

## 습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구

이경희 · 이병하 · 허원도\* · 황우연\*

명지대학교 공과대학 무기재료과

· \*삼화전자공업주식회사

(1992년 5월 22일 접수)

### Formation Reaction of Mn-Zn Ferrite by Wet Process

K. H. Lee, B. H. Lee, W. D. Hur\* and W. Y. Hwang\*

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji University

\*Samhwa Electronics Co., Ltd.

(Received May 22, 1992)

#### 요 약

출발물질로  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=4$ ),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ 를 사용하여 습식합성법으로 합성온도와 합성시간 변화시 Mn-Zn ferrite의 생성반응을 연구하였다.  $\text{H}_2\text{O}_2$  첨가하여 합성시에는 안정된 중간생성물이 생성되어 Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel상으로의 전환이 어려웠다.  $80^\circ\text{C}$  이상에서 Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel 단일상이 생성되며 약  $0.02\sim 0.05 \mu\text{m}$ 의 구형입자가 생성된다. Air의 공급을 180 l/hr에서 합성시  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution,  $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$  solid solution,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel상 등이 생성되며  $80^\circ\text{C}$  1시간 30분 이상에서 약  $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ 의 입방체상 Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel 단일상이 생성되었다.  $\alpha\text{-FeOOH}$  생성영역에서  $\alpha\text{-FeOOH}$  생성에 의한 침상입자가 생성되었다.

#### ABSTRACT

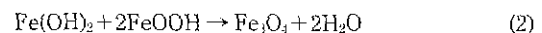
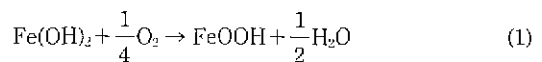
Formation reaction of Mn-Zn ferrite depending on various synthetic conditions of wet process was investigated using  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=4$ ),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  as starting materials. A stable intermediate precipitate was formed by the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . And the precipitate was hard to transform to spinel phase of Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Single phase of Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel was obtained above  $80^\circ\text{C}$  reaction temperature. The powder had spherical particle shape and  $0.02\sim 0.05 \mu\text{m}$  particle size.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution,  $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$  solid solution,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel were formed with air flow rate 180 l/hr. However, single phase of Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel with cubic particle shape and  $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$  particle size was formed with synthetic conditions of  $80^\circ\text{C}$  and 90 minutes. The particle shape of the  $\alpha\text{-FeOOH}$  was needle-like.

#### 1. 서 론

2가의 금속이온을 함유하고 있는 수용액을 알칼리 용액과 반응시켜 spinel 결정체를 갖는 물질을 생성시키는 습식법은 과거 20년간 많은 연구결과가 발표되었다<sup>1-3)</sup>.

이러한 방법으로 합성한 spinel ferrite의 종류는  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  등의 2성분계 ferrite<sup>4-6)</sup>와 Mn-Zn ferrite<sup>7,8)</sup>, Ni-Zn ferrite<sup>9)</sup> 등의 3성분계 ferrite가 있다. 이들의 생성반응은 Nakashima<sup>8)</sup>가 제시한

#### 화학식



의 반응에 따라서  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와  $\text{FeOOH}$ 가 공존하고 이것을 가열하면 pH가 11 이상에서 spinel 구조를 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (=  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )가 생성되는데 이때 생성된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 Fe 이온 일부가 반응 중 다른 2가의 금속이온과 치환될 수 있다는 Kiyama<sup>10)</sup>의 연구에 근거한다.

그러나 지금까지의 연구는 생성분말의 비표면적, 입경 또는 형상을 조사하였고 침전용액을 산화시키는 방법도 공기 또는 강산화제  $H_2O_2$  중에서 한가지만 선택하여 그 효과를 비교할 수 없을 뿐만 아니라 별도의 산화촉진제를 사용하지 않고 중화법에 의한 연구가 많다. 또 생성조건에 관한 연구가 주로 반응온도와 pH의 변화에 대해서 실험되어 수용액으로부터 spinel ferrite를 생성시킬 수 있는 합성조건에 관한 기초연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 를 함유하고 있는 수용액을 알칼리 용액 KOH와 반응시킬 때, 수용액속의 모든 금속 ion이 침전되는 pH 12.5의 상태에서 반응시간과 온도를 변화시키면서 Mn-Zn ferrite 단일상을 얻을 수 있는 생성영역을 도표화하여 반응온도와 시간에 관한 합성조건을 정확히 확립하고, 특히 산화방법을 공기유입방식,  $H_2O_2$  첨가방식 및 대기중 공침시키는 중화법을 사용하여 보다 광범위한 실험조건하에서 생성조건을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분체제조

Fig. 1에 전체적인 실험공정도를 나타내었다. 출발원료로  $FeCl_2 \cdot nH_2O$ ( $n=4$ ),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $ZnCl_2$ 를 사용하여 0.2 M- $FeCl_2$ , 0.05 M- $MnCl_2$ , 0.05 M- $ZnCl_2$ 의 금속용액을 만든 후 ( $Mn_{0.5} \cdot Zn_{0.5}$ )  $Fe_3O_4$ 의 조성이 되게 금속 혼합용액을 만들고 혼합용액 600 ml를 2000 ml 용량의 원통형 5구 flask속에서 5 N-KOH에 적하하면서 교반하였다. 이때 pH는 12.5로 유지되도록 5N-KOH로 조정하였으며 합성온도는 실온, 40°C, 60°C, 80°C 및 본 장치에서 최고로 올릴 수 있는 88°C 의 온도에서 10시간 동안 1시간 간격으로 하였고, 산화조건은 대기, 공기유입속도 180 l/hr, 10%- $H_2O_2$  30 ml를 첨가하여 산화시켰으며 합성된 분말을 XRD, SEM, ICP, FT-IR, BET 등의 분석으로 상변화 및 분체특성을 관찰하였다.

이때 XRD 분석은 생성물의 상변화를 최대한 방지하기 위하여 반응용기 내부의 침전물을 피펫으로 10 ml 취한 후 진공펌프로 신속하게 여과한 후 glass holder에 시료를 장착한 후에 비닐로 포장하여 공기의 유입을 최대한 방지하였다. 비표면적 측정용 시료는 진공펌프에서 이온교환수를 사용하여 충분히 세척하였으며 지시약으로는  $AgNO_3$  용액을 사용하였다.

### 2.2. 측정방법

#### 2.2.1. ICP 분석

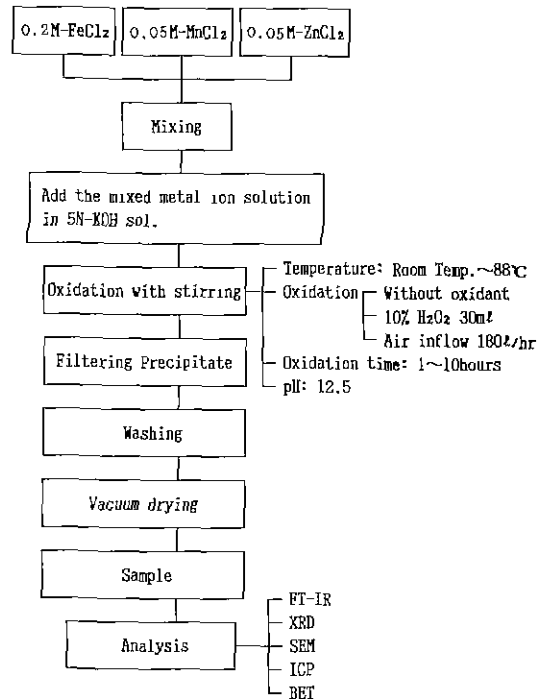


Fig. 1. Procedure of sample preparation.

여액 중의 금속이온 농도를 파악하기 위하여 Lab-test사의 ICP-AES(710-8410C)를 사용하였다. 묽은 염산을 이용하여 여액의 pH를 0.5~0.8로 맞추고 이온교환수로 1000배로 희석시켰다. 또 Merck사의  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  성분의 상용화된 표준시약으로 3-point method로 검량선을 작성하여 시료의 분석결과를 산출하였다.

#### 2.2.2. X-선 회절분석

제조된 시료의 상변화를 관찰하고 격자상수값을 얻기 위하여 Shimadzu사의 X-선 회절분석기(XD-3A)를 사용하였으며 그 측정조건은 다음과 같다.

##### \*상변화의 관찰

Target : CuK $\alpha$ , power : 45 kV, Time constant : 0.5 sec

Scanning speed : 4(20)/min, Full scale : 2000 cps

##### \*격자상수의 측정

Target : CuK $\alpha$ , power : 45 kV. Time constant : 0.5 sec

Scanning speed : 0.5(20)/min, Full scale : 2000 cps

#### 2.2.3. SEM 관찰

시료 입자의 형상을 관찰하기 위하여 분산매로 마세톤을 적기하고 시료에 초음파 세척기로 수분간 분산시킨

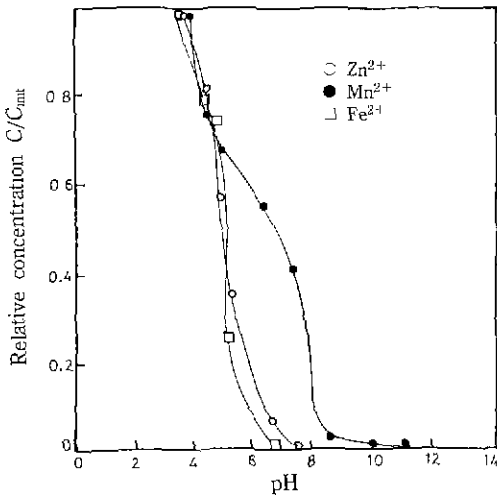


Fig. 2. Effects of pH on the concentration of residual metal ions.

후 진공 중에서 gold coating한 다음 ABT사의 전자현미경(DS-130C)으로 배율 50,000배로 촬영하였다.

2.2.4. FT-IR 측정

X-선 회절상에서 나타난 spinel 생성을 재검정하기 위하여 FT-IR로 측정하였다. Bio-Rad Digilab Division사의 FT-Infrared Spectrophotometer(FTS 15/80)를 이용하여 105°C 에서 24시간 동안 진공 건조시킨 시료를 KBr single crystal과 혼합하여 실험용 프레스로 투명한 tablet을 만든 후 광파장 100~4000 cm<sup>-1</sup> 사이의 spectrum을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여액의 ICP 분석

Fig. 2는 (Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 조성이 되게 금속혼합 용액을 만든 후 5N KOH를 적하하면서 pH를 변화시킬 때 각 침전물을 분취하여 여과한 후의 여액에 남아있는 금속 ion의 양을 ICP로 분석한 결과이다.

그 결과 Fe<sup>2+</sup> ion은 pH 7 부근에서부터, Zn<sup>2+</sup> ion은 pH 7.5 부근에서 나타나지 않았다. 그리고 Mn<sup>2+</sup> ion은 pH 8.5 부근에서부터 급격하게 감소하다가 pH 12 이상에서는 나타나지 않았다.

따라서 본 실험에서의 pH를 12.5로 유지하여 진행하였다.

3.2. 중화법에 의한 생성

3.2.1. 합성온도 및 합성시간 변화에 의한 생성반응

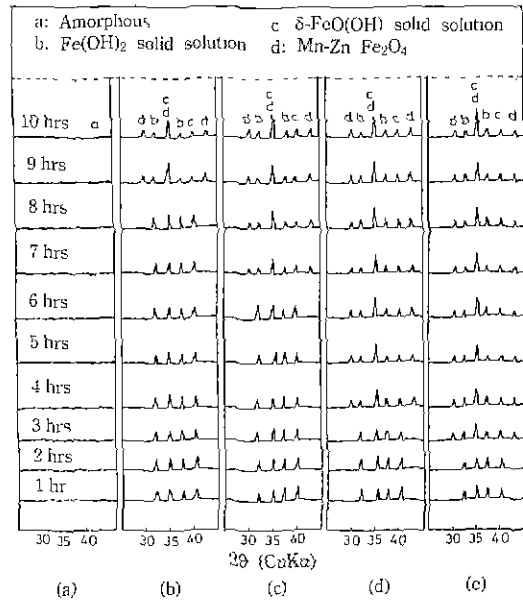


Fig. 3. XRD patterns of samples prepared without oxidant in atmosphere at (a) R.T., (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C, (e) 88°C of reaction temperature.

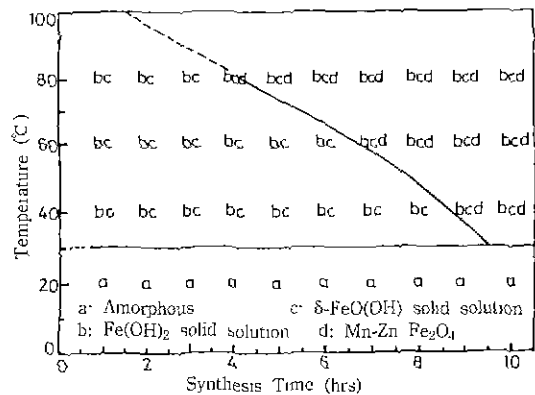


Fig. 4. Formation diagram of samples prepared without oxidant.

Fig. 3은 합성온도를 각각 실온, 40°C, 60°C, 80°C, 88°C로 하고 합성시간을 1시간 간격으로 10시간 동안 합성하여 제조한 미분체의 X-선 회절상을 나타내었다. 그 결과 amorphous, Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution, δ-FeOOH solid solution, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel 등의 다양한 상이 나타나며 합성온도 및 합성시간이 증가하면서 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel peak intensity는 증가하는 것으로 보이 합성온도 및 합성시간이 증가하면서 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성이 많아지는 것으로 판단된다. Fig. 4는 앞의 Fig. 3에서

**Table 1.** Lattice Constants of  $\delta$ -FeO(OH) and  $\delta$ -FeO(OH) Solid Solution

Materials	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	
	$a_0$	$c_0$
$\delta$ -FeO(OH)	2.941	4.490
$\delta$ -FeO(OH) Solid Solution	2.934	4.566

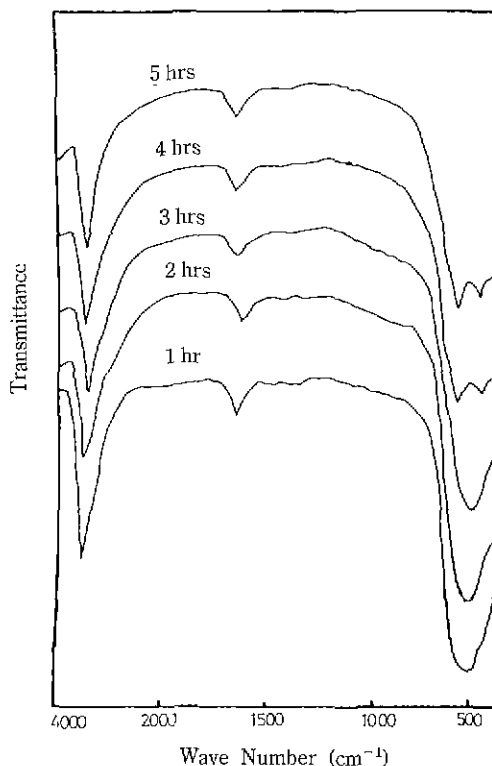
X-선 회절 분석한 결과를 토대로 하여 합성온도와 합성시간 변화에 따른 formation diagram을 나타낸다.

합성온도가 약  $30^\circ\text{C}$  이하에서는 합성시간에 관계없이 amorphous상으로 존재하며 약  $30^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution과  $\delta$ -FeOOH solid solution의 영역이 넓게 분포하며 합성온도가 증가할수록 합성시간은 줄어드는 영역에서 형성되었다. 그리고  $40^\circ\text{C}$  9시간 이상,  $60^\circ\text{C}$  7시간 이상,  $80^\circ\text{C}$  4시간 이상에서  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution과  $\delta$ -FeOOH solid solution 및 Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel상의 영역이 넓게 분포한다. 여기서 검출된  $\delta$ -FeOOH solid solution상은 시료의 X-선 분석시 일부의  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution이 대기중의 산소와 반응하여 생성된 것으로 생각되며 이는 Feitnecht<sup>14)</sup>가 발표한  $\delta$ -FeO(OH) 제조 방법 중 하나인 산소가 있는데서  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 건조시키면 생성된다는 결과와 잘 일치하였다.

Table 1은 순수한  $\delta$ -FeO(OH)와 본 연구에서 합성한  $\delta$ -FeO(OH) solid solution의 격자상수값을 나타낸 것이다. Okamoto<sup>12)</sup>는  $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{Fe}_{1-x}^{2+}(\text{OH})_2$  ( $x=0.33$ )의 조성에서 생성된  $\text{Zn}^{2+}$  치환체의  $\delta$ -FeO(OH)에 대한 격자상수는  $a_0$ :  $2.925 \text{\AA}$ ,  $c_0$ :  $4.54 \text{\AA}$ 이고 Muller<sup>13)</sup>는  $\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Fe}_{1-x}^{2+}(\text{OH})_{1-x}$  ( $x=0.33$ )의 조성에서 생성된  $\delta$ -FeO(OH) solid solution의 격자상수값은  $a_0$ :  $2.995 \text{\AA}$ ,  $c_0$ :  $4.64 \text{\AA}$ 으로 나타났다. 따라서 본 실험의  $a_0$ :  $2.934 \text{\AA}$ ,  $c_0$ :  $4.566 \text{\AA}$ 과 약간의 차이를 나타내는 것은  $\text{Mn}^{2+}$ 의 이온반경은  $0.8 \text{\AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 의 경우는  $0.74 \text{\AA}$ 으로 서로 다르기 때문인 것으로 판단되며  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solid solution은  $\text{Fe}^{2+}$ 의 자리에  $\text{Mn}^{2+}$ 와  $\text{Zn}^{2+}$ 가 치환하여 들어간 고용체이며  $\delta$ -FeO(OH) solid solution은  $\text{Fe}^{3+}$ 의 자리에  $\text{Mn}^{2+}$ 와  $\text{Zn}^{2+}$  이온이 치환하여 들어간 치환형 고용체로 사료된다.

### 3.2.2. FT-IR 분석

합성온도를  $80^\circ\text{C}$ 로 하고 합성시간을 1시간 간격으로 5시간 동안 합성하여 제조한 분말의 FT-IR spectrum 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.  $3420 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 생성물에 흡착된 수분에 의한 O-H의 stretching 진동에 의한 흡수 band이고  $1650 \text{ cm}^{-1}$  부근에서의 band 역시 H-O-H의 bending 진동에 의해서 나타난 것이다. 합성시간 4시간 이후에서의  $560 \text{ cm}^{-1}$ 와  $430 \text{ cm}^{-1}$  부근의



**Fig. 5.** FT-IR spectra of samples without oxidant in atmosphere at  $80^\circ\text{C}$ .

흡수 band는 반응 중에 일부 생성된 spinel 구조의 octahedral site와 tetrahedral site를 각각 점유하는 양이온과 산소이온간의 격자진동으로 발생하는 band로서 Mn-Zn ferrite의 특성 band를 나타낸다<sup>14)</sup>.  $560 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 tetrahedral의 Mn-O 또는 Zn-O에 의한 4면체 group의 stretching vibration이며  $430 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 octahedral의 Fe-O 또는 Fe 일부 중 치환된  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 와 산소 이온간의 stretching vibration이다<sup>15)</sup>.

본 실험결과 Mn-Zn ferrite의 특성 band인  $560 \text{ cm}^{-1}$  부근의 4면체 stretching vibration과  $430 \text{ cm}^{-1}$  부근의 8면체 stretching vibration은 4시간부터 나타나기 시작하였으며 5시간에서 흡수 band의 크기가 약간 증가하였다. 이는 Fig. 4에서 Mn-Zn  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 spinel 생성과 일치하였다.

### 3.2.3. SEM 관찰

Fig. 6에 합성온도 및 합성시간 변화에 따른 분말의 SEM 사진을 나타내었다. (a), (b), (c)는  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ 에서 각각 6시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로서  $40^\circ\text{C}$ 와  $60^\circ\text{C}$ 에서는 입자의 형상이 균일하지 못하고 구

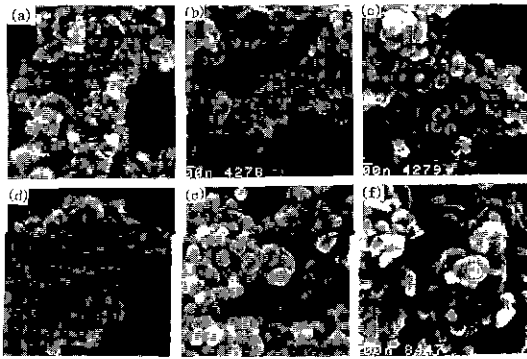


Fig. 6. SEM photographs of samples prepared without oxidant.  
 (a) 40°C - 6 hours (b) 60°C - 6 hours (c) 80°C - 6 hours (d) 40°C - 10 hours (e) 60°C - 10 hours (f) 80°C - 10 hours

형에서 변형된 입자들이 다량 존재하고 있으며 80°C 에서는 다량의 구형 입자들이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3의 (b), (c)를 보면 40°C 와 60°C 에서는 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeO(OH) solid solution이 공존하는 영역으로서 약 0.01~0.1 μm 정도의 구형에서 변형된 입자들의 생성은 이 두 상의 생성에 기인한 것으로 판단된다. 80°C 에서는 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeO(OH) solid solution, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel이 공존하는 영역으로서 Fig. 3(d)의 X-선 회절분석에서 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 주 peak로 나타나고 있는 것으로 보아 약 0.02~0.07 μm 정도의 다량 구형입자 생성은 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel 생성에 기인한 것으로 판단된다. (d), (e), (f)는 40°C, 60°C, 80°C 에서 각각 10시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로 40°C 와 60°C 에서는 각각 약 0.04~0.06 μm로 6시간 합성한 분말에 비하여 입자가 성장하였으며 구형의 입자가 증가하였다. 구형입자가 증가한 것은 Fig. 3(b), (c)에서 알 수 있듯이 spinel ferrite의 생성에 기인한 것으로 판단된다. 또한 80°C 에서도 입자의 크기는 약 0.07~0.15 μm로 6시간 합성한 분말에 비하여 입자가 성장하였으나 입자의 형상은 구형과 소량의 입방체상 및 구형에 가까운 입자들로 구성되어 입도분포가 불균일하였다. 여기서 나타난 입방체상은 Fig. 4에서 볼 때 4시간 합성시 나타난 구형 ferrite가 입자성장하여 나타난 것으로 판단되며 입도분포가 불균일한 것은 spinel ferrite의 생성이 서서히 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.3. 공기산화에 의한 생성

#### 3.3.1. 합성온도 및 합성시간 변화에 의한 생성반응

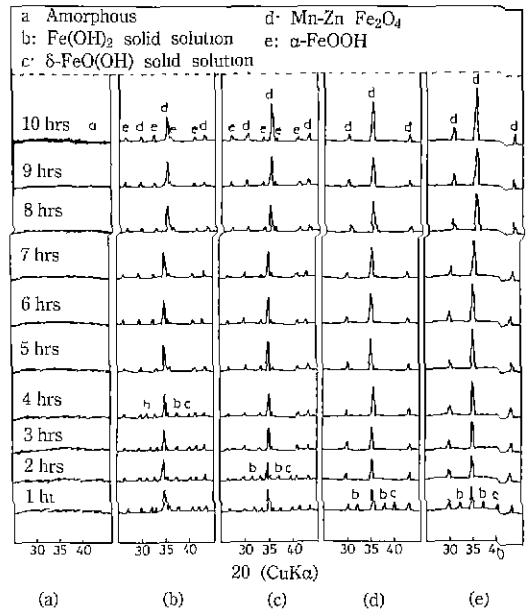


Fig. 7. XRD patterns of samples by 180 l/hr of air inflow at (a) R.T., (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C, and (e) 88°C of reaction temperature.

Fig. 7은 합성온도를 실온, 40°C, 60°C, 80°C, 88°C 로 하고 합성시간을 1시간 간격으로 10시간 동안 합성하여 제조한 미분체의 X-선 회절상을 나타내었다. 그 결과 amorphous, Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution, δ-FeO(OH) solid solution, α-FeOOH, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상 등이 나타나며 합성온도 및 합성시간이 증가하면서 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel peak intensity는 증가하였다.

Fig. 8은 앞의 Fig. 7에서 X-선 분석한 결과를 토대로 하여 합성온도와 합성시간 변화에 따른 formation diagram을 나타낸다. 그 결과 약 30°C 이하에서는 합성시간에 관계없이 amorphous상이 존재하며 40°C 이하, 60°C 2시간 이하에서 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeO(OH) solid solution, α-FeOOH, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 공존하였다. 그리고 40°C 5시간 이상, 60°C 3시간 이상에서 α-FeOOH와 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel이 공존영역이 넓은 영역에 걸쳐 존재하였으며, 80°C 1시간 이하에서는 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeOOH solid solution, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 공존하였다. 그리고 80°C 2시간 이상에서는 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel 단일상이 생성되었다. 그리고 여기서 나타난 δ-FeOOH solid solution과 같은 형태로써 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution이

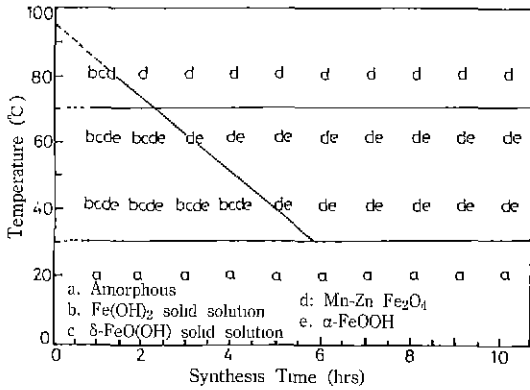


Fig. 8. Formation diagram of sample by 180 l/hr of air inflow.

치료처리 과정 및 X-선 회절분석시 대기중의 산소와 반응하여 상변화된 것으로 생각된다.

Spinel ferrite 제조시 Kiyama<sup>10)</sup>는 pH 10 이상에서 Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>와 같은 모든 금속이온들은 백색의 중간생성물이 생성되며 이때의 형태는

- ① M<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> 그리고 Fe(OH)<sub>2</sub>의 solid solution
- ② Fe(OH)<sub>2</sub>와 M<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>의 혼합체
- ③ ①과 ② 그리고 ZnO와 같은 혼합체

등으로 침전하고, 이와같은 침전물의 형태는 2가지의 금속이온의 종류와 중화상태에 따라서 달라질 수 있다고 하였다. 또한 Fe(OH)<sub>2</sub>를 약 pH 12.5로 유지한 후 공기 산화시키면 50°C 이하로 유지할 경우는 α-FeOOH 단일상, 50°C 이상 70°C 이하에서는 α-FeOOH 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 70°C 이상에서는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 단일상이 생성된다고 하였다. 따라서 Fig. 8의 40°C와, 60°C의 넓은 온도 영역에서 나타난 α-FeOOH는 Mn<sup>2+</sup>와 Zn<sup>2+</sup>와의 solid solution을 형성하지 못한 Fe<sup>2+</sup> 이온이 공기 산화로 인하여 형성된 단일상의 α-FeOOH가 Mn-Zn ferrite의 spinel상과 공존하고 있다.

그리고 Fig. 8의 공기 산화시 Fig. 4의 대기 중 합성시 보다 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel의 생성이 빠른 것은 air 속에 함유되어 있는 산소로 인하여 용액에 녹아 있는 용존 산소의 양이 증가되므로서 산화반응이 촉진되기 때문이다.

### 3.3.2. FT-IR 분석

합성온도를 80°C로 하고 합성시간을 30분 간격으로 2시간 동안 합성하여 제조한 분말로 얻어진 FT-IR spectrum 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 430 cm<sup>-1</sup>와 560 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 Mn-Zn ferrite의 특성 흡수 band는 1시간부터 나타나기 시작하였으며 2시간

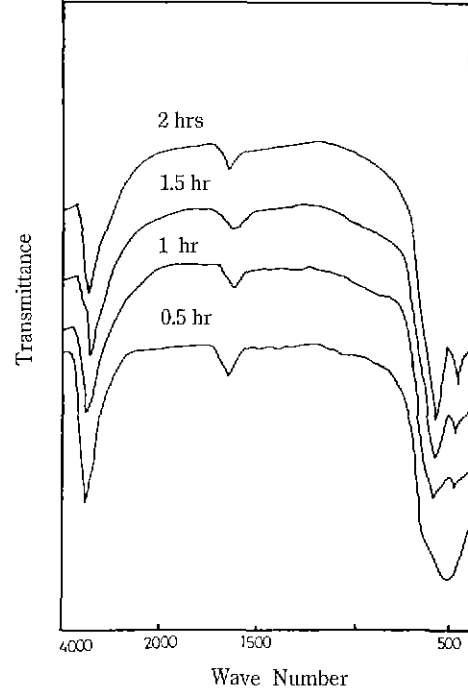


Fig. 9. FT-IR spectra of samples by 180 l/hr of air inflow at 80°C.

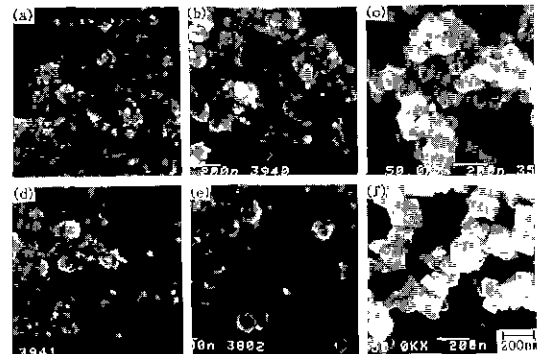


Fig. 10. SEM photographs of samples by 180 l/hr of air inflow  
(a) 40°C-2 hours (b) 60°C-2 hours (c) 80°C-2 hours (d) 40°C-10 hours (e) 60°C-10 hours (f) 80°C-10 hours

합성시의 특성 흡수 band는 큰 폭으로 증가하였다. 이는 Fig. 7의 XRD 분석과 일치하는 결과로서 2시간 합성시 Mn-Zn ferrite의 특성 흡수 band가 큰 폭으로 증가한 것은 단일상의 spinel 생성에 기인한 것이다.

### 3.3.3. SEM 관찰

합성온도 및 합성시간 변화에 따른 합성 분말의 SEM

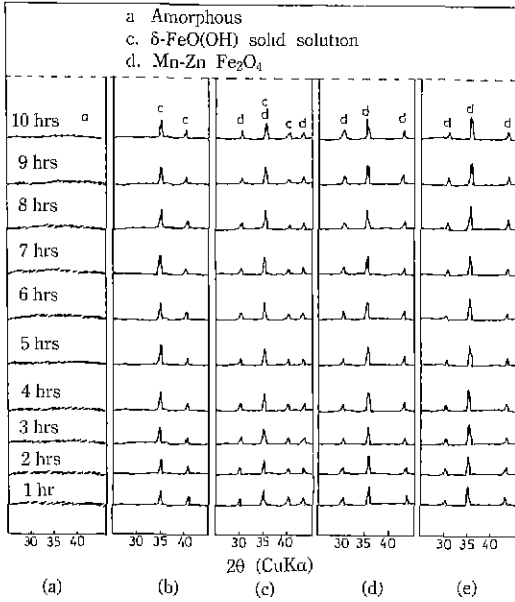


Fig. 11. XRD patterns of samples by 30 ml of 10%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition at (a) R.T., (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C, and (e) 88°C of reaction temperature.

사진을 Fig. 10에 나타내었다. (a), (b), (c)는 40°C, 60°C, 80°C 에서 각각 2시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로서 40°C 와 60°C 에서는 약 0.02~0.06 μm의 구형입자 및 구형에서 변형된 입자와 약 0.09~0.14 μm의 침상 입자가 혼재하여 있으며 80°C 에서는 소량의 구형입자와 0.08~0.12 μm의 입방체형 입자가 생성되었다. (d), (e), (f)는 40°C, 60°C, 80°C 에서 각각 10시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로서 40°C 와 60°C 에서는 약 0.04~0.08 μm의 구형입자와 약 0.16 μm의 침상입자로 구성되어 있으며 80°C 에서는 약 0.1~0.2 μm의 입방체형 입자가 생성되었다. 40°C 와 60°C 에서 나타난 침상의 입자는 Fig. 8에서 나타난 α-FeOOH의 생성에 기인한 것이며 80°C 에서 나타난 입방체상은 구형의 Mn-Zn ferrite 입자의 입성장에 의하여 나타난 것이다.

### 3.4. 강산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 생성

#### 3.4.1. 합성온도 및 합성시간 변화에 의한 생성반응

Fig. 11은 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml 첨가시 합성온도를 실온, 40°C, 60°C, 80°C, 88°C 에서 합성시간을 1시간 간격으로 10시간 동안 합성하여 제조한 미분체의 X-선 회절상을 나타내었다. 그 결과 amorphous, δ-FeO(OH) solid solution, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상 등이 생성되었다.

Fig. 12는 앞의 Fig. 11에서 X-선 분석한 결과를 토대로

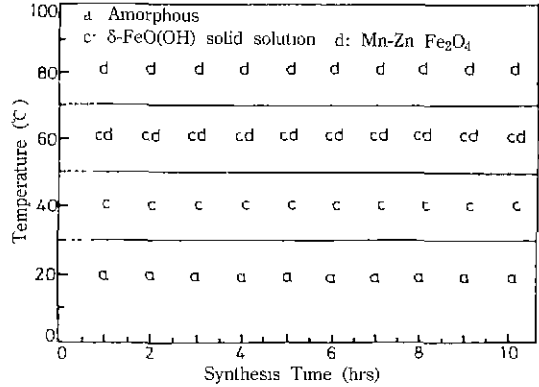


Fig. 12. Formation diagram of samples by 30 ml of 10 %-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition.

하여 합성온도와 합성시간 변화에 따른 formation diagram을 나타낸다. 그 결과 약 30°C 이하에서는 amorphous상이 나타났으며 40°C 에서는 δ-FeOOH solid solution상이 생성되었다. 그리고 60°C 에서는 δ-FeOOH solid solution과 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 공존하였으며 80°C 이상에서는 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 단일상이 생성되었다. 이는 Okamoto<sup>12)</sup>가 산화온도, 알칼리 농도 및 조성비 등을 변화시키면서 Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub>에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 얻은 결과와 잘 일치하였다.

그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 합성된 생성물이 합성시간에 관계없이 최종 생성물로 존재하는 것은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 강산화제이기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가 즉시 반응이 빠르게 일어나 안정한 상이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

#### 3.4.2. FT-IR 분석

합성온도를 80°C 로 하고 합성시간을 30분 간격으로 3시간 동안 합성하여 제조한 분말의 FT-IR 분석결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그 결과 430 cm<sup>-1</sup>와 560 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 Mn-Zn ferrite의 특성 흡수 band는 30분부터 크게 나타났으며 합성시간이 증가할수록 특성 흡수 band는 약간씩 증가하였다. 이는 Fig. 11의 XRD 분석결과와 일치하는 것으로서 30분부터 특성 흡수 band가 크게 나타난 것은 spinel 단일상의 생성에 기인한 것이다.

#### 3.4.3. SEM 관찰

Fig. 14에 합성온도 및 합성시간 변화에 따른 분말의 SEM 사진을 나타내었다. (a), (b), (c)는 40°C, 60°C, 80°C 에서 각각 2시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로서 약 0.02~0.05 μm 정도의 구형입자들로 형성되었다. (d), (e), (f)는 10시간 동안 합성한 후의 SEM 사진으로서 80°C 에서 약 0.04 μm의 초미립 구형입자가 생성되었으며

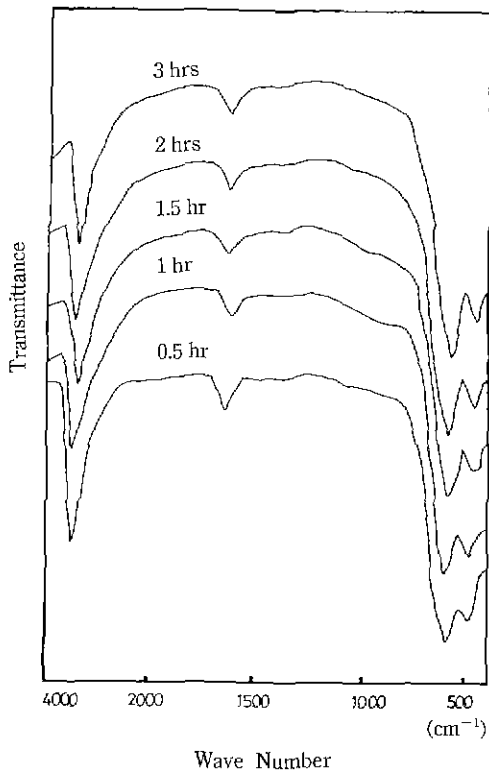


Fig. 13. FT-IR spectra of samples by 30 ml of 10%·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition at 80°C.

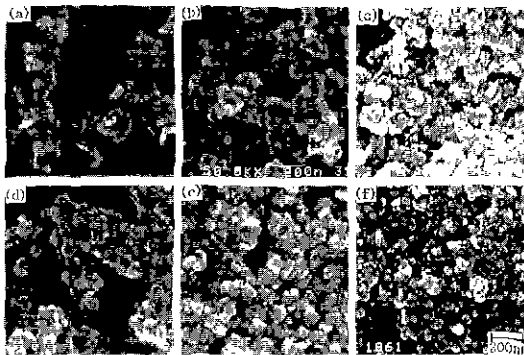


Fig. 14. SEM photographs of samples by 30 ml of 10%·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition.  
 (a) 40°C-2 hours (b) 60°C-2 hours (c) 80°C-2 hours (d) 40°C-10 hours (e) 60°C-10 hours (f) 80°C-10 hours.

합성온도와 합성시간 변화에 따라서 입자의 형상과 크기는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 산화시키면 결정핵 생성과 동시에 급격히

Table 2. Specific Surface Area of Reaction Product for 10 hrs with pH 12.5 at Variation Synthesis Temperature and Oxidation Condition

(unit: m<sup>2</sup>/g)

Oxidation condition \ Temperature (°C)	40	60	80
Without aeration	135	41	36
Air 180 l/hr	120	62	18
10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 ml	119	94	47

산화되고 결정립의 표면에너지가 아주 작은 안정된 초미립자가 생성되어 결정핵의 성장이 일어나지 않았기 때문에 판단된다.

Table 2에 산화조건과 합성온도 변화시의 비표면적 변화를 나타내었다.

#### 4. 결 론

출발원료로 0.2 M-FeCl<sub>2</sub>, 0.05 M-MnCl<sub>2</sub>, 0.05 M-ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 얻은 Mn-Zn ferrite 분말의 생성반응에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

(1) 대기상태에서 합성시 약 30°C 이하에서 amorphous상, 40°C 9시간 이하, 60°C 7시간 이하, 80°C 4시간 이하에서 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeOOH solid solution상의 공존 영역이 존재하며 약 0.01~0.1 μm 정도의 구형에 가까운 입자가 생성된다. 또한 40°C 9시간 이상, 60°C 7시간 이상, 80°C 4시간 이상에서는 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeOOH solid solution, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel상의 공존 영역이 존재한다. 그리고 입자의 크기는 약 0.06~0.15 μm의 입자들로 형성되며 입자의 형상은 다량의 구형 및 소량의 입방체상 spinel 입자와 구형에서 변형된 입자가 생성된다.

(2) Air 상태에서 합성시 약 30°C 이하에서 amorphous상, 40°C 4시간 이하, 60°C 2시간 이하에서 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeOOH solid solution, α-FeOOH, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel상의 공존 영역이 존재하고, 40°C 5시간 이상, 60°C 3시간 이상에서 α-FeOOH, Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel상이 공존한다. 80°C 1시간 이하에서는 Fe(OH)<sub>2</sub> solid solution과 δ-FeOOH solid solution 및 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel상이 공존하며 80°C 2시간 이상에서 약 0.1~0.2 μm의 입방체상 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel 단일상이 생성된다. 그리고 α-FeOOH가 생성된 영역에서는 α-FeOOH 생성에 기인한 침상입자가 생성된다.



(3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가하여 합성시 합성시간에 관계없이 최종 생성물이 생성되며 약 30°C 이하에서 amorphous상, 40°C에서 δ-FeOOH solid solution, 60°C에서 δ-FeOOH solid solution과 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel의 공존영역, 80°C에서 Mn-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel 단일상이 생성된다. 그리고 입자의 생성은 약 0.02~0.05 μm의 구형입자가 생성된다.

## REFERENCES

1. K. Kugimiya, E. Hirota, "A Hot Pressed Coprecipitated Ferrite and Its Application to Magnetic Heads," IEEE Transactions on Magnetics, **Mag-13**(5), 1472-1474 (1977).
2. A. Petrovich, K. Kumar, "Homogeneous Fine-Grained Mn-Zn Ferrite by sintering of Colloidally Precipitated Powders," *J. Appl Phys.*, **64**(10), 5644-5646 (1988).
3. T.Y. Tseng, J.C. Lin, "Preparation of Fine-Grained Ni-Zn Ferrite," *Journal of Materials Science Letters* **8**, 261-262 (1989).
4. T. Takada, Y. Bando, "Ion Distribution of Manganese Ferrite Prepared by Wet Method," Proceedings of the International Congerence, Ferrites, 29-31 (1970).
5. K. Nakatsuka, T. Okada, "On the Some Properties of Cu-ferrite by Wet Method," *J. Jpn. Soc Powder & Powder Metall.*, **19**(5), 7-10 (1972).
6. M. Kiyama, "The Formation of Maganese and Cobalt Ferrites by the Air Oxidation of Aqueous Suspensions and Their Properties," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **51**(1), 134-138 (1978).
7. H. Robbins, "The Preparation of Mn-Zn Ferrites by Co-Precipitation," Proceedings of the International Conference, Sep.-Oct. 7-10 (1980).
8. T. Nakajima, "Effect of pH Value on Sintered Co-Precipitation Mn-Zn Ferrite," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall.*, **17**(2), 11-15 (1970).
9. F.S. Li, D.S. Yue, H.X. Zeng, X.F. Liu, "A Study of Formation Process of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Prepared by Oxalate Coprecipitation," *Hyperfine Interaction* **41**, 525-528 (1988).
10. T. Takada, M. Kiyama, "Preparation of Ferrites by Wet Method," Proceedings of the International Conference, Ferrite, July. (1970).
11. W. Feitknecht, H.R. Christen, H. Studer, *Z. Anorg. Chem.*, **283**, 88 (1956)
12. 岡本祥一, "各種 金屬イオンによるの δ-オキシ 水酸化鐵の置換體およびその磁性," *工業化學雜誌* 第67卷 第11號, 149 (1964).
13. O. Muller, R. Wilson, W. Krakow, "δ-FeO(OH) and its Solid Solutions," *Journal of Materials Science* **14**, 2929-2936 (1979).
14. Y. Suwa, S. Hirano, K. Itozawa, S. Naka, "Preparation of Spinel Ferrite by Hydrolysis of Metal Acetylacetonates," Proceeding of the International Conference, Ferrites, Sep.-Oct. 23 (1980).
15. J. Preudhome and P. Tarte, "Infra-Red Studies of Spinel-I: A Critical Interpretation, II: The Experimental Bases for solving the Assignment Problem and III: The Normal II-III Spinel," *Spectrochim Acta*, **27A**, 961-945 and 1817 (1971).