

벽지의 방염특성을 개선하기 위한 유-무기 하이브리드 코팅 용액 개발

정규진^{1,2}, 강태욱¹, 김진호¹, 김봉만³, 서은경³, 배병서⁴ , 김선욱¹ 

¹ 한국세라믹기술원 전자융합본부 광전자부품소재센터

² 경상대학교 나노신소재융합공학과

³ (주) 선경산업

⁴ 영월산업진흥원 소재융합사업팀

Development of an Organic-Inorganic Hybrid Coating Solution for Improvement in Flame Retardant Properties of Wallpapers

Gyu Jin Jeong^{1,2}, Tae Wook Kang¹, Jin Ho Kim¹, Bong Man Kim³, Eun Kyung Seo³,
Byungseo Bae⁴, and Sun Woog Kim¹

¹ Optic & Electronic Component Materials Center, Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

³ SUNKYUNG CO., LTD, Gangneung 25621, Korea

⁴ Material Convergence R&BD Team, Yeongwol Industrial Promotion Agency, Yeongwol 26240, Korea

(Received October 20, 2021; Revised November 30, 2021; Accepted December 1, 2021)

Abstract: For enhancing the flame-retardant properties of wallpapers, we developed an organic-inorganic hybrid solution with ZrSiO₄ as a functional ceramic powder, coated on non-woven fabric using dip coating, spray coating, and slot-die coating methods. Their flame retardant properties were characterized by a 45° combustion tester, which is manufactured according to the flame-retardant performance standard (KOFEIS 1001 and KS F 2819). In organic-inorganic hybrid solution, with increasing the concentration of acid-catalyst (acetic acid), the precipitation of ZrSiO₄ powders increased, and the flame retardant properties decreased. The highest flame retardant result was obtained for the solution adding 5 wt% acetic acid. The optimization of the coating method and coating number resulted in the most excellent flame-retardant properties being obtained for the non-woven fabric coated for 5 or 7 times by dip coating method, and their flame-retardant properties corresponded to class 2 flame-retardant performance of wallpapers.

Keywords: Organic-inorganic hybrid solution, Flame-retardant properties, Wallpaper, ZrSiO₄ powder, Dip coating method

1. 서론

✉ Byungseo Bae; bsbae@yipa.or.kr

Sun Woog Kim; skim@kicet.re.kr

Copyright ©2022 KIEEME. 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.

21세기에 들어 천연 및 합성 고분자 재료는 저밀도, 내침식성, 가공 용이성 등의 우수한 특성으로 인해 다양한 분야에서 기존의 무기 및 금속 재료를 빠르게 대체하고 있다 [1]. 커튼, 카페트, 벽지, 실내 장식물 등과 같은 제품들은

특수한 것을 제외하고는 대부분 섬유류, 합성수지, 목재, 합판 등 불에 잘 타는 재료로 만들어지며 화재 확대의 매개체가 되어 많은 재산 및 인명피해를 가져온다. 과학과 기술의 급속한 발전으로 부직포와 같은 면직물은 난연성, 정전기 방지성, 발수성, 발유성 및 항균성을 포함하는 등 기능을 필요로 하게 되었으며, 그 중에서도 방염을 위한 마감 처리는 사람의 생명과 관련된 특성이기 때문에 특히 중요하다. 국내에서는 소방법에 의해 고층건물, 전시장, 촬영소, 종합병원, 및 관람집회시설 등 화재가 발생할 경우 피난이 곤란한 시설, 불특정 다수인이 이용하는 시설 등에 사용되는 인테리어 재료들에 대해서 방염 성능을 가져야 할 것을 명시하고 있다 [2-4]. 방염 시스템이란 특정 소재의 연소 저항을 증가시키는 재료에 첨가되는 화합물 또는 조성물이며 그 목적은 화재 발생 시 연소 및 화염의 확산 속도를 감소시켜 불에 잘 타는 소재, 특히 부직포와 같은 폴리머 소재가 가지는 고유의 불에 약한 성질을 보완하는 것이다 [5]. 이러한 고온의 환경에서 고분자 코팅이 갖는 단점들, 낮은 내열성과 낮은 보호성 등을 무기 세라믹을 첨가하여 서로의 단점을 상호 보완하는 유-무기 하이브리드 코팅 소재가 최근 각광을 받고 있다 [6]. 방염 코팅은 화염이 번지는 것을 막으며 화재로부터 소재를 가장 쉽고 경제적으로 효과적으로 보호할 수 있는 방법이다 [7]. 과거에는 할로겐을 함유한 방염소재를 사용하였지만, 연소할 때 발생하는 인체와 환경에 유해한 유독성 기체와 부식성 연기가 발생한다는 문제점이 있다 [8]. 이러한 기존 방염소재의 유해 특성으로 인해 환경, 인체 친화적인 방염 소재를 만들기 위한 연구가 주목을 받으며 친환경 난연제 개발이 연구되고 있다 [9]. 이러한 연구들 중 붉은 인이나 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄을 함유하는 무기 방염 코팅소재도 있지만 무게로 인해 부직포의 기계적 물성을 저하시킨다는 단점이 있다 [10]. 이러한 단점을 보완하기 위해 졸-겔 공정을 통한 유-무기 하이브리드 코팅 소재가 연구되어 왔다 [11]. 졸-겔 공정은 상온에서 우수한 반응성을 갖는 금속 알콕사이드 전구체를 이용하여 졸에서 겔로 반응시킨 후 건조 및 경화 과정을 통해 균일한 무기 산화물을 상온에서 얻을 수 있다는 장점이 있다 [12]. 졸-겔 법으로 제조한 코팅용액으로 코팅을 함으로써 섬유 또는 직물에 물리적 장벽을 생성하여 폴리머 표면을 보호하며 열 및 연소 거동을 개선할 수도 있다 [13].

본 연구에서는 용매에 콜로이드 실리카, Trialkoxysilane (MTMS), 기능성세라믹 ZrSiO₄를 함유한 고 기능성 유-무기 하이브리드 코팅 용액을 제조하고 일상 생활과 벽지에 사용되는 불에 취약한 부직포에 코팅한 후 방염 성능을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 유-무기 하이브리드 방염 용액 제조 과정

출발물질로 에탄올(ethanol; Daejung Chem., 98%), 메틸트라이메톡시실란 (methytrimethoxysilane (MTMS); Alfa aesar, 97%), 아세트산(acetic acid; Daejung Chem., 99.5%), 콜로이드 실리카(colloidal silica; Sigma aldrich, 30 wt.% suspension in H₂O)를 사용하고, 기능성 세라믹으로 ZrSiO₄ (d₅₀=1.4μm)를 사용하였다. 에탄올을 용매로 사용하였으며 에탄올에 30 wt.%의 콜로이드 실리카를 첨가한 후, 250 rpm으로 2시간 교반하였다. 그 후 아세트산 5 wt.%와 메틸트라이메톡시실란 35 wt.%를 첨가하고 교반속도를 350 rpm으로 증가시켜 3시간 동안 교반하였다. 마지막으로 기능성 세라믹으로써 ZrSiO₄ 분말을 30 wt.% 첨가하고 동일한 교반속도로 3시간 이상 교반하여 유-무기 하이브리드 방염 용액을 제조하였다.

2.2 코팅 방법

위의 과정을 거쳐 제조된 코팅 용액을 딥 코팅(dip coating)방법으로 부직포에 코팅하였다. 코팅 용액을 지속적으로 교반시켜 기능성 세라믹의 침전을 방지한 상태로 부직포를 딥 코팅한 후 60°C로 예열된 건조기에 넣어 6시간 동안 건조하였다. 코팅의 횟수를 3, 5, 7, 10회로 달리하며 방염 코팅된 부직포의 방염 성능을 실험하였다. 이러한 방염 코팅 용액의 제조와 코팅에 대한 실험과정을 그림 1에 나타내었다. 코팅방법에 대해 비교분석을 하기 위하여 제조한 코팅 용액을 스프레이 코팅(spray coating) 및 슬롯 다이 코팅(slot die coating)방법을 이용하여 코팅 후 방염 특성을 비교·분석하였다. 이때, 스프레이 코팅 방법은 에어 스프레이 코터를 이용하였고, 사용되는 스프레이 용액은 점도를 약 100 cp 이하로 하여 최종 코팅층을 제작하였다.

2.3 45° 방염성능 측정

ZrSiO₄를 함유한 방염 용액이 코팅된 부직포의 최종적인 방염 성능을 측정하기 위해 방염 성능의 기준(KOFEIS 1001)에 따라 45° 연소시험기를 사용하여 시험하였다. 사용된 45° 연소시험기는 KS F 2819 (건축용 얇은 재료의 방염성 시험방법)에 준하는 45° 메켈버너 시험장치를 방염성능시험 측정 기준에 부합하도록 제작되었다. 연료로 LPG를 사용하여 화염 길이 65 mm로 조절하였으며, 샘플에

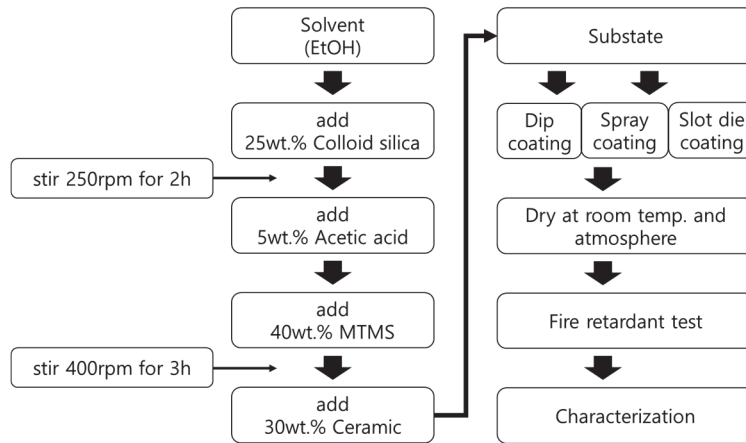


Fig. 1. Schematic diagram of the manufacturing process of organic-inorganic hybrid solution and coating.

Table 1. Types of flame-retardant for combustion test results.

Type	Carbonization length	After flame	After glow
Fire retardant level 1	Less than 50 mm	none*	
Fire retardant level 2	Less than 100 mm	Less than 5 seconds	Doesn't exist after 1 minute.
Fire retardant level 3	Less than 150 mm	Less than 5 seconds	

* Less than 1 seconds.

3분간 접염하여 발화 및 탄화길이를 측정하였다. 표 1은 이러한 45° 연소시험의 결과에 따른 방염성의 종류를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 방염 특성을 향상시키기 위해 용액에 첨가한 기능성 세라믹 $ZrSiO_4$ 분말의 유무와 비율에 따른 방염 특성을 비교한 사진을 그림 2에 나타내었다. 기능성 세라믹의 비율에 따라 제작된 용액을 각각 딥 코팅으로 부직포에 코팅하여 약 1분동안 연소시험을 진행한 결과, $ZrSiO_4$ 이 첨가한 샘플들은 모두 발화가 진행되지 않았다. 하지만 $ZrSiO_4$ 가 첨가되지 않은 샘플은 약 30초만에 불꽃이 달은 부분이 전소되는 결과를 보여줬다. $ZrSiO_4$ 는 화학적 안정성과 고온 안정성으로 인해 열절연으로 사용되고 있고 [14], 이에 부직포 섬유에 코팅된 $ZrSiO_4$ 의 열적 특성으로 인해 연소시험의 열과 불꽃이 부직포에 전달되는 것을 차단하여 발화가 진행되지 않는 우수한 방염 특성을 나타낸다. $ZrSiO_4$ 의 비율이 증가함에 따라 부직포의 방염 특성은 증가하고, 20 wt% 이상 첨가되면 3분동안 연소 시험을 진행하여도 발화 현상은 보이지 않았다. 그러나, 40 wt% 이상으로 첨가되면 코팅된 샘플이 곡을 주기가 어려워

곡을 주면 갈라짐 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 그래서 $ZrSiO_4$ 분말의 비율은 30 wt%가 가장 적합할 것으로 판단되었다. 이처럼 본 논문에서 적용한 유-무기 하이브리드 코팅 용액은 실란화합물이 바인더 역할을 하여 무기물인 $ZrSiO_4$ 를 단단하게 잡고 있어, 표면에 코팅된 $ZrSiO_4$ 가 산소 및 열을 차단함으로써 열분해를 억제시켜 내열성 및 방염성을 극대화시킨다. 또한 유기물인 실란화합물의 강한 접착성으로 인해 무기물의 단점인 표면 균열을 최소화시킴으로 내구성 및 부착성을 향상시켜 전체적인 방염성 증가에 기여하는 것으로 생각된다.

그림 3은 방염 용액 제작을 위해 첨가되는 산 촉매인 아세트산(acetic acid)의 첨가량에 따른 용액 내의 기능성 세라믹 $ZrSiO_4$ 분말의 침전 속도와 방염 성능을 나타낸다. 아세트산의 농도가 증가함에 따라 $ZrSiO_4$ 분말의 침전 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 아세트산의 농도가 증가함에 따라 용액 내에 분산된 메틸트라이메톡시 실란의 가수분해가 촉진되어 $ZrSiO_4$ 분말의 표면에 SiO_x 입자가 붙으면서 침전이 촉진된 것으로 사료된다. 아세트산 5 wt.%를 첨가한 용액에서 $ZrSiO_4$ 분말의 침전 속도가 가장 늦었으며, 1시간이 경과한 후에도 침전이 거의 발생하지 않는 것을 확인하였다. 아세트산의 농도를 달리하여 제조한 용액을 이용하여 딥 코팅 방법으로 부직포에 코팅한 후,

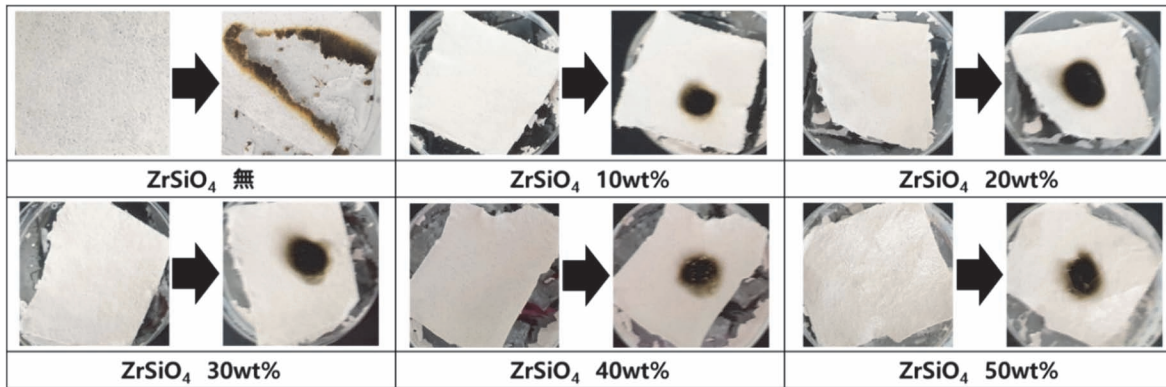


Fig. 2. Flame-retardant performance with the ratio of functional ceramic ZrSiO₄ powder.

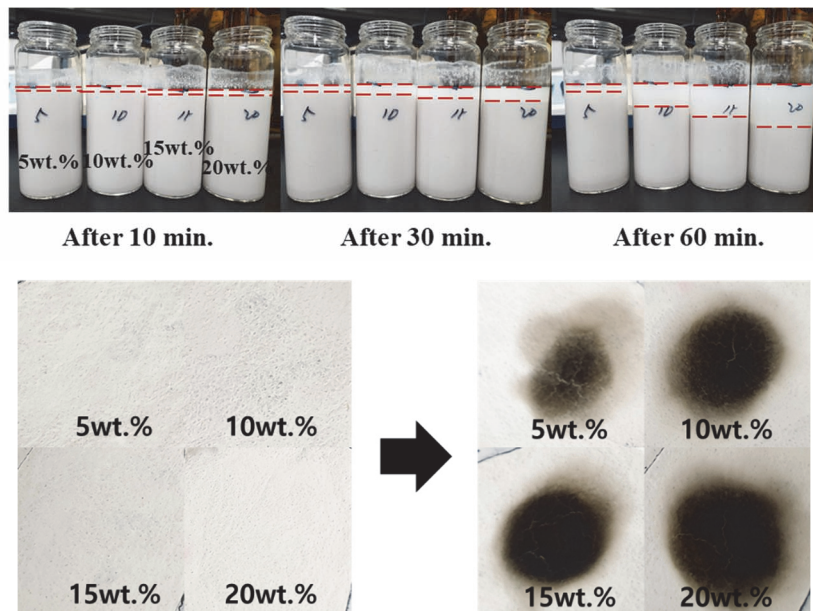


Fig. 3. Precipitation and flame-retardant performance with the amount of acetic acid added to the hybrid solution.

방염 특성에 대해서 비교하였다. 그 결과, 아세트산의 농도가 낮을수록 탄화면적이 작게 나타나는 것을 보여주며, 분산이 잘 되어있는 아세트산 5 wt.% 첨가한 방염졸이 코팅된 부직포의 방염 성능이 가장 우수했다. 이는 용액의 우수한 분산성에 의해 ZrSiO₄분말이 부직포에 균일하게 코팅되어 연소 시, 내부의 부직포에 화염이 적게 전달된 것으로 생각된다.

그림 4(a)는 방염 코팅 용 용액을 부직포에 코팅하는 방법에 따른 방염 성능의 차이를 나타내었다. 스프레이 코팅 방법, 딥 코팅 방법, 슬롯 다이 코팅 방법을 사용하여 방염 코팅 용 용액을 부직포에 코팅 후, 방염 특성을 분석하였다. 벽지에 활용하기 위해 필요한 코팅된 부직포의 곡률 반

경은 스프레이 코팅 방법이 가장 작았고, 코팅 횟수를 증가시켜도 두께는 곡을 주기에 충분하였다. 반면 딥 코팅 방법으로 코팅한 부직포의 경우, 코팅 횟수가 증가함에 따라 두께가 증가하여 곡을 주기에 적합하지 않았다. 또한, 슬롯 다이 코팅 방법으로 코팅한 부직포는 전체적으로 두께가 두꺼워 곡을 주기가 불가능하였으며, 부직포는 연소 시험 직후 20초 이내의 빠른 시간에 국부적인 발화가 진행되었다. 이는 불균일한 ZrSiO₄ 분말 코팅 층 형성 및 코팅 층이 두꺼워 연소 시 열충격에 의한 코팅 층의 갈라짐 현상이 일어나 화염이 부직포 내부로 침투하여 연소가 일어나는 것으로 사료된다. 이에 반하여, 스프레이 코팅 방법과 딥 코팅 방법으로 방염 코팅 용액을 코팅 한 부직포는 3분간

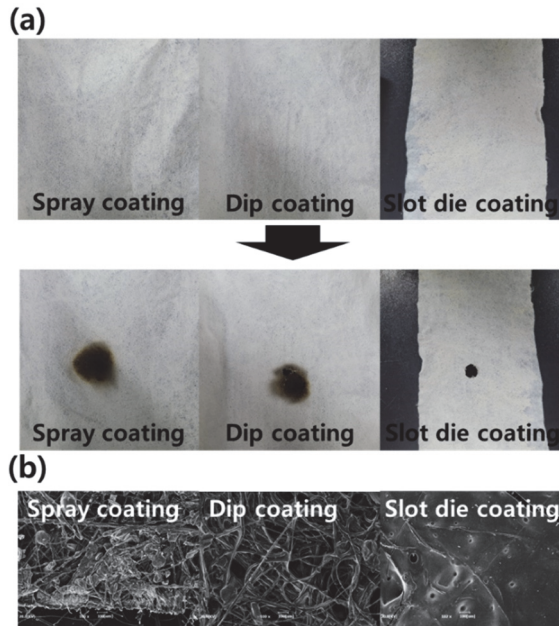


Fig. 4. (a) Flame-retardant performance of large-area nonwoven fabrics with the coating methods and (b) SEM images of spray coating, dip coating and slot die coating method.

의 연소시험을 진행한 후에도 부직포의 발화 현상이 관찰되지 않았으며, 딥 코팅 방법을 이용하여 방염 용액을 코팅한 부직포에서 탄화면적이 가장 작게 확인되었다. 그림 4(b)는 딥 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯 다이 코팅 방법을 통해 동일한 두께로 코팅한 샘플의 표면 SEM 이미지를 나타내고, 이를 통해 두 방법의 코팅 차이를 비교 분석하였다. 딥 코팅으로 제작된 샘플은 부직포 섬유에 고르게 코팅되고 섬유 사이에도 코팅 층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 반면에, 스프레이 코팅으로 제작한 샘플은 코팅이 불균일하고, 국부적인 부분에 집중되어 있으며 섬유 사이에 코팅 층이 형성되지 않은 부분들이 존재한다. 또한 슬롯 다이 코팅으로 제작한 샘플은 코팅이 표면에 두껍게 형성되거나 국부적인 부분에 흠이 생기거나 갈라짐이 발생하는 것을 보여준다. 이로 인해 스프레이 코팅과 슬롯 다이 코팅 방법들은 딥 코팅 방법에 비해 연소 시험 후의 탄화면적이 더 넓게 형성되거나 발화가 진행되는 것으로 판단된다. 또한, 딥 코팅 방법을 이용하는 것이 다른 방법에 비해 코팅 공정 시간이 짧고, 공정 조건이 단순하기 때문에 방염 벽지 용 부직포 제작을 위한 코팅 방법으로는 딥 코팅 방법이 가장 적합한 것으로 생각된다.

방염 벽지를 위한 부직포 코팅 조건의 최적화를 위해 방염 성능이 가장 우수한 결과를 보였던 딥 코팅 방법을 이용

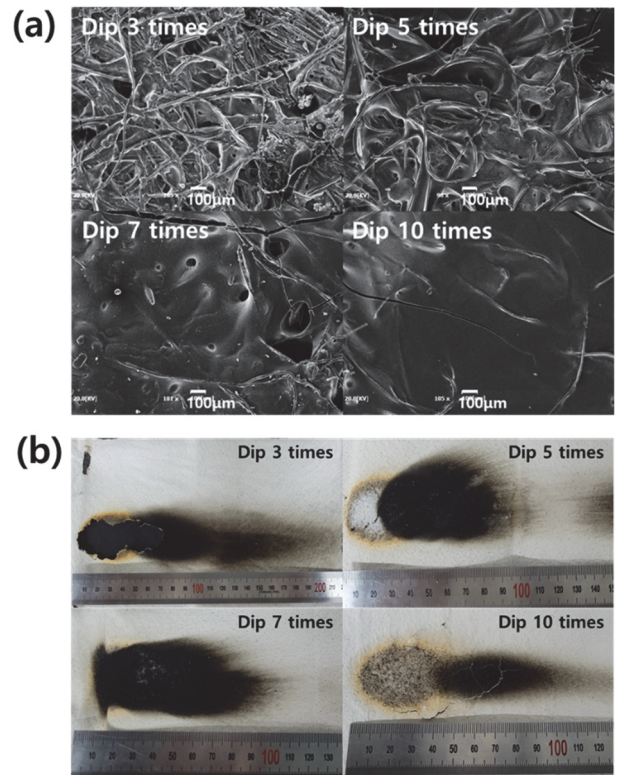


Fig. 5. (a) SEM image and (b) flame-retardant performance with the number of dip coating.

하여 코팅 횟수에 따른 표면 및 방염 특성을 분석하였다. 30×20 cm 크기의 부직포에 방염 용 코팅 용액을 딥 코팅 방법으로 각각 3, 5, 7, 10회 코팅하였다. 그림 5(a)에 딥 코팅 횟수에 따른 부직포의 표면 SEM 이미지를 나타낸다. 3회 딥 코팅한 샘플은 부직포 섬유에만 주로 $ZrSiO_4$ 분말 코팅 층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 5회 이상 코팅 한 시편에서 부직포의 틈까지 $ZrSiO_4$ 분말에 의해 코팅되기 시작하는 것이 관찰된다. 7회와 10회 코팅된 샘플은 부직포의 전면에서 $ZrSiO_4$ 분말에 의해 코팅 되었으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 부직포 사이의 틈이 줄어들어 가는 것이 확인되었다.

코팅 횟수에 따른 방염 성능을 그림 5(b)에 나타내었다. 방염 성능은 45° 메켈버너 시험 장치를 사용한 방염 성능 시험 측정 기준(KS F 2819)에 부합하도록 제작된 45° 연소 시험기를 사용하여 평가를 하였으며, 총 3분간 화염을 접염하여 발화 실험을 진행하였다. 3회 코팅 샘플은 테스트 진행 도중에 발화가 진행되었고, 탄화길어도 약 15 cm 이상으로 가장 길게 나타났다. 이는 SEM 이미지에서 관측되듯이 세라믹 코팅이 부직포 섬유에만 주로 이루어져 연소 시험

시 화염이 내부로 침투하여 코팅되지 않은 부직포 내부에서 발화가 발생하는 것으로 생각된다. 코팅 횟수를 5, 7, 10회로한 샘플들에서는 연소 시험 시 부직포의 발화는 발생하지 않았으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 탄화 길이가 감소하였다. 5회 이상 닥 코팅을 한 시편의 탄화 길이는 각각 약 8, 8, 5 cm였으며, 이는 방염 벽지의 방염 성능 2급 이상의 우수한 방염성을 나타내는 수준이다. 이러한 우수한 방염 특성은 SEM 결과에서 관찰되듯이 5회 이상이 코팅되어야 부직포의 틈 사이까지 ZrSiO₄분말의 코팅 층이 형성되어 연소 시 화염이 부직포 내부로 침투하는 것을 막아주어 발화를 억제한 것으로 생각된다. 하지만 닥 코팅을 10회 진행한 샘플의 경우, ZrSiO₄ 분말 코팅 층의 두께가 너무 두꺼워 곡률반경이 크고 곡을 줄 경우 코팅 층의 갈라짐이 발생하는 것이 확인되어 벽지로의 활용에 적합하지 않는 것으로 판단되었다. 탄화길이 및 곡률 반경의 결과로 미루어 보아 벽지용 부직포의 코팅 기술로는 닥 코팅 방법이 가장 적합하며, 코팅 횟수는 7회가 가장 적합한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 2급 이상의 방염 성능을 가지는 방염 벽지를 개발하기 위하여, 기능성 세라믹 분말 ZrSiO₄를 함유한 유-무기하이브리드 코팅 졸을 제작하여 벽지 용 부직포에 코팅 후 그 방염 특성을 분석하였다. 방염 코팅 용액의 제조 시 첨가하는 산 촉매 아세트산의 첨가량이 증가함에 따라, 용액내에서의 ZrSiO₄ 분말의 침전 속도가 증가하였으며, 방염 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 5 wt.%의 아세트산을 첨가한 용액에서 ZrSiO₄ 분말이 1시간 이상 부유되어 있는 것이 확인되었으며, 가장 우수한 방염 특성을 나타내었다. 5 wt.%의 아세트산을 첨가한 용액을 스프레이 코팅, 닥 코팅, 슬롯다이 코팅 방법을 이용하여 부직포에 코팅 후 방염 특성을 분석한 결과, 닥 코팅 방법으로 코팅한 샘플에서 가장 우수한 방염 특성을 나타내었으며, 낮은 곡률 반경을 나타내는 것을 확인하였다. 닥 코팅 방법으로 5회 이상 코팅한 부직포 시편에서 균일한 ZrSiO₄ 분말 코팅 층이 형성되는 것을 확인하였으며, 45° 연소시험기를 이용하여 방염 성능을 평가한 결과 모든 시편에서 2급이상의 우수한 방염 특성을 나타내었다. 이들 샘플은 불꽃 점화 후 3분이상 발화가 진행되지 않았으며, 3 분후의 탄화길이는 약 5~8 cm 정도의 수준이었다. ZrSiO₄ 분말을 함유한 유-무기 하이브리드 방염 용액을 닥 코팅 방법으로 벽지 용 부직포에 코팅 함으로서 벽지의 방염 특성이

효과적으로 향상되었으며, 방염 벽지용 소재로의 활용될 가능성이 높을 것으로 생각된다.

ORCID

Byungseo Bae
Sun Woog Kim

<https://orcid.org/0000-0001-8867-4031>
<https://orcid.org/0000-0002-0317-2612>

감사의 글

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[S2895814].

REFERENCES

- [1] Y. Hu, B. Yu, and L. Song, *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*, Chapter 3 (Woodhead Publishing, England, 2017), pp.53-59.
- [2] Z. Wang, E. Han, and W. Ke, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 29 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.01.004>]
- [3] K. H. Oh, H. J. Kim, and S. E. Lee, *Fire Sci. Eng.*, **23**, 111 (2009).
- [4] S. Li, X. Lin, Z. Li and X. Ren, *Compos. Commun.*, **14**, 15 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.05.005>]
- [5] S. Ullah and F. Ahmad, *Polym. Degrad. Stab.*, **103**, 49 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.016>]
- [6] B. S. Bae, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 716 (2001).
- [7] J. Gu, G. Zhang, S. Dong, Q. Zhang, and J. Kong, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7835 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.020>]
- [8] S. Li, F. Ding, X. Lin, Z. Li, and X. Ren, *Fibers Polym.*, **20**, 538 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8914-z>]
- [9] S. H. Jeong, J. H. Heo, J. W. Lee, M. J. Kim, C. H. Park, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 22935 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acami.1c02021>]
- [10] P. Qi, X. Wang, Y. Wang, X. Gu, and S. Zhang, *J. Ind. Text.* (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083720938158>]
- [11] E. Jin and Y. J. Chung, *J. Fire Sci.*, **38**, 504 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1177/0734904120948215>]
- [12] D. H. Son, Y. Y. Lee, S. J. Kim, S. S. Hong, G. D. Lee, and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 691 (2011).
- [13] Y. Ren, Y. Zhang, J. Zhao, X. Wang, Q. Zeng, and Y. Gu, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **82**, 280 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4273-z>]
- [14] X. Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, and D. Stoeber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 247 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.007>]