

용매열합성을 이용한 구형 TiO_2-SiO_2 복합체 제조 및 열적특성

조태환* · 박성진

단국대학교 공학대학 공업화학전공, 330-714, 충청남도 천안시 안서동 산29

A Synthesis of Spherical Shape TiO_2-SiO_2 Complex via Solvothermal Process and Thermal Properties at Non-Isothermal

Tae-Hwan Cho* and Seong-Jin Park

Dept. of Industrial Chemistry, Dankook University, Anseodong San 29, Cheonan, 330-714, Korea

초 록 : 나노재료 TiO_2-SiO_2 는 2-prOH(2-propanol)를 용매로 사용하여 가수분해와 축합반응으로 제조하였고, FT-IR, DSC, XRD, FE-SEM을 사용하여 TiO_2-SiO_2 의 특성을 조사하였다. FT-IR분석으로부터 Ti-O-Si의 흡수피크에 대해 설명하였으며, DSC분석 결과를 Ozawa 방정식에 적용하여, 결정화에 필요한 활성화 에너지를 계산하였다. 결정학적 특징은 XRD를 이용하여 하소 온도의 변화에 따른 시료의 회절 패턴과 반가폭의 변화 등에 관련하여 설명하였다. FE-SEM을 통하여 Ti mol%가 증가할수록 입자크기가 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

Abstract : Nanomaterial TiO_2-SiO_2 was synthesized by hydrolysis and condensation process using 2-propanol(2-PrOH) and was characterized by FT-IR, DSC, XRD and FE-SEM. FT-IR spectra were measured to investigate Ti-O-Si absorption peak. DSC thermal analysis results applied to Ozawa equation were used to calculate to activation energy of crystallization. It was found that the changes of X-ray diffraction patterns and FWHM obtained XRD measurement depended on calcination temperature. In FE-SEM analysis, particle size changed by quantity changes of Ti-alkoxide.

Key words: Solvothermal process, Titaniumisopropoxide, Tetraethylorthosilicate, Ozawa equation

1. 서 론

TiO_2-SiO_2 (티타니아-실리카)는 최근 새로운 소재로서 많은 관심을 받고 있다. 이 재료는 촉매(catalyst)와 지지체(support-substrate)로 다양하게 사용되어지고 있으며 또한 TiO_2-SiO_2 는 스테인레스강의 산화방지 코팅보호재, 화학적 부식방지^{1,2)} 유리의 반사방지코팅, 낮은 열팽창계수의 유리재료로서^{3,4)} 사용 되어지고 있다. 이러한 TiO_2-SiO_2 재료는 TiO_2 (n-형 반도체와 활성화된 촉매지지체)와 SiO_2 (높은 열안정성 그리고 아주 우수한 기계적 강

도)의 장점을 가지고 있다. 또한 두 재료의 상호작용에 의해서 새로운 촉매의 활성화 자리가 생성되므로 TiO_2-SiO_2 의 적용은 더욱 다양해지고 있다.

촉매와 담지체로서 사용되는 TiO_2-SiO_2 는 다음과 같은 물리화학적 특성을 나타낸다.

(i) 광촉매는 지지체효과(support effect)와 양성자 크기효과(quantum size effect)가 나타난다.

(ii) 산촉매(acid catalyst)는 새로운 산자리(new acid site)의 생성에 관계된다.

(iii) 우수한 촉매 지지체 재료는 TiO_2 촉매의 능력을 유지하는 동안 SiO_2 때문에 열적, 기계적 안

*Corresponding author
E-mail: thcho@dankook.ac.kr

정성을 향상시킬 수 있다.

나노 소재인 티타니아-실리카를 용매열 합성법(solvothermal)을 사용하여 합성할 수 있으며 용매열 합성법은 Sol-Gel 법과 비교해 볼 때 물이 첨가되지 않고 순수한 용매와의 반응으로 티타니아-실리카 촉매를 제조할 수 있다. 입자 크기나 형태, 입도분포 등과 같은 물리적 특성은 화학적 방법으로 제어하고 있다. 금속-알콕사이드 화합물의 가수분해법을 이용한 용매열합성은 액상법의 일종으로, 순도가 높은 알콕사이드를 원료로 사용할 수 있다. 또한 상온에서 가수분해 조건을 쉽게 조절할 수 있고 OH-이온 이외의 불순물이 혼입될 우려가 없어서 고순도 생성물을 얻을 수 있다는 장점이^{5,6)} 있다. 또한 균일한 sol의 조성, 반응온도, 압력, 용매, aging time 의해서 입자크기, 입자 형태, 결정상을 조절할 수 있다.

이 반응은 일차적으로 알콕사이드를 가수분해시키는 반응으로 $TiCl_4$ 를 2-propanol(2-PrOH)과 반응시켜 TIP(Titanium-Isopropoxide)를 제조하고 이어서 제조한 TIP와 TEOS(tetraethylorthosilicate)의 축합반응으로 나노크기인 아나타제(anatase)상의 TiO_2-SiO_2 를 제조하는 용매열합성법이다. 무정형(amorphous)의 제조한 TiO_2-SiO_2 용액과 건조전의 미분체와 건조후의 미분체를 FT-IR 분광분석을 이용하여 Ti-O-Si의 결합을 확인하고, FE-SEM의 사진 관찰을 통해서 입자의 응집과 목(neck)이 생성된 정도와 입자크기의 분포를 확인하였다. 시차열분석기(DSC)를 사용하여 등온공정의 승온속도를 변화시키며 핵 성장의 활성화 에너지를 계산할 수 있었으며 활성화 에너지는 Ozawa 방정식을 사용하여 계산하였다⁷⁻⁹⁾.

2. 실험방법

TIP를 제조하기 위한 출발원료로는 $TiCl_4$ (Aldrich Chemical Co. 99%)와 2-PrOH (Junsei Chemical Co. 98%)를 이용하여 고순도의 TIP를 합성하였다. $TiCl_4$ 는 수분과 반응성이 커서 가수분해를 일으키기 쉬우므로 수분이 없는 상태에서 실험을 하였다. TIP 용매열합성을 위한 공정은 Fig. 1에 나타낸 순서도와 같다. $TiCl_4$ 1 mol에 해당하는 화학양론적양은 2-PrOH 4 mol이지만 과잉의 6 mol 2-PrOH를 넣어 주었다. 반응 중 N_2 가스를 주

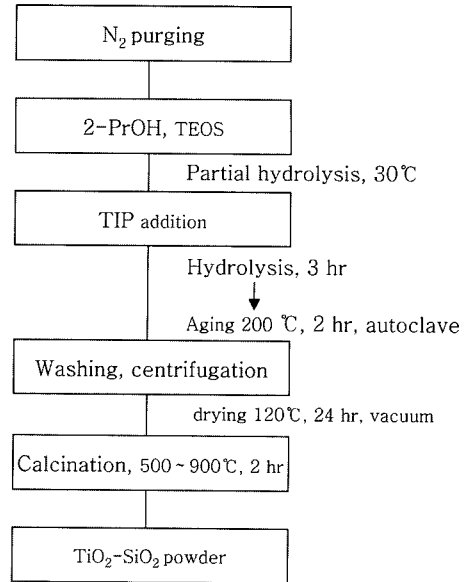


Fig. 1. Flow chart for procedure of titania-silica synthesis.

입하여 부반응으로 생성되어 단순 부착하는 HCl을 제거하였고, $TiCl_4$ 의 Cl연결 고리를 끊기 위해 6 시간 동안 20°C의 항온을 유지하면서 반응시켰다. 생성된 TIP는 콜로이드 상태의 불투명한 노란색의 점성을 가진 용액으로 얻어졌다. 제조된 TIP는 FT-IR(Perkin Elmer System 2000)을 사용하여 확인하였다.

제조된 TIP와 TEOS(Aldrich Chemical Co. 99%), 2-PrOH를 사용하여 TiO_2-SiO_2 를 제조하였다. TIP의 몰수에 변화를 주면서 5종류 시료들을 제조하였고, 그 조성은 Table 1에 나타내었다. 반응온도는 온도조절기를 이용하여 30°C 항온을 유지하며 부분 가수분해 시킨 후, 분액깔대기를 이용하여 TIP을 dropping 하였다. 이후 3시간 동안 고속 교반을 하여, 완전 가수분해를 시켰다. 가수분해한 용액은 고압반응기에서 200°에서 2시간 동안 가열

Table 1. The contents of pre-synthesized TIP and chemicals for TiO_2-SiO_2 synthesis

Sample	TIP/mol	TEOS/mol	2-PrOH/ ml	Ti/mol%
#1	0.0731	0.1029	50	42
#2	0.0548	0.1029	50	35
#3	0.0365	0.1029	50	26
#4	0.0183	0.1029	50	15
#5	0.0073	0.1029	50	3.5

용액은 원심분리 후 물과 알코올로 세척 후 120°C에서 24 시간 진공건조 하였다. 건조한 시료는 500°C, 700°C, 900°C에서 승온속도 10°C/min으로 2시간 동안 전기로에서 하소하였다.

제조한 미세분체를 DSC를 사용하여 결정화과정의 활성화 에너지를 측정하였다. 열분석은 질소분위기에서 300°C까지 측정하였으며 승온속도는 각각 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min로 하였다. 제조한 미세분체를 측정 전에 순수한 indium 표준 시편을 사용하여 calibration을 하였고, 측정 시료는 알루미늄 팬에 8 mg±0.1 mg으로 하여 캡슐화해서 측정 하였다. XRD분석은 $CuK\alpha(\lambda=1.5418 \text{ \AA})$ 와 Ni-Filter를 사용한 Rigaku RINT(D-MAX)1400을 이용하였다. FE-SEM은 Hitachi사의 S-4300을 사용 하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 TIP의 FT-IR 분광분석은 Fig. 2(b)에 나타내었다. 3450~3500 cm^{-1} 에서 2-PrOH의 -OH 피크가 강하게 나타났고, 3000~2850 cm^{-1} 에서 ≡CH 흡수 피크가 나타났다. 1375~1365 cm^{-1} 부근에 나타나는 -CH₃ 흡수 피크의 특성인 double 피크는 약하게 나타남을 알 수 있었으며 TIP가 갖고 있는 특성 피크인 splitting 피크는 1449~1475 cm^{-1} 에 나타

났는데 그 강도가 약하게 나타났다. TIP의 합성 여부를 확인할 수 있는 Ti-O-C의 결합에 의한 흡수 피크는 950 cm^{-1} 와 1005 cm^{-1} 부근에서 각각 나타났다. Ti-O-C 간의 결합을 나타내는 피크가 중요한 이유는 Metal(OR)₄의 일반식으로 표현되는 금속 알콕사이드의 -OH 작용기에 있는 H⁺가 금속 M으로 치환된 유도체이거나 금속 하이드록시 Metal(OH)₄에서의 H⁺가 알킬기에 의하여 치환된 유도체라 할 수 있기 때문이다. M-O-C의 결합의 존재 유무는 금속 알콕사이드와 알콕사이드의 모 알코올을 판별하는 가장 중요한 요소라 생각되어진다. 또한 619 cm^{-1} 에서는 Ti-O의 결합을 나타내는 피크가 존재해야 하는데 아주 약한 강도를 나타내었다. 675 cm^{-1} 의 peak는 C-Cl의 흡수 피크로 보여 지는데 이것은 $TiCl_4$ 의 Cl이 2-PrOH과 충분히 반응하지 못했음을 나타내는 피크로 보여 진다. Fig. 2(c)에서 sol 용액의 FT-IR 분광분석을 보면 2900~3000 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} 그리고 1270 cm^{-1} 흡수피크는 (CH₃)₂CH₂ 작용기의 신축진동(stretching vibration)이 나타난다. 1120 cm^{-1} 와 780 cm^{-1} 의 흡수피크는 C-O 결합이고 1080 cm^{-1} 과 810 cm^{-1} 흡수피크는 Si-O-Si 결합의 비대칭, 대칭 신축진동을 각각 나타낸다. 실리카 망상구조의 특징은 800 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 그리고 1200 cm^{-1} 에 나타난다. 800 cm^{-1} 의 흡수피크는 SiO₄의 대칭 신축진동 때문에 나타나고, 1100 cm^{-1} 와 1200 cm^{-1} 의 흡수피크는 SiO₄의 비대칭 신축진동 때문에 나타난다. 920 cm^{-1} 부터 960 cm^{-1} 흡수피크는 Si-(OH)와 Si-O-Ti 결합으로 구성되어 있다. Fig. 2 (d)에서 TiO_2-SiO_2 미분체의 건조후의 의 FT-IR 분광분석에서 i-PrOH와 Si-OH의 -OH가 나타나는 3300 cm^{-1} 부근의 흡수피크가 없어졌다. 새로운 결합인 920 cm^{-1} 그리고 1080 cm^{-1} 흡수피크(Si-O-Ti)가 생성된 것을 보여준다. Fig. 2 (e)에서 하소 후의 미분체의 FT-IR 분광분석에서 온도가 증가할수록 TiO_2-SiO_2 망상구조가 생성되고 잔유 된 유기물과 i-PrOH는 제거된다.

Ti 함량이 서로 다른 건조젤을 하소한 TiO_2-SiO_2 미분체의 FT-IR 분광분석은 Fig. 3에 나타내었다¹⁰⁾. 955 cm^{-1} 에서의 작은 흡수 피크는 TEOS의 실란올 작용기(Si-OH)의 신축진동에 의해서 나타난다. 1085 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 Ti의 함량이 많을수록 이동 현상이 커져 파장이 낮은 쪽으로 이동한다. 그 이유는 전기음성도가 작을수록 신축진

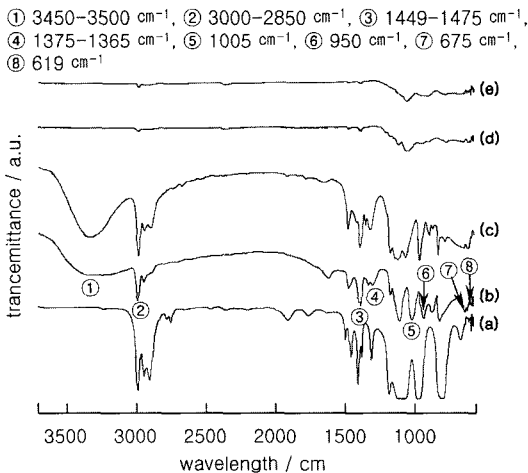


Fig. 2. FT-IR spectra of (a)TEOS, (b)TIP, (c)intermediate sol, (d) dried products at 120°C for 24 hr and (e)calcined product at 500°C for 2 hr.

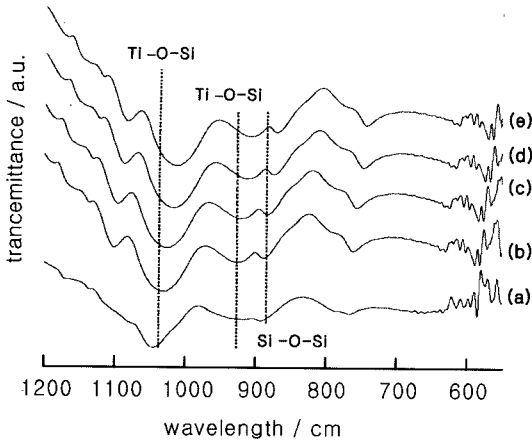


Fig. 3. FT-IR Spectra of the samples calcined by different Ti-alkoxide concentrations: (a) sample #1, (b) sample #2, (c) sample #3, (d) sample #4 and (e) sample#5.

동에 의한 IR 흡수대가 저파장으로 이동하기 때문이다. 순수한 SiO₂에서 Si-O-Si와 Si-OH 결합의 신축진동에 의한 1103 cm⁻¹ 및 980 cm⁻¹ 파장의 흡수 피크가 1085 cm⁻¹과 955 cm⁻¹ 파장 부근으로 이동하여 나타난다. 이것은 순수한 SiO₂에서 Si-O-Si 및 Si-OH 결합에 존재하는 Si와 H가 전기음성도가 낮은 저파장 쪽으로 이동되었기 때문으로 생각된다. (Si, H, Ti의 전기음성도는 각각 1.8, 2.1, 1.54이다) Si-O-Si 결합에 기초한 것 보다 Si-OH에 기초한 흡수 피크의 이동이 크게 나타나는 것은 H와 Ti의 전기음성도 차이가 Si와 Ti의 전기음성도 차이 보다 크기 때문이라고 생각된다. 따라서 제조된 미분체는 Ti-O-Si 결합을 가지고 있으며 Ti-O-Si의 결합정도는 미분체내의 Ti의 조성이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. Ti-알콕사이드의 함량이 많을수록 저파장대로 이동함을 알 수 있었는데, 이것은 Si-O와 Ti의 결합의 증가에 의한 것으로 보여진다.

Fig. 4는 용액을 120°C에서 3분간 건조한 후 Au 코팅하여 FE-SEM으로 촬영한 사진이다. (a)~(d) 사진에 구형실리카 사이의 타이타니아의 응집을 볼 수 있고 입자 사이에 neck이 형성된 것도 관찰되었다. 이러한 neck의 형성이 소결과정에서 표면적과 다공성이 감소하는 원인이 되는 것이다^{11,12)}. 또한 Ti-알콕사이드의 함량이 많을수록 입자의 크기가 커지는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. sample #1, sample #2, sample #3, sample #4, sample

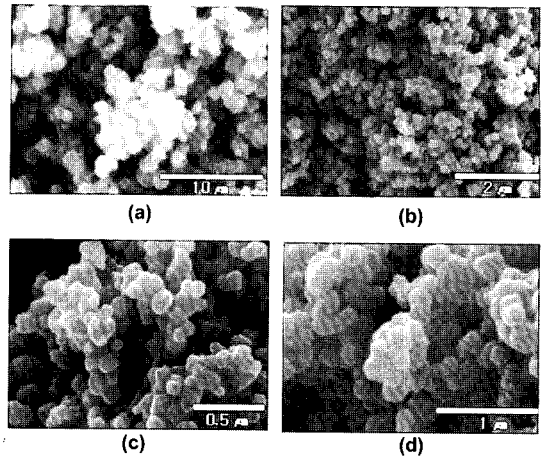


Fig. 4. FE-SEM photographs of calcined each titania-silica powders: (a) sample #1, (b) sample #2, (c) sample #3) and (d) sample #4.

#5의 입자 크기는 사진에서 알 수 있듯이 각각 약 1350 nm, 약 312 nm, 약 160 nm, 약 147 nm 그리고 약 34.3 nm이다. Ti의 농도가 증가함에 따라서 입자의 크기가 증가한 것은 용매가 첨가되었을 때 알콕사이드의 양이 많을수록 액체방울로 상분리되는 알콕사이드의 양이 증가되고 동일한 교반 조건에서 좀 더 큰 액체방울이 생성되었기 때문에 최종입자의 크기도 증가하였다고 생각된다.

Sample #1을 500°C, 700°C, 900°C에서 각각 2시간동안 하소한 후의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시료의 패턴들은 아나타제의 회절선을

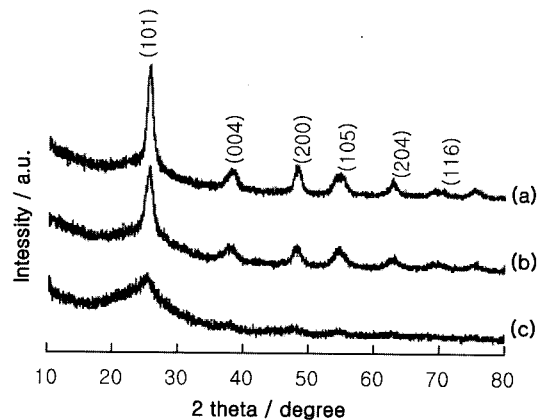


Fig. 5. WAXRD pattern changes of sample #1 at various calcination temperature for 2 hr: (a) 500°C, (b) 700 °C and (c) 900°C.

나타내고 있으며, broad한 회절선은 합성한 시료가 불완전한 격자위치와 무정형상으로 제조된 것을 나타내고 있다. 하소온도를 500°C에서 900°C까지 증가시켰을 때 $2\theta=25.4^\circ(101)$ 의 회절선의 강도가 증가하면서 반가폭은 급격히 감소하는데 이것은 아나타제상의 증가를 나타내고 열처리 후 입자의 응집이 발생하므로 입자 크기의 증가를 나타낸다. 다른 면간 간격에서도 마찬가지로 하소 과정이 다음 단계로 진행될수록 회절선의 강도가 매우 강하게 증가 되면서 반가폭은 감소된다. 이것 또한 결정화도가 증가되었음을 나타낸다.

승온속도가 증가할수록 피크온도(T_p)는 증가하고 피크의 면적도 커진 것을 알 수 있었다. DSC 측정 그래프는 Fig. 6에 나타내었다. Ozawa는 승온속도의 변화를 주어 DSC에서 측정된 피크온도(T_p)의 이동이 기본이 되는 다양한 열적 반응의 활성화 에너지를 계산할 수 있는 방정식으로 제시한 다음 식이다. 단 승온공정에 해당한다.

$$\log \Phi + \frac{0.456E}{RT_m} = constant$$

Φ 는 승온속도(/min), T_m은 용융온도(°C), E는 활성화 에너지(kcal/mol), R은 이상기체상수이다. 이 식은 다음과 같이 변형된다. 방정식은 일차선형방정식이므로 log Φ 대 1/T_m에 대하여 그래프를 그리면 기울기는 0.456E/R이다. 이 그래프의 기울기인 0.456E/R을 이용하여 TiO₂-SiO₂의 결정화에 필요한 활성화 에너지를 계산할 수 있다^{10,13-15}. 계산된 Ozawa 방정식을 그래프로 나타내면 Fig. 7과

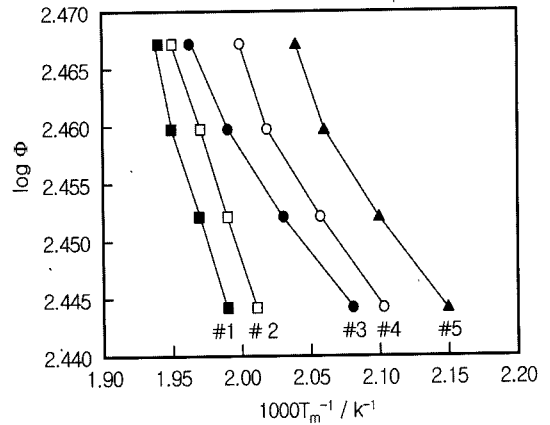


Fig. 7. Ozawa plots of log Φ vs $1/T_m \times 10^{-3}$ using the peak temperature(T_p).

같이 여기서 각각의 그래프의 기울기를 구하면 Table 2에 나타내었다. 이 기울기를 보면 Ti mol%가 감소할수록 기울기가 증가하는 것을 알 수 있다. Ozawa 방정식에서 기울기는 0.456E/R 이므로 각각의 sample의 기울기와 같으므로 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 활성화 에너지를 계산한 값은 Table 2에 나타내었다. Ti mol% 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 경향을 알 수 있었다. 이러한 이유는 반응기에서 반응이 진행될 때 TiO₂-SiO₂의 비 변화는 단위체와 중합체의 평형 및 결정구조의 조성을 조절하며 티타니아의 함량에 따라 결정화에 필요한 활성화 에너지가 증가하는 경향을 알 수 있다. 즉 티타니아의 양이 증가하면 주어진 OH-계에서 Ti(OH)₄를 많이 형성하므로 구조

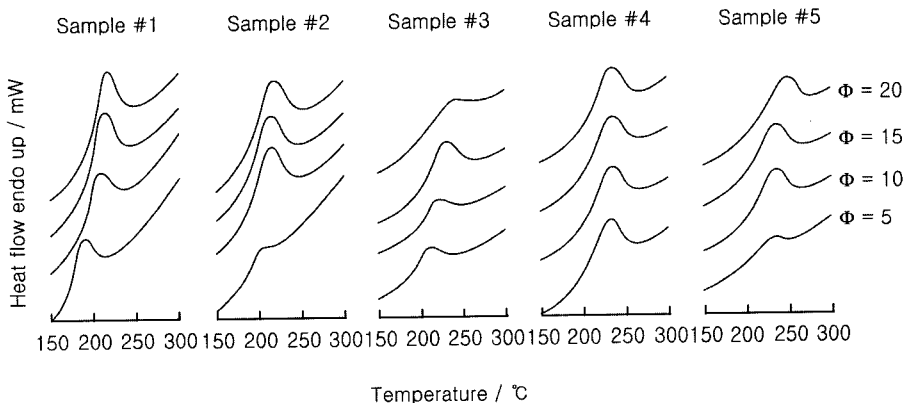


Fig. 6. DSC curves of the samples by different heating rate.

Table 2. Calculated slopes plotted by Ozawa equation and activation energy for each samples

sample	slope	activation energy/ kJ mol ⁻¹
#1	-11695	213.2
#2	-9910	180.7
#3	-6020	109.7
#4	-5382	98.3
#5	-4686	85.4

형성의 활성화 에너지를 감소시켜 실리카의 분해와 결정형성을 지연시키게 되는 것으로 보인다. 이 같은 효과로 인해 티타니아를 계에 첨가하는 방법 및 농도에 따라 결정화에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 2-PrOH를 용매로 사용하여 가수분해에 의한 TIP의 제조 및 용매열합성을 이용한 TIP와 TEOS의 혼합에 의한 구형 TiO₂-SiO₂ 촉매의 sol 용액과 미분체를 제조하였으며 다음의 결론을 얻었다.

TiCl₄을 사용하여 제조한 TIP의 FT-IR 분광분석에서 Ti-O-C 흡수피크를 확인할 수 있었다. 제조된 TiO₂-SiO₂의 미분체의 FT-IR 분광분석을 보면 Ti mol%가 증가할수록 흡수피크의 이동을 알 수 있었고, DSC 측정결과를 보면 승온속도가 증가할수록 피크 온도가 증가되었다. Ozawa 방정식으로 활성화 에너지를 계산하면 Ti mol%가 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 경향을 알 수 있었다. XRID 회절패턴은 하소온도를 증가시켰을 때 아나타제상의 증가를 나타내었다. FE-SEM 분석은 Ti mol%가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 경향을 보였다.

감사의 글

이 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. X. Gao, I. E. Wachs, "Titania-Silica as Catalysts: Molecular Structural Characteristics and Physico-

- Chemical Properties", *Catal. Today*, 51(2) 233-54 (1999).
2. S. Iwamoto, W. Tankakulrungsank, M. Inoue, K. Kagawa and P. Praserttham, "Synthesis of Large-Surface Area Silica-Modified Titania Ultrafine Particles by the Glycothermal Method", *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (167) 1439-43 (2000).
3. C. J. Blinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", pp. 766-76, Academic Press, New York/London, 1989.
4. M. Machida, K. Norimoto, T. Watabave, K. Hashimoto and Fujishima, "The Effect of SiO₂ Addition in Super-Hydrophilic Property of TiO₂ Photocatalysts", *J. Mater. Sci.*, 34(11) 2569-74 (1999).
5. H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl₄", *J. Am. Soc.* 80, 743, (1997).
6. J. Rocherulle, T. Marchland, "Nonisothermal Devitrification Study of an Aluminosilicate Glass Matrix", *Mater. Res. Bull.*, 35(1) 9-14 (2000).
7. A. Karamanov and M. Pelino, "Influence of the Nucleation Time-Lag on the Activation Energy in Non-isothermal Crystallization", *J. Non-Cryst. Solids*, 290(2-3) 173-9 (2001).
8. H.Y. Zhang, Z. Q.Hu and K. Lu, "Transformation from the Amorphous to the Nanocrystalline State in Pure Selenium", *Nanost. Mater.*, 5(1) 41-52 (1995).
9. H. Zhang, B. S. Mitchell, "A Method for Determining Crystallization Kinetic Parameters from one Nonisothermal Calorimetric Experiment", *J. Mater. Res.*, 15 (4) 1000-7 (2000).
10. J. Vazquez, P. L. Lopez-Aleman, P. Villares and R. Jimenez-Garay, "An Alternative Treatment of Nonisothermal Transformation Kinetics. Application to the Crystallization of the Cu_{0.03}Ge_{0.20}Te_{0.77} alloy", *Mater. Lett.*, 38(6) 423-30 (1999).
11. K. M. S. Khalil, A. A. Elsamahy and M. S. Elanany, "Formation and Characterization of High Surface Area Thermally Stabilized Titania/Silica Composite Materials via Hydrolysis of Titanium(IV) tetra-isopropoxide in Sols of Spherical Silica Particles", *J. Colloid Interf. Sci.*, 249(2) 359-65 (2002).
12. B. D. Stojanovic, Z. V. Marinkovic, G. O. Brankovic and E. Fidancevska, "Evaluation of Kinetic Data for Crystallization of TiO₂ prepared by Hydrolysis Method", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 60(2) 595-604, (2000).
13. J. Mrowiec, A. I. Lachowski, A. B. Jarzebski, L. G. Gordeeva and Y. I. Aristov, "SiO₂-LiBr Nanocompos-

- ite Sol-Gel Adsorbents of Water Vapor Preparation and Properties”, J. Colloid Interf. Sci., 218(2) 500-3 (1999).
14. M. M. Mohamed, T. M. Salama and T. Y. Yamaguchi, “Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Titania-Silica Catalysts”, Colloid Surface A, 207 (1-3) 25-32 (2002).
15. D. Kurtenbach, B. S. Mitcllell, H. Zhang, M. Ade and E. Muller, “Crystallization Kinetics of Amorphous Silicon Carbide Derived from Polymeric Precursor”, Thermochem. Acta, 377(1-2) 155-8 (1999).