(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0095006
(43) 공개일자 2022년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01B 32/184* (2017.01) *C01B 32/194* (2017.01)
(52) CPC특허분류
*C01B 32/184* (2017.08)
*C01B 32/194* (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0186804
(22) 출원일자 2020년12월29일
심사청구일자 2020년12월29일

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**이홍신**
서울특별시 성북구 안암로 73-21(안암동5가)
**이재상**
서울특별시 성북구 길음로 16, 610동 404호(길음동, 길음뉴타운)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**김연권**

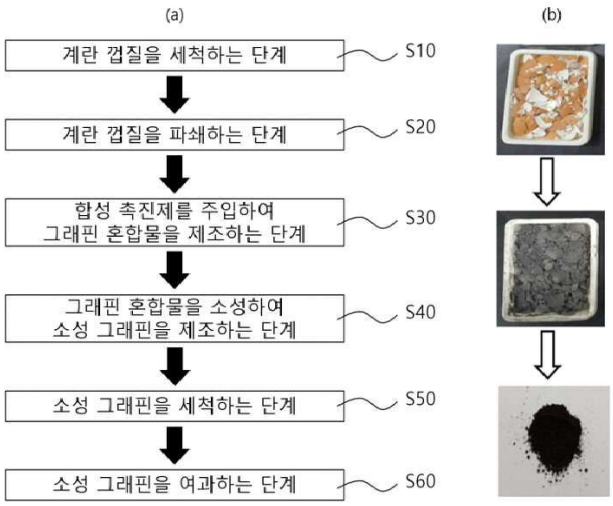
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **난각막을 이용한 질소가 도핑된 다층 그래핀 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법은 난각막을 포함하는 계란껍질을 파쇄하는 단계, 상기 파쇄한 계란껍질에 그래핀과 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계, 상기 그래핀 혼합물을 소성하여 소성 그래핀을 제조하는 단계, 및 상기 소성 그래핀을 세척하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**김건두**

광주광역시 남구 제석로 72, 101동 904호(봉선동, 봉선 더쉴 1단지)

**김재성**

서울특별시 강북구 도봉로53길 24-4(미아동)

**최재민**

경기도 남양주시 도농로 34, 510동 604호(다산동, 부영그린타운)

**서새인**

전라북도 고창군 고창읍 율계안길 27

**민다혜**

부산광역시 북구 덕천로 68, 202호(덕천동, 태림아르빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1345312007 |
| 과제번호 | 2019R1I1A1A01059379 |
| 부처명 | 교육부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 이공학학술연구기반구축(R&D) |
| 연구과제명 | 폐자원을 이용한 새활용 수질정화 소재개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 고려대학교 |
| 연구기간 | 2019.06.01 ~ 2022.05.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

계란 껍질에 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계;

상기 그래핀 혼합물을 소성하여 소성 그래핀을 제조하는 단계; 및

상기 소성 그래핀을 세척하는 단계를 포함하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합성 촉진제는 나트륨($Na^{+}$), 칼륨($K^{+}$), 마그네슘($Mg^{2+}$), 전이 금속 이온 및 해수(sea water) 중에 적어도 하나 이상 인 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀 혼합물을 제조하는 단계는 상기 파쇄한 계란껍질과 상기 합성 촉진제를 10 : 1 내지 2 : 1 의 중량비로 혼합 사용하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 소성 그래핀을 제조하는 단계는 질소 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소성 그래핀을 제조하는 단계는 500℃ 내지 900℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소성 그래핀을 세척하는 단계는 산처리하여 세척하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산처리는 아세트산, 염산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 이용하여 산처리 하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 질소가 도핑된 다층 그래핀의 질소는 피리딘-질소(pyridinic-N), 피롤릭-질소(pyrrolic-N) 및 그래파이트-질소(graphitic-N)으로 이루어진 질소 그룹에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 질소가 도핑된 다층 그래핀은 라만 스펙트럼 측정시 2D 밴드의 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 다층 그래핀.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 질소가 도핑된 다층 그래핀을 제조하는 방법으로 구체적으로는, 난각막을 이용하여 질소가 도핑된 다층 그래핀을 제조하는 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 그래핀 (graphene)은 탄소 원자로 이루어진 이차원적인 평면 형태를 가지는, 육방정계 (hexagonal) 구조물이다. 이러한 그래핀은 매우 뛰어난 물리적, 전기적 특성을 보유하고 있는 물질로 인정되고 있으며, 에너지 저장 물질, 촉매, 전도성 필름 등 다양한 분야에 사용될 것으로 주목된다.

[0004] 탄소로만 이루어진 그래핀은 π-π 결합구조로 높은 전도성을 가진다. 하지만, 탄소보다 전자 한 개가 많은 질소로, 그래핀의 탄소를 소량 치환시켜주면, 탄소로만 이루어진 그래핀에 비해 높은 전도성을 지닐 수 있다.

[0005] 따라서, 질소가 도핑된 그래핀을 합성하는 방법으로 여러 방법이 개시되고 있는데, 질소가 도핑된 그래핀을 제조하기 위한 방법은 일반적으로 세 가지로 분류된다.

[0006] 화학적 기상 증착법(Chemical vapor deposition, CVD)은 기체상의 성분들이 화학적으로 반응하여 특정 금속이 증착된 기판표면 위에 그래핀 박막을 형성시키는 방법으로, 질소가 도핑된 그래핀의 제조에 있어서 화학적 기상 증착법은 질소 요소 하에서 시행되며, 질소가 도핑된 인시츄 도핑(in situ doping)의 가장 일반적인 방법이다.

[0007] 이 제조 방법을 통해서는 비교적 결함이 적은 그래핀을 얻을 수 있지만, 제조하고자 하는 그래핀의 원료물질을 가스형태로 공급하기 위해 공정 온도를 고온으로 유지시켜야 하며 질소가 도핑된 그래핀 성장은 오직 특정 금속이 증착된 표면에서만 가능하고 성장한 그래핀을 다시 원하는 기판에 옮겨야 하는 공정이 필요하다. 뿐만 아니라 그래핀을 성장시켜 크기를 키우는 것에도 어려움이 있다.

[0008] 또한, 질소 플라즈마 방법의 경우는 그래핀을 전기로에 두고 고온에서 질소를 플라즈마 상태로 넣어 그래핀 탄소를 질소로 치환시키는 방법으로서, 이와 같은 포스트-도핑(post-doping) 방법은, 질소 플라즈마 방법 이외에

도 그래핀과 암모니아의 열적 어닐링, 그래핀과 피리딘/암모니아와의 아크방전(arc-discharge), 그래핀과 암모니아와의 고출력 전기 소성을 통해 질소 원자를 그래핀 격자에 결합시키는 방법이 있다. 이들 방법은 고순도의 그래핀을 얻을 수 있으나 종종 제조된 질소가 도핑된 그래핀에서 질소 함량이 낮아 질소가 도핑됨에 따른 표면 성질을 갖지 못하여 산화환원 반응 촉매 활성에 영향을 줄 수 있으며, 대량 생산에 관한 문제점도 가지고 있다.

[0009] 또한, 질소가 도핑된 탄소 물질이 전이금속 거대고리 화합물의 열분해를 통해 제조될 수 있으나, 이들 화합물은 고가이거나 합성되기 어려운 문제점들이 있다.

[0010] 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 천연물이면서도 합성이 용이하고, 저렴한 물질을 이용하여 그래핀에 질소를 도핑하는 방법이 필요한 시점이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제 10-2010-0137227호, " 열처리된 가금폐기물을 이용한 중금속 오염 토양의 정화방법 및 토양처리제"

(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제 10-0861263호, "난각막을 이용한 필터재의 제조방법"

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 계란 껍질을 질소 분위기에서 소성하여 질소 도핑된 다층 그래핀을 합성 방법을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시 예는 그래핀(Graphene)과 같은 탄소소재 개발하는 데 그 목적이 있으며, 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 합성 방법을 통해 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조 방법은 계란 껍질에 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계, 상기 그래핀 혼합물을 소성하여 소성 그래핀을 제조하는 단계 및 상기 소성 그래핀을 세척하는 단계를 포함한다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 합성 촉진제는 나트륨 ($Na^{+}$), 칼륨($K^{+}$), 마그네슘($Mg^{2+}$), 전이 금속 이온 및 해수(sea water) 중에 적어도 하나 이상 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 그래핀 혼합물을 제조하는 단계는 상기 파쇄한 계란 껍질과 상기 합성 촉진제를 10 : 1내지 2 : 1 의 중량비로 혼합 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 소성 그래핀을 제조하는 단계는 질소 분위기에서 소성할 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 소성 그래핀을 제조하는 단계는 500℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 소성 그래핀을 세척하는 단계는 산처리하여 세척할 수 있다.

[0022] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법의 상기 산처리는 아세트산, 염산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 이용하여 산처리 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀은 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀의 상기 질소는 피리딘-질소(pyridinic-N), 피롤릭-질소(pyrrolic-N) 및 그래파이트-질소(graphitic-N)으로 이루어진 질소 그룹에서 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 질소가 도핑된 다층 그래핀은 라만 스펙트럼 측정시 2D 밴드의 피크가 나타나는 것을 특징으로 할 수 있다.

## 발명의 효과

[0027] 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀을 합성방법은 일반 쓰레기로 분류되는 계란 껍질을 재활용하는 새활용(upcycling) 기술을 제공하는 효과가 있다.

[0028] 또한 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀을 합성방법은 쓰레기로 분류되는 계란 껍질을 재활용하고, 질소 도핑된 다층의 그래핀을 비교적 쉽게 합성하여 경제성을 확보함으로써 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

[0029] 또한 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀을 합성방법은 기존에 제시된 계란 껍질을 이용한 탄산칼슘, 산화칼슘의 합성 및 활용에서 벗어나, 계란 껍질의 난각막(eggshell membrane)을 탄화시켜 질소 도핑된 다층 그래핀(Graphene)과 같은 탄소소재를 제공하는 효과가 있다.

[0030] 또한 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀은 에너지, 바이오 그리고 환경 등의 분야에 널리 사용할 수 있으며, 특히 수중 오염 물질을 효과적으로 제어하는 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법 순서도 및 상기 제조방법에 따른 계란껍질의 이미지를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 주사전사현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) 촬영 이미지와 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS) 맵핑(mapping)한 이미지를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 스펙트럼(spectrum)을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 이용하여 라만(Ramam) 산란 분광법을 수행한 결과를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예들에 따라 소성 온도에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자와 과황산염 반응에 의한 4-클로로페놀 분해 경향을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 6는 본 발명의 실시예들에 따라 합성촉진제로서 마그네슘의 주입농도에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자와 과황산염 반응에 의한 4-클로로페놀 분해 경향을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예들에 따라 합성촉진제의 종류(나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온)에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자와 과황산염 반응에 의한 4-클로로페놀 분해 경향을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자 및 비교예에 따라 준비한 시료들이 과황산염 반응에 의한 4-클로로페놀 분해 경향을 측정한 결과를 도시한 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다

(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0036] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0037] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0038] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0039] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 엑스선 검출기를 설명하기로 한다.

[0041] 도 1 (a)는 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법에 대한 순서도이고, 도 1 (b)는 제조방법에 다른 계란껍질의 이미지를 도시한 것 이다.

[0042] 도 1 (a)를 참조하면, 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법은 계란 껍질을 세척하는 단계(S10), 상기 계란껍질을 파쇄하는 단계(S20), 상기 계란 껍질에 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계(S30), 상기 그래핀 혼합물을 소성하여 소성 그래핀을 제조하는 단계(S40), 상기 소성 그래핀을 세척하는 단계(S50) 및 상기 세척한 소성 그래핀을 여과하는 단계(S60)를 통해 질소 도핑된 다층 그래핀을 합성한다

[0043] 계란 껍질을 세척하는 단계(S10)는 계란 껍질을 파쇄하는 단계(S20)의 이물질 혼입을 막기 위해 상기 계란껍질을 파쇄하기 전 세척하는 단계를 수행 할 수 있다.

[0044] 이때 세척에 사용되는 용액은 물을 사용하며, 0.8 내지 3 MPa의 압력으로 세척한다. 상기 세척하는 단계는 0.8 MPa 미만으로 세척하면 난각 표면에 부착되어 있는 이물질의 세척효과가 미미하고, 3 MPa를 초과하면 난각막이 탈락될 우려가 높아 3 MPa를 초과하는 고압수에서는 세척하지 않는다.

[0045] 계란껍질을 파쇄하는 단계(S20)는 계란의 타원형 형태가 보이지 않을 정도로 파쇄할 수 있다. 이때 계란껍질을 파쇄하는 단계(S20)는 파쇄시에 난각막이 탈락되지 않도록 주의하여 파쇄한다.

[0046] 계란껍질을 파쇄하는 단계(S20)는 소성하는 퍼니스의 도가니 크기에 따라 파쇄되는 계란 껍질의 크기 조절이 가능하며, 상황에 따라 상기 계란껍질을 파쇄하는 단계는 생략 가능하다.

[0047] 상기 난각막은 난각면에 존재하는 반투막으로서 주성분은 단백질이고 지질, 당질 이외에 무기물을 포함하고 있어 질소를 도핑 다층 그래핀의 전구물질로서 가장 중요한 요소이다.

[0048] 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계(S30)의 상기 합성 촉진제는 나트륨($Na^{+}$), 칼륨($K^{+}$), 마그네슘($Mg^{2+}$), 전이 금속 이온 및 해수(sea water) 중에 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 전이 금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테트네튬(Tc), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텡스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 수은(Hg)을 포함할 수 있다.

[0050] 구체적으로 상기 전이 금속은 $V^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ 과 같은 2가 전이 금속 이온과 고가철인 6가 철($Fe^{6+}$), 3가 구리($Cu^{3+}$) 이온을 포함할 수 있다.

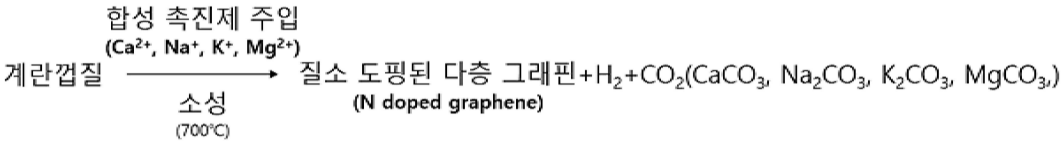
[0051] 상기 해수는 합성 촉진제로 사용하는 양이온이 고농도로 함유되어 있어 합성촉진제로 사용이 적합하다.

[0052] 바람직하게 상기 합성 촉진제는 나트륨($Na^{+}$), 칼륨($K^{+}$), 마그네슘($Mg^{2+}$) 이온 중에서 적어도 하나 이상을 포함할

수 있다.

[0053] 상기 합성촉진제는 계란껍질의 난각막을 활성화 하여 질소가 도핑된 다층 그래핀을 합성하는 것을 특징으로 한다. 합성원리는 아래 반응식 1을 따른다.

[0054] [반응식 1]




[0055]

[0056] 상기 반응식을 참조하면, 계란껍질에 주입된 합성촉진제는 소성하는 과정에서 계란껍질의 난각막에 포함된 탄소와 반응하여 탄산염의 형태로 결합하고, 주성분이 단백질이고 지질, 당질 이외에 무기성물을 포함하는 계란껍질의 난각막은 소성을 통해 질소와 탄소성분으로 이루어진 질소 도핑된 다층 그래핀 구조물이 남게 된다. 이때 상기 소성은 질소 분위기에서 수행함으로써 부족한 질소 원소를 공급할 수 있다.

[0057] 이렇게 제조된 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 구조물을 산 처리하면 탄산염 형태의 물질은 제거되고 최종적으로 질소 도핑된 다층 그래핀을 수득하게 된다.

[0059] 합성 촉진제를 주입하여 그래핀 혼합물을 제조하는 단계(S30)는 계란껍질을 파쇄하는 단계(S20)에서 파쇄한 계란껍질과 상기 합성 촉진제를 혼합하여 제조하며, 상기 파쇄한 계란껍질과 상기 합성 촉진제는 10 : 1 내지 2 :1 의 중량비로 혼합 사용하고, 바람직하게는 5: 1 내지 2 :1 의 중량비로 혼합 사용할 수 있다. 더욱 바람직한 최적 합성 비율은 경제성을 고려하여 5: 1일 수 있다.

[0060] 소성 그래핀을 제조하는 단계(S40)는 질소 분위기에서 할 수 있다.

[0061] 소성 그래핀을 제조하는 단계(S40)의 소성 온도는 500℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 500℃, 700 ℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 700℃ 일 수 있다.

[0062] 소성 그래핀을 세척하는 단계(S50)는 산 처리하여 세척하는 것을 특징으로 하고, 상기 산 처리는 아세트산, 염산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 이용할 수 있다.

[0063] 상기 산 처리는 상기 반응식 1에 따라 계란껍질과 합성 촉진제가 혼합된 상기 그래핀 혼합물을 소성함으로 합성된 탄산염들을 산과 반응시켜 제거할 수 있다.

[0064] 상기 반응식에 탄산염의 일 예인 탄산칼슘과 염산을 사용하는 경우 고체(solid, s)의 탄산칼슘은 수용액(aqueous solution, aq) 상태의 염산과 반응하여 수용액(aq) 상태의 염화 칼슘과 이산화탄소 기체(gas, g), 그리고 액체(liquid,l) 상태의 물로 분해 될 수 있다.

[0065] 하기의 반응식 2와 같이 표시될 수 있다.

[0066] [반응식 2]

[0067] $CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

[0068] 이는 상기 산 처리에 사용되는 아세트산과 황산에서도 동일한 반응을 통해 탄산염을 제거할 수 있으며, 이와 더불어 상기 산 처리에는 초음파를 이용하여 상기 산 처리 효과를 더욱 높일 수 있다.

[0069] 소성 그래핀을 여과하는 단계(S60)은 상기 소성 그래핀을 세척하는 단계(S50)에서 형성된 수용액 상의 질소 도핑된 다층 그래핀 구조물을 여과(filtering)하기 위해 수행한다. 이때 상기 여과는 중력 여과기(gravity filter), 진공 여과기(vacuum filter), 가압 여과기(pressure filter)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 중력 여과기를 사용할 수 있다.

[0070] 상기 여과기에 사용되는 필터는 종이 필터, 멤브레인 필터, 유리 섬유 필터 중에 하나를 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 기공 크기(Pore size) 0.2㎛ 친수성 PVDF 멤브레인 필터일 수 있다.

[0072] 본 발명의 다른 실시예에 따른 질소 도핑된 다층 그래핀은 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 제조방법을 통해 제조

할 수 있다.

[0073] 상기 질소가 도핑된 다층 그래핀은 질소를 포함하고, 상기 질소는 피리딘-질소(pyridinic-N), 피롤릭-질소(pyrrolic-N) 및 그래파이트-질소(graphitic-N)으로 이루어진 질소 그룹에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0074] 상기 피리딘-질소는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 개시 잠재력과 습윤성을 향상할 수 있고, 그래파이트-질소는 제한 전류 밀도를 크게 향상할 수 있다. 질소가 도핑된 탄소 촉매는 질소가 도핑된 수준과 과황산염의 활성화 능력이 양의 상관관계를 가진다. 특히 피리딘-질소(pyridinic-N)와 피롤릭-질소(pyrrolic-N)는 유기 오염물질의 흡착 및 과황산염의 활성화에 관여한다.

[0075] 또한 상기 피리딘-질소(pyridinic-N), 피롤릭-질소(pyrrolic-N) 및 그래파이트-질소(graphitic-N)는 계란껍질의 난각막에 존재하는 단백질 물질이 전구체로 작용하여, 상기 단백질과 질소가 결합하여 형성된 질소화합물일 수 있다.

[0076] 상기 질소가 도핑된 다층 그래핀은 라만 스펙트럼 측정시 D 밴드, G 밴드  및 2D 밴드의 피크가 나타나고, 상기 D 밴드는 파수 1360 ± 50 $cm^{-1}$ 영역에 존재하는 피크이며, G 밴드는 파수 1580 ± 50 $cm^{-1}$ 영역에 존재하는 피크를 의미한다.  2D 밴드는 파수 2680 ± 50 $cm^{-1}$ 영역에서 존재한 피크를 의미한다.  G 밴드는 흑연(Graphite) 관련 물질들에서 공통적으로 나타나는 피크이고, 2D 밴드는 그래핀의 층수를 나타낸다.

[0077] 특히 다층구조 그래핀의 경우에는 에너지 밴드수 증가와 함께 산란이 발생하기 때문에 2D 밴드가 증가한다. 이러한 이유 때문에 2D 밴드의 피크 확인을 통해서 그래핀의 층수를 확인할 수 있다.

[0079] **실시예 1.**

[0080] 계란껍질(난각)의 난각막이 탈락되지 않도록 0.8 내지 3 mPa 정도 수압의 물로 세척하고 상온에서 건조 후 퍼니스(furnace)의 도가니에 들어 갈수 있는 적당한 크기로 파쇄한다. 파쇄시 난각에 붙어 있는 난각막이 탈락되지 않도록 조심하여 파쇄한다.

[0081] 상기 파쇄한 계란껍질 1 g 당 합성 촉진제인 마그네슘 이온  0.5 g 을 혼합하여 그래핀 혼합물을 제조한다.

[0082] 상기 그래핀 혼합물을 0.15 L/min의 질소가 흐르는 질소 분위기에 넣고 1시간 동안 700℃까지 승온 시킨 후 2시간 동안 700℃에서 소성하여 소성 그래핀을 준비한다.

[0083] 소성이 완료된 후 상기 소성 그래핀에 산처리 과정을 수행하기 위해 상기 소성 그래핀에 아세트산을 주입하고 이와 함께 초음파를 처리를 하여 탄산칼슘을 제거한다.

[0084] 이후에 기공크기(Pore size) 0.2㎛의 친수성 PVDF 멤브레인 필터를 이용해서 여과하고, 상온 건조하여 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 준비한다.

[0086] **실시예 2.**

[0087] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 소성 온도를 700℃ 대신 500℃로 설정하여 수행한다.

[0089] **실시예 3.**

[0090] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 소성 온도를 700℃ 대신 900℃로 설정하여 수행한다.

[0092] **실시예 4.**

[0093] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 탄산칼슘을 제거하는 상기 산처리 과정을 생략하고 수행한다.

[0095] **실시예 5.**

[0096] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되 상기 탄산칼슘을 제거하는 상기 산처리 과정을 생략하고 수행한다.

[0098] **실시예 6.**

[0099] 상기 실시예 3와 동일하게 수행하되 상기 탄산칼슘을 제거하는 상기 산처리 과정을 생략하고 수행한다.

[0101] **실시예 7.**

[0102] 상기 실시예 4과 동일하게 수행하되 상기 질소 분위기 대신 공기 분위기에서 수행한다.

[0104] **실시예 8.**

[0105] 상기 실시예 5와 동일하게 수행하되 상기 질소 분위기 대신 공기 분위기에서 수행한다.

[0107] **실시예 9.**

[0108] 상기 실시예 6와 동일하게 수행하되 상기 질소 분위기 대신 공기 분위기에서 수행한다.

[0110] **실시예 10.**

[0111] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 마그네슘 이온을 첨가하지 않고 수행한다.

[0113] **실시예 11.**

[0114] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 파쇄한 계란껍질 1 g 당 합성 촉진제인 상기 마그네슘 이온을 0.2 g 혼합하여 수행한다.

[0116] **실시예 12.**

[0117] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 파쇄한 계란껍질 1 g 당 합성 촉진제인 상기 마그네슘 이온을 0.1 g 혼합하여 수행한다.

[0119] **실시예 13.**

[0120] 상기 실시예 11과 동일하게 수행하되 상기 마그네슘 이온 대신 나트륨 이온으로 수행한다.

[0122] **실시예 14.**

[0123] 상기 실시예 11과 동일하게 수행하되 상기 마그네슘 이온 대신 칼륨 이온으로 수행한다.

[0125] **비교예 1.**

[0126] 시중에 판매되는 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)를 준비한다.

[0128] **비교예 2.**

[0129] 시중에 판매되는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 준비한다.

[0130] **비교예 3.**

[0131] 질소 도핑된 그래핀 산화물은 시중에서 판매되는 그래핀산화물에 멜라민을 질소의 전구물질로 사용하여 합성하여 준비한다.

[0133] **비교예 4.**

[0134] 환원된 그래핀 산화물(r-GO)은 시중에서 판매되는 그래핀 산화물을 질소가스 흐름, 900℃에서 2시간 동안 소성하여 준비한다.

[0136] **비교예 5.**

[0137] 그래파이트화된 나노다이아몬드(G-NDs)는 시중에서 판매되는 나노다이아몬드를 질소가스 흐름, 1000℃에서 2시간 동안 소성하여 준비한다.

[0139] **특성 평가 1.**

[0140] 상기 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 주사전사현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 촬영하고, 상기 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 원소 분포를 확인하기 위해 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS) 측정(EDS mapping)을 수행한다. 수행결과는 도 2에 도시한다.

[0141] 도 2를 참조하면, 가장 왼쪽 상측 및 하측 이미지는 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 SEM 이미지이다. 그리고 가운데 상측은 탄소(C), 가운데 하측은 질소(N), 가장 오른쪽 상측은 산소(O), 가장 오른쪽 하측은 칼슘(Ca) 원소 분소를 확인하는 EDS Mapping 결과 이다.

[0142] 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 SEM 이미지를 참조하면, 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 사이즈나 형태를 확인할 수 있다.

[0143] 상기 EDS Mapping 결과에  따르면 상기 질소 도핑된 다층 그래핀 입자는 탄소(C), 질소(N), 산소(O) 및 칼슘(Ca)과 같은 각각 요소(Element)의 원소(Atomic) 비율이 각각 82.44%, 9.21%, 7.60%, 0.96%로 나타남을 확인할 수 있다. 이에 따른 탄소(C), 질소(N), 산소(O) 및 칼슘(Ca)의 무게(Weight) 비율 또한 77.38%, 10.10%, 9.52%, 3% 임을 확인할 수 있다.

[0144] 따라서 특성평가 1을 통해 실시예 1에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀에 질소가 도핑되어 있음을 확인할 수 있다.

[0146] **특성 평가 2.**

[0147] 상기 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 스펙트럼(spectrum)을 측정한다. 측정결과는 도 3에 도시한다.

[0148] 도 3(a)는 실시예 1에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 탄소 결합형태를 확인할 수 있고, 도 3(b)는 실시예 1에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 산화정도를 확인할 수 있으며, 도 3의 (c)는 실시예 1에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 질소 형태를 확인할 수 있다.

[0149] 특히 도 3(c)를 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자의 질소(N1s) 피크는 피리딘-질소 (pyridinic-N: 398.2 eV), 피롤릭-질소 (pyrrolic-N: 400.5 eV) 및 그래파이트-질소 (graphitic-N: 401.1 eV)등의 3개의 질소 그룹으로 구분됨을 알 수 있다.

[0150] 이때 피리딘-질소는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 개시 잠재력과 습윤성을 향상할 수 있고, 그래파이트-질소는 제한 전류 밀도를 크게 향상할 수 있다. 반면에, 피롤릭-질소는 ORR 활성에 거의 영향을 미치지 않는다.

[0152] **특성 평가 3.**

[0153] 상기 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 이용하여 라만(Ramam) 산란 분광법을 수행한다. 상기 라만 산란 분광법에 따라 측정된 스펙트럼(spectrum)결과는 도 4에 도시한다.

[0154] 도 4를 참조하면, 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자는 500-3500 $cm^{-1}$ 범위 내에서 D 밴드 (1325 $cm^{-1}$), G 밴드 (1587 $cm^{-1}$)및 2D 밴드 (2645 $cm^{-1}$) 의 3가지 밴드가 나타난다.

[0155] 특히, 도 4의 라만 스펙트럼에서 그래핀 다층임을 확인할 수 있는 2D 피크가 나타남을 확인할 수 있으며, 이를 통해 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자는 다층 그래핀의 특징을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

[0157] **특성 평가 4.**

[0158] pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 1 mM의 과황산염(Persulphates, PDS)과 상기 실시예 4 내지 9을 통해 준비된 각각의 산처리 하지 않은 질소 도핑된 다층 그래핀 입자를 3 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀(4-Chlorophenol, 4-CP)을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향을 측정한다.

[0159] 도 5를 참조하면, 도 5의 (a)는 60분간 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있고, 도 5의 (b)는 과황산염의 제거 효율을 확인할 수 있다. 이때 질소 분위기($N_2$ condition)에서 소성하여 준비한 실시예 4 내지 6과, 공기분위기(Air condition)에서 소성하여 준비한 실시예 7 내지 9을 통해 준비된 각각의 질소 도핑된 다층 그래핀(acid treated CCES)과 과황산염의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도를 비교하였다. 그 결과, 실시예 4의 질소흐름조건 700℃에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀이 다른 조건에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀과 비교해서 과황산염과의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도가 가장 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0161] **특성 평가 5.**

[0162] pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 실시예 1 및 실시예 10 내지 실시예 12를 통해 준비된 각각의 질소 도핑된 다층 그래핀 입자(C-CESM)를 0.02 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향을 측정한다.

[0163] 또한 pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 1 mM의 과황산염과 실시예 1 내지 3 및 실시예 10을 통해 준비된 각각의 질소 도핑된 다층 그래핀 입자(C-CESM)를 0.02 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향도 측정한다.

[0164] 상기 측정 결과는 도 6에 도시한다.

[0165] 도 6을 참조하면, 도 6의 (a)는 과황산염을 함께 첨가시 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있으며, 도 6의 (b)는 과황산염의 분해효율을 확인할 수 있다.

[0166] 도 6의 (a)와 (b)를 참조하면 60분간 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있다.

[0167] 도 6의 (a)는 실시예 1 및 실시예 10 내지 실시예 12을 통해 준비된 마그네슘이온의 주입농도에 따라 소성한 질소 도핑된 다층 그래핀(C-CESM)의 4-클로로페놀의 분해속도를 비교하였다.

[0168] 상기 도 6의 (a)를 참조하면, 도 6 (a)는 합성된 재료의 흡착 능력의 결과를 보여주는 것이다. 이는 촉매의 활성 능력을 보여주기 위한 결과로 과황산염이 없는 조건, 즉 촉매(=질소 도핑된 다층 그래핀)가 4-클로로페놀을 흡착하는 결과를 확인할 수 있다.

[0169] 도 6의 (b)는 실시예 1 및 실시예 10 내지 실시예 12을 통해 준비된 마그네슘이온의 주입농도에 따라 소성한 질소 도핑된 다층 그래핀(C-CESM)과 과황산염의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도를 비교하였다.

[0170] 그 결과, 0.2 g 마그네슘/g 달걀껍질로 합성 촉진제를 주입한 조건에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀이 다른 조건에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀과 비교해서 과황산염과의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도가 가장 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 따라서 상기 도 6의 (a)와 상기 도 6의 (b)을 통해 질소 도핑된 다층 그래핀은 4-클로로페놀의 제거가 흡착이

아닌, 과황산염과의 활성화에 의해서 제거가 되는 것을 확인 할 수 있다.

[0173] **특성 평가 6.**

[0174] pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 실시예 1, 실시예 10, 실시예 13 및 실시예 14를 통해 준비된 각각의 질소 도핑된 다층 그래핀 입자(C-CESM)를 0.02 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향을 측정한다.

[0175] 또한 pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 1 mM의 실시예 1, 실시예 10, 실시예 13 및 실시예 14를 통해 준비된 각각의 질소 도핑된 다층 그래핀 입자(C-CESM)를 0.02 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향도 측정한다.

[0176] 상기 측정 결과는 도 7에 도시한다.

[0177] 도 7을 참조하면, 도 7의 (a)는 과황산염을 함께 첨가시 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있으며, 도 7의 (b)는 과황산염의 분해효율을 확인할 수 있다.

[0178] 도 7의 (a)와 (b)를 참조하면 60분간 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있다.

[0179] 도 7의 (a)는 실시예 1, 실시예 10, 실시예 13 및 실시예 14을 통해 준비된 나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온의 합성 촉진제의 종류에 따라 소성한 질소 도핑된 다층 그래핀(C-CESM)의 4-클로로페놀의 분해속도를 비교하였다.

[0180] 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 도 7 (a)는 합성된 재료의 흡착 능력의 결과를 보여주는 것이다. 이는 촉매의 활성 능력을 보여주기 위한 결과로 과황산염이 없는 조건, 즉 촉매(=질소 도핑된 다층 그래핀)가 4-클로로페놀을 흡착하는 결과를 확인할 수 있다.

[0181] 도 7의 (b)는 실시예 1, 실시예 10, 실시예 13 및 실시예 14을 통해 준비된 나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온의 합성 촉진제의 종류에 따라 소성한 질소 도핑된 다층 그래핀(C-CESM)과 과황산염의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도를 비교하였다.

[0182] 그 결과, 마그네슘이온 합성 촉진제를 주입한 조건에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀이 다른 조건에서 합성한 질소 도핑된 다층 그래핀과 비교해서 과황산염과의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도가 가장 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0183] 따라서 상기 도 7의 (a)와 상기 도 7의 (b)를 통해 질소 도핑된 다층 그래핀은 4-클로로페놀의 제거가 흡착이 아닌, 과황산염과의 활성화에 의해서 제거가 되는 것을 확인 할 수 있다.

[0185] **특성 평가 7.**

[0186] pH 7의 1 mM 인산염 완충용액에 1 mM의 과황산염과 상기 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀 입자(acid treated CCES)를 0.02 g/L 첨가하고 0.01 mM의 4-클로로페놀을 60분동안 반응시키면서 분해되는 경향을 측정한다.

[0187] 상기 실시예1의 시료 대신 비교예 1의 단중벽 탄소나노튜브(SWCNT), 비교예 2의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 비교예 3의 질소 도핑된 단층 그래핀 산화물(nGO), 비교예 4의 환원된 그래핀 산화물(rGO) 및 비교예 5의 그래파이트화된 나노다이아몬드(G-NDs)을 각각 이용하여 탄소소재와 과황산염 반응에 의한 4-클로로페놀 분해 경향을 측정하여 비교한다.

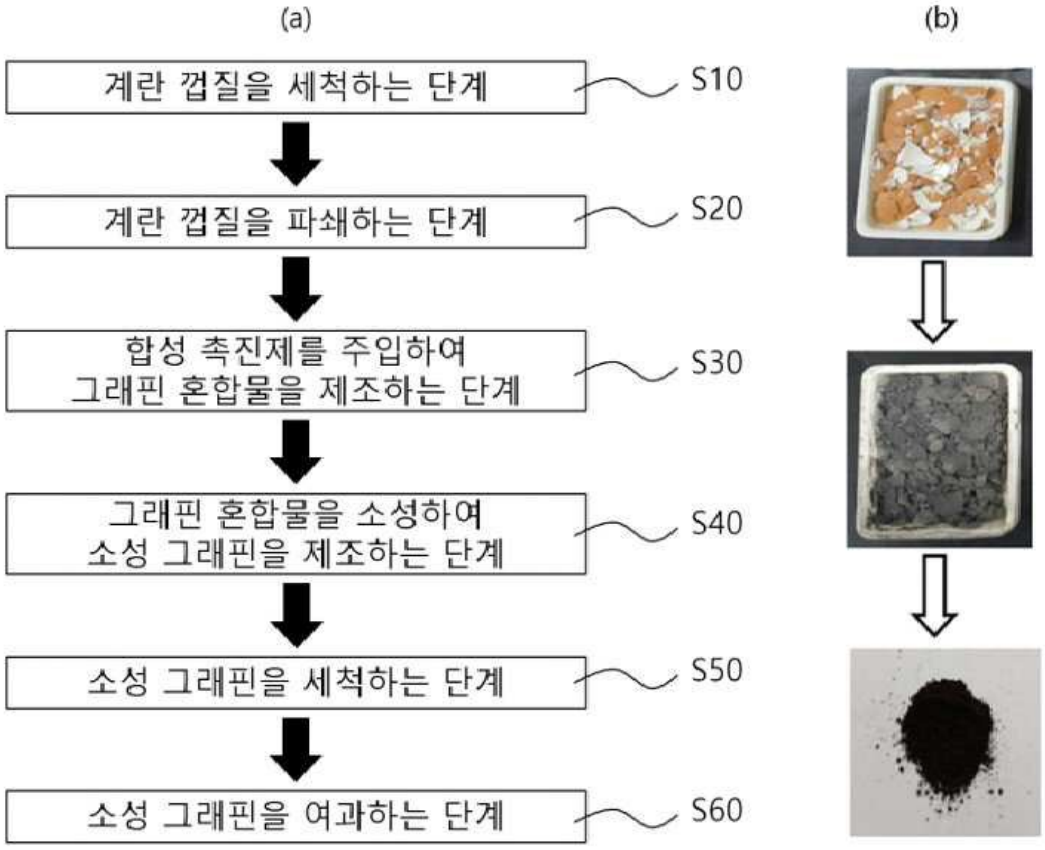
[0188] 상기 측정 결과는 도 8에 도시한다.

[0189] 도 8을 참조하면, 도 8의 (a)를 통해 60분간 분해되는 4-클로로페놀의 양을 확인할 수 있다. 이때 실시예 1을 통해 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀(acid treated CCES)은 비교예 1 내지 비교예 5의 다른 탄소소재와 비교해서 과황산염과의 반응을 통해서 4-클로로페놀의 분해속도가 가장 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 과황산염 활성화 촉매로서 비교예 3에 따라 준비된 질소도핑그래핀 산화물보다 실시예 1에 따라 준비된 질소 도핑된 다층 그래핀(acid treated CCES)이 더 효과적임을 확인 할 수 있다.

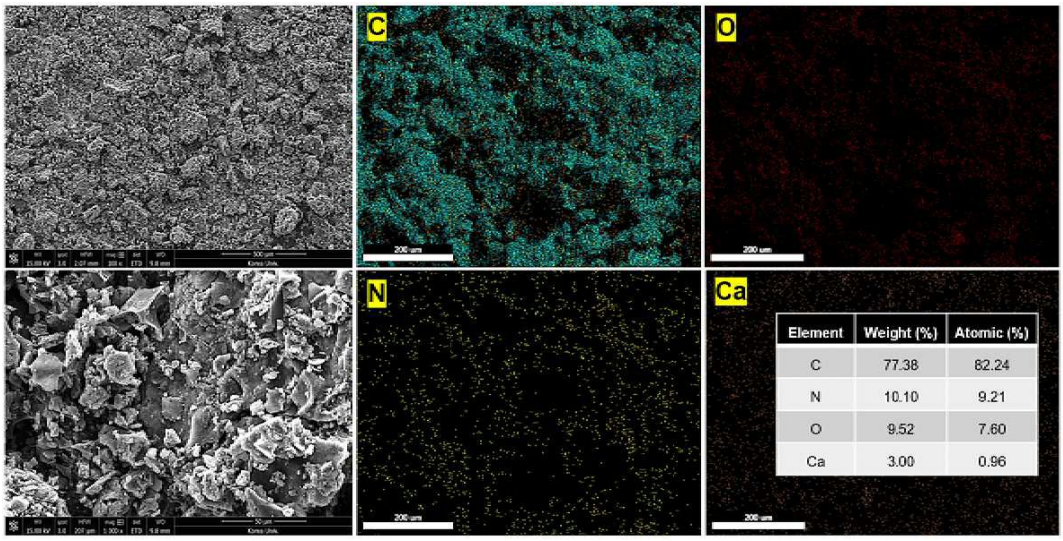
[0191] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

## 도면

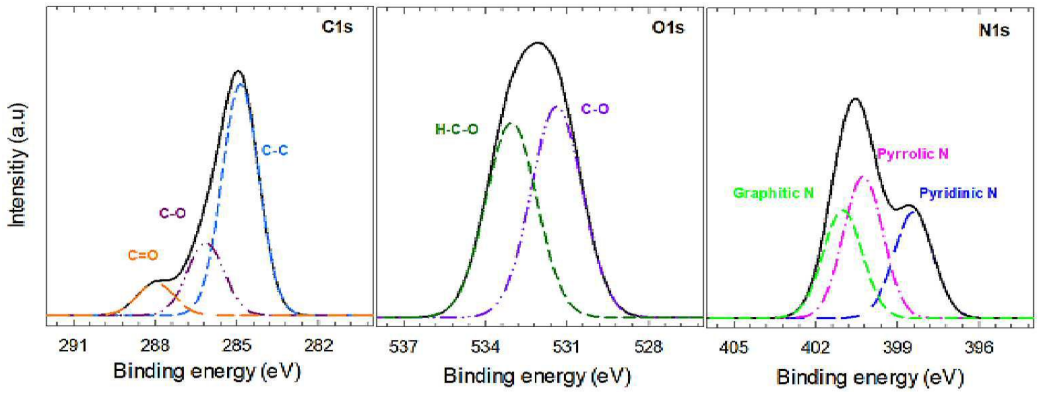
### 도면1



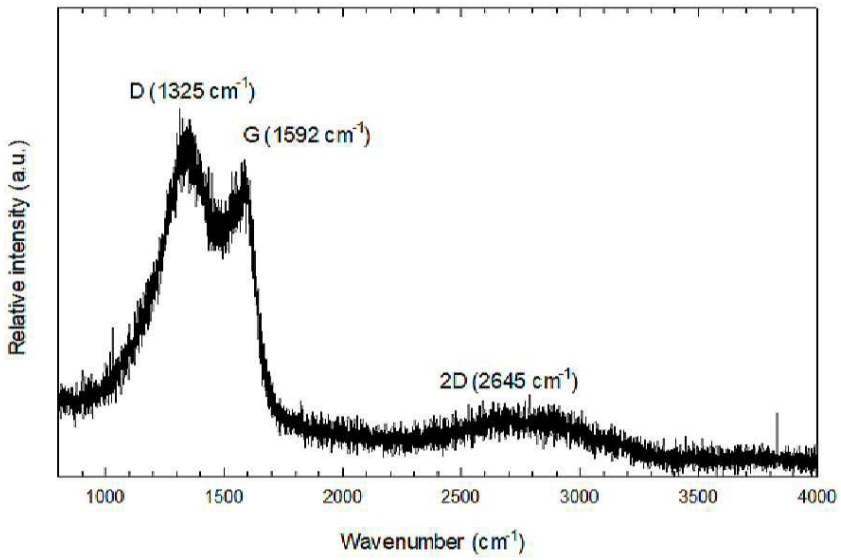
도면2


C
O
N
Ca
Element | Weight (%) | Atomic (%)
C | 77.38 | 82.24
N | 10.10 | 9.21
O | 9.52 | 7.60
Ca | 3.00 | 0.96

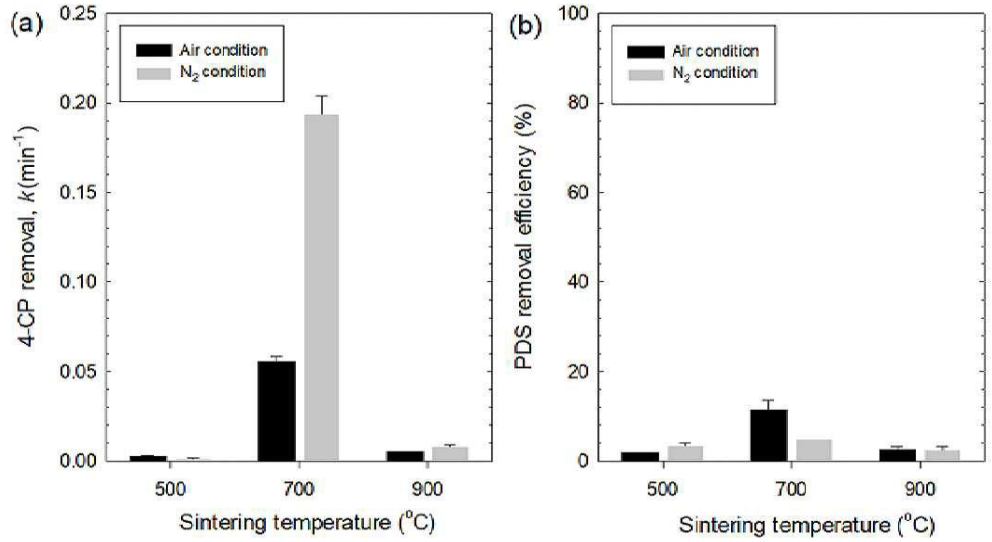
도면3


C1s
C-C
C-O
C=O
Intensitiy (a.u)
291
288
285
282
Binding energy (eV)
O1s
H-C-O
C-O
537
534
531
528
Binding energy (eV)
N1s
Pyrrolic N
Graphitic N
Pyridinic N
405
402
399
396
Binding energy (eV)

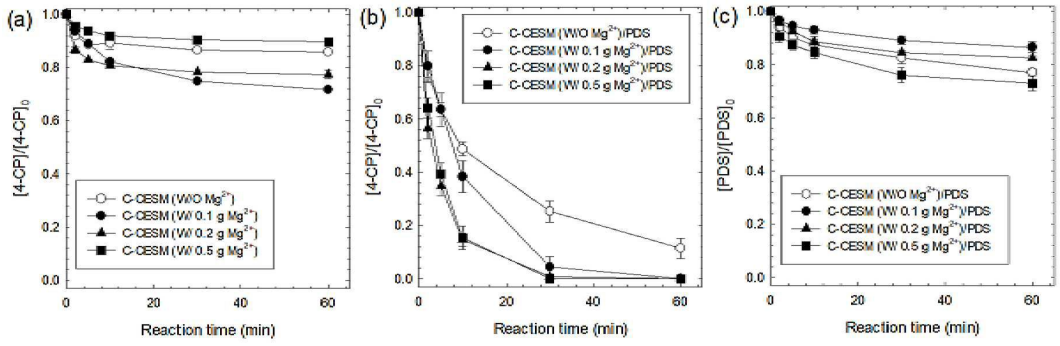
도면4


D (1325 cm-1)
G (1592 cm-1)
2D (2645 cm-1)
Relative intensity (a.u.)
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Wavenumber (cm-1)

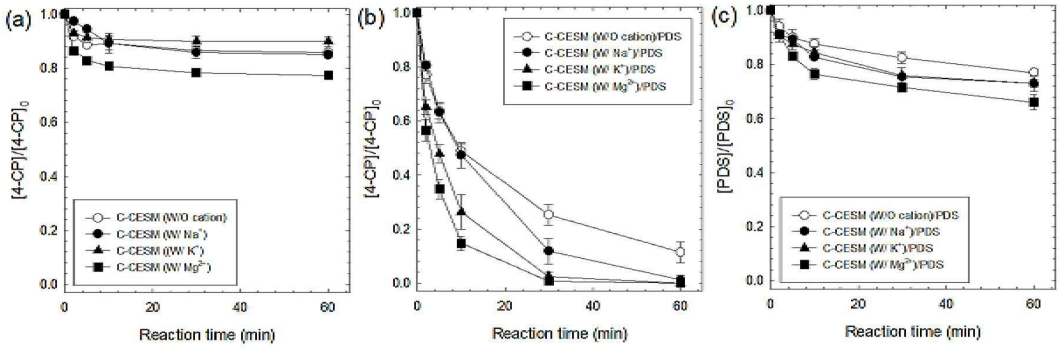
도면5


(a)
Air condition
$N_2$ condition
4-CP removal, $k$(min$^{-1}$)
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
500
700
900
Sintering temperature ($^o$C)
(b)
Air condition
$N_2$ condition
PDS removal efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
500
700
900
Sintering temperature ($^o$C)

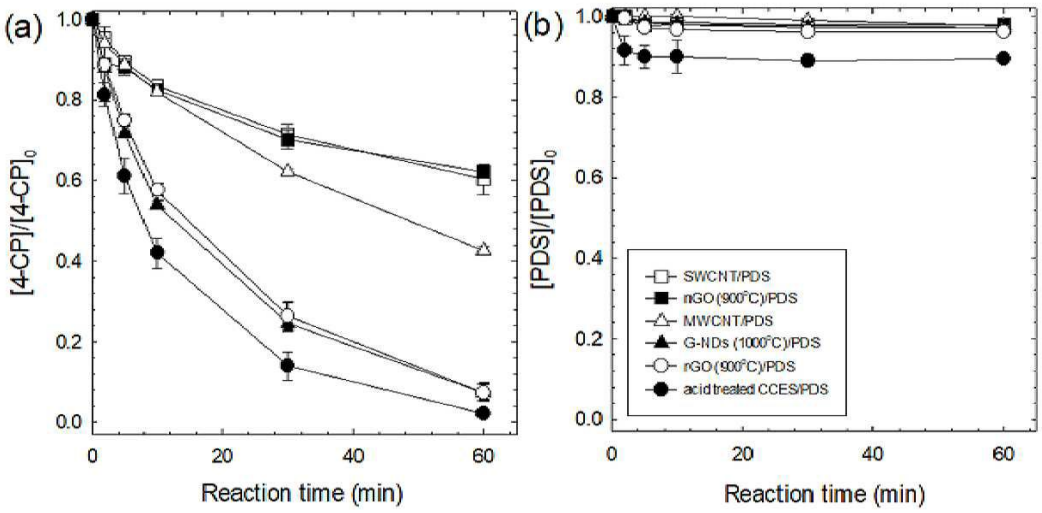
도면6


(a)
[4-CP]/[4-CP]$_0$
C-CESM (W/O Mg$^{2+}$)
C-CESM (W/ 0.1 g Mg$^{2+}$)
C-CESM (W/ 0.2 g Mg$^{2+}$)
C-CESM (W/ 0.5 g Mg$^{2+}$)
Reaction time (min)
(b)
[4-CP]/[4-CP]$_0$
C-CESM (W/O Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.1 g Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.2 g Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.5 g Mg$^{2+}$)/PDS
Reaction time (min)
(c)
[PDS]/[PDS]$_0$
C-CESM (W/O Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.1 g Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.2 g Mg$^{2+}$)/PDS
C-CESM (W/ 0.5 g Mg$^{2+}$)/PDS
Reaction time (min)

도면7


(a)
[4-CP]/[4-CP]$_0$
C-CESM (W/O cation)
C-CESM (W/ Na$^+$)
C-CESM (W/ K$^+$)
C-CESM (W/ Mg$^{2+}$)
Reaction time (min)
(b)
[4-CP]/[4-CP]$_0$
C-CESM (W/O cation)/PDS
C-CESM (W/ Na$^+$)/PDS
C-CESM (W/ K$^+$)/PDS
C-CESM (W/ Mg$^{2+}$)/PDS
Reaction time (min)
(c)
[PDS]/[PDS]$_0$
C-CESM (W/O cation)/PDS
C-CESM (W/ Na$^+$)/PDS
C-CESM (W/ K$^+$)/PDS
C-CESM (W/ Mg$^{2+}$)/PDS
Reaction time (min)

도면8


(a)
[4-CP]/[4-CP]0
Reaction time (min)
(b)
[PDS]/[PDS]0
Reaction time (min)
SWCNT/PDS
nGO(900°C)/PDS
MWCNT/PDS
G-NDs (1000°C)/PDS
nGO(900°C)/PDS
acid treated CCES/PDS