

## Synthesis and crystallization of nanosized zirconia powder using hydrothermal process

Hee Jin Noh, Jong Kook Lee<sup>†</sup>, 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 30, 2002)

(Accepted April, 15, 2002)

**Abstract** The nanocrystalline zirconia powder with anisotropic shapes was synthesized by hydrothermal treatment of the tetragonal zirconia prepared by aging the zirconium hydroxide precipitate, which was obtained from the reaction between  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and KOH solutions under the fixed pH of 13.5, at 100°C for 24 h. With increasing the hydrothermal reaction temperature and time, the fraction of tetragonal phase with spherical zirconia decreased, whereas, relatively the fraction of monoclinic phase with spindle-like and rod shape zirconia increased. As increased concentration of the NaOH solution it promoted the particle size to become larger and the crystalline phase to transform tetragonal to monoclinic. However, the specific surface area at the early stage of the reaction increased and subsequently decreased because of grain growth in powder with longer reaction time.

**Key words**  $ZrO_2$ , Nanocrystalline, NaOH solution, Hydrothermal treatment

## 수열반응에 의한 나노 지르코니아 분말의 합성 및 결정화

노희진, 이종국<sup>†</sup>, 서동석\*, 황규홍\*\*

조선대학교 금속·재료공학부, B.K 21, 핵심분야 지능재료 개발 및 산업화 사업단, 광주, 501-759

\*서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

\*\*경상대학교 재료공학부, 진주, 660-751

(2002년 1월 30일 접수)

(2002년 4월 15일 심사완료)

**요약**  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  수용액과 KOH 수용액의 반응으로부터 얻은 침전물을 100°C에서 24시간 동안 숙성시켜 정방정상 지르코니아를 제조한 후 수열합성 조건을 변화시킴으로써 비등방성 형상의 나노 결정형 지르코니아 분말을 합성하였다. 수열합성 시 반응온도와 반응시간이 증가할수록 정방정상인 구형 입자는 감소하고 상대적으로 단사정상 spindle-like 입자와 막대상 입자가 증가하였다. NaOH 용액의 농도가 증가함에 따라 입성장과 함께 정방정상에서 단사정상으로의 상전이가 촉진되었으며, 저온에서 반응시간이 짧은 경우 합성한 분말들은 반응초기에 응집된 입자들이 NaOH 용액에 부분적으로 용해되면서 응집입자 및 결정입자 크기가 감소되어 비표면적이 증가하였다가 반응시간이 길어지고 반응온도가 높아짐에 따라 입성장에 의하여 점차 비표면적이 감소하였다.

### 1. 서론

파인 세라믹스 소재 중 지르코니아는 열전도도가 낮고 용융온도, 강도, 인성이 높아 내열, 코팅, 기계 구조용 부품 등의 고온재료와 각종 고인성의 기계부품, 광섬유

연결부품인 페룰(ferrule), 초전도 이용 주변장치 등 구조 세라믹스에 사용되고 있을 뿐만 아니라 산·염기에 강한 내식성을 가지고 있어 촉매제, 촉매지지체, 담체제로 사용되고 있다[1, 2]. 지르코니아는 고체연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 이온전해질 재료로도 사용되고 있는데, 지르코니아 고체 전해질의 경우 이온전도도가 높고 반응기체(연료와 산소)의 혼합을 막기 위하여 밀도가 높으면서 강도와 인성이 높은 박판이나 원통형이 이용되고 있다[3]. 이외에도 압전재료용 PZT[4], electro-optic 재

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-62-230-7202

Fax: +82-62-230-7202

E-mail: jklee@mail.chosun.ac.kr

료인 PLZT[5], 마이크로파 유전체 재료인 ZST[6] 등 각종 전자재료의 구성원료로 다양하게 사용되고 있다.

기존의 지르코니아 분말에 비하여 나노 지르코니아 분말을 원료로 사용하여 제조된 초미립의 지르코니아 세라믹스는 전이강화(transformation toughening)에 의해 큰 인성과 인장 변형을 나타내므로 고온에서 소성성형이 가능한 초소성(superplasticity)재료로 응용될 수 있다[7, 8]. 또한 나노 지르코니아 분말은 100~200°C의 저온에서 CO에 의해서 NO<sub>x</sub> 환원반응의 높은 촉매 활성도를 갖는 촉매제[9], 연료 전지용 고밀도 고체전해질 및 초저온 소성용 전극재료, 나노미터의 기공크기를 갖는 Membrane 재료, 연소장치의 산소 농도 계측과 자동차의 공연비 검지용 산소 센서 등의 제조에 활용될 수 있기[3] 때문에 분말제조 공정 개발 및 합성기구 해석에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 지르코니아 분말은 고상법, 액상법, 기상법에 의해 합성되는데, 액상법은 고상법과 기상법에 비해 낮은 비용으로 고순도이면서도 조성이 균일한 분말을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 형상 및 크기가 제어된 분말을 제어할 수 있는 장점이 있어 널리 사용되고 있다.

고순도의 나노 지르코니아 분말을 얻기 위한 액상법의 제조방법 중에서 수열합성법은 결정화 온도가 열처리 공정에 비해 현저히 낮으므로 분말 입자간의 강한 응집을 억제할 수 있고 하소와 분쇄과정을 거치지 않기 때문에 고순도의 분말을 제조할 수 있다. 또한 수열법에 의하여 제조된 분말은 균일한 입자 모양과 입도 분포를 갖는 미세한 분말을 얻을 수 있고, 성형 및 소결 특성이 우수하여 나노분말의 합성에 적합한 방법으로 연구되고 있다[10, 11].

본 실험에서는 염기성 수용액에 지르코늄염 수용액을 적하시킨 후 일정시간 숙성(aging)시켜 비교적 낮은 온도에서 결정형 지르코니아 분말을 제조하고, 수열합성법을 통해 첨가제인 NaOH 용액의 농도와 반응온도 및 시간에 따른 입자의 형상과 크기를 관찰하였고, 아울러 처리 조건에 따른 지르코니아의 결정상의 변화와 비표면적 등을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료로는 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O(Junsei Chemical Co. Chemical pure)를 사용하였다. 0.1 M의 지르코늄 수용액을 교반 중인 10 N KOH 수용액에 정량펌프를 이용하여 1 ml/min씩 적하시켜 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)의 침전물을 제조하였는데, 이 때 반응 용액의 pH는 13.5 이상으로 유지하였다. 생성된 지르코늄 수화물을 100°C에서 24시간 동안 숙성시킨 후 분말에 남아 있는 Cl<sup>-</sup> 이온과 K<sup>+</sup> 이온이 완전히 제거될 때까지 세척과 원심분리를 반복한 다음, 건조하여 정방정상의 결정형 지르코니아 분말을 제조하고, 이 분말을 NaOH 수용

액에 침적시켜 autoclave를 사용하여 수열합성하였다. 수열공정 후 회수한 분말은 pH가 7 이하가 될 때까지 세척 및 원심분리를 반복하였다.

수열합성 시 첨가제의 농도와 반응 온도 및 시간에 따른 분말 결정상의 변화를 X 선 회절(XRD, Rigaku Co., RIX-2000)을 이용하여 분석하였으며, 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 분율은 다음 식을 사용하여 계산하였다[12].

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

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

V<sub>m</sub> : 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 분율

I<sub>m</sub>(111) : 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 회절 강도

I<sub>m</sub>(11 $\bar{1}$ ) : 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 (11 $\bar{1}$ )면의 회절 강도

I<sub>t</sub>(111) : 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 회절 강도

결정형 지르코니아 입자의 크기, 형상 등의 미세구조 변화를 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM 2000 FX2)으로 관찰하였고, 미세구조 변화에 따른 비표면적은 BET

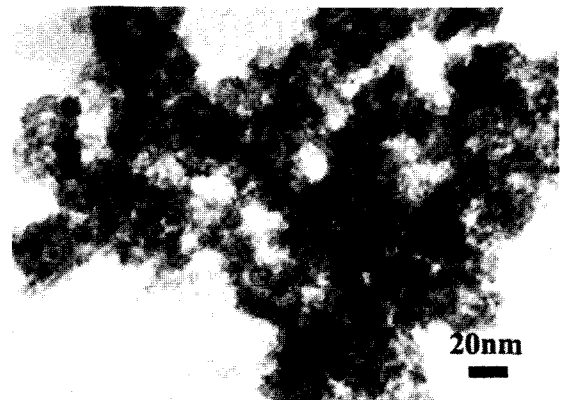
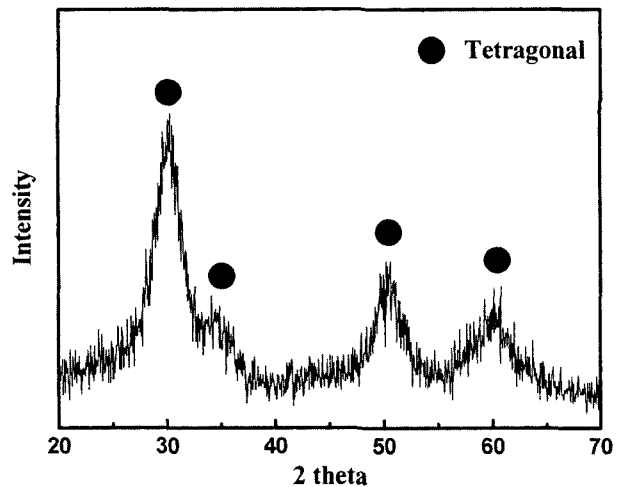


Fig. 1. XRD pattern and TEM micrograph of as-prepared zirconia powder obtained by aging zirconium hydroxide at 100°C for 24 h.

(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정하여 비교하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 수열합성조건에 따른 ZrO<sub>2</sub> 미세구조의 변화

ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 수용액과 KOH 수용액의 반응으로부터 얻은 침전물을 100°C에서 24시간 동안 숙성(aging)시켜

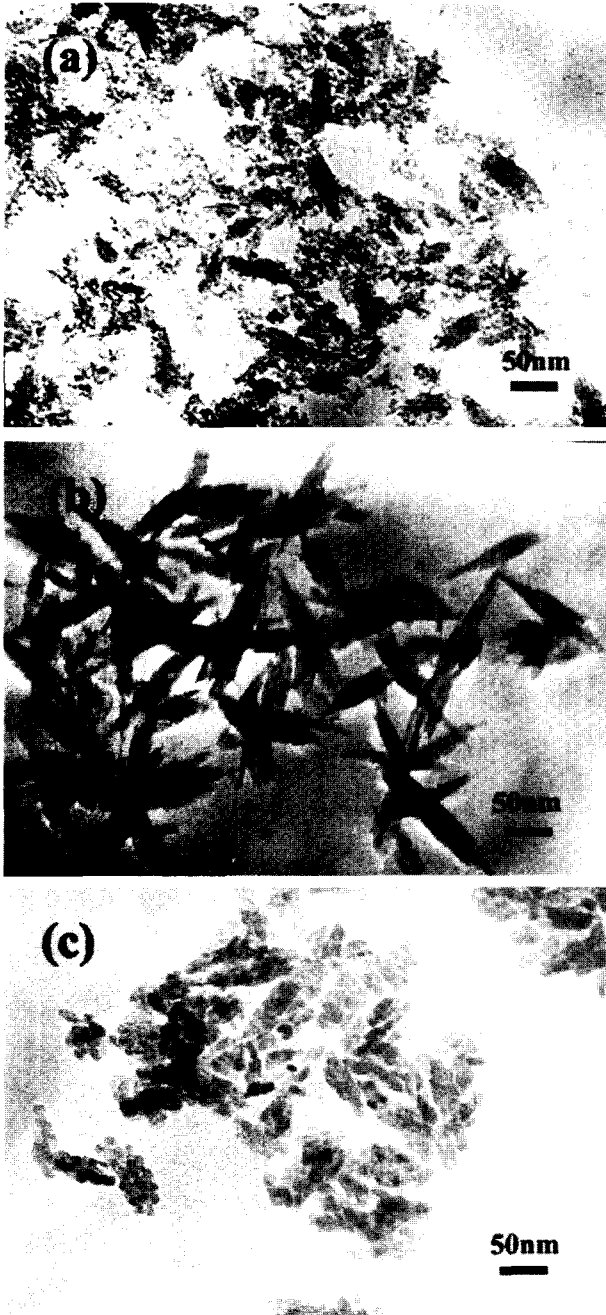


Fig. 2. TEM micrographs of ZrO<sub>2</sub> powders prepared by hydrothermal treatment in 5 N NaOH solution for 24 h at (a) 150°C, (b) 200°C and (c) 250°C.

제조한 분말의 상과 입자의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. 분말의 결정상은 정방정상이었으며, 약 5 nm의 구형입자와 부분적으로 불규칙적인 침상형 입자들이 응집을 형성하였다. 일반적으로 결정화도는 pH가 증가할수록 OH<sup>-</sup> 결합이 O<sup>2-</sup> 결합으로 변화하기 때문에 증가하는 것으로 알려져 있다[13, 14]. 즉, 높은 pH 영역에서는 alkaline의 용해-재석출에 의해 겔 내부 구조가 Zr<sup>4+</sup> 이온과 이중 결합을 갖는 OH<sup>-</sup>에서 4배위수를 갖는 O<sup>2-</sup> 결합으로 바뀌기 때문에 원자들의 재배열이 촉진되어 비정질 수화 지르코니아로부터 정방정상으로 결정화된다.

Fig. 2에는 정방정상 ZrO<sub>2</sub> 분말을 5 N NaOH 용액 하에서 150, 200, 250°C의 온도로 각각 24시간 수열합성한 입자의 형상을 나타내었다. 150°C에서 합성한 경우[Fig. 2(a)], 약 5 nm 구형 입자들과 이들 입자들이 응집한 50~70 nm spindle-like형 입자들이 존재하였고, 200°C에서 합성한 분말[Fig. 2(b)]은 100~150 nm 크기를 갖는 spindle-like형 입자들로 이루어져 있었으며, 250°C에서 합성한 경우[Fig. 2(c)], 50 nm 이하의 막대상이 형성되었다. 반응온도가 높아짐에 따라 형상이 구형에서 spindle-like상과 막대상으로 변하는데, 이는 높은 온도에서 작은 구형 입자의 용해와 재석출이 보다 활발히 진행됨에 따라 입성장이 일어나거나 spindle-like형상으로 응집이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 온도가 높아지면서 미립자의 수가 감소하고 입자의 내부 밀도가 증가하면서 입자 표면과 끝이 좀더 매끄러워지는 것을 볼 수 있는데, 이 또한 입자의 모서리 부분에서의 높은 표면에너지가 줄이기 위하여 입자형상이 변화된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 분말의 상 변화를 나타내었다. 반응 온도가 증가함에 따라 결정상이 정방정에서 단사정으로 변화하였는데, TEM으로 관찰한 Fig. 2와 관련시

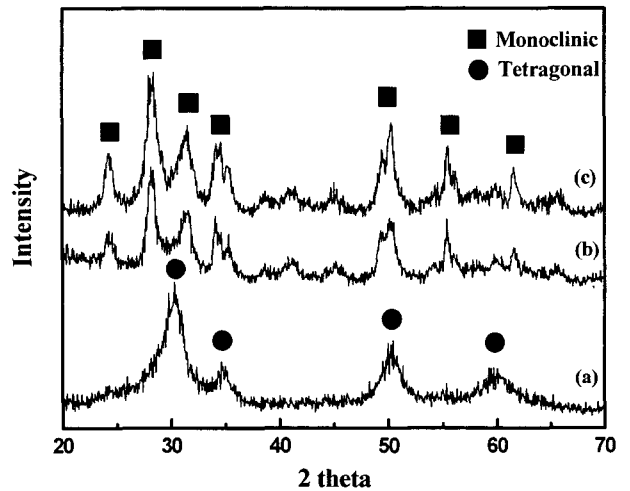


Fig. 3. XRD patterns of ZrO<sub>2</sub> powders prepared by hydrothermal treatment in 5 N NaOH solution for 24 h at (a) 150°C, (b) 200°C and (c) 250°C.

켜 고찰해 보면 구형입자는 정방정상을 나타내고 spindle-like형 입자와 막대상 입자는 단사정상을 나타내는 것을 알 수 있다. 반응 온도가 증가함에 따라 정방정상에서 단사정상으로 변화하는 것은 입자의 크기에 따른 표면에너지 차이[15, 16]와 용해-재석출[17]로 설명될 수 있다. 입자가 작을수록 정방정상 입자의 표면에너지가 단사정상 입자의 표면에너지보다 적기 때문에 정방정상이 단사정상보다 안정하며 이런 준안정한 정방정상이 입자크기

증가에 의해 안정상인 단사정상으로 전이하는 것과 더 높은 온도에서 용해-재석출에 의한 안정상으로의 전이가 보다 활발히 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4에서는 정방정상  $ZrO_2$  분말을 5 N NaOH 용액 하에서  $200^\circ C$ 로 1, 4시간 동안 각각 합성한 분말의 형상과 상변화를 나타내었다. Fig. 4(a)는 1시간 합성한 경우로써 약 5 nm의 구형 입자들과 직경이 6 nm, 길이가 70-150 nm인 침상형과, 약 70 nm의 입자크기를 갖는

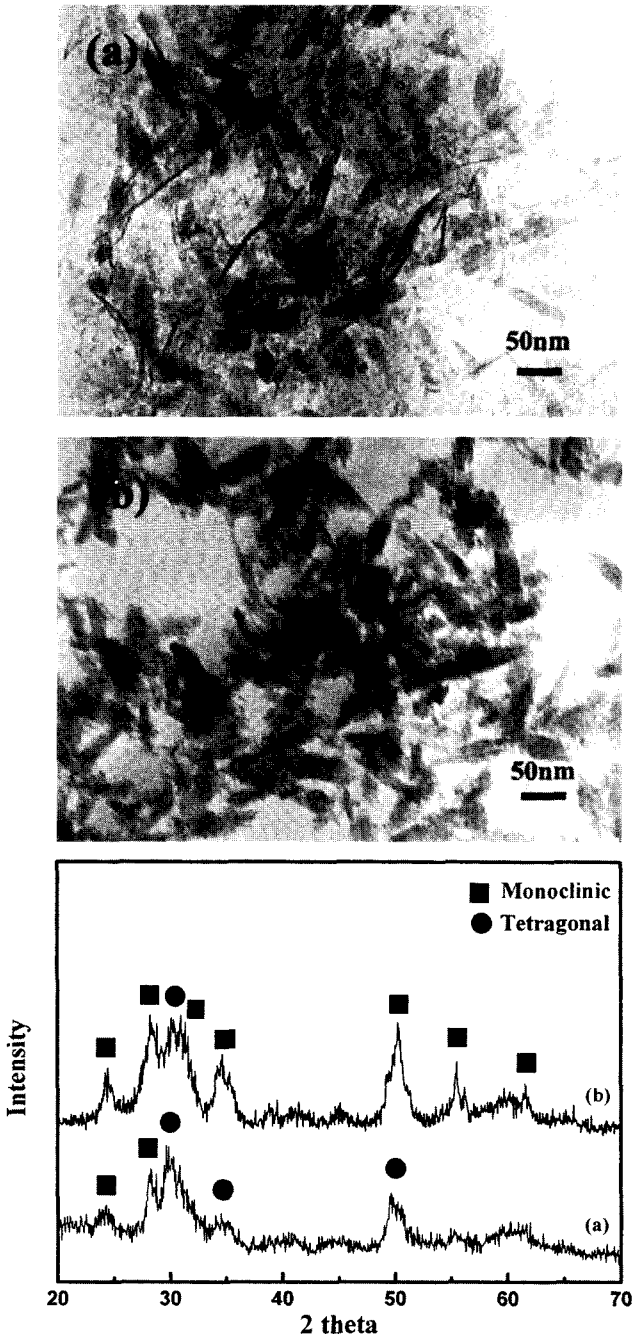


Fig. 4. TEM micrographs and XRD patterns of  $ZrO_2$  powders prepared by hydrothermal reaction in 5 N NaOH solution at  $200^\circ C$  for (a) 1 h and (b) 4 h.

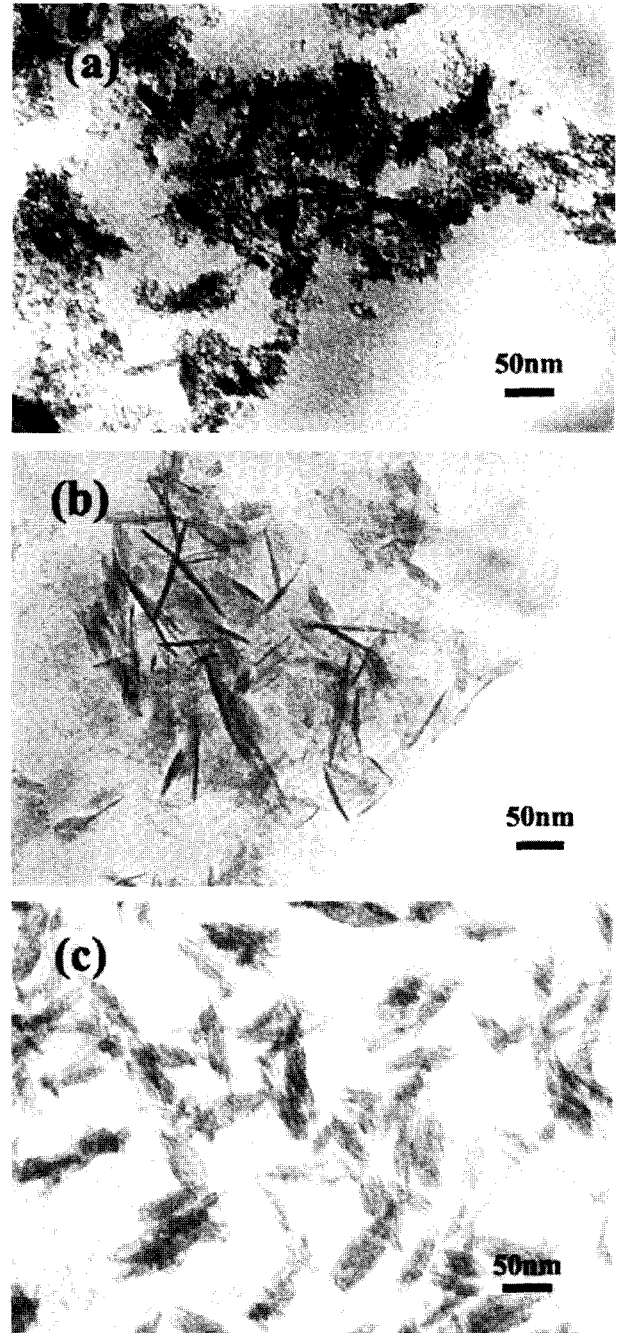


Fig. 5. TEM micrographs of  $ZrO_2$  powders prepared by hydrothermal reaction in 1 N NaOH solution for 24 h at (a)  $150^\circ C$ , (b)  $200^\circ C$  and (c)  $250^\circ C$ .

spindle-like 입자들이 공존하였다. 4시간 숙성한 분말의 경우[Fig. 4(b)]에는 약 5 nm의 구형 입자들과 70~100 nm의 입자크기를 갖는 spindle-like 입자들이 형성되었고, spindle-like 형의 경우 침상형 입자와 미립의 구형 입자들이 응집된 형태를 나타내었다. 24시간 수열합성한 경우에는, Fig. 2(b)와 같이 구형 입자들이 존재하지 않았고 100~150 nm의 입자크기를 갖는 spindle-like 입자들만 형성되어 있었다. 반응시간에 따른 분말의 상변화를 관찰한 결과, 반응시간이 증가할수록 정방정상 분율은 감소하고 단사정상 분율이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 정방정상  $ZrO_2$  분말을 1 N NaOH 용액에 온도별로 24시간 합성하여 관찰한 입자의 형상을 나타내었다. 150°C에서 합성한 경우[Fig. 5(a)] 약 5 nm의 구형 입자들이 응집된 상태를 나타냈으며, 200°C에서 합성한 경우[Fig. 5(b)]에는 5 nm의 구형 입자들과 100~150 nm의 입자크기를 갖는 침상형 입자들이 형성되었다. 250°C에서 합성한 경우[Fig. 5(c)]에는 100~150 nm의 불규칙한 막대상의 입자들이 형성되었다.

Fig. 6에는 결정형  $ZrO_2$  분말을 1 N NaOH 용액에서 각 온도별로 24시간 합성하여 얻은 분말의 상변화를 나타낸 그림으로 5 N NaOH 수용액에서 합성시킨 분말과 마찬가지로 반응 온도가 증가함에 따라 분말의 결정형이 정방정상에서 단사정상으로 변화하였다.

Fig. 7에는  $ZrO_2$  분말을 1 N NaOH 용액 및 200°C의 온도에서 1, 4시간별로 합성한 입자의 형상과 상변화를 나타내었다. 모든 경우에서 구형의 작은 입자가 불규칙한 모양으로 응집된 형태를 나타냈으며, 시간이 증가할수록 spindle-like 입자와 침상형 입자들이 형성되었으나 5 N NaOH 용액에 비하여 입자형상의 변화가 덜 진행되었으며, 상을 분석한 결과로 시간이 증가할수록 단사정상 분율이 증가하였다.

각각의 반응조건별로 합성하여 얻어진 분말들의 입자 형상과 크기 및 단사정상 분율을 Table 1에 나타내었다. 반응온도와 시간이 증가하면서 입자 형상은 미립의 구형에서 spindle-like 형상과 막대상으로 변화하였고, 상변화는 정방정상에서 단사정상으로 상전이가 일어났다. 5 N NaOH 수용액에서 24시간 동안 150°C로 수열합성한 경우에는 정방정상만이 존재하였으나, 반응온도와 시간이 증가함에 따라 단사정상 분율이 증가하였으며 단사정

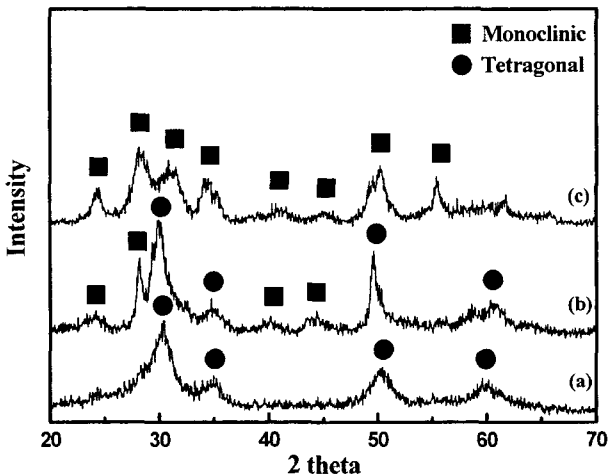
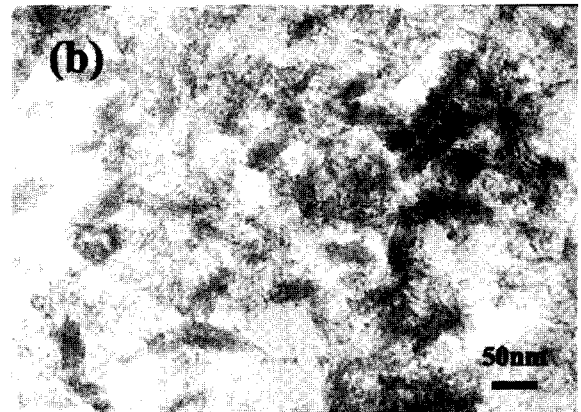
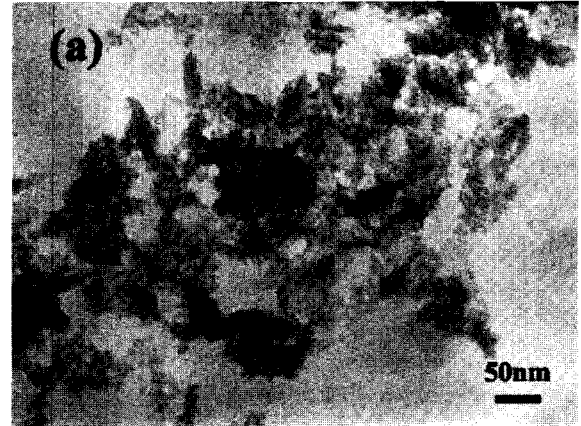


Fig. 6. XRD patterns of  $ZrO_2$  powders prepared by hydrothermal reaction in 1 N NaOH solution for 24 h at (a) 150°C, (b) 200°C and (c) 250°C.

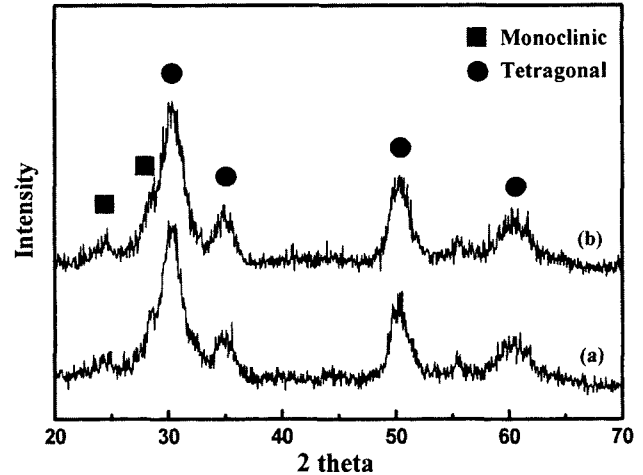


Fig. 7. TEM micrographs and XRD patterns of  $ZrO_2$  powders prepared by hydrothermal reaction in 1 N NaOH solution at 200°C for (a) 1 h and (b) 4 h.

Table 1  
Fraction of monoclinic phase, particle size and shape as functions of reaction conditions

Concentration NaOH (N)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Fraction of monoclinic phase $V_m$ (%)	Particles	
				Size (nm)	Shape
5	150	24	0	5	sphere
5	150	24	0	50~70	spindle-like
5	200	1	64	5	sphere
5	200	1	64	70~150	needle-like
5	200	1	64	70	spindle-like
5	200	4	72	5	sphere
5	200	4	72	70~100	spindle-like
5	200	24	100	100~150	spindle-like
5	250	24	100	50	rod
1	150	24	0	5	sphere
1	200	1	0	5	sphere
1	200	1	0	50	spindle-like
1	200	4	0	5	sphere
1	200	4	0	50	spindle-like
1	200	24	54	5	sphere
1	200	24	54	100~150	needle-like
1	250	24	80	100~150	rod

상만을 갖는 분말도 존재하였다. 1 N NaOH 수용액에서 24시간 동안 200°C로 수열합성한 경우에는 54%, 250°C로 수열합성한 경우에는 80%였다. 1 N NaOH 용액에서 200°C로 1, 4시간 수열합성한 경우에는 단사정상이 거의 나타나지 않았지만 24시간 수열합성한 경우에는 단사정상 분율이 54%였다. 1 N NaOH 용액에 비하여 5 N NaOH 수용액에서 합성시킨 경우에 입자 형상 변화와 정방정상에서 단사정상으로의 상변화가 더 빨리 진행되었는데, 이는 5 N NaOH 용액 하에서 입자의 용해도 증가로 인하여 용해-재석출이 보다 활발히 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2. 미세구조 변화에 따른 비표면적 특성

각각의 반응 조건에 따라 제조된 분말의 비표면적을 Table 2에 나타내었다. 침전물을 수열합성하여 얻는 정방정상 분말의 비표면적은 약 120 m<sup>2</sup>/g이었다. NaOH 수용액에서 150°C로 24시간 합성한 ZrO<sub>2</sub> 분말들과 200°C에서 4시간 이하로 합성하여 제조된 분말들의 경우에는 140 m<sup>2</sup>/g 이상으로 비표면적이 증가하였고 1 N NaOH 수용액에서 150°C에서 24시간 합성한 분말의 비표면적은 185 m<sup>2</sup>/g로 가장 높게 나왔으나, 합성온도와 시간이 증가함에 따라 100 m<sup>2</sup>/g 이하로 감소하였다. 수열합성 반응 시 비표면적이 증가한 것은 응집된 입자들이 NaOH 용액에 부분적으로 용해되면서 응집입자 크기 및 입자크기가 감소하기 때문인 것으로 사료되며, 그 이후에 비표면적이 감소한 것은 입자성장 및 구형에 비하여 큰 크기의 spindle-like형이나 막대상 입자가 형성되었기 때문인

Table 2  
Specific surface area of nanocrystalline zirconia powders prepared by various hydrothermal reaction conditions

Concentration NaOH (N)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
5	150	24	168
5	200	1	140
5	200	4	100
5	200	24	85
5	250	24	60
1	150	24	185
1	200	1	150
1	200	4	175
1	200	24	100
1	250	24	96

것으로 고찰되었다. 5 N NaOH 수용액에 비하여 1 N NaOH 용액에서 합성시킨 경우에 비표면적이 높게 나왔는데, 이는 1 N NaOH 용액 하에서 입자의 용해도에 따른 용해-재석출이 천천히 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

0.1 M ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 수용액과 10 N KOH 수용액과 반응시켜 얻은 침전물을 100°C에서 24시간 숙성하여 결정상 정방정 지르코니아를 제조한 후, 이 분말을 NaOH 수용액에 침적시키고 반응조건을 달리하여 수열합성시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수열합성하여 제조한 나노 지르코니아 분말은 NaOH 수용액에서의 몰농도에 관계없이 200°C로 반응시킨 경우에는 구형입자들이 응집된 spindle-like 입자로 이루어져 있었고, 250°C에서는 50 nm 이하의 막대상 입자들로 이루어져 있었다. 반응 온도와 반응 시간이 증가할수록 구형 입자의 정방정상 분율은 감소하고, 상대적으로 spindle-like 입자와 막대상 입자의 단사정상 분율이 증가하였으며, NaOH 용액의 농도가 증가할수록 입성장과 함께 정방정상에서 단사정상으로의 상전이가 촉진되었다. 비표면적 측정 결과 저온에서 반응시간이 짧은 경우에는 140 m<sup>2</sup>/g 이상으로 비표면적이 증가하였으나, 합성온도와 시간이 증가함에 따라 입성장과 함께 spindle-like형이나 막대상 입자가 형성되어 비표면적이 100 m<sup>2</sup>/g 이하로 감소하였다.

## 감사의 글

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

## 참고 문헌

- [ 1 ] G.K. Chuah, "An Investigation into the Preparation of High Surface Area Zirconia", *Catalysis Today* 49 (1999) 131.
- [ 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 (1996) 267.
- [ 3 ] N.Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [ 4 ] J.D. Kim, S. Hana, S. Kawagoe, K. Sasaki, and T. Hata, "Preparation of Perovskite, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin-films on YSZ(111)/Si(111) Substrates by Post-deposition Annealing", *Thin Solid Films* 385 (2001) 293.
- [ 5 ] M. Laurent, U. Schreiner, P.A. Langjahr, A.E. Glazounov and M.J. Hoffmann, "Microstructural and Electrical Characterization of La-doped PZT Ceramic Prepared by a Precursor Route", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1495.
- [ 6 ] H.L. Lee, J.T. Kim and G.G. Hong, "Properties of the Powders of the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Precipitation Method", *J. Kor. Ceram. Soc.* 25(2) (1988) 117.
- [ 7 ] A.J.A. Winnubst, M.M.R. Boutz, Y.J. He, A.J. Burggraaf and H. Verweij, "Plasticity of Nanocrystalline Zirconia Ceramics and Composites", *Ceramics International* 23 (1997) 215.
- [ 8 ] Y. Sakka, T.S. Suzuki, K.M. Nakano and K. Hiraga, "Colloidal Processing and Superplastic Properties of Zirconia and Alumina Based Nanocomposites", *Scripta mater.* 44 (2001) 2075.
- [ 9 ] Y. Okamoto, T. Kubota, H. Gotoh, Y. Ohto, H. Aritani, T. Tanaka and S. Yoshida, "XAFS study of zirconia-supported copper catalysts for the NO-CO Reaction: Deactivation, Rejuvenation and Stabilization of Cu Species", *J. Chem. Soc., Faraday Transf.* 94 (1998) 3743.
- [ 10 ] G. Dell'Agli and G. Mascolo, "Hydrothermal Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution Low Temperature", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 139.
- [ 11 ] E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Powder Under Hydrothermal Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.* 66(1) (1983) 11.
- [ 12 ] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 119.
- [ 13 ] T. Tsukada, S. Venigalla and J.H. Adair, "Crystallization of Zr Hydroxide to ZrO<sub>2</sub> at or below 100°C", *Science Technology and Applications of Colloidal Suspensions* 54 (1995) 123.
- [ 14 ] T. Tsukada, S. Venigalla, A.A. Morrone and J.H. Adir, "Low Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders", *J. Am. Ceram. Soc.* 82(5) (1999) 1169.
- [ 15 ] R.C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in ZrO<sub>2</sub> Microcrystals", *J. Phys. Chem.* 82(2) (1978) 218.
- [ 16 ] T. Mitsuhashi, M. Ichiara and V. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* 57(2) (1974) 97.
- [ 17 ] M.M. Buko, K. Haberko and M. Faryna, "Crystallization of Zirconia under Hydrothermal Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.* 78(12) (1995) 3397.