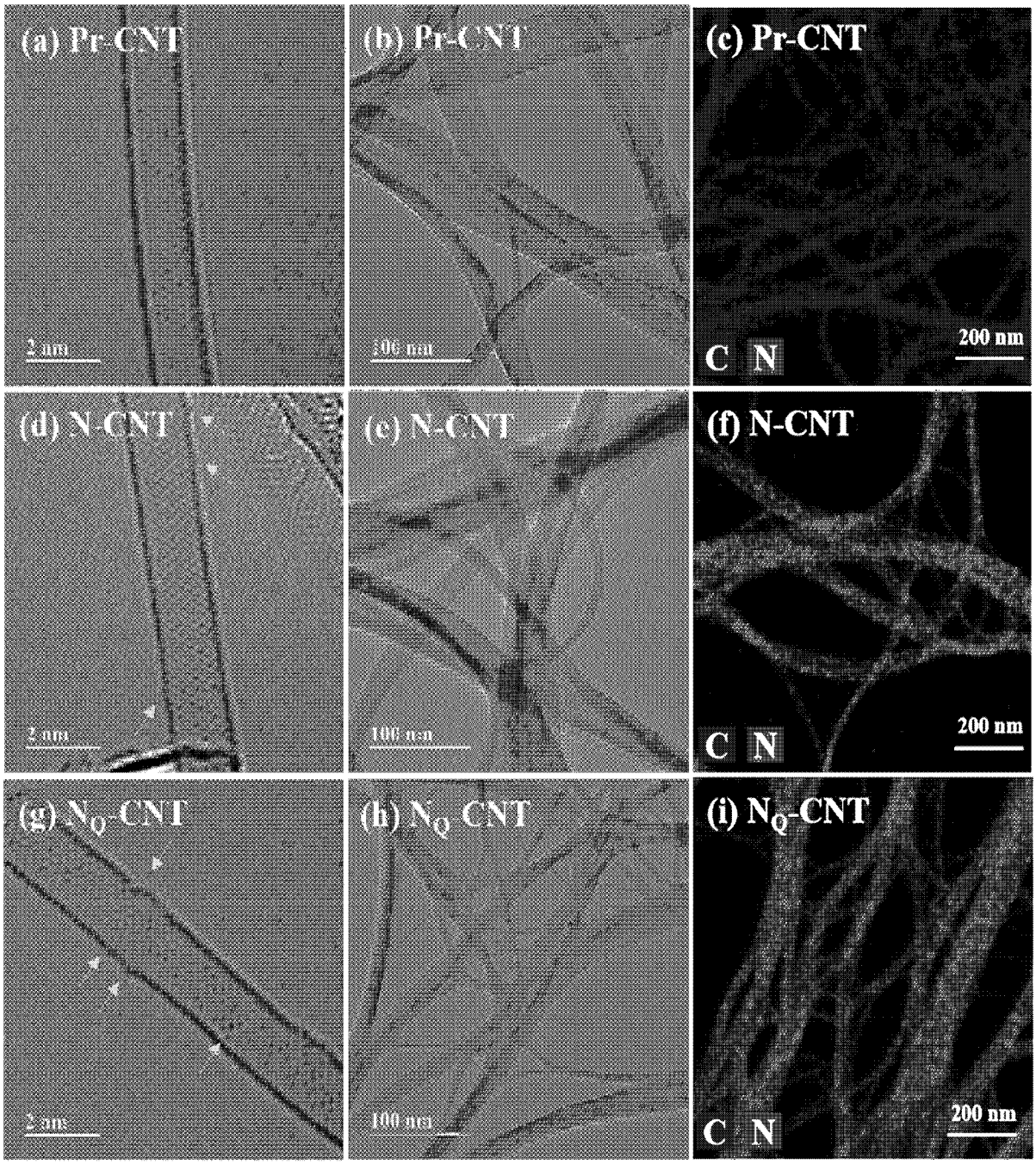
[도6]


CSA 12hr
H_2SO_4(98%) 12hr
Intensity (Arb. Unit)
Quaternary
Pyridinic
Pyrrolic
408 406 404 402 400 398 396 394
Binding Energy (eV)

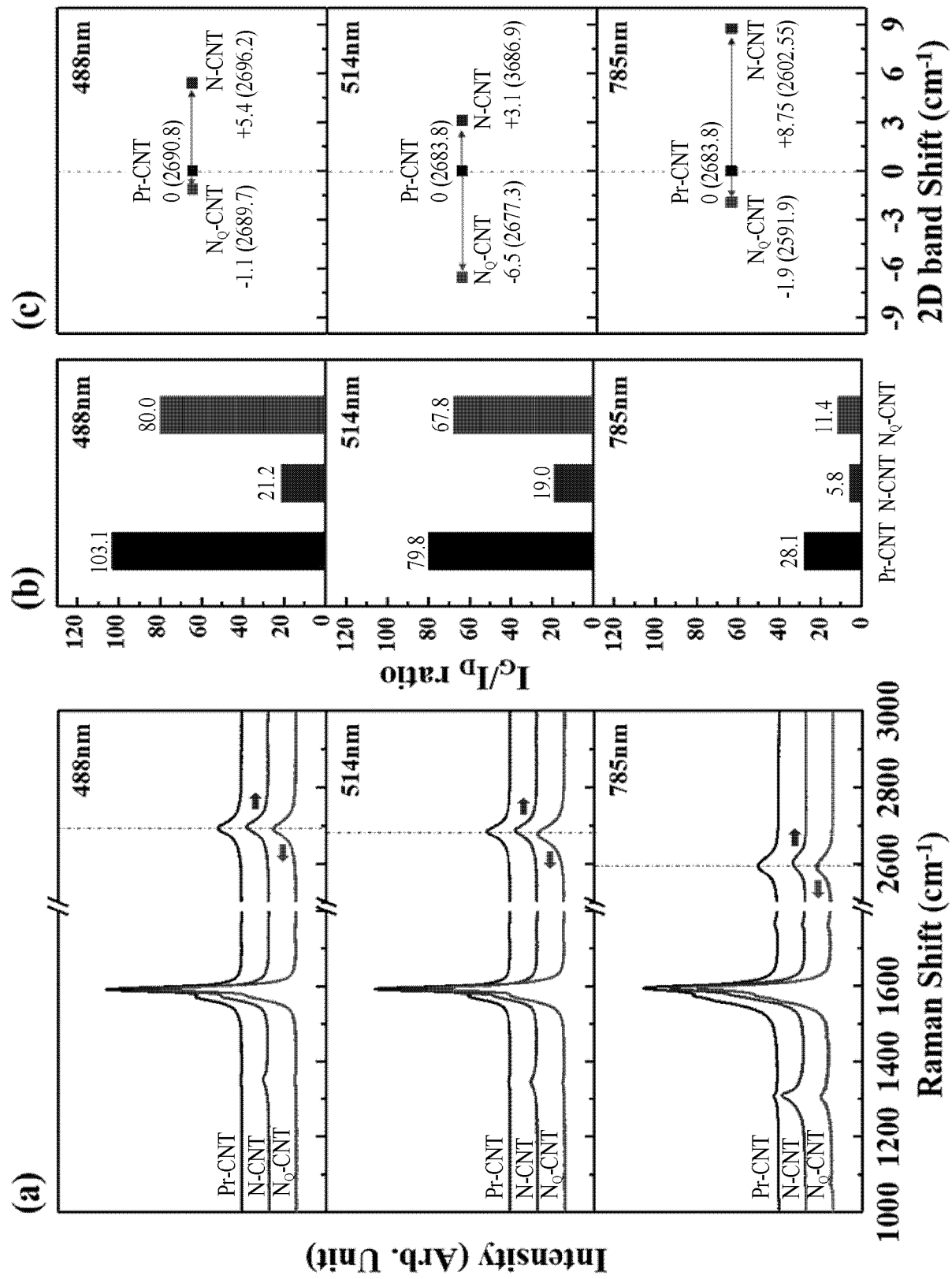
[도7]


(a)
(b)
(c)
HN
(a) Quaternary N
(b) Pyridinic N
(c) Pyrrolic N
H^+
NH_2
+ NH_3

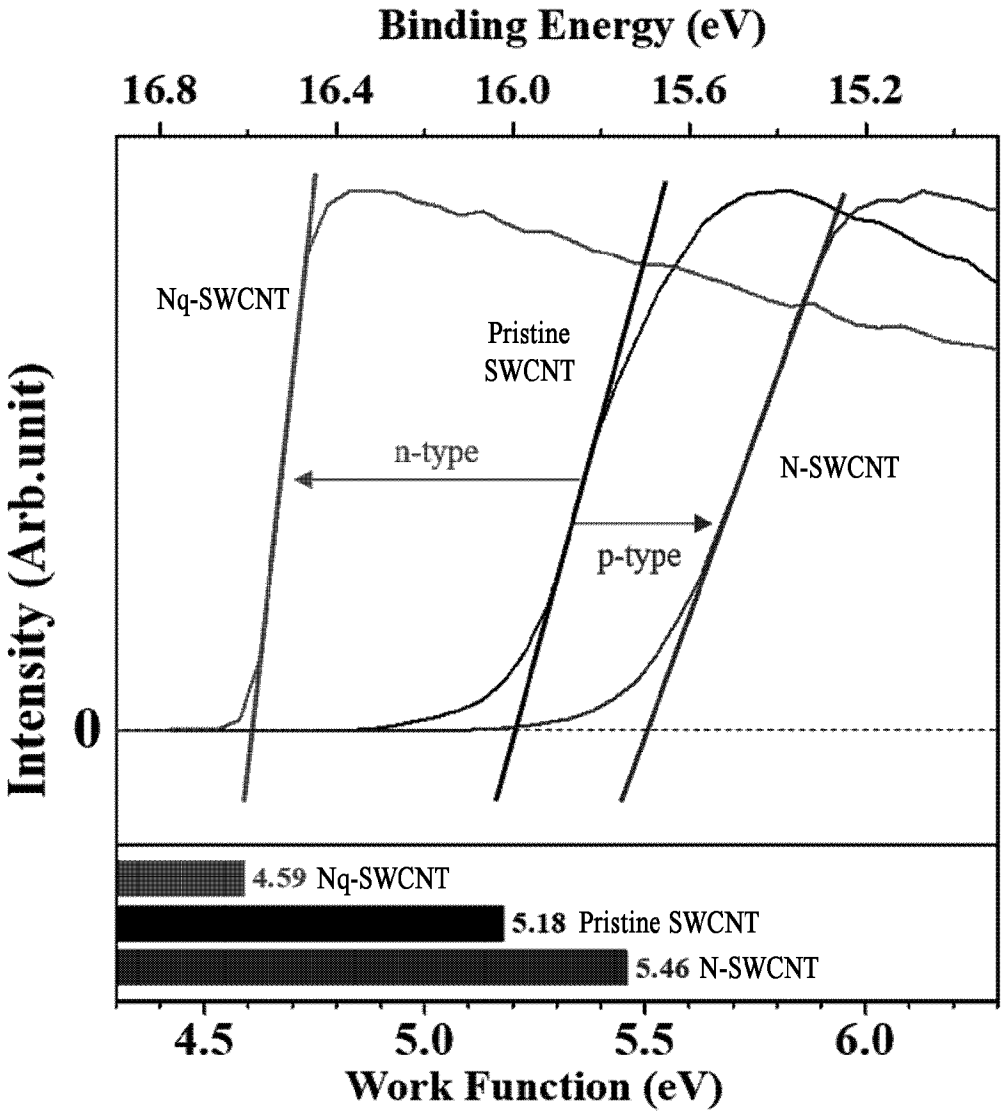
[도8]


(a) Pr-CNT
2 nm
(b) Pr-CNT
100 nm
(c) Pr-CNT
C N
200 nm
(d) N-CNT
2 nm
(e) N-CNT
100 nm
(f) N-CNT
C N
200 nm
(g) N_Q-CNT
2 nm
(h) N_Q-CNT
100 nm
(i) N_Q-CNT
C N
200 nm

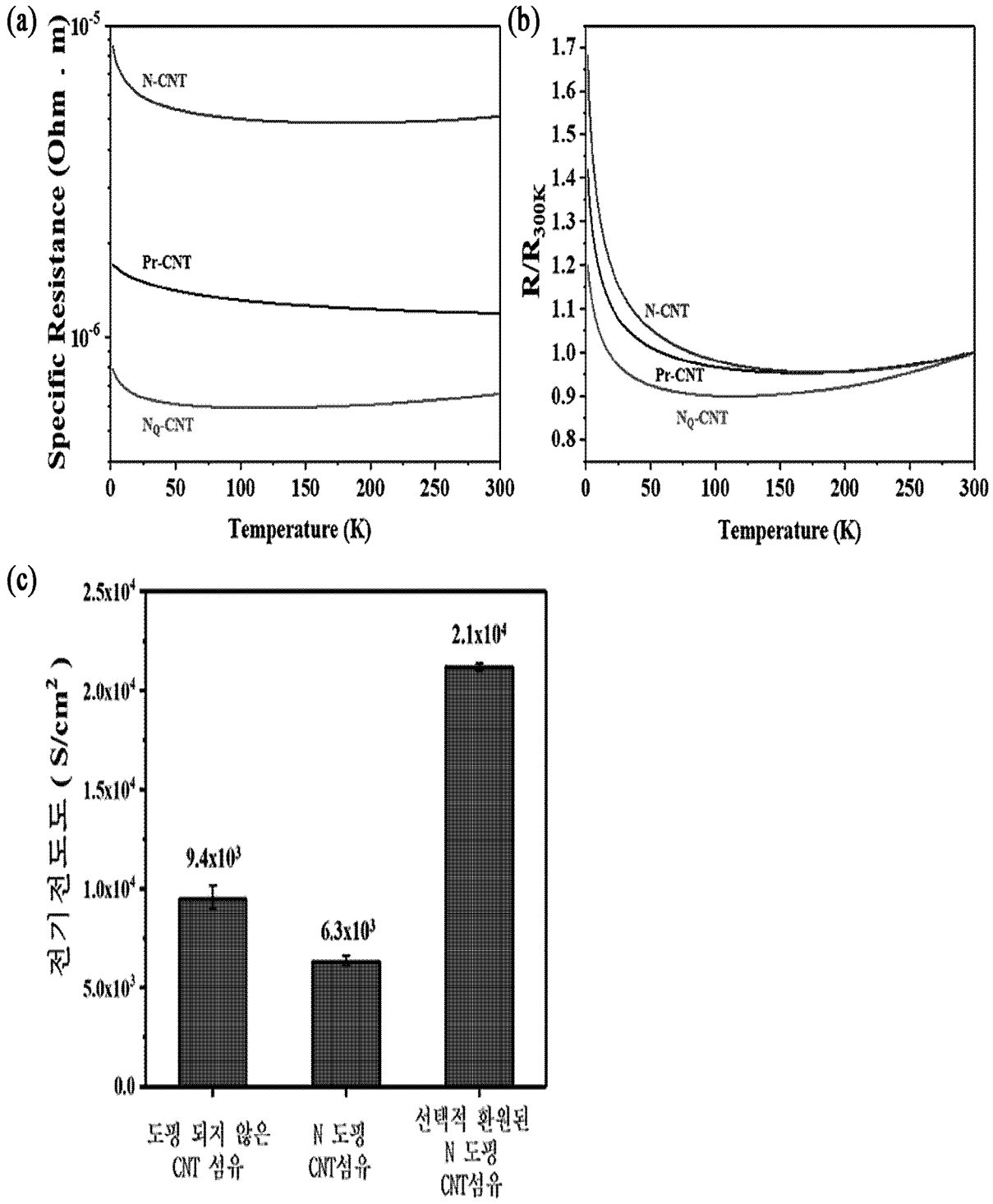
[도9]


(a)
488nm
514nm
785nm
Pr-CNT
N-CNT
N_Q-CNT
Intensity (Arb. Unit)
1000 1200 1400 1600 2600 2800 3000
Raman Shift (cm-1)
(b)
I_G/I_D ratio
103.1
21.2
80.0
79.8
19.0
67.8
28.1
5.8
11.4
Pr-CNT N-CNT N_Q-CNT
(c)
Pr-CNT
0 (2690.8)
N_Q-CNT
-1.1 (2689.7)
N-CNT
+5.4 (2696.2)
Pr-CNT
0 (2683.8)
N_Q-CNT
-6.5 (2677.3)
N-CNT
+3.1 (3686.9)
Pr-CNT
0 (2683.8)
N_Q-CNT
-1.9 (2591.9)
N-CNT
+8.75 (2602.55)
-9 -6 -3 0 3 6 9
2D band Shift (cm-1)

[도10]


Binding Energy (eV)
16.8
16.4
16.0
15.6
15.2
Nq-SWCNT
Pristine
SWCNT
n-type
N-SWCNT
p-type
Intensity (Arb.unit)
0
4.59 Nq-SWCNT
5.18 Pristine SWCNT
5.46 N-SWCNT
4.5
5.0
5.5
6.0
Work Function (eV)

[도11]


(a)
Specific Resistance (Ohm · m)
10-5
10-6
N-CNT
Pr-CNT
NQ-CNT
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)
(b)
R/R300K
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
N-CNT
Pr-CNT
NQ-CNT
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)
(c)
전기전도도 (S/cm2)
2.5x10^4
2.0x10^4
1.5x10^4
1.0x10^4
5.0x10^3
0.0
9.4x10^3
6.3x10^3
2.1x10^4
도핑 되지 않은 CNT 섬유
N 도핑 CNT섬유
선택적 환원된 N 도핑 CNT섬유