



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160393
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/90 (2017.01) B01J 3/00 (2018.01)
H01B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/90 (2017.08)
B01J 3/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0057137
(22) 출원일자 2023년05월02일
심사청구일자 2023년05월02일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
구자승
대전광역시 유성구 지족로 343, 201동 301호(지족동, 반석마을아파트2단지)
김혜리
대전광역시 유성구 문화원로 140, 608호(봉명동, 하이랜드Ⅲ)
김도형
대전광역시 유성구 대학로141번길 46, 306호 (궁동)
(74) 대리인
특허법인오암

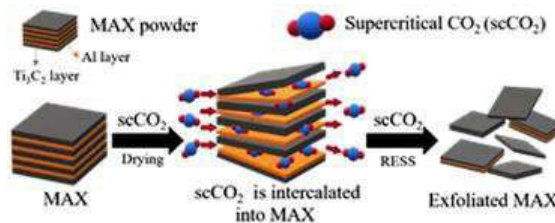
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 초임계 이산화탄소를 이용한 박리된 MAX의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 초임계 유체 환경을 기반으로 MAX의 건조 및 급속팽창 공정을 거치는 것이다. 초임계 이산화탄소 건조 단계는 MAX 입자가 뭉침 없이 건조되도록 하며, 초임계 이산화탄소 급속팽창 단계에서는 MAX 층 사이에 이산화탄소가 삽입된다. 이렇게 박리된 MAX는 화학적 조성의 변화가 없고, 산화된 MXene에 비해 장기간 경과 후에도 높은 전기전도도를 나타낸다. 따라서, 초임계 이산화탄소 공정은 MXene의 장점을 확보할 수 있는 친환경적인 물리적 박리 방법으로, 나노 전자소자 및 에너지 저장 소재의 실용화에 유리하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/04 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711137190
과제번호	2021M3H4A3A01043764
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업
연구과제명	복합재용 극한성능 유기섬유 부직포 중간재 설계 및 제조기술 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.04.26 ~ 2025.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

MAX 전구체를 유기용매에 분산시켜 MAX 분산용액을 제조하는 제1단계;

초임계 이산화탄소 하에서 건조하는 제2단계;

초임계 이산화탄소 하에서 급속팽창시키는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MAX 전구체는 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서, M은 전이금속이고, A는 13족 또는 14족 원소이며, X는 탄소(C) 또는 질소(N)이고, n은 1 내지 4이다)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 A는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 갈륨(Ga), 저마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(Tl), 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 MAX 전구체의 입자크기는 $75\mu m$ 이하인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 알코올계 용매인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 메톡시메탄올, 에톡시 메탄올, 메톡시 프로판올, 에톡시 프로판올, 및 디아세톤알코올 중 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기용매에 대한 MAX 전구체의 농도는 4mg/ml 내지 6mg/ml인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응 온도는 40° C 내지 50° C인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응 압력은 80bar 내지 100bar인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 반응 시간은 1.5 내지 2.5 시간인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 반응 온도는 80° C 내지 120° C인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 반응 압력은 80bar 내지 120bar인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 반응 시간은 0.5 내지 1.5 시간인 것을 특징으로 하는 박리된 MAX의 제조방법

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 박리된 MAX

청구항 16

제15항에 있어서,

하기 식으로 정의되는 ΔC (at%)의 값이 0.5 at% 이상인 박리된 MAX

$$\Delta C \text{ (at\%)} = C_0 - C_1$$

(C_0 은 X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정된 상기 MAX 전구체의 Ti-Al 원자 함량(at%)이며, C_1 은 초임계 이산화탄소 박리공정 이후에 XPS로 측정된 MAX층의 Ti-Al 원자 함량(at%)임)

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 MAX의 XRD 스펙트럼에서 회절각 $2\theta=52.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 에서의 피크를 가지는 박리된 MAX

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 MAX의 XRD 스펙트럼에서 회절각 $2\theta=9.5^\circ \pm 1.0^\circ$, $2\theta=19.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 및 $2\theta=38.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 에서의 피크를

갖지 않는 박리된 MAX

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 MAX의 전기전도도가 10MPa의 압력에서 250 S/cm 이상인 박리된 MAX

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 MXenes의 제조 기술 분야에 속하며, 특히 초임계 CO₂에 의하여 물리적으로 박리된 M_{n+1}AX_n 시트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2차원 층상 구조의 전이금속 탄화물과 질화물 재료인 MXenes은 고비표면적, 구조적 유연성, 표면 조정화학의 다양성, 고전도도, 풍부한 표면 d-오비탈 전자 등 독특한 물리적, 화학적 및 기계적 특성을 포함하고 있어 에너지 저장 및 발전, 전자파 차폐, 가스 및 압력 센서, 광촉매 및 전기 촉매 등 분야에서 광범위한 관심을 받고 있다.

[0003] MXene은 점토와 같은 특성을 부여하는 MAX를 박리함으로써 얻을 수 있으며, MXenes의 제조방법은 대부분 HCl + LiF 또는 HF 에칭과 같은 화학적 박리를 이용한다. 화학적 박리로 얻은 MXene은 낮은 산화 안정성을 나타내어 수일 내에 전기전도도가 감소한다. 또한, HF의 고부식성, 독성, 작동 위험성 및 환경에 대한 영향도 무시할 수 없는 문제점이다. 따라서, HF 식각 공정을 보다 온화한, 독성이 작고 친환경적인 방법으로 대체한 새로운 식각 방법을 탐색 및 개발할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2021-0015689호
(특허문헌 0002) 국제공개특허 제2021/076639호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 초임계 이산화탄소 공정을 통해 MAX의 화학적 조성의 변화 없이, 산화된 MXene에 비해 장기간 경과 후에도 높은 전기전도도를 나타낼 수 있는 친환경 물리적 박리 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 박리된 MAX의 제조방법은 MAX 전구체를 유기용매에 분산시켜 MAX 분산용액을 제조하는 제1단계, 초임계 이산화탄소 하에서 건조하는 제2단계, 초임계 이산화탄소 하에서 급속팽창시키는 제3단계를 포함한다.

[0007] MAX 전구체는 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] M_{n+1}AX_n

[0010] (상기 화학식 1에 있어서, M은 전이금속이고, A는 13족 또는 14족 원소이며, X는 탄소(C) 또는 질소(N)이고, n은 1 내지 4이다)

[0011] 상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 A는 알루미늄

미늄(Al), 실리콘(Si), 갈륨(Ga), 저마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(Tl), 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0012] MAX 전구체의 입자크기는 $75\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 유기용매는 알코올계 용매이며, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 메톡시메탄올, 에톡시 메탄올, 메톡시 프로판올, 에톡시 프로판올, 및 디아세톤알코올 중 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0014] MAX 분산용액에서 MAX 전구체의 농도는 4mg/ml 내지 6mg/ml 이 되도록 한다.
- [0015] 제2단계의 반응 온도는 40°C 내지 50°C 이며, 반응 압력은 80bar 내지 100bar 이고, 반응 시간은 1.5 내지 2.5 시간인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 제3단계의 반응 온도는 80°C 내지 120°C 이며, 반응 압력은 80bar 내지 120bar 이고, 반응 시간은 0.5 내지 1.5 시간인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명은 또한 이러한 방법으로 제조된, 초임계 이산화탄소 처리에 의하여 박리된 MAX를 포함한다.
- [0018] 본 발명에 의하여 박리된 MAX는 하기 식으로 정의되는 $\Delta\text{C (at\%)}$ 이 $0.5\text{ at\%}$ 이상의 값을 갖는다.
- [0019] $\Delta\text{C (at\%)} = \text{C}_0 - \text{C}_1$
- [0020] 여기서 C_0 는 X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정한 상기 MAX 전구체의 Ti-Al 원자 함량(at%)이며, C_1 은 초임계 이산화탄소 박리공정 이후에 XPS로 측정한 MAX층의 Ti-Al 원자 함량(at%)이다.
- [0021] 본 발명에 의하여 박리된 MAX는 XRD 스펙트럼에서 회절각 $2\theta=52.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 에서의 피크를 가지고, 회절각 $2\theta=9.5^\circ \pm 1.0^\circ$, $2\theta=19.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 및 $2\theta=38.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 에서의 피크는 갖지 않는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에 의하여 박리된 MAX의 전기전도도는 10MPa 의 압력에서 250 S/cm 이상이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 초임계 이산화탄소를 이용한 박리된 MAX 제조방법은 불산을 사용하지 않아 작업자 및 환경에 대해 안전하고, 빠르고 쉽게 제조할 수 있으며, 장기간 전기전도도를 유지할 수 있어 에너지 저장 소재로서의 안정성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도1은 초임계 이산화탄소를 이용한 박리 공정을 도식화한 그림이다.
- 도2는 이산화탄소 상 다이어그램에서 초임계 유체 영역을 표시한 그림이다.
- 도3은 물리적 박리 공정(좌)과 화학적 박리 공정(우)을 비교한 그림이다.
- 도4는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.
- 도5는 X선 회절 분석법(XRD)으로 분석한 결과이다.
- 도6은 X선 회절 분석법(XRD)으로 분석한 결과이다.
- 도7은 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 결과이다.
- 도8은 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 결과이다.
- 도9는 분체저항 측정기로 전기전도도를 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 도면을 참고하여 초임계 이산화탄소를 이용한 박리된 MAX의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0027] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이

고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [0029] 본 발명의 예시적인 구현예에서는, MAX 전구체를 유기용매에 분산시켜 MAX 분산용액을 제조하는 제1단계, 초임계 이산화탄소 하에서 건조하는 제2단계, 초임계 이산화탄소 하에서 급속팽창시키는 제3단계를 포함하는 박리된 MAX의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 도1은 초임계 이산화탄소를 이용한 박리과정의 모식도를 나타낸 것이다. 초임계 CO₂는 표면장력이 없기 때문에 다공성 구조체에 쉽게 침투할 수 있고, 확산속도가 빨라 도1에 나와 있는 것처럼 층을 관통하여 MAX 시트를 팽창시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명에서는 먼저 MAX 전구체를 유기용매에 분산시켜 MAX 분산용액을 제조하는 단계를 진행한다. MAX 전구체는 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] [화학식 1]
- [0033] $M_{n+1}AX_n$
- [0034] (상기 화학식 1에 있어서, M은 전이금속이고, A는 13족 또는 14족 원소이며, X는 탄소(C) 또는 질소(N)이고, n은 1 내지 4이다)
- [0035] 상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 A는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 갈륨(Ga), 저마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(Tl), 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] MAX 전구체는 10층 이상의 단위층들이 적층된 결정으로서, 알루미늄층 또는 실리콘층(A층)에 의해서 전이금속층(M층)과 탄소층 또는 질소층(X층)이 서로 강하게 결합되어 있다. 따라서 반응속도를 높이기 위해 균일한 크기의 MAX로 만든 뒤 충분한 양의 유기용매에 침지시킨다.
- [0037] 펠렛 형태의 MAX는 유발로 곱게 갈아 분말로 제조한 다음 200 내지 400 메쉬를 이용하여 입자크기는 75 μ m 이하가 되도록 체질한다. 이렇게 얻은 MAX는 유기용매에 4mg/ml 내지 6mg/ml의 농도로 분산시킨다. 유기용매는 알코올계 용매로, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 메톡시메탄올, 에톡시 메탄올, 메톡시 프로판올, 에톡시 프로판올, 및 디아세톤알코올 중 선택된 하나 이상을 사용할 수 있고, 그 중에서도 에탄올을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0038] MAX 분말이 잘 분산되도록 하기 위해서는 sonication bath 또는 팁을 이용하여 초음파로 파쇄하는 과정을 실시한다. 이렇게 충분히 분산된 MAX 분산용액은 초임계 장비 챔버에 채워 건조 및 급속팽창 과정을 실시한다. 초임계 이산화탄소는 임계온도 31.1° C 이상, 임계압력 7.4MPa(74bar) 이상에서만 형성되므로(도2), 온도와 압력은 초임계 반응에서 중요한 요소이다.
- [0039] 제2단계의 초임계 이산화탄소 건조공정은 40° C 내지 50° C의 온도와 80bar 내지 100bar (8MPa~10MPa)의 압력 조건에서 1.5 내지 2.5 시간 정도 반응시킨다. 가장 바람직하게는 45° C, 100bar에서 2시간 동안 건조시킨다.
- [0040] 제3단계의 초임계 이산화탄소 급속팽창공정은 80° C 내지 120° C의 온도와 80bar 내지 120bar(8MPa~12MPa)의 압력 조건에서 0.5 내지 1.5 시간 정도 반응시킨다. 가장 바람직하게는 100° C, 120bar에서 1시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 MAX 샘플을 다시 확보한다.
- [0041] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 비교예 및 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0043] **실시예 및 비교예**
- [0044] 박리되지 않은 MAX 전구체를 비교예1로, 불소화합물을 사용한 화학적 박리과정을 비교예2로 하고, 초임계 이산

화탄소를 사용한 물리적 박리과정을 실시예1 내지 실시예5로 하였다. 두 반응은 도3에 간략히 도식화하여 나타내었다. 초임계 유체 공정은 서로 다른 CO₂ 조건에서 두 가지 연속적인 단계, 즉 초임계 건조(SD) 및 초임계 현탁액의 급속 팽창(RESS)으로 구성된다. HF로 에칭하여 화학적으로 박리된 MXene은 Ti₃AlC₂를 HF 또는 HCl와 LiF로 에칭하여 얇은 조각으로 갈라진 Ti₃C₂T_x를 얻기 위해 사용되었다. 이 방법은 분리된 계면에서 -OH/-F와 같은 작용기에 의해 TiO₂로 쉽게 산화되기 때문에 전기전도도 감소를 야기한다.

[0046] (비교예2) 화학적 방법으로 박리된 Ti₃AlC₂

Ti₃AlC₂ MXene은 Ti₃AlC₂ MAX에 HCl과 LiF의 혼합물을 첨가하여 제조하였다. MXene 합성용액은 증류수(10mL)와 염산(10mL)을 첨가하여 550rpm으로 교반한 후 LiF(2g)를 천천히 첨가하였다. Ti₃AlC₂ 분말 2g을 200 mesh로 체질한 후 Ti₃AlC₂ 합성용액에 첨가하였다. MXene 합성용액은 상온(21° C)에서 24시간 동안 유지한 뒤 550rpm으로 교반하였다. 24시간 후 합성 반응이 완료되면, MXene 합성용액에 과량의 증류수를 첨가한 뒤 원심분리하여 행귀내는 과정을 실시하여 pH가 6-7이 되도록 조정하였다. 원심분리 후 침전된 MXene은 증류수 40mL를 넣고 80분간 흔들여 박리하였다. 상등액에 분산되어 있는 박리된 MXene을 얻기 위해 3000rpm으로 원심분리를 다시 수행하였다. 이 산화된 MXene은 증류수에 2주 동안 방치한 후 동결 건조하여 분말을 얻었다.

[0049] (실시예1-5) 초임계 이산화탄소로 박리된 Ti₃AlC₂

박리된 MAX(초임계CO₂-MAX)는 MAX에 초임계 CO₂ 유체를 처리하여 얻을 수 있다. MAX(Ti₃AlC₂) 분말은 우크라이나 Y-Carbon, Ltd.에서 구입하였다. Ti₃AlC₂분말(85~95 wt% Ti₃AlC₂, 5~10 wt% TiC, 1~5 wt% Al₂O₃)은 200 및 400 mesh를 사용하여 순차적으로 체질하였다. Ti₃AlC₂(200mg)를 에탄올 40mL에 첨가하여 5mg/mL의 농도가 되도록 제조하였다. 용액은 1시간 동안 sonication bath에서 초음파 파쇄 처리, 1분 동안 40% 진폭에서 텅 초음파 처리 및 추가로 1시간 동안 sonication bath에서 초음파 파쇄 처리하였다.

1차적으로 분산된 MAX 용액은 동결건조 또는 초임계 건조 공정을 이용하여 용매를 제거하고 MAX 분말을 확보하였다. 초임계 건조 공정은 분산된 MAX 용액을 초임계 CO₂(ILSHIN AUTOCLAVE, SCD-BP-1, Korea)를 사용하여 건조 및 박리하였다. 초임계 건조공정을 위해 초음파 처리된 MAX 분산액(1.6g, 5mg/mL)을 초임계 이산화탄소 챔버에 넣고 45° C의 온도와 100 bar의 CO₂ 압력에서 2시간 동안 건조과정을 수행하였다. 이 과정에서 출구 밸브를 열어 CO₂ 가스를 흐르게 하고 에탄올을 제거하여 MAX 에어로겔 분말을 얻었다.

동결 건조가 끝난 MAX 분말은 초임계 챔버 내에 투입하여 급속팽창 공정을 진행하였고, 초임계 건조한 MAX 분말은 윈스텝으로 급속팽창 공정을 이어서 진행하였다. 급속팽창 공정은 (1) 36° C의 온도와 82bar의 CO₂ 압력, (2) 100° C의 온도와 120bar의 CO₂ 압력의 두 가지 조건으로 각각 1시간 동안 수행하였다.

이하 표1에서 비교예 및 실시예들의 제조방법에 대하여 표시하였다.

표 1

	건조 공정	급속팽창 공정
비교예1	없음	없음
실시예1	없음	100°C, 120bar, 1시간
실시예2	동결 건조	
실시예3	초임계 건조 (45°C, 100bar, 2시간)	
실시예4	동결 건조	36°C, 82bar, 1시간
실시예5	초임계 건조 (45°C, 100bar, 2시간)	

[0056] (실험예1) 박리된 Ti_3AlC_2 의 외형적 특성분석

[0057] 박리된 MAX 구조는 전계방사형 주사현미경 FE-SEM(CLARA, TESCAN, 체코)을 사용하여 분석하였다. 도4는 비교예 1, 실시예5, 실시예3 및 비교예2의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 비교예1(a)은 자연 그대로의 MAX가 다층으로 적층된 구조를 가지고 있음을 보여준다. 단, 실시예5(b)와 같이 36° C에서 건조 및 급속팽창 진행한 경우 MAX의 층상구조가 확장됨을 확인할 수 있었다. 대조적으로, 100° C에서 건조 및 급속팽창을 진행한 실시예3(c)의 MAX 시트는 다층 구조나 적층 구조 없이 박리되었다. 비교예2(d)의 SEM 이미지는 실시예3(c)과 유사한 시트 크기를 보여주었으며, 이는 초임계 CO_2 공정을 통해서도 화학적 식각처리의 경우처럼 MAX의 박리가 가능함을 말해준다.

[0059] (실험예2) 박리된 Ti_3AlC_2 의 구조적 특성분석

[0060] 박리된 Ti_3AlC_2 의 분말 XRD 패턴은 X선 회절계(SmartLab, Rigaku Corporation, 일본)를 사용하여 획득하였고 XRD 회절 피크는 5-80° 의 2 θ 범위에서 얻어졌다. 그 결과를 도5 및 도6에 나타내었다. 최상단의 검은색 선은 아무 처리하지 않은 비교예1의 XRD 피크를 나타낸다. 실시예1(빨간색 선)은 건조 과정 없이 100° C, 120bar에서 급속팽창을 진행한 것의 결과이다. 실시예2(녹색 선) 및 실시예4(마젠타 선)는 동결 건조 후 각각 100° C/120bar 및 36° C/82bar에서 추가 급속팽창 공정을 진행한 것이다. 마지막으로, 실시예3(파란색 선) 및 실시예5(노란색 선)는 에탄올의 MAX 현탁액을 bath 및 tip sonication으로 처리한 후 초임계 CO_2 로 건조(45° C/100bar)하고 각각 급속팽창(100° C/120bar 및 36° C/82bar)시킨 것이다.

[0061] 비교예1의 XRD 피크는 Ti_3AlC_2 MAX 결정의 (002), (004), (101), (103), {(008),(104)}, (105), (107), (108), (109), (110), (1011), (1012), (118) 및 (204) 피크에 각각 대응하여 2 θ = 9.5° , 19.1° , 34.0° , 36.7° , 38.8° , 41.7° , 48.4° , 52.3° , 56.4° , 60.2° , 65.5° , 70.4° , 73.9° , 74.1° 에서 나타났다. 도5의 (a)는 실시예3을 제외하고는 (002) 피크의 강도가 모두 동일함을 보여준다. 실시예4와 실시예5는 급속팽창 조건이 동일하고 건조 방법만 다른데, 실시예4는 비교예1의 XRD 피크와 비교하여 차이가 없었으므로 MAX 팽창에 불리한 조건임을 알 수 있다. 대조적으로, (108) 피크는 실시예5에서 비교적 두드러졌다. 이는 MAX 팽창에 효과적인 건조 공정으로 인해 (002) 피크가 약해졌음을 나타낸다.

[0062] 실시예3의 (002), (004) 및 (008) 피크는 도5의 (b)에 표시된 XRD 패턴에서 사라졌다. 이는 MAX의 층 박리를 달성하기 위해서는 건조 공정과 급속팽창 공정이 모두 필요하다는 것을 의미한다. 급속팽창 공정의 경우, 100° C, 120bar의 조건이 36° C, 82bar의 조건보다 더 효과적이었다. 이러한 층 분리는 알루미늄이 티타늄과 결합 강도가 약하기 때문에 발생한다. 특히 실시예3은 층 내부의 결정 평면에 해당하는 XRD 데이터에서 여전히 (108) 피크를 나타내며, 이는 층 내부의 결정 구조가 건조 공정 및 급속팽창 공정에 의해 영향을 받지 않음을 의미한다.

[0064] (실험예3) 박리된 Ti_3AlC_2 의 물리적 특성분석

[0065] 초임계 CO_2 처리에 의해 표면 화학 구조가 변경되었는지는 X-선 광전자 분광기(K-Alpha, Thermo Scientific, 미국)를 이용하여 측정하였다. Ti_3AlC_2 는 각각 약 74, 284, 458 및 532eV의 결합 에너지를 갖는 Al, C, Ti 및 O의 주요 피크를 갖는다. 도7은 비교예1(a-b) 및 실시예3(c-d)의 결합 에너지를 보여준다. 도8은 비교예1 및 실시예3의 C 1s 및 Al 2p의 XPS 스펙트럼을 보여준다. Ti 2p 및 O 1s의 XPS 스펙트럼에서 Ti-Al(Ti 2p_{3/2}, 453.6 eV), Ti-C(Ti 2p_{3/2}, 454.3 eV), Ti-O(455.6, 458.5, 464.2 eV), Ti-Al(Ti 2p_{1/2}, 460.2 eV), Ti-C(Ti 2p_{1/2}, 460.5), O-Ti (530.4 eV) 및 Al₂O₃ (532.5 eV)에 대한 피크가 나타났다. 비교예1과 실시예3을 비교하면, 초임계 CO_2 처리는 물리적 박리 방법이기 때문에 XPS 스펙트럼 간에 큰 차이가 나타나지 않았다. MXene에 대한 이전 연구에서는 LiF+HCl 처리를 통해 Al이 에칭되었기 때문에 Ti-Al 피크가 사라졌던 것이다. 게다가 화학적 에칭법을 이용하였을 때, 알루미늄은 에칭되어 OH, F, O 등으로 치환되었다. 도8의 (d) 실시예3 결과는 초임계 CO_2 처리 후에도

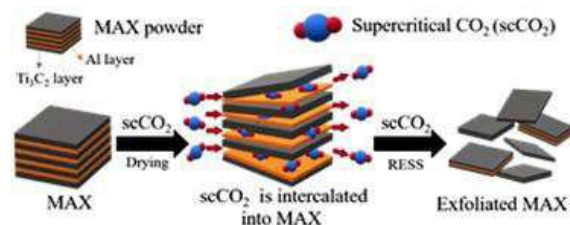
Al-O, Al-Ti-O 및 Al-Ti 피크가 존재함을 나타낸다. 즉, 초임계 CO₂ 처리는 MAX의 화학적 조성에 영향을 미치지 않았다.

[0067] (실험예4) 박리된 Ti₃AlC₂의 전기화학적 특성분석

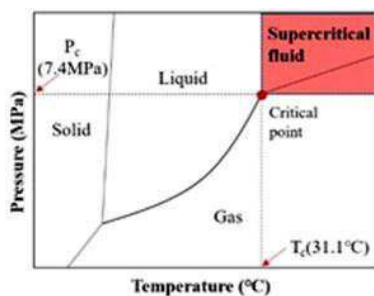
[0068] 물리적으로 박리된 실시예3의 분말시료를 준비하고 압력의 함수로서 분체저항 측정을 통해 비교예1 및 비교예2의 전도도와 비교하였다(도9). 비교예1, 실시예3, 비교예2의 전기저항은 분체저항측정기(HPRM-FA2; HANTCH, Korea)를 이용하여 측정하였다. 측정시료는 바닥면에 동량의 시료가 충분히 채워지도록 직경 25mm, 높이 50mm의 원통형 몰드 안에 준비하였다. 비교예1, 실시예3 및 비교예2는 10MPa의 압력에서 각각 457, 303 및 46 S/cm의 전기전도도를 나타냈다. 실시예3은 압력에 따른 전기전도도의 증가를 보여준다. 전기전도도는 6MPa와 9MPa에서 급격하게 증가했는데 이는 입자들이 서로 접촉하여 네트워크를 형성했기 때문이다. 그러나 도9의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 비교예2는 TiO₂의 출현 때문에 비교예1 및 실시예3보다 전기전도도가 낮다. 따라서 초임계 CO₂ 건조와 급속팽창의 조합은 화학구조를 바꾸지 않고 MAX 팽창 및 박리에 효과적인 방법이다.

도면

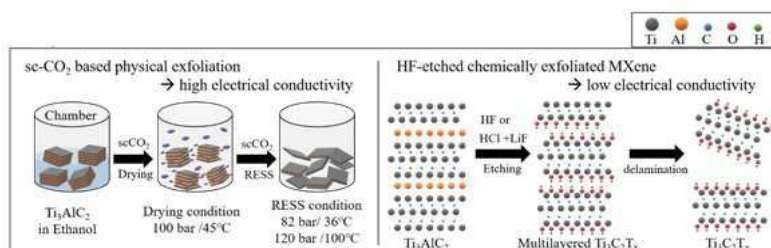
도면1



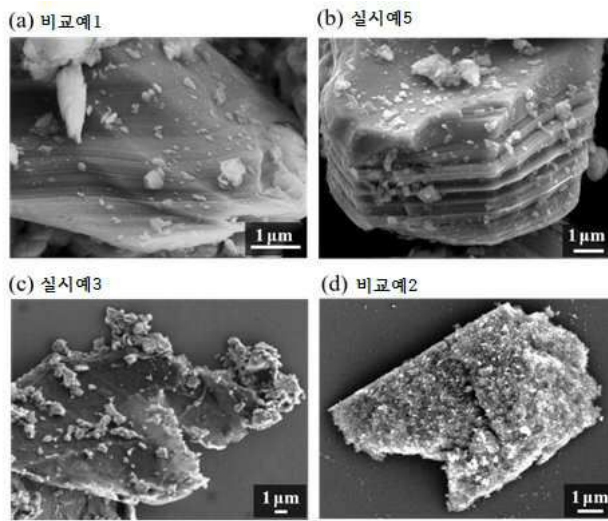
도면2



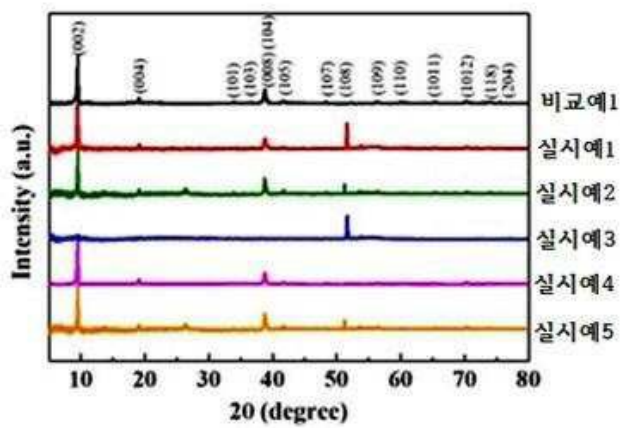
도면3



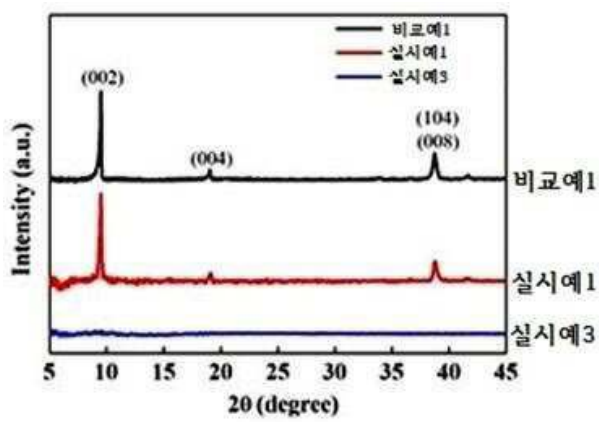
도면4



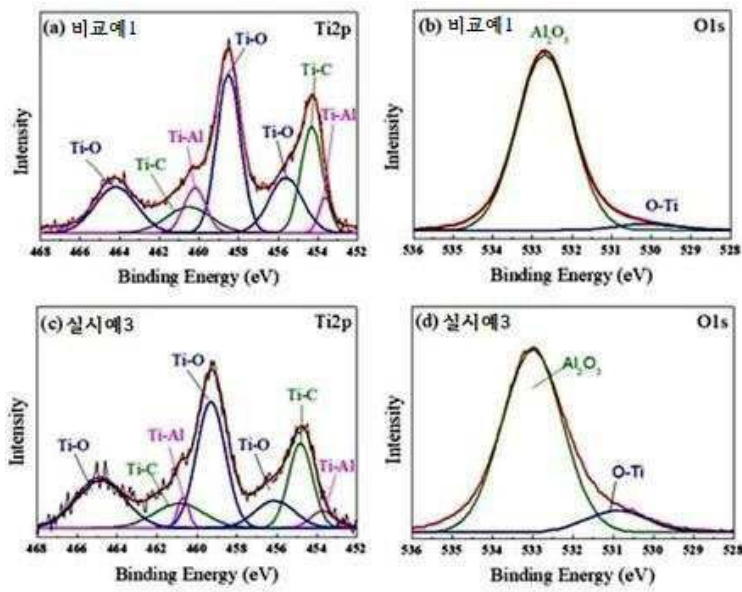
도면5



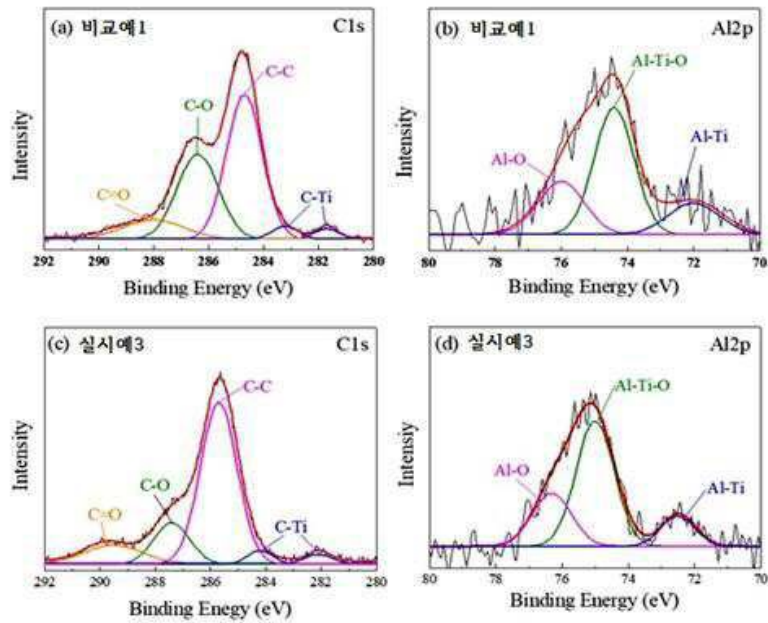
도면6



도면7



도면8



도면9

