(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0008244
(43) 공개일자 2021년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/06 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) *H01F 1/147* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/06 (2013.01)
B22F 1/0081 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0084143
(22) 출원일자 2019년07월12일
심사청구일자 2019년07월12일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
백연경
경상남도 창원시 성산구 가음정동
이정구
부산광역시 동래구 쇠미로 72
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인위더피플

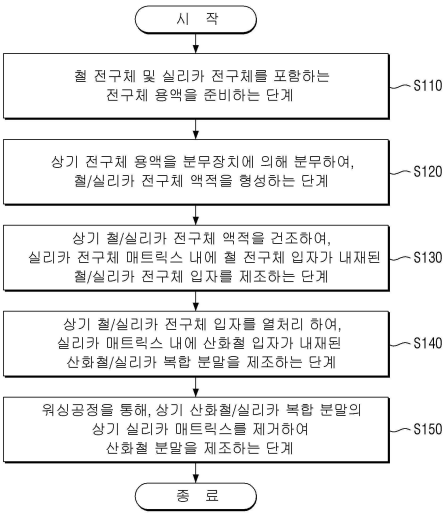
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **산화철 자성 분말 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 철 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무하여, 철/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계; 상기 철/실리카 전구체 액적을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 입자가 내재된 철/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및 상기 철/실리카 전구체 입자를 열처리 하여, 실리카 매트릭스 내에 산화철 입자가 내재된 산화철/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하는 자성 분말의 제조방법 및 이의 방법에 의해 제조된 자성 분말에 관한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는 산화철 자성 분말 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22C 1/051 (2013.01)
H01F 1/147 (2013.01)
C22C 2202/02 (2013.01)
(72) 발명자
김경민
부산광역시 서구 부용로 14-34
김영국
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30(양덕동, 메트로시티)
표민지
경상남도 창원시 성산구 창원천로 292

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6040
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 준안정 미세구조 기반 소재물성제어 원천기술 개발(2/3)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6530
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 고주파수 전자파 제어소재로서의 입실론 산화철 제조 및 자성조정기술 개발(1/2)
기 여 율 60/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2019.04.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5550
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 연자성 나노셸 코팅을 통한 초고보자력 산화철계 입자 기반 고특성 자성소재 개발(2/2)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리카 매트릭스; 및

상기 실리카 매트릭스 내에 내재된 산화철 입자를 포함하며,

상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3이고,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화철 중 상기 경자성성 산화철 입자의 비율은 70 내지 100%에 해당하고, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은, 상기 ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 6

산화철 입자를 포함하고,

상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3이고,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 산화철 입자 중 상기 경자성성 산화철 입자의 비율은 70 내지 100%에 해당하고, 상기 산화철 입자 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은, 상기 ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)인 것을 특징으로 하는 자성 분말.

청구항 11

철 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 분무하여, 철/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계;

상기 철/실리카 전구체 액적을 건조하여, 철/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및

상기 철/실리카 전구체 입자를 열처리 하여, 실리카 매트릭스 내에 산화철 입자가 내재된 산화철/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 열처리의 온도는 1080 내지 1210℃인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

워싱공정을 통해, 상기 산화철/실리카 복합 분말의 상기 실리카 매트릭스를 제거하여 산화철 분말을 제조하는 단계를 더 포함하는 자성 분말의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 열처리의 온도는 1080 내지 1150℃인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 전구체 용액에서의 상기 철 전구체의 농도는, 실리카 전구체 1mol% 대비 15 내지 60 mol%인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화철 자성 분말 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 희토류 원소를 이용하지 않는 산화철 자성 분말 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 영구자석은 외부인가 자장을 제거하여도 재료 내에서 자장을 보유하는 재료로써, 모터, 제네레이터 및 전자기기 등에 필수적으로 사용된다.

[0003] 특히 부가가치가 높고 여러산업에서 응용되는 비디오레코더, 컴퓨터 디스크드라이브, 전기모터 등에 적용되는

영구자석은 최종제품의 품질과 성능에 결정적인 영향을 미치게 된다.

[0004] 종래 영구자석을 제조하는 합금으로는 Alnico계 및 Ferrite계가 주종을 이루며 사용되어 왔으나 최근에는 전자, 통신, 기계부품의 소형화 및 고성능화가 추진됨에 따라 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 재료가 자석에 널리 사용되고 있다.

[0005] 상기 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 1982년 일본의 스미토모 특수 금속에서 개발하여 상업화한 자석으로 최대 자기 에너지가 가장 큰 강력한 영구 자석이다.

[0006] 하지만, 상기 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 네오디뮴과 같은 희토류 원소를 포함하고 있다.

[0007] 이러한, 희토류 원소들은 상대적으로 공급량이 적어서 가격 상승 및/또는 미래에 공급량 부족에 직면할 수 있으며, 또한, 희토류 원소들을 포함하는 많은 영구자석들은 제조비용이 많이 소요된다.

[0008] 예를 들어, NdFeB 및 페라이트 자석 제조 공정은 일반적으로 재료 분쇄, 재료 압축, 및 1000℃를 상회하는 온도에서 소결하는 공정을 포함하며, 이들 모든 공정은 영구 자석들의 제조비용을 높이는 데에 기여한다. 또한, 희토류 원소를 채굴하기 위해서는 환경을 상당히 손상시켜야만 한다.

[0009] 따라서, 이러한 희토류 원소를 포함하는 영구자석을 대체할 수 있는 자성 재료가 필요한 실정이며, 최근에 있어서는 자성 분말의 새로운 고성능화가 요구되어 지고있다.

[0010] 이러한 고성능화의 수단으로서 자화가 높은 연자성상과 보자력이 높은 경자성상이 동일 조직 내에 균일하게 분포함과 동시에, 교환 상호작용에 의해 양자가 자기적으로 결합한 나노 복합재료 자성 분말이 주목되어 있다.

[0011] 예를 들면, 일본공개특허 특개2008-117855호(이하, "특허문헌 1"이라 함.)에는 $Nd_2Fe_{14}B$화 합물의 경자성상을 코어로 하고, Fe의 연자성상을 쉘로 하는 코어 쉘 구조를 가지는 나노 복합재료 자석이 개시되어 있다.

[0012] 하지만, 특허문헌 1에 개시되어 있는 기술은 경자성상에 희토류 원소인 Nd를 이용하고 있다.

[0013] 즉, 상술한 바와 같이, 희토류 원소는 고가임과 동시에, 공급이 불안정하게 될 우려가 있으므로, 가능한 한 희토류 원소의 사용을 억제하는 것이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는 산화철 자성 분말 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 실리카 매트릭스; 및 상기 실리카 매트릭스 내에 내재된 산화철 입자를 포함하며, 상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 산화철 중 상기 경자성성 산화철 입자의 비율은 70 내지 100%에 해당하고, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은, 상기 ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 산화철 입자를 포함하고, 상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 산화철 입자 중 상기 경자성성 산화철 입자의 비율은 70 내지 100%에 해당하고, 상기 산화철 입자 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 내지 0.53 ° 인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은, 상기 ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)인 것을 특징으로 하는 자성 분말을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 철 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무하여, 철/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계; 상기 철/실리카 전구체 액적을 건조하여, 철/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및 상기 철/실리카 전구체 입자를 열처리 하여, 실리카 매트릭스 내에 산화철 입자가 내재된 산화철/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하는 자성 분말의 제조방법을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 워싱공정을 통해, 상기 산화철/실리카 복합 분말의 상기 실리카 매트릭스를 제거하여 산화철 분말을 제조하는 단계를 더 포함하는 자성 분말의 제조방법을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1210℃인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1150℃인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법을 제공한다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 전구체 용액에서의 상기 철 전구체의 농도는, 실리카 전구체 1mol% 대비 15 내지 60 mol%인 것을 특징으로 하는 자성 분말의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0032] 따라서, 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는 산화철 자성 분말 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에서는 전구체 용액을 분무하여 액적을 형성한후, 건조공정 및 열처리공정을 진행하여, ε-Fe_2O_3의 경자성성 산화철을 제조할 수 있으므로, 단시간 및 간단한 공정에 의하여, ε-Fe_2O_3 분말을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 철/실리카 전구체 입자를 도시하는 실사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 산화철/실리카 복합 분말을 도시하는 실사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 산화철 분말을 도시하는 실사진이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 보자력 결과 및 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분말에 따른 보자력 결과를 도시하는 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 XRD 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 분말의 입도 변화를 도시하는 그래프이

다.

도 9는 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 분말의 입도를 도시하는 실사진이다.

도 10은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 산화철의 비율을 도시한 그래프이다.

도 11은 도 10의 조건에 따른 열처리시의 온도의 변화에 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0036] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0037] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0038] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0039] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0040] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0042] 도 1은 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 2는 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 모식도이다.

[0043] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 철 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액(110)을 준비하는 단계를 포함한다(S110).

[0044] 보다 구체적으로, 상기 철전구체는 2가 또는 3가의 철 염으로 물에 녹아이온화 될 수 있는 물질이면 제한이 없으나, 구체적으로 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 무기염일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 할로겐염일 수 있다.

[0045] 보다 구체적으로, 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 무기염이라 함은 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, FeI_2, FeI_3, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ 및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 2가 또는 3가의 철이온을

포함하는 할로겐염이라 함은 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, FeI_2 및 FeI_3에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0046] 이때, 본 발명에서 상기 철 전구체의 농도는, 상기 실리카 전구체 1mol% 대비 15 내지 60 mol%인 것이 바람직하며, 상기 철 전구체의 농도는, 상기 실리카 전구체 1mol% 대비 40 내지 60 mol%인 것이 더욱 바람직하다. 이에 대해서는 후술하기로 한다.

[0047] 또한, 상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethylorthosilicate), Sodium Silicate 및 TMOS(tetramethylorthosilicate) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 실리카 전구체의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0048] 한편, 철 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 상기 전구체 용액(110)에서 사용되는 용매는, 상기 전구체가 용해될 수 있는 용매라면 특별히 제한이 없으며, 일례로 상기 용매는 증류수일 수 있으며, 또는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올계일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 용매는 톨루엔, 사이클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 세룰솔브아세테이트, 염화메틸렌, 메틸에틸케톤, 디클로로메탄, 크실렌, 스타이렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있다.

[0050] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 전구체 용액(110)을 분무하여, 철/실리카 전구체 액적(120)을 형성하는 단계를 포함한다(S120).

[0051] 보다 구체적으로, 상기 전구체 용액을 스프레이 장치(10)를 통해 분무함으로써 상기 철/실리카 전구체 액적(120)을 형성할 수 있으며, 상기 분무 공정은 공지된 스프레이법을 통해 진행할 수 있으며, 상기 스프레이법은 당업계에서 자명한 공정이므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0052] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 철/실리카 전구체 액적(120)을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 입자가 내재된 철/실리카 전구체 입자(130)를 제조하는 단계를 포함한다(S130).

[0053] 보다 구체적으로, 상기 철/실리카 전구체 액적(120)을 건조하는 것은 110 내지 130℃의 온도에서 진행될 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상술한 S120 단계의, 상기 전구체 용액(110)을 분무하여, 철/실리카 전구체 액적(120)을 형성하는 단계에서의 스프레이 장치(10)의 인렛(Inlet)에서의 온도범위는 180 내지 220℃에 해당할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 스프레이 장치(10)의 아웃렛(Outlet)에서의 온도범위는 110 내지 130℃의 온도를 유지함으로써, 상기 스프레이 장치(10)로부터 상기 철/실리카 전구체 액적(120)이 토출됨과 동시에 상기 철/실리카 전구체 액적(120)이 순간 건조되어, 철/실리카 전구체 입자(130)가 형성될 수 있다.

[0056] 이때, 상기 철/실리카 전구체 액적(120) 내에서의 용매의 순간기화로 인한 공간적 제한효과에 의하여, 나노 나이즈의 철 전구체 입자가 형성되며, 결국, 실리카 전구체 매트릭스 내에 나노 사이즈의 철 전구체 입자가 내재된 철/실리카 전구체 입자(130)를 제조할 수 있으며, 상기 철/실리카 전구체 입자(130)의 크기는 0.1 ~ 10㎛일 수 있다.

[0057] 도 3은 본 발명에 따른 철/실리카 전구체 입자를 도시하는 실사진이다.

[0058] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 철/실리카 전구체 입자(130)는, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 입자가 내재된 염 분말의 형태로 형성된다.

[0059] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 철/실리카 전구체 입자(130)를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 산화철 입자가 내재된 산화철/실리카 복합 분말(140)을 제조하는 단계를 포함한다(S140).

[0060] 이때, 본 발명에서 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에서의 상기 산화철은 경자성성 산화철을 포함하는 것을 특징으로 하며, 보다 구체적으로, 상기 경자성성 산화철은 ε-Fe_2O_3에 해당한다.

[0061] 일반적으로, α-Fe_2O_3의 경우 비자성성 산화철로 분류되며, γ-Fe_2O_3의 경우 경자성성 산화철로 분류된다.

[0062] 또한, 일반적으로, ε 결정상은 초고보자력(Hc ~ 20kOe)를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 따라서, 본 발명에

서는, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에서의 상기 산화철이 ε-Fe_2O_3의 경자성성 산화철을 포함하기 때문에, 초고보자력 특성을 갖는 경자성성 산화철 분말을 제조할 수 있다.

[0063] 한편, 경자성성 산화철 분말인 ε-Fe_2O_3의 제조방법으로, 철 전구체를 micelle 에 가두고(역마이셀법), sol-gel 법(졸겔법)을 통하여 실리카 매트릭스를 만들어서 ε-Fe_2O_3의 분말을 제조하는 것이 알려져 있다.

[0064] 즉, 알려진 ε-Fe_2O_3 분말은 역마이셀법 및 졸겔법을 이용하여 제조되고 있다.

[0065] 하지만, 이러한 역마이셀법 및 졸겔법을 이용한 ε-Fe_2O_3 분말의 제조방법은, 장시간동안 진행되어야 하는 다단계 공정에 해당하여, 실제 상업적 생산측면에서는 비효율적인 공정에 해당한다.

[0066] 따라서, 단시간 및 간단한 공정에 의하여, ε-Fe_2O_3 분말을 제조하는 공정이 필요한 실정이며, 본 발명에서는 전구체 용액을 분무하여 액적을 형성한후, 건조공정 및 열처리공정을 진행하여, ε-Fe_2O_3의 경자성성 산화철을 제조할 수 있으므로, 단시간 및 간단한 공정에 의하여, ε-Fe_2O_3 분말을 제조할 수 있다.

[0067] 이때, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 1120 내지 1210℃인 것이 바람직하며, 상기 열처리의 온도는 1150 내지 1180℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 이러한 열처리 온도의 임계적 의의에 대해서는 후술하기로 한다.

[0069] 한편, 상술한 바와 같은 열처리에 의하여, ε 결정상이 구현되며, 따라서, ε-Fe_2O_3 분말의 비율은 상술한 열처리 온도에 의해 달라지게 된다.

[0070] 즉, 열처리의 조건에 따라, γ 결정상이 ε 결정상으로 구현되며, 또한, ε 결정상은 α 결정상으로 구현되므로, 결국, 열처리의 조건에 따라, γ-Fe_2O_3이 ε-Fe_2O_3으로 구현되고, ε-Fe_2O_3이 α-Fe_2O_3로 구현되므로, 따라서, 열처리의 온도는 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0071] 본 발명에서는, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에 있어서, 상기 열처리 온도에 따라, 상기 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0072] 도 4는 본 발명에 따른 산화철/실리카 복합 분말을 도시하는 실사진이다.

[0073] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철/실리카 복합 분말(140)은, 실리카(141) 매트릭스 내에 나노 사이즈의 산화철 입자(142)가 내재되어 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0074] 이하, 실리카 매트릭스 내에 산화철 입자가 내재된 산화철/실리카 복합 분말(140)은 ε-Fe_2O_3@SiO_2로 표현될 수 있다.

[0075] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 워싱공정을 통해, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)의 상기 실리카 매트릭스를 제거하여 산화철 분말(150)을 제조하는 단계를 포함한다(S150).

[0076] 본 발명에서는, 상술한 S140 단계의 산화철/실리카 복합 분말(140)을 통해서도 자성분말을 구현할 수 있으나, 필요에 의하여, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에서의 실리카 매트릭스를 제거하여 산화철 분말을 제조함으로써, 상기 산화철 분말을 자성분말로 구현할 수 있다.

[0077] 이때, 상기 실리카(SiO_2) 매트릭스를 제거하는 것은, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140), 즉, ε-Fe_2O_3@SiO_2를 NaOH 용액에서 에칭(ecthing)을 진행한 후, 유기물 제거를 위해 증류수, Acetone, Ethyl alcohol 등을 통해 워싱공정을 진행함으로써, 매트릭스인 SiO_2가 제거된 ε-Fe_2O_3 분말을 제조할 수 있다.

[0078] 또한, S150 단계의 상기 산화철 분말(150) 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0079] 도 5는 본 발명에 따른 산화철 분말을 도시하는 실사진이다.

[0080] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 분말(150)은, 워싱공정에 의해 실리카 매트릭스가 제거된 상태를 나타내고 있으며, 이때, 본 발명에 따른 산화철 분말(150)의 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm에 해당할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 산화철 분말(150)의 산화철 입자의 직경은 30 내지 45nm에 해당할 수 있다.

[0081] 이상과 같은 본 발명에 따른 자성 분말은 다음과 같이 정의될 수 있다.

[0082] 먼저, 상술한 도 4에서와 같이, 본 발명에 따른 자성 분말(140)은 실리카 매트릭스(141); 및 상기 실리카 매트릭스(141) 내에 내재(embed)된 산화철 입자(142)를 포함하며, 이때, 상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3에 해당한다.

[0083] 이때, 본 발명에서 상기 실리카 매트릭스는 비정질 실리카에 해당한다.

[0084] 또한, 상술한 도 5에서와 같이, 워싱공정에 의해 실리카 매트릭스가 제거된 경우, 본 발명에 따른 자성 분말(150)은, 산화철 입자(142)를 포함하며, 이때, 상기 산화철 입자는 경자성성 산화철 입자를 포함하며, 상기 경자성성 산화철 입자는 ε-Fe_2O_3에 해당한다.

[0085] 또한, 본 발명에 따른 산화철 입자의 직경은 20 내지 45nm에 해당할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 산화철 입자의 직경은 30 내지 45nm에 해당할 수 있다.

[0086] 또한, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에 있어서, 상기 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 60 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 40% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0087] 또한, 더욱 바람직하게는, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에 있어서, 상기 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0088] 또한, S150 단계의 상기 산화철 분말(150) 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 60 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 40% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0089] 또한, 더욱 바람직하게는, S150 단계의 상기 산화철 분말(150) 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0090] 한편, 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 자성 분말을 원하는 형상으로 성형하여 소결하거나, 또는, 수지 등의 바인더로 결합하여, 영구 자석을 제조할 수 있다.

[0091] 예를 들어, 소결 자석은 상기 자성 분말을 원하는 형상으로 성형하고 얻어진 성형체를 불활성 분위기 또는 진공 중에서 열처리함으로써, 소결자석을 얻을 수 있고, 또한, 플라스마 활성화 소결(PAS:Plasma Activated Sintering), 또는 방전 플라스마 소결(SPS:Spark Plasma Sintering)로 성형체를 소결함으로써도 소결자석을 얻을 수 있으며, 또한 자장 중에서 성형함으로써, 이방성 소결자석을 제조할 수 있다.

[0092] 또한, 본드 자석은 상기 자성 분말과 결합제(바인더)를 배합하고 성형함으로써 본드 자석을 얻을 수 있다.

[0093] 이때, 상기 결합제로서는 열가소성 수지, 열경화성 수지 등의 수지 재료, 또는 Al, Pb, Sn, Zn, Mg 등의 저융점 금속, 혹은 이들의 저융점 금속으로 구성되는 합금 등을 이용할 수 있다.

[0094] 또한, 자성 분말과 결합제와의 혼합물을 압축 성형하거나 사출 성형함으로써 자성 분말을 원하는 형상으로 성형할 수 있으며, 또한, 상기 자성 분말을 자장 중에서 성형함으로써, 이방성 본드 자석을 제조할 수 있다.

[0095] 이하에서는 본 발명에 따른 실험예를 통해 본 발명을 설명하기로 하며, 다만, 하기 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0096] **[본 발명에 따른 ε-Fe_2O_3 분말의 제조]**

[0097] 경자성 산화철(ε-Fe_2O_3) 분말을 제조하기 위하여, 철 전구체와 물 및 저가 알코올 용매를 포함한 용액에 TEOS 또는 Sodium silicate 등의 실리카 전구체 용액을 포함시킨 전구체 용액을 사용하여 분무건조를 하였다.

[0098] 상기의 전구체 화합물을 용매에 용해시켜 형성된 분무용액의 농도는 분무건조 공정에 적용되어 원하는 크기의 입자를 형성할 수 있다면, 특별한 제한이 없다.

[0099] 다만, 분무용액의 농도가 포화 용해도 이상인 경우, 균일한 전구체 용액이 만들어지지 않기 때문에, 원하는 조성의 응집체 구조 합성이 불가능하다. 따라서 본 발명에서 분무용액의 농도는 응집체를 구성하는 각 성분들의 용해도가 허락하는 농도 범위, 즉 포화 용해도 내에서 적절히 조절할 수 있다.

[0100] 상기 전구체 용액을 분무하여 건조하는 방법으로 철/실리카 전구체 입자를 제조하며, 분무장치의 inlet 온도는 200도, outlet 온도는 110도 이상을 유지하였다.

[0101] 이때, 액적의 건조속도를 조정하기 위하여, 용액공급속도, 열풍용량, 고형분 농도 및 알코올 농도를 변화시킬 수 있으며, 철/실리카 전구체입자를 제조하였다.

[0102] 이후 수거된 분말을 1120 내지 1210℃에서 4시간 동안 air 하에서 열처리를 하여, 경자성 산화철/실리카 복합 자성분말을 수득하였다.

[0103] 이후, 매트릭스인 실리카 제거를 위하여 NaOH용액에 넣고 70° C의 온도에서 ecthing 및 워싱을 하여 경자성 산화철 분말을 수득하였다.

[0104] **[역마이셀법 및 졸겔법을 이용한 ε-Fe_2O_3 분말의 제조]**

[0105] 오일 (1-butanol+n-octane) 용액에 증류수, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ 용액을 주입 한 후, 계면활성제인 CTAB(Hexadecyltrimethylammonium bromide)를 넣고 약 30분 동안 교반하여 CTAB을 용해시켜, 역미셀 용액 1을 만들어 주고, 이에 증류수와 NH_4OH의 혼합 용액을 주입한 후 CTAB 을 넣고 30분 동안 교반하여 CTAB을 용해시켜, 역미셀 용액 2 를 제조하였다.

[0106] 역미셀 1 용액에 역미셀 2 용액을 천천히 주입시켜주고 30분간 교반시켜 준 뒤, 혼합 용액에 실리카 전구체용액을 주입해주고 24 시간동안 교반을 해준다. 교반 후 용액을 원심분리 하여 침전물을 chloroform 과 methyl alcohol로 워싱을 해 준 뒤 80° C의 오븐에서 건조를 시켜 준다.

[0107] 건조된 분말을 소결로에서 1150 ℃에서 4시간 동안 air 하에서 열처리를 시켜준다. 열처리 이후에 경자성 산화철/실리카 복합 자성분말을 얻을 수 있고, 실리카 제거를 위하여 NaOH용액에 넣고 70° C의 온도에서 ecthing 및 워싱을 하여 경자성산화철 분말을 수득하였다.

[0108] 이하에서는, 본 발명에 따라 제조된 분말의, 철 전구체의 농도 및 열처리 조건에 따른 결과를 설명하기로 한다.

[0109] 하기 표 1은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 결정상의 변화 결과 및 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분말에 따른 결정상의 변화 결과를 도시하는 표이다. 한편, 하기 표 1에서 철 전구체의 농도는, 실리카 전구체 1mol% 대비 철 전구체의 농도를 의미한다.

표 1

[0110]

1180℃	r-Fe2O3	e-Fe2O3	a-Fe2O3	Cristobalite
기존방법	-	-	**11.4**	**88.6**
15 mol%	-	64.9	35.1	-
40 mol%	-	83.5	16.3	-
60 mol%	-	70.4	29.6	-
80 mol%		**28.7**	**71.3**	

[0111] 상기 표 1을 참조하면, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우, 기존방법, 즉, 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분

말의 경우, 경자성 산화철 상인 ε-Fe_2O_3 은 나타나지 않았으며, 비자성 산화철 상인 α-Fe_2O_3의 비율은 11.4% 임을 확인할 수 있다.

[0112] 하지만, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 15mol%인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 64.9%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 35.1%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0113] 또한, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 40mol%인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 83.5%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 16.3%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0114] 또한, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 60mol%인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70.4%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 29.6%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0115] 또한, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 80mol%인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 28.7%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 71.3%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0116] 결국, 동일온도로 열처리를 하는 경우라 하더라도, 기존방법인 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분말의 경자성 산화철 상인, ε-Fe_2O_3가 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0117] 도 6은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 보자력 결과 및 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분말에 따른 보자력 결과를 도시하는 그래프이다. 이때, 도 6에서의 조건은 표 1에서의 조건과 동일하다.

[0118] 도 6을 참조하면, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우, 기존방법, 즉, 역마이셀법/졸겔법에 따라 제조된 분말의 경우, 보자력 값이 거의 발현되지 않음을 확인할 수 있다.

[0119] 하지만, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 15mol%인 경우에는, 보자력 값이 기존방법에 비하여 상승함을 확인할 수 있으며, 또한, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 각각 40mol% 및 60mol%인 경우에는, 보자력 값이 기존방법에 비하여 크게 상승함을 확인할 수 있다.

[0120] 따라서, 본 발명에서 상기 철 전구체의 농도는, 실리카 전구체 1mol% 대비 15 내지 60 mol%인 것이 바람직하며, 상기 철 전구체의 농도는, 실리카 전구체 1mol% 대비 40 내지 60 mol%인 것이 더욱 바람직하다.

[0121] 하기 표 2는 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리 시의 온도 변화에 따른 결정상의 변화 결과를 도시하는 표이다.

[0122] 또한, 도 7은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 XRD 그래프이다. 이때, 도 7에서의 조건은 표 2에서의 조건과 동일하다.

표 2

[0123]

40 mol%	γ-Fe_2O_3	ε-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	ε-Fe_2O_3의 FWHM
1120℃	-	71.2	28.8	0.42(0.4227)
1150℃	-	100	0	0.40(0.3957)
1180℃	-	83.5	16.3	0.38
1210℃	-	66.0	34.0	0.36(0.3564)

[0124] 상기 표 2 및 도 7을 참조하면, 상기 철 전구체의 농도는 40 mol%인 경우에 있어서, 열처리시의 온도가 1120℃인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 71.2%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 28.8%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0125] 또한, 상기 철 전구체의 농도는 40 mol%인 경우에 있어서, 열처리시의 온도가 1150℃인 경우에는, 산화철 중 경

자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0126] 또한, 상기 철 전구체의 농도는 40 mol%인 경우에 있어서, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 83.5%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 16.3%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0127] 또한, 상기 철 전구체의 농도는 40 mol%인 경우에 있어서, 열처리시의 온도가 1210℃인 경우에는, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 66.0%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 즉, α-Fe_2O_3의 비율은 34.0%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0128] 따라서, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 1120 내지 1210℃인 것이 바람직하며, 상기 열처리의 온도는 1150 내지 1180℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0129] 이상과 같은 결과에 따라, 상술한 바와 같은 열처리에 의하여, ε 결정상이 구현되며, 따라서, ε-Fe_2O_3 분말의 비율은 상술한 열처리 온도에 의해 달라지게 된다.

[0130] 즉, 열처리의 조건에 따라, γ 결정상이 ε 결정상으로 구현되며, 또한, ε 결정상은 α 결정상으로 구현되므로, 결국, 열처리의 조건에 따라, γ-Fe_2O_3이 ε-Fe_2O_3으로 구현되고, ε-Fe_2O_3이 α-Fe_2O_3로 구현되므로, 따라서, 열처리의 온도는 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0131] 한편, 상술한 바와 같은 표 1, 표 2, 도 6 및 도 7의 결과에 따라, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에 있어서, 상기 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 60 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 40% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0132] 또한, 더욱 바람직하게는, 상기 산화철/실리카 복합 분말(140)에 있어서, 상기 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0133] 또한, S150 단계의 상기 산화철 분말(150) 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 60 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 40% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0134] 또한, 더욱 바람직하게는, S150 단계의 상기 산화철 분말(150) 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 70 내지 100%에 해당하며, 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철의 비율은 0 또는 0을 초과하고 30% 미만에 해당하며, 이때, 상기 나머지 산화철은 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[0135] 계속해서, 상기 표 2를 참조하여 본 발명에 따른 ε-Fe_2O_3를 정의하면 다음과 같다.

[0136] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 ε-Fe_2O_3를 정의하기 위하여, ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)을 측정하였다.

[0137] 이하, 설명의 편의를 위하여, ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)을 ε-Fe_2O_3의 FWHM로 정의하기로 한다.

[0138] 표 2에 도시된 바와 같이, 상기 열처리의 온도가 1120℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.42 ° 에 해당하고, 상기 열처리의 온도가 1150℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 에 해당하며, 상기 열처리의 온도가 1180℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.38 ° 에 해당하고, 상기 열처리의 온도가 1210℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 에 해당에 해당한다.

[0139] 한편, 상술한 바와 같이, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 1120 내지 1210℃인 것이 바람직하며, 상기 열처리의 온도는 1150 내지 1180℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0140] 이와 같은 열처리 온도범위를 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값으로 표현시, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.42 ° 인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.38 ° 내지 0.40 ° 인 것이 더욱 바람직하다.

[0141] 한편, 상술한 바와 같이, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은, ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)을 의미하며, 이하 동일하다.

[0142] 하기 표 3은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 분말의 입도 변화를 도시하는 표이다.

[0143] 또한, 도 8은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 분말의 입도 변화를 도시하는 그래프이다.

[0144] 또한, 도 9는 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 농도의 변화에 따른 분말의 입도를 도시하는 실사진이다.

[0145] 이때, 표 3, 도 8 및 도 9에서의 조건은 표 1에서의 조건과 동일하다.

표 3

[0146]

Mol %	Avg. Diameter	STDEV
15	21.1	4.4
40	30.6	6.8
60	41.9	13.9

[0147] 표 3, 도 8 및 도 9를 참조하면, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 15mol%인 경우에는, 평균 21.1nm 직경의 입도분포를 나타내고 있다.

[0148] 또한, 열처리시의 온도가 1180℃인 경우에 있어서, 철 전구체의 농도가 각각 40mol% 및 60mol%인 경우에는, 각각 평균 30.6nm, 41.9 nm의 직경의 입도분포를 나타내고 있다.

[0149] 따라서, 본 발명에 따른 산화철 분말(150)의 직경은 20 내지 45nm에 해당할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 산화철 분말(150)의 직경은 30 내지 45nm에 해당할 수 있다.

[0150] 상술한 바와 같이, 알려진 ε-Fe_2O_3 분말은 역마이셀법 및 졸겔법을 이용하여 제조되고 있다.

[0151] 하지만, 이러한 역마이셀법 및 졸겔법을 이용한 ε-Fe_2O_3 분말의 제조방법은, 장시간동안 진행되어야 하는 다단계 공정에 해당하여, 실제 상업적 생산측면에서는 비효율적인 공정에 해당한다.

[0152] 따라서, 단시간 및 간단한 공정에 의하여, ε-Fe_2O_3 분말을 제조하는 공정이 필요한 실정이며, 본 발명에서는 전구체 용액을 분무하여 액적을 형성한후, 건조공정 및 열처리공정을 진행하여, ε-Fe_2O_3의 경자성성 산화철을 제조할 수 있으므로, 단시간 및 간단한 공정에 의하여, ε-Fe_2O_3 분말을 제조할 수 있다.

[0153] 한편, 본 출원인은, 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 추가적인 실험을 진행하였다.

[0154] 즉, 상술한 바와 같은 표 2의 온도범위 이외의 다른 범위에서의 열처리시의 온도 변화에 따른, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율과 상기 산화철 중 경자성성 산화철을 제외한 나머지 산화철, 예를 들면, α-Fe_2O_3의 비율을 측정하였다.

[0155] 도 10은 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 산화철의 비율을 도시한 그

래프이고, 도 11은 도 10의 조건에 따른 열처리시의 온도의 변화에 XRD 그래프이다.

[0156] 또한, 하기 표 4에는 상기 도 10의 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 산화철의 비율을 도시하였다.

표 4

40 mol%	γ-Fe_2O_3	ε-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	ε-Fe_2O_3의 FWHM
960℃	88.6	11.4	-	1.06(1.0574)
980℃	83.7	16.3	-	0.85(0.8486)
1020℃	58.4	41.6	-	0.72(0.721)
1050℃	56.5	43.5	-	0.60(0.6041)
1080℃	-	100	-	0.53(0.532)
1240℃	-	59.4	40.6	0.30(0.2973)

[0157]

[0158] 상술한 바와 같이, 상기 표 2 및 도 7을 바탕으로, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 1120 내지 1210℃인 것이 바람직하며, 상기 열처리의 온도는 1150 내지 1180℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0159] 다만, 상기 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 추가적인 실험결과, 즉, 표 4, 도 10 및 도 11의 결과에 따라, 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도가 1080℃인 경우, 산화철 중 경자성성 산화철, 즉, ε-Fe_2O_3의 비율은 100%에 해당함을 확인할 수 있다.

[0160] 따라서, 본 발명에서는, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1210℃인 것이 바람직하고, 또한, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1180℃인 것이 바람직하며, 또한, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1150℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0161] 한편, 상술한 표 2와 동일한 방법으로, ε-Fe_2O_3의 결정상의 메인 피크(peak)인 {122} 면에 대한 회절 피크의 반치폭(Full Width at Half-Maximum; FWHM)을 통해, 본 발명에 따른 ε-Fe_2O_3를 정의하면 다음과 같다.

[0162] 표 4에 도시된 바와 같이, 상기 열처리의 온도가 960℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 1.06 ° 에 해당하고, 상기 열처리의 온도가 980℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.85 ° 에 해당하며, 상기 열처리의 온도가 1020℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.72 ° 에 해당하고, 상기 열처리의 온도가 1050℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.60 ° 에 해당하며, 상기 열처리의 온도가 1080℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.53 ° 에 해당하고, 상기 열처리의 온도가 1240℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.30 ° 에 해당한다.

[0163] 이때, 상술한 상기 표 2 및 도 7을 바탕으로, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 1120 내지 1210℃인 것이 바람직하며, 상기 열처리의 온도는 1150 내지 1180℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0164] 따라서, 이 경우의 열처리 온도범위를 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값으로 표현시, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.42 ° 인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.38 ° 내지 0.40 ° 인 것이 더욱 바람직하다.

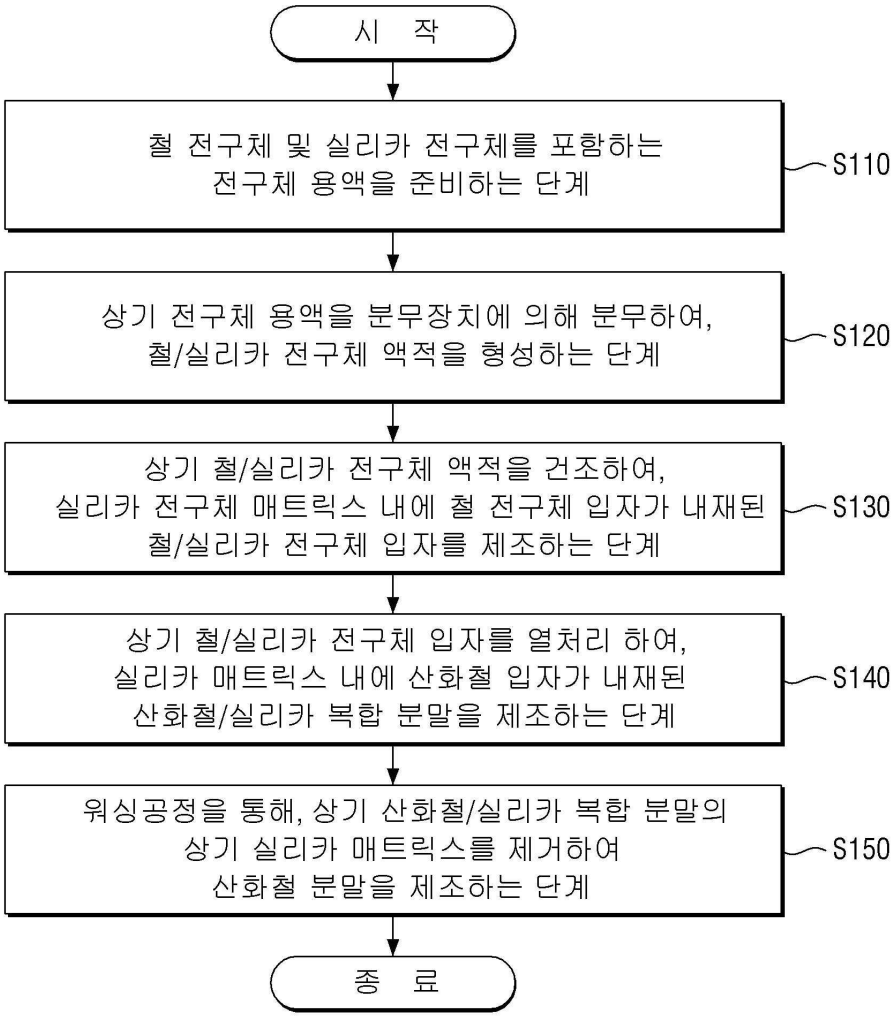
[0165] 다만, 상기 본 발명에 따라 제조된 분말의 철 전구체의 열처리시의 온도의 변화에 따른 추가적인 실험결과, 즉, 표 4, 도 10 및 도 11의 결과에 따라, 본 발명에서는, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1210℃인 것이 바람직하고, 또한, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1180℃인 것이 바람직하며, 또한, 상기 열처리의 온도는 1080 내지 1150℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0166] 따라서, 이와 같은 결과치를 반영시, 상기 열처리의 온도가 1080℃인 경우, ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.53 ° 에 해당하므로, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.36 ° 내지 0.53 ° 인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.38 ° 내지 0.53 ° 인 것이 바람직하고, 또한, 본 발명에서 ε-Fe_2O_3의 FWHM 값은 0.40 ° 내지 0.53 ° 인 것이 더욱 바람직하다.

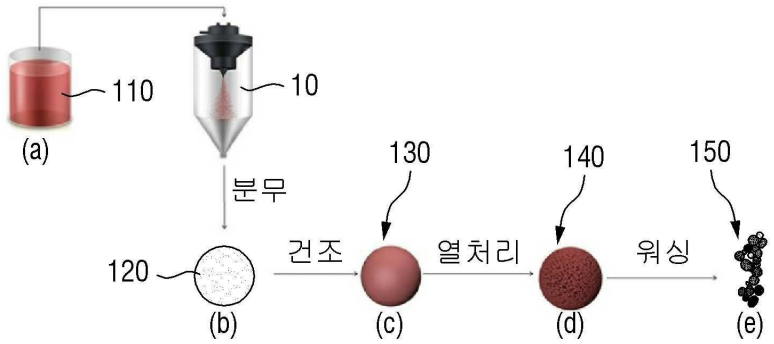
[0167] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

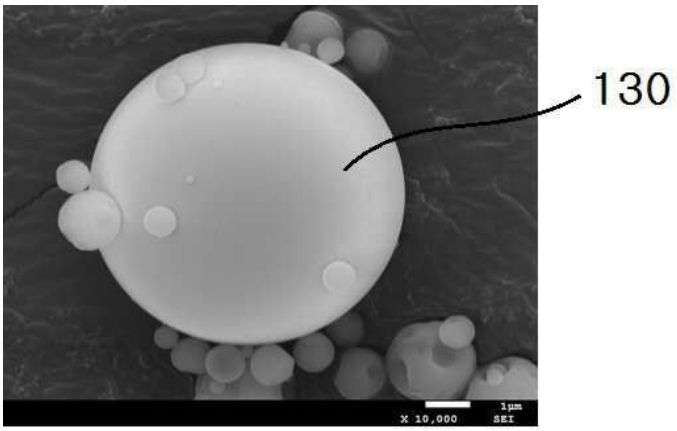
도면1



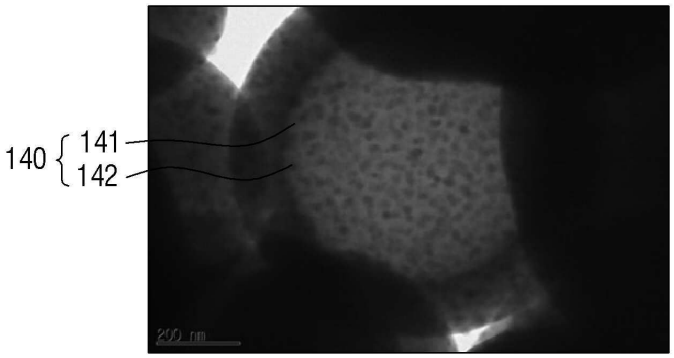
도면2


110
10
(a)
분무
130
140
150
120
건조
열처리
워싱
(b)
(c)
(d)
(e)

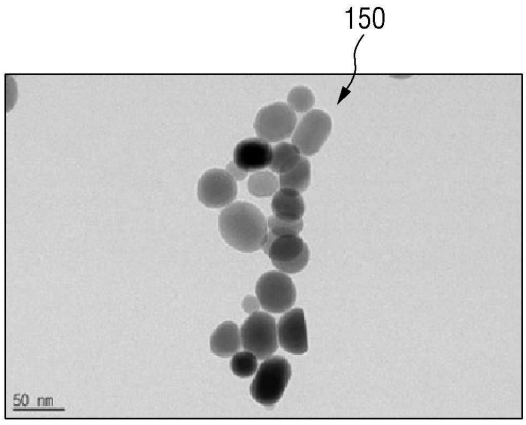
도면3


130
X 10,000
1μm
SEI

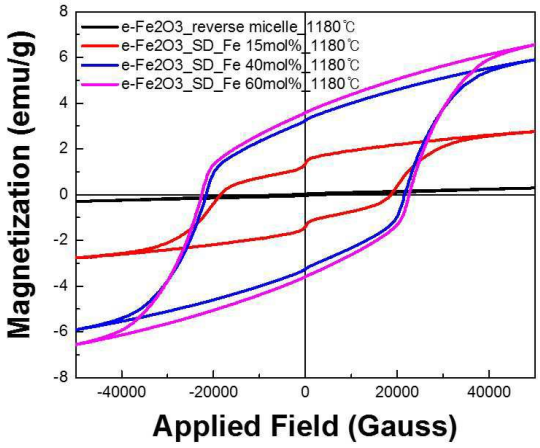
도면4


140
141
142

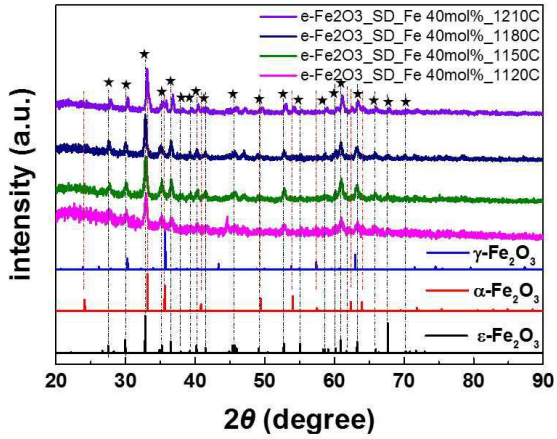
도면5


150
50 nm

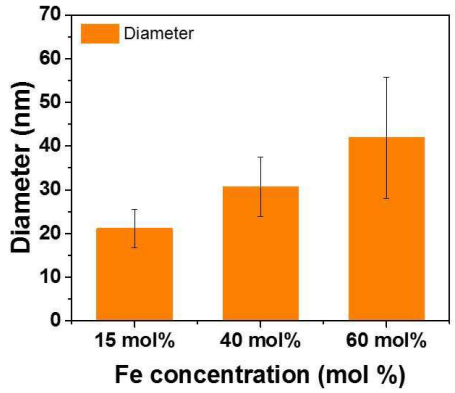
도면6


e-Fe2O3_reverse micelle_1180℃
e-Fe2O3_SD_Fe 15mol%_1180℃
e-Fe2O3_SD_Fe 40mol%_1180℃
e-Fe2O3_SD_Fe 60mol%_1180℃
Magnetization (emu/g)
Applied Field (Gauss)

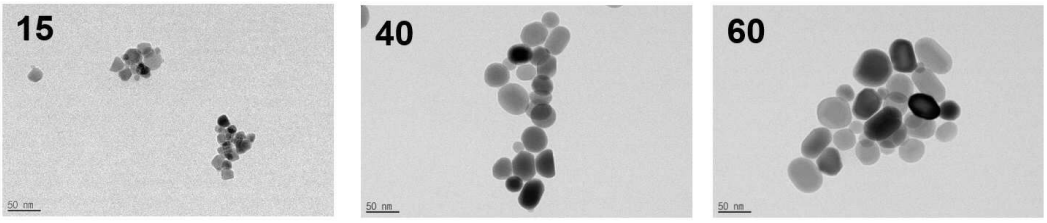
도면7


e-Fe2O3_SD_Fe 40mol%_1210C
e-Fe2O3_SD_Fe 40mol%_1180C
e-Fe2O3_SD_Fe 40mol%_1150C
e-Fe2O3_SD_Fe 40mol%_1120C
γ-Fe2O3
α-Fe2O3
ε-Fe2O3
intensity (a.u.)
2θ (degree)

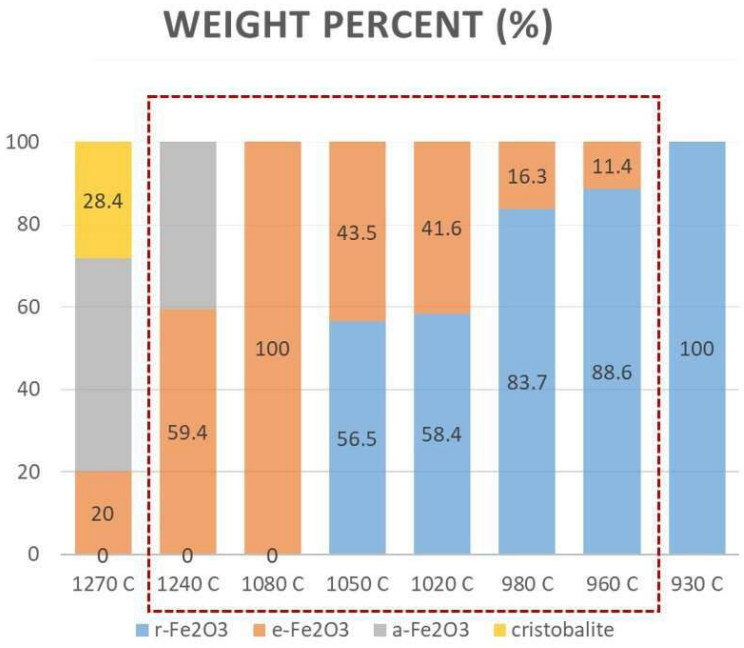
도면8


Diameter
Diameter (nm)
70
60
50
40
30
20
10
0
15 mol%
40 mol%
60 mol%
Fe concentration (mol %)

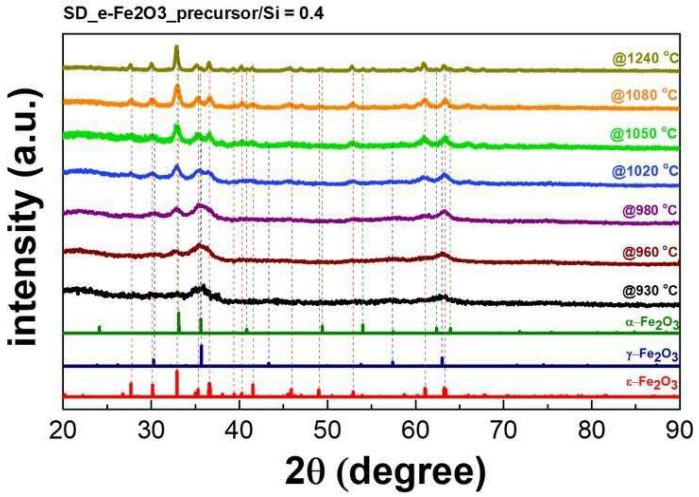
도면9


15
40
60
50 nm
50 nm
50 nm

도면10


WEIGHT PERCENT (%)
100
80
60
40
20
0
28.4
20
0
59.4
0
100
0
43.5
56.5
41.6
58.4
16.3
83.7
11.4
88.6
100
1270 C
1240 C
1080 C
1050 C
1020 C
980 C
960 C
930 C
r-Fe2O3
e-Fe2O3
a-Fe2O3
cristobalite

도면11


SD_e-Fe2O3_precursor/Si = 0.4
@1240 °C
@1080 °C
@1050 °C
@1020 °C
@980 °C
@960 °C
@930 °C
α-Fe2O3
γ-Fe2O3
ε-Fe2O3
intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degree)