

자기 조립법을 이용한 $BaFe_{12}O_{19}$ 의 제조 및 자성 특성에 대한 연구

최문희* · 유지훈^a · 김동환^a · 이혜문^a · 김수민 · 김양도
부산대학교 재료공학과 에너지재료 실험실,
^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부,

A Study on Magnetic Properties of $BaFe_{12}O_{19}$ Fabricated by Self-assembly Method

Moon Hee Choi*, Ji Hun Yu^a, Dong Hwan Kim^a, Hye Mum Lee^a,
Su Min Kim and Yang Do Kim

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
^aPowder Technology Group, Korea Institute of Materials Science, Sangnam-dong 66, Changwon-si, Korea
(Received October 6, 2009; Revised October 28, 2009; Accepted November 9, 2009)

Abstract Hexagonal barium ferrite ($BaFe_{12}O_{19}$) nano-particles have been successfully synthesised using self-assembly method. Diethyleneamine (DEA) surfactant was used to fabricate the micelle structure of Ba-DEA complex under various DEA concentrations. $BaFe_{12}O_{19}$ powders were synthesized with addition Fe ions to Ba-DEA complex and then heat treated at temperature range of 800~1000°C. The molar ratio of Ba/DEA and heat-treatment temperature significantly affected the magnetic properties and morphology of $BaFe_{12}O_{19}$ powders. $BaFe_{12}O_{19}$ powders synthesized with Ba/DEA molar ratio of 1 and heat-treated at 1000°C for 1 hour showed the coercive forces (iHc) of 4.84 kOe with average crystal size of about 200 nm.

Keywords : $BaFe_{12}O_{19}$; Self-assembly method; DEA

1. 서 론

육각판상형 바륨페라이트는 저렴한 가격으로 제조가 가능하고, 우수한 결정자기 이방성과 높은 보자력, 부식저항성 및 화학적 안정성을 나타내는 영구자석 소재이므로 고성능 자기 기록매체[1], 전자파 차폐재[2] 및 각종 소형 전동기 등에 많이 사용되고 있다. 특히 주 응용분야인 자기 기록매체용 자성 소재로 활용될 경우, 많은 양의 정보를 집적하기 위한 고집적화 혹은 소형화에 대한 기술수요가 증가하는 추세이기 때문에 기록매체의 주원료인 바륨페라이트의 자기적 특성 향상을 위한 여러 시도들이 요구되고 있는 실정이다.

육각판상형 바륨페라이트의 자기적 특성 향상을 위해서는 입자의 미세화에 의한 단일 자구 형성, 육각

판상의 입자 형상 제어 및 자성 입자들 간의 커플링 현상을 감소시켜야 한다. 현재까지의 연구동향에 의하면 육각판상형 바륨페라이트를 제조하는 방법으로서는 공침법(co-precipitation method)[3], 수열합성법(hydro-thermal synthesis)[4], 졸-겔 법(sol-gel process)[5], 저온 연소법(low-temperature combustion)[6] 등이 알려져 있으나, 이와 같은 방법에 의하여 제조된 바륨페라이트의 입자크기 및 형상 제어가 불안정하여 자기적 성능은 만족스럽지 못한 수준이다. 하지만, 계면활성제를 이용한 자기조립법은 계면활성제 분자의 특수한 구조로 인하여 큰 입자로 성장하지 못하기에, 미세한 페라이트 합성을 위한 용이한 방법이다[7].

따라서, 본 연구에서는 강염기성 계면활성제인 DEA(diethyleneamine)를 사용한 자기 조립법(self assembly method)을 이용하여 미세하며 균일한 육각

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2478; E-mail : yangdo@pusan.ac.kr]

판상형 바륨페라이트를 제조하여 자기적 특성을 향상시키기 위한 최적의 조건을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

미세한 육각판상 페라이트를 합성하기 위하여 사용한 실험방법은 그림 1과 같다. 미세하고 균일한 육각판상 형태의 바륨페라이트 제조를 위해 다음과 같은 방법으로 Ba-DEA complex를 합성하였다. 본 연구에서 사용한 제조방법은 Ba(NO₃)₂ 수용액 중에 DEA 농도를 적절히 제어하여 Ba 이온과 DEA가 micelle을 형성하고, Fe(NO₃)₃ 분말을 첨가하여 micelle의 외측 계면에서 Fe 이온과 반응이 용이하게 이루어지도록 유도하는 것을 특징으로 하고 있다. 합성 순서로는 Ba(NO₃)₂ 1 몰에 50°C 증류수 100 ml를 넣은 후, 자력교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 10분 동안 균일하게 교반함으로써 Ba(NO₃)₂ 수용액을 제조하였고, 수용액이 함유하는 Ba(NO₃)₂와 DEA와의 몰비가 각각 1:0.5, 1:1 및 1:1.5의 범위로 DEA 함량을 변화시키면서 Ba-DEA complex를 합성하였다.

화학 양론적인 바륨페라이트(BaFe₁₂O₁₉) 상을 얻기 위해 상기와 같이 제조된 각각 DEA 함량의 Ba-DEA complex에 12 몰의 Fe(NO₃)₃ 분말을 첨가하여

상온에서 유지하면 자기조립 반응에 의하여 침전물이 얻어졌으며, 얻어진 침전물은 증류수 및 알콜을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리에 의하여 용매와 침전물을 분리한 후, 다시 90°C에서 5시간 대기 중에서 건조함으로써 용매를 완전히 제어하였다. 건조된 침전물을 대기 분위기의 소결로에 장입하고 10 °C/min의 속도로 승온시켜 800 및 1000°C 온도조건에서 1시간 동안 유지함으로써 미세하고 균일한 육각판상 바륨페라이트가 합성되는 과정을 관찰하였다.

초기 침전물 및 각각 열처리 과정에서 형성된 반응 생성물의 결정구조를 조사하기 위하여 CuKα 파장 1.542 Å의 타겟을 이용한 X-선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 반응 생성물인 육각판상 페라이트의 자성 특성을 평가하기 위하여 열처리된 분말을 1.2 T 정렬자장으로 자장 배향하고, VSM(vibrating sample magnetometer)을 이용하여 정렬 자장에 평행한 방향으로 M-H곡선을 측정하여 자기 특성을 분석하였다. 또한 제조된 바륨페라이트 분말의 결정입도와 결정 형상을 분석하기 위하여 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 균일하고 미세한 육각판상 페라이

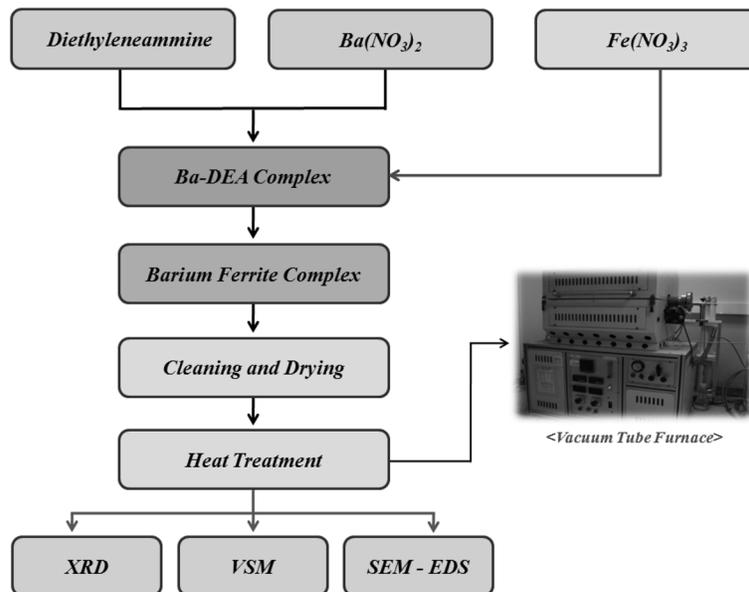


Fig. 1. schematic diagram of BaFe₁₂O₁₉ synthesis by self assembly method.

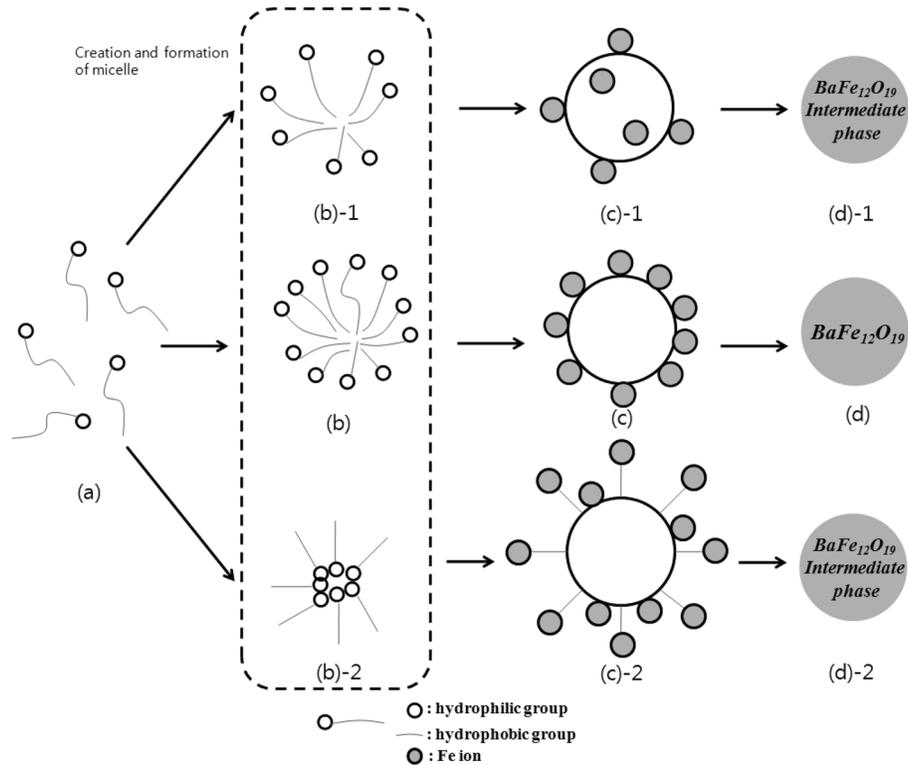


Fig. 2. schematic illustration of BaFe₁₂O₁₉ synthesis by self assembly method.

트를 제조하기 위하여 초기 출발분말 제조시 Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ 및 계면활성제(DEA)를 사용하였는데, 그림 2는 Ba-DEA complex 형성으로부터 BaFe₁₂O₁₉가 합성되는 과정을 설명해 주는 그림이다. Ba-DEA 착물(Ba-DEA complex)을 합성하기 위하여 본 실험에서 사용한 계면활성제인 DEA는 강염기인 착염 형성제로서 소수기 및 친수기 킬레이트를 두 개 가지고 있는 물질이다. 일반적으로 소수기 킬레이트는 수용액 중에서 친화력이 낮아서 내부로 응집하는 특성을 보인다. 일정 농도의 DEA를 Ba(NO₃)₂ 수용액에 첨가하게 되면, Ba 이온과 DEA는 결합하여 Ba 착물을 형성하고(a) 수용액을 교반하는 과정에서 착염의 자기조립반응에 의해 착물의 농도가 임계미셀농도(critical micellar concentration)에 도달하게 되면 핵성장을 하여 응집체인 미셀(micelle)을 형성하게 된다. 미셀의 형상은 구형으로써 미셀의 외측에는 친수기의 킬레이트(chelate)가 존재하게 되며, 미셀의 내부는 소수기 킬레이트가 응집하게 된다. 외부의 계(system)로부터 Fe 이온이 도입되면 친수기와

Fe 이온 간의 결합으로 점차 Ba-Fe complex 형성이 진행된다((b), (c)). 하지만, 상대적으로 저농도(Ba/DEA molar ratio=0.5)의 계면활성제 첨가는 느슨한 구조의 미셀을 형성하게 될 것이며((b)-1), 느슨한 구조의 미셀은 외부 계로부터 첨가된 Fe 이온이 미셀 내부로 들어가는 현상을 초래하게 되어((c)-1) 최종적으로 미셀이 팽창하게 되며, 안정적인 구형의 미셀구조가 형성되지 못한다((d)-1).

또한, 상대적으로 과농도(Ba/DEA molar ratio=1.5)의 계면활성제 첨가는 역미셀 구조를 유도하게 되고 소수기 킬레이트가 외부로 나오는 구조를 가진다((b)-2). 외부로 나온 소수기 킬레이트는 외부계로부터 첨가된 Fe 이온과 Ba 이온간의 합성시 결합을 일부 방해하는 작용을 하게 되어((c)-2) 정량적인 BaFe₁₂O₁₉ complex 합성이 이루어지지 않게 된다((d)-2). 적절한 농도(Ba/DEA molar ratio=1)로 합성한 Ba-DEA complex를 이용하여 Ba-Fe complex를 형성하였으며, 용액내에 잔존하는 불순물들은 반복 수세 과정을 거쳐 제거한 후, Ba-Fe complex를 일

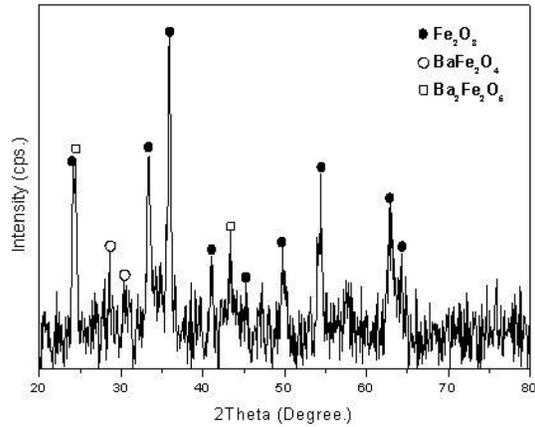


Fig. 3. XRD patterns of as-prepared powders.

정온도 이상에서 열처리를 실시하면 BaFe₁₂O₁₉ 상으로 합성된다(d)[8]. 따라서, 본 연구에서는 Ba/DEA 몰비를 적절히 제어하여 안정적인 micelle을 형성함으로써 미세한 단상의 육각판상 BaFe₁₂O₁₉ 상을 합성하고자 하였다.

Ba 이온에 대한 DEA의 몰비가 1이 되도록 제조된 Ba-DEA complex를 이용하여 12 몰의 Fe(NO₃)₃을 첨가한 후, 자기조립 반응에 의하여 얻어진 침전물을 90°C에서 5시간 대기 중에서 건조함으로써 용매를 완전히 제어하고 XRD에 의한 상분석을 실시한 결과는 그림 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 Ba-DEA complex 및 Fe(NO₃)₃ 사이의 자기조립 반응 및 건조과정을 거치면서 형성된 초기 침전물은 수십~수백 nm 크기의 Fe₂O₃ 및 Ba-rich 상들로 (BaFe₂O₄, Ba₂Fe₂O₅) 구성되어 있다. 단지 자기조립 반응에 의해서 바륨 페라이트가 합성되지는 않지만, 출발 물질로서 nano-scale 크기의 Fe₂O₃ 및 Ba-rich 분말들이 얻어짐으로서 저온 열처리에 의한 미세 바륨페라이트 합성의 전제조건을 확립한 것으로 판단된다.

또한, 상기와 동일한 방법에 의하여 Ba 이온과 DEA의 몰비가 각각 0.5, 1, 1.5 조건으로 변경시키면서 제조한 complex를 이용하여 자기조립법에 의하여 침전물을 형성하였으며, 각각의 침전물에 대하여 800~1000°C의 상대적으로 낮은 온도 구간에서 1시간 동안 열처리를 실시하여 바륨페라이트 합성을 시도하였다. 그림 4는 상기와 같이 몰비 및 열처리 조건을 변화시키면서 제조한 분말의 XRD 분석 결과이다.

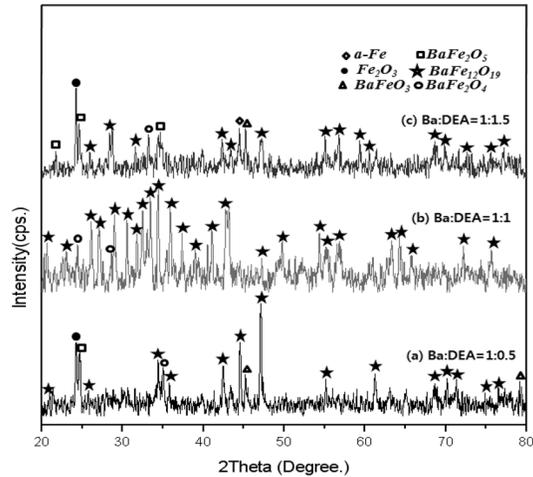


Fig. 4. XRD patterns of heat treated powders (a) Ba:DEA=1:0.5 (b) Ba:DEA=1:1 (c) Ba:DEA=1:1.5.

Ba-DEA complex 제조시 Ba 이온과 DEA의 몰비가 0.5 조건에서 제조된 침전물을 1000°C에서 열처리한 경우, 일부 BaFe₁₂O₁₉가 합성되기도 하였지만 다량의 미반응 Ba-rich 상들이 동시에 존재함을 알 수 있는데, 이는 초기 complex 형성시 Ba 이온과 DEA 사이에 불안정한 결합으로 인해서 BaFe₁₂O₁₉ 결정상으로 합성되지 못한 이온들이 BaFe₁₂O₁₉의 중간상을 형성함에 기인한 것으로 판단된다. 반면에, Ba 이온에 대한 DEA의 몰비를 1로 증가시키면 튼튼한 구조의 미셀이 형성이 되어 친수기 킬레이트와 외부 계로부터 유입된 Fe 이온과 반응하여, 몰비 0.5에서 생성되었던 중간상들이 나타나지 않았으며, 대부분 BaFe₁₂O₁₉ 단상으로 구성된 회절 피크를 얻을 수 있었다. Ba 이온과 DEA의 몰비를 1.5까지 증가시킨 후 1000°C에서 열처리를 하게 되면 DEA의 과잉 첨가로 인해 역미셀 구조의 Ba-DEA complex의 표면에 만들어진 소수기 킬레이트들로 인하여, Ba 이온과 결합하는 것을 부분적으로 방해하게 되어, 반응하지 못한 부분들이 각각의 Ba-rich, Fe-rich 상들로 존재하게 된다. XRD에 의한 상분석 결과에 의하면 초기 Ba-DEA complex 제조시 각각의 몰비를 1로 하는 것이 화학 양론적 BaFe₁₂O₁₉ 상을 합성할 수 있는 조건임을 알 수 있었다. XRD에 의한 상분석 결과에 의하면 초기 Ba-DEA complex 제조시 각각의 몰비를 1로 하는 것이 화학 양론적 BaFe₁₂O₁₉ 상을 합성할 수 있는 조건임을 알 수 있었다.

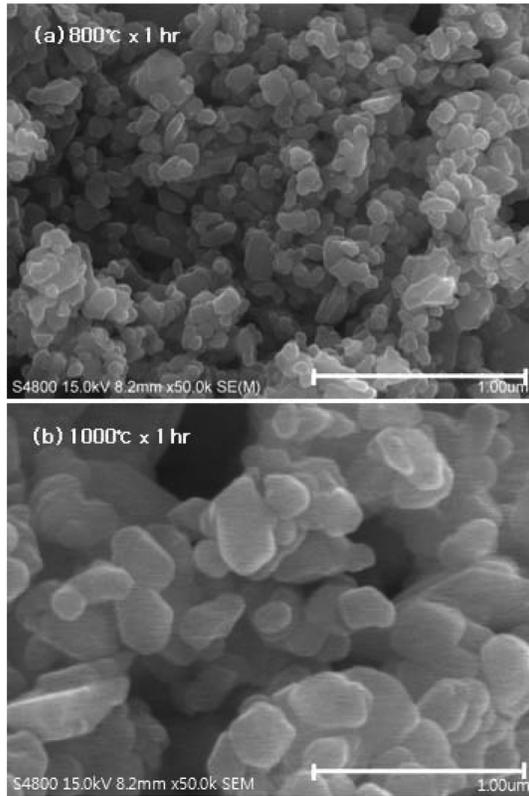


Fig. 5. FE-SEM images of heat treated powders at (a) 800°C and (b) 1000°C for 1hr (X50,000, DEA/Ba molar ratio= 1).

그림 5는 Ba 이온에 대한 DEA 몰 비를 1로 하여 자기조립법에 의해 침전물을 제조한 후, 각각 800 및 1000°C의 조건으로 열처리한 분말의 FE-SEM 사진이다. 800°C에서 열처리를 실시하여 제조한 분말의 경우(a), 일부 페라이트 합성이 진행된 육각 판상형의 입자가 관찰되기도 하였지만 동시에 아직 페라이트로 합성되지 못한 미세 중간상이 다량 관찰되고 있으며, 온도를 1000°C까지 증가시켜 열처리를 실시하여 제조된 분말의 경우(b)에는 미세 중간상이 완전히 제거되고 전체적으로 육각 결정립으로 구성된 입자들이 관찰되었다. 이들 육각 결정립은 그림 3의 XRD 조사 결과에서 확인한 바와 같이 $BaFe_{12}O_{19}$ 상인 것으로 판단된다. 또한, 합성된 육각 결정립의 평균입도는 약 200 nm로서 $BaFe_{12}O_{19}$ 상의 단자구와 동일한 크기로 형성되었음을 알 수 있다[9]. 일반적으로 자성상을 구성하는 입자 혹은 결정립 내부에는 다수의 자구를 포함하고 있으며, 입자크기가 작아짐

에 따라 다자구입자 → 단자구입자로 형성되면서 자력이 감소하여 보자력이 점차 증가하고 단자구 크기에 도달하면 보자력은 이론적으로 최대치가 된다[10]. 또한, 입자크기가 단자구 크기 이하로 더욱 작아지게 되면 원자 간의 열적 진동현상이 심화되어 보자력이 오히려 감소하게 되는데, 본 실험에서 제조된 바륨페라이트 입자의 크기는 단자구에 준하는 크기로 형성됨에 따라 높은 보자력을 나타낼 수 있음을 예측할 수 있다.

상기 그림 5에서 설명한 열처리 후 얻어진 분말의 구체적인 상분석을 실시하기 위하여 EDS 분석을 실시한 결과는 표 1과 같다. EDS 분석 결과 Ba 이온과 DEA의 몰비가 1인 조건으로 제조된 분말의 Ba 및 Fe 원자의 성분 비율은 약 1:12로서 $BaFe_{12}O_{19}$ 상의 Ba:Fe 구성비율과 거의 동일하였으며, Ba 이온과 DEA와의 몰비가 1.5인 분말의 성분 분석 결과는 Ba-rich 중간상 조성과 거의 일치하였다.

Table 1. EDS analysis of heat treated powders at 1000°C (Ba/DEA molar ratio=1, 1.5)

Elemental	Ba/DEA=1.0		Ba/DEA=1.5	
	Weight (%)	Atomic (%)	Weight (%)	Atomic (%)
C K	7.8	16.81	14.04	32.10
O K	37.03	59.91	33.25	57.06
Fe K	46.87	21.72	1.04	0.51
Ba L	8.3	15.6	51.67	10.33
Totals	100		100	

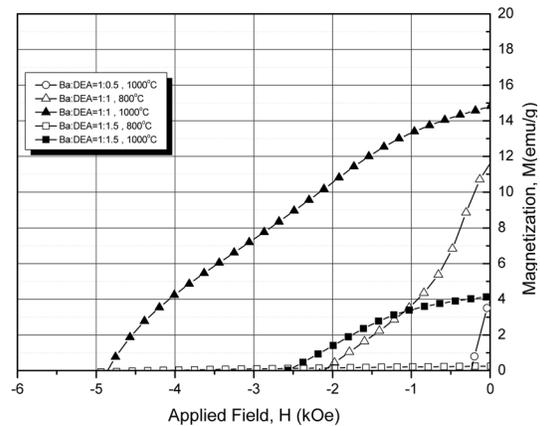


Fig. 6. Demagnetization curves of heat treated powders with different Ba/DEA ratio.

Ba-DEA complex 및 Fe(NO₃)₃ 분말을 첨가하여 자기조립법으로 합성한 후, 각각의 열처리를 통하여 제조한 분말을 이용하여 자기특성을 분석한 결과는 그림 6과 같다. 안정한 미셀 구조를 형성하는 조건인 몰비 1의 조건에서 합성한 후, 1000°C에서 열처리한 분말의 경우 보자력 값은 4.84 kOe의 높은 값을 나타내었지만, 불안정한 미셀 구조를 형성한 몰비 0.5 혹은 1.5의 경우 낮은 보자력을 나타내고 있다. 이는 최적 조건에서 만들어진 분말의 경우, 대부분이 200 nm 크기의 육각 결정립 BaFe₁₂O₁₉로 이루어 졌지만, 불안정한 구조의 미셀을 형성한 몰비 0.5 혹은 1.5의 경우 연자성의 중간상들로 이루어져 보자력 값이 매우 낮은 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

자기 조립법으로 BaFe₁₂O₁₉를 제조하기 위하여, 광염기성 계면활성제인 DEA를 이용하여 Ba/DEA 몰비를 0.5, 1, 1.5 조건으로 변화시키면서 complex를 제조한 후, 800~1000°C의 온도 조건에서 열처리를 실시하여 바륨페라이트 합성을 시도하였다. 제조한 분말을 이용하여 XRD, FE-SEM, VSM, EDS 분석 결과에 의하면 자기 조립법으로 미세 육각판상 BaFe₁₂O₁₉를 제조하기 위한 가장 안정적인 미셀 형성의 조건은 Ba/DEA의 몰비가 1이었으며, 열처리 조건은 1000°C/1 시간임을 확인하였다. 따라서 자기 조립법을 이용한 육각판상 BaFe₁₂O₁₉ 제조시 Ba/DEA의 몰비와 BaFe₁₂O₁₉ 분말을 합성하기 위한 열처리 온도는 합성한 BaFe₁₂O₁₉ 분말의 자기적 특성과 입자의 크기에 많은 영향을 주는 것으로 판단되어지며, Ba/DEA의 몰비 1, 1000°C 온도 조건으로 제조된

육각판상 페라이트의 결정립 크기는 약 200 nm이었고 보자력은 4.84 kOe 가 얻어졌다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었으며(KRF-2007-521-D00207), 이의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] T. Fujima, IEEE Trans. Magn., **21** (1985) 1480.
- [2] V. B. Bregar, IEEE Trans. Magn., **40** (2004) 1679.
- [3] S. E. Jacobo, L. Civale and M.A. Blesa, J. Magn. Mater., **260** (2003) 37.
- [4] D. Mishra, S. Ananda, R. K. Panda and R.P. Das, Mater. Chem. Phys., **86** (2004) 132.
- [5] C. Sudakar, G. N. Subbanna and T. R. N. Kutty, J. Magn. Mater., **263** (2003) 253.
- [6] J. Huang, H. Zhuang and W. Li, Mater. Res. Bull. **38** (2003) 149.
- [7] Y.-H. Guk: Colloid and Surfactant, Daegwang Publication Co., Seoul(1995) 34-36; 국윤환: 콜로이드와 계면활성제, 대광서림, 서울(1995) 35.
- [8] Y.-H. Guk: Colloid and Surfactant, Daegwang Publication Co., Seoul(1995) 34-36; 국윤환: 콜로이드와 계면활성제, 대광서림, 서울(1995) 34-36.
- [9] Yuk Jo: Magnetic Materials, Book's-hill Publication Co., Seoul(2007) 340-341; 조육: 자성재료학, 북스힐, 서울(2007) 340-341.
- [10] Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Gwangyun Kim (Ed.), ITC Publications Co., Seoul (2001) 395; Cullity: 자성재료학, 아이티씨, 서울(2001) 395.