

수산화알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 제조기술

글 _ 이화영
한국과학기술연구원

1. 서론

알루미늄은 지각에 분포되어 있는 여러 금속원소 가운데 가장 풍부한 양을 지닌 원소중의 하나로써, 공업적으로는 알루미늄 금속을 비롯하여 산화물인 알루미늄 및 각종 유기 알루미늄 화합물들이 다양한 용도로 사용되고 있다. 대표적인 무기화합물인 수산화알루미늄과 이를 소성한 알루미늄은 내화물, 촉매, 각종 수처리제 및 고급 세라믹원료로써 필수적인 기초 소재로 활용되고 있으며, 국내에서도 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 전세계 알루미늄 생산량은 약 4,300만톤/년으로 추정되고 있으며, 대표적 알루미늄 업체인 미국 Alcoa 사가 약 1,400만톤/년을 생산/판매하고 있는 것으로 나타나고 있다.

한편, 알루미늄은 무기화합물 이외에도 alkoxide 및 carboxylate 등의 매우 다양한 유기화합물¹⁻⁵⁾이 산업적으로 응용되고 있는데, 이들 알루미늄 유기화합물들은 의약품, 화장품, 염료 및 각종 정밀화학 중간소재 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다. 또한, 알루미늄 유기화합물을 직접 고온 소성하거나 가수분해하여 소성하게 되면, 알루미늄을 얻을 수 있으며 질소 분위기에서 고온 처리하는 경우 AlN의 제조⁶⁾가 가능하다. 따라서, 고순도 알루미늄 유기화합물은 여러 가지 세라믹 소재를 제조하는 전구체로서의 역할도 가지고 있다. 국내에서는 알루미늄 유기화합물은 생산이 되지 않고, KC(주)에서 Bayer Process를 통하여 연간 약 140,000톤의 용량으로 수산화알루미늄

및 알루미늄을 생산/판매하고 있다. 고순도 알루미늄의 제조⁷⁻¹⁶⁾는 크게 Bayer Process에서 생산된 수산화알루미늄을 원료로 하여 제조하는 방법과 금속 알루미늄을 원료로 하여 제조하는 방법으로 구분할 수 있으나 수산화알루미늄을 원료로 하는 방법은 순도가 낮기 때문에 별도의 정제 공정을 필요로 하게 되며, 따라서 공업적으로는 대부분 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하는 경우가 많다. 전세계 대표적 업체로써 일본 Sumitoto Chem. Co.에서는 고순도 알루미늄 금속을 원료로 99.99% 이상 순도의 알루미늄을 연간 1,500톤 생산/판매하고 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 그러나, 이와 같이 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하는 경우 가장 큰 문제점은 원료에 대한 원가부담이 크다는 점으로써⁸⁾, 향후에는 비교적 저렴한 원료인 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조기술이 개발될 필요성이 있다.

2. 고순도 알루미늄의 제조 및 응용

고순도 알루미늄 제조에 있어서 전세계 대표적 업체인 일본 Sumitomo Chem. Co.의 제조공법⁷⁾은 과거에는 수산화알루미늄을 고온 소성하여 발생하는 증기로부터 결정을 성장시키는 CVD법을 사용하였으나, 현재에는 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하고 있다. Fig. 1은 99.99% 이상의 고순도 알루미늄을 제조하는 공법을 보여주는 것으로써, 우선 출발원료인 알루미늄 금속을 알코올과 반응시켜 aluminum alkoxide를 만들고 이를 가수

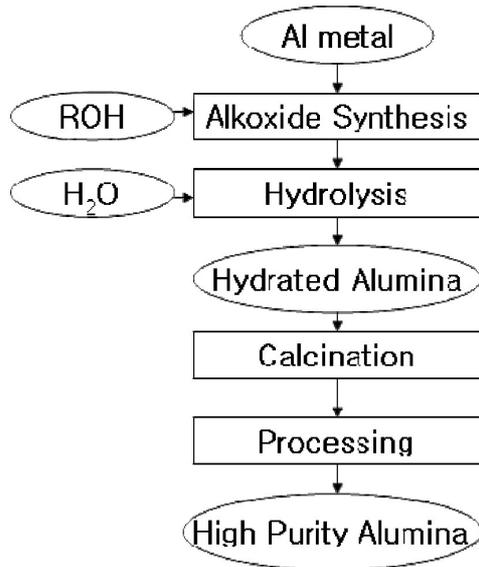
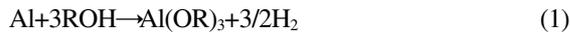


Fig. 1. Simplified flow sheet for preparation of high purity alumina(Sumitomo Chem. Co.)¹⁷⁾.

분해하여 수화 알루미늄을 생성시킨다. 이에 대한 반응식을 살펴 보면 다음과 같다.



가수분해에 앞서 aluminum alkoxide의 정제공정을 수행하게 되는데, 대부분 증류법을 사용하여 정제하는 것으로 알려져 있다. 또한, aluminum alkoxide의 가수분해 반응은 매우 격렬하게 일어나기 때문에 이때 생성되는 수화 알루미늄의 입자 크기를 제어하는 기술이 필요하게 된다. 즉, 생성 입자가 단단한 응집체를 형성하게 되면 최종 제품의 입자 분포가 매우 불균일하게 되는 문제점이 발생하기 때문에 가수분해 공정에서부터 이를 제어하여야 하며, 가수분해를 통해 합성한 수화 알루미늄은 고온 소성후 미분쇄 과정을 거쳐 최종 제품으로 포장된다. Table 1은 Sumitomo 사의 고순도 알루미늄 제품에 대한 규격과 물성을 나타내고 있다.

최근 들어 순도 99.99% 이상의 고순도 알루미늄에 대한 수요가 급격하게 증가하고 있는데, 이의 응용예를 살펴 보면 다음과 같다.

Table 1. Properties of High Purity Alumina (Sumitomo Chem. Co.)¹⁷⁾

	AKP-20	AKP-30	AKP-50	AKP-3000	AKP-G008	AKP-G015
Crystal form	α	α	α	α	θ	γ
Purity(%)	>99.99	>99.99	>99.99	>99.995	>99.995	>99.995
Particle size(μm)	0.4-0.6	0.3-0.5	0.1-0.3	0.4-0.7	<0.1	<0.1
Bulk density(g/cm^3)	0.7-1.1	0.7-1.0	0.6-1.1	0.3-0.6	-	-
BET area(m^2/g)	4-6	5-10	9-15	4-8	~80	~150
Impurity level						
Si(ppm)	<40	<40	<25	<20	<8	<8
Na(ppm)	<10	<10	<10	<10	<3	<3
Mg(ppm)	<10	<10	<10	<10	<3	<3
Cu(ppm)	<10	<10	<10	<10	<3	<3
Fe(ppm)	<20	<20	<20	<10	<8	<8

1) 사파이어 단결정

사파이어 단결정은 γ -alumina를 원료로 장시간 Verneuil process를 거쳐 제조하게 되는데, 이미 오래 전부터 보석이나 시계 등의 cover glass로 사용되어 왔다. 근래 들어서는 Verneuil process 대신 결정성을 증진시키고 생산성을 향상시킬 수 있는 EFG(edge-defined film-fed growth) process를 이용한 사파이어 제조가 늘고 있다. EFG process로 제조한 사파이어의 용도를 살펴 보면 고선명 LEDs 기관, 액정 프로젝터의 편광 기관 등으로 사용되며, 특히 백색 LEDs의 경우 광고판 조명, 디스플레이, 자동차 헤드라이트, 휴대폰 백라이트 등으로 광범위하게 활용되고 있다.

2) 형광체

PDP 디스플레이의 3색(red, green, blue) 형광체 중에서 청색 형광체 물질로 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)이 상업적으로 가장 많이 사용되고 있다. BAM 제조법은 고순도 알루미늄과 Ba, Mg, Eu 화합물을 적정 비율로 혼합하고 고온 소성을 거쳐 고상반응법으로 제조하게 되는데, 이의 제조에 고순도 알루미늄이 필수적으로 사용된다. 이와 같은 aluminate 형광체는 향후 각종 디스플레이에 다양하게 적용될 것으로 예상되고 있으며, 특히 고순도 알루미늄의 물성이 형광체 특성을 결정적으로 좌우하기 때문에 앞으로도 물성 향상을 위한 연구는 지속될 것으로 보인다.

3) 자동차 센서

자동차 A/F(air to fuel ratio) sensor는 알루미나 기판에 partially stabilized zirconia를 코팅하고 히터를 부착하는 방법으로 제조한다. 이때, 코팅물질인 지르코니아는 산소 이온 전도체로 작동하고, 알루미나 기판은 고절연성 및 열전달체 목적으로 사용되는데 센서 제조시 이들 이중재료간의 소결공정이 필수적이다. 알루미나와 지르코니아는 소결시 수축율과 열팽창계수가 거의 동일한 특성을 가지고 있기 때문에 소결과정에서의 문제점을 야기하지 않으며, 따라서 A/F sensor 물질로 매우 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 자동차 A/F sensor 제조시의 결함을 방지하기 위한 고순도 알루미나의 입도제어 기술이 현재에도 연구개발 중에 있다.

4) 반도체

최근 들어 반도체 및 LCD 제조 장비에 있어서, 플라즈마 부식에 매우 강한 저항을 지닌 α -alumina의 사용이 급증하고 있다. 특히, 기공을 최소화한 고순도 알루미나 소결체의 경우 플라즈마 부식에 강한 특성을 가지고 있어 각종 금속 기판에 대한 plasma spray coating 재료로의 응용도 점차 확대되고 있다. 반도체 장비용 plasma spray coating 재료는 우선 고순도이어야 하고 유동성이 좋아야 하며 용사시 완전히 용융되어야 하는 조건을 충족시켜야 하는데, 이러한 관점에서 향후 고순도 단결정 알루미나에 대한 응용은 크게 확대될 것으로 예상된다.

5) 막분리 시스템

α -alumina는 화학적으로 매우 안정하고 열에 대한 강한 내구성을 가지고 있어, 가혹 조건에서의 가스 분리막으로 유용하게 사용되고 있다. 예를 들어 수소 가스를 생산하는 steam reforming process의 경우 (4)식과 같이 생성된 수소 가스를 반응기로부터 직접 분리하여 외부로 배출시키게 되면 반응온도를 800°C에서 500°C 내외로 크게 낮출 수 있는데, 이때 α -alumina를 소재로 한 분리막이 효과적으로 사용될 수 있다.



수소 가스의 분리를 위한 막분리 시스템은 Fig. 2에 나

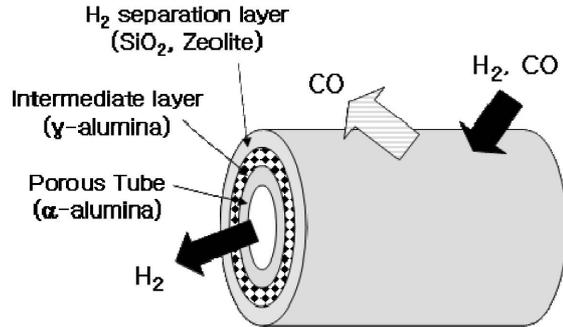


Fig. 2. Hydrogen separation membrane system using nano-sized alumina¹⁷.

타낸 것처럼 우선 외곽부위에 SiO₂ 혹은 Zeolite막을 설치하고 중간에 γ -alumina 층을 도포한 다음 마지막으로 극미세 기공을 갖는 α -alumina 층을 코팅하는 방법으로 제조한다. 이 같은 막분리 시스템은 향후 다양한 용도로의 활용이 가능할 것으로 판단되고 있으며, 앞에서 예시한 용도 이외에도 산업 고도화가 이루어질수록 고순도 알루미나의 물리화학적 특성을 이용한 부품소재로의 응용 범위가 급속히 확대되리라고 본다.

3. Aluminum Oxalate의 합성

현재의 상업적인 고순도 알루미나 제조법이 aluminum alkoxide를 가수분해하여 제조하는 것이 일반적이기는 하나, 이외에도 알루미늄 유기화합물을 직접 고온에서 소성하여 제조할 수도 있다. 따라서, alkoxide 혹은 carboxylate와 같은 알루미늄 유기화합물을 제조하게 되면 고순도 알루미나를 제조하기 위한 전구체로 사용할 수 있게 된다. 알루미늄 유기화합물의 한 종류인 aluminum oxalate의 합성은 aluminum chloride 혹은 aluminum nitrate 등의 알루미늄화합물을 수용액에 용해시키고 이로부터 합성조건을 맞추어 합성하는 방법을 사용하고 있다. 이때, 사용하는 원료의 순도에 따라 합성된 aluminum oxalate의 순도가 결정됨은 물론이다. 따라서, 고순도 원료에 대한 원가부담이 상당히 클 수 밖에 없으며, Cl 및 NO₃의 혼입 가능성이 있다. 또 다른 방법으로써, 이와 같

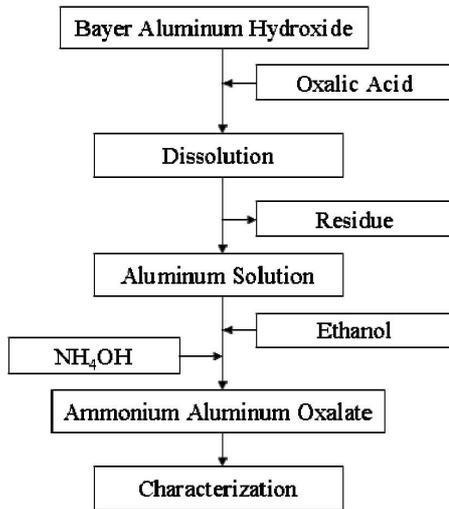


Fig. 3. Preparation of ammonium aluminum oxalate from Bayer aluminum hydroxide.

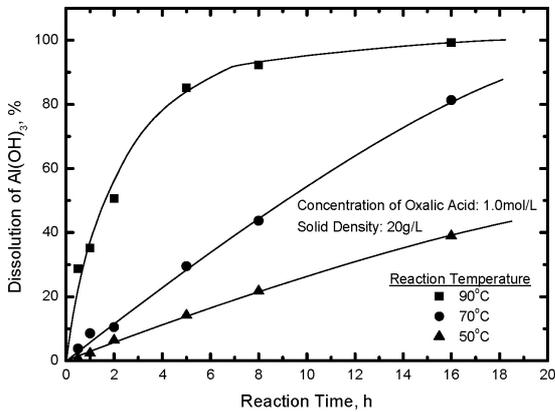


Fig. 4. Effect of reaction time on dissolution of aluminum hydroxide depending on temperature.

은 알루미늄화합물을 사용하지 않고, Bayer Process를 통해 얻은 수산화알루미늄을 직접 출발원료로 사용하는 합성방법이 시도되고 있다. 이 방법에 의하면 Fig. 3에 도시한 것처럼 우선 수산화알루미늄을 적절하게 용해시켜 알루미늄 수용액을 제조하는 것으로부터 출발한다. 일반적으로 수산화알루미늄은 고농도 염산 혹은 질산을 사용하여 용해시킬 수도 있으나, 이 경우 앞에서 설명한 것처럼 수용액에 Cl 및 NO₃ 이온이 첨가되기 때문에 이로부터 합성한 aluminum oxalate에 불순물로 개재될 가능성이 매우 높다. 따라서, 유기산인 oxalic acid를 사용

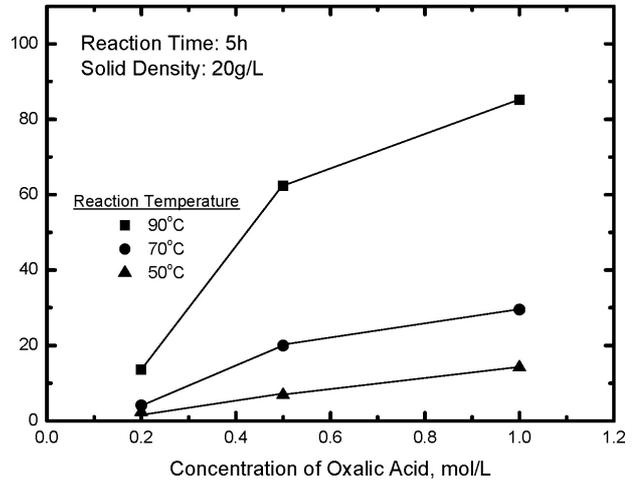


Fig. 5. Effect of concentration of oxalic acid on dissolution of aluminum hydroxide.

Table 2. Chemical Analysis of Aluminum Oxalate Synthesized (unit: %)

	NH ₄	Al	C
Experimental	14.5	7.18	17.4
Theoretical	13.5	6.76	18.0

하여 수산화알루미늄을 용해시키게 되는데, 이와 같이 oxalic acid 수용액을 사용하는 경우 합성에 필요한 oxalate 이온을 추가로 공급하지 않아도 된다는 장점을 가지고 있다. 실제로 Fig. 4 및 5에서 보는 것처럼 염산 및 질산 보다는 산도가 낮은 oxalic acid를 사용하여도 수산화알루미늄을 충분히 용해시킬 수 있는 것으로 나타나고 있다.

한편, 위와 같이 수산화알루미늄을 용해한 알루미늄 수용액을 대상으로 aluminum oxalate를 합성하기 위해서는 용액 media를 알코올로 전환시키는 한편 pH를 알칼리성으로 조정하는 과정이 필요하다. 용액 media를 알코올로 전환시키는 이유는 aluminum oxalate 결정이 물에 잘 녹는 수용성 물질이기 때문으로써, 알코올로 전환시킬 경우 백색 침전을 형성시킬 수 있게 된다. 또한, 알칼리성 물질을 첨가하여 pH를 증가시키는 경우 가성소다 등을 사용할 수도 있으나, 알칼리 금속의 혼입을 방지하기 위해서는 암모니아수를 사용하는 것이 바람직하다.

Table 2는 이와 같이 합성한 aluminum oxalate의 성분

분석 결과를 나타낸 것으로써, 주요 성분으로 각각 NH₄ 14.5%, Al 7.18% 및 C 17.4%의 함량을 보이고 있어 (NH₄)₃Al(C₂O₄)₃·3H₂O의 이론적 함량과 잘 일치하고 있다.

Fig. 6 및 7은 각각 aluminum oxalate의 입도분포와 SEM 사진을 보여주고 있으며, 평균입도는 약 31.7 μ m이고 입자형태에 있어서는 막대 모양의 입자가 대부분을 차지하는 것으로 나타나고 있다. 또한, 합성 직후의 입자와 72시간 경과후의 입자를 비교하여 보면 막대 모양의 단축길이가 시간이 경과하면서 뚜렷하게 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 이것은 초기에 결정이 생성된 후 시간이 경과함에 따라 입자 성장이 이루어지기 때문으로써 이때의 입자 성장은 장축길이 보다는 단축길이가 증가하는 쪽으로 성장하고 있음을 알 수 있다. 실제로 막대 모양 입자의 각형비(aspect ratio)를 계산하여 보면 합성 직후의 입자는 6.0 ~ 26.5에 비해 72시간 경과후의 입자는 2.5 ~ 9.0으로써 시간이 경과할수록 입자 각형비는 감소하는 것으로 나타나고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 합성법은 향후 고순도 알루미늄

제조용 전구체 등의 목적으로 활발하게 기술개발이 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 이를 통해 기존의 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하는 합성법을 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

고순도 알루미늄계 세라믹 소재와 알루미늄 유기화합물은 향후 수요가 급증할 것으로 예상되며, 이에 대비하여 국내 관련 제품의 제조기술 개발이 절실히 요청되고 있다. 현재, 국내에서는 Bayer Process를 통한 일반공업용의 수산화알루미늄과 알루미늄 산화물에만 그치고 있어, 이를 원료로 사용한 고순도 알루미늄 화합물의 제조기술이 상용화될 경우 부가가치를 크게 높일 수 있을 것으로 판단된다.

이러한 관점에서 볼 때 수산화알루미늄을 출발 물질로 사용하여 고순도 aluminum oxalate를 비롯한 알루미늄 유기화합물을 합성하게 되면, 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하는 것 보다 경제성에 있어서 매우 유리하고 또한 이를 전구체로 사용하여 고순도 알루미늄 및 각

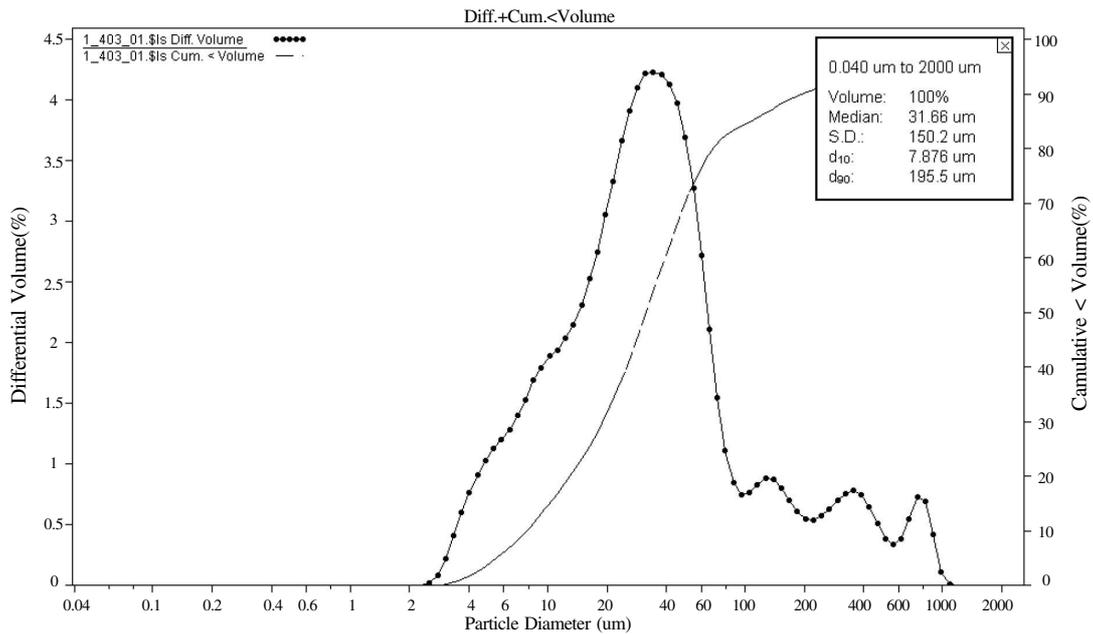
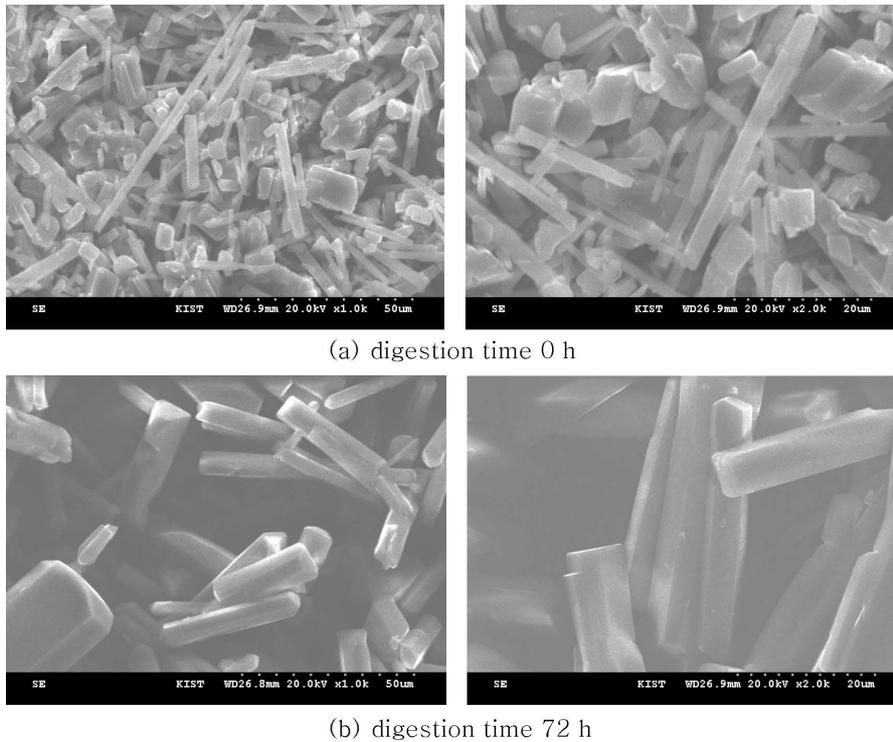


Fig. 6. Particle size distribution of aluminum oxalate synthesized from solution.



(a) digestion time 0 h

(b) digestion time 72 h

Fig. 7. SEM photos of aluminum oxalate synthesized from solution.

중 알루미늄계 세라믹 소재 제조에 크게 도움이 될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. V. Y. Young and K. R. Williams, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Aluminum Oxalate Tetrahydrate," *J. of Electron Spectroscopy*, **104** 221-32 (1999).
2. M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss and A. Salifoglou, "Synthesis, Structural Characterization, and Solution Behavior of the First Mononuclear, Aqueous Aluminum Citrate Complex," *Inorganic Chemistry*, **38** 618-19 (1999).
3. C. Clar, A. N. Scian and E. F. Aglietti, "Synthesis and Characterization of Aluminum Carboxylate Gels,"

4. M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, and I. Banyai, "Synthesis, pH-dependent Structural Characterization, and Solution Behavior of Aqueous Aluminum and Gallium Citrate Complexes," *Inorganic Chemistry*, **40** 1734-44 (2001).
5. J. Y. Park, S. G. Oh, U. Paik, and S. K. Moon, "Preparation of Aluminum Oxide Particles using Ammonium Acetate as Precipitating Agent," *Materials Letters*, **56** 429-34 (2002).
6. L. Weng, D. Huang, and X. Jiang, "Synthesis of Aluminum Nitride from Aluminum Citrate Precursor," *Materials Letters*, **18** 159-62 (1993).
7. H. Liu, G. Ning, Z. Gan, and Y. Lin, "Emulsion-based Synthesis of Unaggregated, Spherical Alpha Alumina," *Materials Letters*, **62** 1685-88 (2008).
8. M. Shojaie-Bahaabad and E. Taheri-Nassaj, "Economical synthesis of Nano Alumina Powder using an Aqueous Sol-gel Method," *Materials Letters*, **62** 64-3366 (2008).
9. J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, "High

- purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminum Sulfate Solutions," *Ceramic Bulletin*, **63** 797-801 (1984).
10. H. L. Hongxia, S. Wang, J. Jia, H. Sun, and X. Hu, "Preparation of a Nano-sized α -alumina Powder from a Supersaturated Sodium Aluminate Solution," *Ceramics International*, **35** 901-04 (2009).
 11. D. M. Ibrahim and Y. M. Abu-Ayana, "Preparation of nano Alumina via Resin Synthesis," *Materials Chemistry and Physics*, **113** 579-86 (2009).
 12. Q. Liu, A. Wang, J. Xu, Y. Zhang, X. Wang, and T. Zhang, "Preparation of Ordered Mesoporous Crystalline Alumina Replicated by Mesoporous Carbon," *Microporous and Mesoporous Materials*, **116** 461-68 (2008).
 13. H. C. Park, Y. J. Park, and R. Stevens, "Synthesis of Alumina from High Purity Alum Derived from Coal fly ash," *Materials Science and Engineering*, **A367** 166-70 (2004).
 14. H. S. Potdar, K. W. Jun, J. W. Bae, S. M. Kim, Y. J. Lee, "Synthesis of Nano-sized Porous γ -alumina Powder via a Precipitation/digestion Route," *Applied Catalysis A: General*, **321** 109-116 (2007).
 15. K. Prabhakaran, A. Melkeri, N. M. Gokhale and S. C. Sharma, "Preparation of Macroporous Alumina Ceramics Using Wheat Particles as Gelling and Pore Forming Agent," *Ceramics International*, **33** 77-81 (2007).
 16. J. Wang, Y. Wang, M. Qiao, S. Xie and K. Fan, "A novel sol-gel Synthetic Route to Alumina Nanofibers via Aluminum Nitrate and Hexamethylenetetramine," *Materials Letters*, **61** 5074-77 (2007).
 17. S. Fujiwara, Y. Tamura, H. Maki, N. Azuma and Y. Takeuchi, "Development of new High-purity Alumina," *Sumitomo Kagaku*, **2007-I** (2007).
 18. E. S. Martin and M. L. Weaver, "Synthesis and Properties of High-purity Alumina," *American Ceramic Society Bulletin*, **72** 71-7 (1993).

●● 이화영



- 1980년 서울대학교 화학공학과 학사
- 1987년 한국과학기술원 화학공학과 박사
- 1982년-현재 한국과학기술연구원 책임연구원