(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0011839
(43) 공개일자 2022년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/02 (2006.01) *B01J 20/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/02 (2013.01)
B01J 20/0229 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0090296
(22) 출원일자 2020년07월21일
심사청구일자 2020년07월21일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이재범
경기도 화성시 동탄순환대로21길 54, 1331-204
오휘
밀양시 삼랑진읍 숭진1길 23-3, 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

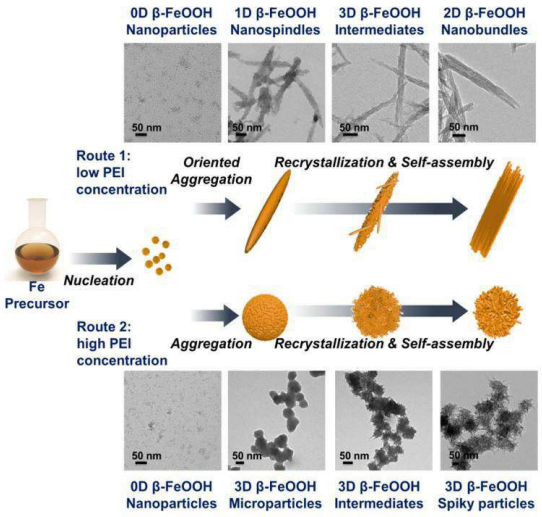
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **2차원 또는 3차원 구조를 가지는 β-FeOOH 입자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 a) 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 준비하는 단계; 및 b) 상기 반응용액을 수열 합성하는 단계;를 포함하는 β-FeOOH 입자의 제조방법와 이로부터 제조된 β-FeOOH 입자, 및 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/20 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자
렘마 테숌 투파
에티오피아
권준영
경북 안동시 은행나무로 106-6 313동 102호

최영은
충청북도 충주시 목행산단3로 13-9, 101동 1006호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114632
과제번호	2019R1A2C2007825
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구(개인연구)
연구과제명	카이랄성 안정제에 따른 나노구조체의 카이랄성 변동 연구 및 물리/진단센서 응용
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-RFP-신재생-4
과제번호	2018-RFP-신재생-4
부처명	한국수력원자력(주)
과제관리(전문)기관명	서울대학교 나노응용시스템연구센터
연구사업명	한국수력원자력 K-CLOUD사업
연구과제명	태양광 물분해용 이종접합 나노구조 광전극 소재개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서울대학교 나노응용시스템연구센터
연구기간	2019.06.01 ~ 2021.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 준비하는 단계; 및 b) 상기 반응용액을 수열 합성하는 단계;를 포함하는 β-FeOOH 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0001 내지 0.0010 몰 및 황산염 0.1 내지 0.80 몰을 포함하는 반응용액으로부터 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자를 제조하는 것인, β-FeOOH 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0011 내지 0.0030 몰 및 황산염 0.85 내지 1.50 몰을 포함하는 반응용액으로부터 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자를 제조하는 것인, β-FeOOH 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 수열 합성은 150℃ 이상의 온도에서 50분 이상 수행되는 것인, β-FeOOH 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항의 방법으로 제조된 β-FeOOH 입자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 β-FeOOH 입자는 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자인, β-FeOOH 입자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자는 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 2차원 구조를 가지는 것인, β-FeOOH 입자.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 3차원의 뾰족한 입자 구조를 가지는 것인, β-FeOOH 입자.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 β-FeOOH 입자는 질소 흡착 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정된 비표면적이 80 ㎡/g 이상인, β-FeOOH 입자.

청구항 10

제 5항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항의 β-FeOOH 입자를 포함하는 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 β-FeOOH 흡착제는 흡착 용량이 50 ㎎/g 이상인, 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 β-FeOOH 흡착제는 하기 관계식 1을 만족하는 것인, 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제.

[관계식 1]

$75 \leq (Q_{e5}/Q_{e1}) \times 100$

(상기 관계식 1에서, Q_{e1}는 1 사이클 흡착 시의 흡착 용량(㎎/g)이며, Q_{e5}는 5 사이클 흡착 시의 흡착 용량(㎎/g)으로, 상기 사이클은 흡착 및 탈착을 1 사이클로로 한다.)

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 β-FeOOH 흡착제는 6가크롬(Cr(VI)) 제거용인, 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2차원 또는 3차원 구조를 가지는 β-FeOOH 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산화철 나노 물질은 벌크 물질과 비교하여 높은 비표면적, 저비용 및 친환경과 같은 탁월한 성능으로 인해 다양한 무기 오염 물질에 대한 환경 모니터링 및 오염 제거에 널리 활용되고 있으며, 특히 나노입자 및 나노로드와

같은 산화수산화철(Iron oxyhydroxide, FeOOH) 나노 물질은 촉매, 전극 물질 및 흡착에 광범위한 적용 가능성으로 인해 큰 관심을 끌고 있다.

[0003] 또한, 구조와 결정 형태가 다른 나노 물질들은 일반적으로 다양한 전기적, 광학적 특성을 가지기 때문에 1차원 나노구조를 조립에 의해 2차원(2D, two-dimension) 또는 3차원(3D, three-dimension)의 규칙적인 슈퍼구조로 변환하는 기술이 재료화학 분야에서 큰 관심을 얻고 있다.

[0004] 그러나, FeOOH는 본질적으로 비-층 결정 구조(non-layered crystal structure)를 가지기 때문에 특정 형태의 독립형 2D 나노구조(free-standing 2D nanostructures) 또는 3D 나노구조(free-standing 3D nanostructures)로 나노와이어를 자기 조립하는 것은 여전히 어려운 과제이다.

[0005] 한편, FeOOH를 제조하기 위한 유사 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0006627호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0006627호 (2017.01.18.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 나노와이어가 자기 조립된 특정 형태의 독립형 2D 나노구조(free-standing 2D nanostructures) 또는 3D 나노구조(free-standing 3D nanostructures)를 가지는 β-FeOOH 입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 β-FeOOH 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 상기 β-FeOOH 입자를 포함하는 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 a) 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 준비하는 단계; 및 b) 상기 반응용액을 수열 합성하는 단계;를 포함하는 β-FeOOH 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 상기 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0001 내지 0.0010 몰 및 황산염 0.1 내지 0.80 몰을 포함하는 반응용액으로부터 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자를 제조하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0011 내지 0.0030 몰 및 황산염 0.85 내지 1.50 몰을 포함하는 반응용액으로부터 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자를 제조하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 일 양태에 있어, 상기 수열 합성은 150℃ 이상의 온도에서 50분 이상 수행되는 것일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 β-FeOOH 입자의 제조방법으로 제조된 β-FeOOH 입자에 관한 것이다.

[0014] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 입자는 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자일 수 있다.

[0015] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자는 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 2차원 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0016] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 3차원의 뾰족한 입자 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0017] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 입자는 질소 흡착 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정된 비표면적이 80 ㎡/g 이상일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 β-FeOOH 입자를 포함하는 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제에 관한 것이다.

[0019] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 흡착제는 흡착 용량이 50 mg/g 이상일 수 있다.

[0020] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 흡착제는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0021] [관계식 1]

[0022] $75 \leq (Q_{e5}/Q_{e1}) \times 100$

[0023] (상기 관계식 1에서, Q_{e1}는 1 사이클 흡착 시의 흡착 용량(mg/g)이며, Q_{e5}는 5 사이클 흡착 시의 흡착 용량(mg/g)으로, 상기 사이클은 흡착 및 탈착을 1 사이클로로 한다.)

[0024] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 β-FeOOH 흡착제는 6가크롬(Cr(VI)) 제거용일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 수열합성시킴으로써 2D 나노번들형 또는 3D 나노스파이키형을 가지는 β-FeOOH 입자를 용이하게 제조할 수 있다.

[0026] 아울러, 상기 방법으로 제조된 2D 나노번들형 또는 3D 나노스파이키형을 가지는 β-FeOOH 입자는 높은 비표면적을 가지며, 이를 중금속 흡착제로 활용할 시 높은 흡착 용량 및 재활용성을 가진다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법을 도시한 것이다.

도 2는 반응 시간을 달리하여 제조된 나노번들형 β-FeOOH 입자 및 나노스파이키형 β-FeOOH 입자의 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscopy) 이미지이다.

도 3은 반응 온도를 달리하여 제조된 나노번들형 β-FeOOH 입자 및 나노스파이키형 β-FeOOH 입자의 TEM 이미지이다.

도 4는 비교예 1 내지 3에서 제조된 FeOOH 입자의 X선 회절 패턴(XRD, X-ray diffraction)과 TEM 이미지이다.

도 5는 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 나노번들형 β-FeOOH 입자(a) 및 나노스파이키형 β-FeOOH 입자(b)의 질소 흡탈착 등온선이다.

도 6은 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 나노번들형 β-FeOOH 입자 및 나노스파이키형 β-FeOOH 입자의 흡광 스펙트럼(a) 및 확산 반사 스펙트럼(b)이다.

도 7은 나노번들형 β-FeOOH 입자의 TEM 이미지(a, b) 및 도 7의 b 중 특정 영역에서의 고분해능 투과전자현미경(HRTEM, high resolution transmission electron microscopy) 이미지(1 영역 b1, 2 영역 b2)이다.

도 8은 나노번들형 β-FeOOH 입자의 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 이미지(a) 및 원자힘현미경(AFM, atomic force microscopy) 이미지(b)이다.

도 9는 단일 나노번들형 β-FeOOH 입자의 고각도-암시야-주사투과전자현미경(HAADF-STEM, high-angle annular dark field, scanning transmission electron microscopy) 이미지(a) 및 에너지분산형 분광분석법(EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy)으로 측정된 원소 맵핑(b)이다.

도 10은 나노스파이키형 β-FeOOH 입자의 TEM 이미지 및 특정 영역에서의 HRTEM 이미지이다.

도 11은 나노번들형 β-FeOOH 입자(a) 및 나노스파이키형 β-FeOOH 입자(b)의 흡착 등온선이다.

도 12는 나노번들형 β-FeOOH 입자의 시간에 따른 흡착 용량 분석 결과이다.

도 13은 나노번들형 β-FeOOH 입자의 pH에 따른 흡착 용량 분석 결과이다.

도 14는 나노번들형 β-FeOOH 입자의 반복 흡탈착에 따른 흡착 용량 분석 결과이다.

도 15는 Cr(VI) 흡착 후 나노번들형 β-FeOOH 입자의 HAADF-STEM 이미지(a) 및 TEM 이미지(b)이다.

도 16은 Cr(VI) 흡착 후 나노번들형 β-FeOOH 입자의 TEM 이미지 및 특정 영역에서의 HRTEM 이미지이다.

도 17은 Cr(VI) 흡착 후 나노번들형 β-FeOOH 입자의 EDS 원소 맵핑이다.

도 18은 Cr(VI) 흡착 후 나노번들형 β-FeOOH 입자의 X선 광전자 분광(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명에 따른 2차원 또는 3차원 구조를 가지는 β-FeOOH 입자 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 기존 β-FeOOH 입자를 제조하기 위한 많은 방법이 제안되었으나, β-FeOOH는 본질적으로 비-층 결정 구조를 가지기 때문에 특정 형태의 독립형 2D 나노구조 또는 3D 나노구조로 자기 조립된 β-FeOOH 입자를 제조하는 것에는 어려움이 있었다.

[0031] 이에 본 발명자들은 2D 또는 3D 구조를 가지는 β-FeOOH 입자를 제조하기 위하여 거듭 연구한 끝에, 철 전구체와 폴리에틸렌이민 및 황산염을 수열 합성 반응할 경우 2D 또는 3D 구조를 가지는 β-FeOOH 입자를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0032] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법은 a) 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 준비하는 단계; 및 b) 상기 반응용액을 수열 합성하는 단계;를 포함한다.

[0033] 이처럼, 본 발명에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법은 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 수열 합성시킴으로써 2D 나노번들형 또는 3D 나노스파이키형을 가지는 β-FeOOH 입자를 용이하게 제조할 수 있다.

[0034] 아울러, 상기 방법으로 제조된 2D 나노번들형 또는 3D 나노스파이키형을 가지는 β-FeOOH 입자는 높은 비표면적을 가지며, 이를 중금속 흡착제로 활용할 시 높은 흡착 용량 및 재활용성을 가진다는 장점이 있다.

[0036] 이하, 본 발명에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법의 각 단계 및 성분 요소들에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0037] 먼저, a) 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염을 포함하는 반응용액을 준비할 수 있다. 전술한 바와 같이, 철 전구체, 폴리에틸렌이민 및 황산염의 조합을 통해 독립형 2D 나노구조 또는 3D 나노구조로 자기 조립된 β-FeOOH 입자를 제조할 있다. 반면, 폴리에틸렌이민 또는 황산염이 첨가되지 않으면 독립형 2D 나노구조 또는 3D 나노구조로 자기 조립된 β-FeOOH 입자가 제조되지 않는다. 상세하게, 폴리에틸렌이민이 미첨가될 시 하이어라키 형태의 β-FeOOH 입자가 제조되며, 황산염이 미첨가될 시 1차원의 나노로드 형태의 β-FeOOH 입자가 제조되고, 두 화합물이 모두 미첨가될 시에는 1차원의 스핀들 형태의 β-FeOOH 입자가 제조된다.

[0038] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 철 전구체는 β-FeOOH 입자를 제조하기 위하여 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 염화철($FeCl_3$) 및 이의 수화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0039] 상기 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)은 아민기와 에틸렌기 스페이서로 구성된 반복 단위를 갖는 중합체이다. 상기 폴리에틸렌이민은 선형(linear) 또는 분지형(branched)일 수 있으며, 바람직하게는 주지(main branch)에 곁가지(side branch)가 연결된 분지형 폴리에틸렌이민일 수 있다. 또한 상기 폴리에틸렌이민의 중량평균분자량은 3,000 내지 50,000 g/mol일 수 있으며, 보다 좋게는 10,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다. 이와 같은 범위에서 2D 나노번들형 β-FeOOH 입자 및 3D 나노스파이키형 β-FeOOH 입자가 보다 효과적으로 제조될 수 있다.

[0040] 상기 황산염은 설페이트(SO_4^{2-})를 포함하며, 반응을 저해하지 않는 것이라면 특별히 한정하지 않으며, 구체적으로 예를 들면 황산나트륨, 황산칼륨 및 황산루비듐 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리화 황산일 수 있고, 바람직하게는 황산나트륨일 수 있다.

[0041] 나아가, 본 발명에 따른 β-FeOOH 입자의 제조방법은 폴리에틸렌이민 및 황산염의 농도를 조절하여 2D 나노번들형 β-FeOOH 입자를 제조하거나 또는 3D 나노스파이키형 β-FeOOH 입자를 제조할 수 있다.

[0042] 구체적인 일 예로, 상기 2D 나노번들형 β-FeOOH 입자는 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0001 내지 0.0010 몰 및 황산염 0.1 내지 0.80 몰을 포함하는 반응용액을 이용하여 제조될 수 있으며, 보다 좋게는 폴리에틸렌이민 0.0002 내지 0.0006 몰 및 황산염 0.3 내지 0.7 몰을 포함하는 반응용액을 이용하여 제조될 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우 1차원 형태의 입자가 제조되거나 3차원 형태의 나노스파이키 입자가 제조될 수 있다.

[0043] 아울러, 상기 3D 나노스파이키형 β-FeOOH 입자는 철 전구체 1 몰에 대하여 폴리에틸렌이민 0.0011 내지 0.0030 몰 및 황산염 0.85 내지 1.50 몰을 포함하는 반응용액을 이용하여 제조될 수 있으며, 보다 좋게는 폴리에틸렌이민 0.0012 내지 0.0020 몰 및 황산염 0.88 내지 0.95 몰을 포함하는 반응용액을 이용하여 제조될 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우 1차원 형태의 입자가 제조되거나 2차원 형태의 나노스펀들 입자가 제조될 수 있다.

[0044] 또한, 상기 반응용액은 수용액일 수 있으며, 물은 탈이온수 또는 초순수 등일 수 있고, 철 전구체 1 몰에 대하여 5 내지 20 l의 물이 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 7 내지 15 l의 물이 첨가될 수 있다. 이와 같은 범위에서 수열 합성 반응이 보다 효과적으로 수행될 수 있다.

[0045] 다음으로, 상기 조합 및 함량으로 반응 용액이 준비되면, 오토클레이브로 반응 용액을 빠르게 옮겨 담아 실링한 후 b) 수열 합성 반응을 수행할 수 있으며, 2D 나노번들형 β-FeOOH 입자 또는 3D 나노스파이키형 β-FeOOH 입자를 제조함에 있어 반응 온도 및 시간이 특히 중요하다.

[0046] 구체적인 일 예시로, 상기 수열 합성은 150℃ 이상의 온도에서 50분 이상 수행될 수 있으며, 바람직하게는 160 내지 180℃의 온도에서 60 내지 120분 동안 수열 합성이 수행될 수 있다. 이와 같은 범위에서 2D 나노번들형 β-FeOOH 입자 또는 3D 나노스파이키형 β-FeOOH 입자가 제조될 수 있다. 반면 온도가 150℃ 미만이거나 반응 시간이 50분 미만인 경우, 도 2 및 3에 도시된 바와 같이, 나노스펀들 또는 나노스파이티 구조의 β-FeOOH 입자가 제조되지 않을 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은 전술한 방법으로 제조된 β-FeOOH 입자에 관한 것으로, 상기 β-FeOOH 입자는 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자일 수 있다.

[0049] 보다 구체적으로, 상기 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자는 복수개의 나노와이어가 자기 조립된 것일 수 있으며, 구체적으로 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 2차원 구조를 가질 수 있다. 나아가, 상기 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자는 나노와이어가 자기 조립된 구조를 가짐에도 불구하고 매우 얇은 초박형 구조를 가지며, 구체적으로 5 내지 20 ㎚의 평균 두께를 가지는 것일 수 있다.

[0050] 또한, 상기 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자 역시 복수개의 나노와이어가 자기 조립된 것일 수 있으며, 구체적으로 평균 직경 1 내지 3 ㎚의 나노와이어 복수개가 자기 조립된 3차원의 뾰족한 입자일 수 있다. 나아가, 상기 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 50 내지 200 ㎚의 평균 입도를 가질 수 있다.

[0051] 이와 같은 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 구체적으로 질소 흡착 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정된 비표면적이 80 ㎡/g 이상, 보다 좋게는 90 ㎡/g 이상일 수 있다. 이때 비표면적의 상한은 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면 200 ㎡/g일 수 있다.

[0052] 아울러, 상기 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 1차원의 β-FeOOH 나노로드 입자(2.91 eV)보다 높은 밴드갭 에너지를 가질 수 있으며, 구체적으로 3 내지 3.5 eV의 밴드갭 에너지를 가진 것일 수 있다.

[0054] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 β-FeOOH 입자를 포함하는 중금속 이온 제거용 β-FeOOH 흡착제에 관한 것이다.

[0055] 즉, 전술한 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 높은 비표면적을 가짐에 따라 보다 높은 흡착 용량을 가질 수 있으며, 이에 따라 중금속 이온, 특히 6가크롬(Cr(VI))을 흡착 및 제거함에 있어 특히 효과적일 수 있다.

[0056] 구체적인 일 예로, 상기 β-FeOOH 흡착제는 pH 2.5에서 Cr(VI)이온 용액 400 mg/L을 이용하여 측정된 흡착 용량이 50 mg/g 이상일 수 있으며, 보다 좋게는 55 mg/g일 수 있다. 이때 흡착 용량의 상한은 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면 200 mg/g일 수 있다.

[0057] 또한, 상기 β-FeOOH 흡착제는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0058] [관계식 1]

[0059] $75 \leq (Q_{e5}/Q_{e1}) \times 100$

[0060] 상기 관계식 1에서, Q_{e1}는 1 사이클 흡착 시의 흡착 용량(mg/g)이며, Q_{e5}는 5 사이클 흡착 시의 흡착 용량(mg/g)으로, 상기 사이클은 흡착 및 탈착을 1 사이클로로 한다. 아울러, 상기 흡착 용량은 pH 2.5에서 Cr(VI)이온 용액 400 mg/L을 이용하여 측정된 흡착 용량일 수 있다.

[0061] 이처럼, 본 발명에 따른 2차원 구조의 β-FeOOH 나노번들 입자 또는 3차원 구조의 β-FeOOH 나노스파이키 입자는 높은 재활용성을 가질 수 있다.

[0063] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 2차원 또는 3차원 구조를 가지는 β-FeOOH 입자 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0064] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0066] **[실시예 1] 2D 나노번들 형태의 β-FeOOH 입자**

[0067] $FeCl_3$ 5.0 mmol, Na_2SO_4 2.5 mmol 및 폴리에틸렌이민(PEI, Mw 25,000 g/mol) 0.002 mmol을 교반 중인 50 mℓ의 탈이온수에 넣어 혼합한 후, 빠르게 오토클레이브에 옮겨 담아 실링하고, 160℃의 온도에서 1시간 동안 수열 합성하였다.

[0068] 반응 종료 후 원심분리를 통해 생성물을 분리하고, 용매(물:에탄올=5:45 부피비)로 여러 번 씻은 후 25℃에서 밤새 건조하였다.

[0069] **[실시예 2] 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자**

[0070] $FeCl_3$ 5.5 mmol, Na_2SO_4 5.0 mmol 및 폴리에틸렌이민(PEI, Mw 25,000 g/mol) 0.008 mmol을 교반 중인 50 mℓ의 탈이온수에 넣어 혼합한 후, 빠르게 오토클레이브에 옮겨 담아 실링하고, 160℃의 온도에서 1시간 동안 수열 합성하였다.

[0071] 반응 종료 후 원심분리를 통해 생성물을 분리하고, 용매(물:에탄올=5:45 부피비)로 여러 번 씻은 후 25℃에서 밤새 건조하였다.

[0072] **[비교예 1]**

[0073] Na_2SO_4 및 폴리에틸렌이민을 첨가하지 않고 수열 합성 반응을 수행한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0074] **[비교예 2]**

[0075] Na_2SO_4을 첨가하지 않고 수열 합성 반응을 수행한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0076] **[비교예 3]**

[0077] 폴리에틸렌이민을 첨가하지 않고 수열 합성 반응을 수행한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0079] 상기 β-FeOOH 입자를 제조하기 위한 반응 조건을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0080]

	반응 용액 (mmol)			입자 형태
	$FeCl_3$	Na_2SO_4	PEI	
실시예 1	5.0	2.5	0.002	2D 나노번들
실시예 2	5.5	5.0	0.008	3D 나노스파이키
비교예 1	5.0	x	x	1D 스핀들
비교예 2	(상동)	x	0.002	1D 나노로드
비교예 3	(상동)	2.5	x	하이어라키

[0081] **[특성 분석 방법]**

[0082] 1) β-FeOOH 입자의 특성 분석:

[0083] XRD는 Cu K_β X선(λ = 1.54186 Å) 방사선으로 2Θ = 20-70° 영역에서 5°/분의 스캐닝 속도로 측정하였다(Rigaku Smartlab-9kW). 비표면적 및 기공 크기 분포는 77K에서 질소(N_2) 흡착-탈착 테스트(Micromeritics Instrument ASAP 2420)로 측정하였다. 표면 형태는 TEM으로 관찰하였고, HRTEM 이미지는 200 kV의 가속 전압에서 TALOS F200X 전자 현미경으로 촬영하였다. 결합 에너지는 XPS(K-알파+)을 통해 측정하였다. 자기 특성은 자기 특성 측정 시스템(MPMS3-Evercool)을 이용하여 측정하였다. 확산 반사 스펙트럼 및 흡광 스펙트럼은 UV-VIS-NIR 분광 광도계(SolidSpec-3700)를 이용하여 측정하였다. AFM 이미지는 Park 시스템(PARK XE7)을 이용하여 측정하였다. FTIR(Fourier transform infrared reflectance) 스펙트럼은 ALPHA-P 분광계를 이용하여 측정하였다. ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer)는 OPTIMA 7300 DV을 이용하여 측정하였다.

[0085] 상기 표 1 및 도 1 내지 10을 참고하면, 본원발명에 따라 철 전구체와 황산나트륨 및 폴리에틸렌이민을 모두 혼합하여 수열 합성 반응을 수행한 실시예 1 및 2의 경우 초박형 나노와이어(ultrathin nanowire)가 자기 조립(self-assembly)되어 2D 나노번들 또는 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자가 제조되었다.

[0086] 이와 같은 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자는 고전적 오스트발트 숙성 프로세스(classical Ostwald ripening process)를 통해서가 아니라 비 고전적인 결정 성장 루트를 통해 제조된 것으로 판단된다.

[0087] 구체적으로, 도 1을 참조하면, 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자의 결정 성장 루트는 다음과 같다. 철 전구체로부터 핵생성이 일어나 β-FeOOH 나노입자가 형성되고, β-FeOOH 나노입자는 스핀들형 또는 구형 입자로 재조립-응집된다. 이후 응집 입자의 표면에서 재결정화가 일어나고 자기 조립되어 2D 나노번들 또는 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자가 제조된다.

[0088] 이는 도 2를 통해 보다 명확하게 확인할 수 있다. 도 2는 수열 합성 반응 시간에 따른 입자의 형태를 TEM으로 분석한 이미지로, 스핀들형 또는 구형 입자가 형성(20분)된 후 국소 표면에서 재결정화(40분)가 일어나고, 점차 자기 조립(60분)되어 완전한 형태의 2D 나노번들 또는 3D 나노스파이키 β-FeOOH 입자가 제조되는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 아울러, 반응 온도에 따른 영향을 살펴보기 위하여, 온도를 100℃, 120℃, 140℃로 달리하여 1 시간 동안 수열 합성 하였다. 그 결과 도 3에 도시된 바와 같이, 160℃에서 반응을 진행한 것과 달리 100℃, 120℃, 140℃의 반응 온도에서는 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자가 제조되지 않았다.

[0090] 한편, 도 4에 도시된 바와 같이, 동일 온도 및 시간 조건에서 수열 합성 반응을 수행했음에도 불구하고, 비교예

1 내지 3은 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 형태가 아닌 1차원 스핀들(spindle) 형태, 1차원 나노로드(nanorod) 형태 또는 하이어라키(hierarchy) 형태의 β-FeOOH 입자가 제조되었다.

[0091] 이로부터 폴리에틸렌이민 및 황산나트륨 모두를 첨가하는 것이 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 형태의 β-FeOOH 입자를 제조함에 있어 매우 중요한 구성 요소임을 확인할 수 있었다.

[0092] 이는 황산나트륨의 설페이트 음이온이 폴리에틸렌이민의 아미노기와 상호 작용하여 포지티브 표면 전하(positive surface charge)가 잠재적으로 감소되어 β-FeOOH 나노입자의 표면 전하가 변화함으로써, 입자 성장 프로세스의 초기 단계에서 다른 열역학적인 안정화 상태(different thermodynamically stable state)가 유발되었기 때문인 것으로 판단된다.

[0094] 한편, 질소 흡착 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 β-FeOOH 입자의 비표면적을 측정하였다. 그 결과, 도 5의 a 및 b에 도시된 바와 같이, 2D β-FeOOH 나노번들의 비표면적은 90.07 ㎡/g, 3D β-FeOOH 나노스파이키의 비표면적은 101.3 ㎡/g으로 측정되었다.

[0095] 도 6의 a 및 b는 1D 나노로드, 2D 나노번들 및 3D 나노스파이키 β-FeOOH 입자의 흡광 스펙트럼(a) 및 확산 반사 스펙트럼(b)으로, 도 6의 a에 도시된 바와 같이 세 입자가 모두 철의 전이(2(6A1) → 2(4T1))에 의해 가시광 영역에서 흡수 밴드를 보였다. 또한 도 6의 b에 도시된 바와 같이, 1D 나노로드는 2.91 eV, 3D 나노스파이키는 3.02 eV, 2D 나노번들은 3.19 eV의 밴드 갭을 나타내었다.

[0096] 도 7은 2D β-FeOOH 나노번들의 TEM 이미지(a, b)와 도 7의 b 중 특정 영역에서의 HRTEM 이미지(1영역 b1, 2영역 b2)이며, 도 7의 b에 삽입된 도면은 SAED 패턴이다. 해당 SAED 패턴은 XRD 결과와 일치하는 (002), (521), (301), (310) 및 (211)의 5개의 결정면을 나타내었으며, <001> 방향을 따라 배향된 성장을 보였다. HRTEM 이미지를 참고하면, 2D β-FeOOH 나노번들의 격자의 한 간격은 0.252 ㎚로 측정되며, 이는 (211) 패싯(facet)의 간격과 일치하고, 또 다른 d-간격 0.151 ㎚는 (002) 패싯의 간격과 일치한다. 또한, HRTEM로부터 2D β-FeOOH 나노번들이 직경이 약 2 ㎚인 초박형의 잘 정렬된 나노와이어로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0097] 도 8의 a 및 b는 2D β-FeOOH 나노번들의 SEM 이미지(a) 및 AFM 이미지(b)로, 측정된 2D β-FeOOH 나노번들의 두께가 약 9.3 ㎚로 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 또한 2D β-FeOOH 나노번들은 초박형 나노와이어 다층으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

[0098] 도 9의 a는 단일 2D β-FeOOH 나노번들의 HAADF-STEM 이미지로, 비교적 균일한 콘트라스트를 나타내며, 이는 나노와이어가 2D 나노번들 구조로 자기 조립된 것을 시사한다. 단일 2D β-FeOOH 나노번들의 원소 맵핑을 EDS로 측정하여 도 9의 b에 도시하였으며, Fe 원소와 O 원소 분포를 나타낸다).

[0099] 도 10은 직경이 약 2 ㎚인 초박형의 나노와이어로 구성된 단일 3D 나노스파이키 입자의 TEM 이미지이다.

[0101] 2) 흡착제의 특성 분석:

[0102] Cr(VI) 흡착 실험은 25℃에서 200rpm의 진탕 속도로 진탕 배양기(JS research Inc. Korea)에서 수행되었다. 30℃에서 25 ㎖의 Cr(VI)이온 용액(20, 50, 100, 200, 300, 400 ㎎/L)에 5 ㎎의 흡착제를 첨가하여 전형적인 흡착 등온선 실험을 수행하였으며, pH는 2.5로 유지하였다. 이때, 흡착 용량(Q_e, ㎎/g)은 다음 식(1)을 사용하여 계산되었다.

[0103] 식(1): $$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m}$$

[0104] (상기 식(1)에서 C_o는 Cr(VI)이온 용액의 초기 농도(㎎/L), C_e는 Cr(VI)이온 용액의 평형 농도(㎎/L), V는 Cr(VI)이온 용액의 부피(L), m은 흡착제의 무게(㎎)이다.)

[0105] 또한, Cr(VI)이온에 대한 흡착 동역학을 2D β-FeOOH 나노번들 흡착제를 사용하여 조사하였다. 이 실험에서, 0.02 g β-FeOOH를 100 ㎖의 Cr(VI)용액(100 ㎎/L)에 격렬한 자기 교반으로 조심스럽게 확산시켰다. 상이한 시간 간격(10, 20, 30, 50, 100, 200 및 500분)으로 5 ㎖ 용액을 추출하였으며, Cr(VI)이온 농도를 ICP-AES으로 모니터링하였다.

[0106] 나아가, 흡착제의 재생성 및 재사용성에 대하여 실험하였으며, 흡착제를 재사용하기 위해, Cr-흡착된 2D β-

FeOOH 나노번들 흡착제를 NaOH + NaCl 혼합 용액으로 조심스럽게 세척하여 다음 실험을 위해 크롬 이온을 탈착시켰으며, 상기 흡착 방법을 통해 흡착 및 탈착 과정을 반복하였다.

[0107] 도 11은 흡착제의 흡착 성능을 평가한 자료로, 도 11의 a는 2D β-FeOOH 나노번들의 흡착 등온선으로 400 mg/L의 Cr(VI)이온 용액을 이용하여 측정된 흡착 용량은 55.9 mg/g이었다. 도 11의 b는 3D β-FeOOH 나노스파이키의 흡착 등온선으로 400 mg/L의 Cr(VI)이온 용액을 이용하여 측정된 흡착 용량은 83.4 mg/g이었다. 이는 나노스파이키 형태의 비표면적이 나노번들 형태보다 더 크기 때문으로 판단된다.

[0108] 한편, 접촉 시간은 흡착 공정에서 중요한 효과 인자이다. 도 12의 동역학 다이어그램은 2D β-FeOOH 나노번들의 흡착 과정이 시작 단계에서 매우 빠르며, 점진적으로 감소하며 최종적으로 흡착 평형을 유발한다는 것을 보여준다. 처음 10분 동안 흡착량은 흡착 용량의 최대 55.7%이며 100분에서 평형에 이르렀다. 이는 2D β-FeOOH 나노번들이 빠르게 Cr(VI)이온을 흡착함을 나타내는 것이다.

[0109] 아울러, Cr(VI)이온 제거 시 pH가 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 도 13에 도시된 바와 같이, pH 1 내지 2.5 범위에서 흡착 용량이 점차 증가하였으며, 이후 흡착 용량이 감소하였다. 이는 pH 1을 나타내는 H_2CrO_4 등의 Cr(VI) 종에 의한 것일 수 있다.

[0110] 나아가, 2D β-FeOOH 나노번들의 반복적인 흡착 및 탈착에 따른 Cr(VI)이온 제거 효율에 대하여 실험하였다. 흡착 및 탈착을 1 사이클로 간주하였을 때, 5번째 흡착 사이클에서 계산된 흡착 용량은 1번째 흡착 사이클 대비 80.2 %(도 14)로 나타났으며, 이와 같은 사이클링 흡착 성능은 2D β-FeOOH 나노번들이 현저한 재사용성 및 안정성을 가지며, 이는 Cr(VI) 제거를 위한 유망하고 효과적인 흡착제임을 나타낸다.

[0111] 끝으로, 2D β-FeOOH 나노번들의 Cr(VI) 제거 메커니즘을 조사하기 위해 Cr(VI) 흡착 전후의 형태, 구조 및 화학적 구성을 연구하였다.

[0112] 흡착 후 2D β-FeOOH 나노번들의 형태와 구조는 먼저 HAADF-STEM(a)과 TEM(b)으로 분석하였다. 도 15의 a 및 b에 도시된 바와 같이 12 시간의 흡착 후에도 2D 나노번들 형태 및 구조가 잘 유지되었으며, 이는 구조적 및 화학적 안정성이 높음을 의미한다. 또한, 도 16에 도시된 바와 같이 12 시간의 흡착 후 2D β-FeOOH 나노번들의 결정 격자는 Cr(VI) 흡착 전과 동일하였다. 아울러, 도 17에 도시된 EDS 맵핑을 참고하면 Cr-흡수된 2D β-FeOOH 나노번들 샘플은 Cr 원소의 존재를 명백히 확인할 수 있다.

[0113] 나아가, 흡착 동안 Cr(VI)에서 Cr(III)으로의 환원 과정이 항상 일어났다. 흡착 메커니즘을 추가로 조사하기 위해, XPS 스펙트럼을 사용하여 Cr(VI) 흡착 전후의 2D β-FeOOH 나노번들을 분석하였다.

[0114] 도 18을 참고하면, 284.8 eV 및 530.83 eV에 위치한 피크는 각각 C_{1S} 및 O_{1S}에 의한 것이다. Cr-흡착 후 N_{1S}의 결합 에너지(E)는 더 높은 값으로 이동하지만 N_{1S}의 강도는 명백히 감소함을 알 수 있다. 아민기는 산성 용액에서 양전하로 쉽게 양성자화되며, 아민기의 양성자화는 정전기적 상호 작용을 통해 $HCrO_4^-$ 및 $Cr_2O_7^{2-}$에 대한 우수한 결합 능력을 가진다.

[0115] 또한, Cr_{2p}의 XPS 결과를 보면, $Cr_{2p1/2}$와 $Cr_{2p3/2}$ 두 개의 피크를 보이며, Cr(VI)의 $Cr_{2p1/2}$는 587.78 eV 및 578.58 eV에 위치하며, Cr(III)의 $Cr_{2p3/2}$는 586.38 eV 및 576.58 eV에 위치한다.

[0116] 상기 결과는 Cr (VI) 흡착 동안 하기 환원 반응이 발생하였음을 나타낸다.

[0117] A. $HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$

[0118] B. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

[0119] 이때, 전자 공여체(e^-)는 폴리에틸렌이민의 아미노기로부터 온다. 따라서 Cr(VI)의 흡착 과정에는 산화 환원 반응과 킬레이트화가 모두 포함된다는 결론을 내릴 수 있다. 두 가지 공정으로 가능한 흡착 메커니즘, 즉 Cr(VI)이 아미노기의 양성자화로 인한 정전기적 상호 작용에 의해 2D β-FeOOH 나노번들 표면에 먼저 흡착 된 다음, Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원된다.

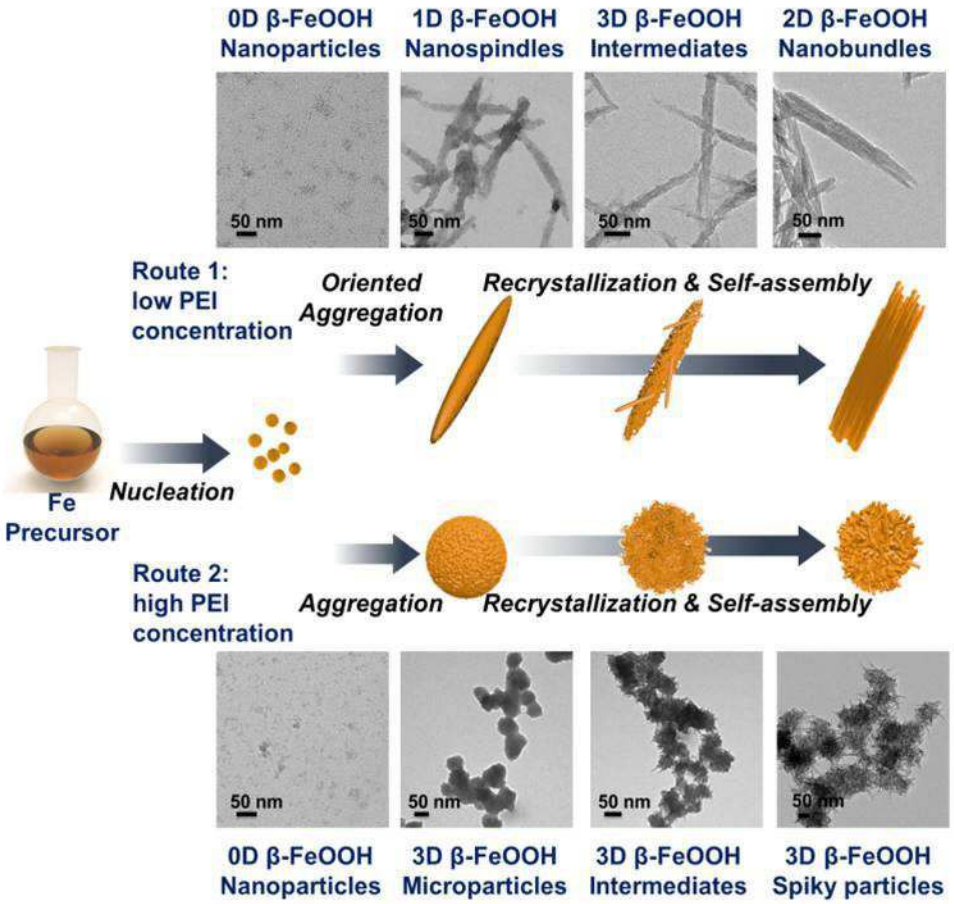
[0121] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이

해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

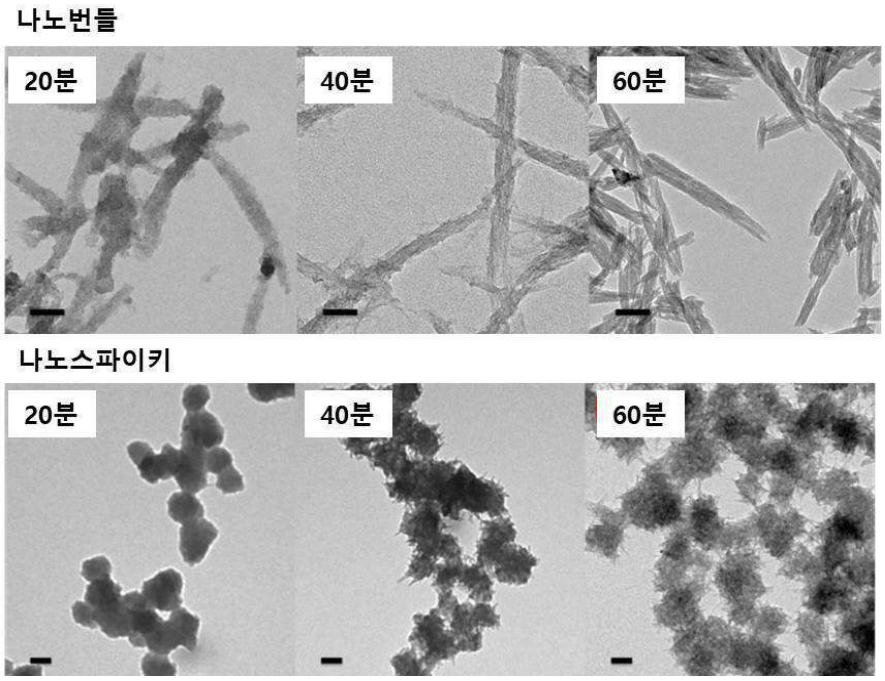
[0122] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

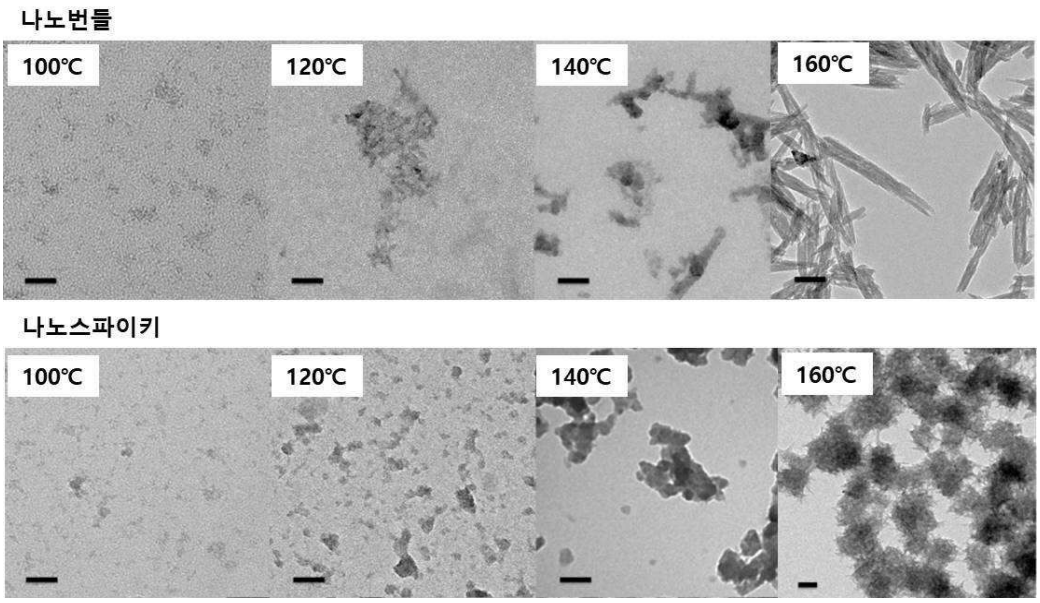
도면1



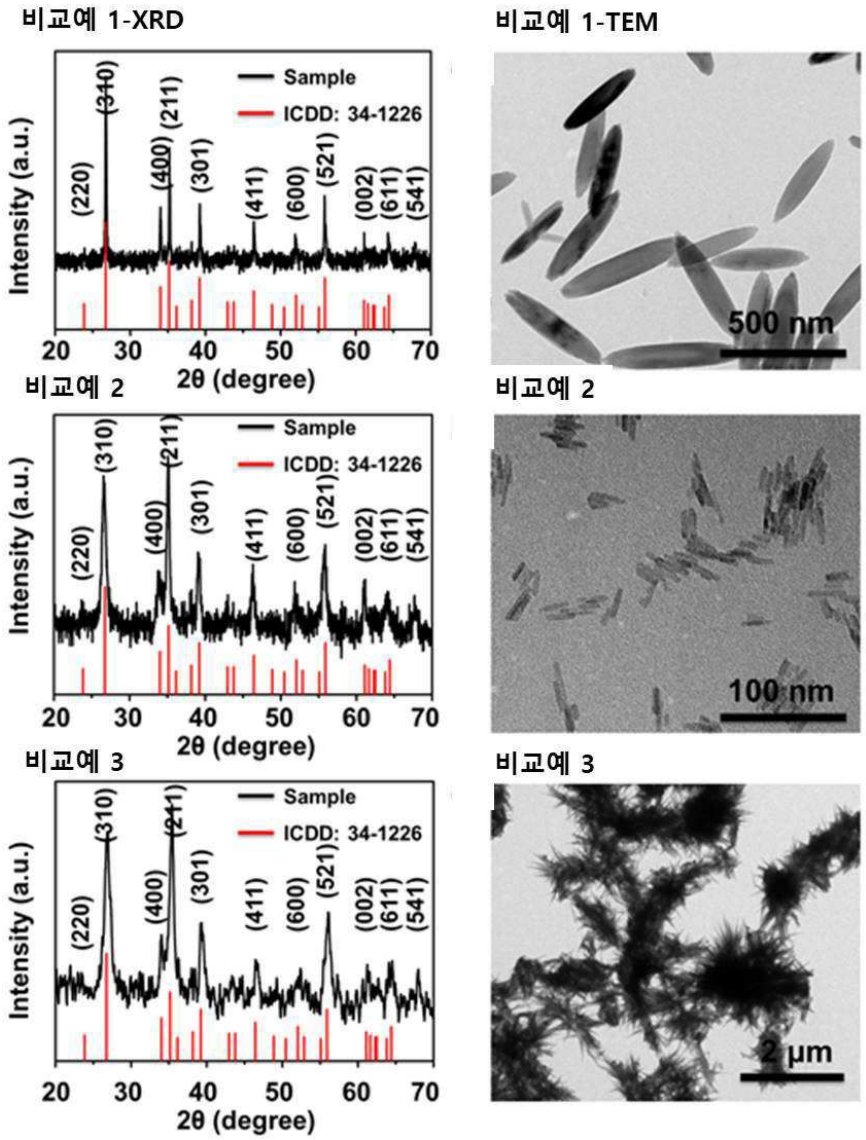
도면2


나노번들
20분
40분
60분
나노스파이키
20분
40분
60분

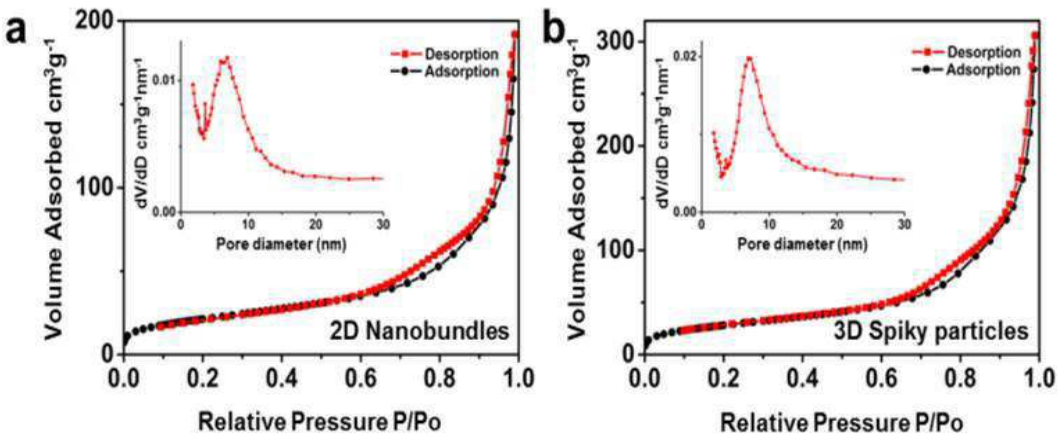
도면3


나노번들
100℃
120℃
140℃
160℃
나노스파이키
100℃
120℃
140℃
160℃

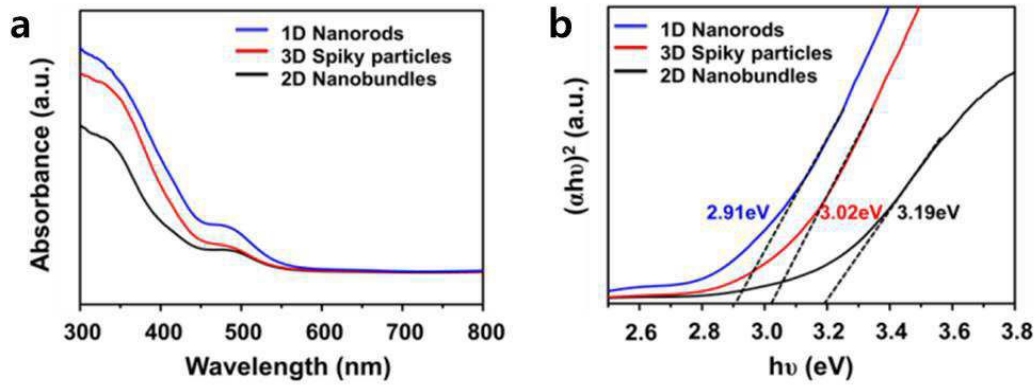
도면4


비교예 1-XRD
비교예 1-TEM
Sample
ICDD: 34-1226
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(220)
(310)
(400)
(211)
(301)
(411)
(600)
(521)
(002)
(611)
(541)
500 nm
비교예 2
비교예 2
100 nm
비교예 3
비교예 3
2 μm

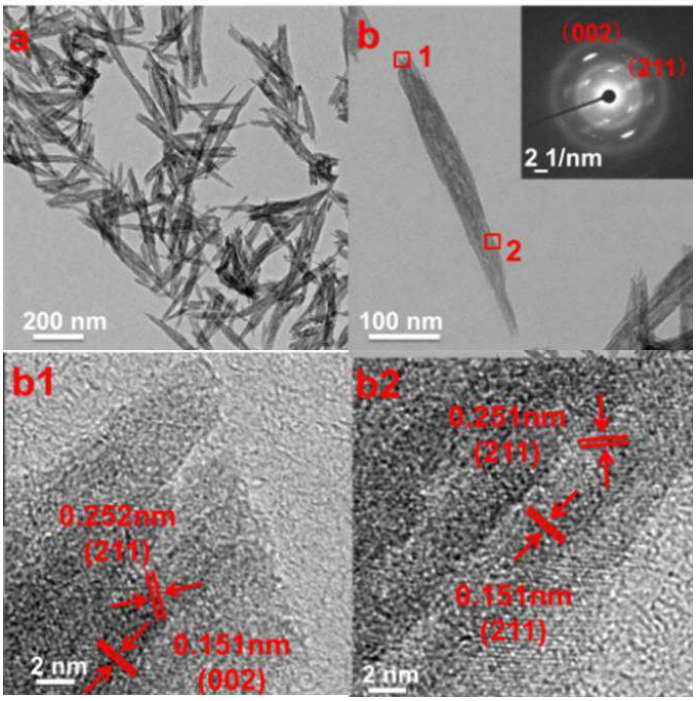
도면5


a
b
Desorption
Adsorption
Volume Adsorbed cm³g⁻¹
Relative Pressure P/Po
dV/dD cm³g⁻¹nm⁻¹
Pore diameter (nm)
2D Nanobundles
3D Spiky particles

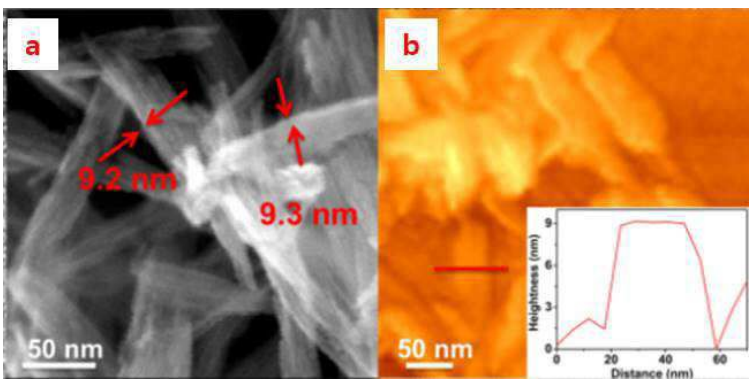
도면6


a
1D Nanorods
3D Spiky particles
2D Nanobundles
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
b
1D Nanorods
3D Spiky particles
2D Nanobundles
(αhυ)² (a.u.)
2.91eV
3.02eV
3.19eV
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
hυ (eV)

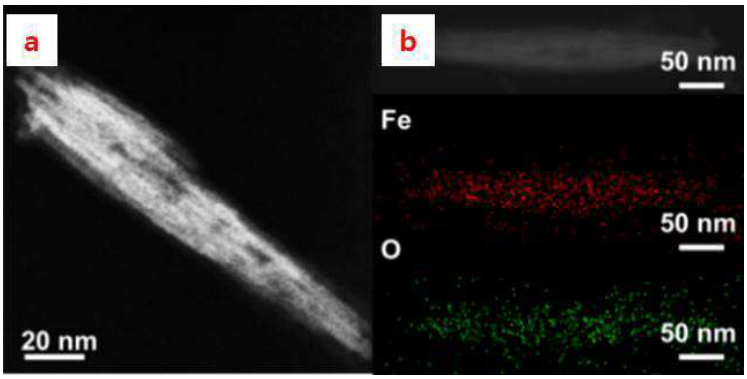
도면7


a
200 nm
b
1
2
(002)
(211)
2_1/nm
100 nm
b1
0.252nm
(211)
0.151nm
(002)
2 nm
b2
0.251nm
(211)
0.151nm
(211)
2 nm

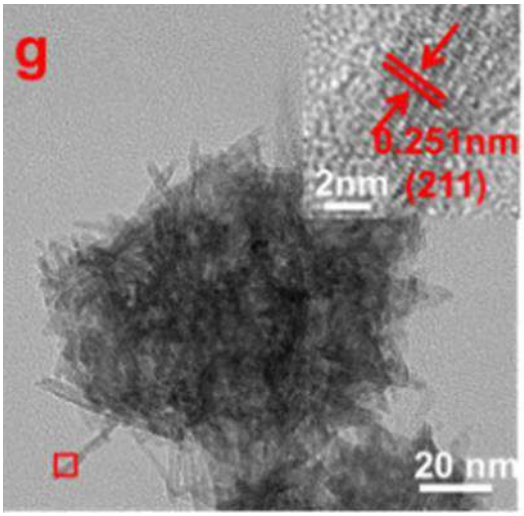
도면8


a
9.2 nm
9.3 nm
50 nm
b
50 nm
Heightness (nm)
Distance (nm)

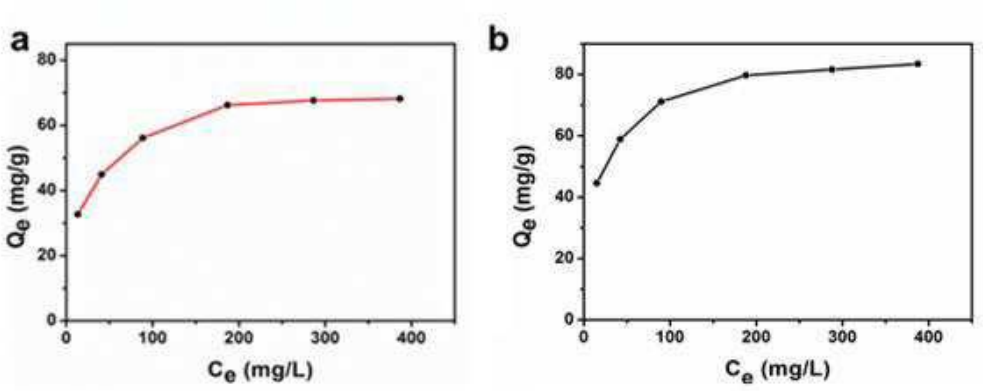
도면9



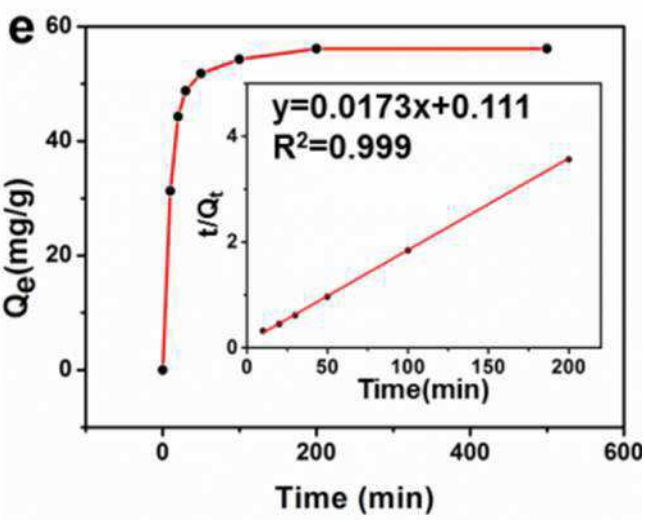
도면10



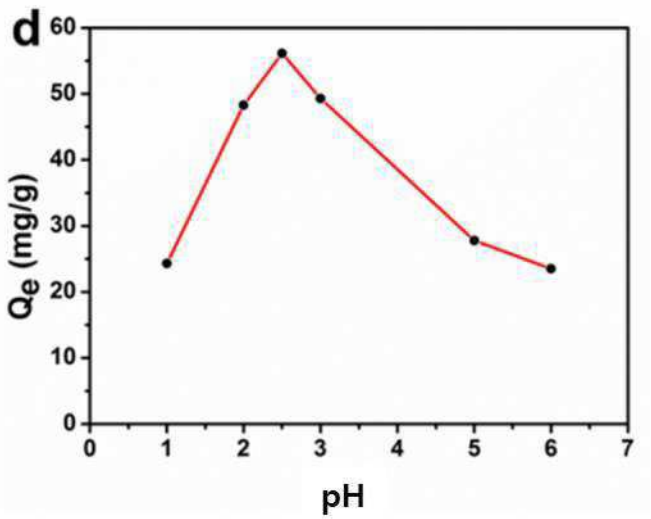
도면11



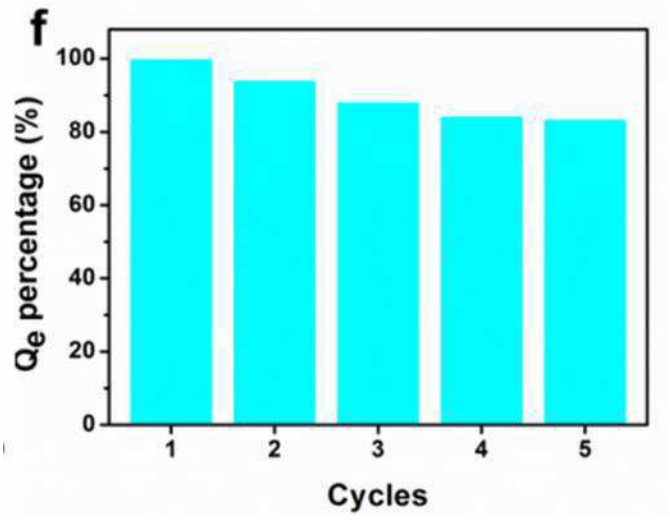
도면12



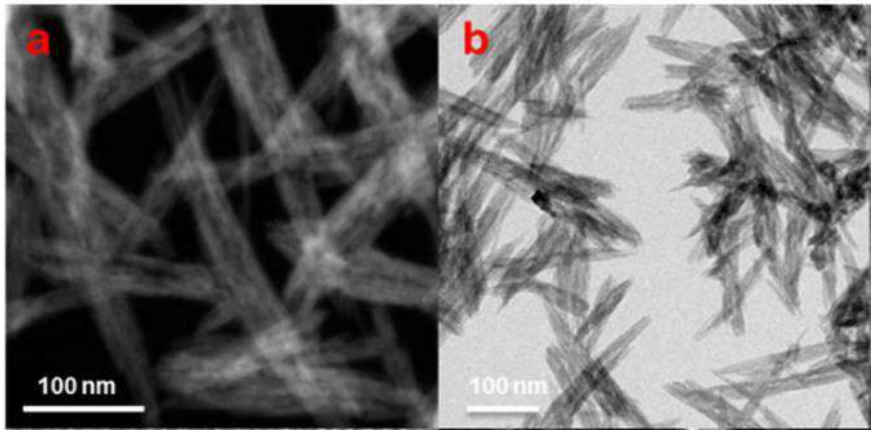
도면13



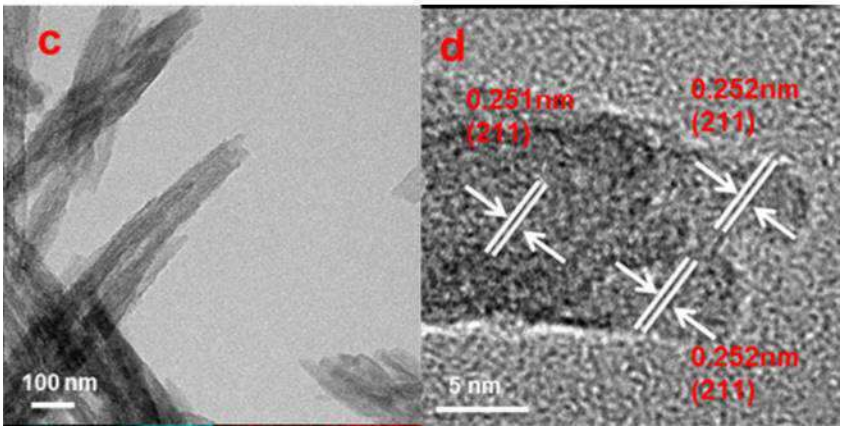
도면14



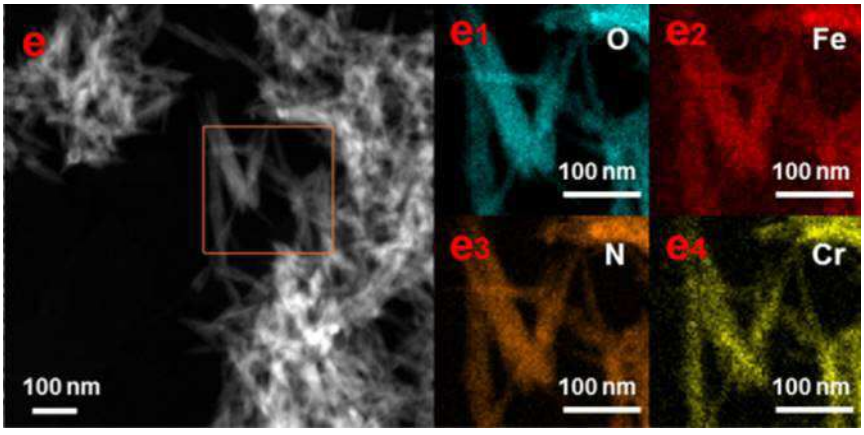
도면15



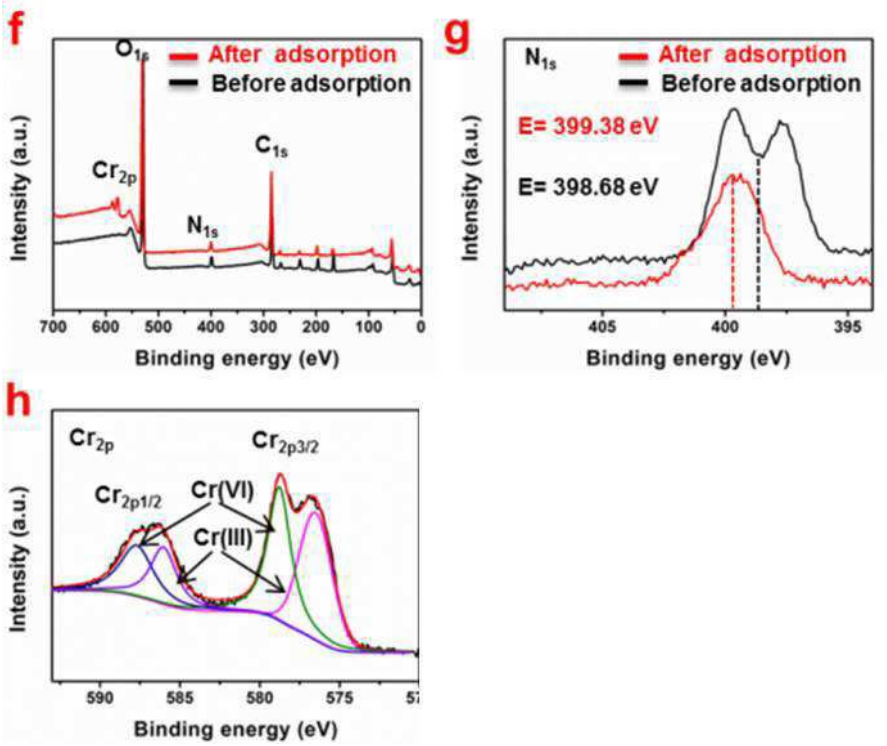
도면16



도면17



도면18


f
O1s
After adsorption
Before adsorption
Cr2p
C1s
N1s
Intensity (a.u.)
700 600 500 400 300 200 100 0
Binding energy (eV)
g
N1s
After adsorption
Before adsorption
E= 399.38 eV
E= 398.68 eV
Intensity (a.u.)
405 400 395
Binding energy (eV)
h
Cr2p
Cr2p3/2
Cr2p1/2
Cr(VI)
Cr(III)
Intensity (a.u.)
590 585 580 575
Binding energy (eV)