

공침법에 의한 Ni₂Y 자성 분말의 합성

논문
9-9-4

Synthesis of Ni₂Y Magnetic Particles by Coprecipitation method

김한근*, 사공 건**
(Han-Geun Kim, Geon Sa Gong)

abstract

Ferroxplana Ni₂Y(Ba₂Ni₂Fe₁₂O₂₂) magnetic particles, which is one of the hexagonal ferrite were synthesized by a coprecipitation method. The coprecipitates were prepared by adding aqueous solution of BaCl₂ · 2H₂O, NiCl₂ · 6H₂O and FeCl₃ · 6H₂O(of which the mole ratio is Ba²⁺ : Ni²⁺ : Fe³⁺ = 1 : 1 : 6) to a mixture of NaOH and Na₂CO₃. The shape of Ferroxplana Ni₂Y magnetic particles obtained at 1,100(°C) was hexagonal plate-like, average particle size and aspect ratio were 2(μm) and 7, respectively.

Key words(중요용어): Coprecipitation method(공침법), Aspect ratio(판상비), Ferroxplana Ni₂Y(페록스플라나 Ni₂Y)

1. 서 론

1956년 Phillips 연구소의 Jonker 등¹⁾이 처음 Ferroxplana에 관하여 연구한 이래 Ferroxplana에 대한 구조, 성분, 전자기적 특성 및 응용 등에 대한 각종 연구가 진행되고 있다.^{2,5)} Ferroxplana는 육방정 산화철(hexagonal ferrite)의 일종으로서 Ferroxplana Y형은 Ba₂M₂Fe₁₂O₂₂의 화학식으로 표시되며, 2가 전이금속이온이 니켈로 사용되었을 때는 간단하게 Ni₂Y라고 표기한다.

종래의 Spinel계 페라이트인 Ferrocube(=MFe₂O₄)는 결정자기이방성으로 인한 Snoek한계⁵⁾에 의하여 그 사용범위가 수 MHz로 한정되고 있다. 그러나 Ferroxplana Y형은 상온에서 자화용이만을 가지므로 Snoek 한계를 뛰어넘어 수백 MHz에서 수 GHz까지 투자율이 감소하지 않고 자기손실 또한 증가하지 않으므로 초고주파용 자성재료⁶⁾로의 응용이 주목되고 있다.

지금까지 주로 고상반응법으로 제조된 Ferroxplana Y형에 관하여 연구되고 있으며,^{1,2),4)} 기초적인 물성연구는 단결정의 제조방법인 Flux법⁷⁾이 이용되어 왔다. 그러나 공침법에 의한 Ni₂Y의 합성에 대한 연구는 보고되지 않아 본 연구에서는 전과흡수체로 사용하기 위한 기초연구로서 분말의 미세

화, 고순도화, 저온소결 및 미세구조의 제어가 용이한 공침법^{8,9)}에 의해 Submicron 크기의 미세한 Ferroxplana Ni₂Y 분말을 합성하고, 이들을 각종 온도(900~1,200°C)에서 열처리함으로써 완전한 Ni₂Y 결정상이 나타나는 최적 열처리온도에 대해 연구하였다.

2. 이 론

2-1. Ni₂Y의 결정구조

육방정 Ferrite인 Ferroxplana는 화학적 조성에 의해 S, M, B, W, Z 및 Y형으로 분류되고 있으며, Ferroxplana Y형은 BaO, Fe₂O₃, MO의 三成分系 화합물이다. 여기서 M은 2가 금속 이온 즉, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg이거나 이들의 혼합물이다.¹⁾

Ferroxplana Y형은 S-block(MO · Fe₂O₃)과 T-block(BaO · 2Fe₂O₃)이 c축을 따라 120°씩 회전한 형태로 적층을 이루고 있고, 18개의 산소층을 포함하고 있는 단위격자로 구성되어 있다. 이들 단위격자의 각층에는 네개의 큰 이온들이 있는데, 이 이온들은 대부분이 산소 이온이거나 또는 세개의 산소 이온과 한개의 바륨 이온으로 이루어져 있다. 이 바륨 이온을 포함하는 층이 M형에서는 다섯번째, W형에서는 일곱번째에 한 층씩 있으나 Y형에서는 다섯번째와 여섯번째에 연이어 두 층이 있다.¹⁾

2-2. Ni₂Y의 생성기구

공침법에 의해 Ni₂Y 분말을 합성할 때 생성기구

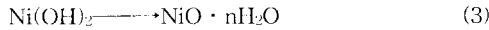
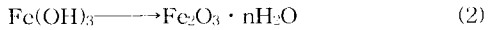
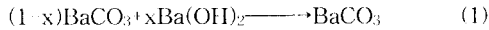
* : 경남전문대학 제어계측과

** : 동아대학교 전기공학과

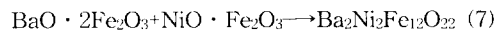
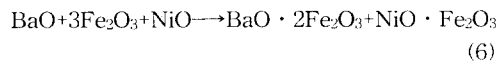
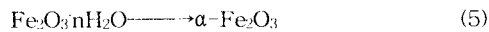
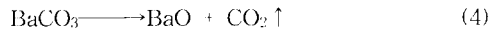
접수일자 : 1996년 6월 8일

심사완료 : 1996년 8월 2일

를 요약하면 다음과 같다. 아래의 식 (1)~(3)의 반응식에 따라 $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ 가 공존하게 되는 데, 이것을 적정 물비로 혼합, 산화시켜 $50(^\circ C)$ 에서 합성하면 $BaCO_3$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $NiO \cdot nH_2O$ 가 생성된다. 여기서 $Ba(OH)_2$ 는 용해도 적(K_{sp})이 $BaCO_3$ 에 비해 10^4 배 정도 크므로 용액 중에서 침전제로 사용된 Na_2CO_3 와 결합하여 $BaCO_3$ 가 생성된다. 한편, $Fe(OH)_3$ 는 적갈색의 비정질로서 OH 간의 축합에 의하여 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 로 된다.¹⁰⁾



합성된 공침물은 열처리를 통해 $BaCO_3$ 는 식 (4)와 같이 $500(^\circ C)$ 이상에서 BaO 로 분해되고,¹¹⁾ 식 (5)와 같이 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 는 약 $300(^\circ C)$ 에서 $\alpha-Fe_2O_3$ 로 반응한다.¹⁰⁾ 이런 과정을 거친 중간 생성물 $BaO \cdot 2Fe_2O_3$ 와 $NiO \cdot Fe_2O_3$ 는 $1,000 \sim 1,200(^\circ C)$ 에서 하소시킴으로서 Ferroplana Y형 $Ba_2Ni_2Fe_{12}O_{22}$ 를 얻을 수 있다.



3. 분말의 제조 및 분석

3-1. 분말의 제조

Ni_2Y 분말의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 본 연구의 출발원료는 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NaOH$ 및 Na_2CO_3 용액을 사용하였다. 화학양론조성으로 Ba^{2+} , $Ni^{2+}(Zn^{2+})$, Fe^{3+} 이온의 물비가 1 : 1 : 6 이 되게 수용액 상태로 만든 후, 항온조 내의 4구 플라스크에 넣고 $NaOH$, Na_2CO_3 및 H_2O_2 를 혼합한 수용액을 적하시키면서 $50(^\circ C)$ 에서 4시간 동안 교반을 행하며 pH 13이상에서 공침시켜서 합성하였다.

이 때 공침물 여액 중에 용해되어 있는 $NaCl$ 을 증류수로 충분히 세척한 후 진공 건조기 내에서 $80(^\circ C)$ 로 24시간 건조하였다. 건조된 분말은 체가

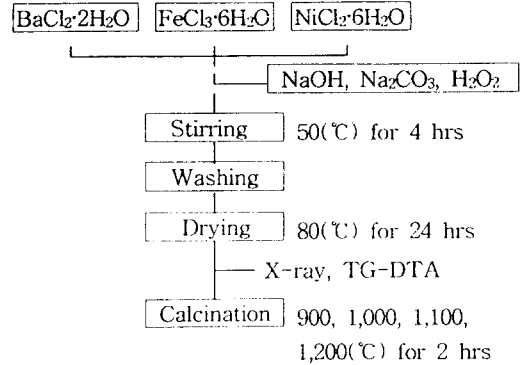


그림 1. Ni_2Y 의 제조공정

Fig. 1. Flow chart for preparing Ni_2Y powders

를 한 후 $200(^\circ C/hr)$ 의 승온율로 $900(^\circ C)$ 에서 부터 $1,200(^\circ C)$ 까지 $100(^\circ C)$ 간격으로 2시간씩 공기중에서 하소를 행한 후 냉각시켜 Ni_2Y 분말을 제조하였다.

3-2. 상분석 및 미세구조

건조시킨 공침물에 대해 열중량 및 시차분석기(TG-DTA : Shimadzu社. DT-30)를 사용하여 중량 감소 및 열화학반응을 조사하였다. 이 때 측정조건은 Heating rate : $10(^\circ C/min)$, Atmosphere : N_2 , Chart speed : $2.5(mm/min)$ 로 하였으며, 범위는 TG : $10(mg)$, DTA : $\pm 25(\mu V)$ 로 하였다. 또한 각종 온도에서 열처리된 분말의 상분석을 행하기 위해 Rikagu社의 XRD로서 회절 분석을 행하였다. 이 때의 측정조건은 $Cu-K\alpha(Ni \text{ filter})$, $30(kV)$, $17.5(mA)$, Full scale : $4000(cps)$, Time constant : 1, Scanning speed : $2(^\circ/min)$ 로 하였으며, 회절각 (2θ) 은 $20^\circ \sim 70^\circ$ 로 하였다.

분말 및 시편의 미세 구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

그림 2는 합성된 공침물에 대해 최적 하소온도를 조사하기 위하여 상온에서 $1,000(^\circ C)$ 까지 TG-DTA를 사용하여 열화학반응을 조사한 결과이다. TG곡선에서 $300(^\circ C)$ 까지 약 6% 정도로 1차 분해를 하고 $650(^\circ C)$ 부근에서 2차 분해가 일어나 중량 감소를 보이고 있다. 한편 DTA곡선에서는 $90(^\circ C)$ 부근에서 흡착수에 의한 흡열 반응을 볼 수 있다. 또 $150(^\circ C)$ 부근에서 $\delta-FeOOH$ 가 $\alpha-FeOOH$ 로의 변태에 따른 발열과 $300(^\circ C)$ 부근에서 $\alpha-FeOOH$ 의 탈수에 의한 흡열, 또 $350(^\circ C)$ 부근에서 $\alpha-Fe_2O_3$, 880

($^{\circ}C$)부근에서 $BaFe_2O_4$ 및 Ni_2Y 의 결정상들이 생성됨을 볼 수 있다.

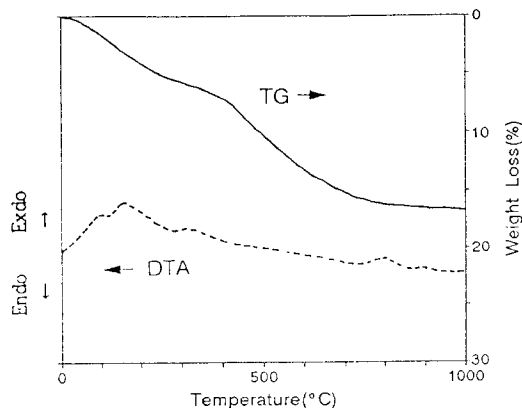


그림 2. Ni_2Y 공침물의 열분석
Fig. 2. TG-DTA analysis of coprecipitates Ni_2Y

그림 3(a), (b)는 Zn_2Y 에 대한 XRD 측정결과로서 Ni_2Y 에 대한 JCPDS File이 없어 결정 구조가 같은 기존의 Zn_2Y 와 Ni_2Y 의 피크를 비교하여 Ni_2Y 의 생성을 확인하고자 하였다. 즉, Zn_2Y 에 대한 회절상을 Zn_2Y 주피크에 대한 상대적인 강도로 나타내었는데, Zn_2Y 의 이론치 3(a) 및 본 연구에서 Ni_2Y 와 동일한 방법으로 1,100($^{\circ}C$)에서 하소하여 제조한 Zn_2Y (b) 분말에 대한 X선 회절상을 분석한 결과 그들의 회절상 및 회절각(2θ)이 거의 일치하였다.¹²⁾

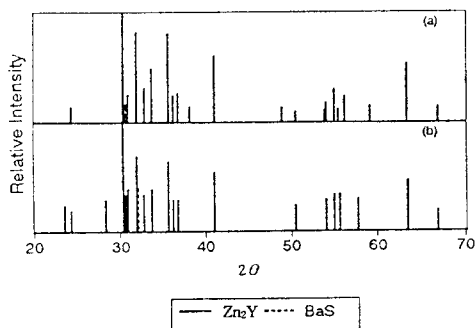


그림 3. Zn_2Y 의 XRD결과.
(a) 이론치 (b) 실험치(1,100 $^{\circ}C$ 하소)
Fig. 3. XRD patterns of Zn_2Y
(a) Theoretical Zn_2Y (b) Experimental Zn_2Y (calcined at 1,100 $^{\circ}C$)

그림 4(a), (b), (c), (d), (e)는 그림 2에서 Ni_2Y 의 상들이 880($^{\circ}C$) 부근에서 생성되므로 900~

1,200($^{\circ}C$) 온도범위에서 100($^{\circ}C$)간격으로 하소시킨 Ni_2Y 분말에 대한 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 동일한 방법과 동일한 조건으로 제조한 Ni_2Y 4(d)와 Zn_2Y (그림 3(b))의 피크를 비교한 결과 회절상 및 회절각(2θ)가 거의 일치하여 Ni_2Y 상이 합성된 것으로 믿어진다.

그림 4(a), (b), (c), (d), (e)에서 하소하지 않은 공침물에서는 비정질상 및 $BaCO_3$ 피크만이 나타나고 있으나, 900($^{\circ}C$)에서 하소한 분말에서는 Ni_2Y , $BaFe_2O_4$, $BaCO_3$ 및 NiO 상이 혼재되어 나타나고 있다. 1,000($^{\circ}C$)의 경우 Ni_2Y 주피크가 나타나고 있으며, 부분적으로 $BaFe_2O_4$ 상과 NiO 상이 혼재해 있다. 1,100($^{\circ}C$)에서 하소한 시료는 대부분이 Ni_2Y 상이지만 일부 $BaFe_2O_4$ 상이 계속 남아 있었으며, 1,200($^{\circ}C$)이상에서도 $BaFe_2O_4$ 상이 조금 나타났다. 따라서 $BaFe_2O_4$ 상이 혼재하지 않는 완전한 단일상의 Ni_2Y 의 합성을 위해서는 보다 많은 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

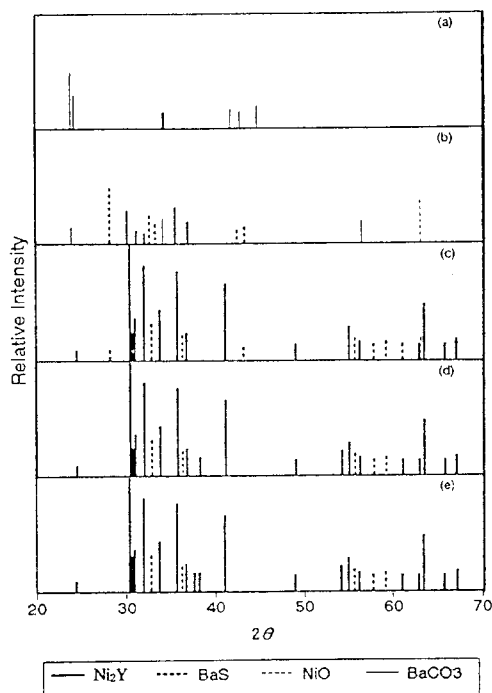


그림 4. Ni_2Y 의 하소온도별 XRD결과.
(a) 공침물 (b) 900($^{\circ}C$) (c) 1,000($^{\circ}C$) (d) 1,100($^{\circ}C$) (e) 1,200($^{\circ}C$)
Fig. 4. XRD patterns of the coprecipitates Ni_2Y with different calcination temperatures
(a) Coprecipitates (b) 900($^{\circ}C$) (c) 1,000($^{\circ}C$) (d) 1,100($^{\circ}C$) (e) 1,200($^{\circ}C$)

그림 5(a)는 하소하지 않은 공침물에 대해서, 그림 5(b), (c) 및 (d)는 1,000, 1,100 및 1,200(°C)의 각 온도에서 하소한 분말에 대해 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 Ni₂Y 침전물은 비결정질 미립자들로 응집되어 있다. 한편 1,000(°C)부터는 Ni₂Y상의 육각 판상이 나타나기 시작하여 1,100(°C)와 1,200(°C)에서는 대부분이 육각판상임을 관찰할 수 있었다. 이때 입자의 평균 크기는 약 2(μm)이었고, 판상비는 약 7이었다.

5. 결 론

공침법에 의해 Ni₂Y 자성분말을 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TG-DTA를 측정 한 결과 880(°C)부근에서 BaFe₂O₄ 및 Ni₂Y의 결정상들이 생성되었으며, 900(°C)에서 하소한 분말의 X선 회절분석 결과와 거의 일치하였다.
2. 1,000(°C)에서 Ni₂Y의 피크가 나타나기 시작하여 1,100(°C)에서 Ni₂Y의 완전한 결정상을 얻을 수 있었다.
3. 1,100(°C)에서 열처리 한 Ni₂Y 입자의 모양은 거의 육각판상이었으며 평균 결정립 크기는 약 2(μm), 판상비는 약 7이었다.

이상의 결과로부터 육각판상인 Ferroxlana Ni₂Y 자성분말을 공침법에 의해서 제조할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. G.H. Jonker, H.P.J. Wijn and P.B. Braun, "Ferroxlana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-oxide Compounds for very High Frequencies", Philips Tech. Rev., 18[6], pp. 145~154, 1956.
2. M. Sugimoto, "Properties of Ferroxlana-type Hexagonal Ferrites", Ferromagnetic Materials 3, Ed. by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982, pp. 393~440.
3. M. Nobuyuki, Y. Yasuo, T. Humihiko, and M. Masaru, "Magnetic Structure of (Ba_{1-x}Sr_x)₂Zn₂Fe₁₂O₂₂(x=0-1.0)", J. Phys. Soc. Jap., 54, pp. 771~780, 1985.
4. A. Collomb, M.A. Hadj Farhat and J.C. Joubert, "Cobalt Location in the Y-type Hexagonal Ferrite : BaCoFe₆O₁₁", Mat. Res. Bull., 24, pp. 453~458, 1989.



그림 5(a). 공침물



그림 5(b). 1,000(°C)

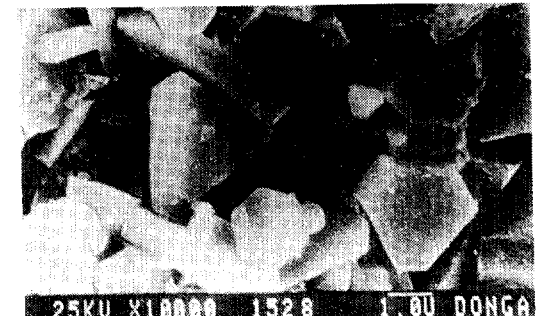


그림 5(c). 1,100(°C)



그림 5(d). 1,200(°C)

그림 5. Ni₂Y의 전자현미경(SEM)사진

Fig. 5. SEM micrographs of the coprecipitates Ni₂Y with different calcination temperatures

5. J. Smit et al., "Ferrites", Philips Tech. Lib., 1959.
6. 櫻井 良一, 金丸 文一, "磁性材料セラミクス", オーム社, 東京, 1986, pp. 45~46
7. N. Nomozawa et al., "Magnet Sturture of (Ba_{1-x}Sr_x)₂Zn₂aFe₁₂O₂₂(x=0~1.0)", Mat. Res. Bull. 24[4], pp. 453~458, 1989.
8. T.O. Kim, S.J. Kim, P. Grohs, D. Bonnenberg and K.A. Hempel, "Preparation of Single Crystallites of Zn₂Y by Using Coprecipitate δ -FeOOH-BaCO₃-Zn(OH)₂", Ferrites: Proc. of the ICF 6, pp. 75~78, 1992.
9. T. Junzo and I. Tatsuo, "Magnetic Property of Coprecipitates from Mixed Solution of Ni²⁺, Zn²⁺, and Fe³⁺", Ferrites ; Proc. of the ICF 3, pp. 20~22, 1980.
10. K. Bhattacharya, "Advances in Catalysis", Academic Press, XI, 1957.
11. M. Kiyama and T. Takada, "Iron Compounds by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions", Bull. Chem. Soc. Jap., 45 pp. 1923~1924, 1972.
12. H. S. Shin and S. J. Kwon, "An XRD Study on the Structures of Ferrites: Hematite, Ba-ferrite and Zn₂Y(Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂)", J. Kor. Cer. Soc., 30[6] pp. 499~509, 1993.

저자소개



김한근

1960년 4월 5일생. 1986년 영남대 공대 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 동아대 전기공학과 졸업(공학). 현재 경남전문대 제어계측과 전임강사.



사공 건

1968년 영남대 공대 전기공학과 졸업. 1973년 동 대학원 졸업(석사). 1986년 미국 Golden State Univ.(Ph.D). 1983년~85년 The Penn. State Univ.(MRL) Visiting Scientist. 1993년 일본 동경공업대학 객원연구원. 1994년 The State Univ. of New Jersey 객원연구원. 현재 동아대학교 전기공학과 교수.