

## TEKNOLOGI SOL GEL PADA PEMBUATAN NANO KRISTALIN METAL OKSIDA UNTUK APLIKASI SENSOR GAS

**Slamet Widodo**

PPET-LIPI, Jl. Sangkuriang Komp. LIPI Bandung 40135  
No.Telp/Fax:022-2504660/022-2504659,  
E-mail: widodo @ppet.lipi.go.id

### ABSTRAK

*Teknologi pembuatan metal oksida (MOX) untuk lapisan aktif pada pembuatan sensor gas dengan metode sol gel, disertai mekanisme reaksi dan parameter-parameter proses yang mempengaruhinya. Beberapa metal oksida (MOX) sebagai lapisan aktif pada sensor gas antara lain seperti: SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan ITO. Dengan teknologi sol gel metal oksida ini dapat disintesa untuk mendapatkan partikel-partikel dengan ukuran nanokristalin. Teknik sol gel mendapatkan banyak keuntungan diantaranya : ukuran nano partikel, prosesnya lebih singkat, suhu rendah, dan hasil murni.*

*Kata kunci: Sol gel, mekanisme proses, metal oksida (MOX), nano partikel, devais sensor gas*

### ABSTRACT

*Fabrication technology of metal oxide ( MOX) for active layer at making of gas sensor by sol gel method, accompanied mechanism of reaction and process parameters influencing it. Some metal oxides ( MOX) as active layer at gas sensor such as : SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ITO. By sol gel technology, this metal oxide can be synthesized to get particles of the size nano crystalline. Sol gel technique gets many advantages between it : nano particles size, the process is briefer, low temperature, and pure result.*

*Key words : Sol gel, process mechanism, Metal oxide (MOX), nano particles, gas sensor devices*

## 1. Pendahuluan

Saat ini berbagai jenis *solid state sensor* atau dikenal dengan sensor mikroelektronik telah banyak dan berhasil diaplikasikan ke bidang seperti lingkungan atau untuk aplikasi monitoring pencemaran udara, kesehatan dan berbagai industri. Keberhasilan ini membuat kebutuhan akan sistem sensor diberbagai bidang juga semakin meningkat. Hal ini memacu bagi peneliti atau produsen sensor untuk membuat jenis sensor yang berukuran kecil (mikrosensor) dan *low cost* dari yang ada saat ini.

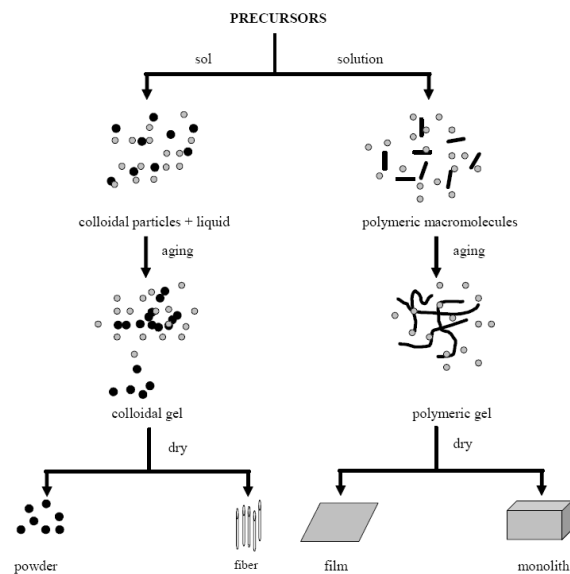
Dengan perkembangan teknologi mikroelektronika atau *nanotechnology* saat ini, telah membuka peluang melakukan inovasi teknologi dalam pembuatan sistem sensor yang lebih *compact*, kecil dengan akurasi dan *performance* yang lebih baik. Komponen-komponen metal oksida (MOX) seperti: SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ITO dan lain-lain, adalah sebagai bahan pembuat lapisan sensitif sensor gas.

Oleh karena itu dalam penelitian ini metoda yang digunakan adalah metoda sol gel, dimana pemilihan metoda tersebut disebabkan karena prosesnya lebih singkat, temperatur yang digunakan lebih rendah, dapat menghasilkan serbuk metal oksida dengan ukuran nano partikel dan dapat menghasilkan karakteristik yang lebih baik dari pada proses metalurgi serbuk.

## 2. Proses Sol Gel

Prekursor atau bahan awal dalam pembuatannya adalah alkoksida logam dan klorida logam, yang kemudian mengalami reaksi hidrolisis dan reaksi polikondensasi untuk membentuk koloid, yaitu suatu sistem yang terdiri dari partikel-partikel padat (ukuran partikel antara 1 nm sampai 1 µm) yang terdispersi dalam suatu pelarut. Bahan awal atau precursor juga dapat disimpan pada suatu substrat untuk membentuk film (seperti melalui dip-coating atau spin-coating), yang kemudian dimasukkan kedalam suatu container yang sesuai dengan bentuk yang diinginkan contohnya untuk menghasilkan suatu keramik monolitik, gelas, fiber atau serat, membrane, aerogel, atau juga untuk mensitesis bubuk baik butiran mikro maupun nano (Hench & West, 1990).

Dari beberapa tahapan proses sol-gel, terdapat dua tahapan umum dalam pembuatan metal oksida melalui proses sol-gel, yaitu hidrolisis dan polikondensasi seperti terlihat pada Gambar 1 berikut ini. Pada tahap hidrolisis terjadi penyerangan molekul air.



Gambar-1: Skema umum proses pembuatan Sol Gel

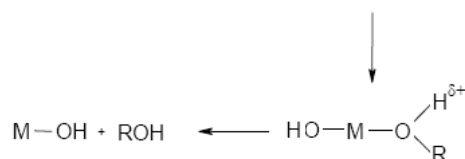
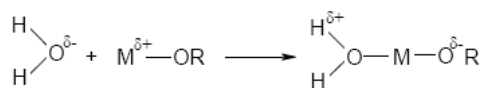
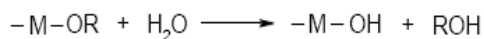
## 2.1. Kimia Sol Gel

Kimia sol gel adalah didasarkan pada hidrolisis dan kondensasi dari precursors. Umumnya pada sol gel ditunjukkan penggunaan alkoksida sebagai precursor. Alkoksida memberikan suatu monomer yang dalam beberapa kasus yang terlarut dalam bermacam-macam pelarut khususnya alkohol. Alkohol membolehkan penambahan air untuk mulai reaksi, keuntungan lain alkoksida adalah untuk mengontrol hidrolisis dan kondensasi. Dengan alkoksida sebagai precursor, kimia sol gel dapat disederhanakan dengan persamaan reaksi berikut.

### Reaksi Sol Gel

Ada dua tahapan reaksi dalam Sol Gel

#### ■ (1) Hidrolisis metal alkoksida

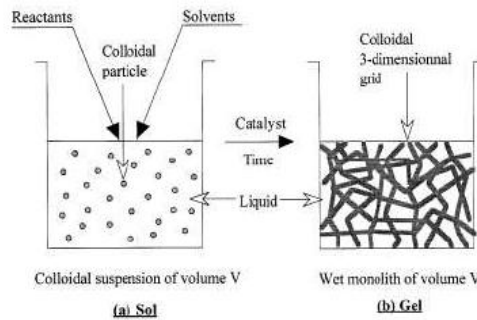


#### (2) Kondensasi



Menurut Iler, polimerisasi sol-gel terjadi dalam tiga tahap:

1. Polimerisasi monomer-monomer membentuk partikel
2. Penumbuhan partikel
3. Pengikatan partikel membentuk rantai, kemudian jaringan yang terbentuk diperpanjang dalam medium cairan, mengental menjadi suatu gel, seperti ditunjukkan pada Gambar-2 berikut.



Gambar-2: a) Tahapan pembentukan Sol dan b) Tahapan pembentukan Gel

### 2.2. Keuntungan menggunakan metoda Sol Gel

- Homogenitasnya lebih baik, Temperatur rendah, Kemurnian lebih baik, Hemat energi
- Pencemaran rendah, Menghindari reaksi dengan container dan kemurnian tinggi.
- Fase pemisahan cepat, Kristalisasi cepat, Padatan non kristalin keluar membentuk gelas
- Pembentukan fase kristal baru dari padatan non kristal baru
- Produk glass lebih baik ditentukan dengan sifat-sifat gel, Produk film spesial.

### 2.3. Kerugian menggunakan metoda Sol Gel

- Material proses cukup mahal, Residu butir-butir halus, Residu hidroksil
- Residu carbon, Waktu proses cukup lama  
(J.D.Mackenzie, *J.Non-Cryst.Solids*, 48, 1 (1982))

### 2.4. Parameter Proses Sol Gel

Tahapan proses	Tujuan proses	Parameter proses
Larutan Kimia	Membentuk Gel	Tipe precursor, Tipe pelarut, Kadar air, Konsentrasi precursor, Temperatur, dan pH
Aging	Mendiamkan gel untuk mengubah sifat	Waktu, Temperatur, Komposisi cairan, Lingkungan aging
Pengeringan (Drying)	Menghilangkan air dari gel	Metoda pengeringan (ovaporative, supercritical, dan freeze drying), Temperatur, Tekanan, Waktu
Kalsinasi	Mengubah sifat-sifat fisik/kimia padatan, sering menghasilkan kristalisasi dan densifikasi	Temperatur, Waktu, Gas (inert atau reaktif)

### 2.4. Material Metal Oksida (MOX)

#### 2.4.1 Devais Sensor Gas Polutan

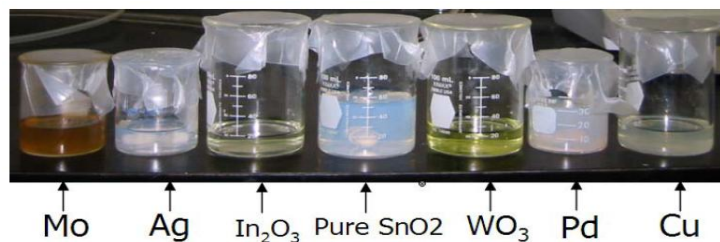
Dari sisi ekonomi, sensor gas juga aplikasinya cukup luas untuk pengontrolan gas pencemar di lingkungan seperti gas-gas: CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S dan lain-lain atau gas-gas yang dihasilkan di tempat-tempat tertentu seperti pabrik dan laboratorium serta rumah tinggal. Dari sisi kesehatan, sensor gas dapat membantu pemeliharaan lingkungan hidup untuk tetap sehat karena merupakan sarana pengontrolan gas-gas berbahaya yang ada di lingkungan. Adapun tipe metal oksida dan gas-gas yang terdeteksi dapat dilihat pada tabel-1 dan untuk penambahan zat aditif pada gas-gas spesifik pada tabel-2 berikut ini.

Tabel -1: Metal Oksida Semikonduktor untuk mendeteksi Gas-gas yang spesifik

Tipe Oksida	Gas yang terdeteksi
SnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub>
WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
TO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO
LaFeO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>
Cr <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>

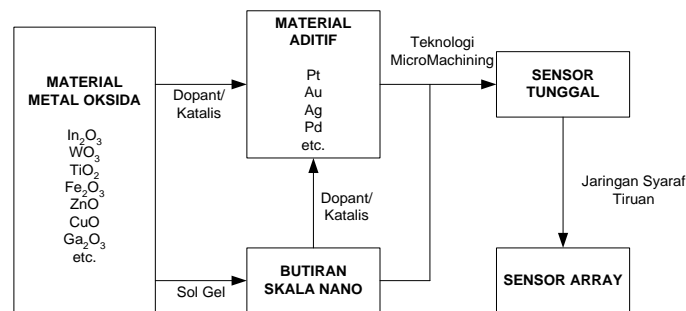
Tabel -2: Metal Oksida -aditif untuk mendeteksi Gas-gas yang spesifik

Gas yang terdeteksi	Metal aditifif /SC
H <sub>2</sub>	Pt/SnO <sub>2</sub> , Pd/SnO <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag/Pt/SnO <sub>2</sub>
CO	Pt/SnO <sub>2</sub> , Pd/SnO <sub>2</sub> Cu/SnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S	CuO/SnO <sub>2</sub> , Ag/SnO <sub>2</sub> WO <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub>	CuO/SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	Pd/SnO <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	Mo/SnO <sub>2</sub>



Gambar-3: Pembuatan sol murni metal oksida tanpa dan dengan doping

Gambar-3 sebagai ilustrasi pembuatan sol murni metal oksida tanpa dan dengan doping, sedang pembuatan serbuk nano material dengan teknologi sol gel ini dengan karakterisasi sistem sensor gas berbasis metal oksida, yang diaplikasikan pada divais sensor gas dengan menggunakan teknologi thick film dan thin film dengan bahan sensitif seperti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>. Berbagai bahan aditif seperti Pt, Au, Pd, dan Ag



Gambar 4. Konsep rancang bangun sensor gas berbasis MOX

akan digunakan sebagai *dopant* maupun katalis untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas sensor, selain menerapkan sistem jaringan syaraf tiruan (*artificial neural network*) untuk divais multi sensor. Dalam Gambar-4 dapat dilihat konsep rancang bangun sensor gas berbasis metal oksida seperti dalam Gambar 4.

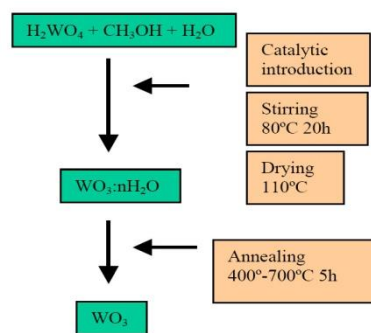
### 3. Percobaan

Bahan baku yang digunakan adalah : In(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> , Diethylene Glycol, HNO<sub>3</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, WCl<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 2,4-Pentanedione, SnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl. Adapun cara pembentukan struktur nanomaterial metal oksida salah satu metode yang akan dipakai dengan metode Sol Gel. Metal-metal oksida tersebut akan diimplementasikan sebagai bahan pembentuk sensor gas. Adapun tahapan proses untuk pembuatan nano kristal WO<sub>3</sub> adalah sebagai berikut, seperti yang ditunjukkan pada gambar-5. Caranya, tungsten oksida (10.0 g) telah dihancurkan dengan 31.0 ml methanol. Setelah di stirring pada suhu kamar selama 15 menit, 18.0 ml air (1:25 tungstic acid:water) pelan-pelan dimasukkan kedalam larutan acid-methanol dan di-reflux pada 80°C selama 20 jam di stirring pada udara terbuka. Setelah itu, dikeringkan pada ruang hampa dan kemudian diperoleh bubuk kering adalah lebih lanjut diperlakukan untuk 5 jam pada 110 °C di udara. Nanocrystalline WO<sub>3</sub> telah diperoleh dengan cara mengeringkan bubuk tersebut antara 400°C atau 700°C selama 5 jam, di bawah aliran udara (50- ml min<sup>-1</sup>).

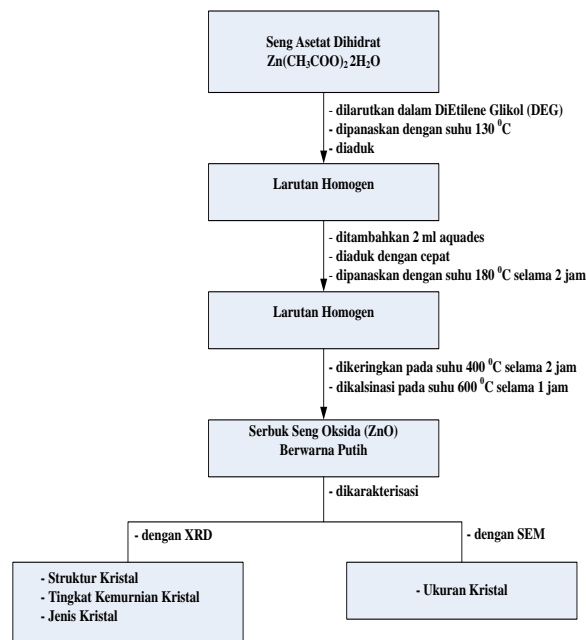
Untuk membuat bahan ZnO nanopartikel dari bahan zinc acetate dihydrate ( $152 \text{ g}$ ,  $69 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) dilarutkan di dalam dietilena glikol (DEG) dan dipanaskan sampai  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  sehingga diperoleh suatu larutan jernih. Setelah di tambahkan air ( $2 \text{ ml}$ ) kemudian diaduk dan dipanaskan sampai  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  selama  $2 \text{ jam}$ , sehingga menjadi keruh putih dengan cepat. Untuk menghilangkan bahan pelarut organik, maka hasilnya dikeringkan pada suhu  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  selama  $2 \text{ jam}$  dan lalu diannealing pada  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  selama  $1 \text{ jam}$ . Sehingga akan dihasilkan serbuk putih dari seng oksida (ZnO), dan tahapan prosesnya seperti diuraikan pada Gambar-6.

Untuk membuat bahan  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanopartikel dari bahan indium acetate ( $067 \text{ g}$ ,  $2,310 \text{ mol}$ ) dilarutkan di dalam dietilena glikol (DEG) dan dipanaskan sampai  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  sehingga diperoleh larutan jernih. Setelah ditambahkan asam nitrat ( $2 \text{ ml}$ ,  $3 \text{ N}$ ) dengan diaduk dan campuran tersebut dipanaskan sampai suhu  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  selama  $5 \text{ jam}$ , sehingga larutan menjadi keruh secara berangsur-angsur dan akhirnya menjadi coklat muda. Setelah pengeringan ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ jam}$ ) dan kalsinasi pada  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1 \text{ jam}$ ) suatu serbuk berwarna kuning diperoleh, yang dikenal sebagai oksida indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), dan tahapan prosesnya seperti pada Gambar-7.

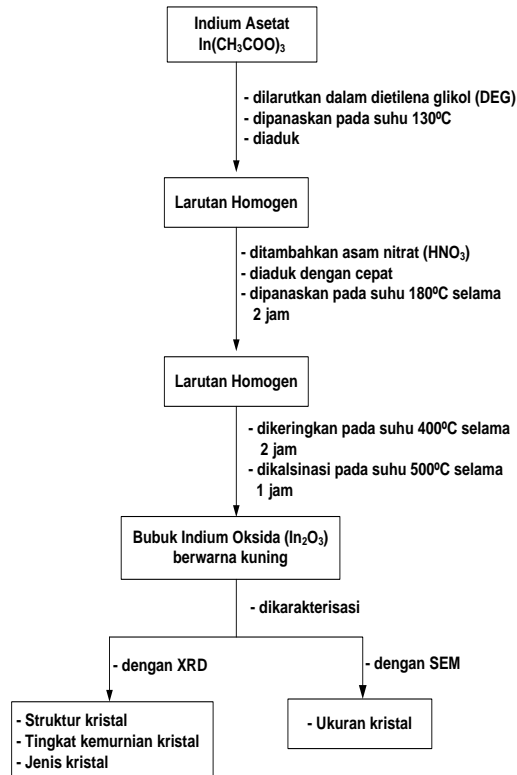
Substrat itu dikeringkan selama  $24 \text{ jam}$  pada  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  dan setelah itu didiamkan selama  $1 \text{ jam}$  pada  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  di dalam udara untuk menghilangkan film-film pembangkit residu organik homogen dari oksida indium ( $0,3 \text{ mg}$ ,  $1,06 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ). Metal Oksida yang sudah diannealing dapat dikarakterisasi. Karakterisasi yang dilakukan adalah : Struktur nano dengan SEM atau TEM dan senyawa yang terbentuk dengan XRD dan FTIR



Gambar 5: Skema Proses Sol Gel Sintesis  $\text{WO}_3$  Nanomaterial



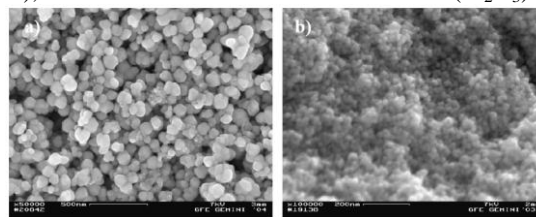
Gambar 6 : Skema Proses Sol Gel Sintesis ZnO Nanomaterial



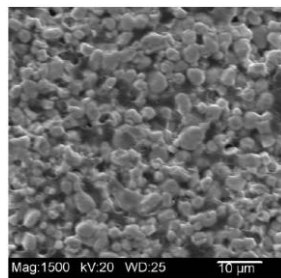
Gambar 7 : Skema Proses Sol Gel Sintesis  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanomaterial

#### 4. Hasil dan Pembahasan

Pembuatan serbuk nano material dengan metoda Sol Gel dan karakterisasi sistem sensor gas berbasis metal oksida, yang diaplikasikan pada divais sensor gas dengan menggunakan teknologi thick film dan thin film dengan bahan sensitif seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO,  $\text{TiO}_2$  dan lain-lain. Berbagai bahan aditif seperti Pt, Au, Pd, dan Ag akan digunakan sebagai *dopant* maupun katalis untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas sensor, selain menerapkan sistem jaringan syaraf tiruan (*artificial neural network*) untuk divais multi sensor. Dalam Gambar-8a, 8b dan 9 dapat dilihat butiran cristal nano hasil proses Sol Gel, yaitu sekitar 100 nm butiran seng oksida ( $\text{ZnO}$ ), dan butiran cristal nano Indium oksida ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) dan butiran kristal nano  $\text{WO}_3$ .



Gambar-8: Morfologi butiran nano dilihat dengan alat SEM: a) Seng Oksida ( $\text{ZnO}$ ), b) Indium Oksida ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), Size: sekitar 100 nm, perbesaran: 20.000x.



Gambar-9: Morfologi butiran nano dilihat dengan alat SEM : butiran  $\text{WO}_3$  ( $\pm 100\text{nm}$ ), perbesaran: 20.000x

#### 5. Kesimpulan

Untuk mengatasi permasalahan diatas dan mencapai sasaran yang tepat, maka metodologi yang diterapkan dalam penelitian ini adalah:

1. Modifikasi material metal oksida untuk meningkatkan sensitivitas sensor.  
Beberapa hasil penelitian saat ini menunjukkan bahwa penambahan aditif dari bahan logam mulia (Pt, Au, Ag) dapat meningkatkan sensitivitas material metal oksida terhadap gas-gas tertentu. Aditif ini bisa berupa *dopant* yang dicampurkan dengan material dasar, atau dalam bentuk katalis yang dilapiskan di permukaan material dasar. Selain itu, sensitivitas sensor juga akan meningkat dengan pengecilan ukuran butiran material metal oksida sampai ke skala nanometer. [8].
2. Penggunaan sensor array untuk meningkatkan selektivitas sensor.  
Perbedaan temperatur pengoperasian dan komposisi bahan aditif menyebabkan perbedaan respon dari sensor terhadap gas yang sama. Dengan kata lain, sensor yang berbeda akan memberikan respon yang berbeda pula. Maka bila sensor-sensor ini digabungkan menjadi satu kelompok, akan didapat satu sistem sensor yang mampu mendiskriminasi gas polutan yang berbeda-beda dengan bantuan jaringan syaraf tiruan.
3. Penggunaan teknologi sol gel disamping *thick film* dan teknologi MicroMachining untuk menghasilkan divais dengan konsumsi daya yang rendah.  
Tahap pertama, divais-divais sensor yang dikembangkan akan difabrikasi dengan teknik *screen printing* untuk mendapatkan prototipe yang cepat dengan kinerja sesuai yang diharapkan. Tahap kedua adalah mewujudkan divais tersebut dengan teknologi MicroMachining dalam rangka proses miniaturisasi lebih lanjut. Semakin kecil sensor yang dibuat, akan semakin rendah pula konsumsinya.
4. Pemilihan jenis material dan metoda proses yang belum banyak dieksplorasi penggunaannya dalam rancang bangun sensor gas akan memberikan aspek orisinalitas.  
Selama beberapa tahun terakhir, SnO<sub>2</sub> adalah material yang paling banyak digunakan dalam sensor gas. Sebaliknya, material lain seperti In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masih belum banyak digunakan dalam pembuatan sensor gas walaupun potensinya sangat besar. Oleh karena itu, penelitian ini akan difokuskan pada penggunaan material-material metal oksida tersebut dan modifikasinya agar peluang mendapatkan konsep-konsep ilmiah baru bisa lebih mudah.
5. Dengan teknologi Sol Gel didapatkan hasil yang efektif dan efisien seperti mendapatkan butiran kristal nano sehingga devais yang dihasilkan menjadi lebih sensitif dan kerjanya menjadi lebih tinggi.

#### Daftar Pustaka

- [1]. Taguchi, N., US Patent 3 644 795.
- [2]. Seiyama, T., Kato, A., Fujushi, K., & Nagatani, M., 'A new detector for gaseous components using semiconductive thin films', *Analytical Chemistry*, vol. 34, 1962, p. 1502f.
- [3]. Taguchi, N., Japanese Patent 47-38840.
- [4]. Figaro Products Catalogue, Figaro gas sensors 1-series 8-series, Figaro Engineering Inc.
- [5]. Barsan, N., Stetter, J. R., Findlay, Jr., M. & Gopel, W., 'High-performance gas sensing of CO: comparative tests for semiconducting (SnO<sub>2</sub>-based) and for amperometric gas sensors', *Analytical Chemistry*, vol. 71, 1999, pp. 2512 – 2517.
- [6]. Moseley, P. T., 'Thick-film semiconductor gas sensors', in *Thick Film Sensors*, ed. M. Prudenziati, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, pp. 289-311.
- [7]. Suzuki, T., Kunihara, K., Kobayashi, M., Tabat, S., Higaki, K. & Ohnishi, H., 'A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and thin film heater Part 1: CH<sub>4</sub> sensing', *Sensors and Actuators B*, vol. 109, 2005, pp. 185-189.
- [8]. Mochida, T., Kikuchi, K., Kondo, T., Uono, H. & Matsuura, Y., 'Highly sensitive and selective H<sub>2</sub>S gas sensor from r.f. sputtered SnO<sub>2</sub> thin film', *Sensors and Actuators B*, vol. 24-25, 1995, pp. 433-437.
- [9]. Briand, D., Labeau, M., Currie, J. F. & Delabouglise, G., 'Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing', *Sensors and Actuators B*, vol. 48, 1998, pp. 395-402.
- [10]. Bârsan, N. & Ionescu, R., 'SnO<sub>2</sub>-based gas sensors as chromatographic detectors', *Sensors and Actuators B*, vol. 18-19, 1994, pp. 470-473.
- [11]. Mizsei, J. & Lantto, V., 'Air pollution monitoring with a semiconductor gas sensor array system', *Sensors and Actuators B*, vol. 6, 1992, pp. 223-227.
- [12]. Kersen, U., 'The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> produced by a mechanochemical milling via centrifugal action', *Applied Physics A: Material Science & Processing*, vol. 75, 2002, pp. 559-563.
- [13]. Cosandey, F., Skandan, G. & Singhal, A., 'Materials and processing issues in nanostructured semiconductor gas sensors', *JOM-e*, 52 (10), 2000, <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0010/Cosandey/Cosandey-0010.html>.
- [14]. Moon, B. U., Lee, J. M., Shim, C. H., Lee, M. B., Lee, J. H., Lee, D. D. & Lee, J. H., "Silicon bridge type micro-gas sensor array", *Sensors and Actuators B*, vol. 108, 2005, pp. 271 – 277.



SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES 2010  
ISSN : 1411-4216

- [15]. Korotcenkov, 'Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches', *Sensors and Actuators B*, vol. 107, 2005, pp. 209 – 232.