Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 5, pp. 543~548, 1995.

수열합성법에 의한 Li-ferrite 분말 제조

이종현 · 강 용* · 원창환 · 천병선
충남대학교 급속응고신소재연구소
*충남대학교 화학공학과
(1994년 12월 27일 접수)

Preparation of Li-ferrite Powders by Hydrothermal Method

Jong-Hyeon Lee, Yong Kang*, Chang-Whan Won and Byong-Sun Chun
Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University,
*Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University
(Received December 27, 1994)

요 약

본 연구에서는 철염과 리튬염을 수열반응시켜 Li-ferrite 분말을 합성하였다. 제조된 분말의 결정구조, 미세구조 및 자기적 특성은 X선 회절분석기, 화학분석기, 주사전자현미경, 시료 진동형 자력계등을 이용하여 측정하였다. 실험 결과 Li-ferrite 합성시 $FeSO_4$ 및 $FeCl_2$ 등 2가 철염을 사용할 경우 Fe_3O_4가 형성되었으며 3가 철염인 $FeCl_3$를 사용하여 Li-ferrite를 합성할 수 있었다. Li-ferrite의 형성 속도는 반응온도가 증가할 수록 커졌으며, 합성시 최적조건은 $Fe^{+++}/Li^{+}=2$, pH 13, 반응온도 250℃, 반응시간 120분이었다. 최적조건에서 생성된 분말은 0.4 μm의 평균입자크기를 지닌 구형의 입자였으며 비교적 잘 분산되어 있었다. 한편, 포화자화는 이론적인 값에 근접한 65 emu/g이었다.

ABSTRACT

Li-ferrite powders were prepared from mixture of Fe and Li salts using a hydrothermal method. Their crystal structure, microstructure and magnetic property were investigated with X-ray diffraction analysis, chemical analysis, SEM, and VSM. In the case of using $FeCl_3$ as a precursor, Li-ferrite powders were synthesized. However, Fe_3O_4 was formed when the precursor was a divalented Fe_2SO_4 or $FeCl_2$. The precipitation rate of Li-ferrite was increased as the reaction temperature increased. The optimum conditions of synthesis were the mole ratio of $Fe^{+++}/Li^{+}=2$, pH 13, the reaction temperature of 250℃ and the reaction time of 120 min. With this condition, the spherical particles with good dispersion were obtained with average particle size of 0.4 μm and saturation magnetization of 65 emu/g.

Key words*: *Li-ferrite, Hydrothermal method

1. 서 론

Li-ferrite는 micro wave용 soft ferrite로써 높은 curie temperature(653℃)를 지녀 사용 온도 범위가 넓으므로 초 고주파용 antenna 소재로 이용되고 있다[1]. 종래의 Li-ferrite 분말의 합성법에는 Li_2O와 Fe_2O_3를 적정 몰비로 혼합하여 하소(calcination)한 후 분쇄하는 고상반응법이 있다[2]. 그러나 이 방법은 milling media에 의한 불순물이 혼입되어 소결시에 불균일 입자 성장이 일어나 물리·화학적 성질에 해로운 영향을 미치게 되는 경우가 있었다. 따라서 공침법[3], 수열법 등 습식법에 의한 합성법이 연구되고 있는데 공침법의 경우 Li^{+}이 형성하는 모든 염의 물에 대한 용해도가 매우 커 침전을 시키기가 어려워 침전제로서 stearic acid를 사용하므로 하소단계에서 최종 생성 분말이 응집되는 경향이 있었다[4]. 따라서 분말의 응집을 야기시키는 하소단계를 거치지 않고 단분산성의 분말을 얻을 수 있는 수열합성법이 관심을 끌고 있다[5-8]. 그러나 ferrite의 합성에 있어서 수열합성법은 아직 그 반응 기구가 명확히 규명되어 있지 않고 열역학적 data도 부족한 실정이므로 시행착오에 의해 실험이 진행되어

왔기 때문에[6] 합성 가능한 물질이 고온(수열조건)에서의 전기화학적 특성들이 규명된 Magnetite, Mn-ferrite, Sr-ferrite등 M^{-2}의 원소가 첨가된 일부 ferrite로 제한되어 있다. 본 실험에서는 수열합성법에 의한 Li-ferrite 합성시 precursor의 종류 및 몰비, pH, 반응 온도등이 생성물의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용시약

본 실험에서는 Li-ferrite를 합성하기 위하여 $FeSO_4$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, Li_2SO_4, LiCl과 침전제로서 KOH를 사용하였으며 모두 일본 순정화학주식회사의 1급 제품이었다.

2.2. 분말합성

수열법에 의한 Li-ferrite 분말합성시 제조 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 2가 철염으로써 $FeSO_4$, $FeCl_2$, 3가 철염으로써 $FeCl_3$ 등을 각각 증류수에 소정농도로 용해시킨 후 이들을 일정 몰비로 혼합하고 pH 조절제인 KOH로 pH를 조절한 후 stainless steel 재질의 수열반응용기(Autoclave, Parr사 제품)에 장입 후 150~250℃로 수열합성을 행한다. 이때 얻어진 분말을 수세, 여과 및 건조과정을 거쳐 하소공정 없이 ferrite 분말을 얻을 수 있었다.

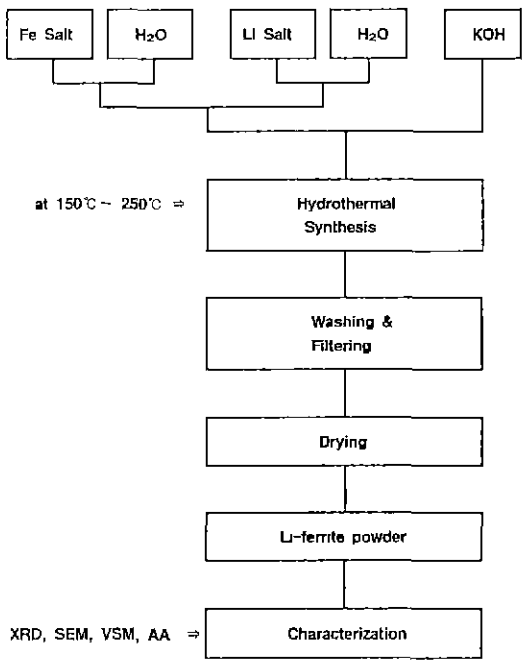

Fig. 1. Flow chart of hydrothermal synthesis for Li-ferrite powder

2.3. 분석

각 조건에서 합성된 분말의 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku Geigerflex Model 2028)를 사용하였고 ferrite의 자기적 특성을 측정하기 위하여 시료진동형 자력계(*LDJ 9500*)를, 형성된 분말의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경(Akashi사 DS-130)을 사용하였다. 생성물내의 Li^+ 함량의 분석에는 원자흡광분석기를 이용하였으며 입도분포는 Malvern Co.의 Autosizer IIc를 사용하였다. 자기적 특성을 측정하기 위한 시료는 ferrite 분말 0.1 g을 cellulose capsule에 최대한 충진 후 탈지면으로 봉인하였으며, 원자흡광분석 시료는 분말을 염산에 용해하여 1000배 희석 후 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

수열반응시 적절한 출발원료를 찾기 위하여 Fe^{++} 및 Fe^{+++}를 사용하여 실험을 행한 후 최종생성물의 상을 관찰하였다. Table 1과 같이 Fe^{++} 인 $FeSO_4$와 $FeCl_2$를 사용하여 60분 반응시켰을 경우 Li-ferrite의 형성에 앞서

Table 1. Final Products Synthesized by Hydrothermal Process (pH regulator: KOH, reaction temperature: 250℃, reaction time: 60 min, Fe^{++}, Fe^{+++} : Li^+ = 1 mol : 0.5 mol).

Precursor		pH	Product	Saturation Magnetization (emu/g)	Li Content (wt %)
$FeSO_4$	Li_2SO_4	9	Fe_3O_4	93.0	0
		11	〃	94.0	0
		13	〃	94.3	0
$FeCl_2$	LiCl	9	Fe_3O_4	92.0	0
		11	〃	93.5	0
		13	〃	94.4	0
$FeCl_3$	LiCl	9	Fe_2O_3	5.0	0
		11	Fe_2O_3 + $LiFe_5O_8$	20.4	1.0
		13	〃	58.6	1.3
Theoretical Value			$LiFe_5O_8$	65.3	1.6
〃			Fe_3O_4	95.0	0
〃			γ-Fe_2O_3	85.0	0

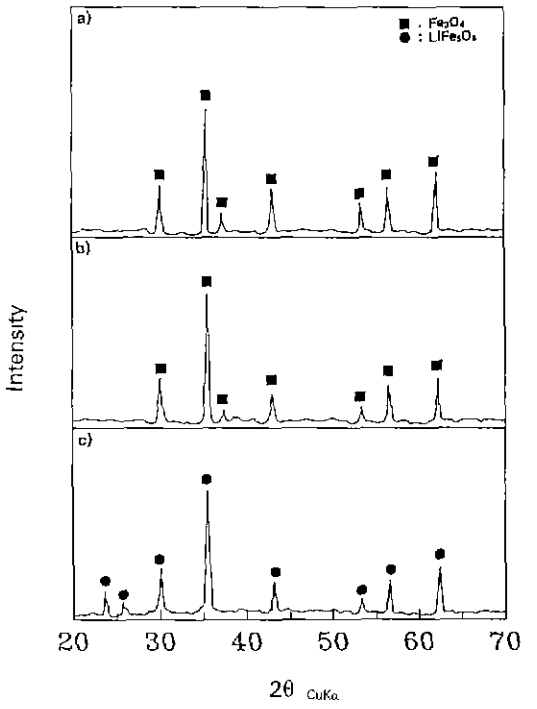

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the product with various precursors. (pH regulator: KOH, reaction temperature: 250℃, reaction time: 60 min, Fe^{+3}, Fe^{-+}/Li^{+}=2)
a) $FeSO_4$: Li_2SO_4, b) $FeCl_2$: LiCl, c) $FeCl_3$: LiCl

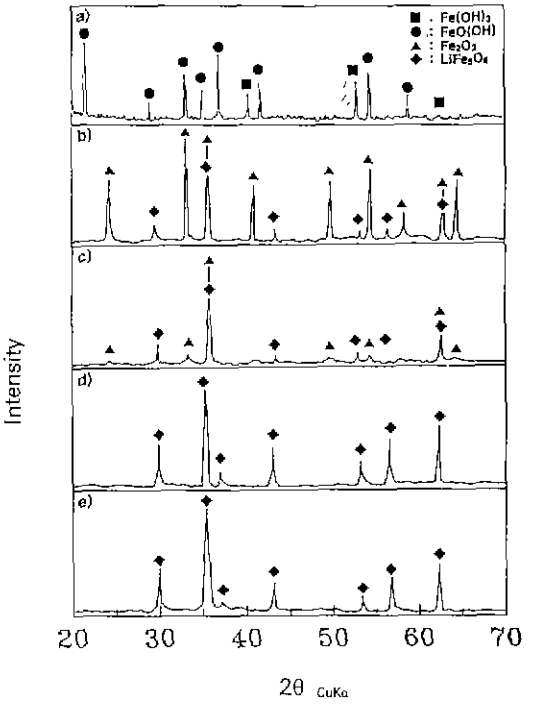

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the product with various reaction temperature (pH regulator: KOH, reaction time: 120 min, Fe^{+3}/Li^{+}=2)
a) 150℃, b) 175℃, c) 200℃, d) 225℃, e) 250℃

Fig. 2와 같이 Fe_3O_4가 본 실험의 pH 영역인 pH 9, 11, 13에서 생성되었다. 이는 Fe^{-2}로부터 생성된 $Fe(OH)_2$가 알카리 영역에서는 중간생성물을 형성하지 않고 직접 Fe_3O_4로 변태된다는 Feitknecht[9]의 실험 결과와 일치하며 Li-ferrite를 합성하기 위해서는 Fe_3O_4가 생성되는 조건을 피하여 실험을 행할 필요가 있다. 한편 Fe^{+3}의 경우 佐藤壽彦[10]와 Kiyama[11]의 보고에 의하면 알카리 영역에서 비정질의 $Fe(OH)_3$를 형성하며 활성상태의 $Fe(OH)_3$를 거쳐 Fe_2O_3를 형성한다. 이때 준안정상의 $Fe(OH)_3$로부터 침전제의 종류, pH, 반응온도, 반응시간등의 조건변화에 따라 다양한 ferrite 상을 얻을 수 있다. 본 실험에서는 Fe^{-+}의 경우 pH 9에서는 hematite가 형성되었으나 pH를 11, 13으로 변화시킴에 따라서 최종산물내에 Li-ferrite의 존재를 Fig. 2의 XRD Chart를 통하여 확인하였다. 따라서 출발원료로는 철 3가 이온의 $FeCl_3$가 적당함을 알 수 있었고, 차후 실험은 출발원료로서 $FeCl_3$와 LiCl을 사용하였다. 그러나 Li-ferrite, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3등 spinel형 ferrite는 그 결정구조의 유사성으로 인하여 XRD 측정상의 민감도에 따라 동일 물질로 판단될 우려가 있으므로 본 실험에서는 형성 가능한 Fe_3O_4와 γ-Fe_2O_3를 염두에 두고 포화자화와 Li^{-}의 함량을 측정하여 Table 1의 Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3등의 이론치와 비교하여 Li-ferrite의 합성 유무를 결정하였다. Table 2와 같이 $FeCl_3$와 LiCl의 몰비 1 : 0.5, 반응온도 150℃에서는 반응개시 5분~25분까지는 $Fe(OH)_3$가 비정질 상태로 존재하였으며, 35분 이후에는 goethite와 hematite가 동시에 생성되었고 반응시간 120분에서는 미량의 Li^{+}이 검출되었지만 Fig. 3 a)와 같이 XRD pattern 상에는 나타나지 않았다. 반응온도 175℃에서는 반응시간 5분부터 hematite와 Li-ferrite가 혼재되어 생성되었으며 시간이 경과됨에 따라 포화자화값과 Li^{-} 함량이 점차 증가함을 보였으나 120분 반응시킨 후에도 Fig. 3b)와 같이 순수한 Li-ferrite는 형성되지 않았다. 한편, 반응온도 200℃에서는 반응시간 35분까지 반응 생성물중의 Li^{+} 함량이 급격히 증가하다가 그 이후부터는 증가폭이 둔화되었으며 반응시간 120분에서 이론적인 Li-ferrite의 포화자화값과 Li^{+} 함량을

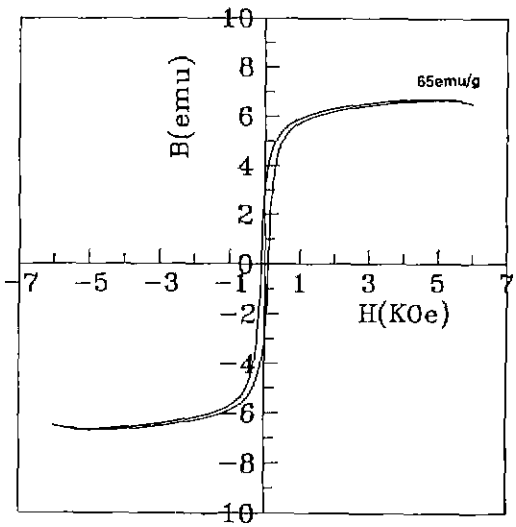

Fig. 4. Hysteresis loop for $LiFe_5O_8$ synthesized by Hydrothermal Process. (pH regulator: KOH, reaction temperature: 250℃, reaction time: 120 min, $Fe^{++}/Li^{+}=2$)

얻었지만 Fig. 3c)의 XRD 분석결과 미량의 hematite가 잔류함을 확인하였다. 225℃와 250℃의 경우는 반응시간이 증가함에 따라 hematite 상이 감소하다가 반응시간 120분에서 spinel 단일상을 얻었고 Li^{+} 함량 측정결과 이론적인 Li-ferrite의 값과 거의 근접한 값을 얻었다. 이처럼 hematite 상이 생성되었다가 시간의 경과에 따라서 Li-ferrite 상으로 변태되는 양상은 침전된 $Fe(OH)_3$가 온도가 상승함에 따라 Fe_2O_3로 변태되었다가 임계조건에서 용해되어 액상인 Li(OH)와의 반응에 의해 재결정과정을 거쳐 Dawson[6]이 제안한 용해 재결정반응(dissolution/precipitation reaction)에 의해 Li-ferrite 입자가 생성되는 것으로 사료된다. 한편 본 실험의 최적조건인 250℃에서 120분 합성된 시료의 자기적 특성을 측정한 결과 Fig. 4와 같은 자기이력곡선을 얻었다. 포화자화는 Li-ferrite의 값과 거의 근접한 값인 65 emu/g이었으며 전형적인 soft ferrite의 이력곡선이었다. Fig. 5는 반응온도 150℃, 200℃ 및 250℃에서 120분 반응시킨 시료의 주사전자 현미경 사진이다. 낮은 반응온도에서는 입자가 완전히 생성되지 않은 상태로 존재하다가 반응 온도가 증가할 수록 구형의 입자가 점차 형성되는 현상을 관찰하였으며 생성물의 size를 측정한 결과 Fig. 6과 같이 0.4 μm 내외의 입도분포가 균일한 입자임을 확인하였다.

Table 2의 결과를 바탕으로 한 Li-ferrite가 생성되지

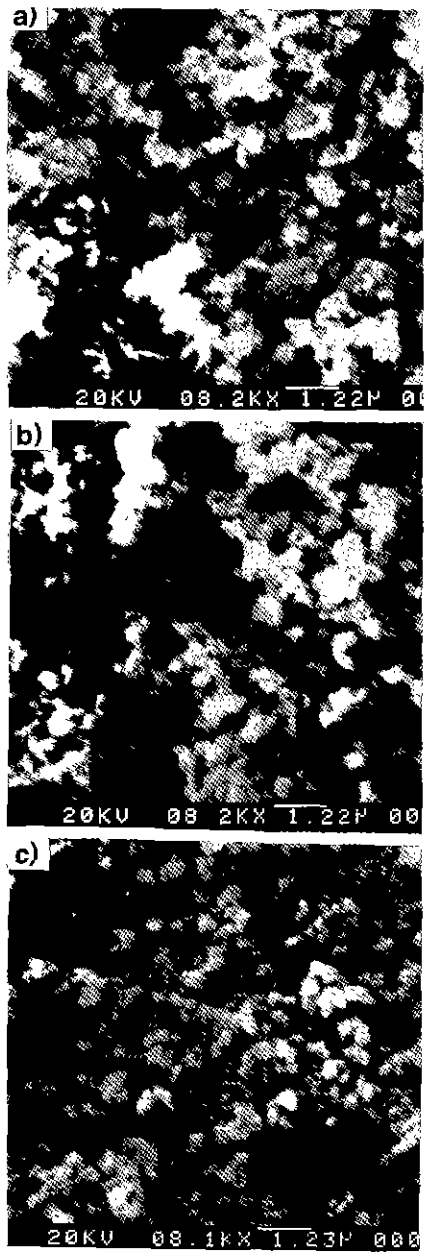

Fig. 5. SEM micrographs of the product as a function of reaction temperature. (pH regulator: KOH, reaction time: 120 min, $Fe^{++}/Li^{+}=2$)
a) 150℃, b) 200℃, c) 250℃

않은 150℃를 제외한 Li-ferrite의 수율은 Fig. 7과 같이 175℃에서는 반응시간이 경과함에 따라서 수율 변화가 크지 않았으나 185℃ 이상에서는 현저히 증가하여 250℃에서는 반응시간 25분일 때 수율이 99%이었다.

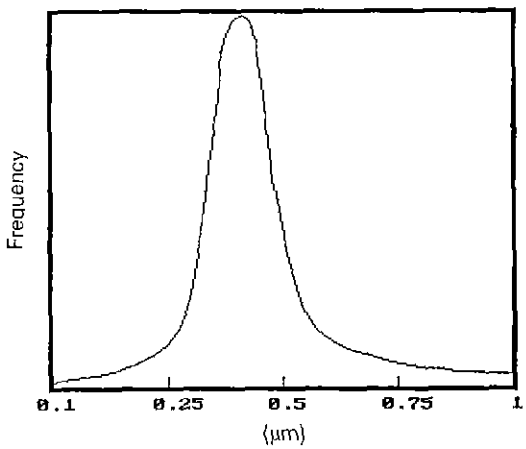

Fig. 6. Particle size distribution for final product at optimum condition. (pH regulator: KOH, reaction temperature: 250℃, reaction time: 120 min, $Fe^{+++}/Li^{+}=2$)

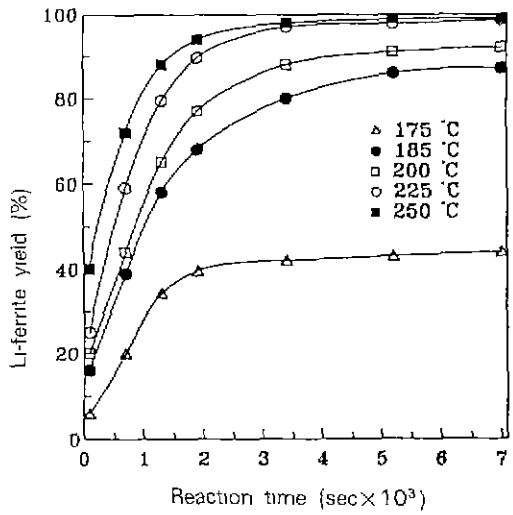

Fig. 7. Precipitation rates of Li-ferrite in terms of yield vs. time. (pH regulator: KOH. $Fe^{+++}/Li^{+}=2$)

Table 2. Final Products Synthesized by Hydrothermal Process (pH regulator: KOH).

Precursor		Reaction Temperature (℃)	Reaction Time (Min)	Product	Saturation Magnetization (emu/g)	Li Content (wt %)
$FeCl_3$ (mol)	LiCl (mol)					
1	0.5	150	5	$Fe(OH)_3$ (Amorphous)	0	0
			15	〃	0	0.016
			25	〃	0	0.07
			35	$FeO(OH)+Fe_2O_3$	0	0.11
			60	〃	0	0.14
			90	〃	0	0.14
			120	$FeO(OH)+LiFe_5O_8$	2.0	0.14
1	0.5	175	5	$Fe_2O_3+LiFe_5O_8$	1.5	0.1
			15	〃	1.5	0.34
			25	〃	4.7	0.57
			35	〃	5	0.66
			60	〃	10.0	0.69
			90	〃	12.4	0.7
			120	〃	12.4	0.72
1	0.5	200	5	$LiFe_5O_8+Fe_2O_3$	2.4	0.34
			15	〃	20.1	0.9
			25	〃	56.0	1.26
			35	$LiFe_5O_8$	58.0	1.48
			60	〃	61.5	1.61
			90	〃	63.2	1.63
			120	〃	65.4	1.65

Table 2. Continued

Precursor		Reaction Temperature (℃)	Reaction Time (Min)	Product	Saturation Magnetization (emu/g)	Li Content (wt %)
$FeCl_3$ (mol)	LiCl (mol)					
1	0.5	225	5	$LiFe_5O_8+Fe_2O_3$	4.0	0.42
			15	〃	23.3	0.99
			25	$LiFe_5O_8$	57.0	1.33
			35	〃	60.1	1.51
			60	〃	63.1	1.63
			90	〃	63.3	1.64
			120	〃	65.3	1.66
1	0.5	250	5	$LiFe_5O_8+Fe_2O_3$	12.1	0.67
			15	〃	58	1.29
			25	$LiFe_5O_8$	61	1.59
			35	〃	64	1.64
			60	〃	65.2	1.66
			90	〃	64.9	1.66
			120	〃	65	1.66

4. 결 론

수열합성법에 의하여 Li-ferrite를 합성한 결과 각 조건이 최종생성물에 미친 영향 및 분말의 특성은 다음과 같다.

1. 출발원료로 Fe^{++} 인 $FeSO_4$ 및 $FeCl_2$를 사용할 경우 Fe_3O_4의 형성으로 Li-ferrite의 합성은 불가능 하였으며, Fe^{+++}로써 $FeCl_3$를 출발원료로 사용하여 Li-ferrite를 제조하였다.

2. $Fe^{+++}/Li^{+}=2$로 고정시키고 KOH로 pH 13을 유지하여 수열반응시킨 결과 200℃에서는 35분, 225℃에서 25분, 250℃에서 25분부터 spinel 단일상 Li-ferrite 분말을 얻었다.

3. $Fe^{+++}/Li^{+}=2$, pH 13, 반응온도 250℃에서 120분 반응시켜 얻은 Li-ferrite 분말의 전자현미경 관찰결과 입형은 구형이었으며 비교적 분산성이 양호하였고 입자 size는 0.4 μm이었다.

4 자기적 특성 측정 결과 포화자화는 65 emu/g으로써 이론적인 값과 거의 근접하였고 자기이력곡선도 전형적인 soft ferrite의 pattern 임을 관찰하였다.

REFERENCES

1 R K. Mishra *et al*, "Material Loss and High Temperature phase Transition in Lithium Ferrite," *J Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 121 (1978).

2. Relva C. Buchnan, "Ceramic Materials for Electronics," University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana, Illinois, 2nd Ed., 225.

3. K S. Mazdiyasni *et al, J Am. Ceram Soc*, **52**(10), 523 (1969).

4. 이종현, 원창환, "공침법에 의한 Li-ferrite 분말 제조," 대한금속학회지, **32**(3), 265-271 (1994)

5. J S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley & Sons. Inc., New York, 55 (1988).

6. W.J. Dawson. "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders." *Ceramic Bulletin*, **67**(10), 1673 (1988).

7. S.I. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics," *Ceramic Bulletin*, **66**(9), 1342 (1987).

8. G.W. Morey, "Hydrothermal Synthesis," *J. Am, Ceram. Soc*, **36**(9), 279 (1953)

9. F. Hasegawa and K. Tozawa, "Size Control of Iron-Oxide Synthesized by the Hydrothermal Process," *ICF Conf Proc.* **6th**. 115 (1992).

10. 佐藤壽彦, 杉原眞, 齋藤實, "スピネル型微粒子 フエライトの 生成," 工業化學雜誌, **65**(11). 1748-1753 (1962).

11. M. Kiyama, "Condition for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe_2O_3 from Aqueous Suspensions," *Bull. Chem Soc. Jpn.*, **49**(7), 1855 (1976).