

마이크로파 추출 및 하소법에 의한 베타 알루미나 분말 합성 및 특성

박성수 · 정기석 · 김병우* · 이상은* · 박희찬*[†]

부경대학교 화학공학부 고분자공학과

*부산대학교 무기재료공학과

(2001년 5월 23일 접수; 2001년 7월 18일 승인)

The Synthesis and Characterization of Beta Alumina Powder by Microwave Extraction and Calcination Method

Seong Soo Park, Ki Suck Jung, Byoung Woo Kim*, Sang Eun Lee* and Hee Chan Park*[†]

Department of Polymer Engineering, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 23, 2001; Accepted July 18, 2001)

초 록

마이크로파 추출 및 하소 공정을 통하여 카올린으로부터 베타 알루미나 전구체 및 베타 알루미나 분말을 합성하였다. 황산 알루미늄 및 가성소다의 혼합 용액을 교반되는 에탄올 용액중에 적하시켜서 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 및 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 의 균일한 침전물을 얻었다. β - 및 β'' - Al_2O_3 상으로 구성된 베타 알루미나를 얻기 위하여 재래식 및 마이크로파 하소법으로 주어진 온도에서 약 2 h 동안 침전물 시료를 하소하였다. 재래식 하소된 시료에 비하여 마이크로파 하소된 시료는 β'' - Al_2O_3 상이 상대적으로 많이 존재하였다. 또한, 재래식 하소된 시료와 마이크로파 하소된 시료의 미세구조는 매우 상이하였다.

ABSTRACT

The syntheses of beta alumina precursor and beta alumina powder from kaolin via a microwave extraction and calcination process were investigated. A homogeneous precipitate of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ and $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ was precipitated by dropping the mixed solution of aluminium sulphate and sodium hydroxide into ethanol with agitation. The precipitates were calcined at various temperatures for 2 h under conventional and microwave calcination method to obtain beta alumina powder with a structure consisting of β - and β'' - Al_2O_3 phase. The amount of β'' - Al_2O_3 phase in microwave-calcined samples was relatively higher than that in conventionally calcined samples. The microstructure of microwave-calcined samples was quite different from that of conventionally calcined samples.

Key words : Microwave, Alumina, Extraction, Calcination

1. 서 론

마이크로파 에너지는 오래 전부터 식료품의 제조, 광석과 펄프의 건조, 고무의 가황 공정 등에 상업적으로 이용되어 에너지 절약 및 공정 시간의 단축 등의 효과를 제공하고 있다.^{1,2)} 최근에는 마이크로파 에너지가 가진 내부 발열, 선택 가열 및 급속 가열 등의 특성을 폐기물 처리, 유기물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 가열 등에 이용해 보려는 시도가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁷⁾

세라믹 재료를 마이크로파로 가열하면 마이크로파의 비열적 효과에 의해 물질들의 확산 속도가 증가됨에 따라 치밀화 활성화 에너지를 감소시켜서 상대적으로 낮은 온도와 짧

은 시간에 소결이 가능할 뿐 만 아니라 향상된 물성 및 상이한 미세구조를 제공한다^{8,9)} 산처리 분해법에 의해 무기 성분들을 추출시킬 때 마이크로파를 이용하면, 마이크로파의 내부 가열과 기계적인 교반 효과에 기인하여 매우 짧은 시간에 무기 성분들을 효과적으로 추출할 수 있다.¹⁰⁾ 예를 들면, 마이크로파 추출 장치를 이용하여 카올린으로부터 산처리 침전법으로 수화 황산 알루미늄을 제조했을 때, 재래식 열원을 이용하여 추출하는 경우에 비하여 약 20% 이상의 높은 추출율을 나타내었다.¹¹⁾

최근 휴대용 기기, 통신기기, 사무기기 등의 범용화와 소형화에 따른 이차 전지의 사용은 급격히 증가하고 있는 실정이다. 이차 전지의 제조에서 이온 전도성이 매우 높은 고체 전해질이 요구되고 있다.^{12,13)} 특히, Na-S 전지의 고체 전해질로서 베타 알루미나가 많이 사용된다.¹⁴⁾ 베타 알루미

[†]Corresponding author : hcpark2@hyowon.pusan.ac.kr

나는 β - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3)$ 와 β'' - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3)$ 의 두상으로 구성되어 있고, 베타 알루미나 고체 전해질은 분말의 합성, 성형, 소결과 같은 3단계 과정으로 제작된다. 이들 단계 중 분말의 합성 단계는 고체 전해질의 물성에 큰 영향을 미친다. 분말의 합성시 입자의 성분이 미세하고 균일하여야 하고, 하소시 β'' -알루미나 상이 β -알루미나 상에 비하여 상대적으로 많을수록 고체 전해질의 이온 전도도 값이 높다.¹²⁾

한편, β'' -알루미나 상은 β -알루미나 상에 비하여 고온에서 결정구조가 불안정하기 때문에 베타 알루미나의 미립자를 제조할때 소결 온도를 저하시키거나, 미소결물에 불순물을 첨가하는 방법으로 β'' -알루미나 상을 안정화시키려는 연구들이 진행되어 왔다.^{15,16)} 분말합성법으로는 sol-gel법, oxalate법 등이 있으나 출발 물질이 고가라는 문제점을 가지고 있기 때문에 Kang¹⁷⁾ 등은 균일 침전법으로 카올린으로부터 Al 이온과 NaOH으로부터 Na 이온을 공급원으로 사용하여 베타 알루미나 분말을 합성하였다.

따라서, 본 연구에서는 국내에 bauxite의 산출이 전혀 없기 때문에 국내 자원 활용의 차원에서 경남 하동에 풍부한 카올린으로부터 산 처리 침전법¹¹⁾을 이용한 마이크로파 추출법으로 베타 알루미나 분말의 합성 가능성, 합성된 분말의 미세 구조 및 존재하는 결정상 등을 조사하였다. 또한, 합성된 분말들을 재래식 열원과 마이크로파로 하소하였을 때, 시료들의 미세 구조, 존재하는 결정상의 변화 등을 상호 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 제조

본 실험에서는 경남 하동산 halloysite질 백색 카올린을 수화 황산 알루미늄을 얻기 위한 초기 시료로 사용하였고, 이를 건식 분쇄하여 200 mesh 통과분을 건조시킨 후, 산 처리에서 Al 성분을 효율적으로 추출시키기 위하여 전기로에서 800°C, 3 h 동안 하소시켰다.

Fig. 1에 주어진 공정 흐름도와 같이 9g의 하소된 카올린 분말과 약 300 ml의 1 M H_2SO_4 수용액을 삼구 플라스크에 투입하여 마이크로파 추출 장치에서 90°C, 1 h 동안 반응시켜서 불용성 실리카가 주성분인 잔사와 알루미늄 황산 수용액을 얻었다.¹¹⁾ 상기의 반응 조건에서 마이크로파 추출을 행한 이유는 이전의 실험에서 마이크로파 추출법을 적용하여 하소된 카올린 분말로부터 Al 성분을 약 99% 이상 추출할 수 있었기 때문이었다.¹¹⁾ 여과지에 통과된 알루미늄 황산 수용액에 주어진 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비에 따라 일정량의 고순도 NaOH 분말을 첨가시키고 30 min 동안 교반하였다. 교반된 투명한 수용액을 900 ml의 에탄올 용액중에 5 ml/min의 속도로 떨어뜨리는 방법으로 침전을 형성시키고 실온에서 24 h 동안 방치하여 침전물을 회수하였다. 침전물에

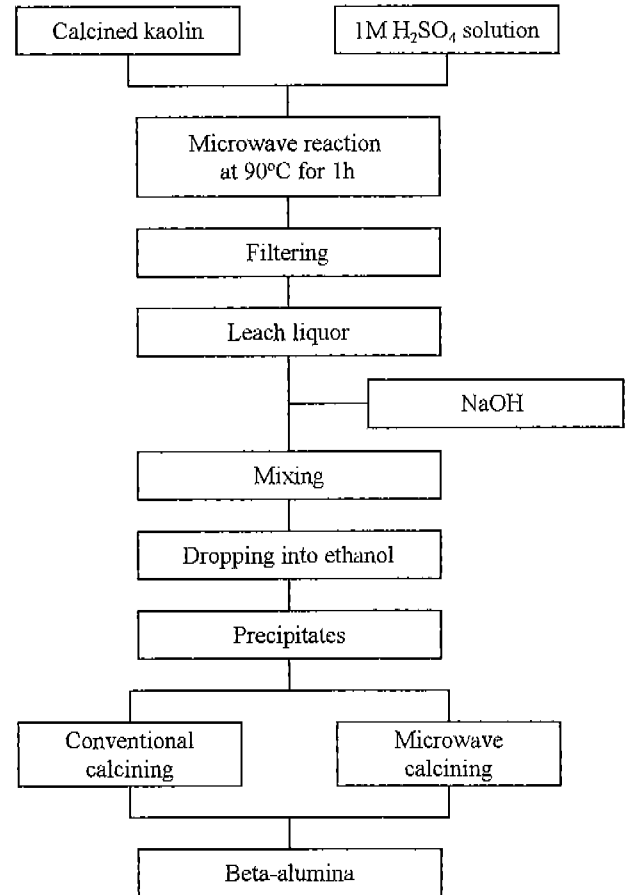


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of beta alumina.

잔존하는 황산을 제거하기 위하여 에탄올 용액으로 반복적으로 세척한 후, 세척된 침전물을 80°C에서 3일 동안 건조시켰다. 건조된 침전물을 재래식 전기로 및 마이크로파 가열장치를 이용하여 900~1100°C에서 2 h 동안 하소시키는 재래식 및 마이크로파 하소법으로 베타 알루미나 분말을 제조하였다.

2.2. 마이크로파 하소 장치

마이크로파 하소 장치는 가정용 전자레인지 용기에 주파수가 2.45 GHz이고 출력이 1 KW인 마그네트론 2개를 부착시켰고, 열전대와 온도조절기에 의해 On-Off 방식으로 시료의 하소온도가 자동 제어되도록 주어진 Fig. 2와 같이 제작하였다. 하소되는 시료는 마이크로파를 잘 흡수하지 않기 때문에 약 10 g의 시료를 고순도 알루미나 도가니에 넣고, 마이크로파 흡수능이 좋은 지르코니아 및 SiC 재료를 알루미나 도가니 주위에 설치한 후, 설치 부위를 마이크로파를 거의 흡수하지 않는 고온 및 저온 단열재로 보온하였다.

2.3. 측정

추출 합성된 시료들의 상을 분석하기 위해서 X-선 회절

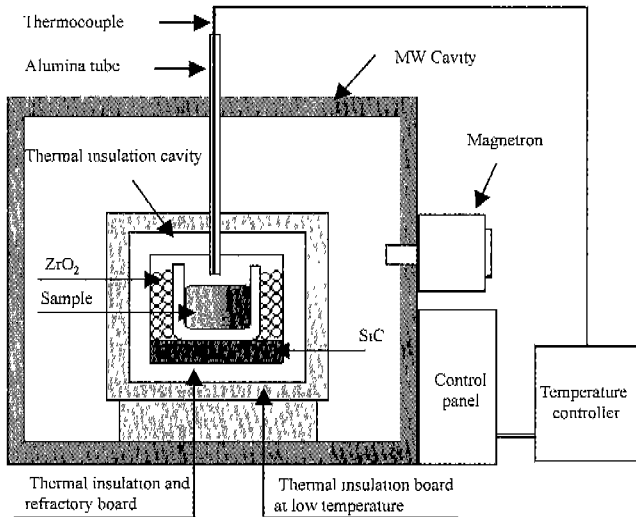


Fig. 2. The Schematic representation of microwave calcination system.

장치(D/MAX-2400, Rigaku, Japan)를 사용하였으며, 측정 조건은 Ni-filtered CuK_{α} , 35 kV-25 mA, $3^{\circ}/min$ 의 주사 속도로 하였다. 또한, 시료들에 존재하는 $\beta-Al_2O_3$ 및 $\beta''-Al_2O_3$ 상의 상대적 변화량은 시료들의 X선 회절 피크로부터 $\beta-Al_2O_3$ 및 $\beta''-Al_2O_3$ 상의 특정 회절 피크인 (017) 및 (2010) 면의 피크 강도를 측정하여 아래에 주어진 식(1)을 이용하여 구하였다.¹⁸⁾

$$\beta''-Al_2O_3 = I_{\beta''(2010)} / [I_{\beta(017)} + I_{\beta''(2010)}] \quad (1)$$

시료들의 열분해 및 중량 감소 경향은 TG-DTA(SSC-5200, Seiko, Japan)를 사용하여 측정하였고, 승온 속도는 $10^{\circ}C/min$ 로 하였다. 시료들의 미세구조는 주사형 전자 현미경(S-4200, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출 합성된 시료의 특성

하소된 카올린으로부터 마이크로파 추출법을 통하여 수화 황산알루미늄 수용액을 얻었을 때 Al 성분을 약 99% 이상 회수할 수 있었다. 회수된 수화 황산알루미늄 수용액에 Na 성분을 첨가하여 베타 알루미나 분말을 제조할 때, 최적의 Al_2O_3/Na_2O 몰비를 선택하기 위하여 NaOH의 투입량을 $Al_2O_3/Na_2O(mol\ ratio)=1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ 및 5.0 가 되도록 첨가하여 교반한 후, 일반 전기로에서 $1400^{\circ}C$ 에서 2 h 동안 하소시켜서 제조하였다. 그 하소된 시료들의 X선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 주어진 그림을 JCPDS 카드와 비교하여 살펴보면, 하소된 시료 모두가 베타 알루미나 상의 피크를 가지고 있지만, $Al_2O_3/Na_2O=4.0$ 의 몰비를 가진 시료의 X선 회절 피크가 가장 높고 뚜렷하였다. 이 결과는 하소된 카올린으로부터 베타 알루미나 분말을 제조할 때,

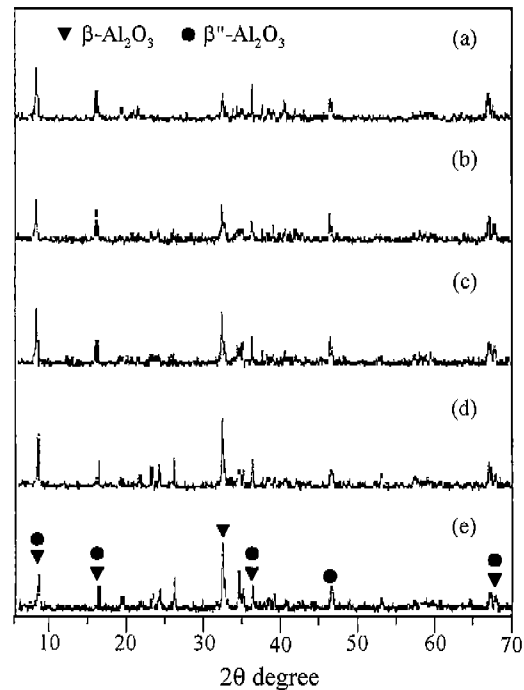


Fig. 3. The XRD patterns of beta alumina samples calcined at $1400^{\circ}C$ for 2 h with the Al_2O_3/Na_2O mol ratio of (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 3.0, (d) 4.0 and (e) 5.0 in a conventional furnace.

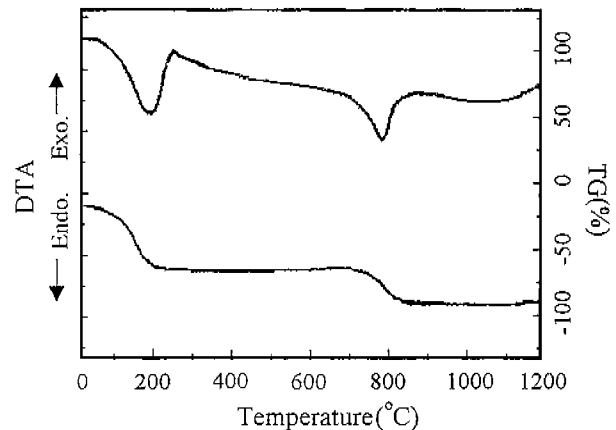


Fig. 4. DTA/TG curve of the precipitate prepared at mol ratio of $Al_2O_3/Na_2O=4.0$. The precipitate was obtained using microwave extraction method.

Na_2O/Al_2O_3 몰비 값이 4.0일 때 최적의 합성조건임을 보여 준다. 따라서, 차후의 모든 재래식 및 마이크로파 하소 실험에서는 침전물에 NaOH의 투입량을 Al_2O_3/Na_2O 몰비가 4.0이 되도록 고정하여 행하였다.

마이크로파 추출법으로 합성된 침전물들중에서 $Al_2O_3/Na_2O=4.0$ 의 몰비로 합성된 시료분말의 DTA/TGA 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 약 $165^{\circ}C$ 부근에서 탈수 반응에 의해 형성된 흡열 피크와 약 $782^{\circ}C$

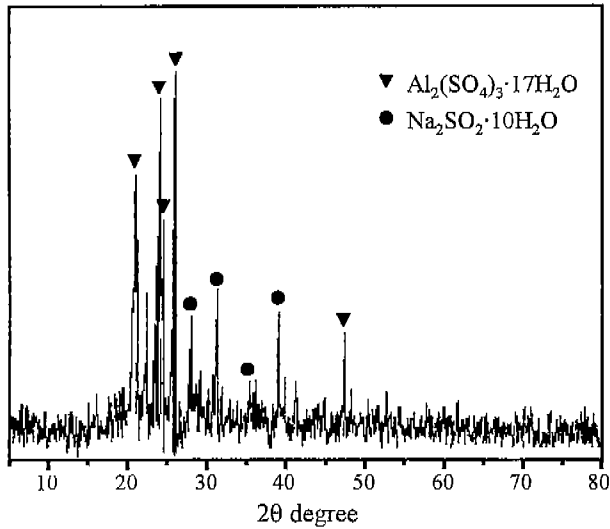


Fig. 5. XRD pattern of the precipitate prepared at mole ratio of $Al_2O_3/Na_2O=4.0$. The precipitate was obtained using microwave extraction method.

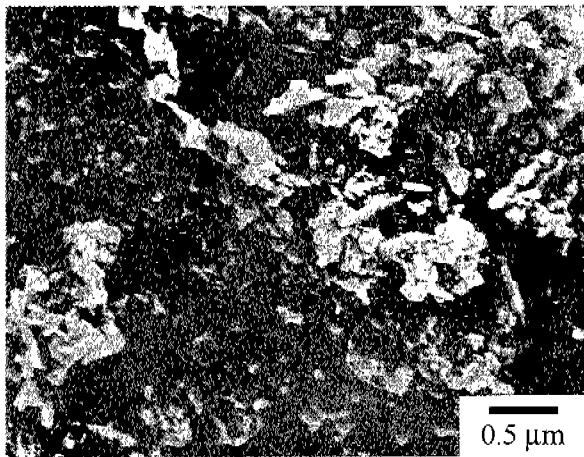


Fig. 6. SEM micrograph of the precipitate prepared at mole ratio $Al_2O_3/Na_2O=4.0$. The precipitate was obtained using microwave extraction method.

부근에서 탈황 반응에 의해 형성된 흡열 피크를 볼 수 있지만, 결정화에 의해 형성된 결정화 피크는 확인할 수 없었다. 마이크로파 추출법으로 합성된 시료의 X선 회절 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료 내에 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 및 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 혼합 결정상이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 마이크로파 추출법으로 합성된 시료의 미세 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료의 미세구조는 약 0.1~0.5 μm 정도의 크기를 가진 판상형 입자들의 응집체들로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 균일 침전방식의 재래식 추출법으로 합성된 시료는 판상형의 입자 형태를 가지고 입자들의 크기는 약 2~3 μm 정도이었고, 약 800°C 부근에서 탈황 반응에 의해

기인된 흡열 피크가 나타났다고 Kang¹⁷⁾ 등이 보고하였다. 이 결과는 재래식 추출법에 비하여 마이크로파 추출법을 통하여 합성된 수화 황산 알루미늄 입자의 크기가 상대적으로 작았다는 결과와 매우 잘 일치되었다.¹¹⁾ 또한, 탈황 반응에 의한 흡열 피크의 온도가 Kang 등이 보고한 결과에 비하여 약 20°C 정도 저하된 이유는 마이크로파 추출법으로 합성된 수화 황산 알루미늄 입자의 크기가 상대적으로 작아 DTA 곡선에서의 열 지연 현상이 줄어든 것으로 사료된다.

3.2. 하소된 시료의 특성

마이크로파 하소에 따른 $\beta-Al_2O_3$ 및 $\beta''-Al_2O_3$ 의 전이 거동을 비교 고찰하기 위하여 $Al_2O_3/Na_2O=4.0$ 의 몰비 조건에서 마이크로파 추출법으로 합성된 침전물 시료들을 재래식 전기로와 마이크로파 하소 장치를 사용하여 900, 1000 및 1100°C에서 2 h 동안 하소시킨 시료들로부터 얻어진 X선 회절 패턴으로부터 주어진 식(1)을 사용하여 $\beta''-Al_2O_3/\beta-Al_2O_3$ 값을 계산한 결과, 재래식 및 마이크로파 하소 시료들의 $\beta''-Al_2O_3/\beta-Al_2O_3$ 의 변화상태를 Fig. 7에 나타내었다. 900°C에서 재래식 하소된 시료의 X선 회절 패턴에서는 $\gamma-Al_2O_3$ 상만이 존재함에 따라 $\beta''-Al_2O_3/\beta-Al_2O_3$ 값이 영으로 나타났지만, 900°C에서 마이크로파 하소된 시료에서는 베타 알루미늄이 상이 존재함에 따라 $\beta''-Al_2O_3/\beta-Al_2O_3$ 값이 42%를 나타내었다. 한편, 1000°C 및 1100°C에서 하소된 시료들에서는 $\beta''-Al_2O_3/\beta-Al_2O_3$ 값이 하소 온도 및 사용된 하소법에 따라 상이하였다. 특히, 재래식 하소된 시료들에 비하여 마이크로파 하소된 시료들은 상대적으로 많은 $\beta''-$

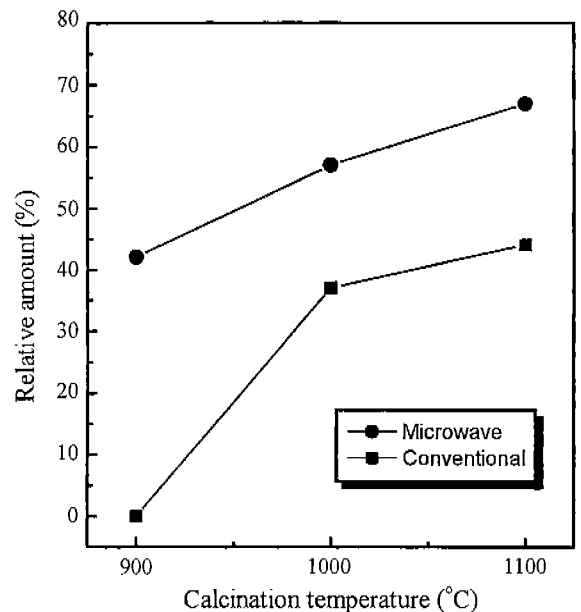


Fig. 7. Relative amount of $\beta''-Al_2O_3$ as a function of calcination temperature under conventional heating method and microwave heating method.

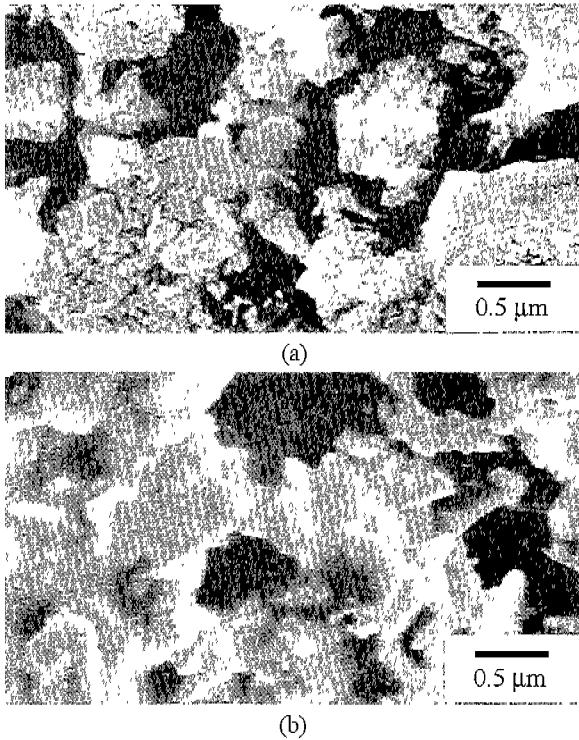


Fig. 8. SEM micrographs of the samples calcined at 1000°C for 2 h in (a) a conventional furnace and (b) a microwave calcination system.

Al₂O₃상을 가지고 있음을 알 수 있었고, 하소 온도가 증가할수록 β"-Al₂O₃상이 증가함을 알 수 있었다. 이는 재래식 하소된 시료들에 비하여 마이크로파 하소된 시료들에서는 마이크로파만의 특이한 내부 및 부피가열에 의한 확산 효과에 기인하여 Na₂SO₄가 분해하면서 반응성이 큰 γ-Al₂O₃와 반응하여 β-Al₂O₃ 및 β"-Al₂O₃의 결정상으로 빠른 상 변태를 일으켰다고 사료된다.

1000°C에서 1h 동안 재래식 및 마이크로파 하소된 시료들의 미세 사진들을 Fig. 8에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 하소된 시료 분말의 응집체 크기는 거의 비슷하게 나타났지만, 재래식 하소된 시료에서는 입자들이 느슨하게 응집되어 있는 형상을 나타내었고, 마이크로파 하소된 시료에서는 입자 응집체들의 표면이 녹은 것 같은 형상을 나타내었다. 이는 초기 시료 분말이 마이크로파 하소될 때, Na⁺ 이온이 많이 함유된 입자들이 마이크로파를 잘 흡수하여 입계부근의 하소온도가 상대적으로 높았기 때문이라 추측된다.⁹⁾ 이와 같은 응집체의 미세 구조는 하소된 시료를 소결시킬 때, 시료의 소결 치밀화에 영향을 미치리라 사료된다.

4. 결 론

마이크로파 추출법으로 만들어진 여과액에 일정량의

NaOH를 투입하여 합성된 침전물을 900, 1000 및 1100°C에서 2h 동안 재래식 및 마이크로파 하소하여 베타 알루미나를 합성하였을 때, 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 베타 알루미나의 합성에서 최적의 Al₂O₃/Na₂O의 몰비는 4.0이었고, 이 조건에서 마이크로파 추출법으로 합성된 시료는 0.1~0.5 μm 크기의 판상 구조를 가지고, Al₂(SO₄)₃·17H₂O 및 Na₂SO₄·10H₂O의 혼합 결정상으로 존재하였다. DTA 분석 결과, 약 165°C 및 782°C 부근에서 탈수 및 탈황에 기인된 흡열 피크가 관찰되었다.

2. 재래식 및 마이크로파 하소된 시료들은 하소 온도가 증가할수록 β"-Al₂O₃/β-Al₂O₃의 값이 증가하였고, 마이크로파 하소된 시료들에서는 β"-Al₂O₃/β-Al₂O₃의 값이 상대적으로 높았다.

3. 재래식 하소된 시료는 입자들이 느슨하게 응집된 형상을 나타내었고, 마이크로파 하소된 시료는 입자 응집체들의 표면이 녹은 것 같은 형상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30100-005-3) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. W. H. Sutton, "Microwave Processing: Steps to Successful Commercialization," *Ceram. Trans.*, **59**, 3-5 (1995).
2. B. Krieger, "Microwave Vulcanization: A Lesson in Business and Technology," *MRS Symp. Proc.*, **347**, 57-70 (1994).
3. S. J. Oda, "Microwave Remediation of Hazardous Waste: A Review," *MRS Proc.*, **347**, 371-382 (1994).
4. E. R. Peterson, "Seal Formation Rates of Microwave Heated Ethylene Carbon Monoxide Copolymers," *MRS Symp. Proc.*, **347**, 697-703 (1994).
5. H. M. Kingston and L. B. Jassie, "Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples," *Anal. Chem.*, **58**, 2534-2541 (1986).
6. K. Bai and H. G. Kim, "Microwave Sintering Behavior and Electrical Properties of BaTiO₃ Thick Film," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(11), 1197-1202 (1998).
7. D. J. Jeong, H. C. Park, H. S. Lee, M. M. Shon, S. S. Park and C. Y. Park, "Preparation and Electrical Conductivity of CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ Glass for Solid State Batteries," *Kor. J. Ceram.*, **5**(2), 183-188 (1999).
8. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "Solid-state CO₂ Sensor using Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃ Solid Electrolyte and LiMnO₄ as Reference Electrode," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(8), 817-823 (2000).
9. M. A. Janney, H. D. Kimrey, W. R. Allen and J. O. Kiggans, "Enhanced Diffusion in Sapphire Microwave Heating," *J. Mater. Sci.*, **32**(8), 1347-1355 (1997).
10. L. B. Fischer, "Microwave Dissolution of Geologic Mate-

- rial: Application to Isotope Dilution Analysis," *Anal. Chem.*, **58**, 261-263 (1986).
11. S. S. Park, E. H. Hwang, B. C. Kim and H. C. Park, "Synthesis of Hydrated Aluminum Sulfate from Kaolin by Microwave Extraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(6), 1341-1345 (2000).
 12. G. Colucci, A. Negro, E. Visconte and C. Pijolat, "Non-conventional Syntheses of Beta-alumina Powder," *Ceram. Int.*, **16**, 225-230 (1990).
 13. K. Terabe, S. Yamaguchi, Y. Iguchi and A. Imai, "Characterization of Sodium β -Alumina Prepared by Sol-gel Method," *Solid State Ionics*, **40/41**, 111-115 (1990).
 14. E. A. Ukshe, "Electrochemical Process at the Interface between Solid Electrolyte and Liquid Electrolyte," *Solid State Ionics*, **36**, 143-147 (1989).
 15. J. D. Hodge, "Powder Processing and Crystallization of Beta and Beta" Aluminas," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**(2), 244-248 (1983).
 16. T. Takahashi and K. Kuwabara, " β "- Al_2O_3 Synthesis from m- Al_2O_3 ," *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 291-296 (1980).
 17. H. K. Kang, H. C. Park and H. K. Kim, "Preparation of Beta-Alumina Powder from Kaolin-derived Aluminum Sulfate Solution," *J. Mater. Sci. Electro.*, **7**, 385-389 (1996).
 18. D. W. Johnson, S. M. Granstaff and W. W. Rhodes, "Preparation of β "- Al_2O_3 Processing Powders by Spray Drying," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(9), 849-855 (1979).