

Synthesis and Characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ using Cobalt Precursors from Recycling Waste Cemented Carbide

Ri Yu****, Jae-Hwan Pee**, and YooJin Kim**†

*Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

**Ceramicware Technology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

***Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received August 17, 2011; Revised September 16, 2011; Accepted September 20, 2011)

폐 초경합금에서 추출된 Co를 이용한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 합성 및 특성평가

유리**** · 피재환** · 김유진**†

*한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

**한국세라믹기술원 도자기기술센터

***고려대학교 신소재공학과

(2011년 8월 17일 접수 ; 2011년 9월 16일 수정 ; 2011년 9월 20일 승인)

ABSTRACT

We report the preparation of nanocrystalline cobalt ferrite, CoFe_2O_4 , particles using recycled Co_3O_4 and their surface coating with silica using micro emulsion method. Firstly, the Co_3O_4 powders were separated from waste cemented carbide with acid-base chemical treatment. The cobalt ferrite nanoparticles with the size 10 nm are prepared by thermal decomposition method using recycled Co_3O_4 . SiO_2 was coated onto the CoFe_2O_4 particles by the micro-emulsion method. The SiO_2 -coated CoFe_2O_4 particles were studied their physical properties and characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution-transmission electron microscopy (TEM) analysis and CIE Lab value.

Key words : Waste cemented carbide, Silica, CoFe_2O_4 , Pigment, Recycling

1. 서 론

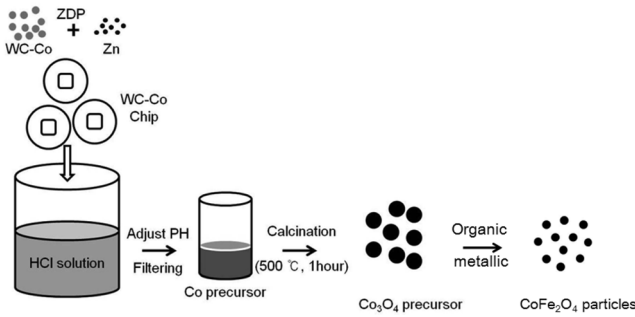
일반적으로 초경합금은 난가공성의 고경도 재료로서 절삭공구로 널리 사용 되어지고 있다. 초경합금은 내마모성, 내충격성, 내식성 등이 우수하여 현재 가공용 공구 및 내마모 부품으로 사용되어 왔으며 초고온용 재료 등 그 사용 범위가 확대 되고 있다.^{1,2)} 하지만, 산업 현장에서 쉽게 버려지는 초경합금 중 WC-Co 합금은 고가의 원료로 구성되어 있어 재활용의 필요성이 증가되는 추세이다.^{3,4)} 또한 코발트(Co)는 전량을 외국에서 수입하고 있는 희유금속으로 비축확대 및 자립을 위한 중요한 원료이다.⁵⁾ 최근에 우리는 폐WC-Co 합금을 ZDP 방법(Zinc Decomposition process)으로 WC와 Co 바인더로 분리한 바 있다.⁶⁾ 폐 WC-Co 합금에서 얻은 고순도의 재생 코발트 원료는 다른 기능성 LiCoO_2 , Co_3O_4 코발트 산화물의 전구체로 사용이 가능하다. 특히, 나노크기의 CoFe_2O_4 는 열분해법으로 합성하며,⁷⁾ 자기 이방

성 성질을 가진 스피넬 구조로써 MRI, 자기저장매체, 흑색 안료 등으로 이용 될 수 있다.⁸⁾ 하지만 나노분말은 쉽게 응집이 되며 열적으로 불안정하다. 우리는 실리카 코팅을 통해 나노분말의 물리적특성 및 열안정성 향상을 연구를 발표한 바 있다.^{9,10)} 실리카는 투광성이 우수하며, 고온에서 안정하기 때문에 특히 안료에 코팅시에도 색상변화가 없고, 안료의 응집현상을 최소화 할 수 있다. 흑색안료가 사용되는 PDP용 블랙매트릭스는 프리트와 흑색 안료를 혼합한 형태로 최근에 얇은층 형태의 블랙매트릭스가 요구되고 있다. 특히 기존 블랙매트릭스는 마이크로 크기의 프리트와 안료를 혼합하는 방법으로 응집 및 분산성의 문제가 있다. 얇은 층은 안료의 나노화 및 프리트와 조성이 동일한 실리카를 통해 가능하며, 여기서 우리는 프리트와 흑색안료 대신 나노크기의 CoFe_2O_4 에 안료에 실리카 코팅을 도입하여 매트릭스의 두께 및 열적안정성에 관한 물성연구에 관심을 갖게 되었다. 이번 연구에서는 폐WC-Co 합금에서 추출한 재생 Co 원료를 이용하여 나노크기의 고순도 CoFe_2O_4 를 합성하고자 하였다. Scheme 1에서 볼 수 있듯이 폐 초경 합금에서 추출된 재생 코발트가 전구

†Corresponding author : YooJin Kim

E-mail : yjkim@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1427 Fax : +82-31-645-1485



Scheme 1. Process of CoFe₂O₄ synthesis using Co precursor from recycling waste cemented carbide.

체로 사용되었다. 합성된 CoFe₂O₄는 micro-emulsion법으로 균일하게 실리카 코팅하였으며, 흑색 페이스트를 제조하여 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 폐 초경합금에서 추출된 Co를 이용한 CoFe₂O₄ 제조

본 연구에서는 폐 초경 합금에서 추출한 Co를 이용해 CoFe₂O₄ 나노 분말을 합성하였다. 자세한 CoFe₂O₄ 합성 모식도는 scheme 1을 통해 볼 수 있다. 첫번째로 Co₃O₄ 프리커서를 합성할 수 있는데, 염산을 사용하여 폐 초경합금에서 Co(OH)₂를 얻고, 500°C에서 1시간 동안 하소하여 Co₃O₄를 얻었다. 두 번째는 열분해법을 이용하여 CoFe₂O₄ 나노 분말을 합성하였다. 일반적으로 CoFe₂O₄를 합성할 때에는 Co(acac)₂ (Cobalt (II) acac = acetylacetonate)가 사용되지만, 이번 실험에서는 폐 초경합금에서 추출한 Co를 하소하여 얻은 Co₃O₄를 사용하였다. 출발 물질로는 Co₃O₄ 프리커서, Fe(acac)₃(Iron(III) acac = acetylacetonate), 1,2-hexadecanediol, oleylamine, oleic acid, benzyl ether를 이용하였다. Co₃O₄과 Fe(acac)₃를 1 mmol/ 2 mmol (0.085 g/0.23 g) 비율로 혼합한 후 3-neck round flask에 egg bar 형태의 마그네틱바를 함께 넣는다. 계면활성제인 oleylamine, oleic acid 0.8 g, 1,2-hexadecanediol 1.21 g와 용매역할을 하는 benzyl ether 10 ml를 첨가하여 3-neck round flask에 첨가하고 질소라인(N₂)을 연결해준 뒤 교반을 통해 혼합한다. 출발물질이 혼합되는 동안 80°C 미만에서 1시간 가량 vacuum처리하여 수증기, 공기 등을 제거한다. Vacuum 처리가 끝난 후 N₂(g)를 이용하여 질소 분위기로 바꿔준 후, 200°C에서 2시간 동안 핵생성을 시킨 후, 300°C에서 1시간 동안 산화, 환원 반응을 통해 스피넬 구조를 형성한다. 용매 및 계면활성제인 oleic acid, oleylamine, benzyl ether는 끓는점이 높아 높은 온도에서도 리플렉스 장치없이 반응시킬 수 있다. 반응이 끝난 후 실온까지 냉각시켜 핵산과 에탄올을 사용하여 Co₃O₄ 프리커서, Fe(acac)₃, 계면활성제 등 미반응된 출발물질을 제거한다. 합성된 CoFe₂O₄ 분말은 80°C에서 24시간 건조 후

얻는다.

2.2. Micro emersion법을 이용한 CoFe₂O₄/SiO₂ 제조

실리카 코팅 방법은 크게 micro-emulsion법, stöber법, sol-gel법 등이 있다.¹¹⁾ 열분해법으로 합성한 나노크기의 CoFe₂O₄는 표면이 유기 리간드와 계면활성제로 둘러싸고 있기 때문에 소수성 성질을 지니고 있다. 소수성 분말은 계면활성제를 사용하는 micro-emulsion법으로 실리카 코팅이 가능하다.¹⁰⁾ 일반적으로 Igepal(CO-520) 0.22 g과 cyclohexane 4.5 ml을 혼합한 용액과 소수성 CoFe₂O₄ 분말을 cyclohexane 과 1 : 1 비율(1mg/1 ml)로 혼합하여 CoFe₂O₄ 용액을 각각 제조한다. 제조된 CoFe₂O₄ 용액에서 160 μL 취하여 계면활성제 용액에 투입시킨다. 암모니아 (NH₄OH) 50 mL를 첨가하여 15분 동안 교반한다. 실리카 코팅층 형성을 위해 TEOS (tetraethyl orthosilicate) 30 μL를 첨가 후 24시간 동안 교반한다. 반응 후 메탄올을 첨가하여 원심분리기를 이용하여 미반응 물질을 제거 후 실온 건조하여 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 분말을 얻는다.

2.3. 물성 평가

실리카 코팅된 CoFe₂O₄가 흑색안료로서 물성을 확인하기 위하여서 페이스트를 제조하였다. 페이스트를 제조하기 위해서 수지, 바인더와 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 분말을 혼합하였다. 제조한 흑색 페이스트를 스크린 프린팅 기법으로 glass 기판 위에 프린팅하였다. 프린팅된 기판을 560°C에서 10분간 소결 후 SEM기기와 CIE Lab기기를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 조직 및 결정상 분석

Fig. 1은 폐 초경합금에서 추출된 코발트 전구체에서 얻은 Co₃O₄의 투과전자현미경 이미지와 XRD 분석 결과이다. Fig. 1(a) 투과전자현미경 이미지에서는 Co(OH)₂를 500°C에서 열처리하여 얻은 코발트 분말의 크기가 약 30 nm임을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)를 보면 500°C 열처리한 분말이 불순물 없이 역스피넬 구조인 Co₃O₄와 일치하는 것을 볼 수 있다. (JCPDS No. 76-1802) 일반적으로 염기성 분위기하에서 Co(OH)₂는 낮은 온도에서도 쉽게 Co₃O₄로 변하게 된다.

Fig. 2는 열분해법으로 합성된 CoFe₂O₄ 나노 입자의 투과전자 현미경 이미지이다. CoFe₂O₄는 철 이온의 산화수가 2가, 3가가 섞여있는 스피넬 구조의 Fe₃O₄의 합성 방법 이용할 수 있다. Fe²⁺ 양이온 대신에 Co²⁺ 양이온으로 대체하여 철(III)과 코발트(II)의 비율을 2 : 1로 함으로써 CoFe₂O₄ 나노 분말을 합성할 수 있었다. 이번 실험에서는 10 nm 크기의 CoFe₂O₄를 합성할 수 있었다. 일반적으로 나노 분말의 입자크기는 계면활성제 양에 따라 조절이 가능하다.⁷⁾ 예를

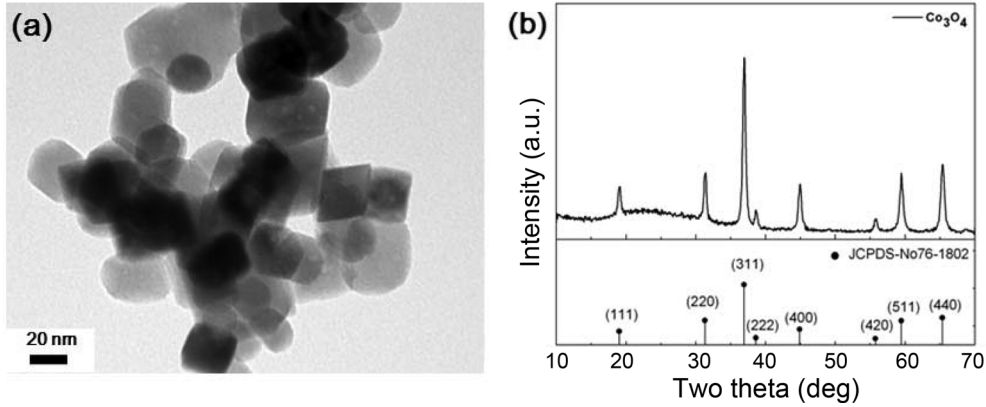


Fig. 1. (a) SEM image of Co_3O_4 , (b) XRD pattern of Co_3O_4 .

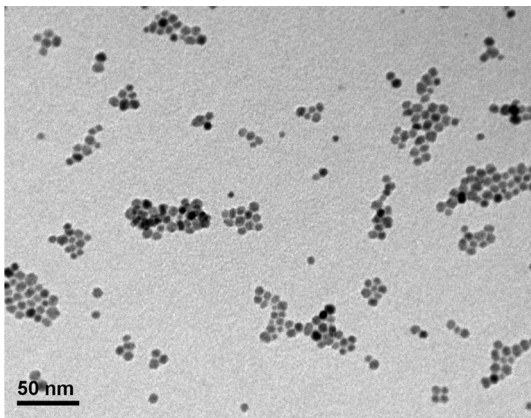


Fig. 2. TEM image of CoFe_2O_4 nanoparticles.

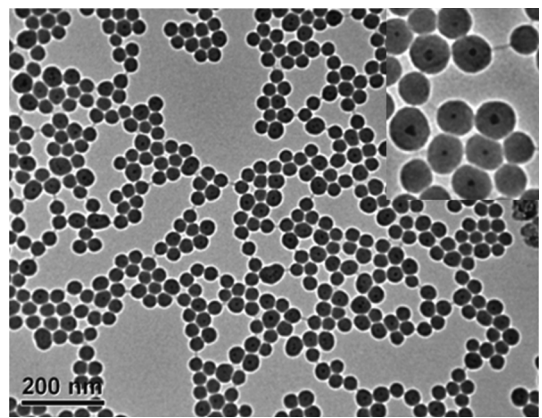


Fig. 3. TEM image of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

들어 계면활성제의 첨가량을 감소시킬 경우에는 입자 크기가 증가하게 되고 반대로 증가시키게 되면 입자 크기는 감소하게 된다.

3.2. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 분석

Fig. 3은 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 의 투과전자현미경 이미지이다. 일반적으로 실리카 코팅은 염기성 분위기에서 TEOS를 사용하여 합성하게 된다. 본 연구에서 소수성 CoFe_2O_4 나노 분말을 Igepal을 사용하여 표면개질하였다. 표면개질한 CoFe_2O_4 는 암모니아를 사용하여 염기성 분위기를 조성하였다. 암모니아는 또한 가수분해 반응을 하여 다음 공정에서 TEOS를 첨가하면 축합반응을 통해 실리카 코팅층이 쉽게 형성 될 수 있도록 도와준다. 실리카 층의 코팅 두께는 TEOS, 계면활성제 첨가량, 교반 속도, 온도 등에 의해서 조절이 가능하다.¹⁰⁾ 투과전자 현미경 이미지를 보면 저배율상에서는 실리카 코팅층이 CoFe_2O_4 입자 하나하나를 쌓고 있는 것이 확실히 보여지지 않지만, 고배율상의 이미지를 보면 CoFe_2O_4 입자 각각에 실리카가 셀 형태로 쌓고 있는 것을 볼 수 있다. 실리카 코팅층의 두께는 약 20 nm인 것을 확인 할 수 있다.

3.3. 물성 평가

페이스트로 제조된 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 는 glass 기판 위에 스크린 프린팅법을 이용하여 프린팅 하여 물성을 평가하였다. 일반적인 페이스트는 고형분, 프리트(frit), 바인더, 수지 등을 혼합하여 제조한다. 그러나 본 연구에서는 프리트와 조성이 동일한 silica가 코팅된 CoFe_2O_4 를 대체하여 사용하였다. Fig. 4를 보면 페이스트화된 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 의 흑색도 측정 결과를 나타내고 있다. 색도는 CIE Lab 기기를 이용하여 측정하였다. L^* , a^* , b^* 는 각각 색을 표현하는 지표로써, a^* 지표가 양의 값인 경우에는 적색 계열, 음의 값인 경우 녹색 계열을 나타내며, b^* 지표는 양의 값은 황색 계열, 음의 값은 청색 계열을 나타낸다. L^* 지표의 경우엔 명암을 나타내는 값으로 0~100의 범위를 갖는다. L^* 지표가 0에 가까울수록 흑색에, 100에 가까울수록 백색에 가까운 색으로 일반적으로 30 이하의 값이 흑색이다. 본 연구에서는 흑색도의 지표가 되는 L^* 값을 사용하였다. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 페이스트는 평균적으로 L^* 값이 25.6인 것을 볼 수 있다. 또한 560°C 열처리 후에도 L^* 값은 26.54로 큰 변화가 없는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 비교군인 일본사 블랙 페이스트는 소성 전에는 L^* 값이 21.6으로 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 페이

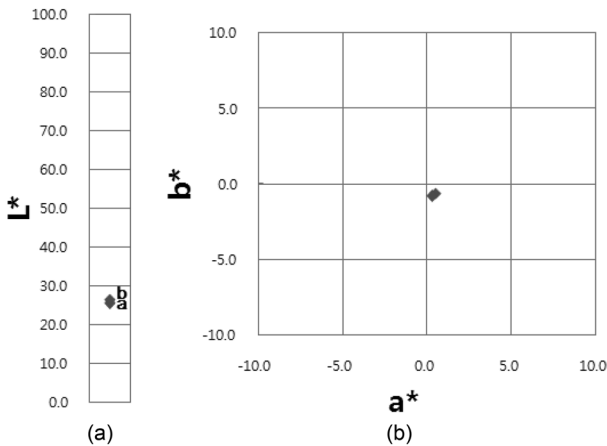


Fig. 4. The CIE Lab values of two different CoFe₂O₄/SiO₂ sample (a) non heated sample and (b) heated sample.

스트보다 흑색도 지수가 높지만, 소성 후에는 L* 값이 29.7이다. 이는 결과적으로 프리트를 대체하여 사용된 CoFe₂O₄/SiO₂의 SiO₂ shell이 CoFe₂O₄ 입자 각각을 보호해줌으로써 열처리 후에도 비교적 색변화가 미미한 것을 알 수 있다. 즉, 나노크기의 프리트를 단순 혼합하여 사용하는 것보다는 실리카 코팅이 열처리 후에 보다 안정적인 흑색도 지수를 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 5를 보면 glass 기판 위에 프린팅된 CoFe₂O₄/SiO₂의 열처리 전후 코팅 두께를 비교한 결과를 볼 수 있다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이, 열처리 전에는 약 10.7 μm의 얇은 두께 층인 것을 볼 수 있다. 프리트와 혼합하여 제조된 페이스트와 달리, 나노 크기로 코팅된 실리카의 영향으로 얇은 두께 층을 형성한 것으로 판단된다. Fig. 5(b)를 보면 560°C에서 열처리 후에는 코팅 두께 층은 약 7.3 μm로 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 열처리전과 비교해 보았을 때, 약 3.4 μm가 얇아진 것을 확인 할 수 있었다.

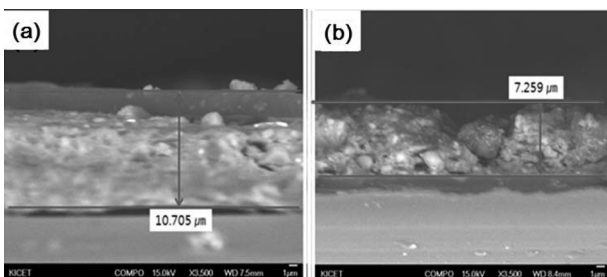


Fig. 5. SEM image of CoFe₂O₄/SiO₂ thickness (a) non-heated CoFe₂O₄/SiO₂ and (b) heated CoFe₂O₄/SiO₂

4. 결 론

본 연구에서는 CoFe₂O₄의 전구체로 폐 초경합금에서 추출한 Co를 이용하여 고순도 Co₃O₄ 얻어서 이용하였다. 합성된 CoFe₂O₄ 분말은 약 10 nm의 구형을 띄는 것을 확인

할 수 있었으며, Micro-emulsion법을 통해 실리카 코팅된 CoFe₂O₄는 입자를 20 nm의 실리카 층이 둘러싸고 있는 것을 볼 수 있었다. CoFe₂O₄/SiO₂를 사용해 페이스트로 제조하여 특성을 평가한 결과 실리카 층이 프리트 역할을 대체하였으며, 소성 후에도 흑색도 지표인 L* 값이 거의 변화 없는 것을 확인 할 수 있었다. 향후, CoFe₂O₄/SiO₂는 블랙 페이스트가 사용되는 블랙매트릭스 등 다양한 분야에 이용될 수 있다.

Acknowledgment

이 연구는 글로벌전문기술 (에너지자원순환)사업의 연구비로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. T. J. Chung, S. Y. Ahn, and Y. K. Paek, "Effect of Variation in Particle Size of WC and Co Powder on the Properties of WC-Co Alloys (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [3] 171-77 (2005).
2. S. Venkateswaran, W. D. Schubert, B. Lux, M. Ostermann and B. Kieffer "W-scrap Recycling by the Melt Bath Technique," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **14** 263-70 (1996).
3. T. Madhavi Latha and S. Venkatachalm "Electrolytic Recovery of Tungsten and Cobalt from Tungsten Carbide Scrap," *Hydrometallurgy*, **22** 353-61 (1989).
4. S. Hairunnisha, G. K. Sendil, J. Prabhakar Rethinaraj, G. N. Srinivasan, P. Adaikkalam, and S. Kulandaisamy "Studies on the Preparation of Pure Ammonium Para Tungstate from Tungsten Alloy Scrap," *Hydrometallurgy*, **85** 67-71 (2007).
5. H. S. Hong, Y. D. Ko, L. S. Kang, G. H. Kim, and H. C. Jung "Preparation of the Nano Cobalt Powder by Wet Chemical Reduction Method," *J. Kor. Power Metall. Inst.* **18** [3] 244-49 (2011).
6. J. H. Pee, Y. J. Kim, N. E. Sung, K. T. Hwang, W. S. Cho, and K. J. Kim, "Decomposition Mechanism of Waste Hard Metals Using by ZDP (Zinc Decomposition Process)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** 173-77 (2011).
7. S. Sun. and H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetic Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **124** 8204-205 (2002).
8. J. de Vicente, A. V. Delgado, R. C. Plaza, J. D. G. Duran, and F. Gonzalez-Caballero, "Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles. Effect of pH and Applied Magnetic Fields," *Langmuir*, **16** 7954-61 (2000).
9. Y. J. Kim, J. H. Pee, J. H. Chang, K. Choi, K. J. Jung, and D. Y. Jung, "Silica Effect on Coloration of Hematite Nanoparticles for Red Pigments," *Chem. Lett.*, **38** 842-43 (2009).
10. Y. J. Kim, R. Yu, E. Y. Park, J. H. Pee, and E. S. Choi, "Silica Coating of Nanosized CoFe₂O₄ Particles by Micro-emulsion Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 69-73 (2009).
11. D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, and J. Y. Ying, "Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots," *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 4990-901 (2005).