

수열법에 의한 저온 결정형 지르코니아 나노 분말의 제조

노희진 · 이종국[†] · 서동석* · 황규홍**

조선대학교 금속 · 재료공학부, B.K 21, 핵심분야 지능재료 개발 및 산업화 사업단

*서울대학교 재료공학부, **경상대학교 재료공학부

(2002년 1월 18일 접수; 2002년 3월 14일 승인)

Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature

Hee-Jin Noh, Jong-Kook Lee[†], Dong-Seok Seo* and Kyu-Hong Hwang**

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Chosun University, B.K 21, Development of Intelligent Materials & Its Application, Gwang-ju 501-759, Korea

*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received January 18, 2002; Accepted March 14, 2002)

초 록

ZrOCl₂ · 8H₂O 수용액과 NH₄OH 수용액을 반응시켜 얻은 지르코니아 수화물을 반응조건으로 100~250°C, 1~48시간과 1, 5 M NaOH 수용액에서 수열합성하여 결정형 나노크기의 지르코니아 분말을 제조하였다. 수열합성 온도가 낮을 경우 구형의 정방정상 나노입자가 합성되었으며, 합성온도가 증가하면서 입자크기의 증가 및 입자모양도 막대상으로 변하면서 결정상도 단사정상을 나타내었다. NaOH 용액의 몰 농도가 증가함에 따라 합성된 입자의 폭과 길이가 크며 장단축비는 감소하였다. 반면에 NaOH 용액의 농도가 낮을 경우 입자 길이가 폭에 비해 상대적으로 크고, 이에 따라 장단축비가 큰 막대상 입자가 합성되었다.

ABSTRACT

The nanocrystalline zirconia powder was synthesized from the zirconium hydroxide precipitate by hydrothermal process with the reaction temperature range 100~250°C, reaction time 1~48 hours and additive concentration 1, 5 M NaOH solutions. The lower hydrothermal treatment temperature, the finer spherical tetragonal zirconia was synthesized. The fraction of monoclinic phase zirconia with rod shape increased with increasing the hydrothermal treatment temperature. As the concentration of the NaOH solution increases, the synthesized particle in breadth and length increased; breadth and length ratio decreased. In the case of the low concentration of NaOH solution, however, the particle length became relatively larger than its breadth resulting in the rod-shaped particles with bigger aspect ratio.

Key words : ZrO₂, Nanocrystalline, Rod shape, NaOH solution, Hydrothermal treatment

1. 서 론

지르코니아는 열전도도가 낮고 강도, 인성이 높으며 내식성이 우수하여 단열재, 내화물과 같은 고온재료와 각종 산업용 구조세라믹스에 사용 될 뿐 아니라 광섬유 연결부품인 ferrule과 sleeve, 그리고 내산 · 내염기성을 이용한 membrane, filter, 촉매담체 등으로 사용되고 있다.^{1,2)} 또한 이온 전도성을 이용한 고체 연료전지의 전해질³⁾ 및 전극재료와 압전 및 유전재료인 PZT,⁴⁾ PLZT⁵⁾ 및 ZST⁶⁾ 등의 전기전자재료의 원료로 이용되고 있다.

고순도의 균질한 미립 지르코니아 분말을 얻기 위한 제조

방법에는 알콕사이드 가수분해법,^{7,8)} 석유증발법,⁹⁾ 졸-겔법,¹⁰⁾ 수열합성법,¹¹⁻¹⁶⁾ 침전법^{17,18)} 등이 사용되는데, 출발 원료로 금속알콕사이드를 사용하는 졸-겔법은 반응 및 생성물의 특성 제어와 반응물간의 반응성 차이에 의해 복합분말 제조가 어렵고 원료염이 고가인 단점을 가지고 있으며, 침전법은 제조 공정 및 반응조건이 간단하지만 염기성 물질을 중화제로 첨가하여 분말을 제조할 경우 국부적인 pH 상승으로 인한 강한 응집에 의해 형상과 크기가 불균일한 분말이 형성되고 추후 결정화 공정을 거쳐야 한다는 단점이 있다. 균일침전법은 저온에서 가열 시 염기를 천천히 분해시켜 응집을 제어하는 장점을 가지고 있으나, 제어된 분말을 얻기 위해서는 저농도의 염용액을 사용해야하며 침전제의 균일한 분해를 위하여 장시간 동안 분해반응이 요구되고 금속이온의 침

[†]Corresponding author : jklee@mail.chosun.ac.kr

전거동의 차이에 의해 복합분말을 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

이에 비하여 수열합성법은 반응속도가 다소 느리고 반응 용기의 부피가 제한적이어서 대량생산에는 다소 부적합 하지만 결정화 온도가 열처리 공정에 비해 현저히 낮으며 고압조건에서 결정화가 진행되기 때문에 분말 입자간의 강한 응집을 억제할 수 있고 하소와 분쇄과정을 거치지 않기 때문에 생성물의 순도를 보장할 수 있다. 또한 수열법에 의하여 제조된 분말은 반응조건에 의한 제어가 가능하여 균일한 입자 모양과 입도 분포를 갖는 미세한 분말을 직접 얻을 수 있으며, 성형 및 소결 특성이 우수하여 나노분말의 합성에 적합한 방법으로 연구되고 있다.

본 실험에서는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 원료로 하고 NH_4OH 를 침전제로 하여 비정질 지르코니아 수화물을 우선 제조한 다음, 수열합성법에 의해 첨가제인 NaOH 용액의 농도와 반응 온도 및 시간 등의 공정변수에 따른 입자크기 및 형상을 관찰하였고, 아울러 처리 조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (C.P. Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 증류수에 녹여 0.1 M 수용액을 만든 후, 이 용액을 교반되고 있는 5 M NH_4OH 수용액에 정량펌프(peristaltic pump)를 이용하여 1ml/min씩 적하시켜 비정질인 지르코늄 수화물을 얻었고, 침전물에 남아있는 Cl^- 이온과 NH_4^+ 이온을 제거하기 위하여 세척과 원심분리를 반복하였다. Cl^- 이온과 NH_4^+ 이온의 완전한 제거는 $AgNO_3$ 용액과 Nessler's reagent 용액을 사용하여 확인하였다.

비정질 분말의 결정화와 지르코니아 결정의 형상과 크기를 제어하기 위하여 autoclave 내에서 수열합성을 하였으며, 공정변수로는 첨가제인 NaOH의 농도, 반응 온도, 반응 시간 등을 변화시켰다. 수열 합성 후 얻어진 분말은 pH 7 이하가 될 때까지 세척 및 원심분리를 반복하였다.

합성된 입자크기와 형상 등의 미세구조 변화를 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM 2000FX2)으로 관찰하였고, 분말 결정상의 변화는 X-선 회절(XRD, Rigaku Co., RIX-2000)을 이용해 상 분석을 행하였으며, 단사정 ZrO_2 의 분율은 다음 식¹⁹⁾을 사용하여 계산하였다.

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m}$$

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_t(111) + I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}$$

V_m : 단사정 ZrO_2 의 분율

$I_m(111)$: 단사정 ZrO_2 의 (111)면의 회절 강도

$I_m(11\bar{1})$: 단사정 ZrO_2 의 (11 $\bar{1}$)면의 회절 강도

$I_t(111)$: 정방정 ZrO_2 의 (111)면의 회절 강도

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 온도에 따른 ZrO_2 미세구조의 변화

Fig. 1에는 5 M NaOH 용액을 첨가제로 하여 24시간 수열합성하여 얻은 지르코니아 분말의 형태를 합성 온도별로 나타내었다. 100°C에서 합성한 분말의 경우(Fig. 1(a))에는 수열합성 전과 거의 동일한 형상을 갖는 비정질 입자들이 관찰되었으나, 150°C에서 합성한 분말(Fig. 1(b))은 약 15

Table 1. Particle Size and Aspect Ratio as Functions of Reaction Conditions

Concentration NaOH (M)	Reaction Temperature (°C)	Reaction Time (h)	Particle Size (nm)		L/B ratio
			Breadth	Length	
5	100	24	amorphous		
5	150	24	15	15	~1
5	200	1	10	10	~1
5	200	4	10	10	~1
5	200	24	100~200	300	1~3
5	200	48	200~400	600	1.5~3
5	250	24	300	800~1000	2.6~3.3
1	150	24	20~30	20~30	~1
1	200	1	15	15	~1
1	200	4	15	15	~1
1	200	4	70	100~150	1.5~2
1	200	24	80	200~500	2.5~6
1	200	48	100	400~600	4~6
1	250	24	80	200~500	2.5~6

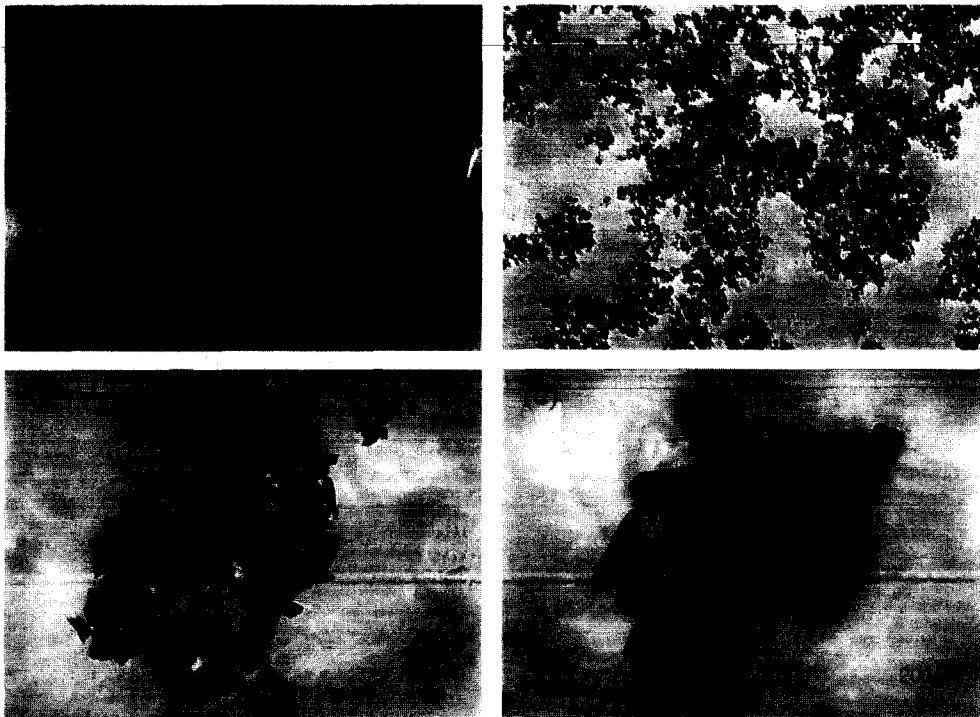


Fig. 1. TEM micrographs of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 5 M NaOH solution for 24 h at (a) $100^\circ C$, (b) $150^\circ C$, (c) $200^\circ C$ and (d) $250^\circ C$.

nm의 크기를 갖는 구형 입자들로 이루어져 있었다. Fig. 1(c)는 $200^\circ C$ 에서 수열합성한 경우로서 폭이 $100\sim 200$ nm이고 길이가 $200\sim 300$ nm의 불규칙적인 형상의 막대상이 존재하였고, $250^\circ C$ 에서 합성한 경우(Fig. 1(d))에서는 폭이 300 nm이고, 길이가 $0.8\sim 1\ \mu m$ 의 규칙적인 형상을 갖는 막대상이 관찰되었다. 전체적으로 수열합성 온도가 증가함에 따라 구형입자로부터 막대상 입자로 형상이 변화하면서 입자크기 또한 증가하였는데, 이는 수열합성 반응 동안 입자가 성장하면서 안정상인 단사정상으로 상전이가 일어나고, 아울러 단사정상의 결정면에 따른 이방성 표면에너지의 차이 때문에 가장 적은 전체 표면에너지(total surface energy)를 갖는 막대상으로 입자모양이 변화된 것으로 판단된다.

비정질 지르코니아 수화물을 5 M NaOH 용액에 침적시킨 후 $100^\circ C$ 부터 $250^\circ C$ 까지의 온도로 24 시간 수열합성하여 얻어진 지르코니아 분말의 상변화를 Fig. 2에 나타내었다. $100^\circ C$ 에서 합성한 분말(Fig. 2(a))은 거의 비정질상을 나타냈으나, $150^\circ C$ 이상에서는 결정형 지르코니아 분말을 나타내었다. 수열합성온도가 낮은 경우에는 정방정상 지르코니아 분말이 얻어진 반면에 합성온도가 높을수록 단사정상 지르코니아 분말이 합성되었다. 이와 같이 합성온도에 따라 상이 변화하는 것은 입자의 크기에 따른 표면에너지의 차이로 설명될 수 있는데, 정방정상 입자의 표면에너지가 단사정상 입자의 표면에너지 보다 적기 때문에 입자가 작을수록 정방정상이 단사정상 보다 안정하게 된다.^{12,20-23)}

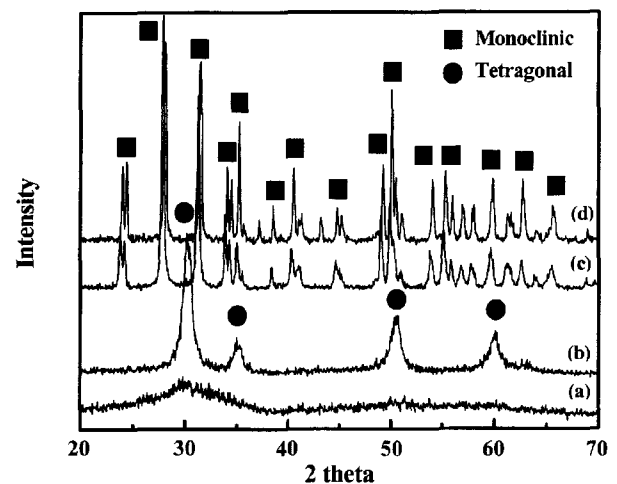


Fig. 2. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 5 M NaOH solution for 24 h at (a) $100^\circ C$, (b) $150^\circ C$, (c) $200^\circ C$ and (d) $250^\circ C$.

Fig. 1과 2를 비교하여 고찰해 보면 수열합성온도가 낮을 경우 입자크기가 작은 구형의 정방정상이 합성되고, 반면에 합성온도가 높은 경우에는 입자크기가 비교적 큰 단사정상의 막대형 입자가 합성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 지르코니아 수화물을 1 M NaOH 수용액에 $150^\circ C$, $200^\circ C$, $250^\circ C$ 의 온도로 24 시간 수열합성한 지르코니아 분말의 형상을 나타내었다. $150^\circ C$ 에서 합성한 경우

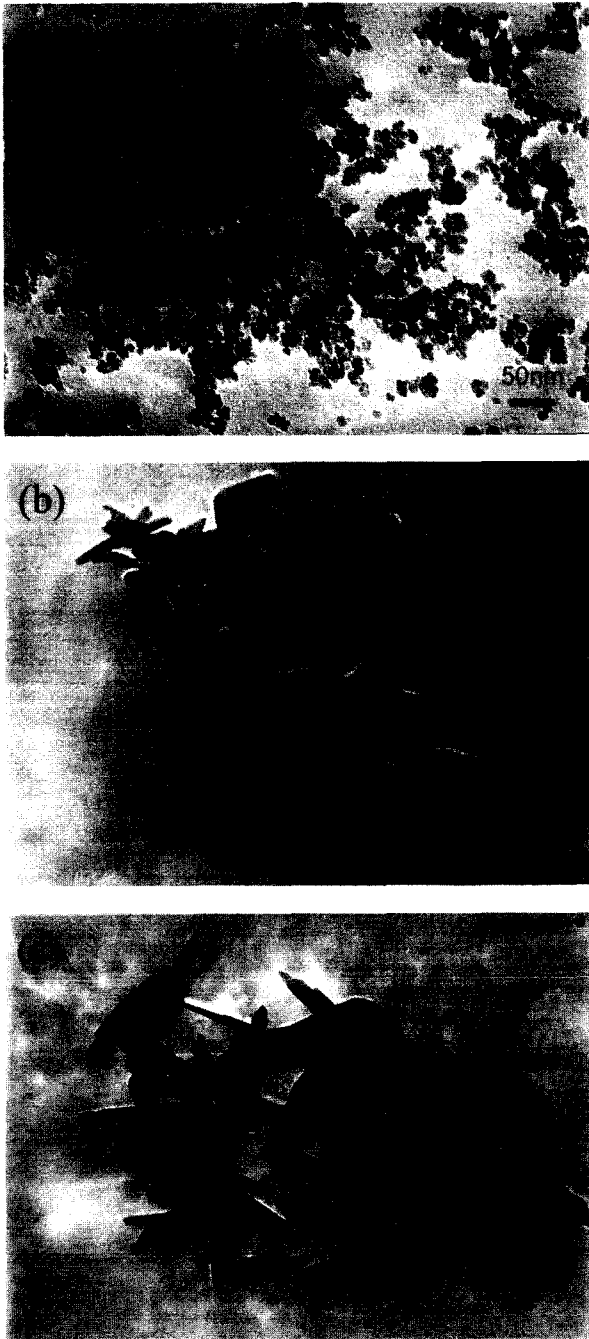


Fig. 3. TEM micrographs of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 1 M NaOH solution for 24 h at (a) 150°C, (b) 200°C and (c) 250°C.

(Fig. 3(a)), 약 20~30 nm의 구형 입자가 존재하였고, 200°C에서 수열합성한 경우(Fig. 3(b)) 폭이 약 50 nm이고, 길이가 약 200~400 nm의 가는 막대상의 입자가 관찰되었다. 250°C에서 수열합성한 경우(Fig. 3(c))에서는 폭이 약 80 nm이고 길이가 200~500 nm의 막대상으로, 200°C에서 합성하여 얻어진 분말의 입자형상과 비슷하였다.

Fig. 1과 3을 비교해 보면 첨가한 NaOH 용액의 농도에

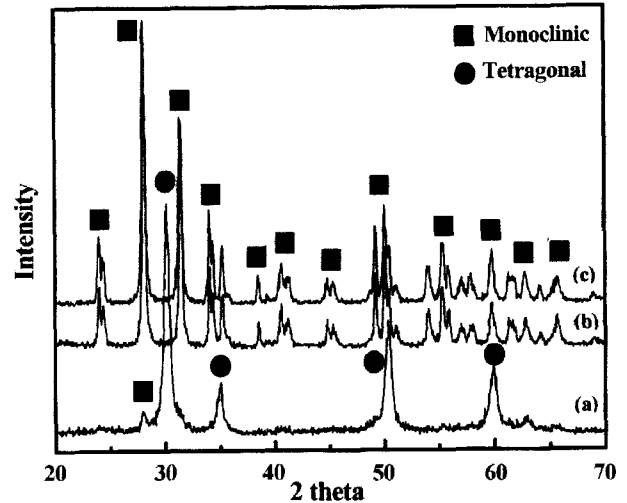


Fig. 4. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 1 M NaOH solution for 24 h at (a) 150°C, (b) 200°C and (c) 250°C.

따라 입자 모양이 변화하였는데, 낮은 NaOH 농도에서 합성한 경우(Fig. 3)에는 폭이 좁으면서 상대적으로 길이가 긴 막대상 입자가 합성된 반면에, NaOH 용액의 농도가 높은 경우(Fig. 1)에는 합성된 지르코니아의 입자의 폭과 길이가 상대적으로 크고, 장단축비가 작은 형태의 입자를 얻을 수 있었다.

1 M NaOH 용액에서 온도별로 24 시간 수열합성한 분말의 상변화를 Fig. 4에 나타내었다. 5 M NaOH 용액에서 합성한 지르코니아 입자와 마찬가지로 반응 온도가 증가할수록 결정상이 정방정상에서 단사정상으로 전이하였다. 150°C에서 24시간 수열합성한 분말(Fig. 4(a))은 대부분 입자가 정방정상을 나타내었고, 아주 작은 분율의 입자만이 단사정상을 나타내었다. 200°C와 250°C에서 합성한 분말의 경우(Fig. 4(b), (c)), 5 M NaOH 수용액에서 합성한 분말과 마찬가지로 모두 단사정상을 나타내었다.

3.2. 반응 시간에 따른 ZrO_2 미세구조의 변화

Fig. 5에는 지르코니아 수화물을 5 M NaOH 용액 내에서 200°C로 1, 4, 48시간 각각 수열합성하여 얻은 지르코니아 나노 분말의 형상을 나타내었다. 1, 4시간 수열합성한 경우(Fig. 5(a), (b))에는 반응시간에 상관없이 약 10 nm의 구형 입자들만 존재하였으나 24시간 수열합성할 경우, Fig. 1(c)와 같이 불규칙 형상의 막대상이 형성되었으며, 반응시간이 48시간으로 증가하면서(Fig. 5(c)) 폭이 200~400 nm이고 길이가 600 nm인 막대상의 분말이 합성되었다. 이와 같이, 수열합성 초기에는 우선 미립의 구형입자가 합성되고 반응시간이 증가함에 따라 입자가 성장하는 것은 상대적으로 작은 입자가 용액에 용해되어 큰 입자 표면에 석출하여 성장하는 Ostwald ripening때문인 것으로 판단된다.

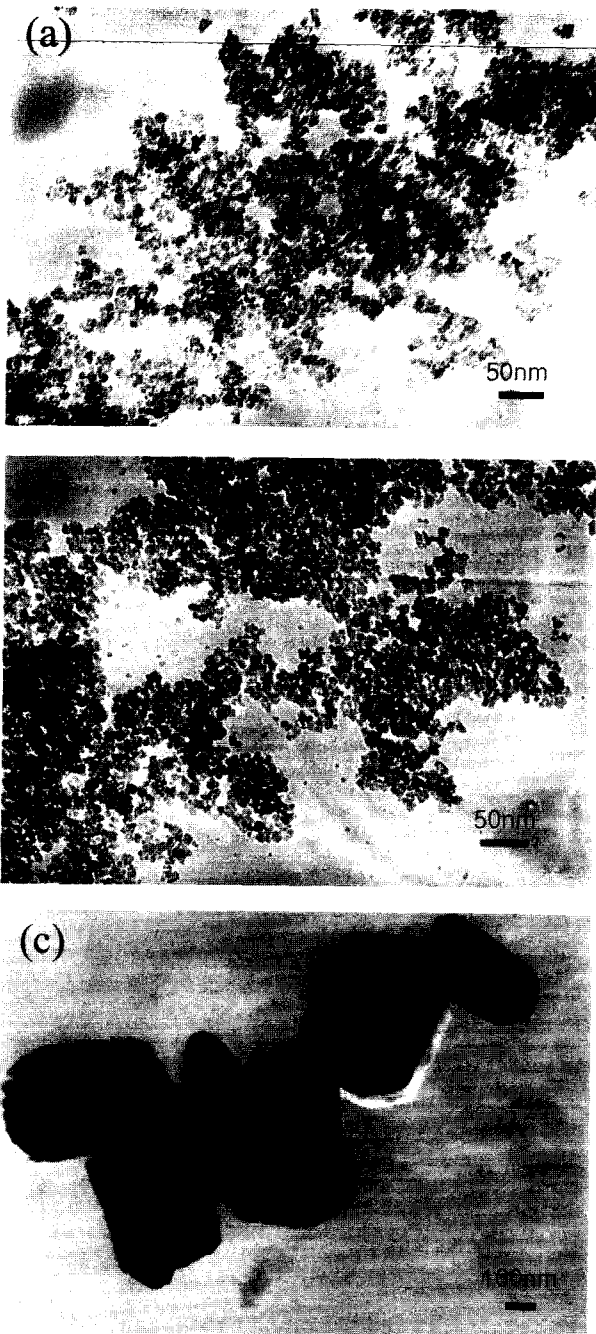


Fig. 5. TEM micrographs of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 5 M NaOH solution at $200^\circ C$ for (a) 1 h, (b) 4 h and (c) 48 h.

Fig. 6에는 5 M NaOH 수용액 내에서 $200^\circ C$ 로 합성한 분말의 상변화를 합성시간에 따라 나타내었다. 1시간 및 4시간 동안 수열합성한 분말(Fig. 6(a), (b))은 결정상이 정방정상을 나타낸 반면에, 24시간 및 48시간 합성한 경우, Fig. 2(c), Fig. 6(c)에 나타난 것처럼 단사정상이 존재하였다. 전체적으로 입자형상이 구형인 미립 지르코니아 분말은 정방정상을 나타내었으며, 반면에 막대상인 경우에는 단사

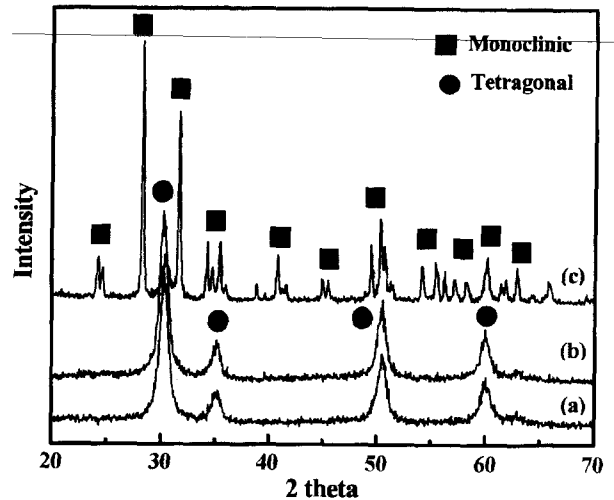


Fig. 6. XRD patterns of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal treatment in 5 M NaOH solution at $200^\circ C$ for (a) 1 h, (b) 4 h and (c) 48 h.

정상 지르코니아를 나타내었다.

Fig. 7은 침전물을 1 M NaOH 수용액에 $200^\circ C$ 의 온도에서 시간별로 합성한 분말의 형상을 나타내었다. 1시간 동안 수열합성한 분말(Fig. 7(a))은 약 15 nm의 구형 입자로 존재하였으나, 4시간 동안 합성한 분말(Fig. 7(b))은 폭이 약 70 nm, 길이가 100~150 nm인 막대상과 약 15 nm의 구형 입자가 동시에 존재하였다. 24시간 동안 합성한 분말의 경우(Fig. 7(c)), 폭이 50 nm이고 길이가 200~400 nm의 막대상의 입자가 관찰되었고, 48시간 동안 합성한 분말의 경우(Fig. 7(c)), 폭이 100 nm 이하이고 길이가 400~600 nm의 길쭉한 막대상의 입자가 관찰되었다. 동일한 시간별로 합성한 분말에 있어서 5 M NaOH 용액으로 수열합성한 분말보다 1 M NaOH 용액으로 합성한 분말의 경우에서 가늘면서 장단축비가 큰 단사정상 입자가 얻어졌다.¹²⁾

Fig. 8은 1 M NaOH 수용액에서 $200^\circ C$ 로 시간별로 합성한 분말의 상을 나타내었다. 1시간 합성한 분말의 경우(Fig. 8(a)), 정방정상만을 나타낸 반면에, 4시간 합성한 분말의 경우(Fig. 8(b)), 정방정상과 단사정상이 같이 존재하였는데 단사정상의 비율은 70%였다. 24시간 및 48시간 합성한 분말의 경우(Fig. 4(c), Fig. 8(c))에는 단사정상만이 존재하였다.

결론적으로, 1 M NaOH 용액에서 합성한 경우보다 5 M NaOH의 용액에서 합성한 분말에서 정방정상이 더 많이 존재하는 것은 1 M NaOH 용액에서 우선적으로 생성된 정방정상의 입자크기 및 결정화가 낮아 용액으로의 재용해가 보다 쉽게 일어나고 이로 인하여 단사정상으로의 전이가 보다 용이하게 진행되기 때문이며, 따라서 1 M NaOH 용액 하에서 단사정상의 전체 표면에너지를 줄이는 막대상으로의 입자모양 변화가 더 빠르게 진행됨으로써 5 M 수용액으로 합

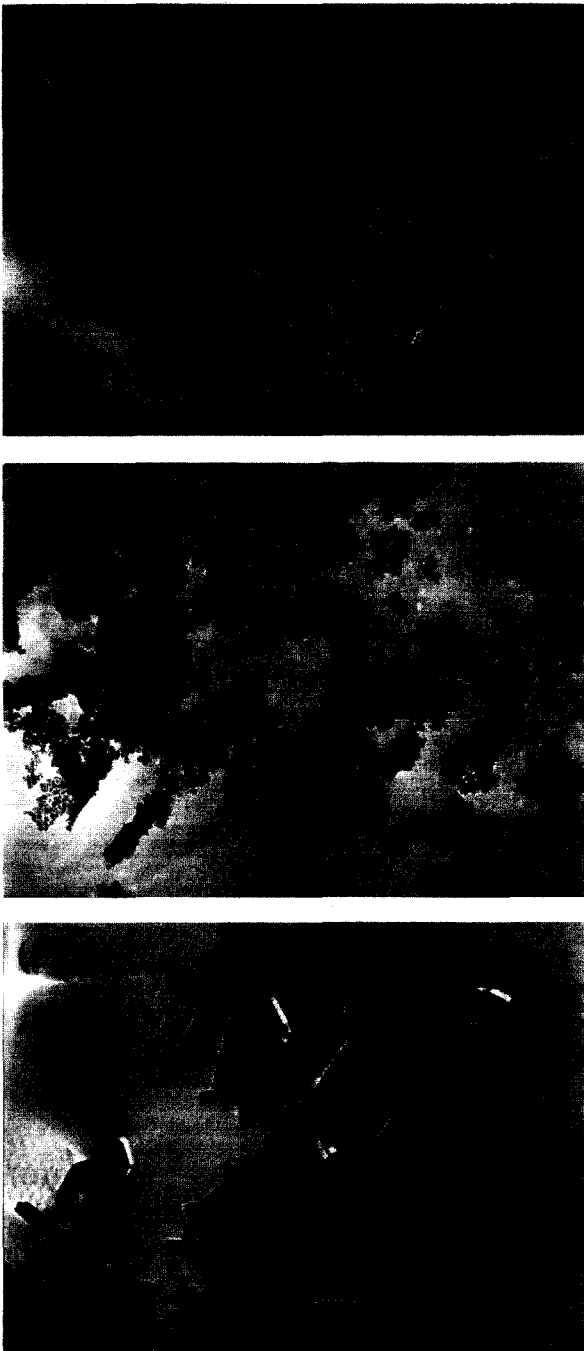


Fig. 7. TEM micrographs of ZrO₂ powders prepared by hydrothermal treatment in 1 M NaOH solution at 200°C for (a) 1 h, (b) 4 h and (c) 48 h.

성한 분말보다 가늘면서 장단축비가 큰 단사정상의 입자가 형성되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

0.1 M ZrOCl₂ · 8H₂O 수용액과 5 M NH₄OH 수용액을

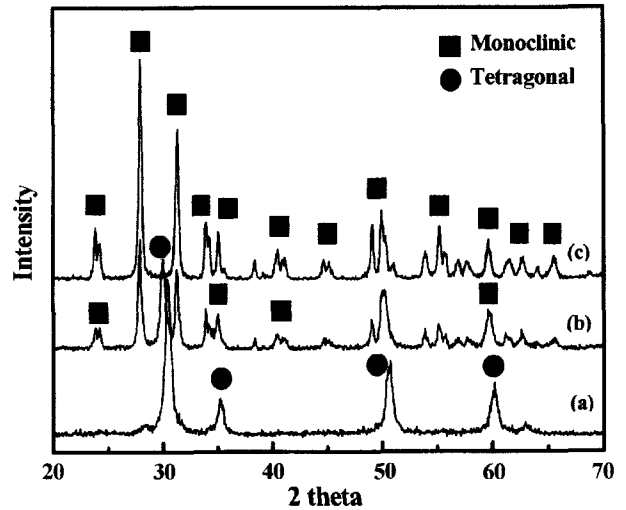


Fig. 8. XRD patterns of ZrO₂ powders prepared by hydrothermal treatment in 1 M NaOH solution at 200°C for (a) 1 h, (b) 4 h and (c) 48 h.

반응시켜 얻은 지르코니아 수화물을 수열합성하여 결정형 나노크기의 지르코니아 분말을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수열합성 온도가 낮을 경우 구형의 정방정상 나노입자가 합성되었으며, 합성온도가 증가하면서 입자크기의 증가 및 입자모양도 막대상으로 변하면서 결정상도 단사정상을 나타내었다. 첨가제로 사용된 NaOH 용액의 농도가 높은 경우에는 합성된 입자의 폭과 길이가 크며 장단축비는 약 3 이하로 낮은 반면에 NaOH 용액의 농도가 낮을 경우 입자 길이가 폭에 비해 상대적으로 크고, 이에 따라 장단축비가 최대 8인 긴 막대상 입자가 합성되었다. 수열반응 시간이 증가함에 따라 합성된 입자의 크기가 증가하였으며, 반응시간이 짧은 경우 구형의 정방정상 입자가 합성된 반면에 반응시간이 증가하면서 막대상의 단사정상 지르코니아 입자가 합성되었다. 입자형상과 결정상이 전환되는 것은 NaOH의 농도에 의존하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(R01-2000-00231) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. K. Chuah, "An Investigation into the Preparation of High Surface Area Zirconia," *Catalysis Today*, **49** 131-39 (1999).
2. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheng and K. S. Chan, "The Influence of Preparation Conditions on the Surface Area of Zirconia," *Applied Catalysis A*, **145** 267-84 (1996).
3. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**

- [3] 563-88 (1993).
4. J. D. Kim, S. Hana, S. Kawagoe, K. Sasaki and T. Hata, "Preparation of Perovskite, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin-films on YSZ (111)/Si(111) Substrates by Post-deposition Annealing," *Thin Solid Films*, **385** 293-97 (2001).
 5. M. Laurent, U. Schreiner, P. A. Langjahr, A. E. Glazounov and M. J. Hoffmann, "Microstructural and Electrical Characterization of La-doped PZT Ceramics Prepared by a Precursor Route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1495-98 (2001).
 6. H. L. Lee, J. T. Kim and G. G. Hong, "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 Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [2] 117-24 (1988).
 7. 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).
 8. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, "Controlled Growth of Mono-disperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid and Interface Sci.*, **26** 62-9 (1968).
 9. S. H. Hyun and J. G. Paik, "Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composite Powders by the Use of Emulsions: II Emulsion-hot Kerosene Drying Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [3] 284-92 (1988).
 10. H. Kumazawa, T. Inoue and E. Sada, "Synthesis of Fine Spherical Zirconium Particles by Controlled Hydrolysis of Zirconium Alkoxide in High Temperature Range above 50°C ," *Chem. Eng. J.*, **55** 93-6 (1991).
 11. W. Pyda, K. Haberko and M. M. Bucko, "Hydrothermal Crystallization of Zirconia and Zirconia Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2622-29 (1991).
 12. H. Nishizawa, N. Yamasaki and K. Matsuoka, "Crystallization and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Condition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [7] 343-46 (1982).
 13. G. Dell'Agli and G. Mascolo, "Hydrothermal Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Solid Solution at Low Temperature," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 139-45 (2000).
 14. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO_2 Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, C-181 (1981).
 15. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Powder Under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] 11-4 (1983).
 16. K. H. Lee, B. H. Lee, D. Masaki, A. Kiyosi, W. H. Kang and H. S. Park, "Hydrothermal Precipitation of PZT Powder(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24** [4] 397-403 (1987).
 17. M. Dechamps, B. Djuricic and S. Pickering, "Structure of Zirconia Prepared by Homogeneous Precipitation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [11] 2873-70 (1995).
 18. 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).
 19. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-tetragonal ZrO_2 System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** 119-21 (1984).
 20. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69** [4] 1238-43 (1965).
 21. R. C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in ZrO_2 Microcrystals," *J. Phys. Chem.*, **82** [2] 218-24 (1978).
 22. T. Mitshuhashi, M. Ichiara and V. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [2] 97-101 (1974).
 23. B. Xia, L. Duan and Y. Xie, " ZrO_2 Nanopowders Prepared by Low-temperature Vapor-phase Hydrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1077-80 (2000).