

## 졸-겔법에 의한 단분산 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 제조

이창우 · 심 원 · 함영민 · 허유행\*  
단국대학교 공과대학 화학공학과 · 서울보건대학 식품가공과\*

### Preparation of Monodispersed SiO<sub>2</sub>/ZnO Composite Fine Powders by Sol-Gel Method

Chang-Woo Lee · Won Shim · Yeong-Min Hahm · Yun-Haeng Hur\*  
*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul, Korea*  
*Dept. of Food Processing, Seoul Health College, Sung Nam, Korea\**

#### Abstract

Monodispersed SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders were prepared by Sol-Gel processing and their surface electrical and UV absorbance properties were investigated. Pseudomorph ZnO fine powders were microcapsuled by SiO<sub>2</sub> sol fabricated using TEOS[tetraethylorthosilicate, purity 98%] and ethanol as a solvent with NH<sub>3</sub> catalyst. The effects of experimental parameters such as molar ratio of starting materials on the final particle size and shape of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powder were discussed.

As a result, we could controlled the size of monodispersed SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders without agglomeration, as well as the good dispersibility in aqueous solution. The prepared powders were observed to have the mean particle sizes of 0.26~0.78 $\mu$ m with standard deviations of 0.020~0.063 $\mu$ m.

**Key words :** Monodispersed silica cap-ZnO powders, Sol-Gel processing, dispersibility, UV absorbance

#### I. 서 론

최근 과학의 발달로 많은 제품들은 정밀하고 미세한 고기능성의 특성을 가지는 재료가 요구됨에 따라 화학적, 물리적 방법 등 여러 가지 방법들을 이용해 재료의 특성을 향상시키려는 연구에 많은 관심이 집중되고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 고도로 정선된 원료를 이용하여 화학 조성을 변화시킨 파인세라믹의 특성은 과거와는 달리 뛰어난 화학적, 물리적, 열적, 광학적 성질을 가지고 있으므로 그 용

용분야가 다양해져가고 있는 추세이며<sup>3)</sup>, 단분산된 산화물 입자들은 입자의 성장을 제어하거나 치밀화 현상을 높이기 위하여 세라믹 제품의 원료로 사용하려는 노력이 증가하고 있다.

미립자재료는 그 자체가 기능화된 고체재료라고 할 수 있지만, 이들의 기능을 더욱 높이거나 새로운 특성을 가진 미립자재료를 제조하고 이들을 사용하여 새로운 재료를 창조해가는 시도가 활발하게 이루어지고 있다. 미립자의 고기능화를 위한 방법으로 미분쇄, 화학적 합성법에 의한 다른

특성을 가진 미세한 입자를 생성하는 방법과 여러 분체재료를 사용하여 복합화하거나 정밀혼합, 표면개질과 같은 입자의 형상제어 등에 의해 기능성을 부여함으로써 새로운 특성을 가진 고기능성 미립자를 제조하는 방법이 있다. 이 중에서 고체입자를 사용한 복합입자 형성기술로는 분자와 결정구조 내에 다른 성분을 포함시키거나, CVD와 졸-겔법을 이용하여 입자를 도핑하는 복합입자 생성법 등 다양한 수법이 있다. 그 중에서도 미립자가 가진 큰 표면적을 이용하여 고-액 계면 및 고-액상 반응을 사용하여 미립자의 표면에 무기질을 코팅함으로써 형태제어와 복합화에 의해 새로운 기능을 부여할 수 있는 방법을 도모해 오고 있다. 코팅기술은 핵물질의 실질적인 성질을 바꾸는 것이 아니라 외관 특성을 변화시키는 것을 가능하게 하는 복합화 기술로 형태뿐만 아니라 표면의 물리·화학적 성질도 현저하게 바꾸는 것에 의해 새로운 기능의 부가도 가능하다.

한편, 세라믹 입자들의 합성방법으로 가수분해 및 축중합 반응 또는 열분해를 이용하여 금속 산화물 입자를 합성하는 연구가 꾸준히 진행되어오고 있다. 알콕사이드로부터 만들어진 입자들은 순도가 높고 분자수준의 다성분으로 된 물질을 균일하게 제조할 수 있으며, 입자의 형태(morphology)를 조절하여 submicrometer의 구형입자를 제조할 수가 있다. 입자의 형태를 조절할 수 있는 방법으로는 가수분해 제어법<sup>4-9)</sup>과 열적으로 알콕사이드 aerosol droplet형태로 분리하는 방법등이 있다<sup>10)</sup>. 대표적인 가수분해 제어법으로 졸-겔법을 들 수 있는데 졸-겔법을 이용할 경우 낮은 공정온도와 졸의 우수한 화학적 균질성, 유동성, 겔화 특성, 겔의 높은 반응성 및 고순도의 생성물을 얻을 수 있는 등의 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 빛의 산란성이 우수하여 백색안료, 화장품 등의 원료로 각종 페인트, 에나멜 등의 안료로서 매우 광범위하게 사용되고 있으나 분산성이 크게 떨어져 사용에 제한을 받고 있는 부정형의 ZnO를 핵물질로, ZnO 입자 주위의 코팅물질로 TEOS를 사용하여 졸-겔법을 이용하여 코팅함으로써 분산성이 우수한 단분산의 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 제조하였다. 이 때 용매, 촉매 및 물의

몰조성을 변화시켜 제조되는 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기와 형태에 미치는 영향을 검토하였으며, 이렇게 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 표면 전기적 특성과 UV 흡수특성에 대하여 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 사용된 시약

본 연구에 사용된 금속 알콕사이드는 순도 98%의 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) Aldrich Chemical Co., U.S.A.]이고, 공통용매로는 98%의 Ethyl Alcohol(Oriental Chemical Industries, Korea)을 증류하여 사용하였다. 촉매로는 28%의 NH<sub>4</sub>OH(Oriental Chemical Industries, Korea)를 사용하였고, 증류수는 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQ II에 의해 제조된 초순수를 사용하였으며, ZnO(Aldrich Chemical Co., U.S.A., ≤0.2μm, 부정형)는 99.99%의 특급시약을 사용하였다.

### 2. SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자 합성

반응기안에 일정량의 암모니아수, ZnO, 초순수 및 용매를 섞어 교반함과 동시에 다른 반응기를 이용하여 TEOS를 용매에 녹여 10분간 교반한 다음 적하 깔대기(dropping funnel)를 사용하여 ZnO가 들어 있는 반응기안에 천천히 적하하였다. 이후 충분한 가수분해 및 축중합반응을 위해 1시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 순환장치(warm water circulator)를 사용하여 이중관 반응기로 순환시켰으며, 동일한 교반속도로 반응을 시켰다. 반응이 진행되는 동안 알콕사이드와 공기중 수분과의 접촉을 피하기 위해 글로브 박스내의 건조된 질소분위기 하에서 실험을 행하였으며, 이렇게 제조된 졸용액을 80℃로 유지된 건조기내에서 용매를 증발시키며 겔화시켜 분말을 제조하였다.

용집이 없는 구형의 단분산 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 제조하는데 있어서 최적 조건을 조사하고자 공통용매로 사용한 에탄올, 촉매인 NH<sub>3</sub>, 물의 양을 변화에 따른 실험을 행하였다.

### 3. 기기분석

#### 3.1 주사전자 현미경(SEM) 및 성분(EPMA) 분석

핵물질로 사용한 ZnO와 졸-겔법에 의해 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기, 형상, 입도분포 및 응집상태를 살펴보기 위해 JEOL사의 JSM-5800을 사용하여 주사전자 현미경 사진을 관찰하였다. 입도분포의 측정은 주사전자 현미경 사진에 나타난 미립자 중에 50개를 임의로 선정하여 그들의 지름을 callipers를 사용하여 5회 이상 측정된 평균값을 구하고 이로부터 평균입도에 대한 표준편차를 계산하였다. 또한 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 성분 분석을 위하여 EPMA(electron probe micro analyzer)인 JXA-8600을 이용하여 Si와 Ti 원자 조성비를 측정하였다.

#### 3.2 제타전위(zeta-potential)의 측정

제조된 복합미립자와 KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상을 이해하고, 입자간의 전위차로 인한 수용액상에서의 분산특성을 이해하기 위한 제타전위의 측정은 영국 Malvern사의 Zeta-sizer 4를 이용하였다. SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자 0.02 g을 0.01N-KCl 수용액 200 ml에 충분히 분산시켜, 전해질과 공통이온을 가지고 있는 0.1N-HCl과 0.1N-KOH를 이용하여 pH를 조절하여 제타전위를 측정하였다.

#### 3.3 UV 흡수도 측정

제조된 단분산 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 에탄올 40 ml에 각각의 시료 0.01g을 넣고 충분히 교반하여 분산시킨 후 UV-Vis. Spectrophotometer[HP 8452A, Hewlett Packard, U.S.A.]를 이용하여 320~400 nm 범위에서의 흡수율을 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 용매 양의 영향

Fig. 1.은 용매로 사용한 에탄올(EtOH)의 농도가 최종입자의 크기에 미치는 영향에 대하여 살펴

보고자 반응온도를 40°C로 TEOS:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:ZnO의 몰비를 1:3.4:63.3:0.01로 고정하고, 알콕사이드인 TEOS의 1mole에 대한 EtOH의 몰비를 85, 115, 146, 205로 변화시키면서 제조한 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 SEM 사진이다. Fig. 1.에서 보는바와 같이 EtOH/TEOS의 몰 비가 감소할수록 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 구형 복합미립자를 얻을 수 있었다. 한편, EtOH/TEOS의 몰 비가 205로 TEOS의 양에 비해 공통용매인 EtOH 양이 많은 경우 제조된 입자의 크기가 가장 작았으나 입자들끼리 응집이 약간 발생된 것을 볼 수가 있다. 이는 용매로 사용된 EtOH의 양이 많아지면 물과 알콕사이드가 접촉하는 것을 방해하여 가수분해 및 축중합 시간이 길어지고 반응성의 저하로 인하여 입자의 성장에 방해를 받아 최종입자의 크기가 작아지는 것이다. 실제로 EtOH/TEOS가 205로 동일한 몰비조건에서 가수분해 및 축중합 반응시간을 1시간에서 2시간, 3시간으로 각각 증가시켜 제조한 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 형상을 조사한 결과 응집체가 다소 감소되는 경향은 있으나, 응집이 전혀 없는 단분산의 구형 복합미립자를 얻기가 어려웠다. 따라서 응집체가 없는 단분산 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 제조 시 용매의 양은 TEOS/EtOH의 몰 비는 205 이하가 적당할 것으로 사료된다.

### 2. 촉매 양의 영향

TEOS의 가수분해법에 의한 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자 제조 시 촉매인 암모니아의 역할과 그 양의 변화에 따른 최종입자의 크기에 미치는 영향을 살펴보고자 TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:ZnO의 몰비를 1:146:63.3:0.01로 고정하고, 40°C의 반응온도에서 NH<sub>3</sub>/TEOS의 몰비를 1.5, 2.4, 3.4 및 4.3으로 변화시키며 실험을 행하였다. 이렇게 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 SEM으로 촬영한 사진을 Fig. 2.에 나타내었다. Fig. 2.에서 볼 수 있듯이 암모니아의 양을 변화시킴으로서 다양한 크기의 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 구형 입자가 제조됨을 알 수 있다. 이는 이미 Stöber<sup>2)</sup>의 실험에서 암모니아가 morphological catalyst로서의 작용성을 발견한 바

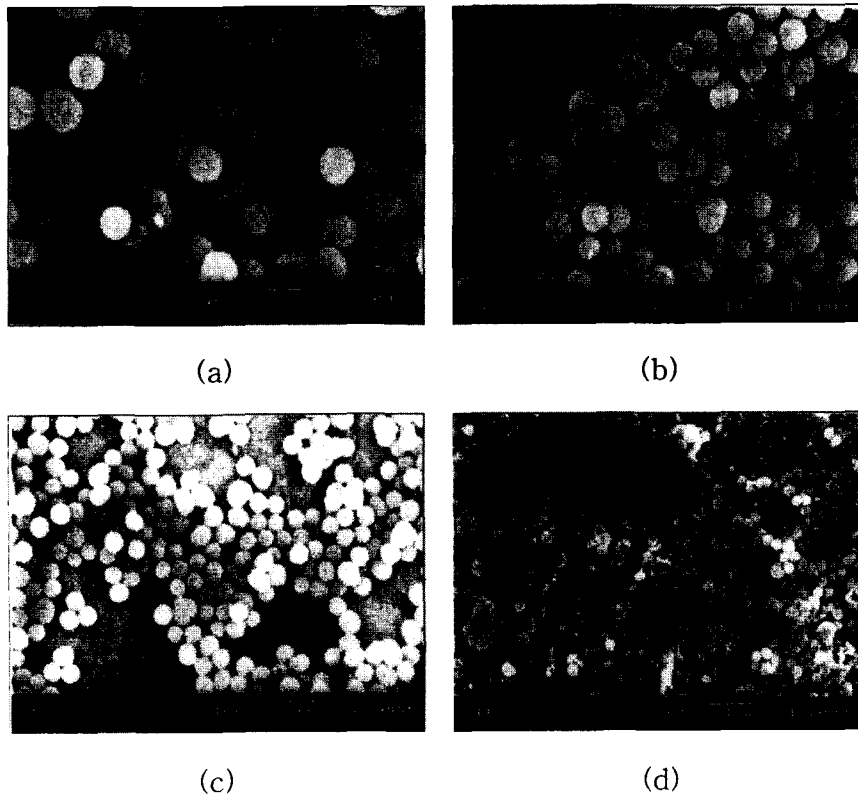


Fig. 1. SEM photographs of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders with different molar ratio of EtOH/TEOS. (a) 85 (b) 115 (c) 146 (d) 205

있으며, 본 연구에서도 부정형인 ZnO 입자 표면에 실리카를 코팅하여 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 제조하는데 있어 촉매로 사용된 암모니아가 핵물질의 형태에 관계없이 최종입자의 형태를 구형으로 만드는 morphological catalyst로서 작용하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 본 실험범위에서 암모니아의 양이 증가할수록 최종입자의 크기는 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 촉매의 양이 적은 경우 입자들이 응집되는 것을 관찰할 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 제조하기 위한 촉매의 양은 TEOS 1mole에 대해 3.4 mole 이상이 되어야 함을 알 수 있었다. 이는 Stöber<sup>2)</sup>의 실험에 따르면 암모니아의 농도를 변화시킴으로서 0.05~1 $\mu$ m에 이르는 다양한 크기의 실리카 구형입자를 얻을 수 있는 반면 본 연구에서는 평균입자 크기가 0.2 $\mu$ m 정도의 ZnO 입자를 핵물질로 이용하여 실리카로 코팅하여 얻은 SiO<sub>2</sub>/

ZnO 복합미립자의 경우 0.25 $\mu$ m 이상이 되어야 할 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 5(a), (b)에서 보는 바와 같이 최종입자의 크기가 0.25 $\mu$ m 이하인 입자들은 ZnO 입자위에 실리카가 코팅되어 복합미립자가 제조되었다기 보다는 TEOS 끼리 SiO<sub>2</sub> 핵을 형성하여 입자들이 서로 뭉쳐 응집체가 발생한 것으로 사료된다.

### 3. 물 양의 영향

Fig. 3은 TEOS : EtOH : NH<sub>3</sub> : ZnO의 몰비를 1 : 146 : 3.4 : 0.01로 고정하고, 반응온도 40 $^{\circ}$ C에서 가수분해시키기 위한 H<sub>2</sub>O의 양을 알콕사이드인 TEOS의 1 mole에 대한 H<sub>2</sub>O의 몰비를 33.3, 63.3, 93.3, 123.3으로 변화시키면서 제조한 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 SEM 사진이다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 33.3인 Fig. 3(a)의 경우 응집상을 볼 수가 있다. 이러한 이유로는 가수분해 반응을 일으키기에 필

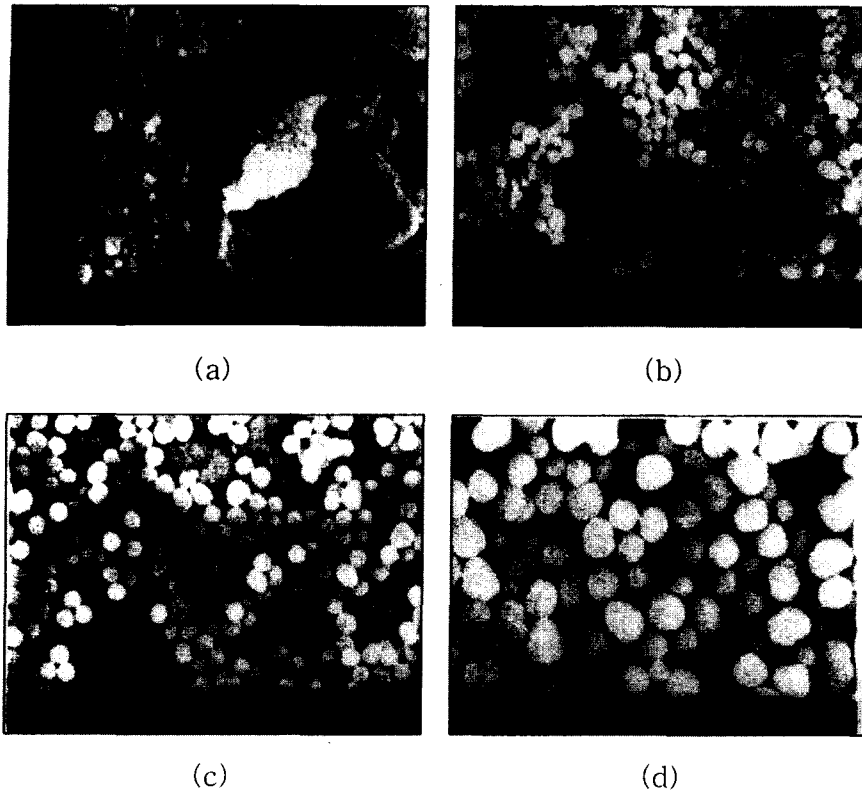


Fig. 2. SEM photographs of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders with different molar ratio of NH<sub>3</sub>/TEOS (a) 1.5 (b) 2.4 (c) 3.4 (d) 4.3

요한 H<sub>2</sub>O의 양이 부족하여 발생된 현상으로, Fig. 3(d)에서와 같이 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 123.3으로 H<sub>2</sub>O의 양이 많게 되면 핵생성에 필요한 물의 양이 충분히 존재하므로 짧은 시간에 좁은 범위 내에서 많은 핵이 형성됨과 동시에 성장이 일어나 ZnO 입자위에 실리카가 코팅되는 것을 방해하는 것으로 생각되어 진다. 한편 Fig. 3(b), (c)에서 보는바와 같이 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 63.3과 93.3 사이에서는 단분산의 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자가 얻어졌다. 또한 H<sub>2</sub>O의 양이 증가할수록 입자의 크기는 단조 증가하는 것이 아니라 약간 증가하다가 다시 입자의 크기는 작아지는 경향성을 보이고 있다. 이는 Bogush<sup>1)</sup>의 연구결과에 의하면 TEOS의 양을 고정시키고 암모니아와 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시키면서 SiO<sub>2</sub> 입자를 제조할 때 어느 순간에 최대 크기의 SiO<sub>2</sub> 입자를 갖고 그 이후로는 감소하는 경향성을 보이고 있다고 보고한 바와 같이 이는

본 실험의 결과와 일치하고 있다.

#### 4. SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 표면특성

Fig. 4는 ZnO 입자와 TEOS : EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O : ZnO가 1 : 146 : 3.4 : 63.3 : 0.01인 조건하에서 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 표면특성을 살펴보기 위해 0.01 N-KCl 수용성계에서 pH 변화에 따른 제타전위(zeta-potential)를 측정하여 나타낸 그림이다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO 입자의 경우 수용성계의 pH 전 영역에서 제타전위는 거의 영(zero)에 근접한 값을 나타내고 있으며 수용성 계에 대한 분산성이 매우 좋지 않으나, ZnO 입자의 표면에 실리카를 코팅함으로써 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 표면전기적 성질은 실리카의 표면특성으로 변화되어 수용성계의 pH 전 영역에서 제타전위의 절대값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로는 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의

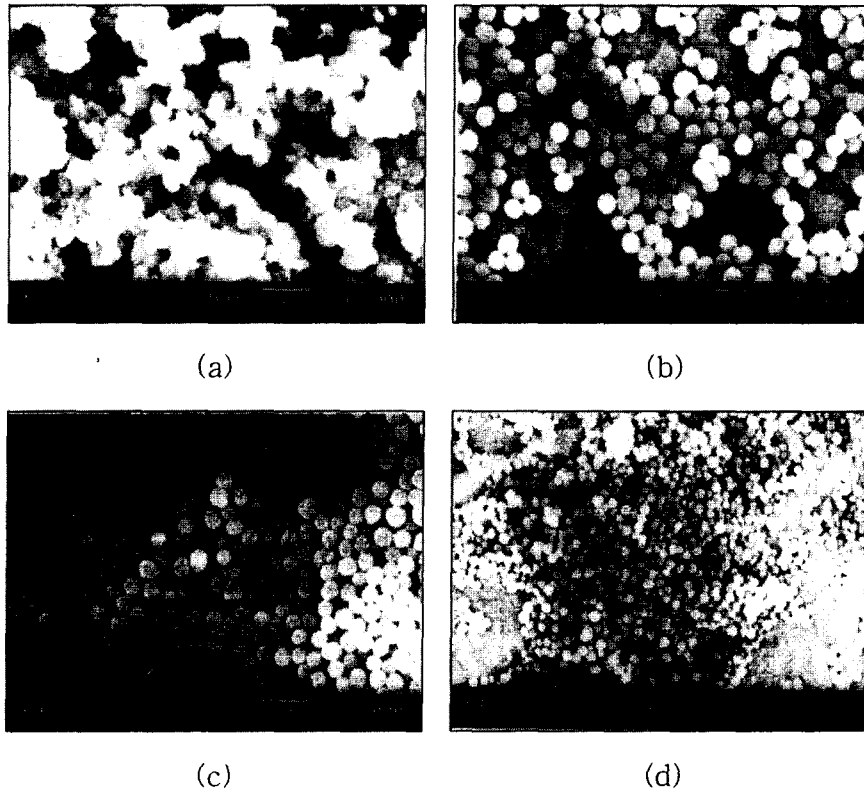


Fig. 3. SEM photographs of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders with different molar ratio of H<sub>2</sub>O/TEOS. (a) 33.3 (b) 63.3 (c) 93.3 (d) 123.3

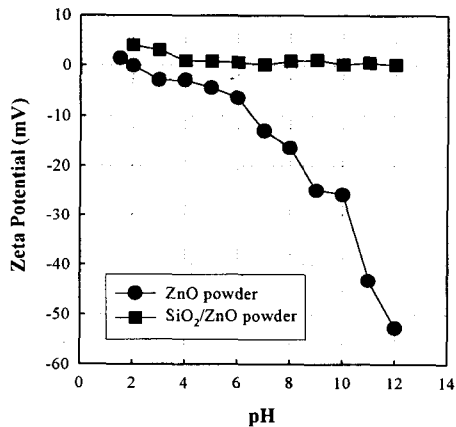


Fig. 4. Zeta potential of ZnO and SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders with respect to pH.

표면특성이 실리카의 성질로 변화되어 입자 상호 간의 electrostatic repulsion 효과에 의하여 보다

안정한 분산계를 형성하기 때문이다. 따라서 ZnO 입자를 실리카로 코팅함으로써 분산성을 지배하는 요인인 표면특성을 제어할 수 있었다.

본 연구의 실험조건 범위 내에서 ZnO 입자의 표면을 실리카로 코팅함에 따른 특성변화를 확인하고자 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기에 따른 UV 흡수도를 320 ~ 400 nm 범위에서 측정한 결과를 Fig. 5에 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 복합 미립자의 크기가 증가할수록 흡수도가 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 핵물질로 사용한 ZnO 입자의 크기와 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기와 차이가 적을 경우 core-shell 구조를 갖는 반면, 최종 입자와의 크기 차이가 많이 날수록 하나의 복합미립자 내에 여러개의 ZnO 입자가 들어가 있는 복합미립자가 형성되어 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 또한 제조된 복합 미립자의 크기에 관계없이

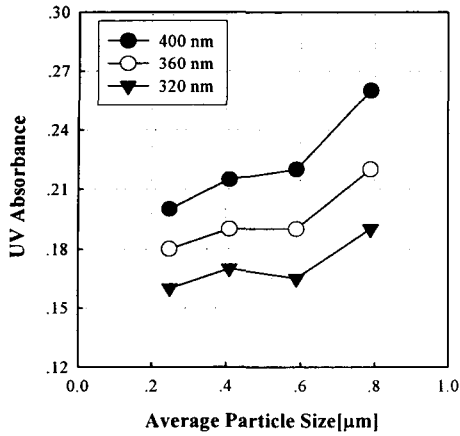


Fig. 5. UV absorbance changes according to the average particle size of SiO<sub>2</sub>/ZnO composite fine powders.

Table 1. Average diameter, standard deviation and element composition

Average diameter of SiO <sub>2</sub> /ZnO composite fine powder [μm]	Standard deviation [μm]	Element composition [%]	
		Si	Zn
0.26	0.063	94.542	5.459
0.39	0.021	96.015	3.985
0.41	0.020	96.912	3.089
0.58	0.032	97.755	2.245
0.78	0.037	98.136	1.864

400 nm에서 흡수도가 가장 크다. 이는 ZnO 입자가 장파장의 UV 흡수에 효과적이라고 알려진 바와 일치하고 있다. 따라서 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자는 ZnO 입자가 가지는 UV 흡수 특성을 지니고 있는 것을 알 수 있다.

본 연구의 실험조건에서 제조된 응집이 없는 단분산의 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 성분분석에 따른 Si와 Zn의 원소조성비와 평균입경 및 입도분포에 따른 표준편차를 Table 1.에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기는 0.26~0.78μm 범위이며, 표준편차는 0.020~0.063μm로 입도분포가 매우 좁아 단분산의 SiO<sub>2</sub>/

ZnO 복합미립자가 형성되었음을 보여준다. 또한 최종 입자의 크기가 증가할수록 Zn 성분의 조성비가 감소하고 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 졸-겔법에 의한 단분산의 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자 제조실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

졸-겔법에 의해 부정형인 ZnO를 핵으로 ZnO 입자 표면을 SiO<sub>2</sub>로 코팅함으로써 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자를 제조하는데 있어 TEOS의 농도가 증가할수록 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 구형 미립자를 얻을 수 있었다. 촉매로 사용된 암모니아가 핵물질의 형태에 관계없이 최종입자의 형태를 구형으로 만드는 morphological catalyst로서 작용하고 있으며, 본 실험범위에서 암모니아의 양이 증가할수록 최종입자의 크기는 증가하는 것을 알 수 있었으며, 가수분해 반응에 필요한 H<sub>2</sub>O의 양이 증가할수록 입자의 크기는 약간 증가하다가 다시 입자의 크기는 작아지는 경향성을 보이고 있다. 이렇게 제조된 응집체가 없는 단분산 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자의 크기는 0.26~0.78μm 범위이며, 표준편차는 0.020~0.063μm로 입도분포가 매우 좁음을 알 수 있었다. 한편 ZnO 입자를 실리카로 코팅함에 따라 표면의 성질을 실리카의 성질로 변화시켜 수용성 계에서 안정한 분산계를 형성할 수 있으며, UV 흡수도 측정결과 제조된 SiO<sub>2</sub>/ZnO 복합미립자는 ZnO 입자의 UV 흡수 특성을 나타내고 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. Bogush, G. H., Tracy, M. A., and Zukoski, C. F.: J. Non-Cryst. Solids, 104, 95, 1988.
2. Stöber, W., Fink, A., and Bohn, E.: J. Colloid and Interface Sci., 26, 62, 1968.
3. Jeffrey, C. and Scherer, G. W.: Sol-Gel Science, Academic Press Inc., 1990.

4. Hyun, S. H. and Kang, B. S. : J. Am. Ceram. Sci., 77, 3093, 1994.
5. Xu, Q. and Anderson, M. A. : J. Am. Ceram. Sci., 77, 1939, 1994.
6. Yoon, H. S., Hwang, U. Y., and Park, H. S. : HWAHAK KONGHAK, 34(5), 556, 1996.
7. Yoon, H. S., Hwang, U. Y., and Park, H. S. : HWAHAK KONGHAK, 34(5), 636, 1996.
8. Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N., and Yoshida, K. : J. Am. Ceram. Sci., 74(9), 2263, 1991.
9. Song, K. C. and Kang, Y. : HWAHAK KONGHAK, 36(6), 805, 1997.
10. Hardy, A. B., Rhine\*, W. E., and Bowen, H. K. : J. Am. Ceram. Sci., 76(1), 97, 1993.