

습식 Batch Process에 의한 ZnO미분말 합성

이일수, 조성백, 신건철

강원대학교 재료공학과, 강원도 춘천시, 200-701

The Synthesis of Fine ZnO powder by the wet Batch process.

Il-su Lee, Seong-Baeg Cho and Kun-Chul Shin

Department of Materials Science & Engineering National University

Kangweon, 200-701, Korea.

요 약

출발용액으로 $ZnCl_2$ 와 Hexamethylenetetramine 용액을 사용한 Batch process를 이용하여 ZnO 미분말을 합성 하였다. 합성된 입자의 형태는 $ZnCl_2$ 용액의 농도가 $0.1\text{mol}/\ell$ 와 $0.05\text{mol}/\ell$ 에서 봉형이 얻어졌고 $0.01\text{mol}/\ell$ 에서는 판형의 분말이 얻어졌다. Hexamethylenetetramine은 늦은 속도로 가수분해되면서 pH를 상승시킨다. 초기에 pH 상승 속도를 증가시켜 핵의 수와 크기를 감소시키기 위해, $ZnCl_2$ 의 농도가 $0.05\text{mol}/\ell$ 일때 핵 생성제로 NH_4OH 를 첨가하였다. 이때, 얻어진 분말의 평균 입자크기는 약 $0.4\mu\text{m}$ 였고 형태는 구형이었다. 500°C 에서 1시간 하소한 후, 입자에 일부 존재하던 유기물은 모두 제거 되었다. 이때, 입자의 전체적인 형태에 있어서는 큰 변화가 없었으나 크기는 약간의 감소가 일어났다.

ABSTRACT

ZnO fine powder was prepared by the batch precipitation process using $ZnCl_2$ and hexamethylenetetramine solution as a mother solution. When the concentrations of $ZnCl_2$ solution were $0.1\text{mol}/\ell$ and $0.05\text{mol}/\ell$, the particles of rod shape were obtained and when the concentration of $ZnCl_2$ solution was $0.01\text{mol}/\ell$, the particle of plate shape was obtained. When the hexamethylenetetramine as a precipitants was used, pH was raised slowly during a few minute because of slow hydrolysis rate of hexamethylenetetramine. For rapid raising of pH during initial reaction time, NH_4OH was added as a nucleant. When NH_4OH as a nucleant was added, obtained particle was shape of granular and the mean particle size was $0.41\mu\text{m}$. After calcination at 500°C during 1 hour, all of remained organic phase was removed but the shape of particles was not changed. But particles were slightly shrunk in comparison with before calcined particles.

1. 서론

ZnO는 전통 요업의 첨가제 이외에도 바리스터, 가스센서, 촉매, 감광제, 형광제 등의 다양한 용도를 갖는 재료로 이용되고 있으나 특히, 바리스터의 제조시 원료분말의 불규칙한 형태나 넓은 입도분포로 인하여 최종 소결체에 많은 결함이 존재하는 것이 문제시되어 왔다[4-6]. 따라서 ZnO 분말을 사용하여 우수한 성능을 갖는 ZnO 바리스터를 제작하기 위해서는 고순도, 미세한 입자크기, 구형의 입자형태, 좁은 입도분포를 갖는 ZnO 분말이 요구되어 오고 있다.

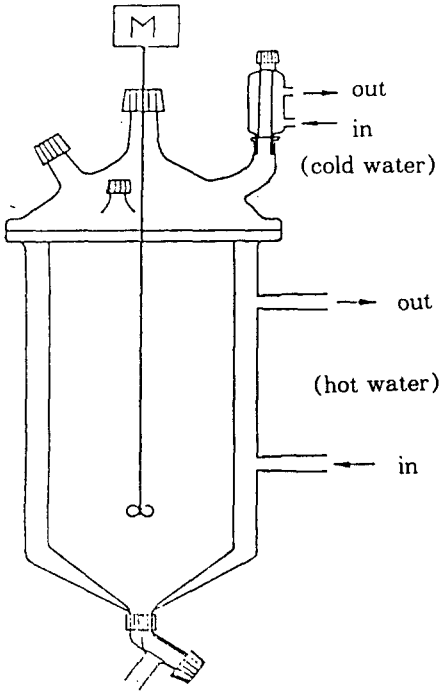
ZnO 분말의 합성은 A. Kato등이 분무 열분해법을 이용하여 기공율이 높은 구형의 미분말을 합성한 바 있다[7]. 또한, I. Kayama등은 zinc nitrate와 zinc chloride를 사용하여 합성된 분말의 특성을 비교하였고[8, 9] Y. Sakka등은 침전법을 사용하여 미세한 침형의 입자를 합성하였다[10]. 분무 열분해법의 경우, 입도분포가 좁은 구형의 미분말을 합성 하는데는 유리하나 한번의 공정을 통해 생산 할수있는 분말의 양이 매우 적다. 침전법을 이용하고 출발 물질로 hexamethylenetetramine을 사용한 경우, 합성된 상온 용매의 pH, zinc salt와 침전제의 농도, 출발 물질등의 합성 조건에 따라 큰 차이가 있고 이러한 이유로 침전법등의 액상법을 사용한 경우, 구형의 입자를 합성하는 것은 어려우나 분무 열분해법에 비해 많은 양의 분말을 합성하는 것이 가능하다. 또한 분무 열분해법의 경우, 장치의 대형화와 연속화에 많은 문제점이 있으나 침전법은 교반 탱크 반응조 (stirred tank reactor)에 적용되어 분말의 연속제조가 시행되고 있다. 그러나 Batch process를 연속화한 교반 탱크 반응조 (stirred tank reactor)를 이용하여 합성된 분말은 입자크기가 불 균일하고 구형의 입자를 합성하는데 많은 어려움이 있다. 이는 Batch process를 이

용해 분말을 합성할 때, 입자의 형태와 입자크기를 결정하는 합성 조건에 대한 자료가 적기 때문이다.

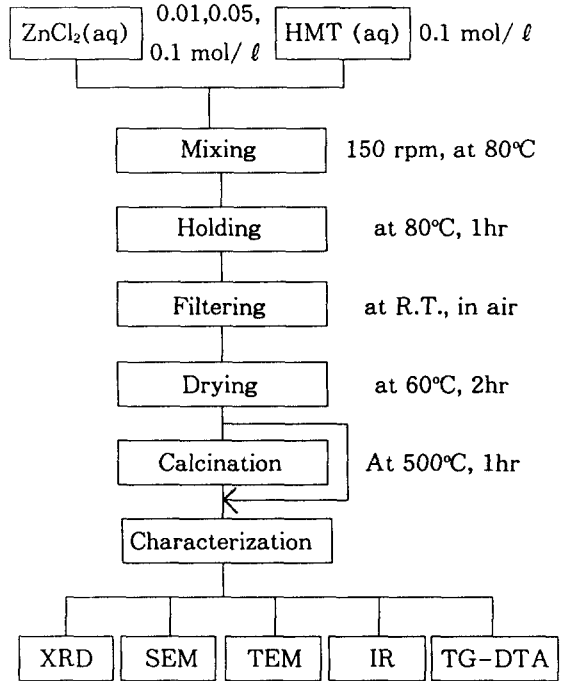
따라서 본 실험에서는 기존의 침전법에 사용된 Batch process를 이용하여 ZnO분말을 합성하고 합성된 분말의 특성 조사및 ZnCl₂의 농도변화, 핵생성제 첨가, 하소에 따른 합성된 분말의 입자 형태 변화를 고찰 하는데 목적이 있다. 또한, 각 합성 조건에 대한 성장 기구를 고찰하였다.

2. 실험 방법

분말의 합성에 사용된 장치와 실험 과정을 Fig. 1에 제시 하였다. 온도제어는 항온조 (Dae Han Scientific Co., Serial No.01013112)를 이용하여 일정 온도로 유지하였고, 용액의 혼합에는 stirrer (Heidolph, RZR-2000)를 사용하였다. stirrer의 작동범위는 최저 45 rpm이고 최고 520rpm까지 이다. 출발 물질로는 ZnCl₂ (YAKURI PURE CHEMICALS CO. Extra Pure Reagents)와 (CH₂)₆N₄ (純正化學株式會社, 1級)를 사용 하였다. 이때 ZnCl₂의 농도는 0.01, 0.05, 0.1mol/l로 하였고 (CH₂)₆N₄의 농도는 0.1 mol/l로 고정 하였다. 제조된 용액을 80°C에서 150rpm으로 혼합 하면서 1시간 동안 반응시킨후 상온 공기 중에서 여과하여 ZnO 분말을 합성 하였다. 합성된 분말을 오븐에서 60°C로 2시간 동안 건조시켜 특성 분석 하였고 500°C에서 1시간 동안 하소후 특성을 조사 하였다. 또한 핵 생성제의 영향을 알아보기 위해 ZnCl₂의 농도가 0.05mol/l인 용액 혼합시 소량의 NH₂OH를 첨가하여 제조된 분말의 특성을 조사 하였다. 입자의 형태 및 크기는 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였고 TG-DTA, IR, XRD를 이용하여 합성된 분말을 분석하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure and apparatus

(a) Apparatus

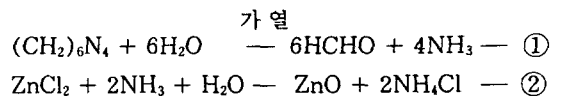
(b) Experimental procedure

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 분말의 특성

ZnCl₂의 각각의 농도에서 제조된 ZnO분말의 XRD 회절 패턴을 Fig. 2에 제시 하였다. 합성된 분말은 ZnCl₂의 농도가 0.1 mol/l 와 중간 농도인 0.05 mol/l 에서는 ZnO의 peak와 제 2상의 peak들이 함께 존재 하였지만 ZnCl₂의 저농도인 0.01mol/l 에서는 ZnO의 peak만이 존재 하였다. 존재하는 제 2상의 성분 및 결합 형태를 IR을 이용하여 조사 하였고 그 결과를 Fig. 3에 제시 하였다. 제조된 분말내에 존재하는 제 2상은 C=C, CH₂-OH, NH₄, NH, ZnO의

결합을 가지고 있었다. ZnO분말의 합성 반응은 ZnCl₂과 HMT의 혼합 수용액의 가열시 hexamethylenetetramine의 가수분해에 의해 진행된다. 이때 반응은 다음식에 의해 일어난다 [8].



따라서, IR결과로부터 존재하는 제 2상은 모두 유기물로 hexamethylenetetramine의 미 분해물이나 부산물이 입자 내에 남아있고 이것이 건

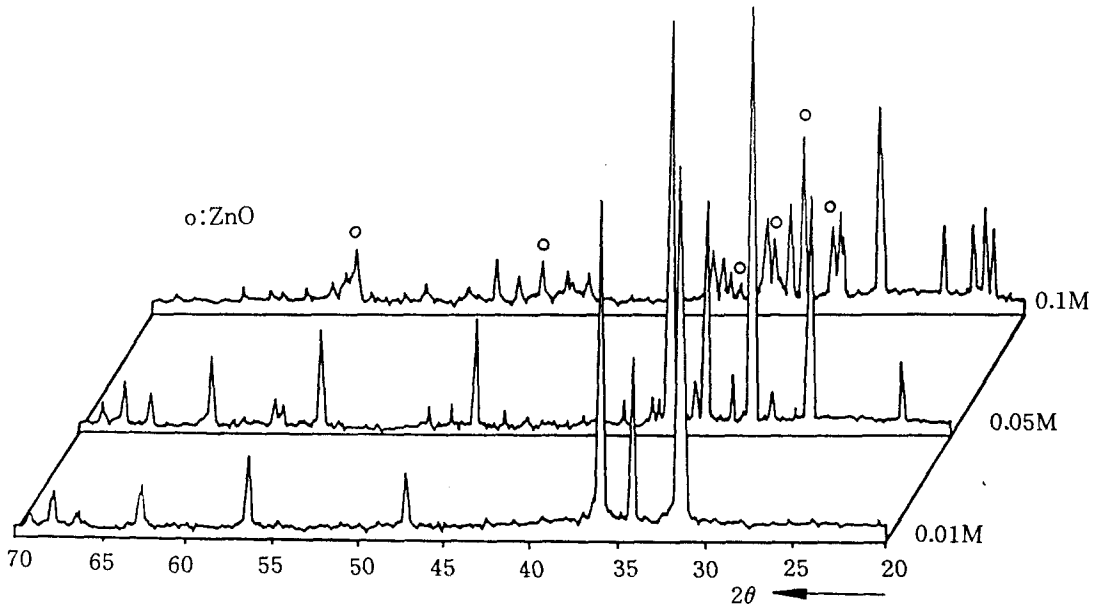


Fig. 2. XRD pattern of ZnO powder on various concentration of ZnCl₂. (HMT 0.1mol/ℓ)

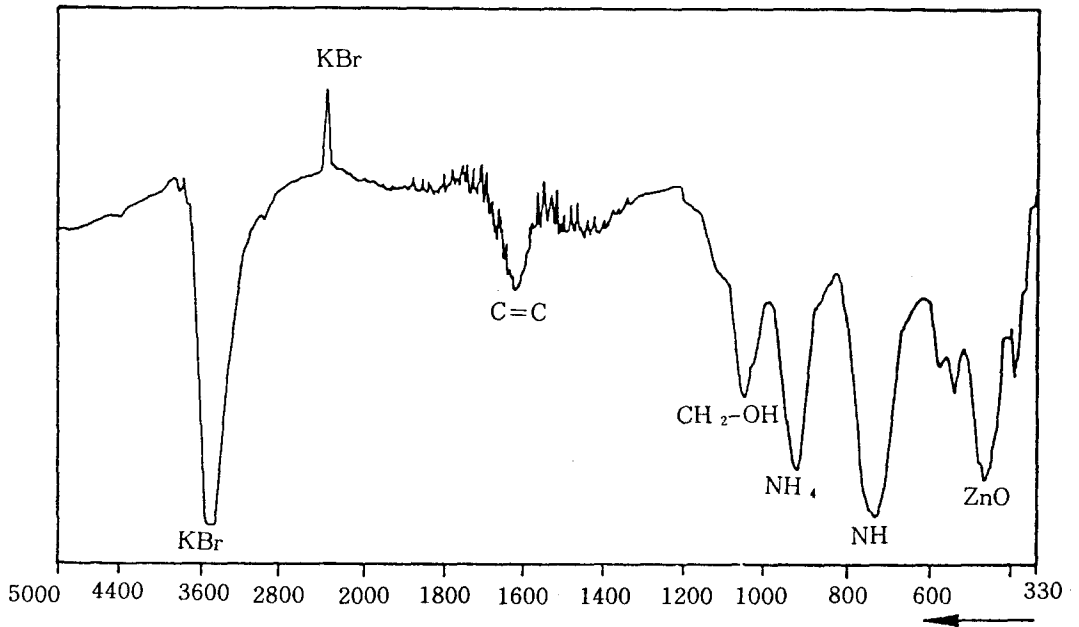


Fig. 3. IR band of synthesized ZnO powder. (ZnCl₂ 0.1mol/ℓ, HMT 0.1mol/ℓ)

조시 용매의 증발로 결정화하여 유기 결정으로 존재 한다는 것을 알수있다. $ZnCl_2$ 의 농도가 고농도인 $0.1\text{mol}/\ell$ 와 중간농도인 $0.05\text{mol}/\ell$ 의 경우, 제 2상이 존재 하였고 이것은 $ZnCl_2$ 의 농도가 고농도가 되면 ZnO 의 생성 반응도 증가하여 반응 종료후에 생성되는 부산물의 양이 증가하게 되고 입자 표면 및 내부에 많은 양의 부산물이 존재하게 되기 때문으로 사려된다. 그러나 $ZnCl_2$ 의 농도가 저농도인 $0.01\text{mol}/\ell$ 의 경우 $ZnCl_2$ 의 농도 감소에 따라 생성되는 부산물도 감소하여 합성된 분말에서 제 2상이 검출되지 않은 것으로 사려된다.

합성된 분말의 SEM 사진을 Fig. 4에 제시 하였다. Sakka 등이 Batch process를 이용하여 분말을 합성한 경우, 본 실험과 거의 유사한 조건에서 얻어진 분말의 형태는 봉형이었다 [9]. 그러나 본 실험에서 Batch process를 이용하여 분말을 합성한 경우, Fig. 4의 (a)와 (b)에서와 같이 $ZnCl_2$ 의 농도가 고 농도인 $0.1\text{mol}/\ell$ 과 중간 농도인 $0.05\text{mol}/\ell$ 에서는 봉형의 분말이 합성되었고 $ZnCl_2$ 의 농도가 저 농도인 $0.01\text{mol}/\ell$ 에서는 Fig. 4의 (c)와 같이 판형의 분말이 합성 되었다. 이때 봉형 분말의 입자 크기는 장축의 길이로써 측정하였고 판형 분말의 입자 크기는 판의 대각선의 길이로 측정하였다. 측정된 입자의 크기는 $ZnCl_2$ 의 농도가 고 농도인 $0.1\text{mol}/\ell$ 와 중간 농도인 $0.05\text{mol}/\ell$ 에서 합성된 입자의 평균 크기는 $0.55\mu\text{m}$ 와 $0.56\mu\text{m}$ 로 거의 비슷하였지만 $ZnCl_2$ 의 농도가 저 농도인 $0.01\text{mol}/\ell$ 에서 합성된 ZnO 의 평균 입자 크기는 $1.60\mu\text{m}$ 로 다른 두 농도에서 합성된 입자 보다 3배 이상 큰 것을 알수 있다. $ZnCl_2$ 의 농도가 고 농도인 $0.1\text{mol}/\ell$ 와 중간 농도인 $0.05\text{mol}/\ell$ 에서는 ZnO 의 공급이 원활하여 C축을 우선 성장 방위로 하여 육각의 봉형으로 성장하게 된다[10]. 반면, $ZnCl_2$ 의 농도가 저 농도인 $0.01\text{mol}/\ell$ 에서는 ZnO 의 핵생성과 성장 반응이 초기에 종결되고 그 후에는 이미 형성된 미세 입자의 상호 충돌로 입자

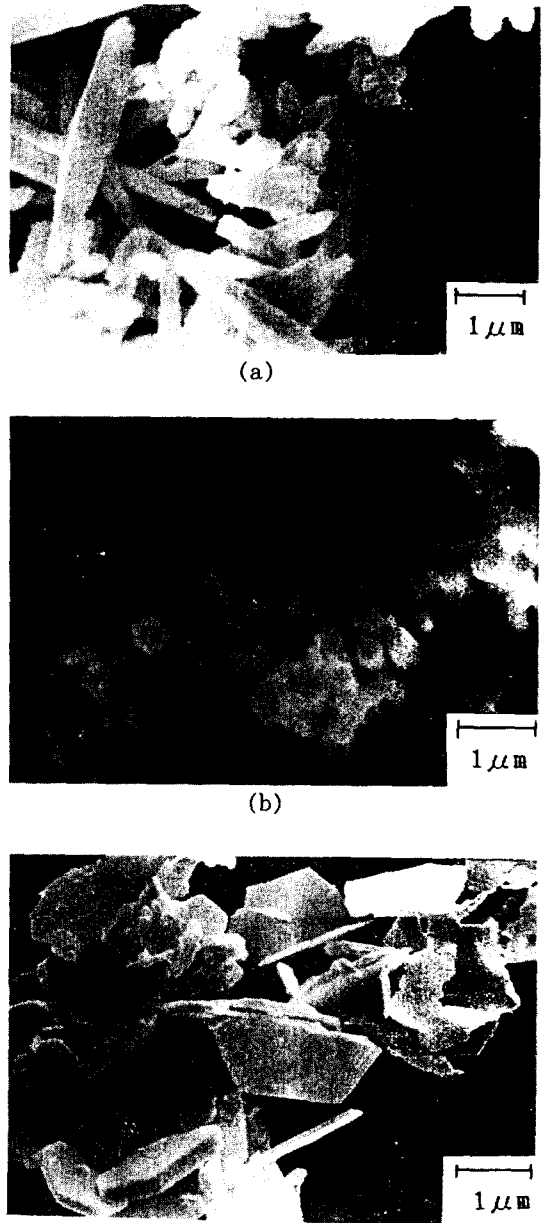


Fig. 4. SEM micrographs of ZnO powder on various concentration of $ZnCl_2$. (HMT $0.1\text{mol}/\ell$)

- (a) $ZnCl_2$ $0.1\text{mol}/\ell$
- (b) $ZnCl_2$ $0.05\text{mol}/\ell$
- (c) $ZnCl_2$ $0.01\text{mol}/\ell$

의 조대화가 진행되며 이때 응집은 표면 장력이 큰 (0001)면을 감소 시키기위해 (0001)면들 간에 일어나기 때문에 판형이 형성되고 이러한 이유로 $ZnCl_2$ 의 농도가 고농도인 $0.1mol/l$ 와 $0.05mol/l$ 에서 합성된 입자 보다 3배 이상의 큰 크기를 갖게 되는 것으로 사려된다. 또한 Fig. 4의 (a)와 (b) 사진에 제시된 입자의 형태는 명확한 봉형 이었고 stirring에 의해 입자의 일부가 부서진 모양은 발견되지 않았다. 그러나 Fig. 4의 (c)에서는 판형의 일부가 부서진 형태로 존재 했다. Sakka등은 strring에 의해 평균입자크기를 감소 시킬수 있다고 주장한바[10] 있으나 본실험의 결과로 부터 stirring의 효과는 평균 입자 크기가 $1\mu m$ 이상의 판형의 입자에 대해서만 효과가 있다는 것을 알수 있었다. $ZnCl_2$ 의 농도가 중간 농도인 $0.05mol/l$ 일때, 합성된 분말의 TEM 사진을 Fig. 5에 제시 하였다. 합성된 입자의 형태는



Fig. 5. TEM micrographs of synthesized ZnO powder.
($ZnCl_2$ $0.05mol/l$, HMT $0.1mol/l$)

Fig. 4 (b)의 SEM 사진에서와 같이 봉형을 이루고 있었다. 합성된 입자의 형태는 농도에 따라 봉형과 판형이었고 string의 효과는 $1\mu m$ 이상의 판형 입자에 대해서만 나타났다.

3.2. 핵 생성제 첨가의 영향

hexamethylenetetramine은 수분에 걸쳐 서서히 가수분해가 일어 나면서 pH를 낮은 속도로 증가 시킨다[8]. 따라서 반응 초기에 생성 되는 핵의 수는 상당히 적은 수가된다. 초기에 생성된 적은수의 핵이 우선적으로 성장하게 되며 이 핵들의 성장 시간이 상대적으로 길게 된다. 핵 성장의 시간이 길어질 경우, 이방성이 강한 결정 구조를 갖는 ZnO의 핵은 우선 성장 방위인 C축을 따라 성장하여 육각의 봉형을 이루게 된다. 따라서, 구형이고 좁은 입도분포를 갖는 입자를 합성하기 위해서는 초기에 많은 수의 핵을 생성 시키고 결정학적 우선 성장 방위를 따라 성장하기 전에 성장이 멈추어야 한다. I. Kayama등은 포름알데히드와 암모늄이 구형의 ZnO를 합성하는데 도움을 준다는 연구 결과를 발표한바 있다[9]. 따라서 본 실험에서는 Batch process에서 $ZnCl_2$ 의 농도가 중간 농도인 $0.05mol/l$ 인 상태에 핵 생성제로 NH_4OH 를 첨가하였다. 이렇게하여 합성한 분말의 XRD 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 핵 생성제로 NH_4OH 를 첨가하였을 때, 핵 생성제를 첨가하기 전과는 달리 ZnO의 peak만이 나타났고 제 2상은 발견 되지 않았다. 또한, Fig. 6의 XRD 결과로 부터 얻어진 격자상수의 값은 JCPDS값과 유사한값을 갖고 있었으며 이로부터 합성된 분말이 hexagonal 구조를 갖는다는 것을 알수 있다.

핵생성제로 NH_4OH 를 첨가하여 합성한 분말은 제 2상의 peak가 존재하지 않았고 hexagonal 구조를 가지고 있었다.

핵 생성제를 첨가하여 합성한 입자의 SEM 사진을 Fig. 7에 제시하였고 TEM 사진을 Fig. 8에 제시 하였다. Fig. 7에서 보여주는것 처럼

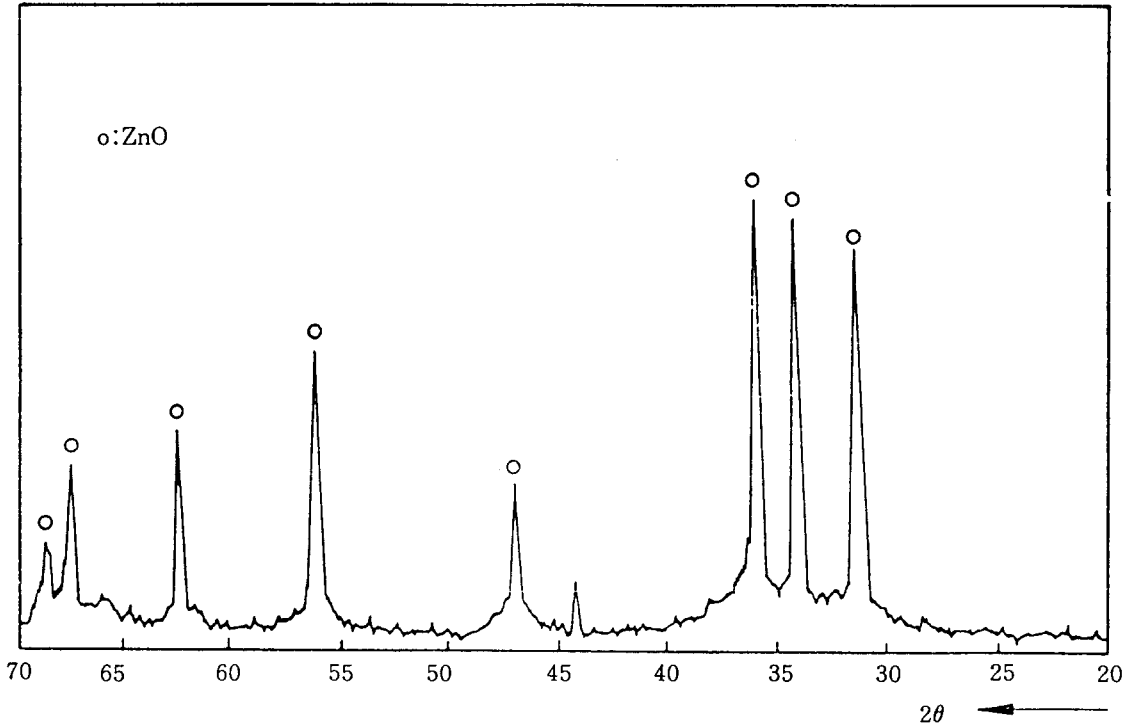


Fig. 6. XRD pattern of synthesized ZnO powder with NH_4OH .
 (ZnCl_2 0.05mol/ℓ, HMT 0.1mol/ℓ NH_4OH 5ml/400ml)

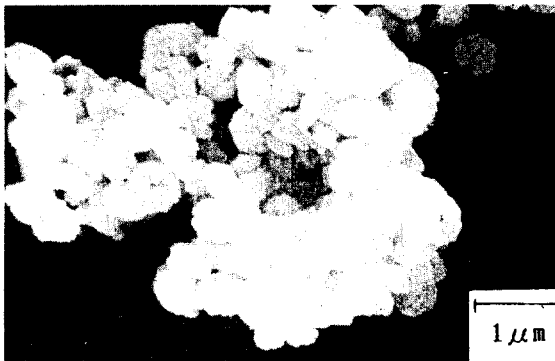


Fig. 7. SEM micrographs of synthesized ZnO powder with NH_4OH .
 (HMT 0.1mol/ℓ, NH_4OH 5ml/400ml)

입자의 크기는 약 $0.4\mu\text{m}$ 의 미세한 구형이었고 거의 균일한 크기의 입자 크기를 갖고 있었다.

또한 Fig. 8로 부터 개개의 입자들은 약 50nm의 일차 입자로 이루어진 이차 입자였으며 일부는 내부가 비어있는 상태였으나 대부분은 치밀한 구형의 이차 입자였다. ZnO 입자가 강한 이방성을 갖는 hexagonal구조를 갖는데도 불구하고 구형의 입자로 성장한 것은 초기에 생성된 극히 많은 수의 임계 크기를 갖는 핵들이 약 50nm 크기의 일차 입자로 성장한 후 우선 성장 방위인 C축을 따라 성장하기 전에 입자의 성장이 종결되고 일차 입자의 응집에 의해 조대화되어 이차 입자를 형성했기 때문으로 생각된다.

3.3. 하소의 영향

하소온도의 결정과 합성된 분말의 열적 특성을 알아보기 위해 TG-DTA를 이용해 분석한

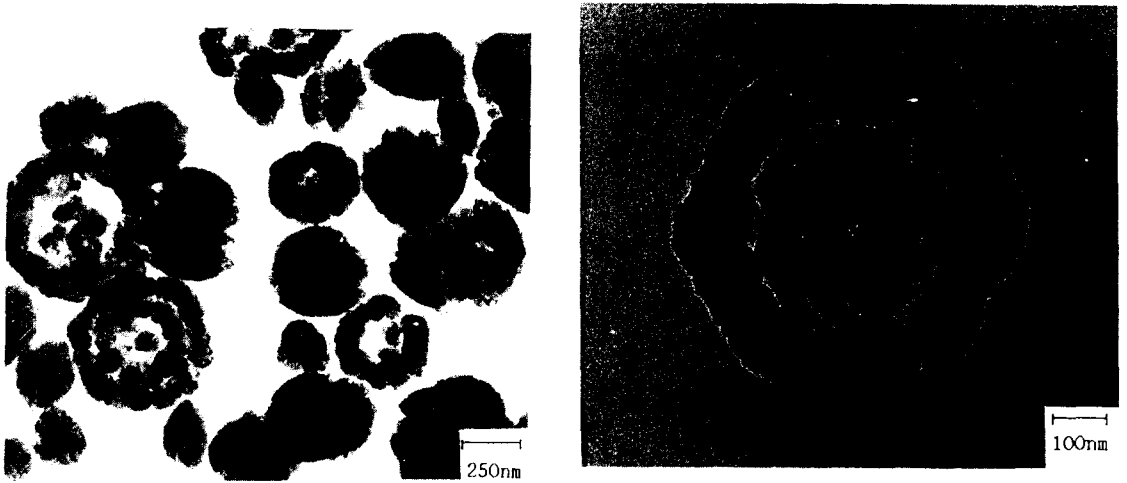


Fig. 8. TEM micrographs of synthesized ZnO powder with NH_4OH .
(ZnCl_2 0.05mol/ℓ, HMT 0.1mol/ℓ, NH_4OH 5ml/400ml)
(a) $\times 38000$ (b) $\times 88000$

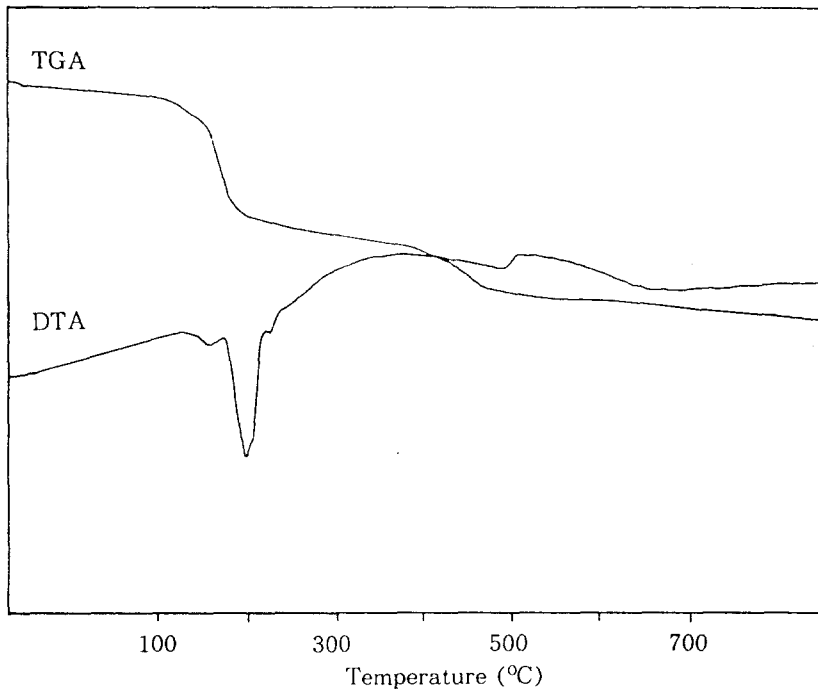


Fig. 9. TG-DTA curve of the synthesized ZnO powder.
(ZnCl_2 0.1mol/ℓ, HMT 0.1mol/ℓ)

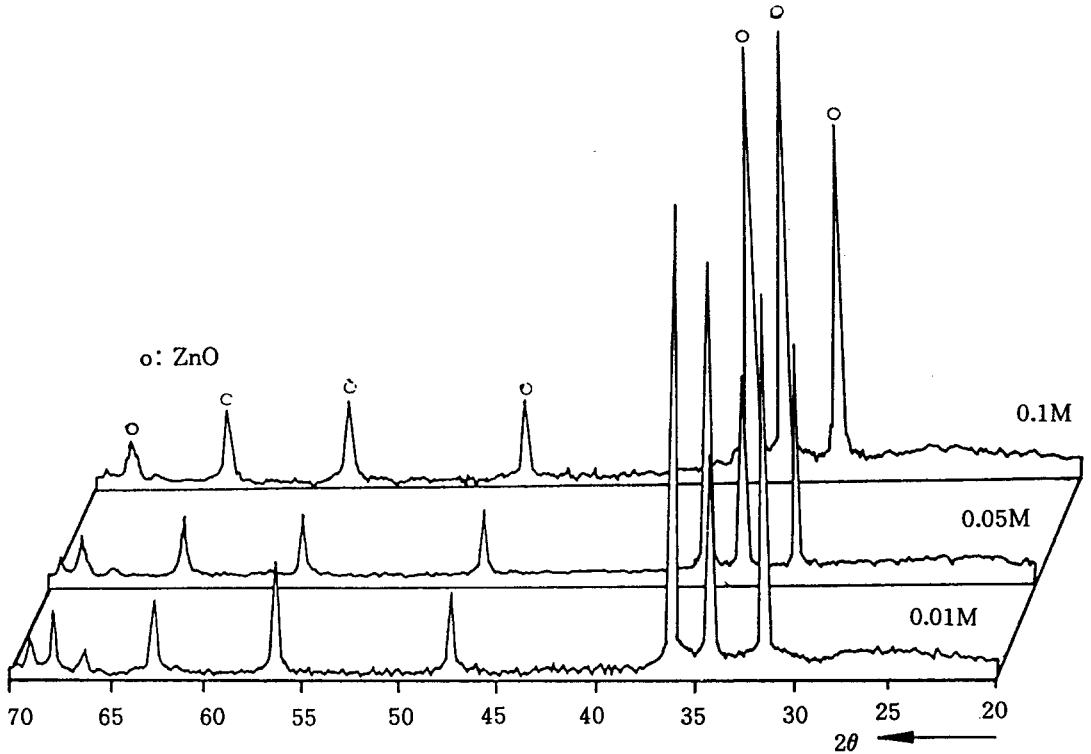


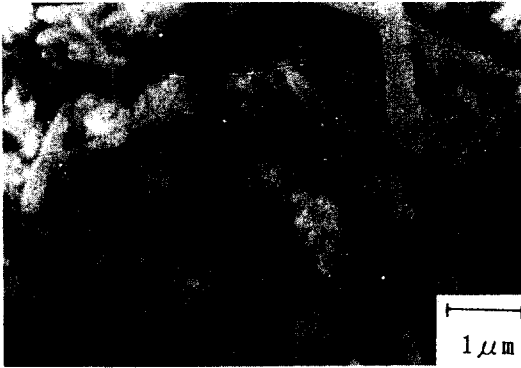
Fig. 10. XRD pattern of ZnO powder on various concentration ZnCl₂ after calcination. (HMT 0.1mol/ℓ)

결과를 Fig. 9에 제시 하였다. 이때 사용한 분말은 ZnCl₂의 농도가 고 농도인 0.1mol/ℓ 인 용액으로 부터 제조한 분말을 사용 하였다. 이 결과 200°C 부근에서 급격한 중량 감소를 보였고 같은 온도 범위에서 흡열 peak를 나타냈다. 이때 흡열 peak와 중량 감소는 입자 내에 존재하던 유기물의 휘발로 인한 것으로 보인다. 따라서 200°C이상에서 충분히 하소할 경우, 입자 내에 잔류하는 유기물을 제거 할수 있다는 것을 알수 있다.

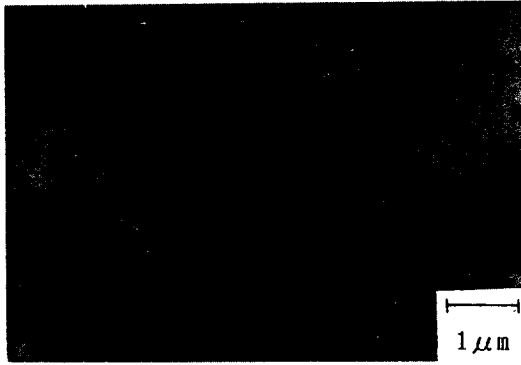
합성된 분말을 500°C에서 1시간 하소한 후에 XRD를 이용해 분석한 결과를 Fig. 10에 제시하였다. 합성된 분말에서 모두 농도에 관계없이 ZnO의 결정상만이 발견되었다. 하소로 인하여 입자 내에 존재하던 유기물이 완전히 제

거 되었다는 것을 알수 있었다. 위의 Fig. 10의 XRD 결과로 부터 얻은 격자상수는 각 경우, 모두 농도에 관계없이 JCPDS값과 유사한 값을 갖고 있었고 이로부터 hexagonal 구조임을 알 수 있다.

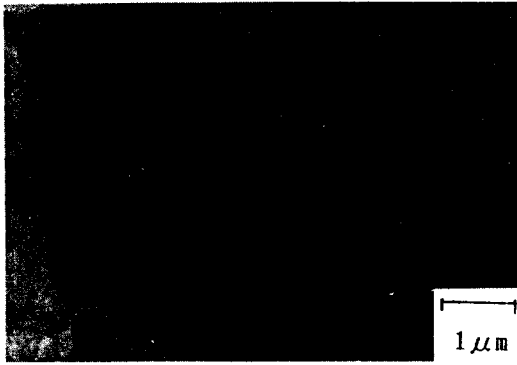
합성된 분말을 500°C에서 1시간 하소한 후의 SEM 사진을 Fig. 11에 제시 하였다. 합성된 분말의 전체적인 외형에 있어서는 변화가 없었으나 입자 표면에 봉형이나 육각 판형의 돌출이 나타났다. 이러한 돌출은 하소전 표면에 유기물이 존재하여 외관상으로 매끄러운 형태를 하고 있었으나 하소로 인한 유기물의 제거로 나타난 것으로 사려된다. 하소 전후의 평균 입자 크기를 Table 1에 제시 하였다. 하소 전에 비해 하소 후에 평균 입자 크기가 전체적



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. SEM micrographs of calcined ZnO powder on various concentration of ZnCl₂. (HMT 0.1mol/ℓ)

- (a) ZnCl₂ 0.1mol/ℓ
- (b) ZnCl₂ 0.05mol/ℓ
- (c) ZnCl₂ 0.01mol/ℓ

Table 1. Mean particle size of synthesized ZnO powder.

ZnCl ₂ concentration (mol/ℓ)	Calcination	
	Before	After
0.1	1.60μm	0.80μm
0.05	0.53μm	0.46μm
0.01	0.55μm	0.69μm



Fig. 12. TEM micrographs of calcined ZnO powder. (ZnCl₂ 0.05mol/ℓ, HMT 0.1mol/ℓ)

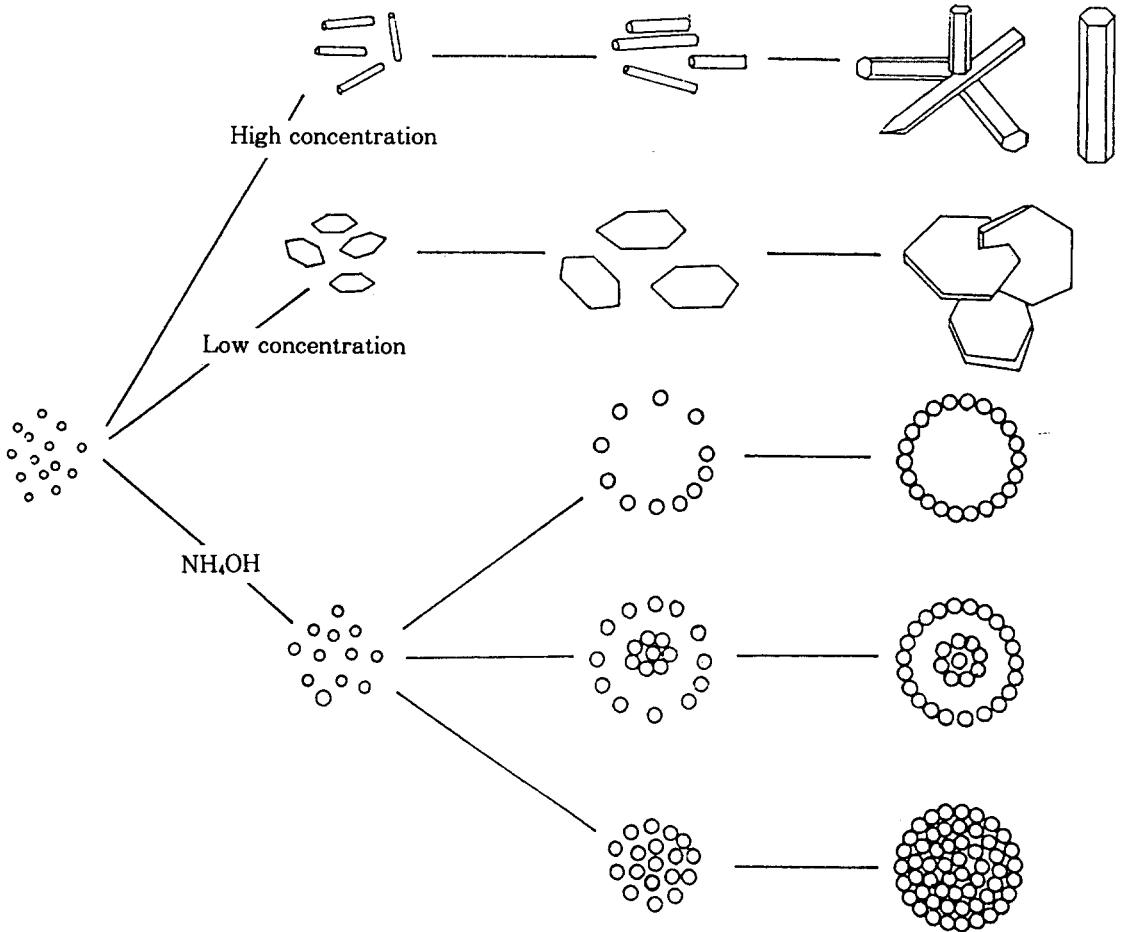


Fig. 13. Schematic diagram of growth mechanism of ZnO particle.

으로 감소 하였다. 이 이유 또한 잔류 유기물의 제거로 인한 것으로 사려 된다. 합성된 분말의 하소 후의 TEM 사진을 Fig. 12 에 제시 하였다. 합성된 분말들은 하소전과 같은 형태였고 합성한 분말을 약 50nm의 일차입자로 이루어진 이차 입자였다.

위의 결과들을 종합하여 입자의 성장 과정을 간략하게 Fig. 13 에 도식적으로 제시 하였다. ZnCl₂ 의 농도가 고 농도인 경우, ZnO 의 원활한 공급에 의해 우선 성장 방위인 C-축을 따라 성장하여 봉형이 되고 저 농도인 경우에는 ZnO 의 공급이 충분하지 못하여 성장 반응은

초기에 종결되고 그 후의 성장은 응집에 의해 진행된다. 이때 응집은 표면 장력이 가장 큰 (0001) 을 중심으로 발생하여 판형이 형성되는 것으로 사려된다. 그러나 NH₄OH를 첨가한 경우, 핵 생성 속도의 증가에 의해 구형의 입자가 성장하였다.

4. 결론

Batch process를 이용하여 분말을 합성하였고 입자 성장형태와 분말의 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 분말의 형태는 봉상과 판상 이었으며 strring의 효과는 1 μ m 이상의 판형의 입자에 대해서만 나타났다.
2. 하나의 입자는 각각 약 50nm의 미세한 입자 입자의 응집으로 구성된 이차 입자였다.
3. 합성된 분말의 결정상은 농도 변화에 관계없이 hexagonal 결정구조를 갖는 ZnO였으며 500°C에서 하소하였을 경우, c/a \approx 1.60 이었다.
4. 핵 생성제를 첨가하였을 경우, 평균 입자크기는 0.41 μ m의 평균 입자크기를 갖는 구형의 입자로 성장 하였다.
5. 입자 성장형태는 ZnCl₂의 농도와 핵 생성제인 NH₄OH에 의해 크게 영향을 받았다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어 진것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Suama, Y. Tomokiyo, T. Manabe and E. Tanaka., "Shape and Structure of Zinc Oxide Particles Prepared by Vapor-Phase Oxidation of Zinc Vapor.", J. Am. Ceram. Soc. , 71 [5] (1988)391.
- [2] 一ノ 昇 "파인세라믹스 工學", (大光書林, 1986) 123.
- [3] "Zinc Oxide", Ceramic Industry, January, (1986) 90.
- [4] Robert J. Lauf and Walter D. Bond., "Fabrication of High-Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel Processing.", Ceramic Bulletin Vol. 63, No.2 (1984)278.
- [5] E. Sonder, T. C. Quinby and D. L. Kinser., "ZnO Varistor Made From Powders Produced Using a Urea Process.", Ceram. Bull. Vol.65, No.4 (1986) 665.
- [6] S. Hishita, Y. Yao and S. Shirasaki., "Zinc Oxide Varistors Made from Powders Prepared by Amine Processing.", J. Am. Ceram. Soc. , 72 [2] (1989) 338.
- [7] A. Kato, I. Hiroyuki and S. Yoko., "Fine Powders by Spray-Pyrolysis Technique III. The Effect of Heating Rate of Atomized Droplets and Addition of Less Volatile Solvent on the Particle Shape.", Funtia Oyobi Funmatsuyakin, 24 (1979) 131.
- [8] K. Fujita, S. Akagawa, M. Kojima and I. Kayama., "Effect of Hexamethylenetetramine Concentration on the Particle Shape of Zinc Oxide Prepared by Homogeneous Precipitation Method", Yogyo-Kyokai-Shi 94 [10], (1986) 98.
- [9] K. Fujita, K. Murata, T. Nakazawa and I. Kyama, "Crystal Shape of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Metoc." Yogyo-Kyokai-Shi 92 [4] (1984) 227.
- [10] Y. Sakka, K. Halada and E. Ozawa., "Synthesis of ZnO Particles by Homogeneous Precipitation Method.", Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II A, (1988) 1517.
- [12] A. van. Zyl, P. M. Smith and A. I. Kingdon., " Mater. Sci. Eng. 78, (1986) 271.
- [13] T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato and N. Mizutani., "Continuous Processing of Monodispersed Titania Powders.", J. Am. Ceram. Soc., 72 [9] (1989) 1598.