

함침 방법의 차이에 따른 Pd, Pt-SnO₂의 프로판 가스 감응성 변화

이종흔·박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1990년 1월 5일 접수)

C₃H₈ Gas Sensitivity of Pd, Pt-SnO₂ Gas Sensor with Varying Impregnation Method

Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park

Dept of Inorganic Mat. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received January 5, 1990)

요 약

SnO₂에 PdCl₂, H₂PtCl₆를 함침하는 방법의 차이에 따른 Pd-SnO₂, Pt-SnO₂소자의 프로판 가스 감응성 변화에 대해 알아 보았다. SnO₂분말에 PdCl₂용액을 함침하여 800°C에서 30분간 소결한 경우에는 PdCl₂의 불완전한 열분해에 기인한 Cl⁻이온이 가스 감도를 저하시키며, PdCl₂보다 매우 낮은 분해온도를 가지는 H₂PtCl₆의 경우에는 염의 낮은 열분해온도로 인해 감도가 증가하였다. 한편 예비소결한 소자에 PdCl₂, H₂PtCl₆의 1%수용액을 극소량 함침 시켰을 때는 두 경우 모두 순수한 SnO₂소자보다 가스 감도가 크게 나타났으며, Cl⁻이온이 거의 존재하지 않기 때문으로 판단된다.

ABSTRACT

The C₃H₈ gas sensitivities of SnO₂, Pd-SnO₂, Pt-SnO₂ gas sensor are looked over with the impregnation method of PdCl₂, H₂PtCl₆ solution on SnO₂. The Cl⁻ ion due to incomplete decomposition of PdCl₂ at 800°C for 30 min decrease the C₃H₈ gas sensitivity of SnO₂, and the sensitivity is increased by the impregnation of H₂PtCl₆ solution on SnO₂ because of its lower decomposition temperature compared with PdCl₂. The C₃H₈ gas sensitivities of Pd-SnO₂, Pt-SnO₂ impregnated slightly after 1st sintering are larger than that of pure SnO₂ sensor because very small amount of Cl⁻ ion exist in sample due to smaller amount of impregnation.

1. 서 론

SnO₂는 n-형 반도체로서¹⁻³⁾ 환원성 가스에 대하여 큰 폭의 전기전도도차이를 나타내는 전형적인 가스 감응 소자로 널리 알려져 있으며⁴⁻⁶⁾, 귀금속을 첨가하여 가스 감응성의 증가가 이루어지기도 한다⁷⁻⁹⁾.

환원성 가스가 SnO₂ 표면의 산소와 반응하여 산화하고

이것이 SnO₂의 전기전도도를 증가시킬 때 귀금속촉매는 이 표면산소에 환원성 가스가 흡착할 때의 활성화에너지(activation energy)를 낮추는 것으로 알려져 있으며⁹⁾, 귀금속촉매로는 Pd, Pt 등이 많이 사용되어 왔는데 귀금속촉매의 첨가방법은 관련한 함침의 방법이 많이 사용된다. 본 실험에서는 예비소결한 소자를 Pd, Pt 등을 포함한 용액에 함침하는 방법과 SnO₂분말을 귀금속을 포함하는 용

액과 혼합한 다음 건조, 하소한 후 소자를 제작한 두 경우로 나누어 Pd, Pt 등의 귀금속촉매를 SnO₂소자에 함침하는 방법이 C₃H₈가스 감응성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 조사하여 가스 감응성을 증가시킬 수 있는 적합한 방법을 찾아내고자 했다.

2. 실험방법

실험은 분말합성, 귀금속함침 및 소자제작, 가스 감응성 측정의 순으로 진행되었으므로 자세한 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 분말의 합성

SnO₂분말의 합성은 여러가지 방법이 있으나 그중에서 대표적인 것으로는 hydroxide 법^{10,11)}, oxalate 법¹¹⁾, Sn 금속의 고온산화¹²⁾ 등이 있다. 이 중 hydroxide 법으로 분말을 손쉽게 제조할 수 있고, 이 방법에 의한 분말이 비교적 큰 비표면적을 가지고 있으므로 가스 감응 소자에 적용시키기가 용이하다. 그러나 본 연구자는 α -stannic acid의 침전형성시 진한 NH₄OH의 지속적인 첨가가 균일한 침전형성을 해친다고 판단하여, 원충용액에 2.5N NH₄OH 수용액과 2.5N SnCl₄·xH₂O 수용액을 같은 비율로 천천히 직하시켜 α -stannic acid 침전을 얻었다. 이때 Cl⁻이온이 시편내에 존재하는 것을 막기 위해 침전을 세

척한 여액이 0.1N AgNO₃수용액과 반응하지 않을 때까지 세척한 다음 건조, 하소를 거쳐 SnO₂분말을 제조하였으며 분말 합성 과정과 분말의 특성은 앞서 보고된 논문¹¹⁾에 자세히 언급하였다.

2.2. Pd, Pt 등의 귀금속 함침과 소자제작

SnO₂분말에 귀금속을 함침시키기 위해서 Pd, Pt의 염인 PdCl₂ 묽은 황산용액, H₂PtCl₆의 수용액에 각각 SnO₂분말을 넣고 자기교반봉으로 분산시킨 후 수분이 없어질 때까지 증발건조시키고 600°C에서 하소하여 귀금속 촉매를 첨가한 SnO₂분말을 준비하였다. 첨가량은 Pd, Pt의 중량비가 SnO₂에 대해 0.5wt%가 되도록 조절하였다.

이렇게 얻어진 SnO₂, Pd-SnO₂, Pt-SnO₂ 등의 분말을 0.3g씩 취하여 ϕ 5mm로 만들어진 원통형 mold에 넣고 2ton/cm²의 압력을 가한 다음 IP(Isoatatic pressing)로 2.4ton/cm²를 가하여 성형하였다. 이 때 진극은 mold에 뚫어진 2개의 구멍(ϕ 0.5mm)에 ϕ 0.3mm 길이 1.5cm의 백금선을 삽입한 상태로 press 하였고, 전극간의 간격은 3mm, 심은 부분의 간격은 5mm가 되도록 하였으며 만들어진 시편의 개략도는 Fig.2에 나타내었다.

한편 소결체에 Pd, Pt 등의 염을 포함한 수용액을 함침시킬 때는 성형한 SnO₂소자를 600°C에서 소성한 시편을 1% PdCl₂, H₂PtCl₆수용액에 5초간 담근 다음 건조하였다.

위의 두 방법으로 만들어진 소자는 800°C에서 30분간 소결한 후 로딩하였으며, 이 때의 승온속도는 10°C/min으로 고정하였다.

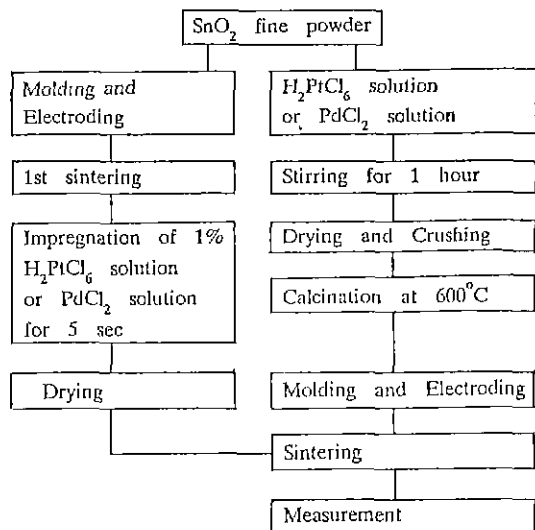


Fig.1. The flow sheet of impregnation of Pd, Pt on SnO₂.

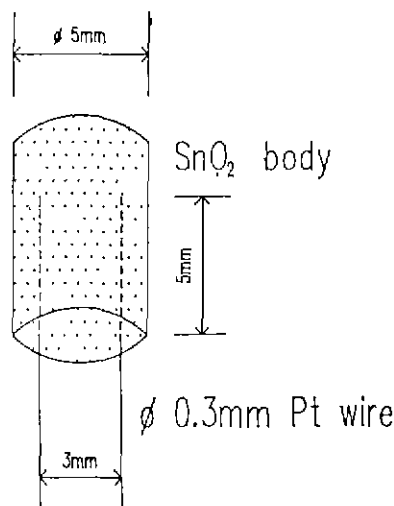


Fig.2. Schematic diagram showing sensing element.

2.3. 가스 감응성의 측정

소자의 가스 감응성의 측정방법은 정지식에 의한 가스 농도 조절방식을 사용하였으며 자세한 그림은 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 chamber는 35cm×35cm×70cm 크기로 제작하였으며 니크롬선을 power controller에 연결하여 일정한 온도를 유지하면서 소자부근만을 가열하였다.

chamber 내의 일정한 가스 농도를 유지하기 위하여 소자의 감도 측정시 계속하여 fan을 돌렸으며 시편의 전기 저항을 Hewlett-Packard사의 4192A LF Impedance Analyzer와 HP9000 series 300 computer를 HP-IB (Hewlett Packard Interface Bus)로써 연결하여 data를 monitoring하여 얻었다.

2.4. BET 비표면적의 측정

BET 비표면적은 Micromeritics사의 rapid surface area analyzer 2200으로 측정하였으며, 소결체의 비표면적은 5-6개의 감응 소자와 동일한 크기의 소결체를 전극을 부착하지 않은 상태로 제조한 다음 분쇄하지 않고 질소를 흡착시켜 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저항측정

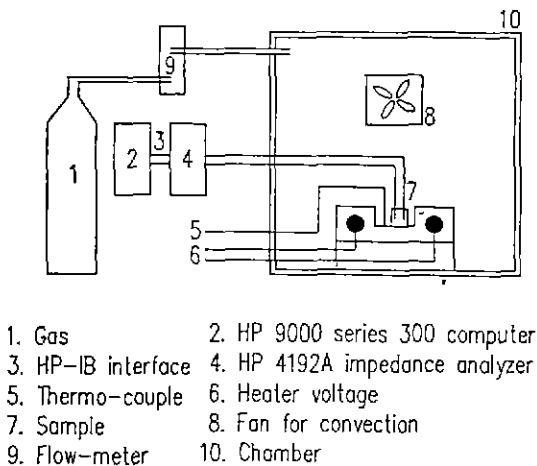
일반적으로 소자의 저항이나 전기전도도를 측정하는 방법은 매우 다양하나 본 실험에서는 AC two-probe 방법을 사용하였다. 여기에서는 0.16KHz-8912KHz까지의 AC frequency를 인가해서 생기는 복소 교류 저항(complex

impedance)를 plot 하였는데, 그 예를 Fig. 4에 나타내었다.

이 그림에서 Z는 복소 교류저항을 나타내며 Z', Z"는 각각 복소 교류저항의 실수부분과 허수부분을 나타내는데, 모든 소자의 복소 교류저항이 위와 같은 양상으로 나타났음을 관찰하였다.

Fig. 4에 나타난 궤적은 R 성분과 C 성분이 병렬로 회로가 구성되어 있을 때 나타나는 것으로 생각할 수 있으며, 이 때 반원의 중심이 Fig. 4과 같이 Z'축에서 약간 아래로 내려가는 것은 이완 시정수(relaxation time constant)의 분포에 기인하는 것으로 받아들여지고 있다¹³⁾. 그러나 두 개 이상의 RC 병렬회로가 직렬로 연결되어 있을 경우에도 각 RC 병렬회로의 이완 시정수가 서로 비슷하거나, 캐패시턴스 성분이 거의 같고 한 저항 성분이 다른 저항성분에 비해 100배 이상 월등히 큰 경우에도 복소 교류 저항은 위와 같은 궤적으로 나타나게 되므로 위의 궤적이 단일의 RC 병렬회로를 나타내는지 밝힐 필요가 있다.

이를 위해서는 Kleitz¹⁴⁾ 등이 설명한 단일 RC 병렬회로의 어부를 가리는 방법과 복소 모듈러스(complex modulus)를 이용한 방법¹⁵⁾을 사용할 수 있다. 그러므로, 비선형 최소자승법(non-linear least square method)을 통해 curve fitting을 한 후 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 u, v를 구하여 log(frequency)에 대한 log(u/v)값을 Fig. 5에 나타내었다. Kleitz 등에 의하면 Fig. 5와 같이 직선적인 형태를 보이는 것은 Fig. 4의 궤적이 이완 시정수의 분포는 존재하지만 단일의 RC 병렬회로로 이루어져 있음을 의미하므로, Fig. 4에서의 궤적이 Z'축과 만나는 점을 소자의 저항이라 보았으며 각 농도에서의 소자의 저항도 모두 같은 방법으로 측정되었다.



1. Gas 2. HP 9000 series 300 computer
3. HP-IB interface 4. HP 4192A impedance analyzer
5. Thermo-couple 6. Heater voltage
7. Sample 8. Fan for convection
9. Flow-meter 10. Chamber

Fig. 3. The apparatus of measuring gas sensitivity.

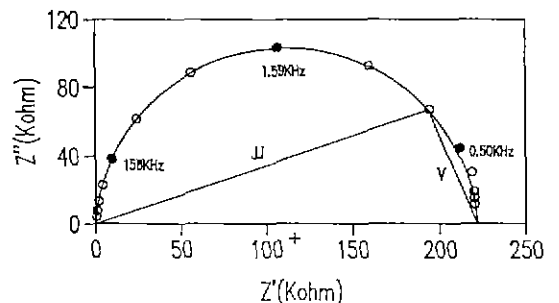


Fig. 4. Complex impedance plane of SnO₂ sintered at 800°C for 30 min. (C₂H₆ concentration: 1000 ppm).

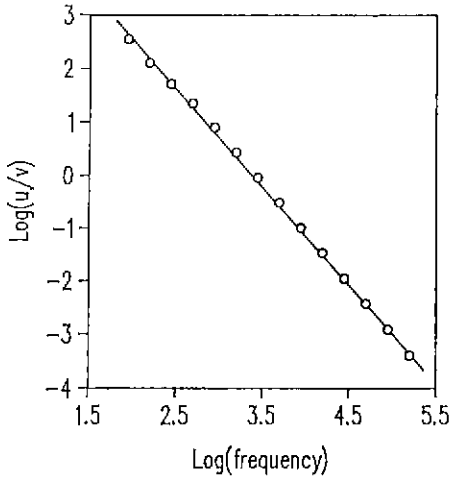


Fig. 5. Log(u/v) with the variation of Log(frequency) from Fig. 4

3.2 감도의 설정

가스 감응 소자의 감도는 가스가 접촉하였을 때의 전기 전도도를 σ_g , 순수한 공기중의 전기전도도를 σ_a 라고 하면 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_g - \sigma_a = KC^\alpha \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 C는 가스의 농도이고 α 는 가스 감도의 분해능을 결정하는 수이다. 그런데 $\sigma_g = 1/R_g$, $\sigma_a = 1/R_a$ 이므로 식(1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$1/R_g - 1/R_a = (R_a - R_g) / (R_g R_a) = KC^\alpha \dots\dots\dots(2)$$

식(2)에서 R_a 가 정해진 system에서는 상수이므로 본 실험에서는 가스 감도를 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{Sensitivity} = (R_a - R_g) / R_g = K'C^\alpha \dots\dots\dots(3)$$

3.3. 온도특성 관찰

SnO₂계 가스 감응 소자의 가스 감응시 적합한 가스 감응온도를 찾기 위하여 180-410°C까지를 10°C간격으로 나누어 소자의 온도특성을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 때 사용한 소자는 성형후 1200°C에서 20분간 소결한 순수한 SnO₂소자이며 저항은 온도를 올리고 내리면서 복소 교류저항법으로 구하였다.

Fig. 6에 의하면 소자의 저항은 온도의 증가에 따라 180-220°C까지는 급격히 감소하고 220°C이후로는 완만히 감소하며 온도를 올릴 때와 내릴 때의 저항변화가 거의 없

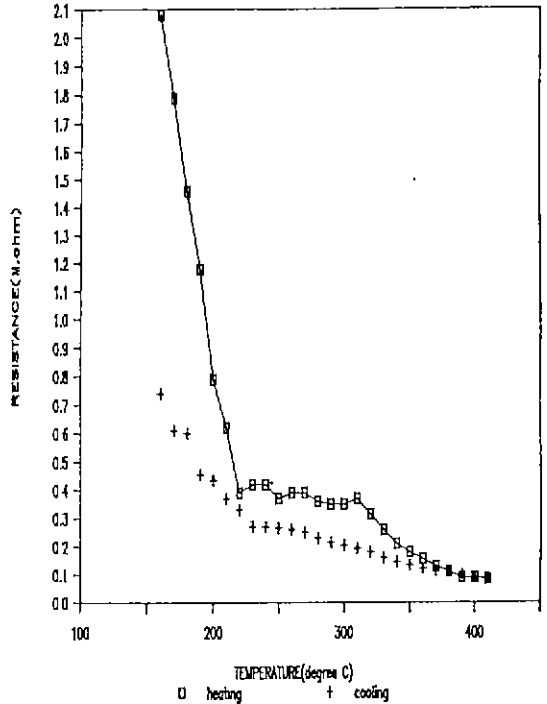


Fig. 6. The temperature dependence of resistance of SnO₂ sintered at 1200°C for 30 minutes.

는 부분은 350°C 이상으로 보인다. 그러므로 본 실험에서는 가스 감응 온도를 350°C로 정하였으며, 다른 연구자들이 설정한 가스 감응 온도²⁾와 대체적으로 일치한다.

3.4. Pd-SnO₂계 가스 감응 소자의 프로판 가스 감응성

순수한 SnO₂가스 감응 소자와 Pd-SnO₂가스 감응 소자들의 프로판가스에 대한 감도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 Pd를 분말에 함침하여 소자를 제작한 4가지 경우 모두 순수한 SnO₂가스 감응 소자보다 오히려 감도가 나쁜 반면 소결체를 PdCl₂수용액에 함침한 경우는 순수한 SnO₂가스 감응 소자에 비해서 큰 폭의 가스 감응성 증가가 이루어짐을 볼 수 있다.

여기에서 분말에 귀금속을 함침시킨 경우 가스 감응성이 오히려 감소되는 특이한 현상에 대한 원인은 PdCl₂수용액에 SnO₂분말이 분산될 때 분말의 입도가 변하고, 이로 인해 소결후 소자의 비표면적을 감소시킨 경우와 PdCl₂의 열분해가 완전히 이루어지지 않아서 남아있는 Cl⁻이온이 소자의 공기저항(R_a)을 낮추어 가스 감도의 비율을 상대적으로 저하시킨 경우로 나누어 생각할 수 있다.

그러므로 SnO₂, Pd-SnO₂의 하소후 분말과 소결체에 대

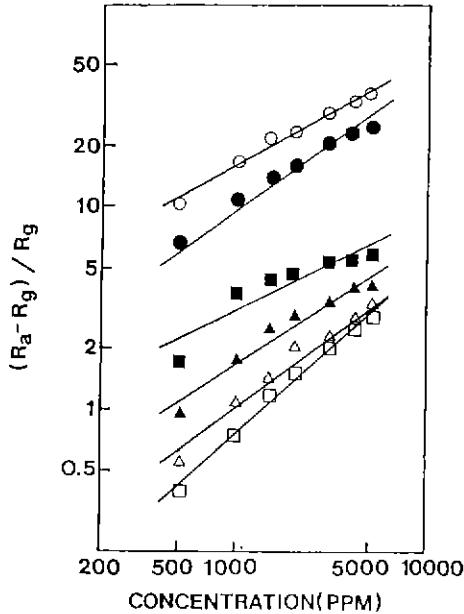


Fig. 7. The C_3H_8 gas sensitivity of SnO_2 , $Pd-SnO_2$ sample sintered at $800^\circ C$ for 30 min.
 (a) ● SnO_2 sintered at $800^\circ C$.
 (b) ○ impregnation of $PdCl_2$ after 1st sintering.
 (c) impregnation of $PdCl_2$ on SnO_2 powder.
 □ H_2SO_4 solvent, calcined at $600^\circ C$ for 1hr
 ■ H_2SO_4 solvent, calcined at $600^\circ C$ for 10hr
 △ water solvent, calcined at $600^\circ C$ for 1hr
 ▲ water solvent, calcined at $600^\circ C$ for 10hr

Table 1. Specific Surface Area of SnO_2 , $Pd-SnO_2$ (0.5 : 99.5 by Weight) Calcined or Sintered at $800^\circ C$ for 30min.

sample	S.S.A (m^2/g)
SnO_2 powder	29.68
$Pd-SnO_2$ powder	47.45
SnO_2 sintered body	13.38
$Pd-SnO_2$ sintered body	18.56

해서 BET 비표면적을 측정해 보았으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 $PdCl_2$ 수용액에 SnO_2 를 분산시킨 분말은 오히려 BET 비표면적이 증가하였으며 소결체도 역시 Pd 포함의 경우가 비표면적이 큼을 알 수 있다. 따라서, 이와 같은 비표면적의 증가에도 불구하고 가스 감응성의 감소는 $PdCl_2$ 의 불완전한 일

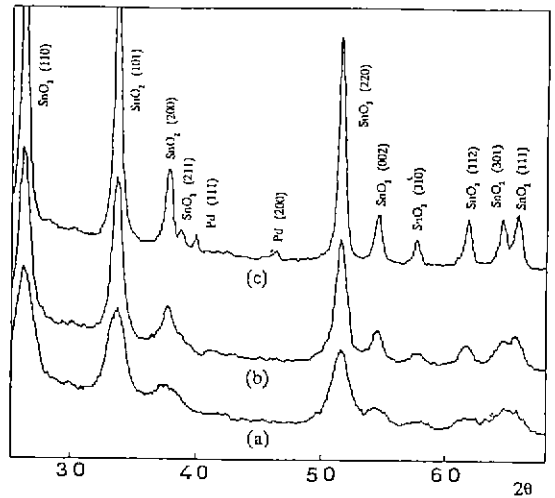


Fig. 8. XRD patterns of $Pd-SnO_2$ (0.5 : 99.5 by weight) powder at various calcination temperatures.
 (a) $400^\circ C$ 3h, (b) $700^\circ C$ 3h, (c) $1000^\circ C$ 3h.

분해에 기인한 것으로 생각되어 Cl^- 이온의 검출을 시도했으나, Cl^- 이온의 존재량이 작기 때문에 정량적인 분석이 어려워 $AgNO_3$ 수용액과의 반응을 통한 정성적인 분석을 시도하였다. $PdCl_2$ 수용액을 함침한 분말을 소결체와 동일한 열처리를 한 후 증류수에 분산시켜 여과하고 그 여액을 0.1N $AgNO_3$ 의 반응시켜 본 결과 예상했던 바와 같이 Cl^- 이온이 검출된 반면, 순수한 SnO_2 분말을 같은 열처리를 한 후에 0.1N $AgNO_3$ 수용액과 반응시켰을 때는 Cl^- 이온이 검출되지 않았다. 그러므로 Cl^- 이온은 분말합성중의 $SnCl_4 \cdot xH_2O$ 에서 기인한 것이 아니라 $PdCl_2$ 의 불완전한 열분해에 기인한 것이라 볼 수 있다.

X-선 회절을 통하여 Pd 의 존재상태를 알아 보았으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 여기에서는 Pd 의 함량이 너무 작으면 X-선으로 검출하기 어려울 것으로 판단하여 Pd 를 2wt%가 되도록 함침하여 분석하였음을 밝혀 둔다. 그림에서 보면 $1000^\circ C$ 하소의 분말만이 2θ 가 $40^\circ, 46.5^\circ$ 에서 작은 Pd 의 peak들이 보이는데, 문헌에 의하면¹⁶⁾ $PdCl_2$ 의 분해온도는 $501^\circ C$, PdO 의 분해온도는 $750^\circ C$ 이며 $700^\circ C$ 에서 나타나지 않은 Pd 의 peak가 $1000^\circ C$ 에서 나타나는 본 실험의 결과와 잘 일치한다.

또, Fig. 7에서 보였듯이 $PdCl_2$ 를 용해시키는 용매를 묽은 황산용액과 물로 나누어 $600^\circ C$ 에서 하소할 시간의 변화에 따라 측정된 가스 감응성에서 두 경우 모두 하소시

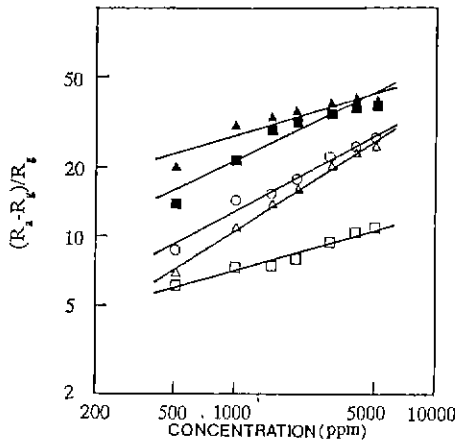


Fig. 9. The C₃H₈ gas sensitivity of Pt-SnO₂, SnO₂ sample sintered at 800°C and 1000°C.

- (a) SnO₂
 Δ sintered at 800°C □ sintered at 1000°C
 (b) H₂PtCl₆ solution+SnO₂ powder
 ▲ sintered at 800°C ■ sintered at 1000°C
 (c) H₂PtCl₆ impregnation after 1st sintering
 ○ sintered at 800°C

간의 증가에 따라서 가스 감응성이 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 Cl⁻이온의 분해가 진행됨에 따른 것으로 판단되며 분말에 PdCl₂용액을 함침하였을 때 가스 감응성이 낮게 나타나는 사실이 PdCl₂의 불완전한 분해에 기인한다는 것을 뒷받침 해주고 있다.

예비소결된 소자를 1% PdCl₂수용액에 5초 동안 담근 경우는 분말에 Pd를 함침한 경우에 비하여 PdCl₂의 함량이 매우 작기 때문에 Cl⁻이온이 소자의 가스감도에 미치는 악영향이 거의 없을 것으로 사료되어, 순수한 SnO₂소자보다 프로판가스에 대한 가스 감응성이 큰 것으로 이해된다.

3.5. Pt-SnO₂계 가스 감응 소자의 프로판 가스 감응성
 Pt를 포함하는 SnO₂계의 프로판 가스 감응성을 측정하여 Fig. 9에 나타내었으며, 분말에 Pt를 함침시킨 경우와 소결체에 Pt를 함침시킨 두 경우 모두 순수한 SnO₂소자보다 감도가 높게 나타났으며, 소결온도가 800°C에서 1000°C로 증가함에 따라 가스 감도가 낮아짐을 알 수 있다. K. Hijikata는 SnO₂의 경우 800-1100°C 사이에 현저한 입성장이 일어난다고¹⁷⁾ 하였으며, 본 실험에서 800°C에서 1000°C로 소결온도가 증가함에 따른 가스 감도의 저하는 이와 같은 입성장에 의한 비표면적의 감소에 기인한

다고 판단된다. 그리고 Pt의 경우 분말에 H₂PtCl₆용액을 함침시켰을 때 Pd의 경우와 같이 감도 저하가 일어나지 않는 것은 H₂PtCl₆의 분해온도가 60°C로서 PdCl₂의 분해온도 501°C보다 현저히 낮기 때문에 Cl⁻이온이 거의 소자 내에 존재하지 않기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

SnO₂에 귀금속 Pt, Pd를 함침하는 방법에 따른 프로판 가스 감응성을 측정하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) PdCl₂를 SnO₂에 첨가하여 800°C에서 30분간 소결한 소자의 경우 분말에 PdCl₂용액을 함침했을 때 순수한 SnO₂보다 프로판 가스에 대한 감응성이 오히려 저하되는 데 이것은 PdCl₂의 불완전한 분해에 의해 남아있는 Cl⁻이온이 가스감도에 나쁜 영향을 미치기 때문이다.

2) H₂PtCl₆를 SnO₂소결체나 분말에 함침시켰을 경우 순수한 SnO₂가스 감응 소자보다 프로판 가스에 대한 감응성이 증가하는데 이것은 H₂PtCl₆가 PdCl₂에 비해 분해온도가 매우 낮아서 Cl⁻이온에 의한 영향이 줄어들었기 때문이다.

이상의 실험으로 귀금속 촉매를 가스 감응 소자에 함침시킬 때에는 그 귀금속 촉매의 분해온도를 충분히 고려한 다음 소자의 소결온도를 정하는 것이 필요하다고 판단된다.

「감사의 글」

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Z.M. Zarzebski, et. al., "Physical Properties of SnO₂ Materials. II. Electrical Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **123** (9) 299c-309c (1976).
2. C.G. Fonstad, et. al., "Electrical Property of High Quality Stannic Oxide Crystals," *J. Appl. Phys.*, **42** (7) 2911-2918 (1971).
3. S. Samson and C.G. Fonstad, "Defect Structure and Electronic Donor Levels in Stannic Oxide Crystals," *J. Appl. Phys.*, **44** (10) 4618-1621 (1973).

4. S.C Chang, "Oxygen Chemisorption on tin Oxide : Correlation Between Electrical Conductivity and EPR Measurements," *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1) 366-369 (1980).
5. M. Nitta, et. al., "Temperature Dependence of Resistivity of Sn-based gas Exposed to CO, H₂, and C₃H₆ gases," *J. Electrical Mat'ls.*, **9** (4) 727-743 (1980).
6. C.A. Vincent, "Preparation and Properties of Semiconducting Polycrystalline Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **119** (4) 515-518 (1972).
7. N. Yamazoe and T. Seiyama, "Sensing Mecanism of Oxide Semiconductor Gas Sensors," Transducers '85, Proc. of Int. Conf. on Solid-State Sensors and Acturators, IEEE, New York, NY, 376-379 (1985).
8. K. Ihokura, "Tin Oxide Gas Sensor for Deoxidizing Gas," *New Mat'ls and New Processes*, **1**, 43-50 (1981).
9. Z.M. Zarzebski, et. al., "Physical Properties of SnO₂ Materials. I. Preparation and Defect structure," *J. Electrochem. Soc.*, **123** (7) 199c-204c (1976).
10. 金子 政治 等, "含水酸化スズの 熱的舉動," 日本化學會誌, Vol.6, 906-910 (1976).
11. 이 종훈, "SnO₂의 분말특성과 프로판 가스 감응 특성," 서울대학교 석사학위 논문 (1989).
12. 田部 浩三 等, 金屬酸化物ヒ 複合酸化物, 講談社, 126-137 (1978).
13. J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, John Wiley and Sons, Chapter 1 (1989).
14. Kleitz et. al. "Impedance Spectroscopy and Electrical Resistance Measurements on Stabilized Zirconia," *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 310-336 (1981).
15. D.C. Sinclair and A.R. West, "Impedance and Modulus Spectroscopy of Semiconducting BaTiO₃ Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance," *J. Appl. Phys.*, **66** (8), 3850-3856 (1989).
16. Sybil P. Parker et. al., McGraw-Hill Dictionary of Chemistry, 1984, McGraw Hill Book Company.
17. 土方 儉三, "酸化物 粉體의 燒結に 關する 研究," 粉體および粉末冶金, **18** (5), pp.163-174.