

수열합성 공정 변화에 따른 ZnS 나노분말의 구조 특성과 소결체의 광학적 특성

여서영, 권태형, 김창일, 윤지선, 정영훈, 홍연우, 조정호, 백종후^a

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

Structural Properties of ZnS Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis Process Conditions and Optical Properties of Ceramic

Seo-Yeong Yeo, Tae-Hyeong Kwon, Chang-Il Kim, Ji-Sun Yun, Young-Hun Jeong, Youn-Woo Hong,
Jeong-Ho Cho, and Jong-Hoo Paik^a

Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received February 1, 2018; Revised March 7, 2018; Accepted March 19, 2018)

Abstract: In this paper, the ZnS nanoparticles were synthesized according to the process conditions of hydrothermal synthesis. When the molar ratio of Zn to S was 1:1.2, it was confirmed that it had a cubic single phase and a high crystal phase. After the molar ratio is fixed, hydrothermal synthesis was conducted at 180°C for 24, 36, 72 and 96 h in order to confirm the structural change with the change of hydrothermal synthesis times. As the hydrothermal synthesis times increased, the particle size increased. The hydrothermal synthesized particle size for 72 h was considered to be suitable for sintering. The ZnS ceramic had a density of 99.7% and an excellent transmittance of ~70% in the long-wavelength region.

Keywords: ZnS nanoparticles, Hydrothermal synthesis, Hot pressing, Optical properties

1. 서론

독특한 광학적 및 화학적 적용성을 갖는 황화아연(zinc sulfide, ZnS)은 II-VI 반도체 화합물로 광학소재, 형광체, 센서 및 광촉매와 같은 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다 [1,2]. 특히 적외선 영역에서 산란 손실이 적고 굴절률이 약 2.24이며 높은 투과율을 갖기 때문에 적외선 렌즈로서 연구되고 있다 [3].

적외선 렌즈로서 대표적으로 사용되는 게르마늄(germa-

nium)은 중적외선(3~5 μm)과 장적외선(8~12 μm) 영역에서 높은 투과율을 갖지만 취성이 높아 가공이 힘들고 굴절률이 온도에 의존하며 매우 고가이다. 반면에 ZnS는 중적외선과 장적외선에서 높은 투과율을 갖고 상대적으로 다른 재료들에 비해 저렴하며 경도와 파단 강도가 좋아 적외선 응용 소재로 각광받고 있다 [4]. 최근 적외선 렌즈는 군사용뿐만 아니라 보안, 범죄 감시, 산업 공정, 환경 및 의료와 같은 민수용 기술이 빠르게 확산되고 있다 [5]. 위 같은 응용 분야로의 적용성 확대를 위해 ZnS를 이용한 적외선 렌즈의 특성 향상 및 상용화 연구가 필요하다.

ZnS는 저온에서는 입방정 구조이지만 1,020°C 이상의 고온에서는 육방정 구조이며 또한 상전이하기에 광학적 목적으로 응용할 때에는 광학적 이방성이 없는 입방정 구조의 ZnS를 합성하여야 한다 [6]. 특히 ZnS를

a. Corresponding author; jhpaik@kicet.re.kr

광학적 용도로 사용하기 위해서는 고밀도, 저결함, 상전이 및 분해를 억제할 수 있는 성형이 필수적이다 [7].

이러한 어려움을 극복하기 위해 chemical vapor deposition (CVD, 화학 기상 증착)법을 이용하여 ZnS 렌즈를 제조하여 상용화하고 있다 [8]. 화학 기상 증착법으로 제조한 ZnS 렌즈는 우수한 특성을 가지나 매우 고가이기 때문에 군수용이 아닌 민수용으로의 적용에는 어려움이 있다 [9]. 이와 같은 문제 때문에 현재 일본의 Sumitomo사에서는 화학 기상 증착법을 대신하여 hot press sintering (HP, 고온 가압 소결)의 방법으로 ZnS 렌즈를 생산하여 양산 중에 있다 [10]. 화학 기상 증착법을 대체할 수 있는 소결방법으로는 고온 가압 소결, spark plasma sintering (SPS, 스파크 플라즈마 소결)이 있는데 스파크 플라즈마 소결은 빠른 공정으로 단시간에 소결한다는 이점은 있지만 내부가 카본으로 되어 있어 오염에 노출이 쉬운 반면 [9] 고온 가압 소결은 비교적 오염에 안전하고 제조공정이 간단하여 대량생산에 적합하다 [11,12]. 그러나 고온 가압 소결법으로 형성된 ZnS 소결체의 특성은 ZnS 나노분말의 특성에 많은 영향을 받기 때문에 ZnS 나노분말의 특성 최적화가 선행되어야 할 필요성이 있다 [8]. 이 같은 이유로 구조 제어가 비교적 용이하다고 알려진 수열합성 공정을 이용한 ZnS 나노분말의 합성연구가 진행되고 있다 [13]. 수열합성 공정은 고온 고압하에서 수용액을 이용하는 액상합성방법으로 빠른 반응속도와 좋은 분산성을 가지고 균일한 결정상을 가지는 입자를 제조할 수 있다 [14]. 수열합성 공정 변수에는 원료의 몰비, 합성시간, 합성온도가 있고 이 조건에 따라 ZnS 나노분말의 형상, 크기, 구조를 변화시킬 수 있다 [3]. 고성능의 ZnS 렌즈를 제작하기 위해서는 위와 같은 다양한 공정 변수의 조절을 통해 적합한 ZnS 나노분말을 합성할 필요가 있다.

본 연구에서는 우선적으로 단일상을 가지는 ZnS 나노분말을 합성하기 위해 원료의 몰비를 조절하고 이후 소결에 적합한 미세구조 확보를 위해 합성시간 변화에 따른 ZnS 나노분말의 구조 변화를 확인하려 한다. 또한 고온 가압 소결법을 이용한 ZnS 소결체 형성으로 ZnS 소결체의 광학적 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

고순도 ZnS 나노분말을 제조하기 위해 수열합성 공정을 선택하였고, 원료로는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (고순도화

학, 99.9%)와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. Zn과 S의 몰비를 1:1과 1:1.2로 하여 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 를 가열자력교반기에서 85°C 200 rpm에서 30분 동안 각각 3차 증류수에 용해시킨 후 혼합하여 85°C 300 rpm에서 1 h 동안 교반하였다. 교반 후 혼합액을 500 cc 수열합성기에 넣어 오븐에 180°C에서 24, 36, 72, 96 h 동안 반응시킨 후 상온에서 3차 증류수로 수세하였다. 수세가 완료된 ZnS 나노분말은 오븐에서 100°C에서 3 h 동안 건조하였다.

합성된 ZnS 나노분말의 구조 분석을 하기 위해 XRD (Rigaku, DMAX 2500)와 주사전자현미경(Jeol, JSM-7610F)을 이용하였다. ZnS 소결체를 제조하기 위해 고온 가압 소결장비(Hantech, HP-10T)를 이용하여 고온 가압 소결 하였다. ZnS 소결체의 산화를 방지하고자 진공 분위기(10^{-2} torr) 하에서 소결이 이루어졌고 공정 조건은 950°C에서 2 h 동안 30 MPa으로 가압하였다. 소결이 완료된 ZnS 소결체는 구조 특성, 밀도 및 광학적 특성을 분석하기 위해 XRD, 주사전자현미경, 적외선 분광 분석기(Jasco, FT/IR 4100)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnS 나노분말 특성

Zn과 S의 몰비 변화에 따른 ZnS 나노분말의 상변화 및 구조 변화를 확인하기 위해 XRD와 SEM 분석을 진행하였다. 그림 1은 Zn과 S의 몰비가 1:1과 1:1.2였을 때의 ZnS 나노분말의 XRD 분석 결과이다. 그림 1에서 Zn과 S의 몰비가 1:1일 때 2θ 가 28.6°, 33.1°, 47.6°, 56.4°에 관찰되는 입방정상과 26.8°에서 관찰되는 육방정상이 동시에 관찰되었다. 반면에 몰비가 1:1.2일 때는 입방정상의 피크 외에 다른 피크는 관찰되지 않았다. 이를 보아 몰비가 1:1.2일 때 ZnS 입방정 단일상이 형성된 것으로 판단할 수 있었다. 일반적으로 S의 경우 Zn보다 휘발성이 높다고 알려져 있다 [15]. 이 같은 이유로 Zn과 S를 1:1 비율로 합성할 경우 S의 빈자리로 인한 입방정상의 형성에 어려움이 있는 것으로 판단된다. 결정립 크기는 그림 1의 회절 패턴의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 이용한 결정립 크기 계산을 통해 Zn과 S의 몰비가 1:1일 때는 29.7 nm이고 몰비가 1:1.2일 때 72.6 nm

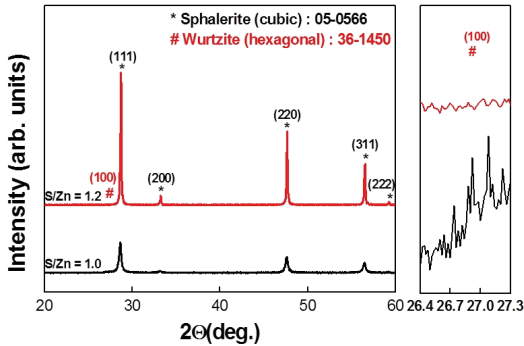


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.0 and 1.2 for 24 h at 180°C.

임을 확인하였다. 또한 Zn과 S의 몰비가 1:1.2인 나노분말의 결정성이 더 좋은 것을 확인할 수 있었다. Zn과 S의 몰비에 따른 ZnS 나노분말의 구조 변화를 더 명확하게 확인하기 위해 그림 2에서 주사전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Zn과 S의 몰비가 1:1일 때의 ZnS 나노분말은 약 60 nm의 입자크기로 균일하고 주로 구형태를 가지고 있는 것을 확인하였다. 반면에 몰비가 1:1.2인 ZnS 나노분말의 미세구조는 700~800 nm의 조대한 입자와 60~100 nm의 미세한 입자가 주로 판상형태로 불균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 ZnS의 입방정상은 판상형태로 성장한다고 알려져 있다 [3]. 이 같은 결과는 그림 1의 XRD 분석 결과와도 일치한다. 또한 ZnS 나노분말은 조대한 입자와 미세한 입자가 공존할 때 소결 후 ZnS 소결체의 치밀화에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [16]. ZnS 나노분말 합성 시위와 같은 특성을 만족하기 위해 Zn과 S의 몰비를 1:1.2로 고정하고 수열합성 시간을 달리하여 ZnS 소결체 공정에 적합한 ZnS 나노분말을 합성하고자 하였다.

그림 3은 수열합성 시간 변화에 따른 ZnS 나노분말의 구조 변화를 확인하기 위한 XRD 분석 결과이다. 그림 3에서와 같이 수열합성 시간에 따른 ZnS 나노분말의 결정상은 모두 입방정상으로 관찰되었다. 수열합성 시간이 증가함에 따라 결정 피크의 intensity가 증가한 것으로 보아 결정성이 점점 향상된 것을 알 수 있다. 반치폭 계산을 통해 결정립 크기는 72.6 nm에서 80.6 nm로 성장함을 확인하였고 수열합성 시간이 72 h과 96 h에서의 결정립 크기와 결정 피크의 intensity 차이는 거의 나타나지 않았다. 또한 그림 3에서 수열합성 시간이 72 h 이상일 때 회절 피크가 소

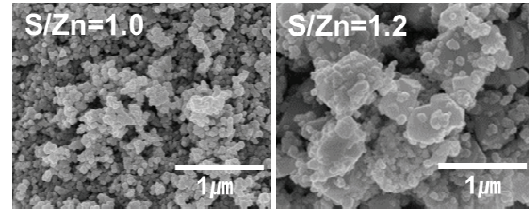


Fig. 2. SEM images of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.0 and 1.2 for 24 h at 180°C.

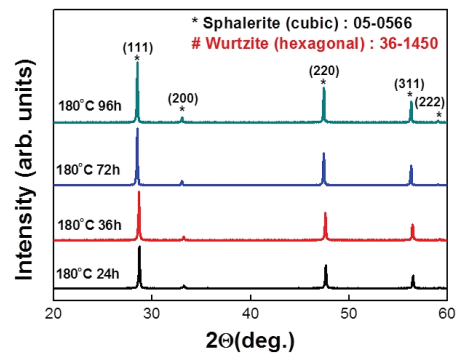


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.2 for 24, 36, 72, 96 h at 180°C.

폭 이동한 것을 알 수 있다. (111) 회절면의 2θ 값을 이용하여 계산한 격자상수는 수열합성 시간의 변화에 따라 각각 5.38, 5.39, 5.42, 5.42 Å으로 약 0.04 Å 증가한 것으로 확인되었다. ZnS의 이론상 격자상수는 5.42 Å로 24 h과 36 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말의 격자상수와는 차이가 있음을 확인하였다 [17]. 일반적으로 ZnS 격자 내부에 다른 불순물 혹은 결함이 존재했을 때 격자상수가 감소하는 것으로 알려져 있다 [17]. 그러므로 24 h과 36 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말에 불순물 혹은 결함이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

수열합성 시간 변화에 따른 ZnS 결합구조의 변화 혹은 불순물의 변화를 명확하게 확인하기 위해 500 cm^{-1} 에서 4,000 cm^{-1} 영역에서 적외선 분광 분석을 진행하고 그림 4에 나타내었다. 400 cm^{-1} 에서 900 cm^{-1} 사이의 흡수 피크는 Zn-O 관련 피크, 1,200 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 S-O vibrational band의 영향에 의한 피크, 3,400 cm^{-1} 과 1,630 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 각각 O-H stretching vibration과 H-O-H bending mode의 영향으로 보고되었다 [18,19]. 위와 같은 결합

들과 물의 존재가 불순물로 작용하여 투과도에 영향을 준다고 알려져 있다 [20]. ZnS 소결체의 수열합성 시간이 증가함에 따라 H-O-H 불순물과 관련된 피크의 감소를 그림 4를 통해 확인할 수 있었다.

수열합성 시간 변화에 따른 ZnS 나노분말의 미세구조 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경을 이용해 관찰하였다. 그림 5와 같이 ZnS 나노분말의 수열합성 시간이 증가함에 따라 입자가 성장함을 확인할 수 있었다. 수열합성 시간이 증가함에 따라 성장한 입자의 크기는 최대 1 μm로 72 h 이상 수열합성한 ZnS 나노분말에서 관찰되었다. 96 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말의 경우 미세입자들의 성장은 확인할 수 있었으나 72 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말과의 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 나노분말을 이용한 소결체 형성 시 조대한 입자와 미세한 입자가 공존하는 것이 소결 후 ZnS 소결체의 치밀화에 긍정적인 영향을 미친다고 알려져 있다 [16]. 이와 같은 이유로 고온 가압 소결은 입방정상의 단일상을 가지며 조대한 입자와 미세한 입자가 적절히 분포하고 있는 72 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말을 선택하여 진행하였다.

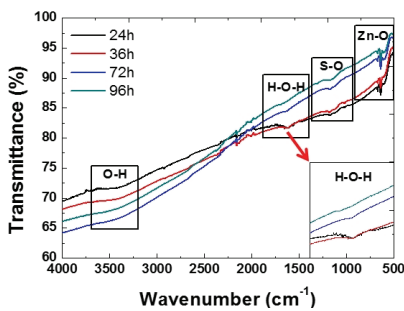


Fig. 4. FT-IR spectra of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.2 for 24, 36, 72, 96 h at 180°C.

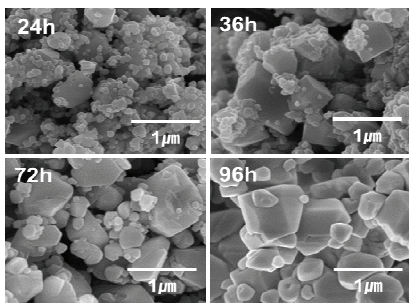


Fig. 5. SEM images of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.2 for 24, 36, 72, 96 h at 180°C.

3.2 소결체의 특징

180°C에서 72 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말을 이용한 소결체의 구조특성을 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 그림 6에서 육방정상은 나타나지 않고 단일상의 입방정상의 존재를 확인하였다 [6]. 이와 같이 광학적 이방성을 야기하는 육방정상이 존재하지 않기 때문에 비교적 투명한 ZnS 소결체를 그림 6에 삽입된 그림과 같이 형성할 수 있었다. 형성된 ZnS 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 계산하였다. ZnS의 이론밀도는 4.09 g/cm³를 이용하여 계산하였을 때 [21] 상대밀도는 99.7%로 높은 밀도를 가짐을 확인할 수 있었다.

고온 가압 소결한 ZnS 소결체의 미세구조와 광학적 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경과 적외선 분광기를 이용하여 분석을 진행하였다. 그림 7에 삽입된 단면 구조와 같이 ZnS 소결체는 수백 μm 크기의 입자들로 치밀하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한

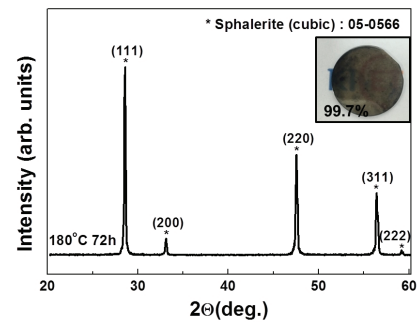


Fig. 6. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by hotpress (950°C, 2 h, 30 MPa) from hydrothermal synthesis ZnS nanoparticles at a ratio of S/Zn = 1.2 for 72 h at 180°C (Thickness: 1 mm).

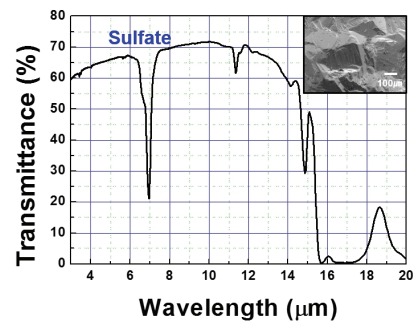


Fig. 7. Infrared transmittance of ZnS ceramics processed by Hotpress (950°C, 2 h, 30 MPa) from hydrothermal synthesis ZnS nanoparticles at a ratio of S/Zn = 1.2 for 72 h at 180°C (Thickness: 1 mm).

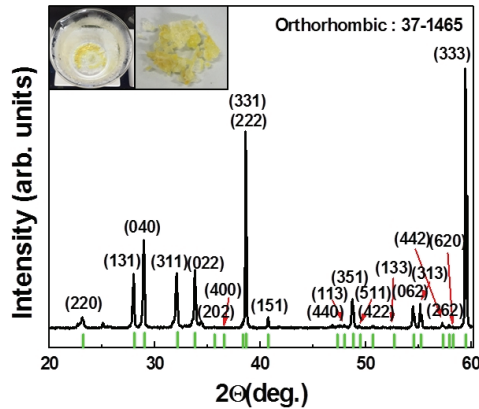
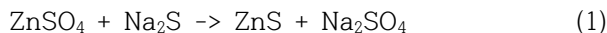


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of powders of dried ZnS suspension after hydrothermal synthesis at a ratio of S/Zn = 1.2 for 72 h at 180°C.

8~12 μm 의 장적외선 영역에서 약 70%로 높은 투과율을 나타냄을 확인하였다. ZnS 소결체의 미세구조와 같은 치밀한 구조는 광의 산란 감소 효과를 나타내기 때문에 높은 투과율을 확보한 것으로 판단된다. 현재까지 보고된 문헌에 따르면 8~12 μm 의 장적외선 영역에서 수열합성을 통해 합성한 ZnS 나노분말을 고온 가압 소결하였을 때 가장 우수한 ZnS 소결체의 투과율은 약 70%의 투과율을 나타내는 것으로 확인되었다 [20]. 본 연구 결과와 유사한 투과율을 가지는 것을 알 수 있었다. 약 7 μm 에서 관찰되는 흡수 피크는 Na_2SO_4 에 기인한 것으로 판단된다. Na_2SO_4 는 아래의 반응식과 같이 ZnS 수열합성 중 나타나는 생성물이다.



Na_2SO_4 의 존재를 명확히 확인하기 위해 수열합성 후 가라앉은 ZnS 슬러리 외의 부유물을 건조하였다. 건조된 부유물의 XRD 분석 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8의 분석 결과와 같이 건조된 부유물의 주성분은 Na_2SO_4 라는 것을 알 수 있었다. 부유물에서 분석된 Na_2SO_4 는 ZnS 슬러리 내에도 존재할 것으로 판단된다. 또한 기존 연구에 따르면 sulfate (M_2SO_4) 관련 흡수 피크는 6.9~7.4 μm 에서 강한 피크로 나타난다고 보고되었다 [22]. ZnS 소결체의 적외선 렌즈 응용성 향상을 위해서는 Na_2SO_4 흡수 피크 제거의 필요성이 있을 것으로 판단된다. Na_2SO_4 는 진공분위기에서 사전 열처리를 통해 제거될 수 있다 [13]. 사전 열처리의 온도, 시간 변화를 통해 Na_2SO_4 의 영향을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 고온 가압 소결법을 이용한 ZnS 소결체 형성을 위해 소결체 형성에 적합한 ZnS 나노분말을 합성하고자 하였다. 이를 위해 ZnS 나노분말을 수열합성 공정을 이용하여 합성하였고 원료의 몰비 및 수열합성 시간을 조절하여 특성을 분석하였다. 먼저 Zn과 S의 몰비를 1:1.2로 했을 때 입방정상의 단일상이 형성됨을 관찰하였고 수열합성 시간이 증가함에 따라 결정성 향상과 입자의 조대화를 확인할 수 있었다. 72 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말이 미세한 입자와 조대한 입자가 적절히 분포하는 것으로 확인되었다. 이러한 이유로 180°C에서 72 h 동안 수열합성한 ZnS 나노분말을 고온 가압 소결법을 이용하여 소결하였다. ZnS 소결체는 입방정상의 단일상과 치밀한 구조로 소결되었음을 확인하였고, 이 같은 구조적 특성으로 장적외선 영역에서 약 70%의 높은 투과특성을 가지는 것을 확인하였다. 그러나 수열합성 후 생성되는 Na_2SO_4 의 영향으로 7 μm 영역에서 흡수 피크가 관찰되었다. 이러한 불순물의 영향을 개선하면 수열합성 공정과 고온 가압 소결법을 통해 광학소재에 응용성이 높은 ZnS 소결체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(전략적핵심소재)의 일환으로 수행한 연구과제입니다(10067243, 스마트기기용 중적외선영역의 보급형 고분산성 TeO_2 계 광학 유리 및 저분산성 소결형 ZnS 광학 소재 개발).

REFERENCES

- [1] Y. Chen, L. Zhang, J. Zhang, P. Liu, T. Zhou, H. Zhang, D. Gong, D. Tang, and D. Shen, *Opt. Mater.*, **50**, 36 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.058>]
- [2] J. S. Hu, L. L. Ren, Y. G. Guo, H. P. Liang, A. M. Cao, L. J. Wan, and C. L. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **117**, 1295 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200462057>]
- [3] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, and D. Golberg, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 175 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>]
- [4] A. Rogalski and K. Chrzanowski, *Metrol. Meas. Syst.*, **21**,

- 565 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.2478/mms-2014-0057>]
- [5] Y. W. Hong and J. H. Paik, *J. Korean Ceram. Soc.*, **17**, 72 (2014).
- [6] C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conance, C. Roucau, M. Dollé, P. Rozier, V. Bouquet, and X. H. Zhang, *Opt. Mater.*, **33**, 706 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.008>]
- [7] Y. D. Kim, K. Sonezaki, H. Maeda, and A. Kato, *J. Mater. Sci.*, **32**, 5101 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1018613316157>]
- [8] Z. Shizen, M. A. Hongli, R. Jean, M. C. Odile, A. Jean-Luc, L. Jacques, and Z. Xianghua, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **1**, 667 (2007).
- [9] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, and M. Nygren, *Scripta Mater.*, **60**, 164 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.027>]
- [10] T. Ueno, M. Hasegawa, M. Yoshimura, H. Okada, T. Nishioka, K. Teraoka, A. Fujii, and S. Nakayama, *Sei technical review, No 69*. (Sumitomo electric, Osaka, 2009) p. 48.
- [11] S. K. Dutta and G. E. Gazza, *Mater. Res. Bull.*, **4**, 791 (1969). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90001-4)]
- [12] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1170 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>]
- [13] T. H. Kwon, S. Y. Yeo, C. S. Park, C. I. Kim, Y. W. Hong, and J. H. Paik, *J. Sensor Sci. & Tech.*, **26**, 360 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.5369/JSST.2017.26.5.360>]
- [14] G. H. Yue, P. X. Yan, D. Yan, X. Y. Fan, M. X. Wang, D. M. Qu, and J. Z. Liu, *Appl. Phys. A.*, **84**, 409 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3643-8>]
- [15] B. Meyer, *Chem. Rev.*, **76**, 367 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60301a003>]
- [16] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering, 2nd ed.* (Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2003).
- [17] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, and J. C. Bernède, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 175 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00351-5)]
- [18] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H. R. Zargar, M. R. Bayati, and S. K. Sadmezhaad, *J. Alloy. Compd.*, **497**, 325 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.057>]
- [19] R. Kugel and H. Taube, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2130 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1021/j100587a014>]
- [20] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X. Zhang, and J. L. Adam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3070 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12570>]
- [21] P. Singhal, P. V. Ghorpade, G. S. Shankarling, N. Singhal, S. K. Jha, R. M. Tripathi, and H. N. Ghosh, *Nanoscale*, **4**, 1823 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c5nr07605f>]
- [22] H. M. Park and J. S. Park, *Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (School of Research Equipment Engineers, Daejeon, 2013) p. 51.