

방사능 계측법에 의한 티탄산 바륨의 특성화 연구(I). 옥살산염법에 의한 티탄산 바륨의 합성

李 澈¹ · 慎 鎭 均 · 鄭 求 珣*

한양대학교 자연과학대학 화학과

*서강대학교 이공대학 화학과

(1988. 7. 22 접수)

A Study on the Characterization of Barium Titanate by a Radiometric Method(I). Synthesis of Barium Titanate by an Oxalate Method

Chul Lee¹, Yong Kyun Shin, and Koo Soon Chung*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received July 22, 1988)

요 약. 방사성 바륨 또는 방사성 란탄 추적자를 함유하고 있는 $Ba(NO_3)_2$ 와 $TiO(NO_3)_2$ 의 무기혼합 용액을 옥살산의 에탄올 용액으로 적정하므로써 바륨티탄닐의 옥살산 염을 합성하였고, 이를 $1000^\circ C$ 에서 하소시켜 $BaTiO_3$ 를 만들었다. 옥살산염의 분석결과는 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 이며, 무기혼합용액중 Ba/Ti의 몰비가 0.950-1.05 범위 내에서 화학양론적 결합으로 합성됨을 방사성 바륨 추적자의 도움으로 쉽게 확인하였고, Perovskite형의 구조임을 XRD로 확인하였다. 그리고 란탄 첨가제가 침전에 화학적으로 균일하게 혼입됨은 방사성 란탄의 추적자 실험으로 발견하였다. 이와 같은 실험적 사실로부터 침전물의 구성 성분의 결합이 분자준위에서 일어나고 또 티탄산바륨이 단일상의 결정임을 설명하였다.

ABSTRACT. Barium titanyl oxalate was synthesized by adding ethanol solution of oxalic acid to the mixed aqueous solution which contained barium or lanthanum radiotracers in addition to $Ba(NO_3)_2$ and $TiO(NO_3)_2$. The oxalate was finally converted to $BaTiO_3$ by calcination at $1000^\circ C$ in air. The chemical formula of the oxalate was confirmed to be $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ by the thermal analysis of the barium titanyl oxalate. When the mixture's molar ratio(Ba/Ti) was within a range of 0.950-1.05, the formation of stoichiometric Barium titanate was confirmed with the help of barium tracers. The homogeneity of lanthanum deposit in the final product was also confirmed through the behavior of lanthanum tracers. The results as well as those obtained by XRD and SEM have been explained on the basis of the fact that the reaction occurs on the molecular level in solution and the barium titanate is formed in crystals of single phase.

서 론

Perovskite형 세라믹은 강유전적, 압전적 및 다른 전기적 성질을 가지고 있기 때문에 흥미

있는 유전물질로 간주되고 있다. 따라서 티탄산 바륨과 같은 Perovskite 화합물을 합성하기 위한 여러가지 연구방법이 시도되어 왔다.¹

일반적으로 유전물질들은 분말상태의 선구물

질들(precursors)에 의한 고상반응으로 합성하고 있으나 이 방법은 생성물질의 유전적 성질이 높지 못하고, 반응과정에서 불순물에 의해 영향을 받기 때문에 순도와 재현성이 좋지 못하다는 결점이 있다. 뿐만 아니라 고상반응에서는 그 반응온도($\sim 1350^{\circ}\text{C}$)가 높기 때문에 MLC (multi-layer capacitors)의 제조에서 공소결(cosintering)시 전극으로 귀금속을 사용해야하는 결점이 있기 때문에 MLC의 제조온도를 1000°C 혹은 그 이하로 낮추기 위한 방법이 강구되고 있다.¹

그 방법으로서 바륨 및 티탄의 알콕사이드 화합물로부터 고순도이고 초 미세한 티탄산바륨의 합성방법이 있으며² 또 다른 방법으로 졸-겔법 등이 있다. 졸-겔법의 예로서 아세트산 바륨과 이소프로포옥시 티탄(IV)으로 부터 화학적 중합으로 순수한 티탄산바륨의 겔을 만든 다음 이를 건조하고 하소시키는 방법을 들 수 있다. 다른 한 방법으로 금속유기 분해과정(MOD, metallo-organic decomposition)을 들 수 있다.^{3,4} 이 방법의 예로서 바륨 및 티탄의 디네오테칸산 염의 싸이렌 용액을 분해하는 과정을 들 수 있다. 이 방법에서는 반응선구물질의 싸이렌용액이 안정하기 때문에 합성코저 하는 Ba-TiO₃형식의 함량비로 선구물질 혼합비를 조절하여 쉽게 합성할 수 있을뿐 아니라 불순물의 첨가를 균일하고 용이하게 할 수 있는 장점이 있다.^{4,5}

나머지 다른 한 방법으로 Ba(NO₃)₂와 TiO(NO₃)₂의 출발 혼합용액을 옥살산의 에탄올 용액으로 실온에서 적정하여 옥살산 염인 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O를 합성한 다음 이를 약 1000°C 에서 하소 시킴을 들 수 있다. 이 옥살산염법은 침전물의 입자재어가 다른 방법에 비해 용이하고, 공침물의 높은 응집경향성 때문에 생기는 불용불순물의 혼입을 최소로 줄일수 있으므로 고순도이며 초미세한 티탄산바륨이든지 또는 불순물이 균일하게 혼입된 티탄산바륨을 만들수 있다.⁶

본 연구에서는 균일하고 고순도이며 초미세한 티탄산바륨의 합성에 있어서 침전물인 BaTiO(C

2O₄)₂·4H₂O를 화학양론적으로 합성하였고, XRD와 SEM 분석에 의해 침전물의 결정상과 합성물의 결정상을 해석하였고 합성의 용이성을 바륨의 방사성 동위원소를 사용한 추적자 방법으로 검토했고 동시에 시발 혼합용액에 가한 La⁺⁺⁺이 균일하게 티탄산바륨의 고상에 혼입하는지 여부를 역시 란탄의 방사성 추적자법으로 검토했었다.

실 험

기기 및 시약. 감마선의 선량은 3"×3" NaI(Tl) 검출기를 연결한 1024통로 분석기(ORTEC, Model 7100)를 사용하여 계측하였다. 방사능의 세기가 높을때는 동 계측기를 여러통로 분석기로 사용하였으나 방사능의 세기가 낮을때는 단일 통로 분석기로 사용하였으며 계측할때마다 계측수가 10,000이 넘도록 하여 계측오차를 축소시켰다.

바륨의 추적자는 일정량의 탄산바륨을 칭량한 다음 석영 앰플에 밀봉하여 원자로(TRIGA MARK III)의 회전 시료조사대에서 열중성자로 조사한 다음 0.01N 질산용액에 녹여 만들었다. 제조된 바륨의 추적자는 ¹³¹Ba(11.8d), ^{133m}Ba(38.9h) 및 ¹³³Ba(28.7h)의 혼합으로 되어있으며 제조된 추적자 용액의 방사능의 세기 및 시료물질의 농도는 각각 1.87μCi/ml와 10.3mg의 Ba/ml이었다. 혼입제로 사용한 ¹⁴⁰La의 추적자 용액도 Ba 추적자 용액의 제조 방법과 대략 같이 하여 만들었다. 즉 La₂O₃의 일정량을 칭량하여 중성자로 조사시킨 다음 묽은 질산에 녹여 만들었으며 방사능의 세기 및 시료물질의 농도가 각각 2.0μCi/ml와 0.101M의 La⁺⁺⁺용액이었다.

본 연구에서 사용한 시약은 특급시약이며 그 이상 정제하지않고 사용하였다.

시료의 합성. 바륨의 시발물질로서 Ba(NO₃)₂의 수용액을 사용하였으며 일정량의 방사성 바륨추적자 또는 일정량의 방사성 란탄 혼입제를 가한 다음 메스플라스크의 표선까지 증류수로 채워서 일정량의 방사성 바륨 추적자 또는 일정량의 방사성 란탄(La₂O₃) 첨가물을 함유하고

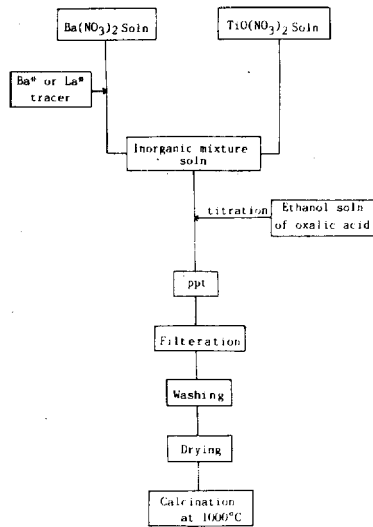


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of barium titanate by oxalate method.

있는 바륨의 시발용액을 만들었다. 이 보관용액에 함유된 바륨의 전함량은 황산바륨의 침전을 이용하는 무게분석법으로 결정하였으며 각 용액의 일정부피를 시험관에 취하여 방사능 계측을 하므로써 각 용액의 단위부피당 Ba^* 또는 La^* 의 방사능 계측수를 알아두었다.

티탄성분의 시발물질로서 $TiO(NO_3)_2$ 의 질산용액을 사용하였다. 이 용액은 $TiCl_4$ 의 수용액에 암모니아용액을 가하여 $Ti(OH)_4$ 침전을 만든 다음 거르기하여 얻은 침전물을 열음-물 증탕으로 차게한 질산용액에 녹여 만들었다. 그리고 이 용액은 냉장고속에 보관하여 사용하였다. $TiO(NO_3)_2$ 의 보관용액에 함유된 Ti의 양은 무게분석법으로 수행하였으며 TiO_2 의 형태로 무게를 달았다.

티탄산 바륨의 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다. 앞서 만든 바륨 및 티탄을 함유하는 용액을 섞어 주므로써 3종의 무기혼합용액을 만들었다. 즉 Ba 및 Ti의 몰비(Ba/Ti)가 각각 0.950, 1.00 및 1.05이 되게 하였다.

그리고 La의 균일 혼입 여부를 조사하기 위한 실험에서는 $(Ba+La)/Ti=1$ 이되게 무기혼합용액을 만들었다. 별도로 옥살산을 에탄올에 녹

여서 옥살산의 에탄올용액을 만들었다. 상기 무기혼합용액을 옥살산의 에탄올용액으로 적정하여 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot x H_2O$ 의 침전을 만들었으며 이때 가해진 전 옥살산의 몰수는 필요한 양론적 몰수보다 20% 여분으로 가하였으며, 또한 에탄올의 전부피가 무기혼합용액 전부피의 3배가 되도록 하였다. 그리고 적정시 자석젓개를 이용 일정속도로 저어주었다. 생성된 옥살산염의 배취량은 0.02몰이 되게 하였으며 생성된 옥살산염의 침전을 순수 에탄올로 4~5회 씻어준 다음 $120^\circ C$ 에서 하룻밤 건조시켰다.

건조된 옥살산염은 $1000^\circ C$ 에서 Air 분위기로 열분해 시켰으며, 하소된 분말을 XRD 및 SEM (Scanning electron microscopy)으로 분석하였다.

상기와 같이 하여 만든 옥살산염 및 티탄산 바륨의 일부를 진한 황산에 녹여 메스플라스크의 표선까지 끓힌 다음 그중 일부를 취하여 앞서 기술한 방사능 계측 조건에서 바륨의 방사능의 세기를 측정하였다.

방사성 란탄의 혼입 실험에서는 동일 배취에서 처음 20% 및 마지막 20%의 침전물에서 각각 생성되는 옥살산염의 단위 무게당 방사성란탄 추적자의 계측수를 비교하여 화학적으로 균일하게 혼입됨을 검토하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 전 저자들의 제안⁵에 따라 바륨 및 티탄의 무기혼합용액을 옥살산의 에탄올용액으로 적정하는 방법을 택하였고 약 800~900ml의 에탄올 용액으로 15분만에 적정할 수 있는 적정 속도를 취하였으며 또 실온에서 적정하였다. 혼합시 무기혼합용액에서 일시적으로 침전부유물질이 생기는 경우가 발견되었으나 질산 농도의 진함 혹은 용액의 포화현상에 기인하므로 저어주면서 물을 소량씩 적하하여 완전히 맑은 무기혼합용액을 얻을수 있었다. 무기혼합용액에 옥살산의 알콜용액으로 적정하였으며 침전의 구성성분원소간 결합이 분자준위에서 이루어진다고 할 수 있다.

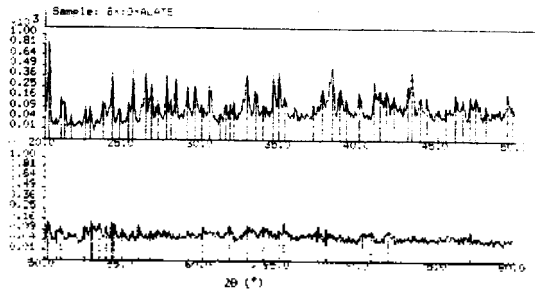


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the oxalate.

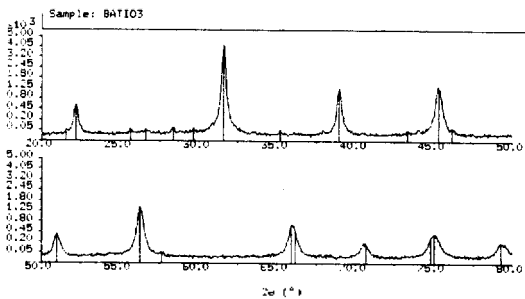
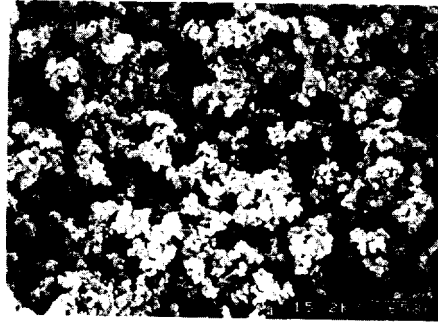
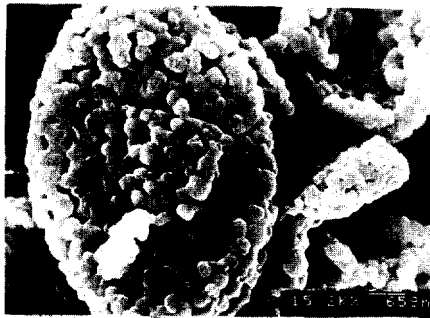


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of barium titanate.

Fig. 2 및 3에 중간 생성물 옥살산염과 최종 생성물인 티탄산바륨의 X-선 회절패턴을 각각 나타내었다. Fig. 2로부터 알 수 있는 바와 같이 중간 생성물이 단일결정상임을 알 수 있었으며 이 회절패턴은 전 저자들이 이미 얻은 것⁵과 일치하였다. 그리고 옥살산염과 티탄산바륨의 열분석결과는 Yamamura등의 고찰⁵처럼 $3\text{H}_2\text{O}$ 결정수가 이탈한 것과는 상이한 결과로서, 약 20%의 결정수 감량이 일어나는 옥살산염의 화학식 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 분해하는 메카니즘을 확인하였으며 이는 Kudaka등이 제시한 결과⁶와 일치하고 있다. 그리고 Fig. 3로부터 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 Ni-Filter를 이용한 Cu Target을 사용하여 얻은 티탄산 바륨의 X-선 회절패턴을 이미 보고된 패턴⁷과 비교하므로서 동 제품이 정방형 대칭성을 가진 Perovskite형 구조를 가지고 있음을 알 수 있었으나, 본 실험의 BaTiO_3 합성에서 입방형과 정방형 결정 구조차이에 의한 Broadening 효과가 나타남을 볼 수 있었다.⁸



a) Oxalate



b) Calcined BaTiO_3

Fig. 4. SEM micrographs of the oxalate and the calcined materials.

티탄산바륨의 합성방법에 따라 유전물질의 제조온도가 상이함을 앞서 언급하였다. 또 합성 방법뿐 아니라 구성원소의 시발물질에 따라서도 Perovskite형의 대칭성이 좌우된다. 예를 들면 본 연구에서와 동일한 옥살산의 에탄올용액 적정법을 썼다 하더라도 티탄의 시발물질을 TiCl_4 의 용액으로 하면 비결정형옥살산염이 생성되며 1200°C 이상의 높은 티탄산바륨의 소결온도를 필요하게 된다.⁵ 반면에 다른 연구결과에 의하면 고상반응에서 바륨의 질산염을 사용하면 반응도 (reactivity)가 비교적 높기 때문에 반응 온도를 내릴 수 있을 것으로 기대된다.⁹ 본 연구에서는 음이온으로 질산 음이온 만이 용액에 내포되어 있으므로 옥살산염의 침전에 실사 질산 음이온이 끼어든다 하더라도 티탄산바륨의 하소온도를 높여줄 염려가 적을 것으로 기대된다. 본 연구에서 수행한 하소온도는 1000°C 및 그 이하이므로 일반적으로 요구되는 하소조건을 만족한다 할수

Table 1. Composition results of barium titanate obtained from the samples of various mixing ratios

Mixing molar ratios(Ba/Ti)	BaO(Wt%)	TiO ₂ (Wt%)	BaO/TiO ₂ (Molar ratio)
0.95	64.9	34.0	0.994
	65.2	34.1	0.997
	64.4	33.9	0.990
1.00	64.7	33.9	0.995
	65.0	33.8	1.00
	65.3	34.0	1.00
1.05	64.2	33.1	1.01
	66.0	33.4	1.03
	65.6	33.5	1.02

Table 2. Atomic % of lanthanum for the estimation of homogeneity of the dopants in barium titanate

Classification of ppt	Estimated At. %, assuming (Ba+La)/Ti=1.00
ppt of the first 20%	0.0018
	0.0019
	0.0016
ppt of the last 20%	0.0017
	0.0018
	0.0017

있다.

합성하여 얻은 옥살산염 및 티탄산 바륨의 SEM 미세사진은 Fig. 4와 같다. 여기서 보는 바와 같이 옥살산염의 입자는 다소 불균일한 형태를 나타내고 있으나, BaTiO₃의 소결성과 물성등에 큰 영향을 미치는 하소된 시료의 분말입도는 평균 0.3 μ m 정도이고 입자의 크기가 고도로 균일하고 초미세한 분말임을 볼수 있었다.

결합이 분자준위에서 일어나고 있고 또 생성물이 단일상 결정이므로 Table 1의 Data에서 비결정의 침전을 생성시키는 다른 옥살산염법¹⁰에 비해 시발 물질의 혼합조성비에 보다 덜 민감하게 화학양론적으로 옥살산염을 만들수 있음을 보여주고 있다.

BaTiO₃에 La₂O₃를 첨가할때 La⁺⁺⁺은 다른 원소이온의 격자자리에 치환되고 격자구멍에는 들어가지 못한다. 그리고 첨가량이 0.2몰%까지는 제 2의 상을 만들지 못함이 보고되어 있다.¹¹ Table 2는 동일 배취에서 처음 20% 및 마지막 20%의 각각 침전된 옥살산염에서 란탄첨가율이 균일하게 첨가된 것을 나타내고 있다. 따라서 방사성 란탄의 추적자 실험으로서 첨가합성의 용이성을 알 수 있었고 바륨의 방사성 추적자 실험으로 화학양론적으로 쉽게 합성되고, 티탄산바륨의 구성성분원소간의 결합이 단일결정상태임을 알 수 있었다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한것이며 문교부와 한양대학교에 심심한 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. P. P. Phule and S. H. Risbud, *Advanced Ceramic Materials*, 3, 183 (1988).
2. P. P. Phule, S. Raghavan and S. H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C-108 (1987).
3. A. S. Shaikh and R. M. Vest, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 682 (1986).
4. A. S. Shaikh and R. M. Vest, *ibid.*, 69, 689 (1986).
5. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, *Ceramics intern.*, 11, 17 (1985).
6. K. Lizumi, K. Sobata and K. Kudaka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 92, 4 (1984).
7. ASTM Pattern No. 5-0625, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
8. J. J. Ritter, R. S. Roth and J. E. Blendell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 155 (1986).
9. H. Tagawa and J. Ohashi, *Denki Kagaku*, 52, 485 (1984).
10. K. Kudaka, K. Iizumi and K. Sasaki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61, 1236 (1982).
11. K. S. Mazdiysni and L. M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 539 (1971).