

석유증발법에 의한 Cobalt Oxide의 분말제조

윤상옥 · 정형진
한국과학기술원 무기재료연구소
(1987년 3월 7일 접수)

Preparation of the Cobalt Oxide Powder by Hot Petroleum Drying Method

Sang-Ok Yoon and Hyung-Jin Jung
Inorganic Materials Lab., KAIST
(Received March 7, 1987)

요 약

cobalt acetate로부터 석유증발법에 의한 cobalt oxide 분말의 제조 및 그 특성을 열분석, X-선 회절분석, 비표면적, 전자현미경 및 밀도측정을 통하여 조사하였다.

cobalt oxide 분말은 cobalt acetate 염용액을 석유와 함께 에멀전 상태로 석유증발한 후 300°C에서 열분해하여 제조할 수 있다. 염용액의 농도와 하소온도가 증가함에 따라 제조된 분말의 비표면적은 입자성장이나 소결이 일어나 감소되며, 소결 후 밀도와 grain의 크기가 감소한다. 또한 같은 농도의 염용액에 대해 석유증발시킨 분말이 일반 건조된 분말에 비하여 비표면적과 소결성이 증가하였다.

ABSTRACT

The characteristics of cobalt oxide powders prepared by hot petroleum drying method from the cobalt acetate were evaluated by DTA/TGA, XRD, BET, SEM and density measurement.

The cobalt oxide powder could be prepared by hot petroleum drying of the emulsion of cobalt acetate salt solution and the subsequent thermal decomposition of the acetate at 300°C.

As the concentration of the salt solution and the calcination temperature of the dried powder increased, the surface area of the synthesized powder decreased due to the particle growth, so that after sintering, the density and grain size decreased.

For the same concentration of the salt solution, the surface area and sinterability of the powder by hot petroleum drying increased in comparison with those by conventional drying.

1. 서 론

cobalt oxide는 이미 부온도특성 저항소자(NTCR)

의 주원료로서 많이 사용되고 있으며^{1,2)} 산소가스 감지소자 및 고온용 전극재료로서 기대되는 물질이다.^{3,4)} 한편 정밀요업재료의 특성을 증진시키기 위해서는 무

엇보다도 그 물성에 지대한 영향을 미치는 원료의 입도를 감소시키고 순도를 높여 줄 필요가 있다. 이러한 입도의 감소는 기존의 방법으로 ball milling 공정을 통하여 가능하나 입도의 분포가 넓어짐으로서 소결후 불균일 입자성장을 일으키게 되며 공정중에 불순물의 혼입으로 인하여 특성의 나쁜 영향을 미치게 된다.

따라서 입도가 작고 균일한 원료를 제조하기 위하여 공침법, 석유증발법, 냉동진조법, 분무진조법, 증발분해법 및 졸-겔에 의한 가수분해법등의 습식제조방법이 많이 연구되고 있으며⁵⁻¹⁰⁾ 이 중에서도 석유증발법은 장치와 조작이 간단하여 실험실적인 분말제조에 매우 실용적이고 입도가 작고 균일하며 구상인 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다.¹⁰⁾

또한, 동일제조법에 의해 동일조건에서 제조분말의 입도를 변화시키기는 매우 어려운 일이지만 석유증발법은 에멀전 용액의 방울을 떨어뜨리므로 용액의 농도를 변화시킴으로서 입도가 변화될수 있으리라 생각된다.

본 실험에서는 cobalt acetate를 출발물질로 석유증발법을 이용하여 cobalt oxide 분말을 제조함에 물론 용액의 농도 및 하소온도의 변화에 따른 입도의 변화를 관찰하고 제조분말의 소결특성을 조사하였다.

2. 실험

Fig. 1 과 같은 공정으로 분말을 제조하였다.

2-1 에멀전용액 제조

순도 99% 이상의 $Co(CH_3COO)_2$ (Merck Co, German) 를 증류수에 각각 0.05 mol/l (이하 0.05 M

이라함) 부터 0.5 M 까지 농도가 다르게 잘 녹여 염용액을 만든 다음 석유의 에멀전제를 첨가하여 20분 ~ 30분동안 교반기를 이용하여 잘 섞어주면 에멀전이 제조된다.¹¹⁾ 본 실험에 사용된 에멀전제는 Span #80 (Hayashi Co., Japan) 이며 염용액 : 석유 : 에멀전제의

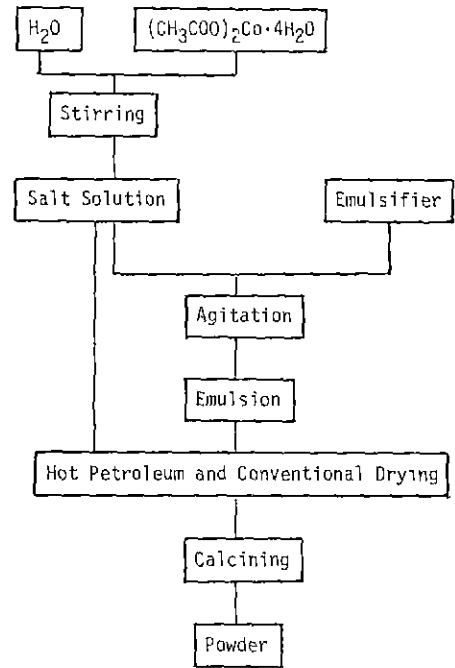


Fig. 1. Flow chart of the powder preparation.

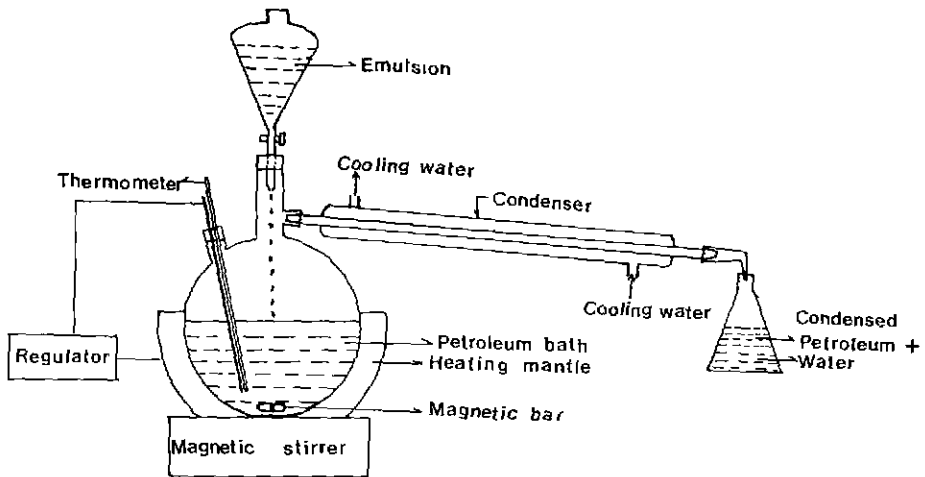


Fig. 2. Schematic diagram of the hot petroleum drying equipment.

부피비가 100 : 10 : 0.4 ~ 0.8 정도일때 양호한 에멀전이 된다. 한편 에멀전은 24시간이상 방치한 상태에서 분리가 일어나지 않아야 하고 미분해 물방울이나 기포가 없도록 충분히 교반하여야 한다. 이렇게 준비된 염용액과 에멀전은 각각 석유증발법과 oven 속에서 일반적인 건조법에 의해 건조되었다.

2-2 석유증발

석유증발장치는 Fig.2와 같으며 석유는 200 ~ 220 °C 에서 증류된 것을 사용하였다.¹¹⁻¹²⁾

2l 용량의 원형 flask에 1 ~ 1.3l 정도 석유를 넣고 온도조절장치가 부착된 heating mantle로서 170 ° ~ 180 °C 를 유지하였으며, 건조중에 분말의 응집을 줄이기 위하여 magnetic stirrer를 이용하여 석유를 교반하여 주었다. 또한 석유의 온도를 정확히 유지시키기 위하여 수온도계를 다시 장치하였으며 증발물질(석유+물)은 응축기를 이용하여 응축 냉각한 후 석유는 다시 회수하여 사용하였다.

석유증발이 진행됨에 따라 석유의 색은 증발된 수용액과 혼합되어 파란색에서 갈색으로 변화하였으며, 증발이 끝난 분말과 석유의 혼합용액은 냉각 후에 원심분리기(Model G4-11, Jauan Inc., U.S.A)를 사용하여 석유와 분말을 분리하고, 다시 분말은 170 °C 로 유지된 oven 내에서 장시간 완전히 건조하였다.

한편 건조된 분말의 색도 농도가 낮은 경우 파란색에서 농도가 증가함에 따라 진한 갈색으로 변화하였다.

2-3 특성 측정

건조된 분말은 DTA/TGA(Tokyo Industries, Inc Japan)로서 열분해과정을 알아보고 하소후의 분말특성을 미표면적 측정(Micromeritics Inst, Coop., U.S.A.), X-선 회절분석 및 SEM 상으로서 입자의 크기와 구조변화를 조사하였으며, 1350 °C 에서 3시간동안 소결하여 밀도와 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 분석

3-1 열분석 및 X-선회절분석

Al₂O₃를 표준 분말로하여 석유증발된 분말의 열분석결과는 Fig.3과 같다. 그림에서 보듯이, 200 °C 이하에서 서서히 잔류 수분의 증발이 일어나고 있으며 무게감량도 크지않은 3 ~ 4 % 정도이다. 그러나 235 °C, 290 °C 및 305 °C 부근에서 큰 발열 peak가 나타나며 890 °C 부근에서 흡열 peak가 관찰되고 있다.

235 °C 부근에서 존재하는 peak는 석유증발중에 분말에 흡착된 석유가 연소됨으로서 나타나는 것으로 생각되며 실제로 하소중에 이 온도 부근에서 분말이 빨간 불빛과 함께 연소되는 것을 볼 수 있다.

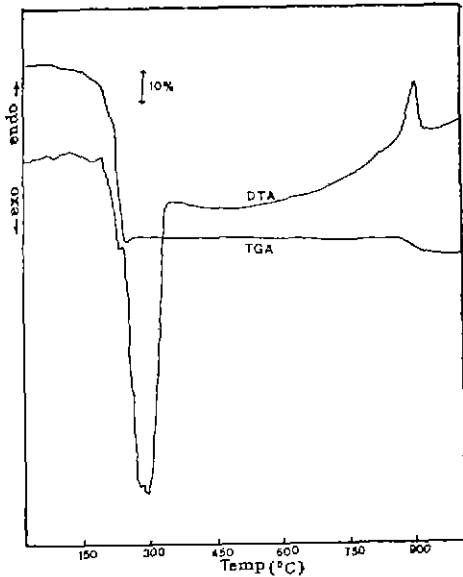


Fig. 3. DTA/TGA curves of the synthesized powder.

230 °C 부근에서는 acetate기가 분해되어 산화물로 변화됨으로서 peak가 나타나며, 이때 형성되는 산화물은 cubic 상인 CoO이나 다시 O₂와 반응하여 안정한 상인 spinel의 Co₃O₄로 전이함으로써 305 °C 부근에서 다시 발열 peak를 나타내게 되며 TGA 곡선에서도 이 온도에서 굴곡을 보인다. 이러한 결과는 cobalt oxalate의 분해에 의한 Co₃O₄의 형성파도 잘 일치한다.¹³⁾

한편, 890 °C 부근에서 존재하는 peak는 Co₃O₄가 고온 안정상의 CoO로 전이함에 따른 흡열 peak로서 4 % 정도의 무게감소가 유발된다.¹⁴⁾

이와같은 사실은 Fig.4에 표시된 X-선 회절분석 결과와도 잘 일치하고 있음을 볼 수 있으며, 여기서 분말은 하소후 공기중에서 급냉하여 관찰하였다.

건조된 시편의 경우 매우 무질서한 구조 즉, 비정질과 유사한 구조를 갖고 있으나 300 °C의 열처리에 의해 Co₃O₄ 결정으로 결정화 됨을 알 수 있으며 미진이 된 CoO 결정이 소량 존재함을 확인할 수 있다. 한편 900 °C로 열처리가 되면 CoO 결정 peak가 크게 성장함을 볼 수 있으며, Co₃O₄ 결정이 소량 존재함을 관찰할 수 있는데 이는 냉각중에 전이된 것으로 생각할 수 있다.

3-2 미표면적과 소결성

제조조건에 따른 각 분말들의 미표면적과 1350 °C에서 3시간 소성한 소결체의 수축률 및 밀도를 Table 1

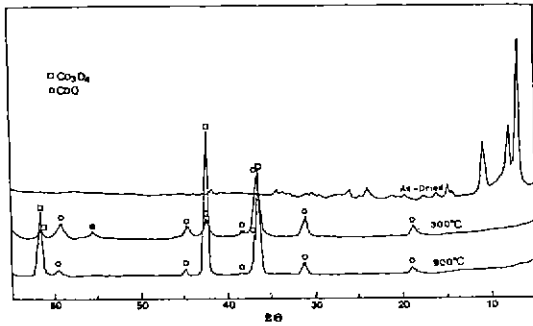


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the dried and calcined powders at 300 °C and 900 °C.

에 나타내었다.

0.5 M의 에멀전을 석유증발하여 제조한 분말의 경우 하소온도가 높아짐에 따라 입자들이 서로 응집되어 입도가 증가함으로서 비표면적이 급속히 감소하고 있으며 소결후 수축률과 밀도가 낮아짐을 볼 수 있다. 따라서 하소온도를 조절함으로써 입도의 변화가 가능하며 소결성이 크게 차이가 나타남을 알 수 있다.

또한, 용액의 농도를 0.05 M 부터 0.5 M 까지 증가시킴에 따라 제조분말의 비표면적이 감소함을 알 수 있는데 이는 멀어뜨리는 에멀전의 방울이 하나하나의 입자를 형성시킴으로서 입도가 변화된다고 할 수 있다.

Table 1. Properties of the Synthesized Powders and the Sintered Specimens.

No	Specimen	Surface Area (m ² /g)	Shrinkage* (%)	Density* (g/cc)
1	0.5 ME HPD Drying	3.47	—	—
2	0.5 ME HPD 300°C 2hr	12.09	18.5	5.9
3	0.5 ME HPD 600°C 2hr	2.28	10	4.6
4	0.5 ME HPD 900°C 2hr	0.53	3.5	4.2
5	0.05 ME HPD 300°C 2hr	25.80	—	—
6	0.1 ME HPD 300°C 2hr	19.41	21	6.1
7	0.2 ME HPD 300°C 2hr	14.05	—	—
8	0.5 MS HPD 300°C 2hr	8.32	16.5	5.7
9	0.5 MS CD 300°C 2hr	7.11	14	5.3
10	0.5 ME CD 300°C 2hr	8.19	16	5.6

* sintered at 1350 °C for 3hrs.

E: emulsion, S: solution

HPD: hot petroleum drying, CD: conventional drying

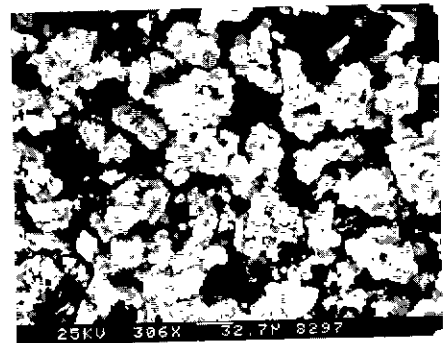
결국, 용액의 농도를 변화시킴으로서 비표면적과 분말의 소결성을 어느정도 조절 가능하다고 할 수 있다.

그러나 0.5 M 용액을 각각 다른 방법으로 건조할때 비표면적의 변화는 아주 작게 나타남을 알 수 있으며, 에멀전상태로 석유증발된 분말의 경우 비교적 큰 비표면적과 좋은 소결성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이와같은 사실은 제조공정보다 최종 건조조작에서 입자의 응집이 크게 일어나고 있음을 보여주는 결과이다.

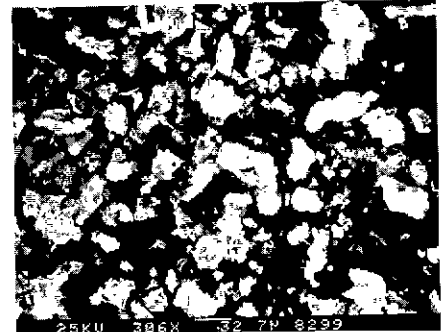
3-3 SEM 관찰

Fig. 5는 0.5 M과 0.05 M 용액으로부터 석유증발법에 의해 제조된 분말의 형상을 보여주는 사진으로 0.5 M의 경우 입자들이 크게 응집하여 균일한 구상의 입자들을 형성하지 못하고 있음을 볼 수 있으며 0.05 M의 경우에도 입자의 크기는 작지만 균일하다고는 할 수 없다.

Fig. 6은 0.5 M의 에멀전 용액을 석유증발시킨 분말과 0.5 M 염용액을 oven에서 건조시킨 분말을 각각 300 °C에서 하소시킨 후의 형상을 보여주는 사진

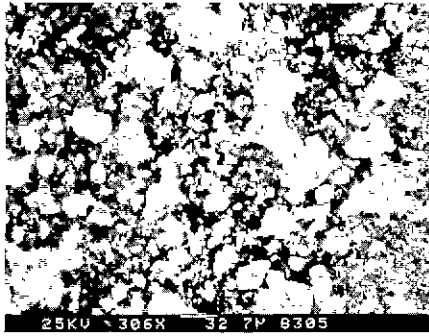


(A) 0.5ME HPD

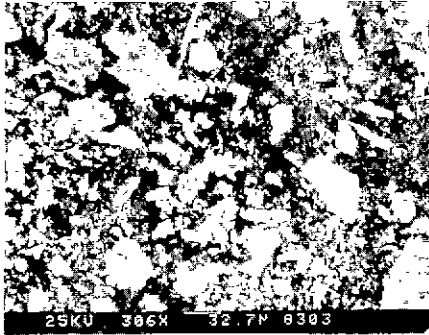


(B) 0.05ME HPD

Fig. 5. SEM photographs of the hot petroleum dried powders from 0.5 M emulsion (A) and 0.05 M emulsion (B).



(A) 0.5ME HPD



(B) 0.5MS CD

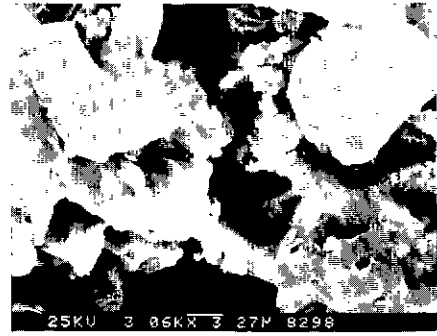
Fig. 6. SEM photographs of the calcined powders by hot petroleum drying from 0.5 M emulsion (A) and conventional drying from 0.5 M solution (B).

으로 Fig.5와 비교해서 큰 입자들은 감소되고 작은 입자들이 많이 형성되고 있음을 알 수 있다. Fig.3의 열분석 결과에서 불수 있듯이 잔류 석유와 특히 290°C 부근에서 acetate기가 분해됨에 따라 입자의 응집이 파괴되어 나타난 결과로 볼 수 있다.

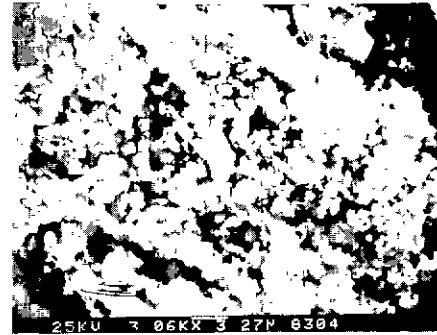
한편, 용액을 일반적인 방법으로 건조시킨 경우 막대형의 입자들이 자주 발견되는데 이는 건조시에 염결정의 성장에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 7은 0.5 M의 에멀전 용액을 건조시킨 분말과 300°C에서 하소시킨 분말의 확대사진이다. 하소한 분말의 경우 건조한 분말과는 달리 입자내에 0.5 μm 정도의 작은 결정들이 형성되고 있음을 관찰할 수 있으며 이러한 사실은 Fig. 4의 X-선 회절분석결과와 비교하여 건조시에 비정질의 입자가 제조된 뒤 300°C에서 열처리에 의해 결정화가 이루어져 Co₃O₄ 결정이 형성되고 있음을 보여주는 것이다.

또한, 1350°C에서 3시간동안 소결된 시편의 파단



(A) 0.5ME HPD



(B) 0.5ME HPD

Fig. 7. SEM photographs of the dried (A) and calcined powders at 300°C.

면 미세구조가 Fig.8에 나타나 있다. 0.1 M 용액으로 부터 제조된 시편의 경우 0.5 M 용액으로 부터 제조된 시편에 비하여 grain이 크게 성장하고 있을 수 있으며, 같은 0.5 M 용액에서 제조된 시편에 대해 석유증발이나 일반건조의 미세구조 차이는 거의 없음을 알 수 있다. 이는 Table 1의 비표면적과 소결성의 결과와도 잘 일치하는 것으로 염용액의 농도를 낮춤으로써 제조분말의 비표면적은 증가되며 grain의 크기가 큰 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다.

4. 결 론

석유증발법에 의한 cobalt oxide 분말의 제조 및 그 특성실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. cobalt acetate 염용액을 석유증발한 후 300°C에서 열분해하여 cobalt oxide 분말을 제조할 수 있다.
2. 염용액의 농도와 건조분말의 하소온도가 낮을수록 제조분말의 비표면적은 증가하며, 소결 후 grain의

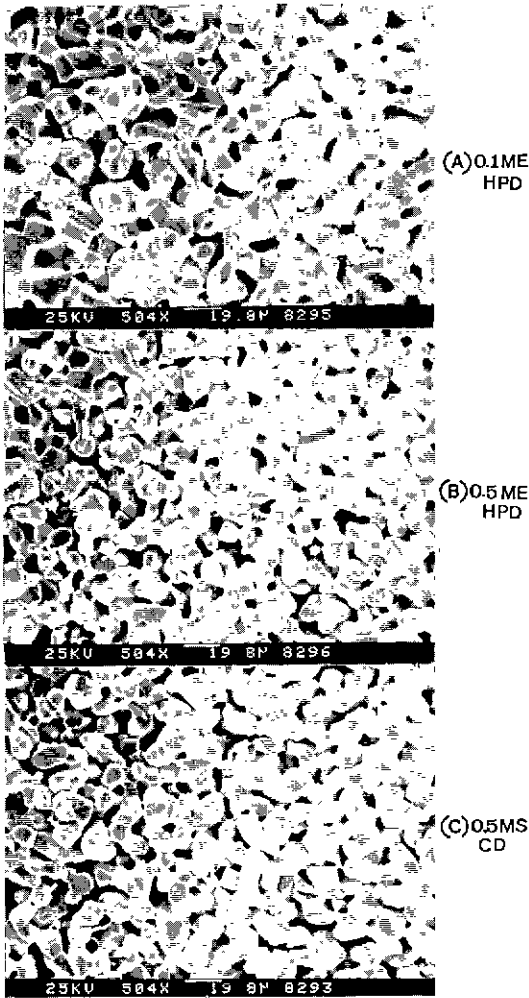


Fig. 8. Microstructures of the sintered specimens at 1350 °C for 3hrs, synthesized by hot petroleum drying from 0.1 M emulsion (A), 0.5 M emulsion (B) and conventional drying from 0.5 M solution (C).

크기가 큰 코빌도의 소결체가 된다.

3. 같은 농도의 염용액에 대해 석유증발시킨 분말이 일반전조된 분말에 비하여 비표면적과 소결성이 증가하였다.

References

1. R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, p. 291, Marcel Dekker, Inc., New York (1986).
2. H.B. Sachse, *Semiconducting Temperature Sensors and their Applications*, p. 39, John Wiley & Sons, Inc., New York (1975).
3. E.M. Logothetis, K. Park, A.H. Meitzler and K.R. Laud, *Appl. Phys. Lett.*, 26(4), 209 (1975).
4. M.M. Thackeray, S.D. Baker and J. Coetzer, *Mat. Res. Bull.*, 17, 405 (1982).
5. J.L. Pentecost, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 9, *Ceramic Fabrication Process* (Edited by F.F.Y. Wang), p. 1, Academic Press, New York (1976).
6. L.L. Hench and D.R. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1984).
7. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, p. 149, Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
8. R. Roy, *Powder Met. Int.*, 6(1) 25 (1974).
9. T.J. Gardner and G.L. Messing, *Ceram. Bull.*, 63(12), 1498 (1984).
10. P. Reynen and H. Bastius, *Powder Met Int.*, 8(2), 91 (1976).
11. S.I. Pyun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 14 (3), 163 (1977).
12. P. Reynen, H. Bastius and M. Fielder, *Ceramic Powders* (Edited by P. Vincenzini), p. 499, Elsevier Science Pub. B.V., Amsterdam (1984).
13. E. Wisgerhof and J.W. Geus, *Mat. Res. Bull.* 18, 993 (1983).
14. B. Fisher and D.S. Tannhauser, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (10), 1194 (1964).