

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0066329

(43) 공개일자 2021년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/06 (2006.01) C01G 49/08 (2006.01)(52) CPC특허분류
C01G 49/06 (2013.01)
C01G 49/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0155420

(22) 출원일자 2019년11월28일

심사청구일자 2019년11월28일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호(방배동, 방배택슬)

윤석원

인천광역시 부평구 부개로 11, 508동 301호(부개동, 부개5단지 주공아파트)

양희정

경기도 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 102동 202호(망포동, 늘푸른 벽산아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

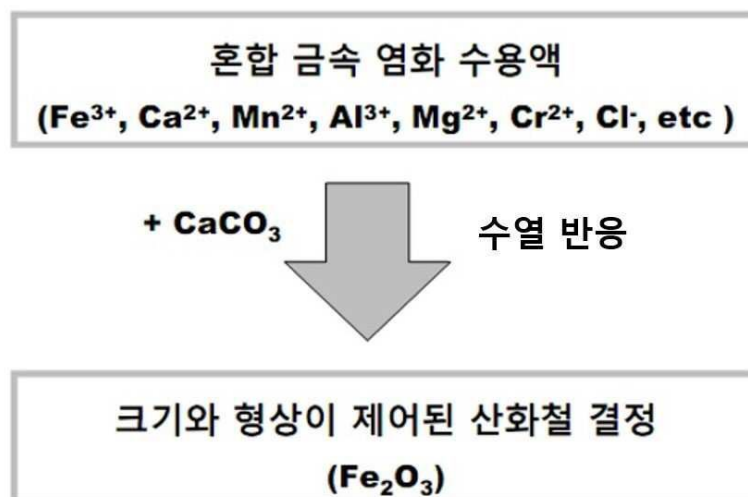
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 철-함유 혼합 금속 염화물로부터 산화철의 선택적 제조 방법

(57) 요약

본원은 철-함유 혼합 금속 염화물로부터 산화철을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응을 수행하여 산화철을 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/60 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162014
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	55-60% TiO ₂ 함량의 저원가 일메나이트광을 활용한 티클4 연속제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)포항산업과학연구원
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응(hydrothermal reaction)을 수행하여 산화철을 수득하는 것

을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법에 의하여 수득되는 산화철은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 및 FeOOH 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액은 철 이온 외에 Mn, Al, Mg, Cr, Ca, V, Co, Mo, Nb, Ta, Bi, Si, Ti, Ni, Cu, 및 Zn에서 선택되는 하나 이상의 금속 이온을 추가 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 상기 철의 함량은 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 상기 철 이외의 금속 100 중량부에 대하여 50 중량부 내지 100 중량부인 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄산염은 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , BeCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , 및 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 염기는 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물을 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 CaO , MgO , 및 Al_2O_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 금속 수산화물은 LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , 및 Al(OH)_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법은 단일 반응 용기에서 수행되는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법에 의해 크기 및/또는 형상이 제어된 상기 산화철의 결정을 선택적으로 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도에 따라 수득되는 상기 산화철의 결정 크기가 조절되는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액의 농도 및 상기 침강 첨가제의 첨가량에 따라 수득되는 상기 산화철의 종류 및 수득물이 조절되는 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액의 농도는 0.1 M 내지 5 M인 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법에 따라 수득되는 상기 산화철의 결정 크기는 100 nm 내지 5 μm 인 것인, 산화철의 선택적 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 철-함유 혼합 금속 염화물로부터 산화철을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응(hydrothermal reaction)을 수행하여 산화철을 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업 공정에서 부수적으로 생산되는 철 함량이 높은 혼합 금속 염화 수용액은 크게 두 종류로 나누어 볼 수 있다. 하나는, 철 및 티타늄이 주성분인 티타늄철석(ilmenite, FeTiO_3) 광석을 원료로 하여 염화 공정을 통해 TiCl_4 를 제조하는 과정에서 사이클론 더스트(cyclone dust)로서 분리되는 혼합 금속 염화물이고, 다른 하나는, 염산을 세척제로 사용하는 철강의 산세 공정에서 발생하는 폐수 용액에 포함된 고농도 철 염화물이다. 후자의 산세 공정에서 방출되는 용액에는 철을 제외한 다른 금속이온의 농도가 낮아서 통상 배소 또는 유동 배소 공정을 통해서 저순도 산화철과 염소 기체로 전환시켜 사용한다. 그러나, 일메나이트(ilmenite) 염화 공정에서 생성되는 혼합 금속 염화물의 경우에는, 철 이외에도 망간(Mn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 크롬(Cr), 칼슘(Ca), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 코발트(Co) 등과 같은 불순물이 중량비로 많게는 10% 정도 함유되어 있기 때문에 산세 공정처럼 직접 전환 방식을 통해서 철을 활용할 수 없다. 따라서, 사이클론 더스트에 포함된 철 성분만 분리해서 유용한 고순도 물질로 전환하여 사용하는 것이 매우 중요하다. 또한, 사이클론 더스트에 포함된 부산물은 pH 4 이하의 높은 산성을 가지고 있기 때문에 이들 혼합 금속 염화물들을 재생 과정 없이 폐기물로 직접 처리하는 것은 비용 부담이 매우 커서 경제적이지 못하다.

[0004] 이러한 맥락에서, 상기 염화 공정 부산물에 함유되어 있는 철을 상업적 용도로서 활용할 수 있는, 산화철 또는 염화철과 같은 생성물로 전환하는 공정 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다.

[0005] 미국 특허등록공보 US 5,407,650에는 사이클론 더스트를 묶은 염산에 녹인 후에 CaCO_3 를 중화제로서 사용하여 사이클론 더스트에 포함된 불순물들을 선택적으로 침전시켜 고체로서 분리하여 폐기하고, 비교적 순수한 남은 염화철 용액을 얻는 방법이 개시되어 있다. 여기서, 상기 중화제는 1 차와 2 차에 걸쳐서 용액에 투입되고, 70 °C의 반응 온도에서 수행되었다. 상기 방법은 염화철 용액을 정제하는데 사용될 수 있지만, 과량의 CaCO_3 를 중화제로 첨가하더라도 용액의 잔류 망간의 농도가 높으며 무엇보다 칼슘의 양이 30 배 정도로 증가하는 단점이 있다.

[0006] 미국 특허등록공보 US 7,144,455에는 먼저 $\alpha\text{-FeOOH}$ 모결정(seed crystal)을 만들고 이를 결정을 성장시킬 수 있는 핵종으로서 사용하여 2 개의 FeCl_2 또는 FeSO_4 로부터 높은 색도를 갖는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 분말을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 공정에서도 CaCO_3 를 침전제로서 사용하였고, 공기를 산화제로서 사용하였다. 상기 공정에는, 생성물인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 분말 내에 잔류 칼슘의 양이 높고 반응이 60 °C 이상에서 진행해야 하고, 무엇보다도 모결정이 필요하다는 단점이 있다. 하지만, 상대적으로 높은 색좌표를 갖는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다.

[0007] 미국 특허등록공보 US 4,867,795에는 FeSO_4 가 주성분이고 $\text{Al}(\text{OH})_3$, KMnO_4 , 및 NaAlO_2 등이 포함된 전구체를 이용하여 수열합성 방법을 통해 망간과 알루미늄이 소량 포함된 산화철을 얻는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하여 생성된 산화철은 입자의 균질도는 우수하나, 합성 온도가 높은 문제점이 있다.

[0008] 일본 특허공개공보 55-154319호에는 철광석 등을 원료로 하여 수열합성 방법을 통해서 자철석을 제조한 후, 산화제와 함께 알칼리 수용액에서 적색 산화철인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하는 방법이 제안되었다.

[0009] 미국 특허등록공보 US 5,421,878은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 또는 $\gamma\text{-FeOOH}$ 의 나노 입자를 핵(seed)으로 사용하여 수성 침전 방식을 이용해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하는 방법이 제안되었다. 하지만, 상기 방식은 100 nm 이하의 입자크기를 갖는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노 입자를 제조하는 데는 한계가 있다.

[0010] Penniman 방법은 산화철 핵을 첨가하여 철 금속을 용해 및 산화시킴으로써 산화철 적색 안료를 제조하는 방법으

로서 미국 특허등록공보 US 1,327,061 및 US 1,368,748에 개시되어 있다.

[0011] 유럽 특허공개공보 EP 1106577A는 Penniman 방법의 변형된 예를 개시하고 있다. 이 방법은 묽은 질산을 고온에서 금속 철에 작용시켜 산화철 나노 입자를 형성하는 과정을 포함한다. 상기 제조 방법은 반응물의 기계적인 혼합 과정이 없지만 반응 시간이 길고 수득율이 낮은 문제점을 가지고 있으며, 채색도와 색감이 우수한 산화철을 습식 공정을 통해서 제조할 수 있는 효율적인 방법임에도 불구하고, 산화철 제조 후 발생하는 산화질소 가스인 NO_x 를 다량으로 배출하는 단점을 가지고 있다.

[0012] 본 발명자들이 출원한 대한민국 특허공개공보 제10-2019-0094608호에 따르면 혼합 금속 염화물 수용액에서 침강제로서 CaCO_3 를 이용하여 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태의 침전물을 일차적으로 수득하며, 침전물을 분리한 후 부가적인 탈수 및 건조 과정을 통해서 FeOOH 를 수득할 수 있고, 고온 열처리를 통해서 Fe_2O_3 (hematite)를 수득할 수 있다. 그러나, 이 방법은 산화철을 얻기 위해서는 추가적인 열처리가 필요하고 입자의 형태를 조절하기 힘든 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본원은 철-함유 혼합 금속 염화물로부터 산화철을 선택적으로 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 구체적으로, 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응(hydrothermal reaction)을 수행하여 산화철을 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0015] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본원의 일 측면은, 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응을 수행하여 산화철을 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법을 제공한다

발명의 효과

[0019] 본원의 구현예들에 따르면, 철 성분을 함유하고 있는 상기 혼합 금속 염화물들을 물에 녹인 후, 저렴한 탄산염, 및/또는 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물을 포함하는 염기를 침강 첨가제로서 직접 용액에 첨가하고 수열 반응을 수행하여, 상기 반응물들이 투입된 단일 반응 용기에서 분리 및 소결 과정 없이 고순도 산화철을 직접 제조할 수 있어 경제성이 높은 공정을 구현할 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따르면, 단일 반응 용기 내에서, 형상 및 크기를 조절하기 위한 시약의 추가적인 첨가 없이, 상기 혼합 금속 염화물 수용액 내의 철 이온과 상기 침강 첨가제의 직접적인 반응을 통하여 크기와 형상이 제어된 고순도의 산화철을 제조할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따르면, 수열 반응을 이용한 수열합성 방식의 경우, 입자의 크기 및 형태를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 추가적인 분리나 열처리 공정 없이 고순도 산화철을 제조할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 반응조건, 특히, 온도, 압력, 및/또는 반응물의 농도를 조절함으로써 수득되는 산화철의 입자의 크기 및 모양을 조절할 수 있다. 본원의 구현예들에 따른 산화철의 선택적 제조 방법은 여러 단계를 거쳐야 하는 기존에 공지된 방법들과 비교하여 단일 반응기 내에서 산화철을 제조할 수 있기 때문에 훨씬 더 경제적이다.

[0022] 본원의 구현예들에 따르면, 상당히 고순도의 산화철을 수득할 수 있어, 반응 후에 ICP-MS 분석을 수행하면, 초기의 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되어 있던 철 외의 금속 이온들이 거의 검출되지 않아, 순도 측면에서 상당히 효과적인 발명이다. 또한, 기존의 방식에 따라 수득된 산화철의 경우, 크기 조절이 어렵고, 산화철의 색도나 채도가 입자의 크기에 따라서 크게 바뀌기 때문에 균일한 색상을 갖는 산화철을 수득하기 어렵다. 이에, 본원의 구현예들의 산화철의 선택적 제조 방법에 따르면, 입자의 모양이 균일하고 크기 조절이 가능한 고품위

산화철을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 본원의 구현예들에 따른 산화철의 선택적 제조 방법의 예시적이고 개략적인 순서도이다.
- 도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 3은, 본원의 실시예 2에 따라 제조된 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 4a, 4b, 및 4c는, 각각 본원의 실시예 9, 14, 및 15 에 따라 제조된 생성물인 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 5는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 생성물인 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 전자 현미경 사진이다.
- 도 6a 및 6b는, 각각 본원의 실시예 1보다 반응 시간을 짧게 한 실시예 12 및 13에 따라 제조된 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 전자 현미경 사진이다.
- 도 7a 및 7b는, 본원의 실시예 1보다 혼합 금속 염화물 수용액의 농도를 높게 조절한 실시예 9 및 낮게 조절한 실시예 11에 따라 각각 제조된 산화철 (Fe_2O_3) 입자의 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0034] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 제 1 측면은, 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 침강 첨가제로서 탄산염 및/또는 염기를 첨가하고 수열 반응을 수행하여 산화철을 수득하는 것을 포함하는, 산화철의 선택적 제조 방법을 제공한다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법에 의하여 수득되는 산화철은 산화철 또는 수산화철일 수 있고, 예를 들어, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 및 FeOOH 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액은 철 이온 외에 Mn, Al, Mg, Cr, Ca, V, Co, Mo, Nb, Ta, Bi, Si, Ti, Ni, Cu, 및 Zn에서 선택되는 하나 이상의 금속 이온을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 상기 철의 함량은 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 상기 철 이외의 금속 100 중량부에 대하여 약 50 중량부 내지 약 100 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 철의 함량은 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 포함되는 철 이외의 금속 100 중량부에 대하여 약 50 중량부 이상, 약 60 중량부 이상, 약 70 중량부 이상, 약 80 중량부 이상, 약 90 중량부 이상, 약 50 중량부 내지 약 100 중량부, 약 50 중량부 내지 약 90 중량부, 약 50 중량부 내지 약 80 중량부, 약 50 중량부 내지 약 70 중량부, 약 50 중량부 내지 약 60 중량부, 약 60 중량부 내지 약 100 중량부, 약 60 중량부 내지 약 90 중량부, 약 60 중량부 내지 약 80 중량부, 약 60 중량부 내지 약 70 중량부, 약 70 중량부 내지 약 100 중량부, 약 70 중량부 내지 약 90 중량부, 약 70 중량부 내지 약 80 중량부, 약 80 중량부 내지 약 100 중량부, 약 80 중량부 내지 약 90 중량부, 또는 약 90 중량부 내지 약 100 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄산염은 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , BeCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , 및 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기는 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물은 CaO , MgO , 및 Al_2O_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 상기 금속 수산화물은 LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침강 첨가제는 고체 상태 또는 액체 상태로서 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다. 구체적으로, 상기 침강 첨가제 중 염기는 고체 상태로서 첨가될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은 단일 반응 용기에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 단일 반응 용기는 단일의 수열 반응기를 의미하는 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 상기 침강 첨가제로서 탄산염인 CaCO_3 또는 염기인 CaO , LiOH , KOH , 또는 NaOH 를 첨가하고 수열 반응(hydrothermal reaction)을 수행하여, 추가적인 분리 및 열처리 공정 없이, 단일 반응 용기 또는 단일의 수열 반응기를 이용하여 고순도의 산화철을 수득하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 산화철은 하기 과정에 따라 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [0045] (a) 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액을 제조하는 단계;
- [0046] (b) 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 당량 비율이 조절된 탄산염인 CaCO_3 또는 염기인 CaO , LiOH , KOH , 또는 NaOH 를 첨가하여 수열 반응기에서 혼합하는 단계; 및
- [0047] (c) 수열 반응에 의해 산화철을 수득하는 단계.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화철의 선택적 제조 방법은 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액에 상기 침강 첨가제로서 고체 상태의 탄산염 및/또는 염기를 첨가함으로써, 상기 금속 염화물 중 철 성분이 수열 반응에 의해 우선적으로 결정화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화철의 선택적 제조 방법은 상기 제조 방법에 의해 크기 및/또는 형상이 제어된 상기 산화철의 결정을 선택적으로 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화철의 선택적 제조 방법은 계면활성제 등의 형상 조절 시약의 첨가 없이 크기 및/또는 형상이 제어된 산화철을 단일 반응 용기에서 직접 반응을 통하여 고순도로서 수득할 수 있으나,

이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도에 따라 수득되는 상기 산화철의 결정 크기가 조절되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도가 낮을수록 침전물이 생성되는 속도가 느리므로 상기 산화철의 결정 크기가 작아질 수 있고, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도가 높을수록 침전물이 생성되는 속도가 빠르므로 상기 산화철의 결정 크기가 커질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물 수용액의 농도 및 상기 침강 첨가제의 첨가량에 따라 수득되는 상기 산화철의 종류 및 수득물이 조절되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도에 비하여 상기 침강 첨가제의 첨가 당량 비율이 낮은 경우에는 상기 산화철이 침전물로서 형성되지 않을 수 있고, 상기 철-함유 혼합 금속 염화물의 농도에 비하여 상기 침강 첨가제의 첨가 당량 비율이 높은 경우에는 상기 산화철과 그 외 다른 금속 산화물이 함께 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 금속 염화물 수용액의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 금속 염화물 수용액의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M, 약 0.1 M 내지 약 4.5 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 3.5 M, 약 0.1 M 내지 약 3 M, 약 0.1 M 내지 약 2.5 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1.5 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 0.1 M 내지 약 0.5 M, 약 0.5 M 내지 약 5 M, 약 0.5 M 내지 약 4.5 M, 약 0.5 M 내지 약 4 M, 약 0.5 M 내지 약 3.5 M, 약 0.5 M 내지 약 3 M, 약 0.5 M 내지 약 2.5 M, 약 0.5 M 내지 약 2 M, 약 0.5 M 내지 약 1.5 M, 약 0.5 M 내지 약 1 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4.5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3.5 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2.5 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 1 M 내지 약 1.5 M, 약 1.5 M 내지 약 5 M, 약 1.5 M 내지 약 4.5 M, 약 1.5 M 내지 약 4 M, 약 1.5 M 내지 약 3.5 M, 약 1.5 M 내지 약 3 M, 약 1.5 M 내지 약 2.5 M, 약 1.5 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4.5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3.5 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 2 M 내지 약 2.5 M, 약 2.5 M 내지 약 5 M, 약 2.5 M 내지 약 4.5 M, 약 2.5 M 내지 약 4 M, 약 2.5 M 내지 약 3.5 M, 약 2.5 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4.5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 약 3 M 내지 약 3.5 M, 약 3.5 M 내지 약 5 M, 약 3.5 M 내지 약 4.5 M, 약 3.5 M 내지 약 4 M, 약 4 M 내지 약 5 M, 약 4 M 내지 약 4.5 M, 또는 약 4.5 M 내지 약 5 M일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 혼합 금속 염화물 수용액의 농도가 0.1 M 미만인 경우, 상기 산화철의 생성 속도가 지나치게 느릴 수 있고, 상기 혼합 금속 염화물 수용액의 농도가 5 M 초과인 경우, 산화철의 생성 속도는 빠르나, 산화철의 선택적 침전이 어렵고, 상기 산화철의 크기 및/또는 형상의 조절이 어려운 문제점이 있을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법에 따라 수득되는 상기 산화철의 결정 크기는 약 100 nm 내지 약 5 μ m일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제조 방법에 따라 수득되는 상기 산화철의 결정 크기는 약 100 nm 내지 약 5 μ m, 약 100 nm 내지 약 4 μ m, 약 100 nm 내지 약 3 μ m, 약 100 nm 내지 약 2 μ m, 약 100 nm 내지 약 1 μ m, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 5 μ m, 약 200 nm 내지 약 4 μ m, 약 200 nm 내지 약 3 μ m, 약 200 nm 내지 약 2 μ m, 약 200 nm 내지 약 1 μ m, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 300 nm 내지 약 5 μ m, 약 300 nm 내지 약 4 μ m, 약 300 nm 내지 약 3 μ m, 약 300 nm 내지 약 2 μ m, 약 300 nm 내지 약 1 μ m, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 400 nm 내지 약 5 μ m, 약 400 nm 내지 약 4 μ m, 약 400 nm 내지 약 3 μ m, 약 400 nm 내지 약 2 μ m, 약 400 nm 내지 약 1 μ m, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 500 nm 내지 약 5 μ m, 약 500 nm 내지 약 4 μ m, 약 500 nm 내지 약 3 μ m, 약 500 nm 내지 약 2 μ m, 약 500 nm 내지 약 1 μ m, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 600 nm 내지 약 5 μ m, 약 600 nm 내지 약 4 μ m, 약 600 nm 내지 약 3 μ m, 약 600 nm 내지 약 2 μ m, 약 600 nm 내지 약 1 μ m, 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약 700 nm 내지 약 5 μ m, 약 700 nm 내지 약 4 μ m, 약 700 nm 내지 약 3 μ m, 약 700 nm 내지 약 2 μ m, 약 700 nm 내지 약 1 μ m, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 800 nm 내지 약 5 μ m, 약 800 nm 내지 약 4 μ m, 약 800 nm

내지 약 3 μm , 약 800 nm 내지 약 2 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 약 900 nm 내지 약 5 μm , 약 900 nm 내지 약 4 μm , 약 900 nm 내지 약 3 μm , 약 900 nm 내지 약 2 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 4 μm , 약 1 μm 내지 약 3 μm , 약 1 μm 내지 약 2 μm , 약 2 μm 내지 약 5 μm , 약 2 μm 내지 약 4 μm , 약 2 μm 내지 약 3 μm , 약 3 μm 내지 약 5 μm , 약 3 μm 내지 약 4 μm , 또는 약 4 μm 내지 약 5 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 금속 염화물 수용액의 pH는 약 1 이상 또는 약 2 이상으로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화철의 선택적 제조 방법은 상기 수득된 산화철을 분리 및 건조하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수득된 산화철을 분리 및 건조하는 것은 여과, 세척, 및 건조하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응의 반응 온도는 약 150°C 내지 약 250°C일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 반응 온도는 상기 산화철이 형성되는 온도일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응의 반응 온도는 약 150°C 내지 약 250°C, 약 150°C 내지 약 230°C, 약 150°C 내지 약 210°C, 약 150°C 내지 약 200°C, 약 150°C 내지 약 180°C, 약 150°C 내지 약 160°C, 약 160°C 내지 약 250°C, 약 160°C 내지 약 230°C, 약 160°C 내지 약 210°C, 약 160°C 내지 약 200°C, 약 160°C 내지 약 180°C, 약 180°C 내지 약 250°C, 약 180°C 내지 약 230°C, 약 180°C 내지 약 210°C, 약 180°C 내지 약 200°C, 약 200°C 내지 약 250°C, 약 200°C 내지 약 230°C, 약 200°C 내지 약 210°C, 약 210°C 내지 약 250°C, 약 210°C 내지 약 230°C, 또는 약 230°C 내지 약 250°C일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응의 반응 시간은 약 1 시간 내지 약 20 시간 내에 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응의 반응 시간은 약 1 시간 내지 약 20 시간, 약 1 시간 내지 약 18 시간, 약 1 시간 내지 약 16 시간, 약 1 시간 내지 약 15 시간, 약 1 시간 내지 약 14 시간, 약 1 시간 내지 약 12 시간, 약 1 시간 내지 약 10 시간, 약 1 시간 내지 약 8 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간, 약 1 시간 내지 약 5 시간, 약 1 시간 내지 약 4 시간, 약 1 시간 내지 약 2 시간, 약 2 시간 내지 약 20 시간, 약 2 시간 내지 약 18 시간, 약 2 시간 내지 약 16 시간, 약 2 시간 내지 약 15 시간, 약 2 시간 내지 약 14 시간, 약 2 시간 내지 약 12 시간, 약 2 시간 내지 약 10 시간, 약 2 시간 내지 약 8 시간, 약 2 시간 내지 약 6 시간, 약 2 시간 내지 약 5 시간, 약 2 시간 내지 약 4 시간, 약 4 시간 내지 약 20 시간, 약 4 시간 내지 약 18 시간, 약 4 시간 내지 약 16 시간, 약 4 시간 내지 약 15 시간, 약 4 시간 내지 약 14 시간, 약 4 시간 내지 약 12 시간, 약 4 시간 내지 약 10 시간, 약 4 시간 내지 약 8 시간, 약 4 시간 내지 약 6 시간, 약 4 시간 내지 약 5 시간, 약 5 시간 내지 약 20 시간, 약 5 시간 내지 약 18 시간, 약 5 시간 내지 약 16 시간, 약 5 시간 내지 약 15 시간, 약 5 시간 내지 약 14 시간, 약 5 시간 내지 약 12 시간, 약 5 시간 내지 약 10 시간, 약 5 시간 내지 약 8 시간, 약 5 시간 내지 약 6 시간, 약 6 시간 내지 약 20 시간, 약 6 시간 내지 약 18 시간, 약 6 시간 내지 약 16 시간, 약 6 시간 내지 약 15 시간, 약 6 시간 내지 약 14 시간, 약 6 시간 내지 약 12 시간, 약 6 시간 내지 약 10 시간, 약 6 시간 내지 약 8 시간, 약 8 시간 내지 약 20 시간, 약 8 시간 내지 약 18 시간, 약 8 시간 내지 약 16 시간, 약 8 시간 내지 약 15 시간, 약 8 시간 내지 약 14 시간, 약 8 시간 내지 약 12 시간, 약 8 시간 내지 약 10 시간, 약 10 시간 내지 약 20 시간, 약 10 시간 내지 약 18 시간, 약 10 시간 내지 약 16 시간, 약 10 시간 내지 약 15 시간, 약 10 시간 내지 약 14 시간, 약 10 시간 내지 약 12 시간, 약 12 시간 내지 약 20 시간, 약 12 시간 내지 약 18 시간, 약 12 시간 내지 약 16 시간, 약 12 시간 내지 약 15 시간, 약 12 시간 내지 약 14 시간, 약 14 시간 내지 약 20 시간, 약 14 시간 내지 약 18 시간, 약 14 시간 내지 약 16 시간, 약 14 시간 내지 약 15 시간, 약 15 시간 내지 약 20 시간, 약 15 시간 내지 약 18 시간, 약 15 시간 내지 약 16 시간, 약 16 시간 내지 약 20 시간, 약 16 시간 내지 약 18 시간, 또는 약 18 시간 내지 약 20 시간일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 반응 시간이 1 시간 미만이면, 수득되는 상기 산화철의 입자 크기가 작고 수득율이 낮을 수 있고, 상기 반응 시간이 20 시간 초과이면, 수득되는 상기 산화철의 입자 크기가 크고 수득율이 높을 수 있어, 상기 반응 시간은 상기 산화철의 결정 과정의 척도일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화철의 선택적 제조 방법에서 상기 단일 반응 용기 또는 수열 반응기 내의 기체 분위기를 조절함으로써, 상기 산화철의 입자의 상을 붉은색의 Fe_2O_3 와 검은 색의 Fe_3O_4 로서 구별하여 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 단일 반응 용기 또는 수열 반응기 내의 산화 분위기에 내부 기체 중에서 열처리를 할 경우, 붉은색 산화철인 Fe_2O_3 가 생성되고, 환원 분위기인 내부 기체인 질소나

아르곤, 또는 수소-함유 분위기에서 반응 할 경우, Fe_3O_4 상이 함께 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법에 의해 수득되는 상기 산화철의 순도는 약 90% 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제조 방법에 의해 수득되는 상기 산화철의 순도는 약 90% 이상, 약 91% 이상, 약 92% 이상, 약 93% 이상, 약 94% 이상, 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

<실시예 1>

[0065] 티타늄철석(Ilmenite) 광석의 염화 공정에 의하여 사염화탄소(TiCl_4)를 제조한 후, 상기 염화 공정 후에 부산물로서 생성된 혼합 금속의 조성에 맞추어 염화물 수용액을 준비하였다. 티타늄철석의 ICP-MS 분석 데이터를 기초로 하여 상기 수용액에 포함되어 있는 금속의 중량 비율은 각각 Fe(26.99%), Mn(0.99%), Al(0.77%), Mg(0.50%), 및 Cr(0.42%)이다. 상기 중량 비율에 기초하여 제조한 표준용액은, 모두 해당 금속의 무수염화물을 증류수에 녹여 제조하였다. 상기 표준용액 제조 시 사용한 금속 염화물은 FeCl_3 , MnCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 및 CrCl_2 이다. 상기 금속염화물 표준용액의 농도를 1.2 M에 맞추었다. 그 후, 상기 표준용액 10 mL에 증류수 90 mL를 첨가하여 전체 용액의 부피를 100 mL로 맞추었다. 그 후, 상기 최종 용액 100 mL에 탄산칼슘(CaCO_3)을 0.5 당량 첨가한 후 30 분 동안 교반하였고, 탄산칼슘의 첨가 전과 후의 pH를 확인하였다. 탄산칼슘을 첨가하기 전 상기 혼합 염화물 수용액의 pH는 1 이하였고, 30 분 동안 교반 해준 후 상기 혼합 염화물 수용액의 pH는 1 이상으로 상승하였다. 상기 혼합 염화물 수용액의 색은 짙은 갈색에서 적색으로 바뀌었다. 상기 혼합 염화물 수용액에 탄산칼슘을 첨가하자마자 많은 양의 이산화탄소(CO_2)가 발생되었다. 상기 혼합 염화물 수용액을 수열 합성 반응 용기에 담고 150℃ 내지 200℃에서 10 시간 동안 반응을 해주었다. 반응 완료 후, 빨간색 침전물을 원심분리기(centrifuge)를 이용하여 분리하였고 증류수와 에탄올로 각 3 회 세척하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 분말 회절 방법을 통해서 결정상을 분석하였고 (도 2), 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 (hematite)를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 1 μm (분포: 0.8 μm 내지 1.2 μm 의 범위) 크기의 입자로 합성됨을 확인하였다 (도 5). 얻어진 산화철의 조성을 ICP-MS를 통해 분석한 결과 순도는 약 99% 이상으로 분석되었다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.802 g이고 철을 기준으로 수득율은 91.2%이다.

<실시예 2>

[0067] 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액을 제조시, 이산화철석의 ICP-MS 분석 데이터를 기초로 하여 극미량의 원소 Ca(0.20%), V(0.12%), Nb(0.082%), 및 Co(0.0073%)를 추가로 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법을 통해서 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다 (도 3). 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.804 g이고 철 기준으로 수득율은 91.3%이다.

<실시예 3>

[0069] 탄산칼슘(CaCO_3) 대신 산화칼슘(CaO)을 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대하여 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.812 g이고 철 기준으로 수득율은 92.3%이다.

<실시예 4>

[0071] 탄산칼슘(CaCO_3) 대신 수산화칼륨(KOH)을 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 수산화칼륨 1 당량을 넣어주고 30 분 동안 교반 후, pH는 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대하여 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.798 g이고 철 기준으로 수득율은 90.8%이다.

[0072] <실시예 5>

[0073] 탄산칼슘(CaCO_3) 대신 수산화리튬(LiOH)을 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 수산화리튬 1 당량을 넣어주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.802 g이고 철 기준으로 수득율은 91.2%이다.

[0074] <실시예 6>

[0075] 탄산칼슘(CaCO_3) 대신 수산화나트륨(NaOH)을 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 수산화나트륨 1 당량을 넣어주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.805 g이고 철 기준으로 수득율은 91.6%이다.

[0076] <실시예 7>

[0077] 표준용액 제조시 금속 염화물로서 FeCl_3 만을 사용하여 1.2 M 단일 철 염화물 수용액을 제조하여 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 상기와 같이 제조된 단일 철 염화물 수용액의 pH가 1 이하임을 확인했고, 탄산칼슘 0.5 당량을 첨가하여 30 분 동안 교반한 후, 단일 염화물 수용액의 pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.808 g이고 철 기준으로 수득율은 91.9%이다.

[0078] <실시예 8>

[0079] 2.4 M 농도의 표준용액 10 mL를 이용하여 2 배의 높은 농도의 혼합 염화물 수용액을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 2 μm 크기의 입자로 합성됨을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.802 g이고 철 기준으로 수득율은 91.2%이다.

[0080] <실시예 9>

[0081] 4.8 M 농도의 표준용액 10 mL를 이용하여 4 배의 높은 농도의 혼합 염화물 수용액을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해서 결정상을 분석하였고 (도 4a), 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 4 μm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.809 g이고 철 기준으로 수득율은 92.0%이다.

[0082] <실시예 10>

[0083] 0.6 M 농도의 표준용액 10 mL를 이용하여 1/2의 낮은 농도의 혼합 염화물 수용액을 사용한 것을 제외하고, 상기

실시에 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후 pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 불균일한 큐브 형태의 800 nm 내지 1.5 μm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.812 g이고 철 기준으로 수득율은 92.3%이다.

[0084] <실시예 11>

[0085] 0.3 M 농도의 표준용액 10mL를 이용하여 1/4의 낮은 농도의 혼합 염화물 수용액을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 불균일한 큐브 형태의 300 nm 내지 1 μm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.813 g이고 철 기준으로 수득율은 92.5%이다.

[0086] <실시예 12>

[0087] 반응 시간을 2 시간으로 줄인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의해 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 600 nm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다 (도 6a). 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.820 g이고 철 기준으로 수득율은 92.3%이다.

[0088] <실시예 13>

[0089] 반응 시간을 1 시간으로 줄인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후 pH는 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의하여 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 300 nm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다 (도 6b). 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.817 g이고 철 기준으로 수득율은 92.9%이다.

[0090] <실시예 14>

[0091] 반응 온도 140℃에서 반응 시간을 4 시간으로 바꾼 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 1 내지 2 부근임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의하여 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다 (도 4b). 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 평균 1.5 μm 크기의 입자로 합성된 것을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.809 g이고 철 기준으로 수득율은 92.0%이다.

[0092] <실시예 15>

[0093] 반응 온도 220℃에서 반응 시간을 2 시간으로 바꾼 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 산화철을 합성하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 혼합 금속을 함유한 염화물 수용액에 산화칼슘 0.5 당량을 첨가해주고 30 분 동안 교반 후, pH가 2 이상임을 확인하였다. 생성된 산화철에 대해서 X-선 회절 방법에 의하여 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 산화철의 결정 구조는 Fe_2O_3 를 가짐을 확인하였다 (도 4c). 또한, 주사전자현미경을 통해 균일한 큐브 형태의 입자로 합성된 것을 확인하였다. 생성된 Fe_2O_3 의 양은 0.892 g이고 철 기준으로 수득 비율은 99.6%이다.

[0094] <실험예 1>

[0095] 실시예 1과 같은 방법으로 산화물을 합성하고 그 과정에서 원심분리기(centrifuge)를 이용하여 분리한 상등액

(supernatant)에서 물을 증발(evaporation)시켜 주어 침전물을 얻었다. X-선 회절 방법을 통해서 상기 침전물의 결정상을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 염화칼슘수화물($\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$)이 생성됨을 확인하였다.

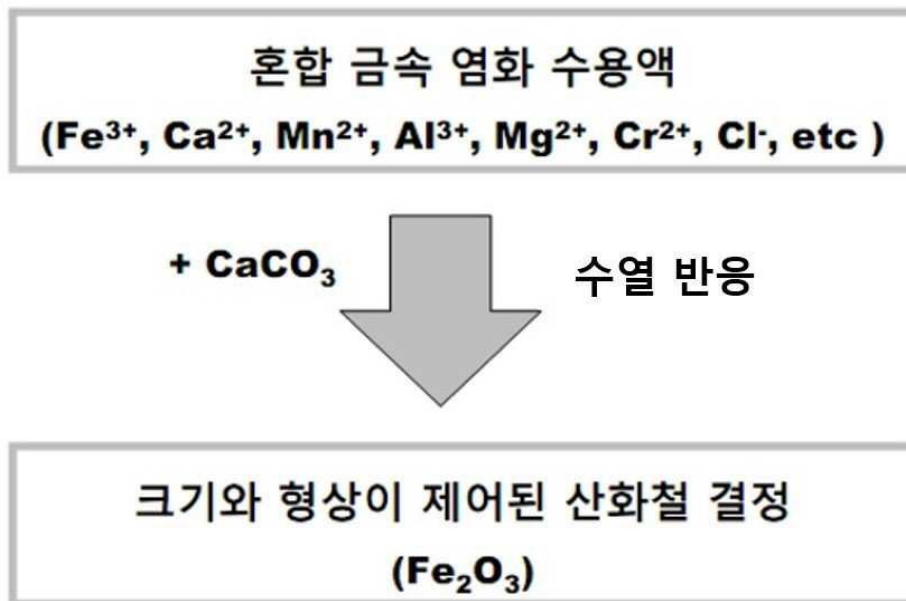
[0096] 상기 결과는, 상기 수열 반응에 의해 제조된 산화철을 제외한 상등액에 존재하는 화학종에 대한 분석으로서, 철-함유 혼합 금속 염화물로부터 침강 첨가제로서 탄산칼슘을 사용하여 수열 반응시킨 경우, 산화철과 염화칼슘 형태로서 수득됨을 의미한다.

[0098] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

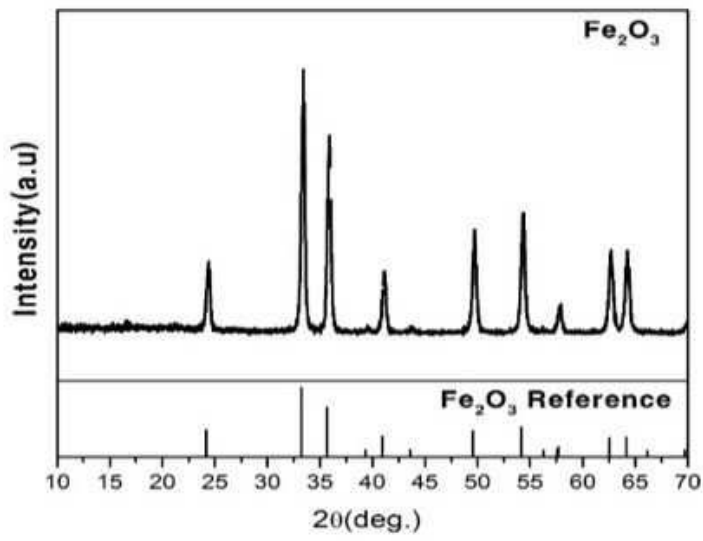
[0099] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

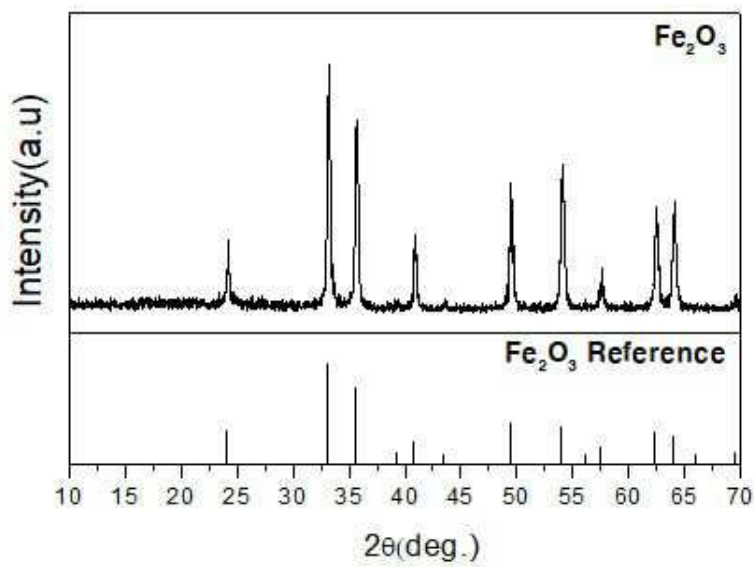
도면1



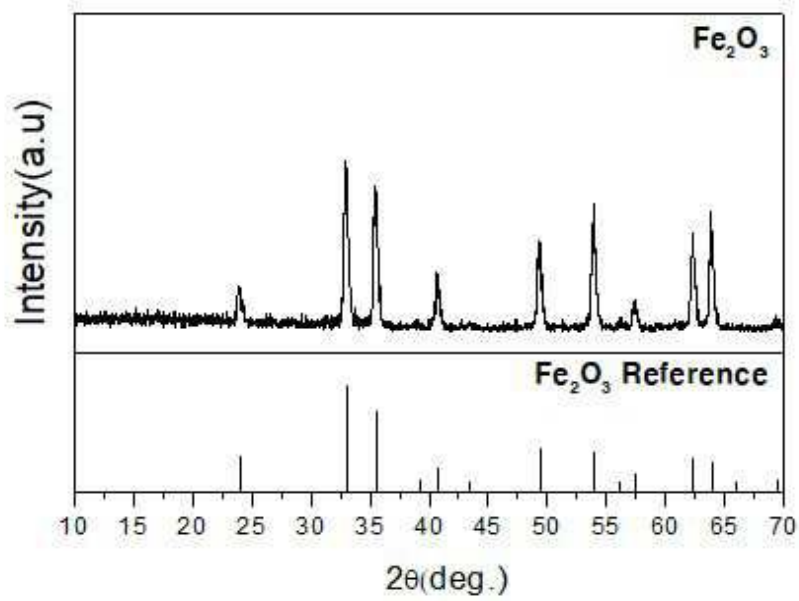
도면2



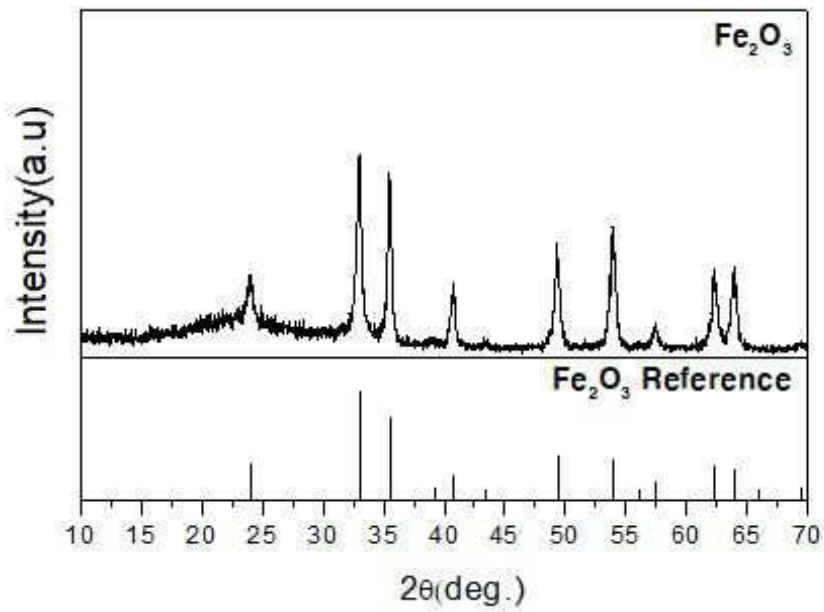
도면3



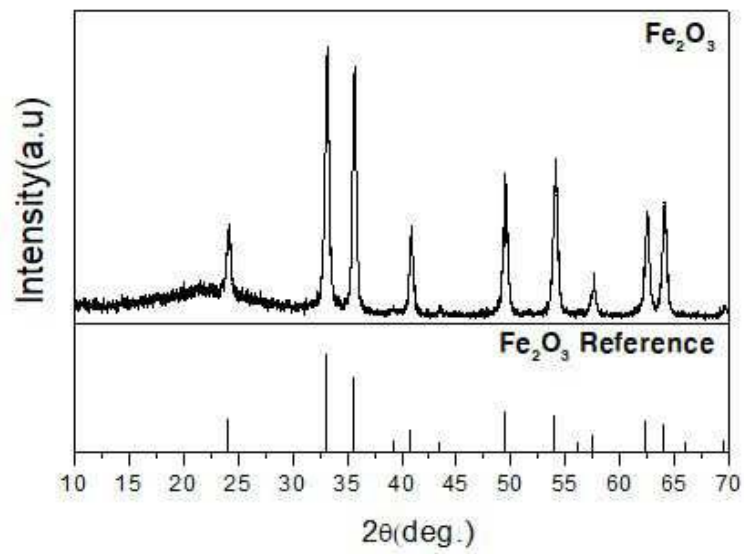
도면4a



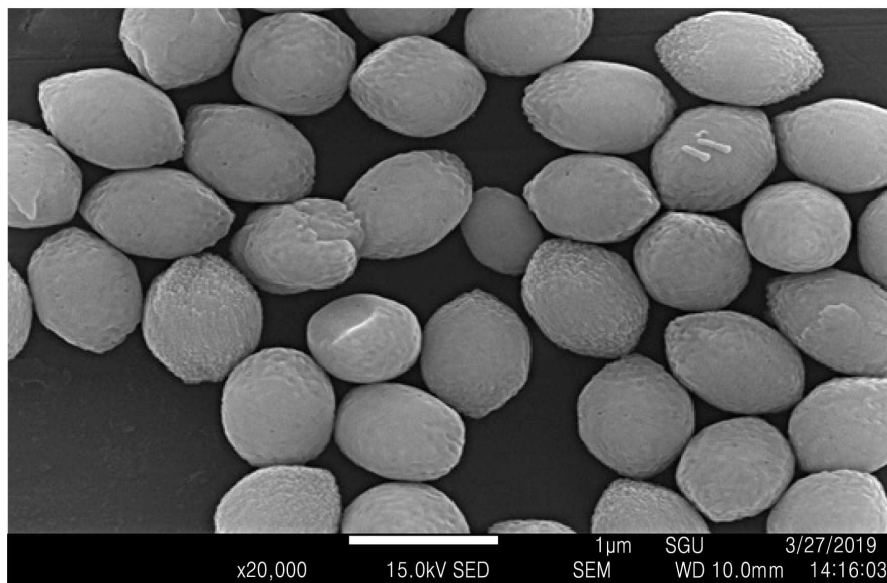
도면4b



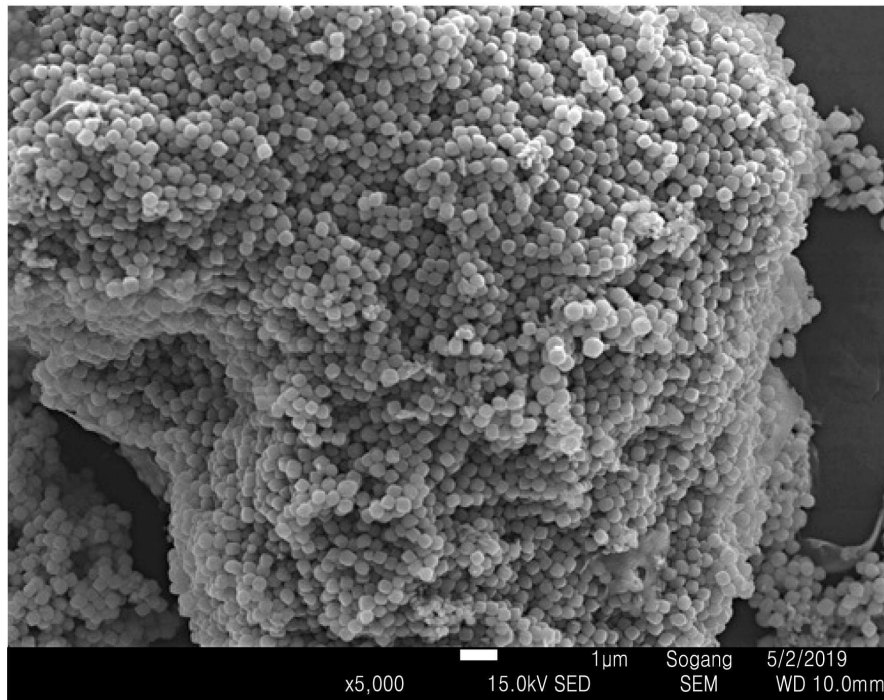
도면4c



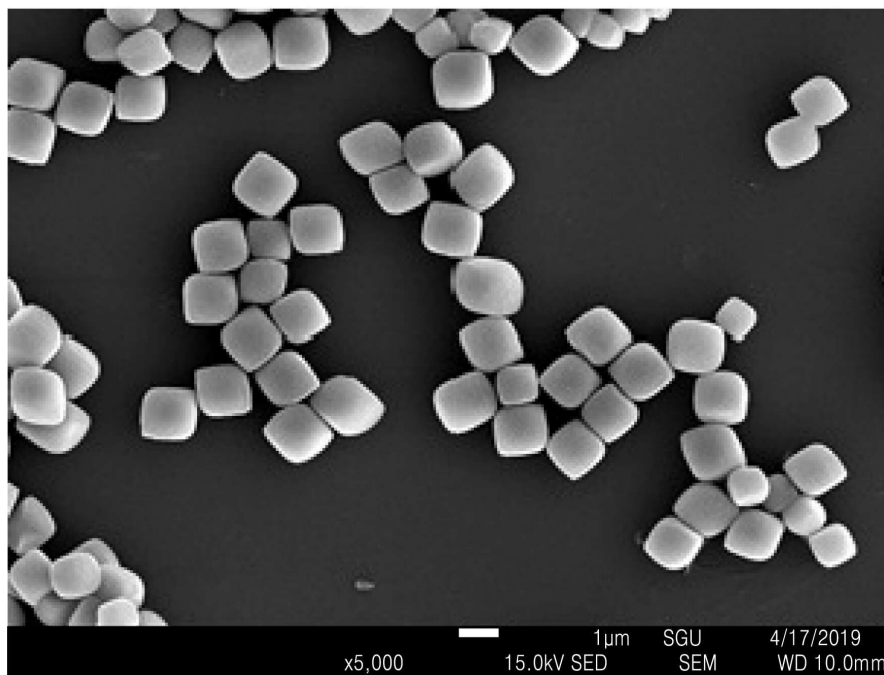
도면5



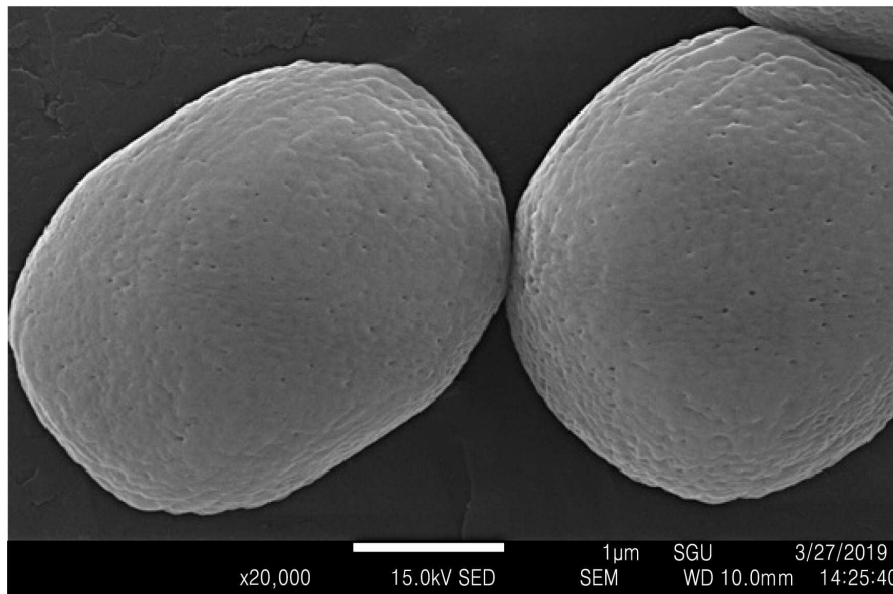
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

