

## 산화철 폐촉매로부터 합성된 NiZn - 페라이트의 자기적 특성

황 연<sup>†</sup> · 권순길\* · 이효숙\*\* · 제해준\*\*\* · 박상일

서울산업대학교 재료공학과

\*국방과학연구소 기술연구본부

\*\*한국지질자원연구원 자원활용연구부

\*\*\*한국과학기술연구원 재료연구부

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 15일 승인)<sup>††</sup>

## Magnetic Properties of NiZn-ferrite Synthesized from Waste Iron Oxide Catalyst

Yeon Hwang<sup>†</sup>, Soon-Kil Kwon\*, Hyo-Sook Lee\*\*, Hae June Je\*\*\* and Sang Il Park

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

\*R & D Center, Agency for Defence Development, Taejon 305-600, Korea

\*\*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Taejon 305-350, Korea

\*\*\*Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 15, 2001)<sup>††</sup>

### 초 록

석유화학 공정 중 Styrene Monomer(SM) 공정에서 발생하는 산화철 폐촉매는 산업 폐기물로서 전량 매립되고 있는데, 이를 출발 원료로 사용하여 NiZn - 페라이트를 합성하였고 그 자기적 특성을 조사하였다. 산화철 폐촉매 펠렛을 분쇄한 후 NiO 및 ZnO를 혼합하여 900°C에서 하소하고 1230°C에서 5시간 소결하여 스핀넬형 페라이트 소결체를 얻었다. Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x=0.36, 0.50, 0.66) 조성에 대하여 초투자율을 측정하였고, S-parameter를 측정하여 반사 감쇄량을 계산하였다. 산화철 폐촉매를 이용하여 X-band 주파수 영역에서 높은 전자파 흡수능을 갖는 전파흡수체를 제조할 수 있음을 확인하였다.

### ABSTRACT

NiZn-ferrite was synthesized from waste catalysts, which were produced from styrene monomer process and buried underground as an industrial wastes, and its magnetic properties were investigated. Nickel oxide and zinc oxide powders were mixed with finely ground waste catalysts, and spinel type ferrite was obtained by calcination at 900°C and sintering at 1230°C for 5 hours. The initial permeability was measured and reflection loss was calculated from S-parameters for the composition of Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0.36, 0.50, 0.66). NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst showed a feasibility for the use as electromagnetic wave absorber in X-band.

**Key words :** Waste iron oxide catalyst, NiZn-ferrite, Electromagnetic wave absorber, Recycling

### 1. 서 론

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본 물질로 하는 산화철 촉매는 석유화학 공정 중 SM 합성의 탈수소 반응에 사용되는데, 약 2년 정도 사용하면 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 환원되어 폐기물로 버려지게 된다. 폐기량은 연간 1400톤 정도 발생하며 이는 2종 폐기물로 분류되어 처리업체에 의해 매립되고 있다. 산화철 촉매는 70% 이상의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>O, CeO<sub>2</sub>, MgO, MoO, CaO 등을 포함하고 있는데, 폐촉매의 매립은 70% 이상의 산화철 자원을 낭비할 뿐만 아니라 폐촉매에 함유된 알칼리 성분이 비나 침출수에 의해 용출되어 토양과 지하수 등을 오염시키는 심

각한 환경문제를 야기하고 있다.

산화철 촉매는 수 mm 크기의 펠렛 형태로 제조되므로 촉매수명이 끝난 폐촉매는 분리수거가 용이하고 대량으로 발생하기 때문에 재활용의 측면에서 볼 때 적합한 대상이 될 수 있다. 산화철 원료를 이용한 국내 전자기 부품, 석유 화학 등 관련산업은 최근 양적으로 괄목할 만한 성장을 거듭하고 있는데, 국내의 산화철 원료공급은 철강산업의 발달로 원활하였음에도 불구하고 계속되는 전자산업의 호황으로 soft ferrite용 산화철의 수요가 급증하면서 산화철 원자재 확보가 어려운 편이므로 산화철 폐촉매의 재이용 기술이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 SM 공정에서 발생한 산화철 폐촉매를 사용하여 NiZn-페라이트를 합성함으로써 폐기물을 재이용하고자 하였다. 스핀넬형 페라이트 중에서 MnZn-페라이트는

<sup>†</sup>Corresponding author : yhwang@duck.snut.ac.kr

<sup>††</sup>This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

**Table 1.** Chemical Composition of Waste Iron Oxide Catalyst (wt%)

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	MoO	MgO	CaO	MnO
80.48	8.44	7.37	1.41	1.06	1.22	0.02

주로 고투자율이 요구되는 트랜스포머용 코어, 인덕터, 필터 등으로 사용되므로<sup>1-3)</sup> 불순물 함량이 많은 폐촉매를 원료로 사용해서는 좋은 물성을 기대할 수 없을 것으로 예상된다. 한편 NiZn - 페라이트는 저투자율 재료로서 전자파 흡수체, EMI suppressor 등에 사용되므로<sup>4,7)</sup> 폐촉매를 사용하여도 가능할 것으로 판단된다. 산화철 폐촉매에 NiO 및 ZnO를 첨가하여 NiZn - 페라이트를 합성하였으며, 합성된 페라이트의 초투자율 및 전파흡수능 등의 자기적 특성을 측정하여 그 응용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

산화철 폐촉매를 철제 볼밀을 사용하여 평균입경 0.5 μm로 분쇄하였다. 분말 200 g을 염산을 사용하여 pH를 2로 조정된 수용액 4 l에 넣어 200 rpm으로 1시간 교반하여 폐촉매 중의 K<sub>2</sub>O를 제거한 후 여과하여 건조시켰다. 화학분석한 폐촉매의 조성은 Table 1과 같은데 염산 용액으로 처리하면 폐촉매 중의 K<sub>2</sub>O가 주로 제거되며 다른 성분에는 큰 영향을 미치지 않았다. NiZn - 페라이트를 제조하기 위하여 모자라는 성분인 NiO와 ZnO 분말을 첨가한 후 4시간 동안 혼합하였다.

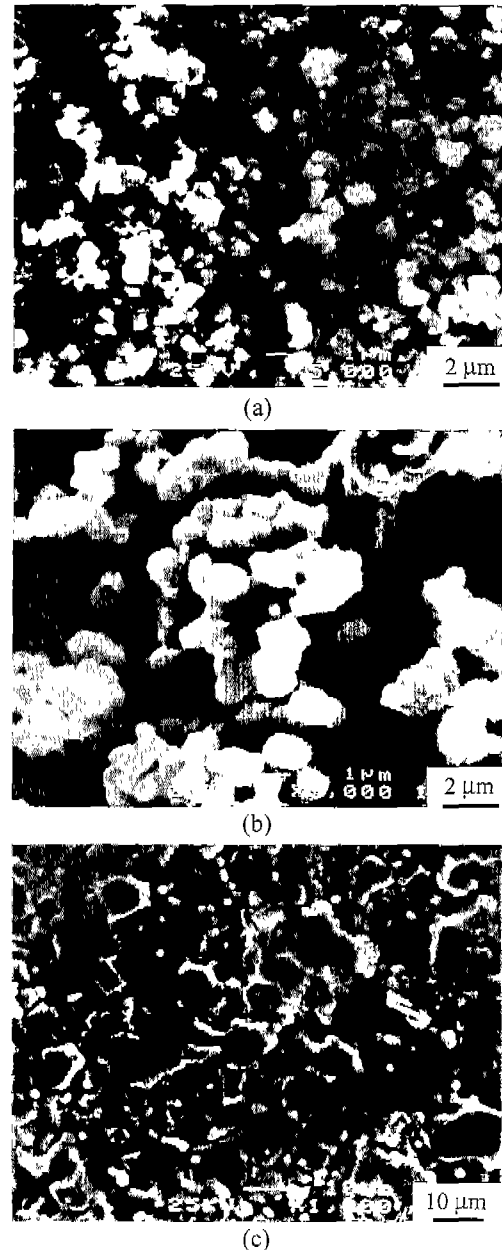
혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 900°C에서 2시간 하소하여 NiZn - 페라이트를 합성하였다. 하소 분말을 알루미늄 유발을 사용하여 재분쇄한 후 직경 18 mmΦ인 원형 몰드를 사용하여 500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 성형 시편을 공기중 분위기에서 전기로를 사용하여 1230°C에서 5시간동안 소결하였다. 승온속도 및 냉각속도는 각각 300°C/h 및 100°C/h이었다.

합성된 페라이트의 상분석은 X-선 분말회절기를 사용하여 30 kV, 30 mA인 조건에서 분석하였고, 소결체의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 소결 페라이트의 초투자율을 측정하기 위하여 외경 22 mmΦ, 내경 11 mmΦ인 toroid형 몰드를 사용하여 위에서와 마찬가지로 성형한 후 소결하였다. Toroid 시편에 에나멜선을 20회 감은 후 임피던스 분석기(HP 4194A)를 사용하여 1 kHz~40 MHz의 주파수 범위에서 임피던스 및 Q-factor를 측정하였고, 초투자율은 측정된 인덕턴스로부터 계산하였다. 합성된 NiZn - 페라이트의 전파흡수 특성을 측정하기 위하여 1230°C에서 5시간 소결한 두께가 약 2.5 mm인 원형 시편을 초음파 절단하여 외경 7 mmΦ, 내경 3 mmΦ인 toroid 형태로 얻은 후 fixture에 꼭 맞게 삽입되도록 연마하였다. 회로망 분

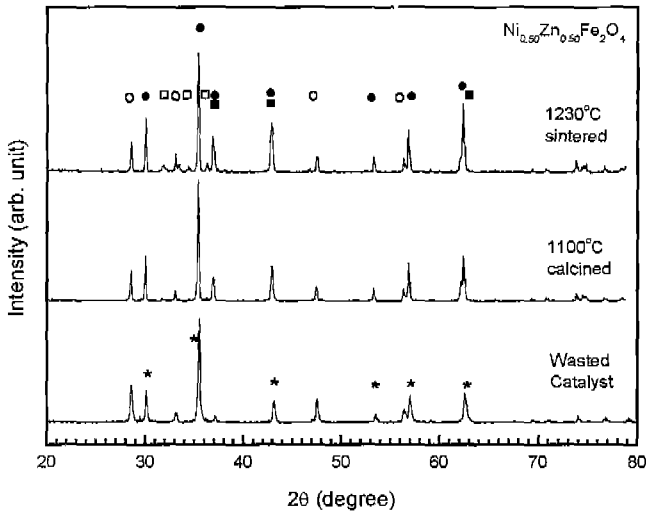
석기(HP 8510B)를 사용하여 2~18 GHz의 범위에서 S-parameter를 측정하였고, 이로부터 복소 투자율과 복소 유전율 등의 재료정수를 계산하여 시편의 반사 감쇠율을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 조성으로 맞추고자 폐촉매 분



**Fig. 1.** Scanning electron microscopy photographs of ferrite powders and sintered body of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composition. (a) Calcined powders at 900°C for 2 h. (b) calcined powders at 1100°C for 5 hrs and (c) sintered at 1230°C for 5 hrs.



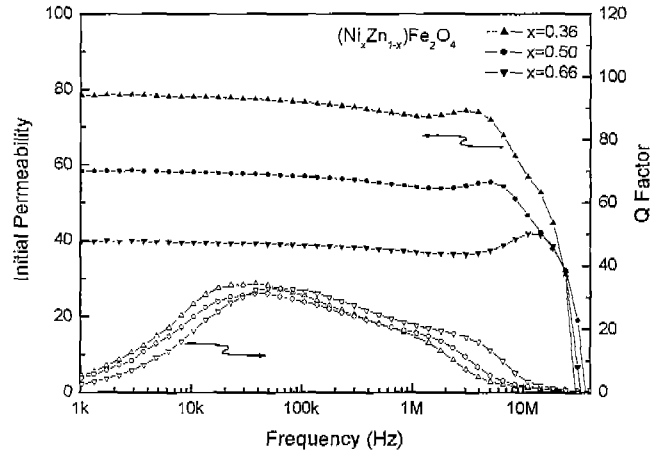
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of wasted catalyst,  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  composition calcined at  $1100^{\circ}C$  and sintered at  $1230^{\circ}C$ . Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite, ○ from cerium oxide, ■ from nickel oxide, □ from zinc oxide and \* from magnetite, respectively.

말에 NiO와 ZnO를 혼합하여  $900^{\circ}C$  및  $1100^{\circ}C$ 에서 하소 한 분말 및  $1230^{\circ}C$ 에서 소결한 시편의 SEM 사진을 나타 낸다.  $900^{\circ}C$ 에서 하소된 분말은  $1\mu m$  이하의 크기를 갖는 것으로 보여지며, 출발 원료인 분쇄 폐촉매의 평균 입경인  $0.5\mu m$  보다 2배정도 성장하였다.  $1100^{\circ}C$ 에서 하소하면  $2\mu m$  정도의 입경을 갖는 것으로 나타났다.  $1230^{\circ}C$ 에서 5시간 소결한 시편의 소결밀도는  $5.38 g/cm^3$ 이었다. 사진에서 관찰되는 구형의 작은 2차상은 EDS 분석 결과 폐촉매에 함유되어 있던  $CeO_2$ 로 나타났다.

Fig. 2는 폐촉매 및 화학 조성분석을 토대로  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  조성으로 조절한 하소 분말 및 소결 시편의 X-선 회절분석 결과이다. SM 공정에 투입된 촉매의 주성분은 hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ )이었으나 폐기된 촉매는 환원되어 그림에서 보듯이 magnetite( $Fe_3O_4$ ) 상으로 변환되었음을 알 수 있다. 그 밖에 촉매에 함유되어 있던 조촉매제인  $CeO_2$ 의 회절 피크가 관찰되었다.

NiO와 ZnO를 첨가하여 합성한 결과 스핀넬 구조를 가진 NiZn-페라이트로 합성되었으나 스핀넬 구조로 완전히 고용되지 않은 NiO 및 ZnO가 소량 관찰되었다. 본 연구에서 사용한 폐촉매는 수입제품으로서 촉매의 정확한 조성은 알려져 있지 않고 단지 화학분석을 통하여 대략적인 조성을 알 수 있을 뿐이다. NiO:ZnO 및 (NiO+ZnO): $Fe_2O_3$ 의 비율을 변화시키면서 상분석한 결과<sup>8)</sup> 화학분석한 폐촉매의 조성을 토대로 계산하여 첨가한 NiO 및 ZnO의 양이 과다하였으며, NiO와 ZnO의 첨가량을 재 조절하여야 단일 스핀넬 상을 얻을 수 있다.

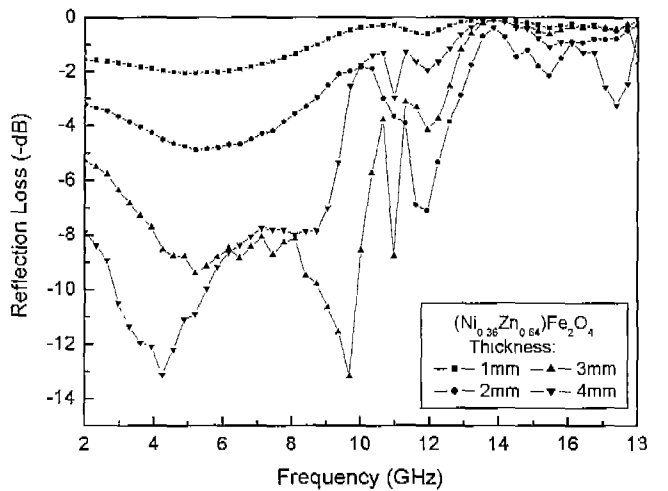
Fig. 3은  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.36, 0.50, 0.66$ ) 조성을  $1230^{\circ}C$



**Fig. 3.** Frequency dependence of initial permeability and Q-factor of  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  composition for  $x=0.36$ ,  $0.50$  and  $0.66$ .

에서 소결한 시편의 초투자율 및 품질계수를 나타낸 그림이다. Zn의 함량이 많아질수록 초투자율이 높아지고 있다.<sup>9)</sup> 투자율이 낮을수록 자벽의 이동시 나타나는 반자기장이 자벽을 원래 위치로 회복시키려 하기 때문에 공명 주파수가 높아지며, Ni의 함량이 많아질수록 공명 주파수는 높아지고 있다.

본 연구에서 합성한 NiZn-페라이트의 경우 다른 문헌에서 발표된 값과 비교할 때 공명주파수는 큰 차이가 없었으나 투자율 및 품질계수는 약간 낮게 나타났다.<sup>10,11)</sup> 또한 Fig. 1의 SEM 사진에서 보듯이  $1230^{\circ}C$ 에서 소결한 시편의 결정 입경은  $10\sim 20\mu m$  정도 되는데, NiZn-페라이트 소결체의 투자율과 결정 입경의 관계와 비교해 보아도 낮은 투자율을 보였다.<sup>12)</sup> 이와 같이 투자율이 낮은 것은 X-선 회절도로부터 알 수 있듯이 스핀넬형 페라이트 이외에도



**Fig. 4.** Microwave reflection loss of ferrite sintered at  $1230^{\circ}C$  for 5 hrs for the  $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$  composition.

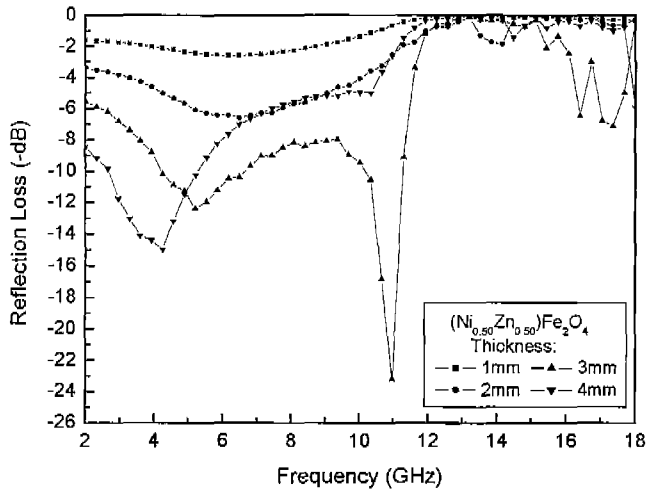


Fig. 5. Microwave reflection loss of ferrite sintered at 1230°C for 5 hrs for the  $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composition.

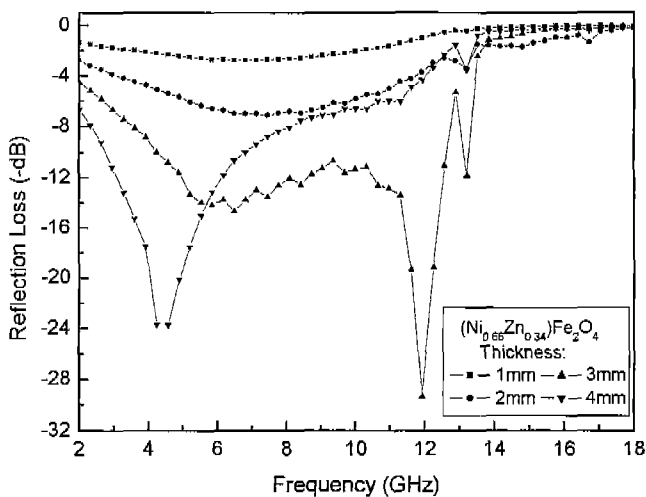


Fig. 6. Microwave reflection loss of ferrite sintered at 1230°C for 5 hrs for the  $\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composition.

$\text{CeO}_2$ 와 같은 비자성 물질이 혼재되어 있고, 또한 스핀넬 구조로 고용되지 못한 NiO 및 ZnO 등이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. Ce의 경우 NiZn-페라이트에 고용되면 투자율 및 밀도를 증가시키고 비저항을 감소시키는 것으로 알려져 있으나,<sup>13)</sup> 고용되지 못한  $\text{CeO}_2$ 는 자기적 특성을 저해하게 된다.

Fig. 4부터 Fig. 6에  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.36, 0.50, 0.66$ ) 조성을 1230°C에서 소결한 시편의 전자파 흡수 특성을 나타내었다. 시편의 두께를 1~4 mm까지 1 mm 간격으로 변화시키면서 반사감쇄율을 계산한 결과 3 mm 이상의 두께에서 전 조성에 대하여 정합 주파수가 관찰되었다. 특히 3 mm 두께의 시편에서 두 개의 정합 주파수가 나타나는데, 일반적으로 소결 페라이트는 고주파 영역에서 자벽이동 및

스핀회전에 의하여 자화되므로 이들에 의한 공명으로 판단된다. 스핀 회전에 의한 자연공명은 자벽공명보다 높은 주파수에서 발생하는 것으로 알려져 있으므로,<sup>14)</sup> 10~12 GHz에 나타나는 공명은 자연공명이고 4 GHz의 공명은 자벽공명에 해당하는 것으로 생각된다. 스핀회전 자화에 의한 공명 주파수  $f_r$ 와 초투자율  $\mu_s$ 는 다음과 같은 관계를 갖고 있다.

$$f_r(\mu_s - 1) = vM_s \quad (1)$$

여기서  $v$ 는 자이로 자기정수,  $M_s$ 는 포화자화이다. 그림에서 보듯이  $x$ 가 작을수록 ( $\text{Zn}^{2+}$  고용량이 높을수록) 자연공명 주파수는 감소하며, 그 반면에 자벽공명 주파수는 조성의 영향을 받지 않고 있다. 시편의 두께가 4 mm인 경우 정합 주파수가 낮은 주파수로 이동하며, 자연 공명에 의한 정합은 거의 나타나지 않았다. 전체적인 반사 감쇄율은 Ni의 함량이 증가할수록 커지는데 이는 복소 투자율의 허수부가 커지기 때문이다.

Fig. 6에서 보듯이  $\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성은 4.2~12.6 GHz의 주파수 대역에서 -10 dB 이상의 반사 감쇄율을 보이고 있다. 따라서 이와 같은 계산으로부터 산화철 폐촉매를 출발 원료로 사용하여 NiZn-페라이트를 제조하면 3 mm 전후의 두께에서 X-band 주파수 영역(8.0~12.4 GHz)에서 높은 전자파 흡수능을 갖는 전파흡수체를 제조할 수 있으리라고 기대된다.

#### 4. 결 론

SM 공정에서 발생하는 산화철 폐촉매를 주원료로 사용하여 NiO 및 ZnO를 첨가하여 고상반응에 의하여 NiZn-페라이트를 합성하고 초투자율 및 반사 감쇄율을 조사하였다. 폐촉매에는 함유된  $\text{CeO}_2$ 는 페라이트의 합성 후에도 2차상으로서 존재하였으며,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성의 경우 밀도 5.38 g/cm<sup>3</sup>인 소결체를 얻었다.  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.36, 0.50, 0.66$ ) 조성에 대하여 초투자율을 측정하였는데  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성에서 1 kHz에서의 초투자율이 59인 특성을 얻었다. S-parameter를 측정하여 반사 감쇄율을 계산한 결과 두께 3 mm인  $\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성의 소결체는 4.2~12.6 GHz의 주파수 대역에서 -10 dB 이상의 반사 감쇄율을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부 21 C 프론티어 사업-산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. K. Ishino and Y. Narumiya, "Development of Magnetic Fer-

- rites: Control and Application of Losses," *Ceram. Bull.*, **66**(10), 1469-1474 (1987).
2. E. C. Snelling, *Soft Ferrites: Properties and Applications*, 2nd Ed. Butterworths, London, 1988.
  3. S. C. Byeon, H. J. Je, K. H. Ko and K. S. Hong, "Origin of the Initial Permeability of Manganese-zinc Ferrite Polycrystals," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(4), 351-356 (1997).
  4. S. S. Kim, D. H. Han and S. B. Cho, "Microwave Absorbing Properties of Sintered Ni-Zn Ferrite," *IEEE Trans. Magn.*, **30**(6), 4554-4556 (1994).
  5. Z. Cohn, J. Daly and C. Parker, "Advanced Ferrite Materials for Anechoic Chambers," pp. 269-284, in *Magnetic Ceramics*, Ed. by B. B. Ghate and J. J. Simmins, Ceramic Transactions Vol. 47, The American Ceramic Society, Ohio, 1995.
  6. T. Nakamura, S. Yamamoto, T. Tsutaoka, S. Shimizu, E. Hankui and K. Hatakeyama, "Permeability Dispersion of Ni-Zn Ferrite Composite in RF Frequency Region," *Ferrites: Proc. 6th Int'l Conf. on Ferrite (ICF 6)*, 1298-1301 (1992).
  7. J. I. Im, C. W. Kim and T. S. Oh "Evaluations of Radar Absorbing Coating Materials in the Microwave Frequencies," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(6), 571-576 (1999).
  8. Y. Hwang, H. S. Lee and W. C. Lee, "Synthesis of NiZn-ferrite from Waste Iron Oxide Catalyst," *Kor. J. Crystallography*, **12**(1), 20-24 (2001).
  9. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips Tech. Library, 1959.
  10. I. Mikami, "Role of Induced Anisotropy in Magnetic Spectra of Cobalt-substituted Nickel-zinc Ferrites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 678-693 (1972).
  11. U. Varshney and R. K. Puri, "The Effect of Substitution of  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Zn}^{4+}$  Ions on the Magnetic Properties of Nickel Ferrites," *IEEE Trans. Magn.*, **25**(4), 3109-3116 (1989).
  12. H. Igarashi and K. Okazaki, "Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 51-54 (1976).
  13. N. Rezlescu and E. Rezlescu, "The Influence of Fe Substitutions by R Ions in a Ni-Zn Ferrite," *Solid State Commun.*, **88**(2), 139-141 (1993).
  14. G. T. Rado, R. W. Wright and W. H. Emerson, "Ferromagnetism at Very High Frequencies. III Two Mechanisms of Dispersion in a Ferrite," *Phys. Rev.*, **80**(2), 273-280 (1950).