(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0024442
(43) 공개일자 2025년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/921 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/921 (2017.08)
C01P 2002/85 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0127304
(22) 출원일자 2023년09월22일
심사청구일자 2023년09월22일
(30) 우선권주장
1020230105555 2023년08월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
닐암 메무드 쿼레시
경상남도 진주시 진주대로856번길 7-2, 204호 (주약동)
도재혁
경상남도 진주시 가호로 26, 210동 707호 (가좌동, 진주가좌주공아파트)
최창호
경상남도 진주시 새평거로 25, 103동 2204호 (평거동, 더 퀸즈웰가)
(74) 대리인
김종선

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **맥신의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 불소소스 및 강산을 혼합한 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가하여 맥신 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신 전구체 용액을 수열합성하는 단계; 및 상기 수열합성된 맥신 전구체 용액을 세척 및 건조하여 맥신을 수득하는 단계;를 포함하는, 맥신의 제조 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

$M_{n+1}AX_n$

(상기 화학식 1에 있어서, 상기 M은 전이금속이고, 상기 A는 13 또는 14족 원소이고, 상기 X는 탄소 및 질소 중 적어도 하나이고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이다.)

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

불소소스 및 강산을 혼합한 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가하여 맥신 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 제조된 맥신 전구체 용액을 수열합성하는 단계; 및

상기 수열합성된 맥신 전구체 용액을 세척 및 건조하여 맥신을 수득하는 단계;를 포함하는, 맥신의 제조 방법:

[화학식 1]

$M_{n+1}AX_n$

상기 화학식 1에 있어서,

상기 M은 전이금속이고,

상기 A는 13 또는 14족 원소이고,

상기 X는 탄소 및 질소 중 적어도 하나이고,

상기 n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불소소스는 LiF, NaF, KF, NH_4F 및 FeF_3으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질인, 맥신의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 강산은 HCl, H_2SO_4 및 HNO_3로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 산인, 맥신의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불소소스 및 상기 강산은 1 : 1 내지 1 : 5의 몰비로 혼합되는 것인, 맥신의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수열합성하는 단계에서의 온도는 70 내지 120 ℃인, 맥신의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 수열합성하는 단계에서의 압력은 2 내지 30 atm인, 맥신의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 맥신의 제조 방법은 상기 맥신을 층간 박리하는 단계를 더 포함하는, 맥신의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 층간 박리하는 단계는 초음파법, 원심분리법, 진탕법 및 볼텍싱법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행되는 것인, 맥신의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 맥신의 제조 방법에 관한 것으로서, 비독성의 제조 공정으로 고수율의 맥신을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 맥신(MXene)은 탄화물, 질화물 및 탄소-질소화합물로 구성된 새로운 2차원 물질 그룹으로서, 보다 구체적으로는 $M_{n+1}X_nTx$의 구조식을 갖는다. 맥신은 층상구조의 $M_{n+1}AX_n$에서 A-원소층을 선택적으로 제거함으로써 제조될 수 있다.

[0003] 이러한 맥신은 그래핀과 유사한 구조를 가지며, 우수한 전자 특성, 열 특성, 기계적 특성 및 촉매 특성을 갖추고 있다. 이에 2D 맥신은 이방선, 고 전도성 및 그래핀 재료 대체 가능성 등으로 인해 광전자 공학, 전자기 간섭 차폐, 무선 안테나, 에너지 저장, 촉매, 감지 및 의학 분야를 포함한 다양한 분야에서 주목받고 있다.

[0004] 그러나 종래의 다층 구조(Multi-layer) 맥신 합성 방법은 MAX 상태의 층 분리를 위해 치환된 염산인 불화수소산(HF)을 사용하며, 상기 불화수소산은 안전 및 환경 문제를 일으킬 수 있다. 불화수소산은 인체의 피부와 조직을 빠르게 침투하여 심각한 손상을 초래할 수 있으며, 영구적인 안구 손상으로 이어질 수도 있다. 이에 다층 구조 맥신을 응용한 비독성의 합성 방법을 개발하는 것이 중요하다.

[0005] 최근에는 습식식각 공정, 용융 염법 및 HF 에칭과 같은 다층 구조 맥신 합성 방법이 연구되고 있으나, 이를 통해 얻는 수율은 상대적으로 낮았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 비독성의 맥신 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 불소소스 및 강산을 혼합한 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가하여 맥신 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신 전구체 용액을 수열합성하는 단계; 및 상기 수열합성된 맥신 전구체 용액을 세척 및 건조하여 맥신을 수득하는 단계;를 포함하는, 맥신의 제조 방법을 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $M_{n+1}AX_n$

[0010] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 M은 전이금속이고, 상기 A는 13 또는 14족 원소이고, 상기 X는 탄소 및 질소 중 적어도 하나이고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이다.

[0011] 여기서 상기 불소소스는 LiF, NaF, KF, NH_4F 및 FeF_3으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있다.

[0012] 여기서 상기 강산은 HCl, H_2SO_4 및 HNO_3으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 산일 수 있다.

[0013] 여가서 상기 불소소스 및 상기 강산은 1 : 1 내지 1 : 5의 몰비로 혼합될 수 있다.

[0014] 여기서 상기 수열합성하는 단계에서의 온도는 70 내지 120 ℃일 수 있다.

[0015] 여기서 상기 수열합성하는 단계에서의 압력은 2 내지 30 atm일 수 있다.

[0016] 여기서 상기 맥신의 제조 방법은 상기 맥신을 층간 박리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 여기서 상기 층간 박리하는 단계는 초음파법, 원심분리법, 진탕법 및 볼택싱법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이사의 방법에 따라 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 맥신 제조 방법은 불순물이 적은 고품질의 맥신을 제조할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 맥신 제조 방법은 비독성의 합성 방법을 통해 맥신을 고수율로 제조할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 맥신 제조 방법은 간단한 원스텝 합성방법을 통해 용이하게 맥신을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 맥신 제조 과정을 도시한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 맥신 제조 과정을 도시한 모식도이다.

도 3은 종래의 최적화된 맥신 제조 과정을 도시한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 맥신 제조 방법에 따라 제조한 맥신의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 XRD 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 AFM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 라만 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기판이 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 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.

[0025] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0026] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0028] **<맥신의 제조 방법>**

[0029] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 맥신의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 본 발명자들은 종래의 독성의 불산(HF)을 사용하는 대신, 상기 강산과 상기 불소소스의 혼합액에, MAX 상의 화합물 중 상기 A(13 또는 14족 원소) 원소를 선택적으로 제거하는 기술로부터, 수열합성 공정을 더 포함하여 제조함에 따라, 고품질의 맥신을 고수율로 제조할 수 있음을 발견하였고, 이러한 지견을 기초로 하여, 본 발명을 완성하였다.

[0031] 상기 강산 및 상기 불소소스를 이용한 A 원소의 선택적 에칭은 다음의 반응식에 따라 수행된다.

[0032] 1 단계 : $LiF + HCl \rightarrow LiCl + HF$

[0033] 2 단계 : $Ti_3AlC_2 + 3\ HF \rightarrow Ti_3C_2Tx + AlF_3 + 3/2H_2$

[0034] 상기 Ti_3AlC_2는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일 예시이고, 상기 Ti_3C_2Tx는 제조되는 맥신의 일 예시이다. 상기 Ti_3C_2Tx는 상기 불소소스와 상기 강산의 혼합액 내에 존재하는 HF와 반응하여 AlF_3를 형성한다. 이 화합물은 산성 매질에 쉽게 용해되어 Ti_3C_2Tx 및 $3/2H_2$를 생성할 수 있다. 또한, 상기 2 단계에서 Ti_3C_2Tx 시트에 Li^+ 이온이 유입되면, 시트가 박리될 수 있다.

[0035] 도 1은 본 발명의 맥신 제조 과정을 도시한 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 맥신의 제조 방법은 불소소스 및 강산을 혼합한 용액에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가하여 맥신 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신 전구체 용액을 수열합성하는 단계; 및 상기 수열합성된 맥신 전구체 용액을 세척 및 건조하여 맥신을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] $M_{n+1}AX_n$

[0038] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 M은 전이금속이고, 상기 A는 13 또는 14족 원소이고, 상기 X는 탄소 및 질소 중 적어도 하나이고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이다.

[0039] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적으로, Ti_2CdC, Sc_2InC, Ti_2AlC, Ti_2GaC, Ti_2InC, Ti_2TlC, V_2AlC, V_2GaC, Cr_2GaC, Ti_2AlN, Ti_2GaN, Ti_2InN, V_2GaN, Cr_2GaN, Ti_2GeC, Ti_2SnC, Ti_2PbC, V_2GeC, Cr_2AlC, Cr_2GeC, V_2PC, V_2AsC, Ti_2SC, Zr_2InC, Zr_2TlC, Nb_2AlC, Nb_2GaC, Nb_2InC, Mo_2GaC, Zr_2InN, Zr_2TlN, Zr_2SnC, Zr_2PbC, Nb_2SnC, Nb_2PC, Nb_2AsC, Zr_2SC, Nb_2SC, Hf_2InC, Hf_2TlC, Ta_2AlC, Ta_2GaC, Hf_2SnC, Hf_2PbC, Hf_2SnN, Hf_2SC; Ti_3AlC_2, V_3AlC_2, Ti_3SiC_2, Ti_3GeC_2, Ti_3SnC_2, Ta_3AlC_2, Ti_4AlN_3, V_4AlC_3, Ti_4GaC_3, Ti_4SiC_3, Ti_4GeC_3, Nb_4AlC_3, Ta_4AlC_3 등 일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 여기서 상기 불소소스는 LiF, NaF, KF, NH_4F 및 FeF_3으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 여기서 상기 강산은 HCl, H_2SO_4 및 HNO_3으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 여가서 상기 불소소스 및 상기 강산은 1 : 1 내지 1 : 5의 몰비로 혼합될 수 있다. 상기 불소소스 및 상기 강산의 몰비가 상술한 범위를 벗어나는 경우, A 원소(13 또는 14 족 원소)의 에칭을 위한 충분한 양의 불소 및 수소가 도입되기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 불소소스 및 상기 강산은 1 : 1 내지 1 : 5 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0043] 여기서 상기 수열합성하는 단계에서의 온도는 70 내지 120 ℃인 것이 바람직하며, 70 ℃인 것이 특히 바람직하다. 상기 온도가 70 ℃ 미만일 경우, 맥신합성 공정에 있어서 너무 많은 시간이 소요되어, 경제적이지 못하다. 반면에 상기 온도가 120 ℃를 초과하는 경우, 제조된 맥신에서 산화가 일어나, 맥신 표면에서의 일부 나노 입자(예컨대, AlF_3)가 증가하여 맥신 품질 및 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에서 있어서, 상기 수열합성하는 단계에서의 온도는 70 내지 120 ℃인 것이 바람직하다. 상기 온도에 따라 제조되는 맥

신의 품질에 관한 보다 구체적인 내용은 하단의 {실시예 및 평가}에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0044] 여기서 상기 수열합성하는 단계에서의 압력은 2 내지 30 atm일 수 있다. 상기 수열합성하는 단계에 있어서, 압력이 상술한 범위로 한정되는 것은 아니나, 상기 압력이 2 atm 미만일 경우, 본 발명의 제조 방법을 통해 제조되는 맥신의 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 압력은 2 atm 이상, 보다 구체적으로는 2 내지 30 atm 인 것이 바람직하다.

[0045] 도 2는 본 발명의 맥신 제조 과정을 도시한 모식도이다. 도 2를 참조하면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 불소소스 및 강산을 혼합한 혼합액과 섞은 다음 수열합성을 통해 다층상의 맥신을 제조하는 과정을 확인할 수 있다. 또한, 이렇게 제조된 다층상(아코디언 형상)의 맥신은 층간 박리하는 추가 공정을 통해 단일층의 맥신으로 제조될 수 있다.

[0046] 도 3은 종래의 최적화된 맥신 제조 과정을 도시한 모식도이다. 보다 구체적으로, 도 3은 종래의 불산(HF)을 사용하지 않는 마일드한 맥신 제조 과정을 도시한 것이다. 도 3을 참조하면, 종래의 맥신은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 불소소스 및 강산을 혼합한 혼합액과 섞은 다음, 40 내지 45 ℃의 온도에서 약 48시간 동안 반응(에칭 공정)시키는 것을 통해 제조되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 맥신 제조 방법은 불산을 사용하지 않는다는 점에서 실험과정에서의 위험성을 줄일 수 있었지만, 여전히 개방된 환경에서 제조되기 때문에 여전히 유독성의 위험이 존재했다. 또한, 이러한 맥신 제조 방법은 약 48 시간의 상당히 긴 시간의 에칭공정을 필요로 하였고, 최종 결과물로 제조되는 맥신의 수율 역시 높지 않은 단점이 있었다. 이와 대조적으로, 본 발명의 맥신 제조 방법은 밀폐된 챔버 안에서 맥신의 합성이 이루어지기 때문에, 보다 비독성이고 안전하게 맥신을 제조할 수 있다.

[0047] 도 4는 본 발명의 맥신 제조 방법에 따라 제조한 맥신의 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 4a 및 도 4b는 종래의 최적화된 맥신의 제조 방법에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 4c 및 도 4d는 본 발명의 맥신의 제조 방법에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이다. 도 4a 및 도 4b는 에칭공정의 온도가 각각 40 ℃및 45 ℃일 때 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 4c 및 도 4d는 수열합성하는 단계에서의 온도가 각각 70 ℃및 90 ℃일 때 제조된 맥신의 SEM 이미지이다.

[0048] 도 4를 참조하면, 종래의 최적화된 제조 방법에 따라 제조된 맥신은 층상 구조가 비교적 불명확한 것을 확인할 수 있는 반면, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 맥신은 층상구조가 명확하고, 각 층의 두께가 균일하게 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따른 맥신은 95 내지 99%의 고수율로 제조될 수 있다. 상술한 대로, 상기 수열합성하는 단계에 있어서, 온도를 70 ℃로 설정하면, 99% 이상의 고수율을 달성할 수 있으며, 상기 온도가 점점 높아짐에 따라, 수득되는 맥신에 불순물이 증가하여, 결과적으로 수율이 다소 감소되는 경향을 나타낼 수 있다.

[0050] 여기서 상기 맥신의 제조 방법은 상기 맥신을 층간 박리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 여기서 상기 층간 박리하는 단계는 초음파법, 원심분리법, 진탕법 및 볼택싱법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조된 다층상의 맥신을 묽은 염산 및 탈이온수를 이용하여 세척 및 정제한 후, 원심분리하는 것을 통해 층간 박리하여, 단일층의 맥신을 제조할 수 있다.

[0052] 상술한 방법에 따라 제조되는 맥신은 고품질로 대량 생산이 가능하며, 다양한 산업 분야, 예를 들어 에너지 저장 장치, EMI 쉴드 장비, 3D 프린트 장비, 바이오 센서 등의 분야에서 활용될 수 있다.

[0053] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기판사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0055] **{실시예 및 평가}**

[0056] **<실시예>**

[0057] 실시예 1

[0058] 1. 다층상의 맥신의 제조

[0059] 3.2 g의 LiF를 40 mL 9 mol/L HCl(37%, Sigma Aldrich) 용액에 용해시킨 다음, Ti_3AlC_2 MAX상 전구체 2 g을 용액에 첨가한 후, 20분 동안 격렬하게 교반했다. 생성된 혼합 용액을 테프론 라인 스테인리스 스틸 오토클레이브(100mL)에 붓고 단단히 밀봉했다. 그런 다음 오토클레이브는 70° C에서 24시간 동안 배양되었다. 이 공정을 통해 검은색 포레스트 그린 색상의 고품질 맥신 분말이 약 95% 수율로 수득되었다. 용액은 1M HCl 묽은 용액과 탈이온수(DI water)을 사용하여 여러 번 세척하여 정제한 후, 상등액의 pH가 약 4 ~ 5가 될 때까지 5분 동안 분당 3500회전(rpm)으로 원심분리하였다. 그런 다음 얻은 분말을 수집하고 동결 건조한 다음 분석을 통해 순도를 확인하여 안정적이고 순수한 Ti_3C_2Tx 다층 맥신을 제조하였다.

[0060] 2. 단일층의 맥신의 제조

[0061] 상기 수득된 맥신을 초순수 5 mL에 분산시켰다. 이후 60분 동안 초음파 처리한 다음 30분 동안 분당 4000회전(rpm)으로 원심분리하였다. 이 원심 분리 과정을 세 번 더 반복하여 샘플을 더 정제했다. 원심분리 단계 후, 남아있는 불순물을 제거하고 정제된 맥신 용액을 얻기 위해 상등액을 막을 사용하여 여과하였다.

[0063] 실시예 2

[0064] 오토클레이브를 80 ℃에서 24시간 배양한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "실시예 2"라 함).

[0066] 실시예 3

[0067] 오토클레이브를 90 ℃에서 24시간 배양한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "실시예 3"이라 함).

[0069] 실시예 4

[0070] 오토클레이브를 120 ℃에서 24시간 배양한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "실시예 4"라 함).

[0072] 비교예 1

[0073] 오토클레이브를 150 ℃에서 24시간 배양한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "비교예 1"이라 함).

[0075] 비교예 2

[0076] 오토클레이브를 180 ℃에서 24시간 배양한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "비교예 2"라 함).

[0078] 비교예 3

[0079] 3.2 g의 LiF를 40 mL 9 mol/L HCl(37%, Sigma Aldrich) 용액에 용해시킨 다음, Ti_3AlC_2 MAX상 전구체 2 g을 용액에 첨가한 후, 20분 동안 격렬하게 교반했다. 이후 교반장치로 40 ℃에서 48시간 교반한 다음, 1M HCl 묽은 용액과 탈이온수(DI water)을 사용하여 여러 번 세척하여 정제한 후, 상등액의 pH가 약 4~5가 될 때까지 5분 동안 분당 3500회전(rpm)으로 원심분리하였다. 그런 다음 얻은 분말을 수집하고 동결 건조한 다음 분석을 통해 순도를 확인하여 안정적이고 순수한 Ti_3C_2Tx 다층 맥신을 제조하였다.

[0080] 2. 단일층의 맥신의 제조

[0081] 상기 수득된 맥신을 초순수 5 mL에 분산시켰다. 이후 60분 동안 초음파 처리한 다음 30분 동안 분당 4000회전(rpm)으로 원심분리하였다. 이 원심 분리 과정을 세 번 더 반복하여 샘플을 더 정제했다. 원심분리 단계 후, 남아있는 불순물을 제거하고 정제된 맥신 용액을 얻기 위해 상등액을 막을 사용하여 여과하였다.

[0083] 비교예 4

[0084] 교반장치로 45 ℃에서 48시간 교반한 것을 제외하고, 비교예 3과 동일하게 하여, 맥신을 제조하였다(이하 "비교예 4"라 함).

[0085] 상기 실시예 및 비교예의 수율을 이하의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0087]

	공정	온도	수율(%)
실시예 1	수열합성(오토클레이브)	70 ℃	99.5
실시예 2	수열합성(오토클레이브)	80 ℃	98.1
실시예 3	수열합성(오토클레이브)	90 ℃	97.4
실시예 4	수열합성(오토클레이브)	120 ℃	96.2
비교예 1	수열합성(오토클레이브)	150 ℃	81.1
비교예 2	수열합성(오토클레이브)	180 ℃	80.9
비교예 3	교반	40 ℃	20.5
비교예 4	교반	45 ℃	25.3

[0089] **<평가>**

[0090] **1. XRD 평가**

[0091] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 XRD 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 5a는 수열합성법에 따라 제조한 맥신의 XRD 스펙트럼이고, 도 5b는 교반법에 따라 제조한 맥신의 XRD 스펙트럼이다.

[0092] 도 5를 참조하면, Ti_3AlC_2(MAX)의 XRD 패턴은 특정 격자면 (002), (004), (101), (103), (104), (105), (109) 및 (110)에 각각 해당하는 9.9° , 19.2° , 34.1° , 38.8° , 41.9° , 48.5° , 56.5° 및 60.4° 의 2Θ값에서 강한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 수열합성 공정을 통해 제조된 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2는 19.2° , 34.1° , 38.8° , 48.5° 에서 강한 피크가 대부분 사라진 것을 확인할 수 있다.

[0093] 또한, Ti_3AlC_2의 스펙트럼을 참조하면, (002) 평면에 기인하는 피크가 약 9.9° 에서 나타나는 것을 확인할 수 있는 반면, 상기 피크가 비교예 3 내지 4에서는 보다 낮은 2Θ값에서 나타나는 것을 확인할 수 있고, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서는, 제조시 온도가 높아질수록 (002) 평면에 기인하는 피크가 넓어졌을 뿐 아니라 각도가 더 낮은 방향으로 하향 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 이를 하기 수학식 1로 나타나는 브래그 법칙 및 하기 수학식 2로 나타나는 평면 간격 방정식에 대입하여, 층간 간격을 산출하여, 하기 표 2에 기재하였다.

[0095] [수학식 1]

[0096] $2d\sin\Theta = n\lambda$

[0097] [수학식 2]

[0098] $c = 2 \times d_{002}$

표 2

[0099]

구분	공정	온도	(002) 평면 기인 피크 (2Θ)	층간 간격 c-LP (c-lattice parameter)
Ti_3AlC_2	-	-	9.9°	17.85 Å
실시예 1	수열합성	70 ℃	6.4°	27.60 Å
실시예 2	수열합성	80 ℃	6.4°	27.60 Å
실시예 3	수열합성	90 ℃	6.4°	27.60 Å
실시예 4	수열합성	120 ℃	6.4°	27.60 Å
비교예 1	수열합성	150 ℃	6.4°	27.60 Å
비교예 2	수열합성	180 ℃	6.4°	27.60 Å
비교예 3	교반	40 ℃	7.1	24.98 Å
비교예 4	교반	45 ℃	8.4	22.82 Å

[0100] 상기 도 5 및 표 2를 참조하면, 수열합성을 통해 제조된 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2는 Ti_3AlC_2 및 비교예 3 내지 4에서의 d-spacing보다 증가된 값을 나타내어, 더 큰 층간 간격이 형성된 이차원의 층상 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 전구체인 Ti_3AlC_2의 (002) 피크는 초기에 약 9.9° 로 관찰되었으나, 수열합성를 통한 식각 공정 후에는 6.4° 의 낮은 각도로 이동한 것을 확인할 수 있다. Ti_3C_2Tx의 (002) 평면 반사 피크 위치가 7° 보다 낮은 각도로 이동함에 따라, Al의 완전한 에칭 및 MXene 시트의 성공적인 박리를 유추할 수 있다. 나아가, Al 원자층의 제거와 Ti_3AlC_2의 Ti_3C_2Tx로의 성공적인 변환은 Ti_3AlC_2의 (104) 피크의 소멸로도 확인할 수 있다.

[0101] 다만, 도 5에서 비교예 1 내지 2는 약 25 ° 에서 강렬한 불순물 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 특히 비교예 2에서 더 많은 불순물 피크를 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 맥신의 제조 방법은 가열 온도가 150 ℃이상일 경우, TiC 등의 불순물이 유발될 가능성이 높아지므로, 상기 가열온도는 70 내지 120℃인 것이 바람직하다.

[0102] **2. SEM 평가**

[0103] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 6a는 실시예 1에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 6b는 실시예 2에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 6c는 실시예 3에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 6d는 실시예 4에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 6e는 비교예 1에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이고, 도 6f는 비교예 2에 따라 제조된 맥신의 SEM 이미지이다.

[0104] 도 6을 참조하면, 비교예 1 내지 2의 경우, 실시예 1 내지 4에 비해, 제조된 맥신의 표면에 불순물이 많이 생성되어 균일하지 못한 표면을 형성한 것을 확인할 할 수 있다. 이 역시, 본 발명의 맥신 제조 방법에 있어서, 수열합성 공정을 수행할 때, 가열온도를 70 내지 120 ℃로 설정함에 따라, 고품질의 맥신을 수득할 수 있는 결과를 나타내는 것이다.

[0105] **3. FT-IR 평가**

[0106] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 FT-IR 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 7a는 수열합성법에 따라 제조된 맥신의 FT-IR 스펙트럼이고, 도 7b는 교반법에 따라 제조된 맥신의 FT-IR 스펙트럼이다.

[0107] 도 7을 참조하면, Ti-O, C-F, O-H 및 C=O 결합에 해당하는 피크가 각각 667 cm^{-1}, 1058 cm^{-1}, 1404 cm^{-1}, 1652 cm^{-1}에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 약 3836 cm^{-1} 의 흡수 밴드가 관찰됨에 따라 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 맥신에 하이드록실 그룹(-OH)이 존재함을 확인할 수 있고, 산소의 존재로 인한 수소 결합(H-결합)에 기인하는 2354 cm^{-1}의 흡수 밴드를 관찰할 수 있다.

[0108] **4. AFM 평가**

[0109] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 AFM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 8a는 실시예 1에 따라

제조한 맥신의 AFM 이미지이고, 도 8b는 실시예 1에 따라 제조한 맥신의 크기 및 두께를 나타내는 이미지이다.

[0110] 도 8을 참조하면, 실시예 1은 물에서 응집을 방지하는 산소 그룹의 존재 덕분에 상당한 적층 없이 유리 기판 위에 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 획득된 다층 또는 단층의 맥신 나노시트의 측면 치수는 약 0.65 μm이며, 평균 두께는 2 ~ 4 nm인 것을 확인할 있다. 이러한 측면 대 두께 비율을 가지는 맥신은 부식 방지 나노필러와 같은 고성능 애플리케이션으로의 사용에 유리할 수 수 있다.

[0111] **5. 라만 평가**

[0112] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 라만 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 9a는 수열합성법에 따라 제조된 맥신의 라만 스펙트럼이고, 도 9b는 교반법에 따라 제조된 맥신의 라만 스펙트럼이다. 도 9에 있어서, 300 ~ 600 cm^{-1}의 피크는 (Ti, O, C) 및 개별 O 및 C 원자의 A1g 대칭 진동을 나타내며, 200 ~ 400 및 632 cm^{-1}의 피크는 각각 면내 Eg(H, O 및 C 원자)에 할당된다.

[0113] 도 9를 참조하면, A1g(Ti, C, T) 및 Eg(T) 피크는 각각 208 및 387 cm^{-1}에서 확인할 수 있고, Tx 영역과 C 영역의 면외 A1g 진동을 확인할 수 있는 피크는 208, 581 및 719 cm^{-1}에서 확인할 수 있다.

[0114] **6. XPS 평가**

[0115] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 맥신의 XPS 스펙트럼이다. 보다 구체적으로, 도 10a는 실시예 1의 Ti2p, O1s 및 C1s에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 10b는 실시예 1의 Ti2p에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 10c는 실시예 1의 O1s에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 10d는 실시예 1의 C1s에 대한 XPS 스펙트럼이다.

[0116] 도 10을 참조하면, 실시예 1의 Ti2p 프로파일은 각각 Ti-C, Ti-X, Ti-O 및 TiO_2에 해당하는 454.9 및 460.4 eV에서 최고값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, O1s 프로파일을 참조하면, 실시예 1은 약 529.1 eV에서 나타나는 피크로 Ti-O-Ti 결합이 존재함을 확인할 수 있고, 약 531.4 eV 및 약 531.6 eV에서 난타나는 피크로 C-Ti-(OH) / C=O 결합 및 Ti-O-C 결합이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 나아가, C1s 프로파일을 참조하면, 실시예 1은 284.08eV 및 281.2 eV에서 나타나는 피크로, C-C 결합 및 C-Ti 결합이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 즉, 상술한 결과를 통해, 실시예 1은 Ti-O 결합이 상당수 포함되어 있는 반면, C-O(285.6 eV) 및 O-C=O(288.8 eV) 결합의 경우 피크가 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 다층상의 맥신이 성공적으로 제조되었음을 시사하는 결과이다.

[0118] 본 발명의 맥신 제조 방법은 불순물이 적은 고품질의 맥신을 제조할 수 있다.

[0119] 또한, 본 발명의 맥신 제조 방법은 비독성의 합성 방법을 통해 맥신을 고수율로 제조할 수 있다.

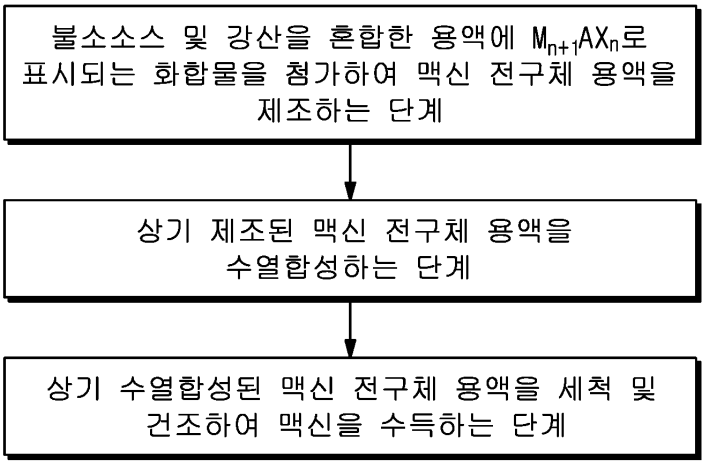
[0120] 또한, 본 발명의 맥신 제조 방법은 간단한 원스텝 합성방법을 통해 용이하게 맥신을 제조할 수 있다.

[0121] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

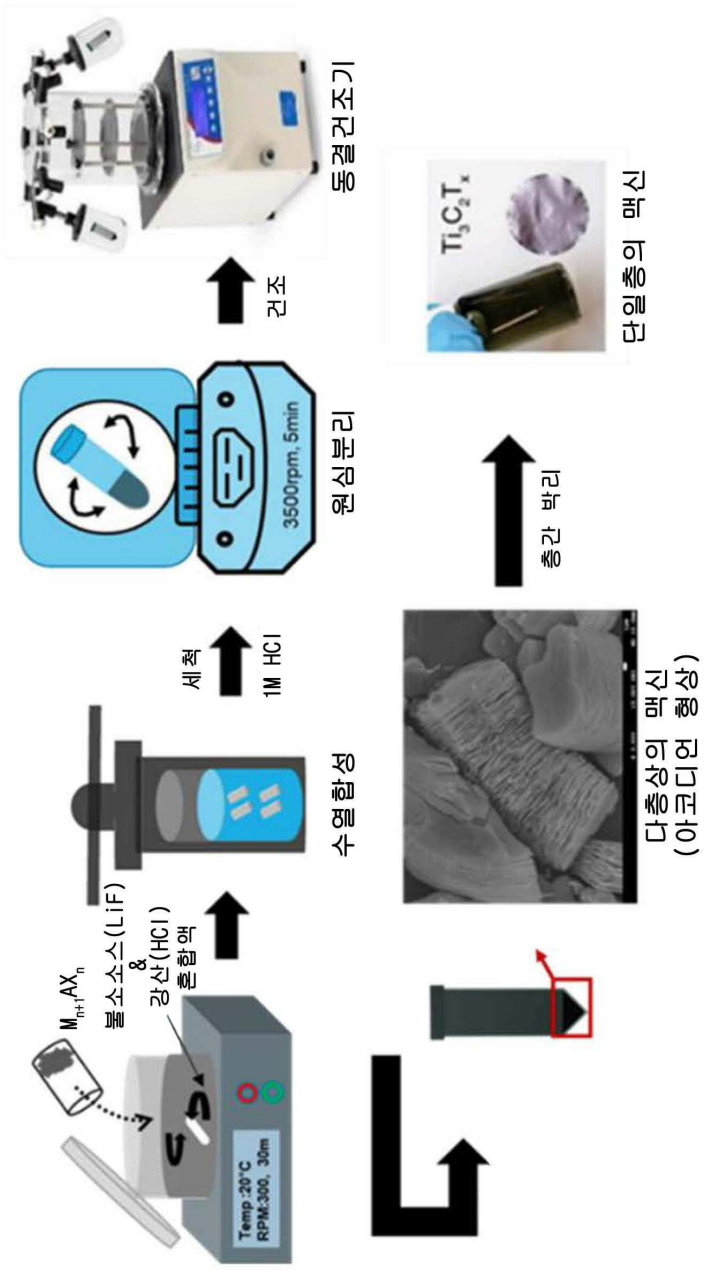
[0122] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

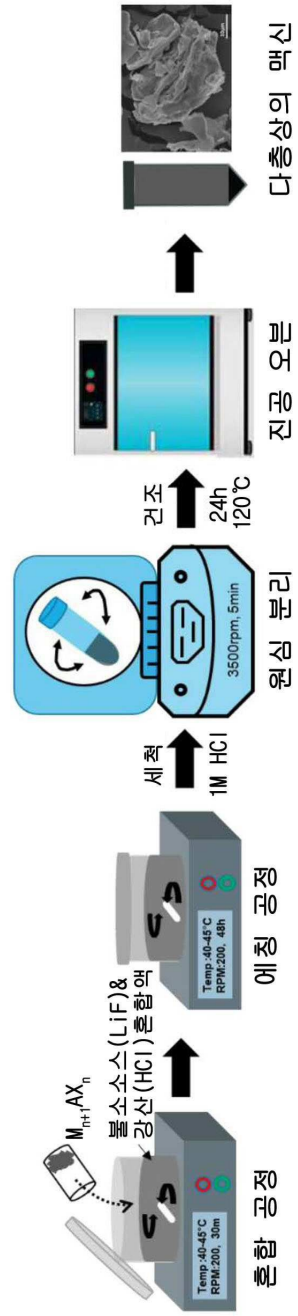
도면1


불소소스 및 강산을 혼합한 용액에 $M_{n+1}AX_n$로 표시되는 화합물을 첨가하여 맥신 전구체 용액을 제조하는 단계
상기 제조된 맥신 전구체 용액을 수열합성하는 단계
상기 수열합성된 맥신 전구체 용액을 세척 및 건조하여 맥신을 수득하는 단계

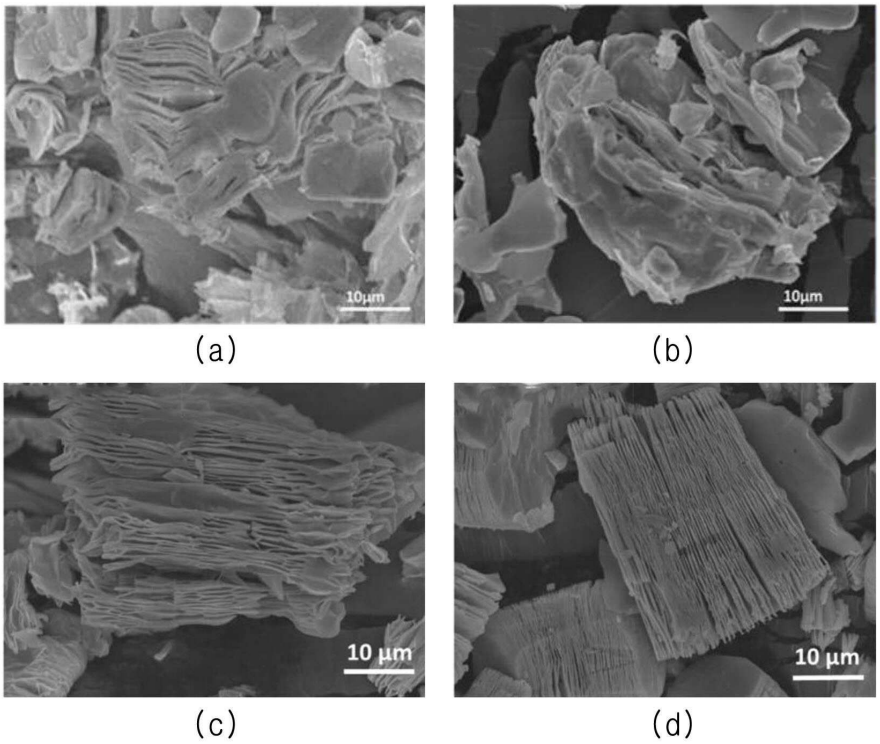
도면2


동결건조기
건조
원심분리
3500rpm, 5min
세척
1M HCl
수열합성
불소소스(LiF)
&
강산(HCl)
혼합액
$M_{n+1}AX_n$
Temp :20°C
RPM:360, 30m
층간 박리
다층상의 맥신
(아코디언 형상)
단일층의 맥신
$Ti_3C_2T_x$

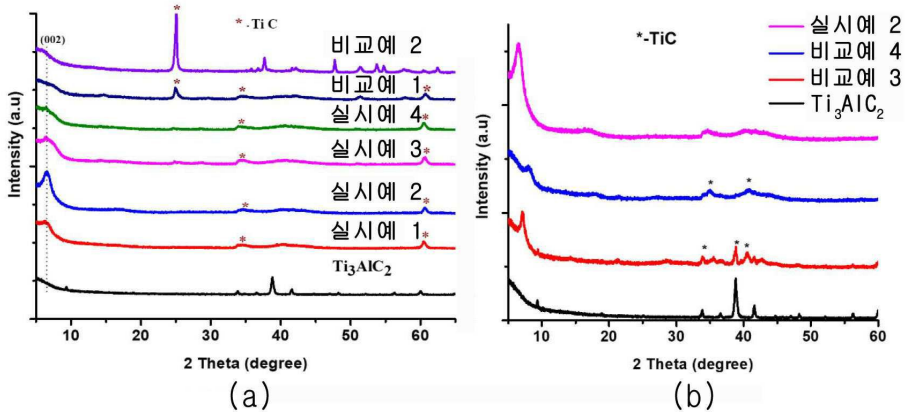
도면3


다층상의 맥신
진공 오븐
건조
24h
120℃
원심 분리
3500rpm, 5min
세척
1M HCl
에칭 공정
Temp:40-45°C
RPM:200, 48h
불소소스(LiF)&
강산(HCl)혼합액
$M_{n+1}AX_n$
혼합 공정
Temp:40-45°C
RPM:200, 30m

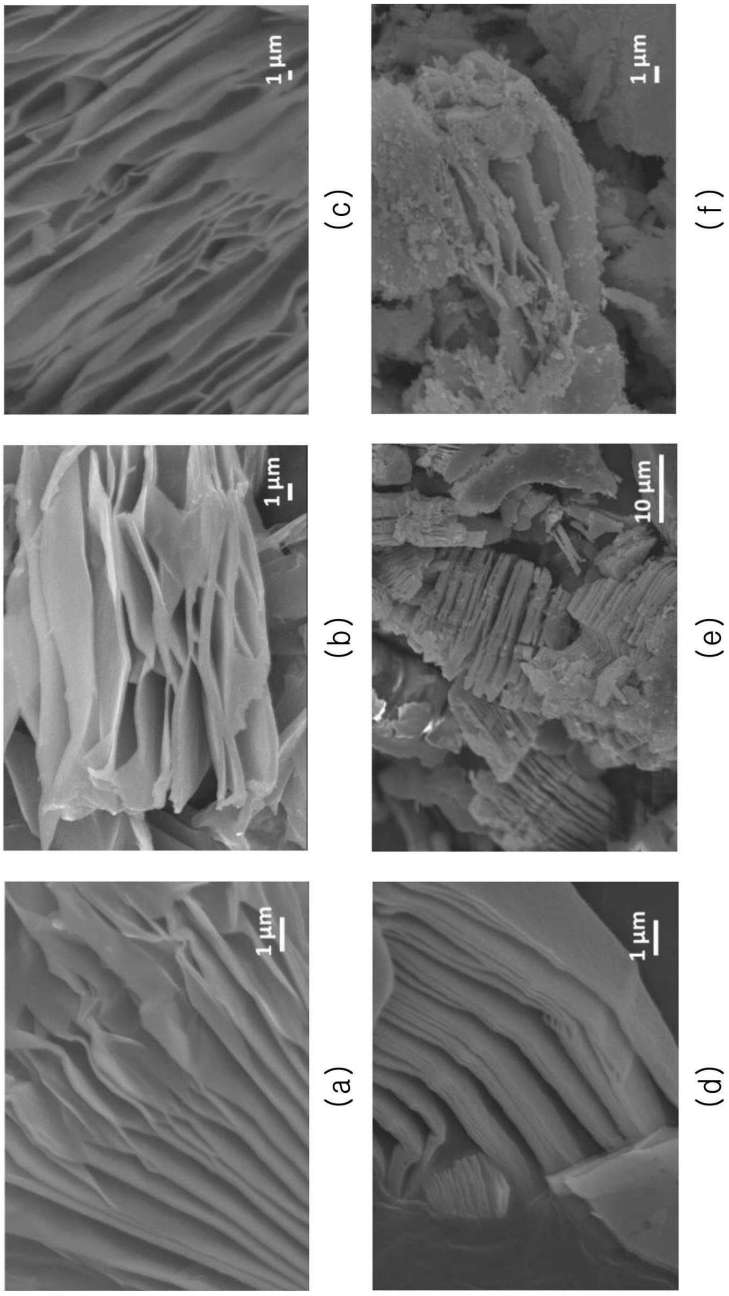
도면4


10μm
(a)
10μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)

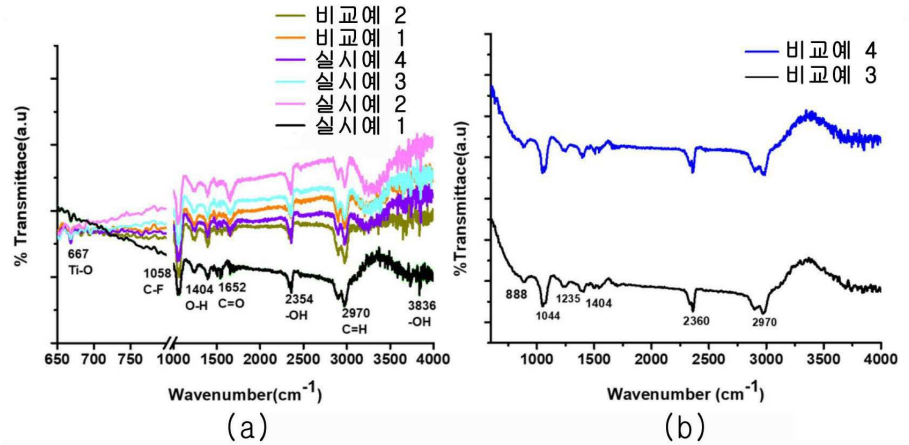
도면5


(002)
*-Ti C
비교예 2
비교예 1
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
Ti3AlC2
Intensity (a.u)
2 Theta (degree)
(a)
*-TiC
실시예 2
비교예 4
비교예 3
Ti3AlC2
Intensity (a.u)
2 Theta (degree)
(b)

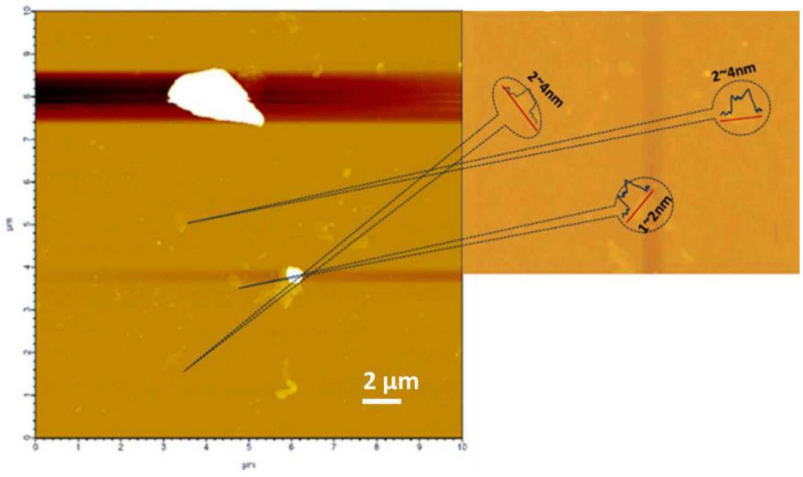
도면6



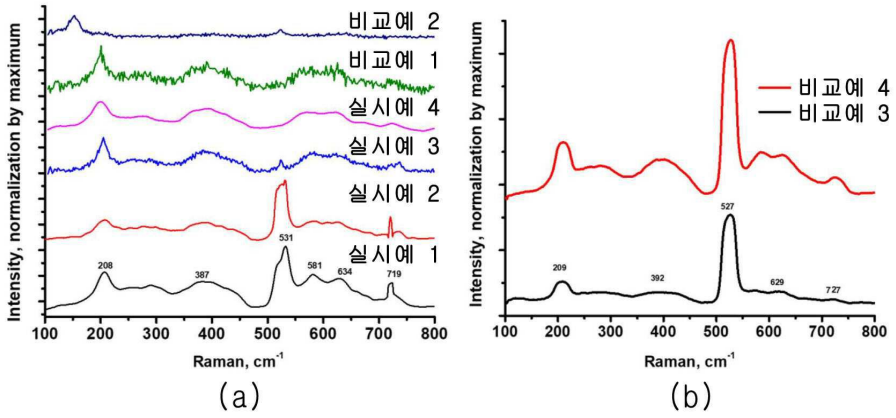
도면7


비교예 2
비교예 1
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
% Transmittace(a.u)
667
Ti-O
1058
C-F
1404
O-H
1652
C=O
2354
-OH
2970
C=H
3836
-OH
650 700 750 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000
Wavenumber(cm-1)
(a)
비교예 4
비교예 3
% Transmittace(a.u)
888
1044
1235
1404
2360
2970
1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000
Wavenumber (cm-1)
(b)

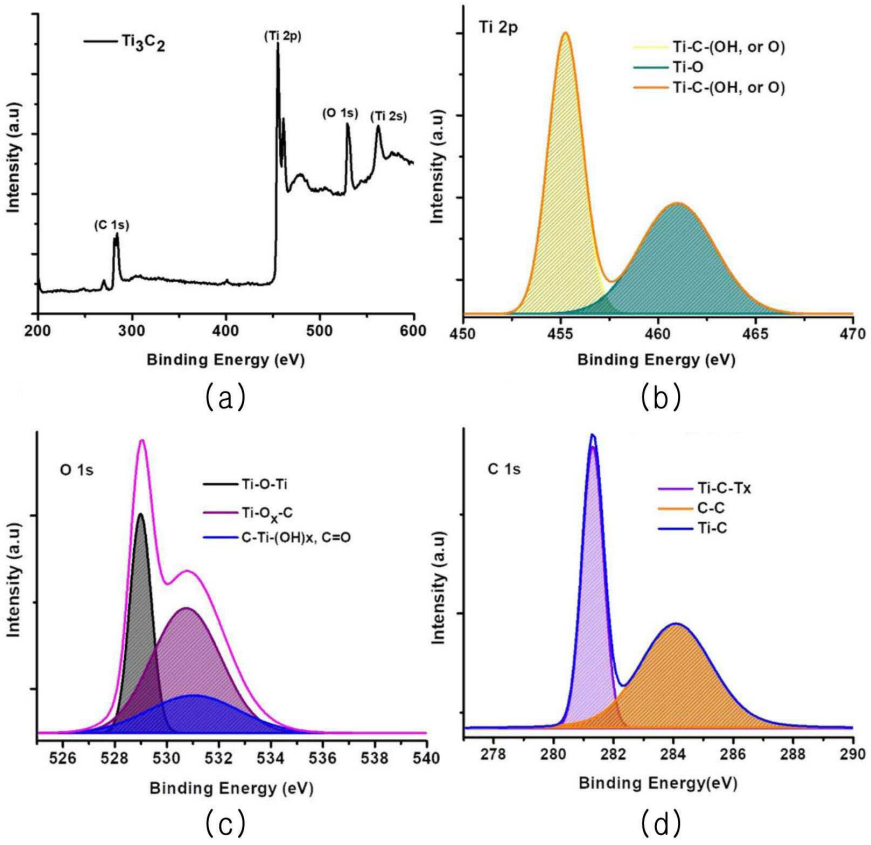
도면8


2~4nm
2~4nm
1~2nm
2 μm
(a)
(b)

도면9


비교예 2
비교예 1
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
Intensity, normalization by maximum
208
387
531
581
634
719
100 200 300 400 500 600 700 800
Raman, cm-1
(a)
비교예 4
비교예 3
Intensity, normalization by maximum
209
392
527
629
727
100 200 300 400 500 600 700 800
Raman, cm-1
(b)

도면10


Ti3C2
(Ti 2p)
(O 1s)
(Ti 2s)
(C 1s)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(a)
Ti 2p
Ti-C-(OH, or O)
Ti-O
Ti-C-(OH, or O)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(b)
O 1s
Ti-O-Ti
Ti-Ox-C
C-Ti-(OH)x, C=O
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(c)
C 1s
Ti-C-Tx
C-C
Ti-C
Intensity (a.u)
Binding Energy(eV)
(d)