

액상환원공정을 이용한 황산코발트로부터의 코발트 나노분말 합성

안세환 · 김세훈 · 이진호 · 홍현선* · 김영도[†]

한양대학교 신소재공학과, *고등기술연구원 청정재료 공정연구

Synthesis of Nano Sized Cobalt Powder from Cobalt Sulfate Heptahydrate by Liquid Phase Reduction

Se Hwan An, Se Hoon Kim, Jin Ho Lee, Hyun Seon Hong* and Young Do Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Specialty Materials R&D Team for Clean processes, Institute for Advanced Engineering (IAE),
Yongin 449-863, Korea

(2011년 5월 4일 접수 : 2011년 5월 23일 최종수정 : 2011년 5월 23일 채택)

Abstract Nanostructured cobalt materials have recently attracted considerable attention due to their potential applications in high-density data storage, magnetic separation and heterogeneous catalysts. The size as well as the morphology at the nano scale strongly influences the physical and chemical properties of cobalt nano materials. In this study, cobalt nano particles synthesized by a polyol process, which is a liquid-phase reduction method, were investigated. Cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$), as an intermediate reaction product, was synthesized by the reaction between cobalt sulphate heptahydrate ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) used as a precursor and sodium hydroxide (NaOH) dissolved in DI water. As-synthesized $\text{Co}(\text{OH})_2$ was washed and filtered several times with DI water, because intermediate reaction products had not only $\text{Co}(\text{OH})_2$ but also sodium sulphate (Na_2SO_4), as an impurity. Then the cobalt powder was synthesized by diethylene glycol (DEG), as a reduction agent, with various temperatures and times. Polyvinylpyrrolidone (PVP), as a capping agent, was also added to control agglomeration and dispersion of the cobalt nano particles. The optimized synthesis condition was achieved at 220°C for 4 hours with 0.6 of the PVP/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ molar ratio. Consequently, it was confirmed that the synthesized nano sized cobalt particles had a face centered cubic (fcc) structure and with a size range of 100-200 nm.

Key words liquid-phase reduction, cobalt nano powder, polyol process, capping agent.

1. 서 론

코발트는 전이금속 중 하나로 2차 전지의 양극재, 초내열합금, 초경합금 그리고 촉매 등 산업 전반에 다양하게 사용되고 있으며 사용량도 점차 늘어나고 있는 추세이다. 코발트는 대표적으로 황화광(Carrollite), 산화광(Heterogenite), 비화광(Smalitite) 등의 광석으로부터 생산되며 대부분 구리나 니켈의 생산 부산물로서 생산된다. 국내에서 사용되는 코발트의 경우 불순물이 함유된 코발트 잉곳(ingot)의 형태로, 전량 수입에 의존하고 있으며, 코발트 생산국이 한정적이어서 코발트 잉곳의 공급이 매우 불안정하다.¹⁾ 이에 따라 코발트 분말의 안정된 국내 공급을 위해, 코발트를 함유한 광석을 수입하여 이로부터 액상의 황산코발트를 추출해낸 뒤 코발트로 환원하는 과정으로

단순화함으로써 원가를 절감하고 소재 자립화하는 기술의 개발이 필요하다.

코발트 전구체를 통해 코발트 입자를 제조하는 방법으로는 열분해법,²⁾ 기상응축법,^{3,4)} 수산화환원법,⁵⁾ 액상환원법⁶⁾ 등 많은 방법이 있다. 이 중 액상환원법은 타 공정과 비교하여 반응 속도 및 수득율이 높고, 환원제의 양 및 반응 속도 및 시간 조절로 비교적 쉽게 나노 크기의 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있어 최근 액상환원법을 이용해 백금 계열 금속(Platinum group metal) 및 다양한 전이금속류의 입자 크기 및 형상 제어에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.^{7,8)} 또한 입자 크기 및 형상 제어를 위하여 다양한 표면안정제(Capping agent)가 사용되는데, 이러한 표면안정제는 높은 표면에너지를 갖는 나노 입자의 표면을 안정시켜 더 큰 입자로의 응집을 막을 뿐만 아니라 특정 표면에 선택적으로 더 강하게 결합함으로써 각 표면의 결정성장속도를 제어하여 입자의 형상을 조절할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr (Y. D. Kim)

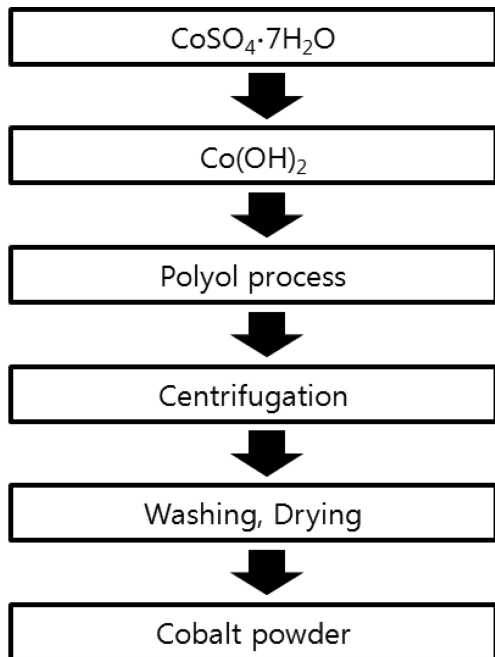


Fig. 1. Experimental procedure of cobalt powder synthesis.

따라서 본 실험에서는 나노 크기의 잘 분산된 코발트 분말을 얻기 위하여 수득률이 높고, 입자 크기 제어 및 분산이 용이한 액상환원법을 택하여 실험을 진행하였다. 또한 표면안정제로 무정형의 고분자로서 입자 표면에 필름형성이 매우 우수하며 인체에 독성이 없기 때문에 제약,¹⁰⁾ 잉크,¹¹⁾ 멤브레인¹²⁾ 등의 산업분야에 매우 광범위하게 적용되고 있는 Polyvinylpyrrolidone (PVP)를 사용하여, 액상환원법을 통하여 황산코발트를 출발물질로 하여 최종 합성물인 코발트 나노분말을 제조하기 위한 최적의 합성 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

황산코발트부터 코발트 나노분말을 합성하는 공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 황산코발트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 98%)를 출발물질로 사용하였고, 수산화나트륨(NaOH , DUKSAN, 98%) 수용액에 넣고 반응시켜, 중간 생성물인 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. 이렇게 만들어진 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 다량의 증류수로 희석시킨 후 여과하여 같이 생성된 Na_2SO_4 를 제거하고 순수한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 얻었다.

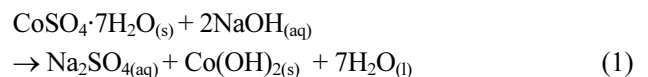
중간생성물인 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 환원제 역할을 하는 Diethylene glycol (DEG, DAEJUNG, 99%)에 용해시켜 폴리올 합성을 실시 하였다. 200 ml의 DEG에 2 g의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 용액을 250 ml의 삼목 플라스크(three-neck flask)에 넣고 목 표준온도까지 승온속도 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열하였으며, 합성시간 동안 응집을 최소화 하기 위하여 400 rpm의 회전속도로 교반을 실시하였고, 유지시간을 주어 합성을 한 후 상온

까지 서서히 냉각시켰다. 합성된 용액을 원심분리기를 이용하여 반응생성물과 액상을 분리한 후 반응생성물에 섞여있는 유기물을 제거하기 위해 아세톤 및 에탄올로 세척하여 얻어진 분말을 70°C 에서 12시간 건조하여 코발트 분말을 얻었다. 또한 표면안정제인 PVP (DAEJUNG, M.W. 40,000) 첨가에 따른 코발트 입자 크기 및 분산 정도를 확인하기 위하여, PVP/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ 몰 비를 달리하여 첨가함으로써 코발트 환원에 미치는 PVP의 영향을 관찰하였다. 이렇게 얻은 코발트 분말의 형상 및 상분석을 FE-SEM (JEOL, JSM-6701F), XRD (RIGAKU, DMax 2500H), TEM (JEOL, JEM-2010)을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 로부터 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 합성

전구체인 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 산성을 띠므로 쉽게 코발트로 환원되지 않아, NaOH 와의 반응을 통하여 염기성을 띠는 중간 생성물인 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 가 NaOH 와 반응하여 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 되는 반응은 식 (1)과 같다



위 반응식에 의해 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 수용액은 1:2 몰 비로 반응하며, 반응생성물로서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 Na_2SO_4 가 생성된다. 식 (1)의 반응을 통해 얻은 반응생성물 및 이 반응생성물을 증류수에 희석 및 여과하고 건조하여 얻은 분말에 대해 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 의 반응생성물에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 Na_2SO_4 의 피크가 함께 확인되어 앞서 식 (1)에서 나타난 바와 같은 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 2(b)의 반응생성물을 수세한 분말의 XRD 결과의 경우 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 피크

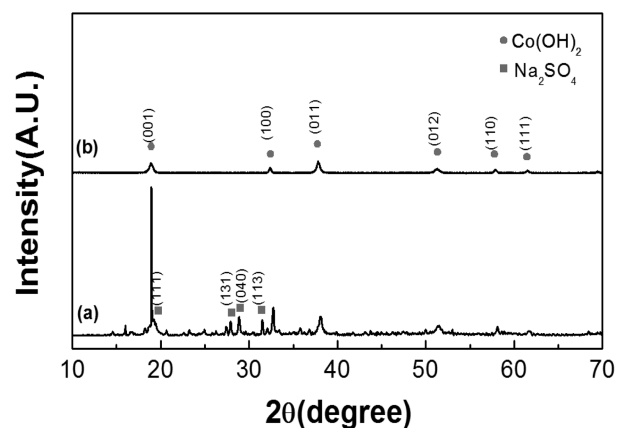


Fig. 2. XRD patterns of intermediate reaction products: (a) as-synthesized and (b) after washing several times with DI water.

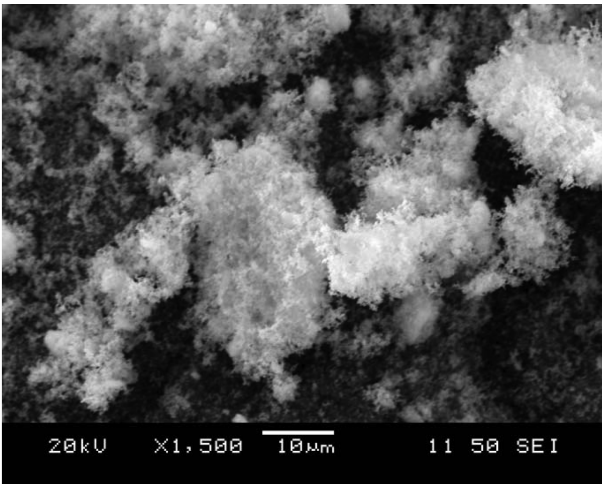


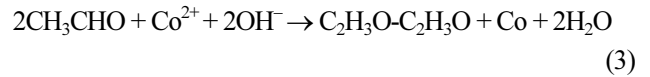
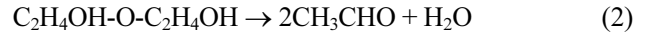
Fig. 3. SEM image of as-synthesized Co(OH)₂ reacted between CoSO₄·7H₂O and NaOH.

만이 확인되어 Na₂SO₄의 물에 대한 높은 용해도를 이용하여 반응생성물을 증류수로 희석 후 여과함으로써 순수한 Co(OH)₂를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 여과하여 얻어진 Na₂SO₄ 또한 온도에 따른 용해도의 차이를 통한 석출 등의 공정을 통해 세제¹³⁾ 및 흡습제¹⁴⁾ 등의 공업적 용도로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 3은 수세하여 얻은 순수한 Co(OH)₂의 SEM 사

진으로서 CoSO₄·7H₂O와 NaOH의 반응을 통하여 스펀지 (sponge) 형태의 Co(OH)₂를 얻어짐을 확인할 수 있었다.

3.2 합성온도에 따른 코발트 분말 합성

환원제인 DEG에 의해 Co(OH)₂가 코발트 분말로 환원되는 반응은 식 (2)~(3) 과정과 같다



DEG(C₄H₁₀O₃)는 식 (2)와 같이 탈수(dehydration)되어 Acetaldehyde(C₂H₄O)로 되며, 이렇게 생성된 Acetaldehyde는 식 (3)과 같이 Co(OH)₂와의 반응에 의해 Diacetyl (C₂H₃O)₂이 되고 H⁺와 e⁻를 발생시킨다. 이때 H⁺는 OH⁻와 반응하여 H₂O가 되고 전자는 코발트 이온을 환원시켜 금속 코발트를 형성시킨다.

Fig. 4는 합성된 Co(OH)₂를 폴리올 용액인 DEG에 용해시켜 온도에 따른 코발트 분말의 합성을 확인하기 위하여 DEG의 끓는점으로 알려진 240°C 이하의 온도인 180~220°C에서 합성하여 생성된 반응생성물을 FE-SEM으로 미세구조를 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)는 180°C에서 4시간 동안 합성된 반응생성물로서 전체적으로 판상형(plate type)의 입자들이 관찰되었으며, 이러한 입자들은 Fig.

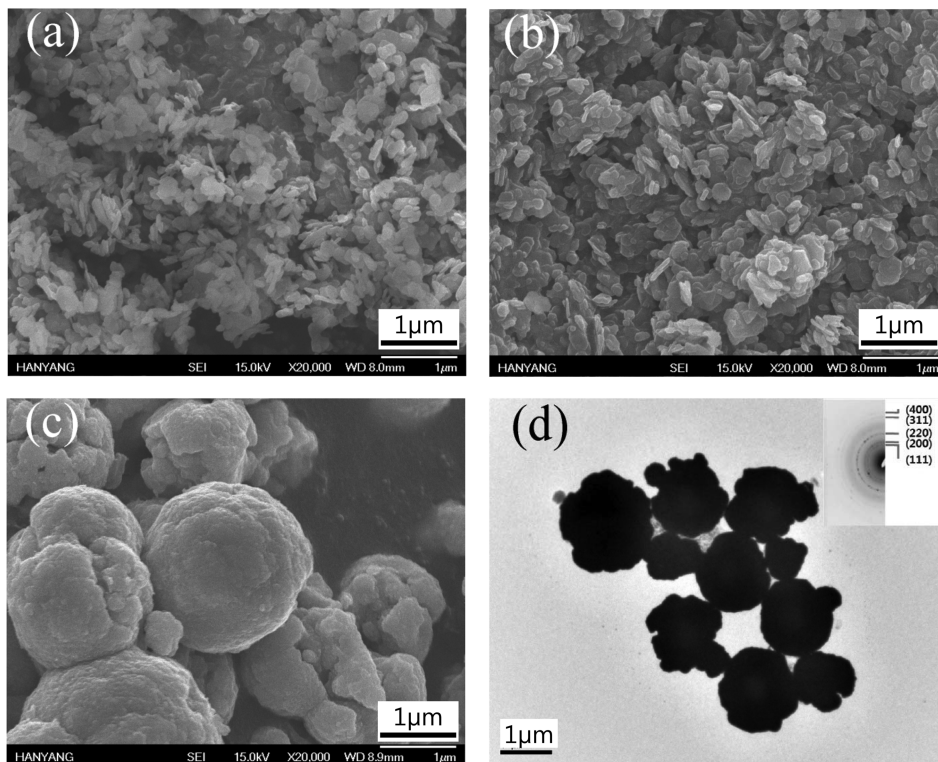


Fig. 4. SEM images of cobalt reaction product synthesized for 4 hours with various temperatures: (a) 180°C, (b) 200°C, (c) 220°C and (d) TEM image and diffraction pattern corresponding to (c).

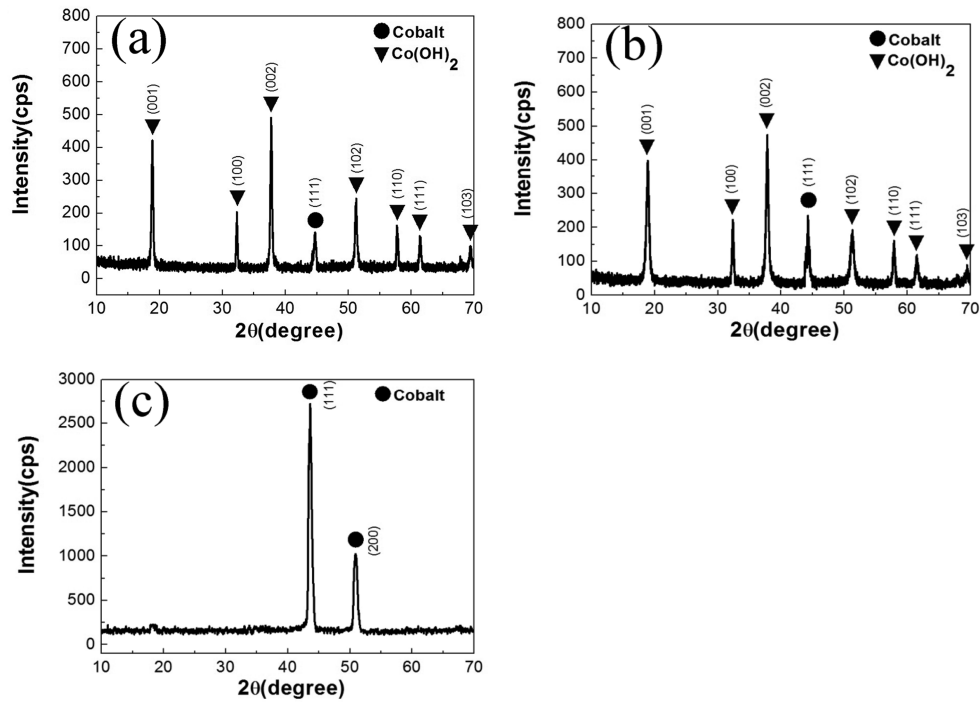


Fig. 5. XRD patterns of synthesized cobalt reaction product for 4 hours with various temperatures: (a) 180°C, (b) 200°C and (c) 220°C.

4(b)와 같이 200°C에서 4시간 반응한 경우 판상형의 입자들이 응집된 형상을 가지고 있었다. 이는 반응온도가 높아짐에 따라 계면에너지를 줄이기 위해 판상형의 입자들이 응집되기 때문인 것으로 판단된다. 최종적으로 220°C에서 4시간 합성한 반응생성물의 경우 구형에 가까운 입자형상을 하고 있음을 확인하였으며 분석결과 평균 입자 크기가 약 1.1 μm 크기를 가지며, 구형도는 0.745인 것으로 나타났다(Fig. 4(c)). 이를 TEM으로 이미지 및 상분석을 하여 Fig. 4(d)와 같은 사진을 얻었으며, 회절 패턴 분석 결과 면심입방구조(FCC)를 가지는 코발트가 합성되었음을 확인하였다.

Fig. 5는 온도에 따라 합성된 반응생성물의 상분석을 위해 XRD 분석을 실시한 결과이다. Fig. 5(a)의 경우 180°C에서 4시간 합성한 코발트합성물로서 코발트 피크뿐만 아니라 중간생성물인 Co(OH)_2 의 피크도 함께 관찰되어, Co(OH)_2 가 DEG에 의해 금속 코발트로의 환원이 완료되지 않았음을 알 수 있다. 200°C에서 4시간 합성한 코발트합성물의 XRD 분석 결과를 보여주고 있는 Fig. 5(b)에서 또한 합성온도 180°C에서와 같이 코발트와 함께 Co(OH)_2 피크를 확인할 수 있으나, 180°C에서 4시간 합성한 결과와 비교해볼 때 코발트의 피크가 상대적으로 높아지는 것을 확인할 수 있어 합성 온도가 높아짐에 따라 같은 시간 동안 코발트로 환원된 양이 많아 졌음을 알 수 있다. 반면 Fig. 5(c)는 220°C에서 4시간 합성한 코발트합성물의 XRD 패턴으로 앞서 합성온도 180°C 및

200°C의 경우와 다르게 Co(OH)_2 피크가 관찰되지 않고 코발트 피크만이 존재하는 것으로 확인되어 중간생성물인 Co(OH)_2 가 모두 코발트로 환원된 것으로 보인다.

3.3 합성시간에 따른 코발트 분말 합성

앞서 합성온도에 따른 코발트 분말 합성결과에서 확인할 수 있듯이 220°C에서 4시간 이하의 합성조건에서는 Co(OH)_2 가 코발트로 완전히 환원되지 않았다. 이에 합성시간에 따른 코발트 합성 조건을 확인하기 위하여 220°C로 합성온도를 고정하고 합성시간의 변화를 주어 각각 0.5, 1, 2시간 동안 합성하여 얻어진 코발트합성물을 XRD 분석하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 220°C에서 0.5시간 동안 합성하여 얻어진 코발트합성물의 XRD결과로서 중간생성물인 Co(OH)_2 의 피크만 나타나 코발트가 합성되지 않은 것으로 판단되며, 1시간 동안 합성한 코발트합성물에서부터 코발트의 피크가 나타나는 것으로 미루어 보아 220°C에서 1시간부터 코발트가 본격적으로 합성되기 시작하는 것으로 판단된다(Fig. 6(b)). 또한 2시간 동안 합성하여 얻은 코발트합성물을 분석한 Fig. 6(c)을 통하여 Co(OH)_2 /코발트의 피크 강도비가 1시간 동안 합성한 코발트합성물에서의 Co(OH)_2 /코발트 피크 강도비에 비해 크게 증가한 것으로 보아 합성된 코발트의 양이 합성시간이 증가함에 따라 증가한 것으로 판단되나 여전히 Co(OH)_2 피크가 관찰됨에 따라 완전한 코발트로의 환원은 이루어지지 않았음을 알 수 있다. Fig. 6(d)의 4시간

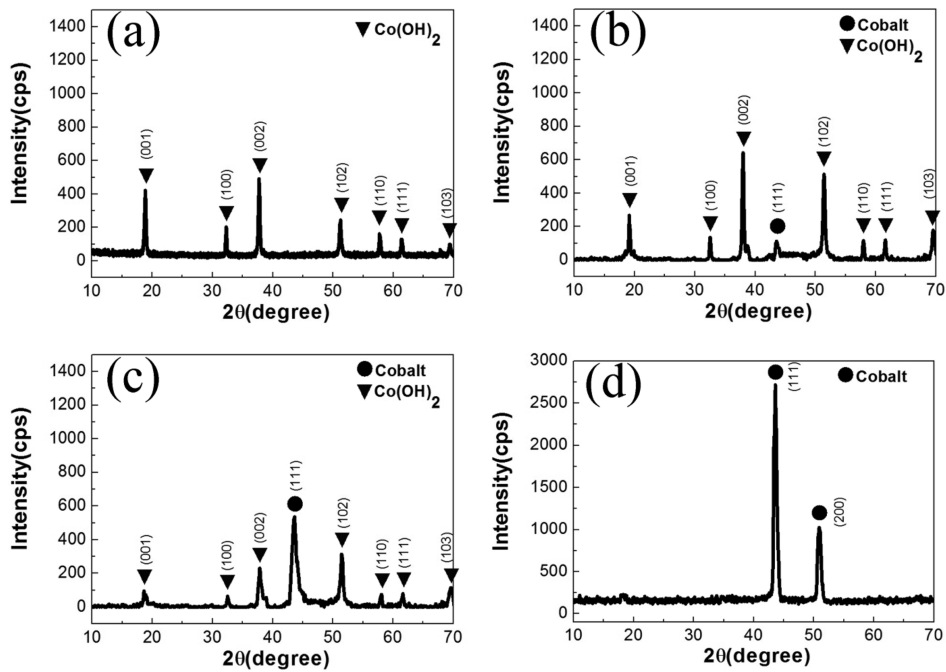


Fig. 6. XRD patterns of cobalt reaction product synthesized at 220°C with various times: (a) 0.5 hour, (b) 1 hour, (c) 2 hours and (d) 4 hours.

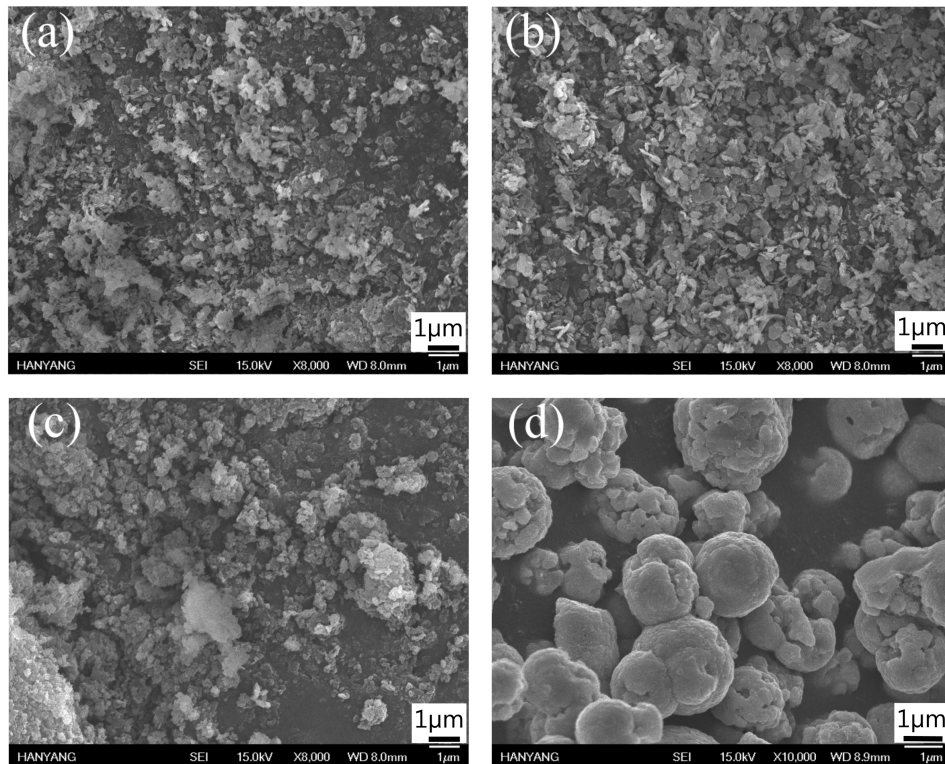


Fig. 7. SEM images of cobalt reaction product synthesized at 220°C with various times: (a) 0.5 hour, (b) 1 hour, (c) 2 hours and (d) 4 hours.

합성의 경우는 Co(OH)_2 피크가 확인되지 않아 모두 금속 코발트로 환원된 것으로 판단된다.

합성된 코발트합성물의 입자 형상을 관찰하기 위해 FE-

SEM으로 미세구조를 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. 앞선 XRD 분석에서 언급하였듯이 220°C에서 0.5시간 동안 합성한 코발트합성물(Fig. 7(a))은 중간생성물인 Co

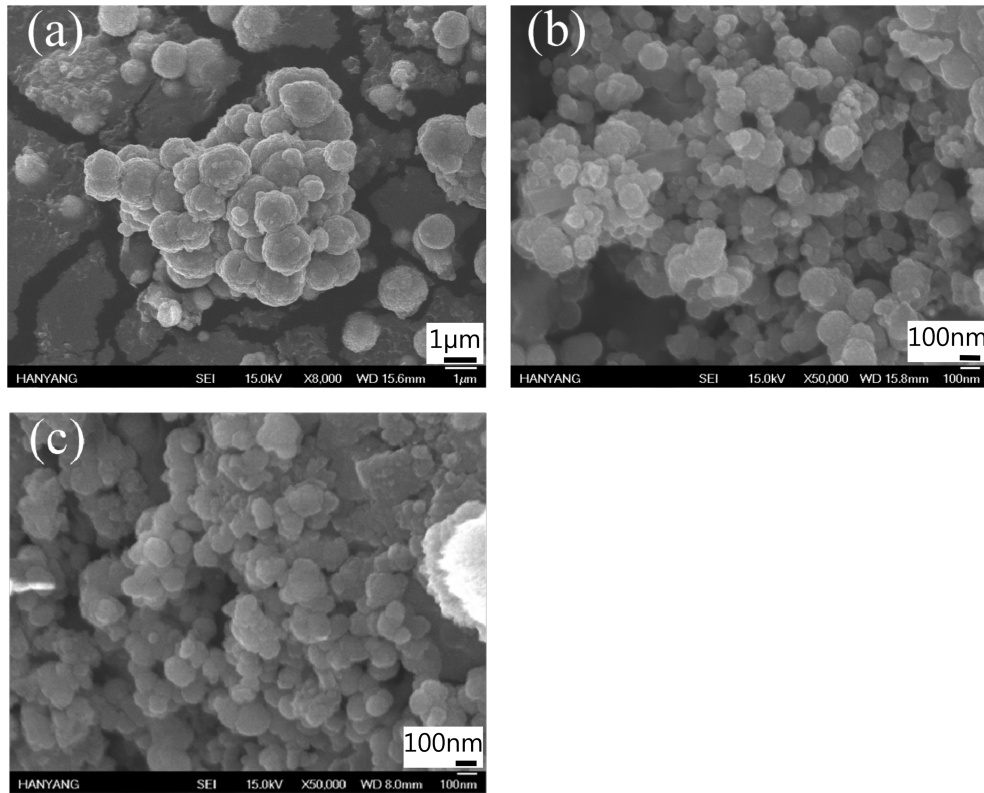


Fig. 8. SEM images of cobalt powder synthesized at 220°C for 4h with various molar ratios of PVP/Co(OH)₂ at 220°C: (a) 0.4, (b) 0.6 and (c) 0.8.

(OH)₂이며, 스펀지 형태의 Co(OH)₂이 0.5시간 합성하는 동안 불규칙한 형태의 입자형상으로 바뀐 것을 확인하였으며, Fig. 7(b)와 같이 1시간 동안 합성한 코발트 합성물의 경우는 앞서 180°C 및 200°C의 온도에서 합성하였던 코발트합성물과 같이 판상형의 입자형상을 가지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7(c)는 220°C에서 2시간 동안 유지하여 합성한 코발트합성물의 미세사진으로, 유지시간이 길어짐에 따라 표면적을 줄이기 위해 판상형의 입자들이 응집된 형상으로 바뀐 것을 확인하였다. Fig. 7(d)의 경우 220°C에서 4시간 동안 유지하여 얻어진 코발트 분말로 2~4시간 합성하는 사이에 입자의 성장이 빠르게 진행됐음을 알 수 있다.

앞서의 온도 및 시간에 따른 코발트 합성 조건에 따른 결과들을 종합할 때 합성온도는 220°C, 유지시간은 4시간의 경우만이 전구체인 Co(OH)₂가 모두 금속 코발트로 환원되는 것으로 확인되었다.

3.4 표면안정제 첨가에 따른 입자 크기 제어

액상환원법에 의한 나노 크기의 분말을 합성 시 잘 분산된 입자를 얻기 위해서는 합성단계에서 입자의 응집 및 성장을 제어하는 것이 중요하다. 이러한 입자의 응집 및 성장을 제어하기 위하여 표면안정제가 주로 사용된다.¹⁵⁾ 본

연구에서 표면안정제로 첨가된 PVP(C₆H₉NO)의 경우 분자 구조상 질소 원자와 산소 원자가 금속 입자에 달라 붙어 표면을 안정 시키는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ Lee et al.¹⁷⁾의 보고에 의하면 PVP의 단위체(monomer)를 프로그램을 통해 알짜 전하 값을 구한 결과 카르보닐기(carbonyl group)의 질소원자는 -0.029이고, 산소원자는 -0.384의 값으로 나타났다. 이와 같은 결과를 통해 산소원자가 금속입자와 결합할 가능성이 높을 것으로 판단된다.

본 연구에서 표면안정제로 사용된 PVP의 경우 그 첨가량을 PVP/Co(OH)₂의 몰 비율을 0.4, 0.6, 0.8로 달리하여 합성 시 첨가하여 실험을 진행하였다. 합성온도와 시간은 코발트가 완전히 환원되는 조건인 220°C에서 4시간 동안 합성하여 그 결과를 SEM으로 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 PVP/Co(OH)₂ 몰 비율이 0.4일 때로서 약 1µm크기의 입자들이 응집되어 있으며, 이는 PVP를 첨가하지 않았을 때와 입자 크기가 비슷한 것으로 PVP의 양이 적어 합성된 코발트의 입자성장을 억제하지 못 하였기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 8(b)는 PVP/Co(OH)₂ 몰 비율이 0.6인 조건에서 합성된 결과로서 100~200 nm 크기의 코발트 입자가 합성된 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 8(c)의 PVP/Co(OH)₂ 몰 비율이 0.8인 조건에서 합성된 코발트 분말로써도 입자 크기가

100~200 nm의 범위를 가지는 것으로 확인되어 PVP량이 몰 비율로 0.6이상인 경우 추가적인 입자성장을 억제하는 효과는 없는 것으로 판단되어 코발트 분말합성에 있어 표면안정제의 최적 몰 비율은 0.6인 것으로 판단된다.

4. 결 론

CoSO₄·7H₂O(황산코발트)로부터 액상환원법을 이용하여 코발트 나노분말을 합성하였다. 출발물질인 CoSO₄·7H₂O와 NaOH를 반응시켜 중간생성물질인 Co(OH)₂를 합성하였으며, 폴리올 용액인 DEG을 환원제로 사용하여 중간생성물질인 Co(OH)₂를 온도와 시간에 따라 합성한 결과, 220°C에서 4시간 합성한 조건에서 100% 코발트로의 합성이 이루어지는 것을 확인하였다. 또한 코발트의 분산성과 입자 크기 제어를 위해 표면안정제로 PVP를 사용하였으며, PVP/Co(OH)₂ 몰 비를 다르게 하여 220°C에서 4시간 합성한 결과, PVP/Co(OH)₂ 몰 비율이 0.6 이상에서 약 100~200 nm 크기의 코발트 입자가 합성되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 정부(지식경제부)의 재원으로 소재 원천기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사 드립니다(No. 10037148).

참 고 문 헌

1. S. M. Shin, S. K. Kim, D. -H Yang, and J. S. Sohn, Trends in Metals and Materials Engineering, **21**(3), 26

(2008) (in Korean).
 2. M. S. -Niasari, F. Davar, M. Mazaheri and M. Shaterian, J. Magn. Magn. Mater., **320**, 575 (2009).
 3. C. J. Choi, X. L. Dong, J. H. Yu, J. C. Kim, B. K. Kim, J. Kor. Powd. Metal. Inst., **11**, 16 (2004) (in Korean).
 4. Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang, J. Alloy. Comp., **351**, 319 (2003).
 5. Y. Li, C. Lin and R. Cao, Int. J. Refractory Metals and Hard Materials., **28**, 270 (2010).
 6. H. Yang, C. Shen, N. Song, Y. Wang, T. Yang, H. Gao and Z. Cheng, Nanotechnology, **21**, 375602 (2010).
 7. A. R. Tao, S. Habas and P. Yang, Small, **4**, 310 (2008).
 8. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim and S. E. Skrabalak, Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 60 (2009).
 9. H. J. Lee, News and Information for Chemical Engineers, **26**, 715 (2008) (in Korean).
 10. L. S. Taylor and G. Zograf, Pharmaceut. Res., **14**, 1691 (1997).
 11. D. Senatore, J. Laven, R. A. T. M. van Benthem, D. L. Camera and G. de With, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 3642 (2010).
 12. E. Saljoughi and T. Mohammadi, Desalination, **249**, 850 (2009).
 13. A. Kamoun, M. Chaabouni, M. Sergent and R. Phan-Tan-Luu, Chemometr. Intell. Lab. Syst., **63**, 69 (2002).
 14. M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, Corrosion Sci., **47**, 2492 (2005).
 15. Y. M. Leem, N. H. Park and Y. T. Yu, Kor. J. Mater. Res., **18**(8) 401 (2008) (in Korean).
 16. Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei and G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. C, **111**, 6288 (2007).
 17. C. J. Lee, D. Y. Kim and K.Y. Nam, J. Kor. Chem. Soc., **53**, 565 (2009) (in Korean).