(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0153850
(43) 공개일자 2023년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/22 (2006.01) *C01G 49/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/22 (2013.01)
C01G 49/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0053803
(22) 출원일자 2022년04월29일
심사청구일자 2022년04월29일

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자**

(57) 요 약

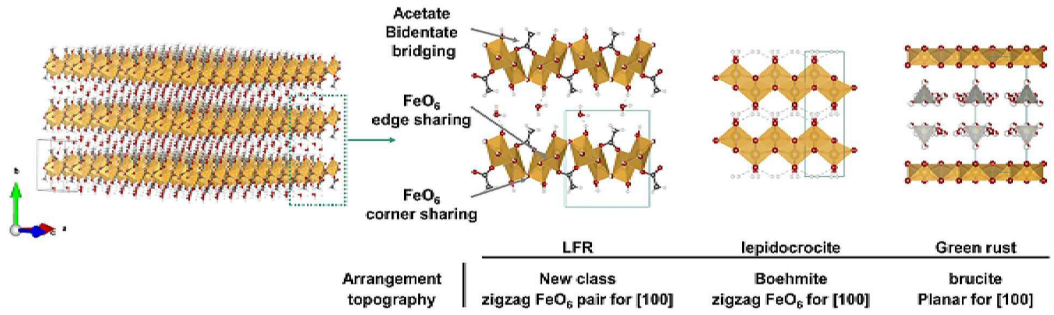
본 발명은 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자를 개시한다. 본 발명은 하기 (a) 내지 (c)의 조건을 만족하는 신규 결정 구조를 갖는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)인 것을 특징으로 한다.

(a) 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속함;

(b) 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속함;

(c) 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854 ± 0.002 Å, b= 11.491 ± 0.007 Å, c = 9.818 ± 0.004 Å, 그리고 β= 88.47 ± 0.005° 범위임(이 때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리임).

대 표 도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711147754
과제번호	2019R1A2C3006587
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 기초연구사업 중견연구
연구과제명	금속 및 금속산화물 기반 항암 면역치료용 복합스캐폴드 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345345460
과제번호	2019R1I1A1A01062020
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 학문균형발전지원사업
연구과제명	생체 응용을 위한 규칙적 배열을 갖는 콜로이드성 금속산화물 나노구조체 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2022.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 (a) 내지 (c)의 조건을 만족하는 신규 결정 구조를 갖는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust):

(a) 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속함;

(b) 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속함;

(c) 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854 ± 0.002 Å, b= 11.491 ± 0.007 Å, c = 9.818 ± 0.004 Å, 그리고 β= 88.47 ± 0.005° 임(이 때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 격자 내 원소의 결정학적 위치(Atomic coordinates) 및 등가 등방성 변위 매개변수(equivalent isotropic displacement parameter)는 하기 표 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

[표 1]

원소	*x*	*y*	*z*	B_{eq}	*Occ.*
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

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

[화학식 1]

$FeO_xC_yH_z$

(상기 화학식1에서. x는 3 내지 3.5 사이의 소수(3≤y≤3.5)이고, y는 0.67 내지 1 사이의 소수(0.67≤z≤1)이며, z는 1.94 내지 3.5 사이의 소수(1.94≤n≤3.5) 이다)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은,

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

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

을 포함하고,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 상기 유기 음이온에 의해 상기 층상 사이의 거리를 갖는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 음이온은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합되는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 이웃한 상기 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 음이온에 의해 지그재그형으로 코너 쉐어링(corner sharing) 및 엣지 쉐어링(edge sharing)을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개인 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이트렛은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 음이온은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust).

청구항 10

제1항에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 수산화철 나노입자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함되는 것을 특징으로 하는 수산화철 나노입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 산화철 수산화물 제2철 층상 구조 사이에 삽입된 음이온 유기물에 의한 새로운 결정 구조를 갖는 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

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

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

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

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예는 유기 음이온이 나노 플레이트렛 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격을 가지는 새로운 결정 구조인 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자를 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 실시예는 유기 음이온이 나노 플레이트렛에 포함된 FeO_6 팔면체의 배열에 뒤틀림과 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기 (a) 내지 (c)의 조건을 만족하는 신규 결정 구조를 갖는다.

[0013] (a) 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속함; (b) 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속함; (c) 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854 ± 0.002 Å, b= 11.491 ± 0.007 Å, c = 9.818 ± 0.004 Å, 그리고 β= 88.47 ± 0.005° 임(이 때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리임).

[0014] 상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 격자 내 원소의 결정학적 위치(Atomic coordinates) 및 등가 등방성 변위 매개변수(equivalent isotropic displacement parameter)는 하기 표 1을 만족할 수 있다.

[0015] [표 1]

원소	*x*	*y*	*z*	B_{eq}	*Occ.*
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

[0016]

[0017] 상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $FeO_xC_yH_z$

[0020] (상기 화학식1에서. x는 3 내지 3.5 사이의 소수($3 \leq y \leq 3.5$)이고, y는 0.67 내지 1 사이의 소수($0.67 \leq z \leq 1$)이며, z는 1.94 내지 3.5 사이의 소수($1.94 \leq n \leq 3.5$) 이다)

[0021] 상기 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은, 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(FeO_6 octahedral structure)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet); 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛 사이에 삽입된 유기 음이온;을 포함하고, 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 상기 유기 음이온에 의해 상기 층상 사이의 거리를 가질 수 있다.

[0022] 상기 나노 플레이트렛과 상기 유기 음이온은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다.

[0023] 상기 나노 플레이트렛은 이웃한 상기 FeO_6 팔면체 구조가 상기 유기 음이온에 의해 지그재그형으로 코너 쉐어링(corner sharing) 및 엣지 쉐어링(edge sharing)을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛은 2개 내지 16개일 수 있다.

[0025] 상기 나노 플레이트렛은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 유기 음이온은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함한다.

[0028] 상기 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 유기 음이온이 나노 플레이트렛 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격을 가지는 새로운 결정 구조인 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자를 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 유기 음이온이 나노 플레이트렛에 포함된 FeO_6 팔면체의 배열에 뒤틀림과 나노 플레이트렛의 적층 구조를 형성하는 층상 페릭 수산화철 및 이를 포함하는 수산화철 나노입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1a 및 도 1b는 수산화철의 새로운 결정 구조인 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust, LFR) 및 종래의 수산화철의 결정 구조를 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 도시한 개략도이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 예시를 도시한 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) 에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 결합 구조를 도시한 개략도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 명시야 투과전자현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 저전압(80 kV)에서 측정한 투과주사전자현미경(Scanning Transmission Electron microscopy) 이미지를 도시한 것이며, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제한시야 전자회절 분석 이미지를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 층상 간격을 나타내는 강도 프로파일(intensity profile)이고, 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 표면 특성을 도시한 그래프이며, 도 10 내지 도 14는 는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 구성 성분 분석을 도시한 그래프이고, 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 아세테이트의 배위를 측정한 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)과 수산화물 제2철 다형체의 라만 분석 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 결정구조를 분석한 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석과 LFR 결정구조 사진을 도시한 것이고, 도 18은 기존의 결정 구조와 비교한 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 LFR 결정구조 형성 과정을 도시한 개략도이다.

도 20은 유리 기판위에 고농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 21는 유리 기판위에 중간 농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이며, 도 22은 유리 기판위에 저농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 23는 투과전자현미경을 통해 얻은 n = 200개의 입자로 측정한 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 너비와 적층 방향 두께의 평균 길이의 가우스 분포를 도시한 그래프이다.

도 24는 측면 및 축 방향(lateral and axial directions)에서의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 성장 역학(Growth kinetics)을 도시한 그래프이고, 도 25는 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 성장 모드를 도시한 개략도이며, 도 26은 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 측면 및 축 정렬(lateral and axial alignment)의 개략도이다.

도 27은 공기(산화성), Ar+H_2(환원성) 및 Ar(비활성) 분위기에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말에 대한 인-시츄 XRD 패턴(In situ thermal XRD pattern)을 도시한 그래프이고, 도 28은 도 27에 대한 상 변화 다이어그램을 도시한 그래프이다.

도 29는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제2 열처리 단계 시간(반응 시간)에 따른 변화를 도시한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지 및 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 도시한 것이다.

도 30은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 31은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 분말 X선 회절(XRPD) 그래프를 도시한 것이며, 도 32는 용매(H_2O)의 함량에 따라 마그네타이트(magnetite)에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)로 변화되는 상의 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] 수산화물의 제조 방법은 주로 입자 지향 부착과정을 통해 형성되며, 나노 단위의 빌딩블록(building block)의 콜로이드성 조립을 통해 성장된다. 입자 지향 부착 과정은 이방성이나 유기물질과 복합된 구조 형성과 관련이 있는 새로운 성장 모델로 알려져 있다.

[0045] 도 1a 및 도 1b는 수산화철의 새로운 결정 구조인 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust, LFR) 및 종래의 수산화철의 결정 구조를 도시한 개략도이다.

[0046] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 수산화물 제2철 층상 사이에 아세테이트가 삽입되어 입자의 크기 대비 상대적으로 넓은 간격을 지닌 새로운 결정 구조 물질로, 유기물 음이온인 아세테이트가 FeO_6 팔면체의 배열에 뒤틀림과 수산화물 층상의 적층을 만들어냄으로써 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust; LFR) 구조를 형성할 수 있다.

[0047] 수산화물 합성에 과도하게 들어간 물 분자 또한 준안정상인 페리하이드라이트(ferrihydrite)에서 안정상인 마그네타이드(magnetite)로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여해 아세테이트와 더불어 새로운 결정 구조 형성에 결정적인 역할을 할 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 현재 알려진 수산화물 제2철 층상 구조인 레피도크로사이트(lepidocrocite)와 그린 러스트(green rust) 등과는 전혀 다른 새로운 결정 구조를 갖는다.

[0050] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기 (a) 내지 (c)의 조건을 만족하는 신규 결정 구조를 갖는다.

[0051] (a) 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속하고, (b) 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속하며, (c) 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854 ± 0.002 Å, b= 11.491 ± 0.007 Å, c = 9.818 ± 0.004 Å, 그리고 β= 88.47 ± 0.005° 이다(이 때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리임).

[0052] a는 [100] 축 방향의 단위 격자(unit cell)의 한 변을 의미하고, c는 [001] 축 방향의 단위 격자(unit cell)의

한 변을 의미하며, β는 ac 면(ac plane)과 b축 사이의 각을 의미한다.

[0053] 하나의 물질이 하나 이상의 결정구조를 갖는 것을 다형(polymorphism)이라고 하며, 결정 구조는 6가지의 결정계(crystal system)의 내부구조로 이에 따라 물질의 특성이 달라진다. 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 싱크로톤(Synchrotron) HRPD와 라만(Raman) 분석을 통해 기존의 FeOOH 다형체들의 결정구조와는 다른 새로운 결정구조를 가지며, 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속하고, 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속하며, 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854(2) Å, b= 11.491(7) Å, c = 9.818(4) Å, 그리고 β= 88.47(5)° (이때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리이다)를 갖는다.

[0054] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 결정학적 데이터는 하기 [표 2]와 같다.

[0055] [표 2]

[0056]

$Fe_2O_4H_2 \cdot (CH_3COO) \cdot H_2O$	
결정계(Crystal system), 공간군(Space group)	단사정계(Monoclinic), *Pn* (No.7)
a, Å	3.854(2)
b, Å	11.491(7)
c, Å	9.818(4)
β	88.47(5) °
부피(Volume), $Å^3$	434.6(4)
Z	2
화학식량(Formula weight; M_r)	254.78
밀도(Density), calc. g/cm^3	0.973
온도(Temperature), K	298
파장(Wavelength), Å	1.5225
Step scan increment, 2*θ*	0.02 °
2*θ* 범위(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

[0057] 표 2에서, 부피는 단위 격자의 부피를 의미하고, Z는 양성자 수(proton number)를 의미하며, 화학식량은 (화학식)조성식에 포함되는 원소의 원자량의 합을 의미하고, 밀도는 무게/부피 - TGA 측정을 통해 구한 값을 의미하며, 온도는 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 측정 온도를 의미하고, 파장은 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석에 사용되는 X-ray의 파장을 의미한다.

[0058] XRD는 X-선 발생원 및 검출기가 원주를 따라 이동하면서 회절각(2Θ)을 스캔하는 방식으로 측정한다. 이 때, 2Θ 범위(range)는 스캔하는 범위를 의미하고, step scan increment는 입사각의 증가량을 의미하며, R-factor는 리파인먼트(refinement) 결과에 대한 reliable factor이기에, 계산값과 측정값의 차이를 %로 표현한 것이기에, 계산값의 신뢰도를 나타낸다.

[0059] R_p 는 하기 식 1로 계산될 수 있고, R_{wp} 는 하기 식 2로 계산될 수 있으며, R_{exp} 는 하기 식 3로 계산될 수 있고, R_{bragg} 는 하기 식 4로 계산될 수 있다.

[0060] [식 1]

[0061]
$$R_p = 100\frac{\sum_{i=1,n}|y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

[0062] [식 2]

[0063] $$R_{wp} = \{ \sum_i w_i \{ y_i(obs) - y_i(calc) \}^2 / \sum_i w_i y_i(obs)^2 \}^{1/2}$$

[0064] [식 3]

[0065] $$R_{exp} = \{ (N - P + C) / \sum_i w_i y_i(obs)^2 \}^{1/2}$$

[0066] [식 4]

[0067] $$R_I = (\sum_{hkl} | I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc) | / \sum_{hkl} I_{hkl}(obs))$$

[0068] XRD로 시료의 전자 밀도를 측정 할 때 실제로는 원자의 결합이나 배열에 의해 전자 밀도가 구형이 아닌 3차원 방향으로 찌그러진다. 분말 XRD에서는 전자 밀도를 구형으로 가정하고 원래에서 얼마나 벌어지는지 계산하는데, 이 때, B는 써멀 팩터(thermal factor)이고, eq는 구형을 가정한 변수이다.

[0069] G.O.F.는 good of fitness로 카이제곱검정(reduced chi-square)이며, 관찰된 비율 값이 기대값과 동일한지 조사하는 적합도 검정을 의미한다.

[0070] 표 2는 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석에서 얻은 LFR의 결정학적 데이터로 결정계, 공간군, 단위 격자 각 변의 길이, 각도, 부피, 분자량, 밀도 및 분석에 사용된 정보들을 포함하며 위 분석의 신뢰도를 보여준다.

[0071] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 격자 내 원소의 결정학적 위치(Atomic coordinates) 및 등가 등방성 변위 매개변수(equivalent isotropic displacement parameter)는 하기 표 1을 만족할 수 있다.

[0072] [표 1]

[0073]

원소	*x*	*y*	*z*	B_{eq}	*Occ.*
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

[0074] 표 1에서 x, y 및 z는 각 원자의 단위 격자 안에서의 좌표를 의미하고, *Occ.*은 분율(site occupancy)로 단위 격

자 속 원자 사이트에서 해당 원자가 존재하는 분율(예를 들어, 한 개가 존재하면 1을 의미함)을 의미하며, 또한, 표 1에서 괄호 안의 숫자는 결과값의 표준편차로 0.4096(19)는 0.4096 ± 0.019 를 의미할 수 있다.

[0075] 또한, B_{eq} 는 XRD로 전자 밀도를 측정 할 때 3차원 방향별로 써멀 팩터(thermal factor)를 산출하는데 실제 원자는 결합이나 배열 때문에 구형이 아닌 찌그러지는 형태를 나타내는데, 이를 구형(eq)으로 가정하고 써멀 팩터(thermal factor B)를 산출한 값이다.

[0076] 또한, *Occ.*은 Occupancy(분율)로, 산소원자 하나를 1이라고 가정했을 때 얼마큼의 원자가 유닛 셀(unit cell)을 차지하는 정도를 나타내는 값이다.

[0077] 표 1은 단위격자 속 모든 원자의 3차원 공간에서의 좌표를 나타낸다.

[0078] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0079] [화학식 1]

[0080] $FeO_xC_yH_z$

[0081] (상기 화학식1에서. x는 3 내지 3.5 사이의 소수(3≤y≤3.5)이고, y는 0.67 내지 1 사이의 소수(0.67≤z≤1)이며, z는 1.94 내지 3.5 사이의 소수(1.94≤n≤3.5) 이다)

[0082] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 $FeO_{3.5}CH_{3.5}$ 또는 $Fe_2O_4H_2 \cdot (CH_3COO) \cdot H_2O$ 수 있다.

[0083] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 입자 지향 부착과정에 의해 합성되며, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(예; 수산화물 제2철) 층상 사이에 삽입된 유기 음이온에 의해 한 새로운 결정구조를 가질 수 있다.

[0084] 특히, 빌딩 블록(적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛)에 접붙인 유기 음이온 분자는 조립 과정의 분자 간 상호작용에 밀접한 관련이 있기 때문에, 유기물 분자인 유기 음이온(예; 아세테이트)를 조절하는 것으로 원자 단위에서 마이크로 단위까지 다양한 범위에서 수산화물(예; 수산화물 제2철)의 결정구조를 조절할 수 있다.

[0085] 예를 들어, γ-FeOOH 및 그린 러스트(green rust , GR-2)는 각각 ac 평면을 따라 지그재그 배열로 배열된 베마이트(Boehmite)와 ab 평면을 따라 평면 $FeO_3(OH)_3$ 배열을 갖는 브루사이트(Brucite)를 가질 수 있다.

[0086] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 유기 음이온에 의해 FeO_6 팔면체 구조가 a축 방향으로 엣지 쉐어링(edge sharing)에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 음이온(121)에 엣지 쉐어링(edge sharing)이 끊어지고 코너 쉐어링(corner sharing)되어 전혀 다른 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0087] 이하에서는, 도 2를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0089] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 도시한 개략도이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 예시를 도시한 개략도이다.

[0090] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 적어도 하나 이상의 FeO_6 팔면체 구조(111)를 포함하는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(nano platelet; 110), 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110) 사이에 삽입된 유기 음이온(121)을 포함하고, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)은 유기 음이온(121)에 의해 층상 사이의 거리인 층상 간격(120)을 갖는다.

[0091] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 유기 음이온(121)이 나노 플레이트렛(110) 층상 사이에 삽입되어 나노 입자 크기 대비 상대적으로 넓은 층상 간격(120)을 가질 수 있다.

[0092] 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH(Green Rust, Lepidocrocite) 물질들과 다른 결정구조를 가지기 때문에, Fe_3O_4를 형성하는 새로운 경로(pathway)와 중간상(intermediate)을 발견하여, 넓은 층상 간격(120)을 이용한 오

염 물질 흡착과 제거가 가능하고, 배터리 촉매로 사용할 수 있다.

[0093] 나노 플레이트렛(110)과 유기 음이온(121)은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합될 수 있다. 따라서, 나노 플레이트렛(110)은 이웃한 FeO_6 팔면체 구조(111)가 엣지 쉐어링 (edge sharing)과 유기 음이온(121)에 의한 코너 쉐어링(corner sharing)에 의해 지그재그형 구조를 가질 수 있다.

[0094] 예를 들어, a축 방향은 FeO_6 팔면체 속 Fe원자의 엣지 쉐어링에 의해 기존의 층상구조를 갖는 다른 FeOOH와 비슷하나, c축 방향은 LFR의 경우, 유기 음이온(121)에 의해 뒤틀림이 발생해 넓은 층상 간격을 갖으며 엣지 쉐이링이 깨지고 코너 쉐어링으로 Fe 원자들이 붙어있어 기존의 층상 구조를 갖는 다른 FeOOH와 다른 결정구조를 가질 수 있다. 결합 구조에 대해서는, 도 3에서 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0095] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층상 간격(120)은 1.14 nm 내지 1.19nm일 수 있다.

[0096] 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 2개 내지 16개일 수 있다.

[0097] 또한, 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층상 간격(120) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛(110)의 층수는 LFR의 합성 시간에 비례하기 때문에, 합성 용액을 가열하는 시간이 길어질수록 층수가 증가하며, 8시간 후에는 입자의 크기가 커지는 속도가 점점 느려져 약 8시간일때(평균층 수 16개) 임계점에 다다를 수 있다.

[0098] 나노 플레이트렛(110)의 형상은 디스크 형상일 수 있다.

[0099] 나노 플레이트렛(110)은 FeOOH(Iron(III) oxide-hydroxide)를 포함할 수 있다.

[0100] 유기 음이온(121)은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 유기 음이온(121)은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.

[0101] 예를 들어, 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(acetate) 및 암모늄 아세테이트(ammonium) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0103] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자에 포함될 수 있다.

[0104] 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자는 오염물질 흡착제, 배터리 촉매, OER(oxygen evolution reaction) 촉매, 온열 치료 소재, 바이오 플라스틱, 건설 소재, 안료 및 염료 중 적어도 어느 하나에 포함할 수 있다.

[0105] 예를 들어, 오염물질 흡착제로 사용하는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축 방향으로 나노플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 넓은 층상 간격(120)을 갖기 때문에, 오염물질이 넓은 층상 간격(120) 사이로 보다 용이하게 유입되어 오염 물질의 제거 효율이 향상될 수 있다.

[0106] 또한, 배터리 촉매로 사용하는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축 방향으로 나노 플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 넓은 층상 간격(120)을 갖기 때문에, Na, Li 배터리의 더 많은 이온들이 저장 및 이동시킬 수 있다.

[0107] 또한, OER(oxygen evolution reaction) 촉매로 사용되는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 수산화철 나노입자가 유기 음이온(121)에 의해 팔면체가 뒤틀린 상태로 b축방향으로 나노 플레이트렛(110)이 적층되기 때문에 다른 FeOOH에 비해 전류 밀도(current density) 값이 높아 효율이 향상될 수 있다.

[0109] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) 에 포함되는 나노 플레이트렛 및 유기 음이온의 결합 구조를 도시한 개략도이다.

[0110] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 FeO_6 팔면체 구조(111)는 a축 방향으로 엣지 쉐어링(edge sharing)에 의해 연결되고, c축 방향에서는 유기 음이온(121)에 엣지 쉐어

링(edge sharing)이 끊어지고 코너 쉐어링(corner sharing)되는 것을 알 수 있다.

[0111] 이러한 방식으로 FeO_6 팔면체 구조(111)를 포함하는 나노 플레이트렛(nano platelet; 110)이 ac 평면에 형성되고 b축 방향을 따라 큰 층상 간격(120)을 갖도록 적층될 수 있다.

[0112] [100] 영역 방향에서 볼 때 코너 쉐어링(corner sharing) FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍은 엣지 쉐어링(edge sharing)와 함께 지그재그 층 배열(zigzag layer arrangement)을 형성할 수 있다.

[0113] 유기 음이온(121)은 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍을 형성함과 동시에 자체 카르복실레이트(carboxylate)와 함께 FeO_6 팔면체 구조(111)의 구성 요소로 참여할 수 있다.

[0114] FeO_6 팔면체 구조(111) 쌍의 지그재그 배열과 유기 음이온(121)에 의해 유도된 b축 적층은 FeO_6 팔면체 구조(111)의 배열이 수산화철(iron oxyhydroxide)의 결정 구조를 결정할 수 있다.

[0115] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 층상 구조를 갖는 다른 수산화철과 완전히 다른 원자 배열을 가질 수 있다.

[0117] **실시예 1: 새로운 결정 구조의 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) 합성**

[0118] LFR은 폴리올 방법을 통해 수행되었다. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(Iron chloride hexahydrate)는 철 이온 전구체로, EG(ethylene glycol)은 환원제임과 동시에 용매 역할을 하고, CH_3COONa(sodium acetate)와 H_2O는 수산화기(OH^-)를 부여하는 보조제로 사용되었다.

[0119] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 3 mmol을 H_2O 400 mmol에, CH_3HOONa 15 mmol은 EG 50 mL에 각각 초음파 발생기를 이용해 녹여 준비된 용액들을 3구 플라스크에 넣은 이후 15 분 동안 황갈색에서 적갈색으로 변할 때까지 기계적 스터어링(mechanical stirring)을 해준다. 이후 15분 동안 200℃까지 빠르게 가열 후 8시간 동안 온도를 유지시키면서 반응한다. 반응이 끝난 용액을 냉각시킨 후, 에탄올을 이용해 최소 3회 이상 세척한다.

[0121] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 명시야 투과전자현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 저전압(80 kV)에서 측정한 투과주사전자현미경(Scanning Transmission Electron microscopy) 이미지를 도시한 것이며, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제한시야 전자회절 분석 이미지를 도시한 것이다.

[0122] 도 5 내지 도 7을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 d=1.14 nm에서 링 패턴이 나타나는 것을 알 수 있다.

[0123] 이 때 전자회절 분석을 통해 d= 1.134 nm에서 강한 패턴이 나타나는 것은 원판 형태의 2D 층의 적층이 결정학적 규칙성을 갖는 다는 것을 의미하며 층상 사이 넓은 간격은 아세테이트를 매개로 형성되었다. 퓨리에 변환 적외선(Fourier transform infrared) 분석에서 아세테이트 분자의 강한 떨림이 관측되었고 아세테이트와 철이 이좌배위자 가교(bidentate bridging)에 의해 결합됨을 확인 후 아세테이트와 철의 배위수를 확인했다.

[0125] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 층상 간격을 나타내는 강도 프로파일(intensity profile)이고, 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 표면 특성을 도시한 그래프이며, 도 10 내지 도 14는 는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 구성 성분 분석을 도시한 그래프이고, 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 아세테이트의 배위를 측정한 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)과 수산화물 제2철 다형체의 라만 분석 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0126] 표 3은 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼의 피크 매개변수를 도시한 표이다.

[0127] [표 3]

파장(Wavenumber, cm^{-1})	피크(Peak assignment)
3425	-OH stretching ν(-OH)
2939, 2920, 2868	sp^3 ($-CH_3$) C-H stretching ν($-CH_3$)
1580	COO^- Asymmetry $\nu_{as}COO^-$ (Fe)
1446	COO^- symmetry $\nu_s COO^-$ (Fe)
1334	CH_3 deformation δ($-CH_3$) bending
1222	C-H wagging
1127, 1091, 1065, 1025	ρ(CH_3) O-C-C stretching, C-O-C stretching, C-CH3, C-O stretching
903, 888	ν(C-C) C-C stretching, C-H bending

[0128]

[0130] 표 3, 도 8 내지 도 16을 참조하면, X선 광전자 분광학(X-ray-photoelectron spectroscopy) 분석으로 각 원소(Fe, C, O)에 대한 스펙트럼(spectra)을 측정해 LFR이 수산화물 제2철의 종류라는 것을 확인했다.

[0131] 라만(Raman) 분석을 통해 기존에 알려진 수산화물 제2철의 다형체들의 라만 피크와 LFR의 라만 피크의 비교를 통해 LFR이 다른 결정 구조를 갖고 있는 것을 보여준다. 이 후, 싱크로톤의 고분해능 분말 중성자 회절(High Resolution Powder Diffraction) 측정을 진행하여 LFR의 결정구조를 분석하고 기존의 수산화물 제2철 중 층상구조를 갖고 있는 레피토크로사이트와 그린 러스트와 결정 구조가 다르다는 것을 알 수 있다.

[0133] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 결정구조를 분석한 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석과 LFR 결정구조 사진을 도시한 것이고, 도 18은 기존의 결정 구조와 비교한 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 싱크로톤 고분해능 분말 중성자 회절 분석의 리트벨트 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0134] 도 17 및 도 18을 참조하면, LFR의 조성 분석은 in-situ X선 반사측정(X-ray Diffraction), 열 중량 분석/차동열 분석(Thermogravimetric Analysis/Differential Termal Analysis)과 러더퍼드 후방 산란 분광법/탄성반도 측정법(Rutherford Backscattering Spectrometry/Time of Flight/Elastic Recoil Dectecion)으로 진행되었다.

[0135] 상기 언급된 조성 분석에서 각 원소별 조성은 $FeOOH \cdot 0.5CH_3COO$으로, 이는 LFR이 수산화물 제2철의 다형체라는 것을 증명한다.

[0136] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 기존의 결정 구조의 그래프 선과 일치하지 않는 것으로 보아, 전혀 다른 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0137] HRPD 데이터를 기반으로 ab-initio 방법으로 LFR의 결정 구조를 살펴보면, 표 1 및 표 2에서 와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 (a) 결정계는 단사정계(monoclinic)에 속하고, (b) 공간군(Space group)은 Pn(No. 7)에 속하며, (c) 격자 상수(unit cell parameter)는 a = 3.854(2) Å, b= 11.491(7) Å, c = 9.818(4) Å 및 β= 88.47(5)° 인 것을 알 수 있다(이 때, b는 [010] 축 방향의 층상 사이의 거리임).

[0139] 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 LFR 결정구조 형성 과정을 도시한 개략도이다.

[0140] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 하기와 같이 제조될 수 있다.

[0141] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)와 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0142] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 철 이온 전구체, 환원제 및 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.

[0143] 철 이온 전구체로는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(Iron chloride hexahydrate)일 수 있다.

[0144] 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.

[0145] 용매는 물(H_2O)일 수 있다.

[0146] 실시예에 따라, 가수분해 보조제를 더 포함할 수 있고, 가수분해 보조제는 CH_3COONa(sodium acetate)일 수 있다.

[0147] 이 후, 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 성장시키는 단계(S120)를 진행한다.

[0148] 혼합 용액을 가열하여 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 성장시키는 단계는, 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시키는 제1 열처리 단계(S121) 및 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하는 제2 열처리 단계(S122)를 포함할 수 있다.

[0149] 제1 열처리 단계(S121)는 제2 열처리 단계(S122)의 온도로 도달하기 위한 과정으로, 혼합 용액을 15분 동안 200℃까지 승온시킬 수 있다.

[0150] 제2 열처리 단계(S122)는 페리하이트라이트에서 수산화철 FeOOH을 형성하기 위한 과정으로, 혼합 용액은 8시간 동안 200℃에서 가열하여 결정을 성장시킬 수 있다.

[0151] 도 19를 참조하면, 일반적으로, 수산화철의 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.

[0152] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 철 이온 전구체가 환원제인 에틸렌 글리콜에서 공급된 아세테이트(유기 음이온)과 용매(물)에서 공급된 수산화 이온(hydroxyl ion)과 반응하여 페리하이드라이트를 형성할 수 있다.

[0153] 이 후, 에틸렌 글리콜에 의한 탈수 및 환원 반응을 통해 페리하이드라이트와 마그네타이트가 형성되는데, 이 때, 용매의 함량을 조절하여 중간 상인 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 제조할 수 있다.

[0154] 예를 들어, 철 이온 전구체가 아세테이트와 물에 존재하는 수산화기(OH^-)와 반응하여 페리하이드라이트를 형성 후 탈수과정과 환원과정을 통해 수산화철(FeOOH)에서 마그네타이트로 바뀌게 되는데, 이 때 물을 많이 넣어주면 마그네타이트로 가는 탈수과정과 환원과정을 방해하여 마그네타이트로 가지 않고 FeOOH 상에 멈추게 된다. 예를 들어, 탈수과정에서 수산화기가 물로 빠져나가도 충분한 양의 물을 넣어주어 사라지는 수산화기를 보충해줄 수 있다.

[0155] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법에서 수산화물 합성에 과도하게 들어간 물 분자는 준안정상인 페리하이드라이트에서 안정상인 마그네타이트로 가는 화학 반응 중 탈수과정에 관여해 아세테이트와 더불어 새로운 결정 구조 형성에 결정적인 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)은 현재 알려진 수산화물 제2철 층상 구조인 레피도크로사이트와

그린 러스트 등과 전혀 다른 새로운 결정 구조를 가질 수 있다.

[0156] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조 방법은 혼합 용액에 포함되는 용매의 함량에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 조절될 수 있다.

[0157] 예를 들어, 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 수산화철에서 마그네타이트(magnetite)로 가는 변형과정에서의 중요한 요인인데, 용매의 함량이 증가함에 따라 수산화기/철(OH^-/Fe)의 비율이 증가되어 수산화철(ferric oxyhydroxide)에서 마그네타이트(magnetite)으로 변화되는데 필요한 탈수 및 환원 반응에 방해를 받아 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust) (OH-/Fe = 1)이 마그네타이트(OH-/Fe = 0)보다 안정적일 수 있다.

[0158] 용매의 함량은 150mmol 내지 400mmol일 수 있고, 앞서 전술한 범위를 벗어나면 LFR이 생성되지 않는 문제가 있다.

[0159] 또한, 용매의 함량에 따라 생성되는 LFR의 양이 조절될 수 있다.

[0160] 제2 열처리 단계(S122)는, 혼합 용액 내에 페리하이드라이트 나노결정이 형성되는 단계(S122-1), 페리하이드라이트 나노결정 표면에 나노 플레이트렛이 형성되는 단계(S122-2) 및 적어도 두 층 이상의 나노 플레이트렛이 서로 다른 각도로 부착되어 층상 페릭 러스트(layered ferric rust, LFR) 결정 구조로 성장되는 단계(S122-3)를 포함할 수 있다.

[0161] 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.

[0162] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 1시간에 도달하면, 7 nm 사이즈의 나노 플레이트렛이 페리하이드라이트 표면에서 생성되기 시작하고, 인접한 다른 나노 플레이트렛과 정렬(orientation)과 부착(attachment) 과정을 통해 커지면서 LFR이 형성(S122-2)될 수 있다.

[0163] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 3 시간 내지 5 시간에 도달하면 혼합 용액 속에 존재하는 페리하이드라이트가 전부 나노 플레이트렛으로 변하면서 인접한 나노 플레이트렛과 합쳐지면서(attachment) a축 및 c축 방향으로 넓어지는 동시에 b축 방향으로 적층되면서 LFR로 성장(S122-3)할 수 있다.

[0164] 제2 열처리 단계(S122) 시간이 8시간에 도달하면 LFR의 크기가 안정화될 수 있다. 이 때, 나노 플레이트렛이 부착(attachment)하는 방법은 크게 축(axial), 횡(lateral) 및 축+횡(axial+lateral)의 3가지로 나뉠 수 있다.

[0165] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 합성 용액의 혼합 비율이 동일하더라도, 제2 열처리 시간에 따라 합성이 조절될 수 있다.

[0166] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 가열된 혼합 용액을 냉각시키는 단계(S130)를 진행한다.

[0167] 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 혼합 용액을 냉각시킴으로써, LFR이 생성되는 과정을 종료시킬 수 있다.

[0168] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제조방법은 냉각된 혼합 용액을 세척하여 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 수득하는 단계(S140)을 진행한다.

[0169] 즉, 도 19를 참조하면, LFR은 단계적인 변형으로 중간상을 거쳐서 합성된다.

[0170] 예를 들어, 열역학적으로 안정한 산화철은 일반적으로 용액의 이온에서 바로 합성되지 않고 준안정상을 거쳐 합성된다. 합성 용액을 가열하여 30분이 경과 후 LFR 형성 전에 중간상으로 결정성이 낮은 페리하이드라이트가 생성되며, 1시간 경과 후, 1.2 nm 의 층상 간격을 갖는 입자 형태의 7 nm 크기의 나노 플레이트렛(나노 디스크)이 중간상에 형성되기 시작하고 인접한 나노 플레이트렛끼리 다른 각도로 붙는 부분들이 관측된다.

[0171] 3-5 시간 경과 후 페리하이드라이트 중간상은 LFR을 성장 시키는데 모두 소비되며 SAED 패턴에서 LFR의 넓은 층상 간격에서 비롯된 d = 1.2 nm에서 강한 회절 패턴을 보인다.

[0172] 나노 플레이트렛이 빌딩 블록으로서 LFR을 성장시키며, 시간에 따라 두께와 적층 방향으로 모두 성장하고 약 8

시간 후 크기가 안정된다.

[0174] 도 20은 유리 기판위에 고농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 21는 유리 기판위에 중간 농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이며, 도 22은 유리 기판위에 저농도의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 분말을 측정한 투과전자현미경 이미지이고, 도 23는 투과전자현미경을 통해 얻은 n = 200개의 입자로 측정한 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 너비와 적층 방향 두께의 평균 길이의 가우스 분포를 도시한 그래프이다.

[0175] 도 20 내지 도 23를 참조하면, LFR의 형상은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 분석하여 원판 형태의 2D 층이 적층된 구조로 직경 26.1 ± 3.3 nm와 적층 방향 두께 18.3 ± 2.7 nm로 약 16개의 층이 적층된 입자로 균일하게 합성되었으며 층상 사이의 평균 간격은 약 1.19 nm로 측정되었다.

[0177] 도 24는 측면 및 축 방향(lateral and axial directions)에서의 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 성장 역학(Growth kinetics)을 도시한 그래프이고, 도 25는 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 성장 모드를 도시한 개략도이며, 도 26은 투과주사전자현미경에 의해 관찰된 측면 및 축 정렬(lateral and axial alignment)의 개략도이다.

[0178] 도 24 내지 도 26를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 성장은 주로 축 방향과 측면 방향으로 진행되며, 크기는 8시간 이내에 안정화되는 것을 알 수 있다.

[0180] 도 27은 공기(산화성), Ar+H_2(환원성) 및 Ar(비활성) 분위기에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)을 포함하는 분말에 대한 인-시츄 XRD 패턴(In situ thermal XRD pattern)을 도시한 그래프이고, 도 28은 도 27에 대한 상 변화 다이어그램을 도시한 그래프이다.

[0181] 도 25 및 도 26을 참조하면, 300℃ 이하에서 제2 열처리 단계를 진행하여 반응시킴으로써, 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)이 제조되는 것을 알 수 있다.

[0183] 도 29는 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 제2 열처리 단계 시간(반응시간)에 따른 변화를 도시한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지 및 전자회절(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 도시한 것이다.

[0184] 도 29를 참조하면, LFR은 ex-situ 투과전자 현미경으로 분석한 결과 단계적인 변형으로 중간상을 거쳐서 합성된다. 열역학적으로 안정한 산화철은 일반적으로 용액의 이온에서 바로 합성되지 않고 준안정상을 거쳐 합성된다. 합성 용액을 가열하여 30분이 경과 후 LFR 형성 전에 중간상으로 결정성이 낮은 페리하이드라이트가 생성되며, 1시간 경과 후, 1.2 nm 의 층상 간격을 갖는 입자 형태의 7 nm 크기의 나노 플레이트렛(나노 디스크)이 중간상에 형성되기 시작하고 인접한 나노 플레이트렛끼리 다른 각도로 붙는 부분들이 관측된다.

[0185] 3-5 시간 경과 후 페리하이드라이트 중간상은 LFR을 성장 시키는데 모두 소비되며 SAED 패턴에서 LFR의 넓은 층상 간격에서 비롯된 d = 1.2 nm에서 강한 회절 패턴을 보인다.

[0186] 나노 플레이트렛이 빌딩 블록으로서 LFR을 성장시키며, 시간에 따라 두께와 적층 방향으로 모두 성장하고 약 8시간 후 크기가 안정된다.

[0188] 도 30은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 31은 용매(H_2O)의 함량에 따른 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)의 분말 X선 회절(XRPD) 그래프를 도시한 것이며, 도 32는 용매(H_2O)의 함량에

따라 마그네타이트(magnetite)에서 본 발명의 실시예에 따른 층상 페릭 수산화철(Layered ferric rust)로 변화되는 상의 비율을 도시한 그래프이다.

[0189] LFR의 형성은 합성 방법에 언급된 화학재료들의 조건에 따라 영향을 받는다. 마그네타이트(magnetite)와 페리하이드레이트의 결정화 과정에서 과도하게 들어간 물의 역할은 중요하다. 철 이온 전구체가 아세테이트와 물로부터 공급된 수소 이온과 에틸렌 글리콜(EG)에서 반응하면서 페리하이트라이드의 Fe^{3+}가 생성되는데, 이후 탈수 과정과 에틸렌 글리콜(EG)에 의한 환원이 발생하면서 하는데 수산화물 제2철($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)과 마그네타이트가 만들어 질 수 있다.

[0190] 도 30 내지 도 32를 참조하면, 철 이온 전구체를 3 mmol. CH_3COONa(sodium acetate)를 15 mmol, EG를 50 ml로 고정시키고 물의 양을 150 mmol에서 400 mmol로 증가 시켰을 때, 반응 후 최종 상이 마그네타이트에서 LFR로 변화했다.

[0191] 이는 마그네타이트와 LFR 결정화 과정에서 물의 양에 따른 수산화기/철의 비율이 중요한 인자이며 물의 양이 증가할수록 마그네타이트로 변형에 필요한 탈수 반응과 환원반응이 저해되고 마그네타이트보다 LFR 생성이 안정해진다.

[0194] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

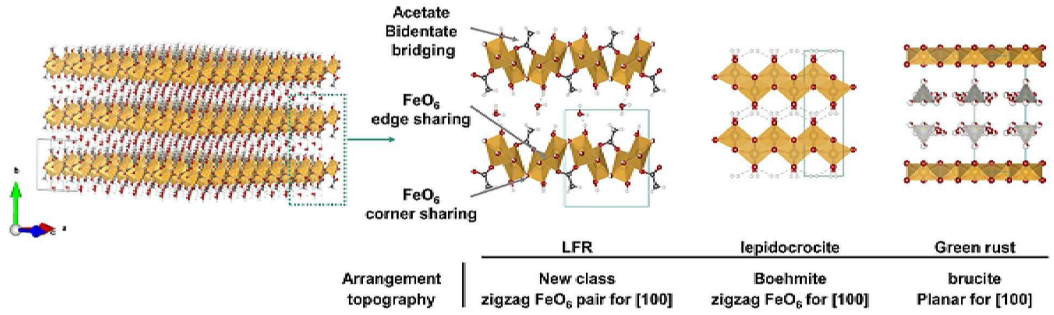
부호의 설명

[0196] 110: 나노 플레이트렛 111: FeO_6 팔면체 구조

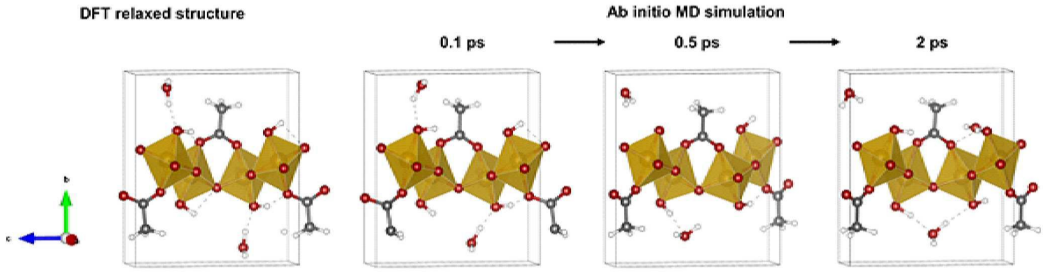
120: 층상 간격 121: 유기 음이온

도면

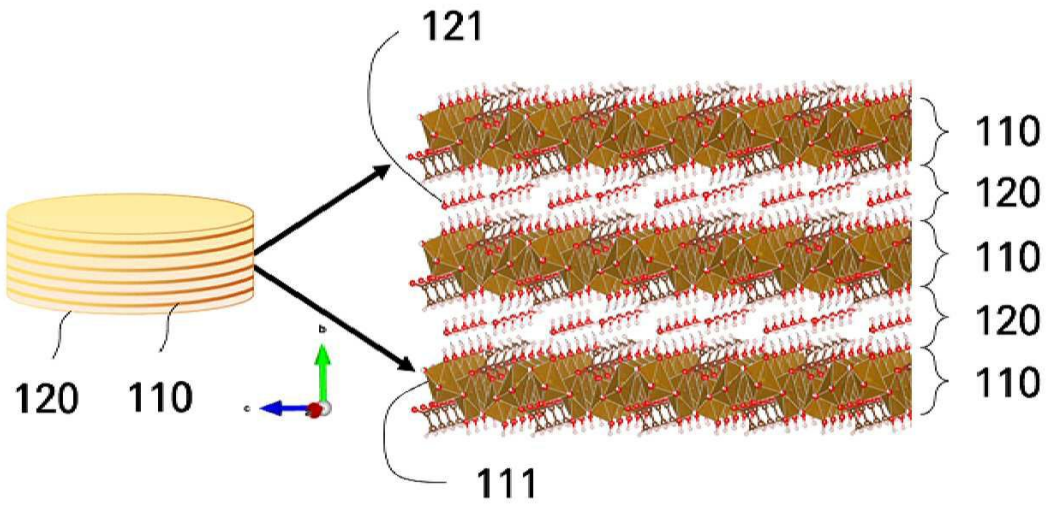
도면1a



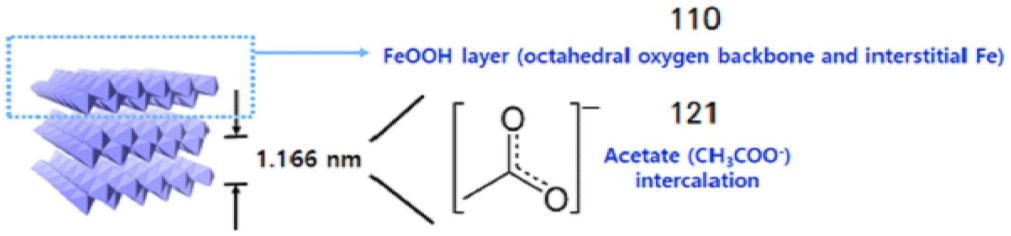
도면1b


DFT relaxed structure
Ab initio MD simulation
0.1 ps
0.5 ps
2 ps

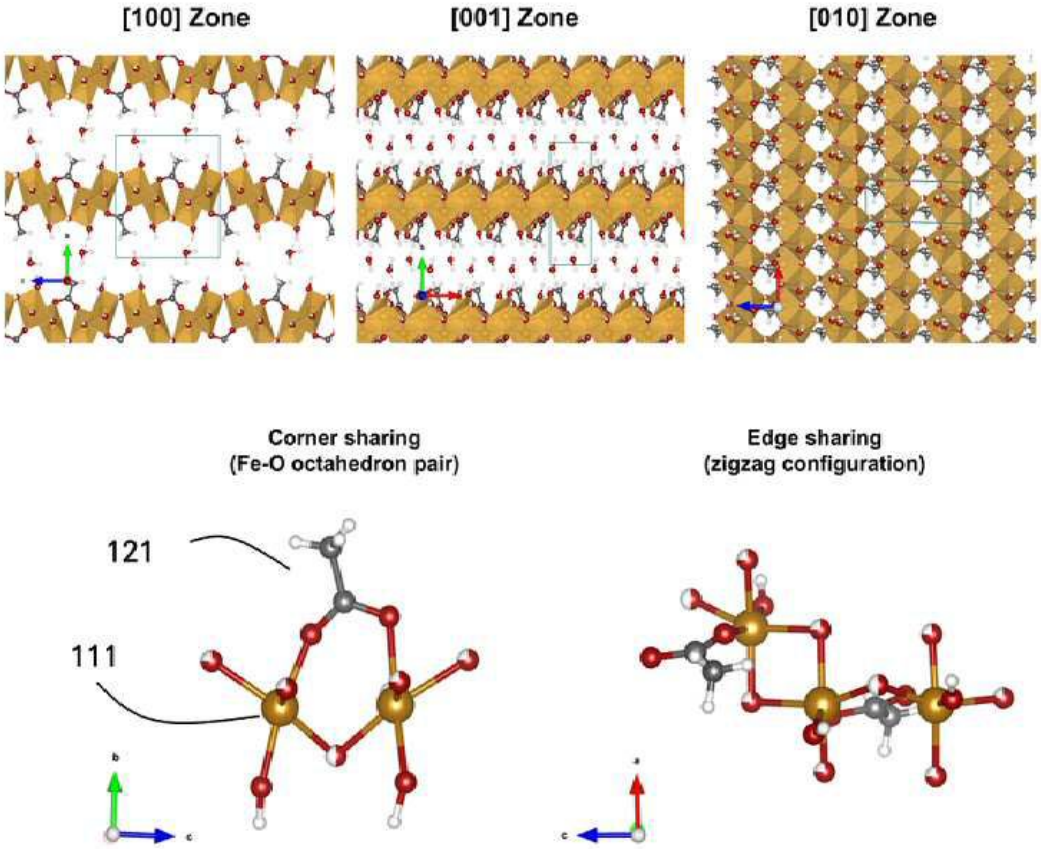
도면2


121
110
120
110
120
110
120
110
111

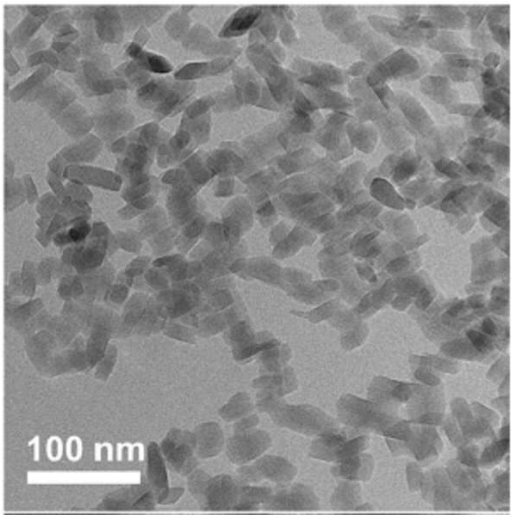
도면3


110
FeOOH layer (octahedral oxygen backbone and interstitial Fe)
1.166 nm
121
Acetate (CH3COO-)
intercalation

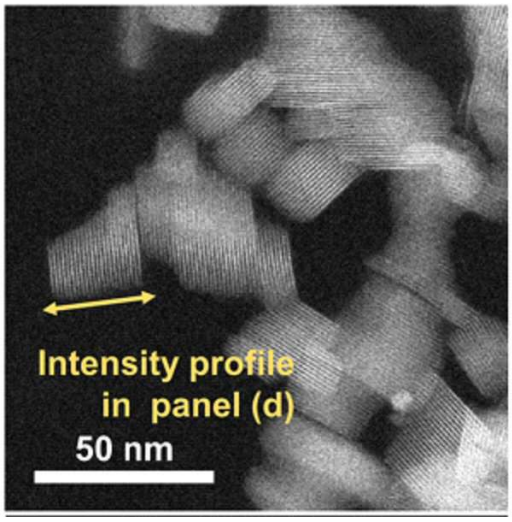
도면4


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

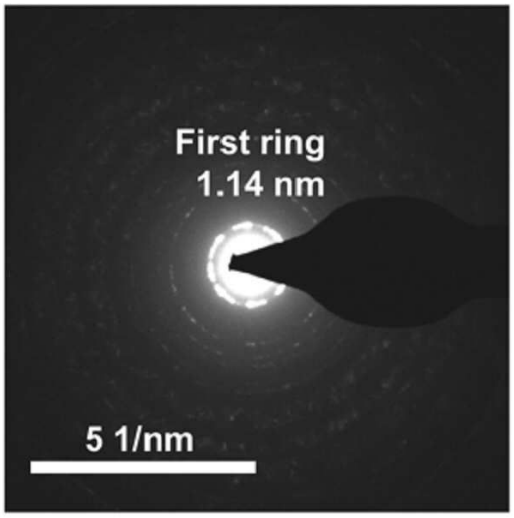
도면5


100 nm

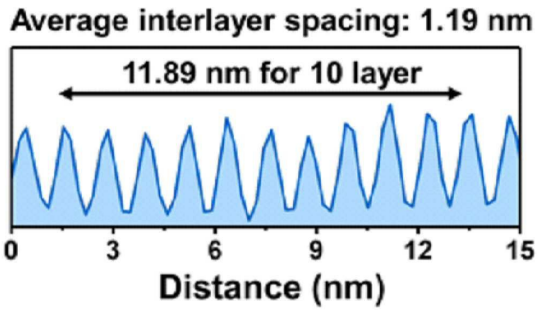
도면6


Intensity profile
in panel (d)
50 nm

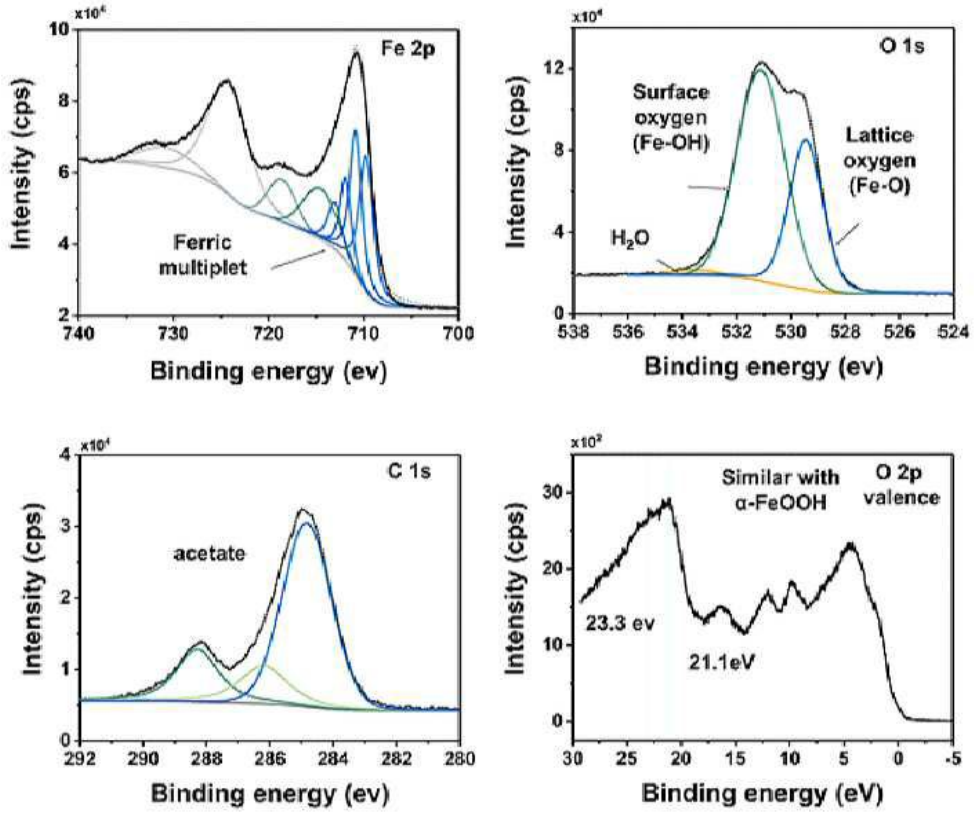
도면7


First ring
1.14 nm
5 1/nm

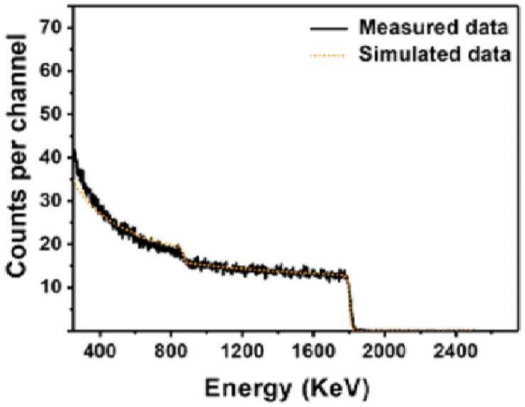
도면8


Average interlayer spacing: 1.19 nm
11.89 nm for 10 layer
0
3
6
9
12
15
Distance (nm)

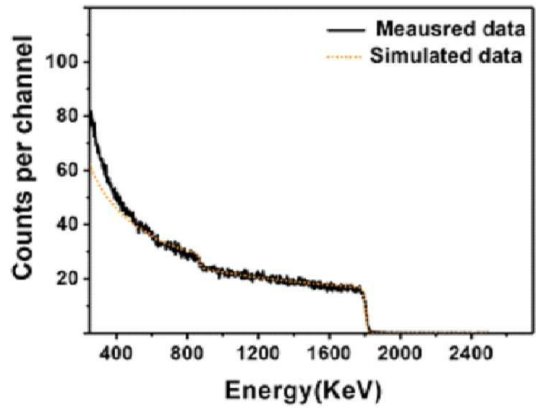
도면9


Fe 2p
Ferric multiplet
Intensity (cps)
Binding energy (ev)
O 1s
Surface oxygen (Fe-OH)
Lattice oxygen (Fe-O)
H2O
C 1s
acetate
Similar with α-FeOOH
O 2p valence
23.3 ev
21.1eV
Binding energy (eV)

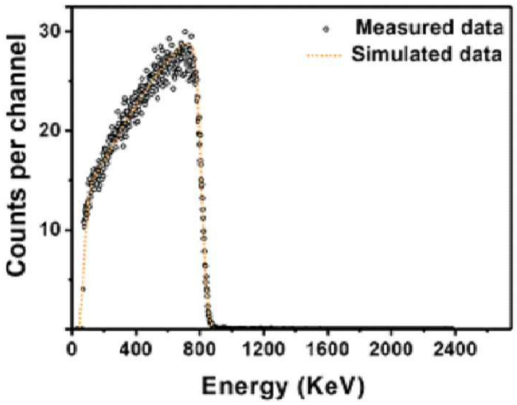
도면10


Measured data
Simulated data
Counts per channel
Energy (KeV)

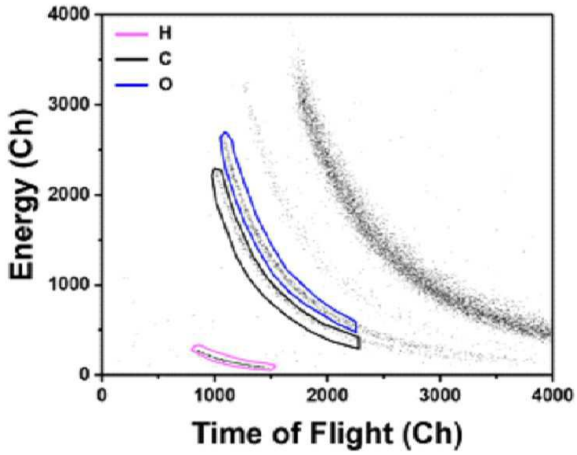
도면11



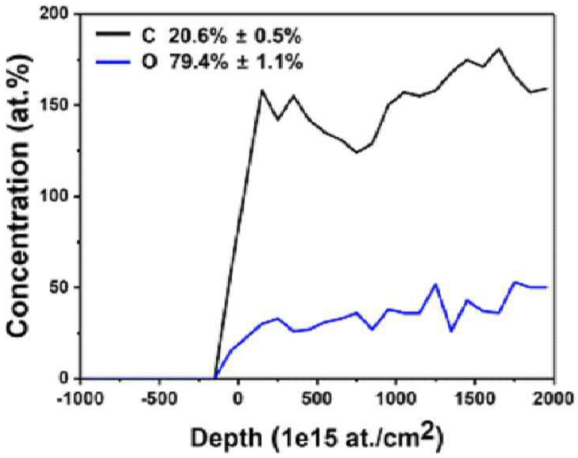
도면12



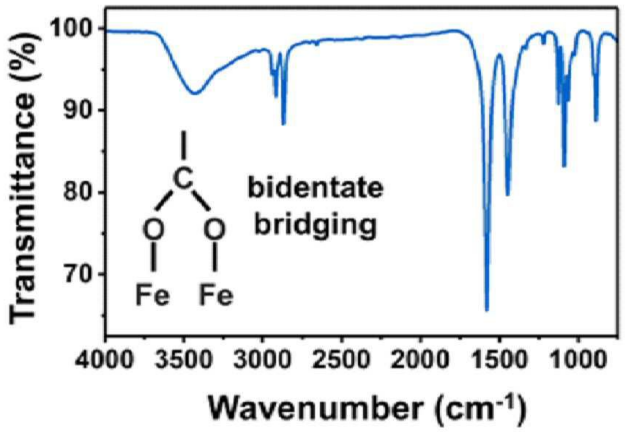
도면13



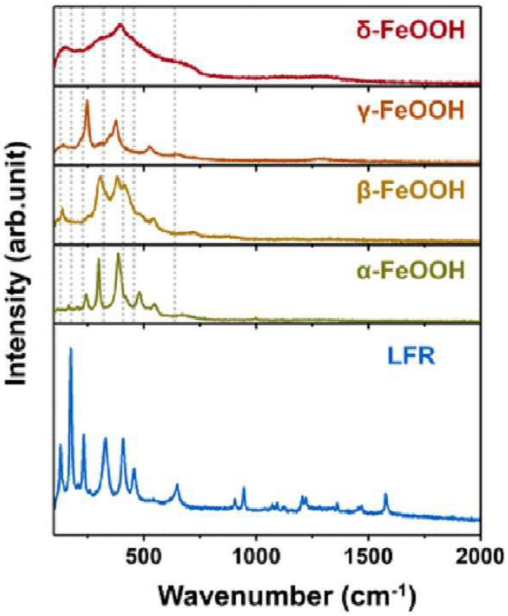
도면14



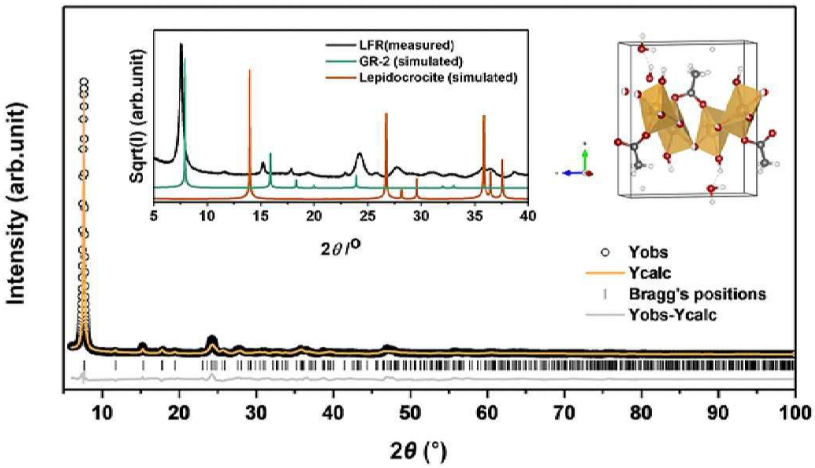
도면15



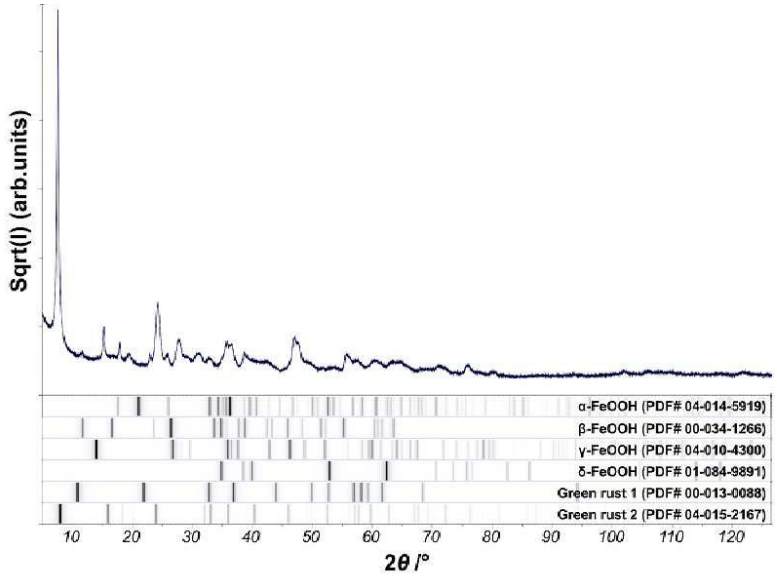
도면16



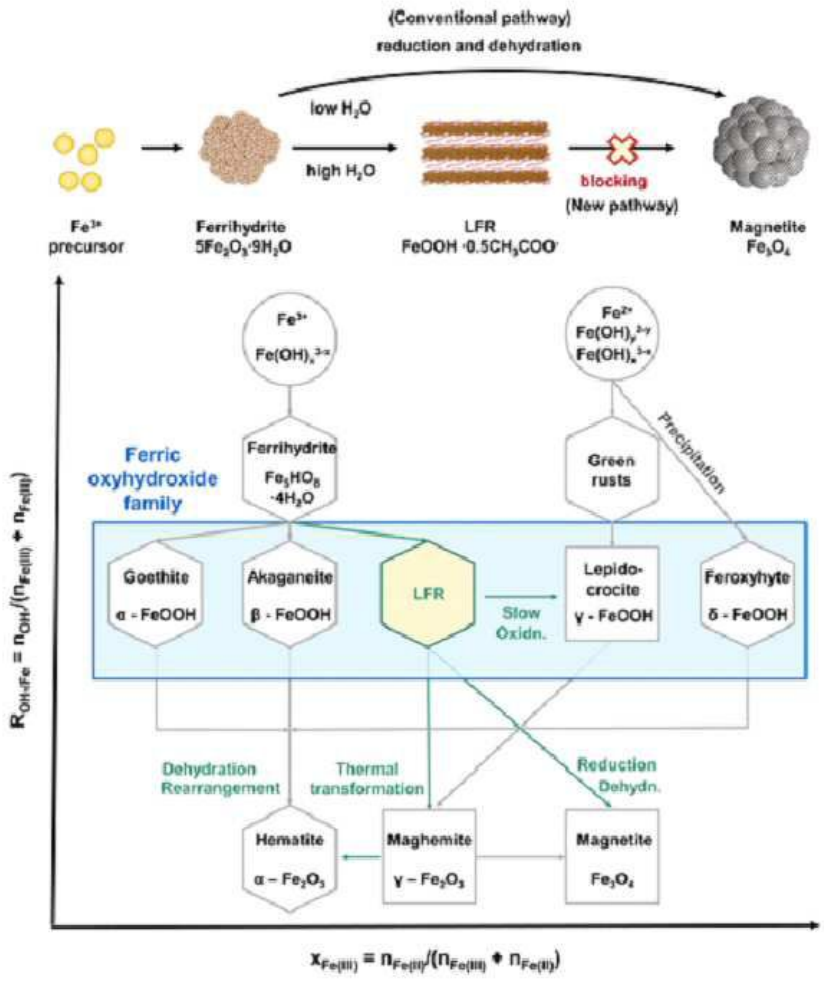
도면17


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

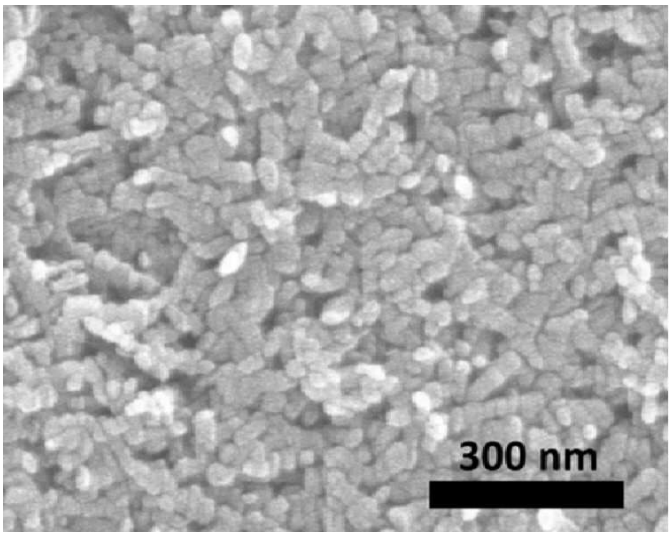
도면18


Sqrt(I) (arb.units)
α-FeOOH (PDF# 04-014-5919)
β-FeOOH (PDF# 00-034-1266)
γ-FeOOH (PDF# 04-010-4300)
δ-FeOOH (PDF# 01-084-9891)
Green rust 1 (PDF# 00-013-0088)
Green rust 2 (PDF# 04-015-2167)
2θ /°

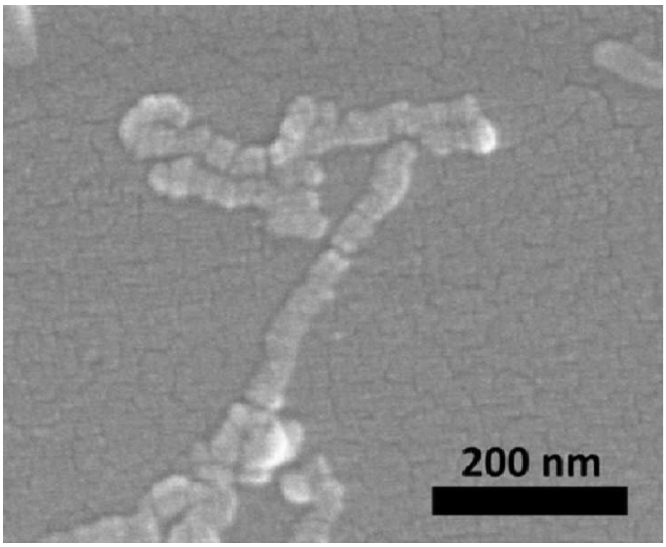
도면19


(Conventional pathway)
reduction and dehydration
low H_2O
high H_2O
blocking
(New pathway)
Fe^{3+} precursor
Ferrihydrite $5Fe_2O_3{\cdot}9H_2O$
LFR $FeOOH{\cdot}0.5CH_3COO^-$
Magnetite Fe_3O_4
Fe^{3+} $Fe(OH)_x^{3-x}$
Fe^{2+} $Fe(OH)_y^{2-y}$ $Fe(OH)_x^{3-x}$
Ferric oxyhydroxide family
Ferrihydrite $Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
Green rusts
Precipitation
Goethite α - FeOOH
Akaganeite β - FeOOH
LFR
Slow Oxidn.
Lepido-crocite γ - FeOOH
Feroxyhyte δ - FeOOH
Dehydration Rearrangement
Thermal transformation
Reduction Dehydn.
Hematite $\alpha - Fe_2O_3$
Maghemite $\gamma - Fe_2O_3$
Magnetite Fe_3O_4
$R_{OH-Fe} = n_{OH}/(n_{Fe(III)} + n_{Fe(II)})$
$x_{Fe(III)} = n_{Fe(III)}/(n_{Fe(III)} + n_{Fe(II)})$

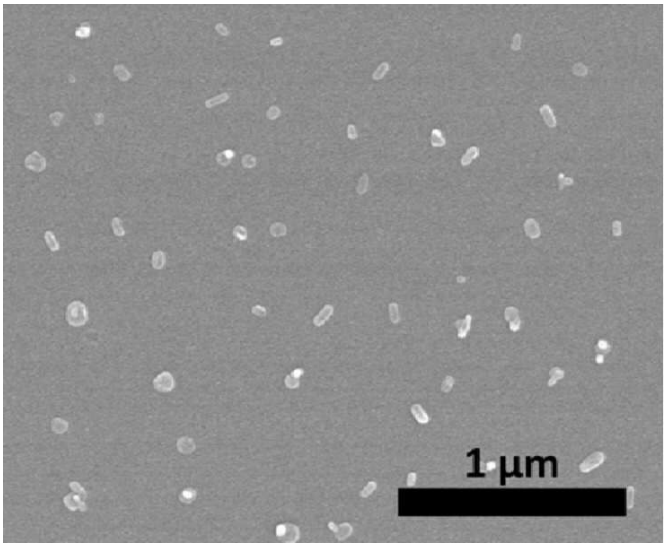
도면20


300 nm

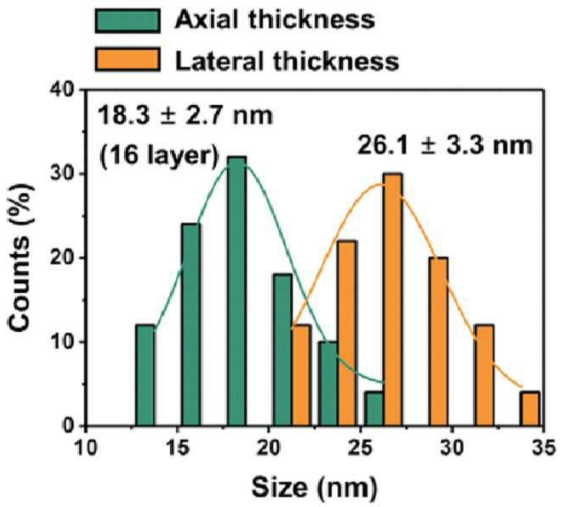
도면21



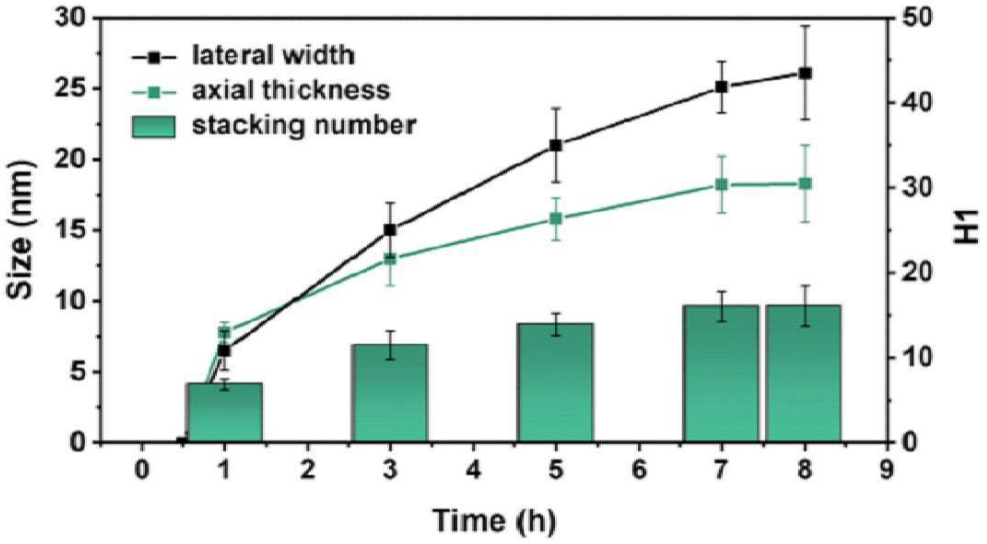
도면22



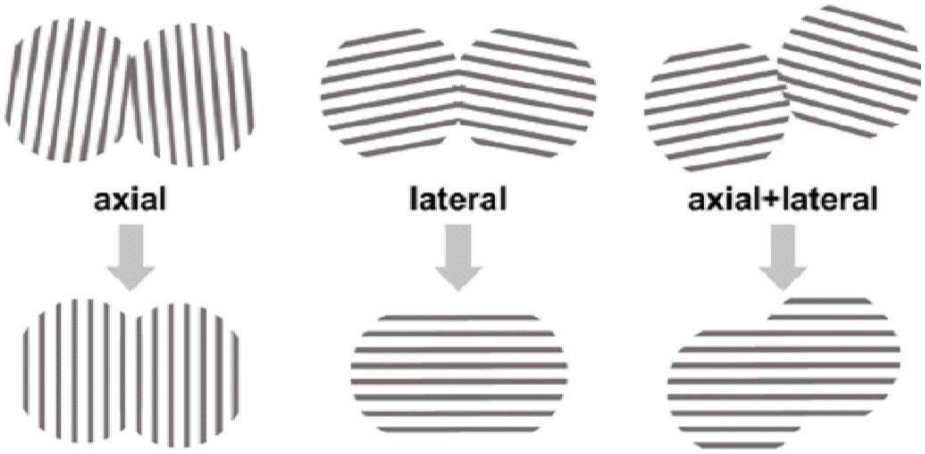
도면23



도면24

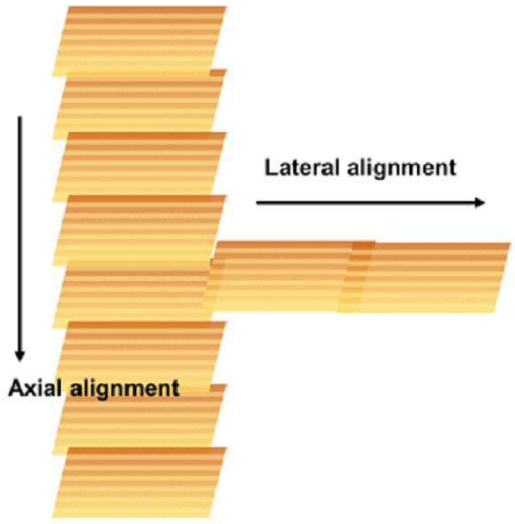


도면25

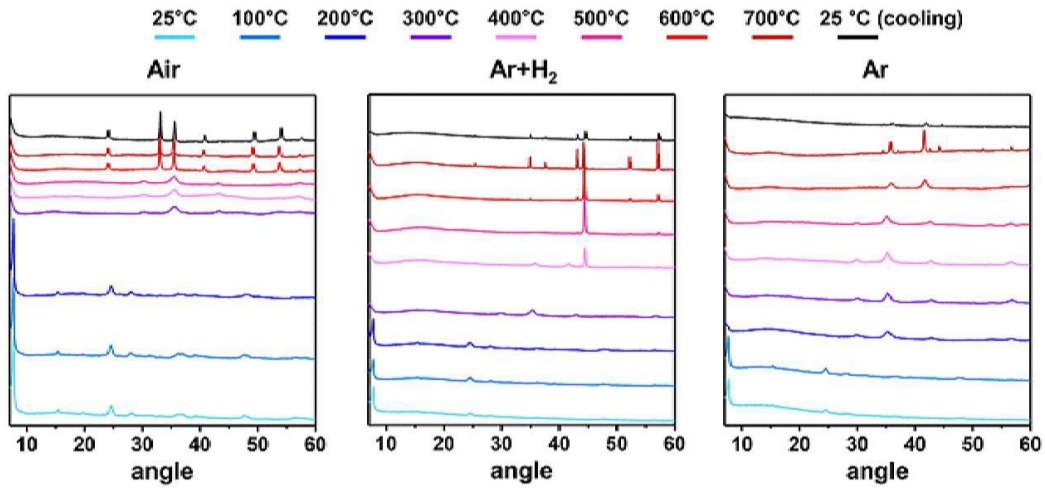


Particle attachment growth model

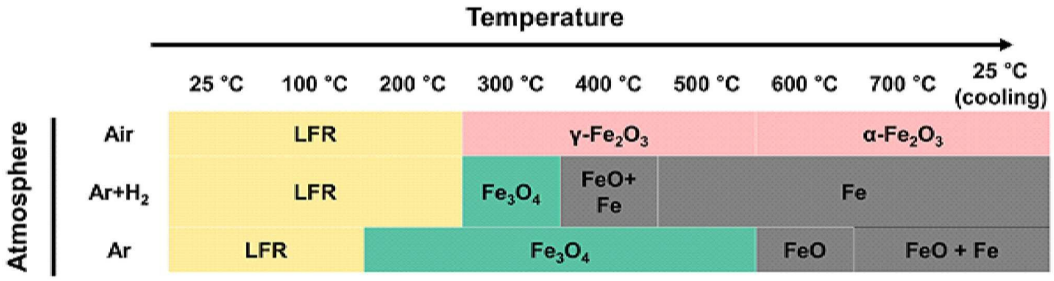
도면26



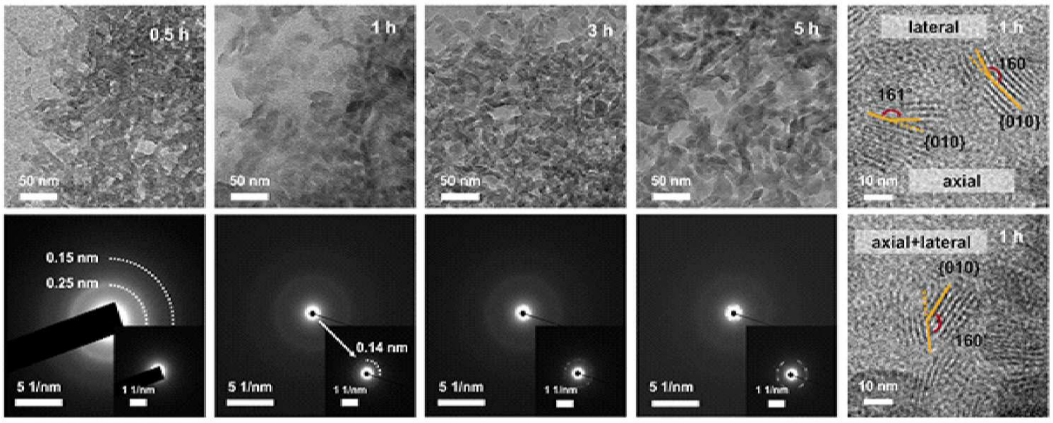
도면27



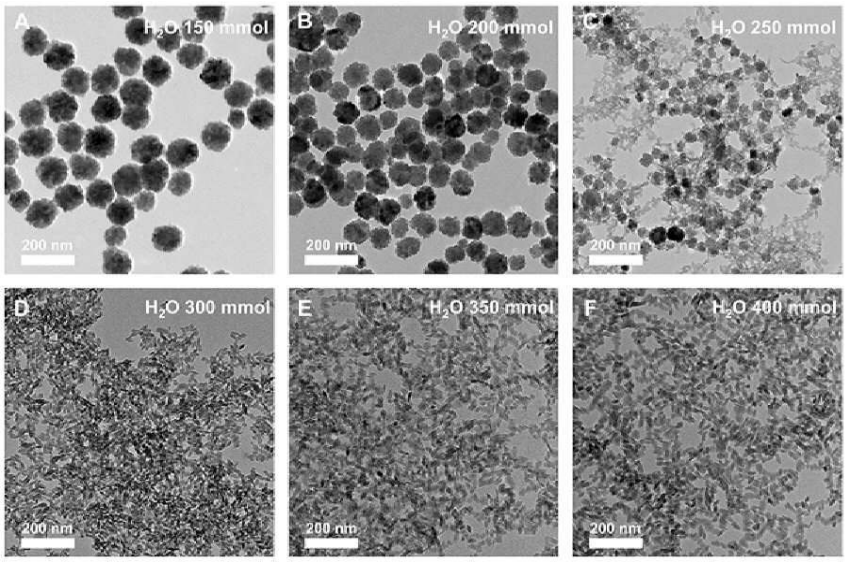
도면28



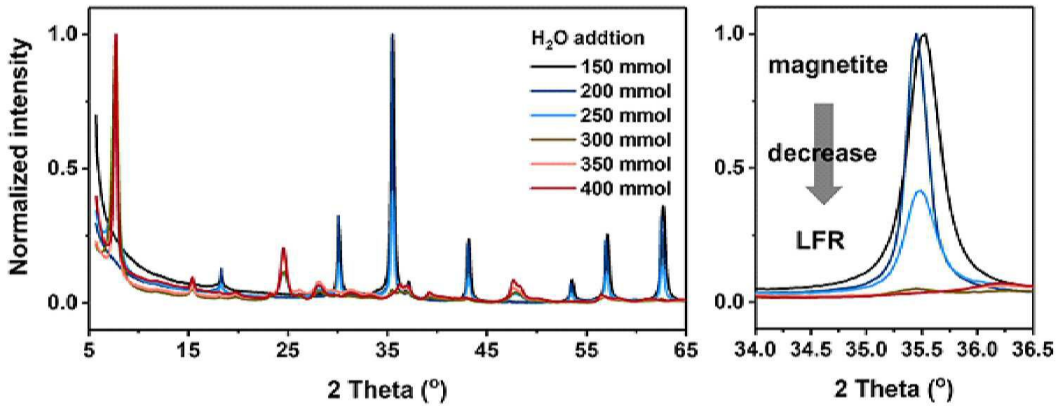
도면29



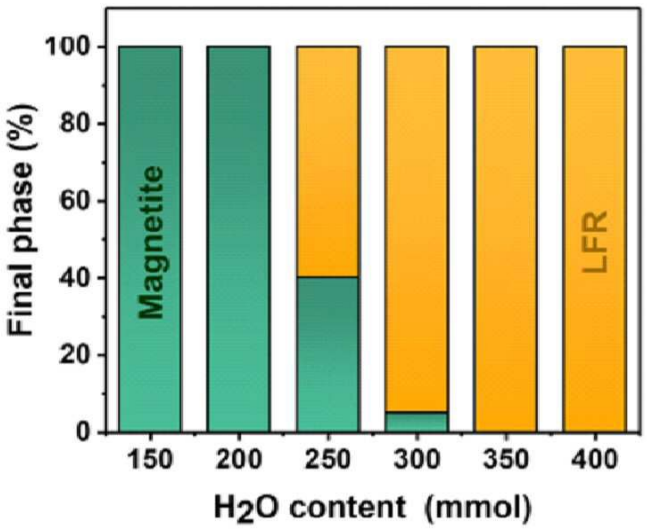
도면30



도면31



도면32


Final phase (%)
100
80
60
40
20
0
Magnetite
LFR
150
200
250
300
350
400
H2O content (mmol)