

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 31/04

(45) 공고일자 1999년03월20일

(11) 등록번호 특0175997

(24) 등록일자 1998년11월12일

(21) 출원번호	특1996-009935	(65) 공개번호	특1996-037566
(22) 출원일자	1996년04월03일	(43) 공개일자	1996년11월19일

(30) 우선권주장 95-77682 1995년04월03일 일본(JP)

(73) 특허권자 신기술사업단 마츠다이라 히로오
일본국 사이타마켄 가와구치시 혼초 4초메 1-8다나카 순이치로

(72) 발명자 일본국 가나가와켄 요코하마시 세야쿠 혼고 1-35-12
쥬 빙세
일본국 가나가와켄 요코하마시 가나자와쿠 시바초 32-8-102
다나카 순이치로

(74) 대리인 일본국 가나가와켄 요코하마시 세야쿠 혼고 1-35-12
김명신

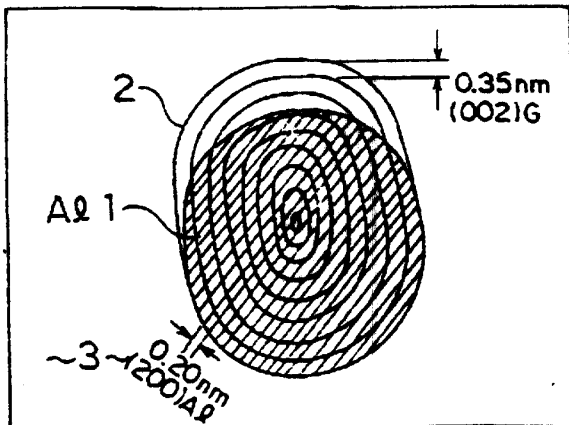
심사관 : 박용순

(54) 그래파이트층간 화합물 및 그 제조방법

요약

본 발명은 그래파이트층간 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 활성 A1초미립자(1)의 존재하에서 비정질 탄소(3)에 전자선을 조사하여 그 조사부에 양파형상 그래파이트(2)를 생성하며, 이 양파형상 그래파이트(2)에 또 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트(2)의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 A1초미립자(1)를 구성하고 있는 A1원자를 침입시켜 층상 화합물(4)을 제조하거나, 또는 양파형상 그래파이트상에 전자선 다발 등에 의해 A1초미립자를 유도설치한 후 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트의 (001)면과 (002)면 사이의 층상공간에 A1원자를 침입시킨 층상화합물을 제조하는 것을 특징으로 한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

그래파이트층간 화합물 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명 실시예 1에 있어서의 그래파이트층간 화합물의 제조과정을 모식적으로 나타내는 도면.

제2도는 본 발명 실시예 1의 그래파이트층간 화합물의 제조과정에 있어서의 A1초미립자 및 양파형상 그래파이트의 전자선 조사시간의 경과에 따른 긴 직경 및 짧은 직경이 변화하는 모습을 나타내는 도면.

제3도는 본 발명 실시예 1의 그래파이트층간 화합물의 제조과정에 있어서의 양파형상 그래파이트 각 부위의 면간격(d)의 전자선 조사시간 경과에 따른 변화의 모습을 나타내는 도면.

파이트의 층상 공간에 침입한다. 이때 조사하는 전자선으로는 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 이상의 강도를 갖는 것이 적합하다. 조사하는 전자선의 강도가 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 미만이면 양파형상 그래파이트를 수축시킬 수 있을 정도로 탄소원자를 활성화할 수 없을 우려가 있다. 바꾸어 말하면 상기 강도를 갖는 전자선은 양파형상 그래파이트의 국소가열효과나 원자변위유기(knock-on) 효과 등을 가져오고, 이것에 의해 양파형상 그래파이트의 수축 및 그 층상 공간에 A1원자를 삽입하는 것이 가능하게 된다. 또한 전자선의 조사는 10^{-5} Pa 이하의 진공분위기중에서 실시하는 것이 바람직하다. 전자선 조사시의 진공분위기가 10^{-5} Pa 를 초과하면 잔류가스원자의 흡착 등에 의해 양파형상 그래파이트에 A1원자를 삽입하는 것이 저해될 우려가 있다.

여기서, A1초미립자를 유도설치하는 양파형상 그래파이트로는 개별적으로 독립하여 제어가 가능한 것을 이용하는 것으로 하고, 또한 당초의 양파형상 그래파이트의 크기는 A1초미립자를 유도설치하는 것이 가능한 정도이면 좋지만, 예를 들면 10~30nm 정도의 크기를 갖는 것이 바람직하다.

또한, 상기한 바와 같은 양파형상 그래파이트상에 배치하는 활성 A1초미립자로는 표면산화막 등을 갖지 않는 순A1의 초미립자를 들 수 있다. 이 A1초미립자의 직경은 5~20nm 정도인 것이 바람직하다. A1초미립자의 직경이 5nm 미만이거나 또한 20nm를 초과해도 어느 것이나 양파형상 그래파이트의 층상 공간에 A1원자를 양호하게 침입시킬 수 없을 우려가 있으며, 또 후술하는 바와 같이 양파형상 그래파이트상에 양호하게 유도설치할 수 없을 우려가 있다. 상기한 바와 같은 A1초미립자의 제조방법은 특히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면 후에 상술하는 준안정A1산화물입자에 진공 중에서 전자선을 조사하므로써 제조할 수 있다.

본 발명의 그래파이트층간 화합물 한쪽의 출발원료로 이루어진 양파형상 그래파이트는 독립제어가 가능하기 때문에,

(1) 활성 A1 초미립자가 상부에 존재하고 있는 i-카본 등의 비정질탄소에 진공분위기 중에서 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트를 제조.

(2) i-카본 등의 비정질탄소상에 배치된 준안정A1 산화물입자에 진공분위기 중에서 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트를 제조 등의 제조공정에 의한 것을 이용하는 것이 바람직하다.

상기 (1)의 양파형상 그래파이트의 제조방법에 있어서, 비정질탄소상에 배치하는 활성 A1초미립자의 직경은 5~100nm 정도인 것이 바람직하다. A1초미립자의 직경이 100nm를 초과하면 하층의 비정질탄소를 충분히 활성화할 수 없을 우려가 있다. 또한, 직경이 5nm 미만의 A1초미립자는 제조자체가 곤란하다. A1초미립자의 보다 바람직한 직경은 동일한 이유에서 5~20nm의 범위이다.

상기한 바와 같은 조건하에서 활성 A1초미립자와 비정질탄소에 전자선을 조사하면 활성 A1초미립자의 하층에 존재하는 비정질탄소의 원자배열이 변화하여 활성 A1초미립자의 하부 및 그 주위에 양파형상 그래파이트가 유기한다. 이와 같은 양파형상 그래파이트는 독립한 상태에서 얻어지고, 또 계속해서 전자선을 용이하게 조사하는 것이 가능하기 때문에, 본 발명의 그래파이트층간 화합물의 제조에 사용하는 양파형상 그래파이트로서 적합하다.

상기 양파형상 그래파이트를 제조할 때 조사하는 전자선으로는 강도가 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 이상의 것이 바람직하다. 조사하는 전자선의 강도가 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 미만이면 양파형상 그래파이트를 생성할 수 있을 만큼 비정질탄소를 활성화할 수 없을 우려가 있다. 바꾸어 말하면 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 강도를 갖는 전자선은 A1초미립자 및 비정질탄소의 국소가열효과와 원자변위유기(knock-on)효과 등을 가져오고, 이것에 의해 양파형상 그래파이트가 생성된다. 또한 전자선의 조사는 10^{-5} Pa 이하의 진공분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 전자선 조사시 진공분위기가 10^{-5} Pa 를 초과하면 잔류가스원자의 흡착등에서 양파형상 그래파이트의 생성이 저해될 우려가 있다.

상기 (1)의 방법에 의해 제조한 양파형상 그래파이트는 그 제조에 사용한 A1초미립자를 본 발명의 그래파이트층간 화합물의 다른쪽 출발원료가 되는 A1초미립자로서 그대로 사용할 수 있다. 즉, A1초미립자의 존재하에서 생성한 양파형상 그래파이트에 더 계속해서 전자선을 조사하므로써 본 발명의 그래파이트층간 화합물을 제조할 수 있다. 구체적인 조건 등은 상기한 바와 같다.

또한, 상기 (2)의 양파형상 그래파이트의 제조방법에 있어서, 사용하는 준안정A1산화물입자로는 Al_2O_3 의 준안정상인 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 등이 예시되고, 이와 같은 준안정A1산화물입자에 조사하는 전자선은 강도가 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 이상의 것이 바람직하다. 예를 들면 비정질탄소상에 배치된 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자에 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 전자선을 조사하면 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 표층에 존재하는 흡착원자나 불순물 등의 탄소원에서 탄소원자가 구성원자로서 공급되고, 준안정금속산화물입자의 주위에 양파형상 그래파이트가 생성된다. 이와 같은 양파형상 그래파이트는 독립된 상태에서 얻어지고, 더 계속해서 전자선을 용이하게 조사하는 것이 가능하기 때문에 본 발명의 그래파이트층간 화합물에 제조 이용하는 양파형상 그래파이트로서 적합하다.

상기 (2)의 방법에 의해 제조한 양파형상 그래파이트를 사용하는 경우에는 그 상부에 활성 A1초미립자를 유도설치한 후, 상기한 바와 같은 조건하에 전자선을 조사하고, 본 발명의 그래파이트층간 화합물을 제조한다. A1초미립자를 양파형상 그래파이트상의 유도설치는 예를 들면 A1초미립자에 전자선다발을 조사하고, 이 전자선다발을 주사하여 A1초미립자를 이동시키므로써 실현할 수 있다. 또한, 양파형상 그래파이트상에 유도설치하는 A1초미립자는 전자선다발에 의해 유도가능하며, 또한 양파형상 그래파이트의 상부에 설치가능한 정도의 크기를 갖는 것이면 좋고, 상기한 바와 같이 직경이 5~20nm 정도의 A1초미립자가 적합하다. 이와 같은 A1초미립자는 상기 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자로의 전자선 조사에 의한 양파형상 그래파이트의 제조공

정에서 부차적으로 얻을 수 있다.

본 발명의 그래파이트층간 화합물은 상부에 A1초미립자가 존재하는 양파형상 그래파이트 등의 개별적인 제어가능한 거대 플레렌류에 전자선을 조사하는 것으로 얻을 수 있기 때문에, 예를 들면 그래파이트의 극미소 영역으로 형성하는 것이 가능하며, 그 상태, 형상, 분포 등의 제어성을 대폭 향상시킨 후 재현성 좋게 얻을 수 있다. 또한, 제어된 조건하에서 층간 화합물을 독립한 상태로 제조할 수 있기 때문에, 층간 화합물의 각종 조작이나 제어, 또는 그 물성의 장악 등도 용이하게 실현가능하게 된다. 또 본 발명의 층간 화합물은 실온 스테이지상에서 제조가 가능하고, 일반적으로 제어된 가열조건하에서 전자선 등을 조사하는 것은 곤란하기 때문에 그 의의는 크다.

이하, 본 발명의 실시예에 대해서 설명한다.

[실시예 1]

우선, 활성 A1초미립자의 제조에 대해서 서술한다. 즉, 직경이 100nm 정도의 구형상 θ -Al₂O₃입자(순도=99.8%)를 준비하고, 이것을 알코올에 분산시킨 후, i-카본으로 이루어지는 비정질 카본지지막상에 도포, 건조시켰다. 다음으로 상기 구형상의 θ -Al₂O₃입자를 배치한 비정질 카본지지막을 200kVTEM장치(일본전자사 제조, JEM-2010(상품명))의 진공실내에 배치된 실온 스테이지상에 설치했다. 이 후, 상기 진공실내를 1×10^{-5} Pa의 진공도까지 배기하고, 비정질 카본지지막상에 배치된 입자직경 100nm의 θ -Al₂O₃입자에 1.3×10^{20} e/cm² · sec(20A/cm²)의 전자선을 조사했다. 그리고 이 전자선 조사에 의해 직경 5~15nm 정도의 A1초미립자를 비정질 카본지지막상에 생성했다.

상기 A1초미립자를 사용하여 양파형상 그래파이트의 생성과 그것을 사용한 그래파이트층간 화합물의 제조를 했다. 구체적으로는 생성한 A1초미립자를 갖는 비정질 카본지지막이 배치된 TEM장치의 진공실내상태(진공도를 포함함)를 유지한 후, 카본지지막상의 A1초미립자 중에서 긴 직경이 15nm 정도의 A1초미립자를 선택하고, 이 A1초미립자에 대해서 하층의 비정질 카본과 함께 1.3×10^{20} e/cm² · sec(20A/cm²)의 전자선(조사직경=250nm)을 조사했다.

전자선의 조사를 실시하면서 A1초미립자 및 비정질 카본의 상태를 TEM으로 그 위치에서 관찰했다. 이 관찰결과에 대해서 제1도의 모식도를 참조하면서 설명한다. 전자선의 조사개시부터 300초 정도 경과한 시점에서 제 1a도에 나타내는 바와 같이 A1초미립자(1)의 하부에 긴 직경 15nm 정도의 타원상 동심원을 갖는 카본조직이 유기됐다. 이 타원상 동심원을 갖는 카본조직은 층간격이 약 0.35nm이기 때문에 양파형상 그래파이트(2)인 것이 확인되었다. 또한, 양파형상 그래파이트(2)의 주위는 비정질카본(3)의 상태를 유지했다.

또, 전자선을 계속 조사하면 양파형상 그래파이트(2)는 서서히 수축하면서 동심원상이 되어 가고, 또한 A1초미립자(1)도 마찬가지로 소직경화 되어간다. 전자선의 조사개시부터 800~1000초 정도 경과한 시점에서 제 1b도에 나타내는 바와 같이 양파형상 그래파이트(2)는 동심원상으로 수축하고, 또, A1초미립자(1)는 직경2nm 정도까지 작아졌다. A1초미립자(1)의 긴 직경(A1-a) 및 짧은 직경(A1-b)과 양파형상 그래파이트(2)의 긴 직경(G-a) 및 짧은 직경(G-b)의 전자선 조사시간의 경과에 따른 변화의 모습을 제2도 나타낸다. 제2도에서 분명히 한 바와 같이 A1초미립자(1) 및 양파형상 그래파이트(2)는 어느 것이나 타원상에서 수축하여 원상이 되어 가는 것을 알 수 있다.

상기 소직경화와 함께 A1초미립자(1)를 구성하고 있는 A1원자(A1원자집단)가 양파형상 그래파이트(2)의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간(반데르발스결합(van der Waals binding)층간)에 침입하고, 그래파이트층간 화합물(4)을 형성하고 있는 것을 확인했다. 이 그래파이트층간 화합물(4)은 에너지 분산형X선 분석기(EDS)에 의해서도 확인되었다. 이 때, 양파형상 그래파이트(2)의 층간격은 0.40nm까지 확대되고 있고, 통상의 0.334nm보다 20%정도나 더 큰 격자왜곡이 발생했다.

상기한 그래파이트층간 화합물에 있어서는 A1초미립자(1)의 (002)면과 양파형상 그래파이트(2)의 (002)면이 평행하게 되도록 A1초미립자(1)를 구성한 A1원자집단이 배열되어 있으며, A1원자집단과 양파형상 그래파이트(2)와는 에피탁시(epitaxy)관계를 갖고 있다. 또한 A1원자집단의 존재가 명확한 부위에 있어서의 양파형상 그래파이트(2)의 (001)면과 (002)면의 면간격(d)은 0.40nm이고, d(200)A1=0.20nm의 2배가 되도록 양파형상 그래파이트(2)의 격자가 팽창해간다. 이 부위에서는 결정구조가 화합물 Al₂C₆에 상당한다고 추정된다. 또한, 제3도에 양파형상 그래파이트(2)의 각 부위(A,B,C)에 있어서의 면간격(d)의 전자선 조사시간의 경과에 따른 변화의 모습을 나타낸다. 제3도에서 명확히 한 바와 같이 A1원자는 양파형상 그래파이트(2)의 각 부위에 분산해 있음을 알 수 있다.

이와 같이 A1초미립자(1)가 상부에 존재하는 양파형상 그래파이트(2)로의 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트(2)의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 A1초미립자(1)를 구성하고 있는 A1원자(A1원자집단)를 삽입한 그래파이트층간 화합물(4)이 얻어졌다. 이 그래파이트층간 화합물(4)의 제조는 조사한 전자에 의한 국소가열효과와 원자변위유기(knock-on)효과에 의한 것이라고 생각된다.

[실시예 2]

우선, 양파형상 그래파이트 및 A1초미립자의 제조에 대해서 서술한다. 즉, 입자직경이 100nm 정도의 구형상 θ -Al₂O₃입자(순도=99.8%)를 준비하고, 이것을 알코올에 분산시킨 후, i-카본으로 이루어지는 비정질 카본 지지막상에 도포, 건조시켰다. 다음으로 상기 구형상의 θ -Al₂O₃입자를 배치한 비정질 카본지지막을 200kVTEM장치(일본전자사 제조, JEM-2010(상품명))의 진공실내에 배치된 실온 스테이지상에 설치했다.

다음에 상기 진공실내를 1×10^{-5} Pa의 진공도까지 배기한 후, 비정질 카본 지지막상에 배치된 입자직경 100nm의 θ -Al₂O₃입자에 1.3×10^{20} e/cm² · sec(20A/cm²)의 전자선을 조사했다. 그리고 이 전자선 조사에 의해 직경 10~30nm 정도의 양파형상 그래파이트와, 직경 5~10nm 정도의 A1초미립자를 비정질 카본 지지막상

에 제조했다.

상기한 양파형상 그래파이트와 A1초미립자의 생성상태를 TEM관찰한 결과를 제 4도에 모식적으로 나타낸다. 제4도에 나타내는 바와 같이 θ -A1₂O₃입자에 전자선을 조사하므로써 그것보다 소직경인 α -A1₂O₃ 초미립자(5)가 형성되고, 또한 그 주위에는 직경 5~10nm정도의 A1초미립자(6)와, 직경 10~30nm정도의 크기의 양파형상 그래파이트(7)가 생성되어 있는 것이 확인되었다. 또한 당초의 θ -A1₂O₃입자의 주위에는 직경 20nm, 정도의 크기의 카본나노캡셀(8)이나 두께 10nm정도의 카본나노튜브(9)도 생성되었다.

상기한 바와 같이 하여 얻은 양파형상 그래파이트와 A1초미립자를 사용하여 그래파이트층간 화합물을 제조했다. 이 상태를 TEM으로 그 위치에서(in-situ)관찰했다. 이 관찰결과에 대해서 제5a도 및 제5b도의 모식도를 참조하면서 설명한다. 우선, 긴 직경 15nm정도의 양파형상 그래파이트와 그 근방에 위치하는 직경 5nm정도의 A1초미립자를 선택하고, 우선 A1초미립자에 전자선다발을 조사하면서 주사하여 제5a도에 나타내는 바와 같이 A1초미립자(6)를 양파형상 그래파이트(7)의 상부에 유도 설치했다.

다음에 A1초미립자(6)가 유도설치된 양파형상 그래파이트(7)에 $1.3 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (20A/cm²)의 전자선(조사직경 : 250nm)을 조사했다. 이 전자선의 조사시간의 경과에 따라서 양파형상 그래파이트(7)는 서서히 수축해 가고, 전자선의 조사개시부터 560초 정도 경과한 시점에서 제5b도에 나타내는 바와 같이 양파형상 그래파이트(7)의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간(반데르발스결합층간)에 A1초미립자(6)를 구성하고 있는 A1원자(A1원자집단)가 침입하여 그래파이트층간 화합물(10)을 형성하고 있는 것을 확인했다. 이 그래파이트층간 화합물(10)의 상태에 있어서, 양파형상 그래파이트(7)의 긴 직경은 10nm정도이고, A1초미립자(6)의 직경은 2nm정도였다.

이와 같이 A1초미립자를 유도설치한 양파형상 그래파이트에 전자선을 조사하므로써 양파형상 그래파이트 우 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 A1초미립자를 삽입한 그래파이트층간 화합물이 얻어졌다. 이 그래파이트층간 화합물의 제조는 조사한 전자에 의한 국소가열효과와 원자변위유기(knock-on)효과 양쪽에 의한 것이라고 생각된다.

상기한 각 실시예에서도 명확히 한 바와 같이 본 발명에 의하면 그래파이트의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 A1원자를 삽입하는 것에 의한 층간 화합물의 제조가 실온 스테이지상이라는 제어가 용이한 조건하에서의 전자선 등의 조사에 의해 실현할 수 있기 때문에 나노미터 직경의 전자선 등에 의한 여러 가지 조작이 이루어질 수 있는 것이다.

이상 설명한 바와 같이 본 발명에 의하면 예를 들면 그래파이트의 극미소영역에 그래파이트층간 화합물을 제조하는 것이 가능하게 되는 등, 그래파이트층간 화합물의 상태, 형상, 분포 등의 제어성을 대폭 향상시킬 수 있다. 그리고 이와 같은 조건을 만족시킨 후 A1원자를 그래파이트의 층간공간에 삽입한 층간화합물을 재현성 좋게 얻는 것이 가능하게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

층상구조를 가지는 그래파이트의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 전자선 조사에 의해 A1원자가 삽입되어 있는 것을 특징으로 하는 그래파이트 층간 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래파이트는 양파형상 그래파이트인 것을 특징으로 하는 그래파이트층간 화합물.

청구항 3

상부에 활성 A1초미립자가 존재하는 양파형상 그래파이트에 진공분위기 중에서 상기 A1초미립자와 함께 전자선을 조사하고, 상기 양파형상 그래파이트를 수축하며, 또한 상기 양파형상 그래파이트의 (001)면과 (002)면 사이의 층상 공간에 상기 A1초미립자를 구성하는 A1원자를 삽입시키는 것을 특징으로 하는 그래파이트층간 화합물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 양파형상 그래파이트를 상부에 활성 A1초미립자가 존재하는 비정질 탄소에 진공분위기 중에서 상기 A1초미립자와 함께 전자선을 조사하여 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래파이트층간 화합물의 제조방법.

청구항 5

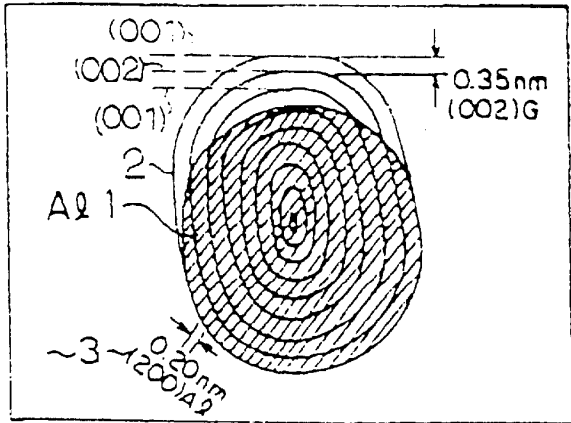
제3항에 있어서, 상기 양파형상 그래파이트를 비정질 탄소상에 배치된 준안정A1 산화물입자에 진공분위기 중에서 전자선을 조사하여 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래파이트층간 화합물의 제조방법.

청구항 6

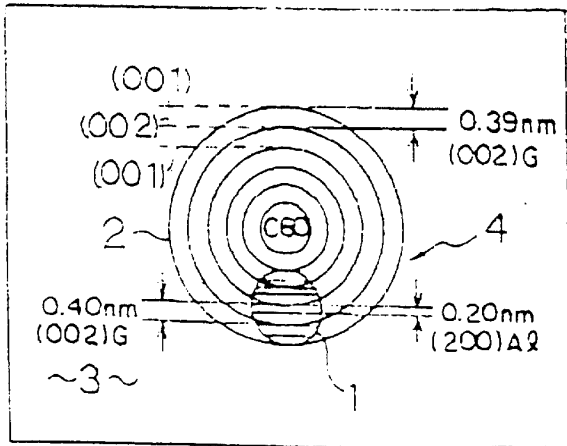
제3항에 있어서, 상기 전자선으로 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 강도를 갖는 전자선을 조사하는 것을 특징으로 하는 그래파이트층간 화합물의 제조방법.

도면

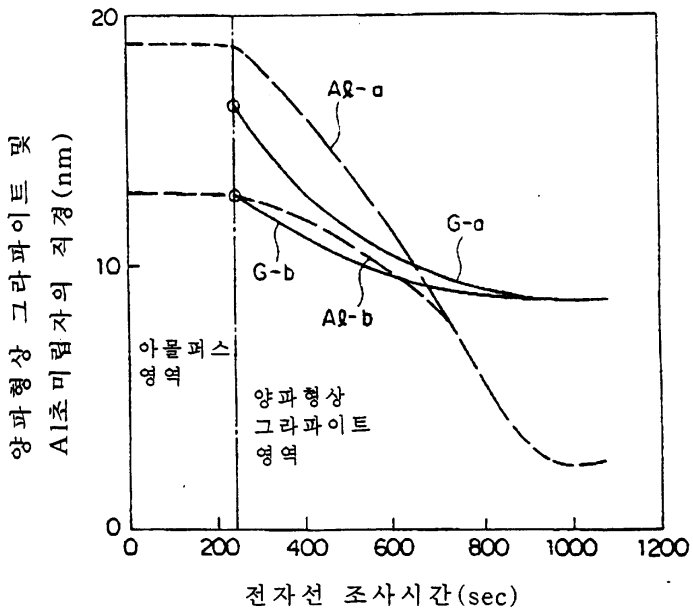
도면 1a



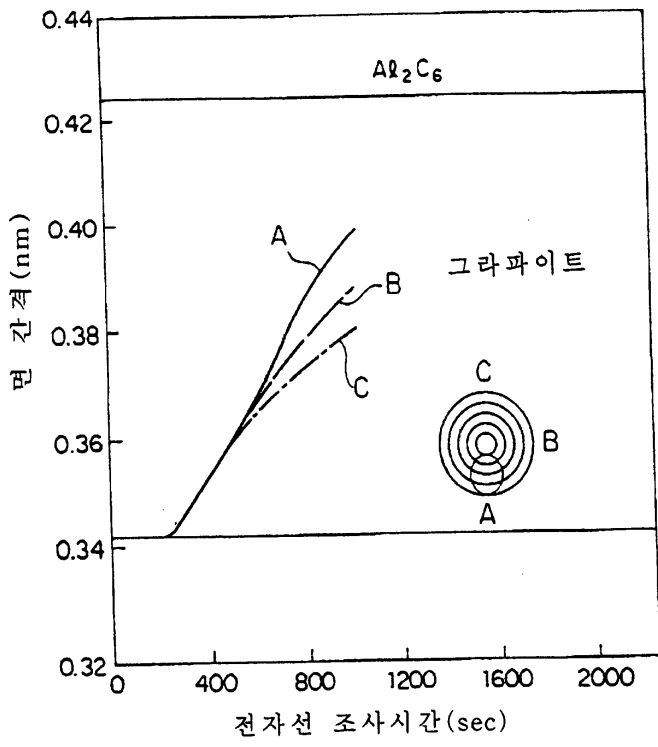
도면 1b



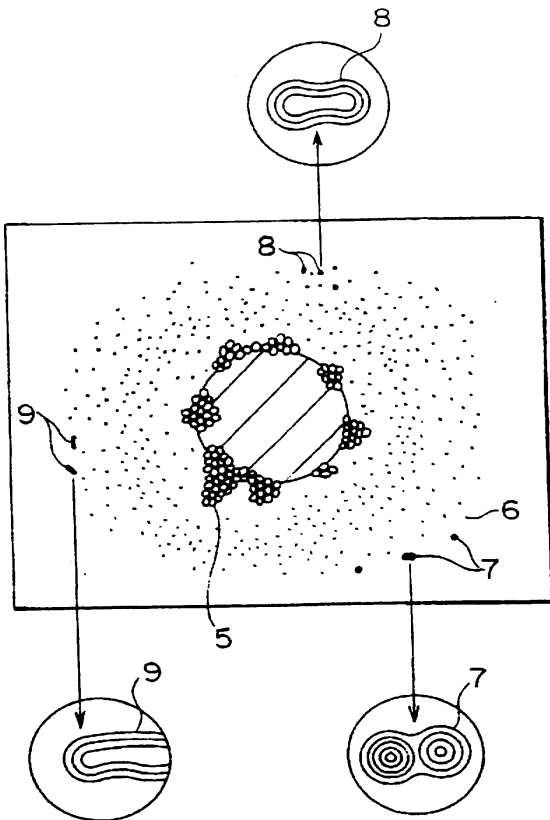
도면 2



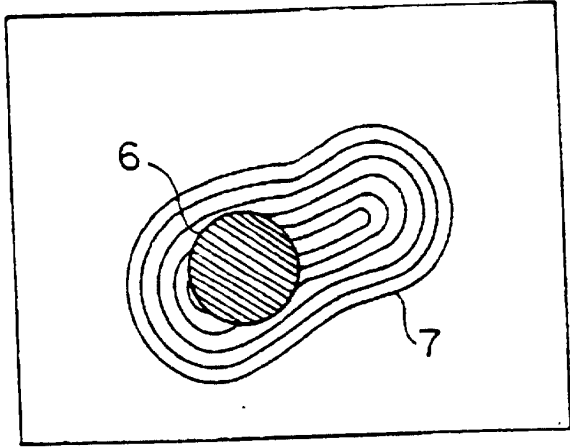
도면3



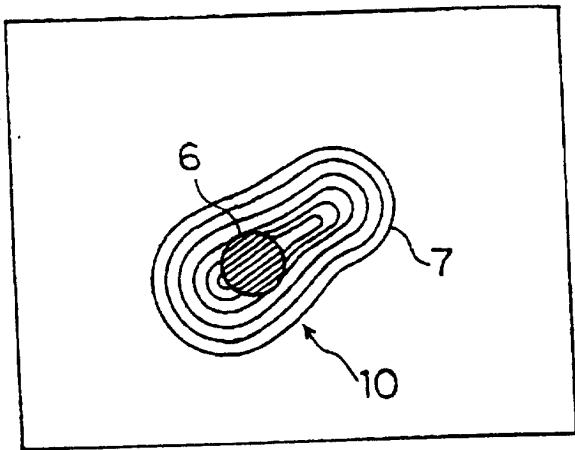
도면4



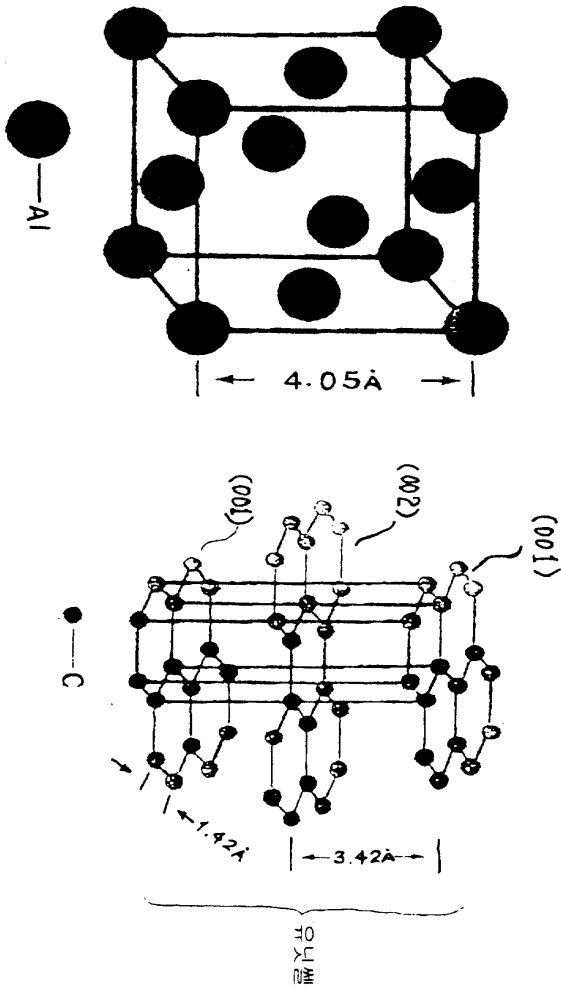
도면5a



도면5b



도면6



그라파이트와 Al의 유닛셀의 설명

Al: 면 중심 입방격자, $a_A = 4.05 \text{ \AA}$

그라파이트: 육방정계 $a_c = 2.5 \text{ \AA}; c_c = 6.84 \text{ \AA}$