

액상합성법에 의한 초고용량 캐패시터용 RuO_x 나노입자 합성

김두현 · 서원식 · 송기창[†] · 신경희* · 김종휘*

건양대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터

(2002년 5월 30일 접수, 2002년 8월 3일 채택)

Synthesis of RuO_x Nanoparticles for Supercapacitor by Liquid Phase Synthesis Method

Du-Hyun Kim, Won-Sik Seo, Ki-Chang Song[†], Kyung-Hee Shin* and Jong-Hui Kim*

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan 320-030, Korea

*Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 30 May 2002; accepted 3 August 2002)

요 약

초고용량 캐패시터에 사용되는 RuO_x 나노분말을 침전법과 마이크로에멀전법에 의해 각각 합성하여, 그 분말 특성을 비교하였다. 침전법에 의해 제조된 수화물 분말은 30 nm 이상의 크기를 가지며 응집이 일어난 미세구조를 보였다. 제조된 분말의 비표면적 값은 합성시의 pH에 크게 의존하며, 열처리 온도에 따라 감소하는 경향을 보여 200 °C에서 열처리 시 90 m²/g의 비표면적을 보였다. 반면에 마이크로에멀전법에 의해 제조된 수화물 분말은 15-20 nm의 직경을 보이며 응집되지 않은 미세구조를 보였다. 이 방법에 의해 제조된 분말들의 비표면적은 열처리 온도에 의존하였으며, 200 °C에서 열처리 시 가장 큰 160 m²/g을 보였다.

Abstract – RuO_x nano powders used for supercapacitor were synthesized by precipitation and microemulsion method, respectively and properties of powders were compared. The hydroxide powders prepared by the precipitation method were found to be more than above 30 nm in particle diameter and to have a highly aggregated microstructure. The specific surface area(SSA) of the powders, depended on the pH conditions during precipitation, decreased with increasing calcination temperature and showed 90 m²/g at 200 °C. On the other hand, the hydroxide powders prepared by the microemulsion method were found to be 15-20 nm in particle diameter and to have a non-aggregated microstructure. The SSA depended on calcination temperature and showed 160 m²/g at 200 °C.

Key words: Nanoparticles, RuO_x , Precipitation Method, Microemulsion Method, Supercapacitor, Specific Surface Area

1. 서 론

오늘날 우리사회가 본격적으로 고도정보화 사회로 되어감에 따라 상업적인 정보는 물론 개인정보의 부가가치가 점차 높아지고 있다. 이에 따라 신뢰성이 높은 정보통신 시스템이 요구되고 있으며, 이와 함께 안정적인 전기에너지 확보가 절대적으로 필요하게 되었다. 또한 최근에는 환경문제와 관련하여 지구온난화를 방지하기 위한 이산화탄소의 제거가 인류의 중요한 과제가 되었다. 이에 따라 태양 광 및 풍력 발전의 도입, 전기 및 하이브리드 자동차의 개발 등이 활발히 이루어지고 있으며, 이들이 효율적인 시스템이 되기 위해서는 우수한 에너지 축적 시스템이 요구되고 있다. 따라서 이 같은 안정적인 전기에너지 확보와 우수한 에너지 축적 시스템의 양자를 만족하는 에너지 저장 시스템의 하나로

서 초고용량 캐패시터가 최근에 큰 관심의 대상이 되고 있다[1-4].

초고용량 캐패시터는 supercapacitor, ultracapacitor 또는 전기 이중층 캐패시터라고 불리는 매우 큰 용량을 지닌 캐패시터를 지칭한 것이다[5]. 이들은 그 작동원리로 볼 때 총괄적으로 전기화학 캐패시터라고 불리어질 수 있으며, 종래의 캐패시터 또는 이차전지와는 다른 새로운 범주의 에너지 저장장치이다. 이 전기화학 캐패시터는 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor, EDLC)와 유사축전기(pseudocapacitor, redox capacitor)라고 부를 수 있는 두 형태로 분류될 수 있다[4]. 이와 같은 초고용량 캐패시터의 전극소재로 사용되는 것은 EDLC에 사용되는 탄소계, 유사축전기로 사용되는 금속산화물계와 전도성 고분자 계의 세 가지 형태로 나누어진다[5]. EDLC가 전극표면에 형성된 이중층에만 전하를 저장하는데 비해 유사축전기는 전극재료의 표면 근처 내부까지 전하를 저장할 수 있으므로, 저장용량이 EDLC에 비해 약 3-4배 정도 크고, 따라서 에너지 밀도도 더 크다고 알려져 있다[6]. 한편 유사축전기에서 전하의 저장은 표면 근처로 제한되므로, EDLC 재료와 마찬가지로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

지로 축전용량은 전극물질의 비표면적에 비례한다. 따라서 전극 활물질의 크기가 작을수록 비표면적이 커져, 캐패시터의 용량이 증가하므로 전하의 저장능력이 큰 유사축전기의 개발을 위해서는 전극 활물질의 나노입자화가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 유사축전기용 전극 활물질로 가장 우수한 활성을 나타내어 보편적으로 많이 사용되고 있는 RuO_x 금속산화물 나노입자의 제조를 연구목적으로 한다.

세라믹스의 원료인 분말을 제조하는 방법에는 여러 가지가 알려져 있는데, 그 중에서 고상법은 고체분말을 혼합하여 원료를 합성하는 방법으로 분쇄기에 의한 혼합 및 분쇄 과정에서 각각의 성분 화합물에 대한 최적 분쇄시간이 일정치 않아 입도 분포가 넓어지고, 조성이 불균일하게 되며, 분쇄중 입자들이 강한 화학적 결합으로 인해 분쇄가 어려운 응집체를 형성하므로 장시간에 걸친 분쇄과정에서 불순물이 유입되기 쉬운 단점이 있다[7]. 반면에 용액을 이용하는 액상법에서는 저온에서의 분말합성이 가능할 뿐만 아니라 순수하고 균일하며, 입도가 작은 분말을 제조할 수 있다. 또한 액상법 중에서 금속염류를 원료로 사용하는 침전법은 생성 수율이 좋고, pH, 농도 및 온도 등의 변수에 따라 입도를 조절할 수 있다는 장점이 있으며, 다른 액상합성법인 졸-겔법, 분무 열분해법, 에멀전 석유 증발법 등에 비해 제조 공정이 간단해 공업적으로 가장 유망한 방법으로 연구되고 있다[8-10]. 침전법은 금속염의 수용액에 침전제를 반응시켜 금속 산화물 침전을 얻는 방법에 기초하고 있다. 그러나 이 방법에서는 수용액에 침전제를 첨가시, 첨가부위에 급작스러운 용액의 pH 변화에 따른 화학적 충격에 의해, 생성된 분말들이 심하게 응집된 구조를 보이고, 제조된 분말들의 입도 분포가 크며, 불규칙한 형상의 분말이 재현성 없이 얻어져, 입자 형상 및 크기에 관한 조절이 사실상 불가능하였다[7]. 따라서 이러한 단점을 해결할 수 있는 새로운 분말의 제조방법이 필요하다.

최근에 나노미터 크기의 초미립자 제조법으로서 마이크로에멀전법이 주목받고 있다. 이 방법은 W/O(Water in Oil) 마이크로에멀전내에 있는 액적에 반응물질을 용해시켜 이것을 반응 장으로 하여 초미립자를 제조하는 방법이다[11]. 이 방법에서 합성되는 초미립자의 크기는 액적의 크기에 의해 좌우되며, 또한 이 액적의 크기는 계면활성제에 대한 물의 몰비(R)에 의해 좌우된다[12]. 따라서 R값을 변화시킴에 의해 분말의 크기를 조절할 수 있다[11-12]. 지금까지 여러 연구자들이 다양한 금속 및 금속산화물을 마이크로에멀전법에 의해 제조하였다고 보고하였으나[13-18], 마이크로에멀전법에 의해 RuO_x 분말을 제조한 예는 없었다. 따라서 본 연구에서는 유사축전기의 활성 물질로 사용되는 RuO_x 분말을 기존의 침전법과 새로운 제조 방법인 마이크로에멀전법으로 각각 제조하여 그 물성을 비교 하였다.

2. 실험

2-1. 침전법에 의한 RuO_x 입자의 제조

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa)를 증류수로 희석시켜 0.1 M의 RuCl_3 (조기 pH 1.90) 수용액을 만든 후 250 mL의 3구 플라스크에 넣고 자석식 교반기를 사용해 상온에서 교반을 시키면서 침전제인 NaOH수(0.3 M)를 서서히 적가시켜 처음 침전물이 생성되는 pH 3.2와 침전반응이 끝나 평형상태에 도달되었다고 추정되는 pH 12.5, 그리고 중간단계로 여겨지는 pH 7에서 침전물을 각각 얻었다. 생성된 검은 색의 침전물을 8,500 rpm에서 30분 동안 원심분리시켜 침전만을 분리한 후 침전 중의 잉여 NaOH와 Cl^- 이온을 제거하기 위해 증류수로 수세한 후 8,500 rpm에서 30분간 원심분리시켜 침전을 얻는 세척 조작을 4회 더 반복하였다. 세척된 침전물을 건조기에 넣어 100 °C에서 24시간 동안 건조시킨 후 막자사발로 분쇄하여 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 알루미늄 보트에 넣어 일정온도(150-300 °C)에서 1시간 열처리하여 RuO_x 분말을 제조하였다.

2-2. 마이크로에멀전법에 의한 RuO_x 입자 제조

마이크로에멀전 용액을 만들기 위한 용매로는 n-헥산을, 계면활성제로는 Aerosol-OT(Bis-diocylsulfosuccinate sodium salt, 98%, Aldrich)를 사용하였다. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 일정농도의 수용액으로 만들어 사용하였으며, RuCl_3 의 마이크로에멀전 용액은 0.2 M의 AOT가 포함되어 있는 n-헥산 용액에 AOT에 대한 물의 몰비(R)가 30이 되도록 0.1 M RuCl_3 수용액을 첨가한 후 초음파 처리하여 투명용액을 제조하였다. 또한 침전제로는 1.0 M NH_4OH 수를 제조하여 사용하였으며, NH_4OH 의 마이크로에멀전 용액은 0.2 M의 AOT가 포함되어 있는 n-헥산 용액에 AOT에 대한 물의 몰비(R)가 30이 되도록 NH_4OH 수용액을 첨가한 후 초음파 처리하여 제조하였다.

초미립 침전을 얻기 위한 반응은 RuCl_3 의 마이크로에멀전 용액과 NH_4OH 의 마이크로에멀전 용액을 같은 부피로 혼합, 3시간 교반하여 진행시켰다[11-12]. 반응이 끝난 용액에 아세톤을 가해 침전을 얻었으며, 이 침전에 다시 아세톤을 가한 후 초음파 처리하여 만들어진 용액을 8,500 rpm에서 30분간 원심 분리하여 침전을 얻는 세척조작을 2회 더 반복하였다. 세척된 침전물을 건조기에 넣어 100 °C에서 24시간 건조시킨 후 막자사발로 분쇄시켜 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 알루미늄 보트에 넣어 일정온도에서 1시간 열처리하여 RuO_x 분말을 제조하였다.

2-3. 분말특성 분석

침전물의 열분해 과정을 알아보기 위하여 공기 분위기에서 승온 속도 2 °C/min으로 600 °C까지 TG-DTA분석(STD 2960, TA instruments)을 하였으며 여러조건에서 얻어진 분말에 대한 화학적 구조를 조사하기 위하여 FTIR-Spectroscopy(FTS 155, Bio-Rad)를 사용하여 KBr법으로 400-4,000 cm^{-1} 의 범위에서 FT-IR 분광분석을 하였다. 각 조건에서 합성된 분말의 비표면적은 Micromeritics사의 ASAP2400형 BET를 사용하여 150 °C에서 측정용 분말을 degassing 한 후 N_2 gas를 흡착시켜 구하였다. 또한 제조된 침전물의 하소온도 변화에 따른 생성 상을 관찰하기 위해 X선 회절 분석기(D/Max-IIIb, Rigaku)를 사용하여 회절각 20-60° 범위에서 X선 회절 분석을 행하였고, 분말의 모양, 크기 및 그 분포상태는 주사전자현미경(XL30SFEF, Philips)과 투과전자현미경(CM20, Philips)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 침전법에 의한 RuO_x 입자의 제조

상온으로 유지된 RuCl_3 의 수용액에 NaOH를 5 mL 단위로 첨가, 반응시켜 NaOH 첨가량 증가에 따른 침전 용액의 pH를 Fig. 1로 나타내

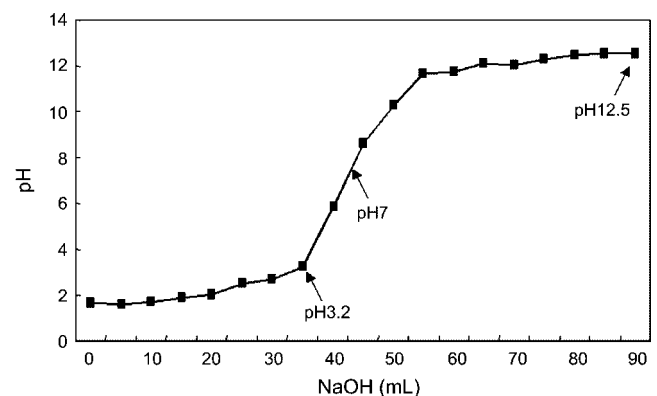


Fig. 1. The variation of pH curve of RuCl_3 solution as a function of the volume of NaOH solution added during precipitation.

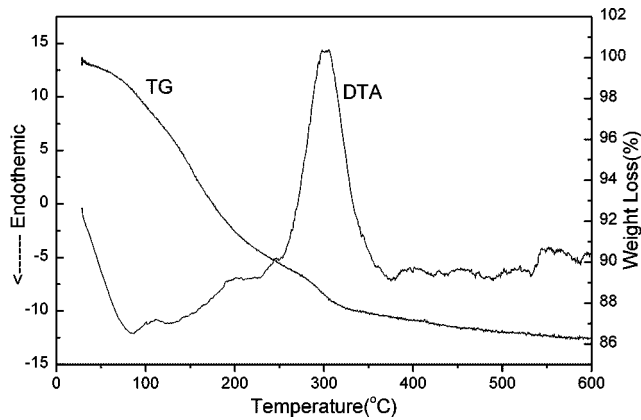
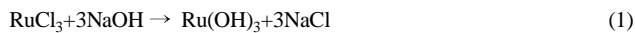


Fig. 2. TG-DTA curves of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method at pH 7 and dried at 100 °C.

었다. 침전제인 NaOH를 유입하기 전 용액의 초기 pH는 1.9로 강산성을 나타내었으며, 반응용액을 교반 하면서 반응 용기 속에 NaOH수를 유입시킴에 따라 pH 3까지 서서히 증가하다가 그 이후 pH는 빠른 속도로 증가하나 pH 12에 이르면 그 상승속도가 둔화되어 서서히 증가하였다. 따라서 침전반응은 pH 3에서 12까지 급속 반응을 형성하는 것을 알 수 있다. 한편 이상의 침전 반응을 통해 생성된 침전물은 아래의 반응에 나타난 것처럼 수산화 루테튬($\text{Ru}(\text{OH})_3$)으로 추정된다.



RuCl_3 수용액에 NaOH수를 반응시켜 pH 7의 조건으로 제조한 수산화물 침전의 TG-DTA 열분석 결과를 Fig. 2로 나타내었다. Fig. 2의 DTA 곡선에서 90 °C 부근의 흡열피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이며, 300 °C 부근의 발열피크는 수산화물의 결정수가 소멸되면서 나타나는 피크로 사료된다. pH 7의 조건으로 합성된 분말의 TG 분석 결과는 DTA 곡선에서 알 수 있듯이 90 °C 부근에서 부착수의 탈수에 기인되어 50-150 °C 부근에서 심한 중량감소를 보였다. 또한 200-300 °C 부근에서는 결정수의 탈수에 의해 결정화가 진행되면서 중량이 크게 감소되었으며 그 후 600 °C 부근까지 반응 중에 과잉으로 첨가된 NaOH의(mp 318 °C) 분해에 의해 중량감소가 계속적으로 진행되었고, 600 °C에서의 전체 중량감소는 14%였다.

Fig. 3은 여러 pH 조건에서 침전시킨 후 100 °C에서 건조된 분말들의 적외선 분광분석(FT-IR) 결과이다. 이 그림에서 3,400 cm^{-1} 영역의 흡수

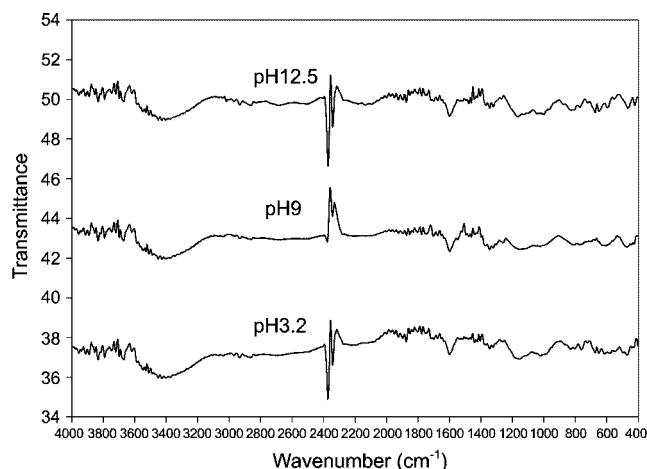


Fig. 3. FT-IR spectra of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method at different pH and dried at 100 °C.

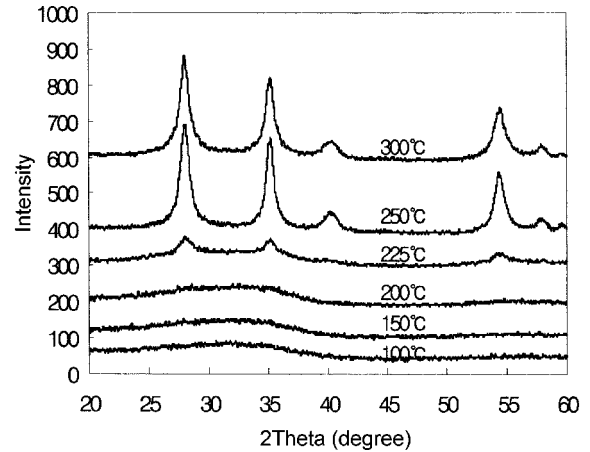


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method at pH 7 and calcined at several temperatures.

대는 화학적으로 H와 결합한 표면의 OH기의 신축진동에 의한 것이며, 1,640 cm^{-1} 영역의 흡수대는 물리적으로 결합한 흡착수의 변각진동에 의한 것이다[19-20].

침전반응을 통해 생성된 수화물 침전($\text{Ru}(\text{OH})_3$)은 열처리 시 탈수 축합 반응에 의해 결정성 RuO_x 분말로 변하게 된다. 수화물 침전의 열처리에 따른 결정화 과정을 보기 위해 하소온도 증가에 따른 X선 회절 분석을 실시하였다. Fig. 4는 침전 용액의 pH를 7로 하여 제조된 수화물 침전을 일정한 온도에서 1시간 하소시켰을 때 하소온도 변화에 따른 X선 회절 패턴으로 100 °C부터 200 °C에 걸쳐 열처리된 분말들은 비정질상을 나타내나 225 °C로 열처리한 경우 약한 RuO_x 의 결정이 나타나기 시작하여 250 °C로 열처리 시 완전히 RuO_x 결정으로 전환됨을 알 수 있다. 한편 이 결과는 Zheng 등[21-22]이 pH 7의 조건으로 제조된 침전물을 열처리하여 X선 회절 피크를 측정 한 후 175 °C에서 결정화가 시작된다는 보고보다는 결정화 온도가 50 °C 낮게 되는데, 이는 Zheng 등의 연구에서는 승온 속도가 10 °C/min인 반면 본 연구에서는 2 °C/min으로 승온 속도가 서로 다르기 때문으로 사료된다.

생성된 RuO_x 분말의 입자형상, 크기 및 분포상태를 확인하기 위하여 분말 표면의 미세구조를 100,000배의 일정배율로 SEM을 사용하여 관찰하였다. Fig. 5는 각각 pH 3.2, pH 7, pH 12.5의 조건에서 제조된 침전을 100 °C에서 24시간 동안 건조시킨 분말의 미세구조를 나타내며 세 경우 모두 30 nm 이상의 큰 크기를 갖는 분말들이 응집되어 있는 구조를 보여주고 있다.

Fig. 6은 서로 다른 pH 조건에서 합성된 후 100 °C에서 건조된 분말의 BET 비표면적을 나타내는 그림이다. pH 7의 조건에서 합성된 분말은 118 m^2/g 의 큰 값을 보인 반면, pH 3.2와 pH 12.5의 조건으로 합성된 분말은 각각 72, 67 m^2/g 의 비교적 작은 비표면적 값을 보이고 있다. 이것은 합성시 용액의 pH가 제조된 분말의 비표면적에 큰 영향을 미침을 의미한다.

Fig. 7은 pH 7의 조건에서 합성된 후 여러 온도에서 열처리된 분말의 비표면적 변화를 나타낸 그림이다. 비표면적 변화는 250 °C에서 열처리 시 급격한 감소를 보이는 데, 이는 Fig. 4의 XRD 결과에서 나타나듯이 250 °C에서 분말의 결정화가 일어나 입자의 크기가 성장하기 때문으로 사료된다.

3-2. 마이크로에멀전법에 의한 RuO_x 입자 제조

Fig. 8은 마이크로에멀전법으로 제조된 침전물의 열분석 결과로 DTA 곡선에서 200 °C 부근의 큰 발열 피크는 합성된 분말의 표면의 기공을 막고 있던 계면활성제인 AOT가 분해 되면서 나타내는 피크이다[12]. 또

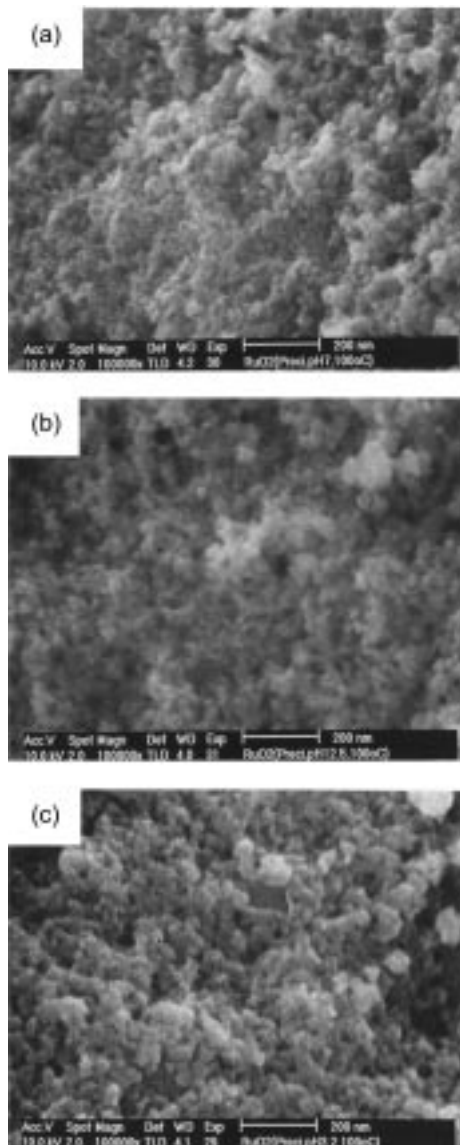


Fig. 5. SEM microstructures of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method and dried at 100 °C. (a) pH 3.2, (b) pH 7 and (c) pH 12.5.

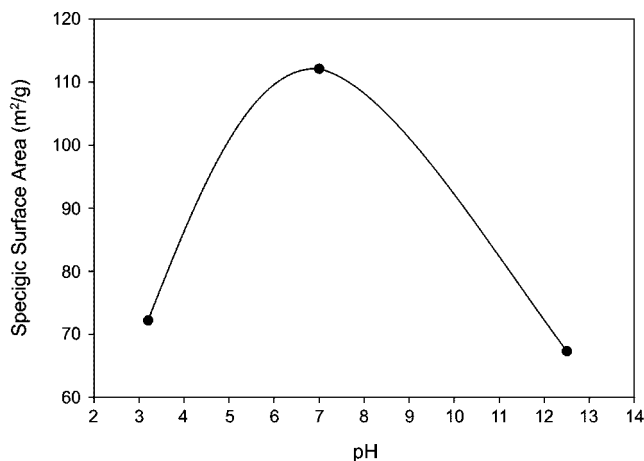


Fig. 6. Specific surface areas of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method at different pH and dried at 100 °C.

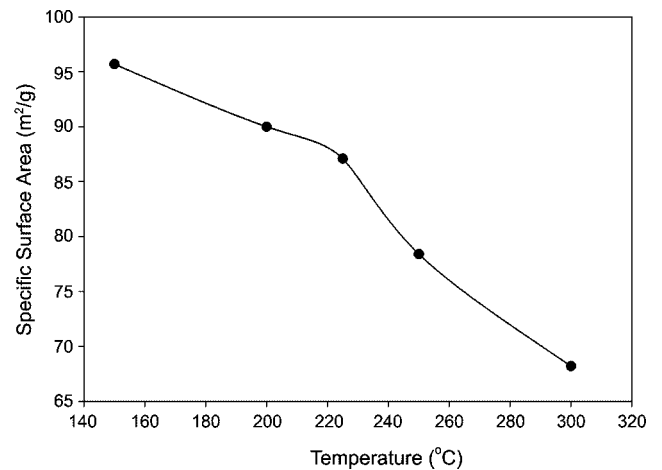


Fig. 7. Specific surface areas of ruthenium oxide powders prepared by precipitation method at pH 7 and calcined at several temperatures.

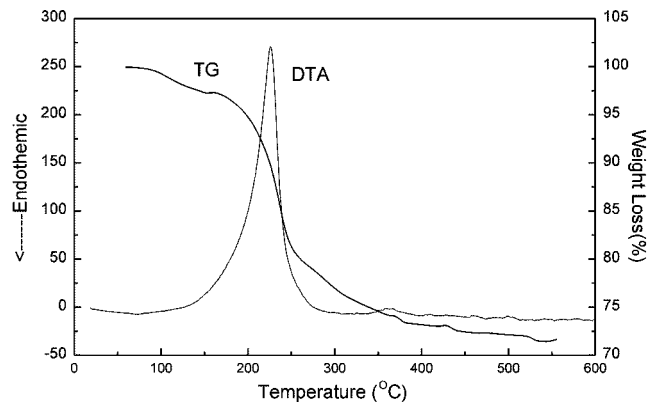


Fig. 8. TG-DTA curves of ruthenium oxide powders prepared by microemulsion method and dried at 100 °C.

한 이 피크는 230 °C 부근에서 발생하는 수산화물 상태의 분말이 결정화되면서 나타나는 약한 발열피크와 겹쳐져 나타나는 것으로 사료된다. 한편 TG곡선은 이 두 개의 발열현상에 기인되어 150-250 °C 사이에서는 AOT제거에 의해 중량감소가 크게 나타나고 250-550 °C까지 결정수의 탈수에 의해 결정화가 진행되면서 250-550 °C사이에서 10%의 중량감소를 보이고 있다. 550 °C까지의 전체중량 감소는 침전법에 의한 분말보다 커서 28%를 보이고 있다.

Fig. 9는 마이크로에멀전법에 의해 제조된 후 100 °C에서 건조된 분말의 TEM 사진으로 대략 1.7 nm크기의 균일한 크기를 갖는 분말들이 생성되었음을 보여주고 있다.

Fig. 10은 마이크로에멀전법에 의해 제조된 후 100 °C에서 건조된 분말의 SEM 사진으로 15-20 nm의 직경을 보이며, 서로 응집되지 않은 구조의 RuO_x 나노입자가 제조되었음을 알 수 있다. 침전법으로 제조된 분말들이 30 nm 이상의 크기를 보이며, 서로 응집되어 있는 구조를 보이는 것과 비교할 때 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 마이크로에멀전법에 의해 합성된 분말들을 여러 온도에서 열처리한 후 비표면적을 측정한 결과이다. 이 방법에 의해 제조된 분말들의 비표면적은 열처리 온도에 크게 의존하였으며, 100, 150 °C에서는 50 m²/g이하의 낮은 비표면적 값을 보이다, 200 °C에서 가장 큰 값을 보였다. 이때의 비표면적 값은 160 m²/g로 지금까지 문헌상에서 보고된 가장 큰 비표면적 값인 120 m²/g 보다[21] 더 큰 비표면적을 보였다. 200 °C에서 큰 비표면적 값을 보이는 원인은 합성된 분말의 표면의 기

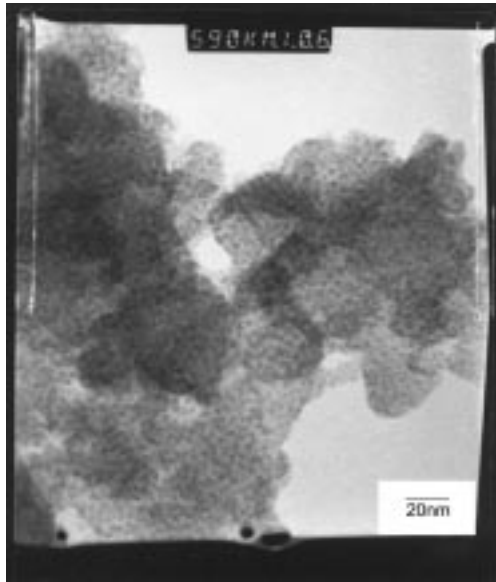


Fig. 9. TEM image of ruthenium oxide powders prepared by microemulsion method and dried at 100 °C.

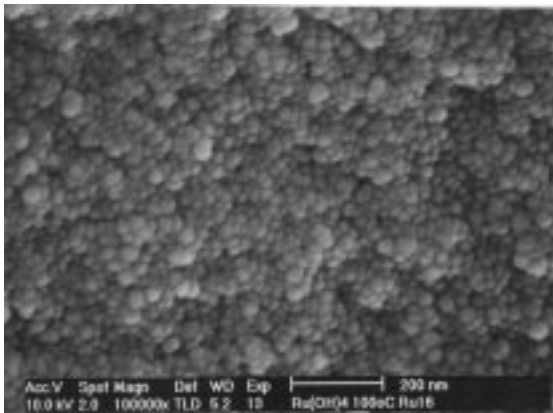


Fig. 10. SEM image of ruthenium powders prepared by microemulsion method and dried at 100 °C.

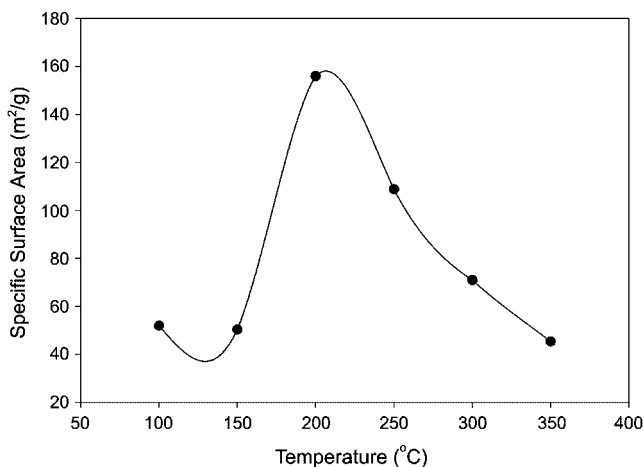


Fig. 11. Specific surface areas of ruthenium oxide powders prepared by microemulsion method and calcined at different temperatures.

공을 막고 있던 계면활성제인 AOT가 이 온도에서 분해가 되어 원래의 기공이 회복되면서 큰 비표면적 값을 보이는 것으로 사료된다. 이 결과는 앞의 Fig. 8의 열분석 결과와 잘 일치되고 있다. 한편 이 그림에서는 250 °C 이상의 온도에서 열처리 시 다시 비표면적 값이 감소되는 것은 비정질상태의 분말이 결정화됨에 의해 결정크기가 성장해 비표면적의 감소가 일어났기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

RuCl₃을 출발물질로 하여 침전법과 마이크로에멀전법에 의해 각각 RuO_x 분말을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 침전법에 의해 얻어진 분말들은 약 30 nm 이상의 큰 크기를 갖는 분말들이 응집된 미세구조를 보였다. 반면 마이크로에멀전법에 의해 제조된 분말은 15-20 nm의 직경을 보이면서 서로 응집되지 않은 미세구조의 나노입자가 제조되었다.

(2) 침전법으로 제조된 분말의 비표면적 값은 합성시의 pH값에 크게 의존하며, 열처리 온도에 따라 감소하는 경향을 보여 200 °C에서 열처리 시 90 m²/g의 비표면적을 보였다. 마이크로에멀전법에 의해 제조된 분말의 비표면적 값도 열처리 온도에 크게 의존하였으며 200 °C에서 가장 큰 값인 160 m²/g을 보였는데 이는 지금까지 문헌상에 보고 된 가장 큰 비표면적 값인 120 m²/g보다 더 큰 비표면적을 보였다.

감 사

본 과제는 과학기술부의 민간겸용기술사업의 일환으로 한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- Conway, B. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539(1991).
- Raistrick, I. D.: "Electrochemistry in Electronics," Noyes Publications, Park Ridge, NJ(1995).
- Trasatti, S. and Kurzweil, P.: *Platinum Met. Rev.*, **38**, 46(1994).
- Kim, H. J.: Ph.D. Dissertation, Dankook Univ., Seoul, Korea(2000).
- Conway, B. E.: "Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors," Chicago, USA(1995).
- Idem, "Electrochemical Supercapacitors," Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY(1999).
- Song, K. C., Kim, J. H. and Sung, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 457(1997).
- Hirano, S.: *Bull. Ceram. Soc. Jap.*, **22**, 1052(1987).
- Johnson, D. W.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 221(1981).
- Lin, P. L., Pelton, A. D. and Bale, C. W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 221(1981).
- Song, K. C. and Kim, J. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 193(1999).
- Idem.: *Powder Technology*, **107**, 268(2000).
- Arturo, M., Quintela, L. and Rivas, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446(1993).
- Barnickel, P., Wokaun, A., Sager, W. and Eicke, H. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80(1992).
- Burgard, D., Kroph, C., Nass, R. and Schmidt, H.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 101(1994).
- Hingorani, S., Shah, D. O. and Multani, M. S.: *J. Mater. Res.*, **10**, 461(1995).

17. Pillai, V. and Shah, D. O.: *J. Magn. Magn. Mater.* **163**, 243(1996).
18. Moumen, N., Veillent, P. and Pileni, M. P.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **149**, 67(1995).
19. Gandsden, J. A.: "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds," Butterworths, Reading, Mass(1975).
20. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Apectra of Inorganic and Coordination Compounds," Wiley, New York, NY(1978).
21. Zheng, J. P. and Jow, T. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6(1995).
22. Zheng, J. P., Cygan, P. J. and Jow, T. R.: *ibid.*, **142**, 2699(1995).