

Hydrothermal synthesis of $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co compound

Jong-Keon Choi[†], Wan-In Hwang and Pan-Chae Kim

Advanced Materials Engineering Division, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received May 14, 2001)

Abstract $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co compound was synthesized by hydrothermal method. MnO_2 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ were used as starting materials and the optimum conditions for synthesis of monolithic $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co compound were as follows : reaction temperature; 200°C , reaction time; 3 days, hydrothermal solvent; 3M-KOH solution, reaction apparatus; seesaw type, atomic ratio of $\text{Li} : \text{Al} : \text{Mn} : \text{Co} = 1 : 2.1 : 2.5 \sim 2 : 0.5 \sim 1$. Monolithic $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co compound synthesized in this work had a good crystallinity and excellent color forming effect as a blue pigment compatible with natural mineral. The particles of the synthesized $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co compound have hexagonal plate shape with the size of $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$.

수열법에 의한 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물의 합성

최종건[†], 황완인, 김판채

동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2001년 5월 14일 접수)

요약 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물의 합성을 수열법에 의해 행하였다. 출발원료는 MnO_2 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 사용되었으며, 단일상의 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물을 얻을 수 있는 최적의 합성조건은 다음과 같았다. 반응온도: 200°C , 반응시간: 3일간, 반응장치: 사이소형, 수열용매: 3 M-KOH, $\text{Li} : \text{Al} : \text{Mn} : \text{Co}$ 의 원자비 = $1 : 2.1 : 2.5 \sim 2 : 0.5 \sim 1$. 수열 합성된 단일상의 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물은 결정성이 우수하였으며, 청색안료로써 천연 오수에 필적하는 발색효과를 나타내었다. 합성된 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물의 형태는 육각 판상이었으며, 입자의 크기는 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 의 미립자이었다.

1. 서 론

고급 도자기 전사지용 청색안료로는 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물이 사용되고있으며, 흑색의 이 광물은 중국, 일본의 극히 일부지역에서 천연적으로 자갈 등의 표면에 미량 부착해 있다. 또한, 이 광물은 탁월한 자연빛을 발하는 청색용 안료로서 산수화와 같은 예술적인 표현 등 고급 도자기의 전사지용으로 사용되고 있다. 천연산의 이 화합물은 입자의 직경이 $4 \mu\text{m}$ 정도이고 판상의 형태를 가지고 있으며, 분산성이 매우 좋다.

그러나 국내의 업계에서는 그 산출량이 적고 값이 비싸기 때문에 스피넬계 합성안료를 사용하고 있으며, 이 합성

안료는 카올린, 수산화알루미늄, 산화코발트를 배합하여 1250°C 에서 고상반응시켜 분쇄한 것으로서 스피넬형(spinel type) 결정구조를 가지고 있기 때문에, 분산성이 좋지 않아 산수화와 같은 예술적인 표현이 불가능 할 뿐만 아니라 도자기 전사지용 안료로의 사용이 불가능한 실정이다. 그래서, 국내 도자기 산업체에서 사용하고 있는 전사지용 안료는 국내 안료업체의 제조기술이 미흡하여 전량 수입에 의존하고 있으며, 특히 전사지용 청색안료는 가격이 매우 높아 개발이 필수적이라 사료된다.

한편, $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물은 카올린과 같이 결정수를 가지고 있기 때문에 수열법외의 다른 합성방법을 채택하기 곤란하다고 생각되며, 또한, $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co 화합물의 수열합성에 관한 문헌이나 참고자료가 현재까지 전혀 발표된 바가 없는 실정이므로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 계의 상평형이나 수열합성에 관한 기초자료가 없다. 최근에는 일본에서 도자기 전사지용 청색안료로써 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$: Co

[†]Corresponding author

Tel: 82-61-330-3242

Fax: 82-61-330-3252

E-mail: jkchoi@white.dongshinu.ac.kr

화합물의 합성을 시도하고 있는 것으로 파악되지만, 극비리에 연구를 진행하고 있어서 연구의 결과에 관한 정보가 전혀 없는 상황이다.

따라서 국내의 도자기 관련 산업의 활성화, 기술수준 향상, 그리고 도자기 산업의 국제경쟁력을 제고하기 위해서는 전사지용 청색안료로써 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물의 합성기술 개발이 시급하다고 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 수열법을 이용하여 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물을 합성하고 이에따른 수열합성 조건을 확립하고자 하였으며, 얻어진 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물을 타일제조에 직접 접목시켜 발색 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물의 수열합성을 위해서, 수열합성장치를 자체설계·제작하였으며, 이 장치는 수직형과 시이소식(seesaw)으로 동작되며, 전기로, 반응용기, 온도제어계 등으로 구성되어 있다[1]. Fig. 1에는 본 연구에서 사용한 합성공정도를 나타내고 있다. 먼저, 출발원료로서는 MnO₂, LiOH·H₂O, Co₃O₄, Al(OH)₃을 사용하였으며, 원료의 조성은 천연에서 산출되는 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물의 이론조성[(Li_{0.32},Al_{0.68})MnO₂(OH)₂]을 토대로 Li:Al:Mn = 1:2:3으로 배합하였다. 배합한 분말은 마노 유발에서 혼합한 후 수열용매와 함께 테프론으로 라이닝 된

반응용기에 넣고 수열처리 하였다. 또한 경우에 따라 Li:Al:Mn의 비율을 달리하여 합성결과를 관찰하였다. 수열처리온도는 200°C~300°C로 일정시간 동안(1~5일간) 반응을 진행시켰으며, 반응시간이 경과되면 용기를 수중에 투입하여 급냉(quenching)시켜 줌으로써 반응을 종료시켜 냉각과정 중에 수화물이 형성되는 것을 억제시켰다. 냉각 후에는 여과에 의하여 회수한 분말을 증류수로 세정한 후 100°C의 건조기내에서 건조시켰다. 얻어진 화합물의 특성평가는 마노유발에서 분쇄하여 70 mesh 표준망체를 통과한 시료에 대해서 X선 분말회절법(XRD), 열중량분석법(TG-DTA), 그리고 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분석을 행하였다. 한편, 수열합성된 (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co 화합물의 청색안료로서의 이용 가능성을 알아보기 위해서 타일제조에 직접 접목시켜 발색 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열용매의 탐색

수열용매의 탐색은, 용해도가 크고, 분해가 일어나지 않으며, 중간화합물을 형성하지 않은 등의 조건을 만족[2]하는 실용적인 용매를 찾도록 하였다. 수열용매탐색의 예비실험은 산성(HCl, CH₃COOH), 중성(H₂O), 알칼리성(KOH) 용액 등에 대해서 행하였다. 그 결과, 산성용액과 중성용액 중에서는 분해가 일어나거나, 용해도가 작아서 결정성이 좋지 못한 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물이 합성되었으며, 비정질 상이 혼재 되어 있었다. 따라서, 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성에는 알칼리용액인 KOH가 최적합할 것으로 생각되며, 또한 출발원료로 사용한 MnO₂가 산성화합물이기 때문에 알칼리용액 안에서 잘 용해하여 출발원료의 용해도를 높게하여 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물을 합성할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2. 수열용매의 농도변화에 따른 영향

Fig. 2에는 KOH 수용액의 농도를 달리하여 250°C의 온도에서 3일간 수열합성한 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 XRD pattern을 나타내고 있다. 여기서 알 수 있듯이 5M-KOH 수용액 중에서는, 결정성은 좋지 않지만 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂의 화합물을 합성할 수 있었다. 그러나, 이 보다 농도가 높을 때에는 일부의 비정질상과 미반응물의 Al(OH)₃가 혼재 하였다. 이것은, 원료분말로 사용한 Al(OH)₃ 및 MnO₂의 용해도가 커지는 것과 더불어 용액 중의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 과포화도가 커지고, 이로 인하여 용액으로부터의 핵생성 속도가 결정의 성장속도

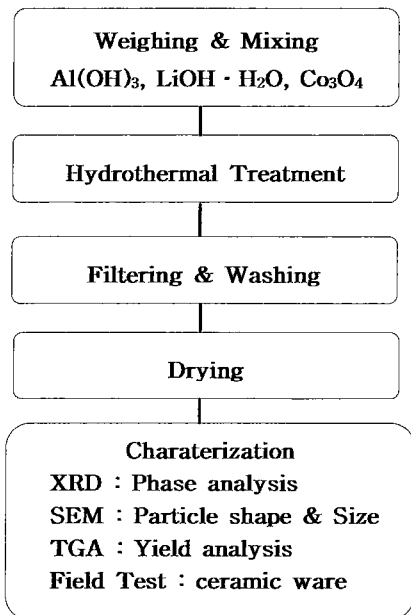


Fig. 1. Flow diagram for hydrothermal synthesis of (Li,Al)MnO₂(OH)₂:Co compound.

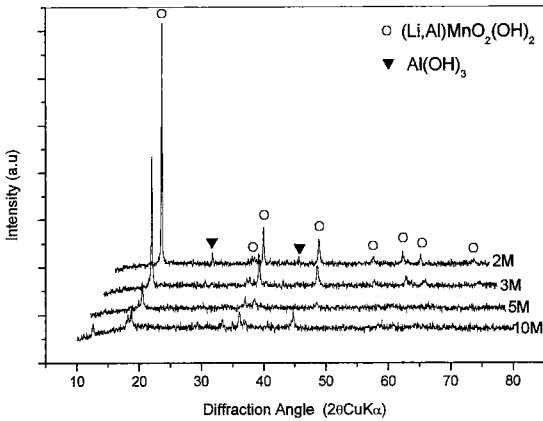


Fig. 2. XRD pattern of hydrothermally synthesized powder in various concentration of KOH solution at 250°C for 3 days.

보다 커서 결정성이 좋지 않은 미립자가 형성되었기 때문으로 생각된다. 이와 반대로, KOH의 농도가 2~3 M로

낮을 경우는, $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ 화합물의 과포화도가 낮아져서 핵 생성속도가 늦어지므로 양질의 결정성장이 유도되어 결정성이 우수한 비교적 작은 미립자가 형성되는 결과, X-ray 회절강도가 크게 향상된 것으로 생각된다. 그러나, 이러한 경우에도 미량이지만 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 미량 혼재하고 있었다.

Fig. 3에는 상기의 실험결과에서 얻어진 $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ 화합물의 주사전자현미경 사진을 나타내고 있다. SEM 사진으로부터 알 수 있는 것과 같이 수열용매로 사용한 KOH 농도에 따라서 입자의 형태와 크기가 현저하게 달라지고 있다. 이것은 Fig. 2의 XRD 분석결과와 잘 일치하는 것으로서 KOH 농도가 클때는 핵 생성속도가 커지는 것과 동시에 입자의 크기가 커져 결정성이 좋지 않은 무정형의 미립자가 생성되었지만, KOH 농도가 작아지면 핵 생성속도가 작아져서 급격한 입자의 성장이 억제되므로 결정성이 좋은 미립자가 생성되는 것을 알 수 있다. 특히, 2 M-KOH 용액 하에서는 3 M-KOH 용액 중에서 합성된 분말에 비해서 입자의 크기가 작으며, 약간의 불규칙성이

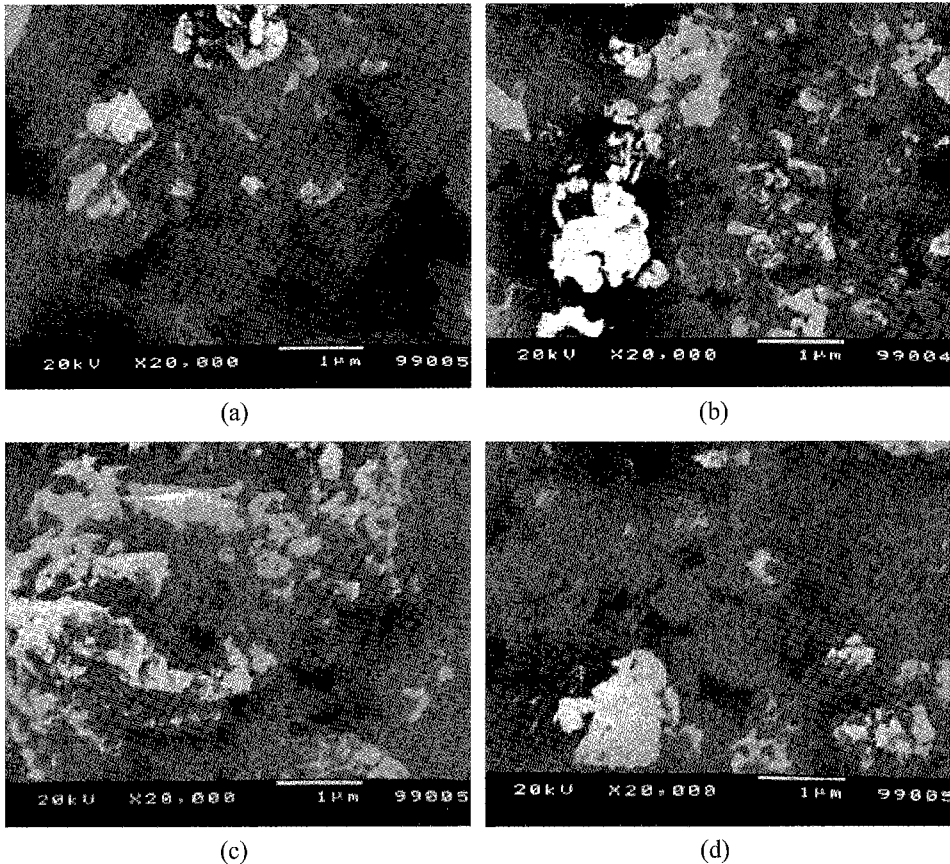


Fig. 3. SEM images of hydrothermally synthesized $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ powder in various solvent concentration. (a) 2M-KOH, (b) 3M-KOH, (c) 5 M-KOH, (d) 10 M-KOH at 250°C during 3 days.

있지만 전반적으로 육각 판상 형태를 갖추고 있는 것을 알 수 있다. 이것들의 결과로부터 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 용해도가 KOH의 농도에 따라 크게 달라지는 것을 알 수 있다.

3.3. 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성

출발원료중의 LiOH·H₂O는 수용성물질이므로, 반응용기 내에서 완전히 용해되어 용매와 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물 안에 동시에 존재하는 것이 평형상태일 것으로 생각되며, 이 화합물중에 존재하는 Li와 Al은 고용상태에 있다. 또한, Fig. 2와 3의 결과로부터, 저농도의 KOH 용액하에서 보다 결정성이 우수한 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성이 가능하다는 것을 알았다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 점들을 착안하여 저농도의 KOH 용액 하에서 과량의 LiOH·H₂O 및 Al(OH)₃를 투입하여 결정성이 우수한 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성을 시도하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타냈으며, Table 1에는 원료의 조성을 나타내고 있다. Fig. 4(b)의 X선 회절분석 결과로부터 알 수 있는 것처럼 과량의 Li를 첨가한 경우에는 unknown phase이 소량 혼재 하였으나, 과량의 Al을 첨가한 경우에는 단일상의 비교적 결정성이 우수한(Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물을 합성할 수 있었다(Fig. 4(a)).

한편, 통상적인 수열합성장치는 상기에서 기술한 것처럼 수직형을 기본으로 하고 있다. 그러나 수직형의 수열합성장

치를 이용하면 본 연구에서 출발원료로 사용한 MnO₂와 같이 비중이 크고, 용해도가 작은 물질은, 용기(autoclave)의 하단부에 가라앉아 반응을 지연시키고 미반응물을 존재하게 하는 등 재현성을 저하시키는 문제점이 있다[3]. 또한 지금까지의 결과에서 알 수 있는 듯이 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성에는 250°C의 온도와 3일간의 반응시간이 필요하다. 이러한 수열조건은 공업화에 있어서 생산성 확보에 많은 문제점을 가지고 있기때문에 보다 낮은 반응온도와 짧은 반응시간이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이온화산에 의해 반응을 촉진시켜 수열처리온도를 낮추고, 또한 수열처리시간을 단축시키기 위해서 장치를 시이소식으로 한 뒤, 실험을 행하였다. 시이소식 수열합성장치를 이용한 실험은 수열처리온도 220~240°C의 일정한 온도에서 일정시간(3~5일간) 반응을 진행시켰으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서, 수율(yield)은 열중량 분석(TG-DTA)을 통해 결정수의 탈수에 의한 감량으로부터 계산하였다. Table 2로부터 알 수 있는 것처럼 아래의 수열조건하에서는 어떤 경우라도 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물을 생성할 수 있었다.

따라서, 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물을 경제적으로 합성할 수 있는 최적의 합성조건은 Table 3에 나타내고 있는 것처럼 220°C, 3일간 시이소식 동작을 시키는 것이었다. 이 결과는 시이소식 동작을 시키지 않은 경우의

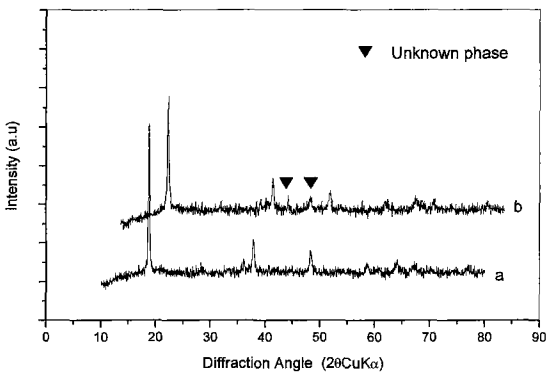


Fig. 4. XRD pattern of synthesized powder with excess (a) Li and (b) Al.

Table 1
Chemical composition of the starting materials with excess Al and Li

run#	LiOH·H ₂ O	Al(OH) ₃	MnO ₂	MnO
a	1	2.1	2.5	0.5
b	2	2	2.5	0.5

Table 2
Synthetic conditions for (Li,Al)MnO₂(OH)₂ compound and yield

Reaction temperature (°C)	Reaction time (days)	Seesaw type operation	Yield (%)
240	3	○	98
240	5	○	99
220	3	○	98
220	5	○	98
200	3	○	89
200	5	○	95
240	3	×	90
240	5	×	96

Table 3
Optimal conditions for synthesis of (Li,Al)MnO₂(OH)₂ compound

Mixture (atomic ratio)	Li	1
	Al	2.1
	Mn	3
Solvent	3 M-KOH 수용액	
Filling ratio	50 % (240 ml)	
Temperature	220°C	
Reaction time	3 days	

반응조건(250°C, 3일간)에서 얻어진 수율(97%)과 유사한 것으로 보아 시이소식 동작을 행하면 반응온도를 약 30°C 저하시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 이처럼 시이소식 동작에 의해 반응온도가 낮아진 것은 반응이 일어나는 동안 계속적으로 용매에 유동성을 부여하는 것에 의해서 비중이 큰 이산화 망간이 반응용기내에 침적되어 반응속도를 저하시키지 것을 억제했기 때문으로 이로 인하여 원활한 이온 확산에 의하여 반응이 촉진되었기 때문으로 생각된다[3, 4]. 따라서 본 연구에서 개발된 시이소형 수열처리장치를 이용하면 반응용기내의 용매와 용질의 원활한 혼합이 용이하게 이루어 질 수 있으며, 이 때문에 보다 균일한 분말을 낮은 온도에서 합성할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5과 6에는 최적의 조건에서 얻어진 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 X-선 회절 분석결과와 주사전자현미경의 사진을 보여주고 있다. 먼저, X-선 회절분석 결과로부터 합성분말 내에 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물 외의 2차상은 전혀 존재하고 있지 않은 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물이 형성되었다는 것을 알 수 있다(Fig. 5). 또한, 수열합성된

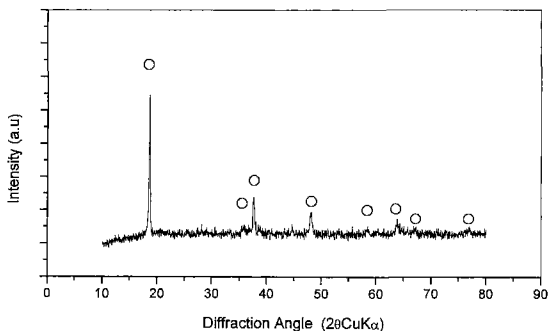


Fig. 5. Typical X-ray powder diffraction pattern of hydrothermally synthesized (Li,Al)MnO₂(OH)₂ compound in this study.

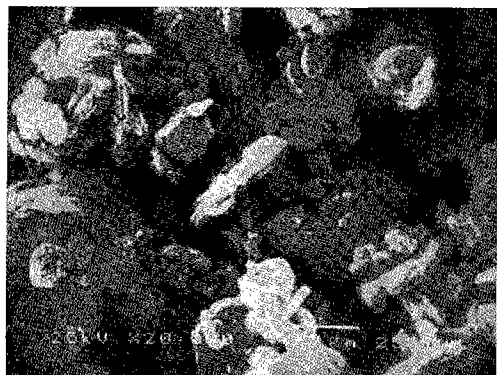


Fig. 6. Typical SEM image of hydrothermally synthesized (Li,Al)MnO₂(OH)₂ compound.

(Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물은 입경이 0.5~1 μm 이하이며 육각형의 박판 형태를 가진 결정성이 우수한 분말이라는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 즉, 수열처리하여 얻어진 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물은 석영 등의 불순물이 존재하는 천연 오수보다 고순도이며, 분말이 미세함으로 분산성이 우수한 단일상의 화합물임을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 습득된 합성기술을 이용하여 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성에 관한 공업적인 응용이 충분히 가능할 것으로 생각된다.

3.4. 청색안료로서의 오수의 합성 및 현장적용 결과

도자기용 청색 안료로써의 이용이 기대되는 Co 이온을 함유한 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 합성은, (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물의 최적 합성조건(반응온도 : 220°C, 반응시간 : 3일간, 반응용기 : 시이소식 동작)에서 수열 합성하였다. 출발원료로는 MnO₂, LiOH·H₂O, Co(OH)₂, Al(OH)₃를 사용하였으며, Li : Al : Mn : Co 원자비는 Table 4에 나타낸 것과 같이 1 : 2.1 : 2.9~2 : 0.1~1로 변화시켜가며 합성을 시도하였다. 그 결과 생성물은, 이상조성비에서 수열합성된 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ 화합물과 흡사한 열중량곡선, X-선 분말회절 패턴을 나타내었으며, 탈수 온도 및 (002) 면의 면간거리 등의 변화를 나타내고 있어서 결정격자중에서 Co 이온이 Mn 이온과 치환고용 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Co 이온의 첨가량이 증가하면 Co, Al 이온으로부터 스피넬 형태의 2차상이 생성되지만, 본 연구에서 수행한 Table 4의 조성에서는 스피넬 상이 형성되지 않는 것으로 보아 고용한계의 범위 내에 있는 것으로 생각된다.

한편, 수열합성된 (Li,Al)MnO₂(OH)₂ : Co 화합물의 안료특성을 파악하기 위하여 타일제조에 직접 접목시켜 발색 특성과 분체특성을 조사하였다. 발색특성은 Table 4에 나타내고 있는 것처럼 Co의 함량에 따라 색상의 농도 차이가 있었으며, Li : Al : Mn : Co 원자비가 1 : 2.1 : 2.5~2 : 0.5~1일 때 양호한 청색안료로써의 발색 특성을 나타내었다. 또한 이 화합물의 분체 특성에 대해서는 작업성과 확산성을 검토한 결과, 모든 합성품에 대하여 양호한 결과를

Table 4
Pigment characteristics of (Li,Al)MnO₂(OH)₂ : Co compound

Li	Al	Mn	Co	Coloring characteristics	Powder characteristics
1.0	2.1	2.9	0.1	weak	good
1.0	2.1	2.7	0.3	weak	good
1.0	2.1	3.5	0.5	good	good
1.0	2.1	2.3	0.7	good	good
1.0	2.1	2.0	1.0	good	good

나타내었다. 이것은 (Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co 화합물의 입자 형태가 미세한 판상이었기 때문으로 생각된다.

이것들의 결과로부터 본 연구에서 수열합성된 (Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co 화합물의 분체특성은 천연오수에 필적하는 새로운 인공합성안료로서 천연오수를 대체하여 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 출발원료로 MnO₂, LiOH·H₂O, Co₃O₄, Al(OH)₃을 사용하여, 수열합성법에 의해 [(Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co] 화합물을 합성하였다. 수열합성장치는 자체설계·제작하였으며, 수직형과 시이소식으로 분리되어 작동되는 것으로 이 장치에 의한 단일상의 (Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co 화합물을 합성 할 수 있는 최적의 반응조건은 다음과 같았다. 반응온도 : 220°C, 반응시간 : 3 days, 반응장치 : 시이소형, 수열용매 : 3 M-KOH, Li : Al : Mn : Co의 원자 = 1 : 2.1 : 2.5~2 : 0.5~1. 시이소형의 합성장치를 사용하는 것에 의해서 수직형의 수열장치를 이용했을 때 보다 반응온도를

약 30°C 저하시킬 수 있었다. 얻어진 (Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co 화합물은 결정성이 우수하며, 0.5~1 μm 이하의 육각 판상의 미립자이였으며, 청색안료로써의 현장적용 시험결과, 본 연구에서 합성한 (Li,Al)MnO₂(OH)₂: Co 화합물은 천연 오수에 필적하는 발색효과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 '96 산학협력연구과제(96-2-06-01-01-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 최종건, 김판채, 특허출원 제 97-10217호 (1997).
- [2] 김판채, 한국결정성장학회 4 (1994) 139.
- [3] 이인근, 김판채, 동신대학교 보석연구원논문집 1 (1997) 1.
- [4] 최종건, 김판채, 한국결정성장학회 8 (1998) 49.