

초음파 분무 열분해법으로 합성한 구형 NiZn 페라이트 입자의 특성 변화에 미치는 Annealing 효과

요업기술원 남중희*, 김원기, 박상진, 이종원, 정상진, 김광진

ANNEALING EFFECT OF SPHERICAL NiZn-FERRITE PARTICLES ON PROPERTIES SYNTHESIZED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

KICET J.-H. NAM*, W. K. KIM, S.-J. Park, H.-T. KIM, J.-W. LEE, S. J. JUNG, K. J. KIM

1. 서론

다성분계 세라믹스 분말을 제조함에 있어서 비교적 단순한 공정이면서 입도 분포가 좁고 재현성이 우수한 구형의 초미립 또는 나노 분말의 제조에 적합한 방법으로 초음파 분무 열분해법의 응용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 [1-2]. 분무 열분해법은 출발물질로 용액을 사용하고 미세한 액적(droplet)을 초음파 분무 후 열분해하여 분말을 합성하는 방법으로, 입자의 조성이 균질하고 구형의 형상을 갖는 우수한 결정상을 얻을 수 있다. 특히, 별도의 열처리 공정 없이 출발물질에서 최종 생성물까지 연속 공정화가 가능하며, 미량의 성분을 첨가할 때에도 균일한 화학 반응을 유도할 수 있는 장점을 갖고 있다.

이 연구에서는 metal nitrates를 사용하여 균질한 수용액을 제조하여 초음파 분무 열분해(Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)법으로 구형의 NiZn 페라이트 분말을 합성하였으며, 조성 및 annealing 온도에 따른 그 특성 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.4, 0.6$)의 조성에 대해 USP 공정을 이용하여 페라이트 분말을 합성하기 위하여 stock solution의 농도는 0.1M로 하고, 출발 원료인 각 성분의 metal nitrates와 H_2O 를 일정 비율로 칭량하여 충분히 혼합한 후 각각의 solution을 합하여 1ℓ의 반응 용기 내에서 교반시켰다. 그리고, 교반시킨 혼합 상태의 용액을 초음파로 분무하여 미세 액적을 형성시켜 air blowing 시키면서 furnace로 보내어 열분해되도록 하였으며, furnace 온도는 900℃로 고정하였다. 합성한 분말에 대하여 900℃와 1,000℃에서 각각 시간 동안 annealing하였다. 제조된 분말에 대하여 XRD, FE-SEM, VSM, TEM, Mössbauer Spectroscopy 등의 분석을 통하여 특성 평가하였다.

3. 결과

포화자화가 높은 NiZn 페라이트 조성으로 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.4, 0.6$)를 선택하여 USP 공정을 이용하여 합성하였으며, 입자의 미세구조 및 자기 특성을 검토하였다. 이 연구에서는 연속 공정으로서 분무에서 열처리까지 동시에 이루어짐으로써 단일상의 스피넬 구조를 갖는 NiZn 페라이트 분말을 얻을 수 있었다. 특히, 900℃에서 annealing한 경우의 입자 미세구조 변화는 거의 없었으나 1,000℃에서 annealing한 경우는 interparticle sintering에 의한 미세구조 변화가 관찰되었으며, 나노크기의 구형 입자를 구성하는 primary particle들이 성장하여 다면체 구조의 입자로 형성되었음을 알 수 있었다(Fig. 1).

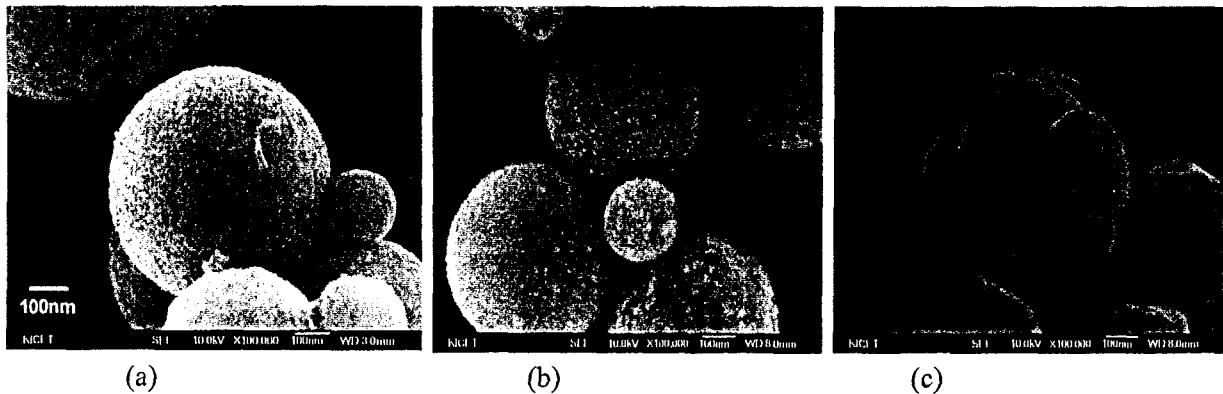


Fig. 1. Micromorphology of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.4$) particles with annealing temperature ; (a) as synthesized at $900^\circ C$, (b) annealed at $900^\circ C$ for 1 h, (c) annealed at $1,000^\circ C$ for 1 h.

열분해 과정에서 형성된 NiZn 페라이트 분말의 나노 구조가 annealing 후의 자기 특성에 미치는 영향을 검토하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 $1,000^\circ C$ 에서 annealing한 시료에 대해 자기 특성을 측정된 결과, annealing 전에는 구형의 NiZn-ferrite 입자를 구성하는 primary particle들이 나노 크기인 것에 기인하여 포화자화(M_s)값이 상대적으로 매우 낮게 얻어졌으며, annealing 후에는 M_s 값이 크게 증가하였다. 한편, FE-SEM 관찰 결과, $x=0.4$ 의 조성을 갖는 입자를 구성하고 있는 내부 primary particle 크기가 $x=0.6$ 의 경우 보다 크게 성장하였음을 알 수 있었다.

Table 1. Magnetic measurement of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ particles with annealing.

	Before annealing		Annealed at $1,000^\circ C$	
	$x=0.4$	$x=0.6$	$x=0.4$	$x=0.6$
H_c (Oe)	60.75	64.54	66.08	53.13
M_s (emu/g)	9.49	17.25	68.34	74.00

이와 같은 annealing 효과가 자기 구조에 미치는 영향을 검토하기 위해, $x=0.6$ 의 조성에 대한 Mössbauer Spectroscopy 분석을 한 결과, Fig. 1(a)와 같이 annealing 하기 전의 나노 구조를 가짐에 따른 magnetic moment의 무질서 상태(paramagnetic phase)가 annealing 후에는 결정 구조의 안정화 및 입자 성장으로 인한 전형적인 spinel ferrite 구조를 가짐으로 ferrimagnetic phase가 생성되어 안정화 된 것임을 알 수 있었다. 즉, XRD 분석으로는 annealing 하기 전에도 spinel phase를 갖는 NiZn-ferrite 단일상의 pattern이 얻어졌으나, Mössbauer Spectroscopy 실험 결과로는 여전히 불완전한 자기 구조이면서 나노크기의 primary particle로 구성된 spinel ferrite임을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] S. H. Zhang, G. L. Messing and M. Borden, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1), 61(1990).
- [2] 남중희, 김민상, 박상진, 김효태, 정상진, 2002년도 자기학회 동계연구발표회(2002.12.10) 논문개요집 (Q-16).