

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7580826号  
(P7580826)

(45)発行日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(24)登録日 令和6年11月1日(2024.11.1)

|            |       |           |         |       |   |
|------------|-------|-----------|---------|-------|---|
| (51)国際特許分類 | F I   |           |         |       |   |
| C 0 1 G    | 49/02 | (2006.01) | C 0 1 G | 49/02 | A |
| B 0 1 J    | 20/22 | (2006.01) | B 0 1 J | 20/22 | Z |
| B 0 1 J    | 20/28 | (2006.01) | B 0 1 J | 20/28 | Z |
| B 8 2 Y    | 30/00 | (2011.01) | B 8 2 Y | 30/00 |   |

請求項の数 9 (全56頁)

|                   |                               |          |                                                          |
|-------------------|-------------------------------|----------|----------------------------------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2023-71586(P2023-71586)     | (73)特許権者 | 314000442                                                |
| (22)出願日           | 令和5年4月25日(2023.4.25)          |          | 高麗大学校産学協力団                                               |
| (65)公開番号          | 特開2023-164354(P2023-164354 A) |          | KOREA UNIVERSITY RE<br>SEARCH AND BUSINESS<br>FOUNDATION |
| (43)公開日           | 令和5年11月10日(2023.11.10)        |          | 大韓民国 0 2 8 4 1 ソウル ソンブクク                                 |
| 審査請求日             | 令和5年4月25日(2023.4.25)          |          | アナム口 1 4 5                                               |
| (31)優先権主張番号       | 10-2022-0053803               |          | 1 4 5, Anam-ro Seongb<br>uk-gu Seoul 02841,              |
| (32)優先日           | 令和4年4月29日(2022.4.29)          |          | Republic of Korea                                        |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 韓国(KR)                        | (74)代理人  | 110000383                                                |
|                   |                               |          | 弁理士法人エビス国際特許事務所                                          |
|                   |                               | (72)発明者  | 金 永根                                                     |
|                   |                               |          | 大韓民国、0 6 0 0 9、ソウル、カンナ<br>ム-グ、アブグジョン-口 6 1-ギル            |
|                   |                               |          | 最終頁に続く                                                   |

(54)【発明の名称】 層状鉄錆及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 (a) ~ (c) の条件を満たす新規な結晶構造を有する、層状鉄錆 (Layered ferric rust) :

(a) 結晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属する ;

(b) 空間群 (Space group) は Pn (No. 7) に属する ;

(c) 格子定数 (unit cell parameter) は、 $a=3.854\pm0.002\text{ \AA}$ 、 $b=11.491\pm0.007\text{ \AA}$ 、 $c=9.818\pm0.004\text{ \AA}$ 、及び  $\beta=88.47\pm0.005^\circ$  である (このとき、b は、[010] 軸方向の層状の間の距離である) ; であって、

少なくとも1つ以上の  $\text{FeO}_6$  八面体構造 ( $\text{FeO}_6$  octahedral structure) を含む少なくとも2層以上のナノプレートレット (nanoplatelet) と、

前記少なくとも2層以上のナノプレートレットの間に挿入された有機アニオンとを含み、前記少なくとも2層以上のナノプレートレットは、前記有機アニオンによって前記層状の間の距離を有し、

前記ナノプレートレットと前記有機アニオンは、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合され、

前記ナノプレートレットは、隣り合う前記  $\text{FeO}_6$  八面体構造が、前記有機アニオンによってジグザグ状でコーナシェアリング (corner sharing) 及びエッジシェ

アリング (e d g e s h a r i n g) を含むことを特徴とする、層状鉄錆。

【請求項 2】

前記層状鉄錆の格子内の元素の結晶学的位置 (A t o m i c c o o r d i n a t e s) 及び等価等方性変位媒介変数 (e q u i v a l e n t i s o t r o p i c d i s p l a c e m e n t p a r a m e t e r) は、下記表 1 を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

【表 1】

表 1

| 元素     | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>   | <i>B<sub>eq</sub></i> | <i>Occ.</i> |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|
| Fe (1) | 0.4096 (19) | 0.4207 (15) | 0.293 (7)  | 1                     | 1           |
| Fe (2) | 0.409 (2)   | 0.4391 (16) | 0.606 (7)  | 1                     | 1           |
| C (1)  | 0.318 (2)   | 0.669 (5)   | 0.455 (5)  | 2                     | 1           |
| C (2)  | 0.220 (3)   | 0.789 (5)   | 0.411 (7)  | 2                     | 1           |
| O (1)  | 0.507 (3)   | 0.239 (8)   | 0.252 (10) | 2                     | 1           |
| O (2)  | 0.2716 (16) | 0.638 (4)   | 0.577 (5)  | 2                     | 1           |
| O (3)  | 0.899 (5)   | 0.451 (7)   | 0.298 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (4)  | 0.426 (4)   | 0.521 (6)   | 0.104 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (5)  | 0.424 (3)   | 0.593 (7)   | 0.371 (5)  | 2                     | 1           |
| O (6)  | 0.258 (2)   | 0.257 (8)   | 0.637 (10) | 2                     | 1           |
| O (7)  | 0.563 (3)   | 0.044 (5)   | 0.322 (5)  | 2                     | 1           |
| O (8)  | 0.584 (2)   | 0.320 (9)   | 0.454 (14) | 2                     | 0.5         |
| H (1)  | 0.343 (4)   | 0.846 (5)   | 0.461 (8)  | 2                     | 1           |
| H (2)  | 0.267 (4)   | 0.799 (7)   | 0.317 (7)  | 2                     | 1           |
| H (3)  | 0.56 (3)    | 0.05 (6)    | 0.227 (8)  | 2                     | 1           |
| H (4)  | 0.63 (3)    | -0.04 (2)   | 0.32 (6)   | 2                     | 1           |
| H (5)  | -0.026 (3)  | 0.801 (7)   | 0.428 (8)  | 2                     | 1           |
| H (6)  | 0.42905     | 0.17156     | 0.64026    | 2                     | 1           |
| H (7)  | 0.50683     | 0.18654     | 0.19587    | 2                     | 1           |

【請求項 3】

前記層状鉄錆は、下記化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

$\text{FeO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  (化学式 1)

(前記化学式 1 において、*x* は、3 ~ 3.5 の間の数 ( $3 \leq x \leq 3.5$ ) であり、*y* は、0.67 ~ 1 の間の数 ( $0.67 \leq y \leq 1$ ) であり、*z* は、1.94 ~ 3.5 の間の数 ( $1.94 \leq z \leq 3.5$ ) である。)

【請求項 4】

前記少なくとも 2 層以上のナノプレートレットの層状間隔は 1.14 nm ~ 1.19 nm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

【請求項 5】

前記少なくとも 2 層以上のナノプレートレットは 2 個 ~ 16 個であることを特徴とする

、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

【請求項 6】

前記ナノプレートレットは  $\text{FeOOH}$  (Iron (III) oxide-hydroxide) を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

【請求項 7】

前記有機アニオンはアセテート (acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 系化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の層状鉄錆。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の層状鉄錆を含む、水酸化鉄ナノ粒子。

【請求項 9】

前記水酸化鉄ナノ粒子は、汚染物質吸着剤、バッテリー触媒、OER (oxygen evolution reaction) 触媒、温熱治療素材、バイオプラスチック、建設素材、顔料及び染料のうちの少なくともいずれか 1 つに含まれることを特徴とする、請求項 8 に記載の水酸化鉄ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願との相互参照〕

本出願は、2022 年 04 月 29 日付の韓国特許出願第 10-2022-0053803 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、層状フェリックス水酸化鉄及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子に関し、より詳細には、酸化鉄／水酸化物第二鉄の層状構造の間に挿入されたアニオン有機物による新たな結晶構造を有する層状フェリックス水酸化鉄及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子に関する。

【背景技術】

【0003】

水酸化鉄は、地殻の 4 % を構成する豊富な粘土鉱物であって、生物地球化学的循環と生態系の維持に重要な役割を果たし、金属工学、水質浄化、エネルギー変換及び貯蔵などの様々な分野で注目を集めている。自然に発生した水酸化鉄は、フェリハイドライト (ferrihydrite)、水酸化第二鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) の多形体 (ゲータイト (Goethite)、赤金鉱 (akaganeite)、レピドロサイト (lepidocrocite)、フェロキシハイト (feroxyhyte)) 及びグリーンラスト (green rust) (type 1、type 2) を含む。

【0004】

特に、色相が鮮明なセラミック顔料を得るためには、顔料の形態、大きさなどの調節が可能なナノ顔料を合成することが重要であるが、水酸化鉄の場合、ロッド (rod) 形状からスピンドル (spindle) 形状まで様々な形態に調節可能であり、形態によって  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite)、 $\beta\text{-FeOOH}$  (akaganeite)、 $\gamma\text{-FeOOH}$  (lepidocrocite) に区分される。

【0005】

したがって、このような様々な用途に用いられる水酸化鉄をより簡単な工程で、形状及び大きさの制御が可能であると共に、表面積特性に多様性を付与できる製造方法が求められている。

【0006】

また、自然に発生した水酸化鉄は、相対的に熱力学的に安定した酸化鉄形成の前駆体として用いられ、酸化鉄の結晶化過程に重要な役割を果たしている。したがって、新たな結晶構造の水酸化鉄物質は、それ自体の基礎的な理解と技術的な波及力に止まること以上に、酸化鉄の結晶化過程の全般に重要な情報を提供することができる。

【0007】

10

20

30

40

50

ヒ素 (Arsenic) は、過去に毒薬の材料の一つとして用いられるほどに人に有害な成分である。このようなヒ素は、思ったよりも我々の周りでよく接することができる。ヒ素は、採鉱及び製錬のような人間の活動によってのみ生成されるものではなく、自然に溶出されることもある。

【0008】

しかし、ヒ素への慢性的な暴露は深刻な健康上の問題を起こし得るため、無機ヒ素を発癌性物質として分類している。したがって、ヒ素 (As) で汚染された土壌は、自然系に必然的に存在し、持続可能な未来のための世界的な課題の一つとして知られている。

【0009】

そのため、従来は、吸着能力と親和力が増加したナノ物質を用いてヒ素を除去するための試みはあったが、ナノ物質の大容量合成、土壌環境の毒性、環境問題などの複合的な理由により、土壌生態系でナノ物質の使用は難しいという問題がある。

10

【0010】

具体的に、ヒ素を吸着させる物質として知られている鉄酸化物、鉄オキシ水酸化物またはこれらの混合物をカチオン選択性バインダー樹脂と混合して製造する工程を通じて製造された吸着剤を介して、機械的強度及びヒ素の吸着効率を達成しようとする。

【0011】

このような従来技術にもかかわらず、依然として、ヒ素の汚染に対する精製技術は効果的ではなく、これに対する効果的な除去技術が求められている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0012】

【文献】大韓民国登録特許第10-1771005号、「水酸化鉄粉末の製造方法」

【文献】大韓民国公開特許第10-2019-0085902号、「中空糸型ヒ素吸着剤の製造方法」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の一実施形態は、有機アニオンがナノプレートレットの層状の間に挿入されることで、ナノ粒子のサイズに対して相対的に広い層状間隔を有する新たな結晶構造である層状フェリックス水酸化鉄、及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子を提供する。

30

【0014】

本発明の一実施形態は、有機アニオンが、ナノプレートレットに含まれた  $\text{FeO}_6$  八面体の配列に歪み及びナノプレートレットの積層構造を形成する層状フェリックス水酸化鉄、及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子を提供する。

【0015】

本発明の一実施形態は、水酸化鉄ナノ粒子の製造時に、有機アニオンと共に溶媒の量を調節することで、溶媒分子が準安定相であるフェリハイドライト (ferrihydrite) から安定相であるマグネタイト (magnetite) に至る化学反応の中で脱水過程に関与してナノプレートレットの積層構造を形成する層状フェリックス水酸化鉄結晶構造を有する水酸化鉄ナノ粒子、及びその製造方法を提供する。

40

【0016】

本発明の一実施形態は、地球に豊富に存在する粘土鉱物である水酸化鉄を用いてヒ素の固定化が可能な、環境に優しく、かつ経済的な有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を含むヒ素吸着剤、及びその製造方法を提供する。

【0017】

本発明の一実施形態は、ナノプレートレットの表面を介した化学的吸着によってヒ素を吸着する1次メカニズム、及びナノプレートレットの層状の間に挿入された有機リガンドによって形成された層状間隔を介した静電的層状挿入によってヒ素を挿入／固定する2次吸着メカニズムを通じてヒ素を固定することができるヒ素吸着剤、及びその製造方法を

50

提供する。

【0018】

本発明の一実施形態は、粒子指向付着過程を通じて、ナノ単位のビルディングブロックのコロイド性組み立てを介して、ナノプレートットの層状の間に挿入された有機リガンドを含む有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を製造することができるヒ素吸着剤、及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、下記 (a) ~ (c) の条件を満たす新規な結晶構造を有する。

(a) 結晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属する； (b) 空間群 (Space group) は  $Pn$  (No. 7) に属する； (c) 格子定数 (unit cell parameter) は、 $a = 3.854 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 、 $b = 11.491 \pm 0.007 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.818 \pm 0.004 \text{ \AA}$ 、及び  $\beta = 88.47 \pm 0.005^\circ$  である（このとき、 $b$  は、 $[010]$  軸方向の層状の間の距離である）。

【0020】

前記層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の格子内の元素の結晶学的位置 (Atomic coordinates) 及び等価等方性変位媒介変数 (equivalent isotropic displacement parameter) は、下記表 1 を満たすことができる。

【0021】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

| 元素     | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>   | <i>B<sub>eq</sub></i> | <i>Occ.</i> |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|
| Fe (1) | 0.4096 (19) | 0.4207 (15) | 0.293 (7)  | 1                     | 1           |
| Fe (2) | 0.409 (2)   | 0.4391 (16) | 0.606 (7)  | 1                     | 1           |
| C (1)  | 0.318 (2)   | 0.669 (5)   | 0.455 (5)  | 2                     | 1           |
| C (2)  | 0.220 (3)   | 0.789 (5)   | 0.411 (7)  | 2                     | 1           |
| O (1)  | 0.507 (3)   | 0.239 (8)   | 0.252 (10) | 2                     | 1           |
| O (2)  | 0.2716 (16) | 0.638 (4)   | 0.577 (5)  | 2                     | 1           |
| O (3)  | 0.899 (5)   | 0.451 (7)   | 0.298 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (4)  | 0.426 (4)   | 0.521 (6)   | 0.104 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (5)  | 0.424 (3)   | 0.593 (7)   | 0.371 (5)  | 2                     | 1           |
| O (6)  | 0.258 (2)   | 0.257 (8)   | 0.637 (10) | 2                     | 1           |
| O (7)  | 0.563 (3)   | 0.044 (5)   | 0.322 (5)  | 2                     | 1           |
| O (8)  | 0.584 (2)   | 0.320 (9)   | 0.454 (14) | 2                     | 0.5         |
| H (1)  | 0.343 (4)   | 0.846 (5)   | 0.461 (8)  | 2                     | 1           |
| H (2)  | 0.267 (4)   | 0.799 (7)   | 0.317 (7)  | 2                     | 1           |
| H (3)  | 0.56 (3)    | 0.05 (6)    | 0.227 (8)  | 2                     | 1           |
| H (4)  | 0.63 (3)    | -0.04 (2)   | 0.32 (6)   | 2                     | 1           |
| H (5)  | -0.026 (3)  | 0.801 (7)   | 0.428 (8)  | 2                     | 1           |
| H (6)  | 0.42905     | 0.17156     | 0.64026    | 2                     | 1           |
| H (7)  | 0.50683     | 0.18654     | 0.19587    | 2                     | 1           |

## 【0022】

前記層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、下記化学式 1 で表されてもよい。

## 【0023】

$\text{FeO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  (化学式 1)

(前記化学式 1 において、 $x$  は、 $3 \sim 3.5$  の間の数 ( $3 \leq x \leq 3.5$ ) であり、 $y$  は、 $0.67 \sim 1$  の間の数 ( $0.67 \leq y \leq 1$ ) であり、 $z$  は、 $1.94 \sim 3.5$  の間の数 ( $1.94 \leq z \leq 3.5$ ) である。)

## 【0024】

前記層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、少なくとも 1 つ以上の  $\text{FeO}_6$  八面体構造 ( $\text{FeO}_6$  octahedral structure) を含む少なくとも 2 層以上のナノプレートレット (nano platelet) と；前記少なくとも 2 層以上のナノプレートレットの間に挿入された有機アニオンと；を含み、前記少なくとも 2 層以上のナノプレートレットは、前記有機アニオンによって前記層状の間の距離を有することができる。

## 【0025】

前記ナノプレートレットと前記有機アニオンは、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合されてもよい。

## 【0026】

前記ナノプレートレットは、隣り合う前記 $\text{FeO}_6$ 八面体構造が、前記有機アニオンによってジグザグ状でコーナーシェアリング (corner sharing) 及びエッジシェアリング (edge sharing) を含むことができる。

## 【0027】

前記少なくとも2層以上のナノプレートレットは2個～16個であってもよい。

## 【0028】

前記ナノプレートレットは $\text{FeOOH}$  (Iron (III) oxide-hydroxide) を含むことができる。

## 【0029】

前記有機アニオンはアセテート (acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 系化合物を含むことができる。

## 【0030】

本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む。

## 【0031】

前記水酸化鉄ナノ粒子は、汚染物質吸着剤、バッテリー触媒、OER (oxygen evolution reaction; 酸素発生反応) 触媒、温熱治療素材、バイオプラスチック、建設素材、顔料及び染料のうちの少なくともいずれか1つに含まれてもよい。

## 【0032】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を含み、前記有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子は、少なくとも1つ以上の $\text{FeO}_6$ 八面体構造 ( $\text{FeO}_6$  octahedral structure) を含む少なくとも2層以上のナノプレートレット (nano platelet) と; 前記少なくとも2層以上のナノプレートレットの間に挿入される有機リガンドと; を含み、前記有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子は、前記ナノプレートレットの表面による化学吸着 (chemisorption)、及び前記ナノプレートレットの間の層状間隔による静電的層状挿入 (electrostatic intercalation) によってヒ素を吸着する。

## 【0033】

前記少なくとも2層以上のナノプレートレットの層状間隔は $1.14\text{ nm} \sim 1.19\text{ nm}$ であってもよい。

## 【0034】

前記ナノプレートレットと前記有機リガンドは、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合されてもよい。

## 【0035】

前記ナノプレートレットは、隣り合う $\text{FeO}_6$ 八面体構造が、前記有機リガンドによってジグザグ状でコーナーシェアリング (corner sharing) 及びエッジシェアリング (edge sharing) されてもよい。

## 【0036】

前記少なくとも2層以上のナノプレートレットは2個～16個であってもよい。

## 【0037】

前記ナノプレートレットは $\text{FeOOH}$  (Iron (III) oxide-hydroxide) を含むことができる。

## 【0038】

前記有機リガンドはアセテート (acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 系化合物を含むことができる。

## 【0039】

前記ヒ素は土壌中に含むことができる。

## 【発明の効果】

## 【0040】

本発明の一実施形態によれば、有機アニオンがナノプレートレットの層状の間に挿入されることで、ナノ粒子のサイズに対して相対的に広い層状間隔を有する新たな結晶構造である層状フェリックス水酸化鉄、及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子を提供することができる。

【0041】

本発明の一実施形態によれば、有機アニオンが、ナノプレートレットに含まれた $\text{FeO}_6$ 八面体の配列に歪み及びナノプレートレットの積層構造を形成する層状フェリックス水酸化鉄、及びこれを含む水酸化鉄ナノ粒子を提供することができる。

【0042】

本発明の一実施形態によれば、水酸化鉄ナノ粒子の製造時に、有機アニオンと共に溶媒の量を調節することで、溶媒分子が準安定相であるフェリハイドライト (ferrihydrite) から安定相であるマグネタイト (magnetite) に至る化学反応の中で脱水過程に関与してナノプレートレットの積層構造を形成する層状フェリックス水酸化鉄結晶構造を有する水酸化鉄ナノ粒子、及びその製造方法を提供することができる。

【0043】

本発明の一実施形態によれば、地球に豊富に存在する粘土鉱物である水酸化鉄を用いてヒ素の固定化が可能な、環境に優しく、かつ経済的な有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を含むヒ素吸着剤、及びその製造方法を提供することができる。

【0044】

本発明の一実施形態によれば、ナノプレートレットの表面を介した化学的吸着によってヒ素を吸着する1次メカニズム、及びナノプレートレットの層状の間に挿入された有機リガンドによって形成された層状間隔を介した静電的層状挿入によってヒ素を挿入／固定する2次吸着メカニズムを通じてヒ素を固定することができるヒ素吸着剤、及びその製造方法を提供することができる。

【0045】

本発明の一実施形態によれば、粒子指向付着過程を通じて、ナノ単位のビルディングブロックのコロイド性組み立てを介して、ナノプレートレットの層状の間に挿入された有機リガンドを含む有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を製造することができるヒ素吸着剤、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1A】水酸化鉄の新たな結晶構造である本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust、LFR)、及び従来の水酸化鉄の結晶構造を示した概略図である。

【図1B】水酸化鉄の新たな結晶構造である本発明の実施例一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust、LFR)、及び従来の水酸化鉄の結晶構造を示した概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を示した概略図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) に含まれるナノプレートレット及び有機アニオンの例示を示した概略図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) に含まれるナノプレートレット及び有機アニオンの結合構造を示した概略図である。

【図5】本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の明視野透過電子顕微鏡イメージを示した図である。

【図6】本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を低電圧 (80kV) で測定した透過走査電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron microscopy) イメージを示した図である。

10

20

30

40

50

【図7】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の制限視野電子回折分析イメージを示した図である。

【図8】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の層状間隔を示す強度プロファイル (intensity profile) である。

【図9】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の表面特性を示したグラフである。

【図10】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフである。

【図11】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフである。

10

【図12】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフである。

【図13】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフである。

【図14】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフである。

【図15】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) のアセテートの配位を測定したフーリエ変換赤外線スペクトルを示した図である。

20

【図16】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) と水酸化物第二鉄の多形体のラマン分析スペクトルを示した図である。

【図17】本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の結晶構造を分析したシンクロトロン的高分解能粉末中性子回折分析のリートベルト分析、及びLFRの結晶構造の写真を示した図である。

【図18】既存の結晶構造と比較した本発明の実施例1に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) のシンクロトロン的高分解能粉末中性子回折分析のリートベルト分析の結果を示したグラフである。

【図19A】本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法を示したフローチャートである。

30

【図19B】LFRの結晶構造の形成過程を示した概略図である。

【図20】ガラス基板上に高濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージである。

【図21】ガラス基板上に中間濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージである。

【図22】ガラス基板上に低濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージである。

40

【図23】透過電子顕微鏡を通じて得た $n=200$ 個の粒子で測定した本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の幅及び積層方向の厚さの平均長さのガウス分布を示したグラフである。

【図24】側面及び軸方向 (lateral and axial directions) での本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の成長力学 (Growth kinetics) を示したグラフである。

【図25】透過走査電子顕微鏡によって観察された成長モードを示した概略図である。

【図26】透過走査電子顕微鏡によって観察された側面及び軸整列 (lateral and axial alignment) の概略図である。

【図27】空気 (酸化性)、 $Ar+H_2$  (還元性) 及び $Ar$  (非活性) 雰囲気で本発明の

50

一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末に対するインサイチュサーマルXRDパターン (In situ thermal XRD pattern) を示したグラフである。

【図28】図27に対する相変化ダイヤグラムを示したグラフである。

【図29】本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の第2熱処理ステップの時間 (反応時間) による変化を示した透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy) イメージ、及び電子回折 (Selected Area Electron Diffraction) パターンを示した図である。

【図30】溶媒 ( $H_2O$ ) の含量による本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の透過電子顕微鏡 (TEM) イメージを示した図である。

10

【図31】溶媒 ( $H_2O$ ) の含量による本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の粉末X線回折 (XRPD) グラフを示した図である。

【図32】溶媒 ( $H_2O$ ) の含量に応じてマグネタイト (magnetite) から本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) に変化する相の比率を示したグラフである。

【図33】本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤を示した概略図である。

【図34】本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤を用いた土壌中のヒ素 (As in soil) の吸着メカニズムを示した概略図である。

20

【図35】本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法を示した概略図である。

【図36】本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法を具体化して示した概略図である。

【図37】本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の製造過程を示したイメージである。

【図38】本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の階層構造を示した走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy、SEM) 及び透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy、TEM) イメージである。

【図39】本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の選択領域電子回折 (selected area electron diffraction、SAED) パターンを示したイメージ、及び粉末X線回折 (XRPD) の結果を示したグラフである。

30

【図40】ヒ素 (As) 吸着メカニズムを示した概略図である。

【図41】比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の吸着容量 (Adsorption capacity) を示した誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) の結果グラフである。

【図42】ヒ素吸着前後の界面動電位 (Electrokinetic potential) を示したグラフである。

【図43】ヒ素吸着前の比較例1に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) の結果を示したグラフである。

40

【図44】ヒ素吸着後の比較例1に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフである。

【図45】ヒ素吸着前の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフである。

【図46】ヒ素吸着後の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフである。

【図47】ヒ素吸着前後の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy、FT-IR) の結果を示したグラフである。

50

【図48】ヒ素吸着前後の比較例1に係るヒ素吸着剤のフーリエ変換赤外分光法の結果を示したグラフである。

【図49】人工土壌でヒ素がなかったときのA. kimiのバイオアッセイ(bioassay)の結果を示したグラフである。

【図50】ヒ素が処理されていない人工土壌でB. juncceaのバイオアッセイ(bioassay)の結果を示したグラフである。

【図51】ヒ素処理された人工土壌でA. kimiのバイオアッセイ(bioassay)の結果を示したグラフである(円は成虫、棒は幼虫)。

【図52】ヒ素処理された人工土壌での各ヒ素の含量を示したグラフである。

【図53】ヒ素処理された人工土壌でのA. kimiのイメージを示した図である。

【図54】人工土壌でのB. juncceaを示したグラフである。

【図55】人工土壌でのB. juncceaのヒ素の含量を示したグラフである。

【図56】人工土壌でのB. juncceaのイメージを示したグラフである。

【図57】As汚染された鉱山土壌に28日間露出された後に生存したA. kimiの成虫(円)及び幼虫(棒)の数を示したグラフである。

【図58】ヒ素に露出された後に生存した成虫のAsの平均濃度(mg/kg)を示したグラフである。

【図59】ヒ素に露出された後に生産された幼虫標本のイメージである。

【図60】ヒ素に露出された後のB. juncceaの根(root)及び新芽(shoot)の重量(g)を示したグラフである。

【図61】ヒ素に露出された後のB. juncceaの平均As濃度(mg/kg)を示したグラフである。

【図62】ヒ素に露出された後のB. juncceaの成長イメージである。

【図63】人工土壌(a)及びヒ素汚染された土壌(b)での本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の形態学的特性を示したイメージである。

【図64】比較例1に係るヒ素吸着剤(Gt)、比較例2(Control)及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤(r-FAN)の処理によるヒ素汚染人工土壌(a)及びヒ素汚染された鉱山土壌(b)でのオルセン(Olsen)抽出結果を示したグラフである。

【図65】人工土壌でのヒ素の形態による平均百分率の割合を示したグラフである。

【図66】実際の鉱山土壌でのヒ素の形態による平均百分率の割合を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0047】

以下、添付の図面及び添付の図面に記載された内容を参照して、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明が実施形態によって制限又は限定されるものではない。

【0048】

本明細書で使用された用語は、実施形態を説明するためのものであり、本発明を制限しようとするものではない。本明細書において、単数形は、文句で特に言及しない限り、複数形も含む。明細書で使用する「含む(comprises)」及び／又は「含む(comprising)」は、言及された構成要素、段階以外に、一つ以上の他の構成要素、段階の存在又は追加を排除しない。

【0049】

本明細書で使用する「実施例」、「実施形態」、「例」、「側面」、「例示」などは、記述された任意の態様(aspect)又は設計が他の態様又は設計よりも良好であるか、または利点があるものと解釈すべきものではない。

【0050】

また、「又は」という用語は、排他的論理和「exclusive or」よりは、包含的な論理和「inclusive or」を意味する。すなわち、特に言及しない限り、または文脈から明らかでない限り、「xがa又はbを用いる」という表現は、包含的な自然順列(natural inclusive permutations)のいずれか一つを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0051】

また、本明細書及び特許請求の範囲で使用される単数表現（「a」又は「an」）は、特に言及しない限り、または単数形態に関するものであることが文脈から明らかでない限り、一般的に「一つ以上」を意味するものと解釈しなければならない。

## 【0052】

以下の説明で使用される用語は、関連する技術分野で一般的かつ普遍的なものが選択されたが、技術の発達及び／又は変化、慣例、技術者の選好などに応じて他の用語があり得る。したがって、以下の説明で使用される用語は、技術的思想を限定するものと理解されてはならず、実施形態を説明するための例示的な用語として理解されなければならない。

## 【0053】

また、特定の場合は、出願人が任意に選定した用語もあり、その場合、該当する説明部分で詳細にその意味を記載する。したがって、以下の説明で使用される用語は、単純な用語の名称ではなく、その用語が有する意味、及び明細書全般にわたる内容に基づいて理解されなければならない。

## 【0054】

他の定義がなければ、本明細書で使用される全ての用語（技術及び科学的用語を含む）は、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者に共通に理解される意味として使用され得る。また、一般的に使用される辞書に定義されている用語は、明らかに特に定義されていない限り、理想的又は過度に解釈されない。

## 【0055】

一方、本発明を説明するにおいて、関連する公知機能又は構成に関する具体的な説明が本発明の要旨を不要に曖昧にすると判断される場合には、その詳細な説明を省略する。そして、本明細書で使用される用語（terminology）は、本発明の実施形態を適切に表現するために使用された用語であって、これは、使用者、運用者の意図、または本発明の属する分野の慣例などによって変わり得る。したがって、本用語に対する定義は、本明細書全般にわたる内容に基づいて行われるべきである。

## 【0056】

水酸化物の製造方法は、主に粒子指向付着過程を通じて形成され、ナノ単位のビルディングブロック（building block）のコロイド性組み立てを介して成長する。粒子指向付着過程は、異方性や有機物質と複合された構造の形成と関連がある新たな成長モデルとして知られている。

## 【0057】

図1A及び図1Bは、水酸化鉄の新たな結晶構造である本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄（Layered ferric rust、LFR）、及び従来の水酸化鉄の結晶構造を示した概略図である。

## 【0058】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄（Layered ferric rust）は、水酸化物第二鉄の層状の間にアセテートが挿入されて、粒子のサイズに対して相対的に広い間隔を有する新たな結晶構造の物質であって、有機物アニオンであるアセテートが、FeO<sub>6</sub>八面体の配列に歪み及び水酸化物の層状の積層を作り出すことによって、層状フェリックス水酸化鉄（Layered ferric rust；LFR）の構造を形成することができる。

## 【0059】

水酸化物の合成に過度に入った水分子も、準安定相であるフェリハイドライト（ferrihydrite）から安定相であるマグネタイト（magnetite）に至る化学反応の中で脱水過程に関与して、アセテートと共に新たな結晶構造の形成に決定的な役割を果たすことができる。

## 【0060】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄（Layered ferric rust）は、現在知られている水酸化物第二鉄の層状構造であるレピドクロサイト（le

10

20

30

40

50

pidocrocite) 及びグリーンラスト (green rust) などとは全く異なる新たな結晶構造を有する。

【0061】

本発明の実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、下記 (a) ~ (c) の条件を満たす新規な結晶構造を有する。

(a) 結晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属し、(b) 空間群 (Space group) は  $Pn$  (No. 7) に属し、(c) 格子定数 (unit cell parameter) は、 $a = 3.854 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 、 $b = 11.491 \pm 0.007 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.818 \pm 0.004 \text{ \AA}$ 、及び  $\beta = 88.47 \pm 0.005^\circ$  である (このとき、 $b$  は、 $[010]$  軸方向の層状の間の距離である)。

10

【0062】

$a$  は、 $[100]$  軸方向の単位格子 (unit cell) の一辺を意味し、 $c$  は、 $[001]$  軸方向の単位格子 (unit cell) の一辺を意味し、 $\beta$  は、 $ac$  面 (ac plane) と  $b$  軸との間の角を意味する。

【0063】

一つの物質が1つ以上の結晶構造を有することを多形 (polymorphism) といい、結晶構造は、6種類の結晶系 (crystal system) の内部構造であって、これによって物質の特性が変わる。本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、シンクロトロン (Synchrotron) HRPD 及びラマン (Raman) 分析を通じて、既存の  $\text{FeOOH}$  多形体の結晶構造とは異なる新たな結晶構造を有し、好ましくは、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、結晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属し、空間群 (Space group) は  $Pn$  (No. 7) に属し、格子定数 (unit cell parameter) は、 $a = 3.854 (2) \text{ \AA}$ 、 $b = 11.491 (7) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.818 (4) \text{ \AA}$ 、及び  $\beta = 88.47 (5)^\circ$  (このとき、 $b$  は、 $[010]$  軸方向の層状の間の距離である) を有する。

20

【0064】

より具体的に、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の結晶学的データは、下記表2の通りである。

【0065】

30

40

50

【表 2】

表 2

|                                                                                          |                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ |                                 |
| 結晶系 (Crystal system)、空間群 (Space) group                                                   | 単斜晶系 (Monoclinic), $Pn$ (No. 7) |
| $a, \text{\AA}$                                                                          | 3.854(2)                        |
| $b, \text{\AA}$                                                                          | 11.491(7)                       |
| $c, \text{\AA}$                                                                          | 9.818(4)                        |
| $\beta$                                                                                  | 88.47(5)°                       |
| 体積 (Volume), $\text{\AA}^3$                                                              | 434.6(4)                        |
| $Z$                                                                                      | 2                               |
| 化学式量 (Formula weight; $M_r$ )                                                            | 254.78                          |
| 密度 (Density), calc. $\text{g}/\text{cm}^3$                                               | 0.973                           |
| 温度 (Temperature), K                                                                      | 298                             |
| 波長 (Wavelength), $\text{\AA}$                                                            | 1.5225                          |
| Step scan increment, $2\theta$                                                           | 0.02°                           |
| $2\theta$ 範囲 (range), °                                                                  | 5–146.5                         |
| $R_p$                                                                                    | 14.11                           |
| $R_{wp}$                                                                                 | 19.65                           |
| $R_{exp}$                                                                                | 5.03                            |
| $R_{bragg}$                                                                              | 7.43                            |
| G. O. F                                                                                  | 3.91                            |

## 【0066】

表 2 において、体積は、単位格子の体積を意味し、 $Z$  は、陽子数 (proton number) を意味し、化学式量は、(化学式) 組成式に含まれる元素の原子量の和を意味し、密度は、重量／体積－TGA 測定を通じて求めた値を意味し、温度は、シンクロトロンの高分解能粉末中性子回折分析の測定温度を意味し、波長は、シンクロトロンの高分解能粉末中性子回折分析に用いられる X-ray の波長を意味する。

## 【0067】

XRD は、X 線発生源及び検出器が円周に沿って移動しながら回折角 ( $2\theta$ ) をスキャンする方式で測定する。このとき、 $2\theta$  範囲 (range) は、スキャンする範囲を意味し、step scan increment は、入射角の増加量を意味し、R-factor は、リファインメント (refinement) の結果に対する reliable factor であるので、計算値と測定値の差を % で表したものであるため、計算値の信頼度を示す。

## 【0068】

$R_p$  は、下記式 1 で計算され得、 $R_{wp}$  は、下記式 2 で計算され得、 $R_{exp}$  は、下記式 3 で計算され得、 $R_{bragg}$  は、下記式 4 で計算され得る。

## 【0069】

## 【数 1】

10

20

30

40

50

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{calc}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (\text{式 1})$$

【数 2】

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i w_i \{ y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) \}^2 / \sum_i w_i y_i(\text{obs})^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{式 2})$$

10

【数 3】

$$R_{exp} = \left\{ (N - P + C) / \sum_i w_i y_i(\text{obs})^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{式 3})$$

【数 4】

$$R_l = \left( \sum_{hkl} |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{calc})| / \sum_{hkl} I_{hkl}(\text{obs}) \right) \quad (\text{式 4})$$

20

【0070】

XRDで試料の電子密度を測定するとき、実際には、原子の結合や配列によって、電子密度が球状ではなく3次元方向に歪む。粉末XRDでは、電子密度を球状であると仮定し、元からどれくらい広がるかを計算するが、このとき、Bは、サーマルファクター（thermal factor）であり、eqは、球状を仮定した変数である。

【0071】

G.O.F.は、good of fitnessであって、カイ二乗検定（reduced chi-square）であり、観察された比率値が期待値と同一であることを調べる適合度検定を意味する。

30

【0072】

表2は、シンクロトロンの高分解能粉末中性子回折分析から得たLFRの結晶学的データとして、結晶系、空間群、単位格子の各辺の長さ、角度、体積、分子量、密度及び分析に用いられた情報を含み、前記の分析の信頼度を示す。

【0073】

本発明の実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄（Layered ferric rust）の格子内の元素の結晶学的位置（Atomic coordinates）及び等価等方性変位媒介変数（equivalent isotropic displacement parameter）は、下記表3を満たすことができる。

40

【0074】

【表 3】

表 1

| 元素     | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>   | <i>B<sub>eq</sub></i> | <i>Occ.</i> |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|
| Fe (1) | 0.4096 (19) | 0.4207 (15) | 0.293 (7)  | 1                     | 1           |
| Fe (2) | 0.409 (2)   | 0.4391 (16) | 0.606 (7)  | 1                     | 1           |
| C (1)  | 0.318 (2)   | 0.669 (5)   | 0.455 (5)  | 2                     | 1           |
| C (2)  | 0.220 (3)   | 0.789 (5)   | 0.411 (7)  | 2                     | 1           |
| O (1)  | 0.507 (3)   | 0.239 (8)   | 0.252 (10) | 2                     | 1           |
| O (2)  | 0.2716 (16) | 0.638 (4)   | 0.577 (5)  | 2                     | 1           |
| O (3)  | 0.899 (5)   | 0.451 (7)   | 0.298 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (4)  | 0.426 (4)   | 0.521 (6)   | 0.104 (17) | 2                     | 0.75        |
| O (5)  | 0.424 (3)   | 0.593 (7)   | 0.371 (5)  | 2                     | 1           |
| O (6)  | 0.258 (2)   | 0.257 (8)   | 0.637 (10) | 2                     | 1           |
| O (7)  | 0.563 (3)   | 0.044 (5)   | 0.322 (5)  | 2                     | 1           |
| O (8)  | 0.584 (2)   | 0.320 (9)   | 0.454 (14) | 2                     | 0.5         |
| H (1)  | 0.343 (4)   | 0.846 (5)   | 0.461 (8)  | 2                     | 1           |
| H (2)  | 0.267 (4)   | 0.799 (7)   | 0.317 (7)  | 2                     | 1           |
| H (3)  | 0.56 (3)    | 0.05 (6)    | 0.227 (8)  | 2                     | 1           |
| H (4)  | 0.63 (3)    | -0.04 (2)   | 0.32 (6)   | 2                     | 1           |
| H (5)  | -0.026 (3)  | 0.801 (7)   | 0.428 (8)  | 2                     | 1           |
| H (6)  | 0.42905     | 0.17156     | 0.64026    | 2                     | 1           |
| H (7)  | 0.50683     | 0.18654     | 0.19587    | 2                     | 1           |

## 【0075】

表 1 において、*x*、*y* 及び *z* は、各原子の単位格子内での座標を意味し、*Occ.* は、分率 (*site occupancy*) であって、単位格子内の原子サイトで当該原子が存在する分率 (例えば、1 個が存在すると、1 を意味する) を意味し、また、表 1 において括弧内の数字は、結果値の標準偏差であって、0.4096 (19) は 0.4096 ± 0.019 を意味することができる。

## 【0076】

また、*B<sub>eq</sub>* は、XRD で電子密度を測定するとき、3 次元方向別にサーマルファクター (*thermal factor*) を算出するが、実際の原子は、結合や配列のため、球状ではなく歪んだ形態を示すが、これを球状 (*eq*) であると仮定し、サーマルファクター (*thermal factor B*) を算出した値である。

## 【0077】

また、*Occ.* は、*Occupancy* (分率) であって、酸素原子 1 つを 1 と仮定したとき、どれくらいの原子がユニットセル (*unit cell*) を占めるかの程度を示す値である。

## 【0078】

表 1 は、単位格子内の全ての原子の 3 次元空間での座標を示す。

## 【0079】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (*Layered ferric r*

10

20

30

40

50

ust) は、下記化学式 1 で表されてもよい。

【0080】

$\text{FeO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  (化学式 1)

(前記化学式 1 において、 $x$  は、 $3 \sim 3.5$  の間の数 ( $3 \leq x \leq 3.5$ ) であり、 $y$  は、 $0.67 \sim 1$  の間の数 ( $0.67 \leq y \leq 1$ ) であり、 $z$  は、 $1.94 \sim 3.5$  の間の数 ( $1.94 \leq z \leq 3.5$ ) である。)

【0081】

例えば、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、 $\text{FeO}_{3.5}\text{CH}_{3.5}$  または  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  であってもよい。

【0082】

本発明の実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、粒子指向付着過程によって合成され、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット (例；水酸化物第二鉄) の層状の間に挿入された有機アニオンによって新たな結晶構造を有することができる。

【0083】

特に、ビルディングブロック (少なくとも 2 層以上のナノプレートレット) に接ぎ木した有機アニオン分子は、組立過程の分子間の相互作用に密接な関連があるため、有機物分子である有機アニオン (例；アセテート) を調節することによって、原子単位からマイクロ単位まで様々な範囲で水酸化物 (例；水酸化物第二鉄) の結晶構造を調節することができる。

【0084】

例えば、 $\gamma\text{-FeOOH}$  及びグリーンラスト (green rust、GR-2) は、それぞれ、 $ac$  平面に沿ってジグザグ配列で配列されたベーマイト (Boehmite)、及び  $ab$  平面に沿って平面  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  配列を有するブルーサイト (Brucite) を有することができる。

【0085】

しかし、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、有機アニオンによって  $\text{FeO}_6$  八面体構造が  $a$  軸方向にエッジシェアリング (edge sharing) により連結され、 $c$  軸方向では、有機アニオン 121 にエッジシェアリング (edge sharing) が切れ、コーナーシェアリング (corner sharing) されて全く異なる結晶構造を有することがわかる。

【0086】

以下では、図 2 を参照して、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) についてより詳細に説明する。

【0087】

図 2 は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を示した概略図であり、図 3 は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) に含まれるナノプレートレット及び有機アニオンの例示を示した概略図である。

【0088】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、少なくとも 1 つ以上の  $\text{FeO}_6$  八面体構造 111 を含む少なくとも 2 層以上のナノプレートレット (nano platelet) 110 と、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の間に挿入された有機アニオン 121 とを含み、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 は、有機アニオン 121 によって層状の間の距離である層状間隔 120 を有する。

【0089】

したがって、本発明の実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、有機アニオン 121 がナノプレートレット 110 の層状の間に

10

20

30

40

50

挿入されて、ナノ粒子のサイズに対して相対的に広い層状間隔 120 を有することができる。

【0090】

既存の層状構造を有する他の  $\text{FeOOH}$  (Green Rust、Lepidocrocite) 物質と異なる結晶構造を有するので、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を形成する新たな経路 (pathway) と中間相 (intermediate) を発見して、広い層状間隔 120 を用いた汚染物質の吸着及び除去が可能であり、バッテリー触媒として使用することができる。

【0091】

ナノプレートレット 110 と有機アニオン 121 は、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合され得る。したがって、ナノプレートレット 110 は、隣り合う  $\text{FeO}_6$  八面体構造 111 が、エッジシェアリング (edge sharing) 及び有機アニオン 121 によるコーナーシェアリング (corner sharing) によってジグザグ型構造を有することができる。

【0092】

例えば、a 軸方向は、 $\text{FeO}_6$  八面体中の Fe 原子のエッジシェアリングによって既存の層状構造を有する他の  $\text{FeOOH}$  と似ているが、c 軸方向は、LFR の場合、有機アニオン 121 によって歪みが発生して広い層状間隔を有し、エッジシェアリングが切断され、コーナーシェアリングで Fe 原子同士がくっついているので、既存の層状構造を有する他の  $\text{FeOOH}$  と異なる結晶構造を有することができる。結合構造については、図 3 でより詳細に説明する。

【0093】

少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の層状間隔 120 は、1.14 nm ~ 1.19 nm であってもよい。

【0094】

少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の層数は特に制限されないが、好ましくは、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の層数は 2 個 ~ 16 個であってもよい。

【0095】

また、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の層状間隔 120、及び少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 110 の層数は、LFR の合成時間に比例するので、合成溶液を加熱する時間が長くなるほど層数が増加し、8 時間後には粒子のサイズが大きくなる速度が次第に遅くなり、約 8 時間 (平均層数 16 個) で臨界点に到達することができる。

【0096】

ナノプレートレット 110 の形状はディスク状であってもよい。

【0097】

ナノプレートレット 110 は、 $\text{FeOOH}$  (Iron (III) oxide-hydroxide) を含むことができる。

【0098】

有機アニオン 121 は特に制限されないが、好ましくは、有機アニオン 121 はアセテート (acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 系化合物を含むことができる。

【0099】

例えば、アセテート系化合物は、酢酸ナトリウム (sodium acetate)、酢酸カリウム (potassium acetate) 及び酢酸アンモニウム (ammonium acetate) のうちの少なくともいずれか 1 つを含むことができる。

【0100】

一実施形態において、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子に含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0101】

本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子は、汚染物質吸着剤、バッテリー触媒、OER (oxygen evolution reaction) 触媒、温熱治療素材、バイオプラスチック、建設素材、顔料及び染料のうちの少なくともいずれか1つに含むことができる。

## 【0102】

例えば、汚染物質吸着剤として使用する場合、本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子が、有機アニオン121によって八面体が歪んだ状態でb軸方向にナノプレートレット110が積層されるので、広い層状間隔120を有し、そのため、汚染物質が広い層状間隔120の間にさらに容易に流入して、汚染物質の除去効率が向上することができる。

10

## 【0103】

また、バッテリー触媒として使用する場合、本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子が、有機アニオン121によって八面体が歪んだ状態でb軸方向にナノプレートレット110が積層されるので、広い層状間隔120を有し、そのため、Na、Liバッテリーのさらに多くのイオンが貯蔵及び移動させることができる。

## 【0104】

また、OER (oxygen evolution reaction) 触媒として使用される場合、本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子が、有機アニオン121によって八面体が歪んだ状態でb軸方向にナノプレートレット110が積層されるので、他のFeOOHに比べて電流密度 (current density) の値が高いため、効率が向上することができる。

20

## 【0105】

図4は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) に含まれるナノプレートレット及び有機アニオンの結合構造を示した概略図である。

## 【0106】

図4を参照すると、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) のFeO<sub>6</sub>八面体構造111は、a軸方向にエッジシェアリング (edge sharing) によって連結され、c軸方向では、有機アニオン121にエッジシェアリング (edge sharing) が切れ、コーナーシェアリング (corner sharing) されることがわかる。

30

## 【0107】

このような方式でFeO<sub>6</sub>八面体構造111を含むナノプレートレット (nano platelet) 110がac平面に形成され、b軸方向に沿って大きな層状間隔120を有するように積層され得る。

## 【0108】

[100] 領域方向から見るとき、コーナーシェアリング (corner sharing) のFeO<sub>6</sub>八面体構造111対は、エッジシェアリング (edge sharing) と共にジグザグ層配列 (zigzag layer arrangement) を形成することができる。

40

## 【0109】

有機アニオン121は、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によってFeO<sub>6</sub>八面体構造111対を形成すると同時に、自体がカルボキシレート (carboxylate) と共にFeO<sub>6</sub>八面体構造111の構成要素として参加することができる。

## 【0110】

FeO<sub>6</sub>八面体構造111対のジグザグ配列と有機アニオン121によって誘導されたb軸積層は、FeO<sub>6</sub>八面体構造111の配列が水酸化鉄 (iron oxyhydroxide) の結晶構造を決定することができる。

## 【0111】

50

したがって、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、層状構造を有する他の水酸化鉄と全く異なる原子配列を有することができる。

【0112】

【実施例1：新たな結晶構造の層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の合成】

LFRは、ポリオール方法を通じて行われた。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Iron chloride hexahydrate) は、鉄イオン前駆体として使用され、EG (ethylene glycol) は、還元剤であると同時に溶媒の役割をし、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  (sodium acetate) と $\text{H}_2\text{O}$ は、水酸基 ( $\text{OH}^-$ ) を付与する補助剤として使用された。

10

【0113】

3mmolの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を400mmolの $\text{H}_2\text{O}$ に、15mmolの $\text{CH}_3\text{HOONa}$ は50mLのEGにそれぞれ超音波発生器を用いて溶かして用意した溶液を3口フラスコに入れた後、15分間、黄褐色から赤褐色に変わるまで機械的攪拌 (mechanical stirring) を行う。その後、15分間、200℃まで急速に加熱した後、8時間の間、温度を維持しながら反応させる。反応が終わった溶液を冷却させた後、エタノールを用いて少なくとも3回以上洗浄する。

【0114】

図5は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の明視野透過電子顕微鏡イメージを示したものであり、図6は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を低電圧 (80kV) で測定した透過走査電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron microscopy) イメージを示したものであり、図7は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の制限視野電子回折分析イメージを示したものである。

20

【0115】

図5乃至図7を参照すると、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、 $d=1.14\text{nm}$ でリングパターンが現れることがわかる。

30

【0116】

このとき、電子回折分析を通じて $d=1.134\text{nm}$ で強いパターンが現れることは、円板状の2D層の積層が結晶学的規則性を有するということを意味し、層状の間の広い間隔は、アセテートを媒介として形成された。フーリエ変換赤外線 (Fourier transform infrared) 分析においてアセテート分子の強い震えが観測され、アセテートと鉄が二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合されることを確認した後、アセテートと鉄の配位数を確認した。

【0117】

図8は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の層状間隔を示す強度プロファイル (intensity profile) であり、図9は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の表面特性を示したグラフであり、図10乃至図14は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の構成成分の分析を示したグラフであり、図15は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) のアセテートの配位を測定したフーリエ変換赤外線スペクトルを示したものであり、図16は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) と水酸化物第二鉄の多形体のラマン分析スペクトルを示したものである。

40

【0118】

表3は、フーリエ変換赤外線スペクトルのピーク媒介変数を示した表である。

50

【0119】  
【表4】

表3

| 波長(Wavenumber, cm <sup>-1</sup> ) | ピーク (Peak assignment)                                                                                  |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3425                              | -OH stretching $\nu$ (-OH)                                                                             |
| 2939, 2920, 2868                  | sp <sup>3</sup> (-CH <sub>3</sub> )<br>C-H<br>stretching<br>$\nu$ (-CH <sub>3</sub> )                  |
| 1580                              | COO <sup>-</sup><br>Asymmetry<br>$\nu_{as}$ COO <sup>-</sup> (Fe)                                      |
| 1446                              | COO <sup>-</sup> symmetry<br>$\nu_s$ COO <sup>-</sup> (Fe)                                             |
| 1334                              | CH <sub>3</sub> deformation<br>$\delta$ (-CH <sub>3</sub> ) bending                                    |
| 1222                              | C-H wagging                                                                                            |
| 1127, 1091, 1065, 1025            | $\rho$ (CH <sub>3</sub> )<br>O-C-C stretching, C-O-C stretching, C-CH <sub>3</sub> , C-O<br>stretching |
| 903, 888                          | $\nu$ (C-C)<br>C-C stretching, C-H bending                                                             |

10

20

【0120】

30

表3、図8乃至図16を参照すると、X線光電子分光学 (X-ray photoelectron spectroscopy) 分析で各元素 (Fe、C、O) に対するスペクトル (spectra) を測定して、LFRが水酸化物第二鉄の種類であることを確認した。

【0121】

ラマン (Raman) 分析を介して、既存に知られている水酸化物第二鉄の多形体のラマンピークとLFRのラマンピークの比較を通じて、LFRが異なる結晶構造を有していることを示す。その後、シンクロトロンの高分解能粉末中性子回折 (High Resolution Powder Diffraction) 測定を行ってLFRの結晶構造を分析し、既存の水酸化物第二鉄のうちの層状構造を有しているレピドクロサイト及びグリーンラストと結晶構造が異なることがわかる。

40

【0122】

図17は、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の結晶構造を分析したシンクロトロンの高分解能粉末中性子回折分析のリートベルト分析、及びLFRの結晶構造の写真を示したものであり、図18は、既存の結晶構造と比較した本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) のシンクロトロンの高分解能粉末中性子回折分析のリートベルト分析の結果を示したグラフである。

【0123】

図17及び図18を参照すると、LFRの組成の分析は、in-situ X線反射測

50

定 (X-ray Diffraction)、熱重量分析／差動熱分析 (Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis) 及びラザフォード後方散乱分光法／弾性反跳測定法 (Rutherford Backscattering Spectrometry/Time of Flight/Elastic Recoil Detection) で行われた。

【0124】

前記言及された組成の分析において、各元素別の組成は  $\text{FeOOH} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COO}$  であり、これは、LFRが水酸化物第二鉄の多形体であることを証明する。

【0125】

また、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、既存の結晶構造のグラフ線と一致しないことからみて、全く異なる結晶構造を有することがわかる。

【0126】

HRPDデータをベースとして、*ab-initio*方法でLFRの結晶構造を説明すると、表1及び表2に示されるように、本発明の実施例1に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、(a) 結晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属し、(b) 空間群 (Space group) は  $Pn$  (No. 7) に属し、(c) 格子定数 (unit cell parameter) は、 $a=3.854(2)\text{\AA}$ 、 $b=11.491(7)\text{\AA}$ 、 $c=9.818(4)\text{\AA}$ 、及び  $\beta=88.47(5)^\circ$  であることがわかる (このとき、 $b$  は、 $[010]$  軸方向の層状の間の距離である)。

【0127】

図19Aは、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法を示したフローチャートであり、図19Bは、LFRの結晶構造の形成過程を示した概略図である。

【0128】

一実施形態において、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、下記のように製造され得る。

【0129】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) と同じ構成要素を含んでいるので、同じ構成要素についての説明は省略する。

【0130】

まず、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、鉄イオン前駆体、還元剤及び溶媒を混合して混合溶液を製造するステップ (S110) を行う。

【0131】

鉄イオン前駆体としては、特に制限されないが、好ましくは、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Iron chloride hexahydrate) であってもよい。

【0132】

還元剤は、還元剤の役割だけでなく、溶媒としての役割を共に行うことができる。このような還元剤は、特に制限されないが、好ましくはエチレングリコール (EG) であってもよく、具体的に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールのうちの少なくとも1つを含むことができる。

【0133】

溶媒は水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) であってもよい。

【0134】

一実施形態において、加水分解補助剤をさらに含むことができ、加水分解補助剤は  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (sodium acetate) であってもよい。

【0135】

その後、混合溶液を加熱して層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を成長させるステップ (S120) を行う。

【0136】

混合溶液を加熱して層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を成長させるステップは、混合溶液を15分間200℃まで昇温させる第1熱処理ステップ (S121)、及び混合溶液を200℃で8時間加熱する第2熱処理ステップ (S122) を含むことができる。

【0137】

第1熱処理ステップ (S121) は、第2熱処理ステップ (S122) の温度に到達するための過程であって、混合溶液を15分間200℃まで昇温させることができる。

【0138】

第2熱処理ステップ (S122) は、フェリハイドライトから水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  を形成するための過程であって、混合溶液は、200℃で8時間加熱して結晶を成長させることができる。

【0139】

図19Bを参照すると、一般に、水酸化鉄の合成過程は、熱処理によって反応が始まり、鉄イオン前駆体によって赤鉄鉱 (Hematite) 及びマグネタイト (Magnetite) のような熱力学的に安定した酸化鉄が形成されるために、グリーンラスト及びフェリハイドライト (Ferrihydrite) のような準安定な水酸化鉄相が形成される。

【0140】

しかし、本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、鉄イオン前駆体が、還元剤であるエチレングリコールから供給されたアセテート (有機アニオン) 及び溶媒 (水) から供給された水酸化イオン (hydroxyl ion) と反応して、フェリハイドライトを形成することができる。

【0141】

その後、エチレングリコールによる脱水 (dehydration) 及び還元 (Reduction) 反応を通じてフェリハイドライトとマグネタイトが形成されるが、このとき、溶媒の含量を調節して、中間相である本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) を製造することができる。

【0142】

例えば、鉄イオン前駆体がアセテート及び水に存在する水酸基 ( $\text{OH}^-$ ) と反応してフェリハイドライトを形成した後、脱水過程及び還元過程を通じて水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) からマグネタイトに変わるようになるが、このとき、水を多く入れると、マグネタイトに至る脱水過程及び還元過程を妨げ、マグネタイトに行かずに  $\text{FeOOH}$  相に止まるようになる。例えば、脱水過程で水酸基が水として抜け出ても十分な量の水を入れて、消える水酸基を補充することができる。

【0143】

すなわち、本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法において、水酸化物の合成に過度に入った水分子は、準安定相であるフェリハイドライトから安定相であるマグネタイトに至る化学反応の中で脱水過程に関与して、アセテートと共に新たな結晶構造の形成に決定的な役割を果たす。したがって、本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) は、現在知られている水酸化物第二鉄の層状構造であるレピドクロサイト (lepidocrocite) 及びグリーンラストなどと全く異なる新たな結晶構造を有することができる。

【0144】

したがって、本発明の一実施形態に係る層状フェリック水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、混合溶液に含まれる溶媒の含量によって水酸基／鉄 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ) の比率が調節され得る。

10

20

30

40

50

## 【0145】

例えば、水酸基／鉄 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ) の比率が、水酸化鉄からマグネタイト (magnetite) に至る変形過程での重要な要因であるが、溶媒の含量が増加するに伴い、水酸基／鉄 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ) の比率が増加して、水酸化鉄 (ferric oxyhydroxide) からマグネタイト (magnetite) に変化するのに必要な脱水及び還元反応に妨げとなり、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) ( $\text{OH}^-/\text{Fe}=1$ ) がマグネタイト ( $\text{OH}^-/\text{Fe}=0$ ) よりも安定的であり得る。

## 【0146】

溶媒の含量は  $150\text{mmol} \sim 400\text{mmol}$  であってもよく、前述した範囲を外れる場合、LFRが生成されないという問題がある。

10

## 【0147】

また、溶媒の含量に応じて、生成されるLFRの量が調節され得る。

## 【0148】

第2熱処理ステップ (S122) は、混合溶液中にフェリハイドライトナノ結晶が形成されるステップ (S122-1) と、フェリハイドライトナノ結晶の表面にナノプレートレットが形成されるステップ (S122-2) と、少なくとも2層以上のナノプレートレットが互いに異なる角度で付着されて層状フェリックスラスト (layered ferric rust、LFR) 結晶構造に成長するステップ (S122-3) とを含むことができる。

20

## 【0149】

例えば、第2熱処理ステップ (S122) の時間が30分に到達すると、マグネタイト (magnetite) に至る前の中間相である結晶性が低いフェリハイドライト結晶が生成 (S122-1) され得る。

## 【0150】

第2熱処理ステップ (S122) の時間が1時間に到達すると、7nmサイズのナノプレートレットがフェリハイドライトの表面で生成され始め、隣接する他のナノプレートレットと整列 (orientation) 及び付着 (attachment) 過程を通じて大きくなることによって、LFRが形成 (S122-2) され得る。

## 【0151】

第2熱処理ステップ (S122) の時間が3時間～5時間に到達すると、混合溶液中に存在するフェリハイドライトが全部ナノプレートレットに変わりながら、隣接するナノプレートレットと合わせられ (attachment)、a軸及びc軸方向に広がると同時に、b軸方向に積層されることによって、LFRに成長 (S122-3) することができる。

30

## 【0152】

第2熱処理ステップ (S122) の時間が8時間に到達すると、LFRの大きさが安定化され得る。このとき、ナノプレートレットが付着 (attachment) する方法は、軸 (axial)、横 (lateral)、及び軸+横 (axial+lateral) の3種類に大別することができる。

40

## 【0153】

したがって、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、合成溶液の混合比率が同一であっても、第2熱処理時間によって合成が調節され得る。

## 【0154】

その後、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、加熱された混合溶液を冷却させるステップ (S130) を行う。

## 【0155】

本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric r

50

ust) の製造方法は、混合溶液を冷却させることによって、LFRが生成される過程を終了させることができる。

【0156】

最後に、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の製造方法は、冷却された混合溶液を洗浄して本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を取得するステップ (S140) を行う。

【0157】

すなわち、図19Bを参照すると、LFRは、段階的な変形で中間相を経て合成される。

【0158】

例えば、熱力学的に安定した酸化鉄は、一般に溶液のイオンから直接合成されずに、準安定相を経て合成される。合成溶液を加熱して30分が経過した後、LFRの形成前に、中間相として結晶性が低いフェリハイドライトが生成され、1時間経過後、1.2nmの層状間隔を有する粒子形態の7nmサイズのナノプレートレット (ナノディスク) が中間相に形成され始め、隣接するナノプレートレット同士が異なる角度でくっつく部分が観測される。

【0159】

3~5時間経過した後、フェリハイドライト中間相は、LFRを成長させるのに全て消費され、SAEDパターンにおいて、LFRの広い層状間隔による $d=1.2\text{nm}$ で強い回折パターンを示す。

【0160】

ナノプレートレットがビルディングブロックとしてLFRを成長させ、時間に伴って厚さ及び積層方向の両方に成長し、約8時間後に大きさが安定する。

【0161】

図20は、ガラス基板上に高濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージであり、図21は、ガラス基板上に中間濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージであり、図22は、ガラス基板上に低濃度の本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) を含む粉末を測定した透過電子顕微鏡イメージであり、図23は、透過電子顕微鏡を通じて得た $n=200$ 個の粒子で測定した本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の幅及び積層方向の厚さの平均長さのガウス分布を示したグラフである。

【0162】

図20乃至図23を参照すると、LFRの形状は、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy) と走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy) で分析して円板状の2D層が積層された構造であって、直径 $26.1 \pm 3.3\text{nm}$ 及び積層方向の厚さ $18.3 \pm 2.7\text{nm}$ で約16個の層が積層された粒子として均一に合成され、層状の間の平均間隔は約 $1.19\text{nm}$ と測定された。

【0163】

図24は、側面及び軸方向 (lateral and axial directions) での本発明の一実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) の成長力学 (Growth kinetics) を示したグラフであり、図25は、透過走査電子顕微鏡によって観察された成長モードを示した概略図であり、図26は、透過走査電子顕微鏡によって観察された側面及び軸整列 (lateral and axial alignment) の概略図である。

【0164】

図24乃至図26を参照すると、本発明の意思実施形態に係る層状フェリックス水酸化鉄

10

20

30

40

50

(Layered ferric rust) の成長は、主に軸方向及び側面方向に進行し、大きさは、8時間以内に安定化されることがわかる。

【0165】

図27は、空気(酸化性)、 $\text{Ar} + \text{H}_2$ (還元性)及び $\text{Ar}$ (非活性)雰囲気中で本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)を含む粉末に対するインサイチュXRDパターン(In situ thermal XRD pattern)を示したグラフであり、図28は、図27に対する相変化ダイヤグラムを示したグラフである。

【0166】

図25及び図26を参照すると、300℃以下で第2熱処理ステップを行って反応させることによって、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)が製造されることがわかる。

【0167】

図29は、本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)の第2熱処理ステップの時間(反応時間)による変化を示した透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy)イメージ、及び電子回折(Selected Area Electron Diffraction)パターンを示したものである。

【0168】

図29を参照すると、LFRは、ex-situ透過電子顕微鏡で分析した結果、段階的な変形で中間相を経て合成される。熱力学的に安定した酸化鉄は、一般に溶液のイオンから直接合成されずに、準安定相を経て合成される。合成溶液を加熱して30分が経過した後、LFRの形成前に、中間相として結晶性が低いフェリハイドライトが生成され、1時間経過後、1.2nmの層状間隔を有する粒子形態の7nmサイズのナノプレートレット(ナノディスク)が中間相に形成され始め、隣接するナノプレートレット同士が異なる角度でくっつく部分が観測される。

【0169】

3～5時間経過した後、フェリハイドライト中間相は、LFRを成長させるのに全て消費され、SAEDパターンにおいて、LFRの広い層状間隔による $d = 1.2 \text{ nm}$ で強い回折パターンを示す。

【0170】

ナノプレートレットがビルディングブロックとしてLFRを成長させ、時間に伴って厚さ及び積層方向の両方に成長し、約8時間後に大きさが安定する。

【0171】

図30は、溶媒( $\text{H}_2\text{O}$ )の含量による本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示したものであり、図31は、溶媒( $\text{H}_2\text{O}$ )の含量による本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)の粉末X線回折(XRPD)グラフを示したものであり、図32は、溶媒( $\text{H}_2\text{O}$ )の含量に応じてマグネタイト(magnetite)から本発明の一実施形態に係る層状フェリックス酸鉄(Layered ferric rust)に変化する相の比率を示したグラフである。

【0172】

LFRの形成は、合成方法に言及された化学材料の条件によって影響を受ける。マグネタイト(magnetite)及びフェリーハイドライトの結晶化過程で過度に入った水の役割は重要である。鉄イオン前駆体がアセテート及び水から供給された水素イオンとエチレングリコール(EG)で反応しながらフェリーハイトライドの $\text{Fe}^{3+}$ が生成されるが、その後、脱水過程とエチレングリコール(EG)による還元が発生しながら水酸化物第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )とマグネタイトが生成され得る。

【0173】

図30乃至図32を参照すると、鉄イオン前駆体を3mmol、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ (s

10

20

30

40

50

odium acetate) を 15 mmol、EG を 50 ml に固定させ、水の量を 150 mmol から 400 mmol に増加させたとき、反応後に最終相 (Final phase) がマグネタイトから LFR に変化した。

【0174】

これは、マグネタイトと LFR の結晶化過程で水の量による水酸基／鉄の比率が重要な因子であるからであり、水の量が増加するほど、マグネタイトへの変形に必要な脱水反応と還元反応が阻害され、マグネタイトよりも LFR の生成が安定になる。

【0175】

本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子は、汚染物質吸着剤、バッテリー触媒、OER (oxygen evolution reaction) 触媒、温熱治療素材、バイオプラスチック、建設素材、顔料及び染料のうちの少なくともいずれか 1 つに含むことができる。

【0176】

以下では、代表的な例である本発明の一実施形態に係る水酸化鉄ナノ粒子を含むヒ素吸着剤について説明する。

【0177】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子を用いて強いヒ素吸着を通じて、ヒ素の生体利用率を減少させることができる。

【0178】

図 33 は、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤を示した概略図であり、図 34 は、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤を用いた土壌中のヒ素 (As in soil) の吸着メカニズムを示した概略図である。

【0179】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 を含み、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 は、少なくとも 1 つ以上の  $\text{FeO}_6$  八面体構造 ( $\text{FeO}_6$  octahedral structure) を含む少なくとも 2 層以上のナノプレートレット (nano platelet) 211 (211-1, 211-2) と、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の間に挿入される有機リガンド 212-1, 212-2 を含む。

【0180】

したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、有機リガンド 212-1, 212-2 がナノプレートレット 211 の層状の間に挿入されることで、ナノ粒子のサイズに対して相対的に広い層状間隔 213 を有することができる。

【0181】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤に含まれる有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 は、層状フェリックス水酸化鉄 (Layered ferric rust) 結晶構造であって、既存の層状構造を有する他の  $\text{FeOOH}$  (Green Rust, Lepidocrocite) 物質と異なる結晶構造を有するので、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を形成する新たな経路 (pathway) と中間相 (intermediate) であり、これを通じた広い層状間隔 213 を用いて、ヒ素の吸着及び除去が可能である。

【0182】

ナノプレートレット 211 と有機リガンド 212-1, 212-2 は、二座配位子架橋 (bidentate bridging) によって結合され得る。したがって、ナノプレートレット 211 は、隣り合う  $\text{FeO}_6$  八面体構造が、エッジシェアリング (edge sharing) 及び有機リガンド 212-1, 212-2 によるコーナーシェアリング (corner sharing) によってジグザグ型構造を有することができる。

【0183】

例えば、a 軸方向は、 $\text{FeO}_6$  八面体中の Fe 原子のエッジシェアリングによって既存の層状構造を有する他の  $\text{FeOOH}$  と似ているが、c 軸方向は、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 の場合、有機リガンド 212-1, 212-2 によって歪みが発生して広

10

20

30

40

50

い層状間隔 213 を有し、エッジシェアリングが切断され、コーナーシェアリングで Fe 原子同士がくっついているので、既存の層状構造を有する他の FeOOH と異なる結晶構造を有することができる。

【0184】

少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層状間隔 213 は、1.14 nm ~ 1.19 nm であってもよい。

【0185】

少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層数は特に制限されないが、好ましくは、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層数は 2 個 ~ 16 個であってもよい。

【0186】

また、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層状間隔 213、及び少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層数は、合成時間に比例するので、合成溶液を加熱する時間が長くなるほど層数が増加し、8 時間後には粒子のサイズが大きくなる速度が次第に遅くなり、約 8 時間（平均層数 16 個）で臨界点に到達することができる。

【0187】

ナノプレートレット 211 の形状はディスク状であってもよい。

【0188】

ナノプレートレット 211 は、FeOOH (Iron (III) oxide-hydroxide) を含むことができる。

【0189】

有機リガンド 212-1, 212-2 は、特に制限されないが、好ましくは、アセテート (acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 系化合物を含むことができる。

【0190】

例えば、アセテート系化合物は、酢酸ナトリウム (sodium acetate)、酢酸カリウム (potassium acetate) 及び酢酸アンモニウム (ammonium acetate) のうちの少なくともいずれか 1 つを含むことができる。

【0191】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、少なくとも 2 層以上のナノプレートレット 211 の層状の間に有機リガンド 212-1, 212-2 が挿入されて、粒子のサイズに対して相対的に広い層状間隔 213 を有する層状フェリックス水酸化鉄結晶構造を有する有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 を含むことによって、ナノプレートレット 211 の表面の化学吸着 (chemisorption) を介してヒ素を吸着させる 1 次吸着メカニズム、及びナノプレートレット 211 の間の層状間隔 213 による静電的層状挿入 (electrostatic intercalation) によってヒ素を吸着させる 2 次吸着メカニズムを用いて、ヒ素吸着効率を著しく向上させることができる。

【0192】

具体的に、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子 210 は、第 1 ナノプレートレット 211-1 及び第 2 ナノプレートレット 211-2 の表面に形成された第 1 有機リガンド 212-1 及び第 2 有機リガンド 212-2 によって第 1 ヒ素 221 が化学吸着されると同時に、第 1 ナノプレートレット 211-1 と第 2 ナノプレートレット 211-2 との間の第 2 有機リガンド 212-2 によって形成された層状間隔 213 を介して第 2 ヒ素 222 が静電的層状挿入されて吸着され得る。

【0193】

1 次メカニズムは、化学吸着であって、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$  が、Fe 層と結合された有機リガンド 212-1, 212-2 (例; アセテート) を取り外し、有機リガンド 212-1, 212-2 (例; アセテート) が除去された部位に化学的に結合して吸着され得る。

【0194】

2 次メカニズムは、層状挿入であって、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$  コンプレックス (complex) 自体が、層状の間の広い層状間隔に物理的に吸着され得る。

10

20

30

40

50

## 【0195】

例えば、2次メカニズムは、例えば、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤が、有機リガンド212-1, 212-2によって八面体が歪んだ状態でb軸方向にナノプレートレット211が積層されるので、広い層状間隔213を有し、ヒ素が広い層状間隔213の間にさらに容易に流入することで、静電氣的層状挿入によってヒ素除去効率を向上させることができる。

## 【0196】

したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、持続可能な環境の観点で土壌生態系を維持し、ヒ素(221, 222)の吸着の程度を増加させた有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子210を含むヒ素吸着剤であって、自然に存在する水酸化物の構造的な再構成をベースとして合成して、ヒ素吸着効率を向上させると同時に、土壌環境を維持することができる。

10

## 【0197】

これによって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤は、土壌補正剤として使用することができる。

## 【0198】

以下では、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤に含まれる有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子210のナノプレートレット211と有機リガンド212-1, 212-2の結合構造についてより詳細に説明する。

## 【0199】

有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子210の $FeO_6$ 八面体構造は、a軸方向にエッジシェアリングによって連結され、c軸方向では、有機リガンド212-1, 212-2にエッジシェアリングが切れ、コーナーシェアリングされ得る。

20

## 【0200】

このような方式で $FeO_6$ 八面体構造を含むナノプレートレット211がac平面に形成され、b軸方向に沿って大きな層状間隔213を有するように積層され得る。

## 【0201】

【100】領域方向から見ると、コーナーシェアリングの $FeO_6$ 八面体構造対は、エッジシェアリングと共にジグザグ層配列(zigzag layer arrangement)を形成することができる。

30

## 【0202】

有機リガンド212-1, 212-2は、二座配位子架橋によって $FeO_6$ 八面体構造対を形成すると同時に、自体カルボキシレート(carboxylate)と共に $FeO_6$ 八面体構造の構成要素として参加することができる。

## 【0203】

$FeO_6$ 八面体構造対のジグザグ配列と有機リガンド212-1, 212-2によって誘導されたb軸積層は、 $FeO_6$ 八面体構造の配列が水酸化鉄(iron oxyhydroxide)の結晶構造を決定することができる。

## 【0204】

したがって、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子210は、層状構造を有する他の水酸化鉄と全く異なる原子配列を有することができる。

40

## 【0205】

具体的に、 $\gamma-FeOOH$ 及びグリーンラスト(green rust)は、それぞれ、ac平面に沿ってジグザグ配列で配列されたペーサイト(Boehmite)、及びab平面に沿って平面 $FeO_3(OH)_3$ 配列を有するブルーサイト(Brucite)を有することができる。

## 【0206】

しかし、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子210は、有機リガンドによって $FeO_6$ 八面体構造がa軸方向にエッジシェアリングによって連結され、c軸方向では、有機リガンド212-1, 212-2にエッジシェアリングが切れ、コーナーシェアリングされて層

50

状フェリックス水酸化鉄結晶構造を有することで、全く異なる結晶構造を有することができる。

【0207】

図35は、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法を示した概略図であり、図36は、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法を具体化して示した概略図である。

【0208】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤と同じ構成要素を含んでいるので、同じ構成要素についての説明は省略する。

【0209】

まず、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、鉄イオン前駆体、還元剤、有機リガンド前駆体及び溶媒を混合して混合溶液を製造するステップ(S210)を行う。

【0210】

鉄イオン前駆体としては、特に制限されないが、好ましくは、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Iron chloride hexahydrate) であってもよい。

【0211】

還元剤は、還元剤の役割だけでなく、溶媒としての役割を共に行うことができる。このような還元剤は、特に制限されないが、好ましくはエチレングリコール(EG)であってもよく、具体的に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールのうちの少なくともいずれか1つを含むことができる。

【0212】

溶媒は水( $\text{H}_2\text{O}$ )であってもよい。

【0213】

有機リガンド前駆体は特に制限されないが、好ましくは、有機リガンド前駆体は、アセテート(acetate;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )系化合物を含むことができ、アセテート系化合物は、酢酸ナトリウム(sodium acetate)、酢酸カリウム(potassium acetate)及び酢酸アンモニウム(ammonium acetate)のうちの少なくともいずれか1つを含むことができる。

【0214】

その後、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法では、混合溶液を加熱して有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を成長させるステップ(S220)を行う。

【0215】

混合溶液を加熱して有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を成長させるステップ(S220)は、混合溶液を15分間200℃まで昇温させる第1熱処理ステップ(S221)、及び混合溶液を200℃で8時間加熱する第2熱処理ステップ(S222)を含むことができる。

【0216】

第1熱処理ステップ(S221)は、第2熱処理ステップ(S222)の温度に到達するための過程であって、混合溶液を15分間200℃まで昇温させることができる。

【0217】

第2熱処理ステップ(S222)は、フェリハイドライトから水酸化鉄 $\text{FeOOH}$ を形成するための過程であって、混合溶液は、200℃で8時間加熱して結晶を成長させることができる。

【0218】

一般に、水酸化鉄ナノ粒子の合成過程は、熱処理によって反応が始まり、鉄イオン前駆体によって赤鉄鉱(Hematite)及びマグネタイト(Magnetite)のような熱力学的に安定した酸化鉄が形成されるために、グリーンラスト及びフェリハイドライト(Ferrihydrate)のような準安定な水酸化鉄相が形成され得る。

【0219】

しかし、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、鉄イオン前駆体が、還元

10

20

30

40

50

剤であるエチレングリコールから供給されたアセテート（有機リガンド）及び水（溶媒）から供給された水酸化イオン（ $\text{hydroxyl ion}$ ）と反応して、フェリハイドライトを形成することができる。

【0220】

その後、エチレングリコールによる脱水（ $\text{dehydration}$ ）及び還元（ $\text{Reduction}$ ）反応を通じてフェリハイドライトとマグネタイトが形成されるが、このとき、溶媒の含量を調節して、中間相である層状フェリックス水酸化鉄結晶構造を有する有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子を製造することができる。

【0221】

例えば、鉄イオン前駆体がアセテート及び水に存在する水酸基（ $\text{OH}^-$ ）と反応してフェリハイドライトを形成した後、脱水過程及び還元過程を通じて水酸化鉄（ $\text{FeOOH}$ ）からマグネタイトに変わるようになるが、このとき、水を多く入れると、マグネタイトに至る脱水過程及び還元過程を妨げ、マグネタイトに行かずに  $\text{FeOOH}$  相に止まるようになる。例えば、脱水過程で水酸基が水で抜け出ても十分な量の水を入れて、消える水酸基を補充することができる。

【0222】

すなわち、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法において、水酸化物の合成に過度に入った水分子は、準安定相であるフェリハイドライトから安定相であるマグネタイトに至る化学反応の中で脱水過程に関与して、アセテートと共に新たな結晶構造の形成に決定的な役割を果たす。したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、現在知られている水酸化物第二鉄の層状構造であるレピドクロサイト（ $\text{lepidocrocite}$ ）及びグリーンラストなどと全く異なる新たな結晶構造を有することができる。

【0223】

したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、混合溶液に含まれる溶媒の含量によって水酸基／鉄（ $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ）の比率が調節され得る。

【0224】

例えば、水酸基／鉄（ $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ）の比率が、水酸化鉄からマグネタイト（ $\text{magnetite}$ ）に至る変形過程での重要な要因であるが、溶媒の含量が増加するに伴い、水酸基／鉄（ $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ）の比率が増加して、水酸化鉄（ $\text{ferric oxyhydroxide}$ ）からマグネタイト（ $\text{magnetite}$ ）に変化するのに必要な脱水及び還元反応に妨げとなり、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子（ $\text{OH}^-/\text{Fe}=1$ ）がマグネタイト（ $\text{OH}^-/\text{Fe}=0$ ）よりも安定的であり得る。

【0225】

溶媒の含量は  $150\text{mmol} \sim 400\text{mmol}$  であってもよく、前述した範囲を外れる場合、有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子（例えば、 $\text{Layered ferric rust}$ 、 $\text{LFR}$ ）が生成されないという問題がある。

【0226】

また、溶媒の含量に応じて、生成される有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子の量が調節され得る。

【0227】

第2熱処理ステップ（ $\text{S222}$ ）は、混合溶液中にフェリハイドライトナノ結晶が形成されるステップ（ $\text{S222-1}$ ）と、フェリハイドライトナノ結晶の表面にナノプレートレットが形成されるステップ（ $\text{S222-2}$ ）と、少なくとも2層以上のナノプレートレットが互いに異なる角度で付着されて層状フェリックス水酸化鉄結晶構造に成長するステップ（ $\text{S222-3}$ ）とを含むことができる。

【0228】

例えば、第2熱処理ステップ（ $\text{S222}$ ）の時間が30分に到達すると、マグネタイト（ $\text{magnetite}$ ）に至る前の中間相である結晶性が低いフェリハイドライト結晶が生成（ $\text{S122-1}$ ）され得る。

## 【0229】

第2熱処理ステップ（S222）の時間が1時間に到達すると、7 nmサイズのコプレートレットがフェリハイドライトの表面で生成され始め、隣接する他のコプレートレットと整列（orientation）及び付着（attachment）過程を通じて大きくなることによって、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子が形成（S222-2）され得る。

## 【0230】

第2熱処理ステップ（S222）の時間が3時間～5時間に到達すると、混合溶液中に存在するフェリハイドライトが全部コプレートレットに変わりながら、隣接するコプレートレットと合わせられ（attachment）、a軸及びc軸方向に広がると同時に、b軸方向に積層されることによって、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子に成長（S222-3）することができる。

10

## 【0231】

第2熱処理ステップ（S222）の時間が8時間に到達すると、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子の大きさが安定化され得る。このとき、コプレートレットが付着（attachment）する方法は、軸（axial）、横（lateral）、及び軸+横（axial+lateral）の3種類に大別することができる。

## 【0232】

したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、合成溶液の混合比率が同一であっても、第2熱処理時間によって合成が調節され得る。

20

## 【0233】

一実施形態において、鉄イオン前駆体、還元剤、有機リガンド前駆体及び溶媒を混合して混合溶液を製造するステップ（S210）は、混合溶液のpHを調節するステップをさらに含むことができる。

## 【0234】

図36を参照すると、鉄イオン前駆体（好ましくは $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （Iron chloride hexahydrate）を使用する場合）で、pH7でフェリハイドライト（ferrihydrate）を合成した後、還元剤及び有機リガンドなしに典型的な結晶化（Classical crystallization）方式を通じて針鉄鉱（goethite）が形成されるが、針鉄鉱（goethite）が形成されても、針鉄鉱（goethite）に還元剤及び有機リガンド前駆体を混合し、pHを1.5以下に調節した後、第1熱処理、第2熱処理方法を通じて有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子に成長させることができる。

30

## 【0235】

また、pH7で合成したフェリハイドライト（ferrihydrate）から、pH1～2の間の範囲で還元剤及び有機リガンドを含んで熱処理方法を通じて粒子付着成長（Particle attachment growth）により有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子に成長させることができる。

## 【0236】

すなわち、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、鉄イオン前駆体として針鉄鉱（goethite）を使用しても、混合溶液のpHの調節後に熱処理する場合、有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を製造することができる。

40

## 【0237】

例えば、鉄イオン前駆体として $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （Iron chloride hexahydrate）を使用する場合、pHを2以下に調節すると、粒子付着成長（Particle attachment growth）方式で有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子を製造することができ、pH7で典型的な結晶化（Classical crystallization）方式を通じて針鉄鉱（goethite）が形成されても、針鉄鉱（goethite）に還元剤及び有機リガンド前駆体を混合し、pHを1.5以下に調節すると、熱処理方法を通じて粒子付着成長方式で有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子

50

を製造することができる。

【0238】

したがって、混合溶液のpHは1～2であってもよい。

【0239】

その後、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、加熱された混合溶液を冷却させるステップ(S230)を行う。

【0240】

本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、混合溶液を冷却させることによって、層状構造が生成される過程を終了させることができる。

【0241】

最後に、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、冷却された混合溶液を洗浄して有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子を収得するステップ(S240)を行う。

【0242】

したがって、本発明の一実施形態に係るヒ素吸着剤の製造方法は、地球に豊富に存在する粘土鉱物である水酸化鉄を用いて有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子を合成することによって、自然に存在する第二鉄オキシ水酸化物(フェリハイドライト)と水酸化物の多形体(針鉄鉱)を再構成して製造してヒ素の固定化が可能な、環境に優しく、かつ経済的なナノ物質を製造することができる。

【0243】

[比較例1:Gt]

5M(モル濃度)のKOH180mLを1MのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(鉄イオン前駆体)100mLと混合した後、70℃のオーブンで60時間反応させて合成した。

【0244】

オキシ水酸化物(フェリハイドライト):1MのKOH330mLに0.1MのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を、pHが7～8の範囲を満たすまで投入して合成した。

【0245】

[比較例2:Control]

Controlは、針鉄鉱(Gt)と有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子を入れていない土壌サンプルである。

【0246】

[実施例2:r-FAN]

有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子は、図4の経路(pathway)1を用いて、化学的反応でFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、エチレングリコール及び表面リガンドであるアセテートを酸性条件(pH<2)で反応させて製造した。

【0247】

まず、化学合成のために、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを、水とエチレングリコールの混合物中でアセテートと200℃で8時間反応させた。

【0248】

図37は、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の製造過程を示したイメージである。

【0249】

図37を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤は、1バッチ当たり40gのナノ粒子を製造できる大容量合成が可能であることがわかる。

【0250】

図38は、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の階層構造を示した走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)及び透過電子顕微鏡(transmission electron microscopy、TEM)イメージである。

【0251】

図38を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤に含まれる有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子の長さは22.4±2.59nmであり、厚さは16.3±3.35nm

10

20

30

40

50

であり、層状の間の間隔は1.14 nmであることがわかる。

【0252】

図39は、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の選択領域電子回折(selected area electron diffraction、SAED)パターンを示したイメージ、及び粉末X線回折(XRPD)の結果を示したグラフである。

【0253】

図39を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤に含まれる有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子は、自然に存在する他の水酸化物の多形体と異なる構造を有することがわかる。

【0254】

図40は、ヒ素(As)吸着メカニズムを示した概略図であり、図41は、比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の吸着容量(Adsorption capacity)を示した誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の結果グラフであり、図42は、ヒ素吸着前後の界面動電位(Electrokinetic potential)を示したグラフである。

【0255】

図40乃至図42を参照すると、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて、既存のヒ素吸着剤として使用される針鉄鉱(Gt)である比較例1に係るヒ素吸着剤と本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の吸着容量を比較すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤が、比較例1に係るヒ素吸着剤よりも6.7倍さらに多くのヒ素を吸着することがわかる。

【0256】

表面電位測定(Zeta potential)の場合、ヒ素吸着前後に、比較例1に係るヒ素吸着剤の電位は39.3 mVから-14.2 mVに減少したが、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤は12.1 mVから32.1 mVに減少した。

【0257】

しかし、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の結果と比較すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤が、比較例1に係るヒ素吸着剤よりも6.7倍さらに多くのヒ素を吸着したにもかかわらず、比較例1の電位よりも高い電位を有しており、これを通じて、比較例1に係るヒ素吸着剤と本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の表面配位及び吸着メカニズムが異なることがわかる。

【0258】

具体的に、比較例1に係るヒ素吸着剤は、ヒ素を外表面にのみ化学的に結合する1次メカニズムを通じてヒ素を吸着するが、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤は、比較例1に係るヒ素吸着剤と同様に外表面に化学的に結合する1次メカニズム以外にも、広い層状の間の表面にヒ素を化学的に結合することと共に、層状の間の空間にヒ素が物理的に挿入される2次メカニズムを含むことがわかる。

【0259】

図43は、ヒ素吸着前の比較例1に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)の結果を示したグラフであり、図44は、ヒ素吸着後の比較例1に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフであり、図45は、ヒ素吸着前の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフであり、図46は、ヒ素吸着後の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のX線光電子分光法の結果を示したグラフであり、図47は、ヒ素吸着前後の本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤のフーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy、FT-IR)の結果を示したグラフであり、図48は、ヒ素吸着前後の比較例1に係るヒ素吸着剤のフーリエ変換赤外分光法の結果を示したグラフである。

【0260】

図43乃至図48を参照すると、ヒ素が吸着された後の本発明の実施例2に係るヒ素吸

10

20

30

40

50

着剤は、 $As-O$ 結合のピークが主な結合で強度が最も高く検出されたが、比較例 1 に係るヒ素吸着剤の場合、ヒ素が吸着された後に  $Fe-OH$  が主な結合を維持しているがわかる。

【0261】

これは、比較例 1 に係るヒ素吸着剤は、 $Fe-OH$  ピークが維持されることからみて、比較例 1 に係るヒ素吸着剤の外表面に化学的に結合するヒ素のみが存在することを意味するが、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤では、 $AsO_4$  挿入及び  $Fe-As-O$  結合の生成によってヒ素が吸着されたということを意味する。

【0262】

さらに、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の  $AsO_4$  挿入及び化学的に結合された  $Fe-As-O$  の結合は、FT-IR 分析で確認することができる。

10

【0263】

具体的に、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤は、 $Fe-As-O$  結合の強度よりも  $As-O$  結合の強度が相対的に高いので、 $AsO_4$  の形態で本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤に含まれる有機-無機複合水酸化鉄ナノ粒子の層状の間に挿入されたヒ素が多いということがわかる。

【0264】

図 49 は、人工土壌でヒ素がなかったときの *A. kimi* のバイオアッセイ (bioassay) の結果を示したグラフであり、図 50 は、ヒ素が処理されていない人工土壌で *B. juncea* のバイオアッセイ (bioassay) の結果を示したグラフである。

20

【0265】

図 49 及び図 50 は、比較例 1 に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の処理が *As* の生体利用率の減少に有意な影響を及ぼすかを調べ、土壌生態系で生物指標種の適合性を調べるために、ヒ素で汚染された人工土壌で繁殖及び植物毒性の分析を行い、比較例 1 に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の添加が、汚染されていない土壌で *Allonychius kimi* 及び *Brassica juncea* の試験群に及ぼす影響を説明するために、事前にヒ素汚染のない人工土壌で対照実験を行った。

【0266】

図 49 及び図 50 を参照すると、対照群間には有意な差がないことがわかる。

30

【0267】

図 51 は、ヒ素処理された人工土壌で *A. kimi* のバイオアッセイ (bioassay) の結果を示したグラフであり (円は成虫、棒は幼虫)、図 52 は、ヒ素処理された人工土壌での各ヒ素の含量を示したグラフであり、図 53 は、ヒ素処理された人工土壌での *A. kimi* のイメージを示したものであり、図 54 は、人工土壌での *B. juncea* を示したグラフであり、図 55 は、人工土壌での *B. juncea* のヒ素の含量を示したグラフであり、図 56 は、人工土壌での *B. juncea* のイメージを示したグラフである。

【0268】

図 51 を参照すると、ヒ素で汚染された人工土壌を用いたトビムシの繁殖試験において、比較例 1 に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の処理によって生存した成虫標本の数 ( $9.2 \pm 0.8$ ) は、比較例 2 で生存した成虫標本の数 ( $5.6 \pm 0.9$ ) よりも有意に高かった。

40

【0269】

比較例 2 の処理において、*A. kimi* の成虫は、少ない数の幼虫生産数 ( $1.4 \pm 2.2$ ) を示したのに対し、比較例 1 に係るヒ素吸着剤の処理では、若干の増加 ( $27.8 \pm 13.4$ ) を示した。しかし、このような増加は、統計的に有意でなかった。

【0270】

反面、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の処理は、 $113.6 \pm 39.7$  として有意にさらに高い幼虫の生産 (Juvenile production) を示した。

50

## 【0271】

図52を参照すると、A. kimi 標本の28日間の露出後に、体内のヒ素の濃度は、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理において、それぞれ  $22.3 \pm 10.1 \text{ mg/kg}$ 、 $37.2 \pm 21.2 \text{ mg/kg}$ 、及び  $5.1 \pm 2.9 \text{ mg/kg}$  であることがわかる。

## 【0272】

図53を参照すると、A. kimi の体内のヒ素の濃度は、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で有意に低かった。また、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤においてA. kimi の成虫は、比較例1に係るヒ素吸着剤及び比較例2よりも顕著に多くの子を生産した（白色点）。

10

## 【0273】

図54を参照すると、ヒ素で汚染された人工土壌を用いた植物毒性試験において、根と新芽の平均重量は、それぞれ  $0.008 \pm 0.002 \sim 0.13 \pm 0.02$ 、 $0.1 \pm 0.01 \sim 0.36 \pm 0.02$  に変化し、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理時に重量が有意に増加することがわかる。

## 【0274】

図55を参照すると、B. junclea の蓄積されたヒ素の濃度は、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理に対して、それぞれ  $5.29 \pm 1.10$ 、 $5.13 \pm 1.39$ 、及び  $0.34 \pm 0.04 \text{ mg/kg}$  であった。

20

## 【0275】

図56を参照すると、B. junclea の蓄積されたヒ素の濃度は、他の処理に比べて本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理時に有意に低く、標本も顕著に速く成長した。

## 【0276】

したがって、ヒ素汚染人工土壌での生物分析の結果は、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤が、ヒ素で汚染された土壌でA. kimi 及びB. junclea のヒ素の生体利用率を減少させることで、これらの適合度を高めることがわかる。

## 【0277】

図57乃至図62は、Collembolan の繁殖（A. kimi ）及び植物毒性（B. junclea ）の試験において、As 汚染された鉱山土壌に対する修正剤として、比較例1に係るヒ素吸着剤（Gt）、比較例2（Control）及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤（r-FAN）の処理を調べるための生物学的テストの結果を示したグラフ及びイメージである。

30

## 【0278】

図57乃至図62は、人工土壌に対する結果が、古い鉱山現場を含め、現場の全てのヒ素汚染土壌を代表するものではないため、ヒ素汚染鉱山土壌を対象としてA. kimi とB. junclea を用いた生物テストを行った。

## 【0279】

図57は、As 汚染された鉱山土壌に28日間露出された後に生存したA. kimi の成虫（円）及び幼虫（棒）の数を示したグラフである。

## 【0280】

図57を参照すると、トビムシ繁殖試験において、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で処理された土壌で生存した成虫の数は、それぞれ  $8.0 \pm 0.0$ 、 $6.8 \pm 1.3$ 、及び  $8.75 \pm 1.0$  であり、生産された子の数は、それぞれ  $50.8 \pm 24.5$ 、 $56.5 \pm 8.9$ 、 $97.0 \pm 21.1$  であった。

40

## 【0281】

図58は、ヒ素に露出された後に生存した成虫のAsの平均濃度（mg/kg）を示したグラフである。

## 【0282】

図58を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で処理された土壌は、生存成虫の数（Number of surviving adults）が最も多く、子生産量

50

が多かった。また、28日間露出された後、A. kimiのヒ素の体内濃度は、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理において、それぞれ $70.1 \pm 25.1$ 、 $62.5 \pm 9.5$ 、及び $41.0 \pm 14.5 \text{ mg/kg}$ であった。

【0283】

図59は、ヒ素に露出された後に生産された幼虫標本のイメージである。

【0284】

図59を参照すると、統計的に有意な差はなかったが、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で処理された土壌中のA. kimiの成虫の体内で最も低いヒ素濃度を示した。また、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で処理したA. kimiの成虫は、著しく多くの子を産んだ。

10

【0285】

図60は、ヒ素に露出された後のB. juncceaの根 (root) 及び新芽 (shoot) の重量 (g) を示したグラフである。

【0286】

図60を参照すると、植物毒性試験において、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理群の平均根重量は、それぞれ $0.08 \pm 0.01$ 、 $0.06 \pm 0.01$ 、及び $0.10 \pm 0.01 \text{ g}$ であり、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理群は、有意にさらに高い根重量を示した。

【0287】

20

また、平均新芽重量は、比較例1に係るヒ素吸着剤の処理群で $0.39 \pm 0.04$ 、比較例2の対照群で $0.49 \pm 0.03$ の範囲であり、比較例1に係るヒ素吸着剤の処理群の新芽の重量が最も低かった。

【0288】

しかし、比較例2と本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理群の間には有意な差がなかった。

【0289】

図61は、ヒ素に露出された後のB. juncceaの平均As濃度 ( $\text{mg/kg}$ ) を示したグラフである。

【0290】

30

図61を参照すると、比較例1に係るヒ素吸着剤、比較例2及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理において、B. juncceaのヒ素蓄積濃度は、それぞれ $6.6 \pm 0.5$ 、 $8.7 \pm 1.1$ 、及び $6.3 \pm 0.3 \text{ mg/kg}$ であった。

【0291】

図62は、ヒ素に露出された後のB. juncceaの成長イメージである。

【0292】

図62を参照すると、B. juncceaのヒ素蓄積濃度は、比較例2の処理よりも比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理群で非常に低かった。ヒ素に露出された後のB. juncceaにおいて、根の重量及び蓄積ヒ素の濃度のかなりの差にもかかわらず、処理群間に新芽の外形には目立つ変化はなかった。

40

【0293】

したがって、図57乃至図62を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤が、ヒ素の濃度が高い古い鉱山土壌でヒ素の生体利用率を有意に減少させることがわかる。

【0294】

図63は、人工土壌 (a) 及びヒ素汚染された土壌 (b) での本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の形態学的特性を示したイメージである。

【0295】

図63を参照すると、また、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の形状及び位相は28日間持続された。しかし、比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の処理は、土壌のpH及びECを土壌微生物や植物に影響を与える程度に大きく変化

50

させなかった。

【0296】

表4は、比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤を添加して28日後の、ヒ素汚染された鉱山土壌及び人工土壌のpHとECを示した表である。

【0297】

【表5】

表4

|                     | pH       |          |          | EC       |           |          |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
|                     | 比較例2     | 比較例1     | 実施例2     | 比較例2     | 比較例1      | 実施例2     |
| Artificial<br>Soil  | 7.5±0.02 | 7.2±0.02 | 7.3±0.04 | 119±1.5  | 105.0±2.0 | 67.7±2.3 |
| Gilgok Mine<br>Soil | 6.3±0.02 | 6.6±0.02 | 6.9±0.04 | 91.7±3.1 | 86.7±1.2  | 54.0±4.6 |

10

【0298】

表4を参照すると、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤で処理された土壌は、補正剤でかなりの量の生体利用可能なヒ素の吸着及び挿入によって間隙水のイオン強度が減少したので、最も低いpH及びECを示した。

20

【0299】

図64は、比較例1に係るヒ素吸着剤(Gt)、比較例2(Control)及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤(r-FAN)の処理によるヒ素汚染人工土壌(a)及びヒ素汚染された鉱山土壌(b)でのオルセン(Olsen)抽出結果を示したグラフである。

【0300】

図64は、生体利用可能なヒ素に対する本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤の固定化効果を観察するために、28日の露出間隔後、オルセン抽出可能なヒ素(Olsen extractable As)を測定した。

30

【0301】

図64を参照すると、ヒ素汚染された人工及び鉱山土壌のいずれにおいても、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤は、比較例1に係るヒ素吸着剤よりも3倍さらに大きいヒ素－固定化を示した。

【0302】

ウェンゼル(Wenzel)の順次抽出工程(SEP)を用いて、比較例1に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤が土壌の他の構成要素と平衡をなすヒ素分画(F1-F5)を評価した結果を表5に示した。

【0303】

40

50

【表 6】

表 5

|                  | pH       |          |          | EC       |           |          |
|------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
|                  | 比較例 2    | 比較例 1    | 実施例 2    | 比較例 2    | 比較例 1     | 実施例 2    |
| Artificial Soil  | 7.5±0.02 | 7.2±0.02 | 7.3±0.04 | 119±1.5  | 105.0±2.0 | 67.7±2.3 |
| Gilgok Mine Soil | 6.3±0.02 | 6.6±0.02 | 6.9±0.04 | 91.7±3.1 | 86.7±1.2  | 54.0±4.6 |

10

## 【0304】

ヒ素汚染された人工土壌において、比較例 1 に係るヒ素吸着剤と本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤はいずれも、fraction 1 (F1；非特異的吸収) の比率が大きく減少した。

## 【0305】

本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の処理は、F1 を  $63.4 \pm 4.4$  から  $2.4 \pm 0.6$  % に急激に減少させた。同時に、比較例 1 に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤によって減少した F1 の比率は、As 分画の平衡状態をさらに強い化学吸着側に移動させて F2 (特に化学吸着された As) を増加させた。

20

## 【0306】

また、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤で処理された土壌において、F3 の比率 (低結晶性の含水金属酸化物) は、F2 と類似のレベルに増加し、これは、互いに異なる結合強度で本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤に結合したヒ素種の 2 つの状態を示した。

## 【0307】

本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤は、表面吸着以外にも、挿入メカニズムを通じて追加でヒ素を結晶構造に統合することによって、F1 を F3 種に変換した。

## 【0308】

これは、表面化学吸着にのみ依存する比較例 1 に係るヒ素吸着剤よりも強くヒ素を固定化させた。

30

## 【0309】

人工土壌で観察された挙動とは異なって、鉱山土壌の As 分画の分布は、生体利用可能な F1 - F2 の小さい比率と F3 - F5 形態の結晶化された As の高い比率を含んだ。

## 【0310】

比較例 1 に係るヒ素吸着剤及び本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤の処理が鉱山土壌サンプルで F2 - F5 の比率に有意な影響を及ぼすか否かは不明であったが、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤は、F1 の比率を 33% 減少させるが、比較例 1 に係るヒ素吸着剤は F1 の変化を誘導しなかった。

## 【0311】

全般的に、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤は、F2 と F3 に該当する停止された形態のヒ素を維持することによって、植物と動物にとって最も有害な生物学的利用可能な形態である F1 を効率的に減少させ、両土壌タイプのいずれもにおいて生態学的健康を回復させるメカニズムを示した。

40

## 【0312】

図 65 は、人工土壌でのヒ素の形態による平均百分率の割合を示したグラフであり、図 66 は、実際の鉱山土壌でのヒ素の形態による平均百分率の割合を示したグラフである。

## 【0313】

F1 は、不特定に結合されたヒ素の形態であり、F2 は、特定に化学的に結合されたヒ素の形態であり、F3 は、非晶質のヒ素水酸化物の形態である。

50

【0314】

表6は、図65及び図66の結果を示した表である。

【0315】

【表7】

表6

| Soil type                        | Treatment | F1                       | F2                        | F3                          | F4                         | F5                         | Sum of the As<br>fraction1-5 |
|----------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| As-spiked<br>artificial<br>soil  | 比較例2      | 63.4±4.4a<br>(29.9±3.5)  | 18.5±0.7c<br>(8.7±0.8)    | 4.6±1.0b<br>(2.2±0.6)       | 5.6±0.6b<br>(2.6±0.2)      | 7.9±3.7a<br>(3.7±1.5)      | 47.1±3.3                     |
|                                  | 比較例1      | 37.4±3.7b<br>(18.5±0.7)  | 27.5±0.5b<br>(13.7±1.3)   | 9.6±1.4b<br>(4.8±1.1)       | 16.6±1.0a<br>(8.3±1.2)     | 9.0±1.2a<br>(4.5±1.0)      | 49.8±4.6                     |
|                                  | 実施例2      | 2.4±0.6c<br>(1.6±0.4)    | 37.1±1.0a<br>(23.7±3.3)   | 37.6±2.7a<br>(23.8±0.9)     | 16.1±2.2a<br>(10.4±2.6)    | 6.7±1.0a<br>(4.3±0.6)      | 63.8±7.1                     |
|                                  | 比較例2      | 0.31±0.04a<br>(11.8±1.2) | 9.3±0.6b<br>(352.7±17.6)  | 46.0±2.8a<br>(1744.8±191.2) | 24.3±1.5a<br>(920.6±31.4)  | 20.0±3.7a<br>(760.5±170.1) | 3790.6±286.8                 |
| As-<br>contaminated<br>mine soil | 比較例1      | 0.35±0.02a<br>(13.1±0.5) | 10.6±0.07b<br>(394.8±8.7) | 41.9±0.7a<br>(1561.4±48.2)  | 27.4±0.7a<br>(1019.1±15.4) | 19.7±0.4a<br>(733.9±15.6)  | 3722.4±54.4                  |
|                                  | 実施例2      | 0.21±0.03b<br>(7.7±1.2)  | 12.2±0.9a<br>(455.1±3.8)  | 39.7±3.0b<br>(1483.8±42.8)  | 25.2±1.6a<br>(945.4±90.6)  | 22.7±3.7a<br>(858.3±205.7) | 3750.4±284.4                 |

【0316】

図65、図66及び表6を参照すると、人工土壌の場合、移動可能な(bioavailable)ヒ素が多いので、本発明の実施例2に係るヒ素吸着剤(r-FAN)、比較例1に係るヒ素吸着剤(Gt)のF1の除去量が高く、これによって、F2形態のヒ素吸着量も高いことがわかる。

【0317】

さらに、本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤（ $r\text{-FAN}$ ）の場合、比較例 1 に係るヒ素吸着剤（ $Gt$ ）と異なって、F 3 形態のヒ素の吸着量が顕著に高いことからみて、比較例 1 に係るヒ素吸着剤（ $Gt$ ）と異なるメカニズムである層状挿入（*intercalation*）によるヒ素吸着メカニズムを含むことがわかる。

【0318】

また、実際の鉱山土壌では移動可能な（*bioavailable*）ヒ素がほとんどないため、F 1 値が少ないが、比較例 1 に係るヒ素吸着剤（ $Gt$ ）と比較して本発明の実施例 2 に係るヒ素吸着剤（ $r\text{-FAN}$ ）がヒ素を 33% さらに多く除去することがわかる。

【0319】

以上のように、本発明は、たとえ限定された実施形態と図面によって説明されたとしても、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者なら、このような記載から様々な修正及び変形が可能である。したがって、本発明の範囲は説明された実施形態に限定されて定められてはならず、後述する特許請求の範囲だけでなく、この特許請求の範囲と均等なものによって定められなければならない。

【符号の説明】

【0320】

- 110 ナノプレートレット
- 111  $FeO_6$  八面体構造
- 120 層状間隔
- 121 有機アニオン
- 210 有機－無機複合水酸化鉄ナノ粒子
- 211 ナノプレートレット
- 211-1 第 1 ナノプレートレット
- 211-2 第 2 ナノプレートレット
- 212-1 第 1 有機リガンド
- 212-2 第 2 有機リガンド
- 221 第 1 ヒ素
- 222 第 2 ヒ素

10

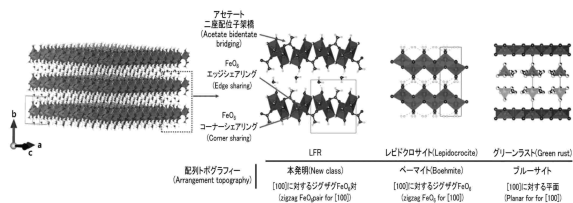
20

30

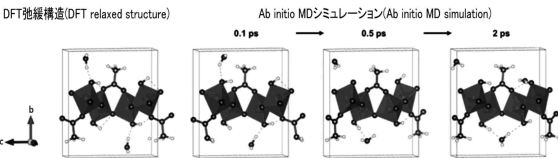
40

50

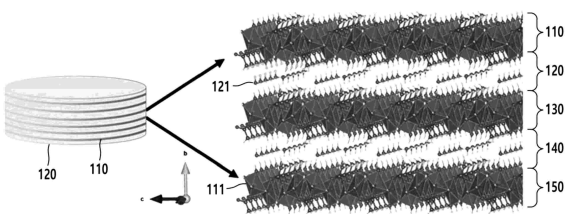
【図面】  
【図 1 A】



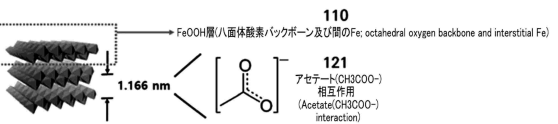
【図 1 B】



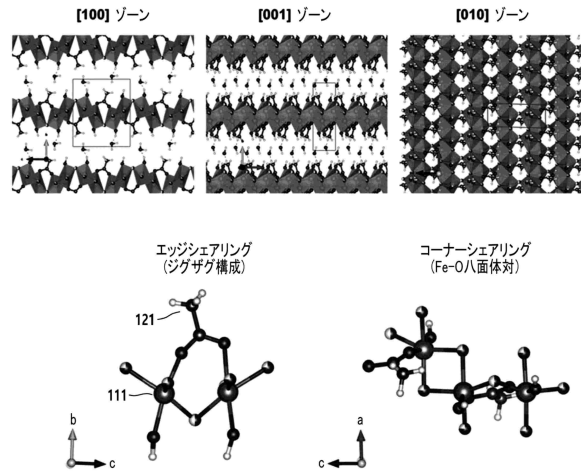
【図 2】



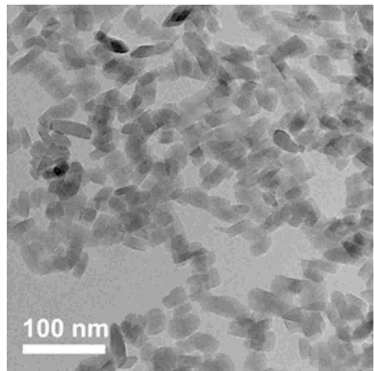
【図 3】



【図 4】



【図 5】



10

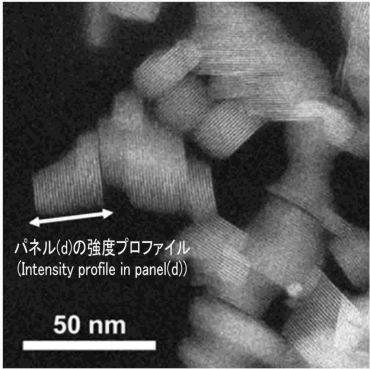
20

30

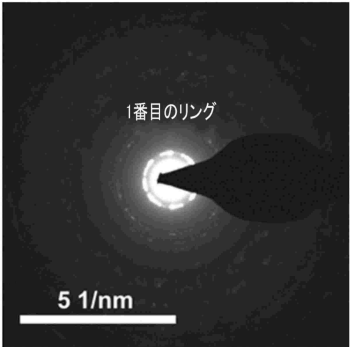
40

50

【図 6】

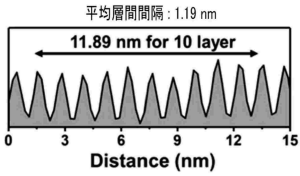


【図 7】

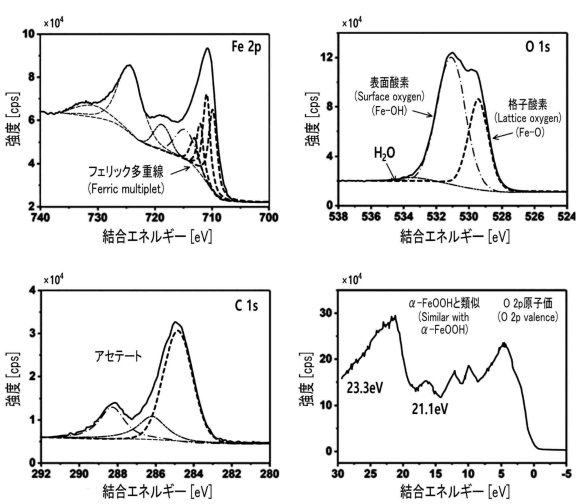


10

【図 8】



【図 9】



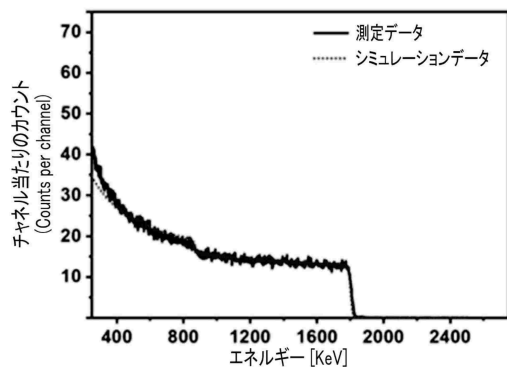
20

30

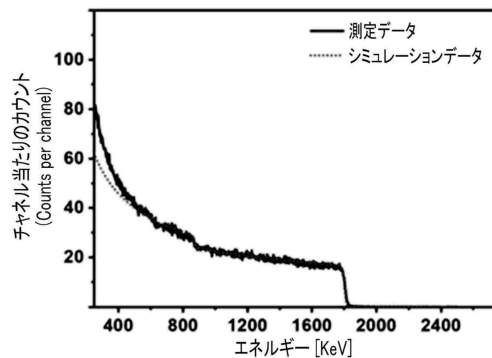
40

50

【図 10】

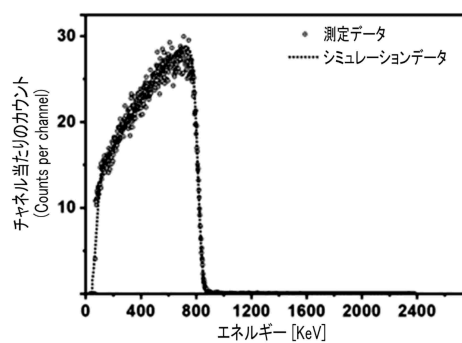


【図 11】

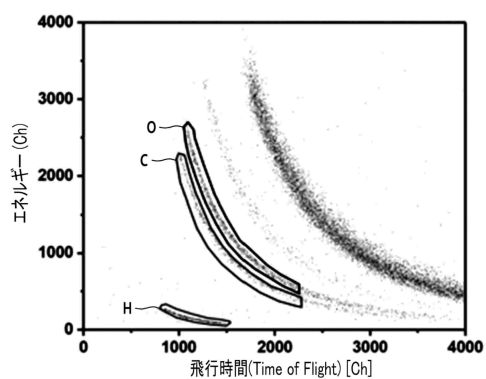


10

【図 12】

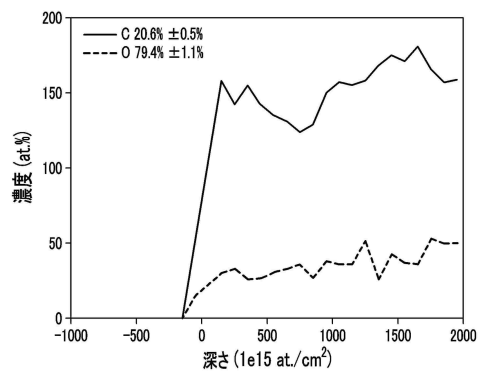


【図 13】

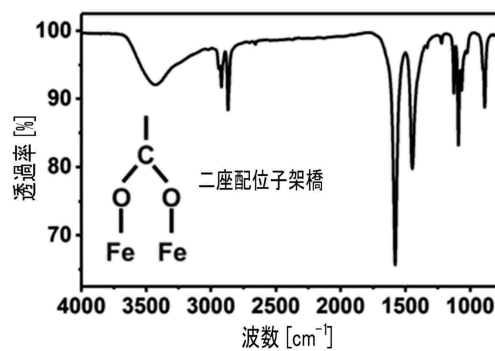


20

【図 14】



【図 15】

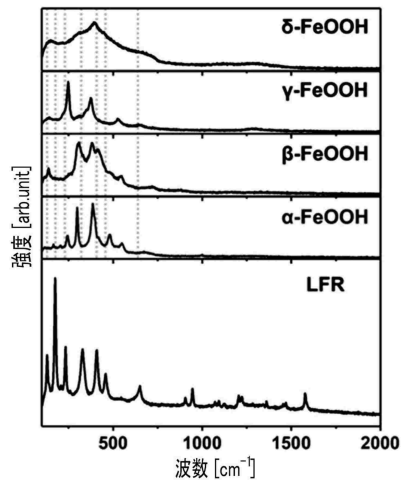


30

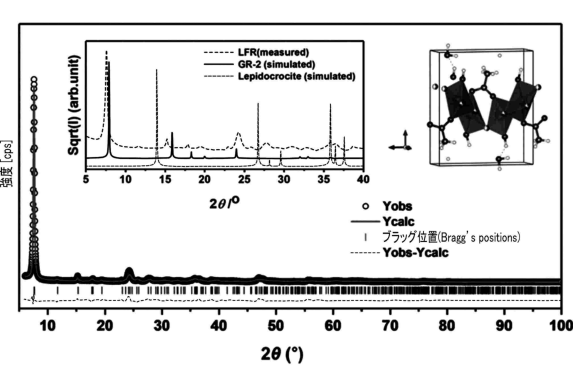
40

50

【図 1 6】

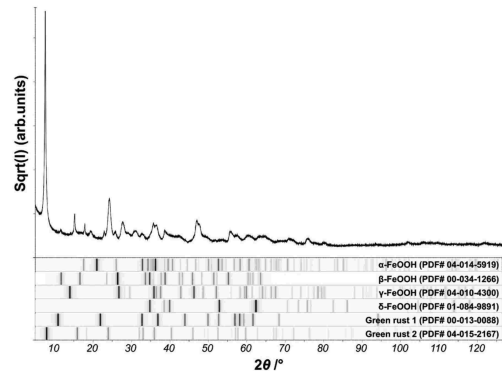


【図 1 7】

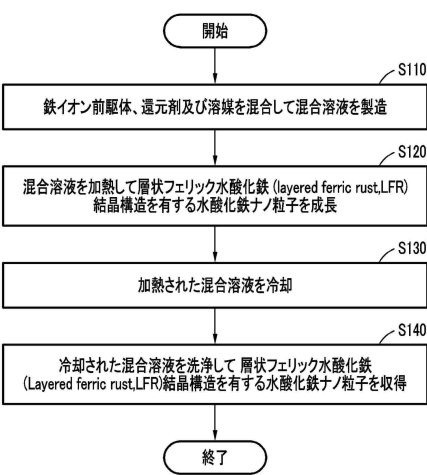


10

【図 1 8】



【図 1 9 A】



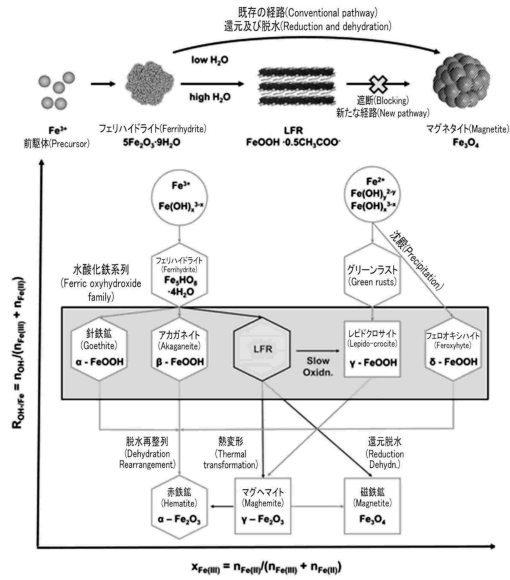
20

30

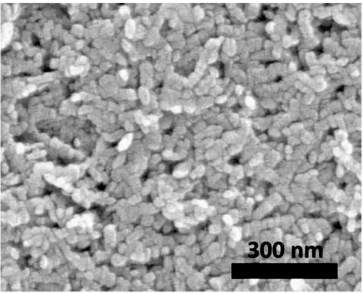
40

50

【図 19 B】

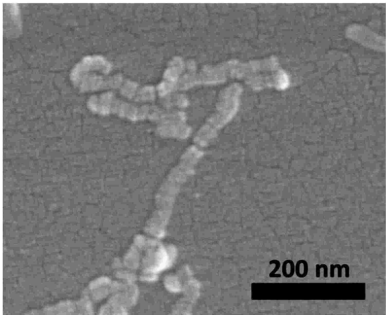


【図 20】

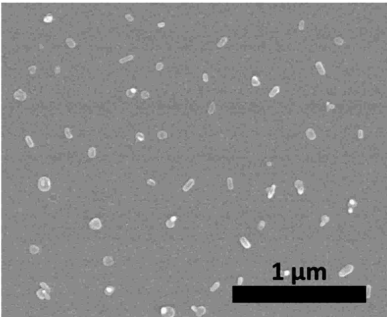


10

【図 21】



【図 22】



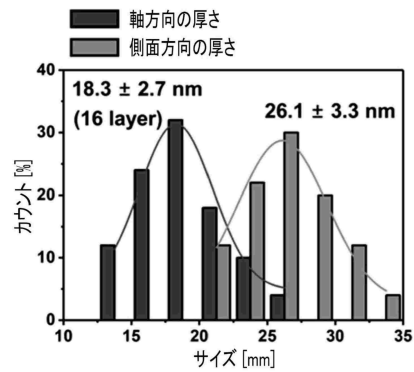
20

30

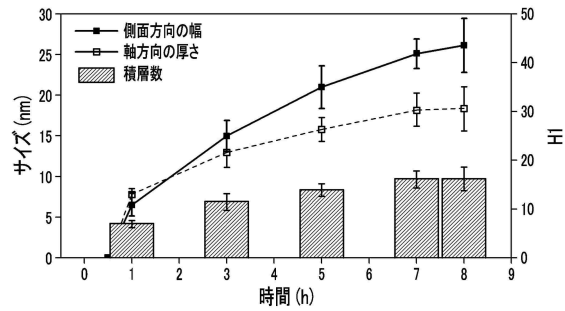
40

50

【図 2 3】

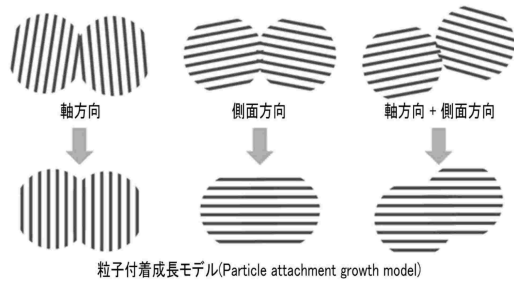


【図 2 4】

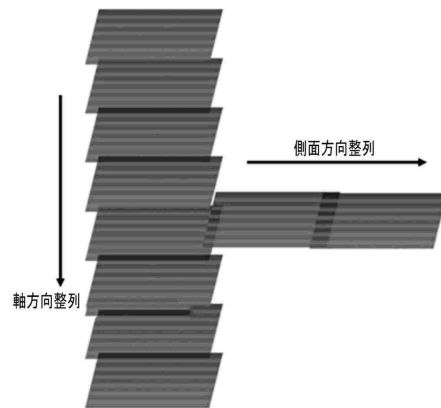


10

【図 2 5】

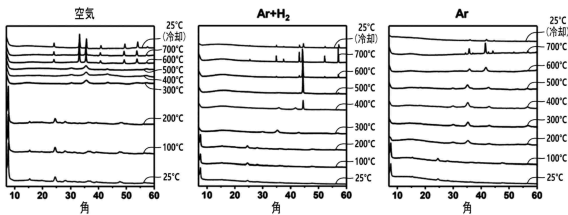


【図 2 6】

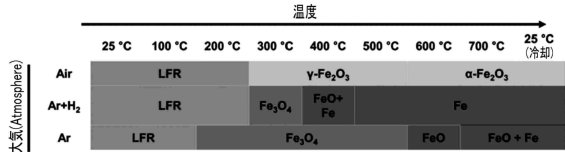


20

【図 2 7】



【図 2 8】

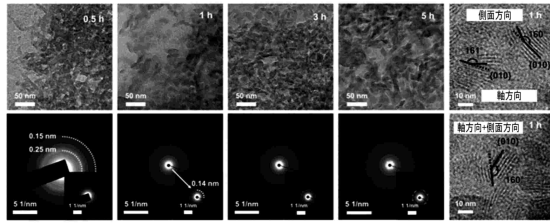


30

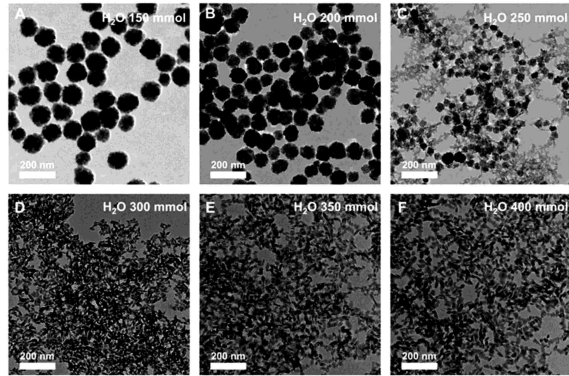
40

50

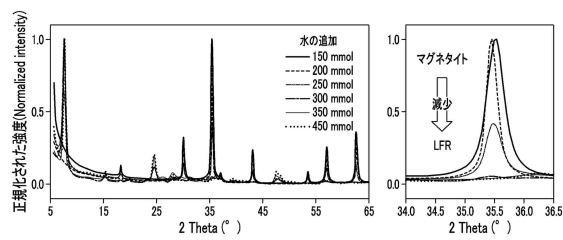
【図 29】



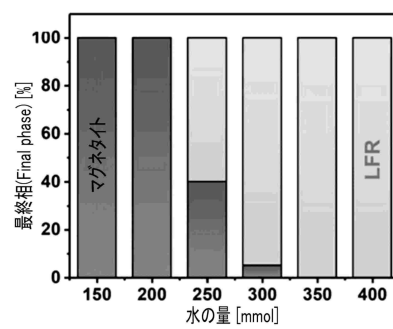
【図 30】



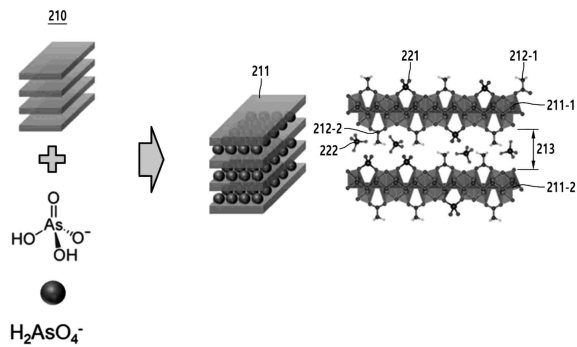
【図 31】



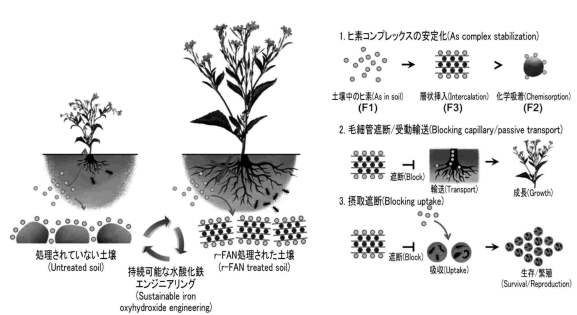
【図 32】



【図 33】



【図 34】



10

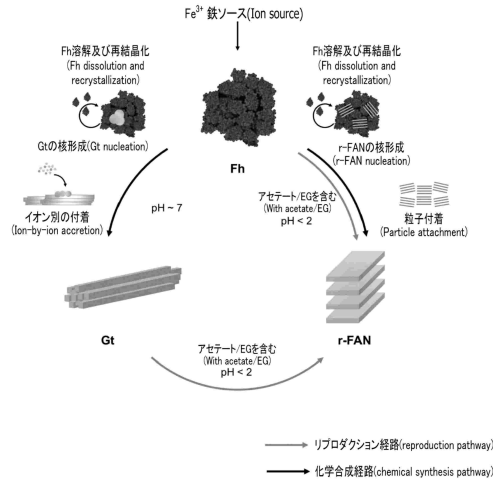
20

30

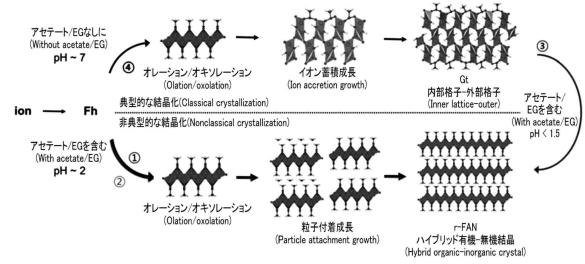
40

50

【図 3 5】

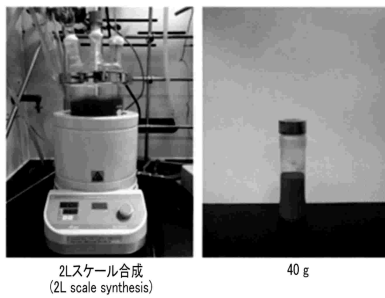


【図 3 6】

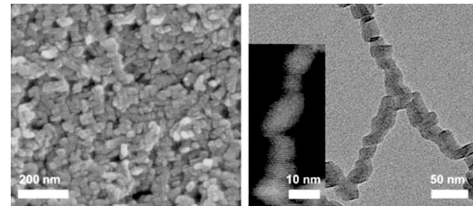


10

【図 3 7】

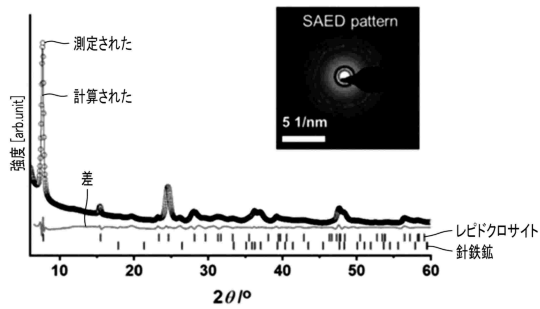


【図 3 8】

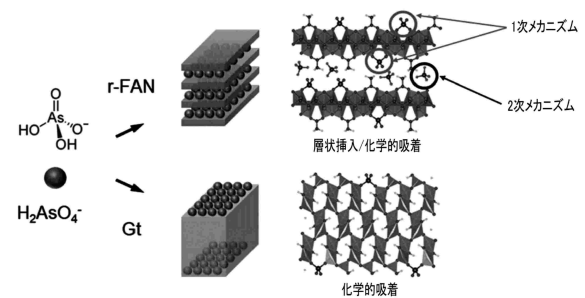


20

【図 3 9】



【図 4 0】

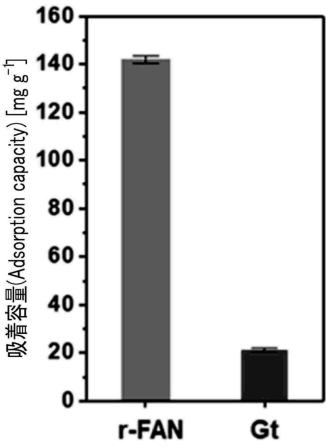


30

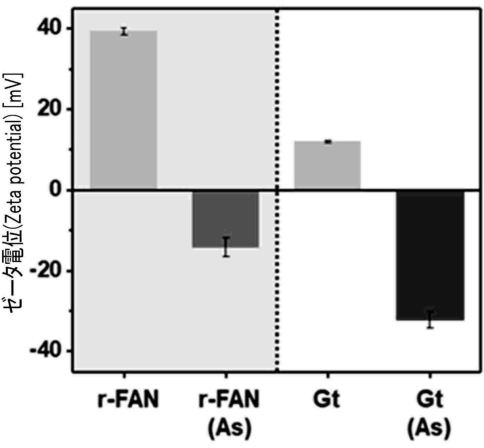
40

50

【図 4 1】

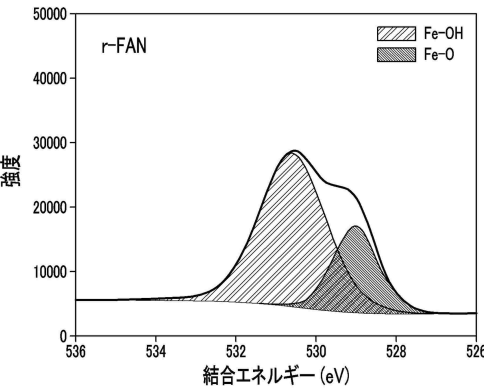


【図 4 2】

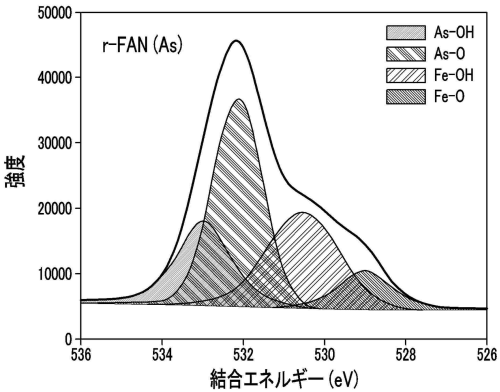


10

【図 4 3】



【図 4 4】



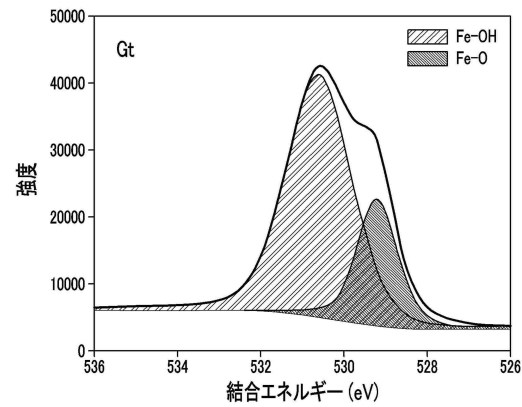
20

30

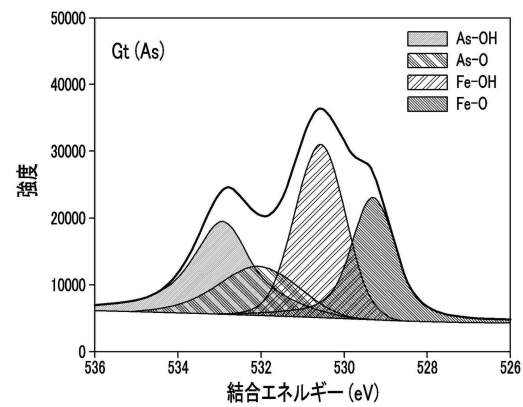
40

50

【図 4 5】

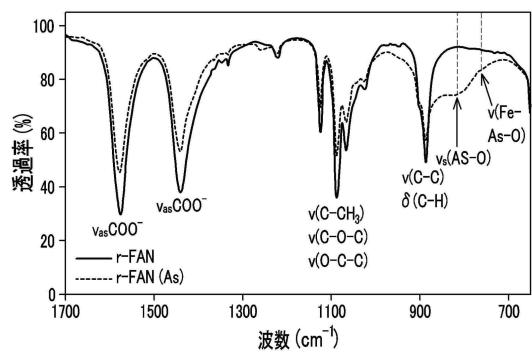


【図 4 6】

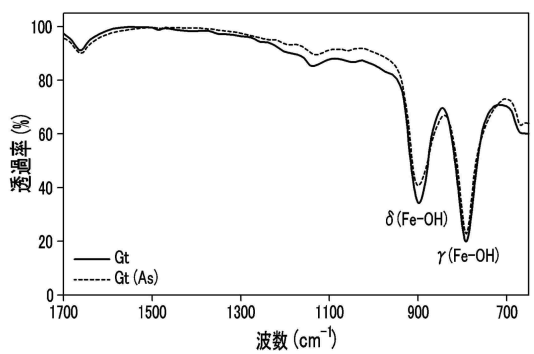


10

【図 4 7】



【図 4 8】



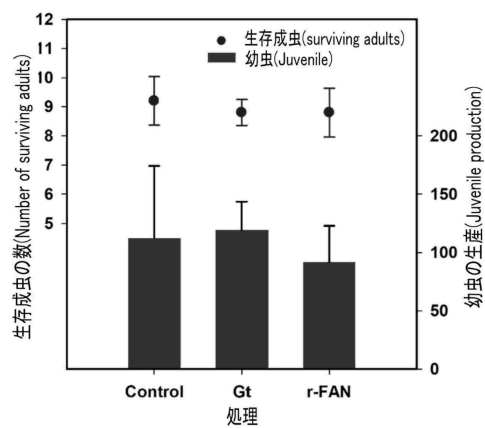
20

30

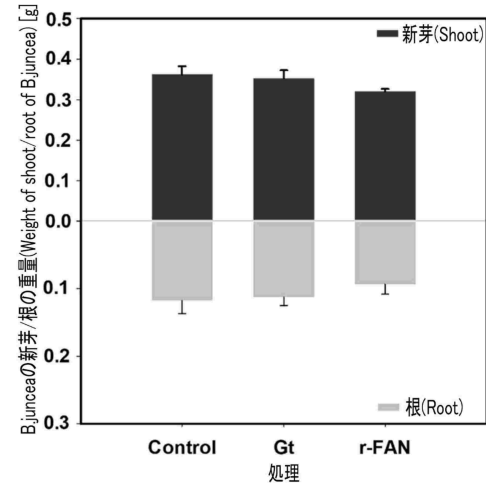
40

50

【図 4 9】

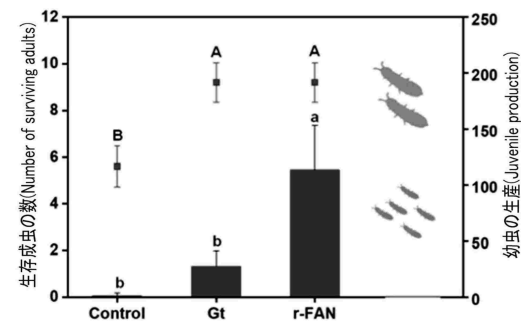


【図 5 0】

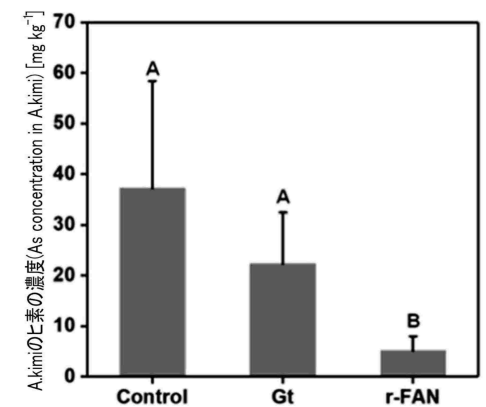


10

【図 5 1】



【図 5 2】



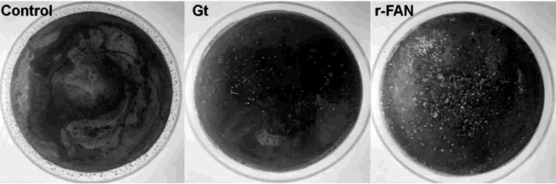
20

30

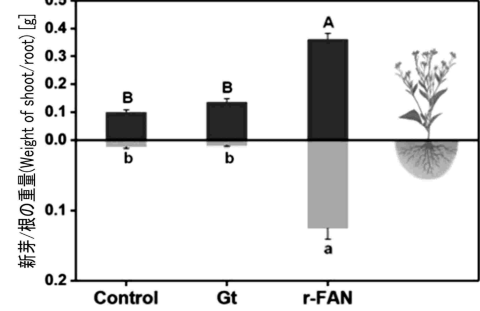
40

50

【図 5 3】

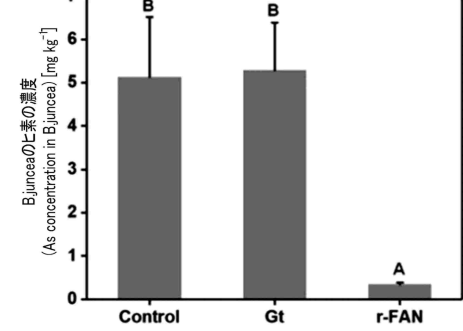


【図 5 4】



10

【図 5 5】

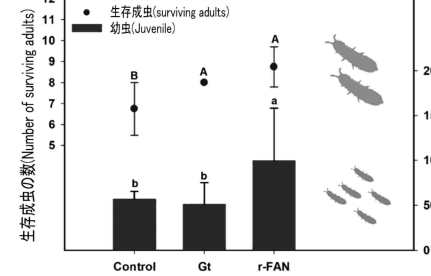


【図 5 6】

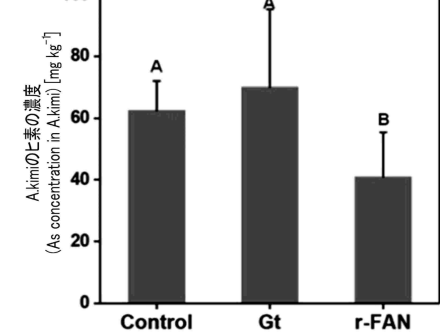


20

【図 5 7】



【図 5 8】

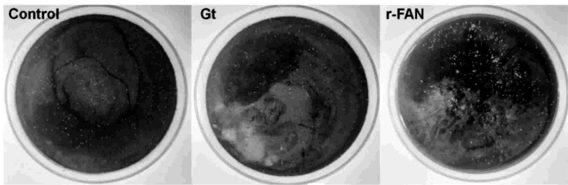


30

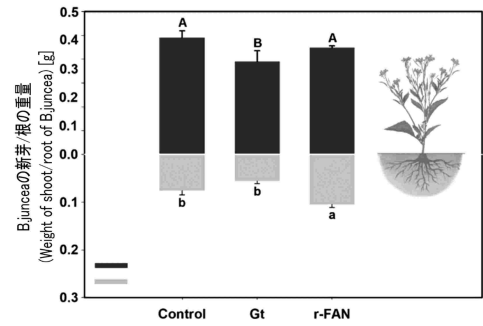
40

50

【図 5 9】

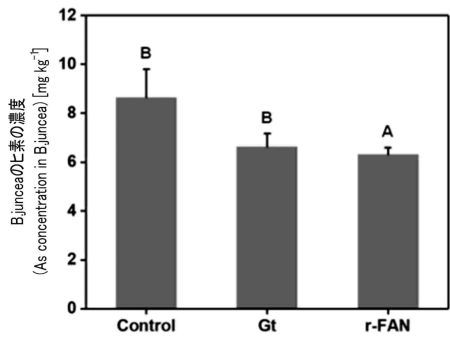


【図 6 0】



10

【図 6 1】

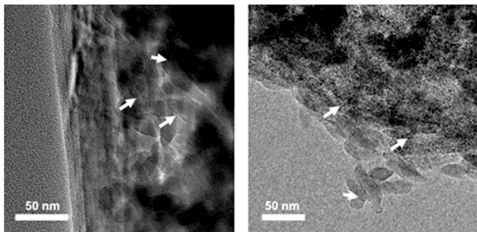


【図 6 2】

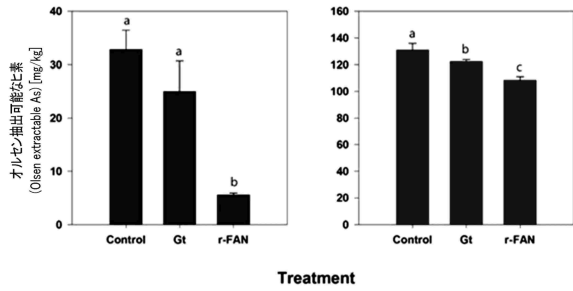


20

【図 6 3】



【図 6 4】

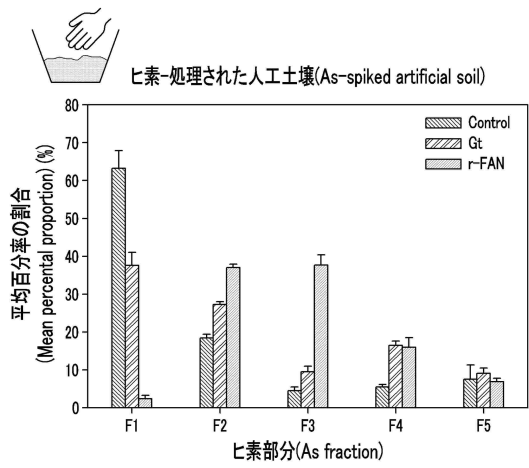


30

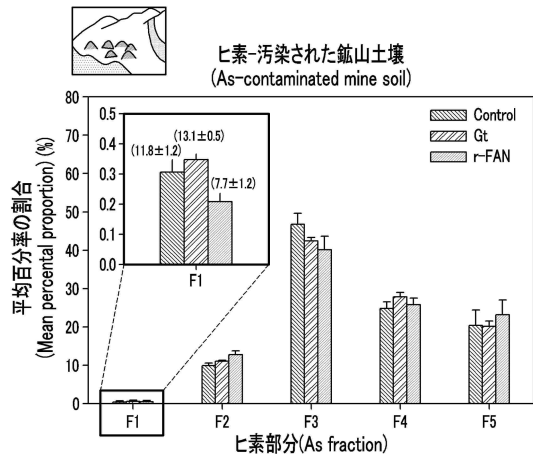
40

50

【図 6 5】



【図 6 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

、 3 7、 7 2－ 1 1 0 9  
(72)発明者 林 範哲  
大韓民国、 0 6 7 5 1、ソウル、ソチョーグ、パウムエーロ、 9 1、 1 1 3－ 1 1 0 5  
(72)発明者 李 大範  
大韓民国、 0 2 4 7 7、ソウル、トンデムング、ヤクリョンシーロ、 5－ 3、 2 0 2  
審査官 青木 千歌子  
(56)参考文献 特開 2 0 2 2－ 0 8 0 3 6 4 ( J P, A)  
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)  
C 0 1 G  
B 0 1 J  
B 8 2 Y