

# 수산에타놀법을 이용한 수산동 분말의 합성 Preparation of the Copper Oxalate Powder by Ethanol Oxalic Acid Method

최희락 · 이병우

H. L. Choi and B. W. Lee

**Key Words** : Ethanol oxalic acid method(수산에타놀법), Fine power(미분말), Ultrasonic irradiation(초음파조사).

**Abstract** : Copper oxide, CuO, are very important components include of high temperature super- conductors, and widely used. The properties of sintered materials were affected by the size and shape of copper oxide with starting materials in the solid-phase reaction. A homogeneous and fine CuO powder was prepared by thermal decomposition of the copper oxalate precursor. Copper oxalate was precipitated by the addition of copper nitrate solution to an oxalic acid solution. The influence of various factors such as temperature, pH, concentration as well as ultrasonic irradiation in the solution were investigated.

## 1. 서 론

산화동은 산화물 초전도체를 포함하여 산화물 촉매분말, 리튬/산화동 전지, 자성재료, 전자재료<sup>1~3)</sup> 등 광범위한 분야에 응용되고 있는 필수적인 성분이다. 고상 반응 시에 출발원료인 산화동의 크기, 형태 등이 소결체의 특성을 좌우 할 수 있기 때문에 미세하고 균일한 산화동을 얻는 것이 중요하다.

미 분말을 제조하기 위하여, 일반적으로 입자의 크기나 모양의 제어가 용이한 습식법을 통해 얻어진 전구체를 열분해하여 원하는 분말을 얻고 있다. 그 중에서도, 수산을 이용한 침전법이 많이 사용되어져 오고 있다<sup>4~5)</sup>. 수산화물에서는 알칼리 금속 이외의 금속염은 난용성인 것이 많고 분해온도도 낮고, 탄산염은 무 정형화하여 여과하여 분리하기 어렵고, 황산염은 분해온도가 너무 높은 경향이 있다<sup>6)</sup>. 이에 비해 수산염은 비교적 결정성이 높아 여과하여 분리하기 쉬운 물질이 많고 열분해 온도가 낮으며, 분해 온도가 비슷하여 다성분계에 많이 적용되고 있어 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 등과 같은 재료의 합성에 자주 사용 된다<sup>7~8)</sup>. 그러나 대부분의 연구는 소성후의 산화물에만 관심이 있고, 침전반응

과 그 과정에 대한 연구는 부족하다.

본 연구에서는 다 성분계의 필수원소인 산화동 분말을 얻기 위하여, 수산에타놀 침전법을 이용한 미세 산화동 전구체를 만들 수 있는 온도, 농도, pH, 초음파조사 등의 최적조건을 찾고자 한다.

## 2. 실 험

### 2.1 침전반응

Fig. 1에 본 실험의 개략도를 나타내었다. 질산동과 수산은 증류수와 에탄올의 혼합용액에 용해시켰다. Cu의 수산염이 에탄올에 잘 녹지 않는 것과 침전제인 수산이 에탄올에 잘 용해되는 점(용해도 : 24g/100EtOH)을 이용하여 수산염의 침전생성에는 수산에탄올 용액을 이용했다. 질산동 용액에 같은 농도의 수산 용액을 뷰렛에 일정량을 취하여 일정

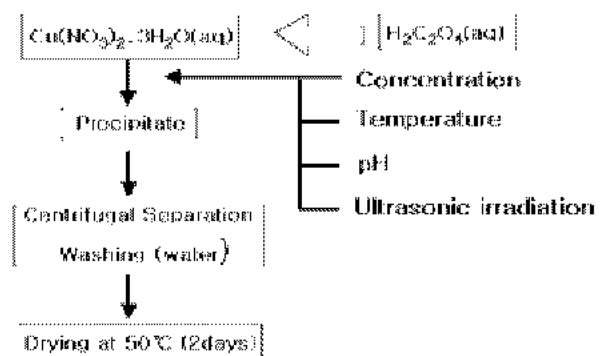


Fig. 1 Flow chart of experiment

접수일 : 2005년 9월 7일  
최희락(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부 재료공학전공  
E-mail : choihr@pknu.ac.kr Tel. 051-620-1652  
이병우: 부경대학교 신소재공학부 소재프로세스전공

한 속도로 떨어뜨리면서 교반하였다. 질산동 용액과 수산용액의 반응량은 1 : 1.2의 비로 반응시켰다. 침전반응 후 하늘색 현탁액 상태로 된 것을 원심분리(1800RPM)하여 증류수로 세척한 후 50°C의 건조기 내에서 48시간 정도 건조하였다. Fig. 2에 실험장치의 모식도를 나타내었다.

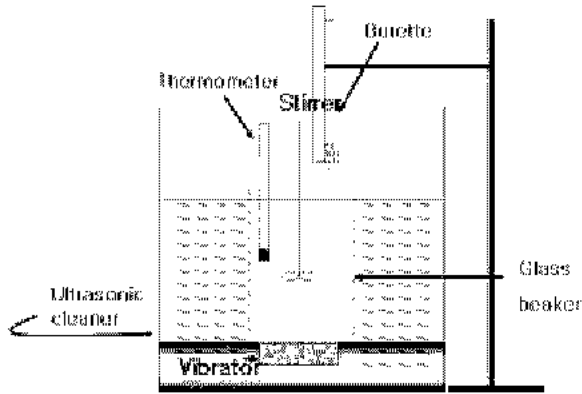


Fig. 2 A schematic illustration of the apparatus

미세 분말을 얻기 위한 최적의 조건을 찾기 위하여, 실험조건으로는 온도를 20°C, 40°C, 60°C로 일정하게 하고 각각의 온도에서 출발용액의 농도를 0.1, 0.5, 1.0mol/l로 변화시켜 침전반응을 진행시켰다. 그리고, pH의 변화에 따른 침전물의 변화를 알아보기 위해 Ammonia solution (KATAYAMA, 28%, 이하 NH<sub>3</sub>(aq))을 각각 1%, 5%, 10%, 20%, 40%로 만든 후, 질산동 수용액에 첨가하여 수산화 반응을시켰다. pH 변화의 측정은 pH meter(HANNA, HI931401)로 측정하였다. 질산동 수용액과 NH<sub>3</sub>(aq)의 반응량은 1 : 0.5의 비로 반응시켰다. 또한, 초음파조사에 의한 핵생성을 촉진효과를 응용하기 위해, 용액의 침전반응 시 47KHz 주파수의 초음파 세척기(BRANSON 5200) 안에서 초음파를 조사하였다. 이 때 반응의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하였다.

2.2 분말특성평가

수산에타놀 침전법에 의해 얻어진 분말의 입자 크기와 형태 등의 특성은 주사형 전자현미경(HITACHI, S-2700, 이하 SEM)을 사용하여 관찰하였다. 가열과정의 변화를 알아보기 위해 실온에서 500°C까지 열중량 분석기(MCA SCIENCI, TG-DTA2000, 이하 TG-DTA)로 관찰하였다. 이때의 승온 속도는 5°Cmin<sup>-1</sup>로 대기 분위기 하에서 행하였다.

침전에서 얻어진 분말을 400°C에서 하소한 후의 입자의 크기와 형태 등의 특성을 알아보기 위해 Muffle furnace에서 실온에서 400°C까지 승온 속도 5°Cmin<sup>-1</sup>로 공기 중에서 하소시킨 후 SEM으로 관찰하였다.

성분분석은 X선 회절기(Rigaku, RINT2000, 이하 XRD)로 하였다. 이 때, 사용한 X선 target은 CuKα 이었다. 그리고 측정조건은 인가전압이 30kV, 관전류는 30mA이었고, 주사각 범위는 10~70°, Scan speed는 2°min<sup>-1</sup>, Scan step은 0.05°이었다.

수산에타놀 침전법에 의해 얻어진 분말의 평균 입자 크기와 입도분포 등의 특성은 입도분포 측정기(SHIMADZU, SALD-2001)로 물을 용매로 하여 수용액 상태로 분산시켜서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체 분말의 특성

수산에타놀 침전법에 의해 농도, 온도, pH, 초음파 등 여러 가지 반응 조건에서 얻어진 전구체 분말을 XRD로 관찰한 결과는 수산동(CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)이었다. Fig. 3에 20°C에서 출발용액의 농도를 0.1mol/l로 하여 침전반응에 의해 생성된 분말의 대표적인 XRD pattern을 나타냈다.

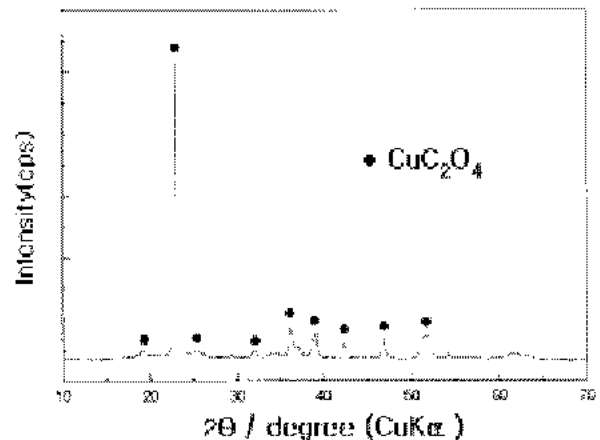


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the precipitate

Fig. 4에 침전분말의 TG-DTA 분석 결과를 나타냈다. TG 곡선에서는 약 280~320°C 사이에서 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>분해에 의한 급격한 중량감소를 나타낸다. DTA곡선에서는 분해된 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 연소에 의한 발열 peak를 나타낸다. Fig. 5는 출발용액의 농도를 0.1mol/l와 1.0mol/l로 하여 침전된 분말들의 소

성 전과 후를 비교하기 위하여 SEM으로 관찰한 것이다. 기본 응집체의 크기는 소성 전이나 후 거의 변화가 없으므로 전구체의 크기에 따라서, 소성 후 분말 특성이 좌우된다는 것을 알 수 있다.

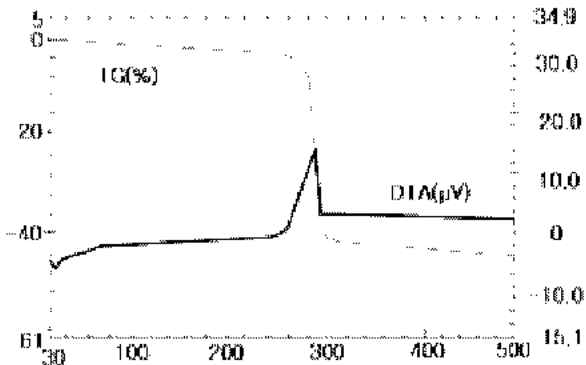


Fig. 4 TG/DTA curves of the precipitate

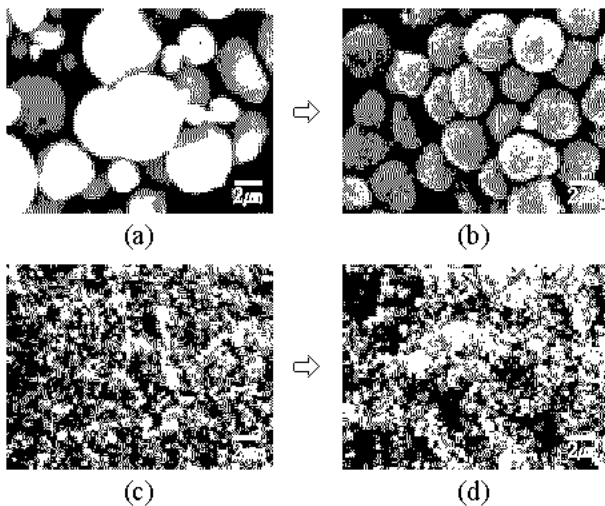


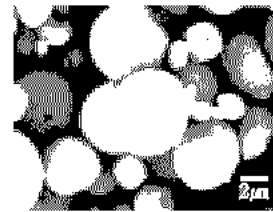
Fig. 5 Scanning electron micrographs of the precipitates  
(a) 0.1 mole (c) 1.0 mole : before calcination  
(b) 0.1 mole (d) 1.0 mole : after calcination

3.2 농도, 온도, pH에 따른 변화

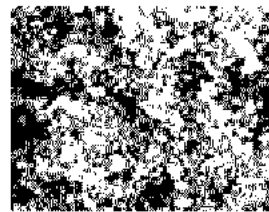
Fig. 6, 7, 8에 20°C, 40°C, 60°C에서 다양한 농도로 침전반응을 한 침전물의 SEM 사진을 나타냈다. 질산동 수용액에 같은 농도의 수산을 투하했을 때 농도가 진할수록 침전반응이 빨리 일어났다. 농도가 묽을수록 침전분말의 입자크기가 커지는 것을 알 수가 있다. 침전반응 온도에 따른 입자의 크기는 큰 차이는 나타나지는 않았으나 0.1mol 농도에서 침전반응온도가 높을수록 입자의 크기가 작아진다.

Fig. 9에 입도분포 분석결과를 나타냈다. 농도가 진할수록 온도가 높을수록 입자의 크기가 작아지는 것을 생각해보면, 일반적인 침전반응의 핵생성 구

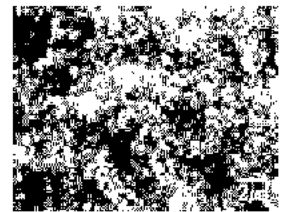
동력  $\Delta\mu = kT \log_e \frac{C}{C_e}$  (T: 온도, C: 농도,  $C_e$ : 평형농도)과 임계반응식  $r^* = \frac{2v\gamma}{\Delta\mu}$  ( $r^*$ : 임계핵 반경,  $\gamma$ : 표면에너지밀도,  $v$ : 체적)에서 C와 T의 증가에 따른  $\Delta\mu$ 의 증가로 인한  $r^*$ 의 감소로 인하여 미세한 핵의 생성이 촉진된 것에 의한 것으로 해석이 된다.



(a)



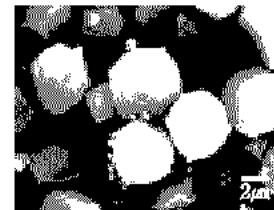
(b)



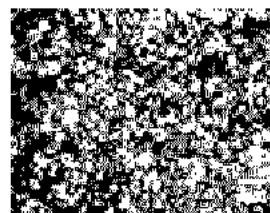
(c)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the precipitates at 20°C

(a) 0.1 mole (b) 0.5 mole (c) 1 mole



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the precipitates at 40°C

(a) 0.1 mole (b) 0.5 mole (c) 1 mole

수산동 침전반응에  $\text{NH}_3(\text{aq})$ 를 첨가하여 pH변화에 따른 침전반응의 변화를 관찰하였다. 얻어진 침전물을 XRD로 관찰한 결과 1%, 10%, 40%  $\text{NH}_3$

(aq)를 첨가의 경우 모두  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ 였다. Fig. 10, 11에  $40^\circ\text{C}$ 의 침전반응에서  $\text{NH}_3(\text{aq})$ 첨가에 따른 침전물의 SEM사진과 입도분포 분석 결과를 나타냈다.  $\text{NH}_3(\text{aq})$ 농도가 높을수록 입자가 미세해 지는 것을 알 수가 있다.

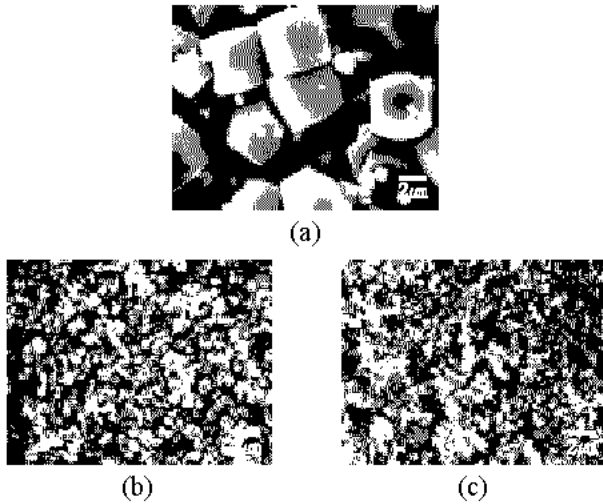


Fig 8 Scanning electron micrographs of the precipitates at  $60^\circ\text{C}$   
(a) 0.1 mole (b) 0.5 mole (c) 1 mole

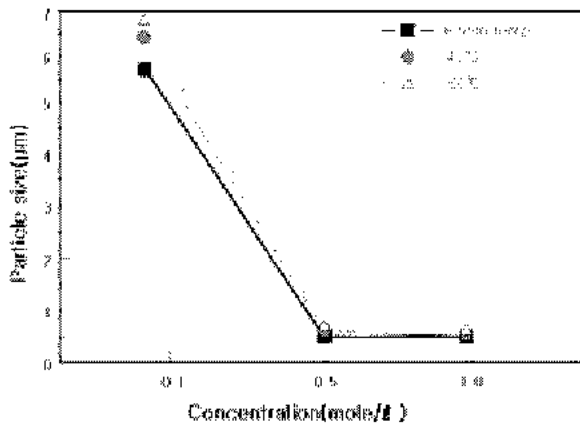


Fig. 9 Change of particle size of precipitates at various temperature and concentrations

### 3.3 초음파 조사에 의한 영향

질산동 수용액에 교반기를 이용하면서 수산 수용액을 투하한 것과 교반과 초음파조사를 동시에 수행한 침전물의 입자크기 변화를 Fig. 12에 나타냈다. 이때 초음파조사와 교반기에 의한 온도상승의 영향을 제거하기 위해 용액의 온도는 항온조에서 일정하게 유지했다. 초음파조사를 추가한 침전반응의 경우가 입자의 크기가 미세해지는 것을 알 수가 있다.

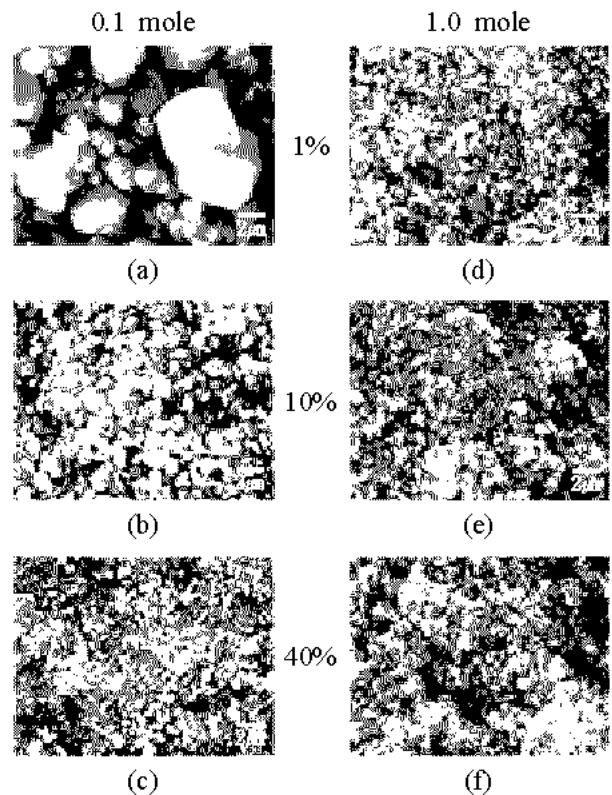


Fig 10 Scanning electron micrographs of the precipitates at  $40^\circ\text{C}$

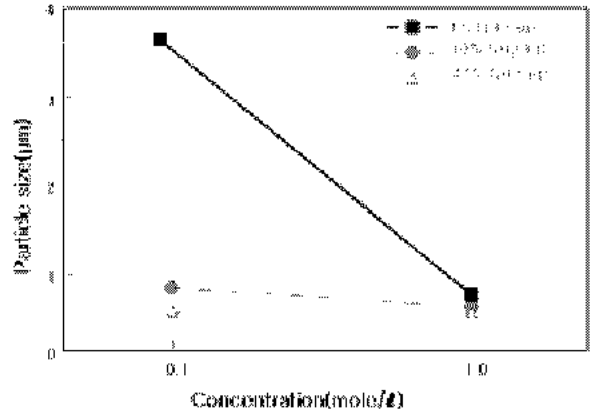


Fig 11 Change of particle size of precipitates with various  $\text{NH}_3$  concentrations at  $20^\circ\text{C}$

Table 1에 초음파조사가 핵생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 실온에서 일정시간 초음파를 조사한 후 교반한 것과 초음파를 조사하지 않고 교반한 침전물의 입자의 크기를 비교해 보았다. 이 결과 초기에 초음파를 조사하고 교반한 침전물의 입자가 더욱 미세해 지는 것을 알 수가 있었다. 특히 입자의 크기가 큰, 낮은 농도영역에서 초음파 조사에 의한 효과가 탁월했다. 이는 초음파의 분산효과보다 핵생성 촉진 효과에 기인하는 것이라 생각할 수가 있다.

후 기

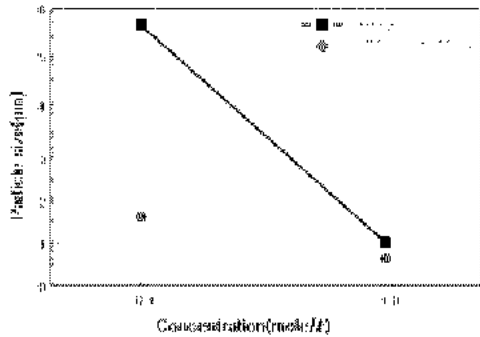


Fig. 12 Change of particle size of the precipitates by ultrasonic irradiation

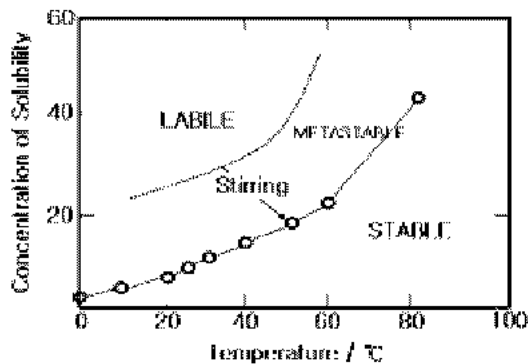
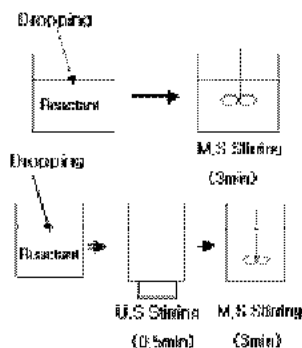


Fig. 13 Solubility curve(solid line) and virtual supersaturation curve(dotted line)

Table 1 Changes of particle size of the precipitates by mechanical stirring(M.S.) and ultrasonic treatment (U.S.)

Treatment Method	Particle size
M.S.	6.486 $\mu$ m
U.S.	2.046 $\mu$ m



초음파 조사에 의해 용액 내에서 발생하는 cavitation에 의해 핵생성이 촉진 된다는 많은 보고<sup>9~11)</sup>들이 있다. 본 실험의 경우에도 초음파조사는 Fig. 13에 나타낸 온도와 용해도의 곡선에서 포화농도 이하의 침전이 생성되지 않는 안전한 영역과 포화농도를 넘어 침전이 생성되는 불안정한 영역 사이의 준안정영역을 감소시키는 역할을 하여 핵생성을 촉진시켰다고 생각된다.

이 논문은 부경대학교 기성희 학술 연구비 조성비에 의하여 지원되었음.

4. 결 론

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 수용액과 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액간의 침전반응에서 다음과 같은 결과를 얻을 수가 있었다. 0.1 mole 농도에서는 수 $\mu$ m의 분말이 얻어졌고, 1.0 mole에서는 수백nm의 미세한 분말이 침전되었다. 또한 침전반응의 온도가 높을수록, NH<sub>3</sub>(aq)첨가량이 많을수록 침전물의 입자크기가 미세해지는 것을 알 수가 있었다. 초음파조사에 의해 미세하고 입도분포가 균일한 분말을 얻을 수가 있었다.

참고문헌

1. T. C Shields, K.Kawano, T.W. Button, 2002, "Spray pyrolysis of epitaxial YBCO films on (100) single crystal SrTiO<sub>3</sub> substrates," Supercond. Sci. Technol. Vol.15, pp. 99~103.
2. Adrian A.Bolzan, Peter M. Fredericks, 1996, "Aspectroscopic comparison of YBCO superconductors synthesised by solid-state and coprecipitation methods," Mat. Lett. Vol.28, pp.27~32.
3. L.C.Pathak, S.K.Mishra, K.L.Chopra, 1997, "A comparative study of YBCO powders prepared by different processes," JMat. Sci. Lett. Vol.16, pp. 1209~1211.
4. Michael Stockenhuber, Johannes A. Lercher, 1993, "Preparation of Barium Titanates from oxalates," J.Am.Ceram. Soc. Vol.76, pp. 1185~1190
5. Tsang-Tse Fang Jim-Bin Hwang, 1989, "Factors Affecting the Preparation of Barium Titanyl Oxalate tetrahydrate," J.Am.Ceram. Soc. Vol.72, pp. 1899~1906.
6. 荒井康夫, 1994, "세라믹분체재료학" 반도체출판사
7. Frank Schrey, 1995, "Effect of pH on the chemical preparation of Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc. Vol.78, pp.74-78.
8. Tsang-Tse Fang Jim-Bin Hwang, 1990,

- “Thermal Analysis of Precursors of Barium Titanate prepared by coprecipitation,” JAm.Ceram. Soc. Vol.73, pp. 74~78.
9. N.Enomoto, H.LChoi, N.Nakagawa, 1994, “Effect of ultrasonic on crystallization from amorphous gels in solutions,” Mat.Res.Soc. Jpn. Vol.14, pp. 777~780.
  10. J.Lindley, 1992, “Sonochemical effects on syntheses involving solid and supported catalysts,” Ultrasonics Vol.30, pp. 163~167.
  11. H.LChoi, C. Park, 1999, “Effect of ultrasonic treatment on ripening of titanium oxalate salt from solution,” JMat.Sci. Vol.35, pp.3591~3598.