

초음파 분무 열분해법에 의한 구형 TiO_2 미분말의 합성

이종훈 · 조형진 · 박순자

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 8월 9일 접수)

Preparation of Spherical TiO_2 Powders by Spray Pyrolysis Using Ultrasonic Atomization Technique

Jong-Heun Lee, Hyung-Jin Cho and Soon-Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received August 9, 1991)

요 약

초음파 분무 열분해법을 이용하여 $TiCl_4$ 수용액으로부터 구형의 TiO_2 미분말을 제조했다. 원료 용액의 농도, 반응온도, 용매의 변화에 따른 TiO_2 미분말의 특성변화를 조사하였으며 액적으로부터 만들어지는 TiO_2 구형 입자의 생성기구에 대하여 고찰하였다. 원료 용액의 농도변화에 의해 $0.2\sim 1.4\ \mu m$ 범위의 평균입경을 가지는 TiO_2 미분말을 거의 일정한 입도 분포로 재현성있게 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Spherical TiO_2 particles are prepared from $TiCl_4$ aqueous solution by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization technique. The formation mechanism of TiO_2 particles from atomized droplets is studied by varying the concentration of the source solution, reaction temperature, and the solvent. Spherical TiO_2 powders with almost the same normalized particle size distribution can be made reproducibly by changing the concentration of the source solution, and their mean sizes are in the range of $0.2\sim 1.4\ \mu m$.

1. 서 론

초음파 분무 열분해법이란 원료 용액을 초음파를 이용하여 미세한 액적으로 무화시킨 후 이들의 액적을 고온의 반응로에서 열분해시켜 분말을 합성하는 방법으로, 미세하고 입도분포가 좁으며 재현성이 우수한 구형의 미분말 제조에 적합한 분말 제조법 중의 하나이다¹⁻⁹. 그리고, 농도변화에 따른 입자의 생성기구 변화가 없다면 농도의 변화로서 분말의 평균입경을 용이하고 재현성있게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

TiO_2 는 자동차 공연비 제어용 산소센서, 광촉매 등으로 사용되며 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 등의 기본이 되는 물질이므로 그 전기적인 특성의 효율적인 제어를 위해 미세하고 입도분포가 좁으며 재현성이 우수한 구형의 미분말 제조가 절실히 요구된다. 그러므로 여러 연구자들에 의해 TiO_2 미분말의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되어

왔으며, 그 합성방법도 다양하다. 이들 연구자들 중에서 Visca와 Matijevic¹⁰⁾ $TiCl_4$ 액적과 뜨거운 수증기 사이의 가수분해 반응에 의해 구형의 TiO_2 미분말을 합성하였다. 그러나, 이 경우 액적의 발생방법이 그들이 고안한 액체 필름을 가열하는 것으로서¹¹⁾ 일반에게 널리 사용되고 있지 않으며 분말의 생성기구 또한 아직 규명되고 있지 않다. 그리고 수증기에 의한 $TiCl_4$ 액적의 가수분해 반응은 외부에서부터 일어나고, $TiCl_4$ 수용액의 가수분해 반응은 액적의 전체에서 거의 동시에 일어날 것이므로 TiO_2 구형입자의 생성기구가 다를 것으로 판단된다.

그러므로, 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법을 이용하여 $TiCl_4$ 수용액을 원료 용액으로 사용하여 구형의 TiO_2 미분말을 합성하고, 원료 용액의 농도, 반응기의 온도, 용매의 종류 등을 변화시켰을 때의 분말 특성을 조사하여 TiO_2 입자의 생성기구에 대해서 고찰하고자

하였다.

2. 실험방법

실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 나타나 있듯이 초음파 진동자(공진주파수 1.67 MHz)에 의해 무화된 원료 용액의 액적이 고온의 반응로(석영관 : 내경 30 mm)에서 열분해되었으며 생성된 분말은 증류수에 포집되었다. 수송가스는 고순도 질소를 사용하였으며 수송가스의 유량은 0.8 l/min으로 고정하였다. 모든 분말 특성은 증류수에서 포집된 분말을 120°C에서 건조시킨 후 조사되었다.

원료 용액은 $TiCl_4$ 의 수용액을 사용하였다. $TiCl_4$ (KANTO Chem. Co., Inc. GR grade)는 상온에서 액체 상태로 존재하며 습기와 반응하여 쉽게 가수분해 반응을 일으키므로 0°C로 유지된 용기내에서 $TiCl_4$ 에 증류수를 적하시키면서 교반하여 3.4 M의 수용액으로 만들어 사용하였다. $TiCl_4$ 수용액을 원하는 농도로 희석시켰을 때 pH가 약 2 이상되면 β -titanic acid의 침전이 생성되므로,

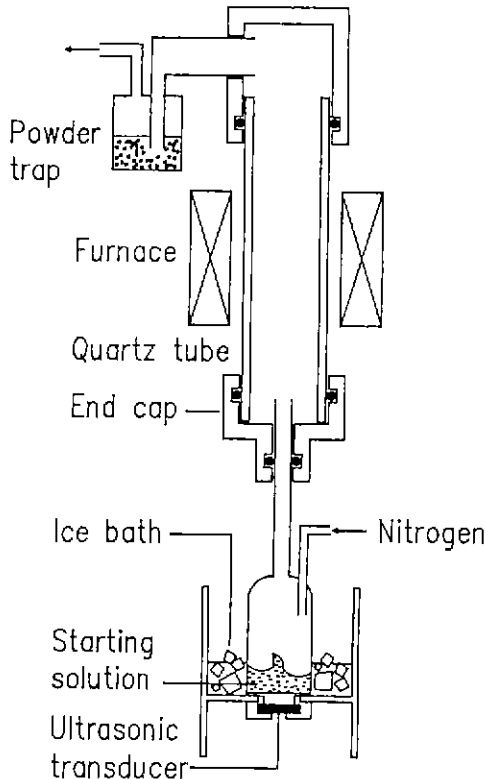


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for spray pyrolysis.

$TiCl_4$ 수용액의 농도가 묽을 경우 소량의 진한 염산을 수용액의 pH가 약 0.5가 될 때까지 가해 원료 용액으로 사용했다. 그리고 Fig.1에 나타낸 바와 같이 원료 용액의 주위에 ice bath를 설치하였는데, 이는 초음파 진동에 의해 원료 용액의 온도가 올라가는 것을 막아 수용액의 온도를 일정하게 유지시키고 원료 용액의 온도증가에 따른 β -titanic acid의 생성을 방지하기 위해서이다.

한편 $TiCl_4$ 의 물에 대한 용해도와 물과 매탄올의 혼합용매에 대한 용해도는 차이가 날 것으로 판단되므로 $TiCl_4$ 의 각 용매에 대한 용해도 차이가 최종 입자의 모양에 대해 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

분말의 입도분석은 각 조건에서 약 400개 이상의 TiO_2 입자의 입경을 TEM 사진으로부터 직접 측정된 후 통계처리하여 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절

Fig. 2에 400~1000°C에서 제조된 TiO_2 미분말의 X-선

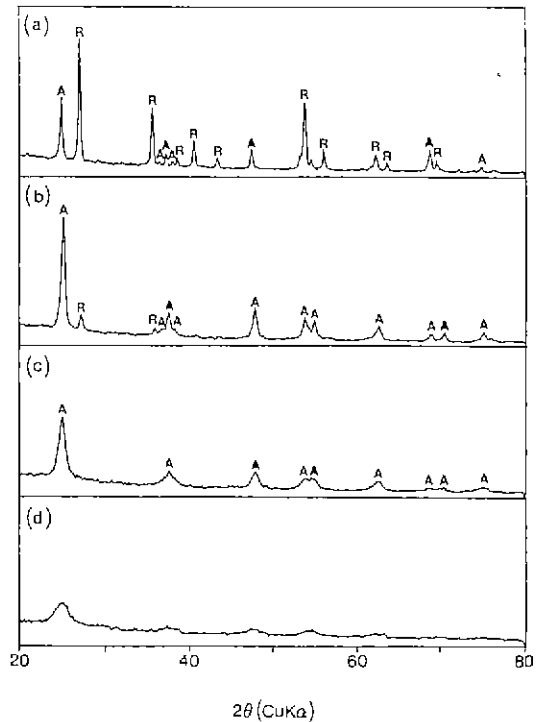


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO_2 powders prepared at various temperatures ($[Ti^{+4}] = 0.19 M$). (a) 1000°C, (b) 800°C, (c) 600°C, (d) 400°C; A = Anatase, R = Rutile

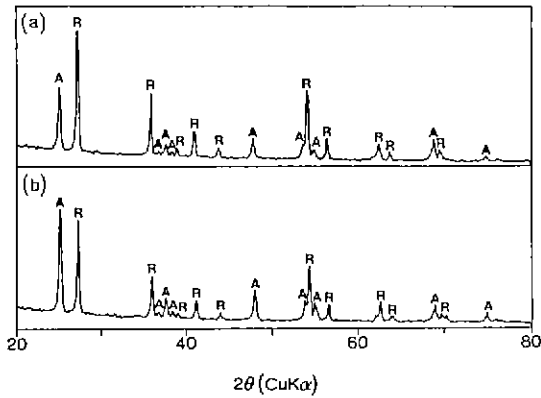


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powders prepared from various concentrations of source solution (temperature=1000°C). (a) 0.19 M, (b) 1.7 M; A=Anatase, R=Rutile

회절결과를 나타내었다. 그림에서 반응온도의 증가에 따라 분말의 결정성이 증가하며 약 800°C 부근에서 anatase상으로부터 rutile상으로의 전이가 시작됨을 볼 수 있다. Fig. 3은 반응온도가 1000°C일 때 원료 용액의 농도가 0.19 M에서 1.7 M로 증가되었을 때의 X-선 회절 결과이다. 그림에서 원료 용액의 농도가 증가함에 따라 rutile로의 전이가 늦어짐을 볼 수 있는데, 이는 단위 액적안에 있는 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 커질수록 rutile상으로의 전이에 많은 에너지가 필요함을 보여주는 결과이다. 그러므로 초음파 분무 열분해법으로 분말을 제조할 때 원하는 상과 결정성은 반응온도에만 국한시켜 생각해서는 안되며 수증기압의 유량과 원료 용액의 농도도 같이 고려해서 생각해야함을 알 수 있다. 위의 실험결과로부터 순수한 rutile상의 분말제조는 수증기압의 유량이 0.8 l/min, 원료 용액의 농도가 0.19 M일 때 1000°C 이상에서 가능하리라 판단된다. 그리고 1000°C에서도 순수한 rutile상의 분말을 얻을 수 없는 이유는 원료 액적이 짧은 시간 동안에 반응대를 지나게 되어 rutile로 변하는데 드는 충분한 에너지를 얻지 못했기 때문으로 판단된다.

3.2. 반응온도

반응온도의 변화에 따른 TiO₂ 입자의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도에 관계없이 모든 분말은 구형의 형상을 띄고 있는 것을 볼 수 있다. 600, 1000°C에서 제조한 분말의 경우 껍질 형상의 입자가 다수 보이는 반면 400°C에서 제조한 분말의 경우 비교적 매끄러운 표면 형상을 갖고 있음을 볼 수 있다.

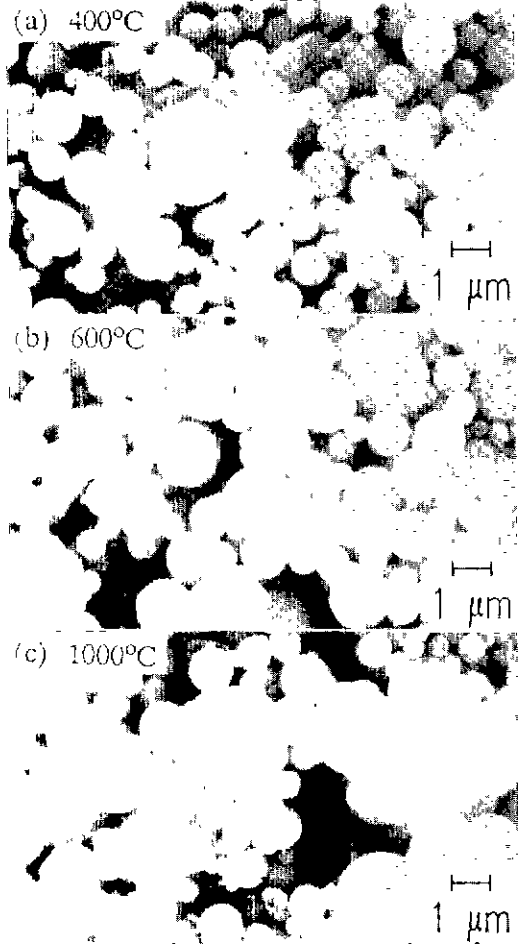


Fig. 4. Scanning electron micrographs of TiO₂ powders prepared at various temperatures ([Ti⁴⁺]=0.19 M).

3.3. 원료 용액의 농도

여러가지 농도의 원료 용액으로부터 합성된 TiO₂ 분말의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 원료 용액의 농도의 감소에 따라서 구형 입자의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 원료 용액의 농도가 진할 경우 얇은 껍질 모양의 입자가 관찰되는 반면 원료 용액의 농도가 묽을 경우 이런 껍질 모양의 입자를 발견하기 어려움을 알 수 있다.

액적이 가수분해 반응 혹은 열분해 반응 이전에 기화되지 않는다면 초음파 분무 열분해법으로 제조된 구형의 이차입자 크기는 일차적으로 원료 용액의 농도와 관계되므로, TiCl₄ 수용액의 농도변화에 따른 TiO₂ 입자의 크기의 변화를 관찰했다. Fig. 6은 원료 용액의 농

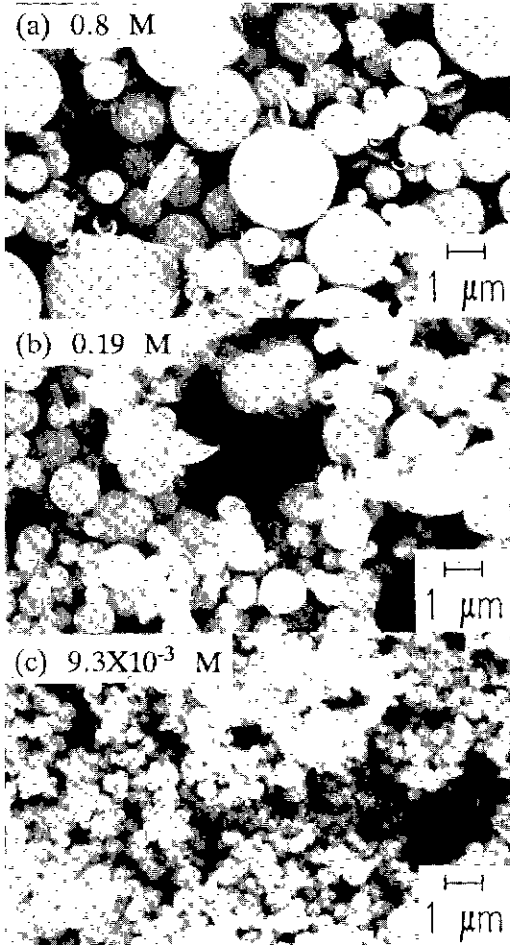


Fig. 5. Scanning electron micrographs of TiO₂ powders prepared from various concentrations of source solution (temperature: 1000°C).

도를 3.8×10^{-4} 에서 1.7 M까지 변화시켰을 때 각 농도 조건에서 제조된 TiO₂ 분말의 평균입경을 구한 후 입자의 크기들을 평균입경으로 나누어 정규화시킨 입도분포도이다. 그럼에서 농도의 변화에도 불구하고 거의 같은 입도분포를 나타내고 있음을 볼 수 있는데, 이는 위의 농도 범위에서는 분말의 생성기구가 거의 동일하며 액적으로부터의 용질의 승화가 입도분포에 영향을 미칠만큼 일어나지는 않는 것을 의미한다.

한편, 초음파 진동자의 공진주파수(f), 원료 용액의 표면장력(γ)과 밀도(ρ)를 알고 있다면 초음파 진동자에 의해 발생한 액적의 평균크기(d_{droplet})는 다음의 Lang의 식으로부터 계산할 수 있다¹²⁾.

$$d_{\text{droplet}} = 0.34 \left[\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3} \quad (1)$$

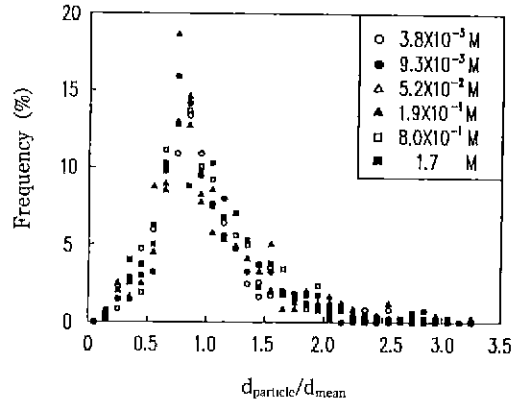


Fig. 6. Normalized particle size distribution of TiO₂ spherical powders prepared from various concentrations of TiCl₄ aqueous solution (temperature: 1000°C).

이 식에서 $(\gamma/\rho)^{1/3}$ 값은 본 실험의 농도영역내에서는 순수한 물의 값의 약 10% 이내에서 변화하므로 상수라고 가정할 수 있다. 그리고 하나의 액적에서 하나의 이차구형 입자가 이론 밀도로 생성된다는 가정을 하면 아래식의 계산에 의해서 TiO₂ 입자의 평균입경(d_{cal})을 구할 수 있다.

$$d_{\text{cal}} = \left[\frac{M(\text{TiO}_2) C(\text{TiCl}_4)}{M(\text{TiCl}_4) \rho_{\text{th}}} \right]^{1/3} d_{\text{droplet}} \quad (2)$$

ρ_{th} : theoretical density of TiO₂

$C(\text{TiCl}_4)$: concentration of source solution

$M(\text{TiCl}_4)$: molecular weight of TiCl₄

$M(\text{TiO}_2)$: molecular weight of TiO₂

계산에 의한 평균입경과 실험치를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 실험에 의한 평균입경이 계산에 의한 평균입경보다 크게 나타나는 것은 입자들의 밀도가 이론밀도보다 낮기 때문으로 판단된다. 그리고 실험에서 구한 기울기가 이론치의 1/3에 거의 가까운 1/3.25이 나왔는데, 이것은 농도의 변화에 따라서 입자 생성기구의 변화가 없음을 보여주는 또다른 실험결과라 판단된다.

Fig. 6과 Fig. 7로부터 이 방법이 평균입경 0.12~1.4 μm의 TiO₂ 입자를 거의 일정한 입도분포와 원하는 크기로 재현성있게 제조할 수 있는 우수한 분말제조법임을 알 수 있다.

3.4. 입자의 형상

앞의 Fig. 4의 (a)에 나타난 것과 같은 중공(hollow)과 Fig. 4, 5에 나타난 것과 같은 얇은 껍질모양 입자의 생

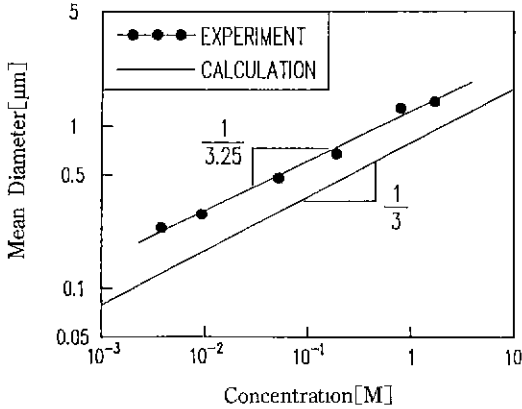


Fig. 7. Mean diameter of TiO₂ spherical powders prepared from various concentrations of TiCl₄ aqueous solution (temperature: 1000°C).

성원인을 알아보기 위해 농도와 용매의 종류를 변화시켰을 때의 입자의 모양 변화를 TEM으로 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

합성된 분말이 중공(hollow)를 가지고 있다면 구형의 입자 중간부분이 바깥쪽보다 밝은 색조를 나타내어야 하는데 이 TEM 사진들에서는 이런 명암이 발견되지 않는다. 이로부터 합성된 분말이 중공을 가지고 있지 않거나 중공이 있다하더라도 그 크기가 입자의 크기에 비해 매우 작음을 판단할 수 있다. 실제로 주사전자현미경으로 분말을 조사해본 결과 깨어진 입자를 찾기가 매우 힘들었는데, 다행히 약 5000개의 입자 중에서 6개의 깨어진 입자를 찾을 수 있었다. 깨어진 입자의 약 반 정도는 속이 차 있는 구조를 가지고 있었으며, 나머지 반은 속이 비어있는 것으로 나타났다. 한편 Fig. 9는 구형의 이차 입자에 대한 TEM 사진으로 하나의 구형 입자는 많은 일차 입자들로 구성되어 있음을 보여준다.

3.5. 껍질 모양 입자의 생성원인에 대한 고찰

앞의 SEM 사진들과 TEM 사진에서 관찰하였듯이 반응온도가 비교적 높고, 원료 용액의 농도가 높거나 물과 메탄올의 혼합 용액을 용매로 사용했을 때 껍질 모양의 입자가 많이 발견되는 것을 알 수 있다. 이런 껍질입자의 생성원인으로 크게 용질의 승화, 상전이에 의한 부피변화, 입자 내부에서부터 외부로의 기체분출, 원료염의 온도에 따른 용해도 변화 등을 고려해 볼 수 있는데 이들에 대해서 고찰해 보기로 하겠다.

Liu 등은¹³⁾ 초음파 분무 열분해법을 사용하고 dihydrate zinc acetate를 출발원료로하여 ZnO 미분말을 합성하였는데, 그들은 낮은 농도에서는 구형의 이차 입자만

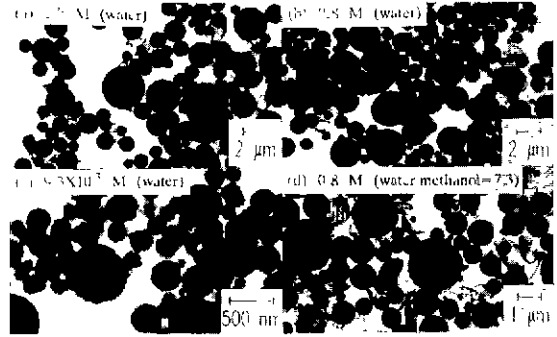


Fig. 8. Transmission electron micrographs of TiO₂ powders prepared from different solvent systems (temperature: 1000°C).

존재하는 반면, 높은 농도에서 제조된 분말에서 액적으로부터 생성된 듯한 구형의 이차입자와 구형의 이차입자에 비해서 크기가 지극히 미세한 입자들을 발견했다. 그들은 이 지극히 미세한 입자들의 생성원인은 용질의 승화에 의한 것이라 설명하였다.

그러나 본 실험에서 발견된 껍질 모양의 입자는 Liu 등의 지극히 미세한 입자들과 형상이 판이하게 다르며 Fig. 6의 동일한 입도분포, Fig. 7에서 평균입경과 농도의 대수값이 직선적인 관계를 갖는 것 등으로 보아 용질의 승화에 의한 것이라 볼 수 없다.

위와 같은 껍질 모양 입자의 생성원인으로서 고려할 수 있는 또 하나로 입자가 rutile상으로 전이할 때 생기는 부피변화에 기인한 응력을 들 수 있다. 그러나 만약 이와같은 응력이 껍질의 주요 생성원인이라면 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 rutile로의 전이가 많이 일어난 저농도에서 합성한 분말에서 더욱 더 많은 껍질이 발견되어야 하는데 오히려 고농도에서 쉽게 발견되므로 rutile로의 전이는 껍질입자의 주요 생성원인에서 제외될 수 있다. 그리고 Fig. 2의 X-선 회절결과에서 약 800°C에서 제조한 분말에서 rutile로의 전이가 시작되는 것을 볼 수 있지만 Fig. 4의 주사전자현미경 사진에서 보면 600°C에서 제조된 분말에 이미 껍질입자가 생기는 것을 볼 수 있는데 이는 위의 설명을 다시 한번 뒷받침해주는 결과이다.

반응대를 들어가기 시작한 반응 초기의 액적은 용매의 증발과 핵의 생성 그리고 수축 과정을 거치면서 점점 외부에서부터 딱딱한 입자로 바뀌어 가게 되는데, 수축 과정 중에 열분해 반응에 의해 생성된 기체나 잔류용매가 기화된 기체 등이 입자의 내부에서 외부로 빠져나가는 경로가 차단되었다면 입자의 깨어짐이 생길 수 있다. 그리고 외부의 구조가 딱딱해진 이후에 빠져나가는 기체가 Cl⁻ 이온과 관계한다면, 묽은 농도의 원료 용액은

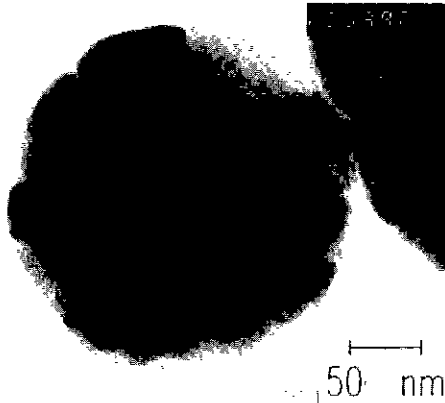


Fig. 9. Transmission electron micrograph of TiO_2 powder prepared at 1000°C , 0.052 M.

진한 농도의 용액보다 Cl^- 의 음이온이 작게 존재하므로 상대적으로 껍질입자의 생성이 억제될 수 있을 것이다. 그러나, Cl^- 이온의 농도가 동일하고 용매만을 물과 메탄올의 혼합용매로 바꾸었을 때 껍질입자의 수가 현저히 증가한 것은 위의 기체의 발생이 껍질입자의 생성원인이라는 가정이 잘못된 것임을 분명하게 보여준다.

일반적으로 분무 열분해법에 의한 분말이 중공을 가지는 경우가 많은 것은 액적이 고온으로 이동될 때 액적의 바깥쪽이 안쪽보다 약간 온도가 높으며 이로 인해 바깥쪽에서부터 핵생성이 유발되기 때문으로 받아들여진다. 또 Zhang 등은⁵⁾ 원료염의 용매에 대한 용해도가 작을수록 그리고 원료 용액의 농도가 진할수록 용매의 증발전에 발생하는 액적 바깥쪽으로부터의 핵생성이 심해진다고 설명했다.

TiCl_4 수용액은 온도의 증가에 따라 용매가 본격적으로 증발하지 않는 90°C 미만의 온도에서도 이미 수화물인 β -titanic acid의 침전을 단들게 되는데 액적에서 용매의 증발이 충분히 일어나지 않은 상태에서 위의 침전이 액적외부로부터 발생될 것으로 판단된다. 그리고 액적은 고온의 반응관을 지나면서 외부로부터 가열되므로 액적 표면에서부터 β -titanic acid 침전이 우선적으로 생성될 것이다. 그러므로 이 껍질 입자는 원료 용액 액적에서 용매의 증발이 본격적으로 발생하기 이전에 생성된 β -titanic acid와 용매의 증발이 이루어지기 시작하는 온도 이후부터 생성된 침전 사이가 입자내부로부터 증기발생, 입자의 수축에 의한 응력등의 원인으로 분리된 것으로 판단된다.

그러므로, 본 실험에서는 용액의 농도가 진할수록 과포화에 의한 액적외부로부터의 핵생성은 심해질 것임

로 입자외부에서의 침전층이 두꺼워지게 되고, 액적 외부의 침전층이 입자입자의 소결에 의해 수축될 때 입자내부로부터의 증기발생을 막아 이에 의한 응력으로 껍질이 일어나는 것으로 판단된다. 그리고 침전층이 두꺼워졌을 경우 입자의 수축에 의한 응력도 증대되어 이런 박리현상이 쉽게 일어난다고 볼 수 있다. 원료 용액의 농도가 열을 때에도 용매의 증발 이전에 침전이 생기는 것으로 판단되지만, 이 경우에는 액적표면에서 발생한 침전층의 두께가 많으므로 표면층이 수축과 소결이 일어난다고 해도 입자내부로부터 발생한 용매의 증기나 열반응 후에 발생한 기체가 빠져나갈 수 있는 경로가 존재하는 것으로 보인다. 그러므로 입자내부로부터의 기체발생에 의한 박리가 일어나지 않고 비교적 깨끗한 표면의 구형입자로 형성될 것으로 판단된다.

분말의 합성온도가 600°C 이상에서 껍질 입자의 형성이 많이 일어나는 Fig. 4의 결과는 같은 길이의 가열부를 갖는 로내에서 합성온도가 증가할수록 단위길이당 온도 분포는 급격해지므로 액적의 외부와 내부의 온도차이가 심해지고, 이에 따라 액적 외부에 편향된 핵생성이 심하게 일어나기 때문으로 판단된다.

Fig. 8에서 물과 메틸 알콜의 7:3 혼합용매를 사용했을 때가 순수한 물용매를 사용했을 때보다 훨씬 많은 수의 껍질을 나타냄을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 금속 염화물과 같은 극성 물질은 메탄올보다 물에서 잘 녹은 성질을 띄는 것을 생각할 때 메탄올이 포함된 원료 용액의 액적에서 용매의 증발 이전에 일어나는 바깥으로부터의 핵생성이 더욱 심하게 나타난 결과로 판단된다. 그리고 이 사실은 껍질의 생성이유가 원료 용액의 용해도에 관련되어 있음을 보여주는 또다른 증거라고 할 수 있다.

위의 고찰로부터, 본 실험에서 발견되는 껍질 모양 입자의 생성유무는 원료염의 온도에 따른 용해도 변화, 로내 온도분포의 급격한 정도에 의해 결정되는 입자외부로부터의 핵생성 정도에 의해 결정되는 것으로 해석된다.

4. 결 론

초음파 분무 열분해법을 사용하고 TiCl_4 수용액을 원료 용액으로 사용하여 구형의 TiO_2 미분말을 제조하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 수송가스의 유량이 0.8l/min, 원료 용액의 농도가 0.19 M이었을 때 rutile로의 전이는 약 800°C 부근에서 시작되며, 완전한 rutile상의 분말은 1000°C 이상에서

합성가능한 것으로 판단된다.

2) 원료 용액의 농도가 $3.8 \times 10^{-4} \sim 1.7 \text{ M}$ 의 범위에서 제조된 분말들의 정규화 입도분포는 거의 같게 나타났으며, 각 농도에서 제조된 분말의 평균입경과 농도의 대수값이 기울기 1/3.25의 직선성을 보였다. 이는 위 농도범위에서 입자의 생성기구가 동일하며, 이 방법이 원료 용액의 농도변화에 의해 0.2~1.4 μm 범위의 평균 입경을 가지는 TiO₂ 분말을 거의 일정한 입도분포로 제조할 수 있는 우수한 분말제조법임을 보여준다.

3) 원료 용액의 농도증가 또는 물과 메탄올의 혼합 용매 사용에 따라 껍질입자의 증가가 관찰되었으며, 껍질입자는 액적외부로부터의 핵생성 정도가 심할 경우에 생성되는 것으로 해석된다.

REFERENCES

1. B. Dubois, R. Ruffier, and P. Odier, "Preparation of Fine, Spherical Ytria-stabilized Zirconia by the Spray Pyrolysis Method," *J. Am. Cer. Soc.*, **72**(4), 713-715 (1989).
2. D.W. Sproson and G.L. Messing, "Ceramic Powder Synthesis by Thermal Reaction of Atomized Solutions," *Advances in Ceramics*, Vol. 21: Ceramic Powder Science, the American Ceramic Society Inc., 99-107 (1987).
3. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, "Homogeneous Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Powder by Spray Pyrolysis Method," *Am Cer Soc. Bull.*, **65**(10), 1399-1404 (1986).
4. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Synthesis of Solid, Zirconia Particles by Spray Pyrolysis," *J. Am. Cer. Soc.*, **73**(1), 61-67 (1990).
5. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Solid Particle Formation During Spray Pyrolysis," in *Ceramic Powder Science III*, pp. 49-57, edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
6. P. Odier, B. Dubois, C. Clinard, H. Stroumbos, and Ph. Monod, "Processing of Ceramic Powders by Spray Pyrolysis Method; Influence of the Precursors. Examples of zirconia and YBa₂Cu₃O₇," in *Ceramic Powder Science III*, pp. 75-89, edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
7. N. Mizutani and T.Q. Liu, "Synthesis of Spherical Si₃N₄ Powders by Spray Pyrolysis of Polysilazane," in *Ceramic Powder Science III*, pp. 59-73, edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
8. D.M. Roy, R.R. Neurgaonkar, T.P. O'Holleran, and R. Roy, "Preparation of Fine Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions." *Am. Cer. Soc. Bull.*, **56**(11), 1023-1024 (1977).
9. D.W. Sproson, G.L. Messing, and T.J. Gardner, "Powder Synthesis of Electronic Ceramics by Evaporative Decomposition of Solutions," *Ceramics International*, **12**, 3-7 (1986).
10. M. Visca and E. Matijevic, "Preparation of Uniform Colloidal Dispersions by Chemical Reactions in Aerosols: I. Spherical Particles of Titanium Dioxide." *J. Colloid Interface Sci.*, **68**(2), 308-319 (1979).
11. G. Nicolaon, D.D. Cooke, M. Kerker, and E. Matijevic, "A New Liquid Aerosol Generator," *J. Colloid Interface Sci.*, **34**(4), 534-544 (1970).
12. R.J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J. Acoustical Soc. Amer.*, **34**(1), 6-8 (1962).
13. T.Q. Liu, S. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, "Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis using ultrasonic atomization technique," *J. Mater. Sci.*, **21**, 3698-3702 (1986).