상압 건조 공정을 이용한 다공성 세라믹스 구조체 내부에 소수성 실리카 에어로겔의 합성

홍선욱 · 송인혁* · 박영조 · 윤희숙 · 한유동 · 황기영^a · 이영우^{b*}

재료연구소 엔지니어링세라믹그룹, “국방과학연구소,

^b충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

The Synthesis of Hydrophobic Silica Aerogel in the Macroporous Ceramic Structure by Ambient Drying Process

Sun-Wook Hong, In-Hyuck Song*, Young-Jo Park, Hui-suk Yun, Yoo-Dong Hahn,
Ki-Young Hwang^a, and Young-Woo Rhee^{b*}

Engineering Ceramics Research Group, Korea Institute of Materials Science,
Changwon 641-831, Korea

^aAgency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

^bGraduate School of Green Energy Technology Chungnam Nation University,
Daejeon 305-764, Korea

(Received April 14, 2011; Revised May 4, 2011; Accepted May 19, 2011)

Abstract The synthesis behavior of nanoporous silica aerogel in the macroporous ceramic structure was observed using TEOS as a source material and glycerol as a dry control chemical additive (DCCA). Silica aerogel in the macroporous ceramic structure was synthesized via sono-gel process using hexamethyldiazane (HMDS) as a modification agent and n-hexane as a main solvent. The wet gel with a modified surface was dried at 105°C under ambient pressure. The addition of glycerol appears to give the wet gel a more homogeneous microstructure. However, glycerol also retarded the rate of surface modification and solvent exchange. Silica aerogel completely filled the macroporous ceramic structure without defect in the condition of surface modification (20% HMDS/n-hexane at 36hr).

Keywords : TEOS, Macroporous ceramic, Aerogel, Glycerol, Sono-gel, Ambient pressure drying

1. 서 론

다공질 세라믹스는 내열 및 내식성이 우수하며, 기공율 및 기공 형태를 조절할 경우 고온 하에서 단열성이 양호하여, 고온 구조용 재료 등 다양한 응용 범위에 사용되고 있다. 또한 세라믹스의 제조 기술의 진보에 따라 강도와 열충격 저항성 등이 개선됨에 따라 응용범위가 광범위한 파급성을 가진다[1-2]. 최근 들어 이와 같은 다공질 세라믹스는 재료 내부에 기공의 크기, 형상, 크기 분포, 배향성 등을 제어하는

노력뿐만 아니라 다양한 나노물질과의 복합화를 통하여 종래에 재료가 갖지 못하는 새로운 특성을 발현할 수 있을 기회를 삼고자 하는 노력이 진행되고 있다.

실리카 에어로겔(aerogel)은 높은 기공도(porosity ~90%)와 낮은 굴절률(refractive index 1.01~1.1) 및 높은 투명도(transparency >90%), 높은 비표면적(specific surface area >1000 m²/g)과 매우 낮은 열전도도(thermal conductivity ~0.02 W/mk)를 갖고 있는 다공체이다[3-5]. 오랜 기간 많은 연구가 이루어

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3534, +82-42-821-5688; E-mail : sih1654@kims.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr]

진 에어로겔은 자체의 우수한 특성을 가지고 있으므로 많은 응용범위를 가지고 있으나 아직도 많은 부분에서 실용화에 제약을 받고 있는 실정이다. 그 이유는 자체적으로 기계적 강도를 가지지 않으므로 분말형태, 비드(bead)형태 또는 브랭킷(blanket) 형태 등으로 응용이 한정되기 때문이다[6].

그러므로 다공질 세라믹스와 에어로겔의 복합화 공정은 각자의 독특한 장점을 발현시킴으로써 기존의 공정에서 가질 수 없는 특별한 특성을 가질 수 있다. 즉 다공질 세라믹스의 구조적 특성 및 에어로겔의 나노 기공 특성을 극대화시킴으로써 향후 차세대 단열재, 흡착제, 담체, 전극 소재로의 활용이 가능할 것으로 판단된다[7-8]. 기존의 합성공정과는 달리 다공질 세라믹스 소재 및 구조체가 용액에 장입된 상태에서 즉 초음파 합성공정(sono-gel process[9])을 이용하면 다공성 세라믹 소재 및 구조체 내부에서 자발적으로 균일하게 졸겔반응을 일으켜서 자체적(in-situ process)인 합성 공정으로 복합화된 소재를 얻을 수 있다.

초음파 합성공정(sono-gel process)은 졸-겔법에 있어서 금속 알콕사이드 용액의 가수분해 및 축중합 반응의 과정에서 초음파를 걸어주면 겔화반응이 촉진되고, 또 생성 겔의 특성이 변화하는 것이 Zarzycki 등에 의해 밝혀졌다[9]. 일반 졸-겔법과는 달리 초음파를 이용하여 제조한 sono-gel 공정의 특징은 겔화시간이 짧아진다. 예를 들면 종래의 방법으로 겔화에 수일이 필요한 것이 2~3시간에서 겔화된다. 또한 알코올을 가하지 않고 가수분해, 축중합을 빨리 일으킬 수 있으며, 기존 공정에 비하여 수분(-OH) 또는 유기 잔사가 적게 된다.

제조된 습윤겔을 건조하기 위한 공정으로서, 초임계[10-12] 건조공정에 관한 연구가 이루어지고 있으며, 실험 조건은 이산화탄소를 이용한 초임계공정의 경우 최소 31와 7.38 MPa 이상의 온도와 압력에서 가능하다. 즉 습윤겔 제조 후 초임계 건조 과정은 높은 압력을 요구하기 때문에 생산 원가가 높을 뿐만 아니라 고압으로 인한 위험 부담이 크고, 연속 공정이 불가능한 autoclave를 이용하는 공정이기 때문에 공정의 경제성, 안전성, 연속성 면에서 많은 한계점을 갖고 있다[13]. Autoclave의 단점을 근본적으로 극복하고 고압이 아닌 상압 하에서 에어로겔을 합성 할 수 있는 상압 건조 공정의 필요성이 대두되었다[14].

본 연구에서는 sono-gel[15, 18] 공정으로 다공성 세라믹 구조체 내부에 실리카 습윤겔을 합성하고, 제조된 습윤겔의 건조방법으로 초임계 건조 대신 상압 건조 공정을 사용하여 표면개질/용매치환을 거쳐 소수성 에어로겔 합성을 시도하였다[16-17]. 또한 drying control chemical additive(DCCA) 첨가제로 glycerol을 사용하여 가수분해나 중합속도를 조절하여 일정한 기공 분포를 가지는 겔을 제조함으로써 다공성 구조체 세라믹 내부에 실리카 에어로겔의 복합화 공정에 관하여 연구를 하였다.

2. 실험방법

2.1. 다공성 세라믹이 포함된 실리카 에어로겔 제조방법

본 연구의 전체적인 실험 공정 개략도는 그림 1과 같이 정리 될 수 있다. Tetraethoxysilane(TEOS, 98%, Sigma Aldrich)을 출발물질로 하였으며, 에탄올을 사용하지 않고 초음파(Branson 2510, 42 kHz-239 W) 장치를 이용하여 증류수와 TEOS를 1:12의 몰비로 가수분해 시켰다. TEOS 화합물의 가수분해 반응이 활발히 일어나도록 0.01M HCl(37%, Sigma Aldrich)을 첨가하여 산성조건(pH=2.5~2.7)이 되도록 조절하였다. 산성 조건으로 조절된 혼합 용액은 한 시간 동안

Fig. 1. Flow chart for synthesizing the hydrophobic silica aerogel in the macroporous ceramic structure.

Fig. 2. Chemistry structure of silica aerogel by adding glycerol [12].

50°C에서 초음파 장치를 이용하여 TEOS를 가수분해시켰으며, 동시에 허니컴 형태의 다공성 세라믹 구조체(SiC)를 장입하여 기공 구조에 실리카 졸 형성이 잘 될 수 있도록 하였다. 실리카 졸이 잘 스며들어난 다공성 세라믹 구조체는 1M NH_4OH (28%, Sigma Aldrich) 용액(pH=5.5~7.0)을 사용하여 다공성 세라믹 구조체 내부 습윤겔을 제조하였다. DCCA 첨가제로 glycerol을 TEOS 몰 대비 0.05 mol를 사용하였다. 그림 2는 DCCA 첨가제로 glycerol을 사용하여 실리카 모체에 흡수되어 화학적 결합을 하는 것을 나타내고 있다[12].

다공성 세라믹을 포함하고 있는 습윤겔은 50°C에서 24시간 동안 에탄올(99.5%, sigma aldrich)로 숙성시켰다. 다공성 세라믹 내부에 숙성된 습윤겔은 50°C에서 헥산으로 24시간 동안 용매 치환 후 20% HMDS/n-hexane를 사용하여 표면개질 시간 변화에 따른 실험을 진행하였다. 표면개질이 완료된 시편은 50°C에서 헥산으로 36시간 동안 충분히 세척 한 후 105°C에서 한 시간 동안 건조시켜 다공성이 포함된 소수성 에어로겔을 제조하였다.

2.2. 특성평가

상압건조 공정으로 제조된 소수성 실리카 에어로겔은 N_2 흡착량을 측정(Micromeritics ASAP 2000,

USA)하여 BET법으로 비표면적을 측정하였고, BJH 법으로 기공분포도를 측정하였다. 투과현미경(TEM, JEOL, JEM-2100F, Japan)으로 실리카 에어로겔 미세구조를 관찰하였다. 또한 macroporous 세라믹 미세구조 내부에 에어로겔 형성 거동을 관찰하기 위하여 주사현미경(SEM, JEOL, JSM-5800, Japan)으로 관찰하였다. 또한 소수성 에어로겔임을 증명하기 위하여 적외선 분광기(FT-IR, FTS-175C, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 DCCA 첨가제로서 glycerol의 첨가에 따른 상압 건조 후에 에어로겔의 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기를 정량적으로 나타낸 것이다. 이것은 sono-gel 공정으로 glycerol을 첨가하면서 표면개질 시간을 1, 12, 24, 36, 48로 변화시키면서 헥산으로 36시간동안 충분히 용매치환 후 합성된 실리카 에어로겔 시편을 BET 분석기로 분석한 결과이다. Sono-gel 공정으로 합성된 실리카 에어로겔 시편들은 비표면적 513~683(m^2/g), 기공부피 0.72~1.39(cm^3/g), 기공 크기 4.88~9.89(nm)로 나타났다. 전반적으로 표면개질 시간을 증가할수록 비표면적이 커지는 경향을 보였지만, 표면개질 48시간으로 처리 했을 때에는 오히려 비표면적이 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 표면개질 시간을 오래할수록 에어로겔 표면 친수성(-OH)기가 소수성(- CH_3)기로 치환이 잘 일어나 건조 과정 중에 에어로겔 수축을 억제하여 비표면적을 증가시킨다고 알려져 왔다[19]. 그러나 표면개질 시간을 너무 오래하면 에어로겔 표면에 표면개질 용액이 너무 많이 흡착되어 헥산으로 용매치환 시 표면개질 용액이 완전히 제거되지 않아 비표면적을 감소하는 것으로 판단된다. 표면개질을 1시간으로 처리한

Table 1. The characteristics of silica aerogel on the variations of modification time

Sample	TEOS:H ₂ O:glycerol (Molar ratio)	Modification time(h)	Washing time(h)	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
A ₁	1 : 12 : 0.05	1	36	589	0.72	4.88
A ₂	1 : 12 : 0.05	12	36	620	1.24	7.97
A ₃	1 : 12 : 0.05	24	36	663	1.18	7.13
A ₄	1 : 12 : 0.05	36	36	683	1.39	8.07
A ₅	1 : 12 : 0.05	48	36	513	1.27	9.89
A ₆	1 : 12	36	36	671	1.87	11.11

A₁ 시편은 표면개질 시간을 12, 24, 36, 48으로 처리한 A₂, A₃, A₄, A₅ 시편보다 기공 부피 및 기공 크기가 상대적으로 낮게 나타났다. 이것은 표면개질을 1시간으로 처리한 에어로겔의 친수성(-OH)기가 소수성(-CH₃)기로 치환이 잘 일어나지 않아 건조 과정에서 수축 현상에 의해 기공 부피 및 기공 크기를 감소시킨 것으로 보인다. 그림 3은 등온 질소 흡착 곡선 및 기공 분포 곡선으로써 표면개질을 1, 24, 48시간으로 처리한 A₁, A₃, A₅ 시편을 나타낸 것이다. 등온 질소 흡착곡선에서 보면 표면개질 시간에

관계없이 전형적으로 나타나고 있는 메조기공(mesopore) 형태로 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따라서 hysteresis type 를 보이고 있다. 이와 같은 type 의 물질들은 1.5~100 nm의 기공반경을 갖는 기공재료에서 일반적으로 나타나는 형태이다[18]. 그림 3(b)에 표시된 기공 크기 분포면에서 보면 표면개질을 1시간으로 처리한 A₁ 시편의 경우 메조기공(mesopores, 2~10 nm)이 주류를 이루고 있으나, 마이크로기공(micropores, <2 nm)이 모두 혼재하는 기공분포를 가지고 있는 반

Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) on the variations of modification time for silica aerogels from the ambient drying process.

Fig. 4. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) on the effects of glycerol for silica aerogels from the ambient drying process.

면에 표면개질을 24시간으로 처리한 A₃ 시편의 경우 기공이 메조기공 영역으로 균일화 되는 경향을 관찰할 수 있다. 또한 표면개질을 48시간으로 처리한 A₅ 시편의 경우에는 메조기공(mesopores, 2~50 nm)이 주류를 이루고 있으나, 매크로기공(macropores, >50 nm)이 모두 혼재하는 넓은 기공분포를 가지고 있다.

표면개질 시간변화에 따른 기공 분석 결과를 참고하여 비표면적이 가장 높게 나타난 A₄ 시편 기준으로 glycerol 유무에 따른 실험 결과를 비교하였다. Glycerol 유무에 따른 실리카 에어로겔 특성을 보면 정량적으로는 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기는 일부 증가하는 경향은 보이고 있으나 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 판단된다. 그러나 그림 4의 glycerol 유무에 따른 등온 질소 흡착 곡선 및 기공 분포 곡선에서는 glycerol 첨가에 따른 영향을 관찰할 수 있었다. Glycerol이 첨가된 A₄의 시편의 경우 좁은 메조기공(mesopores, 2~10 nm) 영역으로 균일화 되어지는 경향을 나타내고 있는 반면에 glycerol이 첨가되지 않는 A₆의 시편의 경우 넓은 메조기공(mesopores, 2~50 nm) 영역을 이루고 있다. 이것은 에어로겔 상압건조 시 기공의 용매 증발이 일어나는데 이때 기공의 압력차가 발생함으로써 불균일 기공 분포가 발생하는 것으로 알려지고 있다[12]. 그러므로 기공의 압력차를 최소화하기 위하여 DCCA 물질로서 glycerol을 첨가하여 가수분해나 중합속도를 조절하여 균일한 기공 분포를 가지는 겔 제조가 가능하다고 보고된 바 있다[12].

그림 5는 glycerol을 첨가하여 표면개질을 36시간

Fig. 5. FT-IR spectrum of silica aerogel prepared by sonogel method, TEOS:H₂O:glycerol=1:12:0.05 (modification time:36h).

(A₄)으로 처리했을 때 소수성 에어로겔임을 증명하기 위하여 FT-IR 분석 결과이다. 진동수(wave number)가 2930, 2980 cm⁻¹인 부분에서 소수성을 띠게 하는 비극성 유기물에서 기인된 C-H 결합에 의한 신축 진동(stretching vibration) 피크가 존재하고 있어 소수성 에어로겔임을 알 수 있다.

그림 6은 표면개질 36시간 기준으로 glycerol을 첨가하지 않고 처리한 시편(a)와 glycerol을 첨가하고 처리한 시편(b)을 TEM으로 실리카 에어로겔 입자

Fig. 6. TEM images of hydrophobic silica aerogel (modification time: 36h); (a) TEOS:H₂O=1:12 and (b) TEOS:H₂O:glycerol=1:12:0.05 (molar ratio).

크기 분포를 관찰한 것이다. 입자의 크기는 glycerol 을 첨가하지 않고 처리한 시편(a)의 경우 8~12 nm 이며 glycerol을 첨가하고 처리한 시편(b)의 경우 5~7 nm의 크기를 보이고 있다. 입자가 glycerol 첨가 시 작아지는 이유는 알콕사이드 분자에 glycerol 이 흡착되어 실란기 가수분해 반응을 천천히 일어나 게 함으로써 축합 반응 시 겔 성장을 억제하는 것으로 판단된다. 그러나 기존의 논문 결과에서는 glycerol 첨가시 기공의 분포가 균일해 지는 것에 대해 설명만 있을 뿐 입자의 크기 변화에 대한 설명은

분명하지 않은 것으로 알려져 왔다.

그림 7은 표면개질 36시간 기준으로 glycerol을 첨가하지 않고 처리한 시편(a)와 glycerol을 첨가하고 처리한 시편(b)을 허니컴 구조 안에서 합성된 모습을 나타낸 것이다. 에어로겔 복합화시 사용된 SiC 허니컴 구조체는 하나의 셀 크기 1.5 mm, 두께 0.44 mm를 구성하고 있으며, 지지 조직의 기공율은 약 45 vol%를 차지하고 있다. Glycerol을 첨가하지 않고 처리한 시편(b)은 상압 건조 과정 중에 약 20% 정도의 수축이 발생하여 SiC 허니컴 지지 조직과 박리되어 결과적으로 허니컴 구조 안에 꽉 채워지지 않았고, glycerol을 첨가하여 처리한 시편(b)은 수축현상이 5% 이하로 억제되어 SiC 허니컴 안에 꽉 차 있는 모습을 보이고 있다. 이는 우선적으로 그림 4에 나타난 바와 같이 glycerol이 첨가되지 않은 경우 건조 시 기공 압력차의 의해 에어로겔 수축 현상이 많이

Fig. 7. Macroscopic morphologies of hydrophobic silica aerogel (modification time:36h) in the honeycomb structure; (a) TEOS:H₂O=1:12 and (b) TEOS:H₂O:glycerol=1:12:0.05 (molar ratio).

Fig. 8. SEM image for (a) the as-received wall structure of the honeycomb SiC and (b) the composite structure consisting of a silica aerogel (composition A₄) and porous SiC wall.

일어난 것으로 보이고, glycerol이 첨가된 경우 좁은 메조기공(mesopores, 2~10 nm)이 주로 분포하고 있어 기공 압력차로 인해 에어로겔 수축율이 억제된 것으로 보인다. 부연하여 설명하면 그림 7(a)의 경우 에어로겔이 채워지지 않은 것이 아니라 채워진 에어로겔이 높은 수축율로 인하여 건조 시 빠져 나온 것으로 판단된다. 그러므로 glycerol을 첨가하여 다공성 세라믹 내부에 실리카 에어로겔 합성 시 기공크기의 분포가 좁은 겔을 제조하여 기공 압력차를 최소화하여 수축을 억제하여 허니컴 구조안의 기지조직과 잘 붙어있게 함으로써, 수축율에 의한 박리현상을 억제할 수 있었다.

그림 8은 SEM으로 에어로겔 합성 반응 전의 허니컴 세라믹스 다공성 SiC 기지 조직의 미세구조의 모습(a)과 glycerol을 첨가하여 표면개질 36시간으로 처리된 에어로겔 합성 반응 후의 다공성 세라믹스 조직내 합성된 에어로겔의 모습(b)을 관찰한 결과이다. 허니컴 세라믹스 SiC 기지 조직이 에어로겔 반응 전에 비어있는 기공 내부에 반응 후 에어로겔이 잘 채워져 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 허니컴 구조체의 공간을 채우는 역할 뿐만 아니라, 미세한 기공을 가지고 있는 기지조직의 기공 내부에까지 에어로겔이 잘 채워져 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 다공질 세라믹스와 에어로겔을 복합화하는 공정은 다공질 세라믹스와 에어로겔 특유의 장점을 극대화시킴으로서 향후 차세대 단열재, 흡착제, 담체, 전극 소재 등 다양한 응용이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

실리카 에어로겔은 미세 기공들로 이루어진 초경량 나노기공 소재로서 광범위한 응용이 가능하다. 본 연구에서는 초음파 겔화 공정과 상압 건조 공정을 통하여 실란기 화합물인 TEOS 물질을 가수분해시키고 축합반응이 일어나기 전에 다공성 지지체 물질에 채워 다공성 복합 소재를 합성하였다. 특히 소수성 에어로겔 합성 시 표면개질 시간변화에 대한 기공 특성을 분석하였다. Glycerol을 첨가하면서 표면개질을 36시간으로 처리했을 때 에어로겔 특성을 살펴보면 비표면적 $683 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공부피 $1.39 \text{ cm}^3/\text{g}$, 기공크기 8.07 nm 등의 양호한 에어로겔 특성을 나타내었는데 이것은 기공 분포가 균일하여 상압 건조 중에 기공 압

력차가 최소화되어 수축율 억제 가능하였기 때문이다. 하지만 glycerol을 첨가하지 않는 실리카 에어로겔은 상압 건조 중에 많은 수축 현상으로 다공성 세라믹 내부에 합성이 용이하지 않았다. 따라서 glycerol의 첨가는 초음파 겔화 공정과 상압 건조 공정을 통하여 허니컴 구조체의 공간을 에어로겔 등의 나노 기공 소재로 채우는 역할 뿐만 아니라, 미세한 기공을 가지고 있는 기지조직의 기공 내부에까지 에어로겔이 잘 채워지게 해 향후 다양한 용도로 응용 가능한 복합화 소재를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소 지원으로 수행되는 차세대 군용 전원특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. I. Lee, K. J. Lee, D. H. Jang, J. K. Yang, and Y. H. Chao: J. Korean Powder Metall. Inst., **3** (2010) 203 (Korean).
- [2] S. H. Chae, Y. W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim and J. S. Bae: J. Kor. Ceram. Soc., **46** (2009) 35 (Korean).
- [3] I. S. Han, J. C. Park, S. Y. Kim, K. S. Hong and H. J. Hwang: J. Kor. Ceram. Soc., **44** (2007) 162 (Korean).
- [4] P. H. Tewari, A. J. Hunt, and K. D. Loffus: Mater. Lett., **3** (1985) 363.
- [5] S. H. Hyun, C. H. Lee, D. J. Kim and D. J. Seong: J. Kor. Ceram. Soc., **34** (1997) 969 (Korean).
- [6] S. D. Bhagat, Y. H. Kim, Y. S. A. and J. G. Yeo: App. Surf. Sci., **253** (2007) 3231.
- [7] N. Hüsing and U. Schubert: Angew. Chem. Int. Ed., **37** (1998) 22.
- [8] A. Soleimani Dorcheh and M. H. Abbasi: J. Mater. Proc. Tech., **199** (2008) 10.
- [9] J. Zarzycki and L. Esquivias: Third International Conference in Ultrastructure Processing of Ceramics, Ceramics, Glasses and Composite Session III, San Diego, Feb. (1987) 23.
- [10] S. Y. Kim, K. H. Lee, S. Y. Bae and K. P. Yoo: Korean Chem. Eng. Res., **36** (1998) 293 (Korean).
- [11] A. Venkateswara Rao, G. M. Pajonk, D. Haranath, P. B. Wagh: Micro. Mater., **12** (1997) 63.
- [12] A. Venkateswara Rao, Manish M. Kulkarni: Materials Chemistry and Physics, **7** (2002) 819.
- [13] G. S. Kim and S. H. Hyun: J. Kor. Ceram. Soc., **4** (2001) 5 (Korean).

- [14] S. W. Kuk: M. S. Thesis, A Study on Synthesis and Characterization of Silica Aerogel, Hanyang University, Seoul, (2007) 9 (*Korean*).
- [15] P. R. Aravind, P. Shajesh, P. Mukundan, K. G. K. Warrier: J. Sol-Gel. Sci. Technol., **52** (2009) 328.
- [16] S. W. Hwang, T. Y. Kim and S. H. Hyun: Journal of Colloid and Interface Science, **322** (2008) 224.
- [17] S. D. Bhagat, Y. H. Kim, Y. S. Ahn and J. G. Yeo: Micro. Meso. Mater., **96** (2006) 237.
- [18] S. W. Hong, I. H. Song, Y. J. Park, H. S. Yun, K. Y. Hwang, Y. W. Rhee: J. Kor. Ceram. Soc., **47** (2010) 553 (*Korean*).
- [19] K. Sinkó: Materials **3** (2010) 704.