

# 화염중 발생하는 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 다성분입자의 조성특성에 관한 실험적 연구

김태오\*, 서정수\*\*, 최만수\*\*\*

## An Experimental Study on Composition Characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Multicomponent Particle in Coflow Diffusion Flame

Tae Oh Kim, Jeongsoo Suh and Mansoo Choi

**Key Words :** Flame synthesis, Chemical composition, Composite nanoparticle, DMA (differential mobility analyzer), EDS (energy dispersive spectrometry),

### Abstract

Chemical compositions of monodisperse SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent aggregates were measured for different heights from the burner surface and different mobility diameters of aggregates. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multicomponent particles were generated in a hydrogen/oxygen coflow diffusion flame from two sets of precursors: TTIP (titanium tetraisopropoxide), TEOS (tetraethylorthosilicate). To maintain 1:1 mole ratio of TTIP:TEOS vapor theoretically, flow rate of carrier gas N<sub>2</sub> was fixed at 0.6lpm for TTIP, at 0.1lpm for TEOS. *In situ* sampling probe was used to supply particles into differential mobility analyzer (DMA) which was calibrated with using commercial DMA(TSI 3071A) and classifying monodisperse multicomponent particles. Classified particles were collected with electrophoretic collector. The distributions of composition from particle to particle were determined using EDS (energy dispersive spectrometry) coupled with TEM (transmission electron microscope). The chemical (atomic) compositions of classified monodisperse particle were obtained for different heights; z=40mm, 60mm, 80mm. The results suggested that the atomic composition of SiO<sub>2</sub> decreased with the height from burner surface and the composition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> approached to the value of 1 to 1 in far downstream. It is also found that the composition of SiO<sub>2</sub> decreases as the mobility diameter of aggregate increases.

### 1. 서론

안료와 강화재료 산업분야에서 연간 수십만 톤의 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 산화물이 화염합성법으로 생산된다(Mezey,1996). 화염은 증발에 필요한 에너지를 제공하며 또한 화염합성방법은 연속적으로 입자를 제조할 수 있는 잇점이 있다. 화염합성법은 나노미터크기의 미세한 입자를 생성할 수 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 다성

분 나노입자를 예로들면 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>와 같은 다성분입자는 세라믹(Freudenburg and Mocellin,1987), 광섬유, 촉매, 페인트 불투명제 등의 생산을 위해 사용된다. 이러한 물질들의 성질(기계적 강도, 반사율, 촉매반응성 등)은 입자의 형상, 크기 뿐만아니라 조성에도 크게 의존한다.

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 다성분입자가 생성될 때 SiO<sub>2</sub> 입자가 TiO<sub>2</sub> 보다 높은 온도에서 생성되기 때문에 TiO<sub>2</sub> 가 먼저 생성되고 나중에 생성된 SiO<sub>2</sub> 가 TiO<sub>2</sub> 에 부착되어 있는 복합입자가 발생하게 된다(Hung,1992).

Xiong *et al.*(1993)은 반응로(reactor) 내에서 TiO<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 가 5% 코팅된 TiO<sub>2</sub> 입자의 온도에 따른 1차입자(primary particle)의 크기와 소결에 대한 수치해석적 연구를 수행하고 실험적으로 이전의 이

\* 서울대학교 정밀기계설계공동연구소 나노입자제어 기술단

\*\* 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부, 정밀기계설계공동연구소 나노입자제어기술단

론적인 소결특성시간(characteristic sintering time,  $\tau_f$ )을 수정하였다.

Ehrman *et al.*(1998)은 예혼합평면화염(premixed flat flame)에서 발생하는 다분산  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  다성분 입자의 특성에 대한 실험적 연구를 수행하였고 입자의 크기 및 조성은 화학물질(precursor)에 독립적이며 화학물질을 1:1 몰비로 화염에 주입했을 경우 발생된 다성분입자의 조성의 평균값은 1:1에 접근한다는 결론을 도출하였다. 그러나 지금까지 화염중 발생하는 단분산 다성분입자의 크기에 따른 조성특성에 관한 연구는 보고되어 있지 않다. 또한 동축류 확산화염에서는 높이별로 온도분포 및 입자의 체류시간(residence time)의 차이가 있으므로 같은 화학물질의 몰비에 대해서도 조성의 차이가 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 화염중 발생하는 다분산 다성분입자( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )의 높이별 조성특성을 파악하기 위하여 미분형전분급기(DMA)를 버너표면으로부터의 높이별로 단분산 다성분입자를 동일한 전기이동도(equal mobility)별로 추출하고 제작된 전기집진포집장치(electrophoretic collector)로 포집한후 EDS(energy dispersive spectrometry) 방법을 이용하여 다성분입자의 조성분포를 측정하였다. 또한 단분산 다성분입자의 형상(morphology)을 TEM으로 관찰하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

Figure 1에 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다.  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  다성분입자를 발생시키기 위하여 사용된 화학물질은 TEOS(tetraethylorthosilicate) 및 TTIP(titanium tetraisopropoxide)로서 버너입구에서 혼합되어 버너에 유입되고 두 화학물질은 화염내에서 열분해되어  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  다성분입자를 형성하게 된다. 발생된 입자는 제작된 샘플링프로브(sampling probe)로 유입되어 DMA로 전달된다. 화염내 조건이 변하는 것을 방지하기 위해 등속샘플링(isokinetic sampling)을 수행하였다. DMA에 부가하는 전기장에 따라 특정한 전기이동도(electrical mobility)를 갖는 단분산입자만을 분리하여 낼 수 있으며 이 단분산입자를 전기집진포집장치를 이용하여 TEM grid 위에 포집한다. 포집된 입자는 EDS 방법을 이용하여 입자크기에 따른 조성분포를 측정한다. 이러한 방법으로 Si와 Ti의 조성비를 파악할 수 있으며 입자크기(전기이동도경:  $d_m$ )에 따른 조성분포를 측정하였다.

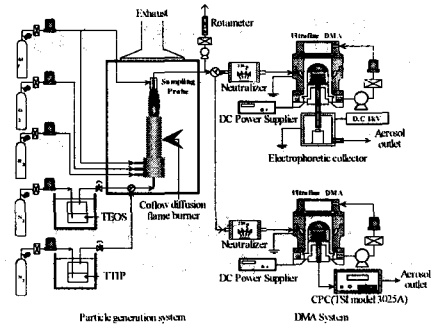
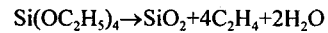


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

### 2.1 버너 및 화학물질 공급장치

버너는 동축류 수소/산소 확산화염버너로서 버너중앙에서는 화학물질이 분사되며 버너중앙 주위에서는 화염온도를 낮추어 주기 위해 차단가스(shield gas)인 질소가 분사되고 차단가스 주위로는 차례로 수소, 산소가 분사된다. 또한 화염을 안정화하기 위하여 버너주위에는 망사블럭(honeycomb)을 설치하고 수분이 제거된 깨끗한 압축공기를 공급하였다.

반응로(reactor)온도, 약  $900^\circ\text{C}$ 에서 TEOS의 열분해(thermal decomposition)에 의해 아래와 같이 실리카(silica)가 생성된다(Okuyama *et al.*, 1997)

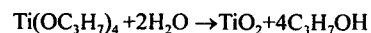


반응로(reactor)온도, 약  $700^\circ\text{C}$ 에서 TTIP의 열분해(thermal decomposition)에 의해 아래와 같이 티타니아(titania)가 생성된다(Okuyama *et al.*, 1997)



$$k_1 = 3.96 \times 10^5 \exp\left(\frac{-70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

여기서,  $k_1$ 은 TTIP의 열분해 반응상수,  $R$ 은 기체상수( $\text{J/molK}$ ),  $T$ 는 절대온도( $\text{K}$ )이다. 또한 물이 존재할 경우 TTIP의 가수분해반응은 다음과 같다(Seto *et al.*, 1995).



$$k_2 = 3.00 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-8.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

여기서,  $k_2$ 는 TTIP의 가수분해 반응상수이다.

반응상수에서 볼 수 있듯이 약 700°C에서 열분해반응에 대한 반응상수는 65s<sup>-1</sup>, TTIP는 낮은 온도(약 400°C)에서도 가수분해에 의한 반응상수는 1.4×10<sup>16</sup>s<sup>-1</sup>이다. 따라서, TTIP는 물과의 반응에 민감하다는 것을 알 수 있다. 또한 TiO<sub>2</sub>는 증기압이 상당히 낮으므로 TiO<sub>2</sub>분자는 바로 응축하여 TiO<sub>2</sub> 클러스터를 형성한다. TEOS에 대한 열분해 반응상수는 아직까지 알려져 있지 않으나 기존의 연구에서 TEOS는 TTIP보다 높은 온도에서 열분해반응이 발생함이 보고되어 있다(Okuyama *et al.*, 1997).

각각의 화학물질은 버블러(bubbler)를 사용하여 버너에 공급하였고 화학물질은 온도에 따라 증기압이 급격하게 변화하기 때문에 항온조를 사용하여 버블러에서 TEOS와 TTIP를 일정온도로 유지하였다. 각각의 증기압을 고려하여 화학물질 온도는 TTIP의 경우 90°C로 유지하였고 TEOS의 경우 80°C로 유지하였다. 버블러입구에는 캐리어가스(N<sub>2</sub>)의 양을 측정하기 위하여 MFC(mass flow controller: MKS)를 사용하였다. 버블링된 화학물질 가스가 버너로 공급되는 관에서 응축될 우려가 있으므로 버너로 공급되는 화학물질공급관에는 밴드 히터(band heater)를 사용하여 TTIP의 경우 100°C, TEOS의 경우 90°C로 관의 온도를 유지하였다. 버블러내의 증기는 모두 완전포화되었다고 가정하였고 각각의 화학물질이 같은 몰비로 공급되게 하기 위하여 TEOS 및 TTIP의 캐리어가스(carrier gas)의 유량을 서로 다르게 공급하였다.

Table 1 Experimental Conditions.

| GAS             | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | AIR | (Q <sub>N</sub> ) <sub>TE</sub> | (Q <sub>N</sub> ) <sub>TT</sub> |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----|---------------------------------|---------------------------------|
| Flow rate (lpm) | 2.0            | 5.0            | 2.0            | 120 | 0.1                             | 0.6                             |

(Q<sub>N</sub>)<sub>TE</sub>: Carrier gas flow rate for TEOS.

(Q<sub>N</sub>)<sub>TT</sub>: Carrier gas flow rate for TTIP.

## 2.2 단분산입자 추출 및 측정장치

### 2.2.1 샘플링프로브(Sampling probe)

고온의 화염에서 입자를 포집하는 프로브의 설계는 상온에서의 포집방법과는 달리 고려해야 할 점이 많다. 이런 점들을 고려하여 급속냉각과 회석, 열영동력(thermophoretic force)에 의한 입자의 침착을 줄이기 위해 프로브 흡입부에 여러개의 구멍을 뚫어 순간적으로 회석가스(N<sub>2</sub>)를 분사시킬 수 있도록 제작하였다. 프로브를 통해 들어오는 입자는 프로브 끝 부분에서 다량의 질소와 혼합되

어 측정장치로 유입된다.

### 2.2.2 DMA(Differential mobility analyzer)

Figure 2는 본연구에서 사용된 DMA의 개략도를 나타낸다. DMA는 전계중에서 입자 이동속도가 입자의 직경의 함수가 되는 것을 이용하여 다분산입자(polydisperse particle)를 분급(classification)하는 장치이다. 본 연구에서는 제작된 DMA를 사용하였으며 시판품인 DMA(TSI model 3071A)로 보정하여 사용하였다. 또한 DMA 측정조건은 에어로졸유량 1lpm, 순환가스유량 10lpm으로 고정하였다.

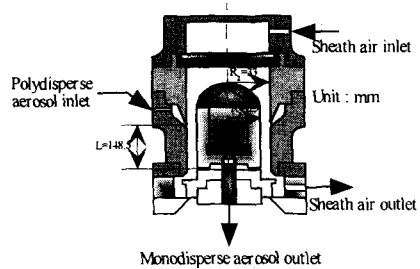


Fig. 2 Schematic of differential mobility analyzer.

### 2.2.3 응축핵계수기(CPC)

DMA로 분급된 단분산 다성분입자의 개수농도 측정을 위하여 응축핵계수기(condensation particle counter, TSI model 3022A)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 응축핵계수기는 알콜과 같은 휘발성 액체를 35°C로 유지되는 증발관(saturator)에서 증발시키고 10°C의 응축관(condenser)에서 입자 표면에 응축시켜 입자의 크기를 일정하게 만든 후 레이저를 투과, 산란된 양을 감지하여 단위 부피당 입자의 개수를 측정하는 장치이다.

### 2.2.4 전기집진포집장치(electrophoretic collector)

DMA를 통과한 다분산입자의 채집을 위하여 제작된 전기집진포집장치를 사용하였다. 이 장치는 원통형으로 제작하였으며 DMA에 의해 분급된 단분산 입자는 TEM grid 윗면에 바로 포집되며 접촉면은 전압을 가할 수 있도록 구리(brass)로 제작하였다.

### 2.2.5 에너지분산 X선 검출기에 의한 정량적 분석(EDS)

본 실험에서는 TEM 및 EDAX(Philips, CM30)를 사용하여 조성분석을 하였고 EDAX 측정조건은 측정시간 샘플당 200초, 가속전압 200kV로 고정하였다. 또한 동일한 전기이동도경을 갖는 다성분

응집체에 대하여 약 15 개의 샘플을 측정하여 평균값(mean value)을 구하였다.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 3.1 높이별 화염온도분포의 측정

Figure 3은 버너중앙( $r=0$ ) 버너표면으로부터 높이( $z$ )에 따른 온도분포를 나타낸다. 실험조건은 버너중심( $r=0$ )에서 축방향( $z$ )의 온도분포를 측정하였다. 또한 온도  $1000^{\circ}\text{C}$  이상에서는 티타니아( $\text{TiO}_2$ )의 소결이 일어나므로(Seto *et al.*,1995), 소결에 의한 영향을 무시하기 위해 조성측정조건을 낮은 화염온도조건(수소: 2lpm, 차단가스: 2lpm, 산소: 5lpm, 압축공기: 120lpm)으로 고정하였다. 버너표면으로부터 높이( $z$ )가 증가함에 따라 10mm까지는 온도가 급격히 증가하다가 공기의 유입과 냉각효과로 인하여 10mm 이상에서는 온도가 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

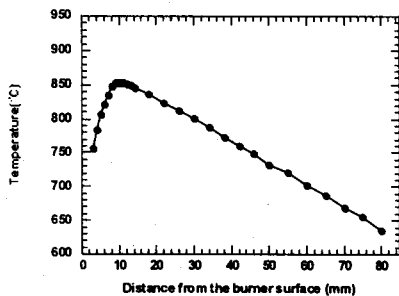


Fig. 3 Axial distribution of flame temperature.

#### 3.2 높이별 다성분입자의 크기분포측정

Figure 4와 같이 다성분입자의 크기분포의 측정은 버너중앙( $r=0$ ), 버너표면으로부터 높이( $z$ ) 40mm, 60mm, 80mm에서 측정하였으며 화염조건은 앞절의 화염온도분포 측정조건과 같고 이론적인 몰비 (TEOS:TTIP=1:1)에서 실험을 수행하였다. 즉, 버블러 내의 기체는 이상기체이며 완전포화되었다고 가정하여 몰비 1:1이 되는 캐리어가스( $\text{N}_2$ )의 유량조건에서 실험을 수행하였다. 버너로 주입되는 화학물질의 양은 이론적으로 TTIP, TEOS 각각  $2.17 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ 이다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 높이가 증가함에 따라 개수농도는 감소하는 경향을 보이는 반면, 입자의 전기이동도경(mobility diameter)은 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 높이가 증가함(체류시간 증가)에 따라 입자간의 충돌횟수증가로 인하여 입자들간의 응집(coagulation)이 발생하기 때문이다. 또한 화염온도가 낮으므로 각 성분의 소결의 영향은 지배적이지 않다.

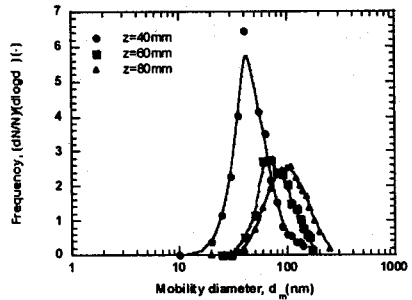


Fig. 4 Mobility diameter distribution of multicomponent particle.

#### 3.3 화염높이별 다성분입자의 조성측정

##### 3.3.1 전기이동도별 조성측정

Figure 5는 버너표면으로부터의 높이 40mm에서의 전기이동도경( $d_m$ )의 변화에 따른 조성을 나타낸다. 또한 각 응집체 샘플당 조성의 변화가 있으므로 실험결과는 에러바(error bar)로 나타내었다. 전기이동도경( $d_m$ )이 20nm인 다성분입자는 Si 조성이 대부분인 결과를 보여주고 있다. 높이별로 전기이동도경이 20nm인 입자는 Ti 조성이 거의 존재하지 않았다. 결과를 살펴보면 전기이동도경( $d_m$ )이 증가함에 따라 Si의 조성이 줄어드는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 보이는 이유는  $\text{TiO}_2$  입자크기가  $\text{SiO}_2$  입자크기보다 크기 때문이며  $\text{TiO}_2$  입자가 큰 이유는 활성화에너지(activation energy)가 TEOS보다 낮은 TTIP의 빠른 반응성으로 인하여  $\text{TiO}_2$  입자가 먼저 발생하여 성장하였기 때문이다. 또한 높이 60mm, 80mm에서도 전기이동도경이 증가함에 따라 Si 조성이 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 높이별로도  $\text{TiO}_2$  입자가  $\text{SiO}_2$  입자보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다.

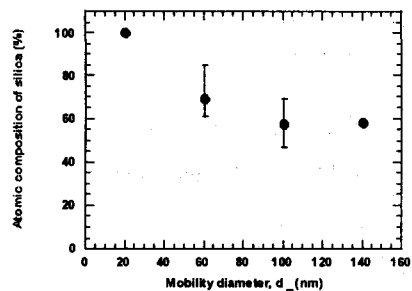


Fig. 5 Composition distribution for different mobility diameters at  $z=40\text{mm}$ .

### 3.3.2 높이별 조성측정

다성분입자의 높이에 따른 조성분포를 Figure 6에 나타내었다. 각 데이터는 평균값을 나타내며 다성분입자의 조성을 높이별로 살펴보면 높이가 증가함에 따라 Si 조성이 Ti 조성보다 상대적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 전반적으로 낮은 화염온도로 인하여 TEOS의 반응이 완전히 끝나지 않았기 때문이다. 또한 전기이동도경이 20nm의 입자는 높이가 증가하여도 Si 조성이 대부분인 것으로 보아 높이가 높은 곳에서도 SiO<sub>2</sub>가 생성되고 있음을 알 수 있다. 버너표면으로부터의 높이(z)가 40mm, 60mm, 80mm로 증가하면서 화염온도의 감소로 인한 반응상수의 감소로 인하여 SiO<sub>2</sub>의 생성률이 점차 감소하기 때문이다. 그리고 TTIP의 경우, TEOS보다 낮은 온도에서 열분해 또는 가수분해반응에 의해 TiO<sub>2</sub> 입자를 생성하므로 SiO<sub>2</sub>보다 먼저 생성되어 성장하였음을 예상할 수 있다. 따라서 높이가 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub>의 적은 농도와 먼저 성장하여 큰 입경을 갖는 TiO<sub>2</sub> 입자와의 응집으로 인하여 상대적으로 Si 조성이 줄어들기 때문이다. 또한 버너표면으로부터의 높이 60mm, 80mm에서는 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 조성이 버너에 주입한 화학물질(TTIP:TEOS)의 이론적인 몰비 1:1에 접근하였다.

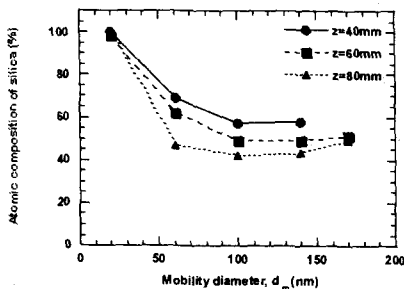
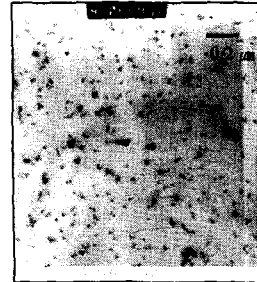


Fig. 6 Composition distribution for different mobility diameters at  $z=40$ mm, 60mm, 80mm.

Figure 7과 8은 높이 60mm, 80mm에서 전기이동도경별로 분류된 다성분입자의 높이별 형상(morphology)을 나타내고 있다. 사진의 흑색으로 나타나는 부분은 TiO<sub>2</sub>의 결정상 때문에 생기며 결정면의 위치에 따라 그 명암이 달라진다. 그림에서와 같이 입자의 형상은 TiO<sub>2</sub> 위에 SiO<sub>2</sub>가 붙어 있거나 코팅된 형상을 나타냄을 알 수 있다. 사진에서 TiO<sub>2</sub>의 조성이 대부분인 것으로 보이나 조성분석결과, 100%의 TiO<sub>2</sub> 조성은 관찰되지 않았다. TEM 이미지는 단지 입자의 2차원형상만을 제공하므로 TEM 이미지만으로 입자의 조성을 예측하기는 어렵다. 이러한 입자의 형상은 두 화학물질의 화학반응시간차가 입자형성시간차보다 훨씬 크

기 때문이며 TiO<sub>2</sub> 입자가 먼저 발생하여 성장하였기 때문이라 사료된다.

$d_m=20$ nm,  $z=60$ mm



$d_m=60$ nm,  $z=60$ mm



$d_m=100$ nm,  $z=60$ mm

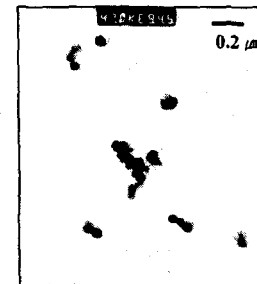


Fig. 7 TEM micrographs of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particle at  $z=60$ mm.

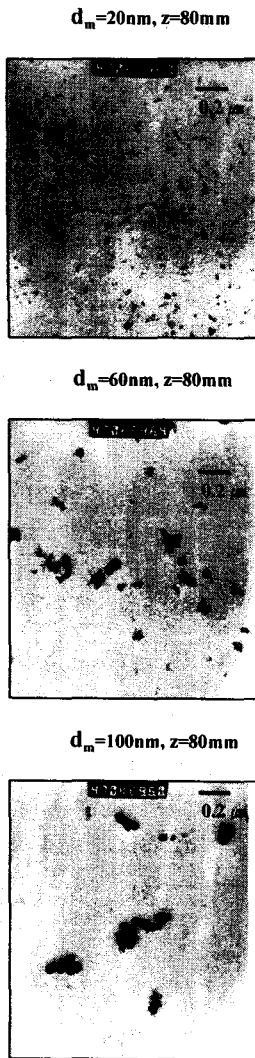


Fig. 8 TEM micrographs of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particle at z=80mm.

#### 4. 결론

화염을 이용한 나노입자 제조공정에서 DMA 를 이용한 단분산 다성분입자(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)의 조성특성에 대해 연구하였다. 고정된 화학물질의 공급량에 대해서도 버너표면으로부터 높이별로 다성분입자의 화학조성은 모두 다르게 나타났다. 각각의 높이 z=40, 60, 80mm 에서 전기이동도경( $d_m$ )이 증가함에 따라 Si 조성이 Ti 조성에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 보였으며 동일한 전기이동도경에 대해서는 높이가 증가하면서 상대적으로 Si 조성

이 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 본 연구에 사용된 화학물질(TEOS/TTIP)은 산화반응(oxidation) 즉, 라디칼(radical)과의 반응이 아닌 열분해(thermal decomposition)에 의해 입자를 생성하기 때문에 낮은 온도에서는 TTIP 가 먼저 열분해하여 TiO<sub>2</sub> 입자를 생성하고 낮은 화염온도로 인하여 입자생성이 완결되지 않은 TEOS 는 높이가 증가함에 따라 화염온도는 낮아짐으로 반응률이 감소하여 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성률이 감소하므로 Si 조성이 줄어드는 경향을 나타냈다.

#### 후기

이 연구는 과학기술부가 지원하는 창의적 연구진흥사업(나노입자제어기술연구단)에 의해 이루어졌음을 밝힌다.

#### 참고문헌

- (1) Akhtar, M.K. and Pratsinis, S.E., Mastrangelo, S.V.R., 1992, "Dopants in Vapor-Phase Synthesis of Titania Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.12, pp.3408-3416.
- (2) Ehrman, S.H., Friedlander, S.K. and Zachariah, M.R., 1998, "Characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Particles", *J. Aerosol Sci.*, Vol.29, pp.687-706.
- (3) Freudenberg, B. and Mocellin, A., 1987, "Aluminum titanate formation by solid state reaction of coarse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, p.33.
- (4) Hung, 1992, "Formation of Ceramic Oxide Powders in Flame", Ph.D dissertation Thesis, The Jones Hopkins University.
- (5) Jain, S., Fotou, G.P. and Kodas, T.T., 1997, "A Theoretical Study on Gas-Phase Coating of Aerosol Particles", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.185, pp.26-38
- (6) 조재걸, 1998, "화염가수분해반응 증착공정에서 실리카계 입자의 생성 및 성장에 관한 실험적 연구", 공학박사학위논문, 서울대학교 대학원 기계공학과.
- (7) Mezey, E.J., 1996, "Pigments and reinforcing agents", in Powell, C.F., Oxley, J.H., and Bocker, J.M. Jr.(Eds), "Vapor Deposition", Wiley, New York, pp.423-451.
- (8) Seto, T., Shimada, M. and Okuyama, K., 1995, "Evaluation of Sintering of Nanometer-Sized Titania Using Aerosol Method", *Aerosol Science and Technology*, Vol.23, pp.183-200.