

질산납으로부터 제조된 PbO-전구체의 상변태

최 병 철 · 이 문 호

영남대학교 금속공학과

Phase Transformation of PbO-Precursor Prepared from Lead Nitrate

Byung-Cheul Choi and Moon-Ho Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yeungnam University

초 록 질산납으로부터 침전법으로 제조된 PbO-전구체의 상변태를 열분석, X-선 회절, 적외선 흡수 및 Raman 분광 분석 등을 통하여 조사하였다. 질산납 수용액으로부터 45°C, pH 9.0의 반응조건에서 PbO-전구체를 제조하였다.

침전물은 hydrous lead oxynitrate와 lead hydroxynitrate의 혼합체이었다. 560°C까지 열처리온도가 증가함에 따라 전구체는 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 를 거쳐 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 로 된 후에 PbO(litharge)로 변화되었으며, 560°C 이상에서 최종적으로 massicot형의 PbO로 변태되었다.

Abstract Phase transformation of PbO-precursor prepared from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ by precipitation technique was observed by TG-DTA, XRD, FT-IR, and Raman spectral analysis. PbO-precursor was derived from an aqueous solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at 45°C and pH of 9.0. The precipitate showed it to be the mixture of hydrous lead oxynitrate and lead hydroxynitrate. With increasing heat-treatment temperature ranging up to 560°C, the precursor changed to $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ and PbO(litharge), in turn. Finally, it transformed to massicot form of PbO above 560°C.

1. 서 론

PT, PZT, PLZT 등을 공침(coprecipitation)법으로 합성할 경우에 사용되는 출발원료는 질산염(nitrate)과 염화물(chloride)이 주종을 이루며, PbO의 전구체(precursor)로는 질산납(lead nitrate)이 가장 많이 사용된다^{1,2)}.

침전제로 사용되는 알카리(NaOH, NH₄OH)와 질산납 수용액의 반응에 의해 생성되는 침전체는 수화물(hydrate)이나 수산화물(hydroxide)이 아닌 염기성 질산납(lead hydroxynitrate)으로서, 화학식은 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1, 1.5$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등 여러 종류로 보고되어 있다^{3,4)}. 이들 화학식은 주로 calorimetry, conductometry, potentiometry 등의 방법으로 분석된 것으로, 이 방법들은 NO₃⁻나 H₂O의 분자량에 비해 Pb의 원자량이 훨씬 크기 때문에 야기되는 nitrate 분석의 정확도, 측정상의 정밀도, 결과 해석 등에 문제점을 가지고 있으므로, 침전물

의 화학식이 서로 다르게 나타날 수 있다⁵⁾. 또한 열처리에 따른 생성물의 상은 여러형태이며, 열처리온도에 따라 특정한 과정을 거쳐 최종생성물인 PbO가 생성되는 것으로 보고되어 있다. Clavel 등³⁾은 침전물의 상변태에 대하여 조사하였는데, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 화합물에서 산화물에 대한 질산염의 몰비($n = \text{질산염/산화물}$)는 열처리온도가 증가함에 따라 $1 \rightarrow 1/1.4 \rightarrow 1/2.2 \rightarrow 1/5$ 의 변화과정을 거친다고 보고하였다.

본 연구에서는 공침법에 의한 PbTiO₃ 합성에서 이미 제시한 바 있는 45°C, pH 9의 일정한 반응조건⁶⁾에서 질산납 수용액으로부터 침전물을 제조하였다. X-선 회절분석, 적외선 및 라만(Raman) 분광분석 등을 통하여 침전물의 상을 분석하였으며, 침전물의 열분석 결과와 열처리에 따른 생성물들에 대한 상분석으로부터 PbO-전구체의 상변태를 조사하였다.

2. 실험 방법

침전물은 0.5M의 질산납($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)*수용액에 침전제인 NH_4OH **를 가하여 45°C에서 합성되었다. 질산납 수용액을 5ml/min.의 속도로 반응기(reactor)에 공급하면서, 동시에 NH_4OH 를 적하시켜 반응기를 pH 9.0 ± 0.1 로 유지하였다. 이때 질산납은 공기중의 CO_2 와 반응하여 lead carbonate를 형성할 수 있으므로, 반응기 내부를 질소 분위기로 하였다. 침전제로는 일반적으로 NaOH 와 NH_4OH 가 사용되지만, sodium plumbite (Na_2PbO_3)의 생성을 피하기 위해 NH_4OH 를 사용하였다. 생성된 백색의 침전물을 isopropyl alcohol로 5차에 걸쳐 수세 및 여과한 후, 80°C에서 48시간 동안 건조하였다.

침전물의 열적 거동을 조사하기 위하여 시차 열분석(DTA)*과 열중량분석(TGA)**을 행하였으며, 열처리에 따른 생성물들의 상분석을 위해 X-선 회절(XRD)***시험과 적외선(IR)**+ 및 라만(Raman)*****분광분석을 행하였다. 열분석은 공기분위기에서 3, 5, 10, 15°C/min의 승온속도로 행하였으며, X-선 회절은 $\text{Cu K}\alpha(1.5419 \text{ \AA})$ 와 Ni 필터를 사용하여 $2\theta = 5^\circ \sim 55^\circ$ 에서 step scan mode(step width ; 0.4° , step time ; 20sec)로 시험하였다. KBr로 만든 시편을 이용해 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 투과법으로 적외선 분광분석을 행하였으며, $100 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 Ar(514.5 nm) laser를 이용해 Raman분광분석을 하였다.

*) ACS reagent, Alfa, Danvers, MA, U.S.A.

**) 40%, G.R. Junsei Chemical Co., Japan

+) DT-50, Shimazu Co. Japan

++) TG-50, Shimazu Co. Japan

+++) D-500 Diffractometer, Siemens, Germany

++++) FT-IR ; IFS-45, Bruker, U.S.A.

+++++) JASCO NR-1000, Japan Spectroscopic Co., Japan

3. 결과 및 고찰

3.1 침전물의 상분석

Fig. 1은 침전물과 이를 350, 640°C에서 30분동안 열처리시킨 분말 시료에 대하여 FT-IR로 분석한 결과이다. 침전물에서 $1630, 800 \sim 700, 3400 \text{ cm}^{-1}$ (broad)의 흡수대는 각각 결정수(lattice water)의 HOH 굽힘진동(bending

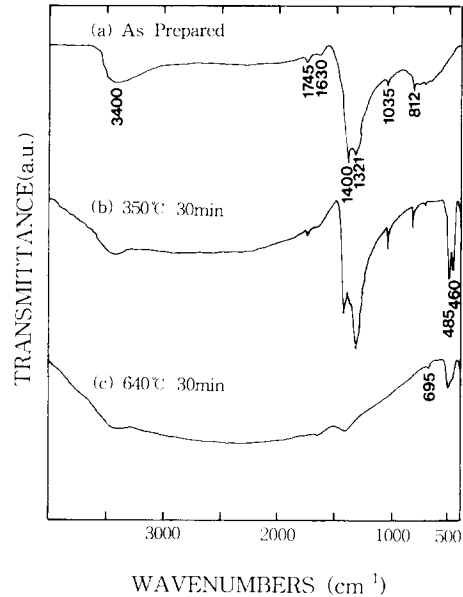


Fig. 1. FT-IR spectra of PbO-precursor : (a) as-prepared, (b) calcined at 350°C for 30min, (c) calcined at 640°C for 30 min.

vibration), Pb-OH의 굽힘진동, 결정수와 hydroxyl group의 신축진동(stretching vibration)에 의한 것으로 판단된다. 또한 1745, 1321, 1035, 812 cm^{-1} 등 4개의 흡수대는 nitrate의 특성 band³⁾에 해당되며, 1400 cm^{-1} 에서의 흡수는 Pb-NO₂에서 ligand의 역할을하는 NO₂의 신축진동²⁾에 기인된 것으로 추측된다. 350°C에서 열처리된 경우에는 nitrate의 흡수대가 여전히 존재하고 Pb-O에 기인된 흡수대가 485 cm^{-1} 와 460 cm^{-1} 에 나타날 뿐만아니라, 3400 cm^{-1} 의 흡수대가 broad해지고 $800 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대가 사라지는 변화가 관찰된다. 640°C에서 열처리된 경우에는 nitrate흡수대가 사라지고 Pb-O에 의한 흡수대⁸⁾가 695 cm^{-1} 와 485 cm^{-1} 에 존재한다. 열처리된 시료의 경우, 1630 cm^{-1} 의 약한 흡수대는 분석에 사용된 KBr disk의 표면에 흡착된 수분에 의한 것으로 추측된다. 이러한 결과들로부터 nitrate기(NO₃⁻), hydroxyl기, 결정수 등이 존재하는 것으로 생각되는 침전물은 열처리온도가 증가함에 따라 hydroxyl기와 결정수, nitrate기가 사라지며, Pb-O에 기인된 새로운 흡수대가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 2는 FT-IR 분석에 사용된 시료에 대하여 라만 분광분석을 행한 결과이다. 침전물의 경우에 1055 cm^{-1} 와 139 cm^{-1} 는 각각 NO₃⁻와

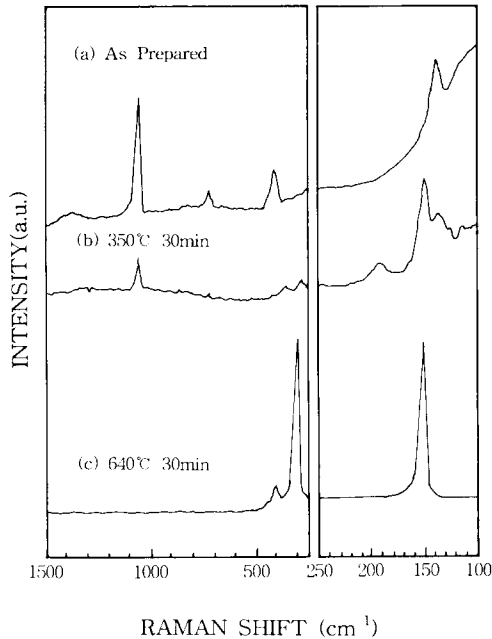


Fig. 2. Raman spectra of PbO-precursor : (a) as-prepared, (b) calcined at 350°C for 30min, (c) calcined at 640°C for 30min.

PbN의 특성 스펙트럼이며⁷⁾, 열처리된 시료에서는 나타나지 않은 725cm⁻¹와 410cm⁻¹는 hydroxyl group에 기인된 것으로 판단된다. 350°C에서 열처리된 경우에는 425, 370, 280, 192, 150, 125,

112cm⁻¹의 peak들이 Pb(NO₃)₂·5PbO와 관계된 것으로 생각된다. 640°C에서 열처리된 경우는 435, 400, 300, 152cm⁻¹의 peak들이 존재하는데, 이들은 massicot(orthorhombic)형 PbO의 Raman active mode⁹⁾로 추측된다. 이상의 라만 분광분석 결과는 적외선 흡광분석 결과와 매우 유사한 것으로 판단된다. 또한 침전물에 대한 XRD분석결과(Fig. 3), 침전물에는 3Pb(NO₃)₂·7PbO·1.5H₂O, Pb(NO₃)₂·PbO·H₂O, Pb(NO₃)₂·Pb(OH)₂의 3상이 존재하였는데, 이것은 nitrate기, hydroxyl기, 결정수 등이 존재하는 것을 보여준 적외선 흡광분석 및 라만 분광분석 결과들과 일치함을 알 수 있다.

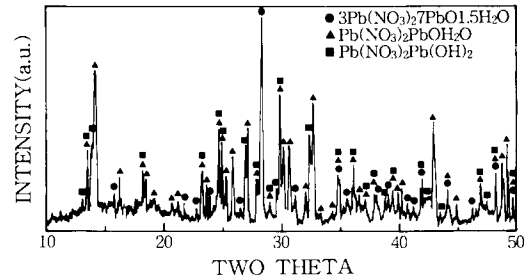


Fig. 3. XRD pattern of precipitate.

3.2 PbO-전구체의 상변태

Table 1. Results of Thermogravimetric Analysis

Temp. Range	I <150°C	II 150~250°C	III 250~350°C	IV 350~495°C	V 495~505°C	VI 505~560°C	VII 560°C <
Weight(mg)	41.855		40.842		38.815		36.32
Wt. Loss(%/mg)	0	2.42/1.013	0	4.84/2.027	0	5.96/2.495	0

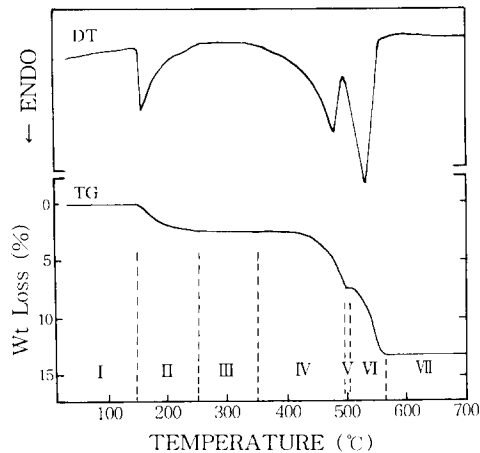


Fig. 4. TG-DTA traces of precipitate.

Fig. 4와 Table 1은 침전물에 대하여 10°C/min로 조사된 DTA-TG 결과인데, 3개의 흡열 반응 peak가 157°C, 476°C, 531°C에 존재하며, 이 peak들은 3단계의 무게감소를 보이는 지점과 잘 일치한다. 무게감량은 80~350°C에서 2.42%, 350~505°C에서 4.84%, 505~560°C에서는 5.96%이었으며, 560°C 이상에서는 무게 변화가 거의 없었다. 따라서 침전물을 승은시키면 여러차례의 상변태 과정을 거쳐서 최종적으로 PbO가 생성될 것으로 예측된다.

3.2.1 중간생성물의 상분석

Fig. 5는 410°C, 500°C, 640°C에서 열처리된 시료에 대한 XRD시험 결과이다. 200°C와 350°C

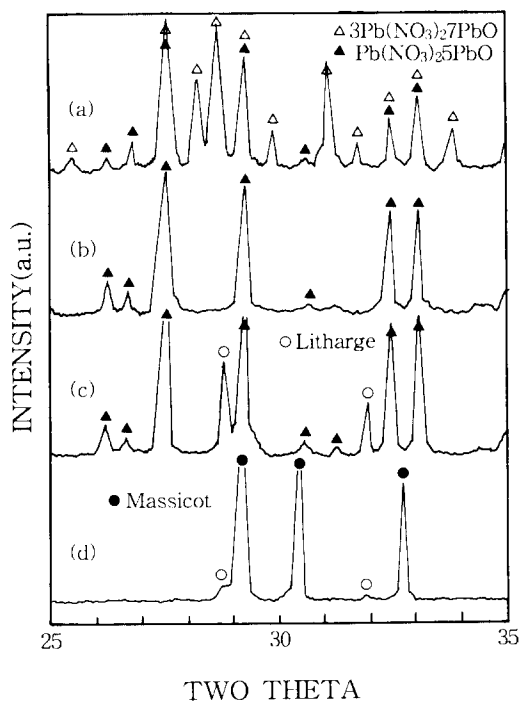
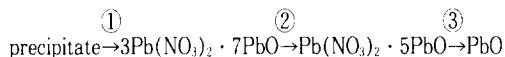


Fig. 5. XRD patterns of PbO-precursors calcined under different conditions : (a) 410°C, 0.1h, (b) 410°C, 0.5h, (c) 500°C, 0.1h, (d) 640°C, 0.5h

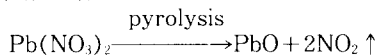
에서 0.1시간 동안 열처리된 경우와 같은 결과를 보여준 410°C에서 0.1시간 열처리된 경우에는 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 와 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 등의 2상이 공존하였다. 반면에 410°C에서 0.5시간 동안 열처리된 경우에는 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 에 대한 peak들은 발견되지 않고 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 만 존재하였으므로, 열처리시간이 증가함에 따라 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 는 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 로 변태한다는 것을 알 수 있다. 440°C와 470°C에서 0.1시간 동안 열처리된 경우와 동일한 결과가 나타난 500°C에서 0.1시간 동안 열처리된 경우는 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 와 litharge(red PbO)가 공존하였으며, 열처리온도 증가에 따라 litharge의 회절강도는 증가하였다. 640°C에서 0.5시간 동안 열처리된 경우에는 massicot(yellow PbO)가 대부분이었으며, litharge도 약간 존재하였다. Litharge는 489°C에서 massicot로 변태가 일어나므로, 이러한 XRD결과는 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO} \rightarrow \text{Litharge} \rightarrow \text{Massicot}$ 반응에 기인된 것으로 추측된다.

이상의 XRD시험 결과에서 확인된 중간 생성물들을 고려하면, 다음과 같은 상변태과정을 생각할 수 있다.



3.2.2 TGA에 의한 상변태과정의 검토

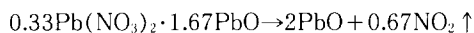
등속승온 조건에서의 열중량 시험 결과를 자세히 분석하여 앞에서 제시된 상변태과정을 검토하고자 하였다. 먼저 PbO-전구체에 존재하는 nitrate의 열분해시에 발생하는 기체를 gas chromatography로 확인한 결과, NO_2 가 검출되었으므로, 다음과 같은 열분해 반응을 고려하였으며,



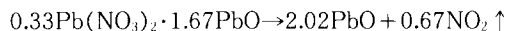
계산을 용이하게 하기 위해 최종 생성물을 2몰의 PbO로 기준하였다.

(1) ③반응을 열중량분석 결과의 VI반응과정으로 가정할 경우

2몰의 PbO를 기준으로 할 때, ③반응은 다음과 같이 표현된다.



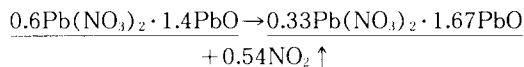
이 반응은 열중량분석에서 5.96%의 무게감량을 보여주므로, 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



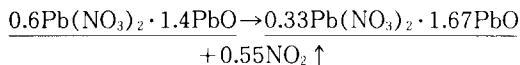
열분석 결과로부터 계산한 $0.33\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.67\text{PbO} : \text{PbO} : \text{NO}_2$ 의 몰비는 1 : 2.02 : 0.67인데, 이것은 XRD시험 결과로부터 예측한 ③반응의 1 : 2 : 0.67과 거의 일치한다. 따라서 ③반응은 시차열분석 결과에서 세번째의 흡열반응에 해당되는 것으로 판단된다.

(2) ②반응을 열중량분석 결과의 IV반응과정으로 가정할 경우

2몰의 PbO를 기준으로 할 때, ②반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



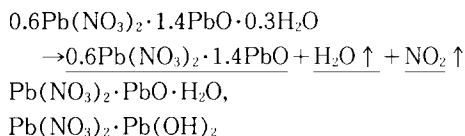
IV반응과정은 열중량분석에서 4.84%의 무게감량을 보여주므로, 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



열분석 결과로부터 계산한 $0.6\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.4\text{PbO} : 0.33\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.67\text{PbO} : \text{NO}_2$ 의 몰비는 1 : 1 : 0.55으로 XRD 시험 결과로부터 예측한 ②반응의 1 : 1 : 0.54와 거의 일치한다. 따라서 시차열분석 결과의 두번째 흡열반응은 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 가 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 로 변태되는 것에 기인된 것으로 볼 수 있다.

(3) ①반응을 열중량분석 결과의 II 반응과정으로 가정할 경우

①반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



열분석 결과에서 II 반응과정은 2.42%의 무게 감량이 일어났는데, $0.6\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.4\text{PbO} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 무게감량에 기여하는 분율을 분자량으로부터 계산하면 각각 84%, 16%가 된다. 이로부터 침전물을 구성하는 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 거의 등몰비로 존재함을 알 수 있다.

XRD에 의해 확인된 중간 생성물들로부터 예측한 상변태과정은 열분석의 무게감량 결과

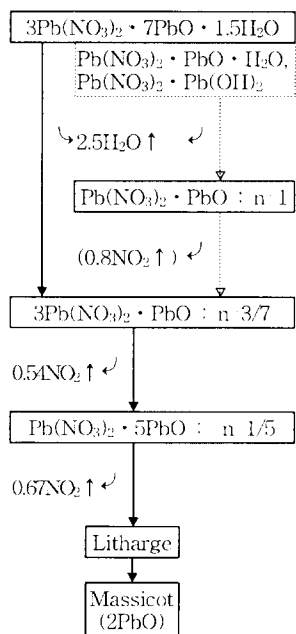


Fig. 6 Phase transformation process of hydrous lead oxynitrate and lead hydroxynitrate.

로부터 명확하게 확인되었는데, 이를 간략하게 나타내면 Fig. 6과 같이 된다. Clavel 등³⁾은 lead monohydroxynitrate 형태의 침전물에 대한 n이 열처리 온도의 증가에 따라 $1 \rightarrow 1/1.4 \rightarrow 1/2.2 \rightarrow 1/5$ 로 변함을 주장하였는데, 본 연구에서는 $1 + 3/7 \rightarrow 3/7 \rightarrow 1/5$ 로 나타났으며, 상변태 중에 나타난 중간생성물인 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO}$ 와 동일한 n값을 가지는 hydrous lead oxynitrate가 이미 침전물에 존재하였다.

4. 결론

45°C, pH9의 반응조건에서 0.5M 질산납 수용액으로부터 침전법으로 제조된 PbO-전구체의 상변태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 침전물에는 $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 등이 공존하였다.

(2) 침전물을 열처리하면, 열처리온도가 증가함에 따라 침전물 $\rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}(\text{litharge}) \rightarrow \text{PbO}(\text{massicot})$ 의 상변태 과정을 거쳐 최종상태인 PbO로 변한다.

참고 문헌

1. R.W. Schwartz, D.J. Eichorst and D.A. Payne, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **73**, 123 (1986)
2. J. Takahashi, N. Kakuta and A. Ueno, Mat. Res. Bull., **26**, 243 (1991).
3. M.E. Garcia-Clavel, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais-Alvarez and A. Kilany, Thermochemica Acta, **98**, 205 (1986)
4. P. Pascal, Nouveau Traite de Chimie Minerale, Vol.8, Part 3, pp.728, Masson et Cie, Paris (1963)
5. C.F. Baes Jr., and R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, pp.358, John Wiley & Sons Inc., New York (1976)
6. M.H. Lee and B.C. Choi, J. Am. Ceram. Soc., **74** (9) 2309 (1991).
7. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., pp.221, John Wiley & Sons Inc., New York (1986)
8. Y. Dimitriev, V. Mihailova, V. Dimitrov, Y. Ivanova, J. Mat. Sci. Lett., **10**, 1249 (1991)
9. A. -M. Zahra and C.Y. Zahra, J. Non-Cryst. Solids, **155**, 45 (1993)