

## 공침산화법에 의한 육방정 페라이트 $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ 의 생성

신형섭†

가야대학교 신소재공학부

(2001년 10월 8일 접수; 2001년 11월 7일 승인)

## Formation of Hexagonal Ferrite $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ Prepared by Coprecipitation-oxidation Method

Hyung-Sup Shin†

School of Advanced Materials Science and Engineering, Kaya University, Koryung 717-800, Korea

(Received October 8, 2001; Accepted November 7, 2001)

### 초 록

육방정 페라이트  $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ 를 여러 공침-산화 방법으로 제조하여 생성과정을 연구하였으며, 적절한 제조 방법을 결정하였다. 산화 및 공침 순서를 다르게 하여  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  등의 염화물 혼합 수용액으로부터  $\text{Co}_2\text{Z}$  조성의 수산화물을 제조하였다. 그리고 열처리 온도에 따른 생성상의 변화를 열분석(DTA/TGA), 분말 X-선 회절분석, 주사전자현미경 등을 이용하여 관찰하였다.  $\text{Co}_2\text{Z}$  상은 출발물질이 비정질에 가까운 산수산화철( $\delta\text{-FeOOH}$ )일 경우에만 관찰되었으며,  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M형),  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y형)로부터 생성되었다. 염화물 혼합 수용액을 산화시킨 다음 침전하여 합성한 공침물은  $1100^\circ\text{C}$ 부터  $\text{Co}_2\text{Z}$ 가 생성되었다.

### ABSTRACT

Hexagonal ferrite  $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$  was prepared by various coprecipitation-oxidation methods. The formation of  $\text{Co}_2\text{Z}$  was studied in order to determine the optimal method. The  $\text{Co}_2\text{Z}$  composition hydroxides were prepared with the different oxidation and precipitation from the aqueous solution of  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  chloride mixture. The coprecipitates were heat-treated at various temperatures, and their formation phases and microstructures were investigated from the analyses of DTA/TGA, powder XRD and SEM. The  $\text{Co}_2\text{Z}$  phase was observed in the case where the precursor will have the amorphous like oxyhydroxide( $\delta\text{-FeOOH}$ ), and formed from  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M-type) and  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y-type). The  $\text{Co}_2\text{Z}$  was synthesized by the heat-treatment of the coprecipitate, which was prepared from the precipitation after oxidizing the chloride mixed solution, above  $1100^\circ\text{C}$ .

**Key words :** Hexagonal ferrite, Coprecipitation-oxidation method, Oxyhydroxide, Phase formation,  $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$

### 1. 서 론

육방정 페라이트는 철과 바륨(또는 스트론튬, 납, 칼슘), 2가 전이금속의 화합물이며, 결정구조를 구성하는 block의 형태에 따라 M, W, X, Y, Z형 등으로 구분된다. 육방정 페라이트의 결정립들은 일반적으로 육각판상의 형태를 갖고 있으며, 판면에 수직한 방향이 결정학적 c축이고 자화용이 축이다. 그러나 Y형 계열의 육방정 페라이트와 Co가 함유된 Z형의 육방정 페라이트( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , 간략하게  $\text{Co}_2\text{Z}$ 로 씀)는 상온에서 c면(basal plane)을 자화용이면으로 갖는 연자성의 물질이다.<sup>1-3)</sup> Z형 육방정 페라이트의 합성 및 특성에 대한 연구는 Jonker 등<sup>1)</sup>에 의하여 1956년에 처음 수행되었으며, 1980년대 초까지 구조 및 성분, 전자기특성, 용

용 등에 대한 연구가 수행되었다.<sup>2-7)</sup> 그리고 최근에는 마이 크로파 재료나 높은 고주파 흡수능을 갖는 전파흡수체로 이용하려는 연구가 진행되고 있으며,  $\text{Co}_2\text{Z}$ 는 광대역에서 전 파흡수능이 뛰어나 많은 주목을 받고 있다.<sup>8-16)</sup>

$\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ 는  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M)와  $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 가 합해진 형태의 화학식을 갖으며, 2개의 화학식으로 구성된 단위격자는 공간군이  $P6_3/mmc$ 이다. 결정구조는 육방정계의 c축을 따라 R-block( $\text{BaMe}_6\text{O}_{11}$ , Me는  $\text{Fe}^{3+}$  또는  $\text{Co}^{2+}$ ), S-block( $\text{Me}_6\text{O}_8$ ), T-block( $\text{Ba}_2\text{Me}_8\text{O}_{14}$ ), S-block 이 차례로 놓이고, 이들 block들이 다시 c축에 대하여  $180^\circ$  회전한 형태로 구성되어 있다. 따라서 적층된 block의 배열을  $\cdots(\text{RSTS})(\text{RSTS})\cdots$ 로 표시하는데, 여기에서 \*는 block 이  $180^\circ$  회전한 형태를 나타낸다.<sup>1-3)</sup>

연자성 재료인  $\text{Co}_2\text{Z}$ 의 합성에는 보편적인 제조방법인 고상반응법이 주로 이용되어 왔다.<sup>1,4,5,12,15)</sup> 그리고 기초적인

†Corresponding author : shs1214@kaya.ac.kr

물질 특성을 연구하고자 할 경우에는 단결정의 제조법인 flux법이 이용되었으며,<sup>3,9,11,13)</sup> 산소분압을 조절하는 방법이 사용되기도 한다.<sup>8,10)</sup> 그런데 Co<sub>2</sub>Z는 1200°C 이상의 온도에서 다른 상과 혼합되어 생성되고, 1300°C 보다 높은 온도에서는 Co<sub>2</sub>W(BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>)와 Ba rich 상으로 분리되는 것으로 보고되어 있다. 따라서 단일상으로 제조하기가 어렵기 때문에 제조된 물질을 산처리한 다음 Co<sub>2</sub>Z를 추출해 내는 방법이 사용되고 있으며 수율이 매우 낮다. 한편 최근에 전과흡수체, 마이크로파 부품 등에서 사용하는 주파수가 증가함에 따라 졸-겔 방법을 이용한 미립자의 제조에 대한 연구도 진행되고 있으나, 졸-겔 방법의 우수성에 비하여 Co<sub>2</sub>Z가 생성되는 온도가 낮아지지는 않았다.<sup>14,16)</sup>

본 연구에서는 가장 일반적이고 간단한 화학합성법인 공침법을 이용하여 Co<sub>2</sub>Z를 제조하였으며, 공침-산화방법 및 조성의 변화에 따른 Co<sub>2</sub>Z의 생성에 대하여 검토하였다. 육방정 페라이트의 공침제조에서 염화물 혼합 수용액의 산화 및 공침 순서를 다르게 하면, 같은 조성이라도 물질의 생성 온도와 생성 입자의 형태가 크게 다르다.<sup>17-20)</sup> 따라서 산화 및 공침 순서를 다르게 하여 여러 방법으로 Co<sub>2</sub>Z 조성의 공침물을 제조한 다음, 열처리를 하여 생성상의 변화를 관찰하였다. 그리고 공침방법과 생성상의 관계를 연구하여 Co<sub>2</sub>Z의 적절한 공침제조 방법을 선택하였으며, 열처리온도에 따른 결정상의 변화와 입자형태, 조성변화에 따른 생성상의 변화 등을 관찰하여 Co<sub>2</sub>Z가 생성되는 과정 및 생성 온도 범위, 조성범위 등을 검토하였다.

2. 실험방법

Co<sub>2</sub>Z 조성의 페라이트를 공침 방법으로 제조하는 과정의 진행을 Fig. 1에 나타내었다. Co<sub>2</sub>Z 조성의 염화물 혼합 수용액을 Ba<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 등의 몰비를 3 : 2 : 24로 하여 제조하였다. 그리고 수산화 공침물을 다음 3가지 방법으로 공침 및 산화하여 제조하였다.

Method I: 염화물 수용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 Fe<sup>2+</sup>를 Fe<sup>3+</sup>로 산화시킨 다음, NaOH 수용액으로 공침

Method II: 염화물 수용액과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가된 NaOH 수용액을 혼합하여 산화와 동시에 공침

Method III: 염화물 수용액과 NaOH 수용액을 혼합하여 공침물을 제조한 다음, 공침물을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 산화

공침 과정에서 금속이온들의 몰 농도 합을 0.1 mole/l, 침전제인 NaOH와 금속이온들의 몰비는 8 : 1(당량비 4)로 하였으며, 사용된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 완전히 산화할 수 있는 양의 4배로 과량 첨가하였다. 생성된 수산화 공침물은 에칠알콜을 이용하여 세척한 다음, 건조기에서 100°C로 48시간 건조하였으며, 대기압 분위기로 600~1200°C에서 10시간 열처리하여 상온까지 냉각하였다. 또한 동일 제조조건으로 하였을 때, 조성의 변화에 따른 생성상의 변화를 관찰하기 위

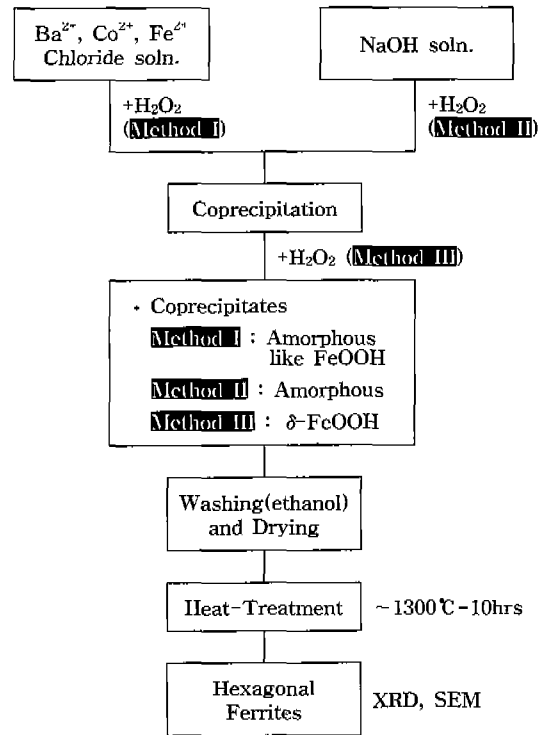


Fig. 1. Procedure for preparations of hexagonal ferrites.

Table 1. Chemical Compositions of Hexagonal Ferrites

Samples	Mole Ratio of Cations			Oxides Ratio(%)		
	Ba	Co	Fe	BaO	CoO	FeO
S1(M)	3.00	0.00	36.00	14.29	0.00	85.71
S2	3.50	1.00	36.00	15.56	4.44	80.00
S3(U)	4.00	2.00	36.00	16.67	8.33	75.00
Q1	4.40	2.80	36.00	17.46	11.11	71.43
Q2	4.45	2.90	36.00	17.55	11.44	71.01
S4(Z)	4.50	3.00	36.00	17.65	11.76	70.59
S5	5.00	4.00	36.00	18.52	14.81	66.67
S6	5.50	5.00	36.00	19.30	17.54	63.61
S7(Y)	6.00	6.00	36.00	20.00	20.00	60.00

\*M : BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, U : Ba<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>, Y : Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>, Z : Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>

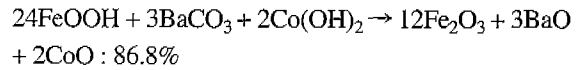
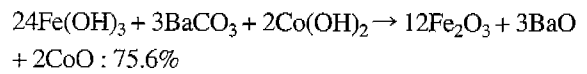
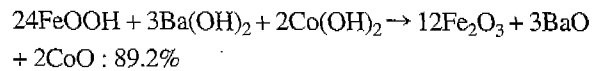
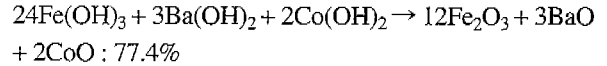
하여, Table 1과 같은 조성의 공침물을 Method I의 방법으로 합성하였으며, 1200°C에서 열처리하여 페라이트를 얻었다. 이들 페라이트의 조성점을 Fig. 2의 BaO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태도에 주요 육방정 페라이트의 조성위치와 함께 나타내었다.

수산화 공침물에 대하여 공기분위기에서 분당 10°C로 1300°C까지 시차열분석과 열중량분석(Polymer Lab./STA 1500)을 하였다. 그리고 열처리된 시료의 생성상은 X-선(CuKα, 40 KV-40 mA)으로 측정된 상은 분말 회절무늬(Rigaku/Rint 2000)로 관찰하였으며, 입자 크기와 형태의 관찰에는 주사전자현미경(Jeol/JSM 5400, 30 KV)이 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공침 및 산화방법에 따른  $\text{Co}_2\text{Z}$ 의 생성

여러 방법으로 제조된 공침물에 대하여 열분석(DTA/TGA)을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{Co}_2\text{Z}$  조성 공침물의 상이 수산화물 또는  $\text{Ba}^{2+}$ 가  $\text{BaCO}_3$  형태로 있다고 가정했을 때 열처리과정에서의 무게 백분을 변화는 다음과 같다.



그런데 본 연구에서는 공침물을  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우, 열처리에 따른 무게 변화가 Method I은 88.4%, Method II는 80.1%, Method III는 87.0%로 나타났다. 따라서 Method I과 III의 공침물에는 FeOOH가 포함되었다고 판단되었다. 그러나  $200^\circ\text{C}$  이하에서 상대적으로 큰 무게 감소를 나타내는 Method II의 공침물은 Fe(OH)<sub>3</sub>에 가까운 상을 갖고 있으며, 비정질성이 높은 Fe(OH)<sub>3</sub>는 상대적으로 많은 양의 H<sub>2</sub>O가 탈리하면서 급격히 결정화되어  $230^\circ\text{C}$  부근에서 매우 큰 발열반응을 나타내었다.  $600^\circ\text{C}$  부근에서의 무게 감소와 작은 흡열반응은 CO<sub>2</sub>의 탈리에 의한 것이다. 공침물의 제조과정에서 공기중의 CO<sub>2</sub>에 의한 BaCO<sub>3</sub>의 생성은 피할 수가 없었으나, 그 양이 작고 대부분의 CO<sub>2</sub>가  $600^\circ\text{C}$ 에서 제거되기 때문에 고온에서의 결정상 생성에는 큰 영향이 없었다고 생각되었다.  $750^\circ\text{C}$  부근에서 Method I과 III는 발열반응을 하고 있으나, Method II에서는 그와 같은 형태를 관찰할 수 없다. 일반적으로 고상반응에 의한 육방정 페라이트의 생성과정은 흡열반응으로 나타난다. 그런데 Method I과 III에서는 Ba가 고용되어 불완전한 상태가 된 산화물이 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>가 생성될 때까지 유지되다가 결정화되어 발열반응을 하게 되었다. 그러나 비정질성이 높은 Method II의 공침물은 낮은 온도에서 급격하게 결정화되어 안정한 결정상이 생성되었기 때문에 Method I이나 III과 달리 발열반응이 나타나지 않았다. 한편 Method I은  $1200^\circ\text{C}$ , Method II와 III에서는  $1300^\circ\text{C}$  부근에서 넓은 흡열반응을 관찰할 수 있는데, 이것은 Co<sub>2</sub>Z의 생성과 관련이 있다고 생각되었다.

여러 방법으로 제조된 시료에서 관찰된 X선 회절무늬를 서로 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 육방정 페라이트의 회절선은 매우 많으며, 결정 c축에 나란한 (kh·0) 면들은 위

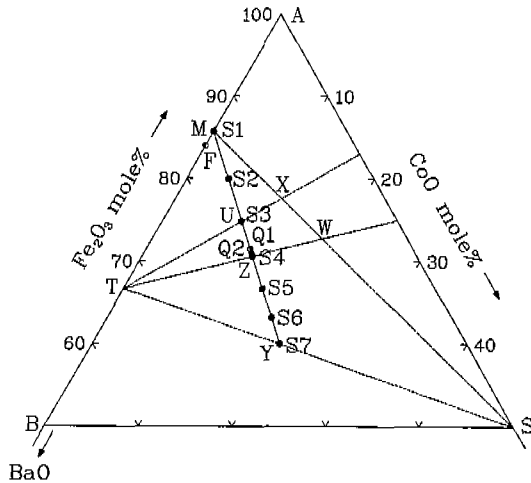


Fig. 2. BaO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system and compositions of hexagonal ferrites.

- A :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , S :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , B :  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , T :  $\text{BaFe}_4\text{O}_7$ ,
- M :  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , F :  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ , Y :  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,
- Z :  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , W :  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,
- X :  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ , U :  $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ .

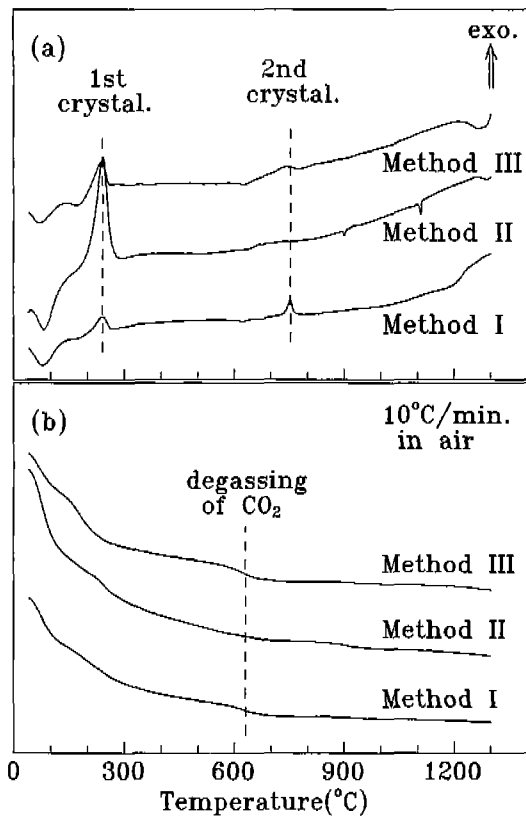


Fig. 3. Thermal analyses (DTA/TGA) of  $\text{Co}_2\text{Z}$  composition coprecipitates prepared by various coprecipitation-oxidation methods.

(a) Differential thermal analyses and (b) Thermogravimetry analyses.

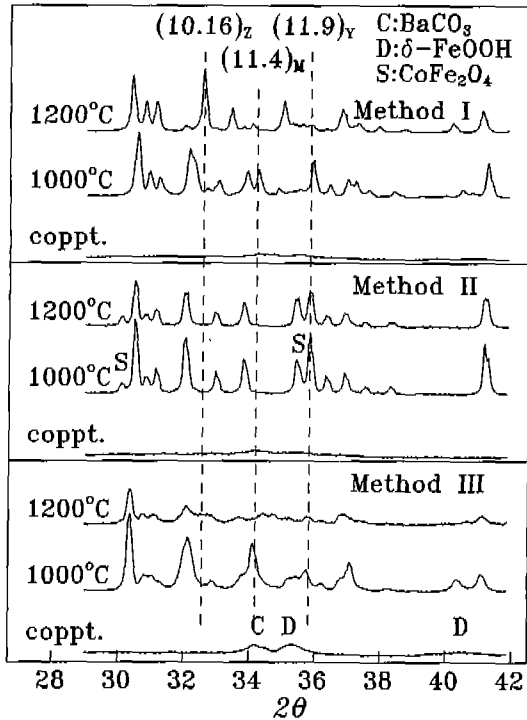


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of coprecipitates prepared by various oxidation-coprecipitation methods and powders heat-treated at 1000°C and 1200°C.

치가 거의 비슷하여 구분하기가 매우 어렵다. 따라서 다른 육방정 페라이트의 회절선과 구분이 가능한 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 주 회절선(11·4), Co<sub>2</sub>Z의 주 회절선(10·16)의 위치를 Fig. 4에 나타냈으며, Co<sub>2</sub>Y는 주 회절선인(11·0) 대신에 부 회절선인(11·9)의 위치를 표시했다. 그리고 공침물에서는 BaCO<sub>3</sub>의 양이 적은데도 불구하고 결정성이 높아 회절선이 상대적으로 크게 나타났는데, 이 회절선은 600°C 부근에서 CO<sub>2</sub>의 탈리와 함께 제거된다. Method I의 공침물에서는 명확한 결정상이 없는 비정질에 가까운 상이 관찰되었으나, δ-FeOOH의 회절선 위치에서 매우 broad한 무늬가 나타났다. δ-FeOOH는 원래 입자가 작고 결정구조가 불완전하여 회절무늬가 broad한데 큰 이온인 Ba가 고용되면 더욱더 broad하게 된다.<sup>17)</sup> 그리고 Method II의 공침물에서는 비정질, Method III의 공침물에서는 δ-FeOOH가 관찰되었다. Method I의 공침물을 열처리하면 1000°C에서 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 Co<sub>2</sub>Y를 거쳐 1200°C에서는 단일상에 가까운 Co<sub>2</sub>Z가 생성되었다. 공침물이 비정질의 형태를 나타내는 Method II에서는, 1000°C에서 Co<sub>2</sub>Y 형태의 결정상과 스피넬상이 혼재되어 있었다. 그리고 전체적으로 1200°C까지 결정상의 큰 변화가 없었으며, 관찰 온도범위에서는 Co<sub>2</sub>Z가 생성되지 않았다. 공침물에서 δ-FeOOH 결정상이 관찰되는 Method III의 시료는 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>가 1000°C까지 안정되게 존재하였으며, 1200°C에서부터 Co<sub>2</sub>Z가 약간 혼합되어 나타났다. 따라서 공침물의

결정질과 비정질 상태에 따라 Co<sub>2</sub>Z의 생성 여부와 생성온도가 크게 차이가 있으며, 산수산화철(δ-FeOOH)이 함유된 공침물에서만 Co<sub>2</sub>Z가 합성됨을 알 수 있었다.

Co<sub>2</sub>Y의 제조에서는 비정질상태로 공침(Method II와 같은 방법),<sup>19)</sup> BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 제조에서는 결정상으로 δ-FeOOH를 공침(Method III과 같은 방법)<sup>17,18)</sup>시키는 것이 유리하다. 그래서 Method II나 III을 이용하는 경우에는 Co<sub>2</sub>Y 또는 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>가 낮은 온도에서 형성되어 높은 온도에 까지 안정되게 유지되기 때문에, Co<sub>2</sub>Z가 생성되지 않거나 생성된다고 해도 다시 다른 상으로 분해될 것이다.<sup>21)</sup> 그리고 조성상 Co<sub>2</sub>Z는 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 Co<sub>2</sub>Y가 합한 형태지만, block의 배열이 전혀 달라 이들 상이 소멸한 다음에 Co<sub>2</sub>Z가 형성될 것이다. 따라서 공침물의 결정상이 두 방법의 중간 정도인 Method I에서 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 Co<sub>2</sub>Y상의 안정성이 다른 방법에 비하여 떨어져 상대적으로 낮은 온도에서 분해되었고, Co<sub>2</sub>Z가 더 낮은 온도에서 제조되었다고 판단되었다. 한편 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 Co<sub>2</sub>W는 S와 R-block, Co<sub>2</sub>Y는 S와 T-block. 그리고 Co<sub>2</sub>Z는 S, R, T-block을 모두 갖고 있다. 이들 육방정 페라이트들의 block과 제조방법들을 서로 관련지어 보면, R-block의 생성에는 δ-FeOOH 결정상을 이용하는 방법(Method III),<sup>17,18,20)</sup> T-block의 생성에는 비정질상을 이용하는 방법(Method II)<sup>19)</sup>이 유리하며, Co<sub>2</sub>Z와 같이 R과 T-block을 함께 갖는 경우에는 비정질성이 높은 결정상을 이용하는 방법(Method I)이 바람직하다고 생각되었다.

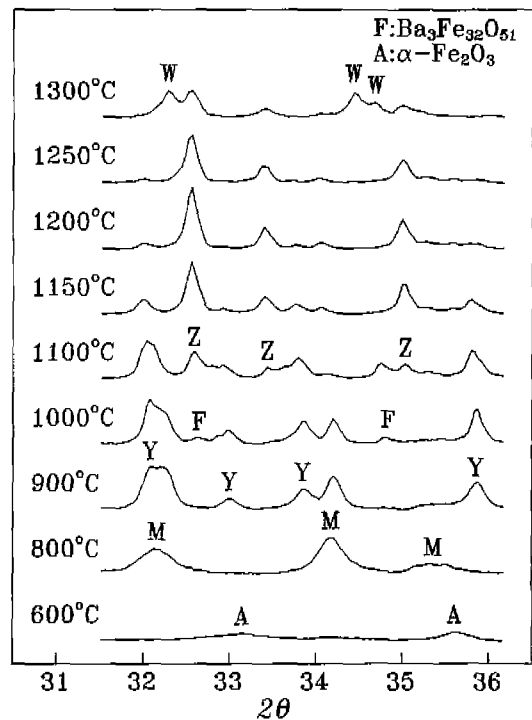


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of powders prepared by Method I and heat-treated at various temperatures.

**Table 2.** Major Phases of Powders Prepared by Method I and Heat-treated at Various Temperatures

Temperatures (°C)	600	800	900	1000	1100	1200	1300
Phases	A	S	M	Y	F	Z	W

\*A :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , S :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , F :  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$

**3.2. 열처리온도 및 조성에 따른 결정상의 변화**

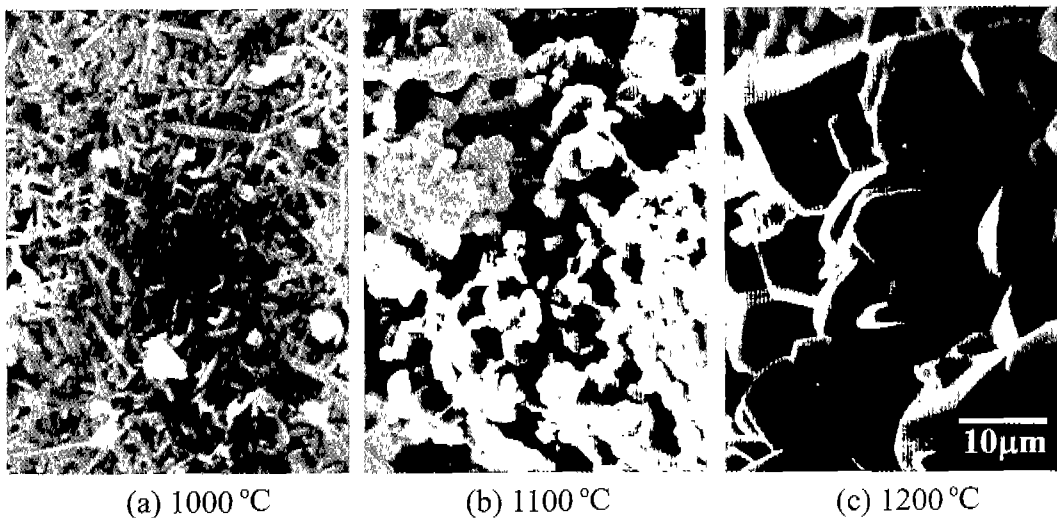
Method I을 이용하여 열처리 온도와 조성에 따른 생성상의 변화와 입자 형태를 관찰하였다. Method I은 염화물 수용액에  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가하여  $\text{Fe}^{2+}$ 를  $\text{Fe}^{3+}$ 로 산화시킨 다음, NaOH 수용액으로 공침하여 공침물을 제조하는 방법으로, 공침물이 비정질성이 높으면서도 결정상을 갖고 있어 상대적으로 낮은 열처리온도에서  $\text{Co}_2\text{Z}$ 가 생성된다.

$\text{Co}_2\text{Z}$  조성 시료의 열처리온도에 따른 X-선 회절무늬 관찰결과를 Fig. 5에 나타냈으며, Table 2에 주요 생성상이 존재하는 온도 범위를 표시했다. Ba가 고용되어 불완전하고 결정성이 낮은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이  $600^\circ\text{C}$ 까지 그 형태를 유지하다가 결정화되면서,  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 스피넬 상이 생성되었다.  $900^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Co}_2\text{Y}$ 가 생성되어  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 함께 혼합되어 있었으며,  $1000^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 감소와 함께 Ba가 약간 많은  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ <sup>21)</sup>가 생성되었다.  $\text{Co}_2\text{Z}$ 는  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 소멸과 함께  $1100^\circ\text{C}$ 에서 부터 생성되었는데, 준안정상인  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ 와  $\text{Co}_2\text{Y}$ 가 함께 혼재되어 있었다.  $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Co}_2\text{Z}$  단일상이 거의 안정되게 생성되었고, 미량 혼재된  $\text{Co}_2\text{Y}$ 도 열처리 온도가 증가함에 따라

서서히 소멸하였다. 그러나  $1300^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Co}_2\text{Z}$ 가 분해되기 시작하면서  $\text{Co}_2\text{W}$ 가 생성되었다.

$1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료에서 관찰한 주사전자현미경 결과를 Fig. 6에 나타내었다.  $\text{Co}_2\text{Z}$ 가 형성되지 않는  $1000^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와  $\text{Co}_2\text{Y}$ 의 입자가 판상 형태를 유지하고 있었다. 그러나  $1100^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Co}_2\text{Z}$ 의 생성과 더불어 판상 형태의 입자가 소멸하고, 부정형의 입자가 생성되었으며,  $1200^\circ\text{C}$ 에서는 급격한 입자간 소결이 발생하여 크기가  $10\ \mu\text{m}$  이상으로 크게 성장하였다. 따라서  $\text{Co}_2\text{Z}$ 는  $\text{Co}_2\text{Y}$ 나 Fe rich 상인  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  또는  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ 에서 성장하여 생성하는 것이 아니라  $\text{Co}_2\text{Z}$  조성의 새로운 입자가 생성되어 성장하였다고 판단되었다. 본 연구에서  $\text{Co}_2\text{Z}$ 가 생성되기 시작하는 온도가  $1100^\circ\text{C}$ 로 Zhang 등은 졸-겔 방법의  $1170^\circ\text{C}$  비하여 약간 낮으며,<sup>16)</sup>  $1200^\circ\text{C}$ 에서도 본 연구의 결과가 더 단일상에 가깝다. 그러나  $1200^\circ\text{C}$ 에서의 입자의 크기가 Zhang 등  $220\ \text{nm}$ 에 비하여 매우 크게 나타났기 때문에, 입자크기에 영향이 적은 전과흡수체 등에는 관계가 없으나, 소결체 제조를 위한 분말로 사용하기 위해서는 Zhang 등과 같이  $1200^\circ\text{C}$  보다 낮은 온도에서 오랜 시간 열처리하여 입자의 크기를 제어하거나, 미립자의 제조 방법을 더 연구할 필요가 있다고 생각되었다.

Fig. 2의 조성선을 따라 조성을 변화시키면서 Method I로 공침물을 제조하여  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였다. 그리고 조성 변화에 따른 X-선 회절무늬 관찰결과를 Fig. 7에 나타냈으며, Table 3에는 주요 생성상이 존재하는 조성 범위를 표시했다. X-선 회절무늬의 관찰결과에는 육방정 페라이트의 회절선이 매우 많기 때문에,  $\text{Co}_2\text{Z}$ 의 주 회절선( $10 \cdot 16$ )과 육방정 페라이트들이 모두 갖고 있으며 거의 동일한 위치에 나타나는 ( $22 \cdot 0$ ) 위치만을 표시하였다. 육방정 페라이트에 대한 BaO-CoO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상태도는 1960년 대에 고상반응법



**Fig. 6.** Scanning electron micrographs of powders prepared by Method I and heat-treated at various temperatures.

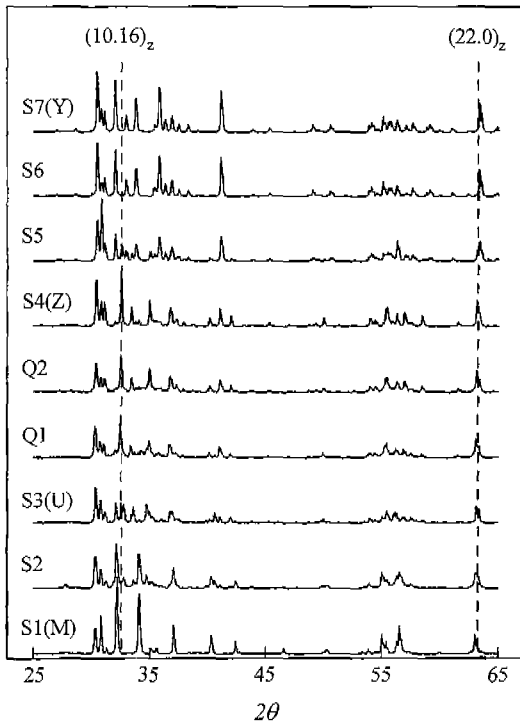


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of various composition ferrites prepared by Method I and heat-treated at 1200°C.

Table 3. Major Phases of Various Composition Ferrites Prepared by Method I and Heat-treated at 1200°C

Samples	S1(M)	S2	S3(U)	S4(Z)	S6	S5	S7(Y)
Phases							

결과로부터 Vinnik<sup>4)</sup>에 의해 작성되었다. Vinnik의 결과에 따르면 Co<sub>2</sub>Z는 S3~S5에서 거의 단일상을 가져야 한다. 그러나 본 연구에서는 S3~S5에서 Co<sub>2</sub>Z상이 존재하나 다른 상과 혼합되어 나타났으며, Co<sub>2</sub>Z 조성의 시료(S4)에서 S3 쪽으로 약간 벗어난 Q2에서도 준안정상인 Ba<sub>3</sub>Fe<sub>32</sub>O<sub>51</sub>상이 관찰되었다. 그리고 S5에서는 Co<sub>2</sub>Z와 Co<sub>2</sub>Y가 함께 관찰되었으며, S4에서도 미량의 Co<sub>2</sub>Y가 혼재되어 있었다. 따라서 Co<sub>2</sub>Z는 단일상의 조성범위를 갖지 않으며, 자신의 조성에서만 단일상이 생성된다고 판단되었다.

보편적인 제조방법인 고상반응법을 이용하면, 1200°C에서 Co<sub>2</sub>Z가 다른 상과 혼합되어 생성되었다가 Co<sub>2</sub>W와 Ba rich 상으로 다시 분리되어 Co<sub>2</sub>Z 단일상을 얻기가 어렵다.<sup>4)</sup> 졸-겔 방법을 이용한 연구에서는 Xiong 등이 Co<sub>2</sub>Z가 900°C에서 생성된다고 보고하였는데, 관찰된 X-선 회절무늬에는 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 스피넬상 만이 나타나 있어 연구 결과를 신뢰할 수 없다.<sup>14)</sup> 그리고 비록 Zhang 등은 1200°C에서 단일

상에 가까운 Co<sub>2</sub>Z가 미립자가 생성된다고 보고하였으나,<sup>16)</sup> 졸-겔 방법 보다 간단한 제조방법인 공침법을 이용한 본 연구의 방법으로도 1200°C에서 Co<sub>2</sub>Z의 단일상이 생성되었다. 따라서 본 연구에서는 염화물 금속이온을 산화시킨 다음 공침하는 방법(Method I), 즉 δ-FeOOH 결정상을 갖고 있으나 비정질에 가까운 공침물로 부터 Co<sub>2</sub>Z를 제조하는 방법을 적절한 공침 합성법으로 제시하고자 한다.

#### 4. 결 론

육방정 페라이트 Co<sub>2</sub>Z(Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>)를 여러 공침-산화 방법으로 제조한 다음, Co<sub>2</sub>Z의 생성과정을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co<sub>2</sub>Z상은 비정질에 가까운 산수산화철(δ-FeOOH)이 함유된 공침물에서 유리하게 합성되는데, 생성된 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(M형)와 Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>(Y형)가 상대적으로 낮은 온도에서 소멸하면서 Co<sub>2</sub>Z가 생성되었다.
2. Co<sub>2</sub>Z 단일상은 조성범위를 갖지 않으며, 자신의 조성에서만 단일상이 생성되었다.
3. 염화물 수용액을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 산화시킨 다음 NaOH 수용액으로 공침하여 제조한 수산화 공침물은 고상반응법 보다 낮은 열처리 온도인 1100°C에서 Co<sub>2</sub>Z가 생성되었으며, 1200~1250°C에서 단일상을 나타냈다. 따라서 이 방법을 Co<sub>2</sub>Z의 적절한 공침합성법으로 제시한다.

#### REFERENCES

1. G. H. Jonker, H. P. J. Wijn and P. B. Braun, "Ferroxplana. Hexagonal Ferromagnetic Iron-oxide Compounds for Very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, **18**(6), 145-180 (1956).
2. M. Sugimoto, "Properties of Ferroxplana-type Hexagonal Ferrites," pp. 393-440 in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Ed. by E.P. Wohlforth, North-holland Pub., Amsterdam, 1982.
3. G. Albanese, A. Deriu and S. Rinaldi, "Sublattice Magnetization and Anisotropy Properties of Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> Hexagonal Ferrite," *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **9**, 1313-1323 (1976).
4. H. P. J. Wijn, "Hexagonal Ferrites," pp. 555-557 in *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, Landolt-börnstein Vol. III/4b, Ed. by K.-H. Hellwege, Springer-verlag Pub., Berlin, 1980.
5. J. Van Landuyt, S. Amelinckx, J. A. Kohn and D. W. Eckart, "Multiple Beam Direct Lattice Imaging of the Hexagonal Ferrites," *J. Solid State Chem.*, **9**, 103-119 (1974).
6. T. Yamamoto, M. Kikuchi, S. Hikichi and S. Otsuki, "Development of Electromagnetic Wave Absorber by Use of Y-type Ferroxplana," *Tokin Tech. Rev.*, **7**(1), 40-48 (1974).
7. M. B. Amin and J. R. James, "Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers- Part I. Broadband Planar Coatings," *Radio & Electronic Eng.*, **51**(5), 209-218

- (1981).
8. S. M. Lim and Y. Nakamura, "Thermal Stability of  $3\text{BaO} \cdot 2\text{Fe} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Z-type) and Decomposition Reactions of  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (M-type) Hexa-ferrites at Higher Temperatures," *J. Japan Inst. Metals*, **56**(12), 1422-1427 (1992).
  9. G. A. Jones, M. Toy, J. G. Booth and C. E. Turner, "Domain Structure Studies of the Single Crystal Magnetic Oxide  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}(\text{Co}_2\text{Z})$ ," *J. Mag. Mag. Mater.*, **131**, 29-36 (1994).
  10. O. Sakaguchi, T. Kagotani, D. Book, H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma, "Synthesis and Magnetic Properties of Ferroplana Type Ferrite," *Mater. Tran., JIM*, **37**(4), 878-882 (1996).
  11. D. Autissier, A. Dodembski and C. Jacquiod, "Microwaves Properties of M and Z Type Hexaferrite," *J. de Physique*, **IV 7**, C1-409-412 (1997).
  12. D. Autissier and T. Taffary, "Microwaves Properties of Polycrystalline Z Type Hexaferrite," *J. de Physique*, **IV 8**, PR2-397-400 (1997).
  13. R. C. Pullar, S. G. Appleton, M. H. Stacey, M. D. Tayer and A. K. Bhattacharya, "The Manufacture and Characterization of Aligned Fibers of the Ferroplana Ferrites  $\text{Co}_2\text{Z}$ , 0.67% CaO-doped  $\text{Co}_2\text{Z}$ ,  $\text{Co}_2\text{Y}$  and  $\text{Co}_2\text{W}$ ," *J. Mag. Mag. Mater.*, **186**, 313-325 (1998).
  14. G. Xiong, G. Wei, X. Yang, L. Lu and X. Wang, "Characterization and Size-dependent Magnetic Properties of  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  Nanocrystals Synthesized through a Sol-gel Method," *J. Mater. Sci.*, **35**, 931-936 (2000).
  15. T. Nakamura and K. Hatakeyama, "Complex Permeability of Polycrystalline Hexagonal Ferrite," *IEEE Tran. Mag.*, **36**(5), 3415-3417 (2000).
  16. H. Zhang, L. Li, J. Zhou, Z. Yue, Z. Ma and Z. Gui, "Microstructure Characterization and Properties of Chemically Synthesized  $\text{Co}_2\text{Z}$  Hexaferrite," *J. Euro. Ceram. Sci.*, **21**, 149-153 (2001).
  17. H. S. Shin and S. J. Kwon, "Low Temperature Synthesis of Barium Ferrite Particles with Modified Coprecipitation Method," *Jpn. Soc. Powder & Powder Metal.*, **ICF 6th**, 1402-1405 (1992).
  18. H. S. Shin "Crystal Structures of Ba-ferrites Synthesize by Coprecipitation-oxidation Method," *J. Kor. Cceram. Soc.*, **34**(10), 1045-1052 (1997).
  19. H. S. Shin and S. G. Lee and S. J. Kwon, "Properties of Hexaferrite  $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$  Prepared by Coprecipitation Method," *J. Kor. Cceram. Soc.*, **29**(3), 195-201 (1992).
  20. H. S. Shin and H. G. Kang "Preparation and Cystal Structure of Hexagonal Ferrite  $\text{Co}_2\text{W}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ ," *J. Kor. Cceram. Soc.*, **Annual Autumn Conference 2001**, P-61 (2001).
  21. " $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ ," PDF 41-846 in Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, 1995.