

수용액계에서 합성한 BaTiO₃의 선구물질에 관한 연구

金昇源[†]·許佑寧*·李 澈*

여수수산대학교 화학공학과

*한양대학교 화학과

(1992.10.27 접수)

A Study on the Precursor of BaTiO₃ Synthesized in Water

Seungwon Kim[†], Woo Young Huh* and Chul Lee*

Department of Chemical Engineering, Yosu Fisheries University, Chunnam 550-180, Korea

*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received Oct. 27, 1992)

요약. BaTiO₃의 선구물질을 하소시키는 과정에서 얻은 X-선 회절 패턴에 인자분석법을 적용하였다. 선구물질은 수용액계에서 바륨과 티타늄의 질산염용액을 시발물질로 하여 합성하였으며 이를 여러 온도에서 하소시킨 후 X-선 회절 패턴을 얻었다. X-선 회절각에 대한 피이크세기로 구성된 데이터 매트릭스에 인자분석법을 적용시켜 3개의 인자가 존재함을 확인하였다. 3개의 인자는 BaCO₃, BaTiO₃ 및 Ba₂TiO₄였으며 하소온도에 따른 3가지 성분의 상대적인 농도 변화를 규명하였다.

Abstract. Factor analysis was applied to X-ray diffraction patterns of the precursor of BaTiO₃. For that purpose, the precursor was synthesized in water solvent system using Ba(NO₃)₂ and TiO(NO₃)₂ as the starting materials and calcined at various temperatures. The samples obtained from the various calcined temperatures were analyzed by the X-ray diffractometer. Factor analysis was applied to the intensity data of the X-ray diffraction patterns. As the results, three factors were found and they were found to be BaCO₃, BaTiO₃ and Ba₂TiO₄. The relative concentrations of the three components were estimated during calcination.

Key Words : BaTiO₃, factor analysis, X-ray diffraction patterns.

1. 서 론

Perovskite형의 BaTiO₃는 그 결정구조가 지니는 특성 때문에 강유전체로 사용되고 있으며^{1,2}, 고전압용 세라믹 유전체, 적층 및 반도체 세라믹 캐패시터, 압전체, 초음파진동자 등의 중요한 기본원료로 사용되고

있다³. BaTiO₃는 상전이온도(Tc) 부근에서 온도의 증가에 따라 전기저항의 이상증가를 나타내는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상이 Haayman⁴ 등에 의해 알려진 후 반도체 세라믹스의 소자에 폭넓게 이용되고 있다.

BaTiO₃의 미세구조는 원료의 입자크기, 입도분포

등에 크게 영향을 받으므로 고품위의 분말을 제조하기 위해서는 원료분말의 제어가 필요하다⁵. 이러한 원료 분말은 화학양론에 잘 맞고 균일하며, 고순도 극미립자인 특성을 지녀야만 하기 때문에 원료분말의 합성을 위해 여러 가지 합성법이 연구되어 왔다. 전통적으로 BaCO₃와 TiO₂의 분말 혼합체를 고온에서 반응시키는 고상법으로 BaTiO₃를 합성하고 있으나⁶, 고상법으로 만든 최종 생성물질은 유전적 성질이 좋지 못하고 쉽게 불순물이 혼입되어 순도가 떨어지고 입자의 균일성이 좋지 못하다는 단점이 있다. 최근에는 공침법⁷, 분무건조법⁸, 졸-겔법⁹ 등의 액상합성법으로 BaTiO₃의 선구물질을 얻고 있다.

액상합성법 중 BaTiO₃의 선구물질인 BTO(Barium Titanyl Oxalate)를 수용액계에서 합성하는 방법은 바륨 및 티타늄의 염화물 혼합용액을 뜨거운 옥살산으로 공침시킴에 그 기본을 두고 있다⁷. 그러나 Cl⁻ 이온이 존재하면 주성분 또는 미량 첨가제로 Pb 이온이 존재할 때 방해물을 받을 뿐 아니라 열분해(pyrolysis)의 난점이 생기고 최종 전자세라믹스 소자 속에 잔존하여 전기적 특성을 저하시킨다¹⁰. 염소이온의 방해를 제거하기 위하여 Ba(NO₃)₂와 TiO(NO₃)₂의 혼합용액을 옥살산의 에탄올용액에 적정함으로써 BaTiO₃의 선구물질을 합성하고 있다¹¹. 이와 같이 얻은 선구물질의 조성은 Ba(NO₃)₂의 결정성성분과 TiO-oxalate의 비결정성성분으로 구성되어 있으며 열분해를 통하여 BaCO₃와 BaTiO₃로 변화됨이 본 연구자에 의해 연구된 바 있다¹².

또한 옥살산의 에탄올용액 대신 수용액을 사용하여 BaTiO₃의 선구물질을 합성하고 선구물질의 열분해과정에서 얻은 X-선 회절 패턴에 인자분석법을 적용하여 보았다. 그 결과 400°C 이하에서는 BaC₂O₄·0.5H₂O와 BaC₂O₄·2H₂O의 결정성 성분을 가지며 400°C 이상에서의 결정성 성분은 BaCO₃를 거쳐 BaTiO₃와 Ba₂TiO₄로 변화됨을 확인하였다¹³.

본 연구에서는 옥살산의 수용액을 사용하여 BaTiO₃의 선구물질을 제조하였다. 선구물질의 열분해과정 중 400°C 이상에서 나타난 결정성 성분인 BaCO₃, BaTiO₃와 Ba₂TiO₄의 함량을 인자분석법으로 결정하고자 하였다. 통계적 방법인 인자분석법은 NMR spectrum에서 용매에 따른 용질의 양성자 이동과 관련된 성분인자의 수와 각 성분의 상대적 기여도를 규명한 연구¹⁴, 액상 크로마토그래피에서의 머무름거동을

예측한 연구¹⁵ 등에 적용된 바 있으며 ICP¹⁶, IR¹⁷, MS 스펙트럼¹⁸의 해석에도 널리 사용되고 있다.

1.1. 인자분석법

시료를 분석하여 얻을 수 있는 실험결과의 데이터 매트릭스 [D]는 행 매트릭스(row matrix) [R]와 열 매트릭스(column matrix) [C]로 표시할 수 있다.

$$[D] = [R] [C] \quad (1)$$

데이터 매트릭스 [D]와 이를 전환시킨 전환매트릭스(transposed matrix) [D]^T의 곱으로부터 분산 - 공분산 매트릭스 [C_o]을 식 (2)와 같이 구한다.

$$[C_o] = [D]^T [D] \quad (2)$$

[C_o] 매트릭스는 고유 벡터의 계수 매트릭스 [K]에 의해 식 (3)과 같이 Kronecker delta δ_{jk}로써 대각선화(diagonalization)된다.

$$[K]^{-1} [C_o] [K] = \lambda_j \delta_{jk} \quad (3)$$

$$\lambda_j : \text{eigenvalue, } \lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m$$

$$\delta_{jk} : \text{Kronecker delta} = \begin{cases} 0 & \text{if } j \neq k \\ 1 & \text{if } j = k \end{cases}$$

식 (3)은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며 고유 벡터의 계수 k_j는 고유값 λ_j의 크기에 따라 순차적으로 구할 수 있고 그 고유 벡터는 서로 직교(orthogonal)한 다.

$$[C_o] [K] = \lambda_j [K] \quad (4)$$

식 (2)를 식 (3)과 결합시키면 식 (5)의 관계를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} [K]^{-1} [C_o] [K] &= [K]^{-1} [D]^T [D] [K] \\ &= [K]^T [D]^T [D] [K] \\ &= [U]^T [U] \end{aligned} \quad (5)$$

이때 [U]는 임의의 매트릭스로서 식 (6)과 같고, 원 데이터 매트릭스 [D]를 식 (7)과 같이 구할 수 있다.

$$[U] = [D][K] \quad (6)$$

$$[D] = [U][K]^{-1} \quad (7)$$

식 (7)을 식 (1)과 비교해 보면 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함된 행 매트릭스 [R]과 열 매트릭스 [C]를 식 (8), (9)에 의해 각각 구할 수 있다.

$$[R]_{\text{abst}} = [U] = [D][K] \quad (8)$$

$$[C]_{\text{abst}} = [K]^{-1} \quad (9)$$

[R]_{abst}, [C]_{abst}는 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함된 추상적인 행과 열 매트릭스로서 물리적인 의미를 갖지 않는다. 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함된 인자의 수, 즉 성분의 수와 같은 수의 행과 열로 각각 구성된 [R]_{abst}와 [C]_{abst}를 곱해 주면 추상적인 데이터 매트릭스 [D]_{abst}가 계산되고 이는 원 데이터 매트릭스 [D]와 거의 같다.

원 데이터 매트릭스 [D]와 계산되어진 데이터 매트릭스 [D]_{abst}의 사이에 3가지 오차관계가 성립한다^{17,18}. 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함된 오차를 RE (real error)라 하며 [D]와 [D]_{abst}의 차이에 기인하는 오차를 XE(extracted error)라 하고, [D]_{abst}에 포함된 오차를 IE(imbedded error)라 한다. 이를 식 (10), (11), (12)에 각각 나타내었다.

$$RE = \left[\sum_{j=n+1}^x \lambda_j / y (x-n) \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$XE = \left[\sum_{j=n+1}^x \lambda_j / yx \right]^{1/2} \quad (11)$$

$$IE = [(RE)^2 - (XE)^2]^{1/2} \quad (12)$$

이때 λ_j 는 고유값을 나타내며 x는 원 데이터 매트릭스 [D]의 행 또는 열의 수 중 작은 것을 나타내고 y는 큰 것을 나타낸다. n은 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함된 인자의 수를 나타낸다.

여기서 RE는 실험오차를 기초로 한 것으로 RE 값이 실험오차에 근접할 때의 n을 인자의 수로 결정하는 방법이다. 만약 실험오차를 알 수 없을 경우, 인자의

수 n을 하나씩 증가시켰을 때 IE 값이 갑자기 감소하는 때를 인자의 수로 결정한다. 이는 실험오차에 대한 사전 정보 없이 인자의 수를 결정할 수 있고 인자의 수가 결정되면 이때의 RE 값이 실험오차와 거의 일치하므로 실험오차를 찾을 수 있는 방법이기도 하다. 또한 반경험적인 함수인 IND 함수(indicator function)를 식 (13)과 같이 정의하고 IND 함수값이 최소일 때의 n을 인자의 수로 결정하는 방법이 있다¹⁹.

$$IND = RE / (x-n)^2 \quad (13)$$

상기에서 구한 [R]_{abst}, [C]_{abst}가 물리적 의미를 갖도록 하며 데이터 매트릭스에서 인자로 존재하는 성분을 알아보기 위하여 target transformation 과정이 필요하다. 이를 위하여 먼저 transformation matrix [T_t]를 식 (14)와 같이 구성한다.

$$[T_t] = [\lambda]^{-1} [R]_{\text{abst}}^T [\bar{R}_t] \quad (14)$$

이때 $[\bar{R}_t]$ 는 원 데이터 매트릭스 [D]에 포함되어 있으리라 예측되는 성분의 실제값(농도, 흡광도, 피크 세기 등)이다. [T_t]를 이용하여 [R]_{abst}, [C]_{abst}는 물리적 의미가 있는 $[\bar{R}]$, $[\bar{C}]$ 로 식 (15), (16)에 의해 전환된다.

$$[\bar{R}] = [R]_{\text{abst}} [T_t] \quad (15)$$

$$[\bar{C}] = [T_t]^{-1} [C]_{\text{abst}} \quad (16)$$

원 데이터 매트릭스 [D]에 포함되어 있으리라 예측되는 각 성분의 실제값(true vector) $\{\bar{R}_t\}$ 를 타겟 테스트함으로써 물리적 의미가 있는 값(predicted vector) $[\bar{R}]$ 를 계산하였다. 이때 $\{\bar{R}_t\}$ 와 $[\bar{R}]$ 사이에 AET(apparent error in the target test vector), REP(real error in the predicted vector) 및 RET(real error in the target test vector)의 3가지 오차 관계가 식 (17), (18), (19)와 같이 성립한다^{20,21}.

$$AET = \left[\frac{\sum_{i=1}^r (\bar{r}_i - \bar{\bar{r}}_i)^2}{r} \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$REP = (RE)_n \cdot (T_r^T T_r)^{1/2} \quad (18)$$

$$RET = [(AET)^2 - (REP)^2]^{1/2} \quad (19)$$

r 은 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 의 행의 수이고 \bar{r}_i 는 인자로서 예측되는 성분의 실제값(\bar{R}_i)에서 i 번째의 값을 나타내며 $\bar{\bar{r}}_i$ 는 타겟 테스트하므로 예측된 (\bar{R})의 i 번째 값을 나타낸다. $(RE)_n$ 은 인자의 수가 n 일 때 계산되어진 RE(real error)값이며 T_r 는 transformation matrix $[T_r]$ 에서 각 성분에 해당하는 transformation vector를 나타낸다. AET, REP 및 RET를 구하여 예측되는 성분이 실제 데이터 매트릭스 속에 들어 있는 인자인지의 여부는 SPOIL값으로 판정한다.

$$SPOIL = \frac{RET}{REP} \quad (20)$$

SPOIL 값이 0~3이면 인자이고, 3~6이면 인자일 가능성이 크며 6 이상은 인자가 아닌 것으로 판정한다. 이것은 다소 임의적인 판단기준이나 Malinowski 등에 의해서 많이 응용되고 있다¹⁹.

미지의 시료로부터 얻은 데이터 $[D]_{samp}$ 를 사용하여 물리적인 의미가 있는 $[\bar{R}]_{samp}$ 매트릭스(대개 농도)를 계산할 수 있다.

$$[\bar{R}]_{proj}^T = ([C]_{abst}[C]_{abst}^T)^{-1}[C]_{abst}[D]_{samp}^T \\ = [\lambda]^{-1}[C]_{abst}[D]_{samp}^T \quad (21)$$

$$[\bar{R}]_{samp} = [\bar{R}]_{proj}[T_r] \quad (22)$$

2. 실험

2.1. 시약과 기기

사용된 시약 중 $TiCl_4$ (Chameleon analytical chem.

Co.)는 일급 시약이며, $Ba(NO_3)_2$ (Junsei chem. Co.)와 oxalic acid (Shinyo pure chem. Co.)는 특급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 시발물질로써 $Ba(NO_3)_2$ 는 증류수에 녹여 약 0.2M 용액으로 만들어 사용하였으며, $TiO(NO_3)_2$ 는 1.4M $TiCl_4$ 용액을 암모니아와 반응시켜 만든 겔상의 $11(OH)_4$ 를 질산용액에 녹여 약 0.4M로 만들었으며 상온에서 불안정하므로 5°C가 넘지 않게 냉장고에 보관하여 사용하였다. 옥살산 용액은 옥살산을 증류수에 녹여 약 0.11M 용액을 만들어 사용하였다. $Ba(NO_3)_2$ 와 $TiO(NO_3)_2$ 용액의 농도는 황산과 암모니아를 이용한 $BaSO_4$ 및 TiO_2 의 무게분석법으로 결정하였다²². $BaTiO_3$ 의 선구물질을 100°C~1000°C까지 매 상승온도 100°C에서 하소시켜 얻은 시료의 결정상은 Ni 필터로 단색화된 Cu K α 선의 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Phillips 1700)를 사용하여 측정하였다.

2.2. $BaTiO_3$ 의 선구물질 합성

0.4M $TiO(NO_3)_2$ 용액 약 100ml를 0.11M의 옥살산 수용액 900ml에 서서히 적하 교반한 후 암모니아로 pH를 4.5 ± 0.1 에 맞추었다. 이 용액을 0.2M $Ba(NO_3)_2$ 용액 200ml에 일시에 더한 후 1200 rpm으로 3시간 동안 교반하여 침전물을 얻었다. 이때 가해진 Ba와 Ti의 몰비는 1:1이고 옥살산의 양은 (Ba + Ti) 몰수의 130%이며 배취량은 0.04M이었다. 침전물을 여과하고 80°C에서 12시간 동안 공기분위에서 건조시켰다. 이를 100°C에서 1000°C까지 매 상승온도 100°C에서 공기분위기의 전기로에서 2시간 동안 하소시킨 후 급냉하여 10개의 시료를 얻었다. 이때 전기로의 승온속도는 15°C/min이었다. X-선 회절분석기를 사용하여 10개 시료의 X-선 회절 패턴을 얻었으나 400°C 이하에서 하소시킨 시료의 X-선 회절 패턴은 비결정성 패턴을 나타내어 구조를 밝힐 수 없었다. 500°C 이상에서 얻은 시료의 X-선 회절 패턴은 $BaCO_3$ 와 $BaTiO_3$ 의 결정성 패턴을 나타내었고 온도가 증가할수록 결정성이 향상됨을 볼 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

결정성 패턴을 나타낸 500°C에서 1000°C까지의 6

Table 1. Intensity Data of Samples Obtained from Various Calcined Temperatures and Standards Obtained from JCPDS Cards at Various 2θ Values

2θ	500	600	700	800	900	1000	BaCO ₃ ^a	BaTiO ₃ ^a	Ba ₂ TiO ₄ ^a
10-15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15-20	11	5	2	2	0	0	13	0	8
20-25	108	83	51	61	20	17	153	37	41
25-30	68	5	9	5	17	17	19	0	391
30-35	53	115	108	108	103	105	61	100	117
35-40	0	26	30	28	31	37	6	46	113
40-45	50	40	13	9	3	10	73	12	134
45-50	24	35	31	29	23	21	20	37	83
50-55	0	7	9	9	8	10	8	21	197
55-60	6	25	54	30	27	49	12	50	60
60-65	5	3	1	1	0	1	7	0	52
65-70	7	21	15	26	12	17	14	22	44
70-75	4	9	11	15	6	6	10	12	28
75-80	4	0	4	4	9	12	4	24	0

^a JCPDS Cards No. of BaCO₃, BaTiO₃ and Ba₂TiO₄ are 5-378, 5-626 and 35-813, respectively

Table 2. Results of Factor Analysis Using the Intensity Data

n	Eigenvalue	RE	XE	IE	IND	λ_n/λ_{n+1}
1	309006.4	31.94	30.12	10.65	0.499	3.59
2	86101.7	16.96	14.96	8.00	0.346	3.42
3	25194.0	5.97	4.88	3.45	0.166	16.59
4	1518.9	4.60	3.42	3.06	0.184	2.20
5	689.2	3.75	2.50	2.80	0.235	1.98
6	347.3	3.24	1.87	2.65	0.360	1.23
7	281.8	2.39	1.13	2.11	0.597	2.38
8	118.6	1.71	0.57	1.62	1.714	2.88
9	41.1					

개 시료에 대한 X-선 회절 패턴에서 회절각 2θ 의 10~80° 구간을 5° 간격으로 14등분한 다음 각 구간에 나타난 피크의 세기(intensity)를 더하였다. 또 BaTiO₃ 선구물질의 하소과정에서 얻은 시료의 X-선 회절 패턴에 결정성 성분으로 나타난 BaCO₃, BaTiO₃, Ba₂TiO₄의 X-선 회절 패턴을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Cards에서 얻었으며 시료와 마찬가지로 피크의 세기를 더하여 Table 1에 함께 나타내었다.

하소과정에서 얻은 6개 시료와 JCPDS Cards에서

얻은 3개 표준시료의 피크세기로 데이터 매트릭스 (9×14)를 구성하고 인자분석법을 적용하여 고유값을 구하였다. 고유값을 이용하여 RE, XE, IE 및 IND 값을 구하였으며 이를 Table 2에 나타내었다. 실험오차를 알지 못하므로 RE 값에 의해서는 인자의 수를 결정할 수 없으나 n=3일 때 IE 값이 가장 크게 감소하고 IND함수값이 최소를 나타내므로 인자의 수를 3으로 결정하였다. 또한 연속적인 고유값의 비인 λ_n/λ_{n+1} 를 계산하여 그 비가 최대일 때의 n을 인자의 수로 결정하는 방법¹³의 결과를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 이 경우에도 인자의 수가 3임을 알 수 있었으

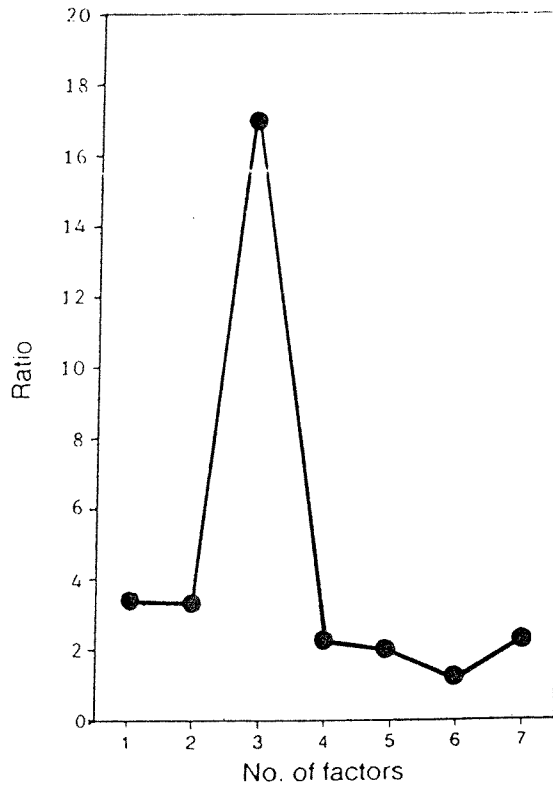


Fig. 1. Plot of successive ratio of eigenvalues.

Table 3. Result of Target Testing

Target	AET	REP	RET	SPOIL
BaCO ₃	8.788	6.572	5.835	0.888
BaTiO ₃	8.134	2.386	7.777	3.259
Ba ₂ TiO ₄	69.679	35.289	60.082	1.703

며 인자의 수가 3일 때의 RE 값으로부터 실험오차가 약 6cps임을 알 수 있었다.

3개의 인자가 BaCO₃, BaTiO₃, Ba₂TiO₄임을 확인하기 위하여 3개 표준물질의 X-선 회절 피크의 세기로 타겟 테스트를 시도하여 식 (17), (18) 및 (19)로부터 AET, REP 및 RET를 각각 구하고 SPOIL값을 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 3가지 성분 모두 SPOIL값이 6 이하를 나타내므로 데이터 매트릭스 중에 포함된 3개의 인자가 BaCO₃,

BaTiO₃ 및 Ba₂TiO₄임을 알 수 있었다

결정성 패턴을 나타낸 500°C 이상의 시료 중에 포함된 BaCO₃, BaTiO₃ 및 Ba₂TiO₄의 결정성 성분의 상대적인 양을 알아보기 위하여 식 (21), (22)의 $[D]_{\text{samp}}$ 에 500°C에서 1000°C까지 시료의 X-선 회절 패턴을 차례로 대입하였다. 이로부터 각 시료에 포함된 3가지 결정성 성분의 상대적인 함량을 계산하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 500°C의 시료에서는 대부분 BaCO₃의 결정성 성분을 가졌으며 600°C에서 800°C 사이의 시료는 BaCO₃가 없어지고 BaTiO₃의 결정성 성분이 생성되었다. 900°C 이후의 시료는 BaTiO₃가 대부분의 결정성 성분을 차지하고 Ba₂TiO₄가 일부 포함되어 있었다. 이로부터 BaTiO₃의 선구물질이 500°C 이상에서 하소될 때 나타나는 결정성 성분은 BaCO₃를 거쳐 BaTiO₃와 Ba₂TiO₄로 변화됨을 알 수 있었다.

Table 4. Relative Concentrations of the Three Components in Each Sample Calcined at Various Temperatures

Sample	BaCO ₃ (%)	BaTiO ₃ (%)	Ba ₂ TiO ₄ (%)
500°C	0.732(86.5)	0.000(0.0)	0.114(13.5)
600°C	0.463(37.0)	0.788(63.0)	0.000(0.0)
700°C	0.195(16.9)	0.941(81.8)	0.014(1.2)
800°C	0.267(23.4)	0.872(76.6)	0.000(0.0)
900°C	0.037(3.9)	0.877(92.3)	0.036(3.8)
1000°C	0.000(0.0)	0.968(95.8)	0.043(4.2)

결론적으로 인자분석법은 X-선 회절 패턴에 포함된 인자의 수를 결정할 수 있으며 어떤 성분이 인자로 존재하는지를 확인할 수 있었다. 또한 수용액계에서 합성한 BaTiO₃ 선구물질의 하소과정에서 나타나는 결정성 성분의 변화를 정량할 수 있음이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-92-339)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. M. McQuarrie, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **34**, 169(1955).
2. W. D. Kingery, Bowen and Uhlman, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons Inc., 1976.
3. A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, 1990.
4. P. W. Haayman, R. W. Dam and H. A. Klasens, German Patent, 929,350, June 23, 1955.
5. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, 1987.
6. M. Paulus, *Mater. Sci. Res.*, **11**, 17(1978).
7. W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **56**, 289 (1956).
8. B. J. Mulder, *Ceram. Bull.*, **49**, 990(1970).
9. P. P. Phule, S. Raghvan and S. H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-108(1987).
10. P. P. Phule and S. H. Risbud, *Advanced Ceram. Mater.*, **3**, 183(1988).
11. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, *Ceramic Internal*, **11**, 17(1985).
12. C. Lee, Y. K. Shin and S. Kim, *Analytical Sciences Supplement*, **7**, 1351(1991).
13. S. Kim, S. W. Choi, W. Y. Huh, M. Z. Czae and C. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **13**, (1992).
14. P. H. Weiner and E. R. Malinowski, *J. Phy. Chem.*, **75**, 1207(1971).
15. J. K. Strasters, H. A. H. Billiet, L. Galan, B. G. M. Vandeginste and G. Kateman, *Anal. Chem.*, **60**, 2745(1988).
16. D. F. Wirsz and M. W. Blades, *Anal. Chem.*, **58**, 51(1986).
17. G. R. Rao and G. Zerbi, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 795(1984).
18. R. W. Rozett and E. M. Peterson, *Anal. Chem.*, **48**, 817(1976).
19. E. R. Malinowski and D. G. Howery, "Factor Analysis in Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1980.
20. S. Kim, "Interpretation of Chemical Data by Factor Analysis", Ph. D. Thesis, Hanyang University, 1991.
21. E. R. Malinowski, *Anal. Chim. Acta*, **103**, 339(1978).
22. N. H. Furman, "Standard Methods of Chemical Analysis", D. van Nostrand Comp., Princeton, 1962.