

효소촉매 담지체용 다공성 베마이트 제조

염혜숙김기도*전창림**김희택†

한양대학교 화학공학과, *(주)나노닉스, **홍익대학교 화학시스템공학과
(2005년 12월 27일 접수, 2006년 3월 17일 채택)

Formation of Porous Boehmite for Supporting Enzyme Catalyst

Hye Suk Yem, Ki Do Kim*, Chang Lim Jun**, and Hee Taik Kim†

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

*R&D Center, Nanonix Corporation, Ansan 425-100, Korea

**Department of Chemical System Engineering, Hongik University, Chungnam 339-701, Korea

(Received December 27, 2005; accepted March 17, 2006)

용액의 pH, 주입방법, 온도, 유량의 변화를 주면서 질산알루미늄($Al_3(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)을 암모니아수(NH_4OH)로 침전시켜 베마이트(Boehmite)를 합성하였다. 베마이트 상이 형성되는 pH 범위와 입자의 형상과 기공특성에 미치는 합성 조건의 영향을 조사하였다. 베마이트는 반응 용액의 pH가 7.5~9일 때 형성되었고, P2jet 주입방법은 침전이 일어나는 동안 pH를 일정하게 유지할 수 있어 용액내의 반응에 참여하는 이온의 농도가 일정하게 유지되어 균일한 크기의 입자와 기공을 형성할 수 있게 하였다. 따라서 비표면적과 기공부피 두 가지 동시에 향상되었다. 온도가 올라갈수록, 유량이 감소할수록 비표면적과 기공부피가 증가함을 보이고, 60 °C 이상에서는 미세섬유모양의 입자를 얻을 수 있었다. 최적의 조건은 pH 9에서 P2jet 방법으로 주입하고 반응온도 90 °C와 유량 2.5 mL/min을 유지하였을 경우로 비표면적은 385.46 m²/g이고 기공 부피는 1.0252 mL/g을 가지는 평균 10 nm의 기공이 형성된 다공성 베마이트를 얻을 수 있었다.

Synthesis of Boehmite particles were performed through the precipitation of aluminium nitrate ($Al_3(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) with ammonia water (NH_4OH) by changing solution pH, mixing procedure, temperature, and feeding flux. The influence of the synthesis condition, which affected on the pH range of the Boehmite formation, particle morphology and pore property, was investigated. The Boehmite particles were formed in the reaction solution of pH 7.5~9. The particles prepared by P2jet type which maintained the pH uniformly during the precipitation resulted in homogeneous particles and pores because of the constant concentration of the reacted ion in the solution. It was resulted in the improvement of the specific surface area and pore volume of the particle at the same time. With the increasing of temperature and the decreasing of the feeding flux, it was occurred the large specific surface area and pore volume. Also it was presented the fibrillar shaped particles upper 60 °C of the reaction temperature. In this study, the optimal condition of the porous Boehmite was in P2jet type with 90 °C of reaction temperature and 2.5 mL/min of the feeding flux. At this time, the specific surface area, pore volume, and average pore size was 385.46 m²/g, 1.0252 mL/g, 10 nm, respectively.

Keywords: *AlO(OH), porous material, biocatalyst support, inorganic support*

1. 서 론

유기물과 같은 바이오산업의 다양한 효소촉매는 안정성이 낮으며 재사용이 불가능하여 이러한 단점을 보완하고, 우수한 생존력과 활성도를 높이기 위해서는 효소 고정화 기술이 필요하다. 특히 효소촉매를 고정화시킴으로써 효소를 담지체로부터 분리시킬 수 있어 회수가 쉽게 되므로 재이용 할 수 있다는 점에서 효소 반응 공정의 경제성을 높여 줄 수 있는 장점이 있다[1-3].

최근 바이오, 환경산업, 정밀화학 산업 등의 기술고도화로 고기능성 효소촉매 및 단백질 분리용 유/무기 담지체 등에 대한 재료개발이 이

러한 산업분야의 국제 경쟁력과 직결되는 중요한 위치를 차지하게 되었다. 효소촉매 담지체에 대한 연구는 30여 년 전, 무기 지지체에 아민기를 갖는 실란을 공유결합 시킨 후, 이에 효소를 고정화한 것을 시작으로 이후 이러한 분야에 수많은 실험실적 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 다공성 구조를 갖는 유기물, 무기물, 유기-무기 하이브리드 소재가 효소촉매 담지체로 적용되며 효소촉매 고정화를 위한 다공성 담지체는 재료 외부와 내부에 적절한 기공구조와 기계적 강도, 화학적 물리적 열적 안정성, 내구성, 경제성이 요구된다. 이러한 관점에서 무기물 지지체가 그 특성이 우수하고, 특히 실리카와 베마이트(Boehmite)를 이용한 촉매 담체의 경우 독성이 없고 친환경적이며 기존의 유기물을 이용한 담지체에 비해 강도가 뛰어나 수차례 재활용이

† 주 저자 (e-mail: khtaik@hanyang.ac.kr)

가능하다는 것이 괄목할 만한 점이다[4-8].

또한 담지체는 촉매의 활성을 극대화시키기 위해 기공구조로 인한 넓은 비표면적이 필요한 점에서 담지체의 나노 구조제어가 가격경쟁력의 절대적인 중요한 요소라 할 수 있다. 따라서 넓은 비표면적을 가지는 나노구조를 제어하는 것이 관건이다.

베마이트는 알루미늄(Al_2O_3) 1몰 당 1수화물을 갖는 형태로서 γ - Al_2O_3 의 전구체로 촉매 담지체에 많이 사용되며 배기가스 정화촉매와 에틸렌 산화물 제조 촉매 등 화학촉매, 그리고 흡착제 및 세라믹제품의 전구물질로 많이 사용되고 있다. 이는 위에서 말한 바와 같이 화학적으로 안정하고 충분한 비표면적과 높은 기공부피를 가지며 용점이 높고 절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적인 성질이 탁월하기 때문이다.

특히 재활용의 관점에서 본다면 물리적 화학적의 내구성이 뛰어나 실리카보다 우수한 지지체가 될 수 있다[9-12].

본 연구에서는 효소 촉매 담지체용 나노 다공체로서의 응용이 가능한 베마이트를 합성하는 과정에서 침전되는 용액의 pH, 주입방법, 온도, 유량의 요소가 입자의 생성, 성장, 응집에 미치는 영향을 연구함으로써 기공으로 인한 넓은 비표면적을 갖는 베마이트 합성의 최적조건을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 균일 침전법을 이용한 다공성 베마이트 합성

다공성 베마이트를 제조하기 위한 원료물질로 질산알루미늄($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Daejung)과 중화 침전제로 암모니아수(NH_4OH , Daejung)를 사용하였다. 질산알루미늄을 증류수로 가수분해한 산성수용액(Solution A)과 암모니아수를 증류수에 희석시킨 염기성 수용액(Solution B)을 제조하였다. 수용액상의 원료물질은 나노미터 수준의 입자와 기공을 형성하기 위해서 회분식 방법보다는 micro feeding pump를 이용한 연속적인 흐름으로 주입하였으며 유량은 10 mL/min, 5 mL/min, 2.5 mL/min의 조건으로 일정하게 흘러주었다.

중화반응에 의한 침전은 원료물질의 주입방법에 따라 세 가지로 분류하였다. 첫 번째 방법은 입자생성에 관여하는 용액내의 이온의 양을 일정하게 해주기 위한 방법으로 Solution A와 Solution B를 증류수에 함께 주입(P2jet)하는 방법이며, 이 때 두 수용액의 양은 같게 하였다. 두 번째 방법은 Solution A를 Solution B와 증류수가 혼합된 용액에 주입하는 방법(P1jetAB), 세 번째 방법은 Solution B를 Solution A와 증류수가 혼합된 용액에 주입하는 방법(P1jetBA)이다.

주입방법을 제외한 다른 조건은 P2jet 주입방법에서 변수변화를 주었다. 혼합 용액의 pH는 OH/Al을 1, 2, 4, 9, 19, 28, 54의 몰 비로 맞춰 각각 pH 4.5, pH 5.5, pH 7.5, pH 8.0, pH 9.0, pH 9.5, pH 10.5가 되게 하였다.

반응기 내의 온도는 30 °C, 60 °C, 90 °C로 유지시켰으며 모든 실험은 교반장치가 부착된 항온조 내에서 2 h 동안 행하였다. 원심분리기로 6500 rpm에서 물과 에탄올로 세척하여 잔여물을 제거한 뒤 90 °C에서 24 h 건조 후 베마이트 분말을 얻을 수 있었다.

2.2. 분석방법

베마이트상의 형성여부와 결정성, 결정구조를 위하여 X-선 회절분석기(12 Kw, RIGAKU)를 사용하였으며 200 °C에서 2 h 동안 전처리 과정을 거친 후 자동 질소 흡/탈착기기(ASAP2020, Micromeritics)를 사용함으로써 흡착 등온선과 비표면적, 기공부피, 기공의 크기, 기공

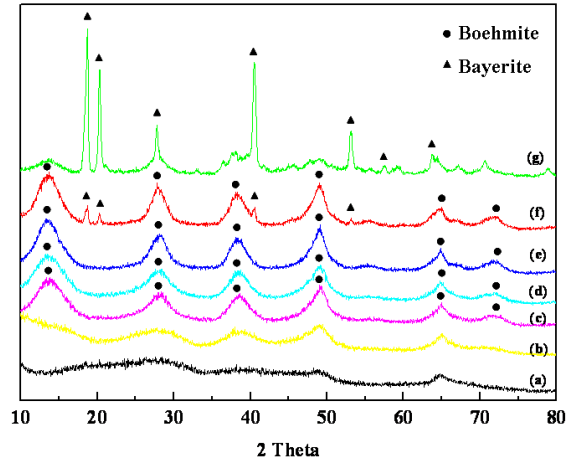


Figure 1. XRD spectra of the particles obtained by precipitation as a function of the precipitated pH: (a) pH 4.5, (b) pH 5.5, (c) pH 7.5, (d) pH 8.0, (e) pH 9.0, (f) pH 9.5, (g) pH 10.5.

분포도를 구하였다. 입자와 기공의 형태를 조사하기 위해 FE-SEM (JSM7000F, JEOL)과 TEM (120Kv, JEOL)을 사용하였다. 입자의 표면 전하를 나타내는 제타전위를 측정하기 위하여 전기영동 광 산란광도계(ELS-8000, Otsuka)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 용액의 pH를 4.5부터 10.5까지 변화시켜 얻은 베마이트 분말의 X선 회절패턴이다. pH의 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여 주입방법(P2jet), 반응온도(60 °C), 유량(10 mL/min) 조건을 고정하였다. pH 4.5~5.5에서는 베마이트의 회절 각이 완전하게 나타나지는 않으며, pH 7.5에서는 낮은 결정의 베마이트 상이 나타나기 시작한다. pH 9.5 이상에서는 비표면적과 기공부피가 작은 3수화물 구조의 베이어라이트(Bayerite, $Al(OH)_3$)의 피크가 보이기 시작했으며 pH 10.5에서는 베이어라이트의 주 피크가 나타났다. 베마이트가 형성되는 구간이 존재하는 이유는 용액내의 알루미늄의 용해도 차이와 pH에 의한 활성화 에너지 차이로 생긴 속도 차에 기인 한다[13,14]. 또한 결정상이 pH에 영향을 받는 것으로 보아 알루미늄 이온에 침투되는 수산화이온의 농도가 생성되는 입자의 상을 결정한다고 사료된다.

pH 7.5에서부터 pH 9까지의 범위에서 최적의 기공특성을 갖는 pH를 찾기 위하여 zeta-potential을 측정하였다. 금속이온과 같은 이온성 전구체나 알콕사이드와 같은 비이온성 전구체는 가수분해나 축합과정을 걸쳐 일차 입자를 형성하고, 이들은 성장하거나 응집에 의한 이차입자를 형성한다. 입자의 응집을 방지하고 안정성이 유지되기 위해서는 입자사이에 존재하는 브라운 운동, 반데르발스 인력, 입체상호작용 등과 유사한 크기의 반발력이 형성되어야 하며 이러한 역할을 하는 힘이 정전기적 반발력 등이다. 기공을 만들기 위해서는 콜로이드 안정보다는 입자간의 응집을 유도 할 수 있어야 한다. 입자는 대부분 H^+ 이나 OH^- 로 흡착되어 하전을 띄게 되는데 계 전체는 중성이기 때문에 표면전하의 반대이온은 입자표면 주위에 더 과잉으로 존재하여 전기이중층을 형성하게 된다. 전기이중층은 전기장하에서 물과 반대이온이 입자에 단단히 결합되어 입자와 같이 움직이는 Stern층과 반대이온이 자유롭게 확산되는 확산이중층(diffusion double layer)으로 구성된다. 이 두층 간의 전단표면 사이의 전위를 제타전위(zeta

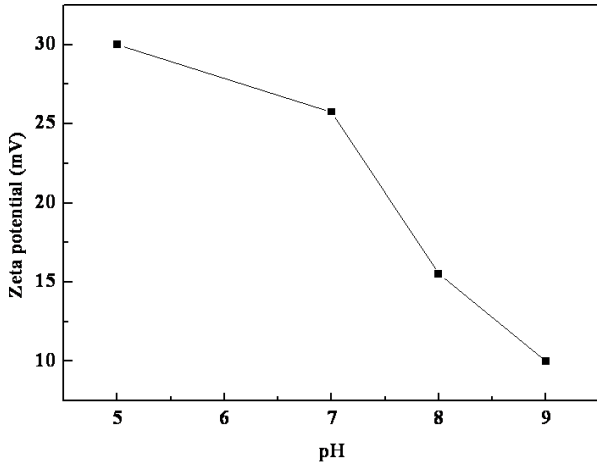


Figure 2. Effect of the precipitated pH with 10 mL/min of feeding flux on the ζ -potential.

potential)라고 하며, 제타전위가 0인 pH를 등전점(isoelectric point)이라고 한다. Figure 2에서 pH 9로 갈수록 정전기적 반발력이 없는 등전점에 가까워짐을 확인할 수 있고, 이 조건에서 응집이 유도되었을 것이라고 사료된다. 넓은 비표면적을 갖기 위해서는 콜로이드로 안정하여 잘 분산된 형태도 중요하나 본 연구에서는 일차입자의 응집을 유도하여 기공을 형성하는 것에 초점을 두어 pH 9에서 실험을 진행하였다. BET 분석결과, pH 7.5, pH 8.0, pH 9.0에서 비표면적은 135.92 m²/g, 174.81 m²/g, 308.54 m²/g이고, 기공 부피는 0.1024 mL/g, 0.1278 mL/g, 0.3001 mL/g의 결과를 나타내었다.

Figure 3은 주입방법의 변화를 주었을 때 각각의 X-선 회절패턴이고, 주입방법은 세 가지 방법(P2jet, P1jetAB, P1jetBA)으로 변화시켰다. 주입방법의 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여 용액의 pH(pH 9), 반응온도(60 °C), 유량(10 mL/min) 조건을 고정 하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 세 가지 주입방법에서 모두 베마이트 피크를 확인하였고, 이는 동일한 pH조건이기 때문에 이온의 농도가 같아서 같은 상의 결정을 보이는 것으로 사료된다. 위와 동일한 조건에서 제조된 입자의 BET 측정 결과를 Figure 4에서 (a)비표면적과 (b)기공부피로 나타내었고, Figure 5에서는 입자와 기공의 형태를 TEM으로 관찰한 결과이다. Figure 5의 (a)의 경우 P2jet 주입 방법으로서 섬유형태의 입자들이 응집되어 기공이 형성됨을 확인할 수 있다. (b)의 경우 P1jetAB 주입 방법으로서 섬유형태는 보이지 않았고 조밀한 형태를 취하며, 일차입자의 구분이 되지 않아 기공이 존재 하지 않는 것으로 보인다. (c)의 경우 P1jetBA 주입방법으로서 부분적으로 섬유형태의 입자들이 보이며 조밀하게 응집되어있는 것으로 보인다. BET의 분석 결과에서 P1jetBA 경우 P2jet 보다 기공부피가 약 0.07 m³/g 증가하였으나, 증가량의 차이가 미세하였고, TEM 사진의 분석결과 P2jet 경우에서 더욱 균일한 사이즈의 입자와 기공이 존재함을 확인할 수 있으므로 비표면적과 기공부피를 모두 향상시키기 위해서는 P2jet 방법을 선택해야 한다.

본 실험에서의 P2jet이 우수한 기공특성을 나타내는 것은 입자의 생성과 성장의 관점에서 설명할 수 있다. 용액의 농도변화 및 입자형성 과정은 수화물의 과포화도가 지속적으로 증가하여 임계농도에 도달하면 핵 생성이 진행된다. 입자의 침전으로 인해 과포화도가 더 이상의 핵 생성이 불가능한 농도 이하로 감소하게 되면 계의 농도가 평형 농도로 감소할 때까지 존재하고 있는 핵은 계속 성장한다. 따라서 과

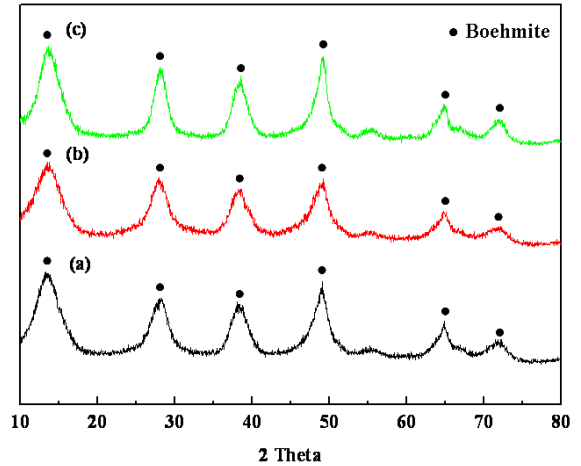


Figure 3. XRD spectra of the particles obtained by precipitation as a function of the mixing procedure: (a) Precipitated by P2jet type, (b) Precipitated by P1jetAB type, (c) Precipitated by P1jetBA type.

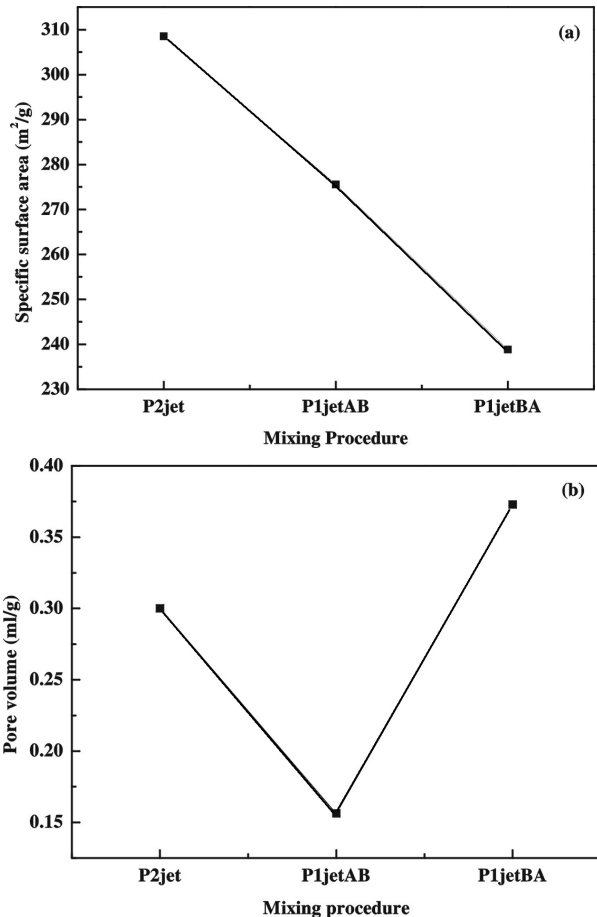


Figure 4. Effect of the mixing procedure on the specific surface area (a), and Effect of the mixing procedure on the pore volume (b).

도한 용질을 소비하는 순간적인 핵 생성이 되어야 균일한 크기의 입자가 형성될 수 있으며 만약 새로운 핵이 성장과정 중에 생성되면 입

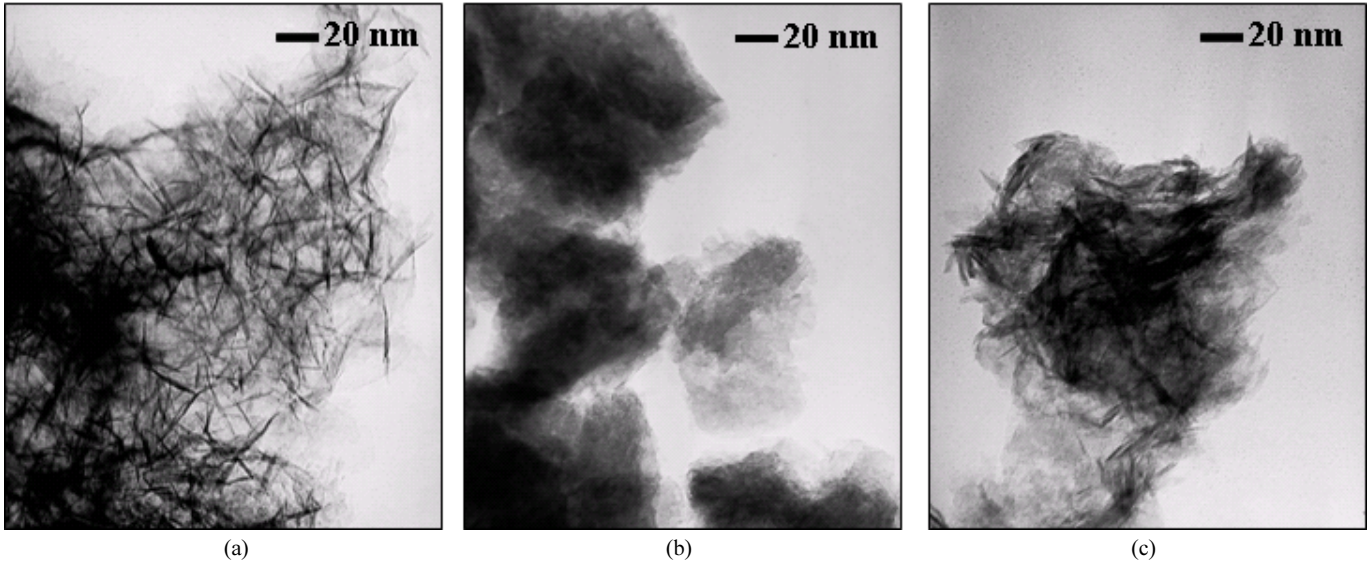


Figure 5. TEM images of the particles formed as a function of mixing procedure, obtained at 10 mL/min feeding flux: (a) Precipitated by P2jet type, (b) Precipitated by P1jetAB type, (c) Precipitated by P1jetBA type.

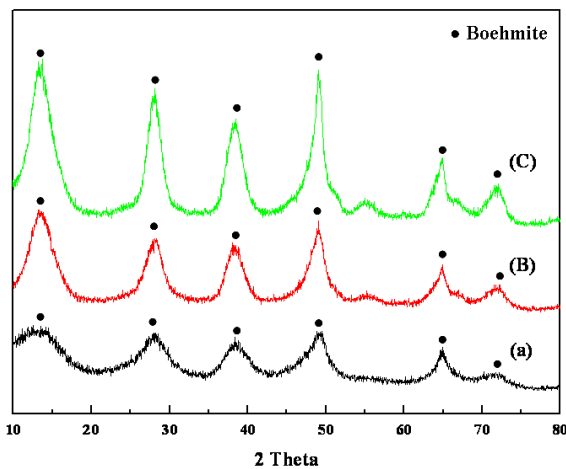


Figure 6. XRD spectra of the particles obtained by precipitation as a function of the precipitated temperature: (a) Reacted at 30 °C, (b) Reacted at 60 °C, (c) Reacted at 90 °C.

도 분포가 넓어지게 된다. P2jet 주입방법은 회분식이 아닌 연속적으로 흘러주어 침전시켰음에도 불구하고 두 수용액을 함께 같은 양으로 주입하였기 때문에 침전이 끝나 반응이 종료될 때 까지 pH를 유지시킬 수 있었다. 이것은 계의 과포화도를 용액이 흘러가는 동안 유지할 수 있어 균일한 사이즈의 일차입자를 연속적으로 생성시킬 수 있었으며, 등전점에 가까운 pH를 유지 할 수 있어 일차입자의 응집이 유도되어 밀도가 낮은 다공성 구조의 입자가 형성되었다고 사료된다.

30 °C, 60 °C, 90 °C에서 생성된 베마이트 입자는 Figure 6에서 X-선 회절패턴으로 분석된 바와 같이 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가함을 확인하였다. 온도를 제외한 조건을 고정하기 위하여 용액의 pH와(pH 9) 주입방법(P2jet), 유량(10 mL/min)을 고정하였다. Figure 7은 각각의 온도에서 형성된 침전물의 Zeta-potential을 측정된 것으로 온도가 증가됨에 따라 등전점에 가까워짐을 확인하였다. 온도가 올라감에 따라 입자의 생성이 활발하고 등전점에 가까워질수록 응집이 유

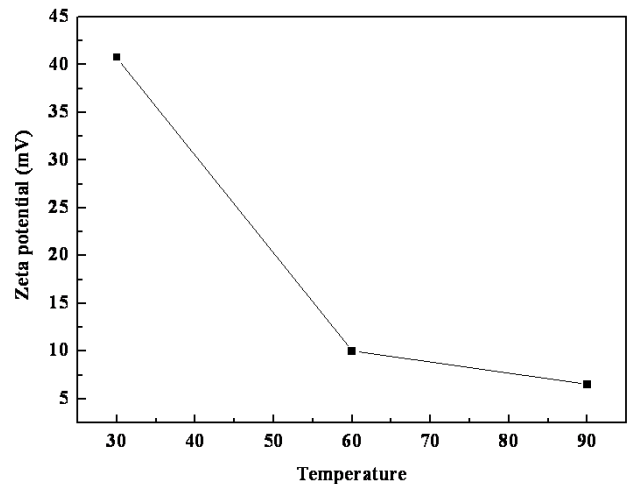


Figure 7. Effect of the precipitated temperature with 10 mL/min feeding flux on the ζ -potential.

도될 것으로 예상되고, Table 1에서 10 mL/min의 유량조건에서 온도 변화에 따른 비표면적과 기공부피가 증가됨을 확인할 수 있다. Figure 8은 유량을 2.5 mL/min으로 하였을 때 온도 변화에 따른 입자 SEM 사진이다. 온도가 증가할수록 입자크기가 작아지고 응집된 것을 확인할 수 있었다. 보다 명확한 미세구조를 관찰하기 위해 TEM으로 관찰한 결과 Figure 9에서 보는 바와 같이 60 °C 이상에서는 섬유모양의 미세입자들이 뭉쳐진 것으로 관찰된다. Figure 8의 경우 이차입자의 크기는 온도가 증가할수록 감소하나, Figure 9에서 보는 바와 같이 일차입자의 크기는 60 °C 이상에서 온도가 증가하여도 변함이 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서 일차입자의 크기와 모양은 온도에 의한 영향보다는 주입방법에 영향을 받았다고 사료되며, 온도는 이차입자의 크기와 응집에 영향을 주는 것으로 사료된다. 30 °C에서 생성된 입자는 섬유모양이 아닌 구형으로서 조밀하게 응집된 형태를 나타내며, 비표면적대비 기공부피가 굉장히 작은 것으로 보아 섬유형태의 입자가 기공특성에 큰 영향을 미치는 요인으로 여겨진다.

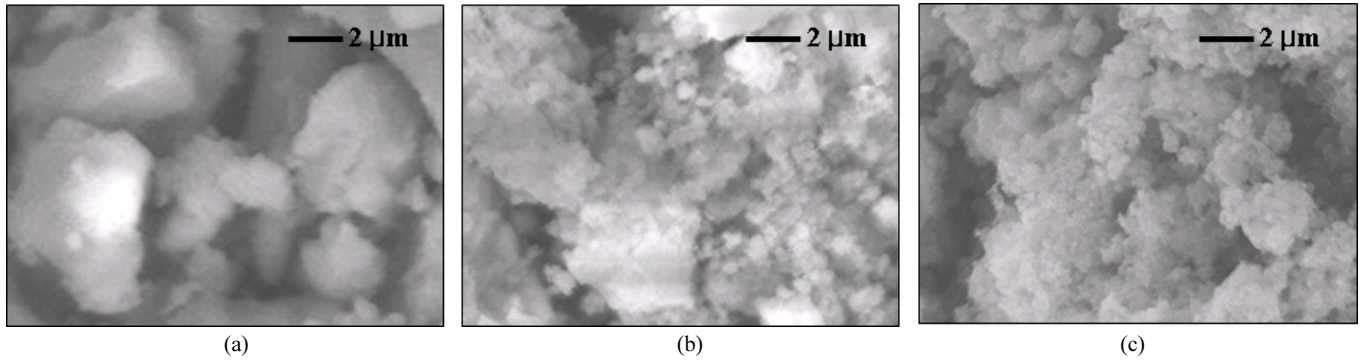


Figure 8. SEM images of the particles formed as a function of temperature, obtained at 2.5 mL/min. feeding flux: (a) Reacted at 30 °C, (b) Reacted at 60 °C, (c) Reacted at 90 °C.

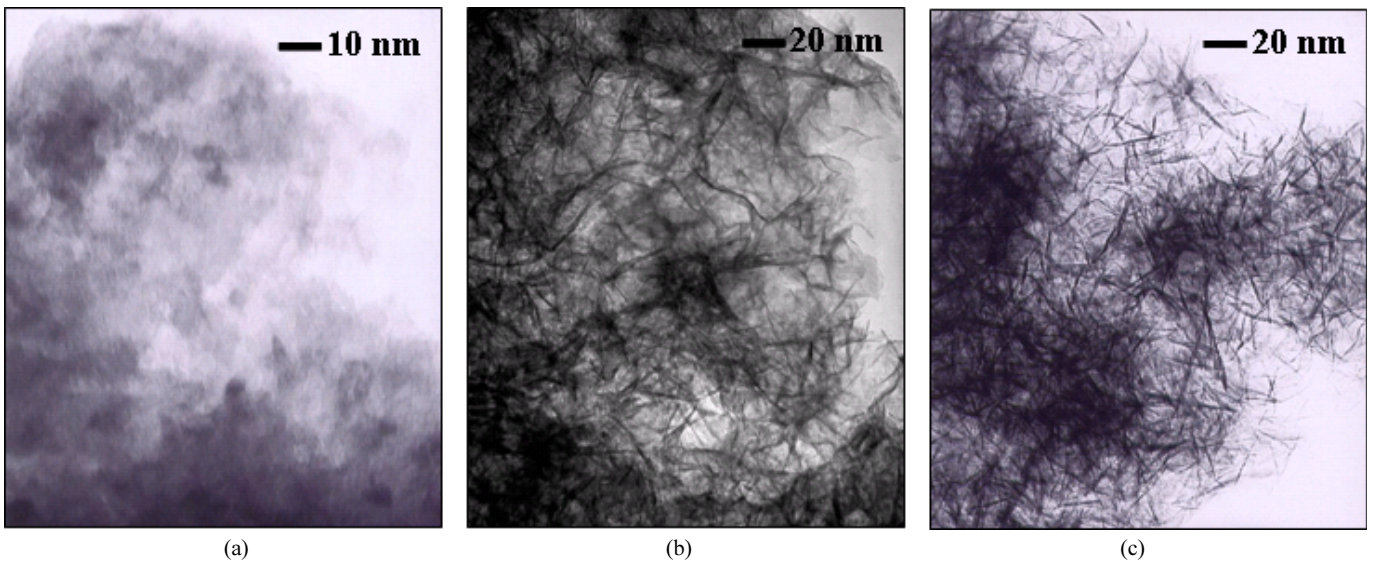


Figure 9. TEM images of the particles formed as a function of temperature, obtained at 2.5 mL/min. feeding flux: (a) Reacted at 30 °C, (b) Reacted at 60 °C, (c) Reacted at 90 °C.

Table 1. Specific Surface Area (*S*), Total Pore Volume (*V*) of Powders Obtained with Various Parameters ; Temperature, Feeding flux and Mixing Procedure

Temp. (°C)	Feeding flux (mL/min)	Mixing procedure	<i>S</i> (m ² /g)	<i>V</i> (mL/g)
30	10	P2jet	99.9	0.0689
		P2jet	308.54	0.3001
60	10	PljetAB	275.55	0.1562
		PljetBA	238.85	0.3730
	5	P2jet	300.12	0.3276
	2.5	P2jet	340.51	1.0558
90	10	P2jet	321.35	0.5958
	5	P2jet	323.68	0.8391
	2.5	P2jet	386.46	1.2052

Figure 10은 흡착등온선으로서 온도에 상관없이 기공의 존재로 인한 이력현상이 발생됨을 확인할 수 있었고, 60 °C 이상에서 흡착량이 급격하게 증가됨을 볼 수 있다. TEM 사진에서 보이는 바와 마찬가지로

로 흡착등온선에서도 60 °C 이상에서는 30 °C와는 다른 모양의 기공이 존재함이 나타났다. Figure 11은 비표면적이 큰 60 °C, 90 °C에서 제조된 분말의 기공크기 분포도로서 평균 기공 크기는 약 10 nm로 측정되었다.

Table 1에서 반응온도가 60 °C, 90 °C일 때 유량변화에 의한 BET 분석결과를 확인할 수 있다. 유량이 감소할수록 비표면적과 기공부피가 증가하는 경향을 나타내었다. 유량변화에 의한 미세구조의 변화는 Figure 5(a)와 Figure 6(b)을 비교하여 확인할 수 있다. Figure 5(a)는 반응온도 60 °C에서 10 mL/min의 유량으로 주입한 것이고, Figure 6(b)은 반응온도 60 °C에서 2.5 mL/min의 유량으로 주입한 것이다. 유량이 감소하였으나 TEM 분석결과로는 입자나 기공의 크기가 큰 차이를 보이지 않았다. TEM으로는 구분할 수 없으나 BET의 분석결과로부터 볼 때 유량이 감소할수록 입자입자간의 간격이 넓어지는 낮은 밀도의 베마이트가 형성된 것으로 사료되어진다. 처음에 언급한 바와 같이 과도한 양을 한꺼번에 주입하는 회분식 보다는 P2jet 방법처럼 농도만 일정하게 유지된다면 연속적으로 천천히 주입하는 것이 나노미터 크기의 입자와 기공을 형성하는데 효과적이라고 할 수 있다.

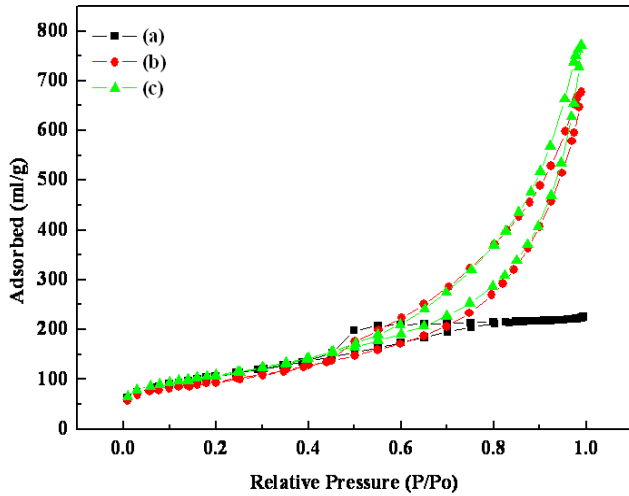


Figure 10. Isotherm linear plots of the particles obtained with various temperature: (a) Reacted at 30 °C, (b) Reacted at 60 °C, (c) Reacted at 90 °C.

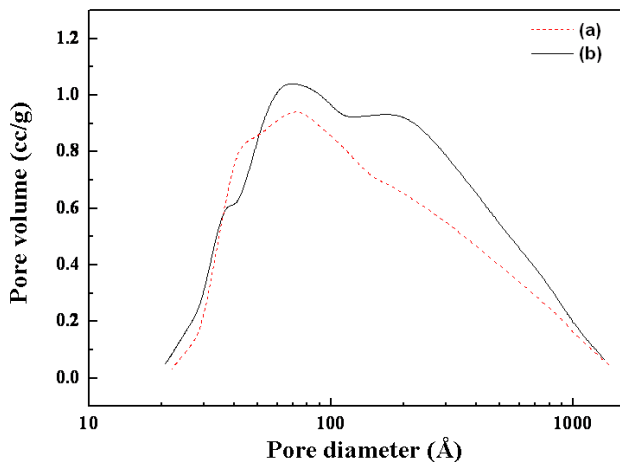


Figure 11. Pore size distribution of various gel precipitates as a function of temperature, obtained the average pore diameter: (a) 60 °C, 84 Å (b) 90 °C, 99 Å.

4. 결 론

비표면적이 크고 나노사이즈의 균일한 입자와 기공을 가지는 효소 촉매 담지체용 다공성 베마이트를 제조하였으며, pH와 주입방법, 온도 그리고 유량이 비표면적과 기공특성에 미치는 영향을 알아보았다.

입자의 표면전하가 등전점이 될 수 있게 영향을 주는 이온의 농도를 pH로 제어하여 응집성을 향상시켰다. 입자와 기공의 형성에 관여하는 용액의 양을 줄이기 위하여 연속적으로 흘려주었으며, 연속적인 흐름에 의한 이온의 농도 변화를 P2jet 방법으로 주입하여 침전이 종료될 때 까지 침전되는 이온의 농도를 유지할 수 있었다. 따라서 이러한 주입방법은 섬유형태를 갖는 균일한 크기의 입자와 입자간의 기공을 형성하였고, 비표면적과 기공부피가 모두 향상되었다. 분산제를 쓰지 않았기 때문에 공정을 단순화 시킬 수 있었다. 공정온도가 올라감에 따라 이차 입자크기가 작아지고 섬유형태를 형성하여 기공부피가 향상되었으며, 유량감소에 따라 비표면적과 기공부피가 함께 증가됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 중기거점기술개발사업의 일환으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Kawase, T. Nomura, and T. Majima, *Water Sci. Tech.*, **21**, 77 (1989).
2. G. Valentis and J. Ledavre, *Water Sci. Tech.*, **22**, 43 (1990).
3. M. P. Hermesse, C. Derpee, Y. Barthollme, and P. Rouxhet, *Can. J. Microbiol.*, **34**, 638 (1987).
4. I. Takata, T. Tos, and I. Chibata, *J. Solid Phase Biochem.*, **2**, 225 (1997).
5. C. Akin, *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, **5**, 319 (1987).
6. K. Lmai, T. Shiomi, K. Uchida, and M. Miya, *Biotechno. Bioeng.*, **32**, 547 (1982).
7. M. Koneracka, P. Kopcansky, M. Antalík, M. Timko, C. N. Ramchand, D. Lobo, R. V. Mehta, and R. V. Upadhyay, *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**, 427 (1999).
8. X. Liu, Z. Ma, J. Xing, and H. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**, 1 (2004).
9. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, and J. E. Sueiras, *Chem. Mater.*, **11**, 123 (1999).
10. E. Deltombe and M. Pourbaix, *Corrosion*, **14**, 498 (1958).
11. R. K. Oberlander, *Appl. Ind. Catalysis*, **3**, 63 (1984).
12. R. B. Bagwell and G. L. Messing, *Key Eng. Mater.*, **115**, 45 (1996).
13. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, and T. Tsukada, *J. Colloid Interface Sci.*, **253**, 308 (2002).
14. J.-F. Hochepped, O. Ilioukhina, and M.-H. Berger, *Mater. Lett.*, **57**, 2817 (2003).