

## $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 의 고온 상관계와 소결성 분석

장민호 · 김승균 · 김석준 · 허정림 · 임성기<sup>†</sup>

건국대학교 신소재공학과  
(2009년 3월 17일 접수, 2009년 4월 21일 채택)

### Analysis of the Phase Formation and the Sinterability of $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ at High Temperatures ( $\geq 1600$ °C)

Min-Ho Jang, Seung-Gyun Kim, Seok-Jun Kim, Jung-Rim Haw, and Sung-Ki Lim<sup>†</sup>

Department of Materials Chemistry and Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea  
(Received March 17, 2009; accepted April 21, 2009)

고체 산화물 전해질로 사용되고 있는 초 이온 전도체인  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 의 고온 상관계와 소결성 분석을 위하여  $K_2O - LiO_2 - Al_2O_3$  삼성분계로부터 고상반응을 통하여 순수한  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$  분말을 합성한 후 slip casting 방법과 냉간정수압성형에 의하여 tube와 disk형을 각각 제작하였다. Slip casting은 40 wt%의 고체함량을 가지는 슬러리를 사용해 알루미늄나 몰드에서 이루어졌고 냉간정수압성형은 20 MPa의 압력하에서 수행되었다. 성형체들은 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C에서 각각 소결하여 성형방법에 따른 상관계와 소결밀도를 조사하였다. 냉간정수압성형에 의한 시편이 1700 °C까지  $\beta'' - Al_2O_3$ 의 상분율이 월등히 높은 반면, 소결밀도에 있어서는 slip casting 방법의 경우가 다소 높았다. 소결 시 상대밀도는 1750 °C에서 1 h 경과 후, 두 경우 모두 약 83%를 나타내었다. 90 min 이상 소결하였을 때는 입자의 과대성장과 기공으로 인해 오히려 밀도가 낮아졌다.

In order to analyze the high temperature phase formation and the sinterability of super ionic conductor  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$  which is commonly used as a solid oxide electrolyte, the pure  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$  powder in the ternary system  $K_2O - LiO_2 - Al_2O_3$  was synthesized by solid state reaction and formed to tube and disk using slip casting method and cold isostatic pressing (CIP), respectively. The slip casting was conducted in an alumina mold with the slurry containing 40 wt% of solid contents and the CIP was carried out under 20 MPa. The samples were sintered at 1600 °C, 1700 °C and 1750 °C, respectively, and their phase formation and the sintering density were investigated according to the forming method. The samples produced by CIP showed far higher  $\beta'' - Al_2O_3$  fraction as compared with those by slip casting. On the other hand, the samples by slip casting showed slightly higher sintering density. The relative density reached to about 83% at 1750 °C and for 1 h, independent of the forming method. In the case of 90 min soaking time, the density was decreased owing to the exaggerated grain growth and the pores by  $K_2O$  evaporation.

**Keywords:**  $K^+ - \beta'' - Al_2O_3$ , phase formation, sintering density, solid electrolyte, solid oxide fuel cell

## 1. 서 론

세라믹 이온전도체인 beta-alumina는  $M_2O \cdot xAl_2O_3$  (M = 알칼리금속이온, x = 5-11)의 조성을 갖는 화합물로 500 °C 이하의 낮은 온도에서 우수한 알칼리금속 이온전도체이다. Beta-alumina의 전하운반자인 알칼리이온은 타 이온들과 이온교환반응에 의한 치환이 가능하여 다양한 전기적 특성과 기능의 세라믹 전해질로의 전환이 가능하다. 그 중  $Na^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 와  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 는 양성자(proton) 전도체인  $NH_4^+ / H_3O^+ - \beta'' - Al_2O_3$ 와  $H_3O^+ - \beta'' - Al_2O_3$ 를 제조하기 위한 전구체로 사용되는데,  $NH_4^+ / H_3O^+ - \beta'' - Al_2O_3$ 와  $H_3O^+ - \beta'' - Al_2O_3$ 의 이온전도도는 200 °C에서 각각  $10^{-2}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>으로 저온(~300 °C)

에서 작동 가능한 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)의 전해질로 활용이 기대된다[1]. 특히,  $K^+$ 는 이온반경이  $H_3O^+$ 이온과 비슷하여( $K^+$ : 0.133 nm,  $H_3O^+$ : 0.138 nm)  $Na^+$  (0.095 nm)에 비하여 이온 교환이 유리하다. 이온 전도성을 갖는  $K^+ - beta - alumina$ 는  $\beta''$ 와  $\beta$ 의 두개의 상으로 존재하는데 Figure 1에 나타나 있듯이  $K^+ - \beta'' - Al_2O_3$ 의 결정구조는  $K^+ - \beta - Al_2O_3$ 의 결정구조와 비교 했을 때 C-축의 길이가 1.5배 정도 더 길고 전도면에 알칼리 이온의 농도가 높아 상대적으로 높은 이온 전도도를 가진다.

$K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 는 고온에서 높은  $K_2O$  증기압과 입자의 비등방적 성장, 그리고 거대입자의 형성 등으로 치밀화가 어려워 상압하에서 높은 소결밀도를 가지기 어렵다. 따라서  $K^+ - \beta / \beta'' - Al_2O_3$ 의 소결은 일반적으로 hot pressing (가압소결)에 의하여 수행된다[2]. 그러나 최근 들어 나노기술의 발달로 인하여 초기 입자의 크기를 줄여 비표면적을

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: sklim@konkuk.ac.kr)

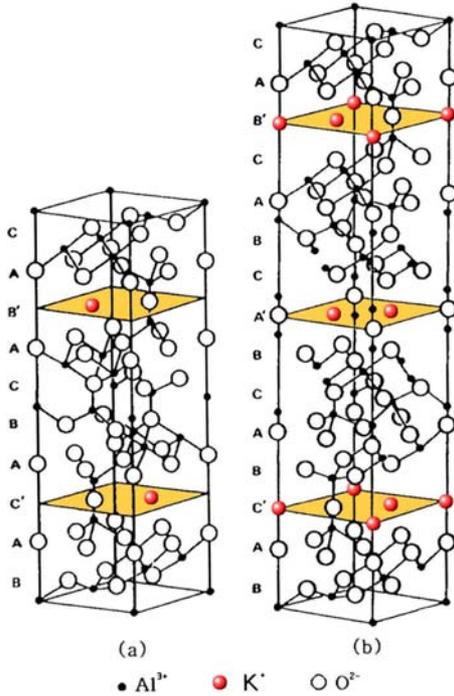


Figure 1. Crystal structures of (a)  $K^+-\beta-Al_2O_3$  and (b)  $K^+-\beta''-Al_2O_3$ .

넓게 함으로써 계면간 반응에너지를 크게 하여 소결온도를 낮추는 사례들이 많이 발표되어지고 있다[3-5].

SOFC는 기하학적 모양에 따라 원통형, 평판형, 일체형 등으로 나누어지나 이 중 원통형 연료전지의 기술이 가장 많이 보편화 되어 있다. 원통형 구조는 미국의 Westinghouse가 1980년에 개발하였으며, 현재 기술이 가장 앞선 구조이다[6].  $K^+-\beta''-Al_2O_3$ 를 원통형 단위전지의 전해질로 사용하기 위해서는 튜브 형태를 가지는 성형체로 만들어야 하는데 기존의 세라믹 제조 공정인 압출(extrusion), 전기영동(electrophoresis) 그리고 정수압법(isostatic pressing)은 큰 규모의 장치로 인하여 실험실에서 하기는 적합하지 않았다. Slip casting은 오래 전부터 세라믹 성형에서 사용되는 방법으로서 세라믹 분말과 용매를 혼합한 슬러리로 성형체를 성형하는 방법이다[7]. Slip casting을 이용하면 입자의 응집이 적은 균일한 슬러리를 제조할 수 있으므로 건식 성형에 의한 방법보다 고밀도의 균일한 성형체를 제조할 수 있다[8]. 실제로 앞서 본 연구실에서는 알루미늄 몰드를 이용한  $K^+-\beta''-Al_2O_3$  tube의 slip casting과 분산특성이 연구되어져 보고된 바 있다[9].

본 연구에서는 slip casting방법과 냉간정수압성형을 통하여  $K^+-\beta/\beta''-Al_2O_3$ 를 tube와 disk형으로 각각 제작한 후 1600 °C 이상에서 소결하여 성형방법에 따른 고온 상관계와 소결밀도를 조사하였다.

## 2. 실험방법

삼성분계  $K_2O-Li_2O-Al_2O_3$ 에서  $\gamma-Al_2O_3$ 를 알루미늄 원료로 하고  $Li_2O$ 를 안정화제로 사용하여  $K^+-\beta''-Al_2O_3$ 를 합성하였다. 조성으로는  $\beta''-Al_2O_3$ 에 대한 이온조성인  $0.84K_2O-0.082Li_2O-5.2Al_2O_3$ 을 택하였다[10]. 각 원료의 균일도를 최대한 높이기 위해 분말과 아세톤을 부피비 1 : 1로 혼합한 후 알루미늄 불밀을 5 h 실시하였다. 100 °C에서 24 h동안 건조된 분말은 하소전 응집체를 제거하기 위해 유발봉으로 고르게 분쇄하였고 MgO도가니에 넣고 고온 전기로(Lenton, UAF

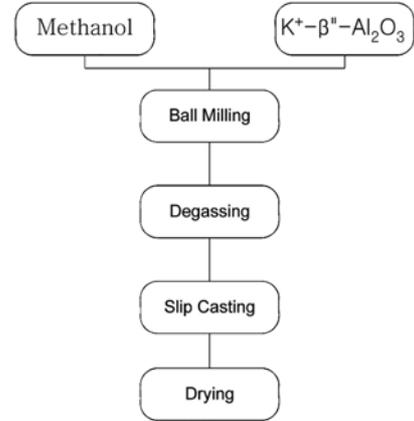


Figure 2. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Properties of Starting Materials

Materials	Purity	Formular weight	Producer
$\gamma-Al_2O_3$	99.9%	101.977	Kojundo Chemical Lab Co., LTD., Japan
$K_2CO_3$	99.5%	138.21	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan
$Li_2CO_3$	99%	73.89	Aldlich Chemical Company, Inc., USA

18/5)를 이용하여 800 °C까지 5 °C/min으로 승온하여  $K^+-\beta''-Al_2O_3$ 를 합성하였다. 합성과정과 실험과정에 사용된 물질의 특성은 Figure 2와 Table 1에 개략적으로 나타내었다. 합성된 분말은 XRD 분석(Rigagu RINT 2000)을 통하여  $K^+-\beta''-Al_2O_3$ 를 확인하였다.

Slip casting을 위하여, 합성된  $K^+-\beta''-Al_2O_3$  분말을 메탄올(Duksan pure chemical co., Korea)을 분산매로 하여 72 h 불밀을 실시하였다. 이때 고체함량은 40 wt%로 하였다. 불밀 후 만들어진 슬러리는 감압하여 불밀 또는 교반시 들어간 기포를 제거하였다[9]. 제조된 슬립으로부터 성형체를 제작하기 위하여 알루미늄 분말 몰드를 제작하였다. 이 몰드는 공업용  $\alpha-Al_2O_3$  (Duksan pure chemical co, Korea)를 24 h 불밀하여 Figure 3과 같이 튜브 형태의 slip casting을 위한 알루미늄 몰드를 제작하였다. 실험실에서 빠르고 쉽게 몰드를 제작하기 위해서 100 mL 비이커에 불밀한 알루미늄을 사용하여 지름 17 mm 길이 50 mm인 튜브형 몰드를 제작하였다. Slip casting 후 몰드는 150 °C에서 24 h 동안 건조하여 용매를 완전히 제거한 후 다시 불밀하여 재사용하였다[9].

준비된 슬러리로부터 튜브형 성형체를 제조하였다. 이를 위하여 40 wt%의 고체함량을 가지는 슬러리를 알루미늄 분말 몰드에 천천히 부은 후 일정 높이가 유지되도록 계속 슬러리를 보충해 주었다. 이후 원하는 두께가 얻어졌을 때 몰드 안의 슬러리를 제거하고 몰드 안쪽에 생성된 성형체를 상온에서 24 h 건조한 후 성형체를 몰드로부터 제거하였고, 성형체 안의 용매를 완전히 제거하기 위하여 100 °C에서 24 h 동안 건조하였다[9].

Disk 형태의 시편은 직경 10 mm의 원반형 경화강몰드를 이용하여 약 20 MPa의 압력으로 냉간정수압성형으로 제조하였다.

제조된 성형체는 고온에서  $K_2O$ 의 증발로 인하여 potassium (K)의 손실이 발생하므로 이를 최소화 하기 위하여 MgO 도가니에 성형체를 넣고 성형체와 같은 조성의 분위기 분말을 가득 채운 후 상압에서 소결하였다. 소결온도는 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C으로 변화하며 소결

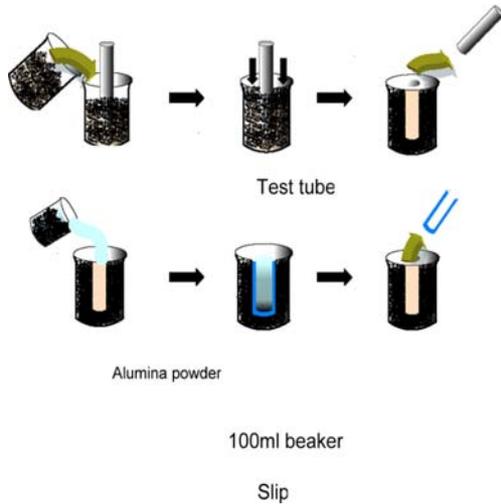


Figure 3. Preparation of K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube by slip casting.

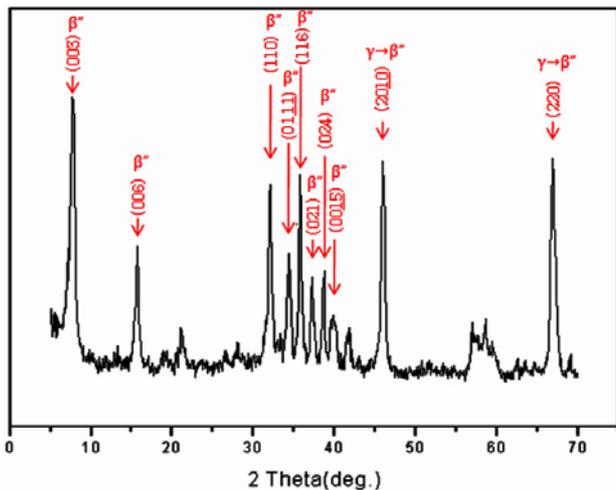


Figure 4. XRD patterns of the calcined K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

하였다.

합성 및 소결된 시료의 상분석 및 slip casting 후 성형체의 불순물 함유를 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였다. X선 회절기 (Rigaku Rint 2000, Japan)는 Cu Ka-radiation을 이용하여 40 kV, 30 mA의 출력, 10 °/min의 scan speed, 그리고 2θ가 5~65°인 범위에서 측정하였다. 정량적인 XRD 분석을 위하여, 다음과 같은 식으로 α, β, β''상의 무게분율을 계산하였다[11,12].

$$f(\alpha) = \frac{1}{2}(I_{\alpha(104)} \frac{10}{9} + I_{\alpha(113)})$$

$$f(\beta) = \frac{1}{3}(I_{\beta(012)} \frac{10}{3} = I_{\beta(026)} \frac{10}{3.5} + I_{\beta(017)} \frac{10}{5.5}),$$

$$f(\beta'') = \frac{1}{2}(I_{\beta''(1011)} \frac{10}{4} + I_{\beta''(2010)} \frac{10}{8}),$$

$$\beta\% = \frac{f(\beta)}{f(\alpha) + f(\beta) + f(\beta'')} \times 100$$

$$\beta''\% = \frac{f(\beta'')}{f(\alpha) + f(\beta) + f(\beta'')} \times 100$$

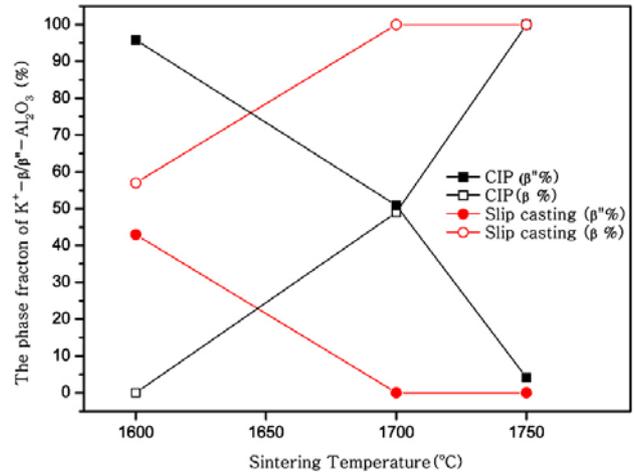


Figure 5. Phase fraction of K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of sintering temperature.

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 사용되어졌다.

부피 비중은 ASTM C 373-88을 참조하여 Archimedes의 원리에 따라 비중저울(Mettler H80, Swiss)과 무게저울을 사용하여 측정하였다. Potassium은 수분에 매우 약한 성질을 가지고 있으므로 밀도 측정 시 물 대신 kerosene (등유)을 사용하였고 비중은 0.8로 계산 하였다. 측정된 부피비중은 이론밀도를 사용하여 상대밀도를 구하였으며 계산에 이용된 각 상의 이론밀도는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 경우 3.987 g/cm<sup>3</sup>, β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 3.39 g/cm<sup>3</sup>, β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상은 3.45 g/cm<sup>3</sup>이었다.

### 3. 결과 및 고찰

합성되어진 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 대한 XRD pattern을 Figure 4에 나타내었다. XRD pattern들을 분석한 결과 100%의 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5에는 냉간정수압성형 및 slip casting에 의하여 각각 제조된 시편들에 대한 소결온도에 따른 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율의 변화를 나타내었다. 그리고 소결된 시편들에 대한 XRD pattern은 Figure 6에 나타내었다. Slip casting 법으로 제작된 성형체는 1600 °C에서 43%의 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율을 가지며 1700 °C 이상에서는 모두 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이되었다. 반면에 CIP공법으로 제작된 성형체는 1600 °C까지는 순수한 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 유지하며 1700 °C에서 51%의 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율로 감소하여 1750 °C에서 모두 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되었다. Slip casting방법으로 제작된 시편이 낮은 온도(< 1600 °C)에서 빠르게 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이가 일어나는 원인은 슬러리 제작시에 용매인 메탄올과 분말이 혼합되는 과정에서 K<sup>+</sup>이온이 상당량 용매에 용해되었음을 의미한다. 반면에 CIP공법으로 제작된 성형체에서는 1600 °C로 승온 시 순수한 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 CIP로 제작된 성형체는 입자들이 서로 매우 밀집되어 있으므로 고온에서의 K<sup>+</sup>이온의 손실을 억제할 수 있기 때문으로 분석된다.

각각의 소결체들은 동일한 조성의 분위기 분말을 충전시켜 소결함으로써 potassium의 손실을 최소화하고 조성의 변화 및 불필요한 상의 형성을 방지할 수 있었다[13,14]. 분위기 분말과 함께, 1 h 이내의

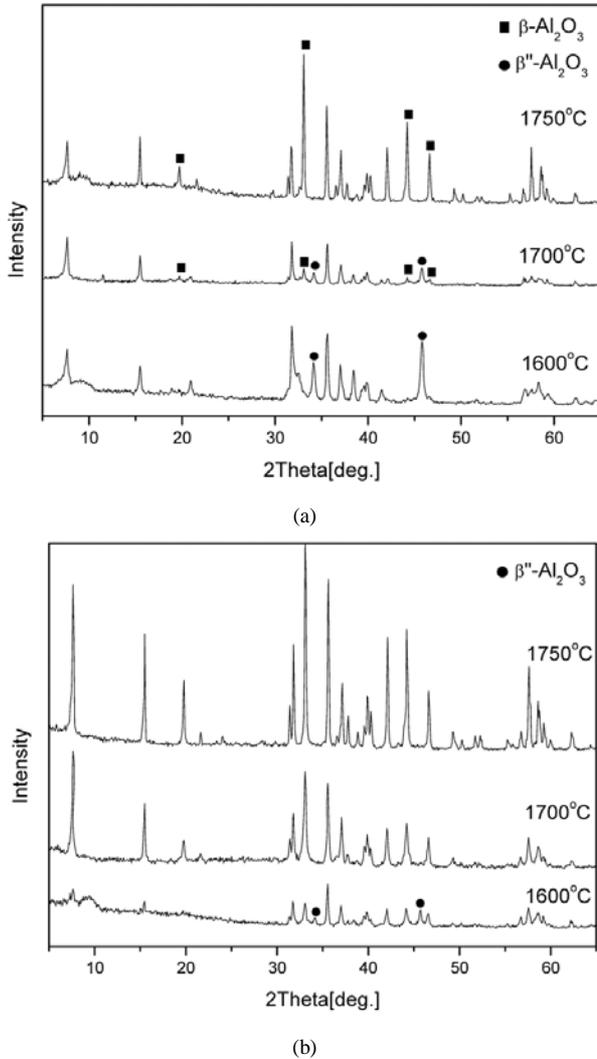


Figure 6. XRD patterns of the sintered body according to sintering temperature; (a) CIP, (b) slip casting.

소결시간에서는 K<sub>2</sub>O의 초기 조성이 유지되었으나 그 이상 지속될 경우 K<sub>2</sub>O 손실에 의한 기공 형성을 SEM 분석을 통하여 관찰할 수 있었다.

1600~1750 °C 온도에서 60 min 소결 후 밀도를 Figure 7에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라서 밀도가 상승하였으며 1750 °C에서 CIP와 slip casting 두 경우 모두 약 83%의 밀도를 보였다. 가장 높은 밀도를 보인 1750 °C의 소결온도에서 90 min까지 소결시간을 늘린 결과 약 82%의 밀도를 보여 오히려 밀도가 낮아짐을 보였다. 이는 결정 입자의 과대성장과 potassium의 손실로 인한 기공형성 때문인 것으로 보인다. 소결체에 대한 SEM 분석결과를 Figure 8에 나타내었다.

#### 4. 결 론

삼성분계 K<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Li<sub>2</sub>O를 안정화제로 사용하여 800 °C에서 고상반응을 통하여 순수한 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성하였다. K<sup>+</sup>-β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 두 가지 결정상인 β와 β''로 존재하는 비화학양론적 화합물 (non-stoichiometric compound)로서 온도의 상승과 함께 β''→β의 상전이가 나타났다. 상전이는 slip casting방법을 통하여 제작된 시편의

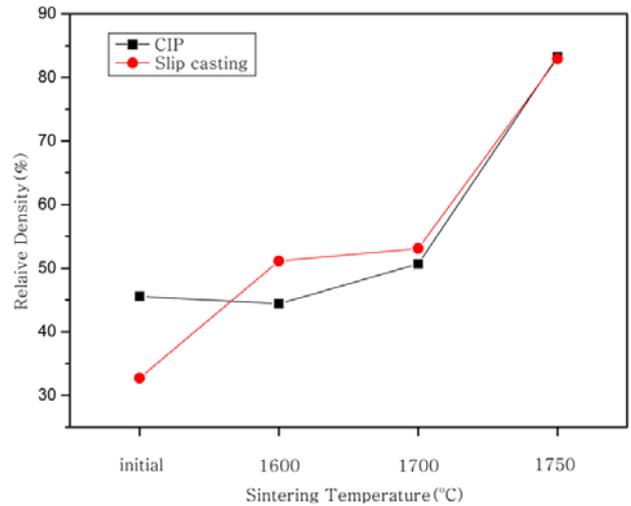


Figure 7. Relative density of the sintered body as a function of sintering temperature.

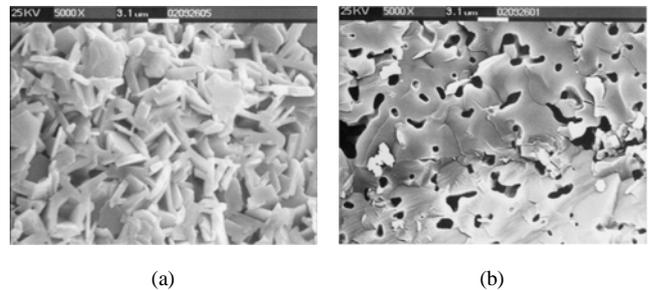


Figure 8. Scanning electron micrograph of sample sintered at 1750 °C for (a) 60 min, (b) 90 min.

경우 매우 빠르게 진행되어 1600 °C에서 57%, 1700 °C에서 100% 완료되어 β 결정상만이 존재하였다. 반면에 CIP에 의하여 제작된 시편의 경우, 상전이 속도는 상대적으로 느려서 1600 °C까지는 순수한 K<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 유지하였고 1700 °C에서 49%의 상전이가 나타났다. 소결밀도에 있어서는 slip casting의 경우 다소 치밀화가 빠르게 진행되었으나 최종밀도에는 큰 영향을 미치지 못했고, 1700 °C 이상의 고온에서 액상이 형성되며 소결이 급격히 이루어져 약 83%의 소결밀도를 나타내었다. 1750 °C 이상의 소결온도나 90 min 이상의 소결시간은 입자의 거대성장과 potassium의 증발로 인한 기공의 형성으로 오히려 밀도에 부정적인 영향을 미쳤다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-224) 주관으로 수행된 과제임.

#### 참 고 문 헌

- G. C. Farrington and J. L. Briant, Proceeding of the International Conference on Fast Ion Transport in Solid Electrodes and Electrolytes, 395, Lake Geneva, Wisconsin (1979).
- G. W. Schafer, H. J. Kim, and F. Aldinger, *Solid State Ionics*, **77**,

- 234 (1995).
3. J. G. Li and X. Sun, *Acta Mater.*, **48**, 3103 (2000).
  4. J. Li, Y. Ye, L. Shen, J. Chen, and H. Zhou, *Materials Science and Engineering*, **390**, 265 (2005).
  5. J. H. Shin, W. S. Kim, and S. K. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 648 (2005).
  6. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, 141, VCH (1996).
  7. U. G. Paik, Slip casting, *Ceramics (Korea)*, **8**, 218 (1993).
  8. M. L. Fisher and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1861 (2000).
  9. W. Y. Chung, W. S. Kim, and S. K. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 397 (2003).
  10. W. S. Kim and S. K. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 312 (2001).
  11. A. P. de Kroon, G. W. Schaefer, and F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **7**, 878 (1995)
  12. H. I. Song and E. S. Kim, *Physica B*, **150**, 148(1985)
  13. W. S. Kim, C. H. Hwam, and S. K. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 16 (2001).
  14. G. W. Schaefer and F. Aldinger, *cfi/Ber. DFG.*, **73**, 109 (1996).