수처리용 세라믹 기반 그래핀 맴브레인의 합성 및 물질이동특성

Fabrication of Ceramic-based Graphene Membrane (CbGM) and Its Mass Transport Behavior for Water Treatment

김창민*** · 박기범*** · 김광수*** · 김인수***,†

Chang-Min Kim*** · Ki-Bum Park*** · Kwang-Soo Kim*** · In S. Kim***,†

*글로벌 담수화 연구센터 · **광주과학기술원 환경공학부

***한국건설기술연구원 환경플랜트 연구소

*Global Desalination Research Center (GDRC)

**School of Environmental Science and Engineering (SESE),

Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

***Environmental Engineering Research Division,

Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology (KICT)

(Received April 7, 2015; Revised June 23, 2015; Accepted November 30, 2015)

Abstract : As a novel water treatment membrane, concept of ceramic-based graphene membrane (CbGM) was suggested, and its mass transport behavior was investigated. The selectivity of CbGM was given by graphene material which is consisting of active layer, only transmitting water, but rejecting salts. Filtration-assisted assembly methods was employed as a facile method to fabricate CbGM. Surface morphology and characteristics of CbGM were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle. In addition, three different kinds of solutes (i.e., NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄) were tested in batch forward osmosis system to confirm the mass transport behavior. Through surface morphology analysis and mass transport behavior, it was revealed that interlocking between graphene layers is very important, rather than thickness of laminated graphene layers, in terms of selectivity to CbGM. All the anions in each solute showed faster transport than those of cations. In addition, solutes which have high ion valence charge ratio of anion to cation (Z^-/Z^+) was easier to be passed through CbGM. It indirectly implied that the surface charge of CbGM appear to be positive. In addition, It showed that surface charge of CbGM has a great role on mass transport, in particular, transport of matter having charges, generally ions.

Key Words : Water Treatment, Ceramic-based Graphene Membrane (CbGM), Mass Transport Behavior

요약 : 본 연구에서는 막 기반 수처리 기술의 핵심인 막 성능 및 특성을 혁신적으로 개선시키기 위한 새로운 형태의 막으로서 그래핀과 세라믹을 결합하는 세라믹 기반 그래핀 막(Ceramic-based graphene membrane (CbGM))을 만들고, 막에서 일어나는 물질 이동 특성을 파악하였다. 수투과 및 염 제거의 역할을 하는 활성층으로서 그래핀이 사용되었으며, 간단한 Filtration-assisted assembly (FAA) 방법을 도입하여 막을 합성하였다. 합성한 막의 표면 형태 및 특성 분석을 위해 주사전자 현미경 및 접촉각을 분석하였으며, 막 성능 및 특성 파악을 위해 3가지 용질(i.e., NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄)을 회분식 정삼투 시스템에서 용질 이동을 측정하였다. 표면 형태 특성 분석과 물질 이동 결과를 통해, 그래핀 층의 두께 보다는, 활성층을 구성하는 그래핀 조각들 사이의 교합(Interlocking)이 막에 선택성 부여함에 있어서 가장 중요함을 확인하였다. 또한, 농도차를 구동력으로 하는 막 공정에 CbGM을 적용하였을 때, 수종의 음이온과 양이온의 최외각 전하비(Z^-/Z^+)값이 증가할수록 용질 이동이 비례적으로 촉진되었으므로, CbGM의 표면이 양으로 하전되어 있으며, 이것이 전하된 물질의 이동에 매우 큰 영향을 끼친다는 것을 확인하였다.

주제어 : 수처리, 세라믹 기반 그래핀 막, 물질 이동

1. 서론

현재까지 대부분의 상수 및 하폐수 처리는 생화학적 기술 기반으로 많은 연구들이 진행되어 왔다. 하지만, 효율성과 처리수질 향상 측면에서 한계점이 지적되어 왔고, 이를 극복하기 위한 막 기반의 수처리 기술이 최근 몇 십 년 사이에 큰 주목을 받고 있다. 막 기반의 수처리 기술은 높은 처리수질 및 저 에너지 소비 등을 장점으로, 기존의 수처리 한계점들을 개선하면서 미래의 저비용 고효율 수처리 기술의 핵

심으로 고려되고 있다.

막 기반 수처리 기술에서도 에너지 소비율은 막 기반 공정 성능 평가 시 가장 중요한 지표이다. 막 공정의 성능은 여러 공정 구성 요소에 의해 영향을 받으나, 막 성능이 가장 주요한 요소로 인식되고 있다. 따라서, 막 기술의 연구 및 개발의 필요성이 계속적으로 증가하고 있다. 현재의 수처리 용 막들은 생성원가 및 합성의 용이성 등의 경제적/기술적 이유로 주로 고분자를 기반으로 만들어지고 있다. 하지만, 고분자의 특성으로 인해 막의 적용범위와 막오염

† Corresponding author E-mail: iskim@gist.ac.kr Tel: 062-715-2436 Fax: 062-715-2434

세척방법이 제한된다는 한계점이 있으며, 고분자 기반 막 공정 에너지 효율이 임계점에 도달하고 있다.¹⁾ 따라서, 성능 및 에너지 효율을 혁신적으로 향상시키기 위한 새로운 수처리 막 개발에 대한 중요성이 최근 급격히 부각되고 있다.

고분자 소재의 막에서 기인하는 문제점을 개선하기 위해서는, 수투과/염 제거율 향상뿐만 아니라, 화학적 안정성 및 기능성의 향상이 동시에 달성될 수 있는 소재의 개발이 시급하다. 최근, 세라믹 소재의 막이 고분자 소재의 취약점으로 알려진 화학적 안정성과 짧은 사용주기를 개선시킬 수 있는 대안으로 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 세라믹 소재의 장점에도 불구하고 기술적 한계와 가격적인 측면에서 기술 적용 범위가 주로 정밀여과(MF), 한외여과(UF) 수준에 적용점이 제한되고 있다. 때문에, 세라믹 막의 장점을 유지 하면서도, 기존의 적용 범위를 뛰어넘어 높은 선택성과 특수한 기능성을 더할 수 있는 나노-세라믹 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾

복합체에 적용 가능한 다양한 나노 재료 중에서도, 최근 새로운 막 소재로서 그래핀 활용 가능성이 대두되고 있다. 그래핀은 알려진 바와 같이 물리/화학적 특성이 매우 우수할 뿐만 아니라, 원자 단위의 두께와 항균성 등의 차별화된 특이성을 가지고 있기 때문에 기존 고분자 기반의 수처리 막이 가지는 한계점을 뛰어넘을 가능성이 있다.⁵⁻¹⁴⁾ 또한, 최근 그래핀을 이용한 선택적 투과 가능성을 뒷받침 할 수 있는 이론 및 실험적 연구가 발표되면서, 높은 수투과도 및 선택성을 동시에 가질 수 있는 막 개발의 가능성이 높아지고 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾

많은 이론적 연구들에 의해 그래핀의 반투과막(Semipermeable membrane) 적용 잠재성이 크게 주목을 받았음에도 불구하고, 실험적 증명은 소수 진행되어 왔으며 그래핀을 이용한 수투과 막 개발 및 물질 투과 특성에 대한 연구는 초기 단계이다. 따라서, 본 연구에서는 고분자 기반의 역삼투막이 가지는 특성을 뛰어넘고자 세라믹 기반의 그래핀 막(Ceramic-based Graphene Membrane, CbGM)의 개념을 제시하고(Fig. 1), 적층되는 그래핀 층 사이에 형성되는 나노

채널(Nanochannel)에 의한 물질 이동 특성을 확인하고자 하였다. 특히, 세라믹 지지체 위에 적층되는 그래핀 농도에 따른 표면 형태 및 특성 변화에 대해 관찰하였으며, 수투과 실험을 위해 사용되는 유입수 내의 이온 전하 상태에 따른 물질 이동 특성을 확인하는 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 그래핀 및 세라믹 막

Modified Hummer's methods^{19,20)}에 의해 만들어진 환원 그래핀(rGO) (HSR-RGO-75MG, Graphene supermarket, USA)을 사용하였으며, 막으로 합성하기 전에 Dimethylformamide (DMF) 용매에 0.005 mg/mL 농도로 맞춰 사용하였다. 그래핀의 응집을 막기 위해서, 그래핀은 sonicator (FS21H, Fisher scientific, USA) 안에서 43 kHz, 275W 조건 하에서 12시간 반응시켰다. 세라믹 지지체는 상용화된 알루미늄 옥사이드 막(Anodisc 13, Whatman, USA)을 사용하였고, 공극 크기가 0.1 μm 이고, 지름이 1.3 cm, 두께가 60 μm 인 것을 사용하였다.

2.2. 막 합성 방법

막을 합성하기 위해 지지체를 기준으로 한쪽을 감압하여 그래핀 조각이 적층될 수 있도록 하는 Filtration-assisted assembly (FAA) 방법을 사용하였다.²¹⁾ 0.005 mg/mL로 농도가 맞춰진 그래핀 용액을, 감압 여과 장치에서(100 mmHg) 세라믹 지지체를 투과하도록 하여 그래핀을 적층하였다. 이때, 적층되는 그래핀 용액의 농도별 표면 특성 및 이온 투과 특성을 평가하기 위해서 여과 부피를 달리 하였으며, 최종적으로 세라믹 위에 적층되는 그래핀 농도를 393.0 mg/m^2 , 786.0 mg/m^2 , 1572.0 mg/m^2 로 달리 하였다. 세라믹 지지체 위에 적층시킨 후 DMF 용매를 제거하기 위해서 100℃에서 약 3분간 가열한 후 24시간 동안 데시케이터(Desicator) 안에서 건조하여 주었다.

Fig. 1. Schematic illustration of concept of ceramic-based graphene membrane (CbGM) for water treatment.

2.3. 그래핀 막 특성 평가

표면 형태 분석을 위해서 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope (S-4700, Hitachi, Japan)) 분석을 실행하였다. 주사전자 현미경을 이용한 표면 분석을 통해서 세라믹 지지체 위의 그래핀 막의 유효 두께 및 그래핀의 분포 정도, 막 표면의 구조적 형태 특성을 파악하였다. 또한, 수투과도에 중요한 인자로 작용하는 소수성 정도를 측정하기 위해서 그래핀 막 표면의 접촉각(Contact angle (Phoenix 300, Surface Electro Optics, Korea))을 분석하였다.

2.4. 수투과도 및 염제거능 평가

외외부에서 가해지는 물리적 압력에 의한 영향을 막여과 시 외부에서 가해지는 수력학적 압력에 의한 영향은 배제되고, 막간 농도 차에 의해 물질 이동이 발생하는 정삼투 공정(Forward osmosis process)을 적용하기 위해, 두 개의 용기 사이에 CbGM을 넣어서 실험하는 회분식 시스템을 구성하였다. 두 개의 용기 각각은 증류수 및 고농도 용액을 채워주었다. 고농도 용액은 이온의 종류 및 전하상태에 따른 물질이동 특성 변화를 확인하기 위해 NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂를 선정하였고, 0.3 M의 농도로 고정시킨 후 각각의 용액을 실험하였다. 원활한 물질 이동을 돕기 위해서 양쪽 용기에 전자석 막대(Magnetic bar)를 넣어서 150 rpm 속도로 교반시켜 주었다. 총 운전 시간은 10시간, 그리고 2시간마다 샘플을 채취하여서 이온 농도를 측정하였다. 농도 측정은 이온 크로마토 그래피(Ion chromatography (ICS-3000, Thermo Fisher Scientific, USA))를 이용해서 양이온과 음이온을 각각 분석하였다. 이 때, 이온 농도로부터 삼투압을 계산하여 물질 투과 특성을 예측하였으며, 양/음전하 이온들의 최외각 전자가 상태를 계산하여 그래핀 표면의 전하 상태를 예측하였다. 수투과량(J_w)은 10시간 운전 후에 각 용기의 무게 변화를 분석하여 산출하였으며, 식 (1)에 따라 계산되었다.

$$J_w = \frac{Q_p}{A_m} \quad (1)$$

여기서, J_w 는 수투과량이며 Q (m/s)는 수투과 속도, A_m 은 유효 막 면적($6.3585 \times 10^{-5} \text{ m}^2$)이다.

Fig. 2. Schematic diagram of batch test cell set-up for testing mass (water and salts) transport through CbGM.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세라믹 기반 그래핀 막 합성 및 표면 특성 분석

준비된 CbGM의 목측 관찰 및 전자 주사 현미경 관찰을 통해, 그래핀 투입 농도에 따른 표면 형태 및 유효 막 두께 변화를 비교 분석하였다. 그래핀이 적층되지 않은 raw ceramic 지지체와 농도별로 그래핀이 적층된 CbGM 목측 비교해 보았을 때, raw ceramic 지지체와 그래핀을 적층시킨 막은 확연하게 차이를 보였다. 하지만, 그래핀을 적층시킨 막의 경우 농도값의 증가에도 색상 및 형태 변화가 거의 없음을 확인하였고, 농도 값과는 상관없이 지지체의 표면에 고르고 평평하게 그래핀이 적층된 것으로 예상할 수 있었다(Fig. 3). 하지만, 주사전자 현미경을 이용해 마이크로 수준에서 분석해 보았을 때, 목측 관찰과 차이점을 확인할 수 있었다. CbGM을 평면 분석하였을 때, 막의 공극이 명확히 확인되는 raw ceramic 지지체(Fig. 4(a))와 달리 그래핀을 적층시킨 후에는 세라믹 지지체 표면이 그래핀으로 덮여 pore를 확인할 수 없었고, 응집된 그래핀의 영향으로 인해 부분적인 비균질성 및 거친 표면 형태를 나타내보였다(Fig. 4(b), (c), (d)). 횡단면 분석을 통해, 그래핀 응집에 의한 부분적 비균질성 및 거친 표면 형태를 보다 명확하게 확인할 수 있었다. 특히, 횡단면 분석을 통한 평균 유효 막 두께를 측정하였을 때, rGO 농도가 393.0 mg/m², 786.0 mg/m², 1572.0 mg/m²으로 증가됨에 따라 약 2.5, 6.0, 12.0 μm로 각각 나타남을 확인할 수 있었다. 그래핀의 적층 농도 값과 적층되는 그래핀의 막 두께가 증가가 비례관계에 있으므로, 적층되는 그래핀 농도 증가가 그래핀 막의 밀도 증가와는 상관이 없음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3. Visual observation of (a) Raw ceramic membrane, (b) rGO concentration 393.0 mg/m², (c) rGO concentration 786.0 mg/m², (d) rGO concentration 1572.0 mg/m², respectively.

Fig. 4. Surface of CbGM was measured by SEM in plain and cross-sectional view; (a), (b), (c), (d) are plain view, and (e), (f), (g), (h) are cross-sectional view of raw ceramic, rGO concentration (393.0 mg/m²), rGO concentration (786.0 mg/m²) and rGO concentration (1572.0 mg/m²), respectively.

3.2. 물질 이동 특성 평가

그래핀 막의 성능을 평가하기 위해서, 회분식 형태의 시스템에서 수투과 및 이온 투과 성능을 비교하였다. 실험에서 사용한 3가지의 용액에 대한 이온 투과 특성을 각각 분석하여 보았을 때, raw ceramic 지지체 보다는 그래핀 적층한 CbGM에서 이온 이동이 조금 더 제한되는 효과가 있었으나

확연한 차이는 볼 수 없었다. 또한, 그래핀 적층 농도가 증가함에 따라 이온이동이 제한되기 보다는, 이온투과도가 비슷한 수준으로 유지되거나 오히려 다소 증가되는 현상을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 이러한 현상은 삼투압을 구동력으로 하는 막 공정에서의 물질 이동을 설명하는 용액 확산 모델(Solution diffusion model)(식 (2))에 반하는 것이다.

Fig. 5. Transport behaviors of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ according to increase in rGO concentration on ceramic substrate.

$$J_{solute,A} = -D_{Am}K_A \frac{\Delta C_A}{l} \quad (2)$$

여기서, $J_{solute,A}$ 는 용질 플럭스(solute flux) K_A 는 분산 상수(Distribution constant)를 나타내며, D_{Am} 은 확산 상수(Diffusion coefficient), ΔC_A 는 막간 농도차, l 은 막 두께를 의미한다. 식 (2)에 따르면, 그래핀 층의 유효 막 두께가 두꺼워짐에 따라 이온의 흐름은 감소해야 한다. 하지만, 막 두께가 두꺼워짐에도, 이온의 흐름이 비슷한 수준으로 유지되거나, 오히려 증가 되는 것은 만들어진 막의 투과 메커니즘이 확산이 아님을 나타내는 것이다. 즉, 막 두께의 증가가 CbGM의 반투과성 특징을 증가시키지 않으며, 투과 메커니즘도 확산보다는 convection에 의해 이온이 이동하고 있음을 알 수 있다. 이 현상을 더 정확히 해석하기 위해 CbGM의 표면 및 특성 분석을 실시하였다.

막의 염 제거율에 영향을 미칠 수 있는 다른 요소로서 그래핀 막 표면의 친수성 파악을 위한 접촉각을 측정하였다(Fig. 6). 결과로, 세라믹 지지체에 그래핀을 코팅할 경우 raw ceramic 지지체 보다 오히려 접촉각이 감소하였으며, 그래핀의 적층농도가 증가할수록 접촉각이 감소하는 경향, 즉 친수성이 증가하는 경향을 보였다. 소수성도가 높은 것으로 알려진 환원 그래핀의 적층 농도가 증가함에도, 표면의 친수성도가 증가하는 현상은 그래핀의 표면 특성에 의해 결정된 것이 아니라 구조적인 특성에 기인한 것으로 생각될 수 있다. 이온 투과 결과와 표면 특성 관찰 결과를 종합하여 보았을 때, 그래핀의 적층 농도 증가에 따라 그래핀 층의 유효막 두께는 비례적으로 증가하지만, 무질서 하게 적층된 그래핀 조각들이 표면의 거칠기를 증가시키며, 그래핀층 내 밀도는 증가시키지 않기 때문에 사료된다(Fig. 7(b)). 따라서, 그래핀 막을 선택성을 가지는 반투과성 막으로 만들기 위해서 가장 중요한 것은 그래핀 조각 간의 교접(Interlocking)

Fig. 6. Change in contact angle depending on rGO loading. (a) Raw ceramic membrane, (b) rGO concentration 393.0 mg/m², (c) rGO concentration 786.0 mg/m², (d) rGO concentration 1572.0 mg/m².

이며, 그래핀 조각간의 교접에 의해 형성되는 나노채널이 선택적 물질이동의 핵심임을 예측할 수 있다(Fig. 7(a)). 그래핀 조각 간의 교접을 증가시키기 위해서는 단일층으로 분리된 그래핀을 이용해야 하며, 그래핀 조각 간의 교접을 증가시킬 수 있도록 그래핀 막 합성 시 사용되는 그래핀을 단일층으로 준비하고, 단일층 그래핀 구조적 배향(Structural orientation)을 세라믹 지지체에 평행하고 규칙적으로 배열시키는 것임을 예측할 수 있다.

현재까지 보고된 바에 따르면, 감압여과에 의한 방법으로 그래핀을 세라믹 지지체 위에 평행배열 시키는 것이 용이하다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서 발생되는 표면의 부분적 비균성 및 거칠기의 증가는 막 합성의 방법의 오류보다 준비된 그래핀이 단일층보다 다층으로 존재하였기 때문에 사료되고, 막 성능 향상을 위해서 single- 또는 few-layered

Fig. 7. rGO flakes were laminated on porous ceramic substrate, (a) Ideal laminated rGO layers (prepared by single-or few-layer rGO flakes), (b) Realistic laminated rGO layers (prepared by many-layered rGO flakes).

Fig. 8. Comparison of transport behavior of each solute (n=3).

Table 1. Hydrated radius of ions tested in experiments^{22,23)}

Ion	Hydrated radii (Å)
Na ⁺	3.58
Mg ²⁺	4.28
Cl ⁻	3.32
SO ₄ ²⁻	3.79

상태의 그래핀을 준비하는 것이 중요한 요소로 작용한 것으로 사료된다.

흥미로운 것은, 그래핀 표면의 비균일성에 기인하여, 그래핀 막이 선택적인 용질 투과를 보이지는 않았지만, 용질의 종류에 따른 투과비율을 비교해 보면, 용질이 가지는 이온 내부의 전하 상태에 따라 물질 이동 특성이 변하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8에 각 용질 종류에 따른 투과 정도를 표시하였다. 이를 확인해 보면, 용질의 이동 정도가 $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ 순서로 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 문헌에서 확인된 이온들의 수화 반지름(Hydrated radii)^{22,23)}를 비교해 보았을 때(Table 1), 크기 배제 효과(Size exclusion effect)에 의해서는 설명되지 않는 현상이다. 또한, 농도 차에 기인하는 삼투압을 고려해 보아도, 동일한 삼투압을 가지는 MgCl_2 와 Na_2SO_4 가 다른 용질 이동도를 보이는 것은 농도구배에 의한 확산만으로는 설명되지 않는다(Fig. 9(a)). 이 현상을 해석하기 위해, 각 용질을 구성하는 이온의 전하 상태를 고려해 보았다. 용질을 구성하는 음이온과 양이온의 최외각

전하비(Z^-/Z^+)를 분석해 보면, 음/양이온간의 최외각 전자 전하비가 나타내는 경향성과 용질의 이동 경향성이 반대임을 발견할 수 있다(Fig. 9(b)). 이로부터, 이온의 최외각 전자의 전하 상태가 물질이동에 중요한 영향을 미치며, 그래핀 표면과 이온의 정전기적 힘이 이온의 확산에 매우 중요한 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있었다. 깁스-도난 평형 이론(Gibbs-Donnan equilibrium theory)을 기반으로 현상을 해석해 보면, 전하 비에서 음전하의 비중이 작을수록 이온 이동이 활발하게 일어났기 때문에, 세라믹 막 표면에 코팅된 그래핀 표면이 음전하로 대전되었음을 추측할 수 있다.

4. 결론

수처리용 고성능 막을 만들기 위한 시도로 세라믹 기반의 그래핀 막을 합성하고 특성을 파악하는 연구를 진행하였으며, 연구 결과로부터 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 선택적 투과성을 나타내는 CbGM을 합성하기 위해서는, 그래핀 층의 전체 두께보다는, 그래핀 층을 구성하는 그래핀 조각을 단일층으로 분리하여 그래핀 조각간의 교접(Interlocking)을 증가시키는 것이 중요함을 밝혔다.
- 2) 물리적 크기 배제효과가 아닌, 확산에 의해 물질 이동이 일어날 경우, 합성한 CbGM과 유입수의 이온 하전 상태에 따른 정전기적 힘이 물질 이동에 매우 중요한 힘으로 작용함을 밝혔다.
- 3) 그래핀 막을 통한 이온 투과 결과 및 깁스-도난 이론을 기반으로 해석하였을 때, 합성한 CbGM 표면의 그래핀 층이 음전하를 하전되었음을 예측하였다.

Acknowledgement

이 연구는 한국 연구재단 일반연구지원사업(NRF-2013 R1A1A2066114) 및 국토교통부 플랜트 연구사업의 연구비 지원(13IFIP-C071144-01)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

Fig. 9. (a) Osmotic pressure (atm) and (b) ion valence charge ratio (Z^-/Z^+) of each solute.

References

1. Hong, S. K., Lee, S. H., Kim, J. H., Kim, J. H. and Ju, Y. G., "Evolution of RO Process for Green Future," *Perspec. Ind. Chem., The Korean Soc. Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), 9~20(2011).
2. Qin, W., Lei, B., Peng, C. and Wu, J., "Corrosion resistance of ultra-high purity porous alumina ceramic support," *Mater. Lett.*, **144**, 74~77(2015).
3. Pendergast, M. M. and Hoek, E. M. V., "A review of water treatment membrane nanotechnologies," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1946~1971(2011).
4. Wehling, J., Köser, J., Lindner, P., Lüder, C., Beutel, S., Kroll, S. and Rezwan, K., "Silver nanoparticle-doped zirconia capillaries for enhanced bacterial filtration," *Mater. Sci. Eng., C*, **48**, 179~187(2015).
5. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C. N., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.*, **8**, 902~907(2008).
6. Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H. L., "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, **146**, 351~355(2008).
7. Du, X., Skachko, I., Barker, A. and Andrei, E. Y., "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nature Nanotechnol.*, **3**, 491~495(2008).
8. Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K. and Novoselov, K. S., "Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane," *Science*, **323**, 610~613(2009).
9. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. and Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, **321**, 385~388(2008).
10. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A. and Geim, A. K., "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, **100**, (2008).
11. Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R. and Geim, A. K., "Fine structure constant defines visual transparency of graphane," *Science*, **320**, 1308(2008).
12. Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K. S., Geim, A. K., Ferrari, A. C. and Mauri, F., "Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene," *Nature Mater.*, **6**, 198~201(2007).
13. Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I. and Novoselov, K. S., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Mater.*, **6**, 652~655(2007).
14. Chen, J., Peng, H., Wang, X., Shao, F., Yuan, Z. and Han, H., "Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation," *Nanoscale*, **6**, 1879~1889(2014).
15. Suk, M. E. and Aluru, N. R., "Water transport through ultrathin graphene," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1590~1594(2010).
16. Cicero, G., Grossman, J. C., Schwegler, E., Gygi, F. and Galli, G., "Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1871~1878(2008).
17. Koenig, S. P., Wang, L., Pellegrino, J. and Bunch, J. S., "Selective molecular sieving through porous graphene," *Nature Nanotechnol.*, **7**, 728~732(2012).
18. Li, H., Song, Z., Zhang, X., Huang, Y., Li, S., Mao, Y., Ploehn, H. J., Bao, Y. and Yu, M., "Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation," *Science*, **342**, 95~98(2013).
19. Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., "Preparation and characterization of graphene oxide paper," *Nature*, **448**, 457~460(2007).
20. Hummers Jr, W. S., and Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339(1958).
21. Han, Y., Xu, Z. and Gao, C., "Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification," *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3693~3700(2013).
22. Pauling, L., "Nature of the Chemical Bond," Cornell University Press, Ithaca, N. Y., p. 120(1948).
23. Baslo F. and Pearson, R. G., "Mechanism of Inorganic Reactions," John Wiley and Sons, N. Y., p. 66(1958).