

베시클을 이용한 단분산 구형 미분체 합성에서 베시클 내 알루미늄 이온의 침전조건과 침전메카니즘

鄭偉在 · 金昶賢[†] · 李炳敦[‡] · 李彰燮[§] · 李海旭[†]

경북대학교 자연과학대학 화학과

[†]가야대학교 공학부

[‡]경북대학교 공과대학 무기재료공학과

[§]계명대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 5. 30 접수)

Condition and Mechanism of Precipitation of Intravesicular Aluminum Ion in Preparation of Monodispersed Spherical Fine Particles With Use of Vesicles

Jong-Jae Chung, Chang-Hyun Kim[†], Byung-Kyo Lee[‡], Chang-Seop Ri[§], and Hae-Wook Lee[†]

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]Department of engineering, Kaya University, Kyungpook 717-800, Korea

[‡]Department of Inorganic Material Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[§]Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received May 30, 1996)

요 약. 베시클을 이용한 알루미나 미분체 제조에 있어서 베시클 외부 분산계의 pH 변화, 즉 수산화이온의 농도변화가 베시클 내부에서의 침전 반응기구 및 침전물의 입자 형태, 분포, 크기 등에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 투과전자현미경(TEM)과 탁도계로 관찰한 결과 분산계의 pH가 11.4 및 11.3에서부터 베시클 내부에서 알루미늄 이온과 수산화이온이 반응하여 침전물이 생성되기 시작하였고 pH 12.0에서 평균입자 크기가 50 nm 정도의 미세하고 균일한 구형의 침전물이 형성되었다. pH 12.3 이상인 영역에서는 시간경과에 따른 베시클간의 응집 및 합체가 일어나 베시클 내부의 침전물이 pH 12.0에서 생성된 침전물 크기에 비해 약 두 배 정도 성장함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. In preparation of fine alumina powders with use of vesicle, the effect of variation of pH in extravesicular dispersion system to mechanism of precipitation and shape and size distribution of precipitate was investigated. The results of observation by TEM and turbidimeter were obtained as follows. Reaction between aluminum ion and hydroxyl ion to produce precipitate within vesicle was initiated at pH 11.4 and spherical fine precipitates, about 50 nm size, were formed at pH 12.0. About pH 12.3, size of precipitates in vesicle grew twice as great as those formed below pH 12.0 because of the agglomeration and coalescence of vesicles with time.

서 론

Biomimetic processing¹은 생체계 내에서 무기질 이온의 생화학적 광물화(biomineralization) 과정을 모방하여 세라믹공정에 응용하는 것이다. 생체조직

내로 무기질이온이 들어가서 유기물 기질과 반응하여 생성되는 세라믹재료는 높은 강도와 인성뿐만 아니라 생체조직의 크기에 한정되어 생성되므로 미세한 조직구조를 이루는 특성을 지닌다. 이런 공정의

예로는 교원질과 인산칼슘의 복합체를 형성하는 상아, 단백질과 탄산칼슘의 성형복합체로 이루어진 전복껍질 그리고 고분자 기질 내에 졸-겔 전구체의 자연발생적인 침전물과 베시클을 이용한 인지질막 내부에 구형 미분체의 합성 등이 있다.²⁻⁴

그 중 베시클을 이용한 세라믹 분말은 베시클 내의 한정된 크기로 생성되므로 기존의 기상법⁵이나 침전법,⁶ 졸-겔법⁷과 같은 방법으로 만들어진 분말에 비해 단분산 구형 나노미터 분체를 합성할 수 있다. 베시클 내에 만들어진 구형의 미분체가 세라믹스 재료로 응용될 때 얻을 수 있는 장점으로는 일차입자가 미세하고 균일하므로 성형시에 큰 기공의 생성을 억제하고 기공의 크기분포도 좁힐 수 있다. 또한 큰 비표면적으로 인하여 소결구동력이 증가하여 일반적인 소결온도보다 저온에서의 소결이 가능하고 입자크기가 균일하여 소결 후 미세구조의 균일성과 높은 소결밀도를 얻을 수 있어 활발히 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹⁴

베시클간의 응집과 합체는 DLVO(Derjaguin, London, Verway, Overbeek) 이론¹⁵으로 설명할 수 있다. 반대전하를 가진 전해질 이온의 첨가량 증가와 분산계 pH가 변화되면 등전점에서 베시클간의 응집 및 합체가 일어나 비정상적인 크기로 성장하고, 베시클의 응집은 막내부로 확산하는 수산화이온의 투과를 방해하여 침전형성을 방해한다. 그러므로 베시클 외부 분산계의 pH 조절은 베시클의 응집 및 합체를 방지하고 베시클 내의 균일한 크기의 침전물을 합성하는데 상당히 중요하다. S. Bhandarkar 등은 pH 12.3 근처에서 침전이 형성된다고 보고하였다.¹⁶ 그러나 pH 변화에 따른 베시클간의 응집 및 합체에 대한 영향과 균일한 크기의 구형 미분체 합성을 위한 최적침전조건에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

베시클 내부로 확산되어 들어간 수산화이온은 알루미늄 이온과 반응하여 베시클 내벽에서 핵생성이 일어나 구형으로 성장한다. 이 때 베시클 내의 침전메카니즘에 따라 침전물의 형상이 달라 지는데, S. Mann은 이론적으로 베시클 내부의 가능한 침전형성경로를 단일자리 핵생성과 여러자리 핵생성의 두 가지 침전 경로를 제시하였다.¹⁷ 본 연구에서는 침전메카니즘을 핵성장구동력 및 핵성장구동력으로 메카니즘¹⁸을 설명하고자 하였고, 실험을 통해 메카

니즘을 TEM으로 확인하고자 하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 Egg yolk phosphatidylcholine과 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 은 Sigma사 특급 시약을 그대로 사용하였다. 이온교환수지는 Rohm & Hass사에서 생산된 Amberlite IR-120 Na type을 사용하였으며, NaOH는 Tedia사 시약을 사용하였다. 용매인 3차 증류수는 유기물질과 이온을 제거하기 위해 1차 증류수를 & "Milli Q" 단위의 Millipore에 통과시켜 사용하였다. 베시클 관찰에 사용된 TEM은 HILTACHI사의 H-7100을 사용하였고 혼탁도계는 Monitek사의 Model-21를 사용하였다. pH 측정은 동우메디칼사의 DP-880을 사용하였다. 베시클 합성에 사용된 초음파 분쇄기(1200 W)는 제일초음파사의 용기형을 사용하였다.

실험방법. Egg yolk phosphatidylcholine은 질소 하에서 건조시켜 필름형태로 만든 후 0.1 M 알루미늄 염용액에 대해 phosphatidylcholine을 1% 무게비로 혼합하고 초음파로 미세하게 교반하여 베시클을 합성하였다. 이 때 대부분의 알루미늄이온은 베시클 내부에 포획되고 베시클 외부에 남은 일부의 알루미늄 이온은 나트륨형 이온교환수지를 통과시켜 나트륨 이온으로 치환시켜 제거하였다. 최적의 침전조건을 찾는 실험으로 분산계에 pH 조절은 0.01 M의 수산화나트륨을 일정한 속도로 적하해 조절하였다. 그리고 베시클 내부의 침전메카니즘은 수산화이온의 확산속도를 조절하기 위해 수산화나트륨의 농도를 0.01 M에서 0.1 M로 변화시켜 조사하였다. 베시클 외부의 분산계에 수산화나트륨을 첨가한 후 각 pH에 따라 5분 간격으로 2시간 동안 혼탁도를 측정하였다. 베시클 내에 침전물의 형태와 크기 그리고 응집 및 합체의 관찰은 수산화 나트륨을 첨가하고 2시간 후에 TEM으로 하였다.

결과 및 고찰

0.1 M의 $Al_2O_3 \cdot 9H_2O$ 에 대해 phosphatidylcholine을 1% 무게비로 혼합하고 초음파로 미세하게 교반하여 베시클을 합성하였다. 이 때 생성된 베시클 외부인 분산계의 pH는 2.3이었다. 베시클 외부인

분산계에 수산화나트륨을 첨가함에 따라 pH는 증가하게 되므로 베시클 막 내부와 외부에서 농도구배가 생겨 수산화이온이 막의 외부로부터 내부로 확산되어 들어간다. 막내부로 확산해 들어간 수산화이온은 베시클 생성시 포획된 알루미늄 이온과 반응하여 침전물이 생성된다. 베시클 외부 분산계의 최적 침전조건의 pH보다 작을 때는 베시클 내부의 크기만큼 침전물이 성장하지 못하여 침전의 크기가 불균일하게 생성된다. 그리고 분산계의 pH가 12.0보다 클 때는 베시클간의 응집 및 합체의 영향으로 침전물의 크기가 두 배 이상으로 성장하여 균일한 침전물을 얻을 수 없다.

침전핵은 안정한 핵보다 크기가 작은 불안정한 엠브리오(embryo)가 임계핵 이상으로 성장하여 형성한다. 임계핵의 생성은 핵생성속도에 따른다.¹⁹ 즉 베시클 내의 침전핵 형성속도는 베시클 내부로 확산되어 들어간 수산화이온의 농도가 증가할 수록 커진다. 수산화이온 농도는 베시클 내부의 과포화도 변화시키고 과포화의 증가에 따라 침전핵 생성속도는 증가한다. 특히 그 임계치 부근에서는 과포화비의 작은 변화에도 핵형성속도는 많이 변화하므로 베시클 외부의 분산계의 pH 조절은 상당히 중요하다.

과포화비(c/c_0)에 따른 핵형성속도(I_v)의 관계는 식 (1)²⁰과 같다.

$$I_v = I_0 \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT(kT/V_\beta \ln c/c_0)^2}\right] \quad (1)$$

여기서 γ 는 계면에너지, V_β 는 임계핵의 분자부피, c 는 입자의 용해도, c_0 는 평면의 용해도를 나타낸다. 식 (1)에서 보면 베시클 내부에 과포화비가 증가함에 따라 지수함수적으로 핵형성속도가 증가한다. 베시클 내부에 침전형성은 막 내부로 확산하는 수산화이온의 개수에 따라 달라지고 임계핵 이상 성장할 수 있는 농도가 되었을 때 핵생성이 시작된다. 그리고 확산되는 수산화이온의 속도를 느리게 조절함에 따라 불포화영역과 과포화영역 사이의 준안정 영역에서 느린 침전생성속도로 인하여 단결정과 같은 침전물을 형성하기 때문에 분산계의 pH는 침전형태를 결정하는 중요한 역할을 한다.

Fig. 1은 pH에 따른 베시클 내부의 침전물 형태를 TEM으로 관찰한 사진이다. a), b)에서는 막 외부의 pH가 각각 10.8, 11.0로서 베시클 내부에 침전물 형태를 관찰할 수 없다. 이러한 원인은 베시클 막 내부로 수산화이온이 농도구배에 의한 확산이 충분

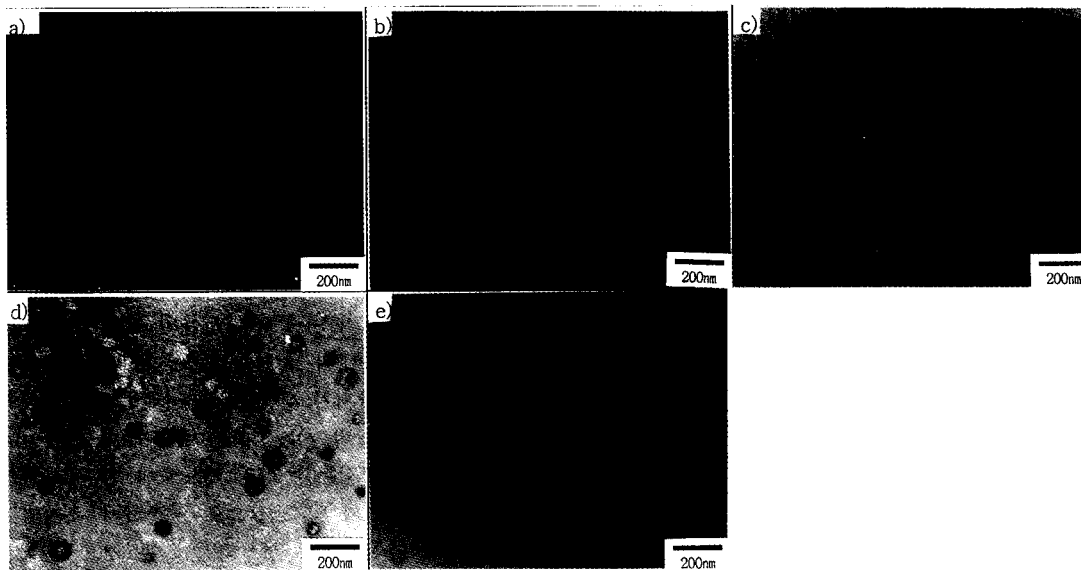


Fig. 1. TEM photographs of precipitation shape of inorganic ion in vesicle. pH of extravascular dispersion system are (a) 10.8, (b) 11.0, (c) 11.4, (d) 11.7 and (e) 12.0.

히 이루어지지 못함으로써 베시클 내부에 포획된 알루미늄이온과 불포화된 수산화이온이 반응하여 안정한 핵보다 작은 입자인 엠브리오(embryo)가 생성되므로 이러한 불안정한 입자들이 임계핵 이상 성장하지 못한 것으로 추정할 수 있다. 이에 비해서 c, d)는 막 외부의 pH가 각각 11.4, 11.7로서 일부는 임계핵이 생성되어 성장하는 침전물을 가진 베시클과 비어있는 베시클을 관찰할 수 있다. 이는 침전핵이 주위의 이온을 흡수해서 성장하는 과정으로 베시클 내부 크기만큼 성장하지 못한 불균일한 크기의 침전물을 확인할 수 있다. 그러므로 베시클 내부로 확산해 들어간 수산화이온의 개수에 비례하여 침전핵이 생성되어 더욱 성장하거나 혹은 소멸한다. e)는 막 외부의 pH가 12.0로서 한정된 베시클 내에 균일한 크기(50 nm)의 침전물을 관찰할 수 있다. 즉 pH가 12.0에서 베시클 내에 침전물이 임계핵 이상으로 생성되어 균일한 크기로 성장하는 최적의 침전조건임을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 막 외부의 pH 변화에 따라 과포화비가 달라지고 과포화비 변화에 따라 핵생성속도가 결정됨을 알 수 있다. 핵형성속도에 의해 침전핵이 생성되고 성장하므로 베시클 내부에 임계핵 형성에 필요한 과포화비의 조절 및 단결정인 침전물의 생성을 위한 분산계의 pH 조절에 대한 연구는 중요하다.

Fig. 2는 pH가 12.3과 12.6에서 일주일 동안 실온에서 방치한 후 베시클 내에 존재하는 침전물의 크기와 형태를 TEM으로 관찰한 사진이다. 베시클 외부의 pH가 12.0에서는 일주일 방치 후에도 베시클 내에 침전물의 크기와 형태가 안정한 상태로 유지되는 반면에 pH 12.3인 a)에서는 베시클간의 응집이 활발히 진행되고 있고 일부 베시클간에는 합체가 생겨 비이상적인 크기의 침전물을 관찰할 수 있다. pH 12.6인 b)에서는 거의 대부분 베시클간의 응집과 합체로 인하여 침전물의 크기가 거의 두 배로 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로 보아 방치하는 시간이 경과함에 따라 응집 및 합체 과정을 확인할 수 있다. 이는 DLVO이론에 의하면 반대하전을 가진 과량의 수산화이온을 첨가함에 따라 베시클의 표면하전의 변화와 분산계의 pH 변화에 의한 영향으로 베시클간의 응집과 합체가 발생하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 pH에 따른 침전조건을 TEM의 결과와

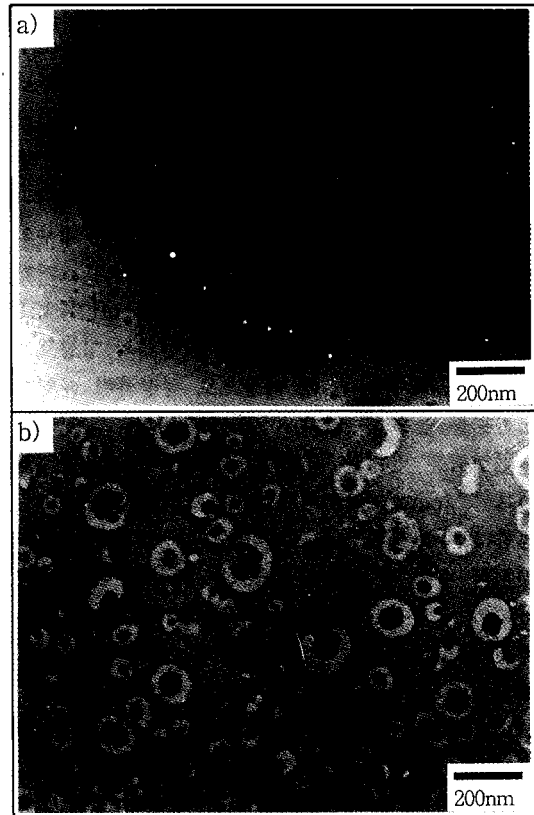


Fig. 2. TEM photographs of vesicles with variation of aging time(7 days). pH of extravascular dispersion system are (a) 12.3 and (b) 12.6.

비교하기 위해 탁도를 측정하였다. 베시클 내부의 침전생성 및 성장에 따른 탁도의 관계는 식 (2)¹⁷와 같다.

$$\tau = \frac{K'V^2N}{\lambda^4} \quad (2)$$

여기서 τ 는 탁도, V 는 구형 침전물의 부피, λ 는 파장, K' 는 용질과 용매의 굴절률상수이다. 베시클 내에 구형침전물의 부피가 제곱(V^2)에 비례하여 증가하면 탁도(τ)는 증가한다. Fig. 3의 a) pH 10.5, b) pH 10.8 및 c) pH 11.0에서는 초기의 탁도보다 약간 감소하다가 다시 초기의 탁도 값으로 일정하게 유지되는 것으로 보아 침전물이 생성되지 않는 것으로 추정된다. d) pH 11.3와 e) pH 11.6는 탁도가 시간변화에 따라 증가하는 것으로 보아 침전핵이 생성되고 성

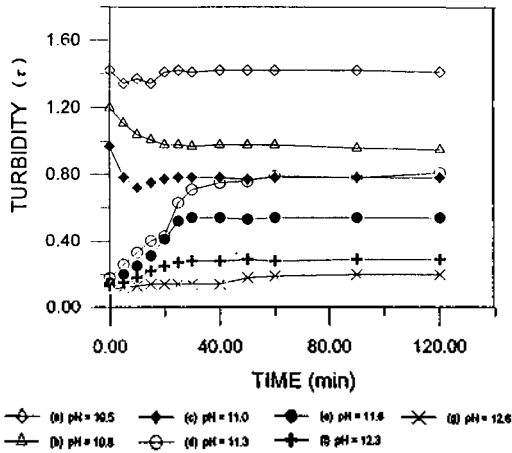


Fig. 3. Change in turbidity with time after the addition of NaOH(aq.). pH values are (a) 10.5, (b) 10.8, (c) 11.0, (d) 11.3, (e) 11.6, (f) 12.3 and (g) 12.6.

장하는 과정임을 간접적으로 추정할 수 있다. 이는 pH 11.4에서 침전이 시작하는 TEM 결과와 거의 유사하다. d)와 e)에 비해 f) pH 12.3와 g) pH 12.6는 탁도의 증가비율이 상대적으로 감소하는 것은 TEM의 관찰결과와 비교해 볼 때 pH 12.0에서 침전생성 및 성장이 거의 이루어지는 단계이므로, pH 12.3 이상에서는 상대적으로 증가비율이 감소하는 것으로 추정된다. 탁도로 측정된 침전조건 결과와 TEM 관찰에 의한 침전조건은 유사함을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 베시클 외부에 첨가하는 수산화나트륨의 농도에 따라 가능한 두 가지 침전경로를 도시한 그림이다. 베시클 내의 침전메카니즘을 핵형성 및 핵성장 이론으로 살펴보면, 일반적으로 베시클 내의 임계핵(r_c)의 크기는 과포화도(δ)가 증가함에 따라 작아진다. 임계핵의 크기와 과포화도의 관계는 식 (2)¹⁸와 같다.

$$r_c = \frac{4M\gamma}{RT\rho\delta^2} \quad (3)$$

여기서 M 은 입자의 밀도, δ 는 계면에너지, ρ 는 입자의 밀도를 나타낸다. 반경 r 인 입자가 반경 $r+dr$ 만큼 성장하여 임계 크기 r_c 로 성장하는데 필요한 에너지(A)는 과포화도(δ)의 제곱에 반비례한다. 즉 베시클 내부로 확산되는 수산화이온의 농도를 크게

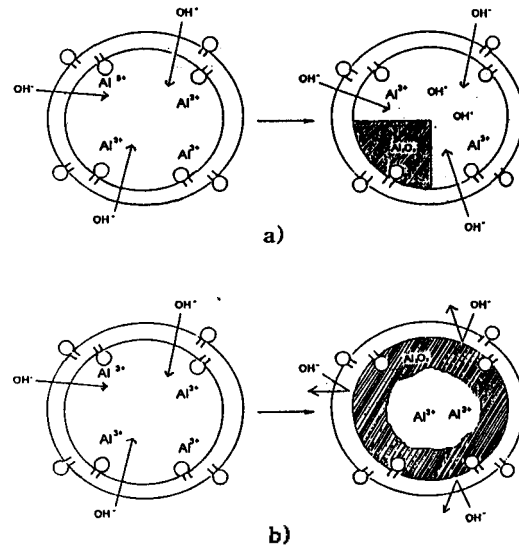


Fig. 4. Possible mechanisms of Al_2O_3 nucleation within vesicles. (a) Nucleation at a single site and (b) nucleation at several sites along the vesicle membrane.

증가시키면 베시클의 과포화도가 증가하게 되고 핵생성에 필요한 에너지는 감소하면서 침전핵의 개수가 많아진다. 생성되는 침전핵의 크기 및 개수에 대한 과포화도의 관계는 식 (4)¹⁸와 같다.

$$A(r_c) = \frac{18\pi M^2 \gamma^3}{\rho^2 R^2 T^2 \delta^2} \quad (4)$$

핵생성에 필요한 에너지는 과포화도가 틀수록 작아지고 침전의 생성이 용이하게 되며 과포화도가 큰 용액에서는 입자의 크기가 작은 침전이 다수 생성될 것으로 예상된다. 베시클 내부의 과포화도 조절은 적하하는 수산화나트륨의 농도를 변화시킴에 따라 확산되는 수산화이온의 농도가 달라지게 되며 그 결과 핵생성구동력 또는 핵성장구동력이 우세한 반응경로로 침전메카니즘은 결정될 것이다. Fig. 4의 a)는 확산되어 들어가는 수산화이온의 속도를 느리게 조절함으로써 베시클내부의 초기 과포화도를 낮게 유지함으로써 핵생성 구동력보다 핵성장 구동력이 우세한 침전경로이다. 이 때는 핵성장구동력이 우세하므로 생성된 불안정한 핵은 자체적으로는 침전핵으로 존재하지 못하고 단일핵(single site nucleic)에 결합하여 성장하는 침전물이 생성될 것이다. 그러나

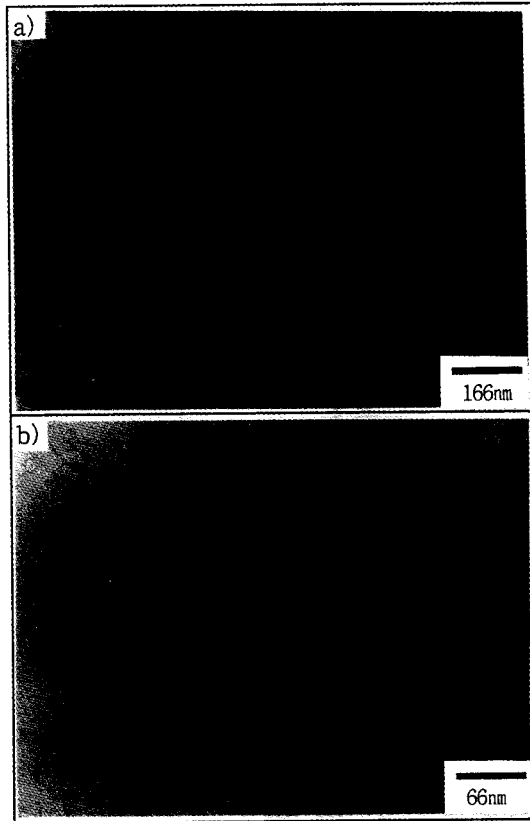


Fig. 5. TEM photographs of precipitation mechanism of ion in vesicle. pH of extravascular dispersion system is 12.0.

b)는 막의 내부로 확산되는 수산화이온의 속도를 빠르게 해준 경우로서 베시클 내부의 과포화도가 증가하게 되어 핵성장 구동력보다 핵생성 구동력이 우세하므로 여러 자리의 침전핵(multi site nucleic)이 생성된다. 생성된 여러 자리의 침전핵은 베시클 내벽 둘레에서 일정한 속도로 성장한 침전물이 수산화이온의 확산을 막아 더 이상 침전이 성장하지 못하여 속이 빈 침전물이 생성된다.

Fig. 5는 베시클 외부에 첨가하는 수산화나트륨의 적하속도(5 mL/min)를 일정하게 유지하고 0.01 M에서 0.1 M로 수산화나트륨의 농도를 증가하여 베시클 외부의 pH를 12.0으로 일정하게 유지시켰을 때 베시클 내부의 침전메카니즘을 TEM으로 관찰한 사진이다. 생성되는 침전물은 비어있는 구 형태로 성장하는 과정을 볼 수 있다. 이는 수산화나트륨의 농도를 증가시키에 따라 확산되는 수산화이온의 것

수가 많아지고 베시클 내부에 과포화도가 증가한다. 과포화도가 증가함에 따라 베시클 내부의 침전경로는 핵성장 구동력보다는 핵생성 구동력이 우세하여 베시클 내벽에 여러 자리의 침전핵이 생겨 거의 동일한 속도로 성장하므로서 미어있는 구형태의 침전물을 형성한 이후에는 수산화이온의 확산을 방해하여 침전형성이 멈추게 된다. b)는 a)를 자세히 관찰하기 위해 확대한 사진으로 베시클 내벽 둘레에 여러자리의 침전핵이 생성되어 성장하는 형태를 관찰할 수 있다. 이것은 베시클 내부에 과포화도를 낮게 유지하면 핵성장구동력이 우세하여 단일핵이 생성되어 성장하는 침전형태와는 전혀 다른 비어있는 구형태의 침전물이 생성됨을 알 수 있다.

결 론

베시클 내부에 침전되는 구형의 미분체 합성에서 최적의 침전조건과 가능한 침전경로를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 베시클 내부 침전조건을 TEM으로 관찰한 결과, 베시클 외부 분산계의 pH 11.4에서 침전이 형성되기 시작하였고, 베시클 내에 균일한 구형의 분체가 생성되는 최적의 침전조건은 12.0이었다. pH가 12.0 이하에서는 베시클 내의 침전물이 완전히 성장하지 못하여 불균일한 크기로 형성되며, pH가 12.3 이상에서는 응집 및 합체가 발생하여 두 배 이상의 비정상적인 크기의 베시클이 관찰되었다. 탁도로 침전형성을 관찰한 결과, pH 11.3에서 시간이 경과함에 따라 탁도가 증가하므로 침전이 시작되는 조건이며, 이는 침전이 시작되는 pH 11.4인 TEM의 결과와 거의 일치하였으며, pH 12.3 이상에서 혼탁도의 증가비율이 pH 11.3과 11.6에 비해 감소하는 것은 TEM의 결과와 비교해 볼 때 pH 12.0에서 침전이 생성되고 균일한 크기로 성장하므로 혼탁도의 증가속도가 감소하는 것으로 추정할 수 있다.

2. 베시클 내부에 생성되는 두 가지 가능한 침전경로를 베시클 내부의 과포화도 변화에 따른 핵생성 및 성장이론으로 설명하였다. 막 내부로 확산되는 수산화이온의 속도를 증가하면 베시클 내부의 과포화도가 증가한다. 베시클 내부의 과포화도가 증가할수록 생성되는 임계핵의 크기가 작아지고, 핵생성

에너지가 작아짐에 따라 생성되는 침전핵의 갯수가 많아진다. 그러므로 과포화도의 증가는 핵성장 구동력보다는 핵생성 구동력이 우세하여 여러 자리의 침전핵이 생성되어 각 핵들은 일정한 속도로 성장하여 바어있는 구 형태의 침전물로 형성되어 가는 과정을 TEM으로 관찰할 수 있었다. 이와 반대로 수산화이온의 확산속도를 느리게 조절하면 베시클 내부의 낮은 과포화도로 인해 핵생성 구동력보다는 핵성장 구동력이 우세하므로 단일핵이 생성되어 구형으로 성장한다. 베시클 내부의 침전경로를 제어함으로써 단결정으로 생성된 구형의 나노미터 침전물을 합성할 수 있다.

인용문헌

1. Calvert, P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 619.
2. Mann, S.; Hannington, J. P. *J. Colloid Int. Sci.* **1988**, *122*, 326.
3. Bhandarkar, S.; Bose, A. J. *J. Colloid Int. Sci.* **1990**, *135*, 531.
4. Bhandarkar, S.; Bose, A. J. *J. Colloid Int. Sci.* **1990**, *139*, 541.
5. Mazdiyasn, K. S.; Lynch, C. T.; Smith II, J. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, *48*, 372.
6. Bratton, R. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **1969**, *48*, 759.
7. Johnson, Jr, W. D. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1985**, *64*, 1597.
8. 이희수. *세라믹분체의 역할*; 요업회보, 반도출판사: Seoul, Korea, 1989; p 36.
9. 이홍립. *엔지니어링 세라믹스*; 반도출판사: Seoul, Korea, 1982; p 32.
10. Richerson, D. W. *Modern Ceramic Engineering*; Marcel Dekker, Inc.: 1992; p 374.
11. Matsuda, S. I. *Relation between Powder Characterization and Sinterability*; Refractories: Japan, 1986; p 419.
12. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *Formation, Packing and Sintering of Monodispersed TiO₂ Powder*; CACS: 1982; p 199.
13. Coble, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1973**, *56*, 461.
14. Rhodes, W. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, *64*, 19.
15. Brinker, C. T. *Sol-Gel Science*; Harcourt, B. J., Ed.; Academic Press, Inc.: New York, U. S. A., 1970; p 11.
16. Bhandarkar, S. *J. Colloid Int. Sci.* **1990**, *180*, 637.
17. Mann, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 311.
18. 窯業協會. *セラミックスの製造プロセス-粉末製造と成形*; Japan, 1985; p 17.
19. Lee, H. J. *세라믹고체반응총론*; 日本化學會編, 반도출판사: Seoul, Korea, 1994; p 105.
20. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; John Wiley & Sons, Inc.: U. S. A., 1991; p 320.