

## 연소합성법을 이용한 Ni 분말 합성에서 첨가 연료의 영향

정충환 · 신희철\* · 이희균 · 홍계원 · 윤순길\*  
한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀 기능성재료  
\*충남대학교 공과대학 재료공학과

### Effect of Fuel on Synthesis of Nanocrystalline Ni particles by a Combustion Synthesis Process

C.H. Jung, H.C. Shin\*, H.G. Lee, G.W. Hong and S.G. Yoon\*

Functional Materials Group, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Taejon, 305-600, KOREA.

\*Department of the Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon, 305-764, KOREA

(Received November 17, 2000)

**Abstract** Ni and NiO particles were made by a combustion synthesis process. The characteristics of synthesized powders were investigated with various kinds and amounts of fuels such as urea, citric acid and glycine. Ni phase particles without NiO phase were obtained through combustion synthesis process in air atmosphere without further calcinations process, when the content of glycine was 2.44 times of the stoichiometric ratio in the precursor solution. Primary particle sizes of synthesized Ni and NiO particles were about 20~30 nm.

### 1. 서 론

전자, 정보통신 및 생명환경 산업이 급속히 발전함에 따라서 금속분말의 활용 범위가 커지고 있다. 지금까지 수  $\mu\text{m}$  크기의 금속분말이 개발, 응용되어 왔으나, 입자크기가 미세해짐에 따라 일반 분말재료에서는 볼 수 없는 기계적, 물리적 특성이 나타나므로 최근에는 수 nm 크기의 분말 재료에 대한 연구가 급증하고 있다.<sup>1,2)</sup>

금속분말의 제조법은 기상을 이용한 제조법, 액상을 이용한 제조법과 기계적 혼합법으로 나눌 수 있다. 기상을 이용한 제조법에는 용기내의 압력을 0.01~수백 torr로 낮춘 후, 불활성가스(He, Ar, Xe, Ne 등) 혹은 활성가스( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_4$  등) 분위기에서 원료를 가열, 증발시켜 가스 중에서 응축시킴으로써 금속분말을 제조하는 가스증발-응축법(Gas Evaporation-Condensation Method)<sup>3)</sup>과 가스와 고에너지/고밀도 레이저에 의해 형성된 플라즈마 내에 원료가스를 통과시켜 제조하는 기상합성법(Mixed Gas Method)<sup>4)</sup>이 있으며, 금속염의 수용액에 침전제나 환

원제를 첨가하여 수용액에서 제조하거나, 용융염에서 화학적 방법으로 금속분말을 얻는 침전법(Precipitation)<sup>5)</sup>과 분무건조기를 이용하여 금속염이 녹아있는 수용액 중의 용매를 제거하여 금속염의 분말을 제조한 후에 제조된 금속염의 분말을 환원하여 제조하는 분무 건조법(Spray Drying)<sup>6)</sup> 등이 있다. 또한, 용기 안에서 원료분말과 불이 충돌할 때마다 불 사이에 끼어있는 분말 입자의 변형과 분쇄에 의하여 입자를 미세화 시키는 기계적 혼합법(Mechanical Alloying)<sup>7)</sup>이 있다. 그러나 이 방법들은 합성 분위기, 조성 및 열처리 온도에 따른 높은 시설비, 긴 반응 시간, 분쇄에 따른 많은 불순물 함유 등의 단점이 있다.

최근에는 고순도, 초미립 Ni 분말이 자성재료, 전기접점재료, 접착제, 촉매 및 용접봉 재료 등 여러 분야에 널리 사용되고 있으며, 현재까지 상업적으로 이용되는 Ni 분말제조법은 Ni염을 수소환원하거나 CO가스와 고온 반응하여 생성된 Ni 카보닐로부터 Ni 분말을 제조하고 있다.<sup>16)</sup> 본 연구에서는 금속염과 연료간의 직접반응을 이용한 연소합성법<sup>8-10)</sup>으로 Ni 분말을 제조하였다. 이 방법은 연료 및 금속염의 자

체 연소에 의한 열을 이용하여 Ni 분말을 얻는 방법으로, 액상에서 분자간의 반응과 금속분말 합성시 발생하는 많은 양의 가스에 의해 생성분말이 미세하고, 반응시간이 짧으며, 작고 간단한 장비로 분말제조가 가능하여 시설비 감소 등의 장점이 있다. 또한 아직까지 이 공정을 통하여 Ni 분말 및 다른 금속분말을 합성한 보고는 없다. 따라서, 본 연구에서는 Ni 질산염과 연료사이의 자발착화 연소반응에서 반응성과 결정성에 큰 영향을 주는 첨가연료의 종류와 그 첨가량에 따라서 공기 중에서 연소 합성된 Ni 및 NiO 분말의 특성을 알아보고 최적의 Ni 분말 합성조건을 알아보았다.

## 2. 실험방법

연소합성법에 의한 분말제조는 사용하는 연료의 종류와 첨가량이 전체 반응성에 큰 영향을 준다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 glycine, urea 및 citric acid를 사용하여 연료 종류에 따른 연소반응 특성 및 연료량 변화에 따른 분말특성에 대해서 알아보았다. Ni 분말을 합성하기 위한 연소합성 공정도를 그림 1에 나타내었다. Ni 원소의 공급원으로는 순도 99.99% 이상인  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Junsei Chemical Co.)를 사용하였고, 연료로는 Junsei Chemical Co.의 glycine

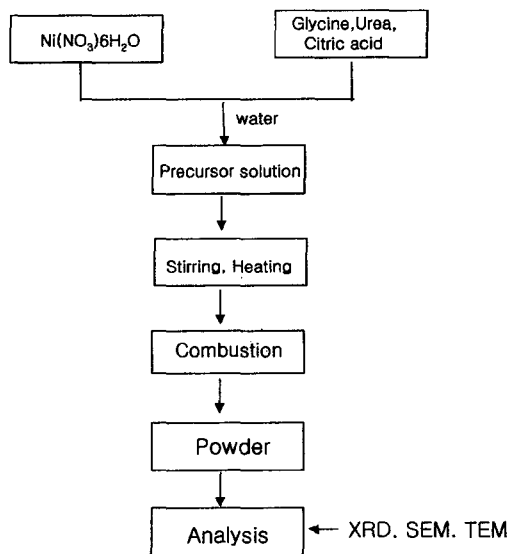


Fig. 1. Flow sheet of the combustion process for synthesis of the Ni powder.

( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ )과 urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) 및 citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )를 사용하였다. 적당량의 증류수에 Ni 질산염과 연료를 용해시킨 후 충분히 교반하여 전구 용액을 제조한다. 이 전구용액을 계속 교반하면서 가열하면 증류수가 완전히 증발된 후, Ni 질산염과 연료가 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열과 다량의 가스가 발생하면서 분말이 형성되었다. 연소합성법으로 합성된 분말의 특성은 X선 회절분석기로 (XRD)  $2\theta$ 가  $20\sim 100^\circ$  범위에서  $4^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 상분석을 하였고 peak의 결과로 입자크기를 계산하였다. 분말의 형상은 Transmission Electron Microscope(TEM)과 Scanning Electron Microscope(SEM)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

연소합성법 또는 자발연소합성법은 반응초기에 필요한 에너지 이상의 에너지를 외부에서 가했을 때 반응이 일어나고 그후에는 자신의 반응열을 이용해서 외부에서 추가적인 에너지 유입 없이 지속적으로 반응이 유지된다. 연소합성법은 산화제(oxidizer)와 연료(fuel)간의 반응, 즉 고분자 물질을 이루는 탄소(C), 수소(H), 산소(O)는 연료로서 작용하며 금속질산염의  $\text{NO}_3^-$ 에 포함된 산소가 산화제 역할을 하면서 산화 환원 반응이 진행된다. 이러한 연소합성공정을 이용하면 급격한 발열반응으로 인하여 형성된 반응온도로 결정성이 좋은 단일상을 직접 얻거나 적당한 하소 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다. 연소합성법에 의한 분말제조는 첨가되는 연료의 종류 및 연료량이 전체 반응성(연소시간, 연소온도, 연소분위기등)과 분말의 결정성에 영향을 주기 때문에 분말의 특성을 결정짓는 중요한 요소이다.

그림 2는 첨가되는 glycine 연료량에 따라 공기중에서 연소 합성된 분말의 XRD 분석 결과이다. 그림 2(a)는 연료량이 화학양론 조성비(Appendix 참고)의 0.37배이며, (b)와 (c)는 각각 0.62배와 1.0배인 경우이다. 그림 2(c)의 경우에는 S.R. Jain이<sup>11)</sup> 제시한 화학양론적 조성으로 완전 연소 반응으로 인하여 강한 불꽃과 높은 반응열을 동반하면서 연소반응이 일어나며, NiO 단일상이 잘 형성되었지만 연료의 양이 상대적으로 부족한 그림 2의 (a)와 (b) 경우는 연료의 양이 부족함에 따른 산화/환원 반응성의 결여로

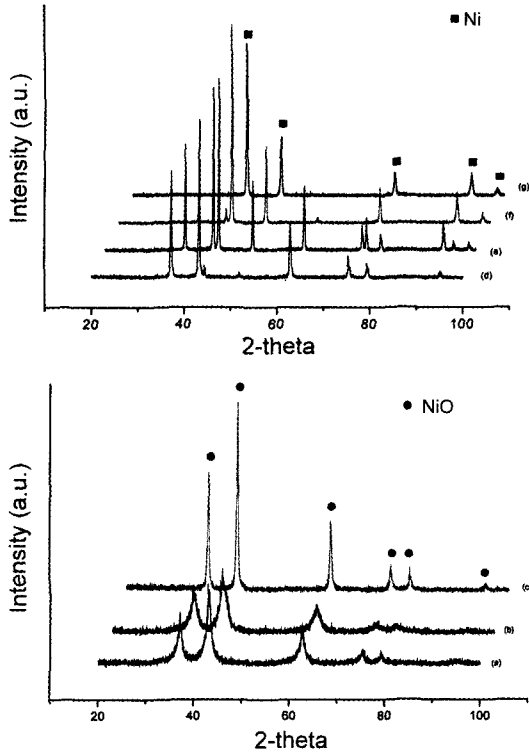


Fig. 2. XRD patterns of as-synthesized powders with various content of glycine; (a) 0.37, (b) 0.62, (c) 1, (d) 1.23, (e) 1.60, (f) 1.85 and (g) 2.44.

불완전 연소 반응 때문에 NiO 결정성이 약해짐을 알 수 있다. Jain이 제시한 조건으로 화학정량 조성의 연료량을 선택한 경우 화학 반응식은  $9\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 10(\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2) \rightarrow 9\text{NiO} + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O} + 14\text{N}_2$  이 된다. 또한 연료량이 화학정량 조성보다 과량으로 첨가된 경우로 그림 2(d)는 연료량이 1.23배이며 (e)와 (f)는 1.60배와 1.85배인 경우이다. 그림 2의 (d)~(f)에서 볼 수 있듯이 화학양론조성보다 연료의 양이 증가하면 공기 중(산화분위기)에서 합성되었음에도 불구하고 Ni 결정상과 NiO 결정상이 동시에 존재하는 분말이 형성되며 특히 Ni 결정상의 양은 첨가되는 연료의 양이 증가할수록 많아지며 상대적으로 NiO 결정상의 양은 줄어들고 있음을 알 수 있다. 그림 2(g)는 화학양론적 조성보다 2.44배 연료를 많이 첨가하여, 공기 중에서 합성된 분말에 대한 결과이다. 연료가 화학양론조성보다 2배 이상 과량 첨가된 경우, 합성된 분말은 Ni 단일상만이 분석되었으며, 이는 과잉으로 첨가된 연료인 glycine의 연소로 인하여 NiO가 Ni로 완전히 환원되는 반응으로 생각된다.

그림 3은 합성된 분말의 SEM 사진으로 (a)~(c)의 경우는 NiO 결정상만이 분석된 분말로서, 연료량이 화학양론적 조성보다 적거나 같은 경우이다. 분말의

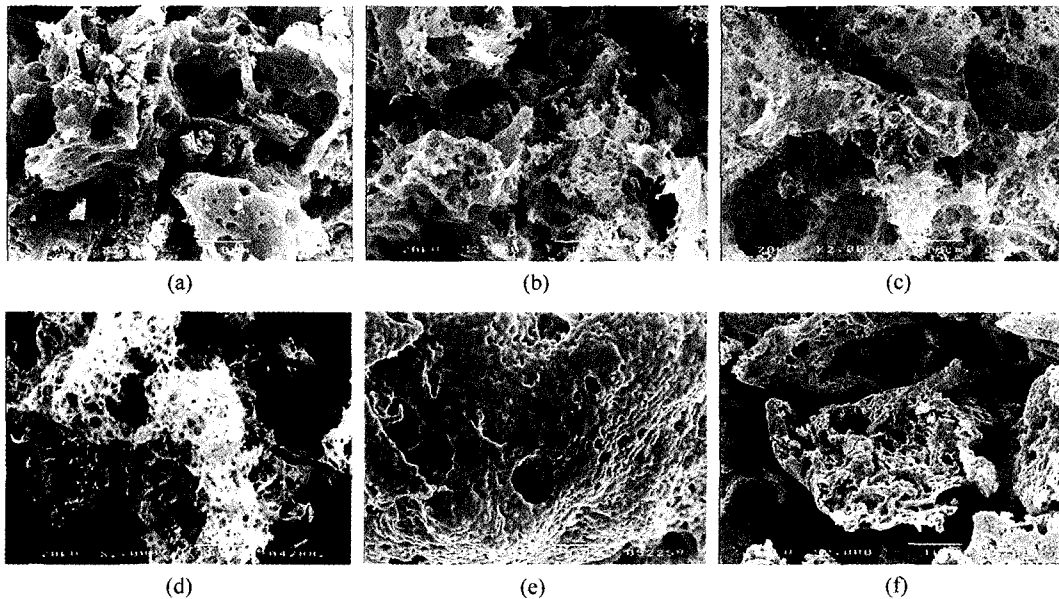


Fig. 3. SEM photographs of as-synthesized powders with various content of glycine; a) 0.37, (b) 0.62, (c) 1.0, (d) 1.23, (e) 1.85 and (f) 2.44.



Fig. 4. TEM photograph and SAD pattern of the Ni particles.

형상은 약한 응집체를 이루며 연소합성시 연소방향에 따라서 분말이 형성되어 전체적으로 그물망의 구조로 형성되었으며, 이 그물망 구조는 약한 힘으로도 쉽게 부서지는 성질을 보였다. 또한 그림 3(e)와 (f)에서는 화학정량보다 연료의 양이 많아 Ni 분말이 합성되는 경우의 미세구조로 입자사이의 강한 응집체 형성을 보이는데, 이는 연소 합성시 순간적인 고온의 반응온도로 인하여, 형성되는 Ni 분말의 국부적인 소결로 강한 응집체를 형성하는 것으로 사료된다. 그림 4는 연료가 2.44배 첨가하여 Ni 단일상만 합성된 분말에 대한 TEM 사진과 전자빔 회절(SAD, selected area diffraction) 결과이다. 입자는 강한 응집체를 형성하였지만 응집입자를 구성하고 있는 입자들끼리는 일정한 구형모양이며 입자의 크기는 20~30 nm 크기로 균일함을 알 수 있다.

앞의 결과는 연료로서 glycine을 사용한 경우이고, 그림 5는 연소 합성시 첨가되는 연료의 종류에 따른 연소거동을 알아보기 위하여 첨가연료로 urea와 citric acid를 사용하여 첨가 연료량 변화에 따른 연소합성 후 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 5(a)는 urea를 연료로 사용할 경우 계산되는 화학정량 조성 값보다 2.44배 과량의 urea를 첨가한 경우이고 (b)와 (c)는 citric acid를 연료로 사용할 경우 화

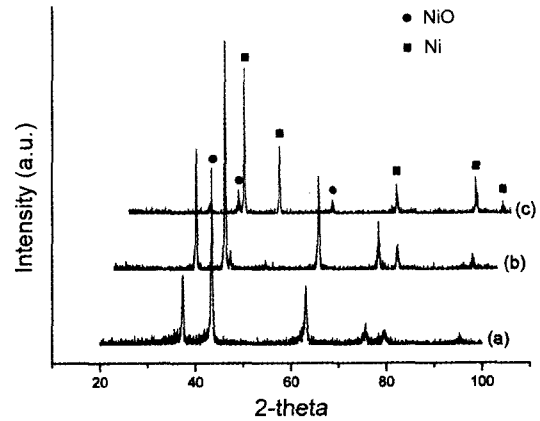


Fig. 5. XRD patterns of as-synthesized powders with various fuel types; (a) urea-2.44, (b) citric acid-0.24 and (c) citric acid-2.44.

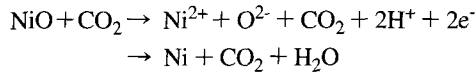
학양론 조성값에 대하여 각각 0.24배와 2.44배의 citric acid를 첨가한 경우이다. 그림 5(a)에서 urea를 연료로 사용한 경우는 Ni 상은 관찰되지 않았으며 NiO 상만 관찰되었다. 또한 분말 합성시 심한 폭발성의 반응을 보였다. 반면, (b)와 (c)에서는 NiO 상과 Ni 상이 함께 관찰되며, citric acid양이 증가할수록 Ni 결정이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 분말 합성시 폭발적인 반응은 없었으며, 긴 반응 시간이 요구되었다.

이상의 결과로부터 첨가되는 연료의 종류와 첨가된 연료량에 따라서 합성되는 분말의 결정상이 정해지며 그 이유는 연료가 지니고 있는 화학기의 작용이 크리라고 생각된다. 본 연구에서 연료로 사용된 urea [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]는 아민기[NH<sub>2</sub>] 만을 2개 지닌 유기화합물이고 citric acid는 카르복실산기[COOH]만을 3개 지니고 있으며, glycine(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)의 경우는 아민기와 카르복실산기를 동시에 지닌 화합물이다. 실험결과에서 볼 수 있듯이 glycine과 citric acid를 연료로 사용한 경우는 연료의 첨가량에 따라서 Ni 상이 합성되었으며, 이는 이들 연료중에 포함된 카르복실산기가 연소반응 중에 Ni의 환원에 기여한 것으로 사료된다. D. Shores 등은 NiO가 CO<sub>2</sub>를 만나면 아래와 같은 반응을 한다고 보고하였다.<sup>12,13)</sup>



또한 카르복실산기는 수용액에서 해리를 일으켜 수소이온(H<sup>+</sup>)을 형성한다고 보고되고 있다.<sup>14)</sup> 증류수에

연료와 Ni 질산염과 함께 녹인 후, hot plate에서 열을 가하면서 연소반응으로 인하여 분말이 합성될 경우의 반응생성물은 NiO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O가 발생하는데 이 중 NiO와 CO<sub>2</sub>가 위에 언급한 것과 같이 Ni<sup>2+</sup>와 O<sup>2-</sup>를 형성하며, 형성된 Ni<sup>2+</sup>와 O<sup>2-</sup>는 카르복실산기의 해리 반응으로 발생한 H<sup>+</sup>와 반응하여 Ni 분말을 형성한 것으로 사료되어진다.



따라서 연료중에서 카르복실기를 지닌 citric acid와 glycine의 경우는 NiO가 Ni로 환원이 가능하게 되고, 특히 glycine의 경우는 과량이 첨가되면 Ni 상만 관찰되나 citric acid는 과량이 첨가되면 첨가되는 탄소함량의 증가로 인한 연소 반응성 결여가 더 커서 Ni 상만이 합성되지 않고 Ni상과 NiO상이 함께 존재하는 것으로 사료된다.

그림 6은 연소합성시 첨가되는 연료의 종류에 따른 SEM 사진 결과를 나타낸 것이다. 여기서 연료로 사용되는 glycine, urea 및 citric acid의 양은 화학량량 보다 2.44배의 연료를 첨가한 경우이다. 그림 6(a)는 urea을 연료로 합성한 경우이고, (b)는 citric acid를 연료로 사용한 경우이며, (c)는 glycine을 연료로 사용한 경우이다. urea을 연료로 사용한 경우는, 대부분의 분말이 구형으로 형성되었음을 확인할 수 있었다. D. Sordelet 등은 urea를 열처리하면 수용액 내에서 물(H<sub>2</sub>O)과 반응하여 NH<sub>4</sub>OH와 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>으로 분해하는 성질이 있어 수용액내의 OH<sup>-</sup>이온과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온의 공급원 역할을 하여 수용액의 pH를 알칼리성으로 변화하게 하여 금속염의 침전반응을 일으킨다고 보고하였다.<sup>15)</sup> 따라서 이러한 침전반응으로 인하여 수용액중의 pH 증가에 따라서 형성된 구형의 침전물이 연소반응 후에도 그 형태를 유지하고 있는 것으로 생각되며 urea를 연료로 사용하는 경우는 구형의 분말이 얻어지게 된다. 한편, 그림 6(b)에서 볼 수 있듯이 citric acid만을 연료로 사용한 경우는 약한 연소반응으로 인하여 뭉쳐있는 cake 양상을 나타내었다. 반면, glycine을 사용하여 합성된 분말의 미세구조(그림 6(c))를 보면, 그림 4의 TEM 사진과 비교해서 다공성의 망목구조를 지닌 응집체가 형성됨을 관찰할 수 있었다. 그림 7은 glycine을 연료로 사용하여 합성된 분말의 입자크기를 XRD 분석 peak

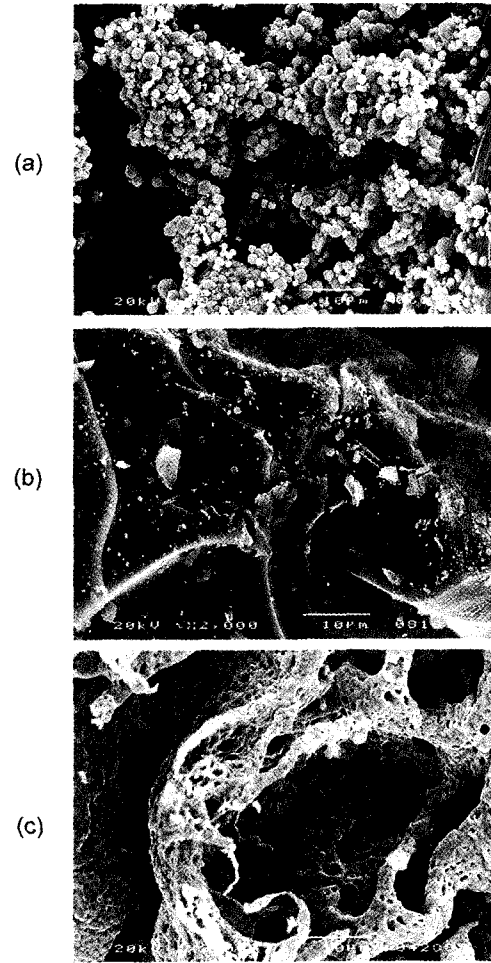


Fig. 6. SEM photographs of as-synthesized powders with fuel type; (a) urea, (b) citric acid and (c) glycine.

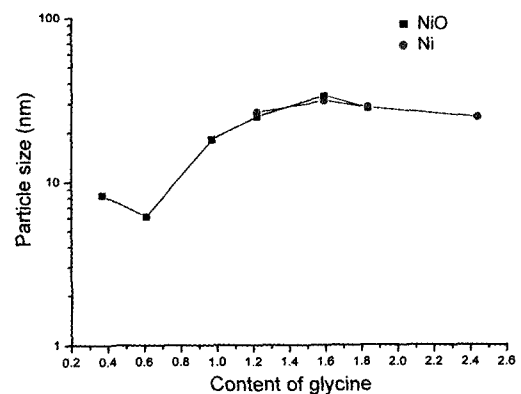


Fig. 7. Particle size of as-synthesized powders with various content of glycine.

으로부터 Scherrer's 식<sup>17)</sup>에 의하여 계산한 결과이다. 연료량에 따라 형성된 NiO나 Ni 분말의 크기는 30 nm 이하의 입자크기를 나타내었으며, 특히 화학량론조성비 보다 연료가 적게 첨가된 경우는 반응성의 결여로 인한 충분한 연소온도가 이르지 못하여 매우 미세한 입자로 합성되었다.

본 실험결과로부터 수십 nm 이하의 Ni 분말을 공기 중에서 연소합성법을 이용하여 합성하기 위해서는 첨가되는 연료로서 카르복실산기를 포함한 glycine이나 citric acid를 사용하여 첨가량이 화학 양론적인 조성보다 2배 이상의 과량으로 첨가하여 합성하여야 공기 중에서 직접 Ni 결정상을 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

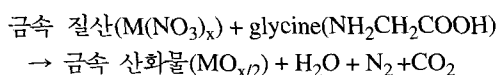
## 결 론

연소합성법(Combustion Synthesis Process)을 이용하여 Ni 금속분말을 합성하고 합성된 분말의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기 중에서 연소합성된 분말은 일차입자의 크기가 20~30 nm 정도로 매우 미세하면서도 결정질로 잘 형성되었다.
2. 연소합성시 사용하는 연료의 종류와 양에 따라 형성되는 분말의 결정상은 변화하였다. Urea에서는 Ni 단일상을 얻을 수 없는데 반하여 glycine이나 citric acid를 연료로 사용하여 화학양론조성의 2배 이상의 과량을 첨가하여 연소합성한 경우는 Ni 단일상을 얻을 수 있었다.
3. 연소합성법을 이용하면 첨가되는 연료의 종류와 량의 조절만으로도 공기 중에서 Ni 금속분말을 직접 합성할 수 있으며 그 분말의 크기는 30 nm 정도이며 균일한 크기를 나타내었다.

## Appendix

산화제와 연료의 개념은 Jain<sup>11)</sup> 등에 의하여 제안되었는데, 산화제로서 금속염(금속염중 NO<sub>3</sub>가 산화제 역할), 연료로서 glycine(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)을 사용하는 경우에 아래와 같은 연소반응식이 성립된다.



일반적인 화학 양론적 반응식을 구하는 방법을 적용해서 적절한 반응식을 구해보면, 먼저 산화란 공기 중의 산소와 결합하여 산화물을 형성하게 되는 과정이다. 그러나 산소(O<sub>2</sub>)가 참여하지 않는 과정에서도 자신의 전자의 얻고 잃음을 통해서 산화와 환원을 규정할 수 있다. 이때 전자를 얻는 경우를 환원이라 하고, 전자를 잃는 경우는 산화라고 한다. 이러한 산화/환원 관계를 연소합성 반응 과정에 적용할 수 있다. 산소(O)의 경우 최외각 전자가 6개이므로 안정해지기 위해서는 2개의 전자가 필요하다. 따라서 산화/환원 반응 중 2개의 전자를 얻어서 최외각 전자를 채우게 되므로 산소는 전자를 얻게 되는 것이고, 환원이 된 것이다. 반대로 산화물의 경우엔 전자를 산소에 게 주게 되므로 전자를 잃는 것이고 따라서 자신은 산화가 된다. 이런 산화와 환원의 관계는 산화제와 연료간의 원자가 비율을 통해 연료의 많고 적음을 구할 수 있다. Elemental stoichiometric coefficient,  $\psi_e$  를 통해 산화/환원 반응에 필요한 전자와 공급되는 전자의 비를 통해 연료와 산화제의 많고 적음을 구할 수 있다. 간단한 수식으로 표현될 수 있다.

$$\psi_e = \frac{\sum (\text{Coefficient of oxidizing elements in specific formula}) \times (\text{oxidizing valency})}{(-1) \sum (\text{Coefficient of reducing elements in specific formula}) \times (\text{reducing valency})} = p/r$$

여기서, p와 r은 산화되는 원소와 환원되는 원소의 전체 조성, oxidizing valency는 자신이 환원되기 위해 얻어야 할 전자수이므로 "+" 이고, reducing valency는 자신이 산화되기 위해 잃어버려야 할 전자수이므로 "-" 값을 가진다. Oxidizing element는 산화를 시키는 원소로 자신은 환원이 되므로 전자를 얻는 원소를 말한다. 마찬가지로 reducing element의 경우에는 환원시키는 원소로 전자를 잃어버리는 것으로 자신은 산화가 된다. 금속 질산염과 연료(예를 들어 glycine)의 경우에는 oxidizing element는 산소이온(전자를 얻는 것)이고, reducing element에는 수소, 탄소, 금속이온(전자를 잃어버리는 것) 등이다. 이 경우 질소의 경우 산화/환원 반응에 영향을 미치지 않는 것으로 가정하여 고려하지 않는다. 화학양론적인 조성일 경우는  $\psi_e = 1$ 이며,  $\psi_e > 1$ 이면 연료의 양이 적은 것이고,  $\psi_e < 1$ 이면 연료의 양이 많은 것이다. 따라서 reducing element의 총 전자수가 클수록 연료가 많다

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부가 지원하는 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt : Phys. Lett., **A102** (1984) 365
2. C. V. Bloh and H. Micklitz : Nanostructured Materials, **6** (1995) 815
3. Y. T. Yu, J. M. Yoon, J. H. Lee and K. W. Seol : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **33(4)** (1995) 463
4. K. Tanaka, K. Ishizaki, S. Yumoto, T. Egashira and M. Uda : J. Mater. Sci., **22** (1987) 2192
5. Y. D. Li, L. Q. Li, H. W. Liao and H. R. Wang : J. Mater. Chem., **9** (1999) 2675
6. L. M. Wang, H. D. Glicksman : J. Mater. Res., **10(7)** (1995) 1661
7. J. S. Benjamin : Metall. Trans., **1** (1970) 2943
8. J. L. Bates, L. A. Chick and W. J. Weber : Solid State Ionics, **52** (1992) 235
9. H. C. Shin, K. R. Lee, S. Park, C. H. Jung and S. J. Kim : Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L996
10. L. A. Chick and J. L. Bates : in Proc. 15th Annual Conference of Fossil Energy Materials, (1991) 117
11. S. R. Jain, K. C. Adiga and V. R. Paiverneker : Combustion and Flame, **40** (1981) 71
12. D. Shores, H. Maru, I. Uchida and J. R. Selman : Proceeding 93-3, 325
13. H. H. Park and K. T. Lee : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **34(4)** (1996) 528
14. 학원세계 백과사전 : **28** (1996) 363
15. D. Sordelet and M. Akinc : J. Colloid and Interface Science, **122(1)** (1988) 47
16. H. S. Yu, K. I. Rhee and J. C. Lee : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **30(1)** (1992) 22
17. L. V. Azaroff, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill, NY (1968)