

박 상하\*, 김 한근, 사공 건  
(동아대학교 전기공학과)

Synthesis of Ferroxplana Y-type(Ni<sub>2</sub>Y) Magnetic Particles

S.H. Park\*, H.G. Kim & G. Sa-Gong  
(Dept. of Electrical Engr., Dong-A Univ.)

(Abstract)

It has been prepared by a coprecipitation method for Ferroxplana Ni<sub>2</sub>Y (Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>) magnetic particles, which is one of the Hexagonal ferrite. The coprecipitates were synthesized by adding aqueous solution of BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(of which the mole ratio is Ba<sup>2+</sup>:Ni<sup>2+</sup>:Fe<sup>2+</sup> = 1:1:6) to a mixture of NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. The shape of Ferroxplana Ni<sub>2</sub>Y magnetic particles obtained at the calcined temperature 1,100(°C) was hexagonal plate-like, average particle size was 2(μm), and aspect ratio was more than 7.

1. 서론

Ferroxplana의 합성 및 특성에 관한 연구는 Jonker 등<sup>1)</sup>에 의하여 처음 연구되었으며, 이들에 대한 구조, 성분, 전자기 특성 및 응용 등에 대한 각종 연구<sup>2-3)</sup>가 진행되고 있다. 특히 최근에는 높은 고주파대의 전파흡수체로 이용하려는 연구가 제안되고 있다.<sup>4)</sup>

대부분의 육방정 산화철은 c축을 자화용이축으로 하고 있다. 그러나 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>(A=Ba 또는 Sr, B=2가 전이금속)의 화학식으로 나타내어지는 Y형 Ferroxplana는 상온에서 c면(basal plane)이 자화용이면인 재료로서 바륨과 니켈이 사용될 경우 간단히 Ni<sub>2</sub>Y라 표기한다.

지금까지 주로 고상반응법으로 제조된 Y형 Ferroxplana에 관해 연구되어 왔으며<sup>1-2,5)</sup>, 기초적인 물질 연구는 단결정의 제조법인 flux법<sup>3)</sup>이 이용되어 왔다. 그러나 공침법<sup>6-7)</sup>에 의한 Ni<sub>2</sub>Y의 합성에 대한 연구는 보고 되지 않아 본 연구에서는 전파흡수체로 사용하기 위한 기초 연구로서 Y형 육방정 페라이트 Ni<sub>2</sub>Y분체를 합성하고 그들의 최적 조건들을 조사하였다.

2. 시료 제작 및 측정

본 연구의 출발 원료로는 특급의 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O와 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 그리고 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 사용하였으며, Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 이온의 몰비가 1:1:6이 되게 수용액 상태로 만든 후 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 적하시키며 산화-공침반응을 시켰다. 그림 1에서 나타난 것처럼 적정비로 칭량된 혼합물을 플라스크에 넣고 70(°C)에서 4시간 동안 교반을 행하며 pH 13이상에서 공침시켰다. 이때 침전물에 용해되어 있는 NaCl과 알칼리를 증류수로 충분히 세척하고 원심분리기로 여과한 후 80(°C)의 진공 건조기 내에서 24시간 건조하였다. 이들 분말에 대해 TG-DTA(Shimadzu社 DT-30)를 사용하

여 열화학 반응 및 중량 감소를 조사하였으며, 각종 온도에서 열처리된 분말의 상분석을 행하기 위해 Rikagu社의 XRD로써 회절 분석을 행하였다. 이때의 조건은 Cu-Kα, 30(KV), 17.5(mA), time constant:1, scanning speed:2(°/min)이었다. 아울러 SEM으로 미세 구조를 관찰하였다.

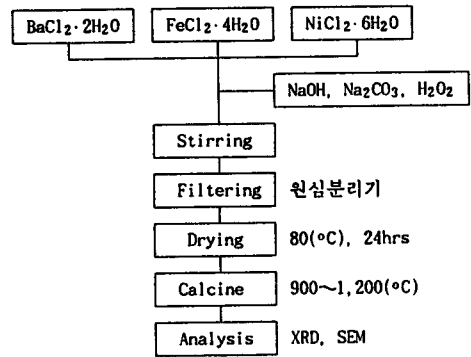


Fig. 1. Flow chart for preparation of Ni<sub>2</sub>Y

3. 실험 결과 및 검토

그림 2(a)(b)는 Ni<sub>2</sub>Y에 대한 JCPDS File이 없어 결정 구조가 같은 기존의 Zn<sub>2</sub>Y와 Ni<sub>2</sub>Y의 피크를 비교하여 Ni<sub>2</sub>Y의 생성을 확인하기 위하여 Zn<sub>2</sub>Y에 대한 회절 pattern을 나타낸 것으로 Zn<sub>2</sub>Y의 이론치 및 본 연구에서 Ni<sub>2</sub>Y와 동일한 방법으로 제조한 Zn<sub>2</sub>Y의 회절 분석 결과 그들의 pattern 및 2θ가 거의 일치하였다.

그림 3(a)(b)(c)(d)(e)는 900(°C)~1,200(°C)를 100(°C)간격으로 하소시킨 Ni<sub>2</sub>Y에 대한 X선 회절 분석 결과이다. 동일한 방법과 동일한 조건으로 제조한 Ni<sub>2</sub>Y(d)와 Zn<sub>2</sub>Y(그림 2(b))의 피크를 비교한 결과 회절 pattern 및 2θ가 거의 일치함으로써 Ni<sub>2</sub>Y상이 합성되었음을 알 수 있었다.

그림 3에서, 하소하지 않은 침전물에서는 비정질상 및 BaCO<sub>3</sub> 피크만이 나타나고 있으나, 900(°C)에서 하소한 분말에서는 Ni<sub>2</sub>Y, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> 및 NiO상이 혼재되어 나타나고 있다. 1,000(°C)의 경우 Ni<sub>2</sub>Y 주피크가 나타나고 있으며, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상과 NiO상이 혼재해 있다. 1,100(°C)에서 하소한 시료는 대부분이 Ni<sub>2</sub>Y상이지만 일부 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상이 계속

남아 있었으며, 1,200(°C)이상에서도 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상이 조금 나타났다. 따라서 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상이 혼재하지 않는 완전한 단일상의 Ni<sub>2</sub>Y의 합성을 위해서는 보다 더 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

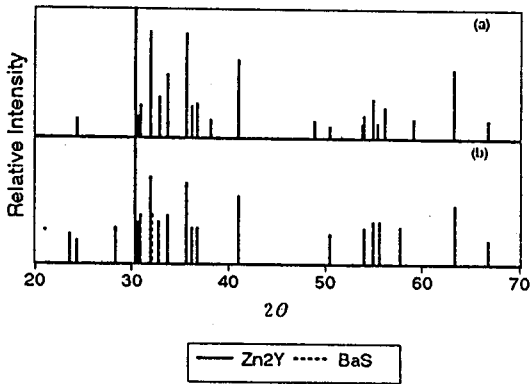


Fig. 2. XRD patterns of Zn<sub>2</sub>Y  
(a) Theoretical Zn<sub>2</sub>Y  
(b) Experimental Zn<sub>2</sub>Y (calcined at 1,100°C)

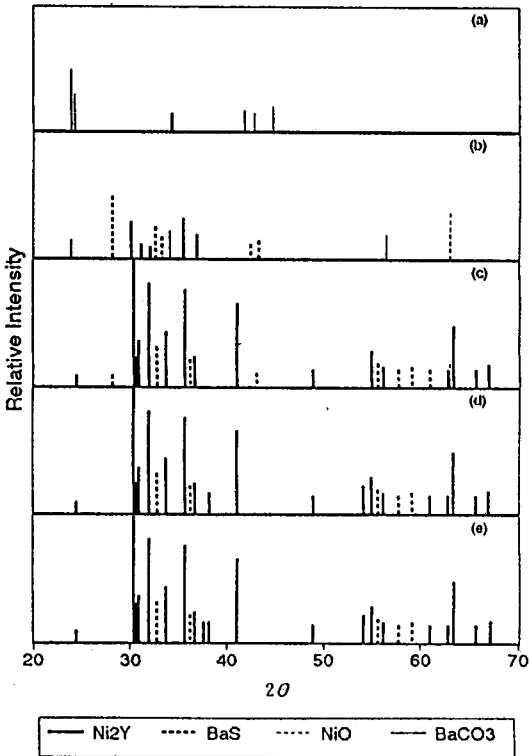


Fig. 3. XRD patterns of the coprecipitates calcined at various temperatures for 2hrs.  
(a) Coprecipitates of Ni<sub>2</sub>Y  
(b) 900(°C) calcined Ni<sub>2</sub>Y  
(c) 1000(°C) calcined Ni<sub>2</sub>Y  
(d) 1100(°C) calcined Ni<sub>2</sub>Y  
(e) 1200(°C) calcined Ni<sub>2</sub>Y

그림 4는 합성된 침전물에 대해 상온에서 1,000(°C)까지 TG-DTA를 측정한 것이다. TG곡선에서 300(°C)까지 약 6% 정도로 1차 분해를 하고 650(°C)부근에서 2차 분해가 일어나 중량 감소를 보이고 있다. 한편 DTA곡선에서는 90(°C)부근에서 흡착수에 의한 흡열 반응을 볼 수 있으며, 또 150(°C)부근에서 δ-FeOOH가 α-FeOOH로의 변태에 따른 발열과 300(°C)부근에서 α-FeOOH의 탈수에 의한 흡열, 또 350(°C)부근에서 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 880(°C)부근에서 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Ni<sub>2</sub>Y의 결정상들이 생성되는 과정을 보여 주고 있으며, 이들 반응은 900(°C)의 X선 회절 분석 결과와 거의 일치하고 있다.

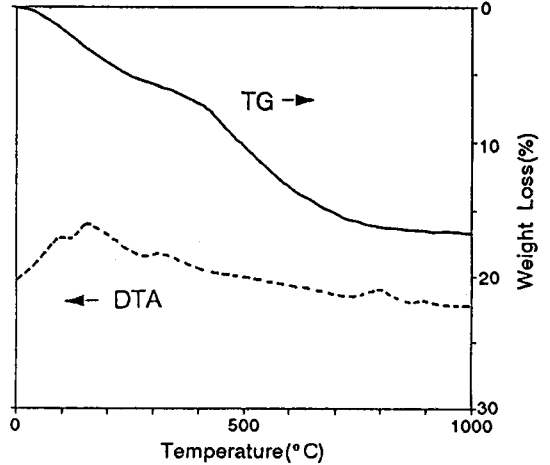
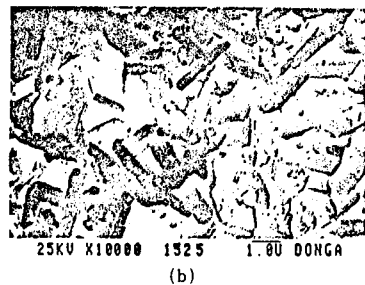
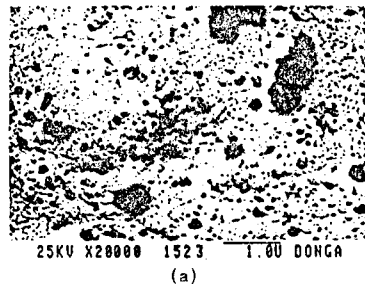


Fig. 4. TG-DTA analysis of coprecipitates.

그림 5(a)는 하소하지 않은 침전물에 대해서, 그림 5(b)(c)(d)는 1,000, 1,100 및 1,200(°C)의 각 온도에서 하소한 분말에 대한 주사 전자현미경(SEM)사진이다. 그림(a)에서 보는 바와 같이 Ni<sub>2</sub>Y 침전물은 비결정질 미립자들로 응집되어 있다. 그런데 1,000(°C)부터는 Ni<sub>2</sub>Y상의 육각판상이 나타나기 시작하여 1,100(°C)에서는 대부분이 육각판상임을 관찰할 수 있었다. 이때의 입자의 평균 크기는 약 2(μm)이었고, 판상비는 약 7이었다. 이러한 현상은 1,200(°C)에서도 볼 수 있었으며, 두께가 더 두꺼워졌다.



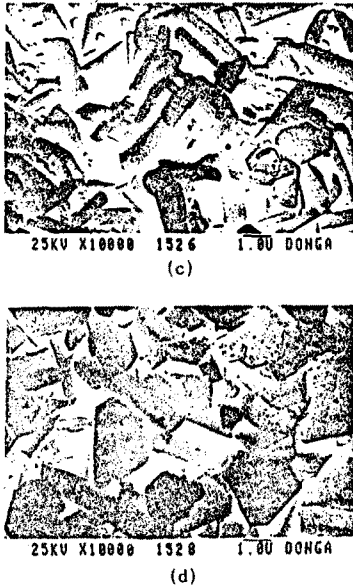


Fig. 5. SEM micrographs of the coprecipitates calcined at various temperatures for 2hrs.

- (a) coprecipitates (b) 1,000(°C)  
 (c) 1,100(°C) (d) 1,200(°C)

그림 6은  $Fe^{3+}$  이온의 변화량에 따른  $Ni_2Y$ 상의 생성율( $\alpha$ )을 식(1)에 의해 계산하여 나타낸 것이다. Ferroxplana  $Ni_2Y$ 의 화학양론조성식( $Ba_2Ni_2Fe_{12-x}O_{22}$ )에서  $x$ 를 -0.2~1로 변화시키면서  $Ni_2Y$ 의 생성율을 관찰한 결과  $x=1$ 일 때가 가장 낮게 나타났으며  $Fe^{3+}$  이온의 양이 증가할수록  $Ni_2Y$ 상의 생성율도 증가하였다. 그러나  $Fe^{3+}$  이온의 양이 이론적인 화학양론조성( $Ba_2Ni_2Fe_{12}O_{22}$ )을 조금 초과한 경우 즉,  $x=-0.2$ 일 경우  $Ni_2Y$ 상의 생성율은 거의 변화가 없었다.

$$\alpha = \frac{I_y}{I_y + I_o} \times 100(\%) \quad \text{----- (1)}$$

$I_y$  : Y형 주피크  
 $I_o$  :  $BaFe_2O_4$ 의 주피크

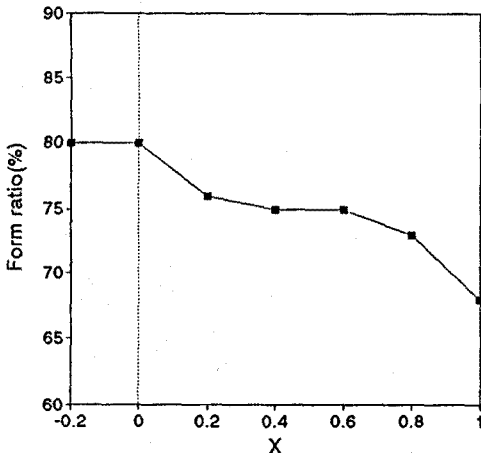


Fig. 6. Form ratio of Ferroxplana  $Ni_2Y$  magnetic particles

#### 4. 결론

공침법에 의해 합성한 Ferroxplana  $Ni_2Y$ 의 자성 분체에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1,000(°C)에서 Y형의 주피크가 나타나기 시작하여 1,100(°C)이상에서는 육각판상 Y형의 회절 pattern을 얻을 수 있었다.
- TG-DTA를 측정한 결과 880(°C)부근에서  $BaFe_2O_4$  및  $Ni_2Y$ 의 결정상들이 생성되는 과정을 보여 주었으며, 900(°C)의 X선 회절 분석 결과와 거의 일치하였다.
- 1,100(°C)에서 2시간 열처리한 시료의 경우 입자의 평균 크기는 약 2( $\mu m$ ), 판상비는 약 7이었다.
- Ferroxplana  $Ni_2Y$ 의 화학양론조성식( $Ba_2Ni_2Fe_{12-x}O_{22}$ )에서  $x=0$ 일 때  $Ni_2Y$ 상의 생성율이 가장 높았다.

#### < References >

1. G.H. Jonker et al., "Ferroxplana Hexagonal Ferromagnetic Iron-oxide Compounds for very High Frequencies", Philips Tech. Rev. 18[6] pp.145~154 (1956)
2. M. Sugimoto, "Properties of Ferroxplana-type Hexagonal Ferrites", pp.393~440 in Ferromagnetic Materials, Vol 3, Ed. by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982.
3. N. Nomoza et al., "Magnetic Structure of  $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$  ( $x=0-1.0$ )", J. Phys. Soc. Japn. 54[2] pp.771~780 (1985)
4. 内藤 喜之, "電波吸收體", オ-ム社, 東京, 1987.
5. A. Collomb, et al., "Cobalt Location in the Y-type Hexagonal Ferrite:  $BaCoFe_6O_{11}$ ", Mat. Res. Bull. 24[4] pp.453~458 (1989)
6. H. Hibst, "Hexagonal Ferrite from Melts and Aqueous Solutions, Magnetic Recording Materials", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21. pp.270~282 (1982)
7. W. Roos, "Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite", J. Amer. Cer. Soc., 63[11-12] pp.601~603 (1980)