

제올라이트 LSX에서의 CFC-13 분자체 흡착에 관한 결정학적 연구

Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study of CFC-13 Loaded Zeolite LSX

이 용 재(Yongjae Lee)^{1,*} · 이 종 원(Jong-Won Lee)² · 윤 지 호(Ji-Ho Yoon)³

¹연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

²국립공주대학교 환경공학과

(Department of Environment Engineering, Kongju National University, Chunahn 330-717, Korea)

³한국해양대학교 에너지자원공학과

(Department of Energy and Resources Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea)

요약 : 리트벨트 분석법과 저온에서 측정한 방사광 가속기 분말회절 자료를 이용하여 CFC-13 (CF₃Cl; chlorotrifluoromethane) 분자체가 흡착된 제올라이트 Na,K-LSX (low-silica X or synthetic faujasite)의 구조분석을 수행하였으며, supercage 내의 6-ring 주변에 CFC-13 분자체의 불소 원자와 LSX 제올라이트의 나트륨 양이온 간의 결합이 일어남을 확인하였다.

주요어 : X-형 제올라이트, 분자체 흡착, 리트벨트 구조분석, 방사광가속기 분말회절

ABSTRACT : Rietveld analysis using synchrotron X-ray powder diffraction data collected at 15 K reveals that CFC-13 (CF₃Cl; chlorotrifluoromethane) sorbed on Na,K-LSX binds through fluorine to sodium ions around the single 6-ring aperture in the supercage.

Key words : X-type zeolite, molecular sorption, Rietveld method, Synchrotron X-ray powder diffraction

서 언

성층권 오존층의 고갈에 관한 CFCs (chlorofluorocarbons) 계열 분자화합물의 역할은 이미 잘 알려져 있으며(Molina and Rowland, 1974), 따라서 이러한 분자화합물을 이용한 냉각제나 거품을 일으키는 추진체 등으로의 사용은 몬트리얼 협약에 의해 금지되어 있는 상태이다(Watson *et al.*, 1988) 그럼에도 불구하고 이러한 물질이 이전에 이미 광범위하게 사용되었다는 사실과 함께, 대

체물로 제안된 HCFCs (hydrochlorofluorocarbons) 계열 분자체 합성의 부산물이라는 사실은 여전히 대기의 조성 유지에 있어서 심각한 위협이 될 수 있다. HCFCs 계열 분자체의 합성에 따른 혼합물을 정제하는데 있어서 사용될 수 있는 방법 중 하나가 제올라이트를 이용한 선별적 분자체 흡착법이다(Corbin and Mahler, 1994). 따라서 특정 CFC 계열 분자체와 제올라이트 공극과의 상호작용에 관한 연구는 일반적인 제올라이트의 공극 구조와 화학조성에 따른 다양한 CFC 계열 이성

*교신저자: yongjaelee@yonsei.ac.kr

질체의 선별 흡착을 이해하는데 기초가 되며 중요하다 할 수 있다(Parise *et al.*, 1995). CFCs 계열 분자화합물의 공극 내 흡착에 따른 격자 구조 변화 및 상호작용에 관한 연구는 제올라이트 Y를 중심으로 Grey (1997) 등에 의하여 연구된 바 있으나, 같은 격자구조를 갖고 알루미늄과 양이온의 양을 증가시킨 제올라이트 X 형이나 최다 알루미늄 형인 제올라이트 LSX (low-silica X) 형에 대한 연구는 아직 이루어진 바가 없다. 이를 위해 본 연구에서는 저온에서 측정할 방사광 가속기 분말회절 자료와 리트벨트 분석법을 사용하여 CFC-13 (CF₃Cl; chlorotrifluoromethane) 분자체가 흡착된 제올라이트 Na,K-LSX (low-silica X or synthetic faujasite)에 대한 구조분석을 수행하였다.

제올라이트 LSX는 faujasite 광물과 같은 격자 구조를 보인다(Breck, 1974; Olson, 1970). Faujasite는 전체적으로 음전하를 띠는 알루미늄규산질 격자로서, 두 가지 종류의 분자크기의 공극들이 3차원 연결을 이루고 있으며 양이온과 물분자들이 상온상압에서 공극 내 특정 자리들에 위치하는 구조를 보인다. Supercage 혹은 26 hedron cage라 불리는 큰 공극은 12개의 사면체로 이루어진 약 8 Å 지름의 입구와 약 13 Å 지름의 내부공간을 가진다. 한편 sodalite cage 혹은 beta cage로 불리는 작은 공극은 약 7 Å 지름의 내부공간을 가지며 약 1.8 Å 지름의 입구를 보이는 6개 사면체 링(6-ring window)을 통해 다이아몬드 타입 격자 배열을 이루므로써 이중 6개 사면체 링(double 6-ring window) 혹은 6-ring prism을 형성하고 supercage와 전체 격자를 완성하게 된다. 전체적인 격자의 모양과 공극 내부에 위치하는 양이온의 자리가 그림 1에 도시되어 있으며, 이렇게 다양한 크기의 입구와 공극 크기의 조합을 통해 faujasite에서의 분자체 분리에 대한 기본적인 공간적 선별성이 나타나게 된다.

실험방법

시료준비

실험에 사용된 제올라이트 Na,K-LSX의 합성법은 Lee *et al.* (1998)에 자세히 소개되어 있다. 제올라이트 Na,K-LSX 시료에 대한 정량적 화학분석은 Inductively-coupled plasma (ICP)와 di-

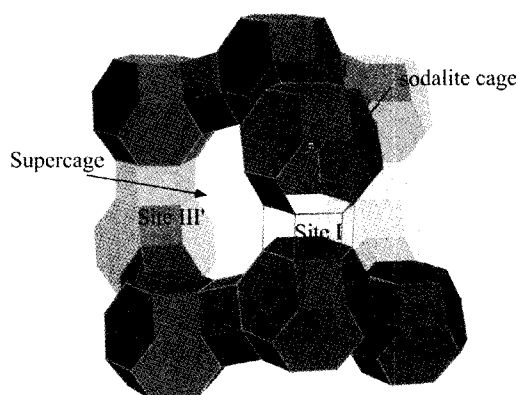


Fig. 1. Polyhedral representation of the faujasite (X, Y or LSX) framework. Nodes represent the centers of the tetrahedra, and straight lines illustrate the T-O-T linkages (T = tetrahedral framework cations). Cation sites are shown in the middle of the double 6-ring (site I), close to the 6-rings both in the sodalite cage (site II) and in the supercage (site III), and close to the 4-rings (site III').

rect-coupled plasma (DCP) 분광계(spectrometry)를 이용하여 수행되었고, 각 Na:K:Al:Si 원소에 대한 구성 비가 0.77:0.20:1.00:0.97로 관찰되었다. 또한 추가적인 NMR 측정에 의해 본 시료에는 사배위의 Si 및 Al 만이 존재하는 것으로 확인되었으며(Lee *et al.*, 1998), 이는 본 실험에 사용된 시료가 실리콘과 알루미늄의 1:1 격자배열을 만족하는 최소 규소형 X-제올라이트(Low-Silica-X)임과 분자체의 공극 내 흡착을 방해할 수 있는 6-배위형 Al 다면체의 존재로부터 자유롭다는 것을 입증한다(Klinowski, 1984). 실험에 사용될 CFC-13 분자체가 흡착된 제올라이트 Na, K-LSX 시료는 아래의 과정을 통해 준비되었다. 먼저 0.5 g의 제올라이트 분말이 진공상태의($\leq 2.7 \times 10^{-3}$ torr) 유리관 내에서 400°C까지 가열되었다. 이 과정은 제올라이트 격자구조의 탈알루미늄작용을 막기 위해 1°C/min의 속도로 천천히 이루어졌으며 100°C, 200°C 그리고 300°C에서 각각 두 시간씩 유지되는 단계를 거치며 수행되었다(Vitale *et al.*, 1995). 최종온도인 400°C에서는 16시간 동안 유지됨으로써 분자체 흡착을 위한 제올라이트의 탈수과정이 마무리되었다. 진공상태를 유지하며 상온으로 전환된 후 제올라이트 분말은 1 기압의 CFC-13 (Freon[®] 13, Aldrich)에 노출되었다. 분자체 흡착으로 인한 압력 감소는

Table 1. The Rietveld refinement details in deriving the final model for the CFC-13 (CF₃Cl) sorbed Na,K-LSX using synchrotron X-ray powder diffraction data collected at 15 K. Esd's are in parenthesis

Space group	Fd-3 (#203)
Cell parameters (Å)/volume (Å ³)	24.9801(1)/15,587.7(1)
Derived composition	Na ₆₇₍₁₎ K ₂₁₍₁₎ Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄ · 33.5(3)CF ₃ Cl · 77(2)H ₂ O
Background function	Shifted Chebyshev (36 terms)
Profile functions	Pseudo-Voigt with asymmetry correction
GU, GV, GW, LX, LY, S/L, H/L	1.3, -2.3, 2.4, 1.7, 23.7, 0.011, 0.0056
Observations/variables/constraints	4241/134/30
R _{wp} , R _p , R _{F2} , reduced χ^2	3.65, 3.13, 3.13, 9.683

Overall weights (FACTR) of constraints were kept to 0.1 in the final stage of the refinement.

$$\text{Reduced } \chi^2 = [\sum \sigma_i^{-2} (I_{\text{obs},i} - I_{\text{calc},i})^2] / [N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}]$$

주기적으로 보충되었으며 약 24시간 동안의 흡착을 통해 평형상태에 도달하였음을 확인하였다. 위의 조건으로 CFC-13 흡착이 완성된 제올라이트 분말시료는 방사광가속기 회절실험을 위해 헬륨가스로 충전된 글러브박스 내에서 0.7 mm 직경의 유리 캐필러리 튜브로 옮겨졌으며 대기와의 접촉을 차단하기 위해 산소-아세틸렌 토치를 이용하여 밀봉되었다.

방사광가속기 분말회절 실험

방사광가속기 X-선 분말회절 실험은 미국 NSLS (National Synchrotron Light Source)의 빔라인 X7A를 이용하여 수행되었다. 자료 측정의 역격자 분해능을 높이기 위해 Kr 가스가 3 대기압으로 충전된 1차원 위치민감형 가스 검출기(1-dimensional gas-proportional position-sensitive detector, Cox *et al.*, 1983; Smith, 1991)를 사용하였으며($\Delta d/d = 10^{-3}$), 채널컷 형태의 Si(111) 단색기를 이용하여 저장링으로부터 방사되는 다색 X-선을 Kr 가스의 K-흡수대보다 약간 높은 에너지로 단색화 선별하였다. 검출기의 파라미터(channel/degree, detector center)와 X-선의 에너지는 0.2 mm의 유리관에 밀봉된 실리콘 파우더 표준시료를 이용하여 구해졌다. 회절 자료는 2.5에서 45 degree 2θ 구간에서 0.25 degree의 PSD step 간격과 step 당 60초의 노출시간을 이용하여 측정되었다. 각 step에서 PSD의 중심으로부터 아래 위 각각 2000 channel에 해당되는 자료를(3 degree in 2θ) 통합하는 과정을 통해 0.01 degree step scan의 회

절 자료로 전환하여 분석에 사용하였다. 흡착된 분자체의 온도에 의한 동적인 무질서도를 줄이기 위하여 시료가 담겨진 0.7 mm 직경의 밀봉된 유리관은 Displex[®] 헬륨 저온기에 장착되었으며 15 K로 온도를 낮춘 상태에서 측정되었다. 분말 배열의 무질서도를 높이기 위해 유리관 시료는 측정되는 동안 phi-축 상에서 약 10 degree 반복적으로 회전되었다.

리트벨트 자료분석

측정된 회절자료는 리트벨트 방법(Rietveld method, Young, 1995)과 GSAS 프로그램(Larson and Von Dreele, 1986)을 사용하여 분석되었다. Fd-3 공간군을 취하는 Olson의 탈수형 Na-X 제올라이트 구조 자료가 본 Rietveld 분석의 시작 모델로 사용되었으며(Olson, 1995), 초기단계에서 Si과 Al이 1:1 반복으로 격자구성을 이루고 있음이 전형적인 T-O 원자간 거리의 관찰로 확인되었다(Olson, 1970). 리트벨트 정제과정 동안 원자간 거리에 관한 soft constraint이 제올라이트 격자에 대한 보조데이터로 주어졌으며, 점진적으로 weighting을 줄이면서 최종 모델까지 유지되었다. 초기 제올라이트 격자모델의 정제과정에 이어 차등 후리에맵(difference Fourier synthesis, ΔF)이 계산되었다. 이로부터 원자간 결합거리의 차이에 근거한 Na와 K 양이온의 분포(Olson, 1995)를 정하였고(2.619(5) Å for O3-K1, 2.170(8) Å for O3-Na1', 2.639(11) Å for O3-K1', 2.339(6) Å for O2-Na2, and 2.752(16) Å for O2-K2") S6R

Table 2. The final refined model for the CFC-13 (CF₃Cl) sorbed Na,K-LSX using synchrotron X-ray powder diffraction data collected at 15 K. Esd's are in parenthesis

Name	Atom	Site	x	y	z	U _(iso) ^a	Occupancy
T1	Si	96g	-0.0557(2)	0.1246(2)	0.0385(2)	0.0078	1
T2	Al	96g	-0.0510(2)	0.0341(2)	0.1244(2)	0.0078	1
O1	O	96g	-0.1087(3)	0.0006(3)	0.1050(3)	0.0164	1
O2	O	96g	0.0007(2)	-0.0078(2)	0.1448(2)	0.0164	1
O3	O	96g	-0.0335(2)	0.0716(2)	0.0689(2)	0.0164	1
O4	O	96g	-0.0740(3)	0.0733(3)	0.1770(2)	0.0164	1
K1	K	8a	0	0	0	0.0213	0.382(7)
Na1'	Na	32c	0.0467(6)	0.0467(6)	0.0467(6)	0.0213	0.28(1)
K1'	K	32e	0.0721(3)	0.0721(3)	0.0721(3)	0.0213	0.331(6)
Na2	Na	32e	0.2340(3)	0.2340(3)	0.2340(3)	0.0213	0.75(1)
K2	K	32e	0.2548(6)	0.2548(6)	0.2548(6)	0.0213	0.242(8)
Na3'	Na	96g	0.4378(7)	0.3357(9)	0.1819(8)	0.1044	0.349(3)
C	C	96g	0.2122(5)	0.3166(5)	0.4148(6)	0.1357	0.349(3)
F3	F	96g	0.1708(9)	0.2802(9)	0.425(1)	0.1357	0.349(3)
F2	F	96g	0.2603(8)	0.2885(7)	0.408(1)	0.1357	0.349(3)
F1	F	96g	0.200(1)	0.3455(8)	0.3682(6)	0.1357	0.349(3)
Cl	Cl	96g	0.2197(6)	0.3671(9)	0.4766(7)	0.1357	0.349(3)
H2O-1	O	32e	0.1637(4)	0.1637(4)	0.1637(4)	0.1567	0.70(1)
H2O-2	O	32e	0.2895(5)	0.2895(5)	0.2895(5)	0.0705	0.73(2)
H2O-3	O	96g	0.321(1)	0.192(1)	0.340(2)	0.1035	0.33(1)

^aU_{iso} (Å²) is defined as the average of the square of the amplitude of vibration. U_{iso} were refined in groups and then fixed at the final stage of refinement.

주변에 CFC-13 분자체의 존재를 확인하였다. Pawley and Hewat (1985)의 데이터에 기초하여 CFC-13 분자체의 위상을 유지시키기 위한 soft constraint가 입력되었으며 이 단계에서 구조모델의 데이터에 대한 일치도는 R_{wp} = 7.8%를 이루었다. 이후 차등 후리에맵의 자세한 검사결과 sodalite cage와 supercage 내에 물분자의 분포에 해당되는 잔여 전자밀도가 존재함이 확인되었고, 이를 위해 산소원자가 모델에 추가되었다(H₂O-1 in sodalite cage, H₂O-2 and H₂O-3 in supercage). 이것은 완전하지 못한 탈수작용이나 시료준비 과정에서 유도된 재수화 작용 등에 기인한 것으로 추정된다. 최종 구조모델과 데이터에 대한 일치도(R_{wp} = 3.65%, R_p = 3.13%, R_{F2} = 3.13%, chi² = 9.68) 등이 표 1-2에 정리되어 있다.

결과 및 토의

그림 2는 측정된 자료와 최종 리트벨트 모델로부터 계산된 자료, 그리고 그 둘 사이의 차이를 나타내는 프로파일을 보여준다. 최종 모델을 통해 정제된 양이온의 양은 Na와 K가 각각 단위포 당 67(1)과 21(1)로 계산되며 이는 화학분석을 통해 예상되는 Si/Al = 1의 LSX-형 제올라이트 총 양이온의 양인 단위포 당 96개에 근접하는 값이다. K 양이온의 위치는 X-형 제올라이트의 site I 과 site I', site II에서 관찰이 되었으며, 이는 시료의 전처리 과정에서 포함되었던 탈수반응 동안 양이온의 재분배가 일어나며 이때 Na보다 큰 양이온의 경우 supercage와 격리된 자리를 선호한다는 경향과 일치하는 것이다(Olson and Sherry, 1968). 리트벨트 분석법에 의해 밝혀진 흡착된 CFC-13

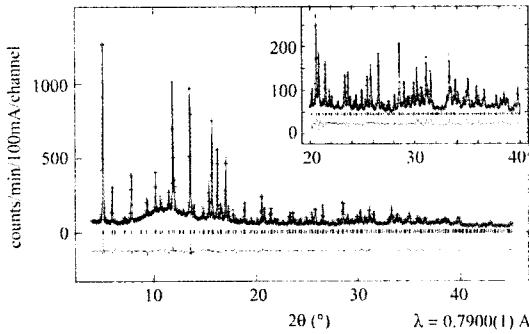


Fig. 2. Calculated (continuous line) and observed (cross marks) X-ray powder diffraction profiles for CFC-13 (CF₃Cl) sorbed Na,K-LSX collected at 15 K. The difference between the observed and calculated profiles is plotted on the same scale below the tick marks, which indicate the positions of allowed reflections. The fit to the high angle data is emphasized in the inset.

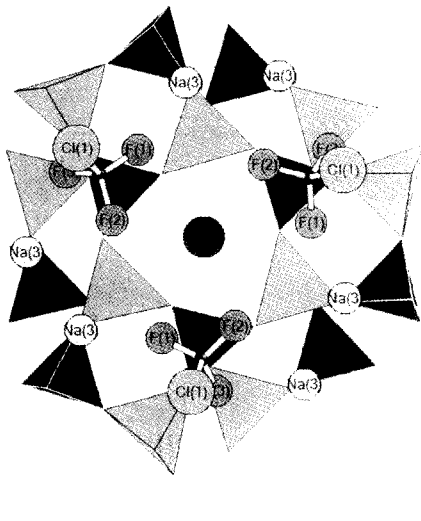


Fig. 3. Structural model for the CFC-13 (CF₃Cl) sorbed Na,K-LSX derived from the Rietveld refinement using synchrotron X-ray powder diffraction data collected at 15 K. The single 6-ring, viewed from the supercage, shows the location of the CFC-13 molecule bound to the sodium cations at site III' (Na^{3'}). The water molecules and sodium cations which do not occupy simultaneously with the CFC-13 molecules are not shown for clarity. Tetrahedra are colored in two tones to illustrate Al/Si ordering.

분자체의 수는 단위포 당 33.5(3) 분자로 계산되었다. 이는 supercage당 약 4개, 또는 supercage 내의

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and angles (°) of the final refined model for the CFC-13 (CF₃Cl) sorbed Na,K-LSX using synchrotron X-ray powder diffraction data collected at 15 K. Esd's are in parenthesis

T1-O1	1.621(4)	T1-O1-T2	134.9(4)
T1-O2	1.605(5)	T1-O2-T2	142.5(4)
T1-O3	1.623(3)	T1-O3-T2	136.8(4)
T1-O4	1.627(3)	T1-O4-T2	139.4(4)
av. T1-O	1.619(2)**	K1-O3	2.619(5) × 6
T2-O1	1.735(3)	Na1'-O3	2.170(8) × 3
T2-O2	1.740(3)	K1'-O3	2.639(11) × 3
T2-O3	1.730(3)	Na2-O2	2.339(6) × 3
T2-O4	1.737(3)	K2-O2	2.75(2) × 3
av. T2 - O	1.736(2)**	Na3'-O1	2.81(2)
		Na3'-O4	2.73(2)
		Na3'-F3	2.93(4)
		Na3'-F1	2.49(2)

*Distances that are too close to be considered as simultaneous occupancy are not shown.

**Standard deviations computed using $= 1/n[\sum_{i=1}^n \sigma_i^2]^{1/2}$.

6-ring window당 약 한 개의 CFC-13 분자 흡착을 의미한다(그림 3). 단위 CFC-13 분자는 F 원자와 site III'에 위치한 Na 양이온 간의 상호작용을 통해 supercage내의 6-ring window 주위에 흡착되어 있으며 이는 F1-Na3' = 2.49(2) Å, F3-Na3' = 2.93(4) Å의 원자간 거리로 확인된다(표 3). 나머지 양이온들에서는 흡착된 CFC-13 분자체와의 상호작용이 관찰되지 않는다. Supercage의 6-ring window에 위치한 Na2와 K2의 경우 0.90(2) Å의 원자간 거리를 보이고, sodalite cage내의 Na, K 양이온간 거리는 K1과 Na1'의 경우 2.02(3) Å, K1'과 Na1'의 경우 1.10(2) Å로 가깝게 측정되었지만 이들 모두 부분적으로 점유되고 있는 자리들로써 위 원자간 거리를 두고 동시에 두 가지 양이온이 점유하는 경우는 배제될 수 있다. 리트벨트 분석에 의해 시료의 전체리 과정에서 완전히 탈수되지 않고 sodalite cage와 supercage 일부 자리에 남아있는 물분자들의 존재도 확인이 되었다. 이들 물분자들도 CFC-13 분자체 및 양이온과 결합을 유지하고 있음이 원자간 거리로 확인이 된다.

결 론

본 연구를 통해 부분적으로 탈수된 Na, K-LSX 제올라이트의 supercage와 이곳에 흡착된 CFC-13 분자체의 결정화학적 상호작용에 관한 정보가 제시되었다. 앞으로의 연구에서는 실시간 가열과 가스주입 장치를 활용한 추가적인 실험을 계획 중에 있으며, 이를 통해 제올라이트 탈수반응의 완성을 확인하고, 이후 가스 흡착 양에 따른 격자구조 및 양이온의 거동 변화에 대하여 연구하고자 한다. 또한 흡착 분자체의 종류나 제올라이트의 양이온 종류에 따른 상호작용에 관한 연구도 진행될 것이다. 특히 제올라이트 격자의 조성 변화에 따른 염기성 정도 변화나 양이온 종류에 따른 루이스 산성도 변화가 분자체 흡착에 미치는 영향에 관한 연구는 최적화 된 분자체 흡착의 호스트 물질을 개발하는데 중요한 단서를 제공할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구의 데이터 획득과 분석에 조언을 준 Prof. John Parise와 Dr. David Cox께 감사한다. 본 연구는 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 기초연구과제 지원사업으로 수행된 연구임을 밝힌다(KRF-2006-311- D00049).

참고문헌

- Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry, and Use*, Wiley-Interscience, New York.
- Corbin, D.R. and Mahler, B.A. (1994) *World Pat.* 94/02440.
- Cox, D.E., Hastings, J.B., Thomlinson, W., and Prewitt, C.T. (1983) Application of synchrotron radiation to high-resolution powder diffraction and Rietveld refinement, *Nucl. Instr. and Meth.*, 208, 573-578.
- Grey, C.P., Poshini, F.I., Gualtieri, A.F., Norby, P., Hanson, J.C., and Corbin, D.R. (1997) Combined MAS NMR and X-ray powder diffraction structural characterization of hydrofluorocarbon-134 adsorbed on zeolite NaY: Observation of cation migration and strong sorbate-cation interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1981-1989.
- Klinowski, J. (1984) *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, 237-309.
- Larson, A.C. and Von Dreele, R.B. (1986) GSAS, General Structure Analysis System; Report LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory: New Mexico.
- Lee, Y., Carr, S.W. and Parise, J.B. (1998) Phase transition upon K^+ ion exchange into Na low silica X: Combined NMR and synchrotron X-ray powder diffraction study, *Chem. Mater.*, 10, 2561-2570.
- Molina, M.J. and Rowland, F.S. (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes - Chlorine atomic-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-812.
- Olson, D.H. and Sherry, H.S. (1968) An X-ray study of strontium-sodium ion exchange in Linde X; An example of a two-phase zeolite system, *J. Phys. Chem.*, 72, 4095.
- Olson, D.H. (1970) A Reinvestigation of the Crystal Structure of the Zeolite Hydrated NaX, *J. Phys. Chem.*, 74, 2758-2764.
- Olson, D.H. (1995) The Crystal Structure of Dehydrated NaX Zeolites, 15, 439-443.
- Parise, J.B., Abrams, L., Calabrese, J.C., Corbin, D.R., Newsam, J.M., Levine, S., and Freeman, C. (1995) in *Zeolite Science 1994: Recent Progress and Discussions*, ed. Karge H. G. and Weitkamp, J. Elsevier, Amsterdam, 248.
- Pawley, G.S. and Hewat, A.W. (1985) The crystal Structure of Chlorotrifluoromethane, CF₃Cl; Neutron Powder Diffraction and Constrained Refinement, *Acta Crystallog.* B41, 136-139.
- Smith, G.C. (1991) X-ray imaging with gas proportional detectors *Synchr. Rad. News*, 4, 24-30.
- Vitale, G., Bull, L.M., Morris, R.E., Cheetham, A.K., Toby, B.H., Coe, C.G., and MacDougall, J.E. (1995) Combined Neutron and X-ray Powder Diffraction Study of Zeolite Ca LSX and a 2H NMR Study of Its Complex with Benzene, *J. Phys. Chem.* 99, 16087-16092.
- Watson, R.T., Prather, M.J., and Kurylo, M.J. (1988) *NASA Ref. Publ.*, No. 1208.
- Young, R.A. (1995) *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York.

접수일(2008년 6월 16일), 수정일(1차 : 2008년 9월 10일), 게재확정일(2008년 9월 10일)