

## 습식직접 합성에 의한 초미분 Mn-Zn Ferrite의 합성과 자성특성에 관한 연구

이경희 · 이병하 · 허원도\* · 황우연\*

명지대학교 공과대학 무기재료과

\*삼화전자공업주식회사

(1990년 12월 20일 접수)

### Preparation of Ultrafine Mn-Zn Ferrite by Direct-Wet Synthesis and a Study of Magnetic Properties

K.H. Lee, B.H. Lee, W.D. Hur\* and W.Y. Hwang\*

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji University

\*Samhwa Electronics Co., Ltd.

(Received December 20, 1990)

#### 요 약

산화조건 변화에서 습식직접 합성법으로 초미분 Mn-Zn ferrite를 제조하였으며 생성물의 분체특성을 연구하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화시 생성물의 입자크기는 약 400Å 정도의 구형 ferrite이며 초상자성을 나타낸다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Air의 동시 산화생성물은 초상자성을 나타내는 약 400Å 구형 ferrite와 강자성을 나타내는 약 1000Å의 입방체 ferrite가 공존하였으며 포화자속밀도값은 약 30 emu/g이다. Air 산화에서는, Air 120 l/hr일 때 6시간 이상, 180 l/hr일 때 4시간 이상에서 1000Å 이상의 단일한 강자성 입방체상이 생성되며 포화자속밀도는 45 emu/g 이상이다.

#### ABSTRACT

These powder properties were investigated and prepared of ultrafine Mn-Zn ferrite powder by Direct-wet process from variation of oxidation condition. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation the products were ultrafine spherical particles of about 400Å in diameter and superparamagnetics. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Air oxidation, Coexistence ultrafine spherical particles of about 400Å and cubic particles of about 1000Å. The products were constructed of superparamagnetic and ferromagnetic particles, and Magnetization were about 30 emu/g. Air Oxidation, Above 6 hr of Air 120 l/hr and 4 hr of Air 180 l/hr were uniform cubic particles of above 1000Å. The products were ferromagnetic particles and Magnetization of above 45 emu/g.

#### 1. 서 론

습식 직접합성법은 고순도 미립이며 화학조성이 균일하고 입도분포가 좋은 분말을 제조할 수 있다<sup>1,2)</sup>.

그리고 습식 직접합성법으로 Spinel ferrite를 제조할 때 반응온도, pH, 산화조건, 금속용액의 농도, 금속용액의 종류, 침전알카리의 종류 등에 따라서 생성되는 분말의 분체특성이 다양하게 변화하는 것으로 보고되고 있다<sup>3-7)</sup>.

산화조건에서 Takada와 Kiyama<sup>8)</sup>는 Spinel ferrite 형성시 Air 산화는  $Fe^{2+} + M^{2+} + O_2 \rightarrow M_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 의 과정

에 의해서 형성되며 이때의 입자크기는 0.05~0.1 μm 정도라고 하였으며 Muller와 Wilson, Krukow<sup>9)</sup> 등은 산화제로 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>1-x</sub>에서 조성변화에 따른 상변화를 관찰하였고 Okamoto<sup>10)</sup>와 Simpson<sup>11)</sup> 등은 δ-FeO(OH)를 제조할 때 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용할 경우 급격한 산화가 일어나 좋은 결정을 얻을 수 있으며 합성방법에 따라 결정화의 정도와 자성특성의 변화가 크다고 보고하였다.

그리고 Neel<sup>12)</sup>은 초미립자에서 초상자성을 나타낼 수 있는 입경의 한계치를 산출하였고 Shimoizaka<sup>13)</sup> 등은 초미립 Ni-Zn ferrite에서 Spinel 구조의 형성시 Tetrahe-

dral site와 Octahedral site에 점유하고 있는  $Fe^{3+}$ 와  $Zn^{2+}$ 의 양에 따른 Bore moment를 가지고 초상자성을 모델화하였다. 그러나 Mn-Zn ferrite의 합성시  $H_2O_2$ 의 영향과 Air의 영향에 따른 생성물의 분체특성과 초미립 Mn-Zn ferrite의 자성특성에 대한 보고는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 습식직접 합성법으로 Mn-Zn ferrite의 합성시 Air 산화와  $H_2O_2$  산화에서 합성시간 변화에 따른 상변화와 분체특성을 조사하고 산화조건 변화에서 제조된 합성분말의 입자크기와 Magnetization의 관계를 밝히는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분체제조

Fig. 1에 전체적인 실험공정도를 나타내었다. 0.5 mole  $FeCl_2$ , 0.125 mole  $MnCl_2$ , 0.125 mole  $ZnCl_2$ 를( $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 의 조성이 되게 혼합용액을 만들고 혼합용액 300 ml를 취한 후  $80^\circ C$ 에서 5 N KOH에 적하하여 pH 12.5의 조건하에서 2~10시간 동안 반응시켰으며 이때 공기의 유입속도를 0~180 l/hr, 10%  $H_2O_2$ 를 0~50 ml 범위내에서 4 ml/min의 속도로 적하하여 분취여과한 후 본 실험의 시료로 사용하였다.

### 2.2. 분체특성 조사

#### 2.2.1. X선 회절분석

합성시간 변화에 따른 상변화의 관찰과 격자상수 값을 Shimadzu사의 X선 회절분석기를 사용하여 구하였으며 사용조건은 다음과 같다.

상변화 관찰의 측정조건

Target : Cu K $\alpha$ , Power : 45 KV, Time Constant : 0.5 sec

Scanning Speed : 4(2 $\theta$ )/min, Full Scale : 2000 cps.

격자상수의 측정조건

Target : Cu K $\alpha$ , Power : 45 KV, Time Constant : 0.5 sec

Scanning Speed : 0.5(2 $\theta$ )/min, Full Scale : 2000 cps.

#### 2.2.2. 비표면적과 입자크기 측정

합성시간 변화에 따른 비표면적의 변화를 측정하기 위하여 Quanta Chrome사의 Surface Area Meter를 사용하여  $120^\circ C$ 에서 측정용 분체를 건조시켜 수분을 제거한 후  $-196^\circ C$ 에서  $N_2$  Gas를 흡착시켜 비표면적을 구하였으며 입자의 크기는 입자내에 기공이 없다고 가정하고 다음과 같이 구하였다<sup>10)</sup>.

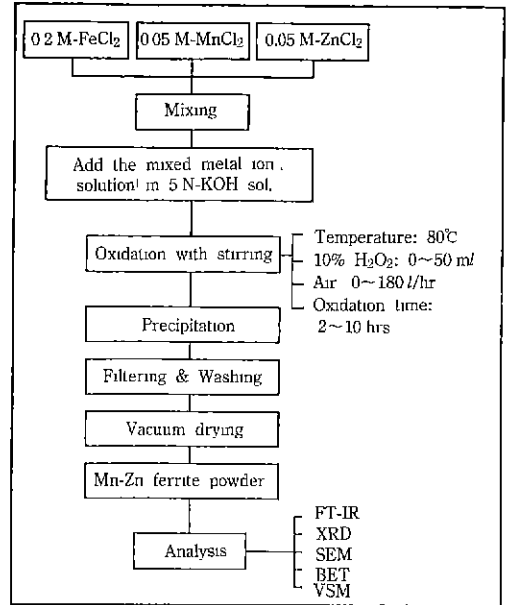


Fig. 1. Flow diagram of Mn-Zn ferrite powder.

$$D_p = \frac{6}{A_s \times D}$$

$D_p$  : 입자의 크기

$A_s$  : 비표면적( $m^2/g$ )

$D$  : 밀도(Mn-Zn ferrite :  $5.163 g/cm^3$ )

2.2.3. 생성물의 포화자속밀도 및 입자의 형상관찰  
합성분말의 포화자속밀도의 값은 Sartorius사의 Chemical Balance에서 0.05g 칭량한 후 Bar형 금형(3 mm $\phi$ )에서 1 ton/cm $^2$ 의 압력으로 성형한 후 시료 진동형 자력계(LDJ제 9000형 VSM)로 측정하였다.

이때 표준시료는 1 emu인 Ni 원판을 사용하였고 인가자장의 세기는 8 K Oe로 실온에서 측정하였다.

입자형상의 관찰은 분산매로서 아세톤을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후 SEM 촬영을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Air 산화와 $H_2O_2$ 산화에 의한 Mn-Zn ferrite의 생성

Fig. 2는 Air를 60 l/hr의 흐름속도로 하여 합성한 경우 합성시간 변화에 따른 X선 회절상이다.

그림에서 JCPDS Card로 분석할 수 없는 중간생성물이 발견되었으며 합성시간이 길어질수록 중간생성물은 감소하고 Spinel의 생성이 증가하며 180분 이상 합성한

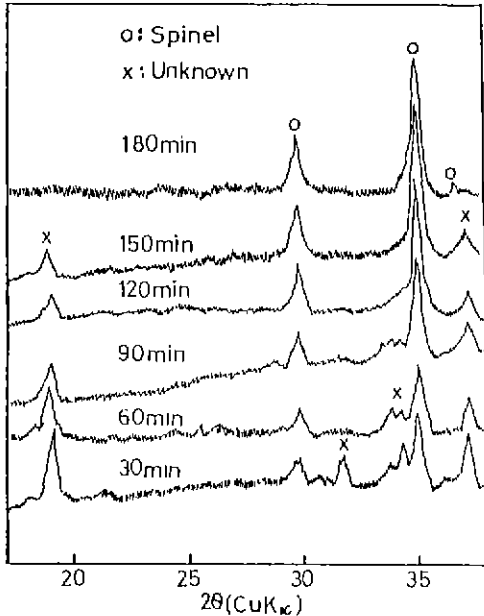


Fig. 2. X.R.D patterns of preparation Mn-Zn ferrite powder with Air 60 l/hr at 80°C.

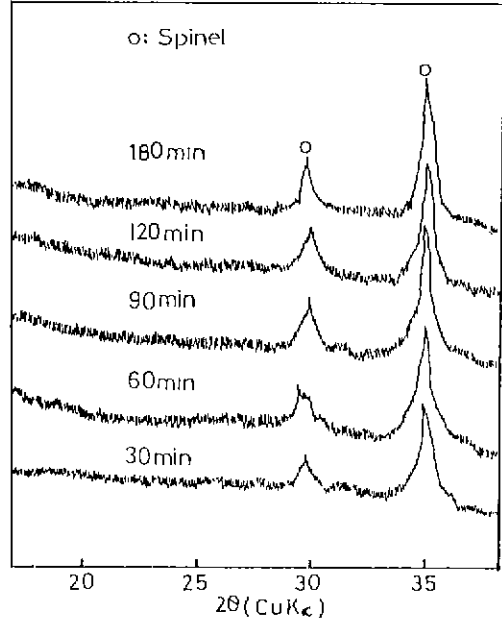


Fig. 3. X.R.D patterns of preparation Mn-Zn ferrite powder with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml at 80°C.

분말에서는 중간생성물이 소멸되고 Spinel의 단일상이 생성되었다.

Fig. 3은 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml 첨가하여 합성시간 변화에 따른 X-선 회절상으로서 합성시간에 관계없이 Spinel의 단일상이 생성되었음을 알 수 있다.

Air 흐름속도를 60 l/hr 및 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml 첨가하여 합성시간을 변화시켜 제조한 분말을 105°C에서 24시간 동안 진공건조시킨 후 KBr-pellet method에 의하여 얻어낸 FT-IR Spectrum 분석결과는 Fig. 4 및 5와 같다.

3420 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 band는 H-OH 및 M-OH 결합의 진동에 의한 흡수 band이다. 그리고 560 cm<sup>-1</sup>와 430 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 band는 spinel 구조의 octahedral site와 tetrahedral site를 각각 점유하는 양이온과 산소 이온간의 격자진동으로 발생하는 band<sup>15)</sup>로서 Mn-Zn ferrite의 특성 band를 나타낸다<sup>16,17)</sup>.

560 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 band는 tetrahedral cation Ct-O band에 의한 4면체 group의 stretching vibration이며 430 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 band는 octahedral cation Co-O band에 8면체 group의 stretching vibration이다<sup>18)</sup>.

Fig. 4의 Air 산화에서 560 cm<sup>-1</sup>의 4면체 stretching vibration과 430 cm<sup>-1</sup> 부근의 8면체 stretching vibration은 합성시간이 길어지면서 강하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2의 XRD 분석에서 보여주듯이 중간생성물이 spinel ferrite로 상변화를 일으키면서 나타난

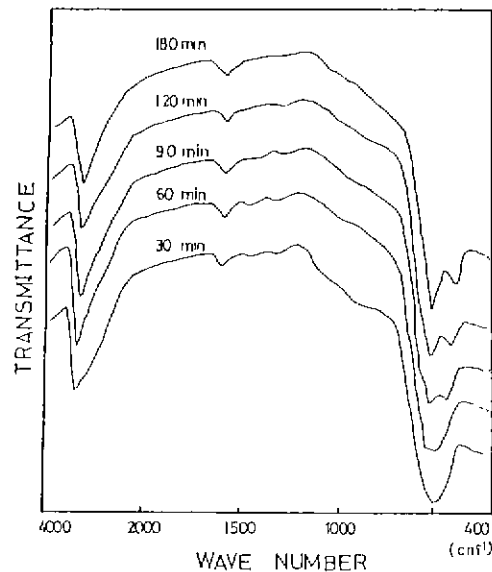


Fig. 4. FT-IR spectra of preparation Mn-Zn ferrite powder with Air flow rate 60 l/hr at 80°C.

것으로 판단된다.

Fig. 5의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화에서는 560 cm<sup>-1</sup>의 4면체 stretching vibration과 430 cm<sup>-1</sup> 부근에서 8면체 stretching vibration은 처음부터 강하게 나타나며 합성시간 변화에 따라서는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

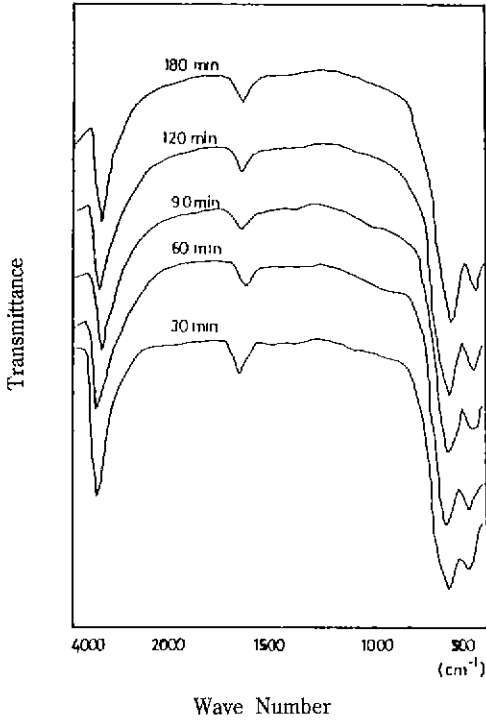


Fig. 5. FT-IR spectra of preparation Mn-Zn ferrite powder with  $H_2O_2$  30 ml at  $80^\circ C$ .

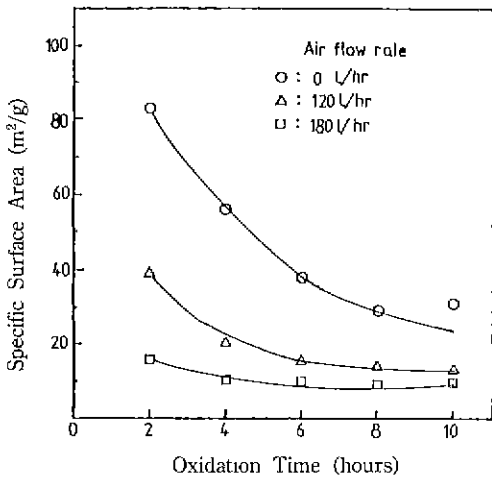


Fig. 6. Specific surface area of air oxidation.

이는 Fig. 3의 XRD 분석결과와 일치하는 것으로서  $H_2O_2$ 가 강산화제이기 때문에 spinel ferrite의 형성이 빠른 것으로 판단된다.

### 3.2. 산화조건 변화에 따른 비표면적의 변화

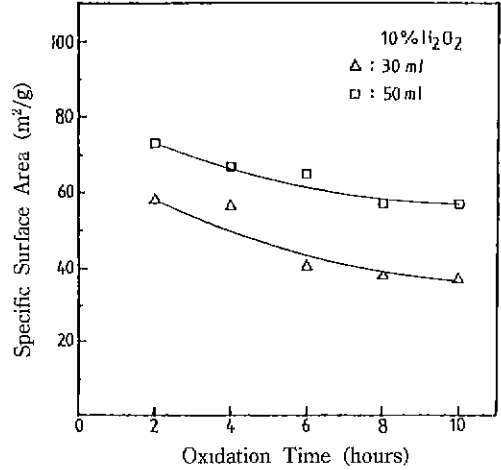


Fig. 7. Specific surface area of  $H_2O_2$  oxidation.

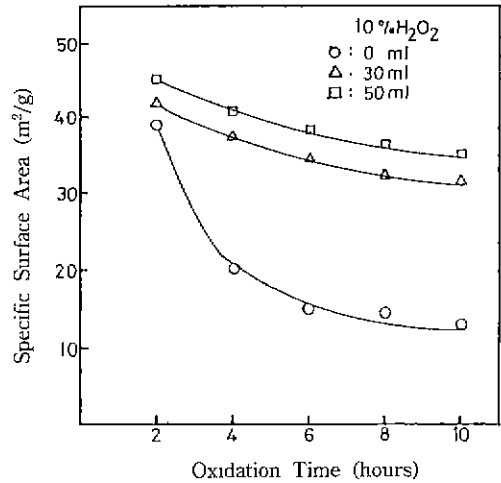


Fig. 8. Specific surface area of variation  $H_2O_2$  at air flow rate 120 l/hr.

Air 산화조건하에서 합성시간 변화에 따른 비표면적의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

그 결과 Air의 양이 증가하고 합성시간이 길어질수록 비표면적은 감소하였으며 Air 산화에서 합성시간이 4 hr 이후에서의 비표면적 변화는 미세하게 감소하였고 4 hr 이후의 비표면적 값은 약  $10\sim 20(m^2/g)$ 으로 나타났다. 그리고 대기 중에서의 산화에서는 합성시간이 길어지면 서 급격한 비표면적의 감소를 나타내고 있다.

Fig. 7의  $H_2O_2$  산화조건하에서는  $H_2O_2$ 의 양이 감소하고 합성시간이 길어질수록 비표면적은 미세하게 감소하였으며 약  $40\sim 70(m^2/g)$  정도의 비표면적을 나타낸다.

Fig. 8은 Air 120 l/hr에  $H_2O_2$ 를 0~50 ml 첨가한 Air와

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 동시 산화에서 합성시간 변화에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양이 감소하고 합성시간이 길어질수록 비표면적은 감소하였으며 Air 산화조건에 비해서 합성시간 변화에 따라 비표면적의 차이가 적게 나타났다.

이는 Fig. 3과 Fig. 5의 XRD 분석 및 FT-IR 분석에서 나타나듯이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가 즉시 Spinel ferrite의 생성에 기인한 것으로 판단되며 Fig. 13의 SEM 분석에서 잘 나타나고 있다.

이 때의 비표면적은 약 35~45(m<sup>2</sup>/g)이었다.

### 3.3. 산화조건 변화에 따른 SEM 관찰

Air 산화, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화 및 Air와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 동시 산화조건 하에서 4 hrs 합성한 후의 SEM 사진과 합성시간 변화에 의한 SEM 분석결과를 Fig. 9, 10, 11, 12, 13에 나타내었다.

Fig. 9의 대기중에서 4 hrs 합성한 경우에는 약 400Å 정도의 구형 ferrite 입자와 판상모양의 중간생성물이 나타났으며 Air 120 l/hr에서는 판상형태의 중간생성물은 사라지고 400Å 정도의 입자크기를 갖는 약간의 구형 ferrite 입자와 1000Å 이상의 입방체상 ferrite 입자가 공존하였으며 합성조건을 Air 180 l/hr로 합성했을 경우에는 구형 ferrite 입자는 사라지고 약 2000Å 정도의 입자크기를 갖는 단일상의 입방체상 ferrite 입자가 생성되었다.

이는 Air의 영향에 의하여 입자가 성장한 것으로 판단되며 Fig. 6의 비표면적 변화에서도 나타났다.

Fig. 10은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml, 50 ml를 첨가한 후 4 hrs 합성한 경우의 SEM 사진이다.

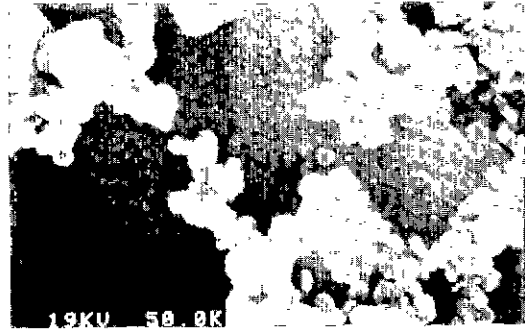
입자의 크기는 약 400Å 정도로 나타났으며 입자의 형태는 구형이다.

Fig. 11은 Air를 120 l/hr로 고정하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양을 0~50 ml까지 첨가하여 4 hrs 동안 합성한 후의 SEM 촬영이다.

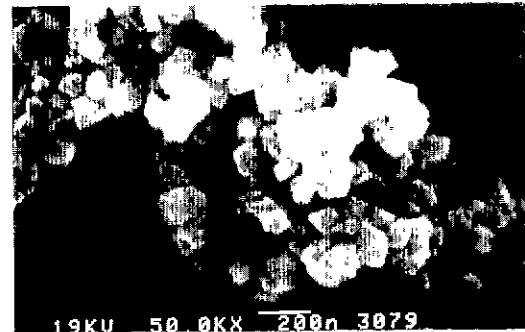
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 Air 120 l/hr에서는 Air의 영향에 의한 입방체상의 ferrite 입자와 아직 입자성장이 되지 않은 구형 ferrite 입자가 약간 존재한다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml 첨가하였을 경우에는 Air의 영향에 의한 입방체상의 ferrite 입자와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향에 의한 다소의 구형 ferrite 입자가 공존하였으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 50 ml일 때는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 30 ml 첨가하였을 때 보다 입방체상의 ferrite 입자는 줄어들고 구형 ferrite 입자의 생성은 증가하였다.

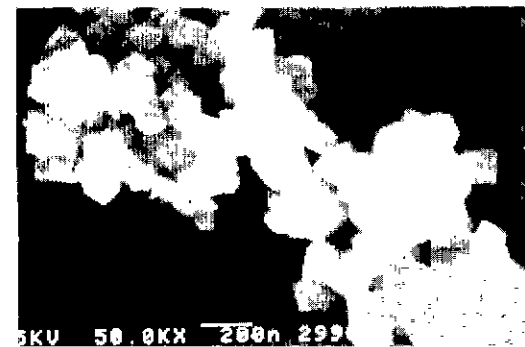
이는 Fig. 8의 비표면적 분석과 일치하는 것으로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



(A)



(B)



(C)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of preparation at 80°C for 4 hours.

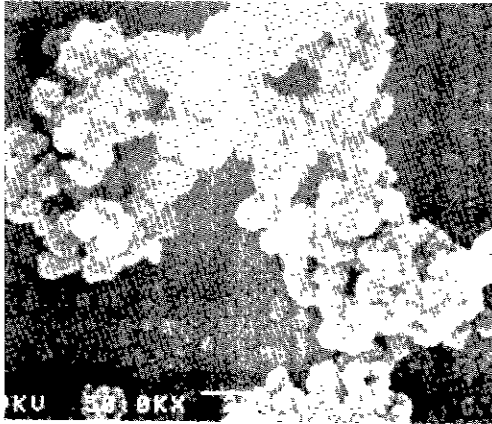
(A) Atmospher

(B) Air flow rate 120 l/hr

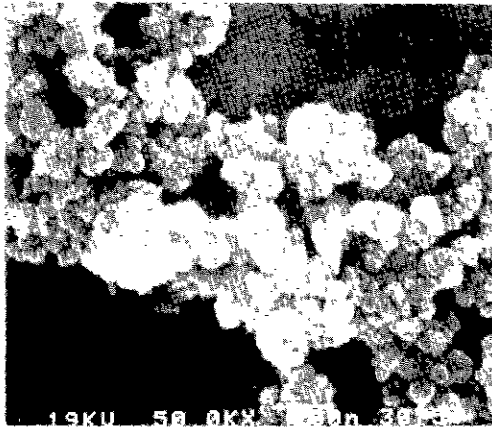
(C) Air flow rate 180 l/hr

가 많이 첨가되면서 비표면적이 큰 것은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 영향에 의한 다량의 초미립 구형 ferrite 생성에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 12은 Air 120 l/hr 첨가한 후 합성시간 변화에 따른 SEM 사진이다. 2 hrs 합성한 경우는 약 350Å 정도의



(A)



(B)

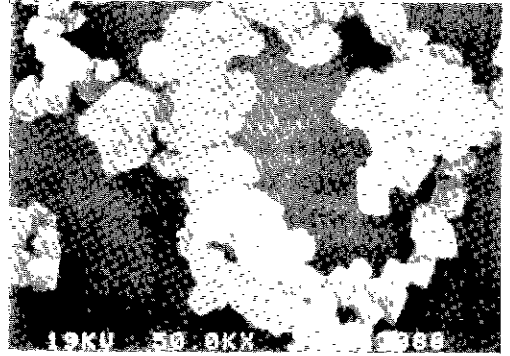
**Fig. 10.** Scanning electron micrographs of preparation at 80°C for 4 hours.  
(A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml, (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 ml

균일한 초미립 구형 ferrite로 되어 있으며 4 hrs 합성한 경우는 구형 ferrite와 입방체상의 ferrite가 공존하다가 6 hrs 이후부터 구형 ferrite는 사라지고 입방체상의 ferrite만이 존재하였다.

Fig. 13은 Air 120 l/hr와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml 첨가한 Air와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 동시 산화에서 합성시간 변화에 따른 SEM 사진이다.

2 hrs 합성한 경우는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향에 의한 다량의 구형 ferrite와 Air의 영향에 의한 입방체상의 ferrite가 공존하고 있으며 Fig. 8의 비표면적 분석에서와 같이 합성시간 변화에 따른 입자의 형상과 크기는 변화가 없는 것으로 나타났다.

Table 1은 여러가지 산화조건에서 4 hrs 합성한 시료



(A)



(B)

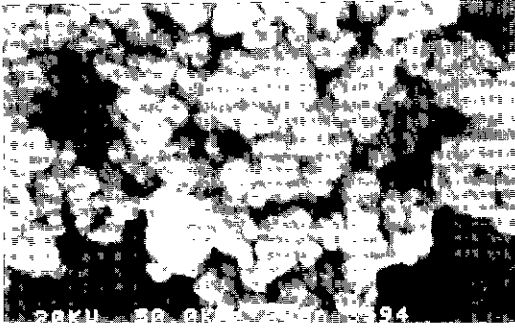


(C)

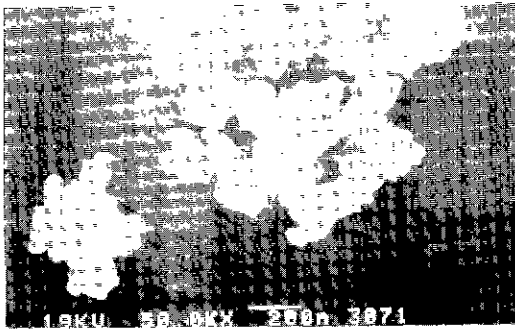
**Fig. 11.** Scanning electron micrographs of preparation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition with air flow rate 120l/hr at 80°C for 4 hours.

(A) Atmospher (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml (C) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 ml

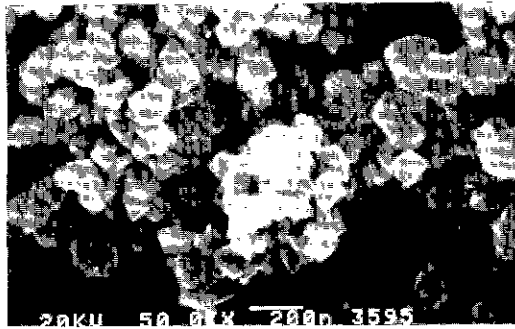
의 상변화와 격자상수 값을 나타낸다. 그 결과 (Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이론격자 상수값인 8.47 Å에 접근하였다.



(A)

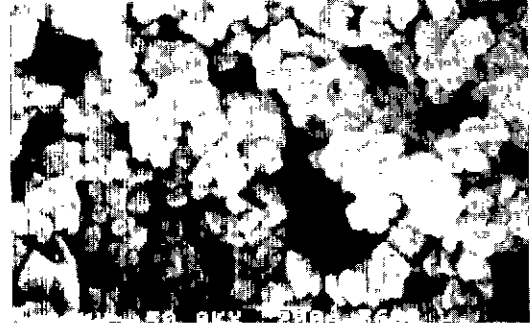


(B)



(C)

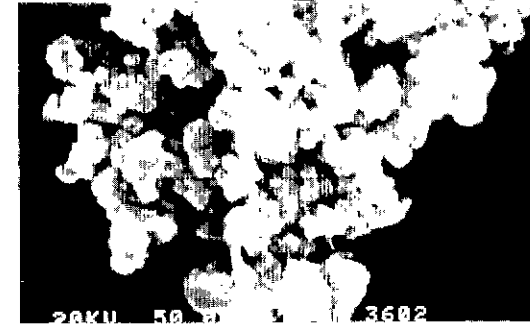
Fig. 12. Scanning electron micrographs of preparation air flow rate 120 l/hr at 80°C for 4 hours. (A) 2 hrs (B) 4 hrs (C) 6 hrs



(A)



(B)



(C)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of preparation air flow rate 120 l/hr and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml at 80°C for 4 hours. (A) 2 hrs (B) 4 hrs (C) 6 hrs

### 3.4. 산화조건 변화에 따른 입자의 크기와 Magnetization

Air 0~180 l/hr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0~50 ml 첨가한 여러가지 산화조건 변화에서 4 hrs 동안 합성한 ferrite 분말과 Air를 120 l/hr로 고정하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 0~50 ml까지 첨가한 후 2~10시간 동안 합성한 ferrite 분말의 평균입자 크기와 포화자속밀도의 값을 Fig. 14, 15에 나타내었다.

Fig. 9, 10, 11, 12, 13의 SEM 사진을 보면 합성 ferrite

분말의 입자크기는 약 400~2000Å 정도의 분말임을 알 수 있다.

Neel은 초미립자에서 초상자성의 현상이 나타난다고 하였으며 다음과 같이 초상자성을 나타내는 입경의 한계식(Dc)을 산출하였다.

$$1/r = f_0 \exp(-KV/kT) \quad (1)$$

$f_0$ : Larmor의 진동수  $\rightarrow 10^{10}/\text{sec}$

Table 1. Some Properties of Precipitated Mn-Zn Ferrite Powder.

Method		Initial pH	Oxidation Time(hrs)	Phase	Lattice Constant(a/Å)
Air l/hr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ml				
0	0	12.5	4	Spinel, Unkown	8.424
120	0	12.5	4	Spinel	8.463
180	0	12.5	4	Spinel	8.472
0	30	12.5	4	Spinel	8.440
0	50	12.5	4	Spinel	8.453
120	30	12.5	4	Spinel	8.462
120	50	12.5	4	Spinel	8.467
180	30	12.5	4	Spinel	8.467
180	50	12.5	4	Spinel	8.462

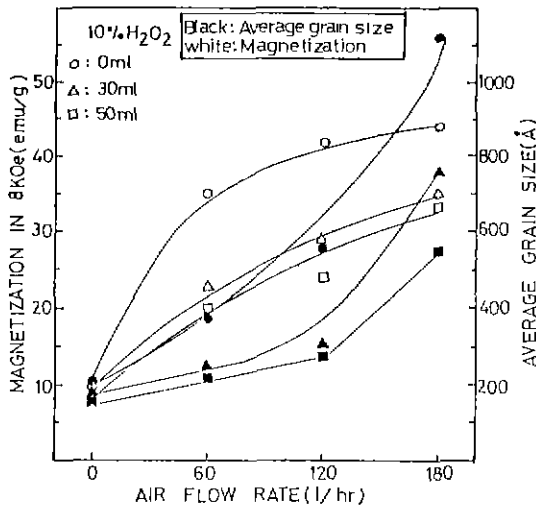


Fig. 14. Magnetization and average gram size of preparation with air and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 80°C for 4 hours.

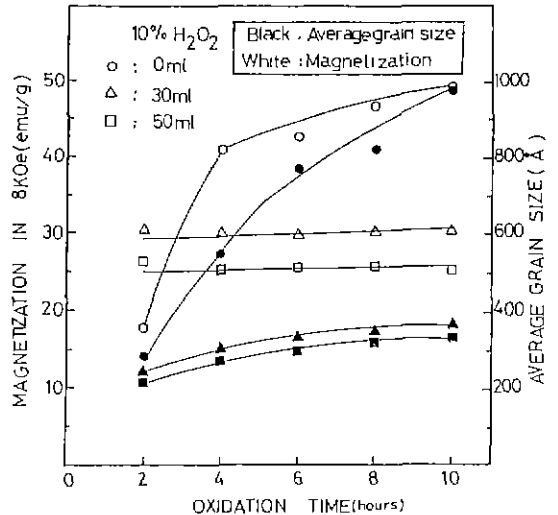


Fig. 15. Magnetization and average grain size of preparation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition with air flow rate 120 l/hr at 80°C for 4 hours.

$$\begin{aligned}
 r &: \text{환화시간} \rightarrow 10^2 \text{ sec} \\
 K &: \text{자기이방성 에너지} \\
 V &: \text{입자의 체적} \\
 kT/KV &\approx 0.04 \\
 T &: 293 \text{ }^\circ\text{K}(\text{실온}) \\
 K &: -5 \times 10^2 \text{ J/m}^3 \\
 D_c &\approx 600 \text{ \AA}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Fig. 14의 대기중에서의 산화와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 ml 첨가후 4 hrs 합성한 경우에 BET법에 의한 입자의 크기는 각각 170Å, 150Å이며 SEM 분석적으로는 약 400Å 정도의 균일한 구형 ferrite로 나타났으며 이는 초상자성 영역의 입자크기로서 포화자속밀도 값은 약 8 emu/g으로

낮게 나타났다.

Air 120 l/hr에서 4 hrs 합성한 ferrite 분말에서 BET 법에 의한 평균입자크기는 570Å이며 포화자속 값은 42 emu/g이다. Fig. 9의 SEM 사진을 보면 약간의 500Å 정도의 초상자성을 나타내는 구형 ferrite와 1200Å 정도의 강자성을 나타내는 입방체상의 ferrite가 다량 생성되었다.

여기에서 고평화자속밀도를 나타내는 것은 다량의 입방체상이 강자성을 띠면서 나타난 것으로 판단된다.

그리고 Air 180 l/hr에서 4 hrs 합성시 BET에 의한 평균입자크기는 약 1130Å이며 Fig. 9에서의 SEM 분석에서는 약 1100~2000Å 정도의 강자성을 나타내는 단



일한 입방체상이 형성되었으며 그에 따라서 포화자속밀도는 45 emu/g으로 높게 나타났다.

Fig. 15의 Air 120 l/hr에서 2 hrs 합성시의 포화자속밀도는 18 emu/g이며 4 hrs 합성에서는 42 emu/g으로 갑자기 상승하였다. 이는 입자가 성장하여 600Å 이상의 강자성 ferrite가 생성되었기 때문이며 Fig. 12의 SEM 사진을 보면 2시간 합성한 경우의 입자는 약 100Å에서 700Å 정도의 구형 ferrite로 되어 있으며 4 hrs 합성한 경우는 초상자성을 띠는 구형의 초미립자와 강자성을 나타내는 1200Å 정도의 많은 입방체상이 나타났으며 6 hrs 이상에서는 입방체상의 단일상만이 나타났고 10 hrs 합성한 경우의 포화자속밀도값은 50 emu/g이다.

Fig. 15의 Air 120 l/hr와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 ml 첨가시 합성시간이 2 hrs일 때 포화자속밀도값은 30 emu/g이고 10 hrs 합성한 경우에는 32 emu/g이다. 이때 BET법에 의한 평균입자크기는 각각 230Å과 370Å으로 합성시간에 따라서 변화가 없음을 알 수 있다.

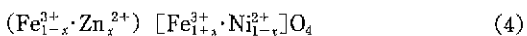
Fig. 13의 SEM 사진을 보면 초상자성을 나타내는 구형 ferrite와 강자성을 나타내는 입방체상의 ferrite가 공존함을 알 수 있으며 합성시간 변화에 따라서 입자의 크기는 변화가 없음을 알 수 있다.

이는 Fig. 5의 FT-IR 분석, Fig. 3의 XRD 분석, Fig. 8의 비표면적 분석과 잘 일치하는 것으로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가시 견고한 구형의 초상자성 ferrite가 합성되었기 때문에 Air의 영향에 의한 입자성장이 미세하게 작용하였으리라 판단된다.

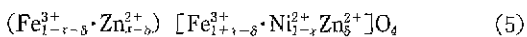
Kiyama<sup>19)</sup>은 습식법으로 합성한 Zn ferrite의 자성특성에서 70Å의 초미립자가 1000Å의 입자크기를 갖는 것보다 큰 포화자속밀도를 나타내는 것에서 중간 Spinel을 나타내는



의 식을 상정하여 초상자성을 모델화하였으며 Shimoi-zaka<sup>13)</sup> 등은 종래 Ni-Zn ferrite의 중간 Spinel의 이온 분포식인



에서 다음과 같은 이온분포식을 상정하여 초상자성을 나타내었다.



( ) : A Site

[ ] : B Site

x : 배열의 양

이때 A Site의 Zn<sup>2+</sup> 양이 줄어들고 Fe<sup>3+</sup>의 양이 늘어나면서 자기 moment가 감소하여 포화자속밀도가 감소한다고 하였다.

따라서 본 실험에서 초상자성을 나타내는 구형 ferrite에서는 (Fe<sub>1-x</sub><sup>3+</sup>Zn<sub>x</sub><sup>2+</sup>) [Fe<sub>1+x</sub><sup>3+</sup>Mn<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Zn<sub>x</sub><sup>2+</sup>]O<sub>4</sub>의 무질서한 이온분포식을 가지며 입자가 성장하면서 이온들이 중간 Spinel 이온분포식인

(Fe<sub>1-x</sub><sup>3+</sup>Zn<sub>x</sub><sup>2+</sup>) [Fe<sub>1+x</sub><sup>3+</sup>Mn<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>]O<sub>4</sub>로 이온들이 자기 위치를 찾아 들어가 자기 moment가 증가하여 포화자속 밀도가 증가하였으리라 생각된다.

#### 4. 결 론

산화조건 변화에 따른 Mn-Zn ferrite의 습식직접 합성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가 즉시 ferrite 분말이 생성되며 합성된 ferrite 분말은 약 400Å 정도의 초상자성을 나타내는 구형 ferrite로서 약 8 emu/g의 포화자속밀도를 나타낸다.

2. Air 산화는 합성시간의 증가에 따라 초상자성을 나타내는 약 400Å 정도의 구형 ferrite가 먼저 생성이 되고, 다음에 Air의 영향에 의한 입자의 성장으로 구형 ferrite와 약 1000Å 정도의 강자성을 나타내는 입방체상 ferrite가 공존하다가, 1000Å 이상의 강자성 입방체상이 생성된다.

3. Air와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 동시 산화에서는 Air의 영향에 의한 600Å 이상의 강자성 입방체상 ferrite와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 영향에 의한 600Å 이하의 초상자성을 나타내는 구형 ferrite가 공존하며 약 30 emu/g의 포화자속밀도를 나타낸다.

4. 단일한 입방체상의 강자성 ferrite 분말을 합성하기 위해서는 Air 120 l/hr에서 6 hrs 이상, Air 180 l/hr에서 4 hrs 이상의 합성시간이 필요하며 이때의 포화자속밀도 값은 45 emu/g 이상이다.

#### REFERENCES

1. D.W. Johnson Jr, "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60**(2), p.221 (1981).
2. J. Takada, "Development and Application of Synthesizing Technique of Spinel by the Wet Method," *Proceeding of the International Conference. Ferrites*, September-October p.3 (1980).
3. 日本直一, 部正吉, "アルカリ水溶液中のスピネルフェライトの生成と安定性," *粉體および粉末冶金*. 第29巻

- 第 6號 (1982).
4. 中島, "共沈 Mn-Zn フェライト 焼結體に及ぼす pH의 影響," 粉體および粉末冶金. 第 17卷 第 2號 p. 11 (1970).
  5. M. Kiyama, "The Formation of Manganese and Cobalt Ferrite by Air oxidation of Aqueous Suspensions and Their Properties," *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **51**(1), p. 134 (1978).
  6. T. Takada, M. Kiyama, "Formation of r-(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X~0.43) by wet Method, Having a Nonmagnetic ferrite Gap." U.S. on IBM disclosure Bulletin, **20**(10), p. 331 (1983).
  7. H. Robbins, "The Preparation of Mn-Zn Ferrite by Co-Precipitation," Proceeding of the International Conference. Ferrites, September-October p. 7 (1980).
  8. T. Takada, M. Kiyama, "Preparation of Ferrite by Wet Method," Proceeding of the International Conference. Ferrites July. p. 69 (1970).
  9. O. Muller, R. Wilson, W. Krakow. "δ-FeO(OH) and its Solid Solution" *Journal of Materials Science* **14** p. 2929 (1979).
  10. Shoichi Okamoto, "Structure of δ-FeOOH," *Journal of the American Ceramic Society* **51**(10), p. 594 (1968).
  11. A. W. Simpson, "Some Superparamagnetic Properties of Fine Particle δ-FeOOH," *J. Appl. Phys.* **33**, Supply, p. 1203 (1962).
  12. L. Neel: *Ann Geophys.*, 599-136 (1949).
  13. 下飯坂, 中塚, 中鉢, 戸板, "溫式 Ni-Zn フェライトの生性 および 加熱變化," 粉體および粉末冶金. 第 23卷 第 3號 p. 9 (1976).
  14. R.J. Fries. "Determination of Particle size by Absorption Methods," ASTM Spec. Tech. Publ. No. 234 p. 259 (1958).
  15. R.D. Waldron, "Infra-Red Spectra of Ferrites," *Phys. Rev.* **99**(6), 1727 (1955).
  16. Y. Suwa, S. Hirano, K. Itozawa, S. Naka, "Preparation of Spinel Ferrite by Hydrolysis of Metal Acetylacetonates," Proceeding of the International Conference. Ferrites. September-October. p. 23 (1980).
  17. R.C. Mehrotra, M. Arora, Z. Anory, Ally, *Chem.* **370** (1969).
  18. J. Preudhomme and P. Tarte, "Infra-Red studies of spinels-I: A Critical Interpretation, II: The Experimental Bases for solving the Assignment Problem and III: The Normal II-III Spinels," *Spectrochim. Acta*, **27A**, 961-845 and 1817 (1971).
  19. A. Hamamura, M. Kiyama, Y. Bando, T. Tokada "Cation Distribution in Chemically Precipitated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," Japan, *J. Appl. Phys.* **5** p. 1246 (1966).