Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 27, No. 6 (2017) 289-294
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2017.27.6.289

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

The synthesis of atomically thin TiO_x nanosheets with large size

Sang Eun Lee, Jonghan Won* and Hee Jung Park†

Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University, Daejeon 34520, Korea
**The Advanced Nano Surface Research Group, Korea Basic Science Institute, Daejeon 34133, Korea*

(Received October 27, 2017)
(Revised November 21, 2017)
(Accepted December 11, 2017)

Abstract Films fabricated using atomic layer 2-dimensional nanosheets exhibit various physical properties depending on the size of the nanosheet. This is because the physical properties of the film depend on the interfacial properties between the sheets. Therefore, the synthesis of large-sized nanosheets is very important because it can reduce the dependency of the film on the interfacial properties. In this study, we succeeded in fabricating TiO_x nanosheets with atomic layer thickness over micrometer size by using single-crystallized starting material and its chemical exfoliation. In addition, it was revealed that the mechanical agitation speed (the stirring speed of a magnetic bar) during the exfoliation step using the organic material is closely related to the nanosheet size and the colloidal concentration of the nanosheets.

Key words TiO_x, 2 Dimensional nanosheets, Nanosheet size, Exfoliation, Stirring speed

원자층 두께를 갖는 대면적 TiO_x 나노쉬트 합성

이상은, 원종한*, 박희정†

대전대학교 신소재공학과, 대전, 34520
*한국기초과학지원연구원, 대전, 34133

(2017년 10월 27일 접수)
(2017년 11월 21일 심사완료)
(2017년 12월 11일 게재확정)

요 약 원자층 두께의 2차원 나노쉬트(2 dimensional nanosheets)를 이용하여 제작한 필름은 나노쉬트 크기에 따라 다양한 물성을 나타낸다. 이는 필름의 물성이 쉬트와 쉬트 사이 계면물성에 의존하기 때문이다. 따라서 큰 나노쉬트의 합성은 필름의 계면물성 의존도를 줄일 수 있다는 점에서 매우 중요하다. 본 연구에서 단결정 성장된 출발물질과 화학적 박리법을 이용하여 마이크로미터 이상의 크기를 갖는 원자층 두께의 TiO_x 나노쉬트를 제조하는데 성공하였다. 또한 제조 공정 중 유기물을 이용한 박리 단계 시 기계적 원심 교반속도가 나노쉬트 크기와 농도에 밀접히 연관되어 있음을 알 수 있었다.

1. 서 론

물질의 조성과 원자의 배열 외에도 물질의 차원(dimensionality)은 물성에 큰 영향을 미친다[1-3]. 특히 무한한 평면 길이와 분자 또는 원자 두께를 갖는 2차원(2 dimensional, 2D) 시트는 3차원 구조체에서 보여지지 않는 물성을 갖는 것으로 알려져 있다[4-7]. 대표적인 2D 쉬트 물질인 그래핀(graphene)은 강철보다 큰 강도, 구리보다 큰 전류밀도 및 고유연성을 보이는 것으로 유명하다[8]. 그래핀 외에도 최근 흑인(black phosphorous), 전이금속 칼코겐 소재(transition dichalcogenide), 층상구조 산화물 소재(layered oxide), 층상구조 질화물 소재(boron nitride) 등이 2D 쉬트로 제조되고 있으며 독특한 물리적 · 화학적 특성이 구현되고 있다[9, 10]. 하지만 이러한 2D 특성은 Fig. 1에 요약되어 있는 다양한 결함(point defects, grain boundary, etc.)과 필름 제조 시 발생하는 쉬트와 쉬트 사이에서 발생하는 계면 물성(interfacial property of out-of-plane)에 의해 변화되는 경우를 흔히 볼 수 있다[11-13]. 특히, 습식공정을 이용한 나노쉬트의 제조 및 이를 바탕으로 한 필름 제작 시 전체물성은 계면 물성에 더욱 크게 좌우된다(Fig. 1(b)). 일 예로, 그래

†Corresponding author
E-mail: hjpark@dju.kr

www.kci.go.kr

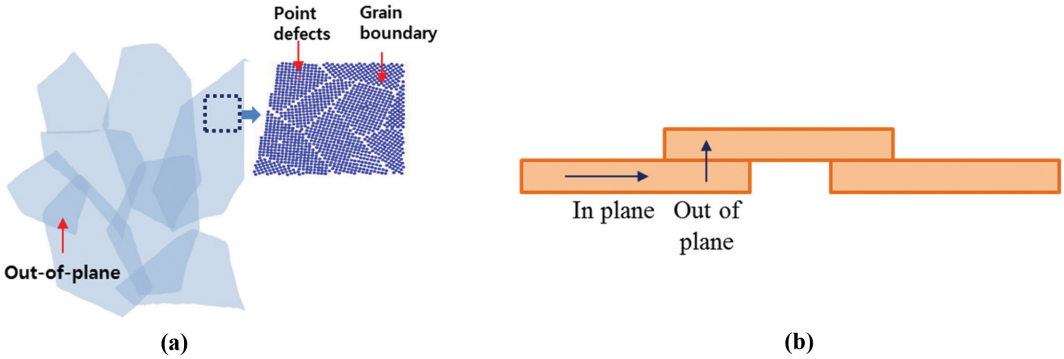

Fig. 1. (a) Various defects in a nanosheet and nanosheet film. In-plane and out-of-plane direction in the nanosheet film.

핀의 경우 수평저항(in-plane resistance) 대비 수직저항(out-of-plane resistance)이 약 3,000배 큰 것으로 보고되고 있으며 이를 이용하여 Fig. 1(b)처럼 필름 제작 시 전체저항은 계면저항에 의존하게 된다[14, 15]. 이는 필름에서 계면의 밀도와 분포가 물성을 좌우하는 중요 변수라는 것을 의미하는 것이다. 계면의 밀도와 분포는 쉬트의 크기에 의존할 수 밖에 없다. 따라서 계면 밀도를 감소 시키고자 한다면 1차적으로 큰 측면크기(lateral size)를 갖는 쉬트 제조기술이 요구된다. 하지만 지금까지 습식공정 기반의 화학적 박리법(chemical exfoliation method)으로 제조된 2D 쉬트의 크기는 직선길이 기준으로 대부분 서브 마이크로미터(< 0.5 μm)였다[16-21]. 이는 화학적 박리를 위해 제조된 출발물질(pristine)이 다결정(polycrystalline)인 동시에 마이크로 이하의 입자크기를 갖기 때문이다(통상적인 고상합성 시 1 μm 이하의 크기를 지닌다). 따라서 단결정(single crystalline) 성장기술을 통해 출발물질의 크기를 증가시키는 기술과 더불어 쉬트의 크기를 탑-다운(top-down)으로 제어할 수 있는 기술이 시급히 확보되어야 한다.

본 연구에서는 플럭스법(flux method)을 이용하여 출발물질인 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$(KTLO)의 단결정을 제조하였다. 크기는 수십에서 수백 마이크로였고 이를 박리함으로써 마이크로미터 이상의 크기를 갖는 원자층 두께의 TiO_x 나노쉬트를 합성하는데 성공하였다. 추가적으로 박리 시 나노쉬트의 크기와 수득 농도는 마그네틱 바의 원심 교반속도에 의존함을 알 수 있었다.

2. 실험 방법

원자층 두께의 나노쉬트 박리를 위해 선행적으로 출발물질의 합성이 필요하다. 본 연구에서 출발물질로 플럭스법을 이용하여 단결정 KTLO를 합성하였다. 원료분말로는 TiO_2(99.9 %, Grand C&M), K_2CO_3(99.5 %, Samchun chemicals), Li_2CO_3(99.0 %, Junsei), MoO_2(99.5 %, Samchun chemicals)를 이용하였고 1.73 : 1.67 : 0.13 : 1.27의 몰비로 혼합하였다. 혼합 분말을 플라티늄(Pt) 도가니에 넣고 공기분위기 하에서 반응시켰다. 단결정 성장을 위해 1100°C에서 10시간 유지 후 900°C까지 50시간 동안 냉각하였다. 이렇게 함으로써 KTLO 단결정과 고체화된 플럭스가 혼합되어 있는 고상 복합체를 수득할 수 있었고 증류수를 이용하여 잔존하는 플럭스를 녹여 냄으로써 출발물질인 단결정 KTLO를 수득하였다. 단결정 KTLO의 박리를 위해 먼저 산처리 공정을 진행하였다(0.5 M 농도의 염산(HCl, Daejung Chem.)을 이용하여 1일 주기로 5일간 갈아 주었다). 산처리 후 KTLO는 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot H_2O$(HTO)로 변환된다. HTO를 최종 나노쉬트로 박리하기 위해 유기물 삽입 공정을 적용하였다. 이를 위해 HTO 분말(1.2 g), TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide, 10.26 cc) 용액과 증류수(300 cc)를 직경 80 mm와 높이 115 mm 크기의 비이커(400 cc 용량)에 넣고 마그네틱 바(길이: 60 mm, 직경: 0.99 mm)를 이용하여 14일간 원심 교반(stirring)하였다. 원심 교반의 경우 마그네틱 바의 분당 회전수(rpm)를 0, 80 및 300의 3가지 조건으로 실험하였다. 0 rpm의 경우에는 마그네틱 바를 고정시키고 대신 하루 2~3번 유리막대를 이용하여 휘저어주었다. 앞으로 0 rpm으로 수득된 나노쉬트는 NS_0, 80 rpm은 NS_80, 300 rpm은 NS_300이라고 명하고자 한다.

상기 합성소재의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, SERON AIS1800C)을 이용하여 분석하였다. 나노쉬트의 미세구조는 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM, NX-10) 분석으로 알 수 있었다. KTLO, HTO 및 나노쉬트의 결정구조는 X선 회절분석법(X-ray diffraction, Rigaku 2100/X'pert PRO-MPD)을 통해 파악하였다. 유기물 처리 후 수득 된 최종 나노쉬트 콜로이드의 농도는 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis spectroscope, AGILENT 8453E)를 이용하여 분석된 흡수도로부터 Beer-Lambart law를 적용하여 계산하였다.

www.kci.go.kr

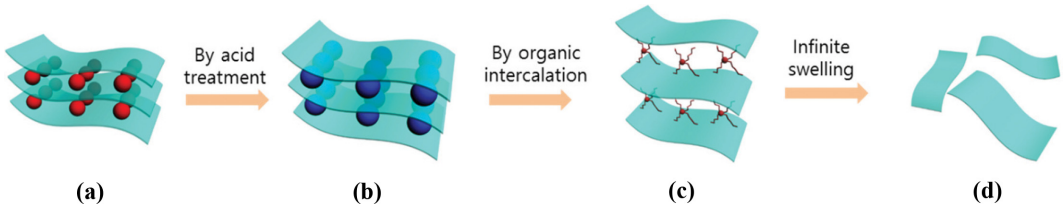

Fig. 2. Schematic diagram of the exfoliation process. (a) Layered bulk single crystal KTLO, (b) bulk hydrated titanium oxide, (c) the swelling nanosheets, (d) the exfoliated nanosheets.

3. 실험 결과

그래핀 발견 이후로 원자층 두께의 2D 소재를 수득하기 위해 많은 합성법이 제안되었다[22-24]. 이 중 2D 금속산화물과 금속수산화물 나노쉬트는 Fig. 2에 나타낸 것처럼 층상구조를 갖는 무기소재를 박리화하여 제조한다. 첫째 단계는 산처리(acid treatment)이고, 둘째 단계는 유기물 삽입(intercalation)에 의한 박리(exfoliation by infinite swelling)이다. 자세히 살펴보면 금속과 산소로 이루어진 호스트 층 사이에 알칼리 양이온이 위치해 있는 층상 금속산화물은 산처리 단계에서 알카리 이온이 빠지고 하이드로늄(H_3O^+) 이온으로 대체된다(exchange). 통상 양이온보다 크기가 큰 하이드로늄 이온은 금속산화물의 호스트 층 간격을 넓히는 것으로 알려져 있다[25]. 층간 거리가 확장된 금속산화물을 거대유기분자(예, tetrabutylammonium hydroxide, tetrametylammonium hydroxide) 수용액을 이용하여 금속산화물의 층간 거리를 더욱 확장 시키게 된다(거대유기분자가 하이드로늄 자리에 삽입되어 층과 층을 이격시킨다). 이렇게 되면 금속산화물 층은 3차원 구조를 더이상 유지하지 못하고 나노쉬트로 박리된다.

본 연구에서 TiO_x($Ti_{1.83}O_4$) 나노쉬트를 상기 박리법으로 제조하였다. Fig. 3(a)는 단결정 성장된 출발물질 KTLO의 이미지 사진이다. 광학현미경을 이용하여 이를 확대해서 보면 수십에서 수백 마이크로미터의 크기임을 확인할 수 있다(Fig. 3(b)). 이를 출발물질로 이용하여 박리공정을 거쳐 TiO_x 나노쉬트를 수득하였다. Fig. 3(c)는 수득된 콜로이드 이미지 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 콜로이드에 레이져를 쏘여주면 빛이 산란되는 것을 확인할 수 있다. 이는 콜로이드 내에 과량의 나노쉬트가 분산되어 있기 때문이다(Tyndall effect).

출발물질 KTLO를 포함한 박리된 나노쉬트의 결정구조를 파악하기 위해 XRD 분석을 수행하였다[26]. Fig. 4(a), (b)와 (c)는 차례로 KTLO, HTO 및 TiO_x 나노쉬트의 XRD 패턴을 보여준다. KTLO는 TiO_6 팔면체가 모서리 공유(edge sharing)로 연결되어 있는 orthorhombic 구조로 알려져 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 orthorhombic 구조의 목적상이 형성되었다는 것을 알 수 있다[26]. Fig. 4(b)는 산처리 후 건조시킨 분말의 패턴이다. KTLO의 패턴과 비교 시 (0*l*0) 면에 대응하는 픽들이 저각으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이는 알카리 이온인 포타슘(K^+) 대신 하이드로늄이온이 층간 삽입됨으로써 층과 층 사이 간격이 넓어졌기 때문이다. 일 예로 (020) 면의 면간거리는 KTLO 대비 약 0.15 nm 커졌다. 이와 같은 면간거리의 확장은 박리 시 거대유기분자의 삽입을 용이하게 한다. Fig. 4(c)는 최종 박리된 나노쉬트의 XRD 패턴이다. 그림에서 볼 수 있듯이 픽들이 등간격으로 나타난다. 이는 콜로이드를 필터링(filtering)하여 나노쉬트 시료를 준비하였기에 나노쉬트 들이 층층이 쌓여 (0*l*0) 면만 보강간섭이 일어나기 때문이다. 이는 화

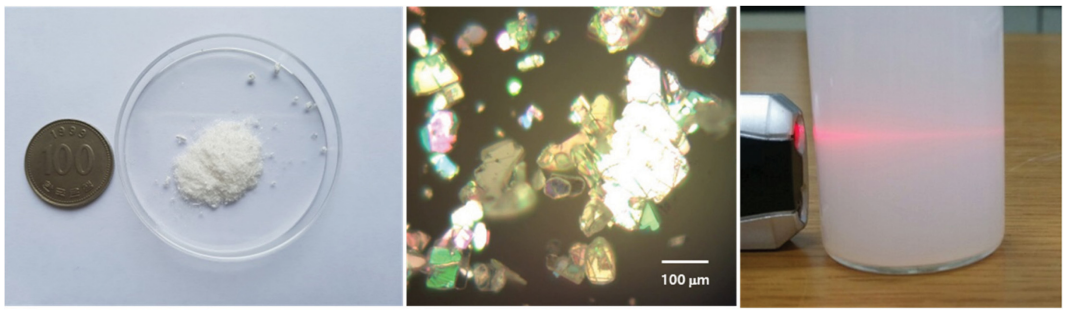

Fig. 3. (a) Photograph of single crystal KTLO, (b) their optical microscope image, (c) the colloidal suspension including the exfoliated nanosheets. The delaminated titanium oxide nanosheets show clear Tyndall light scattering due to the dispersion of the number of nanosheets in water.

www.kci.go.kr

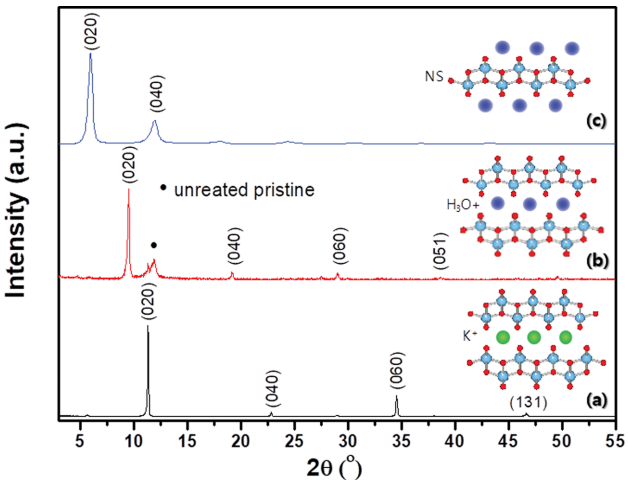

Fig. 4. XRD patterns of KTLO, HTO and nanosheets. Their crystal structures were schematically inserted (this figure was previously reported in ref. [26]). NS denotes nanosheets.

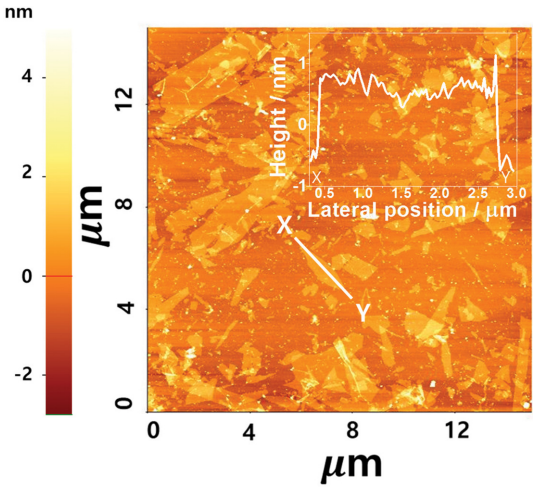

Fig. 5. AFM image of the TiO_x nanosheet. The thickness and lateral size of a nanosheet are inserted.

학적 박리 후 나노쉬트가 제조되었다는 것을 보여주는 또 다른 결과이다. 나노쉬트의 직접적인 형상은 AFM 분석(Fig. 5)을 통해 확인할 수 있다.

Fig. 5는 최종 박리된 나노쉬트의 AFM 이미지이다. 그림에서 볼 수 있듯이 나노쉬트의 두께는 약 1 nm이다. 나노쉬트가 1 nm의 두께를 갖는다는 것은 금속산화물 단층(monolayer, metal-oxygen으로 구성된 하나의 층)으로 박리되었다는 것을 의미한다. 결정구조 상 metal-oxygen 한층의 높이는 약 0.5 nm이나 흡착된 물분자 층의 두께(약 0.3 nm)와 비접촉식 AFM의 칸티레버/시료 이격을 고려하면 실제로 측정되는 단층의 두께는 약 1 nm로 예상되기 때문이다. 나노쉬트의 측면크기는 서브 마이크로미터부터 수 마이크로미터까지 다양한 것을 볼 수 있지만 다수의 나노쉬트가 마이크로미터 이상임을 확인 할 수 있다. 화학적 박리법을 이용한 나노쉬트 제조

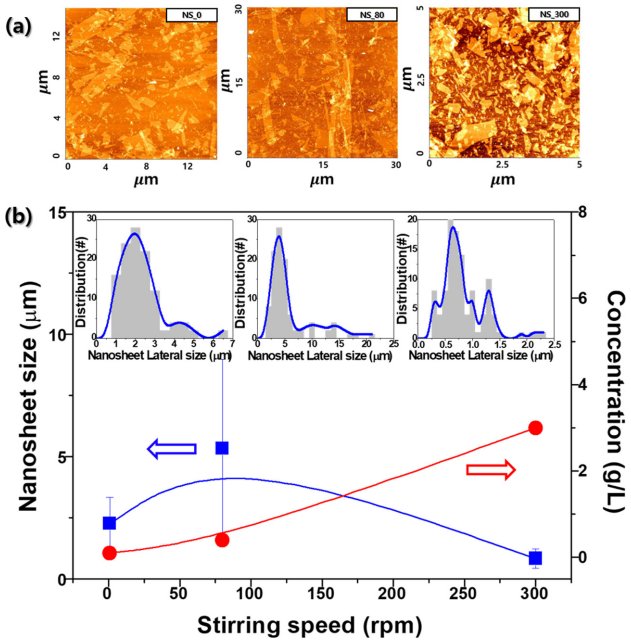

Fig. 6. (a) AFM images of NS_0, NS_80, and NS_300. (b) The average lateral size and colloidal concentration of the nanosheets as a function of the stirring speed (NS_0, NS_80, and NS_300). The distributions of the nanosheet sizes in NS_0, NS_80, and NS_300 were inserted in sequence, respectively (normal distributions were observed).

시 통상 서브마이크로 미터의 크기를 갖는다는 점에서 매우 큰 나노쉬트가 제조되었음을 알 수 있다[16-21, 27-29]. 이처럼 큰 나노쉬트를 수득할 수 있었던 주요 요인은 출발물질로 수십 마이크로미터 이상 크기의 단결정을 사용하였기 때문이다. 통상적으로 사용되는 출발물질은 다결정인 동시에 크기가 마이크로미터 이하이다. 이 경우 분말 크기 한계와 분말 내부에 존재하는 입자계면(grain boundary) 때문에 나노쉬트 크기의 근본적인 한계가 존재한다. 앞서 언급한 바와 같이 큰 나노쉬트의 합성은 나노쉬트 기반의 필름 응용 시 계면물성의 의존도(계면밀도 감소)를 줄일 수 있다는 점에서 매우 중요한 의미를 갖는다.

Fig. 6(a)는 박리 공정 시 마그네틱 바의 원심 교반속도(rpm)에 따라 수득 된 나노쉬트 NS_0, NS_80과 NS_300의 AFM 이미지이다(NS_0, NS_80과 NS_300의 계측범위가 15 μm, 30 μm와 5 μm로 다르기 때문에 유념해서 볼 필요가 있다). 나노쉬트의 평균크기를 계측하기 위해 linear-intercept 법을 이용하였고 그 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다(100개의 나노쉬트를 분석하였으며 그 결과를 내삽하였다). 박리수율도 중요하기에 그래프에 함께 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 동일 조건에서 교반속도가 달라짐에 따라 나노쉬트의 크기가 다르다. 즉, 유기물을 이용한 나노쉬트 박리 시 교반속도는 나노쉬트의 크기를 결정하는 주요 변수이다. 0 rpm의 경

www.kci.go.kr

우 나노쉬트(NS_0) 평균 크기는 약 2.2 마이크로미터, 80 rpm(NS_80)은 약 5.2 마이크로미터, 300 rpm(NS_300)은 약 0.8 마이크로미터의 크기를 나타낸다. NS_80의 평균 크기가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이는 큰 크기의 나노쉬트를 수득하기 위해서 적당한 원심 교반속도가 필요하다는 것을 보여주는 결과이다.

이와는 다르게 박리된 나노쉬트 농도는 교반속도에 비례하는 경향을 보였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 NS_0은 약 0.1 g/L, NS_80은 약 0.4 g/L, NS_300은 약 3.0 g/L의 농도를 보였다. 이는 교반속도가 증가할 수록 하이드로늄 이온이 삽입된 금속산화물과 거대유기물(TBA^+)과의 교반이 원활이 이루어지고 원심력에 의한 물리적 에너지가 나노쉬트 박리에 도움을 주었기 때문인 것으로 추측된다. 하지만 상기에서 언급된 것처럼 교반속도의 과도한 증가는 나노쉬트 크기를 감소시킨다는 것을 유념할 필요가 있다. 즉, 박리 수율 증가와 더불어 큰 크기의 나노쉬트를 수득하기 위해서는 박리공정 시 적당한 교반속도가 요구된다.

앞서 언급한 것처럼 나노쉬트의 크기는 응용 시 중요한 물성변수이다. 본 연구를 통해 마이크로미터 이상의 크기를 갖는 나노쉬트 합성할 수 있었고 하나의 공정변수 제어를 통해 다양한 크기의 나노쉬트를 제조할 수 있었다. 박리 시 교반속도 외에도 박리되는 나노쉬트의 크기는 용매와 분말의 부피비율, 유기분자와 층간 삽입된 하이드로늄이온의 몰비 및 온도에 영향을 받을 것으로 추정된다. 추후 이와 같은 공정변수에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

TiO_x 나노쉬트 수득을 위해 플럭스법을 이용하여 수백 마이크로미터 크기의 단결정 출발물질($K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$)을 합성하였다. 이후 화학적 박리법을 이용하여 수 마이크로미터 크기를 갖는 원자층 두께의 TiO_x 나노쉬트를 성공적으로 제조할 수 있었다. 나노쉬트의 크기 및 농도는 유기물 삽입에 의한 박리공정 중 교반속도에 크게 영향을 받는 것을 확인 할 수 있었다. 마그네틱 바를 이용하여 0 rpm, 80 rpm 및 300 rpm의 교반속도 변화 시 80 rpm에서 가장 큰 크기의 나노쉬트를 수득할 수 있었다. 박리 농도는 교반속도에 비례하였다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2017R1D1A3B04029735).

References

[1] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee and A. Kis, “Electrical contacts to two-dimensional semiconductors”, Nat. Mater. 14 (2015) 1195.
[2] L. Xue, K. Kajiyoshi and Y. Yan, “Preparation of highly oriented titania nanosheet thin films by electrophoretic deposition”, Thin Solid Films 518 (2009) 10.
[3] S.J. Choi, J.S. Jang, H.J. Park and I.D. Kim, “Optically sintered 2D RuO2 nanosheets: Temperature-controlled NO_2 reaction”, Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1606026.
[4] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets”, Nat. Chem. 5 (2013) 263.
[5] Y. Gong, S. Yang, L. Zhan, L. Ma, R. Vajtai and P.M. Ajayan, “A bottom-up approach to build 3D architectures from nanosheets for superior lithium storage”, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 125.
[6] M.R. Gao, Y.F. Xu, J. Jiang and S.H. Yu, “Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification and applications in energy conversion and storage devices”, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2986.
[7] K.J. Koski and Y. Cui, “The new skinny in two-dimensional nanomaterials”, ACS Nano 7 (2013) 3739.
[8] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos and A.A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene”, Nature 438 (2005) 197.
[9] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano and J.N. Coleman, “Liquid Exfoliation of Layered Materials”, Science 640 (2013) 1226419.
[10] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C.S. Cucinotta, N.C. Berner, C. Boland, K. Lee, A. Harvey, P. Lynch, Z. Gholamvand, S. Zhang, K. Wang, G. Moynihan, A. Pokle, Q.M. Ranasse, N. McEvoy, W.J. Blau, J. Wang, G. Abellan, F. Hauke, A. Hirsch, S. Sanvito, D.D. O’Regan, G.S. Duesberg, V. Nicolosi and J.N. Coleman, “Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics”, Nat. Commun. 6 (2015) 8563.
[11] A.L. Gibb, N. Alem, J.H. Chen, K.J. Erickson, J. Ciston, A. Gauta, M. Linck and A. Zettl, “Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride”, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 6758.
[12] M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, Y. Kotani, S. Ueda and K. Kobayashi, “Orbital reconstruction and interface ferromagnetism in self-assembled nanosheet superlattices”, ACS Nano 5 (2011) 6871.
[13] L. Oakes, R. Carter, T. Hanken, A.P. Cohn, K. Share, B. Schmidt and C.L. Pint, “Interface strain in vertically stacked two dimensional heterostructured carbon-MoS_2 nanosheets controls electrochemical reactivity”, Nat. Commun. 7 (2016) 11796.
[14] A. Kasry, M.A. Kuroda, G.J. Martyna, G.S. Tulevski and A.A. Bol, “Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes”, ACS Nano 4 (2010) 3839.
[15] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, “The eletronic properties of graphene”,

www.kci.go.kr

Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 109.
[16] J. Sato, H. Kato, M. Kimura, K. Fukuda and W. Sugimoto, "Conductivity of ruthenate nanosheets prepared via electrostatic self-assembly: Characterization of isolated single nanosheet crystallite to mono- and multilayer electrodes", Langmuir 26 (2010) 18049.
[17] Y. Masuda, Y. Hamada, W.Y. Seo, and K. Koumoto, "Exfoliation of layers in Na_xCoO_2", J. Nanosci. Nanotechnol 6 (2006) 1632.
[18] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'neil, S.D. Bergin, P.J. King, W. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I.V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grieveson, K. Theuwissen, D.W.M. Comb, P.D. Nellist and V. Nixolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials", Science 331 (2011) 568.
[19] D.S. Lim, T.C. Ozawa, K. Fukuda, S. Ohshima, I. Nakai and T. Sasaki, "Soft-chemical exfoliation route to layered cobalt oxide monolayers and its application for film deposition and nanoparticle synthesis", Chem. Master. 23 (2011) 2700.
[20] Y. Omomo, T. Sasaki, Lianzhou and M. Watanabe, "Redoxable nanosheet crystallites of MnO_2 derived via delamination of a layered manganese oxide", J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 3568.
[21] D.S. Kim, T.C. Ozawa, K. Fukuda, S. Ohshima, I. Nakai and T. Sasaki, "Soft-chemical exfoliation of $Na_{0.9}Mo_2O_4$: Preparation and electrical conductivity characterization of a molybdenum oxide nanosheet", Chem. Mater. 23 (2011) 2700.
[22] H. Li, J. Wu, A. Yin and H. Zhang, "Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS_2 and WSe_2 nanosheets", Acc. Chem. Res. 47 (2014) 1067.
[23] J. Xu, L. Zhang, R. Shi and Y. Zhu, "Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis", J. Mater. Chem. 1 (2013) 14766.
[24] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S.K. Banerjee and L. Colombo, "Electronics based on two-dimensional materials", Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 768.
[25] T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima and T. Sasaki, "Oversized titania nanosheet crystallites derived from flux-grown layered titanate single crystals", Chem. Mater. 15 (2003) 3564.
[26] H.J. Park, S.E. Lee and J.Y. Park, "Optical property of atomically thin titanium-oxide nanosheet for ultraviolet filtration", Thin Solid Films 636 (2017) 99.
[27] L. Denf, J. Wang, G. Ahu, L. Kang, Z. Hao, Z. Lei, Z. Yang and Z.H. Liu, "RuO_2/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor", Journal of Power Sources 15 (2014) 407.
[28] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva and A.D. Gorchinskiy, "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations", Chem. Mater. 11 (1999) 771.
[29] L. Li, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada and T. Sasaki, "Layer-by-layer assembly and spontaneous flocculation of oppositely charged oxide and hydroxide nanosheets into inorganic sandwich layered materials", J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8000.

www.kci.go.kr