공침법으로 합성한 바륨 페라이트(BaM)의 형성과 자기적 성질에 미치는 금속이온 몰 비 및 pH와 열처리 조건의 영향

백인승 · 남인탁*

강원대학교 신소재공학과, 강원 춘천시 효자동 강원대학길1, 200-701

(2009년 10월 7일 받음, 2009년 11월 20일 최종수정본 받음, 2009년 11월 21일 게재확정)

M-type 바륨 페라이트(BaFe₁₂O₁₉)분말을 공침법을 이용하여 합성하였다. 출발물질의 조성은 Fe³⁺: Ba²⁺ 몰 비를 8로 고정하고 Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대적인 양을 조절하였다. 열처리 방법과 pH의 차이에 의한 자기적 성질과 결정구조, 입자형상의 변화를 XRD(X-Ray Diffractometer), FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope), VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하 여 조사하였다. pH가 8이고 Fe³⁺: Ba²⁺의 비가 12:1.5 일 때 가장 큰 보자력 값을 얻었다. pH가 8일 때는 Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대 적인 양과 열처리 조건에 따라 보자력과 포화 자화 값의 변화가 크게 나타났다. 이것은 바륨 페라이트로 전이가 안 된 α-Fe₂O₃ 상 때문이다. pH가 10일 때는 열처리 조건과 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양과 상관없이 단일 상 M-type 바륨 페라이트를 얻을 수 있었으며 우수한 자화 값과 보자력을 나타내는 분말을 얻을 수 있었다. Fe³⁺와 Ba²⁺의 비가 13.6:1.7일 때 가장 큰 자화 값(55.7 emu/g)을 얻을 수 있었으며, 산소분위기에서 열처리 후 노냉한 분말이 높은 보자력과 자화 값을 나타내었다. FESEM으로 관찰된 입자의 크기는 50~200 nm이었다.

주제어 : M-type 바륨 페라이트, 공침법, 금속이온 몰비, pH, 열처리 조건

I.서 론

M-type 바륨페라이트(BaFe12O19)는 페리자성 신화물로서 화 학적 안정성과 부식저항성 및 양산성이 우수하여 상업적으로 중요한 영구자석으로 많이 이용되고 있다. Magnetoplumbitetype(hexagonal)구조인 바륨페라이트는 육각 판상에 수직인 c 축을 자화용이축으로 하는 매우 큰 결정자기이방성으로 인해 높은 보자력(6700 Oe)과 큰 포화자화(72 emu/g), 높은 큐리 온도(450 ℃)를 갖는다[1]. 이러한 바륨페라이트는 자기기록 재료로 사용되고 있으며[2] 마이크로웨이브 주피수 범위에서 전자기파를 흡수한다[3]. 이러한 특성이 높은 성능을 가지기 위해서는 미세한 단자구 분말을 얻는 것이 중요하다. 그것은 분말의 자기적 성질이 분말을 합성하는 조건에 따라 분말의 미세구조가 달라지기 때문이다. BaFe12018의 자기적 성질에 관해서는 그동안 수많은 연구가 진행되어 왔으며 사용 목적 에 따라 고상반응법, 공침합성법, 유리결정화법, 수열합성법, 졸겔법 등 다양한 합성방법이 연구되어 왔다[4-12]. 이러한 합성방법에 따라 BaFe₁₂O₁의 생성온도, 입자크기 및 형태, 물성 등이 크게 다르다. 분말을 합성하는 방법 중에 일반적 으로 많이 사용되는 기존의 고상반응법은 높은 소결온도를 요 구하고 미세한 분말을 얻기 위해서는 분말의 분쇄공정이 필 수적이며 이때 최종 제품의 오염을 피할 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 저비용 기술이며 대량생산에 적합하고 비교적

입도가 균일하고 조성의 제어가 용이하며 낮은 열처리 온도 에서 분말을 합성할 수 있는 공침법을 이용하여 분말을 합성 하였다[13, 14]. 낮은 열처리 온도에서 BaFe₁₂O₁₉의 단일상을 형성하기 위해서는 Fe³⁺: Ba²⁺의 몰 비가 중요하다고 보고되 어 있으며[15, 16], 특히 Fe³⁺: Ba²⁺의 몰 비가 8일 때가 단 일상의 분말을 얻을 수 있으며 우수한 자기적 성질을 나타낸 다고 보고되었다[17, 18]. 또한 pH가 단일상과 우수한 자기적 성질을 가진 분말을 합성하는데 영향을 미치며 열처리 조건 과 분위기도 또한 영향을 미친다고 보고되었다[19, 20]. 본 연 구에서는 Fe³⁺: Ba²⁺의 몰 비가 8일 때의 우수한 자기적 성 질을 나타내는 Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대적인 양의 비를 조사하였 다. 또한 Fe³⁺와 Ba²⁺의 비가 일정할 때 우수한 자기적 성질 을 나타내는 pH와 열처리 조건을 조사하였다.

Ⅱ.실 험

BaFe₁₂O₁₉ 분말을 공침법을 아용하여 합성하였다. 출발 물 질은 Ba(NO₃)₂와 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O로 하였고 조성은 Fe³⁺: Ba²⁺의 몰 비를 8로 고정하고 Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대적인 비를 조절하였다(13.6 : 1.7, 12 : 1.5, 10.4 : 1.3, 8 : 1). 출발물질은 탈이온수에 녹여서 혼합 한 후 3몰의 NaOH 용액을 이용하 여 침전시키고 얻어진 침전물은 decanting과 세척하였으며 횟 수에 따라서 각각의 pH가 8과 10이 되도록 하였다. pH 조 절 후에 여과지를 이용해 여과하였으며 걸러진 침전물은 100 °C에서 6시간 동안 오븐에서 건조하였다. 건조된 분말은

^{*}Tel: (033) 250-6263, E-mail: itnam@kangwon.ac.kr

한국자기학회지 제19권 6호, 2009년 12월



Fig. 1. Experimental procedure.

모르타르를 이용해 분쇄한 후 상자형로를 이용하여 공기 분 위기에서 열처리 하거나 관상로를 이용하여 산소분위기에서 열처리 하였다. 서로 다른 분위기(공기, 산소)에서 열처리 온 도는 800 ℃로, 유지 시간은 2시간으로 하였다. 열처리 온도 는 M-type이 생성되는 온도이면서 결정립 성장에 의해 자기 적 성질이 저하되는 것을 고려하였다. 분말을 로에 장입한 후 분당 5도씩 승온 하여 800 ℃에서 2시간 동안 유지하거나 800 ℃로 승온이 된 로에 분말을 장입한 후 2시간 동안 유지 하여 열처리 하였으며 열처리가 끝난 후 노냉을 하거나 공기 중에서 냉각하였다. 실험과정과 열처리 조건은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 분말의 결정성은 Philips사의 X'pert PRO X선회절분석기를 이용하여 조사하였고, 자기적 특성은 Lake Shore 7300 model의 진동시료형 자력계(VSM)로 최대



Fig. 2. Heat treatment conditions.

10 kOe를 인가하여 상온에서 측정하였다. 표면분석은 HITACHI사(S-4300)의 전계방사형 주사전자현미경(FESEM) 을 이용하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

제조된 분말의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD회절 분 석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 Fe³⁺: Ba²⁺의 비가 12:1.5이며 pH를 8과 10으로 하여 제조한 분말의 열처리 조건에 따른 회절 패턴이다. 그 림에서 알 수 있듯이 같은 Fe³⁺: Ba²⁺에서도 pH에 따라서 다른 회절 패턴을 나타내고 생성된 상의 비율이 다름을 알 수 있다. pH≈8인 경우에는 적용한 모든 열처리 조건에서 단



Fig. 3. XRD patterns of BaM powder heat treated under various con- ditions (Fe^{3+} : $Ba^{2+} = 12$: 1.5, 800 °C, 2 hrs). (a) pH \approx 8, (b) pH \approx 10.



Fig. 4. XRD pattern of BaM powder prepared with different Fe^{3+} : Ba^{2+} (800 °C, 2 hrs, pH \approx 10). (a) HT.1: Furnace cooling after heat treatment in air (b) HT.4: Furnace cooling after heat treatment in O₂.

일상 M-type이 생성되지 않고 중간상인 α-Fe₂O₃상이 함께 존재함을 나타내는 반면에 pH≈10인 경우에는 α-Fe₂O3상이 관찰되지 않았다. 바륨페라이트 상은 중간생성물인 바륨을 고 용한 α-Fe2O3로부터 합성된다고 알려져 있다[21]. 따라서 pH≈8인 경우에는 α-Fe2O3가 바륨페라이트로 상전이를 하지 않고 잔존하고 있음을 알 수 있다. 이것은 낮은 pH로 인해서 바륨이온의 침전이 원활하게 이루어 지지 않았거나 본 연구 의 열처리 온도인 800 °C에서는 α-Fe₂O₃가 M-type 바륨페라 이트로 상전이가 일어나는데 충분하지 않은 온도 때문이라고 판단된다. pH≈10인 경우에는 바륨 페라이트가 비교적 단일 상을 이루고 있는데, Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대적인 양이 같더라도 열처리(HT.1 and HT.2)에 따라서 Fe가 잔존하는 것을 알 수 있다. Fe³⁺와 Ba²⁺의 상대적인 양에 따른 Fe의 잔존을 확인 하기 위한 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 공기 중에서 열처리 후 노냉한(HT.1) 분말은 Fe³⁺: Ba²⁺의 비가 10.4: 1.3 일 때, 산소분위기에서 열처리 후 노냉한(HT.4) 분말의 경우 에는 12:1.5일 때 Fe 피크가 나타나지 않았다. 이들 분말은 모두 pH≈10인 용액에서 처리한 분말이다. 모든 분말에서 α-Fe2O3상은 나타나지 않았다. 따라서 pH≈10인 경우에는 조사 한 모든 Fe³⁺: Ba²⁺ 양에 대해서는 단일상을 얻을 수 있었고 다만 여분의 Fe가 합성에 참여하지 않고 남아있는 것으로 여 겨진다. Fe피크가 나타나지 않는 열처리 분위기와 Fe³⁺: Ba²⁺ 의 상대적인 양이 서로 다른 것은 열처리 분위기 중의 산소 농도에 따라 단일상을 형성할 수 있는 Fe³⁺와 Ba²⁺ 비율이 서로 다르다고 할 수 있다. 이 결과로부터 열처리 방법에 따 라 상대적인 Fe³⁺: Ba²⁺의 비를 다르게 해야 단일상을 얻을 수 있을 것이라고 여겨진다. 또한 이결과는 지금까지 보고된 열처리 보다 낮은 800 °C에서 단일상 M-type을 얻을 수 있 다는 것을 나타낸다.

Fe³⁺: Ba²⁺를 12:1.5, pH≈10으로 고정하고 서로 다른 열처 리 방법을 적용하였을 때 얻어진 분말의 표면 형상을 FESEM micrograph를 이용해 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 방법에 따른 분말의 형상에는 큰 차이를 보이지 않았으며 800 °C에서는 결정립 성장이 크게 일어나지 않았음을 알 수 있다. pH를 각각 8과 10으로 하고 Fe³⁺:Ba²⁺를 12:1.5로 하여 공침한 분말을 산소분위기에서 800 °C의 온도로 2시간 유지한 후 노냉(HT.4)하여 얻은 분말의 FESEM micrograph 를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 pH의 차이에 따른 형상의 차이는 크지 않으나 pH≈10에서 얻은 분말이 좀 더 치밀하고 고른 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 5 와 Fig. 6의 결과로 판단하면 FESEM으로 분석한 M-type 바륨 페라이트 분말들은 대체로 입자의 크기가 고르지 못하 고 서로 응집하고 있으며 불규칙한 판상의 형상을 나타낸다. 이것은 육각판상으로 성장되기 위해 요구되는 온도보다 낮은 열처리 온도 때문인 것으로 판단된다.

Fe³⁺: Ba²⁺가 12: 1.5일 때 pH와 열처리 조건에 따른 자기 이력곡선의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. pH≈8인 경우에는 모든 열처리 조건에서 얻은 분말의 자화 값이 pH≈10인 경우 보다 작게 나타났고 이것은 XRD 결과에서 보여준 결과와 일치하며 α-Fe₂O₃상의 기여 때문이라 판단된다. pH≈8일 때



Fig. 5. FESEM micrograph of BaM powder obtained at different Heat treatment conditions (Fe^{3+} : $Ba^{2+} = 12 : 1.5, 800 \text{ °C}, 2 \text{ hrs}, pH \approx 10$). (a) HT.1 (b) HT.2 (c) HT.3 (d) HT.4 (e) HT.5 (f) HT.6.

에는 특히 800 ℃로 유지된 노에 장입 하여 공기 중에서 냉 각한 분말의 자화 값이 다른 열처리 조건보다 작게 나타났고 이 경우에는 공기 중에서 열처리한 경우와 산소분위기에서 열 처리한 경우가 같은 경향을 보였다(HT.3, HT.6). 그러나 pH≈10일 때에는 자화 값과 보자력 값 모두 대부분 고르게 나타났으며 공기 중이나 산소분위기에서 열처리 후 노냉하여 얻은 분말이 자화 값과 보자력 값이 가장 높은 값을 나타냈 다(HT.1 and HT.4). 산소 분위기에서 800 ℃로 열처리한 후 노냉(HT.4)한 분말의 조사한 모든 Fe³⁺: Ba²⁺와 pH에 따른 자기이력 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 pH≈8인 경우에는 α-Fe₂O₃상의 존재로 인해서 pH≈10 일 때보다 상대적으로 작은 자화 값과 큰 보자력 값을 나타 내었으며 Fe³⁺: Ba²⁺의 상대적인 양에 따라서 큰 자기적인 성 질의 변화를 보였다. 또한 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양이 증가함에 따라 자화 값이 증가하였고 보자력 값은 감소하였으며, 산소분위기 (HT.4, 5, 6)에서 열처리 한 분말보다 공기중(HT.1, 2, 3)에 서 열처리 한 분말이 보자력과 자화 값이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. 그러나 pH≈10인 경우에는 Fe³⁺: Ba²⁺에 따 ≪연구논문≫ 공침법으로 합성한 바륨 페라이트 (BaM)의 형성과 자기적 성질에 미치는 금속이온 몰 비 – 백인승·남인탁 – 213 –



Fig. 6. FESEM micrograph of BaM powder obtained at different pH (Fe³⁺: Ba²⁺ = 12 : 1.5, 800 °C, 2 hrs, HT.4: Furnace cooling after heat treatment in O₂). (a) pH \approx 8, (b) pH \approx 10.



Fig. 7. Hysteresis curves of BaM powder obtained at different pH (Fe³⁺: Ba²⁺ = 12 : 1.5, 800 °C, 2 hrs). (a) pH \approx 8, (b) pH \approx 10.



Fig. 8. Hysteresis curves of BaM powder obtained at different pH and Fe^{3+} : Ba^{2+} (800 °C, 2 hrs HT.4: furnace cooling after heat treatment in O₂). (a) pH \approx 8, (b) pH \approx 10.

Table I. Magnetic properties of the samples as a function of the relative amount of Fe^{3+} : Ba^{2+} and heat treatment conditions at pH \approx 8 ($H_{max} = 10$ kOe).

- 2+ - 2+	Heat treatment	1	2	3	4	5	6
Fe^{3+} : Ba ²⁺							
13.6 : 1.7	σ (emu/g)	44.5	44.2	42.4	42.2	43.1	42.9
	H_C (Oe)	3720	3490	3330	3920	3710	3260
12 : 1.5	σ (emu/g)	32.5	31.6	20.9	30.1	31.8	23.1
	H_C (Oe)	5250	5200	5170	5210	4880	4900
10.4 : 1.3	σ (emu/g)	30.6	26.6	12.6	26.8	17.5	10.5
	H_C (Oe)	5320	5290	5100	5250	4670	4780
8:1	σ (emu/g)	19.5	12.2	2.5	16.5	15.3	2.3
	H_C (Oe)	4830	4790	4300	4530	4250	2320

Table II. Magnetic properties of the samples as a function of the relative amount of Fe^{3+} : Ba^{2+} and heat treatment conditions at pH \approx 10 ($H_{max} = 10$ kOe).

Fe ³⁺ : Ba ²⁺	Heat treatment	1	2	3	4	5	6
13.6 : 1.7	σ (emu/g)	52.6	54.9	54.4	55.7	53.6	52.7
	H_C (Oe)	4150	3910	3910	4430	4400	4400
12:1.5	σ (emu/g)	52	51.7	50.9	54.6	53.1	52.4
	H_C (Oe)	3950	3690	3710	4310	4070	4260
10.4 : 1.3	σ (emu/g)	49.8	47.3	46.7	50.3	50.3	49.3
	H_C (Oe)	3450	3240	3260	3900	3750	3850
8:1	σ (emu/g)	50.4	43.6	42.9	51.6	51.2	48.1
	H_C (Oe)	3550	3380	3360	3910	3770	3940

라 큰 변화는 나타내지 않았으며, Fe의 존재와는 상관없이 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양이 증가함에 따라 보자력과 자화 값 모두 소폭으로 증기하였다. 또한 공기중(HT.1, 2, 3)에서 열처리 한 분말보다 산소분위기(HT.4, 5, 6)에서 열처리 한 분말이 보자 력과 자화 값이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. pH≈8일 때 가장 큰 보자력을 나타내었으며(5.3 KOe), pH≈10일 때에 는 가장 큰 자화 값(55.7 emu/g)을 나타내었다. Table I과 Table II에는 VSM으로 분석한 모든 시료들의 자기적 성질을 정리하여 나타내었다.

IV. 결 론

Fe³⁺: Ba²⁺몰 비가 8일 때 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양을 조절하고 열처리 조건과 pH의 변화에 따라 공침법으로 합성한 M-type 바륨페라이트의 결정구조와 자기적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

pH≈10인 경우에는 열처리 조건이나 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양에 따라서는 큰 영향 없이 M-type 바륨 페라이트 단일상을 합성 할 수 있었다. 분말의 표면 분석 결과 입자의 크기는 보통 50~200 nm 이었으며, 입자는 불규칙한 판상의 형태를 나타내 었다. 자기적 성질에 있어서는 pH≈8일 때에는 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양과 열처리 조건에 따라 보자력과 자화 값의 변화가 크게 나타났으며 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양이 증가할수록 자화 값은 증가 하였으나 보자력 값은 대체적으로 감소하는 경향을 보였다. pH≈10일 때에는 금속이온의 상대적인 양에 따라 보자력과 자 화 값이 큰 변화가 없었으나 Fe³⁺와 Ba²⁺의 양이 증기할수록 보자력과 자화 값 모두 소폭 증가하였으며, 열처리 조건에서 는 HT.1과 HT.4에서 비교적 큰 보자력과 자화값을 나타내었 다. pH≈8인 경우에는 pH≈10인 경우보다 대체로 보자력 값 이 크고 자화 값이 작게 나타났으며 pH≈10인 경우에는 pH≈ 8인 경우 보다 자화 값이 크고 보자력 값이 작게 나타났다.

참고문헌

- X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, and J. Ding, J. Magn. Magn. Mater., 184, 344 (1998).
- [2] T. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., 21, 1480 (1985).
- [3] V.B. Bregar, IEEE Trans. Magn., 40, 1679 (2004).
- [4] K.K. Mallick and Philip Shepherd, Roger J. Green, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 2045 (2007).
- [5] J. Matutes-Aquino, S. D1az-Castanon, M. Mirabal-Garc1a, and S.A. Palomares-Sanchez, J. Script. Mater., 42, 295 (2000).
- [6] Silvia E, Jacobo, Leonardo Civale, and Miguel A. Blesa, J. Magn. Magn. Mater., 260, 37 (2003).
- [7] Osami Abe and Masayuki Narita, J. Solid. State. Ionic., 101, 103 (1997).
- [8] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue, and Z. He, J. Magn. Magn. Mater., 301, 383 (2006).
- [9] X. Liu, J. Wang, L.-M. Gan, and S.-C. Ng, J. Magn. Magn. Mater., 199, 452 (1992).
- [10] D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, and R.P. Das, J. Mater. Chem. Phys., 86, 132 (2004).
- [11] M. El-Hilo, H. Pfeiffer, K. OGrady, W. Schuppel, E. Sinn, P. Gornert, M. Rosler, D.P.E. Dickson, and R.W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater., **129**, 339 (1994).
- [12] H. Sozeri, J. Magn. Magn. Mater., 321, 2717 (2009).
- [13] H. Sakai, K. Hanawa, and K. Aoyagi, IEEE Trans. Magn., 28, 3355 (1992).
- [14] S.E. Jacobo, C. Domingo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente, and M.A. Blessa, J. Mater. Sci., 32, 1025 (1997).
- [15] U. Topal, H. Ozkanb, and L. Dorosinskii, J. Alloy. Comp., 428, 17 (2007).
- [16] S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf, and D. Rodrigues, J. Magn. Magn. Mater., 238, 168 (2002).
- [17] M. Radwan, M.M. Rashad, and M.M. Hessien, J. Mater. Proc. Tech., 181, 106 (2007).
- [18] M.M. Rashad, M. Radwan, and M.M. Hessien, J. Alloys. Comp., 453, 304 (2008).

[19] H.-F. Yu and P.-C. Liu, J. Alloys. Comp., 416, 222 (2006).
[20] S.R. Janasi, D. Rodrigues, M. Emura, and FJ.G. Landgraf,

Phys. Stat. Sol., **185**, 479 (2001). [21] H.-S. Shin, J. Kor. Ceram. Soc., **34**, 1045 (1997).

Effects of Metal Ions Mole Ratio, pH and Heat Treatment Condition on the Magnetic Properties and Formation of Co-precipitated M-type Barium Ferrite Powders

In Seung Baek and In Tak Nam*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received 7 October 2009, Received in final form 20 November 2009, Accepted 21 November 2009)

M-type barium ferrite (BaFe₁₂O₁₉) powders were synthesized through the co-precipitation method. Starting material composition Fe^{3+} : Ba²⁺ mole ratio was fixed as 8 and the relative amount of Fe^{3+} and Ba²⁺ was controlled. Structure and magnetic properties and powder morphology were investigated using XRD, SEM, VSM. Powder showing high coercivity and small magnetization was obtained at pH8 and Fe^{3+} : Ba²⁺ of 12 : 1.5. Small magnetization value was originated from the existence of α -Fe₂O₃. Single-phase M-type barium ferrite were obtained regardless of the heat treatment condition and the amount of Fe^{3+} and Ba²⁺ at pH \approx 10. The largest value of magnetization (55.7 emu/g) under investigation were obtained when Fe^{3+} : Ba²⁺ of 13.6 : 1.7 and furnace cooled powder in O₂. Particle size of powder was in the range of 50~200 nm.

Keywords : M-type barium ferrite, co-precipitation, metal ions mole ratio, pH, Heat treatment condition