(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월02일
(11) 등록번호 10-2473572
(24) 등록일자 2022년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/184 (2017.01) *B01J 19/08* (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/184 (2017.08)
B01J 19/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7032166(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년12월20일
심사청구일자 2021년11월04일
(85) 번역문제출일자 2021년10월06일
(65) 공개번호 10-2021-0125117
(43) 공개일자 2021년10월15일
(62) 원출원 특허 10-2019-7021072
원출원일자(국제) 2017년12월20일
심사청구일자 2020년11월10일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2017/051545
(87) 국제공개번호 WO 2018/112623
국제공개일자 2018년06월28일
(30) 우선권주장
62/437,057 2016년12월21일 미국(US)
62/512,520 2017년05월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR101593347 B1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자
레이모르 인더스트리즈 인코포레이티드
캐나다, 퀘백 제이7에이치 1알8, 보이스브리앤드, 3765 라 베렌드레
(72) 발명자
크로거 젠스
캐나다, 퀘백 에이치2이 1엑스5, 몬트리올, 8007 뤼 샹보르
라로슈 니콜라스
캐나다, 퀘백 에이치2피 1제트8, 몬트리올, 8145 애비뉴 데 샤토브리앙
라로슈 프레드릭
캐나다, 퀘백 에이치9씨 1케이2, 일레 비자드, 960 2이 애비뉴
(74) 대리인
특허법인한얼

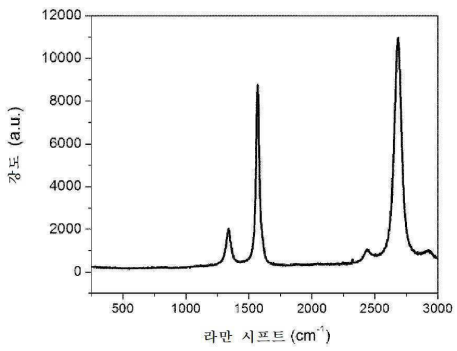
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정**

(57) 요 약

60 m/s 표준 온도 및 압력 STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 1000℃ 이하의 켄칭 가스 그래핀 나노시트를 켄칭하는 단계를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정을 제공한다. 탄소-함유 물질의 주입은 복수개의 제트를 사용하여 실시될 수 있다. 그래핀 나노시트는 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 가질 수 있다. 그래핀 나노시트는 적어도 80 g/h의 속도로 제조될 수 있다. 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가질 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 2219/0894 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US20130084236 A1
WO2012147054 A1
WO2013166414 A2
WO2015189643 A1
KR1020120136790 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

35 kW 초과의 공급되는 플라즈마 토치 전력으로 그리고 적어도 60 m/s의 속도로 플라즈마 토치의 인젝션 노즐을 통해 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 80 g/h의 비율(rate)로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 그래핀 나노시트는 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지며,

켄칭 가스가 상기 플라즈마 토치 내로 그리고 상기 탄소-함유 물질과는 별도로 주입되는, 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

청구항 2

그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

열 구역을 포함하는 불활성 가스 플라즈마를 생성하는 단계로서, 상기 플라즈마가 이온화된 불활성 가스로 구성되는, 단계;

적어도 60 m/s의 속도로 인젝션 노즐을 통해 탄소-함유 물질을 상기 플라즈마의 상기 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 2 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 비율로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 그래핀 나노시트는 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 갖는, 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스가 적어도 3 slpm인 비율로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스가 0.5 slpm 내지 1.5 slpm인 비율로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 900℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이, 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스가 100 slpm 내지 250 slpm인 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

청구항 7

그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

열 구역을 포함하는 불활성 가스 플라즈마를 생성하는 단계로서, 상기 플라즈마가 이온화된 불활성 가스로 구성되는, 단계;

공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스가 적어도 1.25 slpm인 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로, 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 인젝션 노즐을 통해 탄소-함유 물질을 상기 플라즈마의 상기 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 그래핀 나노시트는 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 갖는, 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 0.01 중량% 내지 0.5 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 0.1 중량% 내지 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 1300℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 100℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이, 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스가 적어도 160 slpm인 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이, 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스가 적어도 250 slpm인 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 120 내지 150 g/h의 비율로 제조되는 플라즈마 공정.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 150 내지 250 g/h의 비율로 제조되는 플라즈마 공정.

청구항 16

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 C_1-C_4 탄화수소인 플라즈마 공정.

청구항 17

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 메탄 또는 천연 가스인 플라즈마 공정.

청구항 18

제7항에 있어서, 상기 켄칭 가스가, 공급되는 플라즈마 토치 전력의 각 kW에 대해 가스가 1 내지 10 slpm인 비율로 공급되는 플라즈마 공정.

청구항 19

제7항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 100 kW 초과인 플라즈마 공정.

청구항 20

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 15 내지 35도인 플라즈마 공정.

청구항 21

제7항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사

용하여 실시되며, 여기서 인젝터 홀 각각에 대해 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이며, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 15 내지 35도인 플라즈마 공정.

청구항 22

제7항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는, 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스가 1.5 slpm 내지 4 slpm인 비율로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 아르곤을 포함하는 플라즈마 공정.

청구항 24

제7항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 60 내지 100 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 200 kW 초과인 플라즈마 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호-참조**

[0002] 본 출원은 2016년 12월 21일에 출원된 US 62/437,057 및 2017년 5월 30일에 출원된 US 62/512,520에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본원에 그 전문이 참조로 편입되어 있다.

[0003] **본 개시내용의 분야**

[0004] 본 개시내용은 그래핀 제조의 기술분야, 보다 특별하게는 플라즈마 공정을 사용한 그래핀 나노시트의 제조, 및 감소된 함량의 다환방향족 탄화수소 (PAH)를 갖는 그래핀 나노시트의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 벌집 격자에 배열된 sp-2 결합된 탄소 원자의 극소층 또는 단일층으로 구성된 물질인 그래핀은 높은 표면적 및 양호한 화학적 불활성도를 갖는 전기 전도성뿐만 아니라 현저한 기계적 특성이 조합된 물질이다. 이러한 품질은 그래핀이 배터리, 수퍼-캐퍼시터 및 전도성 잉크 응용분야에 대한 이상적인 물질이 되게 한다. 그래핀은 배터리 전극에서 편재되어 사용되는 흑연 및 카본 블랙을 대체할 수 있다. 그래핀은 또한 자동차 타이어에서 그리고 카본 블랙 및 탄소 섬유가 충전재 응용분야에서 사용되는 경우에 카본 블랙을 대체할 수 있다.

[0006] 시판되는 그래핀은 3개의 카테고리로 나눌 수 있다: 기판 상에의 화학 기상 증착 (CVD)으로부터의 단일층 그래핀, 흑연 박리로부터의 다중층 그래핀 및 플라즈마 토치를 사용하여 제조된 극소층 그래핀 나노시트. CVD 그래핀은 실제 단일층 그래핀의 품질을 가지지만, 이는 대량 생산에 필요한 양으로 절대 제조될 수 없을 것이다. 에너지 저장, 충전재 및 전도성 잉크 응용분야에 적합한 대량으로 이용가능한 박리된 다중층 그래핀은 단일층 그래핀의 사향 또는 분광 특징을 가지지 않으며, 단일층 그래핀에 대해 예상된 전기 전도성 값을 달성할 수 없다. 플라즈마 토치 공정으로부터 제조된 극소층 그래핀 나노시트는 단일층 그래핀의 것과 유사한 특징 (라만 스펙트럼 및 비표면적)을 갖도록 대량으로 제조될 수 있다.

[0007] 산업적 규모 (즉, 고전력 플라즈마 토치를 사용함)로 실제 단일층 그래핀과 유사한 특징 (라만 스펙트럼 및 비표면적)을 갖는 경제적인 극소층 그래핀의 대량으로 제조하는 것이 매우 요망된다.

[0008] 플라즈마 토치로 탄소 공급원료를 주입함으로써 그래핀을 제조하기 위한 바텀-업 방법은 문헌에 제공되어 있다. 그러나, 모든 경우에서 이들이 낮은 탄소 공급 속도에서 작동되거나 또는 얻은 좋지 않은 흑연화가 이루어진다. 이러한 공개문헌은 높은 그래핀 품질을 유지하면서 생산 규모를 확장하는 것을 가능하게 하는 작동 파라미터를 교시하고 있지 않다. 예를 들어, 미국특허 제8,486,363 B2호 및 미국특허 제8,486,364 B2호에서, 탄화수소 전구체 물질을 이용하는 그패핀 탄소 입자를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 미국특허 제8,486,363 B2호는 93.6 g/h의 속도로 그래핀 탄소 입자를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 특허 출원 WO 2015189643 A1은 100 g/h의 속도로 그래핀 입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 다수의 그룹은 전기 아크로 탄화수소를 주입함으로

써 그래핀 나노시트를 합성하였다 (Zhiyong 등, Zhang 등, Amirov 등). Bergeron, Lavoie뿐만 아니라 Pristavita 등은 유도 결합 플라즈마를 사용하여 그래핀 나노플라트렛을 제조하였다. 또한, 모든 선행 기술은 저전력 플라즈마 반응기(≤35 kW)를 사용하여 실현된다. 본원에 기재된 공정은 고전력 플라즈마 반응기(예를 들어 > 35 kW)를 사용하여 그래핀 나노시트 품질을 생성하는 것이 가능하고, 이는 플라즈마 잔광시 과도한 열을 발생시킨다. 본원에 개시된 공정은 또한 탄화수소 가스를 적절하게 분산시키고 켄칭함으로써 높은 처리량으로 고품질 그래핀 나노시트를 제조할 수 있다.

[0009] 플라즈마 공정에 의한 그래핀 나노시트의 제조는 부산물로서 다환방향족 탄화수소 (PAH)의 형성을 야기하는 것으로 알려져 있다 (WO 2015189643 A1). 보통 생성된 PAH는 0.7 내지 2 중량%의 범위의 농도를 가진다. 이러한 공정에서, PAH는 극소층 그래핀 나노시트의 표면 상에 형성된다.

[0010] PAH는 가스 탄화수소 전구체의 열분해로부터 또는 수소 전구체 및 탄소 전구체의 혼합물이 탄소계 분말의 제조 과정에서 동시에 존재하는 경우에 제조되는 탄소계 분말 상에 존재하는 바람직하지 않은 화합물이다. PAH는 주로 탄소 및 수소 (C_XH_Y)로 구성되는 다수의 화합물을 포함하고, 여기서 탄소는 sp^2 혼성화를 갖는 방향족 고리 구조로 대부분 배열된다. PAH는 또한 적은 분율의 산소 또는 질소 또는 다른 원자를 함유할 수 있다. PAH는 유독하며 발암성이고 또한 PAH를 함유한 탄소 나노입자를 다루는 인간뿐만 아니라 PAH를 함유한 제품을 사용하는 소비자가 매우 위험에 놓이게 할 수 있다 (문헌 [Borm P J, et. al., Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks, Toxicology and Applied Pharmacology, 2005 Jun. 1; 205(2): 157-167.] 참조). 결과적으로, 제조된 탄소 분말에 존재하는 PAH의 분율을 제한하기 위한 규제가 존재한다 (예로서, EU 지침 2007/19/EC는 카본 블랙에서 0.25 mg/kg의 최대 벤조(a)피렌 함량을 확립하고 있다). 또한, 탄소 표면 상의 PAH의 존재는 소기공을 차폐하고 이에 따라 비표면적을 감소시킴으로써 에너지 저장 응용분야에서의 성능에 유해한 효과를 가질 수 있다.

[0011] 또한, 국제 관세 기구(World Custom Organization, WCO)에 의해 확립된 품목 분류 (HS)는 다수의 PAH를 카테고리 1B 발암성, 발암성, 돌연변이성 또는 생식독성 (CMR) 물질로서 분류하고 있다. 따라서, 새로운 유럽 REACH Annex XVII는 소비재에서의 PAH의 농도를 0.0001 중량% (또는 1 mg/kg)로 제한하고 있다.

[0012] 탄소 입자로부터 PAH를 세정하고 또는 헹구기 위한 습식 화학 공정은 공지되어 있다. 이러한 공정 예컨대 속슬렛 추출은 일반적으로 PAH의 용해도가 매우 제한적이기 때문에 독성 비극성 용매 예컨대 톨루엔의 사용을 필요로 한다. 그러나, 독성 용매를 수반하는 이러한 공정은 PAH로 오염된 용매에 의해 형성된 다량의 폐기물을 야기한다. 습식-화학 PAH 제거 공정은 이에 따라 부정적인 환경적 영향을 미치며, PAH-무함유 최종 제품에 많은 비용이 부가된다. 따라서, 경제적이면서 용매 폐기물을 수반하지 않는 탄소 나노입자 및 그래핀 나노시트 및 특히 플라즈마-성장 그래핀 나노시트로부터 PAH를 제거하기 위한 간단한 기체상 (건식) 방법을 개발하는 것이 매우 요망된다. 액상 공정의 사용은 또한 건조시 탄소 분말의 상당한 치밀화를 유발한다. 이러한 더 높은 밀도는 추가의 공정 예컨대, 예를 들어 분산에 유해할 수 있다. 플라즈마 공정을 사용하여 성장된 PAH-무함유 그래핀 나노플라트렛은 PAH를 함유하는 플라즈마-성장 그래핀 나노플라트렛과 비교하여 더 큰 비표면적, 분산성을 나타내고, 더 낮은 건강 위험성을 나타낸다.

[0013] 따라서, 후공정 없이 플라즈마 공정을 사용하여 매우 낮은 수준의 PAH를 함유하는 그래핀 나노플라트렛을 직접적으로 제조하는 것이 매우 요망된다. 사실상, 습식 화학 공정 예컨대 속슬렛 추출을 사용하여 PAH를 세정하는 것이 가능하지만, 이는 최종 PAH-무함유 그래핀 물질에 많은 비용이 부가된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] **요약**

[0015] 일 양태에서 하기 단계를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0016] 적어도 60 m/s 표준 온도 및 압력 (STP)의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 1000℃ 이하의 켄칭 가스 그래핀 나노시트를 켄칭하는 단계.

[0017] 다른 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0018] 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를

핵화시키고, 1000℃ 이하의 켄칭 가스 그래핀 나노시트를 켄칭하고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0019] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0020] 분당마다 주입되는 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 75 표준 리터/분(slpm)의 켄칭 가스 대 탄소 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0021] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0022] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0023] 또 다른 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0024] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0025] 본원에 제공되는 다른 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0026] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0027] 본원에 제공되는 다른 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0028] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0029] 본원에 제공되는 추가의 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0030] 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 2g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0031] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0032] 35 kW 초과의 공급되는 플라즈마 토치 전력으로 그리고 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 80 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계.

[0033] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0034] 적어도 60 m/s STP의 속도로 천연 가스 또는 메탄을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 그래핀 나노시트를 켄칭 가스로 켄칭하는 단계.

[0035] 일 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0036] 적어도 60 m/s 표준 온도 및 압력 (STP)의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 1000℃ 이하의 켄칭 가스 그래핀 나노시트를 켄칭하는 단계,

[0037] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0038] 다른 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0039] 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 1000℃ 이하의 켄칭 가스 그래핀 나노시트를 켄칭하고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0040] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0041] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0042] 분당마다 주입되는 켄칭가스의 탄소의 몰당 적어도 75 표준 리터/분(slpm)의 켄칭 가스 대 탄소 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0043] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0044] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0045] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0046] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0047] 또 다른 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0048] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0049] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0050] 본원에 제공되는 다른 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0051] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0052] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0053] 본원에 제공되는 다른 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0054] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0055] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0056] 본원에 제공되는 추가의 양태는 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0057] 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 2g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0058] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0059] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이다:

[0060] 35 kW 초과의 공급되는 플라즈마 토치 전력으로 그리고 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 80 g/h의 속도로 그래핀 나노시트를 제조하는 단계,

[0061] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0062] 추가의 양태에서, 하기를 포함하는 그래핀 나노시트를 제조하기 위한 플라즈마 공정이 본원에 제공된다:

[0063] 적어도 60 m/s STP의 속도로 천연 가스 또는 메탄을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 그래핀 나노시트를 켄칭 가스로 켄칭시키는 단계,

[0064] 여기서 그래핀 나노시트가 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0065] 본원에 개시된 공정은 또한 매우 낮은 PAH를 가지고, 취급하고, 최종-소비자 응용에 통합하는데 안전한 고품질의 그래핀 나노시트를 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 본원에 기재된 공정은 플라즈마 공정에서 그래핀의 생산 속도를 증가시키는데 효과적이며, 이에 따라 경제적인 대량 생산을 가능하게 하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 탄소-함유 물질의 공급 속도를 증가시키고, 노즐 인젝터의 디자인을 동시에 적용함으로써 생산 속도가 증가될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 본원에 기재된 공정은 감소된 농도의 다환방향족 탄화수소를 갖는 그래핀 나노시트를 제조하는데 효과적인 것으로 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0066] 하기 도면에서, 본원에 개시된 다양한 구현예를 단지 예시적으로 나타내고 있다:

도 1a(저면도) 및 도 1b(도 1a의 라인 1B-1B에 따라 취해진 단면도)는 탄소-함유 물질을 주입하는데 사용되는 다섯개 (5)-홀 샤워 헤드-유형 노즐을 나타낸다.

도 2는 복수개의-홀 인젝터를 사용하여 생산되는 샘플로부터 514 nm의 입사 파장으로 얻은 라만 스펙트럼의 플롯이고, 여기서 이러한 인젝터 홀의 각각에 대해, 주입 속도는 60 m/s STP (표준 온도 및 압력) 이상이고, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 25도이다.

도 3은 단일-홀 인젝터 및 더 낮은 주입 속도 (60 m/s STP 미만)를 사용하여 생성된 샘플로부터 514 nm의 입사 파장으로 얻은 라만 스펙트럼의 플롯이다.

도 4는 실시예 1에서 사용된 다중-홀 인젝터를 사용한 플라즈마 토치 및 비-탄소 함유 가스 및 탄소 함유 물질을 포함하는 가스의 정성적 흐름을 나타낸다.

도 5는 실시예 2에서 사용된 단일-홀 인젝터를 사용한 플라즈마 토치 및 비-탄소 함유 가스 및 탄소 함유 물질을 포함하는 가스의 정성적 흐름을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 본원에 사용되는 표현 "그래핀 나노시트"는 벌집 격자 내에 배열된 sp^2-결합된 탄소 원자의 1-원자-두께 시트의 하나 이상의 적층된 층을 포함하는 구조를 갖는 구겨진 그래핀 나노시트를 지칭한다. 이러한 적층된 시트의 적어도 일부는 컬링되거나, 만곡되거나, 또는 휘어져, 이들에게 3D 형태가 되게 한다. 이러한 입자는 또한 그래핀 나노플라트렛 (GNP), 그래핀 나노플레이크, 구겨진 그래핀, 극소층 그래핀, 그래핀 탄소 입자 또는 간단하게 그래핀로서 알려져 있다. 예를 들어, 그래핀 나노시트는 10개 이하의 층으로 구성되고, 이는 ASTM D 3663-78 표준에 의해 측정되는 높은 B.E.T. 비표면적 (≥ 250 m^2/g)을 나타낸다 (Brunauer 등). 입자는 0.5-10 nm 범위의 두께 및 전형적으로 50 nm 이상의 폭을 가지고, 이에 따라 적어도 5:1, 그러나 전형적으로 10:1 이상의 높은 종횡비를 나타낸다. 514 nm의 입자 레이저 파장으로의 라만 분광법을 사용하여 분석하는 경우에 입자는 통상적인 (각각 약 1350 cm^{-1}, 1580 cm^{-1} 2690 cm^{-1}에 위치한) 전형적인 D, G 및 2D 밴드 및 3 (G/D ≥ 3) 이상의 G/D 비뿐만 아니라 0.8 이상의 2D/G 비를 나타낸다. 본원에 사용되는 바와 같이, G/D 및 2D/G 비는 이러한 밴드의 피크 강도의 비를 지칭한다.

[0068] 본원에 사용되는 표현 "종횡비"는 그래핀 입자의 최소 크기에 대한 그래핀 입자의 최대 크기의 비를 지칭한다. 예를 들어, 100 nm의 평균 폭 및 2 nm의 평균 두께를 갖는 그래핀 입자는 50:1의 종횡비를 가진다.

[0069] 본원에 사용되는 표현 "다환방향족 탄화수소", "PAH" 또는 "PAH"는 석탄, 오일, 가스, 목재, 쓰레기, 또는 다른 유기 물질, 예컨대 담배 및 구운 고기의 불완전한 연소 과정에서 형성되는 화학물질의 군을 지칭한다. 100 개 초과의 상이한 PAH가 존재한다. PAH는 일반적으로 단일 화합물이 아닌 복합 혼합물로서 (예를 들어, 연소 생성물 예컨대 그을음의 일부로서) 일어난다. 이들은 또한 예컨대, 예를 들어 오일, 석탄, 석탄 타르 피치, 크레오소트, 및 지붕재 타르에서 발견될 수 있다. PAH의 목록은 비제한적으로 바이페닐렌, 아세나프틸렌, 펜안트렌, 안트라센, 플루오르안텐, 피렌, 자일렌, 나프탈렌, 벤조(A)피렌 (BaP), 벤조[E]피렌 (BeP), 벤조[a]안트라센 (BaA), 크리센 (CHR), 벤조[b]플루오르안텐 (BbFA), 벤조[j]플루오르안텐 (BjFA), 벤조[k]플루오르안텐 (BkFA), 및 디벤조[a,h]안트라센 (DBAhA)을 포함한다.

[0070] 그래핀 샘플에서의 다환방향족 탄화수소의 농도는 예를 들어 톨루엔 중의 속슬렛 추출에 의해 정량적으로 결정되고, 이후 카본 블랙 샘플에서의 벤조-α-피렌 (BaP)의 정량화를 위해 일반적인 것인 가스 크로마토그래피 질량 분광법 (GC/MS)을 사용한 분석이 후속된다. 탄소 샘플에서의 다환방향족 탄화수소를 정량화하기 위한 표준

방법은 표준 ASTM D7771-17, "카본 블랙에서의 벤조α-피렌 (BaP)의 결정을 위한 표준 시험 방법"에 기재되어 있다. 이러한 표준은 벤조α-피렌 (BaP)에 중점을 두지만, 측정 방법은 PAH 부류의 다른 화합물을 위해 사용될 수 있다. 기록된 PAH 백분율에서의 본원에서의 농도는 모든 검출된 PAH의 합계이다. 본원의 속슬렛 추출은 전형적으로 ASTM 표준에 대한 16시간과 비교되는 단지 약 4 - 6 시간이었다. 속슬렛은 고속 충전/배출 사이클을 사용하는 고효율 추출을 위해 설정되었다. 추출이 종료되기 이전에 유출물은 무색이었다. 추출물은 농축되지 않았으나 GC/MS에 의해 직접적으로 분석되었고, 상업적으로 이용가능한 표준 PAH 혼합물과 비교되었다. 본 방법의 검출 한계값은 대략 35-90 ppm PAH (0.0035-0.0090 중량% PAH)이다.

[0071] 본원에 사용되는 표현 "탄소-함유 물질"은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 화합물 또는 물질을 지칭한다.

[0072] 본원에 사용되는 표현 "열 구역"은 예를 들어, 준-열 플라즈마, 예를 들어 유도 결합 플라즈마 토치 (ICP)에 의해 형성된 국소 열역학적 평형 (LTE)에 근접한 플라즈마, 직류 플라즈마 토치 (DC-플라즈마), 교류형 플라즈마 (AC-플라즈마) 또는 마이크로웨이브 플라즈마 토치 또는 플라즈마 상태로 고온 가스를 생성하는 임의의 다른 적합한 방식으로 생성될 수 있는 열 구역일 지칭한다. 플라즈마는 높은 압력 (전형적으로 100 torr 초과)에서 LTE에 근접하고, 여기서 전자, 이온, 중성, 및 라디칼 사이의 충돌은 빈번하다.

[0073] 본원에 사용되는 용어 "공급된 플라즈마 토치 전력"은 플라즈마 토치에 공급된 전력을 지칭한다. 공급된 전력은 플라즈마 토치가 플라즈마 가스에 공급된 전력을 전달시에 100% 효율이 아니기 때문에 플라즈마에서의 전력과 같거나 높다.

[0074] 본원에 사용되는 용어 "켄칭 가스 대 탄소 비"는 예를 들어 켄칭 가스의 시간의 단위당 체적, 예를 들어, 탄소-함유 물질, 예를 들어 주입된 탄소-함유 가스의 시간의 단위당 체적 (예를 들어 slpm)의 경우에 주입된 가스의 분당 표준 리터 (slpm)를 지칭한다. 본원에 사용되는 용어 "켄칭 가스 대 탄소 비"는 또한 켄칭 가스의 시간의 단위당 체적 대 주입되는 탄소의 몰수를 지칭한다 (탄소의 1몰은 탄소 12 그램과 동일하다). 본원에 사용되는 바와 같이 "켄칭 가스 대 탄소 비"는 반응기로 주입된 켄칭 가스의 시간의 단위당 질량 (예를 들어 초당 그램 또는 분당 그램) 대 탄소-함유 물질의 시간의 단위당 질량 (예를 들어 초당 그램 또는 분당 그램)을 지칭한다.

[0075] 본원에 사용되는 용어 "켄칭 가스"는 17.9 밀리-와트/미터/켈빈 온도 이상의 STP에서의 높은 열 전도도 (STP에서의 아르곤의 열 전도도; 문헌[E. W. Lemmon and R. T Jacobsen] 참조)를 갖는 임의의 비-탄소 함유 가스를 지칭하고, 이를 포함할 수 있다. 켄칭 가스는 예를 들어 아르곤, 헬륨, 수소, 질소 또는 17.9 mW/m.K 이상의 열 전도도를 갖는 임의의 다른 가스, 또는 이러한 가스의 임의의 혼합물로 구성될 수 있다. 본 기술분야의 당업자는 가스의 열전도도가 반응물의 켄칭 속도에 대해 결정되는 것으로 이해한다. 켄칭 가스는 플라즈마 토치에 근접하여 또는 그 내부로 주입될 것이나, 반응기의 임의의 위치뿐만 아니라 복수개의 층 또는 복수개의 위치에서 주입될 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, "켄칭 가스"는 또한 RF-플라즈마 또는 DC-플라즈마 토치에서 플라즈마 가스 다음으로 주입되어, 열 충격 및 분해로부터 토치 성분을 보호하기 위해 사용되는 차단 가스(sheath gas)를 지칭한다 (도 4 및 5 참조).

[0076] 본원에 사용되는 모든 가스 체적 및 속도는 달리 특정하지 않는 한, 표준 온도 및 압력 (STP)에서의 양을 나타내는 것을 의미한다. 본 기술분야의 당업자는 이러한 값은 플라즈마 토치에서 일어나는 고온 및 고압에서 변화되는 것으로 용이하게 이해할 것이다.

[0077] 청구항 및/또는 명세서에서 용어 "포함하는"과 결합하여 사용되는 경우의 단수 단어 ("a" 또는 "an")는 "하나"를 의미하나, 이는 또한 내용이 달리 명백하게 나타내지 않는 한, "하나 이상", "적어도 하나", 및 "하나 또는 하나 이상"의 의미와 일치된다. 유사하게는, 단어 "또 다른"은 내용이 달리 명백하게 나타내지 않는 한, 적어도 두번째 이상을 의미할 수 있다.

[0078] 본원에 사용되는 단어 "포함하는(comprising)"은 (및 다른 형태의 포함하는, 예컨대 "포함하다(comprise 및 comprises)"), "갖는" (및 다른 형태의 갖는, 예컨대 "가지다(have 및 has)"), "포함하는(including)" (및 임의의 형태의 포함하는, 예컨대 "포함하다(include 및 includes)") 또는 "함유하는" (및 임의의 형태의 함유하는, 예컨대 "함유하다 (contain 및 contains)")는 포괄적이거나 또는 개방형이고, 추가적인 미인용된 성분 또는 공정 단계를 배제하지 않는다.

[0079] 따라서, 본 개시내용은 그 구조가 단층 그래핀의 것과 유사한 그래핀 나노시트의 제조에 관한 것이다. 본원에 개시된 공정은 산업적 규모로 실제 단층 그래핀과 유사한 특징 (라만 스펙트럼 및 특정 표면적)을 갖는 극소층 그래핀을 생성할 수 있게 한다. 본원에 개시된 공정으로부터 생성된 그래핀 나노시트는 0.8 이상의 라만 2D/G 비 (514 nm의 파장을 갖는 입사 레이저를 사용하여 측정되는 경우) 및 250 m^2/g 이상의 비표면적 (BET)을 특징

으로 한다. CVD 그래핀에 의해 보여지는 이러한 라만 특징은 그래핀이 극소수층(예를 들어 4-7개)으로 구성되는 것을 입증한다. 또한, 플라즈마로 생성된 그래핀의 파장 형태는 다양한 용매 및 수지에 그래핀이 분산되게 하고, 층의 재증착을 회피시킨다.

[0080] 본원의 개시내용은 산업적 규모로 플라즈마 토치 공정을 사용하여 고품질 그래핀 나노시트를 수득하는 공정을 기술한다. 플라즈마 토치 공정에서의 그래핀 나노시트의 형성은 3개의 별개 단계가 진행된다: (a) 고온 구역에서의 탄소 전구체 가스의 분해, 이후 냉각시 (b) 그래핀 핵의 형성, 및 (c) 극소층 그래핀 시트로의 핵 성장.

[0081] 단계 (a) 및 (b) 과정에서 일어나는 온도 프로파일에 따라, 상이한 유형의 나노구조를 생성하는 3개의 경쟁적 반응 경로가 존재한다. 이러한 경로는 (1) 퍼니스 블랙 유형 입자를 생성하는 대략 1600℃의 다환방향족 탄화수소 (PAH) 경로로서 PAH는 아세틸렌 전구체로부터 유래되는 경로; (2) 아세틸렌 블랙 유형 입자를 생성하는 대략 2600℃의 아세틸렌 경로; 및 (3) 원하는 구겨진 시트-유사 형태를 생성하는 고온의 C_2 라디칼 경로이다. 원하는 시트-유사 형태로의 선택도를 증가시키기 위해, 당업자는 PAH 및 아세틸렌 경로를 회피하여야 하며, 따라서 2000℃ 내지 4000℃의 온도에서 반응성 수소의 존재 하의 C_2 라디칼의 냉각 과정에 형성된 활성 아세틸렌의 형성이 회피된다. 이는 고온 열 구역 (예를 들어, > 4000℃)과 냉각 가스 (차단) 영역 (예를 들어 < 1000℃) 사이의 가파른 온도 구배를 제공하여 달성될 수 있다. 본원에 개시된 공정에서, 반응물에 의해 일어나는 이러한 가파른 구배는 인젝터 노즐을 사용하여 그리고 켄칭 가스 (차단 가스)의 유속 및 조성을 적절하게 선택하여 증폭될 수 있다. 인젝터 노즐은 탄화수소 가스에 대한 높은 주입 속도를 부여하고, 가장 가파른 온도 구배를 통해 (토치 축에 대해) 방사상으로 흐름을 유도하고, 이로써 핵화된 입자는 냉각 가스 정면에 도달되기 이전에 최소 거리를 이동한다. 또한, 인젝터 노즐은 핵화된 그래핀 나노시트가 서로 반응하는 것을 방지하기 위해 탄화수소 가스를 희석한다. 본원에 기재된 주입 디자인뿐만 아니라 개선된 켄칭 조건은 예를 들어 탄화수소 공급 속도를 증가시킴으로써 높은 처리량 생산량의 원하는 고품질 물질을 얻게 한다.

[0082] 또한, 본 개시내용은 높은 생산 속도 (예를 들어, 적어도 225 g/h)로의 고품질 그래핀을 생성하고, 이에 따라 상업적으로 이용가능한 공정을 실현하기 위해 특히 탄화수소 주입과 관련된 작업 파라미터를 기술한다.

[0083] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 1300℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0084] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 900℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0085] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 600℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0086] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 300℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0087] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 100℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0088] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 적어도 50 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0089] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 적어도 100 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0090] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 적어도 150 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0091] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 적어도 160 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0092] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 적어도 250 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0093] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 약 50 slpm 내지 약 125 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0094] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 약 100 slpm 내지 약 160 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0095] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 분당 탄소의 몰당 약 100 slpm 내지 약 250 slpm의 켄칭 가스의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입된다.

[0096] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 복수개의 제트를 사용하여 실시된다.

[0097] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 2개의 제트를 사용하여 실시된다.

[0098] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 3개의 제트를 사용하여 실시된다.

[0099] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 4개의 제트를 사용하여 실시된다.

[0100] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 5개의 제트를 사용하여 실시된다.

[0101] 예를 들어, 탄소-함유 물질의 주입은 5개 초과의 제트를 사용하여 실시된다.

[0102] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 120 g/h의 속도로 제조된다.

[0103] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 150 g/h의 속도로 제조된다.

[0104] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 200 g/h의 속도로 제조된다.

[0105] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 250 g/h의 속도로 제조된다.

[0106] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 120 내지 약 150 g/h의 속도로 제조된다.

[0107] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 150 내지 약 250 g/h의 속도로 제조된다.

[0108] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 3 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0109] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0110] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 0.5 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0111] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 약 0.5 slpm 내지 약 1.5 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0112] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 약 1.5 slpm 내지 약 4 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭된다.

[0113] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 1 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0114] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 2.5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0115] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 3 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0116] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0117] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 2 내지 약 3 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0118] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 3 내지 약 5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조된다.

[0119] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 탄화수소 전구체이다.

[0120] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 메탄, n-프로판올, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 염화비닐, 1,2-디클로로에탄, 알릴 알코올, 프로피온알데히드, 및/또는 비닐 브로마이드로부터 선택된다.

[0121] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 탄소-함유 가스이다.

[0122] 예를 들어, 탄소-함유 가스는 천연 가스이다. 본원에 사용되는 용어 "천연 가스"는 지구 표면 아래의 다공성 지질 계통에서 발견되는 탄화수소 및 비탄화수소 가스의 자연-발생된 혼합물을 지칭한다. 천연 가스의 주요 성분은 메탄이다. 천연 가스의 함량은 이것이 공급되는 위치에 따라 변화되는 것으로 이해된다.

[0123] 예를 들어, 탄소-함유 가스는 C_1-C_4 탄화수소이다.

[0124] 예를 들어, 탄소-함유 가스는 C_1-C_4 탄화수소 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 염화비닐 프로판, 프로펜, 사이클로프로판, 알렌, 프로핀, 부탄, 2-메틸프로판, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸프로펜, 사이클로부탄, 메틸사이클

로프로판, 1-부틴, 2-부틴, 사이클로부텐, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 또는 1-부텐-3-인 또는 이들의 혼합물이다.

[0125] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 메탄 또는 천연 가스이다.

[0126] 탄소-함유 물질은 탄소-함유 가스로 제한되지 않으며, 또한 탄소-함유 액체 및 탄소-함유 고체를 포함한다. 또한, 탄소-함유 가스 및 탄소-함유 액체의 혼합물, 탄소-함유 가스 및 탄소-함유 고체의 혼합물, 탄소-함유 액체 및 탄소-함유 고체의 혼합물 또는 탄소-함유 가스, 탄소-함유 액체 및 탄소-함유 고체의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0127] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 탄소-함유 액체이다.

[0128] 예를 들어, 탄소-함유 액체는 C_5-C_{10} 탄화수소이다.

[0129] 예를 들어, 탄소-함유 액체는 n-프로판올, 1,2-디클로로에탄, 알릴 알코올, 프로피온알데하이드, 비닐 브로마이드, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 스티렌 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0130] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 탄소-함유 고체이다.

[0131] 예를 들어, 탄소-함유 고체는 흑연, 카본블랙, 노르보르닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 펜안트렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 폴리스티렌 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 탄소-함유 고체는 예를 들어 나노분말의 형태일 수 있다.

[0132] 예를 들어, 탄소-함유 가스, 탄소-함유 액체 또는 탄소-함유 고체는 캐리어 가스와 혼화된다.

[0133] 예를 들어, 캐리어 가스는 불활성 가스를 포함한다.

[0134] 예를 들어, 불활성 가스는 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0135] 예를 들어, 켄칭 가스는 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0136] 예를 들어, 켄칭 가스는 불활성 가스를 포함한다.

[0137] 예를 들어, 켄칭 가스는 수소를 포함한다.

[0138] 예를 들어, 켄칭 가스는 아르곤을 포함한다.

[0139] 예를 들어, 켄칭 가스는 공급되는 플라즈마 토치 전력의 각 kW에 대해 가스의 1 내지 10 slpm의 속도로 공급된다.

[0140] 예를 들어, 열 구역은 약 4000℃ 내지 약 11 000℃의 온도를 가진다.

[0141] 예를 들어, 열 구역은 약 3000℃ 내지 약 8000℃의 온도를 가진다.

[0142] 예를 들어, 열 구역은 약 2600℃ 내지 약 5000℃의 온도를 가진다.

[0143] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 적어도 70 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0144] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 적어도 90 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0145] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 적어도 100 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0146] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 약 60 내지 약 100 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0147] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 약 70 내지 약 90 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0148] 예를 들어, 탄소-함유 물질은 약 75 내지 약 85 m/s STP의 속도로 주입된다.

[0149] 예를 들어, 켄칭 가스는 열 구역 주변에 주입된다.

[0150] 예를 들어, 본 공정은 추가로 제조된 그래핀 나노시트를 수집하는 것을 포함한다.

[0151] 예를 들어, 제조된 그래핀 나노시트는 백 필터에서, 필터 카트리지 상에서, 사이클론, 또는 분말 공정 분야의 당업자에 의해 사용되는 다른 장치를 사용하여 수집된다.

[0152] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 ASTM D 3663-78에 의해 측정되는 250 m^2/g 이상의 B.E.T. 비표면적을 가진다.

[0153] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 5:1의 종횡비를 가진다.

[0154] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 적어도 10:1의 종횡비를 가진다.

[0155] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 적어도 3의 라만 G/D 비를 가진다.

[0156] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 적어도 0.8의 라만 2D/G 비를 가진다.

[0157] 예를 들어, 공급되는 플라즈마 토치 전력은 35 kW 초과이다.

[0158] 예를 들어, 공급되는 플라즈마 토치 전력은 100 kW 초과이다.

[0159] 예를 들어, 공급되는 플라즈마 토치 전력은 200 kW 초과이다.

[0160] 예를 들어, 공급되는 플라즈마 토치 전력은 1000 kW 초과이다.

[0161] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.6 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0162] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.5 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0163] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.4 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0164] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0165] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.2 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0166] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0167] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0168] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0169] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0170] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0171] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0172] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.15 중량% 내지 약 0.25 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0173] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.7 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0174] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.6 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0175] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.05 중량% 내지 약 0.6 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0176] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0177] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.05 중량% 내지 약 0.5 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0178] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0179] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.4 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0180] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.05 중량% 내지 약 0.4 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0181] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.4 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0182] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0183] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.05 중량% 내지 약 0.3 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0184] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0185] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 0.15 중량% 내지 약 0.25 중량%의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0186] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 500 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0187] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 400 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0188] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 300 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0189] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 200 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0190] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 약 100 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0191] 예를 들어, 그래핀 나노시트는 가스 크로마토그래피 질량 분광법 (GC/MS) 또는 ASTM D7771-11에 따른 속슬렛 추출 방법에 의해 측정되는 검출 한계값 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가진다.

[0192] 예를 들어, 본 공정은 플라즈마의 대칭축에 대해 약 10 내지 약 40, 약 20 내지 약 30도 또는 약 25도인 탄소-함유 물질의 주입 각도로 실시될 수 있다.

[0193] 예를 들어, 본 공정은 플라즈마의 대칭축에 대해 약 15 내지 약 35, 약 20 내지 약 30도 또는 약 25도인 탄소-함유 물질의 주입 각도로 실시될 수 있다.

[0194] 예를 들어, 본 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시될 수 있고, 여기서 각각의 인젝터 홀의 경우, 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이고, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 15 내지 약 35도이다.

[0195] 예를 들어, 본 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시될 수 있고, 여기서 각각의 인젝터 홀의 경우, 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이고, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 20 내지 약 30도이다.

[0196] 예를 들어, 본 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시될 수 있고, 여기서 각각의 인젝터 홀의 경우, 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이고, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 25도이다.

[0197] 예를 들어, 본 발명의 구현예에 따라, 열적으로 생성된 그래핀 탄소 입자는 미국특허 제8,486,363호, 제8,486,364호 및 제9,221,688호에 개시된 시스템 및 방법에 의해 제조될 수 있고, 이는 본원에 참조로 본원에 포함되어 있다.

[0198] 하기 실시예는 비제한적인 것이며, 본 개시내용의 물질 및 방법을 잘 예시하기 위해 사용된다.

[0199] **실시예**

[0200] **실시예 1**

[0201] 예시적인 구현예에서, 탄화수소 전구체 물질은 메탄이고, 이는 60 kW의 최대 플레이트 전력을 갖는 유도 결합된 플라즈마 토치 (ICP)로 주입된다. 도 4는 ICP 토치(100)뿐만 아니라 비탄소 함유 가스 및 탄소 함유 물질을 포함하는 가스의 정성적 흐름을 예시한다.

[0202] 도 4에 나타난 바와 같은 56 kW를 유도 결합된 플라즈마 토치 (PN-50 모델, 캐나다 퀘백 셔르부크 테크나 소재)로 전달하는 발전기의 경우, 20 slpm 아르곤을 174 slpm의 아르곤 및 30 slpm의 수소 가스로 이루어진 켄칭 가스 (차단 가스)(124)의 층으로 둘러싸인 중앙 스월 가스(central swirl gas)(128)로서 사용하였다. 33.6 slpm의 천연 가스 (탄소 공급 가스) (120)를 설계된 노즐 (110)을 갖는 인젝터 프로브를 통해 주입되었다. 무선 주파수 교류를 전도하는 코일 (122)은 플라즈마를 생성한다. 정성적 등온선(126)은 플라즈마 토치 내에 나타나 있다. 반응기 내의 압력은 500 torr이었다. 주입 속도는 표준 온도 및 압력 (STP)에서 80.6 m/s이었다. 극한 온도 및 압력의 플라즈마 상태에서, 가스 주입 속도는 더 높으며, 그 값은 상이한 온도 및 압력 값을 고려하도록 보정되어야 하는 것으로 이해된다. 본 기술분야의 당업자는 본 주입 속도는 공정의 확장되는 경우, 예를 들어 더 큰 플라즈마 체적 또는 더 큰 플라즈마 토치 크기의 경우에 증가될 것이다.

[0203] 본 공정은 45분 동안 지속되었고, 이러한 분말을 합성하는데 필요로 되는 작동 시간으로 나눈, 고온 플라즈마 구역의 다운스트림에서 수집된 분말의 중량으로부터 측정되는 225 g/h의 그래핀 생산 속도를 야기하였다.

[0204] 주입된 탄소는 33.6 slpm/22.4 l = 1.5 몰/min 또는 18 g/min의 탄소이다.

[0205] 켄칭 가스 대 탄소 비는 비-탄소 가스의 적어도 120 리터 STP 대 1 몰의 탄소 (또는 적어도 180 slpm의 비탄소 가스 대 18 g/min의 탄소; 가스 형태로의 1 g의 탄소에 대해 10.0 리터의 비탄소 가스)이다.

[0206] 전력의 양에 대한 주입되는 탄소는 전형적으로 56 kW의 전달되는 토치 전력에 대해 33.6 slpm이고, 이는 0.6

slpm C/토치 전력의 kW과 동등하다.

[0207] 도 1a 및 도 1b를 이하 참조하면, 사용되는 인젝터는 5개의 주입 홀(12)를 포함하는 다중-홀 노즐(10)이고, 각각의 홀은 0.052 인치 직경을 가진다. 노즐(10)은 탄화수소 공급을 위한 채널(16)을 포함하고, 노즐(14)의 표면은 주입 홀(12)에 수직하다. 이러한 구조는 80.6 m/s STP의 주입 속도를 제공한다. 카본 가스 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 25도이다. 본 기술분야의 당업자는 수냉각된 주입 노즐은 더 긴 내마모성을 제공할 것이고, 안정한 작업 조건으로 장기 생산 실시를 가능하게 한다.

[0208] 생성된 제품은 라만 스펙트럼 (도 2에 나타난 바와 같음)으로부터 알 수 있듯이 고품질 그래핀 나노시트이었다. 제품의 라만 스펙트럼은 514 nm의 입사 파장을 사용하여 측정되는 경우에 1.3의 2D/G 비 및 4.7의 G/D 비를 특징으로 한다. 이러한 파라미터를 사용하여 제조된 그래핀 나노시트는 0.16 중량%의 다환방향족 탄화수소 (PAH) (톨루엔을 사용한 속슬렛 추출로 측정됨) 및 전형적으로 0.15 내지 0.25 중량%의 PAH를 함유하였다. 그래핀 나노플라트렛의 B.E.T. 비표면적은 302 m^2/g이었다. (B.E.T. 방법을 사용한) 물질의 비표면적은, 미국 가특허 출원 62/457,472에 기재된 열처리를 사용하여 PAH가 제거되었을 때 431 m^2/g이다.

[0209] 탄소 전구체는 고온 구역에서 체류 시간을 제한하기 위해 적어도 60 m/s STP, 전형적으로 80 m/s STP, 심지어 100 m/s STP의 높은 속도로 주입된다. 이는 플라즈마 가스의 속도 이상인 주입 속도로 작은 홀을 갖는 샤워헤드-유형 노즐을 통해 예를 들어 천연 가스와 같은 가스 물질을 주입하기 위해 달성될 수 있다. 작은 구멍과 결합된 높은 공급 속도는 고온 구역에서 높은 주입 속도 및 짧은 체류 시간을 야기한다.

[0210] **실시예 2: 비교 실시예**

[0211] 반면, 단일-홀 노즐을 사용하여 60 m/s STP 미만의 주입 속도로 메탄을 주입하는 것을 제외하고 실시예 1에 상기 기재된 것과 유사한 파라미터를 사용하여, 유의미한 분율의 탄소 결절 및 구형 탄소 입자를 제조하였고, 아세틸렌 블랙의 통상적인 라만 스펙트럼 (도 3에 나타남)을 야기하였다. 도 5는 본 비교 실시예에서 사용된 ICP 토치 200뿐만 아니라 비-탄소 함유 가스 및 탄소 함유 물질을 포함하는 가스의 정성적 흐름을 도시하고 있다.

[0212] 본 실시예에서, 도 5에 나타난 바와 같이, 28.6 m/s STP의 주입 속도를 사용하였다. 탄소 전구체 가스 속도는 34.7 slpm CH4이었고, 달성된 생산 속도는 142 g/h이었다. 20 slpm 아르곤은 125 slpm의 아르곤 및 8 slpm의 수소 가스로 구성된 켄칭 가스 (차단 가스)(224)의 층으로 둘러싸인 중앙 스윌 가스(228)로서 사용된다. 그 외에는 동일한 방법 및 장치를 실시예 1과 같이 사용하였다. 탄소 전구체 가스(220)는 설계된 노즐(210) (예를 들어 단일-홀 노즐을 가짐) 없는 인젝터 프로브를 통해 주입되었다. 무선주파수 교류를 전도하는 코일 (222)은 플라즈마를 생성한다. 정성적 등온선(226)은 플라즈마 토치 내에 나타나 있다.

[0213] 이러한 파라미터를 사용하여 제조된 그래핀 나노시트는 0.7 내지 1.2 중량%의 다환방향족 탄화수소 (PAH) (톨루엔을 사용한 속슬렛 추출에 의해 측정됨)를 함유하였다. 생성된 물질은 박형 그래핀 입자 대신 두꺼운 그래핀 결절을 특징으로 하는 라만 스펙트럼 및 150 m^2/g의 낮은 비표면적 (B.E.T.)을 나타낸다 (도 3). 생성된 입자는 514 nm의 입사 파장을 사용하여 측정되는 경우에 1.1의 라만 G/D 비 및 0.5의 2D/G 비를 나타낸다. 도 5에 예시된 바와 같이, 탄소 전구체는 설계된 노즐 없는 단일-홀 프로브를 통해 고온 구역을 주입되고, 이에 따라 고온 구역에서의 더 긴 체류 시간, 좋지 않는 켄칭 효율 및 그 결과 아세틸렌-유형 카본 블랙 (예를 들어 그래핀이 아님)의 형성을 야기하였다. 카본 전구체 가스는 플라즈마의 대칭축에 대해 0도의 각도로 주입된다.

[0214] 본 개시내용의 문단 [0032] 내지 [00183]의 구현예는 본 개시내용에서 이용가능한 경우에 구현예의 모든 조합을 입증하는 방식으로 나타난다. 이러한 구현예는 이에 따라 선행 청구항 (앞서 나타낸 구현예 포함) 중 임의의 것을 인용하는 모든 구현예에 대한 독립항을 이루는 것과 동일한 방식으로 설명에 제공되고, 이에 의해 이는 모든 가능한 방식으로 함께 조합될 수 있다는 것을 입증한다. 예를 들어, 이용가능한 경우에 문단 [0032] 내지 [00183]의 구현예 사이의 모든 가능한 조합 및 문단 [0012] 내지 [0031]의 공정은 본 개시내용에 의해 포함된다.

[0215] 본 청구항의 범위는 본 개시내용에 제공된 특정 구현예 및 실시예에 제한되지 않아야 하지만, 전체로서 본 개시내용과 일치되도록 광범위하게 해석되어야 한다.

[0216] **참조문헌**

Zhiyong Wang, Nan Li, Zujin Shi and Zhennan Gu., Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. Nanotechnology 21 (2010) 175602.

Haibao Zhang, Tengfei Cao, Yi Cheng, Preparation of few-layer graphene nanosheets by radio-frequency induction thermal plasma. Carbon 86 (2015) pp. 38-45.

Ravil Amirov, Marina Shavelkina, Nariman Alihanov, Evgeny Shkolnikov, Alexander Tyuftyaev, and Natalya Vorob'eva. Direct Synthesis of Porous Multilayer Graphene Materials Using Thermal Plasma at Low Pressure. Journal of Nanomaterials (2015) Article ID 724508.

R Pristavita, NY Mendoza-Gonzalez, JL Meunier, D Berk, Plasma Chemistry and Plasma Processing 30 (2010) No 2, 267.

Ramona Pristavita, Norma-Yadira Mendoza-Gonzalez, Jean-Luc Meunier, Dimitrios Berk, Plasma Chemistry and Plasma Processing 31 (2011) No 2, 393.

Production de carbone par pyrolyse du methane dans un plasma thermique (Masters Thesis of Emmanuel Bergeron; University of Sherbrooke, 1997).

Synthèse de noir de carbone à partir de propane, utilisant un plasma thermique (Masters Thesis of Martin Lavoie, University of Sherbrooke 1997).

Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller, The Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309.

[0217]

E. W. Lemmon and R. T Jacobsen, International Journal of Thermophysics, Vol. 25 (2004) 21-68.

[0218]

[0219] 본 발명은 이하의 양태를 포함할 수 있다.

[0220] [1]

[0221] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0222] 적어도 60 m/s 표준 온도 및 압력 (STP)의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 1000℃ 이하의 켄칭 가스로 켄칭시키는 단계를 포함하고,

[0223] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0224] [2]

[0225] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0226] 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 1000℃ 이하의 켄칭 가스로 켄칭시키고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0227] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0228] [3]

[0229] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0230] 분당 주입되는 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 75 표준 리터/분 (slpm)의 켄칭 가스 대 탄소 비로 그리고 적어

도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0231] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0232] [4]

[0233] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0234] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 상기 그래핀 나노시트을 제조하는 단계를 포함하며,

[0235] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0236] [5]

[0237] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0238] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 상기 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0239] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0240] [6]

[0241] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0242] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0243] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0244] [7]

[0245] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0246] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 상기 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0247] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0248] [8]

[0249] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0250] 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 2 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0251] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0252] [9]

[0253] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0254] 35 kW 초과의 공급되는 플라즈마 토치 전력으로 그리고 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 80 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하며,

[0255] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0256] [10]

[0257] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0258] 적어도 60 m/s STP의 속도로 천연 가스 또는 메탄을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 켄칭 가스로 켄칭하는 단계를 포함하며,

[0259] 상기 그래핀 나노시트는 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정.

[0260] [11]

[0261] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.6 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0262] [12]

[0263] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.5 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0264] [13]

[0265] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.4 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0266] [14]

[0267] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0268] [15]

[0269] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.2 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0270] [16]

[0271] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0272] [17]

[0273] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0274] [18]

[0275] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.7 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0276] [19]

[0277] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0278] [20]

[0279] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량% 미만의

다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0280] [21]

[0281] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0282] [22]

[0283] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 0.15 중량% 내지 약 0.25 중량% 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0284] [23]

[0285] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 500 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0286] [24]

[0287] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 400 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0288] [25]

[0289] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 300 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0290] [26]

[0291] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 200 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0292] [27]

[0293] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 100 ppm 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0294] [28]

[0295] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 가스 크로마토그래피 질량 분광법 (GC/MS) 또는 ASTM D7771-11에 따른 속슬렛 추출 방법에 의해 측정되는 검출 한계값 미만의 다환방향족 탄화수소 농도를 가지는 플라즈마 공정.

[0296] [29]

[0297] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0298] 적어도 60 m/s 표준 온도 및 압력 (STP)의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 1000℃ 이하의 켄칭 가스로 켄칭하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0299] [30]

[0300] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0301] 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하여 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 1000℃ 이하의 켄칭 가스로 켄칭하고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0302] [31]

[0303] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0304] 분당 주입되는 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 75 표준 리터/분 (slpm)의 켄칭 가스 대 탄소 비로 그리고 적어

도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0305] [32]

[0306] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0307] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 상기 그래핀 나노시트을 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0308] [33]

[0309] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0310] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 상기 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 3 이상의 라만 G/D 비 및 0.8 이상의 2D/G 비를 갖는 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0311] [34]

[0312] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0313] 공급되는 플라즈마 토치 전력의 kW당 켄칭 가스의 적어도 1.25 slpm의 켄칭 가스 대 공급되는 플라즈마 토치 전력 비로 그리고 적어도 60 m/s STP의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0314] [35]

[0315] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0316] 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하며, 상기 탄소-함유 물질의 주입은 적어도 60 m/s STP의 속도로 복수개의 제트를 사용하여 실시되며, 주입된 탄소-함유 물질이 토치 축 주변에서 방사상으로 분산되도록 유도되며, 켄칭 가스 도달 전에 희석되고, 이에 의해 적어도 120 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0317] [36]

[0318] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0319] 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역을 주입하고, 이에 의해 적어도 2 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0320] [37]

[0321] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0322] 35 kW 초과의 공급되는 플라즈마 토치 전력으로 그리고 적어도 60 m/s의 속도로 탄소-함유 물질을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고, 이에 의해 적어도 80 g/h의 속도로 상기 그래핀 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0323] [38]

[0324] 그래핀 나노시트의 제조를 위한 플라즈마 공정으로서,

[0325] 60 m/s STP의 속도로 천연 가스 또는 메탄을 플라즈마의 열 구역으로 주입하고 상기 그래핀 나노시트를 핵화시키고, 상기 그래핀 나노시트를 켄칭 가스로 켄칭하는 단계를 포함하는 플라즈마 공정.

[0326] [39]

[0327] 제3항 내지 제10항 및 제31항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트를 1300℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭하는 플라즈마 공정.

[0328] [40]

[0329] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트를 900℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭하는 플라즈마 공정.

[0330] [41]

[0331] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트를 600℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭하는 플라즈마 공정.

[0332] [42]

[0333] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트를 300℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭하는 플라즈마 공정.

[0334] [43]

[0335] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트를 100℃ 미만의 온도를 갖는 켄칭 가스로 켄칭하는 플라즈마 공정.

[0336] [44]

[0337] 제1항, 제2항, 제4항 내지 제10항, 제29항, 제30항 및 제32항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 50 slpm의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

[0338] [45]

[0339] 제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 160 slpm의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

[0340] [46]

[0341] 제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스의 적어도 250 slpm의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

[0342] [47]

[0343] 제2항, 제4항 내지 제10항, 제29항, 제30항 및 제32항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 분당 탄소의 몰당 켄칭 가스의 약 50 slpm 내지 약 125 slpm의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

[0344] [48]

[0345] 제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 분당 탄소의 몰당 상기 켄칭 가스의 약 100 slpm 내지 약 250 slpm의 켄칭 가스 대 탄소 비로 주입되는 플라즈마 공정.

[0346] [49]

[0347] 제1항 내지 제4항, 제6항, 제8항 내지 제10항, 제29항 내지 제32항, 제34항 및 제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 상기 주입은 복수개의 제트를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0348] [50]

[0349] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 상기 주입은 적어도 3개의 제트를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0350] [51]

[0351] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 상기 주입은 적어도 4개의 제트를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0352] [52]

[0353] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 상기 주입은 적어도 5개의 제트를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0354] [53]

[0355] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 상기 주입은 5개 초과의 제트를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0356] [54]

[0357] 제1항 내지 제5항, 제8항 내지 제10항, 제29항 내지 제33항, 및 제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 120 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0358] [55]

[0359] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 150 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0360] [56]

[0361] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 200 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0362] [57]

[0363] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 250 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0364] [58]

[0365] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 120 내지 약 150 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0366] [59]

[0367] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 150 내지 약 250 g/h의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0368] [60]

[0369] 제1항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스의 적어도 3 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

[0370] [61]

[0371] 제1항 내지 제3항, 제5항, 제7항 내지 제10항, 제29항 내지 제31항, 및 제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스의 적어도 1 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

[0372] [62]

[0373] 제1항 내지 제3항, 제5항, 제7항 내지 제10항, 제29항 내지 제31항, 제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스의 적어도 0.5 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

[0374] [63]

[0375] 제1항 내지 제3항, 제5항, 제7항 내지 제10항, 제29항 내지 제31항, 제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스의 약 0.5 slpm 내지 약 1.5 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

[0376] [64]

[0377] 제1항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 공급되는 토치 전력의 kW당 상기 켄칭 가스의 약 1.5 slpm 내지 약 4 slpm의 속도로 공급되는 켄칭 가스로 켄칭되는 플라즈마 공정.

[0378] [65]

[0379] 제1항 내지 제7항, 제9항 내지 제10항, 제29항 내지 제35항, 및 제37항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 1 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0380] [66]

[0381] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 2.5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0382] [67]

[0383] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 3 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0384] [68]

[0385] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0386] [69]

[0387] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 2 내지 약 3 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0388] [70]

[0389] 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 약 3 내지 약 5 g/공급되는 플라즈마 토치 전력의 kWh의 속도로 제조되는 플라즈마 공정.

[0390] [71]

[0391] 제1항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질은 탄소-함유 가스인 플라즈마 공정.

[0392] [72]

[0393] 제71항에 있어서, 상기 탄소-함유 가스가 C_1-C_4 탄화수소인 플라즈마 공정.

[0394] [73]

[0395] 제71항에 있어서, 상기 탄소-함유 가스가 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 염화비닐 프로판, 프로펜, 사이클로프로판, 알렌, 프로핀, 부탄, 2-메틸프로판, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸프로펜, 사이클로부탄, 메틸사이클로프로판, 1-부틴, 2-부틴, 사이클로부텐, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 또는 1-부텐-3-인 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 플라즈마 공정.

[0396] [74]

[0397] 제1항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 탄소-함유 액체인 플라즈마 공정.

[0398] [75]

[0399] 제74항에 있어서, 상기 탄소-함유 액체가 C_5-C_{10} 탄화수소인 플라즈마 공정.

[0400] [76]

[0401] 제74항에 있어서, 상기 탄소-함유 액체가 n-프로판올, 1,2-디클로로에탄, 알릴 알코올, 프로피온알데하이드, 비닐 브로마이드, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 스티렌 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 플라즈마 공정.

[0402] [77]

[0403] 제1항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 메탄 또는 천연 가스인 플라즈마 공정.

[0404] [78]

[0405] 제1항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 탄소-함유 고체인 플라즈마 공정.

[0406] [79]

[0407] 제78항에 있어서, 상기 탄소-함유 고체가 흑연, 카본블랙, 노르보르닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 펜안트렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 폴리스티렌 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 플라즈마 공정.

[0408] [80]

[0409] 제71항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 가스, 탄소-함유 액체 또는 탄소-함유 고체는 캐리어 가스와 혼화되는 플라즈마 공정.

[0410] [81]

[0411] 제80항에 있어서, 상기 캐리어 가스가 불활성 가스를 포함하는 플라즈마 공정.

[0412] [82]

[0413] 제81항에 있어서, 상기 불활성 가스가 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 플라즈마 공정.

[0414] [83]

[0415] 제1항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 플라즈마 공정.

[0416] [84]

[0417] 제1항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 불활성 가스를 포함하는 플라즈마 공정.

[0418] [85]

[0419] 제1항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 수소를 포함하는 플라즈마 공정.

[0420] [86]

[0421] 제1항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 아르곤을 포함하는 플라즈마 공정.

[0422] [87]

[0423] 제1항 내지 제3항, 제5항, 제7항 내지 제10항, 제29항 내지 제31항, 제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스가 공급되는 플라즈마 토치 전력의 각 kW에 대해 가스의 1 내지 10 slpm의 속도로 공급되는 플라즈마 공정.

[0424] [88]

[0425] 제1항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 구역이 약 4000℃ 내지 약 11 000℃의 온도를 가지는 플라즈마 공정.

[0426] [89]

[0427] 제1항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 구역이 약 3000℃ 내지 약 8000℃의 온도를 가지는 플라즈마 공정.

[0428] [90]

[0429] 제1항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 구역이 약 2600℃ 내지 약 5000℃의 온도를 가지는 플라즈마 공정.

[0430] [91]

[0431] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 70 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0432] [92]

[0433] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 90 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0434] [93]

[0435] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 100 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0436] [94]

[0437] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 약 60 내지 약 100 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0438] [95]

[0439] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 약 70 내지 약 90 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0440] [96]

[0441] 제1항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질이 적어도 약 75 내지 약 85 m/s STP의 속도로 주입되는 플라즈마 공정.

[0442] [97]

[0443] 제1항 내지 제96항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 켄칭 가스는 상기 열 구역 주변에서 주입되는 플라즈마 공정.

[0444] [98]

[0445] 제1항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조된 그래핀 나노시트를 수집하는 단계를 더 포함하는 플라즈마 공정.

[0446] [99]

[0447] 제98항에 있어서, 상기 제조된 그래핀 나노시트는 백 필터 내에서, 필터 카트리지 상에서 또는 사이클론으로 수집되는 플라즈마 공정.

[0448] [100]

[0449] 제1항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 ASTM D 3663-78에 의해 측정되는 250 m^2/g 이상인 B.E.T. 표면적을 갖는 플라즈마 공정.

[0450] [101]

[0451] 제1항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 5:1의 종횡비를 갖는 플라즈마 공정.

[0452] [102]

[0453] 제1항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 적어도 10:1의 종횡비를 갖는 플라즈마 공정.

[0454] [103]

[0455] 제3항 내지 제10항 및 제31항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 적어도 3의 라만 G/D 비를 가지는 플라즈마 공정.

[0456] [104]

[0457] 제3항 내지 제10항 및 제31항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 514 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되는 적어도 0.8의 라만 2D/G를 가지는 플라즈마 공정.

[0458] [105]

[0459] 제1항 내지 제8항, 제10항, 제29항 내지 제36항 및 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 35 kW 초과인 플라즈마 공정.

[0460] [106]

[0461] 제1항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 100 kW 초과인 플라즈마 공정.

[0462] [107]

[0463] 제1항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 200 kW 초과인 플라즈마 공정.

[0464] [108]

[0465] 제1항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급되는 플라즈마 토치 전력은 1000 kW 초과인 플라즈마 공정.

[0466] [109]

[0467] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 10 내지 약 40도인 플라즈마 공정.

[0468] [110]

[0469] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 15 내지 약 35도인 플라즈마 공정.

[0470] [111]

[0471] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 20 내지 약 30도인 플라즈마 공정.

[0472] [112]

[0473] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소-함유 물질의 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 25도인 플라즈마 공정.

[0474] [113]

[0475] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0476] [114]

[0477] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 샤워헤드-유형 노즐을 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되는 플라즈마 공정.

[0478] [115]

[0479] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되며, 여기서 인젝터 홀 각각에 대해 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이며, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 10 내지 약 40도인 플라즈마 공정.

[0480] [116]

[0481] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되며, 여기서 인젝터 홀 각각에 대해 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이며, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 15 내지 약 35도인 플라즈마 공정.

[0482] [117]

[0483] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되며, 여기서 인젝터 홀 각각에 대해 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이며, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 20 내지 약 30 도인 플라즈마 공정.

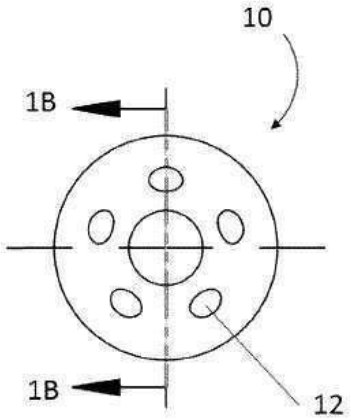
[0484] [118]

[0485] 제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 탄소-함유 물질을 주입하기 위한 다중-홀 인젝터를 포함하는 플라즈마 토치를 사용하여 실시되며, 여기서 인젝터 홀 각각에 대해 주입 속도는 적어도 60 m/s STP이

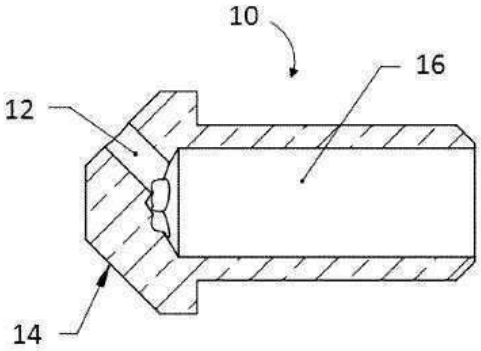
며, 주입 각도는 플라즈마의 대칭축에 대해 약 25도인 플라즈마 공정.

도면

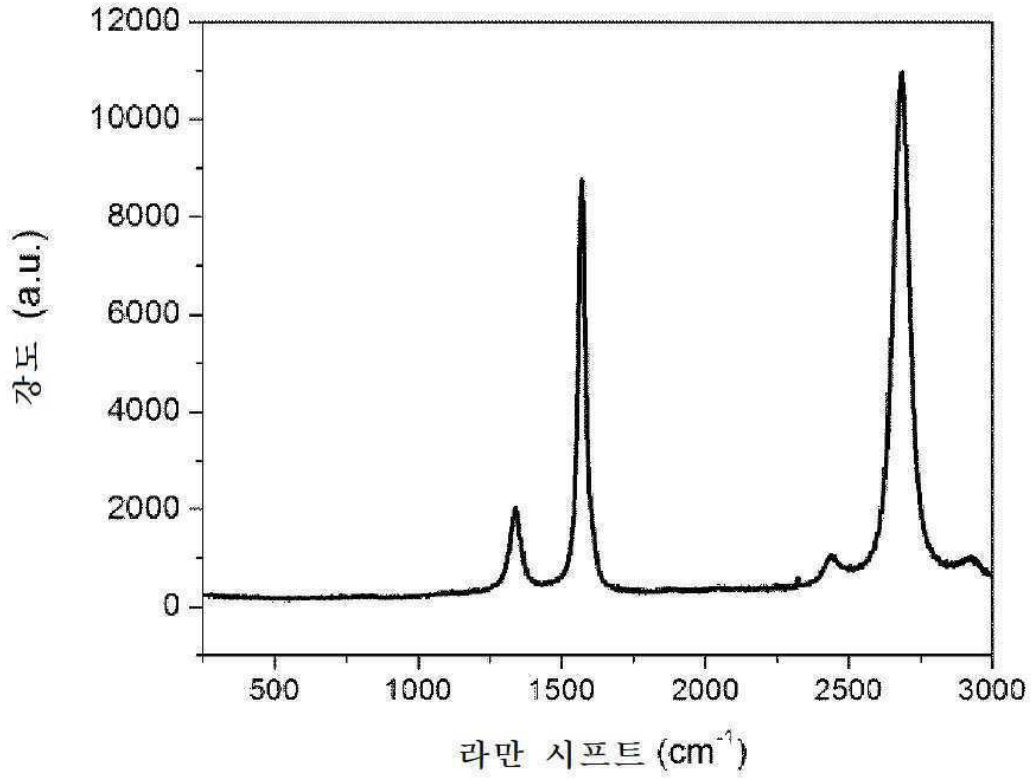
도면1a



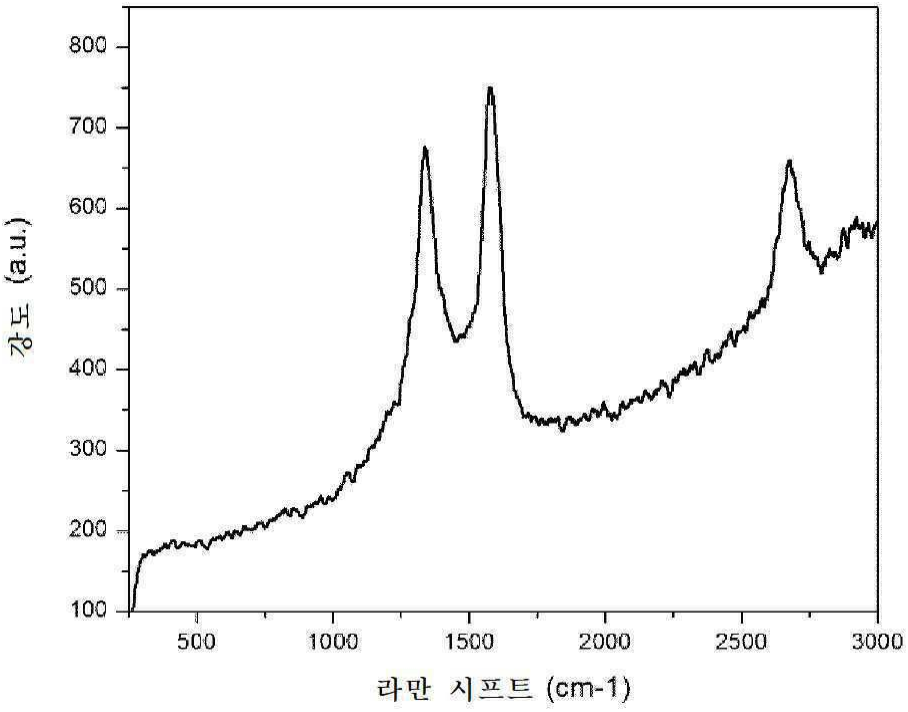
도면1b



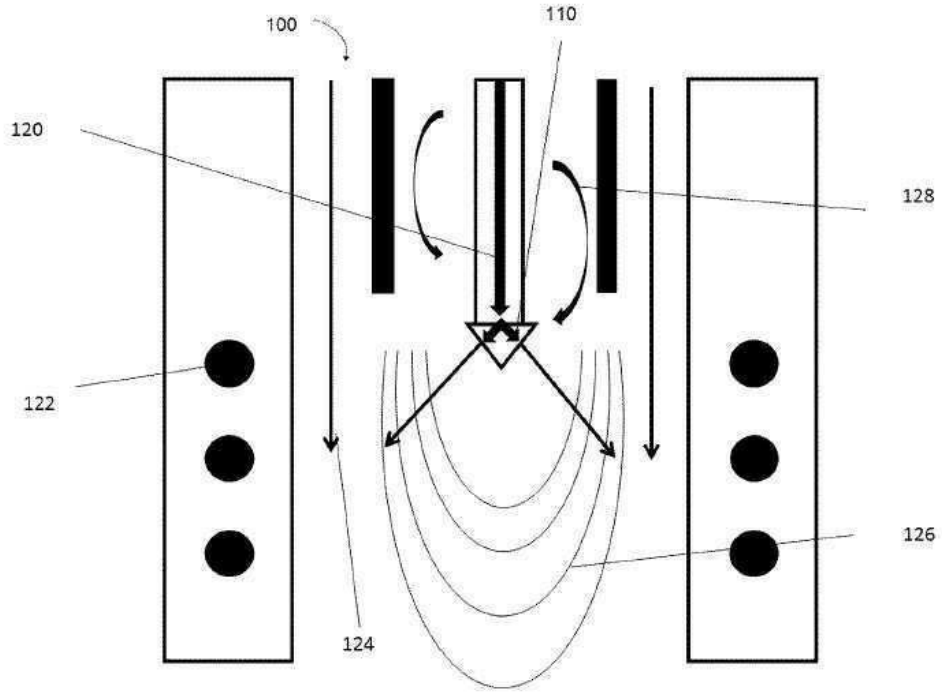
도면2


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
강도 (a.u.)
500
1000
1500
2000
2500
3000
라만 시프트 (cm-1)

도면3


800
700
600
500
400
300
200
100
강도 (a.u.)
500
1000
1500
2000
2500
3000
라만 시프트 (cm-1)

도면4



도면5

