

공침법에 의해 제조된 TiO_2-SnO_2 미분말의 결정구조

이종흔 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 15일 접수)

Crystal Structure of TiO_2-SnO_2 Fine Powders Prepared by Coprecipitation

Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received June 15, 1993)

요 약

$TiCl_4$ 와 $SnCl_4$ 의 혼합 수용액으로부터 공침법으로 TiO_2-SnO_2 계 미분말을 합성하고 이를 180~700°C에서 열처리하여 결정구조의 변화를 관찰했다. 공침법으로 제조된 TiO_2-SnO_2 미분말은 180~700°C에서 하소된 경우에도 anatase의 구조는 나타나지 않았으며, TiO_2 와 SnO_2 가 고용된 rutile 구조를 나타내었다. 이는 Sn-수산화물의 침전층이 먼저 생기고, 그 위에 Sn-수산화물과 일치(coherent)하는 구조를 가지는 Ti-수산화물층이 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)되기 때문으로 판단된다.

ABSTRACT

TiO_2-SnO_2 fine powders prepared by coprecipitation from $TiCl_4-SnCl_4$ aqueous solution, and their crystal structures were studied. All the TiO_2-SnO_2 fine powders calcined at 180~700°C showed the complete solid solution between TiO_2 (rutile structure) and SnO_2 (rutile structure). This crystal structure of TiO_2-SnO_2 powders is thought to be originated mainly from the heterogeneous nucleation of Ti-hydroxide on the Sn-hydroxide with coherent structure.

1. 서 론

산소센서와¹⁾ 반도체형 가스센서로^{2~4)} 각각 사용될 수 있는 TiO_2 와 SnO_2 의 혼합체(TiO_2+SnO_2) 또는 고용체($(Ti, Sn)O_2$)는 습도 센서, 진공 물질 등으로 사용될 수 있다^{5~7)}. 그리고 이 TiO_2-SnO_2 계는 약 1400°C 이하의 온도에서 스피노달 분해(spinodal decomposition)를 일으킨다고 보고되고 있다^{8~10)}. 그러므로 이들 고용체의 미분말을 저온에서 합성하는 것은 습도센서의 개발 뿐만 아니라 에너지의 절약과 스피노달 분해의 연구에 있어 큰 도움을 줄 것으로 기대된다.

Croft와 Fuller 등은 $TiCl_4$ 와 $SnCl_4$ 의 혼합 수용액에 진한 NH_4OH 를 가해 TiO_2-SnO_2 계 미분말을 공침법으로 합성한 바 있다¹¹⁾. 그들은 XRD 결과로부터 합성된 분말이 TiO_2 (rutile 구조)와 SnO_2 (rutile 구조) 사이의 고용체의 구조를 가지고, 이들 분말의 구조는 500°C에서

부터 1250°C까지 상분리가 일어나지 않을 만큼 안정하다고 보고했다. 그들은 합성된 미분말이 저온에서부터 rutile형 고용체의 구조를 가지는 이유가 침전이 gel형 수화물이어서 미세단위의 혼합이 가능하기 때문이라고 설명했다. 그러나 이는 TiO_2 의 저온 구조인 anatase상이 나타나지 않는 원인의 효과적인 설명이 될 수 없다.

TiO_2 는 anatase, brookite, rutile 등의 동질다상을 가지고 있으며 약 400~1000°C에서 저온상인 anatase에서 고온상인 rutile로의 전이가 일어난다고 보고되고 있다^{12,13)}. SnO_2 는 rutile 구조만을 가진다. 그러므로 공침된 미분말이 500°C의 열처리에 의해서도 잘 고용된 rutile 구조만을 나타내는 이유를 고찰해 보는 것이 필요하다. 그러나 공침된 분말의 결정구조를 효과적으로 대해 검토해 보기 위해서는 핵생성의 정도와 빠르기를 고정하는 것이 필요하므로, 위와 같이 금속 염화물 수용액에 진한 NH_4OH 를 가해 용액의 pH가 급격하게 변화하는 방법은

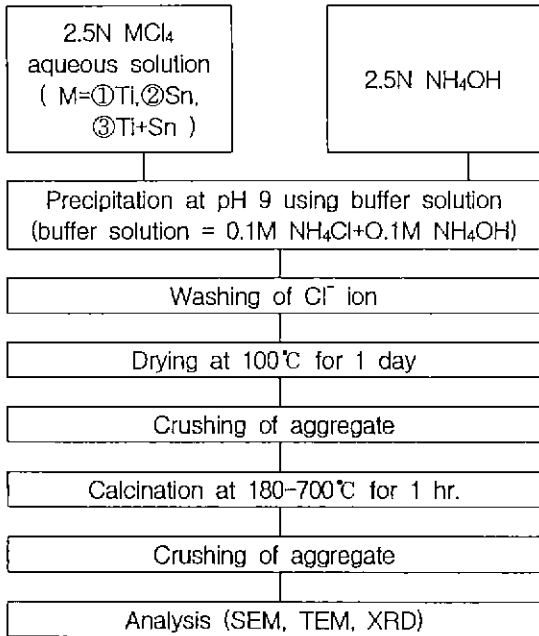


Fig. 1. Flow sheet of experimental procedure.

바람직하지 않다고 판단된다. 그러므로, 본 연구자 등은 침전법에 의해 산화물 미분말을 제조할 때 완충용액을 사용하여 비교적 pH를 일정하게 유지시킬 수 있는 방법을 제시한 바 있다¹⁴⁾.

본 연구에서는 완충용액에 염화물 수용액과 NH₄OH를 같은 속도로 같은 당량 떨어뜨리는 방법을 사용하여 TiO₂, SnO₂, (Ti, Sn)O₂ 미분말을 각각 합성하여 이 분말들의 열처리에 따른 구조변화를 살펴보았다. 이로부터 공침된 분말의 결정구조가 어떤 원인에서 비롯되는가를 검토해 보고자 했다.

2. 실험방법

수화물 침전이 생기는 pH를 고정하기 위해 pH 9 부근의 완충용액(0.1 M NH₄Cl+0.1 M NH₄OH)를 사용하였다. 이 완충용액을 자기교반용으로 잘 혼합시키면서 2.5 N SnCl₄, 2.5 N TiCl₄, 2.5 N Ti_{0.5}Sn_{0.5}Cl₄ 수용액 각각과 2.5 N NH₄OH를 천천히 pH가 고정되는 비율로 떨어뜨려 침전을 얻었다. 이들 침전을 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 건조하였다. 분쇄과정을 거친 미분말은 180, 300, 500, 700°C 에서 각각 1시간 동안 열처리되었으며, 자세한 실험의 과정과 순서는 Fig. 1에 나타내었다

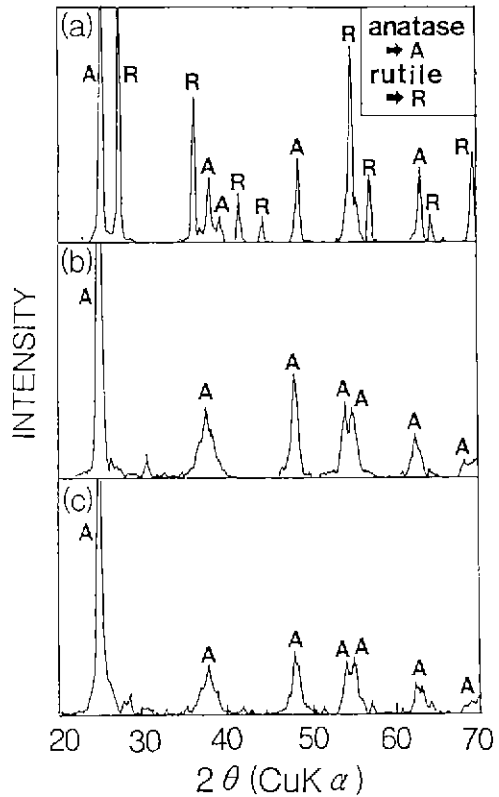


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ powders calcined at 300~700°C for 1 hr.
(a) 700°C (b) 500°C (c) 300°C

3. 결과 및 고찰

침전법으로 제조된 TiO₂ 미분말을 300, 500, 700°C 에서 각각 1시간 하소한 분말의 X-선 회절도형을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 300, 500°C 에서는 순수한 anatase상만을, 700°C 에서는 anatase상과 rutile상이 혼재하고 있음을 알 수 있다.

anatase에서 rutile로의 상전이 온도는 원료 분말의 오염상태에 따라 400에서 1000°C 까지 바뀔 수 있는 것으로 보고되고 있지만, 비교적 순수한 TiO₂에서의 상전이 온도는 약 620°C 라고 알려져 있다¹⁵⁾. anatase상에서 rutile상으로의 변화과정은 재조직형 상전이(reconstructive transformation)로 원자간의 결합 파괴가 수반되어야 한다. 그러므로 이 상전이는 큰 활성화 에너지를 필요로 하고 상전이 속도가 늦다. 예로써, 620°C 에서 rutile상로의 전이가 시작되는 TiO₂ 시편의 경우 700°C 에서 최소한 24시간 열처리해야지만 순수한 rutile상을 얻을 수

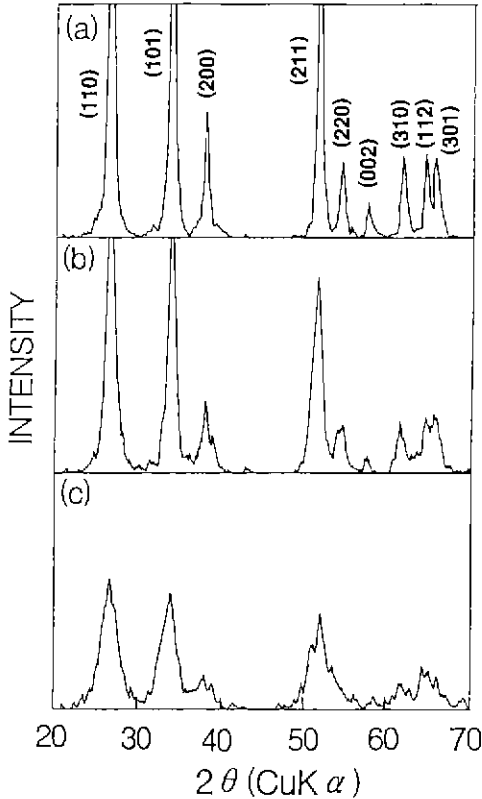


Fig. 3. XRD patterns of SnO₂ powders calcined at 300~700°C for 1 hr.
(a) 700°C (b) 500°C (c) 300°C

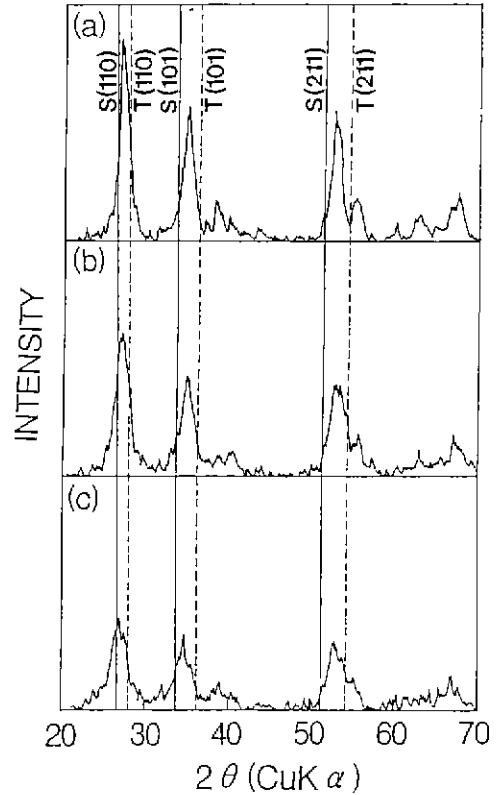


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂-SnO₂ powders calcined at 300~700°C for 1 hr.
(a) 700°C (b) 500°C (c) 300°C

있다고 보고되고 있다¹²⁾. 그러므로 700°C에서 1시간 열처리해도 순수한 rutile상의 미분말을 얻을 수 없는 것은 상전이 과정이 완결되지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 3은 침전법으로 제조된 SnO₂ 미분말을 300, 500, 700°C에서 각각 1시간 하소한 분말의 X-선 회절도형이다. 모든 미분말들은 rutile 구조만을 나타내고 있으며, 하소온도의 증가에 따라 분말의 결정립 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다.

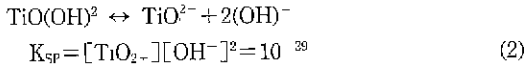
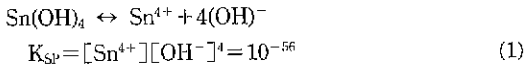
공침법으로 제조된 TiO₂-SnO₂계 미분말의 X-선 회절도형을 Fig. 4에 나타내었다. 각 온도에서 열처리된 미분말은 rutile 구조를 가지는 TiO₂와 SnO₂의 완전 고용체의 구조를 가짐을 알 수 있다. 공침하는 방법의 차이는 있지만 Croft와 Fuller 등의¹¹⁾ 경우와 유사한 실험결과를 보이고 있다. Croft 등이 rutile 구조의 고용체를 확인한 최저 열처리 온도가 500°C인 반면, 본 실험에서는 제조된 미분말을 300°C에서 열처리해도 완전 고용체의 구조를 가짐을 알 수 있었다. 이런 낮은 온도에서도 두 상으로

분리됨이 거의 없는 것은 TiO₂-SnO₂의 상평형도를 고려하면 특이한 일이다. 즉 이는 침전의 발생 단계에서 이미 상당 부분의 결정구조가 rutile 구조의 고용체로 고정됨을 시사한다. 이를 확인하기 위해서는 수용액 중의 pH 변화에 따른 Sn⁴⁺ 이온과 Ti⁴⁺ 이온의 용해도를 알아보아야 할 것으로 판단된다.

일반적으로 SnCl₄ 수용액에 NH₄OH를 가하면 α-stannic acid(SnO₂·2H₂O=Sn(OH)₄)의 형태로 수화물 침전이 생성된다고 받아들여지고 있다^{15,16)}. 그리고, Ti⁴⁺ 염 수용액을 냉각시키면서 중화하면 α-titanic acid(TiO₂·2H₂O=Ti(OH)₄)의 형태로, 열기수분해할 때에는 β-titanic acid(TiO₂·H₂O=TiO(OH)₂)의 형태로 수화물 침전이 생성된다고 알려져 있다¹⁷⁾. 본 실험의 경우에는 상온에서 중화시켰으며, 중화시킬 때 어느 정도의 중화열이 발생되는 것을 고려하면 α-titanic acid와 β-titanic acid의 중간 형태의 침전이 발생할 것으로 판단된다. 그러나 용해도가 알려져 있는 것은 β-titanic acid 뿐이므로 Sn⁴⁺

이온과 TiO²⁺ 이온의 pH에 따른 용해도 변화를 살펴 보았다.

Sn(OH)₄와 TiO(OH)₂의 용해도적은 다음과 같다¹⁸⁾.

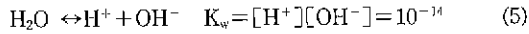


위의 두 식에 log를 취하면

$$\log K_{\text{SP}} = -56 = \log[\text{Sn}^{4+}] + 4\log[\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$\log K_{\text{SP}} = -29 = \log[\text{TiO}^{2+}] + 2\log[\text{OH}^-] \quad (4)$$

한편 수용액 중에서의 [H⁺]와 [OH⁻]의 관계는 다음과 같이 나타난다.



$$\log K_w = -14 = \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (6)$$

$$\log[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14 \quad (7)$$

(7)식을 (3), (4)식에 대입하면 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\log[\text{Sn}^{4+}] = -4\text{pH} \quad (8)$$

$$\log[\text{TiO}^{2+}] = -2\text{pH} - 1 \quad (9)$$

위의 pH에 따른 용해도의 변화를 그림으로 나타내면 Fig. 5와 같다. 한편, 용액의 과포화 정도를 S, 침전의 몰부피(molar volume)를 V_M이라고 하면 핵생성에 기인한 부피 자유에너지(volume free energy) 변화 ΔG_v는 다음과 같이 주어진다¹⁹⁾.

$$\Delta G_v = -\frac{kT \ln S}{V_M} \quad (10)$$

그리고, 침전의 핵생성 과정에서 균일 핵생성(homogeneous nucleation)을 통해 구형의 핵이 생성된다고 가정하면 핵생성 과정에서의 자유에너지 변화는

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \quad (11)$$

로 주어지는데, 이때 γ_{SL}은 고체와 액체간의 단위면적당 계면에너지이다. 식(11)을 r에 대해서 미분하여 0이 되는 점이 핵생성의 임계반경 r*이며, 그 식은 아래와 같이 표현된다.

Table 1. Average Crystallite Size of TiO₂ and SnO₂ Powders Determined by Scherrer's Equation (A: Anatase, R: Rutile)

| Material Temp. | SnO ₂ | | TiO ₂ | |
|-------------------|----------------------|--------------|----------------------|------------------------------------|
| | crystallite size (Å) | peak | crystallite size (Å) | peak |
| 300°C | 42 | (110), (101) | 92 | A(100) |
| 500°C | 73 | (110), (101) | 114 | A: (100), (200) |
| 700°C | 139 | (110), (101) | 185 | A: (100), (200) R: (110), (101) |

$$r^* = \frac{-2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma_{\text{SL}}V_M}{kT \ln S} \quad (12)$$

Fig. 5에서 나타난 바와 같이 pH가 9일 경우 [Sn⁴⁺]는 10⁻³⁶, [TiO₂⁺]는 10⁻¹⁸이므로, 과포화 정도는 Sn(OH)₄가 TiO(OH)₂에 비해 매우 크다. 침전들의 γ_{SL}과 V_M은 S의 차이에 비해 매우 작으므로 핵생성의 임계반경은 주로 과포화 정도에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 이상의 고찰에서 혼합수용액에서 hydroxide형의 침전이 생성될 때 Sn-수화물의 핵생성이 우선되며, Ti-수화물이나 Sn-수화물을 단독으로 생성시킬 때에는 Sn-수화물의 일차입자 크기가 작게 나타날 것으로 판단된다.

그러므로 공침에 의해 제조된 TiO₂-SnO₂ 미분말이 300 °C의 열처리에서도 대부분 rutile 구조를 나타내는 이유는 주로 다음의 두가지를 생각할 수 있다. 첫째는, 침전의 생성시 Sn-수화물이 먼저 생성되고 이후에 생성되는 Ti-수화물은 이 위에 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)하기 때문에, 이후에 생성되는 Ti-수화물층은 기존에 생성된 Sn-수화물과 일치(coherent)하는 rutile 구조를 상당부분 나타낸다는 가정이다.

둘째는, 위와 같이 Ti-수화물이 침전의 발생단계에서 이미 rutile 구조로 상당부분 고정되는 것이 아니라, Ti-수화물과 Sn-수화물이 불규칙적으로 혼합되어 있고, 이들의 상호확산에 의해 고용체의 형성이 낮은 열처리 온도에서도 쉽게 이루어 진다는 생각이다. 일반적인 TiO₂와 SnO₂의 상호확산을 고려하면 이렇게 낮은 온도(300 °C)에서의 고용은 거의 불가능하나, 본 실험에서는 결정립의 크기가 수 nm 정도이므로 이 가정 역시 가능할 수 있다.

위의 두가지 영향을 효과적으로 알아볼 수 있는 방법은 결정의 구조를 판독할 수 있는 범위 내에서 가능한 한 낮은 온도의 열처리가 필요하다. 그러므로 TiO₂, SnO₂, TiO₂-SnO₂ 미분말을 180°C에서 1시간 동안 열처리했

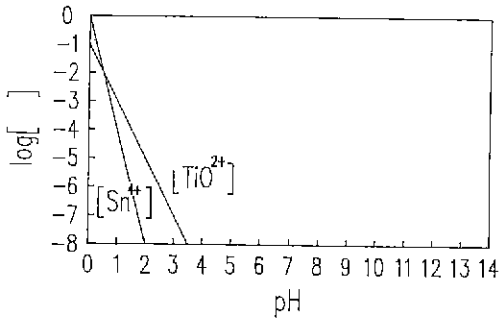


Fig. 5. The solubility of $[TiO^{2+}]$ and $[Sn^{4+}]$ with the variation of pH.

며, 그 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 TiO_2 의 경우에는 anatase 구조만을 나타내고 있으며, SnO_2 와 TiO_2-SnO_2 는 같은 rutile-구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 TiO_2-SnO_2 의 4,5,6 peak는 SnO_2 의 1, 2, 3 peak가 각각 약간씩 높은 각도로 이동한 모양을 보이는데, 이는 $180^\circ C$ 와 같은 낮은 온도의 열처리에 의해서도 TiO_2-SnO_2 의 결정구조가 대부분이 rutile로 고정됨을 의미한다.

앞에서 설명한 두 과정과 이 실험결과를 연관시켜 보면 다음과 같다.

상호확산에 의한 고용의 효과도 약간은 있는 것으로 판단된다. 왜냐하면, 저온에서는 고용체를 나타내는 peak의 분리(split)이 심하다가, 열처리온도가 높아질수록 peak의 모양이 단순해지는 경향을 볼 수 있기 때문이다(Fig. 6(c), Fig. 4). 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 상호확산에 의한 고용의 정도가 증가하는 것을 의미한다.

그러나, TiO_2-SnO_2 결정구조의 기본 골격이 대부분 rutile로 나타나는 이유가 상호확산에 의한 고용의 효과로 보기에선 어려움이 많다. 왜냐하면, $180^\circ C$ 는 상호확산에 의한 고용체의 형성을 유발시킨다고 보기에선 너무 낮은 온도라고 판단되며, 이 온도에서 anatase 구조가 나타나지 않는 현상 역시 설명될 수 없기 때문이다. 그러므로, TiO_2-SnO_2 의 결정구조가 대부분이 rutile로 나타나는 이유가 Sn-수화물과 일치하는 구조를 가지는 Ti-수화물이 불균일 핵생성하기 때문으로 판단된다.

Ti-수화물과 Sn-수화물의 핵생성을 차이로 알아보는 간접적인 방법으로서 일차입자의 크기를 생각해 볼 수 있다. 핵생성율이 클 때 분말에 있어서 일차 입자의 크기는 작게 나타날 것이므로, 일차입자의 크기로부터 침전의 생성시 핵생성율의 정보를 간접적으로 얻을 수 있다. 이를 위하여 $300, 500, 700^\circ C$ 에서 열처리된 분말의

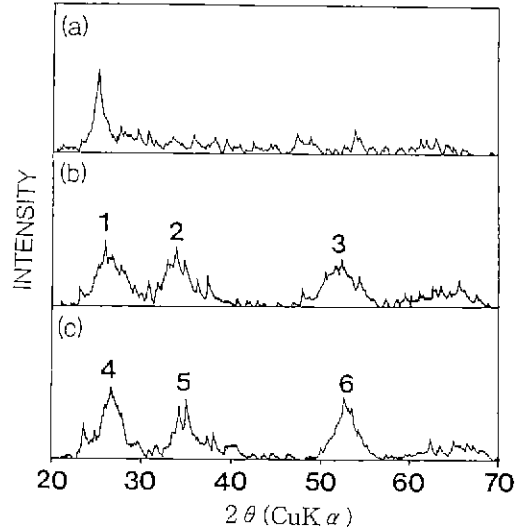


Fig. 6. XRD patterns of TiO_2 , SnO_2 , and TiO_2-SnO_2 powders calcined at $180^\circ C$ for 1 hr.
(a) TiO_2 (b) SnO_2 (c) TiO_2-SnO_2

X-선 회절도형에 대해 broadening의 정도로부터 결정립의 크기를 계산하는 Scherrer의 식을²⁰⁾ 적용하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 이때 공침법에 의해 얻어진 고용체 분말은 Fig. 4에 나타나 있듯이 peak의 split이 많이 일어나 Scherrer의 식을 적용시키기 곤란하여 일차입자의 크기를 계산하지 않았다. 계산된 일차입자의 크기에서 오차분 약 5~10%를 감안하더라도 SnO_2 미분말의 일차입자 크기가 TiO_2 에 비해 작음을 알 수 있다. 그리고, 열처리 온도가 저온으로 갈수록 그 차이가 크므로 침전이 생길 때의 SnO_2 일차입자의 크기는 TiO_2 에 비해 반 이하일 것으로 판단된다. 이는 앞의 용해도에 대한 고찰에서와 마찬가지로 Sn-수화물 침전의 핵생성율이 Ti-수화물 침전에 비해 현저히 큼을 다시 한번 보여준다.

Fig. 7은 침전법과 공침법에 의해 제조된 TiO_2 , SnO_2 , TiO_2-SnO_2 를 $500^\circ C$ 에서 한시간 열처리한 미분말의 TEM 사진이다. 분말들이 미세한 일차입자의 불규칙한 응집체를 이루고 있음을 알 수 있다. 사진에서 일차입자의 크기는 TiO_2 가 SnO_2 에 비해 큼을 알 수 있으며, 이 경향은 $300, 700^\circ C$ 에서 1시간 열처리했을 경우에도 동일했다. 이는 pH 9에서 Ti와 Sn의 수화물 침전을 형성시킬 때 Sn-수화물의 핵생성율이 Ti-수화물보다 큰 것을 잘 보여주는 실험결과이며, 앞에서 고찰된 Scherrer식에 의해 계산된 일차입자의 크기와 잘 부합된다.

한편, TiO_2-SnO_2 의 일차입자 크기는 SnO_2 에 비해 약간

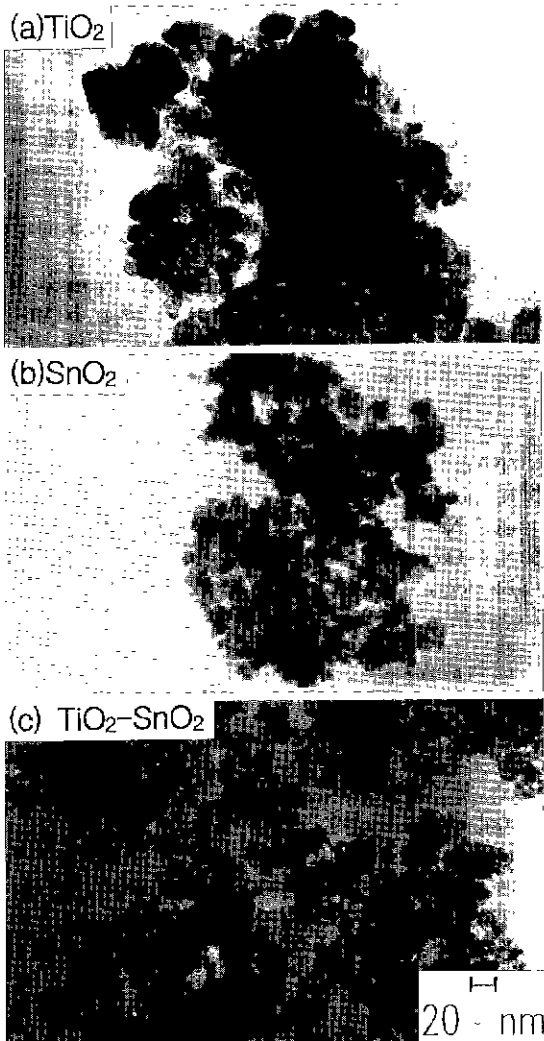


Fig. 7. TEM photographs of TiO_2 , SnO_2 and TiO_2-SnO_2 powders calcined at $500^\circ C$ for 1 hr.

작음을 알 수 있다. 본 연구에서의 제안한 바와 같이 Sn-수화물과 일치하는 구조를 가지는 Ti-수화물이 Sn-수화물위에 불균일 핵생성 한다면, 그 입자의 크기는 SnO_2 와 거의 비슷하거나 약간 클 것으로 판단된다. 그러나 $500^\circ C$ 의 열처리 이후에 TiO_2-SnO_2 의 입자 크기가 SnO_2 에 비해 약간 작게 나타났다. 이의 원인에 대해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. 현재로서는 다음의 설명이 가능하다.

저온에서 Sn-수화물과 일치(coherent)하는 구조를 가지는 Ti-수화물이 Sn-수화물위에 불균일 핵생성한 상태에서는 Sn-수화물과 Ti-수화물간의 격자상수 차이에 의

한 coherency strain이 존재할 수 있다. 이런 응력을 완화 (release)시키기 위해서는 많은 에너지가 필요로 하므로, 온도증가에 따른 TiO_2-SnO_2 의 입자성장의 속도가 TiO_2 , SnO_2 각각에 비해 늦을 수 있다.

본 연구자는 $TiCl_4$, $SnCl_4$ 의 염화물 수용액을 초음파 분무 열분해시켜 TiO_2^{11} , SnO_2^{11} , $TiO_2-SnO_2^{211}$ 미분말을 합성한 바 있다. 제조된 TiO_2-SnO_2 미분말은 본 실험의 경우와 거의 유사한 rutile 구조의 고용체를 나타내었으며, 그 이차입자의 크기는 SnO_2 와 거의 같고 TiO_2 의 반 정도로 나타났다²¹⁾. 그리고, micro-EDS 분석에 의해 제조된 TiO_2-SnO_2 구형 이차입자의 외부에는 Sn이 풍부한 조성, 내부에는 Ti가 풍부한 조성을 나타냄을 관찰했다. 분무 열분해에 의해 미분말을 제조할 때 액적의 표면에서부터 과포화가 일어나기 시작하므로 Sn-수화물의 핵생성이 먼저 일어나고 Ti-수화물은 이 위에 불균일 핵생성된 것으로 판단된다. 이는 본 실험의 결과와 잘 일치한다.

그러므로 이상의 실험결과와 고찰로부터, 본 실험에서 공침에 의해 제조된 미분말이 완전 고용의 구조를 쉽게 가지는 이유가 Sn-수화물과 일치하는 구조의 Ti-수화물층이 먼저 생성된 Sn-수화물층 위에 불균일 핵생성하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

$TiCl_4$, $SnCl_4$ 의 수용액으로부터 침전법과 공침법으로 각각 TiO_2 , SnO_2 , TiO_2-SnO_2 계 미분말을 합성하고, 이들을 $180\sim 700^\circ C$ 에서 열처리하여 결정구조의 변화를 관찰했다. TiO_2 는 열처리에 따라 저온구조인 anatase상으로부터 고온구조인 rutile상으로의 전이를 보였으며, SnO_2 는 전온도 영역에서 rutile 구조를 보였다. 공침된 TiO_2-SnO_2 계 미분말은 $180, 300, 500, 700^\circ C$ 의 열처리 이후에 TiO_2 (rutile 구조)와 SnO_2 (rutile 구조) 사이의 고용체의 구조를 나타내었다. 공침된 분말에서 이런 고용체의 구조가 발생하는 이유는 수화물형의 침전이 발생할 때 핵생성물의 차이에 의해 Sn-수화물이 먼저 발생한 후, 이 위에 Sn-수화물과 일치하는 구조를 가지는 Ti-수화물층이 불균일 핵생성하기 때문으로 판단된다.

REFERENCES

1. Jong-Hyun Lee, Hyoung-Jin Cho, and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical TiO_2 Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis," Ceramic Transactions Vol. 22. Ce-

- ramic Powder Science IV edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 39-44 (1991).
2. 이종훈, 박순자, "함침방법의 차이에 따른 Pd, Pt-SnO₂의 프로판 가스감응성 변화," 한국요업학회지, **27**(5), 638-644 (1990).
 3. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, and K Hirota "Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Tin Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2771-2774 (1990).
 4. Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 777-780 (1993).
 5. T. Yamamoto and H. Simizu, "Some considerations on stability of Electrical Resistance of the TiO₂/SnO₂ Ceramic Moisture Sensor," IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology, Vol. CHMT-5, No 2, June (1982).
 6. T Yamamoto and K Murakami, "Humidity Sensor Using TiO₂-SnO₂ Ceramics," pp. 133-149 in *Cemical Sensor Technology*, edited by T.Sciyama, Elsevier Science Publishers (1989).
 7. H. Yagi and M. Nakata, "Humidity Sensor Using Al₂O₃, TiO₂, and SnO₂ Prepared by Sol-Gel Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(2), 151-156 (1992).
 8. N.K. Flevaris, "Spinodal Decomposition in Tetragonal Systems: SnO₂-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5), 301-304 (1987).
 9. T.C. Yuan and A.V. Virkar, "Kinetics of Spinodal Decomposition in the SnO₂-TiO₂: the Effect of Aliovalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 12-31 (1988).
 10. T.C. Yuan and A.V. Virkar, "Kinetics of Phase Transformation in the TiO₂-SnO₂ System Outside the Coherent Spinodal, Role of Aliovalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**(12), C310-C312 (1986).
 11. G. Croft and M.J. Fuller, "Crystalline Oxide Solid Solutions of Tin (IV) and Titanium (IV): Their Coloration by and Thermal Reaction with Some Metal Ions," *Br Ceram Soc Trans. J.*, **78**(3), 52-56 (1979).
 12. K.J. Rao and C.N.R. Rao, "Phase transition in Solids." McGraw-Hill Inc. (1978).
 13. S.R. Yaganarasimhan and C.N.R. Rao, "Mechanism of Crystal Structure Transformation, Part 3-Factors Affecting the Anatase-Rutile Transformation," *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1579-1589 (1962).
 14. 이종훈, 박순자, "수산화물과 옥살산염의 열분해에 의한 SnO₂ 미분말의 합성," 한국요업학회지, **27**(2), 274-282 (1990).
 15. K. Ihokura, "Tin Oxide Gas Sensors for Deoxidizing gas," *New Materials & New Processes*, Vol 1, 43-50.
 16. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 445-447, Pergamoon Press (1984).
 17. 田部浩三, 清山哲郎, 鈴木和雄, *金屬酸化物と複合酸化物*, 사이エンティフィック (1978).
 18. John A Deam, *Lange's Handbook of Chemistry* (13th edition), 5-12, McGraw-Hill Book Company (1985).
 19. A.G. Walton et al., *Dispersions of Powders in Liquid*, Applied Science Publishers, 203-272 (1985).
 20. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley (1978).
 21. Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical TiO₂/SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis and its Spinodal Decomposition," *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* (accepted for publication).