

## 알루미늄 나노 분말의 수화반응에 의한 수산화알루미늄 형성

이근희 · 오영화 · 이창규<sup>†</sup> · 김홍희  
한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

### Formation of an Aluminum Hydroxide Fiber by a Hydrolysis of Aluminum Nano Powder

Geunhee Lee, Young Hwa Oh, Chang Kyu Rhee<sup>†</sup> and Whung Whoe Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Dept. Nuclear Materials Development and Technology,  
150 Duckjindong Yusonggu Daejeon, 305-353

(2005년 2월 14일 받음, 2005년 3월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** Formation of aluminum hydroxide by a hydrolytic reaction of nano aluminum powder synthesized by a pulsed wire evaporation (PWE) method has been studied. The type and morphology of the hydroxides were investigated with various initial temperatures and pHs. The nano fibrous boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) was formed predominantly over  $40^\circ\text{C}$  of the hydrolytic temperature in acid solution, while the bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) was formed predominantly below  $30^\circ\text{C}$  in alkali solution with a faceted crystalline structure. As a result, the boehmite showed a much larger specific surface area (SSA) than that of bayerite. The highest SSA of the boehmite was about  $409 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Key words** nano aluminum, hydrolysis, aluminum hydroxide, boehmite, bayerite, nano fiber.

## 1. 서 론

다공성 알루미나(porous alumina)는 그 높은 비표면적으로 인해 흡착제(adsorbent), 촉매제(catalyst), 의약품 필터제(medical filter)로서 널리 사용되고 있다. 이러한 다공질 특성은 알루미나 생성 전의 수산화알루미늄(aluminum hydroxide)의 크기와 형상에 의존한다.<sup>1)</sup> 다공성 알루미나의 비표면적을 극대화하기 위하여 높은 비표면적을 갖는 다공성 수산화알루미늄을 제조하기 위한 많은 노력이 있어왔다. 수산화 알루미늄은 용탕방적(melt spinning),<sup>2)</sup> 압출(extrusion),<sup>3)</sup> 솔겔법(sol-gel)<sup>4-8)</sup> 등으로 제조되었었다. 이들 중 알루미늄 알콕사이드(alkoxide)를 사용하여 직접 세라믹 섬유체를 제조하는 솔겔법이 가장 널리 사용되어 왔다. 이 방법으로 제조된 알루미나는 크기와 조성이 균일하고, 순도가 높으며, 낮은 소성 온도를 갖는 장점이 있지만, 제조 시간이 길고 제조 공정 중에 발생하는 유기물의 제거가 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 알루미늄 나노분말의 수화반응(hydrolysis)을 이용하여 높은 비표면적을 갖는 다공성 나노 수산화알루미늄의 제조에 관하여 연구하였다.<sup>9-11)</sup> 다공성 수산화알루미늄의 제조에 미치는 수화반응 온도 및 수용액의 수소이온농도(pH)의 영향을 집중적으로 조사하였다. 이

를 통해 다공성 수산화알루미늄의 형성 원리 및 높은 비표면적을 갖기 위한 조건을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료로 사용된 알루미늄 나노분말은 전기폭발법(Pulsed Wire Evaporation, PWE)<sup>12)</sup>으로 제조되었다. 이 분말은 평균 직경 약 100 nm의 구형 분말이었다. 물의 초기 온도를 지정한 후 1 g의 알루미늄 나노 분말을 200 ml의 물속에 넣었다. 그 후 약 2분간 초음파 분산시키고 이후 연속적으로 저었다. 물의 초기 온도는  $30^\circ\text{C}$ 부터  $80^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}$  간격으로 조절하였다. 수용액의 수소이온농도는 0.1 M  $\text{HNO}_3$ 를 이용하여 pH3, 증류수만을 이용한 pH6, 0.5 M KOH를 이용하여 pH9로 조절하였다. 수화 반응이 종료되면 생성된 수산화알루미늄을  $0.2 \mu\text{m}$  기공 크기의 필터를 이용해 거른 후  $60^\circ\text{C}$  진공 오븐에서 12시간 건조시켰다.

형성된 기공체의 형상과 크기를 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, JEOL 200CX, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 상분석을 위하여 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MaxIII, Japan)을 이용하였고, 비표면적 측정을 위하여 질소 흡착을 이용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller method, Belsorp-

<sup>†</sup>E-Mail : wlghlee@kaeri.re.kr

mini, Japan) 측정을 하였다. 한편 수화반응 중의 온도 변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각각의 수소이온농도 및 온도에서 제조된 수

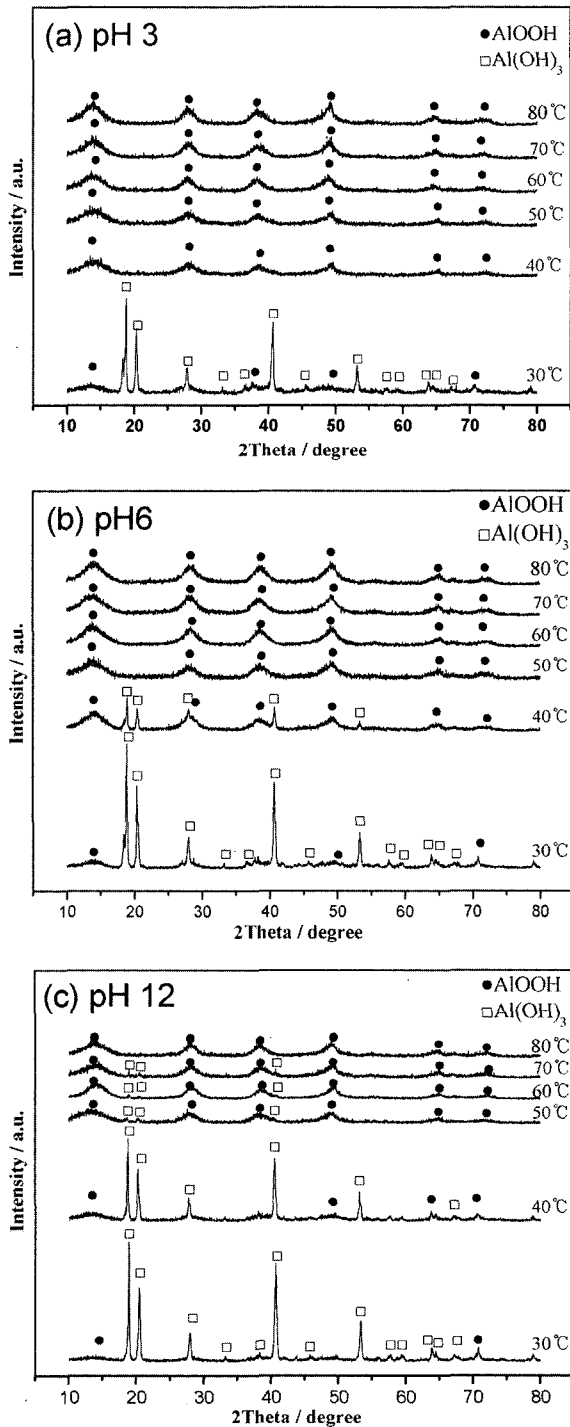


Fig. 1. XRD patterns of the boehmite and bayerite phases during a hydrolysis at pH 3, 6, and 12.

산화알루미늄 상(phase)을 XRD로 분석한 결과이다. 나노 알루미늄 분말의 수화반응에 의해 수산화 알루미늄 겔이 형성되는 시점에서 반응 생성물인 수소(H<sub>2</sub>) 가스에 의해 거품이 형성되었다. Fig. 1의 결과 수화반응에 의해 형성되는 수산화알루미늄은 각각의 형성 조건에 따라 보에마이트(boehmite, AlO(OH) 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 또는 베이라이트(bayerite, Al(OH)<sub>3</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O)로 구분되었다. 베이라이트는 단사정계(monoclinic) 구조로서 격자상수 및 방위각은 각각 a=0.868 nm, b=0.507 nm, c=0.972 nm, β=94°34'<sup>13)</sup>이다. 반면 보에마이트는 사방정계(orthorhombic)구조로서 격자상수는 a=0.369, b=1.221 nm, c=0.872 nm<sup>13)</sup>이다. pH 3인 조건에서 30°C 이하의 물에서는 주로 베이라이트가, 40°C 이상에서는 보에마이트가 생성되는 것을 알 수 있었다. pH 6에서는 pH 3과 비슷한 경향을 보이지만 40°C와 50°C 사이에서 베이라이트와 보에마이트가 대부분 공존하며, 50°C 이상에서는 베이라이트가 거의 관찰되지 않았다. 반면 pH 12에서는 약 70°C까지 베이라이트가 관찰되었다. 이러한 실험결과에서 볼 때 나노 알루미늄 분말의 수화반응에 의해 형성되는 베이라이트와 보에마이트의 양은 수화반응의 온도와 pH에 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 정성적으로 보에마이트는 산성영역의 높은 온도에서, 베이라이트는 알칼리영역의 낮은 온도에서 주로 형성되었다고 할 수 있다. Fig. 2는 각각의 온도와 수소이온농도 범위에서 형성된 수산화물의 형상을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 1과 비교할 때 베이라이트는 결정형의 매끈한 단면(facet)을 갖는 구조를 보이는 반면 보에마이트는 미세한 기공을 형성하는 복잡한 구조의 섬유체가 얽혀있는 형상을 보였다. 따라서 보에마이트가 베이라이트보다 훨씬 넓은 비표면적을 보일 것임을 예상할 수 있다. 실제로 Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 12의 60°C 수용액에서 형성된 보에마이트가 약 409 m<sup>2</sup>/g의 가장 넓은 비표면적을 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 수산화알루미늄의 형성엔탈피(formation enthalpy) 및 깁스 자유에너지(Gibb's free energy)<sup>14)</sup>는 마이너스(-) 값을 가지므로 매우 활발한 발열 반응을 알 수 있다. 실제 수화반응 중에서도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 발열 반응에 의하여 수용액의 온도가 증가함을 확인할 수 있었다. 한편 온도의 증가 정도는 초기 온도에 비례함도 알 수 있다. 50°C 이상에서 주로 생성되는 보에마이트의 경

Table 1. Formation enthalpy and Gibbs free energy of boehmite and bayerite.<sup>14)</sup>

	$H_f^o$ (kcal/mol)	$G_f^o$ (kcal/mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	- 471	- 435
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	- 613.7	- 547.9

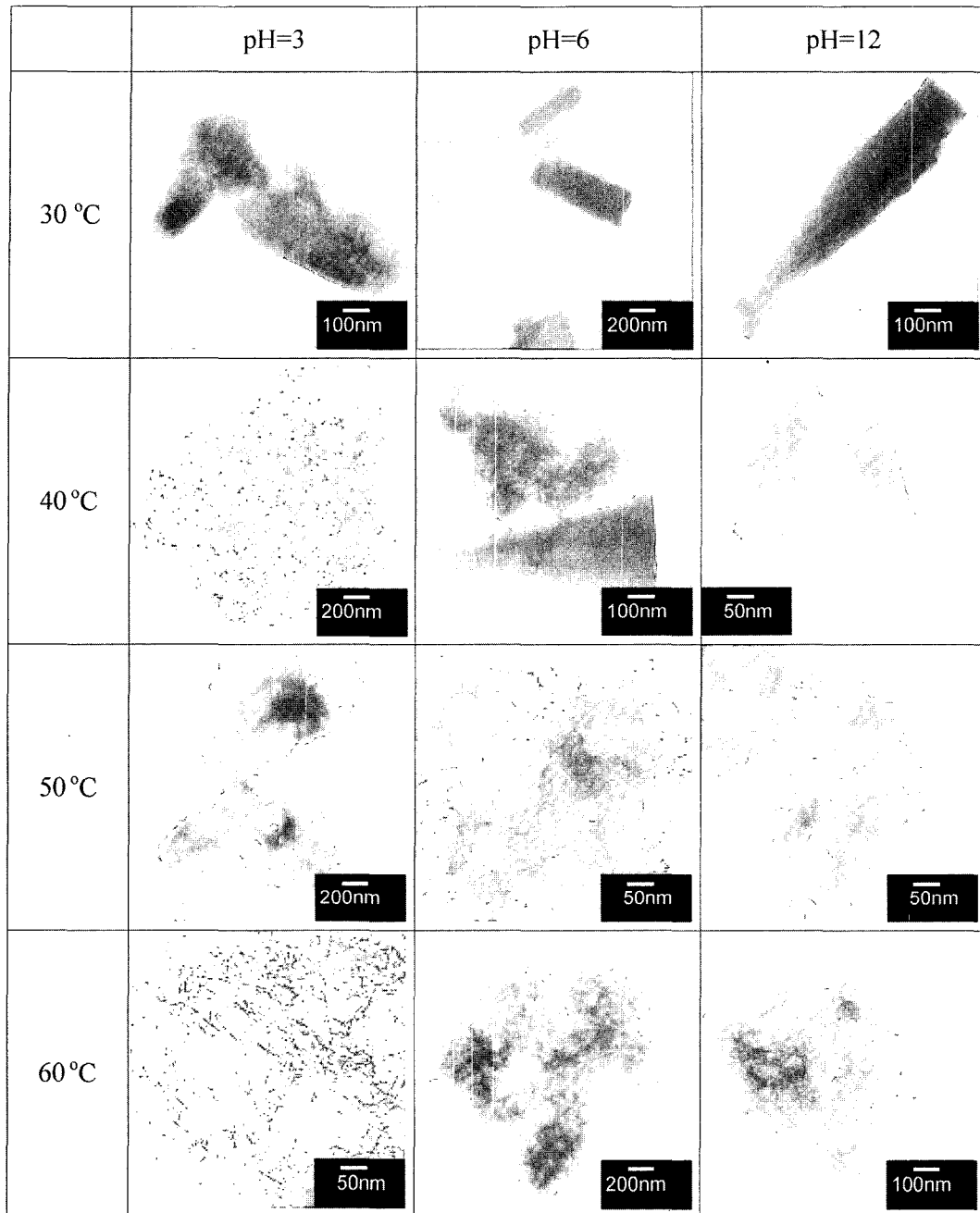


Fig. 2. TEM photographs of the boehmite and bayerite phases during a hydrolysis at pH=3, 6, and 12.

우 짧은 시간동안 온도증가폭이 이보다 낮은 온도에서의 반응보다 큼을 Fig. 4에서 알 수 있다. pH6, 50°C의 물에서 수화반응이 진행되는 중간에 생성물들을 추출하여 XRD로 분석한 결과를 도시한 것이 Fig. 5이다. 각각의 추출 시점은 Fig. 4에 삼각형으로 도시하였다. Fig. 5에서 관찰되는 주요상(main phase)은 시간의 경과에 따라 알루미늄, 보에마이트, 베이라이트 순으로 변하고 있다. 이것은 알루미늄의 급격한 수화반응에 의하여 보다 덜 안정한 보에마이트가 먼저 형성되고, 그 후 시간이 지남에

따라 보다 안정한 베이라이트로 변해가고 있음을 나타낸다. 하지만 온도가 낮은 경우 반응이 천천히 일어나면서 오랜 시간에 걸쳐 안정한 베이라이트로 형성된다. 이것은 낮은 온도에서는 중간상인 보에마이트가 형성되기에 충분한 에너지(활성화 에너지, activation energy)가 공급되지 못하기 때문이며, 다만 열역학적인 요인에 기인하여 확산에 의해 안정한 상을 형성하는 것이다.

한편 반응 중의 중간수화물인 나노 섬유질의 보에마이트가 형성되면서 급격한 온도 증가가 나타나는 것은

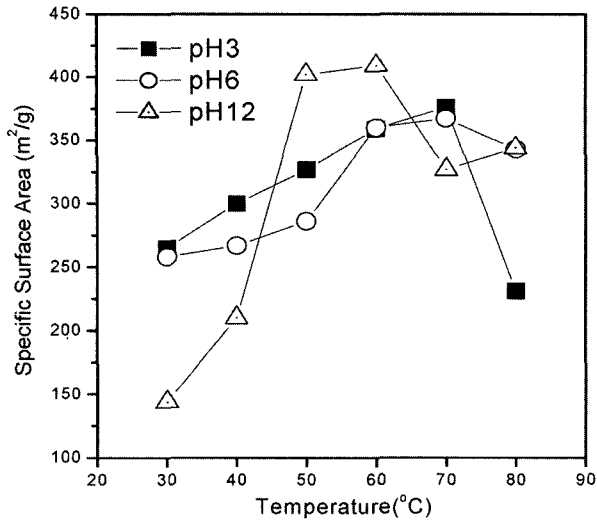


Fig. 3. Specific surface area of the hydrated powders from a variation of the pH and temperature.

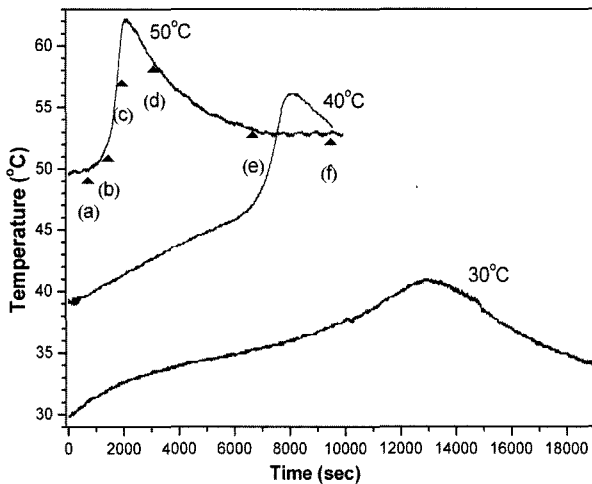


Fig. 4. Temperature changes with respect to the reaction time at pH6.

다음과 같은 순서에 의해 진행되는 발열반응에 의한 것이다. 수화반응시 알루미늄은 3개의 전자를 방출하는 산화반응( $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ )에 의해  $Al^{3+}$  이온이 된다. 이때 전기적 중성상태(neutralization)를 유지하기 위하여 3개의 전자를 흡수하는 환원반응이 수반되어야 한다. 수소이온농도가 보다 높은 산성용액의 경우 생성된 전자를 수소이온이 흡수하면서 수소 가스를 형성한다( $3H^+ + 3e^- \rightarrow 3/2H_{2(g)}$ ). 이때 물속에는 비교적 적은 양의 수산화이온( $OH^-$ )이 존재하므로 알루미늄 이온과 반응하여 수산화물을 형성할 때 보에마이트( $AlO(OH)$ )를 형성할 것이다. 반면 중성이나 염기성 용액의 경우 물분자가 전자를 흡수하면서 수소 가스 및 수산화이온을 형성한다( $3H_2O + 3e^- \rightarrow 3/2H_2 + 3OH^-$ ). 모든 수용액에서 수소 가스가 생성되

고 이 과정에서 수소이온농도가 줄어드는 것으로 보아 위의 가정은 타당하다. 반응 중의 수소이온 농도는 중성용액의 경우 초기 pH 6에서 pH 7정도로 낮아졌었다. 이후 형성된 수산화 이온과 알루미늄 이온이 결합되면서 보다 많은 수산화 이온이 결합된 베이라이트( $Al(OH)_3$ )를 형성한다. 수산화물을 형성한 이후에는 수소 이온 농도가 다시 증가하여 초기 수소이온 농도를 회복한 것처럼 보였다. 초기에 형성되는 수산화 알루미늄은 대부분 비정질 상이지만 시간이 지나면서 점점 결정화되는 것을 Fig. 5를 통하여 확인할 수 있다. G. C. Bye<sup>15)</sup>는 비정질의 수산화 알루미늄 겔은 분자체들의 고분자화에 의해 점점 결정화되어 의사 보에마이트(pseudo-boehmite) 결정상으로 변화하였음을 보고하였다. 결국 오랜 시간이 경과하면 초기에 형성된 보에마이트도 보다 안정한 베이라이트로 결정화 됨을 알 수 있다.

따라서 나노 알루미늄의 수화 반응은 다음의 과정으로 정리할 수 있으며 이는 전이 알루미늄(transition alumina)의 재수화(rehydration) 과정<sup>16)</sup>과 비슷하다. 우선 초기의 짧은 시간동안 알루미늄의 표면에 수분이 접촉한다. 이 과정은 일종의 준비단계라 할 수 있다. 그 결과 무정형(amorphous)의 수산화 알루미늄( $a-Al(OH)_3$ ) 층이 먼저 알루미늄 입자의 표면에 형성된다. 두번째 단계는 첫 단계 이후 표면에 형성된 수산화알루미늄으로부터 알루미늄 분말의 중심으로 수화반응이 진행된다. 이 단계에서 무정형의 수산화 알루미늄 층은 점점 두꺼워지고 분말 중심의 금속 알루미늄은 수분과의 접촉이 어려워지며, 그 결과 수화 반응 속도는 조금씩 감소한다. 그러나 이러한 수화 반응 중에 발생하는 수소 가스가 빠져나가기 위해 비정질 수산화알루미늄 층을 뚫고 통과하려는 압력이 발생하고,

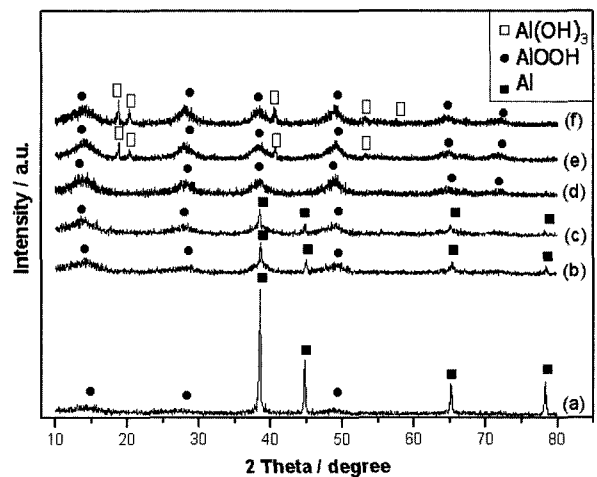


Fig. 5. XRD patterns of the Al, boehmite, and bayerite phases during a hydrolysis at 50°C and pH6 ; (a) 900 sec, (b) 1200 sec, (c) 1500 sec, (d) 3000 sec, (e) 7200 sec, and (f) 9500 sec.

그 결과 수산화 알루미늄 층의 파괴(crack occurrence)를 야기한다. 세번째 단계는 일종의 가속화 단계로서 무정형의 3가 수화물이 결정형의 1가 수화물로 변태하는 즉  $a\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow c\text{-AlOOH}(\text{crystalline boehmite}) + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응이 일어나는 단계이다. 즉 두번째 단계에서 형성된 수산화알루미늄의 크랙 사이로 물과 금속 알루미늄이 다시 반응하게 되어 반응 속도가 더욱 가속화된다. 이 때 급격한 발열반응에 의하여 물의 온도는 급격히 상승하고, 틈새 반응의 결과로 섬유상의 기공체 보에마이트가 형성되는 것이다. 마지막 단계는 시간이 경과함에 따라 확산에 의해 불안정상인 보에마이트가 보다 안정한 결정질의 베이라이트로 변태되는 단계로 보인다. 이상의 단계는 초기 수용액의 온도와 수소이온농도에 매우 민감하게 영향을 받는다.

따라서 본 연구 결과 넓은 비표면적을 갖는 알루미늄의 제조를 위해 우선 제조하는 수산화알루미늄의 경우에 있어서, 초기에 넓은 비표면적을 갖을 수 있도록 보에마이트로의 변태를 증진시키기 위하여 초기 수용액의 온도는  $50^\circ\text{C}$  이상으로, 수소이온농도는 산성쪽으로 유지하는 것이 바람직하며, 또한 수화 반응 이후 보에마이트가 베이라이트로 변태하기 전에 열처리<sup>9)</sup>에 의하여 알루미늄 나노섬유기공체로 변태시키는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 나노 알루미늄 분말의 수화 반응을 통하여 보에마이트, 베이라이트로 결정화됨을 확인하였다. 이때 수화 반응에 의한 변태는  $a\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow c\text{-AlOOH}(\text{crystalline boehmite}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow c\text{-Al(OH)}_3(\text{crystalline bayerite})$  순으로 진행되었다.

(2) 보에마이트는 주로 나노 섬유기공체의 형상을, 베이라이트는 매끈한 결정면을 갖는 조대한 결정으로 형성되었으며 이러한 형상은 수화반응 초기의 온도 및 수소이온농도에 영향을 받음을 알 수 있었다.

(2)  $50^\circ\text{C}$  이상, pH6 이하의 산성 용액에서 비교적 쉽

게 형성되는 보에마이트는 나노 섬유상으로 최고  $409 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 매우 넓은 비표면적을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과기부 나노핵심사업인 "RI용 고효율 나노 섬유 흡착제 개발" 및 산자부 21세기 프론티어 사업인 "차세대 소재성형사업, 초고강도 분말제품 동적성형 기술 개발"의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Bugosh, J. Phys. Chem., **65**, 1789 (1961).
2. V. N. Kurlov, V. M. Kiiko, A. A. Kolchin and S. T. Mileiko, J. Cryst. Growth, **204**, 499 (1999).
3. R. Greenwood, K. Kendall and O. Bellon, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 507 (2001).
4. T. S. Kannan, P. K. Panda and V. A. Jaleel, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 830 (1997).
5. S. Music, D. Dragcevic and S. Popovic, Mater. Lett., **40**, 269 (1999).
6. M. P. B. Van Brudden, Langmuir, **14**, 2245 (1998).
7. E. Morgado Jr., Y. L. Lam and F. L. Nazar, J. Colloid and Interface Sci., **188**, 257 (1997).
8. E. Yoldas, J. appl. Chem. Biotechnol., **23**, 803 (1973).
9. J. H. Park, M. K. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim, Mat. Sci. Eng. A, **375-377**, 1263 (2004).
10. F. Xu, X. Zhang, Y. Xie, X. Tian and Y. Li, J. Colloid and Interface Sci., **260**, 160 (2003).
11. C. Sudakar, G. N. Subbanna and T. R. N. Kutty, J. Phys. Chem. Solids, **64**, 2337 (2003).
12. G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim, J. Ind. Eng. Chem., **9**, 71 (2003).
13. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Centre of Diffraction Data(ICDD), Swathomore, PA, No.20-0011, No.21-1307 (1995)
14. C. H. P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, p.512, Prentice hall, New York, (1993).
15. G. C. Bye and J. Robinson, Kolloid-Z. Z. Polymere, **198**, 53 (1964).
16. W. Mista and J. Wrzyszczyk, Thermochim. Acta, **331**, 67 (1999).