

Precipitation Stripping법에 의한 고순도 Zinc Oxalate 분말의 제조

李在天 · 李康仁 · 劉孝信

한국자원연구소 희유금속연구그룹

(1992년 10월 14일 접수)

Preparation of High-purity Zinc Oxalate Powder by the Precipitation Stripping Method

Jae-Chun Lee, Kang-In Rhee and Hyo-Shin Yu

Rare Metals Research Group, KIGAM, DaeJeon 305-350

(Received October 14, 1992)

요 약

Zn의 정제공정에서 얻어진 Zn-D2EHPA 용액으로부터 직접 ZnC_2O_4 분말을 합성하는 방법에 대하여 연구하였다. 이 방법은 습식법으로 무기화합물의 분체를 제조하는 종래의 공정을 대체할 수 있는 잠재성이 있다. 먼저 Zn이온을 D2EHPA in kerosene의 유기상으로 추출하여 정제한 뒤 $H_2C_2O_4$ -HCl 용액을 사용하여 얻어진 zinc-loaded D2EHPA 용액으로부터 Zn이온을 탈거, 침전시켜 ZnO으로 쉽게 하소하는 ZnC_2O_4 분말을 합성하였다. 침전생성속도와 수율은 실험조건에 크게 영향을 받았다. 제조된 ZnC_2O_4 분말의 형상 및 입자크기는 $Zn/C_2O_4^{2-}$ 이온의 비, 온도, SPAN 60의 첨가에 따라 변화하였다.

ABSTRACT

This paper describes the feasibility for a direct production of zinc oxalate powders from zinc-loaded D2EHPA solutions combining the purification and the precipitation in one operation unit. This process has the potential as an alternative to conventional method for the synthesis of zinc oxide precursor particles from the hydrometallurgical processes. Zinc was extracted into D2EHPA in kerosene and then zinc-loaded D2EHPA solution was emulsified with oxalic acid-HCl solution to precipitate zinc oxalate powder, which was readily calcined to zinc oxide. The precipitation kinetics and yield were sensitive to experimental conditions. The morphology, size and size distribution of the zinc oxalate powders varied with zinc/oxalate ion ratio, temperature, and the presence of SPAN 60, which affected nucleation, growth, and the emulsion characteristics.

1. 서 론

ZnO 분말은 안료, 의약품, 고무산업, 화학공업의 촉매 등에 범용적으로 사용될 뿐만 아니라 반도체(semiconductive), 광도전성(photo-conductive), 압전성을 지니고 있기 때문에 이의 특성을 이용한 varistor, ferrite, 가스 센서, 전자사진용 감광재료, 초음파 발전기와 같은 첨단 산업의 원료소재로 수요가 증대되고 있다.

최근들어 첨단산업의 급격한 발달과 더불어 원료소재의 물리화학적 특성이 최종제품의 기능에 영향을 미치는 이유 때문에 엄격히 제어된 특성을 가진 ZnO 분말의 제조에 많은 연구가 이루어져 왔다. ZnO 분말을 제

조하는 방법으로는 아연증기의 기상산화¹⁻³⁾, 아연염류의 열분해⁴⁾, 알칼리용액에서의 숙성(aging), 새로운 침전제⁵⁻⁷⁾, sol-gel법^{8,9)}을 이용하는 균일침전법 등이다.

앞에서 서술한 방법들은 ZnO 분말을 제조하기 위한 출발물질로 아연제련의 최종공정을 거쳐서 얻어지는 순도가 높은 금속아연, 아연화합물 및 alkoxide를 사용한다. 이와 같이 ZnO 분말을 제조하기 위한 고순도 출발물질을 얻기 위하여 용매추출법¹⁰⁾을 이용하여 아연침출액을 정제할 경우, 다른 금속이온이 추출되지 않는 pH에서 수용액 중의 Zn 이온을 선택적으로 유기상으로 추출하며 정제한 뒤 유기상으로 추출된 Zn을 다시 수용액상으로 탈거한다. 이런 경우 탈거 공정이 추가되어야 하며 또한

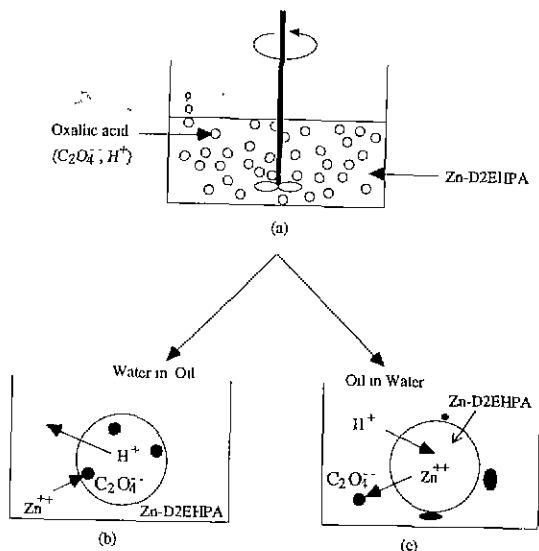
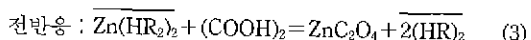
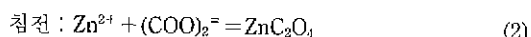
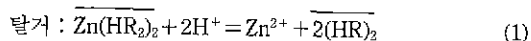


Fig. 1. Schematic diagram for precipitation stripping method.

탈거시 산의 소모가 많다. 따라서 정제공정에서 용매추출에 의해 Zn 이온이 추출된 유기상으로부터 직접 ZnO 분말을 위한 precursor를 합성할 수 있다면 Zn 이온의 탈거와 ZnO 분말 precursor의 제조가 한 공정에서 이루어지게 되어 산의 소모를 감소할 수 있을 뿐만 아니라 에너지 절약과 생산성의 향상을 기대할 수 있다.

용매추출 공정에서 유기상으로 추출된 금속이온을 환원제나 화학침전제를 사용하여 금속이온의 탈거와 침전을 동시에 행하면 탈거공정을 거치지 않고 유기상으로부터 직접 금속이나 화합물을 제조할 수 있는데 이것을 precipitation stripping법이라 부르며 지금까지 발표된 연구는 몇 건에 불과하다¹¹⁻¹³⁾.

본 연구에서와 같이 아연 침출용액을 정제하기 위하여 D2EHPA를 추출제로 사용하는 용매추출에 의해 Zn 이온을 D2EHPA로 추출한 다음 Zn을 함유하고 있는 D2EHPA 용액으로부터 H₂C₂O₄로 동일 공정에서 Zn 이온을 precipitation stripping법으로 탈거, 침전시킴으로써 ZnO의 precursor로 사용되는 ZnC₂O₄를 합성하는 반응 기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 $\overline{\quad}$ 은 유기상, (HR)₂는 D2EHPA의 dimer를 표시한다.

Zn 이온을 D2EHPA로 추출하여 얻은 Zn-D2EHPA 용액을 교반하면서 H₂C₂O₄를 가하면 Fig. 1에서 보는 바와 같이 에멀전이 형성되면서 식 (1)과 같은 반응에 의하여 유기상에 있던 Zn²⁺는 수용액의 H⁺와의 이온 교환반응을 통하여 수용액상으로 탈거되고 동시에 식 (2)에서 보는 바와 같이 C₂O₄²⁻과 반응하여 ZnC₂O₄의 침전이 일어난다.

본 연구에서는 황산으로 출발물질인 아연폐기물에서 Zn을 침출하고 D2EHPA를 추출제로 사용하는 용매추출로 Zn 이온을 분리정제하는 공정에서 얻어진 Zn-D2EHPA 용액으로부터 침전제로 H₂C₂O₄를 사용하는 precipitation stripping법으로 ZnC₂O₄를 합성하여 미립의 고순도 ZnO 분말을 제조하는 연구를 하였다.

Precipitation stripping에 의한 ZnC₂O₄의 합성시에 H₂C₂O₄ 용액의 농도 즉 아연/C₂O₄²⁻ 이온의 비, 유기상/수용액의 상비, 온도, SPAN 60의 첨가가 생성되는 ZnC₂O₄ 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서 출발물질로 아연침출액의 용매추출에 의한 정제공정에서 얻어진 Zn-D2EHPA in kerosene 용액을 사용하였으며 유기용매 중 Zn의 농도는 8.17 g/l이고 D2EHPA의 농도는 20 vol%이었다. 기타 사용한 시약은 1급 및 특급 시약이었다.

2.2. 분말제조

Zn-D2EHPA in kerosene를 40 ml 취하여 250 ml 삼구플라스크에 넣고 온도를 조절한 뒤 4000 rpm으로 교반하면서 pH 1.0의 H₂C₂O₄ 용액을 가하여 2.5~5분 동안 precipitation stripping 실험을 행하여 ZnC₂O₄ 분말을 합성하였다. 분말합성 후 상분리는 원심분리기에서 행하였으며 회수한 ZnC₂O₄ 분말은 증류수로 3차례, acetone으로 3차례 세척하여 유기물질을 비롯한 불순물들을 제거하였다. 그 후 110°C에서 건조한 뒤 화학분석과 물성검사를 하였다.

2.3. 물성측정

ZnC₂O₄ 분말의 입도는 초음파 세척기를 이용하여 분말을 0.1% Na-hexametaphosphate 용액에 분산시킨 다음 Malvern Instruments의 모델 S3.01 입도 측정기를 사용하여 측정하였다. 분말의 형태와 입도를 Jeol사의 주사현미경을 사용하여 관찰하였으며 여기에서 조사된 입

도를 입도측정기에 의해 얻어진 값과 비교하였다. X-ray 회절실험(Rigaku사의 RTP 300)은 CuK α 를 사용하여 10°/min로 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Precipitation stripping

Precipitation stripping에서는 입자의 핵 생성과 성장이 일어나기 위해서 다른 상(phase) 사이의 이온교환이 있어야 한다. 즉 본 연구의 경우 유기상에 존재하는 Zn²⁺이 수용액 중의 H⁺와 이온교환반응으로 유기상/수용액 상의 계면을 통과하여 수용액 중의 C₂O₄⁼와 접촉해야 한다. 이때 수용액 중의 Zn²⁺과 C₂O₄⁼ 농도가 Lamer의 diagram¹⁴⁾에서 설명되는 과포화 상태에 도달하면 ZnC₂O₄의 핵 생성이 일어나고 계속적인 이온들의 공급이 있을 경우 핵 성장이 일어나게 된다. 따라서 precipitation stripping에서 입자의 핵 생성과 성장의 율속반응은 유기상/수용액상 계면에서의 Zn²⁺와 H⁺의 이온교환반응속도와 핵 생성이 일어나는 수용액상내에서의 이온농도 즉 과포화도이다. 일반적으로 수용액 중에서 ZnC₂O₄의 용해도는 매우 낮기 때문에 핵 생성속도는 매우 빠를 것으로 생각되며 precipitation stripping에서 핵 생성과 성장의 율속반응은 유기상/수용액상 계면에서의 이온교환반응속도에 따른다고 생각된다.

그러나 균일한 핵 생성 및 성장을 유도하기 위해 Zn²⁺와 H⁺의 이온교환반응속도를 증가시킬 목적으로 H₂C₂O₄ 용액의 산도를 증가하면 precipitation stripping이 촉진되지만 Zn이온이 탈거, 침전되기 전에 H₂C₂O₄의 결정이 생성되어 ZnC₂O₄의 불균일 핵 생성을 유도하여 균질하지 못한 분말이 합성된다. 따라서 사용하는 H₂C₂O₄ 용액의 산도 및 농도에 제한이 있다.

25°C에서 8.17 g/l Zn이 loading된 40 ml의 Zn-D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1 M H⁺인 0.5~0.725 M H₂C₂O₄ 용액을 10 ml/가하였을 때 시간과 C₂O₄⁼의 농도에 따른 ZnC₂O₄의 생성율을 Fig. 2에 나타냈다. 0.5 M H₂C₂O₄ 용액을 가하여 2.5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 침전생성율은 92% 정도이었으며 H₂C₂O₄의 농도가 0.625 M일 때는 98%를 나타내었다. 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 0.5 M H₂C₂O₄ 용액으로 99%의 침전율을 얻었으며 그 이상의 농도에서는 D2EHPA 용액에 함유된 Zn을 완전히 탈거, 침전하여 ZnC₂O₄를 합성할 수 있었다. 이와같이 H₂C₂O₄ 용액의 산도가 0.1 M H⁺인 조건에서도 5분내에 탈거 및 침전반응이 완료하는 것은 식 (2)의 평형상수 값이 매우 크고

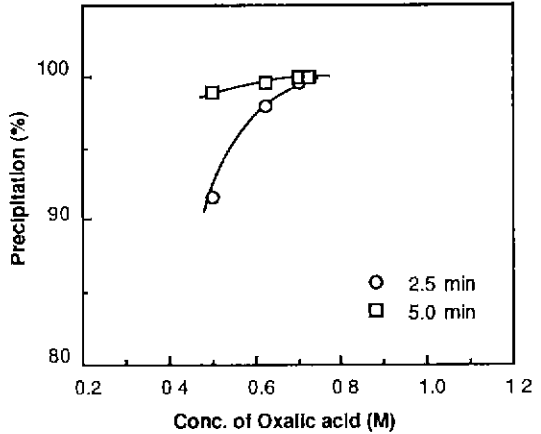


Fig. 2. Precipitation of zinc oxalate from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.5~0.725 M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C.

식 (1)의 탈거반응이 빠르기 때문이다. 그리고 합성한 분말의 X-ray 회절실험을 통하여 얻어진 분말은 ZnC₂O₄·2H₂O임을 확인하였다.

3.2. ZnC₂O₄ 분말의 특성

실제로 분말을 사용하기 위하여서는 ZnC₂O₄를 ZnO으로 하소하여야 한다. 그러나 최종적으로 제조하는 ZnO의 형상과 입도는 precursor인 ZnC₂O₄의 형상과 입도에 의해 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서 조건별로 얻어진 ZnC₂O₄의 형상과 입도를 조사하였다. Precipitation stripping법으로 ZnC₂O₄를 합성할 때 얻어지는 분말의 형태와 입도는 H₂C₂O₄ 용액의 농도, 시간, 온도, 첨가 등과 같은 실험조건 따라 민감하게 달라진다.

Fig. 3은 25°C에서 8.17 g/l Zn이 loading된 40 ml의 Zn-D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1 M H⁺인 0.5~0.725 M H₂C₂O₄ 용액 10 ml를 10 ml/min으로 주입하여 5분간 precipitation stripping을 행하여 얻어진 ZnC₂O₄의 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 H₂C₂O₄의 농도에 따라서 거의 변화가 없지만 입자크기는 달라짐을 알 수 있다. 0.5 M H₂C₂O₄(Fig. 3(a))으로 얻어진 입자의 모양은 매우 불규칙하며 판상의 입자들이 응집에 의해서 성장함을 보여주고 있다. 이와같은 입자의 결합에 의해 성장함으로써 입도분포가 넓어진다. 또한 몇몇 입자들은 single nucleation site로부터 성장하였음을 보여주고 있다. H₂C₂O₄의 농도를 0.625 M로 하여 합성한 입자들은 Fig 3(b)에서 보는 바와 같이 0.5 M으로 얻은 것보다 입자크기가 약간 작아졌

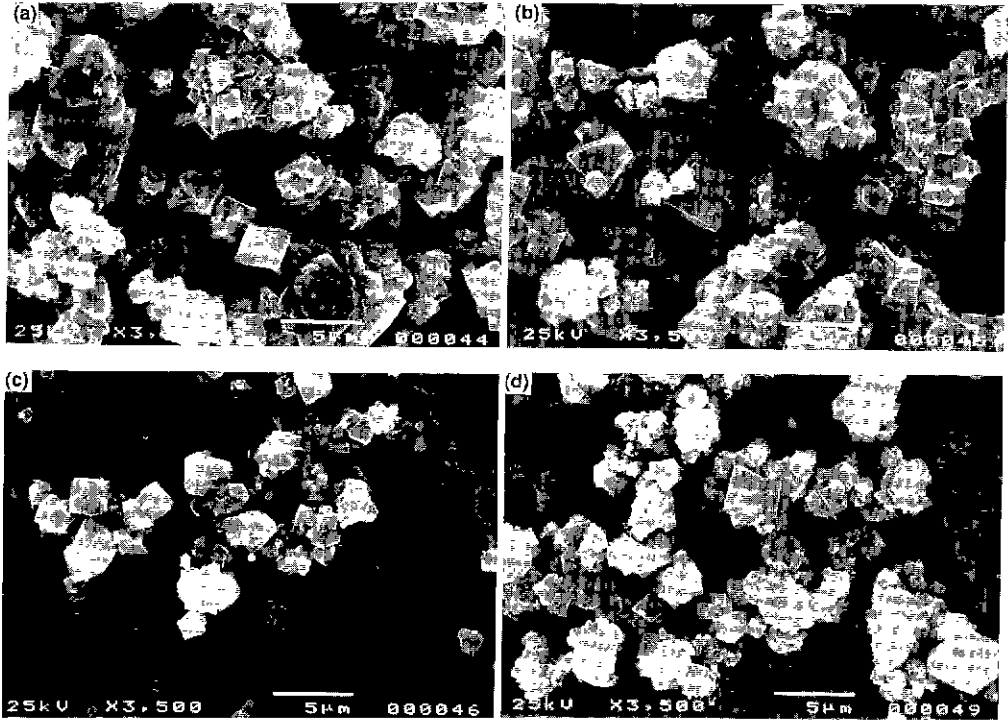


Fig. 3. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of (a) 0.5 M, (b) 0.625 M, (c) 0.70 M, and (d) 0.725 M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C (Flow Rate: 10 ml/min).

며 형상은 비슷하였다. 0.7, 0.725 M로 $H_2C_2O_4$ 의 농도를 증가하였을 때 입자의 형상(Fig. 3(c), (d))들은 주로 판상이었지만 몇몇 입자들은 각진 5면체이었다. 그리고 미세한 입자의 응집이 관찰되었다. 이와같이 입자의 모양이 불규칙한 이유는 precipitation stripping 과정에서 O/W(oil in water) 에멀전이 형성되어 유기상 액적을 분리하고 있는 얇은 수용액 film내에서 ZnC_2O_4 입자들이 생성되었거나 precipitation stripping 동안 용액을 계속하여 교반하기 때문에 에멀전의 형상이 외부힘에 의해 구형에서 불규칙한 모양으로 변하기 때문으로 생각된다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 W/O(water in oil)이 형성되어 유기상에 불연속적으로 균일하게 분산되어 있는 수용액 액적내에서 ZnC_2O_4 가 생성되면 균일한 입자가 얻어질 것으로 생각된다. 본 실험에서는 Zn-D2EHPA 용액을 교반하면서 $H_2C_2O_4$ 용액을 가하면 초기에는 W/O 에멀전이 형성되었지만 ZnC_2O_4 입자가 상당량 생성됨에 따라서 O/W 에멀전으로 변화하였으며 이것은 생성된 미세한 ZnC_2O_4 입자가 수용액에 대한 wettability가 높아

O/W 에멀전을 안정화¹⁵⁾시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 관찰된 ZnC_2O_4 입자의 입도분포를 측정하여 나타낸 것이다. $H_2C_2O_4$ 의 농도에 관계없이 입도분포의 곡선은 분포도가 크고 bimodal 형태를 보여 주고 있다. 이것은 precipitation stripping에서 입자의 핵 생성이 핵 성장이 일어나는 과정 동안 계속 진행되었기 때문으로 사료된다. 즉 단분산 입자(monodispersed particle)를 얻기 위해서는 한번 핵 생성이 일어난 후에는 이온의 농도가 자체 핵 생성을 유도할 수 없도록 과포화 농도 이하로 감소되어 더 이상의 핵 생성은 일어나지 않고 단지 핵 성장만이 일어나야 한다⁹⁾. 그러나 precipitation stripping에서는 식 (2)에 의한 ZnC_2O_4 입자의 생성을 위한 Zn^{2+} 의 공급이 탈거반응(식 (1))에 의하여 유기상으로부터 계속되기 때문에 전 과정에서 핵 생성과 성장이 동시에 진행된다. 그리고 $H_2C_2O_4$ 의 농도가 증가함에 따라 평균입자크기는 감소하였으며 농도가 0.5 M, 0.625 M, 0.7 M 및 0.725 M일 때 평균입자 크기는 각각 9.75, 7.09, 6.47, 6.47 μm 이었다.

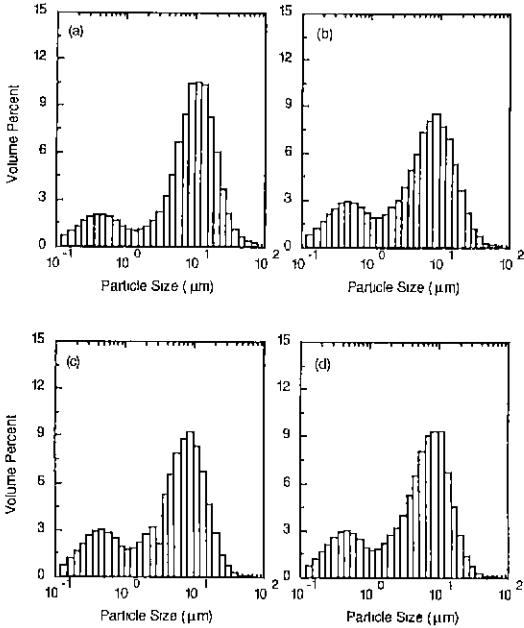


Fig. 4. Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2 EHPA solution adding 10 ml of (a) 0.5 M, (b) 0.625 M, (c) 0.7 M, and (d) 0.725 M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C.

다음은 유기용매로부터 Zn^{2+} 의 탈거를 촉진시켜 입도분포가 균일한 ZnC_2O_4 입자를 얻기 위하여 40°C와 50°C에서 10 ml의 0.725 M $H_2C_2O_4$ 를 10 ml/min로 주입하여 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 얻어진 입자의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 40°C일 때 입자의 형상은 5면체의 pyramid형이 많이 나타났으며 이와 같이 결과는 Fig. 3(d)에 나타난 25°C에서 합성한 ZnC_2O_4 의 형상과 매우 다르다. 한편 미립의 판상들이 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 Fig. 3(d)에 나타난 형상과 약간 유사하다. 온도를 50°C로 증가시켜 합성하였을 때 얻어진 입자의 형상은 다소 불규칙하게 변화하였으며 입자들이 40°C에서 얻어진 것보다 약간 성장하여 커졌다.

40°C와 50°C에서 합성한 분말의 입도분포를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 입도분포는 bimodal형이었지만 상온에서 합성한 분말의 입도분포를 나타낸 Fig. 3과 비교하여 보면 bimodal의 경계가 작아졌다. 40°C와 50°C에서 합성한 ZnC_2O_4 의 평균입자크기는 각각 5.94와 6.25 μm 로 상온에서 얻은 입자보다 약간 작아졌다. 이것은 온도의 상승에 따라 식 (1)의 반응의 진행이 촉진되어 Zn^{2+} 의 공급시간이 짧아지고

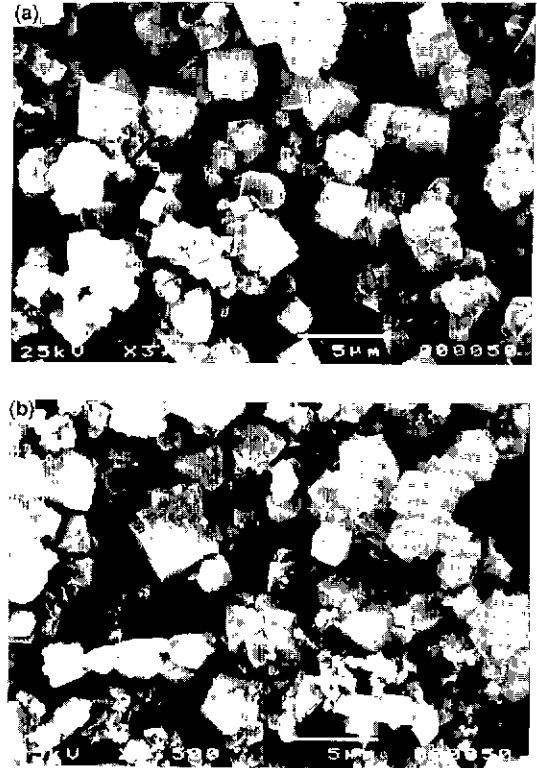


Fig. 5. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725 M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at (a) 40°C and (b) 50°C.

이에 따라 식 (2)에 의한 핵 생성시간이 짧아졌기 때문이다.

앞에서 설명한 바와 같이 일반적으로 precipitation stripping에서 입자의 크기와 분포는 여러 실험조건에 따라 결정되지만 에멀전의 크기에 따라 입자의 크기가 결정된다. 따라서 W/O 에멀전을 촉진시키고 에멀전의 입자크기를 작게하기 위해 4.7의 HLB(hydrophile lipophile balance)값을 갖는 lipophile 계면활성제인 Span 60을 유기상에 첨가하여 precipitation stripping을 행하였다. Fig. 7은 Span 60이 첨가된 8.17 g/l Zn이 loading된 40 ml의 20% D2EHPA 용액을 교반하면서 precipitation stripping을 행하였을 때 얻어진 ZnC_2O_4 의 형상을 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 Span 60을 0.1 g/l를 첨가하였을 때 얻어진 입자의 형상(Fig. 7(a))은 매우 불규칙하였다. Span 60의 첨가량을 1.0 g/l로 증가하였을 때 입자의 모양은 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 매우 작아졌지만 큰 입자와 작은 입자가 혼재하였다. 이와같이 W/O 에멀전을 촉진시키는 Span 60을 첨가함에도 불구하고

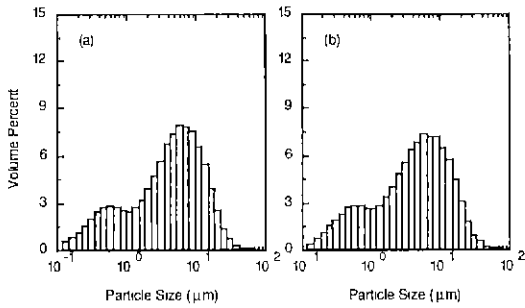


Fig. 6. Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2 EHPA solution adding 10 ml of 0.725 M oxalic acid solutions with acidity of pH 1 at (a) 40°C and (b) 50°C.



Fig. 7. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725 M oxalic acid solutions with adding (a) 0.1 g/l and (b) 1.0 g/l Span 60 at 25°C (pH 1.0).

하고 입자들이 균일하지 못한 것은 앞에서 설명한 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 생성된 ZnC_2O_4 의 입자들이 초기에 형성된 W/O 에멀전을 O/W 에밀진으로 전환,

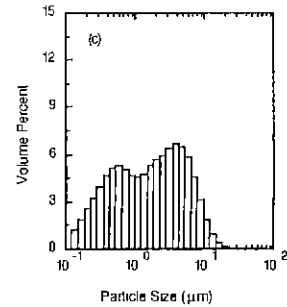
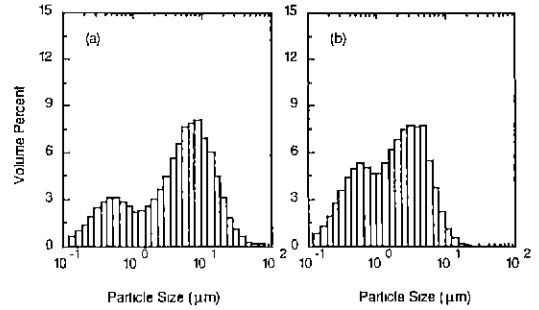


Fig. 8. Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2 EHPA solution adding 10 ml of 0.725 M oxalic acid solutions with adding (a) 0.1 g/l, (b) 0.5, 0.1 g/l, and (c) 1.0 g/l Span 60 at 25°C (pH 1.0).

안정화하여 O/W 에멀전에서 입자가 생성, 성장하였기 때문으로 생각된다. 다음은 이것의 입도분포를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 Span 60을 0.1 g/l를 첨가하였을 때 얻어진 ZnC_2O_4 입도분포는 Span 60을 첨가하지 않았을 때와 유사하였지만 Span 60의 첨가량을 0.5 g/l 이상으로 증가하였을 때 입도분포곡선에서 bimodal의 경계가 작아지며 입자크기도 0.5 g/l Span 60에서 3.66 μm, 1.0 g/l Span 60에서 2.98 μm로 미세하여 졌다. 이로부터 precipitation stripping에서 유기용매에 Span 60을 첨가하므로서 미립의 에멀전이 형성되어 탈거반응이 촉진되었으며 결과적으로 침전생성속도가 빨라졌음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Zn을 분리정제하는 공정에서 얻어진 Zn-D2EHPA 용액으로부터 침전제로 $H_2C_2O_4$ 를 사용하는 precipitation stripping법으로 ZnC_2O_4 분말을 직접 합성하였다. 얻어진 분말의 입자크기는 $H_2C_2O_4$ 의 농도가 증가할수록, 즉 $C_2O_4^{2-}/Zn^{2+}$ 이온의 비가 커질수록 감소하였으며 입도

분포곡선은 bimodal형이었다. 온도가 40°C 와 50°C 일 때 입자의 형상은 5면체의 pyramid형이 많이 나타났으며 입자크기는 작아졌다. 모든 실험조건에서 O/W(oil in water) 에멀전이 형성되었으며 이것이 불규칙한 ZnC_2O_4 입자가 생성되는 주된 원인 중의 하나이었다. Span 60를 첨가함에 따라 입자가 미세하여 졌으며 입도분포곡선에서 bimodal의 경계가 감소하였다.

REFERENCES

1. O. Sakurai, I. Sawaki, N. Ohkuma, "Formation of Needle-like Zinc Oxide Particles and the Analysis of Particle Morphology," *The Chemical Society of Japan*, (6), 837-842 (1984).
2. Y. Suyama, S. Takemiya and A. Kato, "Synthesis of Ultrafine ZnO Powders by Vapor Phase Oxidation of Zn Vapor," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93(2), 105-107 (1985).
3. M. Shiojiri and C. Kaito, "Structure and Growth of ZnO Smoke Particles Prepared by Gas Evaporation Technique," *J. of Crystal Growth*, 52, 173-177 (1981).
4. K. Kamata, S. Matsumoto and N. Otsuka, "ZnO powders prepared by the Vapor Phase Reaction Using Zinc Acetylacetonate complex and Water Vapor," *Nippon Kagaku Kaishi*, 10, 1715-1719 (1983).
5. R.G. Dosch and K.M. Kimball, Sandia National Labs Report, SAND 85-0915 (1985)
6. K. Fugita and I. Kayama, "Synthesis of ZnO Oxide by the Homogeneous Precipitation Method," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88(10), 619-623 (1980).
7. Y. Sakka, K. Halada and E. Ozawa, "Synthesis of ZnO Particles by the Homogeneous Precipitation Method," pp. 31-38 in *Ceramic Powder Science II* edited by G.L. Messing *et al.*, Jan. 6, 1988.
8. R.H. Heistand II and Yee-Ho Chia, "Synthesis of Submicron. Narrow Size Distribution Spherical Zincite," *Mat. Res. Soc Symp. Proc.*, 73, 93-98 (1986).
9. R.J. Lauf and W.D. Bond, "Fabrication of High-Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel Processing," *Ceramic Bulletin*, 63(2), 278-281 (1984).
10. G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, pp. 107 in *Solvent Extraction Part I*, Elsevier, New York, 1984.
11. G. Thorsen and A.J. Monbemijs, "Precipitation of Metal Values from Organic Media." UP Patent, 4, 282, 189, Aug. 4, 1981.
12. J.H. Yoon and F.M. Doyle, "Preparation of Lanthanide Oxalate Powders using Carboxylate-Based Emulsions," pp. 991-997 *Light Metals '90*, Warrendale, PA, TMS, 1990.
13. J.-C. Lee and F.M. Doyle, "Precipitation of Yttrium Oxalate from Di-2-Ethyl hexyl Phosphoric Acid Solution," *Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications*, Edited by Renato G. Bautist and Norton Jackson, The Minerals, Metals & Materials Society, 139-150 (1991).
14. V.K. LaMer and R.H. Dinegar, "Theory. Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosol," *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847-4854 (1950).
15. J.H. Schulman and J. Leja, "Control of contact angles at the oil-water-solid interface," *Trans. Faraday Soc.*, 50, 598-605 (1954)