Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 11, No. 2, 2004

알루미늄의 수화 반응시 pH와 온도에 따른 형상 변화

오영화*[1] · 이근희[1†] · 박중학[1] · 이창규[1] · 김흥회[1] · 김도향*
*연세대학교 금속시스템공학과
[1]한국원자력연구소 재료기술개발부

The Effect of pH and Temperature on the Morphology of Aluminum Hydroxides formed by Hydrolysis Reaction

Young Hwa Oh*[1], Geunhee Lee[1†], Joong Hark Park[1], Chang Kyu Rhee[1], Whung Whoe Kim[1] and Do Hyang Kim*
**Department of Metallurgy Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea*
[1]Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, Korea
(Received 12 February 2004 ; Accepted form 17 March 2004)

Abstract A formation of aluminum hydroxide by hydrolysis reaction in the water has been studied by using nano aluminum powder fabricated by pulsed wire evaporation(PWE) method. The hydroxide type and morphology depending on temperature and pH were examined by structural analysis. The Boehmite($Al_2O_3 \cdot H_2O$ or AlO(OH)) was predominantly formed in high temperature region over 40°C, while the Bayerite($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ or $Al(OH)_3$) below 30°C of hydrolysis temperature. The Boehmite formation was preferred to the Bayerite in acidic solution in the same hydrolysis temperature. The slowly formed Bayerite phase showed facet crystalline structure, while the fast formed Boehmite was fine fiber with a large aspect ratio of several nm in diameter and several hundred nm in length, and with much larger specific surface area(SSA) than that of Bayerite. The highest SSA was about $420m^2/g$.

Keywords : Bayerite, β-$Al(OH)_3$, Boehmite, γ-AlOOH

1. 서 론

금속 이온의 흡착 및 촉매 효과가 뛰어나 폐수의 정화나 동위원소 분리용 흡착제 등으로 사용되는 다공성 알루미나(porous alumina)는 수산화 알루미늄(Aluminum hydroxide)을 배소(dehydration)하여 제조하며 알루미나의 흡착 및 분리 특성은 주로 수산화 알루미늄의 크기와 형상에 크게 의존하는 것으로 알려졌다[1]. 높은 비표면적을 갖는 흡착제를 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중 알루미나 섬유를 제조하는 공정으로는 용탕방적법(melt spinning), 졸겔법(Sol-gel) 및 압출법(extrusion) 등이 있다[2]. 여러가지 방법 중 알루미늄 알콕옥사이드(alkoxide)를 출발 물질로 사용하여 얻는 졸겔법이 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 위의 방법과 달리 전기폭발이라는 새로운 방법[3]으로 제조된 구형의 알루미늄 나노 분말을 가수분해하여 나노 알루미나로 변태가 가능한 나노 수산화 알루미늄을 제조하고자 하였다. 나노 알루미늄 금속분말의 가수분해 조건에 따른 수산화 알루미늄의 종류, 형태 등을 관찰하여 이것을 통해 높은 비표면적을 갖는 섬유상의 알루미나 흡착제 제조 방법을 모색하고자 하였다.

산과 알카리 양극단을 배제한 영역에서 생성되는 금속 알루미늄의 가수분해 산화물은 3가 수화물상(trihydrate phase)인 무정형 $Al(OH)_3$와 결정형 베이라이트(Bayerite) 또는 깁사이트(gibbsite) ($Al(OH)_3$

or $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)가 있고, 단가 수화물상(monohydrate phase)인 결정형 보에마이트(Boehmite) 또는 의사보에마이트(psuedoboehmite) (AlOOH or $Al_2O_3 \cdot H_2O$)가 있다[4]. 이 수화물들은 산과 알칼리 양 극단으로 갈수록 기하급수적으로 높은 용해도와 빠른 용해 속도를 보이며, pH 4~9의 중성 영역에서는 대부분 부동태막(passivation layer)을 형성하는 것으로 알려졌다[5]. 일반적으로 중성에서 금속 알루미늄의 가수분해 반응은 무정형의 불안정한 $Al(OH)_3$를 형성하며 그 후 보다 안정한 Boehmite로 결정화되고, 그 후 이보다 더 안정한 Bayerite로 결정화되는 것으로 알려져 있다[5].

수산화 알루미늄의 물리적 강도는 높은 온도에서 배소를 하여도 그대로 유지되고 있으며, Boehmite와 Bayerite는 각각 배소 산화물로 감마 알루미나(γ-Al_2O_3)와 에타 알루미나(η-Al_2O_3)로 변이 되고, 후자는 전자보다 더 미세한 기공과 더 큰 비표면적을 갖는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 비표면적이 큰 산화알루미늄 흡착제를 얻기 위해서는 비표적이 큰 수산화물을 제조하는 것이 필요하다. 감마 알루미나의 경우 배소 온도가 420°C 이상에 되면 배소 온도의 증가에 따라 입자의 성장으로 인해 비표면적이 감소함을 확인하기도 하였다[2].

본 연구에서는 수산화 알루미늄의 형상에 영향을 주는 요인으로 온도, pH를 고려하여 이것을 변수로 가수분해 생성물의 종류, 형상, 크기 및 비표면적을 관찰하였고 높은 비표적을 형성하는 섬유상의 수산화물이 생성되는 조건과 원인을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 나노 알루미늄 분말의 가수분해

나노 알루미늄 분말은 펄스 파워를 이용하는 전기폭발법[3,4]으로 제조하였다. 그림1은 이 방법으로 제조된 Al 나노 분말을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다[6]. 전기폭발을 위하여 사용한 알루미늄 금속선의 직경은 0.45 mm, 순도는 99.9%이며, 제조된 나노 알루미늄 분말의 직경은 평균 100 nm 정도였다. 30°C에서 80°C까지 10°C 간격으로 온도를 조절한 증류수에 나노 알루미늄 분말을 넣고 초음파를 이용하여 분산시킨 후 교반을 실시하였다. 이 때 각 온도별 증류수를 pH 3, pH 6, pH 12로 조절하여 pH

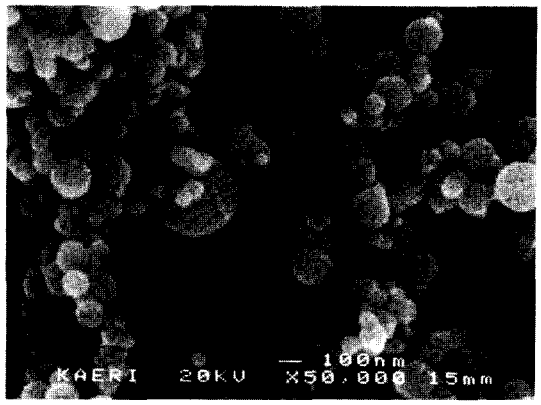

Fig. 1. SEM photographs of nano Al powders synthesized by pulsed wire evaporation(PWE) method.

의 영향을 관찰하고자 하였다. 특히 40°C에서는 pH의 영향을 보다 자세히 관찰하기 위하여 pH 2, 3, 6, 9, 12의 증류수에서 가수분해를 실시하였다. 이러한 산도 조절을 위하여 사용한 산은 0.1M HNO_3이며, 알칼리는 0.5M KOH였다. 가수분해는 위의 온도에서 반응 종료시까지 실시한 후, 이 용액을 0.2 μm 크기의 필터를 이용하여 거른 후 60°C의 오븐에서 12시간 건조하였다.

2.2. 특성 평가

가수 분해 후 건조된 알루미늄 수산화물과 이것을 다시 900°C에서 배소시킨 알루미나의 질량을 각각 측정하여 LOI(Loss on ignition)를 평가하였다. 가수분해 후 건조된 수산화 알루미늄의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM, 200kV, JEOL 6300)을 이용하였으며, 수산화 알루미늄의 정확한 상분석을 위해 X-선 회절실험(XRD, Cu K_α, 40kV, 30mA)을 하였다. 비표면적(Specific surface area)을 측정하기 위하여 질소 흡착법을 이용한 BET 비표면적 측정(Bel-mini, Japan)을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

수산화 알루미늄은 배소에 의해 탈수(dehydration)되어 알루미나(Al_2O_3)로 변이되지만 물리적 형상은 보존되는 것으로 알려졌다[4]. 수산화 알루미늄의 배소 후 질량변화(LOI)를 통해 수산화 알루미늄의 3가 수화물과 1가 수화물의 존재비를 식 (1)에 의해 산정할

수 있다. 실험관찰을 통해 무정형 수산화 알루미늄은 여과 과정을 통해 거의 모두 제거되는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 식에서 무정형의 3가 수산화 알루미늄이 여과로 전부 제거된다고 보면, 식 1은 결정형 수산화 알루미늄인 Bayerite와 Boehmite의 존재비를 나타내는 식이 된다.

$$W_{AH} = W_{AO}\left\{\frac{M_{boehmite(Al_2O_3\cdot H_2O)}}{M_{Al_2O_3}}x+\frac{M_{bayerite(Al_2O_3\cdot H_2O)}}{M_{Al_2O_3}}(1-x)\right\} \quad (1)$$

여기서 W_{AH}는 수화반응 후의 총 수산화 알루미늄의 무게, W_{AO}는 배소 후의 산화 알루미늄의 무게, Mi는 i 상의 몰질량, x는 Boehmite 상의 무게 분율(fraction)을 의미한다. 이 식에 의해 결정되는 두 수산화물의 분율을 온도와 pH 변화에 따라 결정한 것이 그림 2이다. 그림 2(a)는 40°C의 온도에서 pH 변화에 따른 Boehmite상의 생성 비율로서 산성에서 알칼리 영역으로 갈수록 Boehmite상의 생성이 점차 감소되는 경향을 보인다. 그림 2(b)는 알카리 영역(pH12)에서 온도 변화에 따른 Boehmite상의 생성율이며, 온도가 증가 할수록 Boehmite상의 생성비율이 증가하는 경향을 보인다. 같은 나노 알루미늄 분말을 수화시키더라도 pH가 낮은 영역에서, 온도가 높은 영역에서 Boehmite 상이 보다 더 잘 형성되는 것을 확인하였다. 나노 알루미늄 분말을 수화 반응시켜 얻은 수산화물의 X-선 회절 곡선을 그림 3에 정리하였다. Bayerite상은 단사정계(monoclinic) 구조로 a = 0.868 nm, b = 0.507 nm, c = 0.972 nm, β = 94°34′의 격자 상수를 가지며, Boehmite상은 사방정계(orthorhombic) 구조로 a = 0.369 nm, b = 1.221 nm, c = 0.872 nm의 격자 상수를 가진다[7]. 산성 용액(pH 3)에서는 30°C의 온도에서 주로 Bayerite상이 생성되며, 40°C이상의 온도에서 Boehmite상이 생성된다. 중성 용액(pH 6)에서는 30°C의 온도에서 주로 Bayerite상이 생성되고 40°C의 온도에서 Bayerite상과 Boehmite상이 동시에 생성되며 50°C이상의 온도에서 Boehmite상만 생성된다. 약 40°C 근방의 온도가 수화 반응 생성물의 종류를 결정하는 온도 구간으로 사료된다. 한편 알칼리 용액(pH 12)에서는 다른 경우와 마찬가지로 30℃의 온도에서 Bayerite상이 주로 생성되고, 40°C의 온도에서 Bayerite상과 Boehmite상이 생성되지만, 70°C까지의 온도에서도 약간의 Bayerite 상이 형성되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 그림 2(b)의 결과와도 어느 정도 일치하는 결과라고 할 수 있다. 이러한 결과를 통해 pH의 증가(산성에서 알칼리성으로)에 따라 Boehmite의 생성이 보다 억제되고 Bayerite의 생성이 어느 정도 유지되는 것을 알 수 있었고, 반면 온도의 측면에서 40°C를 경계로 Boehmite와 Bayerite의 생성이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 온도의 변화에 따라 생성되는 상이 달라지는 것에 대한 이유는 차후의 실험과 연구를 통하여 보다 정량적으로 분석할 예정이다. 현재로서는 Boehmite는 높은 온도에서 형성되는 것으로 보아 Bayerite보다 변태를 위한 보다 많은 활성화 에너지(activation energy)가 필요한 것으로 보이며, 이러한 활성화 에너지의 크기에 pH가 영향을 미치는 것으로 사료된다.

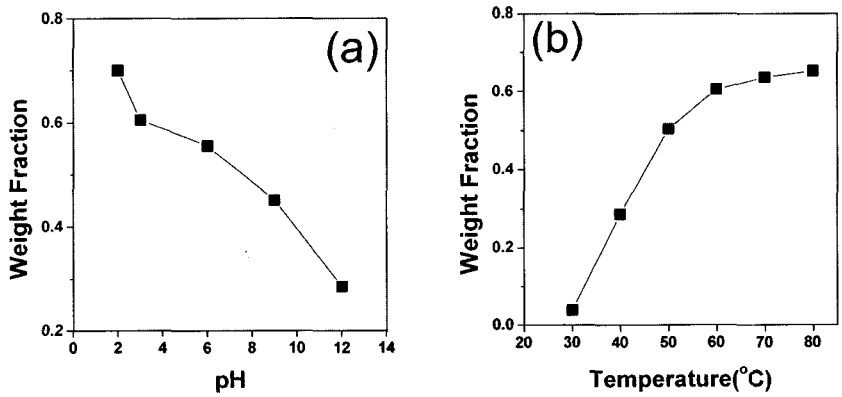

Fig. 2. Fraction of Boehmite phase from the variation of (a) pH at 40°C, and (b) temperature at pH12.

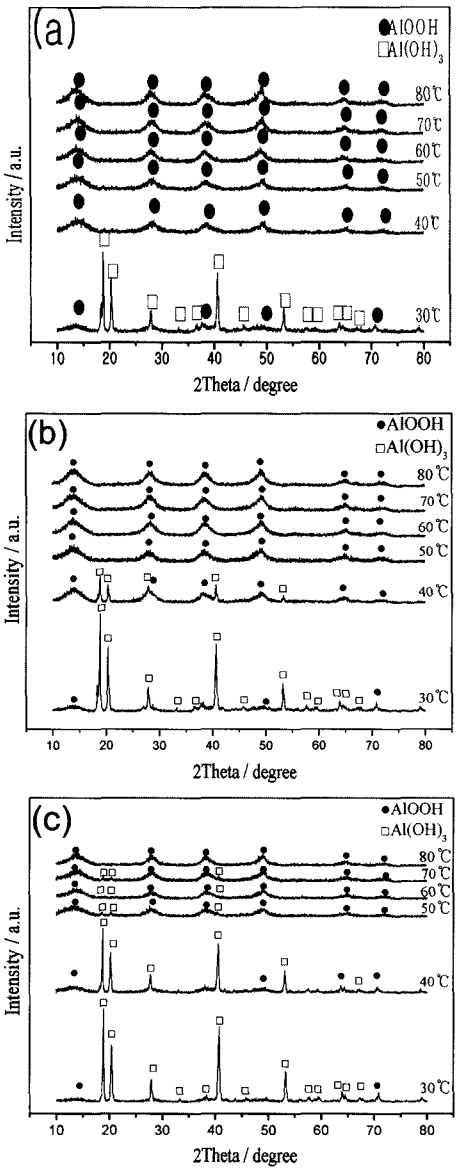

Fig. 3. XRD patterns of the Boehmite(AlO(OH)) and Bayerite($Al(OH)_3$) phases after hydrolysis at (a) pH 3, (b) pH 6, and (c) pH 12.

pH가 낮을수록(산성) H^+ 이온이 증가하면서 알루미늄의 가수 분해 속도를 증가시키고, 속도론적인 입장에서 가수 분해 속도가 증가함에 따라 한쪽 방향으로 길게 성장하는(fiber type) Boehmite 섬유가 보다 잘 성장하는 것으로 보인다. 생성되는 Boehmite와 Bayerite의 구조를 관찰한 것을 그림 4에 요약하였다. X-선 회절 패턴과 유사한 결과로 산성 용액(pH 3)에서는 30°C에서 각진 Bayerite상만 나타나고, 40°C이상의 온도에서 섬유상의 Boehmite상이 나타남을 알 수 있다.

중성 용액(pH 6)에서는 30°C에서 마찬가지로 Bayerite상만 관찰되지만 40°C에서는 각형의 Bayerite상과 섬유상의 Boehmite상이 모두 존재함을 알 수 있고 50°C 이상의 온도에서는 Boehmite상인 섬유형태만을 관찰할 수 있다. 알칼리 용액(pH 12)의 경우에는 30°C의 경우는 앞의 산성 또는 중성 용액의 경우와 마찬가지로 각형의 Bayerite상만 존재하는 반면 40°C의 경우는 각형의 Bayerite상과 섬유상의 Boehmite상이 혼합되어 존재함을 알 수 있다. 하지만 XRD 결과 및 그림 2(b)의 계산에 의하면 50°C이상의 온도 에서도 섬유상인 Boehmite상만 존재하는 것이 아니고 Bayerite상도 약간씩 존재함을 알 수 있으나 TEM으로 각형의 Bayerite상을 관찰하기는 쉽지 않았다. 이상의 결과를 요약하면 나노 알루미늄의 수화 반응에 있어서 40°C를 근방으로 Bayerite와 Boehmite 생성의 경계가 결정되는 것을 알 수 있으며, 이 때 용액의 산도(pH)는 수화 반응 경계 온도를 변화시키는 것을 알 수 있다. 반응온도가 낮은 경우(30°C와 40°C)는 물분자가 갖는 에너지가 낮으므로 수화 반응이 서서히 진행되어 나노 알루미늄 분말의 표면 전체에서 고르게 반응할 수 있는 충분한 시간을 갖기 때문에 3가의 수화물 형태인 큰 각형의 Bayerite상으로 성장하는 반면에, 반응 온도가 높은 경우(50°C이상) 높은 에너지의 물분자가 활성되어 나노 알루미늄 분말 표면의 일부에서 반응을 시작하고, 그 영역에서 집중적으로 반응이 빠르게 진행함에 따라 종횡비 차이가 크고 1가의 수화물 형태인 섬유질의 Boehmite상으로 성장한다고 사료된다. 가수 분해 온도가 60°C 이상이 되면 관찰되는 상은 모두 Boehmite상이며, 투과 전자 현미경 관찰에서는 그 형상에 큰 차이가 없었다.

그림 5는 온도와 pH 변화에 따라 생성된 수산화 알루미늄의 비표면적을 측정한 결과이다. 산성 용액(pH 3)과 중성 용액(pH 6)에서는 70°C까지 온도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 비표면적이 오히려 감소하였다. 이것은 온도 증가에 따라 생성되는 수산화물의 크기가 커지면서 비표면적이 감소한 것이다. 알칼리 용액(pH 12)에

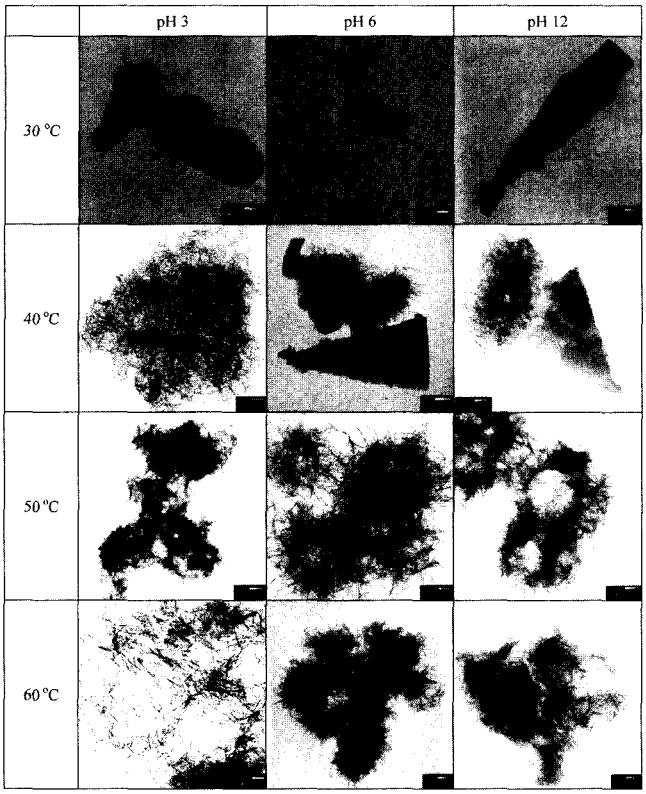

Fig. 4. TEM photographs of the Boehmite (AlO(OH)) and Bayerite ($Al(OH)_3$) phases after hydrolysis at pH 3, pH 6, and pH 12.

서도 위의 경우와 유사하게 60°C까지 온도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 역시 비표면적이 감소하였다. 이 때 최대 비표면적은 약 420 m^2/g이었다.

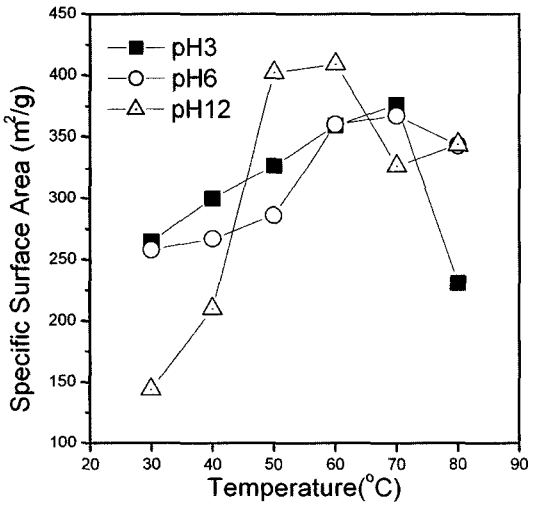

Fig. 5. The specific surface area of hydrated powders measured by the BET measurement.

4. 결 론

온도와 산도(pH) 변화에 따른 나노 알루미늄 분말의 수화 반응 후 생성물의 특성 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 30°C의 낮은 온도에서는 주로 결정형의 Bayerite($Al_2O_3(3H_2O$ or $Al(OH)_3$)가 생성되고, 40°C 이상의 온도에서는 섬유상의 Boehmite ($Al_2O_3(H_2O$ or AlO(OH))가 형성되어 높은 비표면적을 나타내었다.

2. 수용액이 산성에 가까워 질수록 Boehmite가 지배적으로 생성되었으며, Boehmite-Bayerite 형성 경계 온도를 낮추었다.

3. 제조된 Boehmite의 최대 비표면적 값은 약 420 m^2/g으로서 흡착제로서의 사용이 가능할 것으로 기대한다.

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, (2004) in press.
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. S. D. Vaidya, and N. V. Thakkar : Mater. Lett., **51** (2001) 295.
5. M. Pourbaix : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, NewYork (1966) 168.
6. C. K. Rhee, G. H. Lee, and W. W. Kim: J. Kor. Pow. Met. Ins., **9**(6) (2002) 433.
7. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Centre of Diffraction Data (ICDD), Swathomore, PA, (1995) No.20-0011, No.21-1307.