(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0119956
(43) 공개일자 2023년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/02 (2013.01)
B01J 20/305 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0016355
(22) 출원일자 2022년02월08일
심사청구일자 2022년02월08일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
허윤석
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 101동 1002호 (송도동, 송도금호어인천광역시 연수구 랜드마크로 110, 109동 1904호
황승규
인천광역시 미추홀구 비룡길23번길 42-39, 104호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김순웅

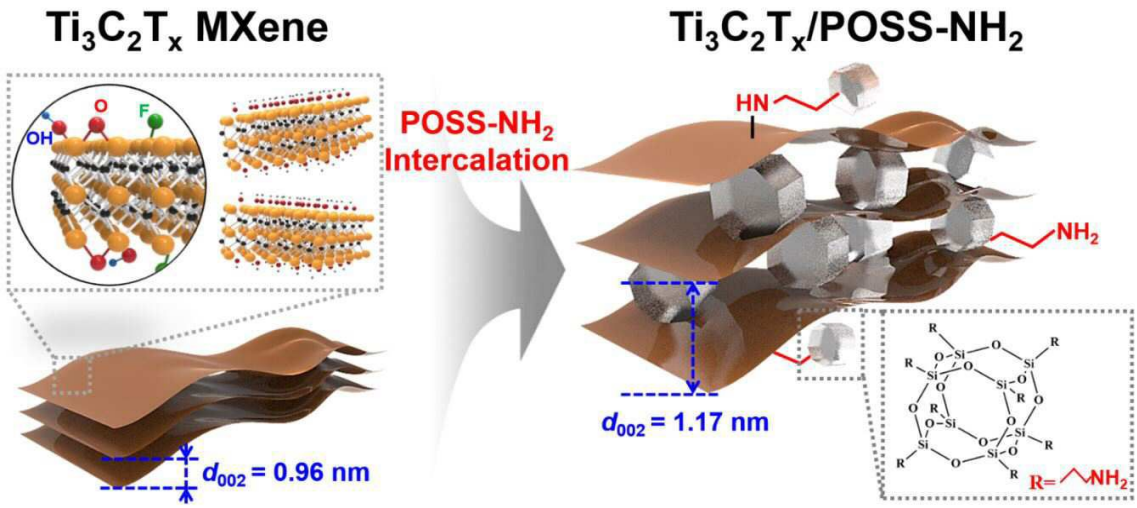
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **POSS-맥신 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성 핵종 흡착제**

(57) 요 약

본 발명은 POSS-맥신 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성 핵종 흡착제에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 본 발명에서는 POSS를 맥신의 인터칼레이터(intercalator)로 적용하여 POSS-맥신 복합체를 제조할 수 있고, 이를 이용하여 방사성 핵종에 대한 우수한 제거 능력을 갖는 흡착제로 응용할 수 있다

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3441 (2013.01)
C02F 1/281 (2013.01)
G21F 9/12 (2013.01)
(72) 발명자
노창현
대전광역시 유성구 은구비남로 56, 905동 601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168444
과제번호	20191510301170
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	원자력핵심기술개발(R&D)
연구과제명	원전 삼중수소 오염수 처리 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 엘림글로벌
연구기간	2019.10.01 ~ 2021.09.30

레티나사바파시 무루가난담
인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 83, B-302

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 맥신(MXene); 및

상기 맥신의 층간에 삽입된 POSS(Polyhedral oligomeric silsesquioxane) 나노입자를 포함하는 POSS-맥신 복합체:

[화학식 1]

$M_{n+1}X_nT_x$

상기 화학식 1에서

M은 전이금속이고,

X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

n은 1 내지 3의 정수이며,

Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 POSS 나노입자는 1차 또는 2차 아미노 관능기를 포함하는 것인 POSS-맥신 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 POSS 나노입자의 크기는 1 내지 50 nm인, POSS-맥신 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 POSS-맥신 복합체에서 맥신은 상기 POSS 나노입자의 삽입에 의해 증가된 층간 거리(d-spacing)를 갖고,

상기 증가된 층간 거리는 1 내지 3 nm인 POSS-맥신 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 POSS-맥신 복합체의 XRD 분석 시, 2Θ가 7.4° 내지 7.8°, 8.0° 내지 8.4°, 11.0° 내지 11.3° 및 25.0° 내지 25.4°에서 회절 피크를 나타내는 것인, POSS-맥신 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 POSS-맥신 복합체의 X-선 광전자 분광학(XPS) 분석 시, 99 내지 106 eV에서 Si 2p 피크를 나타내고, 396 내지 405 eV에서 N 1S 피크를 나타내는 것인, POSS-맥신 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 POSS-맥신 복합체는, 9 내지 15 atomic%의 규소(Si) 및 1 내지 3 atomic%의 질소(N)를 포함하는 것인,

POSS-맥신 복합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 POSS-맥신 복합체를 포함하는 방사성 핵종 흡착제.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 방사성 핵종 흡착제는 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상을 선택적으로 흡착하는 것인 방사성 핵종 흡착제.

청구항 10

(a) 하기 화학식 1의 맥신(MXene) 및 POSS를 유기용매에 용해시켜 혼합물을 수득하는 단계:

(b) 상기 혼합물을 초음파 처리한 후 50 내지 100 ℃에서 환류시키는 단계를 포함하는 POSS-맥신 복합체의 제조방법:

[화학식 1]

$M_{n+1}X_nT_x$

상기 화학식 1에서

M은 전이금속이고,

X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

n은 1 내지 3의 정수이며,

Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

청구항 11

(A) 방사성 핵종이 포함된 수용액에 제1항에 따른 POSS-맥신 복합체를 투입하는 단계;를 포함하는 방사성 핵종 제거방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 수용액의 pH는 5 내지 10인, 방사성 핵종 제거방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -40 내지 -10 mV인, 방사성 핵종 제거방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수용액의 pH는 6 내지 8이고,

상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -35 mV 내지 -25 mV인, 방사성 핵종 제거방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 방사성 핵종은 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상인, 방사성 핵종 제거방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 POSS-맥신 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 방사성 핵종 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 원자력 발전은 그 유익한 효과가 널리 알려졌음에도 불구하고, 유해 방사성 폐기물의 발생이라는 주요 환경 문제가 존재한다.

[0003] 방사성 세슘(^{137}Cs)과 스트론튬(^{90}Sr)은 가장 흔히 방출되는 유독성 핵분열 생성물이며, 반감기가 각각 30.17년 및 28.78년이다. 이와 같은 방사성 폐기물의 부적절한 관리와 처분으로 인해 방사성 액체 폐기물에는 다량의 Cs와 Sr이 존재하며, 이들 모두 높은 이동성과 수용성으로 인해 상당한 거리를 이동할 수 있다.

[0004] 이러한 방사선 폐기물은 인체 내에서 세포 내 손상, 빈혈 및 다양한 형태의 암을 발생시킬 수 있기 때문에, 수용액 상에서 방사성 Cs 및 Sr을 빠르고 효과적으로 제거할 수 있는 고효율, 친환경적인 흡착 재료를 개발이 시급한 실정이다.

[0005] 이와 관련하여, 흡착을 통한 방사성 핵종의 분리는 높은 제거 효율, 저렴한 비용, 다양한 흡착제의 가용성 및 작동 용이성이 보고되면서 광범위한 연구 관심을 받고 있다.

[0006] 많은 유기, 무기 및 유기-무기 물질(예: 활성탄, 제올라이트 및 금속-유기 골격)의 Cs 및 Sr에 대한 흡착 능력이 연구되었으나, 낮은 흡착 용량, 낮은 선택성 및 느린 역학과 같은 한계를 보여주었다.

[0007] 또한, 금속-유기 골격체(MOF)는 높은 다공성과 크기 조정 가능성으로 인해 Cs^{+}/Sr^{2+} 제거를 위한 흡착제로 활용되었으나, 물 환경에서의 낮은 안정성, 복잡한 합성 절차 및 Cs^{+}/Sr^{2+}에 대한 낮은 선택성으로 인해 효율적인 흡착제로서의 적용이 제한되었다.

[0008] 또한, 맞춤형 표면 화학 및 높은 비표면적을 고려하여 층상 2D 그래핀, 질화붕소(BN) 나노시트, 이황화몰리브덴(MoS_2), 금속 산화물(LMO) 및 수산화물(LDH)이 잠재적인 방사성 핵종 흡착제로 연구되었으나, MoS_2의 소수성 특성, 그래핀의 고가 특성, 복잡한 용액에서 LDH의 낮은 안정성, 대규모 생산 문제로 인하여 효과적인 흡착제로 사용되지 못하였다.

[0009] 또한, 맥신(MXene)은 다른 2D 재료와 달리, 작은 유기분자에 의한 변형을 기반으로 층간 거리 조절을 통하여 중금속, 방사성 핵종 등의 오염물질을 흡착함으로써 제거 가능하다. 종래, 맥신의 층간 거리를 조절하기 위한 다양한 인터칼레이터(intercalator)가 공지되었으나, 맥신의 구조적 한정성을 제공하는 견고한 인터칼레이터의 개발은 여전히 필요한 실정이다.

[0010] 한편, POSS(Polyhedral oligomeric silsesquioxane)는 견고한 나노케이지 구조를 가진 3차원 나노물질로서, 우수한 내화학성 및 열안정성 외에도 다양한 무기 및 유기 용매에 대한 높은 용해도를 가지며, 작은 입자 크기는 나노복합체를 구성할 때 유기 및 무기 재료를 연결하는 데 적합하다. 또한, 용도에 따라 다양한 관능기(-COOH, $-NH_2$, -OH 등)를 도입하여 복합재료를 설계하는 데 유리하다.

[0011] 이에, 본 발명의 발명자들은 POSS를 맥신의 인터칼레이터(intercalator)로 적용하여 POSS-맥신 복합체를 제조할 수 있으면, 이를 이용하여 방사성 핵종에 대한 우수한 제거 능력을 갖는 흡착제로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Lee, Ilsong, et al. Journal of Materials Chemistry A 7.4 (2019): 1737-1748.

(비특허문헌 0002) Rethinasabapathy, Muruganantham, et al. Materials Letters 241 (2019): 194-197.

(비특허문헌 0003) Le, Quynh Thi Ngoc, and Kuk Cho. Journal of Colloid and Interface Science 581 (2021): 741-750.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 POSS를 맥신의 인터칼레이터(intercalator)로 적용하여 POSS-맥신 복합체를 제조하고, 이를 이용하여 방사성 핵종에 대한 우수한 제거 능력을 갖는 흡착제로 응용하고자 하는 것이다.

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1의 맥신(MXene); 및 상기 맥신의 층간에 삽입된 POSS(Polyhedral oligomeric silsesquioxane) 나노입자를 포함하는 POSS-맥신 복합체를 제공한다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $M_{n+1}X_nT_x$

[0018] 상기 화학식 1에서

[0019] M은 전이금속이고,

[0020] X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

[0021] n은 1 내지 3의 정수이며,

[0022] Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0023] 상기 POSS 나노입자는 1차 또는 2차 아미노 관능기를 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 POSS 나노입자의 크기는 1 내지 50 nm일 수 있다.

[0025] 상기 POSS-맥신 복합체에서 맥신은 상기 POSS 나노입자의 삽입에 의해 증가된 층간 거리(d-spacing)를 갖고, 상기 증가된 층간 거리는 1 내지 3 nm일 수 있다.

[0026] 상기 POSS-맥신 복합체의 XRD 분석 시, 2Θ가 7.4° 내지 7.8°, 8.0° 내지 8.4°, 11.0° 내지 11.3° 및 25.0° 내지 25.4°에서 회절 피크를 나타내는 것일 수 있다.

[0027] 상기 POSS-맥신 복합체의 X-선 광전자 분광학(XPS) 분석 시, 100 내지 103 eV에서 Si 2p 피크를 나타내고, 398 내지 402 eV에서 N 1S 피크를 나타내는 것일 수 있다.

[0028] 상기 POSS-맥신 복합체는, 9 내지 15 atomic%의 규소(Si) 및 1 내지 3 atomic%의 질소(N)를 포함할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 POSS-맥신 복합체를 포함하는 방사성 핵종 흡착제을 제공한다.

[0030] 상기 방사성 핵종 흡착제는 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상을 선택적으로 흡착하는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1의 맥신(MXene) 및 POSS를 유기용매에 용해시켜 혼합물을 수득하는 단계: (b) 상기 혼합물을 초음파 처리한 후 50 내지 100 ℃에서 환류시키는 단계를 포함하는 POSS-맥신 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0032] [화학식 1]

[0033] $M_{n+1}X_nT_x$

[0034] 상기 화학식 1에서

[0035] M은 전이금속이고,

[0036] X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

[0037] n은 1 내지 3의 정수이며,

[0038] Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0039] 또한, 본 발명은 (A) 방사성 핵종이 포함된 수용액에 본 발명에 따른 POSS-맥신 복합체를 투입하는 단계;를 포함하는 방사성 핵종 제거방법을 제공한다.

[0040] 상기 수용액의 pH는 5 내지 10일 수 있다.

[0041] 상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -40 내지 -10 mV일 수 있다.

[0042] 상기 수용액의 pH는 6 내지 8이고, 상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -35 mV 내지 -25 mV일 수 있다.

[0043] 상기 방사성 핵종은 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따르면, POSS를 맥신의 인터칼레이터(intercalator)로 적용하여 POSS-맥신 복합체를 제조할 수 있고, 이를 이용하여 방사성 핵종에 대한 우수한 제거 능력을 갖는 흡착제로 응용할 수 있다

[0045] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 POSS-맥신 복합체($Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2)의 모식도이다.

도 2는 (a) $Ti_3C_2T_x$, POSS-NH_2, 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 푸리에 투과 적외선(FT-IR) 분광 분석 결과 그래프, (b) Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$, 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 X-선 회절 패턴(XRD) (c) $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 X선 광전자 분광법(XPS) 측정 결과 그래프, 및 (d) $Ti_3C_2T_x$, (e) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2, (f) POSS-NH_2의 격자 무늬를 보여주는 TEM 이미지이다.

도 3는 (a) 낮은 각도에서의 Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$, 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 X-선 회절 분석(XRD) 그래프, 및 (b) POSS-NH_2의 X-선 회절 분석(XRD이다[(b)의 삽입도는 POSS-NH_2의 화학 구조를 나타냄].

도 4는 (a-d) $Ti_3C_2T_x$ 및 (e-h) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 X선 광전자 분광법(XPS) 측정 결과 그래프이다.

도 5는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 (a) N 1s 및 (b) Si 2p XPS 스펙트럼이다.

도 6은 (a) Ti_3AlC_2 MAX, (b) $Ti_3C_2T_x$ MXene 및 (c-d) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 의 고해상도 주사 전자 현미경(HR-SEM) 이미지이다.

도 7은 (a) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 의 SEM 이미지 및 (b) EDX 분석 결과이다.

도 8은 (a) $Ti_3C_2T_x$ MXene, (b-d) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지, 및 (e-f) Ti, C, O 및 Si의 존재를 나타내는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 원소 맵핑 이미지이다.

도 9는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 HR-TEM의 (a) 원소 맵핑 이미지 및 (b) EDX 분석 결과이다.

도 10은 (a) 다양한 pH(5에서 11 사이)에서 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온의 평형 흡착 용량을 나타낸 그래프 및 (b) (i) Ti_3C_2Tx 및 (ii) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 제타 전위 측정 결과 그래프이다.

도 11은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 (a) Cs^+ 및 (b) Sr^{2+}의 흡착에 대한 Langmuir 및 Freundlich 등온선. (c) 흡착 동역학, (d) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착의 유사 2차 동역학 모델이다.

도 12는 (a, b) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 (c, d) $Ti_3C_2T_x$에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착의 Langmuir 선형 등온선 플롯, 및

(e, f) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 (g, h) $Ti_3C_2T_x$에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착의 Freundlich 선형 등온선 플롯이다.

도 13은 (a) Cs^+ 이온 및 (b) $Ti_3C_2T_x$에 의한 Sr^{2+} 이온 흡착에 대한 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델, (c) 흡착 동역학 및 (d) $Ti_3C_2T_x$에 의한 Cs^+/ Sr^{2+} 이온 흡착에 대한 유사 2차 역학 모델 적합(pseudo-second-order kinetic model fit)이다.

도 14는 POSS-NH_2에 의한 (a) Cs^+ 이온 및 (b) Sr^{2+} 이온 흡착에 대한 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델이다.

도 15는 (a, b) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 (c, d) $Ti_3C_2T_x$ 에 의한 Cs^+/Sr^{2+} 이온의 흡착에 적합한 유사 1차 역학 모델(Pseudo-first-order kinetic model)이다.

도 16은 Cs^+ 이온 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 (a-c) TEM 이미지, (d-j) 원소 맵핑 및 (k) EDX 분석 결과이다.

도 17은 Sr^{2+} 이온 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 (a-c) TEM 이미지, (d-j) 원소 맵핑 및 (k) EDX 분석 결과이다.

도 18은 (a) Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 조사 스펙트럼, (b) Cs^+ 이온 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 Cs 3d 스펙트럼, (c) Sr^{2+} 이온 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 Sr 3d 스펙트럼이다.

도 19는 (a) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2, (b) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2-Cs^+ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2-Sr^{2+}의 X선 광전자 분광법 분석 그래프이다.

도 20은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온의 흡착 메커니즘(표면 착화, 이온 교환, 정전기 상호작용 및 캡슐화)을 보여주는 개략도이다.

도 21은 (a) $Ti_3C_2T_x$, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 공존하는 1가 K^+ 및 Na^+ 양이온 중 Cs^+ 이온, 및 (b) $Ti_3C_2T_x$, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 공존하는 2가 Ca^{2+}, Pb^{2+} 및 Co^{2+} 양이온 중 Sr^{2+} 이온에 대한 선택성을 나타낸 그래프이다.

도 22는 (a) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 재생 테스트(Cs^+=Sr^{2+}= 50 mg L^{-1}, pH 7.0, 반응 시간= 60분) 및 (b) Cs^+ 및 (c) Sr^{2+}-흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 3 사이클 흡착 및 탈착 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명의 실 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0049] 종래, 원전사고 또는 방사성 물질의 이동, 운반 중에 사고 발생시 방사성 물질이 유출되어 광역 범위의 방사성 해양오염이 발생하거나, 수명이 다한 원자력 발전소를 철거하는 과정에서 방사성 물질을 보관 및 처리를 하는 경우 다소 긴 시간과 광역 범위의 장소를 필요로 하는 등 경제적인 손실이 발생하였다.

[0050] 원자력 발전소에서 배출되는 폐기물은 대부분 고형 및 액체이며 이들은 방사선 핵종을 포함하고 있기 때문에 처리 방법이 매우 신중해야 한다. 특히 액체 폐기물의 경우 증발 농축법, 이온교환법 삼투압 등으로 처리가 되고 있으나 에너지 과소비, 부차적 폐기물 발생 등의 비경제적인 문제점을 가지고 있다.

[0051] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 방사성 핵종을 포함하는 액체 폐기물로부터 방사성 핵종을 효율적으로 제거할 수 있는 방사성 핵종 흡착제 및 이를 이용한 방사성 핵종 제거방법을 제공하고자 한다.

[0053] **POSS-맥신 복합체(Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2)**

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 기술적 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식 1의 맥신(MXene); 및 상기 맥신의 층(layer)간에 삽입(intercalation)된 POSS(Polyhedral oligomeric silsesquioxane) 나노입자를 포함하는 POSS-맥신 복합체가 제공된다.

[0055] [화학식 1]

[0056] $M_{n+1}X_nT_x$

[0057] 상기 화학식 1에서

[0058] M은 전이금속이고,

[0059] X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

[0060] n은 1 내지 3의 정수이며,

[0061] Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS 나노입자는 1차 또는 2차 아미노 관능기를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 POSS 나노입자는 아미노프로필이소부틸 폴리실세스퀴녹세인(Aminopropylisobutyl POSS), 아미노프로필이소옥틸 폴리실세스퀴녹세인(Amin opropylisooctyl POSS), 아미노프로필페닐 폴리실세스퀴녹세인(Amino propylphenyl POSS), 아미노에틸아미노프로필이소부틸 폴리실세스퀴녹세인(Aminoethylaminopropylisobutyl POSS), 옥타아미노페닐 폴리실세스퀴녹세인(Octaaminophenyl POSS), 옥타암모늄 폴리실세스퀴녹세인(Octaammonium POSS), 아미노페닐사이클로헥실 폴리실세스퀴녹세인(Aminophenyl cyclohexyl POSS), 아미노페닐이소부틸 폴리실세스퀴녹세인(Aminophenyl isobutyl POSS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로 상기 POSS 나노입자는 아미노프로필이소부틸 폴리실세스퀴녹세인일 수 있다.

[0063] 이와 같이, 상기 POSS가 아미노 관능화된 경우, 아미노 관능기에 의하여 세슘 및 스트론튬과의 이온 교환을 통하여, 상기 두 가지 방사성 핵종을 동시에 흡착하는 효과를 나타낼 수 있다[도 1 참조].

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS 나노입자의 크기는 1 내지 50 nm, 3 내지 40 nm 또는 5 내지 30 nm일 수 있다. 상기 입자 크기의 범위 내에서, 맥신의 층간에 방사성 핵종의 캡슐화(encapsulation)가 유리하도록 층간 거리(d-spacing)가 증가되는 효과가 있다. 특히, 상기 범위 내의 POSS 나노입자가 맥신의 층간에 삽입될 경우, 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)의 흡착 효율이 향상되는 효과가 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS-맥신 복합체에서 맥신은 상기 POSS 나노입자의 삽입에 의해 증가된 층간 거리(d-spacing)를 갖고, 상기 증가된 층간 거리는 1 내지 3 nm일 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 맥신은 상기 POSS 나노입자가 삽입되기 전에 0.8 내지 0.98 nm, 0.85 내지 0.97 nm 또는 0.90 내지 0.96 nm의 층간 거리를 가질 수 있고, 상기 POSS 나노입자가 삽입된 후에는 1 내지 3, 1.05 내지 2.00 nm 또는 1.15 내지 1.20 nm의 층간 거리를 가질 수 있다.

[0067] 상기 층간 거리(d-spacing)는 말단기를 가지는 두 개의 단위 맥신 층 사이의 거리일 수 있다. 상기 말단기는 상기 화학식 1의 T_x를 의미할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS-맥신 복합체의 XRD 분석 시, 2Θ가 7.4° 내지 7.8°, 8.0° 내지 8.4°, 11.0° 내지 11.3° 및 25.0° 내지 25.4°에서 회절 피크를 나타내는 것일 수 있다. 구체적으로, 2Θ가 7.5° 내지 7.6°, 8.1° 내지 8.2°, 11.10° 내지 11.15° 및 25.20° 내지 25.25°에서 회절 피크를 나타내는 것일 수 있다. 상기한 XRD 회절 피크를 가질 경우, 세슘 및 스트론튬의 흡착이 유리하도록, 맥신의 적절한 층간 거리가 확보되는 효과가 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS-맥신 복합체의 X-선 광전자 분광학(XPS) 분석 시, 99 내지 106 eV에서 Si 2p 피크를 나타내고, 396 내지 405 eV에서 N 1S 피크를 나타내는 것일 수 있다. 구체적으로, 101 내지 104 eV에서 Si 2P 피크를 나타내고, 398 내지 403 eV에서 N 1S 피크를 나타낼 수 있다. 상기한 바인딩 에너지를 갖는 Si 2P 피크 및 N 1S 피크를 나타낼 경우, 세슘 및 스트론튬과의 착화(complexing) 능력이 우수하여, 세슘

및 스트론튬의 제거 능력이 향상되는 효과가 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS-맥신 복합체는, 9 내지 15 atomic%의 규소(Si) 및 1 내지 3 atomic%의 질소(N)를 포함할 수 있다. 구체적으로, 10 내지 11 atomic%의 규소 및 1.5 내지 2.0 atomic%의 질소를 포함할 수 있다. 상기한 atomic%의 규소 및 질소를 포함할 경우 , 맥신 층간의 세슘 및 스트론튬의 캡슐화 효과가 보다 향상될 수 있다.

[0072] **POSS-맥신 복합체의 용도**

[0073] 본 발명은 본 발명에 따른 POSS-맥신 복합체를 포함하는 방사성 핵종 흡착제을 제공한다. 전술한 바와 같이, POSS-맥신 복합체는 맥신의 층간에 POSS 나노입자가 삽입됨으로써 증가된 1 내지 3 nm의 층간 거리는 가질 수 있다. 이와 같이 증가된 층간 거리는, 맥신의 층간으로 방사성 핵종의 캡슐화 또는 흡착을 유도함으로써, 방사성 핵종의 제거 효율이 우수한 방사성 핵종 흡착제로 응용할 수 있다.

[0074] 상기 방사성 핵종은 방사성 핵종은 세슘(137Cs), 스트론튬(90Sr), 구리(61Cu, 64Cu, 67Cu), 인듐(111In), 테크네튬(99mTc), 레늄(186Re, 188Re), 갈륨(67Ga, 68Ga), 스트론튬(90Sr, 89Sr), 플루토늄(239Pu), 우라늄(235U), 토륨(232Th), 팔라디움(203Pb), 염소(36Cl), 탄소(14C), 사마륨(153Sm), 이테르븀(169Yb), 탈륨(201Tl), 아스타틴(211At), 루테튬(177Lu), 악티늄 (225Ac), 이트륨(90Y), 안티몬(119Sb), 주석(117Sn, 113Sn), 디스프로슘(159Dy), 코발트(56Co, 60Co), 철(59Fe), 루테늄(97Ru, 103Ru), 팔라듐(103Pd), 카드뮴(115Cd), 텔루륨(118Te, 123Te), 바륨(131Ba, 140Ba), 가돌리늄(149Gd, 151Gd), 테르븀(160Tb), 금(198Au, 199Au), 란타늄(140La), 및 라듐(223Ra, 224Ra)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방사성 핵종 흡착제는 특히, 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상을 선택적으로 흡착하는 것일 수 있고, 구체적으로 스트론튬에 대한 흡착 및 제거 능력이 우수한 것일 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS-맥신 복합체를 포함하는 방사성 핵종 흡착제는 (i) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 -OH 및 -O 표면 작용기에 의한 정전기적 인력, (ii) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2와 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 -OH기 간의 이온 교환, (iii) POSS-NH_2 및 $Ti_3C_2T_x$의 -NH_2 및 -OH기와 각각 강한 표면 착물 형성 및 (iv) POSS-NH_2의 삽입으로 인해 확장된 $Ti_3C_2T_x$ 갤러리로 많은 수의 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온을 캡슐화에 의한 시너지 효과에 의하여, 방사성 핵종에 대한 흡착 용량이 향상될 수 있다.

[0078] **POSS-맥신 복합체의 제조방법**

[0079] 본 발명은 (a) 하기 화학식 1의 맥신(MXene) 및 POSS를 유기용매에 용해시켜 혼합물을 수득하는 단계: (b) 상기 혼합물을 초음파 처리한 후 50 내지 100 ℃에서 환류시키는 단계를 포함하는 POSS-맥신 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0080] [화학식 1]

[0081] $M_{n+1}X_nT_x$

[0082] 상기 화학식 1에서

[0083] M은 전이금속이고,

[0084] X는 탄소, 붕소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

[0085] n은 1 내지 3의 정수이며,

[0086] Tx는 =O, -OH 및 -F로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 POSS 나노입자는 1차 또는 2차 아미노 관능기를 포함하는 것일 수 있다. 상기 아미노 관능기를 포함하는 POSS 나노입자의 종류는 전술한 종류와 동일할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 맥신 및 POSS는 1 : 10 내지 30, 1 : 15 내지 25 또는 1 : 18 내지 22의 중량비로 유기용매에 용해되는 것일 수 있다. 상기 중량비 범위 내에서는, 생성되는 POSS-맥신 복합체 내 9 내

지 15 atomic%의 규소(Si) 및 1 내지 3 atomic%의 질소(N)를 포함할 수 있고, 구체적으로, 10 내지 11 atomic%의 규소 및 1.5 내지 2.0 atomic%의 질소를 포함할 수 있다. 상기한 atomic%의 규소 및 질소를 포함할 경우 , 맥신 층간의 세슘 및 스트론튬의 캡슐화 효과가 보다 향상될 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 유기용매는 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아미드(N,N-Dimethyl Formamide, DMF), 메틸에틸케톤(Methyl ethyl keytone, MEK), 포름알데히드(Formaldehyde, FA), 디에틸포름아미드(N,N-Diethyl Formamide, DEF), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMA), 메탄올(methanol, MeOH), 에탄올(ethanol, EtOH), 1-메틸-2-피롤리디논(1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭시드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 및 다이에틸 에테르(Diethyl Ether, Ether)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 유기용매는 테트라하이트로푸란일 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계는, 10 내지 120 분, 20 내지 60 분 또는 25 내지 35 분 동안 초음파 처리한 후 50 내지 100 ℃, 60 내지 80 ℃ 또는 65 내지 75 ℃에서 환류시키는 과정을 통하여 수행될 수 있다.

[0091] 상기 초음파 처리 후, 환류 과정 전에 1 내지 10 시간, 3 내지 8 시간 또는 5 내지 7 시간 동안 교반하는 단계를 더욱 수행할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후, (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 상온으로 냉각하고, 상기 유기용매를 제거하는 단계를 더욱 수행할 수 있다. 상기 유기용매 제거는 회전 증발기를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 상기 유기용매를 제거하는 단계 이후, 증류수를 이용한 N회 세척 과정을 더욱 수행할 수 있다. 상기 N회는 1 내지 10회, 2 내지 9 회 또는 3 내지 6회일 수 있다.

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후, 또는 상기 (c) 단계 이후, (d) 상기 (b) 단계의 생성물 또는 (c) 단계의 생성물을 50 내지 150 ℃, 60 내지 100 ℃ 또는 70 내지 90 ℃에서 진공건조하는 단계를 더욱 수행할 수 있다. 상기 (d) 단계를 통하여, 분말 형태의 POSS-맥신 복합체를 수득할 수 있다.

[0096] **방사성 핵종 제거방법**

[0097] 본 발명은 (A) 방사성 핵종이 포함된 수용액에 본 발명에 따른 POSS-맥신 복합체를 투입하는 단계;를 포함하는 방사성 핵종 제거방법을 제공한다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수용액의 pH는 5 내지 10, 6 내지 8 또는 7일 수 있다. 즉, 상기 수용액이 중성 상태일 경우 방사성 핵종의 제거 효율이 향상될 수 있다. 특히, 상기한 pH 범위 내에서, 세슘 및 스트론튬의 제거 효율이 우수한 효과가 있다.

[0099] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -40 내지 -10 mV 또는 -35 mV 내지 -25 mV일 수 있다. 상기한 pH 범위 내에서 상기한 제타전위 값을 가질 경우, 세슘 및 스트론튬에 대한 선택성이 우수한 효과가 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수용액의 pH는 6 내지 8이고, 상기 수용액 상에서 상기 POSS-맥신 복합체의 제타전위 값은 -35 mV 내지 -25 mV일 수 있다. 이 경우, 세슘 및 스트론튬에 대한 선택성이 보다 향상되는 효과가 있다. 즉, 상기 방사성 핵종은 세슘 및 스트론튬 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0102] 본 발명의 POSS-맥신 복합체, 이의 용도, 이의 제조방법 및 방사성 핵종 제거방법에서 언급된 사항은 서로 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

[0104] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 일 구현예를 이용하여 설명한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 갖는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에서 설명된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이런 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위

는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[0105] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0107] **<실시예>**

[0108] **재료**

[0109] 티타늄 알루미늄 카바이드(Ti_3AlC_2, ≥ 95%) 맥스(MAX)는 Y-Carbon Ltd.(UKRAINE)에서 구입하였다. 염화세슘(CsCl, 99.9%) 및 질산스트론튬($Sr(NO_3)_2$, 99.0%)은 Sigma-Aldrich(미국)에서 입수하여 추가 정제없이 사용하였다. 아미노프로필이소부틸 다면체 올리고머성 실세스퀴옥산($C_{31}H_{71}NSi_8O_{12}$)은 본 발명에서 POSS-NH_2로 명명되며 Hybrid Plastics(USA)에서 입수하였다. Tetrahydrofuran(THF, 99%), 수산화나트륨(NaOH, ≥ 48%), 불산(HF, ≥ 48%) 및 염산(HCl, 37%)은 Sigma-Aldrich(미국)에서 구입하였다. Milli-Q 정수 시스템의 탈이온수를 사용하여 용액을 준비했으며 모든 실험에서 추가 정제가 없는 분석 등급 화학 물질을 사용하였다.

[0111] **분석**

[0112] X선 회절(XRD) 패턴은 Cu Kα 방사선(λ= 0.1541 nm)으로 Bruker D2 PHASER(독일) 회절계를 이용하여 수행하였다. X선 광전자 분광법(XPS)[Thermo Scientific, US]을 사용하여 Cs^+/Sr^{2+} 흡착 전후의 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 흡착제에 존재하는 원소의 원자가 상태를 분석하였다. 흡착제 표면의 작용기는 4000~400cm^{-1}의 파장 범위에서 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광 분광계(Jasco FT/IR-6600)를 사용하여 식별하였다. 샘플 형태 및 미세 구조는 고해상도 주사 전자 현미경(HR-SEM)[SU 8010 HR-SEM 현미경(Hitachi, Japan)]으로 특성화하였다. 투과전자 현미경(TEM) 이미지 및 생성된 흡착제의 중량 백분율은 EDS가 구비된 Tecnai G2(FEI, 네덜란드) 기기를 이용하여 수득하였다. $Ti_3C_2T_x$, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 표면전하와 Zeta potential은 Zeta Potential Analyzer(ELSZ-2000ZS, Otsuka Electronics Korea)를 이용하여 구하였다. 금속, Cs 및 Sr 함량은 PerkinElmer ELAN6100을 사용하여 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 사용하여 측정하였다.

[0114] **제조예 1. 다층(multi-layered) $Ti_3C_2T_x$ MXene의 합성**

[0115] 다층 $Ti_3C_2T_x$ MXene의 합성은 HF 산을 사용하여 MAX(Ti_3AlC_2)에서 알루미늄을 제거하여 수행하였다.

[0116] 구체적으로, 2 g의 MAX(Ti_3AlC_2)를 20 ml의 HF 용액(50 중량% 농도)에 첨가하고 상온에서 500 rpm으로 24 시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 현탁액을 DI water를 이용하여 수회 세척하고, 5000 rpm으로 5 분 동안 원심분리를 수행하되, 용액의 pH가 5를 초과할 때까지 반복 수행하였다. 생성된 다층 $Ti_3C_2T_x$ MXene을 셀룰로오스 아세테이트 멤브레인(0.22 μm 기공 크기)을 사용하여 여과하여 수집하고, 마지막으로 -80° C에서 동결하고 밤새 동결건조하여 분말 형태의 $Ti_3C_2T_x$ MXene을 수득하였다.

[0118] **실시예 1. POSS-맥신 복합체($Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2)의 합성**

[0119] 100 mL 둥근바닥 플라스크에서, 상기 제조예 1의 $Ti_3C_2T_x$(100 mg) 및 POSS-NH_2(2 g)를 50mL의 무수 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켜 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 초음파 수조에서 30 분 동안 초음파 처리하고, 6 시간 동안 교반한 다음 70° C에서 48 시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 생성물을 상온으로 냉각하였다. 회전증발기를 사용하여 THF를 제거하고 생성물을 증류수로 여러 번 세척하였다. 최종 생성물 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 80 ℃의 진공 오븐에서 밤새 건조하여 수득하였다.

[0121] **실험예 1. $Ti_3C_2T_x$, POSS-NH_2, 및 Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2의 특성 분석**

[0122] **(1) 푸리에 투과 적외선(FT-IR) 분광 분석**

[0123] 푸리에 투과 적외선(FT-IR) 분광법을 사용하여 POSS-NH_2, $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 작용기를 조사하였고, 이를 도 2a에 나타내었다.

[0124] 도 2a를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 IR 스펙트럼은 3427 cm^{-1}에서 흡수를 가지며 이는 수산기(-OH) stretch에 할당되고 580, 707 및 1102 cm^{-1}의 피크는 각각 Ti-C, Ti-O 및 Ti-F 진동에 해당됨을 확인할 수 있다.

[0125] 순수한 POSS-NH_2는 1094 cm^{-1}에서 강한 Si-O-Si 신축 진동 밴드를 나타냈으며, 이는 POSS의 케이지 구조의 실세스퀴옥산(Si-O-Si) 무기 골격에 기인한 것임을 확인할 수 있다. 2957 및 2866 cm^{-1}의 피크는 POSS-NH_2의 프로필 및 이소부틸기의 C-H 진동에 해당됨을 확인할 수 있다. POSS-NH_2의 아민 그룹(-NH_2)의 N-H 굽힘 및 변형 진동에 대해 837 및 1463 cm^{-1}에서 피크를 나타내었다. 또한, 1232 cm^{-1}의 강한 흡수 밴드는 C-N 형성에 해당됨을 확인할 수 있다.

[0126] $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 FTIR 스펙트럼에서 추가적인 -NH_2, C-N, Si-O-Si, C-H(프로필 및 이소부틸) 진동의 존재는 POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$ MXene에 잘 부착되었음을 시사할 수 있다. 이 스펙트럼 정보는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 -OH, -F, =O 및 -NH_2 표면 그룹의 존재를 입증하였다.

[0128] **(2) X-선 회절 패턴(XRD) 분석**

[0129] Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 X-선 회절 패턴(XRD)을 측정하여, 도 2b에 나타내었다.

[0130] 도 2b를 참조하면, Ti_3AlC_2 회절 패턴은 각각 (002), (004), (101), (103), (104), (105), (106), (107), (108), (109), 및 (110) 격자 평면(lattice planes)에 해당하는 9.92° , 19.15° , 34.0° , 36.97° , 38.88° , 41.9° , 45.22° , 48.58° , 52.46° , 56.6° , 및 60.34° 에서 전형적인 피크를 나타내었다.

[0131] Ti_3AlC_2를 HF 용액으로 24 시간 동안 처리한 후, ~39° 에서 (104) 피크의 완전한 소멸을 통하여 Al 층의 성공적인 제거를 확인하였고, Ti_3AlC_2의 (101) 및 (105) 피크의 실질적인 감소를 통하여, 거의 모든 Ti_3AlC_2에서 $Ti_3C_2T_x$로의 전환을 확인할 수 있다. 또한, Ti_3AlC_2의 (002) 회절 피크는 9.92° 에서 9.25° 로 이동했으며, 이는 0.89 nm에서 0.96 nm로 층간 거리의 증가에 해당함을 확인하였다.

[0132] POSS-NH_2를 그래프트한 후, (002) 회절 피크의 강도는 박리된 $Ti_3C_2T_x$와 비교하여 더 약해지고 넓어지며 더 낮은 각도로 이동했으며, 이는 층간 거리(d-spacing)의 증가를 보여주었다.

[0133] 도 3a를 참조하면, 더 낮은 각도에서 XRD 패턴은 $Ti_3C_2T_x$ 경우의 9.25° 에서 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 경우의 7.57° 로 (002) 평면의 피크 이동을 나타내며, 이는 각각 0.96 nm에서 1.17 nm로의 d-spacing 증가에 해당하고, 이는 층간 간격의 실질적인 증가를 반영한다. $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 증가된 d-pacing은 POSS-NH_2 분자가 $Ti_3C_2T_x$ MXene에 그래프팅 및 삽입되었기 때문인 것으로 간주되며, 이는 HR-TEM 조사를 통해 측정된 격자 무늬 폭으로 확인할 수 있다[도 2d 내지 도 2f 참조].

[0134] 순수한 $Ti_3C_2T_x$와 비교하여 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 XRD 패턴은 POSS-NH_2 입자의 존재로 인한 것일 수 있는 8.2° , 11.13° 및 25.22° 의 2Θ 값에서 일부 추가 피크를 보여주었다. $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 성공적인 형성은 POSS-NH_2 입자의 회절 패턴을 나타낸 도 3b를 통하여 확인하였다.

[0136] **(3) X선 광전자 분광법(XPS) 측정**

[0137] 표면 화학 변화를 분석하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS) 측정을 수행하였다.

[0138] 도 2c 및 도 4a를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 조사 스펙트럼은 C 1s, O 1s, Ti 2p 및 F 1s 피크의 존재를 나타내었고[도 2c 참조], $Ti_3C_2T_x$의 디컨볼루션된(deconvoluted) C 1s 스펙트럼은 281.81, 284.67, 286.48, 288.95 eV에서 각각 Ti-C, C-C, C-OH, C-F 결합을 나타내는 4가지 다른 성분을 나타내었다[도 4a 참조].

[0139] 도 4b를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 Ti 2p 코어 레벨 스펙트럼을 보여주며, 여기서 454.82(Ti 2p3/2) 및 459.27 eV(Ti 2p1/2)의 피크는 Ti-C(Ti+) 결합에 기인할 수 있다. 455.76(Ti 2p3/2) 및 461.73(Ti 2p1/2)의 피크는 Ti-F(Ti2+) 결합의 기여를 나타내고, 457.05 및 465.07 eV의 피크는 각각 TixOy(Ti3+)에 해당함을 확인하였다.

[0140] 도 4c를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 O 1s 코어 레벨 스펙트럼은 Ti-O-Ti, C-Ti-Ox 및 C-Ti-(OH)x에 각각 할당된 529.87, 531.26 및 532.47 eV에서 세 가지 구성 요소로 분리(디컨볼루티드)되었음을 확인할 수 있다.

[0141] 도 4d를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 F 1s 스펙트럼에서 주요 피크는 C-Ti-Fx(684.85 eV)와 소량의 Al-Fx(688.19 eV)에 기인함을 확인할 수 있다.

[0142] 또한, 도 2c를 참조하면, C 1s, O 1s, Ti 2p 및 F 1s 피크 외에도 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 조사 스펙트럼은 각각 Si 2p 및 N 1s에 해당하는 ~101 및 400 eV에서 두 개의 새로운 피크를 나타내었다. 또한, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 F 1s 피크는 $Ti_3C_2T_x$에 대해 관찰된 것과 비교하여 C 1s 피크[도 2c]에 대해 크게 감소했으며, 이는 $Ti_3C_2T_x$ MXene의 -F 사이트에 POSS-NH_2가 성공적으로 그래프팅되었음을 나타낸다.

[0143] 도 4e를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 고해상도 C 1s 스펙트럼(high-resolution C 1s spectrum)은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 대한 Ti-C 및 C-F의 피크 강도가 $Ti_3C_2T_x$에서 관찰된 것보다 현저히 낮음을 보여주었으며, C-C가 지배적이었고 287.58 및 283.40 eV에서 추가 피크가 생성되었으며, 이는 각각 C-N 및 Si-C 결합 형성에 해당함을 확인할 수 있다.

[0144] 도 4f를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 Ti 2p 스펙트럼은 $Ti_3C_2T_x$보다 455.72 eV(Ti 2p3/2) 및 461.296(Ti 2p1/2)에서 덜 강한 Ti-F 피크를 포함했으며, 이는 POSS-NH_2의 아민(-NH_2) 기능화 동안 $Ti_3C_2T_x$의 Ti-F에서 -F가 제거되었기 때문으로 판단된다.

[0145] 도 4g를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 O 1s 스펙트럼은 $Ti_3C_2T_x$보다 더 강한 C-Ti-Ox 결합을 나타내었고, 532.37 eV에서의 새로운 피크는 POSS-NH_2 그래프팅 동안 형성되었을 수 있는 Si-O-Si 결합에 해당함을 확인할 수 있다.

[0146] 도 4h를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 F 1s 피크는 683.75, 685.77 및 687.69 eV에서 C-Ti-Fx, SiF 및 CF에 해당하는 3개의 피크로 디컨볼루션되었고, POSS-NH_2와 $Ti_3C_2T_x$ 사이의 반응에 따라 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에서 C-Ti-Fx 피크의 강도가 크게 감소하여 더 낮은 결합 에너지로 이동하였음을 확인하였다.

[0147] 또한, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 복합체의 N 1s 영역 분석은 $Ti_3C_2T_x$와 POSS-NH_2 간의 결합을 추가로 확인하였다. 도 5a를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 N 1s XPS 스펙트럼은 398.19 eV(NH 결합의 N), 399.96 eV(-NH/NH_2) 및 402.0 eV(-N=)에서 질소 피크의 출현으로 인해 $Ti_3C_2T_x$에 POSS-NH_2의 고정을 분명히 보여주었다.

[0148] 도 5b를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 Si 2p 스펙트럼에서 Si-O-Si(101.47 eV), Si-OF(102.98 eV) 및 SiO_2(103.48 eV) 피크의 존재는 POSS-NH_2에서 케이지 Si-O-Si의 존재를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0149] 또한, 하기 표 1에는 XPS 분석을 통한 $Ti_3C_2T_x$, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2, Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 원소 조성을 나타내었다. 하기 표 1을 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 10.91% Si 및 1.97% N 함량을 통하여, POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$에 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있다.

[0150] [표 1]

Elements	$Ti_3C_2T_x$	$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2	$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2-Cs^+ adsorbed	$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH Sr^{2+} adsorbed
Ti (atomic %)	21.31	18.74	16.55	13.77
C (atomic %)	46.57	43.86	42.09	41.17
O (atomic %)	19.27	20.82	33.86	36.82
F (atomic %)	12.85	3.70	-	-
N (atomic %)		1.97	1.35	1.47
Si (atomic %)		10.91	5.96	6.53
Cs (atomic %)			0.19	
Sr (atomic %)				0.24

[0151]

[0152] 이와 같은 XPS 결과를 통하여, POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$에 성공적으로 접목되었음을 확인할 수 있다. 특히, XRD에 의해 결정된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 증가된 층간 간격에 의해 입증된 바와 같이 POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$의 층 사이에 캡슐화(encapsulation) 되었음을 확인할 수 있다.

[0154] **(4) HR-SEM, HR-TEM 및 EDX 분석**

[0155] Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 미세구조, 형태 및 조성을 HR-SEM, HR-TEM 및 EDX를 통하여 확인하였다.

[0156] 도 6a를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$ MXene 합성에 사용된 Ti_3AlC_2 MAX 분말의 밀접하게 정렬된 층 형태를 확인할 수 있다.

[0157] 반면, 도 6b를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$는 측면 치수 > 2 μm 및 두께 30~100 nm의 많은 나노 라멜라(nano-lamellas)로 구성된 잘 분리된 아코디언 같은 다층 구조를 가졌으며 이는 Ti_3AlC_2와 크게 다름을 확인할 수 있다. 또한, HF 식각 공정을 통해 Ti_3AlC_2 및 H_2에서 Al 층이 제거되어 층간 거리가 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0158] 도 6c 및 도 6d를 참조하면, HR-SEM 분석에서 많은 POSS-NH_2 입자가 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 표면에 균일하게 분포(고정)되어 있음이 관찰할 수 있다. 특히, 도 6d를 통하여, 많은 양의 POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$ MXene 갤러리(galleries)에 캡슐화되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 7a 및 7b를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 EDX를 통하여, C, O, Ti, Si 및 F의 존재를 확인할 수 있다.

[0159] 또한, 도 8a를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$의 고해상도 TEM(HR-TEM) 이미지를 통하여, > 1μm의 측면 치수(lateral dimensions)를 갖는 다층 구조를 확인할 수 있다.

[0160] 도 8b 및 8c를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 SEM 이미지에 의해 확인된 바와 같이, POSS-NH_2와의 반응 후, $Ti_3C_2T_x$의 표면 및 중간층 사이에서 POSS-NH_2일 수 있는 많은 3-40 nm 나노입자가 관찰되었다. 실리카 나노 입자에 해당하는 0.34 nm의 격자 간격(d111) 값으로 도 2f에 표시된 격자 무늬는 $Ti_3C_2T_x$ MXene 표면에서 POSS-NH_2의 고정을 확인하였다. 또한 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 층 d-spacing(d002 = 1.18 nm)이 $Ti_3C_2T_x$(d002 = 0.95 nm)보다 더 컸으며, 이는 POSS-NH_2 그래프팅이 MXene의 구조에 강한 영향을 미친다는 것을 시사하고, POSS-NH_2의 통합으로 d-spacing이 증가함을 확인할 수 있다.

[0161] 도 8d를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$ 시트 표면에 POSS-NH_2 나노입자의 균일한 분포를 확인할 수 있다. 도 8e 내지 도 8i 및 도 9a의 원소 맵핑과, 도 9b의 EDX 분석 결과를 참조하면, (i) Ti, (ii) C, (iii) O, (iv) Si 및 (v) F의 존재를 추가로 입증할 수 있다.

[0162] 도 8i의 Si의 원소 매핑을 참조하면, POSS-NH_2 입자가 $Ti_3C_2T_x$ MXene 갤러리 사이에 캡슐화되었음을 나타내는 Si(POSS-NH_2의 핵심 원소)의 밝은 점을 확인할 수 있다.

[0164] **실험예 2. pH의 영향 분석**

[0165] 용액의 pH와 흡착제의 표면 전하 특성은 고체와 액체 계면 사이의 전하 교환에 영향을 미치며, 이는 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온 흡착의 기초가 될 수 있다. 이에 따라, $Ti_3C_2T_x$ 및 POSS-NH_2 포함 $Ti_3C_2T_x$의 흡착 활성은 실온(25° C)에서 pH 값이 5에서 11 사이인 Cs^+ 및 Sr^{2+} 용액(초기 농도 200ppm)에서 조사하였다.

[0166] 도 10a의 평형 흡착 용량 그래프를 참조하면, pH 범위 5에서 11에 걸쳐 Cs^+와 Sr^{2+}의 흡착 용량 사이에 무시할 수 있는 차이만을 나타내었다. < 5의 pH 값에서 $Ti_3C_2T_x$(-OH) 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2-OH, -NH_2)의 작용기는 양성자화되고 순 양전하(net positive charges)를 획득하여 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착을 감소시켰다.

[0167] 또한, 제타 전위는 표면 전하 분포의 척도이며 흡착제의 pH 의존적 흡착을 잘 설명할 수 있다. 도 10b를 참조하면, 많은 수의 음으로 대전된 표면 작용기의 존재로 인해 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 pH 7에서 각각 -32.56 및 -29.25 mV의 음의 제타 전위 값을 나타내어 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착을 촉진하였음을 확인할 수 있다. 따라서 중성 pH에서 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착을 평가하였다.

[0168] 특이하게도, 도 10a의 pH 분석은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에서 더 큰 Cs^+ 및 Sr^{2+} 포획에 기인한 $Ti_3C_2T_x$보다 더 양(positive)의 제타 전위에도 불구하고, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 동일한 pH 값에서 $Ti_3C_2T_x$보다 더 높은 흡착 용량을 나타내었다.

[0170] **실험예 3. 흡착등온선 연구(Adsorption isotherm) 분석**

[0171] 흡착 메커니즘을 평가하고 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 최대 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착 용량을 결정하기 위해 등온선 실험을 수행하였다. 흡착 등온선은 잘 알려진 고전적인 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델을 사용하여 정의되었으며 이러한 등온선에서 얻은 상수를 통해 흡착 용량을 예측하였다.

[0172] 단층 흡착을 나타내는 Langmuir 등온선 모델에 따르면, 흡착물 분자는 흡착물 분자 사이의 상호작용 없이 동등한 에너지를 갖는 흡착제의 균질한 표면의 동일한 흡착 부위에 흡착될 수 있다. Langmuir 방정식은 다음과 같이 선형(식 1) 및 비선형(식 2) 형식으로 작성될 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1)$$

$$q_e = q_{max}\frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (2)$$

[0173]

[0174] 여기서 qe는 평형 시 흡착 용량(mg g-1)이고 q_{max}는 최대 단층 흡착 용량(mg g^{-1})을 나타내며 상수 KL은 흡착물과 흡착제 사이의 친화도를 평가하는 Langmuir 상수이다.

[0175] Freundlich 흡착 등온선 모델은 다양한 친화도의 서로 다른 흡착 에너지를 갖는 흡착제의 이종 흡착 부위에 대한 흡착을 기반으로 하는 다층 흡착을 가정한 경험적 표현이다.

[0176] Freundlich 등온선은 다음과 같이 식 3 내지 4로 나타낼 수 있습니다.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

[0177]

[0178] 여기서 KF는 다층 흡착에서 흡착제와 흡착물 사이의 결합 에너지와 상관 관계가 있으며,

[0179] n은 흡착 강도를 나타낸다.

[0180] 본 발명에서는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 흡착 용량을 확인하기 위하여, 실온(25° C)에서 다양한 초기 농도(5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 750 및 1000mg L-1)의 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 수용액(pH 7)을 사용하여 실험을 수행하고), 결과를 $Ti_3C_2T_x$와 비교하였다.

[0181] 다양한 초기 Cs^+/Sr^{2+} 농도에서 배치 흡착 실험의 흡착 데이터는 식 (4) 및 (6)을 각각 사용하여 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델에 적합하였다. $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 $Ti_3C_2T_x$에 대한 결정된 상수의 값은 각각 표 2 및 표 3에 나열하였다.

[0182] 그 결과, 도 11a 및 11b의 결과에 따르면, Freundlich 모델은 Langmuir 모델보다 더 나은 적합성을 제공하였다. Cs^+와 Sr^{2+} 흡착의 상관계수(R2) 값은 각각 0.9562, 0.9578, 0.9431, 0.9525로 불균일 부위가 많은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 대한 Cs^+와 Sr^{2+} 이온의 다층 흡착을 보였다. 이러한 불균일성은 결합 에너지가 서로 다른 -OH, -F, -O, -NH_2와 같은 서로 다른 작용기가 존재하기 때문에 발생한 것으로 추정된다.

[0184] 하기 표 2에는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+와 Sr^{2+} 흡착에 대한 Langmuir 및 Freundlich 모델의 매개변수를 나타내었고, 하기 표 3에는 $Ti_3C_2T_x$에 의한 Cs 및 Sr 흡착에 대한 Langmuir 및 Freundlich 모델의 매개변수를 나타내었다.

[0185] [표 2]

Adsorbate	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg g^{-1})	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
Cs	0.0058	148.03	0.9431	5.88	2.14	0.9562
Sr	0.0119	172.03	0.9525	14.89	2.68	0.9578

[0186]

[0187] [표 3]

Adsorbate	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg g^{-1})	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
Cs	0.00515	109.90	0.9861	3.7235	2.007	0.9882
Sr	0.00359	137.92	0.9810	2.9648	1.8447	0.9845

[0188]

[0190] 도 12a 내지 도 12d는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 Ti_3C_2Tx 에 대한 Langmuir 등온선의 선형 플롯을 나타내고, 도 12e 내지 도 12h는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 $Ti_3C_2T_x$ 에 대한 Freundlich 등온선의 선형 플롯을 나타낸다. Freundlich 상수(n - 이질성 인자)는 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착에 대해 각각 2.14 및 2.68이었고[표 2 참조], 값이 > 1이면 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 대한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착이 유리한 공정임을 나타낼 수 있다.

[0191] 실험 및 등온선 분석의 데이터 결과는, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온에 대해 각각 148 및 172mg g^{-1}[도 11a, 11b 및 표 2]의 최대 흡착 용량을 나타내어, 동일한 실험 조건에서 $Ti_3C_2T_x$(각각 110 및 138 mg g^{-1})[도 13a, 13b 및 표 3] 및 POSS-NH_2[도 14]보다 높음을 보여주었으며, Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착에 대한 $Ti_3C_2T_x$ MXene과 POSS-NH_2 사이의 시너지 효과를 입증하였다.

[0193] 또한, 하기 표 4에는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 및 종래 보고된 기타 물질에 대한 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착 용량을 나타내었다. 하기 표 4를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 이전에 보고된 MOF, 제올라이트, 및 산화 그래핀(GO) 및 층상 이중 수산화물(LDH)과 같은 기타 2D 물질보다 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온에 대해 더 높은 흡착 용량을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0194] [표 4]

Adsorbates	Adsorbents	q_{max} (mg g^{-1})	Refs.
Cs	$Ti_3C_2T_x$	25.4	[1]
	$Ti_3C_2T_x$	148	[2]
	Zeolite (Z-S1)	144	[3]
	Graphene oxide	32.53	[4]
	GO	95.46	[5]
	Mesoporous silica	34.5	[6]
	MOF/Fe_2O_3/KNiFC	109.0	[7]
	ZIF-8/Ferricyanide (FC)	422.42	[8]
	MIL-101-SO_3H	0.835	[9]
	$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2	**148**	**This work**
Sr	ZnO_2-MOF@MnO_2	147.094	[10]
	MnO_2-Alginate beads	102	[11]
	GO	140	[12]
	MgAl-NO_3-LDH	38.9	[13]
	$Ti_3C_2T_x$ MXene	225	[14]
	Zeolite (Z-S1)	154.8	[3]
	MIL-101-SO_3H	7.548	[9]
	Sodium vanadosilicate	174.3	[15]
	$[(CH_3)_2NH_2][ZrCH_2(PO_3)2F]$	117.9 ± 3.8	[16]
	$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2	**172**	**This work**

[0195]

[0197] **실험예 4. 흡착 역학(Adsorption kinetics) 분석**

[0198] Cs^+ 및 Sr^{2+}에 대한 Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2 및 Ti_3C_2Tx 의 흡착 동역학은 25° C에서 서로 다른 접촉 시간에 대해 수행된 흡착 실험을 통하여 분석하였다.

[0199] 분석 결과, 결과는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2[도 11c]와 Ti_3C_2Tx[도 13c] 모두 흡착제에 존재하는 빈 흡착제 사이트(작용기)가 많이 존재하기 때문에 초기 접촉 기간에서 빠른 역학으로 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온을 빠르게 제거하고, ~ 30분에 흡착 평형에 도달하였음을 보여준다.

[0200] 흡착 동역학 속도는 유사 1차(pseudo-first-order) 및 유사 2차(pseudo-second-order)를 사용하여 모델링 및 분석하였다. 유사 1차 역학은 다음과 같이 표현될 수 있는(식 4) 화학 반응 및 물질 수송 과정과 같은 속도 제한 단계를 설명한다:

[0201] $$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (5)$$

[0202] 여기서 q_e는 평형 흡착 용량(mg g^{-1})이고 q_t는 시간 t에서의 흡착 용량(mg g^{-1})이며 k_1은 유사 1차 속도 상수(g mg^{-1} min^{-1})입니다. 적분 및 경계 조건 [t = 0 ~ t 및 q_t = 0 ~ q_t] 대입을 통해 식 (5)은 다음과 같이 된다:

[0203] $$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (6)$$

[0204] 유사 2차 역학(Pseudo-second-order kinetics)은 흡착제에 의한 흡착물의 전체 흡착 속도가 화학 흡착을 통해 결정되며 다음 방정식에 의해 결정된다:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad (7)$$

[0205] $$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2}\right] + \frac{1}{q_e} t \qquad (8)$$

[0206] 평형 흡착(q-e) 용량 및 2차 속도 상수(k_2)(2차 속도 상수, g mg^{-1} min^{-1})는 $\ln(q_e-q_t)$ 대 t 플롯에서 얻었다.

[0207] 도 11d 및 도 13d를 참조하면, t에 대한 ln(qe-qt)의 플롯은 유사 1차(pseudo-first-order)를 나타내는 직선을 생성하는 반면 t/qt 대 t의 플롯은 유사 2차(pseudo-second-order)를 나타내는 직선을 생성한다.

[0208] 하기 표 5 및 표 6에는, 상기 실험의 플롯을 통해 얻은 역학 매개변수(kinetic parameters)를 나타내었다. 구체적으로, 하기 표 5에는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착에 대한 유사 1차 및 유사 2차 모델의 역학 매개변수를 나타내었고, 표 6에는 $Ti_3C_2T_x$에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착에 대한 유사 1차 및 유사 2차 모델의 역학 매개변수를 나타내었다.

[0209] [표 5]

Initial concentration (mg L^{-1})	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
Cs – 100	0.011	9.77	0.3991	0.00613	27.17	0.9992
Sr – 100	0.0078	9.29	0.3221	0.0182	34.69	0.9999

[0210]

[0211] [표 6]

Initial concentration (mg L^{-1})	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
Cs – 100	0.0089	5.16/21.58	0.3357	0.0334	20.28/21.58	0.9999
Sr - 100	0.0098	7.0/28.36	0.41622	0.0147	27.00/28.36	0.9998

[0212]

[0213] 유사 1차 역학(Pseudo-first-order kinetic) 플롯은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2[도 15a 및 15b] 또는 Ti_3C_2Tx[도 15c 및 15d]에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착에 대한 실험 데이터에 잘 맞지 않았다.

[0214] 표 5 및 표 6를 참조하면, 유사 1차 역학은 낮은 R^2 값을 보였고 q_e 값은 실험적으로 계산된 값보다 현저히 낮았다.

[0215] $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2[도 11c, 11d 및 표 5]에 대한 실험적 동역학 데이터의 피팅(fittng)을 기반으로, 유사 2차 모

델은 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 흡착(각각 R^{2} = 0.9992 및 0.9999)을 최적 적합으로 보다 효과적으로 설명하였다.

[0216] 표 5를 참조하면, 100ppm의 초기 농도에서 유사 2차 모델 피팅으로 얻은 흡수 용량은 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온에 대해 각각 27.17 mg g-1 및 34.69 mg g^{-1}이었으며, 이는 실험 결과(각각28.64 및 37.42mg g^{-1})에 가까웠다. 또한, 유사 2차 동역학은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 대한 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온의 흡착이 물질 수송보다 화학 흡착에 의해 크게 제어되었음을 나타낸다.

[0217] 도 13c 및 13d, 도 15c 및 15d, 및 표 6을 참조하면, $Ti_3C_2T_x$에 대한 동역학 연구는 유사한 흡착 거동을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0218] 우수한 친수성과 풍부한 음의 작용성 표면 그룹(-O, -OH 및 -F)의 존재는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온의 빠른 흡착을 설명하는 것으로 보이며, 이는 $Ti_3C_2T_x$ [도 13])보다 Cs^{+} 및 Sr^{2+}[도 11c]에 대해 훨씬 더 높은 흡수 능력을 나타내며, POSS-NH_2의 삽입 및 그래프팅으로 인한 층간 거리 증가로 설명될 수 있다.

[0220] **실험예 5. Cs^{+} 및 Sr^{2+} 흡착 메커니즘 분석**

[0221] Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2에 의한 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온의 흡착은 이온 교환(ion-exchange), 착물 형성(complex formation), 정전기 상호 작용(electrostatic interactions) 및 캡슐화(encapsulation)와 같은 여러 메커니즘에 의해 구동되는 것으로 판단된다.

[0222] 적층 2D MXene 재료는 층간 간격 내에서 오염 물질(중금속/방사성 핵종)을 포획하고, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 전례 없는 양의 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 흡착은 더 큰 층간 공간, POSS-NH2 삽입으로 인한 MXene 갤러리의 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 포획, 및 -NH_2 그룹과의 착화로 인한 강력한 흡착으로 인해 발생했을 것을 것으로 판단된다.

[0223] 앞선 XRD 및 TEM 분석을 통하여, POSS-NH_2 삽입이 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 층에서 층간 거리를 증가시켜 갤러리(gallery) 내부에서 더 많은 Cs^{+}/Sr^{2+} 이온의 성공적인 확산 및 수용을 촉진함을 확인하였다.

[0224] 앞선 HR-TEM EDS 분석 및 원소 맵핑을 통하여, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^{+} 및 Sr^{2+}의 흡착을 확인하였다.

[0225] 도 16 및 17을 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 표면에 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온이 각각 3.36 중량% 및 2.16 중량%로 흡착됨을 확인할 수 있다.

[0226] 정전기 상호작용 외에 층간 간격 증가로 인한 MXene 갤러리의 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 포획 가능성은 앞선 pH 영향 분석을 통하여 확인하였다. $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 $Ti_3C_2T_x$ 보다 더 많은 양(positive)의 제타 전위를 가짐에도 불구하고 동일한 pH 값에서 Ti_3C_2Tx보다 Cs^{+} 및 Sr^{2+}에 대해 더 높은 흡착 용량을 나타냄을 보여주었다.

[0227] XPS 분석은 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 각각 C-Ti-Ox, C-Ti-(OH)x 및 C-Ti-F 모이어티 형태의 -O, -OH 및 -F와 같은 많은 표면 작용기를 보유함을 보여주었고, 이는 이온 교환을 통해 Cs^{+} 또는 Sr^{2+} 이온에 대한 사용 가능한 사이트로 작용했을 것으로 판단된다. 또한, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 아민 그룹의 고립 전자쌍과의 강력한 착화(complexing) 효과를 통해 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온을 가둘 수 있는 더 많은 -NH_2 그룹을 제공할 수 있다.

[0228] 앞선 XPS 분석에서는 Cs 및 Sr 흡착된 각각의 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에서 Ti, C, O, N, Si 및 F 피크 외에 Cs 및 Sr 피크의 존재를 나타내었다. 또한, 도 18을 참조하면, 전체 스캔 XPS는 Cs 3d 이중선 피크(duplet peaks)(~723.78 및 ~738.23 eV에서)[도 18b 참조], 및 Sr 3d[도 18c 참조] 이중선 피크(~132.89 및 ~134.41 eV에서)의 존재를 나타냈으며, 이를 통하여, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 대한 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온의 흡착을 확인할 수 있다.

[0230] 도 19를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2-Cs[도 19b(i)] 및 $Ti_3C_2Tx_x$POSS-NH_2-Sr[도 19c(i)]의 고해상도 C 1s 스펙트럼에 의해 액세스되는 로컬 결합(Local bonding) 환경은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 (그림 S13a-i)에 대한 더 높은 결합 에너지로의 이동과 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착으로 인한 C-OH 피크 강도의 감소를 나타낼 수 있다. 또한, Cs^+ 및 Sr^{2+}가 흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 고해상도 O 1s 스펙트럼은 $Ti_3C_2T_x$-POSS-NH_2의 산소 함유 C-Ti-OH와 C-Ti-O와 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 사이의 강한 결합 친화성을 나타내었다.

[0231] Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 디콘볼루션된 O 1s 피크[도 19b(ii) 및 도 19c(ii)]는, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 C-Ti-O 피크(표면 착화 부위에 할당될 수 있음)[도 19a(ii)]가 Cs 및 Sr의 고정(immobilization) 후 ~530.51 eV 및 ~530.44 eV에서 새로운 피크의 형성과 함께 더 낮은 결합 에너지 쪽으로 0.5 eV의 명백한 이동을 나타내고, 이는 각각 Cs_2O와 SrO의 형성에 기인할 수 있음을 보여주었다. 이러한 발견은 흡착 과정에서 C-Ti-Ox와 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온 사이의 강한 착화 친화성을 시사한다. 또한, 활성화된 Ti 사이트에 존재하는 수산기는 Cs^+/Sr^{2+}에 대한 육각형 트랩(hexagonal traps) 및 이온 교환 부위로서 이중 역할을 할 수 있다.

[0232] 또한, [Ti-O]-H^+ 모이어티 형태의 수산기(-OH)의 존재는 표면 착화 및 이온 교환 과정을 통해 Cs^+/Sr^{2+} 이온과 강한 상호작용을 보여주었다.

[0233] Cs^+/Sr^{2+} 제거 과정에서, -OH기의 양은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2와 비교하여 흡착된 Cs^+ 및 Sr^{2+}를 갖는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 O 1s 스펙트럼에서 더 높은 결합 에너지 쪽으로 ~0.32 eV(Cs^+ 흡착의 경우) 및 ~0.13 eV(Sr^{2+} 흡착의 경우)의 이동에 따라 점진적으로 감소했으며, 이는 내부 표면 착화 및 이온 교환은 ≡Ti-OH에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착에 크게 영향을 미쳤음을 나타낸다.

[0234] 더 중요하게는, Cs(OH) 및 $Sr(OH)_2$ 피크보다 Cs_2O 및 SrO 피크의 더 높은 면적은 표면 착물화가 Cs^+/Sr^{2+} 프로세스에서 지배적인 메커니즘인 반면 이온 교환도 어느 정도 기여했음을 확인할 수 있다.

[0235] 이러한 메커니즘은 Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 샘플에서 Ti 2p 스펙트럼의 Ti-O 결합에 의해 추가로 입증될 수 있다. Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에서 Ti 2p 스펙트럼의 Ti-O 결합[도 19b(iii) 및 19c(iii)]은, ~0.2 eV(Cs^+ 흡착 샘플의 경우) 및 0.4 eV(Sr^{2+} 흡착 샘플의 경우)만큼 더 높은 에너지로 이동하고 Ti-O 피크 면적의 상당한 감소를 보여, Cs_2O 및 SrO의 형성을 확인할 수 있다.

[0236] Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온과 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 사이의 강한 친화력은 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 표면의 착물 형성으로 인한 것일 수 있다. 또한, Ti 2p에서 더 높은 결합 에너지로의 상당한 이동이 관찰되었으며, 이는 Cs^+ 및 Sr^{2+}와, Ti-O 사이의 강한 상호작용을 확인시켜준다.

[0237] 표면 전하가 Ti-O 사이트의 O 원자에 주로 분포되어 있기 때문에 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온도 Ti-O 사이트에 정전기적으로 끌릴 수 있다. Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 고해상도 XPS는, 흡착 후 N 1s 결합 에너지가 각각 0.3 및 0.27 eV 감소한 것으로 나타났으며[도 19b(iv) 및 도 19c(iv)], 이는 N 원자의 전자 구름 밀도를 감소시키는 표면 착화 효과를 통해 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온과 함께 탈양성자화된 -NH_2 그룹의 N 원자 전자쌍이 직접 참여하기 때문일 수 있다.

[0238] 또한, Cs^+ 및 Sr^{2+} 흡착 후 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 모이어티의 원자 농도 변화는 Ti 2p, C 1s, Si 2p 및 N 1s의 농도를 감소시켰으며[표 1 참조], 합성된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 나노복합체에 대한 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착을 명백히 시사하였다.

[0239] $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+} 제거는 하기 식 (9) 내지 (12)를 통하여 설명할 수 있고, 개략도가 도 20에 제공된다.

$$Ti\text{-}O_x + Cs^+/Sr^{2+} \rightarrow Cs_2O/SrO + Ti\ [Surface\ complexation] \quad (9)$$

$$[Ti\text{-}O]^-\text{-}H^- + Cs^+/Sr^{2+} \rightarrow [Ti\text{-}O]\text{-}Cs^+/Sr^{2+} + H^+\ [Ion\ Exchange] \quad (10)$$

$$Ti_3C_2T_x + POSS\text{-}NH_2 + Cs^+/Sr^{2+} \rightarrow Ti_3C_2T_x/POSS\text{-}NH^-\text{–}Cs^+/Sr^{2+} + H^+$$

$$[Surface\ complexation] \quad (11)$$

$$Ti_3C_2T_x + POSS\text{-}NH_2\ (Intercalation) + Cs^+/Sr^{2+} \rightarrow Ti_3C_2T_x/POSS\text{-}NH_2/Cs^+/Sr^{2+}$$

$$[Encapsulation] \quad (12)$$

[0240]

[0242] 전술한 바와 같은, XRD, HR-SEM, HR-TEM 및 XPS 분석은 Cs^+ 및 Sr^{2+}에 대한 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 높은 흡착 용량을 나타내는 메커니즘이 (i) Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2의 -OH 및 -O 표면 작용기에 의한 정전기적 인력, (ii) $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2와 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 -OH기 간의 이온 교환, (iii) POSS-NH_2 및 $Ti_3C_2T_x$의 -NH_2 및 -OH기와 각각 강한 표면 착물 형성 및 (iv) POSS-NH_2의 삽입으로 인해 확장된 $Ti_3C_2T_x$ 갤러리로 많은 수의 Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온을 캡슐화에 의한 시너지 효과에 의한 것을 시사한다[도 20 참조].

[0244] **실험예 5. 경쟁 양이온의 효과 (Effect of competitive cations) 분석**

[0245] Cs^+(0.329 nm) 및 Sr^{2+}(0.412 nm)는 유사한 수화 반경(hydration radii)으로 인해 각각 K^+ 및 Ca^{2+}를 모방하므로 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 이온 제거의 특이성을 분석하였다.

[0246] Cs^+ 및 Sr^{2+} 이온의 경쟁 흡착은 각각 20 ppm의 1가(Na^+, K^+) 또는 2가(Ca^{2+}, Pb^{2+} 및 Co^{2+}) 양이온을 포함하는 수용액에서 조사하였다.

[0247] Ti_3C_2Tx 또는 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2(~10 mg)를 20 mL의 Cs^+(20ppm)가 섞인(spiked) Na^+ 및 K^+ 20 ppm 샘플과, 20mL의 Sr^{2+}(20ppm)가 섞인(spiked) Ca^{2+}, Pb^{2+} 및 Co^{2+}(20 ppm) 샘플에 추가하였다. 진탕기를 사용하여 100 rpm에서 24시간 동안 교반한 후, 용액을 시린지 필터로 분리하였다. 초기 및 최종 Cs^+ 및 Sr^{2+} 농도는 ICP-OES에 의해 결정하였다.

[0248] 도 21a 및 21b를 참조하면, Cs^+ 또는 Sr^{2+} 존재하에서 서로 다른 이온의 제거 효율을 확인할 수 있다. 과는 $Ti_3C_2T_x$ 및 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 모든 유형의 1가 및 2가 양이온에 대해 높은 친화성을 갖고 Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2가 각각 89% 및 93%의 Cs^+ 및 Sr^{2+} 제거율을 달성했음을 보여주었다. 또한, 조사된 다른 이온 중에서 K^+(0.331 nm) 및 Ca^{2+}(0.412 nm)는 유사한 수화된 이온 반경(hydrated ion radii) 및 행동 유사성으로 인해 각각 Cs^+ 및 Sr^{2+}와 가장 많이 경쟁하였음을 확인할 수 있다. 그러나 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^+ 및 Sr^{2+}의 흡착 능력은 테스트된 다른 금속 이온의 흡착 능력보다 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[0250] **실험예 6. 흡착제의 재생 실험**

[0251] 흡착제의 재활용성과 재사용성은 필수적인 실용적인 고려 사항이므로, 초기 농도가 200 ppm인 Cs^+ 및 Sr^{2+} 용액에서 50 mg을 1N HCl로 처리하여 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 재생 실험을 수행하였다.

[0252] 도 22a를 참조하면, 실험 결과는 Cs^{+} 및 Sr^{2+}의 제거율이 3 회 재생 주기 동안 거의 일정함을 보여주었다. 3 사이클 후에 관찰된 용량 감소는 활성 표면 작용기의 제거로 인한 것으로 판단된다. 3 사이클 후 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 의한 Cs^{+} 및 Sr^{2+}의 제거 효율은 각각 82.3% 및 79.62%이었다.

[0253] 또한, 도 22b 및 22c를 참조하면, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 형태는 온전한 상태를 유지하여 우수한 재생 능력을 나타내었다.

[0255] 위에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 다층 구조의 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2가 성공적으로 합성되었으며 배치 흡착 실험을 수행하여 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온에 대한 흡착 용량을 결정하고 그 결과를 $Ti_3C_2T_x$ MXene과 비교하였다. 합성된 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 XRD, XPS, FTIR, HR-SEM, HR-TEM 및 Zeta 전위 측정을 통하여 특성화 하였다.

[0256] XRD를 통하여 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에서 $Ti_3C_2T_x$ MXene 층 사이의 POSS의 삽인(intercalation)과 증가된 층간 거리를 확인하였고, FT-IR를 통하여 기능적 -OH, -F, -O, -NH_2 그룹의 존재를 확인했으며, HR-SEM 및 HR-TEM을 통하여 합성된 샘플의 계층화된 2D 형태와 MXene 갤러리의 표면에 그래프트된 다수의 구형 POSS-NH_2 입자를 확인하였다. 또한, TEM과 EDX를 통하여 흡착 후 $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2에 Cs^{+}와 Sr^{2+} 이온이 존재함을 확인하였다. 또한, XPS 결합 에너지 분석을 통하여 Cs^{+} 및 Sr^{2+}의 흡착과 관련된 이온 교환, 배위 및 표면 착물 형성 과정을 확인하였다.

[0257] 특히, 배치 흡착 실험 결과는 Freundlich 등온선에 잘 맞았고, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 Cs^{+} 및 Sr^{2+}에 대해 각각 148 및 172 mg g^{-1}의 최대 흡착 용량을 나타내었으며, 이는 Ti_3C_2Tx 및 이전에 보고된 물질들보다 실질적으로 우수한 수치임을 확인하였다.

[0258] 또한, $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2는 빠른 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 흡착 역학을 나타내었고 30분 이내에 평형에 도달함을 확인하였고, Ti_3C_2Tx/POSS-NH_2의 탁월한 재활용성과, 1가 양이온과 2가 양이온 존재하에서 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 이온에 대해 각각 93% 및 89%의 우수한한 선택성을 확인하였다.

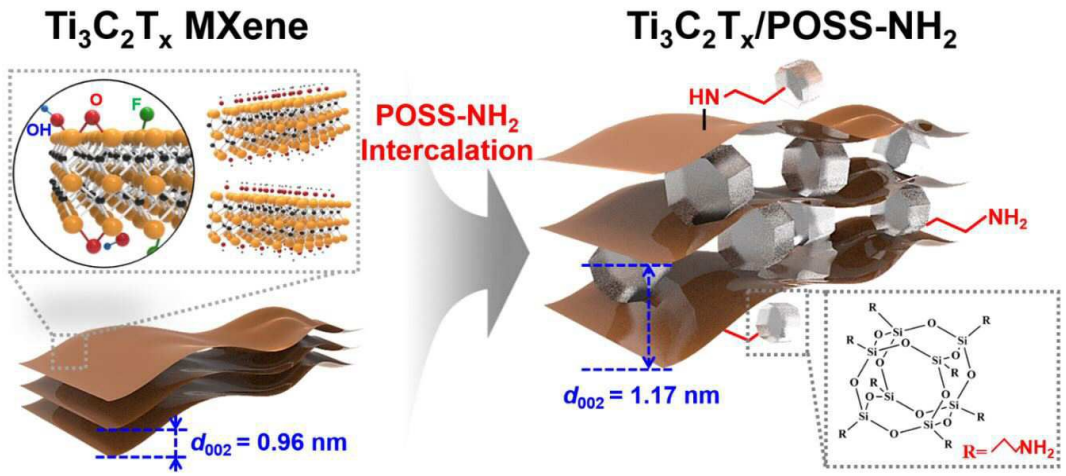
[0259] $Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2의 높은 Cs^{+} 및 Sr^{2+} 흡착 능력은 POSS-NH_2 삽입, $Ti_3C_2T_x$ 갤러리 사이의 층간 거리 증가, 정전기, 이온 교환, 배위 및 다수의 이종(heterogeneous) 표면 작용기(예: -OH, -O, -F 및 -NH_2)의 표면 착화 활동의 시너지 효과에 기인한 것으로 판단된다.

[0260] 따라서, 본 발명에 따른 POSS-맥신 복합체는 수성 폐수(aqueous effluents)에서 방사성 핵종을 효과적으로 제거하는 할 수 있고, 특히, 세슘(Cs) 또는 스트론튬(Sr)에 대한 선택성이 우수한 방사성 핵종 흡착제로 응용할 수 있음을 확인하였다.

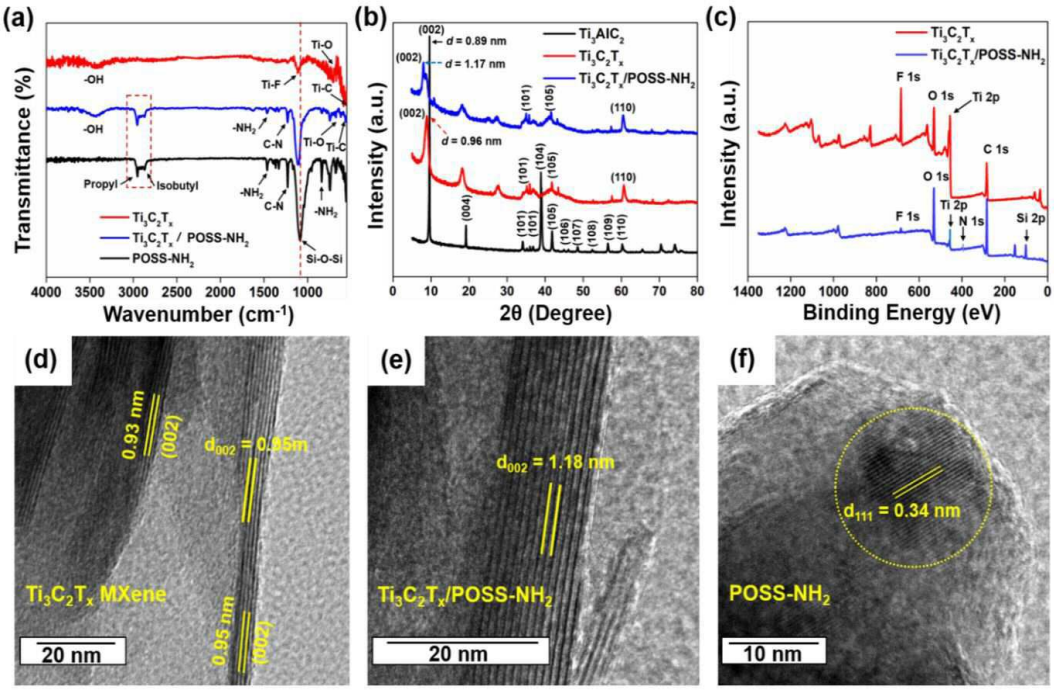
[0261] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구 범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

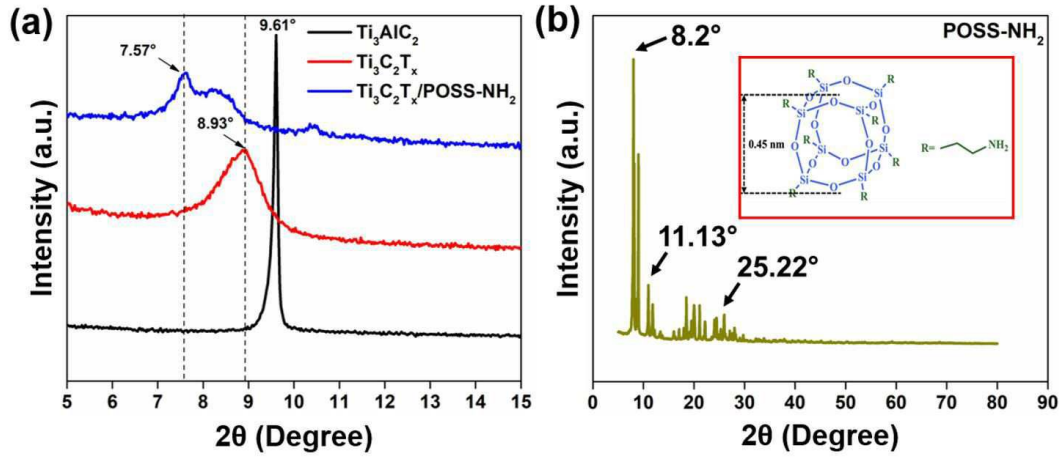
도면1


Ti3C2Tx MXene
Ti3C2Tx/POSS-NH2
POSS-NH2 Intercalation
HN
NH2
d002 = 0.96 nm
d002 = 1.17 nm
R= NH2

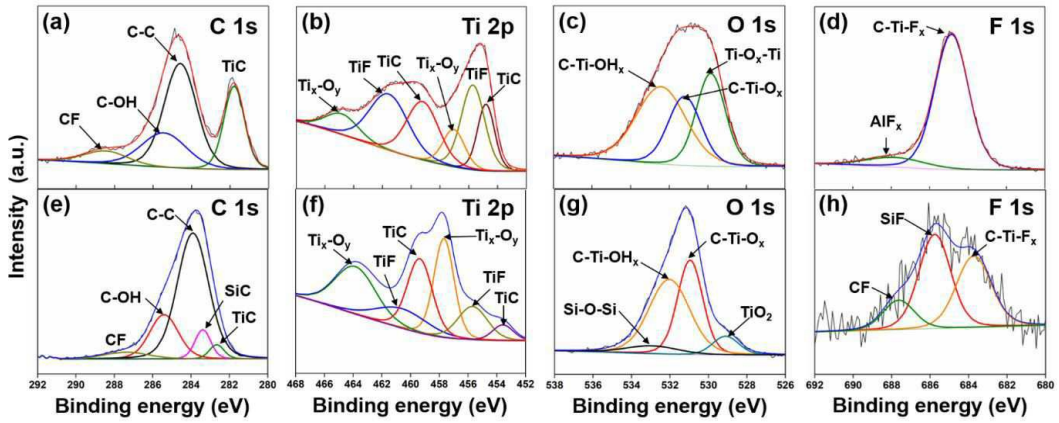
도면2


(a)
Transmittance (%)
Wavenumber (cm-1)
(b)
Intensity (a.u.)
2θ (Degree)
(c)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(d)
0.93 nm
d002 = 0.95nm
0.95 nm
Ti3C2Tx MXene
20 nm
(e)
d002 = 1.18 nm
Ti3C2Tx/POSS-NH2
20 nm
(f)
d111 = 0.34 nm
POSS-NH2
10 nm

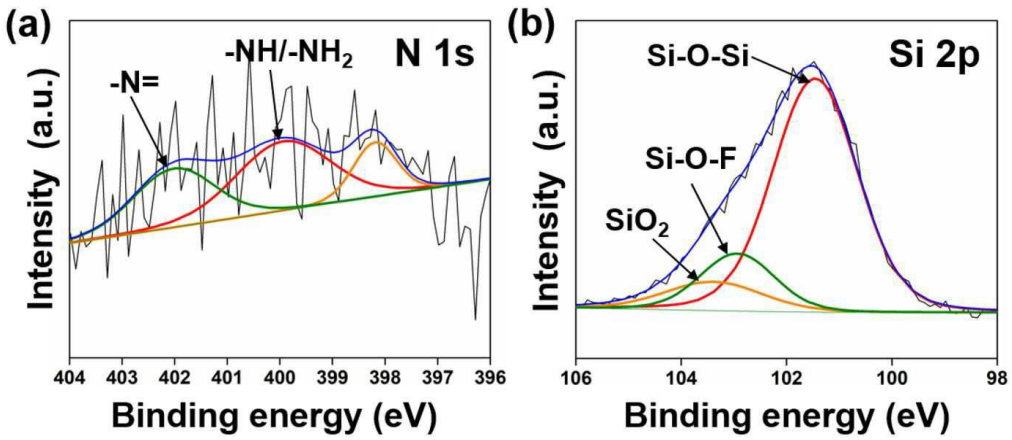
도면3


(a)
9.61°
7.57°
8.93°
Ti3AlC2
Ti3C2Tx
Ti3C2Tx/POSS-NH2
Intensity (a.u.)
2θ (Degree)
(b)
8.2°
POSS-NH2
0.45 nm
11.13°
25.22°
Intensity (a.u.)
2θ (Degree)

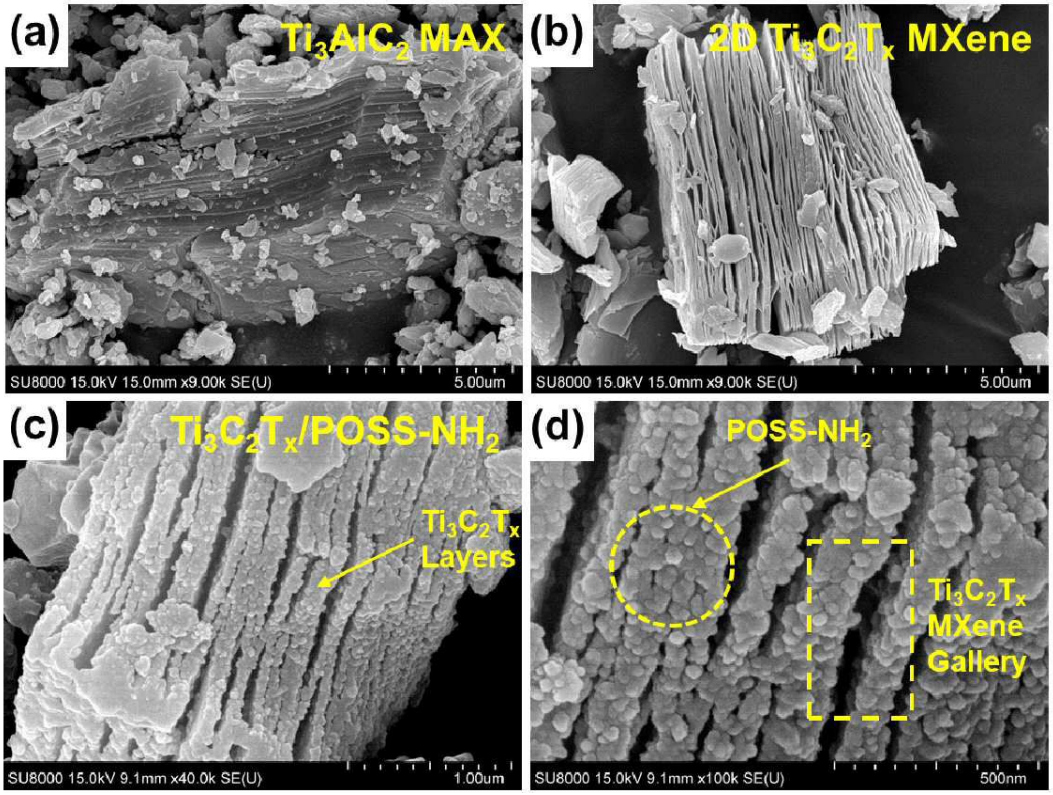
도면4


(a) C 1s
C-C
C-OH
CF
TiC
(b) Ti 2p
Tix-Oy
TiF
TiC
(c) O 1s
C-Ti-OHx
Ti-Ox-Ti
C-Ti-Ox
(d) F 1s
C-Ti-Fx
AlFx
(e) C 1s
C-C
C-OH
CF
SiC
TiC
(f) Ti 2p
Tix-Oy
TiF
TiC
(g) O 1s
C-Ti-OHx
C-Ti-Ox
Si-O-Si
TiO2
(h) F 1s
SiF
C-Ti-Fx
CF
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

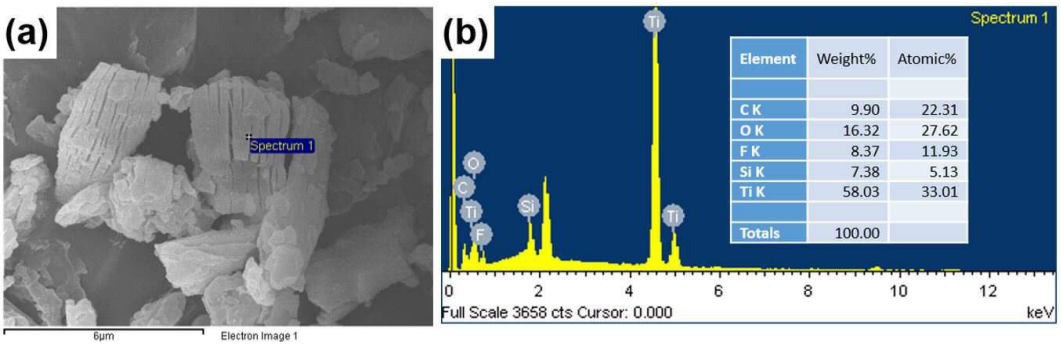
도면5


(a)
-NH/-NH2
N 1s
-N=
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(b)
Si-O-Si
Si 2p
Si-O-F
SiO2
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

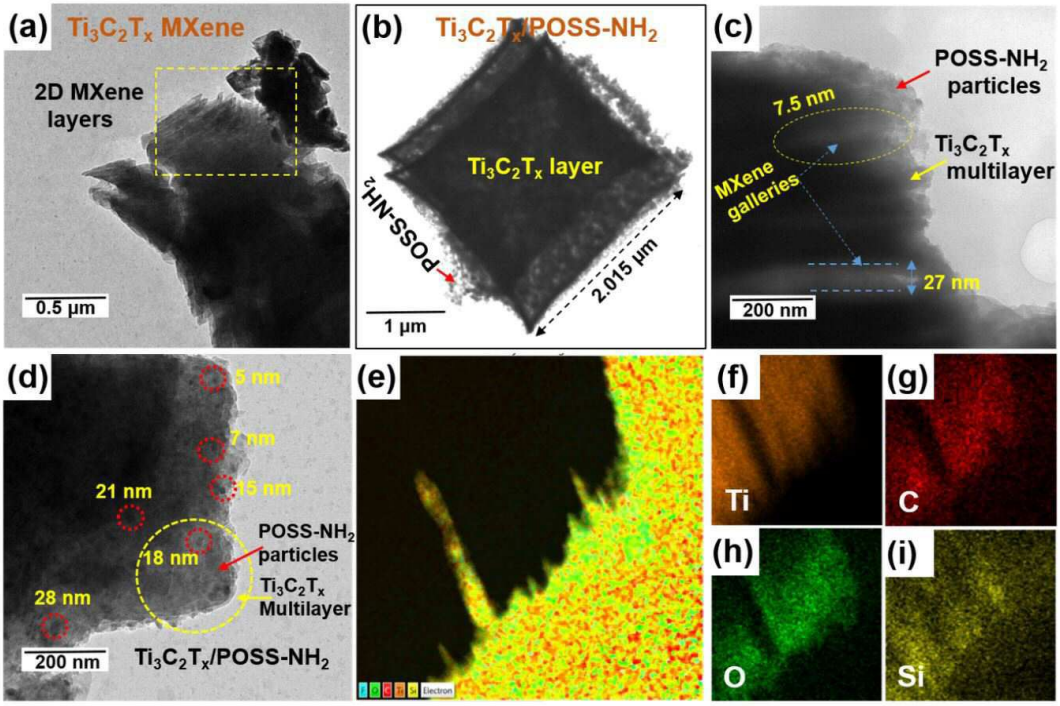
도면6


(a)
Ti_3AlC_2 MAX
SU8000 15.0kV 15.0mm x9.00k SE(U)
5.00um
(b)
2D $Ti_3C_2T_x$ MXene
SU8000 15.0kV 15.0mm x9.00k SE(U)
5.00um
(c)
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2
$Ti_3C_2T_x$ Layers
SU8000 15.0kV 9.1mm x40.0k SE(U)
1.00um
(d)
POSS-NH_2
$Ti_3C_2T_x$ MXene Gallery
SU8000 15.0kV 9.1mm x100k SE(U)
500nm

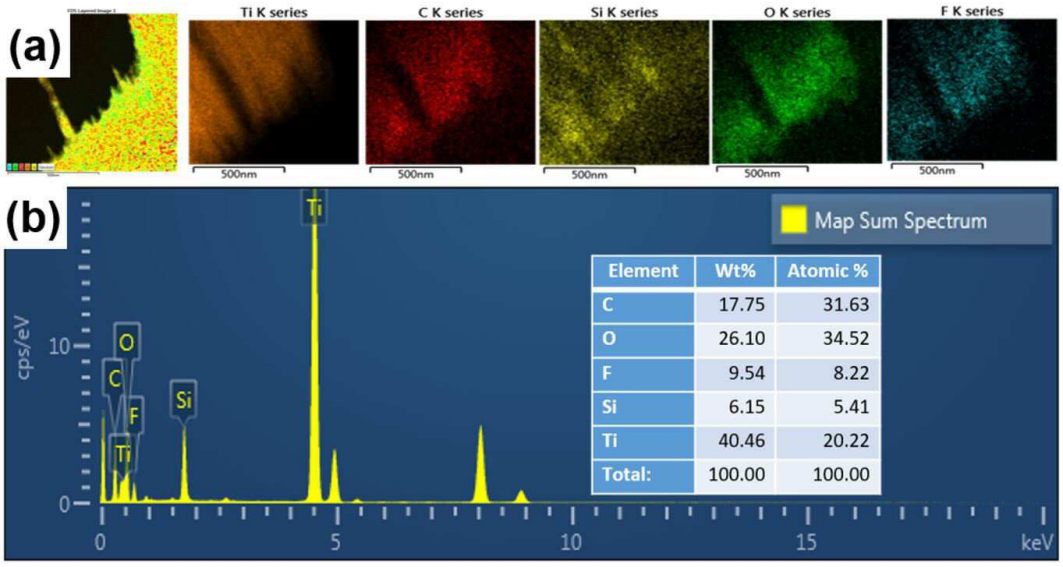
도면7


(a)
Spectrum 1
6µm
Electron Image 1
(b)
Spectrum 1
Element | Weight% | Atomic%
C K 9.90 22.31
O K 16.32 27.62
F K 8.37 11.93
Si K 7.38 5.13
Ti K 58.03 33.01
Totals 100.00
Full Scale 3658 cts Cursor: 0.000
keV

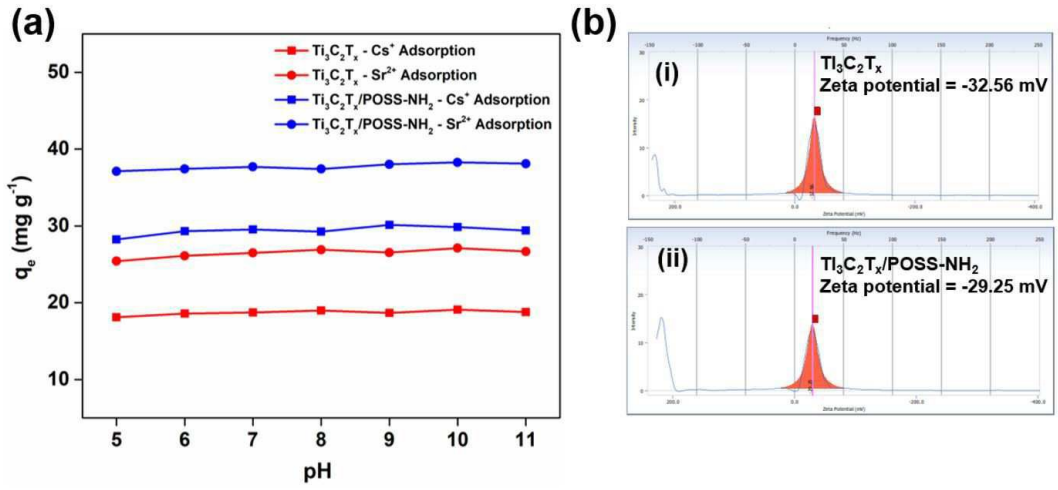
도면8


(a)
$Ti_3C_2T_x$ MXene
2D MXene layers
0.5 μm
(b)
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2
$Ti_3C_2T_x$ layer
POSS-NH_2
2.015 μm
1 μm
(c)
POSS-NH_2 particles
7.5 nm
$Ti_3C_2T_x$ multilayer
MXene galleries
27 nm
200 nm
(d)
5 nm
7 nm
21 nm
15 nm
POSS-NH_2 particles
18 nm
$Ti_3C_2T_x$ Multilayer
28 nm
200 nm
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2
(e)
(f)
Ti
(g)
C
(h)
O
(i)
Si

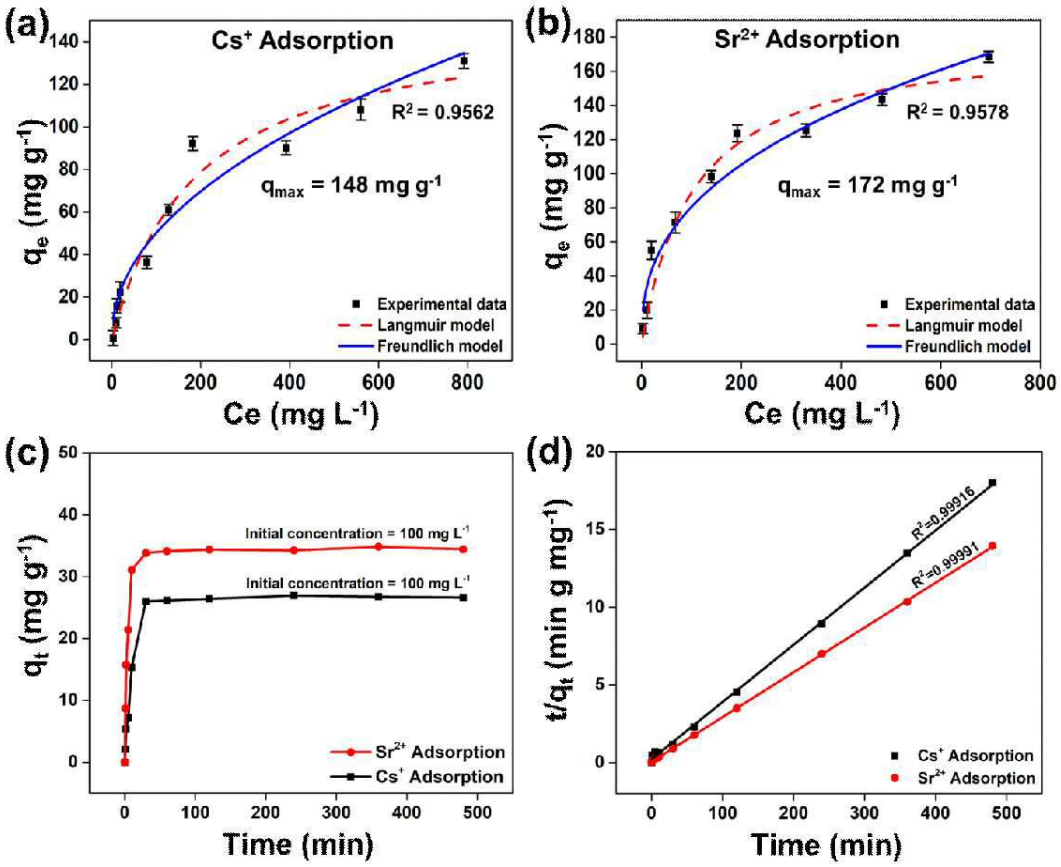
도면9


(a)
Ti K series
C K series
Si K series
O K series
F K series
500nm
(b)
Map Sum Spectrum
cps/eV
10
0
O
C
F
Ti
Si
Ti
0
5
10
15
keV
Element | Wt% | Atomic %
C | 17.75 | 31.63
O | 26.10 | 34.52
F | 9.54 | 8.22
Si | 6.15 | 5.41
Ti | 40.46 | 20.22
Total: | 100.00 | 100.00

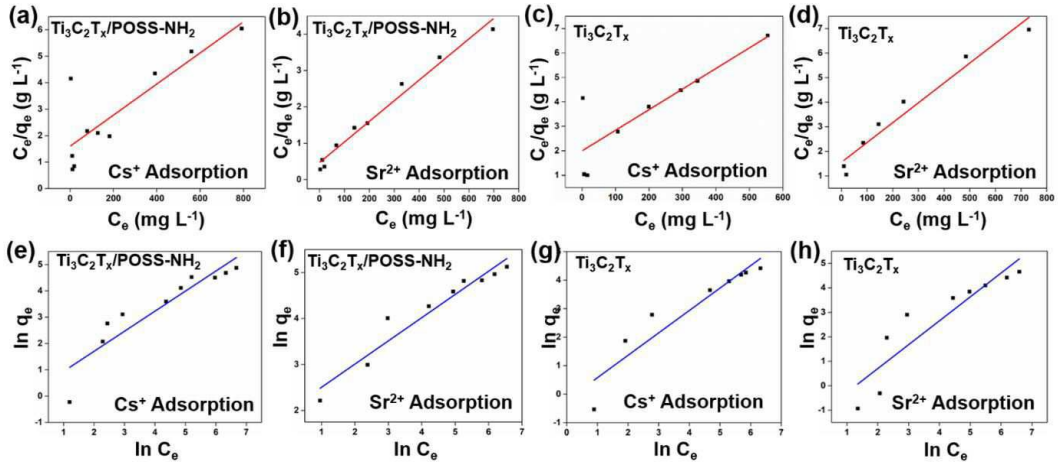
도면10


(a)
$Ti_3C_2T_x$ - Cs^+ Adsorption
$Ti_3C_2T_x$ - Sr^{2+} Adsorption
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 - Cs^+ Adsorption
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2 - Sr^{2+} Adsorption
q_e (mg g^{-1})
pH
(b)
(i)
$Ti_3C_2T_x$
Zeta potential = -32.56 mV
(ii)
$Ti_3C_2T_x$/POSS-NH_2
Zeta potential = -29.25 mV

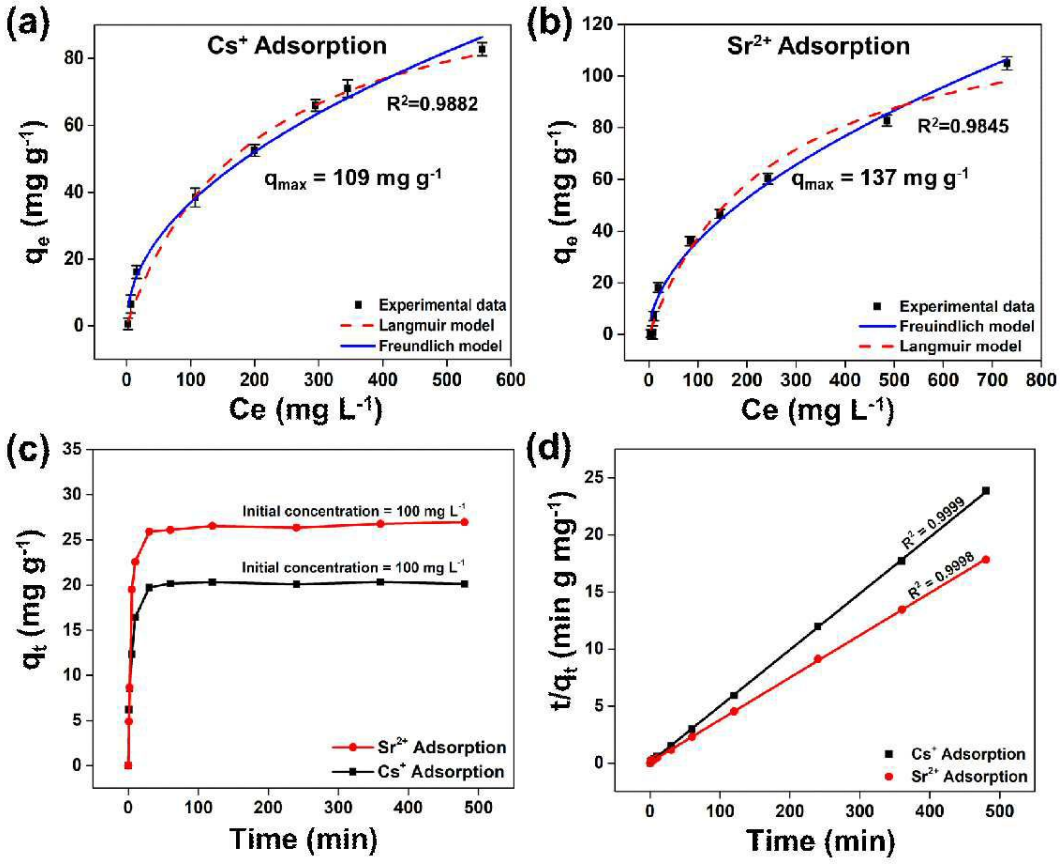
도면11


(a)
Cs^+ Adsorption
R^2 = 0.9562
q_{max} = 148 mg g^{-1}
Experimental data
Langmuir model
Freundlich model
q_e (mg g^{-1})
Ce (mg L^{-1})
(b)
Sr^{2+} Adsorption
R^2 = 0.9578
q_{max} = 172 mg g^{-1}
Experimental data
Langmuir model
Freundlich model
q_e (mg g^{-1})
Ce (mg L^{-1})
(c)
Initial concentration = 100 mg L^{-1}
Initial concentration = 100 mg L^{-1}
Sr^{2+} Adsorption
Cs^+ Adsorption
q_t (mg g^{-1})
Time (min)
(d)
R^2=0.99916
R^2=0.99991
Cs^+ Adsorption
Sr^{2+} Adsorption
t/q_t (min g mg^{-1})
Time (min)

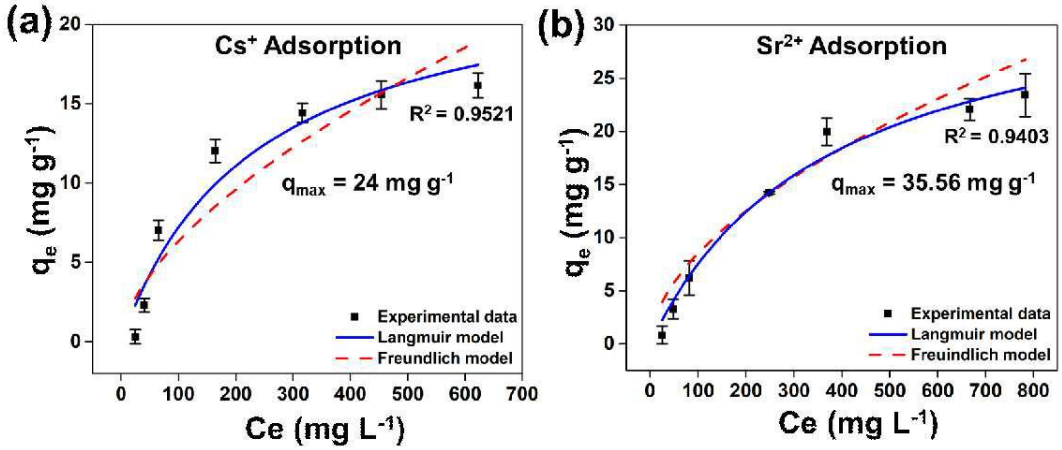
도면12


(a)
Ti3C2Tx/POSS-NH2
Ce/qe (g L-1)
Cs+ Adsorption
Ce (mg L-1)
(b)
Ti3C2Tx/POSS-NH2
Ce/qe (g L-1)
Sr2+ Adsorption
Ce (mg L-1)
(c)
Ti3C2Tx
Ce/qe (g L-1)
Cs+ Adsorption
Ce (mg L-1)
(d)
Ti3C2Tx
Ce/qe (g L-1)
Sr2+ Adsorption
Ce (mg L-1)
(e)
Ti3C2Tx/POSS-NH2
ln qe
Cs+ Adsorption
ln Ce
(f)
Ti3C2Tx/POSS-NH2
ln qe
Sr2+ Adsorption
ln Ce
(g)
Ti3C2Tx
ln qe
Cs+ Adsorption
ln Ce
(h)
Ti3C2Tx
ln qe
Sr2+ Adsorption
ln Ce

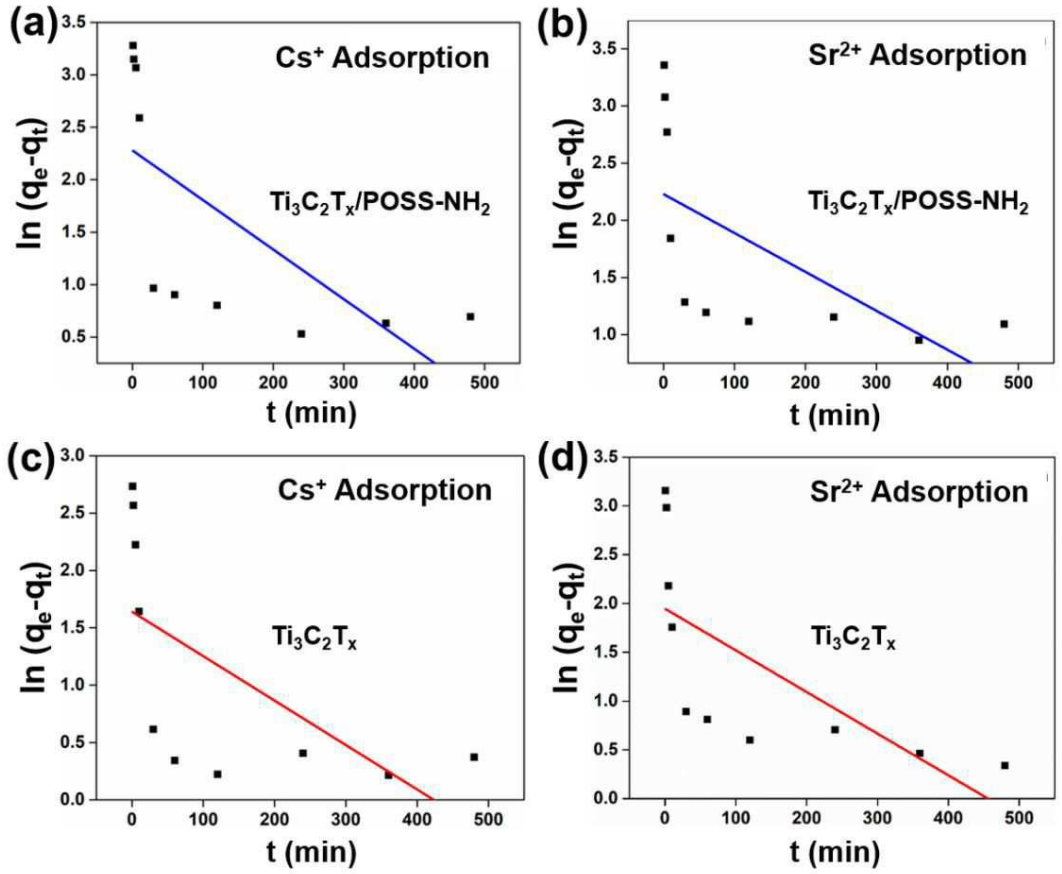
도면13


(a)
Cs+ Adsorption
R2=0.9882
qmax = 109 mg g-1
Experimental data
Langmuir model
Freundlich model
qe (mg g-1)
Ce (mg L-1)
(b)
Sr2+ Adsorption
R2=0.9845
qmax = 137 mg g-1
Experimental data
Freundlich model
Langmuir model
qe (mg g-1)
Ce (mg L-1)
(c)
Initial concentration = 100 mg L-1
Initial concentration = 100 mg L-1
Sr2+ Adsorption
Cs+ Adsorption
qt (mg g-1)
Time (min)
(d)
R2 = 0.9999
R2 = 0.9998
Cs+ Adsorption
Sr2+ Adsorption
t/qt (min g mg-1)
Time (min)

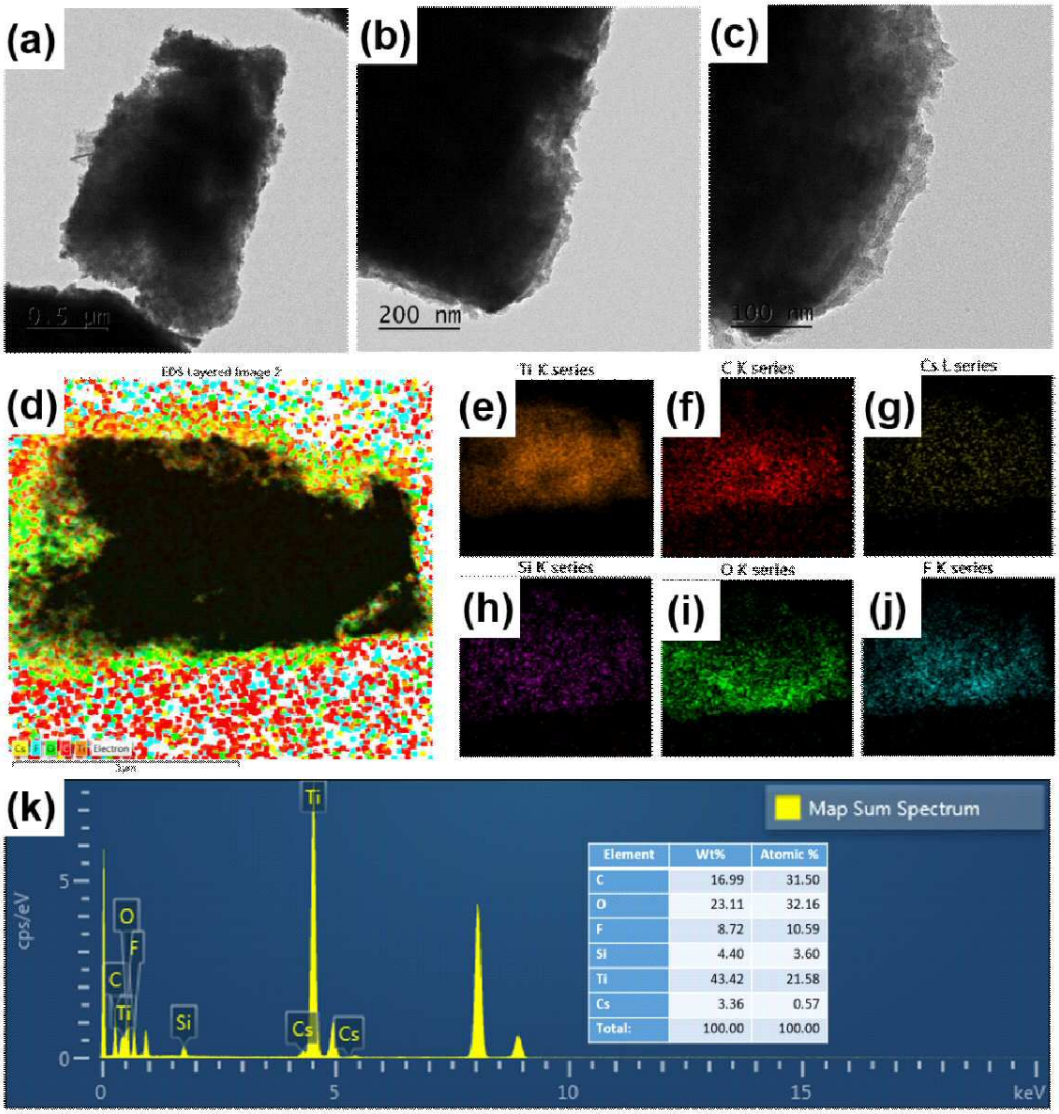
도면14


(a)
Cs⁺ Adsorption
R² = 0.9521
qmax = 24 mg g-1
Experimental data
Langmuir model
Freundlich model
qe (mg g-1)
Ce (mg L-1)
(b)
Sr²⁺ Adsorption
R² = 0.9403
qmax = 35.56 mg g-1
Experimental data
Langmuir model
Freuindlich model
qe (mg g-1)
Ce (mg L-1)

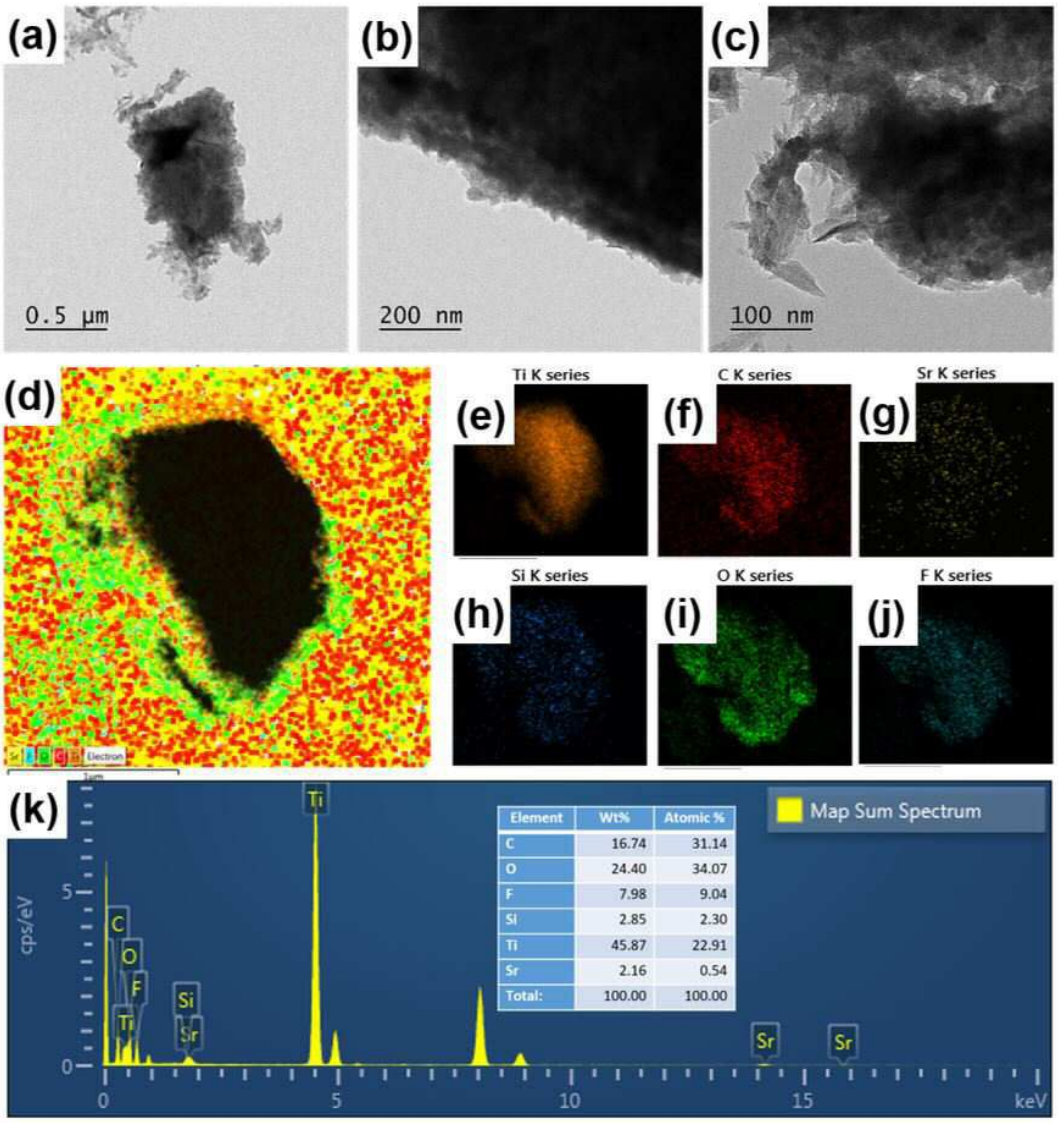
도면15


(a)
Cs⁺ Adsorption
Ti3C2Tx/POSS-NH2
ln (qe-qt)
t (min)
(b)
Sr²⁺ Adsorption
Ti3C2Tx/POSS-NH2
ln (qe-qt)
t (min)
(c)
Cs⁺ Adsorption
Ti3C2Tx
ln (qe-qt)
t (min)
(d)
Sr²⁺ Adsorption
Ti3C2Tx
ln (qe-qt)
t (min)

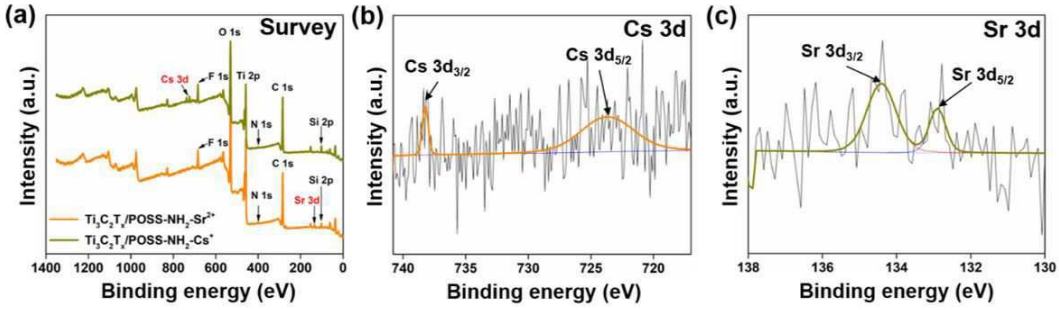
도면16


(a)
0.5 μm
(b)
200 nm
(c)
100 nm
(d)
EDS Layered Image 2
(e)
Ti K series
(f)
C K series
(g)
Cs L series
(h)
Si K series
(i)
O K series
(j)
F K series
(k)
Map Sum Spectrum
Element | Wt% | Atomic %
C | 16.99 | 31.50
O | 23.11 | 32.16
F | 8.72 | 10.59
Si | 4.40 | 3.60
Ti | 43.42 | 21.58
Cs | 3.36 | 0.57
Total: | 100.00 | 100.00
cps/eV
keV

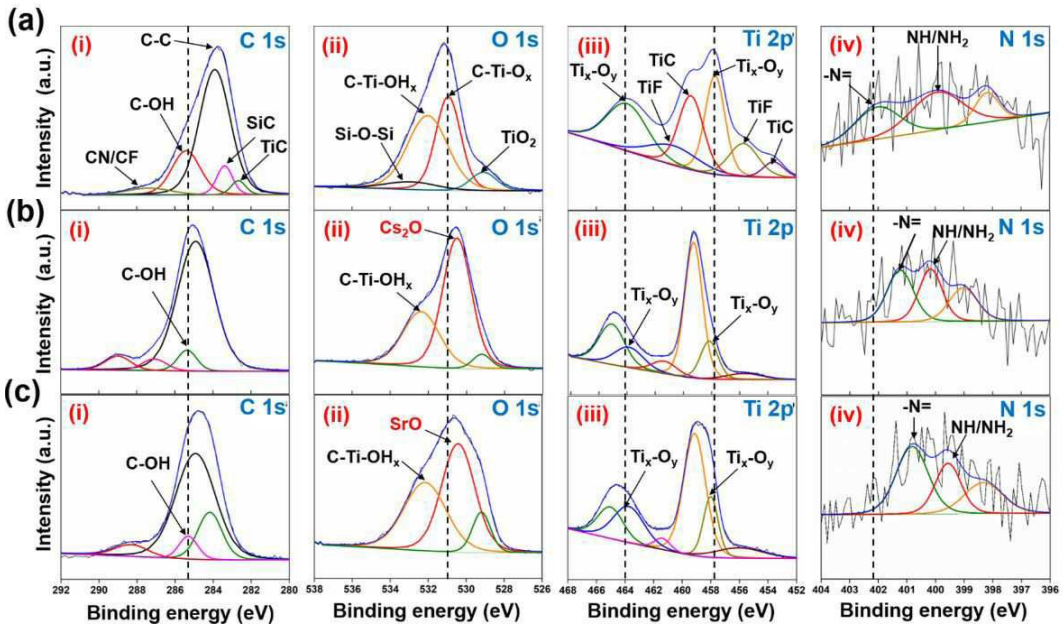
도면17


(a)
0.5 μm
(b)
200 nm
(c)
100 nm
(d)
(e)
Ti K series
(f)
C K series
(g)
Sr K series
(h)
Si K series
(i)
O K series
(j)
F K series
(k)
Map Sum Spectrum
Element | Wt% | Atomic %
C | 16.74 | 31.14
O | 24.40 | 34.07
F | 7.98 | 9.04
Si | 2.85 | 2.30
Ti | 45.87 | 22.91
Sr | 2.16 | 0.54
Total: | 100.00 | 100.00
cps/eV
keV

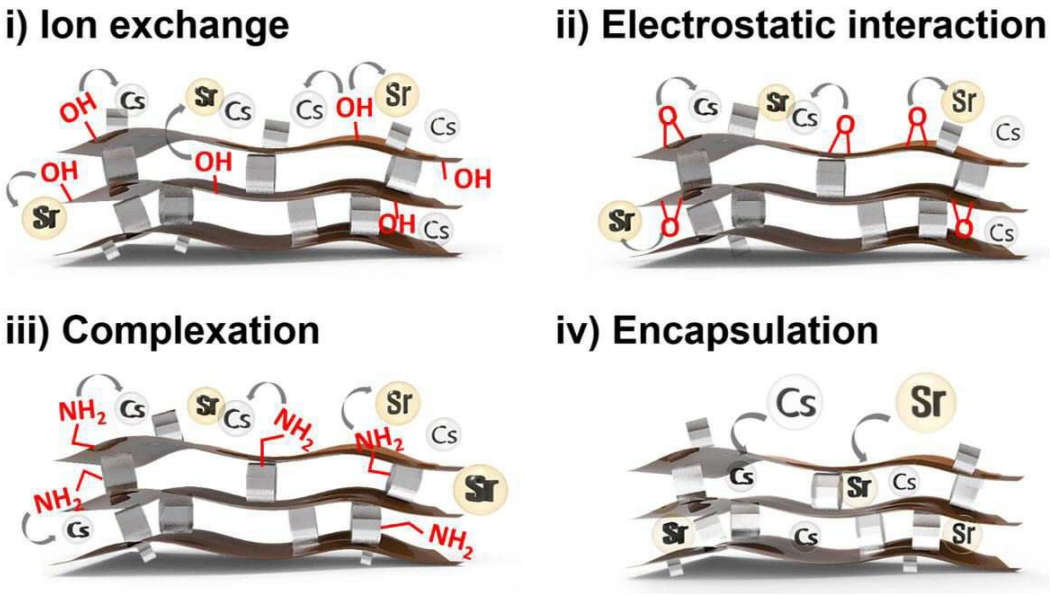
도면18


(a)
Survey
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(b)
Cs 3d
Cs 3d3/2
Cs 3d5/2
(c)
Sr 3d
Sr 3d3/2
Sr 3d5/2

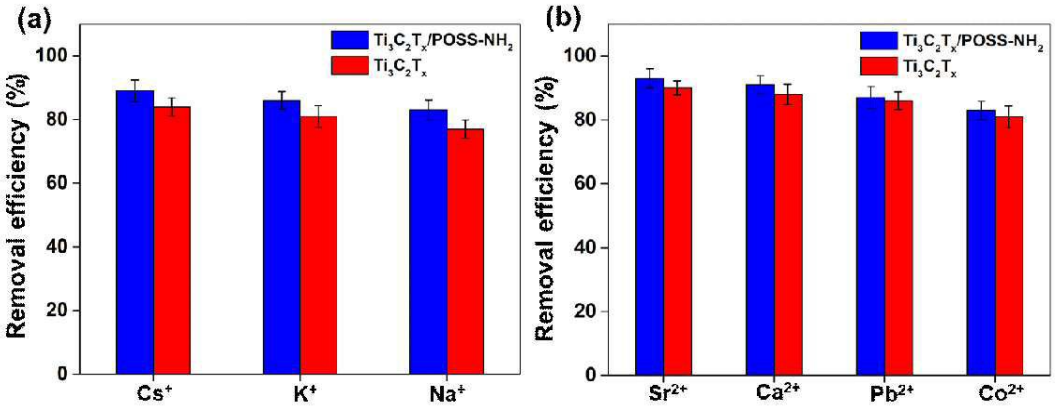
도면19


(a)
(b)
(c)
(i) C 1s
(ii) O 1s
(iii) Ti 2p
(iv) N 1s
C-C
C-OH
CN/CF
SiC
TiC
C-Ti-OHx
C-Ti-Ox
Si-O-Si
TiO2
Tix-Oy
TiC
TiF
NH/NH2
-N=
Cs2O
SrO
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

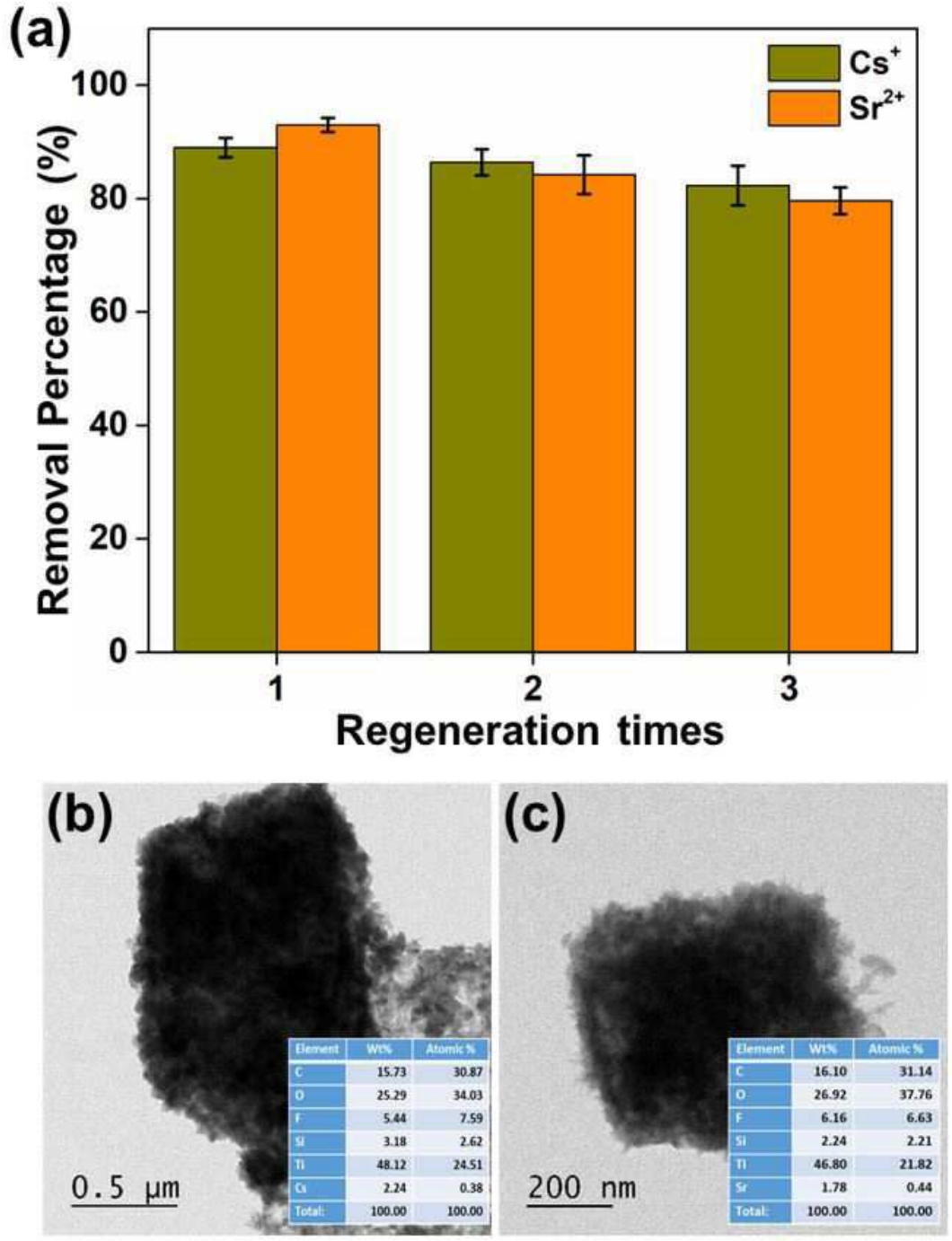
도면20


i) Ion exchange
ii) Electrostatic interaction
iii) Complexation
iv) Encapsulation
OH
Cs
Sr
NH2

도면21


(a)
Removal efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
Ti3C2Tx/POSS-NH2
Ti3C2Tx
Cs+
K+
Na+
(b)
Removal efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
Ti3C2Tx/POSS-NH2
Ti3C2Tx
Sr2+
Ca2+
Pb2+
Co2+

도면22


(a)
Removal Percentage (%)
100
80
60
40
20
0
1
2
3
Regeneration times
Cs+
Sr2+
(b)
0.5 μm
Element | Wt% | Atomic %
C | 15.73 | 30.87
O | 25.29 | 34.03
F | 5.44 | 7.59
Si | 3.18 | 2.62
Ti | 48.12 | 24.51
Cs | 2.24 | 0.38
Total: | 100.00 | 100.00
(c)
200 nm
Element | Wt% | Atomic %
C | 16.10 | 31.14
O | 26.92 | 37.76
F | 6.16 | 6.63
Si | 2.24 | 2.21
Ti | 46.80 | 21.82
Sr | 1.78 | 0.44
Total: | 100.00 | 100.00