전기방사법과 이원화 열처리 공정을 통한 은 나노섬유의 합성 및 투명전극으로의 응용

이영인 · 좌용호*[†]

한양대학교 나노센서연구소, *한양대학교 융합화학공학과

Synthesis of Silver Nanofibers Via an Electrospinning Process and Two-Step Sequential Thermal Treatment and Their Application to Transparent Conductive Electrodes

Young-In Lee and Yong-Ho Choa*[†]

Institute of Nano Sensor Technology, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

*Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(2012년 10월 4일 접수 : 2012년 10월 10일 최종수정 : 2012년 10월 11일 채택)

Abstract Metal nanowires can be coated on various substrates to create transparent conducting films that can potentially replace the dominant transparent conductor, indium tin oxide, in displays, solar cells, organic light-emitting diodes, and electrochromic windows. One issue with these metal nanowire based transparent conductive films is that the resistance between the nanowires is still high because of their low aspect ratio. Here, we demonstrate high-performance transparent conductive films with silver nanofiber networks synthesized by a low-cost and scalable electrospinning process followed by two-step sequential thermal treatments. First, the PVP/AgNO₃ precursor nanofibers, which have an average diameter of 208 nm and are several thousands of micrometers in length, were synthesized by the electrospinning process. The thermal behavior and the phase and morphology evolution in the thermal treatment processes were systematically investigated to determine the thermal treatment atmosphere and temperature. PVP/AgNO₃ nanofibers were transformed stepwise into PVP/Ag and Ag nanofibers by two-step sequential thermal treatments (i.e., 150°C in H₂ for 0.5 h and 300°C in Ar for 3 h); however, the fibrous shape was perfectly maintained. The silver nanofibers have ultrahigh aspect ratios of up to 10000 and a small average diameter of 142 nm; they also have fused crossing points with ultra-low junction resistances, which result in high transmittance at low sheet resistance.

Key words silver, nanofiber, aspect ratio, electrospinning, transparent conductive film.

1. 서 론

평판 액정 표시장치, 터치 패널, 전자 발광 장치 및 박막 광전지를 구현하기 위해서는 가시선 영역에서 높은 광학적 투과도와 높은 전기 전도도를 갖는 투명전도막이 반드시 필요하다. 이러한 투명전극 재료는 지금까지 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO)이 주로 사용되고 있지만, 이를 구성하는 인듐은 조기 고갈의 위험과 공급 불안정이 큰 원소인 희유금속으로 가격이 고가이며, 박막 형태로 증착을 하기 위해서는 고가의 진공 장비를 필요로 하기 때문에 제조비용이 높은 문제점을 가진다.^{1,2)} 이와 같은 문제점을 극복하기 위해 아연산화물, 볼스주

석산화물 등을 대체재로 사용하는 시도가 이루어지고 있으나,^{3,4)} ITO를 포함한 금속 산화막은 소성 재료이기 때문에 휨이나 다른 물리적인 스트레스들에 의해 손상되기 쉽고, 증착온도 및 어닐링 온도가 매우 높아, 향후 산업적으로 큰 발전이 예상되는 유연전자 소자에 적용하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다.^{5,6)}

최근 금속 나노선을 이용하여 투명 전도막을 형성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 금속 나노선은 전자를 이동시키기 용이한 구조적인 특징을 가지고 있으며, 또한 반복적인 굽힘과 같은 외부 응력에 견디기 쉬운 형상이기 때문에 유연 전자소자에도 적합하다. 금속 나노선은 나노 스케일(scale)이며 기판 전체에 금속 나노선이 코팅되는 것이 아니기 때문에 투명성의 확보가 보다 금속 박막보다 용이하지만, 나노선의 양이 감소할수록 투과도가 증가하기 때문에 적은 양의 금속선으로 우수한 전

[†]Corresponding author

E-Mail : choa15@hanyang.ac.kr (Y. -H. Choa)

기전도도를 확보하는 것이 중요하다. 일반적으로 전도성 재료를 이용하여 절연성 재료에 전도막을 형성할 때, 그 막의 저항은 시편 전체를 관통하는 전기전도도 통로(conduction path)가 형성되는 전도성 재료의 임계 파괴비에서 급격하게 감소하게 되며, 이런 현상은 퍼콜레이션(percolation) 이론으로 설명할 수 있다.¹⁰⁾ 따라서 투명 전도막을 제작할 때, 우수한 투과도와 전기전도도를 동시에 확보하기 위해서는 필름 전체에 전기적 통로를 형성할 수 있는 전도성 재료의 임계 파괴비를 낮추는 것이 중요하며, 이는 큰 종횡비를 갖는 1차원구조의 입자를 적용하여 실현이 가능하다.¹¹⁾

다양한 금속 나노선 중 은(Ag) 나노선은 은이 보유하고 있는 우수한 전기적 특성($\rho = 16 \text{ n}\Omega \text{ m}$)으로 인해 투명 전도막 대체 재료로서 가장 주목 받는 소재 중 하나이다. 은 나노선은 폴리올 공정(polyol process), 수열 합성법(hydrothermal method), 용매열 합성법(solvothermal method) 등을 이용하여 합성할 수 있지만,¹²⁻¹⁴⁾ 이와 같은 방법으로 합성된 은 나노선은 수십 내지 수백의 작은 종횡비를 갖기 때문에, 투명 전극으로의 적용에 있어서 특정 전기전도도에 도달하기 위해서는 많은 양의 은 나노선이 필요하게 되어 요구되는 투과도를 만족하기 어렵다. 정전기력(electrostatic force)에 의해 낮은 점도의 폴리머/금속 전구체 용액을 섬유형태로 방사하여 1차원 나노소재를 제조하는 전기 방사법은 수 천 이상의 종횡비를 갖는 나노섬유의 합성이 가능하고, 공정비용이 저렴하며, 연속 공정이 가능해 높은 수율을 기대할 수 있는 합성법이다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 일반적으로 전기방사법으로 금속 나노섬유를 합성하는 경우, 고분자 및 금속염(metal salt) 또는 금속 알콕사이드(metal alkoxide)가 용해된 용액을 전기방사 하여 고분자-금속염 또는 금속 알콕사이드 복합 나노섬유를 제조하고, 고분자의 분해가 용이한 대기 또는 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 고분자를 분해시켜 산화물 나노섬유를 합성한 후, 그 산화물 나노섬유를 수소 분위기에서 환원하여 합성한다.¹⁸⁻¹⁹⁾ 하지만 은과 같이 산화물의 형성이 어려운 금속의 경우, 대기 또는 산소분위기에서의 열처리는 고분자의 분해가 금속이온의 결정화보다 먼저 진행이 되어 섬유상을 유지할 수가 없기 때문에, 이와 같은 물질을 전기방사법으로 합성하기 위해서는 새로운 합성 방법의 개발이 절실한 실정이다.

본 연구에서는 우수한 특성의 투명 전극을 제작하기 위해 저비용에 대량 생산이 가능한 전기방사 공정을 이용하여 수 천 이상의 종횡비를 갖는 은 나노섬유를 합성하였다. 전기 방사된 고분자/금속염 나노섬유를 금속 나노섬유로 변환시키기 위한 열처리 공정에서 발생할 수 있는 형상 변화를 억제하기 위해, 열처리 공정의 분위기를

수소와 아르곤으로 이원화하였다. 최적화된 열처리 분위기 및 온도를 설정하기 위해 열처리 분위기 및 온도가 나노섬유의 형상, 결정화, 열분해 거동에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 더 나아가 은 나노섬유를 이용하여 투명 전도막을 제작, 평가함으로써 합성된 은 나노섬유의 투명 전극 재료로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

은 나노 섬유를 제조하기 위한 전구체 용액과 고분자 용액은 3.0 g의 은질산염(silver nitrate, AgNO_3 , 99.9%, Sigma-Aldrich)와 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP, Mw: 1,300,000, Aldrich)을 각각 4 ml의 초순수와 6 ml의 무수 에탄올에 용해하여 준비하였다. 제조된 두 용액을 자력교반기에서 1시간 동안 혼합하여 전기방사를 위한 균일하게 혼합된 용액을 제조하였다. 제조된 용액의 전기방사는 용액 공급부(시린지, 시린지 펌프, 노즐, 니들), 전압 인가부(파워 서플라이, 니들 어댑터) 및 포집부(드럼 컬렉터)로 구성된 전기방사 장치를 이용하여 실시하였다. 먼저 은 전구체와 PVP가 함유되어 있는 용액을 실린지(syringe)에 주입한 후, 실린지 펌프(syringe pump)를 이용하여 노즐을 통해 30 gauge(내경: 0.14 mm)의 니들(needle)이 결합되어 있는 니들 어댑터(needle adapter)로 공급하였다. 전기방사에 필요한 전압을 니들 어댑터(needle adopter)에 고전압 발생장치(high power supply)를 연결하여 인가하였고, 방사되는 나노섬유를 포집하기 위해 니들(needle)에서 일정거리 떨어진 곳에 유리($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)가 부착된 드럼 컬렉터(drum collector)를 위치시켰다. 전기방사는 20 kV의 전압, 10 cm의 노즐의 끝(tip)과 포집부(collector) 거리, 0.3 ml/h의 공급유량(flow rate)의 조건으로 실시하였고, 전기방사가 실시되는 챔버(chamber)는 50°C의 온도와 10%의 습도로 유지하였다. 전기방사된 AgNO_3/PVP 나노 섬유의 형상 및 직경, 결정구조는 전계 방출 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)과 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku D/MAX-2500)를 이용하여 관찰하였다.

전기방사된 AgNO_3/PVP 나노 섬유의 열처리는 최적화된 열처리 분위기와 온도를 결정하기 위해 수소, 아르곤, 산소 분위기에서 100°C부터 450°C의 범위에서 실시하였다. 열처리 후의 형상과 결정구조를 FE-SEM과 XRD를 이용하여 분석하였다. 나노섬유 내의 PVP 및 유기물의 분해 및 은의 결정화 거동에 열처리 분위기가 미치는 영향을 확인하기 위해, AgNO_3/PVP 의 열 중량 분석(thermo gravimetric analysis, TGA, TA SDTQ-600)을 수소, 아르곤, 산소 분위기에서 상온부터 600°C 까지 분

당 5°C의 승온 속도를 유지하며 실시하였다. 열 질량 분석결과를 기반으로 AgNO_3/PVP 나노섬유를 수소 분위기 하에서 150°C로 30분간 열처리 한 후, 아르곤 분위기에서 150°C부터 450°C의 온도 범위에서 3시간동안 2차 열처리를 실시하였다. 2단계 열처리를 통해 합성된 나노섬유의 결정구조는 XRD를 이용하여 분석하였고, 형상, 직경 및 미세구조 특성은 FE-SEM으로 관찰하였다. 은 나노섬유의 투명전극으로서의 응용 가능성을 확인하기 위해, 유리 기판에 전기 방사를 1분 단위로 5분부터 15분까지 실시하여 2단계 열처리를 실시하였다. FE-SEM을 이용하여 형성된 투명 전도막의 미세구조를 관찰하였고, 광학적 특성은 UV/Visible Spectroscopy(Scinco, S-3100)를 이용하여 파장영역 300~800 nm의 범위에서 광 투과도를

측정하였으며, 4-point probe(ATI, CMT-SR2000N)을 이용하여 면 저항을 측정해 전기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전기방사를 통해 합성된 PVP/AgNO_3 나노섬유의 형상 및 직경 분포를 보여준다. 합성된 나노섬유는 매끄러운 표면과 비드가 존재하지 않는 균일한 형상을 가지고 있었다. 또한 약 수 천 이상의 종횡비와 208 nm의 평균 직경을 갖는 것으로 확인되었다. 전기방사 공정을 이용하여 무기 섬유를 합성할 경우에는 섬유상을 형성하기 위해 사용된 고분자와 금속염의 분해 및 결정화를 위해 열처리 공정이 필요하다. Fig. 2는 전기 방사

Fig. 1. (a) FE-SEM image of electrospun PVP/AgNO_3 nanofibers and (b) histogram of the nanofiber size distribution calculated from FE-SEM images of 200 nanofibers.

Fig. 2. FE-SEM images of electrospun nanofibers after thermal treatments in different atmosphere and temperature; in (a-d) H_2 , (e-h) Ar, and (i-l) O_2 at (a,e,i) 150°C, (b,f,j) 200°C, (c,g,k) 250°C and (d,h,l) 300°C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of electrospun nanofibers after heat treatment under different atmospheres: (a) H_2 (b) Ar and (c) O_2 .

된 PVP/AgNO₃ 나노섬유를 150°C에서 300°C의 온도로 각각 수소, 아르곤, 산소 분위기에서 열처리하여 분석한 FE-SEM 이미지이다. 아르곤 또는 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 150°C에서 이미 섬유 형상을 유지하지 못하는 것을 확인할 수 있다. 수소 분위기에서 열처리한 경우는 150°C에서는 초기의 PVP/AgNO₃와 유사한 형상을 유지하고 있지만, 온도가 증가할수록 본래의 형상을 유지하지 못하는 것을 명확하게 관찰할 수 있다.

상기와 같은 현상의 원인을 확인하기 위해, 열처리 분위기 및 온도에 따른 생성물의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하였고, PVP/AgNO₃ 나노섬유의 열처리 분위기에 따른 열분해 거동을 TG 분석을 실시하여 확인하였다. PVP/AgNO₃ 나노섬유와 이를 수소, 아르곤, 산소 분위기에서 열처리한 나노섬유의 결정구조 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 전의 PVP/AgNO₃ 나노섬유의 경우, AgNO₃의 결정구조(JCDPS #: 43-0649)를 갖는 것으로 확인되었다. Fig. 3에서 보여주듯이, 은의 결정화가 시작되는 온도는 열처리 분위기에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다. 수소 분위기에서는 100°C로 열처리한 샘플에서부터 은의 회절피크를 관찰할 수 있었다. 하지만, 아르곤 및 산소 분위기에서는 150°C까

지는 AgNO₃의 결정구조가 유지되었고, 200°C가 되어야 결정화된 은의 회절패턴이 관찰되었다. 이러한 결정화 거동은 수소 분위기에서는 $AgNO_3 + H_2 = Ag + HNO_3$ 의 화학반응에 의해 저온에서도 쉽게 은이 형성될 수 있지만, 아르곤 및 산소분위기에서는 AgNO₃가 자체적으로 분해될 수 있는 수준으로 온도를 증가시켜줘야 하기 때문이다. Fig. 4는 PVP/AgNO₃ 나노 섬유를 대기 중에서 5°C/min로 600°C까지 승온하면서 무게 감소를 측정한 열 중량 분석 그래프이다. 수소분위기 하에서 열 질량 분석을 실시하였을 경우, 100~150°C와 150~350°C 및 350~450°C에서 무게 감소가 관찰되었다. 100~150°C 영역에서의 무게 감소는 질산염, 150~350°C는 PVP의 부 사슬(side chain)의 분해에 의한 것이며, 350~450°C에서의 무게 감소는 PVP의 주 사슬(main chain)의 분해로 인해 발생하는 것이다. 잔류된 약 54%의 무게와 각 온도영역에서 분해된 무게(100~150°C: 33%, 150~450°C: 13%)는 전기방사를 위해 제조한 용액의 Ag, NO₃, PVP의 질량비와 유사하였다(Ag: 54.4 wt%, NO₃: 31.3 wt%, PVP: 14.3 wt%). 이에 반해, 아르곤과 산소 분위기 하에서는 수소 분위기에서와 같은 단계적인 무게 감소가 아닌, 200°C 부근에서 급격한 무게 감소만이 관찰되었다.

Fig. 3과 4로 부터 확인한 PVP/AgNO₃의 결정화 거동 및 열분해 거동을 기반으로 Fig. 2에서의 형상 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 수소 분위기의 경우, 100°C의 열처리 온도에서 질산염에 존재하는 질산염의 분해와 결정화된 은의 회절패턴을 관찰할 수 있었지만, PVP는 약 150°C부터 450°C까지 서서히 분해되기 때문에 Fig. 2(a-d)에서와 같이 각각의 나노 섬유가 점점 용해되어 결합된 형상을 나타내는 것으로 사료된다. 반면에 아르곤 및 산소 분위기의 경우, 은이 결정화되는 온도 부근에서 급격한 무게 감소가 관찰되었다. 따라서 은의 결정화가 충분히 일어나지 못한 시점에서 급격한 유기물의 분해가 발생함으로써 섬유상을 유지하지 못한 것으로 사료된다. 또한 이 과정에서 은이 기체로 분해되어 날아갔기 때문에 질산염과 PVP의 질량 보다 더 많은 양의

Fig. 4. Thermogravimetric analysis of as-spun PVP/AgNO₃ nanofibers in H_2 , Ar and O_2 .

Fig. 5. FE-SEM images of electrospun nanofibers (A) before and (B-H) after thermal treatment; (B) 1st treatment at 150°C in H₂ for 30 min and (C-H) 2nd treatment at (C) 200, (D) 250, (E) 300, (F) 350, (G) 400 and (H) 450°C in Ar for 3 hrs.

무게 감소가 발생된 것으로 추측된다. 따라서 은의 결정화 및 질산염의 분해를 위한 열처리는 수소를 이용하여 PVP의 분해가 시작되는 온도보다 낮은 온도에서 진행하는 것이 적합하고, PVP 제거하기 위한 열처리는 아르곤 또는 산소 분위기에서 실시하는 것이 적합하다고 판단된다.

Fig. 5는 150°C로 수소분위기에서 열처리를 진행한 후에, 이를 다시 200~450°C의 온도로 아르곤 분위기에서 열처리하여 분석한 FE-SEM 사진이다. 1차 열처리(수소 분위기 150°C) 후 얻은 샘플의 형상은 PVP/AgNO₃ 나노 섬유(Fig. 5(a))와 같이 종횡비가 큰 섬유상으로 관찰되었다(Fig. 5(b)). Fig. 5(c-e)에서 보여주듯이, 1차 열처리된 나노섬유를 아르곤 분위기에서 200~300°C로 열처리를 실시한 경우에도, 형상의 변화 없이 종횡비가 수천 이상인 섬유상으로 확인되었다. 하지만, 350°C의 온

도에서부터는 은의 용해로 인해 비드(bead)가 형성되었으며, 2차 열처리의 온도가 높아짐에 따라 비드의 양이 증가하여, 450°C에서는 수 마이크로미터 크기의 결정립을 갖는 필름의 형상을 나타내었다. Fig. 6은 1차 및 2차 열처리로 형성된 나노섬유의 결정 구조를 보여주는 XRD 회절 패턴이다. 1차 열처리 이후, 은이 형성된 것을 명확하게 관찰할 수 있으며, 이후 2차 열처리에서도 모든 온도 범위에서 은이 관찰되었다. 이와 같이 이원화된 열처리를 통해 은 나노섬유를 성공적으로 합성할 수 있다는 것을 확인하였으며, 1차 열처리는 150°C의 수소분위기에서, 2차는 300°C의 아르곤 분위기가 적합하다고 판단된다. 합성된 나노섬유의 평균 직경은 질산염 및 PVP의 분해로 인해 PVP/AgNO₃의 평균 직경(208 nm)보다 작은 약 142 nm로 확인되었다.

합성된 은 나노섬유의 투명전극으로의 응용 가능성을 확인하기 위해 유리 기판에 PVP/AgNO₃ 나노 섬유를 전기방사 한 후, 수소와 아르곤으로 이원화된 열처리를 실시하였다. Fig. 7은 전기 방사 시간을 제어하여 제작된 은 나노섬유 기반 투명전극의 광학 사진과 FE-SEM 분석 결과이다. 방사시간의 증가에 따라 단위면적에 존재하는 은 나노섬유의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 유리 기판의 투명도도 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 8은 방사 시간에 따른 투명전극의 면 저항과 투과도를 보여 준다. 전기 방사시간의 길어질수록 은 나노섬유 층이 치밀하게 형성됨으로써 면 저항이 감소하였으며, 반면에, 광이 투과할 수 있는 공간이 줄어들면서 광투과율은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 5분 동안 전기 방사하여 제작한 투명전극의 면 저항과 투과도는 각각 약 400 Ω/□, 89%로 확인되었으며, 향후 결정립 크기 제어 및 나노섬유의 정렬과 같은 공정 최적화와 특성 향상을 통하여 다양한 분야에 투명전극 재료로 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of electrospun nanofibers (a) before and (b-h) after thermal treatment; (b) 1st treatment at 150°C in H₂ for 30 min and (c-h) 2nd treatment at (c) 200, (d) 250, (e) 300, (f) 350, (g) 400 and (h) 450°C in Ar for 3 hrs.

Fig. 7. FE-SEM images and optical images of transparent conductive films based on Ag nanofibers electrospun for (a) 5, (b) 10 and (c) 15 min. (Heat treatment : 150°C in H₂ for 0.5h and 300°C in Ar for 3h).

Fig. 8. (a) sheet resistance and (b) transmittance of transparent conductive films based on electrospun Ag nanofibers as a function of electrospun time. (Heat treatment : 150°C in H₂ for 0.5h and 300°C in Ar for 3h).

4. 결 론

전기방사법을 이용하여 PVP/AgNO₃ 나노섬유를 합성하였고, 이를 수소와 아르곤으로 이원화 된 분위기에서 열처리하여 약 142 nm의 직경과 수 천 이상의 종횡비를 갖는 은 나노섬유를 성공적으로 합성하였다. 수소, 아르곤, 산소의 다양한 분위기에서 형상학적, 결정학적, 열분해 거동을 체계적으로 관찰함으로써, 질산염의 분해 및 은의 결정화를 위한 1차 열처리는 150°C에서 수소분위기, PVP의 분해를 위한 2차 열처리는 300°C에서 아르곤 분위기로 실시하는 것이 적합하다는 것을 확인하였다. 더 나아가, 유리 기판에 은 나노 섬유를 증착하여 투명 전극을 제작하고 평가함으로써, 은 나노 섬유의 투명 전극으로의 응용 가능성을 확인하였으며, 5분 간 전기 방사하여 제작한 투명 전극은 약 400 Ω/□의 면 저항과 89%의 광 투과도를 나타내어, 향후 공정 최적화를 통해 전기적, 광학적 특성을 개선한다면 다양한 분야에 투명 전극 재료로의 적용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원(20104010100620)과 지식

경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100614)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. P. B. Catrysse and S. Fan, Nano Lett., **10**, 2944 (2010).
2. Y. -I. Lee and Y. -H. Choa, Kor. J. Mater. Res., **22**(4), 174 (2012) (in Korean).
3. J. -H. Lee, K. -H. Ko and B. -O. Park, J. Cryst. Growth, **247**, 119 (2003).
4. M. M. Koebel, D. Y. Nadargi, G. Jimenez-Cadena and Y. E. Romanyuk, ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**, 2464 (2012).
5. Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J. A. E. Manson, U. Betz, M. F. Escola, M. K. Olsson and F. Atamny, Thin Solid Films, **460**, 156 (2004).
6. A. Kumar and C. Zhou, ACS Nano, **4**, 11 (2010).
7. A. R. Rathmell, M. Nguyen, M. Chi and B. J. Wiley, Nano Lett., **12**, 3193 (2012).
8. L. Hu, H. S. Kim, J. -Y. Lee, P. Peumans and Y. Cui, ACS Nano, **4**, 2955 (2010).
9. A. R. Madaria, A. Kumar and C. Zhou, Nanotechnology, **22**, 245201 (2011).
10. D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2187 (1990).
11. F. Lux, J. Mater. Sci., **28**, 285 (1993).
12. Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, Nano Lett., **3**, 955 (2003).

13. J. Xu, J. Hu, C. Peng, H. Liu and Y. Hu, *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 689 (2006).
14. W. C. Zhang, X. L. Wu, H. T. Chen, Y. J. Gao, J. Zhu, G. S. Huang and P. K. Chu, *Acta Mater.*, **56**, 2508 (2008).
15. Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sun and Y. Xia, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 326 (2011).
16. A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5670 (2007).
17. Y. -S. Yeom and H. -J. Ahn, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(8), 419 (2011).
18. H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin and W. Pan, *Chem. Mater.*, **19**, 3506 (2007).
19. H. Xiang, Y. Long, X. Yu, X. Zhang, N. Zhao and J. Xu, *CrystEngComm*, **13**, 4856 (2011).