

## Sol-Gel법에 의한 Yttria-Stabilized Zirconia(YSZ) 나노분말의 제조

정철원 · 박시현 · 송기창<sup>†</sup> · 이해형<sup>\*</sup> · 오상천<sup>\*\*</sup> · 동진근<sup>\*\*</sup> · 차영엽<sup>\*\*\*</sup>

건양대학교 화학공학과

320-711 논산시 내동 26

<sup>\*</sup>단국대학교 치과대학

330-714 천안시 안서동 산 29

<sup>\*\*</sup>원광대학교 치과대학, <sup>\*\*\*</sup>기계공학부

570-749 익산시 신용동 344-2

(2002년 11월 25일 접수, 2003년 1월 23일 채택)

## Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia(YSZ) Nanopowders by Sol-Gel Method

Chul-Won Cheong, Si-Hyun Park, Ki-Chang Song<sup>†</sup>, Hae-Hyoung Lee<sup>\*</sup>, Sang-Chun Oh<sup>\*\*</sup>,  
Jin-Keun Dong<sup>\*\*</sup> and Yong-Youp Cha<sup>\*\*\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan 320-711, Korea

<sup>\*</sup>School of Dentistry, Dankook University, San 29, Anseo-dong, Cheonan 330-714, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Dentistry, <sup>\*\*\*</sup>Division of Mechanical Engineering, Wonkwang University, 344-2, Sinyong-dong, Iksan 570-749, Korea

(Received 25 November 2002; accepted 23 January 2003)

### 요 약

Sol-Gel법에 의해 출발물질로 zirconium-n-butoxide(ZNB)와 yttrium nitrate를 사용하여 yttria-stabilized zirconia(YSZ) 나노분말을 제조하였다. 또한 ZNB의 가수분해 동안 첨가된 yttria양의 변화가 제조된 YSZ 나노분말의 결정상 조성과 기공특성에 미치는 영향을 조사하였다. 100 °C에서 건조된 분말들은 모두 비정질상이었으며, 400 °C에서 입방정상의 결정구조로 전환되었다. Yttria가 첨가되지 않고 제조된 분말들은 800 °C에서 단사정상과 정방정상이 공존하는 혼합 상으로 상전이가 일어났으며, 1,200 °C 이상에서는 순수한 단사정상의 결정 구조를 보였다. 반면에 적당량의 yttria가 첨가된 분말에서는(2.5 YSZ, 4 YSZ) 1,000 °C 이상의 온도에서 정방정상만을 나타내었다. 또한 yttria가 첨가되어 제조된 후 800 °C에서 열처리된 분말들은 mesopore의 기공분포를 보인 반면, yttria가 첨가되지 않은 순수한 zirconia의 경우에는 macropore의 기공분포를 보였다.

**Abstract** – Nanosized YSZ powders were synthesized by sol-gel method using zirconium n-butoxide(ZNB) and yttrium nitrate as precursors. In addition, the effect of yttria content added during hydrolysis reaction of ZNB was investigated on the crystalline phase composition and pore structure of the product powders. All powders dried at 100 °C were amorphous and crystallized to cubic phase at 400 °C. Crystalline phase of the powders made without yttria changed from the cubic to a phase in which monoclinic and tetragonal crystals coexist at 800 °C and then transformed to a pure monoclinic phase above 1,200 °C. In contrast, the powders made with adequate content of yttria (2.5 YSZ, 4 YSZ) showed only the tetragonal phase above 1000 °C. The pore size distributions of the powders prepared with yttria and calcined at 800 °C showed mesopores, while those prepared without yttria and calcined at the same temperature exhibited macropores.

**Key words:** Yttria-Stabilized Zirconia, Nanopowders, Sol-Gel Method, Zirconium-n-Butoxide, Phase Composition, Pore Structure

### 1. 서 론

순수한 zirconia( $ZrO_2$ )는 고온에서 냉각 시 950 °C 부근에서 정방정상에서 단사정상으로 마르텐사이트 전이가 일어나며, 이 전이 때 체적 증가가 일어나므로 미세균열이 발생하여 안정하게 사용할 수 없다[1]. 따라서 일반적으로  $Y_2O_3$ , CaO, MgO 등의 안정화제를 첨가하여 온도 변화에 의

해 상전이가 일어나지 않는 안정화 zirconia를 얻는 방법이 보고 되고 있다[2-3]. 그중에서 yttria( $Y_2O_3$ )를 첨가하여 안정화시킨 zirconia(YSZ)는 높은 강도, 인성 및 인체 적합성으로 인해 인공 hip joint 응용에 적합하며, 치과용 대체 재료 중 core 재료로서 주목을 받고 있다[4-6].

의료용 재료로서 사용될 수 있는 좋은 물성을 지닌 YSZ를 생성하기 위해서는 제조된 분말의 크기가 작으며, 입도 분포가 좁고, 고순도이며, 응집되지 않는 미세구조를 보이며 또한 안정화제인  $Y_2O_3$ 가 균일하게 분포되어야 한다. 이런 특성을 지닌 YSZ 제조를 위해 고상반응법[7], 공침법[8], 분무열분해법[9]과 같은 여러 액상합성법들이 연구되어 왔으나, 각 방법

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

들은 나름대로의 단점들이 있다. 고상반응법은 균질 혼합이 어려워 소결체의 미세구조의 불균질에 의한 물성저하를 초래하며[7], 공침법에서는 고상반응법보다 균질한 조성의 분말합성이 가능하나 응집현상이 현저하여 주의 깊은 후처리가 필요하며[8], 분무열분해법은 구형이고 비교적 다량의 분말을 합성할 수 있으나 건조 및 열분해 과정에서 표면의 고화로 속이 빈 형태로 되기 쉽다[9].

Sol-Gel법은 금속 alkoxide를 출발물질로 하여 저온에서 용액 내의 화학 반응에 의해 금속 산화물 분말을 합성하는 저온 합성법이다[10, 11]. 이 방법에서는 출발물질인 금속 alkoxide와 반응하는 것은 물뿐이기 때문에 다른 금속 이온이 불순물로서 함유될 가능성이 적어 고순도의 분말이 얻어지며, 낮은 소성 온도에서도 금속 산화물 분말을 제조할 수 있다. 특히 다성분계에서 원료 물질들의 분자 수준의 혼합이 가능하므로 균일한 조성의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다[12].

최근에 기공크기가 조절되며, 높은 비표면적을 가진 다공성 분말은 필터, 촉매, 촉매로 많이 이용되고 있다. Sol-Gel법은 금속 산화물 분말의 기공크기를 제어하는데 매우 효과적인 방법이다[13]. 이전의 연구에서 본 연구자들은 Sol-Gel법에 의해 YSZ 분말을 합성하였으며, 출발물질인 zirconium-n-butoxide의 가수분해 동안 첨가된 물량의 변화가 얻어진 분말의 기공특성에 미치는 영향을 살펴보았다[14]. 또한 많은 연구자들이 Sol-Gel법에 의해 YSZ 분말을 합성하였다고 보고하였지만, 합성과정 중 첨가된 yttria 양의 변화가 제조된 분말의 기공특성에 미치는 영향을 살펴볼지 못했다. 따라서 본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 yttria가 균일하게 첨가된 YSZ를 제조하였으며 이 과정 중 출발물질인 zirconium-n-butoxide의 가수분해 동안 첨가된 yttria 양의 변화가 얻어진 분말의 결정상 구조와 기공특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 분말 합성

본 실험에서는 출발물질로서 zirconium-n-butoxide(ZNB, Aldrich, 80%)와 yttrium nitrate hexahydrate(Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며,  $Y_2O_3$ 의 양이 각각 0, 1.5, 2.5, 4 mol%가 되도록 칭량하여(이하 0 YSZ, 1.5 YSZ, 2.5 YSZ, 4 YSZ 등으로 표기) 일정 물수의 1-butanol([1-butanol]/[ZNB] 몰비 10)에 첨가하였다. 위의 출발용액을 30°C에서 30분 동안 교반시킨 후, 첨가되는 증류수의 양을 ( $H_2O$ )/[ZNB]의 몰비 20) 고정하여 30°C에서 2시간 동안 가수분해 시켰다[14]. 위 과정에서 얻은 침전물을 filtering에 의해 여과액을 제거한 후, 100°C의 건조오븐에서 24h 동안 건조시키고, 막사사말로 분쇄하여 미분말을 제조하였다[14]. 건조된 분말은 5°C/min의 속도로 승온 시켰고, 일정 온도에서 1시간씩 유지시킴에 의해 하소되었으며, 이상의 실험 결과를 간략하게 Fig. 1로 나타내었다.

### 2-2. 특성 분석

생성된 분말의 하소온도 변화에 따른 결정상 변화를 보기 위해 X-선 회절분석기(D/Max-IIIc, Rigaku)를 사용하여  $CuK\alpha$ 를 타겟으로 회절각 20-70° 범위에서 3°/min의 속도로 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한 생성된 전구체 분말과 열처리 후의 입자의 형상과 크기, 크기분포를 알아보기 위하여 투과전자현미경(CM20, Philips)과 주사전자현미경(XL30SPEG, Philips)을 사용하여 분석하였다. 제조된 분말의 비표면적과 기공특성은 BET 질소흡착법을 이용해 Micromeritics사의 ASAP 2,400을 사용해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 결정상 구조

Fig. 2(a)-(d)는 분말합성시 출발물질인 zirconium n-butoxide(ZNB)에

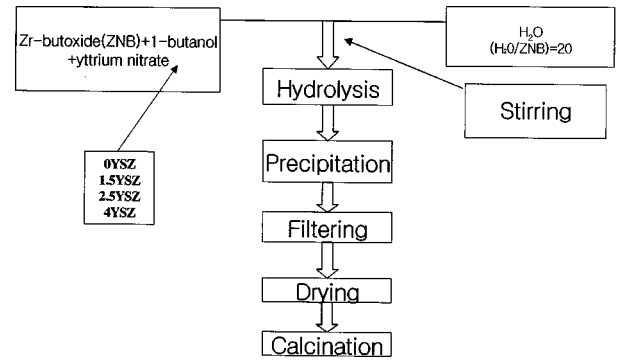


Fig. 1. Flow chart for preparation of YSZ powders by sol-gel method.

첨가되는 yttrium nitrate hexahydrate의 물수의 비를 변화시켜 제조한 분말들의 하소온도에 따른 결정상 변화를 나타낸 XRD분석 결과이다. 하소온도에 따른 결정상 변화는 첨가된 yttria의 양에 따라 큰 변화를 보였다. 즉, 100°C에서 건조된 분말들은 모두 비정질상을 나타내었으며, 400°C에서 열처리 시는 결정화가 일어나 입방정상(cubic)으로 전환되었다. 그러나 순수한 zirconia[Fig. 2(a)] 분말에서는 열처리 온도의 증가에 따라 입방정상은 800°C에서 정방정상(tetragonal)으로 전환되었으며 동시에 약한 단사정상(monoclinic)의 피크가 나타났으나, 열처리 온도의 증가에 따라 정방정상 피크의 강도는 크게 감소하여 1,200°C에서 완전히 사라진 반면 단사정상 피크의 강도는 증가하여, 1,200°C부터 1,400°C까지는 단사정상만이 존재하는 결정상 구조를 나타내었다. 이 그림에서 입방정상과 정방정상은 같은 위치(2θ)에서 나타나나 2θ=35°와 60° 부근의 피크가 각각 2개의 면으로 분리되어 나타나면 정방정상 구조를 갖고 있으며, 한 개의 면만 나타나면 입방정상 구조를 나타내므로 400°C에서 나타난 입방정상이 800°C에서 정방정상으로 전환되었음을 알 수 있다[15]. Fig. 2(b)는 1.5 YSZ 분말에 대한 XRD분석 결과로 입방정상은 1,000°C에서 정방정상으로 전환되었고, 동시에 단사정상이 나타났다. 그 후 하소온도의 증가에 따라 정방정상 피크의 강도는 감소한 반면 단사정상 피크의 강도는 증가하며, 1,000°C에서 1,400°C까지 정방정상과 단사정상이 공존하는 결정구조를 보여주었다. Fig. 2(c)-(d)는 각각 2.5 YSZ 및 4 YSZ 분말에 대한 XRD 분석 결과로 저온에서 형성되었던 입방정상이 1,000°C에서 정방정상으로 상전이가 일어나 1,400°C 열처리 시까지 정방정상의 단일상만이 존재함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 모든 분말의 경우 비정질상→입방정상→정방정상의 단계를 거쳐 결정화되었고, yttria가 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우 보다 넓은 온도 범위에서 입방정상이 나타났으며 또한 고온 영역인 1,200°C, 1,400°C에서 yttria가 첨가되지 않았거나(0 YSZ) 적게 첨가된 경우에는 (1.5 YSZ) 단사정상이 나타나나, yttria가 적당한 첨가된 경우에는 (2.5 YSZ, 4 YSZ) 정방정상이 나타남을 알 수 있다. 위의 결과는 yttria의 안정화 효과를 나타내는 것으로[16], Sol-Gel법에 의해 제조된 분말은 yttria의 첨가 여부에 관계없이 비정질상→입방정상→정방정상의 단계를 거쳐 결정화됨을 알 수 있으며, yttria가 전혀 첨가되지 않거나, 적게 첨가된 경우에는 고온의 열처리로 생성되었던 정방정상이 상온으로 냉각되면서 일부가 단사정상으로 전이되면서 1,000°C 이상의 고온에서 단사정상이 나타났다고 해석된다. 반면에 yttria의 첨가량이 적당한 경우에는 yttria의 안정화 효과에 의해 고온에서 나타났던 정방정상이 상온으로 냉각되어도 단사정상으로 상전이가 일어나지 않음을 알 수 있다[16].

### 3-2. 비표면적과 기공 특성

Table 1은 합성시에 yttria양을 변화시켜 제조한 후 800°C에서 열처리시킨 분말들의 비표면적 변화를 나타낸다. 전반적으로 yttria가 첨가된

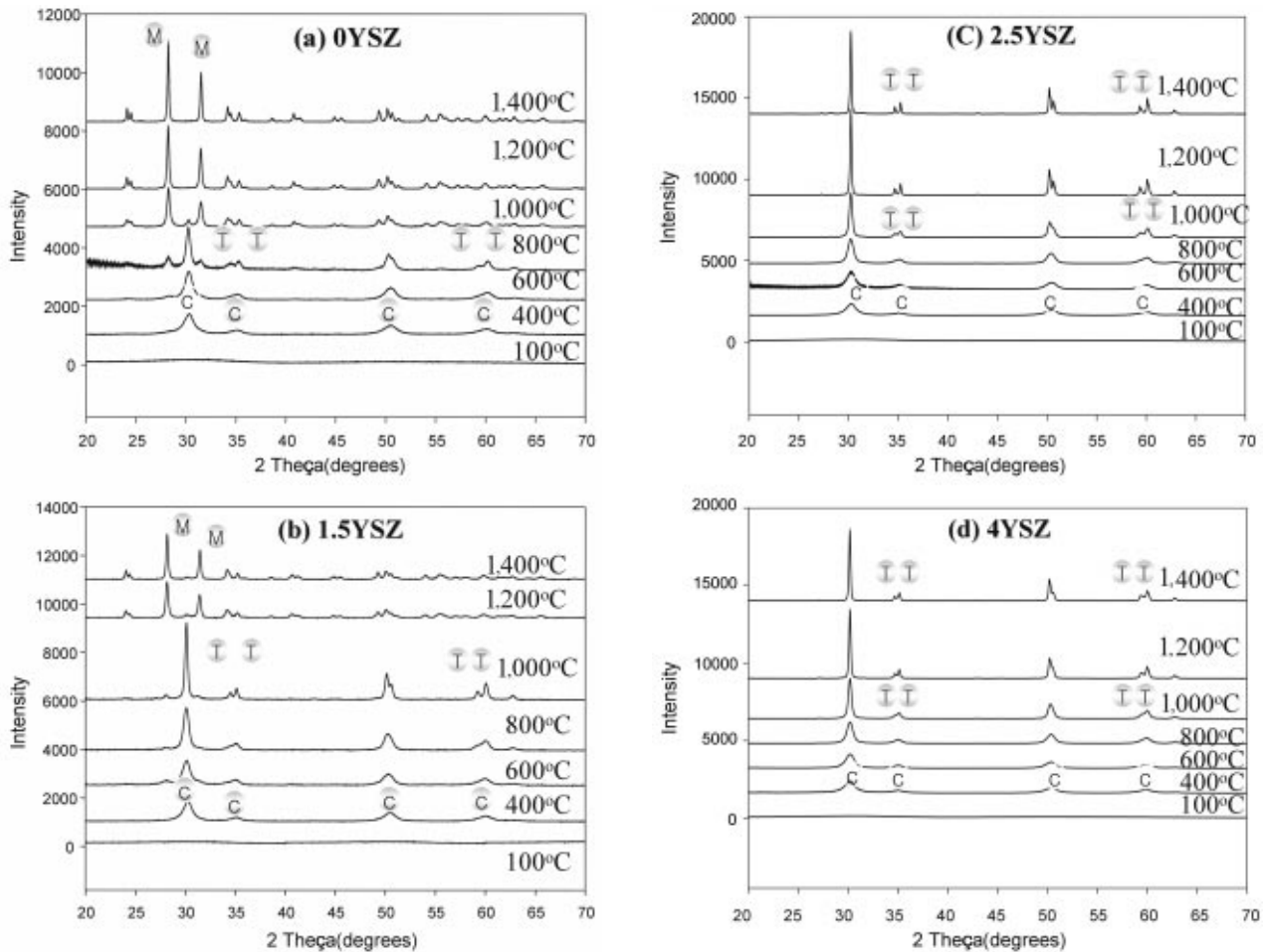


Fig. 2. XRD patterns of YSZ powders calcined at different temperatures. The powders were made with different amounts of yttria (a) 0YSZ, (b) 1.5 YSZ, (c) 2.5 YSZ and (d) 4 YSZ. The peaks marked as C, T and M represent the cubic, tetragonal and monoclinic phases, respectively.

경우가(1.5 YSZ, 2.5 YSZ, 4 YSZ) yttria가 첨가되지 않은 경우(0 YSZ) 보다는 분말의 비표면적 값이 큰 것을 알 수 있다. 특히 2.5 YSZ 조건으로 제조된 분말의 BET 비표면적은 가장 높은 값( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 보였고, 반면에 0YSZ 조건으로 제조된 분말은 가장 낮은 값( $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 나타냈다. 이는 뒤의 Fig. 4의 pore size distribution 결과에서 알 수 있듯이 yttria가 첨가된 경우는 큰 기공 부피를 갖는 mesopore의 기공이 발달한 반면, yttria가 첨가되지 않은 경우는 기공이 발달치 못하기 때문이다.

Fig. 3은  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 분말들의 질소 흡착/탈착 곡선을 나타내고 있다. Yttria가 첨가된 분말들은 (1.5 YSZ, 2.5 YSZ, 4 YSZ) 기체 압력을 높여가면서 얻은 흡착등온선과 기체 압력을 낮추어가면서 얻은 탈착등온선이 일치되지 않는 히스테레시스 현상을 보이는 제IV형 흡착등온선[17]을 보여 기공들이 mesopore( $20\text{-}500 \text{ \AA}$ )로 구성되어 있음을 예상할 수 있다. 반면에 yttria를 첨가하지 않은 (0 YSZ) 분말은 제III형 흡착등온선[17]을 보여 기체압력이 낮은 경우에는 흡착량이 매우 작으나 포화압력에 가까워지면서 흡착량이 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 각각 yttria양을 달리하여 제조된 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 분말들의 pore size distribution을 나타낸다. Yttria가 첨가되지 않은 경우에는 분말의 기공은 macropore(기공크기  $500 \text{ \AA}$  이상)가 주된 구성을 이루는 반면, yttria가 첨가된 경우에는 mesopore(기공크기  $20\text{-}500 \text{ \AA}$  이상)가 분말의 기공의 주를 이룸을 알 수 있어, Fig. 3의 예상과 잘 일치하고 있다. 또한 yttria의 첨가량이 많아질수록 기공의 평균 크기는 작아지는데, 이는 yttria의 첨가량이 많아질수록 분말 중의 결정 성장이 억제

Table 1. Specific surface areas of YSZ powders prepared with different amounts of yttria and calcined at  $800^\circ\text{C}$

Sample	Specific surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0 YSZ	13.5
1.5 YSZ	40.5
2.5 YSZ	50.0
4 YSZ	49.5

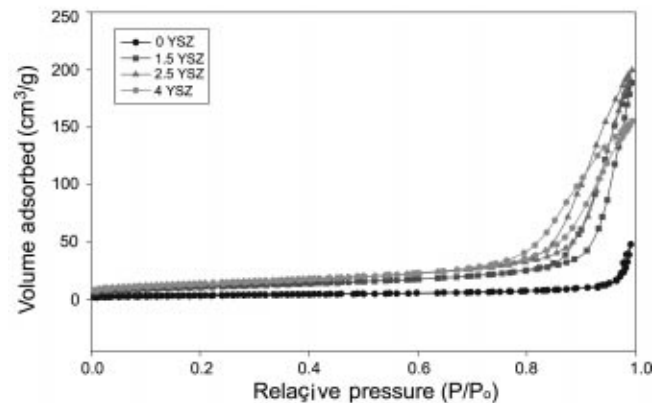


Fig. 3.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of YSZ powders prepared with different amounts of yttria and calcined at  $800^\circ\text{C}$ .

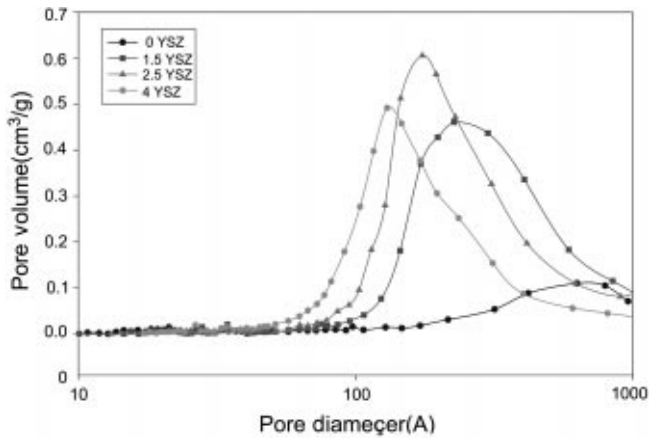


Fig. 4. Pore size distributions of YSZ powders prepared with different amounts of yttria and calcined at 800 °C.

되어 결정의 크기가 작아지기 때문이다[18]. 기공의 평균 크기는 분말 중의 결정의 크기와 직접적으로 비례하므로[19], yttria 첨가량이 많아질수록 평균 기공 크기가 작아지게 된다.

Fig. 5는 100 °C에서 건조된 1.5 YSZ 분말의 투과전자현미경 사진을 나타내고 있다. 분말들의 평균 크기가 2 nm로 고른 크기의 나노입자가 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, 분말 제조 과정 중 응집이 심하게 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 6(a)-(d)는 1.5 YSZ 분말을 다양한 온도에서(800 °C, 1,000 °C, 1,200 °C, 1,400 °C) 열처리하여 제조된 분말들의 SEM 사진을 보여준다. 하소온도가 높아질수록 결정이 성장하여, 800 °C에서 50 nm 정도의 결정 크기가 1,400 °C 열처리 시에는 500 nm 정도로 결정의 크기가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 7(a)-(d)는 yttria의 첨가량을 달리하여 제조된 후 1,400 °C에서 열



Fig. 5. TEM image of 1.5 YSZ powder dried at 100 °C.

처리된 분말들의 SEM 사진을 보여준다. Yttria가 첨가되지 않은 분말들은 대략 500 nm 크기의 큰 결정(grain)으로 구성되어 있음을 보여주는 반면, yttria양이 많이 첨가될수록 제조된 분말들은 결정의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이는 Lange[3]의 주장처럼 첨가된 yttria가 결정의 성장을 억제하기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Zirconium-n-butoxide(ZNB)와 yttrium nitrate를 출발원료로 하여 Sol-Gel법에 의해 YSZ 분말을 제조하였다. 이 합성과정 중 첨가된 yttria양을 달리하여 yttria양의 변화가 생성 분말의 특성에 미치는 영향에 관해

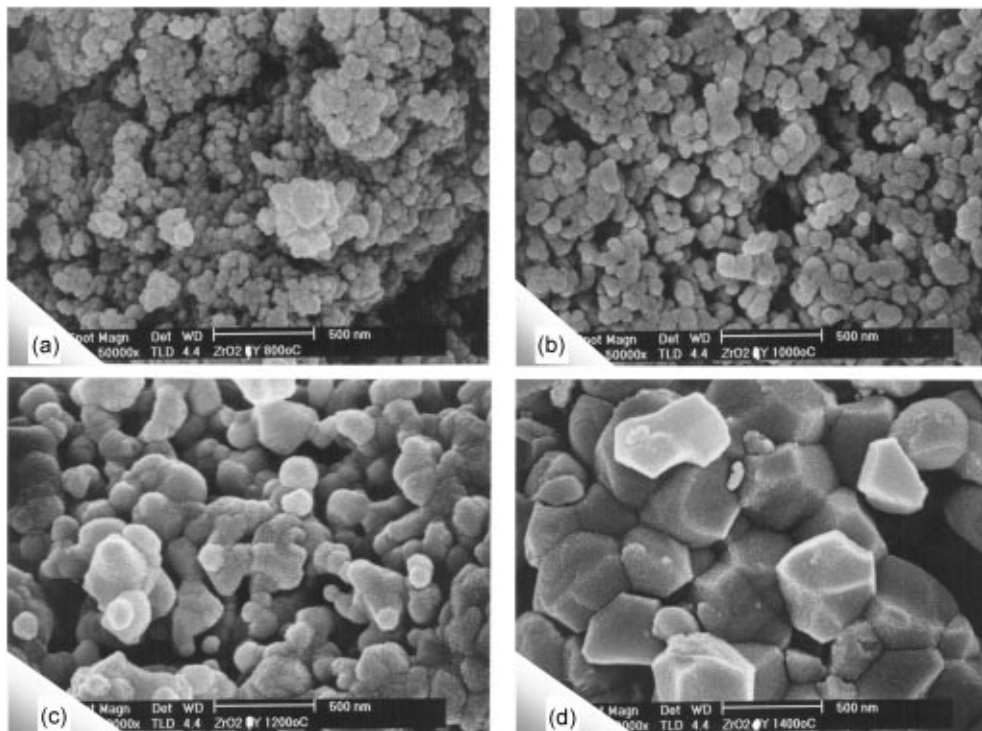


Fig. 6. SEM images of 1.5 YSZ powders calcined at different temperatures; (a) 800 °C, (b) 1,000 °C, (c) 1,200 °C and (d) 1,400 °C.

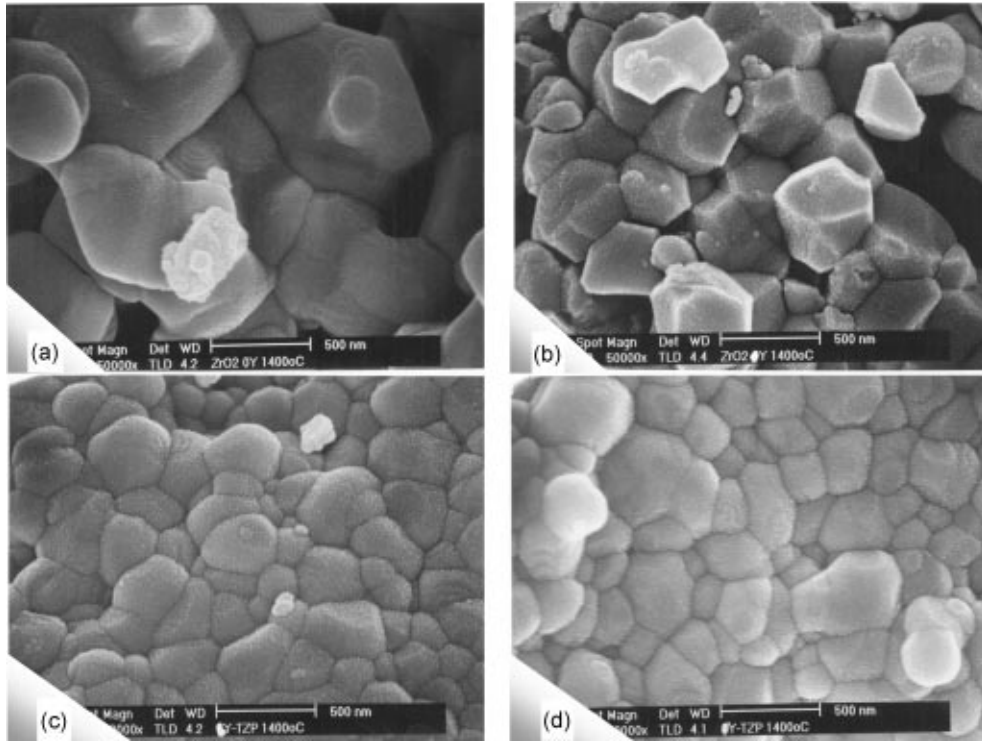


Fig. 7. SEM images of YSZ powders prepared with different amounts of yttria and calcined at 1,400 °C; (a) 0 YSZ, (b) 1.5 YSZ, (c) 2.5 YSZ, (d) 4 YSZ.

다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 하소온도 변화에 따른 분말의 결정상 변화는 첨가된 yttria양에 따라 많은 차이를 보였다. 즉, 모든 분말의 경우 비정질상→입방정상→정방정상의 단계를 거쳐 결정화가 일어나나, yttria가 전혀 첨가되지 않거나(0 YSZ), 적게 첨가된 경우에는(1.5 YSZ) 고온에서 형성되었던 정방정상이 상온으로 냉각되면서 단사정상으로 전이가 일어나 1,000 °C 이상의 고온으로 열처리된 분말에서는 단사정상을 발견할 수 있었다. 반면에 yttria가 적당량 첨가된 분말에서는(2.5 YSZ, 4 YSZ) 고온에서 형성되었던 정방정상이 상온으로 냉각되어도 단사정상으로 전이가 일어나지 않으므로 1,000 °C 이상의 고온에서는 정방정상만을 발견할 수 있었다.

(2) Yttria가 첨가된 분말들의 경우에는 800 °C로 열처리시 mesopore의 기공분포가 발달한 반면, yttria가 첨가되지 않은 분말의 경우에는 macropore가 주된 기공분포를 보였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초(과제번호 R01-2000-000-00097-0 (2002))지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Lange, F. F., "Transformation Toughening Part 1. Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234(1982).
2. Hebert, V., His, C., Guille, J., Vilminot, S. and Wen, T. L., "Preparation and Characterization of Precursors of  $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$  by Metal-Organic Compounds," *ibid.*, **26**, 5184-5188(1991).
3. Lange, F. F., "Transformation Toughening Part 3. Experimental Observations in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  System," *Ibid.*, **17**, 240-246(1982).
4. Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-568(1993).
5. Gupta, T. K., Lange, F. F. and Bechtold, J. H., "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470(1978).
6. Drummond, J. L., "In Vitro Aging of Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 675-676(1989).
7. Yamakawa, T., Ishizawa, N., Uematsu, K. and Mizutani, N., "Growth of Yttria Partially and Fully Stabilized Zirconia Crystals by Xenon Arc Image Floating Zone Method," *J. Cry. Growth*, **75**, 623-629(1986).
8. Mazdiyasi, K. S., Lynch, C. T. and Smith, J. S., "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 532-537(1967).
9. Ishizawa, H., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M., "Homogeneous  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$  Powder by Spray Pyrolysis Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1399-1404(1986).
10. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "Control of Phase and Pore Structure of Titania Powders Using HCl and  $NH_4OH$  Catalysts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(1), 92-98(2001).
11. Idem., "The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid Interface. Sci.*, **231**, 289-298(2000).
12. Idem., "Synthesis of Bimodally Porous Titania Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Mater. Res.*, **15**(11), 2322-2329 (2000).
13. Brinker, J. C. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press(1990).
14. Cheong, C. W., Park, S. H., Song, K. C., Lee, H. H., Oh, S. C., Dong, J. K., Cha, Y. Y. and Byun, T. G., "Phase Composition and Pore Structure

- of Sol-Gel Derived Zirconia Nanopowders," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 741-745(2002).
15. Vladimir, B., Irera, B. and Lilian, H., "Preparation of Spherical Yttria-Stabilized Zirconia Powders by Reactive-Spray Atomization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4), 982-990(1997).
16. Bansal, G. K. and Heuer, A. H., "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia," *ibid.*, **58**(5, 6), 235-238(1975).
17. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press(1982).
18. Gopalan, R., Chang, C. H. and Lin, Y. S., "Thermal Stability Improvement on Pore and Phase Structure of Sol-Gel Derived Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **30**, 3075-3081(1995).
19. Song, K. C. and Kim, J. H., "Synthesis of High Surface Area Tin Oxide Powders via Water-in-Oil Microemulsions," *Powder Tech.*, **107**, 268-272(2000).