

## 정제된 산화철 폐촉매로부터 합성된 NiZn-페라이트의 자기적 특성

박상일 · 이효숙\* · 최현석\*\* · 황 연<sup>1</sup>

서울산업대학교 신소재공학과, \*한국지질자원연구원 자원활용연구부  
\*\*삼화전자주식회사 CHIP사업부

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

Sang Il Park, Hyo Sook Lee\*, Hyun Seok Choi\*\* and Yeon Hwang<sup>1</sup>

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

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

\*\*CHIP Division, Sam Wha Electronics Co, Kyungki-Do 445-812 Korea

### 요 약

석유화학 공정 중 styrene monomer 제조공정에서 발생하는 산화철 폐촉매는 산업 폐기물로서 전량 매립되고 있는데, 이를 출발원료로 사용하여 NiZn-페라이트를 합성하였고, 그 자기적 특성을 조사하였다. 출발 원료인 산화철 폐촉매는 산 처리와 CeO<sub>2</sub> 분리과정을 거쳤으며, 이렇게 정제된 산화철 폐촉매에 NiO 및 ZnO를 혼합하여 900°C에서 하소하여 스핀넬형 페라이트를 합성하고 1325°C에서 5시간 소결하였다. Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x = 0.36, 0.50, 0.66)과 (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>Fe<sub>2+y</sub>O<sub>4</sub>(y = -0.02, 0, 0.02)의 조성에 대하여 초투자율을 측정하였고, S-parameter를 측정하여 반사 감쇄량을 계산하였다.

### Abstract

NiZn-ferrites were synthesized from the waste catalysts, which were by product of styrene monomer process and buried underground as an industrial wastes, and their 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 1325°C for 5 hours. The initial permeabilities were measured and reflection losses were 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) and (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>Fe<sub>2+y</sub>O<sub>4</sub> (y = -0.02, 0, 0.02).

### 1. 서 론

현재 국내의 산화철 수요량에 비하여 산화철 원료의 확보가 어려운 실정이다. 이는 철강산업의 발달에 따르는 산화철 공급에도 불구하고 전자산업의 호황으로 연자성 페라이트용 산화철의 수요가 증가하여 그 공급을 충족시키지 못하고 있는 상황이다. 반면에 석유화학의 styrene monomer(SM)

합성공정에서 탈 수소 반응에 사용되는 산화철 촉매는 연간 1400여 톤이 발생하고 이는 2종 폐기물로 분류되어 폐기물 처리업체에 의하여 전량 매립되고 있는 실정이다. 이는 촉매 성분의 80% 가량의 산화철 자원의 낭비이며, 촉매의 다른 성분인 K<sub>2</sub>O, CeO<sub>2</sub>, MgO, MoO, CaO 들 중에 알칼리 성분인 K<sub>2</sub>O, MgO, CaO 등이 토양 속에서 비나 침출수에 의해서 용출되어 지하수나 토지에 스며

들게 되고, 심각한 환경오염을 야기시키게 된다. 이에 본 연구에서 SM 합성공정에서 발생하는 산화철 폐촉매의 재활용 측면에서 NiZn-페라이트를 합성함으로써 산업 폐기물의 재활용 공정을 연구하였다.

스피넬형 페라이트 중에서 고투자율 및 저손실이 요구되는<sup>1-3)</sup> MnZn-페라이트는 불순물 함량이 많이 포함되면 좋은 물성을 기대하기 어려울 것으로 예상되고, 저투자율 및 고손실 특성을 이용하는<sup>4-7)</sup> NiZn-페라이트에는 폐촉매를 사용하여도 무난할 것으로 예상되므로 수거된 폐촉매에 NiO와 ZnO를 첨가하여 전자파 흡수체나, EMI suppressor 등에 사용되는 NiZn-페라이트를 합성하였다. 합성된 페라이트의 품질계수 및 초 투자율, 전파흡수능 등을 측정하여 그 응용 가능성을 검토하였다. 미정제 폐촉매를 이용하여 NiZn-페라이트의 합성은 이미 선행된 연구에 의하여 자기적 특성이 연구된 바 있으며,<sup>8,9)</sup> 본 연구에서는 수거된 폐촉매를 산처리와 CeO<sub>2</sub> 제거를 통하여 정제한 후 NiZn-페라이트를 합성하여 선행된 연구와 그 특성을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 전처리 정제과정

산화철 폐촉매의 입경을 미세화 하기 위하여 볼 밀을 사용하였다. 이렇게 얻은 분말의 조성을 확인하기 위하여 화학 분석하였다.

Fig. 1은 산화철 폐촉매의 정제공정을 나타낸 것이다. 폐촉매에 포함되어 있는 산화물 불순물들은 페라이트의 특성을 저하시키므로 산세척을 통하여 제거하였으며, CeO<sub>2</sub>의 함량을 줄이기 위하여 분산제를 사용하여 상대적으로 입자가 작아 침강 속도가 늦어 부유되는 CeO<sub>2</sub>를 분리하였다. 산세척과 CeO<sub>2</sub> 제거과정을 거치고 난 폐촉매의 조성을 또한 화학 분석하였다.

### 2-2. NiZn-페라이트의 합성

NiZn-페라이트를 제조하기 위해서는 모자라는 성분인 NiO와 ZnO 분말의 양을 Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>Fe<sub>2+y</sub>O<sub>4</sub>와 같이 변화시키며 혼합하였

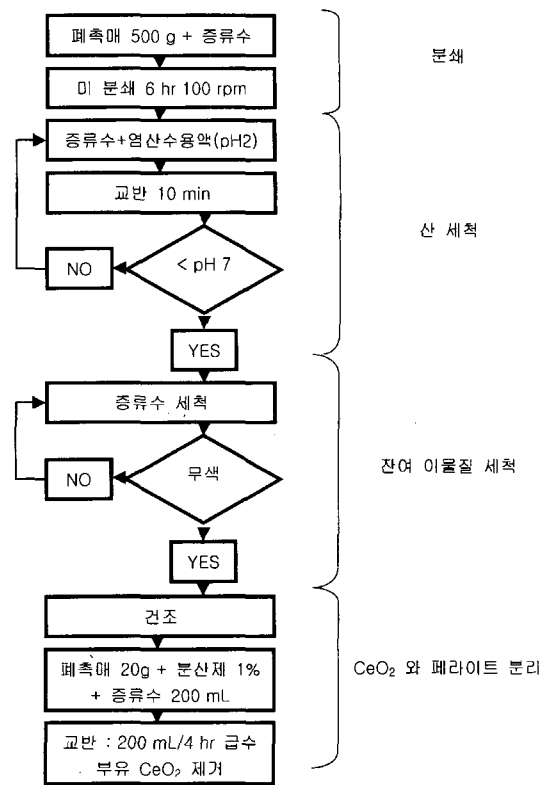


Fig. 1. Experimental procedure of pre-refining process.

으며, 이를 4시간 동안 불밀하였다. 이렇게 혼합된 분말을 900°C에서 2시간 동안 하소 시키고 알루미늄 유발을 사용하여 재 분쇄하여 NiZn-페라이트 분말을 합성하였다.

### 2-3. 성형 및 소결

XRD 측정용 시편을 위하여 직경 18 mm 원형 몰드를 사용하고, 소결된 페라이트의 초투자율 및 품질계수 측정을 위하여 외경 22 mm, 내경 11 mm인 토로이드형 몰드를 사용하여 200 kg/cm<sup>3</sup>의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 공기중 분위기에서 승온속도 300°C/h, 냉각속도 100°C/h, 소결온도 1325°C 온도에서 5시간 소결하여 시편을 제조하였다.

제작된 토로이드 시편에는 에나멜 선을 20회 감아 임피던스 분석기(HP 4194A)를 사용하여 1 kHz~20 MHz의 주파수 범위에서 인덕턴스 및 품질계수를 측정하였으며, 측정된 인덕턴스로부터 식

(1), (2)을 사용하여 초투자율을 계산하였다.

$$\mu_i = \frac{L}{L_0} \tag{1}$$

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^2 \tag{2}$$

N : 코일의 권선수

L : 측정된 인덕턴스

D : 토로이드의 평균직경(cm)

S : 토로이드 단면적(cm<sup>2</sup>)

전파흡수능을 측정하기 위하여 원판형 시편을 초음파 절단기를 이용하여 외경 7 mm, 내경 3 mm 인 토로이드 형태로 가공하였다. 이 가공된 시편으로 회로망 분석기(HP 8753D)를 사용하여 1 MHz~6 GHz 범위에서의 복소투자율 및 복소유전율을 측정하였으며, 이로부터 반사손실을 식 (3), (4)를 이용하여 계산함으로써 전파흡수능을 측정하였다.

$$\frac{Z_s}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\epsilon_r^*} \tanh \left[ j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r^* \epsilon_r^*} f d \right]} \tag{3}$$

$$R(dB) = -20 \log \left| \frac{\frac{Z_s}{Z_0} - 1}{\frac{Z_s}{Z_0} + 1} \right| \tag{4}$$

$\mu_r^*$  : 복소 비투자율       $\epsilon_r^*$  : 복소 비유전율  
 $Z_s$  : 물질내 임피던스       $Z_0$  : 공기중 임피던스  
 $c$  : 광속                       $f$  : 주파수  
 $d$  : 두께                       $R$  : 반사 손실

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 합성

정제공정을 거치지 않은 폐촉매와 정제공정을 거치고난 폐촉매의 성분 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 산세척 과정에서 K<sub>2</sub>O, MoO, CaO와 같은 산화물의 많은 양이 제거 된 것을 확인 하였으며, CeO<sub>2</sub>는 제거과정에서 1.5% 감소하였다. 이로써 주성분인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 함량이 90% 이상인 폐촉매 분말을 얻었다.

전처리 공정을 거친 폐촉매 분말을 사용하여 제

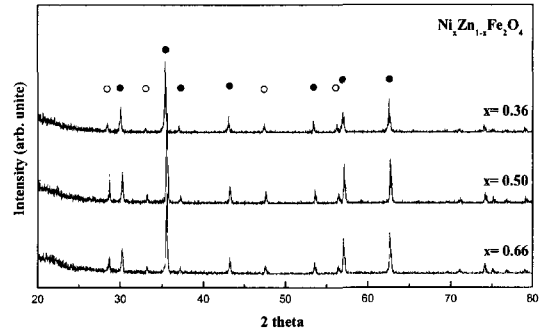


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples on Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composition sintered at 1325°C. Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite and ○ form cerium oxide.

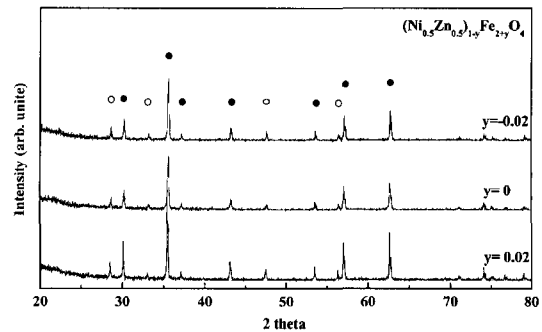


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples on (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>Fe<sub>2+y</sub>O<sub>4</sub> composition sintered at 1325°C. Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite and ○ form cerium oxide.

작된 Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 조성과 (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>Fe<sub>2+y</sub>O<sub>4</sub> 조성의 소결 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. NiO와 ZnO를 첨가하여 제작한 시편의 XRD 분석 결과 스피넬 구조를 갖는 NiZn-페라이트가 합성되었음을 알 수 있다. 그밖에 불순물로서 가장 많은 함량을 갖는 CeO<sub>2</sub>의 회절 피크가 관찰되었다.

#### 3-2. 자기적 특성

1325°C에서 소결된 페라이트 시편의 초투자율과 품질계수를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4를 보면 Zn의 함량이 증가함에 따라 초투자율이 증가하고,<sup>10)</sup> 공명 주파수는 낮아짐을 알 수 있다.

고주파 영역에서 자화과정은 자력이동 및 회전 공명에 의하여 잔여손실이 발생되며, 다결정 페라

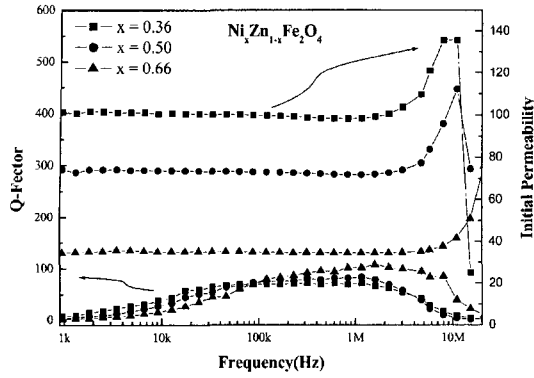


Fig. 4. Frequency dependence of initial permeability and Q-factor of sintered  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composition for  $x = 0.36, 0.5, \text{ and } 0.66$  at  $1325^\circ\text{C}$  5 hrs.

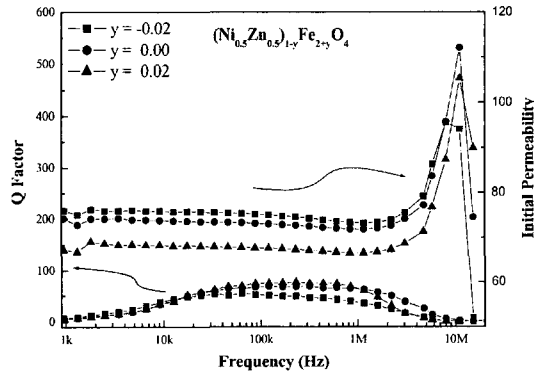


Fig. 5. Frequency dependence of initial permeability and Q-factor of sintered  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-y}\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$  composition for  $y = -0.02, 0, \text{ and } 0.02$  at  $1325^\circ\text{C}$  5 hrs.

이트의 경우 두 가지의 자화기구가 혼재된 형태로 공명현상이 관측된다. 자기 공명 주파수 ( $f_r$ )와 포화자화( $M_s$ )는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>11)</sup>

$$f_r(\mu_r - 1) = \frac{3(4\mu M_s)^2}{4\pi^2\beta D} \quad (5)$$

$\beta$ : 제동인자

$D$ : 평균 결정 입경

투자율이 낮을수록 자벽이 이동할 때 나타나는 반자기장이 자벽을 원래 위치로 회복시키려 하기 때문에 위에서 기술한 식 (5)에 따라 공명 주파수가 높아진다

Fig. 5는  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-y}\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ 의 조성을 변화시켜 초투자율과 품질계수를 측정하는 것이다. 여기서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 과량으로 첨가한 조성에서 투자율이

Table 1. Chemical composition of raw and refined waste iron oxide catalyst (wt%)

Composition	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2$	$\text{MoO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$
As-received	80.48	8.44	7.37	1.41	1.06	1.22	0.02
Pre-refined	91.87	0.02	5.84	0.15	1.70	0.18	0.08

가장 높게 나타난 것으로 보아  $\text{Ni}_{0.48}\text{Zn}_{0.48}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$ 의 조성이 화학양론적 조성인  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 에 근접하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 조성에 따른 품질계수의 변화는 크게 나타나지 않았다.

투자율에 있어서 다른 문헌에서 보고된 값보다는 조금 낮았다.<sup>12,13)</sup> 이처럼 투자율이 낮게 나타나는 것은 XRD 분석에서 보였듯이  $\text{CeO}_2$ 의 2차상이 가장 큰 요인으로 생각된다. Ce이 NiZn-페라이트에 고용될 경우 투자율을 증가시키나 고용되지 못하여  $\text{CeO}_2$ 를 형성하게 되면 자기적 특성을 저해하는 요소로 작용하기 때문이다.<sup>14)</sup> 이 외에도 처음 사용된 산화철 폐촉매는 Table 1에서 보았듯이 다른 불순물들이 첨가되어 있고 이를 정제하였다 하여도 미량의 제거되지 않은 원소들에 의해서 투자율이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

미정제 폐촉매를 이용하여 NiZn-페라이트를 합성한 경우보다 정제를 거친 폐촉매를 이용하였을 때 투자율이 전체적으로 증가하였다.<sup>8,9)</sup> 이는 정제 과정에서 산화물인  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}$ ,  $\text{CaO}$  등의 산화물이 제거 되었으며, 정제된 양이 적기는 하더라도  $\text{CeO}_2$  양의 감소가 큰 영향을 준 것으로 생각된다. 이와 같은 이유로 공명주파수도 다소 높게 나타난 것으로 보인다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 소결된 시편의 전파 흡수능을 알아보기 위하여 복소투자율과 복소유전율을 측정하여 식 (3), (4)에 의해 계산된 반사감쇄율을 나타낸 것이다. Fig. 6은 NiO와 ZnO의 함량을 변화시켰을 때의 전파 흡수특성을 보여주고 있다. 1~5 mm까지의 두께를 변화시켰을 때, 4 mm 이상에서 정합 주파수가 확연하게 나타나며, NiO의 함량이 증가함에 따라 정합 주파수가 500 MHz 이상으로 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 증가시켰을 때 흡수되는 전파의 양은 거의 변화가 없으나 정합 주파수가 높아지고 있음을 보여주고 있다.

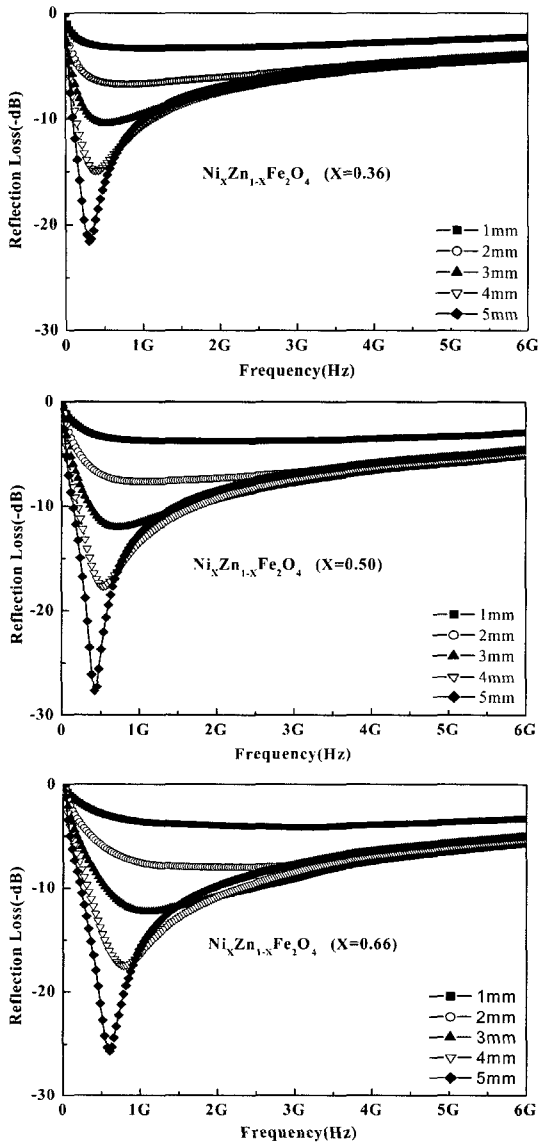


Fig. 6. Microwave reflection loss of ferrite sintered at 1325°C 5 hrs for the  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  composition.

일반적으로 고주파 영역에서 자벽이동 및 스핀 회전에 의하여 자화되므로 본 연구에서 합성한 NiZn-페라이트의 전파흡수는 이들에 의한 공명으로 판단된다. 스핀 회전에 의한 자연공명은 자벽 공명보다 높은 주파수에서 발생하는 것으로 알려져 있으므로,<sup>15)</sup> 500 MHz 대역에서 나타난 공명주파수는 자벽공명에 해당하는 것으로 생각된다.

선행된 연구에서의 정합주파수는 4 GHz 대역에

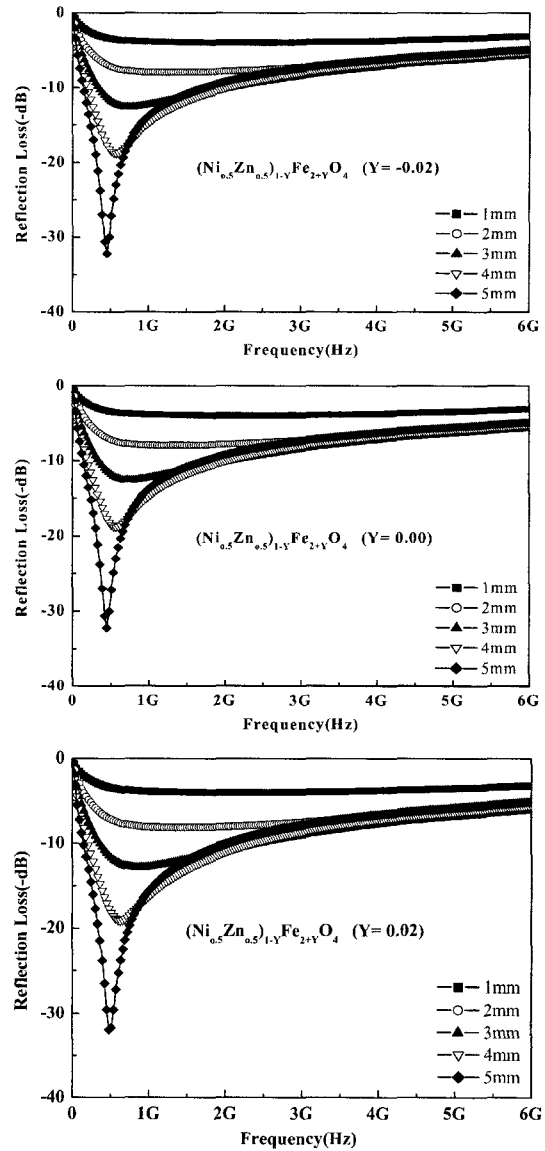


Fig. 7. Microwave reflection loss of ferrite sintered at 1325°C 5 hrs for the  $(Ni_{0.5}Zn_{0.5})_{1-y}Fe_{2+y}O_4$  composition.

서 자벽공명이 나타났으나 본 연구에서는 500 MHz 대역으로 큰 폭으로 낮아졌다. 이는 초투자율이 높아지면 정합주파수는 저하되는데, 정제로 인하여 불순물이 대폭 감소함에 따라 초투자율이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 6 과 Fig. 7에서 보듯이 주파수 500 MHz 대역에서 -15 dB 이상의 반사 감쇄율을 나타내고있

다. 이로부터 산화철 폐촉매를 이용하여 4 mm 이상의 두께를 갖는 NiZn-페라이트를 제조 하였을 때 높은 전파 흡수능을 갖는 전파흡수체를 제조 할 수 있다고 예상된다.

#### 4. 결 론

석유화학 공정중의 SM공정의 과정에서 발생되는 산화철 폐촉매를 산처리와  $CeO_2$  정제 과정을 거친 시료를 주원료로 하여 NiO와 ZnO를 첨가시킨 분말을 소결 합성함으로써 NiZn-페라이트의 합성이 가능하였다. 이렇게 합성된 NiZn-페라이트에는 정제되지 못한  $CeO_2$ 의 2차상이 혼재하였고, 이로 인해 초투자율의 저하를 초래 하였다. NiO와 ZnO, (NiO + ZnO)와  $Fe_2O_3$ 의 비율을 변화시키고 1325°C에서 소결한 소결체의 반사 감쇄량을 측정하였으며, 4 mm 이상의 두께에서 -15 dB 이상의 반사 감쇄율을 500 MHz 대역에서 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부 21 C 프론티어 사업-산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

- 1) Ishino, K. and Narumiya, Y., *Ceram. Bull.*, **66**(10), 1469 (1987).
- 2) Snelling, E. C., *Soft Ferrites: properties and Applications*, 2nd Ed. Butterworths, London (1988).
- 3) Byeon, S. C., Je, H. J., Ko, K. H. and Hong, K. S., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(4), 351 (1997)
- 4) Kim, S. S., Han, D. H. and Cho, S. B., *IEEE Trans. Magn.*, **30**(6), 4554 (1994)
- 5) Cohn, Z., Daly, J. and Parker, C., in *Magnetic Ceramics*, Ed. By B. B. Ghate and J. J. Simmins, Ceramic Transactions Vol. 47, The American Ceramic Society, Ohio (1995).
- 6) Nacamura, T., Yamamoto, S., Tsutaoka, T., Shimixu, S., Hankui, E. and Hatakeyama, K., *CF* **6**, 1298 (1992).
- 7) Im, J. I., Kim, C. W. and Oh, T. S., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(6), 571 (1999).
- 8) Hwang, Y., Lee, H. S. and Lee, W. C., *Kor. J. Crystallography*, **12**(1), 20 (2001).
- 9) Hwang, Y., Kwon, S. K., Lee, H. S., Je, H. J. and Park, S. I., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(12), 1162, (2001).
- 10) Smit, J. and Wijn, H. P. J., *Ferrites*, Philips Tech. Library (1959).
- 11) Guyot, M. and Cagan, V., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **27**, 202 (1982).
- 12) Mikami, I., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 678-693 (1972).
- 13) Varshney, U. and Puri, R. K., *IEEE Trans. Magn.*, **25**(4), 3109 (1989).
- 14) Rezlescu, N. and Rezlescu, E., *Solid State Commun.*, **88**(2), 139 (1993).
- 15) Rado, G. T., Wright, R. W. and Emerson, W. H., *Phys. Rev.*, **80**(2), 273 (1950).