

## 전기분해법에 의한 수산화알루미늄 나노화이버 제조

우승희 · 이민구 · 이창규\*  
한국원자력연구소, 원자력나노소재응용팀

### Synthesis of Aluminum Hydroxide Nanofiber by Electrolysis of Aluminum Plates

S. H. Woo, M. K. Lee and C. K. Rhee\*

Nuclear Nano Materials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute,  
P. O. Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea  
(Received March 20, 2006; Accepted April 14, 2006)

**Abstract** Aluminum hydroxides were synthesized by a simple electrolytic reaction of aluminum plates. The aluminum hydroxide, boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), was predominantly formed in the application of electrical potential at and above 30V, while the mixture of bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) and boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) phases were formed below 20V. The boehmite has a clear fibrous structure controlled on nanometer scale. On the contrary, the bayerite consists of the typical hourglass or semi-hourglass shaped coarse crystals as a result of aggregation of various crystals stacked together. The specific surface area of the boehmite nanofiber was markedly high, approaching at about  $302 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Keywords** : Nanofiber, Boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), Bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Electrolysis

### 1. 서 론

일반적으로 알루미나(alumina)는 높은 내열성, 내화학적, 내식성 및 고강도의 특성을 가지고 있기 때문에 화이버 형태로 제조하여 환경오염 유기물 분해, 고기능 필터, 가스분리 멤브레인 등의 촉매 및 복합재료의 강화재로 이용될 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근 들어 무기 화합물들을 나노크기로 제조 또는 사용하는 방법들이 연구되고 있는데, 이는 금속들이 나노크기의 상태가 되면 경도, 강도, 내마모성과 같은 기계적 성질이 좋아질 뿐만 아니라, 비표면적이 대단히 커지고 활성화 에너지는 낮아지는 등 화학적 성질 및 전자기적 성질에서 기존 재료에 비해 향상된 물성을 갖게 되는 것으로 알려져 있기 때문이다. 알루미나는 일반적으로 수산화알루미늄(aluminum hydroxide)을 열처리하여 제조하는데 다공질 특성은 알루미나 생성 전의 수산화알루미늄의 크

기와 형상에 의존한다. 기존 연구에 의하면<sup>3)</sup> 다공성 알루미나 나노화이버를 제조하기 위해서는 특히, 보에마이트(boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ )는 우수한 전구체(precursor) 역할을 한다. 그러므로 다공성의 알루미나 나노화이버를 제조하기 위해서는 보에마이트 형상을 제어하는 일이 무엇보다도 중요하다.

고기능 나노 흡착제 소재의 원료로 사용되는 알루미나 화이버를 제조하는 공정으로는 용융방사(melt spinning)법, 졸-겔(sol-gel)법, 압출(extrusion)법<sup>4)</sup> 등이 있다. 특히 이 중에서도 알루미늄 알콕사이드(alkoxide)를 전구체(precursor)로 이용한 졸-겔법이 가장 널리 사용되고 있다<sup>5-7)</sup>. 졸-겔법으로 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 제조시간이 짧고 단순한 공정인 전기

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

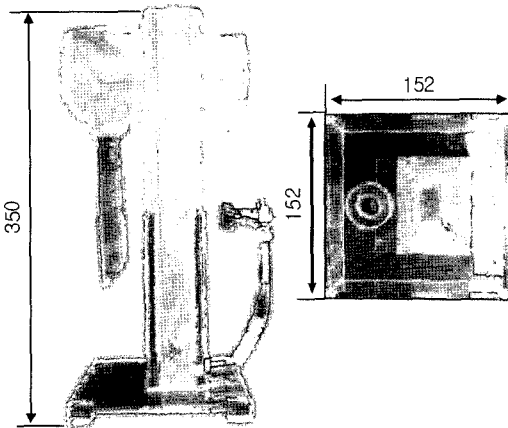


Fig. 1. Electrolysis reactor.

분해반응(electrolysis)을 이용하여 높은 비표면적을 갖는 다공성 수산화알루미늄 나노화이버의 제조에 관하여 연구하였다. 전기분해 반응조건에 따른 수산화알루미늄의 형상, 크기 및 비표면적의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

그림 1의 전기분해 반응장치에 알루미늄 판( $2.0 \times 40 \times 400 \text{ mm}^3$ ) 6개를 0.2 wt.% 염화나트륨을 첨가한 전해질 수용액에 담근 후 알루미늄 판 전극 양단에 일정 전압(10 volt~30 volt)을 걸고, 30분 동안 반응을 시켜 흰색의 침전물을 제조하였다. 반응 후 얻어진 침전물을 수거하고,  $0.2 \mu\text{m}$  여과지를 이용하여 여과하고 증류수를 이용하여 세척하였다. 여과 및 세척된 침전물은  $60^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 12시간 건조시켜 수산화알루미늄을 얻었다. 건조된 분말은 정확한 상분석을 하기 위하여 X선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD, Cu K $\alpha$ , Rigaku D/MaxIII, 40 kV 30 mA, Japan)을 이용하였고, 형상 및 크기를 조사하기 위하여 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, JEOL 2000FX2, 200 kV, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 비표면적 측정은 액체질소 흡착법을 이용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller method, Belsorp-mini, Japan)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

알루미늄 판 양단에 일정 전압(10 volt~30 volt)을

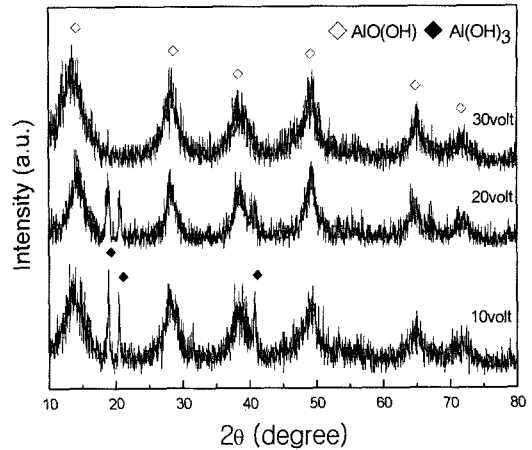


Fig. 2. XRD patterns of aluminum hydroxides by electrolysis at various volts.

걸고, 전기분해 반응을 시키게 되면 상당량의 수소( $\text{H}_2$ ) 기포가 발생하면서 흰색의 침전물이 발생하였다. 수산화알루미늄은 아래와 같은 반응을 통해 제조되었다.

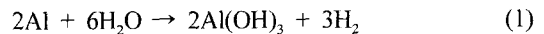


그림 2는 각각의 전압변화에 따라 제조된 수산화알루미늄 상(phase)에 대한 X선 회절패턴 결과이다. 전기분해에 의해 형성되는 수산화알루미늄은 각각의 형성조건에 따라 보에마이트(boehmite,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) 또는 베이라이트(bayerite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )로 구분되었다. 베이라이트는 단사정계(monoclinic) 구조로서 격자상수 및 방위각은 각각  $a=0.868 \text{ nm}$ ,  $b=0.507 \text{ nm}$ ,  $c=0.972 \text{ nm}$ ,  $\beta=94^\circ 34'$ 이다. 반면 보에마이트는 사방정계(orthorhombic)구조로서 격자상수는  $a=0.369 \text{ nm}$ ,  $b=1.221 \text{ nm}$ ,  $c=0.872 \text{ nm}$ 의 격자상수를 가진다<sup>8)</sup>. 실험 결과 30 volt 이상에서는 보에마이트가 우세하게 생성되었으며 20 volt 이하에서는 보에마이트와 베이라이트가 함께 생성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 보에마이트보다 베이라이트는 전압이 낮은 곳에서 생성하는 경향이 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 반응 전압에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. 10 volt의 경우  $25^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지하였으며, 30 volt의 경우  $25^\circ\text{C}$ 에서  $100^\circ\text{C}$ 부근까지 온도가 변화됨을 관찰할 수 있었다.

그림 4는 전압 변화에 따라 제조된 수산화알루미늄

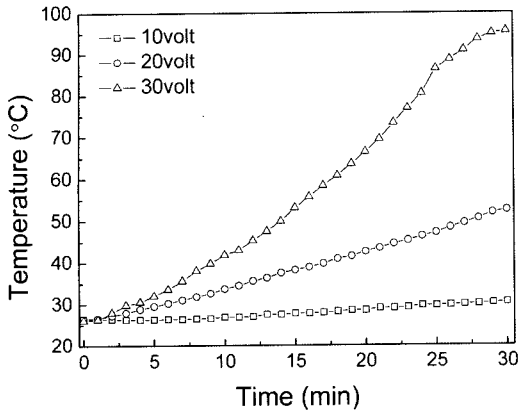


Fig. 3. Temperature changes with respect to the reaction volts.

늄의 형상을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 2의 X선 회절패턴과 유사한 결과로 보에마이트가 우세하게 생성되는 30 volt 이상에서는 주로 미세 기공을 형성하는 복잡한 구조의 섬유체 모양을 쉽게 발견할 수 있었으며, 보에마이트와 베이라이트가 함께 공존하는 20 volt 이하에서는 결정형의 단면을 관찰할 수 있었고, 끝부분에서는 일부 복잡한 섬유체로 성장하고 있음을 관찰할 수 있었다. 낮은 전압(10 volt, 20 volt)에서 반응하는 경우, 물 분자가 갖는 에너지가 낮으므로 반응이 서서히 진행되어 알루미늄 판 표면 전체에 고르게 반응할 수 있는 충분한 시간을 갖기 때문에 매끈한 단면을 갖는 안정한 베이라이트로 성장하는 반면, 높은 전압(30 volt)에서 반응하는 경우 높은 에너지의 물 분자가 활성화되어 알루미늄 판 표면의 일부에서만 반응을 시작하고, 그

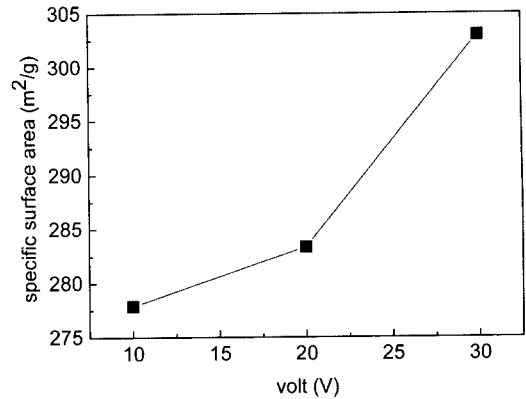


Fig. 5. Specific surface area of Al hydroxides prepared as a function of electrical potential during the electrolysis.

영역에서 집중적으로 반응이 빠르게 진행함에 따라 종횡비 차이가 큰 섬유질의 보에마이트로 성장한 것으로 판단된다. 따라서 보에마이트가 베이라이트보다 훨씬 넓은 비표면적을 보일 것임을 예상할 수 있다. 실제로 그림 5에서 보는 바와 같이 30 volt의 전압에서 생성된 보에마이트가 약 302 m<sup>2</sup>/g로 가장 큰 비표면적을 나타내었다.

그림 6과 7은 전압을 10 volt로 고정한 후 전기분해 반응장치의 주위온도를 80°C로 변화시켜 실험한 X선 회절패턴 및 투과전자현미경 결과이다. 10 volt로 반응했음에도 불구하고 보에마이트가 우세하게 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 이로부터 수산화알루미늄 형상 결정에는 외부 열원공급원에 따른 차이보다는 반응 온도가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

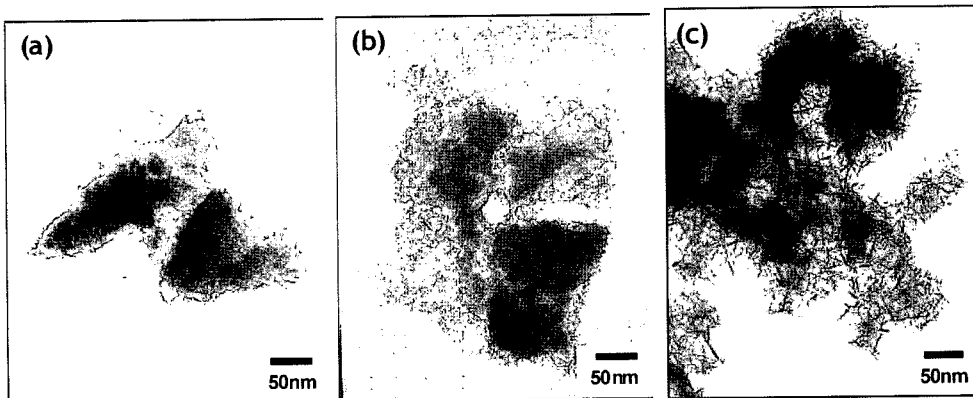


Fig. 4. TEM observation results of aluminum hydroxides by electrolysis at (a) 10volt, (b) 20volt, and (c) 30volt.

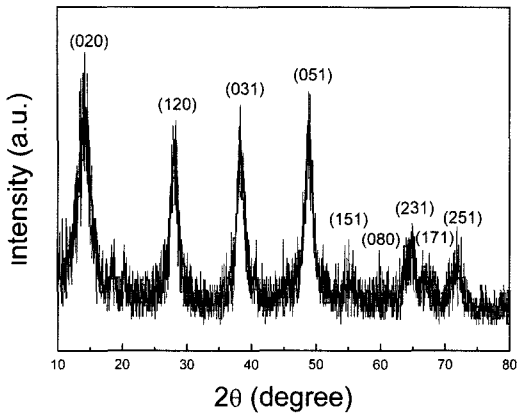


Fig. 6. XRD pattern of aluminum hydroxide by electrolysis at 10 volt (surrounding temperature 80°C).

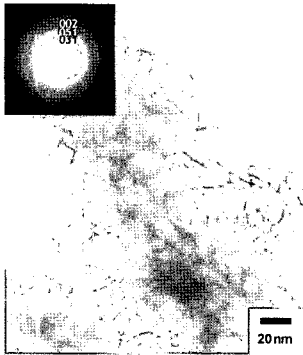


Fig. 7. TEM image of aluminum hydroxides by electrolysis at 10 volt (surrounding temperature 80°C).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제조시간이 짧고 단순한 공정인 전기분해반응(electrolysis)을 이용하여 높은 비표면적을 갖는 다공성 수산화알루미늄 나노화이버의 제조에 관하여 연구하였다.

1) 20 volt 이하의 낮은 전압에서는 보에마이트(boehmite,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) 또는 베이라이트(bayerite,

$\text{Al}(\text{OH})_3$ )가 함께 생성되었고, 30 volt 이상의 높은 전압에서는 섬유상의 보에마이트(boehmite,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) 또는  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 우세하게 형성되어 약  $302 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 큰 비표면적을 나타내었다.

2) 베이라이트는 주로 결정형의 매끈한 단면을 갖는 구조를 보인 반면 보에마이트는 미세한 기공을 형성하는 복잡한 구조의 섬유체가 얽혀있는 형상을 보였으며 이러한 형상변화는 외부 열원공급원에 따른 차이보다는 반응 온도가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 국책 연구 개발 사업인 “RI용 고효율 나노 섬유 흡착제 개발” 사업의 일환으로 수행 되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. H. X. Pen, Z. Fan, D. S. Mudher and J. R. G. Evans: *Mat. Sci. eng. A*, **335** (2002) 207.
2. L. O. Ohman and J. Paul, *Matter: Chem. Phys.*, **73** (2002) 242.
3. J. H. Park, M. K. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim: *Mat. Sci. Eng. A*, **375** (2004) 1263.
4. R. Greenwood, K. Kendall and O. Bellon: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 507.
5. K. Okada, T. Motohashi, Y. Kameshima and A. Yasumoro: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 561.
6. R. Venkatas, P. K. Chakrabarty, B. Siladitya, M. Chatterjee and D. Ganguli: *Ceram. Inter.*, **25** (1999) 539.
7. J. M. Boulton, K. Jones and H. G. Emblem: *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 979.
8. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Centre of Diffraction Data (ICDD), Swathmore, PA, No. 20-0011, No. 21-1307 (1995).