

유기금속 전구체로부터 코발트 치환 산화철 분말 제조 (II)

金鉉修* · 姜漢澈 · 洪良善
동양화학공업(주) 중앙연구소
(1993. 4. 28 접수)

Preparation of Cobalt-Substituted Iron Oxide Powder from Organometallic Precursors (II)

Jeong-Soo Kim*, Han-Chyul Kang, and Yang-Ki Hong
Research Center, Oriental Chemical Industries, Incheon 587-102, Korea
(Received April 28, 1993)

요 약. 초미립 코발트 치환 산화철 분말을 새로운 유기금속 전구체인 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 1.00$)을 열분해와 산화과정으로 제조하였다. 유기금속 전구체는 몰비 $x:1-x$ 인 Co(II)와 Fe(II)를 hydrazinocarboxylic acid와 반응시켜서 합성하였고, 합성을 정량분석, 원소분석 및 적외선분광기를 사용하여 확인하였다. 유기금속 전구체의 열분해 과정은 TG-DTG와 DSC로 살펴보았다. 코발트 치환 산화철 분말은 유기금속 전구체를 대기 중에서 350°C 와 450°C 에서 6시간 열처리하여 제조하였다. 산화철의 결정상은 각각 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 혼합상이었다. 입자의 형태는 구형에 가까운 모양 이었고 크기는 $0.05\ \mu\text{m}$ 이하의 초미립이었다. 코발트 치환 산화철의 보자력과 각형비는 코발트 함량 또는 열처리 온도가 높아질 수록 증가하였다.

ABSTRACT. Ultrafine cobalt-substituted iron oxide particles were prepared by the thermal decomposition and oxidation of the new organometallic precursor, $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 1.00$). The organometallic precursors were synthesized by the reaction of Co(II) and Fe(II) ion in a mole ratio of $x:1-x$ with hydrazinocarboxylic acid, and characterized by quantitative analysis, elemental analysis and infrared spectroscopy. The mechanistic study on the thermal decomposition of the organometallic precursors was performed by TG-DTG and DSC. The cobalt-substituted iron oxide particles were obtained by the heat treatment of the precursors at 350°C and 450°C for six hours in air. The prepared iron oxide was found to have two phases such as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and a mixture of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 350°C and 450°C respectively. The particle shape was equiaxial and the particle size was less than $0.05\ \mu\text{m}$. The coercivity and squareness of the cobalt substituted iron oxide particles increased with increasing cobalt content. Both coercivity and squareness showed higher values at 450°C .

서 론

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 자기적 특성 때문에 오래전부터 자기 디스크나 자기 테이프 등의 자기기록 매체로 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 단파장 기록 특성이 중요시 되는 자기기록의 고성능화를 위해서는 보자력이 부족하여 보자력을 향상시킬 필요가 있다. 보자력을 증가시키는 방법으로는 단자구 크기를 감

소시키거나, 형상자기이방성 또는 결정자기이방성을 증가시키는 방법이 있다. 특히 코발트를 산화철에 첨가하여 생성된 코발트 페라이트의 큰 결정자기이방성을 이용하여 보자력을 증가시키는 방법은 많은 연구가 진행되었다²⁻⁵. 코발트를 산화철에 첨가하여 제조한 코발트변성산화철(Co-modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 자성분말은 코발트 첨가량을 조절하여 넓은 범위의

11. Vallet, M.; Obradors, X.; Bernet, M.; Rodriguez, J.; Medarde, M. *IEEE Trans. Magn. MAG-24* **1988**, *2*, 1829.
12. Venkataraman, A.; Mukhedkar, A. J. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 3505.
13. Mehrotra, R. C. *Sol-Gel Science and Technology*, Aegerter, M. A.; Jafaricci Jr, M.; Souza, D. F.; Zanotto, E. D., Ed.; World Scientific, Farrer Road, 1989; p 1.
14. Gajafathy, D.; Patil, K. C. *Mater. Chem. Phys.* **1983**, *9*, 423.
15. Kim, J. S.; Kang, H. C.; Hong, Y. K. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1992**, *29*, 942.
16. Braibanti, A.; Bigliardi, G.; Manotti Lanfredi, A. M.; Tiripicchio, A. *Nature* **1996**, *221*, 1174.
17. Ravindranathan, P.; Patil, K. C. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1985**, *95*, 345.
18. Patil, K. C.; Soundararajan, R.; Pai Verneker, V. R. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1979**, *88A*, 211.
19. Braibanti, A.; Dallavalli, F.; Pellinghelli, M. A.; Leporati, E. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1430.
20. Saresh, K.; Mahesh, G. V.; Patil, K. C. *Proc. ICF-5* **1989**, 893.
21. Podolsky, G. *IEEE Trans. Magn. MAG-23* **1987**, *1*, 39.
22. Monteil, J. B.; Dougier, P. *FERRITES Proc. Inter. Conf., Sep-Oct: Japan, 1980*; p 532.

보자력을 얻을 수 있다.

코발트변성산화철 분말은 일반적으로 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 코발트염의 수용액 및 철염과 코발트염의 수용액에 분산시켜서 수열 처리하여 제조하고, 코발트변성산화철 분말의 제조와 그 자기적 특성은 많은 연구가 진행되었다^{6,7}. 그러나 새로운 제조방법에 관한 연구는 아직껏 보고된 바 없다.

분말의 새로운 제조방법으로 유기금속 화합물 열분해법이 많이 연구되고 있으며, 이 방법은 미세하고 균일한 분말을 저온에서 제조할 수 있다는 장점을 갖고있다⁸⁻¹². 최근에 보고된 hydrazine 유도체를 리간드로 갖는 착물의 열분해 방법은 탄소를 주로 포함하는 리간드로 이루어진 착물을 열분해하여 분말을 제조할 때의 단점인 제조된 산화물내에 탄소 잔류를 극복할 수 있으며 또한 보다 저온에서 분말을 제조할 수 있는 방법으로 그 중요성이 보고되었다^{13,14}. 본 연구실에서는 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 와 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Fe}(\text{hyc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 착물을 낮은 온도에서 열분해하여 초미립의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말 제조법을 보고하였다¹⁵. Braibanti 등은 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 와 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 구조가 동일하다고 보고하였다¹⁶. 따라서, $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물은 코발트와 철의 함량에 상관없이 동일 구조로 착물을 형성할 것이다. 본 연구에서는 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 및 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물을 합성하고 낮은 온도에서 착물을 열분해하여 초미립의 코발트 치환 산화철 자성분말을 제조하여 그 분말의 특성과 자기적 특성을 살펴보고자 한다. 또한 착물의 열분해 과정을 살펴보고자 한다.

실 험

시 약. 리간드 및 착물의 합성에 사용된 시약은 Hydrazine Monohydrate(Aldrich Chem. Co., 98%), Cobalt Nitrate Hexahydrate(Junsei Chem. Co., EP grade), Ferrous Sulfate Heptahydrate(Hanawa Chem. Co., GR grade)이었다. 분석에 사용된 시약은 Potassium Iodate(Wako Chem. Co., 99.96%), Potassium Dichromate(Junsei Chem. Co., 99.98%)이었다.

측정 및 분석. 합성된 리간드와 착물의 조성은 hydrazine 및 금속 성분의 정량분석과 C, H, N, O의 원소분석으로 확인하였다. Hydrazine 성분은 And-

rew's 조건에서 potassium iodate, 철금속 성분은 potassium dichromate를 사용하여 산화 환원 적정법으로 정량하였다. 코발트 금속의 정량분석은 Varian사 AA-1475 모델의 Atomic Absorption Spectroscopy를 사용하여 원자흡수 분광법으로 실시하였고, C, H, N, O 성분의 원소분석은 Carlo Erba사 EA1108 모델의 Elemental analyzer를 사용하여 분석하였다. 또한 리간드 및 착물의 합성을 Analect사 fx-6160 모델의 FT-Infrared Spectroscopy를 사용하여 KBr Pellet법으로 얻은 리간드 및 착물의 적외선스펙트럼으로부터 확인하였다.

착물의 열분해 과정은 Perkin-Elmer사 7 Series 모델의 TG-DTG와 DSC를 사용하여 관찰하였다. TG 실험은 대기 중에서 4~5 mg의 시료를 승온속도 5°C/min로 하여 행하였고, DSC 실험은 대기 중에서 1~2 mg의 시료를 승온속도 10°C/min로 하여 행하였다.

금속 산화물 분말은 대기 중에서 350°C와 450°C에서 6시간 동안 착물을 열처리하여 제조하였고, 제조된 분말의 결정상은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 광원으로 사용한 Rigaku Denki사 D/MAX-III 모델의 X-ray Diffractometer를 35 kV-20 mA 출력 조건으로 사용하여 관찰하였다. 분말의 특성을 관찰하기 위하여 Carlo Erba사 Soaptomatic 1800 모델의 BET로 비표면적을 측정하였고, Coulter Counter Elect.사 Coulter Multisizer II 모델의 Coulter Counter로 분말의 평균입경을 측정하였다. 분말의 형태는 200 kV로 Philips사 CM30 모델의 Transmission Electron Microscope를 사용하였고, 시료는 제조된 분말을 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시켜서 준비하였다. 또한 분말의 자기적 특성을 Toei사 VSM-P7 모델의 Vibrating Sample Magnetometer로 측정하여 살펴보았다.

$\text{N}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 의 합성. 리간드로 사용한 hydrazinocarboxylic acid(hycH)를 기존의 방법대로 합성하였다¹⁷. 즉, 3-neck flask에 hydrazine monohydrate를 교반하면서 이산화탄소 가스를 넣어준다. 약 3시간 정도가 지나며 하얀색 침전 형태로 hycH를 얻을 수 있다. hycH는 여과한 다음 진공 건조기에서 건조한 후 데시케이터에 보관하였으며, hydrazine, C, H, N, O의 함량분석과 적외선 스펙트럼으로 hycH 합성을

확인하였다.

Co_xFe_{1-x}(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂의 합성. Co_xFe_{1-x}(hyc)₂(N₂H₄)₂($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.10$, hyc = N₂H₃COO) 착물을 기존의 보고와 유사한 방법으로 합성하였다¹⁵. 즉, x mole Co(NO₃)·6H₂O와 (1- x) mole FeSO₄·7H₂O로 만든 25 ml 0.4 M 금속염의 수용액에 50 ml 15% hycH의 hydrazine monohydrate 용액을 혼합한 후 실온에서 대기 중에 방치하였다. 약 이틀 정도 지나면 깨끗한 청색 결정으로 Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물을 얻을 수 있고, Co(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물은 깨끗한 핑크색 결정으로 얻을 수 있다. 그리고 Co_xFe_{1-x}(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물은 코발트 함량이 증가할 수록 Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물의 청색에서 핑크색을 보다 진하게 띄었다. Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물은 대기 중에서 쉽게 산화되는 특성을 갖고 있지만, 코발트 함량이 증가할 수록 Co_xFe_{1-x}(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물은 대기 중에서 안정하였다. 합성된 착물은 hydrazine monohydrate로 세척한 다음 진공 건조기에서 건조한 후에 데시케이터에 보관하였고, 성분의 정량분석과 적외선스펙트럼으로 합성을 확인하였다.

코발트 치환 산화철 분말의 제조. 코발트 치환 산화철 분말을 대기 중에서 350°C와 450°C에서 6 시간 동안 열처리하여 제조하였고, 착물은 열분해 반응 초기에 다량의 가스를 방출하며 열분해 되었다.

열분해 시켜서 제조한 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기로 확인하였고, 분말의 특성은 투과전자현미경, coulter counter 및 BET로 살펴보고, 그 자기적 성질은 VSM으로 측정하였다.

결과 및 고찰

리간드 및 착물 특성. 리간드인 hycH와 착물의 정량분석 결과는 Table 1과 같으며, 실험결과와 계산값으로부터 리간드 및 착물이 합성된 것을 확인하였다.

리간드와 착물의 합성을 확인하기 위한 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었고, 특성 흡수띠인 N-N 신축 진동 흡수띠를 Table 2에 정리하였다.

hycH와 Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂의 적외선 흡수 스펙트럼은 전보와 동일하고¹⁵, Co_xFe_{1-x}(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂의 스펙트럼과 동일하였으며 이 결과로 착물의 합성을 확인하였다. 즉, Co(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물의 경우 988 cm⁻¹에서 hyc⁻ 및 928 cm⁻¹에서 hydrazine의 N-N 신축 진동 흡수띠와 418 cm⁻¹에서 Co-N 신축 진동 흡수띠, 800 cm⁻¹에서 O-C-O 진동 흡수띠, 1,478 cm⁻¹에서 COO⁻ 진동 흡수띠, 인접 carbonyl기 갖는 NH기의 수소결합에서 특징적으로 관찰할 수 있는 3,334 cm⁻¹에서 hydrazine의 수소와 hydrazinocarboxylate의 산소와 N-

Table 1. Analytical data of hycH, Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂, Co_{0.1}Fe_{0.9}(hyc)₂(N₂H₄)₂ and Co(hyc)₂(N₂H₄)₂

Compound	Colour	wt% of N ₂ H ₄		wt% of Fe		wt% of Co	
		Observed	Calculated	Observed	Calculated	Observed	Calculated
HycH	White	42.01	42.13				
Fe(hyc) ₂ HN ₂ H ₄) ₂	Green	48.42	47.47	20.57	20.68		
Co _{0.1} Fe _{0.9} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	Pale pink	48.12	47.41	18.31	18.52	2.24	2.18
Co(hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	Pink	46.69	46.93			21.12	21.58

wt% of C		wt% of H		wt% of N		wt% of O	
Observed	Calculated	Observed	Calculated	Observed	Calculated	Observed	Calculated
15.08	15.79	5.60	5.30	37.48	36.83	42.10	42.07
8.92	8.90	5.55	5.23	41.65	41.50	24.38	23.70
8.84	8.89	5.45	5.22	41.61	41.45	23.69	23.67
8.82	8.80	5.39	5.17	41.60	41.03	24.01	23.43

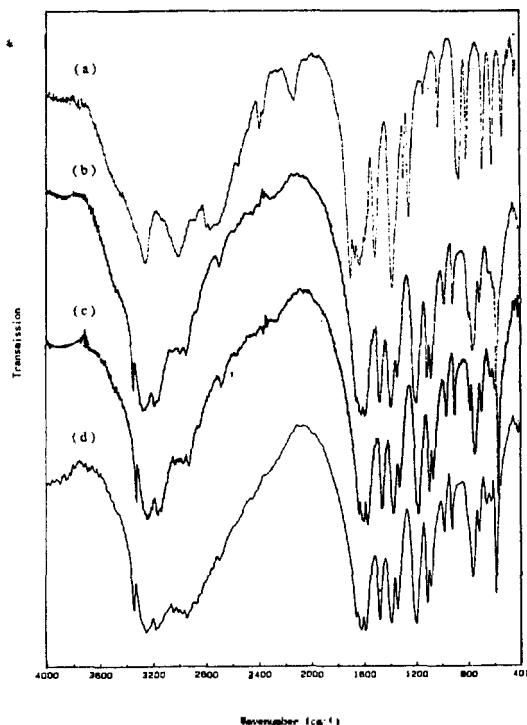


Fig. 1. Infrared spectra of (a) hycH, (b) Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂, (c) Fe_{0.10}Co_{0.90}(hyc)₂(N₂H₄)₂, (d) Co(hyc)₂(N₂H₄)₂.

H...O 신축 진동 흡수띠로부터 착물의 합성을 확인하였다^{17,18}.

Hydrazine 유도체를 리간드로 갖는 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 N-N 신축 진동 흡수띠는 구조 변화에 따라서 질소에 있는 고립 전자쌍의 반발력이 차이가 나므로 N-N 결합력이 변해서 특정 진동수에서 그 흡수띠가 나타난다¹⁹. 즉, 착물에서 질소와 산소 원자가 금속에 배위되어 5각 고리형 형성하면서 bidentate 리간드로 작용하는 hydrazinocarboxylate (hyc⁻)는 986~1,013 cm⁻¹ 영역에서, monodentate 리간드로 작용하는 hydrazine은 931~980 cm⁻¹ 영역에서 그 N-N 신축 진동 흡수띠를 나타낸다. 그리고 monodentate 리간드인 hydrazine이 unidentate 리간드로 착물에 작용할 때는 931~936 cm⁻¹에서 N-N 신축 진동 흡수띠를 나타내며, unidentate 리간드에 비하여 질소 고립 전자쌍에 대한 금속 양이온의 field effect가 증가된 bridging 리간드로 작용할 때는 948~980 cm⁻¹에서 흡수띠를 나타낸다.

Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂와 Co_xFe_{1-x}(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물의

Table 2. Infrared absorption frequencies of N-N stretching vibration for the complexes

Complex	ν _{N-N} (unit: cm ⁻¹)	
	N ₂ H ₃ COO ⁻	N ₂ H ₄
Co(hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	929
Fe(hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	987	925
Co _{0.01} Fe _{0.99} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	926
Co _{0.02} Fe _{0.98} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	926
Co _{0.03} Fe _{0.97} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	926
Co _{0.05} Fe _{0.95} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	926
Co _{0.10} Fe _{0.90} (hyc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	988	926

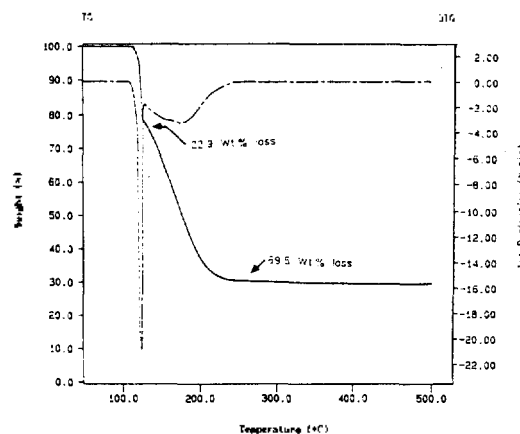


Fig. 2. TG and DTG curve of Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂.

N-N 신축 진동 흡수띠는 Table 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 hyc⁻ 리간드에서 기인하는 흡수띠는 986~988 cm⁻¹에서 hydrazine에서 기인하는 흡수띠는 925~928 cm⁻¹에서 나타남을 관찰할 수 있다. 위의 모든 착물에서 hydrazine의 N-N 신축 진동 흡수띠가 925~928 cm⁻¹에서 나타남으로부터 hydrazine이 착물에서 unidentate 리간드로 작용함을 알 수 있다. 따라서 위의 모든 착물은 bidentate 리간드로 작용하는 두 개의 hyc⁻와 unidentate 리간드로 작용하는 hydrazine이 중심금속에 배위된 Zn(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ 착물과 동일한 구조라고 생각할 수 있다¹⁶.

착물 열분해. TG-DTG와 DSC로 착물의 열분해 과정을 살펴보았다. Fe(hyc)₂(N₂H₄)₂와 Co(hyc)₂(N₂H₄)₂ 착물의 열분해 과정을 Fig. 2, 3 그리고 4에 나타내었다.

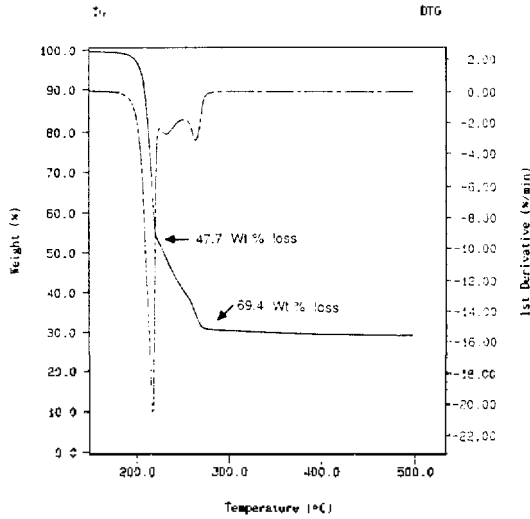


Fig. 3. TG and DTG curve of $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

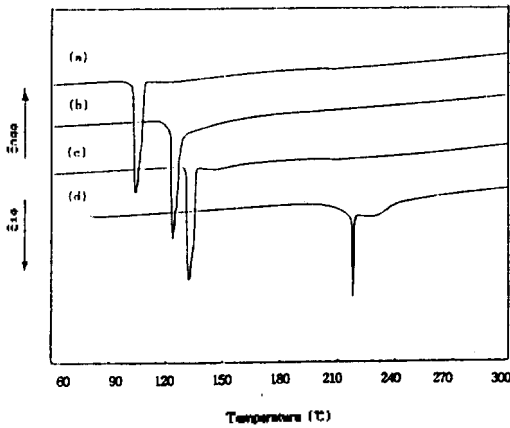


Fig. 4. DSC curves of (a) $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (b) $\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (c) $\text{Fe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (d) $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

착물 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 의 열분해는 Fig. 2의 TG-DTG 결과로부터 매우 급격하게 진행되는 첫번째 단계와 그 후 서서히 진행되는 두번째 단계로 이루어진 두 단계 분해 과정임을 알 수 있다. 매우 급격하게 진행되는 첫번째 단계($108 \sim 129^\circ\text{C}$)의 무게 감량이 22.9%로 착물에 배워된 hydrazine이 분해될 때의 무게 감량 계산값 23.7%에 일치되고, 두번째 단계($129 \sim 245^\circ\text{C}$)의 무게 감량이 46.4%로서 $\text{Fe}(\text{hyc})_2$ 에 배워된 hyc^- 리간드가 분해되면서 Fe_2O_3 를 생성할 때의 무게 감량 계산값 46.7%에 일치함을

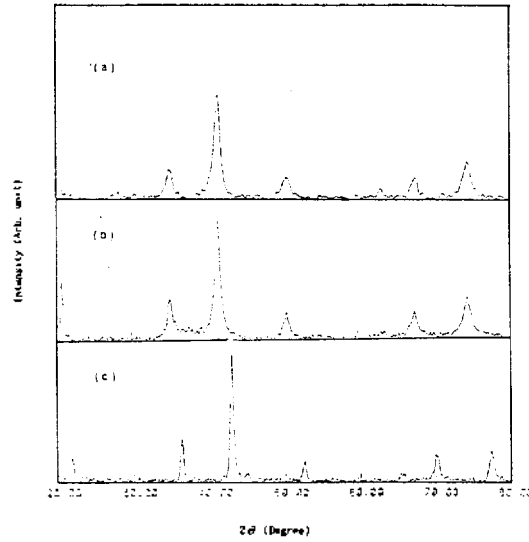
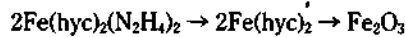


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the powders prepared from (a) $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (b) $\text{Fe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (c) $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ by the heat treatment at 350°C for 6 hours.

알 수 있다. 또한 Fig. 5의 350°C 에서 6시간 동안 열처리한 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 열분해 잔류물 X-선 회절 패턴으로부터 최종 열분해 생성물의 결정상이 Fe_2O_3 임을 알 수 있다. 즉, $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 의 열분해 과정은 아래 식과 같음을 알 수 있다.



위의 열분해 과정은 급격한 열분해로 인해서 전보에서 실험적으로 관찰할 수 없었던 결과로 승온 속도를 낮게하여 얻을 수 있었고, 착물의 구조로부터 bidentate 리간드로 배워된 hyc^- 에 비하여 unidentate 리간드로 약하게 배워된 hydrazine이 먼저 분해될 것이라는 전보의 예측과 일치됨을 알 수 있다¹⁵.

$\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 열분해 과정은 Fig. 3의 TG-DTG 결과로부터 급격하게 반응이 진행되는 첫번째 단계와 그 후 서서히 진행되는 두번째와 세번째 단계로 이루어진 세 단계 분해 과정임을 알 수 있다. 급격하게 진행되는 첫번째 단계($180 \sim 226^\circ\text{C}$)의 무게 감량이 47.7%로 착물에 배워된 hydrazine 및 hyc^- 이 분해되면서 CoC_2O_4 가 생성될 때의 무게 감량 계산값 46.2%에 일치되고, 두번째($226 \sim 250^\circ\text{C}$)와 세번째

단계(250~283°C)의 무게 감량이 21.7%로서 3 mole의 CoC_2O_4 가 분해되면서 Co_3O_4 가 생성될 때의 무게 감량 계산값 24.4%에 일치함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5의 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 열분해 잔유물 X-선 회절 패턴으로부터 최종 열분해 생성물의 결정상이 Co_3O_4 임을 확인할 수 있다. 즉, $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 의 열분해 과정은 아래 식과 같고, 동일한

구조를 갖는 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물과의 열분해 과정의 차이는 알 수 없었다.

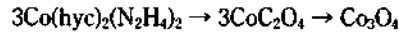


Fig. 4의 DSC 결과로부터 착물의 열분해를 살펴 보면 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 에서는 급격하고 매우 큰 발열 피크를 나타내지만 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물은 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 에 비하여 고온에서 서서히 열분해가 진행됨을 알 수 있다. 또한 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물에서 코발트 함량이 증가할 수록 보다 고온에서 열분해가 일어남을 관찰할 수 있었다.

열분해 생성물 특성. 분말 제조시 착물의 열처리 온도가 분말의 특성 및 물성에 미치는 영향을 살펴 보기 위해서 위해서 착물을 대기 중에서 350°C와 450°C에서 6시간 열처리하여 분말을 제조하였다. 분말의 특성은 X-선 회절분석기, BET, coulter counter 및 투과전자현미경으로 살펴보았으며, 그 자기적 특성을 VSM으로 측정하였다.

제조된 분말의 X-선 회절 패턴은 Fig. 5, 6과 같고, X-선 회절 패턴으로부터 착물 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 를 350°C에서 열처리하여 제조한 분말의 결정상은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이고 450°C에서 제조한 분말의 결정상은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 혼합된 상태임을 확인하였다. $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물을 열처리하여 제조한 분말의 결정상에서도 동일한 특성을 보여주었다. 이것은 spi-

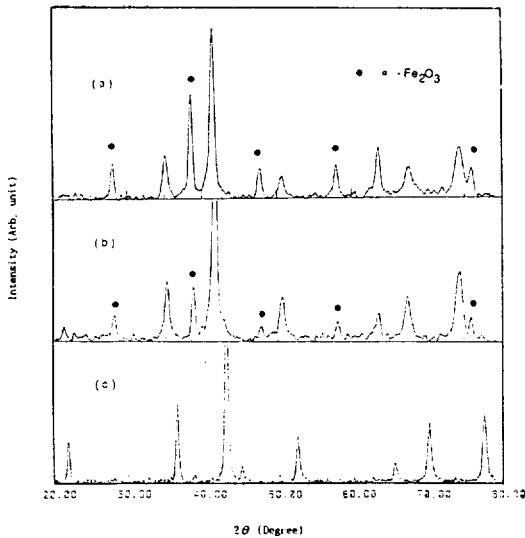


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the powders prepared from (a) $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (b) $\text{Fe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, (c) $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ by the heat treatment at 450°C for 6 hours.

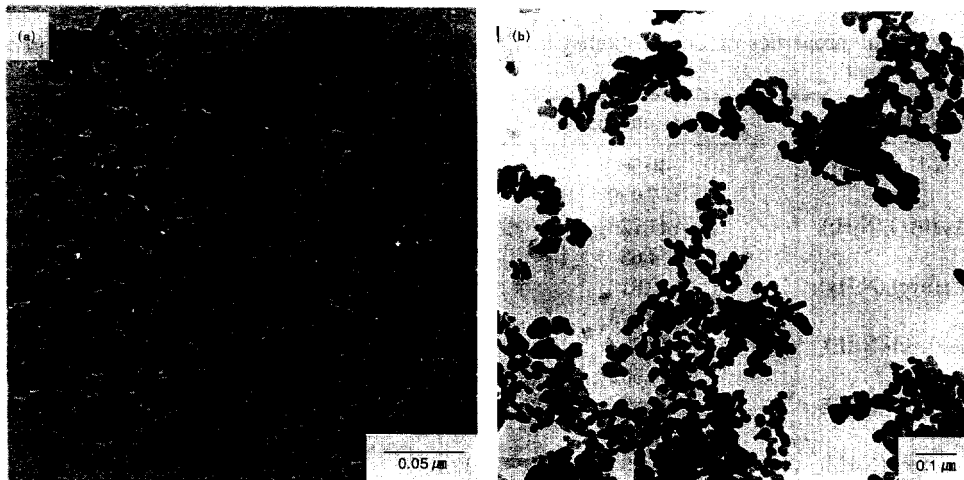


Fig. 7. Transmission electron micrographs of (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and (b) Co_3O_4 powders prepared by the heat treatment at 350°C for 6 hours with organometallic precursor.

nel 구조의 B 위치(octahedral site)가 비어있는 열적으로 불안정한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 고온에서 에너지적으로 안정한 결정상인 corundum 구조 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이하기 때문이다. $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물을 350°C 와 450°C 에서 열처리하여 제조한 분말의 결정상은 Co_3O_4 가 형성되었다.

투과전자현미경으로 살펴본 분말의 입자모양은 Fig. 7과 같다. 분말의 입자 형태는 모두 구형에 가까운 모양을 갖고 있으며, 1차 입자의 크기는 $0.03\sim$

$0.05\ \mu\text{m}$ 정도의 초미립 분말이었다. BET 방법으로 측정된 분말의 비표면적과 coulter counter로 측정된 2차 입자의 평균입경을 Fig. 8에 정리하였다. $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물로부터 제조된 분말의 비표면적은 $76\ \text{m}^2/\text{g}$ 정도이고 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물로부터 제조된 분말은 $25\ \text{m}^2/\text{g}$ 정도이었고, 2차 입자의 평균입경은 각각 $7.5\ \mu\text{m}$ 와 $8.5\ \mu\text{m}$ 정도이었다. 즉, 코발트 함량이 높을 수록 비표면적은 감소하며 평균입경은 증가하는 경향을 보였다. 동일한 코발트 함량에서는 열처리 온도가 높을 수록 비표면적은 감소하고 평균입경은 커지는 경향을 보였다.

열처리하여 제조한 분말의 자기적 특성을 Table 3에 나타내었다. 분말의 M-H 관계로부터 잔류자화가 영이 아닌 hysteresis loop를 관찰할 수 있었고, hysteresis loop의 모양으로부터 제조된 분말의 자기적 성질이 강자성체임을 알 수 있다. 유사한 전구체를 열처리하여 제조한 분말의 자기적 성질이 M-H 관계에서 잔류자화 값이 영인 단일 곡선으로 나타나는 상자성이라는 patil의 결과와 상이함을 관찰할 수 있었다²⁰.

분말의 보자력과 각형비 값은 코발트 함량이 증가할 수록 또는 동일한 코발트 함량에서 열처리 온도가 고온이 될 수록 높아졌다. 코발트 치환 산화철은 코발트가 산화철 격자 내부로 치환되어 결정 자기 이방성이 산화철보다 큰 값을 갖는 코발트 페라이트를 생성함으로써 보자력과 각형비가 높아진다^{6,9}. 따

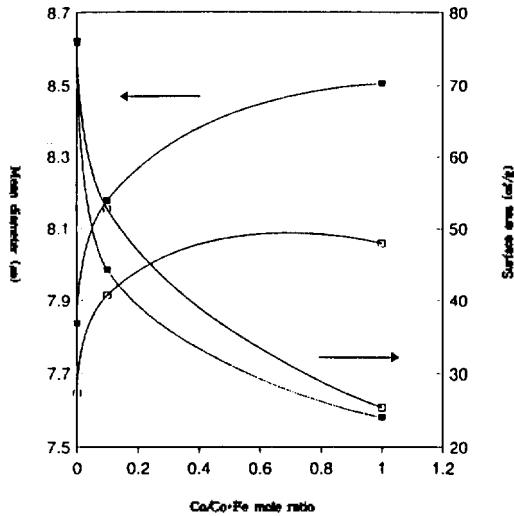


Fig. 8. The surface area and the mean diameter of the powders prepared by the heat treatment at 350°C (\square) and 450°C (\blacksquare) for 6 hours.

Table 3. Magnetic properties of Co-substituted iron oxide powders prepared from organometallic precursor by the heat treatment

Organometallic precursor	σ_s (emu/g)	σ_r (emu/g)	H_c (Oe)	SR
$\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	40.56 ^a 7.059 ^b	2.51 0.4598	18.64 19.95	0.061884 0.065137
$\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	41.72 4.63	3.169 0.4122	25.61 28.68	0.075959 0.088894
$\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	40.91 3.903	5.97 1.266	67.63 265.2	0.14593 0.32436
$\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	40.62 4.501	11.33 1.605	232.3 382.9	0.278927 0.336587
$\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	38.89 6.773	11.58 2.727	316.2 758.3	0.297763 0.402628
$\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	44.05 56.	12.48 24.07	486.2 1127.	0.283314 0.429821

^aHeat treatment condition $350^\circ\text{C}/6\ \text{hrs}$. ^bHeat treatment condition $450^\circ\text{C}/6\ \text{hrs}$.

라서 코발트 함량이 증가할 수록 코발트 페라이트의 생성량이 증가하여 보자력이 높아짐을 알 수 있다. 산화철 표면에 코발트 페라이트 층이 형성되고 코발트 페라이트 층 위에 비자성의 코발트 화합물로 이루어진 코발트피착산화철은 열처리 온도가 높아지면 표면의 코발트가 산화철 내부로 확산이 일어나서 코발트 페라이트의 생성량이 증가하여 보자력이 높아진다^{21,22}. 본 실험에서 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 와 $\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 구조가 동일하고 두 금속 이온의 이온반경이 유사하므로 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물에서 $\text{Co}(\text{II})$ 이온과 $\text{Fe}(\text{II})$ 이온이 결정 내부에 균일하게 분포되어 코발트피착산화철과 구조는 다르지만 열처리 온도가 높아져서 보자력이 향상된 원인은 코발트 페라이트 결정상의 생성량 증가에 따른 결정 자기 이방성의 증가라고 생각되고, 투과전자현미경 사진에서 볼 수 있는 것처럼 분말의 입자모양이 구형에 가까우므로 형상 자기 이상성의 기여는 없는 것으로 생각된다¹¹.

착물을 450°C에서 열분해하여 제조한 분말의 포화자화는 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이는 제조 분말에 비자성 물질이 생성되었음을 의미한다³. 즉, 열처리 온도가 높아져서 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정상이 비자성인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정상으로 전이하여 포화자화값이 낮아졌음을 알 수 있고, 열처리 생성물의 X-선 회절분석 결과와 일치한다. 그러나 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 로부터 제조한 분말의 포화자화가 높은 이유는 알 수 없었다.

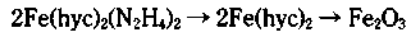
따라서 열처리 온도가 보자력과 포화자화 값에 미치는 영향과 X-선 회절분석의 결과로부터 착물이 열분해 초기에 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 Co_3O_4 결정상이 생긴 후에 열처리 과정에서 코발트 페라이트 결정상과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정상으로 전이된다고 생각된다.

결 론

본 연구에서는 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물이 화학양론적으로 합성됨을 확인하였고, 착물의 열분해에 의하여 코발트 치환 산화철 분말을 제조할 수 있었다.

$\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물의 열분해 과정은 $\text{Fe}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물이 $\text{Fe}(\text{hyc})_2$ 로 분해한 후에 Fe_2O_3 로 분

해되어 최종 열분해 생성물은 Fe_2O_3 분말이었다.



$\text{Co}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 의 열분해 과정은 CoC_2O_4 로 분해되고, 최종 열분해 생성물은 Co_3O_4 분말이었다.



$\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{hyc})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 착물을 350°C와 450°C로 6시간 열처리하면 구형에 가까운 모양을 갖는 1차 입자 크기가 0.03~0.05 μm 정도의 초미립 코발트 치환 산화철 분말이 제조되었고, 비표면적과 2차 입자의 평균입경 및 투과전자현미경으로부터 코발트 함량이 많을 수록 분말의 입자가 커짐을 알 수 있었다.

코발트 치환 산화철의 보자력과 각형비 값은 코발트 함량이 증가할 수록 그리고 열처리 온도가 고온이 될 수록 코발트 페라이트의 생성량이 증가하여 높아졌다. 또한 450°C로 제조한 분말은 비자성인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함하여 포화자화가 매우 낮음을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Bate, G. *Ferrites Proceedings of the ICF3*; Watanabe, H.; Iida, S.; Sugimoto, M., Ed.; University Park: Tokyo, Japan, 1980; p 509.
2. Kubota, Y.; Morita, M.; Tokuoka, Y.; Imoka, Y. *IEEE Trans. Magn. MAG-15* 1979, 6, 1588.
3. Kuo, P. C.; Chen, J. A.; Pan, C. W. *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 817.
4. Eiling, A. *IEE Trans. Magn. MAG-23* 1987, 1, 16.
5. Bate, G. *Recording Materials in Ferromagnetic Materials*; Wohlfarth, E. P., Ed.; North-Holland Publishing Co.: Amsterdam, 1980; Vol. 1, Chap. 7.
6. Hayama, F.; Kitanoka, S.; Kishimoto, M.; Andoh, H.; Amemiya, M. *FERRITES Proc. Inter. Conf., Sep-Oct*, Japan, 1980; p 521.
7. Imoka, Y.; Umeki, S.; Kubota, Y.; Tokuoka, Y. *IEEE Trans. Magn. MAG-17* 1981, 5, 649.
8. Rüssel, C. *Chem. Mater.* 1990, 2, 241.
9. Manoharan, S.; Patil, K. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, 75, 1012.
10. Jeong, C. M.; Mun, S. H.; Kang, C. H.; Lee, C. E.; Yom, S. S.; Kim, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1992, 13, 663.

11. Vallet, M.; Obradors, X.; Bernet, M.; Rodriguez, J.; Medarde, M. *IEEE Trans. Magn. MAG-24* **1988**, *2*, 1829.
12. Venkataraman, A.; Mukhedkar, A. J. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 3505.
13. Mehrotra, R. C. *Sol-Gel Science and Technology*, Aegerter, M. A.; Jafaricci Jr, M.; Souza, D. F.; Zanotto, E. D., Ed.; World Scientific, Farrer Road, 1989; p 1.
14. Gajafathy, D.; Patil, K. C. *Mater. Chem. Phys.* **1983**, *9*, 423.
15. Kim, J. S.; Kang, H. C.; Hong, Y. K. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1992**, *29*, 942.
16. Braibanti, A.; Bigliardi, G.; Manotti Lanfredi, A. M.; Tiripicchio, A. *Nature* **1996**, *221*, 1174.
17. Ravindranathan, P.; Patil, K. C. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1985**, *95*, 345.
18. Patil, K. C.; Soundararajan, R.; Pai Verneker, V. R. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1979**, *88A*, 211.
19. Braibanti, A.; Dallavalli, F.; Pellinghelli, M. A.; Leporati, E. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1430.
20. Saresh, K.; Mahesh, G. V.; Patil, K. C. *Proc. ICF-5* **1989**, 893.
21. Podolsky, G. *IEEE Trans. Magn. MAG-23* **1987**, *1*, 39.
22. Monteil, J. B.; Dougier, P. *FERRITES Proc. Inter. Conf., Sep-Oct: Japan, 1980*; p 532.