



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0097838
(43) 공개일자 2010년09월06일

(51) Int. Cl.

C01B 13/18 (2006.01) C01B 13/14 (2006.01)

C01F 11/02 (2006.01) C01G 49/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0016691

(22) 출원일자 2009년02월27일

심사청구일자 2009년02월27일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

황성주

경기도 부천시 원미구 상2동 행복한마을 2417동 903호

김태우

경기도 수원시 팔달구 인계동 1121-2호

(74) 대리인

권용준

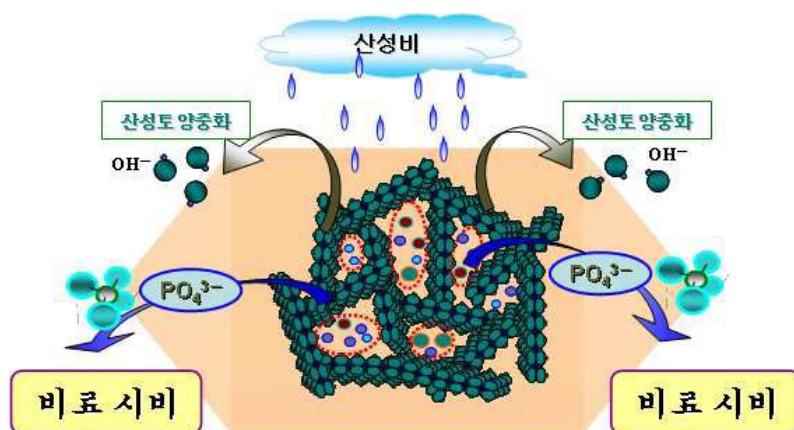
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염, 그 제조방법 및 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료

(57) 요약

본 발명은 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염, 그 제조방법 및 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, 층상 구조의 $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2$ 금속이중수산화염이 내부에 평균 1 내지 10nm 범위의 공극을 갖는 카드집 형태를 이루는 3차원 구조를 가지며, 상기 공극에는 음이온(A^{n-})이 삽입된 형태인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염(상기 화학식 중 M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, $0 < x < 1$, z 는 0.1 내지 15), 그 제조방법 및 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 산성 토양에 대한 중화 기능과 동시에 음이온성 비료용 담지/용출 기능을 갖는 다기능 농업소재를 금속 이중 수산화물을 담체로 이용하여 개발할 수 있다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, 층상구조의 $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2$ 금속이중수산화염이 내부에 평균 1 내지 10nm 범위의 메조공극을 갖는 카드집 형태를 이루는 3차원 구조를 가지며, 상기 공극에는 음이온(A^{n-})이 삽입된 형태인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염(상기 화학식 중 M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, $0 < x < 1$, z 는 0.1 내지 15).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} 및 Ni^{3+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 x 는 0.2 내지 0.5범위인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염.

청구항 4

i) M^{II} 및 M^{III} 금속전구체를 극성용매에서 공침시켜 화학식 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A'^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 벌크상 층상 금속 이중수산화염을 제조하는 단계(M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A'^{n-} 는 수산화 이온(OH^-) 또는 질산 이온(NO_3^-)이고, $0 < x < 1$, z 는 0.1 내지 15),

ii)상기 층상 금속 이중수산화 염을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 $HCONH_2$ (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계 및

iii)상기 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염에 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온을 첨가하여 정전기적 인력 상호작용에 의한 카드집 형태로 재결합하는 단계를 포함한 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 음이온은 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} 및 Ni^{3+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 구

조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법.

청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 x는 0.2 내지 0.5범위인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염, 그 제조방법 및 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, 층상 구조의 $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2$ 금속이중수산화염이 내부에 평균 1 내지 10nm 범위의 공극을 갖는 카드집 형태를 이루는 3차원 구조를 가지며, 상기 공극에는 음이온(A^{n-})이 삽입된 형태인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염(상기 화학식 중 M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, $0 < x < 1$, z는 0.1 내지 15), 그 제조방법 및 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료에 관한 것이다.

[0002] 한편, 최근 층상구조 무기 화합물은 여러 가지 유기 및 바이오 기능성 화합물을 층간에 보관하고 필요에 따라 방출할 수 있는 담체로서 큰 각광을 받고 있다. 이러한 화합물은 기본적으로 지표면을 이루고 있는 토양의 성분과 유사하므로 환경 및 생체 친화성이 뛰어난 친환경 소재이다. 이중에서도 최근 주목을 끌고 있는 층상 금속 이중수산화염 (Layered double hydroxide, LDH)은 +2가와 +3가의 금속이온으로 이루어진 층상구조를 가지고 있다. 이러한 층상 금속 이중수산화염 화합물은 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O(M^{II} : Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} \text{ etc.}; M^{III} : Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+} \text{ etc.})$ 의 화학식으로 표현된다. 위 식에서 +2가 금속이온의 일부가 +3가 이온으로 치환되어 금속 이중수산화염이 양전하를 띠고 있게 된다. 따라서 물질 전체의 전하를 중성으로 유지하기 위하여 층간의 공간에 음이온이 안정화되게 된다. 이러한 층상 금속 이중수산화염은 일반적으로 수용액상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 합성할 수 있는 데 이들 합성법은 모두 시료의 대량합성에 적당하며 그 생산비용이 저렴한 경제적인 방법이다. 그러나 이온교환법으로는 담지의 양을 확연히 증가시킬 수 없다. 따라서 공간 뿐 아니라 LDH의 무질서하게 쌓임 즉 카드집 쌓임(house-of-cards stacking)으로 쌓게 된다면 약 2~5 nm 사이즈의 공간이 생기게 되어 많은 양의 비료원소를 담지 할 수 있게 된다. 따라서 본 발명에서 합성된 LDH의 층을 낱장으로 박리화하고 다시 음이온성 비료원소와 재조합법으로 합성하여 기존의 이온교환법으로 담지할 수 있는 한계를 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

[0003] 한편, 종래의 완효성 비료의 제조방법에는, 비료성분을 다른 물질과 화학적으로 반응시켜 물에 난용성인 염이나 토양미생물에 의해 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질로 변화시켜 비료성분의 용해도 자체를 감소시키는 화학적 방법과, 속효성 비료의 입자표면에 물의 접촉을 차단할 수 있는 난용성 물질로 피복하여 비료성분의 용출속도를 늦추는 물리적 방법이 있다. 화학적 방법으로 만든 제품에는 요소와 알데히드를 축합시킨 Urea-Formaldehyde, IBDU(Isobuty lidene Diureas), CDU 등의 제품이 나와 있으나, 이 제품은 그 제조공정이 화학적 합성에 의하여 제조되므로 공정이 복잡하고 생산원가가 비싸다는 단점이 있다. 물리적 방법은 화학적 방법과는 달리 속효성 비료의 입자표면을 피복하여 비료의 용출률을 조절하는 것으로, 피복물질의 종류에 따라 적은 양의 피복물질로 충분한 지속성 효과를 얻을 수 있고, 용출속도의 조절이 용이하여, 화학적 방법보다는 제조공정이 간단하다는 이점이 있어 이 방면에서 연구와 개발이 활발히 진행되고 있다. 비료입자의 표면에 피복된 피복막의 종류에는 확산에 의해 생긴 내부삼투압으로 막이 파괴되어 비료성분이 용출되는 반투수성막(열가소성 합성수지), 물이 막을 통과하여 내부로 들어가서 비료성분을 녹이고 구멍을 크게하여 비료성분을 용출시키는 미세구멍

이 있는 불투수성막(열경화성 합성수지), 물리화학적 또는 미생물의 활동에 의하여 피복물질을 분해시켜 비료성분이 용출되는 불투수성막(생분해수지)등이 있다. 상기한 피복에 이용되는 수지들은 분자량에 관계없이 대부분의 유기 용제를 이용하는 것들이다. 이러한 용제형 수지의 사용은 피복시 발생하는 휘발 성분을 제어하기 위해 대기오염방지를 위한 회수설비 장착 등 부가적인 기계장치를 설치하여야 하기 때문에 피복 비용이 증가되는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 시도가 있었다. 대한민국 등록특허 제445536호의 등록공보에는 입상비료의 외표면이, (a) 카르복시기를 함유한 단량체가 포함된 코아 폴리머 에멀전과, (b) 가교된 셀 폴리머 에멀전과 분자량 조절된 셀 폴리머 에멀전이 포함된 셀 폴리머 에멀전으로 구성되어 있고, 상기 (a)코아 폴리머 에멀전의 내부로 (b)셀 폴리머 에멀전이 삽입되어 있는 역 코아-셀 폴리머 에멀전을 포함하는 피복 조성물로 피복된 것임을 특징으로 하는 완효성 입상비료가 개시되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 완효성비료는 생분해성 수지를 사용한다고 해도 분해에 장시간이 소요되어 환경친화적이지 않고, 토양 산성화를 가속시키는 등의 부작용이 있다. 따라서, 본 발명자들은 층상 금속 이중수산화염을 이용하여 토양 산성화 방지 및 완효성이 우수한 친환경적 소재의 완효성 비료를 개발하여 특허출원한 바 있다(대한민국 특허출원번호 제10-2008-0054542호 참조). 다만, 상기 특허출원에 개시된 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료는 이차원적 구조를 갖는 것이어서 층간에 음이온을 담지하는데 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 및 그 제조방법과 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 이용하여 토양 산성화 방지, 비료담지효율의 향상 및 완효성이 우수한 친환경적 소재의 완효성 비료를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0005] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, 층상구조의 $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2$ 금속이중수산화염이 내부에 평균 1 내지 10nm 범위의 공극을 갖는 카드집 형태를 이루는 3차원 구조를 가지며, 상기 공극에는 음이온(A^{n-})이 삽입된 형태인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염(상기 화학식 중 M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, $0 < x < 1$, z 는 0.1 내지 15)을 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 M^{II} 가 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} 및 Ni^{3+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 x 가 0.2 내지 0.5범위인 것을 특징으로 하는 층상 금속 이중수산화염을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 i) M^{II} 및 M^{III} 금속전구체를 극성용매에서 공침시켜 화학식 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 별크상 층상 금속 이중수산화염을 제조하는 단계(M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-) 또는 질산 이온(NO_3^-)이고, $0 < x < 1$, z 는 0.1 내지 15), ii)상기 층상 금속 이중수산화염을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 $HCONH_2$ (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계 및, iii)상기 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염에 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온을 첨가하여 정전기적 인력 상호작용에 의한 카드집 형태로 재결합하는 단계를 포함한 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 음이온이 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로

하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 M^{II} 가 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} 및 Ni^{3+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 x가 0.2 내지 0.5범위인 것을 특징으로 하는 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료를 제공한다.

효 과

[0013] 본 발명은 친환경적 소재로 이루어져 있으면서 매우 경제적인 제조방법으로 제조가 가능한 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 및 그 제조방법을 제공하며, 또한 상기 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 이용하여 완효성 및 토양산성화 방지효과가 우수한 완효성 비료를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염은 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, 층상 구조의 금속이중수산화염의 층간에 음이온(A^{n-})이 삽입된 형태이다(상기 화학식 중 M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, $0 < x < 1$, z는 0.1 내지 15). 본 명세서에서 '혼성체'의 표현은 층상 금속 이중수산화염을 의미하며, 'LDH 나노시트'의 표현은 층상구조의 금속이중수산화염이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미하고, '인산염-LDH 혼성체'의 표현은 상기 혼성체 중 특히 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 의미하며, '카드집 형태'는 점토 등에서 볼 수 있는 것과 같이 층상구조물이 쌓여 평균 1 내지 50nm 범위의 메조동공을 가진 구조를 가진 3차원 구조체를 의미한다.

[0016] 전술한 바와 같이, 층상구조의 금속 이중수산화염은 구성원소 모두 자연계에서 용이하게 구할 수 있는 것으로, 제조비용이 저렴하고 제조과정이 복잡하지 않으며 자연계를 이루는 원소들이기 때문에 친환경적이다. 본 발명의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료에서 상기 M^{II} 및 M^{III} 의 종류는 각각 +2가 및 +3가의 금속이온이면 특별한 제한은 없으나, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} 및 Ni^{3+} 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 금속종이 비교적 저렴하고 구하기에도 용이하기 때문이다. 또한, 상기 M^{II} 및 M^{III} 의 구성비를 나타내는 x는 0 내지 1의 범위에서 자유롭게 조절이 가능하다. 층상구조 사이에 전하의 담지량을 극대화하기 위해서, 상기 x는 0.2 내지 0.5범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 z는 0.1 내지 15 범위인 것이 바람직하다. 상기 z는 화학식에서 결정수의 몰수를 의미하며, 건조상태에 따라 변화될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 화학식 중 음이온인 A^{n-} 는 특별한 제한이 있는 것은 아니며, 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다. 산성토양의 중화 또는 시비효과를 위해 수산화이온이나 비료성분의 일종인 N(질소) 및/또는 P(인)성분을 포함하는 것이 유리하기 때문이다.

[0019] 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염은 $(i)M^{II}$ 및 M^{III} 금속전구체를 극성용매에서 공침시켜 화학식 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$ 의 벌크상 층상 금속 이중수산화염을 제조하는 단계(M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-) 또는 질산 이온(NO_3^-)이고, $0 < x < 1$),

ii)상기 층상 금속 이중수산화 염을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 HCONH_2 (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계 및, iii)상기 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염에 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 H_2PO_4^- 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온을 첨가하여 정전기적 인력 상호작용에 의한 카드집 형태로 재결합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0020] 상기 공침단계는 통상 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 같은 +2가의 금속염과 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 같은 +3가의 금속염을 탄산이온이 없는 증류된 물에 용해한 후 NaOH의 염기성 수용액을 가하여 이들의 pH를 12 ± 0.2 로 조절 한 후 실온에서 교반하며 6시간 내지 7일, 바람직하게는 1일 내지 4일 동안 공침반응을 통해 층상구조의 금속 이중수산화염을 형성하게 된다. 반응하지 않고 남은 여분의 원소는 원심분리와 세척 및 건조과정을 거쳐 제거 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법은 상기 공침단계를 거친 후, 상기 층상 금속 이중수산화 염을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 HCONH_2 (Formamide)로 구성된 군 으로부터 선택된 1종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하 는 단계(박리화)를 포함한다. 상기 용매의 종류는 상기 층상금속 이중수산화염을 용해할 수 있는 것이면 제한 되는 것은 아니나, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 HCONH_2 (Formamide)로 구성 된 군으로부터 선택된 1종 이상이 효과적으로 박리화를 할 수 있으며, 그 중 특히 포름아미드가 가장 바람직하 다. 이렇게 박리화된 층상 금속 이중수산화염은 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 H_2PO_4^- 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온의 존재하에 정전기적 인력 상호작용에 의한 카드집 형태로 재결합 하는 단계(재조합)를 거치게 된다.

[0022] 또한, 이렇게 제조된 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염은 그 자체로 또는 다른 비료와 혼합하여 완효성 비 료로 사용할 수 있다.

[0023] 이하에서 본 발명의 구체적인 태양인 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0024] 실시예(박리화-재조합 방법을 통한 층상 금속 이중수산화염 CaFe-A LDH의 ($\text{A} = \text{PO}_4^{3-}$, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NO_3^-) 합성)

[0025] 출발물질인 Ca-Fe-nitrate LDH, $[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Fe}_x(\text{OH})_2][\text{NO}_3^-]_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 를 칼슘 질산염, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 과 철 질산염, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합 수용액 제조 후 이들의 수소이온 농도를 12 ± 0.2 로 조절한 후 실온에서 교반하며 1일 동 안 반응하여 합성하였다. 모든 반응조건은 질소분위기에서 실시하였다. 얻어진 층상 금속 이중수산화염은 원심 분리와 증류수를 이용한 세척과정을 거쳤으며 실온에서 1일 동안 건조하였다. 2차원 층상 구조를 갖는 Ca-Fe- $\text{NO}_3(-1)$ LDH를 HCONH_2 (Formamide) 용매와 2일간 강하게 교반반응하여 Ca-Fe-LDH 나노시트 콜로이드를 합성하였 다. 박리화된 LDH 나노시트 콜로이드는 각각 세 가지 종류의 인산염 (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-)이 용해된 수용액과 반응하여 혼성체 화합물을 합성하였다. 박리화된 LDH 나노시트는 표면전하가 양이온이며 인산염은 음이온을 가 지므로 정전기적 인력으로 결합할 수 있다. 골고루 반응을 일으키기 위해 12시간동안 교반해주었다. 재결합으 로 침전된 혼성체 화합물을 에탄올과 증류수로 각각 수번 세척한 후 60도 오븐에서 12시간 건조시켰다.

[0026] 도 1은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 제조방법의 박리화 재결합 방법에 대해 나타낸 모식도 이다. 공침법으로 합성한 출발물질인 층상 금속 이중수산화염 Ca-Fe- $\text{NO}_3(-1)$ LDH를 합성하고 소정의 화학적 환경 에서 층상 금속 이중수산화염을 낱장으로 분리된 2차원 Ca-Fe-LDH 나노시트 (nanosheet) 콜로이드를 합성할 수 있 다. 얻어진 LDH 나노시트 콜로이드는 양전하의 표면을 가지고 있어서 음이온성을 갖는 비료 원소와 정전기적 인력으로 재조합할 수 있다. 이때 무질서하게 결합함으로써 층간공간 뿐 아니라 나노시트와 나노시트사이에 생 긴 1 내지 10nm, 바람직하게는 2~5 nm 크기의 동공에 음이온성 비료원소를 담지하게 된다.

[0027] 도 2는 합성된 벌크상태의 층상 금속 이중수산화염과 박리화된 층상 금속 이중수산화염 및 산화수가 다른 인산 염($\text{H}_2\text{PO}_4(-1)$, $\text{HPO}_4(-2)$, $\text{PO}_4(-3)$)과의 재조합후의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 결정구조를 분말 X

선 회절분석(XRD)으로 분석한 결과이다((a) Ca-Fe-NO₃(-1) LDH, (b) Ca-Fe-H₂PO₄(-1) LDH, (c) Ca-Fe-HPO₄(-2) LDH, (d) Ca-Fe-PO₄(-3) LDH.). 도 2에서 볼 수 있듯이 Ca-Fe-NO₃(-1) LDH는 잘 발달된 XRD 피크를 보이며 이는 육방정계 구조의 층상 금속 이중수산화염의 구조와 일치한다. 최소자승법(least square fitting) 분석을 통해 결정된 격자상수는 Ca-Fe-NO₃(-1) LDH의 경우 a = 5.87 Å, c = 26.02 Å로 결정되었다. 그러나 박리화 과정을 거친 LDH 나노시트 콜로이드의 경우 X선 회절분석결과 어떠한 브래그(bragg) 피크도 관찰되지 않았다. 이는 낱장의 LDH 나노시트로 분리됨으로써 비결정구조(amorphous)를 보이는 것으로 판단할 수 있다. 이렇게 박리화된 LDH 나노시트와 음이온인 인산염(PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻)과 재결합한 후의 X선 회절분석 결과 또한 비결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 박리화-재조합 반응의 경우 두 가지 화학종이 무질서(disorder)하게 쌓임으로써 결정형태를 이루지 못한 결과이다. 이러한 X선 패턴의 결과는 이전 문헌들에서 보고되었던 바와 같이 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염이 카드집 형태(house of cards form)로 존재하기 때문이다. 도 3은 박리화 반응 및 재결합 반응 후 얻어진 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료 사진이다. 도 3의 왼쪽 사진에서 보는 바와 같이 Ca-Fe-NO₃(-1) LDH가 HCONH₂(Formamide) 용매와 반응 후 박리화 과정을 통해 격자층이 한층 한층 분리된 2차원 Ca-Fe-LDH 나노시트로 콜로이드화 되어진 것을 볼 수 있다. 레이저 빔을 투과시켜 이들 콜로이드 현탁액이 틴들현상(tyndall phenomenon)을 보임을 확인하였다. 반면 음이온인 인산염과 반응한 결과 정전기적 인력으로 재결합하여 침전됨을 확인할 수 있다(도 3 오른쪽). 도 4는 주사전자 현미경으로 각각의 혼성체의 결정형태(morphology)를 관찰한 영상사진이다. 도 4에서 보는 바와 같이 초기 출발물질인 Ca-Fe-NO₃(-1) LDH (도 4a)는 2차원 판상구조의 형태로 확인되었다. 그러나 인산염과 반응 후의 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료(도 4b,c,d)는 마이크론 단위의 큰 덩어리의 형태로 확인되었다. 이는 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료가 도 1과 도 2에서 제시한 카드집 형태로 형성된 것을 보여주는 것이다. 도 5는 에너지 분산 X선 분광법(EDS)를 통해 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료 내 인(P) 원소의 담지여부와 구성원소들 간의 비율을 분석한 결과이다. 도 5에서 보는 바와 같이, 인산염과 재조합된 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료(a,b,c)의 경우 모두 인(P)이 검출되는 것을 볼 수 있다. 이로써 재조합으로 인해 인산염이 LDH 층간 공간 뿐 아니라 LDH 층으로 이루어진 카드집 형태로 발생된 동공 속에 효과적으로 담지됨을 확인할 수 있다.

[0028] 하기 표 1은 각각의 혼성체 화합물을 EDS 원소분석을 통해 측정된 원소함량결과를 보여주고 있다.

표 1

Sample name	Molar ratio				
	Ca/Fe	P/(Ca-Fe)	P/(Ca-Fe-K)	K/(Ca-Fe-P)	K/P
CaFe-NO ₃ -LDH	1.98	-	-	-	-
CaFe-KH ₂ PO ₄ (-1)	0.28	0.90	0.76	0.10	0.20
CaFe-K ₂ HPO ₄ (-2)	1.96	1.00	0.85	0.17	0.18
CaFe-K ₃ PO ₄ (-3)	1.75	0.76	0.72	0.04	0.08

[0029] 초기 출발물질인 Ca-Fe-NO₃(-1) LDH의 Ca/Fe 몰비는 약 1.98을 나타냈다. 그러나 박리화-재조합법을 통해 각각의 인산염과 반응 후의 Ca/Fe 몰비는 K₂HPO₄와 K₃PO₄의 혼성화를 이룬 것만이 초기 몰비와 거의 유사하였다. 반면 KH₂PO₄와 반응한 LDH 나노시트의 경우 Ca/Fe의 몰비가 0.28로 낮아졌으며 이는 많은 양의 LDH가 반응 시 분해된 것으로 판단된다. 이는 KH₂PO₄가 다른 두 종의 인산염에 비해 반응 시 2개의 H⁺을 방출함으로서 다른 인산염 반응 용액에 비해 전체적인 용액의 pH를 낮추는데 기인하여, LDH 나노시트가 용매에서 혼성화시 양성자이온(H⁺)에게 공격을 받아 일부 분해된 것으로 판단된다. 또한 EDS 분석으로 3가지 인산염과 반응을 할 경우 K₂HPO₄의 인산염을 사용하는 것이 다른 두 인산염 중보다도 초기 LDH의 격자를 지속적으로 유지하는 것과 인산염의 함량과 관련하여 가장 최적화된 상태를 갖는 것으로 판단할 수 있다. 더불어 이전에 이온교환으로 개발된 혼성체 비료담체(대한민국 출원번호 10-2008-0054542) 안에 함유된 인산염보다 약 1.5배 많은 것으로 확인됨으로서, 박리화-재조합 기술이 이온교환방법에서 발생되지 않는 메조동공의 형성을 생성하고 이는 많은 양의 인산

염을 함유할 수 있도록 유도하기 때문인 것으로 판단할 수 있다.

[0031] 시험예(인산염-LDH 혼성체의 산성환경의 중화 시험)

[0032] 산성비는 약 pH 5인 범위에 놓여있다. 따라서 초기 용액을 약 pH 5의 산성용액을 만들고 시험 대상은 Ca-Fe- $\text{HPO}_4(-2)$ LDH 혼성체를 담지 후 약 2시간 후의 pH를 확인하였다. 상기 실시예에서 제조한 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료를 산성비와 같은 조건인 약 pH 5인 산성 용액에 첨가한 후 2시간 후에 pH의 변화를 관찰하였다. 도 6은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 토양산성화 방지에 대한 효과 영상:(a) pH=5.07에서 반응전 사진, (b) 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염 첨가 후 2시간 후의 pH=7.08 이 된 사진이다. 도 6 왼쪽 사진에서 보는 바와 같이 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 첨가하기 전 용액의 pH는 약 5.07의 값을 나타내는 반면, 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염(사용한 샘플의 양은 0.1g/L) 첨가한 후(도 6 오른쪽) 2시간 후에 pH 값은 약 7.08로 거의 중성에 가까운 pH 값을 보였다. 사용된 약 산성의 용액은 LDH의 결정을 분해시킴으로써 LDH안에 담지 된 인산염의 방출과 함께 표면에 있던 -OH기가 용해된다. 용액 안에 있던 다량의 H^+ 이온은 OH^- 이온과 결합하여 산성이었던 용액을 중성화시키는 역할을 하게 되는 것으로 해석 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 완효성 비료로서 산성토양에 시비할 경우 비료 살포 효과와 더불어 과량의 산성토양을 중화시킬 수 있는 능력을 가질 수 있음을 판단할 수 있다.

[0033] 시험예(인산염-LDH 혼성체의 담지된 인산염 용출 시험)

[0034] 인산염이 담지된 층상 금속 이중수산화염의 인산염 용출 기능성을 평가하기 위하여 약 pH 5.0 조건의 버퍼용액에서 인산염 이온 용출을 이온크로마토그래피를 이용하여 연구하였다. 산성비와 유사한 pH의 영역대 조건에서 pH의 중화를 막기위해 완충용액(아세트이트 완충용액, $5.0 < \text{pH} < 5.5$)을 사용하였으며, 샘플당 0.1g/L의 조건에서 시간별로 용액을 채취하여 인산염 이온을 분석하였다. 모든 인산염 담지 혼성체에서 용출된 인산염이 PO_4^{3-} 의 이온형태로 검출되는데, 이는 일반적인 수용액상태에서 $\text{H}_2\text{PO}_4(-1)$ 와 $\text{HPO}_4(-2)$ 종의 인산염인 경우 현 상태의 존재는 불안정하기 때문에 PO_4^{3-} 의 형태로 변환되어 PO_4^{3-} 이온으로 검출기에서 검출된다. 도 7의 그래프는 각 인산염 담지 혼성체의 인산염 용출을 시간별로 측정한 것이다. 담지된 음이온의 초기 1시간동안 방출된 양은 인산염의 음전하가 높을수록 용출량이 가장 많았으며, 시간이 지남에 따라 모든 인산염 담지 LDH 혼성체는 일정 시간마다 일정 양을 방출하는 것으로 확인되었다. 또한 여타의 환경에 영향을 줄 수 있는 독성이온의 형성되지 않음을 확인하였다. 또한, 도 7의 그래프에서 볼 수 있듯이 담지된 음이온의 음전하가 높을수록 용출속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 음이온의 전하 조절을 통해 용출속도를 제어할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 방출량은 EDS의 원소분석 결과 인의 함량과 다소 차이를 갖는다. 이는 여러 가지 요인으로 볼 수 있는데, EDS 원소분석 결과(표 1)로부터 K/P의 몰비는 인산염의 음전하가 낮은 순서대로 0.20, 0.18, 0.08이다. LDH와 인산염과의 재결합 후 생성된 동공 속에서 Ca-Fe- $\text{PO}_4(-3)$ -LDH 보다 Ca-Fe- $\text{H}_2\text{PO}_4(-1)$ -LDH, Ca-Fe- $\text{HPO}_4(-2)$ -LDH의 혼성체에서 많은 양의 K^+ 이 존재함은 두 인산염 담지 LDH 혼성체의 동공 속에서 인산염($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, HPO_4^{2-})이 PO_4^{3-} 로 변환되어 방출되는 것을 K^+ 이 방해하는 것으로 제안할 수 있다. 따라서 여전히 많은 양의 K^+ - $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, $2\text{K}^+-\text{HPO}_4^{2-}$ 같은 인산염 종의 존재로 LDH 동공에 남아 있을 것으로 판단된다. 도 8은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료의 성능을 한눈에 볼 수 있는 모식도를 나타낸 그림이다.

[0035] 이러한 본 발명의 결과는 전술한 이온교환법으로 합성한 담체(대한민국 출원번호 10-2008-0054542)에 비해 많게는 1.5배 이상의 비료를 담지할 수 있는 것이다. 또한 인산염의 시간에 따른 용출량, 속도에 관한 시험 및 산성비와 같은 조건의 산성용액에서 산성 환경이 중화되는 결과를 도출해 봄으로서, 본 연구가 제시하고 있는 LDH 기반 비료담체의 기능을 효과적으로 할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 도 8에서 볼 수 있듯이 LDH 기반 무기 비료담체가 완효성 시비 기능과 함께 산성토양 중화작용을 갖는 다기능성 친환경 소재임을 판단할 수 있다.

[0036] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발

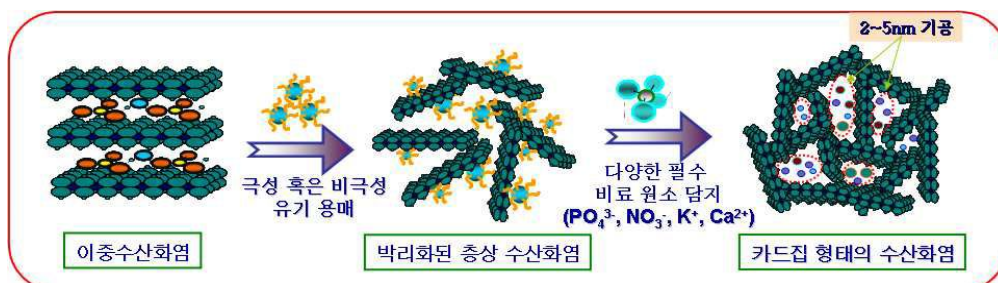
명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

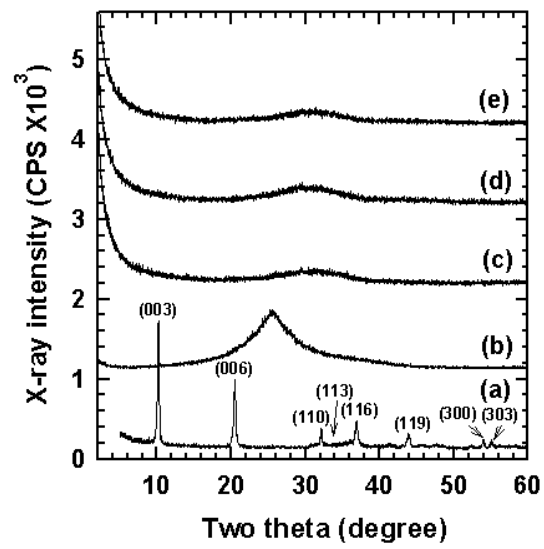
- [0037] 도 1은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 박리화 재결합 방법에 대한 모식도
- [0038] 도 2는 합성된 벌크상태의 층상 금속 이중수산화염과 박리화된 층상 금속 이중수산화염 및 산화수가 다른 인산염($\text{H}_2\text{PO}_4(-1)$, $\text{HPO}_4(-2)$, $\text{PO}_4(-3)$)과의 재조합후의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 결정구조를 분말 X선 회절분석(XRD) 결과: (a) $\text{Ca-Fe-NO}_3(-1)$ LDH, (b) 박리화된 Ca-Fe-LDH (c) $\text{Ca-Fe-H}_2\text{PO}_4(-1)$ LDH, (d) $\text{Ca-Fe-HPO}_4(-2)$ LDH, (e) $\text{Ca-Fe-PO}_4(-3)$ LDH
- [0039] 도 3은 층상 금속 이중수산화염의 박리화및 음이온성 인산염과의 재결합 모식도 및 영상사진: (a) 박리화-재결합 모식도, (b) 왼쪽은 낱장으로 박리화된 층상 금속 이중수산화염의 콜로이드가 레이저 빔에 의한 틸드현상을 일으키는 사진 및 오른쪽은 음이온성 인산염과 재결합 후에 침전된 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료의 영상사진
- [0040] 도 4는 각각의 혼성체의 결정형태(morphology)를 관찰한 주사전자 현미경 영상사진(SEM): (a) $\text{Ca-Fe-NO}_3(-1)$ LDH, (b) $\text{Ca-Fe-H}_2\text{PO}_4(-1)$ LDH, (c) $\text{Ca-Fe-HPO}_4(-2)$ LDH, (d) $\text{Ca-Fe-PO}_4(-3)$ LDH
- [0041] 도 5는 각각의 혼성체의 에너지 분산 X-ray 스펙트럼으로 분석한 결과: (a) $\text{Ca-Fe-H}_2\text{PO}_4(-1)$ LDH, (b) $\text{Ca-Fe-HPO}_4(-2)$ LDH, (c) $\text{Ca-Fe-PO}_4(-3)$ LDH
- [0042] 도 6은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염의 토양산성화 방지에 대한 효과 영상:(a) $\text{pH}=5.07$ 에서 반응전 사진, (b) 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염이 첨가된 후 2시간 후의 $\text{pH}=7.08$ 이 된 사진
- [0043] 도 7은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염에 담지된 인산염 방출 기능성을 평가하기 위하여 $5.0 < \text{pH} < 5.5$ 조건의 완충용액 하의 인산염 이온 용출 이온크로마토그래피: (●) $\text{Ca-Fe-H}_2\text{PO}_4(-1)$ LDH, (▲) $\text{Ca-Fe-HPO}_4(-2)$ LDH, (■) $\text{Ca-Fe-PO}_4(-3)$ LDH
- [0044] 도 8은 본 발명의 3차원 구조의 층상 금속 이중수산화염을 포함한 완효성 비료의 토양산성화 방지 및 비료 시비 효과 모식도

도면

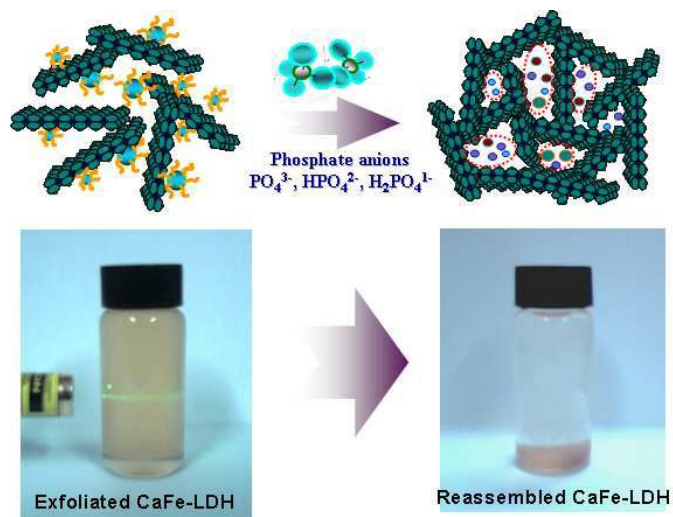
도면1



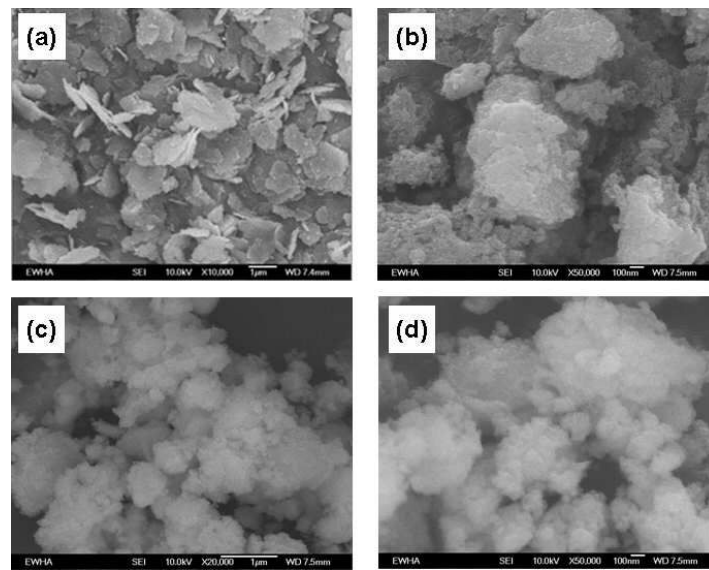
도면2



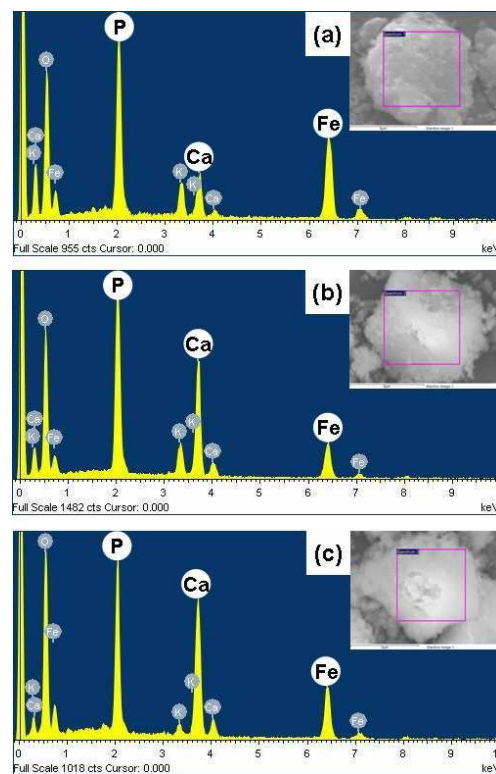
도면3



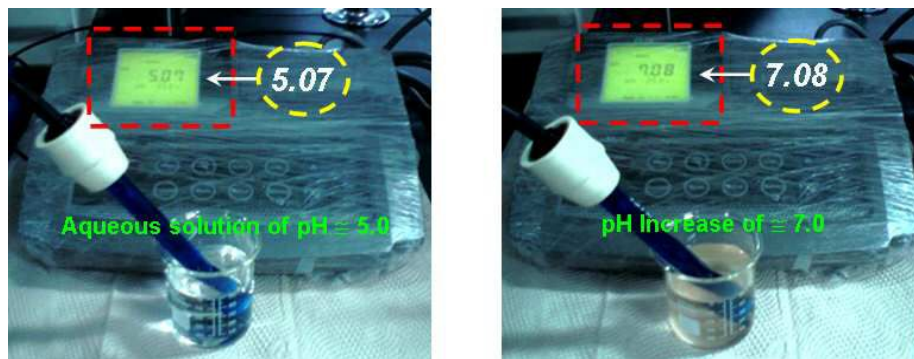
도면4



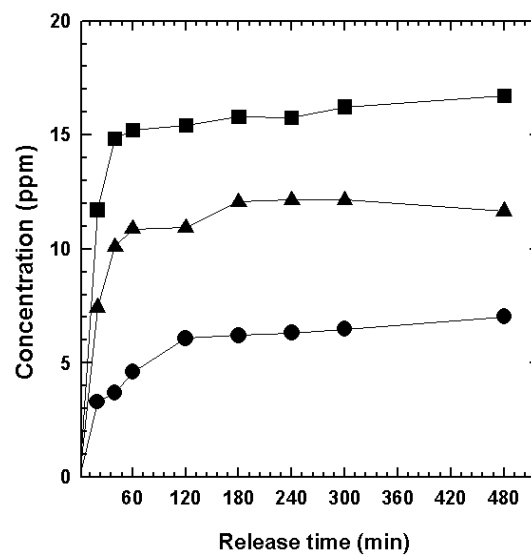
도면5



도면6



도면7



도면8

