

β -Al₂O₃ 의 제조 및 전기전도도

송효일 · 김응수 · 윤기현
연세대학교 공과대학 요영공학과
(1985년 9월 9일 접수)

Preparation and Electrical Conductivity of β -Al₂O₃

Hyo-Il Song, Eung-Soo Kim and Ki-Hyun Yoon
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University
(Received September 9, 1985)

ABSTRACT

The preparation and electrical conductivity of β -Al₂O₃ are investigated as a function of Na₂O content from theoretical composition of β -Al₂O₃ to that of β'' -Al₂O₃.

β -Al₂O₃, β'' -Al₂O₃, α -Al₂O₃ and γ -NaAlO₂ phases appear in the calcined powder at 1250°C for 2 hours.

The majority phase is β -Al₂O₃ in sintered specimens at 1550°C and 1650°C for 30 mins, respectively, and γ -NaAlO₂ phase also exists when Na₂O content is over 10.39 w/o. γ -NaAlO₂ phase does not affect the grain growth of β -Al₂O₃ in sintering at 1550°C, but acts as a reactive liquid for the abnormal grain growth of β -Al₂O₃ in sintering at 1650°C. The electrical conduction of β -Al₂O₃ is predominated by Na⁻ ion. Contribution of ionic conductivity to total conductivity is gradually decreased with increasing temperature at given oxygen pressure and total conductivity is increased by positive hole due to interstitial oxygen with increasing oxygen pressure.

1. 서 론

알칼리-알루미늄 이성분계 산화물중 β -Al₂O₃ 구조를 갖는 단결정과 치밀한 다결정은 이온 전도성이 매우 높은 것으로 알려진 이래^{1),2)} 에너지 저장 및 변환 기구로써 산화물 고체 전해질을 사용하는 고체 전지는 에너지의 효율적인 이용을 위해 load leveling system 등 응용에 많은 잠재력을 갖고 있을 뿐만 아니라 특히 전기 자동차의 무공해 동력원으로써 이용될 전망이다.^{3),4)}

높고 빠른 이온 전도성과 낮은 전자 전도성, 강한 내화학적 및 열적, 기계적 강도등 고체 전해질이 갖추어야 되는 조건⁵⁾을 만족하면서 원료면에서 풍부한 재료는 β -Al₂O₃와 β'' -Al₂O₃이다. β -Al₂O₃나 β'' -Al₂O₃는 단순히 α -Al₂O₃의 결정학적 전이에 의한 것이 아니라 Na₂O · xAl₂O₃ (5 ≤ x ≤ 11)의 비화학양론적 조성의 층상구조를 갖는 산화물이다.⁶⁾ 균일하고 미세한 β -Al₂O₃의 분말을 합성하는 것은 매우 중요하며 현재

oxalate의 공침에 의한 합성⁷⁾ 등 많은 방법이^{8),9)} 연구되고 있으나 모두 중간 생성물을 수반하므로 재열처리를 필요로 하는 경우가 있다. 또한 β -Al₂O₃는 하소나 소결시 Na₂O가 증발하게 되므로 원하는 물리적 특성을 얻기 위해서 모든 공정을 통해 Na₂O의 potential을 조절하는 것이 필수적이다. 본 실험에서는 β -Al₂O₃의 이론조성(Na₂O : Al₂O₃ = 1 : 11)에서 β'' -Al₂O₃의 이론조성(Na₂O : Al₂O₃ = 1 : 5) 보다 넓은 범위에서 Na₂O의 첨가량을 변화시키면서 고상 반응을 통해 하소한 후 분말의 형성, 소결전후에 존재하는 상을 고찰하였다. 또한 β -Al₂O₃ 전해질의 수명과 밀접한 관계가 있는 퇴화의 한 원인으로 알려진 전자성 전도기구를 이온성 전도도와 연관시켜 논하고자 한다.

2. 실험

β -Al₂O₃의 합성에 사용한 출발물질은 α -Al₂O₃(R C-172 DBM, Reynold Chemistry Co., U. S. A)로 α

-상이 92 w/o이며 입자의 평균크기는 0.65 μm 였으며 특급시약의 Na₂CO₃ (Junsei Chem. Co., Jpn)을 사용하였다. α-Al₂O₃와 Na₂CO₃를 Table 1과 같은 조성으로 칭량하여 고순도 알루미늄 ball을 사용하여 mixing agent로 ethyl-alcohol과 함께 혼합하고 1250 °C에서 2시간 동안 하소하였다.

Table 1. Composition of Specimens.

material sample	α-Al ₂ O ₃	Na ₂ O
1	93.33 w/o	6.67 w/o
2	92.39	7.61
3	91.46	8.54
4	90.53	9.47
5	89.60	10.40
6	88.67	11.33
7	87.74	12.26
8	86.81	13.19

합성된 시료를 취급이 용이하도록 단동식 유압성형기 (Carver lab. Co., U. S. A)로 1차 성형하고 제차 25,000 psi로 등압성형 (Autoclave. Ip6, U. S. A) 하였다. 성형된 시편은 알루미늄 도가니에 넣고 소결시 Na₂O의 potential을 유지하기 위해 시편과 같은 조성으로 합성한 분말로 주위를 덮은 다음 MoSi₂ 발열체를 사용한 전기로에서 승온속도 700°C/hr로 1550°C와 1650°C에서 각각 30분씩 소결하였다. 존재하는 상은 X-선 회절분석 (Rigaku, Jpn.)의 step scan. 방법을 이용하였으며 분말의 형상은 acetone에 분산시킨후 채취하여 TEM (H-600 Hitachi Co., Jpn.)으로 관찰하였다.

미세구조는 표면을 연마한 후 짧은 85% H₃PO₄ 용액에서 10~30초 동안 etching하여 금속현미경 (Type 104 Nikon Co., Jpn.)과 SEM (H-600 Hitachi Co., Jpn.)으로 관찰하였다.

산소분압 및 온도에 따른 직류 전기 전도도 측정 및 회로는 Fig. 1과 같다. 산소분압 조절과 전기전도도의 측정방법은 이미 발표된 저자의 문헌에¹⁰⁾ 상술되어 있으며 전기전도도의 계산은 Valdes식을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

β-Al₂O₃, β''-Al₂O₃ 및 γ-NaAlO₂는 모두 육방정으로 결정구조가 유사한 비화학양론적 화합물이므로¹¹⁾ X-선 회절에 의한 정량분석을 위해 표준시료를 얻

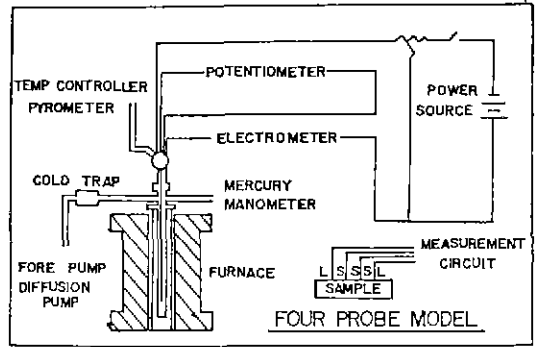


Fig. 1. Schematic drawing of four probe measurement assembly and measurement circuitry.

기 어렵다. 따라서 정성적인 방법이지만 존재하는 상의 상대비는 X-선 회절분석의 step scan. 방법에 의해 구할수 있다. β-Al₂O₃, β''-Al₂O₃ 및 γ-NaAlO₂의 X-선 특성 peak는 거의 중복되어 나타나므로 특성 peak가 분리되어 나오는 면 즉 β-Al₂O₃의 경우 (012), (017), (026)면을, β''-Al₂O₃는 (1011), (2010)면을 γ-NaAlO₂의 경우 (102)면을 택하여 step scan.에 의해 각 면의 특성 peak intensity를 구하고 세 종류 상의 결정구조가 유사하여 X-선 회절 특성 peak중 가장 강한 peak의 intensity가 같다는 가정하에 각 상의 intensity를 비교하므로써 다음과 같이 나타낼 수 있다. 예를 들면 β-Al₂O₃의 경우

$$\beta\% = \frac{(I_{\beta 30} \times \frac{10}{3} + I_{\beta 35} \times \frac{10}{5.5} + I_{\beta 55} \times \frac{10}{3.5}) \times \frac{1}{3}}{\left[(I_{\alpha 90} \times \frac{10}{9} + I_{\alpha 100}) \times \frac{1}{2} + (I_{\beta 30} \times \frac{10}{3} + I_{\beta 55} \times \frac{10}{5.5} + I_{\beta 35} \times \frac{10}{3.5}) \times \frac{1}{3} + \frac{10}{5.5} + I_{\beta 35} \times \frac{10}{3.5} \right] \times \frac{1}{3} + I_{\gamma 100} + (I_{\beta'' 40} \times \frac{10}{4} + I_{\beta'' 80} \times \frac{10}{8}) \times \frac{1}{2} \right]}$$

여기서 I_{α90}, I_{α100}; α-Al₂O₃의 90 및 100%에 해당하는 특성 peak의 intensity.

I_{β30}, I_{β35}, I_{β55}; β-Al₂O₃의 30, 35 및 55%에 해당하는 특성 peak의 intensity.

I_{γ100}; γ-NaAlO₂의 100%에 해당하는 특성 peak의 intensity.

$I_{\beta'' 40}, I_{\beta'' 80}$; β'' -Al₂O₃의 40 및 80%에 해당하는 특성 peak의 intensity.

또한 β'' -Al₂O₃와 γ -NaAlO₂의 특성 peak는 증폭되므로 γ -NaAlO₂의 (012)면의 특성 peak가 나타나면 $I_{\beta'' 40}$ 은 $I_{\beta'' 40} \times 4 / 13$ 으로 $I_{\beta'' 80} \times 85 / 165$ 로 보정하였다. 이렇게 하여 하소 및 소결한 후 NaO의 첨가량에 따른 상대 존재비의 변화는 Fig. 2, 3 및 4와 같다.

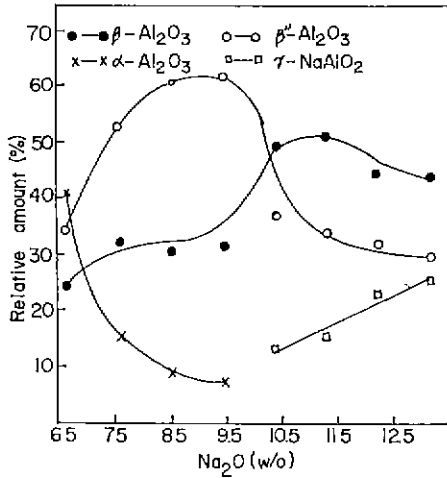


Fig. 2. Relative amounts as a function of Na₂O content for calcined powder at 1250°C for 2hrs.

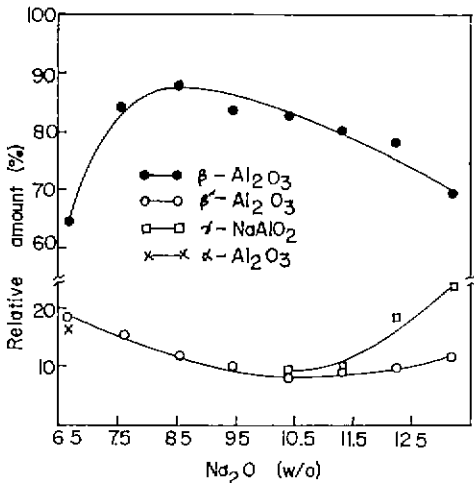


Fig. 3. Relative amounts as a function of Na₂O content for the specimens sintered at 1550°C for 30 mins.

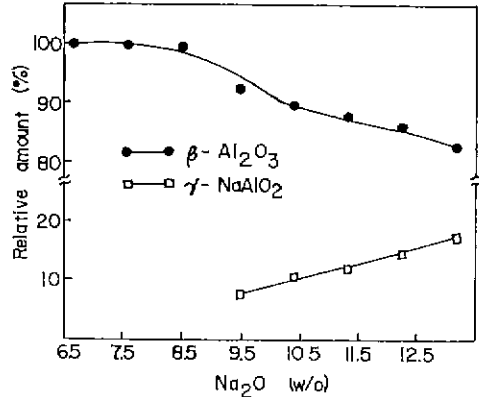


Fig. 4. Relative amounts as a function of Na₂O content for the specimens sintered at 1650°C for 30 mins.

1250°C에서 2시간 동안 하소한 경우 Na₂O의 첨가량이 증가함에 따라 β -Al₂O₃는 11.33w/o 까지 증가하다 감소하며 β'' -Al₂O₃의 경우 9.47w/o 까지 증가하다 감소하는 경향을 보이며 α -Al₂O₃는 급격히 감소하다 10.39 w/o 이상부터는 X-선 회절 분석의 정확도 범위에서는 발견할 수 없었으며 이 조성부터 γ -NaAlO₂가 생성되기 시작하여 첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보인다. 이는 실험에서 백한조성이 Na₂O와 α -Al₂O₃의 몰비로 1:1을 만족시키지 못하므로 부분적으로 γ -NaAlO₂를 생성하게 되고 Na₂O의 화학적 Potential이 불균질이므로 γ -NaAlO₂로부터 Na₂O가 증발하면서 γ -NaAlO₂는 β'' -Al₂O₃로 전이하게 된다. 이때 증발되는 Na₂O는 미반응의 상태로 남아있는 α -Al₂O₃와 반응하여 β -Al₂O₃ 혹은 β'' -Al₂O₃를 생성하게 되어 Fig. 2와 같은 결과를 가져왔다 Fig. 3에서 보는 바와 같이 1550°C에서 30분간 소결한 경우는 1250°C에서 2시간 하소한 경우(Fig. 2)에 비해 β'' -Al₂O₃의 양은 현저히 감소한 반면 β -Al₂O₃ 양은 증가하였다. 또한 Na₂O를 6.67w/o 첨가한 경우 미반응의 α -Al₂O₃가 존재함을 알 수 있고 Na₂O가 10.39w/o 이상 첨가되면 첨가량이 증가함에 따라 γ -NaAlO₂가 증가함을 알 수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 1650°C에서 소결한 경우 β'' -Al₂O₃는 존재하지 않음을 알 수 있고 1550°C의 경우(Fig. 3)에 비해 γ -NaAlO₂가 생성되기 시작하는 Na₂O의 첨가량이 9.47w/o로 낮아졌다. 1500°C 이상의 온도에서 β'' -Al₂O₃는 β -Al₂O₃와 γ -NaAlO₂로 분해되고 β'' -Al₂O₃에서 β -Al₂O₃로의 전이는 1차 반응기구로 Al³⁺이온의 확산이 전이속도를 결정하므로 매우 느리다

고 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 1550°C에서 소결한 경우 β'' -Al₂O₃는 첨가량 전 조성범위에서 존재하지만 1650°C의 경우 β'' -Al₂O₃가 β -Al₂O₃와 γ -NaAlO₂로 분해됨에 따라 β'' -Al₂O₃는 존재하지 않고 Na₂O의 첨가량이 9.47w/o부터 γ -NaAlO₂가 나타나기 시작하는 것은 알 수 있다.

Na₂O가 10.40 w/o 첨가된 시료를 하소한 후 16시간동안 ball-milling 하여 TEM으로 관찰한 분말의 morphology와 전자회절 pattern은 Fig. 5에 도시하였으며 입자의 크기는 0.5~1 μ m내외이고 판상임을 알 수 있다. 이러한 판상의 한 부분을 택하여 전자회절시켜 분석결과(Table 2) β -Al₂O₃임을 확인하였다.

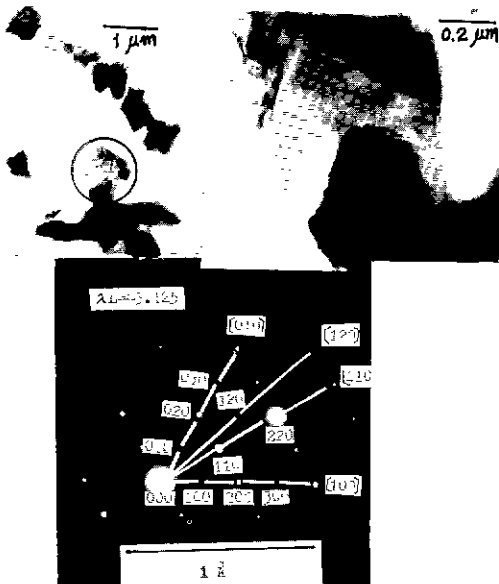


Fig. 5. TEM photographs and diffraction patterns of the powder (89.60 w/o Al₂O₃, 10.40 w/o Na₂O) calcined at 1250°C for 2 hrs.

Fig. 6은 1550°C와 1650°C에서 소결한 시편의 밀도변화를 나타낸 것으로 1550°C의 경우 Na₂O의 첨가량이 6.67w/o일때 큰 밀도는 β -Al₂O₃나 β'' -Al₂O₃의 이론밀도(3.25 g/cm³)보다 큰 이론밀도를 갖는 α -Al₂O₃(3.9 g/cm³)가 존재하기 때문이며 Na₂O가 9.47w/o 이상 첨가되면 밀도가 오히려 감소하는 것은 이론밀도가 2.24 g/cm³인 γ -NaAlO₂의 양이 증가하기 때문이며 이는 Fig. 3의 X-선 회절 분석결과 이 조성부터 γ -NaAlO₂가 생성되기 시작하여 증가하는 것과 일치한다. 한편 1650°C의 경우 밀도가 증가하다 감소하는데 Na₂O가 첨가됨에 따라 X

Table 2. Observed and Calculated Values of Diffracted Pattern of β -alumina.

(a)

observed					JCPDS 25-775	
direction	period	D (mm)	r (mm)	d (Å)	d (Å)	hkl
110	4	64.0	16.0	2.820	2.797	110
010	8	74.0	9.25	2.439	2.421	020
120	2	48.5	24.25	1.861	1.831	120

$\lambda L = 45.125$

(b)

θ	$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	interplanar angles	
			observed	calculated
θ_1	100	010	60	60
θ_2	100	120	30	30
θ_3	100	110	19.0	19.1

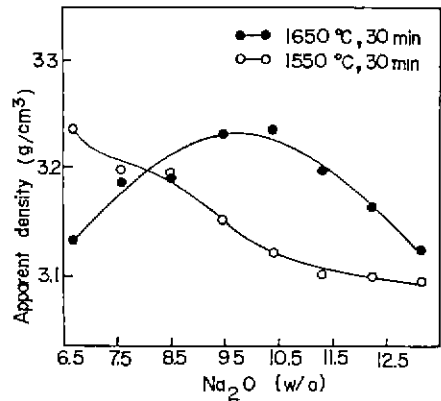


Fig. 6. Apparent density as a function of Na₂O content for sintered specimens.

-선 회절분석으로는 감지할 수 없지만 공융온도가 1585°C인 δ -NaAlO₂가 액상으로 케재되어 소결성을 증대시킨 결과이다. Fig. 8의 미세구조 관찰에서도 Na₂O의 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장된 것을 볼 수 있다. 그러나 첨가량이 10.40w/o 이상에서는 오히려 감소하는데 이는 1550°C의 경우와 마찬가지로 이론밀도가 작은 γ -NaAlO₂의 생성량이 증가하기 때문이다.

Fig. 7과 8은 소결시편의 표면 미세구조로 모두 침상의 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있고 1550°C의 경우 Na₂O의 첨가량에 따라 결정립의 크기는 별다른 변화를 볼 수 없는 반면 1650°C의 경우 Na₂O

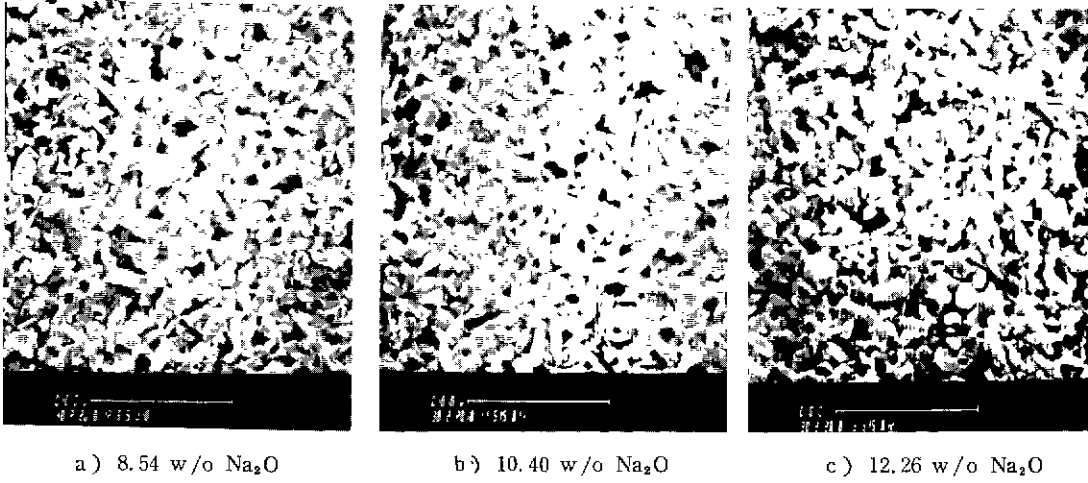


Fig. 7. SEM photographs of surface of sintered specimens at 1550°C for 30mins.

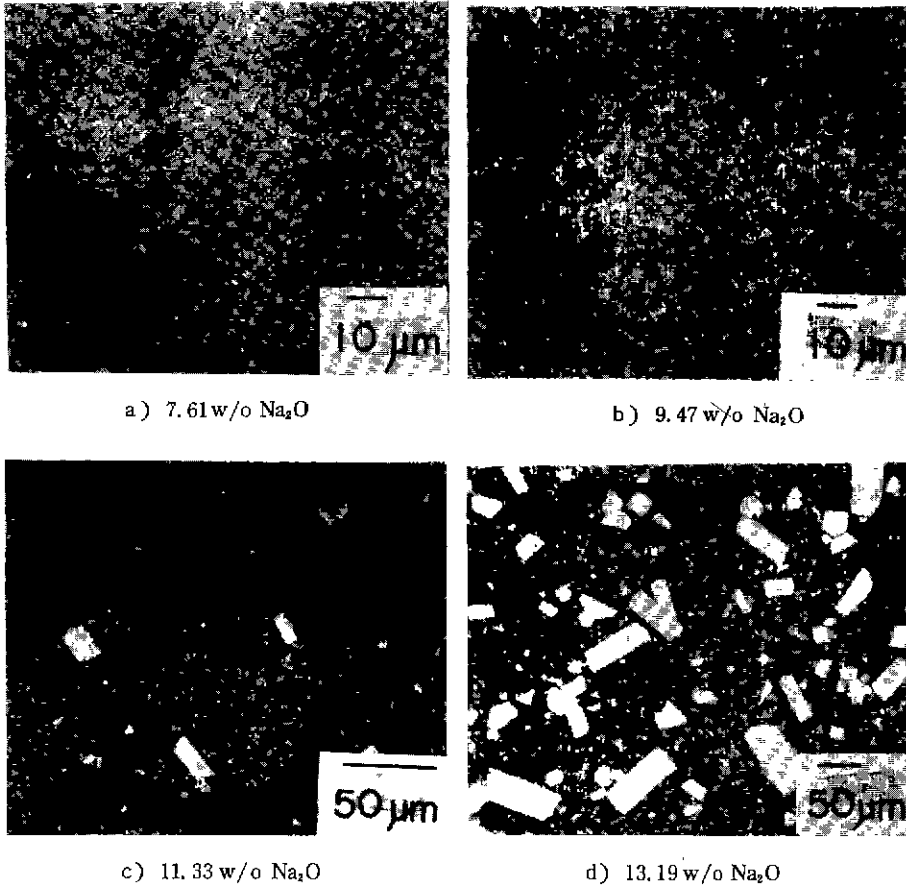


Fig. 8. Metallurgical microscope photographs of surface of the specimens sintered at 1650°C for 30mins.

첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장된 것을 알 수 있으며 Na_2O 의 첨가량이 10.40 w/o 이상이면 과대하게 성장되는 결정립을 볼 수 있다. 이는 공용온도가 1585°C인 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 가 1650°C의 경우 온도에 따른 열적효과와 함께 활성화의 액상으로 작용하여 소결성을 증대시킨 결과이며 Na_2O 의 첨가량이 작을 경우 X-선 회절분석으로는 $\gamma\text{-NaAlO}_2$ 를 감지할 수 없지만 결정립의 크기가 증가되는 것으로 보아 미량 존재하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 소결시편의 Na_2O 첨가량에 따른 상온 저항의 변화를 나타낸 것이다. 1550°C에서 소결된 시편의 저항이 1650°C의 경우보다 작으며 두 경우 모두 Na_2O 의 첨가량이 증가함에 따라 저항은 감소한다. 다결정 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전기적 저항은 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상과 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상의 존재비와 결정립계의 저항, 미세구조 특히 결정립의 크기와 밀도 등에 의해 결정된다.¹⁹⁾ 1550°C의 경우 저항은 Na_2O 의 첨가량 전조성 범위에서 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 10~20% 존재하므로 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 존재와 함께 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전도면에 위치하는 Na^+ 이온의 농도와¹¹⁾ 결정립계의 효과에¹⁵⁾ 의하여 결정되었으며 1650°C의 경우는 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 의 존재로 생성된 역상이 결정립계에 큰 저항을 갖게 하는 효과를 나타내어 1550°C 경우보다 큰 저항값을 나타냈으며 같은 열처리 온도에서는 Na_2O 의 첨가량 증가가 전도면에 있는 Na^+ 이온의 농도를 증가시켜 저항감소의 효과를 가져왔다.

일정한 산소분압 1atm에서 공급전압을 5 Volt로 유지하였을때 여러 온도에서 시간에 따른 전기 전도도의 변화는 Fig. 10과 같다. 200°C의 경우 전기

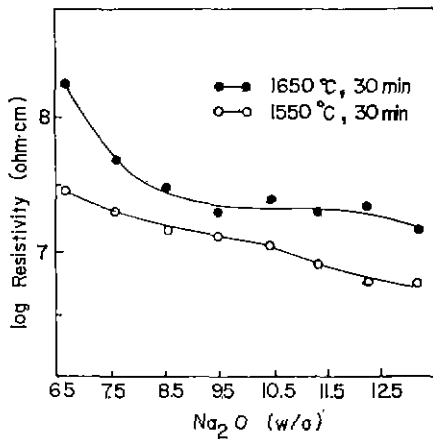


Fig. 9. Resistivity as a function of Na_2O content for sintered specimens.

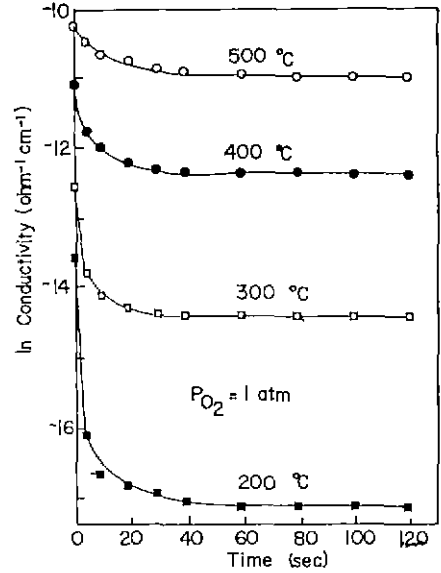


Fig. 10. Time dependence of conductivity of sintered specimens (8.54 w/o Na_2O) at 1650°C for 30mins.

전도도는 초기에는 이온성 전도 기여 부분에 크게 영향을 받으나 시간이 증가함에 따라 이온성 전도 기여 부분은 급격히 감소하고 전체 전기 전도도는 주로 전자성 전도도에 의존한다. 온도가 증가함에 따라 전체 전기 전도도에 기여하는 이온성 전기 전도도는 더욱 더 감소한다. 시간이 경과함에 따라 Na^+ 이온의 이동으로 인한 Polarization 효과로 인하여 이온성 전도도가 급격히 감소한다.¹¹⁾ 그러나 전자성 전도도는 시간의 변화에 따라 크게 영향을 받지 않는다. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 높은 이온 전도성뿐만 아니라 그 값은 작으나 무시할 수 없는 전자 전도성으로 인하여 전해질 수명을 단축시키는 degradation의 원인이 되고 있다.¹⁸⁾ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 Na^+ 이온에 의해 전기 전도가 주로 이루어지지만 Na^+ 이온에 대한 blocking 전극을 사용하고 전기적 potential을 인가하던 양극쪽에 Na^+ 이온의 depletion layer가 형성되어 전체 전기 전도도 중에서 이온에 의한 전기 전도는 현저히 감소하면서 전자나 정공에 의한 전기 전도의 영향은 증가하게 된다. 이와 같은 depletion layer의 형성은 Hooper¹⁴⁾가 양극으로써 blocking 전극을 사용하여 breakdown 실험결과 양극 근처에 형성된 Na^+ 이온의 depletion layer에 의해 breakdown이 일어남을 밝혔으며 또한 Na^+ 이온을 공급할 수 있는 전극을 사용한 경우에는 breakdown을 발견할 수 없었다고 보고했다.

본 실험의 경우 blocking 전극을 사용하면 양극쪽에 Na⁺ 이온의 depletion layer 를 형성함과 동시에 β -Al₂O₃ 내부에 Na⁺ 이온의 농도구배가 생기게 된다. 이때 β -Al₂O₃의 전기 화학적 potential은 다음식¹⁶⁾으로 표시된다.

$$\eta = \mu + zF\phi \dots\dots\dots (3)$$

여기서 μ : 화학적 potential

ϕ : electrostatic potential

따라서 전기적 potential이 인가되면 Na⁺이온의 화학적 potential은 local electrostatic potential에 반대부호로 작용하게 되어 Na⁺이온의 전기 화학적 potential은 감소하게 되어 이온에 의한 전기 전도는 감소하게 된다. 또한 음극으로 이동한 Na⁺이온은 주위의 산소와 반응하여 음극주위에 Na₂O층을 형성하게 될 것이므로 온도가 증가함에 따라 형성되는 Na₂O층은 증가하여 전류의 흐름을 감소시키는 장벽 역할을 하게 되므로 이온에 의한 전도의 기여는 감소하게 된다. 한편 전체 전기 전도도의 증가는 열적효과로 인한 전하운반자(정공)의 이동도 증가에 따른 결과이다.

Fig. 11은 200°C에서 여러 산소분압과 시간에 따른 전기 전도도를 나타낸 것이다. 산소분압이 낮아짐에 따라 전기 전도도의 감소하는 정도가 급격히 둔화됨과 동시에 낮은 값을 갖는다. 또한 시간에 따른 전기 전도도의 변화형태는 산소분압에 크게 의존하지 않

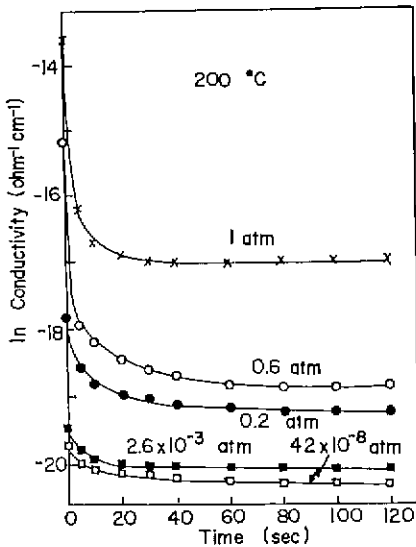


Fig. 11. Time dependence of conductivity of sintered specimens (8.54 w/o Na₂O) at 1650°C for 30mins.

는다. Roth¹⁷⁾ 등에 따르면 β -Al₂O₃에 과다의 Na⁺ 이온이 존재할 경우 전하보상은 틸제형 산소(O_i^{''}) 나 알루미늄 공위(V_{Al}^{'''}) 및 Al³⁺ 이온이 +2 혹은 +1의 원자가를 갖는 이온으로 치환되면서 이루어지고 본 실험의 경우 Mg나 Li와 같은 이온을 첨가하지 않았으므로 세번째 경우는 무시할 수 있다. 이와 같은 전하 보상을 위한 Roth가 제시한 결합 격자구조는 Fig. 12와 같다.

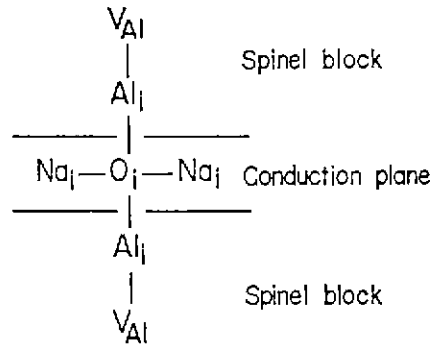
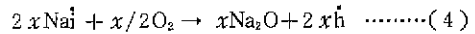


Fig. 12. Schematic representation of "Roth defect"

전기장에 의해 Na⁺ 이온이 음극으로 이동하면 주위의 산소와 반응하여 다음식과 같이 정공을 발생시킨다



결국 산소분압이 높은 경우 음극에서의 산화반응이 매우 빠른 속도로 진행되므로 초기에 높은 전기 전도도를 갖게되고 생성되는 Na₂O층의 증가로 이온에 의한 전도는 감소하는 반면 정공의 증가로 시간이 흐른 후에도 높은 전기 전도도를 갖게 된다. 또한 산소분압이 낮은 경우는 식(4)의 반응속도가 느려 Na⁺ 이온에 의한 전도가 전체 전기 전도도에 기여하는 정도가 작게 되고 전기 전도도도 낮은 값을 갖게 된다.

4. 결론

1) 1250°C에서 2시간 동안 하소한 시료는 β -Al₂O₃와 β'' -Al₂O₃가 주된 상이며 Na₂O첨가량이 10.40 w/o 이상부터는 γ -NaAlO₂가 생성되기 시작 하였으며 분말의 형상은 판상이다.

2) 1550°C에서 30분간 소결한 시편의 주된 상은 β -Al₂O₃이며 Na₂O첨가량 전 조성범위에서 10~20%의 β'' -Al₂O₃가 존재 하고 Na₂O첨가는 β -Al₂O₃ 결정립 성장에 영향을 주지 못하였다. 시편의 밀도는 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 한편 1650°C에

서 30 분간 소결한 시편은 Na_2O 첨가량 전 조성 범위에서 $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하지 않았으며 시편의 밀도는 첨가량이 10.40 w/o 까지는 증가하다 그 이상 첨가되면 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 이론밀도가 낮은 $\gamma - \text{NaAlO}_2$ 의 생성량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 소결시 활성화액상으로 작용되는 $\delta - \text{NaAlO}_2$ 로 인해 소결성이 증대되어 Na_2O 첨가량이 증가함에 따라 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정립은 성장한다.

3) $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전기 전도도는 Na_2O 의 함량이 증가함에 따라 증가한다. 또한 일정한 산소분압 하에서 온도가 증가함에 따라 그리고 일정한 온도에서 산소분압이 증가함에 따라 초기에는 이온성 전기전도도가 지배적이나 시간이 경과함에 따라 전자성 전기 전도도가 지배적이며 이러한 전자성 전기 전도도는 증가한다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단의 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCE

1. Y.F. Yao and J.T. Kummer "Ion Exchange Properties and Rates of Ionic Diffusion in β -alumina", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1967).
2. G. Yamaguchi and K. Suzuki, "Structures of Alkali Polyaluminate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 93 (1968).
3. J. T. Kummer and N. Weber, "A Sodium - Sulphur Secondary Battery"; *Soc. Automot. Eng. Trans.*, **67**, 1003 (1968).
4. D. J. Green and S. Hutchins, "Solution Spray-dried and Freeze - dried Sodium Beta - alumina Powders Preparation and Hot - pressing", *Mat. Sci. Monog.*, **6**, 964 (1980).
5. D. H. Whitmore, "Ionic and Mixed Conduction for Energy Storage and Conversion Systems", *J. Cryst. Growth.*, **39**, 160 (1977).
6. C. A. Beevers and M. A. S. Ross, "The Crystal Structure of Beta"-alumina", *Z. Krist.*, **97**, 59 (1937).
7. R. S. Gordon, "Fabrication and Characterization of $\beta'' - \text{alumina}$ Electrolyte", NSF Technical Report, Contract No. NSF - C805 (1976).
8. T. Takahashi and K. Kuwabara, " $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ Synthesis from m- Al_2O_3 ", *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 29 (1980).
9. A. Perkarsky and P. S. Nicholson, "The Relative Stability of Spray - frozen / freeze - dried $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ Powders", *Mat. Res. Bull.*, **15**, 917 (1980).
10. J. S. Choi and K. H. Yoon, "Electrical Conductivity of the Nickel Oxide - α Ferric Oxide System", *J. Phys. Chem.*, **74** (5) 1095 (1970).
11. I. Imai and M. Harata, "Ionic Conduction of Impurity Doped β -alumina Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 180 (1972).
12. J. D. Hodge, "Kinetics of the β'' to β Transformation in the System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 166 (1983).
13. R. Stevens and J. G. P. Binner, "Review Structure, Properties and Production of β -alumina", *J. Mat. Sci.*, **19**, 695 (1984).
14. A. Hopper, "Electrical Breakdown in Beta-alumina Ceramics", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **79**, 134 (1980).
15. R. W. Powers and S. P. Mitoff, "An Analysis of the Impedance of Polycrystalline Beta - alumina", *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 226 (1975).
16. T. A. Ramanarayanan in "Solid Electrolytes and their Application", ed. by E. C. Subbarao, Plenum Press, New York, p 81 (1980).
17. W. L. Roth, F. Reidinger and S. Laplaca in "Superionic Conductor", ed. by G. D. Mahan and W. L. Roth, Plenum Press, New York, p 223 (1976).
18. L. C. De Jonghe, L. Feldman and A. Beuchele, "Slow Degradation and Electron Conduction in Sodium / Beta - aluminas", *J. Mat. Sci.*, **16**, 780 (1981).