

## K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3성분계에서 K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 합성 및 상관계

함철환<sup>†</sup> · 임성기 · 이충기 · 유승을\*

건국대학교 공업화학과, \*자동차부품연구원 기능소재연구원  
(1999년 9월 20일 접수, 1999년 10월 14일 채택)

### Synthesis and Phase Relations of Potassium-Beta-Aluminas in the Ternary System K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Choul-Hwan Ham<sup>†</sup>, Sung-Ki Lim, Chung-Kee Lee, and Seung-Eul Yoo\*

Department of Industrial Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

\*Functional Materials Engineering Lab., Korea Automotive Technology Institute(KATECH), Chonan 330-910, Korea

(Received September 20, 1999; accepted October 14, 1999)

**요약:** K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계로부터 K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 직접 고상반응법에 의하여 합성하였다. 합성시 초기조성, 합성온도, 합성시간 및 분쇄매체가 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상형성 및 상관계에 미치는 영향에 대하여 분석하였으며 최대 분율의 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상형성을 위한 최적 합성조건을 연구하였다. 조성범위로서 K<sub>2</sub>O와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비를 1:5에서 1:6.2로, 안정화제로 사용된 MgO는 4.2 wt %에서 6.3 wt % 사이에서 변화시켰으며 합성온도는 1000 °C에서 1500 °C까지 취하였다. β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 KAlO<sub>2</sub>가 결합하는 1000 °C 부근에서 형성되기 시작하여 점차 증가하다가 1200 °C 부근에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 모두 사라지면서 균일화되었다. β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상분율은 K<sub>1.67</sub>Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>10.33</sub>O<sub>17</sub>의 조성과 함께 1300 °C 부근에서 최대값을 보였다. 1300 °C 이상의 합성 온도에서는 높은 potassium의 증기압에 따른 K<sub>2</sub>O의 손실에 의하여 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상분율이 감소하였으며 합성시간은 5시간 정도가 적당하였다. 분쇄 및 혼합을 위한 분산매체로는 증류수보다는 아세톤의 효과가 뛰어나다.

**Abstract:** K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ternary system K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was directly synthesized by solid state reaction. The phase formation and phase relation were carefully investigated in relation to starting composition, calcining temperature and time, and dispersion medium. The optimal synthetic condition was also examined for the formation of β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase with a maximum fraction. As a composition range, the mole ratio of K<sub>2</sub>O to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was changed from 1:5 to 1:6.2 and the amount of MgO used as a stabilizer was varied from 4.2 wt % to 6.3 wt %. The calcining temperature was selected between 1000 °C and 1500 °C. At 1000 °C, the β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases began to form resulted from the combining of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KAlO<sub>2</sub> and increased with temperature rising. All of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase disappeared to be homogenized to the β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase at 1200 °C. Near the temperature at 1300 °C, the fraction of β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase showed a maximum value with the composition of K<sub>1.67</sub>Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>10.33</sub>O<sub>17</sub>. At temperatures above 1300 °C, the fraction of β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase decreased gradually owing to K<sub>2</sub>O loss caused by a high potassium vapor pressure, and the appropriate calcining time was about 5 hours. Acetone was more effective than distilled water as a dispersion medium for milling and mixing.

**Keywords:** potassium-beta-alumina, ceramic electrolyte, solid oxide fuel cell, ternary system K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 1. 서 론

Beta-alumina는 M<sub>2</sub>O · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M = 알칼리 이온, x = 5-11)의 조성을 갖는 일종의 aluminates를 대표하는 화합물로 잘 알려져 있다. 그 중 Na-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Figure 1의 결정구조에서 보듯이[1], Al<sup>3+</sup>와 O<sup>2-</sup> 이온이 단단한 spinel block을 형성하며 그 사이로 충분한 공간을 갖는 전도면이 존재하고 있다. 이 전도면에는 2차원적인 이동이 용이한 알칼리이온이 위치하여 높은 이온전도성을 갖으며, 결정구조상 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 a축(= 0.56 nm)은 비슷하나 c축(= 3.40 nm)이 1.5배 길며 전도면에 알칼리 이온의 농도가 높아서 상대적으로 높은 이온전도도를 가지게 된다. 이러한 결정구조 특성상 beta-alumina는 상대적으로 낮은 온도(< 500 °C)에서 뛰어난 알칼리 이온전도체이며, 전하운반자인 Na 이온은 다른 이온들과의 치환도 용이하여 고성능 2차전지와 에너지 저장 장치, 열

전기변환기, 연소가스센서, 광학장치, 그리고 고체산화물연료전지에서 고체전해질 등에 응용될 수 있는 세라믹 재료이다.

LeCars[2]는 Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 2성분계에 대한 상평형도(Figure 2)에서 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 나타나고 Na<sub>2</sub>O · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>O · 8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>사이에서 비화학양론적인 조성으로 존재하며 1823 K에서 비가역적으로 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 전환된다고 주장하였다. 또한 Collonues는 Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2성분계에서 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열역학적으로 준안정하여[3], Li<sub>2</sub>O 또는 MgO를 첨가한 3성분계에서 안정한 상으로 형성되어진다고 하였다[4,5].

현재 고체산화물연료전지(SOFC)의 전해질로는 O<sup>2-</sup> 이온 전도성을 가진 ZrO<sub>2</sub>계의 고체산화물이 주로 사용되고 있으나, 약 1000 °C의 고온에서 작동되는 큰 단점을 가지고 있다. 따라서 이에 대한 대안으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고체전해질이 연구되고 있다. Na<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이온교환을 통하여 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조할 경우, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>의 이온반경이 각각 0.138 nm, 0.095 nm로 그 차이가 매우 커서 이온교환시 큰 응력이 작용하여 결정구조를 깨뜨릴 수 있기 때문에 제조가 어렵고, 단지 분말상으로부터 완전하게

† 주 저자 (e-mail: hamch@kkucc.konkuk.ac.kr)

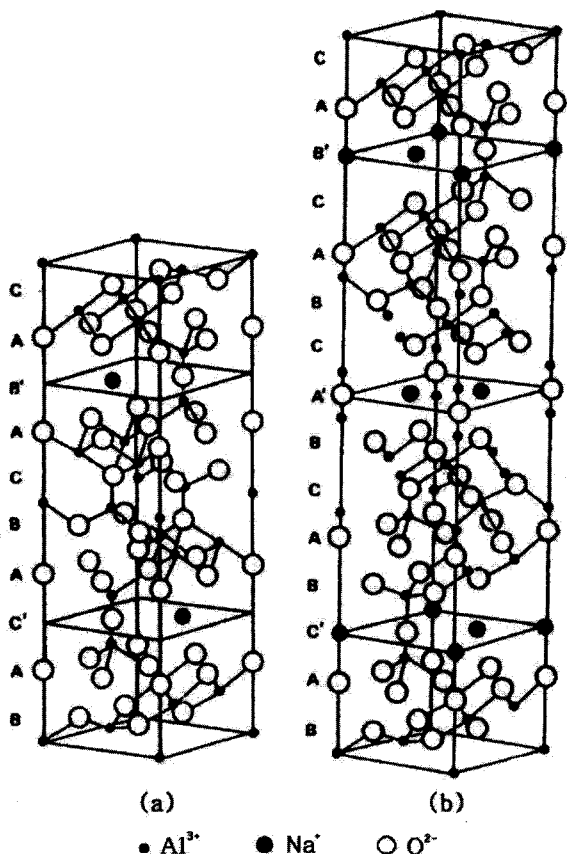


Figure 1. Crystal structure of the β- and β''-alumina.

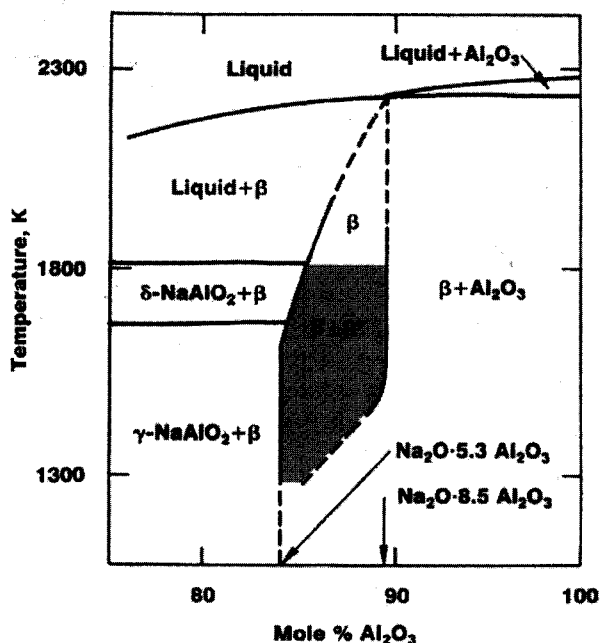


Figure 2. Binary phase diagram of the Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.[2].

이온교환 되었다는 보고가 있다[6].

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 이온반경이 비슷한 K<sup>+</sup>의 경우 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와의 이온교환이 용이해 K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-β/

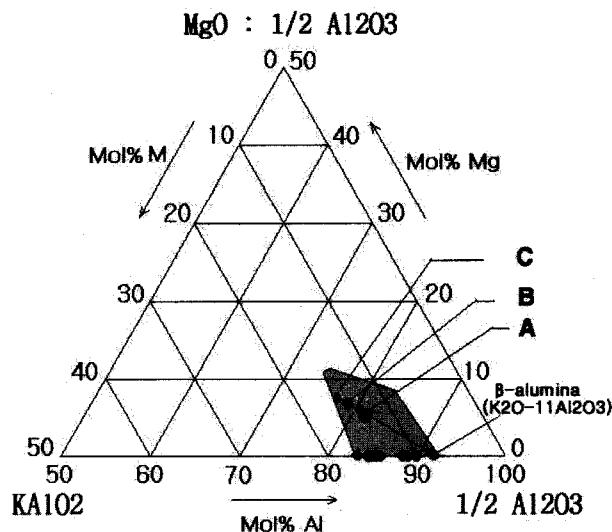


Figure 3. Ternary phase diagram of the K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1100 °C.

β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 제조하여 고체산화물 연료전지의 전해질로 사용이 가능하다.

단결정 실험으로부터 K-beta-alumina는 초전도적 이온체이고 상온에서 K-beta-alumina의 전도도는 Na-beta-alumina보다 더 높다고 알려졌다[7]. 일반적으로 K-beta-alumina의 제조방법으로는 Na-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 기상에서 혹은 용융액인 KNO<sub>3</sub>에서 이온교환으로 혼합한 Na/K-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전구체(Na/K = 80/20)를 통해서 K-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성시키고 있다[8]. 그러나 이때 이온교환시 격자상수내에 높은 비등방성 변화로 인하여 기계적인 응력이 강하게 작용하는 문제점이 동반된다. 한편 K-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 직접 고상 반응에 의하여 합성하는 연구의 경우 초기원료로 boehmite, bayerite, pseudoboehmite, gibbsite 등의 준안정한 알루미늄을 사용하며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO를 1차로 합성해서 spinel을 형성시킨 후 K<sub>2</sub>O를 첨가하는 2단계 하소과정을 사용하고 있다[9].

본 연구에서는 합성과정을 간소화시키기 위해 안정한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(corundum)을 사용해서 3성분계인 K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 직접 고상 반응법으로 K-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성하였으며 하소온도와 시간, 그리고 조성에 따른 상형성 및 상관계를 분석하였다. 또한 상대적으로 전도도가 뛰어난 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상분율을 최대화하기 위한 최적의 합성조건을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 조성 및 초기원료

K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계에서 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 안정하게 존재하는 영역을 Figure 3에 음영으로 나타내었다[5]. Bettman과 Peters[10]는 Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3성분계에서 Na-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하기 위한 이상적인 조성식으로 Na<sub>1+x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>11-x</sub>O<sub>17</sub>(x = 0~1)를 제안하였고, 이 관계를 K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼성분계에 적용하면 Figure 3과 같이 x의 변화에 따라 2성분계의 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>O · 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에서 C조성(K<sub>2</sub>O · MgO · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)까지 직선으로 연결된다. 그 중 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 합성하기에 최적의 조성으로 알려진 x = 0.67을 대입한 K<sub>1.67</sub>Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>10.33</sub>O<sub>17</sub>(0.84K<sub>2</sub>O · 0.67MgO · 5.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 조성을 A로 표시하였다. 고온 합성시 K<sub>2</sub>O의 손실을 감안하여 시편의 조성으로는 A조성 외에 C조성(K<sub>2</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)과 그 중간 조성인

Table 1. Chemical Compositions of Specimens (wt %)

Component Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
A	83.32	12.44	4.24
B	79.94	13.74	6.32
C	79.12	14.62	6.26

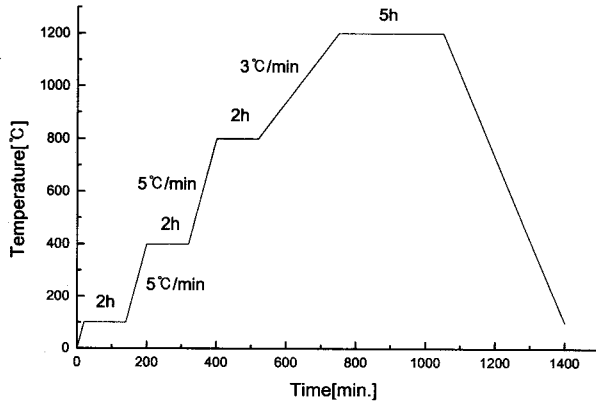


Figure 4. Calcination schedule of the mixed powder.

B조성(K<sub>1.86</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)을 초기 조성으로 취하였다.

초기 원료는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(corundum)와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O를 사용하였으며, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응성을 높이기 위하여 입자가 미세한 고순도의 AKP-30(순도 > 99.99%, 입도 0.39 μm)을 사용하였다. 다음 Table 1은 각 시편에 대한 조성을 나타내고 있다.

2.2. 혼합 및 합성

초기 원료를 A, B, C 조성에 따라 평량한 후, 볼밀(ball mill)에서 습식 혼합하였다. 분산매로는 아세톤 및 증류수를 사용하였다. 사용된 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비표면적이 6.8 m<sup>2</sup>/g으로서 볼밀에 의한 분쇄 효과는 크지 않을 것으로 예측되어(비표면적이 4 m<sup>2</sup>/g 이상인 경우에는 볼밀에 의한 분쇄 효과를 기대하기 어렵다고 알려져 있다 [11]) 외부로부터 불순물의 침입을 야기시킬 수 있는 장시간의 혼합은 피하였다. 실제 4~5시간 정도 혼합으로 균일한 혼합물을 얻을 수 있었다. 볼밀은 직경 10 mm φ인 알루미늄이나 볼과 내경 130 mm φ인 jar로 구성되어 있고 회전속도는 70 RPM을 유지하였다. 혼합된 조성물들은 건조기에서 90 °C로 충분히 건조시킨 후, MgO 도가니에 채워 밀폐된 채로 고온로(Lenton, super furnace)에 하소시켰다. 시료의 하소는 1000 °C부터 1500 °C까지 100 °C 단위로 하였다. 승온속도는 5 °C/min로 유지하였고, 조성물에 남아 있는 수분 및 결정수, 그리고 CO<sub>2</sub>의 제거를 위해 100, 400, 800 °C에서 2시간 정도 유지하면서 충분한 반응시간을 주었으며, 하소온도까지는 3 °C/min의 승온속도로 가열하여 각 하소온도에서 5시간 유지한 후 노냉하였다. 한편 합성시간에 따른 상관계를 분석하기 위하여 하소온도에서 5시간 외에 10시간 및 24시간 동안 유지하여 상분율의 변화를 검토하였다. 또한 분산매에 따른 상형성의 영향을 조사하기 위하여 각기 다른 분산매로 혼합된 A조성의 시편을 동일 조건하에 하소하여 생성되는 상의 변화를 관찰하였다.

2.3. 분석

혼합된 조성물의 온도에 따른 질량감소를 TGA(TA Instruments 2050)를 사용해서 50 °C에서 950 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온

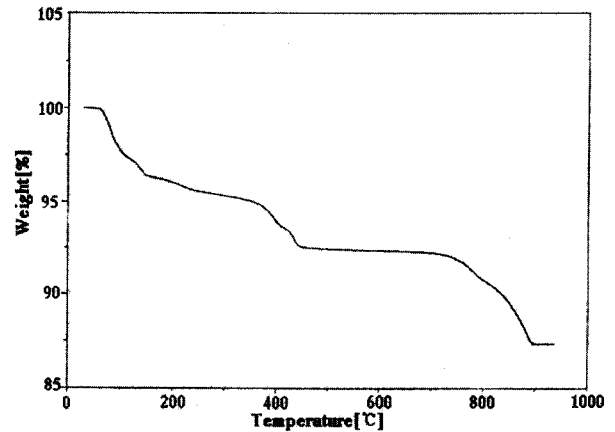


Figure 5. TGA result of the mixed powder.

하여 측정하였다. 또한 비표면적은 77.35 K에서 질소를 흡착제로 사용한 BET(Meretics Co.)를 사용하여 측정하였다. 합성한 분말의 상분석 및 분율의 계산은 XRD(Rigaku Rint 2000, Cu K<sub>α</sub>-radiation, scanning range 5 to 70° 2θ, step width 0.04°, scanning speed 4°/min)를 이용하였다. 정량적인 XRD 분석을 위해, 다음과 같은 식으로 α, β, β"상의 무게분율을 계산하였다[1,12].

$$\beta'' \% = \frac{\frac{1}{2}(I_{\beta''(1011)} \frac{10}{4} + I_{\beta''(2010)} \frac{10}{8})}{\frac{1}{2}(I_{\alpha(104)} \frac{10}{9} + I_{\alpha(113)} \frac{10}{3}) + \frac{1}{3}(I_{\beta(012)} \frac{10}{3} + I_{\beta(026)} \frac{10}{3.5} + I_{\beta(017)} \frac{10}{5.5})} + \frac{\frac{1}{2}(I_{\beta''(1011)} \frac{10}{4} + I_{\beta''(2010)} \frac{10}{8})}{\frac{1}{2}(I_{\beta''(1011)} \frac{10}{4} + I_{\beta''(2010)} \frac{10}{8})} \times 100$$

위 식에서, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (104)와 (113)결정면(JCPDS file 10-173), β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (012), (017), (026)결정면(JCPDS file 31-960), β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (1011)와 (2010)결정면(JCPDS file 21-618)의 peak들이 계산을 위하여 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석결과

Figure 5는 혼합된 조성물에 대한 TGA 결과이다. 조성물은 온도가 상승함에 따라 약 100 °C 부근에서 시료내에 함유된 수분과 부착수의 증발에 의해 무게가 감소하였고, 400 °C 부근에서 MgO 원료인 (MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O가 결정수를 잃고 MgCO<sub>3</sub>와 MgO로 변하면서 다시 감소하였다. 또한 약 800 °C 부근에서는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub>가 CO<sub>2</sub>를 방출하고 K<sub>2</sub>O와 MgO로 변하면서 무게 감소가 나타났으며, 그 후 950 °C까지는 무게의 변화가 없었다.

3.2. 조성 및 온도에 따른 상관계

초기조성 및 하소온도에 따른 K'-β/β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상형성 및 상관계에 대한 XRD pattern과 그에 따른 분석결과를 각각 Figure 6과 Figure 7에 나타내었다.

Figure 6에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 경우 1000 °C에서 매우 강한 피크를 보이다가 1100 °C에서는 피크가 크게 줄어들었고 1200 °C 이상에서는 더 이상 나타나지 않았다. β/β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 1000 °C부터 나타나기 시작해서 온도가 상승함에 따라 점차 증가함을 알 수 있다. 또한 β-상은 1000 °C에서부터 피크가 나타나기 시작하여 점차 증가하였고, β"-상의 경우는 1100 °C에서부터 나타나기 시작하였다. 마찬가지로 조성 B와 C에 대한 XRD pattern도 이와 유사하였다.

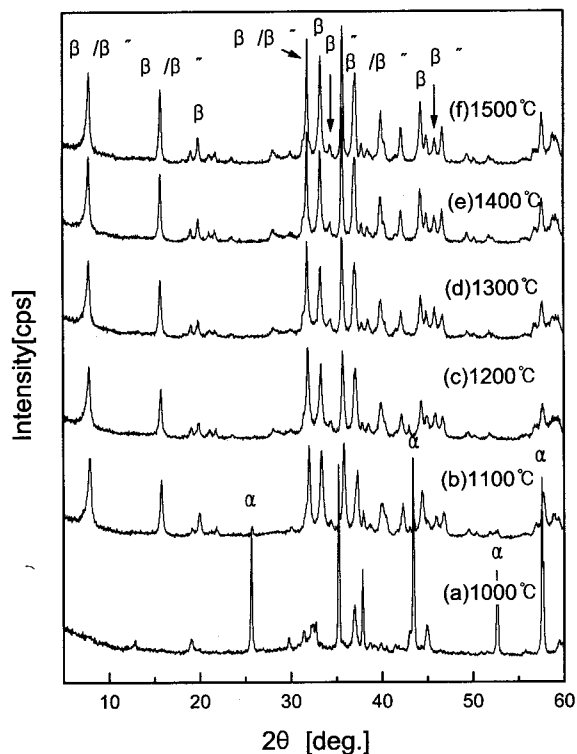


Figure 6. X-ray diffraction patterns of the calcined powder with the composition A.

XRD pattern에 대한 상분율 분석결과를 Figure 7에 나타내었다. 각 조성들에 대하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 1000 °C에서 약 80% 정도를 차지하다가 1100 °C에서 급격히 감소하여 1200 °C에서 모두 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되었다. β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로의 전이는 열역학적으로 안정한 K-aluminate의 중간체인 KAIO<sub>2</sub>가 우선 형성되어지며 계속해서 KAIO<sub>2</sub>는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 빠른 속도로 결합하여 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 전이되는 것을 알 수 있다. 또한 1200 °C 이상의 온도에서는 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 균일하게 존재하였으며 상의 구성은 약 70% 정도의 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 추가 되었다. 이 현상은 α-와 β- 및 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조에 의하여 나타난 현상으로 설명되어진다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소층은 hcp구조를 하고 있는데 이는 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 spinel block을 형성하는 산소층의 결정구조와 유사하며, β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 spinel block을 형성하는 산소층은 rhombohedral 구조를 하고 있으며 ccp구조와 유사함을 볼 수 있다. 즉 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 β- 및 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상전이는 결정구조상 유사한 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하는 것이 유리함을 알 수 있다. 산소이온이 ccp구조배열을 하는 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되기 위해서 hcp가 ccp로 구조변경이 동반되어야 하는데 이 반응은 매우 느리고 상대적으로 불안정하기 때문에 불리한 조건이 될 수밖에 없다.

Figure 7의 분석결과에 나타나 있듯이, 5시간 하소하였을 때 각 조성물은 1300°C 부근에서 최대 분율의 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 형성하였고 온도가 상승함에 따라 감소하여 β'' → β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이됨을 알 수 있다. 이는 고온에서 높은 증기압을 갖는 K<sub>2</sub>O의 손실에 의하여 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 평형이 이동됨을 나타낸다. 초기조성 A의 시료는 1300 °C에서 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율이 34%로 가장 높았으나 고온에서 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이가 빠르게 일어난 반면, B, C조성은 상대적으로 전이속도가 느렸다. 이는 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 형성을 위한 최적 이온조성인 A는 K<sub>2</sub>O의 손실과 함께 급격한 상전이를 보인 반면, 과잉의 K<sub>2</sub>O를 함유한 B, C의 경우는 온도가 상승함에 따라

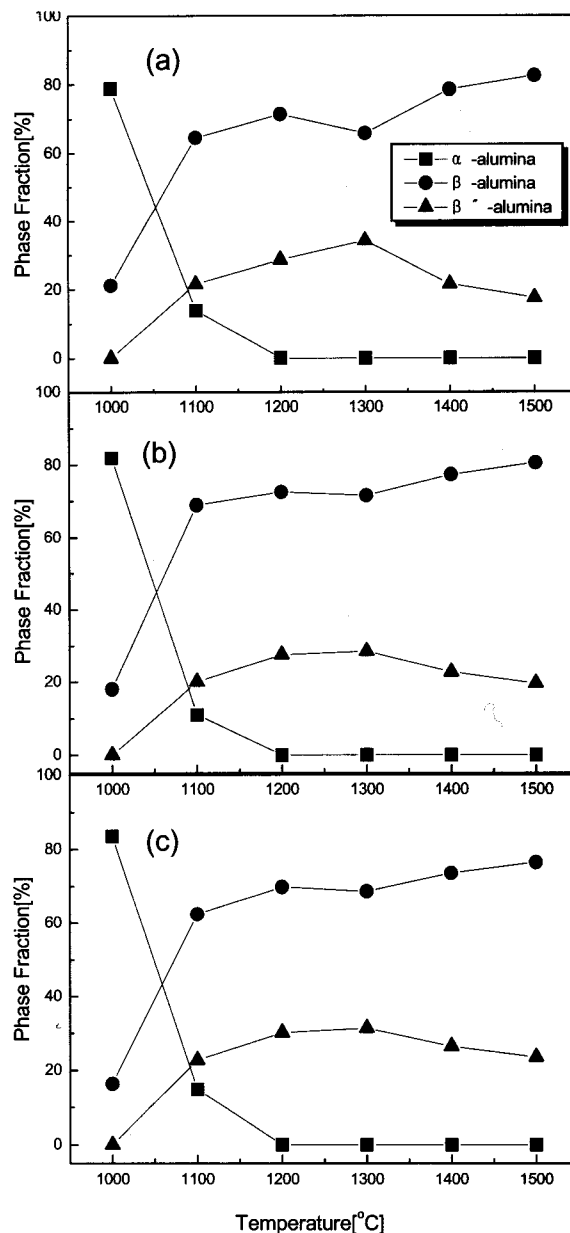


Figure 7. Phase relationships of specimens according to the calcining temperature: (a) comp. A, (b) comp. B, (c) comp. C.

K<sub>2</sub>O의 함량이 A의 조성에 접근함을 알 수 있다.

### 3.3. 하소시간에 따른 상관계

하소시간에 따른 상관계 및 상분율의 변화를 분석하기 위해 각 조성의 시료를 1200 °C와 1300 °C에서 5시간, 10시간 및 24시간 동안 하소하였다. 초기원료로 사용한 안정화된 corundum은 반응속도가 비교적 느리므로 하소시간을 5시간부터 시작하였다[1,9]. 하소된 시편들에 대한 XRD 분석결과로부터 계산된 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상분율의 변화를 Figure 8에 나타내었다.

1200 °C 및 1300 °C의 각 온도에서 10시간 및 24시간 동안 하소 한 결과 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상분율이 급격하게 감소하였다. 이는 반응시간이 길어짐에 따라 높은 증기압을 갖는 K<sub>2</sub>O 손실로 인하여 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되어 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 분율이 감소함을 알 수 있다. K<sub>2</sub>O의 손실은 이미 알려진 Na-beta-alumina의

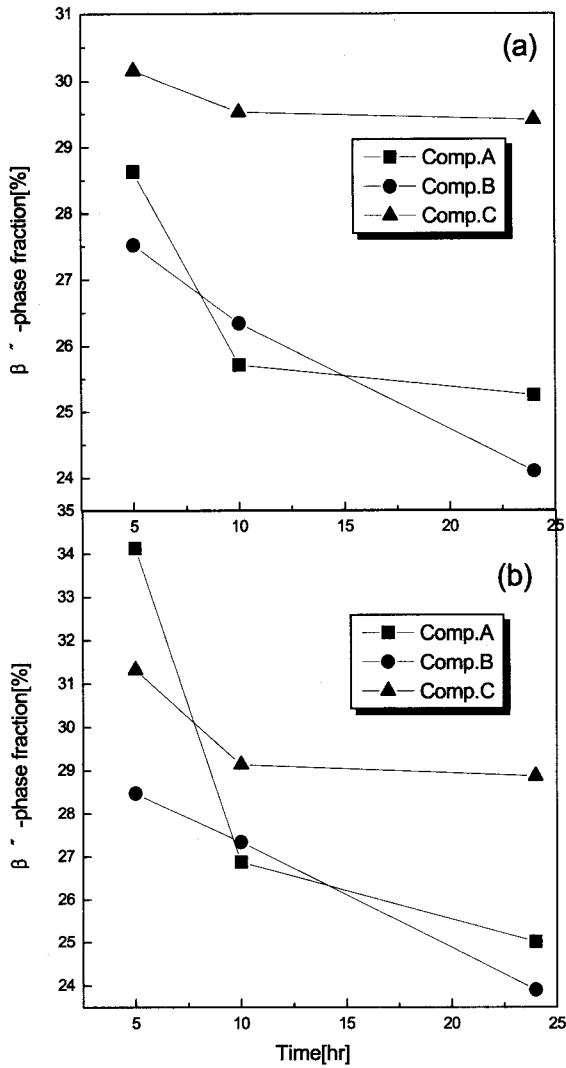
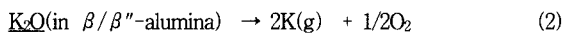


Figure 8. Change of the  $\beta''$ -phase fraction according to calcining time: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C.

$\text{Na}_2\text{O}$ 의 손실보다 훨씬 심각하다[13].  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의  $\text{Na}_2\text{O}$  또는  $\text{K}_2\text{O}$ 의 부분압(partial pressure)을 계산하기 위하여 다음과 같은 반응에 의하여 분해된다고 가정하면,



이고 (1) 반응식에 대한 표준자유에너지의 변화는

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{\text{Na}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad (3)$$

으로 쓰여진다. 여기서  $\Delta G^\circ$ 는 JANAF Thermochemical Tables [14]를 참조하였고, R은 기체상수, T는 온도[K], P는 각각 Na와  $\text{O}_2$ 의 부분압이며  $\text{O}_2$ 의 부분압은 Knudsen[15]에 의해 Na의 부분압으로 전환하였다.  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 활성도( $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ )는  $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -11000/T + 2.0$ 로 계산된다[16]. 따라서 (1)식에 대한 sodium의 증기압은 다음과 같이 계산된다.

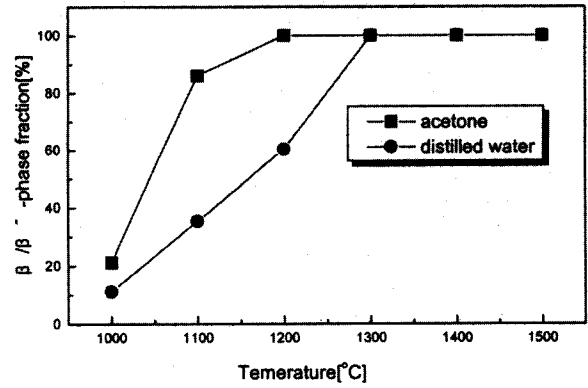


Figure 9. Vapor pressure of Na and K in the  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a function of temperature(K).

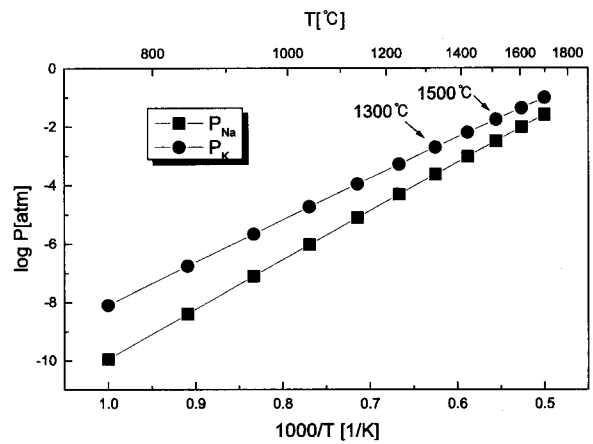


Figure 10.  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  fraction as a function of the calcining temperature and dispersion medium.

$$P_{\text{Na}} = \left( e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \times \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}}}{0.543} \right)^{2/5} \quad (4)$$

(2) 반응식에 대한 potassium의 증기압도 위와 같은 방법으로 계산할 수 있고, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9에서 보듯이,  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  계에서 potassium의 증기압은 sodium의 증기압보다 모든 온도구간에서 높으며 1500 °C 이상의 고온에서는 0.02 atm 이상되는 것을 알 수 있다. 따라서 고온에서  $\text{K}_2\text{O}$ 의 손실에 따른 조성의 변화로 상관계 및 미세구조에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 소결 공정시 각별한 주의가 요구된다. Schaefer의 실험에서도 보듯이 하소온도에 따른 potassium 농도의 변화를 보면 1300 °C까지 거의 일정하였으나 온도가 상승할수록 점차 감소하여 1700 °C에서는 두드러졌고 1900 °C에서는 potassium이 측정되지 않았다[9].

### 3.4. 분산매의 영향

조성 A의 시료에 대하여 ball milling시, 분산매에 따른 각 하소 온도별 상형성 관계를 알아보았다. 분산매로는 아세톤 및 증류수를 사용하였다.

Figure 10에 나타나 있듯이, 각 분산매에 대하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로부터  $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이가 각각 1200 °C 및 1300 °C에서 완료되었다. 또한 1000 °C에서 1300 °C까지 상형성에 대한 변화를 보면 분산매가 아세톤인 경우  $\alpha$ -상에서  $\beta/\beta''$ -상전이가 증류수인 것 보다는 100 °C 정도 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 BET 측정결과,

아세톤을 사용한 혼합물의 비표면적은 9.42 m<sup>2</sup>/g인 반면에 증류수의 경우는 5.21 m<sup>2</sup>/g으로써, 분산매로서 아세톤이 분쇄 및 혼합에 효과적임을 나타내었다. 한편 증류수를 분산매로 사용할 경우 초기 원료인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 증류수와 결합하여 일부 수화되어 분쇄 및 혼합에 방해됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

초이온전도체인 K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 MgO를 안정화제로 사용한 K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로부터 직접 고상 반응법으로 합성하였다. K-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 KAlO<sub>2</sub>가 결합하는 약 1000 °C부터 형성되기 시작하여, 1200 °C에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 사라지면서 모두 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되었다. 1200 °C 이상의 온도에서 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계는 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 70% 이상 차지하였는데 이것은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 β- 및 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 산소이온에 대한 결정구조가 β-상을 형성하는데 유리하기 때문이다. β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 분율은 K<sub>1.67</sub>Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>10.33</sub>O<sub>17</sub>의 조성과 함께 1300 °C에서 5시간 합성할 때 약 34%로 최대값을 나타냈다. 1300 °C 이상의 고온에서는 온도가 상승함에 따라 K<sub>2</sub>O의 손실에 의하여 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되면서 감소하였다. 이 상전이 과정은 다소 과잉의 K<sub>2</sub>O를 함유시킴으로써 전이속도를 늦출 수 있었다. 또한 1200 °C와 1300 °C의 합성온도에서 5시간 이상의 하소는 높은 증기압을 갖는 K<sub>2</sub>O의 손실을 가져와 β''→β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되면서 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 분율 감소를 초래하였다. 분산매로서 아세톤을 사용한 경우 β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상형성에 미치는 영향은 증류수보다 분쇄 및 혼합효과가 뛰어나서 합성온도를 100 °C 정도 낮출 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. P. de Kroon, G. W. Schaefer, and F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **7**, 878 (1995).
2. Y. LeCars, J. Thery, and R. Collongues, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **9**, 153 (1972).
3. R. Collongues, J. Thery, and J. P. Boilot, "Solid Electrolytes", ed. P. Hagenmuller and W. Vangool, 253, Academic press, New York (1978).
4. L. Zuxiang and C. Kungang, "Microstructure and electrical properties of doped β''-alumina", *Microstructure and Properties of Ceramic Materials*, 391, Science Press (1984).
5. Johan van Hoek, Alkali metal corrosion of alumina, *Thermodynamics, phase diagrams and testing*, NTIS ETN-91-98933 N91-19286 Field 71G, 71D, 99F 117 (1991).
6. G. W. Schaefer and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **53**, 559 (1992).
7. J. L. Briant and G. C. Farrington, *J. Solid State Chem.*, **33**, 385 (1980).
8. G. W. Schaefer, A. P. de Kroon, and F. Aldinger, *Solid State Ionics*, **81**, 43 (1995).
9. G. W. Schaefer and F. Aldinger, *cfi/Ber.DKG*, **73**, 109 (1996).
10. M. Bettman and L. L. Ternor, *Inorganic Chemistry*, **10**, 1442 (1971).
11. James S. Reed, "Introduction to The Principles of Ceramic Processing", ed. John Wiley & Sons, Inc., 263, Singapore (1988).
12. H. I. Song, E. S. Kim, *Physica B*, **150**, 148 (1985).
13. P. Stingl and L. Vollweiler, Der Einfluss von Verfabrenstechnischen Parameter auf Microgefuge von Beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BMFT-Forschungsvorhaben, 03E-8122-A (1995).
14. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, and J. R. Downey, "JANAF Thermochemical Tables Third Edition", ed. David R. Lide, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14, A. C. S, A. I. P. and N. B. S, Michigan (1985).
15. M. Knudsen, *Ann.Physik*, **28** (1909).
16. F. A. Elrefaie and W. W. Smelzer, *Solid State Ionics*, **12**, 517 (1984).