



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월24일
(11) 등록번호 10-1580243
(24) 등록일자 2015년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0162266
(22) 출원일자 2014년11월20일
심사청구일자 2014년11월20일
(56) 선행기술조사문헌
US20140230653 A1*
KR101423757 B1
ACS nano, 2008, vol.2, No.3, 572-578*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이승모
충청남도 논산시 만어4길 46
김재현
대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 127-208
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 12 항

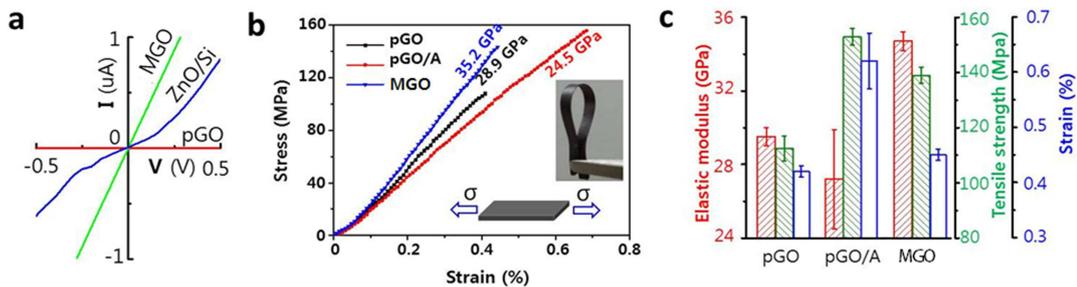
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 산화 그래핀 복합 적층체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화 그래핀 기반 복합 적층체에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀 및 적층된 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속을 포함한다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

이학주

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

김광섭

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동,
한빛아파트) 120-1201

김경식

대전광역시 유성구 봉산로32번길 21 (봉산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SC1020

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업-일반

연구과제명 나노소재 응용 고성능 유연소자 기술기반 구축사업 (2/5)

기 여 율 20/100

주관기관 한국기계연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 OD1220

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 국가과학기술연구회-융합연구사업

연구과제명 연속 전사 공정 기반 계면 제어 및 표면 구조화 기술 개발

기 여 율 60/100

주관기관 산업기술연구회

연구기간 2013.12.10 ~ 2014.12.09

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KM3550

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 기타

연구사업명 자체연구

연구과제명 원자층 증착/제어 기술 및 in-situ 측정기술 개발 (3/3)

기 여 율 20/100

주관기관 한국기계연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

산화 그래핀 및 적층된 상기 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속을 포함하며,
 하기 I) 내지 III) 물성 중 적어도 하나 이상을 만족하는 복합 적층체.

I) 전기전도도 0.1 S/m 이상

II) 두께 7 μ m 기준, 탄성계수(Young's modulus) 25 GPa 이상

III) 두께 7 μ m 기준, 인장강도(tensile strength) 100MPa 이상

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속이 원자 단위로 상기 산화 그래핀의 층 간에 삽입 및 결합된 복합 적층체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 화학적 결합은 공유 결합인 복합 적층체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 복합 적층체는 산화 그래핀 층 간에 삽입 및 결합된 금속을 0.1 내지 1.5 atomic% 함유하는 복합 적층체.

청구항 5

삭제

청구항 6

산화 그래핀 및 적층된 상기 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속을 포함하되,

상기 금속은 적층된 산화 그래핀에 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 제1전구체 가스 및 상기 금속을 함유하는 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시켜 산화 그래핀의 층간에 삽입 및 결합된 복합 적층체.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 및 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 복합 적층체.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 및 제 6항 중 어느 한 항에 따른 복합 적층체를 포함하는 멤브레인.

청구항 9

적층된 산화 그래핀을 포함하는 처리대상물에 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를

함유하는 제1전구체와 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시키는 단계를 포함하는 복합 적층체의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 교번 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 iv) 스텝을 일 사이클로 하여, 상기 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함하는 복합 적층체의 제조방법.

- i) 제1전구체 가스와의 접촉,
- ii) 불활성 가스에 의한 퍼징,
- iii) 제2전구체 가스와의 접촉,
- iv) 불활성 가스에 의한 퍼징

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 교번 접촉은 50 내지 90℃의 온도에서 수행되는 복합 적층체의 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 제1전구체는 H₂O, H₂O₂, H₂S, O₂, O₃ 및 NH₃에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 복합 적층체의 제조방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 유기금속 전구체의 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 복합 적층체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 그래핀 기반 복합 적층체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 우수한 전기전도도 및 기계적인 안정성을 가지며, 우수한 가스 또는 이온 투과 선택성을 갖는 복합 적층체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화 그래핀(graphene oxide)의 정확한 화학 구조는 아직 정확히 규명되지 않았으나, 일반적으로 윗면(basal plane)에는 히드록시기(hydroxyl group)와 에폭시기(epoxy group)가 존재하고 끝부분(edge)에는 카르복실기(carboxyl group)와 케톤기(ketone group)가 존재한다고 알려져 있다.

[0003] 산화 그래핀은 초기 그래핀을 액상에서 대량 생산하기 위한 중간 산물로 많은 연구가 이루어졌으나, 최근 산화 그래핀 자체의 특성에 대한 연구 및 이의 활용이 주목받고 있다.

[0004] 산화 그래핀은 다양한 종류의 산소 작용기들과 여러 형태의 결함(defect)들을 갖는다. 산화 그래핀의 산소 작용기를 이용하여, 원하는 특성을 도입할 수 있으며, 또한 산소 작용기들의 반응성이 매우 높기 때문에 그 자체로 산화 반응의 촉매등으로 응용 가능하다. 또한, 열역학적으로 불안정한 산화 그래핀의 결함들은 다양한 반응의

반응 장소를 제공하거나 새로운 분자 구조체의 형성점을 제공할 수 있다.

- [0005] 또한, 미국 공개특허 제2014-0230653호와 같이, 그래핀 산화물이 적층된 적층체를 멤브레인(membrane)이나 필터로 이용하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 그래핀 산화물 적층체는 액체나 기체를 선택적인 투과시키는 특성을 가지며, 그 투과도 및 선택도가 우수하고, 용이하게 대면적화가 가능하여 차세대 멤브레인(membrane)으로 주목받고 있으며, 이차전지나 캐패시터의 분리막(separator)로 이용이 가능할 것으로 예측되고 있다. 그러나, 산화 그래핀 자체가 비전도성 물질임에 따라, 그 활용에 한계가 있으며, 나아가 그래핀 산화물의 층들이 장범위의 수소 결합에 의해 층간 결합된 상태임에 따라, 그래핀 산화물 적층체 자체의 물리적 강도 또한 향상될 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2014-0230653호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 기상 또는 액상 물질에 대한 선택적 투과 분리능을 가지며, 우수한 전기전도도 및 향상된 기계적 물성을 갖는 산화 그래핀 적층체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀 및 적층된 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속을 포함한다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 금속이 원자 단위로 산화 그래핀의 층 간에 삽입 및 결합될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 화학적 결합은 공유 결합일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀 층 간에 삽입 및 결합된 금속을 0.1 내지 1.5 atomic%로 함유할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 하기 I) 내지 III) 물성 중 적어도 하나 이상을 만족할 수 있다.
- [0013] I) 전기전도도 0.1 S/m 이상
- [0014] II) 두께 7 μm 기준, 탄성 계수(elastic modulus) 25 GPa 이상
- [0015] III) 두께 7 μm 기준, 인장강도(tensile strength) 100 MPa 이상
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 금속은 적층된 산화 그래핀에 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 제1전구체 가스 및 금속을 함유하는 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시켜 산화 그래핀의 층간에 삽입 및 결합된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0018] 본 발명은 상술한 복합 적층체를 포함하는 멤브레인을 포함한다.
- [0019] 본 발명에 따른 복합 적층체의 제조방법은 적층된 산화 그래핀을 포함하는 처리대상물에 산소, 수소, 질소 및

황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 제1전구체와 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체의 제조방법에 있어, 교번 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 iv) 스텝을 일 사이클로 하여, 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0021] i) 제1전구체 가스와의 접촉,

[0022] ii) 불활성 가스에 의한 퍼징,

[0023] iii) 제2전구체 가스와의 접촉,

[0024] iv) 불활성 가스에 의한 퍼징

[0025] 본 발명에 따른 복합 적층체의 제조방법에 있어, 교번 접촉은 50 내지 90℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 복합 적층체의 제조방법에 있어, 제1전구체는 H₂O, O₂, O₃, NH₃, H₂O₂, 및 H₂S 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 복합 적층체의 제조방법에 있어, 유기금속 전구체의 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 층간에 금속이 스며들어 화학적으로 결합함에 따라, 순수 산화 그래핀 적층체 대비 3 오더 이상의 극히 우수한 전기전도도를 가질 수 있으며, 수소결합이 아닌 금속과의 공유결합에 의해 산화 그래핀 층들이 결합됨에 따라, 순수 산화 그래핀 적층체 대비 20% 이상 증가된 탄성 계수를 가질 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 결합이 금속과의 결합에 의해 치유되어 우수한 결정성을 갖는 장점이 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 층간에 금속이 스며들어 화학적으로 결합함에 따라, 산화 그래핀의 층간 간격에 대한 변조가 가능하고, 나아가 확산(물질이동)시 넘어야 하는 에너지 장벽 또한 변조 가능하여, 순수 산화 그래핀 적층체 대비 향상된 투과율 및 선택도를 갖는 장점이 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 층간에 스며들어 결합하는 금속 물질을 설계하여, 촉매, 전기화학적 활물질, 전극 또는 멤브레인으로 응용될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체 제조방법은 저온의 단일 공정을 통해, 그래핀 산화물 적층체의 전기적, 물리적, 화학적 특성을 조절 및 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체(pGO)의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 2는 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체 및 실시예에서 제조된 복합 적층체의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진 및 해당 단면의 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 원소 맵핑 이미지이며,

도 3은 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체 및 실시예에서 제조된 복합 적층체의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정 결과를 도시한 도면이며,

도 4는 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체, 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 70℃에서 실시예와 동일한 반응시간동안 어닐링한 그래핀 산화물 적층체의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도면이며,

도 5는 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체 및 실시예에서 제조된 복합 적층체의 라만 측정결과를 도시한

도면이며,

도 6은 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체, 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 실시예에서 그래핀 산화물 적층체 대신 실리콘 기판을 이용하여 동일하게 원자층 증착을 수행하여 제조된 샘플 각각의 IV 측정결과(도 6(a)), 인장 시험 결과(도 6(b)) 및 탄성 계수(elastic modulus, 도 6(c))를 도시한 도면이며,

도 7은 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체 또는 실시예에서 제조된 복합 적층체를 멤브레인으로 이용하여 가스의 선택적 투과능을 시험한 결과를 정리 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 복합 적층체 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0035] 본 발명을 상술함에 있어, 산화 그래핀의 층 간에 금속이 삽입 및 결합되지 않고, 단지 산화 그래핀들이 적층된 적층체는 그래핀 산화물 적층체로 통칭되며, 산화 그래핀 층 간에 금속이 삽입 및 결합된 적층체는 복합 적층체로 규정된다.
- [0036] 본 출원인은 그래핀 산화물 적층체의 기상 또는 액상 물질에 대한 선택적 투과 분리능은 유지되면서, 그래핀 산화물 적층체의 전기전도도와 기계적 물성을 향상시키기 위해 장기간의 연구를 수행한 결과, 놀랍게도 그래핀 산화물 적층체에 금속을 원자 단위로 스며들게(impregnate)하고, 금속을 그래핀 산화물과 화학적으로 결합시키는 경우, 투과도 및 선택도가 오히려 높아지면서도, 전기전도도 및 기계적 물성이 현저하게 향상되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0037] 본 발명에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀 및 적층된 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속을 포함한다.
- [0038] 즉, 본 발명에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀들이 적층된 산화 그래핀 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 산화 그래핀 층 간에 삽입 및 화학적 결합된 금속을 포함한다.
- [0039] 산화 그래핀의 층 간에 삽입 및 화학적 결합된 금속에 의해, 그래핀 산화물 적층체의 층간 간격이 손상되지 않으면서도 비전도성인 그래핀 산화물 적층체에 0.1 S/m 이상, 구체적으로 0.5 S/m 이상, 보다 더 구체적으로는 1 S/m 이상의 전기전도도를 부여할 수 있다.
- [0040] 또한, 산화 그래핀의 층간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적으로 결합된 금속에 의해 산화 그래핀 자체의 결정 결합이 치유되어, 보다 향상된 결정성을 가질 수 있다. 상세하게, 본 출원인은 대한민국 출원특허 제10-2014-0039789호를 통해, 그래핀의 구조적 결합이 존재하는 영역에, 그래핀과 화학적으로 결합되도록 수 원자층의 금속 또는 금속화합물을 형성시켜 그래핀의 구조적 결합을 치유하는 방법을 제안한 바 있다. 놀랍게도, 그래핀이 아닌, 그래핀 산화물 또한 그래핀 산화물에 화학적으로 결합된 금속을 형성시키는 경우, 그래핀 산화물의 결정 결합이 치유되며, 그래핀 산화물의 결정성 또한 증가함을 확인하였다.
- [0041] 이러한 측면에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는, 산화 그래핀 및 적층된 산화 그래핀의 층 간에 삽입되어 산화 그래핀과 화학적 결합한 금속에 의해 결합이 치유된 그래핀 산화물 적층체일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 산화 그래핀의 층 간에 삽입된 금속은 단원자 단위로 삽입되어, 산화 그래핀과 화학적 결합할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 산화 그래핀의 층 간에 삽입되고 산화 그래핀과 화학적 결합하는 금속은 단원자 단위의 금속일 수 있다.
- [0043] 산화 그래핀의 층간에 삽입된 금속이, 금속의 클러스터 또는 금속 양자점이나 금속 나노입자가 아닌, 단원자 단위의 금속임에 따라, 그래핀 산화물 적층체 고유의 물질 투과도 및 선택도를 훼손시키지 않을 수 있다.
- [0044] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 층간에 원자 단위로 분산 결합된 금속에 의해 보다 증폭된 마이크로캐필러리 효과, 금속에 의한 산화 그래핀의 층간 간격 변조(modulation) 및 금속에 의한 그래핀 산화물의 결합 치유 등에 의해 그래핀 산화물 적층체 보다 더 향상된 물질 투과도 및 선택도를 가질

수 있다.

- [0045] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 산화 그래핀의 층 간에 위치하는 금속은 산화 그래핀과 화학적으로 결합한 상태일 수 있다. 구체적으로, 산화 그래핀의 층 간에 위치하는 금속은 산화 그래핀과 공유 결합한 상태일 수 있다. 상세하게, 산화 그래핀의 층 간에 위치하는 금속은 산화 그래핀의 산소와 공유 결합한 상태일 수 있다. 이때, 산소는 그래핀 산화물로부터 기인한 산소 및/또는 외부로부터 도입되어 그래핀 산화물의 탄소와 결합된 산소일 수 있다.
- [0046] 산화 그래핀은 C-C 결합과 C-O-C 결합이 주를 이루며, C=O 결합과 C-OH 결합이 존재하는 것이 통상적이다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀의 층 간에 위치하는 금속이 산화 그래핀의 산소와 공유 결합함에 따라, C-O-M(M=산화 그래핀의 층 간에 위치하는 금속)의 결합을 가지며, 순수한 산화그래핀 대비 현저하게 감소된 C-O-C 결합을 가질 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0048] (관계식 1)
- [0049] $I_{C-O-C}/I_{C-C} \leq 0.4$
- [0050] I_{C-O-C} 는 복합 적층체의 X-선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼에서, C-O-C 결합에 의한 피크의 강도이며, I_{C-C} 는 동일 X-선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼에서 C-C결합에 의한 피크의 강도이다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 적층된 산화 그래핀 사이에 산화 그래핀과 공유 결합한 금속이 분산 삽입되어 있음에 따라, 향상된 기계적 물성을 가질 수 있다. 구체적으로, 그래핀 산화물 적층체의 -COOH, -OH와 같은 수소 결합이 -O-M의 공유 결합으로 대체되며, 그래핀 산화물 적층체보다 우수한 탄성계수 (elastic modulus) 및 인장강도(tensile strength)를 가질 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 두께 7 μ m 기준, 구체적으로, 길이 20mm, 폭 2mm 및 두께 7 μ m 기준 형상 기준, 100 MPa 이상, 구체적으로 110 MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다. 동일 형상의 그래핀 산화물 적층체의 인장강도가 대략 90 MPa 수준임을 감안하면 현저하게 향상된 강도를 가짐을 알 수가 있다. 또한 본 적층체는 두께 7 μ m 기준, 구체적으로, 길이 20mm, 폭 2mm 및 두께 7 μ m 기준 형상 기준, 35 GPa 이상의 탄성계수를 가질 수 있다. 동일 형상의 그래핀 산화물 적층체의 탄성계수가 28 GPa 수준임을 감안하면 본 적층체는 물리적 외력에 대해 현저하게 향상된 변형 저항성을 가진다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 그래핀 산화물 적층체에 스며들어 산화 그래핀과 화학적으로 결합된 금속을 포함함에 따라, 하기 I) 내지 III) 물성 중 적어도 하나 이상을 만족할 수 있다.
- [0054] I) 전기전도도 0.1 S/m 이상,
- [0055] II) 두께 7 μ m 기준, 탄성계수(Young's modulus) 25 GPa 이상,
- [0056] III) 두께 7 μ m 기준, 인장강도(tensile strength) 100MPa 이상.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 그 표면에 금속과 산소를 함유하는 표면층이 존재할 수 있다. 상세하게, 표면층의 금속 또한 단원자 단위로 산소와 공유결합한 상태일 수 있으며, 표면층의 산소는 그래핀 산화물로부터 기인한 산소 또는 외부로부터 도입되어 그래핀 산화물의 탄소와 결합된 산소일 수 있다. 복합 적층체는 이러한 표면층에 의해 250k Ω /sq. 이하의 표면 저항을 가질 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 산화 그래핀 층 간에 삽입 및 결합된 금속을 0.1 내지 1.5 atomic%, 구체적으로 0.5 내지 1 atomic%로 함유할 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 적층 방향을 두께 방향으로 하여, 복합 적층체는 두께 방향으로 금속의 함량이 일정할 수 있다. 이는 복합 적층체가 두께 방향으로 매우 균질한 전기적, 화학적, 물리적 특성을 가짐을 의미하는 것이다. 이때, 상술한 바와 같이 복합 적층체의 표면에는 표면층이 존재할 수 있다. 복합 적층체의 금속 함량(0.5 내지 1 atomic%)은 이러한 표면층을 제외하고, 그래핀 산화물 적층체 내부에 삽입 및 결합된 금속을 기준한 함량일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 산화 그래핀 층 간에 삽입 및 화학적으로 결합된 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속일 수 있

다. 종계는 금속이 산화 그래핀의 산소, 즉, 산화 그래핀으로부터 기인한 산소 및/또는 산화 그래핀에 존재하는 작용기로부터 기인한 산소와 안정적으로 공유결합하는 측면에서, 금속은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 구리, 니켈, 코발트, 철, 망간, 크롬, 바나듐, 팔라듐, 몰리브덴, 텅스텐, 니오븀 및 탄탈럼에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0060] 제조방법적 측면에서, 금속은 그래핀 산화물 적층체에 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 제1전구체 가스 및 금속을 함유하는 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시켜 산화 그래핀의 층간에 삽입 및 화학적으로 결합된 것일 수 있다.

[0061] 제1전구체 가스는 산화 그래핀의 C-O-C 결합을 깨며 -OH기를 형성할 수 있다. 제1전구체 가스에 의해 생성된 -OH기 및 산화 그래핀 자체에 기 존재하는 -OH, -OOH기는 제1전구체 가스와 교번 공급되는 제2전구체 가스의 금속과 공유결합할 수 있다.

[0062] 이때, 제1전구체 가스 및 제2전구체 가스와의 교번접촉에 의해, 산화 그래핀의 표면에는 표면층이 형성될 수 있으며, 산화 그래핀의 층 간에는 제2전구체 가스의 금속이 원자 단위로 균질하게 삽입되며 산소와 공유결합할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체에 있어, 그래핀 산화물 적층체는 산화 그래핀들이 적층된 판, 박막 또는 필름 형상을 가질 수 있으나, 본 발명이 그래핀 산화물 적층체의 형상에 의해 한정되는 것은 아니며, 용도에 따라 적합한 형상을 가질 수 있음은 물론이다. 그래핀 산화물 적층체의 두께는 그래핀 산화물 적층체의 용도에 적합한 두께를 가질 수 있다. 일 예로, 그래핀 산화물 적층체의 두께는 수 μm 내지 수십 μm 일 수 있으나, 본 발명의 그래핀 산화물 적층체의 두께에 의해 한정되는 것은 아니다. 나아가, 상술한 제1전구체 가스 및 제2전구체 가스와의 교번접촉하는 경우, 금속이 그래핀 산화물 적층체에 수 마이크로 내지 수십 마이크로까지 스며들어 결합될 수 있다.

[0064] 그래핀 산화물 적층체의 산화 그래핀은 단층 산화 그래핀 및/또는 2~4층의 다층 산화 그래핀을 포함할 수 있다. 산화 그래핀의 크기는 그래핀 산화물 적층체의 용도 및 제조비용을 고려하여 적절한 크기를 가질 수 있다. 일 예로, 그래핀 산화물 적층체의 산화그래핀은 평균 크기는 수 mm 내지 수 cm 일 수 있으나, 본 발명이 산화그래핀의 크기에 의해 한정되는 것은 아니다. 제조방법적으로, 그래핀 산화물 적층체는 산화 그래핀이 분산된 분산액을 필터링하여 제조될 수 있다. 즉, 그래핀 산화물 적층체는 산화 그래핀들을 물리적으로 적층하여 제조할 수 있으나, 본 발명의 그래핀 산화물 적층체의 제조방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0065] 본 발명은 상술한 복합 적층체를 포함하는 컴포짓(composite), 촉매, 전기화학적 활물질, 전극 또는 멤브레인을 포함한다. 이때, 컴포짓은 고분자와 복합 적층체와의 컴포짓일 수 있으며, 고분자 매트릭스에 복합 적층체가 함입된 컴포짓, 고분자 기체가 복합 적층체의 적어도 일 면에 결합 위치하는 컴포짓을 포함할 수 있다. 또한 컴포짓은 분쇄등을 통해 입자화된 복합 적층체가 고분자 매트릭스에 분산 함입된 상태를 포함할 수 있다. 복합 적층체는 그래핀 산화물 자체의 촉매능 및/또는 그래핀 산화물에 삽입 및 결합된 금속에 의한 촉매능을 가질 수 있다. 전기화학적 활물질은 전기화학적으로 이온의 삽입 탈착에 따라 가역적인 산화 환원 반응이 발생하는 물질을 의미할 수 있다. 복합 적층체는 그래핀 산화물 자체 및/또는 그래핀 산화물에 삽입 및 결합된 금속에 의해 전기화학적으로 가역적인 산화 및 환원 반응 능력을 가질 수 있다. 복합 적층체는 그래핀 산화물에 삽입 및 결합된 금속 및 표면 코팅층에 의해 우수한 전기적 특성을 가질 수 있어, 전극으로 사용 가능하다. 복합 적층체는 액체 또는 기체상태의 혼합물로부터 특정 물질(원자, 분자 또는 이온)을 선별하여 투과시키는, 선택적 투과능을 갖는 멤브레인일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 적층체는 멤브레인용일 수 있으며, 본 발명은 상술한 복합 적층체를 포함하는 멤브레인을 포함한다.

[0066] 상술한 컴포짓(composite), 촉매, 전기화학적 활물질, 전극 또는 멤브레인은 검출 장치(센서), 에너지 저장장치, 수처리 장치, 정제 장치, 분리 장치등 다양한 장치에 구비될 수 있으며, 본 발명은 상술한 컴포짓(composite), 촉매, 전기화학적 활물질, 전극 또는 멤브레인을 포함하는 검출 장치(센서), 에너지 저장장치, 수처리 장치, 정제 장치 또는 분리 장치를 포함한다.

[0067] 본 발명은 상술한 복합 적층체의 제조방법을 포함한다.

[0068] 본 발명에 따른 복합 적층체의 제조방법은 적층된 산화 그래핀을 포함하는 처리대상물에 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 제1전구체와 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0069] 유기금속 전구체에 함유된 금속은 상술한 복합 적층체에 삽입 및 결합되는 금속일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른

복합 적층체의 제조방법은 적층된 산화 그래핀을 포함하는 처리대상물에, OH기를 형성시키는 제1전구체와 단위자 단위의 금속을 공급하는 유기금속 전구체인 제2전구체 가스를 순차적으로 교번 접촉시켜 산화 그래핀 층간에 금속이 삽입 및 결합된 복합 적층체를 제조하는 단계를 포함한다.

- [0070] 산화 그래핀이 적층된 적층체(그래핀 산화물 적층체)의 경우에도, 제1전구체가 그래핀 산화물 적층체 내부로 균일하게 침투 및 반응하여, 그래핀 산화물 적층체 내부에 균일하게 -OH기를 형성할 수 있다. 나아가, 놀랍게도, 제2전구체가 유기금속 전구체에 따라 그 분자 크기가 커 그래핀 산화물 적층체를 투과하기 어려움에도 불구하고, 제1전구체와 접촉시킨 후, 제2전구체를 그래핀 산화물 적층체와 접촉시키는 경우, 유기금속 전구체의 금속이 그래핀 산화물 적층체 내부에 수 마이크로미터까지 스며들며 결합될 수 있다.
- [0071] 산화 그래핀과 제1 전구체 가스 및 산화 그래핀과 제2 전구체 가스의 순차적 반복 접촉은 그래핀 산화물 적층체에 금속이 원자 단위로 스며들며 결합할 수 있도록 하며, 금속과의 결합에 의해 그래핀 산화물 적층체의 산화 그래핀 층간 간격 및 동일 평면상에 위치하는 산화 그래핀 사이의 채널이 붕괴되는 것을 방지할 수 있다.
- [0072] 제1전구체는 그래핀 산화물 적층체와 접하여, 산화 그래핀에 OH기를 형성할 수 있는 전구체 물질이면 사용 가능하다. 구체적으로, 제1전구체는 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유하는 물질일 수 있다. 보다 구체적인 제1전구체의 일 예로, H₂O, H₂O₂, O₂, O₃, NH₃, 또는 H₂S 등을 들 수 있다. 좋게는 제1 전구체 가스는 H₂O일 수 있다. H₂O는 그래핀 산화물 적층체를 투과할 수 있어, 단시간 내에 그래핀 산화물 적층체를 이루는 산화 그래핀들에 -OH 작용기를 형성시킬 수 있다.
- [0073] 상술한 바와 같이, 제2 전구체 가스가 그래핀 산화물 적층체에 투과성(permeability)을 갖지 않더라도, 그래핀 산화물 적층체 내부의 OH기와 반응하여 결합 가능함에 따라, 제2 전구체 가스는 통상적인 기상화학반응법(CVD; Chemical Vapor Deposition)이나 원자층 증착법(ALD; Atomic Layer Deposition)에서 금속원소 공급원(source)로 사용되는 유기금속 화합물이면 사용 가능하다.
- [0074] 구체적인 일 예로, 제2 전구체 가스는 CVD나 ALD 공정에서, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 구리, 아연, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 공급원으로 사용되는 유기 금속화합물이면 사용 가능하다. 유기 금속화합물의 금속이 그래핀 산화물 적층체와 공유결합, 구체적으로, 그래핀 산화물 적층체의 산소와 공유 결합함에 따라, 제2 전구체 가스는 CVD나 ALD 공정에서, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 구리, 니켈, 코발트, 철, 망간, 크롬, 바나듐, 팔라듐, 몰리브덴, 텅스텐, 니오븀 및 탄탈럼에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 공급원으로 사용 되는 유기 금속화합물이면 사용 가능하다.
- [0075] 아연을 일례로, 제2 전구체 가스는 디에틸아연(diethylzinc)을 들 수 있으나, 본 발명이 금속 원소의 공급원으로 사용되는 전구체 가스의 종류에 의해 한정될 수 없음을 물론이며, 사용 가능한 전구체 가스의 보다 상세한 물질은 Puurunen 등의 논문(JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 121301, 2005)등을 참고할 수 있다.
- [0076] 제1전구체 가스 및 제2전구체 가스와 처리대상물과의 교번 접촉시, 처리대상물의 온도는 전구체 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스)와 산화 그래핀간의 반응이 원활히 발생하는 온도면 무방하고, 상온 내지 수백도의 온도까지도 가온할 수 있다. 구체적인 일례로, 전구체 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스)와의 접촉시 그래핀은 50 내지 90℃의 극히 낮은 온도일 수 있다. 이러한 낮은 온도는 처리대상물이 그래핀 산화물 적층체와 함께 열에 약한 유기물을 더 포함하는 경우에도, 유기물이 열에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있으며, 생산성을 향상시킬 수 있고, 공정에 소요되는 비용을 절감할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 교번 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 iv) 스텝을 단위 사이클로 하여, 단위 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0078] i) 제1전구체 가스와의 접촉,
- [0079] ii) 불활성 가스에 의한 퍼징,
- [0080] iii) 제2전구체 가스와의 접촉,
- [0081] iv) 불활성 가스에 의한 퍼징
- [0082] 처리대상물과 전구체 가스(제1전구체 가스 또는 제2전구체 가스)와의 접촉시 셀프-리미팅 반응(self-limiting reaction)에 의해, 처리대상물과 전구체 가스와의 반응 산물이 단일 층 형태를 이룰 수 있으며, 불활성 가스에

의한 퍼징시 미 반응 전구체 가스(및 부산물)가 제거될 수 있다.

- [0083] 적어도 i) 내지 iv) 스텝을 포함하는 단위 사이클을 반복 수행함으로써, 그래핀 산화물 적층체에 내부로, 금속 이 원자 단위로 삽입 및 결합될 수 있으며, 단위 사이클의 반복 횟수를 통해, 그래핀 산화물 적층체로 삽입되는 총 금속의 양을 조절할 수 있다.
- [0084] i) 내지 iv) 스텝을 포함하는 단위 사이클은 100회 이하로, 구체적으로 2 내지 100회, 보다 구체적으로 30 내지 70회 반복 수행될 수 있다. 이러한 단위 사이클의 반복 횟수를 통해, 복합 적층체에 함유되는 금속의 함량을 조절할 수 있다. 100회 이하로, 구체적으로 2 내지 100회, 보다 구체적으로 30 내지 70회의 반복 횟수는 그래핀 산화물 적층체에 삽입 및 결합된 금속에 의해 산화 그래핀의 층간 간격, 산화 그래핀 사이의 채널 등이 손상되어, 그래핀 산화물 적층체 고유의 선택적 투과성을 훼손시키지 않을 수 있는 범위이며, 이와 동시에 그래핀 산화물 적층체에 전기 전도도를 부여하고 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 범위이다.
- [0085] i) 스텝시, 제1전구체 가스의 공급량, 제1전구체 가스와 그래핀의 접촉 시간, 퍼징 스텝(ii, iv)시 퍼징 시간 및 iii)스텝시, 제2전구체 가스의 공급량, 제2전구체 가스와 그래핀의 접촉 시간은 원자층 증착 방법에서 통상적으로 사용되는 조건이면 무방하다.
- [0086] 구체적이며 비한정적인 일례로, i) 스텝시, 제1전구체 가스는 1 내지 1000 sccm의 제1전구체 가스가 0.01msec 내지 50 sec 동안 처리대상물이 위치하는 챔버에 공급되고, 처리대상물이 제1전구체 가스에 1sec 내지 1000 sec 동안 노출된 후, ii) 스텝이 수행될 수 있다. iii) 스텝시, 제2전구체 가스는 1 내지 1000 sccm의 제2전구체 가스가 0.011msec 내지 50 sec 동안 처리대상물이 위치하는 챔버에 공급되고, 처리대상물이 제2전구체 가스에 1sec 내지 1000 sec 동안 노출된 후, iv) 스텝이 수행될 수 있다. 퍼징 스텝인 ii) 스텝 및 iv) 스텝에서 사용되는 가스는 질소, 헬륨, 아르곤등과 같은 불활성 가스이면 무관하고 1 내지 1000 sccm의 불활성 가스가 1sec 내지 1000sec 동안 챔버에 지속적으로 공급 및 배출되며 퍼징이 이루어질 수 있다. 또한, i) 스텝 또는 iii) 스텝시 챔버의 압력이 밀리 토르 오더(mtorr order)로 조절 및 유지될 수 있음은 물론이다.
- [0087] 본 발명은 상술한 복합 적층체 제조 방법에 의해 획득되는 복합 적층체를 포함한다.
- [0088] 이하, 변형된 휴머법(modified Hummers' method)을 이용하여 산화 그래핀을 제조하고, 진공 도움 구조화(vacuum assisted assembly)를 통해 그래핀 산화물 적층체를 제조한 후, 제조된 그래핀 산화물 적층체를 이용하여 복합 적층체를 제조하는 일 예를 제공하나, 본 발명이 산화 그래핀의 제조방법 및 그래핀 산화물 적층체의 제조방법에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0089] (제조예)
- [0090] 변형된 휴머법(modified Hummers' method, W. S. Hummers, and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339-1339. 참고)을 이용하여, 산화 그래핀의 수 분산액을 제조하였다.
- [0091] 이후, 진공 도움 구조화(vacuum assisted assembly, D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper. Nature 2007, 448, 457-460 또는 H. Chen, M. Muller, K. Gilmore, G. Wallace, and D. Li, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. Adv. Mater. 2008, 20, 3557-3561. 참고)를 통해 그래핀 산화물 적층체를 제조하였다.
- [0092] 상세하게, 플라스크에 6g의 그라파이트(Alfa Aesar, 325 mesh, 99.8%), 5g의 NaNO₃ 및 370 g의 H₂SO₄(순도 95%)를 투입하여 교반하고, 1시간동안 아이스 워터 배쓰(ice water bath)로 냉각시킨 후, 24g의 KMnO₄를 천천히 투입하였다. KMnO₄를 투입한 후, 혼합액의 점성이 강해질 때까지 상온 교반을 수행하고, 점성이 강해진 혼합액에 5중량% H₂SO₄ 수용액 600ml를 투입하고 1시간 동안 교반하였다. 이후, 혼합액이 노란색을 띠 때까지 30 중량%의 H₂O₂ 수용액을 투입하고 다시 1시간 동안 교반하였다. 교반을 완료한 후 2중량% H₂SO₄ 및 5 중량% H₂O₂ 수용액을 이용하여 15회 세척을 수행하였고, 마지막으로 탈이온수로 세척하여 산화 그래핀이 수 분산된 산화 그래핀 수분산액을 제조하였다.
- [0093] 이후, 아노디스크 멤브레인 필터(Anodisc membrane filter, Whatman[®], 0.2μm 포어사이즈)를 이용하여 제조된 산화 그래핀 수분산액을 진공 필터링하여 산화 그래핀을 적층시키고, 에어 건조한 후 필터로부터 적층된 산화

그래핀을 떼어내어 그래핀 산화물 적층체를 제조하였다. 제조된 그래핀 산화물 적층체는 30mm의 직경 및 두께 4~10 μm인 원형 판이었다. 실시예에서 사용된 그래핀 산화물 적층체의 두께는 4 μm, 5 μm, 7 μm 또는 10 μm이었다. 두께에 의해 영향을 받는 물성의 측정시 그래핀 산화물 적층체의 두께의 명시하나, 특별히 그 두께가 제시되지 않은 경우 4~10 μm의 모든 샘플에서 동일 내지 유사한 물성 및 특성이 나타남을 확인하였다.

- [0094] (실시예)
- [0095] 그래핀 산화물 적층체를 원자층 증착 챔버(S200, Savannah)에 장입하고, 70℃의 온도 및 20 sccm의 질소가스가 흐르는 분위기에서 30분 동안 방치하였다. 이후, H₂O를 제1전구체 가스로 하고, 디메틸징크(DMZ)를 제2전구체 전구체 가스로, 원자층 증착을 수행하여 복합 적층체를 제조하였다.
- [0096] 상세하게, 원자층 증착은 H₂O(gas) 펄스-제1퍼징-DMZ 펄스-제2퍼징을 일 사이클로 하여, 50회의 사이클을 반복 수행하였다. 상세한 사이클 조건은 다음과 같다. H₂O 펄스는 20 sccm의 H₂O(g)를 0.1초 동안 공급한 후 40초 동안 그래핀 산화물 적층체에 노출되도록 하였으며, 20 sccm의 질소를 60 초 동안 공급하여 제1퍼징을 수행하였다. DMZ 펄스는 20 sccm의 DMZ(g)를 0.02초 동안 공급한 후 40초 동안 그래핀 산화물 적층체에 노출되도록 하였으며, 20 sccm의 질소를 60 초동안 공급하여 제2퍼징을 수행하였다.
- [0097] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 수 접촉각은 접촉각 측정 장치(DSA 100, Kruss[®])를 이용하여 측정하였으며, 3 μl의 물방울을 적어도 4개 이상의 영역에 떨어뜨려 측정하였다.
- [0098] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy) 분석은 Al Kα X-선을 이용((Multilab 2000, Thermo)하여 수행되었으며, 스팟 사이즈는 0.5 μm²이었다. XPS를 이용한 깊이 에 따른 조성 분석(depth profile)시 Ar 스퍼터링을 이용하여 에칭을 수행하였으며, 깊이에 따른 조성분석시 100초 간격으로 스퍼터링을 수행하였다. 100초의 스퍼터링시 평균적으로 약 400nm의 두께가 에칭되었다.
- [0099] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 투과전자현미경 분석은 투과전자현미경 분석 장치(ARM200F, JEOL, at 200kV)를 이용하였으며, 적층체를 구리기관상 위치시켜 분석하였다. EDX 맵핑을 위해서 JSM-700F, SEOL을 사용하였다.
- [0100] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 라만 분석은 라만 분석 장치(inVia Raman microscope, Renishaw)를 이용하여 수행되었으며, 514nm 레이저를 이용하되, 레이저 파워 밀도는 100 μW/μm² 이하로 유지되었다. 백스캐터링된 라만광은 1800gr/mm 회절 격자를 이용한 것이다.
- [0101] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 AFM(Atomic force microscopy) 분석은 접촉 모드나 비접촉 모드로 수행되었으며, AFM 팁에는 5nN의 힘이 인가되었다. 스캔 속도는 0.5Hz였으며, 스캔 영역은 5x5 μm였고, 분해능은 256x256 픽셀이었다.
- [0102] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 전기적 특성은, 두께가 5 μm인 복합 적층체를 길이 20mm 및 폭 2mm의 스트립 형상으로 레이저 가공한 후, 2-포인트 Au 프루브를 이용하여 전기전도도를 측정하였다. 은을 함유하는 전도성 에폭시로 스트립 형상의 복합 적층체에 전극을 형성하였으며, 두 전극간의 이격 거리는 3mm였다. IV 특성은 에질런트사의 반도체 소자 파라미터 분석 장치(B1500A, Agilent technologies)를 이용하여 측정하였다.
- [0103] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 표면 저항은 4침법 시스템(four-point probe system, CM-100, AiT)을 이용하였다.
- [0104] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 가스 투과 테스트는 1cm²의 개구부를 갖는 유리 용기에, 고무 가스켓을 이용하여 개구부에 적층체를 위치시켰으며, 안정적인 테스트 조건을 만들기 위해, 유리 용기를 실리카 겔로 채워진 데시케이터 내부에 위치시켰다. 테스트는 24℃, 1atm, 30% 습도 조건에서 이루어졌다. 분해능이 0.01mg인 전자저울(CPA225D, Sartorius)을 이용하여 일정 시간이 흐른 후 감소된 무게를 측정하였다. 또한, 개구부의 적층체를 제거하여 개구부가 열려진 상태로 물, 메탄올, 에탄올 또는 아세톤의 증발속도를 측정하였다.

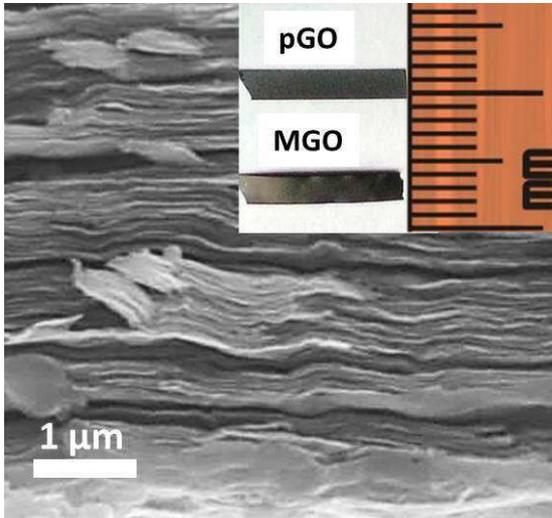
- [0105] 실시예에서 제조된 복합 적층체 및 그래핀 산화물 적층체의 스티프니스, 인장강도와 같은 기계적 물성은, 두께가 7 μm 인 복합 적층체를 길이20mm 및 폭2mm의 스트립 형상으로 레이저 가공한 후, 1.7 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 일정한 변형속도(displacement rate) 하 마이크로테스터(Deben, N200)를 이용하여 수행되었다. 단축 인장(uniaxial tensile) 측정시 클램프간의 간격은 12mm이었으며, 상온에서 측정하였다.
- [0106] 도 1은 제조예에서 제조된 그래핀 산화물 적층체(이하, pGO)의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 오른쪽 상부에 삽입된 사진은 pGO 및 pGO를 이용하여 실시예에서 제조된 복합 적층체(이하, MGO)를 관찰한 광학 사진이다. 도 1을 통해, 제조된 pGO가 잘 적층된 산화 그래핀 구조를 가짐을 알 수 있다.
- [0107] 도 2는 pGO의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진(도 2(a)), 해당 단면의 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 원소 맵핑 이미지(도 2(b)), MGO의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진(도 2(c)), 해당 단면의 EDX원소 맵핑 이미지(도 2(d))를 도시한 도면이다. 이때, 도 2의 스케일 바는 2 μm 이다. 도 2에서 알 수 있듯이, pGO에서는 Zn이 검출되지 않았으며, 실시예에서 제조된 MGO에서는 0.79 atomic%에 이르는 Zn이 검출됨을 확인하였다. 또한, 검출되는 Zn이 적층체의 표면영역에 국한되지 않고, 적층체 내부에 균질하게 Zn이 스며들어 있음을 확인하였다.
- [0108] 도 3은 pGO의 XPS 측정 결과(도 3(a)) 및 MGO의 XPS 측정 결과(도 3(b))를 도시한 도면으로, XPS 측정결과와 함께 해당 적층체의 수 접촉각을 관찰한 사진을 삽입하였다. 이때, MGO의 XPS 측정 결과는 Ar 스퍼터링을 통해 MGO의 표면층이 제거되고 일정 깊이의 에칭이 수행된, MGO 내부 영역의 측정 결과이다.
- [0109] 도 3에서 알 수 있듯이 pGO의 경우, 통상적으로 알려진 바와 같이, C-O-C 및 C-C 결합이 주를 이루며, C=O 및 C-OH 결합이 존재함을 확인하였다. 그러나, MGO의 경우, C-C 결합 대비, C-O-C 결합이 현저하게 감소함을 알 수 있다. C-O-C 결합의 감소는 제1전구체 및 제2전구체와의 순차적 반응에 의해, 에폭사이드 링이 열리는 반응이 발생한 것으로 해석할 수 있다. 또한, 도 3(b)를 통해, MGO의 경우, C-O-Zn의 새로운 결합이 형성됨을 알 수 있다.
- [0110] 도 3(a) 및 도 3(b)에 도시된 바와 같이, pGO의 경우 56.0%의 수 접촉각을 가지나, MGO의 경우 수 접촉각이 77.5%로 pGO와는 전혀 상이한 특성을 가지며 pGO보다 강한 발수성을 갖는 표면이 형성됨을 알 수 있다.
- [0111] 도 3(c)는 MGO에서 깊이에 따른 Zn 2p_{3/2} 오비탈의 XPS 피크 이동을 관찰한 결과로, x축의 바인딩 에너지에 가까운 그래프일수록 보다 깊은 깊이에서의 측정 결과를 의미한다. 이때, 각 그래프는 100초동안의 Ar 스퍼터링 에칭이 이루어진 후 해당 깊이에서 측정된 결과이다. 도 3(c)를 통해, 표면에서 멀어질수록 보다 작은 바인딩 에너지로의 피크 이동이 관찰되는데, 이를 통해, MGO 내부에서 Zn과 다른 원소간의 공유결합이 발생하는 것을 알 수 있다.
- [0112] 도 3(d)는 Ar 스퍼터링을 이용한 에칭 시간에 따른 XPS 깊이 프로파일을 바탕으로, 깊이에 따른 각 원소들의 함량(atomic%)을 측정 도시한 도면이다. 도 2(d)를 통해, ZnO의 표면층이 형성됨을 알 수 있으며, 깊이가 깊어져도 C, O 및 Zn의 함량(atomic %)이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0113] 도 4는 MGO, pGO 및 전구체와 반응시키지 않고 실시예와 동일한 온도인 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시예와 동일한 반응시간동안 어닐링한 그래핀 산화물 적층체(이하, pGO/A)의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도면이다. X-선 회절 분석을 통해, 산화 그래핀의 결정성 및 산화 그래핀의 층간 간격을 알 수 있다. 도 4와 같이, MGO가 동일 온도에서 어닐링된 pGO/A보다도 우수한 결정성을 가짐을 알 수 있으며, 원자 단위로 금속이 삽입 및 결합되며, pGO에 존재하던 결합이 광범위하게 치유된 것을 알 수 있다. pGO의 경우 산화 그래핀의 층간 간격(d-spacing)은 약 7.5 \AA 이었으며, MGO의 경우, Zn이 인터칼레이션(intercalating)되며 층간 간격이 약 7.44 \AA 으로, 약간 감소하는 것을 확인하였으나, 층간 간격이 거의 손상되지 않고 유지됨을 알 수 있다.
- [0114] 도 5는 실시예에서 50 사이클 대신 100 사이클을 수행하여 복합 적층체를 제조하고, 제조된 100 사이클이 수행되어 제조된 복합 적층체(도 5의 MGO 100c), 50 사이클이 수행되어 제조된 복합 적층체(도 5의 MGO 50c) 및 pGO에 대한 라만 측정 결과를 도시한 도면이다. 도 5에서 알 수 있듯이, D 밴드의 단파장 이동(blue shift)이 관찰되는데, 이는 산화 그래핀에서 결합 사이트에 위치하는 C-C 결합의 진동 또는 합산소 작용기에서 새로운 결합의 생성으로 해석할 수 있으며, 반면 G 밴드의 이동이 거의 관찰되지 않은 점을 미루어, 프리스틴 영역(pristine area)의 C-C 결합은 그대로 유지됨을 알 수 있다.
- [0115] 도 6은 MGO, pGO 및 실시예에서 그래핀 산화물 적층체 대신 실리콘 기판을 이용하여 동일하게 원자층 증착을 수

행하여 제조된 샘플(이하, ZnO/Si) 각각의 IV 측정결과(도 6(a)), 인장 시험 결과(도 6(b)) 및 탄성 계수 (elastic modulus, 도 6(c))를 도시한 것이다.

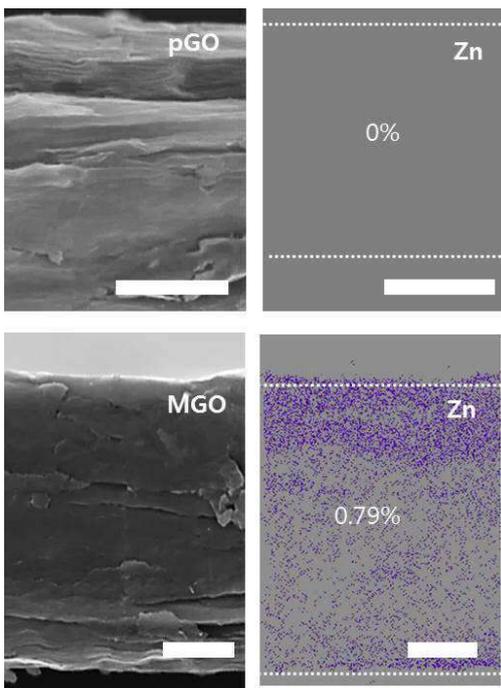
- [0116] 도 6(a)에서 알 수 있듯이, 그래핀 산화물 적층체에 금속이 원자단위로 스며들어 결합함으로써, 부도체인 pGO의 전기적 특성이 놀랍도록 변화되는 것을 확인할 수 있다. 상세하게, pGO의 평균 전기전도도는 약 10^{-3} S/m이었으나, MGO의 경우 표면 저항이 $250\text{k}\Omega/\text{sq}$.이었으며, 벌크 전기전도도는 1S/m이었다. MGO의 전기전도도는 pGO 대비 3 오더 이상 높은 값으로, 그래핀 산화물 적층체에 금속이 원자단위로 스며들어 결합함으로써 부도체인 그래핀 산화물 적층체가 전도체로 변화된 것을 알 수 있다.
- [0117] 더욱 주목할 점은, MGO가 ZnO/Si보다도 우수한 전기전도성을 갖는 결과이다. 이는, 그래핀 산화물 적층체의 표면에 nm 내외의 극히 얇은 ZnO의 표면층이 구비되고, 층간 삽입된 금속이 적층된 산화 그래핀의 층들을 공유결합으로 연결(covalently bridging)시켜줌에 기인한 것으로 해석할 수 있으며, 나아가, Si 대비 산화그래핀에 존재하는 풍부한 함산소 작용기에 의해 보다 우수한 전기전도성을 갖는 것으로 해석할 수 있다.
- [0118] 도 6(b) 및 도 6(c)를 통해, 전기적 특성과 함께, 물리적 특성 또한 현저히 변화(향상)되는 것을 알 수 있다. 상세하게, pGO의 경우 평균 탄성계수는 29.5GPa, 인장 강도는 112MPa이었으며, pGO/A의 경우 pGO 대비 인장 강도가 약간 증가하였으나 탄성계수는 오히려 감소한 것을 알 수 있다. 그러나 MGO의 경우 평균 탄성계수는 35 GPa 수준, 인장 강도는 145 MPa 수준으로, pGO 대비 스티프니스는 20%, 인장 강도는 27% 이상 증가한 것을 알 수 있다. 이는 그래핀 산화물 적층체에서 인장력에 저항하는 인자가 산화 그래핀들의 층간에 존재하는 장 범위 수소 결합(long range hydrogen bond) 및 그래핀 가장자리에서의 작용이나, 산화 그래핀의 수소 결합(-COOH, -OH)이 금속과의 공유 결합으로 변화되며, 탄성계수 및 인장강도의 현저한 증진이 발생하는 것으로 해석할 수 있다.
- [0119] 도 7은 MGO 또는 pZO를 멤브레인으로 이용하여 가스의 선택적 투과능을 시험한 결과로, 도 7(a)에서 open은 1cm^2 의 개구부를 갖는 유리 용기에서 개구부가 열려진 상태로 측정된 결과를 의미한다. 도 7(a)에서 투과 속도(permeation rate)는 단위 시간(h)당 및 개구부나 멤브레인의 단위 면적당(cm^2) 해당 액체가 담긴 용기의 감소된 질량을 의미한다.
- [0120] 도 7(a)에서 알 수 있듯이, 물의 기화 속도(open에 해당)를 1로 하였을 때, 메탄올 : 에탄올 : 아세톤이 8.2:3.1:20.1로, 물보다 현저히 빠르게 기화되나, pGO 및 MGO의 멤브레인에 의해 그 투과 속도가 현저하게 감소함을 알 수 있다.
- [0121] 도 7(b)는 각 물질 별 pGO의 투과 속도 대비 MGO의 투과 속도의 상대적 증진 또는 감소율을 정리 도시한 도면이다. 도 7(b)에서 알 수 있듯이, 물의 경우 MGO가 pGO보다도 3%정도 더 빠른 투과 속도를 가짐을 알 수 있으며, 메탄올, 에탄올 및 아세톤의 경우 pGO의 투과 속도 기준 65%, 55% 및 39%로 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 물과 같은 특정 물질에 대해서는 pGO보다 향상된 투과율을 가지면서, 그 선택도 또한 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0122] 적층된 산화 그래핀의 층간 간격 및 산화 그래핀의 구조적 결합, 산화 그래핀의 층 간에 위치하는 작용기등이 투과율에 영향을 미칠 수 있다. 물의 투과율이 증가하는 점은, MGO의 경우 결합이 광범위하게 치유되고, 물의 투과를 방해하는 수소 결합(-OH, -COOH)이 사라지며 금속과의 공유결합에 의해 산화 그래핀의 층들이 결합함에 따라, 그 투과율이 증가한 것으로 해석할 수 있다.
- [0123] 또한, 메탄올, 에탄올 및 아세톤의 현저한 투과율 감소를 통해, 산화 그래핀의 층 간에 금속이 삽입 및 결합되며, 물질(투과 물질) 이동시의 에너지 장벽이 높아져, 극성이 약하거나 그 분자 크기가 큰 물질에 대한 투과율이 감소하는 것으로 해석할 수 있다.
- [0124] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0125] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

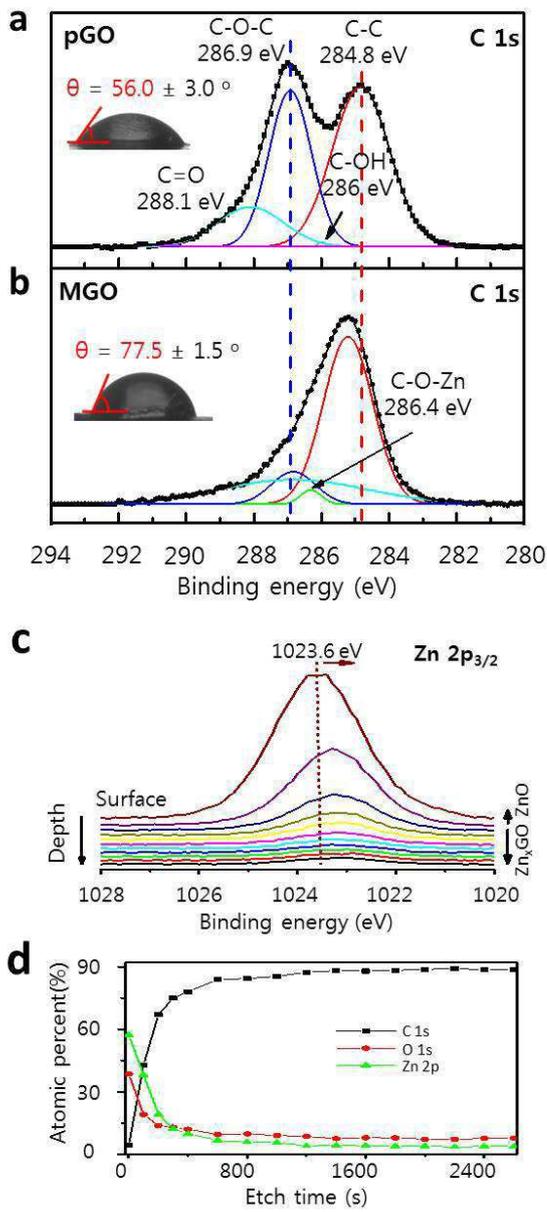
도면1



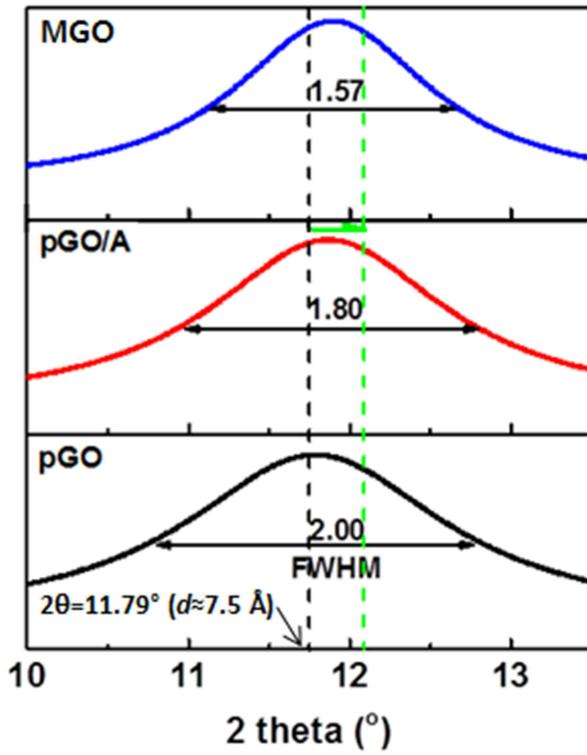
도면2



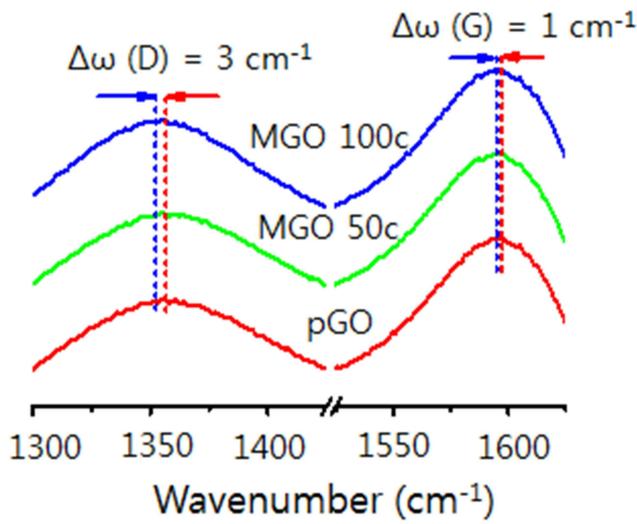
도면3



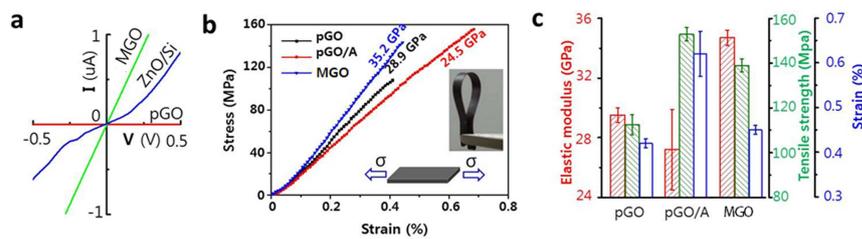
도면4



도면5



도면6



도면7

