

## Improved Density and Magnetic Properties of Fe-based Amorphous Soft Magnetic Powder Cores by adding Carbonyl Iron Powder

Kyeong Mi Jang<sup>1</sup>, Su hyun Kim<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thanh Na<sup>1,2</sup>, Young-tae Kwon<sup>1</sup>, and Jae Won Jeong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>New-Functionality Powder Materials Research Center, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 46241, Republic of Korea

(Received 16 January 2026, Received in final form 3 February 2026, Accepted 3 February 2026)

In this study, soft carbonyl iron powder (CIP) was incorporated into soft magnetic composite (SMC) cores comprised of Fe-based amorphous powder (AP) to improve the magnetic properties, and the effects of powder mixing ratios on density and magnetic performance were systematically investigated. The results show that the soft CIP effectively fills the voids between the hard AP, leading to enhanced core density and improved magnetic properties. In particular, under the condition of a 50:50 weight ratio of AP to CIP, a high permeability of 39 was achieved without any additional heat-treatment process, which is comparable to that of SMC cores fabricated using 100% CIP. The AP-CIP mixed SMC cores demonstrate the potential to overcome the low packing density of AP-based cores and the inferior corrosion resistance of CIP-based cores, thereby simultaneously achieving improved magnetic performance and durability. These findings suggest that the proposed AP-CIP hybrid SMC cores are promising material candidates for enhancing the efficiency of next-generation power conversion devices and high-frequency inductors for electric vehicle applications.

**Keywords** : soft magnetic composite, amorphous powder, carbonyl iron powder, bimodal core

### 카보닐 철 분말 첨가에 따른 Fe계 비정질 연자성 분말 코어의 밀도 및 자기적 특성 향상

장경미<sup>1</sup> · 김수현<sup>1</sup> · 응웬티탄나<sup>1,2</sup> · 권영태<sup>1</sup> · 정재원<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국재료연구원 신기능분말재료연구센터, 경상남도 창원시 창원대로 797, 51508

<sup>2</sup>부산대학교 재료공학부, 부산광역시 금정구 부산대학로 63, 46241

(2026년 1월 16일 받음, 2026년 2월 3일 최종수정본 받음, 2026년 2월 3일 게재확정)

본 연구에서는 Fe계 비정질 분말(Amorphous powder: AP)기반 연자성 복합체(Soft magnetic composites: SMC) 코어의 자성 특성 개선을 위해 연성 카보닐 철 분말(Carbonyl iron powder: CIP)을 첨가하였으며, 각 분말의 혼합비율이 밀도 및 자기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과, 경질의 AP 입자 사이의 빈 공간을 연결 CIP가 효과적으로 충전함으로써 코어의 밀도와 자기적 성능이 향상됨을 확인하였다. 특히, AP와 CIP를 50:50의 중량비로 혼합한 조건에서 높은 충전율에 기반하여 추가적인 열처리 공정 없이도 CIP를 100% 사용했을 때와 대등한 수준인 39의 투자율을 확보가 가능하였다. AP와 CIP 혼합 SMC 코어는 AP 코어의 낮은 충전율 및 CIP 코어의 열위험 내부식성을 극복하여 자기적 특성과 내구성을 동시에 확보할 수 있는 가능성이 있다. 본 연구 결과는 향후 차세대 전기차용 전력 변환 장치 및 고주파 인덕터의 효율 향상을 위한 소재 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**주제어** : 연자성복합체, 비정질 분말, 카보닐 철 분말, 바이모달 코어

## I. 서 론

최근 전기자동차, 데이터 센터 등 전력 산업의 발전과 함께 변압기, 인덕터와 같은 전력 변환 부품 기술은 에너지 효율화를 위해 소형화, 고주파화, 대전류화의 방향으로 발전하고 있다[1]. 이러한 추세에 따라, 고주파에서도 높은 투자율, 낮은 자기적 손실, 그리고 우수한 직류중첩특성(DC-bias)을 지닌 자성 분말 코어의 개발과 공급은 핵심 과제가 되었다[2].

카보닐 철 분말(Carbonyl iron powder: CIP)은 높은 포화 자화와 투자율을 보유하고 있어 자성 코어 소재로 활용되고 있지만, 높은 철 함량과 1~10 μm의 미세한 입자크기로 인해 부식되기 쉽고, 높은 제조 단가로 활용에 한계가 있어 왔다 [3,4].

반면, 비정질 분말(Amorphous powder: AP)은 결정구조가 없는 특성 때문에 부식에 강하며 전기저항이 높고 와전류 손실이 낮다[5]. 이러한 특성을 활용한 비정질 리본은 이미 대형 배전용 변압기 코어에 적용되어 기존 규소 강판 대비 손실을 절감하여 우수성을 입증하였다[6,7]. 그러나 리본 형상은 가공의 제약으로 인해 최근 전자기기의 소형화 및 복잡한 부품 적용에는 한계가 있다[8].

이를 보완하기 위해 철 기반 구형 AP 기반으로 SMC(Soft magnetic composites: SMC) 코어의 개발에 많은 노력이 기울어져 왔다[9]. 비정질 소재를 구형 분말형태로 제조할 경우 대량 생산에 유리하며, 제조된 분말은 압축 성형공정으로 제조 가능하여 형상이 복잡하고 소형화된 코어의 제조를 가능하게 하였다[10].

하지만 분무법으로 제조된 AP는 높은 경도와 구형에 가까운 형태로 인해 압축 성형 공정에서 고밀도를 구현하기 어렵고, 이로 인해 충전율과 투자율이 낮아지는 한계가 있다 [11]. 또한, 과도한 성형 압력은 절연층을 손상시키고 압축 공정 중 큰 내부 응력을 유발하여 코어의 투자율 감소와 코어손실(Pcv) 증가를 초래한다[12,13]. 비정질 코어의 잔류응력을 제거하기 위해서는 열처리가 필수이지만 고온에서 비정질 상의 결정화를 유발하므로 고온 열처리를 적용할 수 없고, 전극이 매립된 코어의 경우 절연 코팅 피복의 열적 손상을 방지하기 위해 저온 성형 공정이 요구되는 경우가 많다[14]. 동시에, 비정질 분말의 높은 경도는 압축 성형시 SMC 코어 내부에 비자성 기공을 발생시켜 투자율을 저하시킨다[9].

이에 기존 연구자들은 입자크기가 다른 분말을 혼합하여 밀도를 높이는 바이모달 코어를 구현하여 자기적 특성을 향상시키려 시도해왔다[15,16]. C. Xia 등은 미세입자인 CIP 첨가로 Fe-Si-Cr계 연자성 분말 코어의 밀도와 자기적 특성이 향상되었다고 보고하였다[17]. 또한, Fe 기반 비정질 분말에

Fe와 같은 결정성 분말을 혼합 제조한 SMC 코어는 자기적 성능을 크게 향상시키고 제품 원가를 절감할 수 있음이 보고되었다[18]. CIP는 고포화자화 특성을 지닐 뿐 아니라, AP보다 연성이 높고 입자가 미세하여 압축 성형 시 AP 입자 사이의 공극을 충전함으로써 분말의 압축성을 향상시킬 수 있다[9].

본 연구에서는 이러한 바이모달 충전 효과를 극대화 하기 위해 Fe계 AP 기반에 성형성이 좋은 CIP를 혼합하여 바이모달 코어를 제조하고, 비열처리 조건에서 혼합 SMC 코어의 치밀화와 자성특성에 대한 CIP 첨가량의 영향을 분석하여, 최적의 분말 혼합비 도출하고자 하였다.

## II. 실험 방법

본 연구에서 사용된 원료는 Fe-Si계 AP(Achromat Co. Ltd.)와 CIP(BASF Co. Ltd.)를 사용하였다. 바인더는 Vinyl resole계의 DBP-500M(대한폴리머)를 사용하였고 젖음성을 위해 용매로 Acetone(삼천순약공업, 순도 99.5%)을 사용하였다.

Table I은 사용되는 분말의 혼합비율이다. 사용되는 AP(D<sub>50</sub> = 25.30 μm), CIP(D<sub>50</sub> = 3.36 μm)를 바이모달 형태로 비율을 제어하였다. 혼합된 분말에 바인더인 DBP-500M 1.5 wt%와 젖음성 개선을 위해 Acetone을 첨가하여 2차 혼합하였다. 혼합 후 Acetone이 휘발될 수 있는 60°C의 오븐에서 진공분위기하에 1시간 동안 건조하여 분말을 제조하였다. 제조된 혼합분말을 실온에서 450 MPa 압력으로 외경 25 mm, 내경 15 mm의 토로이달 형태로 고압 압축 성형하였다. 이후 압축 성형한 코어는 대기 중 150°C에서 1 hr 경화 열처리하여 SMC 코어를 제조하였다. 제조된 SMC 코어는 CPXX로 표기하였으며 이때 XX는 CIP의 함량(wt%)을 나타낸다.

원료 분말인 AP와 CIP의 결정구조를 X선 회절 분석법(XRD, D/Max2500, Rigaku)로 분석하였고, 레이저 입도분석기(LS13 320, Beckman Coulter)로 분말의 입자크기를 분석하였다. 분말 형태는 전계방사 주사현미경(FE-SEM, MIRA3

**Table I.** Mixing ratio of amorphous and carbonyl iron powder.

Samples	Weight ratio (%)	
	AP	CIP
CP00	100	0
CP10	90	10
CP20	80	20
CP30	70	30
CP40	60	40
CP50	50	50
CP100	0	100

LM, TESCAN)을 사용하여 관측하였고 분말의 자기적 특성은 진동시료자력계(Vibrating Sample Magnetometer, EZ9, MicroSense)로 측정하였다. SMC 코어의 밀도는 전자저울과 마이크로미터로 측정한 질량과 부피를 이용하여 산출하였다. 코어의 손실은 10~100 mT 조건하에 10 kHz~1 MHz 주파수 범위에서 AC B-H analyzer(SY-819, IWATSU ELECTRIC)를 사용하여 측정하였고, 투자율과 직류 중첩 특성은 10 kHz~1 MHz 주파수 영역에서 LCR 미터기(3260B, WAYNE KERR Electronics)로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 가스 분무법으로 제조된 Fe계 AP와 CIP의 XRD 패턴을 보여준다. AP의 XRD 패턴은  $2\theta = 45^\circ$  부근에서 넓은 halo 패턴만을 나타낸다. 이는 비정질 분말 내 결정상이 존재하지 않고 완전한 비정질 구조를 유지함을 시사한다. CIP의 XRD 패턴에서는 측정 범위 내에서  $\alpha$ -Fe 상에 해당하는 회절피크만 나타내 순수  $\alpha$ -Fe 상임을 확인하였다.

Fig. 2는 AP와 CIP의 표면 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

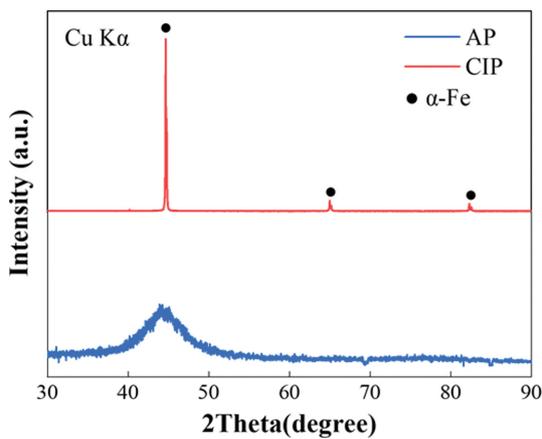


Fig. 1. (Color online) X-ray diffraction (XRD) patterns of the amorphous AP and CIP.

가스분사 AP는 대부분 둥근 표면을 나타내며 각지고 스폰지형의 입자는 거의 관찰되지 않았다. CIP는 구형의 작은 분말로 큰 입자인 AP 사이의 틈새를 채워 완충제 역할을 할 것으로 보인다.

Fig. 3은 AP와 CIP의 입도분포를 보여준다. AP와 CIP의 평균 입자 크기(D50)는 각각 25.30  $\mu\text{m}$ 와 3.36  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. AP와 CIP의 입자 크기 비율은 7.53:1로 최대 밀도를 나타내는 바이모달 코어의 이상적인 비율 7:1에 근접한다[17]. 따라서 CIP를 AP와 균일하게 혼합할 때 AP의 틈새를 효과적으로 채울 수 있어 코어의 충진율을 개선시킬 것으로 예상된다.

Fig. 4는 AP와 CIP의 M-H(Magnetization-applied field) 곡선을 보여준다. AP의 포화자화( $M_s$ )와 보자력( $H_c$ ) 값은 각각 142.1 emu/g과 0.839 Oe이다. CIP의  $M_s$ 와  $H_c$ 는 224.0 emu/g과 8.465 Oe이다. AP의  $M_s$ 와  $H_c$ 는 CIP에 비해 상대적으로 낮다. 비정질 합금은 유리형성능력(GFA: Glass Forming Ability)을 향상시키기 위해 다량의 비자성 원소를 첨가하는데 이는 자화에 기여하지 않는 것으로 알려져 있다. 또한 비정질 물질의 원자들은 장거리 무질서 상태로 배열되며 결합 밀도가 낮기 때문에, 자화과정에서 도메인 벽 이동시 방해 효과가 작아 보자력이 상대적으로 낮다[4].

Fig. 5는 CIP 함량에 따른 SMC 코어의 겉보기 밀도와 상대밀도를 보여준다. CIP 함량이 증가함에 따라 코어의 밀도가 증가하며, CP100에서 가장 높은 밀도와 상대밀도를 나

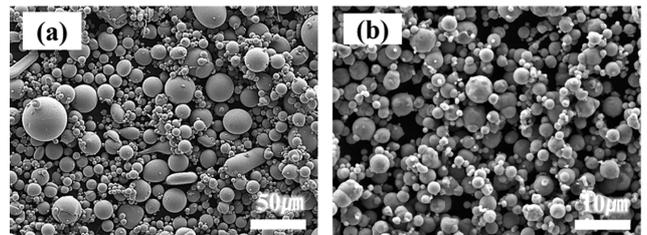


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) amorphous AP and (b) CIP.

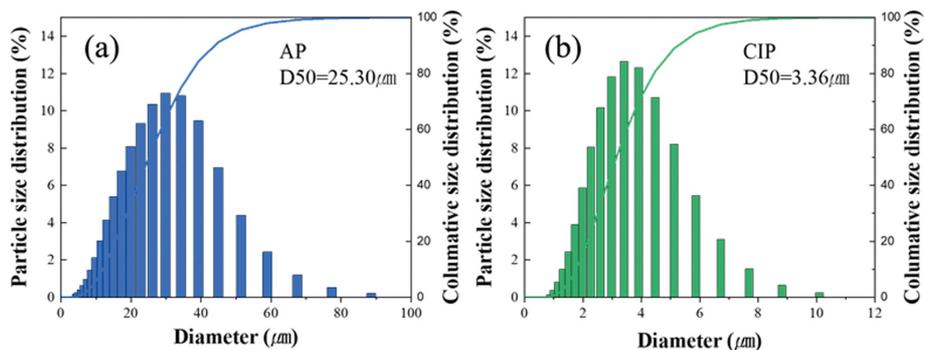


Fig. 3. (Color online) Particle size distribution analysis results of (a) Amorphous powder AP, (b) CIP.

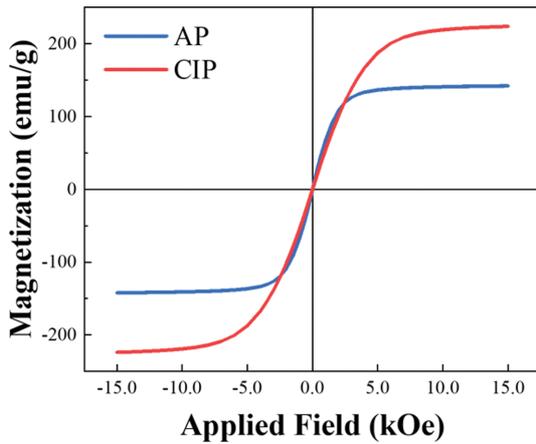


Fig. 4. (Color online) Magnetic hysteresis loops of amorphous AP and CIP powders measured at room temperature.

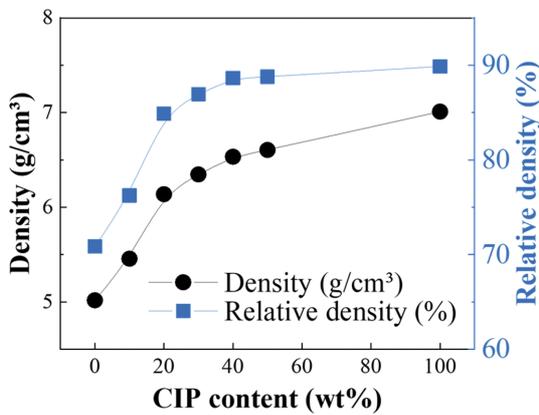


Fig. 5. (Color online) Density and relative density of amorphous powder cores with CIP content ranging from 0 to 100 wt.%.

타낸다. 그 요인으로는 먼저 CIP의 이론밀도가 AP보다 높  
은데 있으며, 둘째는 CIP가 AP보다 훨씬 연질로 동일 압력  
으로 압축할 때 입자가 변형되면서 효과적으로 공극을 감소  
시켜 코어의 밀도 향상으로 이어졌기 때문이다. 흥미롭게도  
CIP 함량이 증가할수록 밀도가 선형적으로 증가하지 않고  
밀도 증가 속도는 현저히 느려졌는데 CIP 함량 40~100  
wt%에서 거의 유사한 상대밀도를 나타냈다. CIP 함량이 40  
wt%에 도달할 경우 압축 성형 시 입자간 치밀화가 충분히  
이루어졌고, 그 이상의 함량에서는 상대밀도 증가폭이 미미  
해지는 경향을 보였다. 구체적인 CIP 함량에 따른 코어의  
밀도와 상대밀도는 Table II에 정리되어 있으며, 밀도는 전  
자저울과 마이크로 미터로 측정된 질량과 부피로 산출된 결  
과이다.

Fig. 6은 CIP 함량에 따른 SMC 코어의 주파수별 유효 투  
자율 변화를 보여준다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 CIP 함량이  
증가함에 따라 모든 주파수 영역에서 코어의 투자율이 점진  
적으로 향상되는 결과를 보여준다. 1 MHz 주파수 대역에서

Table II. Synthesis ratios of amorphous/CIP powders and density of the corresponding amorphous soft magnetic composites.

Samples	Weight ratio (%)		Core density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative density (%)
	AP	CIP		
CP00	100	0	5.02	70.87
CP10	90	10	5.46	76.24
CP20	80	20	6.14	84.89
CP30	70	30	6.35	86.93
CP40	60	40	6.53	88.64
CP50	50	50	6.61	88.78
CP100	0	100	7.01	89.88

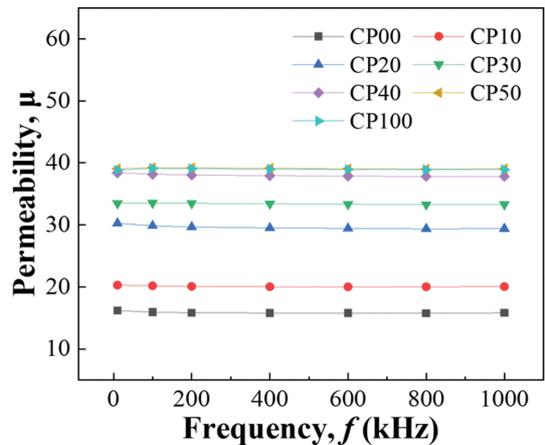


Fig. 6. (Color online) Effective permeability of amorphous powder cores with various CIP contents (0~100 wt.%) as a function of frequency.

CP00는 가장 낮은 15.8의 투자율을 보인 반면, CP50과  
CP100에서 각각 39.0과 38.9로 거의 동등한 수준의 높은 투  
자율을 나타냈다. 특히, CP50은 CP00에 비해 146%가 향상  
된 수치로써, 앞서 언급한 CIP 첨가로 인한 밀도의 증가와  
경향성을 같이 하며, CIP 입자가 첨가됨으로써 밀도가 상승  
하고 자성 입자간 자기적 통로가 구현되어 외부 자기장 인가  
에 따라 쉽게 자화될 수 있음을 보여준다.

상대밀도가 포화되었던 CIP 혼합비율 40~100 wt% 구간  
에서 투자율 증가폭이 크게 둔화되었는데 이는 해당 조성 범  
위에서 코어 내부의 자성 입자간 연결성이 최적화되었음을 보  
여준다. 또한 CIP 함량이 다른 모든 코어에서 1 MHz의 주  
파수 영역대까지 투자율은 안정적으로 유지해 우수한 주파수  
안정성을 보여주었고, 이는 고주파 응용분야에 적합한 특성  
을 갖추었음을 시사한다.

Fig. 7은 CIP 함량에 따른 비정질 SMC 코어의 100 KHz  
에서 상대 인덕턴스의 직류중첩특성을 보여준다. CP00~CP50  
의 SMC 코어는 100 Oe 직류 자기장 인가시, 초기 인덕턴  
스 대비 75~85%의 인덕턴스 유지율을 보였으며, CP100 코  
어의 경우 약 89%로 가장 높은 인덕턴스 유지율을 보여준다.

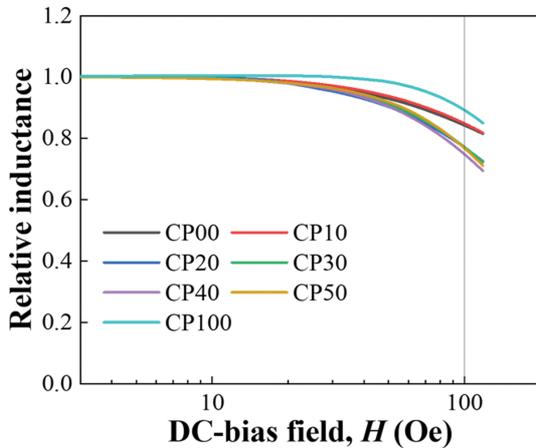


Fig. 7. (Color online) Relative inductance of amorphous powder cores with various CIP contents (0~100 wt.%) under an applied DC-bias magnetic field.

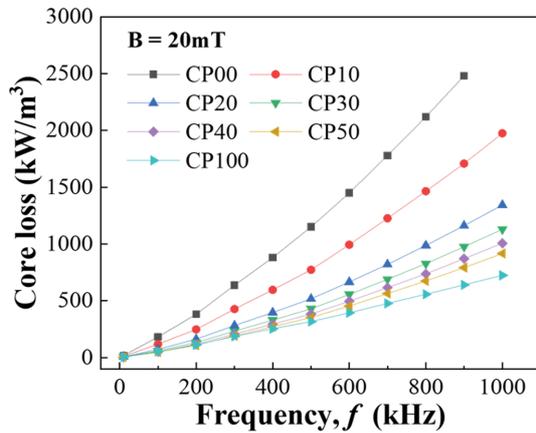


Fig. 8. (Color online) Core loss ( $P_{cv}$ ) of amorphous powder cores with various CIP contents (0~100 wt.%) measured at a magnetic field of 20 mT.

일반적으로 인덕턴스는 인가되는 직류 자기장이 강해질수록 자성체의 자기포화 현상으로 인해 감소한다. 본 논문에서의 CIP 첨가 SMC 코어는 모든 혼합 비율 조건에서 높은 직류 중첩 특성을 나타냈으며, 이는 CIP의 높은 포화자화( $M_s$ ) 값이 코어의 자기 포화를 지연시키는데 기여했기 때문이라 보여진다. 따라서 코어에 CIP를 첨가함으로써 투자율 특성과 직류 중첩 특성을 동시에 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

Fig. 8은 CIP 함량에 따른 비정질 SMC 코어의 코어손실( $P_{cv}$ )의 주파수 의존성을 보여준다. 분석 결과, 코어손실( $P_{cv}$ )은 CIP 함량이 0 wt%에서 100 wt%로 증가할수록 점차적으로 감소하였으며 CIP 100 wt%에서 가장 낮은 손실 값을 나타냈다.

일반적으로 코어 손실 증가를 초래하는 요인은 주로 보자력과 저항의 감소이며, 코어의 손실의 감소 요인은 분말의 입도 감소이다[19]. 보자력이 높고 저항률이 낮은 CIP 함량이

증가할수록 저항이 감소해 코어 손실이 증가할 것으로 예상되었으나, 본 실험에서는 반대의 경향을 보였다. 이는 AP 대비 CIP의 낮은 입도가 고주파 대역에서 와전류 손실을 현저히 낮춤으로써 전체 손실을 저감시키는데 유리하게 작용한 것으로 사료된다.

분말의 밀도 향상 결과에서 확인했듯이 CIP 입자가 AP 입자 사이 공극을 효과적으로 메우며 코어를 치밀화 함으로써, 투자율 및 직류 중첩 특성을 동시에 향상시키고 고주파 대역에서의 손실을 줄이는 데에도 기여한 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Fe계 비정질 분말과 CIP를 혼합 적용하여 비열처리 공정으로 제조된 SMC 코어의 혼합비율에 따른 밀도 및 자기적 특성을 연구하였다. CIP 함량이 증가함에 따라 코어의 충진율이 향상되었으며, 40 wt% 첨가 시 최대 상대 밀도에 도달하며 100 wt%까지 동등한 수준으로 유지되었다. CIP를 첨가하지 않고 AP로만 제조된 코어의 경우, AP의 높은 경도로 인해 낮은 상대밀도와 함께 가장 낮은 투자율 특성을 나타내었다. CIP 첨가를 통해 투자율이 증가하며, CP50 조성에서 CP100 대비 동등한 수준의 높은 투자율(약 39) 특성이 확보되었으며, 직류 중첩 특성 또한 향상됨을 확인하였다. 또한, AP 대비 CIP의 낮은 입도가 고주파 대역에서 와전류 손실을 현저히 낮춤으로써 전체 손실을 저감시키는데 유리하게 작용함을 확인하였다. 결론적으로 연구결과 CP100이 가장 우수한 자성 특성을 보였으나, Fig. 5와 Fig. 6에서 확인된 바와 같이 CIP 함량이 40~100 wt% 구간에서 상대 밀도와 투자율의 증가폭이 현저히 둔화되어 거의 포화상태에 도달하였다. 특히 CP50은 동등한 수준(투자율 약 39)을 달성하였으며, 직류중첩특성에서는 다소 낮으나 실용적으로 충분한 성능을 확보하였다. 따라서 칩 인덕터의 생산효율 및 제조단가를 고려할 때, CIP 사용량을 최소화하면서도 우수한 자기적 특성과 비정질 분말의 내식성을 동시에 확보할 수 있는 CP50 조성이 최적의 혼합비율을 확인하였다. 본 연구를 통해 개발된 AP+CIP 혼합 코어는 우수한 자기적 성능은 물론 비정질 분말의 높은 산화 안정성과 경제성을 갖추고 있어 고효율 인덕터 구현을 위한 소재 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상부 철강산업재도약기술개발사업(20015645)과 소재부품기술개발사업(25462588)의 지원을 받아 수행되었음.

## References

- [1] A. A. S. Mohamed, A. A. Marim, and O. A. Mohammed, *IEEE Trans. Magn.* **53**, 1 (2017).
- [2] C. Chang, J. Guo, Q. Li, S. Zhou, M. Liu, and Y. Dong, *J. Alloy. Compd.* **788**, 1177 (2019).
- [3] M. Koeda, A. Harada, H. Ono, T. Ishikura, T. Kuroda, and H. Moro, *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **131**, 949 (2011).
- [4] P. Wang, Z. Q. Zhu, J. Q. Liu, H. Zhao, J. Pang, and J. Q. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **578**, 170809 (2023).
- [5] W. J. Botta, J. E. Berger, C. S. Kiminami, V. Roche, R. P. Nogueira, and C. Bolfarini, *J. Alloy. Compd.* **586**, S105 (2014).
- [6] G. Herzer, *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997) pp. 711~730.
- [7] S. K. Dash, P. J. Schilling, and J. M. S. Skonier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 235003 (2009).
- [8] X. Lu, L. Ma, J. Wang, H. Lu, Y. Guo, and J. Zhu, *Nanomaterials* **13**, 1963 (2023).
- [9] Y. Zhao, B. Wang, L. Yan, and X. Wang, *J. Alloy. Compd.* **645**, 145 (2015).
- [10] L. S. Huang, G. S. Xu, J. P. Wang, and Z. W. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **469**, 310 (2019).
- [11] S. Y. Lee, T. S. Kim, J. K. Lee, H. J. Kim, D. H. Kim, and J. C. Bae, *Intermetallics* **14**, 1000 (2006).
- [12] S. Wu, S. Pan, J. Liu, X. Jiao, Z. Lu, and F. Hu, *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 4033 (2019).
- [13] H. Wang, S. Yu, and R. Wu, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 1 (2015).
- [14] K. H. Kim, J. Y. Park, S. Y. Lee, J. K. Lee, D. H. Kim, and C. S. Yoon, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1213 (1998).
- [15] Y. Yang, Z. Wang, and X. Han, *J. Magn. Magn. Mater.* **432**, 415 (2017).
- [16] X. H. Wang, Y. J. Liu, and B. S. Wang, *IEEE Trans. Magn.* **45**, 4310 (2009).
- [17] M. Y. Chung, J. S. Kim, and H. S. Cho, *Met. Mater. Int.* **24**, 1121 (2018).
- [18] H. Shokrollahi and K. Janghorban, *J. Alloy. Compd.* **426**, 381 (2006).
- [19] J. L. Zhang, Y. G. Wang, and F. S. Li, *J. Alloy. Compd.* **586**, S281 (2014).