

## 鹽化알루미늄 水溶液으로부터 Aluminum Tartrate의 合成 研究<sup>†</sup>

\*李 華 永

韓國科學技術研究院 二次電池센터

### A Study on the Synthesis of Aluminum Tartrate from Aluminum Chloride Solutions<sup>†</sup>

\*Hwa-Young Lee

Battery Research Center, Korea Institute of Science & Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

#### 요 약

염화알루미늄 수용액을 원료로 하여 알루미늄 유기화합물인 aluminum tartrate 합성실험을 수행하였다. 합성시 ethanol/Al solution 혼합비율 및 pH가 합성율에 미치는 영향을 조사하였으며, 합성된 aluminum tartrate는 화학분석, X-선 회절분석, 입도분석 및 SEM 분석을 통하여 시료특성을 평가하였다. 실험결과, ethanol/Al solution 혼합비율 3.0에서 pH 3.0 이상인 경우 aluminum tartrate 합성율은 97% 이상으로 나타났다. 합성반응을 통해 얻은 aluminum tartrate의 화학분석결과 NH<sub>4</sub> 9.10%, Al 4.83% 및 C 25.8%이었으며, 이의 화학식은 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>임을 확인할 수 있었다.

**주제어** : 염화알루미늄, 알루미늄화합물, 주석산, 암모니아, 에탄올

#### Abstract

An investigation on the synthesis of aluminum tartrate, one of the aluminum organic compounds, has been performed using aluminum chloride solution as a raw material. For this aim, the effect of the ratio of ethanol/Al solution and pH on the synthesis of aluminum tartrate has been examined and aluminum tartrate synthesized has also been characterized in terms of the chemical composition, X-ray diffraction pattern, particle size distribution, and SEM analysis. As a result, the synthesis more than 97% could be obtained under the conditions of pH more than 3.0 at the ratio of ethanol/Al solution of 3.0. From the chemical analysis of aluminum tartrate synthesized in this work, the content of NH<sub>4</sub>, Al and C was found to be 9.10, 4.83 and 25.8%, respectively. In addition, aluminum tartrate synthesized from the aluminum chloride solution was found to be (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

**Key words** : aluminum chloride, aluminum compound, tartaric acid, ammonia, ethanol

#### 1. 서 론

알루미늄은 금속은 물론 각종 알루미늄 화합물 등이 산업의 기초 원료 및 소재로써 광범위하게 활용되는 주요 원소중의 하나이다. 현재 알루미늄 자원은 공업적으로 보오크사이트를 처리하여 제조한 수산화알루미늄(aluminum hydroxide) 혹은 알루미늄(알루미나)을 기본

물질로 하여 제조하고 있다.<sup>1-6)</sup> 보오크사이트 이외에도 알루미늄을 함유하는 천연 광물로는 kaolin, clays, shale, alunite, dawsonite, anorthosite 등이 있는 것으로 알려져 있으나 보오크사이트에 비하면 알루미늄 자원으로서의 활용도가 극히 낮은 수준에 그치고 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 알루미늄 화합물의 출발물질은 Bayer 공정을 통해 제조한 수산화알루미늄이며, 이를 소성하여 알루미늄을 얻은 다음 고온용융 전기분해함으로써 금속 알루미늄을 제조하게 된다. 수산화알루미늄 및 알루미늄은 금속 알루미늄 제조를 위한 원료

<sup>†</sup> 2010년 12월 16일 접수, 2011년 1월 20일 1차수정

2011년 2월 15일 수리

\*E-mail: hylee@kist.re.kr

이외에도 내화물, 각종 수처리제 및 첨단 세라믹 원료로서 다양하게 활용되고 있으며, 국내 산업의 지속적 팽창으로 인하여 그 사용량이 해마다 큰 폭으로 증가하는 추세이다.<sup>1,3)</sup>

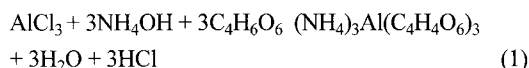
국내에는 고령토 및 점토를 비롯한 알루미늄 자원이 풍부하기는 하나 경제성 등의 이유로 현재 활용은 되지 않고 있으며, 보오크사이트를 해외로부터 수입하여 Bayer 공정을 통해 수산화알루미늄과 알루미늄을 생산하고 있다. 최근에는 알루미늄계 무기화합물 이외에도 정밀화학 산업의 발달로 인하여 alkoxide 및 carboxylate계 알루미늄 유기화합물이 다양하게 제조 및 응용이 되고 있는데, 이들 알루미늄 유기화합물들은 의약품, 화장품, 염료 첨가제 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다.<sup>7-11)</sup> 현재, 공업적으로 사용되는 알루미늄 유기화합물들은 거의 대부분 고순도 금속 알루미늄을 원료로 하여 제조하고 있는데, 그 이유는 수산화알루미늄을 원료로 하는 경우 최종 제품의 순도가 낮은 단점이 있기 때문이다.<sup>1,2)</sup> 그러나, 우리나라의 경우 수산화알루미늄과 알루미늄을 제외한 고순도 알루미늄 금속은 전량 고가로 수입하여야 하기 때문에 이를 원료로 하기 보다는 국내에서 조달이 가능하고 가격도 비교적 저렴한 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조기술을 개발할 필요성이 있다.

본 논문은 국내에서 제조한 수산화알루미늄을 원료로 사용하여 알루미늄 유기화합물의 하나인 aluminum tartrate 합성을 위한 기술개발의 일환으로써, 우선 염화알루미늄(aluminum chloride hexahydrate,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )을 물에 용해시킨 알루미늄 수용액을 사용하여 aluminum tartrate 합성실험을 수행함으로써 향후 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조기술 개발에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험 방법

염화알루미늄 수용액으로부터 aluminum tartrate의 합성은 전보<sup>1,2)</sup>에서 실시한 aluminum oxalate 및 aluminum citrate의 합성방법과 마찬가지로 염화알루미늄을 용해시킨 알루미늄 수용액에 tartaric acid( $C_4H_6O_6$ , FW 150.09, EP grade, Daejung Pure Chemicals, Co.)를 첨가하고 이를 ethanol(99.7%, Daejung Pure Chemicals, Co.)과 일정 비율로 혼합한 다음 암모니아수( $NH_4OH$ , EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 첨가하여 이때 수용액중 알루미늄 이온농도와 tartaric acid 농도비율은 aluminum tartrate의 이론적 몰비인 3.0의 2배인 몰비

6.0이 되도록 과량으로 첨가해 주었으며, 출발물질인 알루미늄 수용액은 염화알루미늄(aluminum chloride hexahydrate,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , EP grade, Junsei Chemical Co.)을 증류수에 소정 농도로 용해시켜 제조하였다. 합성방법은 알루미늄 수용액을 일정량 채취하여 비이커에 넣고 tartaric acid 및 ethanol을 정해진 비율로 첨가하고 나서 암모니아수를 서서히 첨가하여 pH를 조절하였다. 본 실험에서 aluminum tartrate의 합성 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



암모니아수가 첨가되면 혼합액의 pH가 증가하면서 aluminum tartrate 침전물이 생성되고 혼합액이 뿌연 현탁액으로 전환되는 현상을 관찰할 수 있었으며, 이때 침전물이 매우 빠른 속도로 형성되기 때문에 전보<sup>1,2)</sup>에서와 마찬가지로 별도의 반응시간은 측정하지 않고 가능한 한 빠른 시간내에 최종 pH를 측정하고, aluminum tartrate를 여과한 다음 oven에서 건조시켰다. 이와 같이 합성한 aluminum tartrate는 화학분석( $NH_4$ : Ion Chromatography, C: Elemental Analyzer, Al: ICP Spectrophotometer), X-선 회절분석, 입도분석(Particle size analyzer, Model: Beckman Coulter LS PSA) 및 SEM 분석(Model: FEI XL 30 ESEM)을 통하여 시료특성을 평가하였다. 또한, aluminum tartrate 합성율은 합성전후의 용액중 Al 농도를 ICP로 각각 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{합성율}(\%) = \frac{(\text{합성전 Al농도} - \text{합성후 Al농도}) \times 100}{\text{합성전 Al농도}} \quad (2)$$

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 알루미늄 수용액으로부터 aluminum tartrate 합성

Fig. 1은 염화알루미늄을 증류수에 일정 농도로 용해한 알루미늄 수용액에 tartaric acid를 첨가한 다음 앞에서 설명한 바와 같은 방법으로 ethanol 혼합 및 pH 조절을 통하여 aluminum tartrate를 합성하였을 때, 수용액중의 초기 Al 농도에 따른 aluminum tartrate 합성율을 변화를 도시한 것이다. Fig. 1에서 aluminum tartrate 합성율은 초기 염화알루미늄 수용액중의 Al 이 합성공정을 통해 aluminum tartrate로 전환된 비율을 의미하

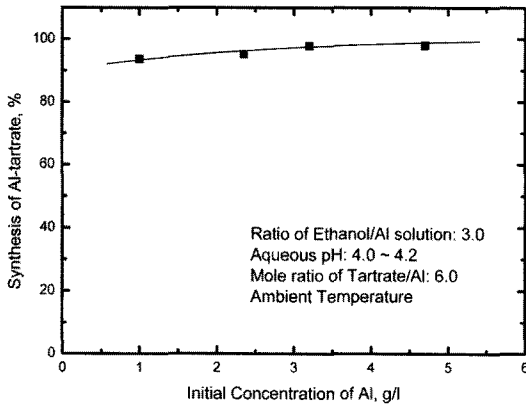


Fig. 1. Effect of initial concentration of Al on synthesis of Al-tartrate.

며, 본 실험에서는 합성 전후의 용액중의 Al 농도를 ICP로 분석하여 합성율을 계산하였다. 또한, 본 실험에서는 aluminum tartrate 화합물에서 Al : tartrate의 이론적 몰비인 1:3의 2배인 1:6 비율로 tartaric acid를 첨가하여 용액중의 tartrate 이온을 충분히 유지시켜 주었다. Fig. 1에서 보는 것처럼 ethanol/Al solution 혼합비율 3, tartaric acid/Al 몰비 6에서 pH를 4.0~4.2 범위에서 조절하여 aluminum tartrate를 합성하는 경우 초기 Al 농도 1~4.7 g/l 범위에서 대체로 90% 이상의 합성율을 보이는 것으로 나타났다. 전보에서<sup>1,2)</sup> 설명한 바와 같이 aluminum tartrate 합성시 수용액중 초기 Al 농도가 너무 낮으면 제조단가 상승을 초래하게 되고, 반면 너무 높으면 합성시 높은 고체농도로 인하여 원활한 용액의 교반이 충분히 이루어지지 않을 수 있다. 본 실험을 통해 염화알루미늄 수용액으로부터 aluminum tartrate를 합성하고자 하는 경우 수용액중 초기 Al 농도는 대략 3~5 g/l 범위로 유지하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

Fig. 2는 ethanol/Al solution 혼합비율이 각각 1.0 및 3.0인 경우 수용액중 초기 Al 농도 4.7 g/l 및 tartaric acid/Al 몰비 6.0의 조건에서 pH에 따른 aluminum tartrate 합성율 변화를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 ethanol/Al solution 혼합비율이 3.0인 경우 pH가 증가하면서 합성율이 증가하여 대략 pH 3 이상에서는 97% 이상의 합성율을 보였다. 이와 같이 pH 3 부근에서 합성율이 100%에 근접하는 것은 특이한 결과로써, aluminum oxalate 및 aluminum citrate 합성시 pH 6~8 이상이 되어야만 100%에 가까운 합성율을 얻을 수 있는 것과 비교할 때 상당히 주목할 만하다.

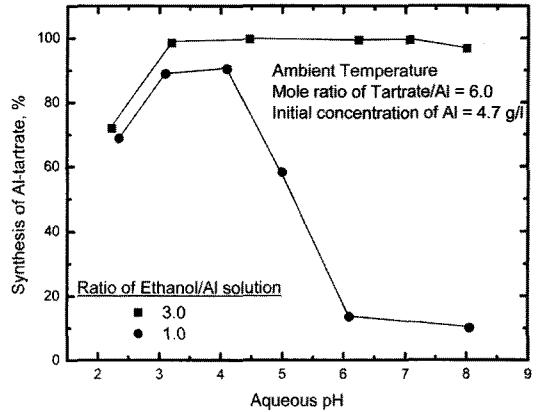


Fig. 2. Effect of pH on synthesis of Al-tartrate.

한편, ethanol/Al solution 혼합비율이 1.0인 경우에는 앞서서와 마찬가지로 pH가 증가할수록 합성율이 증가하여 pH 3에서 일단 최대 합성율을 보이나 pH 4 이상에서는 오히려 합성율이 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 또한, 최대 합성율에 있어서도 혼합비율 3.0 보다는 낮아 90% 미만에 그치는 것으로 나타났다. 이와 같이 ethanol/Al solution 혼합비율이 1.0인 경우 최대 합성율이 상대적으로 낮고 특히 pH 4 이상에서 합성율이 다시 감소하는 이유는 혼합비율이 낮은 경우 수용성인 aluminum tartrate가 재용해하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, aluminum tartrate 합성시 적정 합성율을 얻기 위해서는 ethanol/Al solution 혼합비율을 3.0 이상으로 하는 것이 바람직한 것으로 판단되며, pH는 3 이상으로 유지하여야 하는 것으로 나타났다.

한편, Fig. 3은 aluminum tartrate 재합성 공정을 도시한 것으로써, 이와 같이 일단 합성된 aluminum tartrate를 물에 용해시켜 재합성하는 이유는 반복 합성을 통해 불순물을 제거하고 순도를 향상시키는 효과가 있기 때문이다. 비록, 본 실험에서는 고순도 염화알루미늄을 원료로 사용하였기 때문에 aluminum tartrate 합성을 통한 순도 제고 효과는 얻기 어렵지만 향후 공업용 알루미늄 화합물을 사용하는 경우 본 재합성 실험결과를 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 재합성 공정은 우선 aluminum tartrate를 증류수에 용해시킨 다음 일정량의 tartaric acid를 첨가하고 나서 앞서서와 마찬가지로 ethanol을 혼합하고 pH를 조절하는 방법으로 재합성을 실시하였다.

Fig. 4는 재합성시 tartaric acid 첨가량 및 ethanol/Al solution 혼합비율에 따른 합성율 변화를 도시한 것

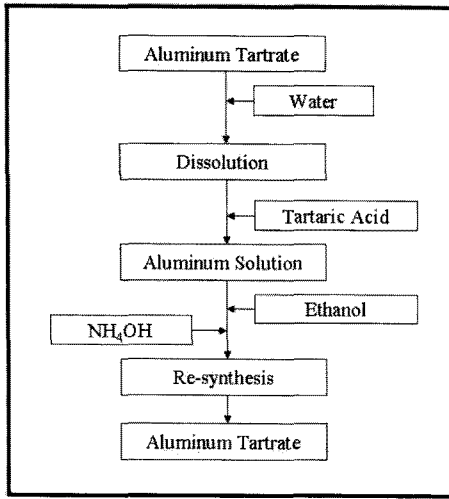


Fig. 3. Flow sheet for re-synthesis of Al-tartrate.

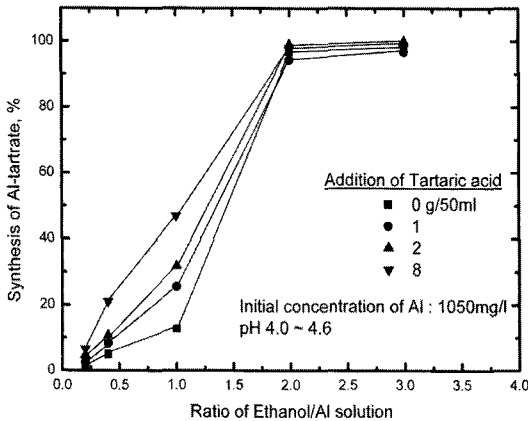


Fig. 4. Variation of re-synthesis of Al-tartrate with ratio of ethanol/Al solution.

으로써, 이때 혼합 용액의 pH는 4.0~4.6 범위로 고정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 tartaric acid 첨가량이 증가할수록 또한 ethanol/Al solution 혼합비율이 증가할수록 aluminum tartrate 합성율은 향상되는 것으로 나타

났다. Tartaric acid 첨가량이 전혀 없는 경우에도 낮기는 하지만 aluminum tartrate 재합성이 이루어지는 것은 용액이 이미 tartrate 이온이 존재하기 때문으로써, 본 실험을 통해 일단 합성된 aluminum tartrate를 물에 용해시켜 재합성하는 경우 pH 4.0~4.6 범위에서 Ethanol/Al solution 혼합비를 3.0으로 하여 97% 이상의 합성율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. aluminum tartrate의 특성평가

Table 1은 염화알루미늄 수용액으로부터 합성한 aluminum tartrate의 주요 성분에 대한 화학분석 결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서 합성한 aluminum tartrate의 화학식은 문헌에 보고<sup>12)</sup>된 바에 의하면  $(NH_4)_3Al(C_4H_4O_6)_3$ 으로 표시되며 이 경우 주요 성분인  $NH_4$ , Al 및 C의 이론적 함량은 Table 1에서 보는 것처럼 각각 10.29, 5.14 및 27.4%이다. 또한, aluminum tartrate의  $NH_4$ , Al 및 C에 대한 실제 분석치를 살펴보면 표에서 보는 바와 같이 각각 9.10, 4.83 및 25.8%의 값을 보여 이론치와 매우 근접한 것으로 나타났다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 각각 본 실험에서 합성한 aluminum tartrate의 입도분석 및 X-선 회절분석결과를 나타낸 것으로써, 입도의 경우 대략 1~200  $\mu m$ 의 범위에서 분포되어 있는 것으로 관찰되었으며 평균입도는 33.28  $\mu m$ 이었다.

한편, Fig. 7은 합성 시료의 SEM 사진을 보여주는 것으로써, 입자 크기에 있어서는 Fig. 5의 입도분포에서 나타난 바와 같이 상당히 불균일한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 입자 모양에 있어서는 불규칙한 다면체의 입자들이 대부분을 차지하였으나, 개별 입자의 표면은 매우 매끄러운 단면을 보이는 특징을 가지고 있었다. 특히, aluminum oxalate<sup>1)</sup> 및 aluminum citrate<sup>2)</sup> 입자들이 aspect ratio가 6~26.5로 매우 큰 막대 모양의 입자가 많았던 것에 비해 본 실험의 aluminum tartrate 입자는 원형 모양의 입자들이 많은 것으로 나타났다.

Table 1. Chemical analysis of aluminum tartrate synthesized in this work

(unit: %)

	$NH_4$	Al	C
Theoretical	10.29	5.14	27.4
Experimental	9.10	4.83	25.8

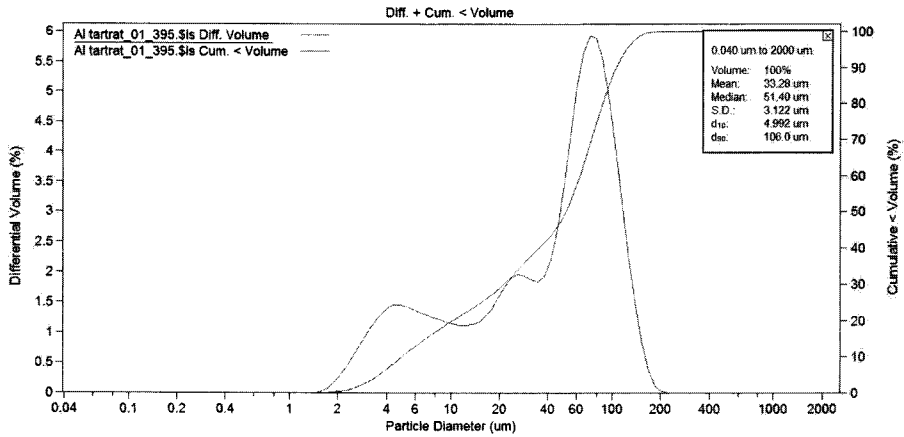


Fig. 5. Particle size distribution of Al-tartrate synthesized in this work.

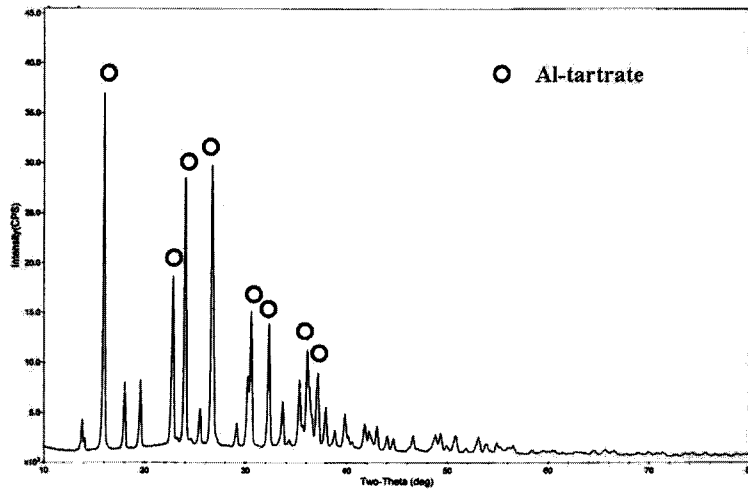


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of Al-tartrate synthesized in this work.

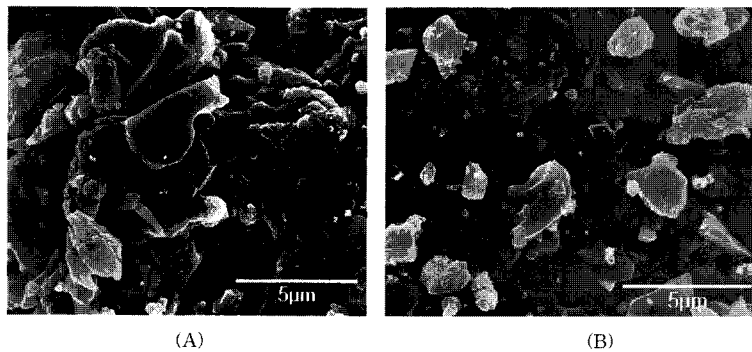


Fig. 7. SEM photos of Al-tartrate synthesized in this work.

4. 결 론

염화알루미늄 수용액을 원료로 사용하여 알루미늄 유기화합물인 aluminum tartrate를 합성하는 한편, 합성한 aluminum tartrate를 정제하기 위한 재합성 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) aluminum tartrate 합성시 수용액중의 초기 Al 농도가 합성율에 미치는 영향을 조사한 결과, ethanol/Al solution 혼합비율 3, tartaric acid/Al 볼비 6에서 pH를 4.0~4.2 범위에서 조절하여 aluminum tartrate를 합성하는 경우 초기 Al 농도 1~4.7 g/l 범위에서 대체로 90% 이상의 합성율을 보이는 것으로 나타났다. 따라서, 염화알루미늄 수용액으로부터 aluminum tartrate를 합성하는 경우 수용액중 초기 Al 농도는 대략 3~5 g/l 범위로 유지하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

(2) ethanol/Al solution 혼합비율이 3.0인 경우 pH가 증가하면서 합성율이 증가하여 대략 pH 3 이상에서는 97% 이상의 합성율을 보였다. 그러나, ethanol/Al solution 혼합비율이 1.0인 경우에는 pH 3에서 일단 최대 합성율을 보이거나 pH 4 이상에서는 오히려 합성율이 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

(3) 일단 합성된 aluminum tartrate를 물에 용해시켜 재합성하는 경우 tartaric acid의 추가 첨가 없이도 aluminum tartrate 재합성이 가능하며, pH 4.0~4.6 범위에서 ethanol/Al solution 혼합비율 3.0으로 하여 재합성하는 경우 97% 이상의 합성율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

(4) 본 실험에서 얻은 aluminum tartrate 합성 시료의 화학분석 결과 주요 항목인 NH<sub>4</sub>, Al 및 C에 대하여 이론치와 실제 분석치가 매우 유사한 값을 보였으며, 이를 통해 aluminum tartrate의 화학식은 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>임을 알 수 있었다. 또한, 합성된 aluminum tartrate의 입도는 대략 1~200 μm의 범위에 분포하고 있었으며, 평균입도는 33.28 μm 이었다. 입자 모양에 있어서는 불규칙한 다면체의 입자들이 대부분을 차지하였으나, 개별 입자의 표면은 매우 매끄러운 단면을 가진 특징을 보였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 이화영, 조병원, 2009: 수산화알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 합성연구, 한국자원리싸이클링학회지, **18**(4), pp. 38-43.
2. 이화영, 2009: 염화알루미늄 수용액으로부터 Aluminum Citrate의 합성연구, 한국자원리싸이클링학회지, **18**(6), pp. 18-23.
3. 이화영, 2009: 수산화알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 제조기술, 세라미스트, **12**(2), pp. 20-26.
4. Hernandez, C., Banza, A. N., Gock, E., 2007: Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation, Journal of Hazardous Materials, **B139**, pp. 25-30.
5. Teir, S. et al., 2007: Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, Int. J. Miner. Process., **83**, pp. 36-46.
6. Clar, C., Scian, A. N., Aglietti, E. F., 2003: Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels, Thermochimica Acta, **407**, pp. 33-40.
7. Weng, L., Huanh, D., Jiang, X., 1993: Synthesis of aluminum nitride from aluminum citrate precursor, Materials Letters, **18**, pp. 159-162.
8. Martin, E. S., Weaver, M. L., 1993: Synthesis and properties of high-purity alumina, American Ceramic Society Bulletin, **72**, pp. 71-77.
9. Matzapetakis, M. et al., 2001: Synthesis, pH-dependent structural characterization, and solution behavior of aqueous aluminum and gallium citrate complexes, Inorganic Chemistry, **40**, pp. 1734-1744.
10. Ibrahim, D. M., Abu-Ayana, Y. M., 2009: Preparation of nano alumina via resin synthesis, Materials Chemistry and Physics, **113**, pp. 579-586.
11. Dash, B. et al., 2009: Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor, Hydrometallurgy, **95**, pp. 297-301.
12. Sato, T., Suzuki, M., Ikoma, S., 2007: Preparation of gelatinous aluminum hydroxide from aqueous solutions of organic aluminum salts by reaction with alkali, J. of Chem. Tech. and Biotech., **31**, pp. 745-750.

李 華 永

- 현재 한국과학기술연구원 이차전지연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제 10권 4호 참조