

Formaldehyde 측정을 위한 PZT 압전 바이오센서 개발

김 병 옥 · 곽 성 곤 · 임 동 준
영남대학교 화학공학 및 공업화학부
(접수 : 1997. 1. 16., 게재승인 : 1998. 9. 28.)

Development of PZT Piezoelectric Biosensor for the Detection of Formaldehyde

Byoung-Ok Kim, Sung-Gon Kwak, and Dong-Joon Lim†
School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received : 1997. 1. 16., Accepted : 1998. 9. 28.)

A biosensor with PZT piezoelectric ceramic crystal was developed for the detection of formaldehyde gas. Poled PZT piezoelectric ceramic disk was made from ZrO_2 , TiO_2 and Nb_2O_5 , together with the addition of PbO and polyvinyl alcohol, through various processes of mixing, calcination, drying, crushing, forming, sintering, polishing, ion coating and poling. Oscillator circuit of sensor was made of operational amplifier(AD811AN). Formaldehyde dehydrogenase was immobilized onto a piezoelectric ceramic crystal, together with the cofactors, reduced glutathione and nicotinamide adenine dinucleotide. The effect of flow rate on the sensitivity was determined by varying the flow rate of carrier gas from 247mL/min to 111.7mL/min through detector cell. The results indicated that as the flow rate was increased, the recovery rate was increased. And a significant increase in the sensitivity was observed in enhanced flow rate of carrier gas. Frequency difference(ΔF) of immobilized PZT piezoelectric disk increased proportionally to the concentration of formaldehyde gas and reproduced to repeated exposures of formaldehyde gas(28ppm, $\Delta F=68Hz$).

Key Words : PZT biosensor, formaldehyde determination, piezoelectric ceramic biosensor

서 론

산업의 발달과 함께 심각하게 대두되고 있는 각종 대기오염 문제를 해결하기 위해서는 이를 조기에 감지하여 제어하여야 한다. 대기에 영향을 미치는 오염물질에는 황화물(1, 2), 질소산화물(3), CO(4), 암모니아(5), 오존(6), 유기인화합물(7, 8), 기타 유기화합물(9-12) 등이 있다. 이와 같은 가스 물질들의 중래의 측정방법으로는 기체 크로마토그래피, 질량 분석계 등 기기를 이용한 분리 분석법이 일반적이었으나 값비싼 장치가 필요하며 온라인 측정이 불가능하고 객관성이 부족하다는 등의 문제점이 있었다. 그러므로 각종 대기 오염물질을 감지하기 위해서는 센서를 이용하는 것이 가장 효율적이다. 센서는 측정대상 물질을 식별하는 부위와 전기신호로 변환시키는 부위로 구성된다. 전기신호 변환장치로는 electrode(13), ISFET(ion-selective field-effect transistor)(14), 압전체 등이 사용되며, 그 중에서 압전체로는 주로 α -quartz가 사용된다(15-18).

1959년 Sauerbrey는 수정진동자의 주파수 변화와 수정진동자

표면 위에 누적되어진 물질의 질량과의 상관 관계를 실험적으로 밝혔다(19). Detector로서 piezoelectric crystal을 최초로 사용한(20) King은 감응성 막을 피막한 수정진동자가 유기가스 분석에 응용 가능하다고 제안하였다(21). Shons는 액체 sample에서 특정한 항체의 양을 직접 측정하기 위해 항원이 피막된 piezoelectric oscillator를 사용하였다(22). 이 후 수정진동자를 이용한 가스 센서에 대한 연구가 Guilbault 등(23)에 의하여 활발히 이루어졌으며, 수정진동자에 무기물과 유기물을 coating하여 기체상의 HCl(17), CO, NO_x, SO₂, hydrocarbons(9) 등의 대기환경오염원을 측정할 수 있게 되었다. Muramatsu 등(24)은 용액에서 *Candida albicans*의 측정을 위해서 piezoelectric immunocrystal system을 고안하였다.

최근 공기중의 중요 환경오염원의 하나인 formaldehyde는 우리주변에서 가구, 합판, 섬유제품, 플라스틱제품, 내장제 등에 많이 잔존하며 지하상가, 벽화점, 실내공간 등에 특히 많이 존재한다. 이 물질은 인체에 지극히 유독하며 발암성 물질로 알려져 있어 일상생활의 공기중에 formaldehyde 농도가 측정되어져야 한다. Formaldehyde 농도 측정 방법은 매우 중요한 과제로서 그 방법은 쉽지가 않다. 농도 측정은 간편하고, 신속하고, 정확해야 하며 sensitivity와 selectivity가 우수해야 하며 또한 값싸게 분석할 수 있어야 한다. 이런 점들을 고려하면 biosensor(23)에 의한 formaldehyde의 검출법이 가장 바람직한 것으로 보여진다.

† Corresponding Author · School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
Tel : 053-810-2527, Fax : 053-814-8790
e-mail : djlim @ ynucc. yeungnam. ac. kr

본 연구에서는 생활 주변의 공기중에 존재하는 formaldehyde 농도를 측정하는 biosensor를 개발하기 위해 전기신호 변환장치로 이용되는 압전체인 α -quartz 대신에 현재까지 전기신호 변환장치로 전혀 사용된 바 없는 PZT(lead zirconate titanate) piezoelectric ceramic disk를 제조하여 전기신호 변환장치로 이용하고자 한다 PZT ceramic 압전체를 이용함으로써 α -quartz에 비해 가격이 저렴하고 가공성이 뛰어나며 신뢰성과 감도가 우수한 압전 biosensor를 개발하고자 한다.

재료 및 방법

발진회로 구성

본 회로 구성에서는 기존의 발진회로(Oscillator circuit)(7, 21, 25)를 그대로 사용하지 않고 기능의 추가나 변형이 비교적 자유로운 연산증폭기(Operational Amplifier, AD811AN)를 사용한 발진회로를 고안하여 제작하였다(Figure 1) 연산 증폭기 AD811AN은 응답속도가 무척 빨라서 수 십 MHz에서도 full power response를 유지한다. 또한 transistor 2N3304는 switching transistor로 +5V와 -5V 사이에서 발진 신호를 TTL(Transistor-Transistor-Logic)신호에 맞게 바꾸어주기 위하여 사용하였다.

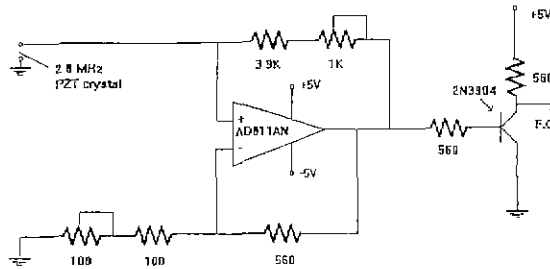


Figure 1 Schematic diagram of oscillator circuit (F.C. frequency counter)

시편제작

센서의 transducer로 이용될 분극된 PZT 압전 소자는 Figure 2에 나타난 공정으로 제조하였다. 일정량의 ZrO_2 , TiO_2 와 Nb_2O_5 (Hay-ashi Pure Chemical Ind.)를 ball mill에 함께 넣고 zirconia ball로 6시간 동안 분쇄하고 혼합(mixing)한 후, 적당한 크기의 입자를 만들기 위해 온도를 2.5°C/min 속도로 600°C까지 올린 다음 3시간 동안 calcination하고 2.5°C/min 속도로 0°C까지 내린 후, 압전성을 좋게 하기 위해 PbO를 첨가하여 dry oven기에 넣고 100°C에서 24시간 동안 건조한 후 분쇄(crushing)하였다. 그리고 100mesh의 체로 쳐서 얻은 미세한 분말에 입자간의 강한 결합력을 갖게 하기 위해 결합제로서 5wt% polyvinyl alcohol을 혼합하였다. 혼합된 분말을 98MPa의 압력으로 직경 15mm 원판형 시편을 제조(forming)한 다음 입자와 입자 사이를 치밀하게 만들기 위하여 전기로(Lindberg)에 넣어 온도를 2.5°C/min 속도로 1150°C까지 올려 3시간 동안 sintering하고나서 2.5°C/min 속도로 0°C까지 내린다. 이 소결된 시편을 400 SiC 분말을 사용하여 두께가 0.5-1.0mm되게 polishing한 후 시편을 ion coater(Eiko IB5)로 gold coating하고 그리고 120°C의 실리콘 오일에서 1mm당 3KV의 전압으로 poling하여 PZT piezoelectric ceramic disk를 제조하였다.(26, 27). 한편 제조된 시편을 L.C.Z meter(Hewlett

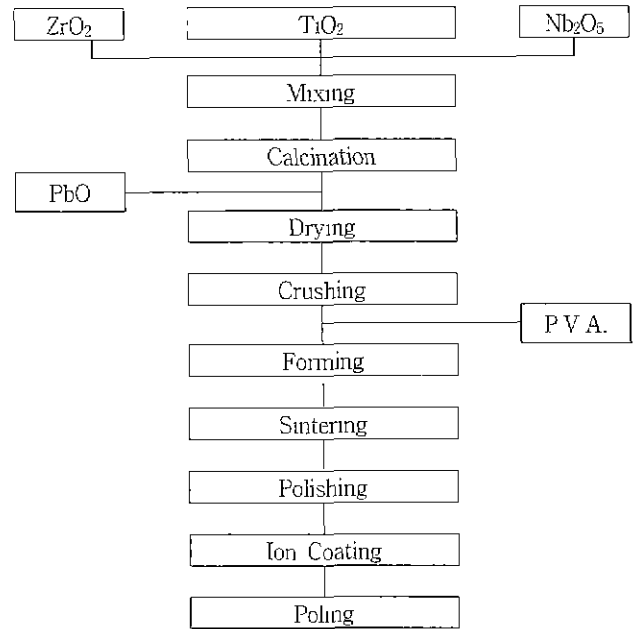


Figure 2 Process flow chart of poled $PbTiO_3$ piezoelectric ceramic disk.

Packard 4277A)로서 공진성과 반공진성을 측정하여 poling 여부를 결정한 후 사용하였다.

센서구성

Biosensor의 실험장치도를 Figure 3에 나타내었다 Detector cell (vol 25mL)에서 발생하는 주파수의 변화는 oscillator를 거쳐 frequency counter(Hewlett Packard 53131A Universal Counter)에 나타난다 이 frequency counter의 주파수 변화는 computer (삼성 486 Green computer IV, SPC 7700P)에 내장되어 있는 BenchLink Software(Hewlett Packard 34812A)에 의해서 작성되었다.

Detector cell에 formaldehyde를 주입할 때는 syringe pump (KASP 005/150MT)를 사용하였다. 또한 carrier gas(N_2)가 G.C column용인 내경이 1/8 inch인 스테인레스관을 통해서 detector cell로 formaldehyde gas를 운반한다.

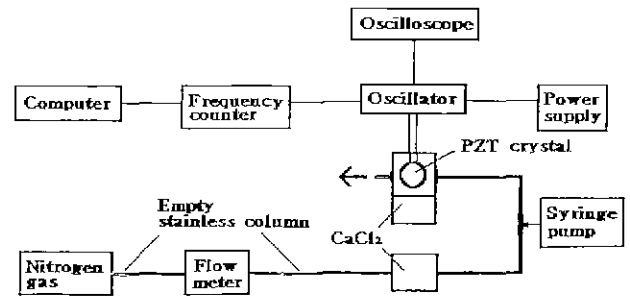


Figure 3. Schematic of experimental setup

실험방법

진동수가 2.8MHz인 PZT 압전체 표면에 formaldehyde dehydrogenase와 보조효소인 nicotinamide adenine dinucleotide (NAD)와 reduced glutathione을 각각 1mg을 각각 1mL의 3차 증류수

에 용해시킨 후 서로 혼합하여 coating하였다. Formaldehyde dehydrogenase는 formaldehyde를 산화시켜 formic acid로 전환시키는 효소이며 보조효소의 첨가는 formaldehyde에 대한 감도를 증가시키는데 목적이 있다. 기체(N₂)가 일정한 유속으로 흐르고 있는 detector cell내에 효소로 coating된 압전체를 넣은 후 syringe pump(3, 11)를 사용하여 formaldehyde gas를 injection port에 주입하였다. 이때 formaldehyde gas의 주입시간(injection time)은 1분이다. Detector cell의 개략도를 Figure 4에 나타내었다(1, 5).

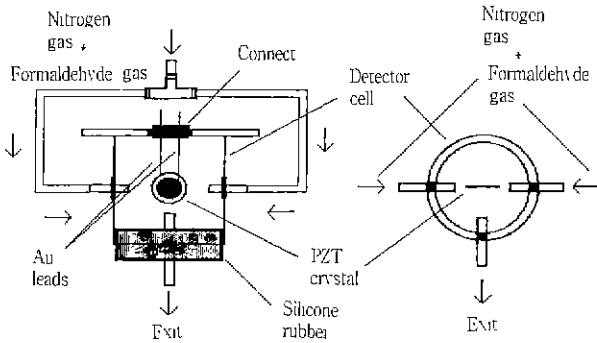


Figure 4. Schematic diagram of PZT piezoelectric ceramic detector cell.

결과 및 고찰

Carrier Gas의 유속이 센서에 미치는 영향

동일한 양의 formaldehyde gas를 detector cell에 주입할 때 carrier gas의 유속은 센서의 주파수 변화 뿐만 아니라 회복시간(recovery time)에도 영향을 미친다. Detector cell에 흐르는 carrier gas(N₂)의 유속을 각각 24.7, 36.5, 50.1, 67.3, 88.5, 111.7mL/min으로 달리하여 농도가 7ppm인 formaldehyde gas를 주입하였을 때 시간에 따른 센서의 주파수를 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

또한 Figure 6은 carrier gas의 유속을 달리하면서 formaldehyde gas를 injection port에 주입할 때의 주파수 변화량(ΔF)을 나타낸 것이다. Figure 5에서 보면 carrier gas의 유속이 24.7mL/min에서 111.7mL/min으로 증가할 수록 주파수가 증가되었다. 또한 carrier gas의 유속이 증가할 수록 일정한 formaldehyde gas의 주입이 끝난 후 주파수의 회복속도도 증가되었다 이는 carrier gas의 유속이 증가할 수록 sensor의 감도가 증가된 것으로 사료되며, carrier gas 유속의 증가가 효소와 formaldehyde 복합체에 영향을 미쳐 formic acid로 전환을 촉진시키며 효소와 formaldehyde간 복합체의 lifetime을 줄이는 동시에 detector cell 밖으로 gas의 유출속도를 증가시키는데 기인한 것으로 생각된다.

Figure 6에서 보면 일정한 양의 formaldehyde gas를 injection port에 주입할 때 carrier gas의 유속이 24.7mL/min 일때 주파수 변화량(ΔF)은 14.7Hz를 보였으며 carrier gas의 유속이 111.7mL/min으로 증가할 수록 주파수 변화량(ΔF)은 10.8Hz로 감소되었다. 이는 carrier gas의 유속이 증가할 수록 주입되는 formaldehyde gas가 더욱 희석되어 detector cell내의 formaldehyde gas 농도가 낮아진데 기인한 것으로 볼 수 있다. 한편 form-

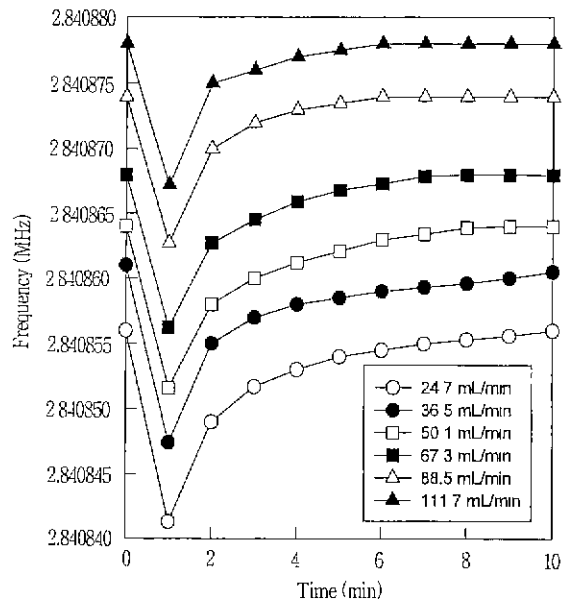


Figure 5 Sensor response to various flow rate of carrier gas.

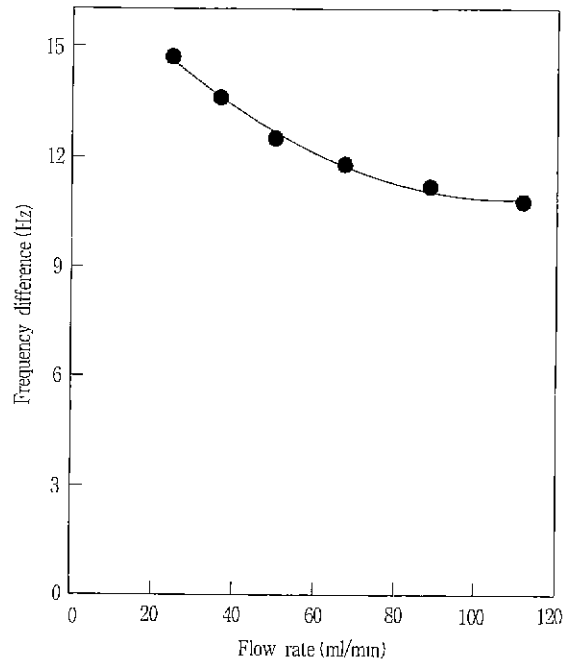


Figure 6 Relationship between flow rate of carrier gas and frequency difference of sensor.

aldehyde gas 농도의 정량적인 측면에서 볼 때 carrier gas의 유속이 24.7mL/min일 때가 111.7mL/min일 때 보다 formaldehyde gas의 농도가 약 4.5배 증가하였는데도 불구하고 주파수 변화량(ΔF)은 약 1.36배만 증가하였다. Carrier gas의 유속이 증가할 수록 formaldehyde gas의 농도가 상당히 줄어들어도 불구하고 주파수 변화량은 약간 줄어든 현상은 carrier gas의 유속이 증가할 수록 formaldehyde 농도가 적어짐에도 불구하고 유속의 증가가 효소와 formaldehyde의 결합력에 영향을 주어 복합체 형성을 쉽게하여 formaldehyde detection에 대한 sensor의 감도(sen-

sitivity)를 증가시킨 것으로 사료된다.

Formaldehyde gas의 농도에 따른 주파수의 변화

Formaldehyde gas의 주입 농도에 따른 주파수 변화량을 측정하기 위해서 carrier gas(N₂)의 유속을 일정하게(120mL/min) 고정시키고 formaldehyde gas의 농도를 달리하여 detect cell에 주입하여 PZT 압전 센서로 측정한 결과를 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다. Figure 7은 detect cell에 formaldehyde gas의 농도를 각각 달리하여 주입 후 시간의 경과에 따른 주파수를 측정

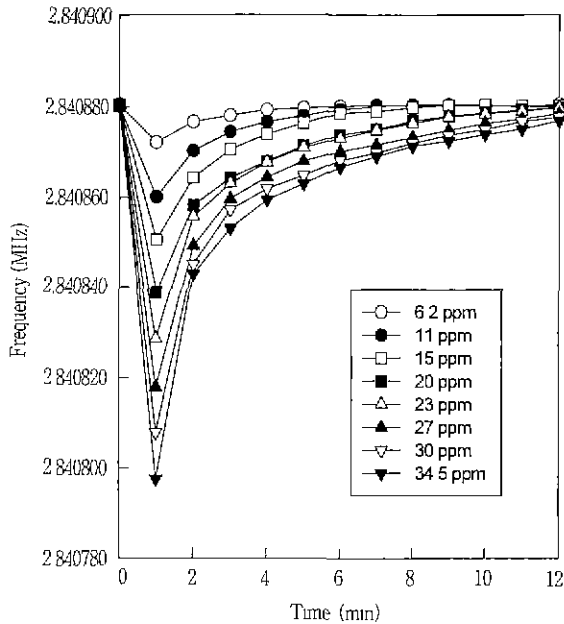


Figure 7. Frequency response at various concentration of formaldehyde gas (flow rate=120mL/min).

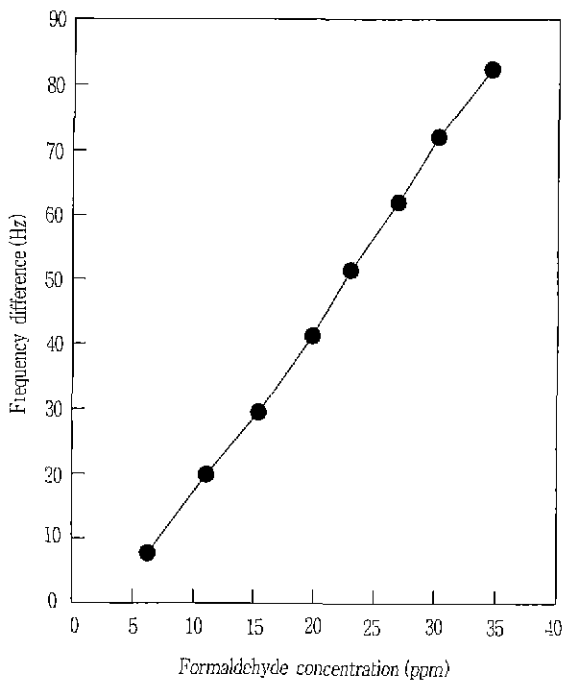


Figure 8. Relationship between formaldehyde concentration and frequency difference (flow rate=120mL/min).

하이 나타내었는 것이고 Figure 8은 주입되는 formaldehyde gas의 각 농도에 대한 주파수 변화량(ΔF)을 나타낸 것이다. 여기서 formaldehyde gas의 농도(ppm)가 6.2ppm에서 34.5ppm으로 증가함에 따라 주파수 변화량(ΔF)도 선형으로 증가하였다. 이는 계측기기로서의 가장 중요한 요소로서 detector에 formaldehyde gas의 농도가 증가함에 따라 주파수 변화량(ΔF)도 비례하게 증가함으로써 센서로서의 기능과 활용 가능성이 아주 우수한 것으로 보여진다.

센서의 재현성

재현성(reappearance)은 계측기기로서 중요한 필수요건중의 하나이다. 동일한 농도의 sampling gas를 주입하였을 때 같은 response 값이 나와야만 센서로서 신뢰성을 갖추게 된다. 이를 보기위해 enzyme이 coating된 PZT piezoelectric ceramic crystal을 detector cell에 넣고 일정유속(120mL/min)의 carrier gas(N₂)를 흘리면서 관속에 주기적으로 동일한 농도(28ppm)의 formaldehyde gas를 주입하여 측정한 주파수를 Figure 9에 나타내었다. PZT 압전체의 주파수는 2.835246MHz를 나타내다가 formaldehyde gas(28ppm)를 주입하면 2.835178MHz대로 떨어지다가 원상회복되었으며, 이 때 주파수 변화값(ΔF)은 약 68Hz를 보였다. 이 실험을 네번 반복한 결과 재현성이 우수한 것으로 나타났다.

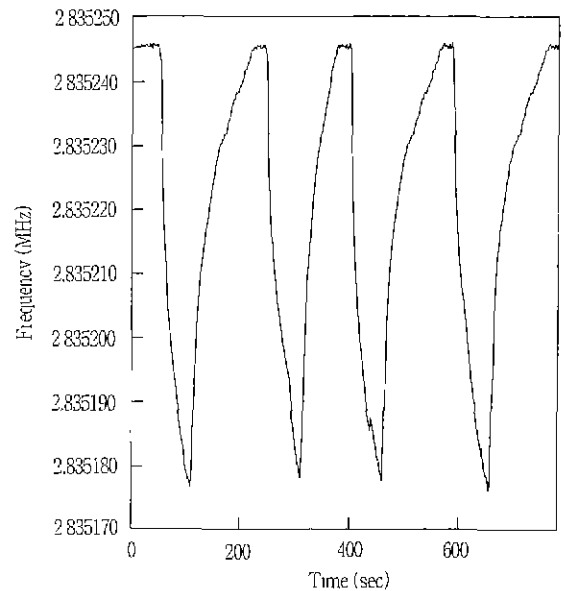


Figure 9. Response to repeated exposures of formaldehyde gas (concentration=28ppm).

연속적인 formaldehyde 농도 변화에 따른 센서의 응답

대기중에 존재하는 formaldehyde gas의 농도는 일정하지 않고 수시로 변화하므로 이런 상황에서 센서로서 신속히 제거능을 발휘하여 연속적으로 측정할 수 있는지를 알아보기 위해 carrier gas(N₂)의 유속을 일정하게(120mL/min) 유지하고 formaldehyde gas의 농도를 각각 26, 31, 37ppm으로 변화시키면서 주기적으로 주입했을 때의 주파수를 측정하여 Figure 10에 나타내었다. 여기서 formaldehyde gas의 농도가 26ppm 주입되었을 때 sensor의 응답(response)이 초기 2.840475(MHz)에서 2.840414(MHz)로 급

격히 떨어진 후 원상 회복되었으며 다시 formaldehyde gas의 농도를 31ppm 주입하였을 때 주파수는 2.840475(MHz)에서 2.840400(MHz)으로 떨어진 후 원상 회복되었고 다시 formaldehyde gas의 농도를 37ppm 주입하였을 때 주파수가 2.840390(MHz)로 급격히 떨어진 후 원상 회복되었으며, 이 때 주파수 변화량(ΔF)은 각각 61, 75, 85Hz를 보였다. 이 그림에서 보면 신속히 주파수가 회복되었고 연속적으로 반복 사용하여도 주파수 변화량(ΔF)이 detector에 주입되는 formaldehyde gas의 농도에 비례하여 정량적으로 나타났으며, 이는 Figure 8의 formaldehyde gas의 농도에 따른 주파수 변화량(ΔF)의 실험 결과와 일치되어서 다양한 농도 변화하에서 연속적으로 사용하여도 sensor의 감도(sensitivity)가 잘 유지됨을 알 수 있었다.

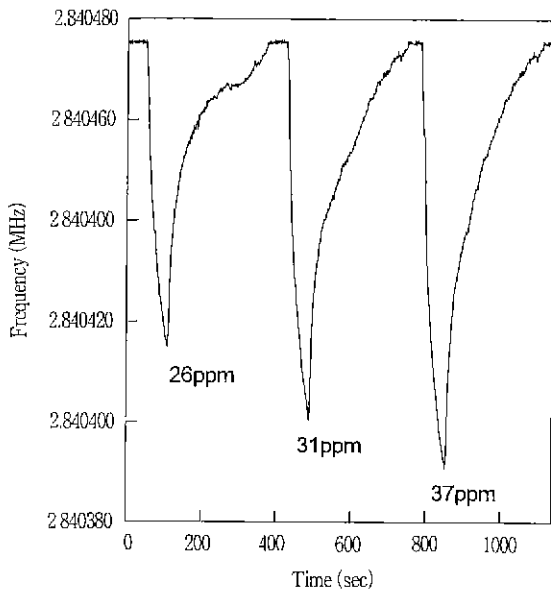


Figure 10. Frequency response to repeated exposures of different concentration of formaldehyde gas.

요 약

본 연구에서는 biosensor의 transducer로 값싸고 안정한 poled PZT piezoelectric ceramic disk를 개발하여 처음으로 α -quartz 대신에 사용하였고, 연산 증폭기(Operational Amplifier, AD811AN)를 사용한 새로운 oscillator 회로를 제작하여 본 실험에 사용하였다. 여기서 PZT piezoelectric ceramic disk는 ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 에 PbO 와 polyvinyl alcohol을 첨가하여 mixing, calcination, drying, crushing, forming, sintering, polishing, ion coating, poling 등의 단계를 거쳐 제조하였다.

일정 유속에서 formaldehyde gas 농도(ppm)를 달리하여 주파수 변화량(ΔF)을 측정할 결과 선형으로 나타났고, 또한 주기적으로 formaldehyde gas의 농도를 변화시키면서 여러번 측정할 결과도 동일하게 선형으로 나타났으므로 미지의 formaldehyde gas 농도를 정밀하고 신속하게 측정할 수 있다. 동일한 formaldehyde gas 농도(28ppm)에서 효소로 coating된 PZT ceramic 압전체를 주기적으로 여러번 사용하여도 동일한 주파수 변화량($\Delta F=68Hz$)을 얻었다. 또한 carrier gas의 유속을 24.7mL/min에서 111.7mL/min으로 달리하면서 동일한 양의 formaldehyde gas

를 주입할 때 유속이 111.7mL/min으로 증가할 수록 sensor의 감도(sensitivity)가 증가되었다. 이러한 결과들로 부터 PZT ceramic 압전체를 사용하여 개발한 biosensor가 formaldehyde gas를 측정하는데 이용 가능한 조건을 갖추었다.

감 사

본 연구는 교육부 한국학술진흥재단 지방대 육성증점과제 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Karmarkar, K. H. and G. G. Guilbault (1974), A New Design and Coatings for Piezoelectric Crystals in Measurement of Trace Amounts of Sulfur Dioxide, *Anal. Chim. Acta.*, **71**, 419-424.
2. Frechette, M. W. and J. Fasching (1973), Simple Piezoelectric Probe for Detection and Measurement of SO_2 , *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1135-1137.
3. Karmarkar, K. H. and G. G. Guilbault (1975), The Detection of Ammonia and Nitrogen Dioxide at the Parts per Billion Level with Coated Piezoelectric Crystal Detectors, *Anal. Chim. Acta.*, **75**, 111-117.
4. Ho, M. H., G. G. Guilbault, and E. P. Scheide (1982), Piezoelectric Crystal Sorption Detectors and their Applications in Chemical and Environmental Analysis, *Anal. Chem.*, **54**, 1998.
5. Hlavay, J. and G. G. Guilbault (1978). Detection of Ammonia in Ambient Air with Coated Piezoelectric Crystal Detector, *Anal. Chem.*, **50**, 1044-1046.
6. Fog, H. M. and B. Rietz (1985), Piezoelectric Crystal Detector for the Monitoring of Ozone in Working Environments, *Anal. Chem.*, **57**, 2634-2638.
7. Scheide, E. P. and G. G. Guilbault (1972), Piezoelectric Detectors for Organophosphorus Compounds and Pesticides, *Anal. Chem.*, **44**, 1764-1768.
8. Guilbault, G. G. and Y. Tomita (1980), Coating for a Piezoelectric Crystal Sensitive to Organophosphorus Pesticides, *Anal. Chem.*, **52**(9), 1484-1489.
9. Edmonds, T. E. and T. S. West (1980), A Quartz Crystal Piezoelectric Device for Monitoring Organic Gaseous Pollutants, *Anal. Chim. Acta.*, **117**, 147.
10. Ho, M. H. and G. G. Guilbault, and B. Rietz (1980), Continuous Detection of Toluene in Ambient Air with a Coated Piezoelectric Crystal, *Anal. Chem.*, **52**, 1489-1492.
11. Guilbault, G. G. (1983), Determination of Formaldehyde with an Enzyme-Coated Piezoelectric Crystal Detector, *Anal. Chem.*, **55**, 1682-1684.
12. Turnham, B. D., L. K. Yee, and G. A. Luoma (1985), Coated Piezoelectric Quartz Crystal Monitor for Determination of Propylene Glycol Dimnitrate Vapor Levels. *Anal. Chem.*, **57**, 2120-2124.

13. Updike, S. J. and G. P. Hicks (1967), The Enzyme Electrode, *Nature*, **214**, 986-988.
14. Moss, S. D., J. Janata, and C. C. Johnson (1975), Potassium Ion-Sensitive Field Effect Transistor", *Anal. Chem.*, **47**, 2238-2243.
15. Ngeh-Ngwainbi, J., P. H. Foley, S. S. Kuan and G. G. Guilbault (1986), Parathion Antibodies on Piezoelectric Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5444-5447.
16. Karasek, F. W. and J. M. Tiernay (1974), Analytical Performance of the Piezoelectric Crystal Detector, *J. Chromatogr.*, **89**, 31-38.
17. Hlavay, J. and G. G. Guilbault (1977), Application of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, **49**, 1890-1898.
18. Geddes, N. J., E. M. Paschinger, and D. N. Furlong, (1994), Piezoelectric Crystal for the Detection of Immuno-reactions in Buffer Solutions, *Sensors and Actuators*, **17(2)**, 125-131.
19. Sauerbrey, G. Z. (1959), Use of a Quartz Vibrator for Weighing Thin Films on a Microbalance, *Z. Physik.*, **155**, 206-210.
20. King, W. H., Jr.(1964), Analytical Uses of the Piezoelectric Crystal, *Anal. Chem.*, **36**, 1735-1739.
21. King, W. H., Jr. and L. W. Corbett (1969), Reactive Oxygen Absorption and Volatility Properties of Submicron Films of Asphalt Using the Quartz Crystal Microbalance, *Anal. Chem.*, **41**, 580-583.
22. Shons, A., F. Dorman, and J. Najarian (1972), Immuno-assay with Coated Piezoelectric Crystals, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 565-570.
23. Guilbault, G. G. and J. H. Luong (1988), Gas phase biosensors, *J. Biotechnol.*, **9**, 1-10.
24. Muramatsu, H., K. Kajiwara, E. Tamiya, and I. Karube (1986), Piezoelectric Immunosensor for the Detection of *Candida Albicans* Microbes, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 257-261.
25. Chang, S. M., B. Ebert, E. Tamiya, and I. Karube (1990), Detection of Chemical Vapor Using a Lipid-Coated SAW Resonator Oscillator, *J. Biotechnol.*, **16**, 211-219.
26. Jaffe, B., R. S. Roth, and S. Marzullo (1954), Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramic Ware, *J. Appl. Phys.*, **25**, 809-810.
27. Lucuta, P. G., F. Constantinescu, and D. Barb (1985), Structural Dependence upon Sintering Temperature of PZT Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 533-537.