

## 초음파 분무 열분해법에 의한 $TiO_2$ 및 $BaTiO_3$ 분말의 제조

김덕준·김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1989년 7월 5일 접수)

---

### Synthesis of $TiO_2$ and $BaTiO_3$ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

D. J. Kim and H. Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul National University

(Received July 5, 1989)

#### 요 약

금속 알콕사이드 용액을 400-900°C의 온도에서 초음파 분무 열분해하여 구형의 미세한  $TiO_2$  및  $BaTiO_3$  분말을 합성하였으며 합성한 분말의 미세구조와 조성을 각각 TEM 과 XRD 에 의해 관찰하였고 BET 법으로 분말의 비표면적을 측정하였다.

합성된 분말의 입자크기는 열분해온도에 따라 변화가 없었으나 알콕사이드 용액의 농도가 증가할수록 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

초음파 분무 열분해법에 의해 합성된 입자는 약 0.02  $\mu m$  크기의 1 차입자로 이루어져 있는 다공성 입자이었으며  $BaTiO_3$  분말의 경우에 Ti/Ba 비는 EDX 분석결과 0.987 이었다.

#### ABSTRACT

Fine  $TiO_2$  and  $BaTiO_3$  powders having spherical particles were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis of alcoholic solution of metal alkoxide in an electric furnace heated at 400-900°C.

Microstructure and composition of particles synthesized were observed by TEM and XRD respectively. Specific surface area of powders synthesized was examined through BET specific surface area measurement.

TEM observation revealed that the particle size did not change irrespective of pyrolysis temperature but decreased according to the increase of concentration and spherical particle was consisted of primary particles of about 0.02  $\mu m$ .

As for  $BaTiO_3$  powder, the ratio of Ti/Ba was 0.987 by EDX analysis.

#### 1. 서 론

기상법에 의한 분말제조는 일반적으로 미세하고 입도분포가 좁으며 응집이 거의 없고 분쇄공정을 거치지 않기 때

문에 고순도의 미세분말을 요구하는 전자 재료용 세라믹스의 원료분말 제조에 응용이 검토되어 왔다

기상법에는 증발응축법, 기상합성법, 기상산화법, 기상분해법 등이 있으며 기상분해법중에서 분무 열분해법은

분부되어진 액적의 성분비와 원료용액의 성분비가 같이 복잡한 다성분 산화물 분말의 제조에 용이하다.

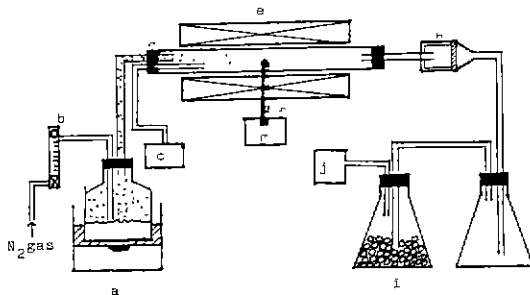
이 방법을 이용하여 여러가지 산화물 분말을 제조한 보고<sup>1-4)</sup>가 있으나 이와같이 제조된 입자는 크기와 형태가 불규칙하고 입자 내부에 큰 기공이 존재하므로 근래에는 이러한 결점이 없는 크기가 균일하고 미세한 구형의 분말을 얻기 위하여 초음파 진동자로 액체의 표면을 진동시켜 균일한 크기의 액적을 발생시키고 이 액적을 열분해시켜 구형의 미세한 산화물 분말을 제조하는 연구<sup>5-6)</sup>가 진행되어지고 있으며 이 방법은 초음파 진동자의 진동수에 의하여 쉽게 액적의 크기를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 금속 알코옥사이드 용액을 초음파 분무시켜 액적을 형성한 후 열분해시켜 미세한 구형의 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하고 제조한 분말의 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 제조

초음파 분무 열분해법에 의해 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하기 위해 Fig.1 과 같은 분무 열분해용 로를 제작하였으며 본 실험에서 사용한 초음파 진동자의 주파수는 1.67 MHz 이었고 전기로의 발열체로는 칸탈선을 사용하였다. 그리고 연성체를 통하여 석영관 내부의 압력증가를 확인할 수 있으며 진공펌프의 흡입량을 증가시켜 석영관 내부의 압력이 대기압이 되도록 조절하였다.



- |                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| a. Ultrasonic transducer | f. Thermocouple |
| b. Gas flow meter        | g. Controller   |
| c. Pressure gauge        | h. Glass filter |
| d. Quartz tube           | i. Silica gel   |
| e. Electric furnace      | j. Vacuum pump  |

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus

TiO<sub>2</sub> 분말의 제조는 Titanium iso-propoxide (Aldrich Co. ; Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, m.p. 18-20°C, b.p. 218°C/10 mmHg)를 에탄올 (Jin Chemical Co. ; 99.9%)에 용해하여 농도를 0.07에서 1.40 M 까지 변화시킨 용액을 초음파 분무기로 분무시켜 액적을 생성시킨 다음 생성된 액적을 N<sub>2</sub> carrier 가스의 유량을 1 l/min.로, 열분해온도는 400-900°C로 변화시키면서 열분해용 전기로를 통과시키고 전기로의 출구에 설치한 glass 필터에서 합성된 TiO<sub>2</sub> 분말을 회수하였으며, BaTiO<sub>3</sub> 분말의 제조는 금속 Ba (Aldrich Co. , 99.9%)을 에탄올 (Jin Chemical Co. , 99.9%)에 Ar 분위기의 상온에서 용해시킨 용액과 Titanium iso-propoxide 를 각각 0.07 mol/l 가 되도록 에탄올에 혼합시켜 제조한 혼합 알코옥사이드 용액을 초음파 분무기로 분무시켜 액적을 생성시키고 생성된 액적의 N<sub>2</sub> 가스를 carrier 가스로 하여 1 l/min.의 유량으로 열분해용 전기로를 통과시키고 열분해 온도를 600-900°C로 변화시키면서 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 전기로의 출구에 설치한 glass 필터에서 회수하였다.

그리고 합성된 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 분말중의 미분해물과 흡착탄소를 제거하기 위하여 공기중에서 800°C의 온도에서 1.5 시간 동안 하소하였다.

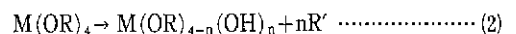
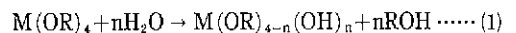
### 2.2. 분말의 특성 관찰

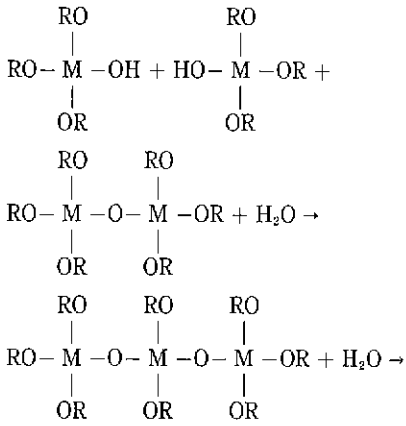
제조한 분말의 상을 확인하기 위하여 XRD (Rigaku ; Powder X-ray Diffractometer) 분석을 행하였으며 투과전자현미경 (JEOL-JEM ; 120 C/SEG)을 이용하여 분말의 형상과 크기를 관찰하였고 제조한 분말의 비표면적을 측정하기 위해 비표면적 측정장치 (Micromeritics ; Rapid Surface Area Analyser 2200)를 사용하였다. 그리고 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 대해서는 Ba 과 Ti의 비를 분석하기 위해 EDX (JEOL Co.) 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분말의 제조조건에 따른 영향

초음파 분무 열분해법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 모두 구형인 입자이었으며 입자크기도 열분해 온도에 관계없이 변화가 없었다.





$[-\text{O}-\text{M}=\]_n \dots \dots \dots (3)$

여기서 M : Ti

R : i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

R' : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

본 실험에서 제조된 입자가 모두 구형인 것은 출발물질로서 금속 알콕사이드를 사용하였으므로 열분해과정에서 (1)식과 같은 알콕사이드의 가수분해 반응이 진행하고 (2)식과 같은 알콕사이드의 분해반응이 일어나게 된

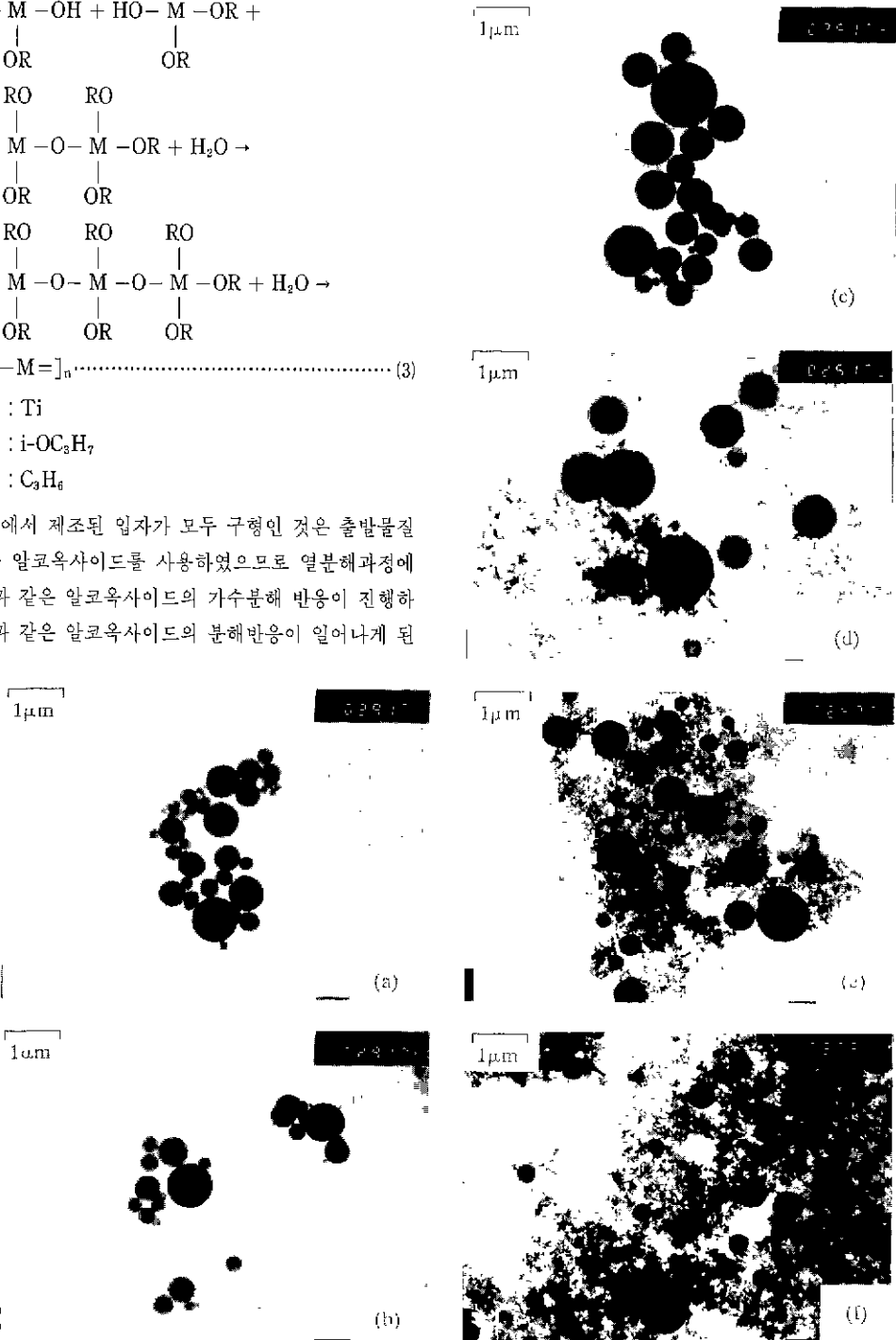


Fig. 2. TEM micrographs of TiO<sub>2</sub> powders calcined at 800°C, 1.5 hr, after synthesized at 600°C, 1 l/min. (a) 0.070 M (b) 0.175 M (c) 0.350 M (d) 0.525 M (e) 0.700 M (f) 1.400 M

다. 한편 본 실험에서는 순도가 99.9%인 에탄올에 알코옥사이드를 용해하여 출발용액으로 하였고 carrier 가스로 질소를 사용하였으므로 알코옥사이드의 가수분해가 완전히 진행할 정도의 H<sub>2</sub>O의 양이 충분하지 못하지만 열분해 온도가 고온이므로 (2)식과 같은 알코옥사이드의 분해반응에 의해서도 (1)식의 가수분해반응에 의해서 생성되어지는 M(OR)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>의 가수분해과정의 중간물질이 생성되며 (1)과 (2)식에 의해서 생성되는 가수분해 중간물질들이 (3)식과 같은 중합반응에 의해서 중합체를 형성하게 되는데 이 중합체들은 3차원적으로 중합되어 있으므로 열분해가 완전하게 진행되어도 생성되어지는 입자의 형태는 3차원적으로 방향성이 없는 구형으로 되기 때문인 것으로 추정된다.

초음파 분무기에 의해 발생하는 액적은 다른 분무장치에 비하여 액적의 크기가 매우 균일하며 초음파 분무된 액적의 평균크기는 다음의 Lang<sup>10)</sup>의 식에 의하여 결정된다.

$$d = 0.34 \left( \frac{6 \pi \gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(4)$$

$\gamma$  : 용액의 표면장력 (dyn/cm)

여기서  $\rho$  : 용액의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

$f$  : 초음파 분무기의 진동 주파수 (Hz)

(4)식에서  $\gamma$ 와  $\rho$ 는 용액중의 알코옥사이드 농도가 용매인 에탄올에 비해 매우 작으므로 순수한 에탄올의 표면장력과 밀도로 대신하면  $\gamma=24.05$  dyn/cm,  $\rho=0.79$  g/cm<sup>3</sup>가 되고 진동주파수를  $f=1.67$  MHz로 하여 평균액적 크기를 계산하면 2.18  $\mu$ m가 된다. 그리고 분무된 액적 1개가 열분해하여 TiO<sub>2</sub> 또는 BaTiO<sub>3</sub>입자 1개가 생성된다면 생성되는 평균입자크기는 다음의 식<sup>11)</sup>으로 부터 계산될 수 있다.

$$d_{particle} = \left( \frac{M_{particle} C}{M_{alkoxide} \rho_{particle}} \right)^{1/3} d_{droplet} \dots\dots\dots(5)$$

(5)식에서 M<sub>alkoxide</sub>은 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>의 분자량이고 M<sub>alkoxide</sub>은 TiO<sub>2</sub> 분말의 경우에는 Titanium isopropoxide의 분자량이며 BaTiO<sub>3</sub>의 경우에는 Ba이 에탄올에 녹아 Barium ethoxide가 생성된다고 가정하여 Titanium isopropoxide의 분자량과 Barium ethoxide의 분자량의 평균값을 취하였으며  $\rho_{particle}$ 는 TiO<sub>2</sub>(rutile) 및 BaTiO<sub>3</sub>(tetragonal)입자의 이론밀도이며 C는 알코옥사이드 용액의 농도이다.

한편 저농도 영역에서는 (5)식에 의하여 이론적으로 계

산된 입자크기가 실제로 측정된 입자크기보다 작다는 사실로부터 초음파 분무 열분해법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>입자는 완전히 치밀하지 않은 다공성 입자임을 예상할 수 있으며 이와같은 사실은 Fig.4에 나타난 바와 같이 확대하여 찍은 TEM 사진으로 부터 구형인 하나의 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 입자는 약 0.03  $\mu$ m 이하의 크기를 갖는 1차입자로 구성되어 있는 다공성 입자임을 확인할 수 있었다.

원료용액중의 알코옥사이드 농도를 변화시켜 제조한 TiO<sub>2</sub>입자에 대한 TEM 사진들을 Fig.2에 나타냈으며 Fig.3에 알코옥사이드의 농도변화에 따른 측정된 평균입자크기와 (5)식에 의해 계산된 입자크기와의 관계를 나타냈다.

Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 알코옥사이드 농도가 0.07 M로 낮은 경우에는 기상반응에 의한 아주 미세한 입자는 거의 생성되지 않았으나 알코옥사이드 농도가 증가함에 따라 기상반응에 의해서 생성되어지는 미세한 입자의 양은 증가하며 구형의 입자크기는 알코옥사이드 농도가 증가함에 따라서 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 경향에 대한 원인으로는 알코옥사이드의 농도가 작을 경우 앞의 (5)식에서 살펴 본 바와 같이 하나의 액적이 열분해되어 하나의 입자가 생성될 때 입자의 크기는 출발 알코옥사이드 용액의 농도에 1/3승으로 비례하게 되므로 Fig.3에서 나타나는 바와 같이 저농도의 영역에서는 농도가 증가함에 생성되는 입자의 크기는 증가하는 경향이 나타나게 되지만 알코옥사이드의 농도가 더욱 증가하

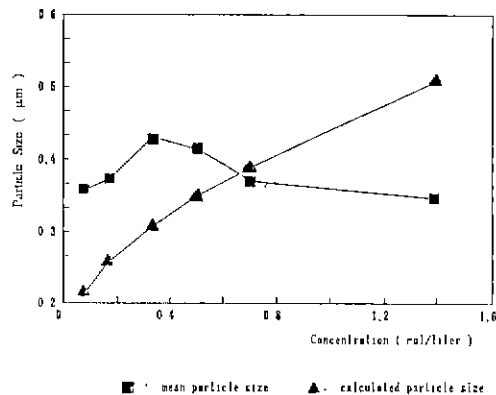


Fig.3. Change of the mean particle size with concentration. (Synthesis temp. 600°C; calcination temp., 800°C, flow rate 1 liter/min.).

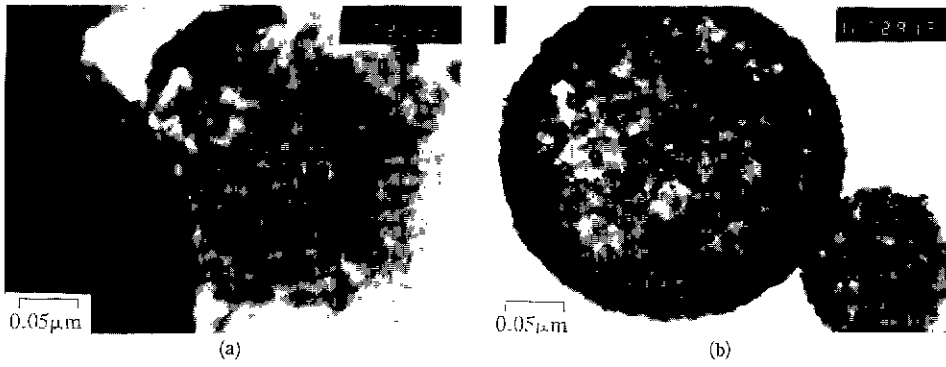


Fig.4. TEM micrographs of powders calcined at 800°C, 1.5 hr. (a) TiO<sub>2</sub> powder synthesized at 400°C, 1 l/min., 0.175 M. (b) BaTiO<sub>3</sub> Powder synthesized at 600°C, 1 l/min., 0.191 M.

게 되는 고농도 영역에서는 초음파 분무되어진 액적으로부터 기화하는 알코옥사이드의 양이 급격히 증가하게 되므로 (5)식에 따라 경우 생성되는 입자크기는 증가하여야 하는데 고농도인 액적이 전기로의 석영관 내부를 통과하여 열분해될 때 액적으로부터 기화되는 알코옥사이드의 양이 급격히 증가하게 되며 이와 동시에 액적의 수축이 많이 진행되어 최종적으로 열분해되어 생성되는 입자의 크기는 (5)식에 의하여 생성되는 입자크기가 증가하여야 하는데도 불구하고 알코옥사이드 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다.

3.2. 분말의 특성

본 실험에서는 분말을 제조하기 위하여 출발물질로 알코옥사이드와 에탄올을 사용하였기 때문에 열분해 과정에서 알코옥사이드와 에탄올의 분해에 따른 탄소와 분해가스가 발생하게 되고 이들 중 일부가 필터를 통과하는 중에 분말에 흡착될 뿐만 아니라 제한된 짧은 열분해시간으로 인하여 완전한 열분해가 이루어지지 않기 때문에 필터에서 회수한 분말은 미분해물과 흡착탄소를 함유하게 된다. 그리고 열분해온도를 증가시키거나 N<sub>2</sub> carrier 가스의 유속을 감소시켜 열분해 시간을 증가시키는 방법으로는 미분해물과 흡착 탄소를 완전히 제거시키는 것이 어려우므로 열분해시켜 회수한 분말들은 다시 하소하여 미분해물과 흡착탄소를 제거하여야 한다. 따라서 초음파 분무 열분해시켜 회수한 분말을 800°C의 공기중에서 1.5 시간 동안 하소하여 순수한 백색의 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>분말을 얻었다.

Fig.5 와 Fig.6은 하소를 행하지 않은 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 대한 X-선 회절도로서 하소를 행하지 않은 TiO<sub>2</sub> 분말의 경우 400°C에서 열분해한 경우에는 비정질상이었으나 열분해온도가 증가함에 따라 비정질에서 Anatase의

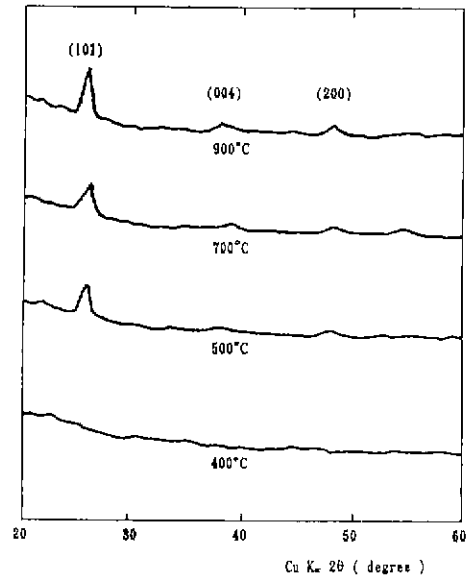


Fig.5. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> powders synthesized at 1 liter/min., 0.175 M.

결정상으로 전이하며 회절 peak의 강도도 증가하였다. 마찬가지로 BaTiO<sub>3</sub>의 경우에도 열분해온도가 증가함에 따라 비정질에서 정방정상으로 전이하며 회절강도로 증가한다. 그리고 Fig.7은 800°C에서 하소한 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 대한 X-선 회절도로서 TiO<sub>2</sub>분말의 경우 Anatase에서 결정성이 좋은 Rutile 상으로 전이하였으며 BaTiO<sub>3</sub>분말의 경우에는 결정성이 좋은 정방정상이었다.

초음파 분무 열분해시켜 제조한 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>분말에 대하여 BET 법으로 측정된 비표면적을 Table 1에 나타내었다.

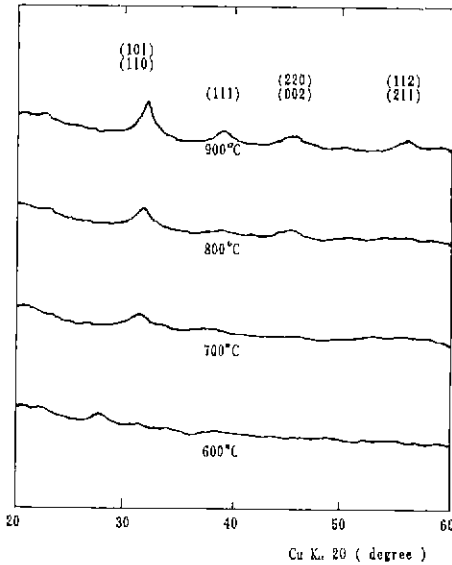


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized at 1 liter/min., 0.19 M.

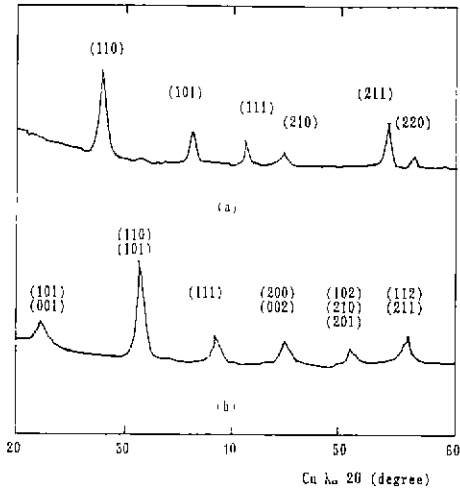


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of powders calcined at 800°C. (a) TiO<sub>2</sub> powder synthesized at 600°C. (b) BaTiO<sub>3</sub> powder synthesized at 700°C.

$$S = \frac{6}{d\rho} \dots\dots\dots(6)$$

S : Specific surface area  
 여기서 d : Diameter of particle  
 ρ : Theoretical density of particle

Table 1. Specific Surface Area of TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Powders. (TiO<sub>2</sub> 1 l/min, 0.175 M ; BaTiO<sub>3</sub> 1 l/min, 0.191 M)

	TiO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
Before Calcination	16.2 m <sup>2</sup> /g	
After Calcination	12.9 m <sup>2</sup> /g	11.0 m <sup>2</sup> /g
Calculated Surface Area by TEM	3.7 m <sup>2</sup> /g	2.3 m <sup>2</sup> /g

TEM 사진에서 구한 입자의 크기로 부터 (6)식으로 계산한 비표면적은 평균입경이 0.38 μm, 0.43 μm 인 TiO<sub>2</sub> 와 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 대해서 각각 3.7 m<sup>2</sup>/g, 2.3 m<sup>2</sup>/g 으로 실제 측정된 비표면적값은 이 값들보다 훨씬 크게 나타났는데 이는 Fig. 2의 TEM 사진에서 알 수 있듯이 제조된 구형의 입자가 약 0.02 μm 의 미세한 TiO<sub>2</sub> 또는 BaTiO<sub>3</sub> 1차입자들로 이루어져 있는 다공성 입자였기 때문이었으며 하소후의 분말에 대한 비표면적이 하소전의 분말에 대한 비표면적보다 감소하는 이유는 하소에 의해 입자를 구성하고 있는 1차입자가 성장하기 때문인 것으로 추정된다. 초음파 분무시킨 액적을 열분해시켜 합성한 분말을 800°C에서 1.5 시간 하소하여 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 대해

Table 2. Quantitative Analysis of Composition of BaTiO<sub>3</sub> Particles Calcined at 800°C After Synthesized at 700°C, 1 l/min, 0.191 M.

Grain No.	Ti (atm%)	Ba (atm%)	Ratio (Ti/Ba)
1	48.9	51.1	0.957
2	49.0	51.0	0.961
3	51.6	48.4	1.006
4	49.0	51.0	0.961
5	50.3	49.7	1.012
6	50.2	49.8	1.008
7	49.8	50.2	0.992
8	50.8	49.2	1.003
9	49.7	50.3	0.988
10	47.1	52.9	0.890
Average	49.6	50.4	0.987
Standard Deviation	1.24	1.24	0.048

서 Ba 과 Ti 의 조성비를 측정하기 위해 EDX 분석을 행한 결과를 Table 2 에 나타내었으며 혼합 알코옥사이드 용액 중의 Ba 과 Ti 의 물비를 같게하여 제조한 BaTiO<sub>3</sub>분말의 경우 Ti와 Ba 의 조성비는 Ti/Ba=0.978 이었으며 표준 편차는 0.048 이었다.

#### 4. 결 론

금속 알코옥사이드 용액을 초음파 분무 열분해하여 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>분말을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 금속 알코옥사이드 용액을 초음파 분무하여 열분해시켜 얻은 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>입자는 용액의 농도, 열분해 온도 등의 제조조건에 관계없이 구형입자이었으며 약 0.03 μm 이하의 미세한 1 차입자로 이루어져 있는 다공성 입자이었다.
- 2) 초음파 분무 열분해되어 생성된 입자는 열분해온도에 따른 입자크기의 변화가 없었으나 출발용액의 알코옥사이드 농도가 증가함에 따라 저농도 영역에서는 입자의 크기가 증가하다가 고농도 영역에서는 입자의 크기가 다시 감소하였다.
- 3) 초음파 분무 열분해하여 얻어진 TiO<sub>2</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>분말은 미분해물 및 흡착탄소를 함유하고 있으며 이를 800°C 에서 하소하여 순수한 분말을 얻을 수 있었다.
- 4) Ti와 Ba 의 물비를 같게 혼합한 알코옥사이드 용액을 초음파 분무 열분해하여 제조한 BaTiO<sub>3</sub>분말의 EDX 분석 결과 Ti/Ba=0.987 로 비교적 정확한 조성비를 갖는 분말을 제조할 수 있었다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 문교부 학술연구조성비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D.M. Roy, R.R. Neurgaonkar, T.P.O Holleran and R.Roy, "Preparation of Fine Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (11) 1023-1024 (1977).
2. S. Kanzaki, K. Hirao, N. Otsuka, K. Saito, Z.

- Nakagawa and K. Hamano, "Characterization of Spray Pyrolyzed Spinel Powders", *Yogyo-Kyokai Shi*, **91** (2) 81-86 (1983).
3. J.G.M. de Lau, "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49** (6) 572-574 (1970).
4. M.J. Ruthner, "Industrial Production of Multicomponent Ceramic Powders by Means of the Spray Roasting Technique", in *Ceramic Powders* edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, pp. 515-531 (1983).
5. T.Q. Lin, O.Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Spherical Fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method Using Ultrasonic Atomization Techniques", *J. Mat. Sci.*, **21**, 3698-3702 (1986).
6. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation and Formation Mechanism of TiO<sub>2</sub> Fine Particles by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide", *Yogyo-Kyokai Shi*, **93** (7) 382-386 (1985).
7. K. Nogami, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Effect of Starting Solution on Microstructure of Spherical SiO<sub>2</sub> Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Yogyo-Kyokai Shi*, **95** (7) 682-685 (1987).
8. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Homogeneous Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Powder by Spray Pyrolysis Method", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (10) 1399-1404 (1986).
9. O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Spherical Fine Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide", *Yogyo-Kyokai Shi*, **94** (8) 813-817 (1986).
10. R.J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids", *J. Acoust. Soc. Am.*, **34** (1) 6-8 (1962).