

LaMnO₃ 비등온 합성반응의 열적특성

전종설 · 이정훈 · 윤창혁 · 유동준 · 임대호 · 강 용[†]

충남대학교 화학공학과
34134 대전시 유성구 대학로 99
(2016년 1월 5일 접수, 2016년 1월 20일 수정본 접수, 2016년 1월 22일 채택)

Thermal Characteristics of LaMnO₃ Non-isothermal Synthesis Reaction

Jong Seol Jeon, Jung Hun Lee, Chang Hyeok Yoon, Dong Jun Yoo, Dae Ho Lim and Yong Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 5 January 2016; Received in revised form 20 January 2016; accepted 22 January 2016)

요 약

비등온의 열중량분석기(TGA)에 의해 nitrate-citrate 혼합물의 전구체로부터 LaMnO₃ 합성반응의 열적특성과 반응특성을 고찰하였다. TGA의 승온속도는 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 K/min으로 조정하였다. LaMnO₃ 합성반응은 승온속도의 변화에 따라 450~600 K (X=0.4~0.7)에서 빠르게 진행되었다. LaMnO₃ 합성반응의 활성화에너지는 Friedman, Ozawa-Flynn-Wall 그리고 Vyazovkin의 방법으로 해석하였는데, 반응전환율의 변화에 따라 23~243 kJ/g-mol 범위 값을 나타내었다. 반응차수는 승온속도와 반응전환율이 증가함에 따라 감소하였다. 반응차수의 평균값은 반응전환율이 0.1~0.3의 범위인 반응초기에는 4.5이었으며, 반응전환율이 0.7~0.9 범위인 반응의 중결 부분에서는 1.87이었다. 반응속도의 빈도인자는 승온속도와 반응전환율의 증가에 따라 점차 증가하였다. 반응속도의 빈도인자(frequency factor)는 반응전환율이 0.1~0.3인 경우에는 205.6 (min⁻¹)이었으며 반응전환율이 0.7~0.9인 경우에는 475.2 (min⁻¹)이었다.

Abstract – Thermal Characteristics and kinetic parameters of LaMnO₃ synthesis reaction were investigated by means of TGA (Thermogravimetric analysis) at non-isothermal heating conditions (5.0, 10.0, 15.0 and 20.0 K/min). The reaction was occurred rapidly at 450~600K (X=0.4~0.7) depending on the heating rate. Activation energy for the synthesis of LaMnO₃ from the precursor, which was determined by different method such as Friedman, Ozawa-Flynn-Wall and Vyazovkin methods, was in the range of 23~243 kJ/g-mol depending on the fractional conversion level and estimation method. The reaction order decreased with increasing heating rate and fractional conversion level. The average reaction order was 4.50 in case of X=0.1~0.3, while it was 1.87 in case of X=0.7~0.9, respectively. The value of frequency factor of reaction rate increased with increasing heating rate and fractional conversion level. The average value of frequency factor was 205.6 (min⁻¹) when X=0.1~0.3, while it was 475.2 (min⁻¹) when X=0.7~0.9, respectively.

Key words: Thermogravimetric analysis, LaMnO₃, Synthesis, Kinetics, Self-progating reaction

1. 서 론

LaMnO₃는 ABO₃ 형태의 전형적인 Perovskite 구조이기 때문에 A와 B의 영역에 연결고리가 많아서 다양한 종류의 이온들을 도핑(doping)하거나 치환이 가능하므로 독특한 특성적인 반응성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다[1,2]. LaMnO₃를 기본물질로 하여 A나 B의 영역이 일부 치환된 산화물들은 우수한 전기전도성과 자성을 나타낼 뿐만 아니라 효과적인 촉매의 특성도 나타내므로 이들 산

화물들의 개발에 대한 연구는 꾸준히 진행되어왔다[3-9]. 이러한 연구들 중 Sr, Ba, Ca등 알칼리토금속들을 이용하여 Perovskite 구조의 A영역인 La를 일부 치환한 물질들은 고체 산화연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)의 전극재료로 우수한 성능을 나타내므로 이에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다[1,2,8,9]. LaMnO₃의 우수한 전기전도성과 자성을 극대화하기 위해서 변형된 LaMnO₃의 표면에서 기체성분이나 휘발 성분들 또는 특정 화학 물질들과의 반응이 일어나게 한다면 이들 성분이나 이온들을 감지하게 할 수 있으므로 이러한 현상을 활용하면 화학센서의 개발이 가능하다고 사료된다.

다양한 반응이 가능한 LaMnO₃와 La_{1-x}Sr_xMnO₃등의 합성을 위해 효과적인 방법으로 자동발화(auto-ignition)의 방법이 보고되고 있는데[3-5,10,11], 이 방법은 LaMnO₃의 합성과정에 발열반응을 유도하여 반응과정에서 발생하는 열량에 의해 자동발화가 가능하게 한다

[†]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.

는 특성을 활용하고 있다. 즉, LaMnO₃를 합성하기 위한 전구체에 발열반응을 유도할 수 있는 Citrate와 Nitrate를 혼합하여 합성반응의 전구체 물질의 자동발열을 유도하는 방법을 사용하고 있다[10, 11]. 이러한 방법은 LaMnO₃를 합성하는데 매우 효과적인 방법이나 합성 반응의 속도, 반응차수, 반응속도정수, 활성화 에너지 등 반응의 특성에 대한 정보는 현재까지 매우 미흡한 실정이다. 이와 같은 반응의 특성에 대한 정보는 반응의 최적화 조건설정 및 반응기의 설계 등에 기본 자료로 매우 중요하게 활용될 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 La-nitrate와 Mn-nitrate를 출발물질로 하고 Citric acid를 첨가물질로 하여 LaMnO₃를 합성하는 반응의 반응차수, 반응속도정수의 빈도인자(frequency factor) 및 활성화 에너지 등 반응특성을 비등온 열중량분석(Thermogravimetric Analysis)에 의해 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 LaMnO₃ 합성을 위해 사용한 출발물질은 Lanthanum (III) nitrate hexa-hydrate (Aldrich, 99%)와 Manganese (II) nitrate hydrate (Aldrich, 98%) 이었으며 Citric acid (Aldrich, 99%)를 첨가제로 사용하였다. 1.0 M La 수용액과 1.0 M Mn 수용액을 70 °C의 일정온도로 가열되는 마그네틱 교반기를 사용하여 연속교반하면서 Citric acid를 2.56 g 첨가하였다. 이때 수용액상에 존재하는 Citrate 성분과 Nitrate 성분의 비(C/N ratio)를 0.8로 조정하였다. 혼합수용액 전구체는 70 °C로 유지하여 교반하면서 수분을 증발시켰으며, 침전물이 생기는 것을 방지하기 위하여 5%의 묽은 질산 수용액을 첨가하였다. 혼합액 전구체는 습기가 제거되면서 점도가 큰 졸로 변화하였으며 색이 투명한 색에서 점점 짙은 갈색으로 변화하였다. 혼합물은 공기 중에서의 표면반응을 방지하기 위하여 80 °C의 건조기에 넣어 3시간 건조하였다.

합성 반응의 특성 분석을 위하여 TGA (Thermo Gravimetric Analyzer) 분석을 수행하였다. TGA 분석에서 승온속도를 5.0, 10.0, 15.0과 20.0 K/min의 4가지로 각각 변화시켰는데, 상온에서 1200 K까지 가열하면서 변화특성을 분석하여 전체 반응의 특성을 고찰하였다. TGA 분석에 사용한 기체는 공기를 사용하였으며 공기유속은 50 ml/min이었다.

전구체로부터 LaMnO₃입자가 합성되는 화학반응의 특성을 해석하고자 반응의 속도는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 비등온 열중량분석기 내부에서 반응이 진행됨에 따라 반응시간에 따른 시료의 무게변화 데이터를 이용하여 반응의 전환율변화인 dX/dt 를 식 (2)와 같이 얻을 수 있으므로, 식 (1), (2)로부터 얻는 식 (3)을 이용하여 Friedman의 방법에 의해 활성화 에너지(E)와 반응차수(n)를 각각 구하였다.

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

$$\frac{dX}{dt} = A \exp(-E/RT)f(X) \quad (2)$$

즉, $\ln(dX/dt)$ 와 $(1/T)$ 의 plot에서 활성화 에너지를 구하였고, $\ln(dX/dt)$ 와 $\ln(1-X)$ plot의 기울기로부터 반응차수를 구하였다[12-14]. 식 (2)에서 일정한 승온속도(β)로 상승되는 비 등온 반응일 경우 반응 전환율은 반응온도의 변화에 따라 나타나므로 반응속도를 반응온도의 함수로 나타내면 식 (3)과 같이 쓸 수 있다. 식 (3)에서 β 는 (dT/dt) 를

나타낸다. 식 (3)을 온도 T_0 의 $X=0$ 에서 반응온도가 T 일 때의 반응 전환율인 X 까지 적분하면 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp(-E/RT)f(X) \quad (3)$$

$$\int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT)dT = g(X) \quad (4)$$

따라서 식 (3)과 (4)를 이용하여 Ozawa-Flynn-Wall 방법에 의해 Doyle의 근사법을 사용하여 활성화 에너지와 반응속도정수의 빈도인자를 각각 식(5), (6)에 의해 구하였다[14-16].

$$\ln(\beta) = \ln[AE/Rg(X)] - 5.331 - 1.052E/RT \quad (5)$$

$$g(X) = \ln \left[\frac{1 - (1-X)^{1-n}}{1-n} \right], (n \neq 1) \quad (6)$$

한편, 식 (4)에서 $E/2RT \gg 1$ 인 경우에는 식 (7)과 같이 쓸 수 있으므로 Vyazovkin의 방법[17-19]에 의해 식 (8)을 사용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\int_{T_0}^T \exp(E/RT)dT \cong \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (7)$$

$$\ln(\beta/T^2) = \ln \left[\frac{AE}{Eg(X)} \right] - E/RT \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

LaMnO₃ 합성반응특성 분석을 위해 사용한 Nitrate-citrate가 혼합된 전구체를 건조후 비등온 열중량 분석기(TGA)에 의해 분석하였는데, 비등온 열중량 분석에서 승온속도의 변화가 반응전환율과 온도와의 관계에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 LaMnO₃ 합성반응은 450~600 K의 온도 범위에서 급격히 진행되는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 1의 전체 반응전환율의 변화에서 반응의

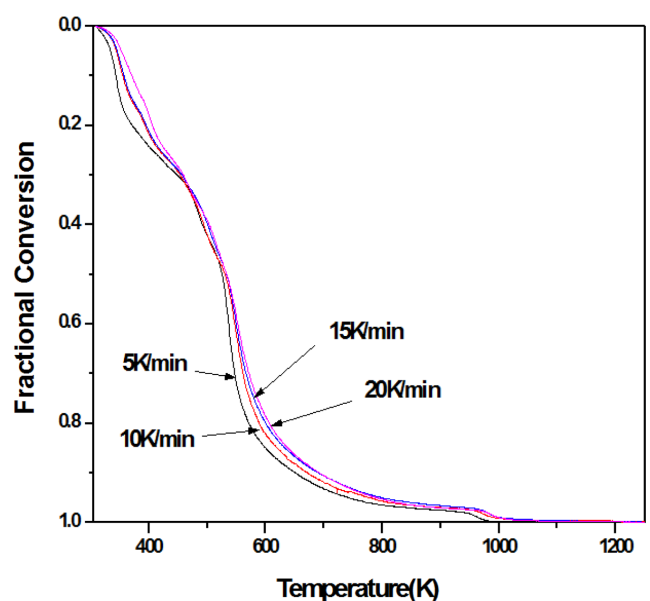


Fig. 1. Typical TGA curves for preparation of LaMnO₃ with different heating rate.

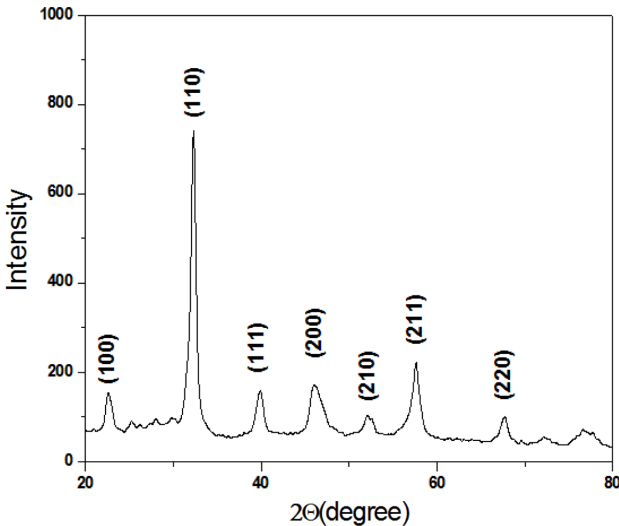


Fig. 2. XRD analysis of LaMnO₃ by means of TGA.

초기(X=0~0.3)와 반응의 중간 부분(X=0.3~0.7) 그리고 반응의 종결 부분(X=0.7~1.0)이 확연히 다르게 구분되었다. 특히 반응의 중간부분인 X=0.3~0.7 영역에서는 반응이 매우 급격히 진행되므로 반응의 초기와 종결부분이 전체반응의 속도를 결정하는 영역으로 판단하여 반응의 초기부분과 종결부분의 경우에 대해 반응특성을 고찰하였다.

Nitrate-citrate가 혼합된 LaMnO₃ 전구체 sol로부터 비등온 열중량 분석기(TGA)에 의해 합성된 LaMnO₃ 입자를 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 열중량분석기에 의해 생성된 입자는 LaMnO₃ 입자임을 알 수 있다[1,2]. LaMnO₃의 비등온 합성반응에서 승온속도를 변화시켰을 경우의 전환율의 변화속도를 온도의 증가에 따라 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 비등온 반응의 전환율이 최대값을 나타내는 온도는 승온속도가 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 K/min로 증가함에 따라 각각 536 K, 545 K, 547 K 및 549 K로 점점 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 반응전환율(dX/dt)의 최대값도 승온속도가 증가함에 따라 점점 더 증가하였

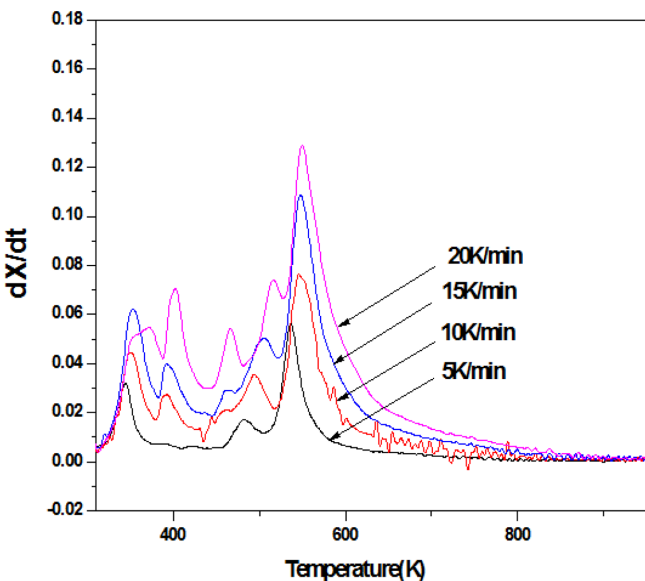


Fig. 3. Rate of conversion for preparation of LaMnO₃ with different heating rate.

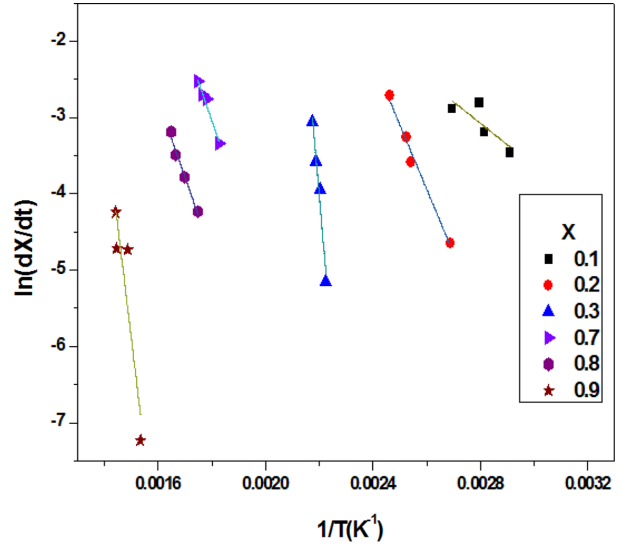


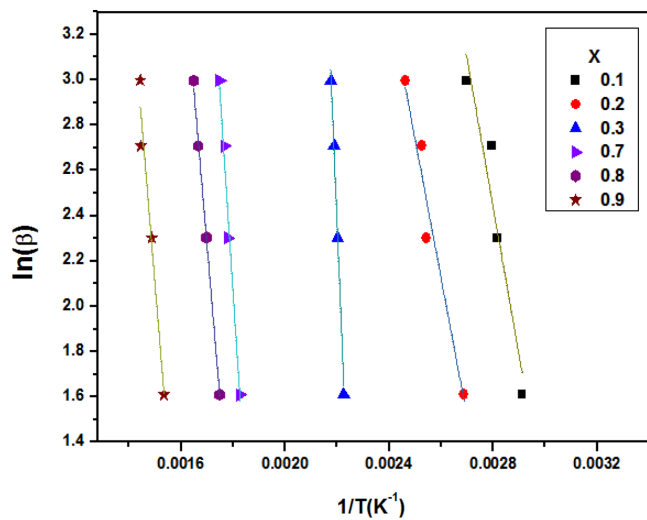
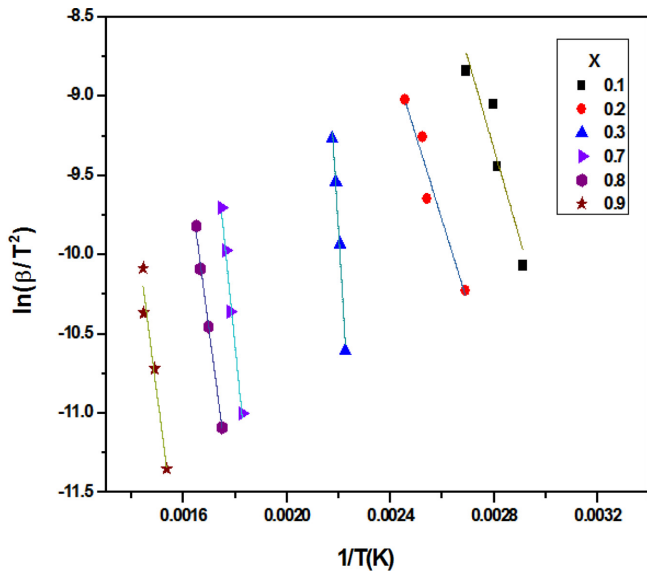
Fig. 4. Kinetic analysis for preparation of LaMnO₃ by using Friedman's Method.

다. 이는 비등온 반응기의 승온속도가 증가함에 따라 전구체 반응성의 반응성이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다[13-15]. 한편, Fig. 3에서 반응전환율의 속도가 반응온도의 변화에 따라 극대값을 나타내는 peak가 4~5개 나타나는 것으로부터 LaMnO₃ 합성반응에서 몇 가지의 걸보기 반응이 존재함을 알 수 있다. 이는 Precursor에 포함된 La와 Mn화합물의 분해와 합성반응뿐만 아니라 Nitrate성분과 Citrate성분의 연소반응에 기인된다고 해석할 수 있다[10,11].

LaMnO₃ 합성반응의 활성화 에너지는 Friedman의 방법, Ozawa-Flynn-Wall 방법 그리고 Vyazovkin의 방법들이 효과적으로 비등온 반응의 해석에 잘 적용되므로[12-19] 본 연구에서도 활성화에너지를 구하고자 Friedman의 방법을 사용하였다. 즉, 비등온 합성과정을 Friedman의 방법에 의해 해석하기 위해 식 (2)에 의해 plot하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 각각의 반응전환율에 대하여 반응전환율 변화속도를 승온속도를 매개변수로 하여 나타낸 것인데 이 방법에 의하면 비등온 화학반응의 각 반응전환율의 단계에서 활성화 에너지를 매우 효과적으로 구할 수 있는 장점이 있다고 알려져 있다[12-14]. Fig. 4에서 반응전환율의 변화에 따른 각 직선의 기울기로부터 얻은 활성화 에너지를 Table 1에 나타내었다. 한편, Ozawa-Flynn-Wall 방법에 의해 LaMnO₃ 합성반응의 활성화 에너지를 구하고자 비등온 조건에서의 실험결과를 식 (5)을 사용하여 Plot하여 Fig. 5를 얻었다. Fig. 5로부터 얻은 각 반응전환율 단계에서의 활성화 에너지 값을 Table 1에 나타내었다. 또한 LaMnO₃ 합성반응의 활성화 에너지를 Vyazovkin의 방법에 의해 구하고자 실험결과를 식 (8)에 의해 Plot하여 Fig. 6을 얻었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 ln(B/T²) vs. (1/T)의 plot은 모든 경우에 거의 직선으로 나타났다. 이들 직선의 기울기를 구하여 각 조건에서의 활성화 에너지를 얻어서 Table 1에 다른 방법에 의해 구한 값들과 비교하여 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이, LaMnO₃ 합성반응의 반응전환율의 변화에 따라 각 방법에 의해 얻은 활성화 에너지값의 비교에서, Friedman의 방법에 의해 구한 값은 Ozawa-Flynn-Wall의 방법과 Vyazovkin의 방법에 의해 구한 값에 비하여 다소 큰 편차를 보였다. 그러나 Ozawa-Flynn-Wall의 방법에 의해 구한 값과 Vyazovkin의 방법에 의해 구한 값은 7.9의 편차범위

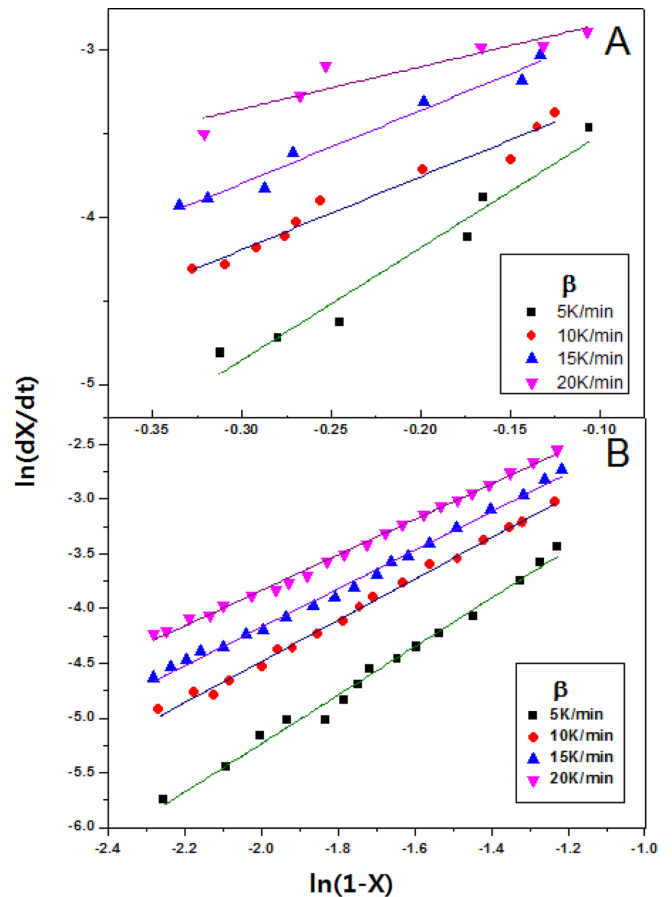
Table 1. Activation energy for preparation of LaMnO₃ obtained by using Friedman's, Ozawa- Flynn-Wall's and Vyazovkin's Methods, respectively

Fractional conversion (X)	Activation Energy (kJ/g-mol)						Deviation Standard deviation bet'n (B) & (C)
	Friedman's Method (A)		Ozawa-Flynn-Wall's Method (B)		Vyazovkin's Method (C)		
	Activation Energy	Correlation coefficient	Activation Energy	Correlation coefficient	Activation Energy	Correlation coefficient	
0.1	23.367	0.82205	51.75	0.95622	47.18	0.93390	3.23
0.2	70.066	0.99315	48.45	0.97890	43.87	0.97242	3.24
0.3	337.97	0.99878	218.60	0.99363	222.41	0.99390	2.69
0.7	84.71	0.99544	138.17	0.98598	135.20	0.98953	2.10
0.8	82.86	0.98210	107.42	0.99378	103.22	0.99334	2.97
0.9	242.48	0.89871	115.67	0.99131	104.50	0.98913	7.90

**Fig. 5.** Kinetic analysis for preparation of LaMnO₃ by using Ozawa-Flynn-Wall's Method.**Fig. 6.** Kinetic analysis for preparation of LaMnO₃ by using Vyazovkin's Method.

내에서 유사한 값을 나타내었다.

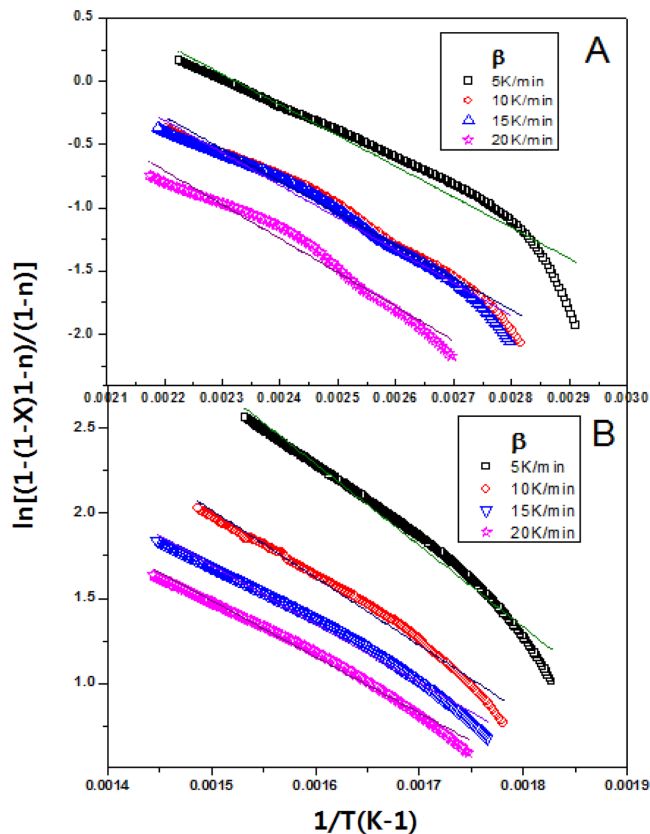
LaMnO₃ 합성반응의 반응차수를 구하기 위하여 Friedman의 방법을 사용하였다. 즉, 식 (2)에 의해 반응전환율의 변화속도 $\ln(dX/dt)$ 를

**Fig. 7.** Plot of Friedman's Method to obtain reaction order for preparation of LaMnO₃ (A: X=0.1~0.3; B: X=0.7~0.9).

$\ln(1-X)$ 의 변화에 대해 승온속도를 매개변수로 하여 plot하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 반응전환율이 낮은 범위($X=0.1\sim 0.3$)의 경우와 높은 범위($X=0.7\sim 0.9$)의 경우에 대한 반응차수만을 고려하였다. 이는 반응전환율이 중간부분인 경우는 반응이 매우 빠르게 진행되었기 때문이었다. Fig. 7에 의해 구한 반응차수는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 Friedman의 방법에 의해 구한 LaMnO₃ 합성반응의 반응차수는 승온속도가 증가함에 따라 점점 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 반응의 초기보다는 반응의 종결부분에서 반응차수는 감소되는 것으로 나타났다. 즉, 반응초기인 반응전환율이 0.1~0.3의 범위에서는 승온속도의 변화에 따라 반응차수의 평균값이 4.50정도 이었으나 반응의 종결부분인 $X=0.7\sim 0.9$ 의 범위에서는 반응차수의 평균값이 1.87정도로 나타났다. 이는 반응이 진행됨에 따

Table 2. Reaction order(n) and frequency factor of reaction rate(A) for preparation of LaMnO₃ obtained by using Friedman's Method and Ozawa-Flynn-Wall's Method, respectively

β	X=0.1~0.3			X=0.7~0.9		
	n	R _c	A [min ⁻¹]	n	R _c	A [min ⁻¹]
5	6.72259	0.97850	120.2	2.22131	0.99524	870.9
10	4.37527	0.98299	166.8	1.88709	0.99781	676.1
15	4.36772	0.98869	254.9	1.76318	0.99765	391.1
20	2.52432	0.93806	280.5	1.62351	0.99820	352.5
Average	4.49748		205.6	1.87377		475.2

**Fig. 8.** Plot of Ozawa-Flynn-Wall's Method to obtain frequency factor of reaction rate (A: X=0.1~0.3; B: X=0.7~0.9).

라 전구체에 남아있는 반응물들의 농도가 감소하므로 반응속도의 반응물 농도에 대한 의존도가 점점 감소하기 때문에 해석할 수 있다.

한편, Fig. 7로부터 얻은 반응차수를 이용하여 Ozawa-Flynn-Wall의 방법을 적용하면 식 (5)와 (6)에 의해 Fig. 8의 상관성을 나타낼 수 있다. Fig. 8로부터 Ozawa-Flynn-Wall의 방법에 의한 반응속도의 빈도인자를 구할 수 있었다. 이렇게 구한 반응속도의 빈도인자를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 LaMnO₃ 합성반응의 반응속도 빈도인자는 반응초기나 종결부분이나 모두 승온속도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 반응초기인 반응전환율이 0.1~0.3인 경우에는 205.6 (min⁻¹)의 평균값을 나타내었으나, 반응의 종결부분인 반응전환율이 0.7~0.9인 경우는 475.2 (min⁻¹)의 평균값을 나타내었다.

4. 결 론

Friedman, Ozawa-Flynn-Wall 그리고 Vyazovkin의 방법을 사용하

여 비등온 열중량분석기에 의해 분석된 LaMnO₃ 합성반응의 열적 특성과 반응기구를 고찰한 결과 활성화 에너지, 반응차수 그리고 반응속도의 빈도인자를 얻을 수 있었다. 승온속도의 변화에 따른 LaMnO₃ 합성반응은 전구체를 Nitrate-citrate 혼합물을 사용함으로써 자체진행반응의 특성을 나타냄을 확인할 수 있었으며 반응의 초기와 종결부분에 대한 반응특성을 분석하였다. 본 연구의 결과 LaMnO₃ 합성반응의 활성화 에너지는 23~243 kJ/g-mol을 나타내었으며 반응차수는 1.87~4.50의 범위에서 승온속도와 반응전환율이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 반응속도의 빈도인자는 205.6~475.2 (min⁻¹)의 범위에서 승온속도와 반응전환율이 증가함에 따라 점점 증가하였다.

사용기호

- A : Frequency factor of reaction rate constant [min⁻¹]
 E : Activation energy [kJ/min]
 f(X) : Function of conversion rate, (1-X)ⁿ
 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 연구비 지원(NRF-2013R1A1A2059124)으로 수행되었으며 귀 재단에 감사드립니다.

References

1. Badwal, S. P. S. and Foger, K., "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review," *Ceramics Int'l.* **22**, 257-265(1996).
2. Jiang, S. P., "Issues on Development of (La, Sr)MnO₃ Cathode for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power. Sour.*, **124**, 309-402(2003).
3. Mancic, L., Milosevic, O., Marinkovic, B., Loper S. and Riggo, F., "Rapid Formation of High T_c Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System," *Physica C* **341-348**, 503-504(2000).
4. Chakraborty, A., Devi, P. S. and Maiti, H. S., "Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) Powder by Auto Ignition of Carbox-

- ylate-nitrate Gels;” *Mater. Lett.*, **20**, 63-69(1994).
5. 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**, 986-989(1994).
 6. Kumar, A., Devi, P. S., Sharma, A. D. and Maiti, H. S., “A Novel Spray-pyrolysis Technique to Produce Nanocrystalline Lanthanum Strontium Manganite Powder;” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 971-973(2003).
 7. Licci, F., Turilli, G., Ferro, P. and Ciccaroul, A., “Low Temperature Synthesis and Properties of LaMnO₃±d and La_{0.67}R_{0.33}MnO₃±d (R=Ca, Sr, Ba) from Citrate Precursors;” *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 413-419(2003).
 8. Wen, T. L., Wang, D. Chem, M., Tu, H., Lu, Z., Zhang, Z., Nil, H. and Hwang, W., “Material Research for Planar SOFC Stack;” *Solid State Ionics*, **148**, 513-519(2002).
 9. Ji, J. S., Kim, C. H., Kang, Y. and Sin, K. S., “(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃/Yttria A Study on the High Temperature Steam Electrolysis Using Stabilized Zirconia Composite Electrodes;” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 627-631(2005).
 10. 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).
 11. 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).
 12. 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).
 13. 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).
 14. Pielichowski, K., “Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Polyaniline;” *Solid State Ionics*, **104**, 123-132(1997).
 15. Music, S., Dragcevic, 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).
 16. 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).
 17. 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).
 18. 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).
 19. 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).