

그래핀 산화물 분말 첨가에 의한 비스무스 텔루라이드 기지 복합재료의 열전에너지변환 특성 고찰

김경태* · 민태식 · 김동원

한국기계연구원 부설 재료연구소, 분말기술연구실

Investigation on the Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Matrix Composites by Addition of Graphene Oxide Powders

Kyung Tae Kim*, Taesik Min, and Dong Won Kim

Powder Technology Department, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwon-daero, Changwon-si, Gyeongnam 51508, Republic of Korea

(Received August 1, 2016; Revised August 12, 2016; Accepted August 16, 2016)

Abstract Graphene oxide (GO) powder processed by Hummer's method is mixed with p-type Bi₂Te₃ based thermoelectric materials by a high-energy ball milling process. The synthesized GO-dispersed p-type Bi₂Te₃ composite powder has a composition of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ (BSbT), and the powder is consolidated into composites with different contents of GO powder by using the spark plasma sintering (SPS) process. It is found that the addition of GO powder significantly decreases the thermal conductivity of the pure BSbT material through active phonon scattering at the newly formed interfaces. In addition, the electrical properties of the GO/BSbT composites are degraded by the addition of GO powder except in the case of the 0.1 wt% GO/BSbT composite. It is found that defects on the surface of GO powder hinder the electrical transport properties. As a result, the maximum thermoelectric performance (ZT value of 0.91) is achieved from the 0.1% GO/BSbT composite at 398 K. These results indicate that introducing GO powder into thermoelectric materials is a promising method to achieve enhanced thermoelectric performance due to the reduction in thermal conductivity.

Keywords: Graphene Oxide, Bismuth telluride, Thermal conductivity, Thermoelectric properties

1. 서 론

최근 기후변화에 따른 화석에너지 저감기술에 대한 관심이 고조됨에 따라 폐기되는 열에너지를 하베스팅하여 발전을 하거나, 반대로 전기에너지를 이용하여 무소음 냉동냉각 또는 가열 기능을 동시에 활용할 수 있는 열전(thermoelectrics) 현상을 이용한 연구가 크게 주목받고 있다[1-3]. 열전변환 효과 나타나는 많은 소재 중에서도 비스무스 텔루라이드(Bi₂Te₃)계 열전소재는 상온영역에서 가장 높은 열전변환성능지수를 보여 다양한 냉동냉각시스템 및 열에너지 하베스팅용 독립전원 시스템에 널리 활용되고 있다. 열전에너지변환 성능은 열전소재의 형태로 구현될 수 있으며, 열에너지와 전기에너지 사이의 변환효율은

무차원 성능지수(dimensionless figure-of-merit : ZT)으로 나타내고 있으며 식(1)과 같이 나타내고 있다[1].

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho k} \quad (1)$$

상기 식(1)에서 α 와 ρ 는 제벡계수(Seebeck coefficient)와 전기비저항(electrical resistivity)을 나타내며, k 는 열전도도를 나타낸다. T는 절대온도로서 ZT값이 클수록 우수한 열전변환효율을 나타낸다고 할 수 있다.

열전소재 또는 열전모듈의 성능지수 ZT값을 향상시키기 위해서는 열전소재의 전기전도도, 제벡계수, 열전도도가 서로 간에 독립적으로 동시에 제어되어야 한다. 지난 수십년간 열전소재의 세 가지 물성을 동시에 제어하기 위한 연

*Corresponding Author: Kyung Tae Kim, TEL: +82-55-280-3506, FAX: +82-55-280-3289, E-mail: ktkim@kims.re.kr, ktkim1796@gmail.com

구개발 노력이 다양한 방법으로 진행되어오고 있다[3]. 현재까지 가장 주목받고 있는 방법으로는 열전소재 미세조직을 나노결정립화하는 기술로서 나노결정립계면에서 격자 포논의 산란을 크게 유도함으로써 열전도도를 저하시켜 궁극적으로 열전성능지수 ZT값을 향상시키는 방법이다[4,5]. 결정립의 나노화와 더불어 열전소재 내에 나노입자를 분산시키는 방법으로 전기전도도와 열전도도를 동시에 제어하고자 하는 연구도 함께 진행되고 있다[6].

특히 비스무스 텔루라이드계 열전소재에 탄소나노튜브, 그래핀 나노입자 소재 등의 탄소계 나노소재를 혼합하여 전기적물성과 열적물성을 동시에 확보하고자 하는 노력이 최근 수년간 진행되어왔다[7-10]. 실제로, 탄소나노튜브[7] 등의 경우 효과적인 열전도도 감소현상이 발견되어 이를 통해 ZT값 향상의 가능성이 확인된 바 있다. 그러나, 탄소나노튜브의 경우 외벽의 탄소면만을 활용하고 내벽의 탄소면은 활용하지 못하기 때문에 재료 내부에 새로운 계면면적 형성에 한계가 있다. 이에 비하여 2차원 면형태의 나노소재인 그래핀 소재의 경우 내벽과 외벽의 탄소면이 펼쳐진 형태로 있기 때문에, 재료 내부에 분산될 경우 매우 넓은 계면 면적이 형성될 것으로 기대되었다[10]. 넓은 계면이 형성될수록 열전소재 내에서 격자포논의 산란 효과가 커질 것으로 예상되며, 동시에 그래핀소재의 우수한 전기적, 기계적 물성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 이와 같은 장점에도 불구하고 그래핀 산화물 소재 자체를 이용하여 열전물성을 확보한 연구는 극히 적은 편이다.

본 연구에서는 그래핀 소재 표면에 산소를 포함하는 기능기를 도입하여 그래핀 산화물을 형성시킨 후 이들을 p형의 비스무스 텔루라이드 소재와 혼합하여 소결 후 복합재료를 제조함으로써, 그래핀 산화물이 열전물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. 그래핀 소재와 달리 그래핀 산화물은 표면에 결합이 형성되어 있기 때문에 전기적 물성의 저하가 예상되지만, 표면의 산소 기능기와 Bi, Te과의 결합으로 인한 계면결합 및 분산효과가 기대되므로 열전복합재료 제조 시 단순 그래핀 분말소재보다 첨가 효과를 더욱 명확히 확인할 수 있다.

2. 실험방법

본 연구의 실험에서는 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 분말을 Hummer's method 를 통해 그래핀 산화물로 합성한 후 이들을 p형 도핑 소재인 안티몬이 포함된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BSbT) 조성의 열전분말과 혼합하여 복합분말을 제조하였다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성의 열전분말은 99.99% 이상의 고순도 Bi, Sb 그리고 Te 분말을 진공 용해한 후 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성으로 모합금 잉곳을 제작하고, 이를 분쇄

하여 p형 열전분말을 합성하였다. 분쇄과정으로는 Fritsch社의 Planetary milling 기기가 이용되어 450 rpm에서 3 시간 조건에서 수행되었다.

합성된 p형 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성 열전분말에 질량분율로 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 그리고 0.5%의 그래핀 산화물(GO)을 혼합하여 고에너지 밀링공정으로 복합분말을 제조하였다. GO첨가 효과를 확인하기 위하여 GO를 첨가하지 않고 동일한 조건으로 p형 분말을 합성하였다. 본 실험에서는 합성된 열전복합분말을 250°C에서 2 시간 동안 수소 환원하여 산소농도를 줄임으로써 잔존 산화물을 제거하였다. 합성된 복합분말은 환원처리 후 스파크 플라즈마 소결(Sumitomo Dr.Sinter Lab.)공정 장비를 이용하여 빠른 속도로 소결하여 벌크형 복합재료를 합성하였다. 소결조건은 온도 350°C로 승온속도는 분당 150°C, 10^{-3} torr의 진공분위기에서 가압력 50 MPa이었다.

합성된 GO분말에 대한 표면 구조와 내부 구조에 대한 분석은 Raman spectroscopy (Jobin-Yvon社의 LABRAM HR)와 FT-IR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy; Agilent社의 CARY 5000)을 이용하여 수행하였다. SPS소결된 GO/BSbT 복합재료와 BSbT소재에 대한 상대밀도를 아르키메데스 법으로 측정하였으며, 제조된 복합재료에 대한 미세조직과 계면 미세조직평가는 전계방출 주사 및 투과전자현미경(FE-TEM; JEOL)을 통해 각각 확인하였다. 분말과 복합재료의 상 및 조성은 분말 X-ray 회절법(XRD, D/MAX-25V/PO)을 통해 확인하였다. 합성된 p형 열전복합재료에 대한 온도에 따른 제벡계수(Seebeck coefficient)와 전기비저항(electrical resistivity)을 298K - 473K의 온도범위에서 ZEM-3장비(Ulvac-Rico社)를 이용하여 측정하였다. 열전복합재료 소결체의 열전도도는 레이저섬광법(Netzsch社의 Model No. LFA 447 NanoFlash)을 사용하여 298 K - 473 K의 온도범위에서 열확산계수(Thermal diffusivity)를 측정 후 기측정한 상대밀도값과 시차열분석법(Differential Scanning Calorimetry : DSC)로 구한 비열(C_p)을 곱한 계산 결과를 토대로 열전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 Hummer's method로 확보된 그래핀 산화물에 대한 라만 분광분석결과와 FT-IR결과가 그림 1(a)와 (b)에 각각 나타나있다. 그림 1(a)에 나타난 바와 같이 합성된 그래핀 산화물의 경우 1580 cm^{-1} 부근의 2차원 sp^2 결합 피크가 1320 cm^{-1} 근처에서 나타나는 sp^3 결합을 나타내는 피크와 유사한 크기의 상대 강도로 나타나고 있다. 그 이유는 본 연구에서 수행된 고에너지 밀링공정을 통한 복합분말 합성과 Hummer's method를 이용한 산처리 중에

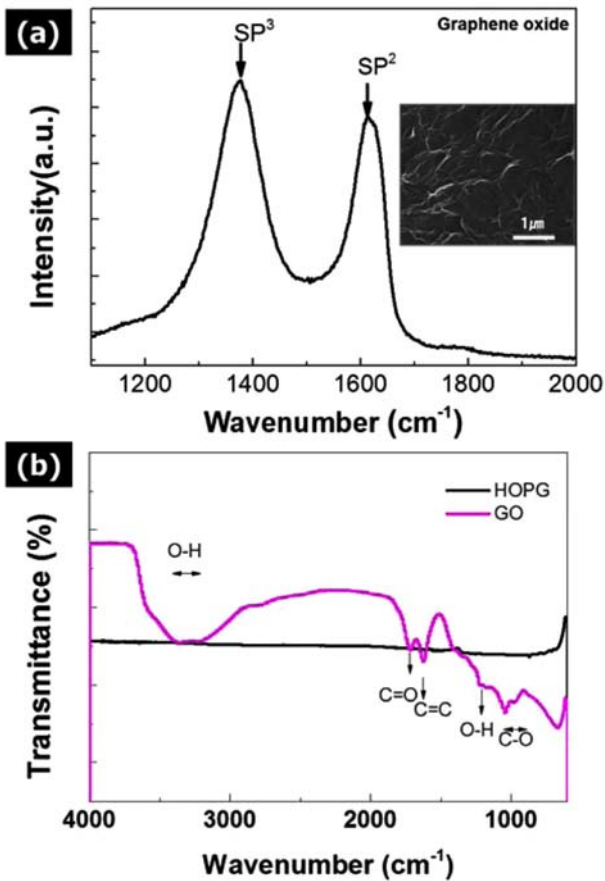


Fig. 1. (a) Raman spectroscopy results (inset photo is the surface morphology of GO), (b) FT-IR peaks of GO powders synthesized by acid treatment.

그래핀 표면이 2차원의 그래파이트 구조에서 원자결합이 발생한 것으로 분석될 수 있다. 합성된 GO분말에 대한 그림 1(b)의 FT-IR결과로부터 GO표면에 산소를 포함하는 C=O, C-O 및 O-H등의 다양한 기능이 부착되어 있음을 확인하였다. 마찬가지로 1580 cm⁻¹ 부근에서는 C=C의 이중결합이 나타나 그래핀 구조가 화학처리 이후에도 잘 보존되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 고에너지 기계적 밀링공정을 통해 박리된 GO분말과 Bi-Sb-Te열전분말을 복합화하였다. 합성된 복합분말을 스파크 플라즈마 소결공정으로 벌크형 복합재료로 제조한 후 상대밀도를 측정된 결과를 표 1에 나타내었다.

그림 2(a)에 나타난 바와 같이 소결된 열전복합재료의 XRD결과는 JCPDS 카드번호 49-1713번에 해당하는 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 상과 일치함을 확인하였으며, GO의 함량에 따른 조성변화는 거의 관찰되지 않았다. 이로부터 GO첨가여부와 관계없이 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 상의 조성이 소결 후에도 계속 유지되는 공정을 확립하였음을 알 수 있었다.

Table 1. Comparison of relative densities of the BSbT and GO/BSbT composites

Sample	Relative density
BSbT	99.0±0.5
0.025% GO/BSbT	98.8±0.5
0.05% GO/BSbT	99.2±0.5
0.1% GO/BSbT	99.5±0.3
0.2% GO/BSbT	98.7±1.0
0.5% GO/BSbT	98.5±0.5

그림 2(b)의 개념도에서 나타낸 바와 같이 본 연구에서 합성된 열전복합재료는 GO소재가 분산된 형태의 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 기지의 소재이며, 기계적인 밀링공정으로 GO분말이 분산되었기 때문에 분산된 GO의 크기가 수백 nm수준으로 줄어들었을 것으로 예상하였다. 실제로 그림 2(c)의 TEM이미지와 같이 본 연구에서는 0.2%GO/BSbT 복합재료에서 GO가 기지재료내에 존재하는 영역을 관찰 할 수 있었다. 그 결과 약 100 nm크기의 영역이 BSbT소재 내에서 발견되었다. GO소재의 경우 2차원의 평면구조를 가지고 있기 때문에 투과전자현미경으로도 관찰하기가 매우 어려운 문제가 있다. 본 연구에서는 발견된 그림 2(c)의 영역에 대하여 GO와 BSbT기지 사이의 계면을 고해상도 TEM이미지로 확대한 결과 GO와 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 상 사이에 2차상의 형성이나 계재물의 형성이 발견되지 않는 이중의 계면이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 그림 2(c)에 삽입된 SAED패턴을 통해서BSbT기지재료는 단결정이며, 면간 거리를 계산한 결과 (015) 격자면 사이 거리인 3.22Å로 확인되었다. 물론 원자스케일에서의 GO의 탄소원자와 BSbT기지 재료의 원자사이의 적층구조등을 보다 세밀히 확인할 필요가 있으나, 거시적으로는 매우 매끈한 계면이 열전소재 내부에 다수 형성되었음을 확인할 수 있었다.

그림 3에서는 GO첨가에 의하여 BSbT결정립 이외에 GO/BSbT계면이 새로 형성된 복합재료의 열전특성을 확인한 결과를 나타내었다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 전기전도도는 전체적으로 GO의 첨가에 따라 50%이상까지 감소하는 경향이 나타났으나, 0.1%GO가 첨가된 복합재료의 경우 순수한 BSbT와 매우 유사한 전기전도도값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 전기전도도의 변화 경향이 298 K에서 473 K까지 온도가 증가함에 따라 그 감소폭이 줄어드는 현상을 발견할 수 있다. 이러한 이유는 고온에서 발생하는 열전자와 정공의 재결합에 의한 전하 이동이 느려지는 현상과 관련이 있는 것으로 해석된다.

그림 3(b)의 제벡계수의 경우 전기전도도와 달리 순수한 BSbT소재가 가장 낮은 값을 보인다. 특히 제벡계수가 양 (+)의 값을 나타내므로 p형 열전소재가 성공적으로 합성되었음이 확인되었으며, 약 373 K까지는 모든 소재의 제

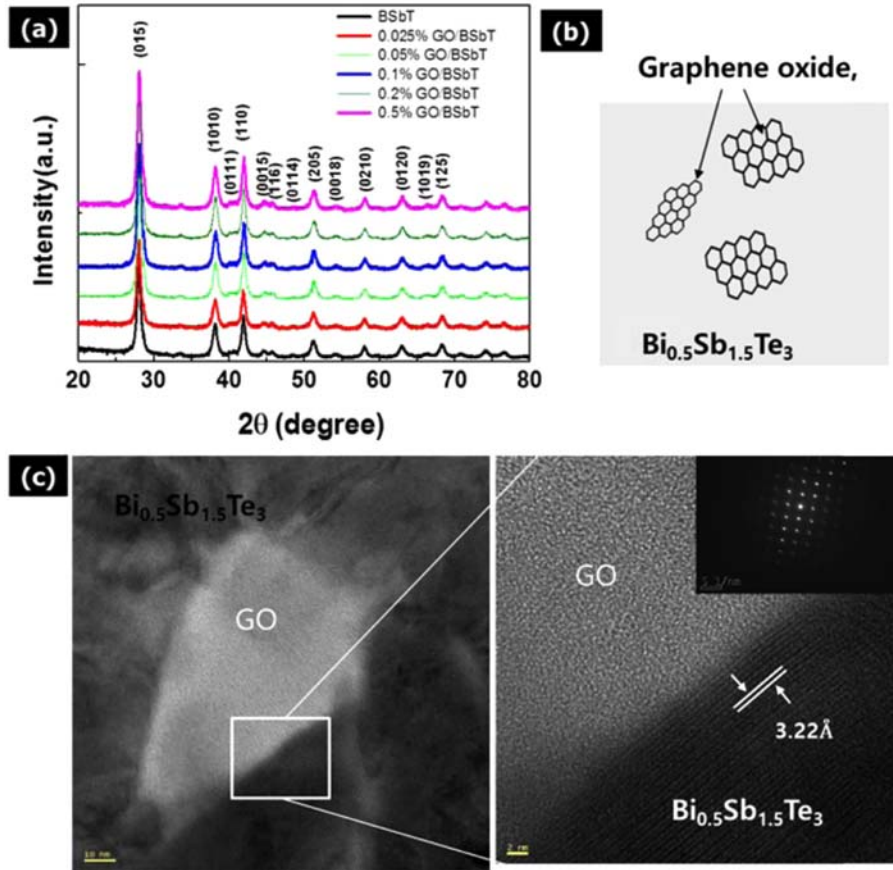


Fig. 2. (a) XRD patterns of sintered GO/BSbT composites with contents of GO powders, (b) schematic illustration on the microstructure of GO/BSbT composites, (c) TEM images of 0.1 wt% GO/BSbT composite revealing embedded GO sheets. The inset in (c) shows the selected area electron diffraction pattern of BSbT.

백계수가 온도에 따른 영향을 받지 않았으나 그 이상의 온도에서는 $180 \mu\text{V/K}$ 까지 급격한 감소가 일어남을 관찰하였다. 이로부터 그림 3(c)에 나타난 전기전도도와 제백계수가 동시에 표현되는 파워팩터값이 순수한 BSbT에 비하여 0.1 wt% GO첨가 조건을 제외하고는 모두 30%이상 감소한 값을 전 온도영역에서 보이는 결과를 확보하였다. 그럼에도 불구하고, 약 0.1 wt%의 GO가 첨가된 경우에는 전기적 물성을 많이 감소시키지 않고도 열전소재 내부에 GO가 분산 가능함을 확인할 수 있었다.

그림 3(d)는 열전복합재료의 열전도도를 측정된 결과를 나타내었다. 그림 3(d)에 보는 바와 같이 278~373 K 전 온도영역에서 열전복합재료의 열전도도가 순수한 BSbT소재에 비하여 적게는 10%에서 많게는 30%까지 감소된 값을 나타냄을 확인하였다. 특히 GO의 첨가량이 0.5 wt%로 증가할수록 열전도도의 감소가 가장 크게 나타났으며, 이는 격자포논(lattice phonon) 산란에 의한 영향을 고려되고 있다. 열전도도는 크게 전하의 이동에 의한 부분과 포논의 이동에 의한 부분으로 나눌 수 있는데, 본 결과에서는 이 부

분을 나누어 GO첨가가 전체 열전도도에 미치는 영향을 구분하고자 하였다. 이를 위하여 식(2)와 같이 열전도도중 전하의 이동에 의한 열전도도를 계산하여 이로부터 격자포논 산란에 의한 열전도도 감소효과를 확인하고자 하였다.

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (2)$$

상기 식(2)에서 L은 로렌츠 상수(Lorentz number $\sim 1.5 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$)이며, σ 는 전기전도도, T는 절대온도이다. 즉, 열전도도에서 전하에 의한 열전도도 (κ_{el})값을 상기 식으로부터 구할 수 있기 때문에 포논 산란에 의한 열전도도(lattice thermal conductivity) 값은 $\kappa - \kappa_{el}$ 로부터 유추할 수가 있다.

따라서, 그림 4(a)와 같이 전하에 의한 열전도도값 변화가 GO/BSbT 복합재료에 대하여 계산되었으며, 그 결과는 전기전도도의 차이와 유사하게 결국 0.1 wt% GO첨가된 소재를 제외하고는 전하에 의한 열전도도 감소가 서로간에 매우 유사한 값을 나타내고 있음을 확인하였다. 즉 절대값은 낮지만, 0.025, 0.05, 0.2 그리고 0.5% GO첨가된

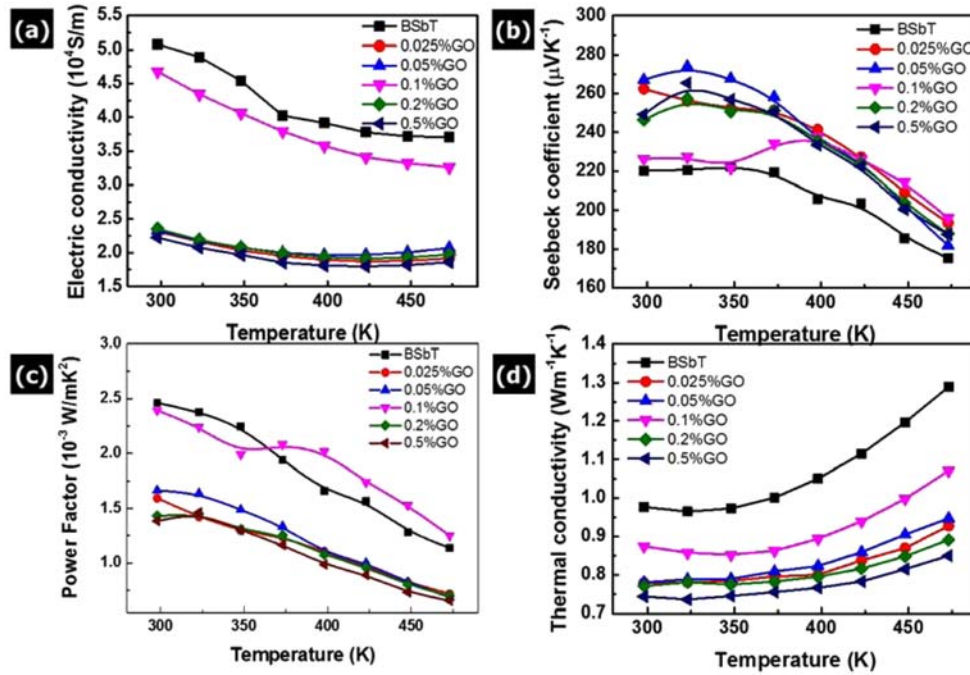


Fig. 3. (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) Power factor, and (d) thermal conductivity of GO/BSbT composites compared to those of pure BSbT materials as a function of temperature.

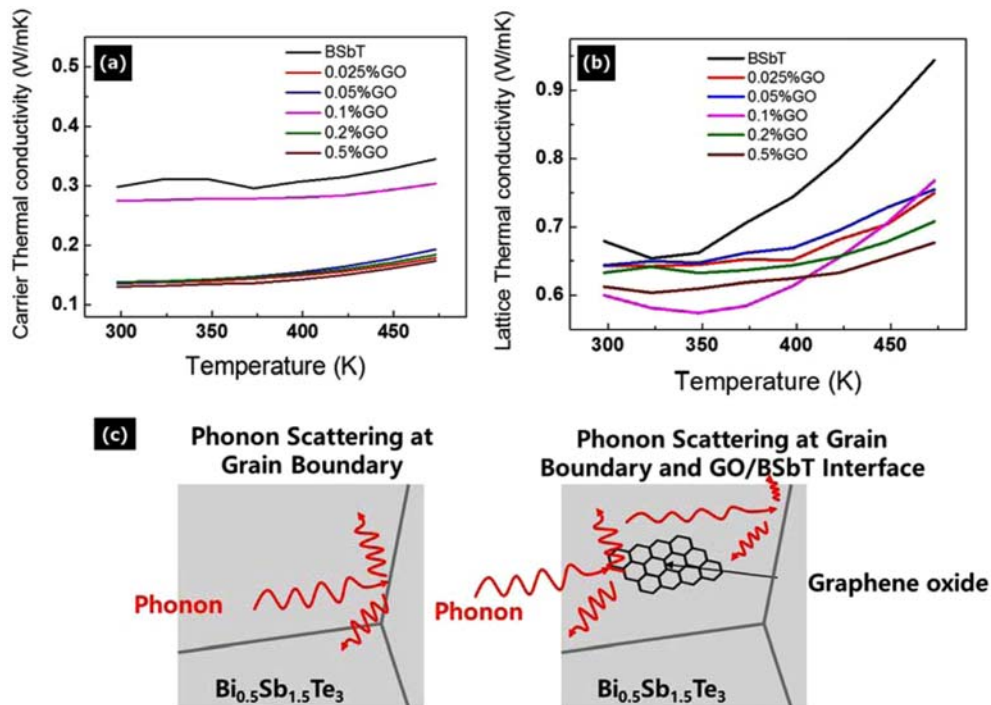


Fig. 4. Comparison of (a) Carrier thermal conductivity, (b) thermal conductivity by lattice phonon and (c) phonon scattering mechanism of the BSbT and the GO/BSbT composites.

열전소재의 전하에 의한 열전도도 수치가 유사한 값을 나타내는 것이므로 결국 전체 열전도도 감소에 전하에 의한 열전도도가 큰 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있다.

반면, 그림 4(b)의 격자 열전도도의 경우 GO의 첨가량에 따라 명확한 효과가 드러나고 있다. 즉, 0.1 wt% GO가 첨가된 경우 가장 명확한 격자 열전도도값의 감소가 나타

나고 있으며 이는 격자 포논의 산란 현상이 0.1 wt% GO/BSbT 복합재료 샘플에서 가장 활발히 일어나고 있음을 반증한다. 미세조직적으로도 0.1 wt%의 GO가 첨가될 경우 가장 우수한 분산성이 나타나는 것으로 예측할 수 있다. 즉 그림 4(c)의 모식도와 같이 균질한 분산으로 형성된 많은 새로운 계면이 결정립계와 더불어 포논의 산란을 추가적으로 유도하면서 전하의 이동은 크게 방해하지 않는 결과를 보여준 것으로 해석될 수 있었다. 다만, GO의 첨가량이 많을 경우에는 분산상태에 따라서 이러한 복합 포논 산란 효과가 나타나지 않을 수도 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 열전물성을 바탕으로 무차원 성능지수(ZT)값을 계산한 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5의 결과에서 보는 바와 같이 열전도도 감소 효과가 가장 극명하게 나타난 0.1 wt% GO/BSbT 복합재료가 최고 ZT값 0.91을 398 K에서 보였으며, 순수한 BSbT에 비하여 저온부에서는 약 110%가량, 373 K 이상에서 474 K에서는 약 140% 이상 향상된 열전물성을 나타내고 있음을 확인하였다. 이로부터, GO 분말의 경우 표면 산소와 관련된 기능기의 존재와 기계적 밀링공정의 영향으로 구조가 파괴되기 때문에 적절한 수준의 GO가 혼합되지 않는다면 전기적 물성 향상에 한계가 노출됨을 확인할 수 있었다.

또한, 0.2, 0.5 wt%와 같이 GO가 과량 포함될 경우 현재의 기계적 혼합공정으로는 GO기리 재발생하는 응집문제를 완벽히 제어할 수 없다는 것 또한 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 약 0.1 wt%의 GO가 첨가될 경우 전기적 물성의 큰 감소없이 열전도도 감소를 이루어낼 수 있기 때문에 p형 비스무스 텔루라이드 소재의 열전물성 향상을 확보할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 향후에는 더 적은 양의 GO와 같은 2차원 나노소재를 열전소재 내부에 균질하게 분산시킬 수 있는 공정기술이 추가적으로 개발 요구됨을 확인하였으며, GO소재의 표면처리에 따른 전기적 물성 변화에 대한 추가 연구가 필요함을 확인할 수 있었다. 물론, 본 연구의 산처리 방법과 제조공정을 사용할 경우 0.1 wt% GO가 우수한 분산성을 나타낸 것으로도 판단할 수 있기 때문에, 결과의 분율을 그대로 타 연구에 바로 적용하는 것은 어렵다고 생각되지만, 본 연구의 결과로만 제한할 필요도 없는 것으로 판단된다.

상기 이슈에도 불구하고, 현재 본 연구에서는 HOPG에서 바로 산처리하여 합성한 GO분말을 이용할 경우 p형 BSbT소재의 열전물성을 온도에 따라 최대 140%까지 향상시킬 수 있음을 최초로 확인하였으며, 그 근본 요인은 GO가 열전소재 내부에 형성한 계면에서 발생하는 격자 포논 산란에 의한 것으로 해석하였다.

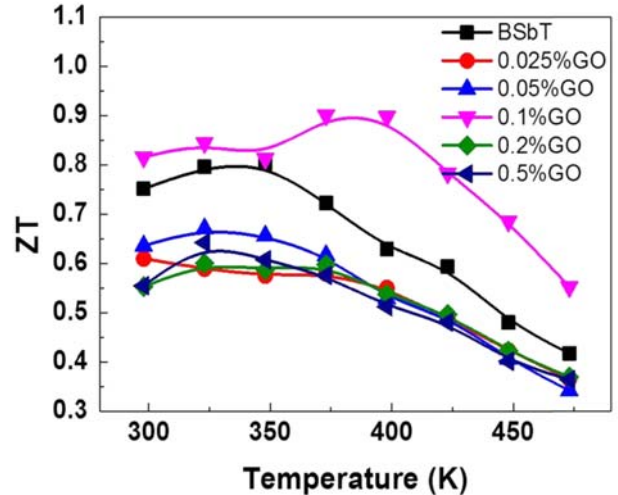


Fig. 5. Comparison of dimensionless figure of merit, ZT values of the GO/BSbT composites compared to that of pure BSbT.

4. 결 론

본 연구에서는 표면에 산소가 포함된 기능기로 처리된 그래핀 산화물을 고에너지의 기계적 밀링공정으로 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성의 p형 열전분말과 혼합하여 그래핀 산화물이 분산된 열전복합재료를 합성하였다. 합성된 분말의 소결체에 대하여 그래핀 산화물의 첨가량에 따른 열전물성을 확인한 결과 0.1wt%의 그래핀산화물이 첨가된 p형 열전소재의 열전 성능지수 ZT값이 398 K에서 최대 0.91까지 증가함을 확인하였다. 확보된 성능지수값은 GO가 첨가되지 않은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 조성의 열전소재가 약 0.65수준의 ZT값을 나타내는 것에 비하여 약 140% 향상된 것으로, 성능지수 향상의 가장 큰 요인으로는 GO가 열전소재내에 분산되어 포논산란을 효과적으로 발생시켜 열전도도를 감소시킨 것으로 해석되었다. 이때 0.1 wt% GO가 첨가될 경우, 균질한 분산상태가 유지되어 전기전도도 감소는 최소화하면서 제벡계수는 그대로 유지시키는 결과를 동시에 확보하였다. 따라서, 향후 비스무스 텔루라이드계 열전소재에서 전기적물성의 희생 없이 열전도도만 감소시키는 연구에 있어, 본 연구에서 수행된 GO의 분율을 고려하는 기술이 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 연구재단 나노·소재원천기술개발사업(과제

번호: 2016M3A7B4900)의 연구비 지원과 글로벌프론티어 사업 파동에너지극한제어연구단의 연구비지원(과제번호: 2014M3A6B3063704)으로 수행되었습니다.

References

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Science, **413** (2001) 297.
- [2] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F.Ren and G.Chen: Energy Environ. Sci., **2** (2009) 466.
- [3] H. Alam and S. Ramakrishna: Nano Energy, **2** (2013) 190.
- [4] S.I.Kim, K.H.Lee, H.A.Mun, H.S.Kim, S.W.Hwang, J.W. Roh, D.J.Yang, W.H.Shin, X.S.Li, Y.H.Lee, G.J. Snyder and S.W.Kim: Science, **348** (2015) 109.
- [5] S.A. Humphry-Baker and C. A. Schuh: Acta Mater., **75** (2014) 167.
- [6] Y. Liu, M. Zhou and J. He: Scripta Mater., **111** (2016) 39.
- [7] K.T.Kim, S.Y.Choi, E.H.Shin, K.S.Moon, H.Y.Koo, G.Lee and G.H.Ha: Carbon, **52** (2013) 541.
- [8] Q. Lognone and F. Gascoin: J Alloy Compd., **63** (2015) 107.
- [9] K.T.Kim, I. Son and G.H.Ha: J. Korean Powder Metall. Inst., **20** (2013) 345.
- [10] B. Liang, Z. Song, M. Wang, L. Wang and W. Jiang: J. Nanomater., (2013) Article ID 210767, 5pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/210767>
- [11] M. Hong, Z. G. Chen, L. Yang and J. Zou: Nano Energy, **20** (2016) 144.