(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091533
(43) 공개일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/18* (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0010762
(22) 출원일자 2009년02월10일
심사청구일자 2009년02월10일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
(72) 발명자
구기갑
서울특별시 강남구 청담동 134(30/7) 청담두산아파트 101-712
김재경
대전광역시 유성구 노은동 553-8 스타돔주상복합아파트-1017
(74) 대리인
백남훈, 이학수

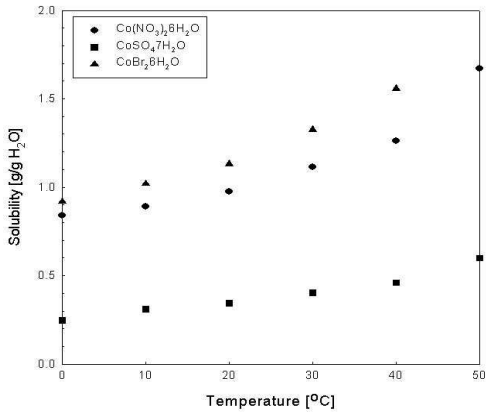
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 코발트 분말의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 코발트 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 코발트 화합물과 염화수소 수용액을 반응시켜 염화코발트를 생성시킨 후, 생성된 염화코발트와 수산화나트륨을 반응시켜 수산화 코발트 화합물을 제조한 다음, 이를 차아인산으로 환원시켜 코발트 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명이 제시하는 코발트 분말의 제조방법은 높은 환원온도(180 ℃ 이상)를 요구하는 기존 제조방법과 달리 실온에서 자동 환원반응에 의한 제조가 가능하며, 수소 환원과 같은 위험한 조작을 거치지 않는다. 또한, 수소화붕소, 리튬화합물 등과 같은 고가의 환원제 및 폴리올 같은 유기용매를 요구하지 않으며, 코발트 이온에 대한 환원 퍼텐셜을 낮추기 위한 질산은염, 황산은염, 팔라듐염 등을 첨가하지 않고서도 코발트 이온의 환원 반응을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 순도의 코발트 분말을 얻을 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

코발트 화합물을 함유한 코발트 수용액에 염화수소가 용해된 염화수소 수용액을 가하여 생성된 염화코발트를 함유한 현탁액을 제조하는 제 1 단계;

상기 현탁액에 수산화나트륨을 첨가하여 생성된 수산화 코발트 침전물을 포함하는 혼합액을 제조하는 제 2 단계; 및

상기 혼합액에 환원제인 차아인산이 용해된 차아인산 수용액을 첨가하여 코발트 분말을 제조하는 제 3 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 단계 내지 제 2 단계는 10 ~ 35 ℃ 온도 하에서 진행되는 것을 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 코발트 화합물은

불용성 코발트 화합물 및 수용성 코발트 화합물 중에서 선택된 단종 또는 2 종인 것을 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 코발트 화합물과 상기 염화수소는 1 : 1 ~ 1 : 5 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 코발트 화합물과 상기 차아인산은 1 : 1 ~ 1 : 5 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 또는 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 코발트 화합물은 질산코발트, 황산코발트, 탄산코발트 및 브롬화 코발트 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상을 포함하고 있는 특징으로 하는 코발트 분말의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실온에서 코발트 화합물과 염화수소 수용액을 반응시켜 염화코발트를 생성시킨 후, 생성된 염화코발트와 수산화나트륨과 반응시켜 수산화 코발트 화합물을 제조한 다음, 이를 차아인산으로 환원시켜 코발트 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 자동 환원 반응 때문에 고온 조작과 유기용매에 의한 열분해가 필요하지 않

는 것이 특징이다.

배 경 기 술

[0002] 코발트 분말은 경질 금속 재료로 카바이드(tungsten carbide의 binder), 2차 전지(Ni-Cd, Ni-MH 배터리 양극 재료), 경합금(Co/Pt 자석, 스프링 합금), 인바 재료(Co-Fe-Cr), 자기저항 소자(Ni-Co), 희토류 자석과 합금 자석으로 이용되는 경자성 금속 합금 소재, CD 디스켓, 광자기 디스켓 등 박막 자기기록 소재에 이르기까지 산업적으로 매우 광범위하게 이용되고 있으며, 오래 전부터 마이크론 크기의 코발트 분말 입자를 대량으로 제조하기 위한 연구가 시작되고 있다.

[0003] 이러한 코발트 분말의 제조방법으로는 전구체 코발트 화합물의 수소 환원 분해법(일본국 공개특허출원 공보 2002-81507호; 일본국 공개특허출원 공보 2003-147417호; 일본국 공개특허출원 공보 9-227908호; 일본국 공개특허출원 공보 2-54705호; 일본국 공개특허출원 공보 59-173208호; 일본국 공개특허출원 공보 59-173207호; 대한민국 국제특허출원 1995-7004523호; 대한민국 공개특허 2001-84867호; 대한민국 등록특허 10-229917호), 습식 환원법(대한민국 등록특허 10-368054호; 대한민국 등록특허 10-375525호; 대한민국 등록특허 10-426824호; 대한민국 등록특허 10-453554호; 대한민국 등록특허 10-476557호; 대한민국 등록특허 10-532695호; 대한민국 공개특허 2006-31087호), 열분해법(대한민국 공개특허 2002-22168호)이 주로 알려져 있다. 상기 수소 환원법은 전구체인 코발트 화합물을 고온 환원성 기체(800 ℃ 이상)로 열분해시켜 금속 분말을 제조하는 방법으로서 불순물 함량이 적은 마이크로 크기의 코발트 입자를 효율적으로 제조할 수 있지만, 환원 반응 과정에서 입자간 융합과 응집으로 인해서 별도의 분급 공정 및 분쇄 공정이 필요하고, 단위 시간당 소요되는 에너지와 기체 소모량에 비해서 생산성이 많이 떨어지는 문제가 있다.

[0004] 또 다른 코발트 제조방법인 습식 환원법은 코발트 전구체 화합물의 용해, 코발트 이온의 환원 및 코발트 입자의 석출이 유기용매인 액상에서 진행된다. 습식 환원법의 장점은 코발트 입자의 형상제어, 균일한 환원 반응 속도 제어에 의한 구형 입자와 균일한 입도 분포 제어가 가능하지만, 코발트 입자와 미반응 화합물의 여과, 세척과정에서 불필요한 폐기물 발생, 수소 환원법에 비해 낮은 순도, $LiAlH_4$, $NaBH_4$, ethylene oxide, hydrazine 계열 화합물 등 불안정한 환원제의 사용 및 고가 카르보닐 계열 코발트 화합물 이용의 문제점을 지니고 있다.

[0005] 이에 높은 경제성으로 제조가 가능한 새로운 코발트 분말의 제조방법에 대한 요구가 증가하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 이에, 본 발명자들은 저렴한 환원제 사용과 고온 환원 조건 및 긴 환원 시간을 탈피하기 위하여 일련의 연구를 진행하였으며, 자동 환원반응에 의해 고온 조작 과 유기 용매에 의한 열분해 조작이 없이, 환원제로서 차아인산만을 사용함으로써, 짧은 환원 시간에 코발트 분말을 제조할 수 있는 방법을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다. 즉, 본 발명은 기존 제조방법과는 달리 빠른 시간 안에 순도가 높으면서도 경제성이 높은 코발트 분말 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 코발트 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 코발트 화합물을 함유한 증류수에 염화수소 수용액을 가하여 생성된 염화코발트를 함유한 현탁액을 제조하는 제 1 단계; 상기 현탁액에 수산화나트륨을 첨가하여 생성된 수산화 코발트 침전물을 포함하는 혼합액을 제조하는 제 2 단계; 및 상기 혼합액에 환원제인 차아인산이 용해된 차아인산 수용액을 첨가하여 코발트 분말을 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.

[0008] 또한, 상기 제조방법의 상기 제 1 단계 내지 제 3 단계는 10 ~ 35 ℃의 온도 조건에서 진행되는 것에 그 특징이 있다.

효 과

[0009] 이러한 본 발명의 코발트 분말 제조방법은 높은 환원온도(180 ℃ 이상)를 요구하는 기존 제조방법과 달리 실온 범위(10 ℃ ~ 35 ℃)에서 제조가 가능하고, 위험한 수소 환원공정을 거치지 않는다. 또한, 수소화붕소, 리튬화합물 등과 같은 고가의 환원제 및 폴리올 같은 유기용매를 요구하지 않으며, 코발트 이온에 대한 환원 퍼텐셜을 낮추기 위한 질산은염, 황산은염, 팔라듐염 등을 첨가하지 않고서도 코발트 이온의 환원 반응을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 순도의 코발트 분말을 얻을 수 있기 때문에 매우 경제성이 높은 제조방법이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명은 코발트 화합물과 염화수소 수용액을 반응시켜 염화코발트를 생성시킨 후, 생성된 염화코발트와 수산화나트륨을 반응시켜 수산화 코발트 화합물을 제조한 다음, 이를 차아인산으로 환원시켜 코발트 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 상기 제조방법을 단계별로 자세하게 설명을 하면, 코발트 화합물을 함유한 증류수에 염화수소 수용액을 가하여 생성된 염화코발트를 함유한 현탁액을 제조하는 제 1 단계; 상기 현탁액에 수산화나트륨을 첨가하여 생성된 수산화 코발트 침전물을 포함하는 혼합액을 제조하는 제 2 단계; 및 상기 혼합액에 환원제인 차아인산이 용해된 차아인산 수용액을 첨가하여 코발트 분말을 제조하는 제 3 단계;를 포함하고 있으며, 상기 제 1 단계 ~ 제 3 단계는 10 ℃ ~ 35 ℃에서, 바람직하게는 실온인 15 ℃ ~ 25 ℃에서 진행되는 것에 그 특징이 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 제 3 단계에서 제조된 코발트 분말을 여과, 세척 및 건조시키는 제 4 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 제 1 단계에 있어서, 상기 코발트 화합물은 불용성 및 수용성 코발트 화합물이 모두 이용될 수 있으며, 바람직하게는 질산코발트, 황산코발트, 탄산코발트 및 브롬화 코발트 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 탄산코발트 및 황산코발트 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 좋다. 상기 코발트 화합물이 함유된 증류수는 상기 코발트 화합물 10 ~ 60 중량% 및 증류수 40 ~ 90 중량%를 포함하고 있으며, 상기 범위를 벗어날 경우, 회수되는 코발트 양의 수득률이 적거나 환원에 소요되는 차아인산양이 증가되어 격렬한 반응에 의한 폭주 현상이 발생할 수 있다. 참고로, 도 1은 수용성 코발트 화합물의 물에 대한 용해도를 나타낸 것이며, 브롬화코발트, 질산코발트, 황산코발트는 물 1 g에 대하여 약 0.25 g ~ 1.7 g의 용해도를 나타내었다.

[0014] 상기 제 1 단계에서 제조된 코발트 화합물 현탁액(또는 수용액)과 염화수소 수용액을 반응시켜서 염화코발트로 전환, 생성시킨다. 상기 코발트 화합물 현탁액(또는 수용액)에 함유된 코발트 화합물과 반응하는 염화수소 수용액의 양은 화학 양론적으로 결정되며, 통상, 반응의 완결성을 위하여 염화수소 수용액을 과잉으로 가하는 것이 좋으며, 과잉되는 염화수소 수용액 양은 화학 양론적으로 결정된 양보다 20 중량% 정도이다. 따라서, 상기 코발트 화합물과 염화수소의 중량비는 1 : 1 ~ 5, 더욱 바람직하게는 1 : 1.5 ~ 4.5 인 것이 바람직하다. 그리고 생성되는 염화코발트 양과 코발트 화합물의 중량비는 20 : 1 ~ 4 : 1 범위이다. 제 1 단계의 반응은 별도의 가열 조작이 필요하지 않으며, 10 ℃ ~ 35 ℃에서, 더욱 가장 바람직하게는 15 ℃ ~ 25 ℃에서 진행하게 된다.

[0015] 제 2 단계에 대하여 설명을 하면, 수산화코발트 침전물을 제조하는 단계로서, 제 1 단계에서 제조된 염화코발트와 수산화나트륨을 반응시켜서 짙은 푸른색의 수산화 코발트 침전물을 제조한다. 상기 수산화나트륨의 사용량은 화학양론적으로 결정되는데, 수산화나트륨(NaOH)이 사용되는 경우, 상기 염화코발트 1 g에 대하여 약 0.6 ~ 0.65 g의 수산화나트륨을 사용할 수 있으며, 제조되는 수산화코발트 침전물은 0.7 ~ 0.75 g 정도가 된다. 그러나, 본 발명이 이에 반드시 한정되는 것은 아니다. 제 2 단계의 반응은 제 1 단계와 마찬가지로 별도의 가열 조작이 필요하지 않으며, 10 ℃ ~ 35℃에서, 더욱 가장 바람직하게는 15 ~ 25 ℃에서 진행하게 된다.

[0016] 제 3 단계는 환원반응을 통하여 검은색의 코발트 분말을 제조하는 단계로서, 코발트 분말을 제조하기 위한 환원반응은 자동 촉매반응이며 발열 반응이므로 환원온도가 낮을수록 코발트 분말의 제조에 유리한다. 이를 위해 본 발명은 환원제로서 차아인산만을 사용함으로써, 낮은 환원 반응 온도와 더불어 짧은 시간에 높은 수율과 순도로 코발트 분말을 제조할 수 있는 것에 그 특징이 있다. 사용되는 차아인산의 사용량은 화학양론적으로 결정되며,

상기 제 3단계에서 제조된 수산화 코발트 침전물 1 g에 대해서 차아인산 0.32 ~ 0.36g 정도가 소요된다. 따라서, 코발트 화합물과 차아인산의 중량비는 1 : 1 ~ 1 : 5, 더욱 바람직하게는 1 : 1.2 ~ 1 : 3.5 인 것이 바람직하다. 제 3 단계에서는 수산화 코발트 침전물과 차아인산의 강한 환원 반응으로 인한 발열 때문에 용액 온도는 85 ℃까지 상승되나, 이는 100 ℃ 미만으로서, 150 ℃ 이상에서 환원반응을 진행되어 유기 용매에 의한 코발트 화합물의 열분해나 긴 환원시간이 필요하지 않는다. 이러한 반응을 통하여 제 4 단계에서 이루어지는 수산화 코발트 침전물의 환원반응은 대략 10분 이내에 종료된다.

[0017] 상기 제 2 단계 및 제 3 단계를 반응식을 통하여 더욱 자세하게 설명을 하면 하기 반응식 1-1 ~ 1-5와 같다.

반응식 1

[0018] $Co(OH)_2+2e^- \rightarrow Co+2OH^-$, E° = -0.73 V (1-1)

[0019] $H_2PO_2^-+3OH^- \rightarrow HPO_3^{2-}+2H_2O+2e^-$, E° = 1.65 V (1-2)

[0020] $HPO_3^{2-}+3OH^- \rightarrow PO_4^{3-}+2H_2O+3e^-$, E° = 1.05 V (1-3)

[0021] 상기 반응식 1-2와 반응식 1-3에 의해 하기 반응식 1-4를 얻을 수 있다.

[0022] $H_2PO_2^-+6OH^- \rightarrow PO_4^{3-}+4H_2O+4e^-$, E° = 2.7 V (1-4)

[0023] 그리고, 상기 반응식 1-1과 반응식 1-4에 의해 하기 반응식 1-5를 얻을 수 있다.

[0024] $2Co(OH)_2+H_3PO_2 \rightarrow 2Co+H_3PO_4+2H_2O$, E° = 1.97V (1-5)

[0025] 이와 같이 상기 반응식 1-5로부터 차아인산은 수산화코발트와 반응하며, 코발트가 환원 석출되는데, 이때, 반응식 1-5의 화학평형 상수는 대략 $K=10^{133}$ 정도이다. 그리고, 환원 반응이 종료된 후 코발트 침전물은 여과, 세척을 거쳐 건조된다.

[0026] 이렇게 제조된 코발트 분말은 순도가 높고 입자간 응집, 좁은 입도 분포와 구형을 나타내므로 초경공구의 점결제, 초합금, 전자파 차폐소재, 다이아몬드공구 등 분말야금에 사용되기 적합한 원료 분말로 이용될 수 있다.

[0027] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예

[0028] **실시예 1**

[0029] 탄산코발트 화합물 1.22 g과 25 ~ 26℃의 증류수 8.76 g을 완전히 혼합한 후, 이에 염화수소 수용액(37%) 7.43 g을 가하여 염화코발트를 생성시켰다. 다음으로 수산화나트륨 9.54 g을 첨가하여 짙은 푸른색 수산화코발트 침전물을 제조하였다. 다음으로 20 ℃에서 차아인산이 1.5 g이 용해된 차아인산 수용액(33%) 4.55 g를 첨가하여 검은색의 코발트 분말을 제조하였다. 다음으로 회수된 코발트 분말을 20 ℃에서 증류수로 세척 및 100 ℃에서 건조시켜서 0.489 g의 코발트 분말을 얻었다.(수율 81%, 환원반응시간: 3분 9초). 그리고, 도 2에 제조된 코발트 분말의 XRD 회절선도를 나타내었다.

[0030] **실시예 2**

[0031] 탄산코발트 화합물 1.2 g과 25 ~ 26℃의 증류수 10 g을 완전히 혼합한 후, 이에 염화수소 수용액(37%) 9.06 g을 가하여 염화코발트를 생성시켰다. 다음으로 수산화나트륨 3.9 g을 첨가하여 짙은 푸른색 수산화코발트 침전물을 제조하였다. 다음으로 20 ℃에서 차아인산이 3.82 g이 용해된 차아인산 수용액(33%) 11.59 g을 첨가하여 검은색의 코발트 분말을 제조하였다. 다음으로 회수된 코발트 분말을 20 ℃에서 증류수로 세척 및 100℃에서 건

조시켜서 0.55 g의 코발트 분말을 얻었다.(수율 93%, 환원반응시간: 1분 13초). 그리고, 도 3에 제조된 코발트 분말의 XRD 회절선도를 나타내었다.

[0032] **실시예 3**

[0033] 황산코발트인 황산코발트 7수화물 1.81 g과 25 ~ 26℃의 증류수 5 g을 완전히 혼합한 후, 이에 염화수소 수용액(37%) 7.06 g을 가하여 염화코발트를 생성시켰다. 다음으로 수산화나트륨 10.4 g을 첨가하여 짙은 푸른색 수산화코발트 침전물을 제조하였다. 다음으로 20 ℃에서 차아인산이 3.27 g이 용해된 차아인산 수용액(33%) 9.9 g를 첨가하여 검은색의 코발트 분말을 제조하였다. 다음으로 회수된 코발트 분말을 20 ℃에서 증류수로 세척 및 100 ℃에서 건조시켜서 0.33 g의 코발트 분말을 얻었다.(수율 89%, 환원반응시간: 2분 18초).

[0034] **실시예 4**

[0035] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 질산코발트 6수화물을 사용하여 코발트 분말 0.26 g을 얻었다. 수율 73%, 환원반응시간: 2분 18초).

[0036]

[0037] **실시예 5**

[0038] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 브롬화코발트를 사용하여 코발트 분말 0.29 g을 얻었다. 수율 61%, 환원반응시간: 2분 26초).

[0039] 이상에서 전술한 바와 같이, 본 발명은 코발트 분말의 제조방법은 기존의 환원온도에 비해 약 100 ℃ 정도 낮은 온도에서 분말을 제조할 수 있고, 고가의 히드라진 화합물과 고가의 핵생성 촉진제로 쓰이는 $PdCl_2$, $AgSO_4$, $AgNO_3$ 등이 전혀 필요하지 않으므로 새로운 코발트 분말 제조 공정이 가능하다. 본 발명으로부터 제조된 코발트 분말은 초경공구의 점결제, 초합금, 전자파 차폐소재, 다이아몬드공구 등 분말야금에 사용하기 적합한 원료 분말로 폭 넓게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

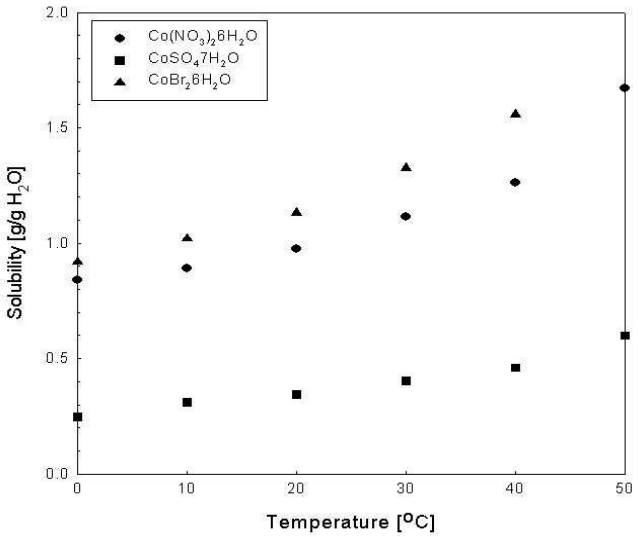
[0040] 도 1은 코발트 화합물의 물에 대한 용해도를 나타낸 그래프이다.

[0041] 도 2는 실시예 1에서 제조된 코발트 분말의 X선 회절선도이다.

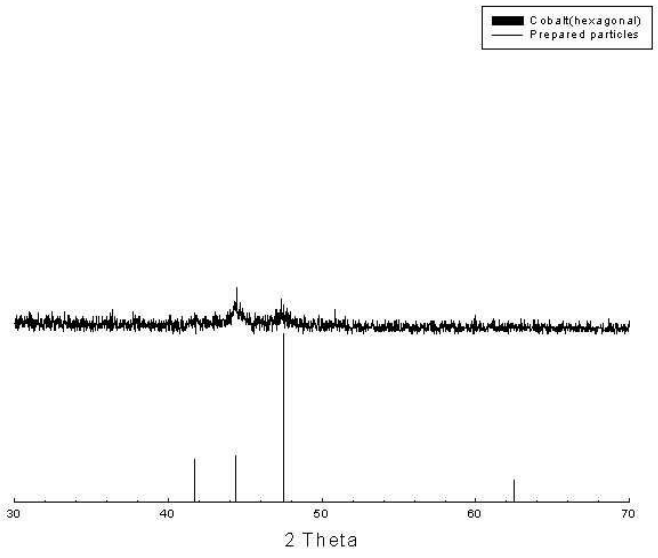
[0042] 도 3은 실시예 2에서 제조된 코발트 분말의 X선 회절선도이다.

도면

도면1


Co(NO3)2 6H2O
CoSO4 7H2O
CoBr2 6H2O
Solubility [g/g H2O]
Temperature [°C]
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0
10
20
30
40
50

도면2


Cobalt(hexagonal)
Prepared particles
30
40
50
60
70
2 Theta

도면3

