

# Pb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 제조 및 특성평가

최 희 락\*

(97년 1월 25일 접수)

## Preparation and Characterization of Pb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Hee-Lack Choi\*

**Key Words** : Ceramic Powder(세라믹분말), Lead Oxalate(수산납), monoclinic(단사정)

### Abstract

On the precipitation and ripening reaction of the precipitates from a lead nitrate and an oxalic acid dissolved in ethanol, a new crystalline phase was obtained, whose X-ray diffraction data have not previously been reported. The crystal system was determined to be monoclinic. The unit-cell parameters were refined to  $a = 10.613(2)\text{\AA}$ ,  $b = 7.947(2)\text{\AA}$ ,  $c = 6.189(1)\text{\AA}$ , and  $\beta = 104.48(2)^\circ$ .

### 1. 서 론

PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PLZT, PLT 등은 Pb를 포함한 대표적인 강유전체로 알려져 있고, 여러 가지 분야에 응용이 기대되어지고 있다. 납을 포함한 복합 페로브스카이트(perovskite) 산화물은 비교적 저온에서 소결이 가능하여 제조비용이 절감되고, B site에 여러 가지 이온을 치환시킴에 의해 Curie점의 shift, 유전체의 온도특성 등을 제어할 수가 있다는 특징을 가지고 있다<sup>1),2)</sup>. 한편, 이들 산화물은 납성분이 고온에서 증기압이 높기 때문에 Pb성분의 증발에 의한 생성물의 조성변동을 피하기 어렵고<sup>3),4)</sup>, perovskite 구조의 B site에서의 조성의 균

일성을 얻기가 어렵다. 이러한 점들이 유전체의 물성에 악영향을 끼치고 있다<sup>5)</sup>. 이러한 조성변동의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 Sol-Gel 법, 共沈法 등의 방법으로 조성의 균일성을 높이려 하고 있다. 共沈法중에서 비교적 금속염의 결정성이 높고 분해온도가 낮기 때문에 蓚酸沈澱法이 자주 사용되어져 오고 있다. 산화물의 최종상태는 출발원료에 의해 그 특성이 좌우되고, 산화물의 조성을 제어하기 위해서는 전구체를 명확하게 이해하는 것이 중요하다. 본 논문에서는 유전체의 대표적 성분인 Pb의 蓚酸沈澱法에 의한 沈澱에서 지금까지 알려지지 않은 蓚酸납이 생성되어 그 특성(결정계, 화학식, 가열특성)을 조사했다.

\* 부경대학교 재료공학과

## 2. 실험방법

未知의 結晶相(이하에서는 편의상 X상이라 함)을 해석하기 위해서는 이 결정상의 單一相이 필요하다. 시료의 제작은 0.028mol/l의 蔞酸에탄올 용액에 같은 농도, 같은 부피의 蔞酸Pb수용액을 첨가<sup>6)</sup>하는 방법을 이용했다. Pb의 蔞酸塩이 에탄올에 녹지 않는 것과 침전제인 蔞酸이 에탄올에 잘 용해되는 점(용해도:24g/100gEtOH)<sup>7)</sup>을 이용하여 蔞酸塩의 沈澱생성에는 蔞酸에탄올 용액을 이용했다. 침전반응의 결과 침전물은 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 X상의 혼합물이 생성된다. 이 혼합상은 침전반응의 조건과 숙성반응조건에 의해 혼합물의 양비가 변화한다. 혼합침전물에서 X상이 생성하기 쉬운 조건은, 저온에서 熟成, 암모니아 농도가 낮은 것이다<sup>8)</sup>. 이 조건에 의해, 숙성온도 5℃, 암모니아 무첨가, 숙성시간 4주간의 熟成에 의해 X선회절적으로 X상의 단일상을 얻었다. 熟成후 시료를 먼저 원심분리한 다음 물과 에탄올 1:1의 혼합용액으로 3회 세척해서 실온에서 건조하여 백색분말의 X상을 얻었다. 결정분말을 화학분석, X선 분말회절(XRD), 열분석(TG/DTA), FT-IR을 사용하여 그 특성을 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. X선에 의한 해석

XRD 측정에는 philips社의 PW1700回折計를 사용했다. Table 1에 측정조건과 측정방법을 나타냈다. 指數의 최적화는 program ITO (Visser,1969)<sup>9)</sup>을 사용하고, 最小自乘法에 의한 格子定數의最適化는 program RLC 3 (Sakurai,1967)<sup>10)</sup>를 사용하였다. 이 측정에 대하여 P.M.de Wolff<sup>11)</sup>는 示性數 (figure of merit)M20을 제안하여 그 값이 6이하면 同定결과의 신뢰성이 약하고 20~60이면 신뢰성이 높은 결과가 얻어진다고 보고하고 있으며, 본 회절 측정의 결과 M20은 34.5을 나타내서 신뢰성이 아주 높은 결과가 얻어졌다. Table 2에 X상의 XRD peak의 2θ 값과 강도비를 나타냈다. 전체의 peak는 單斜晶에 歸屬되어 단일상인 것을 알 수가 있

다. 消滅則으로부터 가능성이 있는 空間群은 P112,

Table 1 Experimental conditions

Radiation type, source, power	X-ray, Cu, 40kV and 30mA
Wavelength	1.5406(Kα)
Discriminator	monochromator
Detector	scintillation counter
Instrument description	17cm radius, vertical diffractometer Philips PW 1050/25
Divergence angle	1
Receiving-slit width	0.2mm
Temperature	room temperature
External 2θ standard	Si (a <sub>0</sub> = 5.43075Å)
Range of 2θ	from 4 to 70
Scan technique	step-scanning, step size = 0.01
Specimen preparation	packed

Table 2 X-ray Diffraction Data of X-phase

h k l	2θ <sub>obs</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	Δ2θ	h k l	2θ <sub>obs</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	Δ2θ
1 0 0	856	24	10.321	10.276	-0.040	2 3 1	39.49	1	2.280	2.282	0.002
1 1 0	1408	2	6.283	6.286	0.005	2 1 2	40.04	1	2.250	2.250	-0.005
2 0 0	1736	100	5.133	5.138	0.023	1 2 2	40.36	1	2.233	2.234	0.008
0 1 1	1855	4	4.781	4.785	0.015	3 2 1				2.232	-0.023
2 1 0	2057	4	4.314	4.315	0.003	4 2 1	41.36	2	2.181	2.181	-0.008
1 1 1	2200	1	4.037	4.040	0.018	4 2 0	41.81	1	2.159	2.157	-0.036
0 2 0	2230	1	3.938	3.973	0.030	5 0 1	42.78	1	2.112	2.113	0.023
2 1 1	2270	5	3.984	3.913	-0.010	2 3 1				2.111	-0.028
1 2 0	2349	1	3.707	3.706	-0.005	3 3 0	43.15	1	2.085	2.085	0.014
3 0 0	2501	36	3.423	3.425	0.002	4 1 1				2.086	0.019
1 2 1	2708	2	3.330	3.287	-0.023	5 0 0	44.02	36	2.056	2.055	-0.010
2 1 1	2730	7	3.195	3.198	0.023	2 0 3	44.32	16	2.042	2.042	-0.006
3 1 0	2834	2	3.146	3.146	-0.005	3 0 2	44.87	3	2.018	2.019	0.010
3 1 1	2836	6	3.082	3.083	0.008	2 1 3	45.82	1	1.979	1.978	-0.019
1 0 2				3.082	-0.038	3 1 2	46.37	1	1.957	1.957	0.006
1 2 1	2943	1	3.032	3.032	0.005	4 2 2				1.956	-0.003
0 0 2	2980	1	2.996	2.996	0.005	5 0 2	46.88	2	1.936	1.936	-0.012
2 0 2	3052	1	2.936	2.936	0.005	4 2 1	47.67	2	1.906	1.906	-0.001
1 1 2	3101	1	2.882	2.881	0.002	1 3 2	48.06	1	1.882	1.881	-0.016
0 1 2	3191	1	2.833	2.834	0.005	5 1 2	48.37	1	1.880	1.881	0.006
1 0 2	3314	1	2.701	2.701	-0.003	3 3 2	49.02	1	1.857	1.856	-0.027
2 2 1	3415	1	2.623	2.623	0.000	4 3 0	49.37	2	1.844	1.844	-0.005
3 2 0	3453	2	2.596	2.596	-0.013	1 4 1	49.81	2	1.829	1.829	0.008
4 0 0	3497	8	2.564	2.569	0.008	5 2 0	49.90	3	1.826	1.825	-0.021
3 2 1				2.565	0.008	3 2 2	50.69	1	1.799	1.800	0.014
3 1 1	3510	8	2.554	2.554	0.005	5 1 1	51.75	6	1.756	1.756	-0.009
4 1 1	3620	3	2.479	2.479	0.010	3 2 3	52.17	1	1.752	1.751	-0.026
4 1 0	3673	2	2.446	2.446	0.010	5 2 2	52.35	1	1.740	1.740	0.006
0 3 1	3705	1	2.424	2.423	0.002	2 4 1	53.03	1	1.728	1.727	-0.027
0 2 2	3756	1	2.399	2.392	-0.023	4 3 2	53.43	2	1.714	1.714	-0.012
2 2 2	3815	2	2.357	2.357	-0.013	6 0 0				1.713	-0.028
1 3 1	3903	1	2.306	2.307	0.010						

P121, P11m, P1ml, P112/m, P12/ml을 생각할 수가 있고, 格子定數는 a=10.613(2)Å, b=7.947(2)Å, c=6.189(1)Å, 面角 α=γ=90°, β=104.48(2)°로 계산되었다. Table 3에 측정된 X상의 결정학적 data를 나타내었다.

Table 3 Crystal data for X-phase

- a = 1.0613(2)nm
- b = 0.7947(2)nm,
- c = 0.6189j(1)nm,
- β = 104.48(2)°,
- α = γ = 90°,
- Crystal System = monoclinic

3-2. 화학분석

Table 4에 X상의 화학분석 결과를 나타내었다. 각 성분의 분석 방법은 다음과 같다.

Table 4 Chemical analysis of X-phase

105℃ H <sub>2</sub> O	800℃(-) H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
< 0.1%	6%	13.3%	62.2%	18.3%

- 105℃(-)수분...중량분석법
- 105℃(+수분(결정수)...칼-피셔법
- C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>...과망간산 칼륨 적정법 및 연소-적외선 흡수법
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>...이온 교환 크로마토그래프
- Pb...황산납 중량분석법

이상의 화학분석의 결과로부터 X상은 Pb, 碳酸基, 窒酸基와 수분에 의해 구성되어진 화합물이라는 것을 알 수가 있다

3-3. 열분석 및 가열변화

Figure 1에 X상의 열분석 결과를 나타낸다. X상의 TG 곡선상에는 125℃~175℃까지의 중량감소와, 300℃부근의 분해에 의한 중량감소를 나타내었다. X상의 가열중의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 TG곡선상의 각각의 중량감소를 나타내는

온도영역에서 급냉한 시료의 분말X선회절 pattern을 관찰하였다. Figure2 에서 240℃에서는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 비정질, 420℃에서는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5PbO<sup>[12]</sup>가 생성했다. 이 결과로부터 X상은 가열에 의해 150℃에서 중량감소와 함께 X상의 결정구조가 파괴되어 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 비정질로 되고 300℃이상에서는 비정질로 존재하던 상이 분해하여 생긴 PbO와 窒酸남이 반응하여 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5PbO가 생성된 것으로 생각할 수 있다. Figure 3에 전자현미경관찰에 의한 X상 조직사진을 나타내었다. X상은 판상의 형상을 하고 있는 것을 알 수 있다. Table 2의 분말 X선회절의 결과 (h00)면의 반사가 강하게 나타나고 있는 것으로부터 X상은 a축 방향으로 배향하기 쉬운 특성을 가지고 있고, 판상의 면은 bc면으로 생각된다. Figure 4에 X상의 실온, 240℃, 420℃의 각 온도영역에서 가열후 급냉한 시료의 FT-IR의 결과를 나타냈다. 실온시료의 3600~3200cm<sup>-1</sup>의 peak는 물에 의한 흡수 peak, 1670~1640cm<sup>-1</sup>의 흡수는 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 것이다<sup>[13]</sup>. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 흡수 peak는 온도가 높아짐에 따라 약하게 되어 410℃에서는 사라지는 것으로부터 碳酸基는 240℃와 410℃사이에서 분해하는 것을 알 수 있다. 1410℃~1340cm<sup>-1</sup>에서의 강한 peak와 860~800cm<sup>-1</sup>에서의 약한 peak는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의한 것이고,이 peak가 410℃까지 존재하고 있는 것으로부터 窒酸基는 분해하지 않고 남아 있는 것을 알 수가 있다.

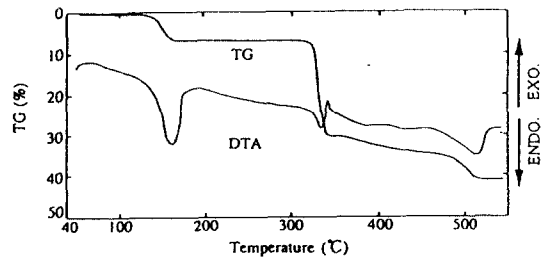


Fig. 1 TG/DTA curves of X-phase

이미 그 특성을 알고있는 無水 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 X상이 대부분인 혼합상의 가열특성을 비교해 보았다. 그림은 X상과 無水 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 분해반응이 전부 완료

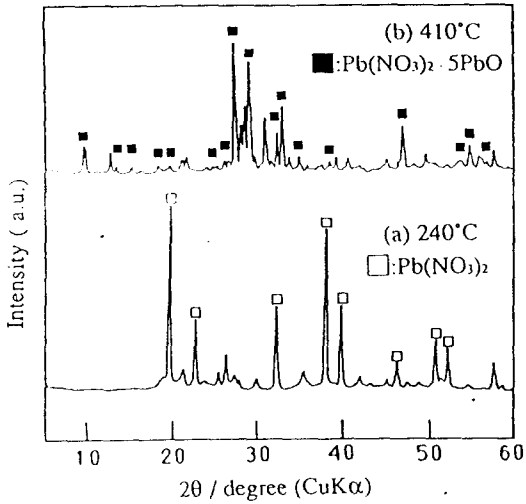


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of X-phase quenched from various temperatures : (a) 240°C (b) 410°C

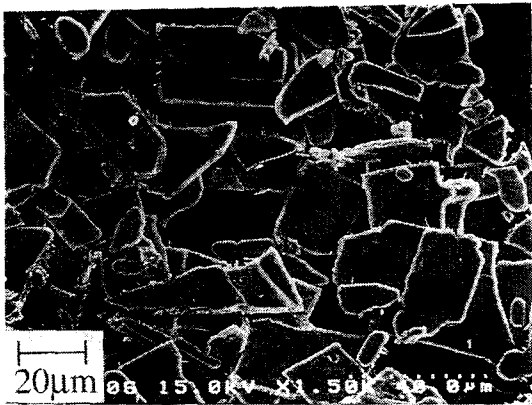


Fig. 3 Scanning electron micrograph of X-phase

되었다고 생각되는 온도인 550°C에서의 급냉시료의 분말X선 회절 측정결과이다. 300°C에서의 분해가 완료하는 無水 $PbC_2O_4$ 의 시료에서는 PbO의 저온형인 Litharge가 우선적으로 생성하고 있으나, X상을 550°C에서 가열한 시료는 PbO의 고온형인 Massicot가 대부분을 차지하고 있다.  $PbC_2O_4$ 는 저온인 370°C에서 분해하여 Litharge가 생성하였으나, X상은 300°C부근의 분해반응 후 생성한

$Pb(NO_3)_2 \cdot 5PbO$ 가 고온까지 분해하지 않고 고온형의 Massicot가 생성된 것이라고 생각할수가 있다.

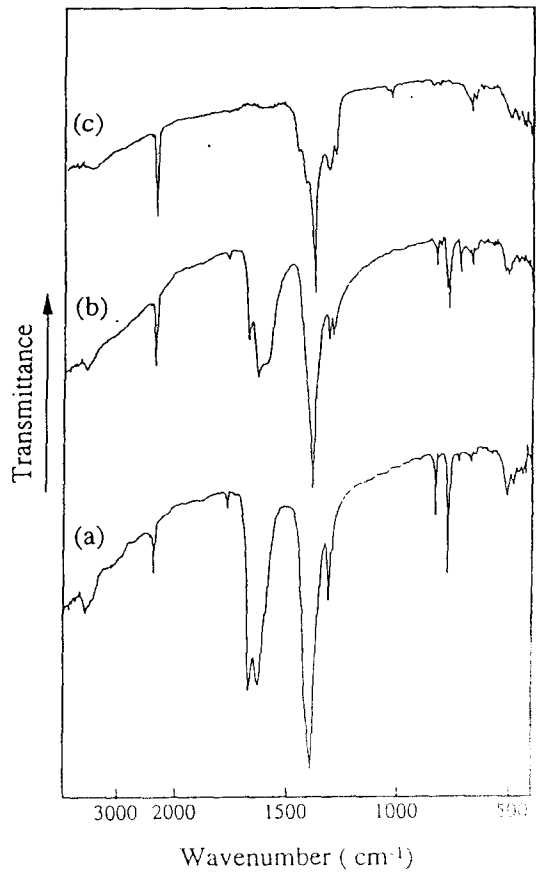


Fig. 4 The FT-IR spectra of X-phase quenched at various temperatures : (a) 240°C (b) 410°C

### 3-4. 화학식의 결정

Table 3의 화학분석 결과와 열분석, 적외선 분광 분석, 흡수성의 실험 결과에서 X상의 화학식을 추정했다. 화학분석의 결과에서 Pb,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_3$  그리고  $H_2O$ 의 mole比는 2 : 1 : 1.97 : 2.2이고, 또한 탈수에 의한 X상의 구조가 파괴되는 것에 의해 함유수분은 결정수일 것으로 판단했다.

이상의 결과에서 추정되는 화학식은  $Pb_2C_2O_4(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 로 생각된다.

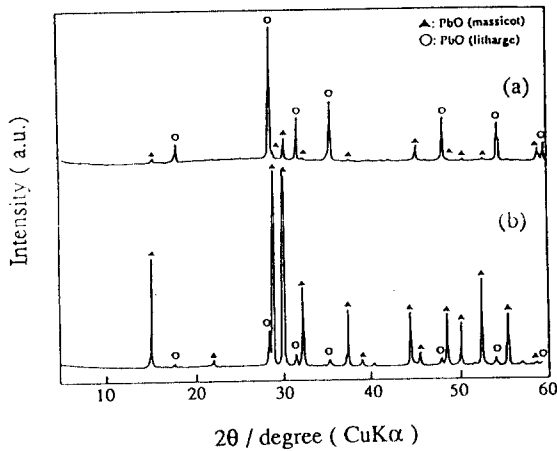


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the precipitates at 550°C (a)Pb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : (▲)PbO (massicot) and (○)PbO(litharge) (b)95%X-phase + 5%Pb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

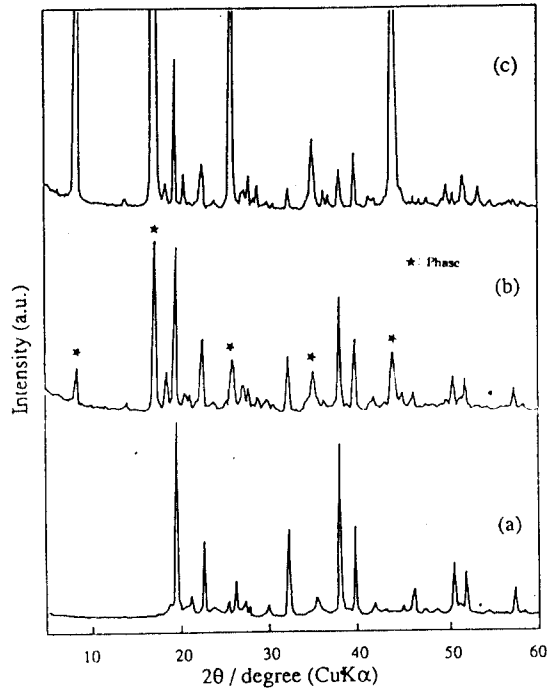


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of X-phase at 240°C : (a)quenched (b)1day, 90%humidity, 29°C (c)3days, 90%humidity, 29°C

### 3-5. X상의 흡수성

X상은 결정수를 포함하고 있어, 그 특성 평가의 하나로서 가열시료의 흡수성을 조사하는 실험을 했다. X상을 240°C까지 가열하여, 1시간 유지하여 실온까지 냉각하여 습도 90%, 29°C의 분위기에서 1일과 3일 방치했다. 얻어진 시료의 X선회절 pattern을 Fig.6에 나타냈다.

X상은 가열하면 220°C에서는 수분이 빠져나가 비정질과 질산납의 혼합물로 변화한다. (Fig.6-a)

그러나 흡수실험 하루 경과후, 수분의 흡수에 의해 일부의 X상이 생성시 (Fig.6-b), 장시간 방치하면 X상의 생성량은 많아진다. (Fig.6-c), 이 변화는 240°C가열 시료의 질산납과 비정질에서 수분의 흡수에 의해 X상으로 다시 결정화 하는 것으로 생각할 수가 있다. 따라서 TG에서의 180°C까지의 중량 감소는 수분에 의한 것이라 할 수 있다.

## 4. 결론

窒酸납 용액과 砒酸에탄올 용액의 침전물을 저온(5°C), 낮은 PH(1.3), 장시간(4주간)의 조건에서 熟成하여 새로운 화합물의 단일상을 얻었다.

X상의 화학식은 Pb<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O이고, 결정계는 單斜晶이다. 格子定數는 a=10.613(2)Å, b=7.947(2)Å, c=6.189(1)Å, 面角은 α=γ=90°, β=104.48(2)°이다. 空間群은 P112, P121, P11m, P1ml, P112/m, P12/m이 가능성이 있다.

이 결정은 板狀結晶이고, a축방향으로 배향하는 특성을 가지고 있다. 또 가열과정에서 175°C에서는 砒酸납과 비정질 혼합상, 325°C에서는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5PbO로 된다. 520°C로 가열하면 PbO의 고온상인 massicot로 변화했다.

## 참고문헌

- 1) Tanaka,S., Matsushita,Y., Maeda,K., J.J. Ceram.Soc.99, pp.158-162, 1991
- 2) 原田光雄, 電子情報通信學會誌, 70, pp.109-112, 1987

- 3) Kakekawa,I, 日本化學會誌, 31, pp.413-416, 1975
- 4) Mcnamara,V.M., J.Canadian Ceram. Soc., 34, pp.103-120, 1965
- 5) Sawaguchi,E., J.Phys. Soc.Jap., 8, pp.645, 1965
- 6) 山村博, 倉本成史, 白崎信一, J.Ceram.Soc.Jpn., 94, pp.545-549, 1986
- 7) Lange's Handbook of Chemistry, John, A.D., 13th McGraw-Hill Book, 1985
- 8) 崔禧洛, 中川善兵衛, 第31回日本Ceramic基礎討論會豫告集2B11L, pp.121
- 9) Visser,J.W., J.App.Crystallogr.2, pp.89, 1969
- 10) Sakurai,T., "Universal Program for Crystallographic Computation" Cryst.Soc.Jpn., 1967
- 11) de Wolff,P.M., J.App.Crystallogr.1, pp.108, 1968
- 12) Joint Committee on Powder Diffraction Standard 23-1159
- 13) Bellamy,L.J., The Infrared spectra of complex molecules, Chapman and Hall London, 1980