

## 감마형 삼수소 알루미늄 습식합성반응의 공정변수 연구

양요한<sup>1)\*</sup> · 김우람<sup>1)</sup> · 권윤자<sup>1)</sup> · 박미정<sup>1)</sup> · 김준형<sup>2)</sup> · 조영민<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>경희대학교 환경응용과학과 · <sup>2)</sup>국방과학연구소  
(2018년 2월 19일 접수: 2018년 3월 19일 수정: 2018년 3월 20일 채택)

### Process variables of gamma-type aluminum trihydride in wet chemical synthesis

Yo-Han Yang · Woo-Ram Kim · Yoon-Ja Gwon · Mi-Jeong Park  
Jun-Hyung Kim · Young-Min Cho<sup>†</sup>

<sup>1)</sup>Department of Applied Environmental Science Kyung Hee University,  
Yoginsi Gyeonggido 17104 Korea

<sup>2)</sup>Agency for Defense Development

(Received February 19, 2018; Revised March 19, 2018; Accepted March 20, 2018)

**요 약** : Alane(aluminum trihydride,  $\text{AlH}_3$ )으로 명명되는 고에너지 물질인 삼수소알루미늄은 수소저장 물질로서 뿐만 아니라 우주항공분야의 고체 추진제나 방위산업의 화약제조용으로도 사용될 수 있다. 본 연구는 습식공정을 통하여 합성하고, 에테르를 세밀하게 분리하는 결정화 공정을 통하여 최종 수소화물을 추출하였다. 결정화 공정에서 삼수소알루미늄-에테레이트( $\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ )가 alane으로 상변이하면서 입자가 성장하고, 85°C에서 2 시간의 결정화 시간이 이루어졌을 때 가장 안정된 결정상이 나타나는 모습을 확인하였다. 최종적으로 추출된 고체상 삼수소알루미늄은 막대모양의  $\gamma$ -형태가 가장 많은 양을 차지하는 것으로 나타났으며, 크기는 50-100  $\mu\text{m}$  수준이었다.

**주제어** : 삼수소알루미늄, 습식화학합성, 다형체, 안정화, 에너지물질

**Abstract** : Alane(aluminum trihydride,  $\text{AlH}_3$ ) is a candidate material involving high energetic capacity for solid propellant or explosives. In this study aluminum trihydride-etherate ( $\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) was synthesized through a wet process, and solid alane was extracted by controlled crystallization. Alane crystals were grown during the crystallization step with phase conversion of aluminum trihydride-etherate to alane using an anti-solvent. Stable crystal forms were found by a 2 hour crystallization process at 85°C. Finally the extracted solid aluminium trihydride consisted mainly of  $\gamma$ -type with 50-100  $\mu\text{m}$  in size.

**Keywords** : Aluminum trihydride, Wet chemical synthesis, Polymorph, Stabilization, Energy material

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: ymjo@khu.ac.kr)

## 1. 서론

삼수소알루미늄 화합물인 Alane(aluminum trihydride,  $\text{AlH}_3$ )은 물리화학적 분해방법에 따라 수소저장물질 및 연료전지용 수소 공급원, 그리고 환원제(reducing agent) 뿐만 아니라 금속계 산화제와의 결합으로 전략용 미사일 추진제로 적용이 가능한 차세대 고에너지 물질로 평가되고 있다 [1,2]. 분자구조에서 질량대비 10.1 wt.%의 높은 수소함량 값을 가지며, 다른 에너지물질에 비하여 상대적으로 낮은 온도범위( $100^\circ\text{C}$ – $200^\circ\text{C}$ )에서도 알루미늄과 수소로 분리되어 수소가스를 생성할 수 있기 때문에 다양한 용도로 활용할 수 있을 것으로 판단된다 [3,4].

Alane은 미국에서 1947년 처음으로 고체상의 불순물 형태로 발견되었고, 이후에 아민착화물이나 에테르착화물로 기록되기도 하였다 [5]. 이어서 aluminum hydrided ethyletherate 합성법이 공개된 후, 다양한 합성방법이 시도되고 있다. 현재 알려진 alane의 화학적 골격은 온도, 반응 및 결정화 시간, 시약, 첨가제 등의 합성조건에 따라 다르게 나타나고 있다 [6]. 그 형태는  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  등의 총 6종으로서 실험변수의 조작을 통해  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  형태가  $\alpha$ -type으로 전환될 수 있지만,  $\delta$ 와  $\varepsilon$  형상은  $\alpha$ -type으로 성장하지 않는 것으로 알려져 있다 [7]. 성능적으로 우수한  $\alpha$ -type은 공정상에서 여러 가지 미세한 합성 조건의 조절이 필요하므로 합성수율이 낮으며,  $\beta$ -type은 다양한 종류의 불순물이 생성되어 순도 확보가 어렵고,  $80^\circ\text{C}$  부근에서부터 수소방출이 일어나면서 분해된다.  $\gamma$ -type은  $150^\circ\text{C}$  부근에서 분해되기 시작한다. 입자의 충전성이나 밀도 등의 기계적 물성이 우수하며, 발열량 또한 다른 형질에 비해 우수한 것으로 보고되고 있다 [8].

삼수소알루미늄의 합성법은 크게 전기화학합성법, 고압-직접합성법, 그리고 습식합성법으로 나뉘어져 있다. 전기화학법은 국내에서 합성공정 연구가 진행된 적이 있고, 공정자체가 단순하다는 장점이 있지만, 생성된 dendrite를 분리 후, 결정형상 조절을 위한 탈용매 및 추출을 반복해야 하므로, 실질적인 생산공정에서 다소 한계점을 갖고 있다 [9]. 고압직접합성법은 직접 합성시킨다는 점에서 불순물이 적게 발생하지만, 10 GPa에 이르는 높은 압력과  $600^\circ\text{C}$  이상의 고온조건이 필요하다는 단점이 존재한다 [10]. 습식합성법으로는 acyl chloride 방법과 반응매 결정화법 등이 존재

하는데, Acyl chloride는 독성이 높고, 불안정하여 쉽게 분해되며,  $\text{AlH}_3$ 의 반응물상의 부반응물로 인해 수소의 손실이 발생하는 단점이 있는 것으로 알려져 있다 [11]. 국내에서는 삼수소알루미늄을 수소저장물질로서 접근하여 간헐적으로 반응매결정화법이 시험된 적이 있으나, 에너지물질로서의 개발은 여전히 미진한 상태이다 [12].

따라서, 본 연구에서는 기존의 습식공정을 채택하되, 보다 세밀하게 반응시간을 검토함으로써 체계적인 실험변수를 설정하여 습식합성을 시도하였고, 최종합성물의 결정형상을 조절할 수 있는 조건을 도출해보고자 하였다. 특히 핵심 용매인 디에틸에테르를 분리하고, 제거하는 단계에서 제 3의 용매(anti-solvent)를 적용하면서 수소화물의 결정형태 및 안정성을 고찰해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 합성반응재료

본 연구의 시작물질인 리튬알루미늄수소화물( $\text{LiAlH}_4$ )은 염화알루미늄( $\text{AlCl}_3$ )을 디에틸에테르( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )에 용해시켜 합성하였다. 반응에 필요한 시료와 시약은 각각 99.999% 이상의 고순도 시약급(Sigma-Aldrich, U.S.A) 제품을 사용하였다. 결정화를 위한 용매인 톨루엔( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )과 결정점가 물질로서 PDMS( $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )도 고순도 제품으로 Sigma-Aldrich로부터 준비하였다. 합성반응 후의 추출액 여과에 사용한 필터는 porafil membrane filter( $47\text{ mm}\varnothing$ ,  $3.00\ \mu\text{m}$ , Macherey-Nagel, Germany)를 사용하였고, 결정화 직후의 고형상 alane 여과에는 membrane filter( $47\text{ mm}\varnothing$ ,  $0.20\ \mu\text{m}$ , LK LAB Korea, Korea)를 사용하였다.

### 2.2. 합성반응

본 연구에서는 합성과 결정화의 2단계 반응공정으로 구성하였으며, Fig. 1에 전체 과정을 요약하였다.

반응공정의 1 단계는 무수용매(anhydrous solvent) 상의 이온교환 단계이고, 2 단계는 결정화 과정으로서 반응매(anti-solvent)인 톨루엔을 적용하면서  $60$ – $85^\circ\text{C}$ 의 범위에서 조건별로 고형상의 화합물을 추출하였다.

반응과정은 산소나 수분에 의한 영향에 매우 민감하기 때문에, 고순도 질소분위기 하에서 실험

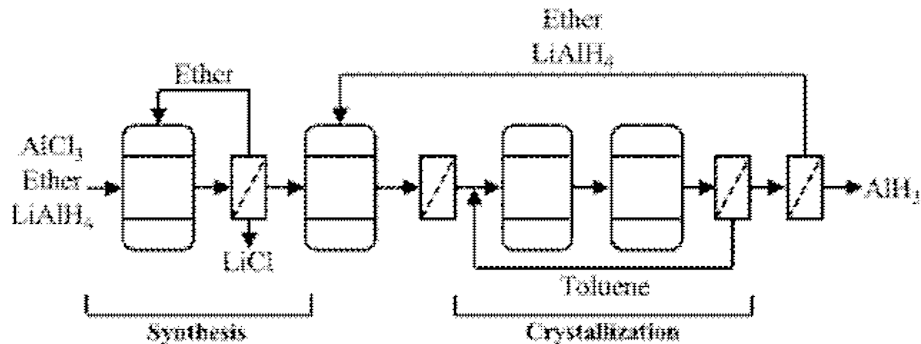
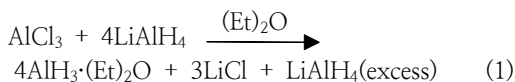


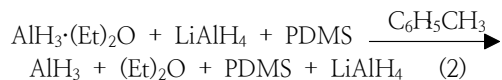
Fig. 1. Schematic synthesis process of alane.

하였다. 식(1)은 1단계의 합성과정에서 진행되는 반응으로서 염화알루미늄을 수소화알루미늄리튬과 저온 분위기에서 반응시켜 삼수소알루미늄-에테레이트( $\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) 혼합용액을 추출하는 반응이다 [13]. 본 연구에서는 급격한 발열반응을 제어하기 위하여 저온반응기의 반응온도를  $-10^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 염화알루미늄을 디에틸에테르에 녹인 3.3 몰의 용액을 1 몰의 수소화알루미늄리튬-디에틸에테르에 서서히 가하며 5 분간 교반하였으며, 이후 생성된 고체인 염화리튬(Lithium chloride, LiCl)을 여과하여 분리해내었다.



### 2.3. 삼수소알루미늄 결정화 공정

식 (2)는 삼수소알루미늄-에테레이트 혼합용매로부터 고체상 삼수소알루미늄 화합물을 추출하는 과정이다. 톨루엔을 가하면서 산화반응을 억제하기 위하여 99% 이상의 고순도 질소가스를 공급하였다. 생성되는 결정의 응집을 촉진시켜 고품질의 삼수소알루미늄을 추출하기 위해 추가적인 결정첨가제로서 수소화알루미늄리튬과 PDMS 등을 첨가하여 관찰하였다. 추후  $85^\circ\text{C}$  에서 2 시간의 단계별 결정화 반응으로 다형질의 삼수소알루미늄 화합물을 추출하였다 [14].



### 2.4. 시험분석

합성한 삼수소알루미늄의 입자형태와 크기는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, GENESIS 2000, Carl Zeiss, Germany)으로 관찰하였으며, X선 회절분석기(XRD, D8, Bruker, UK)를 통해 alane의 화학결정상을 살펴보았다. 합성된 물질의 열특성은 열중량분석기(TG/DSC, Q5000, TA, USA)를 이용하여 온도증가에 따른 질량변화량을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고체 추진체로서 추진기관의 사거리를 증대시킬 수 있는 추진제 원료 및 수소를 다량 함유한 수소저장체의 연구토대를 마련하기 위하여 무수용매를 이용한 이온교환반응을 통하여 합성하였으며, 반응매 결정화 과정을 적용하여  $\gamma$ -type의 alane을 추출하였다.

### 3.1. 삼수소알루미늄의 합성 및 결정화

삼수소알루미늄은 10 wt.%의 높은 수소 함량에도 불구하고, 다른 수소저장물질보다 안정적이고, 수소방출 효율이 높은 고에너지 화합물이다 [15]. 그러나 최근 새로운 수소저장 신물질들이 개발되면서 수소저장체로서는 관심이 감소하는 추세이다 [16]. 그럼에도 불구하고 추진제 등의 에너지 물질로서의 가능성이 대두되면서 꾸준한 관심과 품질향상이 이루어지고 있다 [17]. 본 연구의 출발물질로 사용하는 염화알루미늄과 수소화알루미늄리튬을 우선적으로 용해시키기 위해 디에틸에테르를 용매로 사용하였다. 시작물질로서

수소화알루미늄리튬을 사용한 이유는 삼수소알루미늄을 얻어내기 위한 전구물질로서 합성 시 리튬(Li)을 분리해내는 메커니즘이 상대적으로 용이하고, 불순물의 함량이 가장 낮은 시약을 확보할 수 있으며, 비용적인 측면에서 여타 전구체인 나트륨알루미늄수산화물( $\text{NaAlH}_4$ )보다 훨씬 저렴하기 때문이다 [18]. 또한 추가물질인 수소화알루미늄리튬은 식(2)에 소개한 반응과정에서 추가적인 수소원으로 작용하여 삼수소알루미늄-에테레이트 형성을 촉진하며, PDMS는 삼수소알루미늄-에테레이트의 결정화 반응을 최적화하여 입도성장의 결정촉진제로서 alane의 생성에 도움을 주는 역할을 하였다 [19].

한편, 본 연구에서 사용한 디에틸에테르 용매는 결정상의 삼수소알루미늄을 추출하는 과정에 영향을 주는 인자로서 결정화 촉진제의 종류, 반응온도 및 반응시간 등의 직접적인 요소를 확인하였다. 반응매로서는 방향족 화합물 가운데 끓는 점이 결정화에 영향을 미치지 않으며, 독성이 비교적 적은 톨루엔을 사용하였다. 톨루엔의 혼합용매를 가하면서 alane의 결정을 합성하는 반응매 결정화법은 톨루엔에 대한 삼수소알루미늄-에테레이트 혼합용액의 용해도를 극대화시켜 생성물 입자를 상대적으로 높은 순도를 유지하며 간편하게 석출해 낼 수 있는 장점이 있다 [20].

삼수소알루미늄의 합성은 예민한 반응으로서 산소와 수분의 존재에 따라 전구체들이 합성 시작 전에 반응식 (3)과 같이 염화알루미늄이 미량의 수분과 반응하여 염산을 형성하는 산화반응으로 인해 모두 소멸되는 경우가 있고, 반응온도와 반응시간에 따라 용해되는 과정이나 절대량이 크게 차이난다. 따라서 약간의 반응조건차이에 따라서도 다양한 alane 이성질체가 형성될 수 있다. 본 연구에서는 2 단계로 이루어진 결정화 공정을 도입하였다.



결정화 이론에 따르면 반응온도는 핵생성 속도에 반비례하며, 결정 성장속도를 지배하는 물질전달계수에 큰 영향을 준다. 일반적으로 핵생성 속도는 온도가 증가함에 따라 감소하므로 적은 수의 핵이 고온에서 생성되며, 결정들이 개별적으로 성장하여 큰 입자들로 구성된다 [21]. 이같은 과정을 통해 얻어진 alane의 디에틸에테르-톨루엔 혼합 용액에서 1 단계 결정화 공정은 비교적 낮

은 온도인  $60^\circ\text{C}$  분위기에서 4 시간 반응시켜 결정의 핵을 생성시키고, 삼수소알루미늄의 구조에 영향을 미치지 않으면서도 디에틸에테르를 효과적으로 기화시킬 수 있었다. 이러한 중간체의 미세한 결정들은 SEM을 통하여 확인할 수 있었으며, 불안정한 과포화 상태의 용액에서 결정들을 석출해내면서 안정한 상태로 전환되는 경향의 결과로 보인다. 실제로 용액의 불안정도(과포화도)가 높을수록 결정을 석출하고자 하는 구동력은 높으며,  $60^\circ\text{C}$ 에서 4 시간 반응시켰을 때 기화되어 얻은 에테르 양이 90% 이상이 되었다. 즉, 이러한 불안정도(과포화도)로 인하여 SEM 이미지 상에서 감마 타입의 매우 미세한 입자들이 산재하고 있는 것을 관찰하였다.

2 단계 결정화 공정에서는 핵 성장을 유도하면서 반응시간에 따라 alane 형상을 구체화시켰다. 결정화 과정에 가장 적합한 반응시간을 확립하기 위하여  $85^\circ\text{C}$ 에서 시간에 따라 결정형성을 관찰하였다. 예비실험 과정에서 반응온도를 65, 75, 85,  $95^\circ\text{C}$ 로 변화를 주어가며 진행하였다. 예비실험에서는  $60^\circ\text{C}$ 에서 결정화를 지속하며, 결정형상을 고찰해보았다. 그 결과, 10시간 이상 반응시켰음에도 불구하고,  $\gamma$ -type 결정은  $5\text{--}10\ \mu\text{m}$  크기에 머물렀고,  $85^\circ\text{C}$ 에서는 1 시간만 결정화를 지속하여도  $100\text{--}200\ \mu\text{m}$ 의 결과를 획득하였다. 그러나,  $95^\circ\text{C}$ 에서의 결과는 톨루엔이 기화하는 현상이 발생하여 가열조건을 미세하게 조절하는 것이 어려웠고, 결정에 금이 가거나 수소방출로 인하여 결정에 공극이 생기는 현상이 발생하였다.

2 시간의 반응에서  $\gamma$ -type alane의 형상이 뚜렷해지는 결정이미지와 안정화된 X-ray 패턴 및 열분석 결과를 획득하였으나, 이후 반응이 지속되면서 오히려 결정이 분해되는 현상이 관찰되었다. 반응매 결정화는 석출시키고자 하는 용질이 녹아 있는 용액에 제 3의 용매를 첨가하여 용액의 과포화를 유도함으로써 결정을 석출하는 방법이다 [22]. 따라서 본 연구에서는 톨루엔이 반응매 역할을 하여, 에테르와 원활히 혼합되면서 동시에 alane 결정의 용해도를 감소시켜 결정상 alane을 석출하였다. 결정의 석출에 중요한 인자인 결정화 반응 시간에 따라 결정상이 생성되기도 하지만, 결정화를 하는 데에 있어서 시간에 따라 생성된 결정이 녹기도 하고, 수소방출 및 미정질 alane의 생성으로 인해 성장률이 저하되었다.

### 3.2. 합성 삼수소알루미늄의 결정형상 분석

Alane의 안정성이 높고, 활용도가 높은  $\alpha$ -alane으로 전환하기 위해서 가장 간편하고 쉽게 얻을 수 있는 형태가  $\gamma$ -type의 alane이다 [23]. Fig. 2는 전자현미경을 통해 합성된 alane 화합물의 형태를 고찰해본 결과이다. Fig. 2-(a)은 바늘 형상의  $\gamma$ -type alane과 함께 불규칙적인 결정 형상들이 붙어있는 모습을 보였는데, 이는 지속적인 탈용매화 과정에서 반응시간이 충분히 제공되지 않음으로 해서 미성숙한 생성물로 남아있는 것을 보여주며, 대부분의 입자가 중합체인 것으로 판단된다 [24]. 그러나 결정화반응을 2 시간 까지 지속하게 되면 입자들이 서로 엉겨 붙으며 바늘 형상의 모양으로 성장해가는 모습이 확인되었다 (Fig. 2-(b)). 이와 동시에 결정부산물들도 감소하는 안정적인 시료의 모습을 보였다. Fig. 2-(c)~(d)에서는 많은 양의 부산물들이 엉겨붙어 순수  $\gamma$ -type alane과는 다른 불규칙한 결정형상으로 성장하는 것으로 보아, 지속적인 가열로 인해 수소방출 및 용융현상이 일어났고, 형상학적인 변이로 인해 불안정한 결정구조의 형상을 보이는 것으로 판단되었다. 즉, 2 시간에서의 최적화된 결정화반응으로 인해 직경 50-100  $\mu\text{m}$ 의 크기로 성장하였고 (Fig. 2-(b)), 다른 중합체가 형성되지 않은 채, 명료한 바늘형태로 전환되는 모습

이 관찰되었다. 즉, 형상의 변이를 방지해 줄 수 있는 반응이 적절한 시간동안 진행된다면  $\gamma$ -type alane의 합성 가능성을 높여줄 수 있음을 확인하였다.

### 3.3. 합성 삼수소알루미늄의 화학구조 고찰

Brower의 연구(1975)에 따르면 XRD 패턴에서  $\alpha$ -type은  $27^\circ, 38^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 50^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 66^\circ, 68^\circ$ ,  $\beta$ -type은  $16^\circ, 33^\circ, 34^\circ, 40^\circ, 44^\circ, 53^\circ, 57^\circ, 61^\circ, 68^\circ, 69^\circ$ ,  $\gamma$ -type은  $23^\circ, 26^\circ, 29^\circ, 31^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 59^\circ, 61^\circ$  에서 주 peak가 나타났다 [25]. 본 연구에서 직접 합성한 시료물질 (Fig. 3-(b))의 peak 들은  $26^\circ, 29^\circ, 31^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 59^\circ$  에서 발현되었으며, 이 값은  $\gamma$ -type의 peak pattern과 동일함으로써 본 연구에서 합성한 물질이  $\gamma$ -type의 alane으로 사료된다.

Fig. 3에 비교한 X-선 회절패턴으로부터 합성 물질의 화학 결정상을 고찰하였다. 즉, 반응시간이 2 시간에 이르렀을 때 명료한 피크가 발견되면서 비정질의 물질들이 사라지고 있다.  $\gamma$ -type의 결정이 분명한 가운데  $\alpha$ ,  $\beta$ -type 및 삼수소알루미늄-에테레이트 등의 기타물질 또한 관찰되었다. 합성한 alane은 주요 특징 영역인  $20-70^\circ$ 에서 peak가 나타났으며, 이들의 화학적 구조는

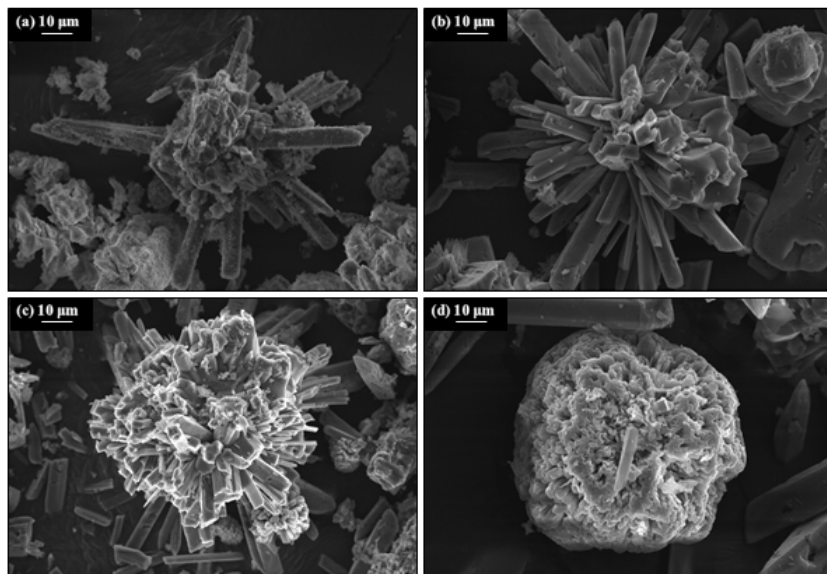


Fig. 2. FE-SEM images of synthesized aluminum trihydride in terms of crystallization time: (a)-1 h, (b)-2 h, (c)-3 h, (d)-4 h.

alane이 결정상 화합물로 구성된 것을 입증하고 있다 [26]. 23° 에서 나타나는 peak는 알루미늄과 삼수소알루미늄-에테레이트이며, 21° -45° 부근에서 발현하는 peak는  $\gamma$ -type의 alane과 함께 미반응 물질인 잔존 염화리튬 및 수소화알루미늄리튬의 peak로 판단된다. 38-60° 부근에서 나타나는 peak는 비정질의 유리상 물질들로서 반응과정에서 충분히 결정화되지 못한 상태이다.

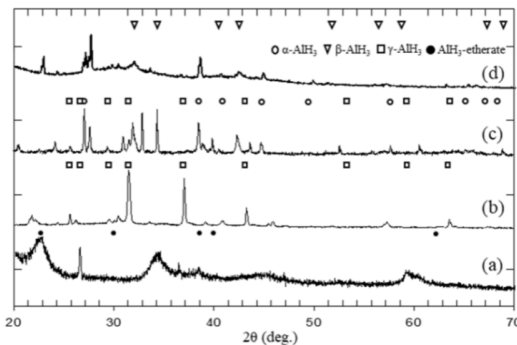


Fig. 3. XRD patterns of synthesized aluminum trihydride in terms of crystallization time: (a)-1 h, (b)-2 h, (c)-3 h, (d)-4 h.

즉, 반응이 3 시간 이상 지속됨에 따라 반응으로부터 얻어지는 다양한 형태의 다형질 결정상 물질들이 형성되었다. 따라서 삼수소화알루미늄이 순수 결정형태로 완성되지 못하였으나 2 시간의 최적반응 조건에서  $\gamma$ -type의 alane이 명료한 peak를 보이며 합성되는 것을 입증하고 있다. 26°, 37°, 43° 는 산화알루미늄(Aluminum Oxide,  $Al_2O_3$ )을 나타내는 peak로서 반응으로부터 형성된 alane이 산소와 반응하여 분해되는 산화부산물일 것으로 추측된다 [27]. 또한, 결정화 반응 과정중 alane의 분해에 의해 분리되는 알루미늄 입자가 산소와 만나 산화알루미늄을 생성하기 때문에 이 또한 실험의 영향을 미치는 요소일 것으로 사료된다.



반응 1 시간으로부터 생성된 시료의 결정 peak는 전체적인 윤곽은 2 시간 반응시킨 alane peak

와 유사하지만, 결정의 성장에 충분한 시간이 이루어져있지 않은 것으로 판단된다. 따라서, SEM으로 고찰하였던 100-500 nm 크기의 구형 및 솜털 형상의 결정핵으로 남아있는 미립자들과 비정질 alane이 혼재하는 것으로 보인다. XRD 패턴의 27°, 37°, 43° 영역의 결정들은 alane 화합물에서의 불순물로서, 결정화 시간이 길어지면서 peak가 안정화되고, 균질한 alane이 형성되어가고 있음을 확인하였다. 즉 반응시간이 2 시간에 이르렀을 때 이는 실제로 문헌에서 제시되고 있는  $\gamma$ -type과  $\alpha$ -type 및 일부  $\alpha'$ ,  $\beta$ -type의 alane의 결정이 형성되었음을 알려주는 것으로 추정된다.

### 3.4. 합성 삼수소알루미늄의 열분해 특성

고체 추진 / 폭발물 / 우주 항공 분야에서의 에너지 소재로 사용되는 데에 있어서 물질의 일관된 분해특성은 안정성 뿐만아니라, 에너지 소재의 상용화 및 순도에 있어서도 매우 중요하다.  $\gamma$ -type alane의 분해온도는 대략적으로 160°C 부근에서 10.1 wt.% 가량 무게감소가 이루어지는 것으로 보고되고 있으나, 본 연구의 시료 분석결과, 단계별 분해현상이 나타났다. 즉, 합성된 alane 시료에는  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -type 등의 다양한 입자형상이 혼재하고, 1 차 반응의 최종 생성물인 삼수소알루미늄-에테레이트를 완전하게 형성하지 못한 채 중간 생성물인 클로로알란( $AlH_2Cl$ ), 디클로로알란( $AlHCl_2$ ) 및 반응에 참여하지 못한 염화알루미늄, 수소화알루미늄리튬과 같은 불순물들이 온도상승에 따라 다양한 범위에서 분해되는 현상이 발생되었다 [28]. 특히 1 시간 반응에서는 이러한 왜곡된 현상으로 인해 지속적인 무게감소가 더욱더 뚜렷이 나타났다.

Fig. 4는 반응시간에 따라 합성된 alane의 분해 온도를 나타내고 있으며, 151°C 부터 알루미늄 구조에서 수소가 원자형태로 빠져나가는 분해반응이 시작되는 것으로 보였다. 일반적인 alane의 활성화에너지는 80-100 kJ/mol로 알려져 있지만, 1 시간 반응으로부터 얻어진 시료에 대한 열변화는 160°C 전후로 지속적인 질량감소가 이루어졌다. 이러한 불안정성은 알루미늄-수소간의 결합력이 약한 상태를 이루고 있는 것으로 추정할 수 있고, 결국 온도가 증가할수록 표면에서 지속적으로 수소가 방출되는 것으로 판단할 수 있다 [29]. 이론적으로 double bridge 형질의 구조를 이루고 있는  $\alpha$ -type alane의 경우 구조상

4 개의 알루미늄 분자에 12 개의 수소분자가 결합한 구조체이므로 10.1 wt.% 가 최대 발생할 수 있는 질량감소로 여겨지고 있으나  $\gamma$ -type의 alane의 경우, 8 면체(octahedra) 구조로서 3 개의 알루미늄 분자에 14개의 수소분자가 결합되어 있으므로 이를 이론적으로 계산하여보면, 순수한  $\gamma$ -type의 alane의 수소 함량은 15.65 wt.%가 된다 [30]. 본 실험에서 얻은 시료는 초기 질량으로부터 25 wt.% 에서 40wt.% 이상까지 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 TGA 결과로 보아 2 시간에 이르러서는  $\gamma$ -type의 alane이 뚜렷히 나타났지만, 이론적인 수소 함량인 15.65 wt% 보다 높은 25 wt.%의 수소방출량이 확인되었고, 결정화 반응시간이 증가하면서 불안정한 형태의  $\beta$ -type alane이 형성되고 있었다. 따라서 alane과 혼합되어 있는 염화리튬이나 alane 이성질체의 중간생성물과 기타 불순물의 생성 및 열분해에 의한 소멸현상이 있는 것으로 결론지을 수 있다.

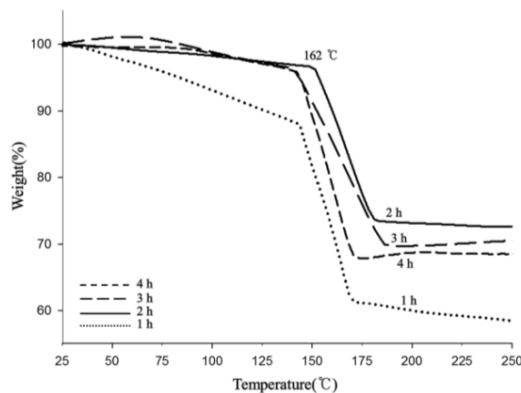


Fig. 4. Thermogravimetry analysis of synthesized aluminum trihydride under nitrogen flow with a heating rate of 10°C/min in terms of crystallization time: (a)-1 h, (b)-2 h, (c)-3 h, (d)-4 h.

한편, Fig. 5는 시차 열량주사계(DSC)의 분석 결과이다. 삼수소알루미늄의 분해온도는 160°C이며, 각 형상에 따라 분해 시작점 온도가 다르게 발현되는 것으로 알려져있다. 즉, alane의 결정형상 차이는 구조의 차이에서 비롯된다. 다시말해서  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 는 알루미늄 원소와 수소의 결합상태에 따라 결정형성이 정해지며, 결합된 수소 개수의 차이는 분해 온도 시작점의 차이를 발생시킨다. 또한, 입자형상에 따라 수소의 원자간 거리가 달

라지며, 열분해 시 서로간의 인력과 반발력의 차이로 온도의 상승점이 다양하게 발현된다. 이 차이는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 의 형상으로 인한 분해온도 차이를 설명해 준다. DSC의 결과를 살펴보면, 100°C 이하에서 흡열반응 후에 발열반응이 나타나므로  $\gamma$ -alane 형태의 뚜렷한 peak를 보였다. 결정화 반응 1 시간의 경우, 100°C 이전의 흡열량이 미미했고, 160°C 부근에서의 발열반응 또한 미정질의 alane으로 인한 결정의 불안정성으로 인하여 발열량이 다소 적은 모습을 확인하였다. 반응시간이 2 시간에 이르렀을 때, 약 27 mw의 높은 발열량 값을 나타냈고 이후 결정화 반응시간이 지날수록 발열반응에 의한 열량이 감소하는 모습을 확인하였다 [31].  $\gamma$ -type의 alane의 열분석 특징 중 하나인 100°C 이하에서의 흡열반응은 결정화 반응시간이 2시간에서 가장 높은 값을 나타냈지만, 이후 시간이 지날수록 더욱 낮은 온도에서 흡열반응이 나타나, 열적 불안정성을 보이는 것으로 나타났다. 결국 본 연구에서는  $\gamma$ -type alane을 얻어냈지만,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -type alane 및 일부  $\beta$ -type의 alane이 동시에 합성되었으며, 미반응 물질과 부산물의 분해손실로 인해 이상적인 peak 형태를 나타내지 못하는 모습을 확인하였다.

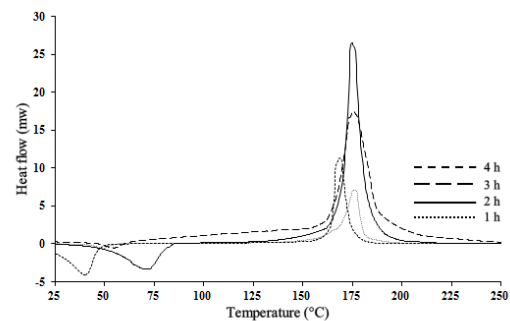


Fig. 5. Differential scanning calorimetry analysis of synthesized aluminum trihydride under nitrogen flow with a heating rate of 10°C/min in terms of reaction time: 1 h, 2 h, 3 h, 4 h.

#### 4. 결론

본 연구에서는 합성된 화합물의 물리화학적 분석으로 고에너지 물질의 기초공정을 확립할 수 있었으며, 결정화 반응 공정에서의 적정 온도와

시간이 결정의 성장 및 안정화에 중대한 영향을 미친다는 사실을 입증하였다. SEM 이미지에 나타나있는 50-100  $\mu\text{m}$  크기의 바늘모양의 결정들이 XRD 분석(주 peak:  $26^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ )으로부터  $\gamma$ -type alane인 것으로 확인되었다. 합성시료의 열분석결과,  $73^\circ\text{C}$ 에서 흡열반응이 일어나고,  $160^\circ\text{C}$ 에서 발열반응이 시작되면서  $175^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 24 mW의 발열량 값을 보였다. 그러나 이론적인 수소방출량보다 상대적으로 높은 수준인 약 25 wt.%의 질량감소가 발생하였는 바, 여전히 미반응 물질과 부생성물이 남아있는 상태인 것으로 추정된다.

### 감사의 글

이 논문은 2017년도 국방과학연구소의 지원을 받아 수행된 기초연구사업의 일환으로 수행되었으며 (No. ADD-15-101-403-013), IC 분석기를 지원해준 2015학년도 경희대학교 (KHU-20152127)에 깊은 감사를 드립니다.

### References

1. T. Luigi, R. Luca, "Ballistic characterization of  $\text{AlH}_3$ -based propellants for solid hybrid rocket propulsion", 45th American Institute of Aeronautics and Astronautics, pp. 1-14 (2009).
2. B. Tim, K. Herman, G. Nick, "Decomposition of aluminum hydride under solid rocket motor conditions", Journal of Propulsion and Power, Vol.23, No.2, pp. 457-464 (2007).
3. S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, "Intrinsic and mechanically modified thermal stabilities  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -aluminum trihydrides  $\text{AlH}_3$ ", Journal of Applied Physics, Vol.83, Issue.1, pp.5-8 (2006).
4. Z. Ihor, G. Shalabh, "Dry mechanochemical synthesis of alane from  $\text{LiH}$  and  $\text{AlCl}_3$ ", Royal Society of Chemistry, Vol.170, pp. 137-153 (2014).
5. A. Finholt, A. Bond, H. Schlesinger, "Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride", Journal of the American Chemical Society, Vol.69, pp. 1199-1203 (1947).
6. J. Graetz., J.J. Reilly., J.G. Kulleck., "Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs", Journal of Alloys and Compounds, pp. 271-275 (2007).
7. S. Gao., H Liu., "Hydrogen desorption behaviors of  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$ : Diverse decomposition mechanisms for the outer layer and the inner part of  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  particle", International journal of hydrogen energy, Vol.42, pp. 25310-25315 (1976).
8. B. Caleb M., J. Craig., T. Satoshi., *Characterization of aluminum hydride polymorphs ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$ ): A potential hydrogen storage material for use with hydrogen fuel cells*, PhM Dissertation, university of Hawaii, Hawaii, USA, (2006).
9. K. Hyosub. P. Hyungyu, "Effects of Process Variables on the Growth of Dendrite in the Electrochemical Alane( $\text{AlH}_3$ ) Production Process", Journal of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol.26 No.6 pp. 532-540 (2015).
10. K. Munroe., S. McGrady., Hydrogenation of aluminum using a supercritical fluid medium *US patent* 8420047 B2 (2013).
11. S. I. Bakum., S. F. Kuznetsova., "Method for the preparation of aluminum hydride", Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol.55 No.12 pp. 1830-1832 (2010).
12. W. Jeong., S. Lee., "Synthesis and Hydrogen Desorption Properties of Aluminum Hydrides", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.16 No.3, pp. 2987-2991 (2016).
13. A. Mark, C. Bottaro., Stabilized Aluminum Hydride Polymorphs *US patent* 6,617,064 B2 (2003).
14. K. Gary, M. Hanks., Method for the production of  $\alpha$ -Alane *US patent* 6,984,746 B2 (2006).
15. M. Hirscher., *Handbook of hydrogen*



- storage: new materials for future energy storage*, 249–277, Germany (2010).
16. R. Zidan, B. L. Garcia-Diaz., C. S. Fewox., "Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage", Royal Society of Chemistry, Vol.25, pp. 3717–3719 (2009).
  17. E. C. Ashby., J. Prather., "The Coposition of "Mixed Hydride" Reagents. A study of the Schlesinger Reaction", Journal of the American Chemical Society, Vol.88 No.4, pp. 729–733 (1966).
  18. N. Li., F. Zhao., Y., Luo., "Study on thermodynamics and kinetics for the reaction of aluminum hydride and water by microcalorimetry", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol.120, pp. 1847–1851 (2015).
  19. Z. E. Sayah., R. Brahmi., R. Beauchet., "Synthesis, characterization and treatment of alane (aluminium hydride,  $\text{AlH}_3$ )", European Conference For Aeronautics And Space Sciences, 7<sup>th</sup>(2017).
  20. B.M. Bulychev., P. A. Storozhenko., V. N. Fokin., "'One-step' synthesis of nonsolvated aluminum hydride", Journal of Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol.58 No.9, pp. 1817–1823 (2009).
  21. S. Park., *Particle formation of pharmaceutical compounds using supercritical and liquid antisolvent recrystallization*, PhD Dissertation, university of Kyungpook, Daegu, South Korea, (2010).
  22. W. Kim., "Principles and Applications of Crystallization Technology", Korean Industrial Chemistry, Vol.10 No.5 (2007).
  23. J. Graetz., J. J. Reilly., V. A. Yartys, T., "Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future", Journal of Alloys and Compounds Vol.509, pp. S517–S528 (2011).
  24. J. Liu, B. Xu, X. Wang., "Preparation and thermal properties of aluminum hydride Polymorphs", Vacuum, Vol.99, pp. 127–134 (2014).
  25. F. M. Brower, "Preparation and Properties of Aluminum Hydride", Journal of American Chemistry Society, Vol.98, pp. 2450–2453 (1976).
  26. M. Paskevicius., D.A. Sheppard., C.E. Buckley., "Characterisation of mechanochemically synthesised alane( $\text{AlH}_3$ ) nanoparticles", Journal of Alloys and Compounds, pp. 370–376 (2009).
  27. A. Giannasi., D. Colognesi., M. Fichtner., "Temperature Behavior of the  $\text{AlH}_3$  Polymorph by in Situ Investigation Using High Resolution Raman Scattering", The Journal of Physical Chemistry B, Vol.115, pp. 691–699 (2011).
  28. T. Kato, Y. Nakamori, S. Orimo., "Thermal properties of  $\text{AlH}_3$ -etherate and its desolvation reaction into  $\text{AlH}_3$ ", Journal of Alloys and Compounds, Vol.446–447, pp. 276–279 (2007).
  29. J. Graetz, J. J. Reilly., "Thermodynamics of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  polymorphs of  $\text{AlH}_3$ ", Journal of Alloys and Compounds, Vol.424, pp. 262–265 (2006).
  30. J. Maehlen., V. Yartys., R. Denys., "Thermal decomposition of  $\text{AlH}_3$  studied by in situ synchrotron X-ray diffraction and thermal desorption spectroscopy", Journal of Alloys and Compounds, Vol.446–447, pp. 280–289 (2007)
  31. B. M. Bulychev., V. N. Verbetskii., "Non-solvated aluminum hydride. Crystallization from diethyl ether-benzene solutions, Journal of Russian Chemical Bulletin", International Edition, Vol.56 No.7, pp. 1305–1312 (2007).