

무전해 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브의 첨가가 알루미늄강화 에폭시 복합재료의 열전도도 및 파괴인성에 미치는 영향

최정란 · 이영실* · 박수진†

인하대학교 화학과, *제일모직

(2013년 1월 12일 접수, 2013년 2월 20일 수정, 2013년 2월 21일 채택)

Influence of Electroless Ni-plated MWCNTs on Thermal Conductivity and Fracture Toughness of MWCNTs/Al₂O₃/Epoxy Composites

Jeong-Ran Choi, Young-Sil Lee*, and Soo-Jin Park†

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Cheil Industries Inc., Gocheon-dong, Uiwang-si 437-711, Korea

(Received January 12, 2013; Revised February 20, 2013; Accepted February 21, 2013)

초록: 본 연구에서는 무전해 니켈도금에 따른 탄소나노튜브의 표면특성변화가 알루미늄강화 에폭시 복합재료의 열전도도 및 파괴인성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 무전해 니켈도금된 탄소나노튜브의 표면특성은 주사전자현미경(SEM), X-선 광전자분광기(XPS), X-선 회절분석(XRD)을 통하여 알아보았다. 열전도도는 열전도율 측정 시스템으로 측정하였고, 파괴인성은 만능시험기(UTM)를 이용한 임계응력세기인자(K_{IC})를 측정하여 분석하였다. 실험결과, 무전해 니켈도금은 탄소나노튜브의 표면특성의 변화를 가져오며, 니켈도금된 MWCNTs(Ni-MWCNTs)가 들어 있는 경우 미처리 MWCNTs와 비교하여 우수한 열전도도 및 파괴인성을 보였다. 이는 Ni-MWCNTs와 에폭시수지와의 분자간 상호작용의 향상 때문이라 판단된다.

Abstract: In this work, the effect of electroless Ni-plating of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on thermal conductivity and fracture toughness properties of MWCNTs/Al₂O₃/epoxy composites was investigated. The surface properties of the Ni-plated MWCNTs were determined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), and X-ray diffraction (XRD) analyses. Thermal conductivity was tested using a thermal conductivity measuring system. The fracture toughness of the composites was carried out through the critical stress intensity factor (K_{IC}) measurement. As a result, the electroless Ni-plated MWCNTs led to a significant change of surface characteristics of the MWCNTs. Thermal conductivity and fracture toughness of the MWCNTs/Al₂O₃/epoxy composites were greater than those of non-treated ones. These results were probably due to the improvement of intermolecular interaction between the Ni-MWCNTs and the matrix resins.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs), alumina, epoxy resins, thermal conductivity.

서론

최근 전자산업의 급속한 발전으로 전자기기의 소형 경량화가 가속화되는 가운데 패키징의 고집적화 기술이 많이 쓰이고 있다. 이로 인해 기기의 작동시 열밀도 증가가 문제되고 있어 열을 효과적으로 방출하는 것이 시급해졌다. 패키징소재에서 발생한 열은 소자의 성능을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 기기의 수명까지 단축시키기 때문이다.^{1,3}

에폭시수지는 접착력, 인장강도, 탄성률, 전기적성질, 기계

적강도, 내열성, 저항성 등이 우수해 1940년대에 상용화된 이후 우주항공 부품, 접착제, 봉지재, 절연재 등 다양한 용도로 쓰이고 있다. 가교밀도와 점도의 조절이 용이하고 합성과 기질이 비교적 쉬운 점 때문에 방열소재의 고분자기재로 널리 사용되고 있다. 하지만, 에폭시수지는 높은 열팽창계수와 낮은 기계적성질 등의 요인으로 인하여 가벼운 충격에도 쉽게 떨어져나가는 치명적인 단점을 가지고 있다.^{4,7}

이에 따라 에폭시수지에 필요한 가공성, 기계적/열적성질, 전기적특성 등을 보완하기 위해 다양한 충전제의 첨가가 요구된다. 이에 클레이, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs), 실리카 등 다양한 무기충전제를 이용한 연구가 이루어지고 있다. 이같이 에폭시수지의 단점이 충전제

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

의 효과로 보완되면 내약품성과 열전도성의 향상, 내마모성의 증가, 기계적강도의 향상 등이 기대된다.

CNTs는 1991년 Iijima에⁸ 의해 발견되어 다양한 분야에서 연구되어 왔고, 특히 고분자 나노복합재료의 필러로서 사용되어 왔다. CNTs는 전기전도도가 구리와 비슷하며 열전도율의 경우 다이아몬드와 같다. 강도는 철강보다 100배 가량 뛰어나다. 또한 우수한 유연성, 낮은 벌크도, 큰 종횡비(300~1000) 등의 특성으로 높은 전기전도도와 열전도도를 가지고 있어 고분자 방열 복합재료의 충전제로도 각광을 받고 있다. 이같은 CNTs의 우수한 특성을 활용하면 반도체, 평판 디스플레이, 배터리, 초강력섬유, 생체센서 등과 같은 다양한 장치에 접목할 수 있다. 그러나 CNTs의 배열조각 및 유기/무기물 기재에서 분자간력(van der Waals force)으로 인한 군집현상(agglomeration)이 발생하면, 분산이 어렵기 때문에 CNTs의 상용화를 위해서는 더 세밀한 연구가 요망된다.⁹⁻¹²

알루미늄은 금속에 비해 비중이 낮고, 내마모성, 내식성, 고온특성이 우수해 구조용 재료로 사용되고 있다. 하지만, 가공성이 나빠 제조에 어려움이 있는 것은 물론, 취성으로 인해 그 응용이 크게 제한되고 있다.^{13,14} 세라믹에 있어서 가장 중요한 성질은 균열발생 및 전파에 대한 저항성을 나타내는 인성(toughness)인데, 이를 보완하기 위해 수 마이크론 크기의 섬유를 첨가한 세라믹 기지 복합재료가 개발되었고, 이후 최근에는 CNTs를 복합재료에 적용함으로써 인성을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다.¹⁵⁻¹⁹

이와 같이 CNTs 복합재료의 물성을 향상시키려는 노력이 진행되고 있으나, 제조방법상의 어려움이 존재하여 물성향상이 충분히 이루어지지 않고 있다. 이 복합재료 연구의 핵심 이슈는 기지조직 내에 CNTs의 균일한 분산성을 확보하는 문제이다.

본 연구에서는 MWCNTs의 균일한 분산 및 열전도도의 향상을 위해 MWCNTs에 니켈도금을 진행하였고, 니켈도금된 MWCNTs(Ni-MWCNTs)/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 MWCNTs 함량에 따른 열전도도 및 파괴인성에 대하여 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 에폭시수지는 bisphenol-A계 저점도 에폭시인 KFR-120(국도화학, 점도 1000~1500 cps, 밀도 1.0~1.2 g/mL, E.E.W=170~180 g/eq)을 사용하였고, 경화제는 저점도 아민계 경화제인 KFH-150(국도화학)을 사용하였다. 에폭시수지의 충전제로 사용한 알루미늄분말은 Sumitomo Chemical(Japan)에서 평균입자 크기 ≤0.3 μm, 순도 99.9%인 구형의 분말을 구입하여 사용하였고, MWCNTs는 (주)나노솔루션에서 순도 95 wt%, 직경 ≤10 nm, 길이 ≤20 μm인 MWCNTs를 구입하여 사용하였다.

실험 방법. 무전해 니켈도금: 본 연구에서 진행된 MWCNTs

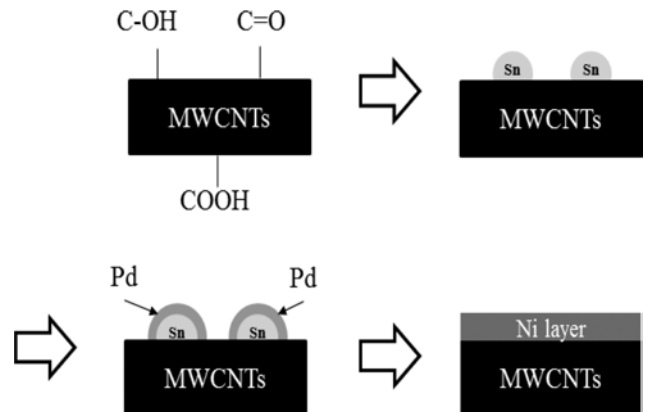


Figure 1. Synthetic method for functionalization of MWCNTs.

Table 1. Composition and Condition of Ni-loaded Baths

Composition	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 g/L
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	10 g/L
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·1.5H ₂ O	15 g/L
	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	100 g/L
	NH ₄ Cl	100 g/L
	PbNO ₃	2.5 g/L
Condition	pH	8.25
	Temperature (°C)	90
	Time (min)	3

의 기능화 과정을 Figure 1에 도식화하였다. MWCNTs는 니켈도금을 실시하기 전, 표면의 불순물을 제거하고 도금층과 MWCNTs 표면 사이의 계면접착력을 증대시키기 위하여 5 M HNO₃를 이용하여 30분 동안 전처리하고 아세톤으로 2시간 동안 세척하였다. 무전해 니켈도금은 활성화 과정과 금속침착 과정으로 나누어 처리하였다. 먼저 0.1 M tin chloride (SnCl₂, Aldrich) 용액에서 30분 동안 활성화시킨 후 세척하고 다시 0.0014 M palladium chloride(PdCl₂, Aldrich)를 이용하여 30분 동안 활성화시켰다. 이 과정에서 MWCNTs 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, MWCNTs 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 무전해 니켈도금 시 금속도금을 촉진한다.²⁰⁻²²

본 연구에서 사용된 무전해 니켈도금욕을 Table 1에 나타내었다.

시편제조: 본 실험에서 제작한 복합재료 시편은 에폭시수지에 알루미늄분말을 100 phr로 일정하게 유지한 후, MWCNTs 및 Ni-MWCNTs의 함량을 1~10 phr로 변화시켜 제조하였다. 에폭시 내에 충전제가 충분히 섞일 수 있도록 3롤 밀을 이용하여 1시간 이상 혼합하였다. 이를 에폭시와 당량비 1:1 비율로 경화제인 KFH-150을 넣고 충분히 교반하였다. 얻어진 혼합물은 오븐에서 반경화시킨 후, 이형제 처리한 다음 80 °C로 예열시킨 성형용 몰드에 채운 후 진공백 몰딩

(vacuum bag molding) 방법을 이용하여 150 °C에서 20 MPa의 압력으로 30분 동안 경화시켜 MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 및 Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료를 제조하였다.

표면 특성: Ni-MWCNTs 표면을 관찰하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 사용하였으며, 표면결합에너지를 분석하기 위해 X-선 광전자분광법(XPS, K-Alpha, Thermo Scientific, USA)을 이용하였다. XPS 측정에 사용된 광원은 AlK_α를 사용하였으며, chamber 내의 압력은 10⁻⁸~10⁻⁹ torr로 조절하였다. 처리된 니켈도금의 양은 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, OPTIMA7300DV, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였다.

열전도도 측정: MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 및 Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 열전도도는 열전도율측정기(ThermoCon Tester M100, Metrotech Co., Ltd., Korea)를 사용하여 측정하였다. 동일한 시편으로 두께를 달리하여 2회 측정을 하여 열전도도를 구하였다.

열전도율측정기는 미국의 ASTM D5470 규격의 열평형법을 이용해서 열전도율을 측정한다. 장치의 냉각부, 히팅부에는 구리봉을 사용하였기에 상부, 하부의 열량이 평형이 되는 순간의 시편의 열전도율을 구하는 것을 기준으로 하고 있다. 따라서 heat flow가 이루어진 상태에서의 총열량 Q 는 식 (1)로 구할 수 있다.

$$Q = \frac{\lambda A}{d_A} \Delta T \quad (1)$$

여기서, λ 는 열전도율이며, A 는 구리봉의 면적, d_A 는 구리봉의 거리, ΔT 는 구리봉에 밀착되어 있는 열전대간의 거리인 d_A 사이의 온도차를 나타낸다.

파괴인성: MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 및 Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 파괴인성은 ASTM D5045에 준하여 만능시험기(universal test machine, LR5K Plus, Lloyd, UK)를 이용한 single edge notched(SEN)-three point bending 법으로 중간파괴인성(critical stress intensity factor, K_{IC}) 값을 통하여 알아보았다.²³ 이때, 시편의 노치깊이는 두께의 1/2로 고정하고 지지대간 거리와 시편두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 cross-head speed는 0.85 mm/min으로 조절하여 측정하였다.

결과 및 토론

무전해 니켈도금 함량. Figure 2는 MWCNTs 및 Ni-MWCNTs 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. MWCNTs(Figure 2(a))의 경우 로드의 길이가 길고 표면이 매끄럽고 균일한 모습을 보이고 있다. 반면, Ni-MWCNTs(Figure 2(b))의 경우는 도금층이 MWCNTs 표면 전체에 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었고, MWCNTs와 비교하여 로

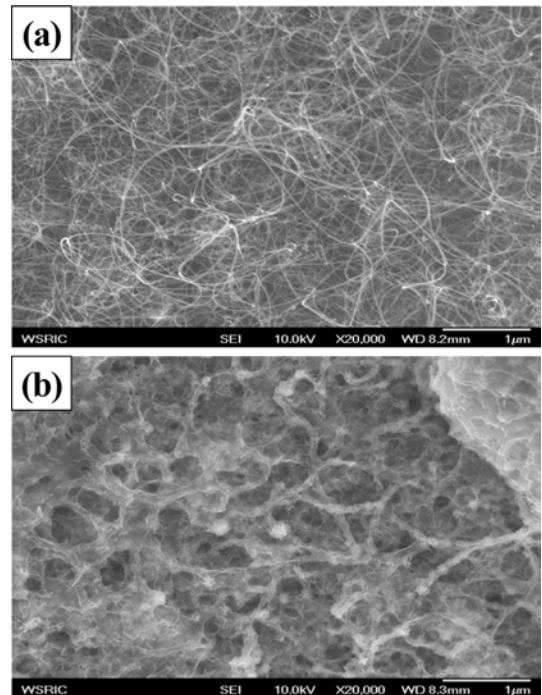


Figure 2. SEM images of (a) as-received; (b) Ni-MWCNTs.

드의 표면이 두꺼워진 것을 확인할 수 있었다. ICP-OES를 이용하여 MWCNTs에 도금된 니켈의 양을 분석한 결과 22.4 wt%로 확인되었다.

표면특성. 무전해 니켈도금 처리에 따른 XPS 표면특성을 관찰하기 위해 미처리한 MWCNTs 및 Ni-MWCNTs의 XPS survey 결과와 화학적 조성분석 결과를 Figure 3과 Table 2에 각각 나타내었다.

MWCNTs의 니켈도금 처리에 관계없이 C_{1s}피크(binding energy, B.E.=291.1 eV)와 O_{1s}피크(B.E.=537.5 eV)를 관찰할 수 있었다. 미처리한 MWCNTs에 비하여 Ni-MWCNTs의 경

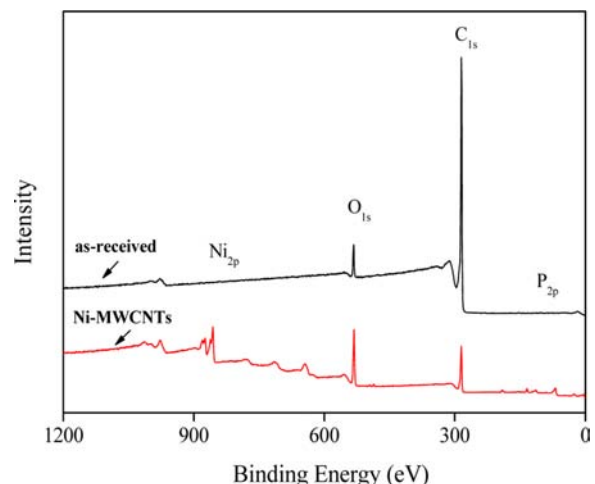
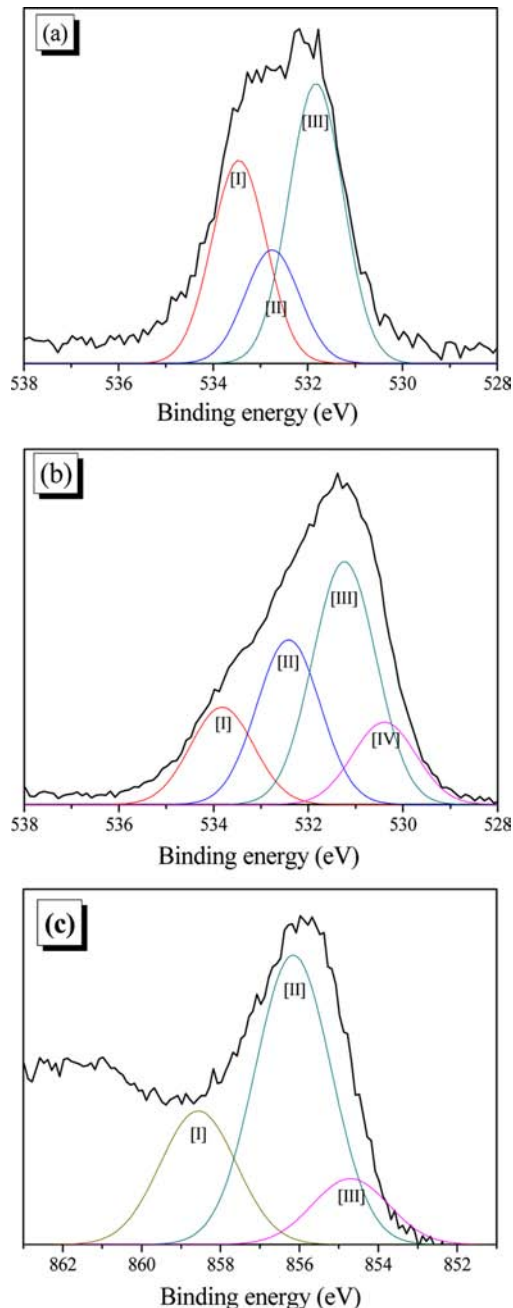


Figure 3. XPS spectra of as-received and Ni-MWCNTs.

Table 2. Elemental Compositions and O_{1s}/C_{1s} Ratio of As-received and Ni-MWCNTs

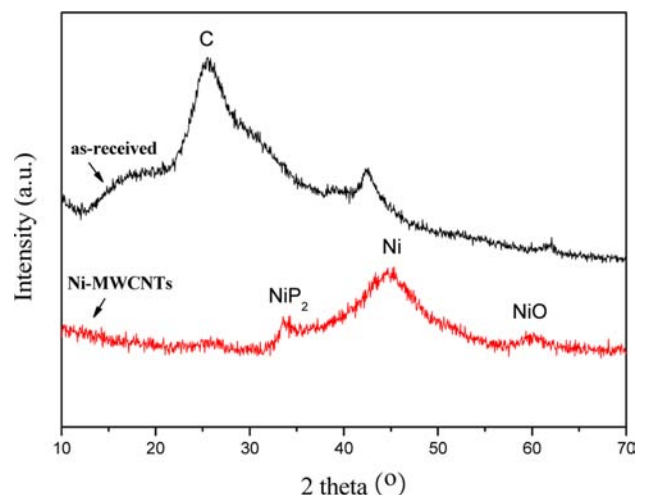
Time	Elemental compositions				O_{1s}/C_{1s} ratio
	C_{1s} (%)	O_{1s} (%)	Ni_{2p} (%)	P_{2p} (%)	
As-received	94.44	5.56	-	-	0.058
Ni-MWCNTs	57.58	30.39	8.78	3.25	0.527

**Figure 4.** High resolution O_{1s} spectra of the Ni-plated MWCNTs: (a) as-received. [I], C-OH; [II], C=O; [III], COOH; (b) Ni-MWCNTs. [I], C-OH; [II], C=O; [III], COOH; [IV], NiO; (c) Ni_{2p} spectra of the Ni-plated MWCNTs. [I], Ni-metal; [II], $Ni(OH)_2$; [III], NiO.

우 Ni_{2p} 피크(B.E.=862 eV)와 P_{2p} 피크(B.E.=135 eV)가 생성되었으며, O_{1s} 피크는 증가하고, C_{1s} 피크는 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 산소 관능기들이 새롭게 형성됨과 동시에 무전해 니켈도금 과정에서 NiO가 함께 도입되어 O_{1s} 피크가 증가한 것으로 판단된다.^{24,25}

Ni-MWCNTs 표면에서 형성된 관능기의 구성에 따른 O_{1s} 의 변화를 살펴보기 위해 Figure 4에 각각의 sub-peak를 나타내었다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 O_{1s} sub-peak는 COOH group([III] 피크, B.E.=531.8 eV), C=O group([II] 피크, B.E.=532.7 eV), C-OH group([I] 피크, B.E.=533.4 eV)들로 구성됨을 확인할 수 있었다. 반면, Figure 4(b)에서는 NiO group([IV] 피크, B.E.=530.3 eV), COOH group([III] 피크, B.E.=531.2 eV), C=O group([II] 피크, B.E.=532.4 eV), C-OH group([I] 피크, B.E.=533.8 eV)의 sub-peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 4(c)는 Ni_{2p} 의 sub-peak를 나타내었다. NiO group([III] 피크, B.E.=854.6 eV), $Ni(OH)_2$ group([II] 피크, B.E.=856.4 eV), Ni-metal group([I] 피크, B.E.=858.5 eV)의 sub-peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로 O_{1s} sub-peak에서 나타난 NiO group이 나타난 것을 확인할 수 있었으며, 이는 MWCNTs 표면의 니켈이 공기 중에 산화되어 표면의 일부가 NiO로 전이된 것으로 판단된다.

Figure 5는 미처리한 MWCNTs 및 Ni-MWCNTs의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 미처리된 MWCNTs에서는 26° 에서 탄소피크가 뚜렷하게 나타났다. 피크는 도금 후에 거의 사라졌는데, 이는 니켈입자가 MWCNTs 표면을 덮었기 때문으로 판단된다. Ni-MWCNTs에서는 탄소피크 이외에 44.1° 부근에서 니켈피크가 나타났다. 또한 33.9° 및 60.1° 에서도 회절패턴이 나타났는데 이는 각각 NiP_2 및 NiO 피크를 의미한다. NiP_2 피크는 Ni-MWCNTs 표면의 낮은 결정화도와 미정질의 구조를 나타내는 한편, NiO 피크는 도금과정 후 MWCNTs

**Figure 5.** XRD patterns of as-received and Ni-MWCNTs.

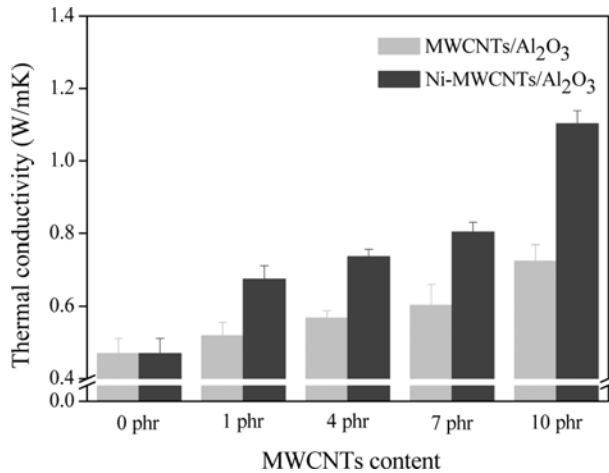


Figure 6. Thermal conductivity of MWCNTs/Al₂O₃/epoxy and Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy as a function of MWCNTs content.

표면으로 산소관능기가 도입됨에 따라 표면특성이 변화하면서 나타난 결과이다.²⁶

열전도도. Figure 6에 MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 및 Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 열전도도를 나타내었다. 두 복합재료 모두 MWCNTs 함량이 증가함에 따라 열전도도 값이 증가하였다. MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 경우 0 phr 보다 10 phr에서 약 54% 향상된 값을 나타내었고, Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 경우에는 약 135% 향상되었다. Ni-MWCNTs에서 열전도도의 향상효과가 뛰어난 것을 확인할 수 있는데 이는 Ni-MWCNTs가 에폭시 복합재료 내에서 효과적인 분산이 이루어졌고, 니켈 자체의 우수한 열전도성의 기여가 큰 것으로 판단된다.²⁷

Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy 복합재료의 열전도도를 보면 10 phr에서 급격한 열전도도 상승을 보였다. 이는 충전제의 함량이 많아지면서 충전제가 기재 내에서 서로 접촉하기 시작하여 열이 이동될 수 있는 열전달 경로를 형성하므로 기재의 낮은 열전도도에 영향을 적게 받으면서 쉽게 열이 전달되는 것으로 판단된다.²⁸

파괴인성. Figure 7에 MWCNTs와 Ni-MWCNTs의 첨가량에 따른 복합재료의 K_{IC} 의 특성을 나타내었다. MWCNTs 함량이 증가할수록 K_{IC} 값이 향상되었으며, 도금처리한 복합재료는 도금처리하지 않은 복합재료보다 우수한 기계적 계면특성을 보였다. 이는 MWCNTs 표면에 도입된 산소관능기와 금속니켈이 에폭시수지와와의 계면결합력을 향상시켜 최종적으로 복합재료의 크랙에 대한 저항특성을 향상시킨 것으로 판단된다. 또한 K_{IC} 값이 7 phr까지는 많은 증가를 보이나 7 phr 이후에서는 소량의 증가만을 나타내었다. 이러한 증가량의 감소는 MWCNTs 함량이 높은 경우 불균일한 분포와 부분적인 엉킴이 생겼기 때문으로 판단된다.²⁹

Ni-MWCNTs의 에폭시수지 내 분산성을 상세히 확인하기

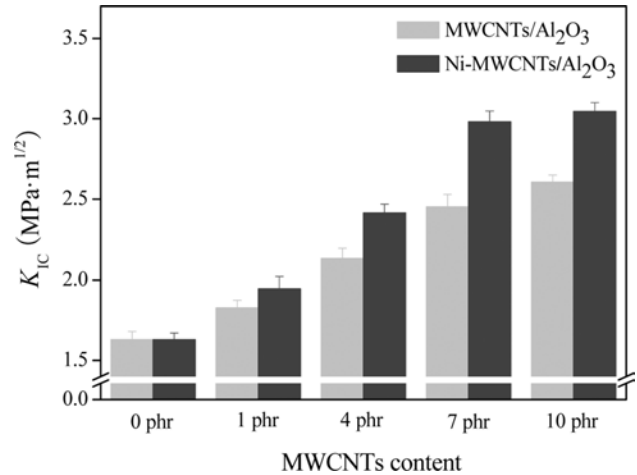


Figure 7. K_{IC} of MWCNTs/Al₂O₃/epoxy and Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy as a function of MWCNTs content.

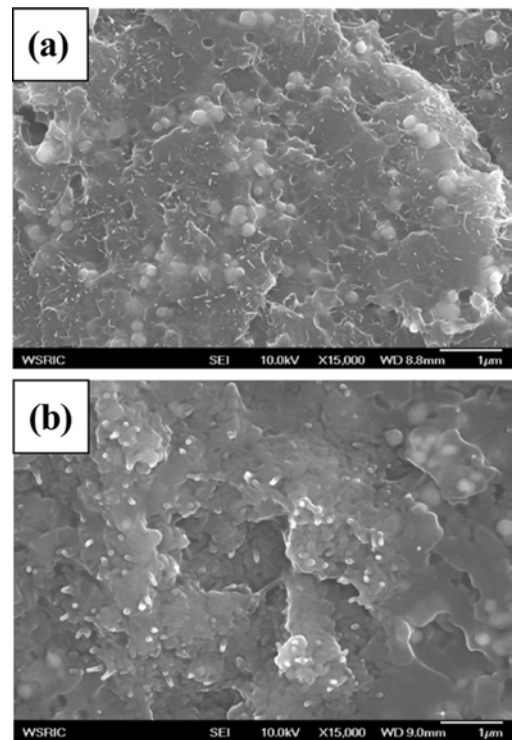


Figure 8. SEM images of (a) MWCNTs/Al₂O₃/epoxy; (b) Ni-MWCNTs/Al₂O₃/epoxy.

위하여 K_{IC} 분석 후 샘플의 파단면을 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 보는 바와 같이 미처리된 MWCNTs를 분산시킨 시편(Figure 8(a))보다 Ni-MWCNTs를 분산시킨 시편(Figure 8(b))에서 분산이 더 잘된 것을 확인할 수 있는데, 이는 Ni-MWCNTs와 에폭시수지의 계면결합력 향상에 따른 결과라고 판단된다.

결 론

본 연구에서는 무전해 니켈도금된 MWCNTs와 미처리 MWCNTs가 알루미늄강화 에폭시 복합재료의 방열특성과 파괴인성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. MWCNTs/ Al_2O_3 /epoxy 복합재료보다 Ni-MWCNTs/ Al_2O_3 /epoxy 복합재료에서 열전도도 값이 더 높았는데, 이는 니켈 자체의 우수한 열전도성의 기여가 큰 것이라고 판단된다. 파괴인성의 경우에도 Ni-MWCNTs/ Al_2O_3 /epoxy 복합재료의 값이 더 높게 나타났다. 이는 MWCNTs 표면에 도입된 산소관능기와 금속니켈이 에폭시수지와와의 계면결합력 향상에 기인한 결과라고 판단된다. 또한 K_{IC} 값이 7 phr까지는 많은 증가를 보이나 7 phr 이후에서는 소량의 증가를 보였다. 이러한 증가량의 감소는 MWCNTs 함량이 높은 경우 불균일한 분포와 부분적인 엉킴이 생겼기 때문으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 WPM (World Premier Materials) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Schwartz, *Nanocomposites Materials Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
2. D. D. L. Chung, *Appl. Therm. Eng.*, **21**, 1593 (2001).
3. L. C. Sim, S. L. Ramanan, and H. Ismail, *Thermochim. Acta*, **430**, 155 (2005).
4. S. J. Park and G. Y. Heo, *Macromol. Res.*, **17**, 870 (2009).
5. S. B. Lee, H. J. Lee, and I. K. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 635 (2012).
6. S. J. Park, G. Y. Heo, and K. Y. Rhee, *Polymer(Korea)*, **35**, 548 (2011).
7. F. L. Jin and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **14**, 1 (2013).
8. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
9. J. S. Im, S. J. Kim, P. H. Kang, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 699 (2009).
10. Y. J. Noh, H. S. Kim, and S. Y. Kim, *Carbon Lett.*, **13**, 243 (2012).
11. M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, and M. Maghrebi, *Carbon*, **48**, 1369 (2010).
12. M. T. Kim, K. Y. Rhee, H. J. Kim, and D. H. Jung, *Carbon Lett.*, **13**, 187 (2012).
13. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbot, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679 (1961).
14. M. Abdalla, D. Dean, M. Theodore, J. Fielding, E. Nyairo, and G. Price, *Polymer*, **51**, 1614 (2010).
15. W. A. Curtin and B. W. Sheldon, *Mater. Today*, **7**, 44 (2004).
16. G. D. Zhan and A. K. Mukherjee, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 161 (2004).
17. A. Peigney, Ch. Laurent, and A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1995 (1998).
18. R. W. Siegel, S. K. Chang, B. J. Ash, J. Stone, P. M. Ajayan, R. W. Doremus, and L. S. Schadler, *Scripta Mater.*, **44**, 2061 (2001).
19. C. B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, and S. H. Hong, *Mater. Sci. Eng. A*, **395**, 124 (2004).
20. S. J. Park, B. J. Kim, K. M. Bae, and K. H. An, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 4934 (2011).
21. S. J. Park, K. M. Bae, and M. K. Seo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 337 (2010).
22. B. J. Kim, M. S. Hong, K. M. Bae, and H. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 672 (2011).
23. S. J. Park and B. J. Jun, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 204 (2005).
24. N. S. McIntyre and M. G. Gook, *Anal. Chem.*, **47**, 2208 (1975).
25. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid interface Sci.*, **263**, 170 (2003).
26. H. Li, W. Wang, H. Chen, and J. F. Deng, *J. Non-Cryst. Solids*, **281**, 31 (2001).
27. B. Ni, T. Watanabe, and S. R. Phillpot, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 084219 (2009).
28. A. Moissala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Compos. Sci. Tech.*, **66**, 1285 (2006).
29. D. W. Kang and H. G. Yeo, *Polymer(Korea)*, **29**, 161 (2005).