(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0017901
(43) 공개일자 2015년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 17/00 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0094094
(22) 출원일자 2013년08월08일
심사청구일자 2013년08월08일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
변송호
경기도 성남시 분당구 내정로 152, 128동 303호 (수내동, 파크타운롯데아파트)
(74) 대리인
유수미

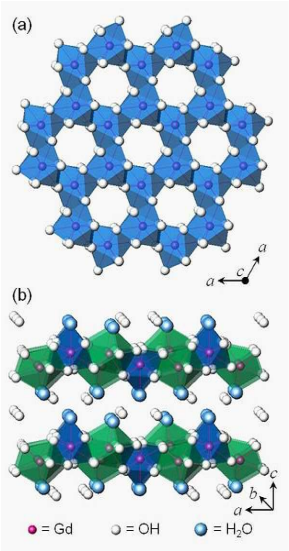
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **희토류 히드록사이드의 층상 구조체 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 안정한 수성 콜로이드 용액을 형성할 수 있고 낮은 pH의 생리학적 환경에서 안정한 희토류 히드록사이드의 층상 구조체, 및 이를 함유하는 안정한 수성 콜로이드 용액을 상온에서 간단하고 경제적이며 환경친화적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0014763
부처명 기초연구사업
연구관리전문기관 연구재단
연구사업명 중견연구자(핵심)지원사업
연구과제명 저차원 구조 화합물의 층간화학 및 (다공성) 자기적층 응용 연구
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교
연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체:

$RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ (I)

상기 식에서,

RE는 희토류이고,

n은 0.5 내지 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, RE가 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 또는 Y이고, n이 1 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 희토류 히드록사이드의 층상 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서, 희토류 히드록사이드의 층상 구조체가 층간 물 분자를 가지는 층상 구조인 것을 특징으로 하는 희토류 히드록사이드의 층상 구조체.

청구항 4

하기 화학식 (II)의 희토류 히드록시클로라이드를 염기성 수용액에서 상온으로 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 (I)의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체의 제조방법:

$RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ (II)

$RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ (I)

상기 식에서,

RE는 희토류이고,

m은 0.5 내지 4이고,

n은 0.5 내지 2이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 염기성 수용액이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 염기성 수용액의 pH가 RE = Sm, Eu, Gd 또는 Tb에 대해서는 13이고, RE = Dy, Er 또는 Y에 대해서는 14인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액.

청구항 8

(i) $RECl_3 \cdot pH_2O$(p=4-8) 용액에 제1염기성 수용액을 가하고 상온에서 반응시켜 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$(m=0.5-4) 슬러리를 수득하는 단계;

(ii) 상기 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 슬러리를 제2염기성 수용액에서 상온으로 반응시켜 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot$

nH_2O(n=0.5-2) 슬러리를 수득하는 단계; 및

(iii) 상기 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 슬러리를 물에 분산시키는 단계를 포함하는 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 및 제2염기성 수용액이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 제2염기성 수용액의 pH가 RE = Sm, Eu, Gd 또는 Tb에 대해서는 13이고, RE = Dy, Er 또는 Y에 대해서는 14인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 희토류 히드록사이드의 층상 구조체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안정한 수성 콜로이드 용액을 형성할 수 있는 희토류 히드록사이드의 층상 구조체 및 그를 간단하고 용이하게 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 희토류 화합물은 독특한 전자적, 광학적 및 자기적 성질로 인해 고성능 자석, 발광 장치, 촉매 및 기타 기능성 재료로 유용하게 응용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 최근에는 다른 중금속에 비해 희토류 이온의 비교적 낮은 독성 및 시험관내 및 생체내 생분석에서 매우 민감한 4f-4f 전이로 인해, 면역분석 및 고감도 이미징을 위한 발광 표지, 프로브 및 센서와 같은 희토류계 나노구조의 생의학적 응용에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0003] 이러한 류의 화합물 중에서, 종래의 희토류 히드록사이드, $RE(OH)_3$(RE = 희토류 원소)는 육방정계 구조로 결정화되는 것으로 알려져 있다. 육방정계 $RE(OH)_3$(h-$RE(OH)_3$)의 나노구조체는 수열(hydrothermal), 마이크로파(microwave), 습식화학(wet-chemical), 용매열(solvothermal) 및 복합체-히드록사이드 매개(composite-hydroxide-mediated) 기술을 포함한 여러 가지 방법에 의해 다양한 형태로 합성될 수 있다. 그러나, 이들 방법은 종종 소규모이거나, 격렬하거나, 복잡한 합성 경로로 인해 상용화하기 어렵다. 현재까지, h-$RE(OH)_3$ 나노구조체의 주요 형태는 나노튜브, 나노와이어, 나노막대 및 나노구이었다.

[0004] 한편, 희토류 히드록시클로라이드($RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$) 나노시트 및 그들의 표면 개질된 형태가 티올 및 디설파이드의 가시적 검출 및 분리, 자기 공명(MR) 조영제 및 다기능성 투명 발광 필름으로 응용을 위해 개발되었다[참조: 대한민국 공개특허 제2010-0052726호 및 제 2011-0021148호]. 그러나, 상기 물질은 불필요하고 독성을 나타낼 수 있는 Cl^- 음이온을 가지고, 낮은 pH의 생리학적 환경에서 안정성이 낮아, 생의학적 응용을 위해 유기 음이온이 없고 낮은 pH 환경에서 안정한 순수한 희토류 히드록사이드의 개발이 절실히 요구되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 순수한 희토류 히드록사이드 나노시트 및 이의 제조방법을 개발하기 위해 예의 연구 검토한 결과, 희토류 히드록시클로라이드($RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$)를 염기성 수용액에서 반응시켜 생성되는 희토류 히드록사이드($RE(OH)_3 \cdot mH_2O$)의 층상 구조체가 나노시트의 형태를 가지고, 안정한 수성 콜로이드 용액을 생성할 수 있으며, 낮은 pH 환경에서 안정함을 알아내고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 순수한 희토류 히드록사이드의 층상 구조체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 희토류 히드록사이드의 층상 구조체를 간단하고 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 한편으로, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체에 관한 것이다.

[0011] $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ (I)

[0012] 상기 식에서,

[0013] RE는 희토류, 바람직하게는 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 또는 Y이고,

[0014] n은 0.5 내지 2, 바람직하게는 1 내지 1.5이다.

[0015] 본 발명의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체는 층간 물 분자를 가지는 전형적인 층상 구조로서, 두께가 수 나노미터이고 넓이가 수십 내지 수백 나노미터인 나노시트의 형태를 가진다.

[0016] 다른 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 (I)의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법은 하기 화학식 (II)의 희토류 히드록시클로라이드를 염기성 수용액에서 상온으로 반응시키는 단계를 포함한다.

[0017] $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ (II)

[0018] 상기 식에서,

[0019] RE는 희토류, 바람직하게는 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 또는 Y이고,

[0020] m은 0.5 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0021] 상기 화학식 (II)의 희토류 히드록시클로라이드는 희토류 히드록소 양이온 층들과 전하 보상 교환가능한 클로라이드 음이온 층들이 교대로 적층된 형태로, 대한민국 공개특허 제2010-0052726호에 개시된 방법에 따라 제조할 수 있다.

[0022] 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액으로, RE = Sm, Eu, Gd 또는 Tb에 대해서는 pH가 약 13인 것이 바람직하고, RE = Dy, Er 또는 Y에 대해서는 pH가 약 14인 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 희토류 히드록사이드의 층상 구조체는 물에 잘 분산되어 안정한 콜로이드 용액을 형성할 수 있다.

[0024] 따라서, 또 다른 한편으로 본 발명은 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에 따른 수성 콜로이드 용액은 낮은 pH의 생리학적 환경에서 우수한 안정성을 나타낸다.

[0026] 또 다른 한편으로, 본 발명은 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 수성 콜로이드 용액의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법은

[0027] (i) $RECl_3 \cdot pH_2O$(p=4-8) 용액에 제1염기성 수용액을 가하고 상온에서 반응시켜 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$(m=0.5-4) 슬러리를 수득하는 단계;

[0028] (ii) 상기 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 슬러리를 제2염기성 수용액에서 상온으로 반응시켜 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot$

nH_2O(n=0.5-2) 슬러리를 수득하는 단계; 및

[0029] (iii) 상기 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 슬러리를 물에 분산시키는 단계를 포함한다.

[0030] 상기 제1 및 제2염기성 수용액은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액이고, 제2염기성 용액은 RE = Sm, Eu, Gd 또는 Tb에 대해서는 pH가 약 13인 것이 바람직하고, RE = Dy, Er 또는 Y에 대해서는 pH가 약 14인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 제조방법에 따르면, 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 안정한 수성 콜로이드 현탁액을 상온, 대기압에서 간단하게 대량생산할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 는 낮은 온도(< 500 ℃)에서 분해하여 RE_2O_3을 생성할 수 있어, 희토류 옥사이드의 박막 증착에 이용될 수 있다. 상기 순수한 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 나노시트를 함유하는 콜로이드 용액을 사용하여 층상 증착(layer-by-layer deposition) 공정을 수행하고 낮은 온도에서 RE_2O_3을 생성시켜, 고-*k* 게이트 유전체, 도파관(waveguide) 및 고해상 X-선 이미지 검출기와 같은 광전자기기용 고품질 박막을 저비용으로 제조하는데 사용될 수 있다.

[0033] 도 1은 (a) 종래의 h-$RE(OH)_3$과 (b) 본 발명의 일 실시형태에 따른 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$의 층상 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0034] 도 1에서 보듯이, h-$Gd(OH)_3$를 포함한 희토류 히드록사이드의 육방정계 구조는 히드록사이드 이온에 의해 9-배위결합된 (tri-capped trigonal prism) 금속 원자로 구성되며, 거울 면들은 결정 육방정계 축에 수직이다. 반면, $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 층간 갤러리에서 Cl^-와 OH^- 이온 사이에 토포택틱(topotactic) 교환 반응이 일어난 후에 생성되는 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$의 구조는 토폴로지적으로 전구체와 동일하게 유지될 수 있다(즉, 층간 물 분자를 가지는 전형적인 층상 구조). 밀접한 구조적인 관계로 인해, 층에서 8(녹색)- 및 9(청색)-배위결합된 다면체는 층내 μ_3-OH 기에 의해 연결된다. 층간 OH 기는 히드록사이드 층들에 수소 결합하여 안정화될 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 희토류 히드록사이드의 층상 구조체는 물에 잘 분산되고 낮은 pH의 생리학적 현탁액에서 안정하여 조영제 및 이미징제와 같은 생의학적 용도로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 전자기기 및 광학기기용 박막으로도 사용될 수 있다. 아울러 본 발명의 제조방법에 따르면, 희토류 히드록사이드 나노시트를 함유하는 안정한 수성 콜로이드 용액을 상온에서 간단하고 경제적이며 환경친화적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 (a) 종래의 h-$RE(OH)_3$과 (b) 본 발명의 일 실시형태에 따른 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$의 층상 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$와 pH = (b) 8, (c) 9, (d) 10, (e) 11, (f) 12 및 (g) 13의 수용액에서 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 생성물과 (h) 육박정계 $Gd(OH)_3$의 XRD 패턴이다.

도 3은 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$와 다른 pH의 수용액에서 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 생성물의 XRD 패턴이다(RE = (a) Sm, (b) Eu, (c) Tb, (d) Dy, (e) Er 및 (f) Y).

도 4는 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$, (b) pH = 13의 수용액에서 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 생성물 및 (c) h-$Gd(OH)_3$의 열중량 곡선이다.

도 5는 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 및 (b) 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 SEM 이미지와 (c) 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$

의 ED 패턴이다.

도 6은 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$, (b) 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 및 (c) 육방정계 $Gd(OH)_3$의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 7은 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 슬러리 및 (b) 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리의 XRD 패턴이다.

도 8은 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 슬러리 및 (b) 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리의 FE-SEM 이미지이다.

도 9는 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리를 pH = 3의 프탈레이트 완충액에 분산시키고, 1시간, 2시간, 4시간 및 12시간 경과 후에 레이저 조사하여 촬영한 사진이다.

도 10은 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리를 물에 분산시키고, 1개월 경과 후에 레이저 조사하여 촬영한 사진이다(RE = (a) Sm, (b) Eu, (c) Tb, (d) Dy, (e) Er 및 (f) Y).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0038] **제조예 1: $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 또는 Y)의 제조**

[0039] $RECl_3 \cdot 6H_2O$ (10 mmol) 및 KOH (20 mmol)을 각각 탈이온수 (40 mL)에 용해시켰다. 그런 다음, KOH 용액을 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 용액에 상온에서 격렬하게 교반하면서 적가하였다. 생성된 혼합물 (80 mL)를 100 mL 용량의 테플론으로 라이닝된 스테인레스 스틸 오토클레이브에 상온에서 넣었다. 그런 다음, 오토클레이브를 밀봉하고 130-150 ℃에서 12시간 동안 유지하였다. 용액을 수열처리 동안 계속해서 교반하였다. 반응이 종결된 후, $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 고체 생성물을 여과하여 수집하고 증류수로 세척한 후, 40 ℃에서 하루 동안 건조하였다.

[0040] **실시예 1: 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 또는 Y)의 제조**

[0041] NaOH를 물에 용해시켜 pH = 8, 9, 10, 11, 12, 13 및 14 용액을 제조하였다. 제조예 1에서 수득한 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 조분말(crude powder)을 다른 pH의 수용액에 분산시켰다. 상기 혼합물을 12시간 동안 상온에서 교반한 후, 생성된 침전물을 여과하여 수집하고 충분한 양의 물로 세척하여 잔류 염을 제거한 후, 40 ℃에서 하루 동안 건조하였다.

[0042] **실험예 1: X-선 회절분석**

[0043] 높은 pH 수용액에서 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 변환을 증명하기 위하여 X-선 회절분석 (X-ray diffraction: XRD) 실험을 수행하였다.

[0044] 제조예 1에서 수득한 (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$와 실시예 1에서 수득한 pH = (b) 8, (c) 9, (d) 10, (e) 11, (f) 12 및 (g) 13의 수용액에서 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 생성물과 (h) 육방정계 $Gd(OH)_3$(Alfa-Aesar Co.)에 대한 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다.

[0045] 또한, 제조예 1에서 수득한 다른 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$와 실시예 1에서 수득한 다른 pH의 수용액에서 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 생성물에 대한 XRD 패턴을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 RE = (a) Sm, (b) Eu, (c) Tb, (d) Dy, (e) Er 및 (f) Y이다.

[0046] 제조예 1에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 전구체의 강한 (00*l*) 반사 (reflection)는 8.76 Å 기본 간격의 전형적인 층상 구조 때문이다. 도 2(a) 내지 2(e)에서 보듯이, $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 XRD 패턴은 pH = 8-11에서 반응 후에 변하지 않았다. 수용액의 pH가 약 12에 도달하였을 때, (00*l*) 반사의 강도는 감소하기 시작한 반면, 새로운 반

사 피크가 약 2Θ = 11.4° 에서 나타났다(도 2(f)). $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 (00*l*) 반사는 pH = 13에서 궁극적으로 사라졌다(도 2(g)). 대신에, 11.4° 에서 피크의 강한 증가 및 더 높은 각도에서 회절 패턴의 현저한 변화는 새로운 일련의 (00*l*) 반사를 생성하였으며, 이는 ~ 7.75 Å 층간 거리의 특징적인 층상 구조의 형성을 제안한다. pH = 13에서 얻어지는 이러한 새로운 상의 XRD 패턴은 h-$Gd(OH)_3$ 의 것과 현저히 상이하였다(도 2(h)).

[0047] $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 유사한 변화가 RE = Sm-Tb에 대해서는 pH = 13에서, RE = Dy, Er 및 Y에 대해서는 pH = 14에서 일관되게 관찰되었다(도 3). h-$RE(OH)_3$ 상으로의 완전하거나 부분적인 변형은 상온의 높은 pH 수용액에서 유도되지 않았다.

[0048] 상기 결과로부터, $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$의 층상 구조의 형성 및 Cl^-과 OH^- 음이온 사이의 교환 반응으로 인한 층간 간격 변화를 확인할 수 있었다.

[0049] **실험예 2: 이온 크로마토그래피 및 열중량 분석**

[0050] 실시예 1에서 수득한 높은 pH 용액에서 반응 후 생성물에 대한 이온 크로마토그래피 (ion chromatography: IC)는 실질적으로 Cl^-가 함유되어 있지 않음을 나타내었다($<10^{-4}$ M/g). $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 갤러리에서 Cl^- 이온이 OH^- 이온에 의해 완전히 교환된다면, pH = 13에서 얻어지는 생성물의 화학식은 $Gd(OH)_3 \cdot nH_2O$ (즉, $Gd_2(OH)_5OH \cdot 2nH_2O$)로 표현될 수 있다.

[0051] 제조예 1에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$와 실시예 1에서 수득한 $Gd(OH)_3 \cdot nH_2O$ 사이의 조성 차이를 분석하기 위하여, 열중량 (thermogravimetric: TG) 분석을 상온에서 1100 ℃까지 수행하였다. (a) $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$, (b) pH = 13의 수용액에서 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 반응 후 얻어지는 생성물 및 (c) h-$Gd(OH)_3$의 열중량 곡선을 도 4에 나타내었다.

[0052] 입자 표면에 흡착되어 있을 수 있는 물과 가변적인 양의 층간 물을 고려할 때, 도 4(a) 및 (b)에서 200 ℃ 미만에서 관찰된 6.27 및 7.30 %의 중량 손실은 각각 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 및 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ (즉, $Gd_2(OH)_5OH \cdot 2.0H_2O$)의 $Gd_2(OH)_5Cl$ 및 $Gd(OH)_3$로의 탈수로부터 계산되는 5.85 및 7.96 %의 손실과 유사하였다. 상기 생성물을 500 ℃ 이상으로 가열하면 Gd_2O_3 산화물이 생성되기 때문에, 관찰된 22.05 % 및 20.20 %의 총 발화 손실은 각각 21.54 및 19.90 %의 계산된 손실과 유사하며, 상기 조성과 일치하였다.

[0053] **실험예 3: 주사 전자 현미경 분석 및 전자 회절 분석**

[0054] (a) 제조예 1에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 전구체 및 (b) 실시예 1에서 수득한 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 주사 전자 현미경 분석(scanning electron microscopy: SEM) 이미지 및 (c) 실시예 1에서 수득한 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 전자 회절(electron diffraction: ED) 패턴을 도 5에 나타내었다.

[0055] 도 5(a) 및 (b)의 SEM 이미지는 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$로의 변환 후에도 판상 형태가 유지되는 반면, 입자 크기가 감소됨을 나타내며, 입자 크기 감소는 층간 갤러리에서 이온 교환에 의한 파손 때문일 수 있다.

[0056] 도 5(c)에서 보듯이, $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 ED 패턴은 역격자(reciprocal lattice)에서의 배열이 *ab*-면의 직사각형 구조를 제안하는 분명한 회절 점들을 보여준다. 이는 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$가 사방정계 대칭 구조의 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 전구체와 유사한 층간 구조를 가진다는 증거를 제공하며, 이는 히드록시클로라이드 전구체의 구조적 골격이 높은 pH에서 교환 반응 후에 유지됨을 의미한다. (400), (200) 및 (040) 회절에 대응하는 특징적인 점들로부터 산출되는 a = 12.83(3) Å 및 b = 7.24(9) Å의 격자 파라미터는 XRD 패턴에서 관찰되는 추가의 (*hkl*) 반사를 인덱싱할 수 있도록 하였다.

[0057] **실험예 4: 적외선 분광 분석**

[0058] 제조예 1에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$과 실시예 1에서 수득한 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 사이의 구조적 유사성을 더 확인하기 위해, 그들의 FT-IR 스펙트럼을 육방정계 $Gd(OH)_3$과 비교하여 도 6에 나타내었다.

[0059] 일반적으로 히드록실기의 신축진동 모드는 무기 매질에서 3000-4000 cm^{-1}에서 관찰되기 때문에, 3000-3700 cm^{-1} 근처의 미세한 구조들로 구성되는 넓은 밴드는 층내 히드록실기 및 층간 물 분자의 O-H 신축진동으로 인한 것이다. $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$의 구조적인 고려에 근거하여, 도 6(a)에서 세 갈래의 밴드 (~ 3611, 3574 및 3494 cm^{-1}) 및 3335 cm^{-1} 근처의 넓은 밴드는 각각 다른 환경의 층내 μ_3-OH 결합 및 수소결합된 층간 물 분자의 신축진동에 지정되었다. 도 6(b)에서, 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$는 유사한 세 갈래 밴드를 나타내며, 미세한 구조는 약간 높은 파수, ~ 3650, 3611 및 3547 cm^{-1}에서 관찰되었다. 또한, 3335 cm^{-1}을 중심으로 하는 넓은 밴드가 관찰되었으며, 이는 층간 물 분자의 존재와 일치한다.

[0060] 반면, 도 6(c)에 도시된 h-$Gd(OH)_3$의 FT-IR 스펙트럼은 본 발명에 따른 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$과 완전히 상이하다. 3611 cm^{-1} 에서 강하고 예리한 밴드는 육방정계 희토류 히드록사이드의 지문 O-H 진동에 해당한다. 미세한 구조가 상기 밴드 근처에서 관찰되지 않고, 층간 물 분자와 관련된 밴드가 3335 cm^{-1} 근처에서 관찰되지 않았다.

[0061] 본 발명에 따른 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 IR 스펙트럼은 h-$Gd(OH)_3$과 상이하나 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$과 유사하였고, 이는 $Gd(OH)_3$의 층상 구조를 지지한다.

[0062] **실시예 2: 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$를 함유한 콜로이드 용액의 제조**

[0063] KOH 용액 (0.1 M)을 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 용액 (0.05 M)에 상온에서 격렬하게 교반하면서 적가하고 12시간 동안 교반한 후, 침전물을 원심분리 (4000 rpm)에 의해 회수하고 물로 수회 세척하였다. 생성된 $RE_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ (10 g/L) 슬러리를 NaOH 수용액 (1.0 M)에서 초음파처리하고, 상온에서 격렬하게 교반하면서 12시간 동안 유지하였다. 층상 구조의 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 슬러리를 원심분리 (4000 rpm)를 반복하여 회수하고, 물로 수회 세척하여 Na^+ 및 Cl^- 이온을 완전히 제거하였다.

[0064] **실험예 5: X-선 회절분석**

[0065] 실시예 2에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 슬러리 및 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리의 XRD 패턴을 도 7에 나타내었다. 제조예 1의 수열 조건에서 제조된 벌크 분말과 비교하여(도 2 참조), $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 슬러리의 XRD 패턴은 상온 수용액에서 합성되는 나노시트의 선호되는 배향 때문에 넓은 (00*l*) 반사와 비-(00*l*) 반사로서 (220)만을 나타내었다. NaOH 수용액 (1.0 M)에서 반응 후 (00*l*) 반사가 더 큰 회절각으로 전체적으로 이동하는 것은 수열 조건에서 제조되는 벌크 분말의 경우와 유사하며, 이로부터 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리의 형성을 확인할 수 있었다.

[0066] **실험예 6: 주사 전자 현미경 분석**

[0067] 실시예 2에서 수득한 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리 중 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$의 형태 및 크기를 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy: FE-SEM)에 의해 분석하였다. 도 8은 불규칙 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 나노시트의 측면 크기가 100 나노미터 미만임을 나타낸다. 100-200 나노미터의 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 전구체 슬러리와 비교할 때, 감소된 측면 크기는 히드록사이드 이온 교환 과정 동안 시트의 파손 또는 균열로 인한 것

이다.

[0068] **실험예 7: 수성 콜로이드 용액 안정성 평가**

[0069] 실시예 2에서 수득한 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리를 함유한 수용액을 격렬하게 흔들면 반투명 현탁액이 생성되었으며, 이는 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 슬러리와 비슷하다. 도 9에서 보듯이, 현탁액을 레이저 조사하면 틴달 효과가 나타났으며, 이는 물에 분산된 풍부한 나노시트의 존재를 지지한다.

[0070] 1.0 g/L 수성 콜로이드 용액은 한달 이상 동안 안정하였다. 현탁액을 0.5 g/L로 희석시키면 2달 후에도 침전이 검출되지 않았다.

[0071] 산성 용액에서 콜로이드 현탁액의 안정성을 시험하기 위하여, 실시예 2에서 수득한 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 및 층상 구조의 $Gd(OH)_3 \cdot nH_2O$ 슬러리 (20 mg)을 각각 pH = 2, 3, 5, 6의 프탈레이트 완충액 (20 mL)에 분산시키고 상온에서 교반하였다. 1시간 후에, 소량의 현탁액을 수집하고 원심분리하여 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot mH_2O$ 및 $Gd(OH)_3 \cdot nH_2O$ 고체를 제거하였다. 상층액 중 Gd의 양을 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma: ICP) 분석에 의해 측정하였다.

[0072] 상기 슬러리들은 pH > 6에서 식별할 수 있는 용해를 보이지 않았지만, pH ~ 2에서는 혼합하자 마자 바로 용해되었다.

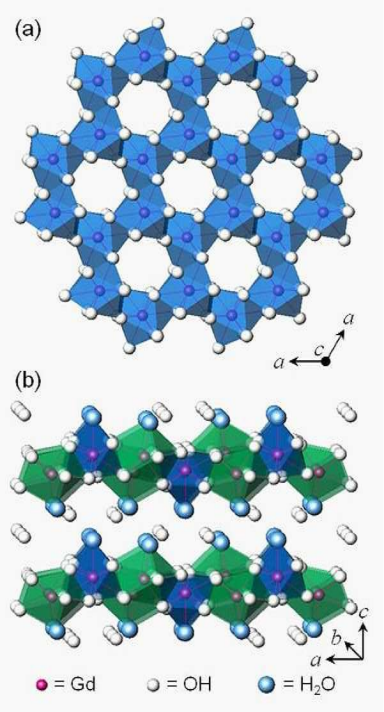
[0073] 또한, $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$로부터는 약 50 %의 Gd^{3+} 이온이 pH = 3에서 용해시킴으로써 1시간 이내에 방출되었다. 반면, $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$ 슬러리의 콜로이드 용액은 pH = 3.0에서 1시간 이내에 15 % 이내의 Gd^{3+} 이온을 방출하였다.

[0074] 도 9에서 보듯이, 강한 틴달 효과가 pH = 3에서 4시간 후에도 관찰되었으며, 이는 $Gd_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ 콜로이드와 비교하여 낮은 pH 환경에서 개선된 안정성을 의미한다.

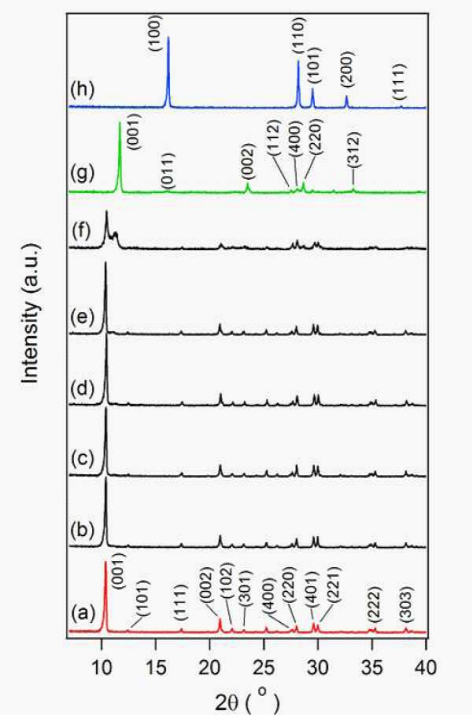
[0075] 또한 도 10에서 보듯이, 콜로이드 수용액의 이러한 안정성은 Gd 이외의 다른 희토류(RE = Sm, Eu, Tb, Dy, Er 또는 Y)를 포함하는 $RE(OH)_3 \cdot nH_2O$ 슬러리들에 대해서도 유사하게 나타났다.

도면

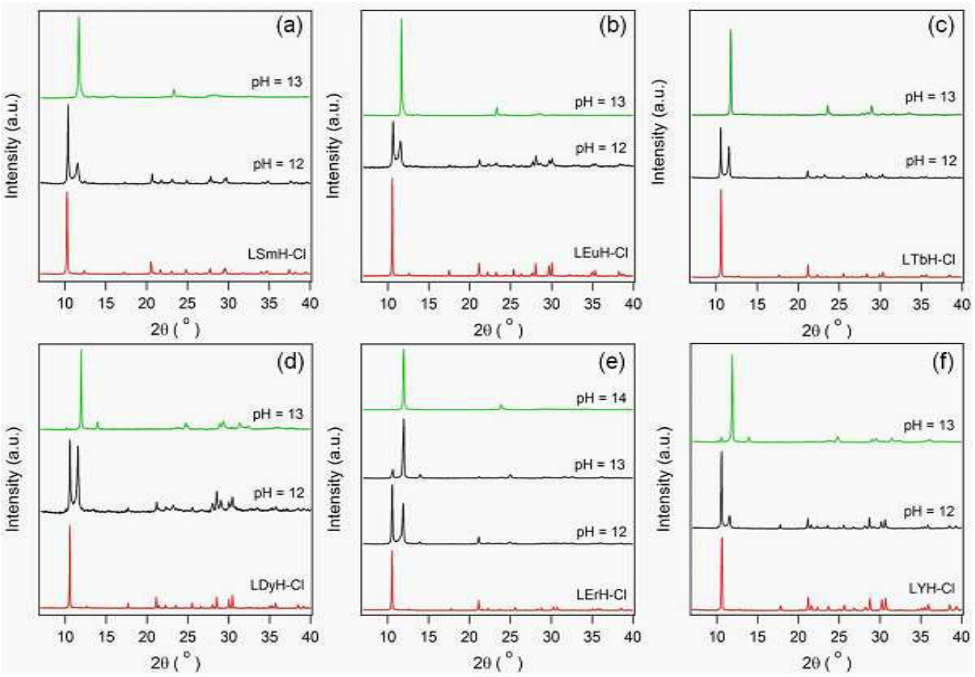
도면1


(a)
a
c
a
(b)
c
b
a
= Gd
= OH
= H2O

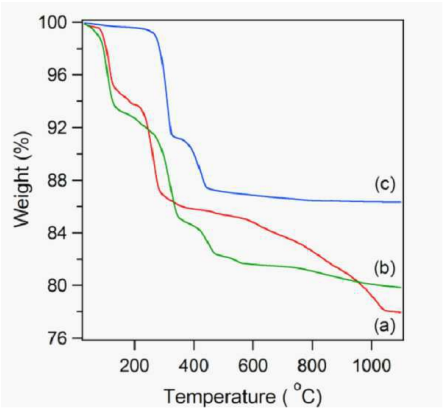
도면2


(h)
(100)
(110)
(101)
(200)
(111)
(g)
(001)
(011)
(002)
(112)
(400)
(220)
(312)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
(001)
(101)
(111)
(002)
(102)
(301)
(400)
(220)
(401)
(221)
(222)
(303)
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

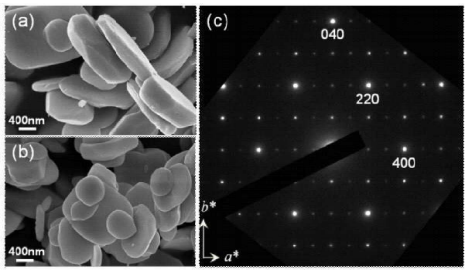
도면3


(a)
pH = 13
pH = 12
LSmH-Cl
(b)
pH = 13
pH = 12
LEuH-Cl
(c)
pH = 13
pH = 12
LTbH-Cl
(d)
pH = 13
pH = 12
LDyH-Cl
(e)
pH = 14
pH = 13
pH = 12
LErH-Cl
(f)
pH = 13
pH = 12
LYH-Cl
Intensity (a.u.)
2θ (°)

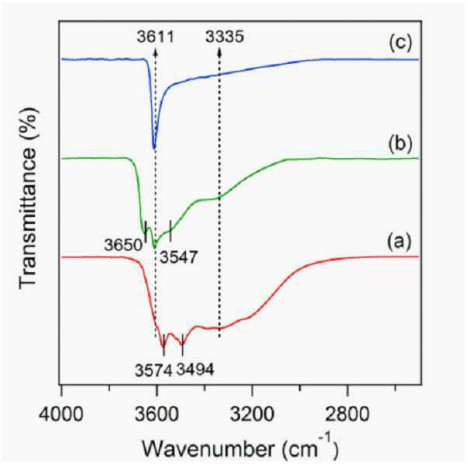
도면4


Weight (%)
Temperature (°C)
(a)
(b)
(c)

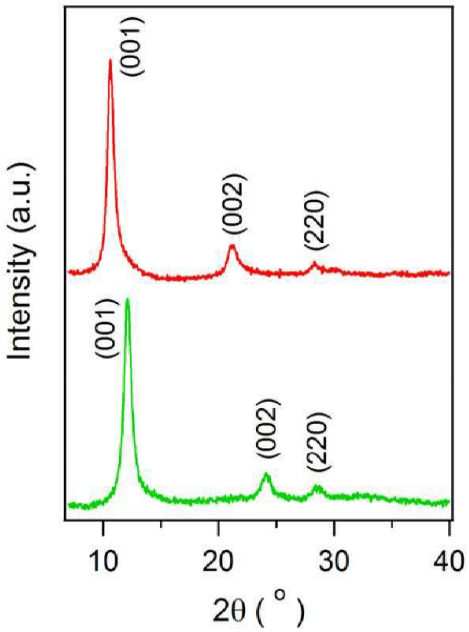
도면5


(a)
400nm
(b)
400nm
(c)
040
220
400
b*
a*

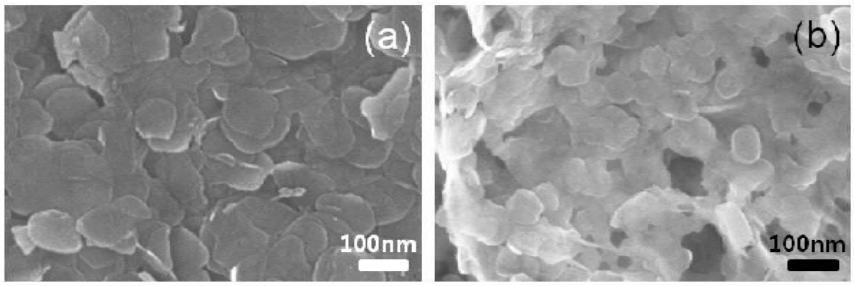
도면6


3611
3335
(c)
(b)
(a)
3650
3547
3574
3494
Transmittance (%)
4000
3600
3200
2800
Wavenumber (cm-1)

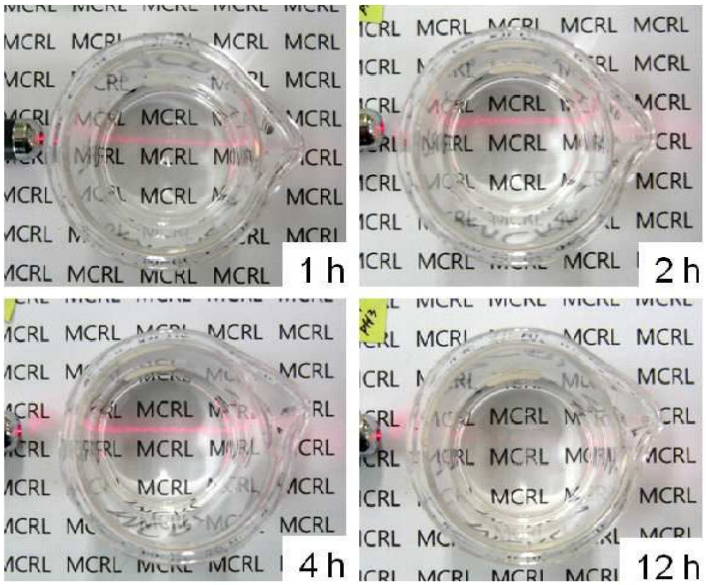
도면7


(001)
(002)
(220)
(001)
(002)
(220)
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
2θ (°)

도면8


(a)
100nm
(b)
100nm

도면9



도면10

