

# 유동성 맥신젤을 이용한 고전도도 및 고강도 $Ti_3C_2T_x$ 맥신 섬유 제조와 SAXS를 이용한 미세구조 분석

본 연구그룹에서는 2021년 최근 각광받는 2차원 나노물질인 맥신의 젤 네트워크 강화와 구조적 제어를 통해 고강도 및 고전기전도도 맥신 섬유를 제작할 수 있음을 보여주는 논문을 보고했다. 이 연구는 나노물질의 상호작용에 대한 이해를 토대로 자가조립 구조를 제어할 수 있고 이것이 조립체의 최종적 물성에 지대한 영향을 미치는 것을 보여준다. 여기서 이 연구 내용의 전체적인 요약과, 자가조립 구조의 분석을 위해 포항가속기연구소 4C SAXS 빔라인에서 얻어진 데이터가 어떻게 적용되었는지에 대하여 소개하고자 한다.

2차원(2D) 나노물질은 우수한 물리적, 화학적, 전자 및 전기적 특성을 지녔을 뿐만 아니라, 고유한 이방성 덕분에 계층적 구조를 지닌 조립체를 구성하기에 적절한 빌딩 블록이며 뛰어난 분산성을 지녀 다양한 용액 공정을 통해 응용되고 있다. 하지만 2D 나노물질의 조립은 필수적으로 미세 공극, 나노물질 접합부의 경계면, 나노시트들의 국부적인 무작위 배향 등의 구조적 결함을 수반하고, 이는 조립된 구조체의 물성을 저하시킨다. 최근, 2D 나노물질 중 하나인  $Ti_3C_2T_x$  맥신은 뛰어난 전기, 열 전도성과 기계 및 화학적 물성에 의해 다양한 분야에 관심을 받고 연구되고 있다. 맥신은 전이금속과 탄소의 층상구조로 이루어진 2차원 나노물질로, MAX Phase를 화학적으로 식각하는 공정인, 탑-다운 방식으로 합성된다. 또한 식각 공정에서 도입되는 산소 및 불소 작용기는 맥신 나노시트에 뛰어난 분산성을 부여한다. 하지만 맥신 또한 구조체가 지니는 구조적 결함에 의해 나노시트 본연의 뛰어난 물성을 최대한 발휘하지 못하고 있다. 따라서 우리는 최근 각광받고 있는 맥신의 뛰어난 물성을 자가

조립체에서 구현하기 위해, 외부의 전단응력을 적용하여 구조적 결함을 최소화하는 전략을 도입하였고 추가적인 외력에 구조체가 파괴되지 않고 내부 구조의 배향만을 유도하기 위한 맥신 젤 네트워크의 강화 전략을 보여준다. 맥신 젤 네트워크의 강화는 맥신 사이의 정전기적 상호작용에 대한 이해를 바탕으로 이루어졌다. 이 전략들을 통해 자가 조립된 맥신 섬유는 내부 구조내에서 시트들의 축방향 배향이 증가하였을 뿐만 아니라, 매우 치밀하고 밀집된 내부구조를 형성하였고, 이를 통해  $12 \times 10^3$  S/cm의 전기전도성과 122 GPa의 영율의 매우 뛰어난 전기전도성과 기계적 강도를 지닌 맥신 섬유를 제조할 수 있었다.

본 연구그룹에서 합성한 맥신 나노시트들은 수 마이크로의 옆면 사이즈를 지니고 있고 평균 2.5  $\mu$ m의 두께를 지니고 있었다. [그림 1(a)]는 얻어진 맥신 나노시트들의

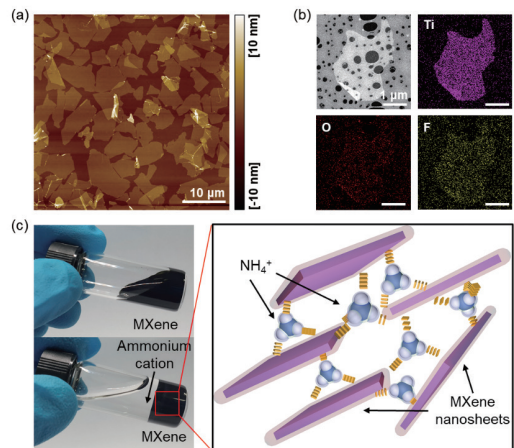


그림 1. (a, b) 합성된 맥신 나노시트의 AFM, TEM, 그리고 Ti, O, F의 EDX 원소 mapping 이미지. (c) 고농도 맥신 용액과 자가 조립된 맥신 젤의 광학 이미지와 겔화 원리의 도식

원자힘현미경(Atomic force microscope, AFM) 이미지이며, 균일하고 큰 옆면 사이즈를 지니고 있고 박리가 균일하게 되었음을 보여준다. 산소 및 불소 작용기들이 맥신 나노시트 전면에 도입되었고, 식각 공정을 통해 균일하게 분포되었음을 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)과 에너지 분산 X-선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 통해 확인된다[그림 1(b)]. 즉, 합성된 맥신 나노시트에 도입된 작용기의 극성이 친수성의 맥신 표면을 형성하고, 극성용매와의 호환 가능성을 시사한다. 준비된 고농도의 맥신 분산액은 암모늄 양이온과 정전기적 인력에 의해 겔로 자가 조립되고, 이는 겔화된 분산액이 중력에 의해 흐르지 않음을 통해 확인된다. 또한, 정전기적 인력을 통해 맥신이 겔화되는 과정은 [그림 1(c)]에 요약되어 있다.

[그림 2(a)]는 자가 조립된 맥신 겔의 독립된 구조 유지를 시사할 뿐만 아니라 응고 조건에서 pH를 조절하여 맥신 시트들의 정전기적 인력을 제어할 수 있고 이를 통해 더욱 강한 구조적 네트워크를 지닌 맥신 겔을 조립해 낼 수 있음을 보여준다. 다시 말하자면, 중성 조건(~5의 pH)에서 조립된 맥신 겔(MG 5)은 외력에 의해 구조가 파괴되는 반면, 염기성 조건(~9의 pH)에서 조립된 맥신 겔(MG 9)은 동일한 힘을 가했을 때 구조를 유지함을 보인다. 이는 조립된 맥신 겔의 유연학적 분석을 통해 더욱 확실하게 확인된다[그림 2(b), (c)]. 맥신 용액과 다른 pH에서 조립된 맥신 겔은 모두 전단 박화 현상이 발생하는 것을 알 수 있고 이는 구조 내의 나노시트들의 배향에 의해 점도가 감소하는 것이고 기계적 전단 응력이 구조 내부의 배향을 유도할 수 있음을 시사한다. 뿐만 아니라 MG 9가

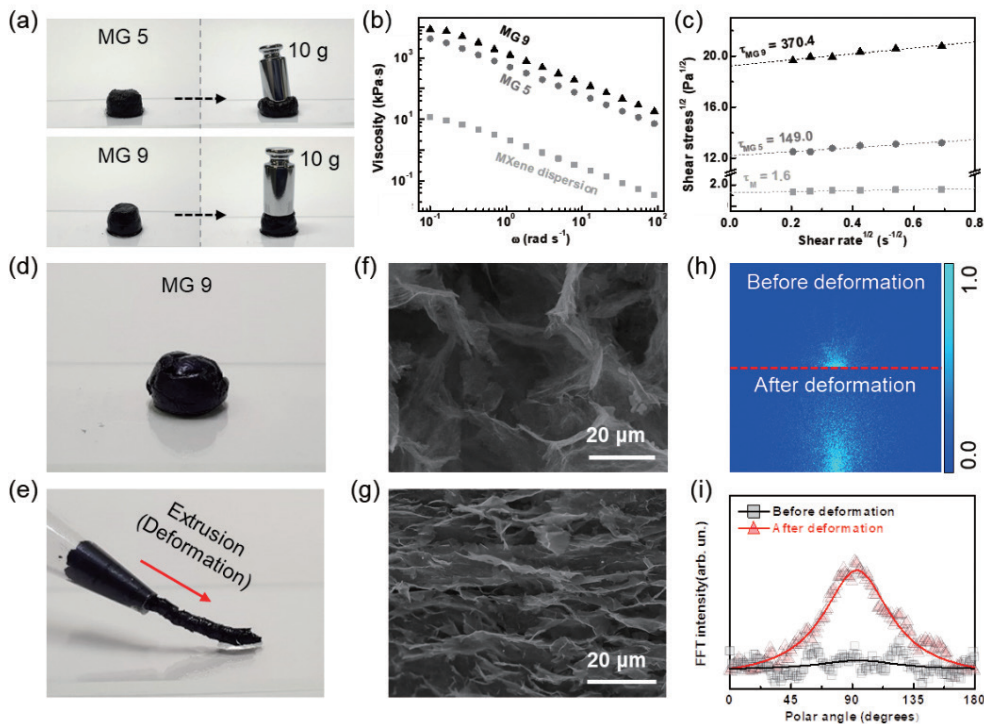


그림 2. (a) 중성과 염기성 조건에서 자가 조립된 맥신 겔들과 각각의 외력에 대한 구조 변화의 광학 이미지. (b, c) 고농도의 맥신 분산액과 각각의 맥신 겔들의 유연학적 분석. (d, e) 염기성 조건에서 자가 조립된 맥신 겔과 연속적인 구조적 변형을 가한 맥신 겔의 광학 이미지. (f, g) 염기성 조건의 자가 조립된 맥신 겔과 변형을 가한 맥신 겔의 내부 구조 SEM 이미지. (h) 각각의 내부 구조 SEM 이미지를 이용한 FFT 패턴. (i) FFT 패턴의 각도에 따른 방사형 투영

MG 5보다 높은 점도를 가진 것은 겔 내부의 구조가 강하게 연결되었음을 암시한다. 더욱 정확한 겔 내부의 구조를 확인하기 위해, 기계적으로 구조를 변형시키기 위해 드는 최소한의 힘을 의미하는 Casson yield stress를 이용하여 비교하였을 때, MG 9가 MG 5보다 거의 2.5배 높았고, 이는 염기성 조건에서 더욱 강한 정전기적 인력이 유도되어 맥신 겔의 내부 네트워크가 견고해졌다는 것을 다시 한번 확인했다. 따라서 맥신 나노시트의 정전기적 인력의 강화를 통해 자가 조립된 겔은 전단응력을 통해 충분히 구조적 파괴 없이 연속적인 변형을 견딜 수 있음을 의미하고 [그림 2(d), (e)] 이러한 외력을 통해 구조 내부에 전단 응력의 방향으로 나노시트들의 배향이 유도됨을 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM)을 통해 확인했다[그림 2(f), (g)]. 이러한 구조 변화를 더욱 정확히 비교하기 위하여, 위의 SEM 이미지의 Fast fourier transform (FFT) 분석을 진행했다. 외부 응력에 의해 변형된 맥신 겔의 FFT 패턴이 변형을 가하지 않은 맥신 겔의 FFT 패턴보다 더욱 타원형이었던 것을 보면 만들어진 겔의 내부 구조가 외부의 전단 응력 방향으로

배향되었다는 것을 알 수 있고[그림 2(h)], 이 패턴을 각도에 따른 픽셀 세기로의 피팅한 방사형 투영 결과를 보면 외력을 이용해 변형된 맥신 겔이 더욱 높고 뾰족한 개형을 보였으며[그림 2(i)], 이것은 구조체 내부의 배향 유도를 다시 한번 의미한다.

외력의 작용을 맥신의 습식 방사 공정에 적용했고 이를 도식화하여 설명했다[그림 3(a)]. 방사 속도와 권취 속도의 비율을 1, 2, 그리고 3으로 조절했고, 이 때 얻어진 맥신 섬유를 각각 MF-1, 2, 그리고 3으로 명명했다. 각각의 연신비를 통해 조립된 맥신 섬유들의 형태학을 SEM 이미지를 통해 분석했다[그림 3(b)]. 연신비가 증가할수록 맥신 표면의 주름이 섬유 축방향으로 더욱 배향되는 것을 확인할 수 있고, 맥신 섬유의 지름이 줄고 밀도가 증가하며 이는 구조적 결합인 공극의 비율이 감소했음을 시사한다 [그림 3(c), (d)]. 형태학적 분석을 통해 외력에 의한 구조적 제어가 맥신 섬유의 밀집되고 배향된 내부 구조를 유도했음을 확인 가능하다.

더 나아가서 싱크로트론 소각 X-선 산란 (Small-angle X-ray scattering, SAXS)을 통해 섬유 구조체내

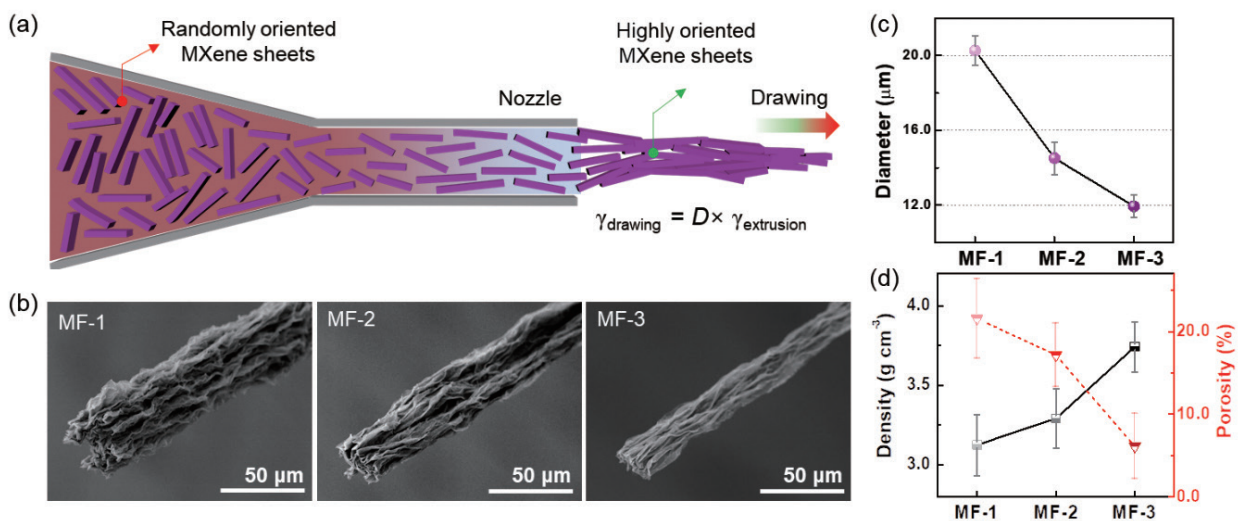


그림 3. (a) 습식 방사와 전단 응력에 의한 맥신 섬유의 연신 공정의 도식화. (b, c) 각 연신비에 따른 맥신 섬유들의 SEM 형태학 이미지 (c-d) 각 연신비에 따른 맥신 섬유들의 지름, 밀도, 공극비

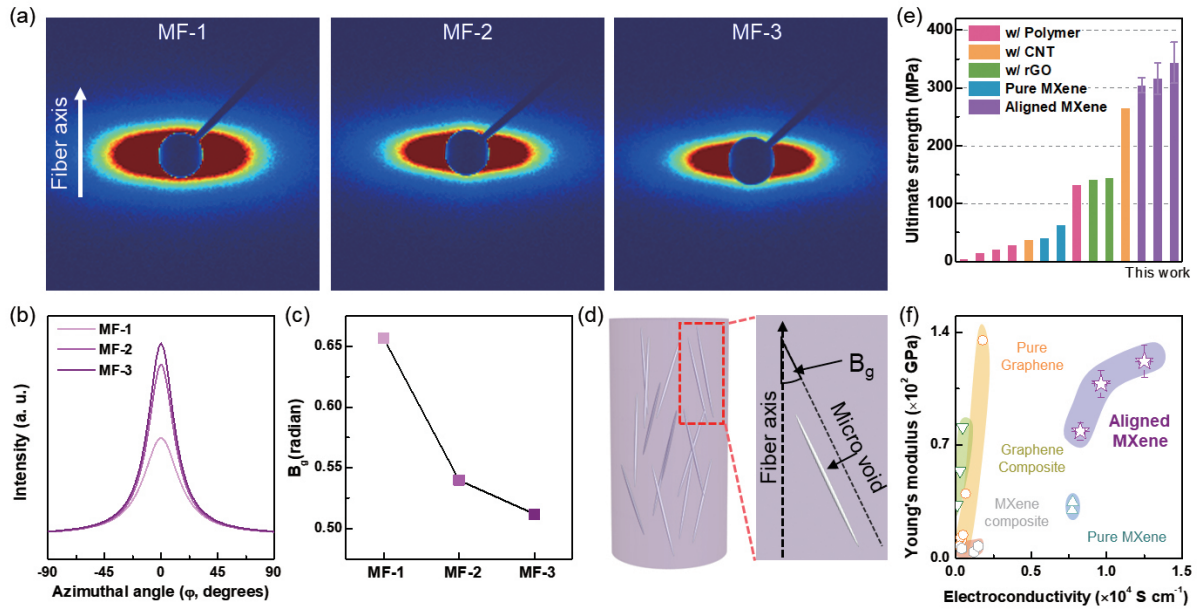


그림 4. (a) 각 연신비의 맥신 섬유와 맥신과 그 콤포지트 섬유의 인장강도 비교. (b) 각 연신비의 맥신 섬유와 맥신과 그래핀 및 그 콤포지트들의 영률과 전기전도도의 Ashby plot

나노물질의 구조에 대한 정밀한 해석을 진행했다. 샘플들에서 얻어진 SAXS 패턴을 보면[그림 4(a)], 연신비가 증가할수록 샘플의 줄무늬 패턴이 더욱 이방성을 지니게 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 섬유 내부의 마이크로구조가 섬유 축 방향으로 더욱 균일한 배향을 지니고 있음을 유추할 수 있다. 이 패턴을 방위각에 따른 산란 세기로 투명해보면 [그림 4(b)]와 같은 그래프를 얻을 수 있고 연신비가 증가할수록 더욱 반가폭이 좁아지고 상대적으로 높은 산란세기를 지니고 있다. 이 또한 구조체 내의 맥신시트의 배향이 증가했다는 것을 증명한다. 더욱 정확한 분석을 위해 Ruland Streak 방법을 통해 SAXS 패턴의 방위각 스캔을 분석하여 피팅한 결과를 [그림 4(c)]에 나타냈고, [그림 4(d)]는 위의 방법을 통해 계산된 B<sub>g</sub>의 의미를 도식화하여 명확히 보여준다. 나노물질의 구조체 내 무수한 미세 공극은 무작위한 배향을 가지고 있다. 즉, B<sub>g</sub>는 구조체 내에 미세 공극들이 섬유의 축방향에 틀어진 정도가 계산된 평균 각도(radian)이다. 따라서 연신비가 증가할수록 B<sub>g</sub>이 0.66에서 0.51로 감소하는 경향을 보이고 이는 구조

체 내부에 있는 미세 공극이 외력의 전단응력으로 인해 더욱 섬유 축 방향으로 유도된 정도를 정량적으로 비교할 수 있었다.

따라서 습식 방사 공정에서 바늘에서의 맥신 나노시트의 배향과 추가적인 전단 응력을 통한 배향 유도를 통해 구조적으로 더욱 완벽한 맥신 섬유를 조립했다. 제조된 맥신 섬유는 이전에 보고된 맥신과 맥신 콤포지트 섬유와 비교했을 때 매우 강한 인장강도 (343.68 MPa)를 보였고 [그림 4(e)], 맥신과 그래핀 및 그 콤포지트 구조체들과 비교해보면 매우 뛰어난 영률 (122 GPa)과 전기전도도 (12 × 10<sup>3</sup> S/cm)를 보이며 가장 오른쪽 끝단에 있는 것을 알 수 있다[그림 4(f)].

따라서 우리는 정전기적 인력의 조절을 통한 네트워크가 강화된 맥신 겔을 조립할 수 있었고 이를 통해 기계적 외력을 가하여 맥신 섬유 내부의 치밀하고 배향도가 높은 섬유를 제작할 수 있었고 구조적 결함이 제어된 맥신 섬유는 매우 뛰어난 기계적 물성 및 전기전도도를 선보였다. 이러한 구조적 요인을 SAXS를 통해 명확하게 분석하여



규명해 낼 수 있었고, 맥신 구조체의 내부 구조의 이해에 SAXS가 매우 효과적이고 직접적인 결과를 보여줄 수 있음을 시사한다.

참고문헌

Hwansoo Shin, Wonsik Eom, Ki Hyun Lee, Woojae Jeong, Dong Jun Kang, and Tae Hee Han\*, "Highly Electroconductive and Mechanically Strong Ti3C2Tx MXene Fibers Using a Deformable MXene Gel" *ACS nano* 2021, 15(2), 3320-3329. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10255>

저자약력

신환수 연구원은 한양대학교 유기나노공학과(휴먼테크융합전공)에서 박사과정으로 연구를 진행하고 있다.



한태희 교수는 2010년 KAIST 신소재공학과에서 박사학위를 취득하였으며 2012년까지 미국 노스웨스턴 대학교에서 박사후연구원을 거쳐 현재 한양대학교 유기나노공학과(휴먼테크융합전공) 부교수로 재직중이다.  
than@hanyang.ac.kr

