

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0124172 (43) 공개일자 2010년11월26일
(51) Int. Cl. <i>C01G 49/00</i> (2006.01) <i>C01G 49/06</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-0043286 (22) 출원일자 2009년05월18일 심사청구일자 2009년05월18일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 유종성 서울특별시 관악구 신림동 1735 관악산휴먼시아아파트 102-1404 (74) 대리인 특허법인충현

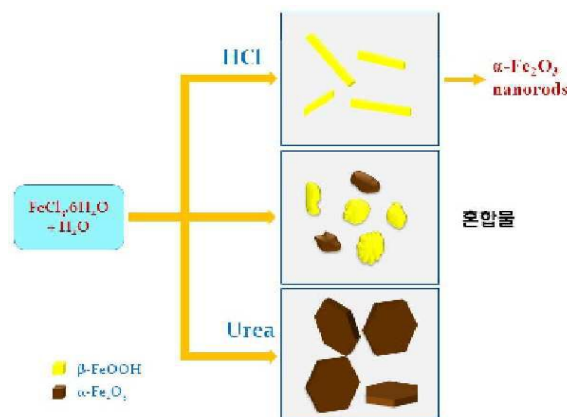
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 크기와 형태가 제어된 헤마타이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 제조방법에 관한 것으로서, 헤마타이트의 전구체인 아카가나이트(β -FeOOH)는 물과 염화철 수화물(FeCl₃·6H₂O)을 포함하는 수용액에 염산(HCl)을 반응시켜 제조되고, 이때 아카가나이트는 막대 모양이며, 막대모양의 길이 및 직경은 염산의 농도에 의하여 조절된다. 본 발명에 따라 제조되는 아카가나이트(β -FeOOH)는 킬레이트 시약 및 계면활성제의 첨가 없이 수용액 상태에서 수열반응 방법을 통해 합성되고, 나노 크기의 세공을 가지고 포함하고 있어 약물전달과 같은 생명 및 의학적 응용에 적합하며, 가스센서 및 리튬 이온 전지 등에 널리 적용될 수 있다. 또한 200 °C 근처에서 서서히 가열하면 다공성 β -FeOOH는 동일한 모양의 다공성 α -Fe₂O₃ 나노막대를 형성한다. 한편 염화철 수화물(FeCl₃·6H₂O) 수용액에 염산대신 유레아(urea) 첨가한 혼합액을 반응시키면 나노 막대모양 대신 육각기둥모양의 헤마타이트(α -Fe₂O₃)를 제조할 수 있다. 위의 발견은 합성이 비교적 쉬운 그리고 수용액상에서 특별한 계면활성제를 사용하지 않고도, 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 독특한 구조 및 형태, 크기를 제어할 수 있는 간편한 방법을 제공한다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF-2008-314-C00175

부처명 한국학술진흥재단

연구관리전문기관

연구사업명 기초과학 『상반기_공동』

연구과제명 투명 전도성 산화물 나노구조의 광촉매 전극 소재 연구

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

물(H_2O), 염산(HCl) 및 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 포함하는 혼합액을 반응시켜 아카가나이트($\beta-FeOOH$)를 제조하는 방법에 있어서, 상기 아카가나이트($\beta-FeOOH$)는 막대모양이며, 상기 막대모양의 길이 및 직경은 상기 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도에 따라 변화되는 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 막대모양의 길이와 직경은 상기 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도에 각각 비례 및 반비례하는 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도는 0.0005 내지 0.2M인 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 막대모양의 길이는 200 내지 800nm이고, 직경은 6 내지 40nm인 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합액의 반응은 80 내지 130℃의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합액은 수산화나트륨을 더 포함하고, 상기 수산화나트륨에 의하여 아카가나이트($\beta-FeOOH$) 막대모양의 길이는 길어지고, 직경은 작아지는 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 혼합액에 포함되는 수산화나트륨의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 혼합액은 수산화암모늄을 더 포함하고, 상기 수산화암모늄에 의하여 아카가나이트($\beta-FeOOH$) 막대모양의 길이는 길어지고, 직경은 작아지는 것을 특징으로 하는 아카가나이트($\beta-FeOOH$)의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 혼합액에 포함되는 수산화암모늄의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 5ml인 것을 특징으로 하는 아카가나이트

트(β -FeOOH)의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 혼합액은 황산나트륨을 더 포함하고, 상기 황산나트륨에 의하여 아카가나이트(β -FeOOH) 막대모양의 끝단이 뾰족해지는 것을 특징으로 하는 아카가나이트(β -FeOOH)의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 혼합액에 포함되는 황산나트륨의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것을 특징으로 하는 아카가나이트(β -FeOOH)의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 아카가나이트(β -FeOOH)를 열처리하여 헤마타이트(α -Fe₂O₃)를 제조하는 방법.

청구항 13

물(H₂O), 유레아((NH₂)₂CO) 및 염화철 수화물(FeCl₃·6H₂O)을 포함하는 혼합액을 반응시켜 헤마타이트(α -Fe₂O₃)를 제조하는 방법에 있어서, 상기 헤마타이트(α -Fe₂O₃)는 육각기둥모양인 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 육각기둥모양은 상기 유레아((NH₂)₂CO)에 의하여 조절되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 혼합액에 포함되는 유레아((NH₂)₂CO)의 양은 증류수 100ml당 1 내지 20g인 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 혼합액의 반응은 80 내지 130℃의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)의 제조방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되고, 육각기둥모양의 가로선길이가 50 내지 110nm이고, 경사선길이가 40 내지 90nm이며, 세로길이가 85 내지 140nm이고, 두께가 70 내지 105nm인 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃).

청구항 18

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되고, 온도가 낮아짐에 따라 자기결정 이방성(magnetocrystalline anisotropy)이 증가되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(α -Fe₂O₃).

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 헤마타이트의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 입자의 크기와 형상 또는 입자내부의 기공의 크기와 형태에 따라 다양한 응용분야에 이용될 수 있는 헤마타이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 나노물질의 전기적, 광학적, 자기적 및 물리적 특성은 나노구조의 특징에 따라 매우 다양하게 발현된다. 따라서, 최근에 나노물질의 크기, 구조 및 형상을 제어하는 합성법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 이러한 연구는 순수과학뿐 아니라, 이를 이용한 응용분야에서 다양하게 이루어지고 있다.
- [0003] 특히 다양한 모양의 산화철, 혹은 수산화철의 구조 및 크기조절은 많은 분야에 유용하게 활용되어 여러 연구 분야에서 흥미롭게 진행 되어져 왔다. 이들은 비디오 테이프나 디스크와 같은 고밀도 기록 재료로 널리 사용되는 물질로서, 입자의 크기나 형상 또는 내부에 존재하는 기공의 크기와 형태를 조절하면 다양한 응용이 가능하다. 다형체의 수산화철(FeOOH)은 고우타이트(goethite, α - FeOOH), 아카가나이트(akaganeite, β - FeOOH), 레피도크로사이트(lepidocrocite, γ - FeOOH)로 존재한다. 이런 수산화철 중에서 채널 형태의 나노 다공성 구조를 가지는 아카가나이트는 흡착과 흡수에 의한 물질의 결합 현상과 이온교환 및 촉매의 특성을 갖기 때문에 특히 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다.
- [0004] 일반적으로 다형체의 수산화철(FeOOH) 입자의 크기와 구조 및 형상은 제조과정에서의 철 염의 농도, 온도, pH, 반응/결정화 시간은 물론, 반응에 참여하는 다른 이온들의 존재여부나 몰수 등에 영향을 받는다. 최근에는 막대(rod), 튜브(tube) 또는 파이버(fiber)와 같이 새로운 형태의 1차원적인 나노 구조를 합성하는 노력들이 이루어지고 있다. 이들 중에서 막대 모양의 금속산화물은 색소, 촉매, 가스센스 등에 응용성이 크고, 자기성 저장물질에 응용될 수 있는 물리 화학적 특성때문에 많은 관심을 받고 있다. 염화철 수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 가수분해는 보통 막대기 모양의 수산화철의 합성에 사용되곤 한다. 최근 들어 자성을 띤 20nm보다 작은 직경의 동일한 막대 모양의 수산화철의 합성이 보고되고 있는데, 이러한 매우 작은 직경의 나노 막대는 자기적 성질에 매우 큰 영향을 준다.
- [0005] 균일한 크기의 결정성을 갖는 산화철 나노 입자를 제조하기 위한 방법으로는, 졸-겔 방법(sol-gel method), 수열 방법(hydrothermal method), 마이크로웨이브 열수 방법(microwave hydrothermal method) 또는 계면 활성제를 첨가 하는 방법 등 다양한 방법이 시도되고 있고, 최근에는 유기용매 상에서 산화철 나노 입자를 제조하는 방법들도 개발되고 있다. 그러나 이와 같은 방법들은 공정이 복잡하거나, 높은 온도 및 압력 조건과 같은 가혹한 조건에서 반응을 진행하거나, 또는 마이크로웨이브로 처리 해 주어야 하므로 실용적이지 못한 부분이 많다. 또한 계면 활성제를 사용해야 하는 공정의 경우에는 유기용매 상에서는 분산이 잘 이루어지지만 물에서는 잘 분산되지 않으며 물에서 충분한 안정성을 보이지 않는 문제점을 가지고 있다. 또한 계면활성제를 정제과정을 통해 처리하는 경우에도 계면활성제 전부가 처리되는 것은 아니므로 충분한 안정성이 보장되지 않는 문제점을 가지고 있으며, 이러한 안정성의 문제로 인하여 생명 의학분야에서 사용하기에 문제가 있다.
- [0006] 그러므로 산화철을 생명 의학분야에 적용하기 위해서는, 균일한 크기 및 형상의 분포를 가지는 동시에 수용액 상태에서 분산성이 우수한 특성을 가지는 산화철 나노 물질을 제조하는 기술의 개발이 절실히 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 킬레이트 시약이나 계면활성제의 첨가 없이 수열반응을 통해 막대모양의 아카가나이트를 제조하고, 그 크기와 형상을 제어할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 아카가나이트를 전구체로 막대모양의 헤마타이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 킬레이트 시약이나 계면활성제의 첨가 없이 수열반응을 통해 육각기

등모양의 헤마타이트를 제조하고, 그 크기와 형상을 제어할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 제조방법으로 제조된 제어된 크기, 구조 및 형태의 헤마타이트를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 물(H_2O), 염산(HCl) 및 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 포함하는 혼합액을 반응시켜 아카가나이트($\beta-FeOOH$)를 제조하며, 이때 아카가나이트($\beta-FeOOH$)는 막대모양이며, 막대모양의 길이 및 직경은 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도에 따라 변화되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 막대모양의 길이와 직경은 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도에 각각 비례 및 반비례할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도는 0.0005 내지 0.2M인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 막대모양의 길이는 200 내지 800nm이고, 직경은 6 내지 40nm인 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액의 반응은 80 내지 130℃의 온도에서 진행되는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액은 수산화나트륨을 더 포함할 수 있고, 수산화나트륨에 의하여 아카가나이트($\beta-FeOOH$) 막대모양의 길이는 길어지고, 직경은 작아지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액에 포함되는 수산화나트륨의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액은 수산화암모늄을 더 포함할 수 있고, 수산화암모늄에 의하여 아카가나이트($\beta-FeOOH$) 막대모양의 길이는 길어지고, 직경은 작아지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액에 포함되는 수산화암모늄의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 5ml인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액은 황산나트륨을 더 포함할 수 있고, 황산나트륨에 의하여 아카가나이트($\beta-FeOOH$) 막대모양의 끝단이 뾰족해지는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액에 포함되는 황산나트륨의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기의 제조방법에 의하여 제조된 막대모양의 아카가나이트($\beta-FeOOH$)를 열처리하여 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)를 제조한다.

[0023] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 수용액에 유레아($(NH_2)_2CO$)를 포함하는 혼합액을 반응시켜 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)를 제조하고, 이때 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)는 육각기둥모양인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)의 육각기둥모양은 유레아($(NH_2)_2CO$)에 의하여 조절되는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 혼합액에 포함되는 유레아($(NH_2)_2CO$)의 양은 증류수 100ml당 1 내지 20g인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 혼합액의 반응은 80 내지 130℃의 온도에서 진행되는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명은 상기 네 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기의 제조방법에 의하여 제조되고, 육각기둥모양의 가로선 길이가 50 내지 110nm이고, 경사선 길이가 40 내지 90nm이며, 세로길이가 85 내지 140nm이고, 두께가 70 내지 105nm인 것을 특징으로 하는 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)를 제공한다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기의 제조방법에 의하여 제조되고, 온도가 낮아짐에 따라 자기결정 이방성(magnetocrystalline anisotropy)이 증가되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)를 제공한다.

효 과

[0029] 본 발명에 따른 아카가나이트 및 헤마타이트의 제조방법은 염산의 농도를 조절하여 막대모양의 길이와 직경을 쉽고 간편하게 제어할 수 있고, 수산화나트륨, 수산화암모늄 또는 황산나트륨을 첨가함으로써 막대모양의 길이를 더욱 증가시키고 직경을 더욱 감소시킬 있다. 또한 본 발명은 유레아를 사용하여 100℃ 이하의 낮은 온도에서 단일과정으로 쉽고 빠르게 육각기둥모양의 헤마타이트를 제조할 수 있다. 본 발명에 의하여 제조된 헤마타이트는 가스센서와 리튬 이온전지 등과 같은 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히 계면활성제의 도움 없이 수용액 상태에서 제조되었기 때문에 약물전달과 같은 생명 의학적 분야에 적용되기 적합한 장점을 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명의 아카가나이트 제조방법은 물(H_2O), 염산(HCl) 및 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 포함하는 혼합액을 반응시켜 진행되고, 이때 아카가나이트(β -FeOOH)는 막대모양이며, 막대모양의 길이 및 직경은 상기 혼합액에 포함되는 염산(HCl)의 농도에 따라 변화되는 것을 특징으로 한다. 또한 상기 혼합액에 수산화나트륨, 수산화암모늄 또는 황산나트륨을 첨가하면 막대모양 아카가나이트의 크기와 형상을 추가로 제어할 수 있고, 이렇게 제조된 아카가나이트를 열처리하여 헤마타이트(α - Fe_2O_3)를 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 킬레이트 시약이나 계면활성제의 첨가 없이 수용액 상태에서 수열반응 방법을 통해 막대모양의 아카가나이트 및 헤마타이트를 제조하는 방법은 다음과 같다. 첫 번째 단계로, 증류수에 염산을 첨가하고 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 분산시키고 가열함으로써 $Fe(OH)_3$ 로부터 상 변화를 일으켜 아카가나이트를 제조한다. 다음 단계로, 이렇게 제조된 아카가나이트를 열처리하여 헤마타이트를 제조한다.

[0033] 도 1은 본 발명에서 염산과 염화철 수화물이 포함된 수용액에서 막대모양의 헤마타이트가 제조되는 과정을 도시한 것이다. 도 1을 참조하면, 먼저 수용액 속에 분산된 염화철 수화물에서 $Fe(OH)_3$ 상태로 핵 형성이 일어난다. 이어서, 염산의 Cl^- 가 $Fe(OH)_3$ 표면에 흡착되며 막대 모양의 형태를 이루며 $Fe(OH)_3$ 의 성장이 이루어진다. 이어서, 막대모양으로 성장한 $Fe(OH)_3$ 는 상변화를 일으키며, 아카가나이트로 변화된다. 마지막으로 열처리된 아카가나이트는 소성되어 헤마타이트가 된다.

[0034] 본 발명에서는 혼합액에 포함되는 염산의 농도에 따라 아카가나이트의 막대모양이 조절되는 것을 특징으로 하는데, 구체적으로 염산의 농도가 증가할수록 막대모양의 길이는 길어지고 직경은 작아진다. 이러한 현상은 염산의 농도가 증가되면 염산에서 혼합액 속으로 공급되는 Cl^- 이온의 양이 많아지고, 공급되는 Cl^- 이온의 양이 많아지면 β -FeOOH에 표면에 흡착되는 Cl^- 이온의 양이 많아지므로 β -FeOOH의 길이는 점점 길어지고 직경의 크기는 점점 줄어들게 되는 것이다. 구체적으로 혼합액 속의 염산 농도를 0.0005 내지 0.2M의 범위에서 증가시키게 되면 아카가나이트의 길이는 200 내지 800nm의 범위에서 증가되며 직경은 6 내지 40nm의 범위에서 감소할 수 있고, 보다 구체적으로 혼합액 속의 염산 농도를 0.001 내지 0.07M의 범위에서 증가시키게 되면 아카가나이트의 길이는 270 내지 650nm의 범위에서 증가되며, 직경은 21 내지 32nm의 범위에서 감소하는 특징을 보인다. 혼합액을 반응시키는 바람직한 온도 조건은 80 내지 130℃이고, 보다 바람직하게는 100 내지 125℃이다. 아카가나이트를 열처리하는 바람직한 온도조건은 200 내지 300℃이고, 보다 바람직하게는 230 내지 270℃이다.

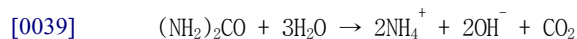
[0035] 본 발명에서 염산과 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 포함하는 혼합액에 수산화나트륨, 수산화암모늄 또는 황산나트륨을 첨가하여 아카가나이트의 막대모양을 추가로 제어하는 방법은 다음과 같다. 첫 번째 단계로, 증류수에 염산과, 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 또는 황산나트륨(Na_2SO_4)을 첨가하고 염화철 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)을 분산시킴으로써 $Fe(OH)_3$ 로부터 상변화를 일으켜 아카가나이트를 제조한다. 다음 단계로, 이렇게 제조된 아카가나이트를 열처리하여 헤마타이트를 제조한다. 이때 혼합액에 수산화나트륨 또는 수산화암모늄이 첨가되면, 첨가되지 않은 경우에 비하여 아카가나이트의 막대모양이 더 길어지고 직경이 더 작아진다. 혼합액에 첨가되는 수산화나트륨의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.7g이다. 또한 혼합액에 첨가되는 수산화암모늄의 양은 증류수 100ml당 0.1 내지 5ml인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.5ml이다. 혼합액에 황산나트륨이 첨가되면 아카가나이트의 막대 길이와 직경에는 큰 변화가 없으나, 막대모양의 끝단이 뾰족해지는 효과가 나타난다. 혼합액에 첨가되는 황산나트륨의 양은 증류

수 100ml당 0.1 내지 2.5g인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.7g이다. 혼합액에 수산화나트륨, 수산화암모늄 또는 황산나트륨을 첨가하는 경우에 혼합액의 반응온도 조건이나, 아카가나이트의 열처리 온도 조건은 첨가되지 않은 경우와 유사한 범위에 있다. 상기와 같이 혼합액에 수산화나트륨 또는 수산화암모늄을 첨가하면 막대 직경이 10nm 이하인 아카가나이트를 제조하는 것이 가능해진다.

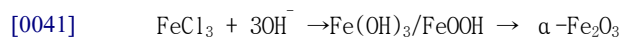
[0036] 본 발명은 또한 증류수에 유레아와 염화철 수화물이 포함된 혼합액에서 육각기둥모양의 헤마타이트를 제조할 수 있다. 이러한 제조방법은 물, 유레아((NH₂)₂CO) 및 염화철 수화물(FeCl₃·6H₂O)을 포함하는 수용액을 반응시켜 한 번의 단계로 헤마타이트를 제조하는 방법이다.

[0037] 도 2는 본 발명에서 유레아와 염화철 수화물이 포함된 수용액에서 육각기둥모양의 헤마타이트가 제조되는 과정을 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 가열된 유레아 수용액에 존재하는 OH⁻가 Fe³⁺이온과 결합하여 Fe(OH)₃로 핵 결정화 및 성장하여 Fe(OH)₃/FeOOH가 생성되고, 다시 육각기둥모양의 헤마타이트가 된다. 이러한 과정을 반응식으로 나타내면 아래의 반응식 1 및 반응식 2와 같다.

[0038] 반응식 1



[0040] 반응식 2



[0042] 일반적으로 유레아의 가수분해는 알칼리성의 용매를 만들거나 수산화물의 침전을 일으키며, 동일한 핵 형성이 일어나며 금속들을 결정화시킨다. 본 발명에서 약 90℃ 온도의 수용액에서 분해된 유레아는 OH⁻이온 형태로 분해된다(반응식 1). 이어서, 염화철 수화물의 염화철(FeCl₃)은 OH⁻이온과 반응하여 핵 형성이 일어나며, Fe(OH)₃의 형태로 성장한다. 이어서 성장한 Fe(OH)₃는 FeOOH로 상 변화가 일어나고, 헤마타이트로 전환된다(반응식 2).

[0043] 유레아는 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol)과 함께, 용매, 킬레이트 시약 또는 계면활성제와 함께 높은 온도에서 철 화학종의 성장 및 핵 형성을 하는데 사용하는 것이 일반적이었다. 하지만 본 발명에서는 유레아가 계면활성제나 활성제 또는 기타 시약의 첨가 없이 헤마타이트의 성장을 조절하는데 사용되었다. 또한 종래의 헤마타이트 제조방법은 전구체인 아카가나이트를 고온에서 소성하는 방법을 이용하였는데, 본 발명에서는 Fe(OH)₃/FeOOH의 열처리 온도가 80℃ 정도로 상대적으로 매우 낮으므로, 고온의 열처리 과정을 따로 거치지 않고 한 번의 공정 단계로 헤마타이트를 제조할 수 있다.

[0044] 도 3은 본 발명에 따라 염산 또는 유레아가 첨가된 혼합 수용액에서 헤마타이트가 합성되는 과정과, 염산 또는 유레아의 첨가없는 혼합액에서 아카가나이트 또는 헤마타이트가 합성되는 과정을 비교한 도면이다. 도 3을 참조하면, 증류수에 염화철 수화물만 존재하는 경우에는 형상이 제어되지 않은 아카가나이트와 헤마타이트가 혼합되어 합성되지만, 염산이 첨가된 경우는 막대모양의 아카가나이트를 거쳐 유사한 모양의 헤마타이트가 합성되고, 유레아가 첨가된 경우는 육각기둥모양의 헤마타이트가 한 번에 합성된다. 따라서, 염산과 유레아의 첨가에 의하여 합성 경로와 생성물이 달라지는 것을 알 수 있다.

[0045] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0046] 실시예 1-1(막대 모양의 아카가나이트 제조)

[0047] 100ml의 증류수에 HCl(35wt%)를 혼합하여 0.001M, 0.002M, 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M의 수용액을 제조하고,

90℃의 오일배스(oil bath)에서 교반하였다. 오일배스의 온도를 120℃까지 증가시킨 후 5.4g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 용해시키고 10분 동안 교반하여 FeCl_3 농도 0.02M의 혼합액을 제조하였으며, 교반이 종료된 후 24시간 동안 숙성(aging)시켰다. 이어서, 24시간 동안의 숙성 후에 실온에서 서서히 냉각시키고 원심 분리기로 분리하였으며, 증류수와 에탄올로 세척하고 80℃에서 3일간 건조하여 막대(rod) 모양의 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 수득하였다.

[0048] 실시예 1-2(막대 모양의 헤마타이트 제조)

[0049] 실시예 1-1에서 제조된 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 250℃에서 2시간 열처리하여 막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 수득하였다.

[0050] 실시예 2-1(NaOH의 첨가에 의한 막대 모양의 $\beta\text{-FeOOH}$ 제조)

[0051] 100ml의 증류수에 0.5g의 NaOH를 용해시킨 후, HCl을 혼합하여 수용액의 HCl 농도를 0.002M로 조절하고, 90℃의 오일배스에서 교반하였다. 오일배스의 온도를 120℃까지 증가시킨 후 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.4g을 용해시켜 FeCl_3 농도 0.02M의 혼합액을 제조하고, 10분 동안 교반 한 후 24시간 동안 숙성(aging)시켰다. 이어서, 24시간 동안의 숙성 후에 실온에서 서서히 냉각시키고 원심 분리기로 분리하였다. 이어서, 증류수와 에탄올로 세척하고, 80℃에서 3일 동안 건조시켜 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 수득하였다.

[0052] 실시예 2-2(막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 제조)

[0053] 실시예 2-1에서 제조된 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 250℃에서 2시간 열처리하여 막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 수득하였다.

[0054] 실시예 3-1(수산화암모늄의 첨가에 의한 막대 모양의 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 제조)

[0055] 100ml의 증류수에 1ml의 NH_4OH 를 용해시킨 후, HCl을 혼합하여 수용액의 HCl 농도를 0.002M로 조절하고, 90℃의 오일배스에서 교반하였다. 오일배스의 온도를 120℃까지 증가시킨 후 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.4g을 용해시켜 FeCl_3 농도 0.02M의 혼합액을 제조하고, 10분 동안 교반 한 후 24시간 동안 숙성(aging)시켰다. 24시간 동안의 숙성 후에 실온에서 서서히 냉각시키고 원심 분리기로 분리하였다. 이어서, 증류수와 에탄올로 세척하고, 80℃에서 3일 동안 건조시켜 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 수득하였다.

[0056] 실시예 3-2(막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 제조)

[0057] 실시예 3-1에서 제조된 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 250℃에서 2시간 열처리하여 막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 수득하였다.

[0058] 실시예 4-1(황산나트륨의 첨가에 의한 막대 모양의 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 제조)

[0059] 100ml의 증류수에 0.5g의 Na_2SO_4 를 용해시킨 후, HCl을 혼합하여 수용액의 HCl 농도를 0.002M로 조절하고, 90℃의 오일배스에서 교반하였다. 오일배스의 온도를 120℃까지 증가시킨 후 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.4g을 용해시켜 FeCl_3 농도 0.02M의 혼합액을 제조하고, 10분 동안 교반 한 후 24시간 동안 숙성(aging)시켰다. 24시간 동안의 숙성 후에 실온에서 서서히 냉각시키고 원심 분리기로 분리하였다. 이어서, 증류수와 에탄올로 세척하고, 80℃에서 3일 동안 건조시켜 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 수득하였다.

[0060] 실시예 4-2(막대 모양의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 제조)

- [0061] 실시예 4-1에서 제조된 β -FeOOH를 250℃에서 2시간 열처리하여 막대 모양의 헤마타이트 α -Fe₂O₃를 수득하였다.
- [0062] 실시예 5(육각 기둥 모양의 헤마타이트 α -Fe₂O₃의 제조)
- [0063] 100ml의 증류수에 9g의 (NH₂)₂CO를 90℃에서 용해시킨 후, 5.4g의 FeCl₃·6H₂O를 같은 온도조건에서 용해시키고 12시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 실온에서 서서히 냉각시키고 원심 분리기로 분리하였다. 이어서, 증류수와 에탄올로 세척하고 80℃에서 하루 동안 건조하여 육각기둥모양의 헤마타이트 α -Fe₂O₃를 수득하였다.
- [0064] 실험예 1
- [0065] 실시예 1-1에서 HCl의 농도를 달리하여 제조된 막대모양의 β -FeOOH들을 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 측정하였다. 도 4를 참조하면, HCl 수용액 농도가 0.001M, 0.002M, 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M인 조건에서 제조된 β -FeOOH는 각각 A, B, C, D, E, F의 이미지로 측정되었다. 막대모양의 길이는 240 내지 650nm의 범위에서 조절되었고, 직경은 21 내지 32nm의 범위에서 조절되었다. 이로써 염산의 농도가 β -FeOOH의 생성에 중요한 역할을 하고 있고, HCl의 농도 조절로 막대형 β -FeOOH의 크기와 균일도를 제어할 수 있음을 알 수 있다.
- [0066] 실험예 2
- [0067] 실시예 1-1에서 HCl의 농도를 달리하여 제조된 막대모양의 β -FeOOH들을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)으로 측정하였다. 도 5를 참조하면, HCl 수용액 농도가 0.001M, 0.002M, 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M인 조건에서 제조된 β -FeOOH는 각각 A, B, C, D, E, F의 이미지로 측정되었고, 실험예 1에서의 결과와 유사한 양상이 관찰되었다.
- [0068] 실험예 3
- [0069] 실시예 1-1에 의하여 제조된 막대모양의 β -FeOOH에 대하여 고해상도 투과 주사 현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)을 측정하였다. 도 6을 참조하면, 약 2.58의 인터플레나 스페이싱(interplanar spacing)을 가지는 기공 채널의 해상도가 막대모양의 β -FeOOH가 구조적으로 균일하고 결정화되어 있음을 보여준다.
- [0070] 실험예 4
- [0071] 0.002M HCl 농도의 수용액에 0.25M의 NaOH, 0.25M의 NH₄OH, 0.03M의 NaSO₄를 첨가하여 제조된 β -FeOOH에 대하여 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 측정을 실시하였다. 도 7을 참조하면, NaOH를 첨가한 경우(A)에는 막대모양의 직경이 약 8nm이고, NH₄OH를 첨가한 경우(B)에는 막대모양의 직경이 약 10nm로 줄어드는 경향을 보였고, NaSO₄를 첨가한 경우(C, D)에는 막대모양의 길이나 직경에는 큰 변화가 없으나 막대모양의 끝부분이 뾰족해지는 것이 관찰되었다.
- [0072] 실험예 5
- [0073] 혼합액에 포함되는 HCl의 농도 변화에 따른 막대모양의 β -FeOOH에 대하여 길이와 직경의 변화를 측정하여 그래프로 나타내었다. 도 8의 (가)를 참조하면 HCl의 농도가 증가됨에 따라 막대모양의 길이는 늘어나고 직경은 줄어드는 경향을 나타내었고, 도 8의 (나)를 참조하면 그에 따라 길이와 직경의 비(aspect ratio)도 같은 경향으로 변화되었다.

[0074] 실험예 6

[0075] HCl의 농도 변화에 따른 β -FeOOH 길이와 직경의 크기 변화와 NaOH, NH_4OH , Na_2SO_4 의 첨가에 따른 β -FeOOH 길이와 둘레의 크기 변화를 정리하였다. 도 9를 참조하면, HCl의 농도가 커질수록 막대모양의 길이는 길어지고 직경은 작아지며, NaOH 및 NH_4OH 의 첨가에 따라 길이는 더욱 길어지고 직경은 더욱 작아진다. 또한 Na_2SO_4 의 첨가는 길이와 직경에 큰 변화를 주지 않았다.

[0076] 실험예 7

[0077] 실험예 2에서 측정하였던 조건에서 제조된 β -FeOOH(A-F)를 250°C 에서 2시간 동안 열처리 후 얻어진 헤마타이트 α - Fe_2O_3 에 대하여 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 측정을 하였다. 도 10을 참조하면, 실험예 2에서 측정된 β -FeOOH의 형상이 그대로 유지되며 헤마타이트로 변화되었다는 것을 알 수 있다.

[0078] 실험예 8

[0079] 혼합액 속에 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M의 HCl을 첨가한 경우(각각 SM3, SM4, SM5, SM6)의 α - Fe_2O_3 에 대하여 질소 흡·탈착 실험을 진행하였다. 도 11을 참조하면, 질소 흡·탈착 등온선을 나타낸 그래프는 메조포러스(mesoporous) 물질의 특징적인 피크를 나타내고 있다.

[0080] 실험예 9

[0081] 혼합액의 HCl 농도 변화에 따른 α - Fe_2O_3 의 표면적, 기공의 크기 및 자성의 특징을 정리하였다. 도 12를 참조하면, HCl의 농도가 증가되면 α - Fe_2O_3 의 표면적은 증가되는 경향을 보이지만, 기공의 크기는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

[0082] 실험예 10

[0083] 혼합액 속에 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M의 HCl을 첨가한 경우(각각 SM3, SM4, SM5, SM6)의 α - Fe_2O_3 에 대하여 5K, 300K(각각 가, 나)에서 자성 이력곡선을 나타내었다. 도 13을 참조하면, α - Fe_2O_3 은 300K 및 5K에서 각각 강한 ferromagnetic 거동과 약한 ferromagnetic 거동을 보이며, 막대모양의 길이와 직경의 변화는 ferromagnetic 성질을 나타내는지 여부에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

[0084] 실험예 11

[0085] 혼합액 속에 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M의 HCl을 첨가한 경우의 β -FeOOH와 α - Fe_2O_3 에 대하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행하였다. 도 14의 (가)를 참조하면, HCl 농도가 각각 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M인 경우(a, b, c, d)에 β -FeOOH가 체심정방정계(tetragonal body-centered)의 구조를 가지는 것을 알 수 있었고($a=b=5.039\text{\AA}$, $c=13.772\text{\AA}$, JCPDS 34-1266), 도 14의 (나)를 참조하면, HCl 농도가 각각 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M인 경우에(a, b, c, d)에 α - Fe_2O_3 가 6방정정계(hexagonal)의 구조를 가지는 것을 알 수 있었다($a=b=5.039\text{\AA}$, $c=13.74\text{\AA}$, JCPDS 33-0664).

[0086] 실험예 12

[0087] 90°C 의 혼합액에 유레아가 포함된 경우의 육각기둥모양(hexagonal prism-shaped)의 α - Fe_2O_3 에 대하여 SEM 분석(a)과 HR-SEM 분석(b, c)을 수행하고, 육각기둥 모양의 α - Fe_2O_3 를 그림화(d)하였다. 도 15를 참조하면, 육각기둥모양의 α - Fe_2O_3 가 제조되었음을 알 수 있고, (d)의 그림을 참조하면 육각기둥모양의 가로선 길이가 80 내지

90nm이고, 경사선 길이가 60 내지 70nm이며, 세로길이가 105 내지 110nm이고, 두께가 85 내지 90nm임을 알 수 있다.

[0088] 실험예 13

[0089] 90℃에서 유레아를 사용해서 제조된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃에 대하여 HR-TEM을 측정하였다. 도 16을 참조하면, 육각기둥모양의 α -Fe₂O₃가 제조되었고, 결정화가 일어난 구조임을 알 수 있다.

[0090] 실험예 14

[0091] 90℃에서 유레아를 사용해서 제조된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃에 대하여 5K와 300K에서 자성 이력을 측정하였다. 도 17을 참조하면, 제조된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃은 ferromagnetic 거동을 보이고 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0092] 도 1은 본 발명에 따라 막대(rod) 모양의 헤마타이트 α -Fe₂O₃를 제조하는 과정을 단계적으로 나타낸 것이다.

[0093] 도 2는 본 발명에 따라 육각기둥(Hexagonal prism)모양의 헤마타이트 α -Fe₂O₃를 제조하는 과정을 나타낸 것이다.

[0094] 도 3은 본 발명에 따라 염산 또는 유레아가 첨가된 혼합액에서 헤마타이트가 합성되는 과정과, 염산 또는 유레아의 첨가없는 혼합액에서 아카가나이트 또는 헤마타이트가 합성되는 과정을 비교한 도면이다.

[0095] 도 4는 0.001M HCl(A), 0.002M HCl(B), 0.01M HCl(C), 0.03M HCl(D), 0.05M HCl(E), 0.07M HCl(F)의 농도를 달리하여 제조된 막대 모양의 β -FeOOH에 대한 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 사진이다.

[0096] 도 5는 0.001M HCl(A), 0.002M HCl(B), 0.01M HCl(C), 0.03M HCl(D), 0.05M HCl(E), 0.07M HCl(F)의 농도를 달리하여 제조된 막대 모양의 β -FeOOH에 대한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진이다.

[0097] 도 6은 β -FeOOH의 HR-TEM 사진이다.

[0098] 도 7은 0.002M HCl에 0.25M NaOH(A), 0.25M NH₄OH(B), 0.03M NaSO₄(C, D)를 첨가하여 제조된 β -FeOOH의 TEM 사진이다.

[0099] 도 8은 HCl의 농도를 증가시키에 따라 길이는 늘어나고 직경은 줄어드는 현상을 나타낸 그래프(가)이며, 길이와 직경의 비(aspect ratio)를 나타낸 그래프(나)이다.

[0100] 도 9는 HCl의 농도 변화에 따른 β -FeOOH 길이와 직경의 크기 변화와 NaOH, NH₄OH, Na₂SO₄를 첨가시킴으로써 나타나는 β -FeOOH 길이와 직경의 크기 변화를 정리한 표이다.

[0101] 도 10은 β -FeOOH를 250℃에서 2시간 동안 열처리 후 얻어진 헤마타이트 α -Fe₂O₃의 TEM 사진이다.

[0102] 도 11은 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.07M HCl을 첨가 하였을 때 질소 흡·탈착 등온선을 나타낸 그래프이다.

[0103] 도 12는 α -Fe₂O₃의 표면적, 기공의 크기 및 자성의 특징을 정리한 표이다.

[0104] 도 13은 5K, 300K에서 측정된 α -Fe₂O₃의 자성 이력곡선이다.

[0105] 도 14는 0.01M(a), 0.03M(b), 0.05M(c), 0.07M(d)의 HCl을 첨가 하였을 때의 β -FeOOH X-선 회절(X-ray diffraction) 분석 결과(가)와, 0.01M(a), 0.03M(b), 0.05M(c), 0.07M(d)의 HCl을 첨가 하였을 때의 α -Fe₂O₃ X-선 회절(X-ray diffraction) 분석 결과(나)를 나타낸 것이다.

[0106] 도 15는 90℃에서 urea를 사용해서 제조된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃의 SEM(a), HR-SEM(b),

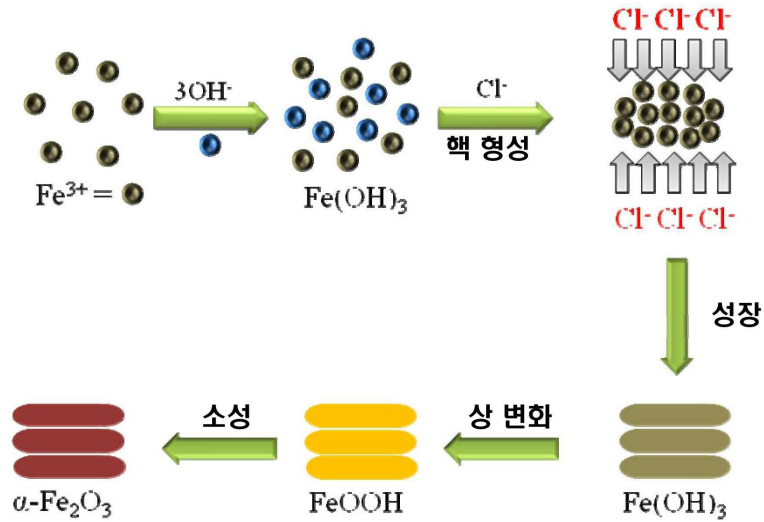
c), 육각기둥 모양의 α -Fe₂O₃ 를 그림화한 사진(d)이다.

[0107] 도 16은 90℃에서 urea를 사용해서 제조된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃ 의 HR-TEM 사진이다.

[0108] 도 17은 5K, 300K에서 측정된 육각기둥(hexagonal prism-shaped) α -Fe₂O₃의 자성 이력곡선이다.

도면

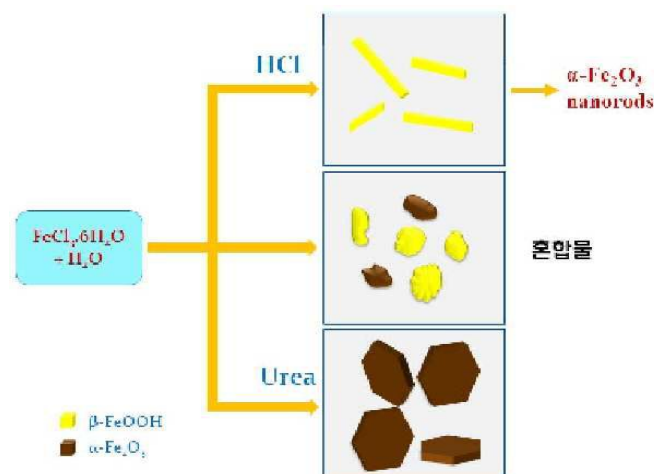
도면1



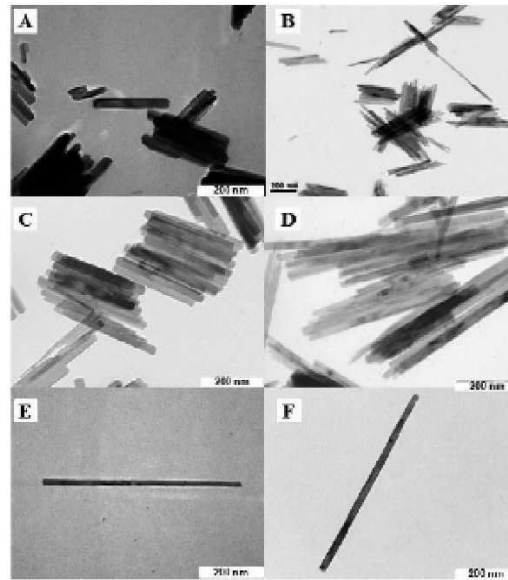
도면2



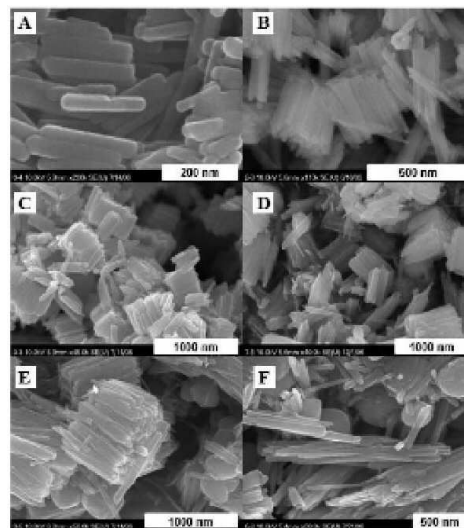
도면3



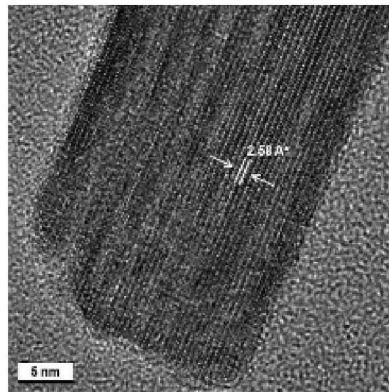
도면4



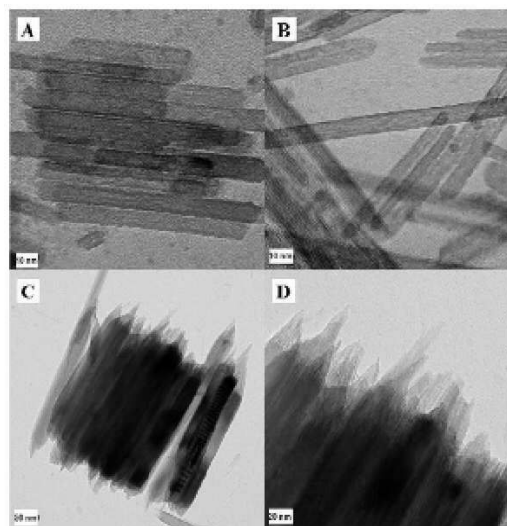
도면5



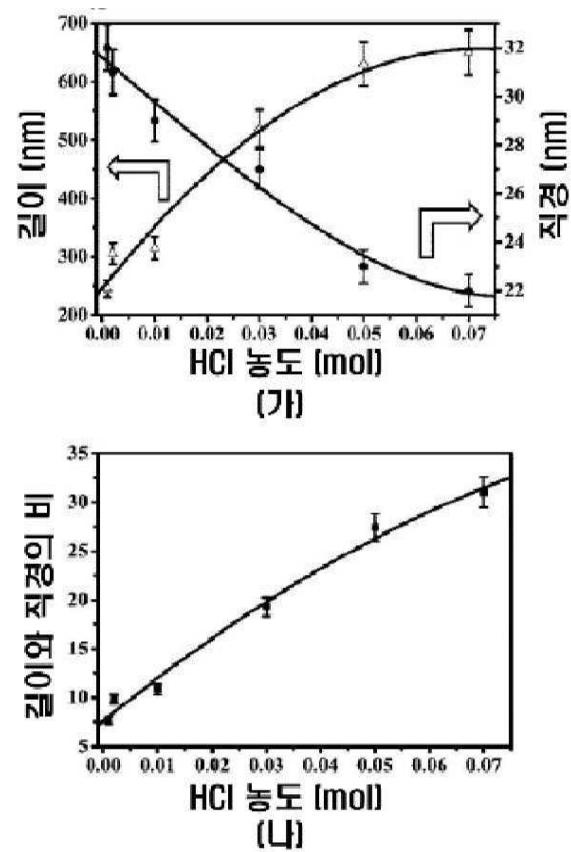
도면6



도면7



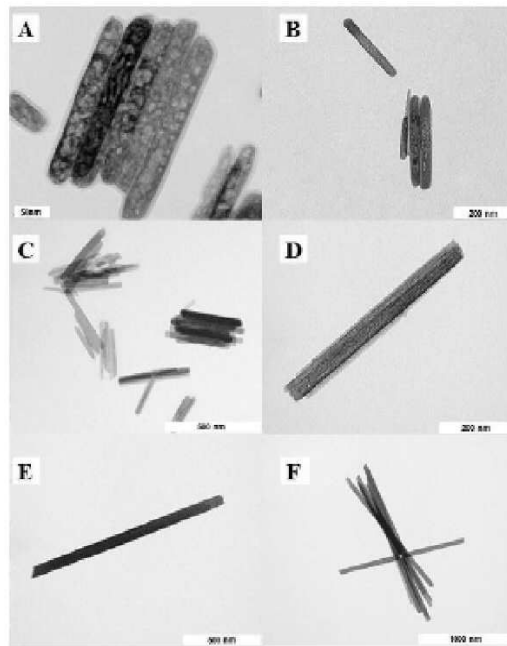
도면8



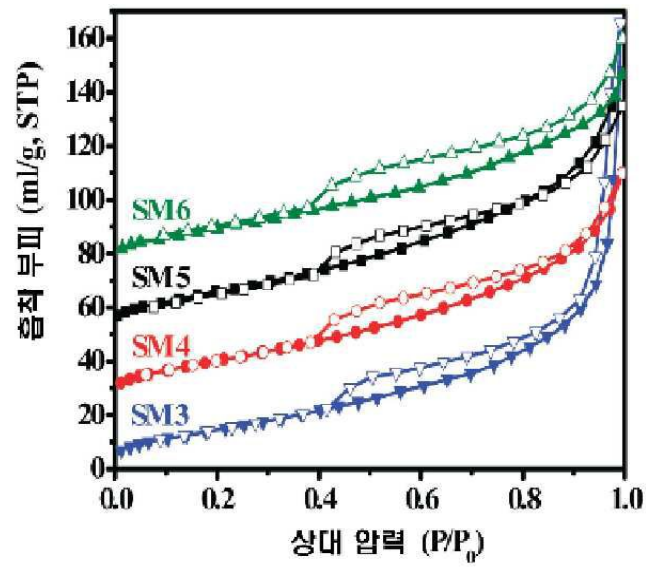
도면9

HCl의 몰수	염 또는 염기의 첨가	길이 (nm)	직경 (nm)
0.001		245	32
0.002		305	31
0.01		315	29
0.03		520	27
0.05		630	23
0.07		650	21
0.002	NaOH	110	8
0.002	NH ₄ OH	125	10
0.002	Na ₂ SO ₄	310	32

도면10



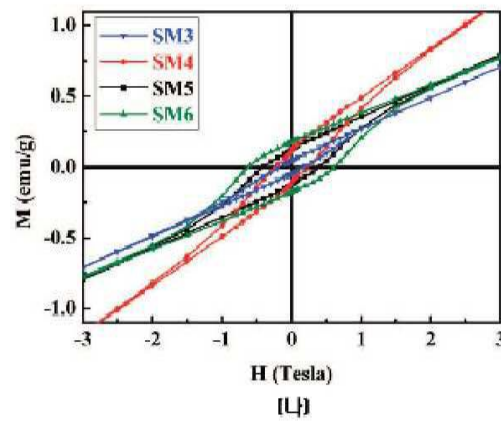
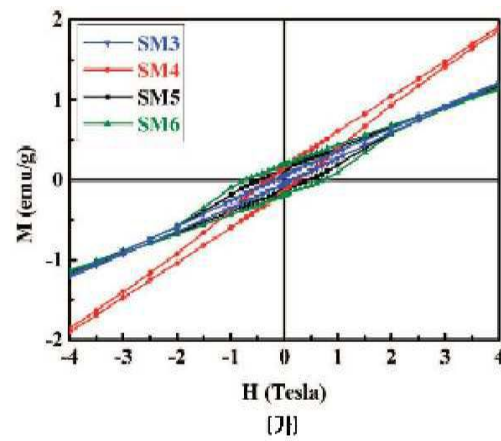
도면11



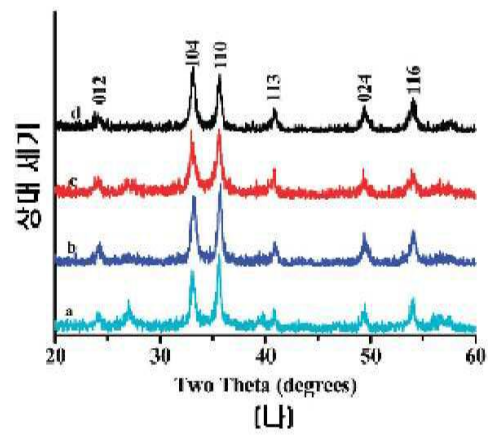
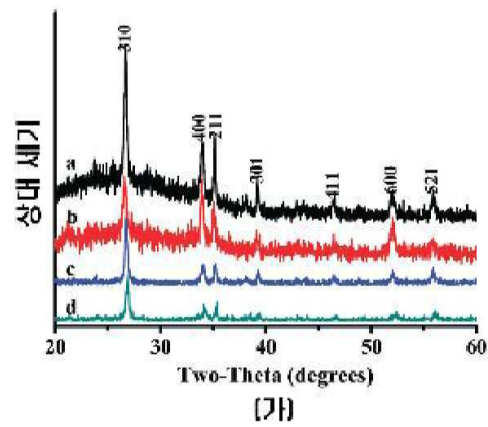
도면12

HCl의 몰수	coercive field T (Tesla)		표면적 (m ² /g)	기공크기 (nm)
	5 K	300 K		
0.01	0.40	0.36	55.43	3.6
0.03	0.54	0.47	58.36	3.5
0.05	0.92	0.80	72	3.5
0.07	1.46	1.23	111.13	3.5

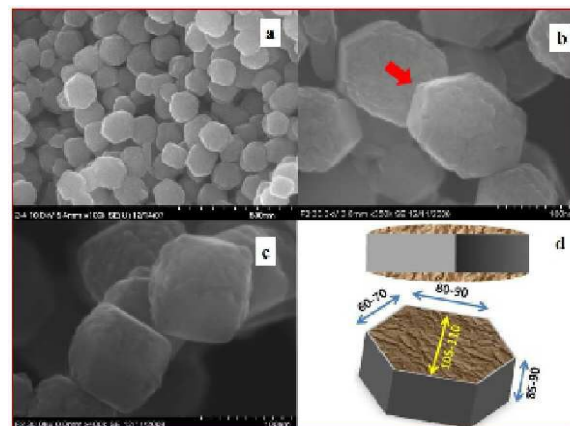
도면13



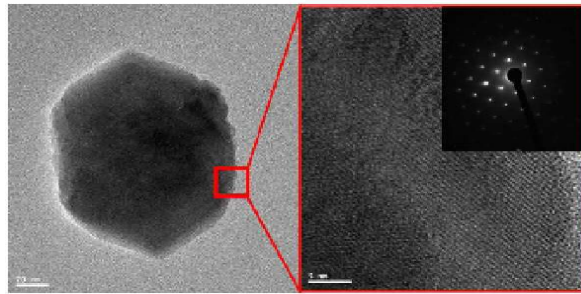
도면14



도면15



도면16



도면17

