

습식 직접 합성법에 의한 Ni-Zn Ferrite 분말의 합성

김 한근^o, 지 상량, 사공 건

동아대학교 전기공학과

Synthesis of Ni-Zn Ferrite Powder by wet direct method

H.K. Kim^o, S.R. Ji, G. Sa-Gong

Dept. of Electrical Engr., Dong-A Univ.

Abstract

Ni-Zn ferrite powders in the few hundred angstrom size range and up have been synthesized by a wet direct method. The coprecipitate were prepared by adding alkaline solution into the constituent metal ions solution, and subsequent calcined at various temperature. At 95, the particles were ultrafine spherical shaped particles of about 500(A) in diameter.

1. 서론

통신용으로 사용되고 있는 Soft Ferrite에는 저손실 재료로서 Mn-Zn계와 Ni-Zn계 Ferrite가 주로 사용되고 있는데¹⁾ 이들 대부분은 Spinel구조를 가지고 있으며, 이들 구조에 속하는 Ni-Zn Ferrite는 Mn-Zn Ferrite보다 투자율과 자속밀도는 낮으나 전기 비저항이 높은 특성을 지니고 있기 때문에 고주파용으로 사용되고 있다.²⁾ 지금까지 Ni-Zn계 Ferrite의 공침법에 대해서는 많은 연구가 되고 있으나 합성 온도의 변화에 대한 연구가 별로 없어 본 연구에서는 습식 직접 합성법에 의해 염화물 및 수화물을 출발 원료로하여

$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($X=0.4, 0.5, 0.6$)의 조성에서 고순도이며 화학적 조성이 균일하고 초미립인 Ni-Zn Ferrite를 합성하고³⁾ 또한 합성 온도 및 각종 하소 온도에 있어서 결정 입자의 모양 및 크기에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 출발 원료로는 특급의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Kata-yama Chem. Ind. Ltd.)와 특급의 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Yotukawa Chem. Ind. Ltd.), 그리고 1급의 $ZnCl_2$ (Tedia Company Inc.)를 사용하여 적정 조성비로 평량한 후 4 neck flask 내에서 수용액 상태로 하고 침전제로는 NaOH를 사용하였다.⁴⁾ 또한 각종 합성온도(60, 80 및 95°C)에서 그림 1에서 나타난 것처럼 10시간 동안 자석 교반기로 교반을 행하며 Ni-Zn Ferrite를 합성하였으며, 얻어진 분말은 $AgNO_3$ 를 사용하여 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 진공 건조기 내에서 건조하였다. 또한 이들 분말의 화학물의 생성 peak의 확인, 미립 분말의 크기 및 형상을 TG-DTA, XRD, 및 SEM등으로 관찰하였다.

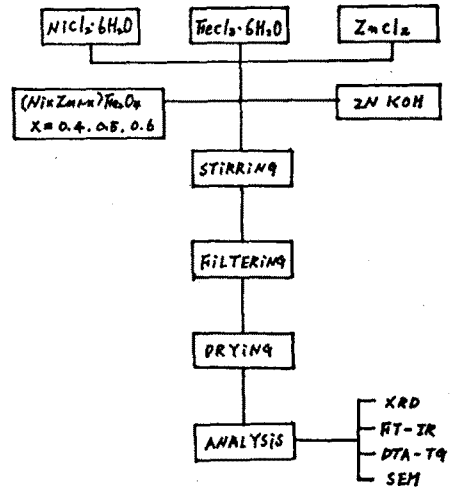


Fig.1. Flow chart for preparation of Ni-Zn ferrite

3. 실험결과 및 고찰

3-1. DTA 분석

합성된 분말의 열시차 분석은 SHIMATZU DT-30 장치를 사용하여 상온에서 1,000(°C)까지 행하였다. 그림 2는 본 실험에서 제조된 원료 분말에 대한 DTA결과로서 합성 온도(60, 80 및 95(°C))에 따른 분말의 종류에는 관계없이 100(°C)부근의 흡열 peak는 흡착수의 분해에 의한 흡열 peak이고, 또 460(°C)부근에서 발열 피크는 Ferrite의 Precursor가 결정화 되는데 따른 발열 피크로서 이 온도 이상에서는 TG의 감량은 나타나지 않았고, 1000(°C)까지 새로운 결정상의 생성이나 분해 peak는 존재하지 않았다.

3-2. XRD 분석

합성된 분말의 상분석을 행하기 위해 RIKAGU의 X-ray Diffraction Meter로 Cu-K α , 27.5(KV), 17.5(mA)의 조건으로 X선 회절 분석을 행하였다. 그림 3은 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 의 조성으로 60, 80, 95(°C)에서 합성하여 1,000(°C)에서 1시간 하소한 분말에 대한 X선 회절 분석 결과이다. 이 결과에서 합성온도 80 및 95(°C)에 비해 60(°C)에서 주피크의 강도가 가장 높게 나타

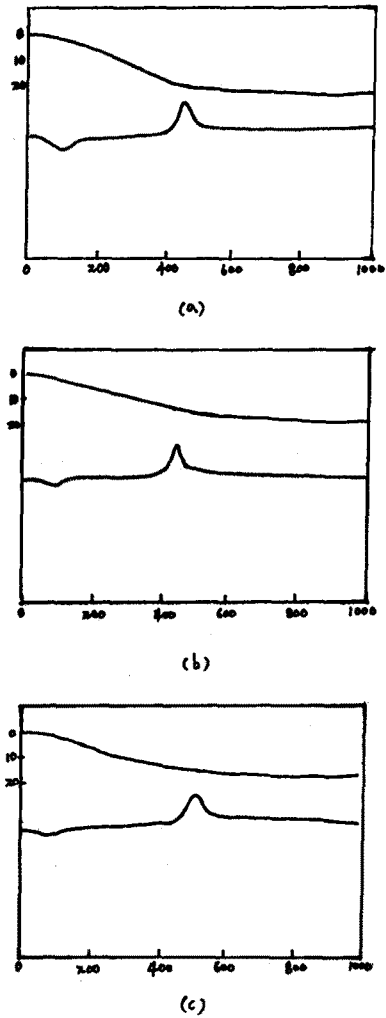


Fig. 2. TG-DTA curve of $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ powder
 (a) 60(°C)
 (b) 80(°C)
 (c) 95(°C)

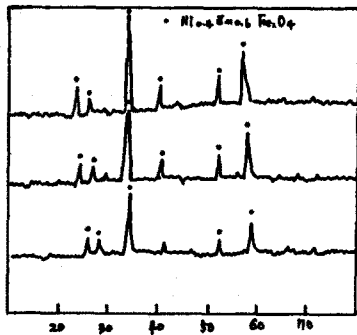


Fig. 3 XRD pattern of Ni-Zn ferrite powder synthesized by wet direct method at various temperature(60,80 and 95(°C))

나고 있으므로 합성 온도는 60(°C)에서 결정상의 생성이 가장 양호한 것으로 생각되며, 電氣場내에서 가장 강한 자성을 띠었다.

그림 4는 60(°C)에서 합성한 분말의 각 하소 온도별 X선 회절 분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 300(°C)이하에서는 완전히 비정질의 peak만 나타나고 있으며 400(°C)에서는 Ni-Zn Ferrite의 Precursor만이 존재함을 알 수 있다. 그러나 하소온도가 500(°C)이상에서는 ferrite의 結晶相 피크가 나타나고 있는 데 이 결과는 TG-DTA의 발열 peak(460(°C))와도 잘 일치하고 있다. 또 하소 온도가 증가함에 따라 1000(°C)까지는 새로운 결정상의 생성이나 相의 분해는 나타나지 않고 결정성만이 좋아짐을 알 수 있었다.

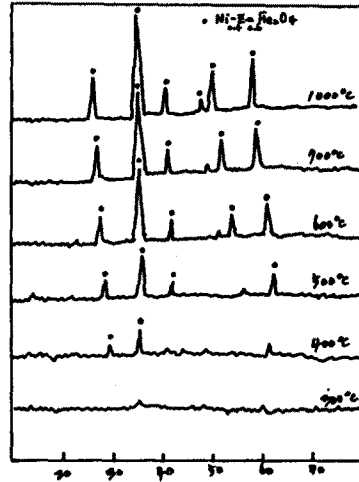


Fig. 4 XRD pattern of Ni-Zn ferrite powder at various calcined temperature

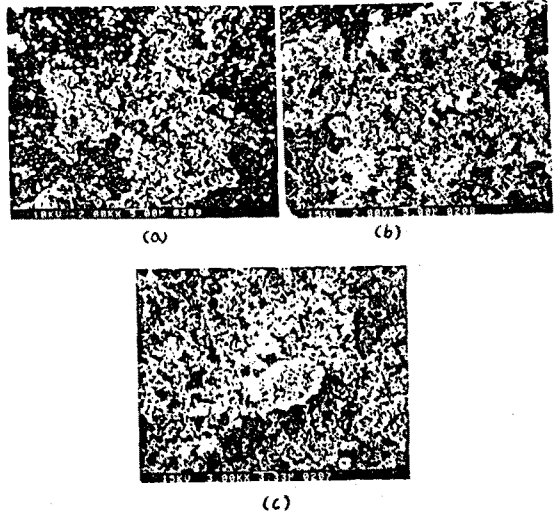


Fig. 5 SEM photographs of Ni-Zn ferrite powder at various temperature(60,80 and 95(°C))

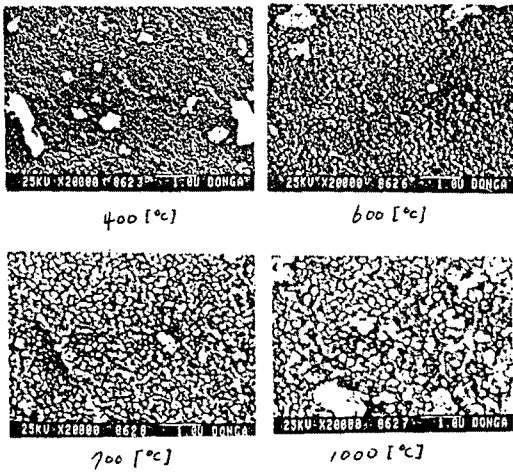


Fig.6 SEM photographs of Ni-Zn ferrite powder at various calcined temperature (400,600,700 and 1000(°C))

3-3. 전자 현미경(SEM) 분석

그림 5(a,b,c)는 각 합성온도별 분말의 입자 크기 및 형상을 관찰하기 위한 SEM 사진으로 이들 ferrite 입자들은 합성 온도에는 '관계없이 구형이며 초미립자로

응집되어 있어 전자 현미경 관찰로는 입자의 크기를 알 수 없어서 X선 회절의 line broadening에 의해 분말의 입자 크기를 구했다.

Warren 및 Scherrer의 식에 의한⁵⁾ 결정립 크기(D)는

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1)$$

이다. 여기에서 B는 회절선의 半價幅(rad), λ는 x-ray의 파장(Å) θ_B = (θ₁+θ₂)/2이다. 식 (1)에서 계산한 합성온도 60(°C), 80(°C) 및 95(°C)에 있어서 분말의 Particle size는 435, 460, 535 (Å)이었으며, 합성온도가 높아짐에 따라 더욱 초미립자가 늘어났다.

또한 평균 입자의 크기에 따라 무자율이 변화되므로 입자의 크기를 변화시키기 위하여 각 온도(400, 600, 700 및 1000(°C)에서 1시간 하소시킨 분말에 대한 SEM 사진을 그림 6(a,b,c,d)에 나타내었다. 하소 온도 400(°C)에서는 초미립 분말로 응집이 되어 있으며, X선 半價幅에 의한 입자 크기는 700 (Å)이었고 600(°C), 700(°C) 및 1000(°C)는 각각 940, 1020, 1140, 1450 (Å)이었다.

3-4. PH와 입자 크기와의 관계

그림 7은 각종 pH에 있어서 합성온도 60, 80 및 95(°C)에서 얻어진 분말의 평균 입자의 크기를 나타낸 것이다. 합성온도가 95(°C)의 경우 pH가 9 이하에서는 Spinel결정의 생성이 어렵다는 것을 보여주고 있으며, 60과 80(°C)의 경우에 있어서는 pH가 10정도 이상에서 입자 크기의 변화가 적으며, 그림 6(a,b,c)에 보여준 바와 같이 매우 미세한 400(Å)단위의 구형 입자로 되어 있어 이와같은 경우에는 超常磁性的 현상을 고려하지 않으면 안된다. 이때 Neel⁷⁾의 磁氣余效의 식에 의하면

$$1/\tau = f_0 \exp(-KV/RT) \quad (2)$$

이 된다. 여기서 f₀는 Larmor의 진동수로서 Neel에 의하면 10⁹/sec이다. τ는 완화시간, K는 磁氣異方性 에너지, V는 입자의 체적이다. 자화 벡터의 안정면에서 τ = 10²sec로 가정하면 RT / KV ≃ 0.04의 관계가 얻어진다. 지금 T=273°K(상온)로 하고, 또 자기이방성 에너지로서는 결정 이방성 경우 K₁이 관계하고 있으므로 K₁ = -5 × 10²J/m³이라 하면 초상자성을 나타내는 임계의 한계치 D_c ≃ 600(Å)이 얻어진다. 따라서 400-1500 (Å)의 범위의 입도의 쪽을 가진 본 시료에서는 초상자성 입자와 강자성 입자가 혼재하고 있는 것으로 추정된다.

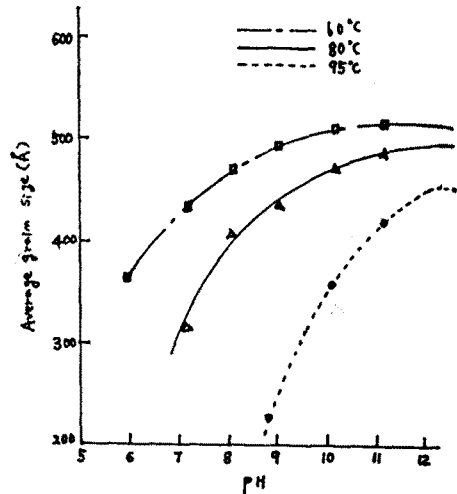


Fig.7 Average particle size versus PH

4. 결론

직접 습식 합성법에 의해 얻어진 Ni-Zn Ferrite의 분말에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 하소 온도가 500(°C)이상에서는 ferrite의 결정의 피크가 나타나고 있으며 이 결과는 TG-DTA의 발열 peak(460(°C))와도 잘 일치하고 있다.
2. 하소 온도가 500(°C)이상 1000(°C)까지는 새로운 결정상의 생성이나 상의 분해는 나타나지 않고 Intensity가 증가하여 합성 온도 60(°C)에서 결정성이 가장 양호하였다.
3. 합성온도 및 하소온도에 의해 Ferrite 입자의 크기를 제어할 수 있었다.
4. Ni-Zn Ferrite의 초상자성 한계입경은 계산에 의해서 약 600(Å)이었으나 본 연구에서 얻은 입자의 크기는 400-1500(Å)이므로 본 시료는 초상자성 중에 일부 강자성 입자가 혼재하는 것으로 추정된다.

참고문헌

1. 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦, 丸善株式会社.

- フェライト, p88
2. S. Komarneni, E. Fregeau, E. breval, R. Roy ", Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sinter," J. Am. Ceram. Soc 71 (1) c-26-c -28 (1988).
 3. PED. Morgan, "Direct Aqueous Precipitation of Lithium Ferrite and Titanate", J. Am. Cer. Soc., 5(11), 499-500(1974)
 4. 中塚, 岡田, 戸板, 下飯板: 分粉體および粉末冶金, 14 (1967), 71
 5. Harold p. klug, wiley-Interscience, X-ray Diffraction procedures, p689
 6. L. Neel: Ann. Geophys., p599-136(1949)
 7. 松山芳治 外2: 粉末冶金學, 日刊工業新聞社, p310 (1975)