

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0077288

(43) 공개일자 2022년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G21F 1/02 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/921 (2017.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08K 5/56 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) C09D 1/00 (2020.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
G21F 9/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G21F 1/02 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2020-0165782

(22) 출원일자 2020년12월01일

심사청구일자 2020년12월01일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권순용

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

석시현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

전용준

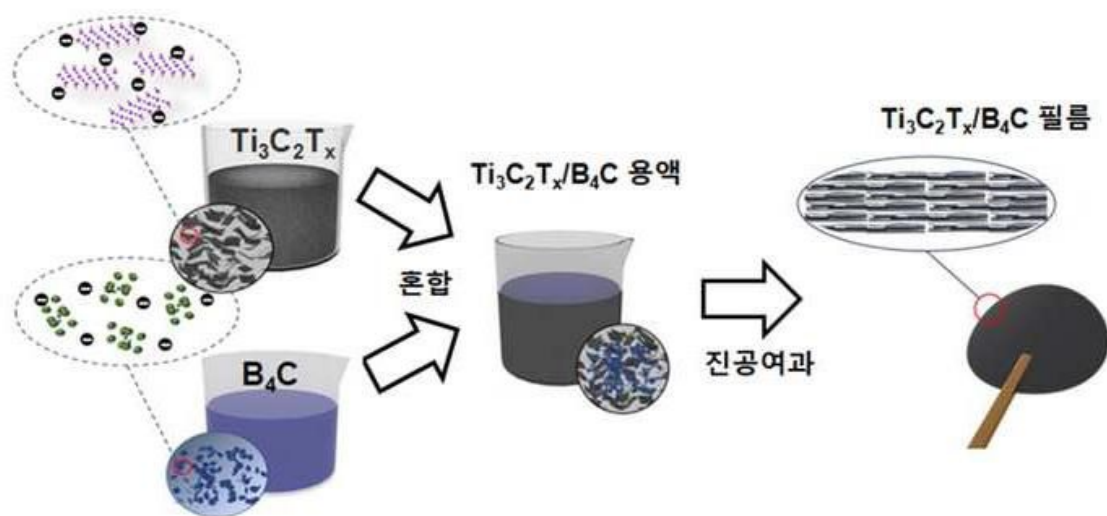
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질, 중성자 차폐용 코팅 용액, 중성자 차폐용 필름

(57) 요약

본 발명은, $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01B 32/921 (2017.08)
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/38 (2013.01)
C08K 5/56 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C09D 1/00 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C09D 7/61 (2018.01)
G21F 9/00 (2013.01)

진영호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

한주형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104224
과제번호	2019M2D2A1A02059152
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원자력기초연구지원사업(R&D)
연구과제명	사용후 핵연료 저장용기 내 중성자/방사선 차폐용 고농도 나노보론 함유 고내열성
충상형-(C,N) 코팅소재 및	자유곡면 페인팅 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

$Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및
탄화붕소(B_4C);를 포함하는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 탄소층과 티타늄층이 교번하여 구성된 층상형 구조를 가지는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 1 nm 내지 10 nm 범위의 두께를 가지는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 12Å 내지 13Å 범위의 면간 거리를 가지는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 0.2 mΩ cm 내지 1.82 mΩ cm 범위의 비저항을 가지는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 관능기는, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 티타늄과 결합된,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 관능기는, 산소(O), 수산화기(OH), 불소(F), 및 염소(Cl) 중 적어도 어느 하나를 포함하는,
중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 표면에 작용하는 상기 관능기에 의하여 친수성을 가지는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 폴리비닐알콜을 더 포함하는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 $Ti_3C_2T_x$ 에 포함된 상기 관능기와 상기 폴리비닐알콜은 수소결합을 형성하는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 폴리비닐알콜은, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재된,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 $Ti_3C_2T_x$ 와 상기 폴리비닐알콜은 2:1 내지 1:2 의 중량비를 가지는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 탄화붕소는, 10 nm 내지 1000 nm 범위의 입자 크기를 가지는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 탄화붕소는, 100 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입자 크기를 가지는,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 탄화붕소는, 고형물을 기준으로, 20 중량% 내지 40 중량% 범위로 포함된,

중성자 차폐용 코팅 물질.

청구항 16

$Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및

탄화붕소(B_4C);를 포함하고,
용매로서 물을 포함하여 혼합 용액으로 구성된,
중성자 차폐용 코팅 용액.

청구항 17

청구항 16에 있어서,
상기 중성자 차폐용 코팅 용액은, -28 mV 내지 -49 mV 범위의 제타 전위를 가지는,
중성자 차폐용 코팅 용액.

청구항 18

$Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 판능기); 및
탄화붕소(B_4C);를 포함하고,
상기 탄화붕소가 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재되어 배치된,
중성자 차폐용 필름.

청구항 19

청구항 18에 있어서,
상기 중성자 차폐용 필름은, 100 cm^{-1} 내지 140 cm^{-1} 범위의 중성자 흡수 단면적을 가지는,
중성자 차폐용 필름.

청구항 20

청구항 18에 있어서,
상기 중성자 차폐용 필름은, 0 MPa 내지 40 MPa 응력 범위와 0% 내지 0.02% 의 변형률의 범위에서, 응력과 변형률이 탄성적으로 변화되는 탄성 영역을 가지는,
중성자 차폐용 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 중성자 차폐 물질에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질, 중성자 차폐용 코팅 용액, 중성자 차폐용 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원자력 발전소의 사용후 핵연료는 원자로에서 연소되어 인출된 후, 높은 수준의 붕괴열과 방사성 물질을 포함하고 있으므로, 장시간 동안 특별한 시설에 보관될 필요가 있다. 예를 들어, 이러한 방사성 물질이 외부로 방출되는 것을 방지하기 위해서, 사용후 핵연료를 수중에서 보관하고 저장하는 방법이 있다. 그러나, 사용후 핵연료 저장 공간이 포화되면서 저장공간의 확보 문제가 큰 이슈로 대두되고 있다. 따라서 많은 양의 사용후 핵연료를 좁은 공간에 효율적으로 저장할 수 있는 사용후 핵연료 저장용 구조체의 고효율화 및 고밀도화가 불가피한 실정이며, 구조체 소재의 고성능화가 요구되고 있다. 사용후 핵연료 저장 용기로서 사용되는 재료는 중성자 조사 및 고온 환경에서 장기 건전성을 확보할 필요가 있다.

[0003] 종래에는 상기 핵연료 저장 용기를 고농도의 나노 보론 복합체를 이용하여 형성하였다. 그러나, 상기 나노 보론 복합체의 경우에는 복잡한 제조 공정으로 인하여 대량 생산이 어려우며, 보론의 불균일한 분포와 최대 보론 인

입량이 낮아 효율성이 낮은 한계가 있다. 또한, 중성자 차폐 효율과 인입량 대비 두꺼운 두께를 가지는 한계와 판상 형태의 제한된 구조 외에는 성형이 어려우므로, 자유 곡면 대응이 불가능한 한계가 있다. 따라서, 간단한 제조 공정으로 대량생산이 가능하고, 구조체의 내부에 고농도 나노 보론은 균일하게 인입된 얇은 구조체를 형성하는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 특허출원번호 제10-2004-7004768호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 을 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질, 중성자 차폐용 코팅 용액, 중성자 차폐용 필름을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 을 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 탄소층과 티타늄층이 교번하여 구성된 층상형 구조를 가질 수 있다.

[0009] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 1 nm 내지 10 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 12Å 내지 13Å 범위의 면간 거리를 가질 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 0.2 mΩ cm 내지 1.82 mΩ cm 범위의 비저항을 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 관능기는, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 티타늄과 결합될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 관능기는, 산소(O), 수산화기(OH), 불소(F), 및 염소(Cl) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 표면에 작용하는 상기 관능기에 의하여 친수성을 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 폴리비닐알콜을 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 에 포함된 상기 관능기와 상기 폴리비닐알콜은 수소결합을 형성할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리비닐알콜은, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 와 상기 폴리비닐알콜은 2:1 내지 1:2 의 중량비를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄화붕소는, 10 nm 내지 1000 nm 범위의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄화붕소는, 100 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄화붕소는, 고형물을 기준으로, 20 중량% 내지 40 중량% 범위로 포함될 수 있다.

[0022] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 중성자 차폐용 코팅 용액은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에

서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함하고, 용매로서 물을 포함하여 혼합 용액으로 구성될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 중성자 차폐용 코팅 용액은, -28 mV 내지 -49 mV 범위의 제타 전위를 가질 수 있다.

[0024] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 중성자 차폐용 필름은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함하고, 상기 탄화붕소가 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재되어 배치될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 중성자 차폐용 필름은, 100 cm^{-1} 내지 140 cm^{-1} 범위의 중성자 흡수 단면적을 가질 수 있다.

[0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 중성자 차폐용 필름은, 0 MPa 내지 40 MPa 응력 범위와 0% 내지 0.02%의 변형률의 범위에서, 응력과 변형율이 탄성적으로 변화되는 탄성 영역을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 기술적 사상에 따르면, 용액 혼합에 의한 간단한 방법으로 탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질을 형성할 수 있다. 상기 중성자 차폐용 코팅물질은 도포용 잉크, 또는 멤브레인 등 다양한 방법으로 사용이 가능하다. 상기 중성자 차폐용 코팅물질은 약 23%의 중성자 흡수력을 가지며, 약 120 cm^{-1} 의 중성자 흡수 단면적을 가지므로, 종래의 탄화붕소 복합체에 비하여 높은 중성자 차단 물성을 나타내었다.

[0028] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법을 도시하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법을 도시하는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 따라 형성되는 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정을 설명하는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정에 따른 미세조직 변화 및 성분 변화를 나타내는 사진들 및 그래프들이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형상 및 조직을 나타내는 사진들이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인을 설명하는 도면들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 주사전자현미경 사진들이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 부식 거동을 나타내는 그래프들이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄

-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 제조 방법을 도시하는 개략도이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 유리 기판 상에 도포하여 형성한 도포층의 단면을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 유리 기판 상에 도포하여 형성한 도포층의 특성을 나타내는 그래프들이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 탄화붕소 용액의 제조과정에 따른 특성 변화를 설명하는 사진들이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 탄화붕소 용액의 원심분리에 따른 입자 크기를 나타내는 그래프 및 사진들이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 나타내는 사진 및 제타 전위를 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름을 나타내는 사진들이다.

도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 중성자 흡수력을 나타내는 그래프들이다.

도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름을 나타내는 사진들이다.

도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 EDS 분석을 나타낸다.

도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 응력 변형률 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0031] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소를 포함하는 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법(S100)을 도시하는 모식도이다.

[0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법(S100)은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기)

용액을 형성하는 단계(S110); 탄화붕소(B_4C) 용액을 형성하는 단계(S120); 및 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액과 상기 탄화붕소 용액을 혼합하여 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 형성하는 단계(S130);를 포함한다.

[0034] 상기 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법(S100)은, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 진공여과하여 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름을 형성하는 단계(S140);를 더 포함할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법은 다양한 물질로 확대될 수 있다. 상기 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법은, 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체 용액을 형성하는 단계; 붕소 함유 용액을 형성하는 단계; 및 상기 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체 용액과 상기 붕소 함유 용액을 혼합하여, 상기 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체 및 붕소 혼합 용액을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액은 상기 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체 용액의 일 예이며, 상기 탄화붕소 용액은 붕소 함유 용액의 일 예이며, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액은 상기 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체 및 붕소 혼합 용액의 일 예일 수 있다.

[0037] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액을 형성하는 단계(S110)는, Ti_3AlC_2 전구체를 제공하는 단계; 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 알루미늄을 식각하여 제거하는 단계; 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 티타늄과 관능기(T_x)가 결합되어 다중층 층상형 티타늄-탄소 구조체($m-Ti_3C_2T_x$)를 형성하는 단계; 및 상기 다중층 층상형 전이금속-탄소 구조체를 박리하여, 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0038] 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 제공하는 단계는, 티타늄(Ti) 전구체, 알루미늄(Al) 전구체, 및 탄소(C) 전구체를 혼합하여 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 전구체 혼합물을 소결하여 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 전구체 혼합물을 소결하여 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 형성하는 단계는, 건식으로 1400℃ 초과 내지 1500℃ 미만 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0039] 상기 Ti_3AlC_2 전구체는, 육방결정구조를 가지고, 티타늄 원자층과 탄소 원자층이 교번하는 복수의 층으로 구성된 층상 단위구조를 가지고, 상기 층상 단위구조 사이를 알루미늄 원자층이 감싸는 구조를 가질 수 있다.

[0040] 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 알루미늄을 식각하여 제거하는 단계는, 불산을 이용하여 수행되고, 상기 다중층 층상형 전이금속-탄소 구조체의 박리는 TMAOH를 이용하여 수행될 수 있다.

[0041] 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 알루미늄을 식각하여 제거하는 단계는, 불산과 염산의 혼합 산을 이용하여 수행되고, 상기 다중층 층상형 전이금속-탄소 구조체의 박리는 리튬염을 이용하여 수행될 수 있다.

[0042] 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)는, 탄소층과 티타늄층이 한 번 또는 그 이상으로 교번하는 구조를 가질 수 있다.

[0043] 상기 다중층 층상형 티타늄-탄소 구조체($m-Ti_3C_2T_x$)를 형성하는 단계를 수행한 후에, 상기 다중층 층상형 티타늄-탄소 구조체($m-Ti_3C_2T_x$)를 원심분리를 이용하여 세정하여 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0044] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액은, 폴리비닐알콜을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리비닐알콜은 상기 $Ti_3C_2T_x$ 에 포함된 상기 관능기와 수소결합을 형성할 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액에서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 와 상기 폴리비닐알콜은 중량비로 2:1 내지 1:2 의 범위로 혼합될 수 있다.

[0045] 상기 탄화붕소 용액을 형성하는 단계(S120)는, 탄화붕소를 물에 투입하여 탄화붕소 용액을 형성하는 단계; 상기 탄화붕소 용액을 원심분리하는 단계; 및 상기 원심분리된 탄화붕소 용액에서 상등액을 추출하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 탄화붕소 용액에 포함된 탄화붕소는, 10 nm 내지 1000 nm 범위의 입자 크기를 가지고, 100 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0047] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액을 형성하는 단계(S110)는, $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액을 제공하는 단계; 상기 혼합 용액에 반응매를 첨가하는 단계; 상기 혼합 용액을 원심분리하여, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액으로부터

$Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜을 침전물로서 취득하는 단계; 및 상기 침전물에 탈이온수를 첨가하여 상기 $Ti_3C_2T_x$ 용액을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 반응매는 이소프로필 알코올(IPA) 또는 톨루엔을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일실시에에 따른 중성자 차폐용 코팅물질은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 탄소층과 티타늄층이 교번하여 구성된 층상형 구조를 가질 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는 1 nm 내지 10 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는 12Å 내지 13Å 범위의 면간 거리를 가질 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는 0.2 mΩ cm 내지 1.82 mΩ cm 범위의 비저항을 가질 수 있다.

[0050] 상기 관능기는 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 티타늄과 결합될 수 있다. 상기 관능기는 산소(O), 수산화기(OH), 불소(F), 및 염소(Cl) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는 표면에 작용하는 상기 관능기에 의하여 친수성을 가질 수 있다.

[0051] 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는, 폴리비닐알콜을 더 포함할 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 에 포함된 상기 관능기와 상기 폴리비닐알콜은 수소결합을 형성할 수 있다. 상기 폴리비닐알콜은, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재될 수 있다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ 와 상기 폴리비닐알콜은 2:1 내지 1:2 의 중량비를 가질 수 있다.

[0052] 상기 탄화붕소는, 10 nm 내지 1000 nm 범위의 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 탄화붕소는, 100 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 탄화붕소는, 고형물을 기준으로, 20 중량% 내지 40 중량% 범위로 포함될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일실시에에 따른 중성자 차폐용 코팅 용액은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함하고, 용매로서 물을 포함하여 혼합 용액으로 구성될 수 있다. 상기 중성자 차폐용 코팅 용액은 -28 mV 내지 -49 mV 범위의 제타 전위를 가질 수 있다.

[0054] 본 발명의 일실시에에 따른 중성자 차폐용 필름은, $Ti_3C_2T_x$ (여기에서 T_x 는 관능기); 및 탄화붕소(B_4C);를 포함하고, 상기 탄화붕소가 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 층상 구조 사이에 개재되어 배치될 수 있다. 상기 중성자 차폐용 필름은, 100 cm^{-1} 내지 140 cm^{-1} 범위의 중성자 흡수 단면적을 가질 수 있다.

[0055] 상기 중성자 차폐용 필름은, 0 MPa 내지 40 MPa 응력 범위와 0% 내지 0.02%의 변형률의 범위에서, 응력과 변형률이 탄성적으로 변화되는 탄성 영역을 가질 수 있다.

[0056] 이하에서는 본 발명의 기술적 사상에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법을 공정 단계에 따라 상세하게 설명하기로 한다.

[0057] Ti_3AlC_2 전구체의 제조

[0058] 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체의 일 예로서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 는 Ti_3AlC_2 전구체로부터 하향 방식(Top-down)으로 형성될 수 있다. 따라서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 합성 과정은 상기 Ti_3AlC_2 전구체의 상(phase)의 크기, 성질, 순도 그리고 수율 등에 의한 영향을 받을 수 있다.

[0059] 상기 Ti_3AlC_2 전구체는 티타늄(Ti) 전구체, 알루미늄(Al) 전구체, 및 탄소(C) 전구체를 혼합하여 전구체 혼합물을 형성하고, 상기 전구체 혼합물을 소결하여 형성할 수 있다.

[0060] 종래의 소결방법은 주 원료 분말의 볼 밀링, 압축, 및 소결의 순서로 이루어질 수 있다. 상기 볼 밀링에서 볼과 주 원료 분말 사이의 물리적인 힘으로 분쇄되는 동안 열화로 인한 상기 주 원료 분말의 성분 변화가 발생할 수 있으므로, 에탄올과 같은 용매를 사용하여 발열에 의한 열화를 방지한다. 따라서, 소결을 수행하기 전에 용매를 건조하는 건조 공정이 추가적으로 도입될 수 있다. 이어서, 소결에 의하여 형성된 소결체의 밀도, 강도, 및 경도 등을 고려하여 열간 압축 또는 냉간 압축을 이용하여 성형체를 제조한다.

[0061] 그러나, 본 발명에서는, 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 에탄올을 사용하지 않고 볼 밀링을 수행하고, 따라서 추가적인 건조 공정을 요구하지 않아 공정시간을 감소시킬 수 있다.

- [0062] 또한, 액상 박리를 수행할 때 물질 본체가 요구되므로, 종래의 방법에 따라 압축 및 소결하여 형성된 성형체의 높은 강도 및 밀도는, 오히려 합성 공정에 장애가 될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 압축 및 성형하여 성형체를 형성하지 않고, 알루미늄의 용융으로 인한 액상 소결공정을 이용하여 알루미늄의 확산을 통한 균일한 소결을 구현하였다. 다시 말하면, 성형체를 형성하지 않고 분말 상태로 소결하여 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 형성한다.
- [0063] 최종적으로 소결온도 조건을 조절하여 1450℃가 목표 전구체 상인 Ti_3AlC_2 전구체의 형성에 가장 최적의 온도임을 확인하였고, 적분 강도 분석을 통해 상기 Ti_3AlC_2 전구체에 불순물이 거의 없는 점을 확인하였다. 구체적으로, 1400℃에서 2시간 소결하여 Ti_3AlC_2 전구체를 형성한 경우에는, 상기 Ti_3AlC_2 외에도 Ti_2AlC 가 혼재됨을 확인하였다. 1500℃에서 소결하여 Ti_3AlC_2 전구체를 형성한 경우에는, 티타늄 카바이드(TiC)에 해당하는 불순물이 소량 검출되었고, 또한 상기 Ti_3AlC_2 전구체의 주요 회절 피크인 (104)면에 비하여 (008)면에 해당하는 회절 피크가 더 강하게 나타났다. 반면, 1450℃에서 소결하여 Ti_3AlC_2 전구체를 형성한 경우에는, 상기 티타늄 카바이드(TiC) 불순물에 해당하는 회절패턴이 나타나지 않았고, 목표 전구체 상인 Ti_3AlC_2 의 JCPDS 표준패턴(card No.01-074-8806)과 완벽하게 일치하는 X-선 회절분석 결과를 얻었을 수 있었다. 따라서, 상기 Ti_3AlC_2 를 제조하기 위한 소결 온도는 1400℃ 초과 내지 1500℃ 미만인 것이 바람직하다.
- [0064] 종래의 경우, 소결을 수행하기 전에 분말의 압축을 요구하므로, 소결체의 형태와 양이 제한이 될 수 있고, 예를 들어 1개의 펠릿에 대하여 1g의 Ti_3AlC_2 으로 제한될 수 있다. 반면, 본 발명에 의하면, 비압축 분말 소결 방식을 이용하므로 압축공정 없이 소결 도가니 크기 내에서 형태와 양의 제한을 받지 않고 소결체를 합성할 수 있다. 따라서 이차원 층상형 전이금속-탄소 전구체의 높은 품질을 확보할 수 있고, 대량생산이 가능한 장점이 있다.
- [0065] $Ti_3C_2T_x$ 의 제조
- [0066] 이하에서는 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체로서, $Ti_3C_2T_x$ 을 상기 Ti_3AlC_2 전구체로부터 제조하는 방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0067] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 따라 형성되는 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정을 설명하는 모식도이다.
- [0068] 도 3을 참조하면, 먼저, Ti_3AlC_2 전구체를 제공한다. 상기 Ti_3AlC_2 전구체는 육방결정구조(HCP)를 가지고, 전이금속인 티타늄 원자층과 탄소 원자층이 교번하는 복수의 층으로 구성된 층상 단위구조를 이루는 전이금속-탄소 층을 포함하고, 상기 층상 단위구조 사이를 알루미늄 원자층이 감싸는 구조를 가진다.
- [0069] 이어서, 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 상기 알루미늄 원자층의 알루미늄을 식각하여 제거한다. 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서, 티타늄과 탄소의 결합에 비하여 티타늄과 알루미늄의 금속결합이 상대적으로 약하므로, 알루미늄의 선택적인 식각이 가능하다. 상기 알루미늄의 선택적인 식각은 불산(HF)을 이용하거나 또는 불산과 염산(HCl)의 혼합산을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 알루미늄이 식각에 의하여 제거되면, 티타늄과 알루미늄의 결합을 대체하기 위하여 다양한 관능기가 형성될 수 있다. 즉, 상기 Ti_3AlC_2 전구체에서 티타늄과 관능기가 결합된다. 상기 관능기는 산소(O), 수산화기(OH), 불소(F), 및 염소(Cl) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 관능기에 의하여 복수의 전이금속-탄소층이 결합된 다중층(multilayer) 층상형 전이금속-탄소 구조체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 관능기에 의하여 복수의 Ti_3C_2 층들이 결합된 다중층 층상형 티타늄-탄소 구조체($m-Ti_3C_2T_x$)를 형성할 수 있다. 여기에서, " T_x "는 상기 관능기를 지칭하며, " m "은 다중층을 의미한다. 상술한 관능기들은 음의 전하를 가지게 되어, 탈이온수 내에서 상기 $m-Ti_3C_2T_x$ 의 안정된 분산을 제공할 수 있다.
- [0071] 상기 관능기에 의한 전이금속-탄소층들의 결합은, 예를 들어 복수의 Ti_3C_2 층들의 결합은 약한 반데르발스 결합으로 이루어지므로, 층간에 양이온을 침투시켜 층간 거리를 증가시켜 층간 결합력을 감소시키면, 최종적으로 박리된(delaminated) 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체로서, 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)를 형

성할 수 있다.

- [0072] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정에 따른 미세조직 변화 및 성분 변화를 나타내는 사진들 및 그래프들이다.
- [0073] 도 4를 참조하면, Ti_3AlC_2 전구체 및 알루미늄이 제거된 후의 $m-Ti_3C_2T_x$ 를 나타내는 주사전자현미경 사진 및 EDS 스펙트럼이 나타나있다.
- [0074] 상기 Ti_3AlC_2 전구체의 경우에는, EDS 분석 결과에 따르면 티타늄, 알루미늄, 및 탄소가 화학양론비적으로 큰 오차없이 거의 일치하였다.
- [0075] 상기 $m-Ti_3C_2T_x$ 은 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 25 중량%의 불산(HF)를 이용하여 24 시간 동안 테프론 비커에서 반응시켜 형성하였다. 상기 $m-Ti_3C_2T_x$ 의 EDS 분석 결과에 따르면, 알루미늄과 불소와의 높은 반응성으로 인해 알루미늄이 효과적으로 거의 완전히 제거되었다. 그러나, 미세조직 관찰에 의하면, 알루미늄 식각에서 형성된 다량의 가스로 인하여 열린 구조가 형성되고, 또한 관능기에서 불소가 차지하는 비율이 증가됨을 알 수 있다. 이 경우에는, 상기 Ti_3C_2 층 사이에 흡착된 물과 전기음성도가 큰 불소와의 정전기적 상호작용으로 인해 층간 반데르발스 결합이 강하게 작용하게 되고, 따라서 박리 효율이 감소하게 된다. 따라서, 이후의 박리는 반응성이 크고 상대적으로 크기가 큰 양이온, 예를 들어, TMAOH(Tetramethyl ammonium hydroxide)을 이용하여 수행할 수 있다. 또한, 최종적인 박리는 초음파 처리(sonication)을 통해서 수행될 수 있다.
- [0076] 반면, 상기 Ti_3AlC_2 전구체를 불산(HF)과 염산(HCl)의 혼합 산을 이용하여 24시간 동안 테프론 비커에서 반응시켜 형성된 $m-Ti_3C_2T_x$ 의 EDS 분석 결과에 따르면, 가스에 의한 열린 구조는 발견되지 않으며 알루미늄은 거의 완전히 제거되었다. 이 경우에는, 불산과 함께 염산을 함께 사용하여 관능기에 염소가 형성되므로, 상기 염소에 해당하는 EDS 스펙트럼 피크가 나타났다. 불소에 비하여 상대적으로 원자 크기가 큰 염소 원자의 영향으로 인해, 상기 Ti_3C_2 층 사이의 공간이 더 벌어지고, 층간에 침투한 리튬 이온이 손쉽게 물을 흡수할 수 있다. 따라서, LiCl 과 같이 리튬(Li) 이온을 포함하는 리튬 염을 이용하여 박리 공정을 수행할 수 있다. 이러한 현상은 상술한 불산 만을 이용하는 경우에는 발생하지 않음에 유의한다. 상기 리튬 염은 물에 용해될 수 있다. 상기 리튬 염과의 반응은, 예를 들어 24 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0077] 이와 같이 방법으로 박리된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)는 약 1.5 nm 두께를 가지는 단층 구조 또는 5 nm 두께의 복수층 구조를 가질 수 있다. 더 나아가, 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)는 탄소층과 티타늄층이 한 번 또는 그 이상으로 교번하는 구조를 가질 수 있다. 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)는 1 nm 내지 10 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [0078] 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d-Ti_3C_2T_x$)는 표면에 작용하는 상기 관능기로 인해 친수성을 가질 수 있고, 이에 따라 다양한 유기 용매에서 안정되게 분산될 수 있다.
- [0079] 이하에서는, 불산만을 이용하여 알루미늄을 제거하고, TMAOH과 같은 큰 양이온을 이용해 박리되어 형성된 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 제1 $d-Ti_3C_2T_x$ 으로 지칭하기로 하고, 불산과 염산을 이용하여 알루미늄을 제거하고, LiCl 과 같이 리튬(Li) 이온을 포함하는 염을 이용해 박리되어 형성된 상기 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 제2 $d-Ti_3C_2T_x$ 으로 지칭하기로 한다. 이와 같이 박리된 $d-Ti_3C_2T_x$ 는 플레이크(flake) 형상을 가질 수 있다.
- [0080] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형성과정에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [0081] 도 5를 참조하면, 박리가 완료된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체로서 $d-Ti_3C_2T_x$ 를 진공 여과를 이용하여 수 μm ~ 수십 μm 두께의 박막으로 제작한 후, X-선 회절 패턴이 나타나있다. (002)면의 면간 거리(d-spacing)를 검토하면, 상기 Ti_3AlC_2 전구체는 9.28Å인 반면, 상기 제1 $d-Ti_3C_2T_x$ 은 12.80Å이고, 상기 제2 $d-Ti_3C_2T_x$ 은 12.56Å으로 나타나, 두 가지 모두 면간 거리가 증가됨을 확인하였다. 제1 $d-Ti_3C_2T_x$ 의 면간 거리가 제2 $d-Ti_3C_2T_x$ 에 비하여 큰 이유는 박리에 사용한 양이온의 크기가 더 크기 때문으로 분석된다. 상기 면간 거리가 치

밀할수록 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트 간 상호작용이 강하여 전기 전도성, 기계적 특성, 산화 안정성 등이 우수할 수 있다. 따라서, 상기 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 가 상기 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에 비하여 상술한 특성들이 우수할 수 있다.

[0082] 상술한 바와 같이, 알루미늄을 제거하는 공정을 수행한 후와 박리 공정을 수행한 후에 세정 단계를 더 수행할 수 있다. 알루미늄을 제거할 때에, 불산과 염산과 같은 강산이 사용되므로, 제거 후에 용액이 pH 1 수준의 높은 산성도를 가질 수 있다. 또한, 알루미늄과 불소가 반응하여 형성되는 불화알루미늄(AlF_3)은 반드시 제거될 필요가 있다. 또한, 박리 공정을 수행한 후에, 잔류 염이나 양이온을 제거할 필요가 있다. 이러한 세정은 탈이온수를 이용하여 수행될 수 있고, 원심분리법을 이용하여 반복 횟수로 수행될 수 있다.

[0083] 구체적으로, 알루미늄을 제거한 후 형성된 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 를 원심 분리하고 침전시킨 후, 상등액 100 μL 를 주사전자현미경으로 관찰하면, 수십 μm 크기의 불순물을 관찰할 수 있다. 상기 불순물을 EDS로 분석하면, 알루미늄과 불소에 해당되는 피크가 강하게 나타난다. 즉, 상기 불순물은 알루미늄과 불소의 반응으로 형성된 불화 알루미늄을 포함하는 것으로 분석된다. 상기 불화 알루미늄은 공기 중의 수분을 흡수하는 성질을 가지므로, 수화물 형태로 존재하고, 흡착된 물에 존재하는 산소가 EDS 피크로서 나타나게 된다. 상기 불화 알루미늄의 자체 특성 및 흡습성은 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 실용적인 사용을 저해하므로 제거되는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 불화 알루미늄은 물에 용해성이 낮으므로, 다량의 탈 이온수로 충분한 세정을 하는 것이 바람직하다. 이러한 세정은 3500 rpm에서 2분 ~ 5분 동안 수행될 수 있고, 반복하여 수행될 수 있다. 탈 이온수에 재 분산시킬 때 충분히 용액을 교반하여 상기 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 사이에 존재하는 불화 알루미늄을 제거하는 것이 바람직하다. 종래에는 세정 완료 조건을 탈 이온수의 산성도($\text{pH} > 6$)를 기준으로만 설정할 뿐이고, 이러한 충분한 교반에 의한 불화 알루미늄의 제거에 대하여는 개시하지 못하고 있다. 특히, 상기 불화 알루미늄은 상기 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에서 알루미늄이 제거된 공간에 위치할 수 있으므로, 박리 시에 리튬 이온이 삽입될 공간을 허용하지 않게 되어 박리를 어렵게 하므로, 상기 불화 알루미늄은 충분하게 제거되는 것이 바람직하다.

[0085] 리튬 염을 이용하여 박리를 수행한 후의 세정 공정에 대하여 설명하기로 한다. 세정 공정은 반복하여 수행한 후, 상등액을 드롭 캐스팅하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 세정 공정이 진행될수록 상기 상등액에 잔존하는 리튬염의 양은 감소되고, $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트 양은 증가되었다. 상기 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 층 사이사이에 리튬이 인터칼레이션 됨으로써, 첫 번째 세정 사이클에서는 대부분이 침전물로 가라앉고 상등액은 무색의 액체로 가득하였다. 참고로, 인터칼레이션(intercalation)은 층상구조가 있는 물질의 층간에 분자, 원자와 이온이 삽입되는 현상을 의미한다. 인터칼레이션의 생성물을 층간 화합물이라 하며, 대표적인 예로 그래파이트와 알칼리 금속, 점토와 유기물, 무기물과의 화합물 등이 있다.

[0086] 주사전자현미경 분석에 따르면, 상기 무색의 액체 내에는 다량의 리튬 염이 있으므로, 세정 시 사용된 탈 이온수와 리튬염의 교환이 발생한 것으로 분석된다. 이후의 두번째 및 세번째 세정 사이클에서는 침전물의 스웰링(swelling) 현상이 발생하였다. 이러한 스웰링은 상기 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 층 사이에 잔류된 리튬 이온이 물과 반응하여 층 사이에 물층을 형성하여 부피를 증가시킨 것으로 분석된다. 상기 두번째 및 세번째 세정 사이클에서 잔류 리튬염이 빠져나와 제거되고, 이후의 세정 사이클에서는 자가박리(self-delamination) 현상이 발생하였다. 상기 자가박리 현상은 상기 물층이 점점 더 커짐에 따라 상기 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 층 사이의 상호작용인 반데르발스 결합이 약화되고, 이에 따라 다층층 구조를 더 이상 유지할 수 없어 박리됨으로써, 단층 또는 수개의 층으로 구성된 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 을 형성하게 된다. 상기 용액에는 자가박리되며 잔류한 리튬염이 잔존하므로, 원심분리를 고속으로 진행하여 박리된 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트를 전부 침전시키는 것이 바람직하다. 이에 따라 고순도의 플레이트형상의 2차원 층상형 전이금속-탄소 구조체를 얻을 수 있다.

[0087] 상기 Ti_3AlC_2 전구체 1g 에 대하여 알루미늄을 제거하고 박리한 후, 약 600 mL 의 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 분산액을 얻을 수 있다. 수율은 약 70% 이상으로 나타났다. 상기 분산액을 진공여과 과정을 통해 용매를 제거하고 충분히 건조시키면, 프리스텐딩 필름 형태의 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름을 형성할 수 있다.

[0088] 상기 진공여과에 사용되는 멤브레인의 두께는 수 μm ~ 수백 μm 범위로 다양할 수 있다. 수 μm 수준의 얇은 두께의 멤브레인을 사용하는 경우에는, 진공의 힘에 의해 다공성 유리 기판을 따라 수축이 발생할 수 있다. 이 상태에서 분산액을 여과하면 수축된 멤브레인의 형태에 따라 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트들이 적층되므로, 표면이 거칠고 기계적 특성이 좋지 않은 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름이 형성될 수 있다. 반면, 수백 μm 두께의 멤브레인을 사

용하는 경우에는, 진공의 힘을 충분히 버틸 수 있는 두께로 인해 표면이 상기 멤브레인이 매끄러운 상태를 유지하게 되고, 상기 멤브레인 표면 위에 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 분산액을 여과시키면 매끄러운 표면을 지닌 필름을 형성할 수 있다. 그러나, 두꺼운 두께의 멤브레인을 사용하게 되면, 멤브레인과 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름의 분리가 불가능할 수 있다. 따라서, 상기 멤브레인의 두께를 적절한 수준으로 선택하는 것이 바람직하다.

[0089] 또한, 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트는 그 표면에 산소(O), 수산화기(OH), 불소(F), 염소(Cl) 등의 다양한 친수성 관능기를 가진다. 따라서, 상기 진공여과 멤브레인이 나일론, 셀룰로오스와 같이 친수성을 지닌 물질일 경우에는 상기 플레이트와 상기 진공여과 멤브레인 간의 상호작용으로 인해 자유롭게 분리가 불가능하게 된다. 따라서 충분히 두껍고 소수성을 가진 진공여과 멤브레인을 이용해 진공여과를 진행하는 것이 바람직하다.

[0090] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체의 형상 및 조직을 나타내는 사진들이다.

[0091] 도 6의 (a) 및 (b)를 참조하면, 프리스탠딩 필름 형상의 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 필름의 형상을 나타낸다. 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름은 높은 전기 전도도와 상당한 수준의 유연성을 가지므로, 접었다가 펼 때 그 구조가 유지됨을 알 수 있다. 따라서, 유연소자, 웨어러블 소자 등에 다양한 응용 잠재성을 보여준다.

[0092] 도 6의 (c)를 참조하면, 프리스탠딩 필름 형상의 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름의 주사전자현미경 분석 결과가 나타나 있다. 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 필름은 내부에 플레이트들이 장축 방향으로 잘 정렬된 형태를 가짐을 알 수 있다.

[0093] 도 6의 (d) 내지 (f)를 참조하면, 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트의 주사전자현미경 분석 결과가 나타나 있다. 도 6의 (d)는 불산만을 이용한 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트의 경우이고, 도 6의 (e) 및 (f)는 불산과 염산을 이용한 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트의 경우이다. 상기 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트를 포함하는 분산액을 드롭 캐스팅하여 분석하였다.

[0094] 도 6의 (d)에 나타난 바와 같이, 불산만을 이용한 경우에는, 불산과 같은 강한 산 및 크기가 큰 양이온을 이용하고 초음파 처리를 하므로, 상기 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 작은 크기로 분포함을 알 수 있다.

[0095] 반면, 도 6의 (e)에 나타난 바와 같이, 불산과 염산을 이용한 경우에는, $m\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에 결합을 최소화하고, 단순한 자가박리가 발생하여 상기 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트를 형성하게 되어, 상대적으로 크기가 크게 나타난다.

[0096] 도 6의 (f)에 나타난 바와 같이, 상기 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트는 약 $1.5\ \text{nm}$ 의 두께를 가지며, 이는 이론 두께인 $1.3\ \text{nm}$ 와 잘 일치함을 알 수 있다.

[0097] 라만 스펙트럼 분석 결과를 이용한 산화 안정성을 검토하면, 불산만을 이용한 상기 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트는 제조 직후에도 $500\text{cm}^{-1} \sim 800\text{cm}^{-1}$ 의 탄소 영역의 강도가 작게 나타나므로 결합을 가짐을 알 수 있다. 이어서, 공기 중에 10일간 노출시킨 후의 결과는 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트의 구조가 붕괴되어 발생하는 D 피크와 G 피크가 발생한 것을 확인할 수 있다.

[0098] 반면, 불산과 염산을 이용한 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 플레이트는 제조 직후와 10일 노출 후에도 라만 스펙트럼에 큰 차이가 없고, 산화의 증거로 나타나는 D 피크와 G 피크가 발생하지 않았다. 따라서, 상기 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 가 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 에 비하여 환경에 더 안정적임을 알 수 있다.

[0099] 이러한 산화 안정성 결과는 상술한 면간 거리와 관련된 것으로 분석된다. 상기 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 은 면간 거리가 상대적으로 크므로 공기 중의 수분이 쉽게 흡착할 수 있고, 흡착된 수분이 티타늄 원자와 반응하게 되어 산화티타늄(TiO_2)이 형성되고, 이에 따라 구조가 붕괴되어 탄소와의 결합이 단절되어 불규칙한 형태를 가지는 라만 스펙트럼이 나타나는 것으로 분석된다.

[0100] 또한, 전기전도도 특성에서도 차이가 나타날 수 있다. 상기 제1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 은 약 $1.8\ \text{m}\Omega\ \text{cm}$ 의 비저항(resistivity)을 가지는 반면, 상기 제2 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 은 약 $0.2\ \text{m}\Omega\ \text{cm}$ 의 낮은 비저항을 가진다. 상기 전기전도도

특성은 플레이크 자체 특성(intra-flake)와 플레이크 간 특성(inter-flake)으로 구분할 수 있다. 상기 플레이크 자체 특성은 플레이크의 크기, 즉 결정 한 개의 크기와 관련이 있고, 상기 플레이크의 크기가 클수록 플레이크 사이간 경계가 줄어들어 전자가 보다 빠르게 전달될 수 있다. 상기 플레이크 간 특성은 면간 거리와 관계가 있으며 면간 거리가 가까울수록 전자가 쉽게 전이할 수 있게 된다. 따라서, 플레이크의 크기가 크고 면간 거리가 작은 상기 제2 d-Ti₃C₂T_x의 비저항이 작고 전기전도도가 높음을 알 수 있다.

[0101] Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액

[0102] 이하에서는 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을 제조하는 단계를 설명하기로 한다.

[0103] 상기 폴리비닐알콜(PVA: Polyvinyl alcohol)은 물에 용해가 가능한 고분자이며, 수산화기(OH)를 가지고 있어, 상기 d-Ti₃C₂T_x와 결합이 용이하고, 탈이온수 내에서 안정되게 분산시킬 수 있다. 또한, 상기 폴리비닐알콜은 용액 상태로 기관에 코팅 및 건조 시 우수한 접착력을 지니며, 접착 유지력이 우수하므로 상기 d-Ti₃C₂T_x와 복합체를 구성할 경우에는, 우수한 코팅·접착 성능을 가질 것으로 분석된다.

[0104] Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜의 제조는 다음과 같이 수행되었다. 먼저, 9.9 ml의 탈이온수에 100 mg의 폴리비닐알콜을 첨가하고, 약 90℃에서 4시간 이상 용해시켜 10 mg/mL의 농도를 가지는 폴리비닐알콜 용액을 준비한다. 이어서, 1 mg/mL의 농도로 d-Ti₃C₂T_x를 포함하는 용액과 폴리비닐알콜 용액을 혼합한 후 약 1시간 동안 교반한다. 두 용액은 같은 용매인 탈이온수에 용해되어 있기 때문에 혼합 시 별도의 첨가제 없이 안정한 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을 제조할 수 있다.

[0105] 상기 Ti₃C₂T_x(층상형 전이금속-(C,N) 물질)는 표면 작용기를 가지므로, 탈이온수에서 매우 안정한 분산력을 가진다. 그러나, 탈이온수 내의 용존 산소와 반응하여 쉽게 산화될 수 있다.

[0106] 분산 안정성을 검토하기 위하여, 폴리비닐알콜과 Ti₃C₂T_x을 다양한 중량비로 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을 제조하였다. 상기 중량비는, 폴리비닐알콜 첨가없음, 2:1, 1:1, 1:2로 변화시켰다. 상기 Ti₃C₂T_x 용액 및 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을 제조하고 일주일을 유지시킨 후, 관찰하였다.

[0107] 상기 폴리비닐알콜을 포함하지 않는 상기 Ti₃C₂T_x 용액은 티타늄 원자가 산화되어 침전되기 시작하였으며, 2주 경과 후에는 완전히 산화되어 티타늄옥사이드(TiO₂) 형태로 하얗게 변색되어 완전히 침전되었다.

[0108] 반면 폴리비닐알콜이 첨가된 세 가지의 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액은, 중량비와 관계없이 산화되는 침전물이 발견되지 않고 안정한 분산 상태를 유지하고 있었다. 이러한 현상은 폴리비닐알콜과 Ti₃C₂T_x의 관능기가 상호작용을 이루어 안정한 수소결합을 형성하여, 물에 용존하는 산소와 티타늄 원자 및 상대적으로 불안정한 관능기 간의 반응을 억제하였기 때문으로 분석된다.

[0109] Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인

[0110] 상기 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜을 이용하여 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인을 하기와 같이 제작하였다. 1 mg/mL 농도의 Ti₃C₂T_x 용액 40 mL와 10 mg/mL 농도의 폴리비닐알콜 용액 4 mL를 혼합해 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을 형성하였다. 따라서, 상기 Ti₃C₂T_x와 상기 폴리비닐알콜은 중량비로 1:1이었다, 이후, 상기 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 혼합 용액을, 진공 여과를 이용하여 용액을 여과한 후, 24 시간 동안 건조하여, Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인을 제조하였다. 상기 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인은 지름 약 40 mm이었으며, 파괴되거나 크랙없이 유연하게 구부러졌다.

[0111] 상기 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인을 대상 금속기재에 접착 코팅하는 공정을 시험하기 위해, 라미네이션(lamination) 공법을 이용하여 대상 기관으로서 구리 기관에 10 mg/mL 농도의 폴리비닐알콜 10 μL를 접착제로서 추가하고, 가열압착을 이용하여 80℃에서 10분 동안 가압하여 가열압착하였다. 가열압착이 완료된 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인은 구리 기관 상에서도 유연하게 구부러짐을 확인하였다.

[0112] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-

탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인을 설명하는 도면들이다.

- [0113] 도 7의 (a)는 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 용액이고, 도 7의 (b)는 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 용액을 이용하여 형성한 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인이고, 도 7의 (c)는 구리 기판 상에 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인을 압착하기 위한 라미네이션 방법을 나타내는 개략도이고, 도 7의 (d)는 상기 구리 기판 상에 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인을 압착되어 형성된 구조체를 나타낸다.
- [0114] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [0115] 도 8을 참조하면, 폴리비닐알콜을 포함하지 않는 $Ti_3C_2T_x$ 멤브레인("Pristine"으로 표시됨), 폴리비닐알콜(PVA)을 20 중량%, 30 중량%, 및 50 중량%로 각각 포함하는 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인에 대한 X-선 회절 패턴이 나타나있다. 상기 폴리비닐알콜이 포함된 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인들은 모두 약 19도에서 폴리비닐알콜 결정질 구조에서 해당하는 피크가 관찰되었고, 상기 피크는 상기 $Ti_3C_2T_x$ 멤브레인에서는 관찰되지 않았다. 또한, 상기 폴리비닐알콜의 함량이 증가함에 따라 7 도에서 나타나는 $Ti_3C_2T_x$ 의 (002) 피크가 일정한 경향으로 더 낮은 각도로 이동하였다. 이러한 이동은 상기 $Ti_3C_2T_x$ 층 사이의 공간으로 상기 폴리비닐알콜이 균일하게 개재(intercalation)되었기 때문으로 분석된다.
- [0116] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 주사전자현미경 사진들이다.
- [0117] 도 9를 참조하면, 폴리비닐알콜을 20 중량%, 30 중량%, 50 중량%, 및 70 중량%로 각각 포함하는 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인에 대한 주사전자현미경 사진들이다. 상기 폴리비닐알콜의 함유량이 50 중량%에 이르기까지는 상기 $Ti_3C_2T_x$ 층상구조가 균일한 배열 상태가 유지되면서, 상기 폴리비닐알콜이 상기 층 사이로 개재되어 인입된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 상기 폴리비닐알콜과 상기 $Ti_3C_2T_x$ 의 관능기가 수소결합을 이루며 안정한 복합체를 형성하기 때문으로 분석된다. 다만, 상기 폴리비닐알콜이 70 중량%인 경우에는, 상기 $Ti_3C_2T_x$ 가 상기 폴리비닐알콜에 완전히 매립되어 층상구조의 배열 상태가 다소 붕괴됨을 알 수 있다.
- [0118] 이하에서는, 구리 기판 상에 부착된 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 부식 거동에 대하여 분석하기로 한다. 상기 부식 거동은 해수 분위기인 3.5 중량%의 염화나트륨(NaCl) 수용액에서 측정하였다.
- [0119] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 부식 거동을 나타내는 그래프들이다.
- [0120] 도 10의 (a)를 참조하면, 구리 기판 상에 부착된 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 폴리비닐알콜의 함량에 따른 부식 거동을 나타내는 분극 곡선을 나타낸다. 구리 기판 상에 부착된 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 부식 전위는 $-0.257\text{ V} \sim -0.429\text{ V}$ 로 변화하였고, 폴리비닐알콜의 함량이 증가될수록 음의 값으로 증가하였다. 그러나, 멤브레인이 코팅되지 않은 구리 기판(Bare Cu)의 부식 전위는 약 -0.33 V 이므로, 큰 변화가 나타나지는 않았다.
- [0121] 도 10의 (b)를 참조하면, 구리 기판 상에 부착된 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 폴리비닐알콜의 함량에 따른 용해된 구리 이온 농도와 부식 전류를 나타낸다. 부식 전류의 경우에는 멤브레인이 코팅되지 않은 구리 기판(Bare Cu로 표시됨)의 부식 전류는 $-1.41 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 인 반면, $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인이 코팅된 구리 기판은 약 $-1.67 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 이므로, 부식 전류가 크게 감소함을 알 수 있으며, 약 100배 이상 증가한 부식저항 특성을 가짐을 알 수 있다.
- [0122] 상기 구리 기판으로부터 용해된 구리 이온의 양을 유도 결합 플라즈마 분광분석법(ICP-OES: inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy)을 통하여 정량 분석한 결과로부터, $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인이 부착되면 용해된 구리 이온의 농도가 크게 감소하고, 폴리비닐알콜의 함량이 증가될수록 상기 구리 이온

의 농도는 더 감소되는 경향을 나타내었다.

- [0123] 따라서, 본 발명에 따른 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인은 우수한 산화 저항성 및 부식 방지성을 가지는 것으로 분석된다. 이러한 특징은 장시간 보관되는 사용후 핵연료의 중성자 차폐재로서 사용될 가능성을 나타낸다.
- [0124] 상기 금속 기판 상에 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인을 부착하는 접착제로서 폴리비닐알콜을 사용하였으나, 다양한 접착제를 사용하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 예를 들어, 상기 접착제로서, Bisphenol A diglycidyl ether, dicyandiamide, 및 1,1'-(4-Methyl-1,3-phenylene)bis[3,3-dimethylurea]을 포함하는 에폭시 물질을 포함할 수 있다.
- [0125] 또한, 상기 구리 기판을 대신하여 다양한 금속 기판을 사용하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 예를 들어, 상기 기판으로서 CR340 강재, SUS304 스테인리스강 등을 포함할 수 있다.
- [0126] $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크
- [0127] 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 다양한 표면에 코팅이 가능한 형태로 제조하기 위해 분산도 조절을 통한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 제조할 수 있다.
- [0128] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 제조 방법을 도시하는 개략도이다.
- [0129] 도 11의 (a)를 참조하면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 제조 방법이 나타나있다. 먼저, 상술한 바와 같이 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액을 제공한다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액은 박리 공정이 완료되어 형성된 d- $Ti_3C_2T_x$ 가 탈이온수에 분산되어 있고, 또한 폴리비닐알콜을 포함한다.
- [0130] 이어서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액에 이소프로필 알코올(IPA) 또는 톨루엔과 같이 극성이 낮은 반응매(anti-solvent)를 첨가한다. 상기 반응매는 용매인 탈이온수에 안정되게 분산된 d- $Ti_3C_2T_x$ 를 원심분리를 통하여 침전 분리가 가능하게 한다.
- [0131] 이어서, 원심분리를 수행하여 용매와 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜을 분리한다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜은 침전물로서 하층에 가라앉게 된다. 원심분리 후 상층의 상등액을 제거하고, 침전물 상태인 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜을 취득한다.
- [0132] 상기 침전물에 탈이온수를 첨가하여, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜을 원하는 농도로 탈이온수에 재분산시킨다. 이에 따라, 고농도 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 제조할 수 있다.
- [0133] 도 11의 (b)를 참조하면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 붓을 이용하여 반구 형태의 알루미늄 기판 상에 도포한 것이다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크는 도포가 가능한 농도와 점도로서 형성되었고, 따라서 페인트 공정으로 적용되는 가능성을 제시하고 있다.
- [0134] 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 다양한 표면에 대한 페인팅 공정의 가능성을 확인하기 위해 그 유변학적 특성 분석과 페인팅 실험을 진행하였다. 안정한 유변학적 특성을 가지면서 페인팅에 적합한 농도가 선정하면, 다양한 기판에 페인팅하는 경우 응집이나 흘러내림(spill) 현상이 발생하지 않고 균일한 페인트층을 형성하는 것을 확인하였다.
- [0135] 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크에 하기와 같이 B_4C 용액을 혼합하여 중성자 차폐용 코팅 용액을 형성할 수 있다.
- [0136] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 유리 기판 상에 도포하여 형성한 도포층의 단면을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.
- [0137] 도 12를 참조하면, 상기 유리 기판은 57도의 접촉각도와 4.08 nm의 표면 거칠기를 가졌다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 도포 영역은 50 mm x 50 mm 이었다. 상기 유리 기판에 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 반복 횟수로 도포하는 경우, 상기 도포 영역에서 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜로 구성된 도포층이 일정한 두께로 균일하게 증가

된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크는 우수한 도포성을 가짐을 알 수 있다.

[0138] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 2차원 층상형 티타늄-탄소 구조체를 이용하여 형성한 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크를 유리 기판 상에 도포하여 형성한 도포층의 특성을 나타내는 그래프들이다.

[0139] 도 13의 (a)를 참조하면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 도포 횟수에 따른 상기 도포층의 두께 변화를 나타내는 그래프이다. 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크의 도포 횟수가 증가됨에 따라, 상기 도포층의 두께가 상당한 수준으로 균일하게 증가되는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크는 우수한 도포성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0140] 도 13의 (b)를 참조하면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크로 형성된 도포층의 두께에 대한 전자파 차폐능(EMI SE)을 나타내는 그래프이다. 상술한 바와 같이 진공여과를 통해 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 멤브레인의 결과(진공여과로 표시됨)와 비교하면, 도포에 의하여 형성된 도포층은 15 μm 이하의 두께에서 거의 유사한 전자파 간섭 차폐능(EMI SE: electromagnetic interference shielding effectiveness)을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -폴리비닐알콜 잉크로 도포하는 방법의 실현 가능성이 높음을 알 수 있다.

[0141] 탄화붕소 용액

[0142] 이하에서는, 탄화붕소(B_4C) 용액의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0143] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 탄화붕소(B_4C) 용액의 제조과정에 따른 특성 변화를 설명하는 사진들이다.

[0144] 도 14의 (a)를 참조하면, 먼저, 입자 크기가 10 nm 내지 10 μm 범위의 다양한 입자 크기를 가지는 탄화붕소(B_4C)를 준비한다. 이어서, 상기 탄화붕소를 물에 투입하여 탄화붕소 용액을 형성하고, 약 1 시간 동안 초음파를 이용하여 교반하였다. 교반한 직후에는, 침전물이 형성되지 않고 물에 잘 분산되어 있었다. 그러나, 수 시간 후에는 무거운 탄화붕소가 하측으로 침전되어 침전물을 형성하였다. 즉, 상기 탄화붕소 용액 내에서 상기 탄화붕소가 분산 안정성을 가지지 못하였다. 따라서, 탄화붕소의 분산 안정성을 증가시키기 위하여 원심분리를 수행하였다. 원심분리에 의하여 입자 크기가 큰 탄화붕소는 침전되고, 상대적으로 입자 크기가 작은 탄화붕소는 상등액을 잔존하게 된다. 상기 상등액을 추출하여 수시간 유지한 후에 침전 여부를 관찰하였다.

[0145] 도 14의 (b)를 참조하면, 2000 rpm으로 원심분리를 수행한 후 추출한 상등액을 관찰한 결과가 나타나있다. 상기 2000 rpm의 원심분리에 의하여, 3 μm 이상의 탄화붕소 입자는 침전되어 상기 상등액에서 제거됨을 확인하였다. 그러나, 수 μm 수준의 입자 크기의 탄화붕소가 아직 상등액에 잔존하고, 또한 중력에 의하여 침전될 가능성이 있고, 이러한 침전을 확인하였다.

[0146] 도 14의 (c)를 참조하면, 3000 rpm으로 원심분리를 수행한 후 추출한 상등액을 관찰한 결과가 나타나있다. 이전의 2000 rpm으로 원심분리에 비하여, 상기 3000 rpm의 원심분리한 경우, 상대적으로 큰 입자가 침전물로서 제거되므로, 상기 상등액에 포함된 탄화붕소의 입자 크기는 작아졌으나, 여전히 침전이 발생하였다.

[0147] 도 14의 (d)를 참조하면, 4000 rpm으로 원심분리를 수행한 후 추출한 상등액을 관찰한 결과가 나타나있다. 상기 4000 rpm의 원심분리한 상등액은 1 μm 이하의 탄화붕소를 포함하게 되고, 1 μm 초과 입자들은 대부분 제거되었다. 또한, 침전도 거의 발생하지 않았다. 따라서, 안정된 분산을 가지도록 상기 탄화붕소 용액은 4000 rpm 이상의 원심분리를 수행하는 것이 바람직하고, 예를 들어 4000 rpm 내지 8000 rpm 범위로 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 상기 탄화붕소 용액에 포함된 상기 탄화붕소는 10 nm ~ 1000 nm 범위의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0148] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 탄화붕소 용액의 원심분리에 따른 입자 크기를 나타내는 그래프 및 사진들이다.

[0149] 도 15의 (a)를 참조하면, 원심분리 전과 4000 rpm으로 원심분리 한 후의 탄화붕소 용액에 대하여 동적 광 산란 방법(Dynamic Light Scattering, DLS)를 이용하여 취득한 탄화붕소의 입자 크기 분포를 나타낸다. 원심분리를 수행하기 전에 비하여, 원심분리를 수행한 후에는 입자의 크기가 감소하였다. 최대 입자는 약 500 nm 수준으로

나타났고, 평균 입자 크기는 100 nm 내지 200 nm 범위로 나타났다.

- [0150] 도 14의 (b) 및 (c)를 참조하면, 원심분리 전과 4000 rpm으로 원심분리 한 후의 탄화붕소 용액에 각각 포함된 탄화붕소를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 원심분리를 수행하기 전에 비하여, 원심분리를 수행한 후에는 입자의 크기가 감소하였고, 상기 동적 광 산란 결과와 일치한다. 원심분리를 수행하기 전에는 탄화붕소 용액이 5 μ m 이상의 크기를 가지는 탄화붕소 입자들을 포함하는 반면, 원심분리를 수행한 후에는 탄화붕소 용액이 약 100 nm 정도의 평균 크기를 가지는 것으로 관찰되었다.
- [0151] 도 15의 (d)를 참조하면, 4000 rpm으로 원심분리한 후의 탄화붕소 용액의 사진이다. 상기 탄화붕소 용액은 수 시간이 경과한 후에도 침전물을 형성하지 않았으며, 이는 용액 내에 탄화붕소의 분산을 잘 유지하고 있음을 알 수 있다.
- [0152] Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액
- [0153] 이하에서는, Ti₃C₂T_x 용액과 탄화붕소 용액을 혼합하여 형성한 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액에 대하여 설명하기로 한다.
- [0154] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 나타내는 사진 및 제타 전위를 나타내는 그래프이다.
- [0155] 도 16의 (a)를 참조하면, Ti₃C₂T_x 용액("Ti₃C₂T_x"으로 표시됨)과 탄화붕소 용액("B₄C"로 표시됨)을 혼합하여 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액("Hybrid solution"으로 표시됨)을 형성하였다. 상기 Ti₃C₂T_x 용액은 폴리비닐알콜을 포함하였다.
- [0156] 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액은 수 시간이 경과한 후에도 침전물을 형성하지 않았으며, 이는 용액 내에 Ti₃C₂T_x 및 탄화붕소의 분산을 잘 유지하고 있음을 알 수 있다.
- [0157] 도 16의 (b)를 참조하면, 상기 Ti₃C₂T_x 용액, 상기 탄화붕소 용액, 및 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액의 제타 전위(zeta potential)를 나타낸다. 상기 Ti₃C₂T_x 용액은 -28 mV, 상기 탄화붕소 용액은 -49 mV, 및 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액은 -40 mV의 제타 전위를 가지므로, 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액의 상기 Ti₃C₂T_x 용액의 제타 전위와 상기 탄화붕소 용액의 제타 전위 사이의 값을 가짐을 알 수 있다. 상기 Ti₃C₂T_x 용액은 상기 Ti₃C₂T_x의 표면의 관능기에 의하여 음의 제타 전위를 가지므로 물과 같은 극성 용매에서 안정하게 분산될 수 있다. 상기 탄화붕소 용액 및 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액은 각각 음의 제타 전위를 가지므로 모두 극성 용매에서 안정하게 분산될 수 있다. 상기 Ti₃C₂T_x 용액과 상기 탄화붕소 용액이 동일하게 음의 제타 전위를 가지므로, 정전기적 자가 결합이 되지 않고 용매에서 안정하게 분산될 수 있다.
- [0158] Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액
- [0159] 이하에서는, Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 형성한 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름에 대하여 설명하기로 한다.
- [0160] 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 상술한 Ti₃C₂T_x-폴리비닐알콜 멤브레인을 형성하는 방법을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0161] 먼저, 불산만을 이용하여 알루미늄을 제거하고, TMAOH과 같은 큰 양이온을 이용해 박리되어 형성된 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x을 포함하여 구성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름에 대하여 설명하기로 한다.
- [0162] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름을 나타내는 사진들이다.
- [0163] 도 17에서, 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액 및 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 폴리염화비닐을 포함하고, 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 상술한 바와 같이 진공여과 방법을 이용하여 형성하였다.
- [0164] 도 17의 (a)를 참조하면, 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x으로 구성되고 폴리염화비닐을 포함하지 않는 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필

름이 나타나있다. 상기 탄화붕소의 함량이 5 중량% 수준으로 낮음에도, 필름 형상을 유지하지 못하고 파괴되었다. 이는, 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 플레이크의 크기가 작기 때문으로 분석된다.

[0165] 도 17의 (b)를 참조하면, 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 으로 구성되고 폴리염화비닐을 포함하는 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름이 나타나있다. 상기 탄화붕소의 함량이 10 중량%로 상대적으로 높음에도 필름 형상을 유지함을 알 수 있다. 포함된 폴리비닐알콜은 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 플레이크를 교차 결합시키는 기능을 하여 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름에 구조적 안정성을 제공할 수 있다.

[0166] 도 17의 (c)를 참조하면, 도 17의 (b)의 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름의 단면 미세조직을 나타내는 주사전자현미경 사진이다. 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 플레이크가 좌우 방향으로 잘 정렬되어 있고, 탄화붕소가 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

[0167] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름의 중성자 흡수력을 나타내는 그래프들이다.

[0168] 도 18의 (a)를 참조하면, 탄화 붕소가 첨가되지 않은 Ti₃C₂T_x 필름은 중성자 흡수력이 없었으나, 20 중량%의 탄화붕소(B₄C)가 첨가된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 약 23%의 중성자 흡수력을 가졌다.

[0169] 도 18의 (b)를 참조하면, 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름의 두께에 대한 중성자 흡수 단면적을 나타내는 그래프이다. 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 약 25 μm의 두께를 가졌다. 따라서, 두께 대비 중성자 흡수 능력을 나타내는 중성자 흡수 단면적은 약 120 cm⁻¹ 로서, 다른 방법으로 형성된 비교예의 탄화붕소 복합체에 비하여 월등하게 높은 수치를 나타내었다.

[0170] 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 을 이용한 경우에는, 구조가 붕괴되는 원인으로서, 상기 제1 d-Ti₃C₂T_x 가 작은 크기의 플레이크로 구성되어 탄화붕소를 지지하는 힘이 부족하였기 때문으로 분석된다. 따라서, 이하에서는 상대적으로 큰 크기의 플레이크로 구성된 상기 제2 d-Ti₃C₂T_x 를 이용한 경우를 검토하였다.

[0171] 이하에서는 불산과 염산을 이용하여 알루미늄을 제거하고, LiCl 과 같이 리튬(Li) 이온을 포함하는 염을 이용해 박리되어 형성된 상기 제2 d-Ti₃C₂T_x 을 포함하여 구성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름에 대하여 설명하기로 한다. 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름은 폴리비닐알콜을 포함한다.

[0172] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름을 나타내는 사진들이다.

[0173] 도 19의 (a)를 참조하면, 상기 제2 d-Ti₃C₂T_x 을 포함하여 구성되고, 20 중량%의 탄화붕소(B₄C)가 첨가된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름이 나타나있다. 상기 Ti₃C₂T_x-탄화붕소는 폴리비닐알콜을 포함한다. 상기 탄화붕소가 20 중량%로 높은 수준으로 첨가된 경우에도 상기 필름의 구조가 잘 유지됨을 알 수 있다. 주사전자현미경 미세조직 사진을 검토하면, 탄화붕소 나노입자들이 2차원 층상구조를 가지는 Ti₃C₂T_x 층 사이에 균일하게 분포됨을 알 수 있다.

[0174] 도 19의 (b)를 참조하면, 상기 제2 d-Ti₃C₂T_x 을 포함하여 구성되고, 40 중량%의 탄화붕소(B₄C)가 첨가된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름이 나타나있다. 상기 탄화붕소가 40 중량%로 첨가된 경우에는, 상기 구조가 유지되지 못하고 붕괴되었다. 상기 구조를 유지할 수 있는 첨가제를 도입하면 탄화붕소를 50 중량% 이상으로 첨가될 수 있을 것으로 분석된다. 주사전자현미경 미세조직 사진을 검토하면, 탄화붕소가 좌우로 정렬된 구조를 가지는 층상형 플레이크를 완전히 덮어, 상기 층상형 플레이크가 보이지 않게 됨을 알 수 있다.

[0175] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 Ti₃C₂T_x-탄화붕소 필름의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

[0176] 도 20을 참조하면, 상기 탄화붕소(B₄C)가 20 중량%로 첨가된 경우에는 탄화붕소에 해당되는 피크가 나타나지 않았으나, 40 중량%로 첨가된 경우에는 탄화붕소에 해당되는 피크가 나타났다. 이에 따라, 20 중량%의 경우에는

$Ti_3C_2T_x$ 의 층 내에 탄화붕소가 인입되어 외부로 노출되지 않으므로 피크가 나타나지 않으나, 40 중량%의 경우에는 $Ti_3C_2T_x$ 의 층으로부터 탄화붕소가 노출되고, 상기 노출된 탄화붕소에 의하여 피크가 관찰되는 것으로 분석된다.

[0177] 도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 EDS 분석을 나타낸다.

[0178] 도 21을 참조하면, 상기 에너지 분산 분광분석(EDS)에 따르면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름은, $Ti_3C_2T_x$ 의 층이 다층으로 형성되고, 그 사이에 탄화붕소(B_4C)가 위치하고 있음을 알 수 있다.

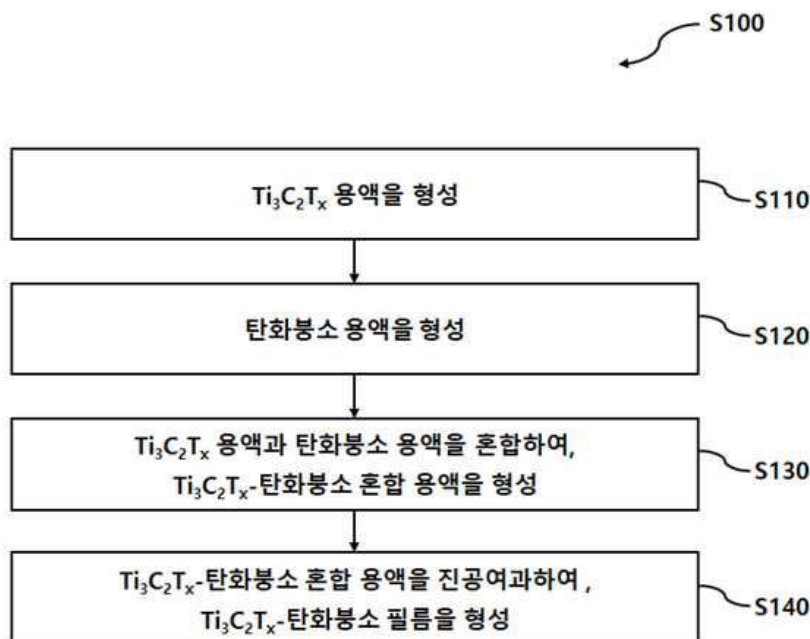
[0179] 도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 중성자 차폐용 코팅 물질의 제조방법에 의하여 형성된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 혼합 용액을 이용하여 제조된 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름의 응력 변형률 관계를 나타내는 그래프이다.

[0180] 도 22를 참조하면, 상기 $Ti_3C_2T_x$ -탄화붕소 필름은 약 40 MPa 응력과 0.02%의 변형률의 범위에서 선형적인 탄성 영역을 가지며, 소성 영역은 가지지 않는 것으로 분석된다.

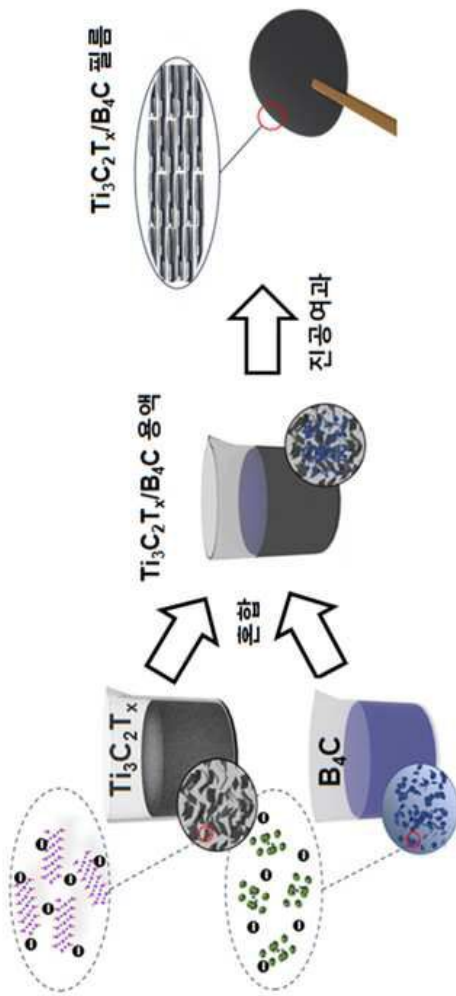
[0181] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

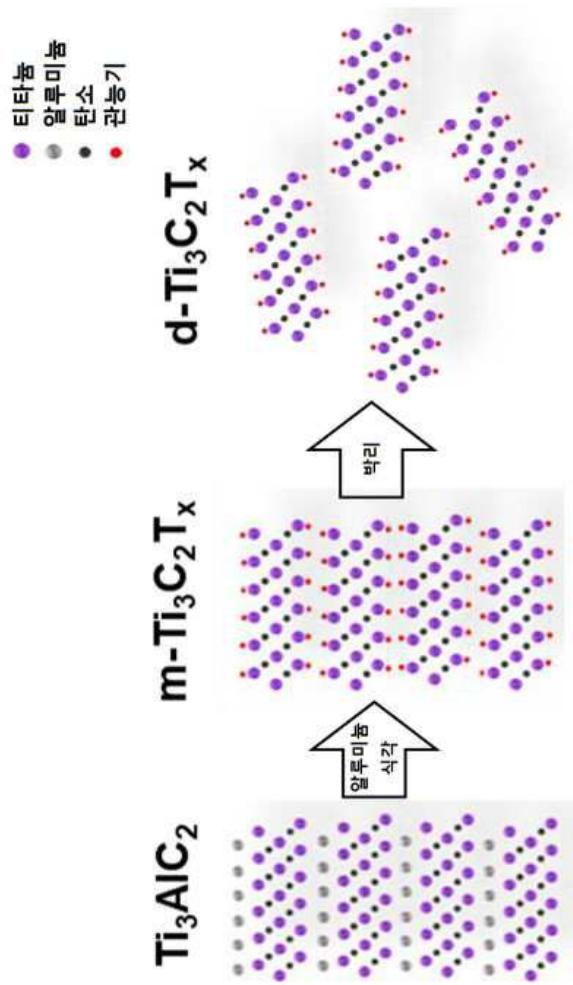
도면1



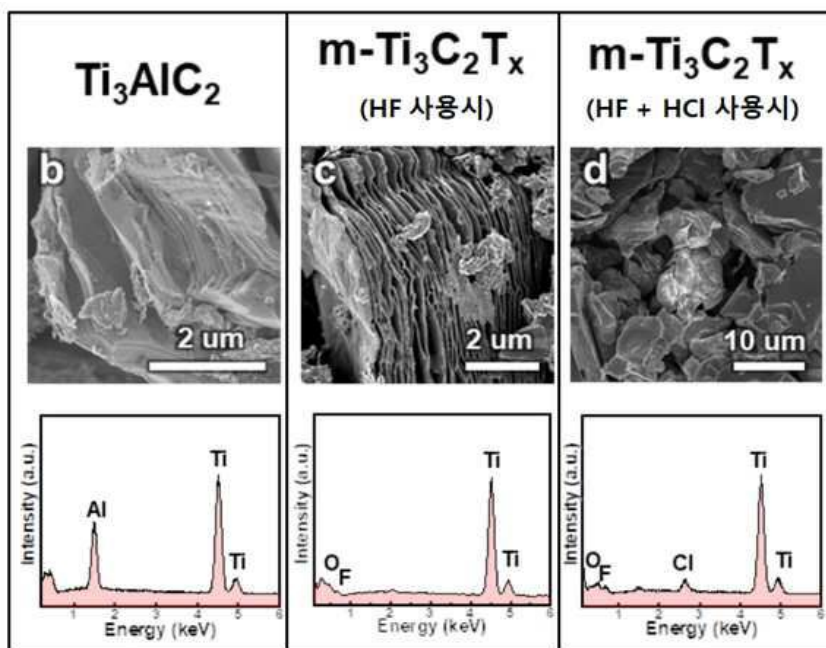
도면2



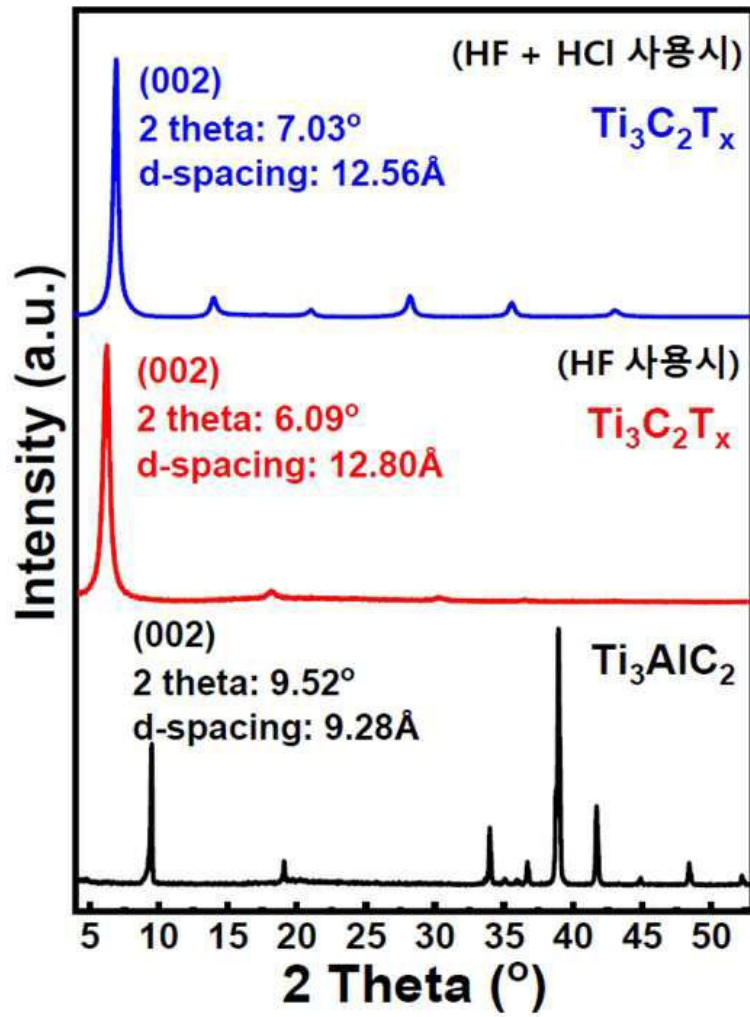
도면3



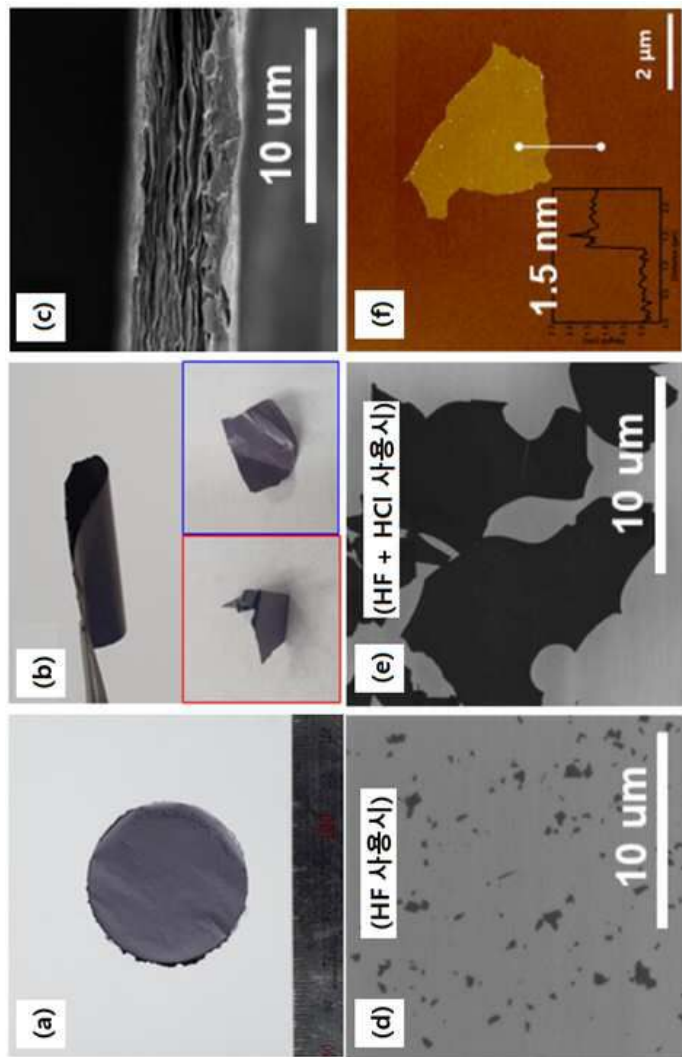
도면4



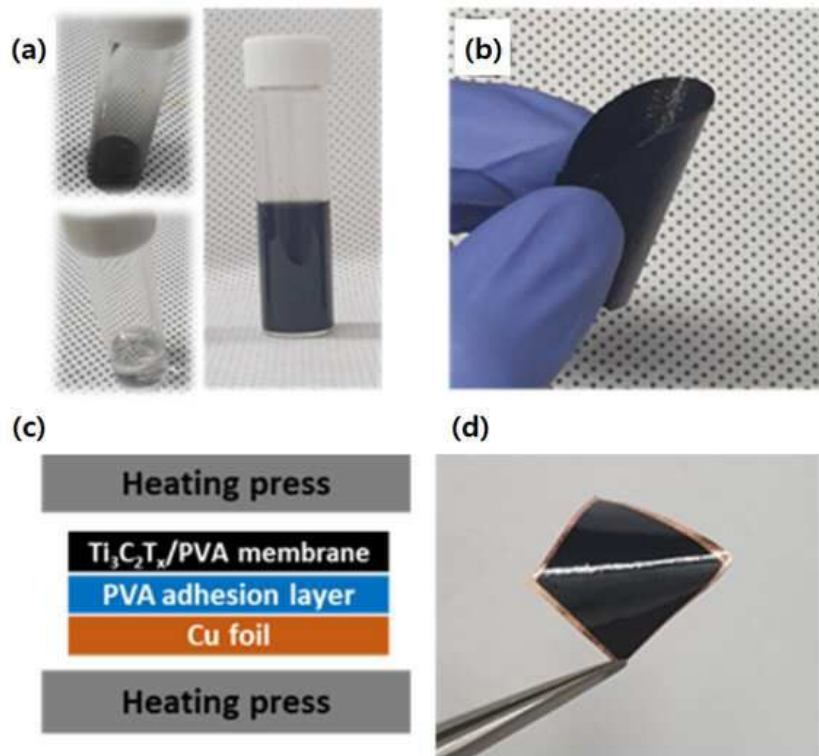
도면5



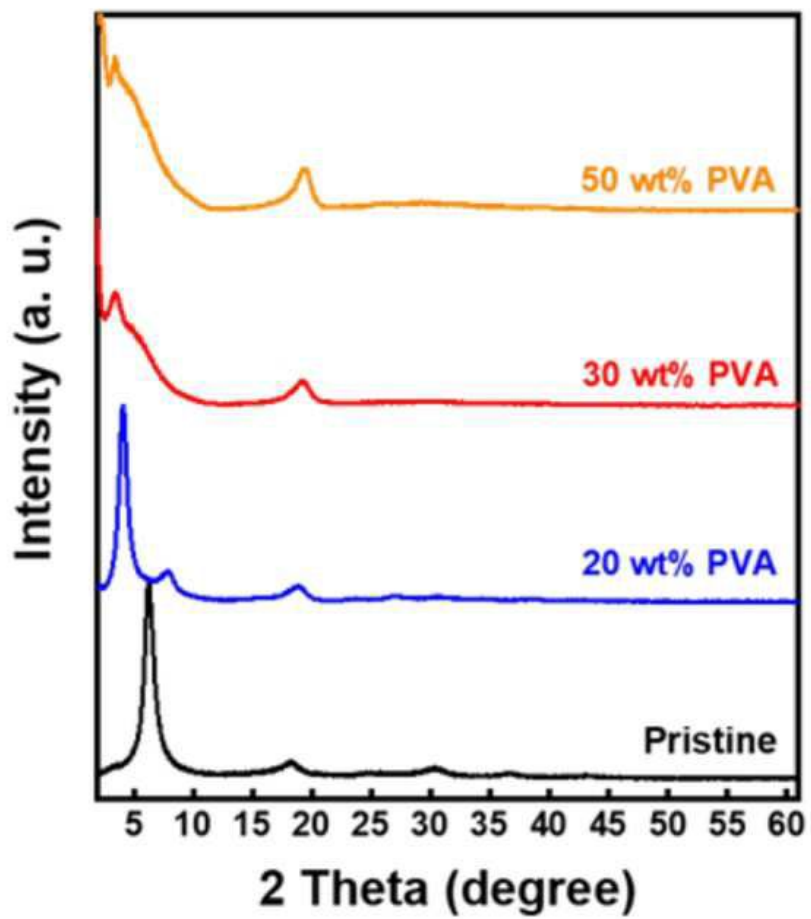
도면6



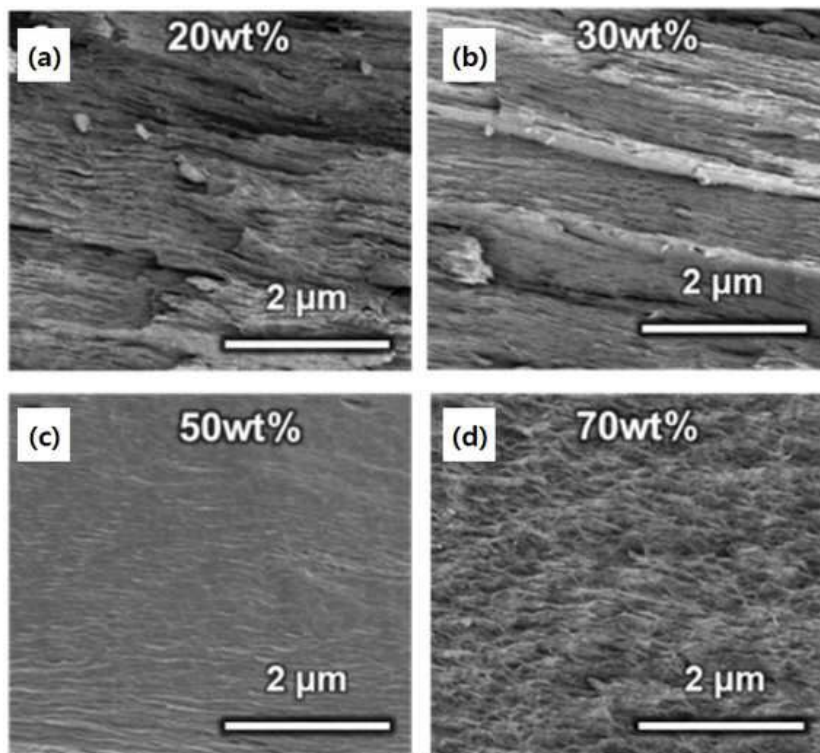
도면7



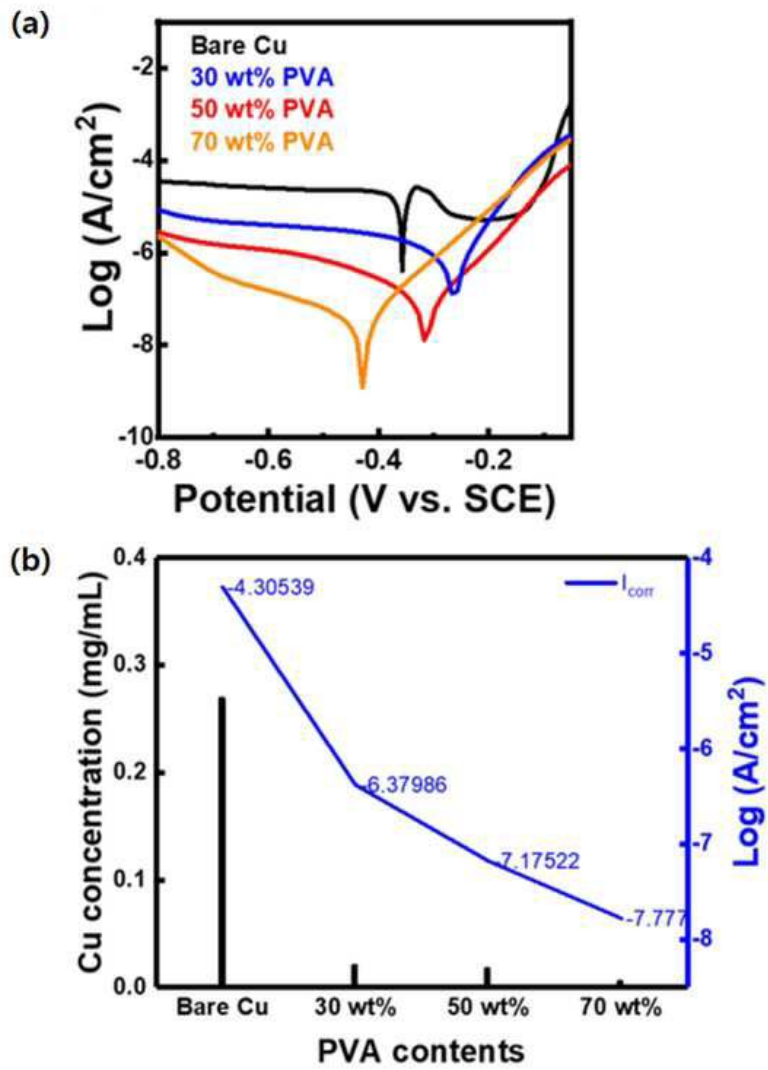
도면8



도면9

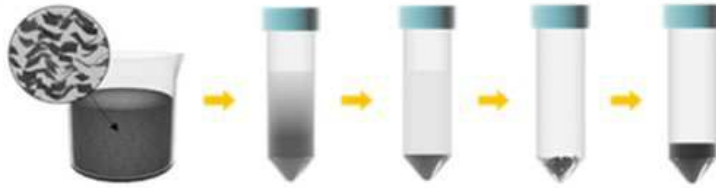


도면10



도면11

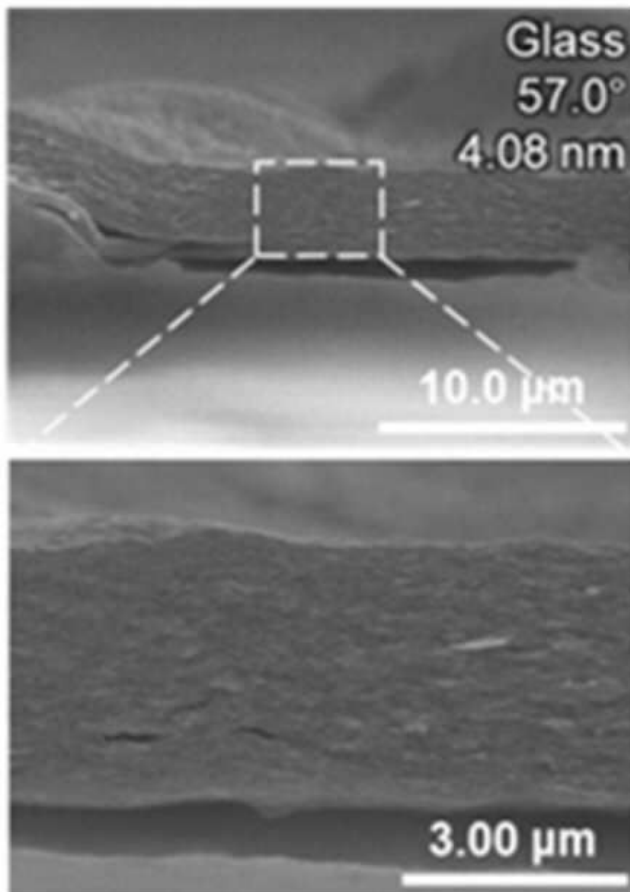
(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -폴리비닐알콜 혼합 용액 반응매 첨가 원심분리 상등액 제거 재분산



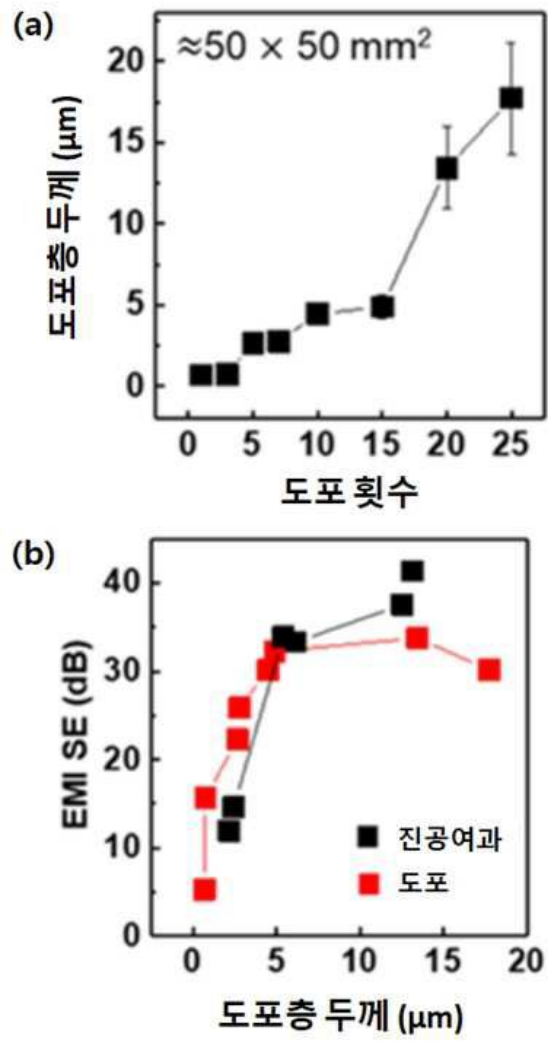
(b)



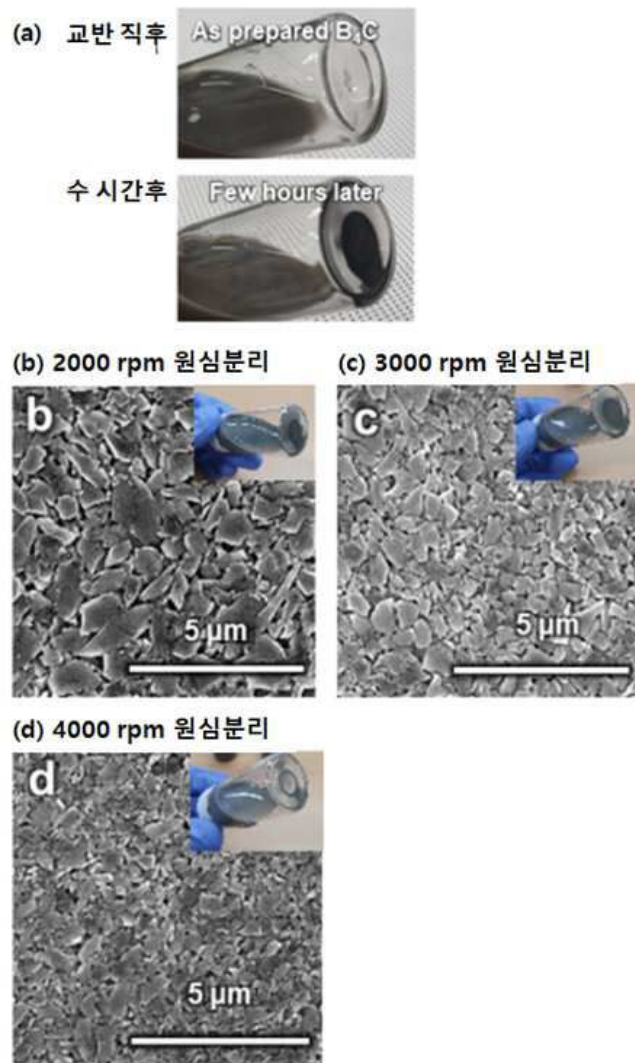
도면12



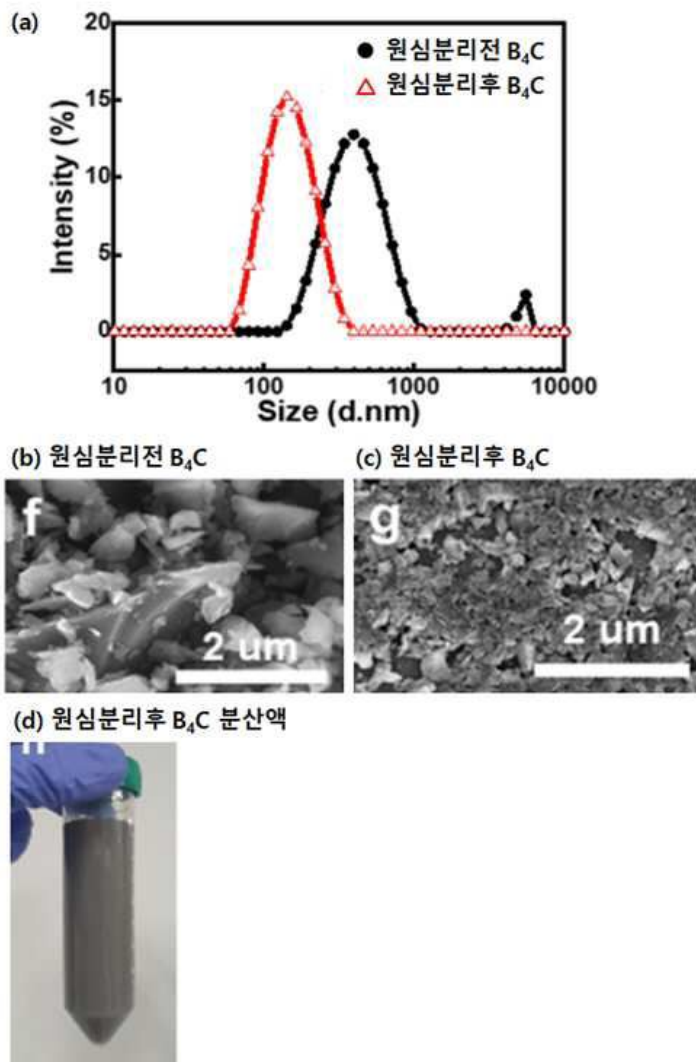
도면13



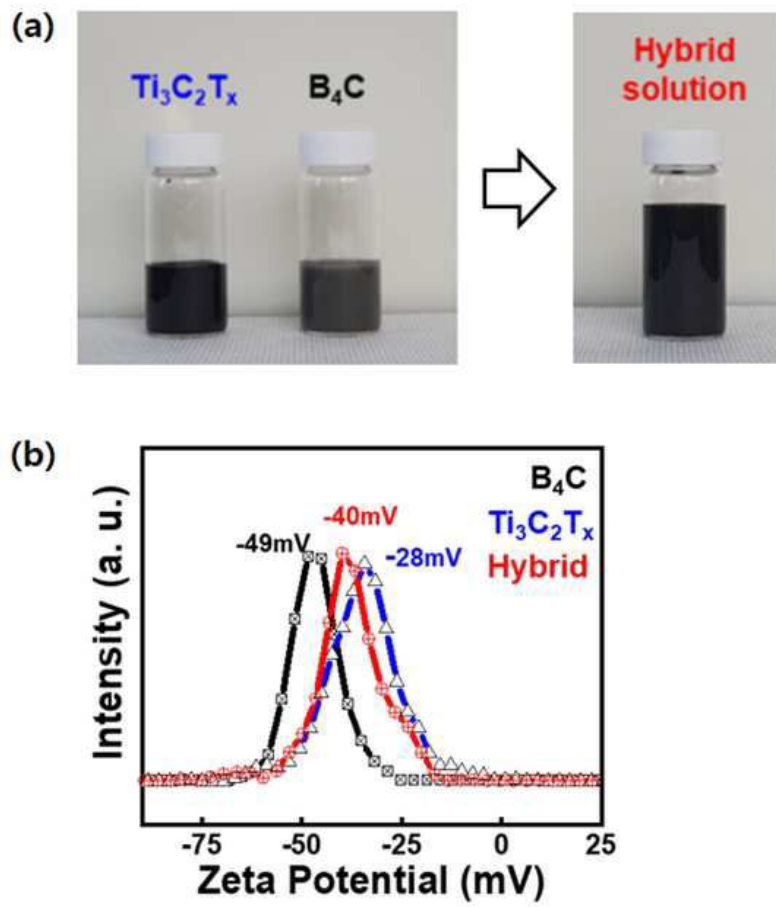
도면14



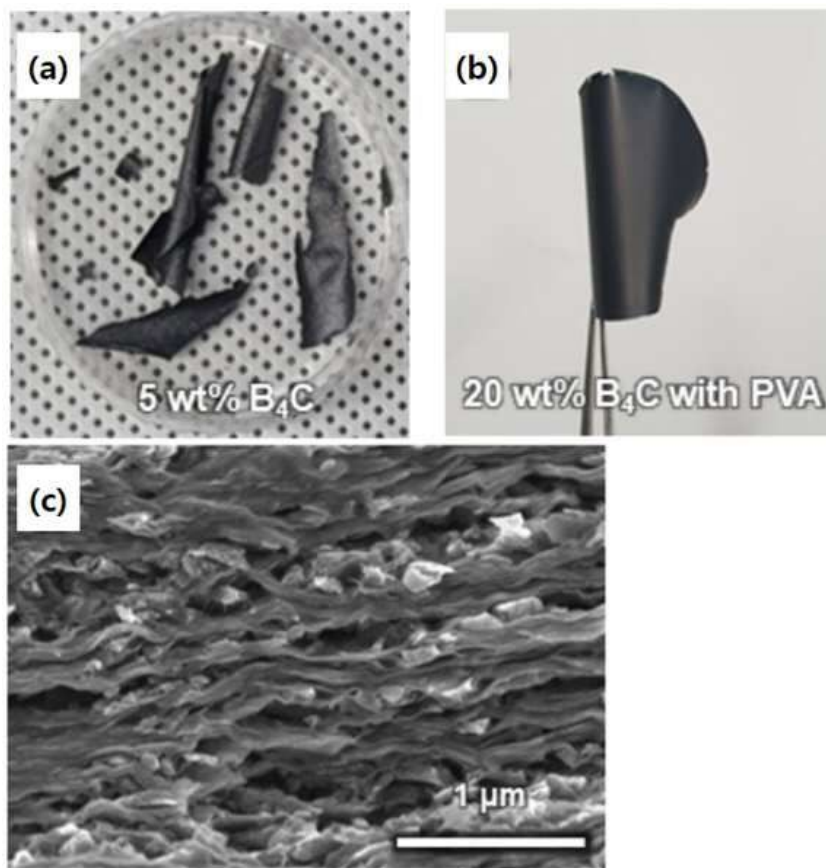
도면15



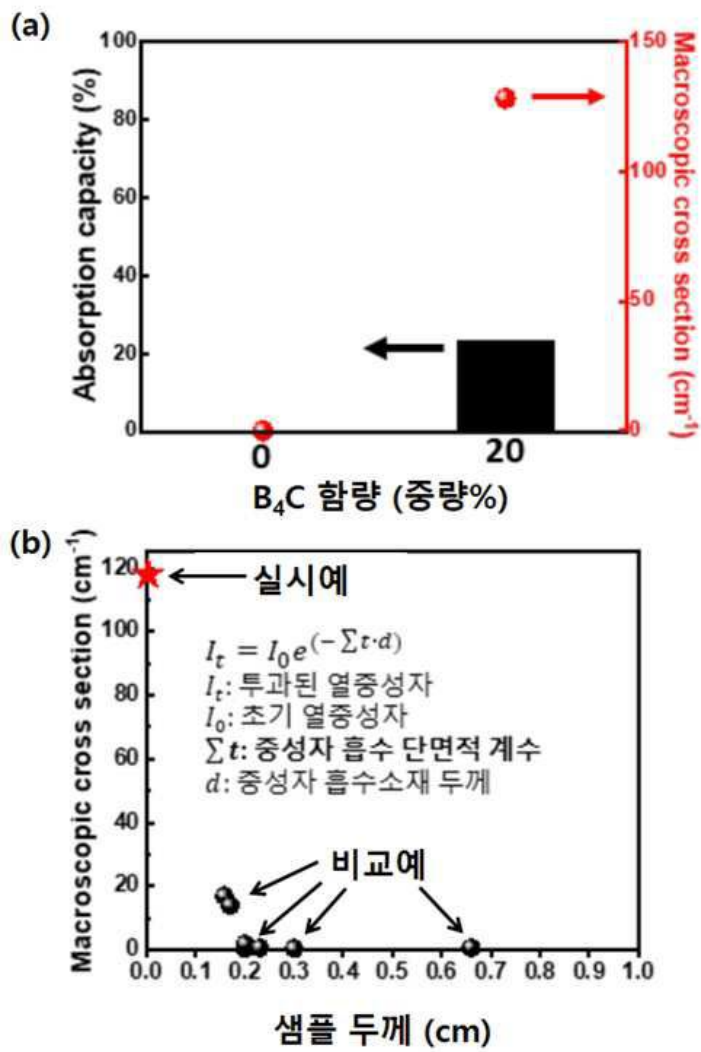
도면16



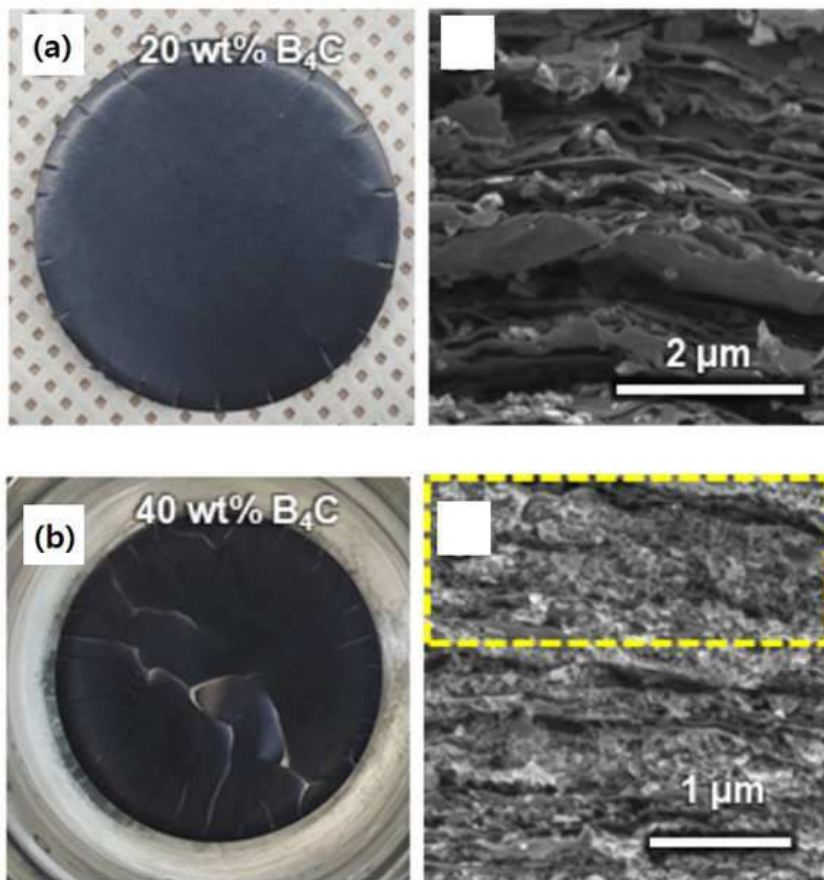
도면17



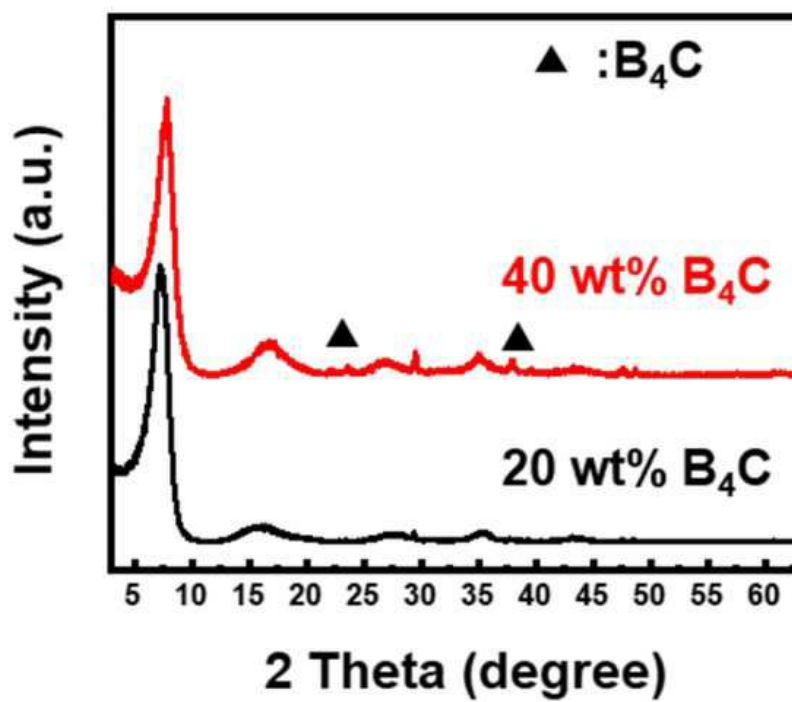
도면18



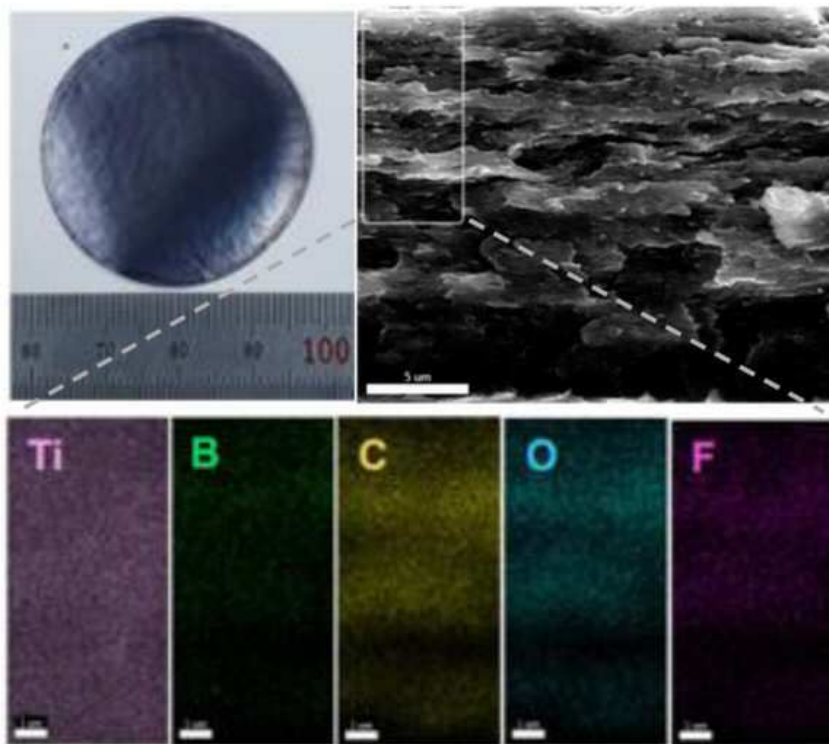
도면19



도면20



도면21



도면22

