

수열합성에 의한 Ba-Ferrite 의 형성조건

이경희 · 이병하 · 윤갑중
명지대학교 요업공학과
(1985년 6월 13일 접수)

Conditions for the Formation of Ba-Ferrite by Hydrothermal Synthesis

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Kab-Joung Yoon

Dept. of Ceramic Eng., Myong Ji University

(Received 13 June, 1985)

ABSTRACT

This study deals with the conditions for the Formation of Ba-Ferrite by Hydrothermal synthesis Suspensions Containing either iron (III) hydroxide or hydroxide oxide and barium ions were subjected to autoclavings at various temperatures from 150 to 300 °C

A ferromagnetic precipitate $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ consisting of hexagonal plate-like particles was obtained by suitable combination of temperature and concentration of KOH

1. 서 론

영구자석으로 널리 사용되고 있는 Ba-Ferrite 는 1938 年 Adelskold¹⁾ 가 그 조성과 결정구조를 밝힌 이후 1952 年 Went²⁾ 가 그 자기특성을 연구하므로써 산화물자성 재료로 등장하였다.

Ba-Ferrite 는 높은 보자력과 큰 일축자기 이방성을 가지고 있으며 합금계 자석과 비교하여 전기 저항성이 크고 화학적으로 안정하므로 영구자석으로 널리 사용되고 있다. Ba-Ferrite 제조법에는 분말야금법³⁾과 보다 미분체의 분말을 제조하기 위하여 $BaCl_2$, $FeCl_3$ 및 $Fe(NO_3)_3$ 등을 출발 원료로하여 그 침전물을 이용하여 합성하는 화학침전법⁴⁾ 및 수열합성법⁵⁾ 등이 있다. Ba-Ferrite 의 수열합성은 1969년에 Takada Kiyama, Bando, Shinjo 에 의해서 최초로 시도되었다. 수열합성법은 반응조건 즉 적당할 pH, 온도, 금속염 및 알카리 용액의 농도에 따라 Ba-Ferrite 의 자성과 입자형태가 매우 다르게 나타난다고 보고 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 150 °C 부터 300 °C 까지의 온도영역에서 Ba-

Ferrite 의 최적 형성조건을 구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발물질은 특급의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 시약을 사용하였으며 suspension 액은 다음과 같이 준비하였다. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 12.8 mmol 과 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.6 mmol 을 15 ml 의 증류수에 넣어 완전히 용해시킨 후 일정량의 KOH 를 pH 조절제로 넣어 침전물을 만들었다. 이때 KOH 첨가량은 $KOH/totalCl^-$ 을 R 값으로 표시한 것에 준한 여러가지 mol 비로 조절하였다. 이와 같이 만든 suspension 액의 용적을 증류수를 사용하여 25 ml 로 만들어 주었다. 이때 합성분위기는 N_2 gas 유통하에 행하였다. 이 suspension 액 25 ml 진양을 tetrafluoroethylene tube 에 넣고 5 °C/min 의 가열속도로 원하는 온도까지 승온시켜 150 °C(120 Psi)부터 300 °C(880 psi)까지 50 °C 간격으로 각각의 온도에서 12 시간동안 수열합성시켰다. 이때 실험장치로 사용한 autoclave 는 美國 Parr 社製인 Monnel 합금으로 된 Bamb Assembled Type Model No. 4821 을 사용하였다. 이와 같은 여러

가지 조건으로 합성한 생성물을 여과 수세하였으며 이 과정에서 미반응 Ba(OH)₂를 제거하기 위해 1 N-HClO₄ 용액으로 세척한 후 건조시켜 고순도이며 미분의 Ba-Ferrite powder를 얻었다. 이와 같이 합성된 Ba-Ferrite powder 내의 불순물 혼입 여부와 결정성을 조사하기 위하여 X-선회절분석을 행하였으며 결정형과 결정크기를 비교하기 위하여 SEM 관찰을 하였다. 또한 합성된 Ba-Ferrite 내의 Cl⁻ion 혼입 여부를 조사하기 위하여 EDX 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fe(OH)₃와 Ba(OH)₂의 용해도와 pH 관계를 나타내 보면 Fig. 1과 같다. 그림으로부터 Fe(OH)₃는 pH7 이상부터 침전하지만 Ba(OH)₂는 pH 13 이상에서 침전이 이루어진다. 그러므로 Fe(OH)₃나 Ba(OH)₂를 침전시키기 위해서 pH를 13이상으로 유지해줄 필요가 있어 pH 조절제로 KOH를 사용하였다. Table 1은 온도와 R 값 변화에 따른 생성물들의 변화를 나타낸 것이다. R 값 0.9에서는 전 영역에서 α-Fe₂O₃만이 생성되었으나 R 값 1.5에서는 250 °C 부터 R 값 2, 3에서는 200 °C 부터 Ba-Ferrite가 생성되었다. 특히 R 값 4에서는 150 °C 부터 300 °C까지의 전 온도영역에서 Ba-Ferrite가 생성되었으며 R 값 4.5에서도 전 영역에서 Ba-Ferrite가 생성되었지만 X-선회절분석 결과에 의하면 Ba-Ferrite의 결정성이 R=4에서 보다 좋지 못한 것으로 나타났다. Fig. 2는 합성된 시료내에 Ba-Ferrite 이외에 불순물이 혼입되어 있는 경우 (R=3 170 °C)와 순수한 Ba-Ferrite로만 되어 있는 시료 (R=3 200 °C)에 대한 DT-TG 분석 결과이다. 그림에서 120 °C 부근의 흡열 peak는 철염과 알칼리와의 반응에서 생성된 비결정의 침전물 Fe₂O₃·nH₂O의 흡착수 탈수에 의한 것이며 290 °C의 흡열 peak는 결정수의 탈수에 의한

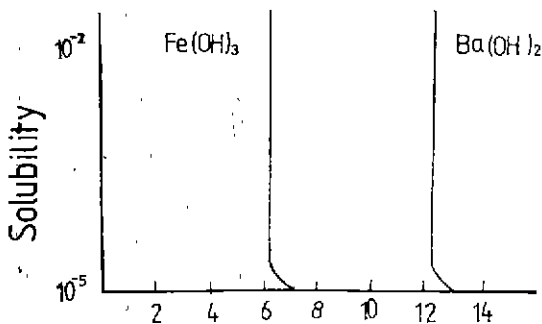


Fig. 1. Relation of solubility and pH

Table 1. The Formation of the Products in Terms of R and Temperature

Temp R*	150	200	250	300
0.9	C	C	C	C
1	C	C	C	A
1.5	B	B+C	A	A
2	B	A	A	A
3	B	A	A	A
4	A	A	A	A
4.5	A	A	A	A

R=KOH/total Cl⁻ A: BaO·6Fe₂O₃
 B: BaO·4.5Fe₂O₃ C: α-Fe₂O₃

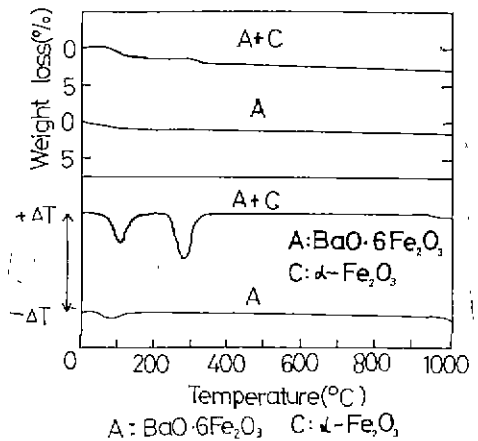


Fig. 2. Differential thermal analysis curves products.

peak이다. 그리고 순수한 Ba-Ferrite로만 구성되어 있는 생성물은 DTA 상에 흡착수의 탈수로 인한 흡열 peak 외에 아무런 peak도 존재하지 않았으며 TG 상에도 흡착수의 탈수로 인한 감소 이외에 아무런 변화가 없었다. 합성된 시료의 X-선회절분석 결과를 보면 Fig. 3과 같다. I의 X-선회절도는 Cu target에 의한 Ba-Ferrite의 standard chart을 얻기 위하여 BaCO₃와 Fe₂O₃를 잘 혼합한 후 1200 °C에서 12시간 동안 소성하여 합성한 시료에 대한 X-선회절분석 결과로써 Ba-Ferrite와 더불어 α-Fe₂O₃와 BaO·2Fe₂O₃가 같이 검출되었다⁶⁾. II, III, IV의 X-선회절도는 수열합성법을 이용하여 250 °C에서 12시간 동안 R 값 1, 1.5,와 4에서 autoclaving하여 합성한 powder를 X-선회절분석한 것으로서 R 값 1에서는 α-Fe₂O₃만 검출되었으며 R 값 1.5와 4에서는 순수한 Ba-Ferrite의 peak만이 존재하였다. 상온에서 일정량의 BaCl₂·2H₂O와

Table 2. Final Products in Terms of Rvalue and pH

Rvalue	0.9	1	1.5	2	3	4	4.5	5	6
pH	1.83	6.55	13.78	13.85	13.90	13.94	13.96	13.98	14
Final Products by X-ray	C	C	A	A	A	A	Small A	Small A	Small A

C: α -Fe₂O₃ B: BaO·4.5Fe₂O₃ A: BaO·6Fe₂O₃

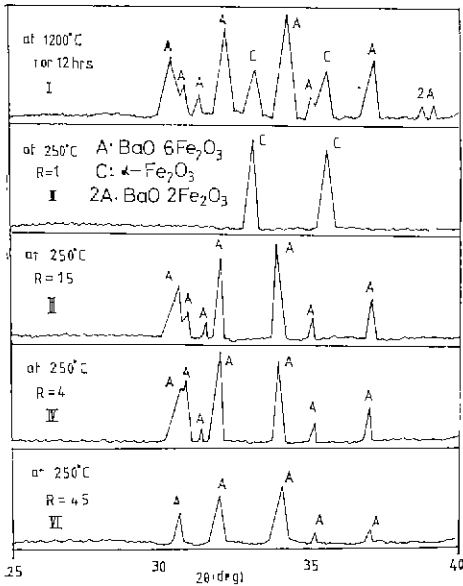


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of BaO·6Fe₂O₃

FeCl₃·6H₂O 용액을 pH를 달리한 KOH 용액에 넣어 공침시킨후 그 공침전물을 각각 900 °C에서 2시간동안 소성한 시료의 X-선회절분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에 의하면 R값 1.5와 1을 경계로 해서 suspension의 pH는 산성에서 강알칼리로 넘어가게 되며 Ba-Ferrite의 최적 생성 영역은 R값 1.5 이상부터 4까지의 영역임을 나타내 주고 있다. R값 1이하 즉 산성 조건하에서 Ba-Ferrite의 생성이 이루어지지 않는 이유는 Ba²⁺ 이온의 침전과 관계가 있으며 R값 4.5 이상에서 R값 4보다도 반응성이 좋지 않게 나타나는 것은 그 원인이 확실치 않아 앞으로 검토의 대상이 된다. 본 수열합성 방법으로 Ba-Ferrite가 완전히 합성되는 것으로 밝혀진 조건 즉 250 °C에서 R값 2, 3, 4에서 합성한 Ba-Ferrite를 SEM 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 마와 같이 전체적으로 전형적인 얇은 육각판상 구조를 보여주고 있으며 R값의 증가에 따라 인경의 작은 감소를 볼수 있다. 그러

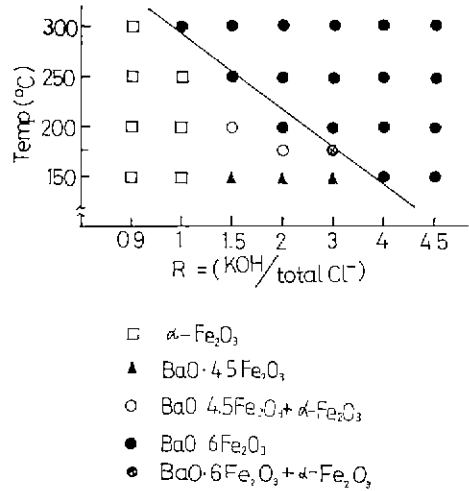


Fig. 5. Conditions for the formation of BaO·6Fe₂O₃ from suspensions containing various amounts of KOH

나 두께 변화는 감지할 수 없었다. 본 수열합성법으로 합성한 Ba-Ferrite 분말 내의 K⁺과 Cl⁻의 혼입 여부를 조사하기 위하여 250 °C에서 R값을 3, 4로 하여 합성한 시료를 EDX 분석한 결과 K⁺은 혼입되지 않았으며 AgNO₃를 사용하여 Cl⁻의 존재 여부가 확인될때 까지 온수로서 여과한 결과 Cl⁻의 혼입함량은 EDX의 분석결과 0.1wt% 이하로 나타나 주의깊게 잘 여과하던 거의 순수한 Ba-Ferrite가 합성된다는 것을 알수 있었다. Fig. 5은 출발물질을 염화물로 pH조절제를 KOH로 사용하여 수열합성법에 의한 Ba-Ferrite의 생성영역을 나타낸 것으로서 1975年 Massao KiYAMA⁴⁾에 의해 작성된 출발물질을 질산염으로 사용하고 pH조절제로서 NaOH를 사용하여 연구한 결과와 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 출발물질이 질산염인 경우와 비교하면 본 연구가 합성온도가 약간 높은 온도 쪽으로 치우치고 있으며 KiYAMA 등의 실험은 R값 4까지만을 정리하고 있으나 본 실험결과에서는,그 이상의 영역에서도 Ba-Ferrite의 생성이 이루어지고 있다는 점이다.

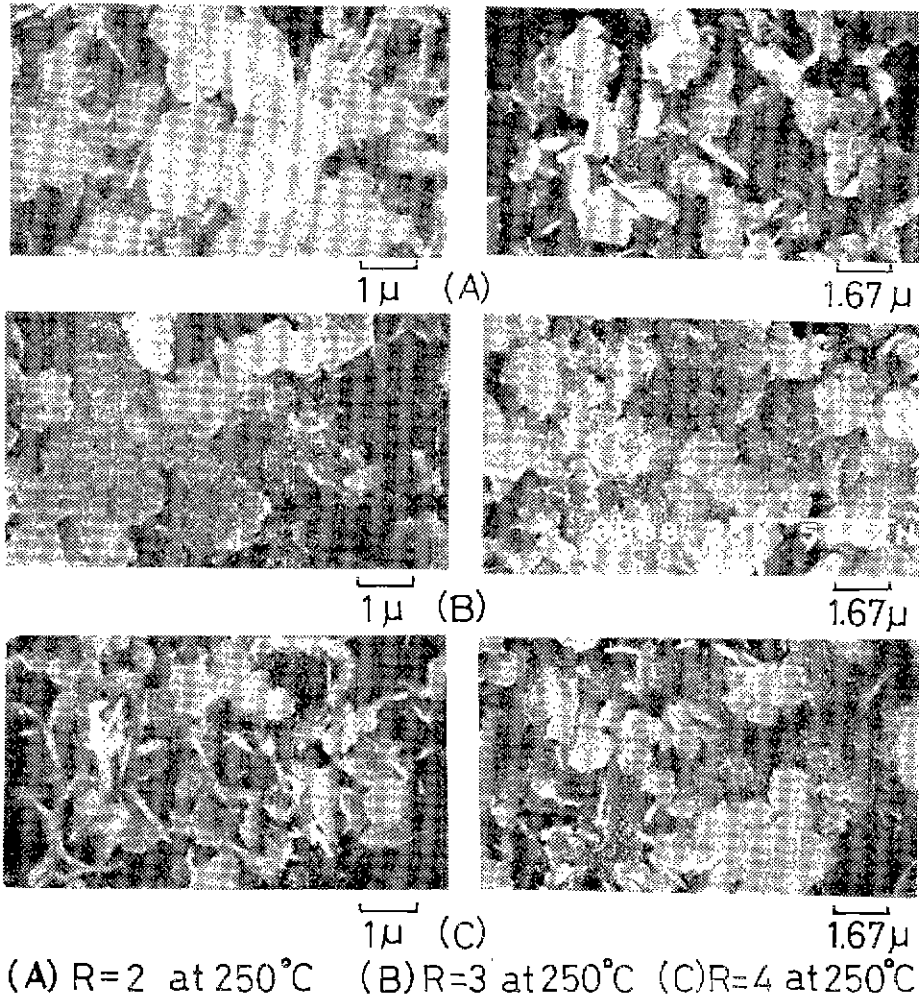


Fig. 4. SEM microphotographs of Ba-ferrite.

4. 결 론

본 수열합성법은 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 둘 출발물질로 한후 pH 조절제로 KOH 를 사용하여 여러가지 pH값 및 autoclaving 온도 변화에 따른 Ba-Ferrite 의 최적합성조건을 다음과 같이 규명하였다. 그 결과

1) R값 1 에서는 $300^\circ C$ 에서 R값 15 일 경우 $250^\circ C$ 에서 Ba-Ferrite 가 생성되며 R값 4, 5 가 되면 $150^\circ C$ 에서도 Ba-Ferrite 합성이 가능하였다.

2) Ba-Ferrite 의 생성은 비강자성 킴절물인 $BaO \cdot 4.5Fe_2O_3$ 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 보다 더 높은 온도에서 생성되었으

며 Ba-Ferrite 가 생성되는 온도는 R값의 증가에 따라 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) M. Erchak, Jr, I. Fankuchen and R. Warcd, "Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid Phase," *J. Appl. phys.*, **68**, 2085-2093 (1946)
- 2) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. Van Oosterhout, "Ferroxdure, A Class of Permanent Magnetic Materials," *philips Tech*

- Rev.*, **13** (72) 194-208 (1951~52)
- 3) Y. Goto and T. Takada. "Phase Diagram of the System BaO-Fe₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 150 (1960)
 - 4) K. Haneda, C. Miyakawa, and H. Kajima, "Preparation of High-Coercivity BaFe₁₂O₁₉," *J. Am Ceram. Soc.* **57**(8) 354-57(1974)
 - 5) M. Kiyama, "Conditions for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspensions," *Bull. Inst. Chem. Res, Kyoto Univ.*, **49** (7), 1855-1860 (1976)
 - 6) 吳在照, 山崎陽太郎, 佐藤實, "濕式法によるバリウムフェライトの合成と磁氣性." *電氣化學(日本)* **44** (2) 131-34 (1976)