

최적 수열합성 조건을 이용한 PSZT 분말 제조

이기정, 정성택, 서경원

아주대학교 화학·생물공학부, 수원, 442-749 9

Preparation of PSZT powders using the optimum hydrothermal synthesis

Kee Jeung Lee, Sung Taek Jung and Kyung Won Seo

School of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University,

Suwon 442-749, Korea

요 약 150~190℃에서 2시간 동안의 수열반응을 통해 입방체 모양을 갖는 0.5~5 μm 의 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 결정분말을 제조하였다. 실험결과 반응온도가 증가함에 따라 PSZT의 핵생성과 결정성장 속도가 빨라져서 평균입경이 커짐을 알 수 있었다. 광화제로 사용한 KOH의 농도를 증가시켜 평균입경이 작고 입도분포의 폭이 좁은 분말을 얻을 수 있었으며 결정화가 일어나는 반응온도를 낮출 수 있었다. Zr/Ti의 조성비가 0.40/0.60에서 0.60/0.40으로 증가함에 따라 PSZT의 주요 결정상은 정방정의 결정상에서 능면정의 결정상으로 전이되었다.

Abstract PSZT powders having the particle size of 0.5~5 μm with cubic shapes, were prepared by a hydrothermal reaction in the temperature range of 150~190℃ for a 2 h reaction. Experimental results showed that as the reaction temperature increased, the nucleation and crystal growth were accelerated and the the particle size became larger. However, the particle size became smaller with its narrow distribution as the concentration of a mineralizer (KOH) increased. It was possible to reduce the reaction temperature by increasing mineralizer concentrations. With increase in Zr/Ti ratio, the major crystal phase of synthetic PSZT powders was seen to change from tetragonal phase to rhombohedral phase.

1. 서 론

최근 압전재료로 널리 알려지면서 실용화되고 있는 PZT계 세라믹스[(Pb-M²⁺)(Zr_{1-x}Ti_x)O₃]는 페롭스카이트 구조를 갖는 대표적인 산화물로 그 사용범위가 광범위하다. 1954년 PZT세라믹스가 새로운 압전 소재로서 등장한 이후 압전 가스착화장치, 압전 발음체, 압전부자, 초음파 진동자 등에 폭넓게 이용되고 있는 실정이며, 오늘날 압전 세라믹스의 주류를 이루고 있다. 또한 PZT계 세라믹스는 전기 광학적 기능 소자로서 광서터, 섬광차단안경 및 화상추적 표시소자에 이용될 뿐만 아니라 초전성 기능을 갖는 적외선 센서 등에도 이용되고 있다. PZT계 세라믹스는 조성 x 가 변하면 결정상이 능면정계(rhombohedral system)에서 정방정계(Tetragonal system)로 변하는 강유전체 재료로서 압전성이 없어지는 온도(큐리온도)가 300℃로 BaTiO₃의 120℃ 보다 상당히 높으며, 조성에 따라서 결정상은 변할 수 있지만 한 번 조성이 결정되면 큐리점 이하에서는 형성된 결정상이 변하지 않는다는 장점을 갖고 있다[1-9].

Jaffe와 Cook 등[1-3]은 PZT의 기본 조성비에 Pb의 일부를 Sr 또는 Ca 등의 알칼리토류 금속으로 치환하고 Nb, Ta, Cr, La, Fe과 희토류 금속원소의 산화물을 첨가해서 압전성을 나타내는 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor, K)와 유전율(ϵ)을 높이고 전기저항을 높인 소프트 PZT 재료에 관해 연구한 바 있다. 그러나 이같은 PZT계 세라믹스는 전기적·물리적 성질이 출발물질의 특성 및 제조조건에 많은 영향을 받으며 특히 조성의 변화 및 소량의 첨가물에 의하여 물성이 크게 변하기 때문에 Donor나 Acceptor 첨가에 따른 특성연구와 새

로운 3성분계 페롭스카이트형 압전재료 개발에 관한 지속적인 연구가 필요하다[10-16]. 또한 이와 관련한 고품질 산화물 세라믹스가 실용화되어 가고 있는 시점에서 세라믹스 원료가 갖고 있는 순도, 화학적 균질성 및 특정 용도에 맞는 원료분말의 입자크기, 모양, 입도분포 등이 파인 세라믹스의 최종물성에 크게 영향을 미치기 때문에 원료분말의 특성을 잘 제어할 수 있는 제조기술이 필수적으로 요구되고 있다[17].

한편, 미세 원료분말을 제조하기 위한 방법으로 압전·자기·광학 분야에서 수열합성법을 이용한 고품질 소재 개발이 시도되고 있다. 수열합성법은 초임계 또는 아임계 상태의 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법으로서 사용되는 반응장치가 비교적 간단하며, 손쉬운 1단계 공정만을 거쳐 균일한 입도분포를 갖는 고순도 산화물을 합성할 수 있는 장점을 갖고 있다[18-22].

따라서 본 연구에서는 전기·전자·통신 등의 분야에 압전체 또는 유전체 소자의 원료분말로 사용되는 PSZT결정분말을 수열합성법을 이용하여 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃의 Pb²⁺를 Sr²⁺로 일부 치환시켜 제조하고 수열합성에 영향을 미치는 반응온도, 광화제의 농도, 반응시간 및 조성비 등의 반응인자를 조사함으로써 결정화 특성을 해석하고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. PSZT 결정분말의 수열합성

본 연구에서는 출발물질로 Ti(OC₄H₉)₄-Aldrich社, Zr(OC₄H₉)₄-Aldrich社, Pb(NO₃)₂-Junsei社와 SrCO₃-Junsei社를 사용하여 양질

의 PSZT 분말을 수열합성하였으며 그 제조 과정을 Fig. 1에 보였다. 시약 조제는 먼저 99.99 %의 에탄올을 용제로 사용해서 만든 0.5 M의 $Zr(OC_4H_9)_4$ 과 $Ti(OC_4H_9)_4$ 를 $Zr/Ti = 0.52/0.48$ 의 조성비로 혼합한 다음 1:1의 비율로 0.5 M의 $Pb(NO_3)_2$ 와 $SrCO_3$ 를 $Pb/Sr = 0.95/0.05$ 의 조성비로 혼합한 용액을 다시 혼합시킨 후 혼합용액의 용해도를 증가시키기 위해 3~11 wt%의 광화제(mineralizer)를 첨가했다. 이와 같이 조제된 혼합용액을 내부에 테프론 라이너(teflon liner)가 부착된 1,000 ml 용량의 고압반응기에 주입하여 수열반응시켰다. PSZT 결정분말의 최적

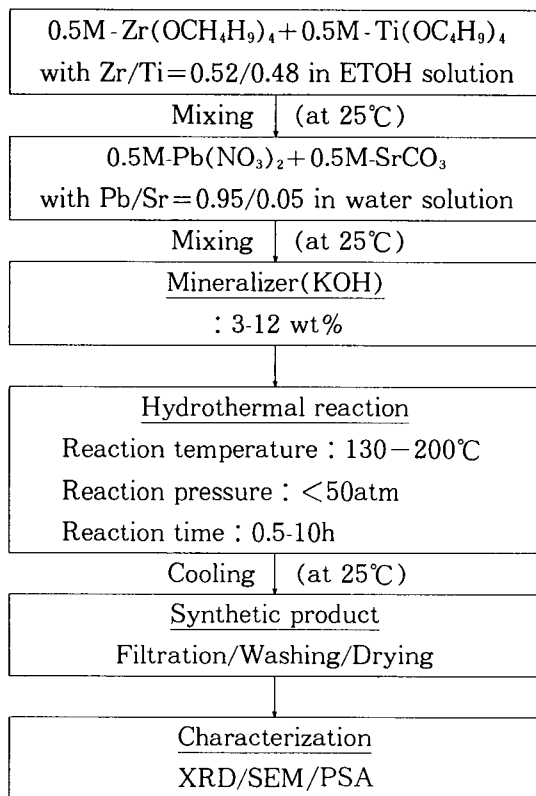


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures for preparation of PSZT powders.

합성조건을 조사하기 위해 반응온도(100°C ~ 200°C), 반응시간(<12 hr) 광화제 농도와 조성비(Zr/Ti) 등을 변화시키면서 합성분말의 결정성, 크기 및 모양의 변화를 조사하였다.

수열합성된 분말은 미반응 유기물을 포함한 기타 불순물을 제거하기 위하여 10 % 아세트산 수용액과 에탄올로 세척한 다음 증류수와 초음파 세척기를 이용하여 다시 반복 세척한 후 여과하여 건조시켰다. 건조시 분말의 응집현상을 방지하기 위해 동결건조기를 이용하였으며, XRD와 SEM을 이용하여 물성특성을 조사하였다.

2.2. 제조 분말의 특성분석

2.2.1. X선 회절분석

수열합성된 분말의 결정상태를 살펴보기 위하여 XRD(Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며, 분석조건이 $CuK\alpha$ radiation, 40 kV, 20 mA, scanning speed : 10 deg/min, X선 회절각 변화 2θ : 0~80°인 상태에서 합성물의 결정상을 확인하였다.

2.2.2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형, 입도 및 분포상태를 SEM(Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 가속전압이 10~20 kV인 상태에서 5,000~10,000 배의 배율로 관찰하였다.

2.2.3. 입도분석

수열합성물의 입도분포와 중량 평균입경을 조사하기 위해 PSA(Malvern, Master Sizer X)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도의 영향

Fig. 2는 각 성분의 조성비가 Zr/Ti=0.52/0.48와 Pb/Sr=0.95/0.05인 0.5 M의 $Ti(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Pb(NO_3)_2$ 과 $SrCO_3$ 혼합용액에 9 wt%의 KOH를 첨가하고, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 190°C에서 각각 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 결정상을 조사한 XRD 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 130°C에서는 PSZT의 결정상으로 보여지는 X선 회절상이 전혀 보이지 않는 무정형을 나타내고 있으며, 140°C에서는 PSZT의 X선 회절상이 미약하게 발달된 상태를 나타내고 있다. 그러나 150°C 이상의 반응온도에서는 안정된 PSZT 결정상을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 혼합용액에 9 wt%의 KOH를 첨가하여 각각 140°C와 190°C에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 결정상태를 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 3(A)는 140°C에서 수열반응시킨 생성물의 SEM 사진으로 PSZT

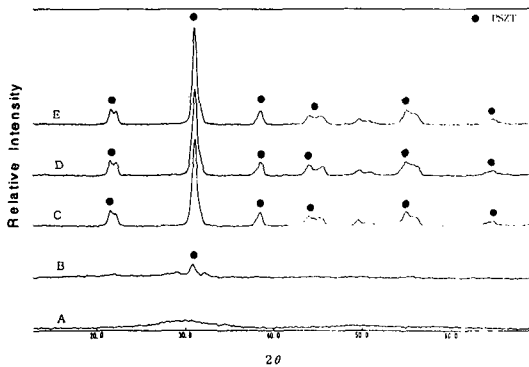
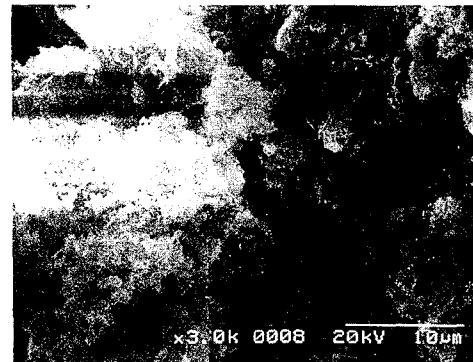


Fig. 2. XRD patterns of products formed using 9 wt% KOH with Zr/Ti=0.52/0.48 and Pb/Sr=0.95/0.05 for a 2 h reaction at various reaction temperatures (A : at 130°C, B : at 140°C, C : at 150°C, D : at 160°C, E : at 190°C).

의 결정으로 보여지는 결정체를 찾아볼 수 없으며 무정형들이 서로 응집되어 있는 형태를 보여주고 있다. Fig. 3(B)는 190°C에서 수열합성한 PSZT 결정의 SEM 사진으로서 1~3 μm의 크기의 입방체 모양을 가진 PSZT 결정을 확인할 수 있다.

3.2. 광화제 농도의 영향

Fig. 4는 각 성분의 몰 조성비가 Zr/Ti=0.52/0.48와 Pb/Sr=0.95/0.05인 0.5 M의 Ti



(A)



(B)

Fig. 3. SEM micrographs of synthetic powders formed at different reaction temperatures using 9 wt% KOH with Zr/Ti=0.52/0.48 and Pb/Sr=0.95/0.05 for a 2 h reaction (A : at 140°C, B : at 190°C).

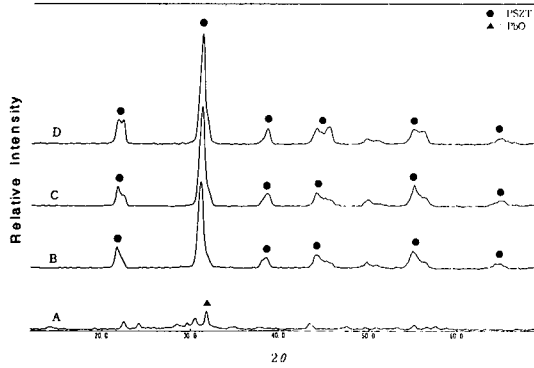
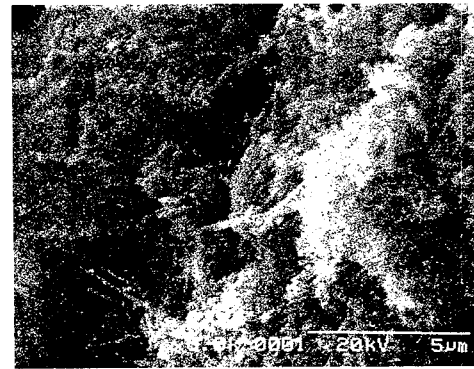


Fig. 4. XRD patterns of products formed with various concentrations of a mineralizer using $Zr/Ti=0.52/0.48$ and $Pb/Sr=0.95/0.05$ for a 2 h reaction at 180°C (A : with 3 wt% KOH, B : with 5 wt% KOH, C : with 6.5 wt% KOH, D : with 11 wt% KOH).

$(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $Zr(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $Pb(\text{NO}_3)_2$ 과 SrCO_3 혼합용액에 KOH의 첨가량을 각각 변화시켜 180°C 에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 XRD 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 3 wt%의 KOH를 사용한 경우에는 PbO의 X선 회절상만 나타났고, PSZT 결정상은 전혀 발달하지 못한 무정형의 분말이 얻어졌다. 그러나 5 wt%의 KOH를 사용한 경우에는 결정상이 완전히 발달한 PSZT 결정분말을 합성할 수 있었다. 6.5 wt%의 KOH와 11 wt%의 KOH를 사용한 경우에도 동일하게 안정된 PSZT 결정상을 얻을 수 있었다. 또한 KOH를 5 wt% 이상 첨가한 경우 수열합성된 PSZT의 결정상에 큰 변화를 찾아볼 수 없었다. 이로부터 180°C 에서 PSZT 결정분말을 수열합성하기 위해서는 5 wt% 이상의 KOH가 광화제로서 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 혼합용액에 3 wt%의 KOH와 11 wt%의 KOH를 각각 첨가하고, 180°C 에서 2



(A)



(B)

Fig. 5. SEM micrographs of synthetic powders formed with different concentrations of a mineralizer using $Zr/Ti=0.52/0.48$ and $Pb/Sr=0.95/0.05$ for a 2 h reaction at 180°C (A : with 3 wt% KOH, B : with 11 wt% KOH).

시간 동안 반응시켜 광화제의 농도변화에 따른 수열생성물의 결정형태를 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 5(A)는 3 wt%의 KOH를 첨가한 생성물의 SEM 사진으로 무정형 입자가 응집되어 있으며, PbO로 보여지는 침상의 입자를 관찰할 수 있다. 그러나 Fig. 5(B)는 11 wt%의 KOH를 첨가하여 얻은 PSZT 결정분말의 SEM 사진으로 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 크기의 입방체 모양의 결정을 관찰할 수 있다.

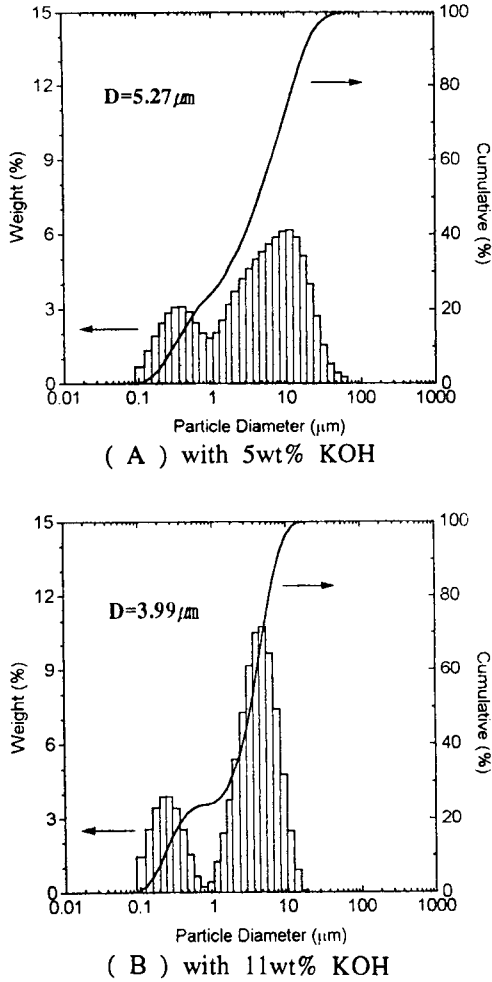


Fig. 6. Particle size distributions of PSZT powders formed with different concentrations of a mineralizer using 9 wt% KOH with Zr/Ti=0.52/0.48 at 180°C (A : with 5 wt% KOH, B : with 11 wt% KOH).

Fig. 6은 혼합용액에 5 wt%와 11 wt%의 KOH를 각각 첨가하고, 180°C에서 2시간 동안 반응시켜 수열합성한 PSZT 결정분말의 입도분포를 조사한 결과이다. Fig. 6(A)의 입도분포곡선은 5 wt%의 KOH를 첨가한 경우로서 중량 평균입경이 5.27 μm 인 이중형의 입도분포를 나타내고 있는 반면에 Fig.

6(B)는 11 wt%의 KOH를 첨가한 경우로 중량 평균입경이 3.99 μm 인 입도분포 특성을 나타내고 있다. 특히 Fig. 6(B)는 0.23 μm 와 5.29 μm 의 평균입경을 중심으로 두 개의 분산된 입도분포 특성을 나타내고 있다. 이는 수열반응을 통한 결정화 과정에서 광화제 첨가량이 증가함에 따라 상대 과포화도가 증가하여 분자들의 이동도와 물질확산 속도가 빨라지고, 크기가 작은 임계핵이 순간적으로 많이 형성되면서 결정성장이 이루어지기 때문에 평균입경이 작고 입도분포의 폭이 좁은 결정분말이 얻어진 것으로 보여진다. 또한 물질전달을 통한 결정성장 속도가 핵생성 속도보다 상대적으로 더 빠를 경우 성장해 나가는 입자군의 분포량이 점차적으로 많아지기 때문에 이중형의 입도분포 특성이 나타나게 된다.

3.3. 반응시간의 영향

Fig. 7은 각 성분의 조성비가 Zr/Ti=0.52/0.48와 Pb/Sr=0.95/0.05인 0.5 M의 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 과 SrCO_3 혼합용액에 6.5 wt%의 KOH를 첨가하고, 170°C에서 반응시간을 각각 변화시켜 얻은 수열생성물의 XRD 분석결과이다. 그림에서 30분 동안 반응시켰을 경우에 PSZT 결정상이 매우 미약하게 발달한 상태의 무정형을 나타냈고, 1시간 30분간 반응시켰을 경우에는 PSZT의 고유 결정상이 전반적으로 잘 발달하기는 했으나 회절강도가 비교적 작은 값을 나타냈다. 즉 결정면이 잘 발달하지 못한 결정을 얻을 수 있었다. 그러나 4시간 동안의 수열반응을 통해서는 결정면들이 잘 발달되고, 안정된 PSZT 결정상을 얻을 수 있었다.

Fig. 8은 혼합용액에 6.5 wt%의 KOH를 첨가하여 170°C에서 1시간 30분과 4시간 동

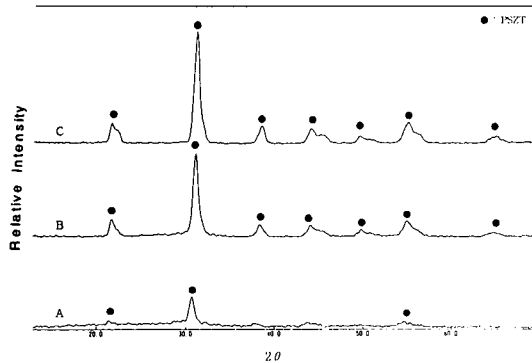
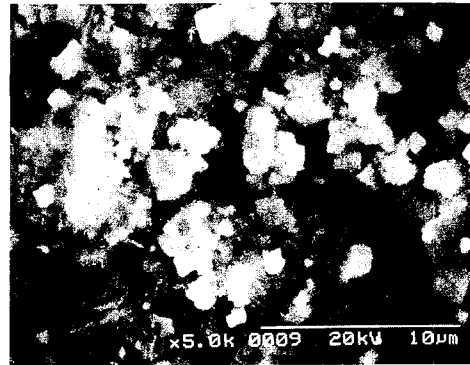


Fig. 7. XRD patterns of products formed with various reaction times using 6.5 wt% KOH with $Zr/Ti=0.52/0.48$ and $Pb/Sr=0.95/0.05$ at 170°C (A : for 0.5 h, B : for 1.5 h, C : for 4 h).

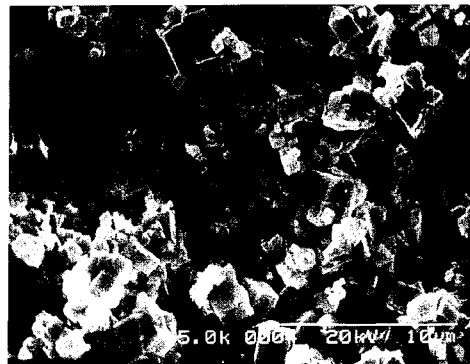
안 각각 반응시킨 수열생성물의 결정형태를 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 8(A)는 1시간 30분 동안 반응시킨 생성물의 SEM 사진으로 PSZT의 결정체로 보여지는 입방체의 결정을 관찰할 수 있으나 결정화가 아직 완전히 일어나지 않은 것으로 보여지는 무정형의 성장기질이 함께 응집되어 있음을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 8(B)와 같이 4시간 동안 반응시켜 수열합성한 PSZT 결정분말의 SEM 사진으로부터는 입방체 모양을 하고 있는 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 크기의 결정분말을 볼 수 있다. 이는 Fig. 7의 XRD 분석결과를 통해 수열 반응시간이 증가함에 따라 상대적으로 보다 안정된 결정상을 얻을 수 있으며, 결정면이 비교적 잘 발달한다는 사실을 뒷받침 해주는 결과로서 안정된 PSZT 결정상을 얻기 위해서는 적절한 반응시간이 요구됨을 알 수 있다.

3.4. 조성변화의 영향

Fig. 9는 Pb와 Sr의 조성비(Pb/Sr)가



(A)



(B)

Fig. 8. SEM micrographs of PSZT powders formed with different reaction times using 6.5 wt% KOH with $Zr/Ti=0.52/0.48$ and $Pb/Sr=0.95/0.05$ at 170°C (A : for a 1.5 h reaction, B : for a 4 h reaction).

$0.95/0.05$ 이고 Zr과 Ti의 조성비(Zr/Ti)가 각각 $0.40/0.60$, $0.52/0.48$, $0.60/0.40$ 인 $0.5\ \text{M}$ 의 $Ti(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Pb(NO_3)_2$ 과 $SrCO_3$ 의 혼합용액에 KOH를 9 wt% 첨가한 다음 160°C 에서 2시간 동안 반응시켰을 때 조성비 변화에 따른 수열생성물의 결정상을 조사한 XRD 분석결과이다. 조성비가 $Zr/Ti=0.40/0.60$ 인 경우 X선 회절각 $2\theta=22$, $2\theta=44$, $2\theta=55$ 부근의 피크(peak)들이 확연하게 분리되어 정방정(tetragonal crystal)

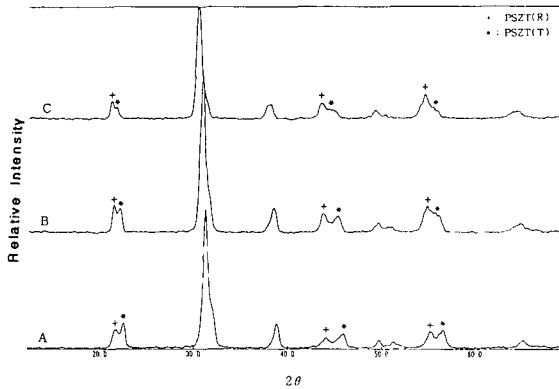


Fig. 9. XRD patterns of products formed with various Zr/Ti ratios using 9 wt% KOH and Pb/Sr=0.95/0.05 at 160°C (A : Zr/Ti=0.40/0.60, B : Zr/Ti=0.52/0.48, C : Zr/Ti=0.60/0.40).

의 결정상(T)이 능면정(rhombohedral crystal)의 결정상(R)에 비해 약간 우세하게 나타났으며, Zr의 몰비(mole ratio)를 증가시킨 Zr/Ti=0.52/0.48의 조성비에서는 능면정의 결정상(R)이 우세해지기 시작한다. 조성비가 Zr/Ti=0.60/0.40의 조성비를 갖을 때는 정방정의 결정상(T)이 거의 사라지고 능면정의 결정상(R)을 나타냈다. 이같은 결과를 통해 정방정 구조와 능면정 구조가 혼합된 PSZT 결정상이 Zr과 Ti의 조성비(Zr/Ti)가 0.40/0.60~0.60/0.40인 범위내에서 Zr의 몰분율이 증가함에 따라 능면정의 결정상(R)이 정방정의 결정상(T)보다 우세해짐으로서 조성비 변화를 통해 주요 결정상의 제어가 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

수열합성법을 이용하여 0.5~5 μm의 크기를 갖는 입방체 모양의 PSZT 결정분말을

150~190°C의 온도범위에서 KOH를 광화제로 5~11 wt% 첨가하여 제조할 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PSZT의 핵생성 반응은 9 wt%의 KOH를 첨가하여 2시간 반응시켰을 때 140~150°C에서 급격하게 일어났으며, 150°C 이상에서 안정된 결정상을 갖는 PSZT 분말을 얻을 수 있었다.

2) 광화제의 첨가량을 증가시켜 평균입경이 작고 입도분포의 폭이 좁아진 PSZT 결정분말을 수열합성할 수 있었으며 상대 과포화도가 증가하여 핵생성이 쉽게 일어남으로서 합성에 필요한 반응온도를 낮출 수 있었다.

3) 반응온도와 반응시간이 증가할수록 성장기질의 확산속도와 물질전달량이 증가하여 PSZT 결정분말의 평균입경이 커졌으며 결정면도 잘 발달했다.

4) 정방정(tetragonal crystal) 구조와 능면정(rhombohedral crystal) 구조가 혼합된 PSZT 결정상은 Zr과 Ti의 조성비(Zr/Ti)가 0.40/0.60~0.60/0.40인 범위내에서 Zr의 몰분율을 증가시켰을 때 능면정의 결정상(R)이 정방정의 결정상(T)보다 우세해짐으로서 조성비 변화를 통해 주요 결정상의 제어가 가능했다.

감사의 글

본 연구는 교육부의 학술연구조성비(신소재분야) 지원에 의하여 수행되고 있는 “최적 수열조건을 이용한 PSZT 분말제조” 연구이며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, (Academic Press, New York, 1971)
- [2] T. Ikeda, Fundamentals of Piezoelectricity, (Oxford Univ. Press, New York 1990) p. 223.
- [3] 요업학회, 고도기술 세라믹스, (반도체출판사, 서울, 1994) p. 92.
- [4] N. Ichinose, Introduction to Fine Ceramics, (Ohmsha, Tokyo, 1983) p. 82.
- [5] 裴哲薰, 河本邦仁, セラミックス-基礎と應用, (大日本圖書, 東京, 1996) p. 151.
- [6] 鹽寄忠, 新·壓電材料の製造と應用, (シーエムシー, 東京, 1987) p. 99.
- [7] 정성택, 이기정, 서경원, 목영일, 최승철, 아주대학교 공학연구소 논문집 18 (1995) 255.
- [8] 정성택, 이기정, 서경원, 한국결정성장학회지 6 (1996) 254.
- [9] 정성택, 이기정, 서경원, 목영일, 제 2회 국방소재 학술발표대회 논문집 (국방과학연구소) 2 (1996) 313.
- [10] H.C. Ling and M.F. Yan, Ceramic Transactions Vol. 8 (The Am. Ceram. Soc., Ohio, 1990) p. 399.
- [11] E.A. Delikouras and D.D. Perlmutter, J. Am. Ceram. Soc. 77(12) (1994) 3443.
- [12] Y. Kawamura and H. Ohuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5332.
- [13] 이규만, 장현명, 유병두, 요업학회지 30 (1993) 925.
- [14] 김성열, 이용상, 요업학회지 30 (1993) 671.
- [15] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui, J. Am. Ceram. Soc. 76(3) (1993) 625.
- [16] K.C. Beal, Ceramic Powder Science : Advances in Ceramics, 21 (The Am. Ceram. Soc., New York, 1987) p. 34.
- [17] W.J. Dawson, Ceramic Bulletin, 67 (10) (1988) 1673.
- [18] H. Kanai, O. Furukawa, H. Abe and Y. Yamashita, J. Am. Ceram. Soc. 77(10) (1994) 2620.
- [19] K.J. Lee, K.W. Seo, H.S. Yu and Y. I. Mok, Korean J. Chem. Eng. 13(5) (1996) 489.
- [20] 서경원, 이기정, 반종성, 정성택, 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교 (1996).
- [21] 정성택, 서경원, 한국화학공학회지, 제출중 (1996).
- [22] 정성택, 이기정, 서경원, 한국공업화학학회지, 8 (1997) 292.