

나노 및 마이크로 알루미늄의 가수분해에 의한 알루미늄 수산화물의 형성

오영화^{a,b} · 이근희^a · 박중학^a · 이창규^{a*} · 김흥희^a · 김도향^b

^a한국원자력연구소 재료기술개발부

^b연세대학교 금속시스템공학과

Formation of Aluminum Hydroxides by Hydrolysis of Nano and Micro Al Powders

Young Hwa Oh^{a,b}, Geunhee Lee^a, Joong Hark Park^a, Chang Kyu Rhee^{a*},
Whung Whoe Kim^a and Do Hyang Kim^b

^aKorea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, Korea

^bDepartment of Metallurgy Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received 1 April 2005 ; Accepted 11 May 2005)

Abstract A formation of aluminum hydroxide by hydrolysis of nano and micro aluminum powder has been studied. The nano aluminum powder of 80 to 100 nm in diameter was fabricated by a pulsed wire evaporation (PWE) method. The micro powder was commercial product with more than 10 μm in diameter. The hydroxide type and morphology depending on size of the aluminum powder were examined by several analyses such as XRD, TEM, and BET. The hydrolysis procedure of micro aluminum powder was different from that of nano aluminum powder. The nano aluminum powder after immersing in the water was transformed rapidly to a nano fibrous boehmite, accompanying with a remarkable temperature increase, and then further transformed slowly to a stable bayerite. However, the micro powder was changed to the stable bayerite slowly and directly. The formation of fibrous aluminum hydroxide from nano aluminum powder might be due to the fine cracks which were formed by hydrogen gas pressure on the surface hydroxide layer during hydrolysis. The nano powder with large specific surface area and small size reacted more actively and faster than the micro powder, and transformed to meta-stable hydroxide in relatively short reaction time. Therefore, the formation of fibrous boehmite is special characteristic of hydrolysis of nano aluminum powder.

Keywords : Nano aluminum powder, Micro aluminum powder, Exothermic hydrolytic reaction

1. 서 론

다공성 알루미늄(porous alumina)는 높은 비표면적을 갖고 안정성이 좋아 폐수의 정화, 동위원소 분리, 반응촉매 등 산업용 흡착제, 촉매 또는 담체 등으로 널리 쓰이고 있다. 이 다공성 알루미늄은 알루미늄 수산화물(aluminum hydroxide)의 배소(calcinations)로 제조하며, 생성된 알루미늄의 흡착 및 분리 특성

은 주로 알루미늄 수산화물의 물리적 형상에 크게 의존하는 것으로 알려졌다¹⁾. 높은 비표면적을 갖는 다공성 알루미늄을 얻기 위한 제조 방법으로는 용탕방적법(melt spinning), 졸겔법(Sol-gel) 및 압출법(extrusion) 등이 있다²⁾. 그 중 알루미늄 알콕사이드(alcoxide)를 출발 물질로 사용하여 얻는 졸겔법이 널리 연구되어 왔다. 그러나 최근에 수 나노미터의 미세 섬유상 알루미늄을 얻을 수 있는 방법으로 전기 폭발법

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

으로 제조한 알루미늄 나노분말을 가수분해하는 방법이 연구되었다³⁾. 본 연구는 이전의 연구³⁾에 이어 알루미늄 나노 분말 뿐만 아니라 상용 마이크로 분말을 사용하여 가수분해시 형성되는 수산화 알루미늄 제조에 관한 연구로 초기 분말의 크기가 반응 생성물에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하고자 하였다.

수용상에서의 알루미늄 금속은 산성과 강알칼리 영역에서 Al^{3+} 또는 AlO_2^- 이온으로 존재하지만 중성영역에서는 가수분해 반응으로 알루미늄 수산화물을 형성하여 침전하게 된다^{4,5)}. pH 4-9의 중성영역에서 알루미늄이 가수분해되면 무정형(amorphous)의 불안정한 알루미늄 수산화물이 되며, 이것은 보다 안정한 보에마이트(boehmite, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ or $Al(OH)_3$)로 결정화된다. 이 후 보다 안정한 수산화물인 베이라이트(bayerite, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ or $Al(OH)_3$)와 깁사이트(gibbsite, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ or $Al(OH)_3$)로 결정화가 일어나 가장 안정한 깁사이트로 변태하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 졸겔(sol-gel)법으로 제조되는 보에마이트 결정은 일반적으로 거시 기공(macro pore)을 형성하지만 베이라이트는 미시 기공(micro pore)을 형성하기 때문에 베이라이트 결정이 더 큰 비표면적을 형성한다⁷⁾. 그러나 전기폭발법으로 제조된 알루미늄 나노 분말의 가수분해에서는 보에마이트가 더 큰 결정으로 성장하지 않고 나노 섬유상으로 성장한 경우에 보에마이트가 매우 넓은 비표면적 값을 보였다⁵⁾.

본 연구에서는 나노 분말과 마이크로 분말을 사용하여 수화반응 시킴으로써 수산화 알루미늄이 형성되도록 하였다. 이 때 수산화 알루미늄 형성에 영향을 주는 요인인 반응 온도와 시간이 반응 생성물의 종류, 형상, 크기에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 알루미늄 분말의 가수분해

나노 알루미늄 분말은 자체 개발한 전기폭발법³⁾으로 제조하였다. 전기폭발을 위하여 사용한 알루미늄 금속선은 직경 0.45 mm, 순도 99.9%이었으며, 제조된 나노 알루미늄 분말의 크기는 평균직경 약 100 nm 정도였다. 마이크로 알루미늄 분말은 (주)창성에서 제조된 평균직경 약 30 μm 분말을 사용하였다. 두 종류의 알루미늄 분말을 50°C의 증류수에 각각 넣고 초음파를 이용하여 분산시킨 후 교반시켰다. 이

때 교반은 100 nm의 알루미늄 분말의 경우 15분, 20분, 30분, 60분, 120분, 1600분간 실시하였고 30 μm 의 알루미늄 분말은 30분, 720분, 1440분, 3750분, 4320분간 실시하였다. 수화 반응 종료 후 각각의 용액을 0.2 μm 크기의 필터를 이용하여 거른 후 60°C의 오븐에서 12시간 건조하였다.

2.2. 특성 평가

수화반응 후 제조된 수산화 알루미늄의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscopy; 200 kV, JEOL 6300)을 이용하였으며, 상분석을 위해 X선 회절실험

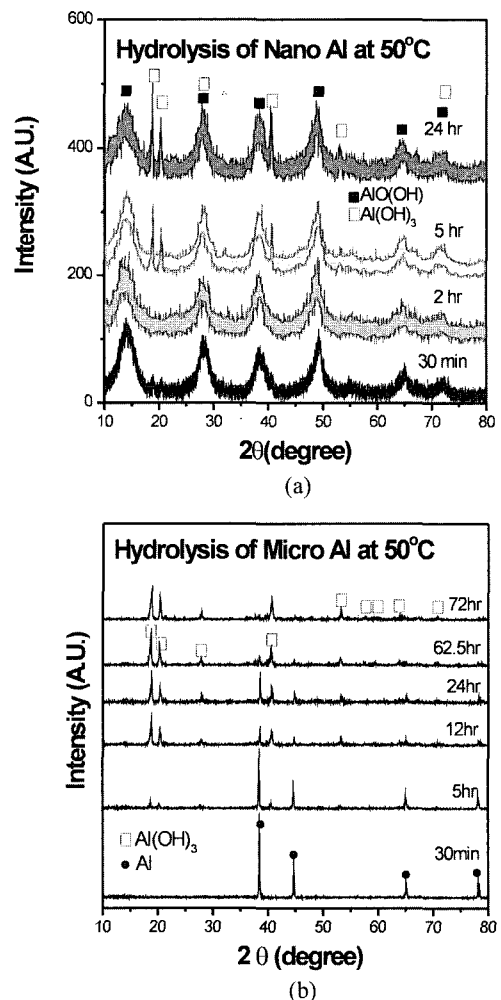


Fig. 1. XRD patterns of Al, Boehmite ($AlO(OH)$), and Bayerite ($Al(OH)_3$) phases during hydrolysis of (a) 100 nm and (b) 30 μm -sized aluminum powder.

(XRD, Cu K α , Rigaku D/Max III, 40 kV, 30 mA) 을 하였다. 생성된 수화물의 비표면적(Specific surface area)을 측정하기 위하여 액체질소 흡착법을 이용한 BET 비표면적(Bel-mini, Japan) 측정을 하였다. Paperless recorder(DXA200, Yokogawa)로 반응시간에 따른 용액의 온도변화를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

100 nm 알루미늄 분말과 30 μ m 알루미늄 분말을 50°C의 온도에서 가수분해 반응시켜 얻은 수산화물의 X선 회절실험 결과를 그림 1에 정리하였다. 베이라이트는 단사정계(monoclinic) 구조로 $a=0.868$ nm, $b=0.507$ nm, $c=0.972$ nm, $\beta=94^{\circ}34'$ 의 격자 상수를 가지며, 보에마이트는 사방정계(orthorhombic) 구조로 $a=0.369$ nm, $b=1.221$ nm, $c=0.872$ nm의 격자 상수를 가진다⁸⁾. 30 μ m 알루미늄 분말의 경우 가수분해 반응이 30분 동안 진행된 후에도 여전히 알루미늄상으로 존재하지만 반응 5시간 이후부터는 약간의 베이라이트가 생성되기 시작하여 72시간 동안 반응이 진행된 후에는 알루미늄상이 사라지고 대

부분 베이라이트로 바뀌었다. 나노 알루미늄 분말을 가수분해시킨 경우 15분 후부터 알루미늄상과 함께 약간의 보에마이트가 생성되기 시작하여 약 60분 정도 경과된 후에는 모두 보에마이트로 바뀐다. 이후 반응을 더욱 진행시키면 베이라이트가 생성되는 것을 알 수 있었다.

그림 2는 30 μ m 알루미늄 분말과 전기폭발법으로 제조된 100 nm 알루미늄 분말의 주사 전자현미경(SEM) 사진과 각 분말을 가수분해 반응시킨 후 생성된 수산화물의 투과전자 현미경(TEM) 사진이다. 타원형의 30 μ m 알루미늄 분말을 가수분해 시키면 각형의 베이라이트상이 생성되는 반면, 구형의 100 nm 알루미늄 분말의 경우 가수분해 후 섬유형의 보에마이트상이 생성되다가 더욱 반응을 진행시키면 각형의 베이라이트상도 생성됨을 알 수 있다. 즉 30 μ m 알루미늄 분말의 가수 분해 반응 결과 생성된 생성물은 53 m²/g의 비표면적을 갖는 각진 형태의 베이라이트상이었으며, 섬유상의 보에마이트상이 생성되지 않아 추후 흡착제로 사용하기에 적합하지 않았다. 반면에 100 nm 알루미늄 분말의 경우에는 수 분 경과 후 대부분 가수분해되어 275 m²/g의 높은 비표면

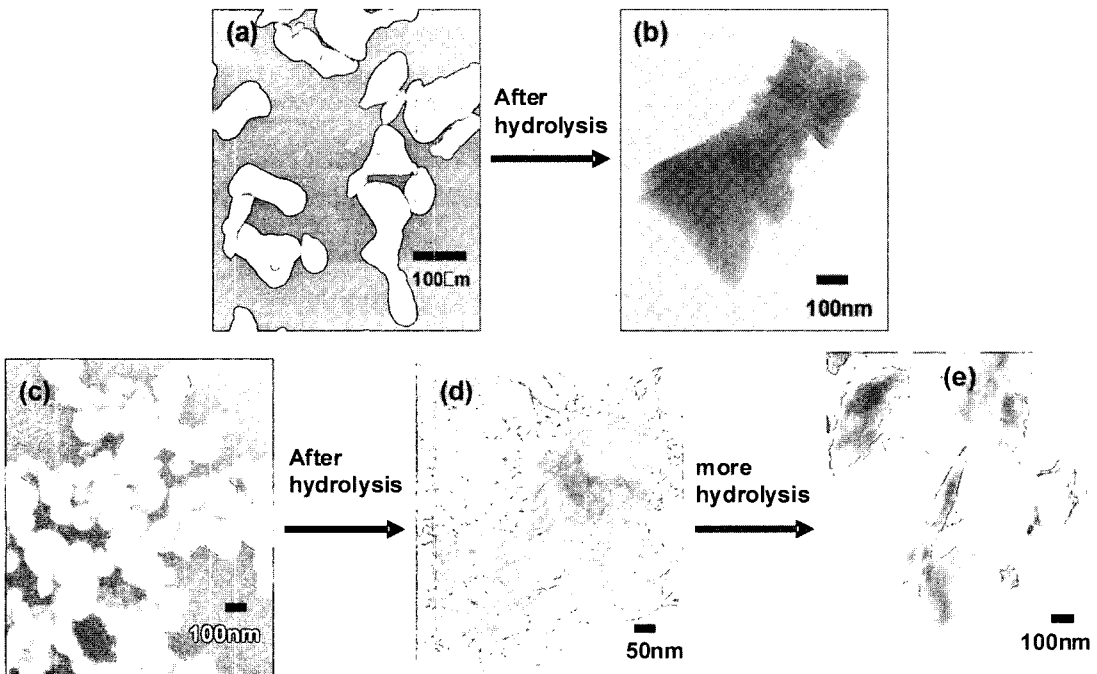


Fig. 2. SEM and TEM photographs of (a) micro Al powder, (b) Al(OH)₃ particle after hydrolysis of micro Al powder, (c) nano Al powder, (d) Al(OH) fiber, and (e) final Al(OH)₃ particle after hydrolysis of nano Al powder.

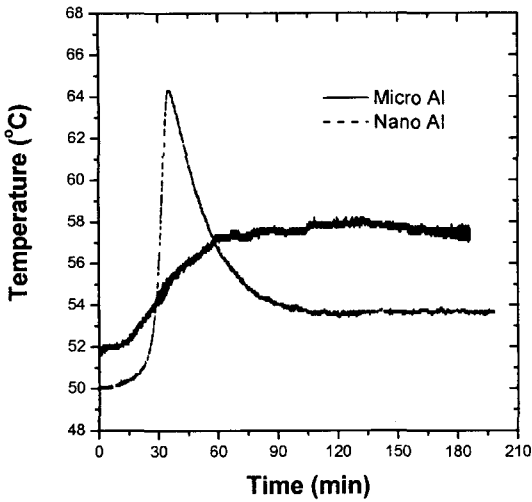


Fig. 3. Temperature changes during hydrolysis reaction of hydrated powder measured by the paperless recorder.

적을 갖는 섬유형의 보에마이트 수산화물로 되었으며, 이것을 다시 장시간 가수분해시키면 안정한 각형의 베이라이트상으로 전이가 됨을 알 수 있었다.

가수분해 반응의 거동을 조사하기 위해 반응시작 초기부터 종료시점까지 반응온도의 변화를 측정하였다. 그림 3에 나타나 있듯이, 알루미늄의 가수분해 반응은 시간에 따라 온도가 증가하는 발열반응이다. 100 nm 알루미늄 분말의 경우 반응시작 후 수 분내에 반응온도가 갑자기 상승하는 경향을 보이는 반면, 30 μm 알루미늄 분말에서는 갑작스런 온도 상승부분 없이 서서히 온도가 증가함을 알 수 있다.

이러한 결과를 토대로 가수분해 반응이 일어나는 동안 알루미늄의 거동을 조사하기 위해 반응시간 5

분에서 15분사이의 알루미늄 수산화물을 투과전자 현미경으로 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. 가수분해 반응 초기 약 5분경(그림 4a)에는 구형의 알루미늄 분말 표면에 2-3 nm정도 두께의 산화막이 함께 관찰되었으며, 점점 시간이 지남에 따라(그림 4b) 수소 (H₂) 기포 발생과 함께 알루미늄 표면에서 얇고 짧은 섬유상들이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 최고 온도 지점인 약 15분경(그림 4c)에는 구형의 알루미늄 형상이 사라지면서 섬유상의 보에마이트상으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 발열량이 급증하는 부근에서 형성되는 생성물은 섬유형의 보에마이트상이었으며, 미반응 알루미늄 금속의 존재도 확인할 수 있었다. 온도가 급상승한 지점은 섬유상의 보에마이트상이 성장하며 표면막이 균열되어 구형의 입지형상을 상실한 지점임을 알 수 있다. 이와 같이 발열량이 급증한 것은 표면막의 균열로 금속 알루미늄과 물과의 접촉이 크게 증가되어 보에마이트상의 성장 반응속도가 가속화된 결과로 보인다.

이상의 결과로부터 30 μm 알루미늄 분말의 경우 타원형의 알루미늄 분말은 가수분해 되어 바로 각형의 베이라이트상으로 변이된 반면에 구형의 100 nm의 알루미늄 분말은 섬유형상의 보에마이트상, 각형의 베이라이트상의 순서로 가수분해 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이러한 차이를 나타내는 이유는 정성적으로 다음과 같이 설명될 수 있다. 마이크로 크기의 분말은 보에마이트로 변태하기 위해 필요한 반응 활성화 에너지(activation energy)가 나노 분말에 비하여 크기 때문에 50°C의 온도에서는 이 에너지 조건을 만족시키지 못하여 중간생성물인 보에마이트를 형성하지 못하지만, 나노 분말의 경우 깁스-담슨 효

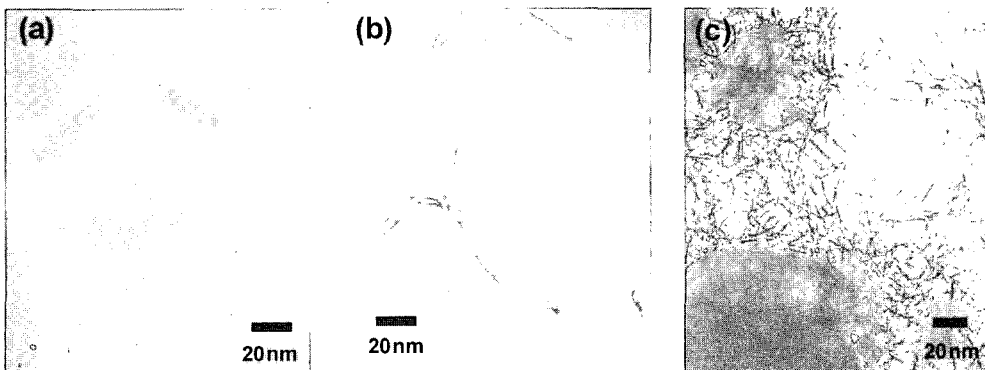


Fig. 4. TEM photographs of surface changes of nano Al powder during hydrolysis.

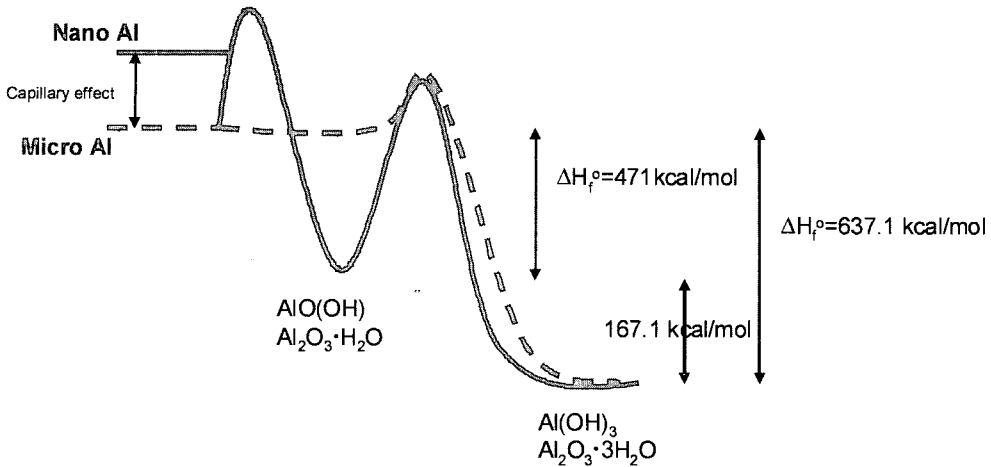


Fig. 5. Schematic diagram of the formation energy of aluminum hydroxides generated from nano and micro aluminum powders.

과(Gibbs-Thompson effect)에 의한 초기 에너지의 상승으로 전체적인 활성화 에너지를 감소시키는 효과가 있어 보에마이트로의 변태가 가능한 것이다. 결국 나노 분말의 경우 보에마이트로의 반응이 진행되고 후에 보다 안정한 베이라이트로 변태되지만 마이크로 분말은 오랜 시간에 걸쳐 낮은 반응 활성화 에너지를 지나 최종의 베이라이트로 변태되는 것이다. 이러한 에너지 변화에 따른 변태과정을 그림 5에 요약하였다. 아직까지 실험데이터가 충분하지 못하여 정량적인 활성화 에너지 값은 알 수 없었다. 차후의 연구 결과를 통하여 이러한 에너지 관계를 보다 정량적으로 해석할 예정이다.

4. 결 론

온도와 반응시간 변화에 따른 나노 및 마이크로 알루미늄 분말의 가수분해 반응 후 생성물의 특성 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 나노 알루미늄 분말의 가수분해 반응은 무정형의 불안정한 알루미늄 수산화물을 형성하며 이것은 보다 안정한 boehmite상으로 결정화가 되고 그 이후 더 안정한 산화물인 bayerite상으로 반응이 순차적으로 일어난 반면에, 마이크로 알루미늄 분말의 경우에는 boehmite상으로의 결정화 과정을 거치지 않고 바로 bayerite상으로 변한다.

2. 이러한 반응 진행의 차이가 분말의 크기에 의존

하는 것은 결국 분말 표면에너지가 마이크로 분말보다 나노 분말이 더욱 높기 때문이며, 이것은 깁스-탐슨 효과에 의한 표면 에너지 상승에 기인한다. 그 결과 에너지가 높은 나노 분말은 중간상인 보에마이트로의 변태가 가능하지만, 상대적으로 표면 에너지가 낮은 마이크로 분말은 최종상인 베이라이트로 직접 변태한 것이다.

3. 비표면적이 큰 나노 섬유상 boehmite상을 얻기 위해서는 나노 크기의 알루미늄 분말을 사용하여 가수분해시킴으로써 bayerite상으로의 전이가 일어나기 전에 반응을 종결시켜야 한다.

4. 제조된 Boehmite의 최대 비표면적 값은 약 420 m²/g으로서 고성능 흡착제로서의 사용이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 국책 연구 개발 사업인 “RI용 고효율 나노 섬유 흡착제 개발” 사업과 21세기 프론티어 사업인 “차세대 소재성형 기술개발 사업”의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. H. Park, M. K. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim: Mat. Sci. Eng. A, **375-377** (2004) 1263.
2. R. Greenwood, K. Kendall and O. Bellon: J. Eur. Ceram.

- Soc., **21** (2000) 561.
3. G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: *J. Ind. Eng. Chem.*, **9** (2003) 71.
4. M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York (1966) 168.
5. Y. H. Oh, G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee, W. W. Kim and D. H. Kim: *J. Kor. Pow. Met. Ins.*, **11** (2004) 118
6. A. Y. Chatalov: *Dokl. Akadn. Naouk, S. S. S. R.*, **86** (1952) 775.
7. J. Sterte and J. Otterstedt: *Mater. Res. Bull.*, **21** (1986) 1159.
8. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Centre of Diffraction Data (ICDD), Swathmore, PA, (1995) No.04-0787, No.20-0011, No.21-1307.