

옥살레이트 공침전법에 의한 고온 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 합성

I. 분석화학적 측면의 이론적 고찰

김배환 · 김배연* · 김창은* · 최진호

서울대학교 자연대학 화학과

*연세대학교 공과대학 요입공학과

(1988년 8월 30일 접수)

Synthesis of High Tc Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by Oxalate Coprecipitation Method

I. Theoretical Considerations based on Analytical Chemistry

Bae-Whan Kim, Bae-Yeon Kim*, Chang-Eun Kim* and Jin-Ho Choy

Department of Chemistry, College of Natural Science, Seoul National University

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 30, 1988)

요 약

수용액중에서 Y(III), Ba(II), Cu(II) 이온들의 hydroxide, carbonate 및 oxalate의 농도를 pH에 따라 이론적으로 계산해내고, 용해도 diagram을 그렸다. Oxalate의 공침은 pH < 4일때 가장 회수율이 좋은 것으로 계산되었으며, 대기중의 CO₂나 용매로 사용되는 물속에서의 hydroxide는 이 pH에서 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 첨가하는 oxalic acid의 농도에 따라 회수율은 달라지는데, 본 계산에서는 0.1 M로 고정하고 계산하였다.

ABSTRACT

The concentrations of hydroxide, carbonate and oxalate for Y(III), Ba(II) and Cu(II) ions in an aqueous solution have been theoretically calculated with respect to pH and their solubility diagram could be obtained. The optimum pH for oxalate coprecipitates at room temperature was estimated as < 4, which was not influenced by carbonates and hydroxides in H₂O solvent. The yield is dependent on the concentration of added oxalic acid, but the concentration of oxalic acid was fixed as 0.1 M in this calculation for simplicity.

1. 서 론

Bednorz와 Müller¹⁾의 고온 초전도체 ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$) 발견 이후 90 K 이상에서 초전도 현상을 나타내는 Y-Ba-

Cu-O²⁾ 초전도체가 합성되었고, 이 세라믹 초전도체에 관한 여러가지 연구들이 보고되었다.³⁻⁶⁾ 이러한 초전도체의 합성은 시료별로 약간의 차이는 있으나, 거의가 solid state reaction을 따르고 있다.²⁻⁴⁾ 따라서 출발시료인

Y₂O₃, BaCO₃, CuO의 물비를 맞추어 혼합 분쇄한 후 pellet를 제작하여 고온반응을 시킨다.

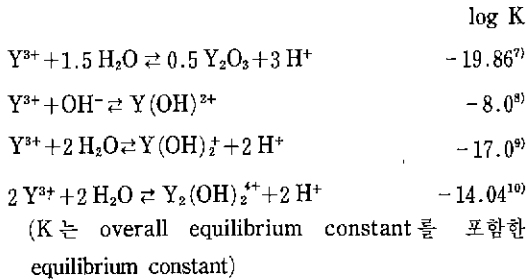
본 연구에서는 혼합 및 분쇄의 효과를 높이기 위해 oxalate 공침전법을 이용하였다. 우선 각 금속이온의 평형상수와 용해도적등을 이용하여, 정량적 물비의 공침을 얻을 수 있는 pH를 계산하였다. Oxalate 침전의 용해도에 관한 실험은 Kaneto⁹⁾등에 의하여 연구된바 있고, 그 결과 적합한 pH를 4로 결정되었다. 이 실험은 각 금속이온의 평형상수나 용해도적등의 자료없이 행한 것으로서 본 연구의 계산결과와 거의 일치한다.

본 연구의 계산방법은 세가지로 나누었다. 즉, 각 금속이온이 수용액내에서 hydroxide로 존재하는 평형의 계산, carbonate로 존재하는 평형의 계산, oxalate로 존재하는 평형의 계산이며, 이 계산결과들을 종합하여 적합한 pH조건을 결정하였다. 이 중 carbonate는 공기중의 CO₂가 물속에 용해되는 평형까지를 고려하여 계산하였다.

2. 계산방법

2-1. 금속 hydroxide의 용해도 계산

1) Y(III) - hydroxide system



과 같은 평형 자료들로부터,

$$\log[Y^{3+}] = 19.86 - 3 \text{ pH}$$

$$\log \frac{[Y(OH)^{2+}]}{[Y^{3+}]} = -22 + \text{pH}, \quad \log[Y(OH)^{2+}] = -2.14 - 2 \text{ pH}$$

$$\log \frac{[Y(OH)_2^+]}{[Y^{3+}]} = -17.0 + 2 \text{ pH}, \quad \log[Y(OH)_2^+] = 2.86 - \text{pH}$$

$$\log \frac{[Y_2(OH)_2^{4+}]}{[Y^{3+}]^2} = -14.04 + 2 \text{ pH},$$

$$\log[Y_2(OH)_2^{4+}] = 25.68 - 4 \text{ pH}$$

과 같은 관계식들을 얻을 수 있다. 이 관계식들로부터 log Ci vs. pH를 그림으로 나타내면 Fig.1과 같다.

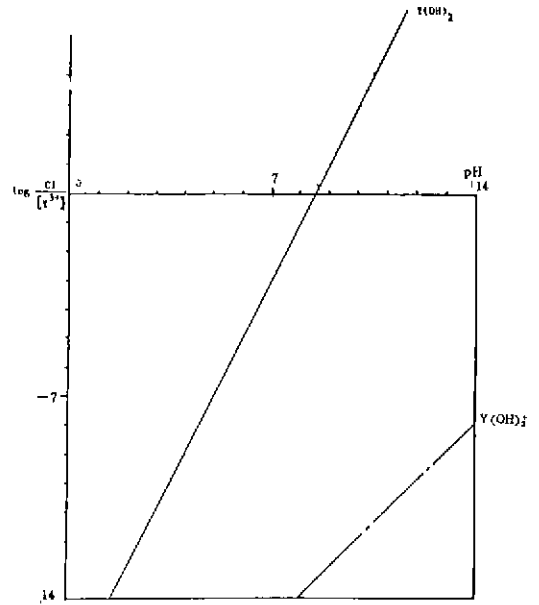


Fig. 1. Log Ci/[Y³⁺]-pH diagram for Y(III)-hydroxyl complexes

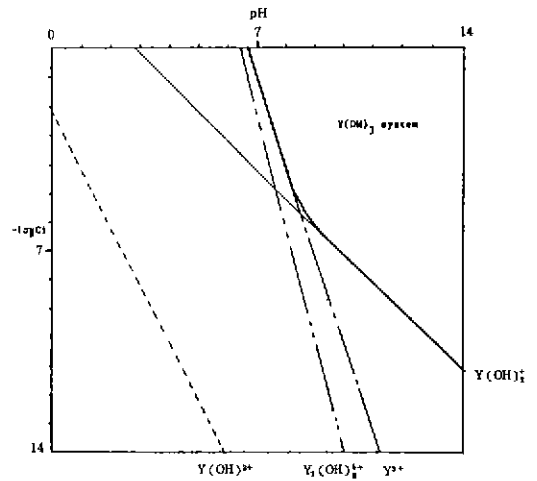
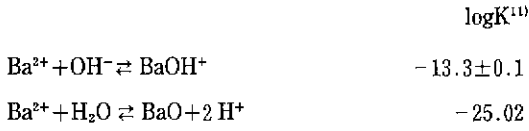


Fig. 2. Log Ci-pH diagram for Y(OH)₃ system

Fig.1에서 볼 수 있는 바와 같이 H₂O 용매 계에서는 pH=8.5 이하에서 Y³⁺가, pH=8.5 이상에서 Y(OH)₂⁺가 용해된 상태로 존재함을 알 수 있다. 각 이온종의 용해도를 pH에 따라 그린 그림이 Fig.2이다. Fig.2로부터 0-14의 pH 영역에서는 Y³⁺와 Y(OH)₂⁺만이 predominant species로 존재함을 알 수 있다.

2) Ba(II) - hydroxide system



의 평형이 보고되어 있으며, 이들로부터

$$\begin{aligned} \log[\text{Ba}^{2+}] &= 25.02 - 2 \text{pH} \\ \log \frac{[\text{BaOH}^+]}{[\text{Ba}^{2+}]} &= -27.3 + \text{pH}, \end{aligned}$$

$$\log[\text{BaOH}^+] = -2.28 - \text{pH}$$

와 같은 관계식을 얻고, Fig. 3, Fig. 4에 각각 predominant species와 hydroxide의 농도를 나타내었다. Graph로부터 barium의 hydroxyl complex는 0-14의 pH 영역에서 전혀 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

3) Cu(II) - hydroxide system

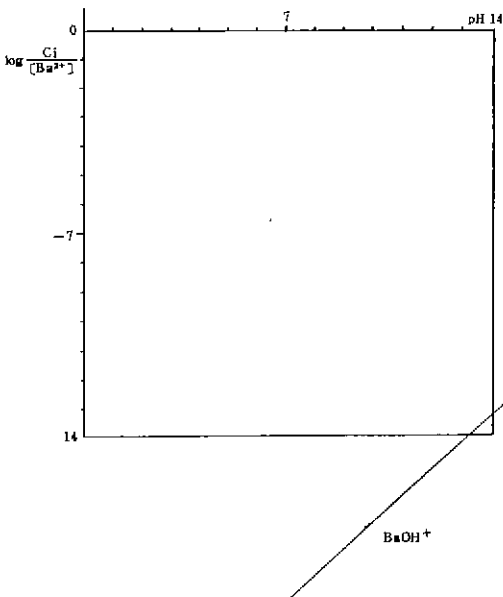
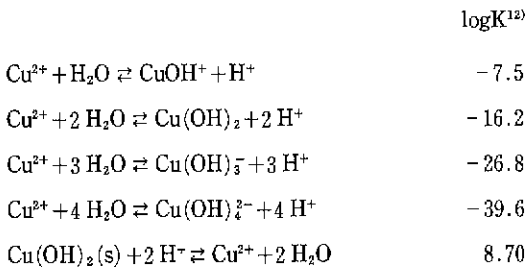
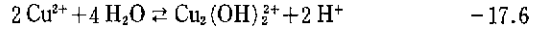


Fig. 3. Log $C_i/[Ba^{2+}]$ -pH diagram for Ba(II) - hydroxyl complexes



와 같은 평형식들로부터 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 87.0 - 2 \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{Cu(OH)}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]} = -16.2 + 2 \text{pH}, \quad \log[\text{Cu(OH)}_2] = -7.50$$

$$\log \frac{[\text{Cu(OH)}^+]}{[\text{Cu(OH)}_2]} = 8.70 - \text{pH}, \quad \log[\text{Cu(OH)}^+] = 1.20 - \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{Cu(OH)}_3^-]}{[\text{Cu(OH)}_2]} = 10.6 + \text{pH}, \quad \log[\text{Cu(OH)}_3^-] = -18.1 + \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{Cu(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Cu(OH)}_2]} = -23.4 + 2 \text{pH}, \quad \log[\text{Cu(OH)}_4^{2-}] = -30.9 + 2 \text{pH}$$

$$\log[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] - 17.6 + 2 \text{pH} = -0.2 - 2 \text{pH}$$

이 중 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 의 용해도 직선은 pH에 대해 같은 기울기를 가지는 Cu^{2+} 의 용해도 직선보다 훨씬 아래쪽에 존재하므로 predominant species로 나타나는 pH영역이 없다.

위의 관계식들로부터 predominant species를 Cu(OH)_2 에 대하여 나타내면 Fig. 5와 같다. 이 그림으로부터 $\text{pH} < 7.5$ 영역에서는 Cu^{2+} 가, $7.5 < \text{pH} < 8.7$ 까지는 CuOH^+ 가, $8.7 < \text{pH} < 10.6$ 에서는 Cu(OH)_2 가, $10.6 < \text{pH} < 12.8$ 영역에서는 Cu(OH)_3^- 가, $\text{pH} > 12.8$ 에서는 Cu(OH)_4^{2-} 가 용해된 상태로 존재함을 알 수 있다.

역시 위의 관계식들로부터 Cu(OH)_2 system의 농도를 pH에 따라 그린 그림이 Fig. 6이다. 총 농도는 각 이온종의 농도의 합으로 표시되므로 그림에서 굵은 선이 된다.

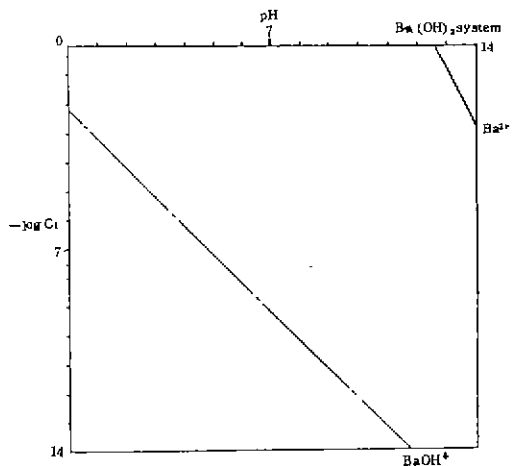


Fig. 4. Log C_i -pH diagram for Ba(OH)_2 system

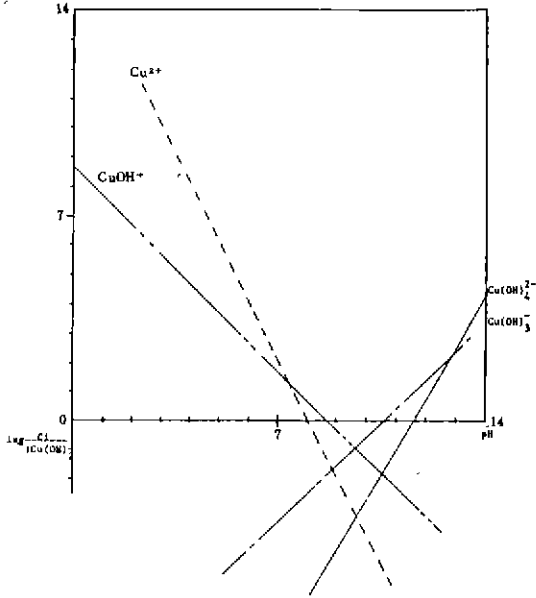


Fig. 5. Log Ci/[Cu(OH)₂]-pH diagram for Cu(II) - hydroxyl complexes

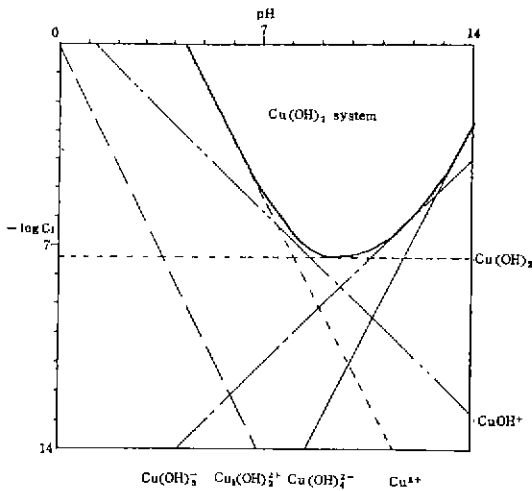
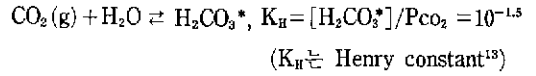


Fig. 6. Log Ci-pH diagram for Cu(OH)₂ system

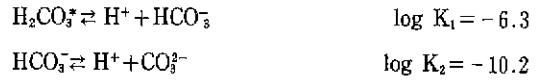
2-2. 금속 carbonate 의 용해도 계산

Carbonate system 을 계산할 때에는 공기중의 CO₂가 물속에 녹아서 미치는 영향을 고려해야 하며, 수용액 내에서도 CO₂상태로 존재할 것인지, 혹은 H₂O와 결합하여 H₂CO₃상태로 존재할 것인지가 고려 대상이 되어야 한다.

본 연구에서는 CO₂상태로 물속에 녹아있는 것과, H₂O와 결합하여 H₂CO₃상태로 존재하는 것을 합해서 H₂CO₃*로 표시하였으며,



의 평형식이요, 대기중에서 P_{CO₂}=10^{-3.5}임을 이용하여 관계식을 유도하였다.



$$\alpha_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{A_T}$$

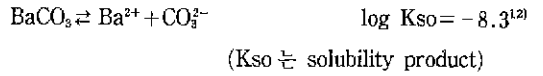
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{A_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{A_T}$$

로부터, [H₂CO₃*]=K_H×P_{CO₂}=10⁻⁵=A_T×α₂=constant 이므로 각 금속의 경우에 응용하였다.

1) Y₂(CO₃)₃는 자료를 얻지 못하였는데, 이는 carbonate formation 상수값이 매우 작아 거의 연구되지 않기 때문인 것으로 간주되며, 따라서 무시할 수 있다.

2) BaCO₃ system



로부터

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{so}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{so}}{A_T \times \alpha_0} = \frac{K_{so}}{K_H \times P_{\text{CO}_2}} \times \frac{\alpha_2}{\alpha_0}$$

$$= \frac{K_{so}}{K_H \times P_{\text{CO}_2}} \times \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \times K_2}$$

따라서 log[Ba²⁺]=13.2-2pH

$$\text{또, } \log[\text{BaOH}^+] = \log[\text{Ba}^{2+}] - 27.3 + \text{pH}$$

$$= -14.1 - \text{pH}$$

을 얻어서 Fig.7에 나타내었다. Fig.7과 Ba(OH)₂를 나타낸 Fig.4와 비교하면 carbonate가 용해도를 규제함을 알 수 있다. 즉, carbonate가 없을 때는 Ba²⁺ 상태로 녹아있던 이온이 CO₃²⁻이온으로 인하여 침전을 형성하게 되어 용해도는 격감하게 된다.

3) CuCO₃ system



로부터, log[Cu²⁺]=11.9-2pH

을 얻고, 이를 이용하면,

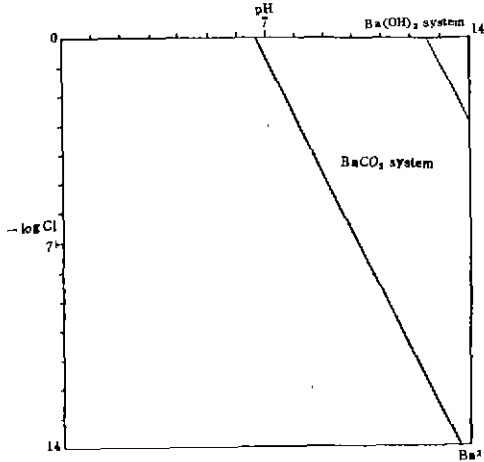


Fig. 7. Comparison of solubility diagrams between $Ba(OH)_2$ and $BaCO_3$

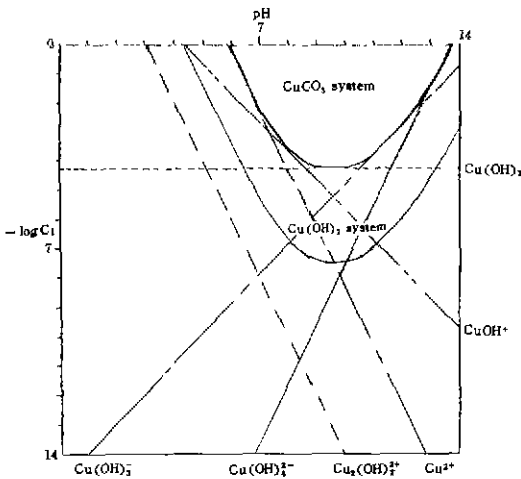


Fig. 8. Comparison of solubility diagrams between $Cu(OH)_2$ and $CuCO_3$

$$\begin{aligned} \log[Cu(OH)_2] &= -4.3 \\ \log[CuOH^+] &= 4.4 - pH \\ \log[Cu(OH)_2^-] &= -14.9 + pH \\ \log[Cu(OH)_2^{2-}] &= -27.7 + 2pH \\ \log[Cu_2(OH)_2^{2+}] &= 6.2 - 2pH \end{aligned}$$

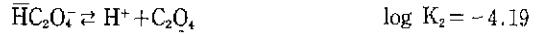
의 관계식을 얻을 수 있다. 이를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8로부터, $BaCO_3$ 와는 달리 $CuCO_3$ 가 용해도를 규제하지 못함을 알 수 있다.

실험시에 대기 및 시료 용액이 접촉하게 되면 carbonate

는 용해도에 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 위의 계산으로부터 구리 이온의 용해도에는 공기 중의 CO_2 가 영향을 미치지 못하며, 바륨 이온의 용해도에는 영향을 미침을 알 수 있다.

2-3. 금속 oxalate의 용해도 계산

oxalic acid는 2가 산이므로 2단계의 전리가 가능하다.



이 중 금속 이온과 결합하는 것은 주로 $C_2O_4^{2-}$ 이므로서, 본 계산에서는 이 결합만을 고려하였다.

위의 평형식들로부터,

$$A_T = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

로 두면,

$$\alpha_0 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{A_T} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{-2}}{1 + K_1 [H^+]^{-1} + K_1 K_2 [H^+]^{-2}}$$

을 얻을 수 있다. 이 α_0 의 상용 대수 값을 근사시키면,

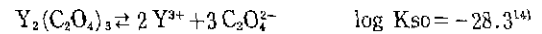
$$\log \alpha_0 = -(pK_1 + pK_2) + 2pH \quad (pH < pK_1)$$

$$\log \alpha_0 = -pK_2 + pH \quad (pK_1 < pH < pK_2)$$

$$\log \alpha_0 = 0 \quad (pK_2 < pH)$$

와 같은 식을 얻을 수 있다. 이 근사식을 각 금속에 대하여 적용시키면 계산이 가능해진다. 이때 A_T 는 실험시에 어떻게 할 것인지 결정하여야 하며, 본 계산에서는 $A_T = 0.1$ 으로 두고 계산하였다.

1) $Y_2(C_2O_4)_3$ system



의 평형식으로 부터

$$[Y^{3+}] = \left[\frac{K_{so}}{[C_2O_4^{2-}]^3} \right]^{1/2} = \frac{K_{so}^{1/2}}{A_T^{3/2}} \times \alpha_0^{-3/2}$$

$$\text{따라서 } \log[Y^{3+}] = 0.5 \log K_{so} - 1.5 \log A_T$$

$$+ \begin{cases} 1.5(pK_2 + pK_2 - 2pH) & (pH < pK_1) \\ 1.5(pK_2 - pH) & (pK_1 < pH < pK_2) \\ 0 & (pK_2 < pH) \end{cases}$$

(이하 pH 조건은 이 조건과 일치함)

$$\log[Y^{3+}] = \begin{cases} 4.52 - 3pH \\ 6.37 - 1.5pH \\ 12.65 \end{cases}$$

$$\log[Y(OH)^{2+}] = \log[Y^{3+}] - 22 + pH$$

$$= \begin{cases} -26.52 - 2 \text{ pH} \\ -28.37 - 0.5 \text{ pH} \\ -34.65 + \text{ pH} \end{cases}$$

$$\log[Y(\text{OH})_2^{2+}] = \log[Y^{3+}] - 17.0 + 2 \text{ pH}$$

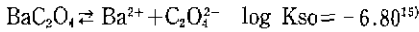
$$= \begin{cases} -21.52 - \text{ pH} \\ -23.37 + 0.5 \text{ pH} \\ -29.65 + 2 \text{ pH} \end{cases}$$

$$\log[Y_2(\text{OH})_4^{2+}] = 2 \log[Y^{3+}] - 14.04 + 2 \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -23.08 - 4 \text{ pH} \\ -26.77 - \text{ pH} \\ -39.34 + 2 \text{ pH} \end{cases}$$

의 근사식들을 얻고, 이 식들을 Fig.9에 나타내었다. Fig.9에서 볼 수 있는 바와 같이 pH가 pK₁ 혹은 pK₂ 부근에서는 정확하게 맞지 않지만 각각의 축이 모두 log scale 이기 때문에 여타의 영역에서는 매우 잘 맞는 그림이 된다. Hydroxide 나 carbonate system에서와 마찬가지로 Y³⁺와 Y(OH)₂²⁺이온종이 총용해도를 결정지음을 알 수 있다.

2) BaC₂O₄ system



으로부터,

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{so}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{so}}{A_T} \times \alpha_0^{-1}$$

을 얻고, 마찬가지로 근사식을 이용하면,

$$\log[\text{Ba}^{2+}] = \log K_{so} - \log A_T + \begin{cases} pK_1 + pK_2 - 2 \text{ pH} \\ -pK_2 - \text{ pH} \\ 0 \end{cases}$$

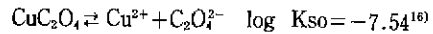
$$= \begin{cases} -0.38 - 2 \text{ pH} \\ -1.61 - \text{ pH} \\ -5.8 \end{cases}$$

$$\text{또, } \log[\text{BaOH}^+] = \log[\text{Ba}^{2+}] - 27.3 + \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -27.68 - \text{ pH} \\ -28.91 \\ -33.1 + \text{ pH} \end{cases}$$

위의 근사식들을 Fig.10에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 hydroxide 나 carbonate의 경우와 마찬가지로 Ba²⁺가 총용해도를 결정지음을 알 수 있다.

3) CuC₂O₄ system



마찬가지 방법으로 계산하면,

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \log K_{so} - \log A_T + \begin{cases} pK_1 + pK_2 - 2 \text{ pH} \\ pK_2 - \text{ pH} \\ 0 \end{cases}$$

$$= \begin{cases} -1.12 - 2 \text{ pH} \\ -2.35 - \text{ pH} \\ -6.54 \end{cases}$$

$$\log[\text{CuOH}^+] = \log[\text{Cu}^{2+}] - 7.5 + \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -8.62 - \text{ pH} \\ -9.85 \\ -14.04 + \text{ pH} \end{cases}$$

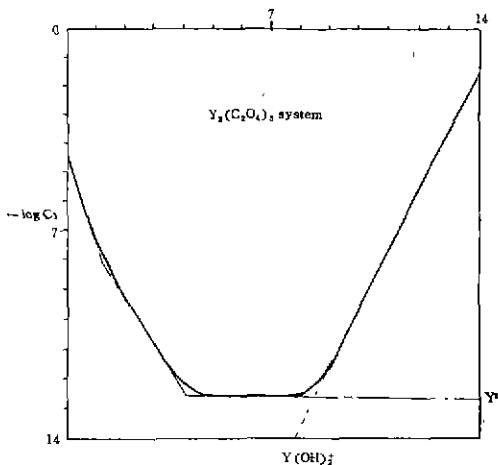


Fig.9. Log Ci-pH diagram for Y₂(C₂O₄)₃ system

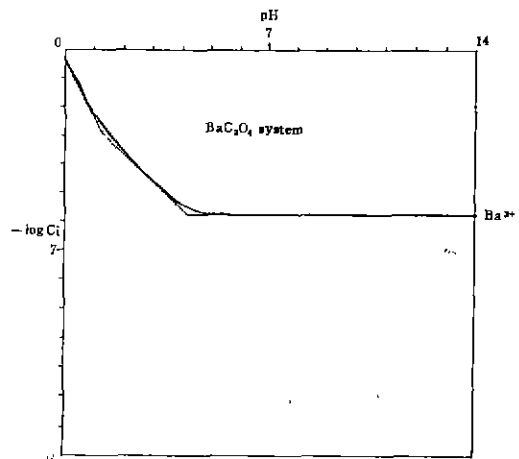


Fig.10. Log Ci-pH diagram for BaC₂O₄ system

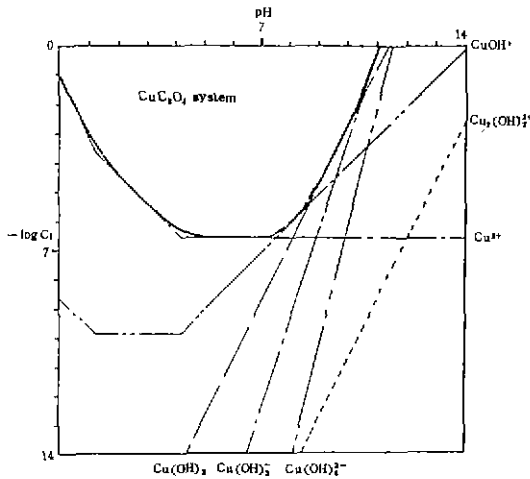


Fig. 11. Log Ci-pH diagram for CuC_2O_4 system

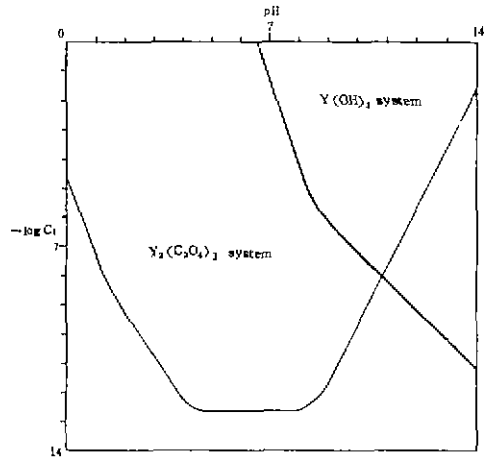


Fig. 12. Comparison of solubility diagrams between $Y(OH)_3$ and $Y_2(C_2O_4)_3$

$$\log[Cu(OH)_2] = \log[Cu^{2+}] - 16.2 + 2 \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -17.32 \\ -18.55 + \text{pH} \\ -22.74 + 2 \text{ pH} \end{cases}$$

$$\log[Cu(OH)_3] = \log[Cu^{2+}] - 26.8 + 3 \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -27.42 + \text{pH} \\ -29.15 + 2 \text{ pH} \\ -33.34 + 3 \text{ pH} \end{cases}$$

$$\log[Cu(OH)_4^{2-}] = \log[Cu^{2+}] - 39.6 + 4 \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -40.72 + 2 \text{ pH} \\ -41.95 + 3 \text{ pH} \\ -46.14 + 4 \text{ pH} \end{cases}$$

$$\log[Cu_2(OH)_2^{2+}] = 2 \log[Cu^{2+}] - 17.6 + 2 \text{ pH}$$

$$= \begin{cases} -19.84 - 2 \text{ pH} \\ -22.3 \\ -30.68 + 2 \text{ pH} \end{cases}$$

위의 근사치들을 Fig. 11 에 나타내었다. 이 그림으로부터 pH < 7 인 산영역에서는 Cu^{2+} 가 총용해도를 결정짓고, 염기성 수용액에서는 hydroxyl complex 로 존재함을 알 수 있다.

3. 결 론

각 금속 이온에 대한 최적의 pH 조사 :

각 금속 이온에 대하여 hydroxide, carbonate, oxalate 가 공존할 때, 거의 다 oxalate 침전으로 석출되어야 본

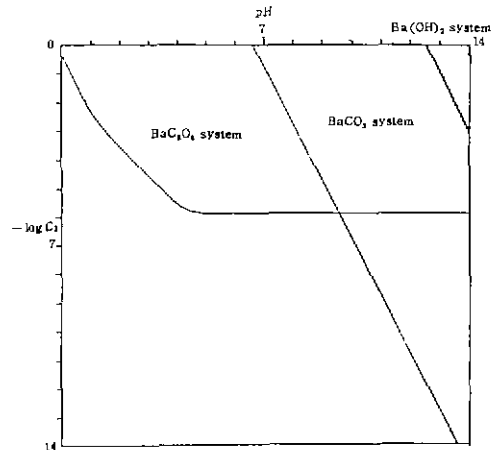


Fig. 13. Comparison of solubility diagrams between $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ and BaC_2O_4

연구의 목적에 맞는다. 즉 oxalate 가 전체의 용해도를 규제하여야 하며, 그 용해도 값도 매우 작아야 한다 이것을 결정하려면 hydroxide, carbonate, oxalate, 의 용해도 곡선들을 겹쳐놓고 생각하면 된다. 그림을 접했을때, oxalate 용해도 곡선이 hydroxide 나 carbonate 의 용해도 곡선보다 아래쪽에 존재하면, oxalate 가 용해도를 규제한다(Fig. 12-14). 이 의미는, oxalic acid 를 첨가하기 전에는 녹아있던 금속 이온이 oxalic acid 를 첨가하면 침전이 된다는 것으로서 바로 이러한 pH 영역을 조사하려면,

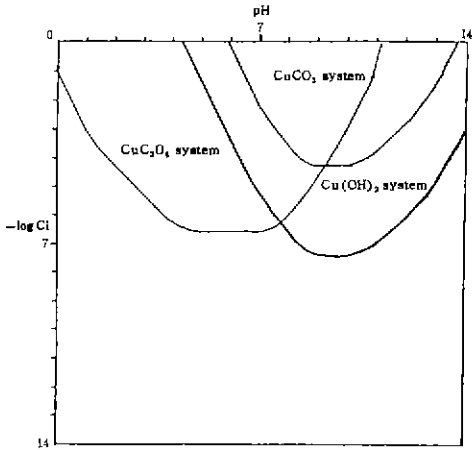


Fig. 14. Comparison of solubility diagrams between $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 and Cu_2O_4

hydroxide 나 carbonate 의 총용해도는 크지만 oxalate 의 총용해도는 매우 작은 pH 영역을 찾으면 된다.

1) Y(III) system

Y^{3+} 의 경우는 carbonate 의 용해도 곡선을 얻지 못하였으므로 hydroxide 와 oxalate 만을 Fig.12 에 나타내었다. 그림에서 hydroxide 의 용해도는 크면서 oxalate 의 용해도가 작은 pH 영역은 4-6.5 부근이다. 이 pH 영역에서는 Y^{3+} 의 농도가 10^{-12}M 이하이므로 대부분의 Y(III)를 oxalate 침전으로 회수 할 수 있다. 그러나, pH 가 좀 더 낮은 영역에서도 거의 정량적으로 회수할 수 있다. 이유는 pH=0 에서도 $[\text{Y}^{3+}] < 10^{-4}\text{M}$ 이기 때문이다. 즉 pH=0 에서도 맨 처음 시료의 농도가 10^{-2}M 정도라하면 99% 이상을 회수할 수 있다.

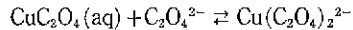
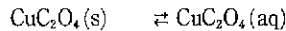
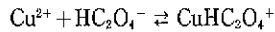
2) Ba(II) system

Hydroxide, carbonate, oxalate 를 한 graph 에 나타내면, Fig.13 과 같다. 그림에서 pH 가 4-6.5 영역에서는 carbonate 의 용해도는 크지만, oxalate 의 용해도는 그 농도가 대략 10^{-6}M 정도이므로 적합한 pH 가 된다. 그러나, 처음에 넣어준 금속 시료의 농도가 낮을수록 회수율은 적어진다. 또 pH 4-6.5 영역에서 Y^{3+} 의 oxalate 용해도보다는 꽤 크기 때문에 Y^{3+} 경우보다는 회수율이 적다. 그러나 처음의 금속 시료의 농도가 10^{-2}M 이상이면 회수율이 99% 이상이므로 정량적으로 큰 문제가 되지 않는다.

3) Cu(II) system

Y^{3+} , Ba^{2+} 와 마찬가지로 hydroxide, carbonate,

oxalate 의 용해도를 Fig.14 에 나타내었다. 이 그림으로부터 hydroxide 의 용해도는 크면서 oxalate 의 용해도는 작은 pH 영역은 4-4.5 부근으로 비교적 협소하다. 이 pH 영역에서 Cu^{2+} 이 농도는 10^{-6}M 정도이므로 Ba^{2+} 의 경우와 매우 비슷하다. 즉, 처음의 금속 시료의 농도가 10^{-2}M 이상이면 회수율은 99.9% 이상이 된다. 또 pH 가 낮아지면 Y^{3+} 의 oxalate 용해도는 큰 기울기로 증가하고, Ba^{2+} 나 Cu^{2+} 의 oxalate 용해도는 비교적 작은 기울기로 감소하므로, 용액의 조건이 달라지는 경우에 더 낮은 pH 영역에서 비슷한 비율로 oxalate 공침을 회수할 수 있다. 그러나 Cu^{2+} 금속에 대하여 다음과 같은 oxalate complex 의 형성이 보고되어 있다.¹⁷⁾



이와같은 complex 의 형성은 Cu^{2+} 자체의 용해도를 증가시킬 뿐 아니라 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 의 농도를 감소시키므로 Y^{3+} 와 Ba^{2+} 의 용해도도 증가시키는 결과를 가져온다. 따라서 합성의 최적 조건은 각 금속 이온의 초기 농도와 첨가하는 oxalic acid 의 양에 영향을 많이 받게 되며 pH 조건은 pH 4 보다는 산성쪽으로 이동될 것으로 사료된다. 따라서 제 2 보에서는 상술한 Cu^{2+} 의 각 단계 반응에 대한 formation constant 를 고려한 더욱 개선된 계산 과정과 결과에 대하여 상세히 논의할 것이며, 계속해서 제 3 보에서는 이론적으로 유도된 최적 반응조건과 실험 결과를 비교 분석할 예정이다.

후 기

본 연구는 1987 년도 문교부 학술연구 조성비(신소재 분야) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사로 드린다.

REFERENCES

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. P. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Z. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908(1987).

3. R. J. Cava, B. Battlog, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietma, S. Zahurak and G. P. Espinisa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676(1987).
4. T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.*, **B35**, 7171(1987).
5. C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri, R. A. Mohan Ram and K. Sreedhar, *Nature*, **326** (1987).
6. K. Kaneko, H. Ihara, M. Hirabayashi, M. Terada and K. Senzaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 734 (1987).
7. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Sloution", Volume 1, Translated by James A. Franklin, Pergamon Press, 1966, p.179.
8. John Burgess, "Metal Ions in Solution", Ellis Horwood Limited, 1978, p.264.
9. T. Amaya, H. Kakihana and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**(6) 1720 (1973).
10. John Burgess, "Metal Ions in Solution", Ellis Horwood Limited, 1978, p.301.
11. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Solution", Volume 1, Translated by James A. Franklin, Pergamon Press, 1966, p.149.
12. Francois M.M. Morel, "Principles of Aquatic Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1943, pp.242-243.
13. Op. cit., p.116.
14. W.F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", Volume 2, 1958, D. van nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey p.1937.
15. Op. cit., Volume 1, p.330.
16. Op. cit., Volume 1, p.924.
17. A. McAuley and G.H. Nancollas, *Trans. Far. Soc.*, **56**, 1165 (1960).