

산화납의 특이상전이

김정옥 · 최성철 · 이응삼
한양대학교 무기재료공학과
(1993년 6월 2일 접수)

The Specificity of Phase Transitions of Lead Monoxide

J. W. Kim, S. C. Choi and E. S. Lee
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.
(Received June 2, 1993)

요 약

산화납은 상온에서 두가지의 상, 즉 황색의 orthorhombic상과 적색의 tetragonal상을 가지며 종종 두상은 혼재되어 있는 경우가 있다. 산화납이 포함되어 있는 조성물을 분쇄·혼합하던 과정에서 산화납의 특이상전이 현상을 발견하여 이에 조사하였다. 순수 orthorhombic PbO을 어떤 열에너지 없이, 오직 습식 ball milling(milling 분산매는 증류수 사용)에 의해 완전한 tetragonal상으로 변화시킬 수 있었다. 에탄올이나 isopropyl alcohol, 아세톤을 milling 분산매로하여 장시간 ball milling했을 때는 orthorhombic상과 tetragonal상이 혼재되어 있는 상을 얻었다. 이 두상의 혼합물을 600°C, 3시간 열처리해본 결과로부터 orthorhombic 자체도 원자의 위치가 변한 새로운 형태의 orthorhombic 변형상임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Lead monoxide has two phases at room temperature. One is a yellow orthorhombic phase, the other is a red tetragonal phase. Sometimes two phases are hybridized. The specificity of phase transitions of lead oxide is found during the milling of the batch including lead oxide. The pure orthorhombic phase of PbO can be transformed to the tetragonal phase perfectly by wet ball milling (milling liquid is distilled water) without thermal energy. However, when ethyl alcohol, isopropyl alcohol and acetone are used as milling liquid, respectively, the hybrid form of orthorhombic and tetragonal phases is obtained by wet ball milling. From the hybrid form heat-treated at 600°C for 3hrs, this work results that mechanical phase transition of orthorhombic phase make a new form as distorted type orthorhombic phase of PbO.

1. 서 론

납(lead)은 산소 및 여러가지 염기와 반응하여, 상온 혹은 여러 온도 범위에서 상당히 다양한 화합물들로 존재하고 있으며, 특히 산소와의 반응으로 존재하는 산화납은 유리의 조성물로써 존재하면서 높은 밀도와 낮은 열전도도, 고굴절율 등의 성질을 갖게 할 뿐만 아니라 축전기 등에 이용되며, 또한 요즘에는 PZT, PbTiO₃ 등의 perovskite 구조를 갖는 Pb-based ceramic 재료의 극히 중요한 원료로써 인정받고 있다. 그러나, 산화납은 일찍부터 비교적 많은 연구가 있었음에도 불구하고 상의 안정성, 구조 및 성질 등에 대해서 그 자신이 갖는 조

성상의 불안정성에 기인해서 몇몇 부분에 대해서는 분명하게 밝혀지지 못하고 있는 것이 사실이다. PbO나 Pb₂O₃, PbO₂의 존재에 대해서는 일찍부터 인정되어 왔으나, 이들은 가열이나 기타 간단한 방법에 의해 쉽게 상호간의 전환이 가능하기 때문에 그 혼합물이 종종 얻어지며, 또한 그 중간상에 대한 의견이 분분하다. 1956년 Butlerand와 Copp¹⁾가 최초로 그 이전까지의 여러 결과들을 정리하여 산화납은 그 조성에 있어서 매우 넓은 화학양론적 조성범위를 갖는다고 보고한 이후로, Bystroem²⁾은 PbO₂가 300°C와 350°C 사이에서 분해되면서 두개의 중간상 α-PbO_x와 β-PbO_x를 갖으며, 이때 α상의 x는 1.50~1.67의 범위를 갖고, β상의 x는 1.47~1.51의 조성을

갖는다고 주장했다.

그 후, Anderson과 Sterns³⁾는 PbO가 300~350°C에서 전이되어 α -PbO_x monoclinic pseudo-tetragonal상을 생성시키며, 이때 x는 1.57에 가까운 값이고, 이 α 상은 다시 β 상으로 전이되는데, 이때의 x는 1.41에 가까운 값으로 비화학양론적 cubic이나 pseudo-cubic상이라고 보고했다.

PbO_{1.32}보다 산소가 더 많이 포함되어 있는 산화물은 monoclinic pseudo-cubic이고, 쉽게 α 상을 형성시킨다. 300°C에서 β 상의 산화는 비화학양론 산화물인 monoclinic pseudo-cubic을 생성시킨다. 이 모든 산화물들은 anion vacancy를 갖는 fluorite형의 pseudo-cubic sub-cell을 기본으로 하고 있다. 그러나, 실제의 unit cell은 α -PbO_x에서는 larger monoclinic cell이고, β -PbO_x는 larger orthorhombic cell이며, 산소공공이 이 larger cell들과 cubic symmetric에 작은 변형을 일으킨다고 보고했다.

또한, 최근에 Sorrell⁴⁾은 보다 조심히된 관찰을 통하여 아래와 같은 보고를 하였다. tetragonal PbO는 pseudo-cubic PbO_{1+x}→hexagonal PbO_{1+x}→Pb₃O₄로 산화되는데, 이때 286~300°C까지는 pseudo-cubic상으로부터 가는 single reaction이고, 307~333°C는 multiple reaction으로 PbO가 각각 pseudo-cubic과 hexagonal, Pb₃O₄ 등으로 모두 산화하는 온도이며, 그 위의 온도 333~360°C는 Pb₃O₄로의 산화만이 주로 일어난다. 즉, hexagonal PbO_{1+x}가 산화의 중간상이며 저온영역에서 pseudo-cubic PbO_{1+x}로 비가역 반응하고, 고온영역에서 Pb₃O₄로 비가역 반응한다.

Pseudo-cubic과 hexagonal PbO_{1+x}는 그 조성 경계가 불분명하며 연속적으로 변화한다. 관찰에 따르면, 그 경계는 PbO_{1.41}에 가깝다. PbO_{1.41}은 두 상중 어떤 상으로 결정하기 어려운 조성이다. 또한 tetragonal PbO의 층 구조는 산소의 층간 침투를 허용하므로써 disordered 구조를 생성시켜 PbO_{1.41}로의 급격한 산화를 일으킨다. 이 disorder 때문에 화학양론적 구조를 얻을 수 없고 가역적으로 산화 환원을 일으킬 수 있다. 이와같이, PbO는 열역학적으로 매우 불안정한 상특성을 갖고있다.

한편, 순수 PbO도 상온에서 안정한 litharge(red tetragonal)상과 491°C 이상 온도에서 안정한 massicot(yellow orthorhombic)상으로 존재한다. 그러나, 실제로 있어서는 massicot상도 상온에서 준안정상으로도 존재하며 현재 공업용으로 많이 이용되고 있다. litharge PbO가 491°C (혹자는 488°C 라고 보고한 논문⁵⁾도 있다.)에서 massicot PbO로 polymorphic transformation을 할 때, γ -AlOOH가 α -Al₂O₃로 상전이할 때나 γ -FeOOH가 α -Fe₂O₃로 상전이할 때 나타나는 topotactic 전이를 한다. PbO의 두구

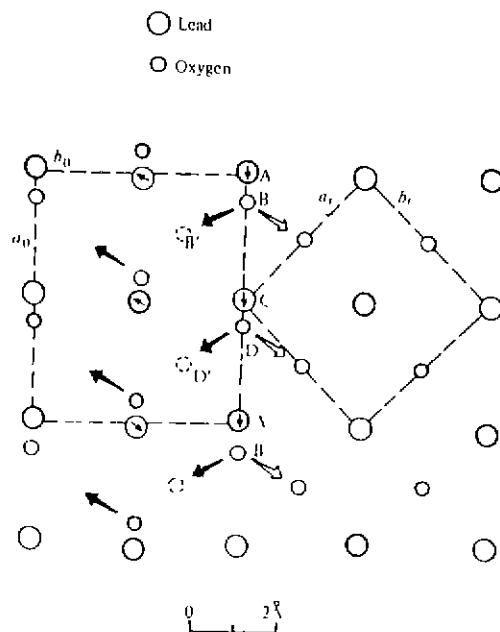


Fig. 1. Projection along [001] of the structure of a hybrid crystal of orthorhombic (left) and tetragonal (right) forms.

조는 모두 (001)면에 Pb원자들 사이에 O가 사이사이 끼여있는 구조를 하고있다. tetragonal PbO가 orthorhombic PbO로 topotactic 전이를 일으킬 때의 혼성상(hybrid crystal)의 형태를 Fig.1에 나타내었다. 그림의 오른쪽의 tetragonal상일 때의 산소가 왼쪽과 같이 자리이동을 하면서 orthorhombic상이 되며, 이 상전이는 최초상인 tetragonal상의 bulk를 따라 진행되며 나중상이 최초의 상이 갖는 배향성과 결정학적으로 동등한 배향성의 일부를 지니는 상으로 전이하는 topotactic전이의 특징을 갖는다. PbO에서의 이 배향관계는 [001]₁||[001]₀와 [110]₁||[100]₀에서 발견할 수 있으며 혼성상의 공통축 [001]에 의한 투사(projection)을 통해 확실시 할 수 있다. 본 논문은 PbO의 orthorhombic 상이 포함되어 있는 batch를 가지고 습식 ball milling 처리를 하던 중, PbO orthorhombic 상이 mechanical energy에 의해서 분산매에 따른 특이한 상전이를 하는 것을 발견하고 그 상전이 관계를 규명하고자 하였다.

3. 실험방법

출발원료는 Junsei chemical Co.에서 제조된 순수 or-

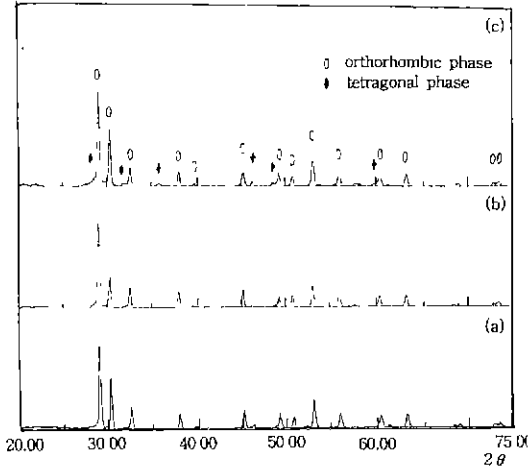


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PbO soaked with (a) acetone (b) isopropyl alcohol (c) distilled water, for 24 hrs.

orthorhombic lead monoxide로 순도 99.0% 이상인 GR grade 시약을 사용하였다. orthorhombic PbO가 습식 ball milling이라는 mechanical energy에 의해 어떻게 상전이하는가를 알아보기 위해 먼저 여러가지 milling 분산매와의 반응성을 조사하고자 PbO 2g과 각각의 milling 분산매 500 ml씩을 각 비이커에 담아 24시간 동안 상온에서 어떠한 외압없이 soaking하였다.

그 다음, polyethylene 용기에 PbO 3g과 여러가지 ball과 다양한 milling 분산매를 사용하여 20시간 동안 습식 ball milling하여 상변화를 XRD로 조사하고, 다른 한편으로는 PbO 각 2.0g에 부분안정화 지르코니아 ball (구형, 지름 약 5 mm) 40g을 증류수와 isopropyl alcohol 250 ml를 milling 분산매로 하여 시간 변화에 따라 ball milling하였다. 습식 ball milling한 후의 모든 시료는 유발이나 유봉, 마그네틱 stirrer 등을 전혀 이용하지 않고 건조오븐만을 사용하여 110°C 이하의 온도로 각 milling액을 완전 증발시킨 후, 분말 X선 회절분석(제조회사: Rigaku Co, Source target: CuKα, Filter: Ni, Beam 강도: 30 kV, 20 mA)을 실행하였다.

4. 결과 및 고찰

비교적 고온 안정상인 orthorhombic상은 상온에서도 존재할 수 있으나 다소 불안정상으로써 오랜시간 동안 상온상압하로 두면 매우 느리게 tetragonal상으로 상변태하여 돌아간다⁶⁾ Fig.2는 각 milling 분산매와 PbO의

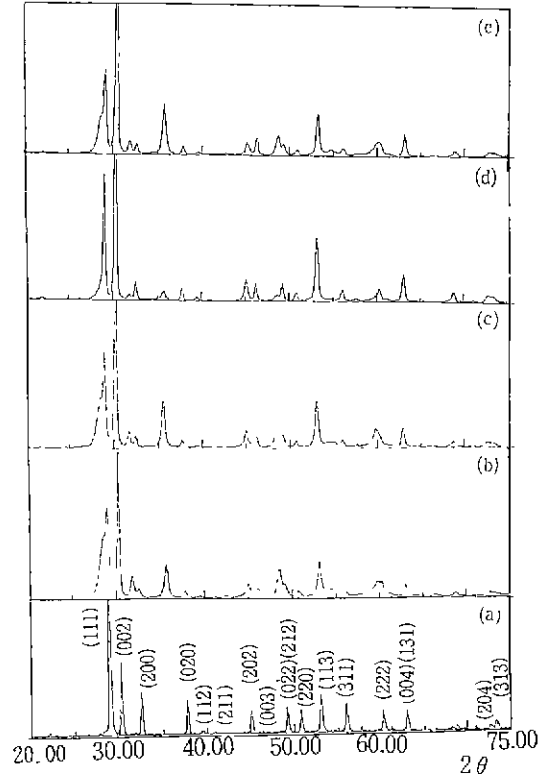


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PbO with various experimental conditions, (a) PbO raw material, (b) isopropyl alcohol+ZrO₂ ball milling for 20 hrs, (c) isopropyl alcohol+teflon ball milling for 20 hrs, (d) ethyl alcohol+ZrO₂ ball milling for 20 hrs, (e) acetone+ZrO₂ ball milling for 20 hrs.

반응성을 조사하기 위해 각 분산매에 orthorhombic PbO 분말을 넣고 상온상압하에서 24시간 동안 soaking한 결과이다. 아세톤과 isopropyl alcohol의 경우에는 orthorhombic상이 전혀 변화하지 않았으나, 증류수의 경우에는 미량의 tetragonal상의 peak가 보인다. 이는 아세톤이나 isopropyl alcohol보다 증류수에서 보다 쉽게 상온 안정상인 tetragonal상으로 다시 돌아간다는 것을 알려 준다. orthorhombic PbO는 어떠한 열처리 없이 상온에서 ball milling시키면 다른 oxide들에서는 찾아 볼 수 없는 특이한 상변화를 일으킨다는 것을 발견할 수 있었다. Fig. 3은 orthorhombic PbO를 다양한 ball milling 조건에서 milling한 후 상이 변화한 결과이다. (a)는 우리가 출발 원료로 삼았던 순수한 orthorhombic PbO의 peak pattern이다. 산화납이 갖는 어떤 다른 상의 peak도 보이지

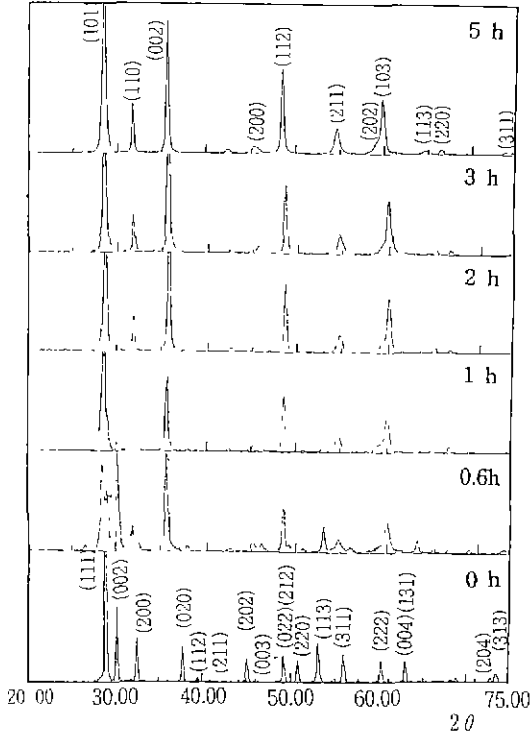


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PbO varied with ball milling time by distilled water.

않는다. (b)와 (c)는 둘다 isopropyl alcohol을 milling 분산매로 한 상태에서 milling ball을 (b) 지르코니아 ball (원통형, 지름 : 12.4 mm, 높이 : 12.4 mm)을 사용해서, (c)는 teflon ball(원통형, 지름 : 5.0 mm, 높이 : 4.3 mm)을 사용하여 각각 20시간 동안 ball milling한 후의 상변화 결과이다. (d)와 (e)는 같은 부분 안정화 지르코니아 ball에 milling 분산매를 각각 에탄올과 아세톤으로 했을 때의 상변화 결과이다. 이 실험과정 중에는 항상 최대 110°C 이하를 유지했기 때문에 orthorhombic PbO에는 어떠한 열에너지도 가해지지 않았는데도 불구하고 모든 경우에 유사한 상변화를 관찰할 수 있다. 즉, orthorhombic PbO를 장시간 ball milling하면 ball의 종류나 분산액이 휘발성인 것, 즉 아세톤, iso-propyl alcohol, 에탄올 등에 상관없이 유사한 상변화를 한다는 것을 알 수 있다.

그러나, 증류수를 분산매로하여 장시간 ball milling시켰을 때에는 색다른 결과를 얻을 수 있었다. Fig 4는 증류수를 milling 분산매로 하여 milling시간에 따른 orthorhombic PbO의 상변화를 조사한 것이다. 증류수를 이용하여 ball milling한 결과로 나타난 상은 PbO의 tetragonal상임이 확인되었다. 즉, 출발원료인 orthorhombic

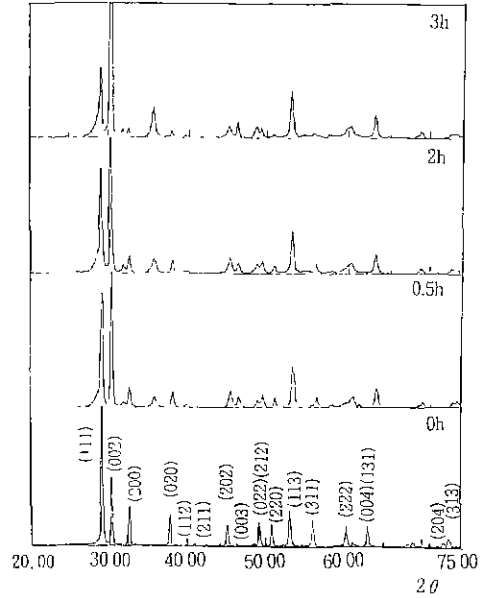


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PbO varied with ball milling time by isopropyl alcohol.

PbO는 3~5시간 정도의 ball milling에 의해 완벽하게 tetragonal PbO로 변하는 것을 알 수 있었다. 이는 Clark⁷⁾ 등이 급속 ball을 이용하여 분산매없이 건식으로 ball milling하여 얻은 결과와 어느 정도 유사하다. 그러나, 이 그림에서 0.6시간 동안 ball milling한 결과를 주목해보면, 이때가 바로 orthorhombic PbO의 일부가 tetragonal상으로 상전이하여 두상이 혼성되어 있는 형태의 상임을 알 수 있다. 또한, 이 peak pattern과 앞서의 Fig.3에 있는 peak pattern들을 비교하므로써 Fig.3에 있는 상들이 바로 PbO의 orthorhombic과 tetragonal의 혼성상임을 확인 할 수 있었다. 증류수를 제외한 다른 여러가지 분산매에서 일어나는 PbO의 기계적 에너지에 의한 상전이를 조사하기 위해 Fig.5와 같이 아세톤과 에탄올의 중간 형태의 성질을 갖는다고 할 수 있는 isopropyl alcohol을 milling 분산매로 하여 지르코니아 ball을 사용하여 시간에 따라 상변화과정을 조사하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 milling 시간이 증가함에 따라 orthorhombic PbO의 일부가 tetragonal상으로 변해감을 알 수 있다. 그러나, 3시간 이후 24시간까지 ball milling을 해봐도 증류수의 경우와 같이 모든 orthorhombic PbO가 완전하게 tetragonal상으로 변해가지는 않고, 계속해서 중간 형태의 혼성상의 peak patterns만을 보인다. 여기에 대해서는 두가지 가능성을 생각해 볼 수 있다. 첫번째 가능성은 증류수가 다른 분산매에 비해 ball에 의한 기

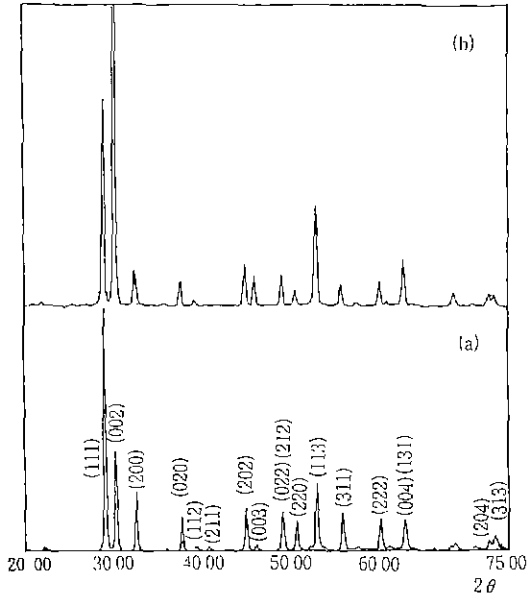


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PbO (a) raw powder (b) after ball milling for 16 hrs with isopropyl alcohol, calcined at 600°C for 3 hrs.

제적 에너지를 더욱 잘 전달하는 액체가 아닌가 하는 것과 두번째 가능성은 증류수가 다른 분산매에 비해서 상온에서 보다 안정상인 tetragonal 상으로 PbO orthorhombic 상을 상전이시키기에 더 활성인 액체가 아닌가 하는 것이다. 그런데, 첫번째 가능성을 이유로 삼기에는 그 액체들간의 비중값의 차이나, 액체의 점성도 차이에 따른 ball과의 마찰계수의 차이가 모두 매우 작은 양이므로 타당성이 부족한 것으로 여겨지며, 두번째의 이유가 보다 적절할 것으로 생각되나, 본 실험의 자료만으로는 두번째의 이유를 증명하기가 부족하므로 좀 더 연구해야 될 부분이라 사료된다.

또 하나 Fig. 5에서 특이하게 발견되는 것이 orthorhombic 상의 (111)면 회절 peak와 (002)면 회절 peak의 강도값이 역전되는 현상이다. orthorhombic 상이 갖는 (002)면의 peak 각도는 tetragonal PbO나 PbO₂가 갖는 다른 상의 (002)면 peak 각도와는 매우 차이 나는 위치이므로 두상간의 혼성으로 생긴 합성 peak로 보기 어렵다. 따라서, 이 peak pattern이 새로운 상일 가능성을 확인하기 위해서, orthorhombic PbO를 16시간 동안 isopropyl alcohol로 ball milling한 후의 시료를 600°C에서 3시간 동안 충분히 열처리한 후의 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Clark와 Tyler²⁾, 그 뒤의 여러 연구자들의 보고에 따르면 tetragonal PbO나 PbO₂는 500°C 이하에서 안정한

상이고 500°C에서 tetragonal PbO의 일부가 Pb₃O₄로 상전이 할 수 있으나, 550°C에서 PbO나 Pb₂O₄는 모두 orthorhombic PbO로 상전이하는 것으로 종합할 수 있다. 즉, tetragonal 상으로 변한 PbO도 600°C에서 열처리하면 본래의 orthorhombic 상으로 변해야 한다. Fig. 5의 결과를 보면 앞서의 보고와 같이 tetragonal PbO의 회절 peak는 모두 사라진 것을 관찰할 수 있다. 그러나, orthorhombic PbO의 peak patterns도 원래의 출발원료 orthorhombic PbO (a)와는 여전히 다른 양상을 보인다. 즉, (111)면과 (002)면의 회절 강도의 역전현상은 오히려 열처리 전보다 더욱 분명해지고 나머지 다른 peak들 (112)와 (211), (202)와 (003), (022)와 (220), (113)과 (311), (222)와 (004) (131), (204)와 (313) 등에서도 열처리 전에서 두상의 혼성에 의한 합성 peak들 때문에 파악하기 어려웠던 차이를 발견할 수 있다. 이와같이, 회절결과가 면간거리(d값)에서는 별다른 차이를 보이지 않고, 다만 회절강도값에서만 변화를 갖는 것으로 부터, 결정구조는 마찬가지로 orthorhombic 상으로 변화가 없고, 각 원자들의 위치만이 다소 변형된 distorted type orthorhombic임을 알 수 있다. 결국, 기계적 에너지는 orthorhombic 상의 일부를 tetragonal 상으로 변형시킬 뿐만 아니라, 그 과정에서 orthorhombic 상의 원자들의 위치도 다소 변형시키는 것을 알 수 있다. 또한, isopropyl alcohol 등을 분산매로 했을 때 얻어지는 이 변형 형태의 orthorhombic 상은 600°C 열처리에 의한 annealing에도 변하지 않는 상당히 안정된 새로운 상임을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

이상과 같은 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 어떠한 열에너지 공급없이 증류수를 milling 분산매로 하여 약 3시간 동안 습식 ball milling시킨 결과, orthorhombic PbO를 완전하게 tetragonal PbO로 기계적 에너지에 의한 상전이를 시킬 수 있었다.
2. 에탄올이나 isopropyl alcohol, 아세톤 등을 milling 분산매로 하여 ball milling시킨 경우에는 orthorhombic 상의 일부가 tetragonal 상으로 전이된 즉, orthorhombic 상과 tetragonal 상이 혼성되어 있는 상이 얻어졌으며, 이는 24시간까지 ball milling하여도 완전하게 tetragonal 상으로 상전이지킬 수는 없었다.
3. 혼성상을 600°C에서 3시간 동안 열처리한 결과로부터, orthorhombic 상 자신도 외부응력에 의해 원자의 위치가 변형된 distorted type orthorhombic PbO인 것을

확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. George Butler and J.L. Copp, "Thermal Decomposition of Lead Dioxide in Air," *J Chem Soc*, London, 725-735 (1956).
2. Anders Bystroem, "Decomposition Products of Lead Peroxide and Oxidation Products of Lead Oxide," *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, **20A**(11), 1-31 (1945).
3. J.S.Anderson and M.Sterns, "Intermediate Oxides of Lead," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**(4), 272-285 (1959).
4. Charles A Sorrell, "Oxidation of Tetragonal PbO in Air," *J. Am. Ceram Soc.*, **56**(12), 613-618 (1973).
5. K.J. Rao and C.N.R. Rao, "Phase Transitions in Solids," McGraw-Hill, USA, 53-61 (1978).
6. N.N.Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements," Pergamon Press, Canada, 445-451 (1984).
7. George L. Clark and Robert Rowan, "Studies on Laed Oxides. VI. Polymorphic Transitions by Grinding, Distortion and Catalytic Activity in PbO," *J. Amer Chem. Soc.*, **63**, 1302-1311 (1941).
8. G.L. Clark and W.P. Tyler, "Studies on Laed Oxides. II. Hydrous, Normal and Active Lead Monoxides," **61**, 58-65 (1939).