Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 10, pp. 921~927, 2001.

초음파 조사에 의한 감마 알루미나 분말의 합성 및 특성에 관한 연구

박희찬† · 박재현 · 김병우 · 이상은 · 김준호* · 박성수*
부산대학교 무기재료공학과
*부경대학교 화학공학부
(2001년 6월 28일 접수; 2001년 8월 29일 승인)

A Study for the Synthesis and Characterization of γ-Alumina Powder by Ultrasonic Irradiation

Hee Chan Park†, Jae Hyun Park, Byoung Woo Kim, Sang Eun Lee, Jun Ho Kim* and Seong Soo Park*
Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
*Division of Chemical Engineering, Pukyung National University, Pusan 608-739, Korea
(Received June 28, 2001; Accepted August 29, 2001)

초 록

카올린으로부터 알루미나를 추출 또는 합성에 미치는 초음파 효과를 조사하기 위하여 반응시간, 반응온도 및 산농도의 동일한 조건하에서 알루미나 추출 및 합성에 초음파 조사법과 재래식법을 사용하였다. 재래식법에 비하여 초음파 조사법은 60~80°C, 1~6 h 및 1~5 M H_2SO_4와 같은 다양한 조건하에서 알루미나 추출을 촉진시켰다. 초음파 조사법 및 재래식법에 의해 합성된 침전물과 하소된 시료들의 특성들이 DTA/TG, XRD, SEM, PSA, BET 등에 의해 분석되어졌다. 특히, 재래식법으로 합성된 하소시료들에 비하여 초음파 조사법으로 합성된 시료들은 상대적으로 입자 크기는 작고, 비표면적이 큰 특성을 가지고 있었다.

ABSTRACT

An effect of ultrasonic irradiation for the extraction and synthesis of alumina from kaolin was investigated by comparing ultrasonic irradiation method and conventional method with the same factors as reaction time, reaction temperature, and acid concentration. The ultrasonic irradiation method accelerated alumina extraction in comparison to conventional method at 60~80°C for 1~6 h in 1~5 M H_2SO_4. The characteristics of precipitates and calcined samples, synthesized under the ultrasonic irradiation method and the conventional method, were determined by the means of DTA/TG, XRD, SEM, PSA, BET, etc. Especially, the calcined sample synthesized under the ultrasonic irradiation method had smaller particle size and larger surface area than that synthesized under the conventional method.

Key words* : *Ultrasonic, Kaolin, Alumina, Extraction, Calcination

1. 서 론

알루미나는 화학적 안정성, 낮은 열팽창성, 전기절연성, 높은 기계적 강도 등의 특성을 보유하기 때문에 최근에 초미립 고순도 알루미나 분말이 전자, 기계, 화학, 생체 재료 등의 분야에서 널리 사용 연구되고 있다.[1-3] 알루미나 분말의 제조는 주로 bauxite로부터 Bayer법으로 제조되고 있지만, 초기 원료인 bauxite의 품위가 저하되고 특정지역에만 존재하므로 그 대체원료로써 카올린과 같은 알루미나 함량이 낮은 광물로부터 알루미나를 제조하려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.[4,5]

†Corresponding author : hcpark2@hyowon.pusan.ac.kr

인간의 가청 주파수보다 높은 주파수 영역인 20~100 kHz의 주파수를 가진 초음파를 재료의 합성에 응용하려는 연구가 활발히 진행중이다. 유기 및 무기 재료의 제조에서 고온화학 반응에 초음파을 도입하면, 재래식 공정에 비하여 많은 장점들을 제공한다고 보고되고 있다.[6-9] 예를들면, 페라이트 분말을 결정화하는 과정에서 재래식 방법을 대체하여 초음파를 조사하면, 높은 결정성과 큰 비표면적을 얻을 수 있다고 보고되고 있다.[6] 또한, 초음파를 조사하면 세라믹 슬러리 내에서의 응집을 방지하고, 균질화를 촉진시킨다고 보고되고 있다.[9]

초음파를 용액중에 조사했을 때, 초음파와 매질의 상호간의 작용 효과를 Franze가 sonoluminescence에 의한 전기방전이론으로 설명하였다.[10] 초음파가 매질인 물을 통과할 때,

주위의 전하가 분리되면서 렌즈 모양의 공동 기포(cavitation bubble)들이 생기고, 이들 기포들의 내부에 생겨난 거대한 전기적 응력은 기포의 표면층에 이동 전하를 생성시키게 되고, 전하의 이동에 의하여 양전하와 음전하의 완전한 분리가 일어나면, 기포내에 약 600 V/cm 세기의 전기장을 형성한다는 것이다. 한편, Nolting 등은 공동 기포의 압괴에 의한 hot-spot pyrolysis 이론으로 설명하였다.[10,11] 이 이론은 용매 분자가 팽창과정에서 충분한 힘에 의해 서로 분리되면서 공동(cavity)의 압력이 증기압 이하로 감소할 때, 기체 또는 증기로 이루어진 기포들이 생성된다. 매우 작은 기포들은 생성되자마자 소멸되지만, 큰 기포들은 존재 시간이 음파의 주기에 비해 상대적으로 매우 크므로 음파를 따라 진동하게 되는데 이를 stable cavitation 이라고 부르고 화학적 효과에 영향을 미치지 않는다. 음파의 몇 주기에 해당하는 짧은 시간동안만 존재하는 작은 기포들은 화학적 반응을 발생시키거나 촉진시키는 원인이 된다는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 화학 반응을 촉진시키는 초음파 에너지의 효과를 카올린으로부터 초미립 고순도 알루미나를 합성하는데 이용하고자 하였다. 또한, 다양한 반응 조건하에서 알루미나 합성율의 경향 및 시료들의 결정상, 미세구조, 비표면적 등의 물성을 조사하여 합성반응에서 초음파 에너지의 효과를 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 합성

출발 물질로서 경남 하동산 카올린 원광을 사용하였고, 이의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 80°C에서 2 h 동안 건조된 카올린을 알루미나 유발에서 분쇄한 후, 분쇄된 카올린을 230 mesh 체에 통과시켜서 63 μm 이하의 크기를 가진 카올린 분말만을 취하였다. 추출 반응에서 알루미나 성분을 용이하게 추출하기 위하여 Super Kanthal 전기로(BF 51524C, Lindberg Ltd., U.S.A)에서 카올린 분말을 700°C, 3 h동안 하소시켜서 활성화된 카올린 분말을 얻었다.

Table 1. Chemical Content of Kaolin

Component	Content (wt%)
SiO_2	52.73
Al_2O_3	43.59
Fe_2O_3	0.80
MnO	0.02
CaO	0.66
MgO	0.36
K_2O	0.77
Na_2O	0.48
Ig. Loss	0.59

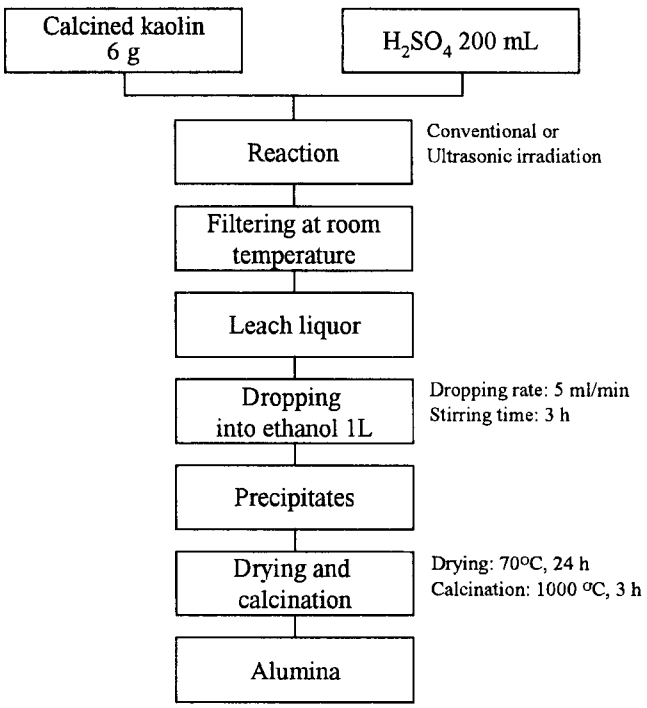

Fig. 1. Flow chart for synthesis of alumina.

Fig. 1과 같이 6 g의 하소된 카올린과 200 ml의 황산 수용액을 항온조 또는 초음파 합성장치에 있는 반응 용기에 투입하여 주어진 온도(70~90°C), 시간(1~6 h), 산농도(1~5 M) 하에서 400 rpm의 속도로 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 상온 냉각한 후, 여과지에 통과된 여과액을 5.0 ml/min의 속도로 에탄올중에 적하시키면서 960 rpm의 속도로 3 h동안 교반시켰다. 이때 에탄올이 여과액에 존재하는 Al^{3+} 성분을 선택적으로 침전시킴에 따라 침전물이 즉시 형성되었다. 생성된 침전물을 여과지를 통하여 회수하고 에탄올로 반복 세척시킨 후, 전기로에서 70°C, 24 h 건조시켰다. 건조된 침전물을 전기로에서 약 1000°C, 3 h동안 하소시켰다. 알루미나의 합성 수율은 출발 물질인 카올린에 존재하는 알루미나의 양에 대한 하소된 침전물에 존재하는 알루미나의 양에 대한 비로 계산하였다. 또한, 초음파 미조사 및 조사시에 Al^{3+} 성분이 생성되기 시작하는 시간인 유도 기간을 측정하기 위하여 반응 직후 매 30초마다 용액을 20 ml씩 추출하여 에탄올에서의 수화황산 알루미늄염의 침전반응 유무를 관찰함으로서 각각의 합성법에 따른 유도기간의 변화를 분석하였다.

2.2. 초음파 합성장치

초음파 합성장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 초음파 발생장치로서 130 W, 47 kHz의 초음파 세척기(model 3210, Branson Ultrasonic Corp., U.S.A)를 사용하였고, 초음파 반응용기로서 stainless-steeel bath를 사용하였다. 초음파 반응용기내에 2구 둥근 플라스크를 설치하였고, 반

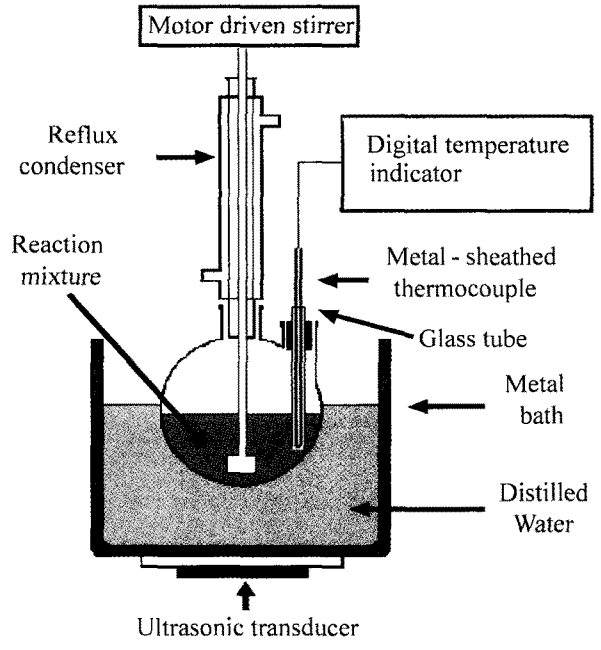

Fig. 2. Experimental unit for synthesis of alumina using a commercial ultrasonic cleaner.

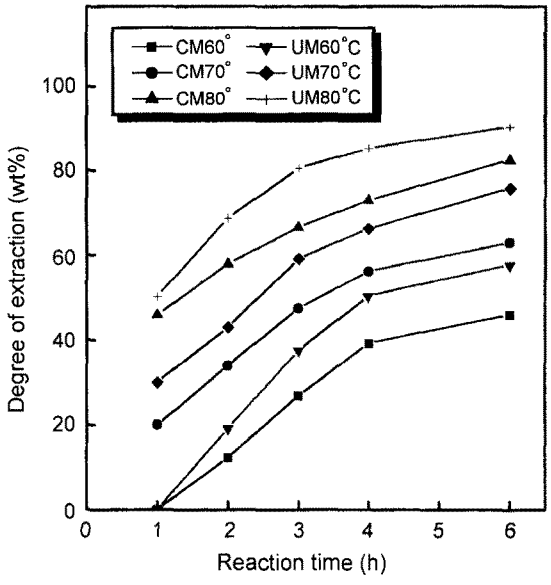

Fig. 3. Influence of reaction time on degree of alumina extraction from kaolin with 1 M H_2SO_4 solution using conventional and ultrasonic irradiation methods (CM and UM denote conventional and Ultrasonic methods, respectively).

응 중에 반응 용액의 증발을 막기 위하여 응축기내로 교반기를 삽입 설치하였다. 반응 온도를 조절하기 위하여 bat 초음파 세척기의 전기 회로에 전압조절장치(TPR-2, Hanyoung Co., Korea)와 온도제어장치(MX-9, Hanyoung Co., Korea)를 연결하였고, 부식 방지용 pyrex 유리관으로 밀봉된 CA-type 열전대를 2구 둥근 플라스크내에 설치하였다.

2.3. 측정장치

시료들의 상분석을 하기 위하여 X-선 회절 장치(Rigaku RINT 2000, Japan)를 사용하였으며, 측정 조건은 Ni-filtered CuKα, 35 kV-25 mA, 4°/min의 주사속도로 하였다. 시료들의 열분해 및 이에 따른 중량 감소를 측정하기 위하여 DTA /TG(SSC-5200, Seiko. Co., Japan)을 사용하였다. 시료들의 화학 성분의 분석은 X-Ray Spectrometer (PW2400, Phillips Co., Netherland)로 하였고, 시료들의 미세구조는 SEM (JEOL JSM-5400, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 시료들의 입도 분포 및 비표면적은 PSA (PRO-7000S, SK Laser Micron Sizer, U.S.A.) 및 BET (Quantasorb-1, Quantachrome Co., U.S.A.)를 이용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 영향

초음파 미조사 및 조사했을 때, 1 M 황산 수용액하에서 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 알루미나의 추출량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면, 초음파 조사와는 무관하게 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라 알루미나의 추출량이 증가하는 경향을 알 수 있다. 초음파 미조사 및 조사하는 조건하에서 알루미나의 최대 추출 조건은 모두 80°C, 6 h이었지만, 알루미나의 추출도는 각각 약 79 및 90 wt%이었다. 한편, 동일한 반응온도 및 반응시간에서는 초음파 미조사하는 조건에 비하여 초음파 조사하는 조건에서 약 15~50 wt% 정도의 알루미나가 더 많이 추출되는 것을 보이고 있다. 또한, 이것은 현재까지 보고[4,12]된 알루미나 추출도와 비교해 보아도 높은 수치이다. 반응온도가 증가함에 따라 알루미나의 추출량이 증가하는 원인 중 하나는 반응 온도가 증가하면 시료 내에서의 산화 반응이 증가하는 데 있다고 볼 수있을 것이다. 이는 H_2SO_4가 H^+와 SO_4^{2-}로 해리되는, 아래에 주어진 Arrhenius의 해리식으로 설명할 수 있다.[12]

$$K = \frac{4C^2\alpha^3}{1-\alpha} = Ae^{-\Delta E/kT}$$

여기서 K는 평형 상수, C는 농도, α는 해리도, A는 상수, ΔE는 반응 활성화 에너지, k는 볼쯔만 상수, T는 절대온도이다. 농도와 ΔE가 일정할 때, 온도를 상승시키면 평형정수 값이 증가하기 때문에 반응 온도가 증가될수록 알루미나 추출량이 증가된다고 말할 수 있다.

초음파를 미조사 또는 조사했을 때, 1 M 황산 수용액하에

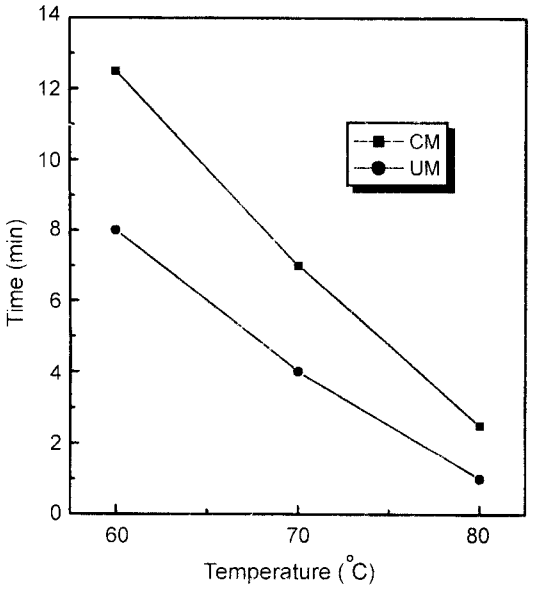

Fig. 4. Induction period for formation of precipitates at different temperature with 1 M H_2SO_4 using conventional and ultrasonic irradiation methods (CM and UM denote conventional and ultrasonic irradiation methods, respectively).

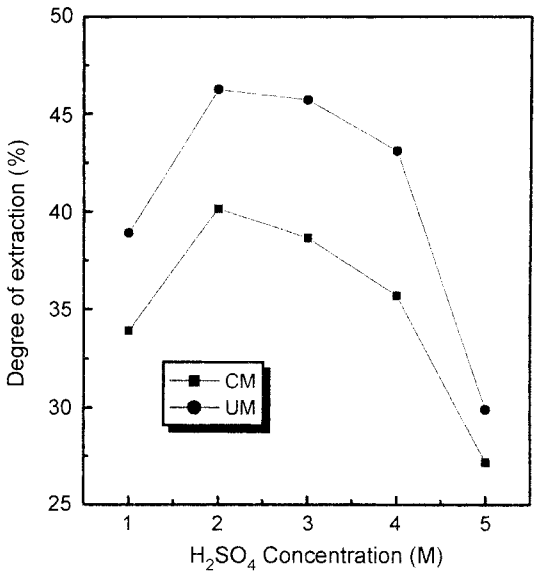

Fig. 5. Influence of acid concentration on degree of alumina extraction from kaolin at 70°C for 2 h using conventional and ultrasonic irradiation methods (CM and UM denote conventional and ultrasonic irradiation methods, respectively).

서 반응온도의 변화에 따른 황산 알루미늄 생성 유도기간 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면, 초음파 조사와는 무관하게 반응온도가 증가함에 따라 유도기간이 짧아지는 것을 알 수 있고, 동일한 반응온도에서는 초음파 미조사에 비하여 초음파 조사하면 유도기간이 약 30~50 wt% 정도 짧아진다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 초음파 조사 시 수용액 내에서 초음파에 의해 발생되는 공동 생성 효과에 기인된 것으로 사료된다. 즉, 초음파에 의해서 생성된 공동들이 압괴되면서 순간적으로 발생된 고온, 고압의 상태가 유도기간중의 핵 생성에 필요한 활성화에너지를 안정화시키고, 이와 동시에 공동들이 반응물의 표면에서 압괴되면서 반응물의 표면에 많은 작은 홈들이 생성되기 때문에 반응물의 표면에너지가 증가된다. 이와 같은 현상에 의해 초음파가 물질간의 반응을 더욱 촉진시키는 효과를 제공한다고 사료된다.

3.2. 산 농도의 영향

초음파 미조사 및 조사했을 때, 70°C, 2 h의 반응조건에서 황산 수용액 농도의 변화에 따른 알루미나의 추출량 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면, 초음파의 조사와는 무관하게 황산 수용액의 농도가 1 M에서 2 M으로 증가하면 알루미나의 추출량이 증가하지만, 황산 수용액의 농도가 2 M에서 6 M으로 증가하면 알루미나의 추출량이 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이 현상은 황산 수용액의 농도가 증가할수록 황산의 강한 산

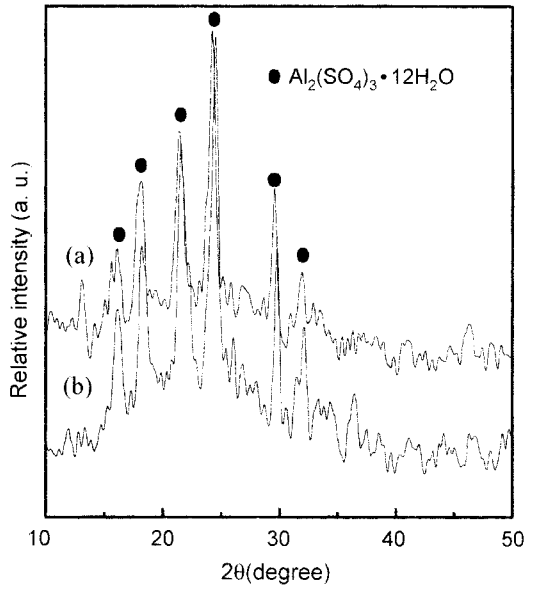

Fig. 6. XRD patterns of precipitates synthesized at 80°C for 3 h with 1 M H_2SO_4 via (a) conventional extraction and (b) ultrasonic extraction.

화작용에 기인하여 시료중의 Al 이온 성분이 Al_2O_3로 자기 부동화되기 때문에 용해도가 저하되는 것으로 추측된다.[13] 한편, 동일한 황산 수용액 농도에서는 초음파 미조사하는 조건에 비하여 초음파 조사하는 조건에서 약 10~20 wt% 정도의 알루미나가 더 많이 추출되는 것을 알 수 있다.

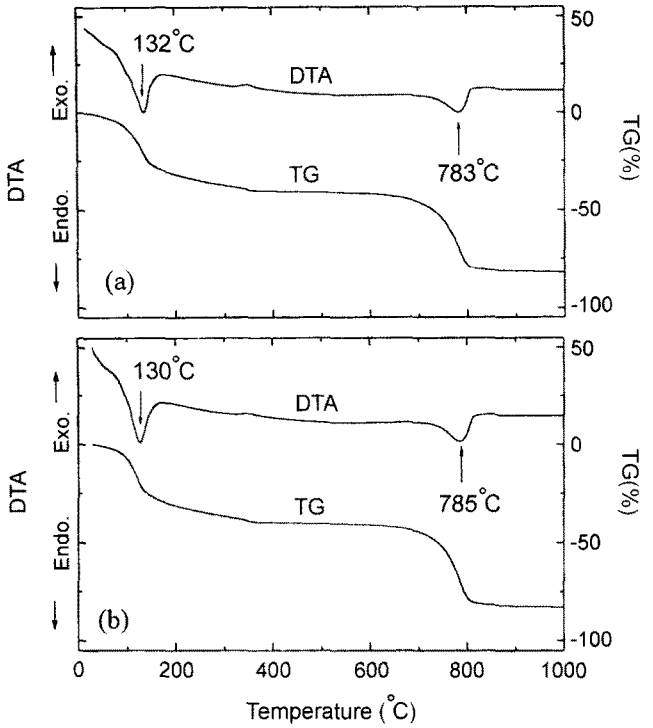

Fig. 7. TG-DTA curves of precipitates synthesized at 80°C for 3 h with 1 M H_2SO_4 via (a) conventional extraction and (b) ultrasonic extraction.

3.3. 시료특성

초음파 미조사 및 조사하에서, 80°C, 6 h동안 1 M 황산 수용액내에서 반응하여 얻어진 침전물 시료들의 XRD 분석 및 DTA 분석 결과들을 Figs. 6과 7에 각각 나타내었다. XRD 분석결과를 살펴보면, 초음파 미조사 및 조사된 시료들의 결정상은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$로 동일하다. 또한, DTA 분석결과를 살펴보면, 초음파 미조사 및 조사된 시료들은 약 130°C 부근에서 흡착수의 분리가 일어나고 약 785°C 부근에서 탈황이 일어나는 동일한 열적 거동을 나타내고 있다. 침전물 시료들의 SEM 사진들을 Fig. 8에 나타내었다. 초음파 미조사 및 조사된 시료들의 결정상 모양은 거의 비슷하지만, 초음파 미조사된 시료에 비하여 초음파 조사된 시료의 결정 크기가 상대적으로 작음을 확인할 수 있다.

초음파 미조사 및 조사하에서, 80°C, 6 h동안 1 M 황산 수용액내에서 반응하여 얻어진 침전물을 1000°C에서 하소시킨 시료들의 화학성분, 입자 크기 및 비표면적을 분석 측정한 결과들을 Table 2에 나타내었다. 초음파 미조사 및 조사된 하소 시료들의 화학 조성은 거의 비슷하였지만, 입자 크기는 각각 13.08 및 11.84 μm이었고, 비표면적은 각각 90.48 및 93.78 m^2/g을 보였다. 1000°C에서 하소된 시료들의 XRD 분석 및 SEM 분석 결과들을 Figs. 9와 10에 각각 나타내었다. Fig. 9의 X선 회절 패턴을 살펴보면, 초음파 미조사 및 조사된 시료들의 결정상은 모두 γ-Al_2O_3로 동일함을 알 수 있다. 한편, Fig. 10의 SEM 사진을 살펴보면, 초음파 미조사 및 조사 된 시료들의 결정상 모양은 거의 비슷하지만, 초음파 미조사 된 시료에 비하여 초음파 조사된 시료의 결정 크기가 상대적으로 작음을 확인할 수 있다. 이

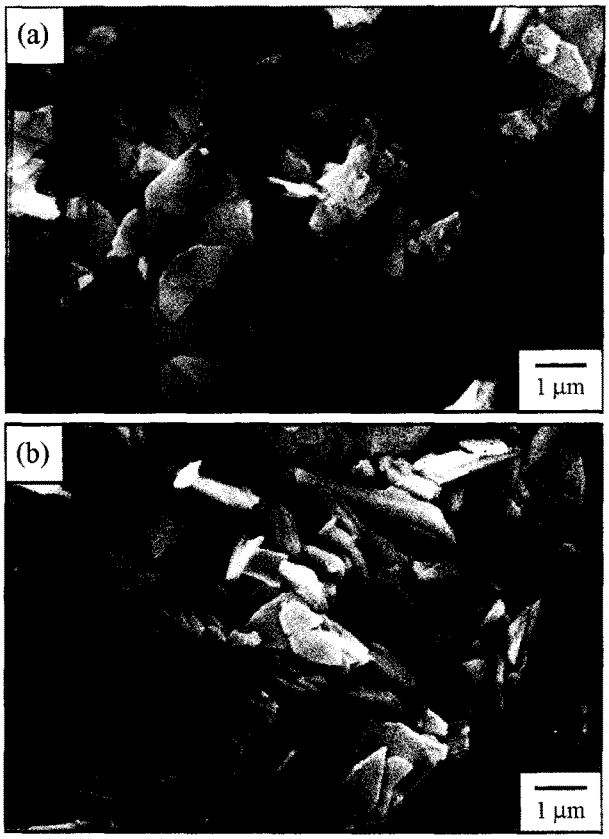

Fig .8. SEM micrographs of precipitates synthesized at 80°C for 3 h with 1 M H_2SO_4 via (a) the conventional extraction and (b) the ultrasonic extraction.

Table 2. Chemical Analyses and Powder Characteristics of Powders Obtained by Calcining Both Conventionally Treated Samples and Ultrasonic-treated Samples (80°C, 3 h and 1 M H_2SO_4) at 1000°C for 3h

Property	Conventional method	Ultrasonic method
Al_2O_3 (wt%)	98.20	98.22
Impurity content (wt%)		
CaO	0.80	0.79
MgO	0.08	0.07
K_2O	0.74	0.74
Na_2O	0.18	0.17
Total impurity (wt%)	1.80	1.77
Mean particle size (μm)	13.08	11.84
BET specific surface area (m^2/g)	90.48	93.78

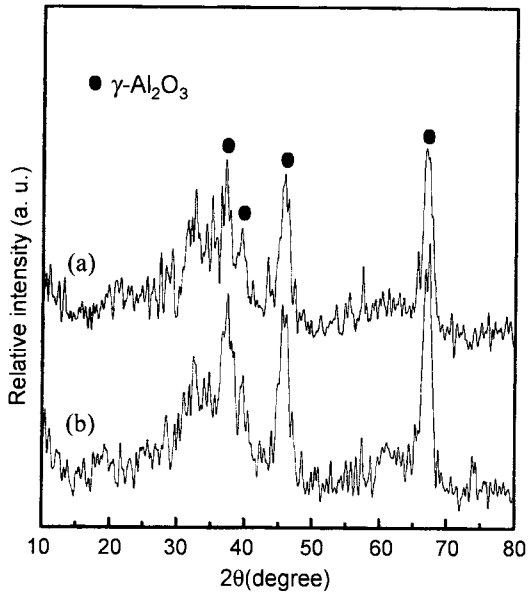

Fig. 9. XRD patterns of (a) conventionally treated sample and (b) ultrasonic-treated sample; both were obtained by calcining precipitates at 1000°C for 3 h.

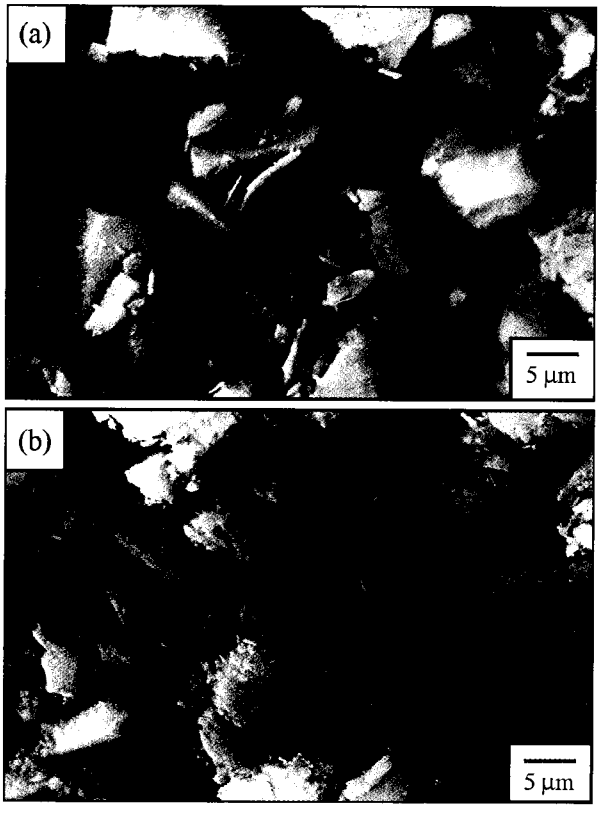

Fig. 10. SEM micrographs of (a) conventionally treated sample and (b) ultrasonic-treated sample; both were obtained by calcining precipitates at 1000°C for 3 h.

는 초음파 조사시 수용액 내에서 초음파에 의해 야기되는 공동 생성 효과가 여과액에 존재하는 Al^{3+}, $(SO_4)^{2-}$ 및 기타 이온들에 영향을 주므로 에탄올내에서 침전이 일어날 때 결정 크기가 작은 침전물이 생성되고, 이로 말미암아 결정 크기가 작은 γ-Al_2O_3 분말이 얻어진다고 생각된다.

4. 결 론

초음파 미조사 및 조사하는 조건하에서 카올린으로부터 알루미나 분말을 합성했을 때, 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1. 반응온도 80°C, 반응시간 6 h, 황산농도 1 M H_2SO_4 조건하에서 초음파 미조사와 초음파 조사하였을 때 알루미나 추출도는 각각 약 79 및 90 wt%이었다.

2. 동일한 반응온도와 반응시간하에서, 초음파 미조사하는 조건에 비하여 초음파 조사하는 조건에서 약 15~50 wt% 정도의 알루미나가 더 많이 추출되었다.

3. 초음파 미조사 및 조사하는 조건으로 합성된 침전물 및 하소된 시료들의 결정상은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ 및 γ-Al_2O_3로 동일하였다.

4. 초음파 미조사 및 조사하는 조건으로 합성된 하소 시료들의 화학 조성차이는 거의 없었고, 입자크기와 비표면적은 각기 13.08 및 11.84 μm, 90.48 및 93.78 m^2/g으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 과제번호 R01-2000-00225 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, pp. 7-28, American Ceramic Society, Columbus, OH., 1970.
2. E. Dorre and H. Hubner, Alumina, pp. 1-8, Springer-Verlag, New York, 1984.
3. J. Rhee, S. W. Choi, D. S. Jo, J. G. Lee and S. T. Kim "Preparation of Alumina Powder from Aluminium Salts by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(12), 1045-1053 (1993).
4. H. K. Kang, K. H. Kim and H. C. Park, "Preparation of Fe-free Alumina Powder from Kaolin," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 4225-4227 (1995).
5. Y. H. Baik and C. K. Lee, "A Study on the Extraction of Alumina from Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**(4), 157-161 (1982).
6. H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee and S. C. Choi, "Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(2), 181-185 (2000).
7. Y. Fang, D. Agrawal, D. Roy and P. Brown, "Ultrasonically Accelerated Synthesis of Hydroxyapatite," *J. Mater. Res.*, **7**(8), 2294-2298 (1992).
8. Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, "Enhanced Surface Crystallization of β-Barium Borate on Glass due to Ultrasonic

Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 749-752 (1994).
9. H. Choi, N. Enomoto and Z. Enakagawa, "Effect of Ultrasonic Irradiation on Precipitation of Lead Oxalate from Aqueous Solution," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3239-3242 (1994).
10. S. V. Ley and C. M. R. Low, Ultrasound in Synthesis, pp. 18-28, Springer-Verlag, New York, 1989.
11. K. Suslick, "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry," *MRS Bull.*, **4**, 29-34 (1995).
12. K. H. Lee, H. S. Ko and Y. S. Kim, "Preparation and Characterization of Mesoporous γ-Al_2O_3 Prepared from Kaolin," *Kor. J. Mat., Res.*, **10**(12), 845-852 (2000).
13. S. S. Park, E. H. Hwang and H. C. Park, "The Synthesis of Hydrated Aluminium Sulfate from Kaolin Using Microwave Energy," *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **9**(4), 481-485 (1998).