



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0081582
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 7/14 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
C30B 29/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 7/14 (2013.01)
C01G 49/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0079517
(22) 출원일자 2022년06월29일
심사청구일자 2022년06월29일
(30) 우선권주장
1020210168216 2021년11월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이선용
경기도 성남시 분당구 판교원로 68 산운마을11단지아파트 1104동 202호
이영재
서울특별시 양천구 목동서로 38 목동신시가지아파트1단지 122동 706호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 결정질 능철석 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 제1 산소농도를 갖는 챔버를 준비하는 단계; 상기 챔버 내에 불순물이 제거된 수용액을 넣고 혼합가스 주입한 후, 상기 챔버 내 공기를 제1 산소농도로 유지하면서 무산소 용액을 제조하는 단계; 상기 무산소 용액을 이용하여 탄산수소 이온을 포함하는 제1 용액과, 철을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액 중에 상기 제2 용액을 주입하여 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 에이징하여 상기 1차 능철석 결정의 적어도 일부를 2차 능철석 결정으로 성장시켜 결정질 능철석을 형성하는 단계; 및 상기 결정질 능철석을 건조하는 단계를 포함하는, 결정질 능철석의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/10 (2013.01)
C01P 2002/60 (2013.01)
C01P 2002/70 (2013.01)
C01P 2002/74 (2013.01)
C01P 2004/32 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)

(72) 발명자

장봉수

서울특별시 은평구 가좌로7가길 35-10 세영메트로
 301호

최수연

경기도 안양시 만안구 안양천서로 177 래미안안양
 메가트리아 218동 304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133385
과제번호	2021R1A2C1006011
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	철탄산염 광물 고용체 형성 및 상전이 특성의 미시적 규명을 통한 (고)지환경 해석
의 새로운 접근	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

제1 산소농도를 갖는 챔버를 준비하는 단계;

상기 챔버 내에 불순물이 제거된 수용액을 넣고 혼합가스 주입한 후, 상기 챔버 내 공기를 제1 산소농도로 유지하면서 무산소 용액을 제조하는 단계;

상기 무산소 용액을 이용하여 탄산수소 이온을 포함하는 제1 용액과, 철을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 용액 중에 상기 제2 용액을 주입하여 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 에이징하여 상기 1차 능철석 결정의 적어도 일부를 2차 능철석 결정으로 성장시켜 결정질 능철석을 형성하는 단계; 및

상기 결정질 능철석을 건조하는 단계를 포함하는,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 산소농도는 1ppm 이하인,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무산소 용액의 산소농도는 0.01ppm 이하이고, 산화환원전위(ORP)는 -250mV 내지 -300mV인,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합가스는 수소가스(H_2) 및 질소가스(N_2)의 혼합가스이고,

상기 수소가스와 질소가스는 3:97 내지 10:90의 부피비로 혼합되는,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 용액의 농도는 상기 제2 용액의 농도에 비해서 0.95배 내지 1.25배로 구비되는,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 용액 또는 제2 용액의 농도는 0.05mol/L 내지 2mol/L인,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 용액은 30mL/h 내지 240mL/h의 속도로, 1시간 내지 8시간 동안 주입되는,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 에이징은 20℃ 내지 30℃에서 4시간 내지 36시간 동안 수행되는,

결정질 능철석의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 결정질 능철석.

청구항 10

하나 이상의 일차입자의 성장 및 응집을 통해 형성된 구형의 이차입자를 포함하고,

상기 일차입자는 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나는 a축 방향 길이와 c축 방향 길이를 포함하고,

상기 이차입자의 표면부에 구비되는 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정의 적어도 일부는 a축 방향 길이에 대한 c축 방향 길이가 더 길게 형성되고,

상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정의 적어도 일부는 c축 방향 길이가 상기 이차입자의 중심부를 향하는 방향으로 배향되어 구형의 이차입자를 형성하고,

하나의 이차입자 또는 복수의 이차입자가 응집되어 결정질 능철석을 형성하는,

결정질 능철석.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 이차입자의 표면에 구비되는 능철석 결정의 종횡비는 a축 방향 길이에 대한 c축 방향 길이의 비율이고,

상기 종횡비는 1:3 내지 1:10인,

결정질 능철석.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 1차 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나는 상기 c축 방향 길이가 중심으로부터 방사상으로 구비되어 구형으로 배열되는,

결정질 능철석.

청구항 13

제10항에 있어서,

Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum) 값은 0.19° 내지 0.32° 인,

결정질 능철석.

청구항 14

제10항에 있어서,

Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭 값에 의해 계산된 미결정의 크기는 20nm 내지 100nm인,

결정질 능철석.

청구항 15

제10항에 있어서,

Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼에서 (012)면의 피크 강도($I_{(012)}$)에 대한 (104)면의 피크 강도($I_{(104)}$)의 비($I_{(012)}/I_{(104)}$)가 0.34 내지 0.40인,

결정질 능철석.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 이차입자의 직경이 $2\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인,

결정질 능철석.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 결정질 능철석의 평균 길이는 $2\mu\text{m}$ 내지 $60\mu\text{m}$ 인,

결정질 능철석.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 결정질 능철석의 순도가 99.5 내지 99.9%인,

결정질 능철석.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 결정질 능철석의 BET 비표면적은 $15\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $70\text{m}^2/\text{g}$ 인,

결정질 능철석.

청구항 20

제10항에 있어서,

상기 결정질 능철석의 총공극부피는 $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.08\text{cm}^3/\text{g}$ 인,

결정질 능철석.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환경 오염 물질 정화를 위한 흡착제뿐 아니라 고용량 배터리의 전극 제조에 사용될 수 있는 능철석(siderite, FeCO_3) 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 혼합 용액의 농도와 에이징 시간 등을 조절하여 능철석의 결정 성장을 제어함으로써 고순도의 결정질 능철석을 제조하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 능철석(siderite, FeCO_3)은 해양저, 지하수계 또는 늪지대 등에서 흔히 발생하는 철탄산염 광물로서, 강한 산화-환원 특성을 통해 주변 환경을 크게 변화시킬 수 있어 전 지구적 금속 및 탄소 순환과 지표의 풍화 및 지하수의 화학성 결정에서도 중요한 역할을 하는 광물이다. 또한, 탄산염 광물이 가진 독특하고 유동적인 내부 격자구조 특성으로 인해 주변 다른 이온과 이온 치환이 용이하고, 격자구조 외부 표면에 양전하성 이온(Fe^{2+})과 음전하성 이온(O^{2-})이 함께 나타나 다양한 물질들에 대한 표면 반응성이 고르게 우수하며, 또한 우수한 양극성 물질(anode)이다. 따라서 이들 이화학적 특성의 적절한 조절을 통해 철탄산염 광물기반의 고반응성 환경에너지 신소재로서 활용될 수 있다. 특히 적절한 금속 도핑을 통해 유도된 구조적 변형과 표면 전하 특성의 변화는 소재의 반응성을 더욱 증가시켜 소재의 성능 향상에 기여할 수 있다. 최근에는 이러한 생성환경에 따른 철탄산염 광물의 금속 도핑 특성을 지구환경 분야에 응용하여 능철석 및 철백운석(ankerite, $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$)과 같은 철탄산염 고용체의 동위원소 분배 특성을 이용한 생성환경(고해양환경) 규명 연구도 활발히 수행되고 있다.

[0004] 따라서 이러한 연구 분야에서의 철탄산염 광물 활용성 증대를 위해 철탄산염 광물의 형성 및 미구조적 변환 메커니즘을 밝히고 핵심 영향인자를 규명하는 연구의 필요성이 점차 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0186961호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 저온 및 무산소 조건에서 결정도와 결정 크기가 조절 가능한 고순도 능철석 제조법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조 방법에 의하여 제조된 능철석을 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 제1 산소농도를 갖는 챔버를 준비하는 단계; 상기 챔버 내에 불순물이 제거된 수용액을 넣고 혼합가스를 주입한 후, 상기 챔버 내 공기를 제1 산소농도로 유지하면서 무산소 용액을 제조하는 단계; 상기 무산소 용액을 이용하여 탄산수소 이온을 포함하는 제1 용액과, 철을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액 중에 상기 제2 용액을 주입하여 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 에이징하여 상기 1차 능철석 결정의 적어도 일부를 2차 능철석 결정으로 성장시켜 결정질 능철석을 형성하는 단계; 및 상기 결정질 능철석을 건조하는 단계를 포함하는, 결정질 능철석의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 산소농도는 1ppm 이하인 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 무산소 용액의 산소농도는 0.01ppm 이하이고, 산화환원전위(ORP)는 -250mV 내지 -300mV인 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 혼합가스는 수소가스(H_2) 및 질소가스(N_2)의 혼합가스이고, 상기 수소가스와 질소가스는 3:97 내지 10:90의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 용액의 탄산수소 이온 농도는 상기 제2 용액의 2가철 이온 농도에 비해서 0.95배 내지 1.25배로 구비되는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 용액 또는 제2 용액의 농도는 0.05mol/L 내지 2mol/L인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 용액은 30mL/h 내지 240mL/h의 속도로, 1시간 내지 8시간 동안 주입되는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 에이징은 20℃ 내지 30℃에서 4시간 내지 36시간 동안 수행되 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일측면에 따르면, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 결정질 능철석을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일측면에 따르면, 하나 이상의 일차입자의 성장 및 응집을 통해 형성된 구형의 이차입자를 포함하고, 상기 일차입자는 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나는 a축 방향 길이와 c축 방향 길이를 포함하고, 기 이차입자의 표면부에 구비되는 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정의 적어도 일부는 a축 방향 길이에 대한 c축 방향 길이가 더 길게 형성되고, 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정의 적어도 일부는 c축 방향 길이가 상기 이차입자

의 중심부를 향하는 방향으로 배향되어 입자로 나타나고, 하나의 이차입자 또는 복수의 이차입자가 응집되어 거대입자 형태의 결정질 능철석을 형성하는, 결정질 능철석을 포함할 수 있다.

- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 이차입자의 표면에 구비되는 결정질 능철석 결정의 종횡비는 a축 방향 길이에 대한 c축 방향 길이의 비율이고, 상기 종횡비는 1:3 내지 1:10인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 이차입자는 상기 1차 및 2차 결정질 능철석 결정 중 적어도 어느 하나의 c축 방향 길이가 상기 결정질 능철석의 중심으로부터 방사상으로 구비되어 구형으로 배열되는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum) 값은 0.19° 내지 0.32°인 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭 값에 의해 계산된 미결정의 크기는 20nm 내지 100nm인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼에서 (012)면의 피크 강도(I(012))에 대한 (104)면의 피크 강도(I(104))의 비(I(012)/ I(104))가 0.34 내지 0.40인 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 구형의 이차입자의 직경이 2 μ m 내지 30 μ m인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 결정질 능철석의 평균 길이는 2 μ m 내지 60 μ m인 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 결정질 능철석의 순도가 99.5 내지 99.9%인 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 있어서, 상기 결정질 능철석의 BET 비표면적은 15m²/g 내지 70m²/g인 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 결정질 능철석의 총공극부피는 0.03cm³/g 내지 0.08cm³/g인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은 저온 및 무산소 조건에서 높은 순도를 가지고, 결정도와 크기를 조절할 수 있는 능철석을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조 방법에 의하여 제조된 능철석을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정질 능철석을 제조하는 과정을 나타내는 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제2 용액의 주입 시간 및 에이징 시간을 제어하여 제조된 능철석에 대한 XRD 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제2 용액의 주입 시간 및 에이징 시간을 제어하여 제조된 능철석에 대한 SEM 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 및 제2 용액의 농도를 제어하여 제조된 능철석에 대한 XRD 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제1 및 제2 용액의 농도를 제어하여 제조된 능철석에 대한 SEM 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.
- [0038] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 영향 인자들의 복합적인 효과로 인해 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는

경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0039] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값 들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0041] 본 명세서에서 용어의 정의는 다음과 같다.

[0042] 1차 능철석 결정은 제2 용액에 제1 용액을 주입하여 초기에 형성된 능철석의 단일 결정을 가리킬 수 있다. 2차 능철석 결정은 에이징을 통해 1차 능철석 결정을 성장시킨 것을 가리킬 수 있다. 일차입자는 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나가 응집된 것을 가리킬 수 있다. 이차입자는 단수 또는 복수의 일차입자가 성장하여 구형의 결정질 능철석을 형성한 것을 가리킬 수 있다. 결정질 능철석은 하나의 이차입자로 형성된 것 또는 복수의 이차입자가 응집되어 형성된 것을 가리킬 수 있다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 결정질 능철석을 제조하는 과정을 나타낸 도면이다.

[0046] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 제1 산소농도를 갖는 챔버를 준비하는 단계; 상기 챔버 내에 불순물이 제거된 수용액을 넣고 혼합가스를 주입한 후, 상기 챔버 내 공기를 제1 산소농도로 유지하면서 무산소 용액을 제조하는 단계; 상기 무산소 용액을 이용하여 탄산수소 이온을 포함하는 제1 용액과, 철을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액 중에 상기 제2 용액을 주입하여 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 1차 능철석 결정을 포함하는 혼합 용액을 에이징하여 상기 1차 능철석 결정의 적어도 일부를 2차 능철석 결정으로 성장시켜 결정질 능철석을 형성하는 단계; 및 상기 결정질 능철석을 건조하는 단계를 포함하는, 결정질 능철석의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 결정질 능철석의 제조방법은 극협기성 환경에서 수행될 수 있다. 또한 상기 결정질 능철석의 결정을 형성하기 위한 제1 및 제2 용액은 무산소 용액을 이용하여 제조될 수 있다.

[0049] 우선 불순물이 제거된 수용액을 제1 산소농도를 갖는 챔버에 구비시킬 수 있다. 상기 제1 산소농도는 챔버 내의 산소 농도이고, 산소가 미량으로 존재하는 환경일 수 있다. 따라서 상기 제1 산소농도를 유지하면서 제조된 상기 무산소 용액은 산소를 약간 포함할 수 있다. 상기 무산소 용액은 상기 불순물이 제거된 수용액의 산소를 제거하여 제조한 것일 수 있다.

[0050] 상기 제1 산소농도는 챔버 내 공기 중의 산소농도를 말하고, 이는 대기 중 산소 농도보다 낮은 농도를 형성할 수 있다. 상기 제1 산소농도는 챔버를 질소가스 및 혼합가스로 채우고 촉매가 코팅된 팬박스를 통해 공기를 순환시켜 챔버 내의 산소를 제거하는 1차 과정과, 유리 용기에 Fe(II) 염이 용해된 무산소 용액을 넣고 마이크로 버블러를 통해 상기 챔버 내의 공기를 순환시켜 미량산소를 제거하는 2차 과정을 거쳐 형성될 수 있다. 상기 1차 및 2차 과정은 연속적으로 진행되거나 함께 진행될 수 있다.

[0051] 상기 제1 산소농도는 10ppm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 1ppm 이하로 형성될 수 있다. 상기 1차 과정에서 이용되는 상기 질소가스의 순도는 99.9%이상일 수 있으며, 바람직하게는 99.999% 이상일 수 있다. 상기 혼합가스는 수소(H₂) 및 질소(N₂)가 혼합되어 구비될 수 있다. 상기 혼합가스에서 수소와 질소는 3:97 내지 10:90의 부피비로 혼합될 수 있고, 바람직하게는 6:94의 부피비로 혼합될 수 있다.

- [0052] 또한 상기 촉매는 팔라듐을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 제1 산소농도를 갖는 챔버에 상기 불순물이 제거된 수용액을 넣은 후 수용액의 산소를 더 제거하는 과정을 거칠 수 있다. 상기 불순물이 제거된 수용액은 증류수 또는 탈이온수일 수 있다.
- [0055] 상기 산소를 더 제거하는 과정은 상기 챔버에 상기 불순물이 제거된 수용액을 넣은 후 챔버 내에 상기 혼합가스를 주입하고 챔버 내 공기를 촉매가 포함된 팬박스를 통해 순환시키고, 상기 산소가 제거된 수용액을 강하게 교반하면서 마이크로버블러를 이용하여 가스 퍼징함으로써 수행될 수 있다. 상기 마이크로버블러는 상기 불순물이 제거된 수용액 내의 산소를 제거하기 위하여 수행될 수 있다. 여기에서 사용되는 혼합가스는 상기 1차 과정에서 사용된 혼합가스와 동일한 것일 수 있다.
- [0056] 상기 산소를 더 제거하는 과정을 거친 후에 챔버 내 공기의 산소 농도는 상기 제1 산소농도로 유지될 수 있다. 즉 상기 불순물이 제거된 수용액을 넣기 전의 상기 챔버 내의 산소 농도로 유지될 수 있다.
- [0057] 상기 챔버 내에서 상기 불순물이 제거된 수용액은 상기 산소를 더 제거하는 과정을 거친 후, 무산소 용액으로 제조될 수 있다. 여기에서 무산소 용액이란 산소가 없거나 매우 미량으로만 존재하는 것(0.01 ppm 이하)을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 무산소 용액의 산화환원전위(ORP)는 -250mV 내지 -300mV일 수 있고, 바람직하게는 -260mV 내지 -290mV일 수 있다.
- [0061] 다음으로 상기 무산소 용액을 이용해 능철석 결정을 형성하는 용액을 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 제1 용액은 탄산수소 이온 또는 탄산이온을 포함할 수 있다. 상기 제1 용액은 상기 무산소 용액에 예를 들어 NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 및 Na_2CO_3 중 적어도 어느 하나를 혼합하여 제조할 수 있다. 따라서 상기 제1 용액은 HCO_3^- 이온 또는 CO_3^{2-} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 제2 용액은 철을 포함하는 용액일 수 있다. 상기 제2 용액은 상기 무산소 용액에 예를 들어 FeCl_2 , FeSO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 중 적어도 어느 하나를 혼합하여 제조할 수 있다 따라서, 상기 제2 용액은 철 이온을 포함할 수 있다. 상기 철 이온은 Fe^{2+} 일 수 있다.
- [0065] 그 다음으로 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 주입하여 상기 1차 능철석 결정을 형성시킬 수 있다. 상기 1차 능철석 결정은 상기 제1 용액 및 제2 용액이 혼합된 혼합 용액 내에 존재할 수 있다. 상기 제1 및 제2 용액의 농도, 상기 제2 용액이 주입되는 속도 및 상기 제2 용액을 주입하는 시간 중 적어도 어느 하나를 조절하여 상기 1차 능철석 결정의 결정의 크기를 조절할 수 있으며, 결정 크기와 밀접하게 연관되는 결정도(crystallinity)를 조절할 수 있다.
- [0067] 상기 제1 용액에서의 이온(탄산수소 이온 또는 탄산이온) 및 상기 제2 용액에서의 철 이온은 하기의 식 1과 같이 1:1의 몰비로 반응할 수 있다
- [0068] [식 1]
- [0069]
$$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$$
- [0070] 따라서 상기 혼합 용액을 형성하는 상기 제1 용액과 제2 용액의 농도는 거의 유사할 수 있다. 상기 제1 용액 및 제2 용액은 동일한 몰농도로 구비될 수 있다. 또는 상기 제1 용액의 농도는 제2 용액의 농도에 비하여 0.95배 내지 1.25배로 구비될 수 있다. 바람직하게는 상기 제1 용액 및 제2 용액의 몰농도는 1:1일 수 있다.

- [0072] 상기 제1 및 제2 용액 각각의 농도는 0.05mol/L 내지 2mol/L일 수 있다. 상기 제1 및 제2 용액 각각의 농도가 2mol/L를 초과하는 경우, 제조공정시 많은 비용이 소요되거나 혹은 염을 용해시키기 위한 별도의 공정(예, 산처리)을 추가해야 하는 문제가 있다. 또한 상기 제1 및 제2 용액의 농도가 0.05mol/L보다 적으면 혼합 용액의 농도가 너무 낮아져 능철석에 대한 과포화도가 작게 형성되어 해당 혼합 용액의 pH 조건에서 능철석 외에 이차상 불순물(예를 들어, 철수산화광물)이 함께 형성될 수 있다. 상기 이차상 불순물이 형성되는 경우 상기 1차 능철석 결정이 안정적으로 충분히 형성되기 어려울 수 있고, 순도가 감소할 수 있다.
- [0074] 상기 제2 용액은 제1 용액에 30mL/h 내지 240mL/h로 주입될 수 있다. 상기 제2 용액은 제1 용액에 1시간 내지 8시간 동안 주입될 수 있다.
- [0076] 상기 1차 능철석 결정의 적어도 일부는 상기 2차 능철석 결정을 형성할 수 있다. 상기 2차 능철석 결정은 상기 1차 능철석 결정을 포함하는 상기 혼합 용액을 에이징하여 형성될 수 있다. 상기 1차 능철석 결정은 시간의 경과에 따라 상기 2차 능철석 결정을 형성할 수 있으나, 상기 에이징을 통해 2차 능철석 결정을 더 빠르게 형성할 수 있다.
- [0077] 상기 2차 능철석 결정은 상기 1차 능철석 결정이 결정의 일방향(c축방향)으로 선호적으로 성장하면서 형성되는 것일 수 있다. 따라서 상기 2차 능철석의 단일 결정은 상기 1차 능철석 단일 결정에 비하여 결정형상적으로 매우 높은 종횡비(c축방향 수직길이 : a축방향 수평길이)를 가질 수 있다.
- [0079] 상기 에이징은 제2 용액의 주입 완료부터 상기 1차 능철석 결정이 포함된 혼합 용액을 강하게 교반하면서 수행될 수 있다. 상기 에이징은 에이징 온도 및 시간 중 적어도 어느 하나를 조절할 수 있으며, 그 결과 제조되는 상기 2차 능철석 결정의 크기, 형상 등의 물리적 특성 등을 조절할 수 있다.
- [0080] 상기 혼합 용액의 제조 과정에서 능철석의 초기 결정화가 이루어질 수 있고, 이후 추가적으로 에이징할 수 있다. 상기 에이징은 능철석 결정을 성장시키는 과정일 수 있다. 상기 에이징은 20℃ 내지 30℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 23℃ 내지 28℃에서 수행될 수 있다.
- [0081] 상기 에이징은 4시간 내지 36시간 동안 수행될 수 있다.
- [0083] 상기 에이징이 완료된 후 상기 혼합 용액은 적어도 일부의 1차 능철석 결정 및 적어도 일부의 2차 능철석 결정을 포함할 수 있다. 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정의 적어도 어느 하나는 하나 이상이 응집되어 결정질 능철석 입자들을 제조할 수 있다. 상기 결정질 능철석은 상기 1차 능철석 결정이 응집된 상태에서 2차 능철석 결정으로 성장하여 상기 결정질 능철석을 형성한 것일 수 있다. 또는 상기 결정질 능철석은 상기 1차 능철석 결정이 상기 2차 능철석 결정으로 성장한 후 응집되어 상기 결정질 능철석을 형성한 것일 수 있다. 상기 1차 및 2차 능철석 결정은 더 긴 길이를 가지는 방향이 상기 결정질 능철석의 중심을 향하도록 배열될 수 있다.
- [0085] 이와 같은 능철석 결정 또는 결정질 능철석이 포함된 상기 혼합 용액을 여과, 세척, 건조 등의 단계를 거쳐 결정질 능철석을 수득할 수 있다.
- [0086] 상기 제조 방법에 의하여 제조된 상기 결정질 능철석은 매우 고순도의 능철석일 수 있다. 상기 결정질 능철석의 광물상 기반으로 계산된 순도는 능철석(FeCO_3) 함량이 99.5% 이상이거나, 또는 99.5% 내지 99.9% 일 수 있다. 상기 결정질 능철석에서 이차상 불순물의 함량은 0.5% 이하인 것일 수 있다.
- [0088] 또한 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 상기의 제조방법에 의하여 제조된 결정질 능철석을 포함할 수 있다.
- [0090] 또한 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 하나의 일차입자가 성장하거나 또는 복수개의 응집된

일차입자들이 성장하여 구형의 이차입자를 형성할 수 있다. 상기 일차입자는 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 따라서 1차 능철석 결정 또는 2차 능철석 결정만으로 형성되거나 1차 능철석 결정과 2차 능철석 결정이 복합되어 형성될 수 있다. 상기 일차입자를 형성하는 결정들(1차 능철석 결정 및/또는 2차 능철석 결정)은 a축 방향 길이와 c축 방향 길이를 포함하고, 상기 구형의 이차입자의 표면부에 구비되는 결정들의 적어도 일부는 a축 방향 길이에 비하여 c축 방향 길이가 더 길게 형성되고, 상기 일차입자를 형성하는 결정들의 적어도 일부는 상기 이차입자의 중심부를 향하는 방향으로 배향되고, 하나의 이차입자 또는 복수의 이차입자가 응집되어 결정질 능철석을 형성하는, 결정질 능철석을 포함할 수 있다.

[0092] 상기 2차 능철석 결정은 상기 1차 능철석 결정이 결정의 일방향을 선호하여 성장한 것일 수 있다. 상기 1차 능철석 결정이 성장하는 방향은 a축 길이 방향 또는 c축 길이 방향일 수 있고, 바람직하게는 c축 길이 방향일 수 있다. 상기 2차 능철석 결정은 일방향을 선호하여 성장되기 때문에 상기 1차 능철석 결정에 비하여 매우 높은 종횡비를 가질 수 있다.

[0093] 상기 1차 능철석 결정 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나는 하나 이상이 응집되어 상기 이차입자를 형성할 수 있다. 상기 이차입자는 상기 1차 능철석 결정이 응집된 상태에서 에이징을 통하여 2차 능철석 결정으로 성장하여 형성된 것일 수 있다. 또는 상기 이차입자는 상기 1차 능철석 결정이 상기 2차 능철석 결정으로 성장한 후 응집되어 형성된 것일 수 있다. 또는 상기 이차입자는 상기 1차 능철석 결정과 2차 능철석 결정을 함께 포함할 수 있다.

[0095] 상기 2차 능철석 결정의 적어도 일부는 입자의 더 긴 축 방향이 상기 이차입자의 중심을 향하도록 배열될 수 있다. 따라서 상기 1차 및 2차 능철석 결정 중 적어도 어느 하나는 c축 방향 길이가 상기 이차입자의 중심을 향하는 방향으로 배열될 수 있다. 상기 2차 능철석 결정은 상기 이차입자의 중심으로부터 방사상으로 구비되어 배열될 수 있다. 따라서 상기 이차입자는 전체적으로 구형으로 형성될 수 있다. 상기 이차입자는 그 자체로 상기 결정질 능철석을 형성할 수 있고, 2개 이상이 응집되어 거대 입자로서 상기 결정질 능철석을 형성할 수 있다.

[0097] 상기 2차 능철석 결정의 종횡비는 a축 방향 길이에 대한 c축 방향 길이의 비율일 수 있다. 여기에서 상기 c축 방향 길이는 상기 a축 방향 길이보다 더 길 수 있다. 상기 2차 능철석 결정의 종횡비는 결정의 성장 조건에 따라 다르게 형성될 수 있다. 상기 2차 능철석 결정의 a축:c축의 비율은 1:3 내지 1:10일 수 있다.

[0099] 상기 결정질 능철석의 직경은 결정의 성장 조건을 조절하여 다르게 조절될 수 있다. 상기 결정질 능철석은 단일의 이차입자로 전체적으로 구형으로 구비될 수 있고, 또는 복수의 이차입자가 응집되어 형성될 수 있다.

[0100] 이때 상기 이차입자의 직경은 2 μm 내지 30 μm 이거나, 바람직하게는 상기 이차입자의 직경은 2 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.

[0101] 또한 이때 상기 결정질 능철석의 평균 길이는 2 μm 내지 60 μm 인 것일 수 있다. 또는 상기 결정질 능철석의 직경은 2 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다. 또는 상기 결정질 능철석의 직경은 2 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다. 또는 상기 결정질 능철석의 직경은 30 μm 내지 60 μm 인 것을 수 있다.

[0102] X-선 회절(XRD) 분석 데이터에 대한 리트벨트 분석으로 계산된 상기 결정질 능철석의 광물상 기반 순도는 99.5% 이상이거나, 또는 99.5 내지 99.9%일 수 있다. 상기 결정질 능철석에서 이차상 불순물은 0.5% 이하로 존재할 수 있다. 이는 1차 능철석 결정을 형성하는 단계에서 용액 내 불순물 함량(예, Ca, Mg와 같은 용존 금속이온), 철 이온(Fe^{2+})의 농도, 용존산소의 존재, 그리고 혼합용액의 에이징 시간 등에 따라 달라질 수 있다. 바람직하게는 철 이온(Fe^{2+})의 농도는 0.05mol/L 이상, 용존산소농도(DO) 0.01ppm 이하, 에이징시간 1시간 이상이 요구될 수 있다.

[0104] 상기 결정질 능철석은 Cu-K α 를 사용한 XRD 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum) 값은 0.19° 내지 0.32° 인 것일 수 있다. 또한 상기 결정질 능철석은 Cu-K α 를 사용한 X-선 회절

(XRD) 분석 스펙트럼의 (104)면에서 반치폭 값에 의해 계산된 미결정의 크기는 20nm 내지 100nm인 것일 수 있다. 또한 상기 결정질 능철석은 Cu-K α 를 사용한 X-선 회절(XRD) 분석 스펙트럼에서 (012)면의 피크 강도($I_{(012)}$)에 대한 (104)면의 피크 강도($I_{(104)}$)의 비($I_{(012)}/I_{(104)}$)가 0.34 내지 0.40인 것일 수 있다.

[0106] 상기 결정질 능철석의 BET 비표면적은 $15\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $70\text{m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0107] 상기 결정질 능철석의 총공극부피는 $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.08\text{cm}^3/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 실시예에 의한 결정질 능철석은 하기와 같은 과정에 의하여 제조될 수 있다.

[제조예]

[0112] 1. 극혐기성 환경 조성

[0113] 미국 Coy사의 Vinyl Type B 혐기성 챔버 및 해당 회사에서 제공하는 기본 장치들을 이용하였다. 챔버 내부의 공기를 고순도 N_2 가스(99.999%)와 혼합가스($\text{H}_2:\text{N}_2=6\%:94\%$)로 채운 뒤, 지속적으로 팔라듐 코팅된 산화알루미늄 입자로 구성된 촉매가 설치된 팬박스를 통해 순환시켜 챔버 내 공기 중에 있는 미량의 산소를 제거하였다(도 1의 ③). 또한, 추가적으로 Fe(II)염이 용해된 용액에 마이크로버블러를 통해 챔버 내 공기를 지속적으로 순환시켜 공기중 남아있을 수 있는 미량의 산소를 추가 제거하도록 보완 설계하였다. 결과적으로 챔버 내 공기 중 산소의 농도는 1ppm 이하로 유지되었다.

[0114] 2. 무산소 용액 제조

[0115] 4L의 용기에 18.2M Ω 의 탈이온수(Deionized-water)를 넣고 이를 극혐기성 환경이 조성된 챔버 안으로 옮긴 뒤 가열식 자석교반기와 막대자석을 이용하여 강하게 교반하면서 마이크로버블러를 이용하여 혼합가스($\text{H}_2:\text{N}_2=6\%:94\%$)를 10분간 이 용액에 주입하여 가스 퍼징하였다(도 1 ②). 결과적으로 이러한 간소화된 혼합가스 퍼징 공정만으로 탈이온수 내 용존산소 농도가 약 5분만에 초기 7~10ppm에서 0.00ppm으로 감소하였으며, 최종적으로 제조된 무산소 용액의 산화환원전위(ORP)는 -278.6 ± 1.4 로서 용액 내 극무산소 환경이 조성되었다.

[0116] 3. 혼합 용액 제조

[0117] 제조된 무산소 용액과 NaHCO_3 와 FeCl_2 시약을 이용하여 능철석 혼합 용액인 HCO_3^- 용액과 Fe^{2+} 용액을 0.1mol/L 농도로 각각 제조하였다.

[0118] 4. 혼합 용액 혼합

[0119] Fe^{2+} 용액 240mL를 60mL 주사기 4개에 나누어 담고 이를 다중 주사기 주입 펌프를 이용하여 60mL/h의 일정한 속도로 Fe와 같은 농도의 HCO_3^- 용액 240mL이 담긴 반응용기에 4시간 동안 주입하였다. Fe^{2+} 용액의 주입이 끝난 후 혼합 용액을 1일간 추가적으로 에이징(aging: 용액 주입이 끝난 후에 동일 조건에서 반응을 지속하여 결정을 숙성시키는 것)하였다. HCO_3^- 용액에 Fe^{2+} 용액을 주입하여 혼합 용액을 제조하고, 추가적인 에이징 과정에서 혼합 용액은 지속적으로 강하게 교반되었다. 능철석 결정 성장의 핵심 인자를 규명하기 위해 서로 다른 반응 시간(용액주입: 15분~4시간, 에이징: 4~36시간) 조건에서 각각 반응을 종료하고 능철석을 수득하였으며, 또한 Fe^{2+} 및 HCO_3^- 용액의 농도를 0.1~1.2mol/L 범위에서 다르게 제조하여 용액 혼합 및 에이징 과정에서의 반응시간 외에 추가적으로 서로 다른 농도 조건에서 능철석을 제조하였다. 여기에서 Fe^{2+} 용액은 Fe^{2+} 를 포함하는 용액을 의미하고, HCO_3^- 용액은 HCO_3^- 을 포함하는 용액을 의미한다.

[0120] 5. 침전물 고액 분리

[0121] 반응이 끝난 혼합 용액은 0.45 μm 공극 크기의 멤브레인 여과장치와 진공펌프를 이용하여 고액 분리하고 무산소

용액을 이용하여 결정질 능철석 표면에 묻어있을 수 있는 불순물 이온(예, Na^+ , Cl^-)들을 세척하였다.

6. 건조 및 보관

여과된 침전물을 살레에 담아 가열식 자석교반기 위에서 50~60℃의 온도로 1일간 가열 건조 후, 아게이트 막자 사발을 이용하여 분말화 한 후, 실리카겔이 들어있는 진공 데시케이터에 넣어 추가 건조 및 보관하였다.

[실시예 1]

제조예에서 혼합 용액의 반응 시간을 다르게 설정하고 결정질 능철석을 제조하였다. 혼합 용액의 반응 시간은 제2 용액을 주입하는 시간을 조절하거나 에이징 시간을 조절하는 방법으로 조절하였다. 제2 용액은 15분 내지 4시간의 범위에서 주입되었고, 에이징은 4시간 내지 36시간의 범위에서 수행되었다. 여기에서 혼합 용액의 농도는 0.1mol/L이고, 제2 용액은 60mL/h의 속도로 주입되었다.

표 1

구분	제2 용액 주입 시간	에이징 시간
실시예 1-1	15분	없음
실시예 1-2	1시간	없음
실시예 1-3	4시간	없음
실시예 1-4	4시간	4시간
실시예 1-5	4시간	10시간
실시예 1-6	4시간	24시간
실시예 1-7	4시간	36시간

[실시예 2]

제조예에서 혼합 용액의 농도를 다르게 설정하고 결정질 능철석을 제조하였다. 혼합 용액은 제1 용액과 제2 용액을 1:1의 농도비로 혼합하여 제조하고, 제1 용액과 제2 용액의 농도를 0.1M에서 1.2M까지 변화시켰다. 상기 혼합 용액은 60mL/h의 속도로 총 4시간 동안 주입(총 240mL 주입)하고, 에이징은 24시간 동안 수행하였다.

표 2

구분	혼합 용액의 농도(mol/L)
실시예 2-1	0.1
실시예 2-2	0.4
실시예 2-3	1.2

상기에서 제조된 결정질 능철석의 특성을 분석하였다. 조건을 달리하여 제조된 결정질 능철석의 이화학적 특성을 확인하기 위하여 X-선 회절(XRD) 분석, 해당 XRD 데이터에 대한 추가적인 리트베틀 정련 분석, 주사전자현미경(SEM) 분석 및 질소흡탈착식 BET 비표면적 분석을 실시하였다.

(1) 반응시간(제2 용액 주입 시간 및 에이징 시간) 변화에 따른 능철석의 물리적 특징

혼합용액의 농도($[\text{Fe}^{2+}]=[\text{HCO}_3^-]$)와 혼합용액의 온도가 각각 0.1M(mol/L)과 25℃로 고정된 조건에서 반응시간(제2 용액 주입 및 에이징)을 변화시키며 능철석을 합성하였다. 제2 용액 주입시간의 증가는 15분에서 4시간까지, 용액 주입 종료 후 추가적인 에이징은 4시간에서 36시간까지 실시하였으며, 그 결과 제조된 능철석의 XRD와 SEM 분석결과를 각각 도 2 및 3에 나타냈다.

그 결과, 제2 용액 주입시간 및 에이징 시간 증가에 따라 능철석 표준물질의 XRD 패턴과 비교하여 이차광물상의 존재 없이 능철석의 XRD 피크만이 관찰되며, 능철석 피크들의 강도가 점차 증가하여 고순도 능철석이 형성되고 그 결정도가 점차 증가하는 것으로 확인되었다(도 2).

SEM 이미지에서는, 반응 시간의 증가에 따라 수십 나노미터의 능면체의 작은 결정들이 점차 방사상으로 집합 성

장하여 수 마이크로미터 크기의 구형의 큰 입자로 변해가는 구형 결정 형상의 특성이 확인되었다(도 3).

[0137] XRD 및 SEM 결과를 종합하면, 이러한 반응 시간을 증가시킬수록 능철석의 결정 크기와 결정도가 증가하는 것을 확인할 수 있어 반응시간이 능철석의 형성 및 결정 크기와 결정도 증가와 관련이 있는 것을 알 수 있다.

[0138] 한편, 24시간부터 36시간까지의 에이징 과정에서는 결정도의 큰 변화가 나타나지 않아 본 실험조건에서는 24시간의 에이징이 능철석의 결정도 증가에 충분한 조건인 것으로 확인되었다.

[0140] (2) 혼합 용액 농도 변화에 따른 능철석의 물리적 특성

[0141] 혼합 용액의 온도를 25℃로 설정하고, 에이징 조건은 앞서 확인된 가장 높은 결정도의 능철석이 합성될 수 있는 24시간으로 고정한 뒤, 혼합 용액($[\text{Fe}^{2+}]=[\text{HCO}_3^-]$)의 농도를 0.1M에서 1.2M까지 변화시키며 능철석을 합성하였다. 이렇게 제조된 능철석의 XRD와 리트벨트 정련법 분석결과를 도 4, 5 및 표 1에 각각 나타냈다. 도 5에서 A, C는 0.1M 농도로 제조된 능철석의 이미지이고, B, D, E는 1.2M 농도로 제조된 능철석의 이미지이다.

[0142] 그 결과, 혼합 용액의 농도가 0.1, 0.4, 그리고 1.2M까지 증가함에 따라 XRD 피크 강도가 증가하며, 능철석의 주 결정면인 (104)면에 해당하는 XRD 피크의 반치폭(FWHM) 값이 0.311° , 0.232° , 그리고 0.203° 으로 감소하였다. XRD피크의 반치폭이 작을수록 해당 결정면의 발달 정도가 높음을 의미하므로, 상기 XRD 피크의 반치폭 값은 본 발명에 따른 능철석 제조 방법에 의해 제조된 능철석 결정면이 발달한 것 즉, 결정도가 증가된 것을 의미하는 것이다(도 4).

[0143] 도 4의 XRD데이터를 리트벨트 정련법으로 분석하여 그 결과를 아래 표 3에 나타냈다.

표 3

혼합 용액 농도(M)	구조 파라미터(Å)		미결정 크기(nm)	GOF
	a-axis	c-axis		
0.1	4.716(4)	15.37(4)	20.4 ± 0.4	2.12
0.4	4.717(3)	15.37(2)	39.6 ± 1.0	2.30
1.2	4.709(6)	15.41(4)	92.7 ± 3.7	1.58

[0145] [표 3]에서 미결정 크기는 (104) 면에 대해 계산되었으며, GOF(Goodness of Fit)는 모델값과 실제 분석데이터의 일치도를 의미하고 1에 가까울수록 좋으며, 본 리트벨트 정련법 계산은 신뢰할만한 수준임을 지시한다.

[0146] 혼합 용액의 농도 증가에 따라 구조 파라미터 c축의 길이가 15.37에서 15.41Å로 증가하였으며, 미결정(crystallite, 광물을 구성하는 최소 구조단위) 크기는 20.4에서 92.7nm로 증가한 것으로 확인되었다. 이는 혼합 용액 농도 증가에 따른 결정도 증가가 능철석 미결정 크기의 증가와 연관됨을 의미한다.

[0147] SEM 이미지 분석결과(도 5), 혼합 용액의 농도가 0.1에서 1.2M로 증가함에 따라 저배율 이미지에서 능철석 구형 입자의 크기 또한 2~8에서 5~15μm로 크게 증가하는 것으로 확인되었다(도 5A 및 B).

[0148] 또한, 고배율 이미지에서 구형의 능철석 입자 표면의 능면체 결정의 크기가 증가하며 구체적으로는 a축 방향으로 0.2~0.5에서 0.4~1.3μm로 증가하였다(도 5C 및 D). 구형 입자의 표면 결정 형상이 더욱 명확하게 관찰되는 1.2M에서 합성된 능철석의 단면에 대한 SEM 분석 결과(도 5E), 능철석의 결정들이 구형 입자 중심으로부터 방사상으로 성장하여 c축 방향으로 신장되었으며, 구형 입자의 표면에 뾰족하게 나타난 모서리의 형상 특징은 능철석의 주 결정면인 (104)면의 발달과 교차에 의해 야기된 것으로 확인되었다.

[0150] 또한 상기 능철석의 BET-비표면적을 분석하여 하기의 표 4에 나타냈다.

표 4

혼합 용액 농도(M)	BET-비표면적(m^2/g)	총공극부피(cm^3/g)
0.1	60.3	0.0704
0.4	44.5	0.0595
1.2	20.2	0.0317

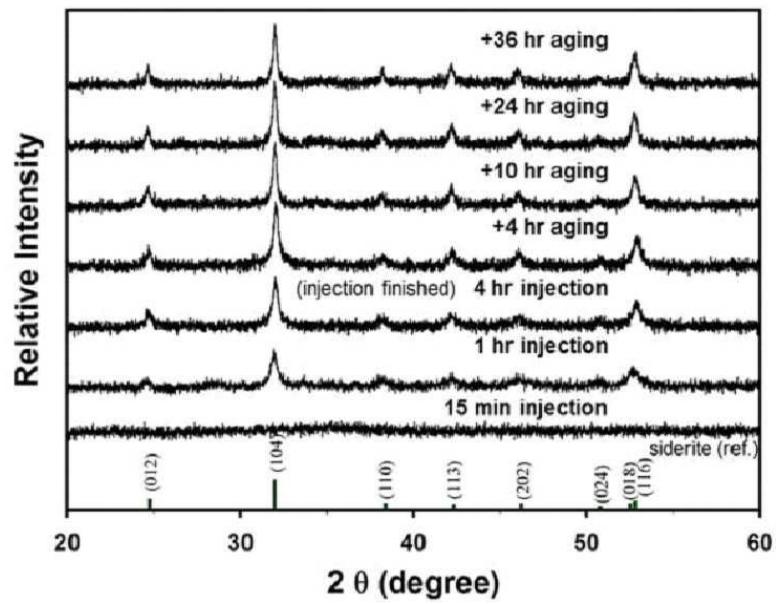
- [0152] 혼합 용액의 농도가 0.1, 0.4, 그리고 1.2M까지 증가함에 따라 결정 성장에 의해 결정의 비표면적이 60.3, 44.5, 그리고 $20.2\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하며, 총공극부피 또한 0.0704, 0.0595, 그리고 $0.0317\text{cm}^3/\text{g}$ 으로 감소하는 것으로 확인되었다.
- [0153] 이러한 결과들은 본 실험조건에서 제조된 결정질 능철석들은 용액 내 능철석에 대한 충분한 포화도가 형성되어 그 영향으로 구형 결정성장 메커니즘에 의해 결정의 성장이 제어되며, 능철석 구형입자들의 표면 이화학 반응들은 주로 외부 노출된 (104)면에서 발생하고, 이는 결정의 성장에 따른 비표면적 값에 크게 의존함을 제시한다.
- [0155] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

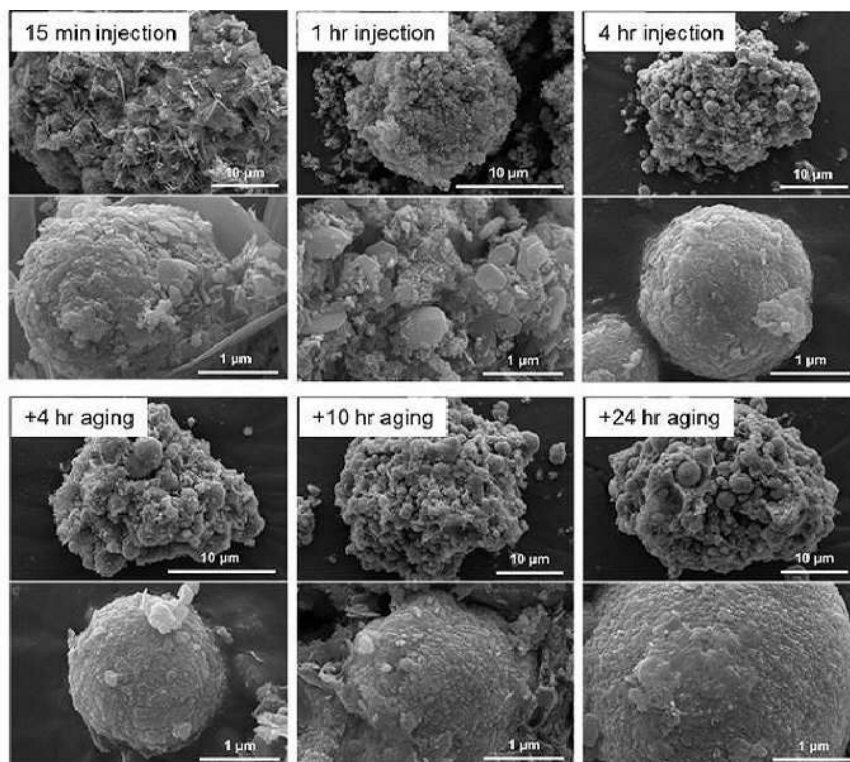
도면1



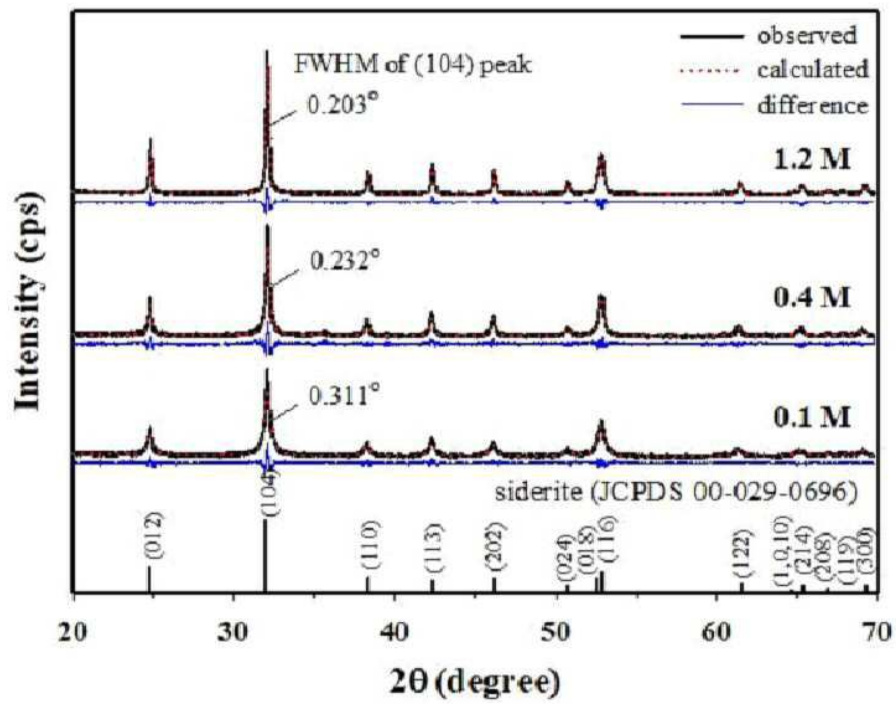
도면2



도면3



도면4



도면5

