(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 4 월 24 일 (24.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/061887 A1

(51) 국제특허분류:
D21H 17/63 (2006.01) *D21H 17/00* (2006.01)
D21H 17/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003580

(22) 국제출원일: 2013 년 4 월 25 일 (25.04.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0116420 2012 년 10 월 19 일 (19.10.2012) KR

(71) 출원인: **이화여자대학교 산학협력단 (EWHA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 120-750 서울시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: **황성주 (HWANG, Seong Ju)**; 121-892 서울시 마포구 토정로 167, 108 동 1301 호 (창전동, 해모로아파트), Seoul (KR). **김인영 (KIM, In Young)**; 151-841 서울시 관악구 청룡길 78, 101 동 501 호 (봉천동, 풍림아파트), Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM)**; 137-810 서울시 서초구 사평대로 343, 4 층(반포동, 제일약품빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

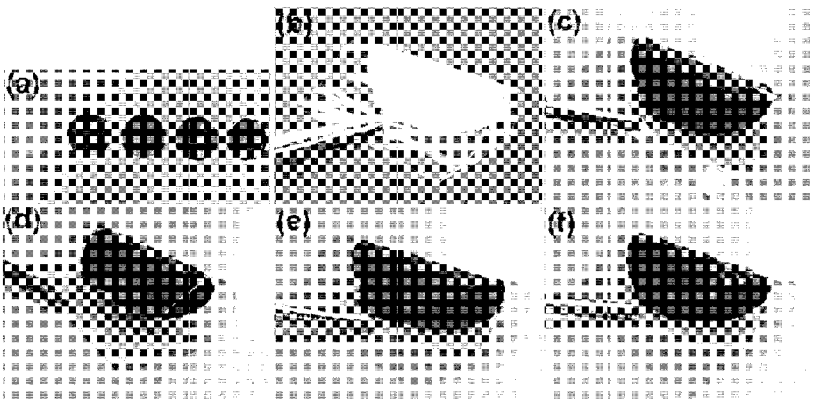
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: HYBRID PAPER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 하이브리드 종이 및 이의 제조방법



(57) **Abstract**: The present application relates to hybrid paper including layered metal oxide and carbon nanostructure, a manufacturing method therefor, and a use thereof.

(57) **요약서**: 본원은 층상 금속 산화물 및 탄소 나노구조체를 포함하는, 하이브리드 종이, 이의 제조방법, 및 이의 용도에 관한 것이다.

WO 2014/061887 A1

명세서

발명의 명칭: 하이브리드 종이 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본원은, 하이브리드 종이, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[2] 그래핀이란 sp^2 오비탈을 가진 탄소원자가 육각형 고리구조로 연결되어 있는 탄소 원자 단일층을 지칭한다. 그래핀은 2 차원 탄소 나노시트의 매우 특별한 물리화학적 특성 때문에 지난 십수년간 많은 연구자들에게 주목을 받아왔다. 그래핀은 전자전도도가 우수하며, 열전도성이 높을 뿐만 아니라 투과성을 가지고 있어 신소재 개발을 위한 기초물질로서 매우 유용하게 사용될 수 있다. 또한 그래핀은 우수한 유연성, 강한 인장 강도를 가지는 2 차원 나노시트이기 때문에 기판 없이 종이 형태로 시료의 제작이 가능하다 (대한민국 공개특허 제10-2011-0073296호). 가벼우면서도 금속과 같은 물리화학적 성질을 가지는 그래핀은 반도체와 혼성화되었을 때 그 기능성이 더욱 확장되며 이에 관한 연구가 여러 연구진에 의해 활발히 수행되어왔다. 일례로 0 차원 티탄산화물 나노입자와 2 차원 그래핀을 혼성화하여 기존의 0 차원 티탄산화물 나노입자보다 우수한 전극성능이나 광촉매 활성을 보이는 것이 확인된 바 있다. 이와 같은 금속 산화물 나노입자와 그래핀의 혼성화로 인한 우수한 특성들을 적용할 수 있는 다양한 소재의 연구가 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[3] 이에, 본원은 층상 금속 산화물과 탄소 나노구조체의 혼합액을 이용하여 하이브리드 종이(hybrid paper)를 제조하는 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 금속 산화물-탄소 나노복합체 혼성 종이, 및 이의 용도를 제공하고자 한다.

[4] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[5] 본원의 제 1 측면은, 층상 금속 산화물 또는 수산화물 및 탄소 나노구조체를 포함하는, 하이브리드 종이를 제공한다.

[6] 본원의 제 2 측면은, 탄소 나노구조체를 용매에 분산시켜 탄소 나노구조체 콜로이드를 제조하는 단계; 층상 금속 산화물을 용매에 분산시켜 층상 금속 산화물 콜로이드를 제조하는 단계; 상기 탄소 나노구조체 콜로이드와 상기 층상 금속 산화물 콜로이드를 혼합하여 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 제조하는 단계; 및, 상기 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 투석하여 잔류 이온종을 제거한 후 건조시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 종이의 제조

방법을 제공한다.

[7] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 항균막을 제공한다.

[8] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 촉매를 제공한다.

[9] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 전극을 제공한다.

[10] 본원의 제 6 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[11] 본원에 따른 하이브리드 종이는 층상 금속 산화물 및 탄소 나노구조체의 혼합액을 이용하여 기존에 비해 얇은 두께를 가지면서 유연하고 단단한 프리-스탠딩 필름(free-standing film) 형태로 쉽고 간단하게 제조할 수 있다. 또한, 본원에 따른 하이브리드 종이는 높은 항균성을 가지고 있어, 각종 환경 관련 제품 및 여러 항균 제품에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[12] 도 1 은 본원의 일 실시예에 따른 층상 금속 산화물 콜로이드와 탄소 나노구조체 콜로이드의 다양한 혼합비율의 혼합액 사진을 나타낸 것이다: C/$Ti_{1.83}O_4$ = (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 1, (d) 2, (e) 4, 및 (f) 8.

[13] 도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 콜로이드(실선), 층상 티탄산화물 콜로이드(쇄선) 및 그래핀 콜로이드(일점쇄선)의 자외선-가시선 분광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[14] 도 3 은 본원의 일 실시예에 있어서 층상 티탄산화물, 그래핀, 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이의 사진을 나타낸 것이다: (a) 위에서 바라본 종이 시료들, (b) 층상 티탄산화물 종이, (c) 그래핀 종이, (d) 하이브리드 종이 0.4, (e) 하이브리드 종이 1, 및 (f) 하이브리드 종이 2.

[15] 도 4 는 본원의 일 실시예에 있어서 층상 티탄산화물, 그래핀, 및 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 전자주사현미경 사진을 나타낸 것이다: (a) 그래핀 종이, (b) 층상 티탄산화물 종이, (c) 하이브리드 종이 0.4, (d) 하이브리드 종이 1, 및 (e) 하이브리드 종이 2.

[16] 도 5 는 본원의 일 실시예에 있어서 층상 티탄산화물, 그래핀, 및 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 X-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다: (a) 그래핀 종이, (b) 층상 티탄산화물 종이, (c) 하이브리드 종이 0.4, (d) 하이브리드 종이 1, 및 (e) 하이브리드 종이 2.

[17] 도 6 은 본원의 일 실시예에 있어서 300℃ 열처리 후 층상 티탄산화물, 그래핀, 및 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 X-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다: (a) 층상 티탄산화물 종이, (b) 하이브리드 종이 0.4, (c) 혼합 종이 1,

(d) 혼합 종이 2.

[18] 도 7 은 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이의 Ti K-edge XANES 스펙트럼을 나타낸 그래프이다: (a) 혼합 종이 0.4, (b) 혼합 종이 1, (c) 혼합 종이 2, (d) 층상 티탄산화물 종이, (e) 레피도크로사이트 타입의 $H_{0.67}Ti_{1.83}O_4$, (f) 루타일 TiO_2, 및 (g) 아나타아제 TiO_2.

[19] 도 8은 본원의 일 실시예에 있어서 (a) 레피도크로사이트 타입의 $H_{0.67}Ti_{1.83}O_4$, (b) 하이브리드 종이 0.4, (c) 하이브리드 종이 1, (d) 하이브리드 종이 2, 및 (e) 그래핀의 마이크로-라만 그래프를 나타낸 것이다.

[20] 도 9는 본원의 일 실시예에 있어서 (a) 그라파이트 옥사이드, (b) 그래핀, (c) 하이브리드 종이 0.4, (d) 하이브리드 종이 1, 및 (e) 하이브리드 종이 2의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다.

[21] 도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 그래핀 종이, (b) 층상 티탄산화물 종이, (c) 하이브리드 종이 0.4, (d) 하이브리드 종이 1, 및 (e) 하이브리드 종이 2의 접촉각을 측정한 것이다.

[22] 도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, E-coli O157에 대한 하이브리드 종이의 항균성을 평가한 그래프이다.

[23] 도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 종이, 그래핀 종이, 및 하이브리드 종이의 초음파 자극에 대한 저항성을 평가한 실험 결과를 나타낸 사진이다.

[24] 도 13은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 층상 티탄산화물 종이, (b) 그래핀 종이, (c) 하이브리드 종이 0.4, (d) 하이브리드 종이 1, 및 (e) 하이브리드 종이 2의 마이크로 전자파 열처리에 대한 저항성을 평가한 실험 결과를 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[26] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[27] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[28] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[29] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는

특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[30] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[31] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합들"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[32] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[33] 본원의 제 1 측면은, 층상 금속 산화물 또는 수산화물 및 탄소 나노구조체를 포함하는, 하이브리드 종이를 제공한다.

[34] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 종이는 상기 층상 금속 산화물 또는 상기 층상 금속 수산화물이 상기 탄소 나노구조체 사이에 적층되고, 상기 층상 금속 산화물 상에 추가의 탄소 나노구조체가 적층된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[35] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 나노구조체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 옥사이드, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 예를 들어, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 얇은벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[36] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 또는 수산화물은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 인듐(In), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 백금(Pt), 금(Au), 납(Pb), 비스무스(Bi), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 층상 티탄산화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[37] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 종이의 두께는 약 1 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 예를 들어, 약 5 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 10 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 20 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 30 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 40 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 50 ㎛ 내지 약 100

㎛, 약 60 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 70 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 80 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 90 ㎛ 내지 약 100 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 90 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 80 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 70 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 60 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 50 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 40 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 30 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 20 ㎛, 또는 약 1 ㎛ 내지 약 10 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[38] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 종이는 항균성을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 하이브리드 종이는 미생물, 예를 들어, E-coli O157에 대하여 약 99.99% 이상의 항균성을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[39] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 종이는 친수성을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 층상 금속 산화물은 친수성이며 상기 탄소 나노구조체는 소수성이나, 이들을 혼합하여 제조한 상기 하이브리드 종이는 친수성을 나타낸다.

[40] 본원의 제 2 측면은, 탄소 나노구조체를 용매에 분산시켜 탄소 나노구조체 콜로이드를 제조하는 단계; 층상 금속 산화물을 용매에 분산시켜 층상 금속 산화물 콜로이드를 제조하는 단계; 상기 탄소 나노구조체 콜로이드와 상기 층상 금속 산화물 콜로이드를 혼합하여 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 투석하여 잔류 이온종을 제거한 후 건조시키는 단계를 포함하는, 하이브리드 종이의 제조 방법을 제공한다.

[41] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 나노구조체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래파이트 옥사이드, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 예를 들어, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 얇은벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[42] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 인듐(In), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 백금(Pt), 금(Au), 납(Pb), 비스무스(Bi), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 및 수산화물을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 층상 티탄산화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[43] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 나노구조체 콜로이드 및 상기 층상 금속 산화물 콜로이드는 약 1 : 약 10 내지 약 10 : 약 1의 몰 혼합비율로 혼합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 상기 탄소 나노구조체 콜로이드 및

상기 층상 금속 산화물 콜로이드의 몰 혼합비율은, 예를 들어, 약 1 : 약 10, 약 1 : 약 9, 약 1 : 약 8, 약 1 : 약 7, 약 1 : 약 6, 약 1 : 약 5, 약 1 : 약 4, 약 1 : 약 3, 약 1 : 약 2, 약 1 : 약 1, 약 10 : 약 1, 약 10 : 약 2, 약 10 : 약 3, 약 10 : 약 4, 약 10 : 약 5, 약 10 : 약 6, 약 10 : 약 7, 약 10 : 약 8, 또는 약 10 : 약 9일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[44] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 콜로이드는 산성 용액에 교반하여 양성자 치환된 층상 금속 산화물 콜로이드를 제조한 후 유기양이온 용액에서 교반하여 박리화된 층상 금속 산화물 콜로이드를 형성하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 염기성 용액은 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide), 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(Tetramethylammonium hydroxide), 포름알데하이드(formaldehyde), 거대 유기화합물 수용액, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 나노구조체 콜로이드는 흑연을 산화시켜 형성된 그래파이트 옥사이드에 초음파를 가하여 박리시켜 수득된 그래핀 옥사이드를 재환원시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 나노구조체가 그래핀인 경우, 그래핀 콜로이드는, Hummers' 방법, 변형된 hummers' 방법, Staudenmaier 방법 등에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 그래파이트 옥사이드 콜로이드의 재환원은 하이드라진, 하이드로퀸옥 등과 같은 환원제를 사용하여 환원시키는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[46] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조하는 단계 전에, 상기 잔류 이온종이 제거된 상기 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 감압여과시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[47] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 항균막을 제공한다. 상기 하이브리드 종이는 미생물, 예를 들어, E-coli O157에 대하여 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상 또는 약 99.99% 이상의 항균성을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[48] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 촉매를 제공한다.

[49] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 전극을 제공한다.

[50] 본원의 제 6 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하이브리드 종이를 포함하는 흡착제를 제공한다.

[51] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀 더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[52] **[실시예]**

[53] **실시예 1**

[54] 그래핀 콜로이드의 준비

[55] 흑연을 수정된 Hummers' method 방법으로 산화시켜 그라파이트 옥사이드를 제조하였다. 합성된 그라파이트 옥사이드를 증류수에 0.5 wt%로 넣고 초음파를 가하여 박리화된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 수득하였다. 상기 수득된 그래핀 옥사이드 콜로이드에 암모니아와 함께 0.175 wt%의 히드라진을 넣고 80℃에서 1 시간 동안 반응시켜 재환원된 형태의 그래핀 콜로이드를 수득하였다.

[56] 층상 티탄산화물 콜로이드의 준비

[57] TiO_2와 $CsCO_3$를 당량으로 섞어 800℃에서 24 시간 동안 고상합성하여 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$를 수득하였다. 1 M HCl 용액에 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$를 넣고 HCl을 3회 이상 교체해주며 교반시켰다. 양성자 치환된 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$를 테트라부틸암모늄 하이드로옥사이드(Tetrabutylammonium hydroxide; TBA) 용액에 넣고 1 주일 동안 교반시켜 박리화된 $Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$ 나노시트 콜로이드를 수득하였다.

[58] 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이의 제조

[59] 상기 그래핀 콜로이드(C)와 상기 층상 티탄산화물 콜로이드($Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)의 몰 혼합비율($C/Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)이 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 및 8이 되도록 혼합하여 혼합액을 만들었다. TBA 및 히드라진을 제거하기 위해 상기 혼합액 50 mL를 0.5 wt% 암모니아 용액에서 투석하였다. 투석한 용액을 아노디스크(anodisc)를 이용하여 감압여과한 후 상온의 진공오븐에서 건조시켰다. 건조 후 아노디스크(anodisc)로부터 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이를 떼어냈다.

[60] 결과

[61] 도 1은 다양한 비율로 섞인 층상 티탄산화물과 그래핀 혼합 콜로이드의 사진을 나타낸 것이다. 그래핀의 농도가 높아질수록 혼합 콜로이드의 색이 검은 색으로 변하였다. 다양한 명도를 가지고 회색을 띠는 혼합 콜로이드는 어떠한 응집현상도 보이지 않고 수개월 동안 안정하였다. 제타포텐셜 측정 결과에 따르면 층상 티탄산화물과 그래핀은 각각 -29 mV 및 -44 mV의 표면전하를 나타내는데, 층상 티탄산화물과 그래핀의 혼합 콜로이드는 모두 -30 mV 내지 -40 mV 사이의 표면전하를 나타냈다 (데이터는 도시하지 않음). 이는 티탄산화물 나노시트와 그래핀 나노시트가 혼합 후에도 고유의 표면성질을 잃지 않았다는 것을 시사하는 것이다.

[62] 도 2는 층상 티탄산화물과 그래핀 혼합 콜로이드의 UV-Vis 분광 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 넓은 밴드갭을 가지고 있는 층상 티탄산화물 현탁액은 자외선 영역인 260 nm에서 최대 흡수 피크를 갖는다. 그래핀은 270 nm에서 최대 흡수 피크를 갖는데 이는 방향족 C=C 결합의 pi-pi* 전이(transition)에 상응한다. 혼합 콜로이드의 UV-Vis 스펙트럼을 보면 티탄산화물의 비율이 감소할수록 260 nm 부근의 피크 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 티탄산화물의 광흡수계수가 그래핀보다 크기 때문에 티탄산화물의 특징이 더 기여적으로 나타나는 것으로 여겨졌다. 비록 그래핀의 흡수 피크가 뚜렷하게 보이진 않지만

혼합 콜로이드 내 그래핀의 함량이 증가할수록 260~270 nm 부근의 피크가 적색 시프트(red shift)하는 현상을 볼 수 있었다.

[63] 도 3은 그래핀, 층상 티탄산화물 나노시트가 분산되어 있는 혼합 콜로이드를 가지고 감압여과 방법을 통해 프리-스탠딩 필름(free-standing film) 제조가 가능함을 보여줬다. 그라파이트 옥사이드, 그래핀의 프리-스탠딩 필름 제조에 관하여는 보고된 바가 있었지만, 주로 금속산화물 프리-스탠딩 필름으로서, 금속산화물-그래핀 혼합 프리-스탠딩 필름의 제조는 본원 발명에서 최초로 보고되는 것이다. 혼합 종이의 색상은 콜로이드의 색상과 비슷하며, 금속처럼 빛나는 광택은 보이지 않고 그래핀 성분의 함유량이 많아질수록 색이 까매졌다. 금속산화물 종이는 얇은 두께를 가졌을 땐 유연하지만(flexible) 두께가 두꺼워지면 딱딱한(rigid) 성질이 강하게 나타났다. 그래핀 종이는 금속처럼 광택이 있고 매우 유연한 반면 쉽게 찢어졌다. 반면에, 본원의 혼합 종이는 유연하면서 단단한 특성을 보여줬다.

[64] 도 4는 하이브리드 종이의 단면과 그래핀, 층상 티탄산화물, 3 가지 비율의 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이를 위에서 바라본 전자주사현미경 이미지이다. 그래핀 종이는 매끄러운 표면이 관찰되고, 층상 티탄산화물 종이에서는 나노시트의 엣지(모서리)가 표면에 노출되어 거친 표면을 형성하는 것을 볼 수 있다. 하이브리드 종이에서도 나노시트의 엣지가 많이 노출되어 있는데 흥미로운 사실은 노출된 엣지의 밀도가 층상 티탄산화물 종이보다 훨씬 더 많이 관찰된다는 것이다. 이는 서로 다른 두 종류 나노시트인 층상 티탄산화물과 그래핀 간의 미스매치에서 기인한 것으로 생각된다. 하이브리드 종이의 단면 전자주사현미경 이미지는 나노시트들이 층층이 잘 정렬되어 쌓인 것을 보여준다. 전자주사현미경으로 관찰한 하이브리드 종이의 두께는 약 50 ㎛이며, 혼합액의 부피를 조절함으로써 약 1 ㎛ 내지 약 100 ㎛까지 두께를 조절할 수 있다.

[65] 도 5는 그래핀, 층상 티탄산화물, 및 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이의 X-선 회절 분석 그래프를 나타낸 것이다. 그래핀 종이의 회절 패턴에서 2θ = 23.34°에서 넓은 둔덕 피크를 볼 수 있는데 이는 전형적인 그래핀의 브래그 반사(Bragg reflection)이다. 층상 티탄산화물 종이의 X-선 회절 패턴을 보면 잘 배열된 나노시트들의 쌓임에 의하여 (00l) 브래그 반사들이 매우 잘 발달된 것을 볼 수 있다. (00l) 반사 중 홀수 피크가 강한 강도를 갖는다. (001) 브래그 반사는 2θ =9.44°에서 나타나고 이에 상응하는 면간 거리(d_{001})는 9.37 Å이었다. 이는 티탄산화물 층 사이에 물 한분자가 삽입된 간격과 일치한다. 층상 티탄산화물의 회절패턴에서 2 차원 나노시트의 배향 선호성 때문에 (00l)을 제외한 다른 면의 브래그 반사는 숨어버린다. 혼합 종이의 X-선 회절패턴은 티탄산화물 종이와 유사한 것으로 보아 X-선 회절에 티탄산화물 성분이 주로 기인하는 것으로 보인다. 혼합 종이의 모든 (00l) 브래그 반사는 저각으로 이동했으며 (001) 브래그 반사는 2 θ=9.24~9.30°에서 나타났다. 이에 해당하는 면간 거리는 9.51~9.57

Å으로 층 간격이 약간 팽창되었다. 티탄산화물 종이의 회절패턴과 비교하였을 때 약간의 층 팽창 현상은 그래핀의 층간삽입이라고 해석하기보다 티탄산화물 층 사이의 물분자가 재배열한 것으로 생각할 수 있다.

[66] 도 6은 층상티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 열적 안정성을 조사하기 위하여 질소기체를 흘려주며, 300℃에서 2 시간 열처리한 시료의 X-선 회절분석 결과이다. 동일한 조건에서 열처리를 했을 때 그래핀 종이는 바스러져서 가루형태가 되어 종이로서의 성질을 잃었다. 반면 티탄산화물과 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이는 종이상태를 유지하고 있었다. 티탄산화물 종이는 열처리 후 (00l) 브래그 반사가 거의 사라지고 아나타아제 TiO_2 브래그 반사가 관찰되었다. 하이브리드 종이에서도 열처리에 따라 아나타아제 TiO_2로의 상전이가 관찰되었는데 흥미로운 사실은 하이브리드 종이에서 그래핀의 함량이 증가할수록 층상 티탄산화물의 아나타아제 TiO_2로의 상전이가 방지된다는 것이다. 이는 그래핀이 갖는 2차원 결정구조가 티탄산화물을 2 차원 층상 구조로 안정화시키는데 기인한다고 해석할 수 있다.

[67] X-선 회절분석에서는 2 차원 나노시트의 배향 선호성으로 인해 티탄산화물의 결정구조가 거의 반영되지 않기 때문에 티타늄 원자 국부구조 분석을 실시하였다. 도 7에 대조군으로서 고체 분말 형태인 아나타아제 TiO_2, 루타일 TiO_2, 레피도크로사이트 타입의 $H_{0.67}Ti_{1.83}O_4$와 함께 층상 티탄산화물 종이, 및 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 Ti K-edge XANES 스펙트럼을 나타내었다. 층상 티탄산화물 종이를 포함한 혼합 종이의 XANES 스펙트럼은 레피도크로사이트 타입의 대조군 $H_{0.67}Ti_{1.83}O_4$의 것과 다른 모양을 보였다. 이것은 티탄산화물 나노시트가 종이타입의 시료에서 c축 방향으로 매우 잘 정렬되어 있기 때문에 XANES 스펙트럼이 분말 타입 시료의 것과 다르게 보이는 것이다. 이러한 스펙트럼 결과는 층상구조 티탄산화물의 편광 의존적 XANES 분석 결과와 일치한다. 프리-엣지(pre-edge) P는 1s→3d 오비탈의 전자 전이를 나타내고, 메인 엣지(main edge) A, B는 1s→4p 오비탈의 전자 전이를 의미한다. 도 7에 나타낸 모든 티탄산화물에서 Ti 원자는 TiO_6 팔면체 자리에 안정화되어있고 4 가의 산화상태를 갖는다.

[68] X-선 회절분석과 X-선 흡수분광분석을 통하여서는 전자밀도가 낮은 탄소에 대한 화학적 정보를 얻을 수 없기 때문에 탄소 분석에 대한 강력한 도구인 마이크로-라만(micro-Raman)과 FT-IR 분석을 실시하였다. 도 8은 마이크로-라만 그래프를 나타낸 것이다. 혼합 종이의 90 cm^{-1} 내지 1,000 cm^{-1} 파수(wave number)에서 나타나는 라만 피크들은 대조군인 레피도크로사이트 결정구조를 갖는 층상 티탄산화물의 피크 위치와 일치한다. 혼합 종이의 1,350 cm^{-1}과 1,600 cm^{-1}에서 라만 피크는 각각 그래핀의 전형적인 D 밴드와 G 밴드를 의미하고, 그래핀이 티탄산화물과 함께 공존하고 있음을 보여준다. 혼합 종이에서 티탄산화물의 함량이 줄어들수록 탄소 관련 피크에 대한 티탄산화물 피크의 상대적 강도는 점점 작아진다. 라만 스펙트럼에서는 나노시트의 높은 정렬성이

스펙트럼에 반영되지 않았다.

[69] 도 9는 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다. 혼합 종이의 1,650 cm^{-1}, 1,400 cm^{-1}, 및 1,000 cm^{-1} 이하의 영역에서 나타나는 IR 피크는 각각 C=C, C=O, 금속-O(M-O)를 의미한다. 혼합 종이에서 티탄산화물 성분의 함량이 높을수록 M-O 관련 피크들이 강하게 보였으며, 그라파이트 옥사이드에서 보이는 산소관련 작용기 피크가 없는 것으로 보아 하이브리드 종이에서 그래핀이 잘 환원된 상태로 존재함을 확인하였다.

[70] 도 10은 층상 티탄산화물-그래핀 하이브리드 종이의 표면 친수성을 알아보기 위한 물방울 접촉각 측정 결과이다. 그래핀과 층상 티탄산화물 종이는 각각 소수성과 친수성을 띤다. 혼합 종이는 그래핀 성분을 포함하고 있음에도 불구하고 층상 티탄산화물과 같이 친수성을 띠는 것을 확인할 수 있었다.

[71] 도 11은 E-coli O157에 대한 혼합 종이의 항균성을 평가한 그래프이다. 혼합 종이 위에 E-coli O157을 분사한지 15 분 안에 모든 혼합 종이에서 99.99% 이상의 놀라운 항균특성을 보였으며, 특히 층상 티탄산화물-그래핀 혼합 종이는 혼합 비율에 따라 15 분 안에 99.999%의 놀라운 항균성을 보였다. 혼합 종이 위에 E-coli O157을 분사한지 30 분 만에 2×10^8 개의 E-coli가 모두 사멸하는 결과를 보였다. 빛 조사에 따른 E-coli 사멸효과는 미미했다.

[72] 도 12는 본원의 하이브리드 종이의 초음파 자극에 대한 저항성을 평가한 결과를 나타낸다. 본원의 일 실시예에 따라 상기 그래핀 콜로이드(C)와 상기 층상 티탄산화물 콜로이드($Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)의 몰 혼합비율($C/Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)이 각각 0.4 (TG1), 1 (TG2), 및 2 (TG3)가 되도록 혼합한 혼합액으로부터 하이브리드 종이 TG1, TG2, 및 TG3을 각각 제조하였다 (도 12 상단 이미지). 본원의 하이브리드 종이의 기계적 강도를 측정하기 위하여, 층상 티탄산화물 종이, 그래핀 종이, 및 하이브리드 종이 (TG1 내지 TG3)를 99% 에탄올에 담근 상태로 40 kHz의 초음파 자극을 가하였다. 그 결과, 상기 그래핀 종이는 초음파 자극에 의하여 완전히 파쇄된 반면, 상기 층상 티탄산화물 종이 및 상기 본원의 하이브리드 종이는 어떠한 손상도 관찰되지 않았다 (도 12 하단 이미지). 즉, 그래핀 나노시트에 층상 티탄산화물 나노시트를 혼성화 함으로써 하이브리드 종이의 기계적 강도가 매우 향상되었다는 것이 확인되었다. 이는, 그래핀 종이의 기계적 강도 향상을 위한 무기 나노시트의 혼성화가 매우 유용하다는 사실을 뒷받침한다.

[73] 도 13은 본원의 하이브리드 종이의 마이크로 전자파 열처리에 대한 저항성을 평가한 결과를 나타낸다. 본원의 일 실시예에 따라 상기 그래핀 콜로이드(C)와 상기 층상 티탄산화물 콜로이드($Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)의 몰 혼합비율($C/Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)이 각각 0.4 (TG1), 1 (TG2), 및 2 (TG3)가 되도록 혼합한 혼합액으로부터 하이브리드 종이 TG1, TG2, 및 TG3을 각각 제조하였다. 도 13의 (a)는 층상 티탄산화물 종이, (b)는 그래핀 종이, (c)는 TG1 하이브리드 종이, (d)는 TG2 하이브리드 종이, 및 (e)는 TG3 하이브리드 종이이며, 각각의 샘플에 2,450 kHz의 마이크로 전자파를 1 분 동안 인가하였다. 그 결과, 층상 티탄산화물 종이,

그래핀 종이, 및 TG2 및 TG3 하이브리드 종이가 부푼 형태로 손상되는데 비하여, TG1 하이브리드 종이는 형태 변화 없이 안정한 상태를 유지하고 있음을 확인하였다. 따라서, 그래핀 콜로이드(C)와 층상 티탄산화물 콜로이드($Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)의 몰 혼합비율($C/Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$)이 약 0.4인 경우에 특히 열적 안정성이 우수함을 확인하였다.

[74] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[75] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1] 층상 금속 산화물 또는 수산화물, 및 탄소 나노구조체를 포함하는, 하이브리드 종이.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물과 상기 탄소 나노구조체가 서로 혼합되어 층상 구조를 형성하는 것인, 하이브리드 종이.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래파이트 옥사이드, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 하이브리드 종이.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물 또는 수산화물은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 인듐(In), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 백금(Pt), 금(Au), 납(Pb), 비스무스(Bi), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것인, 하이브리드 종이.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 하이브리드 종이의 두께는 1 ㎛ 내지 100 ㎛인 것인, 하이브리드 종이.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 하이브리드 종이는 항균성을 갖는 것인, 하이브리드 종이.

[청구항 7] 탄소 나노구조체를 용매에 분산시켜 탄소 나노구조체 콜로이드를 제조하는 단계;
층상 금속 산화물을 용매에 분산시켜 층상 금속 산화물 콜로이드를 제조하는 단계;
상기 탄소 나노구조체 콜로이드와 상기 층상 금속 산화물 콜로이드를 혼합하여 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 제조하는 단계; 및
상기 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 투석하여 잔류 이온종을 제거한 후 건조시키는 단계
를 포함하는, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래파이트 옥사이드, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서

선택되는 것을 포함하는 것인, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 9] 제 7 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 인듐(In), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 백금(Pt), 금(Au), 납(Pb), 비스무스(Bi), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물을 포함하는 것인, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 10] 제 7 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체 콜로이드 및 상기 층상 금속 산화물 콜로이드는 1 : 10 내지 10 : 1의 몰 혼합비율로 혼합되는 것인, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 11] 제 7 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물 콜로이드는 산성 용액에 교반하여 양성자 치환된 층상 금속 산화물 콜로이드를 제조한 후 유기양이온 용액에서 교반하여 박리화된 층상 금속 산화물 콜로이드를 형성하여 제조되는 것인, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 12] 제 7 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체 콜로이드는, 흑연을 산화시켜 형성된 그래파이트 옥사이드에 초음파를 가하여 박리시켜 수득된 그래핀 옥사이드를 재환원시켜 제조되는 것인, 하이브리드 종이의 제조 방법.

[청구항 13] 제 7 항에 있어서,
상기 건조하는 단계 전에, 상기 잔류 이온종이 제거된 상기 층상 금속 산화물-탄소 나노구조체 혼합물을 감압여과시키는 단계를 추가 포함하는, 하이브리드 종이의 제조 방법.

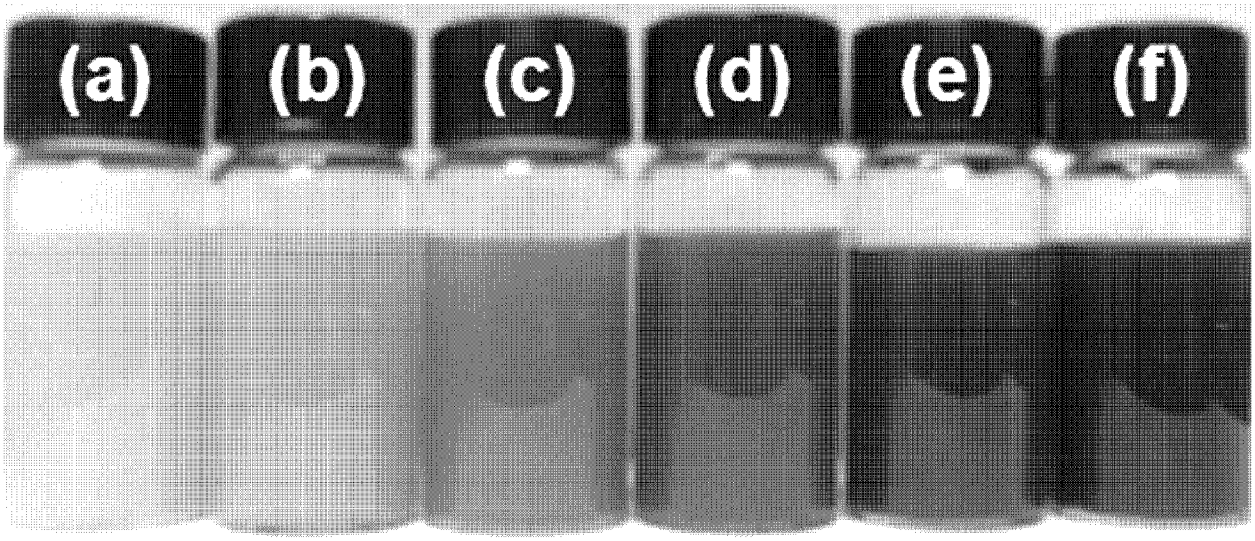
[청구항 14] 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 종이를 포함하는, 항균막.

[청구항 15] 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 종이를 포함하는, 촉매.

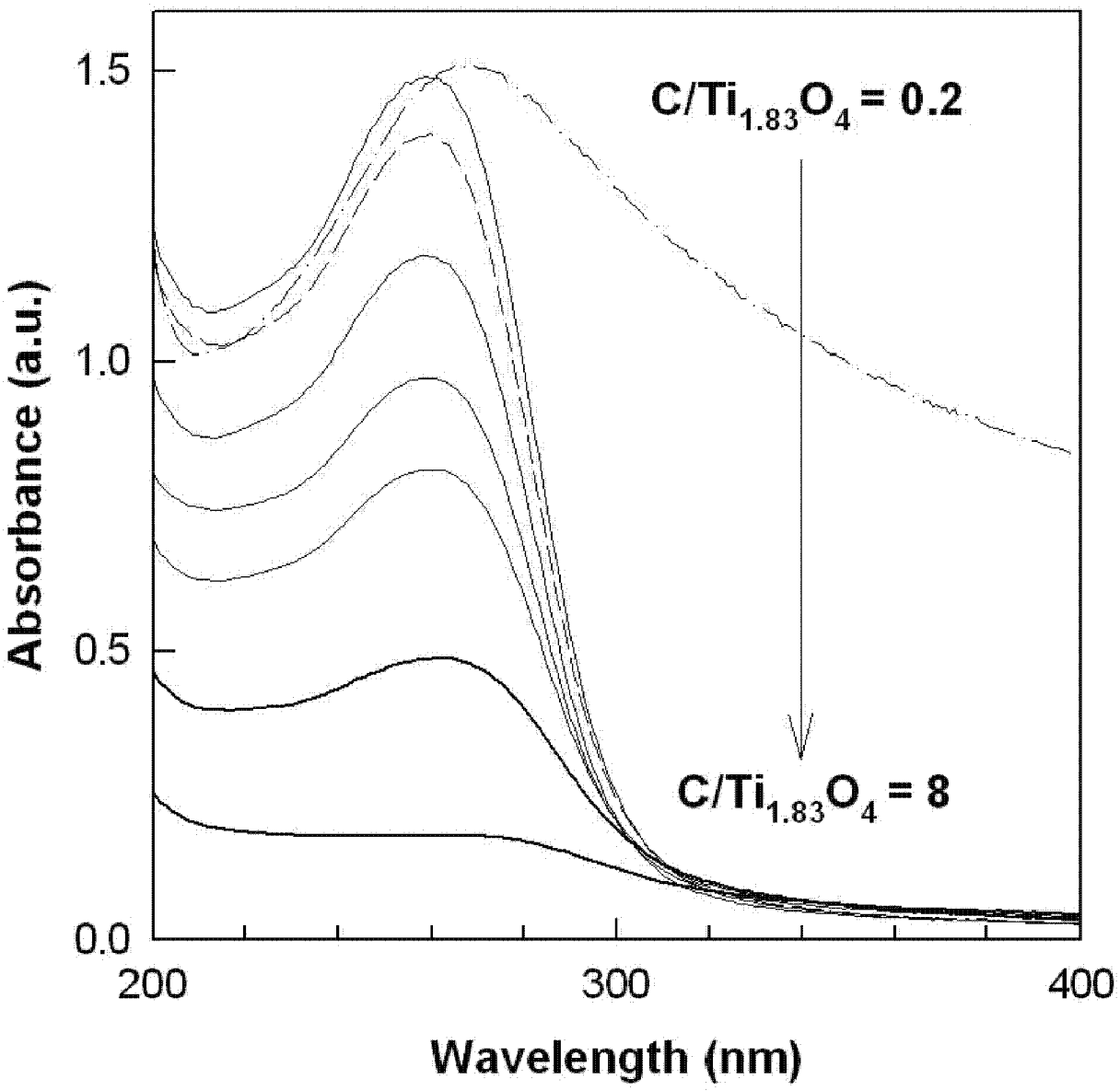
[청구항 16] 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 종이를 포함하는, 전극.

[청구항 17] 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 종이를 포함하는, 흡착제.

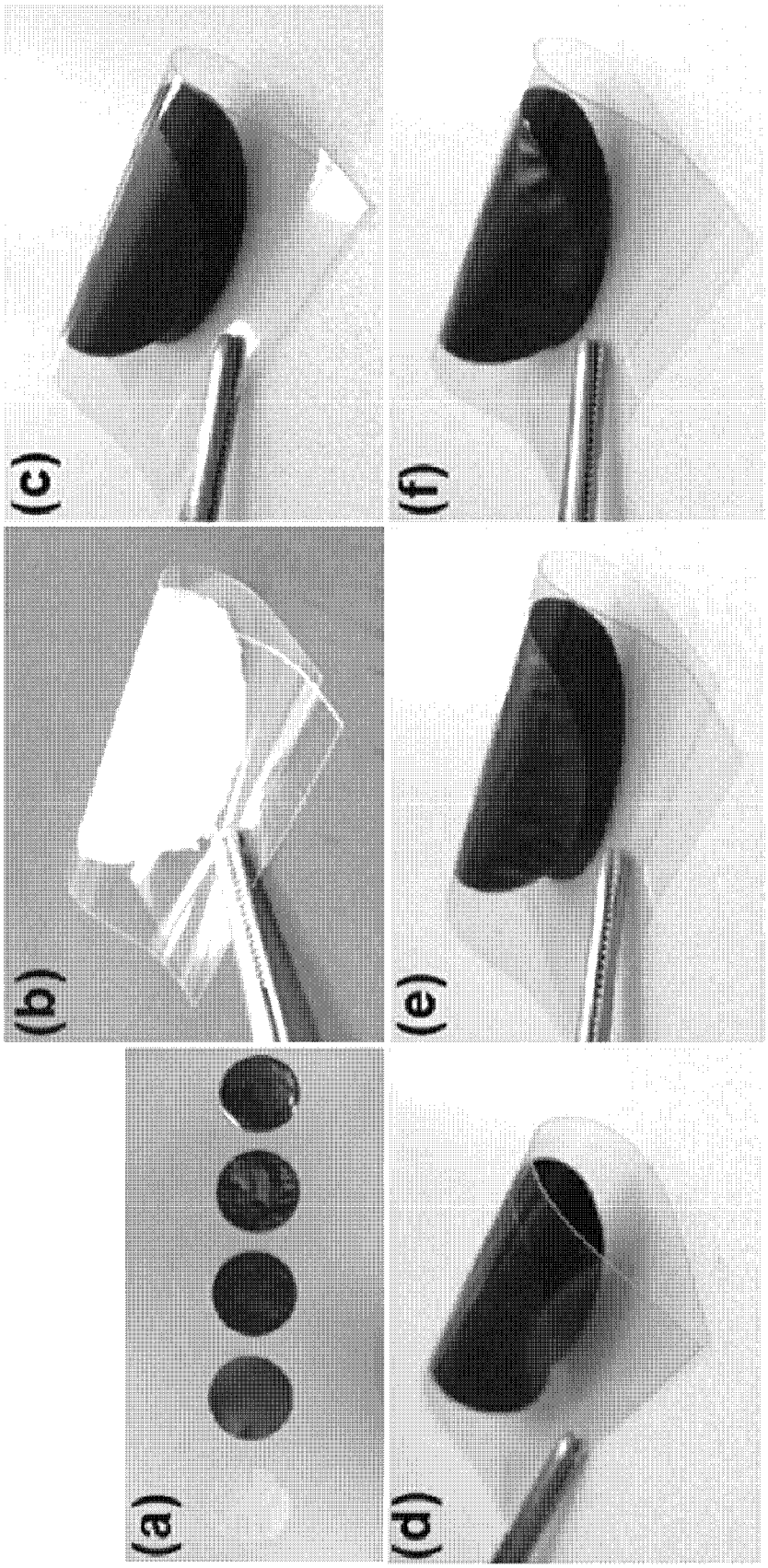
[Fig. 1]


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

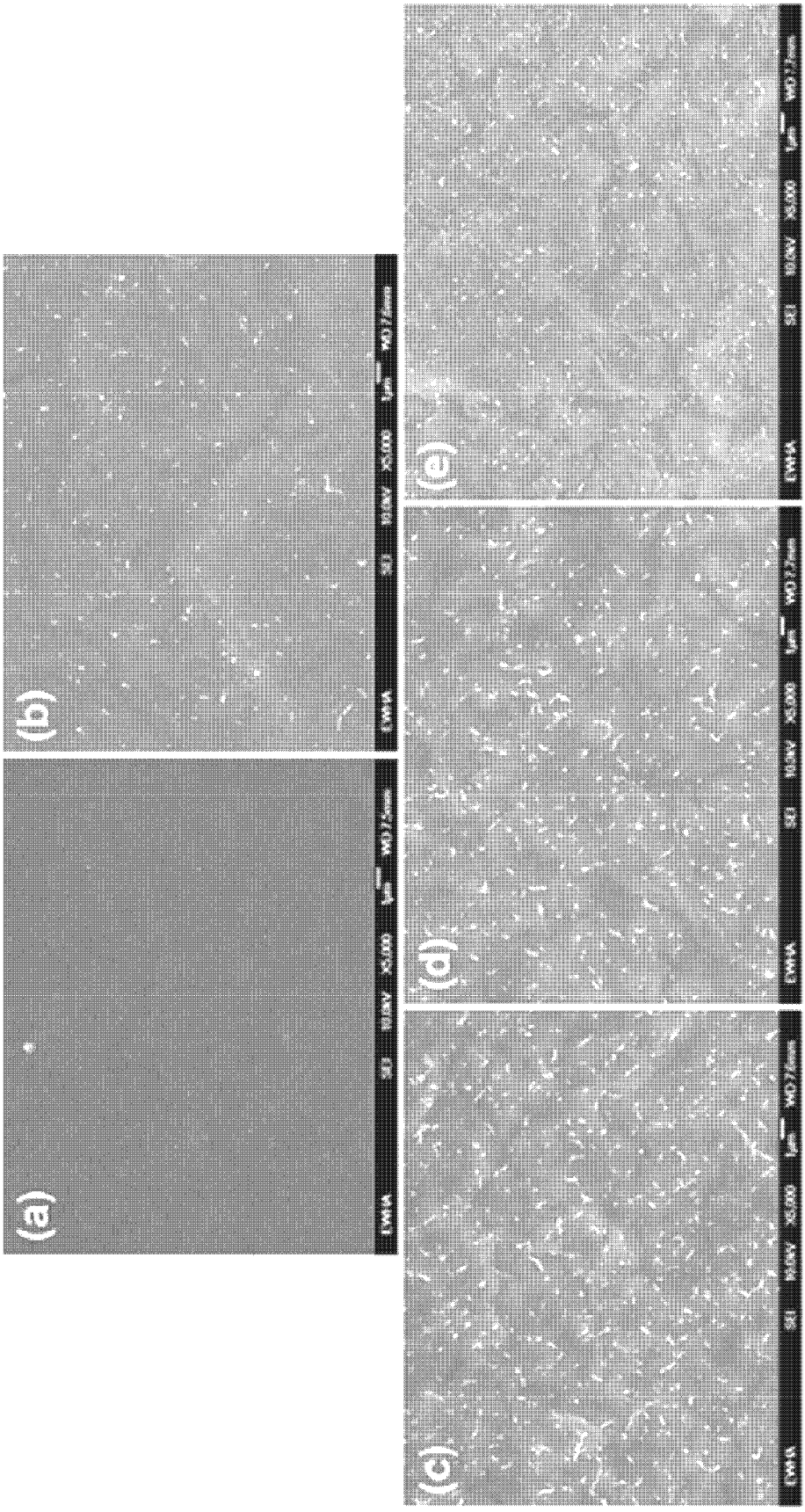
[Fig. 2]


C/Ti1.83O4 = 0.2
C/Ti1.83O4 = 8
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.5
1.0
1.5
200
300
400

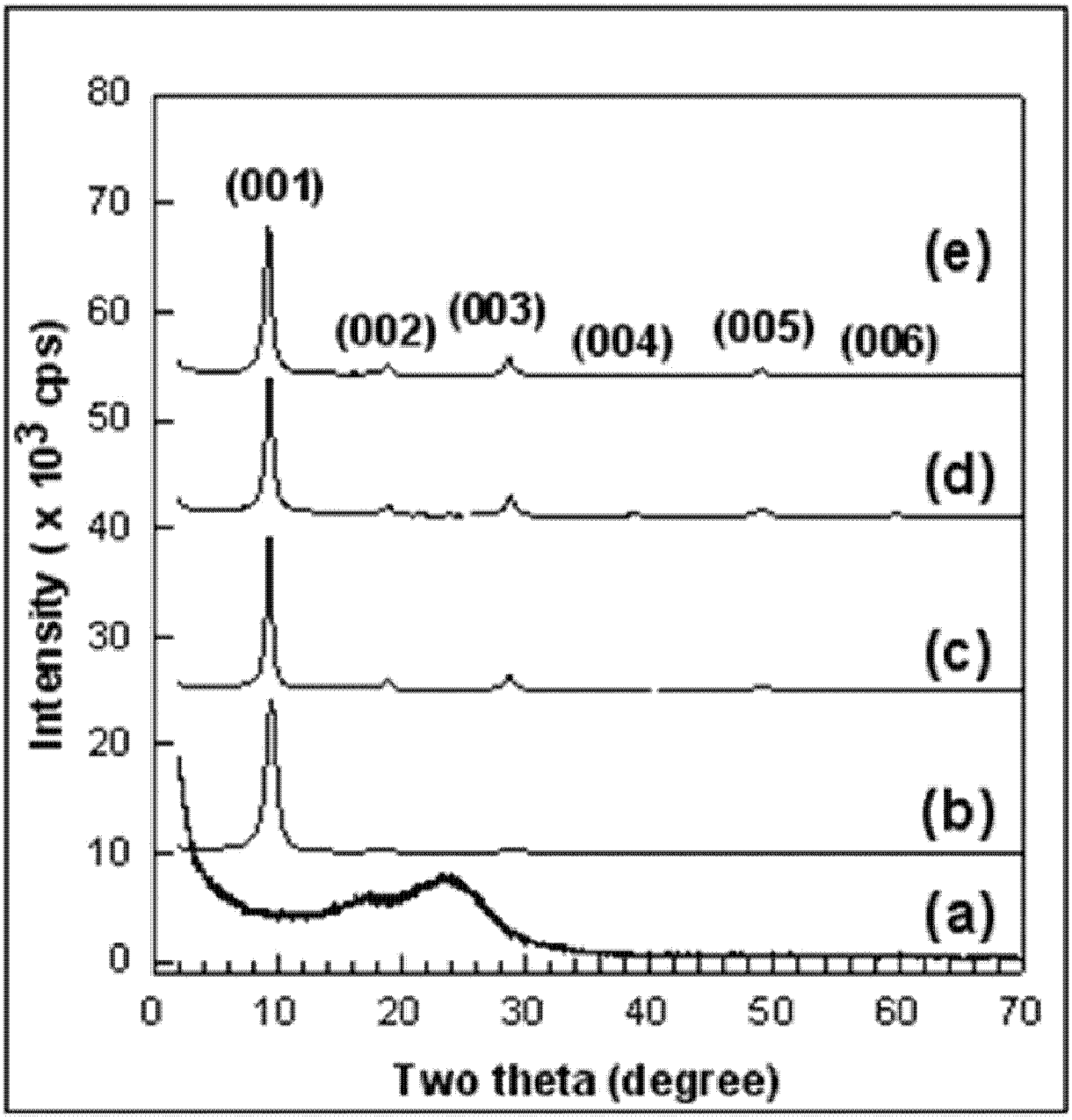
[Fig. 3]



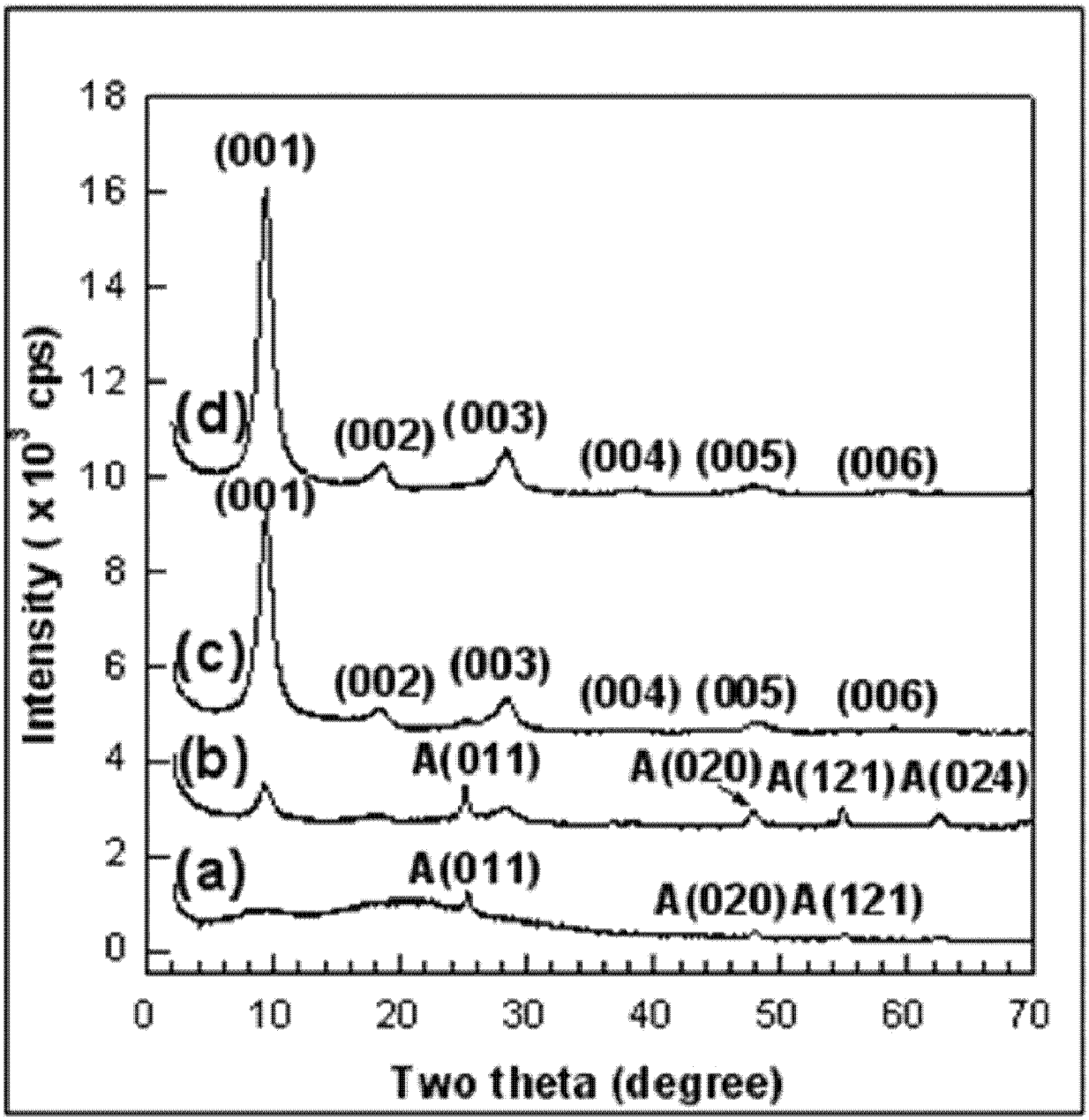
[Fig. 4]



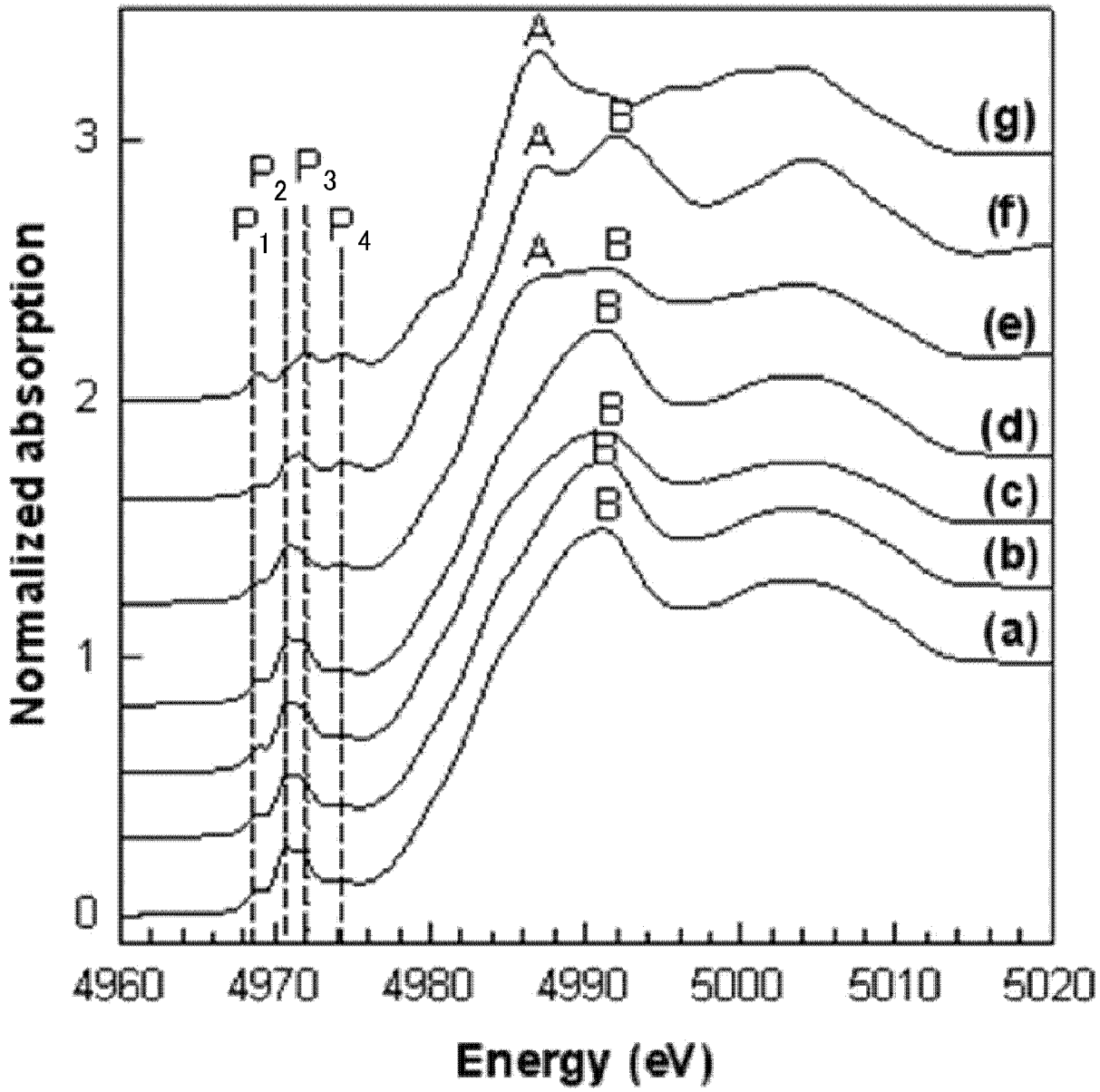
[Fig. 5]


(001)
(002)
(003)
(004)
(005)
(006)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity (x 10^3 cps)
Two theta (degree)
0
10
20
30
40
50
60
70
80

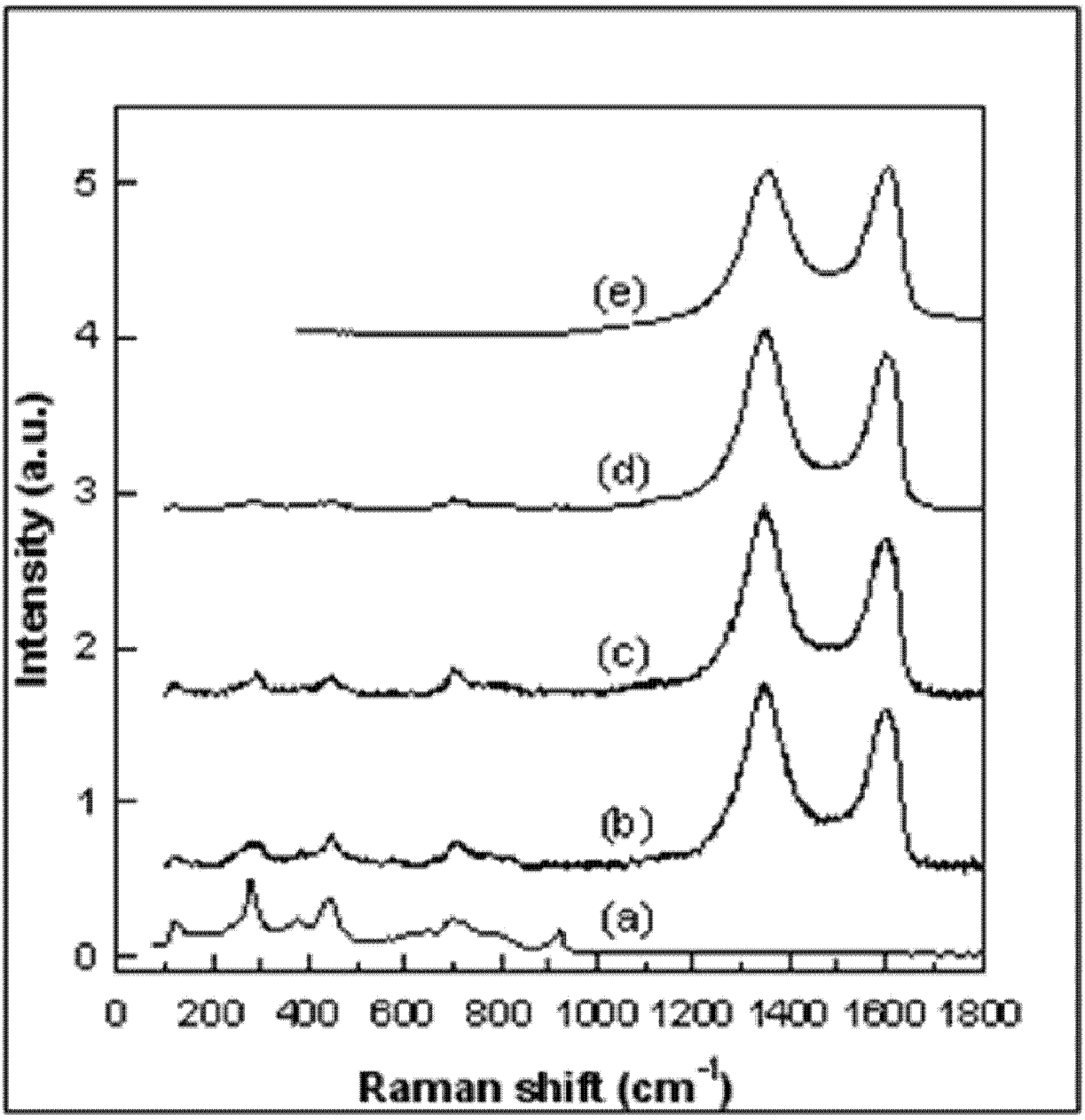
[Fig. 6]


Intensity (x 10^3 cps)
Two theta (degree)
(001)
(d)
(002)
(003)
(004)
(005)
(006)
(001)
(c)
(002)
(003)
(004)
(005)
(006)
(b)
A(011)
A(020)
A(121)
A(024)
(a)
A(011)
A(020)
A(121)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
10
20
30
40
50
60
70

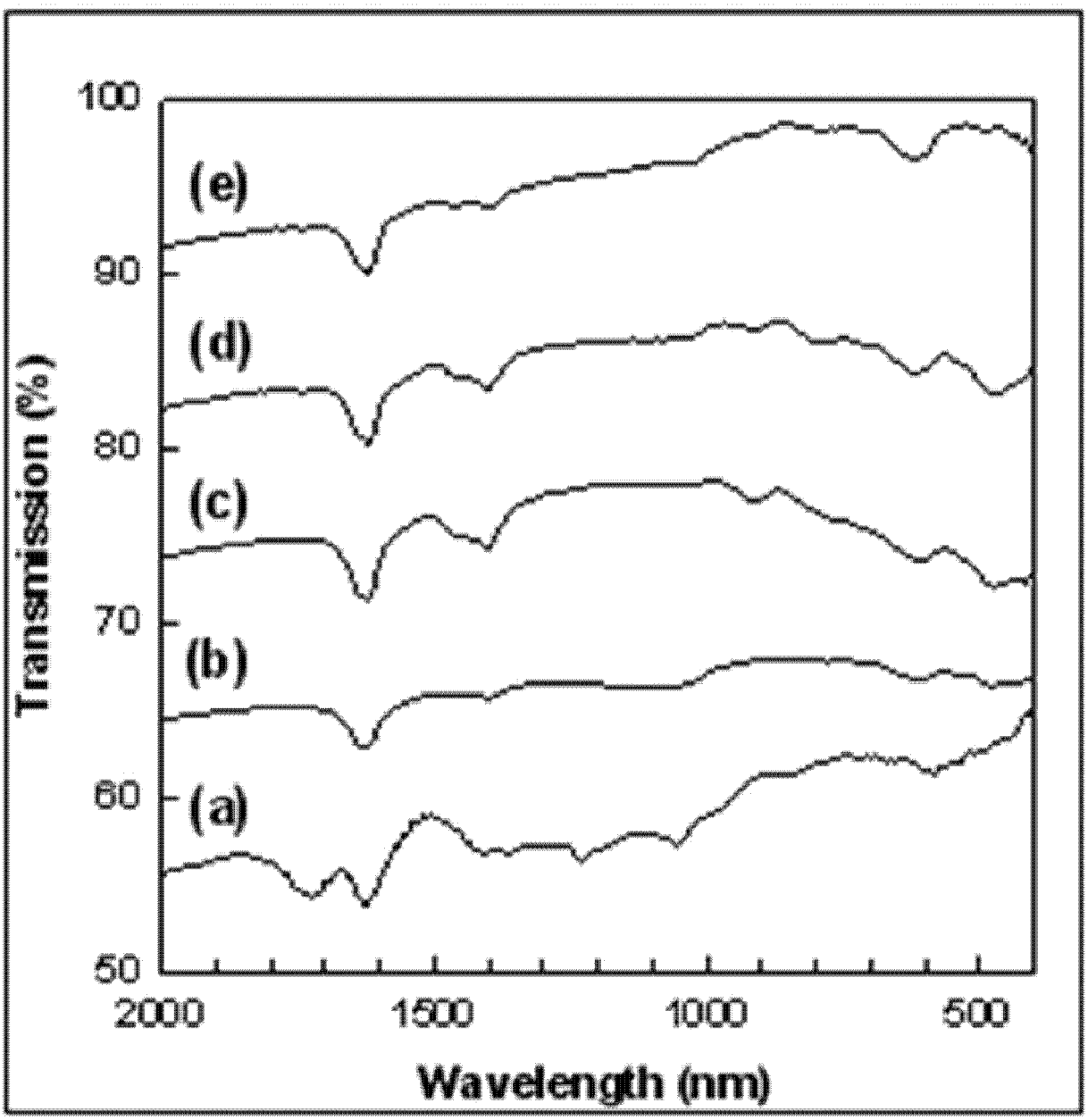
[Fig. 7]


Normalized absorption
Energy (eV)
0
1
2
3
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
P1
P2
P3
P4
A
B
(g)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)

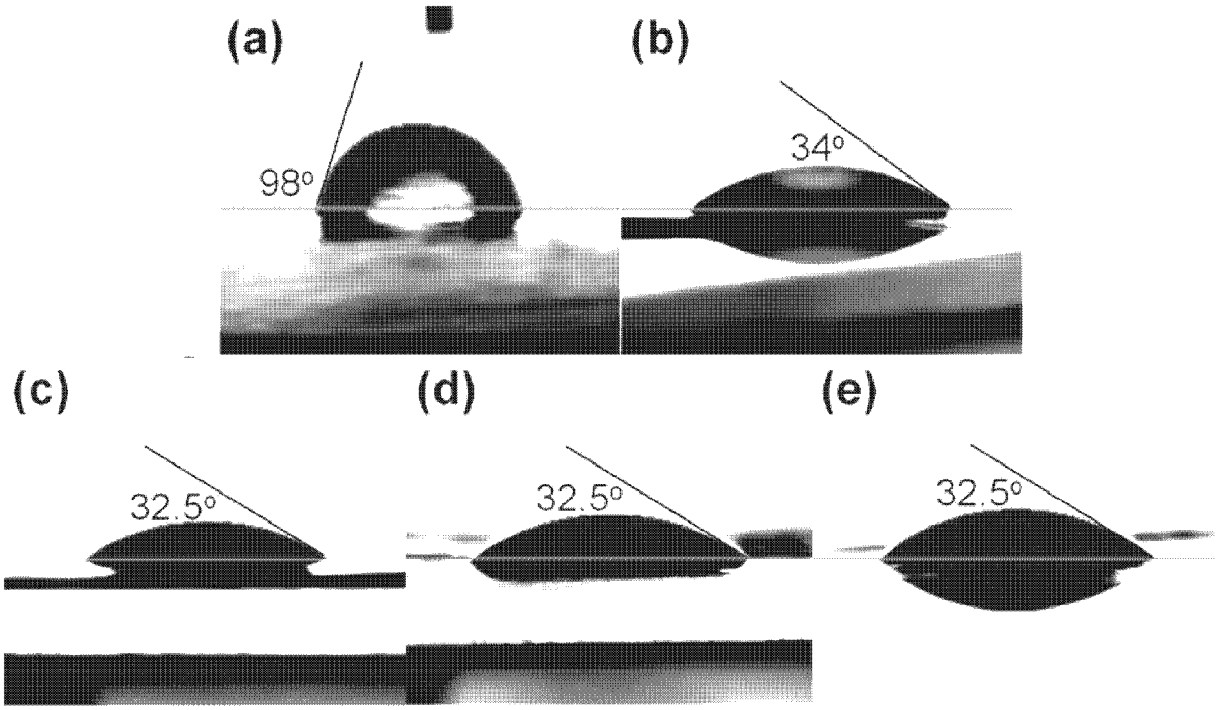
[Fig. 8]


Intensity (a.u.)
0
1
2
3
4
5
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
0 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800
Raman shift (cm-1)

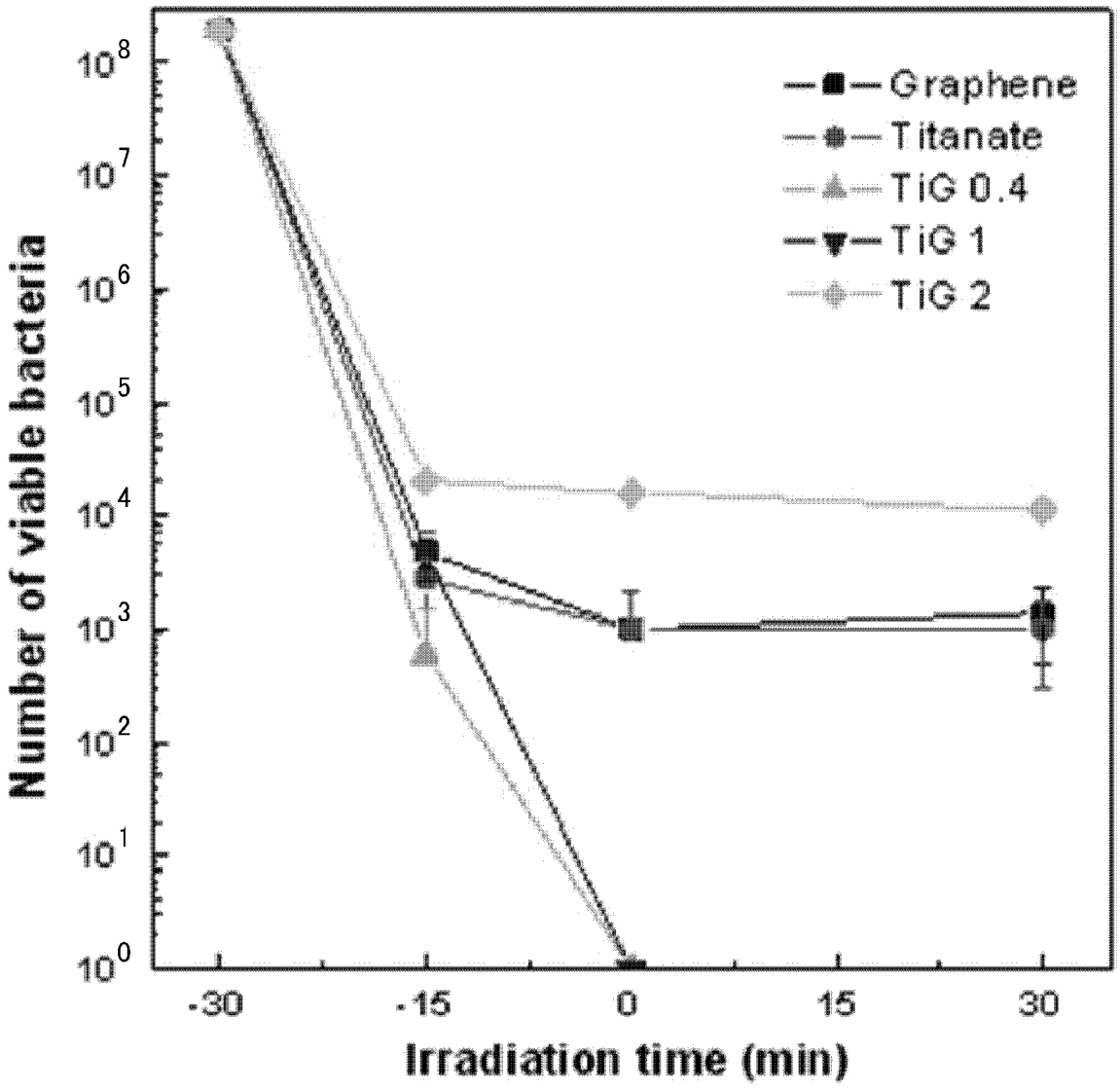
[Fig. 9]


100
90
80
70
60
50
Transmission (%)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
2000
1500
1000
500
Wavelength (nm)

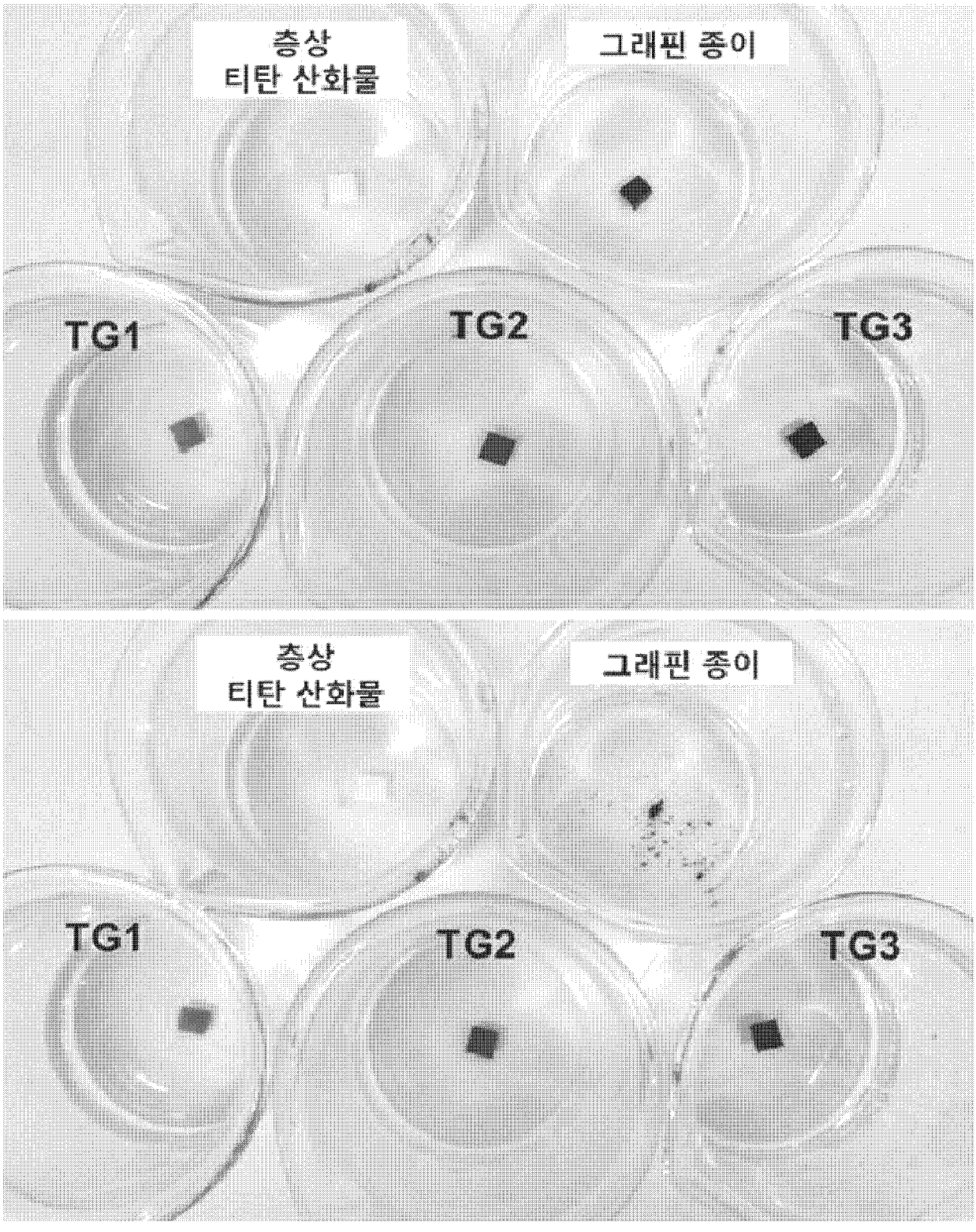
[Fig. 10]


(a)
(b)
98°
34°
(c)
(d)
(e)
32.5°
32.5°
32.5°

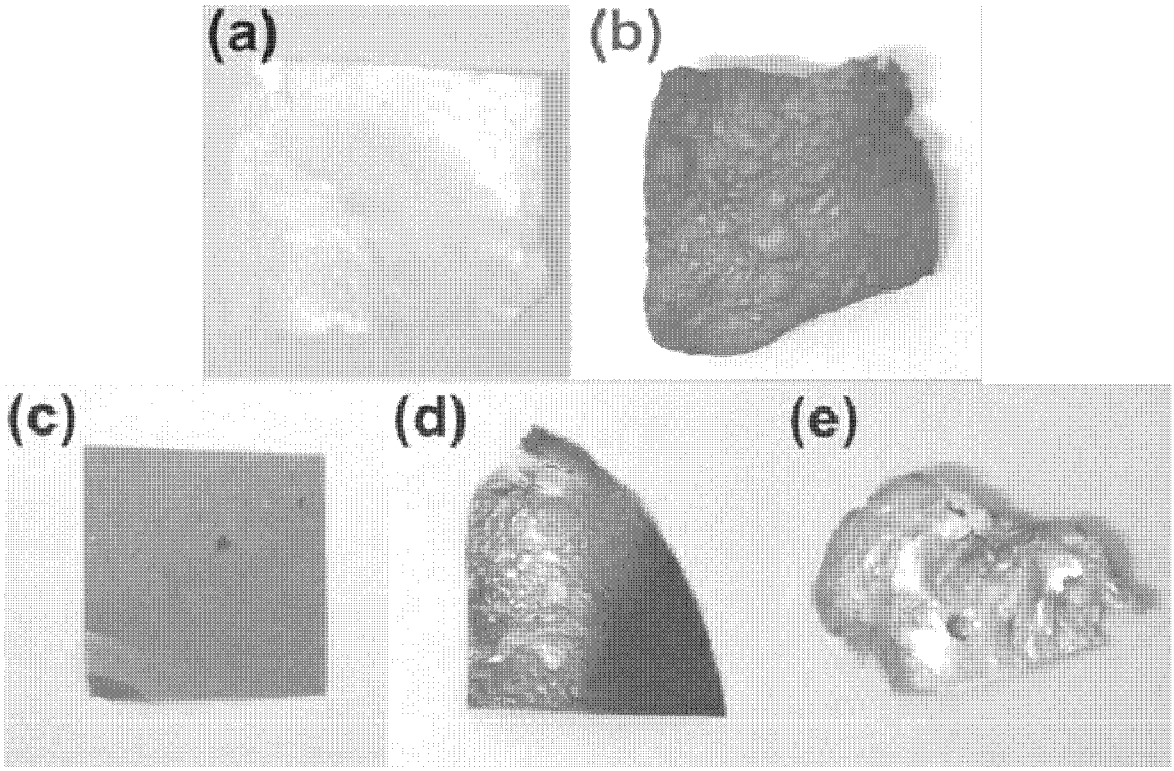
[Fig. 11]


Graphene
Titanate
TiG 0.4
TiG 1
TiG 2
Number of viable bacteria
10^8
10^7
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
-30
-15
0
15
30
Irradiation time (min)

[Fig. 12]



[Fig. 13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/003580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H 17/63(2006.01)i, D21H 17/12(2006.01)i, D21H 17/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H 17/63; B82B 3/00; H01B 1/22; C23C 14/34; H01B 1/24; C01B 31/02; H01B 1/04; C08J 5/18; D21H 17/12; D21H 17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: layered metal oxide, hydroxides, carbon nano structure, hybrid paper, hybrid, carbon-nano structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0023263 A (SNU R&DB FOUNDATION) 08 March 2011 See claim 1.	1-17
A	KR 10-2011-0073296 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 29 June 2011 See claim 1.	1-17
A	KR 10-2011-0079532 A (GRAPHENE SQUARE INC.) 07 July 2011 See paragraphs 2, 22 and 32.	1-17
A	US 2010-0140562 A1 (SHENDEROVA, Olga et al.) 10 June 2010 See claim 1.	1-17
A	US 2011-0311874 A1 (ZHOU, Chongwu et al.) 22 December 2011 See page 3.	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 JULY 2013 (24.07.2013)	**25 JULY 2013 (25.07.2013)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/003580

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0023263 A	08/03/2011	WO 2011-025276 A2	03/03/2011
		WO 2011-025276 A3	04/08/2011
KR 10-2011-0073296 A	29/06/2011	KR 10-1219613 B1	09/01/2013
KR 10-2011-0079532 A	07/07/2011	KR 10-1234180 B1	18/02/2013
		US 2012-0270054 A1	25/10/2012
		WO 2011-081440 A2	07/07/2011
		WO 2011-081440 A3	01/12/2011
US 2010-0140562 A1	10/06/2010	US 2006-0241236 A1	26/10/2006
		US 7224039 B1	29/05/2007
		US 7612138 B2	03/11/2009
		US 8070988 B2	06/12/2011
		US 8308994 B1	13/11/2012
US 2011-0311874 A1	22/12/2011	WO 2011-137448 A2	03/11/2011
		WO 2011-137448 A3	05/04/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/003580

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D21H 17/63(2006.01)i, D21H 17/12(2006.01)i, D21H 17/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D21H 17/63; B82B 3/00; H01B 1/22; C23C 14/34; H01B 1/24; C01B 31/02; H01B 1/04; C08J 5/18; D21H 17/12; D21H 17/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 층상 금속 산화물, 수산화물, 탄소 나노구조체, 하이브리드 종이, hybrid, carbon-nano structure

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0023263 A (서울대학교산학협력단) 2011.03.08 청구항 1 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0073296 A (성균관대학교산학협력단) 2011.06.29 청구항 1 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0079532 A (성균관대학교산학협력단) 2011.07.07 단락 2, 22 및 32 참조.	1-17
A	US 2010-0140562 A1 (SHENDEROVA OLGA 외 3명) 2010.06.10 청구항 1 참조.	1-17
A	US 2011-0311874 A1 (ZHOU CHONGWU 외 4명) 2011.12.22 페이지 3 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 07월 24일 (24.07.2013)	2013년 07월 25일 (25.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
홍성란
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/003580

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0023263 A	2011/03/08	WO 2011-025276 A2	2011/03/03
		WO 2011-025276 A3	2011/08/04
KR 10-2011-0073296 A	2011/06/29	KR 10-1219613 B1	2013/01/09
KR 10-2011-0079532 A	2011/07/07	KR 10-1234180 B1	2013/02/18
		US 2012-0270054 A1	2012/10/25
		WO 2011-081440 A2	2011/07/07
		WO 2011-081440 A3	2011/12/01
US 2010-0140562 A1	2010/06/10	US 2006-0241236 A1	2006/10/26
		US 7224039 B1	2007/05/29
		US 7612138 B2	2009/11/03
		US 8070988 B2	2011/12/06
		US 8308994 B1	2012/11/13
US 2011-0311874 A1	2011/12/22	WO 2011-137448 A2	2011/11/03
		WO 2011-137448 A3	2012/04/05