

超音波 混合 連續工程에 의한 單分散 지르코니아 粉體의 合成

李 鎔 · 曹凍洙

仁何大學校 無機材料工學科

(1991년 9월 30일 접수)

Continuous Processing of Monodispersed Zirconia Powders

Jhun Rhee and Dong-Soo Jo

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received September 30, 1991)

요 약

反應液을 連續적으로 細管内에 流動시키는 方法으로 均一混合 및 反應을 시키고 이어 熟成하고 反應을 終結시키는 連續 세라믹 微粒粉體의 合成工程에서 混合工程에 超音波 發振器를 附着함으로써 流動 反應液의 超微細 均一混合이 일어나도록 하는 連續工程을 開發하였다. 이 連續工程으로 $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 의 에탄올 용액을 H_2O 의 에탄올 용액으로 加水分解하여 크기가 $0.6 \mu m$ 이며, 粒子크기 分布의 幾何標準偏差가 1.2 以下인 球形, 單分散, 非凝集 및 單一體性이 현저히 向上된 水和지르코니아 微粒粉體를 合成할 수 있었다. 또한 超音波 微細混合을 한 경우에는 反應液의 流速에 따른 幾何標準偏差에 큰 變化가 없는 良好한 結果를 얻었다.

ABSTRACT

Continuous synthesis process for monodispersed zirconia powders with ultrasonic wave mixing was developed. Reactant solutions were flowed through a T-tube with small diameter and then mixed in a microscale with ultrasonification. Reaction and aging were followed during the mixed solution of reactants is in plug flowing through a narrow long teflon tubing. $Zr(n-OC_4H_9)_4$ in ethanol and H_2O in ethanol were used as reactants. From this process monodispersed, spherical, non-agglomerated, singlet hydrated zirconia powders with $0.6 \mu m$ average size were obtained. Geometrical standard deviation of the particle size distribution was less than 1.2 with ultrasonic mixing, and the geometrical standard deviation was not affected by the flow rate of the reactants.

1. 緒 論

球形, 單分散, 非凝集 및 單一體性的 超微粒의 세라믹 粉體가 갖는 長點에 대하여는 세라믹스의 機能의 高度化가 점점 더 要求됨에 따라 최근 많은 관심이 쏠리게 되었으며, 回分式 工程으로 金屬 알록사이드를 加水分解하는 方法으로 超微粒粉體를 製造한 研究들¹⁻⁹과 지르코늄 알록사이드의 加水分解에 의한 球形, 單分散, 非凝集 및 單一體性的 지르코니아 超微粒粉體의 製造에 대한 研究들¹⁰⁻²²이 보고되었다.

連續工程으로 單分散 微粒粉體를 製造하는 方法으로서 Ring 등^{23,24}은 유리구슬 充填層混合器와 靜止混合器를 사용한 連續流動反應器를 개발하였고, Kingon 등²⁵은

靜止混合器를 가진 連續攪拌 탱크反應器 시스템을 개발하였으며, Ogihara 등²⁶은 出發溶液을 細徑管으로 流動시켜 連續적으로 混合하고 이 混合溶液을 反應시키고 이어 熟成하는 새로운 連續工程을 개발하였으나 이들은 모두 單分散 TiO_2 微粒粉體를 製造하는 경우에만 適用하여 研究하였다.

單分散 微粒子를 連續적으로 生成하기 위하여는 混合器에서 反應液의 迅速하고 均質한 混合이 이루어지게 하고, 直徑이 작고 길이가 긴 管의 反應器를 사용하여 均質混合 反應液을 流動시켜 한 流體元素가 다른 流體元素를 追越하지 않는 plug flow²⁷를 이루게 하여 좁은 滯留時間分布를 가지게 하여야 한다.

따라서 本 研究에서는 出發反應液의 混合方法의 差

가加水分解實驗結果에 미치는影響을究明하고자 우선回分式에出發反應液의機械的 및超音波的混合方法을適用하여加水分解實驗을施行하여比較하였고, 그結果에서超音波로混合하는方法이더 좋은結果를준다는 것을알았다. 그리하여微粉體合成의連續工程에서T字細管内로流動시키는方法으로出發反應液의微細混合을하고超音波混合方法을時間的으로適用함으로써極微細混合 즉分子的次元의均質混合方法을混合工程에導入하여粒子的生成 및成長反應前에均質한混合溶液이되도록하고,反應工程에서는直徑이작은테프론관을 사용하여流體의軸混合이없고滯留時間分布가 좁은理想的인plug flow가이루어지도록한連續工程을開發하였다. 그리고이連續工程에 의한實驗室的裝置로分散劑HPC²³⁾를 미리添加溶解시킨Zr(n-OC₄H₉)₄의에탄올溶液을H₂O의에탄올溶液으로加水分解하여球形,單分散,非凝集 및單一體性이向上된水和지르코니아超微粒粉體를再現성이 좋게 그리고 높은收率로合成하는研究을수행하였다.

2. 實 驗

2.1. 水和지르코니아粉體의合成

球形,單分散의水和지르코니아超微粒粉體를合成하는連續工程裝置의간략도를Fig. 1에실었다. 이裝置는出發溶液貯藏器, 알콕사이드의에탄올溶液과H₂O를에탄올로희석시킨,加水分解反應水의두出發溶液을같은流速로流動시키기 위한連動튜브펌프, 각튜브를 통하여流動하는두出發溶液의T字細管部分과이에連結된內徑2mm 길이10m의테프론細管部分으로流動함으로써하나의細管으로합쳐져서迅速하고均質하게混合되며同時에이流動過程에超音波發振子를附着하여超微細混合을이루는超微細混合器, 蒸成을위한50°C水槽內的內徑2mm 길이40m의테프론細管 그리고合成한水和지르코니아粉體懸濁液을噴霧乾燥하는超音波噴霧乾燥裝置로되어있다.

우선滯留時間分布가 넓은回分式工程²⁷⁾으로加水分解實驗을하여 얻어진結果에서 가장 좋은加水分解條件을擇하여滯留時間分布가 좁은連續工程에適用하기 위하여除濕된(P₂O₅ 평형)窒素로 치환시킨氣密函內에서Zr(n-OC₄H₉)₄를에탄올에溶解시켜0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 및0.3M의6水準으로加水分解出發溶液을만들었고, H₂O(再蒸溜, 이온교환)를에탄올에稀釋시켜0.25, 0.5, 1.0, 1.5 및2.0M의5水準으로加水分解反應水를만들었으며,流速은1.5~15 ml/min範圍로하여實驗하

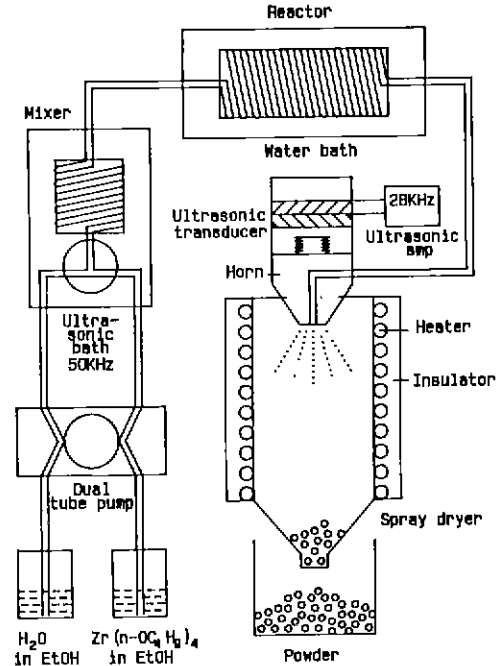


Fig. 1. Schematic representation of continuous process for processing of monodispersed zirconia powders.

였다. 또한回分式加水分解實驗에서 얻은最適加水分解實驗條件이決定된 뒤, 이條件의加水分解出發溶液에粉體特性을向上시키는結果를 가져온HPC²³⁾를 미리0.1~1.0 g/l로溶解시켜回分式工程으로 다시加水分解實驗을하여所要HPC의最適量을 찾는實驗을하였다. 에탄올은molecular sieve 3A로H₂O를40 ppm以下로脱水한後蒸溜하여使用하였다.

混合器에 사용한超音波의周波數는50 KHz, 超音波噴霧器에 사용한超音波의周波數는28 KHz이었으며, 超音波發振子에附着한스텐레스 혼(horn)의 끝부분에서懸濁液을噴霧하고120°C로加熱된스텐레스 원통內에서乾燥하여水和지르코니아顆粒粉體를回收하였다.

2.2. 走査電子顯微鏡觀察

加水分解反應과熟成工程이 끝난懸濁液10 ml를 취하여遠心分離하고 얻어진粉體를乾燥하여走査電子顯微鏡으로觀察하였다. 平均粒徑과幾何標準偏差는각시료에 대해약200개의粒子를測定하여計算하였다.

2.3. 熱分析

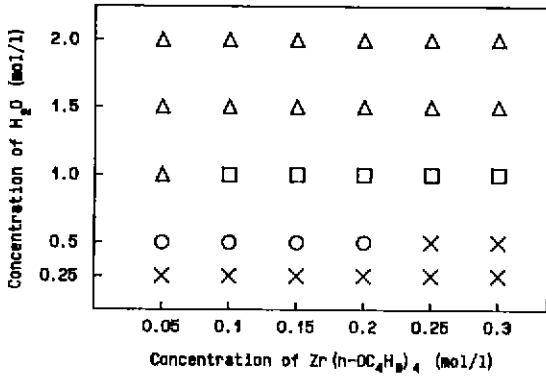


Fig. 2. Batch processing of hydrated zirconia powder by hydrolyzing ethanol solution of $Zr(n-OC_4H_9)_n$ (without adding of HPC) with hydrolysis water diluted in ethanol.
 ○: Monodispersed, □: Polydispersed,
 △: Agglomerated, ×: No precipitate
 Mixing temp.: 25°C
 Aging temp.: 50°C, time: 60 min

水和지르코니아 粉體의 脫水, 殘留有機物の 分解 및 相轉移 등 熱의 特性을 조사하기 위하여 乾燥粉體 30 mg 정도를 취하고 常溫에서 1000°C 로 까지 大氣중에서 10 °C/min의 昇溫速度로 Al_2O_3 를 標準物質로 하여 DTA 및 TGA 分析을 하였다(Du Pont社 99 series 99XR TA 使用).

2.4. X線 回折分析

乾燥粉體를 300, 450, 500, 600, 700°C 에서 하소한 다음 X線 回折分析을 하여 相轉移溫度와 結晶相을 알아보았다. 이때 Philips PW-1710 XRD를 써서 $CuK\alpha$, graphite monochromator, Xe proportional counter, 5°/min, 2θ : 10~80°의 條件으로 分析하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 水和지르코니아 粉體의 合成

回分式 反應器¹⁷⁾로 實驗 2.1에 따라 加水分解 實驗한 結果를 Fig. 2에 나타내었다. $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 의 濃도가 0.05~0.2 M이며 加水分解 反應水의 濃도가 0.5 M인 條件에서 單分散 水和지르코니아 粒子를 얻었고, 이보다 더 進한 $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 와 加水分解水의 濃度에서는 調節되지 않는 너무 빠른 加水分解 反應 때문에 多分散性 또는 凝集性 粒子를 얻었다. 또한 더 묽은 $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 와 加水分解水의 濃度에서는 너무 느린 加水分解 反應 때

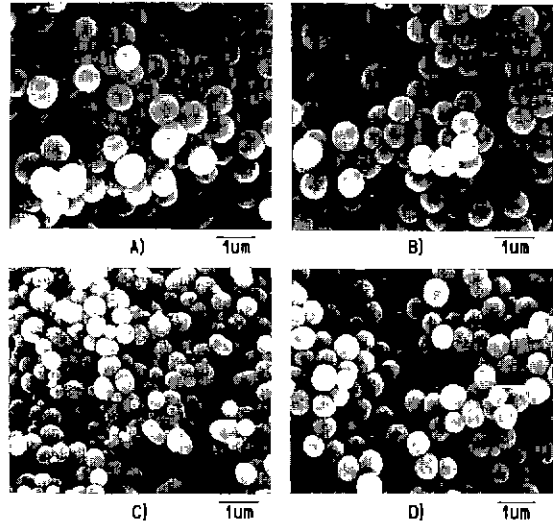


Fig. 3. Scanning electron micrographs of hydrated zirconia powders. 0.15 M ethanol solution of $Zr(n-OC_4H_9)_n$ containing 0.2 g/l HPC was hydrolyzed with 0.5 M hydrolysis water diluted in ethanol. (A) By continuous process with combined ultrasonic mixer reactor, flow rate was 3 ml/min. (B) Same as (A), but flow rate was 9 ml/min. (C) By continuous process with static mixer reactor²⁰⁾, flow rate was 3 ml/min. (D) By batch process¹⁷⁾.

문에 60분의 熟成時間에도 粒子들이 生成되지 않았으며 계속해서 熟成시키면 多分散의 粒子들이 生成되었다. 粒子들의 生成과 그 形態는 $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 의 濃度보다 加水分解水의 濃度에 더 큰 影響을 받았다. 結果적으로 0.15 M $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 와 0.5 M 加水分解水에서 가장 좋은 結果를 얻었기 때문에 이 加水分解 條件을 連續工程에 適用하였다. 또한 粉體特性을 向上시키는 結果를 가져온 HPC²⁰⁾를 加水分解 出發溶液에 미리 0.1~1.0 g/l로 添加 溶解시켜 回分式工程으로 다시 加水分解 實驗을 하여 HPC의 最適量을 찾아 0.2 g/l임을 알았으므로, 이 量을 $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 에 미리 添加 溶解시켜 이후의 連續工程에 사용한 加水分解 出發溶液 條件으로 決定하였다. 즉 添加 HPC의 濃도가 0.2 g/l, $Zr(n-OC_4H_9)_n$ 의 濃도가 0.15 M, 加水分解 反應水의 濃도가 0.5 M의 條件으로 加水分解 實驗을 하여 連續工程에 의한 水和지르코니아 超微粒粉體를 合成하였다.

連續工程인 本 研究에서 開發한 超音波流動 超微細混合工程으로 合成한 水和지르코니아 粉體의 SEM 寫眞을 Fig. 3(A) 및 3(B)에 실었다. Fig. 3(A)에서는 3 ml/min의

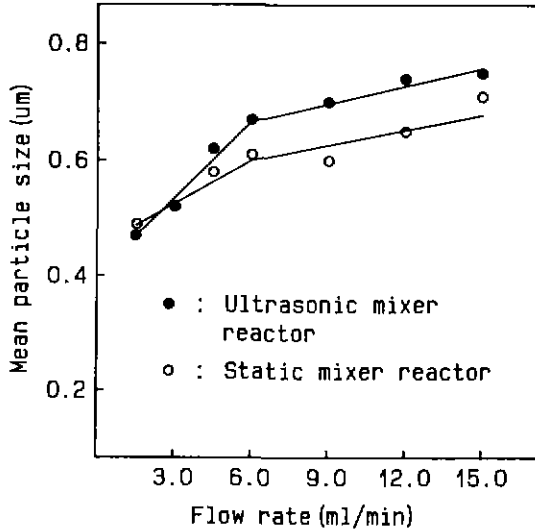


Fig. 4. Mean particle size of hydrated zirconia powder synthesized by continuous process. 0.15 M ethanol solution of $Zr(n-OC_4H_9)_2$ containing 0.2 g/l HPC was hydrolyzed with 0.5 M ethanol solution of H_2O .

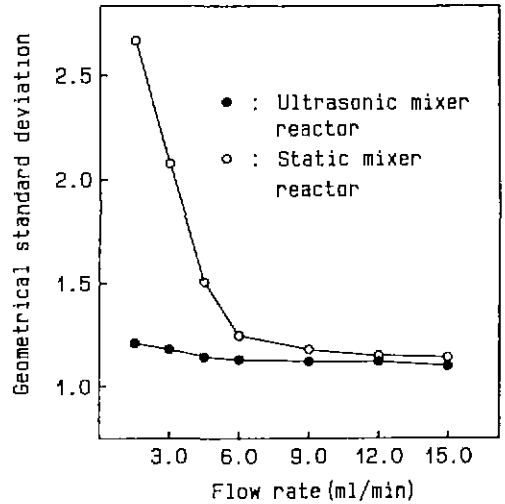


Fig. 5. Geometrical standard deviation of particle size distribution of hydrated zirconia powder synthesized by continuous process. 0.15 M ethanol solution of $Zr(n-OC_4H_9)_2$ containing 0.2 g/l HPC was hydrolyzed with 0.5 M ethanol solution of H_2O .

流入速度로 Fig. 3(B)에서는 9 ml/min의 流入速度로 反應液을 流入하여 合成한 結果이며, 粒子의 크기는 反應液의 流入速度가 3 ml/min에서 0.5 μm 이고, 9 ml/min에서 0.6 μm 인 單分散, 球形 微粒粉體를 얻었다. 參考로 超音波發振器를 附着하지 않은 靜止混合 反應器²⁶⁾에 의한 同一條件의 實驗結果를 Fig. 3(C)에 실었고, 또한 比較를 위하여 回分式工程에 의한 同一條件의 實驗結果를 Fig. 3(D)에 실었다. Fig. 3(A) 및 3(B)에서의 같이 連續工程에서 靜止混合 反應器에 超音波發振器를 附着함으로써 混合器 内部에서 均質한 混合이 이루어져서 生成粒子의 形態, 單分散性 및 單一體性이 顯著히 向上되었으며 反應液의 流入速度에 따른 차이는 거의 없음을 알 수 있다. 반면에 Fig. 3(C)에서의 같이 超音波發振器를 附着하지 않는 靜止混合 反應器에서는 反應液의 흐름에 의하여 발생하는 混合만 일어나므로 反應器内에서 濃度差가 발생하여 粒子의 形態나 單分散性, 單一體性이 良好하지 못한 粒子가 生成되었다. 또한 超音波發振器를 附着한 靜止混合 反應器에서 合成한 粉體는 磁石攪拌器로 저어주면서 反應시키는 回分式으로 合成한 粉體(Fig. 3(D))에 비하여도 生成粒子의 形態, 單分散性 및 單一體性이 顯著히 向上되었음을 알 수 있었다.

靜止混合 反應器²⁶⁾와 超音波流動 超微細混合 反應器를 사용하여 連續工程으로 合成한 水和지르코니아 粉體에

대하여 두 反應液의 流入速度差에 따른 平均粒徑과 그 分布의 幾何標準偏差의 關係를 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 生成된 粉體들의 平均粒徑은 0.47~0.75 μm 範圍로서 靜止混合 反應器²⁶⁾ 또는 超音波流動 超微細混合 反應器를 사용하였을 때나 두 反應液의 流入速度를 다르게 하였을 때 合成된 粉體의 平均粒徑 사이에는 별다른 相關關係가 관측되지 않았으며, 또한 같은 濃度の 反應液을 써서 回分式方法으로 얻은 結果인 0.65 μm 의 平均粒徑과도 비슷하였다.

一般的으로 混合反應液의 平均 滯留時間은 反應液의 流入速度에 反比例하고, 粒徑分布는 混合反應液의 平均 滯留時間에 比例하여 反應液의 流入速度가 빨라지면 粒徑分布가 좁아진다

Fig. 5에서 보는 바와 같이 靜止混合 反應器의 경우 反應液의 流入速度가 느린 1.5 ml/min에서는 生成粒子가 多分散이므로 粒徑分布에 대한 幾何標準偏差가 2.7로서 매우 크며, 流速이 6 ml/min 以上으로 빨라져야만 單分散性이 좋아져서 幾何標準偏差가 1.2 以下로 減少하였다. 超音波混合器에서는 流入速度가 가장 느린 1.5 ml/min의 경우에도 幾何標準偏差가 1.2이며, 流速이 빨라짐에 따라 幾何標準偏差는 감소하였다. 靜止混合 反應器의 경우 反應液의 混合은 流體의 흐름에 의존하므로

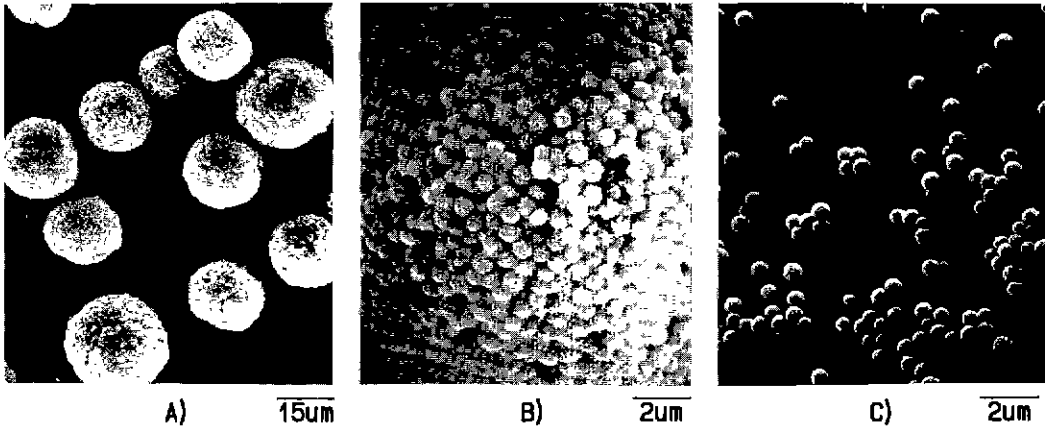


Fig. 6. Scanning electron micrographs of spray dried hydrated zirconia powders. 0.15 M ethanolic solution of $Zr(n-OC_4H_9)_4$ containing 0.2 g/l HPC was hydrolyzed with 0.5 M ethanolic solution of H_2O at flow rate of 9 ml/min.

- (A) Spray dried granules
- (B) Surface of a granule
- (C) Primary particles from spray dried granules after ultrasonically redispersed in ethanol.

流速이 느리면 反應이 일어나기 전에 移動할 수 있는 거리가 짧아져서 均一하게 混合되지 않으므로 多分散性이 되며, 流速이 빨라지면 反應液의 移動거리가 증가하여 混合과정이 길어져서 결과적으로 더 均質한 混合이 이루어져 單分散性이 좋아진다. 그러나 超音波 流動 超微細混合 反應器에서는 알콕사이드 溶液과 反應水溶液의 混合이 이루어지는 T字管을 超音波 振動子에 부착하여 振動시킴으로써 混合器내에서 두 溶液의 擴散速度가 빨라져서 反應前에 迅速하고 均質하게 超微細 混合이 이루어져 單分散性이 좋은 粉體가 生成되었다.

즉 다시 말해서 超音波에 의한 混合工程을 導入한 本研究에서 開發한 連續工程으로 0.15 M $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 의 에탄올溶液을 0.5 M H_2O 의 에탄올溶液으로 加水分解하였을 때 本研究의 實驗室의 反應器條件에서 두 反應溶液의 混合流動過程의 약 120秒 前後에서 混濁現像이 관찰되고 이어 數秒內에 白濁化하였으며 以後 反應器에서 60分 정도의 熟成過程을 지난 後 噴霧乾燥器로 粗粒狀의 水和지르코니아 粉體를 얻었다. 混合器에 超音波振動子를 附着하여 迅速하고 均質한 反應液의 超微細 混合이 이루어지게 하고 反應器에 流入시킴으로써 反應出發溶液의 流速이 가장 느린 1.5 ml/min의 경우에도 生成粉體 粒徑分布의 幾何標準偏差가 1.2이었으므로 理想的인 plug flow 反應器의 條件²³⁾에 접근하였다고 할 수 있다. 이로써 本研究의 結果는 單分散 세라믹 微粒粉體를 再現性있게 合成하는 連續工程으로서 適合함을

알 수 있었다. 反應이 끝난 懸濁液을 비이커에 받아서 收率을 測定한 결과 80~83%로서 反應器나 流速에 따른 相關關係는 없었다.

微粒粉體粒子的 生成 및 成長反應과 熟成이 끝난 지르코니아 懸濁液을 120°C로 조절된 乾燥器內에서 超音波 호른(horn) 噴霧器로 噴霧하여 乾燥시킨 水和지르코니아 顆粒粉體의 SEM 觀察寫眞과 非凝集性을 觀察하기 위하여 顆粒粉體를 다시 에탄올에 分散시켜 觀察한 SEM 寫眞을 Fig. 6에 실었다. 顆粒粉體들은 지르코니아 微粒粉體로 구성된 10~30 µm 粒徑의 球形이며, 이 顆粒粉體를 다시 에탄올에 分散시키면 顆粒狀態가 무너져서 凝集되지 않은 單一體로 完全히 分散됨을 알 수 있다.

3.2. 熱分析과 X線 回折分析

0.15 M $Zr(n-OC_4H_9)_4$, 0.5 M H_2O 의 에탄올 溶液을 1 ml/min의 速度로 流入하여 加水分解하여 얻은 水和지르코니아 粉體를 물로 1회 洗滌한 뒤 80°C에서 60分 乾燥한 試料에 대하여 DTA 및 TGA 分析을 하였으며 그 結果를 Fig. 7에 실었다.

DTA의 結果에서는 120°C 부근의 吸熱과 420°C에서의 發熱봉우리만이 나타났는데, 물로 洗滌한 粉體에서 粉體內의 殘留알코올이 제거되었기 때문에 吸着水の 脫着에 의한 좁은 띠의 吸熱봉우리가 120°C 부근에서 나타났으며, 部分未加水分解 알콕사이드 化學種은 水洗工程에서 完全加水分解를 일으키고 이 結果로 生成된 부탄

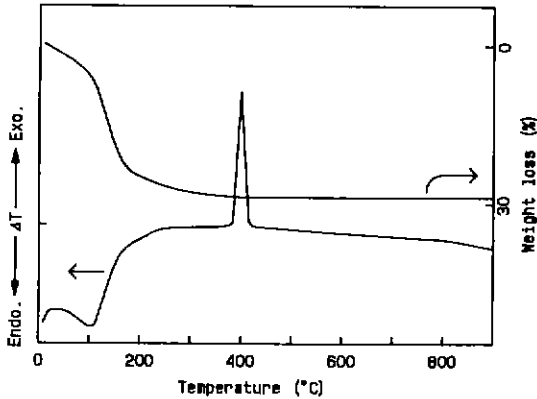


Fig. 7. Thermogram of hydrated zirconia powder.

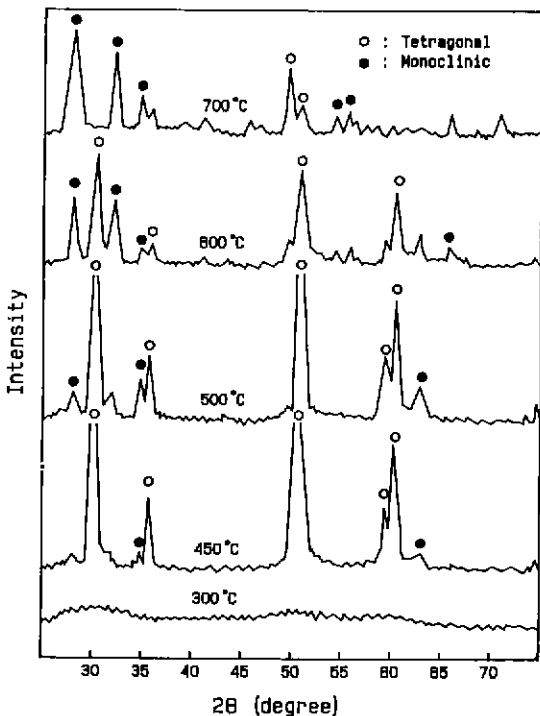


Fig. 8. X-ray diffratograms of hydrated zirconia powder. 0.15 M ethanol solution of $Zr(n-OC_4H_9)_4$ containing 0.2 g/l HPC was hydrolyzed with 0.5 M ethanol solution of H_2O at flow rate of 3 ml/min.

을은 洗液으로 移動하여 粉體에서 除去되었기 때문에 部分未加水分解 알록사이드 化學種의 分解酸化에 따른 發熱봉우리가 나타나지 않았고, 無晶質 지르코니아 結晶化에 의한 420°C에서의 發熱봉우리만이 나타난 것이다. Fig. 7에서 TGA 曲線을 보면 300°C에서 加熱工程에

서의 恒량이 될 때까지의 全體 무게減量인 23%의 80%에 해당하는 무게減量을 보였고, 420°C에서 무게減量이 거의 정지하였다.

또한 實驗 2.4에 따라 乾燥粉體를 X線 回折分析한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 300°C에서 熱處理한 粉體는 無晶質이며, DTA에서 發熱피크가 나타난 430°C 보다 조금 높은 450°C에서 熱處理한 粉體는 대부분 正方晶相이었으며 약간의 單斜晶相의 피크가 檢出되었다. 熱處理溫度가 500°C, 600°C, 700°C로 높아짐에 따라 正方晶相은 감소하고 單斜晶相의 피크가 발달하여 700°C 이상에서는 완전히 單斜晶相으로 轉移되었다.

4. 結 論

$Zr(n-OC_4H_9)_4$ 의 加水分解 條件을 調節하여 單分散 지르코니아 微粒粉體를 製造하기 위하여 混合器와 反應器가 一體화된 連續工程裝置를 사용하였다. 本 研究에서 開發한 混合器에서는 T字管 混合器를 쓰고 超音波發振子를 附着함으로써 迅速하고 分子의 次元으로 均質한 極超微細混合이 이루어지도록 하였으며, 核生成, 成長, 熟成過程이 일어나는 反應器에서는 直徑이 작고 길이가 긴 테프론관을 사용하여 좁은 滯留時間分布를 갖는 plug flow가 이루어지도록 하여 混合工程과 反應工程이 區分되도록 하여 加水分解 實驗을 한 結果, 粒徑이 0.47~0.75 μm 이고, 粒徑分布의 幾何標準偏差가 1.2 以下인 顯著히 向上된 單分散性으로 球形이며 非凝集 및 單一體性的 지르코니아 粉體를 合成할 수 있었다.

後 記

本 研究은 1986年度 文教部 自由課題 學術研究費에 의하여 이루어졌음.

REFERENCES

1. B. Fegly and E.A. Barriger, "Synthesis, Characterization and Processing of Monosized Ceramics Powders," pp. 187-197, in Better Ceramics through Chemistry, Edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, New York (1984).
2. W. Stober and A. Fink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
3. M.D. Sacks and T.Y. Tseng, "Preparation of SiO_2 Glass from Model Powder Compacts: I, Formation and Characterization of Powders, Suspensions and

- Green Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 526-532 (1984).
4. K. Yoshizawa, Y. Sugoh and Y. Ochi, "Controlled Growth of Monodispersed Spherical Silica by a New Synthesis Process," *Science of Ceramics*, **14**, 125-131 (1987).
 5. K. Nakanishi and Y. Takamiya, "Growth of Seeded Silica from $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in Ethanol," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(7), 719-724 (1988).
 6. G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski IV, "Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction," *J Non-Cryst. Solids*, **104**, 95-106 (1988)
 7. T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$," *J Ceram Soc. Jpn*, **93** (5), 261-266 (1985).
 8. T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Formation of Monodispersed Ta_2O_5 Powders," *J Mater. Sci.*, **21**, 2771-2774 (1986).
 9. K. Nakanishi, Y. Takamiya and T. Shimohura, "Preparation of Monodispersed Spherical $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Particles with Controlled Size," *J. Ceram Soc Jpn*, **94**(1), 1023-1028 (1986).
 10. D.C. Bradley and W. Wardlaw, "Zirconium Alkoxides," *J. Chem. Soc.*, **73**, 280-285 (1951).
 11. K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch and J.S. Smith, "Preparation of Ultra High Purity Submicron Refractory Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(7), 372-375 (1965).
 12. K.S. Mazdiyasi, "Powder Synthesis from Metal Organic Precursors," *Ceram. Int.*, **8**(2), 42-56 (1982).
 13. E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Metal Hydrous Oxides," *Pure & Appl. Chem*, **50**, 1193-1210 (1978).
 14. E. Matijevic, "Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides—A Fascinating Field of Colloid Science," *Acc Chem Res*, **14**, 22-29 (1981).
 15. B. Fegley, Jr., P. White and H.K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO_2 and Y-doped ZrO_2 Powders," *Am. Ceram Soc Bull*, **64**(8), 115-120 (1985).
 16. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particle," *J. Ceram Soc. Jap.*, **93**(9), 585-586 (1985).
 17. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders," *Ceram. Int.*, **13**, 35-40 (1987).
 18. B.E. Yoldas, "Zirconium Oxides Formed by Hydrolytic Condensation of Alkoxides and Parameters that Affect Their Morphology," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080-1086 (1986).
 19. Hee-Tai Eun, Jhun Rhee, "Synthesis of Zirconia Powders for High Performance Ceramics," M.S. Thesis, Inha University, Incheon, Korea (1989)
 20. Seok-Keun Lee, Masaki Ikeda and Nobuyasu Mizutani, "Influence of Alcoholic Solvents on the Formation of Monodispersed Particles by Hydrolysis of Zirconium Tetra-n-Butoxide," *J Ceram Soc. Jpn*, **99**(4), 300-304 (1991).
 21. J. Rhee and D. S. Jo, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Powder by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides," *J Kor. Ceram Soc.*, **28**(2), 167-175 (1991).
 22. J. Rhee and D.S. Jo, "Effect of HPC Dispersant on Synthesis of Monodispersed Hydrated Zirconia Powder by Hydrolysis of Zr-n-butoxide," *J. Kor. Ceram Soc.* **28**(8), 661-618 (1991).
 23. T.A. Ring, "Continuous Precipitation of Monosized Particles with a Packed Bed Crystallizer," *Chem. Eng. Sci.*, **39**(12), 1731-1734 (1984).
 24. J.H. Jean, D.M. Goy and T.A. Ring, "Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated TiO_2 Powders," *Am. Ceram Soc Bull.*, **66**(10), 1517-1520 (1987).
 25. A. van Zyl, P.M. Smith and A.I. Kingon, "A Chemical Reactor System for TiO_2 and ZrO_2 Powder Synthesis," *Mater Sci Eng.*, **78**, 217-222 (1986).
 26. T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato and N. Mizutani, "Continuous Processing of Nomodispersed Titania Powders," *J Am Ceram Soc.*, **72**(9), 1598-1601 (1989).
 27. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, pp 272-282, Wiley, New York (1972).