Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.28, No.3, PP.225~233, 1991

# 습식 직접 합성법에 의한 Ni-Zn Ferrite의 합성 및 물성 연구

이경희 · 이병하 · 이융길* · 황우연**
명지대학교 공과대학 무기재료공학과
*주식회사 한일 연구소
**주식회사 삼화전자 연구소
(1990년 11월 7일 접수)

# Synthesis and Properties of Ni-Zn Ferrite by Wet-Direct Process

**K.H. Lee, B.H. Lee, Y.K. Lee* and W.Y. Hwang****
Dept. of Inorganic Materials Eng Myong Ji Univ.
*Hanil Company LTD.
**Samhwa Electronic Co. LTD
(Received November 7, 1990)

## 요 약

본 연구는 습식 직접 합성법으로 $(Ni_xZn_{1-x})Fe_2O_4$ ferrite 분말의 조성에 따른 최적 합성 조건의 규명 및 그에 따른 자기적 변화를 규명하기 위한 연구이다.

일정 조성의 $FeCl_36H_2O$, $ZnCl_2$ 그리고 $NiCl_26H_2O$를 반응 용기 내에서 2N-KOH로 침전시키면서 합성을 실시하였다. 이때의 합성 온도는 86℃ 합성시간은 6시간 이상으로 하였다.

이 경우 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$부터 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$ 까지의 범위에서 결정성이 좋은 ferrite가 합성되었으며 그외의 범위에서는 결정성 ferrite와 ferrite의 precursor가 공존하였다.

또한 본 습식 직접 합성법으로 86℃에서 6시간 합성한 ferrite분말은 입형은 구형이며 입경은 1$\mu$m 이하이며 비표면적은 180m$^2$/g 이상의 fine한 입자가 형성되었으며 격자 상수는 Zn의 함량비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

그리고 10KHz에서 10MHz까지 주파수 변화를 시켜가며 측정한 initial permeability 값은 거의 일정하지만 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 경우에서는 10MHz에서 initial permeability가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

## ABSTRACT

In this study, we tried to find out the appropriate synthetic condition and magnetic properties of Ni-Zn ferrite $\{(Ni_xZn_{1-x})Fe_2O_4\}$ powders (where X=0, 0.1, 0.2, 0.3, …… 0.9, 1).

Ferrite powders were prepared by wet-direct method at 86℃ for 6hrs from $FeCl_36H_2O$, $NiCl_26H_2O$ and $ZnCl_2$.

The powders of $(Ni_xZn_{1-x})Fe_2O_4$ (where X=0.4, 0.5, 0.6) have a good crystallinity, but the other ferrite powders consist of crystal and precursor ferrite.

The ferrite powder's lattice constant is increased when ratio of ZnO contant is incresed in the ferrite composition.

And initial permeability was measured after sintering, result indicated regular pattern except $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ when the frequency were changed 10KHz to 10MHz.

## 1. 서 론

통신용으로 사용되고 있는 soft ferrite에는 저손실 재료로서 Mn-Zn계와 Ni-Zn계 ferrite가 주로 사용되고 있는데 Ni-Zn ferrites의 경우 Mn-Zn ferrites에 비하여 전기 비저항이 높기때문에 고주파용[5]으로 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 고주파용 재료로서 널리 사용되고 있는 Ni-Zn ferrite를 선택하여 고순도이며 화학적 조성이 균일하고 미분이며 재현성있는 Ni-Zn ferrite의 합성 조건을 개발하여[6-8] 그 제반 물성 및 자기적 특성을 연구하고자 하였다. 이의 합성 방법으로는 습식 직접 합성법을 택하였는데, 이 습식 직접 합성법[9]은 화합물 침전법과는 이론적인 배경은 같으나 옥산살염법 등과 같이 1차 중간 생성물을 얻어 그것을 하소 처리함으로써 산화물의 ceramic 분말을 얻는 방법이나 금속 alkoxide를 출발 원료로 하여 산화물을 얻는 방법 등과는 조금 다른 방법으로 염화물, 질화물 및 수화물 등을 출발 원료로 하여 pH 및 온도를 조절하여 줌으로써 목적물의 침전을 얻을 수 있으며, 이때 얻어지는 침전물은 결정성이 뛰어난 미립의 산화물 형태로 직접 얻을수 있을 뿐만 아니라 pH 및 온도 제어를 통하여 구형의 입자 크기가 제어된 조성이 균일한 초미립 결정성 산화물을 직접 얻을 수 있는 방법이다.

따라서 본 연구는 이 습식 직접 합성법을 택하여 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (X=0, 0.1, 0.2, 0.3, ……, 0.9, 1)의 조성으로 일정 합성 온도와 합성 시간에서의 조성 변화에 따른 Ni-Zn ferrite의 합성 조건을 규명함과 동시에 합성된 ferrite 분말에 대한 자기적 특성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구의 출발 원료로는 특급의 $FeCl_3 6H_2O$ (Hayashi Pure Chem. Ind. Ltd.)와 특급의 $NiCl_2 6H_2O$ (Hayashi Pure Chem. Ind. Ltd.), 그리고 1급의 $ZnCl_2$ (Yakura Pure Chem. Co. Ltd.)를 사용하여 5 neck flask 내에서 반응을 실시하였다.

각각의 출발 원료는 수용액 상태로 하고 침전제로는 2 N-KOH를 사용하였다.

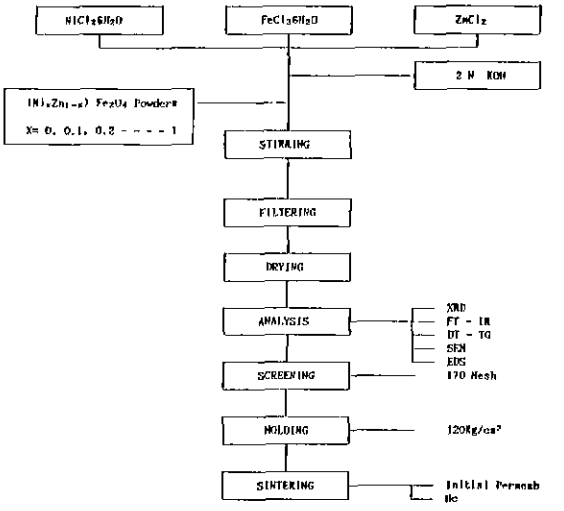



**Fig.1**. Flow chart for preparation of the Ni-Zn ferrite by wet-direct process.

전 조성에 걸쳐서 모두 86℃에서 6시간 동안 교반기 위에서 magnetic stirrbar를 사용하여 교반을 하여 주면서 합성을 실시하였다(Fig.1). 합성된 물질은 진공 pump를 사용하여 여과하였는데 이때 $AgNO_3$ 용액을 사용하여 여액에서 $Cl^-$ ion의 존재여부를 조사하여 여과의 정도를 측정하였다. 그리고 dry oven에서 완전히 건조시킨 후, 건조된 powder에 대한 XRD, FT-IR, DTA-TG, SEM 및 BET 분석을 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 분말을 분쇄하여 170mesh를 전통시킨 후 외경 2.28cm 내경 1.17cm의 toroid 금형에 넣어 120Kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 그리고 이것을 1250℃, 1300℃ 및 1350℃에서 각각 1시간동안 소결시켜준 후 initial permeability와 Hc 값을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성된 powder의 열시차 분석

합성된 powder의 열시차 분석을 SH IMATZU DT-30

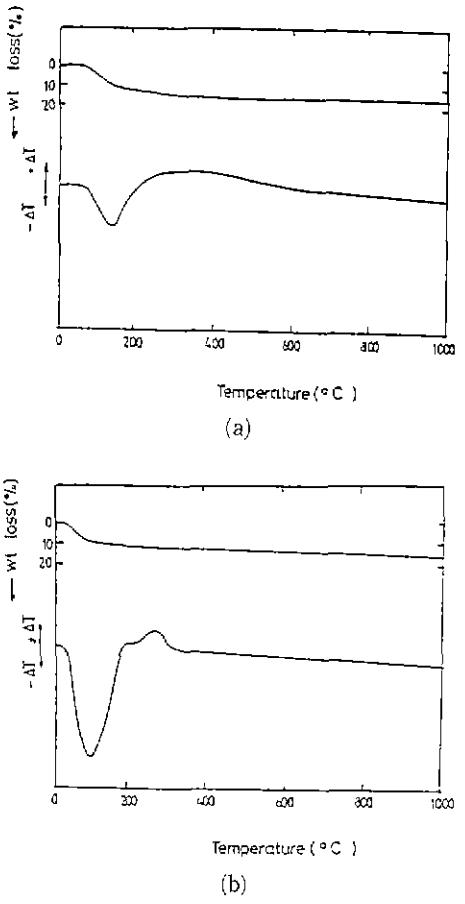



**Fig.2.** DTA-TG curves of dried Ni-Zn ferrite powders.
(a) $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ powder.
(b) $(Ni_{0.2}Zn_{0.8})Fe_2O_4$ powder.

장치를 사용하여 상온에서 1000℃까지 실시하여 주었다. 그 결과는 Fig.2에 나타낸 바와 같이 크게 2종류로 분류할 수 있다. Fig.2의 (a)는 합성된 분말내에 ferrite의 precursor가 존재하지 않는 경우로서 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$에서부터 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$의 범위에서 나타난다. 100℃부근의 흡열 peak는 흡착수의 분해에 의한 흡열 peak이고 그 이후부터 1000℃까지 새로운 결정상의 생성이나 분해 peak는 존재하지 않았다.

Fig.2의 (b)는 합성된 분말 내에 결정성 ferrite와 ferrite의 precursor가 공존하는 경우로써 $NiFe_2O_4$부터 $(Ni_{0.7}Zn_{0.3})Fe_2O_4$의 범위와 $(Ni_{0.8}Zn_{0.7})Fe_2O_4$의 범위에서 $ZnFe_2O_4$까지의 범위에서 나타난다.

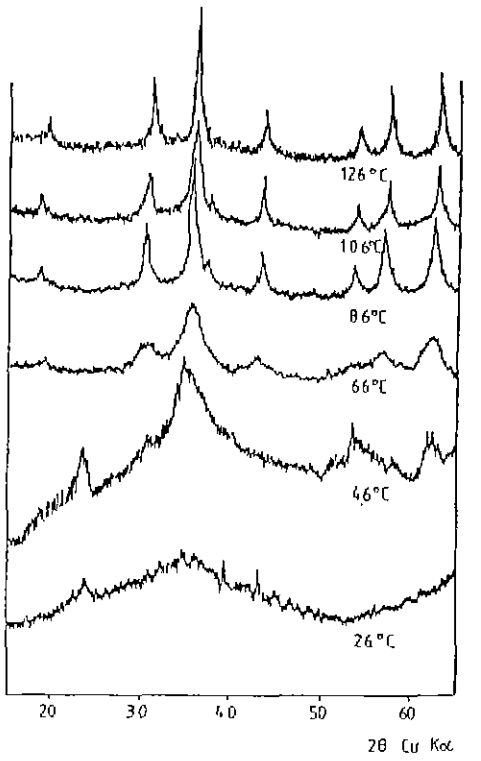



**Fig.3.** X-ray diffraction patterns of powders prepared by wet direct synthesis method at various temperatures.

100℃ 부근의 흡열 peak는 흡착수의 분해에 의한 흡열 peak이고 300℃ 부근의 발열 peak는 ferrite의 precursor가 결정화 되는데 따른 발열 peak로서 이 경우 TG의 감량은 나타나지 않았다. 따라서 ferrite의 precursor에는 결정수나 다른 물질이 결합되지 않았음을 알 수 있다.

### 3.2. 상분석 및 격자상수 측정

합성된 powder의 상분석을 하기 위하여 PILLIPS ITIO사의 X-ray diffractometer로 Cu-K$\alpha$, 40kv, 30 mA의 조건으로 X-선 회절 분석을 행하였다.

Fig.3은 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 조성을 26℃에서 부터 126℃까지 합성 온도를 변화시키면서 합성한 powder에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 46℃ 이하의 온도에서는 완전히 비정질의 peak만이 나타나고 있으며 66℃에서는 ferrite의 precursor만이 존재함을 알 수 있다. 그러나 합성 온도가 86℃ 이상의 범위에

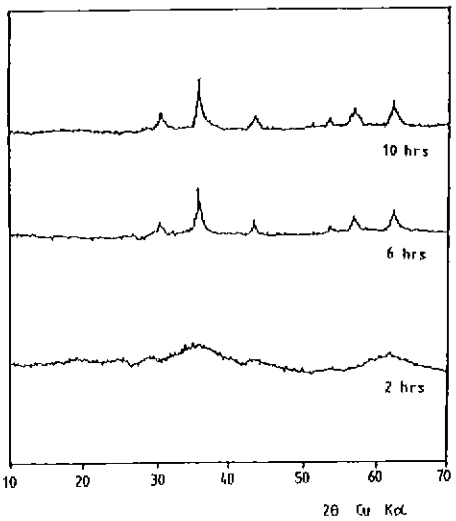



**Fig.4.** X-ray diffraction patterns of powders prepared by wet direct synthesis method at 86℃.

서는 ferrite의 결정성 peak가 나타나고 있으며 합성온도가 증가함에 따라 새로운 결정상의 생성이나 상의 분해는 나타나지 않고 결정성만이 좋아짐을 알 수 있었다. Fig. 4는 습식 직접 합성법으로 86℃에서 2시간, 6시간 및 10시간 동안 합성하여 건조한 (Ni-Zn) $Fe_2O_4$의 XRD분석 결과이다. 그 결과 합성 시간이 2시간인 경우는 비정질로 나타났으며 Ni-Zn ferrite의 결정이 생성된 것은 6시간 이후 부터였다. 따라서 이후의 온도는 Fig.3과 Fig.4의 결과를 기초로 하여 86℃에서 6시간 동안 합성한 것에 대하여 연구를 실시하였다.

Fig.5는 86℃에서 Ni과 Zn의 mole비를 0.1mole씩 변화시켜 가면서 6시간 동안 합성한 물질에 대한 XRD분석 결과이다. 11가지 조성 모두에서 Ni-Zn ferrite의 결정 peak를 나타내고 있으며 새로운 상이나 다른 성분을 나타내는 peak는 나타나지 않고 있다.

그러나 $(Ni_{0.7}Zn_{0.3})Fe_2O_4$ 부터 $NiFe_2O_4$까지의 범위와 $(Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_2O_4$ 부터 $ZnFe_2O_4$까지의 범위에서는 그다지 결정성이 좋지 못하게 나타났으며 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$부터 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$까지의 범위에서만 결정성이 좋은 ferrite가 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 주 peak는 Ni의 함량이 증가함에 따라 고각도에서 저각도로 shift됨을 알 수 있었다.

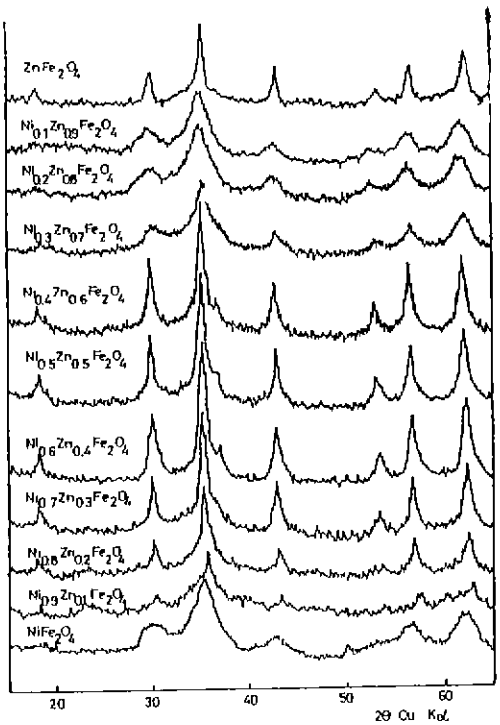



**Fig.5.** X-ray diffraction patterns of Ni-Zn ferrites for various compositions.

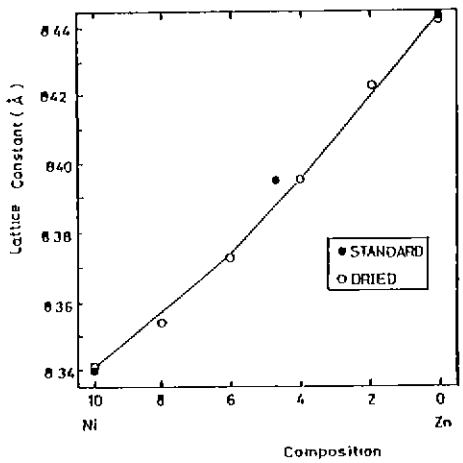



**Fig.6.** Variation of lattice contant with ferrite composition.

Fig.6는 XRD분석을 행하여 얻은 ferrites의 조성 변화에 따른 격자 상수의 값을 나타낸 것으로 ●표시는

JCPDS card[16]상에 나타나 있는 standard 격자 상수이고 ○표시는 본 실험에서 합성한 ferrites 분말들의 격자 상수이다.

이론 격자 상수 값과 실험에서 얻어진 값들은 공통적으로 Zn의 함량이 증가함에 따라 증가를 보여주고 있다. 즉 Ni ion 대신 ion 반경이 더 큰 Zn ion이 고용됨에 따라서 격자 상수 값이 증가됨을 알 수 있었다.

JCPDS card상에 기재되어 있는 Ni ferrite와 Zn ferrite의 격자 상수 값은 각각 8.339와 8.4411으로서 본 합성법으로 합성한 ferrites 분말의 격자 상수값과 거의 일치함을 알 수 있었다.

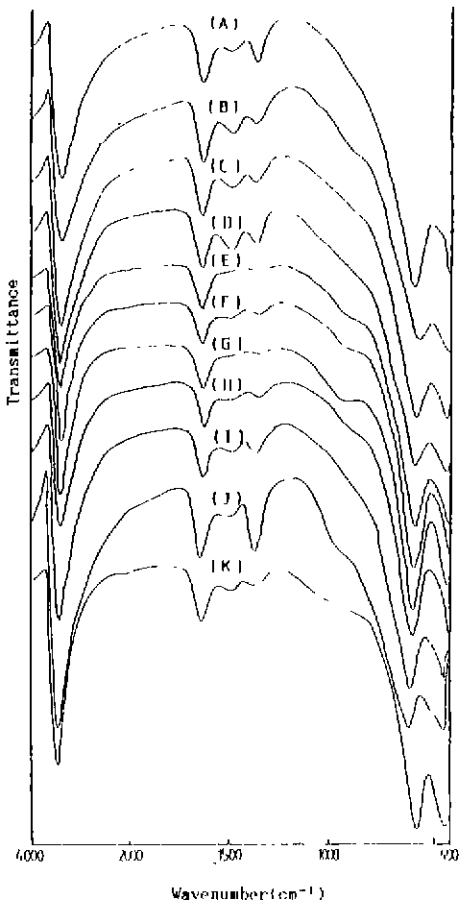



**Fig.7.** FT-IR spectra of Ni-Zn Ferrites.
(A) $ZnFe_2O_4$, (B) $Ni_{0.1}Zn_{0.9}Fe_2O_4$, (C) $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$, (D) $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$, (E) $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, (F) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, (G) $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, (H) $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, (I) $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$, (J) $Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4$, (K) $NiFe_2O_4$

### 3.3. FT-IR 분석

Fig.7은 FT-IR 분석 장치 (DIGILAB FTS, 15/80)를 사용하여 측정한, 합성 분말에 대한 FT-IR 분석 결과로서 위의 것은 $ZnFe_2O_4$이며 맨 아래의 것은 $NiFe_2O_4$이다.

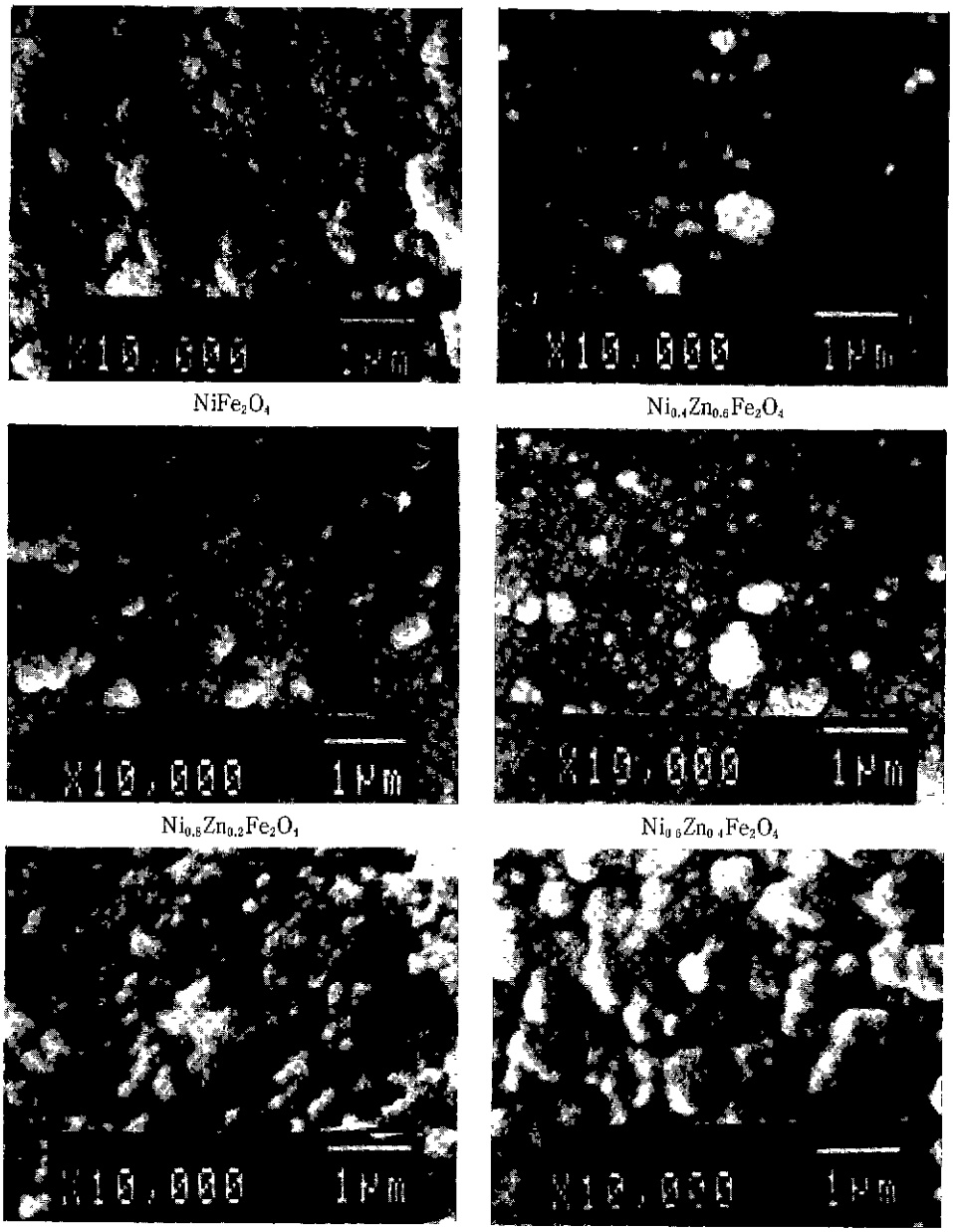
건조성에 걸쳐서 비슷한 pattern을 나타내고 있으며 3425$cm^{-1}$ 부근의 흡수 band는 H-OH 및 M-OH 결합에서 중합성 -OH기의 신축 진동 및 변각 진동에 의하여 강하게 나타난 것이며 1627$cm^{-1}$ 부근의 흡수 band는 M-OH 결합의 진동에 의한 흡수 band이다. 그리고 1508$cm^{-1}$와 1354$cm^{-1}$ 부근의 흡수 band는 비정질 ferrite의 존재 때문에 나타나는 흡수 band로서 Ni-O-Zn 또는 Ni-O-Fe 등의 ether형 결합에 기인한 적외선 진동으로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 여기에서 1508$cm^{-1}$와 1354$cm^{-1}$ 부근의 흡수 band는 비정질 ferrites의 존재로 기인하여 나타나게 되는데 이것은 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$부터 $(Ni_{0.8}Zn_{0.4})Fe_2O_4$의 범위에서 현격히 줄어들다가 그외의 범위에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 또한 605$cm^{-1}$ 부근의 큰 흡수 band는 ferrites의 특성 band이다.

따라서 본 습식 직접 합성법으로 합성한 ferrite는 XRD 분석 결과나 DTA-TG분석 결과와 마찬가지로 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$에서 부터 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$의 범위에서 결정성이 좋은 ferrites가 합성되었음을 알 수 있었다.

### 3.4. SEM, BET 및 EDS 분석

Fig.8은 합성된 분말의 입경과 입형을 관찰하기 위하여 측정한 조성 변화에 따른 SEM 사진이다. 그 결과 spinel 구조를 갖는 이들 ferrites 입자는 조성 변화와 관계없이 전형적인 구형의 균일한 입자들로 되어 있으며 입경은 1 $\mu$m 이하의 fine한 입자들로 되어 있음을 알 수 있었다. Fig.9는 합성된 ferrites 분말의 조성 변화에 따른 비표면적을 측정한 것이다. 그 결과 조성에 관계없이 비표면적이 80$m^2/g$ 이상의 미분말임을 확인 할 수 있었다. 그러나 이들 조성 중 XRD 분석 결과 결정성이 가장 좋게 나타나는 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ ferrites 분말의 경우 비표면적도 급격히 감소함을 알 수 있었다. 그 이후 Zn의 함량비가 증가함에 따라 비표면적은 다시 증가함을 보였다.

Table 1은 86℃에서 0.4 : 0.6의 비율로 Ni-Zn ferrite를 합성한 분말에 대한 EDS 분석 결과이다. 각 산화물에 대한 이론치와 실험치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 습식 직접 합성법으로 합성한 ferrites 분말은 목적으로 하는 조성에 맞게 합성된 ferrites 분말임을 확인




$NiFe_2O_4$ $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$

$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$

$Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ $ZnFe_2O_4$

**Fig.8.** SEM photographs of Ni-Zn ferrite powders for various compositions.

할 수 있었다.

### 3.5. 초투자율 및 보자력 측정

습식 직접 합성법으로 합성한 ferrittes 분말의 초투자율 측정은 $(Ni_xZn_{1-x})Fe_2O_4$ (X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)의 6가지 조성에 대하여 toroid 형으로 성형하여 준후 1250℃, 1300℃ 및 1350℃에서 소결하여 준 것을 LCR meter로 측정하였다

Fig.10은 소결 온도를 1250℃에서 1시간으로 하였을 때의 주파수 변화에 따른 initial permeability 변화를 나타낸 것이다. 또한 Fig.11과 Fig.12는 각각 소결 온도를

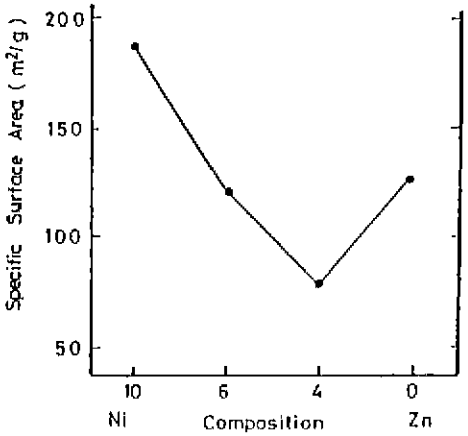



**Fig.9.** Specific surface area of Ni−Zn ferrite by the composition change.

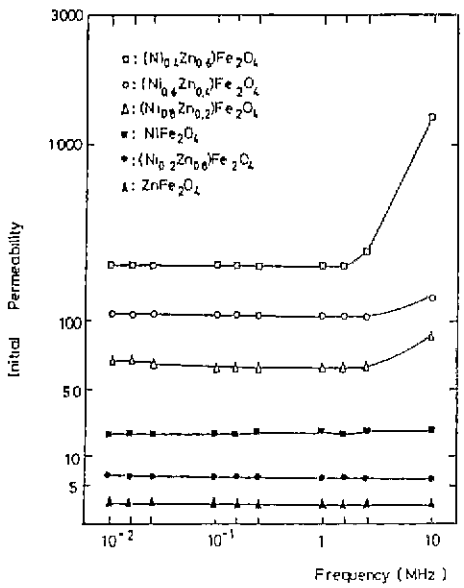



**Fig.10.** Variation of initial permeability with frequency (1200℃ for 1hr).

**Table 1** EDS Analysis Data of $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ Ferrit Powder Prepared at 86℃ for 6hrs.

| Wt% / Oxide | Oxide % | |
|---|---|---|
| | Expermental % | Theoretical % |
| $Fe_2O_3$ | 66.739 | 67.09 |
| NiO | 12.21 | 12.46 |
| ZnO | 20.10 | 20 45 |
| $SiO_2$ | 0.96 | 0 |

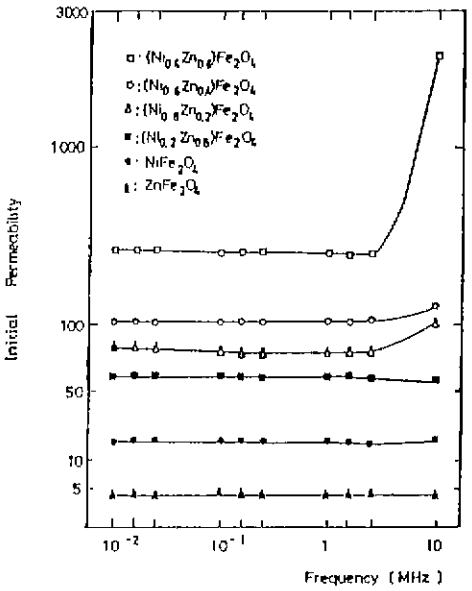



Fig.11. Variation of initial permeability with frequency (1300℃ for 1hr).

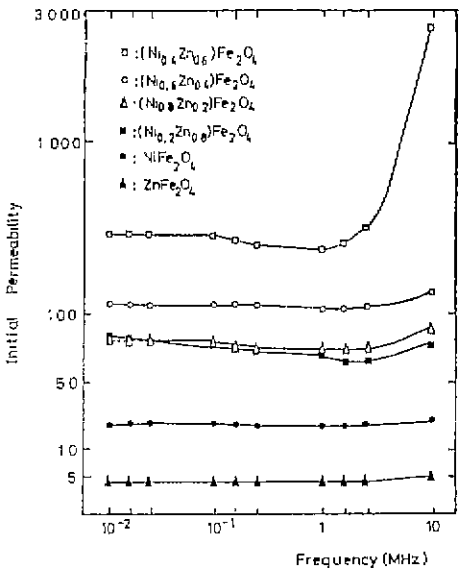



Fig.12. Variation of initial permeability with frequency (1350℃ for 1hr).

1300℃와 1350℃로 하여 1시간동안 소결하였을 때의 intial permeability를 측정한 결과이다

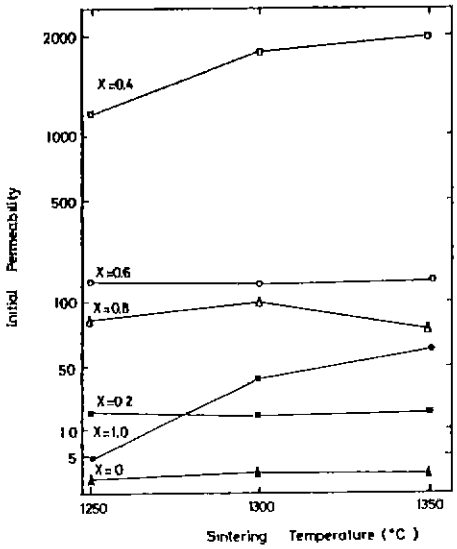



**Fig.13.** Initial permeability at 10MHz vs sintering temperature of $(Ni_XZn_{1-X})Fe_2O_4$ ferrite.

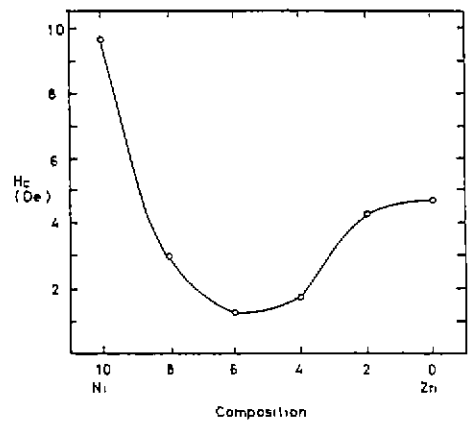



**Fig.14.** Coercive force of various composition $(Ni_XZn_{1-X})Fe_2O_4$.

그 결과 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ 조성의 경우만이 주파수 변화에 따라 급격히 변화하며 다른 조성의 ferrites는 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 이것은 1965년 Law[10]가 발표한 것처럼 Ni-Zn ferrite에서 Zn의 고용량이 0.4-0.6까지는 Zn의 고용량이 증가할수록 domain wall의 relaxation이 일어나는 주파수나 spin resonance가 일어나는 주파수는 낮아진다는 이론과도 잘 일치하였다. 또한 Ni ferrite에 Zn ferrite가 고용되는 경우 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$까지는 Zn의 고용량이 증가함에 따라 Initial $ZnFe_2O_4$의 경우는 $NiFe_2O_4$의 초투자율 보다도 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상들은 Globus[11]가 발표한 것처럼 ferri자성을 가진 Ni ferrite에 자기 moment가 0인 정(正) spinel구조의 Zn ferrite가 고용될 경우 Zn의 함량이 0.4-0.6 조성 범위에서 자기 moment값이 최대로 나타난다는 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig.13은 10MHz에서의 소결 온도에 다른 각 조성의 초투자율을 측정한 결과이다. $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$와 $NiFe_2O_4$에서는 소결 온도의 증가에 따라 초투자율 값이 증가하였으나 그외의 다른 조성에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig.14는 6가지 조성으로 합성한 ferrites를 건조한 후 VSM을 사용하여 보자력을 측정한 것이다. 그 결과 초투자율이 가장 높은 조성인 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$에서 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$의 범위에서 보자력이 가장 작음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

1) 본 습식 직접 합성법을 이용하여 86℃에서 6시간 동안 합성할 경우 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$ 부터 $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})Fe_2O_4$ 범위의 조성에서 결정성이 좋은 ferrites분말을 합성할 수 있었으며 그외의 조성에서는 결정성 ferrites와 비정질 ferrites가 공존하였다.

2) 본 합성법으로 합성한 ferrites는 조성에 관계없이 입형은 구형이며 비표면적은 $80m^2/g$의 fine한 입자를 합성할 수 있었다.

3) 합성된 분말의 격자 상수는 이론 값에 근접하는 격자 상수 값을 가지며 Zn의 함량이 증가함에 따라 격자 상수의 값도 증가하였다.

4) 10KHz-10MHz까지의 주파수에서 측정한 초투자율 값은 $(Ni_{0.6}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 경우만을 제외하고는 거의 일정하며 $(Ni_{0.4}Zn_{0.6})Fe_2O_4$의 경우는 10MHz에서 급격히 상승함을 알 수 있었다.

5) ferrite자성인 Ni ferrite에 비자성체인 Zn ferrite가 고용될 경우 Ni과 Zn의 비율이 4 : 6까지는 초투자율이 증가하다가 그 이후는 급격히 감소됨을 알 수 있었다.

「감사의 글」

본 연구는 문교부 신소재 연구비(1989년도)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. E.C. Snelling, "Soft Ferrites," Butterworths, 1-2 (1988).
2. F.G. Brockma, "Magnetic Ceramics-A Review and Status Report," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **47** (2) 186-194 (1968).
3. S. Chikazumi, "Physics of Magnetism," John. Wiley (1964).
4. 乾哲司, "電波吸收體," エレクトロニク・セラミクス **73** (16) 18-24 (1985).
5. S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1) c-26-c-28 (1988).
6. PED Morgan, "Direct Aqueous Precipitation of Lithium Ferrite and Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **5** (11) 499-500 (1974).
7. 황우연, "습식 직접 합성법에 의한 Ni-Zn Ferrite의 합성과 자기적 특성에 관한 연구," 명지대학교 공학석사 학위 논문 (1990).
8. 이주철, "수열 합성법에 의한 Ni-Zn Ferrite의 합성과 자기적 특성에 관한 연구," 명지대학교 공학석사 학위 논문 (1990).
9. 한국 요업 학회, 정밀 요업 생산자 협의회 "高度 技術 세라믹스," 반도출판사, 253-254 (1986).
10. J.G.M. Law, Philips, Res. Dept. Suppl. No. (1975).
11. A Globus. et al., *IEEE. Trans Mag.*, **MAG-7**, 617-622 (1971).
12. 粉體粉末冶金協會, "磁性材料." 日刊 工業新聞社, 169-185
13. E.P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials," North-Holland Publishing Company, **2**, 280-290 (1982)
14. 家田正之, 高橋 清, 成田賢仁, 柳原光太郎, "電氣電子材料ハソドブツク," 朝倉書店, 771-801, (1987).
15. 日本セラミツクス協會, "セラミツク工學 ハソドブツク," 技術堂出版株式會社, 1934-1942, (1989).
16. JCPDS Card Powder Diffraction File 8-234.