

전기방사에 의한 섬유상 질화알루미늄 합성 및 특성 평가

전승엽¹, 황진아¹, 주제욱², 전명표^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원

² 영일프레시전

Synthesis and Characterization of Fibrous AlN by Electrospinning

Seung-Yeop Chun¹, Jin-Ah Hwang¹, Jae-Uk Chu², and Myoung-Pyo Chun^{1,a}

¹ Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Youngiel Precision Co. Ltd., Seoul 08587, Korea

(Received May 15, 2017; Revised June 1, 2017; Accepted June 1, 2017)

Abstract: Aluminum nitride fibers were synthesized by carbothermal reduction and nitridation of precursor fibers obtained by electrospinning. The starting materials used to synthesize the AlN fibers were $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and urea. Polyvinylpyrrolidone with increasing viscosity was used as the carbon source to obtain a composite solution. The mixed solution was drawn into a plastic syringe with a stainless steel needle, which was used as the spinneret and connected to a 20 kV power supply. A high voltage was supplied to the solution to facilitate the formation of a dense net of fibers on the collector. The precursor fibers were dried at 100°C and then heated to 1,400°C for 1 h in a microwave furnace under N_2 gas flow for the carbothermal reduction and nitridation. X-ray diffraction studies indicated that the synthesized fibers consisted of the AlN phase. Field emission scanning electron microscopy studies indicated that the diameter of the calcined fibers was approximately 100 nm.

Keywords: AlN fibers, Electrospinning, PVP, Urea

1. 서론

질화알루미늄(AlN)은 우수한 물리화학적 특성; 높은 내열성, 높은 전기전도성, 높은 열충격 내성, 높은 내식성, 낮은 유전율, 낮은 열팽창성으로 반도체 부품, 금속 박막 기판, 방열판, 등 첨단전자영역에 널리 쓰인다. 질화알루미늄은 이론 열전도도(319 W/m·K)가 알루미늄보다 10배 이상이고 전기절연성($9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$)이 우수하다. 게다가 열팽창계수($6 \times 10^{-6}/\text{K}$)가 알루미늄보다 작으며 기계적강도(430 MPa)도 우수한 특징이 있

어 고열전도세라믹스의 반도체 기판이나 부품에 응용되고 있다 [1,2]. 최근에는 전자기기의 고 직접화와 전력의 대용량화로 인한 열 밀도 증가를 해결하기 위한 방열 부품으로써 질화알루미늄 복합재료가 이용된다 [3]. 우수한 방열 특성을 가지는 질화알루미늄은 고분자 소재의 필러로 많이 쓰이고 있다. 복합 소재를 사용하는 이유는 고열전도성 무기 필러 소재가 열전도성이 우수하나 접착력이 없고 고분자 소재는 접착력은 우수하나 열전도성은 낮기 때문이다. 그러나 고분자 복합 재료의 높은 열전도도를 달성하기 위해서는 많은 양의 필러가 들어가게 되는데 이러한 경우에는 가공 조건이 난해해지고 제품의 물리적 성질이 저해되는 문제점이 있다. 따라서 필러의 형상제어와 고순도화가 필수적이다. 일반적으로 세라믹 고분자 복합재료의 열전도도는 필러의 충전 밀도, 입자의 크기와 크기 분포, 표면처리, 가공 방법

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

Copyright ©2017 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.

등에 의해 영향을 받는다 [4]. 따라서 질화알루미늄의 입자를 나노 수준으로 형상 제어하여 높은 방열 특성을 얻고자한다. 나노 재료는 기존의 벌크재료와 비교하였을 때, 기계적, 물리화학적으로 특이한 성질을 갖고 있으며, 이러한 성질은 재료의 내부와 외부를 구성하고 있는 원자의 수에 따라 넓은 비표면적과 높은 계면에너지를 갖게 됨에 기인한 것으로 판단하고 있다 [5]. 현재까지 연구된 나노구조체는 thin film, ribbons, beads, fibers, rods, belts, tubes, spirals, rings 등이 있으며, 이를 제조할 수 있는 많은 제조 공정들이 개발, 산업 전반에 적용되고 있다 [6-12]. 다양한 형상의 나노구조체 중에서 fibers 재료는 산업섬유 분야에 있어서 마이크로 단위 이하의 초극세사 제조 기술의 돌파구로써 그 연구가 산업 및 학술 분야에 걸쳐 진행되고 있으며, 특히 최근에 이르러서는 세라믹이나 금속의 나노섬유를 제조하고 특성을 분석하는데 관심이 집중되고 있다. 나노섬유는 직경과 길이의 비율(aspect ratio)에 따른 넓은 비표면적과 함께 기공들을 다량 포함하고 있어 촉매제나 센서로의 적용이 유리하여 전자공학이나 생명공학으로도 적용범위를 넓혀가는 추세이다 [13]. 이러한 나노섬유 제작방법의 하나인 전기방사법(electrospinning)은 300 nm 이하의 나노섬유를 쉽게 제조할 수 있기 때문에 큰 주목을 받고 있다 [14,15]. 전기방사법은 다른 제조법에 비해 공정이 비교적 간단하고 재현성이 높으므로 고분자, 산화물 세라믹스, 또는 고분자 복합재료 등을 제조하는데 활용되고 있다 [16-20]. 이 연구에서는 질화알루미늄 복합 방열 소재의 필러로써 질화알루미늄 나노섬유를 전기방사법으로 제조하고 특성을 분석하였다. 나노섬유 형성에 영향을 미치는 변수로는 용액의 전구체에 따른 점도, 용매의 종류, 방사 거리, 인가 전압 등이 있다. 본 실험에서는 전구체 물질의 조성변화와 용매에 따른 전기방사를 통해 질화알루미늄 나노섬유를 합성하였다.

2. 실험 방법

방사용액을 제조하기 위한 출발 물질로써 금속염인 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수화물, 질화알루미늄 합성반응에서의 연료로 urea, 방사를 위한 고분자 화합물인 PVP (polyvinylpyrrolidone, 1,300 K)를 이용한다. 출발 물질의 용매로는 DMF (dimethylformamide)가 첨가된 ethanol을 주로 한다. 이때 DMF는 극성을 가지

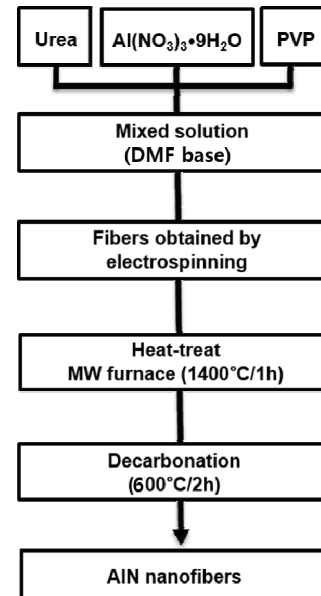


Fig. 1. Experimental procedure for synthesis of the AlN nanofibers.

Table 1. Solution of electrospinning precursors.

Raw materials	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Urea	PVP	DMF	Ethanol
Mass (g)	2.746 g	0.65 g	5 g	12 g	35 g

면서 수소결합으로 용질을 붙잡아 방사를 용이하게 하면서도 휘발성이 적다 [21]. 이러한 장점은 주 용매인 ethanol의 높은 휘발성한계를 극복하여 전기방사를 용이하게 한다.

위 그림 1의 모식도는 전기방사를 이용한 질화알루미늄 나노섬유 합성 공정도이다. 처음 출발 물질을 제조할 때 DMF와 ethanol의 무게 비를 1:3으로 한 혼합 용매를 이용한다. 이때 출발 물질을 용매에 녹이기 위해서는 70°C의 고온에서 마그네틱 바 교반기를 이용하여 100 ml 유리 바이알 병에 휘발되지 않도록 뚜껑을 잘 닫아 1시간 동안 교반한다.

위 표 1은 전기방사 실험에 이용된 출발 물질 용매와 용질의 무게 비를 나타낸 것이다. 전기방사 출발 물질을 제조한 뒤 질화알루미늄 나노섬유 합성까지의 공정은 출발 물질의 전기방사과정을 거쳐 섬유상 방사체를 확인하고 이를 열처리하여 섬유상 형태나 분쇄 후의 침상형의 형상을 얻는 과정으로 이루어진다. 하지만 전기방사과정에서 섬유상을 확인하기까지 용액의 점도와 출발 물질의 용질 비, 또한 전기방사에 인가되는 전압과 같은 많은 변수가 있기에 섬유상 형성 유

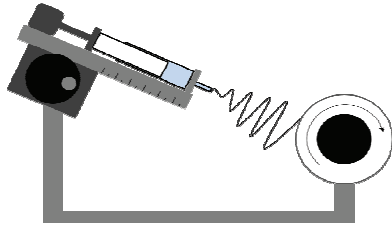


Fig. 2. Schematic diagram showing the process of electrospinning.

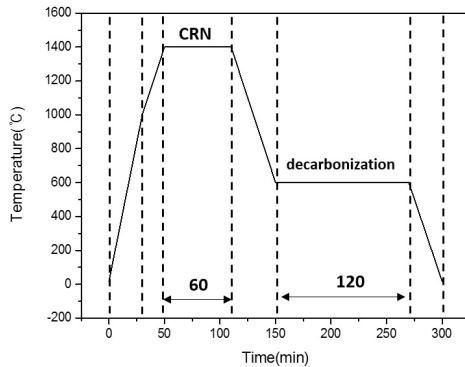


Fig. 3. Time to temperature schedule followed during the microwave heating and decarbonation.

무가 가장 중요하다. 따라서 열탄소환원질화법으로 합성에 성공한 질화알루미늄 나노파우더에 출발 물질로 사용된 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수화물과 urea 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]를 1, 1.5, 2로 하였다 [22]. 또한 열탄소환원질화공정에서 탄소 소스가 되는 PVP 양의 경우 일정량 이상이 되면 질화알루미늄 합성조건을 만족하기 때문에 본 실험에서는 전기방사 유무에 맞추어 점도를 조절하였다.

위 그림 2는 전기방사 장치의 모식도이다. 우선 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수화물과 urea를 DMF와 ethanol 혼합용액에 각자 잘 녹이고 PVP를 따로 녹여 준비한다. 전기방사가 가능한 이상적인 점도를 찾기 위해 PVP를 따로 녹인 용액을 출발 물질 용액에 조금씩 첨가하여 실험을 진행하였다. 출발 물질을 제조하여 10 ml 용량의 플라스틱 실린지에 옮겨 stainless steel needle (25 ga)를 장착하여 전기방사를 준비한다. 이때 광학현미경을 이용해 섬유상이 잘 나왔는지 확인하는 단계를 거치게 된다.

중간 단계에 얻어진 섬유상의 방사체를 오븐에 하루 건조하여 충분히 용매를 날려준다. 그 다음 마이크로웨이브 열처리 장치를 이용하여 질소분위기에서 탈 탄소 질화환원법으로 질화알루미늄 나노섬유 최종형상을 얻는다.

그림 3은 섬유 열처리를 위한 마이크로웨이브 로 열처리 과정을 시간 별로 나타내었다. 초기 상온에서 1,000°C 까지 20°C/min 속도로 승온하여 1,400°C에서 N_2 분위기 3 L/min으로 1시간 유지한다. 이후 자연 하강하여 2시간에 걸쳐 air 분위기에서 600°C로 가열한다.

방사용액의 점도는 PVP 함량과 용매에 따라 변하게 되며 최종 방사 가능한 출발 물질의 점도의 경우 600 cP를 띄며 이를 기준으로 500 cP 이하 측정 장비 LVDV-2 + P cp, 500 cP 이상 측정 장비인 RVDV-2 + pro/brookfield를 사용하여 비교하였다. 스피들(spindle)은 평판형(disk type)을 사용하였다. 각기 다른 점도의 용액에서 스피들의 정보와 장비의 차이를 배제하기 위해 전단율(shear rate)에 따른 점도를 측정하였으며, 점도가 안정화되는 2.3 sec^{-1} 의 전단율을 기준점으로 하여 측정하였다. 제조된 질화알루미늄 나노섬유의 결정상은 X선회절분석기(XRD, X-ray diffractometer, 2311-B/Rigaku)를 이용하여 분석하였다. 제조된 질화알루미늄 나노섬유의 미세구조는 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy, JSM 6700F/Jeol)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

전기방사 공정에 적용하기 위한 용액을 제조할 때 가장 중요하게 여기는 변수는 점도라고 할 수 있다. 높은 점도를 가진 용액은 니들선단의 테일러콘을 안정화시키는데 도움을 주며, 더 작은 분사직경(jet diameter)을 형성하였다. 이를 Rosell - Llompert [식 (1)]로 표현할 수 있다. 콘젯(cone-jet) 모드에서 액적(droplet) 크기에 영향을 미치는 점도의 영향은 다음과 같다.

$$\pi_{\eta} = \frac{\sqrt[3]{\gamma^2 \rho \beta \epsilon_0}}{\eta} \quad (1)$$

π_{η} : dependent on the dimensionless parameter.

ϵ_0 : permittivity of free space (8.854×10^{-12} F/m)

η : viscosity

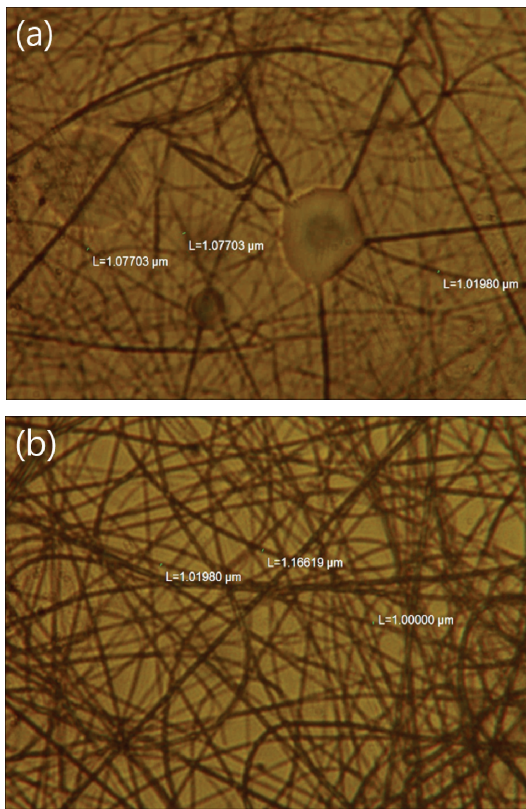
γ : surface tension

ρ : density

β : relative permittivity

Table 2. Solution of electrospinning precursors prepared with different solvents; (a) DMF and (b) DMF mixed with ethanol.

Raw materials	Solution (mol.)		PVP solution (g)	
	Al(NO ₃) ₃	Urea	Solvent	PVP
Sample A	1	0.5	DMF only	5 g
Sample B	1	1.5	DMF + ethanol	

**Fig. 4.** Optical microscope images of the nanofibers prepared with different solvents; (a) DMF and (b) DMF mixed with ethanol.

전기방사법에 적용하기 위해 제조된 용액의 점도에 영향을 미치게 되는 주요 변수로는 고분자나 그 외의 첨가물의 함유량, 종류와 같은 내부적 요인과 온도와 습도와 같은 외부적 요인으로 나눌 수 있다. 그 밖에 공정상 변수로는 강한 전기장으로 인해 발생하는 용매의 휘발 속도도 크게 영향을 미친다 [23]. 전기방사법에 적용하기 위한 용액의 점도 조건을 설정하기 위해 PVP 함량을 5 g으로 맞춘 뒤 용매를 DMF와 ethanol 혼합으로 조절하여 용액을 만든 후 점도를 측정하고 방사한 뒤 광학

현미경으로 관찰하였다.

표 2와 같이 방사 sample A, B에서 모두 urea의 몰비[urea / Al(NO₃)₃] = 1.5로 고정하였고 PVP 양을 5 g으로 고정한 뒤 용매의 조건만 변화시켜 실험하였다. 방사 sample A는 DMF 100%에서 제조한 용액을 사용하였고 방사 sample B는 DMF와 ethanol 무게 비 1:3의 비율로 하여 용액을 제조하였다. 각 용매와 용질의 적정비는 직접 방사 시 방사현상이 가장 잘 나타날 수 있는 조건으로 조절하였다.

그림 4는 방사 거리 15 cm, 인가 전압 15 kV/cm의 전기장을 형성하였으며 유량은 방사 시 액적형성이 원활한 수준으로 조절하였다. Sample A에서는 1 um/min 이상 유량을 조절하기 힘들었고, sample B에서는 10 um/min 까지 가능하였다. 점도는 sample A에서는 450 cP, sample B에서 600 cP로 각각 측정되었으며, 점도가 증가할수록 액적이 감소하며, 방사체가 균일한 직경을 보였다. 결과적으로 DMF와 ethanol을 적절히 섞어 상대적으로 높은 점도를 가지는 sample B의 경우 방사체의 형상이 균일할 뿐 아니라 인가 전압의 영향을 적게 받아 유량을 충분히 조절할 수 있었다.

아래 표 3의 sample C, D, E는 출발 물질 조성비를 달리하여 열처리과정에서 알루미늄나이트라이드 합성과, 형상의 변화를 관찰하고자 하였다. 따라서 열탄소환원질화법의 연료로 사용되는 urea의 몰비를 다음 표 3과 같이 변화시켜 실험을 진행하였다. 이때 몰비는 Al(NO₃)₃의 몰수를 기준으로 한 urea의 몰비로 하여 각 질량을 결정하였다. 용매로는 sample B와 같은 비율로 DMF와 ethanol을 1:3 무게비로 혼합하여 사용하였다. 방사용액의 점도는 sample C; 250 cP, sample D; 600 cP, sample E; 650 cP이며, 인가 전압 20 kV에서 방사 거리는 15 cm 유량은 10 um/min로 하여 전기방사를 진행하였다.

Table 3. Precursor solutions for electrospinning with various mole ratio of urea [urea/Al(NO₃)₃] Sample C; 0.5, Sample D; 1.5 and Sample E; 2 mole ratio.

Raw materials	Solution (mol.)		PVP solution (g)	
	Al(NO ₃) ₃	Urea	DMF+ Eth	PVP
Sample C	1	0.5		
Sample D	1	1.5	47 g	5 g
Sample E	1	2		

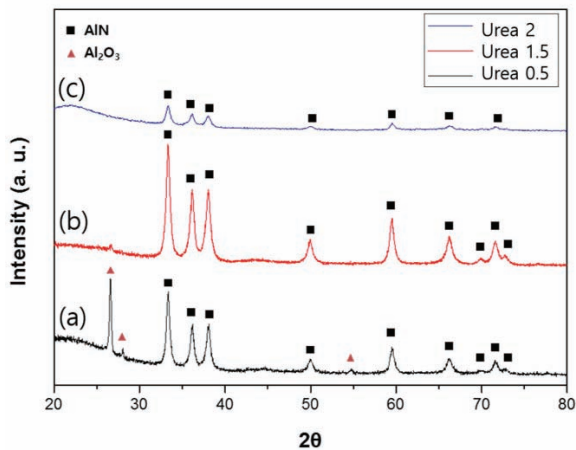


Fig. 5. XRD patterns of the nanofibers prepared with various mole ratio of urea [urea/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] (a) 0.5, (b) 1.5 and (c) 2 mole ratio.

위 그림 5(a)에서 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 0.5로 한 XRD 상을 보여준다. 실험 결과 완전한 질화알루미늄 상이 형성되지 못하였음을 XRD 픽에서 보여준다. 미반응 2차상인 산화알루미늄의 형성으로 미루어 열탄소환원질화법에 필요한 연료가 충분치 않아 합성이 미완결되었음을 확인할 수 있다. 위 그림 5(b)에서 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 1.5로 한 XRD 상을 보여준다. 결과는 완전한 질화알루미늄 상이 형성되었음을 XRD 픽에서 보여준다. 미반응 2차상인 산화알루미늄의 형성은 찾아볼 수 없고, 이는 열탄소환원질화법에 필요한 연료가 충분하여 합성이 완결되었음을 확인할 수 있다. 위 그림 5(c)에서 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 2로 한 XRD 상을 보여준다. 앞선 sample C, D와 달리 과량의 urea를 사용한 결과는 완전한 질화알루미늄 상이 형성되었음을 XRD 픽에서 확인 가능하나, XRD 픽의 강도가 낮음을 확인할 수 있다. 하지만, 미반응 2차상인 산화알루미늄의 형성은 찾아볼 수 없고 이는 열탄소환원질화법에 필요한 연료가 충분하여 합성이 완결되었음을 확인할 수 있다.

다음의 그림 6(a)는 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 0.5로 한 FE-SEM 이미지이다. 확인되는 섬유상의 경우 평균 직경 75 nm인 것으로 나타났다. 이는 urea가 가지는 고유의 점도에 따라 urea가 적게 함유된 출발 물질 용액의 경우 낮은 점도를 형성하기에 평균 직경이 작아진 것으로 유추할 수 있다. 그림 6(b)는 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 1.5로 한 FE-SEM 이미지이다. 확인되는 섬유상의 경우 100 nm의 평균 직경

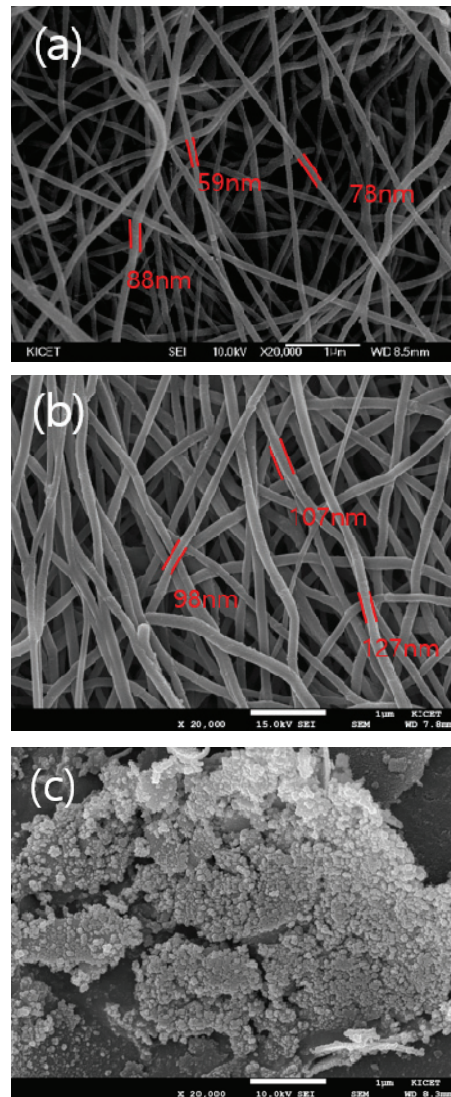


Fig. 6. FE-SEM images of the nanofibers prepared with various mole ratio of urea [urea/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] (a) 0.5, (b) 1.5, and (c) 2 mole ratio.

을 가지는 것으로 나타났으며 이는 앞선 sample C에서 urea의 양을 적게 하였던 경우 평균 직경이 75 nm인 것과 비교된다. 이는 urea가 가지는 고유의 점도에 따라 urea가 많이 함유된 출발 물질 용액의 경우 높은 점도를 형성하기에 평균 직경이 높아진 것으로 유추할 수 있다. 이를 통해 점도를 변화시켜 평균 직경을 조절하기 위한 실험 또한 가능할 것이다. 그림 6(c)는 urea의 몰 비[urea / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] = 2로 한 FE-SEM 이미지이다. 섬유상이 깨어져 입자가 과성장하여 구형으로 변화한 것으로 나타났다. 이는 열탄소환원질화법

의 연료인 urea가 과량 작용하여 형상에 변화를 준 것으로 확인할 수 있다. 결과적으로 위 세가지실험결과 종전의 질화알루미늄 파우더 합성과 마찬가지로 Al 소스와 urea의 비율이 중요함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

질화알루미늄 (AlN) 나노섬유를 전기방사(electrospinning)를 이용하여 열탄소화원질화법으로 합성하였다. 출발 원료로써 금속염인 $Al(NO_3)_3$ 수화물, 합성연료인 urea 및 PVP (polyvinyl pyrrolidone, 1,300 K)를 DMF와 DMF-ethanol의 혼합용액을 이용하여 전기방사용 전구체 용액을 제조하였다. AlN 나노섬유 제조를 위한 전기방사 전구체용액은 용매인 DMF와 ethanol의 무게비가 1:3이며, 점도는 600 cP 이다. Al의 원료인 $Al(NO_3)_3$ 와 연소반응을 위한 연료 urea의 몰 비는 합성된 AlN 섬유의 형상 및 결정성에 크게 영향을 주었다. Urea 몰 비[urea / $Al(NO_3)_3$] = 1.5일 때 AlN 나노섬유는 100 nm 정도의 직경을 가졌으며, 우수한 결정성을 보였다. 한편, urea 몰 비[urea / $Al(NO_3)_3$] = 2일 때는 섬유상인 구형의 입자가 형성되었으며, urea 몰 비[urea / $Al(NO_3)_3$] = 0.5일 때는 순수한 AlN 이외에 Al_2O_3 가 합성됨을 보였다. 전기방사는 인가 전압 20 kV와 유량 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 비교적 고속의 전기방사가 가능하였으며, 열처리 1,400°C, 1시간, N_2 분위기 3 L/min 조건에서 수행되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술 평가관리원의 지원(10051977, EV/HEV의 연비향상을 위한 30 W/mK의 고방열 나노세라믹접착 재료 개발)을 받아 수행하였습니다.

REFERENCES

- [1] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 641 (1987). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90153-3)]
- [2] L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 1801 (1990).
- [3] Z. X. Ma, Y. L. Han, N. Wang, W. N. Liu, and Y. W. Liu, *Adv. Mat. Res.*, **833**, 165 (2014).
- [4] G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, *Composites Part A*, **37**, 727 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.006>]
- [5] J. H. Hong and S. E. Shim, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 115 (2010).
- [6] V. M. Agranovich, Y. N. Gartstein, and M. Litinskaya, *Chem. Rev.*, **111**, 5179 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100156x>]
- [7] R. Li, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 529 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar900228v>]
- [8] H. Qu, S. Wei, and Z. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11513 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta12390a>]
- [9] L. Xia, Z. Wei, and M. Wan, *J. Colloid Interface Sci.*, **341**, 1 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.029>]
- [10] I. Y. Goryacheva, E. S. Speranskaya, V. V. Gofman, D. Tang, and S. D. Saeger, *Trends Anal. Chem.*, **66**, 53 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.008>]
- [11] T. M. Hsieh, A.C.A. Wan, and J. Y. Ying, *MRS Bull.*, **36**, 990 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.268>]
- [12] H. Liu, X. Ding, G. Zhou, P. Li, X. Wei, and Y. Fan, *J. Nanomater.*, **2013**, 3 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/495708>]
- [13] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)]
- [14] A. Frenot and I. S. Chronakis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 64 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00004-9)]
- [15] J. Zeleny, *Phys. Rev.*, **10**, 1 (1917). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.10.1>]
- [16] X. Y. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson, *Nano Lett.*, **2**, 1273 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl020216u>]
- [17] A. R. Phani, R. D. Britto, and S. Srinivasan, *Int. J. Environ. Res. Dev.*, **4**, 375 (2014).
- [18] H. S. Wang, G. D. Fu, and X. S. Li, *Recent Pat. Nanotechnol.*, **3**, 21 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/187221009787003285>]
- [19] T. Jaroszczyk, S. Petrik, and K. Donahue, *Proc. the 4th Biennial Conference on Emissions Solutions in Transportation* (AFS, Michigan, USA, 2009).
- [20] N. Khan, *SURG*, **5**, 63 (2012).
- [21] Y. Lei, H. Li, H. Pan, and S. Han, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1574 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp026638+>]
- [22] A. Chu, M. Qin, Rafi-ud-din, B. Jia, H. Lu, and X. Qu, *J. Alloys Compd.*, **530**, 144 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.133>]
- [23] M. M. Munir, A. B. Suryamas, F. Iskandar, and K. Okuyama, *Polymer*, **50**, 4935 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.011>]