Preparation of Nano-sized Zirconia Powders by the Impregnation Method

Cheong-Hwa Han and Soo-Jong Kim[†]

Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University, Wonju 220-712, Korea

(Received August 15, 2012; Revised September 20, September 30, 2012; Accepted October 2, 2012)

함침법에 의한 지르코니아 나노 분말의 합성

한정화 · 김수종[†]

한라대학교 신소재화학공학과

(2012년 8월 15일 접수 ; 2012년 9월 20일, 9월 30일 수정 ; 2012년 10월 2일 채택)

ABSTRACT

The nano-sized zirconia powders were synthesized in an impregnation method using pulp and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as an initial material. The synthesized powders were characterized by XRD and FE-SEM. The particle size of the powder was controlled by preparation conditions, such as drying temperature and time. As a result of the various drying and calcination conditions, 30~50 nm sized homogeneous zirconia particles were obtained at 800°C for 1 h. Crystallization and the rapid growth of particles were accelerated with increasing calcination temperature and time. Tetragonal phase generated below 800°C were transferred to monoclinic phase with increasing calcination temperature and time. Moreover, above 800°C, heat treatment time had very large influence on the particle growth, and the change of drying condition also had large influence on the growth of a crystal.

Key words : ZrO_2 , Nanocrystalline, Impregnation method

1. 서 론

지르코니아는 낮은 열전도도, 높은 강도 및 인성, 높은 전기저항성, 높은 녹는점 등의 우수한 열적 기계적 성질로 산업용 구조 세라믹스뿐만 아니라 촉매, 촉매담체, 고체 연료전지의 전해질 및 PZT, PLZT 등의 전기전자재료의 원료로 광범위하게 사용되고 있다.¹⁻⁶⁾ 매우 높은 용점(2700°C)을 갖는 지르코니아는 온도변화에 따라 상변이를 하는데, 상온에서는 단사정계로 존재하다가 1170°C에서 치밀한 정방정계로, 2370°C 이상에서는 입방정계로 상이 변한다. 냉각 시 고온상인 정방정계에서 저온상인 단사정계로 상이 변할 때 약 3-5%의 부피팽창을 하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 상온에서 불안정한 고온상의 지르코니아를 안정화하기 위한 방법으로 Y_2O_3 , MgO , CaO 등의 산화물을 첨가하거나 입자크기를 나노단위로 줄이는 연구가 활발히 진행되고 있다.

고순도의 지르코니아 나노입자를 얻기 위한 제조방법으로는 알콕사이드 가수분해법(hydrolysis),⁸⁻¹⁰⁾ 졸-겔법(sol-

gel),¹¹⁾ 수열합성법(hydrothermal),¹²⁻¹⁸⁾ 침전법(coprecipitation),¹⁹⁻²⁸⁾ 마이크로 에멀전법(microemulsion)²⁹⁻³⁴⁾ 등과 같은 다양한 액상 합성법들이 사용되고 있다. 그 중에서 금속 알콕사이드를 이용한 가수분해법이나 졸-겔법은 고순도의 구형 분말을 비교적 고농도에서 얻을 수 있으나 반응조건이 까다롭고 원료임이 고가여서 실제 응용에 많은 제약이 있는 반면, 제조공정 및 반응조건이 단순해 경제적인 침전법은 생성된 분말들의 응집이 심해 균일한 조성의 분말 제조가 어려운 단점을 갖고 있다. 이를 보완하기 위해 최근 금속염 수용액과 가수분해용 암모니아 용액을 각각 계면활성제를 사용하여 oil속에 나노미터 크기의 에멀전을 만들어 혼합함으로써 나노 입자를 제조하는 역 마이크로 에멀전법과 같은 합성법이 활발히 연구되고 있다.^{31,32)} 여러 가지 다양한 마이크로 에멀전법으로 제조하면 고순도의 균일한 ZrO_2 나노입자를 얻을 수 있으나, 입자표면에 존재하는 계면활성제와 미반응물을 세정하는 과정이 필수적이라 반응과정이 다소 복잡한 단점이 있다. 이에 비해 수열합성법은 결정화 온도가 열처리 공정에 비해 현저히 낮고 고압 조건에서 결정화가 진행되므로 입자 간의 응집이 억제되어 균일한 입도를 갖는 고순도의 나노입자를 얻을 수 있으나, 반응속도가 느리고, 반응용기의 부피가 제한적이라 대량생산에 부적합하다. 지금까지 언급한 액

[†]Corresponding author : Soo-Jong Kim
E-mail : sjkim@halla.ac.kr
Tel : +82-33-760-1237 Fax : +82-33-760-1290

상합성법 외에도 최근 펄프를 이용한 함침법으로 산화물 형광체를 합성한 사례가 다수 보고되었다.³⁵⁻³⁹⁾

함침법은 금속염 또는 금속염 수화물을 펄프와 같은 고분자 전구체에 함침시켜 하소한 후 소성하여 산화물 초미세입자를 생성시키는 방법으로 비교적 단순한 공정으로 균일한 입도분포를 갖는 구상의 나노입자 합성에 적합한 것으로 알려져 있다. 함침법에 사용된 펄프는 고분자 전구체로 1 μm 이하 크기의 마이크로피브릴이나 미셀 구조를 가지고 있어 입자의 형태가 이 구조에 의존하므로 출발 원료용액이 이 미세구조 내에 균일하게 함침되고, 건조와 열처리 과정을 거치면 균일한 입도분포를 갖는 나노크기의 분말제조가 가능하다. 또한 셀룰로오스가 주성분인 펄프는 열처리과정에서 비교적 낮은 온도(약 480°C)에서 완전히 열분해 되므로 저온에서 경제적으로 제조할 수 있으며, 전구체의 종류 및 열처리조건을 달리 함으로써 입자 크기를 쉽게 제어할 수 있고, 공침 조작 등에서 사용하는 강알칼리성 유기용매를 사용하지 않는 장점이 있다.³⁷⁾

본 연구에서는 결정성이 뛰어나며 균일한 입도분포를 갖는 지르코니아 나노입자를 얻기 위해 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 출발원료로 선택하여 펄프를 이용한 함침법으로 제조하였다. 먼저 하소온도 및 시간을 조절하여 ZrO_2 나노입자 합성의 최적조건을 찾았고, 합성과정에서 함침된 펄프의 건조조건을 변화시켜 최종 입자형성에 미치는 영향을 파악하였다. 이를 통해 보다 균일한 입도분포를 갖는 구상의 나노입자를 얻을 수 있었다.

2. 실험방법

지르코니아 나노분말을 함침법으로 합성하기 위해 출발물질로 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C.P. Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 함침법에 의해 제조되는 ZrO_2 나노입자의 개략적인 공정도와 과정 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 예비 실험을 통해 얻은 용해도를 바탕으로 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 60 g을 증류수 90 ml에 용해시킨 후, 이 용액을 1시간 동안 magnetic stirrer로 교반시켰다. 전구체 매트릭스로 사용될 펄프 60 g을 작은 조각으로 자른 후, 용액에 함침시켰다. 함침된 펄프를 건조온도 및 시간을 달리하여 건조시킨 후, 600~1100°C에서 1~3시간 하소하였다. 합성 과정에서 입자형성에 미치는 영향을 확인하기 위해 건조 온도와 시간을 상온(20°C)에서 24시간 이상, 60°C에서 12시간 및 80°C에서 6시간으로 변화시켰고, 하소온도와 시간을 달리하여 합성하였다. 전기로 가동 시작온도는 실온에서 출발하여 6시간에 원하는 하소온도에 도달하도록 설정하였다.

하소 처리된 시료를 분쇄하여 최종적인 분말 형태의 지르코니아 입자를 얻을 수 있었고, 다음의 분석방법을 통

해 합성된 시료의 특성을 조사하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku diffraction사의 DMAX-2200V/PC High power X-ray Diffractometer로 X-선 회절 패턴을 조사하였다. 이때 Ni 필터를 장착한 Cu-K α 를 사용하여 10~80°의 회절각(2 θ) 범위에서 스캔속도 5°/min, 가속전압 40 kV, 가속전류 30 mA로 측정하였다. 분말의 입자크기, 형태 및 분포상태를 측정하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, model JSM-6700F, JEOL Co.)을 사용하여 관찰하였다. 이때 보다 정확한 입자크기 및 입도분포의 비교 분석을 위해 모든 시료의 배율을 각각 10,000배, 30,000배, 50,000배 및 100,000배로 변화시켜 측정하였고, 제시된 FE-SEM 사진은 모두 배율 100,000배(스케일 바 - 100 nm)로 통일하였다.

3. 결과 및 고찰

함침법에 의해 제조된 ZrO_2 입자의 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 열처리 온도범위는 600~1100°C로 하고 하소시간은 모두 1시간으로 고정하였다. 600°C에서 이미 ZrO_2 입자의 결정상이 형성되기 시작하여 하소온도의 증가에 따라 결정화

Fig. 1. Preparation procedures of ZrO_2 nano powders by the impregnation method.

Fig. 2. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method at various calcination temperatures(dried at 80°C for 6 h, respectively).

가 진행되는 것을 볼 수 있는데, 800°C 이하의 낮은 온도에서는 결정성이 떨어질 뿐만 아니라 저온상인 단사정상 외에도 정방정상이 동시에 생성되는 현상을 보인다. 낮은 하소온도에서 형성된 정방정상은 온도증가에 따라 점차 단사정상으로 변해다가 900°C 이상에서는 모두 단사정상으로 변해 단일 상을 이루는 것을 확인할 수 있다. 합성 온도가 낮은 경우에는 정방정상 지르코니아가 얻어진 반면 합성온도가 높아질수록 단사정상이 생성되는 것처럼 합성온도에 따라 상이 변화하는 것은 입자크기에 따른 표면에너지의 변화로 설명될 수 있다. 정방정상 입자의 표면에너지가 단사정상 입자의 표면에너지보다 적기 때문에 낮은 온도에서 합성해 입자가 작을수록 정방정상이 단사정상보다 안정하게 된다.^{12,14)}

Fig. 3은 하소시간을 1시간으로 고정하고 열처리 온도를 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 로 변화시켰을 때 합성된 ZrO_2 입자의 형태를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 2의 XRD 패턴에 나타난 것처럼 600°C 의 낮은 온도에서 이미 미세한 입자가 형성되기 시작하지만 입자의 크기($10\sim 20\text{ nm}$)가 작고 불규칙해 균일하지 못한 것을 볼 수 있다. 선명하지는 않지만 생성된 입자는 대부분 구형을 띠고 있다. 하소온도가 700°C 로 올라가면 미세한 입자 사이로 입자의 성장($30\sim 50\text{ nm}$)이 생기기 시작하는데 역시 구형에 가까운 형태를 보이고 있다. 800°C 에서 하소한 경우 입자의 형태와 크기에는 큰 변화가 없으나 보다 넓은 범위에서 결정화가 진행되어 균일한 입도분포를 보이기 시작하다가 900°C 이상에서는 급격한 입자의 성장이 이루어지면서 광범위하게 입자의 응집현상($\geq 100\text{ nm}$)이 생기는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 균일한 입도분포를 갖는 단일상의 지르코니아 나노입자를 얻기 위해 입자의 응집현상이 시작되기 전인 800°C 이하에서 열처리 시간이나 건조온도 등의 합성조건을 변화시켜보았다.

Fig. 3. FE-SEM images of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method at various calcination temperatures(dried at 80°C for 6 h, respectively), (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C , and (f) 1100°C .

동일한 하소온도에서 열처리 시간의 변화가 지르코니아 입자의 형태나 결정화에 미치는 영향을 파악하기 위해 X-선 회절패턴을 조사하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 하소온도를 650°C (Fig. 4)와 800°C (Fig. 5)로 고정하고 열처리 시간을 각각 1시간에서 3시간으로 증가시킨 결과, 650°C 에서 하소한 경우 열처리시간이 길어져도 결정성에는 큰 변화가 없고 모두 저온상인 단사정상 외에 정방정상이 공존하는 것이 확인되었다. 이처럼 낮은 하소온도에서는 결정화가 제한적으로 이루어져 열처리시간이 길어져도 정방정상의 상변화에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. 특히 예상과는 달리, 650°C 에서 2시간 하소했을 때 정방정상의 주 피크가 일시적으로 높아지는 것을 볼 수 있는데(Fig. 4(b)), 그 영향으로 낮은 온도에서도 구형의 입자($20\sim 30\text{ nm}$)가 비교적 균일하게 분포된 것을 Fig. 6(b)의 FE-SEM 사진에서 확인할 수 있다.

650°C 에서 하소했을 때와 달리 상대적으로 높은 온도인 800°C 에서 하소한 경우에는 열처리시간의 증가에 따라 결정화도가 현저히 증가하면서 입자의 성장이 촉진되어 정방정상이 거의 단사정상으로 전이되는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). 하소온도 뿐만 아니라 하소시간의 증가가 입자의 성장을 촉진하고 상전이에 영향을 미치는 것은 앞에서 이미 언급한 것처럼 정방정상보다 상대적으로 표면

Fig. 4. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 650°C for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h (dried at 20°C for 24 h, respectively).

Fig. 5. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 800°C for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h (dried at 20°C for 24 h, respectively).

Fig. 6. FE-SEM images of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 650°C for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h (dried at 20°C for 24 h, respectively).

Fig. 7. FE-SEM images of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 800°C for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h (dried at 20°C for 24 h, respectively).

에너지가 큰 단사정상이 입자크기의 증가에 따라 안정하게 되는 것으로 설명할 수 있다.^{12,14)} 이런 현상은 Fig. 7의 FE-SEM 결과에서 보다 분명하게 확인할 수 있는데 1시간 열처리했을 때 20~30 nm 크기로 생성되기 시작한 입자가 하소시간의 증가에 따라 급격히 성장해 ~100 nm 정도를 나타냈다. 이런 급격한 입자성장상과 응집현상은 900°C 이상에서 1시간 열처리한 입자들(Fig. 3(d)~(f))에서도 볼 수 있었는데, 일정 하소온도 이상에서는 열처리시간이 입자 성장에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 ZrO_2 나노입자 합성의 최적조건을 찾기 위

해 하소온도 및 시간 외에 합성과정에서 함침된 펄프의 건조조건을 변화시켜 최종 입자형성에 미치는 영향을 파악하였다. 일반적으로 함침된 펄프를 하소하기 전에 건조 과정을 거치는데, 건조시간을 줄이고 함침효과를 높이기 위해 먼저 지르코늄염 포화용액을 만들어 펄프에 함침시킨다. 이때 건조시키는 방법으로는 상온에서 장시간 자연 건조하거나 100°C 내외의 고온에서 단시간에 건조시킨다. 졸-겔법과 같은 습식 합성에서는 습윤겔의 건조온도가 입자형성에 영향을 미치는 것으로 보고되었는데, 낮은 온도(80°C)에서 장시간 건조하면 가역반응에 의해 충

Fig. 8. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 800°C for 1h in various drying conditions, (a) $20^\circ\text{C}/24\text{h}$, (b) $60^\circ\text{C}/12\text{h}$ and (c) $80^\circ\text{C}/6\text{h}$.

분한 입자의 성장이 이루어지는 반면, 100°C 이상의 고온에서 건조하면 급격한 반응으로 입자가 작고 균일하지 못한 것으로 알려져 있다.⁴⁰⁾

이에 따라 본 실험에서는 $20\sim 30\text{ nm}$ 크기의 균일한 입자가 형성되기 시작하는 800°C , 1시간으로 하소조건을 고정하고, 건조조건을 상온(20°C)에서 24시간 이상, 60°C 에서 12시간 및 80°C 에서 6시간으로 변화시켜 지르코니아 나노입자를 제조하였다. Fig. 8의 X-선 회절분석 결과에 의하면, 동일한 하소조건에서도 건조과정에 따라 결정화도에도 미세한 차이를 보인다. 이와 동시에 낮은 온도에서 장시간 건조했을 때 보이던 정방정상의 주 피크가 건조온도를 높일수록 감소하다가 80°C 에서 6시간 건조했을 때(Fig. 8) 완전히 사라져 단사정상의 단일 상을 나타냈다. 900°C 이상에서 열처리한 XRD 패턴(Fig. 2(d)~(f))과 비교해보면 결정화도는 다소 떨어지나 완벽한 단일 상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 하소온도 및 시간외에도 건조조건 변화가 입자의 성장을 촉진하고 상전이에 영향을 미치는 것은 앞에서 이미 언급한 것과 같이 표면에너지

의 차이에 따른 것으로 설명할 수 있다.^{12,14)} 이런 현상은 Fig. 9의 FE-SEM 사진에서 보다 분명하게 볼 수 있는데 상온에서 장시간 건조한 경우에는 $20\sim 30\text{ nm}$ 크기로 생성되기 시작한 입자가 건조온도의 증가에 따라 성장하기 시작해 80°C 에서 6시간 건조했을 때(Fig. 9(c)) 구형의 균일한 입자분포($30\sim 50\text{ nm}$)를 나타낸다. 함침된 펄프의 건조과정에서 생기는 미세구조 변화의 메커니즘에 대한 연구가 보고되지 않아 정확한 이유는 알 수 없으나, 100°C 이하의 온도범위에서는 상대적으로 높은 온도에서 단시간 건조시키면 전구체 폴리머 매트릭스에 흡착된 수분이 완전히 제거되면서 중량감소와 함께 지르코늄 염이 섬유질에 강하게 흡착되면서 하소과정에서 반응이 촉진되는 것으로 생각된다.³⁷⁾ 따라서 지르코니아 나노입자 제조 시, 건조조건 변화가 결정의 성장에 큰 영향을 미치는 것으로 보이나, 보다 구체적인 건조과정에서의 메커니즘을 파악하기 위해서는 앞으로 많은 후속 연구가 필요하다.

이상의 결과에서 보듯이, 함침법에 의한 지르코니아 나노입자 합성 시 하소온도 및 시간뿐만 아니라 건조방법의 변화나 합성 방법 등의 다양한 조건이 입자크기 및 형태, 결정 성장에 미치는 영향을 복합적으로 고려해야 한다.

4. 결 론

액상에서 분체를 제조하는 방법인 침전법 중 펄프를 이용한 함침법으로 지르코니아 나노입자를 여러 조건에서 합성하였다. 출발물질로 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 열처리온도 및 시간을 조절하여 ZrO_2 나노입자 합성의 최적조건을 찾았다. 또한 합성과정에서 함침된 펄프의 건조조건을 변화시켜 최종 입자형성에 미치는 영향을 파악하였다.

건조방법을 달리하여 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 1~3시간 열처리한 결과, 하소온도 및 시간의 증가에 따라 결정화가 촉진되고 입자의 급격한 성장이 보였으며, 800°C 이하에서 일부 생성된 정방정상이 모두 단사정상으로 전이되는 것이 관찰되었다. 또한, 일정 하소온도 이상에서는 열처리시간이 입자 성장에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9. FE-SEM images of ZrO_2 powders prepared by the impregnation method calcined at 800°C for 1h in various drying conditions. Drying (a) at 20°C for 24 h, (b) at 60°C for 12 h, and (c) at 80°C for 6 h.

마지막으로 지르코니아 나노입자 제조 시, 건조조건의 변화가 결정의 성장에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었고, 80°C에서 6시간 건조하고 800°C에서 1시간 하소 한 경우 균일한 입도분포를 갖는 30~50 nm 크기의 지르코니아 입자를 얻을 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 2012년도 한라대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Shukla and S. Seal, "Mechanisms of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation in Zirconia," *Int. Mater. Rev.*, **50** [1] 45-64 (2005).
2. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
3. G. K. Chuah, "An Investigation into the Preparation of High Surface Area Zirconia," *Catalysis Today*, **49** 131-39 (1999).
4. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, and K. S. Chan, "The Influence of Preparation Conditions on the Surface Area of Zirconia," *Appl. Catalysis A*, **145** 267-84 (1996).
5. J. D. Kim, S. Hana, S. Kawagoe, K. Sasaki, and T. Hata, "Preparation of Perovskite, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin-films on YSZ(111)/Si(111) Substrates by Post-deposition Annealing," *Thin Solid Films*, **385** 293-97 (2001).
6. M. Laurent, U. Schreiner, P. A. Langjahr, A. E. Glazounov, and M. J. Hoffman, "Microstructural and Electrical Characterization of La-doped PZT Ceramics Prepared by a Precursor Route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1495-98 (2001).
7. B. L. Kirsch, and S. H. Tolbert, "Stabilization of Isolated Hydrous Amorphous and Tetragonal Zirconia Nanoparticles Through the Formation of a Passivating Alumina Shell," *Adv. Funct. Mater.*, **13** [4] 281-88 (2003).
8. J. Rhee, and D. S. Jo, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Powder by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [2] 167-75 (1991).
9. B. Fegley, Jr. P. White, and H. K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO_2 and Y-Doped ZrO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [8] 1115-20 (1985).
10. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid and Interface Sci.*, **26** 62-69 (1968).
11. H. Kumazawa, T. Inoue, and E. Sada, "Synthesis of Fine Spherical Zirconia Particles by Controlled Hydrolysis of Zirconium Alkoxide in the High Temperature Range Above 50," *Chem. Eng. J.*, **55** 93-96 (1994).
12. H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo, and K. H. Hwang, "Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 308-14 (2002).
13. W. Pyda, K. Haberko, and M. M. Bucko, "Hydrothermal Crystallization of Zirconia and Zirconia Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2422-29 (1991).
14. H. Nishizawa, N. Yamasaki, and K. Matsuoka, "Crystallization and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [7] 343-46 (1982).
15. G. Dell'Agli and G. Mascolo, "Hydrothermal Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Solid Solutions at Low Temperature," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 139-45 (2000).
16. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO_2 Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [12] C-181 (1981).
17. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Powder Under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] 11-14 (1983).
18. K. H. Lee, B. H. Le, D. Masaki, A. Kiyosi, W. H. Kang, and H. S. Park, "Hydrothermal Precipitation of PZT Powder (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24** [4] 397-403 (1987).
19. H. Yoon, M. Y. Shin, and J. J. Ahn, "Properties of Yttria Partially Stabilized Zirconia Nano-Powders Prepared by Coprecipitation Method (*in Korean*)," *J. Miner. Soc. Kor.*, **19** [2] 81-8 (2006).
20. J. T. Kim, G. G. Hong, and H. L. Lee, "Properties of the Powders of the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Prepared by Precipitation Method (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [2] 117-24 (1988).
21. M. Déchamps, B. Djurić, and S. Pickering, "Structure of Zirconia Prepared by Homogeneous Precipitation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [11] 2873-80 (1995).
22. K. Matsui, H. Suzuki, and M. Ohagi, "Raman Spectroscopic Studies on the Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Fine Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [1] 146-52 (1995).
23. F. Haase, and F. Sauer, "The Surface Structure of Sulfated Zirconia: Periodic ab Initio Study of Sulfuric Acid Adsorbed on $\text{ZrO}_2(101)$ and $\text{ZrO}_2(001)$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **120** 13503-12 (1998).
24. K. Y. Oh, "Properties of Yttria Stabilized Zirconia-Alumina Powders Prepared by Coprecipitation Method (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [11] 1113-20 (1997).
25. D. G. Bang, J. S. Yoon, and H. S. Lee, "Synthesis and Characteristics for $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System Powders by Correcipitation Method: The Properties and Sinterabilities of $\text{ZrO}_2\text{-8m/oY}_2\text{O}_3$ (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 242-48 (1989).
26. J. S. Yoon, D. I. Lee, Y. J. Oh, and H. S. Lee, "A Synthesis and Characteristics for Zirconia Powders by Coprecipitation Method: III. The Properties and Sinterabilities of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [5] 655-60 (1989).
27. J. S. Yoon, and H. S. Lee, "A Synthesis and Characteristics for Zirconia Powders by Coprecipitation Method: II. The Properties and Sinterabilities of $\text{ZrO}_2\text{-3m/oY}_2\text{O}_3$ (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [4] 532-38 (1989).
28. G. G. Hong, and H. L. Lee, "Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15/oZrO}_2\text{(+3m/oY}_2\text{O}_3)$ Powder Prepared by Co-Precipitation Method (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 210-20 (1989).
29. N. Chandra, D. K. Singh, M. Sharma, R. K. Upadhyay, S. S. Amritphale, and S. K. Sanghi, "Synthesis and Characterization of Nano-sized Zirconia Powder Synthesized by Sin-

- gle Emulsion-assisted Diredet Precipitation," *J. Colloid and Interface Sci.*, **342** 327-32 (2010).
30. C. Y. Tai, B. Y. Hsiao, and H. Y. Chiu, "Preparation of Silazane Grafted Yttria-stabilized Zirconia Nanocrystals via water/CTAB/hexanol Reverse Microemulsion," *Mater. Lett.*, **61** 834-36 (2007).
 31. C. Y. Tai, M. H. Lee, and Y. C. Wu, "Control of Zirconia Particle Size by Using Two-emulsion Precipitation Technique," *Chem. Eng. Sci.*, **56** 2389-98 (2001).
 32. C. Y. Tai, and B. Y. Hsiao, "Characterization of Zirconia Powder Synthesized via Reverse Microemulsion Precipitation," *Chem. Eng. Commun.*, **192** 1525-40 (2005).
 33. J. Feng, J. Wang, S. C. Ng, C. H. Chew, and L. M. Gan, "Ultrafine Zirconia Powders Via Microemulsion Processing Route," *Nanostruct. Mater.*, **8** [4] 499-505 (1997).
 34. G. R. Duan, X. J. Yang, G. H. Huang, L. D. Lu, and X. Wang, "Water/span80/Triton X-100/n-hexyl Alcohol/n-octane Microemulsion System and the Study of Its Application for Preparing Nanosized Zirconia," *Mater. Lett.*, **60** 1582-87 (2006).
 35. S. B. Jun, D. K. Lee, S. J. Kim, T. Masaki, and C. H. Han, "Preparation and Luminescence Properties of PDP Green Phosphors using Polymer Matrix Technique," *Electr. Electron. Mater.*, **8** [3] 121-24 (2007).
 36. S. Y. Han, D. K. Lee, S. J. Kim, C. H. Han, and T. Masaki, "Preparation of PDP Red Phosphors by Impregnation Method and their Luminescence Properties," *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **9** [2] 57-61 (2008).
 37. S. J. Kim, and H. S. Kwon, "Synthesis and Photo Luminescent Characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} Phosphor using Polymer Matrix (in Korean)," *J. Kor. Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20** [8] 671-79 (2007).
 38. W. J. Park, M. K. Jung, J. W. Moon, T. Masaki, S. J. Im, and D. H. Yoon, "Enhanced Luminescent of $\text{Y}(\text{P,V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nano Phosphors in Porous Cellulose Fibers by Facile Liquid Phase Precursor Synthesis," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9** 4371-75 (2009).
 39. C. H. Han, and S. J. Kim, "Preparation and Luminescence Properties of $\text{Y}(\text{P,V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor using Impregnation Method (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [6] 565-70 (2011).
 40. B. Y. Sung, C. H. Han, and H. D. Park, "Effect of pH and Drying Temperature on Luminescent Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn,Al}$ Green Phosphors by Sol-Gel Technique (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [5] 333-37 (2005).