(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0092522
(43) 공개일자 2023년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/22 (2006.01) *C01G 49/02* (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/22 (2013.01)
C01G 49/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0181986
(22) 출원일자 2021년12월17일
심사청구일자 2021년12월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호(압구정동, 한양아파트)
박범철
서울특별시 서초구 바우뫼로 91, 113동 1105호(양재동, 우성아파트)
이대범
서울특별시 동대문구 약령시로 5-3, 202호(제기동)
(74) 대리인
김연권

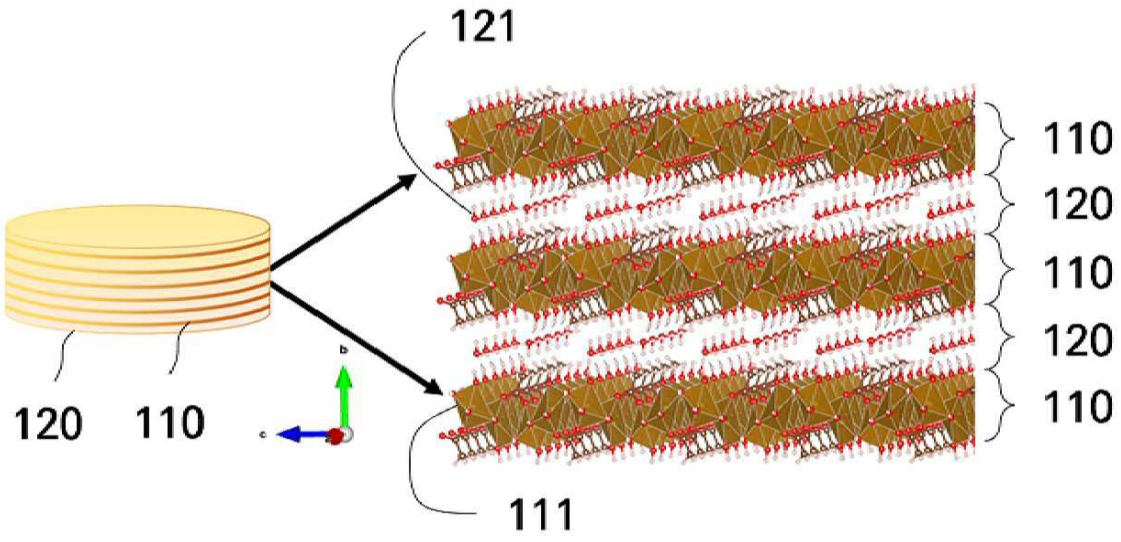
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **층상 페릭 러스트(LAYERED FERRIC RUST, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명은 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온;을 포함하고, 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 상기 유기 음이온에 의해 층상 간격을 갖는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09C 3/063 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711147754
과제번호 2019R1A2C3006587
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야 기초연구사업 중견연구
연구과제명 금속 및 금속산화물 기반 항암 면역치료용 복합스캐폴드 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2019.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345345460
과제번호 2019R1I1A1A01062020
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야 학문균형발전지원사업
연구과제명 생체 응용을 위한 규칙적 배열을 갖는 콜로이드성 금속산화물 나노구조체 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2019.06.01 ~ 2022.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet);

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온;

을 포함하고,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 상기 유기 음이온에 의해 층상 간격을 갖는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 음이온은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 이웃한 상기 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 음이온에 의해 지그재그형으로 코너 쉐어링(corner sharing) 및 엣지 쉐어링(edge sharing)을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛의 층상 간격은 1.14 nm 내지 1.19nm 인 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개인 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 음이온은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자.

청구항 9

철 이온 전구체, 환원제 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계;

상기 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계;

상기 냉각된 혼합 용액을 세척하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 수득하는 단계;

를 포함하고,

상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합 용액에 포함되는 상기 용매의 함량에 따라 수산화기/철의 비율이 조절되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol인 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계는,

상기 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계; 및

상기 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제2 열처리 단계는,

상기 혼합 용액 내에 페리하이드라이트 나노결정이 형성되는 단계;

상기 페리하이드라이트 나노결정에서 나노 플레이트렛이 형성되는 단계;

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계는,

상기 제2 열처리 시간이 30분에 도달하면, 페리하이드라이트(ferrihydrite)가 생성되고,

상기 제2 열처리 시간이 1시간에 도달하면, 상기 나노 플레이트렛이 페리하이드라이트 표면에 생성되어, 인접한 나노 플레이트렛이 정렬(orientation) 및 부착(attachment)되며,

상기 제2 열처리 시간이 3시간 내지 5시간에 도달하면, 상기 혼합 용액 내에 존재하는 상기 페리하이드라이트가 모두 상기 나노 플레이트렛으로 변환되어 상기 인접한 나노 플레이트렛과 부착(attachment)되면서 a축 및 c축 방향으로 넓어지는 동시에 b축 방향으로 적층되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되고,

상기 제2 열처리 시간이 8시간에 도달하면, 상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조의 크기가 안정화되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 수산화철 제2철 층상 구조 사이에 삽입된 유기 음이온에 의해 새로운 결정구조인 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수산화철은 지각의 4%를 구성하는 풍부한 점포 광물로 생지화학적 순환과 생태계 유지에 중요한 역할을 하며 금속공학, 수질 정화, 에너지 변환과 저장 등 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 자연적으로 발생한 수산화철은 페리하이드라이트(ferrihydrite), 수산화 제2철(FeOOH) 다형체(Goethite, akaganetie, lepidocorcite, feroxyhyte)와 그린 러스트(green rust) (type 1, type 2)을 포함한다.

[0004] 특히, 색상이 선명한 세라믹 안료를 얻기 위해서는 안료의 형태, 크기 등의 조절이 가능한 나노 안료를 합성하는 것이 중요한데, 수산화철의 경우 로드(rod) 형상부터 스핀들(spindle) 형상까지 다양한 형태로 조절이 가능하며, 형태에 따라 α-FeOOH(goethite), β-FeOOH(akaganeite), ɣ-FeOOH(lepidocrocite)로 구분된다.

[0005] 따라서, 이러한 다양한 용도로 사용되는 수산화철을 보다 간단한 공정으로, 형상 및 크기 제어가 가능하면서 표면적 특성에 다양성을 부여할 수 있는 제조방법이 요구되고 있다.

[0006] 또한, 자연적으로 발생한 수산화철은 상대적으로 열역학적으로 안정한 산화철 형성의 전구체로서 사용되며 산화철의 결정화 과정에 중요한 역할을 하고 있다. 따라서, 새로운 결정구조의 수산화철 물질은 그 가체의 기초적인 이해와 기술적인 파급력에 그치는 것 이상으로 산화철 결정화 과정 전반에 중요한 정보를 제공할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 1771005호, "수산화철 분말의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예는 유기 음이온이 나노 플레이트렛 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격을 가지는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 실시예는 유기 음이온이 나노 플레이트렛에 포함된 FeO_6 팔면체의 배열에 뒤틀림과 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 실시예는 수산화철 나노입자 제조 시, 유기 음이온과 더불어 용매의 양을 조절하여 용매 분자가 준안정상인 페리하이드라이트(ferrihydrite)에서 안정상인 마그네타이트(magnetite)으로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여하여 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온;을 포함하고, 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 상기 유기 음이온에 의해 층상 간격을 갖는다.

[0014] 상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 음이온은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다.

[0015] 상기 나노 플레이트렛은 이웃한 상기 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 음이온에 의해 지그재그형으로 코너 쉐어링(corner sharing) 및 엣지 쉐어링(edge sharing)을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛의 층상 간격은 1.14 nm 내지 1.19nm 일 수 있다.

[0017] 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개일 수 있다.

[0018] 상기 나노 플레이트렛은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 유기 음이온은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 철 이온 전구체, 환원제 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계; 상기 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계; 상기 냉각된 혼합 용액을 세척하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온을 포함한다.

[0022] 상기 혼합 용액에 포함되는 상기 용매의 함량에 따라 수산화기/철의 비율이 조절될 수 있다.

[0023] 상기 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol일 수 있다.

[0024] 상기 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계는, 상기 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계; 및 상기 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 제2 열처리 단계는, 상기 혼합 용액 내에 페리하이드라이트 나노결정(ferrihydrite nanocrystalline)이 형성되는 단계; 상기 페리하이드라이트 나노결정 표면에 나노 플레이트렛이 형성되는 단계; 및 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되는 단계;를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계는, 상기 제2 열처리 시간이 30분에 도달하면, 페리하이드라이트가 생성되고, 상기 제2 열처리 시간이 1시간에 도달하면, 상기 나노 플레이트렛이 페리하이드라이트 표면에 생성되어, 인접한 나노 플레이트렛이 정렬(orientation) 및 부착(attachment)되며, 상기 제2 열처리 시간이 3시간 내지 5시간에 도달하면, 상기 혼합 용액 내에 존재하는 상기 페리하이드라이트가 모두 상기 나노 플레이트렛으로 변환되어 상기 인접한 나노 플레이트렛과 부착(attachment)되면서 a축 및 c축 방향으로 넓어지는 동시에 b축 방향으로 적층되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되고, 상기 제2 열처리 시간이 8시간에 도달하면, 상기 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조의 크기가 안정화될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시예에 따르면, 유기 음이온이 나노 플레이트렛 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격을 가지는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 유기 음이온이 나노 플레이트렛에 포함된 FeO_6 팔면체의 배열에 뒤틀림과 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 수산화철 나노입자 제조 시, 유기 음이온과 더불어 용매의 양을 조절하여 용매 분자가 준안정상인 페리하이드라이트에서 안정상인 마그네타이트로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여하여 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(LAYERED FERRIC RUST, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 도시한 개략도 이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(LAYERED FERRIC RUST, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 예시를 도시한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(LAYERED FERRIC RUST, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 결합 구조를 도시한 개략도이다.

도 4는 종래의 결정 구조를 갖는 수산화철과 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 비교하여 도시한 개략도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 LFR 결정구조 형성 과정을 도시한 개략도이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제2 열처리 단계 시간(반응 시간)에 따른 변화를 도시한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지 및 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 도시한 것이다.

도 8은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 9는 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 분말 X선 회절(XRPD) 그래프를 도시한 것이며, 도 10은 용매(H_2O)의 함량에 따라 마그네타이트에서 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 변화되는 상의 비율을 도시한 그래프이다.

도 11은 유리 기판위에 고농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 12는 유리 기판위에 중간 농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이며, 도 13은 유리 기판위에 저농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 14는 투과전자현미경을 통해 얻은 n = 200개의 입자로 측정한 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 너비와 적층 방향 두께의 평균 길이의 가우스 분포를 도시한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 명시야 투과전자현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 저전압(80 kV)에서 측정한 투과주사전자현미경(Scanning Transmission Electron microscopy) 이미지를 도시한 것이며, 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제한시야 전자회절 분석 이미지를 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 층상 간격을 나타내는 강도 프로파일(intensity profile)이고, 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 아세테이트의 배위를 측정한 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자와 수산화물 제2철 다형체의 라만 분석 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 21은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 결정구조를 분석한 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석과 LFR 결정구조 사진을

도시한 것이다.

도 22는 측면 및 축 방향(lateral and axial directions)에서의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 성장 역학(Growth kinetics)을 도시한 그래프이고, 도 23은 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 성장 모드를 도시한 개략도이며, 도 24는 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 측면 및 축 정렬(lateral and axial alignment)의 개략도이다.

도 25는 공기(산화성), Ar+H_2(환원성) 및 Ar(비활성) 분위기에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말에 대한 인-시츄 XRD 패턴(In situ thermal XRD pattern)을 도시한 그래프이고, 도 26은 도 25에 대한 상 변화 다이어그램을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0036] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0037] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0038] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0039] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0040] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0041] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0043] 수산화물의 제조 방법은 주로 입자 지향 부착과정을 통해 형성되며, 나노 단위의 빌딩블록(building block)의 콜로이드성 조립을 통해 성장된다. 입자 지향 부착 과정은 이방성이나 유기물질과 복합된 구조 형성과 관련이 있는 새로운 성장 모델로 알려져 있다.

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는

입자 지향 부착과정에 의해 합성되며, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(예; 수산화물 제2철) 층상 사이에 삽입된 유기 음이온에 의해 한 새로운 결정구조인 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 가질 수 있다.

[0045] 특히, 빌딩 블록(적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛)에 접붙인 유기 음이온 분자는 조립 과정의 분자 간 상호작용에 밀접한 관련이 있기 때문에, 유기물 분자인 유기 음이온(예; 아세테이트)를 조절하는 것으로 원자 단위에서 마이크로 단위까지 다양한 범위에서 수산화물(예; 수산화물 제2철)의 결정구조를 조절할 수 있다.

[0046] 이하에서는, 도 1을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0048] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 예시를 도시한 개략도이다.

[0049] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(111)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet; 110), 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110) 사이에 삽입된 유기 음이온(121)을 포함하고, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)은 유기 음이온(121)에 의해 층상 사이의 간격인 층상 간격(120)을 갖는다.

[0050] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 유기 음이온(121)이 나노 플레이트렛(110) 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격(120)을 가질 수 있다.

[0051] 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH(Green Rust, Lepidocrocite) 물질들과 다른 결정구조를 가지기 때문에, Fe_3O_4를 형성하는 새로운 경로(pathway)와 중간상(intermediate)을 발견하여, 넓은 층상 간격(120)을 이용한 오염 물질 흡착과 제거가 가능하고, 배터리 촉매로 사용할 수 있다.

[0052] 나노 플레이트렛(110)과 유기 음이온(121)은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다. 따라서, 나노 플레이트렛(110)은 이웃한 FeO_6 팔면체 구조(111)가 엣지 쉐어링 (edge sharing)과 유기 음이온(121)에 의한 코너 쉐어링(corner sharing)에 의해 지그재그형 구조를 가질 수 있다.

[0053] 예를 들어, a축 방향은 FeO_6 팔면체 속 Fe원자의 엣지 쉐어링에 의해 기존의 층상구조를 갖는 다른 FeOOH와 비슷하나, c축 방향은 LFR의 경우, 유기 음이온(121)에 의해 뒤틀림이 발생해 넓은 층상 간격을 갖으며 엣지 쉐이링이 깨지고 코너 쉐어링으로 Fe 원자들이 붙어있어 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH와 다른 결정구조를 가질 수 있다. 결합 구조에 대해서는, 도 3에서 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0054] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층상 간격(120)은 1.14 nm 내지 1.19nm일 수 있다.

[0055] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 2개 내지 16개일 수 있다.

[0056] 또한, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층상 간격(120) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 LFR의 합성 시간에 비례하기 때문에, 합성 용액을 가열하는 시간이 길어질수록 층수가 증가하며, 8시간 후에는 입자의 크기가 커지는 속도가 점점 느려져 약 8시간일때(평균층 수 16개) 임계점에 다다를 수 있다.

[0057] 나노 플레이트렛(110)의 형상은 디스크 형상일 수 있다.

[0058] 나노 플레이트렛(110)은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다.

[0059] 유기 음이온(121)은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 유기 음이온(121)은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.

[0060] 예를 들어, 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(acetate) 및 암모늄 아세테이트(ammonium) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0061] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함할 수 있다.

[0062] 예를 들어, 오염물질 흡착제로 사용하는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축 방향으로 나노플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 넓은 층상 간격(120)을 갖기 때문에, 오염물질이 넓은 층상 간격(120) 사이로 보다 용이하게 유입되어 오염 물질의 제거 효율이 향상될 수 있다.

[0063] 또한, 배터리 촉매로 사용하는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축 방향으로 나노 플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 넓은 층상 간격(120)을 갖기 때문에, Na, Li 배터리의 더 많은 이온들이 저장 및 이동시킬 수 있다.

[0064] 또한, OER(oxygen evolution reaction) 촉매로 사용되는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축방향으로 나노 플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 다른 FeOOH에 비해 전류 밀도(current density) 값이 높아 효율이 향상될 수 있다.

[0066] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 결합 구조를 도시한 개략도이다.

[0067] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 FeO_6 팔면체 구조(111)는 a축 방향으로 엣지 쉐어링(edge sharing)에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 음이온(121)에 엣지 쉐어링(edge sharing)이 끊어지고 코너 쉐어링(corner sharing)되는 것을 알 수 있다.

[0068] 이러한 방식으로 FeO_6 팔면체 구조(111)를 포함하는 나노 플레이트렛(nano platelet; 110)이 ac 평면에 형성되고 b축 방향을 따라 큰 층상 간격(120)을 갖도록 적층될 수 있다.

[0069] [100] 영역 방향에서 볼 때 코너 쉐어링(corner sharing) FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍은 엣지 쉐어링(edge sharing)와 함께 지그재그 층 배열(zigzag layer arrangement)을 형성할 수 있다.

[0070] 유기 음이온(121)은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍을 형성함과 동시에 자체 카르복실레이트(carboxylate)와 함께 FeO_6 팔면체 구조(111)의 구성 요소로 참여할 수 있다.

[0071] FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍의 지그재그 배열과 유기 음이온(121)에 의해 유도된 b축 적층은 FeO_6 팔면체 구조(111)의 배열이 수산화철(iron oxyhydroxide)의 결정 구조를 결정할 수 있다.

[0072] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 층상 구조를 갖는 다른 수산화철과 완전히 다른 원자 배열을 가질 수 있다.

[0074] 도 4는 종래의 결정 구조를 갖는 수산화철과 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 비교하여 도시한 계략도이다.

[0075] 도 4를 참조하면, γ-FeOOH 및 그린 러스트(green rust , GR-2)는 각각 ac 평면을 따라 지그재그 배열로 배열된 베마이트(Boehmite)와 ab 평면을 따라 평면 $FeO_3(OH)_3$ 배열을 갖는 브루사이트(Brucite)를 가질 수 있다.

[0076] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 유기 음이온에 의해 FeO_6 팔면체 구조가 a축 방향으로 엣지 쉐어링(edge sharing)에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 음이온(121)에 엣지 쉐어링(edge sharing)이 끊어지고 코너 쉐어링(corner sharing)되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 가져, 전혀 다른 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0078] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이고, 도 6은 개략도이다.

[0079] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자와 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0080] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 철 이온 전구체, 환원제 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.

[0081] 철 이온 전구체로는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(Iron chloride hexahydrate)일 수 있다.

[0082] 환원제는 환원제의 역할뿐 아니라 용매로서의 역할을 함께 수행할 수 있다. 이러한, 환원제는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 에틸렌 글리콜(EG)일 수 있으며, 구체적으로, 에틸렌 글리콜, 다이 에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜 또는 트리 에틸렌 글리콜 및 테트라 에틸렌 글리콜 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0083] 용매는 물(H_2O)일 수 있다.

[0084] 실시예에 따라, 가수분해 보조제를 더 포함할 수 있고, 가수분해 보조제는 CH_3COONa(sodium acetate)일 수 있다.

[0085] 이 후, 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계(S120)를 진행한다.

[0086] 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계는, 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계(S121) 및 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계(S122)를 포함할 수 있다.

[0087] 제1 열처리 단계(S121)는 제2 열처리 단계(S122)의 온도로 도달하기 위한 과정으로, 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시킬 수 있다.

[0088] 제2 열처리 단계(S122)는 페리하이트라이트에서 수산화철 FeOOH을 형성하기 위한 과정으로, 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하여 결정을 성장시킬 수 있다.

[0089] 도 6을 참조하면, 일반적으로, 수산화철 나노입자의 합성 과정은 열처리에 의해 반응이 시작되어 철 이온 전구체에 의해 적철광 및 마그네타이트와 같은 열역학적으로 안정적인 산화철이 형성되기 위해 그린 러스트와 페리하이드라이트 같은 준안정 수산화철 상이 형성될 수 있다.

[0090] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 철 이온 전구체가 환원제인 에틸렌 글리콜에서 공급된 아세테이트(유기 음이온)과 용매(물)에서 공급된 수산화 이온(hydroxyl ion)과 반응하여 페리하이드라이트를 형성할 수 있다.

[0091] 이 후, 에틸렌 글리콜에 의한 탈수 및 환원 반응을 통해 페리하이드라이트와 마그네타이트가 형성되는데, 이 때, 용매의 함량을 조절하여 중간 상인 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 제조할 수 있다.

[0092] 예를 들어, 철 이온 전구체가 아세테이트와 물에 존재하는 수산화기(OH^-)와 반응하여 페리하이드라이트를 형성 후 탈수과정과 환원과정을 통해 수산화철(FeOOH)에서 마그네타이트로 바뀌게 되는데, 이 때 물을 많이 넣어주면 마그네타이트로 가는 탈수과정과 환원과정을 방해하여 마그네타이트로 가지 않고 FeOOH 상에 멈추게 된다. 예를 들어, 탈수과정에서 수산화기가 물로 빠져나가도 충분한 양의 물을 넣어주어 사라지는 수산화기를 보충해줄 수 있다.

[0093] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법에서 수산화물 합성에 과도하게 들어간 물 분자는 준안정상인 페리하이드라이트에서 안정상인 마그네타이트로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여해 아세테이트와 더불어 새로운 결정 구조 형성에 결정적인 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는

수산화철 나노입자는 현재 알려진 수산화물 제2철 층상 구조인 레피도크로사이트와 그린 러스트 등과 전혀 다른 새로운 결정 구조를 가질 수 있다.

[0094] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조 방법은 혼합 용액에 포함되는 용매의 함량에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 조절될 수 있다.

[0095] 예를 들어, 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 수산화철에서 마그네타이트(magnetite)로 가는 변형과정에서의 중요한 요인인데, 용매의 함량이 증가함에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 증가되어 수산화철(ferric oxyhydroxide)에서 마그네타이트(magnetite)으로 변화되는데 필요한 탈수 및 환원 반응에 방해를 받아 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자(OH-/Fe = 1)가 마그네타이트(OH-/Fe = 0)보다 안정적일 수 있다.

[0096] 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol일 수 있고, 앞서 전술한 범위를 벗어나면 LFR이 생성되지 않는 문제가 있다.

[0097] 또한, 용매의 함량에 따라 생성되는 LFR의 양이 조절될 수 있다.

[0098] 제2 열처리 단계(S122)는, 혼합 용액 내에 페리하이드라이트 나노결정이 형성되는 단계(S122-1), 페리하이드라이트 나노결정 표면에 나노 플레이트렛이 형성되는 단계(S122-2) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되는 단계(S122-3)를 포함할 수 있다.

[0099] 예를 들어, 제2 열처리 단계(S122) 시간이 30분에 도달하면 마그네타이트(magnetite)로 가기 전 중간상인 결정성이 낮은 페리하이드라이트 결정이 생성(S122-1)될 수 있다.

[0100] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 1시간에 도달하면, 7 nm 사이즈의 나노 플레이트렛이 페리하이드라이트 표면에서 생성되기 시작하고, 인접한 다른 나노 플레이트렛과 정렬(orientation)과 부착(attachment) 과정을 통해 커지면서 LFR이 형성(S122-2)될 수 있다.

[0101] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 3 시간 내지 5 시간에 도달하면 혼합 용액 속에 존재하는 페리하이드라이트가 전부 나노 플레이트렛으로 변하면서 인접한 나노 플레이트렛과 합쳐지면서(attachment) a축 및 c축 방향으로 넓어지는 동시에 b축 방향으로 적층되면서 LFR로 성장(S122-3)할 수 있다.

[0102] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 8시간에 도달하면 LFR의 크기가 안정화될 수 있다. 이 때, 나노 플레이트렛이 부착(attachment)하는 방법은 크게 축(axial), 횡(lateral) 및 축+횡(axial+lateral)의 3가지로 나뉠 수 있다.

[0103] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 합성 용액의 혼합 비율이 동일하더라도, 제2 열처리 시간에 따라 합성이 조절될 수 있다.

[0104] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계(S130)를 진행한다.

[0105] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 혼합 용액을 냉각 시킴으로써, LFR이 생성되는 과정을 종료시킬 수 있다.

[0106] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제조방법은 냉각된 혼합 용액을 세척하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 수득하는 단계(S140)을 진행한다.

[0108] **실시예 1: 새로운 결정 구조의 수산화물 제2철 층상 구조(layered ferric lust, LFR) 나노 입자 합성**

[0109] LFR은 폴리올 방법을 통해 수행되었다. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(Iron chloride hexahydrate)는 철 이온 전구체로, EG(ethylene glycol)은 환원제임과 동시에 용매 역할을 하고, CH_3COONa(sodium acetate)와 H_2O는 수산화기(OH^-)를 부여하는 보조제로 사용되었다.

[0110] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 3 mmol을 H_2O 400 mmol에, CH_3HOONa 15 mmol은 EG 50 mL에 각각 초음파 발생기를 이용해 녹여 준비된 용액들을 3구 플라스크에 넣은 이후 15 분 동안 황갈색에서 적갈색으로 변할 때까지 기계적 스터어링(mechanical stirring)을 해준다. 이후 15분 동안 200℃까지 빠르게 가열 후 8시간 동안 온도를 유지시키면서 반응한다. 반응이 끝난 용액을 냉각시킨 후, 에탄올을 이용해 최소 3회 이상 세척한다.

[0112] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 LFR 결정구조 형성 과정을 도시한 개략도이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제2 열처리 단계 시간(반응 시간)에 따른 변화를 도시한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지 및 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 도시한 것이다.

[0113] 도 6 및 도 7을 참조하면, LFR은 ex-situ 투과전자 현미경으로 분석한 결과 단계적인 변형으로 중간상을 거쳐서 합성된다. 열역학적으로 안정한 산화철은 일반적으로 용액의 이온에서 바로 합성되지 않고 준안정상을 거쳐 합성된다. 합성 용액을 가열하여 30분이 경과 후 LFR 형성 전에 중간상으로 결정성이 낮은 페리하이드라이트가 생성되며, 1시간 경과 후, 1.2 nm 의 층상 간격을 갖는 입자 형태의 7 nm 크기의 나노 플레이트렛(나노 디스크)이 중간상에 형성되기 시작하고 인접한 나노 플레이트렛끼리 다른 각도로 붙는 부분들이 관측된다.

[0114] 3-5 시간 경과 후 페리하이드라이트 중간상은 LFR을 성장 시키는데 모두 소비되며 SAED 패턴에서 LFR의 넓은 층상 간격에서 비롯된 d = 1.2 nm에서 강한 회절 패턴을 보인다.

[0115] 나노 플레이트렛이 빌딩 블록으로서 LFR을 성장시키며, 시간에 따라 두께와 적층 방향으로 모두 성장하고 약 8시간 후 크기가 안정된다.

[0117] 도 8은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 9는 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 분말 X선 회절(XRPD) 그래프를 도시한 것이며, 도 10은 용매(H_2O)의 함량에 따라 마그네타이트(magnetite)에서 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 변화되는 상의 비율을 도시한 그래프이다.

[0118] LFR의 형성은 합성 방법에 언급된 화학재료들의 조건에 따라 영향을 받는다. 마그네타이트(magnetite)와 페리하이드레이트의 결정화 과정에서 과도하게 들어간 물의 역할은 중요하다. 철 이온 전구체가 아세테이트와 물로부터 공급된 수소 이온과 에틸렌 글리콜(EG)에서 반응하면서 페리하이트라이드의 Fe^{3+}가 생성되는데, 이후 탈수 과정과 에틸렌 글리콜(EG)에 의한 환원이 발생하면서 하는데 수산화물 제2철($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)과 마그네타이트가 만들어 질 수 있다.

[0119] 도 8 내지 도 10을 참조하면, 철 이온 전구체를 3 mmol. CH_3COONa(sodium acetate)를 15 mmol, EG를 50 ml로 고정시키고 물의 양을 150 mmol에서 400 mmol로 증가 시켰을 때, 반응 후 최종 상이 마그네타이트에서 LFR로 변화했다.

[0120] 이는 마그네타이트와 LFR 결정화 과정에서 물의 양에 따른 수산화기/철의 비율이 중요한 인자이며 물의 양이 증가할수록 마그네타이트로 변형에 필요한 탈수 반응과 환원반응이 저해되고 마그네타이트보다 LFR 생성이 안정해진다.

[0122] 도 11은 유리 기판위에 고농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 12는 유리 기판위에 중간 농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이며, 도 13은 유리 기판위에 저농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 14는 투과전자현미경을 통해 얻은 n = 200개의 입자로 측정한 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 너비와 적층 방향 두께의 평균 길이의

가우스 분포를 도시한 그래프이다.

[0123] 도 11 내지 도 14를 참조하면, LFR의 형상은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 분석하여 원판 형태의 2D 층이 적층된 구조로 직경 26.1 ± 3.3 nm와 적층 방향 두께 18.3 ± 2.7 nm로 약 16개의 층이 적층된 입자로 균일하게 합성되었으며 층상 사이의 평균 간격은 약 1.19 nm로 측정되었다.

[0124] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 명시야 투과전자현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 저전압(80 kV)에서 측정한 투과주사전자현미경(Scanning Transmission Electron microscopy) 이미지를 도시한 것이며, 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 제한시야 전자회절 분석 이미지를 도시한 것이다.

[0125] 도 15 내지 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자는 d=1.14 nm에서 링 패턴이 나타나는 것을 알 수 있다.

[0126] 이 때 전자회절 분석을 통해 d= 1.134 nm에서 강한 패턴이 나타나는 것은 원판 형태의 2D 층의 적층이 결정학적 규칙성을 갖는 다는 것을 의미하며 층상 사이 넓은 간격은 아세테이트를 매개로 형성되었다. 퓨리에 변환 적외선(Fourier transform infrared) 분석에서 아세테이트 분자의 강한 떨림이 관측되었고 아세테이트와 철이 이좌 배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합됨을 확인 후 아세테이트와 철의 배위수를 확인했다.

[0128] 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 층상 간격을 나타내는 강도 프로파일(intensity profile)이고, 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 아세테이트의 배위를 측정한 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자와 수산화물 제2철 다형체의 라만 분석 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0129] 도 18 내지 도 20을 참조하면, X선 광전자 분광학(X-ray-photoelectron spectroscopy) 분석으로 각 원소(Fe, C, O)에 대한 스펙트럼(spectra)을 측정해 LFR이 수산화물 제2철의 종류라는 것을 확인했다.

[0130] 라만(Raman) 분석을 통해 기존에 알려진 수산화물 제2철의 다형체들의 라만 피크와 LFR의 라만 피크의 비교를 통해 LFR이 다른 결정 구조를 갖고 있는 것을 보여준다. 이 후, 싱크로톤의 고분해능 분말 중성자 회절(High Resolution Powder Diffraction) 측정을 진행하여 LFR의 결정구조를 분석하고 기존의 수산화물 제2철 중 층상구조를 갖고 있는 레피토크로사이트와 그린 러스트와 결정 구조가 다르다는 것을 알 수 있다.

[0132] 도 21은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 결정구조를 분석한 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석과 LFR 결정구조 사진을 도시한 것이다.

[0133] 도 21을 참조하면, LFR의 조성 분석은 in-situ X선 반사측정(X-ray Diffraction), 열 중량 분석/차동 열 분석(Thermogravimetric Analysis/Differential Termal Analysis)과 러더퍼드 후방 산란 분광법/탄성반도 측정법(Rutherford Backscattering Spectrometry/Time of Flight/Elastic Recoil Dectecion)으로 진행되었다.

[0134] 상기 언급된 조성 분석에서 각 원소별 조성은 $FeOOH \cdot 0.5CH_3COO$으로, 이는 LFR이 수산화물 제2철의 다형체라는 것을 증명한다.

[0136] 도 22는 측면 및 축 방향(lateral and axial directions)에서의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 성장 역학(Growth kinetics)을 도시한 그래프이고, 도 23은 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 성장 모드를 도시한 개략도이며, 도 24는 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 측면 및 축 정렬(lateral and axial alignment)의 개략도이다.

[0137] 도 22 내지 도 24를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자의 성장은 주로 축 방향과 측면 방향으로 진행되며, 크기는 8시간 이내에 안정화되는 것을 알 수 있다.

[0139] 도 25는 공기(산화성), Ar+H_2(환원성) 및 Ar(비활성) 분위기에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 분말에 대한 인-시츄 XRD 패턴(In situ thermal XRD pattern)을 도시한 그래프이고, 도 26은 도 25에 대한 상 변화 다이어그램을 도시한 그래프이다.

[0140] 도 25 및 도 26을 참조하면, 300℃ 이하에서 제2 열처리 단계를 진행하여 반응시킴으로써, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자가 제조되는 것을 알 수 있다.

[0142] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

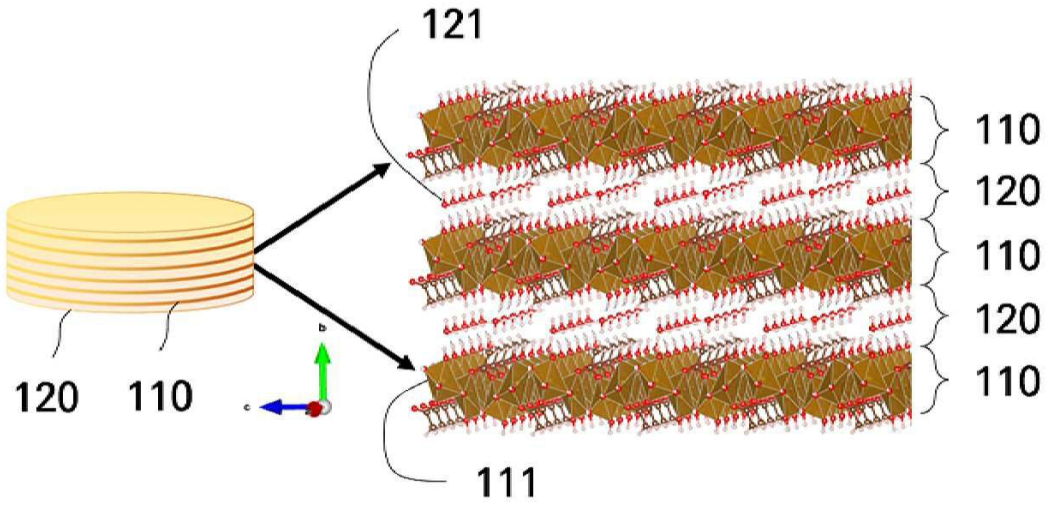
부호의 설명

[0144] 110: 나노 플레이트렛 111: FeO_6 팔면체 구조

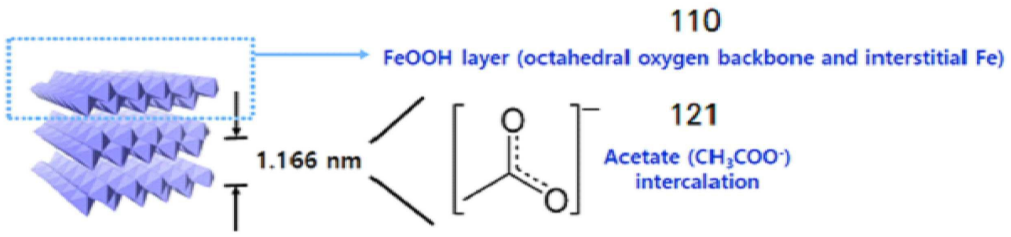
120: 층상 간격 121: 유기 음이온

도면

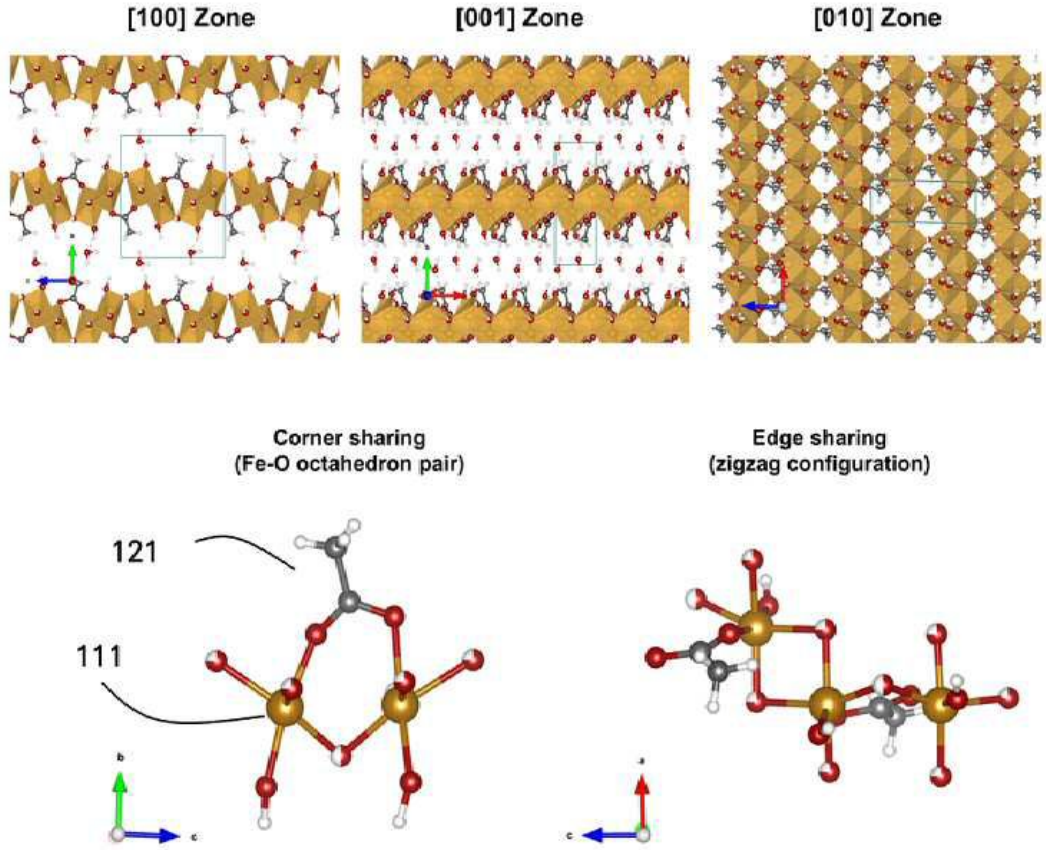
도면1



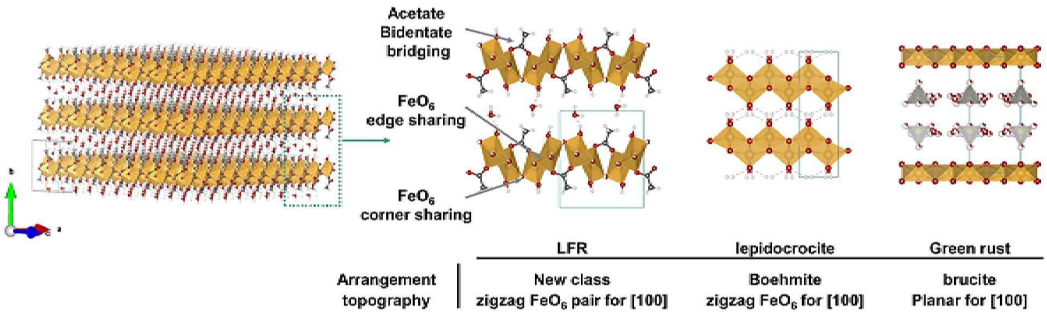
도면2


110
FeOOH layer (octahedral oxygen backbone and interstitial Fe)
1.166 nm
121
Acetate (CH_3COO^-)
intercalation

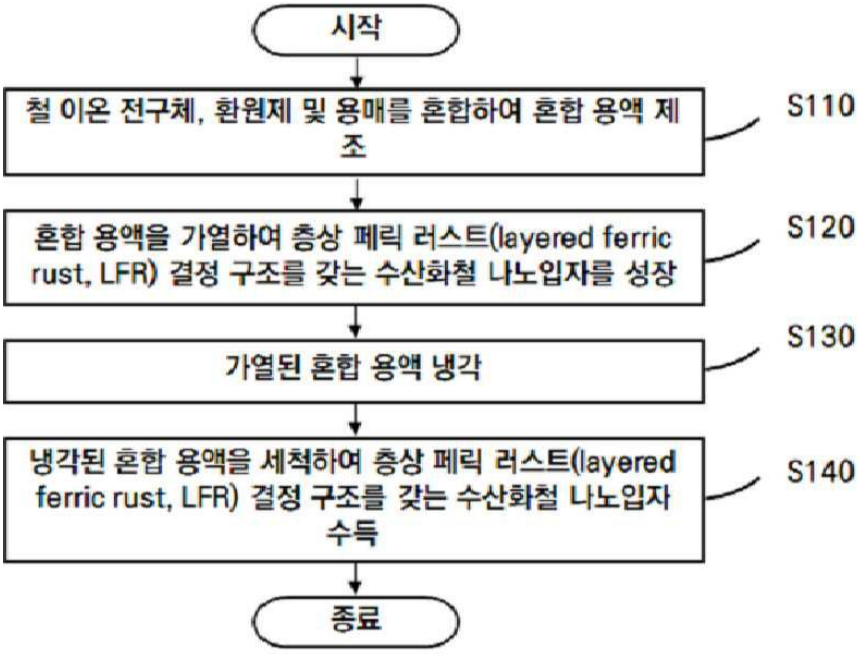
도면3


[100] Zone
[001] Zone
[010] Zone
Corner sharing
(Fe-O octahedron pair)
Edge sharing
(zigzag configuration)
121
111

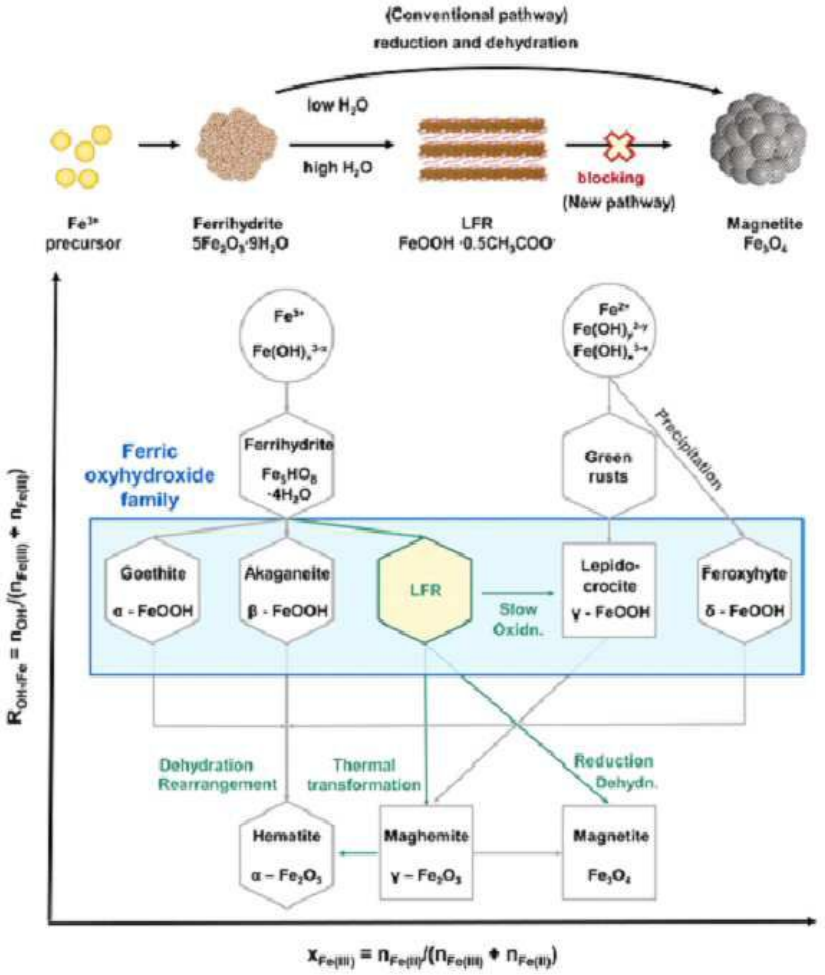
도면4


Acetate
Bidentate
bridging
FeO_6
edge sharing
FeO_6
corner sharing
LFR
lepidocrocite
Green rust
Arrangement
topography
New class
zigzag FeO_6 pair for [100]
Boehmite
zigzag FeO_6 for [100]
brucite
Planar for [100]

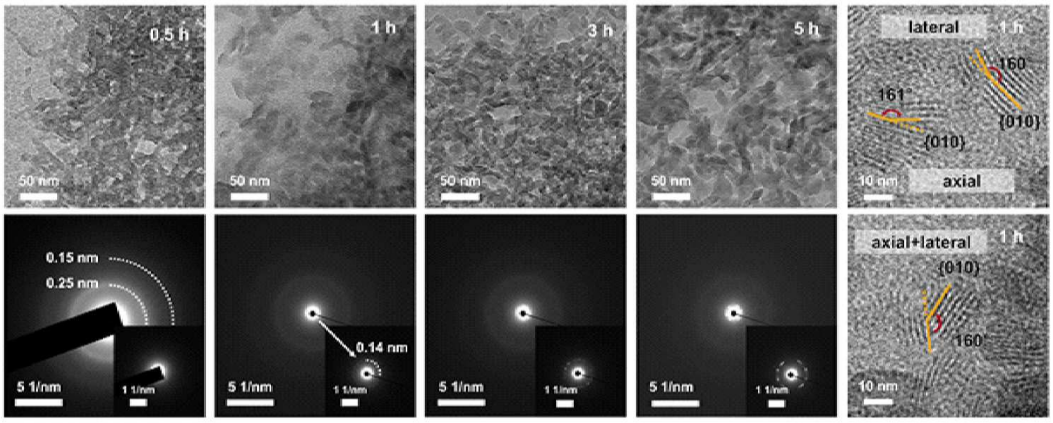
도면5


시작
철 이온 전구체, 환원제 및 용매를 혼합하여 혼합 용액 제조
S110
혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자를 성장
S120
가열된 혼합 용액 냉각
S130
냉각된 혼합 용액을 세척하여 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조를 갖는 수산화철 나노입자 수득
S140
종료

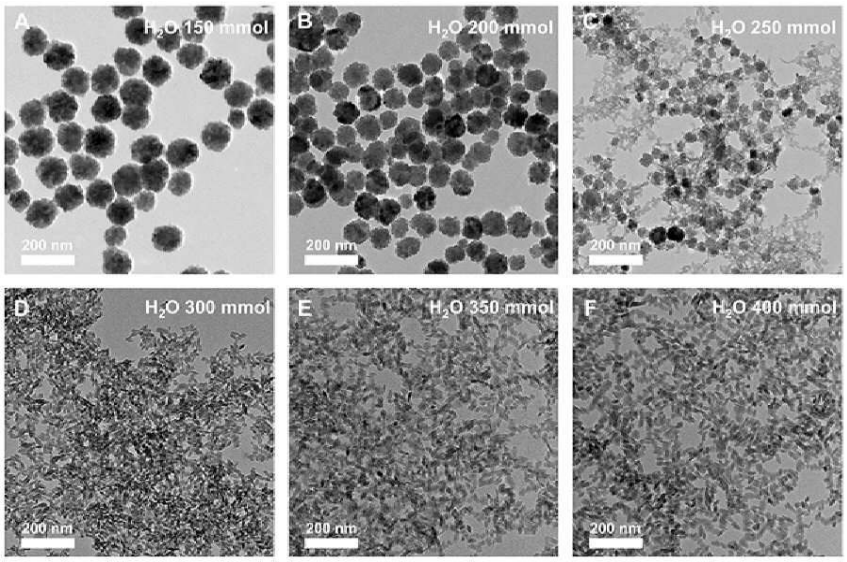
도면6


(Conventional pathway)
reduction and dehydration
low H2O
high H2O
blocking
(New pathway)
Fe3+ precursor
Ferrihydrite 5Fe2O3·9H2O
LFR FeOOH·0.5CH3COO-
Magnetite Fe3O4
Fe3+
Fe(OH)x3-x
Fe2+
Fe(OH)y2-y
Fe(OH)x3-x
Ferric oxyhydroxide family
Ferrihydrite Fe5HO8·4H2O
Green rusts
Precipitation
Goethite α - FeOOH
Akaganeite β - FeOOH
LFR
Slow Oxidn.
Lepido-crocite γ - FeOOH
Feroxyhyte δ - FeOOH
Dehydration Rearrangement
Thermal transformation
Reduction Dehydn.
Hematite α – Fe2O3
Maghemite γ – Fe2O3
Magnetite Fe3O4
R_OH-Fe = n_OH-/(n_Fe(III) + n_Fe(II))
x_Fe(III) = n_Fe(III)/(n_Fe(III) + n_Fe(II))

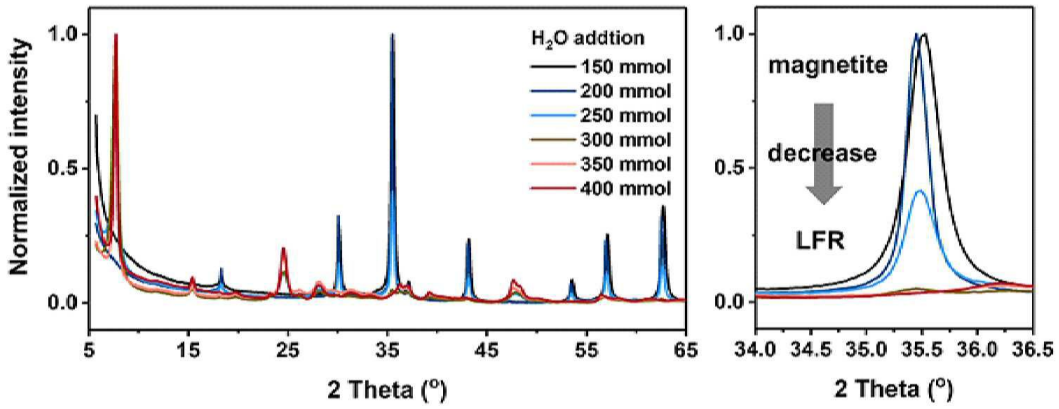
도면7


0.5 h
1 h
3 h
5 h
lateral
1 h
160
161
{010}
{010}
50 nm
10 nm
axial
0.15 nm
0.25 nm
0.14 nm
5 1/nm
1 1/nm
axial+lateral
1 h
{010}
160
10 nm

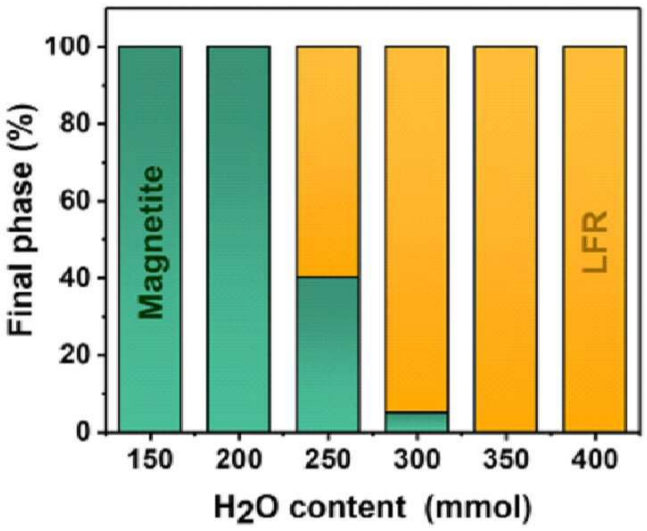
도면8


A
H2O 150 mmol
B
H2O 200 mmol
C
H2O 250 mmol
D
H2O 300 mmol
E
H2O 350 mmol
F
H2O 400 mmol
200 nm

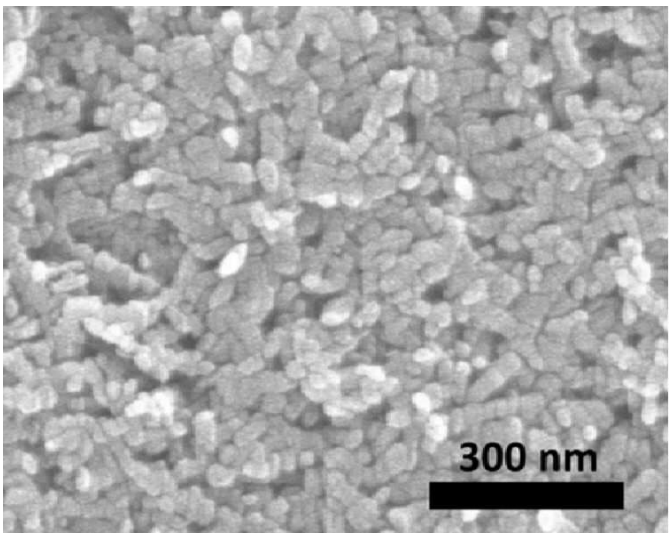
도면9


Normalized intensity
1.0
0.5
0.0
H2O addtion
150 mmol
200 mmol
250 mmol
300 mmol
350 mmol
400 mmol
5
15
25
35
45
55
65
2 Theta (°)
magnetite
decrease
LFR
34.0
34.5
35.0
35.5
36.0
36.5
2 Theta (°)

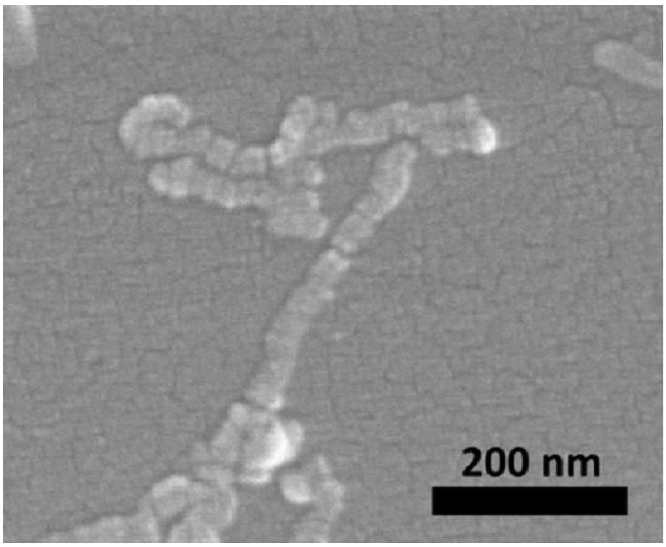
도면10



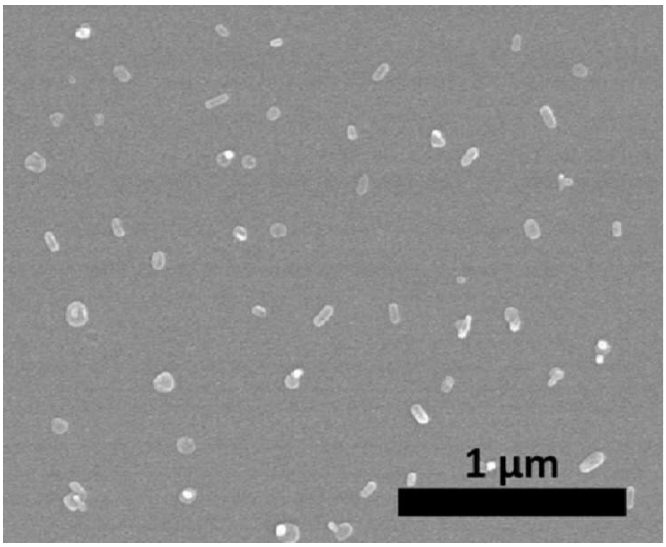
도면11



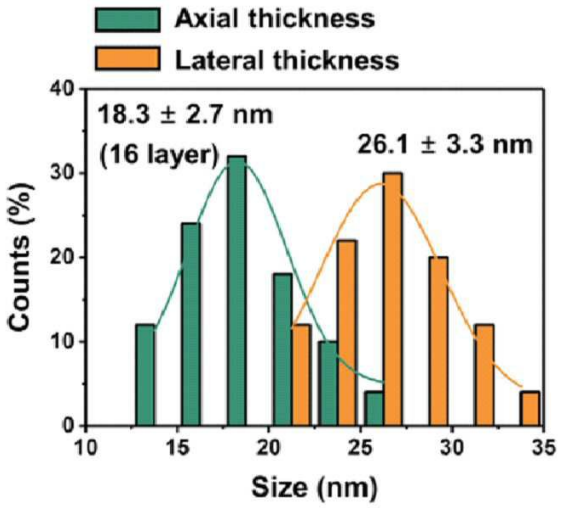
도면12



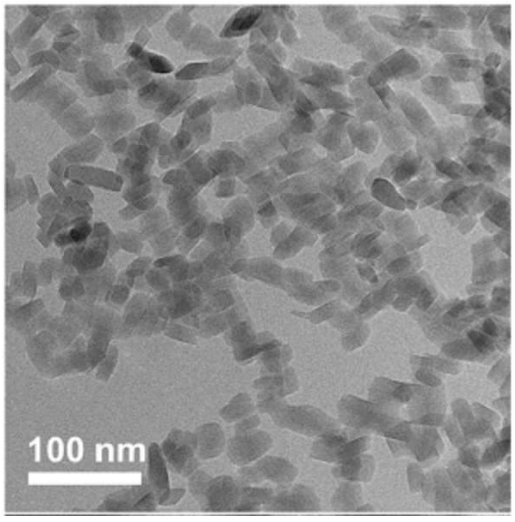
도면13



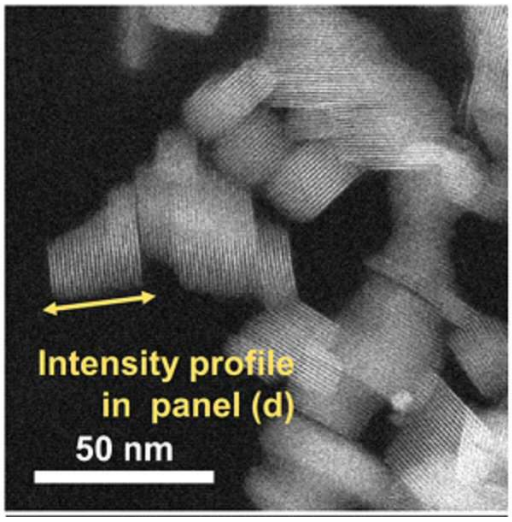
도면14



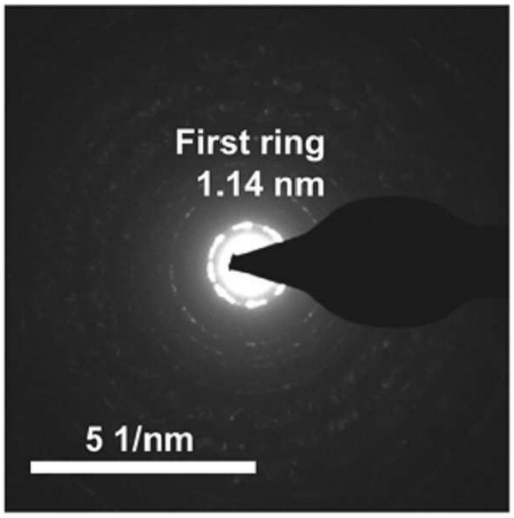
도면15



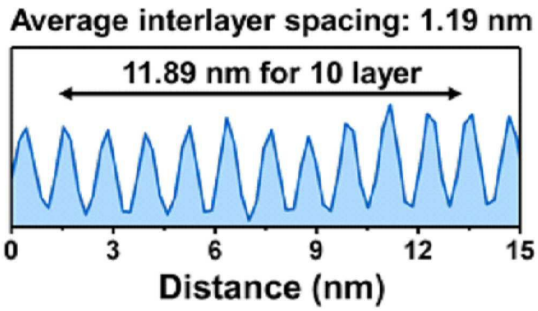
도면16



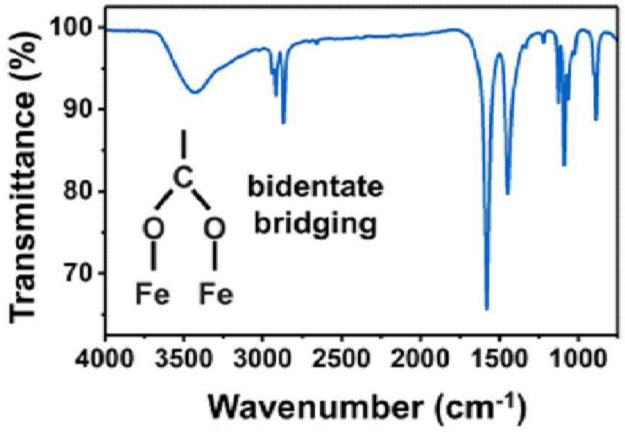
도면17



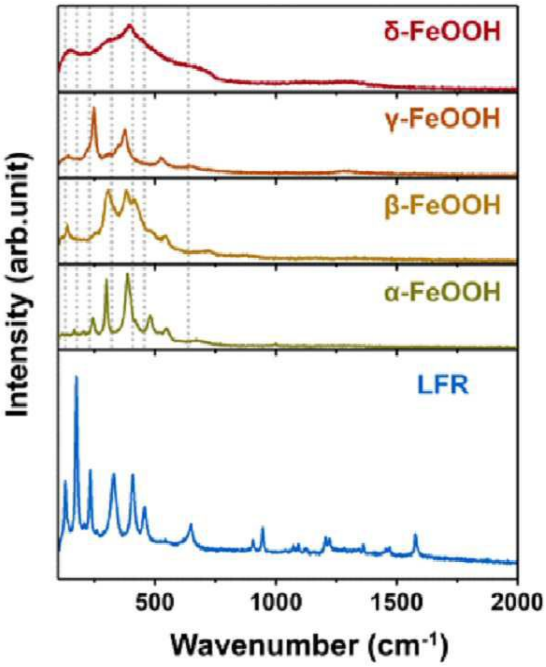
도면18



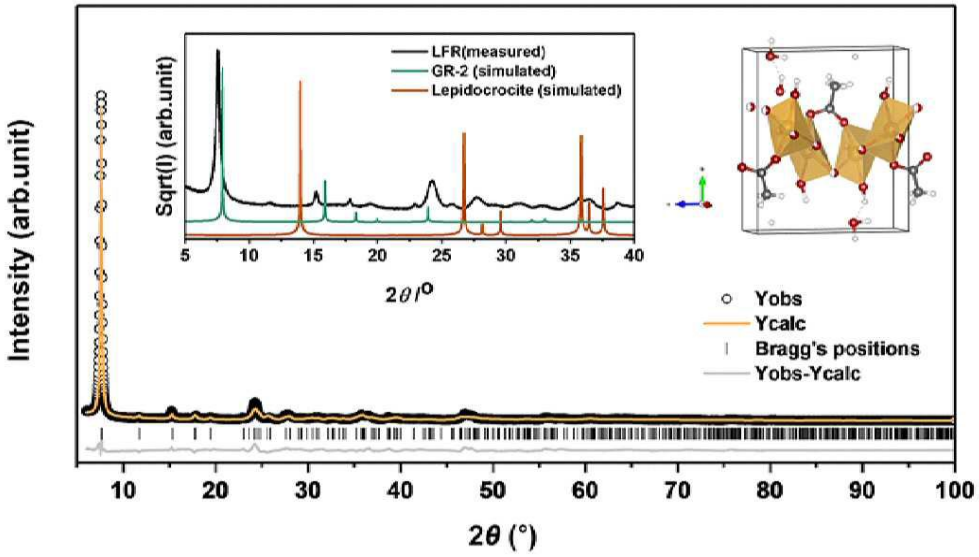
도면19


Transmittance (%)
100
90
80
70
C
O
O
Fe
Fe
bidentate
bridging
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

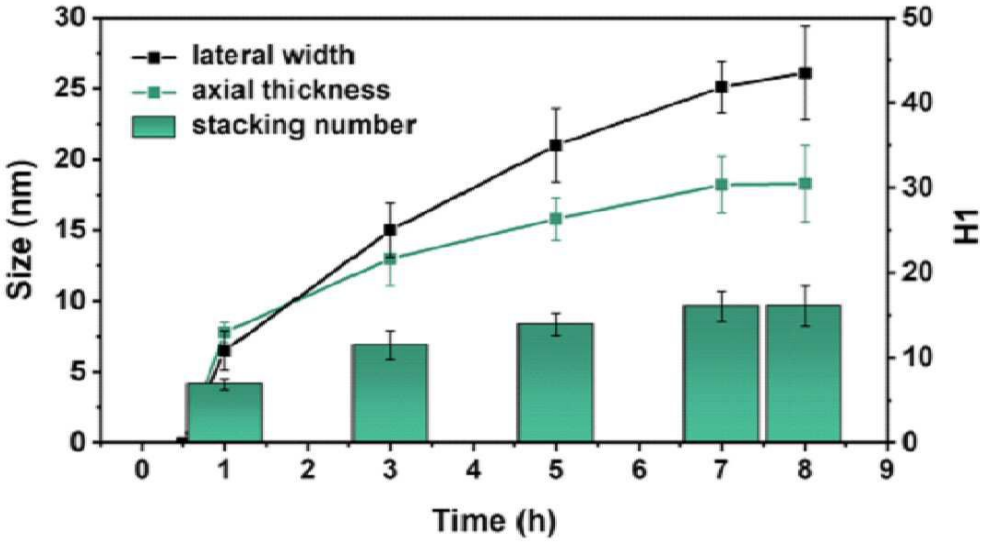
도면20


δ-FeOOH
γ-FeOOH
β-FeOOH
α-FeOOH
LFR
Intensity (arb.unit)
500
1000
1500
2000
Wavenumber (cm-1)

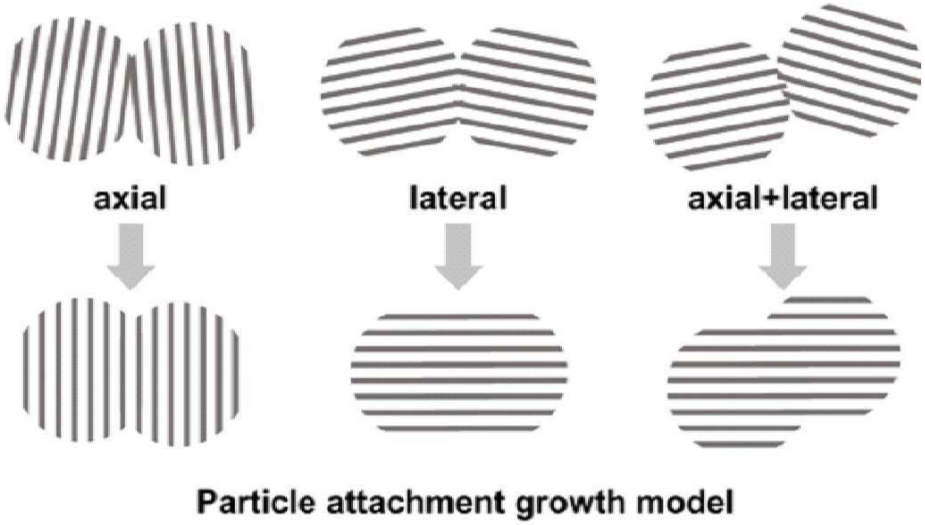
도면21


Intensity (arb.unit)
2θ (°)
Sqrt(I) (arb.unit)
2θ/°
LFR(measured)
GR-2 (simulated)
Lepidocrocite (simulated)
Yobs
Ycalc
Bragg's positions
Yobs-Ycalc

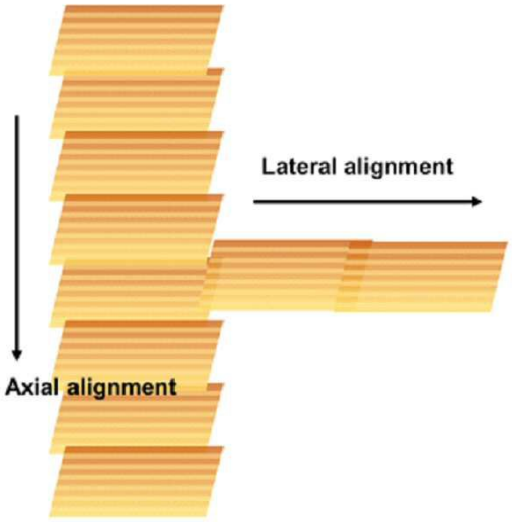
도면22


lateral width
axial thickness
stacking number
Size (nm)
H1
Time (h)

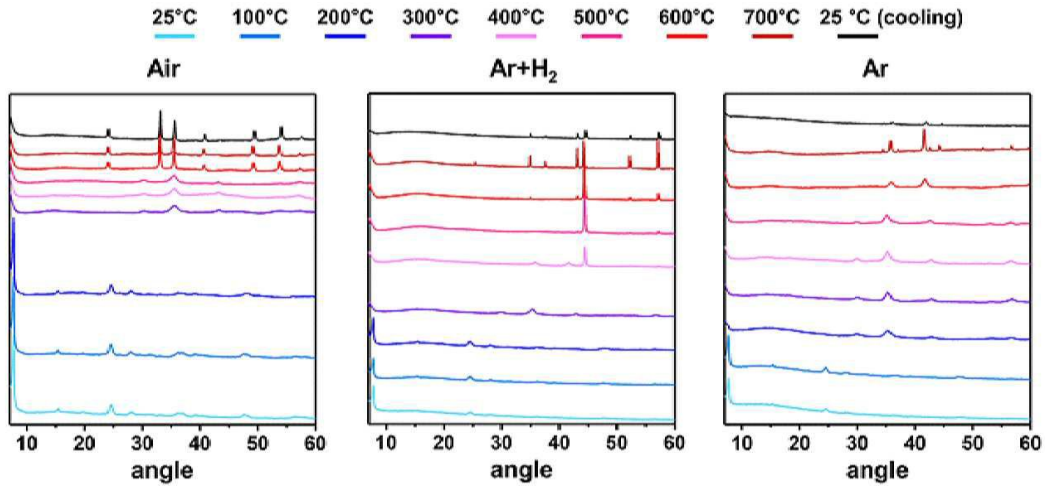
도면23



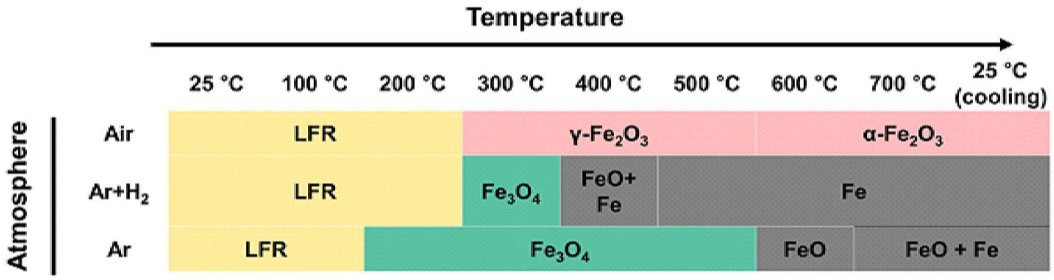
도면24



도면25



도면26


Temperature
25 °C
100 °C
200 °C
300 °C
400 °C
500 °C
600 °C
700 °C
25 °C (cooling)
Atmosphere
Air
LFR
γ-Fe2O3
α-Fe2O3
Ar+H2
LFR
Fe3O4
FeO+ Fe
Fe
Ar
LFR
Fe3O4
FeO
FeO + Fe