

Oxalate 공침법에 의한 β -Alumina 합성과 결정화 거동

박용민 · 양유철 · 김형욱 · 박성수 · 손영국

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 11월 7일 접수)

Synthesis of β -Alumina by Oxalate Coprecipitation Method and Its Crystallization Behavior

Y. M. Park, Y. C. Yang, H. W. Kim, S. S. Park and Y. G. Son

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan National University

(Received November 7, 1994)

요 약

Oxalate 공침법으로부터 β - Al_2O_3 의 합성과 결정화 거동을 고찰하기 위하여 각 금속이온의 평형상수와 용해도적을 이용하여 최적의 oxalate 공침영역을 이론적으로 계산하고 용해도를 그렸다. $\text{pH} < 4$ 일 때 oxalate 공침이 가장 양호한 것으로 계산되었으며 실험결과로부터 $\text{pH} < 1$ 영역, 즉 pH 조절제가 전혀 첨가되지 않은 경우가 oxalate 공침의 최적조건임을 확인하였다. pH 조절제인 NH_4OH 의 NH_4^+ 은 Na^+ 를 쉽게 이온교환하여 β - Al_2O_3 결정화에 영향을 미치는 것으로 추정되었다. 400°C 이하에서 모든 염의 열분해가 거의 끝나며 열분해로부터 초기생성물은 m - Al_2O_3 임을 확인하였다. m - Al_2O_3 는 1000°C 이상에서 β'' -와 β - Al_2O_3 로 상전이 되며 1200°C 에서는 β'' -와 β - Al_2O_3 상만 존재하였다.

ABSTRACT

To investigate the synthesis of β - Al_2O_3 and its crystallization behavior by oxalate coprecipitation method, the optimum pH range for oxalate coprecipitates has been theoretically calculated from the solubility products and the equilibrium constants of each metal ionic species and their solubility diagram was obtained. The optimum pH range for oxalate coprecipitates at room temperature was estimated as < 4 . In experiment, we found that the optimum condition for oxalate coprecipitates was $\text{pH} < 1$, which was not doped with pH controller. The Na^+ ions were easily exchanged for the NH_4^+ ions of NH_4OH which was used as pH controller, and those NH_4^+ ions were supposed to affect the crystallization behavior of β - Al_2O_3 . The thermal decomposition of all complexes was almost complete below 400°C . The primary product of the decomposition process was m - Al_2O_3 , which transformed to β'' - or β - Al_2O_3 at temperature higher than 1000°C . We found that the powder prepared at 1200°C had only β'' - and β - Al_2O_3 .

Key words: β -alumina, Oxalate coprecipitation, Synthesis, Crystallization

1. 서 론

20세기말 에너지 저장에 관한 연구중 가장 보편적인 방법중의 하나는 2차전지(secondary battery)를 이용하여 화학적 에너지를 전기에너지로 변환시키는 것이다. 이러한 2차전지에 관한 관심의 주원인은 전지가 자동차 및 여러 형태의 에너지 활용에 있어서 효과적인 응용이 가능하기 때문이다. 이 중에서 널리 연구되고 있는 Na-S 전지는 단위 무게 및 단위 부피당 저장에너지율은 다른

어떤 형태의 전지보다도 우수한 특성을 나타낸다¹⁾.

이 Na-S 전지의 고체전해질로서 β - Al_2O_3 를 사용하고 있는데 1550°C 이상의 온도에서 β'' - Al_2O_3 의 불안정성으로 인한 치밀한 소결체 제조가 어려울 뿐만 아니라 β - Al_2O_3 의 고온 소결성으로 인해 많은 응용에 대한 관심에도 불구하고 실용화가 늦어지고 있다. 이러한 문제들에 대한 해결책으로는 Na- β - Al_2O_3 미립자의 제조에 의한 소결온도의 저하 및 첨가제의 효과에 의한 β - Al_2O_3 상의 안정화등 많은 보고가 있었다^{2,3)}.

미립자 제조 방법에는 Zeta-process⁶⁾, 금속 알콕사이드법⁷⁾, 분무열분해법, 분무동결건조법, oxalate 공침법^{6,7)} 등이 연구되어져 왔으며 그 중 oxalate 공침법은 균일한 혼합효과와 미세한 분말, 높은 재현성, 저온에서 열분해되는 장점 등이 있기 때문에 요업재료의 제조에 널리 이용되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 우선 각 금속이온의 평형상수와 용해도적 등을 이용하여 정량적 물비의 공침을 얻을 수 있는 pH를 계산하였는데 계산방법은 수용액 중에서 Al, Na 이온들의 hydroxides, carbonates, oxalates의 농도를 pH에 따라 이론적으로 계산하여 용해도를 그렸다. 이 계산을 종합하여 적합한 pH 조건을 결정하였으며, 이 중 carbonates는 공기 중의 CO₂가 물속에 용해되는 평형까지 고려하여 계산하였다. 그리고 각 pH 영역에 따른 β-Al₂O₃ 분말을 합성, 서로 비교하였으며 pH 조절제로서 첨가된 NH₄OH가 β-Al₂O₃의 결정화 과정에 미치는 영향과 열처리 온도에 따른 β-Al₂O₃의 결정화 과정을 고찰하였다.

2. Oxalate 공침에 필요한 적정 pH 선정의 이론적 고찰

각 금속염의 용해도 계산방법은 금속이온이 수용액내에서 hydroxides, carbonates, oxalates로 존재하는 평형의 계산으로 세가지 형태로 구분되며 Table 1의 용해도적으로 모두 계산하여 각 금속염의 hydroxide, carbonate, oxalate의 용해도를 Fig. 1, 2에 나타내었다.

본 연구의 목적에 일치하기 위해서는 oxalate가 전체의 용해도를 제어하여야 하며 그 용해도 값은 매우 작아야 한다. 즉, oxalate 공침으로부터 β-alumina 제조에 필수적인 적정 pH를 결정하기 위한 필요충분조건은 각 금속이온의 hydroxide, carbonate, oxalate가 공존할 때 거의 oxalate 침전으로 석출되어야 한다는 것이다.

Fig. 1과 2로부터 Na₂C₂O₄ 염은 pH<11.5에서 생성됨을 알 수 있으며 Al₂(C₂O₄)₃ 염은 pH<4 영역에서 생성됨을 알 수 있으므로 각 금속이온에 대한 oxalate 염 생성에 최적 pH 영역은 pH<4의 영역임을 알 수 있다. 하지만 합성의 최적조건은 각 금속이온의 초기농도와 첨가하는 oxalic acid의 양에 영향을 많이 받게 되므로 pH 조건은 pH 4보다는 산성쪽으로 이동할 것으로 사료된다.

3. 실험 방법

출발원료는 Al(NO₃)₃·9H₂O [Junsei Chemical Co. Ltd,

Table 1. Constants for Solubility Equilibria of Complexes at 25°C (K is equilibrium constant including overall equilibrium constant).

Reaction	log K	Reference	
1. Hydroxides			
H ₂ O(l)=H ⁺ +OH ⁻	-14.0	(8)	
NaOH(s)=Na ⁺ +OH ⁻	2.25		
Al(OH) ₃ (s)+3H ⁻ =Al ³⁺ +3H ₂ O	10.8		
Al ³⁺ +H ₂ O=Al(OH) ²⁺ +H ⁺	-4.97		
Al ³⁺ +2H ₂ O=Al(OH) ₂ ⁻ +2H ⁺	-9.3		
Al ³⁺ +3H ₂ O=Al(OH) ₃ (aq)+3H ⁺	-15.0		
Al ³⁺ +3H ₂ O=Al(OH) ₄ ⁻ +4H ⁺	-23.0		
2Al ³⁺ +2H ₂ O=Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ +2H ⁻	-7.7		
3Al ³⁺ +4H ₂ O=Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ +4H ⁺	-13.94		
2. Carbonates			
CO ₂ (g)+H ₂ O=H ₂ CO ₃	-1.5		
H ₂ CO ₃ =H ⁻ +HCO ₃ ⁻	-6.3		
HCO ₃ ⁻ =H ⁺ +CO ₃ ²⁻	-10.2		
Na ₂ CO ₃ (s)=2Na ⁺ +CO ₃ ²⁻	1.93		
3. Oxalates			
H ₂ C ₂ O ₄ =H ⁺ +HC ₂ O ₄ ⁻	-1.23	(9)	
HC ₂ O ₄ ⁻ =H ⁻ +C ₂ O ₄ ²⁻	-4.19		
Na ₂ C ₂ O ₄ =2Na ⁺ +C ₂ O ₄ ²⁻	-1.0		
Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃ =2Al ³⁺ +3C ₂ O ₄ ²⁻	-15.97		

(98.0%)]와 NaNO₃ [Wako Pure Chemical Industries, Ltd(84.99%)]를 사용하였다. 또한 공침제로는 HOCO-COOH·2H₂O [Kanto Chemical Co. Inc(99.5%)]를 사용하였으며, pH 조절제로서 NH₄OH [Katayama chemical Co. Ltd, (함량 28%)]를 사용하였으며 용매로서는 증류수를 사용하였다.

먼저 NaNO₃와 Al(NO₃)₃·9H₂O를 1 : 5.84의 물비로 각각 칭량하여 증류수에 용해시켰으며 옥살산은 음이온(HC₂O₄⁻와 C₂O₄²⁻)의 존재를 위해 과량이 첨가되는데 본 실험에서는 각 금속이온의 1.5몰 배로 칭량하여 역시 증류수에 용해시켰다. 70~80°C의 옥살산 용액에 각 금속용액을 적하하면서 강력하게 교반한 후 NH₄OH를 사용하여 각각 pH=0, 2, 7, 10으로 조절한 후 80°C에서 4시간 동안 숙성시켰다. 단, 여기서 pH=0의 상태는 NH₄OH가 전혀 첨가되지 않은, 즉 pH 조절이 되지 않은 혼합용액을 말한다. 숙성이 끝난 용액을 가열처리함으로써 용매를 휘발시키고 점성이 증가된 sol 상태를

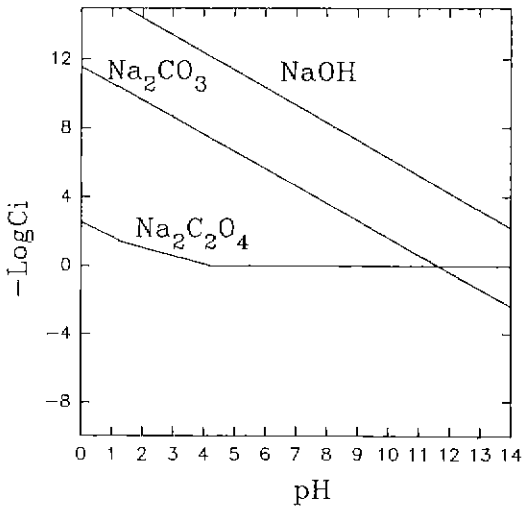


Fig. 1. Comparison of solubility diagrams between NaOH, Na_2CO_3 and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

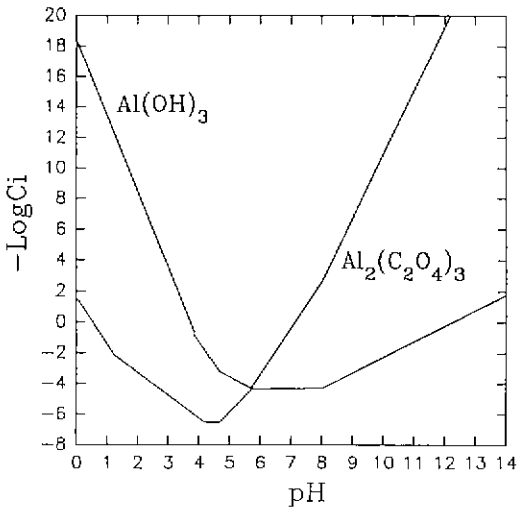


Fig. 2. Comparison of solubility diagrams between $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

gel 화 한 후 건조기에서 80°C 로 건조시켜 분말을 얻었다. 본 실험의 pH에 따른 oxalate 공침에 의한 β -와 β'' - Al_2O_3 분말의 합성 과정을 Fig. 3에 나타내었다.

분말의 분해 및 상변화와 고온에서 sodium의 회발에 따른 증량감소를 측정하기 위해 TG-DTA(TG-DTA 2000, MAC Science Co, USA)를 사용하였으며 각 조건에서 합성한 powder의 온도에 따른 분해 및 결정화 과정을 파악하기 위해 XRD(D/MAX형, Rigaku Co, Japan)를 사용하였으며 회절조건은 $\text{CuK}\alpha(\text{Ni-filtered})$, $40\text{ kV}-20$

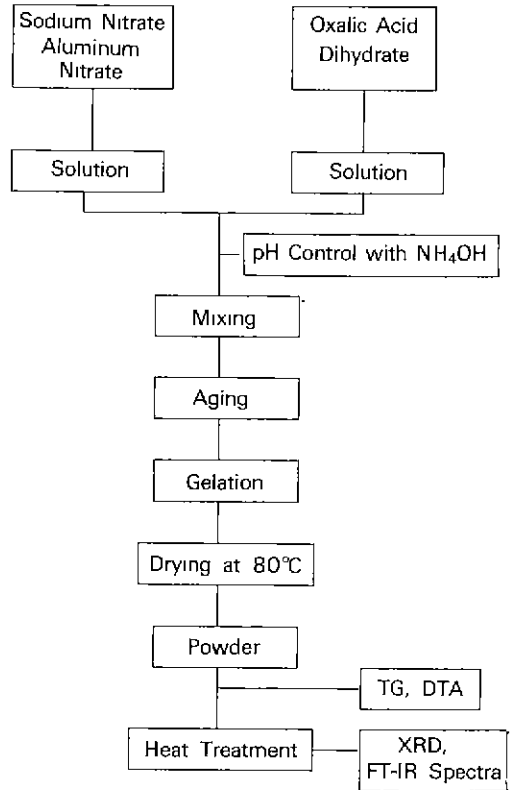


Fig. 3. Flow chart of process.

mA, scan speed $8^\circ(2\theta)/\text{min}$, cps 2000)으로 행하였다. 또한 pH 조절제로 첨가된 NH_4OH 가 β - Al_2O_3 의 분말 결정화 과정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 FT-IR (FT-IR Spectrometer, Mattson Polaris, USA)을 이용하여 $2000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. pH 별 합성된 분말의 XRD 분석

이론적 고찰로부터 결정된 oxalate 공침의 적정 pH 영역을 검정하기 위하여 우선 각 pH 별 $\text{Na} : \text{Al} = 1 : 5.84$ 의 일정한 mole 비로 합성된 분말을 1200°C , 2시간 열처리한 뒤 XRD 결과를 서로 비교하였으며 Fig. 4에 나타내었다.

먼저 NH_4OH 를 첨가하지 않은 $\text{pH}=0$ 와 상대적으로 적은 양이 첨가된 $\text{pH}=2$ 는 β -와 β'' - Al_2O_3 상의 결정 peak 강도가 상당히 성장되었음을 알 수 있지만 $\text{pH}=7, 10$ 과 같이 pH가 증가할수록 β -와 β'' - Al_2O_3 상의 결정 peak 강도는 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 또한 pH에 따른

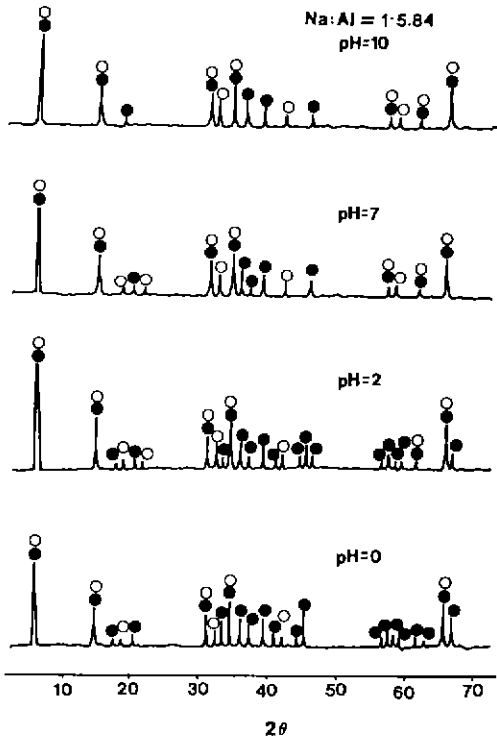


Fig. 4. XRD patterns of samples decomposed at 1200°C for 2 hrs.

●: β''-Al₂O₃, ○: β-Al₂O₃

β/β''-Al₂O₃ 상의 상대적 분율을 다음의 (1) 식에 의해 계산하고¹⁰⁾ 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 역시 pH가 증가함에 따라 β''-Al₂O₃이 상대적으로 감소함을 나타내었다.

$$\beta'' (\%) = \frac{I_{\beta''(2010)}}{I_{\beta''(2010)} + 1.14 I_{\beta(107)}} \quad (1)$$

여기서 β-Al₂O₃(JCPDS, No10-414)와 β''-Al₂O₃의 X선 peak(JCPDS, No19-1173)는 거의 중복되므로 peak가 분리되어 나오는 면의 peak를 특성 peak [β-Al₂O₃(107), β''-Al₂O₃(2010)]로 하였다.

그러므로 oxalate 공침의 적정 pH로 고찰된 pH<4와 잘 일치함을 알 수 있으며 pH 조절제로 첨가된 NH₄OH가 β-Al₂O₃ 결정화에 좋지 않은 영향을 끼침을 알 수 있다. 그래서 본 실험에서는 pH=0과 pH=2의 분말을 서로 비교, 분석함으로써 pH 조절제인 NH₄OH가 β-Al₂O₃의 결정화에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

4.2. TG/DTA 분석

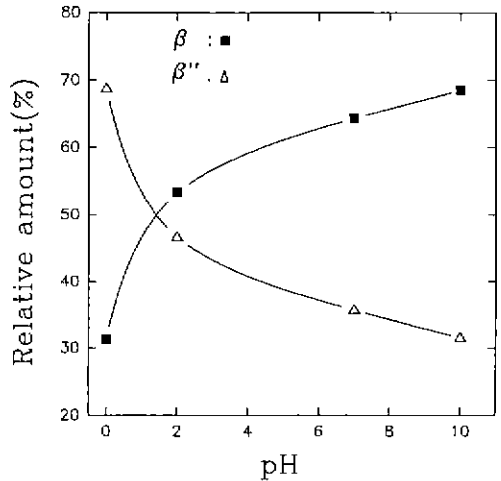
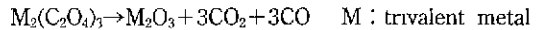


Fig. 5. Relative amount of β''-/β-phase of various pH.

pH=0과 pH=2 분말의 DTA와 TG 분석결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 먼저 DTA의 경우 pH=0은 140°C와 280°C에서 흡착수 탈수와 결정수 휘발에 따른 2개의 흡열 peak로 추정되며 330°C 부근과 377°C에서 나타나는 발열 peak는 각 금속이온의 oxalate의 1, 2차 분해에 따른 gas와 열에 의한 것으로서⁶⁾ 여기서 gas는 다음 반응식에 나타낸 바와 같이 CO₂와 CO이다.



490°C 부근에서 m-Al₂O₃의 결정화에 따른 것으로 추정되는 발열 peak가 나타났다.

pH=2 분말은 126°C와 210°C 부근에서 흡착수의 탈수와 결정수 휘발에 따른 2개의 흡열 peak, 240°C에서 NH₄NO₃ 열과 (NH₄)₂·C₂O₄ 열의 급격한 분해에 따른 흡열 peak로 여겨지며 278°C 부근과 338°C에서 나타나는 발열 peak는 역시 각 금속 이온의 oxalate의 1차, 2차 분해로 인한 CO₂와 CO 휘발에 따른 것이며 870°C 부근의 발열 peak는 m-Al₂O₃의 결정화에 따른 것으로 추정된다.

TG의 경우 pH=0의 분말은 200°C 이후에 2차에 걸쳐 급격한 중량감소가 발생하는데 이것은 oxalate 분해에 따른 중량감소로 여겨지며 즉, organic moieties의 휘발과 부분적인 금속 oxalate의 열분해에 따른 중량감소가 일어나고 잔존 금속 oxalate의 열분해가 발생하기 때문이다. 그 결과 oxalate의 열분해반응은 400°C 이하에서 거의 끝남을 알 수 있다.

pH=2의 분말은 200°C 이후에 pH=0의 분말과는 달리 3차에 걸쳐 급격한 중량감소가 발생하는데 이는 NH₄NO₃

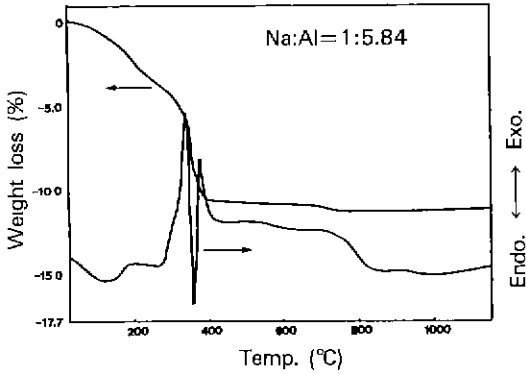


Fig. 6. TG and DTA curve of sample obtained from pH=0 solution.

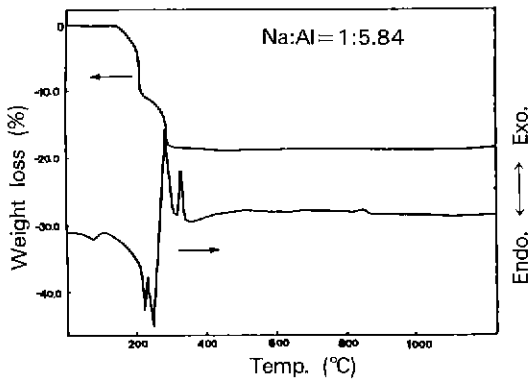


Fig. 7. TG and DTA curve of sample obtained from pH=2 solution.

염과 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 염의 급격한 산화반응과 oxalate의 2 차에 걸친 분해에 따른 중량감소이며 역시 oxalate 염의 열분해반응은 400°C 이하에서 거의 끝남을 알 수 있다.

4.3. FT-IR Spectra 분석

pH=0와 pH=2의 분말을 각 온도별로 열처리 한 후의 FT-IR spectra를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다.

먼저 green의 경우 pH=0와 pH=2는 1780~1680 cm^{-1} 에서 각 금속 이온의 oxalate 염에 의한 흡수대¹¹⁾, 1500~1280 cm^{-1} 에서 각 화합물의 M-NO(M: metal)의 흡수대가 나타났으며¹²⁾ 920, 810, 580, 500~430 cm^{-1} 에서 Al-OH에 의한 흡수대(pH=2는 1100 cm^{-1} 에서도 나타남)¹²⁾, 620 cm^{-1} 에서 Na-OH에 의한 흡수대¹²⁾가 나타났다. 하지만 NH_4^+ 이온의 영향으로 2000~1709(NH_4^+ : stretching vibration), 1740, 1420~1400 cm^{-1} (NH_4^+ : bending vibration)에서 NH-NO의 흡수대¹³⁾, 1630~1600 cm^{-1} 의 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 흡수대¹¹⁾는 pH=2의 분말에

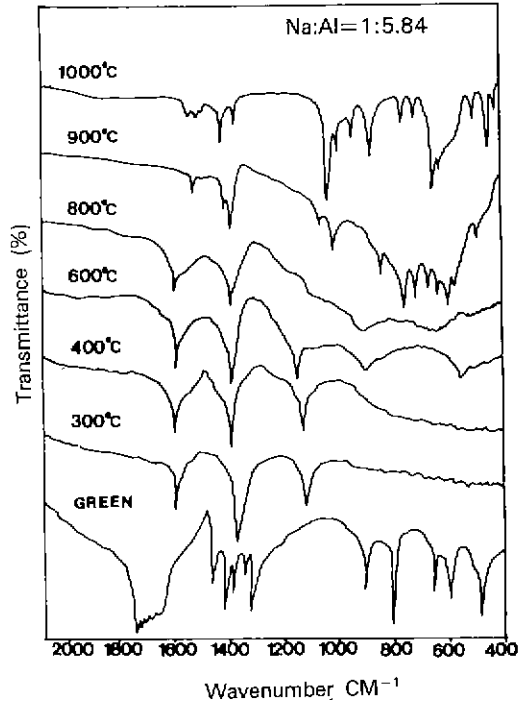


Fig. 8. FT-IR spectra of sample obtained from pH=0 solution and heat treated at various temperature.

서만 나타남을 알 수 있다.

400°C로 승온함에 따라 1600 cm^{-1} 에서 H-O-H bending mode에 의한 흡수대¹²⁾, 1100 cm^{-1} 에서 Al-OH에 의한 흡수대가 나타나지만 pH=0의 분말은 1390 cm^{-1} 에서 Na-OH에 의한 흡수대가, pH=2의 분말은 1543, 1269 cm^{-1} 에서 NO_3^- 에 의한 흡수대와 1384 cm^{-1} 에서 Na-NO에 의한 흡수대가 나타남으로써 DTA/TG의 결과와 마찬가지로 oxalate 염의 분해는 400°C 이하에서 거의 끝남을 알 수 있다. 이 흡수대들은 계속적인 승온에도 불구하고 계속 존재하며 800°C에서 pH=0의 분말은 869, 555 cm^{-1} 에서 Al-O에 의한 흡수대¹²⁾가 나타남으로써 산화물이 생성됨을 알 수 있으며 pH=2의 분말은 1000°C에서 나타났다. 즉 1440, 497 cm^{-1} 에서 Na-O에 의한 흡수대¹²⁾와 869, 790, 717, 657, 610, 555, 432 cm^{-1} 에서 Al-O에 의한 흡수대가 나타나며 그외에 1560~1540 cm^{-1} 에서 NO_3^- 에 의한 흡수대가 두 pH 영역 모두 1000°C까지 미약하게 존재하다가 그 이상의 온도에서 사라짐으로써 β - Al_2O_3 결정화에 영향을 끼침을 알 수 있으며, 특히 497 cm^{-1} 의 흡수대는 Na-O의 stretching vibration에 의한 것으로 β 상의 존재를 확인할 수 있

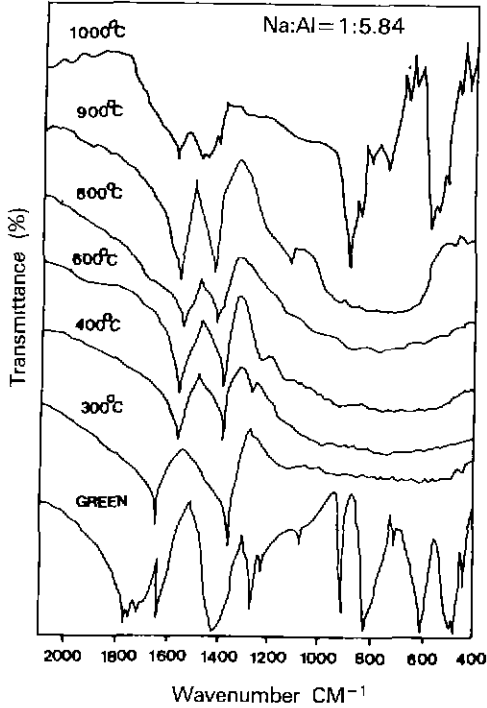


Fig. 9. FT-IR spectra of sample obtained from pH=2 solution and heat treated at various temperature.

었다.

이상의 FT-IR spectra 고찰로부터 pH=2 분말이 상대적으로 고온에서 β - Al_2O_3 결정화가 일어남을 알 수 있으며 NH_4^+ 이온은 400°C 이하에서만 영향을 끼침을 나타내었다.

4.4. 열처리 온도에 따른 XRD 분석

pH=0과 2로부터 얻어진 분말을 온도별로 열처리한 후의 XRD 결과를 Fig. 10과 11에 각각 나타내어 비교하였다. pH=0는 green에서 diffused patterns를 나타내었다. 이 patterns는 400°C 까지 유지되었으며 500°C에서는 m- Al_2O_3 의 결정화 peak와 β'' - Al_2O_3 의 특성 peak₍₂₀₁₀₎가 나타났다. 온도 증가에 따라 m- Al_2O_3 상과 β'' - Al_2O_3 상의 peak는 상호 성장하였으며 β - Al_2O_3 의 특성 peak₍₁₀₇₎는 800°C에서 나타났다. m- Al_2O_3 의 peak는 1000°C에서 최대치를 나타내었고 그 이상의 온도에서 감소하기 시작하여 1200°C에서는 완전히 소멸하였으며 β'' -와 β - Al_2O_3 상의 peak 만 존재하였다. 또한, γ - NaAlO_2 상에 의한 peak가 미소하게 존재함으로써 De Vries⁴⁰⁾의 상태도와 일치하였다.

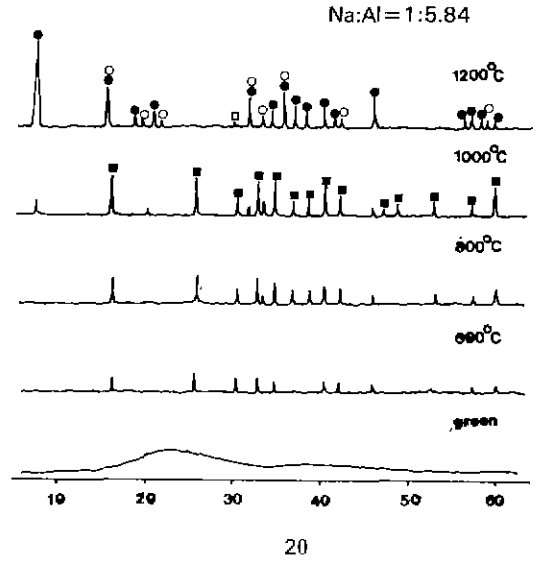


Fig. 10. XRD patterns of sample obtained from pH=0 solution and heat treated at various temperature.

■: m- Al_2O_3 , ●: β'' - Al_2O_3 , ○: β - Al_2O_3 , □: γ - NaAlO_2

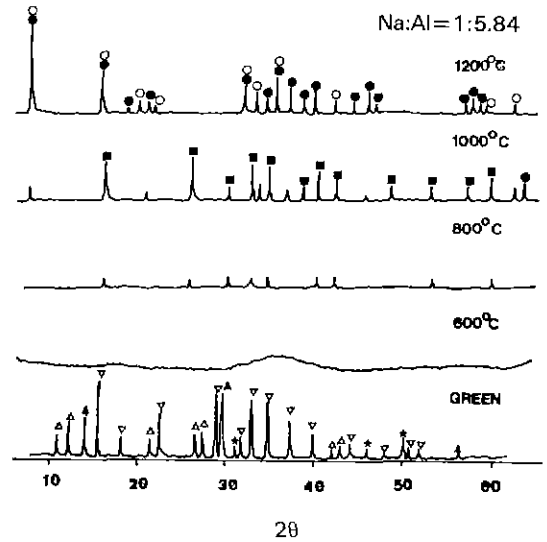


Fig. 11. XRD patterns of sample obtained from pH=2 solution and heat treated at various temperature.

■: m- Al_2O_3 , ●: β'' - Al_2O_3 , ○: β - Al_2O_3 , △: $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, ★: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ∇: NH_4NO_3 , ▲: $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

pH=2 분말의 green은 FT-IR spectra 결과와 마찬가지로 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등 각 염의 혼합된 형태로 나타났지만 승온함에 따라 400~600°C에서 역시 diffused patterns를 나타냈으며 800°C에서 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화 peak가 성장하기 시작하여 1000°C에서 최대임을 나타내었다. β' -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 peak는 1000°C에서 나타나기 시작하였으며 1200°C에서 β' -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상만으로 나타났다. 여기서 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 원자단위의 균일한 혼합에 의해서만 생성되며 고상법에 의해서는 나타나지 않는 상으로 보고되어 있다. 한편 β' -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 두 상이 항상 공존함을 보임으로써 Fally et al.¹⁵⁾의 결과와도 일치하였다.

이상의 결과로부터 pH 조절제인 NH_4OH 가 결정화 과정에 상당한 영향을 끼쳤음을 알 수 있었으나 본 실험의 분석결과 NH_4^+ 이온이 고온에서 이루어지는 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화에 미치는 영향을 현상적으로는 규명하지 못하였기에 다음과 같이 추론하였다. 첫째, T. Takahashi⁹⁾의 trioxalatoaluminate : $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{3-x}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0.091 \leq x \leq 0.333$, $y=3$)에 대한 보고와 같이 NH_4^+ 이온이 이온교환에 의해 Na^+ 이온을 쉽게 대체 하므로 Na^+ 이온의 부족을 유발하여 전체적으로 비화학양론적 조성을 가져 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 형성을 방해하는 것으로 보이며, 둘째, NH_4NO_3 염과 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 염의 급격한 산화반응의 순간적 고온현상으로 인한 sodium 휘발과 pH를 조절하기 위해 첨가되는 과량의 NH_4^+ 이온이 각 금속이온과 옥살산 음이온 사이에 위치하여 oxalate 공침을 방해하는 요소로 작용함으로써 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화에 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

5. 결 론

Oxalate 염으로부터 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조에 있어서 pH 조절에 따른 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화 과정을 고찰하였다. 이론적 고찰로부터 pH<4가 oxalate 염으로부터 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조에 가장 적합한 영역임을 알 수 있었고 pH=0, 2, 7, 10의 각 pH 별로 제조된 상을 비교한 결과 pH=0가 상대적으로 낮은 온도에서 결정화가 일어날 뿐 아니라 $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 분율도 증가하였으며 β' -와 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD peak 강도도 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

pH=0에서 합성된 비정질상의 green은 열분해에 의해 초기생성물 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 500°C에서 생성시키며 1000°C에서 최대성장하였다. 1000°C 이상에서 $m\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이가 발생하였으며 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정화 peak의 강도는 β' 또는 β - 상의 peak 강도가

증가함에 따라 감소하였고 1200°C에서는 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만 존재하였다.

REFERENCES

1. J.T. Kummer and N. Weber, "A Sodium-Sulfur Secondary Battery," *Soc. Automot. Eng TRANS.*, **67**, 1003 (1968).
2. I. Imai and M. Harata, "Ionic Conduction of Impurity-Doped β -alumina Ceramics," *Jpn J. Appl. Phys.*, **11**, 180 (1972).
3. B. Stevens and J.G.P. Binner, "Review Structure, Properties and Production of β -alumina," *J. Mat. Sci.*, **19**, 695-715 (1984).
4. G.E. Youngblood, A.W. Rogercannon and R.S. Gordon, "Sintering Processes and Heat Treatment Schedules for Conductive, Lithia-Stabilized $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$," *J Am. Ceram Bull.* **56**(2), 206-212 (1977).
5. Y. Hirata, S.Y. Lee, K. Shimata and Y. Ishihara, "Characterization and Sintering of MgO-Doped β -alumina Powders Prepared by the Hydrolysis of Metal Alkoxides," *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu.*, **98**(7), 630-638 (1990).
6. T. Takahashi and K. Kuwabara, " $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ synthesis from $m\text{-Al}_2\text{O}_3$," *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 291-297 (1980).
7. J.D. Hodge, "Powder Processing and Crystallization of Beta and Beta' Aluminas," *J Am. Ceram. Bull.*, **62** (2), 244 (1983).
8. W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," pp 241-247, 540-541, John Wiley & Sons, New York, 1981.
9. R.M. Smith and A.E. Martell, "Critical Stability Constants," Volume. 6, Second Supplement, pp. 325, 326, Plenum Press, New York and London, 1989.
10. D.W. Johnson, Jr. S.M. Granstaff, Jr. and W.W. Rhodes, "Preparation of $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ Processing Powders by Spray Drying," *J. Am Ceram. Bull.* **58**(9), 849-855 (1979).
11. C.J. Prouehert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," Ed-III, pp. 288F, 327A, 327B, 1524C, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1989.
12. R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})," pp. 7~17, Academic Press, London, 1993.
13. Silverstein, Bassler and Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds," Fifth Edition, pp 124~125, John Wiley & Sons, New York, 1991.
14. R.C De Vries and W.L. Roth, "Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases: I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(7), 364-369 (1969).
15. J. Fally, C. Lasne, Y. Lazennec, Y. Le Cars and P. Morgotun, "Study of a Beta-Alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **120**(10), 1296-1298 (1973).