

ZrO₂를 피복한 NiO 분말의 제조 및 미세구조

문지웅 · 이홍림 · 김구대* · 김재동 · 이동아* · 이해원*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(1997년 12월 20일 접수)

Preparation of Zirconia-Coated NiO Powder and its Microstructure

J. W. Moon, H. L. Lee, G. D. Kim*, J. D. Kim, D. A. Lee* and H. W. Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Ceramic Processing Center, KIST

(Received December 20, 1997)

요 약

알콜/물 혼합용매 중에서 ZrO(NO₃)₂ · 6H₂O를 가열 가수분해하여 NiO 분말 표면을 지르코니아로 피복하였다. NiO 분말 표면에는 약 20 nm 정도의 균일한 비정질 지르코니아 수산화물층이 형성되었다. 900°C 열처리한 피복분말은 40~60 nm의 정방형 지르코니아 결정립을 형성하고 있었다. 15 vol%의 ZrO₂로 피복된 NiO 분말은 ZrO₂ 분말에 가까운 등전점을 나타내었다. NiO 분말에 피복된 ZrO₂는 기계적으로 혼합된 ZrO₂보다 효과적으로 Ni의 입자성장을 억제하였다.

ABSTRACT

Zirconia coated NiO powders were prepared by the thermal hydrolysis of ZrO(NO₃)₂ · 6H₂O in a mixed solvent of alcohol and water. Amorphous zirconium hydroxide was uniformly coated on the surface of NiO powder with the thickness of 20 nm. The ZrO₂ coating layer was crystallized to tetragonal ZrO₂ with the size of 40~60 nm at 900°C. The coated NiO powder containing 15 vol% ZrO₂ was found to have a similar isoelectric point to that of the ZrO₂. The grain growth inhibition effect of the coated powders was superior to the mechanically mixed powders.

Key words : Coated-powder, NiO, Grain growth inhibition, Surface coating

1. 서 론

페인트, 자기테이프, 의약품, 촉매, 분산강화합금 등 다양한 분야에 응용하기 위하여 피복분말을 합성하는 방법이 Sparks,¹⁾ Garg, Matijevic²⁾ 등에 의해 보고되었다. 코어분말이 분산되어 있는 금속염 용액을 가수분해시켜, TiO₂ 분말에 Fe₂O₃를 피복하거나, Si₃N₄ 휘스커에 Y₂O₃나 Al₂O₃-Y₂O₃, SiC 휘스커에 Al₂O₃를 피복하는 방법 등이 개발되었다. Sack³⁾ 등은 TEOS를 가수분해하여 비정질실리카로 피복된 알루미늄 분말을 제조하였다. Garg와 De Jonghe⁴⁾ 등은 소결조제를 고르게 분산시켜 소결체 미세구조를 개선하였으며, 분말 및 휘스커 강화재료와 같은 복합재료 제조분야에서 피복분말의 응용을 연구하였다. 이들은 대체로 난소결성 코어 분말들을 소결성이 좋

은 물질로 피복하여 코어 입자들간의 동침과 연결체 형성에 따른 국부적인 불균일 소결을 억제하는 효과를 얻고자 하였다.

Suspension-coating 법으로 분말을 코팅하기 위해서는 균일해생성을 억제하고 불균질해생성에 의한 침전을 유도해야하며, 피복반응과정에서 반응생성물의 응집이 일어나는 조건을 피해야한다. 생성 입자들이 응집하기 쉬운 조건이 형성될 경우, 생성물들이 응집하여 분말을 형성한다. 금속알콕사이드를 이용할 경우는 출발알콕사이드의 가수분해 속도가 피복공정의 성패와 직결된다. TEOS와 같이 비교적 가수분해속도가 느린 경우에는 알콕사이드의 가수분해 속도를 조절하여 분말 표면에 피복하는 것이 용이하다. 그러나 알루미늄이나 지르코늄 알콕사이드와 같이 반응속도가 빠른 경우에는 독립적인 분말이 생성되

는 것을 피하기 어렵다.

온도조절에 따른 침전체의 분해반응이나 용해도 변화를 조절하여 단분산 구형분말을 제조하는 방법도 피복공정에 응용할 수 있다. 요소는 수용액 중에서 60°C 이상으로 가열하면 분해하여 CO_2 와 NH_4^+ 이온을 생성시키므로 금속염 수용액으로부터 산화물, 수산화물, 혹은 난용성염의 분말을 제조할 수 있다. 알루미늄이나 코팅의 경우 요소의 가열분해반응을 이용하여 알루미늄황산염 용액으로부터 hydrated basic aluminum sulfate(HBAS)를 침전시키는 방법이 널리 알려져 있다.

본 연구의 목적은 소결성이 큰 코어 분말을 난소결성 물질로 피복 하여 코어 분말의 입자성장을 억제하는 효과를 얻고자 하는 것이다. Ni는 탄화수소의 steam reforming 반응의 촉매로 이용되어 왔으며, SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 연료극의 주요 재료로 널리 사용되고 있다. Ni의 촉매특성은 그 표면적에 비례하므로, SOFC 연료극은 사용온도(1000°C)에서 Ni 입자간의 소결성 때문에 장시간 사용할 경우 전극성능이 감소한다. 현재 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 분말을 50-60 vol% 정도 섞어서 Ni의 소결을 억제시키고 있지만, 전극퇴화를 방지하기 위해서는 YSZ 입자의 Ni 입자성장 억제효과를 보다 증가시킬 필요가 있다고 생각된다.

본 연구에서는 NiO 분말을 ZrO_2 로 피복한다면 NiO가 Ni로 환원된 후에 Ni 입자와 ZrO_2 의 계면이 극대화되어 Ni의 소결을 보다 효과적으로 억제할 수 있다고 생각하였다. 먼저 Zr 염과 요소의 수용액 중에 NiO 분말을 분산시키고, 요소의 분해반응을 이용하여 용액 전체에서 균일하게 ZrO_2 를 생성시켜 NiO 입자 표면에 코팅하고자 하였다. 그러나 이 경우 반응계의 pH가 ZrO_2 의 등전점을 통과하는데, 이때 반응물이 응집하는 현상이 발생하게 된다. 이 문제를 해결하고자 pH 변화없이 용액 전체에서 ZrO_2 생성을 유도할 수 있는 피복공정 반응을 탐색한 결과, 물/알콜 혼합용매 중에서 Zr 염을 가열가수분해시켜 단분산 지르코니아 분말을 제조하는 공정이 분말피복공정에 응용 가능하다고 판단되었다.

본 연구의 내용은 NiO 분말을 ZrO_2 로 피복하는 공정 및 피복 분말의 미세구조를 연구하고자 하였다. 본 연구에서는 요소의 분해반응에 의한 피복공정과 혼합용매의 가열가수분해공정에 의한 피복공정의 결과를 비교하였다. 또한 ZrO_2 피복이 Ni의 입자성장 억제효과에 미치는 영향을 ZrO_2 와 NiO를 기계적으로 혼합한 경우와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 요소의 분해반응을 이용한 ZrO_2 코팅

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)의 0.2 M 수용액에 30

mole 배의 요소(Shunyo chemical)를 첨가하였다. 초음파 분쇄기를 이용하여 NiO 분말(正同chem.,99%)을 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이를 반응기에 넣고 교반하면서 가열하였다. 90°C에서 3시간 동안 반응시킨 후 이소프로필 알콜로 수회 세척한 후 원심분리기를 이용하여 분말을 수거하였다. 피복공정 후 분말을 900°C에서 3시간 동안 열처리 한 후, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

2.2. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 가열가수분해 공정을 이용한 피복공정

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이소프로필알콜/물 비가 4인 혼합용매에 용해시켜 Zr 금속의 농도가 0.2 M 인 코팅용액을 제조하였다. 초음파 분쇄기를 이용하여 혼합용매에 NiO 분말을 분산시키고 교반하면서 가열하였다. 이때 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 첨가량은 생성되는 ZrO_2 가 NiO에 대해서 15 vol%가 되도록 고정하였다. Pt-100Q 센서를 반응조에 설치하고, 비례제어형 자동온도조절기를 이용하여 히팅 맨틀로 80°C까지 가열하여 1시간동안 유지하였다. 반응이 끝난 분말은 이소프로필알콜로 수회 세척한 후 원심분리기를 이용하여 회수하였다. 피복분말을 600°C, 900°C에서 각각 3시간 동안 열처리하였으며, XRD(Phillips, PW 1877)로 피복층의 상을 분석하였다. 피복 전후 및 열처리 과정 중의 분말의 미세구조를 투과전자현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. ZrO_2 피복이 NiO 분말의 표면 특성 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 pH 변화에 따른 분말의 zeta potential을 측정하였다. ZrO_2 피복공정이 Ni의 입자성장을 억제하는 효과를 확인하기 위하여 NiO 단미, ZrO_2 피복분말, NiO와 ZrO_2 를 기계적으로 혼합한 분말을 각각 Ni로 환원한 후, 900°C에서 2시간 동안 열처리하여 주사전자현미경으로 분말의 미세구조를 관찰하여 Ni의 입자성장을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 요소의 분해반응을 이용한 피복공정

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 0.2 M 수용액에 30 mole 배의 요소를 첨가한 후 초음파 분쇄기를 이용하여 NiO 분말을 분산시킨 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 27.8°C에서 pH가 2이었으며 90°C에서는 pH가 5.18로 상승했다. pH 5 부근에서는 슬러리의 점도가 크게 증가하였으며, pH 5.5 이상에서는 다시 감소하였다. 이것은 요소의 분해반응으로 용액내의 OH^- 이온의 농도가 지르코늄수산화물의 핵생성 농도 이상이 되면 수산화지르코늄의 겔이 형성되는데, 이 겔들이 등전점 부근에서 응집하여 슬

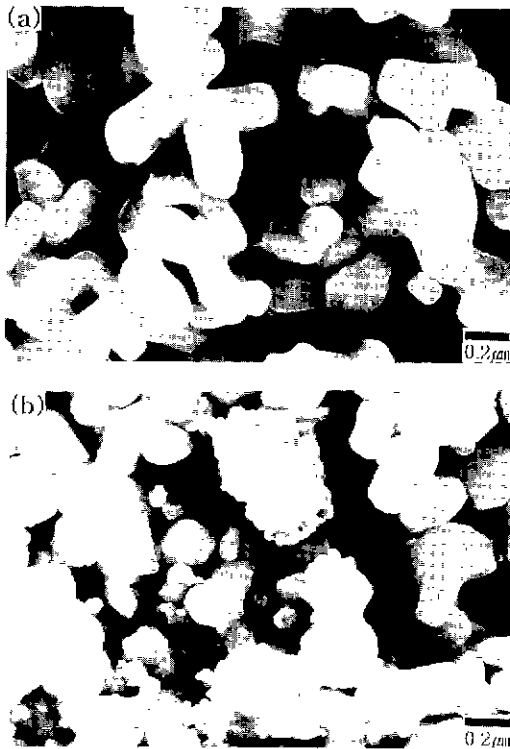


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) as-received(uncoated) NiO powder and (b) NiO powder coated from $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution aged $90^\circ C$ for 3 hours in the presence of urea.

러리의 점도를 증가시키기 때문이다. pH가 계속 증가하면 표면전위가 다시 높아지므로 응집체가 분산되어 점도가 낮아진다. $90^\circ C$ 에서 3시간 동안 반응시킨 후 슬러리의 최종 pH는 6.4였다.

Fig. 1에서는 NiO 분말 및 요소분해반응 후 수거한 분말을 $900^\circ C$ 에서 3시간동안 열처리한 후 그 미세구조를 SEM으로 비교하였다. NiO 분말은 장축이 $0.3-0.6 \mu m$, 단축이 $0.2-0.3 \mu m$ 인 약간 길쭉한 형태였으며 표면은 비교적 매끈하고 치밀하였다. 요소의 분해반응으로 ZrO₂를 형성시킨 분말의 경우 NiO 분말 주위에 40-50 nm의 ZrO₂ 입자들이 산재해 있었으며, 일부는 NiO 분말 표면에 존재하기도 하였지만 NiO 입자 표면에 강하게 결합되어 있지는 않았다. ZrO₂ 입자들이 응집하여 있는 부분도 관찰되었다. 이렇게 ZrO₂가 NiO 표면에 피복층을 형성하지 못하는 것은, ZrO₂ 입자들이 서로 응집하려는 경향이 크기 때문이다. 이러한 현상은 반응 도중에 pH가 반응생성물인 수산화지르코늄의 겔의 등전점을 통과하기 때문에 발생한다고 생각된다. Kato⁵⁾ 등은 요소의 분해반응을 이용하여 ZrO₂ 분말을 합성하였는데, gelation, peptization 등 본 실험의 피복공정과 동일

한 현상을 보고하였다. Kato가 제조한 ZrO₂ 분말의 형상이 균일하지 않은 것도 등전점 부근에서의 응집현상 때문이라고 판단된다.

3.2. 혼합용매의 가열가수분해 반응을 이용한 분말코팅 공정

최근 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 이소프로필알콜과 물의 혼합용매 중에서 가열 가수분해하여 단분산 구형 지르코니아 분말을 합성하는 보고⁶⁾가 있었다. 이 방법의 특징은 pH 조절없이 혼합용매의 가열가수분해반응에 따른 침전형성을 유도하여 비정질 지르코니아 분말을 합성하는 것이다. 반응의 원리는 가열에 따른 혼합용매의 유전상수감소에 따른 침전반응으로 설명되고 있다. 즉 금속염은 이온결합성이 강한 물질이므로 일반적으로 유전상수가 큰 용매에 잘 녹는데 알콜/물 혼합 용액은 가열하면 유전상수가 감소하여 용액내에 침전물의 핵이 형성되고 이 핵들이 성장하여 단분산 구형분말을 형성할 수 있다.

단분산 구형분말 제조가 가능하다는 것은 순간적으로 핵생성 반응이 일어나고, 더 이상 새로운 핵을 생성하지 않고 핵을 성장시킬 수 있다는 것을 의미한다. 그렇다면 NiO 분말표면과 같은 이질핵생성 자리가 존재할 경우는, 반응속도조절 여하에 따라 분말 표면에 선택적인 침전반응을 유도할 수 있을 것이다. 본 실험에서는 pH 변화 없이 ZrO₂를 형성할 수 있다는 점과, 용매의 유전상수가 온도에 따라 가역적으로 변화하기 때문에 반응속도 제어가 용이하다는 점에 착안하여 혼합용매의 가열가수분해반응을 피복공정에 적용하였다.

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 이소프로판올/물 비가 4인 혼합용매에 녹인 후 NiO 분말을 초음파 분산시켜 피복공정용 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 초기 pH는 2였으며, 반응온도인 $80^\circ C$ 에서 최종 pH는 3.5이었다. pH가 약간 상승한 것은 염기성 표면을 갖는 NiO 입자 표면이 반응도중 일부 용해되기 때문이라고 생각된다. 이러한 가열가수분해 반응은 반응 과정의 pH 변화가 작아서 지르코늄수산화물의 등전점에 도달하지 않고 반응이 완결되었다. 그러므로 반응 도중에 생성되는 지르코늄수화물들의 응집이 발생하지 않아 점도증가 현상은 관찰되지 않았다.

3.3. 피복층의 미세구조 및 결정화

Fig. 2는 피복층의 미세구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경의 암시야상으로 관찰한 사진이다. Fig. 2(a)에서 as-received NiO 분말은 표면에 비정질층이나 부착 입자들이 존재하지 않았다. Fig. 2(b)는 피복공정 후 열처리하지 않은 분말의 사진으로서 NiO 분말 표면에 비정질로 추정되는 20 nm의 균일한 피복층이 형성되었

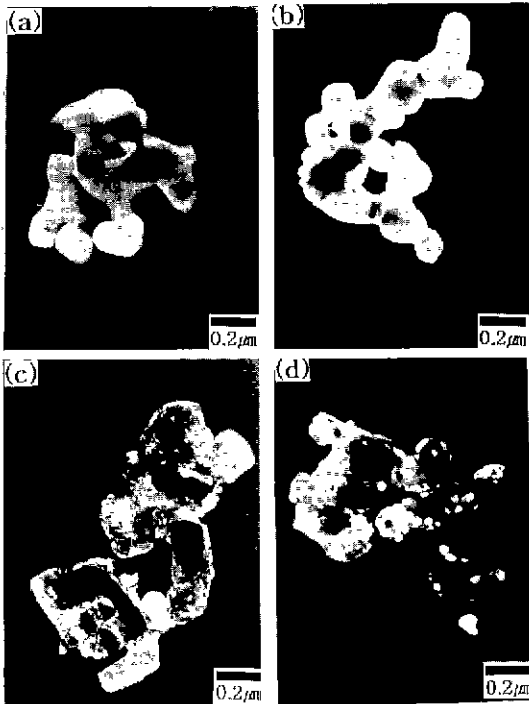


Fig. 2. Transmission electron micrographs (dark field image) of (a) uncoated NiO powder and coated NiO powder (b) as-coated, (c) calcined at 600°C and (d) calcined at 900°C.

음을 확인 할 수 있다. Fig. 2(c)와 (d)는 피복 층을 결정화시키기 위해 피복 후에 600°C 및 900°C에서 열처리 한 분말의 사진이다. 600°C 까지 열처리한 분말은 피복 층 내부에 결정립들이 형성되어 비정질과 결정립이 혼재하고 있는 구조를 이루고 있었다. 900°C 열처리 분말의 경우에는 피복층의 대부분이 결정화되어 40-60 nm의 결정립을 형성하고 있었다.

Fig. 3은 피복분말의 미세구조를 주사전자현미경으로 확인한 결과이다. Fig. 1(a)의 피복하지 않은 NiO 분말 표면과 비교해보면 Fig. 3에서는 거의 모든 NiO 분말의 표면이 ZrO_2 로 피복 되어 있었다. 일부 피복이 벗겨진 부분을 통해 코팅층의 두께는 20 nm 정도라는 것을 재 확인할 수 있었다. Fig. 3(a), (b), (c)는 코팅층의 결정화 과정을 보여준다. 결정화 과정에서 ZrO_2 피복층이 NiO 입자 표면으로부터 박리 되지 않고 강하게 결합하고 있었다. 비정질 피복층은 NiO 표면에서 결정화하여 40-60 nm 크기의 ZrO_2 입자들이 NiO 입자의 표면을 둘러싸고 있었으며, NiO와 결합하지 않고 따로 존재하는 ZrO_2 입자들은 발견되지 않았다. 동일한 열처리를 한 분말의 미세구조사진인 Fig. 1(b)와 Fig. 3(c)를 비교해보면 요소의 분해반응보다는 혼합용매의 가열기수분해 반응

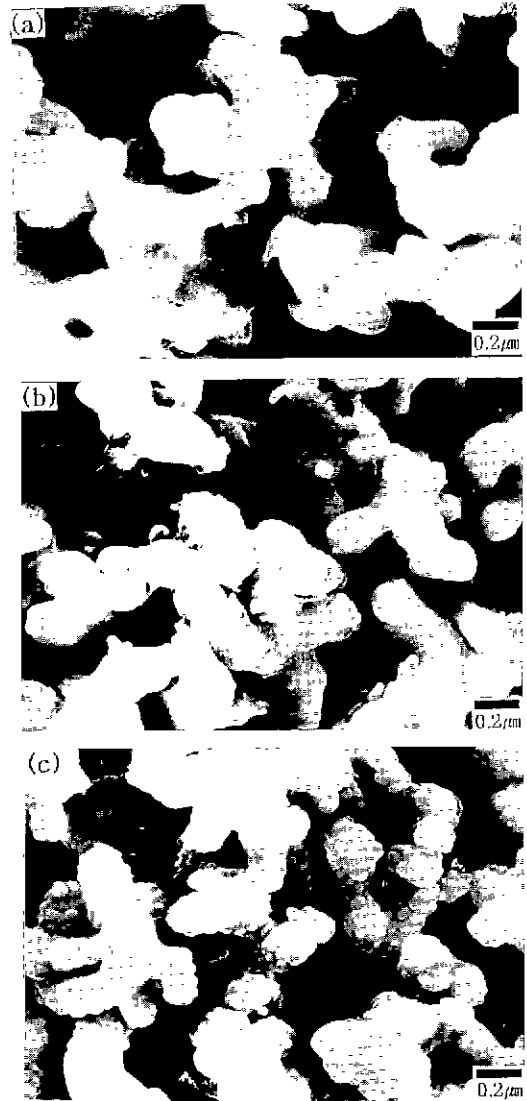


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the coated NiO powder. (a) as-coated, (b) calcined at 600°C and (c) calcined at 900°C.

응이 ZrO_2 의 피복공정으로 효과적이었다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 900°C에서 결정화시킨 ZrO_2 피복층의 결정구조를 X-선 회절 분석한 결과이다. 본 실험에서는 Y_2O_3 와 같은 안정화제를 첨가하지 않았으므로 상온에서 단사정상이 화학적으로는 안정한 조건이다. 그러나 코팅층은 거의 대부분 정방정상으로 존재하였다. 이것은 ZrO_2 입자의 크기가 매우 작은 경우에는 안정화제 없이도 상온에서 정방정상을 유지할 수 있다는 Garvie의⁷⁾ 보고와 일치한다.

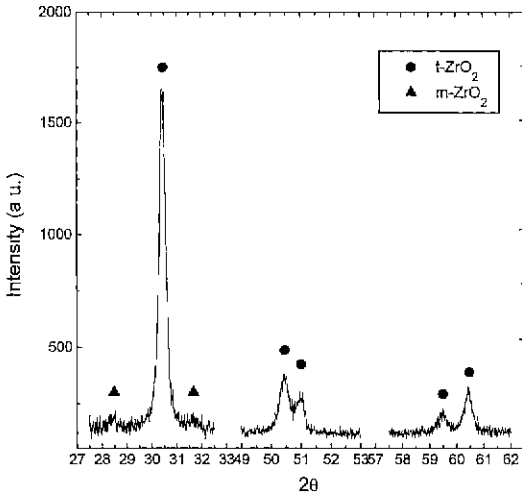


Fig. 4. XRD patterns of coated-niO powder calcined at 900°C for 3 hours.

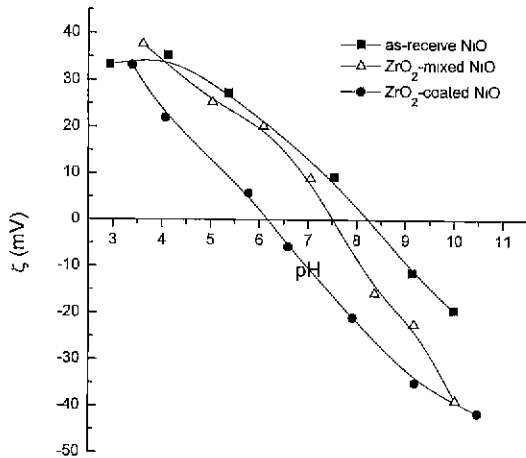


Fig. 5. Variations in the zeta potentials of as-received NiO, ZrO₂-mixed NiO and ZrO₂-coated NiO calcined at 900°C for 3h.

3.4. 피복분말의 표면특성

분말피복공정의 목적은 코어 분말의 표면을 피복층과 같은 성질을 갖도록 개질하는 것이다. pH 변화에 따른 입자의 제타전위 변화와 등전점을 관찰하면 피복층이 코어 분말의 표면특성에 미치는 영향을 평가 할 수 있다. Fig. 5에 pH 변화에 따른 입자의 제타전위를 측정된 결과를 도시하였다. 코어 분말인 NiO 입자의 경우 등전점이 pH 8.3, 가열가수분해법에 의해 ZrO₂로 피복한 분말은 등전점이 pH 6.2 이었다. 일반적으로 ZrO₂의 등전점이 pH 4-6⁸⁾으로 알려져 있으므로 피복공정 후 입자의 표면전위가 ZrO₂와 유사한 값으로 변화했음을 확인 할 수 있었다. 피복공정으로 형성된 ZrO₂(15 vol%) 만큼의

ZrO₂ 분말을 NiO 분말과 기계적으로 혼합한 경우에는 pH 변화에 따른 제타전위가 NiO 분말과 큰 차이가 없었으며, 등전점이 pH 7.5 부근에서 나타났다. 이렇게 피복분말의 제타전위거동이 ZrO₂와 같은 거동을 나타내는 것은 첨가한 ZrO₂ 대부분이 NiO 표면에만 선택적으로 위치하기 때문이라고 생각된다.

3.5. 피복공정의 Ni 입자성장 억제효과

본 연구에서 NiO 분말을 ZrO₂로 피복한 목적은 NiO 를 Ni로 환원하여 고온에서 사용할 때 발생하는 Ni의 입자성장을 보다 효과적으로 억제하고자 하는 것이다. Ni의 입자성장은 비표면적을 감소시켜 촉매특성을 감소시키며, SOFC 에서 연료극의 장기 성능저하의 원인이 된다. Ni의 입자성장을 억제시키기 위해 YSZ 입자를 분산시키는 방법이 사용되어 왔는데, YSZ 첨가량은 40 vol% 정도로 고정되어 있다. 그러므로 YSZ 입자를 보다 효과적으로 위치시켜 Ni의 입자성장 억제 효과를 극대화 할 필요가 있다.

Hellman과 Hillert⁹⁾ 등은 분산된 산화물 입자가 지지 금속의 입자성장을 억제하는 현상과 관련하여, Smith-Zener 식을 여러 금속합금들의 실험결과에 잘 맞도록 수정하여 아래와 같은 식을 제안하였다.

$$D_{max} = \frac{8 \times r}{9 \times f^{0.93}}$$

D_{max}: 금속의 최대결정립크기

r: 분산입자의 반경

f: 분산입자의 부피분율

윗 식에서 D_{max}를 작게 하려면 코어 분말과 결합하고 있는 산화물 입자의 부피 분율을 늘리고, 입자 반경을 줄여야 한다. Fig. 1(b)와 Fig. 2, Fig. 3 등을 종합해보면, 거의 대부분의 ZrO₂ 입자가 NiO 입자 표면에 위치하도록 제어할 수 있는 혼합용매의 가열가수분해 공정에 의한 ZrO₂ 피복을 통해 Ni의 입자성장이 상당히 억제된다고 기대할 수 있다.

Fig. 6은 H₂ 분위기에서 NiO를 Ni로 환원시킨 후, 900°C에서 2시간동안 열처리한 뒤 Ni의 입자성장을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 6(a)는 NiO만을 환원시킨 경우인데 Ni 분말이 심하게 소결 되어 입체를 형성하고 있었다. Fig. 6 (b)는 혼합용매의 가열가수분해법으로 ZrO₂를 피복한 분말을 900°C에서 결정화시킨 경우로, NiO가 Ni로 환원되는 과정에서 피복된 ZrO₂ 입자가 박리 되지 않았으며, Fig. 3(c)에 제시된 미세구조를 Ni로 환원된 후에도 그대로 유지하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6(c)에서는 결정립 크기 70 nm, 입자크기 0.3 μm인 ZrO₂ 분말을 혼합하여 피복분말의

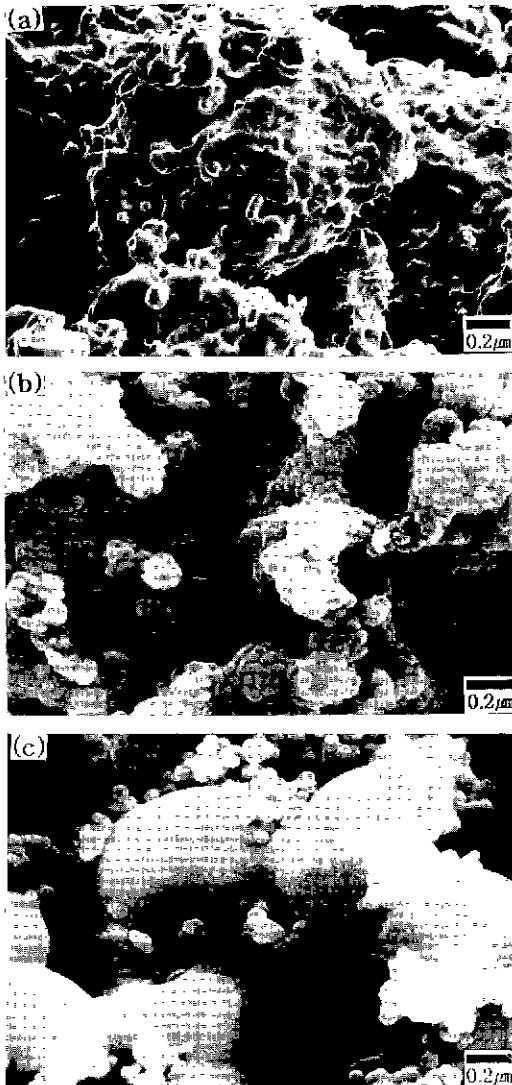


Fig. 6. Scanning electron micrographs of (a) Ni and (b) ZrO_2 (50 vol%)-coated Ni, (c) ZrO_2 (15 vol%)-mixed Ni, aged at $900^\circ C$ for 2 hours.

입자성장 억제 효과와 비교하였다. 기계적으로 혼합한 경우에는 상당수의 ZrO_2 입자가 Ni 입자 표면에 위치하지 않고, 응집체 형태로 존재하며, 피복분말의 경우처럼 Ni 표면과의 강한 결합이 관찰되지 않았다. 결국, ZrO_2 입자를 Ni 표면에 선택적으로 결합시킨 피복분말은, 혼합분말에 비하여 탁월한 입자성장 억제 효과를 나타냈다. 앞으로 SOFC 연료극에 적용되는 것과 동일한 조성의 피복분말을 제조하여, 피복분말의 입자성장 억제 효과와, 전기화학 특성 등에 대한 연구를 진행할 계획이다. 본 연구에서는 피복하는 ZrO_2 의 양을 15 vol% 고정하였고, Y_2O_3 를 첨가하지 않았으므로, 실제로 SOFC 연료극

에 적용되는 조성과는 다르지만, 혼합용매의 가열가수분해에 의한 ZrO_2 피복공정이 Ni의 입자성장 억제 효과에 매우 효과적이라는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

1. 요소의 가열가수분해 반응은 수산화지르코늄 겔의 등전점 부근에서의 생성물간의 응집 때문에 피복공정으로 적합하지 않았다.

2. $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 가열가수분해 공정을 이용한 피복공정에 의해 NiO 표면을 균일한 비정질 ZrO_2 층으로 피복 할 수 있었다. 피복층은 $900^\circ C$ 열처리 후에도 NiO 분말과 강하게 결합하고 있었으며 대부분 정방정상이었다. 피복분말의 체대전위 변화를 측정한 결과 ZrO_2 와 유사한 거동을 보였다.

3. ZrO_2 입자를 Ni 표면에 선택적으로 강하게 결합시킨 피복분말은, 기계적으로 혼합한 분말에 비하여 우수한 입자성장 억제효과를 나타냈다.

REFERENCES

1. R.E. Sparks, in Encyclopaedia of Chemical Technology, Ed. by M.Grayson and Eckroth (John Wiley and Sons, 1981), Vol.15, pp.470.
2. A.Garg and E. Matijevic, "Preparation Properties of coated Inorganic Colloidal Particles and Chromium Hydrrous Oxide on Hematite," *Langmuir* 4, 38-44 (1988).
3. M.D. Sacks, N.Bozkurt and G.W. Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(10), 2004-2008 (1989).
4. A.K Garg and L.C. De Jonghe, "Microencapsulation of Silicon Nitride Particles with Ytria and Ytria-Alumina Precursors," *J. Mater. Res.*, 5(1), 136-42 (1990).
5. A.Kato, K. Inoue and Y. Katatae, "Sintering Behavior of Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) Powders Prepared by Homogeneous Precipitation," *Mat. Res. Bull.*, 22, 1275-1281 (1987).
6. Y.T. Moon, H.K. Park, D.K. Kim, I.S. Seog, and C.H. Kim, "Preparations of Monodispersed and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-Aqueous Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(10), 2690 (1995).
7. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, 69, 1238 (1965).
8. J.S. Reed, Introduction to the Principles of the Ceramic Processing, pp.134, Wiley, New York, 1988.
9. P. Hellman and M. Hillert, "On the effect of Second-Phase Particles on Grain Growth," *Scand. J. Metall.*, 4, 211-219 (1975).