

침전법에 의한 SnO_2 분말의 제조

송기창[†] · 김종휘* · 성재석*

건양대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지기술연구소 산업에너지연구부

(1995년 7월 14일 접수, 1997년 5월 19일 채택)

Preparation of SnO_2 Powders by the Precipitation Method

Ki Chang Song[†] · Jong Huy Kim* and Jae Suk Sung*

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Korea

*Industrial Energy Research Lab., Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea

(Received 14 July 1995; accepted 19 May 1997)

요 약

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액으로부터 침전법에 의해 주석산 침전을 제조해 이것을 열처리함으로 SnO_2 분말을 제조하였다. 이 과정 중 열처리 온도 및 침전물의 pH변화가 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 주석산 침전은 하소온도 증가에 따라 흡착수 및 구조수가 방출되어 비표면적이 감소하였으며, 600°C 부근의 온도에서 결정화가 일어나 대단히 미세한 $0.04\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 크기의 SnO_2 분말이 형성되었다. 반면에 pH 4~12의 범위에서 침전물의 pH변화는 SnO_2 분말의 비표면적 및 입자크기에 큰 영향을 주지 못했다.

Abstract— SnO_2 powder was prepared by calcination of the stannic acid precipitated from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution by the precipitation method. The effects of calcination temperature and precipitation pH were investigated on the properties of SnO_2 powder. The stannic acid showed the decrease of specific surface area due to the release of absorbed water and structural water with the increase of calcination temperature and was crystallized to SnO_2 powders at 600°C , which were composed of very fine particles with $0.04\sim 0.05\ \mu\text{m}$ in diameter. On the other hand, the variation of precipitation pH in 4~12 pH range did not show a big difference in the specific surface area and particle size of SnO_2 powders.

Key words: SnO_2 Powder, Precipitation Method, Surface Area, Gas Sensor

1. 서 론

SnO_2 는 반도체용 가스센서의 모물질로 잘 알려져 있다[1]. 이러한 센서물질로서 SnO_2 분말은 비교적 가격이 저렴하고 가스 감응성이 뛰어난 장점이 있으나 다른 형태의 가스 센서보다 상대적으로 선택성이 결여되는 단점이 있다. 따라서 SnO_2 에 Pt, Pa 등의 귀금속 촉매를 첨가하여 선택성을 개선시키려는 많은 노력이 있어 왔다[2-3]. SnO_2 감지기구는 SnO_2 의 표면에 흡착된 산소가 CO나 탄화수소 등의 환원성 가스와 반응하여 SnO_2 의 전기 전도도를 변화시키는 것으로 알려져 있다[4-6]. 따라서 좋은 가스 감응성을 얻기 위해서는 SnO_2 분말의 입경이 매우 작고, 입도분포가 좁은 분말의 사용이 필수적이다.

세라믹스의 원료인 분말을 제조하는 방법에는 여러 가지가 알려져 있는데 그 중에서 고상법은 고체분말을 혼합하여 원료를 합성하는 방법으로 분쇄기에 의한 혼합 및 분쇄과정에서 각각의 성분 화합물에 대한 최적 분쇄시간이 일정치 않아 입도분포가 넓어지고, 조성이 불균일하게 되며, 분쇄 중 입자들이 강한 화학적 결합으로 인해 분쇄가 어려운 응집체를 형성하므로 장시간에 걸친 분쇄과정에서

불순물이 유입되기 쉬운 단점이 있다. 반면에 용액을 이용하는 액상법에서는 저온에서의 분말합성이 가능할 뿐만 아니라 순수하고 균일하며, 입도가 작은 분말을 제조할 수 있다[7-8]. 또한 액상법 중에서 금속염류를 원료로 사용하는 침전법은 생성수율이 좋고 제조된 분말의 입도 분포가 좁으며 pH, 농도 및 온도 등의 변수에 따라 입도를 조절할 수 있다는 장점이 있으며, 다른 액상법인 졸-겔법, 분무 열분해법, 에멀전 석유증발법 등에 비해 제조공정이 간단해 공업적으로 가장 유망한 방법이므로, 최근에 활발히 연구되고 있다[9].

침전법에 의한 SnO_2 분말을 제조하는 방법은 다음의 세 가지가 알려져 있다. 첫째, SnCl_4 를 NH_4OH 수로 가수분해시켜 주석산(stannic acid) 침전을 얻은 후 이것을 열분해시켜 SnO_2 분말을 얻는 Hydrolysis법[10-12]. 둘째, 금속 Sn 분말을 질산으로 산화시켜 얻어진 주석산 침전을 열분해시켜 SnO_2 분말을 제조하는 Oxidation법[13-14]. 셋째, SnCl_4 와 oxalic acid를 메탄올이나 물에 녹여 stannic oxalate(SnC_2O_4) 침전을 얻은 후 이것을 열분해시켜 SnO_2 분말을 얻는 Oxalate법[15]. 위의 방법들에 의해 SnO_2 분말의 제조시, 제조방법에 따라 분말의 특성이 달라지므로, 원하는 물성을 갖는 SnO_2 분말을

제조하기 위해서는 분말제조 방법의 선택이 중요하다.

본 연구에서는 가스센서의 모물질로 사용되는 SnO_2 분말을 제조하고자 하며 따라서 좋은 가스 감응성을 보이는 입경이 매우 작고, 비표면적이 가급적 큰 분말의 제조가 필수적이다. 한편 침전법에 의해 SnO_2 분말을 제조하는 위의 세 가지 방법들 중 Hydrolysis법에 의해 제조된 SnO_2 분말이 다른 방법들 보다 더 큰 비표면적값을 보인다고 알려져 있다[10,13]. 그러나 Hydrolysis법의 경우 지금까지의 연구가 SnCl_4 수용액에 한꺼번에 과량의 NH_4OH 수를 첨가하여 침전을 얻는 것으로 SnCl_4 수용액에 첨가되는 NH_4OH 수의 양을 변화시키면서 침전 형성시의 pH변화가 비표면적 등의 분말특성에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡하였다.

따라서 본 연구에서는 입경이 작고, 비표면적이 큰 SnO_2 분말의 개발을 목적으로 하여, 주석염 용액으로부터 Hydrolysis법에 의해 주석산(stannic acid)침전물을 제조해서 이것을 열처리하여 SnO_2 분말을 제조하는 과정에 있어 침전시에 유지된 출발용액의 pH변화가 침전입자 및 그 분말의 특성에 미치는 영향에 대해 중점을 두고 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 출발원료

본 실험에서 사용한 원료는 특급시약의 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.)이었고 침전제로는 28% NH_4OH 수(Yakuri Pure Chemical Co.)를 사용하였다.

2-2. pH측정

주석산 침전을 생성시키는 과정에서의 용액의 pH변화를 pH meter(pH meter 220, Corning)를 사용하여 측정하였다.

2-3. SnO_2 분말의 제조

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수로 희석시켜 0.1 M의 SnCl_4 수용액을 만든 후 1 L용량의 4구 플라스크에 넣고 기계식 교반기를 사용해 0 °C로 유지된 얼음조내에서 교반을 시키면서 NH_4OH 수를 서서히 적가시켜 pH 4, 10, 12에서 주석산 침전물을 얻었으며, 침전물을 안정시키기 위해 30분동안 더 교반하였다. 생성된 백탁의 침전물을 9000 rpm에서 20분간 원심분리시켜 침전만을 분리한 후 침전 중의 잉여 NH_4OH 와 Cl^- 이온을 제거하기 위해 증류수로 수세한 후 9000 rpm에서 20분간 원심분리시켜 침전을 얻는 세척 조작을 4회 더 반복하였다. 세척된 침전물을 진공 oven에 넣어 60 °C에서 48 hr동안 건조

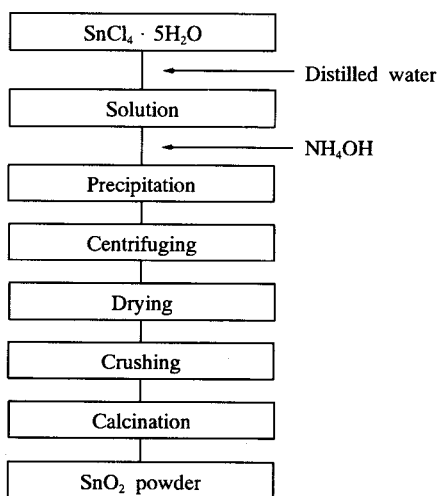


Fig. 1. Preparation procedure of SnO_2 powders.

시킨 후 막자사발로 분쇄시켜 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 alumina boat에 넣어 200, 400, 600 및 800 °C의 온도에서 2시간 동안 각각 열처리하여 SnO_2 분말을 제조하였다. 이상의 제조 공정을 Fig. 1로 도시하였다.

2-4. 제조분말의 특성 분석

주석산 침전의 열분해 과정을 알아보기 위해 공기 분위기에서 승온속도 10 °C/min으로 1000 °C까지 DTA 및 TGA분석(STD 2960, TA instruments)을 하였으며, 여러 조건에서 얻어진 분말에 대한 화학적 구조를 조사하기 위해 FTIR-Spectroscopy(FTS 155, Bio-Rad)를 사용하여 KBr법으로 400-4000 cm^{-1} 의 범위에서 FT/IR 분광분석을 하였다. 각 조건에서 합성된 분말의 비표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics사의 ASAP 2400형 BET를 사용하여 200 °C에서 측정용 분말을 건조시켜 수분을 제거한 후, -196 °C에서 N_2 gas를 흡착시켜 비표면적을 구하였다. 또한 침전법으로 제조된 침전의 하소온도 변화에 따른 생성상을 관찰하기 위해 X선회절 분석기(D/Max-III B, Rigaku)를 사용하여 회절각 10-60° 범위에서 X선회절 분석을 행하였고, 분말의 모양, 크기 및 그 분포상태는 주사전자현미경(SEM 535M, Phillips)을 이용하여 50,000배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수용액의 침전과 pH

0 °C로 유지된 SnCl_4 의 수용액에 NH_4OH 를 5 ml단위로 첨가, 반응시켜 NH_4OH 첨가량 증가에 따른 침전용액의 pH를 조사하여 Fig. 2로 나타내었다. 침전제인 NH_4OH 를 유입하기 전의 용액에 대한 초기 pH는 0.5로 강산성을 나타내었으며, 반응용액을 교반하면서 반응용기속에 NH_4OH 수를 유입시킴에 따라 pH 2까지 서서히 증가하다가 그 이후 pH는 빠른 속도로 증가하나 pH 10에 이르면 그 상승속도가 둔화되어 서서히 증가하였다. 따라서 침전반응은 pH 2에서 10까지 급속반응대를 형성하는 것을 알 수 있다. 한편 이상의 침전

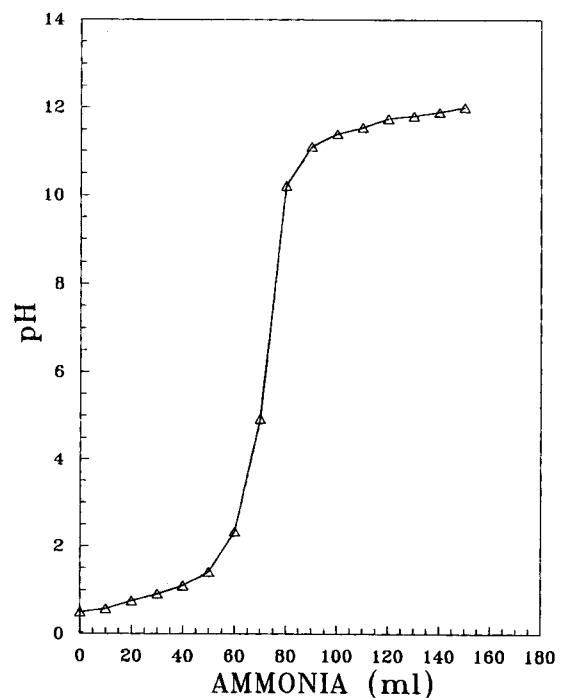


Fig. 2. Change in pH of SnCl_4 solution with volume of 28% NH_4OH .

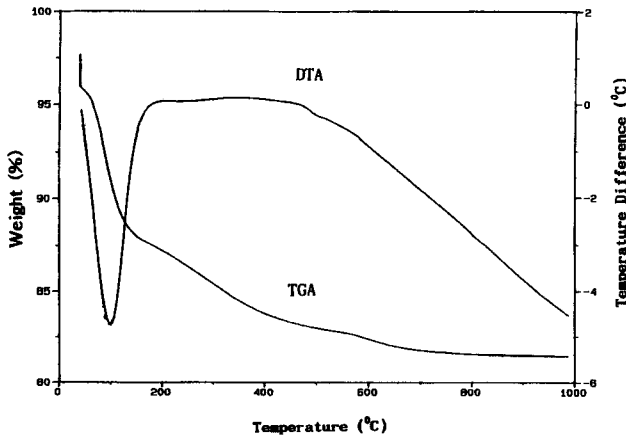
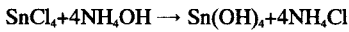


Fig. 3. Thermal analysis of SnO₂ powders, prepared at pH 4 condition.

반응을 통해 생성된 침전물은 아래의 반응에 나타난 것처럼 수산화 주석으로 추정된다.



본 연구에서는 pH변화가 분말특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 급속반응대인 pH 4와 급속반응이 끝난 지점인 pH 10 및 과잉의 NH₄OH 첨가로 인해 침전반응이 끝나 평형상태에 있는 pH 12의 세 조건에서 분말을 제조하였다.

3-2. 열분석

SnCl₄ 용액에 암모니아수를 반응시켜 pH를 4와 12로 유지시켜 제조한 주석산 침전의 열분석 결과를 각각 Fig. 3과 4로 나타내었다. Fig. 3의 침전시의 pH가 4일 때의 DTA곡선에서 100 °C부근의 흡열 피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이며, 이것에 의해 TGA곡선은 50 °C에서 200 °C의 온도 범위에 걸쳐 심한 중량감소를 보였다. 다시 온도가 높아짐에 따라 중량이 서서히 감소하여 600 °C 이상에서는 거의 중량감소가 없음을 볼 수 있고, 따라서 분해반응이 600 °C부근에서 완료된다고 판단되며 전체 무게 감량은 17%이었다. 한편 Fig. 4의 pH 12로 침전된 주석산의 DTA곡선에서는 물리흡착수의 탈수에 의한 흡열반응이 50 °C부근부터 시작되어 115 °C에서 흡열정점을 이루었고 발열반응은 230 °C부근에서 일어나 240 °C에서 발열정점을 이뤘다. 이 그림에서 특이한 점은 pH 4의 경우에서 볼 수 없었던 240 °C에서의 발열피크가 나타난 것인데 이것은 pH 12의 주석산의 제조상 과잉의 NH₄OH 첨가로 인해 세척후에도 침전 중에 남아있던 NH₄⁺이온의 탈리로 인한 반응으로 추정되며 이것은 뒷절의 IR분석을 통해 확인되었다. 한편 TGA곡선은 부착수의 증발로 인해 50 °C에서 200 °C에 걸쳐 심한 중량감소를 보였으며 200 °C부터 분해반응이 끝나는 600 °C까지 분말의 표면에 화학적으로 결합되어 있는 OH기가 서서히 탈리되므로 완만한 중량 감소를 보였다.

3-3. FT/IR분석

침전법으로 제조된 주석산의 침전물이 어떤 상태로 존재하는가를 정성적으로 파악하기 위해, 각각의 pH조건에서 침전시킨 후 진공건조된 침전의 적외선분광 분석을 실시해 Fig. 5로 나타내었다. 이 그림에서 3400 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹의 피크는 각각 H₂O의 신축진동과 변각진동에 의한 피크이며[10], 세 경우 모두 공통되게 나타났다. 한편 pH 10과 12의 침전물에서는 1400 cm⁻¹에서 흡수대가 나타났는데 이것은 침전제인 NH₄OH의 과잉의 첨가로 인해 분말의 세척후에도

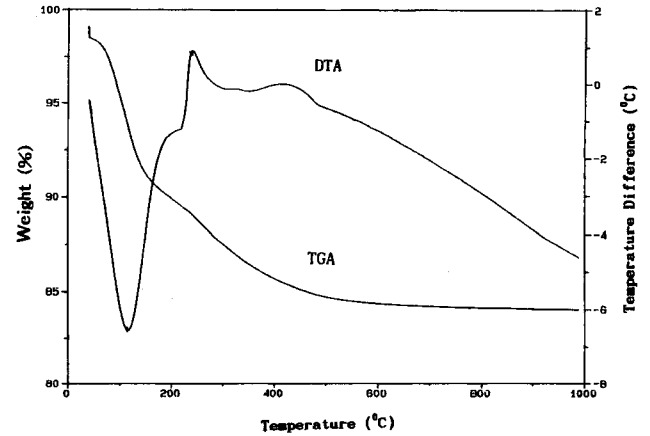


Fig. 4. DTA-TGA curves of SnO₂ powders, prepared at pH 12 condition.

남아있는 NH₄⁺이온에 의한 피크이다[16]. 또한 500-700 cm⁻¹사이의 피크는 Sn₄⁺이온에 의한 것이다[17].

한편 Fig. 6은 pH 12의 조건하에서 합성된 주석산 침전의 하소 온도 변화에 따른 FT/IR분석결과이다. 미열처리 시료의 3400 cm⁻¹와 1620 cm⁻¹에서의 H₂O피크는 200 °C에서 현저히 감소하며 400 °C에서는 별 변화가 없다가 600 °C에서 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. 200 °C에서의 H₂O피크의 급격한 감소는 Fig. 4의 DTA곡선에서 나타났듯이 115 °C에서의 흡착수의 탈수에 의한 것이며 600 °C에서 H₂O피크가 완전히 사라진 것은 뒤의 XRD분석에서 확인되는 것처럼 400 °C에서 600 °C사이에서 SnO₂ 분말의 결정이 생성됨에 따라 주석산내의 구조수가 탈리되기 때문으로 생각된다. 또한 1400 cm⁻¹에서의 NH₄⁺이온피크는 200 °C까지 존재하다가 400 °C의 피크에서 소실되는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 Fig. 4의 DTA곡선에서 240 °C의 발열피크는 NH₄⁺이온의 탈리에 의한 것임을 알 수 있다.

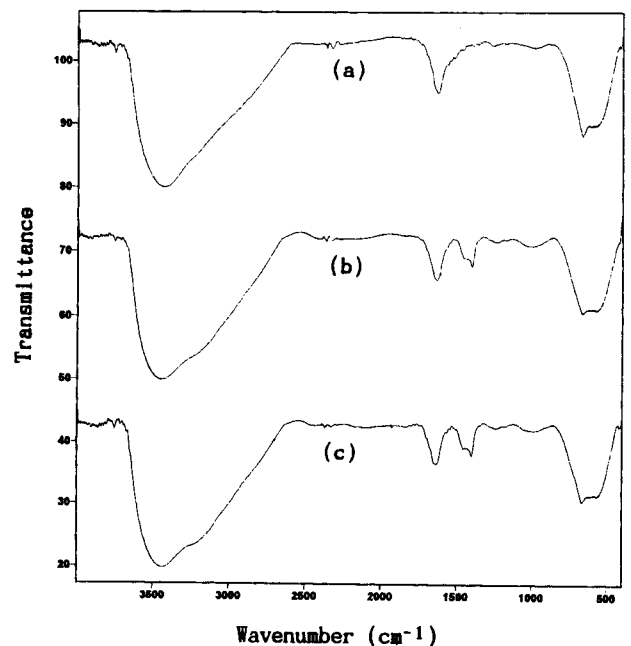


Fig. 5. IR spectra of stannic acid precipitations as a function of precipitation pH.

(a) pH 4, (b) pH 10 and (c) pH 12.

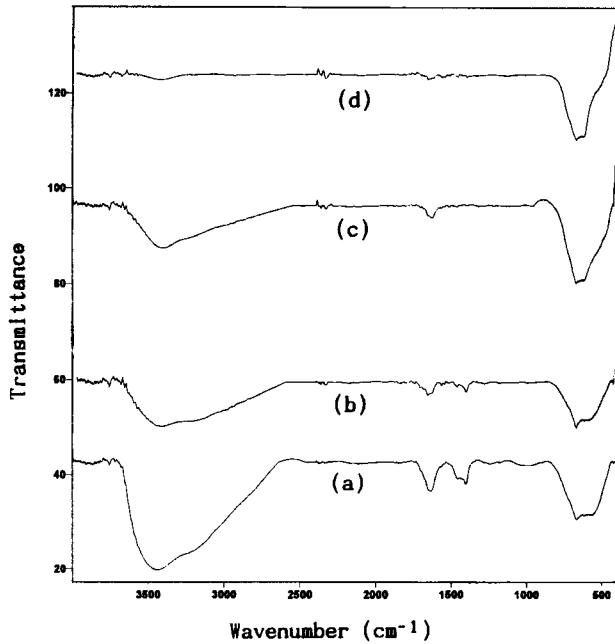
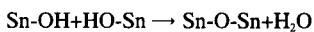


Fig. 6. IR spectra of SnO_2 powders, prepared at pH 12 condition, as a function of calcination temperature.
(a) 60 °C, (b) 200 °C, (c) 400 °C and (d) 600 °C.

3-4. 비표면적 분석

pH 12로 합성된 주석산 침전의 하소온도 증가에 따른 비표면적의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 열처리하기전의 시료의 비표면적 값은 $202.03 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 아주 큰 값을 갖지만 하소온도의 상승에 따라 200 °C까지는 거의 변화가 없다가 200 °C에서 600 °C사이에 급격히 감소한 후 다시 서서히 감소하다가 800 °C에 이르러서는 $8.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 작은 값을 가졌다. 상온에서 200 °C까지 온도상승에 따라 비표면적 값에 큰 차이가 없는 현상은 그 온도까지의 탈수가 흡착수에 의한 것으로, 구조수의 탈수나 분말의 입자성장에 의한 것이 아님을 의미한다. 또한 200 °C부터 600 °C사이의 온도에서 비표면적이 급속히 감소함은 이 온도영역에서 다음과 같은 축합반응에 의해 구조수가 탈수되어 SnO_2 분말의 결정이 생성되기 때문이다.



또한 600 °C에서 800 °C까지 하소온도 증가에 따라 비표면적 값이 감소되는 현상은 생성된 SnO_2 분말의 결정이 하소온도의 증가에 따라 성장하기 때문이며, 이것은 뒷절의 Fig. 10의 SEM사진을 통해 확인되었다.

Table 1에서는 여러 pH조건하에서 제조한 분말의 하소온도에 따른 비표면적 변화를 나타내었는데, 세 경우 모두 하소온도 증가에 따라 비표면적이 감소되는 공통적인 현상을 보였으나, 일정 하소온도에 있어서는 pH변화에 따른 비표면적 값은 커다란 차이를 보이지 못했다.

Table 1. Specific surface areas(m^2/g) of SnO_2 powders prepared at different pH conditions, with calcination temperatures

pH	Calcination temperature(°C)				
	60	200	400	600	800
4	211.22	—	88.00	18.18	6.63
10	194.20	—	64.30	15.09	—
12	202.03	200.83	67.01	17.72	8.56

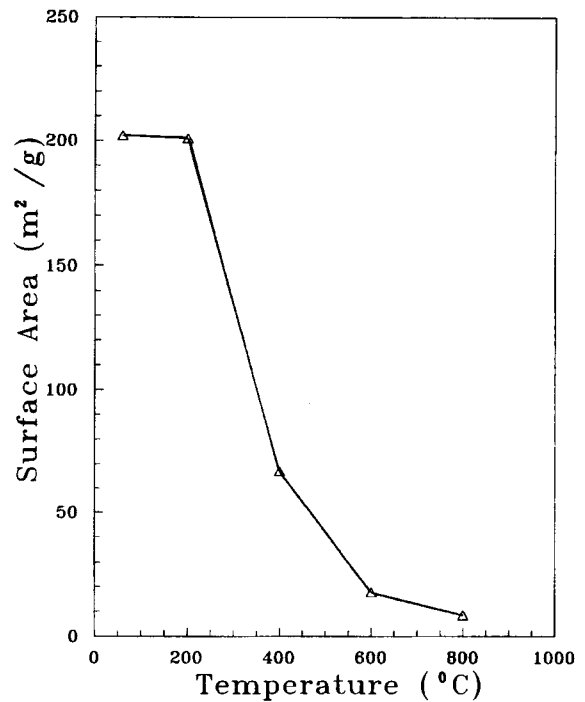


Fig. 7. Specific surface area of SnO_2 powders, prepared at pH 12 condition, as a function of calcination temperature.

3-5. X선회절 분석

침전반응을 통해 생성된 주석산침전은 열처리시 탈수축합 반응에 의해 결정성 SnO_2 분말로 변하게 된다. 주석산 침전의 열처리에 따른 결정화 과정을 살펴보기 위해 하소온도 증가에 따른 X선회절 분석을 실시하였다. Fig. 8과 9는 각각 침전용액의 pH를 4와 12로 하여 제조된 주석산 침전을 일정온도에서 2시간 동안 하소시켰을 때 하소온도 변화에 따른 X선회절 패턴으로 큰 차이가 없이 거의 동일한 양상을 나타내고 있다. 두 경우 모두 (a), (b)의 진공 건조 직후 및 200 °C로 열처리한 분말의 회절피크는 대단히 강도가 약하며 넓은 모양을 보여주어 비정질상태임을 알 수 있다. 그러나 (c)의 400 °C로 하소한 경우에는 결정이 조금씩 발달하여 (d)와 (e)의 600 °C와 800 °C로

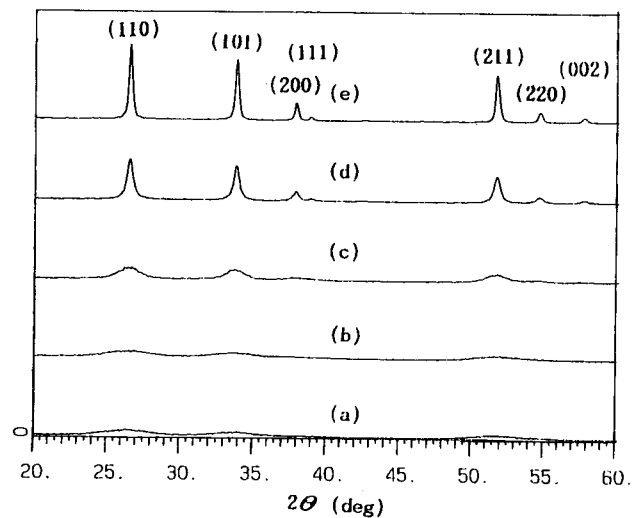


Fig. 8. XRD patterns of SnO_2 powders prepared at pH 4 condition and calcined at different temperatures for 2 hr.
(a) 60 °C, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C and (e) 800 °C.

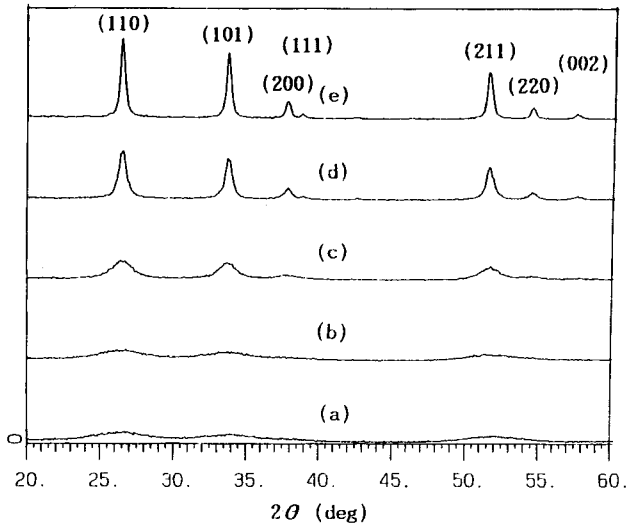


Fig. 9. XRD patterns of SnO_2 powders prepared at pH 12 condition and calcined at different temperatures for 2 hr.

(a) 60 °C, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C and (e) 800 °C.

열처리한 경우에는 완전한 SnO_2 결정인 cassiterite의 피크가 나타남을 알 수 있다. 따라서 주석산 침전은 600 °C 이상의 온도로 열처리해야만 완전한 결정성인 SnO_2 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3-6. 미세구조 관찰

SnO_2 분말의 입자형상, 크기 및 분포상태를 확인하기 위해 분말표면의 미세구조를 50,000배의 일정배율로 SEM을 사용하여 관찰하였

다. Fig. 10에서는 pH 12의 조건하에서 제조된 침전을 일정온도에서 2시간 동안 하소시킨 분말의 미세구조를 나타내었다. (a), (b)의 60 °C, 400 °C로 각각 하소된 분말에서는 SnO_2 입자의 생성을 발견할 수 없었으나 (c)의 600 °C에서 하소된 분말에서는 약 0.04-0.05 μm 크기의 입자직경을 갖는 구형 입자가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었고, (d)의 800 °C의 분말에서는 입자직경이 0.06-0.07 μm 로 커진 것을 알 수 있었다. 이것은 이미 XRD와 IR분석에 의해서도 확인되었지만 SnO_2 입자의 결정이 600 °C 이상의 온도에서 생성되며, 하소온도가 증가함에 따라 결정입자가 성장하기 때문으로 사료된다.

Fig. 11은 각각 pH 4, 10, 12로 제조된 침전을 600 °C에서 2시간 동안 열처리한 SnO_2 분말의 표면을 50,000배의 배율로 촬영한 SEM 사진이다. pH 변화에도 불구하고 입자의 직경은 세 경우 모두 0.04-0.05 μm 으로 커다란 변화가 없었다. 이때 입자의 직경크기는 분말의 비표면적값과 밀접한 관계가 있으므로 이런 입자의 직경에 관한 정보로부터 Table 1로 나타난 600 °C로 하소된 분말의 경우 침전시의 pH 변화에도 불구하고 커다란 비표면적 차이를 보이지 않는 현상을 다음과 같이 간접적으로 설명할 수 있다. 즉, pH 변화에도 불구하고 분말의 입경에는 큰 차이가 없으므로 분말의 비표면적 값은 커다란 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 열분석 결과로부터 주석산에 포함된 흡착수는 100 °C 부근에서 탈수가 일어나며 결정수는 200 °C 이상의 온도에서 서서히 방출되어 600 °C에서는 분해반응이 완료되는 것을 알 수 있다.

(2) 주석산 침전의 비표면적은 하소온도의 증가에 따라 200 °C까

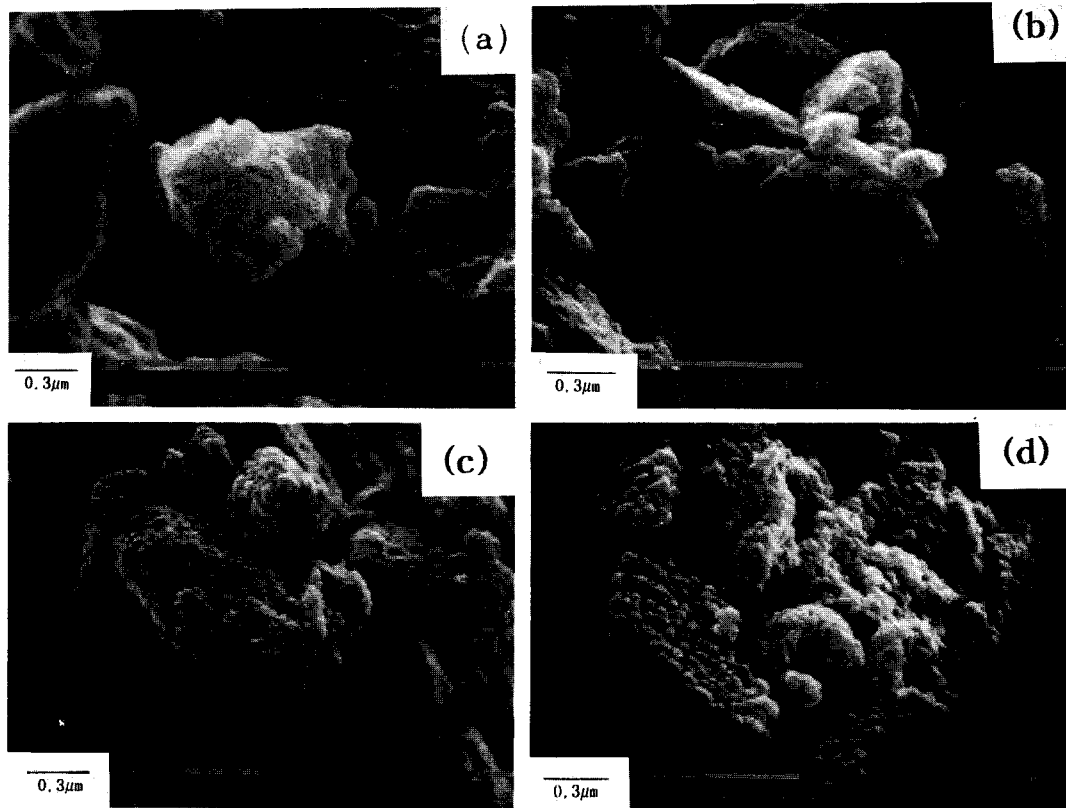


Fig. 10. SEM images of SnO_2 powders calcined at different temperatures for 2 hr.

(a) 60 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C and (d) 800 °C.

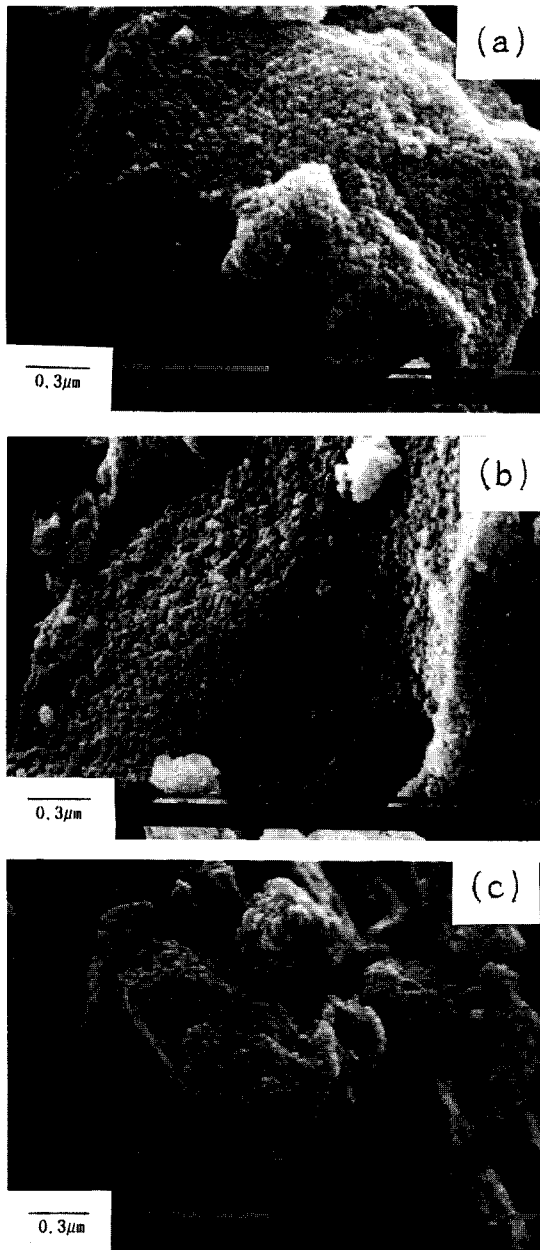


Fig. 11. SEM images of SnO_2 powders, calcined at 600°C for 2 hr, as a function of precipitation pH.
(a) pH 4, (b) pH 10 and (c) pH 12.

지는 큰 변화가 없다가 $200\text{--}600^\circ\text{C}$ 사이에서 급격히 감소한 후 다시 서서히 감소하는 경향을 보였다. 반면에 600°C 로 하소된 분말에 있

어서 침전시의 pH변화에 따른 분말의 비표면적 값은 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 현상은 SEM에 의한 분말의 미세구조 관찰로부터 알 수 있듯이 침전시의 pH변화에도 불구하고 SnO_2 분말의 입경이 크게 변화하지 않는 사실에 기인된다.

(3) 주석산 침전은 600°C 이상의 온도로 열처리할 경우 완전한 SnO_2 결정인 cassiterite 구조로 변한다.

(4) 주석산 침전을 열처리하면서 분말의 미세구조를 관찰한 결과 600°C 로 하소된 분말에서는 직경 $0.04\text{--}0.05\mu\text{m}$ 크기의 구형 입자가 균일하게 분포되어 있었고, 800°C 의 분말에서는 직경이 $0.06\text{--}0.07\mu\text{m}$ 로 커진 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Seiyama, T., Kato, A., Fukishi, K. and Nagatani, M.: *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962).
2. Seiyama, T., Futata, H., Era, F. and Yamazoe, N.: *Denki Kagaku*, **40**, 244(1972).
3. Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyama, T.: *Chem. Lett.*, 1982 (1988).
4. Coles, G. S. V. and Williams, G.: *Sensors and Actuators*, **3**, 7 (1991).
5. Fisher, G.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 622(1986).
6. Moseley, P. T. and Tofield, B. C.: *Mat. Sci. & Tech.*, **1**, 505 (1985).
7. Hirano, S.: *Bull. Ceram. Soc. Jap.*, **22**(12), 1052(1987).
8. Johnson, D. W.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 221(1981).
9. Iin, P. L., Pelton, A. D. and Bale, C. W.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 221(1981).
10. Kaneko, S., Kanamori, J. and Imoto, F.: *일본화학회지*, **6**, 906 (1976).
11. Son, Y. M., Kwon, H. B. and Roberts, E. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(7), 2185(1991).
12. Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, M.: *Sensors and Actuators B*, **3**, 147(1991).
13. Kittaka, S., Morishige, K. and Fujimoto, T.: *J. Colloid and Interface Science*, **72**(2), 191(1979).
14. Yamamozoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyami, T.: *Chem. Lett.*, 1899(1982).
15. Uematsu, K., Mizutani, N. and Kato, M.: *J. Materials Science*, **22**, 915(1987).
16. Harroson, P. G. and Thornton, E. W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 1013(1975).
17. Vincent, C. A. and Weston, D. F. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **119**(4), 518(1972).