

수성 현탁액에서 카르복실기를 포함하는 혼합 분산제에 의한 이트리아 안정화 지르코니아의 분산성 향상

김수현¹ · 강종봉² · 배성환^{2†}

¹경남대학교 메카트로닉스공학과, ²경남대학교 나노신소재공학과

Enhanced Dispersion of Yttria Stabilized Zirconia by Mixed Dispersants Containing Carboxyl Group in Aqueous System

Soo-Hyun Kim¹, Jong-Bong Kang² and Sung-Hwan Bae^{2†}

¹Department of Mechatronics Engineering, Kyungnam University, 7 Kyungnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon-si 51767, Republic of Korea

²Department of Nano Science and Engineering, Kyungnam University, 7 Kyungnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon-si 51767, Republic of Korea

(Received November 14, 2017 : Revised December 7, 2017 : Accepted December 7, 2017)

Abstract Stable slurries of YSZ in aqueous suspension with added polymer dispersants, namely, poly-methacrylic acid ammonium salt (PMMA), poly-acrylic acid (PAA) and poly-acrylic-co-maleic acid (PAMA), were mixed with the monomolecular dispersants citric acid and oxalic acid. The dispersion properties of the suspension were investigated using PSA, viscosity, sedimentation, and FT-IR. The polymer dispersants and monomolecular dispersants were attached to the YSZ surface by the carboxylic group, as shown by the FTIR results. A stabilized aqueous suspension was obtained when the polymer dispersant and citric acid were mixed and compared to the use of citric acid alone as a dispersant agent. When the polymer dispersant and citric acid were mixed and milled through attrition milling, there was a smaller particle size compared to when the polymer dispersant alone was used as a dispersant agent. This study determined that the particle size of the mixed dispersant was affected by the properties of the monomolecular dispersant and that the stability of the suspension was affected by the polymer dispersant. However, when slurries of YSZ were mixed with oxalic acid, the particle bridging behavior was the result of the high degree of viscosity and the small sedimentation height.

Key words YSZ, suspension, dispersant.

1. 서 론

Yttria stabilized zirconia(YSZ)는 경도와 강도, 내마모성, 열 안정성(용융온도 2,700 °C), 내 화학 안정성, 이온전도성 등의 물성이 뛰어나 구조재료, 내열재료, 생체 재료 그리고 전자재료등 여러 분야에 사용되고 있다.¹⁻²⁾ 소결체는 결함이 없고 밀도가 높을수록 기계적 성능이 향상되는 연구결과가 보고되어 있다.³⁾ 높은 밀도를 지닌 YSZ 소결체를 만들기 위해서는 고밀도로 충전된 성형

체가 요구되는데 이는 입자 간의 응집이 적고 균일하고 안정적인 현탁액을 제조하여야 한다.⁴⁾ 현탁액 내 입자가 작고 균일할수록 기공이나 결함이 없는 밀도 높은 성형체를 얻을 수 있고 크고 응집된 입자에 비해 큰 표면 에너지를 가지는 작은 입자로 인해 소결 온도가 감소하는 등의 장점을 가진다.⁵⁻⁶⁾ 그러나 작은 입자의 경우 표면에너지로 인해 응집현상이 발생 한다.⁷⁾ 이러한 응집은 공정 과정 중 점도를 증가시키거나 침전을 일으키며 성형체의 밀도를 낮추고 소결온도가 증가하는 문제를 일

[†]Corresponding author

E-Mail : shbae@kyungnam.ac.kr (S.-H. Bae, Kyungnam Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오킨다.

이러한 현탁액 내 입자의 응집은 분산제를 사용한 표면개질을 통해 개선할 수 있으며, 첨가제와 용매의 종류 및 농도, 전해질 농도, pH, 온도 등 다양한 조건에 의해 분산성에 영향을 미치므로 최적의 조건을 찾기 위한 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 특히 첨가제의 분자구조에 따라 가교 현상이 발생하거나, 분산제가 입자표면을 완전히 덮지 못하는 부분에서 수화물, 용매, 이온 가교에 의해 응집을 일으킬 수 있는 현상을 통해 분산 특성을 저하시킨다.^{8,11-12)} 알루미늄 현탁액의 경우 카르복실 작용기를 가지는 분산제를 사용하여 분산 특성을 개선한 연구결과가 이미 보고되었다.¹³⁾ 하지만 YSZ 현탁액의 경우 분산 특성 개선을 위해 카르복실 작용기를 가지는 혼합 분산제의 조건 및 효과에 대한 연구가 충분하지 않다. 본 연구에서는 YSZ 현탁액에 단분자와 고분자 카르복실 작용기를 가지는 혼합 분산제를 사용하여 현탁액의 분산성을 개선하고, 이를 적용하여 어트리션 밀에서의 분쇄 성능을 향상하고자 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 Materials

초기 분말은 3mol% Y₂O₃를 함유하는 3YSZ(Cenotec Products)분말을 사용하였다. Fig. 1에 초기 분말의 X선 회절 분석 결과(XRD, X' Pert MPD system, Philips, Netherlands)를 나타내었다. 초기 분말은 모두 정방정상(JCPDS, 50-1089)으로 관찰되었으며, 불순물에 의한 피크는 관찰되지 않았다. 초기 분말의 평균 입도 확인을 위하여 0.001wt%로 희석 및 분산 후 Particle size analyzer (PSA, LS230 & N4PLUS, Beckman Coulter Corporation, USA)로 측정하여 Fig. 2에 입도 분포를 나타내었다. 초기 분말의 평균 입도는 약 11 μm로 확인되었다.

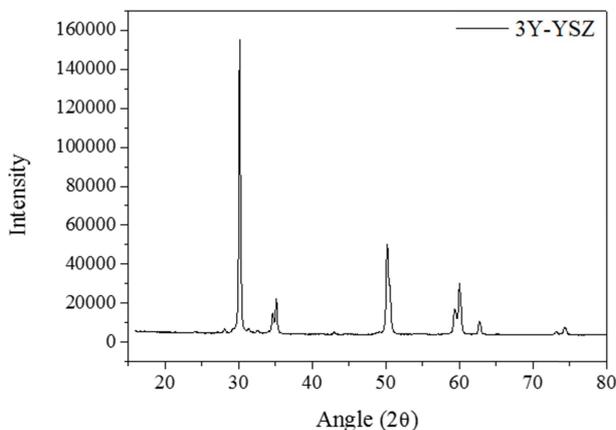


Fig. 1. XRD result of powder before grinding.

분산제 중 고분자 분산제로 평균 Mw(Molecular weight) 13,000의 PMAA(poly-methacrylic acid, DARVANC-N, Vanderbilt Products), 평균 Mw 10,000의 PAA(poly-acrylic acid, Dispex A-40, Allied Colloids Products), 평균 Mw 5,000의 PAMA(Poly-acrylic-co-maleic acid, Sigma aldrich Products)를 사용하였다. 단분자 분산제로 Citric acid(CA, Sigma aldrich Products), Oxalic acid(OA, Sigma aldrich Products)를 사용하였다. Fig. 3에 고분자 분산제와 단분자 분산제의 분자구조를 도시하였으며, 분산제 모두 카르복실 작용기를 가지고 있다. 각 현탁액의 pH는 NH₄OH와 HCl을 첨가하여 조절하였다.

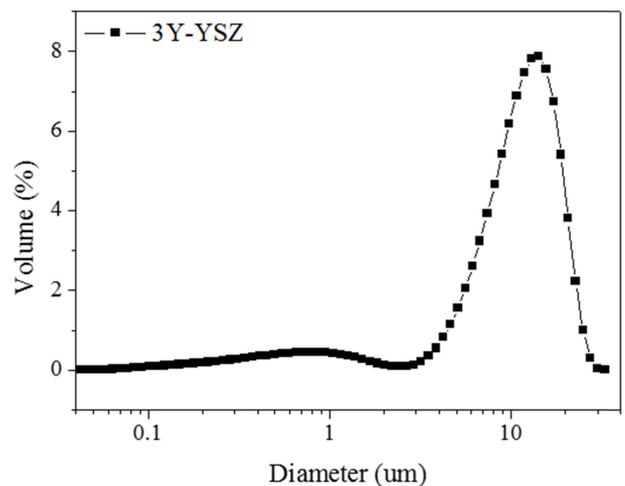


Fig. 2. Result of particle size before grinding.

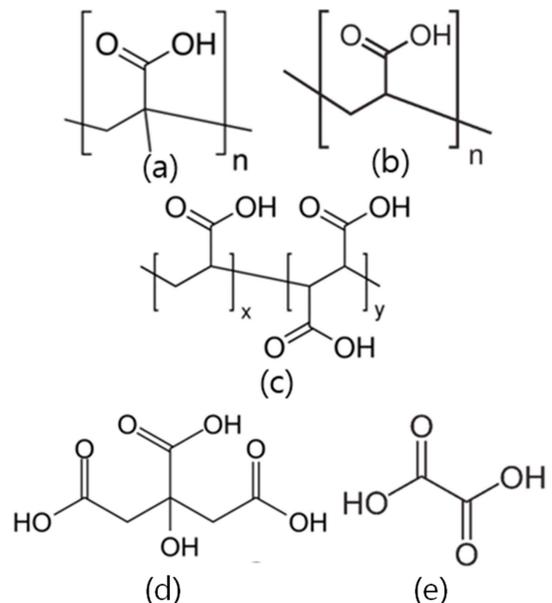


Fig. 3. Molecular structure of dispersants (a) PMAA, (b) PAA, (c) PAMA, (d) Citric acid, (e) Oxalic acid.

2.2 Sample preparation

증류수 50wt%, YSZ 50wt% 현탁액을 준비하였으며 단일 분산제를 사용할 때 5wt%(고형분에 대한 wt%이며 특별히 언급하지 않는 한, 분산제의 농도는 고형분에 대한 wt%이다) 혼합하였고, 혼합 분산제를 사용할 때는 고분자 분산제 3.5wt%와 단분자 분산제 1.5wt%를 혼합하였다. 그리고 각 분산제들의 pH에 따른 분산 및 분쇄 특성의 차이를 확인하기 위해 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9, pH 11의 현탁액을 준비한 뒤, 어트리션 밀을 사용하여 1000RPM, 4시간으로 분쇄 및 혼합하였으며 각 현탁액의 특성평가를 진행하였다.

2.3 Characterization

각각 현탁액의 특성평가를 위해 5분간 초음파 처리 후 0.001wt%로 증류수를 사용하여 희석한 뒤 입도분석기 (ls230, Beckman Coulter, USA)를 사용하여 3회 입도분

석후 평균값을 나타내었다. 현탁액의 분산성을 확인하기 위해 0.01wt%로 증류수를 사용하여 희석 후 50 ml 바이알 병에 72시간 침전시키고 침전된 높이를 비교하였다. 현탁액의 점도는 10분간 교반, 5분간 초음파 분산 처리 후 점도계(DV-II+ Programmable Viscometer Brookfield, USA)를 사용하여 30~200RPM의 스피들 회전값에 대한 점도 평균값을 측정하였다. 분산제가 입자표면에 흡착하였는지 확인하기 위해 FT-IR(FT/IR-6300, JASCO, Japan)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일분산제가 첨가된 현탁액의 pH에 따른 거동

어트리션 밀 분쇄시 단일 분산제의 첨가가 분쇄 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 분산제와 용매, 파우더를 혼합 후 다양한 pH 농도에서 1000RPM, 4시간

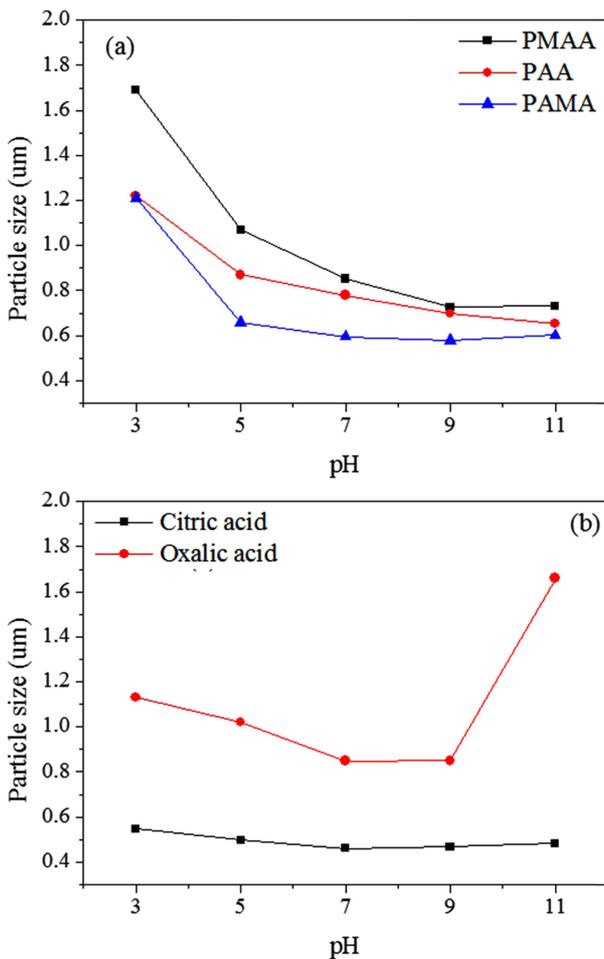


Fig. 4. Particle size with surface treatment of single dispersant (a) Polymer dispersant suspension particle size according to pH change, (b) Monomolecular dispersant suspension particle size according to pH change.

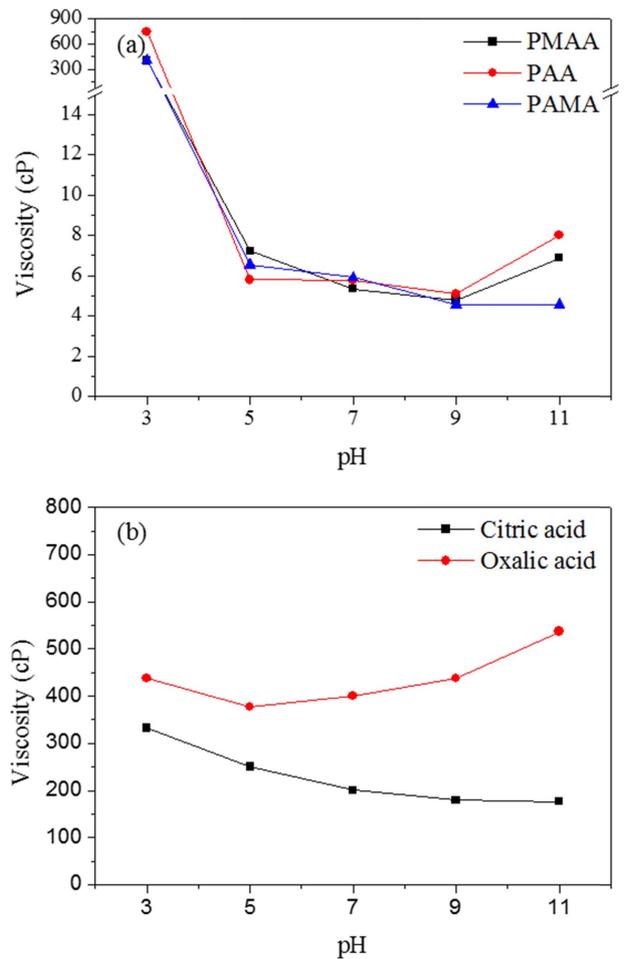


Fig. 5. Viscosity change with surface treatment of single dispersant (a) Polymer dispersant suspension viscosity according to pH change, (b) Monomolecular dispersant suspension viscosity according to pH change.

조건으로 분쇄를 진행하였다. 단일 분산제의 첨가 후 분쇄한 현탁액의 입도 분석 결과를 Fig. 4, 점도 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

고분자 분산제를 첨가한 현탁액의 분쇄특성을 분석한 결과, Fig. 4(a)와 같이 pH가 증가할수록 평균 입도는 감소하였다. 이는 pH가 증가할수록 분산제 구조 내 카르복실 작용기의 H⁺ 이온의 해리가 촉진되고 이로 인해 음의 전하로 대전된 분산제가 YSZ 입자표면에 더 많이 흡착되어 입체효과를 통해 분산 특성이 향상되기 때문이다. Fig. 5(a)는 고분자 분산제 첨가 시 분쇄 현탁액의 점도를 측정된 결과로 입체효과의 증가로 인해 pH가 증가할수록 점도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 입체효과의 증가는 분산 특성의 향상으로 인해 pH가 증가할수록 분쇄 성능이 향상하여 분쇄 후 더 작은 평균 입도를 가진다.¹⁴⁾ 단분자 분산제 중 Citric acid는 고분자 분산제와 동일하게 pH의 증가할수록 더 작은 평균 입도를 가졌다. 하지만 Oxalic acid의 경우에는 pH 11에서 분쇄특성이 저하되어 평균 입도가 증가하였다. 이는 Oxalic acid의 가교현상에 의해 분산 특성이 저하되었기 때문이며, 분산 특성의 저하는 Fig. 5(b)의 점도 증가로 확인할 수 있다. 2개의 탄소로 연결된 Oxalic acid 분자 구조에 의해 입자표면과 수직적인 결합을 하게 되고, 양단의 카르복실 작용기에 의해 입자가 연결되는 가교 현상에 의해 응집을 형성하여 분산 특성이 저하된다는 결과가 이미 보고되었다.¹⁵⁾ Citric acid의 경우 6개의 탄소로 구성되어 있어 Oxalic acid에 비해 길이가 길고 구조 내 회전이 가능하며 수직적인 결합을 하지 않기 때문에 이러한 가교현상이 발생하지 않으며, pH가 증가함에 따라 점도가 감소하였다. 각 분산제의 최소 평균 입도로 PMAA 0.732 um, PAA 0.653 um, PAMA 0.579 um, Citric acid 0.46 um, Oxalic acid 0.849 um로 측정되었다.

각 현탁액의 안정성을 확인하기 위해 침전 실험을 하였으며 72시간 이후의 침전 높이를 Table 1에 나타내었다. 응집에 의해 침전이 발생하면 침전 높이가 감소하였으며, 높은 점도를 보이는 현탁액은 작은 침전 높이

값을 보였다. 이는 점도가 현탁액의 침전 속도를 결정하는 주요 요인임을 보여준다.¹⁶⁾ Citric acid의 경우 현탁액의 분쇄 성능이 가장 우수하여 가장 작은 평균 입도를 가졌으나, 고분자 분산제에 비해 점도가 높고 침전 속도가 빠르기 때문에 안정적인 분산효과를 나타내지 못하는 것으로 확인하였다.

3.2 혼합 분산제가 첨가된 현탁액의 pH에 따른 거동

혼합 분산제의 효과를 확인하기 위하여 PMAA, PAA, PAMA를, Citric acid, Oxalic acid 와 혼합하여 분쇄를 진행하였다. 분쇄 조건은 1000RPM, 4시간으로 단일 분산제를 사용하였을 때와 동일한 조건 하에 분쇄 진행 후 입도분포를 측정하였다. 입도분석결과와 점도측정결과를 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6과 같이 고분자 분산제에 Citric acid를 첨가한 경우, 분쇄 성능, 분산 특성이 향상하여 단일 고분자 분산제를 사용하였을 때 보다 평균 입도가 감소하였으며, Oxalic acid를 첨가한 경우는 분쇄 성능, 분산 특성이 감소하여 평균 입도가 증가하였다. PMAA 단일 사용하였을 때 가장 작은 평균 입도였던 0.726 um에서 PMAA+Citric acid 사용 시 0.454 um로 감소하였으며, 혼합분산제의 분쇄 성능, 분산 특성의 차이를 분석하기 위해서, 혼합 분산제를 첨가한 현탁액의 분쇄 후 점도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 점도는 PMAA 단일 사용했을 때 4.79cP에서 PMAA+Citric acid 사용시 4.54cP로 유사한 결과를 보이며 Citric acid 사용시 점도 176.29cP보다 점도가 크게 감소하였다. Citric acid의 경우 이를 통하여 분자량이 작고 현탁액 내에서 이동이 빨라 PMAA보다 더 빨리 입자표면에 흡착되며, PMAA와 같은 고분자 분산제의 경우 고체표면에 흡착되는 속도는 Citric acid와 같은 작은 분자에 비해 매우 느리다.^{13,17)} 사용한 YSZ 분말의 분산 특성은 5.5wt%에서 가장 우수한 특성을 보임을 확인하였다. 이를 통해 1.5wt%의 Citric acid는 입자의 표면을 충분히 덮지 못하며, PMAA가 입자의 남은 표면에 흡착되어 PMAA 단일 사용했을 때의 점도 값과 유사한 값을 보이는 것으로 판단된다. Oxalic acid와 혼합한 분산제의 경우 PMAA 단일 사용했을 때의 점도 값 4.79cP보다 7.03cP으로 소폭 증가하였으며, 혼합 분산제의 점도 값은 고분자 분산제에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 PAA, PAMA를 사용한 혼합 분산제에서도 동일하게 관찰된다. Fig. 6(b)에서 PAA 단일 사용하였을 때 가장 작은 평균 입도였던 0.653 um에서 PAA와 Citric acid 혼합 분산제 사용 시 0.602 um로 입도가 감소함을 확인할 수 있으며 Fig. 7(b) 점도의 경우 PAA를 단일로 사용 시 5.07cP, PAA+Citric acid 사용 시 5.06cP으로 유사한 값을 보였다. PAA와

Table 1. Single dispersant 72 hours sedimentation height (mm), Initial suspension height 100 mm.

| pH Dispersant | pH | | | | |
|------------------|------|------|------|------|-------|
| | pH 3 | pH 5 | pH 7 | pH 9 | pH 11 |
| Citric acid | 61 | 82 | 86 | 90 | 89 |
| Oxalic acid | 9 | 79 | 71 | 70 | 47 |
| PMAA | 23 | 91 | 96 | 98 | 97 |
| PAA | 41 | 93 | 97 | 97 | 96 |
| PAMA | 36 | 97 | 97 | 98 | 98 |

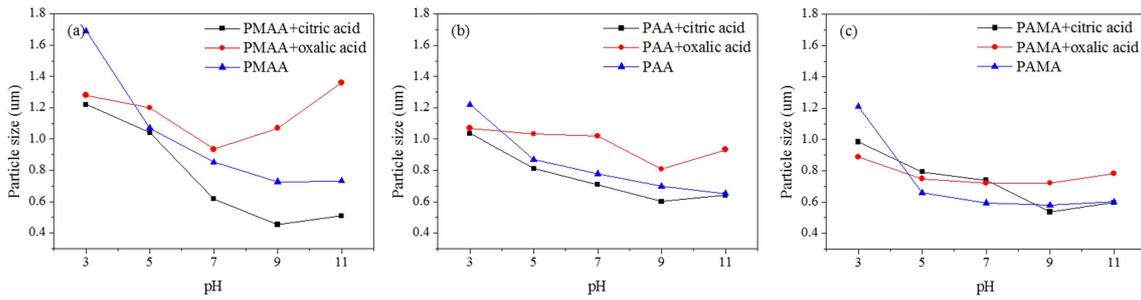


Fig. 6. Particle size with surface treatment of mixed dispersant (a) PMAA and PMAA mixed dispersant (b) PAA and PAA mixed dispersant, (c) PAMA and PAMA mixed dispersant.

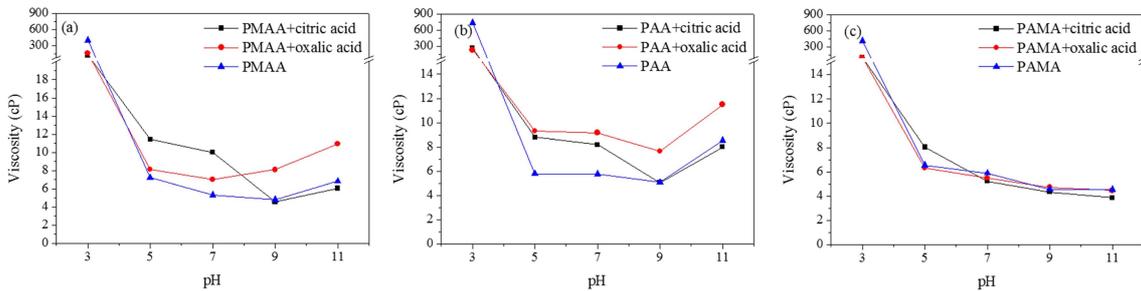


Fig. 7. Viscosity with surface treatment of mixed dispersant (a) PMAA and PMAA mixed dispersant (b) PAA and PAA mixed dispersant, (c) PAMA and PAMA mixed dispersant.

Table 2. Mixed dispersant 72 hours sedimentation height (mm), Initial suspension height 100 mm.

| pH | pH 3 | | pH 5 | | pH 7 | | pH 9 | | pH 11 | |
|------------|------|----|------|----|------|----|------|----|-------|----|
| Dispersant | CA | OA | CA | OA | CA | OA | CA | OA | CA | OA |
| PMAA | 48 | 43 | 88 | 83 | 90 | 86 | 96 | 84 | 96 | 84 |
| PAA | 47 | 27 | 80 | 77 | 92 | 86 | 94 | 83 | 96 | 86 |
| PAMA | 53 | 32 | 86 | 83 | 93 | 82 | 97 | 90 | 97 | 96 |

Oxalic acid 혼합 분산제 사용 시 0.808 um으로 입도가 증가하였고 점도의 경우 7.65cP로 소폭 증가하였다. Fig. 6(c)에서 PAMA 단일 사용하였을 때 가장 작은 평균 입도였던 0.579 um에서 PAMA+Citric acid 사용 시 0.537 um로 감소한 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(c) 점도의 경우 PAMA를 단일로 사용 시 4.55cP, PAMA+Citric acid 사용 시 3.86cP로 소폭 감소하였다. PAMA와 Oxalic acid 혼합 분산제 사용 시 0.720 um으로 평균 입도가 증가하였고 점도의 경우 4.46cP로 PAMA을 단일 사용했을 때와 비슷한 값을 보인다.

분쇄성능의 향상은 분쇄 시 분산제의 거동에 영향을 받는다. 분쇄 시 입자나 응집체에 응력이 가해지면 균열이 발생하고, 균열에 의해 발생한 표면에 분산제가 흡착하여 재응집을 방지함으로써 그 크기가 감소한다.¹⁸⁾ 분산제의 흡착은 분자량에 의해 영향을 받으며, 분자량이 클수록 입자표면에 접근성이 감소하며 분자량이 작은 분

산제가 더 효과적으로 표면에 흡착된다.¹⁹⁾ 이 때문에 분자량과 분자 크기가 작은 Citric acid는 현탁액 내 이동이 빠르며 입자표면으로의 접근성이 용이하기 때문에 고분자 분산제보다 빠르게 분산을 발생하며, 이 때문에 평균 입도가 감소되는 것으로 판단된다. Oxalic acid가 혼합된 분산제에서는 입도의 감소가 발생하지 않은 것은 분자구조로 인한 가교 효과로 인해 입자 간에 응집을 일으키기 때문이다. 따라서 본 실험에서 사용한 혼합분산제의 경우 점도는 고분자 분산제에 의해 결정되며, 분쇄 특성은 단분자 분산제의 종류가 영향을 미침을 확인하였다.

각 현탁액의 안정성을 확인하기 현탁액을 0.01wt%로 희석 시킨 후 72시간 침전 실험을 진행하였으며 결과를 Table 2에 나타내었다. 혼합분산제의 경우도 점도가 높을수록 침전속도는 빠르며 침전 높이가 더 낮게 나타났다. 단일 고분자 분산제를 사용한 경우와 비교할 경우

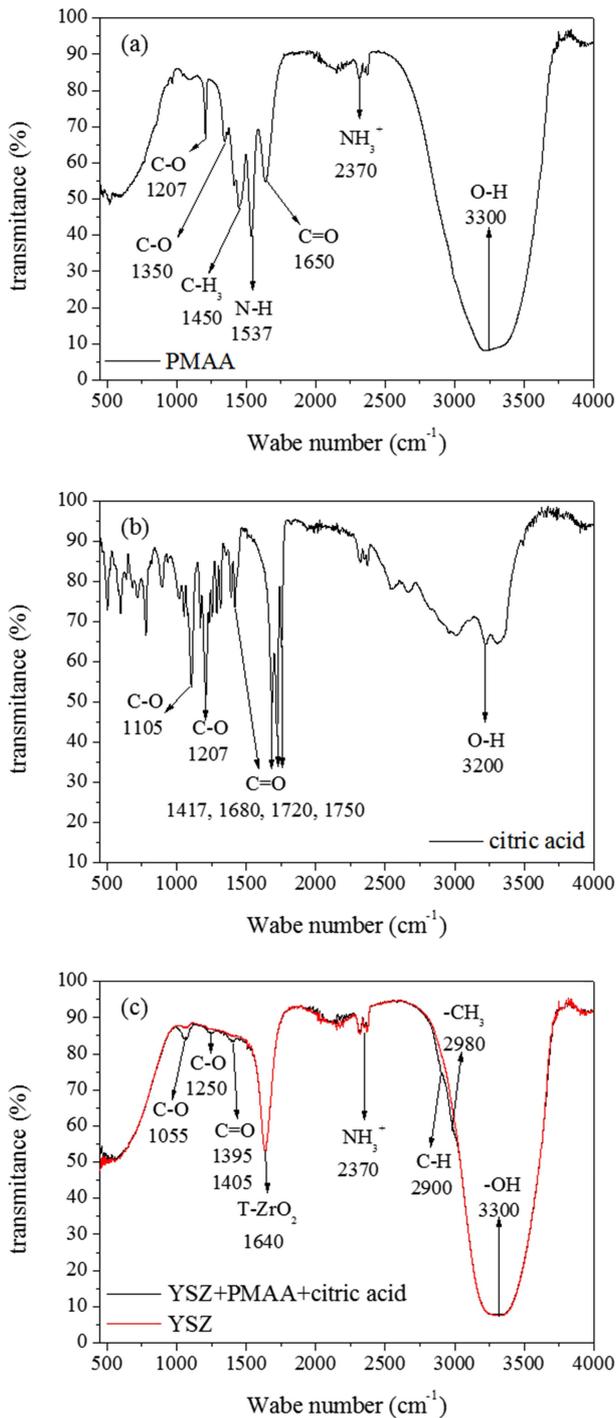


Fig. 8. FT-IR results of each of the dispersants and the YSZ suspensions added with the mixed dispersant (a) FT-IR results of PMAA, (b) FT-IR results of Citric acid, (c) FT-IR results of YSZ and YSZ suspensions added with the mixed dispersant.

에도 단분자 분산제 첨가 시 점도가 높아지면 침전 속도가 증가하였으며, 점도가 낮아지면 침전 속도가 감소하였다.

3.3 입자표면 분산제의 흡착 거동

입자표면에 분산제가 흡착한 것을 확인하기 위해 FT-IR 을 통해 측정하였으며, Fig. 8에 현탁액의 결과를 나타내었다.

Fig. 8(a)는 PMAA의 FT-IR 결과를 나타내며 카르복실 작용기의 C=O 진동에 의한 피크는 1650 cm^{-1} 에 나타나며, $1207, 1350\text{ cm}^{-1}$ 부근의 C-O 피크를 확인할 수 있다. Fig. 8(b)는 Citric acid의 FT-IR 결과를 나타내며 카르복실 작용기의 C=O 진동에 의한 피크는 $1417, 1680, 1720, 1750\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. Fig. 8(c)는 PMAA와 Citric acid의 혼합 분산제를 사용한 현탁액의 결과와 분산제가 적용되지 않은 YSZ 현탁액의 결과이며 1640 cm^{-1} 에서 T-ZrO₂의 피크를 확인할 수 있다. 혼합분산제를 적용한 현탁액의 경우 $1055, 1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡착된 카르복실 작용기의 C-O 진동에 의한 피크와 $1395, 1405\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 진동에 의한 $1395, 1405\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크가 관찰되었으며, 순수한 PMAA의 카르복실 작용기에 의한 피크와는 차이를 보였다. 이러한 피크의 변화는 카르복실 작용기가 입자표면에 흡착되어 분자구조의 변형에 의해 발생한 결과이다.²⁰⁻²³⁾ 이를 통해 혼합분산제 사용 시 단분자 분산제와 고분자 분산제 모두 YSZ 입자표면에 흡착된 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 단일 분산제와 혼합 분산제의 사용이 현탁액의 분쇄 성능과 분산 특성에 미치는 영향을 분석하였다. FT-IR 결과를 통해 현탁액 내 YSZ 표면에 고분자 분산제와 단분자 분산제가 흡착되었음을 확인하였다. 단일 분산제 중 Citric acid를 사용한 경우가 분쇄 성능이 가장 좋아 평균 입도가 $0.46\text{ }\mu\text{m}$ 로 가장 작았으나, 점도가 높고 침전속도가 빨라 안정한 분산상을 형성하기 힘들었다. Oxalic acid의 경우 분자구조를 통해 나타나는 입자간 가교 현상이 발생하여 현탁액의 분산특성 감소로 평균 입도를 증가시켰다. 고분자 분산제들의 경우 점도와 침전속도를 낮춰 안정적인 현탁액을 형성하나 Citric acid를 분산제로 사용한 경우보다 입도는 크게 나타났다. 고분자 분산제와 단분자 분산제를 혼합하여 사용한 경우, 점도는 고분자 분산제를 단일로 사용한 수준으로 감소하였으며, 단분자 분산제의 첨가에 의한 점도 증가와 분산 특성 감소는 크지 않았다. 하지만 혼합분산제를 사용한 현탁액의 분쇄특성은 Citric acid의 첨가가 분쇄 성능을 향상하여 입도는 단일 고분자 분산제의 경우보다 감소함을 확인하였다. 이를 통해 적절한 고분자, 단분자 분산제의 선택과 혼합을 통해 기존의 단일 분산제의 분쇄 및 분산 특성을 향상시킬 수 있다는

것을 확인하였다. 가장 우수한 분쇄 및 분산 특성을 보이는 혼합 분산제는 PMAA+Citric acid로 PMAA 단일 분산제에서 0.613 μm 의 입도가 PMAA+Citric acid에서 0.454 μm 로 감소하며 점도는 PMAA 단일 분산제 4.79cP에서 PMAA+Citric acid 4.54cP로 비슷한 수준임을 확인하였다.

Acknowledgment

This work was supported by the Technology Innovation Program(10067416, Development of 50 μm Ceramic bead for nano powder fabrication and process) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy(MOTIE, Korea).

References

1. R. G. Luthardt, M. Holzhter, O. Sandkuhl, V. Herold, J. D. Schnapp, E. Kuhlisch and M. Walter, *J. Dent. Res.*, **81**, 487 (2002).
2. M. Weller and H. Shubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 573 (1986).
3. T. J. Ahrens, W. H. Gust and E. B. Royce, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4610 (1968).
4. G. D. Mun, J. G. Lee, D. J. Kim, H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **5**, 829 (1995).
5. L. Jiang, Y. Liao, Q. Wan and W. Li, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **22**, 2429 (2011).
6. G. S. A. M. Theunissen, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, 315 (1993).
7. W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 19 (1981).
8. T. Fengqiu, H. Xiaoxian, Z. Yufeng and G. Jingkun, *Ceram. Int.*, **26**, 93 (2000).
9. Z. Xie, J. Ma, Q. Xu, Y. Huang and Y. B. Cheng, *Ceram. Int.*, **30**, 219 (2004).
10. D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli and C. C. Sorrell, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 235 (2012).
11. Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu and J. Shen, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **336**, 624 (2009).
12. H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, T. Kakui and M. Naito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3407 (1999).
13. M. G. Song, J. Lee, Y. G. Lee and J. Koo, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **300**, 603 (2006).
14. Y. K. Leong and B. C. Ong, *Chem. Eng. Res. Des.*, **101**, 44 (2015).
15. Y. K. Leong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **41**, 5608 (2007).
16. B. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **291**, 181 (2005).
17. M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, J. Lyklema, W. Norde and J. M. H. M. Scheutjens, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **34**, 477 (1991).
18. S. Farrokhpay, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **151**, 24 (2009).
19. R. Suntako and N. Traiphol, *Adv. Mater. Res.*, **664**, 654 (2013).
20. J. Copikova, A. Synytsya, M. Cerna, J. Kaasova and M. Novotna, *Czech J. Food Sci.*, **19**, 51 (2001).
21. J. Dong, Y. Ozaki and K. Nakashima, *Macromolecules*, **30**, 1111 (1997).
22. A. Iqbal, Y. Tianb, X. Wang, D. Gong, Y. Guoa, K. Iqbal, Z. Wang, W. Liua and W. Qin, *Sensor. Actuator. B. Chem.*, **237**, 408 (2016).
23. S. Zhou, G. Garnweitner, M. Niederberger and M. Antonietti, *Langmuir*, **23**, 9178 (2007).