

Aluminum Isopropoxide와 Sodium Hydroxide로부터 β -Alumina의 합성과 結晶化 過程 및 전도도

양유철 · 박용민 · 김형욱 · 손영국
釜山大學校 工科大學 無機材料工學科
(1995년 7월 8일 접수)

Synthesis, Crystallization Behaviors and Conductivity of β -Alumina from Aluminum Isopropoxide and Sodium Hydroxide

Yu Cheol Yang, Yong Min Park, Hyung Wook Kim and Young Gook Son
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.
(Received July 8, 1995)

요 약

Aluminum isopropoxide($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 용액과 수산화나트륨(NaOH) 용액을 혼합하여 각 pH 영역(pH 1~14)에서 가수분해시켰다. Sol-gel법으로부터 얻어진 분말을 500, 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 그리고 1500°C에서 하소하였고, 이 시료들의 결정화과정을 조사하였다. pH 1~6의 영역에서 가수분해된 sol은 투명하거나 거의 투명하였으나 pH 7~14의 영역에서 sol을 가수분해하였을 경우는 분말침전이 생겼다. 하지만 본 실험에서는 공정의 단순화를 위해 각각의 대표적 영역인 pH 3, pH 7 그리고 pH 11을 선택하여 실험하였다. pH 3의 sol에서 얻은 시료는 NaNO_3 및 $\rho\text{-Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 결정화 및 분해와 같은 복잡한 과정을 거쳐 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 결정화되었고, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상은 다른 pH 상태에서 얻은 시료보다 낮은 온도에서 결정화가 많이 진행된 것으로 나타났다. 또한 pH 3의 시료는 1500°C에서 열처리 후의 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 잔존량은 다른 시료보다 많은 것으로 나타났다. 소결후의 전기전도도는 10 kHz에서 약 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에서 $0.76 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 정도로 나타났다.

ABSTRACT

A mixture of aluminum isopropoxide ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) solution and sodium hydroxide (NaOH) solution was hydrolyzed in the range between pH 1~14. The powder obtained from sol-gel process was calcined at several temperatures and crystallization behaviors of various samples were investigated. The hydrolyzed sols of pH 1~6 were clear, or near clear. On the other hand, powder precipitated from sols of pH 7~14. The sample obtained from pH 3 solution crystallized via complicated route, and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases appeared at lower temperature than samples from other pH conditions. And the quantity of remained $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase after heat treatment at 1500°C was more than samples from other pH conditions. After sintering, ionic conductivities were $1.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $0.76 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sol-gel, pH conditions, Ionic conductivity

1. 서 론

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 $\text{RM}_{11}\text{O}_{17}$ 조성의 isomorphous compounds의 group 중의 하나로서 일반적으로 R은 Na, Ag, K, Rb이고 M은 Al, Fe, Ga 또는 이것들의 혼합물이다. 특히 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 β 상과 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 β' 상, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 β'' 상 등을 가지는 aluminate의 아주 중요한 비화학양론적 조성의 일족이다¹⁾.

$\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 일족은 1960년대 Ford Motor Co.에서 Na-S 전지의 고체 전해질로 사용됨을 발표한 후 Na^+ 이온 전도체로서 NASICON 등과 함께 최근까지 연구가 활발히 진행되고 있다²⁾. 특히 미래의 에너지 저장-발생 수단으로서의 연료전지, 또한 전기자동차의 동력원으로서 사용되는 전지의 전해질로서 연구의 방향이 맞춰지고 있다. 그러나 아주 많은 응용성을 가지고 있음에도 불구하고 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 실용화가 늦어진 이유는 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 고온

소결성과 Na의 휘발로 인한 상의 불안정성 때문이었다. 이와같은 문제점으로 인해 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 하소 및 소결을 고온보다는 저온에서 실행할 수 있는 방법들이 연구되어졌다. 그 중의 한 방법으로 미립자의 소결이 있다. 미립자로된 성형체를 소결시키면 넓은 비표면적으로 인한 큰 표면에너지가 소결구동력으로 작용하여 저온에서 입자의 재배열이나 상호접합이 일어남으로써 조립자로 된 성형체보다 여러가지 소결장점을 가지는 것으로 생각된다. 이러한 이유로 인해 고순도미분말의 원료들의 제조가 필요하게 되고 이러한 분말을 제조할 수 있는 공침법, sol-gel법, 분무열분해법등이 연구되어지고 있다. 이 중에서 원하는 물성에 가장 근접한 분말을 제조할 수 있는 sol-gel법이 많이 연구되고 있는데 그 연구과정을 살펴보면 다음과 같다. 1976년 Morgan은 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 와 NaHCO_3 수용액을 혼합하여 가수분해시켜 1000°C 전후에서 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생성되는 것을 처음 확인하였고⁶⁾, 1980년 Yoldas등은 저온에서 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 합성하기 위해 NaOC_3H_7 와 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 의 혼합 alkoxide를 가수분해하여 gel화시킨 후 열처리하였다⁷⁾. 1986년 Tseng은 용액전조공정과 gel로부터 iron-doped $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 각각 제조하여 소결성에 관하여 비교 검토한 결과 alkoxide로부터 제조한 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입자가 더 작고 소결성도 개선됨을 확인하였다⁸⁾. 1991년 Terabe는 alkoxide로 제조한 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화 과정에 관하여 연구하였다⁹⁾. 그리고 1992년 Hirata는 sol-gel로 제조한 MgO-doped $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성과 소결성에 관하여 연구 보고하였다⁷⁾.

위와 같은 sol-gel법에 의한 분말제조는 낮은 소결온도 및 결정화온도, 고순도의 분말제조, 조성의 균질성 유지, 다양한 형상의 제조용이, 입도 조절용이, 그리고 낮은 공해물질의 배출이다. 하지만 이러한 장점이외에 높은 가격의 원료물질, 많은 공정으로 인한 시간과 가격의 증가등 단점도 가지고 있다. 본 실험에서는 위와 같은 장단점을 가지고 있는 sol-gel법을 이용하여 소결시 발생하는 Na휘발문제 및 상분리를 억제시켜 이온전도에 유리한 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 잔존량을 많게 하기 위한 저온소결에 필요한 미분말의 합성과 고가인 alkoxide를 대체하여 염의 사용가능성을 타진, pH 조절에 따른 합성분말의 분체특성 및 결정화과정의 변화를 비교평가하고 소결 및 전기전도성을 측정하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

Al의 원으로서 aluminum isopropoxide($\text{Al}(\text{OCH}$

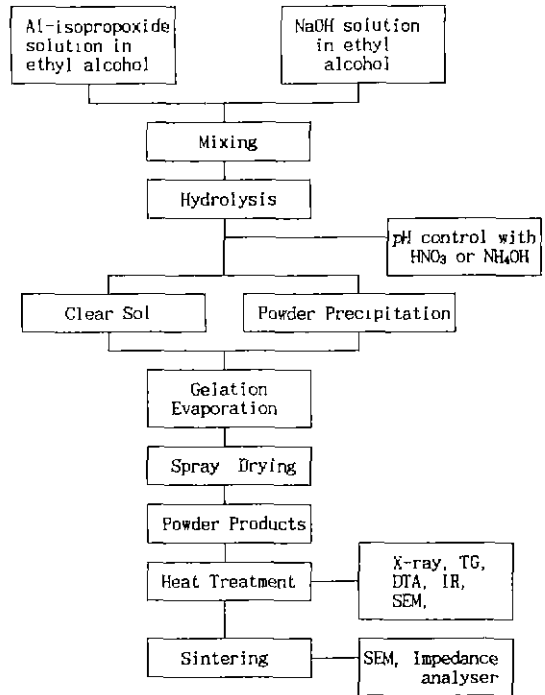


Fig. 1. Flow chart of processing.

$(\text{CH}_3)_2$; Junsei Chemical Co. Ltd., chemical pure)를 사용하였고, β -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 생성에 필수적이며, 그리고 β - 및 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 이온전도에서 전도매체로 작용하는 Na의 원으로서 수산화나트륨(NaOH ; Nakarai Chemicals Co. LTD., extra pure)을 사용하였다. 위의 시약을 분산시켜 안정한 sol을 만들기 위해서 용매로 ethyl alcohol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Hayman Co. Ltd., absolute alcohol A. R. Quality, 99.9%)을 사용하였다. 그리고 위의 sol을 가수분해시키기 위해 증류수를 사용하였다. 가수분해시 반응의 촉매로 또는 pH의 조절제로는 질산(HNO_3 ; Junsei Chemical Co. Ltd., Japan, 1級(61%)) 및 암모니아수(NH_4OH ; Junsei Chemical Co. Ltd., 試藥 特級(含量 28%))를 사용하였다.

2.2. 제조공정

본 실험에서 β -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 분말을 sol-gel법으로 제조한 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 Na_2O 와 Al_2O_3 의 mole비가 1 : 6.5로 되게 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 와 NaOH 를 칭량하여 약 80°C 의 항온조에서 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 및 NaOH 를 ethyl alcohol에 각각 1시간 교반분산시킨 후 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 용액에 NaOH 용액을 적하하며 혼합

하였다. 이 용액에 80°C의 증류수를 가하여 가수분해 시키고, 분말의 제조 조건을 차별하기 위해 HNO₃ 및 NH₄OH를 사용하여 각각의 pH를 조절한 후 80°C에서 1시간동안 반응시켰다. 그 후 항온조 온도를 65°C에 맞추어 4시간 동안 숙성시켰다.

완전히 반응이 끝난 sol은 약 85°C의 온도에서 alcohol과 물을 증발시키기 위하여 항온조에서 가열처리를 행하였다. 가열 후 어느 정도 점성이 증가하여 sol이 gel화 한 후 반응성이 좋은 미분말의 제조 및 조성의 균질성을 보장하기 위하여 spray dry를 행하여 분말을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 분말은 수분 및 용매의 제거를 위하여 500°C에서 1시간 가량 열처리하고 이 분말을 여러 온도에서 하소하였다. 그리고 하소된 분말은 직경 약 1 cm, 두께 약 3 mm, 압력 1.5 ton/cm²으로 성형한 후 1650°C에서 30분 소결하였다. 소결된 시편은 표면처리를 하여 전극을 부착후 이온전도도를 측정하였다.

2.3. 측정방법

2.3.1. 열 분석

Spray dry된 분말의 온도에 따른 용매의 휘발, pH의 조절제로 들어간 HNO₃ 및 NH₄OH의 휘발 그리고 고온에서의 Na의 휘발, 결정화 및 상변태등을 고찰하기 위하여 열분석기(TG-DTA, Rigagu Co, 일본)를 사용하였다. 표준시료는 α-Al₂O₃를 사용하였고, 승온속도 10°C/min, 전압 25 μV, 시료무게 10 mg으로 대기 중에서 1200°C까지 가열하였다.

2.3.2. IR 측정

pH 3, 7, 11의 조건에서 제작된 시료의 열처리온도의 변화에 따른 각 원소간의 결합 및 분해과정을 알아보기 위하여 IR 분광분석기(IR-420, Shimadzu Co, 일본)를 사용하여 측정하였다. 이때의 분석조건은 파수범위 4000~400 cm⁻¹, 광로방식은 Double beam으로, 광원은 Globar 그리고 시편은 KBr법(시료와 KBr의 중량비는 약 1 : 9)을 이용하여 측정하였다.

2.3.3. X선 회절분석

각 조건에서 합성한 분말의 온도에 따른 분해 및 결정화과정, 그리고 각 온도에서의 결정상을 분석하기 위하여 X선 회절분석기(D/MAX, Rigagu Co, 일본)를 사용하여 X선 회절분석을 하였다. 이때, Ni filter를 사용한 CuKα 선을 사용하여, 주사속도 8°/min의 조건으로 회절각 5~75°까지 측정하였다.

2.3.4. 입자의 크기 및 형상관찰

합성된 분말의 spray dry 후 분말의 반응조건에 따른

입자의 크기 및 형태 그리고 승온에 따른 입자 및 결정상의 크기변화를 파악하고 소결후의 치밀성을 관찰하기 위해 SEM(H600-3, JEOL Co, 일본)으로 관찰하였다. Spray dry 분말 및 각 온도에서 열처리한 시료를 초음파세척기로 ethyl alcohol을 용매로 하여 10분간 분산시킨 후 Cu grid에 도포하여 15 kV의 가속전압으로, 2,000~3,500배로 관찰하였다.

2.3.5. 전기전도도 측정

소결된 시편의 이온전도도를 알아보기 위해 impedance analyser(4192, HP Co, 미국)를 이용하여 측정하였다. 우선 시편에 소부용 silver paster를 도포한 후 600°C에서 열처리하여 전극을 접착시키고 300°C에서 10~10⁶ Hz까지 단계적으로 주파수를 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응후의 sol 상태 및 건조후의 분말상태

반응후의 sol상태를 Table 1에 나타내었다. 반응 후의 sol을 비교하여 보면 산성영역에서는 sol이 투명한 상태로 나타나고, 염기성 영역에서는 분말의 침전에 의한 현탁액이 생성된다. 이와 같은 현상은 가수분해시의 촉매 및 pH 조절제로 사용한 질산 및 암모니아수의 가수분해 기구의 차이에서 오는 것으로 보인다⁸⁾. 먼저 산성의 경우는 H⁺의 친전자체의 역할로 Al(OR)의 OR기에 직접 작용하여 가수분해 반응을 일으킨다. 이 가수분해 반응과

Table 1. Effect of pH on the Sol Formation.

mole ratio (Na ₂ O : Al ₂ O ₃)	pH	condition of sol
1 : 6.5	1	clear sol
1 : 6.5	2	clear sol
1 : 6.5	3	clear sol
1 : 6.5	4	clear sol
1 : 6.5	5	near clear sol
1 : 6.5	6	near clear sol
1 : 6.5	7	precipitation
1 : 6.5	8	precipitation
1 : 6.5	9	precipitation
1 : 6.5	10	precipitation
1 : 6.5	11	precipitation
1 : 6.5	12	precipitation
1 : 6.5	13	precipitation
1 : 6.5	14	precipitation

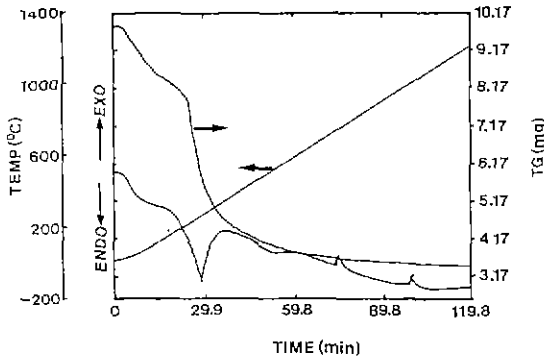


Fig. 2. TG and DTA curves of sample obtained from pH 3 solution.

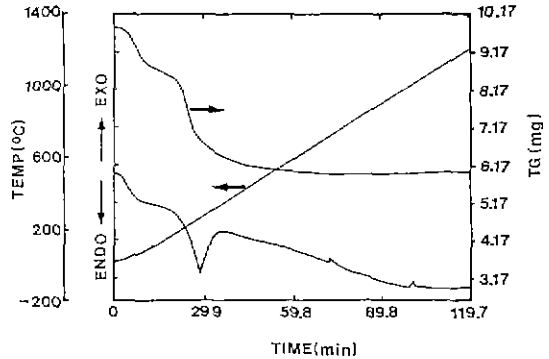


Fig. 3. TG and DTA curves of sample obtained from pH 11 solution.

응축의 반응속도론적인 관계에 의해 산성에서는 투명한 sol을 형성하는 것으로 생각된다⁹⁾. 이 투명한 sol은 응축이 될 때 방향성을 가지고 응축을 하여 종종 chain상을 형성하기도 하였다. 한편 염기성의 경우는 OH⁻의 친핵체의 역할에 의해 가수분해가 일어난다. 염기성에서의 가수분해는 산성 또는 중성에서 보다 느리다고 알려져 있는데 그 이유로서는 OH⁻의 친핵체첨가가 금속핵의 부분전하인 $\delta(M)$ 을 감소시키기 때문이라고 보고된 바 있고¹⁰⁾ 본 연구에서는 염기성 쪽의 용액의 응축은 반응속도관계에 의해 응축상의 형태가 산성쪽의 응축상과는 달리 입자형태의 침전물이 형성되었다.

이러한 입자의 형상차이를 극복하기 위해 본 실험에서는 spray dry를 행하였다. Spray dry 후의 입자의 형태는 미세하고 구형인 분말상을 형성한다. 그런데 산성 쪽의 입자는 염기성 쪽보다 반응시 축매로 들어간 HNO₃의 잔류량이 많은 관계로 건조 후의 분말의 색이 약간 황색으로 나타났다. 이러한 이유로 인해 산성에서의 시차열분석결과에 NaNO₃의 분해에 의한 peak가 나타나고 (Fig. 2), X선 회절분석에서도 pH 3에서 NaNO₃의 결정 peak가 나타난다(Fig. 7). 물론 이와 같이 잔류한 NaNO₃는 온도가 올라감에 따라 분해되어 사라진다. Spray dry된 분말의 입경은 초음파세척기로 5분 동안 분산을 시켜 측정을 하였다. pH 3의 경우는 평균입경이 약 2.27 μ m이고 pH 7은 3.12 μ m, pH 11은 3.19 μ m 정도이었다.

3.2. 합성된 시료의 특성

pH 3의 시차열분석 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 80~100°C 부근에서 흡착수의 증발에 의한 흡열 peak가 나타나고, 270°C 부근에서 결정수의 탈수에 의한 2차 흡열 peak가 나타났다. 또한 550~610°C 영역에서 pH

조정을 위해 첨가된 HNO₃에 의하여 생성된 NaNO₃의 분해에 따른 완만한 흡열 peak가 나타난다. 780°C 근처에서는 ρ -Na₂Al₂O₄·6H₂O의 결정화에 따른 발열 peak가 미소하게 나타나고, 1000°C 근처에서는 β 와 β' -Al₂O₃의 결정화에 따른 발열 peak가 나타난다¹⁰⁾. pH 11의 경우 (Fig. 3)는 pH 3의 경우와 유사하나, 550~610°C 사이의 흡열 peak는 나타나지 않는다. 이 이유는 산성 쪽의 시료와는 달리 pH의 조정을 위한 HNO₃가 거의 첨가되지 않아 NaNO₃가 생성되지 않았기 때문으로 생각되어진다.

TG 분석의 경우는 약 100°C까지는 흡착수의 증발에 따른 중량감소가 나타나고, 100~300°C 정도까지는 결정수의 탈수 및 alkyl기의 분해에 의한 급격한 중량감소가 일어난다. 이와 같은 결과는 A.G. Elliot 등이 연구한 결과¹¹⁾와 유사한 경향을 나타내고 있다. 그리고 계속해서 300~450°C 사이는 결정수의 휘발에 따른 중량감소가 있으며, 550~610°C에서는 pH 3의 경우는 NaNO₃의 분해에 따라 미소한 중량감소가 동반되고 pH 11의 경우는 이것에 따른 중량감소는 일어나지 않는다. 900~1100°C 사이는 Na₂O의 휘발에 따른 약간의 중량감소가 나타난다. 이와 같은 중량감소는 pH 3의 경우는 처음 량의 약 60%까지, 그리고 pH 11의 경우는 약 40% 정도까지 일어난다. 이와 같은 무게감량은 alkyl기의 분해와 가수분해시 첨가된 H₂O 및 시약에서 분리된 알콜등이 gel 내에 잔존해 있어서 일어나는 것으로 생각되어지며 무게감량의 차이는 gel 형성시 생성되는 결정수의 차이에 기인하는 것으로 생각되어진다¹²⁾.

pH 3의 IR 분광분석결과는 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 1640 cm⁻¹은 H-O-H의 bending mode에 의한 흡수대이고 1470 cm⁻¹은 Na-O의 bending mode, 1390 cm⁻¹ 근처는 Na-NO에 의한 흡수대, 1072 cm⁻¹은 Al-OH의

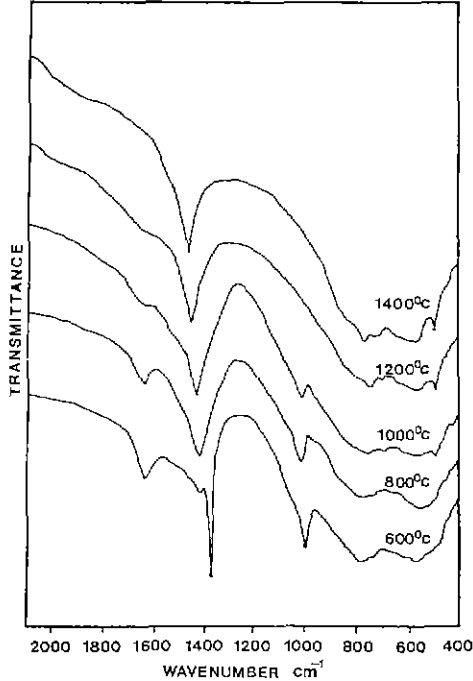


Fig. 4. IR spectra of samples obtained from pH 3 solutions and heat-treated at various temperatures.

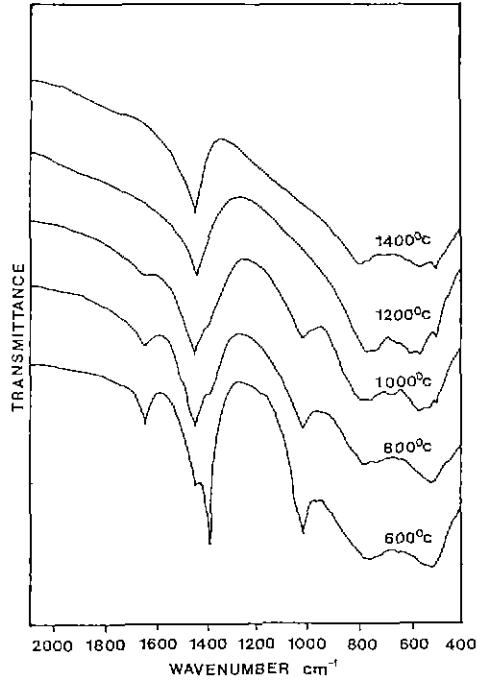


Fig. 5. IR spectra of samples obtained from pH 7 solutions and heat-treated at various temperatures.

bending mode에 의한 흡수대이며 741 cm^{-1} , 606 cm^{-1} , 546 cm^{-1} , 448 cm^{-1} 은 Al-O의 흡수대이다. 특히 448 cm^{-1} 을 제외한 Al-O의 흡수대는 stretching vibration rocking에 의한 흡수대이다¹⁴⁾. 여기서 H-O-H 흡수대와 Al-OH 흡수대는 온도가 올라감에 따라 H₂O의 휘발에 의해 감소하여 1000°C까지는 미약하게나마 존재를 하나 1200°C의 spectrum에서는 그 존재가 사라진다. 그리고 Na-NO의 흡수대는 600°C에서는 존재하였으나 800°C에서는 NaNO₃의 분해에 의해 역시 사라진다. 1000°C의 spectrum에서는 495 cm^{-1} 에서 흡수대가 나타나는데 이것은 Na-O의 stretching vibration에 의한 것으로 β상의 존재를 확인할 수 있는 특성 흡수대이다. pH 7과 11의 spectrum(Fig. 5, 6) 또한 pH 3의 경우와 거의 동일하지만 산성 용액에서의 OH에 의한 흡수대가 열기성보다 크게 나타난다. 이는 가수분해과정에서 pH의 증가에 따라 $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 전환이 일어나기 때문이라고 생각되고, 또한 1470 cm^{-1} 의 흡수대는 산성에서의 경우가 열기성에서의 경우보다 더 큰 흡수대가 나타나는데, 이 이유는 pH의 조절시 산성 쪽에 HNO₃의 첨가제가 많이 들어가 NaNO₃의 결합이 더 많기 때문이라고 생각된다.

pH 3 용액으로부터 얻은 시료의 X선 회절분석을 Fig 7

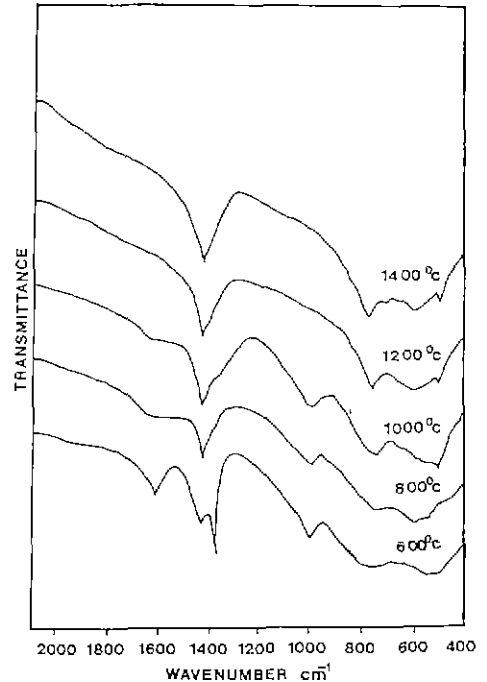


Fig. 6. IR spectra of samples obtained from pH 11 solutions and heat-treated at various temperatures.

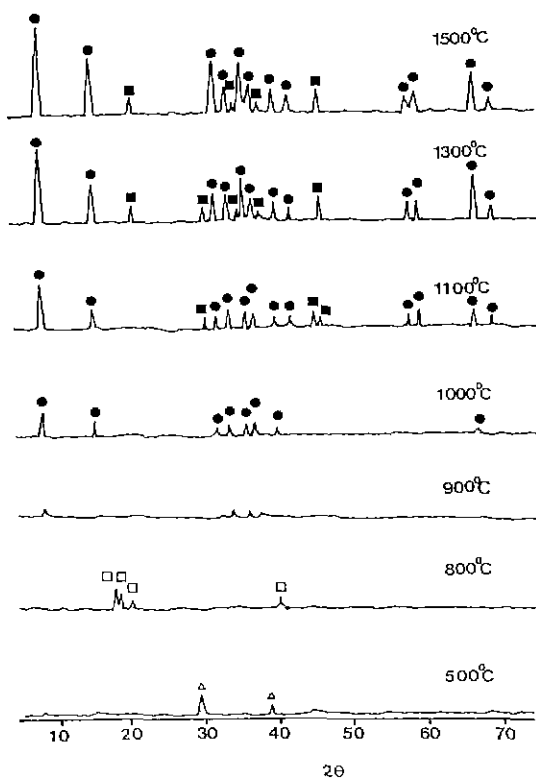


Fig. 7. Beta'' ratio of samples in various temperature. Δ NaNO_3 , \square ρ - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, \bullet β - Al_2O_3 , \blacksquare β'' - Al_2O_3

에 나타내었다. pH 3의 경우 500°C에서 열처리한 시료의 X선 회절분석에서 NaNO_3 의 결정상에 의한 peak가 검출되었고 이 peak는 온도가 올라감에 따른 NaNO_3 의 분해에 의해 사라진다. 800°C 열처리 후의 X선 회절분석에서는 ρ - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 결정상의 peak¹⁵⁾가 검출되었다. 이 peak 역시 온도가 올라감에 따라 OH기의 휘발에 의해 사라진다. 계속된 승온에 따라 1000°C에서 최초로 β - Al_2O_3 의 단일상에 의한 peak¹⁶⁾가 나타나고, 1100°C에서는 β'' - Al_2O_3 의 peak¹⁷⁾가 검출되었다. β -와 β'' - Al_2O_3 의 X선 회절상의 구분은 두상의 peak가 중첩되는 부분이 많음으로 각각의 peak가 분리되어 나타나는 $I_{\beta(010)}$ 과 $I_{\beta''(2010)}$ 를 각각의 특성 peak로서 구별하였다. 위의 특성 peak를 이용하여 식(1)으로서 각 pH의 온도에 따른 β'' 의 분율을 Fig. 10에 나타내었다.

$$\beta'' = \frac{I_{\beta''(2010)}}{I_{\beta''(2010)} + 1.14I_{\beta(010)}} \quad (1)$$

이 β'' - Al_2O_3 의 peak는 1300°C에서 최대로 되었다가

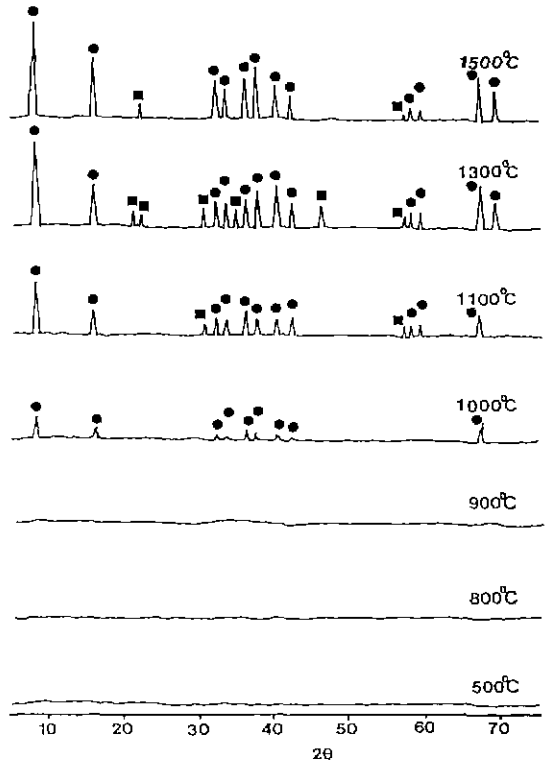


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples obtained from pH 3 solutions and heat-treated at various temperatures. \bullet β - Al_2O_3 , \blacksquare β'' - Al_2O_3

Na의 휘발에 의해 1500°C에서는 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만 β - Al_2O_3 의 peak는 승온에 따라 계속적으로 증가한다. pH 7의 경우는 Fig. 8에 나타내었다. 이 경우는 pH 3에서 1000°C 미만에서 나타나는 결정 peak들은 나타나지 않았고, 1000°C 이상에서는 pH 3과 별 차이가 없었으나, 1500°C에서의 β'' - Al_2O_3 의 peak의 잔존의 정도와 세기에서는 다소의 차이가 보였다. pH 11의 X선 회절분석은 Fig. 9에 나타내었다. pH 11의 경우도 pH 7과 별 차이가 없으나 1000°C에서의 peak가 β - Al_2O_3 의 단일 peak이긴 하지만 peak의 세기에서는 pH 7보다도 약하다. 이것으로 보아 pH가 증가할수록 결정의 성장 온도가 높고, 결정성장속도가 느린 것으로 보인다. pH 3, 7 그리고 11의 1500°C의 peak를 비교하면 pH 3의 경우가 β'' - Al_2O_3 의 peak의 잔존정도가 가장 많고 세기가 가장 큰 것으로 보아 β'' - Al_2O_3 의 잔존량이 가장 많은 것으로 보인다. 따라서 산성영역에서 합성한 시료가 승온에 따른 Na의 휘발이 최소화되는 것 같다. 이 이유는 산성영역의

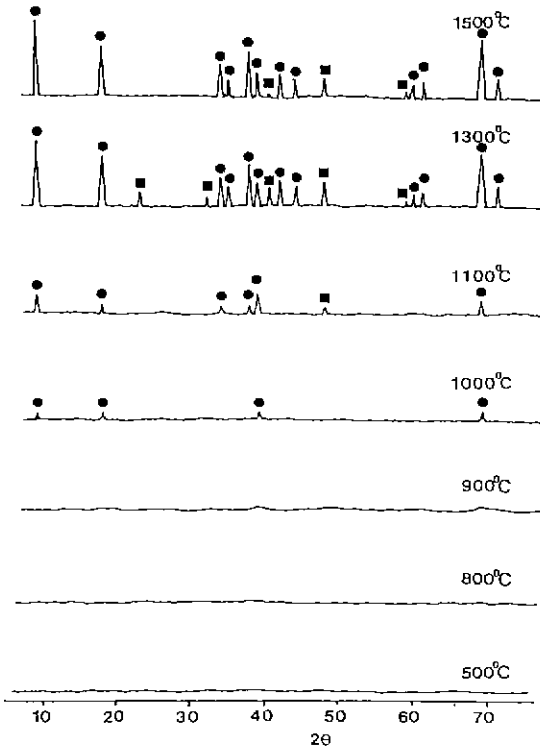


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of samples obtained from pH 7 solutions and heat-treated at various temperatures.

● β - Al_2O_3 , ■ β'' - Al_2O_3

용액은 clear sol을 형성하여 원소들 간의 균질한 분산이 이루어져 각각의 원소들간에 결합이 잘 형성됨에 따라 서로간의 반응이 잘 일어나 고온에서의 Na의 휘발을 최소화시키는 것 같다.

분말형상 및 미세구조는 spray dry된 시료, 800°C에서 열처리한 것 및 1650°C에서 소결한 것을 관찰하였다.

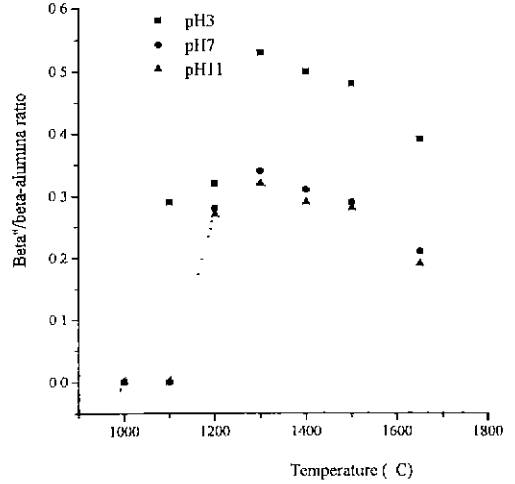


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of samples obtained from pH 11 solutions and heat-treated at various temperatures.

우선 spray dry된 green powder의 경우를 Fig. 11에 나타내었다. pH 3의 경우 입자의 평균입경은 약 2.27 μm 였고, pH 7의 경우는 약 3.12 μm 정도이고 pH 11의 경우는 약 3.19 μm 정도였다. 이와같은 spray dry된 시료에서의 입경차이는 애초의 sol 상태에서부터 원인이 있는 것으로 판단된다. pH 3의 경우는 중성, 염기성과는 달리 clear sol을 형성한다. 그리고 pH 7, 11의 경우는 침전에 의한 현탁액이 생성된다. 이로부터 spray dry 하였을 때, pH 3의 경우는 아주 미세한 분말이 형성된다. 이것은 sol에 형성된 반응물의 분산정도와 크기 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 800°C에서 열처리한 경우의 SEM사진 (Fig. 12)에서 pH 3의 경우는 열처리 후에도 입자크기의 변화가 거의 없이 미세한 상태를 유지하나, pH 7 및 11의 경우는 분말입경이 약간 성장하였으며 표면이 거칠어진

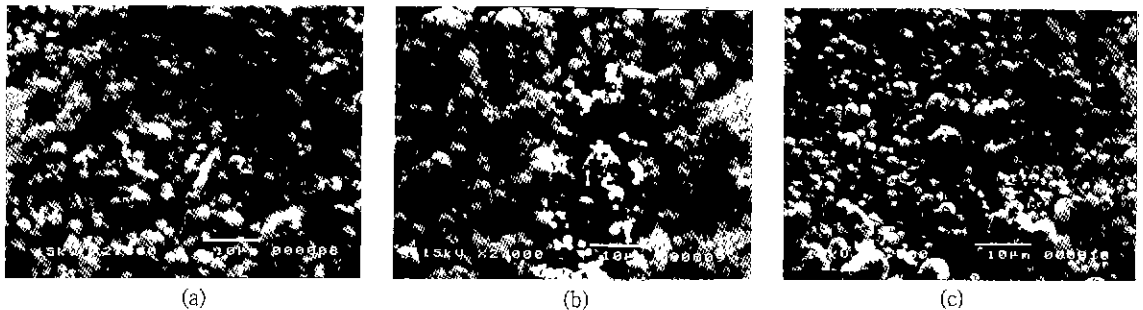


Fig. 11. SEM photographs of green powder obtained from solutions of ((a); pH 3, (b); pH 7, (c): pH 11).

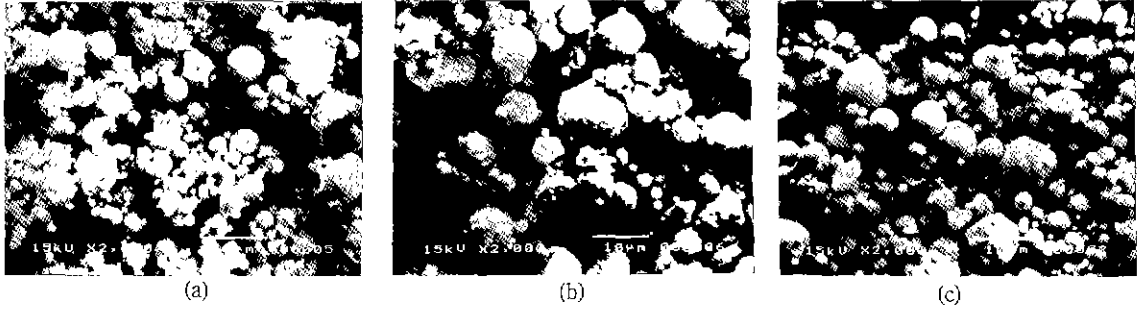


Fig. 12. SEM photographs of heat-treated powders obtained from solutions of (a); pH 3, (b); pH 7, and (c); pH 11.

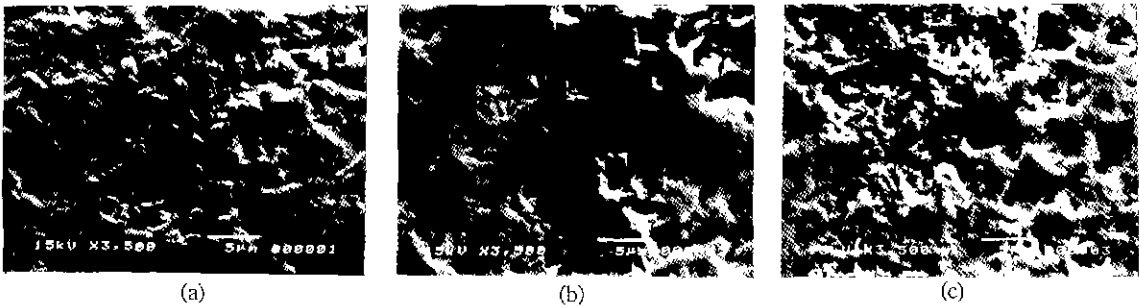


Fig. 13. SEM photographs of sintered samples obtained from solutions of (a); pH 3, (b); pH 7, and (c); pH 11.

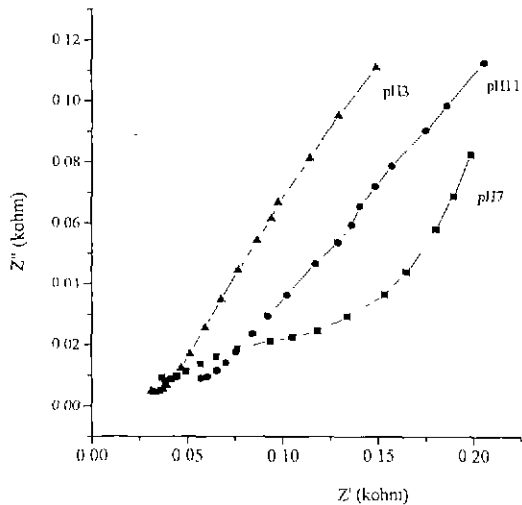


Fig. 14. Impedance spectroscopy of samples obtained from various pH solutions.

것이 관찰되어진다. 이것은 열처리시 입자의 내부에 남아있던 가스의 휘발에 따른 팽윤현상이 입자 조대화 및 표면의 거칠음을 야기하는 것으로 생각된다. 1650°C에서 소결한 경우(Fig. 13) pH 3의 밀도가 약 92.7%를 나타내

었고, pH 7과 11의 경우는 각각 약 90.4% 및 87.9% 정도를 나타내었다. 이것은 800°C에서 열처리한 분말상태에서 기인하는 것으로 생각된다. 입경이 큰 분말의 성형시 입자간의 접촉공간 사이에 충전이 떨어져서 소결 후에도 그 공간이 기공으로 계속 존재하는 것으로 보인다. 또한 β''/β' 의 비에서도 알 수 있듯이 pH 7, 11의 경우는 소결이 진행됨에 따라 Na의 휘발이 많아져 시편의 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 이것은 소결시편의 SEM사진에서 나타나는 기공분포로서도 알 수 있었는데, 소결시편의 가장자리쪽에 기공이 많이 존재하기 때문에 소결시 Na의 휘발이 있었다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 소결시편의 전기전도성

각각의 pH별 시편을 앞에 설명한 열처리 방법으로 1650°C까지 온도를 상승시켜 0.5시간 동안 소결을 진행하였다. 이와 같이 소결한 시편을 표면처리를 하고 전극을 도포한 후 impedance analyser로 측정하였다. 측정된 전기전도성을 각 pH별로 Fig. 14에 나타내었다. pH 3의 경우 10 Hz에서 약 $6.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이고, pH 7의 경우는 $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 정도이며 pH 11의 경우는 $4.76 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로서 pH 3의 소결시편이 가장 높은 전기전도성을 나타내었는데 그 이유로는 pH 3 시편의 높은

소결밀도에 기인하는 것으로 추측된다. 소결밀도가 높을수록 ion이 지나가는 통로는 연속성을 가져 전도도를 높이며, 기공을 함유하는 경우는 기공자체가 ion 전도의 barrier의 역할을 하여 전도도 감소를 초래하기 때문이다. 따라서 고체전해질로서의 β - Al_2O_3 를 제조시 green powder의 중요성이 다시 한번 나타나며, 소결의 결과에 따라 물성의 차이가 많이 남을 알 수 있다. 다른 한가지의 이유는 pH 3 시편의 β 상분율이 가장 높아 전도도에 영향을 미치는 운반자의 수가 상대적으로 많았기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Aluminum isopropoxide와 수산화나트륨용액의 가수분해에 의해 β - Al_2O_3 를 제조할 수 있었으며 각 pH에서 얻어진 분말들의 반응 및 결정화과정은 다음과 같다.

1. 산성영역에서는 가수분해 후 clear sol이 형성된 반면에, 중성 및 염기성 영역에서는 가수분해 후 분말 침전에 의한 현탁액이 형성되었다.
2. pH 3 용액으로부터 얻어진 분말은 NaNO_3 의 결정화 및 분해(500°C), ρ - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 결정화 및 분해(800°C)등의 복잡한 과정을 거쳐 β - Al_2O_3 , β' - Al_2O_3 로의 결정화가 진행되었다.
3. pH 3 용액으로부터 얻어진 분말은 다른 분말보다 1000°C에서 충분한 결정화가 진행되어 pH 7, 11보다 β - Al_2O_3 의 X선 회절분석 peak의 세기가 크다.
4. β' - Al_2O_3 는 1100°C 부근에서 출현하였으며, 특히 pH 3 용액으로부터 얻어진 시료에서는 다른 pH의 시료에서보다 1500°C 열처리 후 많은 양이 잔존하였다.
5. pH 3에서 얻은 시편의 소결밀도는 92.7%로 가장 높았으며, pH가 증가함에 따라 소결밀도는 감소하였다.
6. pH 3에서 얻은 전기전도성 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (10 kHz)이 가장 높았으며 pH가 증가함에 따라 전도도는 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 1994년 교육부 학술진흥재단(신소재부분)의 지원에 의해 이루어진 것으로 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. Stevens and J.G.P. Binner, "Review Structure, Properties and Production of β -alumina," *J. Mat. Sci.*, **19**, 695-715 (1984).
2. S. Yamaguchi and A. Imai, "Review on Sodium Ion Conductors and Their Applications," *Bulletin of Ceramic Society of Japan.*, **27**(2), 122-127 (1992).
3. P.E.D. Morgan, "Low Temperature Synthetic Studies of Beta-Aluminas," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 235-242 (1976).
4. B.E. Yoldas and D.P. Partlow, "Formation of Continuous Beta Alumina Films and Coating at Low Temperatures," *J. Am. Ceram. Bull.*, **59**(6), 640-642 (1980).
5. T.S. Tseng, H.M. Tsai and T.M. Uen, "Sinterability of Iron-doped β' -alumina Powders Obtained Gel-driven and Solution-drying process," *J. Mat. Sci. Letter.*, **5**(2), 433-435 (1986).
6. K. Terabe, S. Yamaguchi, A. Imai and Y. Iguchi, "Crystallization of β , β' -Alumina Precursor Prepared from Metal Alkoxide," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **99**(7), 567-573 (1991).
7. Y. Hirata, S.Y. Lee, K. Shimata and Y. Ishihara, "Characterization and Sintering of MgO-Doped β -Alumina Powder Prepared by the Hydrolysis of Metal Alkoxides," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **98**(7), 630-638 (1990).
8. C.J. Brinker and G.W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, pp. 47-49, Academic Press. INC., New York, 1989.
9. C.J. Brinker and G.W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, pp. 357-373, Academic Press. INC., New York, 1989.
10. Toshio Maki and Sumio Sakka, "Preparation of Beta-Alumina Fibers by Sol-Gel Method," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **97**(10), 1082-1086 (1989).
11. A.G. Elliot and R.A. Huggins, "Phases in the System NaAlO_2 - Al_2O_3 ," *J. Am Ceram Soc.*, **58**(11-12), 497-500 (1975).
12. 공용식, 문종수, 이서우, "금속알루미늄사이드로부터 β -Alumina의 제조," *요업학회지*, **25**(2), 136-142 (1988).
13. R.A. Nyquist and R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press. INC., London, 1991.
14. Aluminum Oxide hydrate: Sodium, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 29-1165.
15. Aluminum Oxide, β - Al_2O_3 , JCPDS Card No. 10-414
16. Aluminum Oxide: Sodium, NaAl_3O_8 , JCPDS Card No. 19-1173.