

## Dimethyl Oxalate에 의한 균일 침전법으로 생성된 Barium Titanyl Oxalate의 형태학적 연구

민천규 · 이 철<sup>†</sup>

한양대학교 자연과학연구소, 자연과학대학 화학과

(1997. 2. 4. 접수)

### Morphology of Barium Titanyl Oxalate Produced by Homogeneous Precipitation from Acidic Solution of Dimethyl Oxalate.

Chonkyu Min and Chul Lee<sup>†</sup>

Research Institute for Natural Sciences and Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received Feb. 4, 1997)

**요약** : 출발물질로  $BaCl_2$ 와  $TiCl_4$ 를 사용하고 침전제로 dimethyl oxalate(DMO)를 사용하여 균일침전법에 의해 barium titanyl oxalate(BTO)를 제조하였다. 반응조건을 변화시켜 가면서 실험을 수행한 결과 반응 온도가 높을수록,  $[DMO]/[Ba^{2+}+Ti^{4+}]$ 의 비율이 증가할수록 핵 형성시간이 단축되었으며 BTO 입자가 unimodal에서 bimodal을 거쳐 넓은 범위의 unimodal로 전환하는 속도가 빨랐다. 균일침전법으로 얻은 BTO를 900°C에서 하소하여 얻은 barium titanate(BT)의 입자 크기는 통상의 공침법으로 합성한 BT 입자보다 큰 형태를 나타냈으며, 결정상은 tetragonal이었다. 또한 교반이 BTO 및 BT 분말의 특성에 큰 영향을 줌을 발견하였다.

**Abstract** : Barium titanyl oxalate(BTO) was precipitated by utilizing the thermal decomposition of dimethyl oxalate in acidic aqueous solution having  $BaCl_2$  and  $TiCl_4$ . Particle morphology of BTO was influenced by the various experimental factors, i.e., the faster rate to nucleation with higher temperature and the higher ratio of  $[DMO]/[Ba^{2+}+Ti^{4+}]$  was found to correspond to the faster rate of transformation of particle size distribution from unimodal to broad unimodal through bimodal. The BT powder obtained by calcination at 900°C in air consists of larger particles than BT generated by general coprecipitation method and shows tetragonal symmetry. The stirring during reaction was also found to have much effect upon characteristics of BTO and BT.

**Key words** : barium titanyl oxalate, morphology, precipitation, dimethyl oxalate

#### 1. 서 론

고품질의 BT(barium titanate,  $BaTiO_3$ ) 세라믹을

제조하기 위해서는 그 출발 물질인 BT 분말이 균일한 입자 크기와 모양을 가져야 하고 또 입자의 평균 크기가 작을수록 좋다.<sup>1</sup> 마찬가지로 좋은 특성의 BT 분말

을 제조하기 위해서는 그 선구물질인 BTO(barium titanyl oxalate,  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )의 분말 또한 입자의 크기가 균일하고 일정한 모양을 가져야 하고 또한 평균 입자가 작으면 작을수록 좋다 할 수 있다. 이와 같은 특성을 가진 BTO 분말을 제조하기 위하여 액상법이 이용되고 있으며, 이에 관한 연구가 널리 진행되고 있다.

그 BTO의 액상 제조방법을 살펴보면 바륨과 티탄의 알콕사이드 화합물을 이용하는 졸-겔법<sup>2</sup>, 바륨을 개미산에 녹이고 티탄은 시트르산에 녹여서 에탄올 용액을 만든 다음 분무시키는 분무전조법<sup>3</sup>, 수산화바륨과 티탄의 혼합물을 900℃ 이상에서 가열하는 수열(hydrothermal)합성법<sup>4</sup>, 바륨과 티탄의 염화물 용액에 뜨거운 옥살산을 첨가하여 공침시키는 옥살산공침법<sup>5</sup> 등이 있다.

다른 관점을 끌 수 있는 침전법으로는 균일침전법을 들 수 있으며, Willard와 Tang에 의해 1937년에 처음으로 보고된 바 있다.<sup>7</sup> 균일침전법에서는 침전제를 용액 속에서 균일하게 생성시켜 줌으로써 생성된 침전 입자의 크기와 모양을 균일하게 만들 수 있다. 세라믹 원료의 분말 제조에 균일침전을 활용한 예로서 Celikkaya와 Akinc에 의한 황화금속화합물의 구형이고, 크기가 균일한 입자의 제조를 들 수 있다.<sup>8-10</sup> 그밖에도 산화 세륨 분말<sup>12</sup> 및 zirconia 분말<sup>13</sup>의 제조를 들 수 있다.

본 연구에서는 BT의 선구물질인 BTO 입자를 DMO(dimethyl oxalate)를 침전제로 사용하는 균일 침전법으로 합성하였다. 즉 바륨과 티타늄 용액에 DMO를 가한 다음 열분해에 의해 옥살산 이온을 생성시켰으며, 이 옥살산 이온을 바륨과 티타늄의 양이온과 결합시켜 BTO의 침전을 생성시켰다. 이와 같은 반응에서 반응조건인 경과시간, 반응온도, 교반, 침전제의 농도 등이 BTO의 조성, 입자의 형태 및 크기에 어떤 영향을 주는지 규명하고자 하였다. 그리고 그 BTO의 특성이 최종 생성물인 BT 분말 특성에는 어떤 영향을 주는지를 검토하였다.

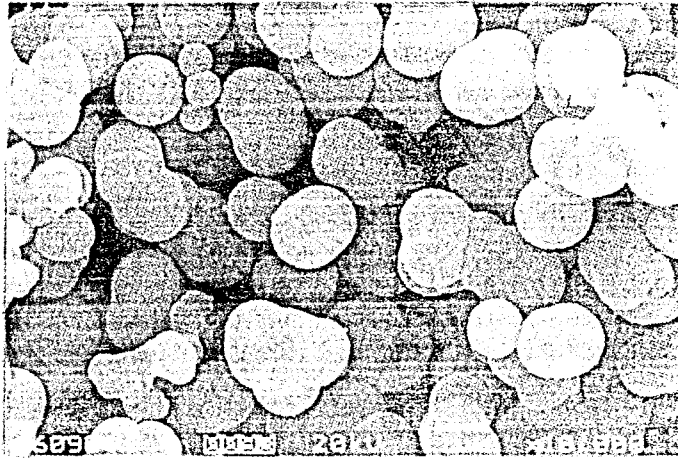
## 2. 실험

$\text{Ba}^{2+}$  이온의 저장용액을 염산염( $\text{BaCl}_2$ , 99%의 순도, Katayama 화학사제)을 증류수에 녹인 다음 0.2M

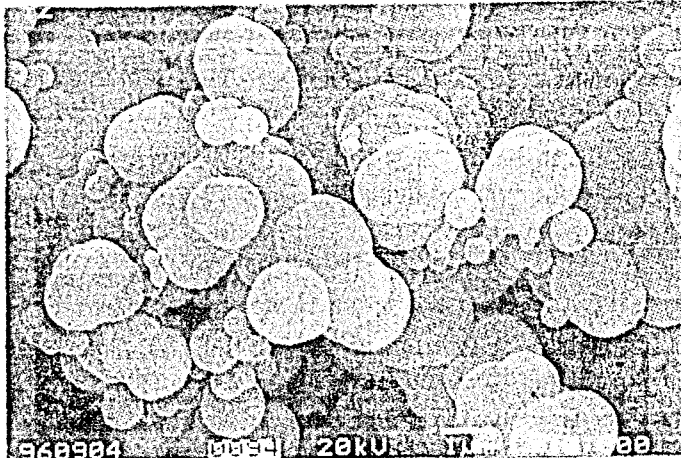
이 되게 물로 묽혀 제조하였다.  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 저장용액은 사염화티탄( $\text{TiCl}_4$ , 특급, Yakuri 화학사제) 약 160 mL를 차가운 증류수에 강하게 저으면서 서서히 가하여 준 다음 1L로 희석하여 제조하였다. 질산 이온이 지지 이온일 경우 티탄 이온을 수산화침전물로 사전에 분리해 주어 염화 이온을 제거시킨 다음 1L로 희석하였다. 정확한 티탄의 함량은 수산화침전법에 의한 무게분석법으로 결정하였으며, 최종적으로 냉장고 안에 보관하였다.

미리 결정된 양의 양이온 저장용액과 지지 음이온의 짝산의 양을 충분한 양의 증류수와 함께 전체량이 200mL보다는 조금 작은 양이 되도록 비커에 옮겼다. 비커의 뚜껑을 닫은 다음 항온 물중탕에서 일정한 온도가 되게 하였다. 미리 정한 양의 DMO(특급, Katayama 화학사제)를 완전히 녹인 다음 최종적으로 소량의 증류수를 가하여 그 부피가 200mL가 되도록 묽혔다. 비커에서 푸른색이 나타날 때의 시간을 침전 개시 시간으로 간주하였으며, 그 시간을 기록하였다. 소량의 분취량을 일정 시간마다 취하여 0℃에서 급냉시켰으며 입자의 형태 및 성장과정을 관찰하였다. 다른 한편으로는 용액을 계속 저어 주면서 침전을 만들었다. 이 경우는 침전 개시 시간의 관찰은 불가능하였다.

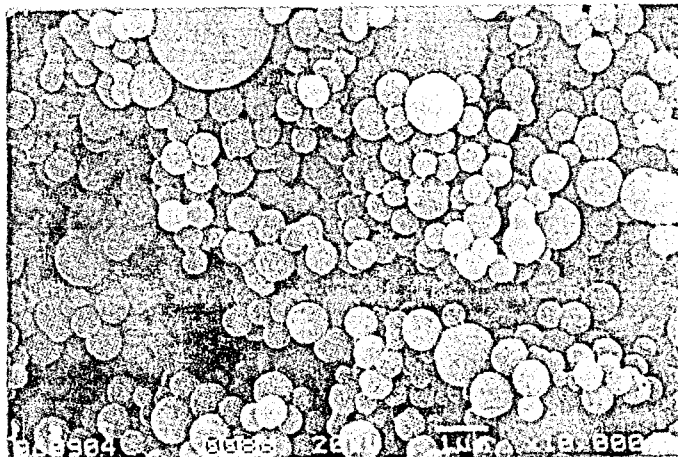
모든 실험에서 바륨 및 티탄의 초기 농도, 즉  $[\text{Ba}^{2+}]_0$ 와  $[\text{Ti}^{4+}]_0$ 를 0.2M 되게 하였고, 양이온 농도에 대한 DMO의 초기 농도비, 즉  $[\text{DMO}]_0/[\text{Ba}^{2+} + \text{Ti}^{4+}]_0$ 는 2, 4, 8이 되게 하였다. 이 시스템의 pH는 약 1.2의 일정값을 가졌으며, 이는 옥살산 이온과 이 이온의 짝산 이온 사이의 완충작용 때문일 것으로 생각된다. 숙성 시간에 따라 취한 분취량과 모액에서 생성된 침전물을 각각 원심분리기에 의해 10분간 3000rpm으로 분리하여 회수하였고 이를 증류수와 에탄올로 각각 2번씩 씻었다. 씻은 후 침전물을 초음파분쇄기로 1시간 동안 분쇄시키고 그 현탁액을 건조시켜 주사전자현미경(JEOL JSM-5800 LV)에 의해 형태를 관찰하였다. 한편, 모액으로부터 얻은 침전물을 에탄올로 씻고 건조시켜 BTO 분말을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 BTO 분말을 900℃에서 하소시켜 BT를 제조하였다. BT 분말의 결정상을 Ni-filter로 단색화된 Cu K $\alpha$ 선의 X선 회절분석장치(Rigaku RAD-C 4037 A1)를 이용하여 30kV, 20mA 10°~80°(2 $\theta$ )의 조건에서 분석하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. SEM morphology of BTO at  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DMO}]/[\text{Ba}^{2+}+\text{Ti}^{4+}]=4$ , supporting anion of  $\text{NO}_3^-$  and aging time of (a) 15min, (b) 30min, (c) 45min



Table 1. Result of chemical analysis of BaTiO<sub>3</sub> powders obtained by thermal decomposition of DMO at various temperature

reaction temperature	BaO(wt%)	TiO <sub>2</sub> (wt%)	Ba/Ti mole ratio
room temperature	63.1	35.0	0.938
40°C	62.5	35.1	0.927
50°C	62.4	35.3	0.920
50°C with stirring	64.3	34.1	0.981

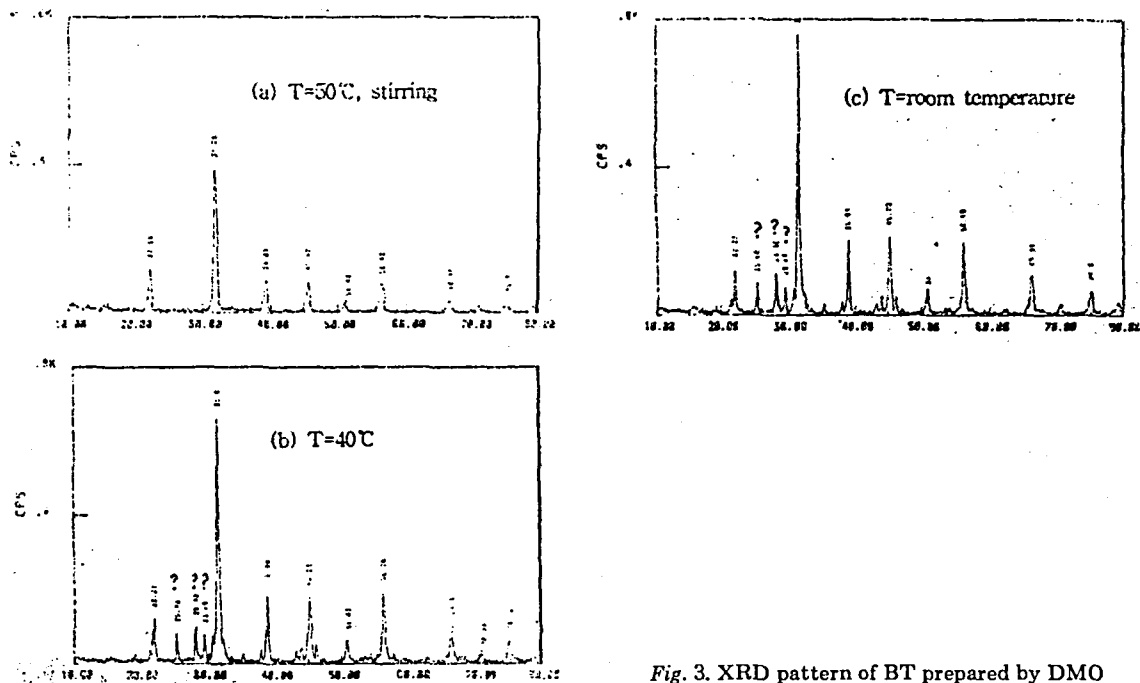


Fig. 3. XRD pattern of BT prepared by DMO

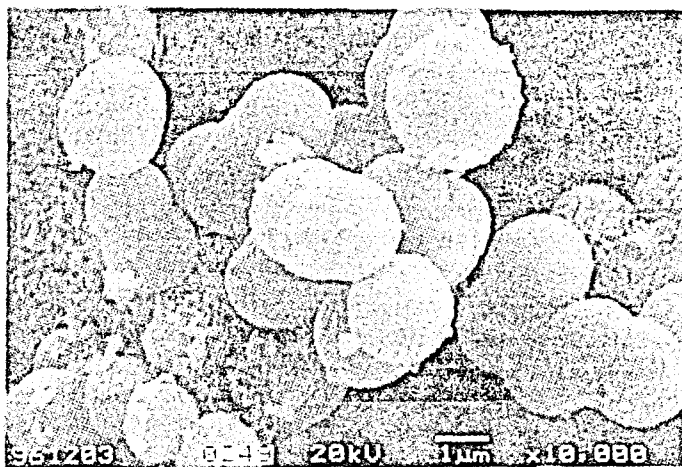


Fig. 4. SEM morphology of BT at room temperature, [DMO]/[Ba<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup>]=4, supporting anion of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and aging time of 120min

구가 필요하다. 또한 하소 후의 입자 형태를 관찰한 결과 통상적인 공침법에 의한 합성법으로 생성된 입자의 크기보다<sup>11</sup> DMO에 의한 균일침전법으로 합성한 BT의 입자 크기가 더 큼을 관찰하였다(Fig. 4 참조).

#### 4. 결 론

출발 물질로  $BaCl_2$ 와  $TiCl_4$ 를 사용하고 침전제로 DMO를 사용한 균일침전법에 의해 BTO를 제조하였다. 반응 온도, 침전제의 농도비, 숙성 시간, 교반 여부 등 반응조건 등을 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 그 결과 반응 온도가 높아질수록  $[DMO]/[Ba^{2+}+Ti^{4+}]$ 의 비율이 증가할수록 핵 형성 시간이 단축되었으며 BTO 입자가 unimodal에서 bimodal을 거쳐 넓은 범위의 unimodal로 전환하는 속도가 빨랐다. 균일 침전법으로 얻은 BTO를 900℃에서 하소하여 얻은 BT의 입자 크기는 통상의 공침법으로 합성한 BT 입자보다 큰 형태를 나타냈으며, 결정상은 Tetragonal이었다. 섞는 과정이 중요한 요인으로 작용하며 섞지 않았을 경우 확인되지 않은 피크가 BT 분말의 XRD 패턴에서 나타난 반면 섞은 경우에는 완전한 Tetragonal BT 피크가 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-96-3439) 및 1996년도 한양대학교 교

내 연구비의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. E. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R. L. Pober, and H. K. Bowen, "Processing Monosized Powders"; Chap. 26 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*; pp. 315~333 Edited by Hench and Ulrich. Wiley, New York, 1984.
2. P. P. Phule, S. Raghvan, and S. H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-108(1987).
3. H. Mosset, I. G. Luneau, P. Strehlow, H. Schmit, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 339(1988).
4. B. Mulder, *J. Ceram. Bull.*, **49**, 990(1970).
5. A. Beauger, J. C. Mutin, and J. C. Niepce, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3041(1983).
6. W. S. Clabaugh, E. E. Swiggard, and R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur. std(us)*, **56**, 289(1956).
7. H. Willard and N. Tang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 1190(1937).
8. A. Celikkaya and M. Akinc, *ibid.*, **73**, 245(1990).
9. *Idem, Ibid.*, **73**, 2360(1990).
10. J. Grau and M. Akinc, *ibid.*, **79**, 1073(1996).
11. T. Noh, H. J. Sung, S. Kim and C. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 806(1995).
12. P. L. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Cera. Soc.*, **76**, 1577(1993).
13. M. Dechamps, B. Djuricic, and S. Pickering, *ibid.*, **78**, 2873(1995).