



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월11일
(11) 등록번호 10-1946430
(24) 등록일자 2019년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 7/00 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7024346
- (22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
심사청구일자 2016년01월25일
- (85) 번역문제출일자 2014년08월29일
- (65) 공개번호 10-2014-0129071
- (43) 공개일자 2014년11월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2013/050215
- (87) 국제공개번호 WO 2013/114116
국제공개일자 2013년08월08일

(30) 우선권주장
1201649.9 2012년01월31일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

WO2011086391 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

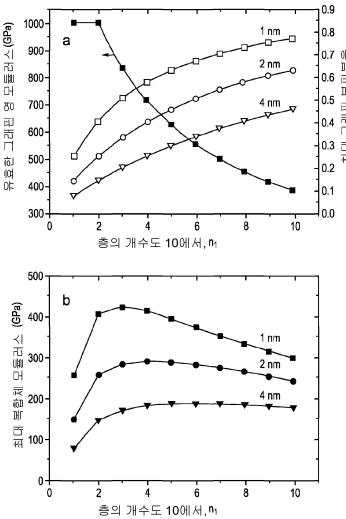
심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 그레핀 복합체

(57) 요약

본 발명은 신규한 복합소재, 나노복합체의 제조 방법 및 나노복합소재의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 2차원 소재 (예를 들면, 그레핀)를 다중층 형태로, 즉 다수의 원자층을 갖는 형태로 함유하는 복합소재에 관한 것이다. 2차원 물질을 함유하는 복합소재의 특성은 단일층 형태로 2차원 물질을 함유하는 것들보다 우수한 것으로 나타났다.

대 표 도 - 도9



(56) 선행기술조사문현

JP2010282729 A

JP2011032156 A

WO2011162727 A1

KR1020120029864 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

복합소재(composite material)로서,

매트릭스; 및

충간 전단 모듈러스보다 더 높은 평면내(in-plane) 모듈러스를 갖는 충화된, 무기 2차원(dimension) 물질로 이루어진 필러를 포함하며;

상기 필러 물질은 상기 매트릭스 내에 분산되어 있고, 필러는 그래핀 및/또는 할로겐으로 기능성화된 그래핀, 또는 전이금속 디칼코게나이드를 포함하며,

상기 필러 물질은 복수의 개별 단편을 포함하고, 상기 필러 단편의 두께는 필러의 50 중량% 이상이 3개층 내지 7개층의 두께를 갖도록 되어 있고,

상기 필러 물질은 상기 2차원 물질이 복수의 층으로 분산되어 있어서 그 필러 물질이 단일 두께를 갖는 2차원 물질을 100 중량% 함유하지 않도록 복수의 두께로 존재하는, 복합소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 매트릭스 내의 상기 필러의 부피 부하량(volume loading)이 0.1 부피% 이상인, 복합소재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 필러가 그래핀 및/또는 할로겐으로 기능성화된 그래핀인, 복합소재.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 필러는 개질되지 않은 그래핀(pristine graphene)인, 복합소재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 필러가 전이금속 디칼코게나이드(dichalcogenide)인, 복합소재.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 필러는 텅스텐 디설파이드 및/또는 몰리브데넘 디설파이드인, 복합소재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 매트릭스는 폴리머 재료이고, 선택적으로, 상기 폴리머 재료는 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 및 에폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는, 복합소재.

청구항 8

복합소재의 제조 방법으로서,

복수개의 개별 필러 단편을 제공하는 단계 – 여기서, 상기 필러 단편의 두께는 필러의 50 중량% 이상이 3개층 내지 7개층의 두께를 갖도록 되어 있고, 상기 필러 물질은 2차원 물질이 복수의 층으로 분산되어 있어서 그 필러 물질이 단일 두께를 갖는 2차원 물질을 100 중량% 함유하지 않도록 복수의 두께로 존재하며, 상기 필러는 그 래핀 및/또는 할로겐으로 기능성화된 그래핀, 또는 전이금속 디칼코게나이드를 포함함 –; 및

상기 필러 단편을 매트릭스-형성 물질과 혼합하여 매트릭스 내 필러의 분산액을 제조하는 단계 및 선택적으로 상기 매트릭스-형성 물질을 경화시키는 단계를 포함하는,

복합소재의 제조 방법.

청구항 9

전자장치(electronic device)의 제조를 위해 제1항 또는 제2항에 따른 복합소재를 사용하는 방법.

청구항 10

구조물질(structural material)의 제조를 위해 제1항 또는 제2항에 따른 복합소재를 사용하는 방법.

청구항 11

필러를 매트릭스 내로 혼입시켜 복합소재를 형성시켜, 상기 매트릭스의 강도, 모듈러스, 내마모성, 및 경도로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기계적 특성을 개선하기 위해 필러를 사용하는 방법으로서,

상기 언급된 기계적 특성 중 하나 이상은 매트릭스의 특성과 비교하여 개선되고,

상기 필러 단편의 두께는 필러의 50 중량% 이상이 3개층 내지 7개층의 두께를 갖도록 하는 것이고,

상기 필러 물질은 2차원 물질이 복수의 층으로 분산되어 있어서 그 필러 물질이 단일 두께를 갖는 2차원 물질을 100 중량% 함유하지 않도록 복수의 두께로 존재하는,

상기 필러 물질은 상기 매트릭스 내에 분산되어 있고, 필러는 그래핀 및/또는 할로겐으로 기능성화된 그래핀, 또는 전이금속 디칼코게나이드를 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 필러는 개질되지 않은 그래핀(pristine graphene)인, 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 필러가 전이금속 디칼코게나이드(dichalcogenide)인, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 필러는 텉스텐 디설파이드 및/또는 몰리브데넘 디설파이드인, 방법.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매트릭스는 폴리머 재료이고, 선택적으로, 상기 폴리머 재료는 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 및 에폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 나노복합소재, 나노복합체의 제조 방법 및 나노복합소재의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 다중층 형태의 그래핀, 즉, 다수의 원자층을 갖는 그래핀을 함유하는 복합소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

이전 기술에서는 그래핀의 우수한 기계적 특성을 복합체에 도입할 때, 단일층 그래핀을 복합체(즉, 폴리머 복합체)에 도입시키면 최선의 기계적 특성이 성취될 것이라 추정하였다. 이는 단일층 그래핀의 기계적 특성이 다중층 그래핀의 특성보다 더 좋기 때문이다. 놀랍게도, 본 발명자들은 다중층 (예를 들면, 이중층, 삼중층 등) 그래핀을 혼입시키면 단일층 그래핀을 함유하는 복합체만큼 좋거나 이보다 더 좋은 기계적 특성을 갖는 복합체가 될 수 있음을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 다수의 층을 갖는 물질을 포함하는 그래핀을 이용한다. 본 발명의 그래핀은 통상의 방법 및 문헌에 기재된 바와 같이 화학적으로 기능성화될 수 있다.

[0003]

본 발명자들은 또한 놀랍게도 실제로 본 발명의 신규한 다중층 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀이 복합체의 매트릭스에 실질적으로 더 용이하게 분산되는 것을 발견하였다. 이는 또한 복합소재를 형성시킬 때 더 높은 수준의 그래핀이 사용될 수 있음을 의미한다. 예기치 못했던 결과 중 하나는 복합체에 있어서 최적의 특성이 수개의 층, 즉, 다중층 그래핀 소재를 사용함으로써 수득할 수 있음을 본 발명자들이 발견한 것이다. 본 발명의 복합체의 추가의 장점은 이들을 단일층 그래핀 또는 기능성화된 그래핀을 포함하는 복합체보다 더 저렴하게 생산할 수 있다는 것이다. 본 발명자들은 하기 설명되는 바와 같이 수많은 복합체를 제조하여 라만(Raman) 분광학을 사용하여 이들을 특성화하였다.

[0004]

본 발명의 신규한 소재가 추구하는 더욱 중요한 특성 중 일부는 강도 및 모듈러스에 관한 것이다. 그러나, 본 발명의 복합소재의 기타 유용한 특성들이 있다. 이들 중 일부는 입자간 연결성 (예를 들면, 정전 방산성: electrostatic dissipation) 또는 플레이트리트 (예를 들면, 베리어: barrier) 사이에 구불구불한 경로 (tortuous paths)의 생성에 따른다. 본 발명의 신규 복합체에 의해 추구되는 다른 특성 중 일부가 하기에 열거되며 본 발명의 복합체는 당해 복합체의 특정 조성에 따라서 이들 특성 중 일부 또는 모든 특성에 있어서 개선을 나타낼 수 있다.

[0005]

본 발명에서 역점을 두고 있는 특성은 2개의 리스트로 분리될 수 있다. 첫번째 리스트는 기계적 특징에 관한 것이며 복합체의 신규한 구조로부터 유래되는 장점인 특성에 관한 것이다. 이들 특성은 다음과 같다: 강도, 모듈러스, 균열저항성, 희로성능, 마모 및 스크래치 저항성, 및 파괴인성. 두번째 리스트는 복합체의 신규한 구조로부터 유래될 수 있는 장점인 추가의 (즉, 비-기계적) 특성에 관한 것으로 다음과 같다: 내화학성, 전기 및 전자기 차폐특성, 가스 및 액체 방벽성, 열전도성 및 내화성. 본 발명자들은 본 발명에 따르는 신규 복합체가 상기 특성 중 1개 이상에 있어서 개선되었음을 보여준다.

[0006]

그래핀은 영(Young) 모듈러스가 1 TPa인 가장 빽빽한 소재 중 하나로, 고성능 복합체에 있어서 강화재로 사용하기에 이상적인 후보물질이 될 수 있다.

[0007]

그래핀이 2004년에 최초로 분리된 이래[K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666], 대부분의 연구 활동은 전자장치에서와 같은 적용분야를 겨냥한 전자적 특성에 집중되어 있다. 연구 중 하나[C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, 2008, 321, 385]는 또한 원자력 현미경에 의한 나노압입법(nanoindentation)을 사용하여 그래핀의 단일층의 탄성 기계적 특성을 조사하였다. 상기 물질은 영 모듈러스가 1 TPa 정도이고 고유강도가 대략 130 GPa로, 지금까지 측정된 물질중 최강인 것으로 밝혀졌다.

[0008]

나노복합체에서의 강화재로서 탄소 나노튜브에 대한 조사가 활발히 진행중이며 박리된 나노클레이과 같은 플레이트리트 강화재를 첨가제로 사용하여 폴리머의 기계적 특성과 다른 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려졌다. 최근에는, 강화재로서 화학적으로-처리된 그래핀 옥사이드를 함유하는 폴리머-기재 나노복합체가 문헌: T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, L. C. Brinson, *Nature Nanotechnology*, 2008, 3, 327으로부터 알 수 있는 바와 같이 전자 및 기계적 특성을 둘다 크게 개선시킬 수 있는 것으로 증명되었다 (따라서 유리 전이 온도가 30K 증가되는 것은 폴리(메틸 메타크릴레이트)매트릭스에 화학적으로-처리된 그래핀 옥사이드를 단지 1% 부하량만으로도 성취된다).

[0009]

이제 라만 분광학을 이용하여 탄소 섬유 및 단일- 및 이중-벽 탄소 나노튜브와 같은 탄소-기재 소재로 강화된

다양한 복합체에서의 스트레스 전달을 추적할 수 있는 방법이 정립되어 있다. 그러한 강화재는 명확한 라만 스펙트럼을 가지며 이들의 라만 밴드는 스트레스에 따라 이동하는 것으로 밝혀졌는데 이는 스트레스-전달이 매트릭스와 강화재 상 사이를 모니터할 수 있도록 한다. 또한, G' 탄소 라만 밴드의 이동 비율과 스트레인 간의 범용 보정법(universal calibration)이 확립되었으며 이는 탄소 강화재의 유효한 영 모듈러스가 산출될 수 있도록 한다 [C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32, 401]. 최근의 연구에서는, 이들 탄소-기재 소재로부터의 라만 산란이 공명하여 향상되기 때문에, 매우 소량의 탄소 소재, 예를 들면 기판위에 분리되거나 번들에서 떨어져서 폴리머 나노섬유 내에 분리된 각각의 탄소 나노튜브로부터 매우 명확한 스펙트럼이 수득될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0010]

또한 라만 분광학을 이용하여 그래핀의 구조와 변형을 특성화하였다. 이 기술을 이용하여 그래핀 필름내 총의 수를 측정할 수 있는 것으로 입증되었다 [A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters*, 2006, 97, 187401]. 그래핀 단일층은 G'밴드 (2D 밴드로도 언급된다)가 단일 피크에 피팅될 수 있는 특징적인 스펙트럼을 갖는 반면, 이중층에서의 G' 밴드는 4개의 피크로 구성되어 있는데, 이는 두가지 타입의 샘플의 전자 구조간의 차이의 결과이다. 수개의 최근 논문에서는 단일층 그래핀의 라만 밴드가 변형중에 이동하는 것으로 확립되어 있다. 상기 그래핀을 다음과 같은 문헌에서 밝혀진 바와 같이 이를 PDMS 기판에서 스트레칭 또는 압축에 의해 또는 PMMA 빔에 의해 장력에서 변형시켰다: M. Y. Huang, H. Yan, C. Y. Chen, D. H. Song, T. F. Heinz, J. Hone, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106, 7304; T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *Physical Review B*, 2009, 79, 205433; 및 G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Galiotis, *Small*, 2009, 5, 2397. 또한, G 밴드가 둘다 이동하여 장력에서의 파수(wavenumber)가 저하되고 분열이 진행되는 것으로 밝혀졌다. G' 밴드는 -50 cm^{-1} /스트레인%를 초과하여 이동하는데 이는 1 TPa가 넘는 영 모듈러스를 갖는 것과 일치한다. 정수압을 가한 그래핀에 대한 연구 중 하나는 라만 밴드가 이런 방식의 변형의 경우 더 높은 파수로 이동하며 이런 행태는 단축인장(uniaxial tension)에서의 밴드 이동에 대한 지식으로부터 예측할 수 있음을 보여준다.

[0011]

그라파이트 나노플레이트리트 - 에폭시 복합체의 열적 특성은 Haddon 등에 의해 조사되었다 [Yu, A.; Ramesh, P.; Itkis, M. E.; Belyarova, E.; Haddon, R. C., *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 7565-7569]. 상기 기재된 복합체는 4개의 그래핀층의 두께를 갖는 그래핀을 포함하며 상당히 향상된 열전도성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

본 발명자들은 최근에 그래핀-기재 복합체의 제조와 시험법을 서술하였다 (WO 2011/086391). 이들은 라만 분광학을 사용하여 얇은 폴리머 매트릭스 층과 기계적으로 분해된 단독 그래핀 단일층으로 이루어진 복합체 모델에서의 스트레스 전달을 모니터하였는데 그래핀 G' 밴드의 스트레스-감응성을 이용하는 것이다. 적정한 정도의 강화를 성취하기 위해서는 플레이크가 최소의 층면 치수(즉, x-y 치수)를 가질 필요가 있는 것으로 알려져 있다. 본원에서, 본 발명자들은 두께 (즉, z-치수)를 고려하며 다중층화된 그래핀 (즉, 1개 이상의 그래핀 층)의 단편 또는 플레이크를 함유하는 복합체는 그래핀 단일층만을 함유하는 복합체에 필적하거나 이보다 더 좋은 기계적 특성을 갖고 있음을 보여준다. 특히, 본 발명의 다중층화된 그래핀-함유 폴리머 복합체는 그래핀 단일층 단편만을 함유하는 복합체와 비교하여 개선된 강성(stiffness), 강도(strength) 및/또는 인성(toughness)을 나타낸다.

[0013]

본 발명의 다중층화된 그래핀-함유 폴리머 복합체는 그래핀이 그래핀 단일층의 형태 만으로 또는 주로 존재하는 복합체보다 제조하기 더 용이하고 저렴하다.

과제의 해결 수단

[0014]

본 발명의 양태 중 하나에 따라서,

[0015]

기판 또는 매트릭스; 및

- [0016] 상기 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판위에 제공되는 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀 단편을 포함하며; 상기 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 단편은 전체로서 취한 단편의 평균 두께가 그래핀총 2개와 그래핀총 7개 사이인 각 단편을 다수 포함함을 특징으로하는 복합소재가 제공된다.
- [0017] 본 발명의 두번째 양태에 따라서,
- [0018] 기판 또는 매트릭스; 및
- [0019] 상기 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판위에 제공되는 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀 단편을 포함하며; 상기 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 단편은 각각의 그래핀 단편의 두께가 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 적어도 50%가 2개총 내지 총 7개총 사이의 두께를 갖는 것과 같은 각 단편을 다수 포함함을 특징으로 하는 복합소재가 제공된다.
- [0020] 필요한 개수의 총을 갖는 본 발명의 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 비율은 50 개수% 또는 중량%이며; 바람직하게는, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 50 중량%가 필요한 개수의 총을 갖는다.
- [0021] 본 발명의 세번째 양태에 따라서,
- [0022] 기판 또는 매트릭스; 및
- [0023] 상기 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판위에 제공되는 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀 단편을 포함하며; 상기 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 단편은 다수의 각 단편을 포함하고 매트릭스내 또는 기판위의 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 부피 부하량(volume loading)이 적어도 0.1 부피%임을 특징으로하는 복합소재가 제공된다.
- [0024] 본 발명의 네번째 양태에 따라서,
- [0025] 기판 또는 매트릭스; 및
- [0026] 평면 모듈러스가 예시되는 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높지만, 제한되지 않는, 충화된 무기 2차원 물질인 그래핀, WS₂ 및 MoS₂로 이루어져 있는 필러(filler)를 포함함을 특징으로하는 복합소재가 제공된다.
- [0027] 상기 필러는 평면 모듈러스가 예시되는 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높지만, 제한되지 않는, 충화된 무기 2차원 물질인 그래핀, WS₂ 및 MoS₂를 포함한다. 상기 필러 물질은 상이한 소재들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 필러 물질은 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판 위에 제공되며; 여기서 필러 단편은 필러 단편의 두께가 필러의 적어도 50%가 2개총 내지 7개총의 두께를 갖는 것과 같은각각의 단편을 다수 포함한다 (즉, 상기 필러는 2차원 물질의 플레이크 형태로 존재한다).
- [0028] 필요한 개수의 총을 갖는 본 발명의 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 비율은 50 개수% 또는 중량%이며; 바람직하게는, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 50 중량%가 필요한 개수의 총을 갖는다.
- [0029] 본 발명의 다섯번째 양태에 따라서,
- [0030] 기판 또는 매트릭스; 및
- [0031] 평면 모듈러스가 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높은, 충화된, 무기 2차원 물질로 이루어진 필러를 포함함을 특징으로 하는 복합소재가 제공된다.
- [0032] 상기 필러는 평면 모듈러스가 예시되는 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높지만, 제한되지 않는, 충화된 무기 2차원 물질인 그래핀, WS₂ 및 MoS₂를 포함한다. 상기 필러 물질은 상이한 물질들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 필러 물질은 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판 위에 제공되며; 여기서 필러 단편은 다수의 각각의 단편을 포함하고 매트릭스내 또는 기판위의 필러의 부피 부하량은 적어도 0.1 부피%이다.
- [0033] 본 발명의 여섯번째 양태에 따라서,
- [0034] 기판 또는 매트릭스; 및
- [0035] 평면 모듈러스가 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높은, 충화된, 무기 2차원 물질로 이루어진 필러를 포함함을 특징으로 하는 복합소재가 제공된다.
- [0036] 상기 필러는 평면 모듈러스가 예시되는 층들간의 전단 모듈러스보다 훨씬 더 높지만, 제한되지 않는, 충화된 무기 2차원 물질인 그래핀이나 WS₂ 및 MoS₂를 포함한다. 상기 필러 물질은 상이한 물질들의 조합으로 이루어질 수

있다. 상기 필러 물질은 매트릭스내에 분산되어 있거나 기판 위에 제공되며; 여기서 필러 단편은 전체로서 취한 단편의 평균 두께가 2개층 내지 7개층 사이인 각각의 단편을 다수개 포함한다.

[0037] 네번째, 다섯번째 또는 여섯번째 실시양태에서, 상기 필러는 2차원 물질이다. 하나의 실시양태로, 상기 필러가 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀이다. 대안적 실시양태로, 상기 필러가 전이금속 디칼코게나이드 (예를 들면, WS₂ 및/또는 MoS₂, MoS₂가 바람직하다)이다.

[0038] 임의의 2차원 소재 (예를 들면, 그래핀 및/또는 기능성화된 그래핀; 이후, 간결함을 위하여 그래핀으로 통칭한다)의 각 단편은 전형적으로 약 1개 내지 15개층, 더욱 전형적으로는 1개 내지 10개층을 갖는 얇은 시트의 형태로 존재한다.

[0039] 중요한 것은, 복합체에 존재하는 각각의 필러 단편이 다른 개수의 층을 가질 수 있다는 것이다; 다시 말해서, 상기 복합체는 단 하나의 두께, 예를 들어, 2개-층 또는 3개-층화된 2차원 물질만을 포함할 필요가 없다. 복합체내에, 예를 들어, 1개-, 2개-, 3개-, 4개-, 5개-, 6개-, 및 7개-층화된 물질등의 분포는 층의 평균 두께가 2개 내지 7개층 사이인 것과 같다.

[0040] 이런 분포, 즉, 그래핀층의 혼합이 그래핀의 개선된 기계적 특성에 기여하는 것으로 생각된다. 이런 행태에 대한 상세한 이유는 아직 알려져 있지 않다. 그러나, 그래핀의 패킹 효율과 두께가 변화되는, 분포되어 있는 단편의 영 모듈러스간의 균형에 기인하는 것으로 생각된다.

[0041] 대안적 실시양태로, 본 발명의 복합체가 단지 2개-, 3개-, 4개-, 5개-, 6개-, 및 7개-층화된 그래핀을 함유할 수 있으며, 이 경우 2개- 및 3개-층화된 그래핀이 바람직하다. 이런 시나리오에서, 복합소재는 개선된 강성, 강도 및/또는 인성을 나타낼 수 있으며 이 또한 정확한 이유를 알 수 없으나 패킹 효과(packing effects)로 인한 것일 수 있다.

[0042] 매트릭스는 필러(예를 들면, 그래핀)가 분포되어 있는 벌크 물질이다. 이는 보통, 통상의 폴리머 또는 플라스틱 물질, 예를 들면, 통상의 폴리머 소재에서 발견되는 바와 같은 단순한 탄화수소 폴리머, 또는 할로겐 원자, 산소 원자, 실리콘 원자 및 이들의 조합을 함유하는 기능성화된 폴리머일 수 있다.

[0043] 기판은 필러(예를 들면, 그래핀)가 강성 또는 강화 효과를 제공할 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 예를 들면, 그래핀이 부착되는 실리콘 또는 도핑된 실리콘 또는 게르마늄과 같은 반도체 물질의 웨이퍼일 수 있다. 이는 화학적 또는 기계적 수단을 통할 수 있다. 대등하게, 이것이 폴리머 소재일 수 있다. 그래핀이 별개의 외부층으로가 아니라 기판내에 분포되어 있는 경우, 기판이 매트릭스로 효과적으로 작용한다.

[0044] 하나의 실시양태로, 본 발명의 복합소재가 기판에 부착(예를 들어, 기판의 표면 중 1개 이상에 부착)되어 있는 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)를 포함한다. 대안적 실시양태로, 복합소재가, 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)가 분포되어 있는 매트릭스 형태이다. 예를 들어, 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)는 기판을 형성시키기 위한 압출 단계 전에 폴리머 믹스에 첨가될 수 있거나 경화(curing) 단계 전에 세라믹 또는 시멘트성 물질에 첨가될 수 있다. 대등하게, 경화 단계 전에 저분자량 가교결합성 소재(모노머 또는 올리고머)에 첨가될 수 있다.

[0045] 하나의 실시양태로, 본 발명의 복합소재가 기판에(예를 들어, 기판의 표면 1개 이상에) 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)를 부착시키기 위한 접착 성분을 포함한다. 하나의 실시양태로, 상기 복합소재가 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)를 커버하기 위한 보호층을 포함한다. 하나의 실시양태로, 상기 복합소재가 기판에(예를 들어, 기판의 표면 1개 이상에) 부착되어 있는 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀), 접착 성분 및 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)를 커버하기 위한 보호층을 포함한다. 하나의 실시양태로, 상기 복합소재가 그래핀 또는 기능성화된 그래핀을 커버하기 위한 보호층을 포함하지 않는다. 하나의 실시양태로, 상기 복합소재가 기판에(예를 들어, 기판의 표면 1개 이상에 부착) 부착되어 있는 그래핀 또는 기능성화된 그래핀과 접착 성분을 포함한다(포함하며 그래핀 또는 기능성화된 그래핀을 커버하기 위한 보호층을 포함하지 않는다).

[0046] 하나의 실시양태로, 상기 복합소재의 기판이 다른 구조물질에 자체로 접착될 수 있다. 상기 용어 "구조 물질(structural material)"은 빌딩 소재(예를 들면, 스틸 또는 콘크리트 린텔) 및 가교(bridge), 빌딩, 항공기 또는 기타 거대 구조물과 같은 현존하는 구조물의 일부를 포함한다.

[0047] 하나의 실시양태로, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 성분이 그래핀이다.

[0048] 추가의 실시양태로, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 성분이 이전에 화학적으로 개질된 바 없는 그래핀이다.

[0049] 하나의 실시양태로, 상기 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)가 접착 성분에 의해 기판에 부착된다. 상기 접착 성분의 선택은 기판의 타입과 필러 성분(예를 들어, 그래핀 성분이 기능성화되거나 그렇지 아니한가, 및 기능성화된 것일 경우, 기능성화의 타입과 양)에 따른 것이다. 이와 관련하여, 적절한 접착제를 선택함으로써 필러 성분과 접착 성분 사이의 계면을 튜닝할 수 있다. 접착 성분은 접촉성 접착제(예를 들면, 압력하에서 작동하는 접착제) 뿐만 아니라 반응성 접착제를 포함할 수 있다. 그러므로, 상기 접착 성분은 다음 성분: 폴리비닐 아세테이트(PVA) 및 에폭시 수지를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 접착제로는 폴리(알코올), 아크릴계, 폴리(우레тан), 폴리(이미드), 고무, 라텍스, 폴리(스티렌) 시멘트, 시아노아크릴레이트, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리(비닐 아세테이트), 실리콘, 아크릴로니트릴 및 아크릴이 있다.

[0050] 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 성분의 두께는 그래핀 시트 또는 기능성화된 그래핀 시트의 총의 개수로 기재될 수 있다. 각각의 플레이크 또는 단편내 각 층의 그래핀을 1개 원자 두께로 한다. 따라서, 본 명세서를 통하여, 층의 용어로 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 두께에 대한 임의의 기재는 원자의 용어로 기재되는 동일 두께와 등가이다. 예를 들어, 1개층 두께의 그래핀은 1개 원자 두께로도 기재될 수 있으며 역으로도 마찬가지이다.

[0051] 상기 복합체의 필러 성분(즉, 그래핀 단편)은 여러 개의 다른 두께로 존재할 수 있다. 매트릭스 또는 기판에 벌크로 공급되는 필러는 다수의 각 단편을 포함할 수 있다. 각각의 단편, 즉, 필러의 플레이크는 여러 개의 두께를 가질 수 있다. 각각의 단편은 두께 프로필을 가질 수 있으며, 이때 플레이크의 두께는 플레이크를 횡단하며 변화된다. 따라서, 복합체의 필러 성분은 단일 두께로 존재할 수 없으며 이런 경우 전체로서 그래핀 성분이 평균 두께를 갖게 된다.

[0052] 필러(예를 들어, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀) 성분이 복수의 두께로 존재하는 실시양태에서, 각 두께는 전체로서 필러 단편이 평균 두께를 갖는 것과 같다. 이런 평균 두께는 복합체에 존재하는 필러 성분의, 층 또는 원자로 표시되는, 평균 두께가 된다. 전체로서 필러 단편은 2개 내지 7개층의 평균 두께를 가질 수 있다. 그래핀층 1개는 1개 원자 두께이다. 따라서, 전체로서 그래핀 단편은 2 내지 7개 원자의 평균 두께를 가질 수 있다. 전체로서 필러 단편은 2 내지 5개층의 평균 두께를 가질 수 있거나 2 내지 4개층의 평균 두께를 가질 수 있다. 상기 평균 두께는 약 2, 즉, 1.5개층 내지 2.5개층 사이일 수 있다. 달리, 상기 평균 두께가 약 3개층, 즉, 2.5개층 내지 3.5개층 사이일 수 있다. 다른 대안으로, 평균 두께가 약 4개층, 즉, 3.5개층 내지 4.5개층 사이일 수 있다.

[0053] 복수의 두께를 갖는 2차원 물질(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)을 기재하는 다른 방법은 2개의 제한범위 내의 두께를 갖는 복합체에 존재하는 2차원 물질 성분의 비율에 의한 것이다. 따라서, 2차원 물질의 적어도 50 중량%가 상기 설명된 것들과 같이, 즉, 2 내지 7개층과 같은 2개의 제한범위내의 두께를 갖는다. 또한, 2차원 물질의 적어도 75 중량%가 2개의 제한범위내의 두께를 갖는 것일 수 있다. 하나의 실시양태로, 2 차원 물질의 적어도 80 중량%가 2개의 제한범위내의 두께를 갖는 것일 수 있다. 하나의 실시양태로, 2차원 물질의 적어도 85 중량%가 2개의 제한범위내의 두께를 갖는 것일 수 있다. 추가의 실시양태로, 2차원 물질의 적어도 90 중량%가 2개의 제한범위내의 두께를 갖는 것일 수 있다. 또 다른 실시양태로, 2차원 물질의 적어도 95 중량%가 2개의 제한범위내의 두께를 갖는 것일 수 있다. 이 물질은 각 경우 2차원 물질의 층의 분산을 포함하게 되므로 이 물질이 하나의 두께를 갖는 2차원 물질을 100 중량% 함유하지 않는다.

[0054] 하나의 실시양태로, 상기 기재된 2개의 제한범위 중 낮은 것은 2개층이다. 대안적 실시양태로, 상기 기재된 2개의 제한범위 중 낮은 것은 3개층이다. 하나의 실시양태로, 상기 기재된 2개의 제한범위 중 높은 것은 7개층이다. 추가의 실시양태로, 상기 기재된 2개의 제한범위 중 높은 것은 5개층이다. 상기 기재된 2개의 제한범위 중 높은 것은 4개층일 수 있거나 상기 기재된 2개의 제한범위 중 높은 것이 3개층일 수 있다.

[0055] 필러 성분에 존재하는 층의 평균 수가 커지면 커질수록, 성취할 수 있는 복합체중 상기 성분의 부피 부하량은 더 높아진다. 따라서, 상기 부피 부하량이 0.1% 이상, 1.0% 이상, 또는 2% 이상일 수 있으며 10% 이상일 수도 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 부피 부하량이 25% 이상이다. 하나의 실시양태로, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 성분의 부피 부하량이 30% 이상일 수 있거나 상기 부피 부하량이 40% 이상이다. 추가의 실시양태로, 상기 부하량이 50% 이상이다. 상기 부하량이 75% 이상일 수 있다. 하나의 실시양태로, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀 성분의 부피 부하량이 80% 미만이다. 추가의 실시양태로, 상기 부하량이 70% 미만이다. 또 다른 실시양태로, 상기 부하량이 75% 미만일 수 있다. 상기 부하량이 60% 미만일 수 있거나 상기 부하량이 50% 미만일 수 있다. 일부의 실시양태로, 상기 부하량이 40% 미만이거나 심지어는 25% 미만이다. 상기 최대 및 최소 부하량

중 임의의 것을 합하여 바람직한 부하량에 속할 수 있는 범위를 형성할 수 있다.

[0056] 대안적 실시양태로, 필러(예를 들면, 그래핀) 단편이 배타적, 즉, 실질적으로 모두 동일한 개수의 층을 갖는다.

[0057] 필러(예를 들어, 그래핀)가 적용되는 기판 표면은 통상 실질적으로 평면이다. 그러나, 본 발명의 방법은 불규칙한 표면, 예를 들면, 피크(peaks), 트로프(trough) 및/또는 과상주름(corrugations)을 포함하는 표면에도 적용시킬 수 있다. 별법으로, 필러가 적용되는 기판 표면이 원형이다. 평면으로부터의 표면 변화값은 0.1 내지 5 nm일 수 있다.

[0058] 하나의 실시양태로, 나노복합 소재가 매트릭스내에 임베딩되어 있는 필러(예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)을 포함한다. 전형적으로, 상기 실시양태에서, 나노복합 소재는 접착 성분을 포함할 필요가 없다.

[0059] 하부(underlying) 매트릭스는 임의의 폴리머 물질일 수 있다. 그러나, 그래핀의 접착과 보유를 이상적으로 좋게 하기 위해서는 폴리머의 극성이 그래핀 또는 기능성화된 그래핀에 대해 화합성인 것 (예를 들어, 폴리머와 그래핀 둘다 유사한 표면 에너지를 갖는다)이 중요하다. 적합한 폴리머 기판으로 폴리올레핀, 예로서 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리비닐클로라이드가 있다. 바람직한 폴리머로는 에폭사이드, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트가 있다. 실리콘 폴리머도 사용될 수 있다.

[0060] 하나의 실시양태로, 나노복합 소재가 미리 화학적으로 개질되지 않은 그래핀(즉, 그대로인 그래핀)을 포함한다. 대안적 실시양태로, 나노복합 소재가 기능성화된 그래핀(즉, 미리 화학적으로 개질시킨 그래핀, 예를 들어, 그레핀 옥사이드)을 포함한다. 그래핀은 탄소 나노튜브가 기능성화되며 숙련가가 기능성화된 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 다양한 합성 공법에 익숙하고 기능성화된 그래핀의 제조에 이들 기술을 용이하게 적용시킬 수 있는 것과 동일한 방법으로 기능성화시킬 수 있다. 이는 할로겐 (예를 들어, 플루오로 및/또는 클로로 원자)으로 기능성화시키는 것 및/또는 산소-함유 그룹 (예를 들면, 카르복실산, 하이드록사이드, 에폭사이드 및 에스테르 등)으로 기능성화시키는 것을 포함할 수 있다.

[0061] 그래핀의 화학적 기능성화는 그래핀 폴리머 복합체의 제조에 도움 (예를 들면, 접착 성분 또는 기판 성분에서의 그래핀의 분산을 도와줌으로써)이 될 수 있다. 그래핀의 화학적 기능성화는 또한 그래핀과 접착 물질 사이의 계면을 개선시킬 수 있는데, 이에 따라 단위 스트레인 당 라만 피크 이동(Raman peak shift)이 증가할 수 있다 (이는 또한 스트레인 센서를 더욱 정확하게 만든다). 이와 관련하여, 특정의 접착 성분에 대해 적절하게 기능성화된 (또는 부분적으로 기능성화된) 그래핀 성분을 선택함으로써 그래핀 성분과 접착 성분간의 계면을 튜닝할 수 있다. 그러나, 그대로의 그래핀 자체가 기능성화된 그래핀과 비교하여 더 강력한 라만 시그널을 갖는다 (이 또한 스트레인 센서를 더욱 정확하게 만든다). 따라서, 나노복합체를 스트레인 센서로 사용하고자 할 경우, 그래핀 성분 자체의 라만 시그널 강도를 그래핀과 다른 나노복합체 성분간의 개선된 계면의 가능성과 균형을 맞추는 것이 바람직하다 (바람직하며, 따라서 단위 스트레인 당 라만 피크 이동이 증가된다). 따라서, 그대로의 그래핀보다 더 낮은 라만 시그널을 갖는, 매우 고도로 기능성화된 그래핀 (예를 들어, 그래핀 옥사이드)이라도 접착 성분을 분별력있게 선택한다면 스트레인 센서중의 성분으로 사용될 수 있다.

[0062] 본 발명의 일곱번째 양태에 따라서, 그래핀 폴리머 복합체의 제조 방법이 제공되는데, 이 방법은 다수의 각각의 필러 (예를 들면, 그래핀) 단편을 제공하는 단계; 및 기판을 제공하는 단계와, 기판 위에 필러 (예를 들면, 그래핀) 단편을 증착시키는 단계 (여기서 필러 (예를 들면, 그래핀)는 폴리머 기판 위에 증착되기 전에 화학적으로 처리되지 않는다); 또는

[0063] 필러 (예를 들면, 그래핀) 단편을 매트릭스-형성 물질과 혼합하여 매트릭스중 필러 (예를 들면, 그래핀)의 분산 액을 생산하는 단계 및 임의로 상기 매트릭스 형성 물질을 경화시키는 단계를 포함한다.

[0064] 하나의 실시양태로, 필러 (예를 들면, 그래핀)가 불과 몇개층만의 두께를 갖는 단편을 생산하기 위하여 필러 물질 (예를 들면, 그라파이트)의 다중층 버전을 기계적으로 분해시킴으로써 수득할 수 있다. 이 단계는 다수의 각각의 필러 (예를 들면, 그래핀) 단편을 제공하는 단계 전에 수행된다. 이어서, 필러 (예를 들면, 그래핀) 단편의 일부 또는 모두를 매트릭스-형성 물질과의 혼합 또는 복합체를 형성시키기 위하여 기판위에 증착시키는 단계 전에, 필요에 따라, 임의로 기능성화할 수 있다. 필러가 적합한 화학 그룹으로 후속해서 개질되는 그래핀일 경우, 상기 기능성화된 그래핀은 그래핀의 특성이 전체로서 복합체 물질의 특성 (기계적 강도와 같은)으로 전이 되도록, 폴리머 매트릭스와 화학적으로 화합성이다.

[0065] 대안적 실시양태로, 필러 (예를 들면, 그래핀)를 수득하여 화학적 증착 기술, 예를 들어, 화학증착법 또는 액상

박리법 (예를 들면, 스판 코팅법 및 랭뮤어-블로제(Langmuir-Blodgett) 기술)으로 기판위에 증착시킬 수 있다.

[0066] 매트릭스 형성 물질은 폴리머, 모노머의 혼합물, 또는 저분자량 물질 또는 올리고머 또는 반응성 폴리머와 같은 물질로, 경화되어 폴리머를 형성할 수 있는 것이거나 그래핀이 분산되어 있는 매트릭스를 형성시키기 위하여 경화시킬 수 있는 시멘트성 또는 세라믹 물질일 수 있다. 상기 매트릭스 형성 물질은 액체 또는 고체 형태일 수 있다.

[0067] 다른 실시양태로, 각각의 그래핀 단편의 두께는 그래핀의 적어도 50 중량%가 2개층 내지 7개층 사이의 두께를 갖도록 하는 것이다.

[0068] 또 다른 실시양태로, 그래핀 단편과 폴리머 물질의 기판 또는 액체 제형의 상대적 양은 그래핀 폴리머 복합체중 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 부피 부하량이 10%를 넘도록 하는 것이다.

[0069] 그래핀은 그라파이트의 기계적 분해에 의해서 또는 그래핀을 수득하기 위하여 통상적으로 사용하는 임의의 다른 방법에 의해 제공될 수 있다. 따라서, 예를 들어, SiC 기판으로부터 그래핀을 분해시키거나, 그래핀의 화학적 박리법에 의해서, 또는 에피택셜(epitaxial) 그래핀을 사용함으로써 이를 수득할 수 있다.

[0070] 그래핀의 두께 및/또는 두께 분포를 조사하여 본 발명에 따라서 복합체내로의 혼입(incorporation)에 적합한지 확실히 하고 임의의 부적합한 그래핀을 제외시킬 수 있도록 할 수 있다.

[0071] 하나의 실시양태로, 생성된 그래핀 폴리머 복합체가 화학적으로 자체적으로 처리되어 복합체 물질이 기능성화될 수 있다.

[0072] 본 발명의 여덟번째 양태에 따라서, 전자장치의 생산에 있어서 상기 정의된 바와 같은 복합체의 용도가 제공된다. 상기 전자장치는 축전기, 센서, 전극, 전계방출 에미터 디바이스(field emitter device) 또는 수소 저장 장치일 수 있다. 상기 물질은 또한 트랜지스터 제조에 사용될 수 있다.

[0073] 본 발명의 아홉번째 양태에 따라서, 구조 물질의 생산에 있어서 상기 정의된 복합체의 용도가 제공된다. 구조 물질은 필러 (예를 들면, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀)를 포함시킴으로써 강해지거나 경직되는 강화된 물질이다. 하나의 실시양태로, 상기 구조 물질이 기계 장치 또는 구조의 하중 지지 성분(load bearing component)으로 사용될 수 있다. 하나의 실시양태로, 상기 구조 물질이 보호층 또는 보호성 컨테이너의 일부로 사용될 수 있다.

[0074] 본 발명의 열번째 양태에 따라서, 평균 두께가 2개의 그래핀층 내지 7개의 그래핀층인 각각의 그래핀 단편을 다수 포함하며/하거나 각각의 그래핀 단편의 두께가 그래핀의 적어도 50%가 2개층 내지 7개층의 두께인 것과 같은 것임을 특징으로 하는 그래핀 또는 기능성화된 그래핀이 제공된다.

[0075] 필요한 개수의 층을 갖는 본 발명의 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 비율은 50 개수 또는 중량%이며; 바람직하게는, 그래핀 또는 기능성화된 그래핀의 50 중량%가 필요한 개수의 층을 갖는다.

[0076] 본 발명의 열한번째 양태에 따라서, 필러를 매트릭스에 혼입시키고/시키거나 필러를 기판 위에 적용시킴으로써 복합소재를 형성시킴으로써, 매트릭스 또는 기판의 강도, 모듈러스, 내마모성, 및 경도를 포함하는 군으로부터 선택되는 기계적 특성 중 1개 이상을 향상시키기 위한 필러의 용도가 제공되는데, 이때 상기 언급된 기계적 특성 중 적어도 1개는 매트릭스 또는 기판의 기계적 특성보다 향상되며, 상기 필러는 평균 두께가 2개층 내지 7개층인 각 단편을 다수 포함하고/하거나, 상기 각 필러 단편의 두께는 필러의 적어도 50%가 2개층 내지 7개층의 두께를 갖는 것과 같다.

[0077] 본 발명의 첫번째 내지 여섯번째 양태와 관련하여 상기에 기재된 실시양태들이 본 명세서에 기재된 본 발명의 다른 양태에도 동등하게 적용된다. 따라서, 실시양태에서, 각각의 그래핀 단편의 두께는 전체로서 그래핀 단편의 두께가 2개의 그래핀층 내지 7개의 그래핀층인 것과 같다.

[0078] 복합체가 그래핀 또는 기능성화된 그래핀을 포함하는 본 발명의 실시양태를 설명하는 상기 임의의 언급내용들 또한 그래핀 또는 기능성화된 그래핀을 포함하지 않는 복합체, 예를 들면, 복합체가 다른 2차원 물질(예를 들어, 전이금속 디칼코게나이드, 예로서, WS₂, 및 MoS₂)를 포함하는 것들인 본 발명의 실시양태에도 적용될 수 있다.

[0079] 본 발명의 폴리머 복합체의 전자적 및 기계적 특성의 조합으로 이들이 다음과 같은 광범위한 용도에 적합해질 수 있다: 미래의 전자 및 소재 적용분야, 전계방출 에미터 디바이스, 센서 (예를 들면, 스트레인 센서), 전극, 고강도 복합체, 및 수소, 리튬 및 기타 금속의 저장 구조물, 예를 들어, 연료전지, 광학장치 및 변환기에서의

이들의 잠재적 용도.

[0080] 복합체 구조물이 반도체성 전기적 특성을 나타내는 경우, 반도체에 사용하기 위한 이들의 벌크량을 분리하는 것이 흥미롭다.

[0081] 기판에서의 특정 그래핀 영역 및 두께, 뿐만 아니라 토폴로지(topology)도 복합체의 물리적 및 전자적 특성에 영향을 준다. 예를 들어, 강도, 강성, 밀도, 결정성, 열전도도, 전기 전도도, 흡수성, 자기적 특성, 도핑에 대한 반응, 반도체로서의 유용성, 흡수 및 발광과 같은 광학적 특성, 에미터(emitters) 및 검출자(detectors)로서의 유용성, 에너지 전달, 열전도, pH에서의 변화에 따른 반응, 완충능력, 화학물질의 범위에 대한 감응성, 전기적 변화 또는 화학적 상호반응에 의한 수축 및 확대, 나노다공성 여과막 및 수많은 특성이 상기 인자에 의해 영향을 받는다.

[0082] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 '강도'는 인장강도, 압축강도, 전단강도 및/또는 비틀림강도 등을 의미할 수 있다.

[0083] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 '모듈러스'는 탄성 모듈러스(저장 모듈러스) 및/또는 손실 모듈러스를 의미할 수 있다. 일부 특정의 실시양태에서는, '모듈러스'가 영(Young)의 모듈러스를 언급할 수 있다.

발명의 효과

[0084] 본 발명이 하기의 도면을 참고로 하여, 예시의 방식에 의해, 더욱 상세하게 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0085] 도 1은 PMMA 빔 상에서의 변형 중 단일 피크에 피팅된 그래핀의 2D 라만 밴드(Raman band)의 스트레인에 따른 이동을 나타낸다. (a) SU-8로 코팅되기 전 및 후에 변형된 그래핀 단일층. (b) SU-8로 코팅되기 전 및 후에 변형된 그래핀 이중층. (코팅되지 않은 그래핀(위)과 코팅된 그래핀(아래)의 변형의 도식적 다이아그램도 포함된다).

도 2는 코팅되지 않거나 코팅되었을 때 0.4% 스트레인으로 변형전 및 후의 이중층 그래핀에 대한 2D 라만 밴드의 세부사항을 나타낸다. 4개의 서브-밴드에 대한 밴드의 핏(fit)은 각 경우 녹색으로 나타내며 피팅된 곡선은 적색으로 나타낸다.

도 3은 단일층, 이중층 및 삼중층 영역을 갖는 PMMA 빔상의 그래핀 플레이크를 나타내며 도해도 제시되어 있다. (a) 광학현미경 사진 (미세한 직선은 빔의 표면상의 스크래치이다). (b) 상이한 구역을 강조하는 플레이크의 도식적 다이아그램 (직사각형은 스트레인이 맵핑되는 플레이크의 구역을 나타낸다). (c-f) 빔 상의 어느곳에서든, 단일층, 이중층(4개의 피크에 피팅), 삼중층 영역(6개의 피크에 피팅) 및 다중층 그래핀 플레이크에 대한 스펙트럼의 2D 밴드 부분의 라만 스펙트럼.

도 4는 (a) 동일한 플레이크상의 인접한 단일층 영역에서의 2D 밴드의 이동에 따른 도 2에서의 표본에 대해 나타낸 이중층 그래핀의 2D 라만 밴드의 4개 성분 스트레인에 대한 이동; 및 (b) 동일한 표본상의 인접한 다중층 플레이크의 2D 밴드의 이동에 따른, 도 2에서의 표본에 대한 단일층, 이중층 및 삼중층 영역의 2D 밴드의 스트레인에 대한 이동을 나타낸다 (모든 2D 밴드는 단일 Lorentzian 피크에 강제로 피팅시켰다).

도 5는 도 3에 나타낸 플레이크의 그래핀 이중층 영역에서의 스트레인 맵을 나타낸 것으로, 화살표로 표시된 방향으로 상이한 수준의 매트릭스 스트레인에 대한, 2D 라만 밴드의 2DIA의 이동으로부터 측정한 것이다. 흑색점은 측정이 수행된 곳을 표시하며 이후 분석된 데이터의 각 열에 표시되어 있다. 플레이크중 단일층과 삼중층 영역은 선명도를 위하여 차폐시켰다.

도 6은 상이한 수준의 매트릭스 스트레인, ϵ_{m} 에서, 2번 열(도 5에 표시되어 있음)을 따라 위치하는 곳에 대한 그래핀 이중층에서의 스트레인 변화를 나타낸 것으로, 매트릭스 크랙의 발달을 보여준다 (도식적 다이아그램 참조).

도 7은 (a) 0.6%의 인가된 스트레인에서 13번 열 (도 5에 표시되어 있음)을 따라 위치하는 곳에 대한 그래핀의 단일층 및 이중층 영역에서의 스트레인 변화를 나타낸다. 이론적 곡선은 $ns=10$ 에 대한 전단 지연 이론으로부터 유래된 식(4)를 사용하여 데이터 포인트에 피팅한 것이다; (b) 0.6% 인가된 스트레인에서 11 내지 13번 열(도 5)에서의 단일층 및 이중층 그래핀의 인접한 영역에서 측정된 스트레인의 상관관계를 나타낸다. (도식적 다이아그램은 열을 획단하여 그래핀층의 수에서의 변이를 보여준다).

도 8은 플레이크 두께의 함수로서 그래핀 플레이크의 모듈러스를 실험적으로 측정한 값을 나타낸다. 모듈러스는 단위 스트레인 당 라만 G' 밴드의 이동 비율로부터 측정되며, 보정계수는 1 TPa 당 $-60 \text{ cm}^{-1}/\%$ 로 하였다. y-에러 막대는 상이한 샘플 ($n=4$ 내지 7)에 대한 반복 측정치로부터 계산한 평균에 대한 에러이다. 흑색선은 실험 데이터에 대한 모델 팅을 표시하며, 이는 이후 제시된 개수의 층에 대한 그래핀의 모듈러스를 예측하는데 사용될 수 있다.

도 9는 (a) 그래핀 플레이크내, 층의 개수, n_1 의 함수로서, 실험적으로 유도된 모델 및 성취가능한 부피분율로부터 예측되는 바와 같은, 유효 그래핀 영(Young)의 모듈러스, E_{eff} (폴리머층 1, 2 또는 4 nm 두께로 둘러싸여 있는 고도로 정렬된 그래핀으로부터 계산된 바와 같다); 및 (b) 그래핀 플레이크내, 층의 개수, n_1 의 함수로서 상이한 표시된 폴리머 층 두께에 대해 예측되는 최대 나노복합체 모듈러스를 나타낸다.

도 10은 단일층 (개방된 동그라미)과 몇개-층 (즉, 4 내지 6개층: 채워진 네모) MoS₂로부터의 (a) A_{1g} 와 (b) E_{2g}^1 의 스트레인에 대한 피크 위치를 나타낸다. 에러 막대는 분광계 해상도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0086]

실시예 1 - 그래핀 복합체

[0087]

라만 분광학(Raman spectroscopy)은 빛의 비탄력적 산란을 통하여 결합의 진동 에너지 (포논 에너지라고도 알려져 있다)를 측정한다. 입사광과 산란된 광 간의 에너지 차는 샘플내에서의 진동 에너지와 동일하다. 데이터를 빛의 강도에 대해 산란광에서의 파수(wavenumber) 이동으로 (포논의 수와 관련하여) 플로팅한다. 각 결합 타입이 분명한 에너지 밴드를 갖고 있으므로, 전형적으로, 라만 분광학을 사용하여 확인한다.

[0088]

라만 분광학을 또한 사용하여 결합 에너지를 변화시키는 환경 변화를 추적할 수 있다. 예를 들면, 결합 변형시 라만 밴드 이동; 인장변형(tensile deformation)은 파수가 저하되도록 밴드를 이동시키며 압축변형(compressive deformation)은 파수가 더 높아지도록 밴드를 이동시킨다. 그루나이센 파라미터(Gruneisen parameter)를 사용하여 이론적으로 예측되는 스트레인에 따른 포논 에너지의 변화율에 따라, 변형이 크면 클수록, 밴드 이동이 더 높아진다. 이런 라만 밴드 이동의 스트레인-의존성은 국지적 스트레인 또는 스트레스를 수 마이크론 공간 해상도로 측정할 수 있도록 한다. 이러한 방식은 폴리머 (예를 들어, 폴리(에틸렌) 및 폴리-아라미드), 탄소섬유 및 그래핀을 포함한, 매우 다양한 시스템에 사용되어 왔다.

[0089]

SU-8-탑-코트를 적용시키기 전 및 후 변형된, 상이한 단일층 및 이중층 그래핀 플레이크에 대한 인장 스트레인에 따른 2D 밴드의 이동이 도 1에 나타나 있다. 이 경우 최대 스트레인은 0.4%였는데, 이는 플레이크의 탈결합 또는 매트릭스 폴리머 균열이 일어날 수 있는 수준의 스트레인보다 낮은 것으로 알려져 있다. 도 1a로부터 그레핀 단일층에 대한 2D 라만 밴드의 이동은 $-59 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ 이며 폴리머 탑-코트가 있는 경우와 없는 경우가 유사함을 알 수 있다. 스트레인 축에 대한 단일층의 결정학적 배향에 따라 단일층 그래핀에 대한 2D 라만 밴드의 단위 스트레인당 이동 비율과 이 값이 피복되지 않은 표본과 피복된 표본 둘다에서, 다른 사람들에 의해 밝혀진 범위내에 있는 것으로 확립되어 있다. 대조적으로, 도 1b에서는, 2D 라만 밴드가 단일 피크에 피팅될 때, 피복되지 않은 그레핀 이중층에 대한 단위 스트레인당 이동 비율($-31 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$)이 피복된 후에 변형된 동일한 플레이크의 것($-53 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$)보다 훨씬 작은 것으로 나타났다. 이중층에 대한 이런 관찰은 폴리머 기판과 그레핀간의 스트레스 전달이, 이전에 밝혀진 것과 같이, 상대적으로 양호하지만, 하부 그레핀층과 상부 그레핀층간의 스트레스 전달 효율은 상대적으로 불량하다는 것을 암시한다. 이는 탑-코트의 존재가 밴드 이동 비율에 차이를 만들지 않는 도 1a에서의 단일층에 대해서는 이슈가 되지 않는다.

[0090]

도 1b에서의 밴드-이동 데이터는 단일 피크에 피팅된 이중층 그레핀에 대한 2D 밴드에 대한 것이다. 이중층 소재에 대한 2D 밴드를 4개의 피크에 피팅시킬 수 있다는 것도 잘 확립되어 있다. 피복되지 않은 표본과 피복된 표본 둘다에 대해 변형 전 및 후의 이런 밴드에 대한 세부사항 또한 나타나 있다.

[0091]

이중층 그레핀의 2D 라만 밴드가 4개의 피크로 이루어져 있다는 것도 잘 확립되어 있다. 단일 피크에 피팅된 이런 밴드의 이동이 피복되지 않은 이중층 플레이크와 피복된 이중층 플레이크 둘다에 대해 도 1b에 나타나 있으며 각각의 서브-밴드의 이동은 도 4a에 나타나 있다. A-B Bernal 패킹이 변형중에 유지되는 정도가 이슈가 된다. 이는 밴드의 모양과 형태에 대한 변형 효과로부터 알 수 있다.

- [0092] 도 2는 피복되지 않거나 피복되었을 때 0.4% 스트레인으로 변형전 및 후의 이중층 그래핀에 대한 2D 밴드의 세부내용이 나타나 있다. 4개의 특정적인 서브-밴드가 각각에 나타날 수 있다.
- [0093] 상이한 개수의 그래핀층을 갖는 플레이크의 행태에 대해 추가로 고찰하기 위하여, 단일층, 이중층 및 삼중층 그래핀 영역을 함유하는 코팅된 플레이크의 변형을 조사하였다. 상기 플레이크의 광학 현미경사진이 두께 콘트라스트와 라만 스펙트럼 둘다로부터 측정된 현미경사진에서의 상이한 영역을 보여주는 도 3b에서의 도식적 다이아그램과 함께 도 3a에 제공되어 있다. 단일층, 이중층 및 삼중층 영역으로부터 수득한 2D 라만 스펙트럼이 각각 도 3c-e에 나타나 있다. 단일층 2D 밴드가 단일 피크를 포함하는 반면 이중층 및 삼중층 2D 밴드는 각각 4개 및 6개의 서브-밴드에 피팅될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 코팅된 몇개층-그래핀 플레이크의 2D 밴드 (현미경사진은 나타나 있지 않다)가 도 3f에 참고로 제공된다. 이 경우의 밴드는 그라파이트의 것과 유사하다.
- [0094] 도 4는 도 3에서의 플레이크의 인접한 단일층, 이중층 및 삼중층의 2D 라만 밴드의 0.4% 스트레인 후의 이들의 중앙이 얼만큼 변형되는지를 나타낸다. 동일한 플레이크에 대해 이렇게 하는 것의 장점은 그래핀의 배향이 각 영역에서 동일하다는 것을 확실히 알 수 있다는 것이다. 이중층 그래핀 2D 밴드의 4개 성분의 스트레인에 따른 이동이 도 4a에 나타나 있다. 인접한 단일층 영역의 이동은 비교용으로 나타나 있다. 2D1B 및 2D2B 서브-밴드 (표지되어 있음)는 상대적으로 약하며 따라서 약간 분산되지만 2개의 강력한 성분 2D1A와 2D2A의 기울기가 서로 유사하며 (각각 -53 및 $-55 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$), 또한 인접한 단일층의 기울기 ($-52 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$)와도 유사함을 알 수 있다.
- [0095] 4개의 상이한 코팅된 그래핀 구조의 스트레인에 따른 2D 밴드 이동은 도 4b에 나타나 있는데, 비교용으로, 2D 밴드를 각각의 단일 Lorentzian 피크에 강제로 피팅시켰다. 몇개층-그래핀은 표본의 영역과 상이하며 다른 영역의 행태를 조사하기 위하여 빔에 미리 부하시킨 후 변형시켜 불변상태의 세트로 개발되어 있기 때문에 삼중층에서의 스트레인은 상쇄(off-set)시켰다. 제시된 스트레인에서의 2D 라만 밴드 위치는 다른 어느 곳이나 나타난 바와 같이, 상이한 형태의 밴드 구조에서의 차이로 인하여 서로 상쇄된다. 또한, 상기 플롯의 기울기가 단일층과 이중층 물질에 대해 유사하지만 (각각, -52 및 $53 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$) 삼중층에 대해서는 $-44 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ 으로 약간 더 낮음을 알 수 있다. 대조적으로, 면채층 그래핀에 대한 기울기는 대략 $-8 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ 으로 훨씬 더 낮다.
- [0096] 도 1과 4에 나타낸 데이터가 2D 밴드 이동 비율이 그래핀층 층의 수와 폴리머 탑코트의 존재 또는 부재에 따라 변화됨을 제시하지만, 불균질성으로 인하여 또는 슬리피지(slippage)에 기인한 불균질한 스트레스 전달로 인하여 그러한 변화가 있을 수 있을 가능성성이 항상 존재한다. 밴드 이동 행태에서의 변화는 또한 여기 파장 (excitation wavelength), 스트레인 방향과 레이저 편광 방향에 대한 그래핀의 상대적 배향에서의 차이로 인하여 일어나는 것으로 알려져 있다. 이 때문에, 상이한 개수의 층으로 이루어져 있으며, 폴리머 탑코트로 피복되어 있지 않은 것 및 피복되어 있는, 상이한 배향에서의 폴리머 빔에 대한 30개 이상의 상이한 그래핀 플레이크에 대해 변형층 밴드 이동에 대한 체계적인 연구가 수행되었다. 상이한 레이저 여기량이 또한 사용되었으며 (633 nm보다는 785 nm) 슬리피지의 증거용 데이터가 주의깊게 선별되었다. 이런 조사의 세부사항은 Supporting Information에 제공되며 스트레인에 따른 상대적인 2D 밴드 이동 비율은 표 1에 요약되어 있다.

표 1

층의 개수	코팅	$d\omega_{2D}/d\varepsilon (\text{cm}^{-1}/\text{스트레인\%})$	연구된 플레이크의 수
1	피복되지않음	-48.8 ± 2.5	3
2	피복되지않음	-38.9 ± 2.4	3
3	피복되지않음	-32.4 ± 0.4	2
몇개	피복되지않음	-37.4 ± 8.2	3
그라파이트	피복되지않음	-3	1
1	피복되어있음	-57.7 ± 7.8	4
2	피복되어있음	-53.9 ± 2.9	4
3	피복되어있음	-46.6 ± 9.0	6
몇개	피복되어있음	-40.2 ± 14.2	7
그라파이트	피복되어있음	0	2

[0098] 표 1. Supporting Information에 기재된 피복되지 않은 그래핀 및 피복된 그래핀 나노복합체에 대해 측정된 2D 라만 밴드 이동 비율 (표준편차와 함께)(레이저 여기 785 nm). 모든 밴드는 단일 Lorentzian 페크에 피팅시켰으며 측정된 플레이크의 수가 표시되어 있다.

[0099] 표 1에서 피복되지 않은 표본의 경우, 층의 수가 1개에서 3개로 증가됨에 따라 플레이크에 대한 밴드 이동 비율이 감소됨을 알 수 있다. 이동 비율 데이터는 그러한 플레이크에서의 층의 정확한 수를 알 수 없기 때문에 다중층 플레이크의 경우 더욱 분산된다. 동일한 코팅되지 않은 표본 상의 그라파이트 플레이크에 대한 이동 비율도 매우 낮다. 대조적으로, 밴드 이동 비율은 코팅된 표본의 경우 일반적으로 더 높다. 코팅된 표본중의 단일 층 및 이중층 플레이크는 실험 오차 제한범위내에서 동일한 밴드 이동 비율을 가지며 밴드 이동 비율은 3개층 및 다중층 플레이크의 경우 감소된다 (또한 이전과 동일한 이유로 더욱 분산된다). 그라파이트 플레이크에 대한 이동 비율 또한 매우 낮다. 도 1과 4에 나타낸 밴드 이동 행태는 표 1에서의 참고용 데이터 세트와 완전히 일치한다.

[0100] 이 단계에서 상이한 개수의 층을 가지며, 정수압을 가한 100 μm 두께의 실리콘 웨이퍼의 표면 위에 코팅되지 않은 상태로 지지되어 있는 그래핀의 G와 2D 밴드의 이동에 대해 추적한 Procter 등의 관찰을 고찰해 볼 가치가 있다 (J. E. Procter, E. Gregoryanz, K. S. Novoselov, M. Lotya, J. N. Coleman, M. P. Halsall, *Physical Review B*, 2009, 80, 073408). 그래핀의 두께가 실리콘의 두께보다 훨씬 더 작기 때문에, 본 연구에서 상대적으로 큰 폴리머 범의 축방향 변형과 동일한 방법으로 그래핀은 가압으로 인하여 실리콘 웨이퍼 표면에서 2축 압축되었다. Procter 등은 밴드 이동의 최고 비율 (단위 압력 당)은 그래핀 단일층에 대한 것임을 발견하였다. 실리콘 기판 위의 이중층 그래핀에 대한 밴드 이동 비율은 단일층에 대한 것보다 약간 더 낮은 반면, 이들의 "몇개(few)-층" 그래핀의 이동 비율은 단일층 물질의 이동 비율의 절반에 불과했다. 이는 몇개-층 물질에 대한 이런 낮은 비율이 기관과의 불량한 접착으로 인한 것일 수 있음을 제시한다. 그러나, 본 연구의 발견으로부터, 이런 낮은 밴드 이동 비율은 아마도 표 1에 나타낸 삼중층 및 몇개-층 그래핀에 대해 밴드 이동 비율이 낮아지는 현상으로 인한 것 같다.

[0101] 제1 근사해석으로, 도 1과 4에서의 직선의 기울기가 그래핀으로의 스트레스 전달 효율과 관련될 수 있는 것으로 정립되었다. 모든 데이터는 임의의 탈결합 또는 폴리머 균열이 발생하기 전에 플레이크의 중앙으로부터 수득하였으며, 따라서 단일층에 대한 임의의 차이는 상이한 그래핀층 간의 스트레스 전달 효율의 결과일 것이다. 스트레인에 따른 2D 라만 밴드의 이동, $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ 는 그래핀의 유효한 영 모듈러스에 비례하며 따라서 폴리머-그래핀 계면이 손상되지 않은 상태로 유지될 경우, 도 1과 4b에서의 직선의 기울기는 그래핀층 내에서의 내부적 스트레스 전달 효과의 지표가 된다. 먼저, 도 1에서 코팅된 단일층과 이중층 및 코팅되지 않은 단일층과 이중층에 대한 상황을 고려한다. $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ 의 값은 코팅된 단일층과 코팅되지 않은 단일층에서 유사하며 또한 코팅된 이중층의 것과도 유사하다. 대조적으로, 코팅되지 않은 이중층의 경우 $d\omega_{2D}/d\varepsilon$ 가 훨씬 더 낮은데, 이는 이중층을 통한 스트레스 전달이 더 불량함을 암시한다. 이 경우, 스트레스 전달 효율, k_i 는 하기식을 사용하여, 코팅되지 않은 표본에 대한 기울기의 측정된 값인 $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅되지 않은것}}$ 로부터 결정될 수 있다:

[0102] [수학식 1]

$$(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅되지 않은것}} = (d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{단일층}}$$

[0104]

$$[n_1 - k_i(n_1 - 1)] \quad (1)$$

[0105] 상기 식에서, $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{단일층}}$ 은 그래핀 단일층에 대해 측정된 기울기이고 n_1 은 층의 개수이다.

[0106] 이 경우 k_i 의 값은 코팅 후 동일한 배향으로 동일한 이중층에 대해, $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{단일층}}$ 보다는, $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅된것}}$ 를 사용할 때 약 0.3으로 계산된다 (표 1 참조).

[0107] 이 분석은 코팅된 몇개-층 플레이크의 경우에도 확대될 수 있으며, 이때 상기 식은 $n_1 > 2$ 에 대해 주어지도록 변형된다.

[0108] [수학식 2]

$$(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅된것}} = (d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{단일층}}$$

[0111]

[0112]

$$[n_1/2 - k_i((n_1/2) - 1)] \quad (2)$$

[0113] 상기 식에서, $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅된것}}$ 은 코팅된 다중층 영역에 대해 측정된 기울기이다. 삼중층 영역에 대한 $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅된것}}$ 의 값은 동일한 플레이크에 대한 $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{단일층}} = -52 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ (도 3b)와 비교하여 $-44 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ 이다. 수학식(2)를 사용하면 삼중층 그래핀의 중간층으로의 스트레스 전달에 대한 k_i 가 < 0.6 이 된다. 그러나, 코팅된 삼중층에서는, 2개의 그래핀-그래핀이 중간층과 서로 마주하고 있으며 이는 스트레스가 더 잘 전달되어야 하기 때문에 상이한 표본간에 k_i 에서의 분명한 차이를 고려할 수 있다. 이 분석법은 또한 몇개층 플레이크 표본중의 층의 개수를 산정하는데 사용할 수 있으며, 이때 $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{코팅된것}} = -8 \text{ cm}^{-1}/\text{스트레인\%}$ 이다. 이 경우, 삼층층에 대해 측정되 k_i 값이 사용될 경우, 수학식(2)로부터 $n_1 < 30$ 의 값이 수득된다. 이 분석법은 상기 변수에서의 변동성을 측정하기 위한 다중층 플레이크에 대한 k_i 의 추가 측정보다 훨씬 더 단순하다. 또한, 그래핀의 각 층이 빛을 2.3% 흡수하며 이에 따라 라만 레이저 빔이 다중층 플레이크의 외부층만을 통과하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 몇개층 플레이크에 대해 측정된 밴드 이동은 주로 표면 근처의 층으로부터 유래하며 따라서 플레이크중 실제적인 층의 개수가 과산정될 수 있으며 이는 아마도 30보다 훨씬 적을 것이다.

[0114]

그래핀-기재 나노복합체의 디자인에 대한 이런 발견들의 연관사항을 고려할 가치가 있다. 본 발명자들이 폴리머 매트릭스를 강화시키는 그래핀의 능력의 지표로 변수 $(d\omega_{2D}/d\varepsilon)_{\text{측정된것}}$ 을 취할 경우, 이중층 그래핀이 단일층 그래핀과 대등할 정도로 좋다는 것을 먼저 발견하게 된다. 또한, 삼중층 그래핀의 경우 단지 15%의 강화 효율이 소실된다. 사실, k_i 를 0.6으로 취할 경우, $n_1 > 7$ 일 때에만 그래핀의 강화 효율이 단일층 소재의 강화 효율의 절반 미만으로 떨어진다 (도 7a 참조).

[0115]

그래핀 플레이크중의 층의 개수가 강화에 있어서 중요할 뿐만 아니라, 플레이크의 측면 치수가 주요한 영향을 준다는 것도 이미 확립되어 있다. 전단-지연 분석법과 조합한 단일층 플레이크를 획단하는 스트레인의 맵핑으로 플레이크가 나노복합체에서 변형될 때 스트레인이 단부(edges)에서 제로(zero)에서부터 플레이크가 충분히 큰 경우(전형적으로 $> 10 \mu\text{m}$), 플레이크의 중앙에서 매트릭스에서와 동일한 정도로 빌드 업(build up)되는 것으로 밝혀졌다. 확실한 양의 커다란 박리형 플레이크를 수득하는 것이 도전할 과제로 남아있다. 이 때문에, 이 중층 2D 밴드의 강력한 2DIA 성분을 사용하여 상이한 수준의 스트레인 ε_m 에서 도 3에 나타낸 플레이크에 대해 이중층 영역에서의 스트레인을 맵핑하였으며, 결과가 도 5에 제시되어 있다.

[0116]

초기에는($\varepsilon_m = 0.0\%$) 이중층 그래핀에 소량의 잔여 스트레인이 있지만 ε_m 가 0.4%로 증가하면, 그래핀 이중층의 중앙 영역에서 스트레인이 발달하게 되어 단부에서 서서히 사라지게 된다. 매트릭스 스트레인이 추가로 증가할 때, 그래핀에서의 스트레인 분포가 덜 균일하게 되어 스트레인이 높은 지역과 스트레인이 낮은 지역 모두 플레이크의 중간 영역에서 발달하게 된다.

[0117]

상이한 스트레인 수준에서 플레이크를 획단하는 스트레인의 변화를 관찰함으로써 나노복합체중 이중층의 변형 공정에 대한 추가적인 통찰력을 갖게 된다. 도 6은 상이한 수준의 매트릭스 스트레인, ε_m 에서 초기에는 플레이크의 좌측 말단에서 가능하게는 제작 공정과 코팅의 결과로, 잔여 스트레인이 있음을 보여준다. $\varepsilon_m = 0.4\%$ 에서, 스트레인이 대략 0.4% 스트레인의 안정기 값으로 빌드업되며 플레이크의 중간에서 약간 떨어진다. 이후 우측 말단에서 제로(zero)로 떨어진다. $\varepsilon_m = 0.6\%$ 및 0.8% 스트레인에서의 플롯은 서로 유사한데, 이는 플레이크를 획단하여 2개의 삼각 분포를 보여주며, 2개의 말단 중 하나와 플레이크의 중앙에서 제로로 스트레인이 떨어진다. 이런 행태는 커다란 단일층 플레이크에 대해 이전에 알려진 바 있으며 SU-8 폴리머 코팅에 크랙이 발달된데 기인한다. 도 5에서 $\varepsilon_m = 0.8\%$ 에 대한 맵의 검사로 그래핀 이중층의 경우 유사하게 큰 '피크'와 깊은 '밸리(valleys)'가 스트레인 분포에서 발달한 것으로 나타났다.

[0118]

하기 힘 균형 평형식을 사용하여 도 6에서의 선의 기울기로부터 그래핀-폴리머 계면에서의 전단 스트레스, τ_i 를 산정할 수 있다:

[0119] [수학식 3]

$$\frac{d\varepsilon_f}{dx} = -\tau_i/E_i t \quad (3)$$

[0120] [0121] 상기 식에서, ε_f 는 위치 x 에서 플레이크의 스트레인이고, E_i 는 플레이크의 모듈러스(~ 1000 GPa)이며, t 는 두께 (이중층의 경우 < 0.7 nm)이다. 도 5로부터 측정된 기울기를 상기 식에 대입하면 0.4% 매트릭스 스트레인에서 0.15 MPa인 계면 전단 스트레스 수치가 0.8% 매트릭스 스트레인에서 대략 0.3 MPa로 증가된다.

[0122] 인장 스트레인 방향으로 플레이크를 횡단하는 스트레인의 변화도 인접한 단일층과 이중층 물질 영역이 있는 플레이크의 상부를 따라 데이터 포인트의 열을 따라 측정하였다 (도 3b 참조). 도 7a는 0.6% 매트릭스 스트레인에서 열을 따라 이중층과 단일층 영역에서의 스트레인 변화를 보여준다. 그래핀 스트레인은 도 4b로부터 단일층과 이중층 보정을 이용하여 측정하였으며 열에 따른 그래핀 구조가 또한 도 7에 도식적 다이아그램으로 나타나 있다. 열을 따라 그래핀 스트레인이 계속 변화됨을 알 수 있다. 도 6a의 데이터 포인트도 하기 수학식을 사용하여 전단 지연 이론에 피팅시켰다:

[0123] [수학식 4]

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m [1 - (\cosh(ns(x/l)) / \cosh(ns/2))] \quad (4)$$

[0124] [0125] 상기 식에서, l 는 플레이크를 횡단하여 스캐닝될 영역의 길이이고 ns 의 값은 10의 피팅 파라미터(fitting parameter)이다. 포인트는 모두 이론적 라인에 근접하며, 연속체 역학(continuum mechanics)을 나노-스케일에서도 적용시킬 수 있다는 관측을 추가로 지지하는 것이다. 상기 파라미터는 l/t 와 등가인 플레이크의 종횡비(aspect ratio)로, 여기서 t 는 플레이크 두께이다. 그래핀 단일층 플레이크에 따른 스트레인을 맵핑한 이전의 연구에서, 데이터는 $ns = 20$ 의 값을 사용하여 수학식(4)에 제일 잘 피팅될 수 있음이 중요할 수 있다. 이는 이중층 그래핀이 단일층 그래핀 두께의 2배이며 따라서 종횡비, s 는 동일한 길이 l 의 이중층 물질의 플레이크에 대한 것의 절반이 되는 것으로 설명될 수 있다. 그러나, n 의 값은 $t_{1/2}$ 에 따르며 따라서 이에 대해서도 고려할 필요가 있음을 알아야 한다.

[0126] 단일층과 이중층 영역 사이의 스트레인의 연속성을 또한 조사하였으며 11번과 12번 열을 따라 유사한 측정치를 수득하였다 (도 4). 도 7b는 0.6%의 매트릭스 스트레인에서 11번 내지 13번 열에서 인접한 포인트에 대해 측정한 스트레인간의 상관관계를 나타낸다. 데이터가 균일한 스트레인에 대한 라인에 근접함을 알 수 있다. 이는 단일층 및 이중층 그래핀 둘다에 대해 동일한 수준의 강화 효율이 있다는 상기 발견을 확인시켜준다.

[0127] 이 단계에서는 단일층 물질과 비교하여 이중층 그래핀을 사용하는데 따른 상대적 장점을 고려할 가치가 있다. 본 발명자들이 폴리머 매트릭스에 잘 분산되어 있는 2개의 단일층 플레이크를 채택한 경우, 이들이 가질 수 있는 가장 가까운 분리는 폴리머 코일의 치수 정도, 즉, 적어도 몇몇 nm 정도일 것이다. 대조적으로 이중층 그래핀중의 2개의 원자층간의 분리가 대략 0.34 nm에 불과해 폴리머 나노복합체중 이중층 물질의 부하량을 더 높이기 수월하고, 이로써 단일층 물질보다 2의 팩터(factor)까지 강화능력을 개선시킬 수 있다.

[0128] 폴리머-기재 나노복합체에서 최고 수준의 강화를 위한 그래핀 플레이크에 필요한 층의 최적 개수를 결정할 수 있다. 단일층 및 이중층 그래핀의 유효한 영 모듈러스가 유사하고 층의 개수가 감소함에 따라 감소하는 것으로 지적되었다. 높은 부피분율 나노복합체에서는 그래핀 플레이크 사이에 폴리머 코일을 수용하고 코일 치수를 플레이크의 분리점으로 제한하는 것이 필수적일 것이다. 그래핀 플레이크의 최소 분리는 폴리머 타입 (즉, 이의 화학구조 및 문자 구조)과 이의 그래핀과의 상호반응에 따른다. 최소 분리가 1 nm 미만인 것 같진 않으며 몇 nm일 것 같다. 한편, 다중층 그래핀에서의 층의 분리는 0.34 nm 정도이다. 나노복합체가 동일한 균일한 두께의 얇은 폴리머 층에 의해 분리되어 있는 평행한 그래핀 플레이크로 이루어진 것으로 추정될 경우, 도 9a에 나타낸 바와 같이, 제시된 폴리머 층의 두께에 대해, 나노복합체중 그래핀의 최대 부피분율이 그래핀내 층의 개수에 따라 증가할 것임을 알 수 있다. 그러한 나노복합체의 영 모듈러스 E_c 은 하기 식과 같은 "혼합률 법칙 (rule-of-mixture)"을 사용하여 측정할 수 있다:

[0129] [수학식 5]

$$E_c = E_{eff}V_g + E_mV_m \quad (5)$$

[0130]

- [0131] 상기 식에서, E_{eff} 는 다중층 그래핀의 유효 영 모듈러스이고, E_m 은 폴리머 매트릭스의 영 모듈러스(< 3 GPa)이며, V_g 와 V_m 은 각각 그래핀과 매트릭스의 부피분율이다 ($V_g + V_m = 1$). 나노복합체의 최대 영 모듈러스는 도 9a에서의 데이터를 따라 상기 식을 사용하여 결정할 수 있으며 도 9b에 상이한 두께를 갖는 폴리머 층에 대해 n_i 의 함수로 제시되어 있다. 두께가 1 nm인 폴리머 층의 경우 $n_i=3$ 에서 피크가 된 다음 감소하고 플레이크내의 그래핀층의 개수와 폴리머 두께가 증가한다. 두께가 4 nm인 층의 경우 나노복합체의 영 모듈러스는 $n_i>5$ 의 경우 실질적으로 일정하다. 상기 분석으로 그래핀 플레이크가 엄청나게 길지만 최대 영 모듈러스는 플레이크 단부에서의 전단-지연 효과 때문에 한정된 길이를 갖는 플레이크에 대한 것으로 감소되는 것으로 추정된다 (도 7a). 도 9b에서와 같은 플롯의 정확한 형태와 n_i 의 최적값은 스트레스 전달 효율 인자, k_i 의 값에 따르지만, 그래핀-기재 나노복합체에 대해 유용한 디자인 가이드로 제공된다.
- [0132] 다시 말해서, 탄소 시스템에서 단위 스트레인 당 $G'(2D)$ 밴드 이동 비율은 소재의 유효 모듈러스에 직선으로 비례하는 것으로 널리 알려져 있다. 전단 비율이 높으면 높을수록, 탄소 물질의 모듈러스도 높아진다. 예를 들어, 모듈러스가 500 GPa인 그래핀 플레이크는 1000 GPa 모듈러스 플레이크의 전단 비율의 절반을 갖게 된다. 그러므로, 탄소 소재 (예를 들어, 섬유, 나노튜브 또는 그래핀)의 모듈러스를 측정하는데 사용되는 통상의 방법은 코팅 또는 복합체내에 임베딩된 물질에 대한 것이다. 따라서, 라만 밴드 위치가 인가된 스트레인의 함수로 측정되며, 복합체에서의 스트레인은 스트레인 계이지를 사용하여 측정하고 탄소 물질내에서의 스트레인과 같을 것으로 추정된다. 상기 밴드 위치 대 스트레인 플롯의 구배는 섬유의 모듈러스에 비례한다 (사용되는 비례상수 범위는 1 TPa 모듈러스 당 ~50 내지 60 cm⁻¹/%이다). 이 기술은 모듈러스를 단일 입자로부터 측정할 수 있는 반면, 전통의 인장 시험에는 적어도 1 g의 소재가 필요하기 때문에 새로운 소재를 연구하는데 있어서 특히 성공적이다.
- [0133] 여기서, 복합체와 코팅은 그래핀의 플레이크로부터 형성되는데 이는 1개("단일층"), 2개("이중층"), 3개("삼중층") 및 4 내지 6개("몇개(few)")의 층 두께로 변화시켰다. 단일층에 대한 단위 스트레인당 밴드 이동 비율 (예를 들면, 모듈러스)은 둘러싸고 있는 폴리머가 한면 (즉, 그래핀이 폴리머 필름의 상부에 있다) 또는 양면 (즉, 그래핀이 복합체내에 임베딩되어 있다)에 있는지에 상관없는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 이중층의 이동 비율 (즉, 모듈러스)은 양면이 접촉할 때보다 플레이크의 한쪽 면만 폴리머와 접할 때 더 낮은 것으로 밝혀졌다. 이런 차이는 이중층 그래핀 사이에서 전단이 용이하게 일어나, 그래핀층이 모두 폴리머와 접하지 않을 때 플레이크의 모듈러스가 감소됨을 나타낸다. 이러한 용이한 전단 특성은 복합체에 존재할 때 두께가 증가함에 따라 그래핀의 모듈러스가 감소함을 나타내며, 이중층에서 삼중층 내지 몇개(few)의 층(4 내지 6개층)에서 그라파이트 (10개층의 두께)로 될 때 모듈러스가 떨어진다. 첫번째 결론은 이러한 실제적인 실험 수치에 단순한 모델을 피팅시키고, 층 두께의 함수로 그래핀의 모듈러스를 예측한다는 것이다. 이에 대해 도 8에 제시되어 있다.
- [0134] 처음에는 최고로 가능한 모듈러스를 갖는 복합소재를 제조하기 위해서, 단일층 또는 이중층 그래핀이 최대 모듈러스를 갖고 있기 때문에 이를 사용해야하는 것으로 이해하기 쉽다. 그러나, 소재가 복합체에 제공하는 강화 정도는 복합체내에서의 이의 부피분율을 곱한 강화 모듈러스로 제공된다. 따라서, 그래핀 두께의 함수로 성취될 수 있는 최대 성취가능한 부피분율을 또한 고려할 필요가 있다. 이런 주장을 설명하기 위하여, 본 발명자들은 폴리머층에 의해 둘러싸여 고도로 정렬된 그래핀으로 제조된 이상적인 시스템을 고려하였다. (이는 최대의 성취가능한 부피분율이고, 실제적인 시스템에서는 더 낮은 부피분율이 존재하며, 이에 따라 몇개의 층으로된 플레이크(4 내지 6개)가 더욱 더 유리할 수 있음을 알아야 한다). 폴리머층 두께는 대략적으로 폴리머의 회전반경이 되며, 본 발명자들은 1, 2 또는 4 nm를 채택하였다. 이후, 단순한 기하학적 계산에 의해 도 9a에 나타낸 바와 같이 두께와 폴리머층 두께의 함수로 그래핀의 성취가능한 최대 부하량이 산출된다.
- [0135] 따라서, 층 두께의 함수로서 그래핀의 최대 강화값은 이의 필러 분율을 모듈러스에 곱함으로써 산출된다 (도 9b).
- [0136] 폴리머 매트릭스와 단일층 그래핀 사이에 양호한 스트레스 전달이 있지만, 단일층 그래핀은 그래핀-기재 폴리머 나노복합체에서 강화용으로 사용하기에 최적인 소재가 아닌 것으로 입증된 바 있다. 또한, 폴리머 매트릭스로부터 이중층 소재로의 양호한 스트레스 전달이 있으며 폴리머 매트릭스에 완전히 캡슐화되어 있는 경우 층간에 슬리피지(slipage)가 없다. 삼중층과 몇개층의 그래핀의 경우, 그래핀 층간 슬리피지로 인하여 스트레스 전달이 덜 효율적인 것으로 밝혀졌는데, 이는 그러한 소재가 폴리머-기재 나노복합체에서 단일층 또는 이중층보다 더 낮은 유효 영 모듈러스를 가질 수 있음을 나타낸다. 그러나, 다중층 그래핀에서 층간 공간(spacing)이 0.34 nm에 불과하여 폴리머 코일의 치수보다 10배 더 작기 때문에, 더 높은 부피분율의 그래핀이 다중층 물질용으로

수득될 수 있다. 그러므로, 그래핀-기재 나노복합체의 디자인에서 그래핀내 층의 수가 증가됨에 따라, 강화재의 부하량을 더 높이는 능력과 강화재의 유효한 영 모듈러스를 감소시키는 능력간에 균형이 부딪힐 수 있다.

[0137] 소재와 방법

표본은 하기 이디든 기재된 바와 같이 경화된 SU-8 애폭시 수지를 300 nm로 스핀-코팅시킨 5 mm 두께 폴리(메틸 메타크릴레이트) 빔을 사용하여 제조하였다 (Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 2694-2697; Young, R. J.; Gong, L.; Kinloch, I. A.; Riaz, I.; Jalil R.; Novoselov, K. S., *ACS Nano*, 2011, 5, 3079-3084). 그래핀은 그라파이트를 기계적으로 분해시키고 상기 SU-8의 표면 위에 증착시켜 생산하였다 (A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters*, 2006, 97, 187401; Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Phys. Rep.*, 2009, 473, 51-87). 이 방법으로, 광학적으로, 또한 라만 분광학을 사용하여 확인된 상이한 개수의 층의 범위를 갖는 그래핀이 생산되었다. PMMA 빔은 빔 표면에 부착되어 있는 스트레인 게이지를 사용하여 모니터되는 스트레인으로 0.4% 스트레인까지 4-점 벤딩으로 변형시켰다. Renishaw 1000 또는 2000 분광계에서 낮은-전력(샘플에서 < 1mW) HeNe 레이저 (1.96 eV) 또는 근적외선 영역(near IR) 레이저를 사용하여, 상이한 개수의 층을 갖는 그래핀으로부터 명확한 라만 스펙트럼이 수득될 수 있다. 레이저 빔 편광은 항상 인장 축에 평행하며 샘플 위에서의 레이저 빔의 스팟 크기는 50x 대물렌즈를 사용할 때 대략 2 μm 였다.

[0139] 이어서 빔을 빼고 SU-8의 얇은 300 nm 층을 상부에 스핀-코팅시키고 경화시켜 2개의 코팅된 폴리머층 사이에 샌드위치되었을 때 그래핀이 보이는 상태로 남아있도록 하였다. 빔을 초기에 0.4% 스트레인까지 다시 부하하고, 빔 표면 위의 동일한 플레이크상의 단일층 및 이중층 그래핀을 다시 변형시키면 2D(또는 G') 라만 밴드가 이동하였다. 이어서 빔을 뺀 다음 다양한 다른 수준의 스트레인으로 다시 부하하고 동일한 플레이크와 몇개층의 그래핀상의 삼중층 영역이 상기 2D(또는 G') 라만 밴드로부터 이동하였다.

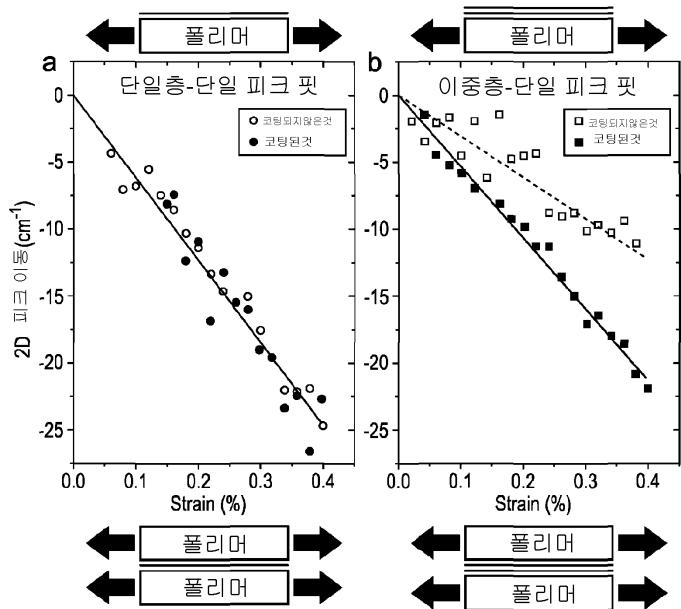
[0140] 단일층 및 이중층 영역을 둘 다 포함하는 그래핀 플레이크에서의 스트레인을 각각의 스트레인 수준에서 뿐만 아니라 빼낸 상태에서 완전히 맵핑하였다. 라만 스펙트럼은 현미경의 x-y 스테이지를 수동으로 움직여 현미경 스크린상의 단일층의 화상과 비교하여 표본 위의 레이저 스팟의 위치를 체크함으로써 2 μm 내지 5 μm 사이의 단계로 그래핀 단일층에 대한 맵핑을 통하여 상이한 스트레인 수준에서 수득하였다. 각 측정점에서의 스트레인은 도 1에서의 보정식을 사용하여 2D 라만 밴드의 위치로부터 측정하였으며 이중층의 스트레인 맵은 OriginPro 8.1 그래프-플로팅 소프트웨어 패키지 (이는 측정점 사이에 스트레인을 보간한다)를 사용하여 색을 칠한 x-y 윤곽 맵의 형태로 생산되었다. 플레이크를 횡단하는 스트레인의 변화에 대한 1차원 플롯도 상이한 수준의 매트릭스 스트레인에서, 도 5에 표시된 열을 따라 플로팅하였다.

[0141] 실시예 2 - MoS₂ 복합체

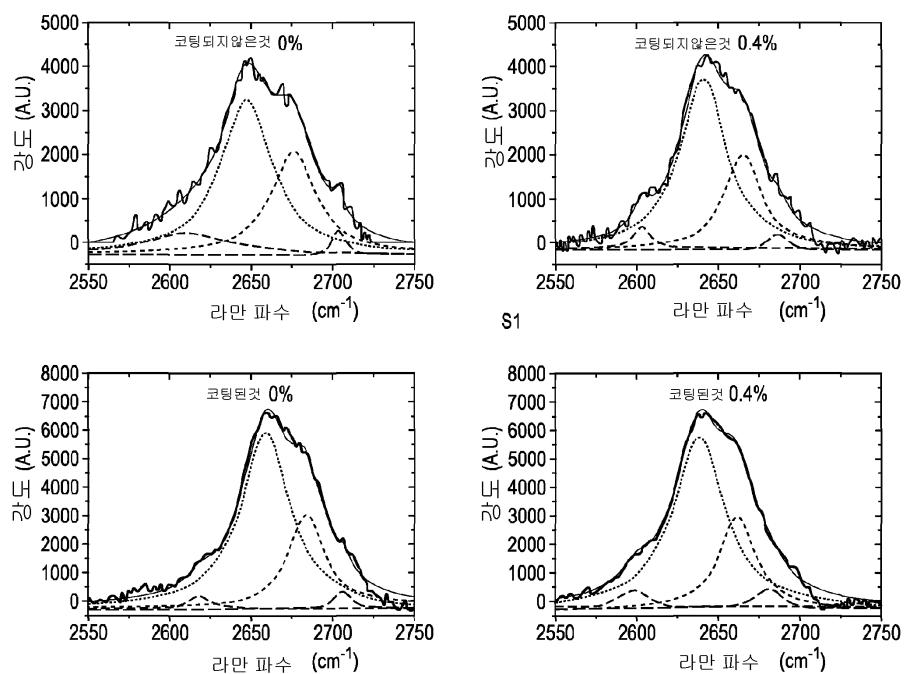
[0142] MoS₂ 복합체를 그래핀 샘플과 유사한 방법으로 제조하였다; 멀크 형태의 MoS₂ 소재를 셀로테이프를 사용하여 단일층 또는 몇개의 층(즉, 대략 4 내지 6개층) 샘플로 박리시켰다. 이어서, 이를 샘플을 폴리머 빔으로 옮겨 폴리머 탑층을 코팅시켜 복합체를 제조하였다. 샘플을 변형시키고 A_{1g} 및 E¹_{2g} 라만 밴드의 피크 위치를 스트레인의 함수로 기록하였다. 그래핀 샘플에 대해서와 같이, 스트레인-밴드 위치 그래프상에서의 구배 (즉, 스트레인 당 이동)가 높으면 높을수록, MoS₂ 플레이크의 유효 모듈러스도 높아졌다. 두 밴드의 경우, 이동 비율은 몇개 층의 플레이크보다 단일층 플레이크의 경우가 더 높았다 (도 10); A_{1g} 밴드의 경우, 단일층의 경우 이동 비율은 $-0.4 \text{ cm}^{-1}/\%$ 이며 몇개층의 경우 $-0.3 \text{ cm}^{-1}/\%$ 이고 E¹_{2g} 밴드의 경우 단일층에 대한 이동 비율은 $-2.1 \text{ cm}^{-1}/\%$ 이며 몇개층의 경우 $-1.7 \text{ cm}^{-1}/\%$ 이다.

도면

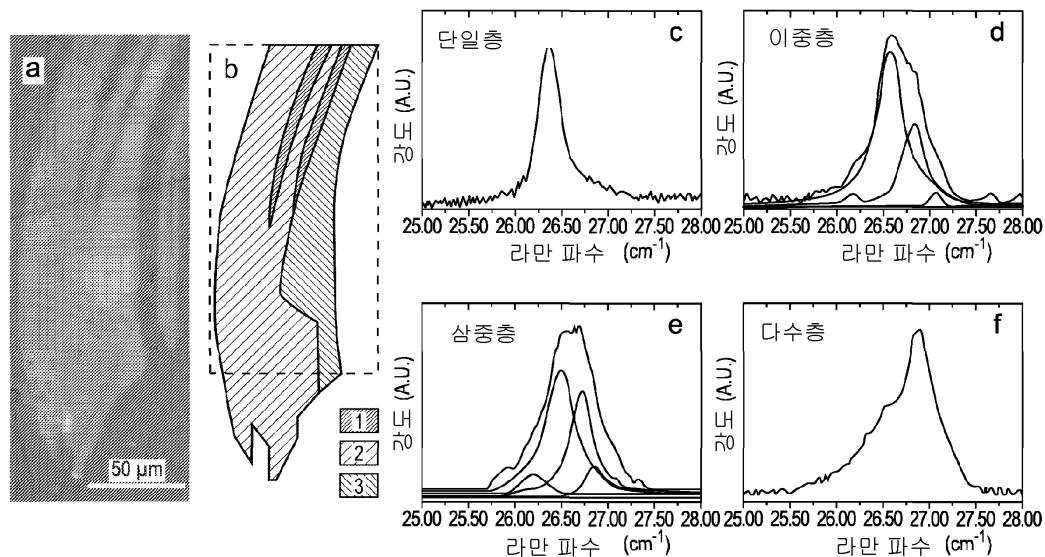
도면1



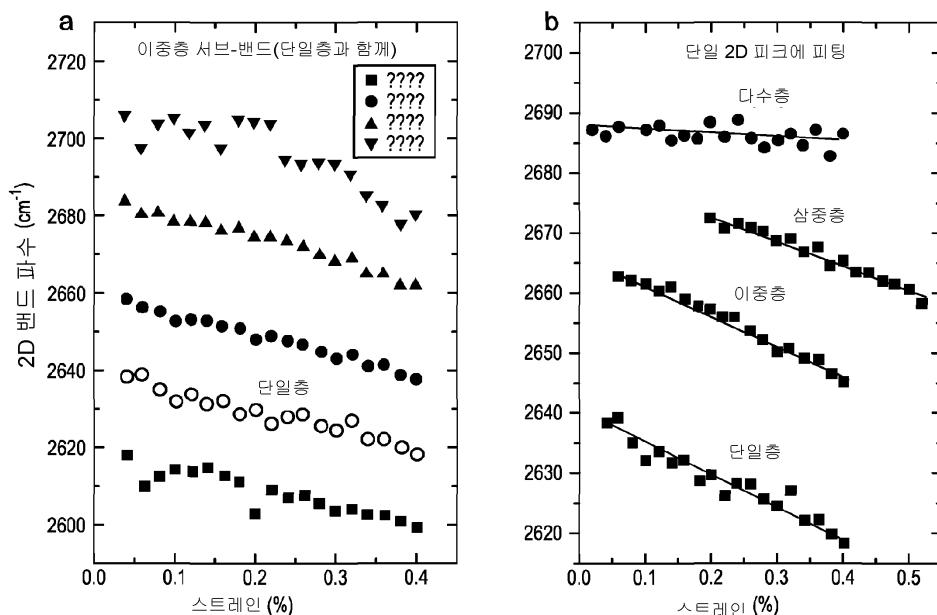
도면2



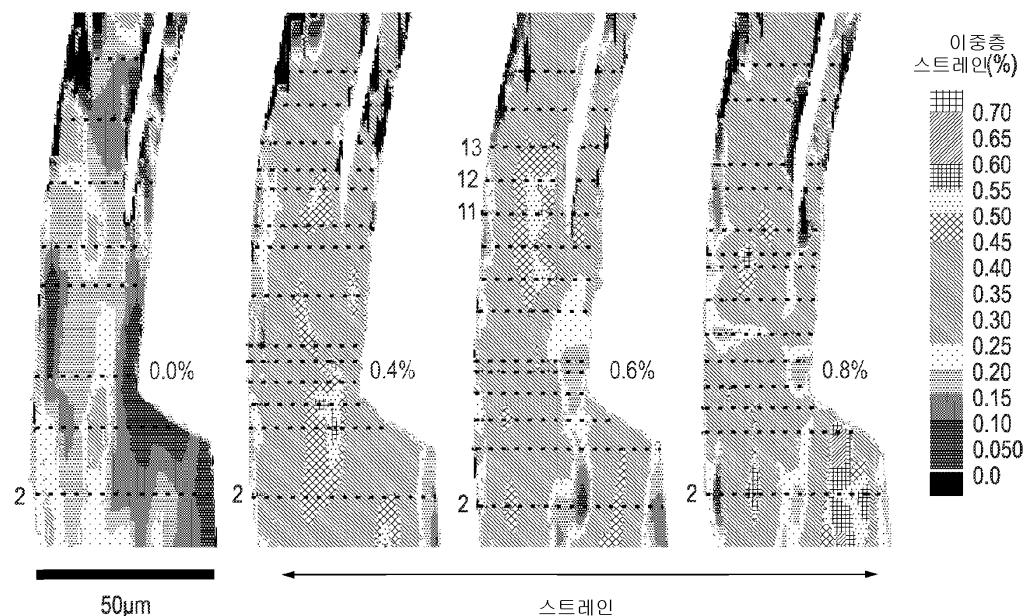
도면3



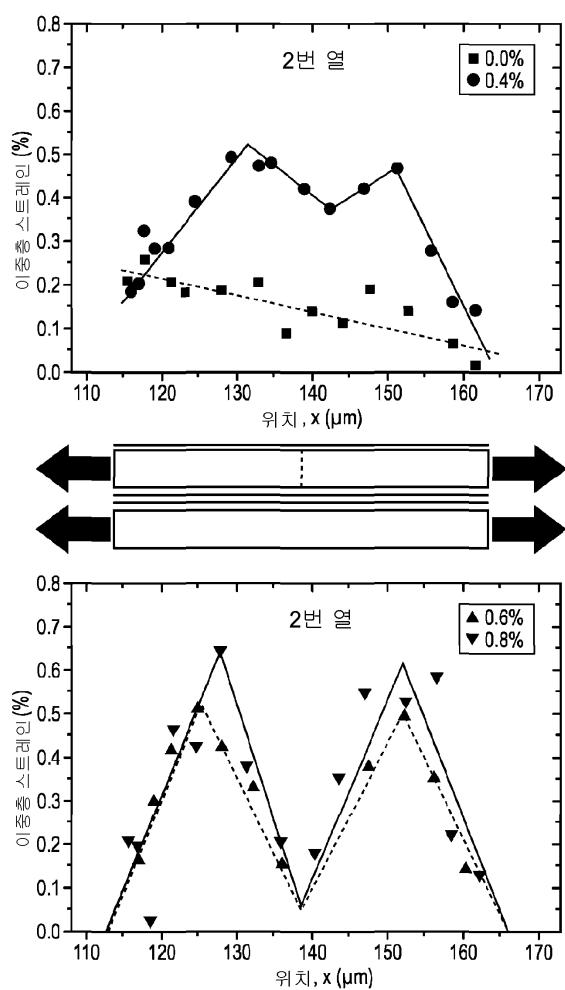
도면4



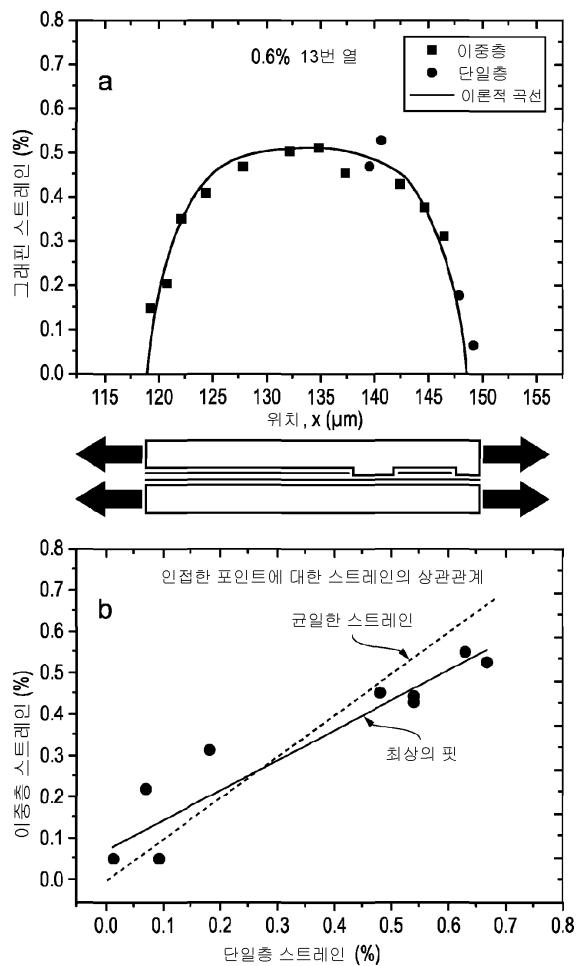
도면5



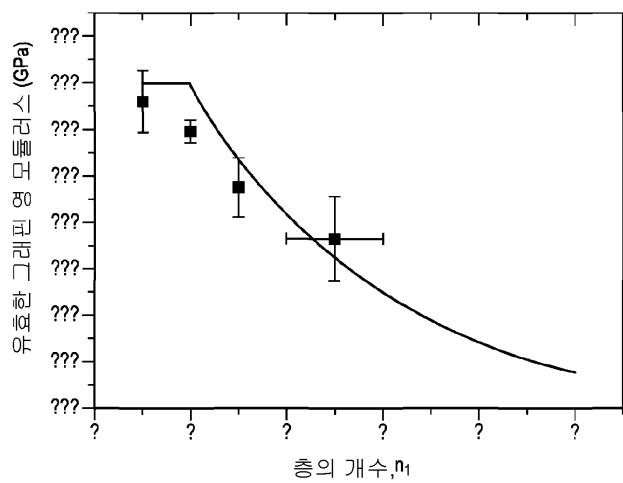
도면6



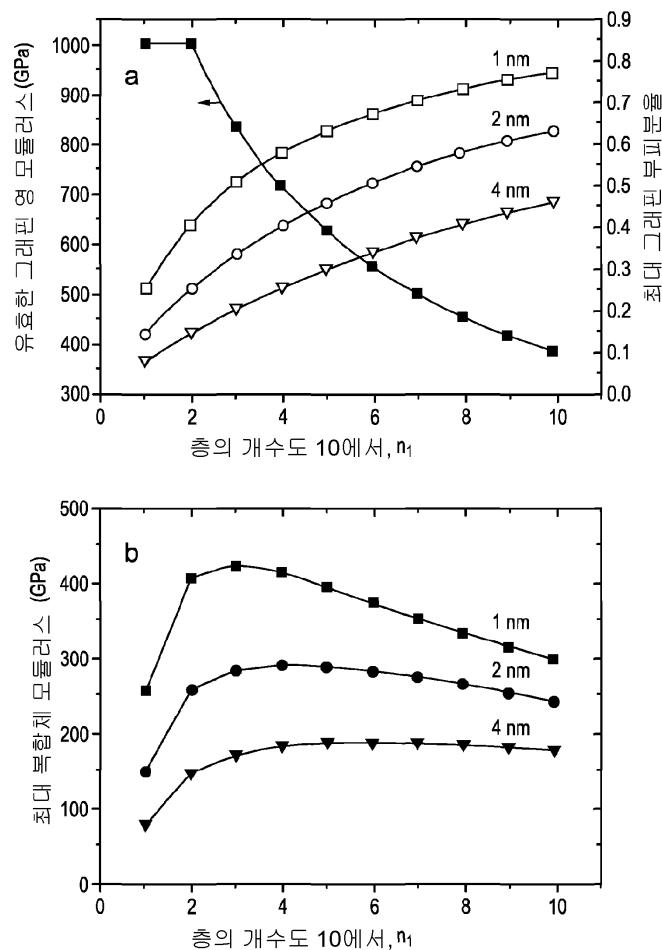
도면7



도면8



도면9



도면10

