

## CeO<sub>2</sub> 코팅을 통한 Cu 입자의 입성장 억제 효과에 관한 연구

유희준<sup>a,b</sup> · 문지웅<sup>a,\*</sup> · 오유근<sup>a</sup> · 문주호<sup>b</sup> · 황해진<sup>c</sup>

<sup>a</sup>요업(세라믹)기술원, <sup>b</sup>연세대학교 세라믹공학과, <sup>c</sup>인하대학교 신소재공학부

### Effect of CeO<sub>2</sub> Coating on the Grain Growth of Cu Particles

Hee-Jun Yoo<sup>a,b</sup>, Ji-Woong Moon<sup>a,\*</sup>, You Keun Oh<sup>a</sup>, Jooho Moon<sup>b</sup> and Hae Jin Hwang<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 153-023, Korea

<sup>b</sup>Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>c</sup>School of Materias Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 28, 2005; Accepted December 2, 2005)

**Abstract** Copper is able to work as a current collector under wide range of hydrocarbon fuels without coking in Solid oxide fuel cells (SOFCs). The application of copper in SOFC is limited due to its low melting point, which result in coarsening the copper particle. This work focuses on the sintering of copper powder with ceria coating layer. Ceria-coated powder was prepared by thermal decomposition of urea in Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solution, which containing CuO core particles. The ceria-coated powder was characterized by XRD, ICP, and SEM. The thermal stability of the ceria-coated copper in fuel atmosphere (H<sub>2</sub>) was observed by SEM. It was found that the ceria coating layer could effectively hinder the grain growth of the copper particles.

**Keywords** : copper, coating, sintering, grain growth

### 1. 서 론

구리(Cu)는 높은 전기전도도를 가질 뿐만 아니라 탄소의 coking이 일어나지 않기 때문에 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)에서 개질기 없이 탄화수소를 연료로 사용하기 위한 연료극 소재로서 연구되고 있다. 그러나, Cu는 낮은 용점(1085°C)을 갖기 때문에 고온에서 쉽게 입성장 하여 실제 SOFC의 연료극 소재로써 사용하는데 문제점이 있다<sup>1-3)</sup>.

일반적으로 산화물 입자의 첨가는, 금속 입자의 고온 입성장 억제에 효과적이라고 알려져 있다. 첨가된 산화물 입자는 높은 에너지 상태에 있는 입계에 편석 됨으로써 전체 에너지를 낮추며, 입계가 표면에너지를 낮추기 위해 이동하기 위해서는 편석되어 있는 산화물 입자를 따라서 확산해야 하는데, 이 경우 입계 이동에 많은 에너지를 요구하게 되어 입성장이 이루어지지 않거나 매우 느린 속도로 입성장이 억제되

게 된다<sup>4)</sup>. 이러한 양상은 많은 세라믹스의 소결에서 관찰되어 왔다. Ceria(CeO<sub>2</sub>)는 높은 용점(2600°C)를 가지며 고온에서도 매우 우수한 화학적 안정성과 내열성을 가지고 있어, 고온에서 Cu의 입성장을 안정적으로 억제할 것으로 기대되며, 또한, CeO<sub>2</sub>의 높은 산소 이온 전도도와 산화 촉매 특성은 SOFC의 집전층으로서 기능 할 것으로 기대된다<sup>5,6)</sup>.

본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>를 Cu 사이에 혼합하여 고온에서 Cu의 입성장을 억제시키고자 하였으며, CeO<sub>2</sub>의 균질한 혼합을 위한 방법으로 urea를 이용하여 액상으로부터 CeO<sub>2</sub>를 CuO 표면에 코팅하여 첨가하는 방법을 사용하였다. Urea의 가열가수분해 반응에 의한 침전 반응은 용액 내 침전작용제의 농도를 균일하게 유지할 수 있고 그 결과 형성입자의 크기를 일정하게 제어할 수 있기 때문에 CuO 입자 표면에서 균일한 CeO<sub>2</sub> 코팅 층이 형성될 것으로 기대된다<sup>7-13)</sup>.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3282-2463; E-mail : jwmoon@kicet.re.kr]

## 2. 실험방법

### 2.1. 코어 입자의 제조

코팅용 코어 입자인 CuO는  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M.W.=241.60, 99.0%, showa)와 NaOH (M.W.=40.00, 98.0%, 동양제철화학)를 이용한 액상법으로 부터 합성하였다. 0.4 M의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 40°C에서 교반해 주면서 0.8 M NaOH 수용액을 첨가하였으며, 40°C에서 6 시간 동안 유지하여 가수분해 반응을 유도하였다. 반응이 완료된 침전물을 원심분리한 후, 증류수를 이용하여 3회 반복 세척하였으며, 세척된 침전물은 60°C에서 24시간 동안 건조한 후, 300°C에서 2 시간 열처리 하여 분말상의 CuO를 얻었다.

### 2.2. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 의 가열 가수분해 반응에 의한 $\text{CeO}_2$ 합성반응

$\text{CeO}_2$  코팅을 위한 예비실험으로  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 의 가열 가수분해 반응에 의한  $\text{CeO}_2$  합성 수율 및 생성물의 표면 특성에 대하여 연구하였다. 출발원료는  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (M.W.=434.22, 99.99%, Kanto)와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$  (M.W.=60.06, 99.5%, ACROS)을 사용하였으며,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 의 가열가수분해 반응의 온도와 시간에 따른  $\text{CeO}_2$ 의 합성 수율을 평가하였다. 0.01 M의  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액에 0.5 M의  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$  수용액을 첨가한 후, 온도를 70, 80, 85, 90°C로 각각 변화시키며, 120분 동안 반응 하였으며, 반응 온도를 90°C로 고정시키고 15분에서 180분까지 일정시간 간격으로 반응 시간을 변화시키며 반응 하였다. 각각의 조건에서 얻은 침전물은 원심분리와 세척을 행한 후, 300°C, 2 시간 열처리 후 시료의 무게를 측정하고, Ce 이온이 100%  $\text{CeO}_2$ 로 되었을 경우를 기준으로 수율을 계산하였다. 합성 분말에 대해서는 X-선 회절 분석과 pH에 따른 입자의 제타 전위를 측정하였다.

### 2.3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 의 가열 가수분해 반응에 의한 $\text{CeO}_2$ 코팅

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 를 출발 원료 사용하여 그림 1에 도시한 과정으로  $\text{CeO}_2$ 를 코팅 하였다. 0.0025~0.01 M의  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액 200 ml에 0.5M의  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$  수용액 200 ml 를 첨가하여 제조한 반응용액 400 ml에 CuO 분말 1g을 초음파 분산 하였다.

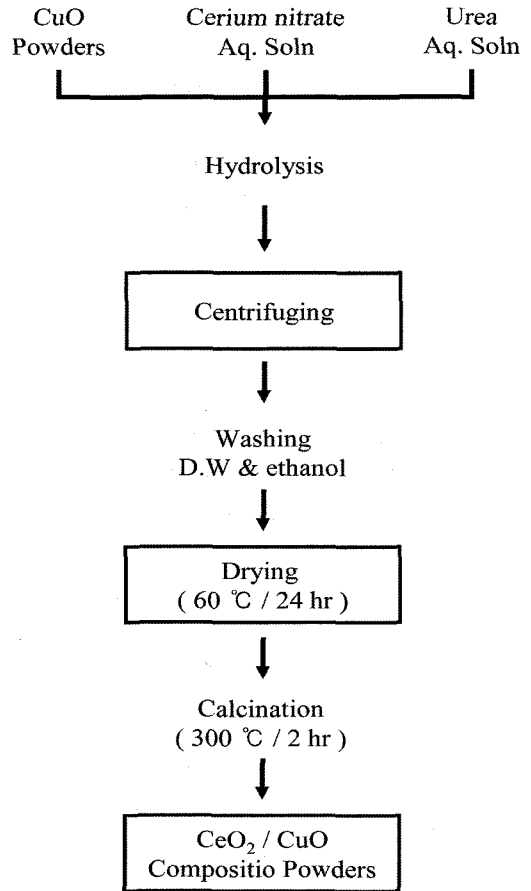


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ceria-coated copper oxide.

코팅 반응은  $\text{CeO}_2$  합성반응에서 가장 높은 수율을 나타낸, 90°C, 120 분의 조건에서 진행하였으며, 반응이 완료된 침전물은 원심분리를 통하여 분리하고, 60 °C에서 24 시간 건조 한 후, 300°C에서 2 시간 동안 열처리하여  $\text{CeO}_2$  코팅 CuO 분말을 얻었다.

### 2.4 $\text{CeO}_2$ 코팅 Cu 분말의 고온 입성장

제조된  $\text{CeO}_2$  코팅 CuO 분말을 3000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하여 직경 10 mm의 디스크 형 성형체를 제작하였으며, 1000°C, 2 시간 동안 소성하였다. 또한  $\text{CeO}_2$  코팅이 Cu의 고온 입성장 억제에 미치는 효과를 확인하기 위하여, 소결체를 800°C에서 2시간 동안 수소(300 cc/min) 분위기에서 환원 처리 하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 열처리가 완료된 시편의 미세구조를 확인하였다. 한편, 코

팅 분말한 동일한 조성으로 CuO와 CeO<sub>2</sub>를 기계적인 방법으로 혼합한 후 동일한 방법으로 소성 및 환원 열처리하여 미세구조를 비교하였다.

2.5. 분석

합성 분말의 X-선 회절 분석은 회절 분석기 (MXP3, MAC Science Co. Ltd)를 사용하였으며, Cu-K $\alpha$  radiation( $\lambda=1.5406$  A)과 Ni 필터를 사용하여 40 kv/30 mA의 조건에서 scan speed: 2°/min, scan width: 0.02 degree 의 일정 조건으로 20°~70°의 2 $\theta$  범위에서 측정하였다. 주사전자현미경 분석은 TOPCON사(社)의 SM-300을 사용하여 관찰하였다. 분말의 제타 전위 분석은 전기영동광산란계 (Ostuka ELS-8000)를 사용하였으며, 분말을 증류수에 수 분 동안 초음파 분산 시킨 후, 묽은 HCl과 묽은 NaOH 용액을 이용하여 pH를 변화 시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코어(core) 입자 제조 및 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO의 가열 가수분해 반응에 의한 CeO<sub>2</sub> 합성 반응

그림 2는 침전법으로 합성한 CuO 분말의 X-선 회절분석 결과(a)와 SEM 사진(b)이다. X-선 회절 분석 결과 단일상의 monoclinic CuO가 합성 되었으며, SEM으로 관찰한 결과 수백 nm의 판상 입자임이 확인 되었다.

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 출발 원료로 하여, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 가열가수분해 반응 온도와 시간 변화에 따른 CeO<sub>2</sub>의 합성 수율을 평가하였다. 침전물의 X-선 회절 분석 결과(그림 3(a)), Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ·  $\chi$ H<sub>2</sub>O 임을 확인 할 수 있으며, 공기 중 300°C에서 2 시간 열처리 한 후(그림 3(b)) 단일상의 입방구조 CeO<sub>2</sub> 회절 패턴을 얻었다. (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 분해 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있으며, 온도와 시간을 조절하여 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 분해 반응의 양과 속도에 따라 생성되는 분말의 수율이 달라질 수 있다<sup>14)</sup>.

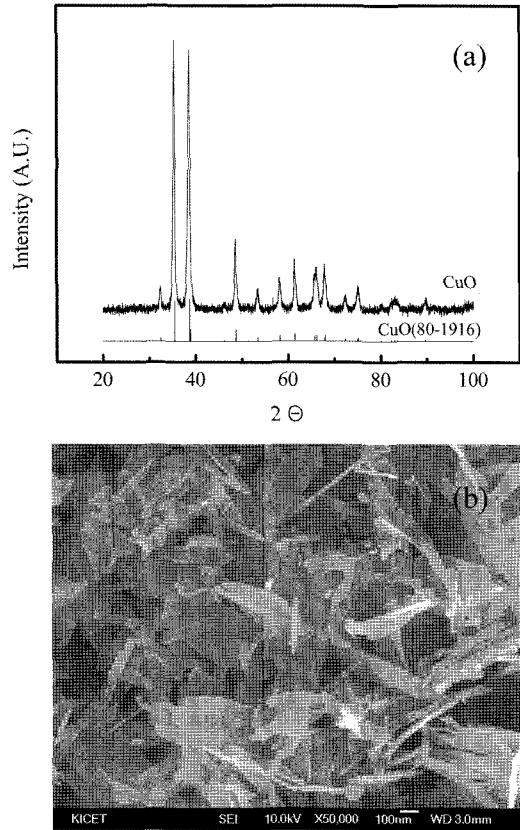
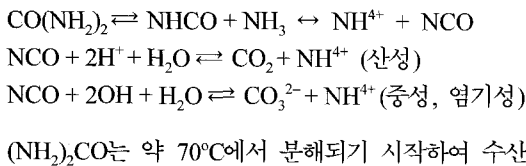


Fig. 2. X-ray diffraction pattern (a) and SEM photograph (b) of the CuO powder used in this study.

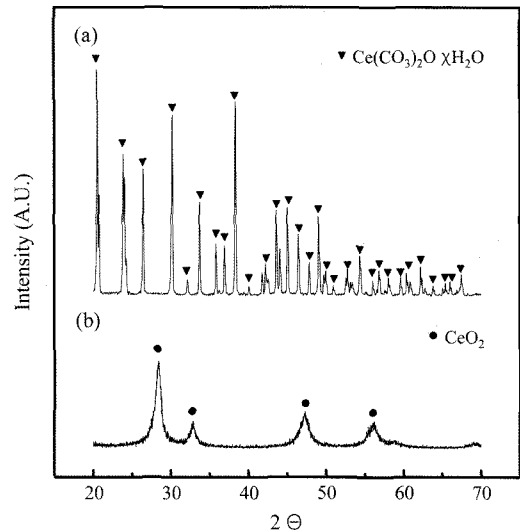


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) precipitated powders, Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ·  $\chi$ H<sub>2</sub>O, and (b) calcinated (at 300°C, 2 hr) powders.

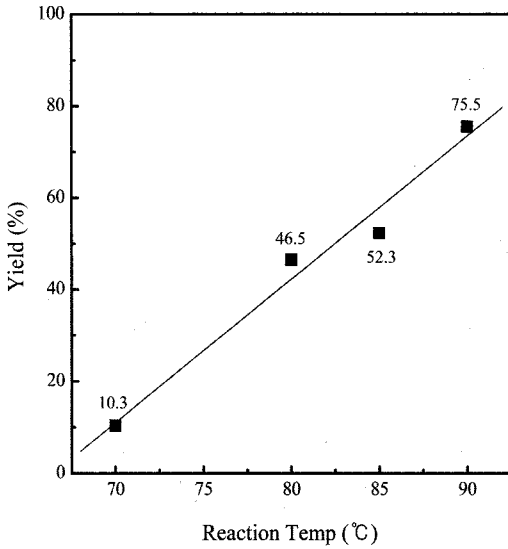


Fig. 4. Yield of CeO<sub>2</sub> as a function of reaction temperature.

화 암모늄(NH<sub>4</sub>OH)과 탄산(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)으로 분해되며, 이로 인하여 용액내의 OH<sup>-</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 농도가 증가하며, 이에 따라 용액의 pH가 점차 증가한다. pH의 증가로 인하여 용액 내 Ce 이온과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이 결합하여 Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O로 침전 되는 것으로 생각된다.

그림 4에는 반응 온도를 70, 80, 85, 90°C로 변화시키면서 각각의 온도에서 120 분간 유지하였을 때의 CeO<sub>2</sub> 생성 수율을 나타내었다. 70°C에서는 10.3%, 80°C, 46.5%, 85°C, 52.3%, 90°C, 75.5%의 수율을 가지며, 수율은 온도 증가에 따라 직선적으로 증가하는 것으로 확인되었다. 그림 5에는 90°C에서 반응 시간에 따른 CeO<sub>2</sub> 생성 수율을 나타내었다. 반응 초기, 수율은 시간에 따라 급격히 증가하며, 90 분 이후에서는 수율은 일정한 값을 나타내어 포화 상태에 도달하는 것을 알 수 있다. 반응시간에 따른 경향은 반응 용액의 pH 측정 결과(그림 6)에서도 확인 할 수 있다. 용액 중에서 침전이 처음 나타

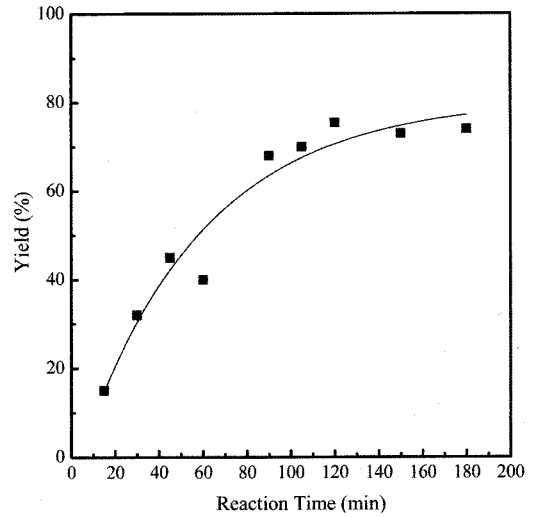


Fig. 5. Yield of CeO<sub>2</sub> as a function of reaction time.

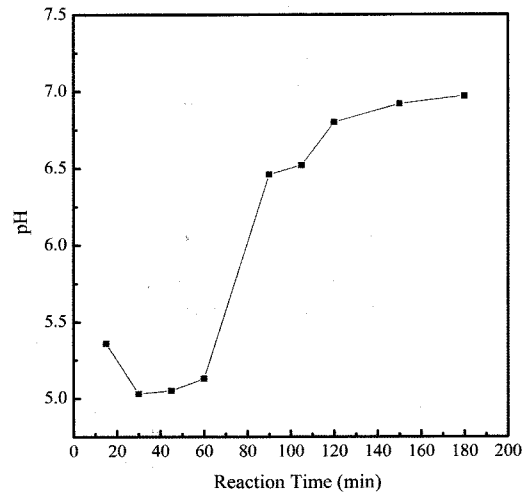


Fig. 6. Variation of pH as a function of reaction time.

나는 pH는 5.0이며, 반응 시간 120분에서의 pH는 6.7로 측정되었다.

Table 1. Composition of ceria(CeO<sub>2</sub>) coated copper oxide(CuO).

Sample	CuO (mol/l)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O (mol/l)	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (mol/l)	Weight ratio		Volume ratio	
				Cu	CeO <sub>2</sub>	Cu	CeO <sub>2</sub>
Cu:2Ce	0.1	0.02	0.5	1	0.43	1	0.39
Cu:Ce	0.1	0.01	0.5	1	0.22	1	0.19
2Cu:Ce	0.1	0.005	0.5	1	0.11	1	0.10
4Cu:Ce	0.1	0.0025	0.5	1	0.05	1	0.05

3.2. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO의 가열 가수분해 반응에 의한 CeO<sub>2</sub> 코팅

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO의 가열 가수분해 반응을 이용하여 90 °C, 120 분의 반응 조건에서 코어 입자인 CuO 분말 표면에 CeO<sub>2</sub>를 코팅 하였다. 코팅되는 CeO<sub>2</sub>의 양을 조절하기 위하여 초기 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 농도를 변화시켰으며, 이때의 조건을 표 1에 정리하였다.

그림 7에는 4가지 농도 조건에서 코팅한 분말의 ICP 분석 결과를 도시하였다. 초기 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 농도를 변화시켜감에 따라 코팅 분말의 CeO<sub>2</sub> 함량이 4.4 wt%(4Cu:Ce), 8.5 wt%(2Cu:Ce), 15.1 wt%(Cu:Ce), 27.5 wt%(Cu:2Ce)로 증가하는 것으로 확인 되었으며, 코팅 분말의 CeO<sub>2</sub> 함량을 조절할 수 있음이 확인되었다.

그림 8은 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 농도 변화에 따른 복합 분말의 미세구조 사진이다. SEM 관찰 결과 약30 nm 정도의 입자가 일정 간격으로 CuO 분말 표면에 부착되어 있으며, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 출발 농도가 0.02 M (a), 0.01 M (b), 0.005 M (c), 0.0025 M (d)으로 감소함에 따라 CuO 입자 표면에 나타나는 CeO<sub>2</sub>

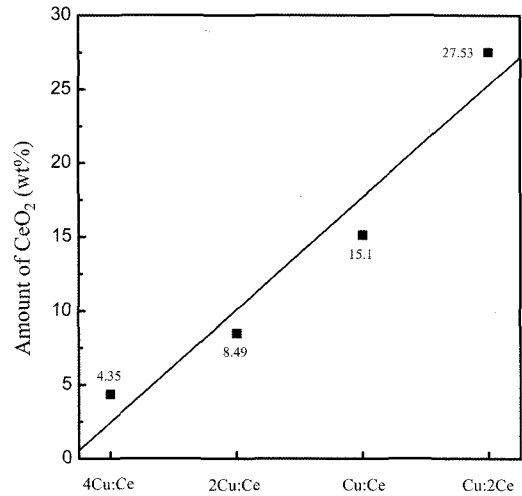


Fig. 7. CeO<sub>2</sub> content of the ceria-coated CuO powders.

입자의 빈도가 줄어드는 것이 관찰되었다.

그림 8에 나타난 코팅 분말은 CuO 입자표면에서의 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation) 보다는 균일 핵생성(homogeneous nucleation)에 의하여 형

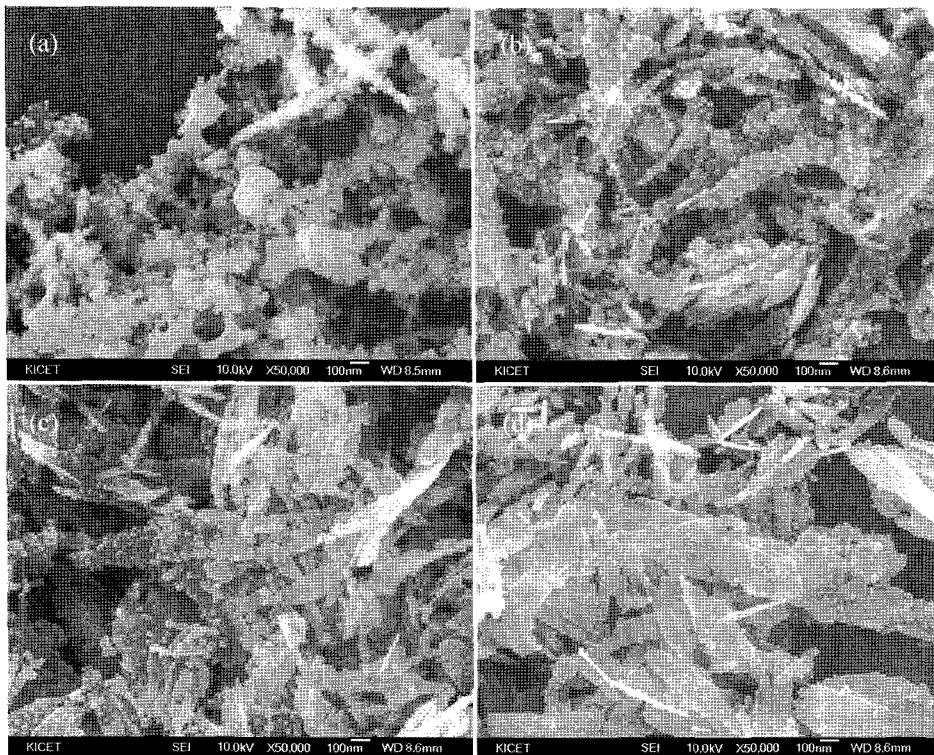


Fig. 8. SEM photographs of CeO<sub>2</sub> coated CuO powders; (a) Cu:2Ce, (b) Cu:Ce, (c) 2Cu:Ce, (d) 4Cu:Ce.

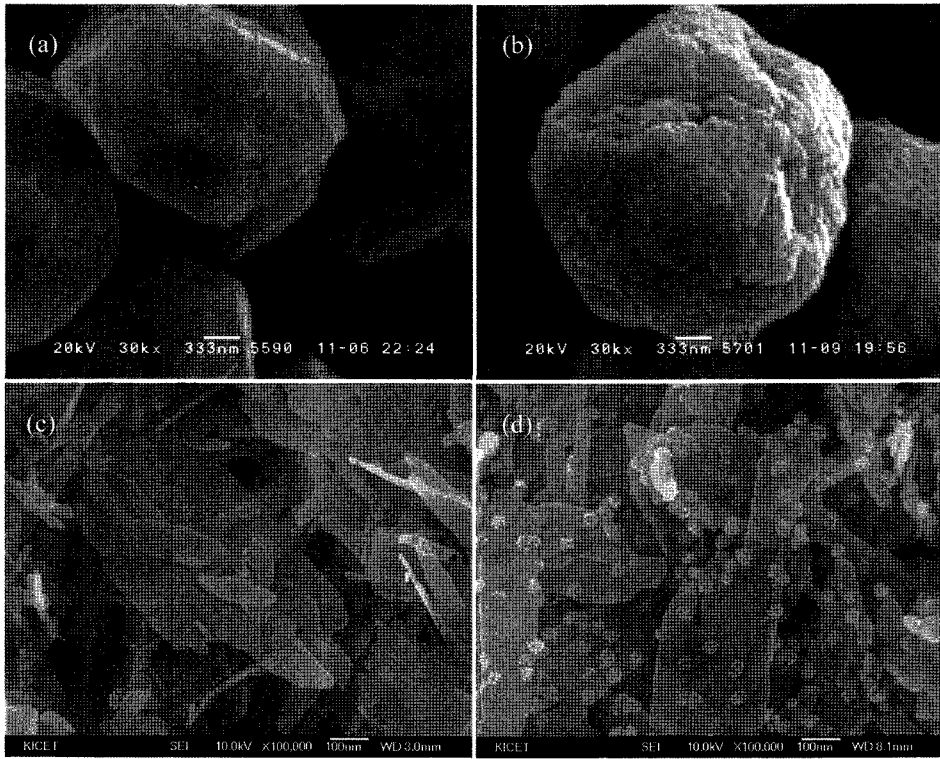


Fig. 9. SEM photographs the ceria-coated (a) Cu, (b) ceria coated Cu, (c) CuO, (d) ceria coated CuO.

표면에 부착되는 것으로 파악된다. 일반적으로  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 와 같이, 온도 증가에 따른 분해 반응으로 용액 전체에서 균일한 침전 반응을 유도 할 수 있는 경우에는 반응 생성물을 코어 입자에 균일하게 코팅 하는 것이 가능하다. 침전 반응에서 코어 입자가 존재하는 경우 침전 반응물의 생성 양상은, 코어 입자의 표면에서의 불균일 핵생성과 용액 중에서 균일 핵 생성 중 활성화 에너지가 낮은 쪽이 우선적으로 진행되며, 침전 반응의 속도가 빠를 수록 균일 핵생성이 일어날 가능성이 증가하며, 코어 입자와 생성 입자 사이의 표면전위에 의해서도 영향을 받는다. 그림 9에 나타난 바와 같이 동일한 반응 조건에서 코어 입자로서 Cu를 사용한 경우에는 전형적인 불균일 핵 생성에 의한 미세구조가 관찰되었다.

그림 10에 CuO, Cu 및  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{O} \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$  분말의 pH에 따른 제타전위를 나타내었다. CuO 입자의 경우에는 pH 6.2 부근에서,  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{O} \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$  입자의 경우는 pH 6.8 부근에서 등전점을 갖는다. 그림 4의 반응 시간에 따른 용액의 pH 변화 자료를 참고

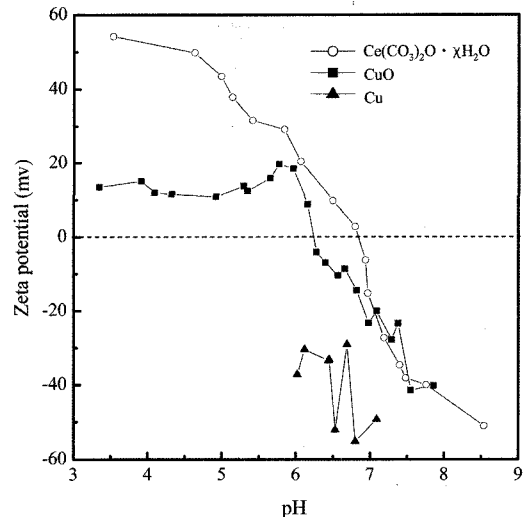


Fig. 10. Zeta potential as a function of pH.

하면, 반응 용액 중에서 코어 입자인 CuO와 생성 입자인  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{O} \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$ 의 등전점을 나타내는 pH가 유사하기 때문에, 두 입자간에 서로 반대 전하를

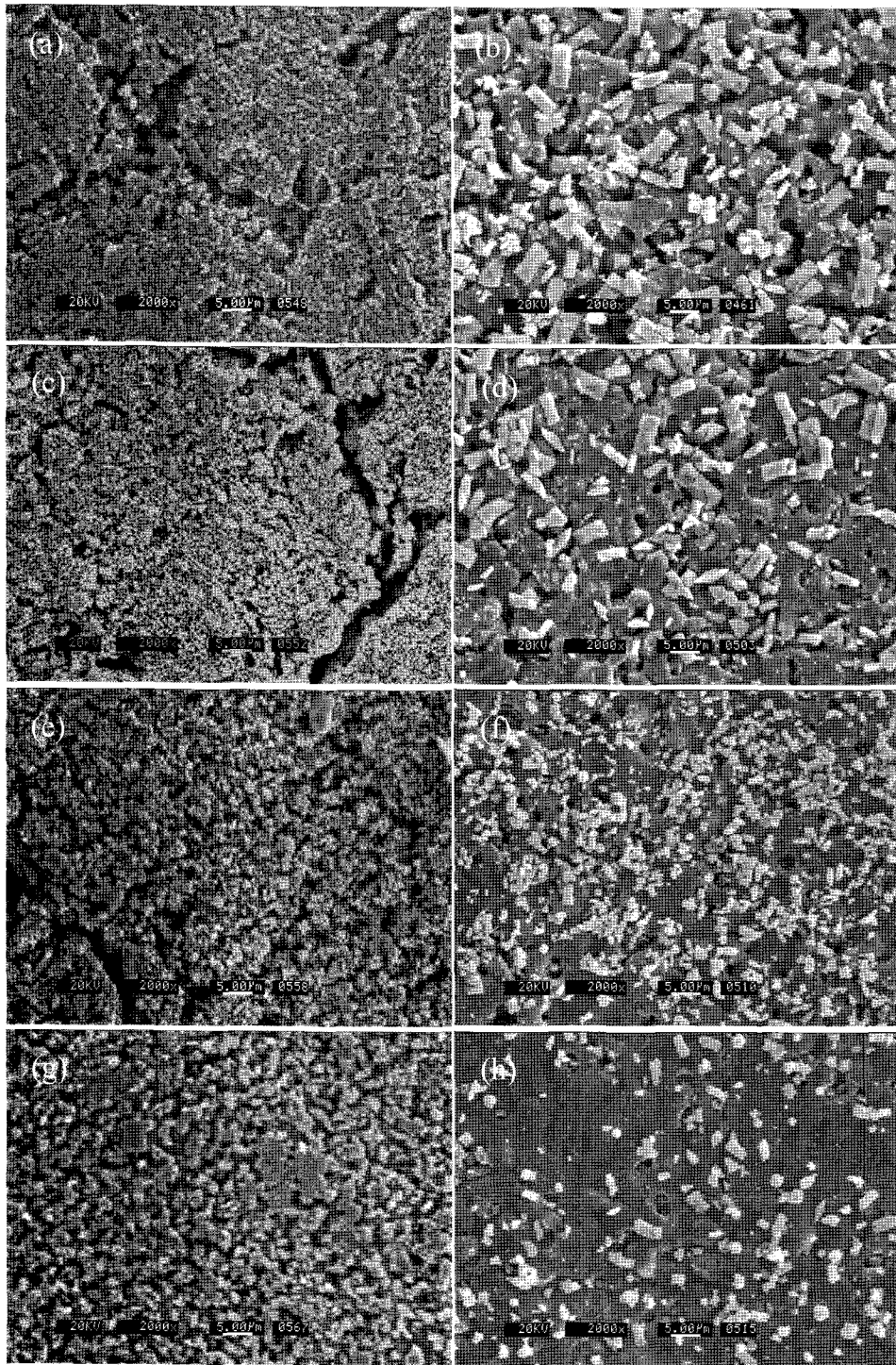


Fig. 11. SEM photographs of the ceria-coated powder and mixed powder reduced at 800°C for 2hr under hydrogen gas; (a) Cu:2Ce, (b) mixing Cu:2Ce, (c) Cu:Ce, (d) mixing Cu:Ce, (e) 2Cu:Ce, (f) mixing 2Cu:Ce, (g) 4Cu:Ce, (h) mixing 4Cu:Ce.

나타내는 pH 영역이 좁고, zeta potential의 차이도 크지 않기 때문에 CuO 입자 표면에서 불균일 핵생성 반응이 진행되기 어려웠을 것으로 생각된다. 용액 중에서 균일 핵생성에 의하여 생성된  $Ce(CO_3)_2O \cdot \chi H_2O$  입자는 반응 용액의 pH가 증가하면서 pH 6~pH 7의 영역에서 CuO 입자는 (-) 전위를  $Ce(CO_3)_2O \cdot \chi H_2O$  입자는 (+) 전위를 나타내기 때문에, 두 입자 사이의 전정기적 인력(electrostatic attraction)에 의한 hetero coagulation 기구에 의하여 CuO 입자 표면에 코팅되는 것으로 생각된다. 반면, Cu의 경우, 4-8의 pH 영역에서 (-) 전위를 나타내어  $Ce(CO_3)_2O \cdot \chi H_2O$ 가 생성되는 모든 pH 영역에서 두 입자 사이에 전정기적 인력이 작용하여, Cu를 코어 입자로 사용한 경우 주로 heterogeneous nucleation이 진행된 것으로 판단된다<sup>15,16</sup>.

### 3.3. Cu의 고온 입성장

그림 12의 SEM 사진을 통하여,  $CeO_2$  첨가량이 동일한 코팅 분말과 기계적 혼합에 의한 복합 분말의 환원 열처리 결과  $CeO_2$ 가 코팅된 분말에서 상대적으로 우수한 입성장 억제 효과를 확인 할 수 있었다. 기계적 혼합에 의한 복합 분말의 경우  $CeO_2$  함량에 따라 입성장 억제 효과의 차이를 보이며, 4.4 wt%의 낮은  $CeO_2$  함량에서는 거의 입성장의 억제가 이루어지지 못한 것으로 관찰되는 반면, 코팅 분말의 경우 4.4 wt%의 낮은  $CeO_2$  첨가량에서도 효과적으로 입성장을 억제하는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 난소결성 입자의 첨가에 의하여 금속 입자의 결정립 성장 속도를 효과적으로 줄일 수 있으며, Zenner effect에 따라 분산된 입자의 양이 많을수록, 그리고 동일 첨가량에서 금속 입자 표면에 존재하는 입자의 수가 많을수록 효과적이기 때문이다<sup>17</sup>.

## 4. 결 론

고온에서 쉽게 입성장을 하는 Cu의 입성장을 효과적으로 억제하기 위하여  $CeO_2$ 를 Cu 표면에 코팅하는 방법을 시도하였다. 코팅 반응의 예비 실험으로써 수행된  $CeO_2$  합성 실험에서 온도와 시간을 변화시키면서  $CeO_2$  합성 수율을 계산하였으며, 그 결과 90°C, 120 분에서 최대 75.5%의 수율을 나타냄을 확인하였다.

90°C, 120 분으로 고정된 조건에서 초기 Ce의 농도를 다르게 하여  $CeO_2$ 를 코팅하였으며, 그 결과 코팅 분말의  $CeO_2$ 의 함량을 효과적으로 조절하였다. SEM에 의해 관찰된 코팅 분말은 균일 핵생성 반응에 의해 형성된 것으로 판단되는 약 30 nm 크기의  $CeO_2$  입자가 CuO 표면에 부착되어 있는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 입자의 표면 특성으로부터 설명될 수 있으며, CuO와 표면 부착되어 다른 Cu에서는 동일 조건의 코팅 반응 결과 CuO와는 다르게 불균일 핵생성 반응이 지배적임을 확인할 수 있었다.

고온에서의 입성장 억제 효과를 비교하기 위하여 코팅 분말과 단순 혼합 분말의 시편을 제작한 후, 열처리한 결과  $CeO_2$  코팅 분말에서 매우 효과적으로 입성장이 억제 되었다. 반면  $CeO_2$ 를 기계적으로 단순 혼합한 경우 입성장이 많이 진행되어, Cu의 고온 입성장 억제를 위해서는 난소결성 입자로 코어입자를 코팅하는 방법이 보다 효과적임을 확인 할 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 요업(세라믹)기술원 정책연구과제에서 의하여 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. S. Tao, T. John and S. Irvine: The chemical record, **4** (2004) 83.
2. R. J. Gorte, H. Kim and J. M. Vohs: J. power sources, **106** (2002) 10.
3. S. McIntosh, J. M Vohs and R. J Gorte: J. Electrochemical Sci, **150** (2003) A1305.
4. J. G. Lee: (in korean) Ban-do Press (1991) 98.
5. X. Yu, F. Li, X. Ye and X. Xin: J. Am. Ceram. Soc, **83** [4] (2000) 964.
6. W. P. Hsu, Lena. R and E. Matijevic: J. Am. Chemical. Soc, **4**, (1988) 31.
7. S. H. Lee, Zhenyu Lu, S. V. Babu and E. Matijevic: J. Mater. Res., **17** (2002) 2744.
8. Zhenyu Lu, S. H. Lee, E. Matijevic and S. V. Babu: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **732E** (2002) I3.7.1.
9. W. Bao, Q. Chang, R. Yan and G. Meng: J. Membrane. Sci., **252** (2005) 175.
10. H. M. Jang and D. W. Fuersyenau: Colloids and Surfaces, **21** (1986) 235.
11. E. P. Luther, F. F. Lange and D. S. Pearson: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 2009.



12. M. Iijima, Y. Yonemochi, M. Kimata, M. Hasegawa, M. Tsukada and H. Kamiya: *J. Colloid and Interface Science*, **287** (2005) 526.
13. J. H. Han: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** (1997) 1247.
14. Aiken, W. P. Hsu and E. Matijevic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 845.
15. J. X. Zhang and L. Q. Gao: *Ceram. Int.*, **27** (2001) 143.
16. Y. F. Tang, Z. P. Huang, L. Feng and Y. F. Chen: *Applied. Surface. Sci.*, **241** (2005) 412.
17. P. Hellman and M. Hillert: "On the Effect of Second-Phase Particles on Grain Growth", *Scand. J. Metallurgy* **4** (1975) 211.