http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2023.9.3.587

JCCT 2023-5-66

Cobalt(II) chloride hexahydrate와 결정성 셀룰로오스를 출발물질로 사용한 산화코발트(Co₃O₄·CoO) 초미세입자의 합성

Preparation of cobalt oxide(Co₃O₄·CoO) ultra fine particles using cobalt(II) chloride hexahydrate and crystalline cellulose as a starting materials

김수종

Soo-Jong Kim

요 약 CoCl₂・6H₂O 수용액을 결정성셀룰로오스에 함침시켜 건조한 후, 하소, 소성을 통하여 산화코발트(Co₂O₄・CoO) 초미세입자를 합성하였다. 합성된 코발트 산화물 입자의 결정구조 및 표면구조를 주사전자현미경(SEM)과 X-선회절분석(XRD)으로 조사하였다. CoCl₂・6H₂O 수용액을 함침시키는 매개체로 사용한 결정성셀룰로오스(crystalline cellulose)는 470°C 정도에서 열분해 되었고, Co₂O₄ 결정상은 350°C에서 생성되기 시작하였다. Co₂O₄ 결정상은 500°C까지 유지되었으며, 500°C 이상의 온도에서는 CoO 결정상으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산화코발트 입자의 크기가 커지는 현상이 나타났으며, 900°C 이상의 온도에서는 입자간 용융이 일어나는 것이 관찰되었다. 하소온도 700°C 이하의 온도에서 입자크기 2-10μm의 Co₂O₄와 CoO의 초미세입자가 생성되는 것을 확인하였다.

주요어: 산화코발트, 결정성셀룰로오스, 염화코발트육수화물, 초미세입자, 액상프리커서법

Abstract Cobalt oxide (Co₃O₄·CoO) ultra fine particles were synthesized by liquid phase precursor method. cobalt(II) chloride hexahydrate (CoCl₂·6H₂O) was as a starting material. A plant-derived crystalline cellulose was used as impregnating materials. A impregnated precursor was calcined at a temperature of 350 to 900°C to obtain cobalt oxide particles having a particle size of 1 to 10μm. The crystallization process and morphology according to the calcination temperature were examined, and the properties of the synthesized powder were evaluated using SEM and XRD. It was confirmed that a crystal phase of Co₃O₄ began to form around 350°C and crystal growth occurred up to 900°C. At a temperature above 500°C, the Co₃O₄ crystal was changed to another crystal phase CoO.

Key words: Cobalt oxide, crystalline cellulose, cobalt(II) chloride hexahydrate, ultra fine paeticles, liquid phase precursor methods

*정회원, 한라대학교 신소재화학공학과 교수 (제1저자) 접수일: 2023년 5월 1일, 수정완료일: 2023년 5월 10일 게재확정일: 2023년 5월 15일 Received: May 1, 2023 / Revised: May 10, 2023 Accepted: May 15, 2023 *Corresponding Author:sjkim@halla.ac.kr Dept. of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University, Korea

1. 서 론

코발트는 몇 가지 가능한 산화 상태 (Co²⁺, Co³⁺ 및 Co⁴⁺)를 나타내며, 2가와 3가의 코발트는 배위유형에 따 라서 사면체, 피라미드, 팔면체 구조의 배위착화합물을 만든다. 산화코발트(Co₃O₄)는 코발트의 원자가 2가와 3 가를 모두 포함하고 있으며, 반강자성체의 성질을 나타 내는 p-형 반도체이다[1]. 이런 물리적 특성 때문에 다 기능성을 가지는 산화코발트는 일렉트로크로믹 센서 (electrochromic sensors), 불균일 촉매(heterogeneous catalyst), 염료와 안료, 에너지 저장재료, 리튬이온2차전 지의 전극재료 등 전기화학적으로 우수한 특성을 나타 내는 다기능 소재로써 응용되고 있다[2-7]. 산화코발트 제조방법으로는 옥살산코발트를 열분해하여 합성하는 방법, 수열합성법(hydrothermal reaction), 용액연소법 (solution combustion method), 마이크로파를 조사하여 합성하는 방법(microwave process) 등이 보고되어 있다 [8-11]. 산화코발트(Co₃O₄)를 입자 소재로서 적용시킬 때의 성능은 입자의 형태와 입자 크기, 평균 입도 및 결 정성에 큰 영향을 받는다. 특히 Co₃O₄ 입자의 물성은 평 균 입자 크기와 매우 큰 관련이 있다[12]. 그러나 고온의 열처리 공정이 수반되는 고상법에서는 입자의 형태, 크 기, 입도 조절이 어려운 단점이 있다. 한편 수열합성법 에서는 Sol-Gel법보다 낮은 온도에서 입자가 형성되기 때문에 입자의 응집현상이 억제되는 특징이 있으나, 합 성 후 출발물질인 염소화합물 등이 소량 남아있어 물성 저하의 원인이 된다. 본 연구에서는 코발트의 수화물염 인 염화코발트육수화물(CoCl₂·6H₂O)을 원료로 사용 하여 액상프리커서법으로 산화코발트를 합성하였다. 액상프리커서합성법(Liquid Precursor Process)은 금 속염 또는 금속염의 수화물을 펄프, 전분, 결정성셀룰 로오스(crystalline cellulose) 등의 고분자 매개체에 함 침 시킨 후, 건조 및 하소과정을 거쳐, 소성하여 세라 믹스 초미세입자를 생성시키는 방법이다. 이 방법은 전구체를 만드는 고분자 매트릭스의 종류, 열처리 조 건, 금속염의 농도 및 금속염과 고분자 매개체의 몰 비 율을 다르게 조절하여 입자사이즈 제어가 가능하다. 또한 공침 조작 등에서 사용하는 강알카리성 유기용 매를 사용하지 않기 때문에 유기 폐액이 발생하지 않 는 것이 장점이다[13-15]. 본 연구에서는 CoCl₂ · 6H₂O 수용액을 함침시키는 매개체(matrix)로서 결정성셀룰

로오스를 사용하였다. 결정성셀룰로오스는 1 μ m이하 크기의 마이크로피브릴(microfibril)구조를 가지고 있다[16]. 이 마이크로피브릴의 내부에 균일하게 침투, 분산된 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 수용액이 건조, 하소 및 소결과정을 거치면서 Co_3O_4 및 CoO 초미세입자가 생성된다. 생성된 $Co_3O_4 \cdot CoO$ 입자의 형상은 이러한 마이크로피브릴의 구조에 의존하기 때문에 그래뉼 형상의 균일한 분말을 제조할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 산화코발트 초미세입자의 합성법을 확립하기 위하여, 이상과 같은 장점을 가진 간단한 합성공정인 액상프리커서법을 선택하였다. 출발물질로는 코발트의 염화물염 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 함침매 개체로는 결정성 셀룰로오스를 사용하여 균일한 형상과 입도 분포를 가지는 $Co_3O_4 \cdot CoO$ 초미세입자를 합성하는 것을 목표로 하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 산화코발트의 합성

출발원료로 고순도의 $CoCl_2 \cdot 6H_2O(95.0\%)$ JUNSEI)를 사용하였고, 결정성셀룰로오스(Avicel, cellulose powder, 38µm)를 매트릭스로 사용하였다. Figure 1에 결정성 셀룰로오스를 함침 매개체로 사 용하여 합성한 산화코발트의 제조 공정을 나타내었 다. CoCl₂·6H₂O 0.1mol를 이온이 제거된 증류수 100ml에 용해시킨 후, 25°C에서 2시간 교반하여 염 화코발트 수용액을 제조하였다. 제조한 염화코발트 수용액의 무게와 함침매트릭스로 사용한 결정성 셀 룰로오스의 중량비를 1.2:1로 하여 함침시켰다. 함침 한 전구체를 열풍순환건조기를 사용하여 100°C에서 12시간 건조하였다. 건조한 전구체를 마노 유발을 사용하여 일정한 크기로 분쇄한 후, 전기로에 넣어 350°C-900°C 범위에서 온도와 시간을 변화시키면 서 하소하여 산화코발트(Co₃O₄·CoO)분말을 제조하 였다.

2. 분석

합성한 산화코발트 초미세입자의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD;PAN analytical XPert PRO MPD)를 이용하여 분석하였다. Cu K-alpha radiation을 X-선원으로 하였고, 20-120°의 회절각(2θ), 스캔속도는

5°/min, 가속전압은 40 kV, 가속전류는 30 mA로 하여 회절스펙트럼을 측정하였다. 제조한 산화코발트의 입자 크기, 형태는 주사전자현미경(FE-SEM, model JSM-6700, JEOL Co.)을 사용하여 측정하였다.

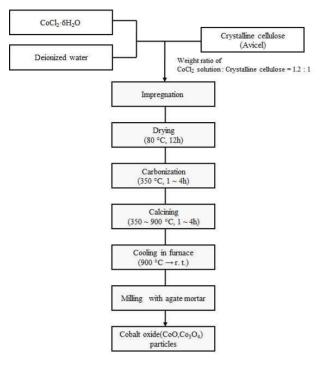


그림 1. 산화코발트(Co_3O_4 , CoO) 초미세입자의 합성과정. Figure 1. Experimental procedure of preparing Co_3O_4 , and CoO ultra fine particles.

Ⅲ. 결과 및 고찰

CoCl₂·6H₂O를 이온이 제거된 증류수에 용해시킨후, 미세 섬유소 구조를 가지고 있는 결정성 셀룰로오스에 부어서, 코발트 이온이 셀룰로오스의 미세 구조내에 균일하게 분포되도록 함침하였다. Figure 2에 CoCl₂·6H₂O 수용액을 고분자 매트릭스로 사용한 결정성 셀룰로오스에 함침시켜, 함침 전과 후의 셀룰로오스 섬유소의 미세구조 변화를 나타내었다. Figure 2(a)는 함침 전의 순수한 결정성 셀룰로오스의 섬유소를 나타낸 것이다. Figure 2(b)는 CoCl₂·6H₂O 수용액을 함침하여 건조시킨 후의 미세구조를 나타낸 것이다. Figure 2(a)에서는 마이크로피브릴 섬유소들이 일정한 방향으로 배향하여 결정성을 가지고 있는 것이 보여진

다. 함침 후에는 Figure 2(b)에 보이는 것처럼 마이크로 피브릴 구조의 방향성이 여러 방향으로 무질서하게 배열하고 있다. 이런 사실로부터 CoCl₂·6H₂O 수용액이 결정성셀룰로오스 섬유소의 미세 마이크로피브릴 구조내에 균일하게 침투되어 있음을 알 수 있다.

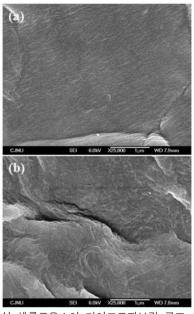


그림 2. 결정성 셀룰로오스이 마이크로피브릴 구조, (a)함침 전, (b)함침 후.

Figure 2. Microfibrile strucrures of crystalline cellulose at (a)before impregnation, (b) after impregnation.

350°C와 500°C의 온도에서 열처리한 산화코발트 시료의 XRD 분석 결과를 Figure 3에 나타냈다. Figure 3(a)의 350°C의 회절 패턴에서 나타나는 회절피크 20=32°(220), 38°(311), 40°(222), 47°(400), 61°(511), 66°(440)들은 Co₃O₄ (JCPDS 42-1467)결정을 특정하는 피크이다. 열처리 온도를 500°C로 높여서 제조한 시료의 XRD 회절패턴인 Figure 3(b)에서는 Co₃O₄의 특성피크는 보이지 않고, CoO(JCPDS 43-1004)의 특성피크가 2⊖값 37°(111), 43°(200)와 49°(102)에서 새롭게 나타났다. 따라서 500°C 이상의 하소온도에서는 CoO 결정상만 존재하는 것을 확인하였다.

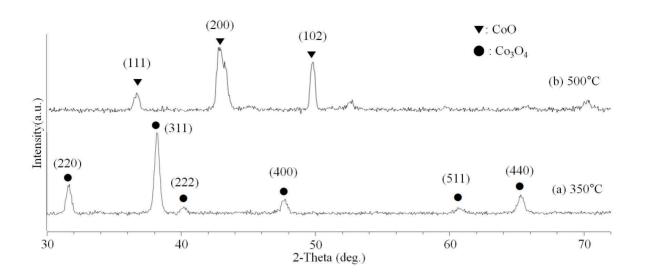


그림 3. 하소온도에 따른 산화코발트(Co_3O_4 , CoO) 초미세입자의 XRD 회절 패턴. Figure 3. XRD patterns of ultra fine cobalt oxide(Co_3O_4 , CoO)powders at the calcination temperature of (a)350°C and (b)500°C.

선행연구에서 Ni(NO₃)₂·6H₂O을 산업용펄프에 함침시 킨 전구체를 산소분위기에서 하소했을 때, Co₃O₄입자 는 350도에서 생성되기 시작하였고, 800°C까지 Co₃O₄ 결정상을 유지하는 것이 보고되었다[17]. 이때, 합성된 산화코발트의 X선 회절특성에서는 20값 및 이에 대 응하는 밀러지수가 각각 31°(220), 37°(311), 44°(400), 56°(422), 59°(511), 65°(440)인 것으로 나타났다[17]. 본 연구에서 사용한 Ni(Cl)2·6H2O를 결정성 셀룰로오스 에 함침시킨 전구체를 하소한 결과, Co₃O₄가 생성되는 온도는 350°C로 같았다. 그러나 CoO 결정상이 생성되 는 온도는 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 출발물질로 사용했을 때 보다 낮은 온도에서 나타났다. 본 연구에서 CoO결정 상은 500°C에서 4시간 열처리했을 때 생성되는 것을 확인하였다. 이런 결과로부터 사용하는 금속염과 함침 매개체의 종류에 따라 산화코발트의 생성온도가 달라지 는 것을 알 수 있었다. Figure 4는 출발물질을 CoCl₂· 6H₂O로 사용하여 합성한 Co₃O₄ 분말의 주사전자현미 경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 산화코발트 (Co₃O₄・ CoO)입자의 크기가 열처리 온도가 높아짐에 따라 커지 는 것을 볼 수 있다. Figure 4 (a)에 표시한 350°C에서 하소한 시료는, 이온도에서 생성되기 시작한 Co₃O₄ 입 자와 함께 함침매개체로 사용한 펄프가 아직 남아 있는 것으로 나타났다.

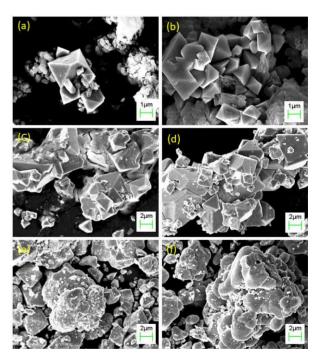


그림 4. 여러 온도에서 하소한 NIO분말의 SEM사진, (a)350°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, (e)800°C, and (f)900°C. Figure. 4. SEM micrographs of calcined powders, (a) 400° C, (b) 500° C, (c) 600° C, (d) 700° C, (e) 800° C and (f) 900° C.

Figure 4(b)의 500°C에서 하소한 시료는 350°C의 시료 보다 입자의 크기가 더 성장하였다. 600°C로 하소한 Figure 4(c)에서는 입자크기가 2μm이상 더 커지는 것을 알 수 있다. 한편, 800-900°C로 하소한 Figure 4(e)와 4(f)의 시료에서는 고온 열처리로 인한 입자간 소결현상으로 인해 입자들 간의 용융이 진행된 것으로 보여 진다. Figure 5는 500°C에서 열처리 온도를 다르게 하여하소한 시료의 SEM 사진이다. 열처리 시간이 1시간에서 3시간으로 증가함에 따라 산화코발트 미세입자들의입자크기가 더 커지는 것으로 나타났다.

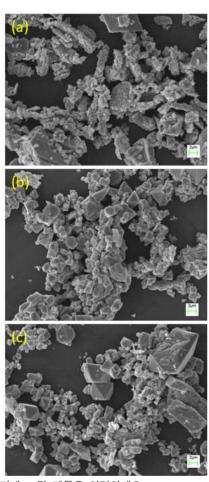


그림 5. 여기에 그림 제목을 입력하세요 Figure 5. SEM micrographs of calcined powders (a) 500° C, 1hr , (b) 500° C, 2hrs and (c) 500° C, 3hrs.

IV. 결론

본 연구에서는 일정한 몰비의 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 수용액을 결정성 셀룰로오스에 함침시켜 건조한 후, 하소, 소성을 통하여 Co_3O_4 와 CoO 초미세입자를 합성하였다. 합성된 코발트 산화물들의 결정구조 및 입자의 표면구조 해석을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다. 산화코발트 합성과정에서 함침 매개체로 사용한 결정성 셀룰로

오스(crystalline cellulose)는 470°C 정도에서 분해되었고, Co₈O₄ 결정상은 350°C에서 생성되기 시작하였다. Co₃O₄ 결정상은 500°C까지 유지되었으며, 500°C 이상의 온도에서는 CoO 결정상으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산화코발트 입자의 크기가 성장하는 현상이 나타났으며, 800°C 이상의 온도에서는 입자간 용융이 일어나는 것이 관찰되었다. 이상과 같이 CoCl₂·6H₂O를 전구체로 사용하고 결정 성셀룰로오스를 함침매개체로 사용한 합성법으로, Co₃O₄와 CoO 초미세입자를 성공적으로 합성하였다. 700°C 이하의 온도에서 입자크기 10μm 이하의 Co₃O₄와 CoO의 초미세입자가 생성되는 것을 확인하였다.

References

- [1] A. Diallo, A. C. Beye, T. B. Doyle, E. S. Park and M. Maaza, "Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles via Aspalathus linearis: Physical properties," *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 11, No. 3–4, pp. 30–36, October, 2015. https://doi:10.1080/17518253.2015.1082646
- [2] C. Li, S. Tong, J. T. Lin, K. Y. Andrew and Y. F. Lin, "Electrospun Co₃O₄ nanofiber as an efficient heterogeneous catalyst for activating peroxymonosulfate in water," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 106, pp. 110–117, January, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.10.010
- [3] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, T. Dhandayuthapani, B. Subramanian, C. Sanjeeviraja and A. M. E. Raj, "Electrochromic performance of chromium-doped Co3O4 nanocrystalline thin films prepared by nebulizer spray technique," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 784, pp. 49–59, May, 2019. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.025
- [4] M. W. Khan, J. Yao, K. Zhang, X. Zuo, Q. Yang, H. Tang, K. M. UrRehman, H. Zhang, G. Li, S. Jin, and M. Wu, "Engineering N-reduced graphene oxide wrapped Co₃O₄@f-MWCNT hybrid for enhance performance dye-sensitized solar cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 844*, pp. 142–154, July, 2019.https://doi:10.1016/j.jelechem.2019.05.008
- [5] Y. Liu, L. Xie, M. Luo, S.Jian, B. Peng and L. Deng, "The synthesis and

- characterization of Al/Co₃O₄ magnetic composite pigments with low infrared emissivity and low lightness", *Infrared Physics & Technology*, Vol. 83, pp. 88–93, June, 2017. https://doi.org/10.1016/j.infrared. 2017.04.014
- [6] I. Shaheen, K. S. Ahmad, C. Zequine, R. K. Gupta, A. G. Thomas and M. A. Malik. "Modified sol-gel synthesis of Co₃O₄ nanoparticles using organic template for electrochemical energy storage," *Energy*, Vol. 218, No. 119502, March, 2021. https://doi/10.1016/j.energy.2020.119502
- [7] Y. Kang, Y. H. Zhang, Q. Shi, H. Shi, D. Xue and F. N. Shi, "Highly efficient Co₃O₄/CeO₂ heterostructure as anode for lithium-ion batteries," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 585, pp. 705–715, March, 2021. https://doi.org/10.1016/j.icis.2020.10.050
- [8] S.-N. Masoud, M. Noshin, and D. Fatemeh. "Synthesis and characterization of Co₃O₄ nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 70, No. 5, pp. 847–852, May, 2009. https://doi:10.1016/j.jpc s.2009.04.006
- [9]M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka and A. Pawlis, "CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy," *Journal of Nanomaterials*, Vol. *2013*, No. 714853, July, 2013. https://doi.org/10.1155/2013/714853
- [10] J. Gryboś, C. Hudy, A. Gryczynska, W. and Z. Sojka, "Hydrothermal Piskorz. Synthesis of Euhedral Co₃O₄ Nanocrystals Nutrient-Assisted via **Topotactic** Transformation of the Layered Co(OH)₂ Precursor Anoxic under Conditions: Insights into Intricate Routes Leading to Spinel Phase Development and Shape Perfection," Crystal Growth Design, Vol. 20, No. 12, pp. 7771 - 7787, November, 2020. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01031
- [11]R. A. E. Acedera, G. Gupta, M. Mamlouk and M. D. L. Balela. "Solution combustion synthesis of porous Co₃O₄ nanoparticles as oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts in alkaline medium," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 836, No. 154919, September, 2020.

- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154919
- [12]D. Y. Kim, S. H. Ju, H. Y. Koo, S. K. Hong and Y. C. Kang, "Synthesis of nanosized Co_3O_4 particles by spray pyrolysis," Journal ofAlloys and Compounds, Vol. 417, No. 1-2, pp. 254-258, June, 2006. https://doi.org/10.1016/ j.jallcom.2005.09.013
- [13]N. M. Deraz, "The Comparative Jurisprudence of Catalysts Preparation Methods I Precipitation and Impregnation Methods," Journal of Industrial and Environmental Chemistry, Vol. 2, No. 1, pp. 19-21, March, 2018.
- [14]C. Tian, "Internal influences of hydrolysis conditions on rutile TiO₂ pigment production via short sulfate process," *Materials Research Bulletin*, Vol. 103, No. pp. 83–88, July, 2018.
 - https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.025
- [15]S. J. Kim and K. Ogino, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles using titanium tetraisopropoxide and starch," *Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 20, No. 6*, pp. 665–669, September, 2019. https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.6.665
- [16]S. J. Kim and H. S. Kwon, "Synthesis and Photo Luminescent Characteristics of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphor using Polymer Matrix," *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol. 20, No. 8, pp. 871–879, January, 2007 .https://doi:10.4313/ JKEM.2007.20.8. 671
- [17]S. J. Kim, "Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by using industrial pulp as impregnated precursor," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 22, No. 1, pp. 74–78, February, 2021. https://doi :10.36410/jcpr.2021.22.1.74