



(LiF)

*

- :

؛ در این کار پژوهشی، از میان چند واکنش شیمیایی تولید LiF، واکنش $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ انتخاب و پارامترهای رسوب دادن مانند دما، pH، زمان، فوق اشباع و همزدن مورد مطالعه قرار گرفته و کنترل شدند. پودرهای حاصل به وسیله SEM، XRD و LPSA مورد آنالیز شکل، فاز و دانه‌بندی قرار گرفتند. در نهایت، با شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH حدود ۲-۳، زمان کمتر از ۱ ثانیه و همزدن اولتراسونیک، پودر LiF با دانه‌بندی حدود ۱۰۰ نانومتر و مکعبی شکل، با درجه خلوص بالا تولید شد.

؛

Investigation of Effective Parameters in Preparation and Controlling Lithium Fluoride Nano Size Powder

S. Naderi, R. Sarraf Mamoori*, N. Riahi Noori

Faculty of Engineering and Technical, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran - Iran

Abstract: In this research, the reaction of $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ has been selected and some precipitation parameters such as pH, temperature, time, super saturation, and agitation type have been studied, and controlled. The morphology, phase analysis and particle size of the resulting powders were analyzed by SEM, XRD and LPSA. Finally, at temperature 25°C, pH of about 2-3, reaction time less than 1 sec, and agitation by ultrasonic bath, the pure nano lithium fluoride powders of about 100 nm were produced.

Keywords: Lithium Fluoride, Dosimetry, Nano Powder, Precipitation

*email: rsarrafm@modares.ac.ir



در این کار پژوهشی، از موادی مانند هیدروکسید لیتیوم آزمایشگاهی (Merck)، اسید فلئوریدریک آزمایشگاهی ۴۰-۳۸٪ (Merck) و استون آزمایشگاهی، استفاده شد. همچنین از دستگاه‌های مهم مورد استفاده در این پژوهش، می‌توان همزن و دستگاه گرمکن مغناطیسی، خشک‌کن، دستگاه‌های آنالیز همچون دستگاه اندازه‌گیری لیزری توزیع اندازه ذرات، دستگاه پراش پرتو X جهت تعیین فاز^(۱)، ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱mg برای توزین، حمام اولتراسونیک برای همزدن، دستگاه سانتریفوژ برای جداکردن ذرات جامد از مایع، pH متر، صافی واتمن شماره ۴۲ برای جداکردن ذرات جامد از مایع و پمپ خلاء جهت تسریع در صاف کردن محلول اشاره کرد. برای جلوگیری از ورود هر نوع ناخالصی، ظروف تفلونی یا ظروف مقاوم به اسید نیز مورد استفاده قرار گرفتند.

با مطالعه بر روی فرایندهای تولید فلئورید لیتیوم، همچنین با در نظر گرفتن خواصی مانند سرعت و سهولت انجام واکنش، قیمت مواد اولیه، قابلیت صنعتی شدن روش و سایر پارامترهای موجود، واکنش‌های زیر، به ترتیب برای تولید محلول مناسب و انجام واکنش رسوب‌دهی انتخاب شدند.



با در نظر گرفتن قابلیت حل شدن هیدروکسید لیتیوم در آب به میزان حدود ۱۲ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر در دمای محیط [۸]، LiOH آزمایشگاهی در آب مقطر حل و به منظور اطمینان از پایداری شیمیایی آن، محلول به مدت چند روز در دمای محیط قرار داده شد و هیچ‌گونه رسوب ماکروسکوپی در آن مشاهده نشد. برای کنترل هر چه بیشتر شکل و اندازه ذرات رسوب کرده در حین انجام واکنش، آزمایشها بر روی کنترل مراحل جوانه‌زنی و رشد بلورهای LiF متمرکز شده و تأثیر اعمال پارامترهای مختلف، از جمله دما، مدت انجام واکنش، غلظت عوامل

خواص قطعات سرامیکی، بطور مستقیم به عواملی مانند اندازه و شکل ذرات، خلوص و یکنواختی پودر مصرفی مربوط می‌شوند. اگرچه روش‌هایی مانند خرد کردن و آسیاب کردن هنوز از ارزانه‌ترین روش‌های تهیه پودر به شمار می‌روند، ولی مواد نهایی تولید شده درجه خلوص بالایی نداشته و از طرف دیگر بسیاری از فاکتورهای مطلوب برای پودرهای تولیدی را نمی‌توان کنترل کرد. به همین دلیل و با توجه به پیشرفت فناوری و نیاز به تهیه مواد اولیه خالص با ویژگی‌های مشخص و قابل کنترل، روشهای شیمیایی به عنوان گزینه‌ای بسیار مطلوب در تهیه مواد اولیه با خلوص بالا، جایگزین روش‌های مکانیکی شده‌اند.

فلورید لیتیوم پودری سفیدرنگ با چگالی برابر ۲/۶۴g/cc است. نقطه ذوب این ماده ۸۷۰-۸۴۸ درجه سانتی‌گراد، و نقطه جوش آن ۱۶۸۱ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. این ترکیب دارای ساختار FCC است. ثابت شبکه در این ساختار ۴/۰۳Å می‌باشد. همچنین در این ساختار نسبت شعاع کاتیون (Li) به شعاع آنیون (F⁻) در محدوده ۰/۷۱-۰/۴۱ قرار دارد، بنابراین فلئورید لیتیوم دارای عدد همسایگی ۶ است [۱].

از مهمترین کاربردهای پودر فلورید لیتیوم، می‌توان به استفاده از آن در شیشه‌سازی به عنوان فلاکس [۲]، لعاب [۲]، لحیم‌کاری و ذوب آلومینیوم [۲] اشاره کرد. این پودر در اسپکتروفتومتری زیرقرمز نیز کاربرد دارد. همچنین از این ترکیب برای ذخیره انرژی خورشیدی هم استفاده می‌شود؛ لیکن مهمترین کاربرد فلئورید لیتیوم در تولید قرص‌های پرتوسنج است [۳].

از آغاز سال ۱۹۸۰، تحقیقات زیادی برای تولید پودر LiF انجام شده و روش‌های مختلفی نیز گزارش شده‌اند [۱ تا ۷]. هدف اکثر این فعالیت‌ها تولید پودر LiF در مقیاس میکرون بوده و تنها یکی از آنها با استفاده از فرایند میکروامولسیون، پایه آلی موافقی برای تولید نانوپودر LiF شده است [۸]. اما هیچ‌گونه تحقیقی در زمینه تولید نانوپودر فلئورید لیتیوم با استفاده از واکنش $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ گزارش نشده است. در این پروژه، ابتدا با کنترل و بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند رسوب‌گذاری، نانو پودر LiF بدست آمد. پودرهای حاصل از این روش به وسیله میکروسکوپ الکترونی SEM، دستگاه پراش پرتو X (XRD) و دستگاه اندازه‌گیری توزیع اندازه ذره‌ها (LPSA) بررسی شدند.

پایان اضافه کردن اسید، رسوبهای حاصل جدا شده و تأثیر تغییر پارامترهای مذکور بوسیله میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. در نهایت به منظور بررسی مدت انجام واکنش، بدلیل مشکل بودن تفکیک فرایندهای جوانه زنی و رشد، در این مرحله با استفاده از فرضیه کنترل مرحله رشد، و با توجه به سرعت زیاد انجام واکنش، لحظاتی پس از انجام واکنش با ریختن محلول به درون مقدار زیادی استون، از ادامه فرایند رشد بلورها جلوگیری به عمل آمد.

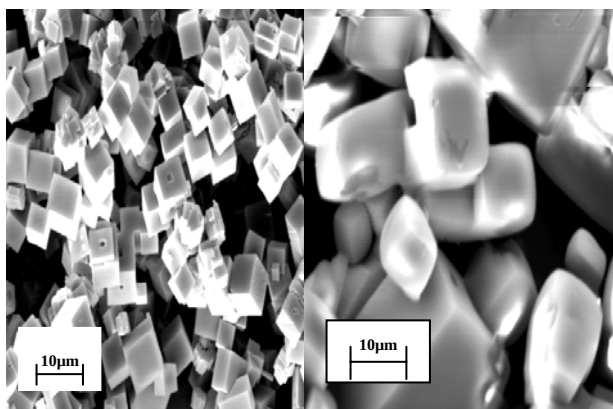
-

در بررسی نتایج حاصل از اعمال پارامترهای مختلف در فرایندهای تهیه پودر، ابتدا نتایج سنتز پودر از واکنشهای (۱) و (۲) مطالعه شد و پس از آن به بررسی نتایج بدست آمده از اعمال پارامترهای مؤثر بر فرایندهای ریز کردن پودر حاصل پرداخته شد.

-

بلورهای سفیدرنگ فلوئورید لیتیوم با استفاده از انجام واکنش (۲)، با سرعت بالایی در حدود ۱ ثانیه تهیه می شوند. بلورهای تولید شده، به صورت پودر سفیدرنگ مکعبی شکل هستند که نمونه ای از پودر سنتز شده و مقایسه آن با پودر LiF خارجی در شکل ۱ مشاهده می شود.

برای اطمینان از تک فاز بودن ترکیب حاصل، آزمایش XRD از پودر سنتز شده انجام شد. شکل ۲ نمودار XRD بدست آمده از پودر فلوئورید لیتیوم سنتز شده است و نشان می دهد که ترکیب بدست آمده فلوئورید لیتیوم خالص LiF است.



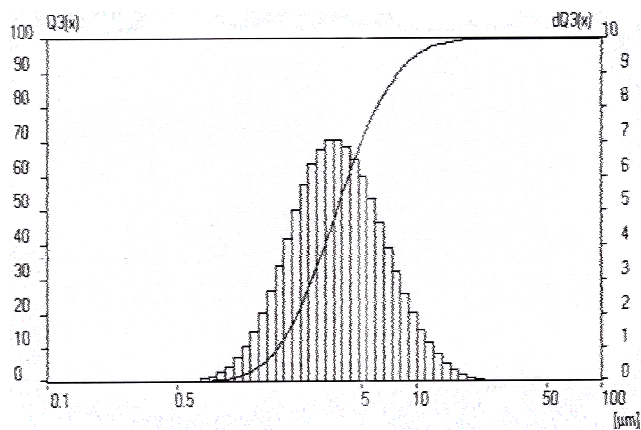
- تصویر SEM از پودر سنتز شده (چپ) و پودر LiF شرکت هارشا (راست).

واکنش دهنده، pH و روش های مختلف همزدن، بر فرایند رسوب دهی فلوئورید لیتیوم بررسی شد.

به منظور کنترل pH در فرایند جوانه زنی، مقادیر مختلف اسید فلوئوریدریک (تا چند برابر میزان استوکیومتری)، بطور ناگهانی به محلول هیدروکسید لیتیوم با غلظت ۲۰ گرم برلیتر در حال همزدن با همزن مغناطیسی، اضافه شد. پس از گذشت چند ثانیه pH محلول ثابت و بعنوان pH نهایی ثبت شد. سپس رسوب حاصل بلافاصله صاف و از مایع باقیمانده جدا شد. این رسوب در دمای حدود ۸۰ درجه سانتی گراد خشک و به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) از آن تصویربرداری شد.

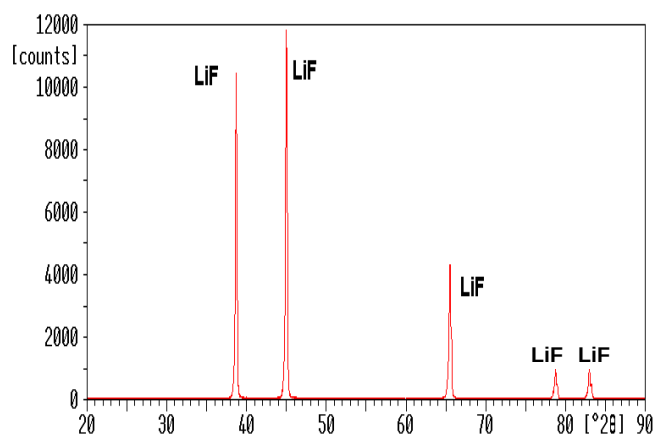
همچنین برای بررسی تأثیر دما بر ساختارشناسی پودرهای حاصل، ابتدا سه محلول از LiOH مرکب هر یک به غلظت ۲۰ gr/lit تهیه شد. محلول اول با استفاده از حمام یخ و نمک تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد و در این دما ثابت نگه داشته شد، محلول دوم تا دمای ۲۵ درجه سانتی گراد (دمای محیط) و محلول سوم تا دمای ۷۵ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس به تک تک محلول ها، در دماهای ثابت ۵، ۲۵ و ۷۵ درجه سانتی گراد، در حالی که با همزن مغناطیسی بطور یکسان بهمزده می شدند، به ترتیب مقدار معینی اسید فلوئوریدریک (به میزان ۱۰ برابر مقدار استوکیومتری) اضافه شد. پس از اضافه کردن اسید در زمانهای مساوی، حدود ۵ ثانیه، رسوبهای حاصل به روشی که در بخش قبل به آن اشاره شد، جمع آوری شده و پس از خشک کردن، با میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفتند. تأثیر دماهای مختلف محلول بر انجام واکنش، در بخش بعد ملاحظه می شود.

علاوه بر آن، در مرحله بررسی نسبت اسید به باز درجه فوق اشباع، ابتدا غلظت اسید ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر غلظت های مختلف محلول هیدروکسید لیتیوم بر فرایند رسوب دهی بررسی شد. برای این کار، دو محلول یکی با غلظت ۲۰ gr/lit و دیگری با غلظت ده برابر، (۲۰۰ gr/lit)، با اسید فلوئوریدریک به همان مقدار قبلی (۱۰ برابر میزان استوکیومتری)، در شرایط همزدن یکسان محلول ها به وسیله همزن مغناطیسی، در دمای محیط واکنش داده شدند. سپس نسبت اسید اضافه شده به میزان استوکیومتری در ۵ حالت ۲، ۳، ۴، ۷ و ۱۰ برابر استوکیومتری مورد نظر قرار گرفت. مانند قبل، پس از گذشت حدود ۵ ثانیه از



شکل ۱- نمودار توزیع اندازه ذره پودر فلورید لیتیوم سنتز شده به وسیله

دستگاه LPSA.

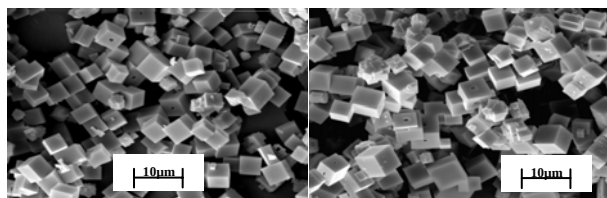


شکل ۲- الگوی پراش پرتوهای X از پودر سنتز شده اولیه.

- تغییرات pH محلول ۲۰ gr/lit LiOH برحسب مقدار

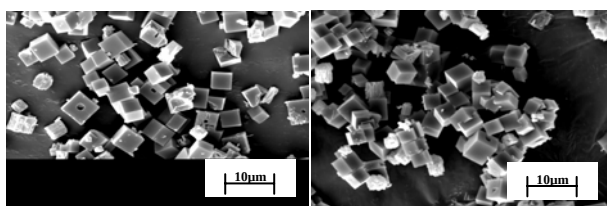
اسید فلوئوریدریک اضافه شده با نسبت‌های بیشتر از مقدار استوکیومتری.

		pH	pH	
()				
۳	شکل (۳-۴) a	۱۲	۱۳	۲ برابر
۳	شکل (۳-۴) b	۱۱/۴	۱۳	۳ برابر
۳	شکل (۳-۴) c	۱۱/۳	۱۲/۸	۴ برابر
۲/۵	شکل (۳-۴) d	۲/۹	۱۲/۶	۷ برابر
۲/۵	شکل (۳-۴) e	۲/۲	۱۲/۳	۱۰ برابر



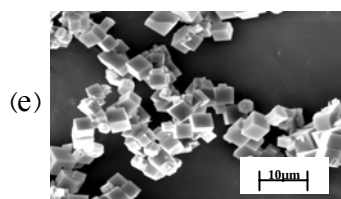
(b)

(a)



(d)

(c)



(e)

شکل ۴- تأثیر تغییر pH بر فراوانی دانه‌های ریزتر در ذرات سنتز شده که با کم شدن pH از ۱۲ (a) تا ۲ (e) بر تعداد آگلومرها افزوده شده ولی ابعاد کلی ذرات تغییر چندانی نکرده است.

همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، از نظر شکل مکعبی

و اندازه ذره تفاوت خاصی بین پودرهای حاصل از این تحقیق و پودرهای خارجی مشاهده نمی‌شود. اگرچه در مراحل بعد، اندازه ذرات پودر LiF حاصل از این تحقیق به حدود ۱۰۰nm می‌رسد که به مراتب کیفیتی بالاتر از نوع خارجی دارد.

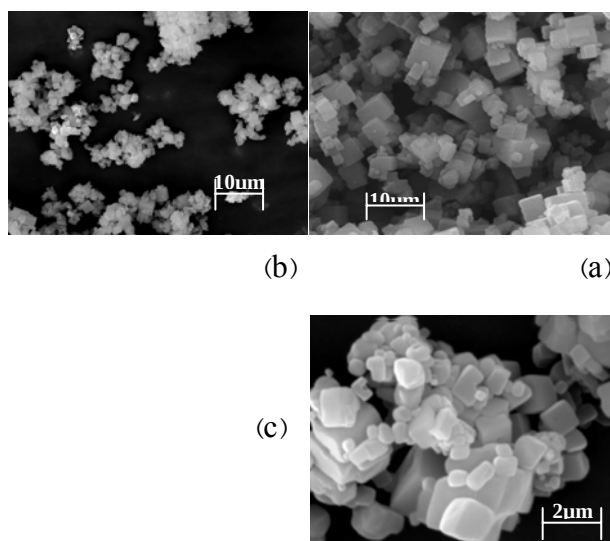
نمودار توزیع اندازه ذره بعمل آمده نیز نشان دهنده این است که پودرهای سنتز شده دارای اندازه متوسطی حدود ۲ میکرومتر هستند (شکل ۳).

pH

- نتایج حاصل از اضافه کردن اسید فلوئوریدریک تا ۱۰ برابر میزان استوکیومتری که باعث پایین آمدن pH تا حدود ۲ شد در جدول ۱ و شکل ۴ مشاهده می‌شود. تغییرات pH بطوری که در این جدول و شکل دیده می‌شود، تأثیر زیادی بر ریز شدن ذرات نداشته است. در واقع کاهش pH تنها باعث بیشتر شدن درصد آگلومرها شده به عبارت دیگر، درصد فراوانی ذرات ریزتر، بیشتر شده است. علت این امر احتمالاً به این دلیل است که با افزایش pH، واکنش $LiOH + HF \rightarrow LiF + H_2O$ با سرعت بیشتری به سمت راست ادامه می‌یابد، یعنی مقدار جوانه‌های LiF بیشتر خواهد شد و این امر سبب می‌شود که تعداد ذرات ریزتر بیشتر شوند. چون بر اساس نیروی واندروالس هر چه ذرات ریزتر باشند احتمال آگلومره شدن افزایش می‌یابد، بنابراین علت آگلومره شدن ذرات در شکل ۴- e به دلیل ریزتر شدن آنها می‌باشد.

در هر دو رابطه: J آهنگ جوانه‌زنی^(۳)، ΔG تغییرات انرژی آزاد سیستم، $K=1.38 \times 10^{23}$ ، T دما و $\Omega = 2 \frac{D}{d^2}$ می‌باشد که در آن D ضریب نفوذ و d فضای داخلی بین سطوح در شبکه بلوری است. رابطه (۳) آهنگ جوانه‌زنی همگن و رابطه (۴) آهنگ جوانه‌زنی غیرهمگن را در محلول‌ها نشان می‌دهند. در هر دو مورد مشاهده می‌شود که با افزایش دما، در هر دو نوع جوانه‌زنی، میزان آن افزایش می‌یابد [۸]. بنابراین با بالا رفتن دما در کل محلول، ابتدا تعداد جوانه‌های تشکیل شده در محلول افزایش یافته و پس از این مرحله با از بین رفتن گرادیان حرارتی در کل محلول، میزان انتقال مواد به سطح مشترک جوانه در حال رشد کاسته می‌شود و در نهایت سرعت رشد سطحی جوانه‌ها کاهش می‌یابد.

برای نشان دادن اثر غلظت، آزمایش‌ها با محلول‌هایی با غلظت ۲۰ و ۲۰۰ گرم برلیتر انجام گرفت. در این مرحله، بقیه پارامترهای مؤثر بر واکنش ثابت در نظر گرفته شد. به عنوان مثال تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در شکل ۶ تصاویر SEM از پودرهای سنتز شده در غلظت‌های مختلف دیده می‌شوند.



- تصاویر SEM از پودرهای سنتز شده با (a) غلظت ۲۰ گرم برلیتر (b) غلظت ۲۰۰ گرم برلیتر (c) غلظت ۲۰۰ گرم برلیتر در مقیاس بزرگتر.

نتایج حاصل از واکنش‌های انجام شده در دماهای ۵، ۲۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ دیده می‌شود.

همانطور که در شکل‌ها نیز مشاهده می‌شود، با تغییر دما از دمای پایین (حدود دمای یخ زدن آب) تا دماهای بالا (نزدیک به نقطه جوش آب)، اندازه ذرات تشکیل شده ریزتر شده‌اند. این امر با توجه به یکسان بودن مقیاس تصاویر کاملاً قابل مقایسه است. تلاش زیادی صورت گرفت که آگلومرها از یکدیگر جدا و با LPSA اندازه‌گیری شوند، لیکن به دلیل نیاز به خلوص بالای پودر و عدم استفاده از مواد افزودنی، این امر امکان‌پذیر نشد. عامل ریزبودن ذرات، باعث شده است که طبیعت پودر به صورت آگلومرها درآید. برای توجیه این عمل، باید توجه داشت که دو فرایند زیر عوامل اصلی تغییرات اندازه ذره در مراحل رشد می‌باشند.

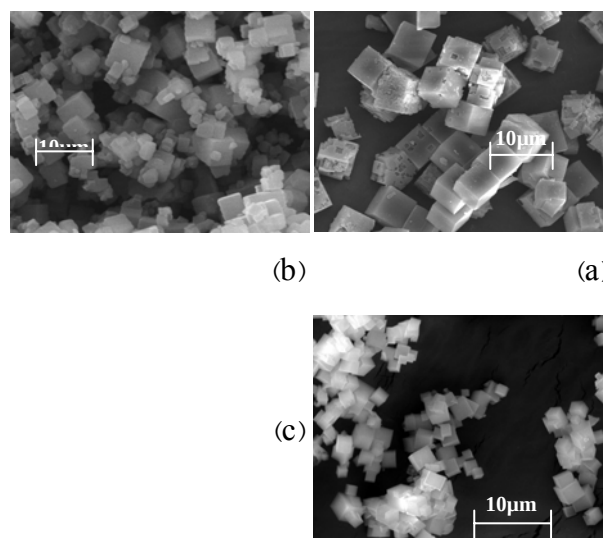
- انتقال جرم از درون محلول به سطح بلور در اثر نفوذ حجمی یا هدایت و یا ترکیبی از این دو مکانیزم

- اتصال مواد به شبکه بلوری ذرات جوانه به وسیله عامل یکپارچگی سطحی^(۲)، که در بعضی مواقع به عنوان فرایند واکنش سطحی نیز نامیده می‌شود.

در مورد تأثیر دما بر میزان جوانه‌زنی همگن و غیرهمگن، می‌توان به دو رابطه زیر اشاره کرد [۸]:

$$J_{\text{hom}} = \Omega_{\text{hom}} \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^*/KT) \quad (۳)$$

$$J_{\text{het}} = \Omega_{\text{het}} \exp(-\Delta G_{\text{het}}^*/KT) \quad (۴)$$

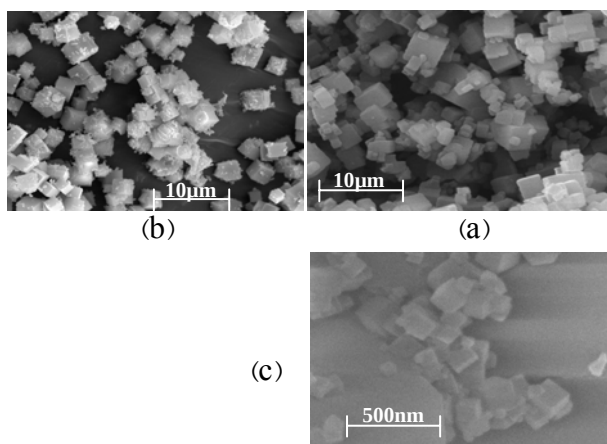


- (a) پودرهای سنتز شده در دماهای ۵ درجه سانتی‌گراد (b) ۲۵ درجه سانتی‌گراد (c) ۷۵ درجه سانتی‌گراد.



این پروژه است که به دنبال ذرات نانومتری بوده است. علاوه بر این، اگرچه شکل ۷ نشان می‌دهد که ذرات در محدوده نانومتری هستند، حتی تا ۱۰۰ نانومتر هم مشاهده می‌شود ولی توزیع اندازه ذرات یکسان نیست. این امر را می‌توان به عنوان یک کار تحقیقی در آینده مدنظر قرار داد.

- در این تحقیق نتایج ذیل به دست آمده‌اند:
- امکان تولید نانو پودر فلورید لیتیوم با ابعاد حدود ۱۰۰ نانومتر اثبات شد. اثر pH بر روی شکل و اندازه دانه بررسی شده و تحت شرایط مختلف، بهترین محدوده pH در فاصله ۳-۵ بدست آمد.
- تأثیر بهمزدن محلول بر فرایند تولید پودر فلورید لیتیوم نشان داد که استفاده از حمام اولتراسونیک بهتر از بقیه شرایط و روش‌های همزدن، مؤثر بوده است.
- کنترل زمان واکنش، به عبارت دیگر توقف کنترل شده واکنش با استفاده از حمام استون، نتایج موفق را دربر داشت. (تأثیر زمان)
- غلظت محلول (LiOH) نقش مهمی در این فرایند داشت و ثابت شد که افزایش این پارامتر، به عبارت دیگر افزایش غلظت سبب می‌شود که ذرات ریزتر و شکل آنها کاملاً مکعبی شود.
- دمای پایین‌تر واکنش، نتایج مطلوب‌تری را از جهت تشکیل بلورهای مکعبی شکل بدست می‌دهد.



- (a) تصاویر SEM از پودر سنتز شده در شرایط بدون توقف واکنش (b) متوقف کردن واکنش پس از گذشت یک ثانیه از شروع آن با ریختن محلول در استون (c) همان شرایط b با بزرگمایی بیشتر.

در این تصاویر به وضوح دیده می‌شود که با افزایش میزان غلظت، ذرات بدست آمده ریزتر شده‌اند، این امر به دلیل وجود جایگاه‌های هسته‌بندی فراوان‌تر هنگام رسوب‌دهی است که باعث می‌شود سازوکار جوانه‌زنی بر رشد غلبه کرده و تعداد جوانه‌ها بسیار بیشتر از هنگامی باشد که غلظت محلول اولیه کمتر است. در واقع در حالتی که غلظت محلول کم است، به علت کم بودن محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی، بلورهای تشکیل شده با انتقال مواد از مناطق غنی از یون به مناطق فقیر به رشد خود ادامه می‌دهند، اما با وجود محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی، به جای انجام شدن فرایند انتقال و به هم پیوستگی ذرات، عمل به هم پیوستن ذرات بصورت موضعی اتفاق می‌افتد و به جای میزان رشد زیاد، میزان جوانه‌زنی بسیار بالا رفته و سبب ریز شدن ذرات تشکیل یافته می‌شود.

در این مرحله با ثابت در نظر گرفتن پارامترهای قبلی و اعمال آنها در انجام واکنش رسوب‌دهی و با متوقف کردن واکنش در مراحل اولیه رشد، سعی شد که اندازه ذرات در این مراحل کنترل شود. با انتقال فوری محلول، پس از مدت کوتاهی از شروع واکنش به درون یک ماده که رسوب حاصل از واکنش در آن حل نمی‌شود، از تماس ذرات و ادامه رشد آنها جلوگیری شد. ماده در نظر گرفته شده برای این کار استون بود و محلول آب و رسوب LiF به ظرف حاوی ۳۰۰ میلی‌لیتر استون منتقل شد [۸]. نتایج حاصل از متوقف کردن واکنش رسوب‌دهی، همچنین مقایسه بین نتایج حاصل از این کار و نتایج به دست آمده از آزمایشهای قبلی، در شکل ۷ ملاحظه می‌شود.

با دقت روی تصاویر شکل ۷ به راحتی می‌توان تفاوت قابل ملاحظه‌ای را بین نتایج بدست آمده از فرایند رسوب‌گیری معمولی (بدون توقف واکنش) و رسوب حاصل از انجام فرایند توقف واکنش، ملاحظه کرد. بطوری که از شکل ۷ پیداست در حالی که انجام واکنش کنترل و واکنش به وسیله استون متوقف شده، ذرات ریز بسیار زیادی در محصول بدست آمده است. این موضوع به دلیل جلوگیری از رشد ذراتی است که در حال رشد می‌باشند. بنابراین حضور استون یا عامل متوقف‌کننده واکنش، باعث می‌شود که قبل از تجمع جوانه‌ها و تشکیل یک ذره بزرگتر ذره‌ها بصورت منفرد تولید شوند. علت عدم انجام دادن این تحقیق در مدت‌های بیشتر و رسم نمودار سرعت، به دلیل هدف



:

۱- X-Ray Diffractometer, Phillips Expert Cuk-a

۳- Nucleation Rate

۲- Surface Integration

References:

1. "Handbook of Inorganic Chemicals," Knovel Corporation, 486-506 (2003).
2. Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," Volume 14, John Wiley & Sons, New York, 461-464 (1981).
3. www.webelements.com.
4. C. Russel, "Institut fur Werkstoffwissenschafton," 152-153 (1992).
5. J. Aioz, "Chemical Physics Letters," 25-34 (1999).
6. M. Roth and R. Hempelmann, "Journal of Material Chemistry," 493-497 (1999).
7. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," VHC, fifth edition, volA15, 409 (1990).
8. O. Sohnel, J. Garside, O. Sohnel, J. Garside, "Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications," Oxford: Butterworth Helincmann, 41-111 (1992).