

전해법에 의한 Mn-ferrite 생성

김유상, 황용길

동아대학교 공과대학 금속공학과

The formation of Mn-ferrite by electrolysis

Yu-Sang Kim, Yong-kil Hwang

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714

Abstract

The formation of manganese ferrite has been performed to investigate some properties according to the variation of compositions, pH, current density by electrolysis. It has been found that the amount of oxidized weight of anode were increased with increasing current density. The amount of oxidized weight of anode were most in pH10. As the result of X-ray diffraction $Mn Fe_2O_4$ crystal composition in pH13. When the particles of $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ were heated at 300 °C, it has been shown typical $Mn Fe_2O_4$ (JCPDS Card No. 10-319) in X=1 composition. As the result of SEM observation, the size of $MnFe_2O_4$ particles were about 0.1 μm , the shape of particles were spherical type. According to the above mentioned experimental condition, 0.1-0.5 μm sub-micron particles of manganese ferrite were formed from the wasted manganese dry cell, through washing → reduction → electrolysis.

1. 서 론

자기 헤드용 재료나 코어 재료로 사용되고 있는 페라이트는 1950년 U.S.A의 F. Bergman이 발명¹⁾하여 1956년 Philips사가 개발 활용²⁾ 하면서 부터 활발히 연구 개발되어 왔다. 현재 망간 페라이트계의 제조 또는 연구는 주로 철염과 망간염을 혼합한 후, 알칼리 반응(100°C 이하)에 의한 방법³⁾⁴⁾⁵⁾ 또는 철산화물과 망간산화물을 혼합해서 900°C 부근에서 가열 합성하는 방법⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾에 의해 행해지고 있다. 그러나 습식법에서는 철염등의 관리가 복잡하고 건식법은 완전 혼합 및 고온 처리가 요함으로 경제성, 공해, 원료의 순도등 많은 문제점을 갖고 있기 때문에 이런것을 보완할 목적으로, 본 연구에서는 시약급 망간염과 폐건전지에서 회수한 망간염¹⁰⁾을 전해액으로 사용, 0.2% 저탄소강을 가용성 양극으로, 304 스텐레스강을 음극으로 하여 전기분해법에 의하여 양극을 산화시켜서 소정의 조건에서 전기화학적 합성법에 의해 망간페라이트 합성에 관한 실험을 하여 페라이트 공업과 효과적인 자원 재활용에 관한 기초자료를 제시하고자 하였다.

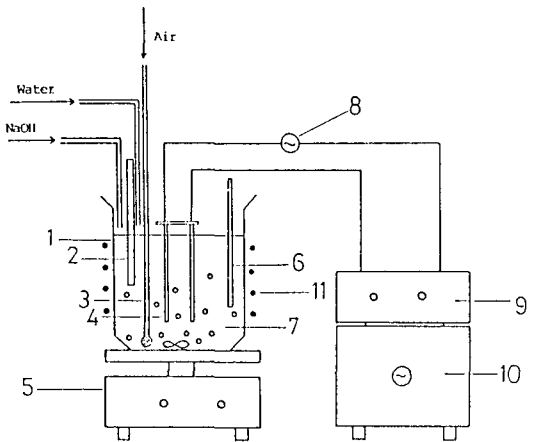
2. 실험방법

2-1. 시료 및 장치

본 실험에 사용한 시료는 1급 시약 $MnSO_4$ 와 Mn폐건전지를 침출한 $MnSO_4$ 용액 및 NaOH(TCI EP)를 사용하였고, 가용성 양극으로는 0.2% 저탄소강을 $30 \times 50 mm^2$ 규격으로 가공한 것과 음극은 304 스텐레스강을 $30 \times 50 mm^2$ 크기로 가공하여 500ml 전해조용 비이커에 조립하고, Silicon 정류기(YS-110-30)에 연결하였다. 전해 실험시에 온도, pH, 교반 및 공기산화를 소정의 조건하에서 조절할 수 있도록 조립한 장치를 Fig. 1에 도시하였다.

2-2. 실험장치

시약급 망간염으로 조제한 전해액과 폐건전지를 소정의 조건으로 환원¹⁰⁾ 시켜서 황산침출하여 정제한 용액을 전해액으로 사용한 용액의 전해온도를 자동온도조절기로서 50°C, 70°C, 80°C로 각각 유지하면서 NaOH를 첨가시키면서 pH를 조정, 공기교반 및 magnetic stirring 하면서 소정의 조건하에서 전기분해한 후 각각의 조건별 양극산화량을 알기 위

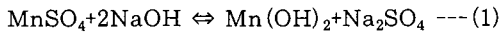


- 1. Reaction vessel
- 2. pH-meter
- 3. Air supplier
- 4. Specimen (anode:Fe, cathode:St.)
- 5. Magnetic stirrer
- 6. Thermo-controller
- 7. MnSO₄
- 8. Multimeter
- 9. Rectifier
- 10. Auto volt. controller
- 11. Heating coil

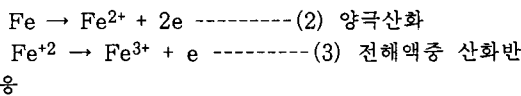
Fig.1 Schematic of reaction vessel and related apparatus for ferrite formation

하여 소정의 시간별 채취하여 직시천평으로 칭량하여 전해조 중에 용존되어 있는 Mn²⁺의 농도와 화학양론적 결합량을 조사하였다. 산화 및 합성반응의 화학양론적 결합량은 화학분석에 의하여 상등액중의 Mn²⁺, Fe³⁺이 검출되지 않는 시점에서 산화반응을 중단한다.

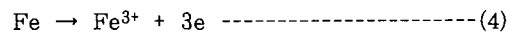
전해조 중의 합성반응은 다음과 같이 생각할 수 있다. NaOH 첨가에 의해 전해액의 pH 조절시에 다음 제 (1) 식으로 부터 Mn(OH)₂가 생성된다.



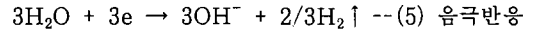
전기분해가 시작되면서 양극의 산화반응은 공기 투입효과와 더불어 제 (3) 식의 반응이 진행된다.



(2) 식과 (3) 식으로 부터 제 (4) 식을 얻을 수 있다.



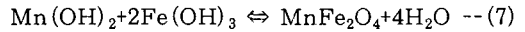
이렇게 산화반응이 진행되는 과정에서 음극반응은 전해액이 알칼리로 변화되었으므로 제 (5) 식과 같이 진행된다.



전해액 중에서는 (4) 식과 (5) 식에서 제 (6) 식과 같이 진행된다.



제 (6) 식은 수용액 중의 Mn(OH)₂와 반응하여 제 (7) 식과 같은 MnFe₂O₄가 얻어진다.



제 (7) 식에서 얻어진 산화물을 반응식에서와 같이 생성되었나를 확인하기 위하여 반응에서 얻은 침전물을 여과후 수세한후 건조하여 X-선 회절분석 (Rigaku, D/max-1A)을 하였으며, 또 TG-DTA (Rigaku, PTC-10A)를 이용해서 열분석을 하고, 주사전자현미경으로 입도의 형상을 관찰하였다.

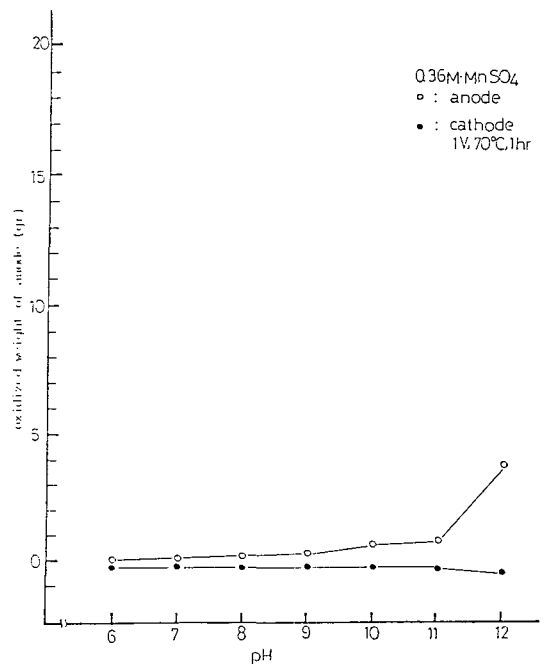


Fig.2. Variation of the electrolytic oxidized weight with the amount of pH in IV

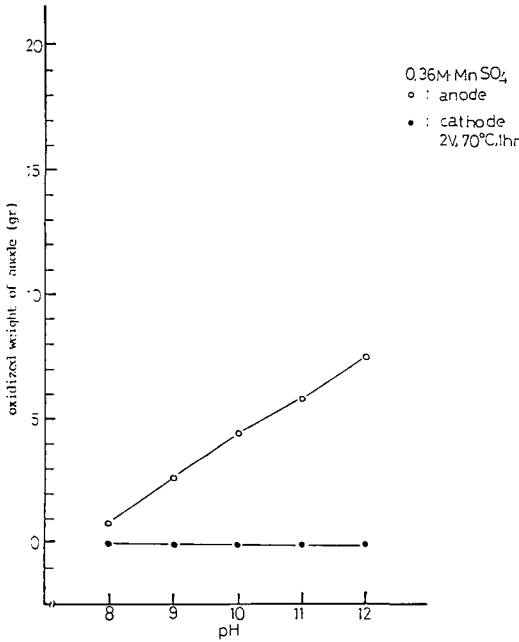


Fig. 3. Variation of the electrolytic oxidized weight with the amount of pH in 2V

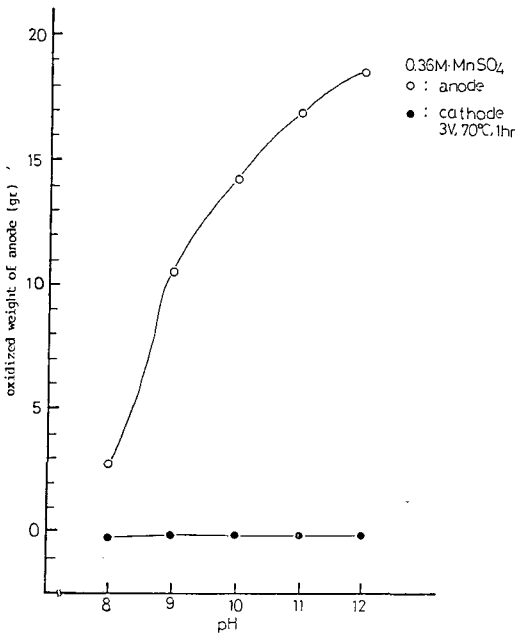


Fig. 4. Variation of the electrolytic oxidized weight with the amount of pH in 3V

3. 실험 결과 및 고찰

0.36M · MnSO₄ 수용액을 전해액으로 사용, 각

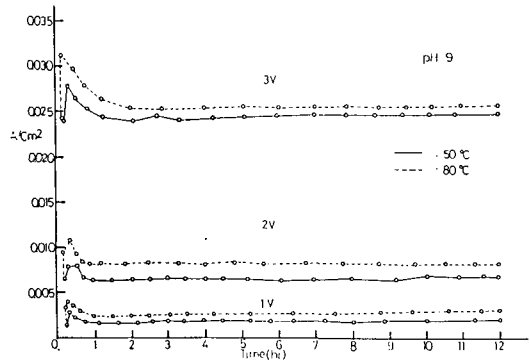


Fig. 5. Variation of the electrolytic current density with the amount of the time in pH9

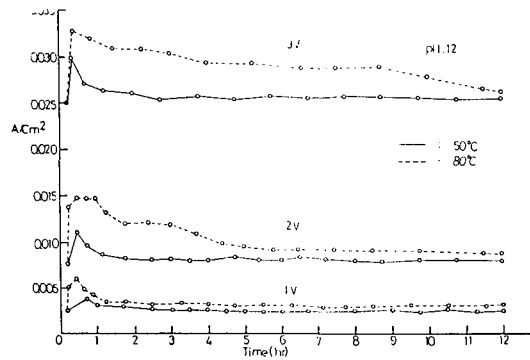


Fig. 6. Variation of the electrolytic current density with the amount of the time in pH12

조건에서 전해 실험한 결과 산화에 의한 양극의 증량감소를 Fig. 2에 제시하였다. 그림에서 보는 바와같이 전해조건 1V, 70°C, 1hr에서 pH가 증가함에 따라 양극산화량이 서서히 증가하다가 pH11에서부터 급격한 증가를 보였으며, Fig. 3, 4는 전해전압을 각 2V, 3V로 증가시켜 실험한 결과로서 전압이 증가함에 따라 pH8에서 부터 현격한 양극산화량의 증가를 보였다. Fig. 5, 6은 pH9, 12에서 각 온도별 전해조건에서 시간경과에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 것으로서, 전해시작 30분 까지는 전류밀도가 증가하는 경향을 보이다가 그 이상에서 감소하여 전해시간 1hr 이상에서 부터 거의 일정치의 전류밀도의 변화를 나타내고 있다. 이것은 전해초기 1hr 이내에서 산화반응이 맹렬히 진행되다가 시간이 경과함에 따라 전해액 중의 수산화철 농도가 증가하면서 부터는 분극이 높아져 전류밀도가 감소하여 약 1hr 후 부터는 전해액 중의 수산화철 농도가 증가하더라

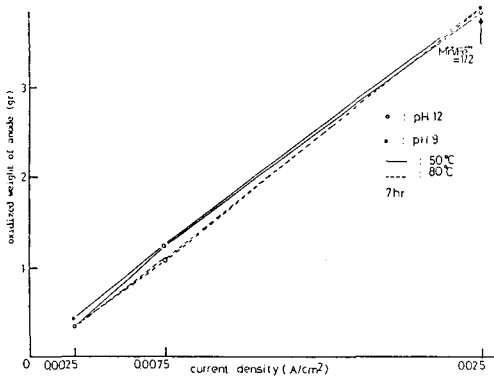


Fig. 7. Variation of the electrolytic oxidized weight with the amount of the current density in 7hr.

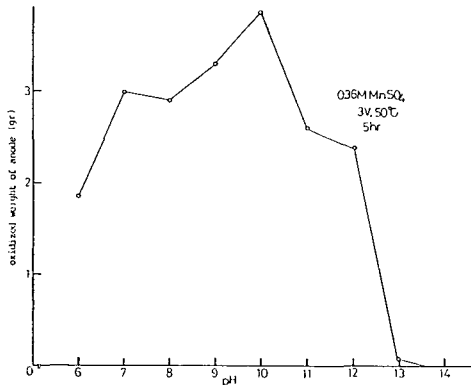


Fig. 8. Variation of the electrolytic oxidized weight with the amount of pH in 5hr.

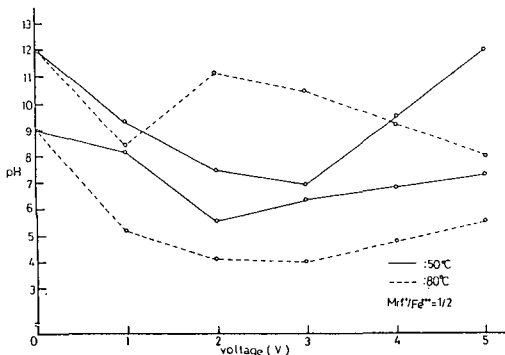


Fig. 9. Variation of the pH with the amount of the voltage for $Mn^{2+}/Fe^{3+} = 1/2$

도 공기교반 및 magnetic stirrer 등에 의한 교반 효과로써 입자의 운동이 거의 균일하게 되어 분극이 거의 일정하게 유지되니까 전류밀도가 거의 일정하

게 유지되는 것으로 생각되며, 또 전해온도 50°C에서 전해한 경우보다 80°C에서 전해했을 경우의 전류밀도가 높은 것은 온도상승에 의한 전해액의 교반 효과의 상승 및 분극의 감소현상 관계로 더 좋은 효과를 보였다고 생각된다. Fig. 7은 전류밀도 변화에 따른 양극산화량을 측정한 결과로서 pH 9, 12, 전해온도 50°C, 80°C에서 모두 직선적인 증가를 보인 것은 Faraday의 법칙, 즉 석출량과 통전량의 비례 관계에 기인한 것으로 사려되며, 전해시간 7hr에서 $Mn^{2+}/Fe^{3+} = 1/2$, 산화량 4.012g을 얻을 수 있었다. Fig. 8의 실험결과 전해시간 5hr으로 정하고 전해온도 50°C, 전해전압 3V의 조건에서 산화합성 시켰을 경우, pH 10에서 가장 많은 양극산화량 약 4g을 얻을 수 있었기 때문에 전해반응의 pH는 10으로 정하였다. Fig. 9는 전해전압 변화에 따른 반응액의 pH를 나타낸 것으로서 전해전압 3V까지는 반응액의 pH가 감소하였으며, 그 이상에서 부터는 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 10은 Fig. 5, 6, 7 및 8의 실험결과로부터 pH 10, 전해온도 50°C, 80°C에서 생성된 망간페라이트를 X-선 회절분석 실험한 결과 전해온도 50°C에서도 80°C와 동일한 화학조성을 확인할 수 있다. 이것은 Tomoen Nakajima의 공침법¹¹⁾에서는 pH 12 이하에서는 망간페라이트가 생성되지 않는다

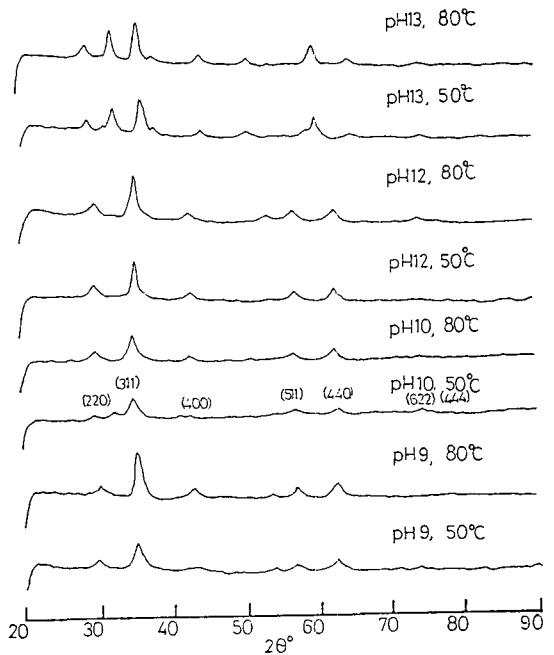


Fig. 10. X-ray diffraction of Mn-ferrite at various pH and temperature, respectively

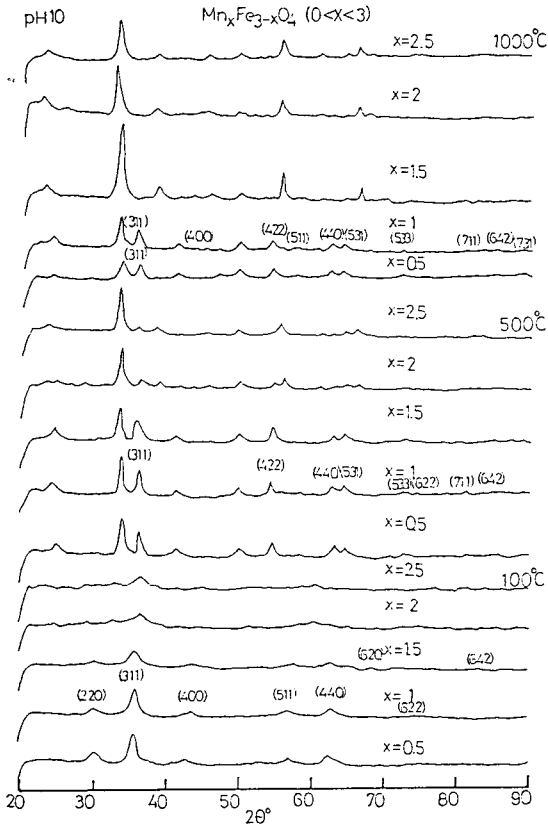


Fig.11. X-ray diffraction of Mn-ferrite at various composition

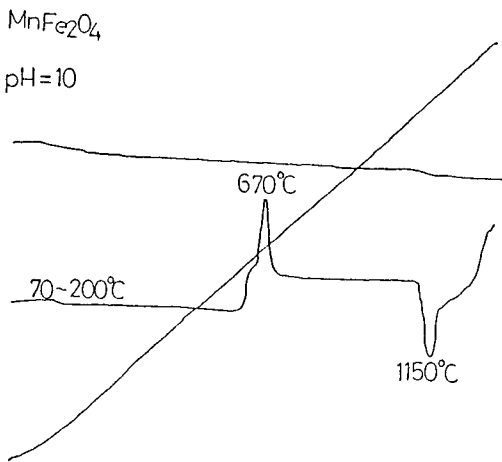


Fig.12. TG-DTA curves of MnFe₂O₄ with increasing temperature

는 보고와는 전혀 다르며, 본 실험에서는 pH9에서도 망간페라이트의 화학조성을 확인할 수 있었다. Fig. 11은 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 를 $X=0.5, 1, 2, 2.5$ 의 시료를 각 온도별로 가열후 X-선 회절분석한 결과이다. 그림에서 보여준 바와 같이 100℃에서 건조한 시료는 가열온도를 500℃, 1000℃로 증가시키에 따라 다른 조성의 산화를 상태로 변화되어 감을 알 수 있었다. $X=1$ 인 망간페라이트의 열적특성을 조사하고자 TG-DTA 실험한 결과, Fig.12에서 가열온도가 증가함에 따라 670℃ 부근에서 cubic상에서 tetragonal상으로 변태함에 따른 산화발열 peak와 1140℃ 부근의 tetragonal상에서 cubic상으로 변태함에 따른 변태열에 의한 흡열 peak를 확인할 수 있었으며, 이 온도는 Mc Murdie Golovato의 실험결과¹²⁾와 일치하고 있다. Muan & Somiya의 산화철-산화망간계의 상태도¹³⁾에 의하면 망간페라이트는 1100℃ 이상에서 안정한 산화물로 된다고 보고하였고, 본 실험에서 1119℃에서 흡열반응이 시작되어 1150℃에서 최고로 예민한 peak를 보이다가 1266℃에서 종료하는 현저한 peak를 나타냈으며, 반응이 시작하여 종료하는데 까지 2.7%의 중량감소를 보였다. 이것은 탈산소에 의한 중량감소라 생각된다. 또한, TG-DTA 실험에서 고온의 흡열 peak 생성과 가열감량의 증가는 제(9)식에 따라 탈산소함에 의한 $MnFe_2O_4$ 형의 단일 상으로 재결정화하는 것으로 생각되고, 단계별 온도가 서서히 증가하는 동적 실험이기 때문에 비교적 폭넓은 peak가 나타나, 1150℃의 이 예리한 흡열 peak는 spinel + Fe_2O_3 의 2상 영역과 spinel단일 상과의 경계온도라 사료된다.

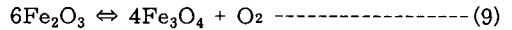


Fig.13은 TG-DTA 각 변태점에서 X-선 회절분석한 결과로서 $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 42^\circ$ 에서 peak가 출현한 것은 Fe_3O_4 와 같은 다른 조성의 화합물이 공존하고 있음을 알 수 있다. Fig.14는 망간함량 $X=1$ 조성에서 100℃, 200℃, 300℃로 가열¹⁴⁾하여

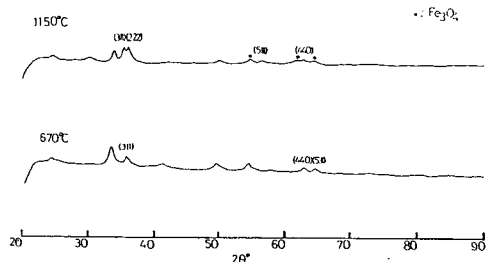


Fig 13 X-ray diffraction of MnFe₂O₄ at DTA peak

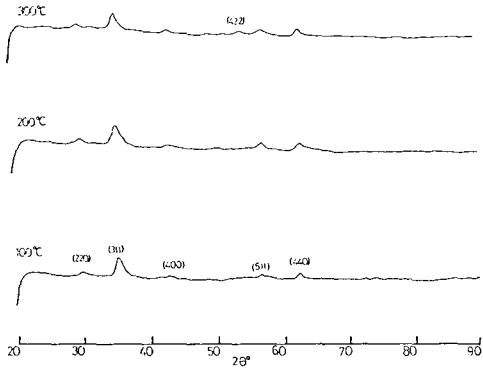


Fig 14 X-ray diffraction of $MnFe_2O_4$ heating at respective temperature

X-선 회절분석한 것으로서 모두 $MnFe_2O_4$ 조성의 화합물을 보이고 있으며, Photo.1에서와 같이 주사 전자현미경 관찰결과 X=1 조성에서 0.1 μ m범위의 구형의 초미립자가 생성되었다. 그러나 가열온도를 증가시킴에 따라 670 $^{\circ}C$ 발열 peak 에서 불균일한 입도분포를 보이다가 그 이상 1150 $^{\circ}C$ 흡열 peak점에서는 미립자에 crack이 생성됨을 확인할 수 있었는데 이는 Fig.13의 X-ray회절분석결과 고온 가열시 Fe_3O_4 로 분해가 일어난 것으로 생각된다. 망간 페건전지로 부터 소정의 조건¹⁰⁾에서 침출 정제한 황산망간 수용액 중에서 가용성 양극을 소정의 몰비로 전해 산화시킨후 X-선 회절분석한 것을 Fig. 15에 도시하였는데 a(수세) \rightarrow b(환원) \rightarrow c(전해)의 단계를 거쳐 망간페라이트를 생성시킬 수 있었고,

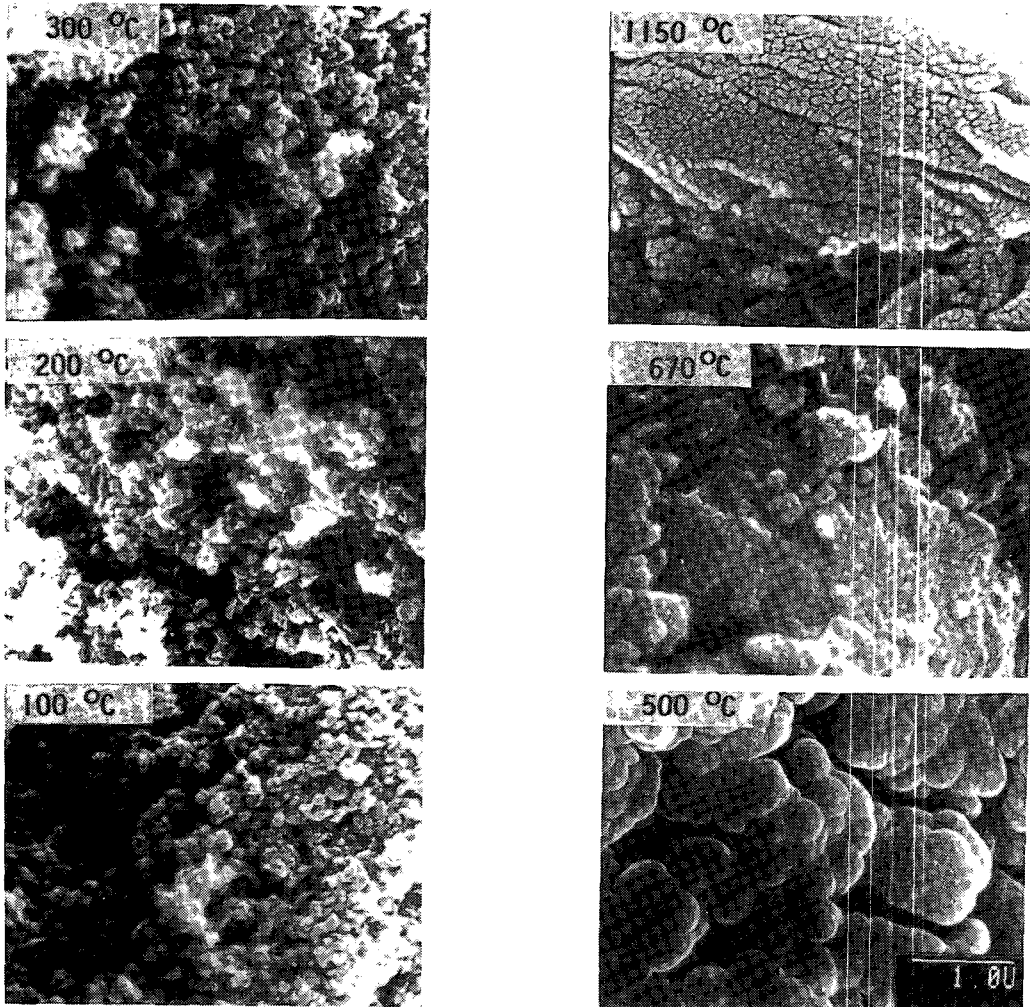


Photo.1. SEM micrographs of Mn - ferrite(x=1)



Photo.2. SEM micrographs of Mn-ferrite(x=1) obtained from the wasted dry cell

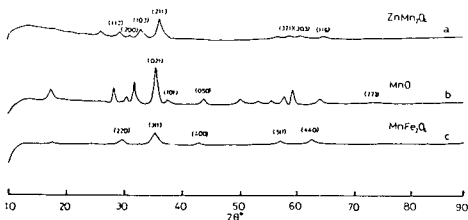


Fig.15. X-ray diffraction of wasted manganese dry cell (a: washing, b: redictopm, c: electrolysis)

시약급에서 얻은 것과 동일한 화학조성임을 확인하였으며, Photo.2의 주사전자현미경 관찰에서 0.5 μm 이하의 구형의 입도로 생성되었다.

4. 결 론

0.2% 저탄소 연강을 양극으로 하여 전해법으로 망간페라이트를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH9일때 보다 pH12, 전해온도 80℃에서 전류 밀도의 변화가 적었다.
2. 전류밀도가 증가할수록 양극산화량은 직선적으로 증가하였다.
3. 양극산화는 pH10일때가 가장 양호 하였다.
4. 전해법에 의해 생성된 망간페라이트는 X-선 회절분석 결과, pH9~12까지는 MnFe_2O_4 의 결정을 보였으나, pH13에서는 다른 결정의 산화물이 나타났다.
5. $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 는 30℃ 가열하였을때, X=1 부근에서 가장 양호한 MnFe_2O_4 의 결정임을 확인할 수 있었다.
6. MnFe_2O_4 의 입도는 0.1 μm 범위의 구형의 초미립자로 생성되었다.
7. 폐건전지로 부터 침출한 망간염을 전해 산화합성 시킨 결과 MnFe_2O_4 형의 망간페라이트를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. 강일구, 전기전자재료 학회지, 1,3, Sep.(1988)29
2. J.Smit, H.P.J Wijn, Ferrite, Philips Research Lab. (1959)
3. Kiyama M., Bull.Chem. Soc. Jpn.,51(1978)134
4. Shinjo T., Phys. Soc. Jpn.,22(1967)174
5. Kiyama M., Bull. Chem. Soc.Jpn., 47(1974)1646
6. V.A.M Brabers, IEEE Trans. Mag., 24, 2(1988) 1907
7. 河本尾島., フェライト, (1986)14
8. 廣田., 磁性材料 セラミクス, 4(1986)41
9. F.G.Brockman, AM.Cerm. Soc. Bull., 47, 2(1968) 186
10. 김유상, 황용길, 동아대 부설 해양지원연구소 보고서, 3(1990)87
11. 中島友丹, 粉體 および粉末冶金, 17, 2(1970)59
12. Mc Murdie, H.F., J.Res.N.B.S., 42(1848)589
13. Muan, A. ; Somiya, S., Am. J. Sci., 260(1962)230
14. V.A.M. Brabers, J. Phys. Chem. Solids, 32(1971) 2181