



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110498448 A

(43)申请公布日 2019.11.26

(21)申请号 201910420863.7

(22)申请日 2019.05.20

(30)优先权数据

10-2018-0057450 2018.05.18 KR

(71)申请人 延世大学校产学协力团

地址 韩国首尔市

申请人 韩国科学技术研究院

(72)发明人 沈祐永 千东源 金慧修 元钟汜

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 陈万青 姚开丽

(51)Int.Cl.

C01G 49/00(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

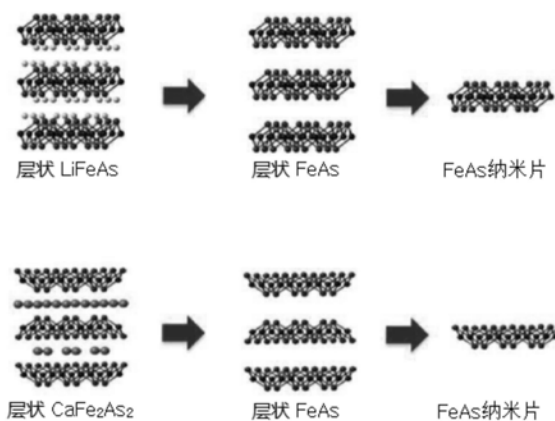
权利要求书2页 说明书8页 附图10页

(54)发明名称

层状FeAs、其制备方法及由此剥离的FeAs纳米片

(57)摘要

本发明涉及一种层状FeAs、其制备方法及由此剥离的FeAs纳米片,更具体而言,涉及与现有块状(bulk-type)FeAs不同地具有二维晶体结构,由于可剥离性优异而易于以纳米片的形式剥离,具有超导性能的层状FeAs。



1. 一种层状FeAs的制备方法,其特征在于,包括:

步骤(1),对含有Li粉末或Ca粉末、Fe粉末和As粉末的混合物进行热处理,然后冷却,以获得具有空间群为P4/nmm的四方晶体结构且由化学式LiFeAs表示或具有空间群为I4/mmm的四方晶体结构且由化学式CaFe₂As₂表示的层状化合物;及

步骤(2),选择性地除去上述层状化合物中含有的Li离子或Ca离子来以不改变上述层状化合物的晶体结构的方式制备层状FeAs。

2. 根据权利要求1所述的层状FeAs的制备方法,其特征在于,

通过用含有选自水、乙醇和异丙醇中的至少一种的溶剂处理来除去上述层状化合物中所含的Li离子。

3. 根据权利要求1所述的层状FeAs的制备方法,其特征在于,

通过用含有由下述化学式1表示的盐和能够溶解上述盐的溶剂的混合溶液处理来除去上述层状化合物中所含的Ca离子,

〈化学式1〉

MX_a (1≤a≤3)

在上述化学式1中,M为选自Fe和Al中的一种,X为选自Cl、F和I中的一种。

4. 根据权利要求1所述的层状FeAs的制备方法,其特征在于,

上述混合物包括Li粉末、Fe粉末和As粉末,且上述步骤(1)中的热处理在650至800℃下进行3至7天。

5. 根据权利要求1所述的层状FeAs的制备方法,其特征在于,

上述混合物包括Ca粉末、Fe粉末和As粉末,且上述步骤(1)中的热处理在1000~1100℃下进行6至24小时。

6. 根据权利要求1所述的层状FeAs的制备方法,其特征在于,

上述步骤(1)中的冷却以0.5至3℃/小时的降温速度进行。

7. 一种层状FeAs,其特征在于,具有空间群为P4/nmm或I4/mmm的四方晶体结构。

8. 根据权利要求7所述的层状FeAs,其特征在于,

具有上述空间群为P4/nmm的四方晶体结构的层状FeAs在使用Cu-Kα线的粉末X射线衍射法获得的X射线衍射图中,在 14.0 ± 0.2 的2θ值具有峰值,而在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的2θ值不具有峰值。

9. 根据权利要求7所述的层状FeAs,其特征在于,

具有上述空间群为I4/mmm的四方晶体结构的层状FeAs在使用Cu-Kα线的粉末X射线衍射法获得的X射线衍射图中,在 15.0 ± 0.2 、 32.3 ± 0.2 、 35.9 ± 0.2 、 45.0 ± 0.2 、 46.6 ± 0.2 、 57.8 ± 0.2 、 60.0 ± 0.2 及 63.1 ± 0.2 的2θ值具有峰值,而在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的2θ值不具有峰值。

10. 一种FeAs纳米片,其特征在于,从权利要求7所述的层状FeAs剥离且具有空间群为P4/nmm或I4/mmm的四方晶体结构。

11. 根据权利要求10所述的FeAs纳米片,其特征在于,上述FeAs纳米片的厚度为60nm或更小。

层状FeAs、其制备方法及由此剥离的FeAs纳米片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层状FeAs、其制备方法及由此剥离的FeAs纳米片,更具体而言,涉及一种与现有块状FeAs不同地具有二维晶体结构,由于可剥离性优异而易于以纳米片的形式剥离,具有超导性能的层状FeAs。

背景技术

[0002] 基于新的物理、化学、机械和光学特性,包括石墨烯在内的各种超薄膜二维(2D)材料已在各种领域中得到积极研究。这些低维材料被期待具有现有体材料不具备的突破性的新功能,并且很可能成为替代现有材料的下一代未来材料。

[0003] 对现有二维材料的研究是基于自上而下(Top-down)的方法和自下而上(Bottom-up)的方法进行的,上述自上而下的方法通过物理和化学方法将层间结合力弱的范德瓦尔斯键分离,上述自下而上的方法基于气相沉积生长大面积薄膜。尤其,在自上而下的方法的情况下,由于剥离(exfoliation)对象材料的母相(pristine)必须具有二维层状晶体结构,因此,研究对象非常有限,例如没有带隙的石墨烯、具有低电荷迁移率的层状金属氧化物/氮化物、具有低电子迁移率和低电导率的过渡金属硫属化合物等。

[0004] 由于现有研究方法的局限性,二维材料已经针对石墨烯或过渡金属硫属化合物等材料进行非常有限的研究,这本身由于能否开发低维材料根据所使用的元素的种类受到限制而存在局限性,并且是不适合开发不是层状结构的大量3D体材料的低维未来材料的方法。

[0005] 另一方面,FeAs用作以对于存储元件、使用检测微小磁场的超导量子干涉元件(SQUIDS)的医疗精密诊断设备、用于卫星通信的微波通信设备、约瑟夫森元件、电缆、限流器(current limiters)、磁铁等的电力器具的应用为目的的超导体。

[0006] (现有技术文献)

[0007] (专利文献)

[0008] (专利文献0001) 韩国公开专利号10-2010-0138036

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明是鉴于上述问题而研制的,其目的在于,提供与现有块状FeAs不同地具有二维晶体结构,由于可剥离性优异而易于以纳米片的形式剥离,具有超导性能的层状FeAs、其制备方法及由此剥离的FeAs纳米片。

[0011] 解决问题的方案

[0012] 为了达到上述目的,本发明提供一种层状FeAs的制备方法,其特征在于,包括:步骤(1),对含有Li粉末或Ca粉末、Fe粉末和As粉末的混合物进行热处理,然后冷却,以获得具有空间群为P4/nmm的四方晶体结构且由化学式LiFeAs表示或具有空间群为I4/mmm的四方晶体结构且由化学式CaFe₂As₂表示的层状化合物;及步骤(2),选择性地除去上述层状化合

物中含有的Li离子或Ca离子来以不改变上述层状化合物的晶体结构的方式制备层状FeAs。

[0013] 根据本发明的一实施例,可以通过用含有选自水、乙醇和异丙醇中的至少一种的溶剂处理来除去上述层状化合物中所含的Li离子。

[0014] 并且,根据本发明的一实施例,可以通过用含有由下述化学式1表示的盐和能够溶解上述盐的溶剂的混合溶液处理来除去上述层状化合物中所含的Ca离子。

[0015] <化学式1>

[0016] MX_a ($1 \leq a \leq 3$)

[0017] 在上述化学式1中,M为选自Fe和Al中的一种,X为选自Cl、F和I中的一种。

[0018] 并且,根据本发明的一实施例,上述混合物可以包括Li粉末、Fe粉末和As粉末,且上述步骤(1)中的热处理可以在650至800℃下进行3至7天。

[0019] 并且,根据本发明的一实施例,上述混合物可以包括Ca粉末、Fe粉末和As粉末,且上述步骤(1)中的热处理可以在1000~1100℃下进行6至24小时。

[0020] 并且,根据本发明的一实施例,上述步骤(1)中的冷却可以以0.5至3℃/小时的降温速度进行。

[0021] 并且,本发明提供具有空间群(space group)为P4/nmm或I4/mmm的四方(tetragonal)晶体结构的层状FeAs。

[0022] 根据本发明的一实施例,具有上述空间群为P4/nmm的四方晶体结构层状FeAs在使用Cu-K α 线的粉末X射线衍射法获得的X射线衍射图中,可以在 14.0 ± 0.2 的 2θ 值具有峰值,而可以在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的 2θ 值不具有峰值。

[0023] 并且,根据本发明的一实施例,可以在 15.0 ± 0.2 、 32.3 ± 0.2 、 35.9 ± 0.2 、 45.0 ± 0.2 、 46.6 ± 0.2 、 57.8 ± 0.2 、 60.0 ± 0.2 及 63.1 ± 0.2 的 2θ 值具有峰值,而在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的 2θ 值不具有峰值。

[0024] 并且,本发明提供一种FeAs纳米片,其特征在于,从根据本发明的层状FeAs剥离且具有空间群为P4/nmm或I4/mmm的四方晶体结构。

[0025] 根据本发明的一实施例,上述FeAs纳米片的厚度可以为60nm或更小。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明的层状FeAs与现有块状FeAs不同地具有二维晶体结构,由于可剥离性优异而易于以纳米片的形式剥离,具有优异的超导性能,因此可以广泛用作高温超导体。

附图说明

[0028] 图1为关于本发明的一实施例的层状FeAs的制备方法的示意图。

[0029] 图2a为示出LiFeAs和根据准备例1和准备例3的层状LiFeAs的XRD分析结果的图表。

[0030] 图2b为示出CaFe₂As₂和根据准备例2和准备例4的层状CaFe₂As₂的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析结果的图表。

[0031] 图2c为示出现有3D块状FeAs、根据准备例1的层状LiFeAs及根据实施例1的层状FeAs的XRD分析结果的图表。

[0032] 图2d为示出现有3D块状FeAs、根据准备例2的CaFe₂As₂和根据实施例2的层状FeAs的XRD分析结果的图表。

[0033] 图3a为根据准备例1的层状LiFeAs、根据实施例1的层状FeAs及根据实施例5的FeAs纳米片的扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像。

[0034] 图3b为根据准备例2的层状LiFeAs、根据实施例2的层状FeAs及根据实施例6的FeAs纳米片的SEM图像。

[0035] 图4a为根据准备例1的层状LiFeAs和根据实施例1的层状FeAs的扫描和透射电镜(Scanning and transmission electron microscope, STEM)图像。

[0036] 图4b为根据实施例5的FeAs纳米片的STEM图像。

[0037] 图5a为根据实施例5的FeAs纳米片的照片和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图像。

[0038] 图5b为根据实施例6的FeAs纳米片的照片和AFM图像。

[0039] 图6为示出根据实施例1的层状FeAs的基于温度的电阻的图表。

[0040] 图7a为示出比较例1的3D FeAs、实施例1和实施例2的层状FeAs的As 2p的光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果的图表。

[0041] 图7b为示出比较例1的3D FeAs、实施例1和实施例2的层状FeAs的Fe 3d的XPS结果的图表。

[0042] 图7c为示出准备例1的LiFeAs和实施例1的层状FeAs的Li 1s的XPS结果的图表。

[0043] 图8为示出根据本发明的一实施例从LiFeAs和CaFe₂As₂中除去Li和Ca离子之前和之后测定的拉曼位移(Raman Shift)的图表。

[0044] 图9为示出根据本发明一实施例由LiFeAs获得的层状FeAs的STEM EDS测定结果的图表。

具体实施方式

[0045] 以下,参照附图来对本发明的实施例进行详细说明,以使本发明所属技术领域的普通技术人员轻松实现本发明。本发明可通过多种不同的实施方式实现,并不限定于在本说明书中所说明的实施例。

[0046] 下面,对根据本发明的层状FeAs的制备方法进行说明。

[0047] 根据本发明的层状FeAs的制备方法可以将现有3D结构的块状FeAs制造成二维结构,且与现有块状FeAs不同地可以容易地剥离且能够具有超导特性。

[0048] 首先,作为步骤(1),对含有Li粉末或Ca粉末、Fe粉末和As粉末的混合物进行热处理,然后冷却,以获得层状化合物。

[0049] 上述混合物可以被密封在反应容器中后经过热处理,并且上述反应容器的内部可以保持在惰性气体或真空气氛中。

[0050] 并且,例如,上述反应容器的材料可以是氧化铝、钼、钨或石英,但只要是不与样品产生反应且在高温下不会破裂的材料,就可以不受限制地使用。

[0051] 若上述混合物包括Li粉末、Fe粉末及As粉末,则上述层状化合物为LiFeAs且具有

空间群为 $P4/nmm$ 的四方晶体结构,这可以通过图2c的 $LiFeAs$ 的XRD分析结果确认。并且,若上述混合物包括 Ca 粉末、 Fe 粉末及 As 粉末,则上述层状化合物为 $CaFe_2As_2$ 且具有空间群为 $I4/mmm$ 的四方晶体结构,这可以通过图2d的 $LiFeAs$ 的XRD分析结果确认。

[0052] 如图1所示,通过步骤(1)所准备的 $LiFeAs$ 或 $CaFe_2As_2$ 具有与3D晶体结构的 $FeAs$ 不同的2D晶体结构,在下面将描述的步骤(2)中,可以通过选择性地去除上述 $LiFeAs$ 的 Li 离子或 $CaFe_2As_2$ 的 Ca 离子来在不改变上述 $LiFeAs$ 或 $CaFe_2As_2$ 的晶体结构的状态下制备层状 $FeAs$ 。

[0053] 根据本发明的一实施例,若上述混合物包括 Li 粉末、 Fe 粉末及 As 粉末,则上述热处理可以在 $650\sim 800^{\circ}C$ 下进行3~7天。

[0054] 若在低于 $650^{\circ}C$ 的温度下进行上述热处理,则上述混合物的烧结反应未完成,导致未反应的原料残留,从而可能存在所制备的层状 $LiFeAs$ 的产率降低等问题。并且,若在高于 $800^{\circ}C$ 的温度下进行上述热处理,则可能由于 Li 离子的气化而引起烧结反应中使用的反应容器破裂或所制备的层状 $LiFeAs$ 的产率降低等问题。

[0055] 若上述热处理时间少于3天,则上述混合物的烧结反应未完成,导致未反应的原料残留,从而可能存在所制备的层状 $LiFeAs$ 的产率降低等问题。另外,若上述热处理时间超过7天,则可能不必要地增加制备工艺时间。

[0056] 并且,在上述步骤(1)中,上述混合物可以进一步包括 Sn 粉末。若进一步包括上述 Sn 粉末,则可以增加所制备的层状化合物的单晶尺寸,并且即使在除去层状化合物中包含的 Li 或 Ca 离子之后,也可以保持层状 $FeAs$ 的单晶尺寸。

[0057] 在上述步骤(1)中经过热处理后进行冷却的过程为了 $LiFeAs$ 的结晶化而必要的,且晶体的单晶尺寸可以根据冷却速率而变化。

[0058] 根据本发明的一实施例,可以以 0.5 至 $3^{\circ}C/小时$ 的降温速度进行上述冷却,由此可以使经过热处理的层状化合物单晶化。当以上述降温速度进行冷却时,所制备的层状化合物和层状 $FeAs$ 的单晶尺寸可以增加。上述层状 $FeAs$ 的单晶尺寸越大,颗粒的晶界(grain boundary)越小,从而电荷迁移率可以增加,并且在层状 $FeAs$ 剥离时所剥离的 $FeAs$ 纳米片的纵横比(aspect ratio)可能增加。

[0059] 若上述降温速度小于 $0.5^{\circ}C/小$,则可能由于 Li 离子的气化而所制备的材料组成发生变化。若上述降温速度超过 $3^{\circ}C/小$,则所制备的 $LiFeAs$ 可能会多晶化。

[0060] 并且,根据本发明的一实施例,若上述混合物包括 Ca 粉末、 Fe 粉末及 As 粉末,则上述热处理可以在 $1000\sim 1100^{\circ}C$ 下进行6~24小时。

[0061] 若在低于 $1000^{\circ}C$ 的温度下进行上述热处理,则上述混合物的烧结反应未完成,导致未反应的原料残留,从而可能存在所制备的层状 $CaFe_2As_2$ 的产率降低等问题。并且,若在高于 $1100^{\circ}C$ 的温度下进行上述热处理,则可能由于 Ca 离子的气化而引起烧结反应中使用的反应容器破裂或所制备的层状 $CaFe_2As_2$ 的产率降低等问题。

[0062] 若上述热处理时间少于6小时,则上述混合物的烧结反应未完成,导致未反应的原料残留,从而可能存在所制备的层状 $CaFe_2As_2$ 的产率降低等问题。另外,若上述热处理时间超过24小时,则可能不必要地增加制备工艺时间。

[0063] 经过热处理后进行冷却的过程为了 $CaFe_2As_2$ 的结晶化而必要的,且晶体的单晶尺寸可以根据冷却速率而变化。

[0064] 根据本发明的一实施例,可以以0.5至3℃/小时的降温速度进行上述冷却,由此可以使经过热处理的层状化合物单晶化。当以上述降温速度进行冷却时,所制备的层状化合物和层状FeAs的单晶尺寸可以增加。上述层状FeAs的单晶尺寸越大,颗粒的晶界(grain boundary)越小,从而电荷迁移率可以增加,并且在层状FeAs剥离时所剥离的FeAs纳米片的纵横比(aspect ratio)可能增加。

[0065] 若上述降温速度小于0.5℃/小时,则可能由于Ca离子的气化而所制备的材料组成发生变化。若上述降温速度超过3℃/小时,则所制备的CaFe₂As₂可能会多晶化。

[0066] 其次,作为步骤(2),将在上述步骤(1)中制备的层状化合物中所包含的Li离子或Ca离子选择性地去除来制备层状FeAs。

[0067] 当上述层状化合物为LiFeAs时,上述LiFeAs中所含的Li离子可以通过用含有选自水、乙醇和异丙醇中的至少一种的溶剂处理来除去,优选地,用含有水的溶剂处理来除去。

[0068] 当上述层状化合物为CaFe₂As₂时,可以通过用含有由下述化学式1表示的盐和能够溶解上述盐的溶剂的混合溶液处理来除去上述CaFe₂As₂中所含的Ca离子。

[0069] <化学式1>

[0070] MX_a ($1 \leq a \leq 3$)

[0071] 在上述化学式1中,M可以为选自Fe和Al中的一种,X可以为选自Cl、F和I中的一种。

[0072] 为了容易与上述层状化合物中含有的碱土金属离子(Ca离子)产生反应,上述盐可以包含电负性高的阴离子(X)和具有上述Ca离子与As离子之间的电负性值的阳离子,优选地,选自Fe、Al和~中的一种(M),优选地,Fe。

[0073] 上述盐的用量可以足以除去上述层状化合物的碱土金属离子,但优选地,上述混合溶液中所含的层状化合物和盐的摩尔比可以为1:1至1:3。若上述层状化合物和盐的摩尔比小于1:1,则上述层状化合物的碱土金属离子可能不会被除去到所需的水平,若上述摩尔比超过1:3,则存在上述盐不溶于上述混合溶液中,从而出现产生沉淀物等问题。

[0074] 作为上述混合溶液中含有的溶剂,只要是能够溶解上述盐的常规溶剂,就可以不受限制地使用,例如,上述溶剂可以是盐酸。

[0075] 并且,上述步骤(2)可以在顺利地上述碱金属离子去除反应的温度下进行。温度可以根据上述混合溶液的组成而变化,优选地,在等于或大于20℃的温度下进行,更优选地,在20~60℃的温度下进行。若在低于20℃的温度下进行,则无法将碱金属离子除去到所需的水平,或者所制备的层状化合物的层状结构会崩溃。若在高于60℃的温度下进行,所制备的层状化合物的层状结构会崩溃。并且,若20~60℃的温度下进行,则可以在保持所制备的层状化合物的层状结构的同时,碱金属离子的去除率可以优异。

[0076] 并且,上述步骤(2)可以根据上述混合溶液的组成和Li和Ca离子的去除速率而进行多次,但优选地,进行一次以保持所制备的层状FeAs的层状结构。

[0077] 参照图4a,可以确认,在不改变LiFeAs的晶体结构的状态下仅选择性地去除Li离子,并且在不改变LiFeAs的晶体结构的状态下制备FeAs。

[0078] 其次,对本发明的层状FeAs进行说明。

[0079] 根据本发明的层状FeAs具有空间群为P4/nmm或I4/mmm的四方晶体结构,这与现有3D块状FeAs不同的晶体结构,且由于可剥离性优异而易于以纳米片的形式剥离,且具有与现有3D块状FeAs不同的超导性能。

[0080] 根据本发明的一实施例,具有上述空间群为 $P4/nmm$ 的四方晶体结构的层状FeAs在使用Cu-K α 线的粉末X射线衍射法获得的X射线衍射图中,可以在 14.0 ± 0.2 的 2θ 值具有峰值,而可以在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的 2θ 值不具有峰值。这可以通过图2c的FeAs的XRD分析结果确认。

[0081] 并且,具有上述空间群为 $I4/mmm$ 的四方晶体结构的层状FeAs可以在 15.0 ± 0.2 、 32.3 ± 0.2 、 35.9 ± 0.2 、 45.0 ± 0.2 、 46.6 ± 0.2 、 57.8 ± 0.2 、 60.0 ± 0.2 及 63.1 ± 0.2 的 2θ 值具有峰值,而可以在 30.8 ± 0.2 、 34.2 ± 0.2 、 35.1 ± 0.2 、 36.5 ± 0.2 、 43.2 ± 0.2 、 44.0 ± 0.2 、 45.2 ± 0.2 、 45.9 ± 0.2 、 48.6 ± 0.2 、 53.2 ± 0.2 、 53.5 ± 0.2 、 55.4 ± 0.2 、 57.4 ± 0.2 、 59.9 ± 0.2 、 60.6 ± 0.2 、 64.5 ± 0.2 、 66.8 ± 0.2 、 74.2 ± 0.2 、 76.2 ± 0.2 及 76.8 ± 0.2 的 2θ 值不具有峰值。这可以通过图2d的FeAs的XRD分析结果确认。

[0082] 其次,对本发明的FeAs纳米片进行说明。

[0083] 根据本发明的FeAs纳米片可以通过从根据本发明的层状FeAs剥离来获得,且具有空间群为 $P4/nmm$ 或 $I4/nmm$ 的四方晶体结构。

[0084] 上述层状FeAs的剥离方法可以是在本领域已知的层状材料的剥离方法,作为一例,可以是超声波能量剥离的方法、通过溶剂的侵入剥离的方法、使用胶带的剥离方法及使用具有粘性表面的材料的剥离方法中的一种方法。

[0085] 根据本发明的一实施例,上述FeAs纳米片可以具有60nm或更小的厚度,若上述厚度大于60nm,则FeAs纳米片的表面积降低,导致超导性能降低,或难以层叠上述FeAs纳米片。

[0086] 另一方面,根据上述本发明的层状FeAs和FeAs纳米片可以作为超导材料包含在超导体中,例如,包含在超导电缆中。

[0087] 具体而言,超导电缆可包括具有超导体的芯和用于将上述芯保持在极低温状态的低温保持装置。此时,上述芯可包括选自根据本发明的层状FeAs和FeAs纳米片中的至少一种。上述低温保持装置的配置可以采用超导电缆领域的公知配置,因此在本发明中将省略其详细描述。

[0088] 如上对本发明的一实施例进行说明,但本发明的主旨并不限于本说明书中的实施例,本领域的技术人员在相同主旨范围内,可通过对构成要件的附加、修改、删除、增加等容易地提出其它实施例,而这些属于本发明的主旨范围。

[0089] (准备例1)

[0090] 将预定量的Fe粉末、As粉末、Li粉末和足量的Sn粉末混合并在惰性气氛中密封在石英管中。将含有样品的石英管在750℃下热处理12小时。然后,为了重结晶LiFeAs,以1℃/小时的降温速度缓慢冷却,从而得到具有空间群为 $P4/nmm$ 的四方晶体结构的层状LiFeAs单晶。

[0091] (准备例2)

[0092] 将预定量的Fe粉末、As粉末、Ca粉末和足量的Sn粉末混合并在惰性气氛中密封在石英管中。将含有样品的石英管在1050℃下热处理12小时。然后,为了重结晶CaFe₂As₂,以1℃/小时的降温速度缓慢冷却,从而得到具有空间群为 $I4/mmm$ 的四方晶体结构的层状

CaFe₂As₂单晶。

[0093] (准备例3)

[0094] 除了在800℃的温度下进行热处理之外,以与准备例1相同的方法获得LiFeAs多晶。

[0095] (准备例4)

[0096] 除了在900℃的温度下进行热处理之外,以与准备例2相同的方法获得CaFe₂As₂多晶。

[0097] (实施例1)

[0098] 将准备例1中制备的LiFeAs与去离子水混合以从上述LiFeAs中除去Li离子,从而制备具有空间群为P4/nmm的四方晶体结构的层状FeAs。

[0099] (实施例2)

[0100] 将准备例2中制备的CaFe₂As₂与盐酸混合,并在溶液中使FeCl₃盐饱和,以从上述CaFe₂As₂中除去Ca离子,从而制备具有空间群为I4/mmm的四方晶体结构的层状FeAs。

[0101] (实施例3)

[0102] 通过将准备例3中制备的LiFeAs多晶与去离子水混合以从上述LiFeAs中除去Li离子来制备层状FeAs。

[0103] (实施例4)

[0104] 通过将准备例4中制备的CaFe₂As₂多晶与盐酸混合,然后使FeCl₃盐在上述混合溶液中饱和,从上述CaFe₂As₂中除去Ca离子,从而制备层状FeAs。

[0105] (实施例5)

[0106] 用透明胶带(3M)剥离实施例1中制备的层状FeAs以制备FeAs纳米片。

[0107] (实施例6)

[0108] 用透明胶带(3M)剥离实施例2中制备的层状FeAs以制备FeAs纳米片。

[0109] (比较例1)

[0110] 将Fe粉末和As粉末在800℃下热处理96小时并自然冷却以制备3D块状FeAs。

[0111] (比较例2)

[0112] 用透明胶带(3M)剥离比较例1的3D块状FeAs以制备FeAs纳米片。

[0113] (实验例1) XRD分析

[0114] 对比较例1的FeAs、准备例1至准备例4及实施例1至实施例4中制备的样品进行XRD分析,其结果如图2a至图2d所示。

[0115] 参照图2a可以确认准备例1的LiFeAs的结晶度高于准备例3的LiFeAs的结晶度,参照图2b可以确认准备例2的CaFe₂As₂的结晶度高于准备例4的CaFe₂As₂的结晶度。

[0116] 参照图2c可以确认层状LiFeAs(准备例1)合成为高纯度单晶,从上述层状LiFeAs中除去Li离子的层状FeAs(实施例1)在 14.0 ± 0.2 的 2θ 值处具有峰值,且具有与3D结构的块状FeAs不同的晶体结构。

[0117] 参照图2d可以确认层状CaFe₂As₂(准备例2)合成为高纯度单晶,从上述层状CaFe₂As₂中除去Ca离子的层状FeAs(实施例2)在 15.0 ± 0.2 、 32.3 ± 0.2 、 35.9 ± 0.2 、 45.0 ± 0.2 、 46.6 ± 0.2 、 57.8 ± 0.2 、 60.0 ± 0.2 及 63.1 ± 0.2 的 2θ 值处具有峰值,且具有与3D结构的块状FeAs不同的晶体结构。并且,可以确认通过进行Ca除去工序x次来制备的层状FeAs(实

施例4)的结晶度降低。

[0118] (实验例2) SEM分析

[0119] 拍摄准备例1,准备例2及实施例1至6中制备的样品的SEM图像,结果如图3a和图3b所示。

[0120] 参照图3a和图3b,从LiFeAs (准备例1) 和CaFe₂As₂ (准备例2) 制备的FeAs (实施例1、实施例2) 呈层状。

[0121] 并且,可以确认从层状FeAs剥离的FeAs具有纳米片的形式。

[0122] (实验例3) STEM分析

[0123] 对实施例1和实施例2中制备的样品进行STEM分析,其结果如图4a所示。

[0124] 参照图4a,可以确认在LiFeAs中完全去除Li原子之后,只剩下FeAs的四面体(tetrahedral)层。

[0125] (实验例4) AFM分析

[0126] 对根据实施例5和实施例6的FeAs纳米片进行AFM分析,其结果如图5a和图5b所示。

[0127] 参照图5a可以确认根据实施例5的FeAs纳米片被剥离至2.874、4.886、22.095、38.838及10.723nm的厚度,参照图5b可以确认根据实施例6的FeAs纳米片被剥离至19.930、16.524、10.046及24.458nm的厚度。

[0128] (实验例5) 综合物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 电输运

[0129] 测量根据实施例1的层状FeAs的电输运特性,其结果如图6所示。参考图6可以确认根据实施例1的层状FeAs具有金属特性且显示出与现有三维块状FeAs不同的样态。

[0130] (实验例6) XPS分析

[0131] 对准备例1的LiFeAs、比较例1的3D块状FeAs及实施例1和实施例2的层状FeAs进行XPS分析,其结果如图7a至图7c所示。

[0132] 参照图7a和图7b,可以确认Fe和As的主要光谱向高结合能 (high binding energy) 侧转移 (shift),这是因为3DFeAs和层状FeAs的Fe-As配位数 (coordination number) 不同。

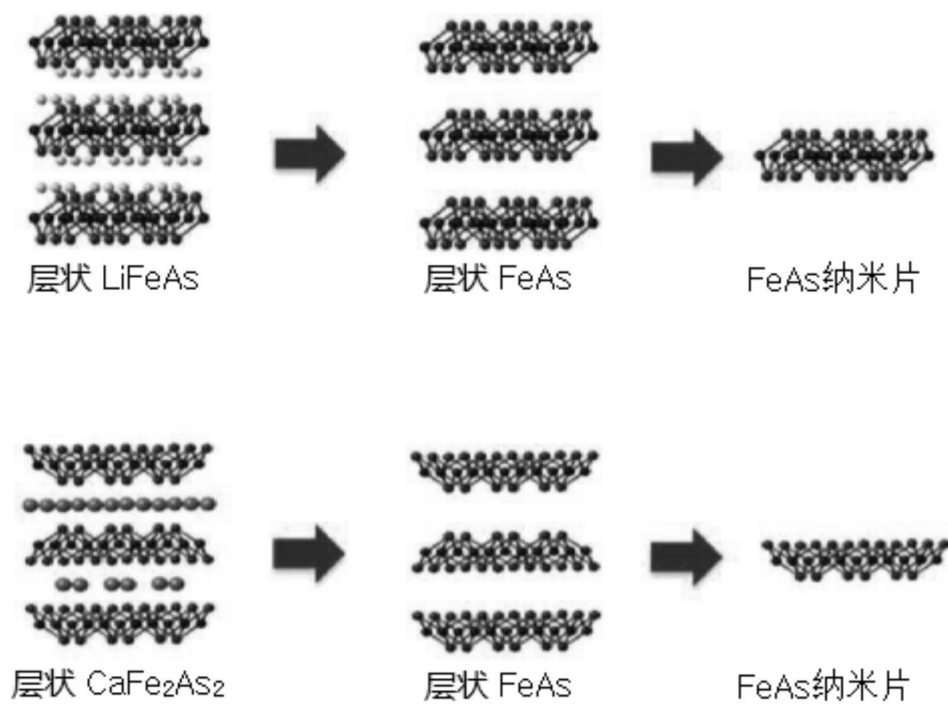


图1

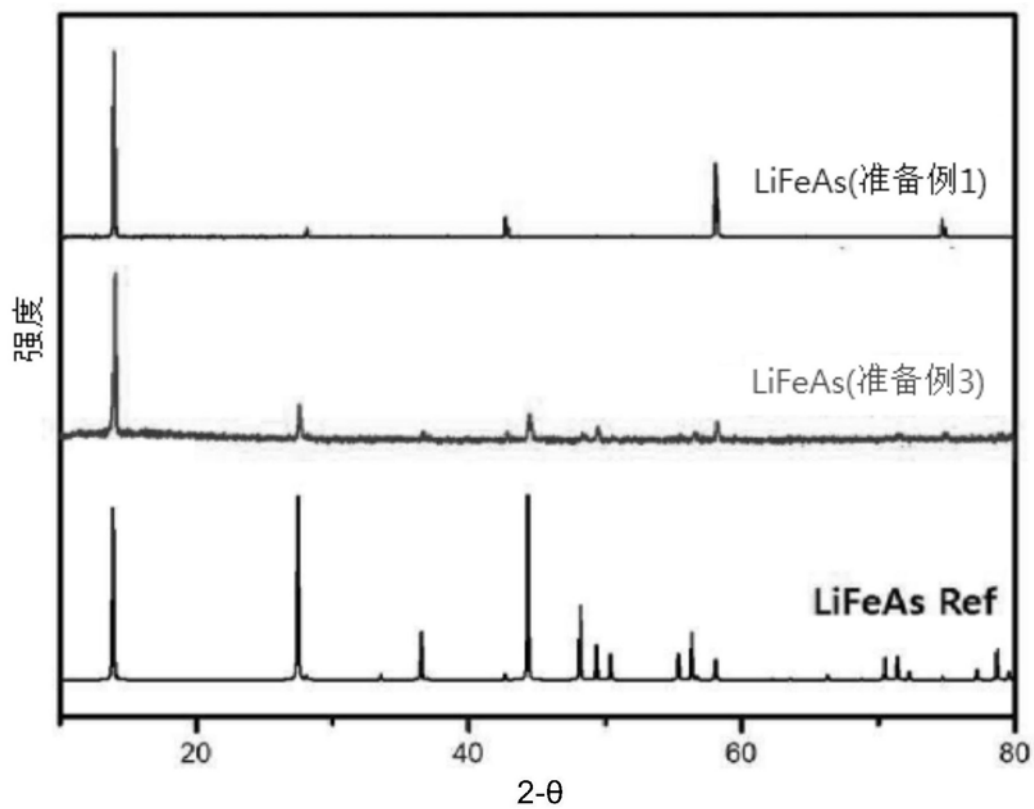


图2a

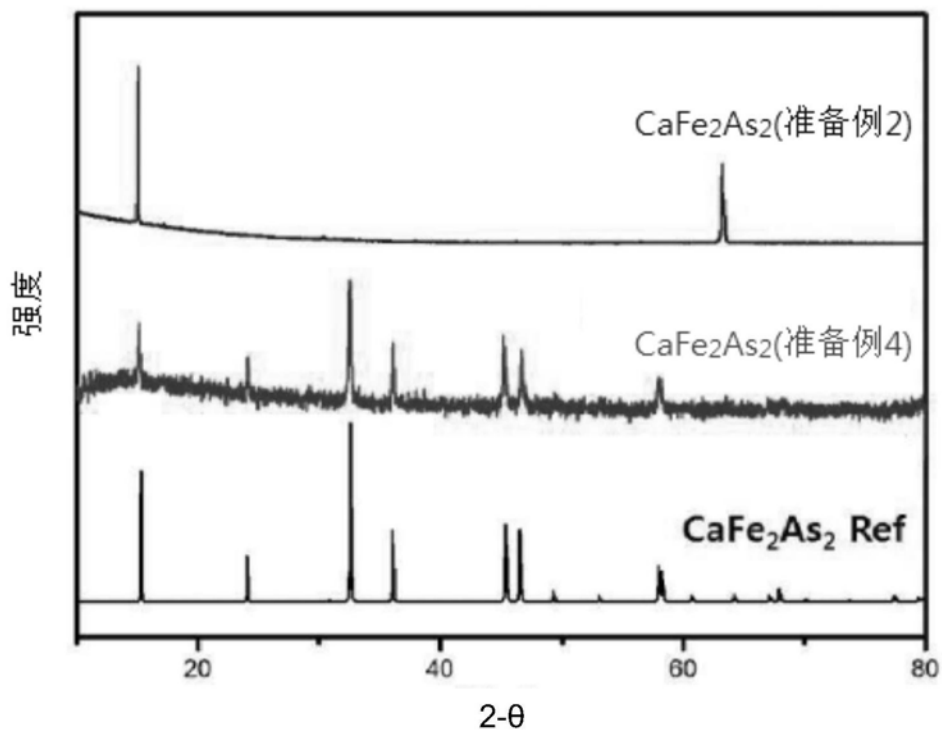


图2b

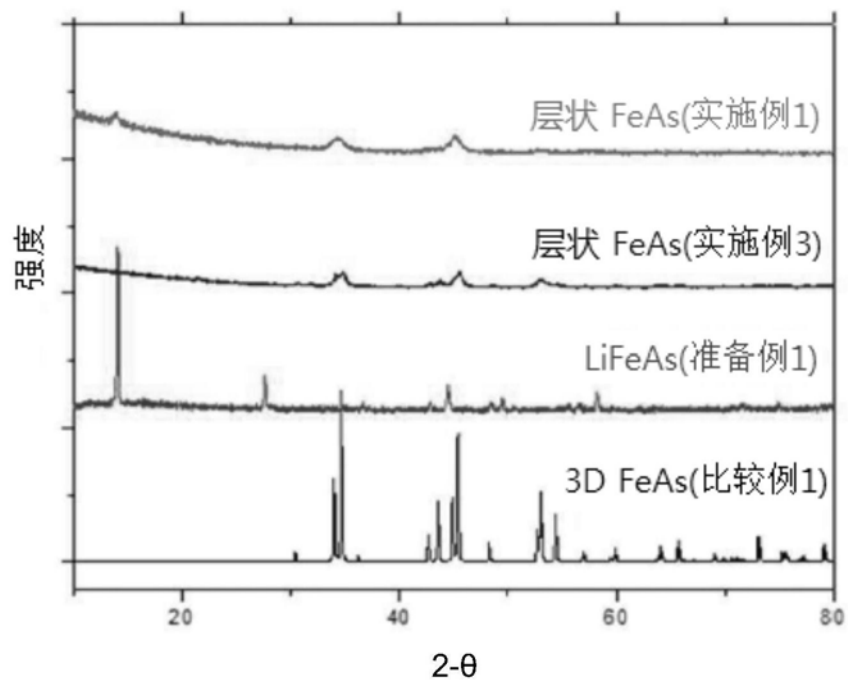


图2c

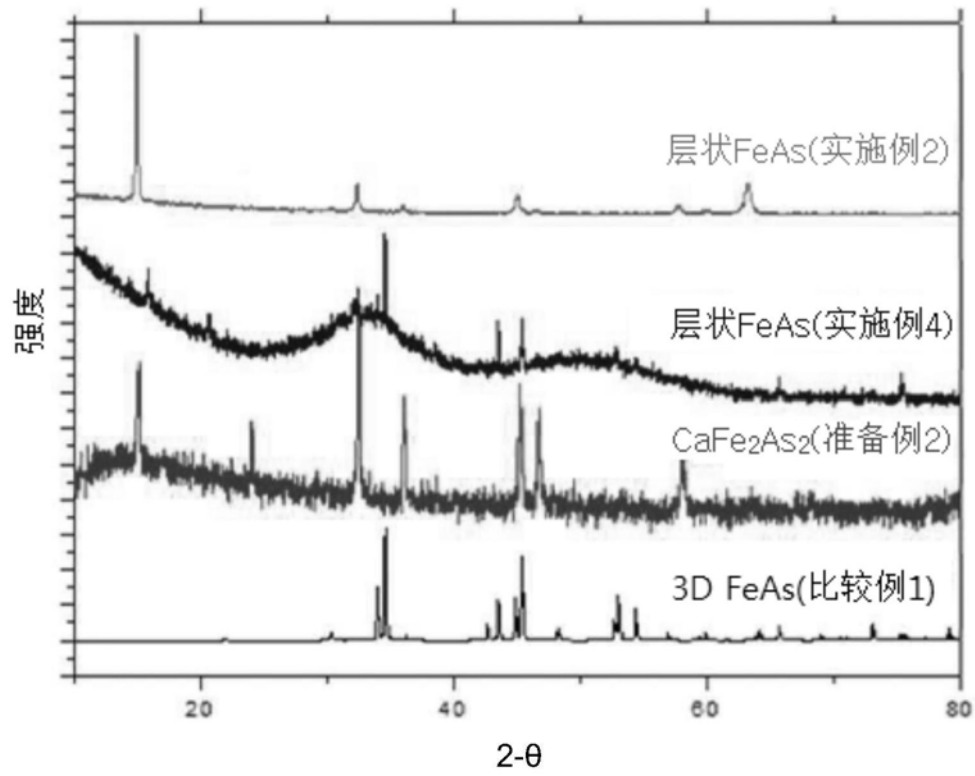


图2d

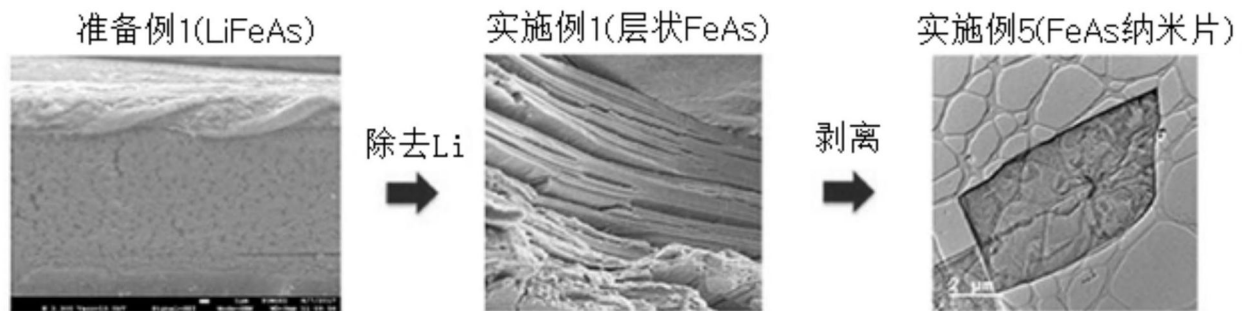


图3a

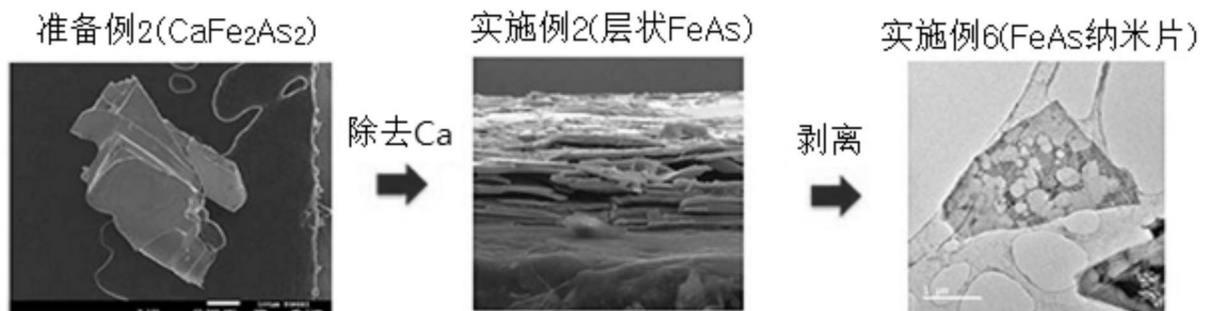


图3b

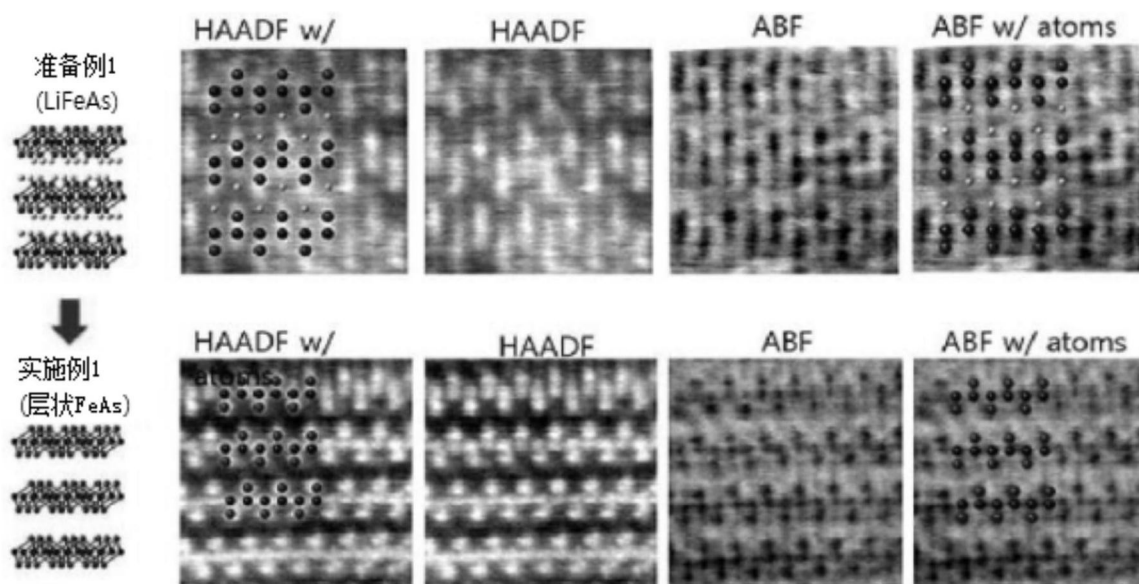


图4a

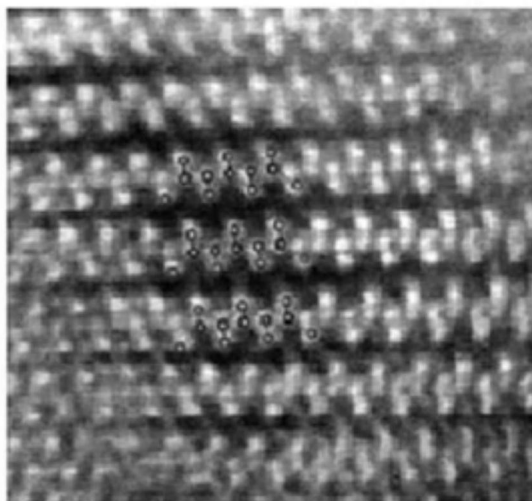
FeAs纳米片

图4b

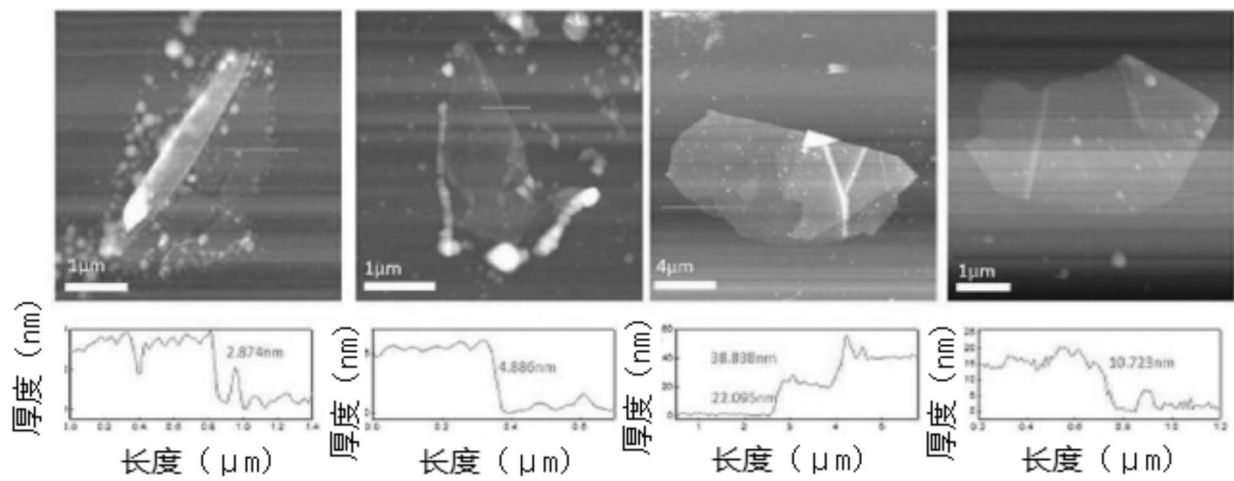


图5a

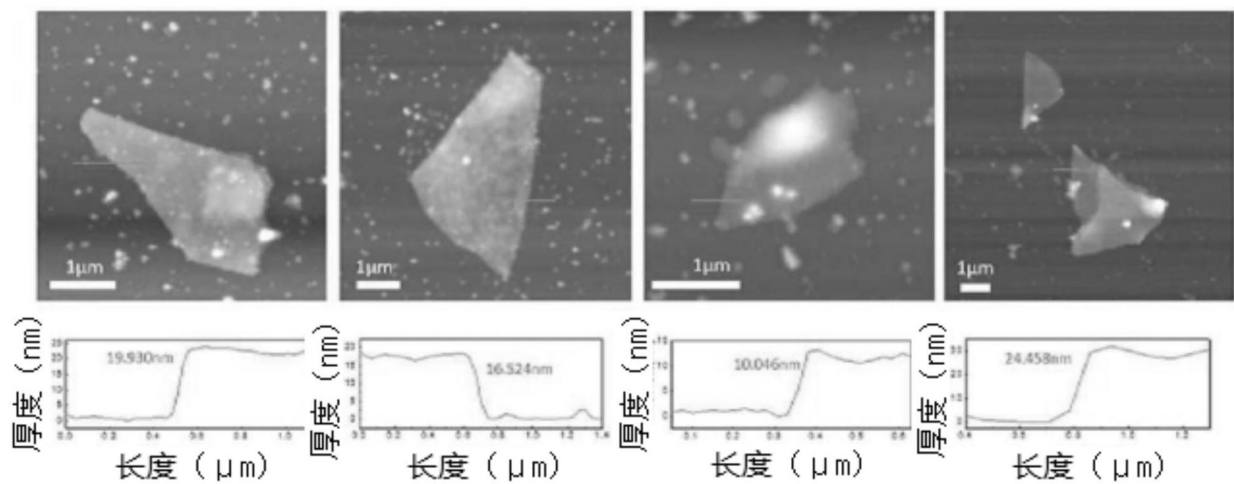


图5b

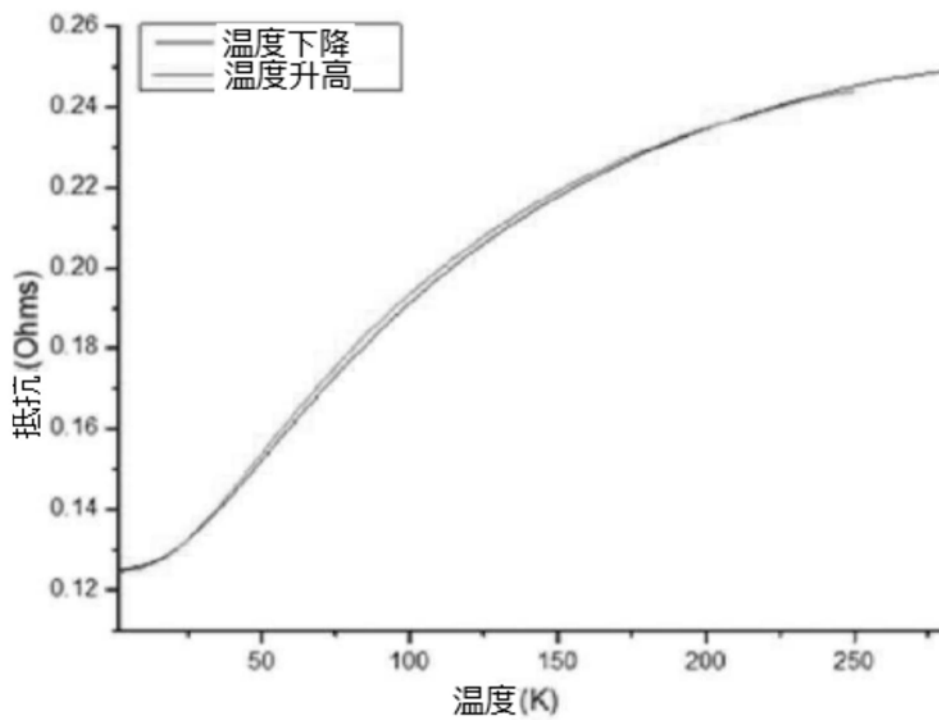


图6

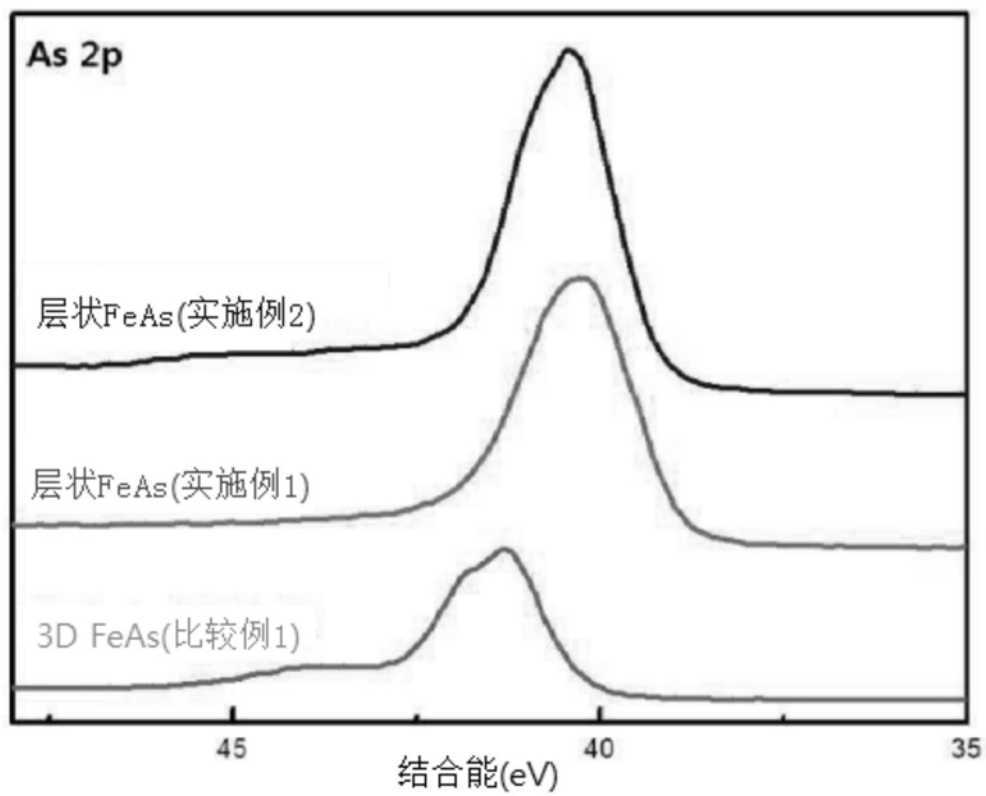


图7a

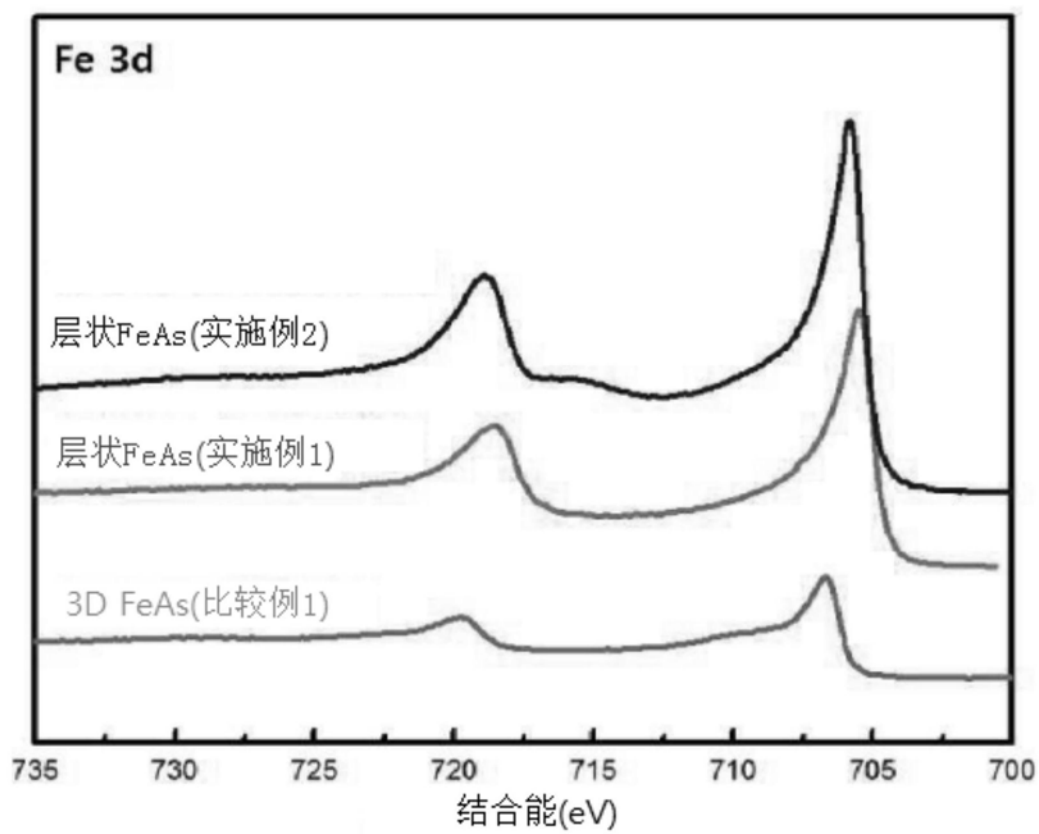


图7b

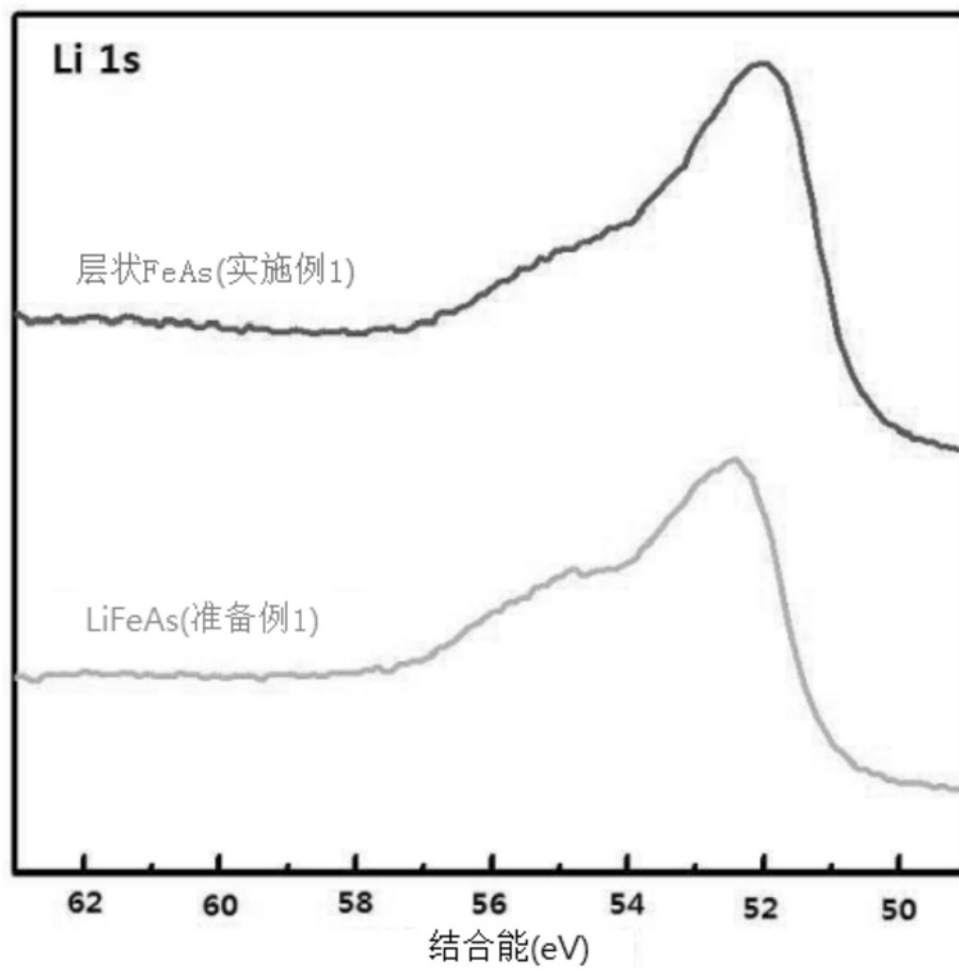


图7c

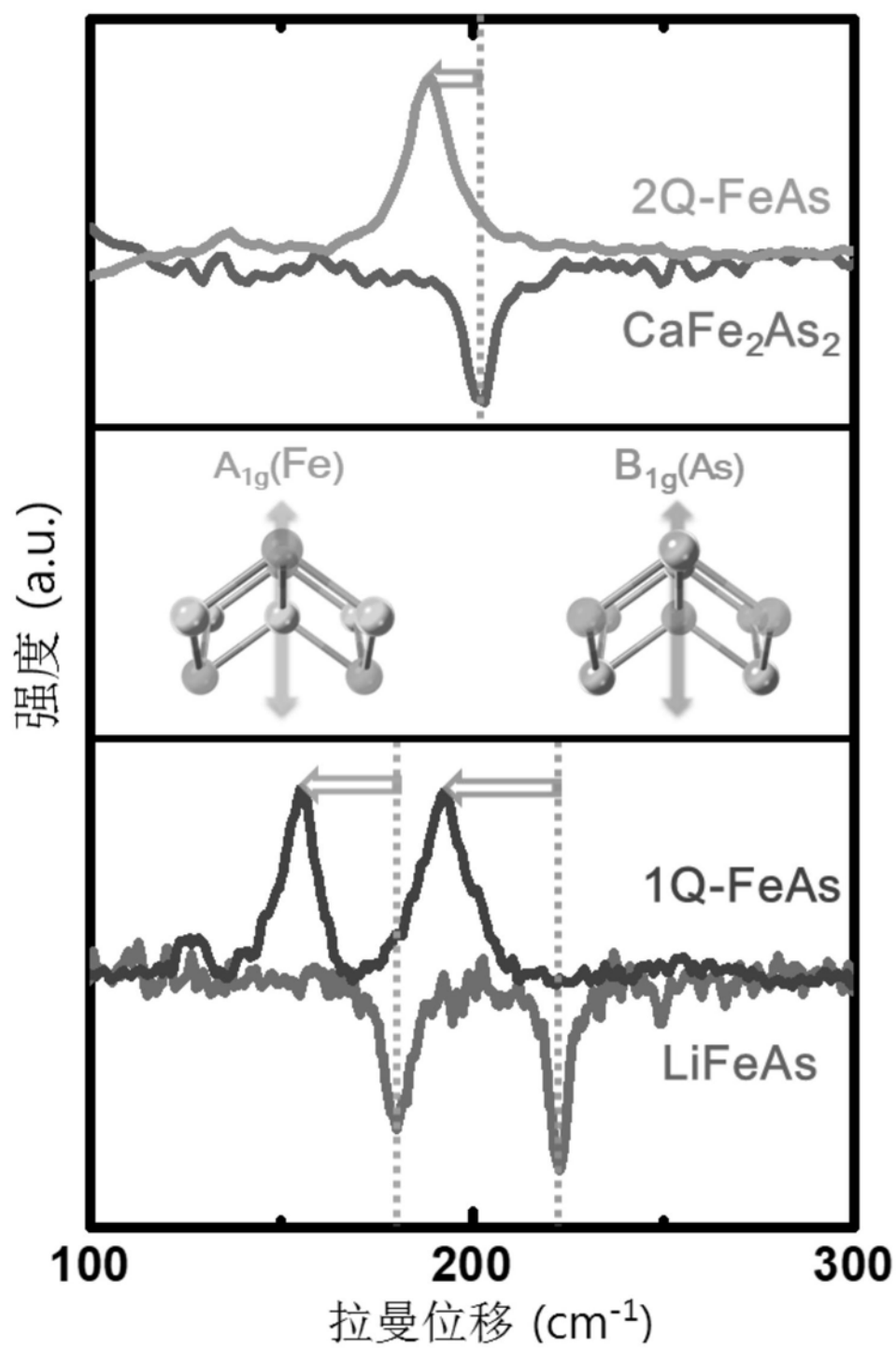


图8

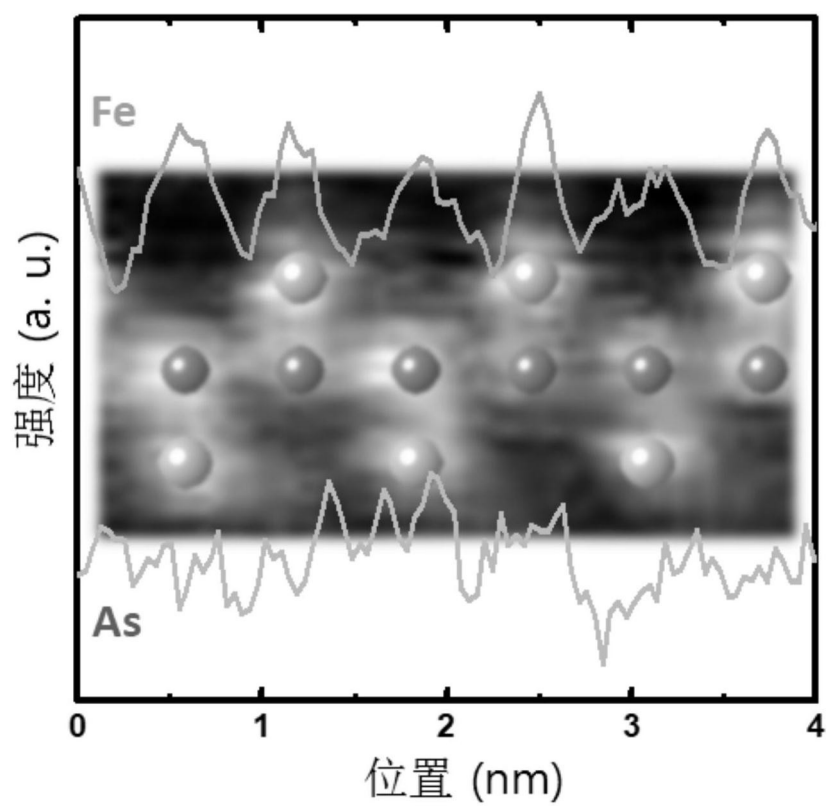


图9