

금속알콕시이드로부터 β -Alumina 의 生成

공용식 · 문종수* · 이서우

*경남대학교 무기재료공학과

부산대학교 무기재료공학과

(1987년 12월 22일 접수)

Formation of Beta-Alumina from Metalkoxide

Yong-Sik Kong, Chong-Soo Mun* and Sub-Woo Lee

*Dept. of Inorg. Mat. Engineering, Kyungnam University

Dept. of Inorg. Mat. Engineering, Busan Nat. University

(Received December 22, 1987)

요 약

Na-S 전지의 고체 전해질막으로 사용되고 있는 β -Al₂O₃를 졸-겔법으로 제조했다. NaOC₃H₇와 Al(OC₃H₇)₃의 혼합알콕시이드를 pH 3, pH 7, pH 9 그리고 pH 11에서 각각 가수분해 하였다. 졸-겔법으로 제조한 시료들을 몇가지 단계 별로 하소처리한 후 열분석(DT-TGA), 적외선분광분석 그리고 X-선회절분석 등을 행하였다.

pH 7에서 가수분해한 용액의 겔화속도가 pH 3에서 보다 훨씬 빨랐고, pH 3에서 얻은 겔의 열변화 거동은 Na₂O·Al₂O₃·6H₂O와 비슷하고, pH 7 이상에서는 Na₂O·Al₂O₃·3H₂O와 비슷한 거동을 나타냈다. 시료들의 조성비가 9.13:90.87이고 pH 7일 때 β -Al₂O₃는 1100°C에서 생성되었다.

ABSTRACT

β -Al₂O₃, which is used for solid electrolyte membranes in sodium-sulfur batteries, was prepared by sol-gel process. Sodium-n-propoxide NaOC₃H₇ and aluminum-isopropoxide Al(OC₃H₇)₃ were hydrolyzated in the solution at pH 3, pH 7, pH 9 and pH 11, respectively. The sol-gel processed samples were calcined at several temperature steps, respectively and analysed by thermal analyser (DT-TGA), infrared spectrum analyser and X-ray diffraction analyser.

The gelling rate of solution at pH 7 was much higher than that of the solution at pH 3. Thermal exchanging behavior of the gels at pH 3 were similar to Na₂O·Al₂O₃·6H₂O and, above pH 7, were similar to Na₂O·Al₂O₃·3H₂O. When samples' composition ratio was 9.13: 90.87 [NaOC₃H₇: Al(OC₃H₇)₃] at pH 7, β -Al₂O₃ was formed at 1100°C.

I 서 론

고에너지-밀도 전지로 유망시 되고있는 Na-S전지

의 고체전해질로서 β -Al₂O₃는 높은 Na 이온의 전도성을 나타내므로 많은 관심의 대상이 되어왔다.^{1), 2)}

Ford 자동차사에서 Na-S 전지를 발표한 이후 β -

Al_2O_3 에 관한 연구가 다양하게 이루어 지고있다.²⁾ 최근에는 전지를 조절하여 작동시킬 때 $\beta-Al_2O_3$ 의 퇴화문제와 관련하여 원료조성 및 조제조건³⁾ 등에 대한 검토가 계속되고 있으며, 이것과 금속산화물을 이용하여 gas 분압을 측정하여 CO_2 gas sensor 로 활용하는 연구⁴⁾ 도 이루어지고 있다.

$\beta-Al_2O_3$ 는 종래에는 $NaNO_3$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ 를 혼합하여 1600 ~ 2000°C 의 고온에서 소성시켜 제조하여 왔지만, 에너지경제적인 측면에서 같은 성능을 갖는것을 보다 낮은 온도에서 제조하는 것이 바람직스럽다.

소성온도를 낮추는 하나의 방법은 용제를 사용하는 것이고, 용제로는 불화물이 있다. Foster⁵⁾ 는 $NaF-Al_2O_3$ 계에 관한 연구에서 Al_2O_3 5.4 wt % 이상 영역에서 용제로부터 $NaAlO_2$ 와 $\beta-Al_2O_3$ 가 고상으로 1000°C 에서 석출된다고 보고하였고, Takahashi⁶⁾ 등은 $NaF-Al_2O_3$ 계에 관한 실험에서 Al_2O_3 함량이 높은 영역, 즉 Al_2O_3 73.9 ~ 92.6 % 에서도 $\beta-Al_2O_3$ 의 생성이 확인되고, Al_2O_3 약 90 wt % 이하의 영역에서는 800°C 이하에서 $\beta-Al_2O_3$ 가 생성되기 시작하고, Al_2O_3 86.7 wt % 에서는 $\beta-Al_2O_3$ 단일상이 얻어졌다고 보고하였다. 또 다른 하나의 방법은 액상으로 부터 금속산화물을 얻는 방법이다.

Morgan⁷⁾ 은 $Al(OC_3H_7)_3$ 와 Na_2CO_3 수용액을 혼합한 용액으로부터 1000°C 전후에서 $\beta-Al_2O_3$ 를 생성시켰고, Yoldas⁸⁾ 등은 금속알루미늄옥사이드 즉 $Al(OC_3H_7)_3$ 와 $NaOC_3H_7$ 를 가수분해하여 1200°C 에서 $\beta-Al_2O_3$ 의 연속막막을 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 $\beta-Al_2O_3$ 의 안정한 상을 저온에서 합성하기 위한 시도의 일환으로 $NaOC_3H_7$ 와 $Al(OC_3H_7)_3$ 를 출발원료로 하여 혼합가수분해하여 얻어진 sol 을 gel 화 시켜 시료로 만들어 소정의 열처리후 한후 열분석, IR분광분석 그리고 X-선회절분석 등을 통하여 열변화과정 및 생성상을 조사하였다.

II 실험

2-1. 출발 원료

출발물질로 사용한 $NaOC_3H_7$ * 와 $Al(OC_3H_7)_3$ **는 순도 99.99 %의 시약특급을 사용했고, 분산매로는 증류수를 이온교환시킨 다음 제염류하여 사용했다. 또 촉매로는 HCl, 용매는 isopropyl alcohol 을 사용했는데 모두 시약특급이었다.

2-2. 금속알루미늄옥사이드의 가수분해 및 시편의 제조

* : Rare Metallic Co. LTD. Japan

** : Tokyo Kasei Co. LTD. Japan.

Table 1 과 같이 $NaOC_3H_7$ 와 $Al(OC_3H_7)_3$ 를 조성에 맞추어 증량비로 칭량하여, $NaOC_3H_7$ 은 isopropyl alcohol 에 포화농도까지 용해시키고⁹⁾, 실온에서 알루미늄옥사이드 1 mol 에 대하여 물 약 1 mol 의 비로 가수분해시킨 다음, 75°C 에서 $Al(OC_3H_7)_3$ 1 mol 에 100 mol 의 물을 가하여 $NaOC_3H_7$ 가수분해물을 혼합하여 교반하면서 HCl 0.07 mol¹⁰⁾ 을 가하여 5시간 동안 가수분해하여 얻은 sol 을 건조기에서 95°C 로 72 시간 동안 건조시켜 얻어진 gel 을 Al_2O_3 유발로 270 μm 섬도로 분쇄한 후 oil press 에서 200 kg/cm^2 의 압력으로 $\phi 15 \times 2 mm$ 크기의 시편을 만들어 소정의 열처리를 하였다.¹¹⁾

2-3. 열분석

시료들의 탈수거동과 결정전이관계를 조사하기 위하여 열분석을 했다. 사빙기기는 Shimadzu DT-30H DT TGA 이었고, 승온속도는 10°C/min 로 실온에서 1450°C 까지 $\alpha-Al_2O_3$ 를 표준물질로 하여 공기중에서 측정하였다.

2-4. 적외선 분광분석

열처리한 시료들의 탈수중첩거동과 결정상의 전이등을 확인하기 위하여 적외선분광분석을 행하였다. 사용기기는 Hitachi Model 270-30 이고 400 ~ 4000 cm^{-1} 파수범위에서 측정하였다.

2-5. X-선회절분석

결정전이온도를 조사하고 생성상들을 확인하기 위하여 열처리한 시료들에 대하여 X-선회절분석을 하였다. 장치는 Rigaku 제 D/max 이었고, 측정조건은 $Cu K\alpha$ (Ni-filter), 40 kv 20 mA, scanning speed 6°/min 로 0.6 slit 제 이었다.

III 결과 및 고찰

3-1. 가수분해 및 열분석

Table 1. Composition of Specimens.

No.	Raw Materials (wt%)		Specimen No.			
	Na-O-C ₃ H ₇	Al(OC ₃ H ₇) ₃	pH3	pH7	pH9	pH11
1	9.13	90.87	S ₃ -1	S ₇ -1	S ₉ -1	S ₁₁ -1
2	7.44	92.56	S ₃ -2	S ₇ -2	S ₉ -2	S ₁₁ -2
3	6.28	93.72	S ₃ -3	S ₇ -3	S ₉ -3	S ₁₁ -3
4	5.43	94.57	S ₃ -4	S ₇ -4	S ₉ -4	S ₁₁ -4
5	4.78	95.22	S ₃ -5	S ₇ -5	S ₉ -5	S ₁₁ -5
6	4.27	95.73	S ₃ -6	S ₇ -6	S ₉ -6	S ₁₁ -6
7	3.86	96.14	S ₃ -7	S ₇ -7	S ₉ -7	S ₁₁ -7
8	3.52	96.48	S ₃ -8	S ₇ -8	S ₉ -8	S ₁₁ -8
9	3.38	96.62	S ₃ -9	S ₇ -9	S ₉ -9	S ₁₁ -9

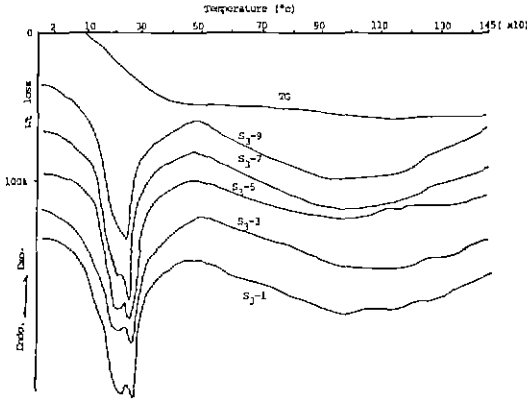


Fig. 1. TG and DTA curves of the samples hydrolysed at pH 3.

혼합알루미늄산화물의 가수분해는 pH가 같은 조건 하에서는 혼합조성비에는 별로 영향을 받지않았지만 pH의 변화에는 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 pH가 낮은 용액에서 가수분해하여 투명한 sol이 얻어지는데 소요되는 시간이 10시간 정도였지만, pH가 높은 경우에는 4시간 정도에서 가수분해되어 완전히 투명한 sol이 얻어졌다. NaOC_3H_7 와 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\frac{2}{3}})_3$ 의 혼합알루미늄산화물이 pH가 증가함에 따라 가수분해하여 gel화 속도가 빨라지는 것은 혼합알루미늄산화물 중 많은 양을 차지하고 있는 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\frac{2}{3}})_3$ 가 가수분해반응에서 중간생성물 AlOOH 가 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로의 전환이 pH의 증가에 따라 가속되어 가수분해 후 gel화 속도가 증가하는데 기인하는 것으로 고려된다.¹¹⁾

Fig. 1은 pH 3에서 각 조성별로 가수분해하여 얻은 시료들의 열분석 결과이다. 각 시료들은 조성에 별로 관계없이 전체중량감소량의 90% 이상이 500°C 이하에서 발생하며 전체중량감소는 평균 약 50% 정도였다. DTA 곡선에서 100°C 미만에서 부터 400°C 근방까지 비교적 넓은 온도범위에 걸쳐 한개의 큰 흡열peak가 관찰되는데 이는 A. G. Eliot¹²⁾ 등이 $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 계에 관한 연구에서 밝힌 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 열분석 결과와 아주 비슷한 열변화 거동을 나타내는 것과 혼합알루미늄산화물 중 90% 이상을 차지하고 있는 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\frac{2}{3}})_3$ 가 pH 3에서는 가수분해되어 boehmite AlOOH 형으로 되는 것을 고려하면 이 조건으로 가수분해하여 생성된 gel은 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 가까운 형으로 추측된다.

또한 Fig. 2와 Fig. 3은 pH 7과 pH 9에서 가수분해 시킨 시료들의 열분석 결과이다.

이 그림들에서는 전 조성범위에서 105°C와 420°C 부근에서 두개의 흡열 peak가 관찰되는데 105°C에서

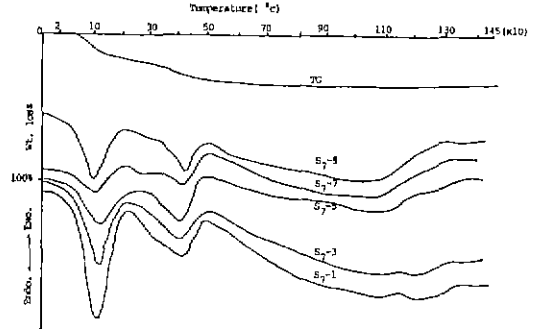


Fig. 2. TG and DTA curves of the samples hydrolysed at pH 7.

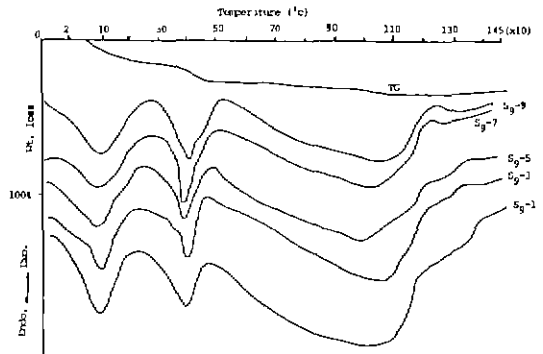


Fig. 3. TG and DTA curves of the samples hydrolysed at pH 9.

의 흡열은 흡착수 및 유리분자의 탈수에 의한 것이고 420°C 부근에서의 흡열 peak는 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 형 gel 생성물의 H_2O 분자의 탈수에 의한 것으로 생각되며 이는 앞에서 말한 A. G. Eliot 등의 연구에서의 열분석 결과와 아주 비슷하다. 이와 같이 pH 3과 pH 7 이상에서의 열분석 결과가 다르게 나타나는 것은 혼합알루미늄산화물 중의 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\frac{2}{3}})_3$ 의 영향을 많이 받는 것에 기인한 것으로 고려된다. 그리고 Fig. 2과 Fig. 3에서 각 pH농도에서 NaOC_3H_7 와 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\frac{2}{3}})_3$ 의 중량비가 9.13 : 90.87인 시료 gel들의 열분석결과를 검토해 보면, 1100°C 부근에서 아주 미소한 발열peak가 관찰되는데 이는 특히 pH 7에서 더욱 뚜렷하게 나타나며 이는 다음의 X-선 회절분석에서도 확인되어지는 바와 같이 이 온도부근에서 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 결정화하는 것에 기인한다고 생각된다.

또한 열중량곡선에서 pH 3에서는 중량감소가 500°C 이하에서 한번 크게 일어나고 그 다음 1300°C 까지 서서히 감소하는 경향을 보이는데 전자의 500°C이라는 gel내의 물분자형태의 OH기의 탈수에 의한 것

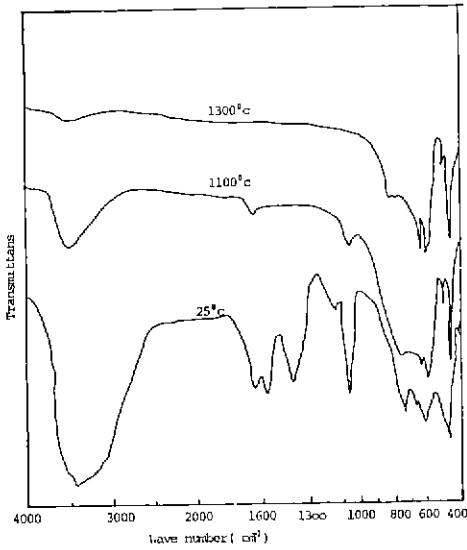


Fig. 4. Infrared spectra of the samples S_3-1 .

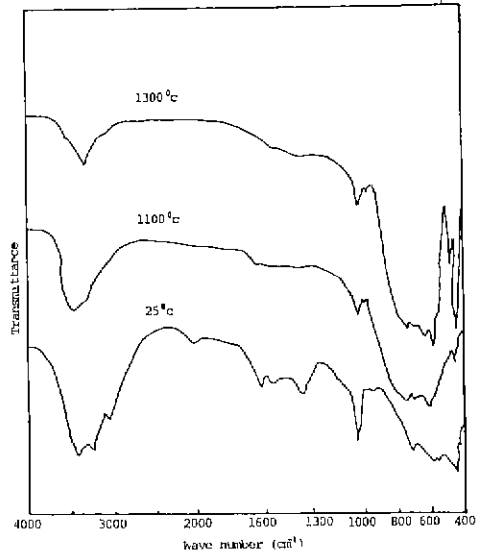


Fig. 6. Infrared spectra of the samples S_9-1 .

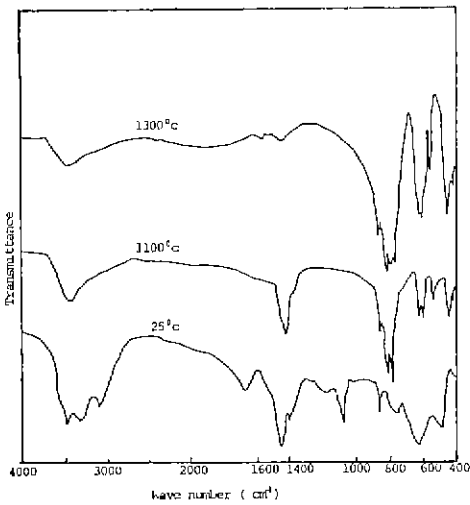


Fig. 5. Infrared spectra of the samples S_7-1 .

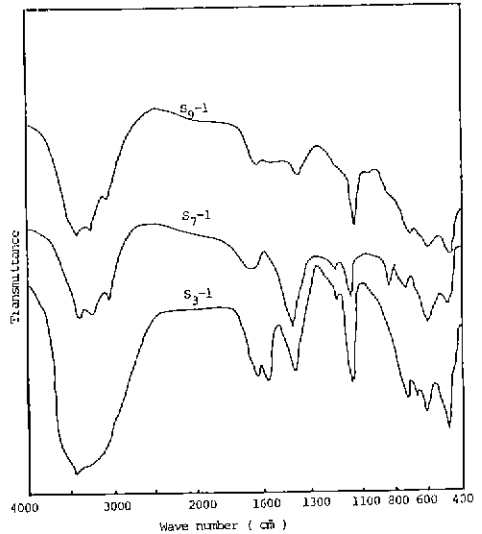


Fig. 7. Infrared spectra of the samples hydrolysed at pH 3, pH 7 and 9 (25°C).

이고 후자의 완만한 감소는 Na-OH 또는 Al-OH 형태의 OH기가 떨어져 나가는 것으로 추측되어지며 이는 다음의 적외선분광분석 결과에서도 확인되어졌다.

3-2. 적외선 분광분석

각 시료들의 적외선분광분석 결과들을 Fig.4, Fig.5 Fig.6 그리고 Fig.7에 나타냈다.

Fig. 4는 pH3에서 가수분해시킨 시료들의 분석결과이다 Fig.4에서 $2700 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 파수범위에서 비교적 넓은 흡수대는 OH기의 stretching vibration에 의한 것으로 열처리온도의 상승에 따라 탈수되어 소멸됨을 관찰할 수 있고, 1640 cm^{-1} 부근의 흡수대는 H-O-H의

bending mode에 의한 것이고, 1470 cm^{-1} 는 Na-OH bending, 1072 cm^{-1} 의 흡수대는 Al-OH bending 그리고 741 cm^{-1} , 606 cm^{-1} , 546 cm^{-1} 에서의 흡수대는 모두 Al-O의 stretching vibration과 rocking에 의한 흡수대들이다.^{13), 14)}

OH기들은 1100°C 를 전후하여 모두 탈수에 의하여 흡수대가 작아져서 1300°C 에서는 완전히 없어진다. 이는 앞에 나타낸 일분석에서 열중량감소의 결과와 잘 일치한다. 또 1100°C 의 495 cm^{-1} 파수에서 흡수대가

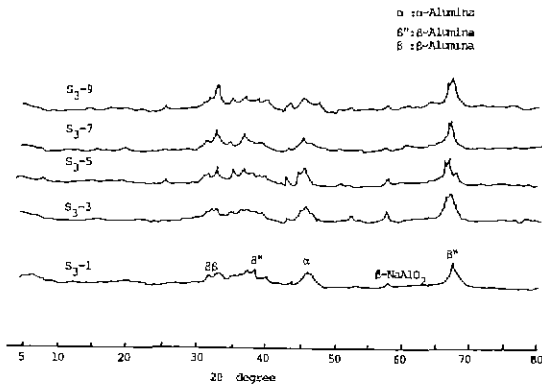


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 3) fired at 1100 °C.

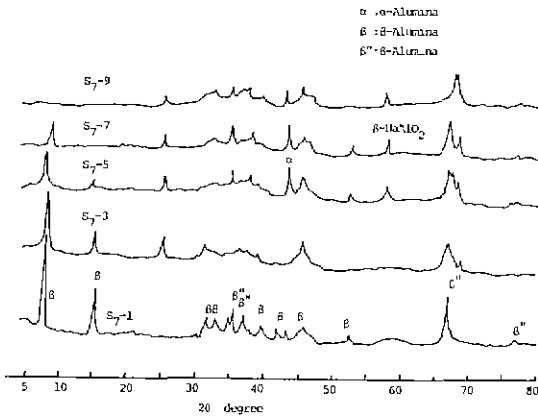


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 7) fired at 1100 °C.

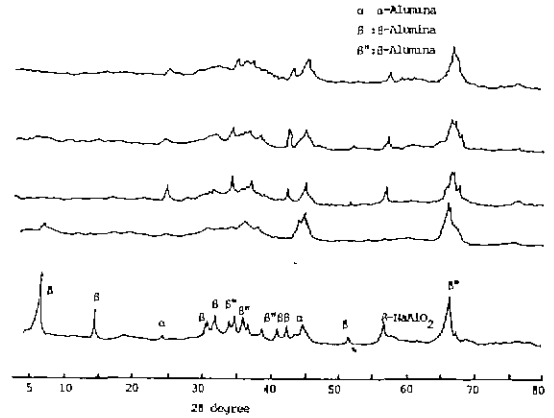


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 9) fired at 1100 °C.

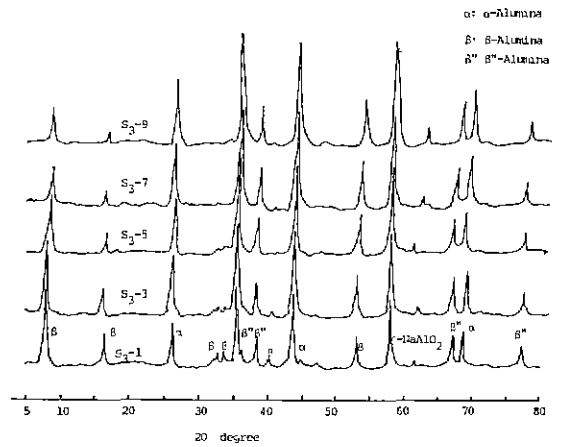


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 3) fired at 1300 °C.

관찰되는데 이는 Na-O stretching vibration에 의한 것¹⁵⁾으로 1300 °C 열처리 시료에서도 관찰되는데 이는 위의 X-선회절분석에서 β-Al₂O₃ 상의 존재로써 확인된다. Fig. 5는 pH 7에서 가수분해한 것으로 역시 2700 ~ 3800 cm⁻¹ 범위의 흡수대는 OH기의 신축 진동을 나타내며 특히 3091, 3372 그리고 3420 cm⁻¹ 흡수대는 free OH의 radical stretching vibration으로 온도상승과 함께 소멸되고, 그 외 1640, 1470, 1072 그리고 495 cm⁻¹ 파수에서 확인되는 흡수대는 pH 3에서의 결과(Fig. 4)와 마찬가지로 이지만, 448 cm⁻¹에서 Al-O의 흡수대가 나타나고 495 cm⁻¹의 Na-O에 의한 흡수대가 더욱 뚜렷하게 나타남이 특징이다.^{15), 16)} pH 9의 Fig. 6에서는 1470 cm⁻¹의 흡수대가 약해지는 것이 관찰되는데 이는 가수분해과정에서 pH의 상승에 따라 Al(OC₂H₅)₃가 가수분해한 AlOOH의 Al(OH)₃로의 전환이 촉진됨에 따라 혼합 gel 형성이

나빠지는 것으로 생각된다. Fig. 7은 pH 3, pH 7 그리고 pH 9에서 각각 가수분해하여 얻은 gel을 상온에서 적외선분광분석한 결과이다. 흡수대는 비슷한 경향을 보이지만 산성용매에서는 OH기에 의한 흡수대가 염기성 용매 보다 훨씬 크고, 또 1470 cm⁻¹ 파수에서 Na-OH bending에 의한 흡수는 pH의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이는데 이는 가수분해과정에서 pH 증가에 따라 Na₂O·Al₂O₃·6H₂O 형의 gel에서 Na₂O·Al₂O₃·3H₂O의 형으로 전환되는데 그 원인이 있다고 생각된다.

3-3. X-선회절분석

생성된 결정상을 확인하기 위하여 행한 X-선회절 분석 결과를 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 12, Fig. 12, 그리고 Fig. 13로 나타냈다. Fig. 8은 pH 3에서 각 조성시료들의 1100 °C에서 열처리했을 때의 분

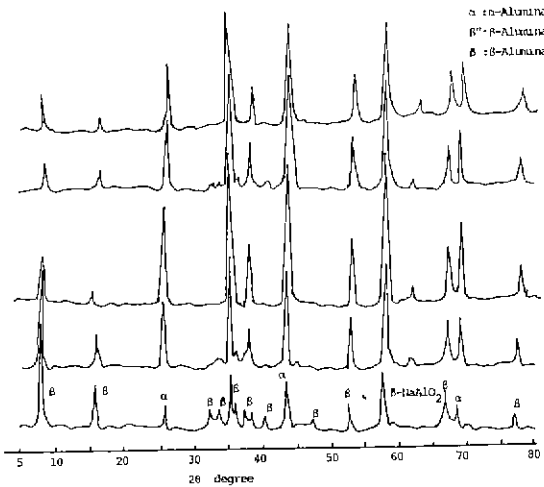


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 7) fired at 1300 °C.

석결과이다. 이 온도에서는 아직 완전한 결정 상들이 생성되지 못하였고 β -NaAlO₂, β'' -AlO와 α -Al₂O₃, β'' -Al₂O₃와 α -Al₂O₃ 등의 회절 peak가 관찰되고 이는 조성에 관계없이 비슷한 pattern을 보였다.¹⁷⁾ Fig. 9는 pH7에서의 시료로 1100 °C에서 β -Al₂O₃의 결정생성이 확인되며 일반적으로 말하는 β -Al₂O₃와 β'' -Al₂O₃ 상의 혼합상으로 동정되어진다.^{18), 19)} 또 가수분해시 알콕사이드의 조성에 따른 X-선회절 pattern을 자세히 관찰해 보면 NaOC₃H₇, 이 많이 함유된 sample, 즉 상대적으로 Al(OC₃H₇)₃ 함량이 적은 S₇-1과 S₇-3에서는 β -Al₂O₃의 회절강도가 크게 나타나는 반면 점차 Al₂O₃ 함량이 증가함에 따라 β -Al₂O₃회절강도가 저하하는 동시에 α -Al₂O₃의 회절강도가 증가하는 것으로 보아 Al₂O₃의 함유량이 높은 조성에서는 β -Al₂O₃의 생성이 어려워짐을 알수 있다. pH 9의 회절 pattern(Fig. 10)은 pH7에서와 비슷한 경향을 보이는데 다만 β -Al₂O₃ 회절선 25°에서의 α -Al₂O₃ peak가 더욱 강하게 나타난다. Fig.10은 pH 11에서의 결과이며 이는 pH 3에서와 아주 유사한 경향을 보이는데, pH 3에서는 pH가 높은 경우 보다 가수분해시간이 오래 걸려 완전한 sol이 되지 못한 결과도 추측되고, pH가 높은 경우는 Al(OC₃H₇)₃ → AlOOH → Al(OH)₃의 진행이 촉진되어 안정된 gel을 얻지 못하는데 기인하는 것으로 고려된다.¹⁰⁾ Fig. 11에서 Fig.13까지는 pH3에서 pH 9까지의 조건으로 가수분해한 시료들의 1300 °C 일처리 후의 X-선회절분석 결과이다. 회절경향은 비슷하지만 pH7에서 β -Al₂O₃ 상의 회절이 강하고 25°에서의 α -Al₂O₃ 회절강도가 상대적으로 낮게 나타난다. 또한 Al(OC₃H₇)₃

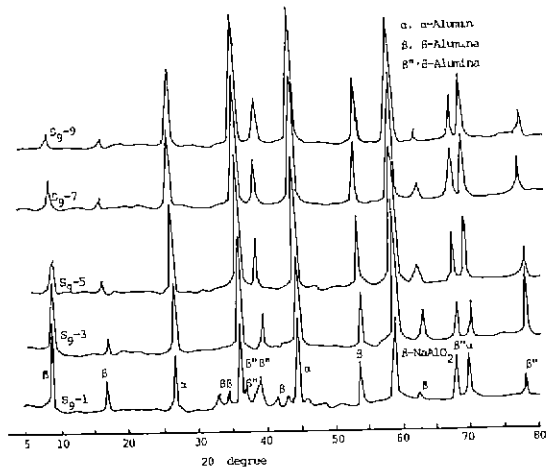


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of specimens (pH 9) fired at 1300 °C.

의 함량이 증가할수록 α -Al₂O₃ 상이 더욱 뚜렷하게 볼 수 있으며, pH3과 pH9에서는 β -Al₂O₃ 상의 회절강도가 작아지는 반면 α -Al₂O₃ 또는 β -NaAlO₂ 회절선은 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

이와같은 사실들은 S.P.Mukherjee²⁰⁾가 말한 gel화 속도는 pH가 낮은 용액에서 보다 약 pH7의 용액에서가 훨씬 빠르고 또 pH7에서 준비된 gel이 결정화가 잘 되며 pH가 높은 용액에서는 가수분해 보다는 오히려 중축합반응이 더 명확하다고 하는 사실과 연관성이 많은 것으로 생각된다. 이상의 X-선회절분석 결과로부터 NaOC₃H₇ : Al(OC₃H₇)₃의 중량비가 9.13 : 90.87이고 pH7인 조건에서 β -Al₂O₃가 1100 °C에서 생성되어지는 것으로 확인된다.

VI 결 론

NaOC₃H₇와 Al(OC₃H₇)₃를 각각 중량비로 9.13:90.87에서 3.38 : 96.62의 비로 혼합하여 가수분해시켜 만든 sol을 건조하여 gel화한 후 열처리한 시료들에 대하여 열분석, 적외선분광분석 그리고 X-선회절분석 등을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) NaOC₃H₇와 Al(OC₃H₇)₃의 혼합 alkoxide를 가수분해할 때 gel화 속도는 pH7 용액에서 가장 빠르다.
- 2) NaOC₃H₇와 Al(OC₃H₇)₃의 혼합 alkoxide를 가수분해하여 얻어지는 gel들의 형태는 가수분해에 사용된 용매의 pH 변화에 많은 영향을 받는다.
- 3) NaOC₃H₇와 Al(OC₃H₇)₃의 혼합 alkoxide의 가수분해에 의한 β -Al₂O₃는 조성비가 9.13:90.87이고 pH7일 때 1100 °C에서 생성되었다.

REFERENCES

1. J. T. Kummer, " β -Alumina Electrolytes", p. 141, in Progress in Solid State Chemistry, No. 7, Pergamon Press, New York (1972).
2. 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).
3. J. Fally, C. Lasne, Y. Lazenne and P. Margotin, "Study of a Beta-Alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery", *J. Electrochem. Soc.*, **120**(10), 1296-1298 (1973).
4. G. J. Tennenhaus, R. H. Richman and T. J. Whalen, "Deterioration in Ceramic Electrolytes for Sodium-Sulfur Batteries", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 523 (1975).
5. T. Ogata, S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumodo and H. Yanagida, "CO₂ gas Sensor Using β -Al₂O₃ and Metal Carbonate", *J. Mat. Sci. Letters*, **5**(3), 285-286 (1986).
6. P.A. Foster, Jr., "System Sodium Fluoride-Alumina Investigated by Quenching Methods", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 145-148 (1962).
7. T. Takahashi and K. Kuwabara, " β -Al₂O₃ Formation in System NaF-Al₂O₃", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(6), 279-281(1977).
8. P.E.D. Morgan, "Low Temperature Synthetic Studies of Beta-Aluminas", *Mat. Res. Bull.*, **11**, 233-242 (1976).
9. B. E. Yoldas and D. P. Partlow, "Formation of Continuous Beta-Alumina Films and Coatings at Low Temperature", *Am. Ceram. Soc., Bull*, **59**(6), 640-642 (1980).
10. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", *Ibid*, **54**(3), 289-290 (1975).
11. Y. Ozaki, "Preparation of Ceramics from Metalalkoxides I, II", *Industrial Materials*, **29**(5), 85(1981);**29**(6), 101(1981).
12. A. G. Elliot and R. A. Huggins, "Phases in the System NaAlO₂-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 497-500 (1975).
13. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 4 ed. Aldrich Chem. Co. (1984).
14. B. A. Morrow and A. Cody, "Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces, Active and Sites on Dehydrolyated Silica for the Chemisorption Amonia and Water", *J. Physic. Chem.*, **80**(18), 1988-2004 (1976).
15. P. Tarte, "Applications Nouvilles de la Spectrometrie infrarouge a des Problemes de Cristalochime", Silicate Industries, 345-354 (1962).
16. D. E. Clark and J. J. Lannutti, "Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas", Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, John & Willey, 130-133 (1984).
17. ASTM X-ray Data Cards File No. 19-1173, 19-1177, 20-1073, 21-1095, 21-1096, 25-775, 31-1262.
18. C. Schmid, "X-ray Characterization of β - and β'' -Alumina", *J. Mat. Sci. Letters*, **5**(3), 263-266 (1986).
19. D. B. McWhan, P. D. Dernier, C. Vettier and A. S. Cooper, "X-ray diffuse Scattering from Alkali, Silver and Europium β -Alumina", *Physic. Review*, **17**(10), 4043-4059 (1978).
20. S. P. Mukherjee, "Gel and Gel-Derived Glasses in the SiO₂-GeO₂ System", *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **32**, 111-118, Published by Elsevier Sci. Pub. Co., Inc. (1984).