

Nitrate-Citrate 혼합 전구체로부터 ZnO 입자의 합성반응 특성

양시우 · 이승호 · 임대호 · 유동준 · 강 용†

충남대학교 화학공학과
34134 대전시 유성구 대학로 99
(2015년 12월 14일 접수, 2016년 1월 20일 수정본 접수, 2016년 1월 20일 채택)

Synthesis Characteristics of ZnO Powder from Precursors Composed of Nitrate-Citrate Compounds

Si Woo Yang, Seung Ho Lee, Dae Ho Lim, Dong Jun Yoo and Yong Kang†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 14 December 2015; Received in revised form 20 January 2016; accepted 20 January 2016)

요 약

Nitrate-citrate 혼합 전구체로부터 ZnO 입자 합성을 위한 자체진행 반응(Self-propagating reaction)의 특성을 고찰하였다. 질화물과 Citrate 그룹간의 자체진행 반응을 위해 탄소/질소 성분의 비는 0.7~0.8 수준으로 유지하였으며, 출발물질의 시료를 TGA방법에 의해 열분해하였다. 반응의 후반부인 반응 전환율이 0.5 이상에서 자체진행 반응의 특성을 나타내었으며 시료는 매우 짧은 시간에 많은 열을 방출하며 분해되었다. 반응의 전반부($X < 0.5$)가 전체반응의 율속단계로 나타났으며, 이 율속단계에서 반응의 특성을 Friedman, Ozawa-Flynn-Wall 그리고 Vyazovkin의 방법들을 사용하여 해석하였다. 율속단계에서 활성화 에너지는 46~130 (kJ/mol)의 범위로 반응 전환율이 증가함에 따라 증가하였으며, 반응차수는 2.9~0.9, 그리고 반응속도의 빈도인자(Frequency factor)는 85~287 (min^{-1})의 범위에서 승온속도가 증가함에 따라 각각 전자는 감소하고 후자는 증가하였다.

Abstract – Characteristics of self-propagating reaction for the preparation of ZnO powder from precursors composed of nitrate and citrate compounds were examined. The ratio of C/N was maintained in range of 0.7~0.8 to initiate the self-propagating reaction between the reducing citrate and oxidizing nitrate groups. The samples were decomposed thermally by using TGA. The sudden decomposition occurred in the range of $X > 0.5$ in a very short time with a very sharp decrease of mass, indicating that the self-propagating reaction would occur. Friedman, Ozawa-Flynn-Wall and Vyazovkin methods were employed to predict the activation energy, reaction order and frequency factor of the reaction rate in the rate determining step of $X < 0.5$ range. The activation energy increased with increasing fractional conversion in the range of 46~130 (kJ/min). The reaction order decreased in the range of 2.9~0.9, while the frequency factor increased in the range of 85~278 (min^{-1}), respectively, with increasing the rate of temperature increase.

Keywords: Self-propagating reaction, Activation energy, Reaction order, Frequency factor, ZnO powder, Nitrate-Citrate precursor

1. 서 론

ZnO 입자는 가격이 비교적 저렴하면서도 합성이 용이하고 광학-전자적 성능(Optoelectronic performance)이 우수하여서 투명전극의 산화물 및 광촉매로 주목을 받고 있을 뿐만 아니라, 반도체 산화물로 전자띠 포텐셜의 차이가 크고 전자 이동성(Electron mobility)이

좋으며 화학적 안정성이 우수하여서 특정 기체나 액체 성분을 감지할 수 있는 화학 센서재료 물질로도 부각되고 있다[1-14]. 최근에는 ZnO의 새로운 광학적, 화학적 그리고 물리적 특성을 개발하기 위해 나노 규모의 입자와 박막 등에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[5-8].

이러한 다양한 특성을 나타내는 ZnO 입자를 산업에 응용하기 위해서는 ZnO 입자 고유의 특성을 나타내면서도 매우 경제적이고 효과적으로 다량의 ZnO 입자를 생산하는 방법의 개발이 중요하다 하겠다. ZnO 입자의 합성을 위해서는 전구체들의 반응에 필요한 에너지가 필요한데 이 에너지의 일부를 전구체들의 반응에 의해 발생하는 열량을 활용하면 매우 경제적이고 효과적으로 ZnO 입자를 합성할

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수 있다. 즉, ZnO 입자의 합성에서 전구체로 Zinc Nitrate와 같은 Nitrate화합물을 사용하고 이에 Citric acid와 같은 Citrate화합물을 첨가하여 Nitrate-Citrate의 반응을 유도하면 ZnO 입자의 합성과정에서 폭발적인 반응이 일어나면서 매우 많은 양의 열이 발생하므로 반응이 매우 빠르게 진행되며 발생열량을 ZnO 합성반응에 이용할 수 있어서 매우 효과적인 방법이라고 수 있다[9-14]. 그러나 ZnO 입자의 합성반응에서 Nitrate-Citrate 반응의 특성에 대한 정보는 현재까지 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 입자의 합성반응에서 Nitrate-Citrate 반응을 유도하여 이를 비 등온 열중량 분석을 통하여 검토함으로써 이 반응의 활성화 에너지와 겔보기 차수 그리고 빈도인자 등을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서 ZnO 입자의 합성 실험에 사용된 전구체는 Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O) (AcrosOrganic, 98%)와 Citric acid (C₆H₈O₇) (Aldrich, 99%)를 증류수에 녹여 제조하였다. 0.2M Zn 수용액에 100 °C의 일정한 온도로 가열하는 마그네틱 교반기를 사용하여 연속 교반하면서 Citric acid를 0.897 g 첨가하였다. 이때 수용액상에 존재하는 Citrate 성분과 Nitrate 성분의 비를 0.7~0.8 : 1으로 조정하였다. 혼합수용액 전구체는 100 °C로 유지하여 교반하면서 수분을 증발시켰으며 침전물이 생기는 것을 방지하기 위하여 5%의 묽은 질산 수용액을 첨가하였다. 혼합수용액 전구체는 습기가 제거되면서 점도가 큰 겔로 변화하였으며 색이 투명색에서 점점 흰색으로 변화하였다. 이때부터 교반은 멈추었으나 가열은 100 °C의 일정한 온도로 계속 유지하여 혼합물의 겔을 얻었다. 혼합물 겔은 공기 중에서의 표면 반응을 방지하기 위하여 80 °C의 건조기에 넣어 8시간 건조하였다. 혼합물 겔은 반응 특성의 분석을 위하여 TGA분석을 수행하였다. TGA분석은 승온속도를 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 30 K/min, 40 K/min의 5가지로 각각 변화시켰으며 상온에서부터 1200 °C까지 가열하면서 변화특성을 분석하여 전체 반응의 특성을 고찰하였다. TGA분석에 사용한 기체는 공기를 사용하였으며 공기 유속은 50 ml/min이었다.

비 등온 열중량 분석기 내부에서 시료의 분해가 일어나면서 진행되는 반응속도는 식 (1)과 같이 쓸 수 있으므로 식 (2)와 같은 Arrhenius 식의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = f(X)k(T) \tag{1}$$

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X)^n \tag{2}$$

$$\left(\frac{dX}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \tag{3}$$

한편, TGA와 같이 일정한 승온속도(dT/dt = β)로 상승되는 반응온도의 함수로 반응속도를 나타내면 식 (3) 및 식 (4)와 같이 쓸 수 있으므로 식 (4)을 X=0에서 반응온도가 T일 때의 전환율인 X까지 적분하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \tag{4}$$

$$\int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \tag{5}$$

한편, 식 (2)에서 Friedman 방법에 의해 f(X) = (1-X)을 사용하여 반응차수와 활성화 에너지 값을 구하였다. 또한, 식 (4)와 (5)에서 Ozawa-Flynn-Wall 방법에 의해 Doyle의 근사법을 사용하면 식 (6)을 얻을 수 있으므로 이 식을 사용하여 의해 활성화 에너지를 구하였다[15-19].

$$\ln(\beta) = \ln\left[\frac{AE}{Rh(X)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \tag{6}$$

$$h(X) = \left[\frac{1-(1-X)^{1-n}}{1-n}\right], (n \neq 1) \tag{7}$$

한편, 식 (5)에서 E/2RT >> 1인 경우에는 식 (8)과 같이 되므로 Vyazovkin의 방법[20-22]에 의해 식 (9)을 얻어 활성화 에너지를 구하였다.

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \cong \frac{R}{E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{8}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{Eh(X)}\right] - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

3. 결과 및 고찰

Nitrate-Citrate 화합물이 혼합된 ZnO 전구체를 비 등온 열중량 분석기(TGA)에 의해 반응특성을 분석하였다. 전구체의 C/N 비율을 0.7, 0.75, 0.8 등으로 조정하였으며, 시료를 만든 후 TGA분석을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 C/N 비율이 0.7인 경우가 가장 효과적으로 반응이 잘 일어났음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 C/N 비율을 0.7로 하여 반응특성을 고찰하였다.

전구체 시료를 TGA분석하는 과정에서 승온속도는 5, 10, 15, 30, 40 K/min의 5가지로 하였으며 각각의 경우에 온도변화에 따른 반응 전환율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 반응 전환율은 반응온도가 530 K 부근까지는 서서히 증가하다가 530 K 부근에서 갑자기 0.5 정도에서 0.9 정도까지 증가하였으며 0.9 이상에서는 반응온도의 증가에 따라 다시 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상으로 반응 전환율이 0.5~0.9 범위에서는 반응

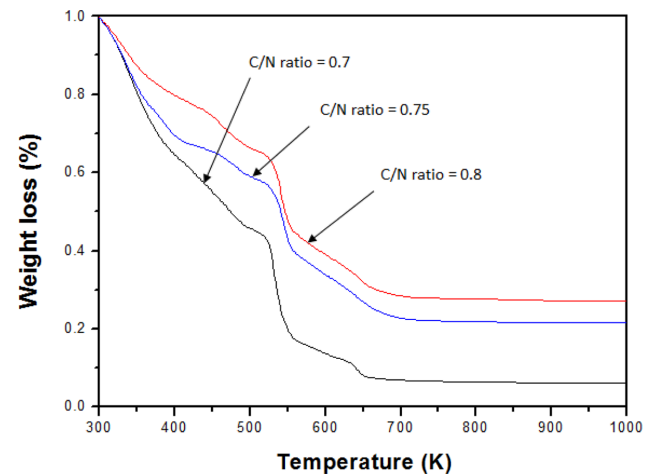


Fig. 1. Typical TGA curves at various C/N ratio (β=10 K/min).

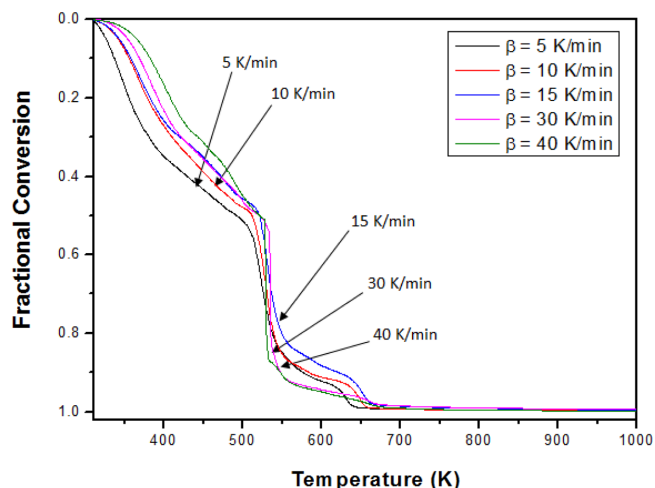
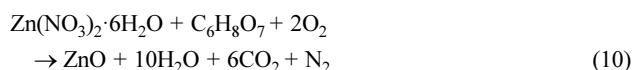


Fig. 2. Typical TGA curves at various heating rate (C/N=0.7).

이 거의 폭발적으로 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 이는 전구체에 포함된 Nitrate 성분과 Citrate 성분의 반응에 기인하는 것으로 해석할 수 있다[9-14]. 즉, Zn-nitrate 성분들은 산화그룹으로 작용하고 Citrate 성분들은 환원그룹으로 작용하면서 Nitrate 성분들이 반응의 촉매제 역할을 하고 Citrate 성분들은 연소연료의 역할을 하는 반응이 일어나 식 (10)과 같은 반응식을 예견할 수 있다[9-14].



C/N 비율이 0.7인 전구체를 사용하여 승온속도가 30 K/min인 경우에 TGA분석 후 생성된 입자의 XRD분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 TGA분석 과정의 비 등온 반응에 의해 생성된 입자는 ZnO 입자임을 알 수 있다. Fig. 4에 본 연구에서 합성된 ZnO 입자의 SEM image를 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 합성된 ZnO 입자는 구형형태를 나타내었으며 크기는 800~1000 nm 정도이었다.

ZnO 합성 반응에서 승온속도의 변화에 따른 반응 전환율의 변화 속도를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 승온속도가 5~40 K/min의 범위에서 모든 경우에 530 K부근에서 반응 전환율 변화 속도가 급격히 증가하며 최대값을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은

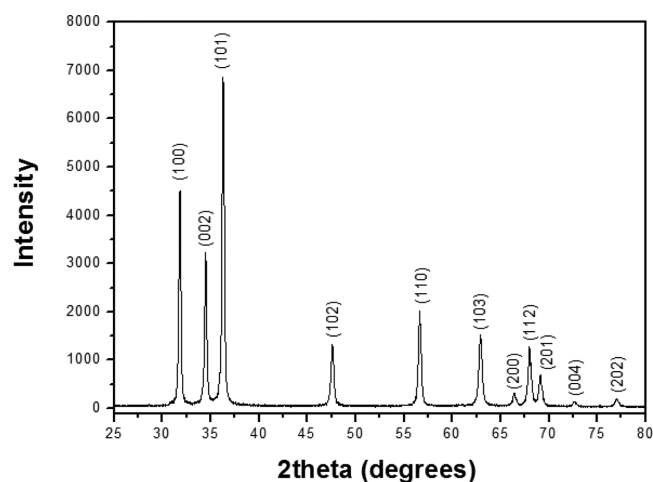


Fig. 3. XRD analysis of ZnO powder prepared by TGA ($\beta=30$ K/min, C/N=0.7).

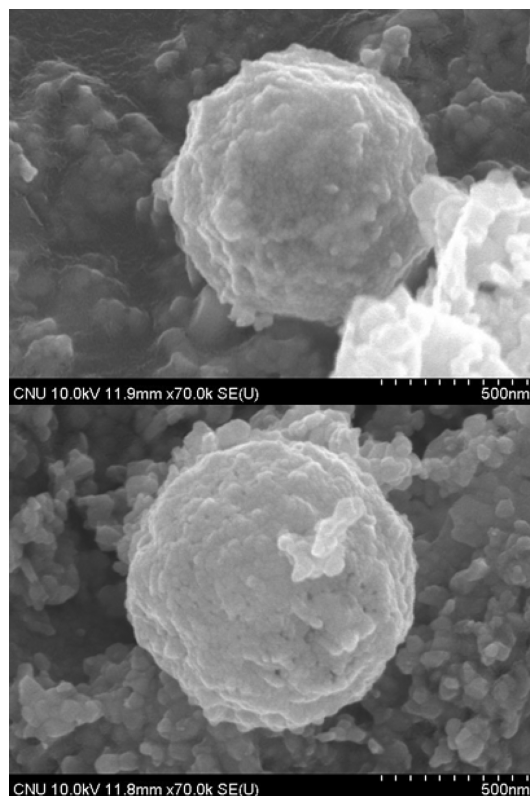


Fig. 4. SEM images of ZnO powder ($C_{Zn}=0.2$ mol/L, C/N=0.7).

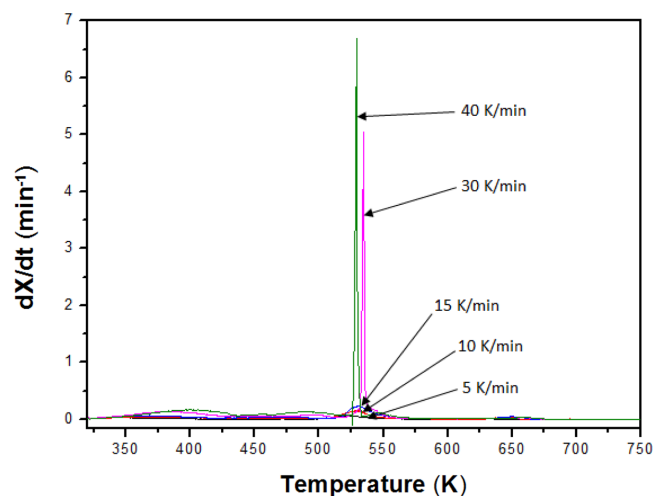


Fig. 5. Rate of conversion at various heating rate.

현상은 이 온도의 조건에서 반응이 거의 폭발적으로 일어나기 때문으로 해석할 수 있다.

한편, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 반응 전환율이 0.5 이상에서는 반응이 거의 폭발적으로 진행되므로, 전체반응의 율속단계는 반응 전환율이 0.5 이하라고 할 수 있다. 따라서 ZnO 입자 합성반응의 활성화 에너지를 반응 전환율이 0.5 이하에서 구하고자 하였다. ZnO 입자 합성반응의 활성화 에너지를 Friedman의 방법으로 Fig. 6에 의해 구하였다. Fig. 6로부터 반응이 진행되면서 각각의 반응 전환율에서 얻은 활성화 에너지 값을 Table 1에서 나타내었다. 또한, 이 반응의 활성화 에너지를 Ozawa-Flynn-Wall의 방법과 Vyazovkin의 방

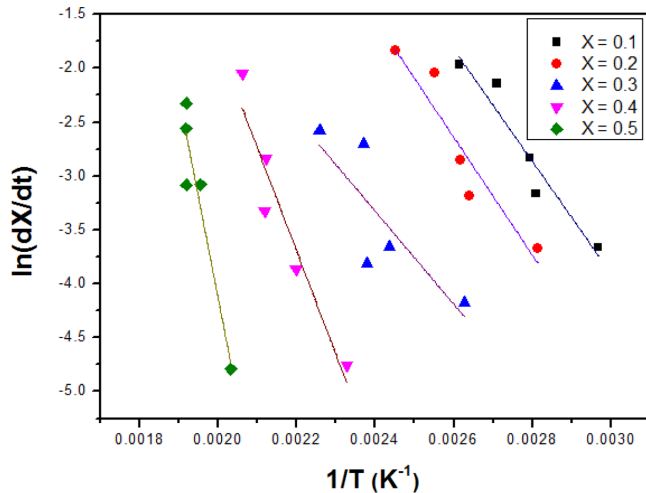


Fig. 6. Kinetic analysis at different conversion level by Friedman's method.

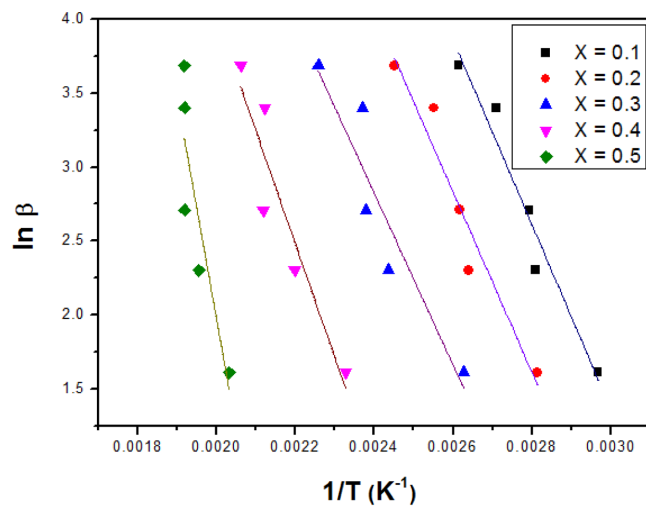


Fig. 7. Kinetic analysis at different conversion level by Ozawa-Flynn-Wall's method.

법을 각각 사용하여 구하고자 반응 전환율의 변화에 따라 $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ 와 $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ 의 상관성을 각각 Figs. 7과 8에 나타내었다 [20-22]. 이들 직선의 기울기로부터 각 반응 전환율의 단계에서 활성화 에너지를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 볼 수 있듯이 Friedman, Ozawa-Flynn-Wall 그리고 Vyazovkin의 3가지 방법에 의해 구한 활성화 에너지 값은 20%의 범위 내에서 서로 유사한 값을 나타내었다. Table 1에서 활성화 에너지

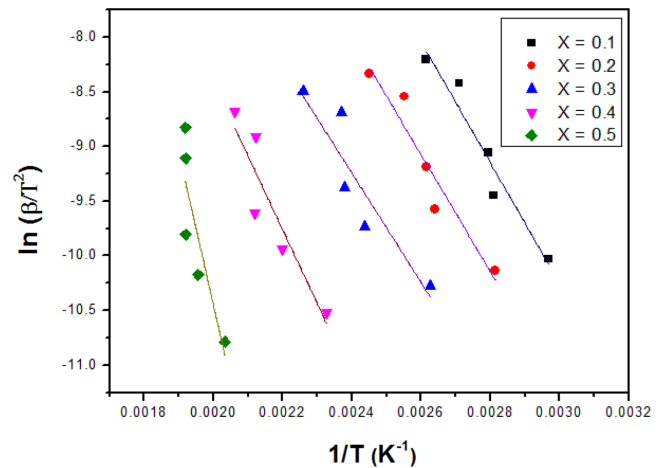


Fig. 8. Kinetic analysis at different conversion level by Vyazovkin's method.

값은 세 가지 방법에서 구한 모든 경우에 반응 전환율이 0.1~0.5의 범위에서 반응 전환율이 증가함에 따라 대체적으로 점점 증가하였다. 이는 반응의 초기에는 쉽게 반응이 일어나는 성분들의 반응이 진행되거나 반응이 전개되면서 점점 더 많은 열량이 필요함을 나타낸다고 할 수 있다. 또한, 반응 전환율이 0.5 정도가 되기 전까지는 폭발적인 빠른 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 반응 전환율이 0.1~0.3의 범위에서는 Friedman의 방법에 의해 구한 활성화 에너지 값이 Ozawa-Flynn-Wall의 방법과 Vyazovkin의 방법에서 구한 값들 보다 약간 작은 값을 나타내었으나, 반응 전환율이 0.4~0.5의 경우에는 Friedman의 방법에 의해 구한 활성화 에너지 값이 다른 두 방법에 의해 구한 값보다 큰 값을 나타내었다. 즉, Friedman의 방법에 의해 구한 활성화 에너지는 49.7의 편차를 보인 반면 Ozawa-Flynn-Wall의 방법에 의해 구한 값은 30.5, 그리고 Vyazovkin의 방법에 의해 구한 값은 31.3의 편차를 나타내어 Ozawa-Flynn-Wall의 방법이 가장 안정적인 값을 나타낸다고 판단하였다. 본 연구에서는 이를 3가지 방법으로 구한 활성화 에너지 값의 평균값인 46~130 (kJ/min)을 각 반응 전환율의 단계에서 활성화 에너지로 하였다.

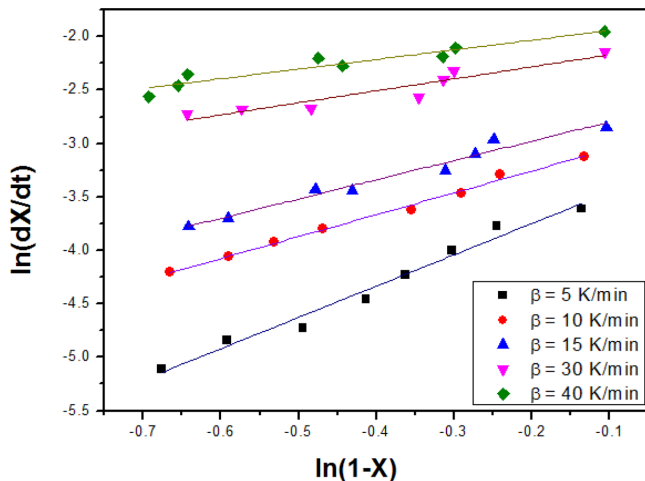
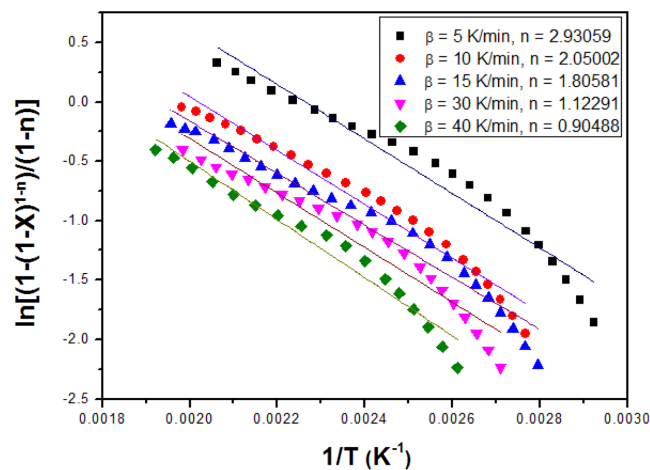
ZnO입자 합성의 반응차수는 Friedman의 방법을 사용하여 구하였다. 즉, 식 (2)를 재정리하여 Fig. 9과 같이 승온속도의 변화에 따라 $\ln(dX/dt)$ vs. $\ln(1-X)$ 의 plot을 얻어 이들 직선의 기울기로부터 승온속도의 변화에 따른 반응차수를 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 반응 전환율이 0.1~0.5 범위에서 반응차수는 승온속도가 5 K/min에서 40 K/min으로 증가함에 따라 2.9~0.9의 값을 나타내며 점점 감소하였다. 이는 반응기 내의 승온속도가 증가함에 따라 반응이 상대적으로 빨리 진행되어 반응 메커니즘

Table 1. Activation energy with the variation of conversion level

X	E(kJ/mol) by Friedman's method		E(kJ/mol) by Ozawa-Flynn-Wall's method		E(kJ/mol) by Vyazovkin's method		Average of 3 values (kJ/mol)
	E	R_c	E	R_c	E	R_c	
0.1	43.2443	0.964424	49.33216	0.976887	45.98025	0.970891	46.18557
0.2	45.43944	0.948807	48.23962	0.971497	44.41691	0.963206	46.03199
0.3	35.89266	0.824362	45.99521	0.94194	41.59704	0.923894	41.16164
0.4	79.74181	0.961383	60.59105	0.943447	56.14376	0.928702	65.49221
0.5	155.6682	0.955801	118.1462	0.862788	115.9421	0.847365	129.9188
Average	71.99728		64.46085		60.81601		65.75805
SD	49.74032		30.53718		31.30142		37.19297

Table 2. Reaction order and frequency factor of reaction rate with the variation of heating rate obtained by means of Friedman's and Ozawa-Flynn-Wall's methods, respectively

β	X = 0.1 ~ 0.5			
	n	R_c	A(min ⁻¹)	R_c
5	2.93059	0.989789	84.9615	0.976292
10	2.05002	0.997434	94.2219	0.984966
15	1.80581	0.984974	101.5582	0.980049
30	1.12291	0.947140	204.8143	0.970241
40	0.90488	0.955784	287.4144	0.980881
Average	1.76284			

**Fig. 9.** Kinetic analysis for obtaining reaction order by Friedman's method (X=0.1~0.5).**Fig. 10.** Kinetic analysis for obtaining Frequency factor of reaction rate by Ozawa-Flynn-Wall method (X=0.1~0.5).

이 상대적으로 단순해졌다는 것을 나타낸다고 할 수 있다[16-20]. 본 연구의 조건에서 ZnO 입자 합성 반응의 평균 반응차수는 Table 2에서 볼 수 있듯이 반응의 율속단계인 반응 전환율이 0.1~0.5의 범위에서 1.76정도로 나타났다.

반응기 내부 승온속도의 변화에 따라 반응속도의 빈도인자(frequency factor)를 구하고자 Friedman의 방법으로 구한 반응차수를 이용하여 Ozawa-Flynn-Wall의 방법을 사용하였다. 즉, Fig. 10를 사용하여 반응속도의 빈도인자를 얻었으며 그 결과는 Table 2에 나

타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 반응 전환율이 0.1~0.5의 범위에서 반응기 내부의 승온속도가 증가함에 따라 ZnO 입자 합성 반응속도의 빈도인자는 85~287 (min⁻¹)의 범위를 나타내었으며, 승온속도의 증가에 따라 최대 387% 정도까지 증가해감을 알 수 있다. 이는 승온속도가 증가함에 따라 반응속도가 점점 더 증가함을 나타낸다고 할 수 있다.

4. 결 론

Nitrate-citrate 혼합 전구체를 사용하여 ZnO 입자 합성을 위한 자체진행반응(Self-propagating)의 특성을 분석한 결과, 합성반응의 전반부인 반응 전환율이 0.1~0.5인 범위가 전체반응의 율속단계로 나타났다. 이 반응의 후반부는 반응이 폭발적으로 매우 빠르게 진행되어 전형적인 자체진행반응의 특성을 나타내었다. Friedman, Ozawa-Flynn-Wall 그리고 Vyazovkin의 방법 등 3가지 방법에 의해 해석된 반응의 율속단계인 전반부의 반응과정에서 활성화 에너지는 46~130 (kJ/min)의 범위였으며, 3가지 분석 방법 중 Ozawa-Flynn-Wall의 방법에 의한 해석이 가장 안정적인 값을 나타내었다. Friedman의 방법에 의해 구한 반응 전반부의 반응차수는 승온속도가 증가함에 따라 2.9~0.9의 범위에서 점점 감소하는 값을 나타내었다. Friedman의 방법과 Ozawa-Flynn-Wall의 방법을 사용한 ZnO 입자의 합성반응의 전반부에서 반응속도의 빈도인자(frequency factor)는 85~287 (min⁻¹)의 범위에서 승온속도가 증가함에 따라 점점 증가하는 값을 나타내었다.

사용기호

- A : Frequency factor of reaction rate constant [min⁻¹]
- E : Activation energy [kJ/min]
- f(X) : Function of conversion rate, (1-X)ⁿ
- k(T) : Arrhenius equation, Aexp(-E/RT)
- n : Reaction order
- R : Gas constant [8.314 J/mol·K]
- R_c : Correlation coefficient
- t : Reaction time
- T : Reaction temperature [K]
- X : Conversion rate

그리스 문자

- β : Heating rate [K/min]

감 사

본 연구는 한국연구재단의 연구비지원(NRF-2013R1A1A2059124)으로 수행되었으며 귀 재단에 감사드립니다.

References

- Roy, T. K., Sanyal, D., Bhowmick, D. and Chakrabarti, A., "Temperature Dependent Resistivity Study on Zinc Oxide and the Role of Defects," *Mater. Sci. semiconductor Proc.*, **16**, 332-336(2013).
- Lee, S. H., Yang, S. W., Lim, D. H., Yoo, D. J., Lee, C. K., Kang, G. M. and Kang, Y., "Characteristics of Continuous Preparation of ZnO Powder in a Micro Drop/bubble Fluidized Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 597-602(2015).
- Liu, S. Z., Zhang, Y. C., Wang, T. X. and Yang, F. X., "Green Synthesis of Hollow-nanostructured ZnO₂ and ZnO," *Mater. Lett.*, **71**, 154-156(2012).
- Zeng, Y., Qiao, L., Bing, Y., Wen, M., Zou, B., Zheng, W., Zhang, T. and Zou, G., "Development of Microstructure CO Sensor Based on Hierarchically Porous ZnO Nanosheet Thin Films," *Sensors & Actuators B : Chem.*, **173**, 897-902(2012).
- Chaudhari, S. P., Bodade, A. B. and Chaudhari, G. N., "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Recital of Nest-like Zinc Oxide Photocatalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 2001-2006(2013).
- Thongrom, B., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S. and Baltrusaitis, T., "Photocatalytic Degradation of Dye by Ag/ZnO Prepared by Reduction of Tollen's Reagent and the Ecotoxicity of Degraded Products," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 587-592(2014).
- Yu, H. F. and Chou, H. Y., "Preparation and Characterization of Dispersive Carbon-coupling ZnO Photocatalysts," *Powder Technol.*, **233**, 201-207(2013).
- Lu, C. H., Lai, Y. C. and Kale, R. B., "Influence of Alkaline Sources on the Structural and Morphological Properties of Hydrothermally Derived Zinc Oxide Powders," *J. Alloys and Comp.*, **477**, 523-528(2009).
- Chakraborty, A., Devi, P. S. and Maiti, H. S., "Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0≤x≤0.6) Powder by Autoignition of Carboxylate-nitrate Gels," *Mater. Lett.*, **20**, 63-69(1994).
- Chakraborty, A., Devi, P. S., Roy, S. and Maiti, H. S., "Low-temperature Synthesis of Ultrafine La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃ Powder by An Autoignition Process," *J. Mater. Res.*, **9**, 986-991(1994).
- Chakraborty, A., Devi, P. S. and Maiti, H. S., "Low Temperature Synthesis and Some Physical Properties of Barium-substituted Lanthanum Manganite (La_{1-x}Ba_xMnO₃)," *J. Mater. Res.*, **10**, 918-924(1995).
- Bell, R. J., Millar, G. J. and Drennan, J., "Influence of Synthesis Route on the Catalytic Properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃," *Solid State Ionics*, **131**, 211-220(2000).
- Blank, D. H. A., Kruidhof, H. and Flokstra, J., "Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-δ} by Citrate Synthesis and Pyrolysis," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 226-227(1988).
- Mancic, L., Milosevic, O., Marinkovic, B., Lopez, S. and Rizzo, F., "Rapid Formation of High T_c Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System," *Physica C: Superconductivity*, **341-348**, 503-504(2000).
- Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *J. Poly. Sci.: Part C*, **6**, 183-195(1964).
- Kim, S. J., Lee, C. G., Song, P. S., Yun, J. S., Kang, Y., Kim, J. S. and Choi, M. J., "Characteristics of Pyrolysis and Combustion Reaction of Waste Polystyrene," *J. Korean Ing. Eng. Chem.*, **14**, 634-640(2003).
- Pielichowski, K., "Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Polyaniline," *Solid State Ionics*, **104**, 123-132(1997).
- Music, S., Dragecic, S. and Ivanda, M., "Kinetics of Thermal Degradation in Non-isothermal Conditions of Some Phosphorus-containing Polyesters and Polyesterimides," *European Poly. J.*, **43**, 980-988(2007).
- Kim, U. Y., Son, S. M., Kang, S. H., Kang, Y., Kim, S. D. and Jung, H., "Characteristics of Stream Gasification and Combustion of Naphtha Tar Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 604-610(2007).
- Vyazovkin, S. and Wight, C. A., "Isothermal and Non-isothermal Kinetics of Thermally Stimulated Reactions of Solids," *Int'l. Rev. Phy. Chem.*, **17**, 407-433(1998).
- Vyazovkin, S. and Wight, C. A., "Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data," *Thermochimica Acta*, **340-341**, 53-68(1999).
- Park, S. W. and Jang, C. H., "Assessment of Combustion Characteristics of Carbonized Sludge Using Non-isothermal Thermogravimetric Analysis," *J. Korea Society of Waste Management.*, **27**, 422-430(2010).