



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0114512
(43) 공개일자 2024년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/28035 (2013.01)
B01J 20/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0006713

(22) 출원일자 2023년01월17일

심사청구일자 2023년01월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김영근

서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호(압구정동, 한양아파트)

조기종

경기도 성남시 분당구 양현로 272, 306동 201호(야탑동, 탐마을타워빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

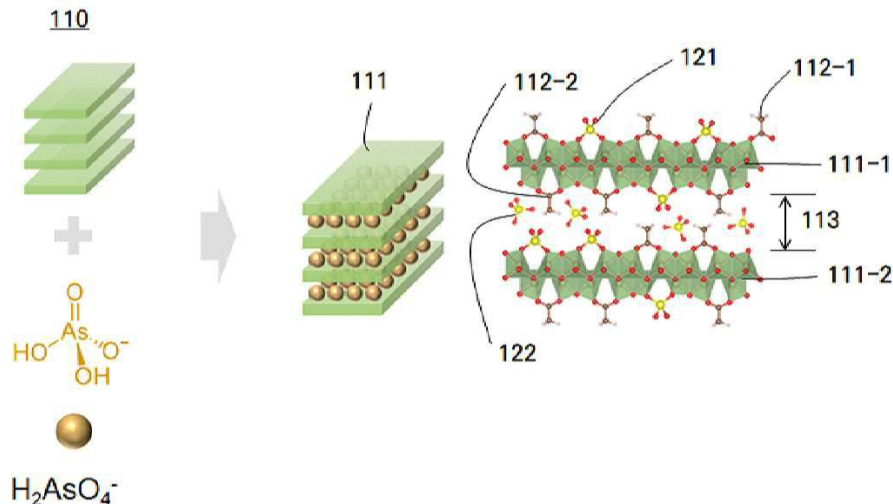
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명은 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는, 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 및 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입되는 유기 리간드;를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 상기 나노 플레이트렛 표면에 의한 화학흡착(chemisorption) 및 상기 나노 플레이트렛 사이의 층상 간격에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/223 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

B09C 1/08 (2013.01)

(72) 발명자

박범철

서울특별시 서초구 바우피로 91, 113동 1105호(양재동, 우성아파트)

이윤식

서울특별시 도봉구 방학로15길 40, 107동 405호(방학동, 신동아아파트)

이대범

서울특별시 동대문구 약령사로 5-3, 202호(제기동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711169952
과제번호	2019R1A2C3006587
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 기초연구사업 중견연구
연구과제명	금속 및 금속산화물 기반 항암 면역치료용 복합스캐폴드 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345351605
과제번호	2021R1I1A1A01052067
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 학문균형발전지원사업 창의도전연구기반지원
연구과제명	도시보전산지 토양건강성평가를 위한 주요 토양 지표종 선발 및 종특이적 eDNA 마커
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2024.05.31

개발

명세서

청구범위

청구항 1

유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하고,

상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는,

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

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입되는 유기 리간드;

를 포함하고,

상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 상기 나노 플레이트렛 표면에 의한 화학흡착(chemisorption) 및 상기 나노 플레이트렛 사이의 층상 간격에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛의 층상 간격은 1.14 nm 내지 1.19nm 인 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 리간드는 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합되는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 이웃한 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 리간드에 의해 지그재그형으로 코너 셰어링(corner sharing) 및 엣지 셰어링(edge sharing)된 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개인 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 FeOOH (Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 리간드는 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비소는 토양 내에 포함된 것을 특징으로 하는 비소 흡착제.

청구항 9

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

상기 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계;

상기 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계;

상기 냉각된 혼합 용액을 세척하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 수득하는 단계;

를 포함하고,

상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는,

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

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입되는 유기 리간드;

를 포함하고,

상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 상기 나노 플레이트렛 표면에 의한 화학흡착(chemisorption) 및 상기 나노 플레이트렛 사이의 층상 간격에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 철 이온 전구체, 환원제, 유기 리간드 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계는,

상기 혼합 용액의 pH를 조절하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 혼합 용액의 pH는 1 내지 2인 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 혼합 용액에 포함되는 상기 용매의 함량에 따라 수산화기/철 이온의 비율이 조절되는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol인 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계는,

상기 혼합 용액을 15분 동안 150℃ 내지 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계; 및

상기 혼합 용액은 8시간 동안 150℃ 내지 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제2 열처리 단계는,

상기 혼합 용액 내에 수산화철 나노 결정(nanocrystalline)이 형성되는 단계;

상기 수산화철 나노 결정(nanocrystalline) 내에 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 형성되는 단계; 및

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 유기-무기 복합 수산화철 나노입자로 성장되는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비소 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 이용하여 강한 비소 흡착을 통해 비소의 생체 이용률을 감소시킬 수 있는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 비소(砒素, Arsenic)는 과거 사약의 재료 중 하나로 이용될 정도로 사람에게 유해한 성분이다. 이와 같은 비소는 생각보다 우리 주위에서 흔히 접할 수 있다. 비소는 채광 및 제련과 같은 인간의 활동에 의해서만 생성되는 것이 아니라, 자연적으로 용출되기도 한다.

[0004] 그러나, 비소의 만성적 노출은 심각한 건강 문제를 일으킬 수 있어 무기 비소를 발암성 물질로 분류하고 있다. 따라서, 비소(As)로 오염된 토양은 자연계에 필연적으로 존재하며 지속가능한 미래를 위한 세계적인 과제 중

하나로 알려져 있다.

- [0005] 이에, 종래에는 흡착 능력과 친화력이 증가된 나노물질을 이용하여 비소를 제거하기 위한 시도는 있었지만, 나노 물질의 대용량 합성, 토양 환경의 독성, 환경 문제 등 복합적인 이유로 토양 생태계에서 나노물질의 사용은 어려운 문제가 있다.
- [0006] 구체적으로, 비소를 흡착시키는 물질로 알려진 철산화물, 철 옥시수산화물 및 이들의 혼합물을 양이온선택성 바인더수지와 혼합하여 제조하는 공정을 통하여 제조된 흡착제를 통하여 기계적 강도와 비소 흡착효율을 달성하고자 한다.
- [0007] 이러한 종래의 기술에도 불구하고 여전히 비소 오염에 대한 정제기술은 효과적이지 못하여 이에 대한 효과적인 제거 기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1771005호, "수산화철 분말의 제조방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2019-0085902호, "중공사형 비소흡착제 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 실시예는 지구에 풍부하게 존재하는 점토 광물인 수산화철을 이용하여 비소 고정화가 가능한 자연친화적이며 경제적인 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 실시예는 나노 플레이트렛의 표면을 통한 화학적 흡착에 의해 비소를 흡착하는 1차 매커니즘 및 나노 플레이트렛의 층상 사이에 삽입된 유기 리간드에 의해 형성된 층상 간격을 통한 정전기적 층상 삽입에 의해 비소를 삽입/고정하는 2차 흡착 매커니즘을 통해 비소를 고정할 수 있는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 본 발명의 실시예는 입자 지향 부착과정을 통해 나노 단위의 빌딩블록의 콜로이드성 조립을 통해 나노 플레이트렛의 층상 사이의 삽입된 유기 리간드를 포함하는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는, 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 및 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입되는 유기 리간드;를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 상기 나노 플레이트렛 표면에 의한 화학흡착(chemisorption) 및 상기 나노 플레이트렛 사이의 층상 간격에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착한다.
- [0015] 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛의 층상 간격은 1.14 nm 내지 1.19nm 일 수 있다.
- [0016] 상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 리간드는 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다.
- [0017] 상기 나노 플레이트렛은 이웃한 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 리간드에 의해 지그재그형으로 코너 셰어링(corner sharing) 및 엣지 셰어링(edge sharing)될 수 있다.

- [0018] 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개일 수 있다.
- [0019] 상기 나노 플레이트렛은 FeOOH (Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다. 상기 유기 리간드는 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 비소는 토양 내에 포함될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 철 이온 전구체, 환원제, 유기 리간드 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계; 상기 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계; 상기 냉각된 혼합 용액을 세척하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는, 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 및 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입되는 유기 리간드;를 포함하고, 상기 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 상기 나노 플레이트렛 표면에 의한 화학흡착(chemisorption) 및 상기 나노 플레이트렛 사이의 층상 간격에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착한다.
- [0022] 상기 철 이온 전구체, 환원제, 유기 리간드 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계는, 상기 혼합 용액의 pH를 조절하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 혼합 용액의 pH는 1 내지 2일 수 있다.
- [0024] 상기 혼합 용액에 포함되는 상기 용매의 함량에 따라 수산화기/철 이온의 비율이 조절될 수 있다.
- [0025] 상기 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol일 수 있다.
- [0026] 상기 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계는, 상기 혼합 용액을 15분 동안 150℃ 내지 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계; 및 상기 혼합 용액은 8시간 동안 150℃ 내지 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계;를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 제2 열처리 단계는, 상기 혼합 용액 내에 수산화철 나노 결정(nanocrystalline)이 형성되는 단계; 상기 수산화철 나노 결정(nanocrystalline) 내에 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 형성되는 단계; 및 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 유기-무기 복합 수산화철 나노입자로 성장되는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 지구에 풍부하게 존재하는 점토 광물인 수산화철을 이용하여 비소 고정화가 가능한 자연친화적이며 경제적인 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 포함하는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 나노 플레이트렛의 표면을 통한 화학적 흡착에 의해 비소를 흡착하는 1차 매커니즘 및 나노 플레이트렛의 층상 사이에 삽입된 유기 리간드에 의해 형성된 층상 간격을 통한 정전기적 층상 삽입에 의해 비소를 삽입/고정하는 2차 흡착 매커니즘을 통해 비소를 고정할 수 있는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 입자 지향 부착과정을 통해 나노 단위의 빌딩블록의 콜로이드성 조립을 통해 나노 플레이트렛의 층상 사이의 삽입된 유기 리간드를 포함하는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있는 비소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제를 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제를 이용한 토양 내 비소 흡착 매커니즘을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조 방법을 도시한 개략도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따

른 비소 흡착제의 제조 방법을 구체화하여 도시한 개략도이다.

도 5는 본 발명의 실시예1에 따른 비소 흡착제의 제조과정을 도시한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 계층 구조를 도시한 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 선택영역 전자회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴을 도시한 이미지 및 분말 X선 회절(XRPD) 결과를 도시한 그래프이다.

도 8은 비소(As) 흡착 메커니즘을 도시한 개략도이고, 도 9는 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 흡착 용량을 도시한 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 결과 그래프이며, 도 10은 비소 흡착 전후의 동전기 전위(Electrokinetic potential)를 도시한 그래프이다.

도 11은 비소 흡착 전의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 12는 비소 흡착 후의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이며, 도 13은 비소 흡착 전의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이며, 도 14는 비소 흡착 후의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 비소 흡착 전후의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 푸리에변환적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 결과를 도시한 그래프이며, 도 16은 비소 흡착 전후의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 푸리에변환적외선분광기 결과를 도시한 그래프이다.

도 17은 인공토양에서 비소가 없었을 때 A.kimi의 bioassay 결과를 도시한 그래프이고, 도 18은 비소가 처리 되지 않은 인공토양에서 B. juncea의 bioassay 결과를 도시한 그래프이다.

도 19는 비소 처리된 인공 토양에서 A.kimi bioassay 결과를 도시한 그래프이고(원은 성충, 막대는 유충), 도 20은 비소 처리된 인공 토양에서의 각 비소 함량을 도시한 그래프이며, 도 21은 비소 처리된 인공 토양에서 A.kimi 이미지를 도시한 것이고, 도 22는 인공 토양에서의 B. juncea 를 도시한 그래프이며, 도 23은 인공 토양에서의 B. juncea 비소 함량을 도시한 그래프이고, 도 24는 인공 토양에서의 B. juncea 이미지를 도시한 그래프이다.

도 25 내지 도 30은 Collembolan 번식(A. kimi) 및 식물독성(B. juncea) 시험에서 As 오염된 광산 토양에 대한 수정제로서 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt), 비교예 2(Control) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN) 처리를 조사하기 위한 생물학적 테스트 결과를 도시한 그래프 및 이미지이다.

도 31은 인공 토양(a) 및 비소 오염된 토양(b)에서의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 형태학적 특성을 도시한 이미지이다.

도 32는 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리에 따른 비소 오염 인공 토양(a) 및 비소 오염된 광산 토양(b)에서의 Olsen 추출 결과를 도시한 그래프이다.

도 32는 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt), 비교예 2(Control) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN) 처리에 따른 비소 오염 인공 토양(a) 및 비소 오염된 광산 토양(b)에서의 Olsen 추출 결과를 도시한 그래프이다.

도 33은 인공 토양에서의 비소 형태에 따른 평균 백분율 비율을 도시한 그래프이고, 도 34는 실제 광산 토양에서의 비소 형태에 따른 평균 백분율 비율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른

양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

- [0037] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0038] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0039] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0040] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0041] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0042] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제를 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제를 이용한 토양 내 비소 흡착 매커니즘을 도시한 개략도이다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)를 포함하고, 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)는 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet; 111, 111-1, 111-2), 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111) 사이에 삽입되는 유기 리간드(112-1, 112-2)를 포함한다.
- [0046] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 유기 리간드(112-1, 112-2)가 나노 플레이트렛(111) 층상 사이에 삽입되어 나노입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격(113)을 가질 수 있다.
- [0047] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제에 포함되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) 결정 구조로, 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH (Green Rust, Lepidocrocite) 물질들과 다른 결정구조를 가지기 때문에, Fe_3O_4 를 형성하는 새로운 경로(pathway)와 중간상(intermediate)이고, 이를 통한 넓은 층상 간격(113)을 이용하여 비소 흡착과 제거가 가능하다.
- [0048] 나노 플레이트렛(111)과 유기 리간드(112-1, 112-2)는 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다. 따라서, 나노 플레이트렛(111)은 이웃한 FeO_6 팔면체 구조가 엣지 셰어링(edge sharing)과 유기 리간드(112-1, 112-2)에 의한 코너 셰어링(corner sharing)에 의해 지그재그형 구조를 가질 수 있다.
- [0049] 예를 들어, a축 방향은 FeO_6 팔면체 속 Fe원자의 엣지 셰어링에 의해 기존의 층상구조를 갖는 다른 FeOOH 와 비슷하나, c축 방향은 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)의 경우, 유기 리간드(112-1, 112-2)에 의해 뒤틀림이 발생해 넓은 층상 간격(113)을 가지며 엣지 셰어링이 깨지고 코너 셰어링으로 Fe 원자들이 붙어있어 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH 와 다른 결정구조를 가질 수 있다.
- [0050] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111)의 층상 간격(113)은 1.14 nm 내지 1.19nm일 수 있다.

- [0051] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111)의 층수는 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111)의 층수는 2개 내지 16개일 수 있다.
- [0052] 또한, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111)의 층상 간격(113) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111)의 층수는 합성 시간에 비례하기 때문에, 합성 용액을 가열하는 시간이 길어질수록 층수가 증가하며, 8시간 후에는 입자의 크기가 커지는 속도가 점점 느려져 약 8시간일 때(평균층 수 16개) 임계점에 다다를 수 있다.
- [0053] 나노 플레이트렛(111)의 형상은 디스크 형상일 수 있다.
- [0054] 나노 플레이트렛(111)은 FeOOH (Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다.
- [0055] 유기 리간드(112-1, 112-2)는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 유기 리간드(112-1, 112-2)는 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(acetate) 및 암모늄 아세테이트(ammonium) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(111) 층상(113) 사이에 유기 리간드(112-1, 112-2)가 삽입되어 입자의 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격(113)을 지닌 층상 페릭 수산화철 결정 구조를 갖는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)를 포함함으로써, 나노 플레이트렛(111) 표면의 화학 흡착(chemisorption)을 통해 비소를 흡착시키는 1차 흡착 매커니즘과 나노 플레이트렛(111) 사이의 층상 간격(113)에 의한 정전기적 층상 삽입(electrostatic intercalation)에 의해 비소를 흡착시키는 2차 흡착 매커니즘을 이용하여 비소 흡착 효율을 월등히 향상시킬 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)는 제1 나노 플레이트렛(111-1) 및 제2 나노 플레이트렛(111-2)의 표면에 형성된 유기 리간드(112-1, 112-2)에 형성된 제1 유기 리간드(112-1) 및 제2 유기 리간드(112-2)에 의해 제1 비소(121)가 화학흡착되는 동시에, 제1 나노 플레이트렛(111-1)과 제2 나노 플레이트렛(111-2) 사이의 제2 유기 리간드(112-2)에 의해 형성된 층상 간격(113)을 통해 제2 비소(122)가 정전기적 층상 삽입되어 흡착될 수 있다.
- [0059] 1차 매커니즘은 화학흡착으로, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ 이 Fe층과 결합된 유기 리간드(112-1, 112-2, 예; 아세테이트)를 떼어내고 유기 리간드(112-1, 112-2, 예; 아세테이트)가 제거된 자리에 화학적으로 결합하여 흡착될 수 있다.
- [0060] 2차 매커니즘은 층상 삽입으로, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ 콤플렉스(complex) 자체가 층상 사이의 넓은 층상 간격에 물리적으로 흡착될 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 2차 매커니즘은 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제가 유기 리간드(112-1, 112-2)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축 방향으로 나노 플레이트렛(111)이 적층되기 때문에 넓은 층상 간격(113)을 가져, 비소가 넓은 층상 간격(113) 사이로 보다 용이하게 유입되어 정전기적 층상 삽입에 의해 비소 제거 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0062] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 지속가능한 환경의 관점에서 토양 생태계를 유지하며 비소(120, 예; 비소)의 흡착 정도를 증가시킨 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)를 포함하는 비소 흡착제로, 자연에 존재하는 수산화물의 구조적인 재구성을 기반으로 합성하여 비소 흡착 효율을 향상시키는 동시에 토양 환경을 유지할 수 있다.
- [0063] 이에, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제는 토양 보정제로 사용될 수 있다.
- [0064] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제에 포함되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)의 나노 플레이트렛(111)과 유기 리간드(112-1, 112-2)의 결합 구조에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0065] 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)의 FeO_6 팔면체 구조는 a축 방향으로 엷지 쉼어링에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 리간드(112-1, 112-2)에 엷지 쉼어링이 끊어지고 코너 쉼어링될 수 있다.
- [0066] 이러한 방식으로 FeO_6 팔면체 구조를 포함하는 나노 플레이트렛(111)이 ac 평면에 형성되고 b축 방향을 따라 큰 층상 간격(113)을 갖도록 적층될 수 있다.

- [0067] [100] 영역 방향에서 볼 때 코너 셰어링 FeO_6 팔면체 구조 쌍은 엷지 셰어링과 함께 지그재그 층 배열(zigzag layer arrangement)을 형성할 수 있다.
- [0068] 유기 리간드(112-1, 112-2)는 이좌배위자 가교에 의해 FeO_6 팔면체 구조 쌍을 형성함과 동시에 자체 카르복실레이트(carboxylate)와 함께 FeO_6 팔면체 구조의 구성 요소로 참여할 수 있다.
- [0069] FeO_6 팔면체 구조 쌍의 지그재그 배열과 유기 리간드(112-1, 112-2)에 의해 유도된 b축 적층은 FeO_6 팔면체 구조의 배열이 수산화철(iron oxyhydroxide)의 결정 구조를 결정할 수 있다.
- [0070] 따라서, 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)는 층상 구조를 갖는 다른 수산화철과 완전히 다른 원자 배열을 가질 수 있다.
- [0071] 구체적으로, $\gamma\text{-FeOOH}$ 및 그린 러스트(green rust)는 각각 ac 평면을 따라 지그재그 배열로 배열된 베마이트(Boehmite)와 ab 평면을 따라 평면 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 배열을 갖는 브루사이트(Brucite)를 가질 수 있다.
- [0072] 그러나, 유기-무기 복합 수산화철 나노입자(110)는 유기 리간드에 의해 FeO_6 팔면체 구조가 a축 방향으로 엷지 셰어링에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 리간드(112-1, 112-2)에 엷지 셰어링이 끊어지고 코너 셰어링되어 층상 페릭 수산화철 결정 구조를 가져, 전혀 다른 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0073] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조 방법을 도시한 개략도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조 방법을 구체화하여 도시한 개략도이다.
- [0074] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제와 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0075] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 철 이온 전구체, 환원제, 유기 리간드 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0076] 철 이온 전구체로는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Iron chloride hexahydrate)일 수 있다.
- [0077] 환원제는 환원제의 역할뿐 아니라 용매로서의 역할을 함께 수행할 수 있다. 이러한, 환원제는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 에틸렌 글리콜(EG)일 수 있으며, 구체적으로, 에틸렌 글리콜, 다이 에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜 또는 트리 에틸렌 글리콜 및 테트라 에틸렌 글리콜 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0078] 용매는 물(H_2O)일 수 있다.
- [0079] 유기 리간드 전구체는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 유기 리간드 전구체는 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있고, 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(acetate) 및 암모늄 아세테이트(ammonium) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0080] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계(S120)를 진행한다.
- [0081] 혼합 용액을 가열하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 성장시키는 단계(S120)는, 혼합 용액을 15분 동안 200°C 까지 승온시키는 제1 열처리 단계(S121) 및 혼합 용액은 8시간 동안 200°C 에서 가열하는 제2 열처리 단계(S122)를 포함할 수 있다.
- [0082] 제1 열처리 단계(S121)는 제2 열처리 단계(S122)의 온도로 도달하기 위한 과정으로, 혼합 용액을 15분 동안 200°C 까지 승온시킬 수 있다.
- [0083] 제2 열처리 단계(S122)는 페리하이드라이트에서 수산화철 FeOOH 을 형성하기 위한 과정으로, 혼합 용액은 8시간 동안 200°C 에서 가열하여 결정을 성장시킬 수 있다.
- [0084] 일반적으로, 수산화철 나노입자의 합성 과정은 열처리에 의해 반응이 시작되어 철 이온 전구체에 의해 적철광 및 마그네타이트와 같은 열역학적으로 안정적인 산화철이 형성되기 위해 그린 러스트와 페리하이드라이트 같은 준안정 수산화철 상이 형성될 수 있다.

- [0085] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법의 제조방법은 철 이온 전구체가 환원제인 에틸렌 글리콜에서 공급된 아세테이트(유기 리간드)와 물(용매)에서 공급된 수산화 이온(hydroxyl ion)과 반응하여 페리하이드라이트를 형성할 수 있다.
- [0086] 이 후, 에틸렌 글리콜에 의한 탈수 및 환원 반응을 통해 페리하이드라이트와 마그네타이트가 형성되는데, 이때, 용매의 함량을 조절하여 중간 상인 층상 페릭 수산화철 결정 구조를 갖는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0087] 예를 들어, 철 이온 전구체가 아세테이트와 물에 존재하는 수산화기(OH^-)와 반응하여 페리하이드라이트를 형성 후 탈수과정과 환원과정을 통해 수산화철(FeOOH)에서 마그네타이트로 바뀌게 되는데, 이 때 물을 많이 넣어주면 마그네타이트로 가는 탈수과정과 환원과정을 방해하여 마그네타이트로 가지 않고 FeOOH 상에 멈추게 된다. 예를 들어, 탈수과정에서 수산화기가 물로 빠져나가고도 충분한 양의 물을 넣어주어 사라지는 수산화기를 보충해줄 수 있다.
- [0088] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법에서 수산화물 합성에 과도하게 들어간 물 분자는 불안정한 페리하이드라이트에서 안정상인 마그네타이트로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여해 아세테이트와 더불어 새로운 결정 구조 형성에 결정적인 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 현재 알려진 수산화물 제2철 층상 구조인 레피도크로사이트와 그린 러스트 등과 전혀 다른 새로운 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0089] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 혼합 용액에 포함되는 용매의 함량에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 조절될 수 있다.
- [0090] 예를 들어, 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 수산화철에서 마그네타이트(magnetite)로 가는 변형과정에서의 중요한 요인인데, 용매의 함량이 증가함에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 증가되어 수산화철(ferric oxyhydroxide)에서 마그네타이트(magnetite)으로 변화되는데 필요한 탈수 및 환원 반응에 방해가 받아 유기-무기 복합 수산화철 나노입자($\text{OH}^-/\text{Fe} = 1$)가 마그네타이트($\text{OH}^-/\text{Fe} = 0$)보다 안정적일 수 있다.
- [0091] 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol일 수 있고, 앞서 기술한 범위를 벗어나면 LFR이 생성되지 않는 문제가 있다.
- [0092] 또한, 용매의 함량에 따라 생성되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자의 양이 조절될 수 있다.
- [0093] 제2 열처리 단계(S122)는, 혼합 용액 내에 페리하이드라이트 나노결정이 형성되는 단계(S122-1), 페리하이드라이트 나노결정 표면에 나노 플레이트렛이 형성되는 단계(S122-2) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 층상 페릭 수산화철 결정 구조로 성장되는 단계(S122-3)를 포함할 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 제2 열처리 단계(S122) 시간이 30분에 도달하면 마그네타이트(magnetite)로 가기 전 중간상인 결정성이 낮은 페리하이드라이트 결정이 생성(S122-1)될 수 있다.
- [0095] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 1시간에 도달하면, 7 nm 사이즈의 나노 플레이트렛이 페리하이드라이트 표면에서 생성되기 시작하고, 인접한 다른 나노 플레이트렛과 정렬(orientation)과 부착(attachment) 과정을 통해 커지면서 유기-무기 복합 수산화철 나노입자가 형성(S122-2)될 수 있다.
- [0096] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 3 시간 내지 5 시간에 도달하면 혼합 용액 속에 존재하는 페리하이드라이트가 전부 나노 플레이트렛으로 변하면서 인접한 나노 플레이트렛과 합쳐지면서(attachment) a축 및 c축 방향으로 넓어지는 동시에 b축 방향으로 적층되면서 유기-무기 복합 수산화철 나노입자로 성장(S122-3)할 수 있다.
- [0097] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 8시간에 도달하면 유기-무기 복합 수산화철 나노입자의 크기가 안정화될 수 있다. 이 때, 나노 플레이트렛이 부착(attachment)하는 방법은 크게 축(axial), 횡(lateral) 및 축+횡(axial+lateral)의 3가지로 나눌 수 있다.
- [0098] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 합성 용액의 혼합 비율이 동일하더라도, 제2 열처리 시간에 따라 합성이 조절될 수 있다.
- [0099] 실시예에 따라, 철 이온 전구체, 환원제, 유기 리간드 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S110)는, 혼합 용액의 pH를 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0100] 도 4를 참조하면, 철 이온 전구체(바람직하게는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Iron chloride hexahydrate))를 사용하는 경우)에서 pH 7에서 ferrihydrite를 합성 후 환원제와 유기 리간드 없이 전형적인 결정화 방식을 통해 침철석(goethite)이 형성되지만, 침철석(goethite)이 형성되더라도 침철석(goethite)에 환원제 및 유기 리간드 전구체를 혼합하고, pH를 1.5 이하로 조절한 뒤 제1 열처리, 제2 열처리 방법을 통해 유기-무기 복합 수산화철 나노입자로 성장시킬 수 있다.
- [0101] 또한, pH 7에서 합성한 ferrihydrite에서 pH 1~2사이의 범위에서 환원제와 유기 리간드를 포함하여 열처리 방법을 통해 입자 부착 성장으로 유기-무기 복합 수산화철 나노입자로 성장시킬 수 있다.
- [0102] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 철 이온 전구체로 침철석(goethite)을 사용하더라도, 혼합 용액의 pH 조절 후 열처리하면 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 철 이온 전구체로 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Iron chloride hexahydrate)를 사용하는 경우, pH를 2이하로 조절하면 입자 부착 성장 방식으로 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있고, pH 7에서 전형적인 결정화 방식을 통해 침철석(goethite)이 형성되더라도, 침철석(goethite)에 환원제 및 유기 리간드 전구체를 혼합하고, pH를 1.5 이하로 조절하면 열처리 방법을 통해 입자 부착 성장 방식으로 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0104] 따라서, 혼합 용액의 pH는 1 내지 2일 수 있다.
- [0105] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계(S130)를 진행한다.
- [0106] 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 혼합 용액을 냉각 시킴으로써, 층상 구조가 생성되는 과정을 종료시킬 수 있다.
- [0107] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 냉각된 혼합 용액을 세척하여 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 수득하는 단계(S140)를 진행한다.
- [0108] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 비소 흡착제의 제조방법은 지구에 풍부하게 존재하는 점토 광물인 수산화철을 이용해 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 합성함으로써, 자연에 존재하는 제2철 옥시 수산화물(페리하이드라이트)과 수산화물 다형체(침철석)을 재구성해서 제조하여 비소 고정화가 가능한 자연친화적이며 경제적인 나노물질을 제조할 수 있다.
- [0110] **비교예 1 : Gt**
- [0111] 5 M(몰 농도) KOH 180 mL를 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (철 이온 전구체) 100 mL와 섞은 후 70℃ 오븐에서 60 시간 반응시켜 합성하였다.
- [0113] 옥시 수산화물(페리하이드라이트): 1 M KOH 330 mL 에 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 pH가 7~8 범위를 충족할 때까지 투여하여 합성하였다.
- [0115] **비교예 2 : Control**
- [0116] Control은 침철석(Gt)과 유기-무기 복합 수산화철 나노입자를 넣지 않는 토양 샘플이다.
- [0118] **실시예 1 : r-FAN**
- [0119] 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 도 4의 경로(pathway) 1을 이용하여 화학적 반응으로 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 에틸렌 글리콜과 표면 리간드인 아세테이트를 산성조건(pH < 2)에서 반응시켜 제조하였다.
- [0120] 먼저, 화학 합성을 위해 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 물과 에틸렌 글리콜의 혼합물에서 아세테이트와 200℃에서 8시간 동안 반

응시했다.

- [0122] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 제조과정을 도시한 이미지이다.
- [0123] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 한 배치당 40 g의 나노입자를 제조할 수 있는 대용량 합성이 가능한 것을 알 수 있다.
- [0125] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 계층 구조를 도시한 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.
- [0126] 도 6은 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에 포함되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자의 길이는 22.4 ± 2.59 nm 이고, 두께는 16.3 ± 3.35 nm이며, 층상 사이의 간격은 1.14 nm 인 것을 알 수 있다.
- [0128] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 선택영역 전자회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴을 도시한 이미지 및 분말 X선 회절(XRPD) 결과를 도시한 그래프이다.
- [0129] 도 7을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에 포함되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자는 자연에 존재하는 다른 수산화물 다형체와 다른 구조를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0131] 도 8은 비소(As) 흡착 매커니즘을 도시한 개략도이고, 도 9는 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 흡착 용량을 도시한 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 결과 그래프이며, 도 10은 비소 흡착 전후의 동전기 전위(Electrokinetic potential)를 도시한 그래프이다.
- [0132] 도 8 내지 도 10을 참조하면, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)를 사용하여 기존의 비소 흡착제로 사용되는 침철석(Gt)인 비교예 1에 따른 비소 흡착제와 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 흡착 용량을 비교하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제가 비교예 1에 따른 비소 흡착제보다 6.7 배 더 많은 비소를 흡착하는 것을 알 수 있다.
- [0133] 표면 전위 측정(Zeta potential)의 경우, 비소 흡착 전후, 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 전위는 39.3 mV에서 -14.2 mV로 감소되었으나, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 12.1 mV에서 -32.1 mV로 감소되었다.
- [0134] 그러나, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 결과와 비교하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제가 비교예 1에 따른 비소 흡착제보다 6.7배 더 많은 비소를 흡착했음에도 비교예 1의 전위보다 더 높은 전위를 가지고 있는 것을 통해 비교예 1에 따른 비소 흡착제와 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 표면 배위와 흡착 매커니즘이 상이한 것을 알 수 있다.
- [0135] 구체적으로, 비교예 1에 따른 비소 흡착제는 비소를 겔 표면에만 화학적으로 결합하는 1차 매커니즘을 통해 비소를 흡착하나, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 비교예 1에 따른 비소 흡착제와 같이 겔 표면에 화학적으로 결합하는 1차 매커니즘 외에도 넓은 층상 사이의 표면에 비소를 화학적으로 결합하는 것과 함께 층상 사이의 공간에 비소가 물리적으로 삽입되는 2차 매커니즘을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [0137] 도 11은 비소 흡착 전의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 12는 비소 흡착 후의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이며, 도 13은 비소 흡착 전의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이며, 도 14는 비소 흡착 후의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 X선 광전자 분광법 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 비소 흡착 전후의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 푸리에변환적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 결과를 도시한 그래프이며, 도 16은 비소 흡착 전후의 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 푸리에변환적외선분광기 결과를 도시한 그래프이다.
- [0138] 도 11 내지 도 16을 참조하면, 비소가 흡착된 후의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 As-O 결합 피크가 주된 결합으로 강도가 제일 높게 검출되었지만 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 경우 비소가 흡착된 후에 Fe-

OH가 주된 결합을 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

- [0139] 이는, 비교예 1에 따른 비소 흡착제는 Fe-OH 피크가 유지되는 것으로 보아 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 겉 표면에 화학적으로 결합하는 비소만 존재한다는 것을 의미하나, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에서는 AsO₄ 삽입과 Fe-As-O 결합 생성에 의해 비소가 흡착 되었다는 것을 의미한다,
- [0140] 더욱이, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 AsO₄ 삽입과 화학적으로 결합된 Fe-As-O의 결합은 FT-IR 분석으로 확인할 수 있다.
- [0141] 구체적으로, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 Fe-As-O 결합의 강도보다 As-O 결합의 강도가 상대적으로 높기 때문에 AsO₄의 형태로 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에 포함되는 유기-무기 복합 수산화철 나노입자의 층상 사이에 삽입된 비소가 많다는 것을 알 수 있다.
- [0143] 도 17은 인공토양에서 비소가 없었을 때 A.kimi의 bioassay 결과를 도시한 그래프이고, 도 18은 비소가 처리 되지 않은 인공토양에서 B. juncea의 bioassay 결과를 도시한 그래프이다.
- [0144] 도 17 및 도 16은 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리가 As 생체 이용률 감소에 유의한 영향을 미치는지 조사하고 토양 생태계에서 생물 지표 종의 적합성을 조사하기 위해 비소가 오염된 인공 토양에서 번식 및 식물 독성 분석, 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 첨가가 오염되지 않은 토양에서 Allonychiurus kimi 및 Brassica juncea의 시험군에 미치는 영향을 살펴보기 위해 사전에 비소오염이 없는 인공토양에서 대조 실험을 수행하였다.
- [0145] 도 17 및 도 18을 참조하면, 대조군 간에는 유의한 차이가 없는 것을 알 수 있다.
- [0147] 도 19는 비소 처리된 인공 토양에서 A.kimi bioassay 결과를 도시한 그래프이고(원은 성충, 막대는 유충), 도 20은 비소 처리된 인공 토양에서의 각 비소 함량을 도시한 그래프이며, 도 21은 비소 처리된 인공 토양에서 A.kimi 이미지를 도시한 것이고, 도 22는 인공 토양에서의 B. juncea 를 도시한 그래프이며, 도 23은 인공 토양에서의 B. juncea 비소 함량을 도시한 그래프이고, 도 24는 인공 토양에서의 B. juncea 이미지를 도시한 그래프이다.
- [0148] 도 19를 참조하면, 비소 오염 인공토양을 이용한 톱토기 번식 시험에서 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리에 의해 생존한 성충 표본의 수(9.2 ± 0.8)는 비교예 2에서 생존한 성충 표본의 수(5.6 ± 0.9)보다 유의미하게 높았다.
- [0149] 비교예 2의 처리에서 A. kimi 성충은 적은 수의 유충생산수(1.4 ± 2.2)를 보인 반면, 비교예 1에 따른 비소 흡착제의 처리에서는 약간의 증가(27.8 ± 13.4)를 나타냈다. 그러나, 이러한 증가는 통계적으로 유의미하지 않았다.
- [0150] 반면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리는 113.6 ± 39.7 의 유의미하게 더 높은 유충의 생산을 보였다.
- [0151] 도 20을 참조하면, A. kimi 표본의 28일 노출 후, 체내의 비소 농도는 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리에서 각각 22.3 ± 10.1 mg/kg, 37.2 ± 21.2 mg/kg 및 5.1 ± 2.9 mg/kg인 것을 알 수 있다.
- [0152] 도 21을 참조하면, A. kimi의 체내 비소 농도는 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에서 유의미하게 낮았다. 또한, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에서 A. kimi 성충은 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 비교예 2보다 눈에 띄게 더 많은 새끼를 생산하였다(흰색 점).
- [0153] 도 22를 참조하면, 비소 오염 인공토양을 이용한 식물독성시험에서 뿌리와 새싹의 평균 중량은 각각 0.008 ± 0.002 ~ 0.13 ± 0.02 , 0.1 ± 0.01 ~ 0.36 ± 0.02 로 변화하였으며, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리시 중량이 유의미하게 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0154] 도 23을 참조하면, B. juncea의 축척 비소 농도는 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리에 대해 각각 5.29 ± 1.10 , 5.13 ± 1.39 및 0.34 ± 0.04 mg/kg이었다.
- [0155] 도 24를 참조하면, B. juncea의 축척 비소 농도는 다른 처리에 비해 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처

리 시 유의미하게 낮았고 표본도 눈에 띄게 빠르게 성장하였다

- [0156] 따라서, 비소 오염 인공토양에서의 생물분석결과는 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제가 비소로 오염된 토양에서 A. kimi 및 B. juncea의 비소 생체 이용률을 감소시켜 이들의 적합도를 높인다는 것을 알 수 있다.
- [0158] 도 25 내지 도 30은 Collembolan 번식(A. kimi) 및 식물독성(B. juncea) 시험에서 As 오염된 광산 토양에 대한 수정제로서 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt), 비교예 2(Control) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN) 처리를 조사하기 위한 생물학적 테스트 결과를 도시한 그래프 및 이미지이다.
- [0159] 도 25 내지 도 30은 인공토양에 대한 결과가 오래된 광산 현장을 포함하여 현장의 모든 비소 오염토양을 대표하는 것은 아니기 때문에 비소 오염 광산토양을 대상으로 A. kimi와 B. juncea를 이용한 생물 테스트를 실시하였다,
- [0161] 도 25는 28일 동안 As 오염된 광산 토양에 노출된 후 생존한 A. kimi 성충(원) 및 유충(막대) 수를 도시한 그래프이다.
- [0162] 도 25를 참조하면, 톡토기 번식 시험에서 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리된 토양에서 생존한 성충의 수는 각각 8.0 ± 0.0 , 6.8 ± 1.3 및 8.75 ± 1.0 이었으며, 생산된 새끼의 수는 각각 50.8 ± 24.5 , 56.5 ± 8.9 , 97.0 ± 21.1 이었다.
- [0164] 도 26은 비소 노출 후 살아남은 성충의 As 평균 농도(mg/kg)를 도시한 그래프이다.
- [0165] 도 26을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리된 토양은 생존 성충의 수가 가장 많았고 새끼 생산량이 많았다. 또한, 28일 노출 후 A. kimi의 비소 체내 농도는 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리에서 각각 70.1 ± 25.1 , 62.5 ± 9.5 및 41.0 ± 14.5 mg/kg이었다.
- [0167] 도 27은 비소 노출 후 생산된 유충 표본의 이미지이다.
- [0168] 도 27을 참조하면, 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리된 토양 내의 A. kimi 성충의 체내에서 가장 낮은 비소 농도를 나타냈다. 또한, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리한 A. kimi 성충은 훨씬 더 많은 새끼를 낳았다.
- [0170] 도 28은 비소 노출 후 B. juncea의 뿌리와 순의 무게(g)를 도시한 그래프이다.
- [0171] 도 28을 참조하면, 식물독성 시험에서 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리구의 평균 뿌리 중량은 각각 0.08 ± 0.01 , 0.06 ± 0.01 및 0.10 ± 0.01 g이었고, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리구는 유의미하게 더 높은 뿌리 중량을 나타내었다.
- [0172] 또한, 평균 새싹 중량은 비교예 1에 따른 비소 흡착제 처리군에서 0.39 ± 0.04 , 비교예 2 대조군에서 0.49 ± 0.03 범위였으며 비교예 1에 따른 비소 흡착제 처리군의 새싹 중량이 가장 낮았다.
- [0173] 그러나, 비교예 2와 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리군 간에는 유의한 차이가 없었다.
- [0175] 도 29는 비소 노출 후 B. juncea의 평균 As 농도(mg/kg)를 도시한 그래프이다.
- [0176] 도 29를 참조하면, 비교예 1에 따른 비소 흡착제, 비교예 2 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리에서 B. juncea의 비소 축적 농도는 각각 6.6 ± 0.5 , 8.7 ± 1.1 및 6.3 ± 0.3 mg/kg이었다.
- [0178] 도 30은 비소 노출 후 B. juncea 성장 이미지이다.
- [0179] 도 30을 참조하면, B. juncea의 비소 축적 농도는 비교예 2 처리보다 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명

의 실시예 1에 따른 비소 흡착제 처리구에서 상당히 낮았다. 비소 노출 후 *B. juncea*에서 뿌리 무게와 축적 비소 농도의 상당한 차이에도 불구하고 처리군 사이에 새싹의 외형에는 눈에 띄는 변화는 없었다.

[0180] 따라서, 도 25 내지 도 30을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제가 비소 농도가 높은 오래된 광산 토양에서 비소 생체 이용률을 유의미하게 감소시키는 것을 알 수 있다.

[0182] 도 31은 인공 토양(a) 및 비소 오염된 토양(b)에서의 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 형태학적 특성을 도시한 이미지이다.

[0183] 도 31을 참조하면, 또한, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 모양과 위상은 28일 동안 지속되었습니다. 그러나 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리는 토양 pH와 EC를 토양 미생물이나 식물에 영향을 줄 정도로 크게 변화시키지 않았다.

[0184] 표 1은 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제를 첨가한 28일 후 비소 오염 광산토양과 인공토양의 pH와 EC를 도시한 표이다.

표 1

	pH			EC		
	비교예 2	비교예1	실시예 1	비교예 2	비교예1	실시예 1
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

[0186] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리된 토양은 보정제에서 상당한 양의 생체이용가능한 비소의 흡착 및 삼입에 의해 간극수의 이온강도가 감소하였기 때문에 가장 낮은 pH와 EC를 나타냈다.

[0188] 도 32는 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt), 비교예 2(Control) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN) 처리에 따른 비소 오염 인공 토양(a) 및 비소 오염된 광산 토양(b)에서의 Olsen 추출 결과를 도시한 그래프이다.

[0189] 도 32는 생체 이용 가능한 비소에 대한 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 고정화 효과를 관찰하기 위해 28일 노출 간격 후 Olsen 추출 가능한 비소를 측정하였다.

[0190] 도 32를 참조하면, 비소오염 인공 및 광산토양 모두에서 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 비교예 1에 따른 비소 흡착제보다 3배 더 큰 비소-고정화를 나타내었다.

[0191] Wenzel의 순차 추출 공정(SEP)을 사용하여 비교예 1에 따른 비소 흡착제와 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제가 토양의 다른 구성 요소와 평형을 이루는 비소 분획(F1-F5)을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	pH			EC		
	비교예 2	비교예1	실시예 1	비교예 2	비교예1	실시예 1
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

[0193] 비소 오염된 인공 토양에서 비교예 1에 따른 비소 흡착제와 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 모두 fraction 1(F1; 비특이적 흡수)의 비율이 크게 줄어들었다.

[0194] 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리는 F1을 63.4±4.4에서 2.4±0.6%로 급격히 감소시켰다. 동시에, 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에 의해 감소된 F1의 비율은 As 분획의

평형 상태를 더 강한 화학흡착 쪽으로 이동시켜 F2(특히 화학흡착된 As)를 증가시켰다.

[0195] 또한, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제로 처리된 토양에서 F3 비율(저결정성 함수 금속 산화물)은 F2와 유사한 수준으로 증가했으며, 이는 서로 다른 결합 강도로 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제에 결합한 비소 종의 두 가지 상태를 나타냈다.

[0196] 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 표면 흡착 이외에도 삽입 기작을 통해 추가로 비소를 결정 구조에 통합함으로써 F1을 F3 종으로 변환하였다.

[0197] 이는 표면 화학 흡착만에 의존하는 비교예 1에 따른 비소 흡착제 보다 강하게 비소를 고정화시켰다.

[0198] 인공 토양에서 관찰된 거동과 달리 광산 토양의 As 분획 분포는 생체 이용 가능한 F1-F2의 작은 비율과 F3-F5 형태의 결정화된 As의 높은 비율을 포함하였다.

[0199] 비교예 1에 따른 비소 흡착제 및 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제의 처리가 광산 토양 샘플에서 F2-F5의 비율에 유의한 영향을 미치는지 여부는 불분명하였으나 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 F1의 비율을 33% 감소시키지만 비교예 1에 따른 비소 흡착제는 F1의 변화를 유도하지 않았다.

[0200] 전반적으로, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제는 F2와 F3에 해당하는 정지된 형태의 비소를 유지함으로써 식물과 동물에 가장 유해한 생물학적 이용 가능한 형태인 F1을 효율적으로 감소시켜 두 토양 유형 모두에서 생태학적 건강을 회복시키는 매커니즘을 보였다.

[0202] 도 33은 인공 토양에서의 비소 형태에 따른 평균 백분율 비율을 도시한 그래프이고, 도 34는 실제 광산 토양에서의 비소 형태에 따른 평균 백분율 비율을 도시한 그래프이다.

[0203] F1은 불특정하게 결합된 비소의 형태이고, F2는 특정하게 화학적으로 결합된 비소의 형태이며, F3은 비정질의 비소 수산화물의 형태이다.

[0204] 표 3은 도 33 및 도 34의 결과를 도시한 표이다.

표 3

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

[0206] 도 33, 도 34 및 표 3을 참조하면, 인공 토양의 경우 이동 가능한 (bioavailable) 비소가 많아 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN), 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt)의 F1의 제거량이 높으며 이에 따라 F2 형태의 비소 흡착량도 높은 것을 알 수 있다.

[0207] 더욱이, 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN)의 경우, 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt)와 다르게 F3 형태의 비소 흡착량이 월등히 높은 것으로 보아 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt)와 다른 메커니즘인 층상 삽입 (intercalation)에 의한 비소 흡착 매커니즘을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0208] 또한, 실제 광산 토양에서는 이동 가능한 (bioavailable) 비소가 거의 없기 때문에 F1 값이 적으나, 비교예 1에 따른 비소 흡착제(Gt) 대비 본 발명의 실시예 1에 따른 비소 흡착제(r-FAN)가 비소를 33 % 더 많이 제거하는 것을 알 수 있다.

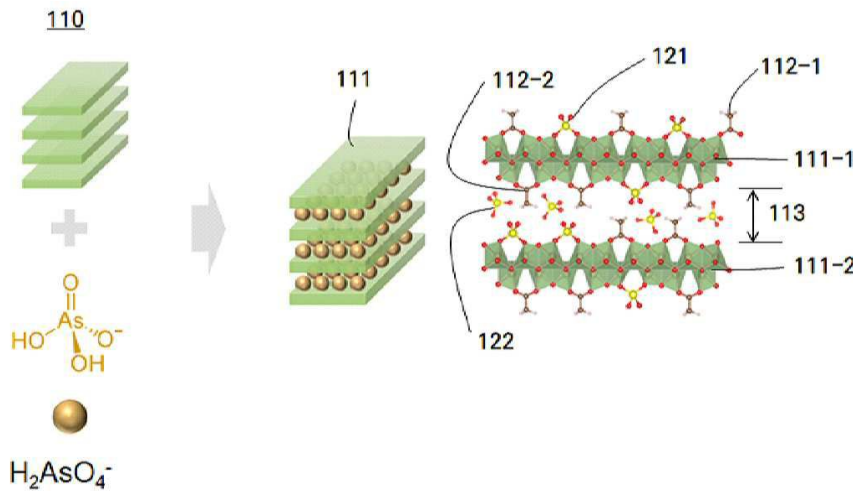
[0210] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

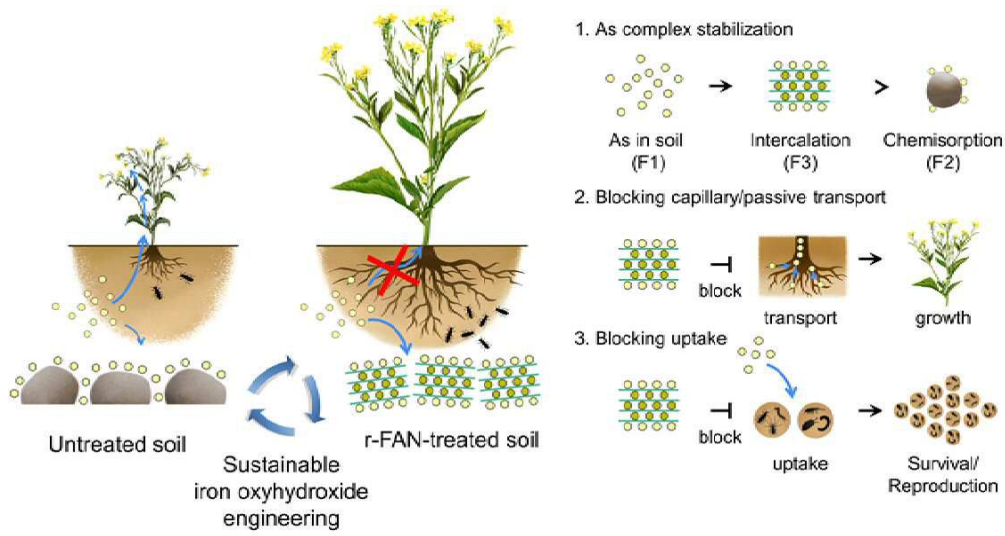
[0212] 110: 유기-무기 수산화철 나노 입자 111: 나노 플레이트렛
111-1: 제1 나노 플레이트렛 111-2: 나노 플레이트렛
112-1: 제1 유기 리간드 112-2: 제2 유기 리간드
121: 제1 비소 122: 제2 비소

도면

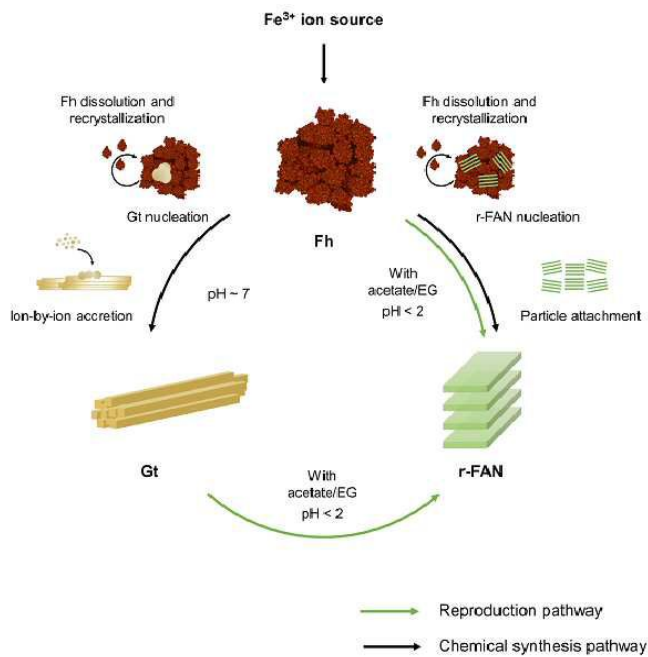
도면1



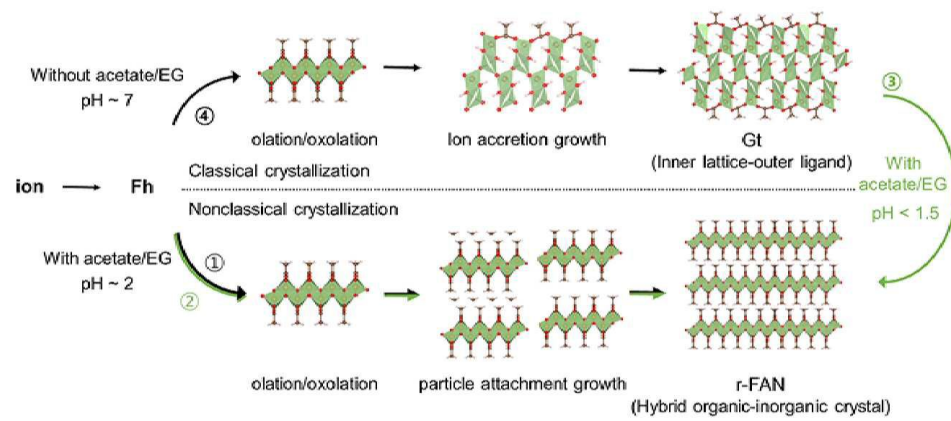
도면2



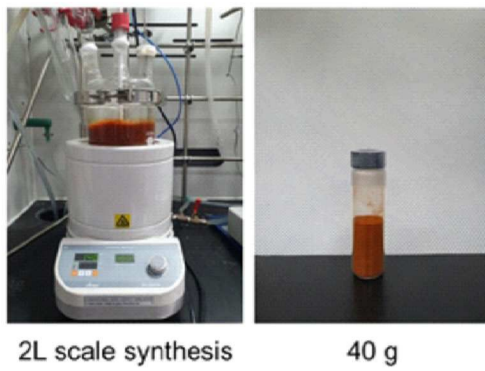
도면3



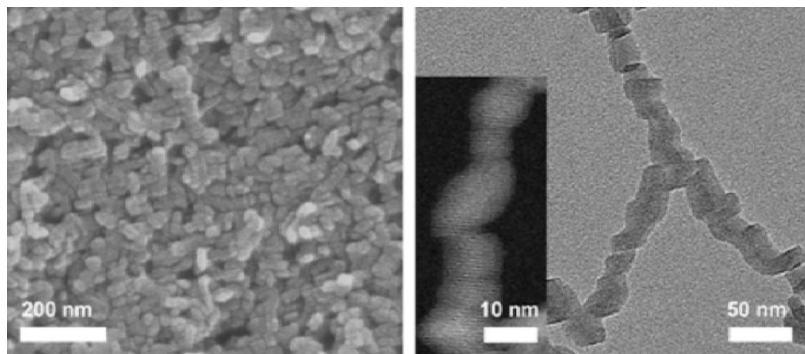
도면4



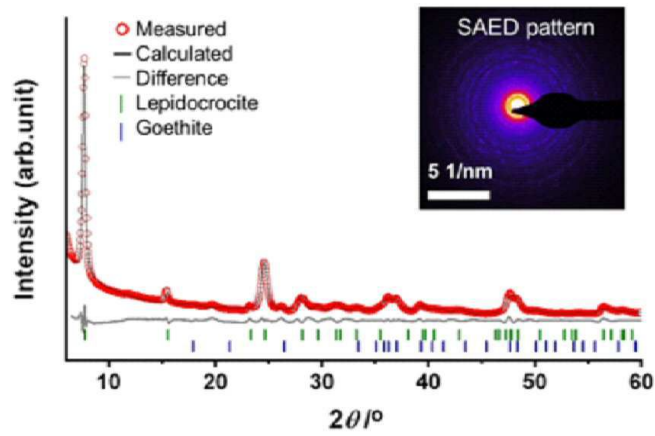
도면5



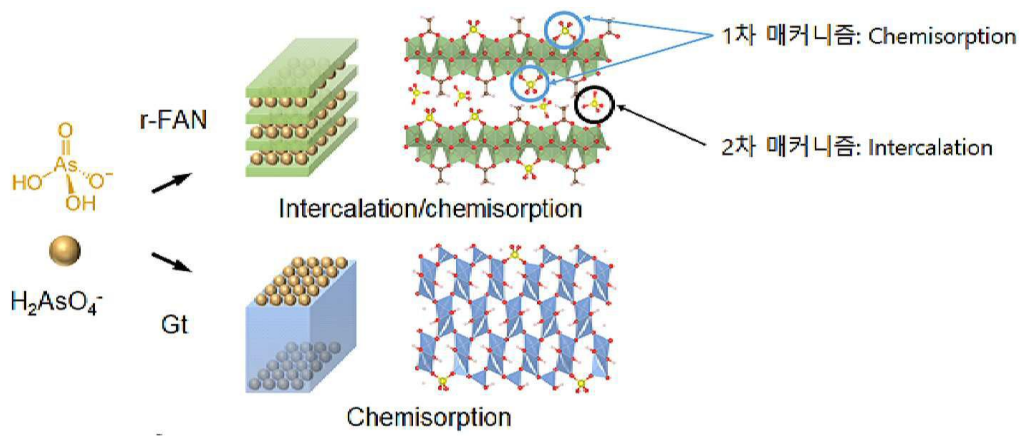
도면6



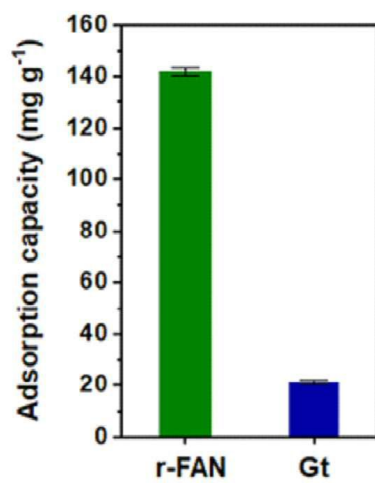
도면7



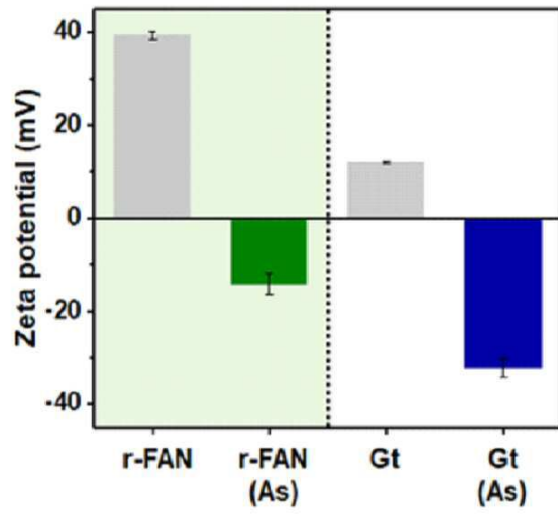
도면8



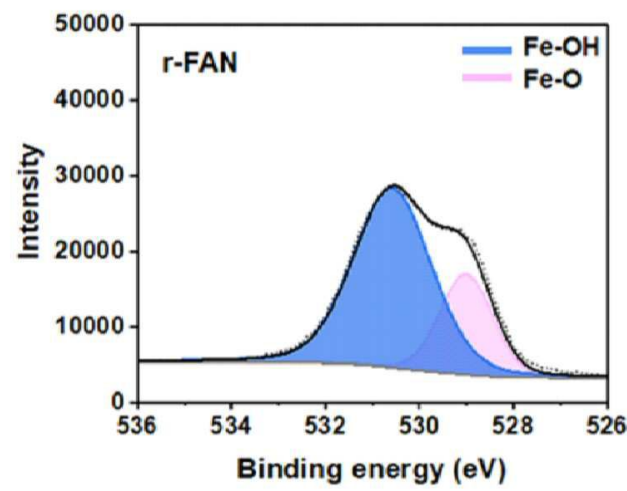
도면9



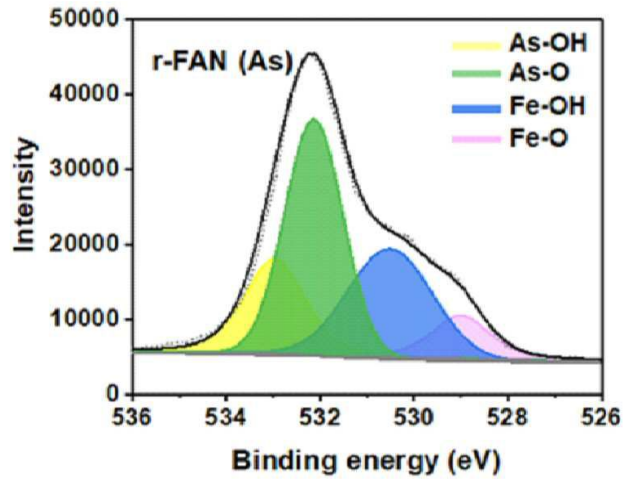
도면10



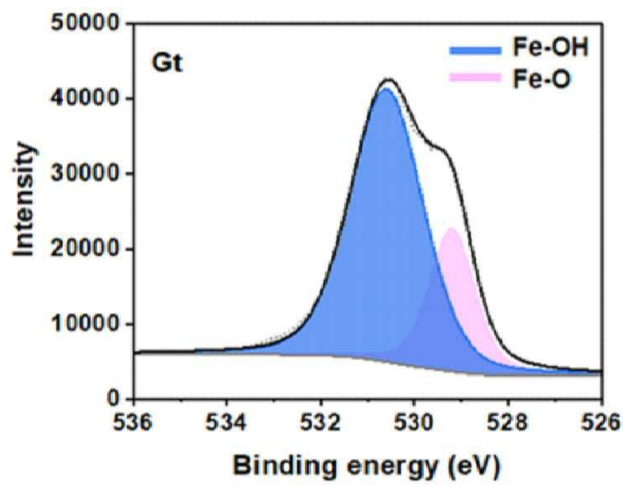
도면11



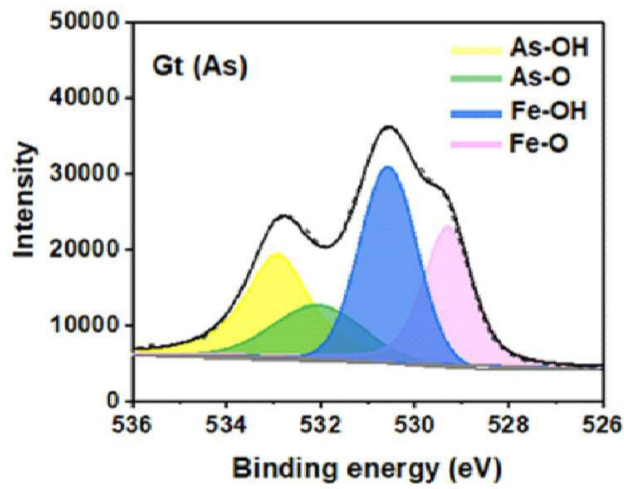
도면12



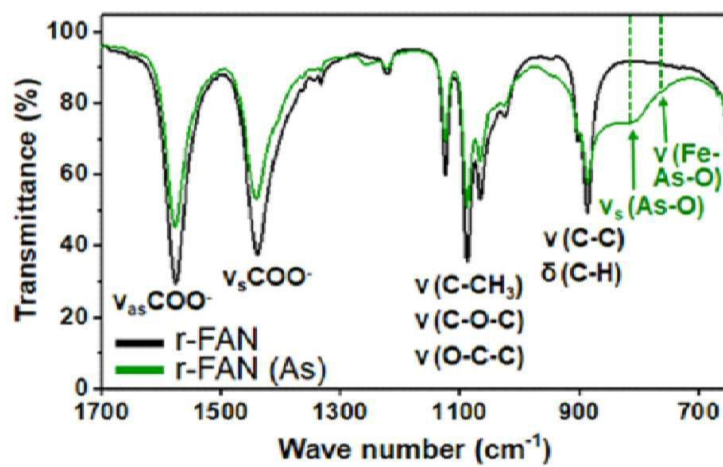
도면13



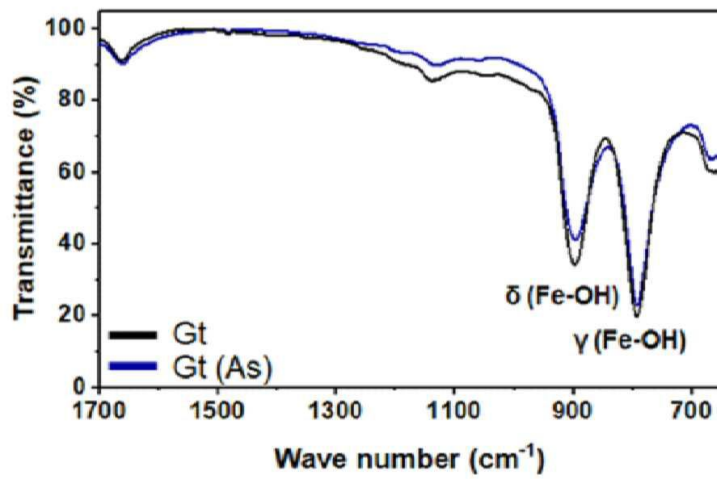
도면14



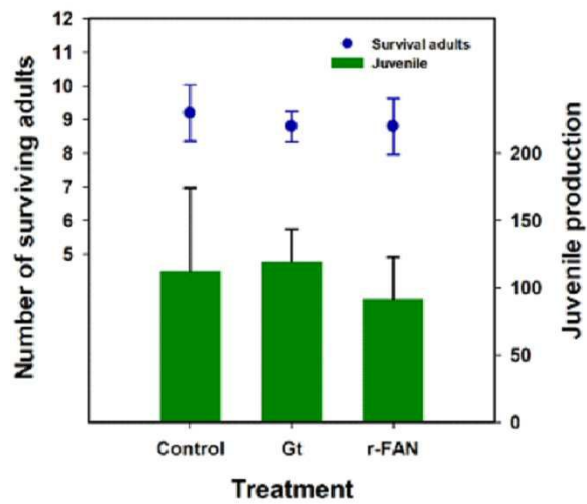
도면15



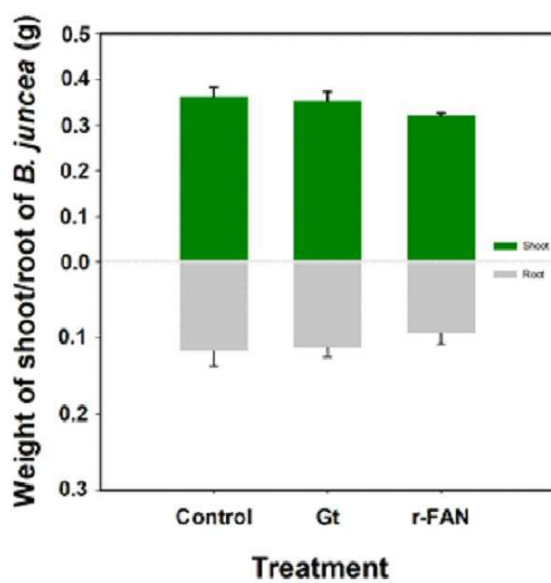
도면16



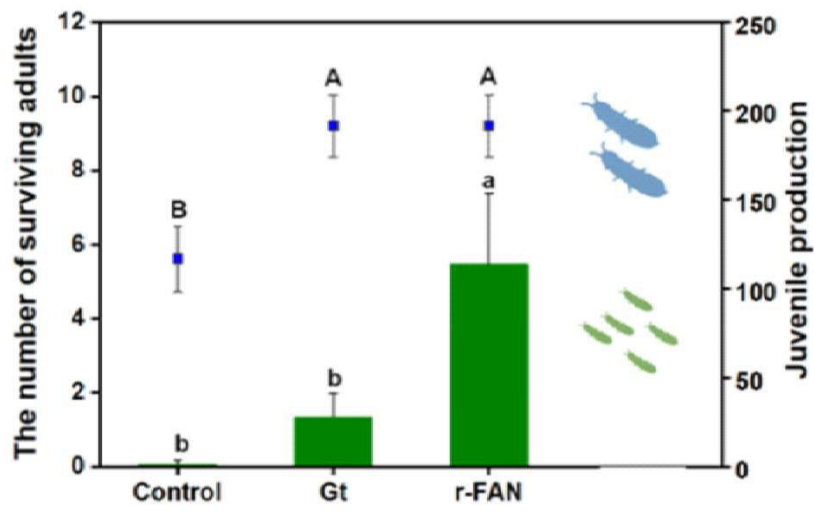
도면17



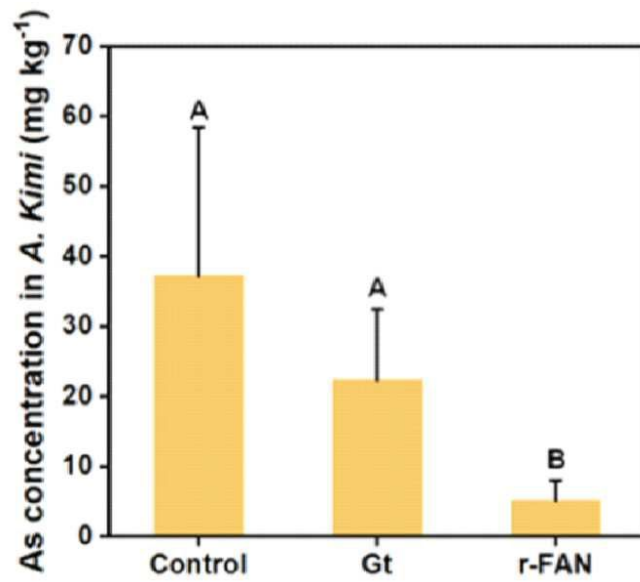
도면18



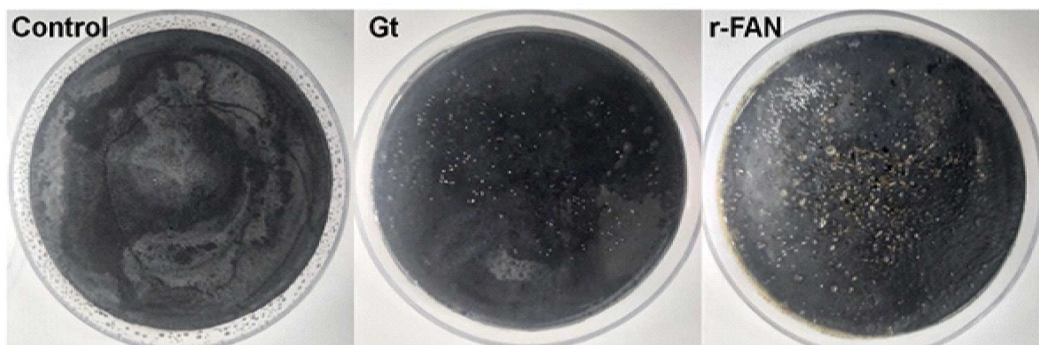
도면19



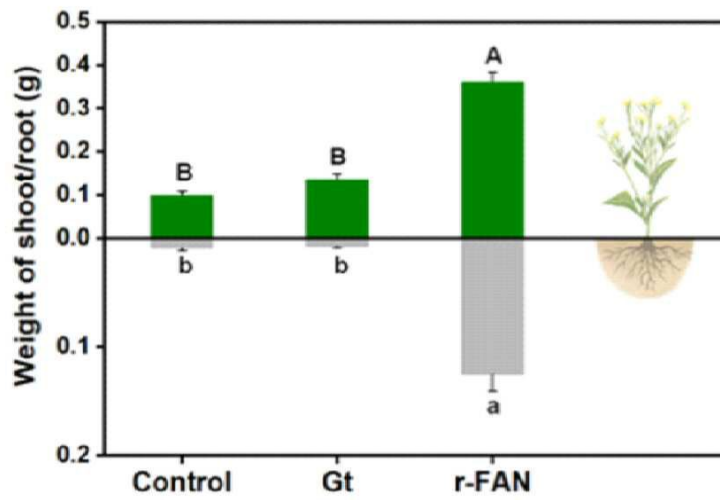
도면20



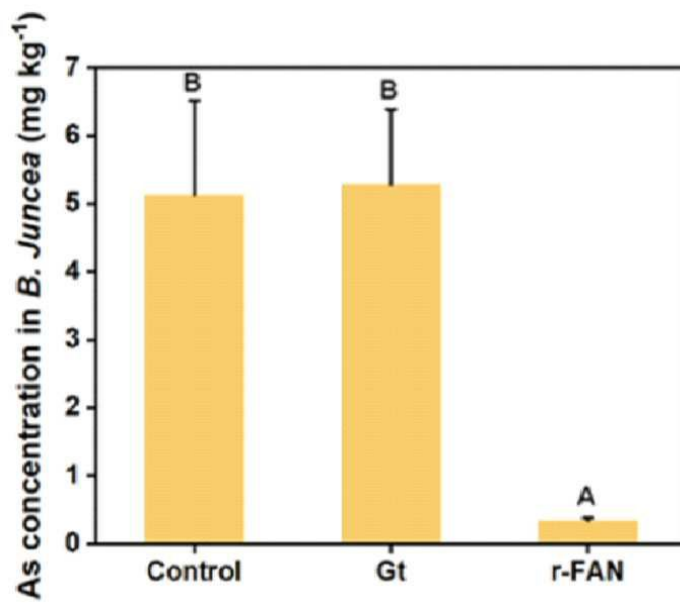
도면21



도면22



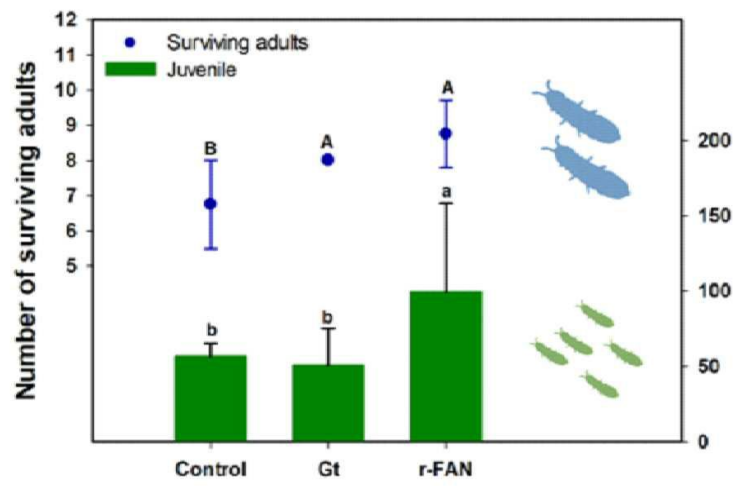
도면23



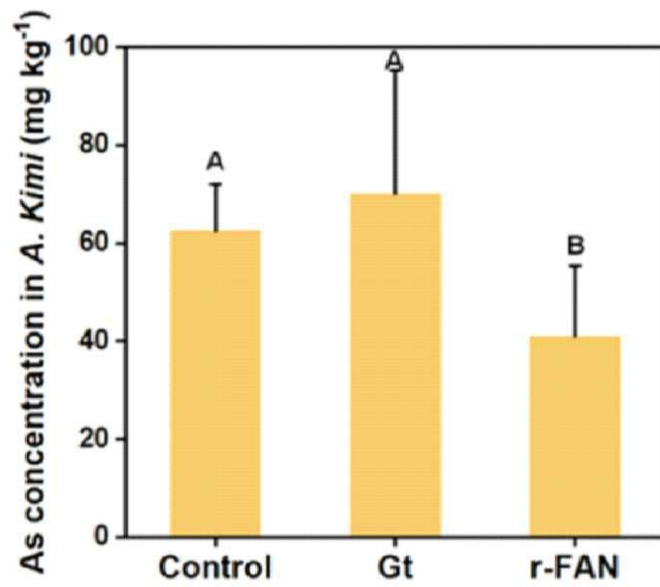
도면24



도면25



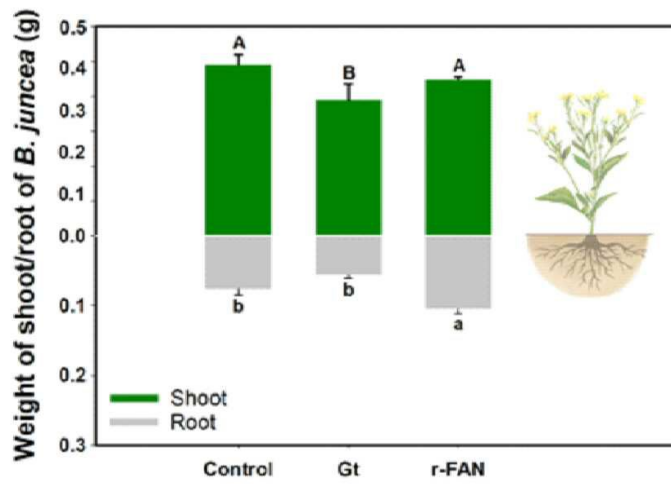
도면26



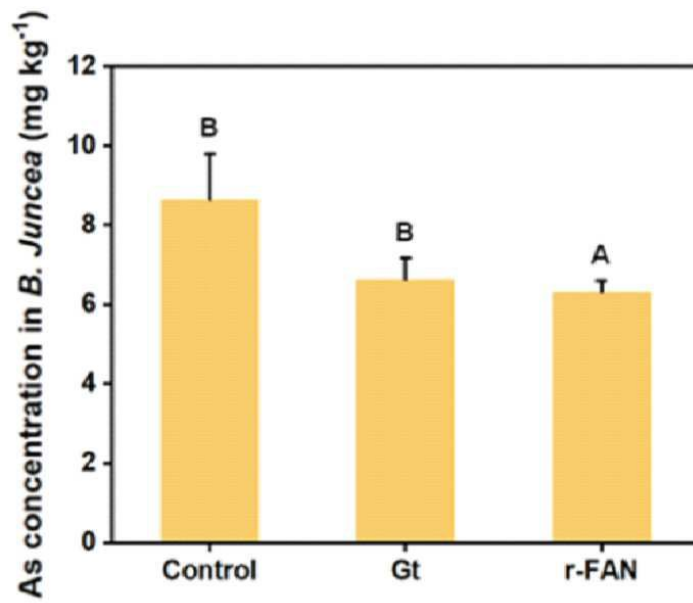
도면27



도면28



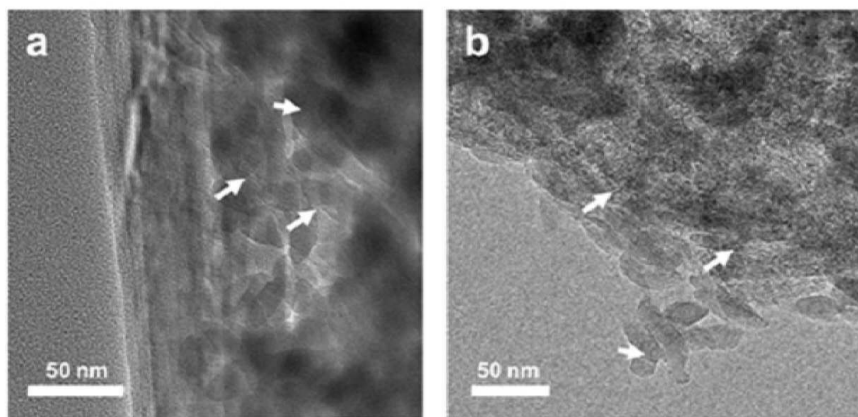
도면29



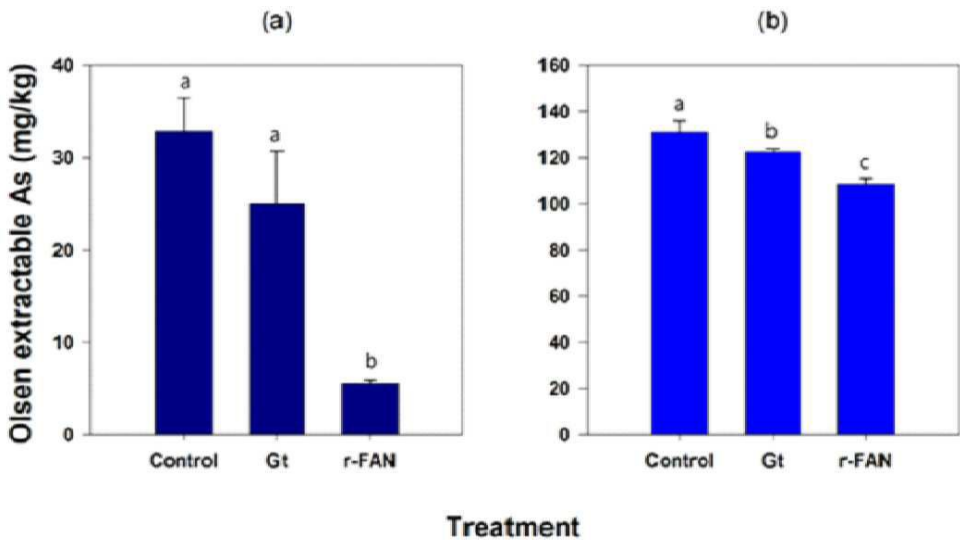
도면30



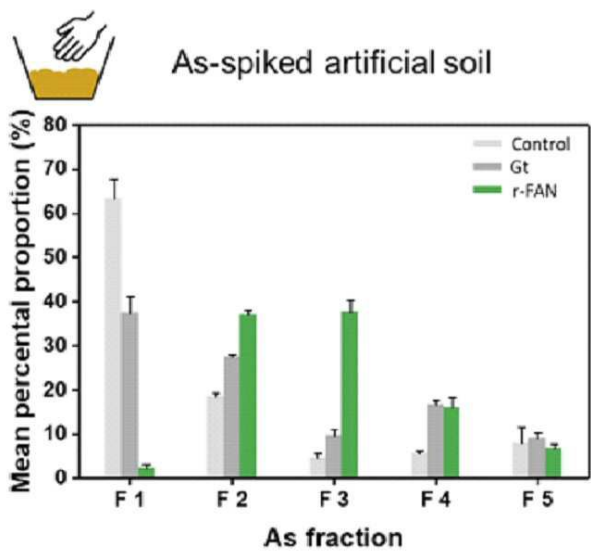
도면31



도면32



도면33



도면34

