

단분산 헤머타이트 입자의 형태에 음이온의 첨가가 미치는 영향

권기웅 · 윤병준[†]

포항공과대학교 화학공학과
(1995년 3월 23일 접수, 1995년 11월 4일 채택)

The Effect of Anions on the Morphology of Monodispersed Hematite Particles

Gi Woong Kwon and Byung Jun Yoon[†]

Dept. of Chem. Eng., POSTECH, San 31, Hyoja, Pohang 790-784, Korea
(Received 23 March 1995; accepted 4 November 1995)

요 약

0.020 M FeCl₃ 수용액을 100°C에서 강제가수분해할 때 첨가한 phosphate와 sulfate 음이온이 생성되는 헤머타이트(α -Fe₂O₃) 입자의 크기와 형태에 어떤 영향을 주는지 살펴보았다. 음이온을 첨가하지 않고 반응시키면 초기에는 아카가나이트(β -FeOOH)와 헤머타이트가 생성되었다가 점차로 아카가나이트는 없어지고 헤머타이트는 점점 커져 구형의 입자로만 들어졌다. Phosphate 음이온의 영향을 알아보기 위하여 0.020 M FeCl₃ 수용액에 NaH₂PO₄, KH₂PO₄, MgHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂를, 그리고 sulfate 음이온의 영향을 알아보기 위하여 H₂SO₄를 첨가하여 보았다. 두 경우 모두 숙성후 타원형 입자가 얻어졌다. 첨가하는 음이온의 농도가 증가할수록 입자의 장축의 길이와 종횡비가 커졌는데 이는 tetrahedral 구조를 가진 음이온이 헤머타이트 입자 표면에 선택적으로 흡착하여 방향에 따라 입자의 성장속도를 다르게 하기 때문으로 생각된다. 한편 sulfate 음이온을 첨가하였을 때에는 타원형의 입자 외에 침상형의 헤머타이트도 함께 만들어졌는데 sulfate 음이온의 농도가 증가할수록 침상형 입자들이 많이 만들어졌다. 이러한 침상형 입자의 생성은 sulfate 음이온 고유의 반응특성에 의한 영향으로 생각된다.

Abstract—Monodispersed hematite(α -Fe₂O₃) particles are prepared by a forced hydrolysis of 0.020 M FeCl₃ aqueous solutions at 100°C with and without phosphate/sulfate anions. The effect of phosphate and sulfate anions on the morphology of hematite particles are investigated by adding NaH₂PO₄, KH₂PO₄, MgHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂ and H₂SO₄. In the absence of these anions the spherical hematite particles are obtained via dissolution-recrystallization process. Small addition of the anions results in the formation of spindle-shape hematites. The increase of the concentration of the anions increases the length and the axial ratio of the particles. The specific adsorption of anions seems to influence the directional growth rate of hematite particles which results in the anisotropy of the particle shape. In addition, the addition of sulfate anions results in the formation of acicular hematite particles.

Key words: Hematite, Hydrolysis, Particle Morphology, Monodispersed Colloid, Anion

1. 서 론

콜로이드 분산계의 특성은 분산계를 이루는 입자들의 크기와 형태, 입자 표면의 성질, 입자들 간의 상호작용, 입자와 용매 사이의 상호작용 등의 인자들에 의해 결정된다[1]. 오래전부터 콜로이드를 연구하는 사람들은 입자의 크기와 형태가 분산계의 광학적, 유변학적, 동전기적 성질 등에 어떠한 영향을 주는지에 대해 이론 및 실험에 대한 연구를 해왔다[1]. 분산계의 특성에 관한 이론을 실험적으로 검증하기 위해서는 입자의 크기와 형태가 일정한 단분산 콜로이드 입자가 필요하게 된다. 이런 모델입자를 만들기 위한 목적으로 많은 사람들이 단분산 콜로이드 입자를 만들려고 노력해 왔다[2]. 이러한 목적으로 가장 널리 사용되는 단분산 polystyrene 입자는 전자현미경을 calibration하는데 사용될 정도로 그 크기와 모양이 균일하다

[1]. 최근에는 이러한 모델입자로서 뿐만 아니라 단분산 콜로이드 입자의 물리화학적 성질이 균일하기 때문에 촉매, 안료, 자성재료, 세라믹 제조 분야에서 그 중요성이 커지고 있다[2].

본 연구에서 만들고자 하는 헤머타이트는 산화철의 한 종류이다. 산화철에는 헤머타이트(α -Fe₂O₃) 외에 게사이트(α -FeOOH), 아카가나이트(β -FeOOH), 마게마이트(γ -Fe₂O₃), 마그네타이트(Fe₃O₄) 등 여러 종류가 있다. 헤머타이트는 육방정 결정 구조를 가지며, 안료로 많이 사용된다. 입자의 크기와 형태에 따라 오렌지색, 적색, 자색, 적갈색 안료로 사용되며, 이 중 가장 대표적인 적색 안료는 벵가라로 알려져 있다[3]. 게사이트는 직방정 결정 구조를 가지며 황색 안료로 사용되고 마게마이트와 마그네타이트는 입방정 결정 구조를 가지며 각각 갈색과 흑색 안료로 사용된다. 이러한 산화철 안료들은 안정성이 좋고 독성이 없어 잉크, 화장품, 플라스틱, 고무, 도자기, 그림물

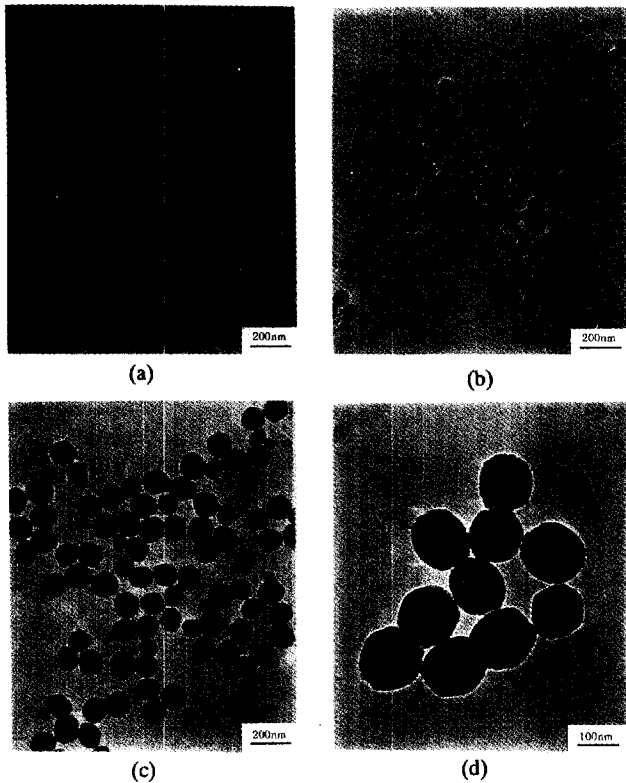


Fig. 1. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl_3 aqueous solution at 100°C .

(a) after 6 h(A: akaganeite, H: hematite), (b) after 12 h, (c) after 1 day, (d) after 2 days.

감, 아스팔트 등에 사용된다. 마게마이트와 마그네타이트는 강자성을 띄어 자성재료로도 사용된다. 오래전부터 자기기록재료로 쓰여 온 침상형 마게마이트는 침상형 헤머타이트의 환원과 산화반응으로 만든다[3, 4]. 이때 헤머타이트의 형태가 마게마이트의 형태를 결정하는데, 자기기록재료로 쓰이기 위해서는 형태 이방성을 띄어야 하므로 헤머타이트의 크기와 형태의 제어가 매우 중요하다[3, 4].

이러한 헤머타이트 입자는 여러 가지 방법으로 만들 수 있다. Matijevic 등은 강제가수분해, 착화합물의 열분해, 상변태, 젤-솔방법 등을 이용하여 다양한 형태의 헤머타이트 입자를 제조하였다[2, 5-7]. 이 때 철이온 농도, 용액의 산도, 음이온의 종류와 농도, 숙성 온도, 용매 등이 입자의 생성 반응에 영향을 준다. Ozaki 등은 음이온이 미치는 영향을 연구하였는데 FeCl_3 수용액에 NaH_2PO_4 와 NaH_2PO_2 를 첨가한 후 강제가수분해하여 단분산 타원형 헤머타이트 입자를 제조하였다[8]. 이들은 음이온의 농도가 증가하면 입자의 장축의 길이와 종횡비가 커지는 결과를 얻었다. 그리고 Lee 등[9]과 Morales 등[10]도 KH_2PO_4 를 첨가하여 유사한 결과를 얻은 바 있다.

본 연구에서는 FeCl_3 수용액의 강제가수분해에 의한 헤머타이트 입자 제조 과정 중 음이온의 첨가가 입자의 형태에 미치는 영향을 알아보고자 한다. NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 외에 새로이 MgHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 의 영향을 알아보았으며 phosphate 음이온과 구조가 비슷한 sulfate 음이온의 영향도 살펴보았다.

2. 실험

실험에 사용한 모든 시약은 구입한대로 정제하지 않고 사용하였

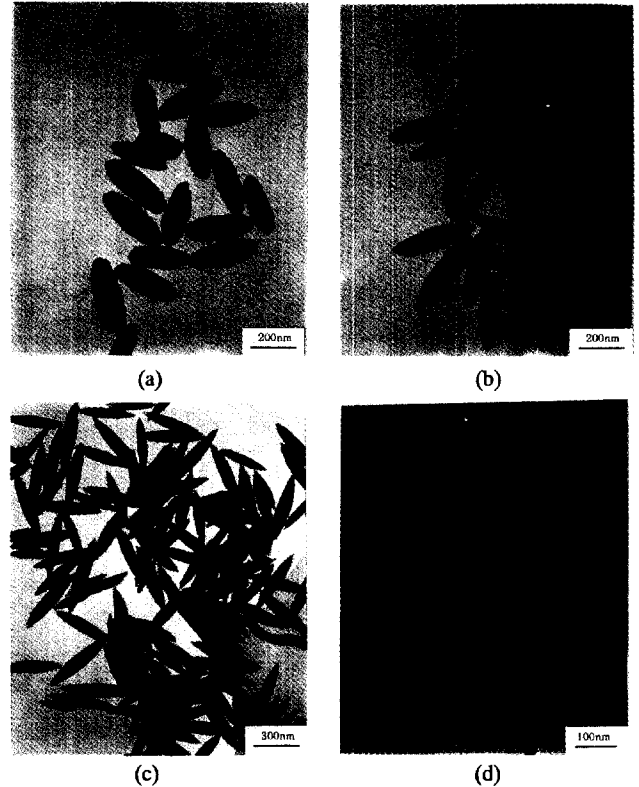


Fig. 2. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl_3 aqueous solution containing NaH_2PO_4 at 100°C for 2 days.

The concentration of NaH_2PO_4 is (a) 2.02×10^{-4} M, (b) 2.99×10^{-4} M, (c) 4.02×10^{-4} M, (d) 4.50×10^{-4} M.

다. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%)와 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%)는 SHINYO Pure Chem. Co.에서 KH_2PO_4 (99%), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (85%)는 Aldrich Chem. Co.에서 H_2SO_4 (97%)는 松野園製藥所에서 각각 구입하였다. 그리고 본 연구에서는 이차증류수를 사용하였다.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 적당량을 이차증류수에 녹여 0.040 M FeCl_3 stock solution을 만들었으며, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 적당량을 이차증류수에 녹여 1.00×10^{-3} M NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , MgHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ stock solution을 만들었다. H_2SO_4 는 희석시켜 stock solution을 만들었으며 이 때 농도는 KHP로 적정한 NaOH 용액으로 적정하여 결정하였다.

0.040 M FeCl_3 stock solution과 1.00×10^{-3} M NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , MgHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ stock solution 그리고 이차증류수를 섞어 원하는 농도의 용액들을 만들었다. FeCl_3 의 농도는 모두 0.020 M, phosphate 음이온 농도의 영역은 $1.00\text{--}5.00 \times 10^{-4}$ M 사이인 100ml 용액들을 준비하였다. 준비된 용액을 숙성하기 전에 충분히 흔들어 주고 밀폐된 125 ml erlenmyer 플라스크(Pyrex 유리기구)에 넣고 이미 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지하고 있는 기계순환식 오븐에서 2일 동안 숙성하였다. 숙성하는 동안 뜨거워진 플라스크를 숙성한 후 오븐에서 꺼내 찬물로 식혔다. 여기서 얻은 분산용액을 8,000 rpm으로 원심분리한 후 이차증류수로 세척하였다. 이 과정을 반복하여 용액에 남아있는 불순물들을 제거하고 에탄올에 분산시켰다.

Sulfate 음이온을 첨가할 경우에는 0.040 M FeCl_3 stock solution과 H_2SO_4 stock solution 그리고 이차증류수를 섞어 원하는 농도의 용액들을 만들었다. FeCl_3 의 농도는 모두 0.020 M, sulfate 음이온의 농도의 영역은 $1.00\text{--}5.00 \times 10^{-3}$ M 사이인 100 ml 용액들을 준비하였다.

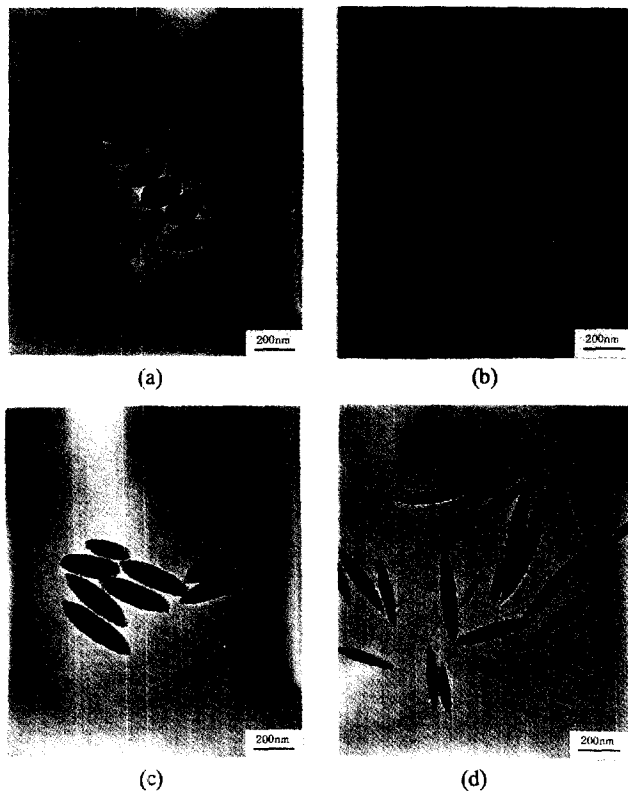


Fig. 3. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl_3 aqueous solution containing KH_2PO_4 at 100°C for 2 days.

The concentration of KH_2PO_4 is (a) 1.00×10^{-4} M, (b) 2.00×10^{-4} M, (c) 3.00×10^{-4} M, (d) 4.00×10^{-4} M.

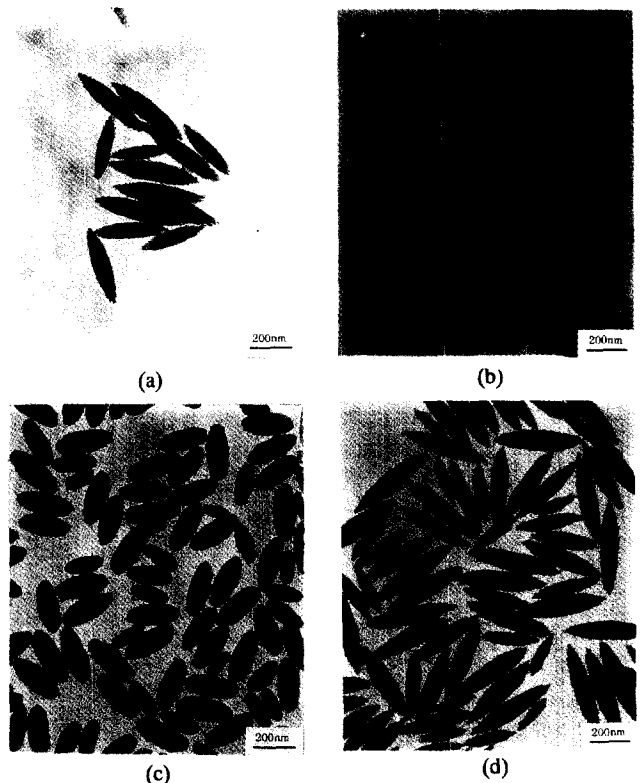


Fig. 4. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl_3 aqueous solution containing MgHPO_4 or $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ at 100°C for 2 days.

(a) 3.00×10^{-4} M MgHPO_4 , (b) 4.00×10^{-4} M MgHPO_4 , (c) 1.00×10^{-4} M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, (d) 2.00×10^{-4} M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

준비된 용액을 phosphate 음이온을 첨가할 때와 같은 방법으로 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 숙성하여 분산용액을 얻었다.

얻은 분산용액을 입자들이 잘 분산되도록 초음파 수조에 몇 분간 담그었다가 꺼낸 후 지름이 3 mm인 200 또는 300 mesh짜리 탄소를 코팅한 구리격자에 준비된 분산용액을 한 두 방울 떨어뜨려 말렸다. 이렇게 준비한 시료를 TEM(JEOL 1200-EX)으로 분석하였다. 분산용액을 하루정도 가만히 두어 입자들이 침전하면 위의 에탄올을 버리고 남은 침전물은 말린 후 XRD(MAC사 모델 M18XHF)로 분석하였다.

첨가제를 넣지 않은 경우와 NaH_2PO_4 를 넣은 경우에 입자의 생성 과정을 알아 보기 위하여 숙성시간을 달리하며 얻은 입자를 TEM으로 분석하였다. 이 때에는 원심분리를 하지 않고 반응에서 얻어진 용액을 분산시킨 분산용액 한 두 방울을 구리격자에 떨어뜨린 후 충분한 시간동안 말린 후 TEM으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

0.020 M FeCl_3 수용액을 100°C 에서 2일 동안 숙성하면 가수분해 반응이 일어나 구형의 헤머타이트 입자가 만들어진다[9, 10]. FeCl_3 수용액을 강제가수분해시키면 먼저 아카가나이트와 헤머타이트가 만들어진다. 시간이 지나면서 헤머타이트는 점점 자라고 아카가나이트는 녹아 사라진다. 보통 2일 후에는 헤머타이트만 남게 된다. 이 과정을 Fig. 1에서 확인할 수 있다. 6시간 정도 지나면 이미 아카가나이트와 헤머타이트가 만들어져 있고, 헤머타이트와 아카가나이트가 함께 공존하다가 1일 정도 지나면 아카가나이트는 거의 사라진

것을 볼 수 있다. 사진에서 작고 길쭉한 것이 아카가나이트 입자들이고 크고 둥근 것은 헤머타이트 입자들이다

Phosphate 음이온의 영향을 알아보기 위하여 0.020 M FeCl_3 수용액에 NaH_2PO_4 의 농도를 $1.0\text{--}5.0 \times 10^{-4}$ M로 변화시키면서 100°C 에서 2일 동안 숙성하여 타원형 헤머타이트 입자를 제조하였다. 이를 TEM으로 관찰하였으며 그 사진들을 Fig. 2에 나타내었다. Phosphate 음이온의 농도가 증가할수록 입자의 장축의 길이와 종횡비가 커지는 것을 볼 수 있는데 이는 Ozaki 등의 결과와 일치하였다[8]. 다음으로는 첨가제인 NaH_2PO_4 중 입자의 형태를 변하게 하는 주요 인자가 과연 phosphate 음이온인지 확인하기 위하여 phosphate 음이온을 가진 다른 종류의 화합물들을 첨가하여 헤머타이트 입자들을 제조하여 보았다. KH_2PO_4 , MgHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 를 첨가하여 보았는데 이 때 얻어진 입자들을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 모두 NaH_2PO_4 의 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있었는데 KH_2PO_4 를 첨가한 경우는 Lee 등[9]과 Morales 등[10]의 결과와 일치하였다.

실제로 phosphate 음이온이 입자의 생성 반응에 어떤 영향을 주는 지 알아보기 위하여 NaH_2PO_4 를 첨가한 후 숙성시간에 따른 입자의 생성 과정을 Fig. 5에 나타내었다. 이를 첨가제를 넣지 않은 경우인 Fig. 1과 비교하여 보면, Fig. 1에서는 6시간이 지나면 이미 헤머타이트가 만들어져 있으나 첨가제를 넣은 경우는 12시간 정도가 지나야 헤머타이트가 형성되고 있다. 이는 phosphate 음이온이 입자 표면에 흡착하여 입자의 성장을 지연시키기 때문이라고 생각된다[9]. 그리고 Fig. 5(b)를 보면 형성되고 있는 헤머타이트 입자가 영성한 형태를 유지하고 있는데 이 입자의 생성 메커니즘은 정확히 알 수가 없다. 현재 헤머타이트 입자의 생성 메커니즘에 대해서는 두 가지 의

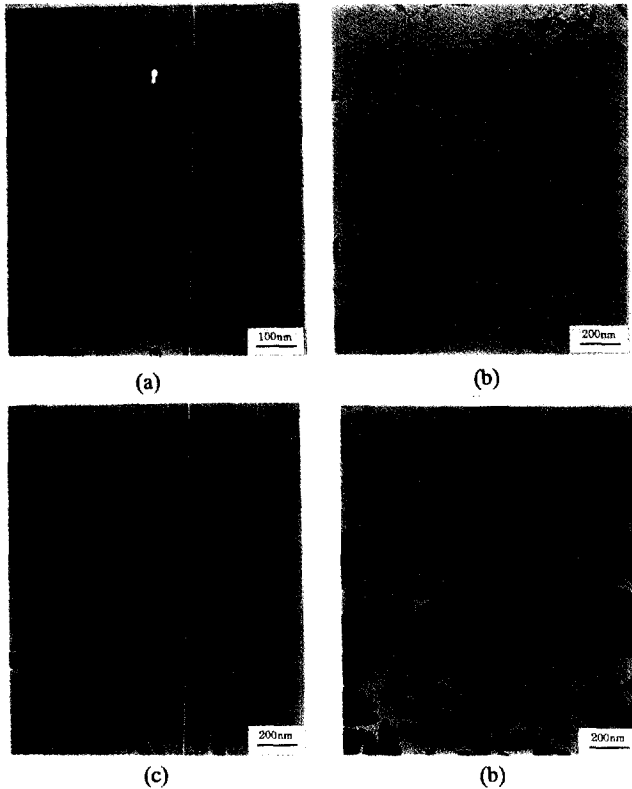


Fig. 5. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl₃ with 3.00×10^{-4} M NaH₂PO₄ aqueous solution at 100°C.

(a) after 6 h, (b) after 12 h, (c) after 1 day, (d) after 2 days.

견이 있다. 우선 Sugimoto는 먼저 아카가나이트가 형성되고 그후 헤머타이트 핵이 형성되는데 시간이 지나면서 아카가나이트는 녹고 헤머타이트는 재결정의 과정을 거쳐 단결정 헤머타이트 입자가 형성된다고 설명하고 있다[11]. 한편 Morales는 먼저 아카가나이트가 형성되고 아카가나이트는 녹으면서 작은 헤머타이트 입자들이 형성되고 형성된 헤머타이트 입자들이 일정한 방향으로 aggregation하여 타원형의 헤머타이트 입자가 형성된다고 설명하고 있다[10]. 현재 입자의 성장과정을 알기 위하여 흔히 TEM사진을 이용하는데 이것만으로는 실제의 반응과정을 보여 줄 수가 없다. 그러므로 입자의 생성 반응 메카니즘을 이해하기 위해서는 이러한 방법외에 in situ로 분석할 수 있는 새로운 방법의 개발이 필요하다.

위의 결과를 보면 phosphate 음이온이 영향을 주는 인자인지는 알 수 있으나 phosphate 음이온의 어떤 특성이 입자 형태에 영향을 주는지는 알 수 없다. 그래서 본 연구에서는 phosphate 음이온과 그 구조가 비슷한 sulfate 음이온을 첨가하여 보았다. Sulfate 음이온의 영향을 알아보기 위하여 0.020 M FeCl₃ 수용액에 H₂SO₄의 농도를 $1.0 \cdot 5.0 \times 10^{-3}$ M로 변화시키면서 100°C에서 2일 동안 숙성하여 타원형 헤머타이트 입자를 제조하였다. 이를 TEM으로 관찰하였으며 그 사진들을 Fig. 6에 나타내었다. Sulfate 음이온의 농도가 증가할수록 입자의 장축의 길이와 종횡비가 커지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 phosphate 음이온을 첨가하였을 때와 비슷한 결과이나 sulfate 음이온의 경우 타원형의 헤머타이트 입자외에 침상형의 헤머타이트 입자도 함께 만들어졌다.

이상의 결과를 종합하면 0.020 M FeCl₃ 수용액을 100°C에서 숙성시키면 구형의 입자가 만들어지나 phosphate나 sulfate 음이온을 첨가하여 숙성시키면 타원형의 입자가 만들어졌다. 또한 음이온의 농

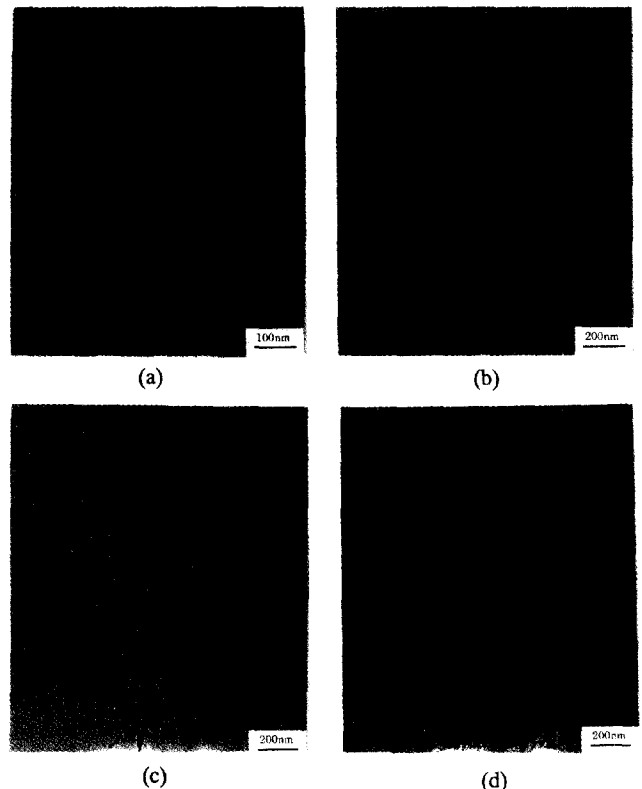


Fig. 6. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl₃ aqueous solution containing H₂SO₄ at 100°C for 2 days.

The concentration of H₂SO₄ is (a) 1.11×10^{-3} M, (b) 2.07×10^{-3} M, (c) 3.07×10^{-3} M, (d) 4.06×10^{-3} M.

도가 증가할수록 만들어지는 입자의 장축의 길이와 종횡비가 커진다. 이러한 결과가 나오는 이유는 음이온의 선택적 흡착이 입자의 성장속도에 방향성을 주기 때문으로 생각된다. 음이온이 선택적으로 흡착하는 이유는 헤머타이트의 결정구조와 전하분포 그리고 음이온의 구조 및 전하분포때문이라고 생각된다. 헤머타이트는 육방정 결정구조를 가지며 산도가 낮을 때에는 양의 전하를 띤다[5]. Phosphate와 sulfate 음이온은 원자의 크기와 결합 길이는 다르지만 모두 tetrahedral 구조를 가지고 있으며 유사한 전하분포를 가진다. 타원형 헤머타이트 입자는 단결정이며 입자의 장축은 단결정의 c-축이다[11]. 그리고 보통 음이온이 입자 표면에 흡착하면 입자의 성장이 지연되는 것으로 알려져 있다[9, 12]. 이러한 사실들을 종합해 보면 tetrahedral 구조를 갖는 phosphate와 sulfate 음이온이 헤머타이트 입자 표면에 흡착할 때 표면의 방향에 따라 흡착하는 양이 달라서 표면의 방향에 따라 입자의 성장속도가 달라진다고 생각된다. 즉 헤머타이트 입자의 (001) 면에는 작은 양의 음이온이 나머지 면에는 많은 양의 음이온이 흡착하고, 이렇게 흡착한 음이온이 입자의 (001) 방향으로는 빨리 자라게 하고 나머지 방향으로는 천천히 자라게 하여 입자의 형태를 타원형으로 변화시킨다고 생각된다.

한편, sulfate 음이온을 첨가하였을 때에는 Fig. 6에서 보듯이 타원형의 입자외에 침상형의 헤머타이트도 함께 만들어졌는데 sulfate 음이온의 농도가 증가할수록 많은 침상형의 헤머타이트 입자들이 얻어졌다. 헤머타이트 입자의 XRD패턴을 Fig. 7에 나타내었는데 sulfate 음이온의 농도가 증가할수록 피크가 넓어졌다. 이는 결정립크기가 큰 타원형 입자의 양이 상대적으로 줄어들기 때문이다. 이러한 침상형 입자의 생성은 sulfate 음이온 고유의 반응특성에 의한 영향

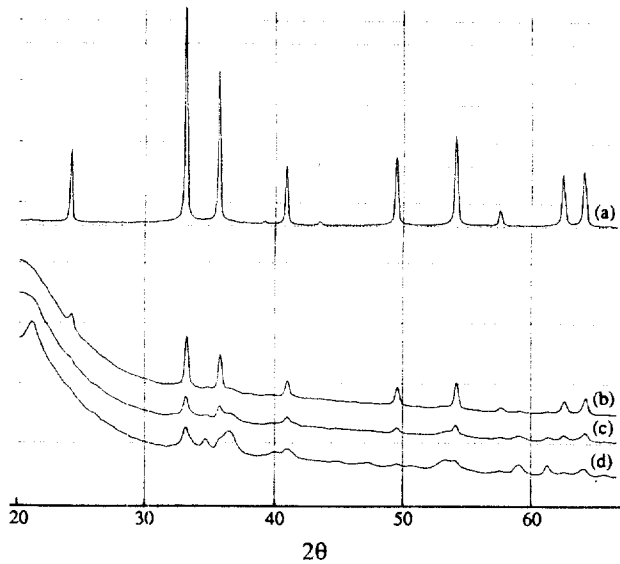


Fig. 7. X-ray diffraction patterns(XRD) of hematite particles obtained by aging 0.020 M FeCl_3 aqueous solution containing H_2SO_4 at 100°C for 2 days.

The concentration of H_2SO_4 is (a) 1.11×10^{-3} M, (b) 2.07×10^{-3} M, (c) 3.07×10^{-3} M, (d) 4.06×10^{-3} M.

으로 생각된다.

4. 결 론

0.020 M FeCl_3 수용액을 100°C 에서 강제가수분해하여 헤머타이트 입자를 제조할 때, 첨가하는 phosphate와 sulfate 음이온이 입자의 크기와 형태에 미치는 영향을 살펴보았다. 음이온이 첨가되지 않았을 때에는 초기에 아카가나이트와 헤머타이트가 생성되었다가 아카가나이트는 없어지고 구형의 헤머타이트 입자가 만들어졌다. Phosphate와 sulfate 음이온을 첨가하여 숙성시키면 입자의 형태가 타원형으로 바뀌는데 음이온의 농도가 증가할수록 입자의 장축과 종횡비가 커진다. 이는 tetrahedral 구조를 가진 음이온이 헤머타이트 입자 표면에 선택적으로 흡착하여 입자의 성장속도를 방향에 따라 변화시키기 때문으로 생각된다. 한편 sulfate 음이온을 첨가하였을 때에는 타원형의 입자 외에 침상형의 헤머타이트도 함께 만들어졌는데 sulfate 음이온의 농도가 증가할수록 침상형의 헤머타이트 입자가 많

이 만들어졌다.

감 사

본 연구는 부분적으로 한국과학재단 지정 우수 연구센터인 공정산업의 지능자동화연구센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서 연구비를 지원해 주신 연구센터에 감사드립니다.

참고문헌

- Shaw, D.J.: "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 3, p. 14(1992).
- Matijevic, E.: *Langmuir*, **2**, 12(1986).
- 김명철: "산화철 자성재료의 기술동향과 전망", 산업연구원 연구보고서, 제 70호(F)(1987).
- Ozaki, M. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 199(1985).
- Matijevic, E. and Scheiner, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509(1978).
- Matijevic, E.: *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22(1981).
- Matijevic, E.: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483(1985).
- Ozaki, M., Kratochvil, S. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 146(1984).
- Lee, J.S., Rho, S. and Kim, J.D.: *Hwahak Konghak*, **27**, 613(1989).
- Molales, M.P., Gonzales-carreno, T. and Serna, C.J.: *J. Mater. Res.*, **7**, 2538(1992).
- Sugimoto, T., Muramatsu, A., Sakata, K. and Shindo, D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 420(1993).
- Kandori, K., Uchida, S. and Kataoka, S.: *J. Mater. Sci.*, **27**, 719(1992).
- Bailey, J.K., Brinker, C.J. and McCartney, M.L.: *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 1(1993).
- Hamada, S., Niizeki, S. and Kudo, Y.: *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **59**, 3443(1986).
- Flynn, C.M. Jr.: *Chem. Rev.*, **84**, 31(1984).
- Sugimoto, T.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 65(1987).
- Sapieszko, R.S., Patel, R.C. and Matijevic, E.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1061(1977).