

멜라민과의 기계적 혼합을 통한 탄소나노튜브의 선택적 질소 도핑

김선연* · 김태우**† · 전승렬***†

Selective Nitrogen Doping of Carbon Nanotubes Through Different Mechanical Mixing Methods with Melamine

Seon-Yeon Kim*, Taewoo Kim**†, Seung-Yeol Jeon***†

ABSTRACT: The formation of bonding configurations such as pyridinic-N, pyrrolic-N, and graphitic-N by nitrogen doping plays a crucial role in imparting distinct physical properties to carbon nanomaterials. In this study, we propose a simple and cost-effective approach to regulate nitrogen dopant configurations in carbon nanotubes (CNTs) by mixing melamine as a dopant source. We employed three distinct mechanical mixing techniques, namely magnetic stirring, bath sonication and tip sonication. The higher the ratio of melamine to CNT, the higher the ratio of Pyrrolic-N, and when mixed through stirring, the highest ratio of Pyridinic-N was shown. The facile method proposed in this study, which can easily form various types of nitrogen dopants in carbon nanotubes, is expected to facilitate the application of nitrogen-doped carbon nanomaterials.

초 록: 질소 도핑에 의한 Pyridinic-N, Pyrrolic-N, Graphitic-N과 같은 결합 구성의 형성은 탄소나노소재의 물리적 특성을 조절하거나 새로운 물성을 부여하는 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 멜라민을 도펀트 소스로 혼합하여 탄소 나노튜브(CNT)의 질소 결합 구성을 조절하는 간단하고 비용 효율적인 접근 방식을 제안한다. Stirring, Bath sonication 및 Tip sonication과 같은 세 가지 기계적 방법을 통해 멜라민을 탄소나노튜브와 혼합한 후 열처리를 통해 질소 도핑을 진행하였다. CNT 대비 멜라민 비율이 높을수록 Pyrrolic-N의 비율이 높게 나타났으며 Stirring을 통해 혼합한 경우 가장 높은 Pyridinic-N의 비율을 나타내었다. 본 연구에서 제안한 방법은 기계적인 혼합 방법을 이용하여 탄소나노튜브에 다양한 종류의 질소 도펀트를 선택적으로 형성할 수 있는 손쉬운 방법으로, 향후 질소가 도핑된 탄소나노물질의 응용을 용이하게 할 것으로 기대된다.

Key Words: 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 질소 도핑(Nitrogen doping), 멜라민(Melamine), 질소 결합 유형(Nitrogen dopant configuration)

1. 서 론

탄소 나노 물질의 전기적·전기화학적 성질은 이종 원소를 도핑함으로써 크게 향상될 수 있다[1]. 이종 원소 중에

서도 특히 질소는 탄소와 유사한 원자 반지름을 가지고 있어 탄소 소재에 도핑될 시 구조적인 변형을 크게 일으키지 않으면서 탄소와 강한 결합을 형성할 수 있는 장점을 가지고 있는 동시에 질소 원자의 비공유 전자쌍은 탄소 나노 소

Received 19 November 2023, received in revised form 23 November 2023, accepted 22 December 2023

*Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Incheon National University

***Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Department of JBNU-KIST Industry Academia Convergence Research, Jeonbuk National University

†Corresponding authors (E-mail: taewoo.kim@inu.ac.kr, syjeon@kist.re.kr)

재로 하여금 더 많은 파이(π) 전자들을 가지게 하여 소재의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다[2]. 뿐만 아니라, 질소와 탄소는 전기음성도 차이가 크기 때문에, 질소-탄소 결합은 탄소-탄소 결합에 비해 더 큰 극성을 띄어 질소 도핑된 소재의 표면 에너지를 더 높이고 일 함수(Work function)을 낮추어 반응성 및 전기화학 촉매 특성을 향상시킬 수 있다[3]. 이러한 특성에 기인하여 질소 도핑된 탄소 나노 소재들은 향후 기존의 금속 물질을 대체하여 전자 소자의 전극이나 전기화학 촉매 등으로의 활용이 기대되고 있다.

탄소 나노 소재에 질소를 도핑하는 방법은 크게 두가지로 분류된다[4]. 하나는 질소가 도핑된 탄소 나노 소재를 합성하는 방법(in-situ 도핑법)이고 다른 하나는 후처리를 통해 기 합성된 탄소 나노 소재에 질소 원자를 도입하는 방법이다. In-situ 도핑을 위해 대표적으로 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)이 많이 사용되며 암모니아, 질소 등의 질소원과 메탄 등의 탄소원을 사용해 질소 원자가 포함된 탄소 나노 소재를 합성할 수 있다. 상기 방법은 공정 조건에 따라 질소 원자의 함량을 조절할 수 있으며 최대 약 16 원자%까지 소재에 함유시킬 수 있다는 장점이 있다[5]. 하지만, 소재 합성 시 필연적으로 부산물이 생성되어 추가적인 정제 공정이 필요하고 이는 낮은 수득률로 이어질 수 있는 단점도 존재한다. 후처리를 통한 질소 도핑법은 주로 소재를 암모니아 분위기에서 열처리하거나 플라즈마 처리하는 방식으로 이루어진다[6]. In-situ 도핑법과 마찬가지로 반응 시간에 따라 도핑되는 질소의 양을 조절할 수 있는 장점이 있으나, In-situ 도핑법에 비해 많은 양의 질소를 도핑할 수 없으며 후처리를 통한 질소의 도핑 방식이 기존 소재의 결합이나 산소 기능기가 있는 부분에서 주로 이루어지기 때문에 도핑을 위해 이들을 선제적으로 형성시켜야 하는 단점이 있다.

멜라민은 질소 원자를 포함한 방향족 분자로 촉매 전구체와 함께 혼합되고 탄화되어 그 자체로 질소가 도핑된 나노튜브 및 나노플레이트로 합성될 수 있다[7-9]. 또한 멜라민은 육각형 구조를 가져 탄소나노튜브, 그래핀 등과 π - π 결합을 통한 기능화가 가능해 이후 추가적인 열처리 공정을 통해 소재 표면에 질소 도핑이 용이하다[10,11]. 한편, 멜라민은 탄화시 열처리 온도에 따라 다른 질소 결합 유형(Pyridinic-N, Pyrrolic-N, Graphitic-N, Oxidized-N)이 나타나는 특징이 있다(Fig. 1)[12]. 열처리 온도가 낮을수록 결합을 동반한 Pyridinic-N, Pyrrolic-N이 두드러지게 나타나며 열처리 온도가 높을수록 구조적으로 안정한 Graphitic-N이 상대적으로 증가하는 경향을 보인다[13,14]. Pyridinic-N 원자는 두 개의 탄소 원자와 결합하여 하나의 π 전자를 방향족 π 계에 전달하며 Pyrrolic-N은 두개의 π 전자를 방향족 π 계에 전달하는 반면, Graphitic-N은 비공유 고립전자쌍이 없어 부분적으로 전자의 분포에 영향을 주며 가장 강한 결

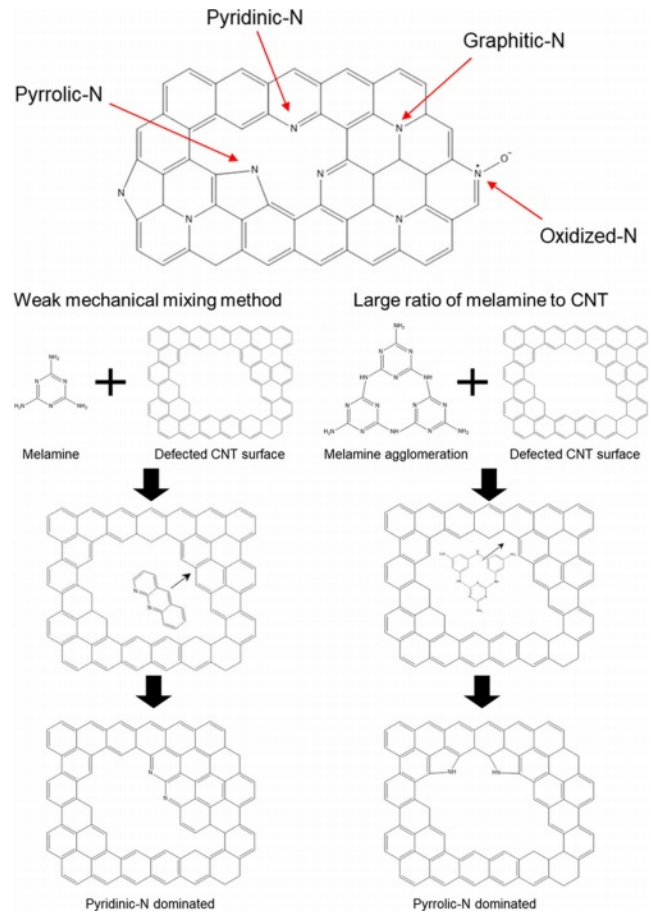


Fig. 1. Bonding configurations of N atoms in carbon nanomaterials and examples of nitrogen doping with melamine

합에너지를 가지고 있다[15]. 상기 특징에 기인하여 각 결합 유형은 각각 다른 전기적, 화학적 성질을 탄소 나노 소재에 부여하기 때문에 이들의 조성을 조절하는 것은 향후 소재를 응용함에 있어 매우 중요하다[16,17].

본 연구는 멜라민을 도펀트 소스로 혼합하여 탄소 나노튜브(CNT)의 질소 결합 구성을 조절하는 간단하고 비용 효율적인 접근 방식을 제안한다. 멜라민이 분산된 용액을 결합이 도입된 CNT와 기계적으로 혼합하는 과정에서 자기 교반, 초음파 처리, 텡 초음파 처리와 같은 세 가지 다른 혼합 방법을 사용하여 다른 조성의 질소 결합으로 CNT를 도핑하였다. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 CNT와 멜라민의 중량비를 기준으로 각 혼합방법별로 도핑된 CNT 내 질소원자의 원자%와 결합 유형의 조성을 확인하였다. 추가로 라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 이용하여 CNT의 결정성과 질소 도핑 양상의 상관 관계를 분석하였으며 에너지분산형 분광분석(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)을 통해 CNT 표면의 질소 원자 분포를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

황산(98%), 과산화수소(30%), 과망간산칼륨을 대정화급에서 구매하였으며, 질산(60%)과 멜라민(99%)은 각각 덕산화학과 Sigma Aldrich에서 공급받아 사용하였다. 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)는 OCSiAl에서 구매하였으며, SWCNT의 평균 바깥 지름은 1.6 ± 0.4 nm, 순도는 93%, 평균 길이는 >5 μm 이다.

2.2 SWCNT 표면 개질 처리

200 mg의 SWCNT를 80 ml의 황산/질산(3:1 v/v) 혼합용액에 넣고, 상온에서 6시간 동안 bath형 초음파기를 사용하여 분산하며 반응시켰다. 이후 용액을 DI water 1000 ml로 희석한 후 PTFE 멤브레인 필터(0.45 μm pore size)에 여과시키고, pH가 중성이 될 때까지 DI water를 추가로 통과시켰다. 필터 위에 형성된 SWCNT 버키페이퍼(buckypaper)를 85 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 정제된 SWCNT를 제조하였다.

추가적인 결함을 도입하기 위해 정제된 SWCNT를 황산에 넣고 상온에서 6시간 동안 교반시킨 후, 500 wt% 과망간산칼륨으로 1시간 동안 처리하였다. 처리가 끝난 혼합물을 소량의 과산화수소를 포함한 얼음 위에 부어 급랭시켰다. 용액을 정제된 SWCNT 제조와 동일한 방법으로 여과 및 건조하여, 추가적인 결함이 도입된 SWCNT를 제조하였다.

2.3 SWCNT 질소 도핑

질소 도핑을 위해 추가적인 결함이 도입된 SWCNT와 멜라민을 1:2, 1:4, 1:8 비율로 50 mL의 DI water에 용해시켜 수용액을 만들고, stirring (500 RPM), bath sonication (40 Hz, 700 W), tip sonication (20 kHz, 500 W, 펄스 on/off 비 3:3) 방법을 사용하여 질소 도핑을 진행하였다. 각 방법 별로 12 시간 동안 처리한 SWCNT/멜라민 수용액을 핫 플레이트에서 100 °C로 건조한 후, 질소 가스 분위기의 튜브 전기로에서 800 °C로 2시간 동안 열처리를 진행하였다(Fig. 2). 열처리가 끝난 SWCNT는 DI water와 에탄올로 세척하여 불순물을 제거하고, 85 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

2.4 특성 분석

SWCNT의 물성을 평가하기 위해 514 nm 레이저가 장착된 라만 분광기(Renishaw InVia Reflex)를 이용해 라만 스펙트럼을 측정하였다. SWCNT의 표면형상은 초고분해능 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Verios 460)을 사용하며 관찰하였다. SEM 이미지 관찰 후 에너지 분산형 X선 분광기(OCTANE PRO, AMETEK)를 이용해 SWCNT 표면의 원소 분포를 확인하였다. X-선 광전자 분광분석장치(Thermo Fisher X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Al K α radiation)를 사용하여 도핑된 질소의 함유량과 화학적 결합상태를 관찰하였으며, 분석 spot 사이즈는 직경 300 μm 로 설정하였다. 열중량분석기(Q50, TA instruments thermogravimetric analysis, TGA)를 사용하여 에어 분위기 하에서 10 °C/분의 승온 조건으로 930 °C까지 중량 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 논의

먼저, TGA 분석을 통해 세 가지 다른 기계적 혼합 방법에 따라 SWCNT에 물리적으로 흡착되는 멜라민의 질량 변화를 분석하였다(Fig. 3). 멜라민은 SWCNT의 분해온도보다 낮은 약 350도 부근에서 분해가 진행되므로 350도 부근에서의 질량 손실량을 분석해 멜라민의 흡착량을 파악할 수 있다[18,19]. Stirring에서 Bath sonication 및 Tip sonication으로 갈수록, 즉, 혼합 방법의 기계적 에너지가 강해질수록 SWCNT에 멜라민이 물리적으로 흡착하는 양은 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 추후 열처리 과정을 통해 질소가 도핑되는 양상에 큰 영향을 줄 수 있다.

다음으로, 라만분광법과 XPS 분석을 통해 황산/질산 및 과망간산칼륨 처리에 따른 SWCNT의 화학적 특성 변화를 분석하였다. 라만 스펙트럼 분석 결과, pristine SWCNT는 I_G/I_D 가 $82.35(\pm 14.48)$ 로 나타났으며, 황산/질산 처리 후에는 $22.89(\pm 5.25)$ 로 감소하고, 과망간산칼륨 처리 및 질소 분위기에서 열처리 후에는 $2.6(\pm 0.26)$ 으로 크게 감소하였다(Fig. 4). 이로부터 표면 개질 처리에 의해 SWCNT에 많은 결함

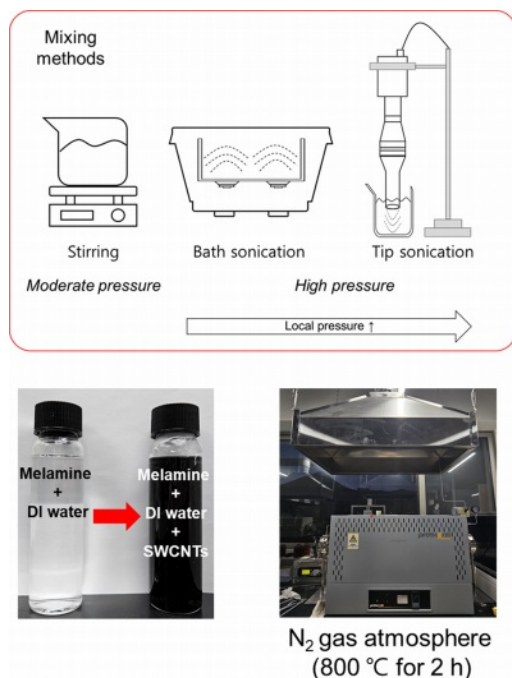


Fig. 2. Nitrogen doping of SWCNTs through different mechanical mixing methods with melamine

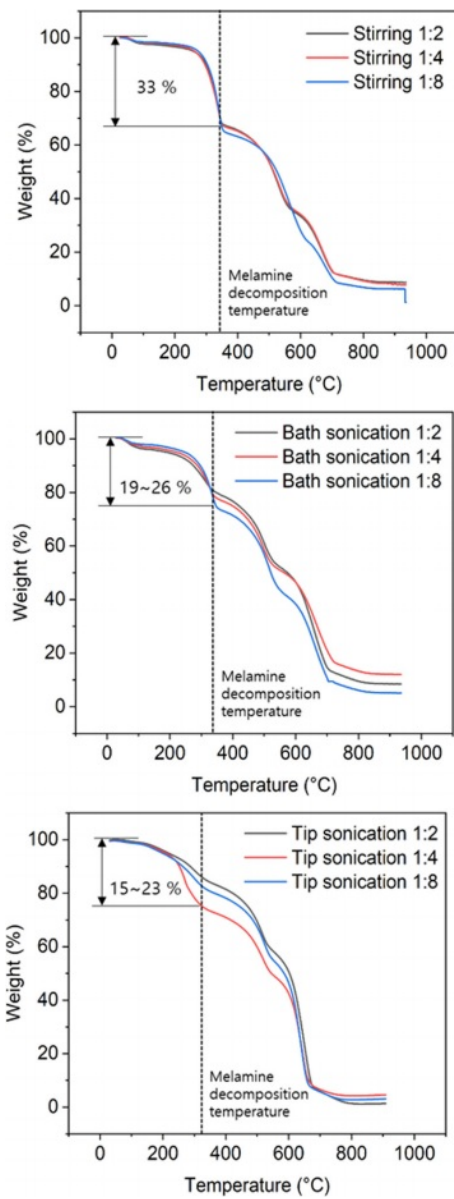


Fig. 3. TGA graph of SWCNTs with melamine physically adsorbed using various mixing methods before nitrogen doping

이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 멜라민을 통해 도핑된 SWCNT의 구조를 라만 분광법을 이용하여 분석하였다. 기계적 혼합 방법과 무관하게 모든 경우에 대해, 질소 도핑 시 G-band의 피크 강도(Peak intensity, I_G) 대비 D-band의 피크 강도(I_D)가 소폭 감소하는 것으로 나타났다(Table 1, Fig. 5). 이는 질소 분위기에서의 열처리로 인해 SWCNT 내부의 결함이 재배치되어 sp^2 결함을 형성한 결과일 것으로 사료된다[20]. I_G/I_D 비는 Stirring으로 혼합한 경우에서 가장 크게 나타난 반면, Bath sonication에서 Tip sonication으로 갈수록 감소하였다. I_G/I_D 가 감소할수록 탄소 재료의 결함 정도(degree of defect)가 증가한다는 것을 고려할 때, 상기 두 혼합 방법이 추가적인 결함을 형성하는데 기여했

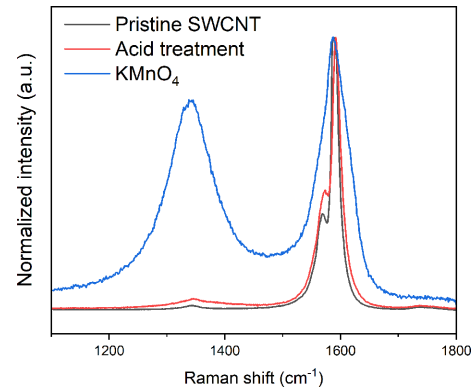


Fig. 4. Raman spectra of pristine SWCNT, acid and $KMnO_4$ treatment

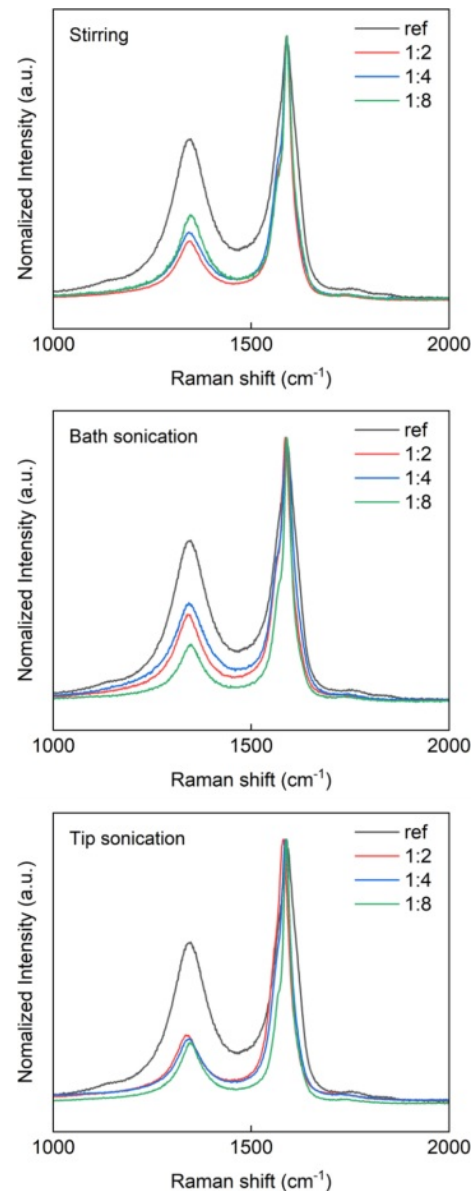
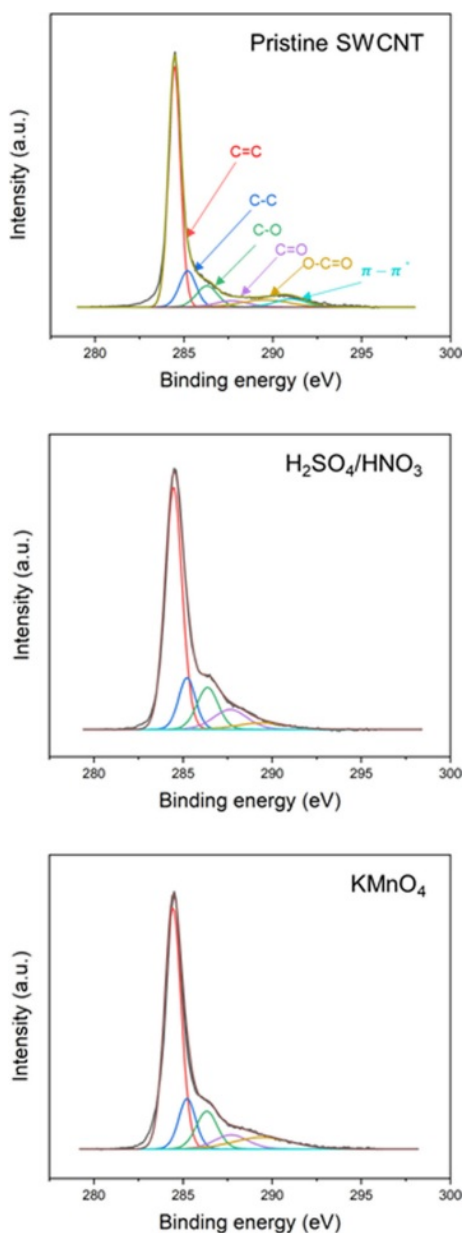


Fig. 5. Raman spectra according to the ratio of SWCNT and melamine mixed using different mechanical mixing methods

Table 1. I_G/I_D ratio of nitrogen-doped SWCNTs

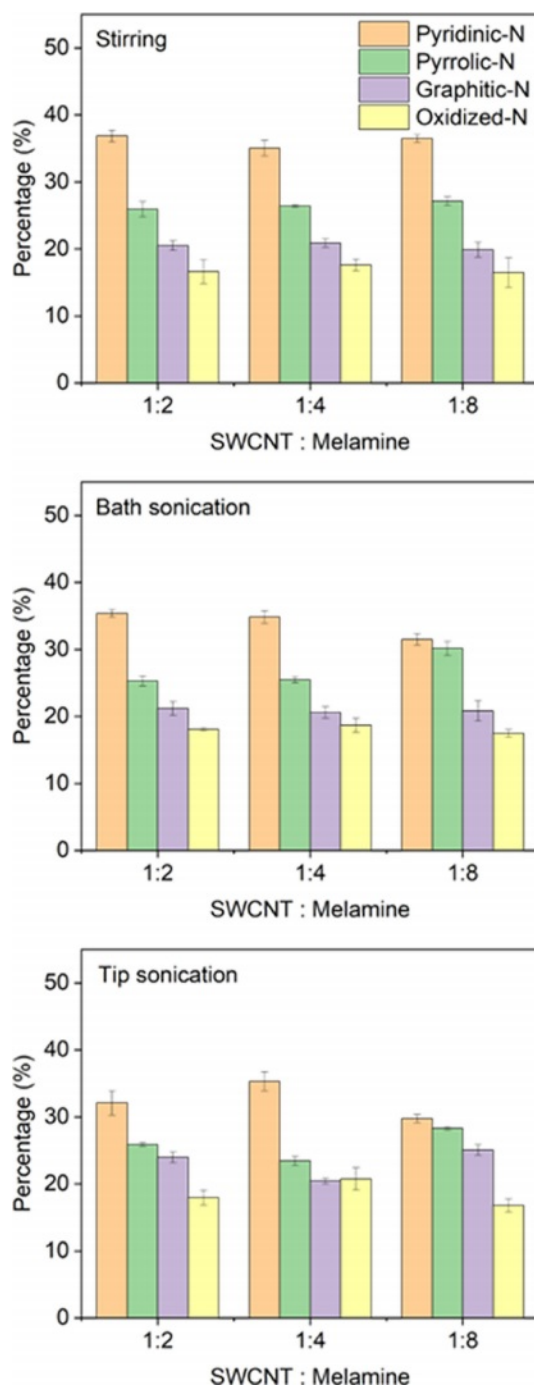
Mixing method	I_G/I_D ratio			
	Ref	1:2	1:4	1:8
Stirring	2.6 (± 0.26)	4.1 (± 0.50)	3.98 (± 0.05)	3.7 (± 0.65)
Bath sonication	2.6 (± 0.26)	2.9 (± 0.30)	3.6 (± 0.31)	4.1 (± 0.12)
Tip sonication	2.6 (± 0.26)	3.2 (± 0.50)	3.3 (± 0.28)	3.1 (± 0.19)

**Fig. 6.** XPS graphs of differently treated SWCNTs

음을 알 수 있다. 더 나아가 Tip sonication의 경우, 모든 피크들이 약간의 다운 시프트(Down shift)를 보이는데, 이는 추가적인 결함 및 질소 원자 도입의 결과로 해석할 수 있다[21].

Table 2. Relative intensity ratio of XPS peaks of differently treated SWCNTs

	C=C (%)	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O-C=O (%)	$\pi-\pi^*$ (%)
Pristine	60.63	12.77	9.47	4.38	7.38	5.37
H ₂ SO ₄ /HNO ₃	60.28	12.64	12.91	9.60	4.58	-
KMnO ₄	58.86	12.52	11.83	6.92	9.87	-

**Fig. 7.** Nitrogen dopant configuration according to the ratio of SWCNT and melamine mixed using different mechanical mixing methods

XPS 분석을 통해 질소 도핑 전 SWCNT의 표면 개질 처리에 따른 산소 기능기 변화를 확인하였다(Fig. 6, Table 2). Pristine SWCNT의 경우, C=C(sp²) 피크가 가장 강하게 나타나는 동시에 결합이 없는 SWCNT 사이 상호작용에 의해 나타나는 π - π^* 피크 또한 존재하는 것으로 보아 결합이 거의 없음을 확인할 수 있다. 황산/질산 처리 이후에는 π - π^* 피크가 전혀 나타나지 않는 한편, C=C 피크의 변화가 작기 때문에 소량의 결합이 CNT 표면에 생성되었을 것으로 추정할 수 있으며, C-O 및 C=O 피크가 증가한 것을 볼 때 산소 기능기가 추가로 도입되었음을 알 수 있다. 과망간산칼륨까지 처리된 CNT의 경우 C=C 피크의 감소까지 나타났으며, 이는 많은 결합이 SWCNT 표면에 생성된 것을 의미한다.

질소가 도핑된 SWCNT를 XPS로 분석한 결과, SWCNT와 멜라민의 비율 및 물리적 혼합 방법과 무관하게 공통적으로 Pyridinic-N, Pyrrolic-N, Graphitic-N, Oxidized-N 순으로 높은 비율을 차지한 것으로 나타났다(Fig. 7). 본 연구에서는 결합이 많이 도입된 SWCNT에 멜라민을 혼합하였기에 탄화 시, 멜라민이 결합을 채우면서 질소 도핑이 이루어졌을 것으로 사료된다. 탄소나노튜브 구조상 결합의 크기가 큰 경우, Pyridinic-N이 형성되기 쉬우며 크기가 상대적으로 작으면 Graphitic-N을 형성할 확률이 높다. Pyridinic-N의 경우, Stirring을 통해 혼합했을 때 그 비율이 가장 높게 나타났는데 탄소나노튜브 표면에 존재하는 큰 결합에 멜라민이 잘 흡착되고, 이후 탄화 공정을 통해 Pyridinic-N으로 변환됐을 것으로 사료된다. Bath sonication 및 Tip sonication을 통해 혼합된 경우, 라만분광법 분석 결과로부터 파악할 수 있듯, 추가적인 결합 생성으로 인해 Pyridinic-N이 덜 생성되었을 것으로 생각된다. Pyridinic-N은 Tip

sonication, Bath sonication, Stirring 순으로 비율이 증가하여, SWCNT에 물리적으로 흡착된 멜라민의 양과 동일한 경향을 나타내었다.

한편, SWCNT와 멜라민의 비에 따라서 Pyridinic-N의 비율은 크게 변하지 않았으며, 멜라민의 비중이 높을수록 도핑된 전체 질소 원자의 양은 늘어나기 때문에 전체 Pyridinic-N의 양 또한 증가하였다고 할 수 있다(Table 3). 즉, 멜라민의 비중이 높아도 Pyridinic-N을 형성하는 기작은 변하지 않음을 확인하였다.

한편, 물리적 혼합 방법에 따른 Pyridinic-N과 Pyrrolic-N의 상대적인 비율은 서로 반비례하는 것으로 나타났다. Pyrrolic-N은 멜라민 응집체가 탄화되었을 때 주로 생성되는 질소 결합 유형이기 때문에[22], 결합이 아닌 탄소 소재 표면에 부착된 멜라민이 탄화된 결과물로 사료된다. 물리적 혼합 방법과 상관없이 모든 경우에, 멜라민의 비율이 높을수록 Pyrrolic-N의 비율이 늘어나는 경향을 보이는데, 이는 탄소 소재 표면에 부착된 멜라민이 응집될 가능성이 높아지기 때문이다. Graphitic-N과 Oxidized-N의 경우 물리적 혼합 방법이나 SWCNT와 멜라민의 비에 따라서 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

추가로 도핑된 SWCNT의 SEM 및 EDS 이미지들로부터 기계적 혼합 방법에 따른 탄화된 멜라민의 공간적 분포를 확인하였다(Fig. 8). SWCNT를 Stirring 및 Bath sonication으

Table 3. Percentage of nitrogen configurations of doped SWCNTs

Stirring	Total N (%)	Pyridinic-N (%)	Pyrrolic-N (%)	Graphitic-N (%)	Oxidized-N (%)
1:2	6.12	36.87	25.96	20.52	16.63
1:4	5.06	35.08	26.41	20.89	17.61
1:8	6.43	36.49	27.14	19.88	16.48
Bath sonication	Total N (%)	Pyridinic-N (%)	Pyrrolic-N (%)	Graphitic-N (%)	Oxidized-N (%)
1:2	4.23	35.37	25.31	21.23	18.09
1:4	4.10	34.85	25.49	20.61	18.70
1:8	4.93	31.50	30.17	20.83	17.48
Tip sonication	Total N (%)	Pyridinic-N (%)	Pyrrolic-N (%)	Graphitic-N (%)	Oxidized-N (%)
1:2	4.21	32.11	25.89	23.99	18.00
1:4	3.65	35.33	23.45	20.45	20.77
1:8	4.51	29.78	28.32	25.09	16.80

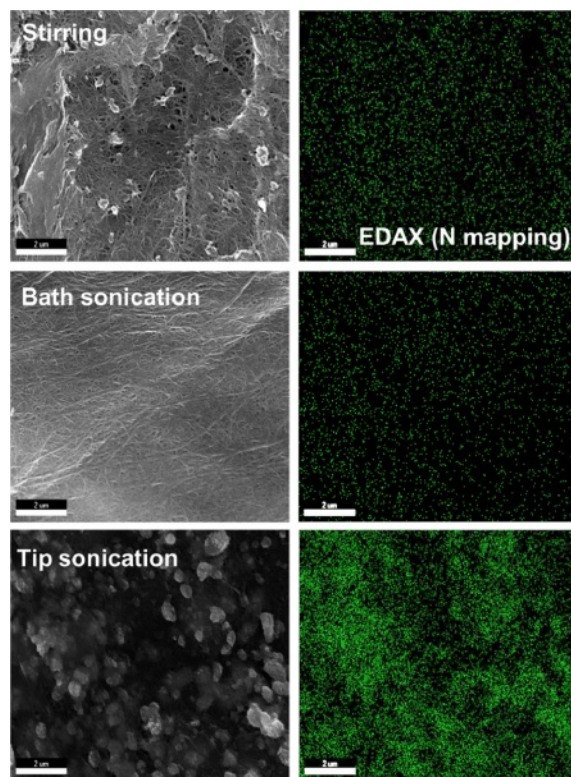


Fig. 8. SEM and EDS images of nitrogen-doped SWCNTs with melamine through various mechanical mixing methods

로 혼합하면 상대적으로 튜브 형태를 그대로 유지하는 경향이 있는 반면, Tip sonication을 활용한 경우 SWCNT에 굴곡이 생기고 서로 엉키는 모습을 나타내었다. Stirring으로 SWCNT와 멜라민을 혼합한 경우, 멜라민 응집체가 다수 관찰되었으나 Bath sonication 및 Tip sonication을 한 경우, SWCNT 표면에 멜라민이 비교적 균일하게 분포하는 양상을 보였다. SEM 및 EDS 분석을 통해 세 가지의 다른 기계적 혼합 방법을 통해 질소 결합 구성뿐만 아니라 SWCNT의 형상도 조절할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

Stirring, Bath sonication 및 Tip sonication과 같은 세 가지 기계적 방법을 통해 멜라민을 탄소나노튜브와 다양한 비율로 혼합한 후 열처리를 통해 질소 도핑을 진행하였다. 기계적 혼합 방법에 따라 SWCNT에 다른 질소 결합 유형이 나타났으며 구체적으로 Stirring을 통해 혼합한 경우 가장 높은 물리적인 멜라민 흡착량과 Pyridinic-N의 비율을 나타내었으며, 모든 기계적 혼합 방법에서 공통적으로 CNT 대비 멜라민 비율이 높을수록 Pyrrolic-N의 비율이 높게 나타났다. 본 연구에서 제안한 방법은 CNT에 다양한 종류의 질소 도펀트를 쉽게 형성할 수 있는 손쉬운 방법으로 향후 이 방법을 통해 질소가 도핑된 CNT의 응용이 용이해질 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 과학 기술정보통신부의 재원으로 과학기술사업화진흥원의 지원(2023년도, ‘학연협력플랫폼구축 시범사업’) 및 KIST 주요사업(No. 2E32631)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

REFERENCES

- Maiti, U.N., Lee, W.J., Lee, J.M., Oh, Y., Kim, J.Y., Kim, J.E., Shim, J., and Kim, S.O., “25th Anniversary Article: Chemically Modified/doped Carbon Nanotubes & Graphene for Optimized Nanostructures & Nanodevices”, *Advanced Materials*, Vol. 26, No. 1, 2014, pp. 40-67.
- Chun, K.-Y., Lee, H.S., and Lee, C.J., “Nitrogen Doping Effects on the Structure Behavior and the Field Emission Performance of Double-walled Carbon Nanotubes”, *Carbon*, Vol. 47, No. 1, 2009, pp. 169-177.
- Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., and Sun, S., “Nitrogen-doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions”, *Catalysts*, Vol. 5, No. 3, 2015, pp. 1574-1602.
- Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., Jin, Y., and Qiao, S.Z., “Nanostructured Metal-free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction”, *Small*, Vol. 8, No. 23, 2012, pp. 3550-3566.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., and Yu, G., “Synthesis of N-doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties”, *Nano Letter*, Vol. 9, No. 5, 2009, pp. 1752-1758.
- Wang, X., Li, X., Zhang, L., Yoon, Y., Weber, P.K., Wang, H., Guo, J., and Dai, H., “N-doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia”, *Science*, Vol. 324, No. 5928, 2009, pp. 768-771.
- Yao, Y., Zhang, B., Shi, J., and Yang, Q., “Preparation of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes with Different Morphologies from Melamine-formaldehyde Resin”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 13, 2015, pp. 7413-7420.
- Ghosh, S., and Ramaprabhu, S., “Green Synthesis of Transition Metal Nanocrystals Encapsulated into Nitrogen-doped Carbon Nanotubes for Efficient Carbon Dioxide Capture”, *Carbon*, Vol. 141, No. 1, 2019, pp. 692-703.
- Dong, Q., Wang, H., Liu, Q., Ji, S., Zhang, Y., Tang, C., and Wang, R., “Simplifying the Creation of Iron Compound Inserted, Nitrogen-doped Carbon Nanotubes and Its Catalytic Application”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 857, No. 15, 2021, pp. 157543.
- Mu, J., France, L.J., Liu, B., Shi, J., Long, J., Lv, L., and Li, X., “Nitrogen-doped Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Isobutane Dehydrogenation”, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, No. 24, 2016, pp. 8562-8570.
- Marbaniang, P., Ingavale, S., Karuppanan, P., Swami, A., and Kakade, B., “Rationale Approach of Nitrogen Doping at Defect Sites of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Strategy for Oxygen Reduction Electrocatalysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 17, 2021, pp. 10268-10280.
- Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., Bao, W.J., Wang, F.B., and Xia, X.H., “Catalyst-free Synthesis of Nitrogen-doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis”, *ACS nano*, Vol. 5, No. 6, 2011, pp. 4350-4358.
- Luo, E., Xiao, M., Ge, J., Liu, C., and Xing, W., “Selectively Doping Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen into a 3D Porous Carbon Matrix Through Template-induced Edge Engineering: Enhanced Catalytic Activity Towards the Oxygen Reduction Reaction”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 41, 2017, pp. 21709-21714.
- Öztürk, A., and Yurtcan, A.B., “Preparation and Characterization of Melamine-led Nitrogen-doped Carbon Blacks at Different Pyrolysis Temperatures”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 296, No. 1, 2021, pp. 121972.
- Lee, W.J., Maiti, U.N., Lee, J.M., Lim, J., Han, T.H., and Kim, S.O., “Nitrogen-doped Carbon Nanotubes and Graphene Composite Structures for Energy and Catalytic Applications”, *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 52, 2014, pp. 6818-6830.
- Yang, Z., Nie, H., Chen, X., and Huang, S., “Recent Progress in Doped Carbon Nanomaterials as Effective Cathode Catalysts for Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction”, *Journal of Power Sources*, Vol. 236, No. 15, 2013, pp. 238-249.

17. Wood, K.N., O'Hayre, R., and Pylypenko, S., "Recent Progress on Nitrogen/carbon Structures Designed for Use in Energy and Sustainability Applications," *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, No. 4, 2014, pp. 1212-1249.
18. Sathish, M., Viswanathan, B., and Viswanath, R.P., "Characterization and Photocatalytic Activity of N-doped TiO₂ Prepared by Thermal Decomposition of Ti-melamine Complex," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 74, Issues 3-4, 2007, pp. 307-312.
19. Cheng, C., Lu, Y., Ma, W., Li, S., Yan, J., and Du, S., "Preparation and Characterization of Polydopamine/melamine Micro-encapsulated Red Phosphorus and Its Flame Retardance in Epoxy Resin," *RSC Advances*, Vol. 11, No. 33, pp. 20391-20402.
20. Guo, B., Liu, Q., Chen, E., Zhu, H., Fang, L., and Gong, J.R., "Controllable N-doping of Graphene", *Nano Letters*, Vol. 10, No. 12, 2010, pp. 4975-4980.
21. Villalpando-Paez, F., Zamudio, A., Elias, A.L., Son, H., Barros, E.B., Chou, S.G., Kim, Y.A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kong, J., Terrones, H., Dresselhaus, G., Endo, M., Terrones, M., and Dresselhaus, M.S., "Synthesis and Characterization of Long Strands of Nitrogen-doped Single-walled Carbon Nanotubes", *Chemical Physics Letters*, Vol. 424, No. 4, 2006, pp. 345-352.
22. Wu, Y., Wang, J., Muhammad, Y., Subhan, S., Zhang, Y., Ling, Y., Zhao, Z., and Zhao, Z., "Pyrrolic N-enriched Carbon Fabricated from Dopamine-melamine via Fast Mechanochemical Copolymerization for Highly Selective Separation of CO₂ from CO₂/N₂", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 349, No. 1, 2018, pp. 92-100.