

## 나노세공 보에마이트의 합성 및 그 특성평가

김호건\* · 김태용<sup>a</sup>

\*한양대학교 응용화학과, <sup>a</sup>대덕전자(주)

### Synthesis and Characterization of Nanoporous Boehmite

Ho-Kun Kim\* and Tae-Young Kim<sup>a</sup>

<sup>\*</sup>Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

<sup>a</sup>Daeduck Electronics Co., Ltd, Ansan 425-100, Korea

(Received 7 May 2005 ; Accepted 17 June 2005)

**Abstract** Boehmite (AlOOH) powder with uniform pore size and high specific surface area were synthesized via sol-gel method using metal salts,  $Al_2(SO_4)_3$  and  $NaAlO_2$ . During these synthetic process, the effects of the aging time were investigated to determine the optimal synthetic conditions of boehmite. X-ray diffraction, BET, Raman/IR, and scanning electron microscopy techniques were used for the characterization of the powder. Boehmite gel synthesized at the first stage of the experimental procedure transformed to crystalline boehmite phase after aging for 6 hours. The specific surface area of the crystalline boehmite showed a maximum value,  $350\text{ m}^2/\text{g}$ , at aging time of 72 hours. The pore size of the boehmite increased with increasing aging time and the boehmite with average pore diameter of 3.6 nm was obtained at aging time of 96 hours.

**Keywords** : Nanoporous, Boehmite, Sol-gel process

### 1. 서 론

보에마이트(AlOOH)는 강산이나 강염기 분위기에서 용해도가 높아 산중화제(제산제)로 사용될 뿐만 아니라 적절한 경도(<4)와 백색도를 지니고 있어 치약, 화장품 등의 의약품 첨가제로 사용된다. 또한 pH 4~10 사이에서 화학적으로 안정하고 적당한 점도를 가지고 있어 종이의 코팅제 및 잉크, 페인트 등의 안료용 첨가제로도 널리 이용되고 있다.

이러한 보에마이트는 고품질 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 세라믹의 전구체로도 사용되기 때문에 최근까지도 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히, 높은 비표면적을 갖는 다공성 보에마이트는 열적으로 안정하고 높은 흡착력을 나타내기 때문에 분리 정제용 소재로 널리 이용되고 있다. 또한 보에마이트 자체가 독성이 없고 기존의 유기물을 이용한 생체 촉매 담체에 비해 강도가 뛰어나서 수차례

재활용이 가능하기 때문에 생체촉매 담체로서의 응용 가능성이 매우 높다. 이러한 생체 촉매 담체용 보에마이트는 비교적 큰 비표면적( $270\sim350\text{ m}^2/\text{g}$ )과 적당한 크기의 세공( $2\sim50\text{ nm}$ )을 가져야 하고 효소의 형태를 유지할 수 있는 일정한 강도를 가져야 한다.

보에마이트와 같은 알루미늄산화물을 만드는 방법에는 용액 침전법<sup>1-3)</sup>과 금속 알콕사이드 및 금속염을 이용한 졸-겔 법<sup>4,5)</sup>이 있다. 용액 침전법은 알루미늄염( $AlCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  등)의 과포화된 용액에 다른 물질을 가하여 용해도를 낮춤으로써 침전물을 생성하는 방법이다. 졸-겔 법은 적당한 용매 중에서 Aluminum isopropoxide 와 같은 알콕사이드 또는 금속염을 가수분해 시키고, 가수분해 생성물의 축합반응을 통하여 분말을 얻는 방법이다. 일반적으로 졸-겔 법에 의하면 용액 침전법에 비하여 보다 비표면적이 크고 균일한 세공크기를 가지는 보에마

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5493; E-mail : hkkim@hanyang.ac.kr]

이트를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 졸-겔 법에 의하여 생체 촉매 담체용으로 적합한 보에마이트를 합성하는 기초 조건을 조사하였다. 또한 졸-겔 법의 경우 대부분 금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 연구가 이루어지고 있으나, 본 연구에서는 보다 저렴하게 얻을 수 있는 금속염  $Al_2(SO_4)_3$ 와  $NaAlO_2$ 를 출발물질로 이용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 보에마이트 분말 합성

졸-겔 법의 출발물질로써  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (DC chemical, reagent grade)와  $NaAlO_2$ (Kuk Dong chemical, reagent grade)를 사용하였으며 용매로는 증류수를 사용하였다. 25°C에서, 1 M  $Al_2(SO_4)_3$  100 ml에 3 M  $NaAlO_2$  100 ml를 한 방울씩 첨가하여

졸을 생성한 후, 이 졸에  $NaAlO_2$ 를 계속해서 첨가하여 pH 4에서 보에마이트 겔을 합성하였다. 이 겔은  $SO_4^{2-}$  이온과  $Na^+$  이온을 제거하기 위해서  $H_2O$ 로 12시간 동안 세척되었다. 이렇게 세척된 겔을 pH 8.5~9로, 온도 85°C로 조절된 반응조속에 넣어 aging 시킨 후, 60°C 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 이때 aging 시간을 여러 가지로 변화시켜서 시료의 특성을 분석하였다. aging시 pH의 조절은  $NH_4OH$ 를 사용하였고 그림 1에 보에마이트 합성에 대한 흐름도를 나타내었다.

### 2.2. 특성분석 및 미세구조

#### 2.2.1. X-선 회절분석

합성된 분말의 상(phase)을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Shimadzu, XRD-6000)을 실시하였다. 이때 사용된 X선은 30 kV, 25 mA에서 발생된  $CuK\alpha$ 선을 Ni 필터로 단색화 하였고 측정 범위는 20~80°까지 하였다. 결정상은 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하여 확인하였다.

#### 2.2.2. Raman 분석

합성된 분말의 확인 및 구조를 조사하기 위해, 각 aging 시간별로 Raman/IR(Renishaw, Raman Microscope system 1000) 분석을 실시하였다. Raman 측정은 excitation source로써 785 nm Diode 레이저를 사용하여 CCD 검출기로 검출하였다. 측정범위는 100~1200  $cm^{-1}$  범위에서 조사하였다.

#### 2.2.3. SEM(Scanning Electron Microscope) 관찰

합성된 시료 분말의 미세구조와 입자 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JEOL Ltd., JSM-6330F)으로 관찰하였다. 시료를 소량 취하여 분산시킨 후, 구리막대 위에서 건조시켜, 30분간 Au를 증착시키고 진공 처리하여 15 kV하에서 관찰하였다.

### 2.3. BET 표면 분석

합성된 분말의 표면적 및 시료세공의 크기를 BET(Micromeritics Instrument Inc., Gemini 2375) 장치를 이용하여 조사하였다. 시료를 150°C에서 50분 동안 가열하여 gas를 제거하였고 측정시의 carrier gas는  $N_2$ 를 사용하였다.

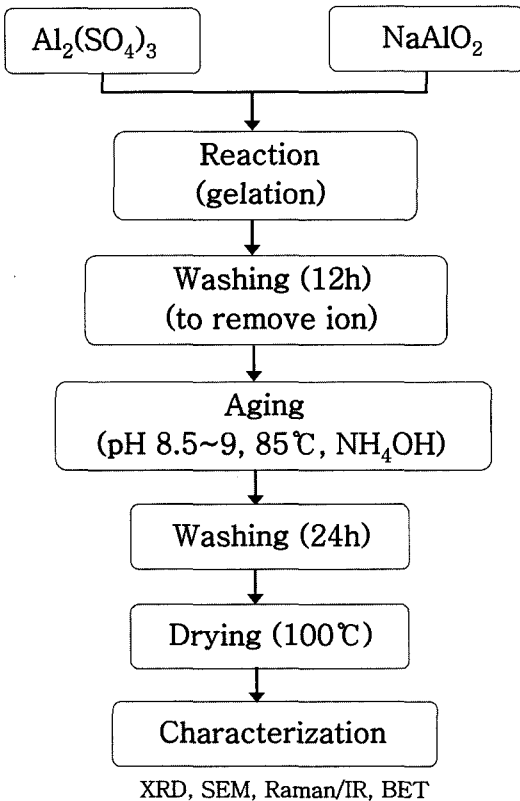


Fig. 1. Experimental procedure for the synthesis of boehmite powder by sol-gel method.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특성분석 및 미세구조

그림 2는 합성된 겔을 시간에 따라 aging하여 얻어진 시료의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 초기에 합성된 겔은 전형적인 겔 상태의 피크 모양을 나타내었으며, 1시간 동안 aging 한 시료에서부터 보에마이트 피크가 나타나기 시작하여, 6시간 aging한 시료는 완전한 보에마이트 결정상의 피크 형태를 나타내었다. 이것은 aging 과정 동안 Ostwald ripening<sup>6,7)</sup>으로 인해 작은 입자가 해리되어 더 큰 입자가 만들어지고 이러한 과정에서 원자의 재배열이 일어나 겔 상태에서 결정상이 성장하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 3은 합성된 겔을 시간에 따라 aging 하여 얻어진 시료의 Raman spectrum 결과이다. aging 하기 전의 겔은 비정질 상태의 스펙트럼을 보여주며, 6시

간 동안 aging한 시료부터는 보에마이트의 특징을 갖는 350, 451, 495  $\text{cm}^{-1}$ 와 606, 670, 990  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 관측되었다<sup>8,9)</sup>. 990  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 Al-O 신축 진동에 의한 것이며, 670  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 Al-O 굽곡 진동에 의한 것으로 예상된다.

주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 시료의 미세 구조를 그림 4에 나타내었다. 초기의 겔을 6시간 동안 aging 처리하여 만든 시료는 보에마이트 결정상을 나타내는 큰 입자들이 그대로 집합되어 있는 상태에서, 불규칙적인 표면형태와 입자간 경계를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 aging 시간이 지남에 따라 입자간의 응집(coagulation)이 진행되어, 72시간 경과

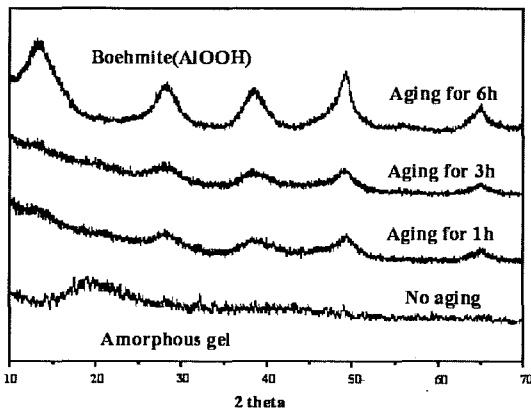


Fig. 2. XRD patterns of boehmite(AIOOH) powder synthesized by sol-gel method at various aging times.

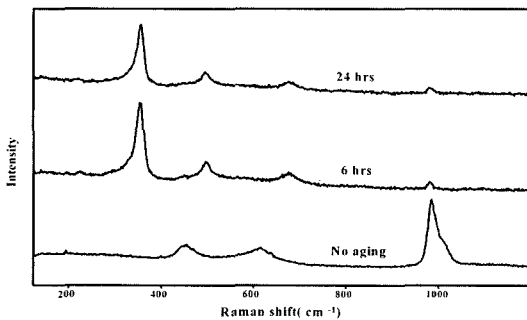
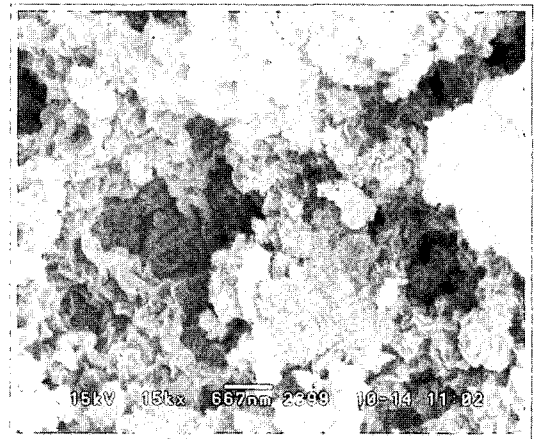
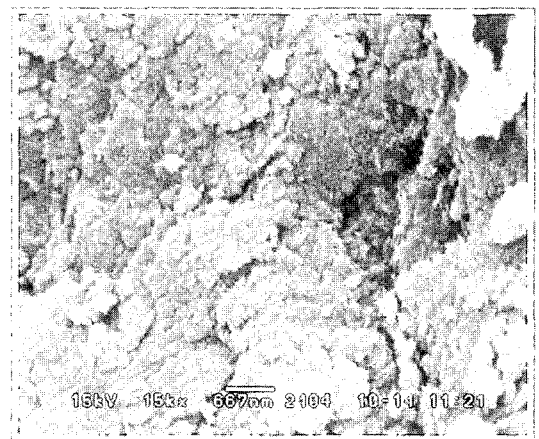


Fig. 3. Raman spectra of boehmite powder synthesized by sol-gel method at various aging times.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of boehmite powder synthesized by sol-gel method at various aging times. [(a) 6 hrs, (b) 72 hrs]

하면 많은 세공을 포함하는 구조가 되고 겔보기에는 보다 치밀한 형태를 나타내었다.

**3.2. BET 표면 분석**

그림 5에는 합성된 시료의 aging 시간에 따른 BET 비표면적 변화를 나타내었다. 그림 5에서 초기에 합성된 겔의 비표면적은 12 m<sup>2</sup>/g 이었으며, aging 시간이 증가함에 따라 비표면적이 급격히 증가하여 72 시간에서 최대비표면적인 350 m<sup>2</sup>/g를 나타내었으나, 그 이후에는 aging 시간이 지남에 따라 비표면적 값이 조금씩 감소하였다. 이러한 최대 비표면적은 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 용액 침전법에서 얻은

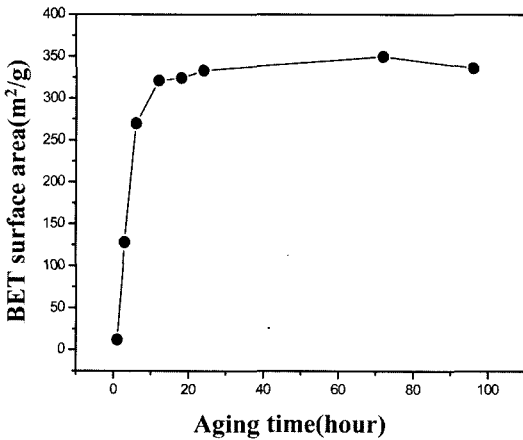


Fig. 5. BET surface area of boehmite powder synthesized by sol-gel method at various aging times.

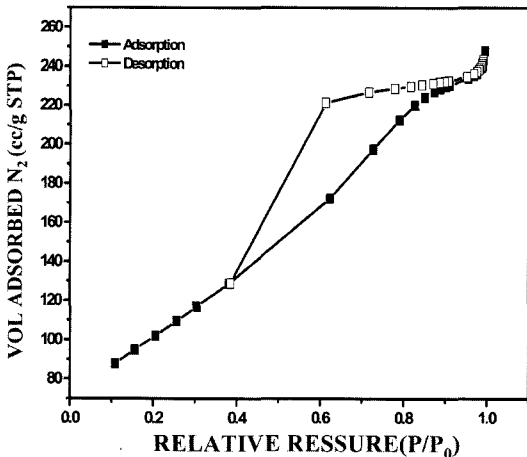


Fig. 6. BET Isotherm plot of boehmite powder obtained by sol-gel method at aging time of 72hrs.

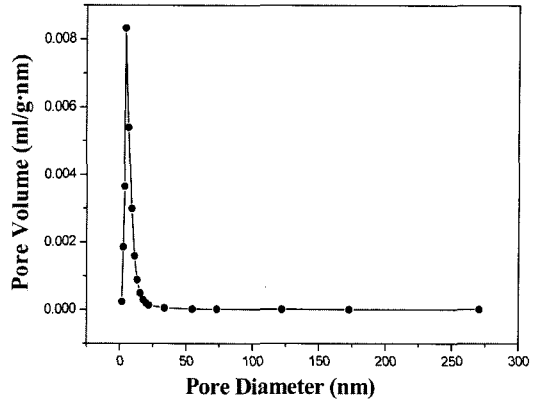


Fig. 7. BJH pore size distribution of boehmite powder obtained by sol-gel method at aging time of 72 hrs.

보에마이트의 300 m<sup>2</sup>/g, 318 m<sup>2</sup>/g과 비교하면 비교적 큰 값을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 그림 6에 72시간 aging 한 시료에 대한 BET isotherm plot 을 나타내었다.

그림 6으로부터 합성된 보에마이트 시료의 세공형태가 좁은 입구(short neck)를 가진 잉크병(ink-bottle pores) 형태임을 알 수 있다<sup>11)</sup>.

그림 7에는 BET 비표면적 data와 그림 6의 isotherm 으로부터 작성된 BJH 세공크기 분포를 나타내었다. 그림 7에서 이 시료의 세공크기(pore diameter)가 비교적 균일한 분포를 나타내는 것과, 72시간 aging한 시료의 경우 평균 세공크기가 3.3 nm 임을 계산할 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 aging 시간별로 보에마이트의 표면특성을 표 1에 나타내었다. 표 1에서 최대 비표면적을 나타내는 72시간 이후 비표면적은 감소하나 세공크기는 약간씩 증가함을 알 수 있다. 본 연구에서는 96시간 aging 하였을 때 3.6 nm의 최대 세공크기를 나타내었다.

이와 같이 본 연구에서 얻어진 보에마이트의 비표면적이 aging 시간에 따라서 변화하는 것은 다음과 같이

Table 1. Surface properties of boehmite synthesized by sol-gel method at various aging times

Aging time (hr)	BET Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)	Pore Diameter (nm)
1	6	0.20	2.9
2	24	0.25	3.0
3	72	0.29	3.3
4	96	0.30	3.6

설명할 수 있다. 처음에 얻어진 습윤 겔을 일정한 조건의 용액 속에 오랜 동안 방치하여 aging을 시키면 연속적으로 화학적, 물리적 변형을 일으킨다. aging 초기에는 축합반응과 겔화가 계속적으로 일어나서 부피가 증가하고 비표면적이 급격히 증가한다. 그러나 aging이 진행되면서 syneresis와 응집(coagulation)<sup>12)</sup>이 일어나면서 입자의 크기는 증가하나, 비표면적은 감소하고 세공의 크기는 증가하는 경향을 나타낸다. syneresis와 응집(coagulation)은 겔화가 진행되면서  $Al^{3+}$  등의 전해질 농도가 증가할 때 일어나는 현상으로, 졸 입자들의 연결이 비선형적으로 되면서 겔의 구조가 보다 치밀하게 변화된다. 따라서 이 경우에 비표면적은 감소하고 결정성이 증가할 수 있다. 본 연구에서도 상기한바와 같이 72시간 이상 aging 하였을 경우 비표면적이 감소하고 초기 합성된 무정형 보에마이트 겔이 aging 시간이 지남에 따라 Ostwald ripening<sup>6,7)</sup> 과정을 거쳐 결정성 보에마이트로 변화하는 것을 확인하였다.

일반적으로 생체 촉매용 담체로 사용할 수 있는 보에마이트는 2~50 nm의 세공크기와 100~300 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가져야 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 얻어진 보에마이트는 비표면적이 270~350 m<sup>2</sup>/g으로서 생체 촉매용 담체로서 충분한 비표면적을 가진 것으로 판단된다. 다만 세공크기의 경우 얻어진 최대기공크기가 3.6 nm로서 비교적 크기 작은 세공 크기를 나타내었다. 이러한 세공크기에서 분자량이 작은 생체 촉매를 담지하는 데에는 문제가 없으나, 보다 분자량이 큰 생체 촉매를 담지하는 것은 무리가 있다. 따라서 본 연구의 방법으로 얻어진 보에마이트를 범용의 생체 촉매담체로 응용하기 위해서는 세공크기를 보다 크게 만들 필요가 있고, 세공크기가 보다 큰 보에마이트를 합성하기 위한 합성조건 연구가 계속 이루어져야 할 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

금속염  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaAlO_2$ 를 출발 물질로 하고 졸-겔 법을 이용하여 보에마이트( $AlOOH$ ) 분말을 합성한 후, aging 시간에 따른 특성을 조사하여 다음과

같은 결론을 얻었다.

1. XRD 분석 결과, aging 전의 겔은 전형적인 비정질상의 피크 모양을 나타내었으며 1시간 동안 aging한 겔부터 서서히 보에마이트 피크를 나타내기 시작하여 6시간 aging하였을 때 완전한 보에마이트 결정상을 나타내었다.

2. BET 분석 결과 aging 시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하여 72시간 aging 하였을 때, 최대 비표면적 350 m<sup>2</sup>/g를 나타내었고 그 이후는 비표면적이 조금씩 감소하였다.

3. 세공크기는 aging 시간에 따라 계속 증가하며 96시간 aging 하였을 때 3.6 nm의 크기를 보였다.

4. BET isotherm plot을 통하여 이들 분말의 세공 형태가 잉크병 형태임을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. D. W. Johnson: *Advances in Ceramic*, **21** (1987) 3.
2. B. D. Sacks, T. Y. Tseng and S. Y. Lee: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (1984) 301.
3. J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (1984) 597.
4. C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy and C. S. Ashley: *J. Memb. Sci.*, **94** (1994) 85.
5. A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf: *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 1077.
6. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, 2nd Edition, New-York (1976) 330.
7. G. W. Scherer: *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, C. J. Brinker (Ed.), Academic Press, Inc., San Diego, (1990) 200.
8. H. D. Ruan, R. L. Frost and J. T. Kloprogge, *J. of Raman Spectroscopy*, **32** (2001) 745.
9. H. D. Ruan, R. L. Frost and J. T. Kloprogge and L. Duong: *ELSEVIER, Spectrochimica Acta Part A* **58** (2002) 265.
10. Klaus. H and David. C: *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1988) 405.
11. S. Lowell and Joan E. Shields: *Powder Surface Area and Porosity*, (1991) 55.
12. A. C. Pierre and D. R. Uhlman: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988) 207.