

전기방사에 의한 질화붕소 나노분말의 함량에 따른 질화붕소 나노섬유 합성 및 특성 평가

이종혁^{1,2}, 전명표^{1,a}, 황진아¹, 정영근², 주제욱³

¹ 한국세라믹기술원

² 부산대학교 융합학부

³ 영일프레시전

Characterization and Synthesis of BN Fibers

According to the Content of BN Nanopowder by Electrospinning Method

Jong Hyeok Lee^{1,2}, Myoung Pyo Chun^{1,a}, Jin Ah Hwang¹, Young Geun Jung², and Jae Uk Chu³

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

² School of Convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³ Youngiel Precision Co. Ltd., Seoul 08587, Korea

(Received July 26, 2018; Revised August 23, 2018; Accepted September 3, 2018)

Abstract: Boron nitride (BN) nanofibers were fabricated using BN nanoparticles (70 nm) by electrospinning. Morphologies such as the diameter and density of the BN nanofibers are strongly influenced by the viscosity and dispersion state of the precursor solution. In this study, the precursor solution was prepared by ball milling BN nanoparticles and polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw~1,300,000) in ethanol, which was electrospun and then calcined to produce BN fibers. High-quality BN nanofibers were well fabricated at a BN concentration of 15 wt% with their diameters in the range of 500 nm to 800 nm; the viscosity of the precursor solution was 400 mPa · S. The calcination of the as-electrospun BN fibers seemed to be completed by holding them at 350°C for 2 h considering the TGA data. The morphologies and phases of the BN fibers were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD), respectively; Fourier transform infrared (FT-IR) was also used for structure analysis.

Keywords: BN fibers, Electrospinning, PVP, Ball milling

1. 서론

질화붕소(boron nitride)는 흑연과 같은 판상 육방 구조를 갖는 부드러운 소재이기 때문에 ‘백색흑연’이라

고 부른다. 하지만 흑연과는 달리, 매우 우수한 전기 절연성을 지니고 있고, 매우 높은 열전도율과 우수한 내열 충격성을 가진다 [1-3]. 질화붕소는 cubic상과 hexagonal상을 지니는데 그중에서 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride)는 열전도성, 산에 대한 높은 화학적 부식성, 용융금속 중 가장 비활성, 높은 전기저항성, 고윤활성, 무독성, 경량, 절삭성, 우수한 절연파괴저항성 등의 물성 때문에 다양한 공업 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다 [4,5]. 응용분야를 살펴

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

Copyright ©2018 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.

보면 우수한 열전도성을 지니고 있어서 2차원 물질을 연구하고 그 물질을 응용한 기판에 적용될 물질로 보고 있다 [6]. 그리고 요새 각광받고 있는 플렉시블 디스플레이(flexible display) 응용에 있어서 발생하는 열을 균일하게 소산시키는 것이 중요한데, 육방정계 질화붕소를 복합소재로써 사용할 경우 열 소산 효과가 높아서 [7] 투명 플렉시블 소자에 이용이 가능할 것이라 기대되고 있다. 또한, 높은 온도에서 금속의 산화를 방지하는 역할 육방정계 질화붕소를 이용하는 연구 [8]도 있어서 극한 환경에서 물질을 안정적으로 유지할 수 있는 보호막으로 활용할 수 있을 것이라 예측된다. 또, 높은 절연 파괴 저항성을 가졌기 때문에 복합소재의 필러로 첨가될 수 있으며 고방열이 필요한 전자기기용 방열소재로 사용할 수 있다. 이런 다양한 특징을 지닌 육방정계 질화붕소를 나노구조로 합성하여 사용할 경우 원자나 벌크 어느 것보다도 다른 물리적·화학적 특징을 지닌다. 그래서 몇몇의 연구에서는 나노튜브, 나노레이어, 나노파티클, 그리고 나노섬유 같은 나노구조의 육방정계 질화붕소의 합성이 다루어진다 [9-12]. 그 중에서 전기방사 방법을 이용하여 합성한 나노섬유는 길이가 매우 길고, 직경이 균일하다 [13]. 또한, 전기방사 방법은 다른 제조법에 비해 비교적 공정이 간단하고 재현성이 높으므로 고분자, 산화물 세라믹스 또는 고분자와 금속, 고분자와 세라믹과 같은 복합재료 등을 제조하는 데 이용되고 있다 [14,15]. 이러한 전기방사 방법을 이용하여 합성한 질화붕소 나노섬유는 고강도, 저밀도 및 내식성 등 강한 특성이 부여된다 [16]. 전기방사를 통한 나노섬유를 합성할 때, 섬유의 형상에 영향을 끼치는 변수는 용액의 특성(농도, 점도, 표면장력), 모세관 끝에서 콜렉터까지의 거리, 전기장의 세기, 방사 시간, 방사환경 등이다. 그중에서 용액의 점도가 낮으면 고분자는 방울 형태로 축적되어 섬유상을 형성하는데 방해하고, 점차 농도가 높아짐에 따라 방추형 방울들이 서로 얇은 실에 의해 연결된 형태를 거쳐 안정적인 섬유상을 형성한다 [17]. 하지만 농도가 너무 높아질 경우 오히려, 바늘의 앞부분이 막혀서 방사 도중 섬유가 끊어지는 현상이 나타나기도 한다. 이 연구를 통해 질화붕소를 복합 방열 소재의 특징을 가지는 필러로 사용하였으며 열처리를 통해 폴리머를 제거하여 순수한 BN nanofibers를 얻는 실험을 진행하였다. BN nanofibers의 밀도를 향상시키기 위해 볼밀링을 이용한 고분산을 통해 BN 전구체 용액의 점도를 조절하여 BN의 함량을 최대로 하여 고밀도의 BN nanofibers를 제조하였다.

2. 실험 방법

방사용액을 제조하기 위한 출발 물질로써 질화붕소 나노분말(99% assay, average particle size>70 nm)과 고분자 화합물인 PVP (polyvinylpyrrolidone, 1,300 K)를 이용한다. 출발 물질의 용매로는 ethanol을 사용하였다.

그림 1의 모식도는 전기방사를 이용한 질화붕소 나노섬유 합성 공정도이다. 먼저 전구체 용액을 제조할 때 질화붕소를 각각 5, 10, 15 그리고 20 wt%를 계량하여 250 ml Nalgene 병에 담아 용매인 ethanol에 녹여 전구체 용액을 제조하였다. 그 후 전구체 용액을 분산하기 위해 ball milling 공정을 진행하기 위해 볼을 1φ : 3φ = 6 : 4로 Nalgene 병에 담았다. 그 후 80 rpm으로 24시간 동안 ball milling을 거쳐 분산을 진행했다. 분산된 용액을 유리 바이알 병에 옮겨 담은 후 전기방사를 위한 점도를 부여하기 위해 PVP를 10 wt% 비율로 첨가하여 휘발되지 않도록 뚜껑을 잘 닫아 70°C의 고온에서 마그네틱 바 교반기를 이용해 4시간 동안 교반하였다.

표 1은 전구체에 질화붕소 분말을 다르게 첨가하여 그 영향에 따른 직경의 변화를 확인하기 위한 조성표이다. 전기방사 출발 물질을 제조하여 질화붕소 나노섬유를 제조하기 위한 공정을 그림 1에서 나타낸 것과 같이 Ball milling 공정을 통해 용액을 분산 후 전기방사 과정을 거쳐 얻어진 섬유상을 열처리 과정을 통해 탄소를 제거하여 질화붕소 나노섬유를 완성할 수 있다.

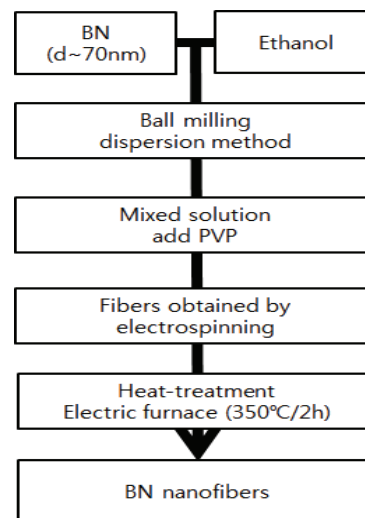
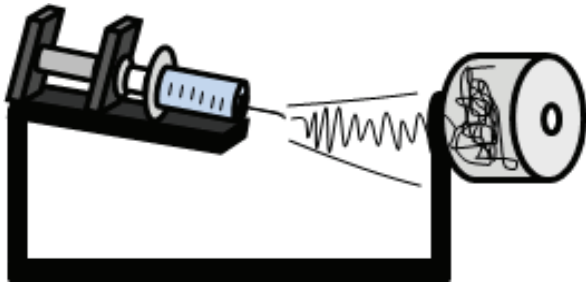


Fig. 1. Experimental procedure for synthesis of BN fibers.

Table 1. Solution of electrospinning precursors.

BN (g)	PVP (g, 10 wt%)	Ethanol (g)
2.63 (5 wt%)	5.55	50
5.55 (10 wt%)	5.55	50
8.33 (15 wt%)	5.55	50
11.11 (20 wt%)	5.55	50

**Fig. 2.** Schematic diagram showing the process of electrospinning (Electrospinning machine: ESR200D).

하지만 전기방사 과정에서 섬유상을 얻기까지 용액의 점도, 용액에 인가되는 전압, 용액이 방사되는 유량 등 많은 변수가 있기 때문에 섬유상의 형성 유무가 가장 중요하다. 따라서 PVP의 질량비를 10 wt%로 고정하고 BN 분말과 에탄올을 조절하여 용액의 점도를 조절하였다.

그림 2는 전기방사의 모식도이다. 우선 유리 바이알 병에 ball milling을 통해 분산시킨 BN 용액과 PVP를 담은 후 에탄올에 녹여 전기방사 출발 물질을 준비하였다. 이 용액을 10 ml 용량의 플라스틱 실린지에 옮겨 stainless steel needle 25ga를 장착하여 전기방사를 준비하였다. 전기방사가 진행되는 도중에 광학현미경을 이용해 섬유상이 잘 나왔는지를 확인하는 단계를 거쳤다.

전기방사 단계에서 얻어진 섬유상의 출발 물질을 80°C의 오븐에서 하루 동안 건조시켜 용매를 충분히 날려 준다. 그 다음 전기로를 이용하여 고분자인 PVP를 제거하여 질화붕소 나노섬유의 최종 형상을 얻는다. 열처리 조건은 5°C/min의 승온 조건으로 350°C까지 온도를 올린 후 2시간 동안 유지한 뒤, 자연냉각한다.

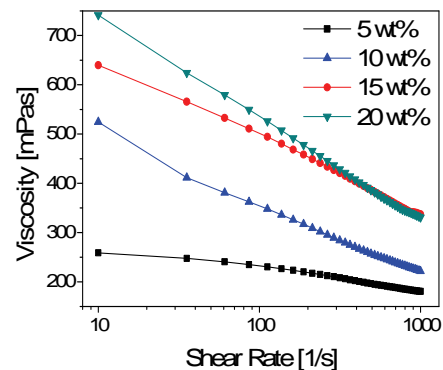
점도를 측정하기 위해서 점도계(MCR502)를 사용하였고 스피들(spindle)은 CC27 (cup type)을 사용하였다. 각기 다른 점도의 용액에서 스피들의 정보와 장비 차이를 배제하기 위해 전단률(shear rate)에 따른 점도(shear viscosity)를 측정하였고 온도는 25°C에서 일제히 진행하였다. 전기방사된 질화붕소 나노섬유는 TG-DTA (DTG-60H)를 이용하여 열중량 분석을 실시

함으로써 PVP가 제거되는 시차열분석을 진행하였다. 제조된 질화붕소 나노섬유의 결정상은 X선 회절분석기(XRD, X-ray diffractometer, 2311-B/Rigaku)를 이용하여 분석하였다. 제조된 질화붕소 나노섬유의 원소결합구조는 FT-IR (fourier transform infrared, GB/PCS1, Bytronic)을 통해 관찰하였다. 제조된 질화붕소 나노섬유의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy, SM-300)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자와 무기(금속) 전구체가 용해되어 있는 콜로이드 용액을 전기방사하여 고분자 섬유와 무기 전구체의 복합체 나노섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 섬유상의 복합체를 열처리하면, 고분자가 열분해되면서 무기 전구체가 초기의 나노섬유 형상을 유지한 상태에서 얻어지게 된다. 본 실험에서 전구체로 사용한 고분자는 PVP (polyvinylpyrrolidone)을 사용하였다. PVP는 생체 친화성, 낮은 독성, 착화합물 형성 능력 등을 가지고 있으며 그중에서도 PVP는 양친매성 고분자로서 전기방사에 이용하기 적합한 고분자로 알려져 있다 [18]. 전기방사의 원리는 연속적인 유기/무기 나노섬유가 높은 전기장하에서 연신이 되어 접지된 콜렉터에 형성이 되는 것이 기본원리이다. 이때 방사되는 전구체 용액은 충분한 점도를 지닌 상태로 정전기력을 부여받을 때 섬유가 형성되는 것을 다른 문헌에서 확인할 수 있었다 [19].

그림 3은 PVP를 고정하고 BN을 각각 다른 양을 첨가하여 만든 용액의 점도를 측정하여 나타낸 그래프이다. 방사용액의 점도는 용액의 용매의 함량과 분산의 정도에 따라 변하게 되며 solid content의 함량이 5

**Fig. 3.** The viscosity of precursor solution according to BN content.

wt%일 때 가장 낮고 10, 15 wt% 순으로 높아지며 20 wt%를 첨가하여도 15 wt%일 때에 비해 점도가 크게 증가하지 않는 점을 확인할 수 있었다. 정확한 데이터를 수치화하면 BN이 5 wt% 첨가되었을 때 점도는 206.12 mPa·s를 나타내고 10 wt%일 때 279.44 mPa·s, 15 wt%일 때 414.92 mPa·s 그리고 20 wt%일 때 421.33 mPa·s로 BN의 함량이 높을수록 점도가 증가하는 경향이 나타났다. 전기방사가 진행될 때 중요한 변수로 작용하는 요인 중 하나는 점도로 방사 시 형성되는 분사직경에 점도가 어떻게 작용하는지를 Rosell - Llompert (식 1)을 통해 알 수 있다.

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

- π_n : dependent on the dimensionless parameter
- γ : surface tension
- ρ : density
- β : relative permittivity
- ϵ_o : permittivity of free space
- η : viscosity

그림 4에서 전기방사된 질화붕소 나노섬유에 대한 대기 중에서 TGA 분석을 실시했다. 이것을 통해 전기방사된 BN 나노섬유의 열처리 시 열적 거동을 파악하고 건조 중에 미처 증발하지 못한 용매나 PVP의 거동을 파악하여 PVP가 제거되는 온도를 확인할 수 있다.

그림 4를 보면 100°C 부근에서 미처 증발하지 못한 용매가 휘발되며 제거되어 질량감소가 일어나는 것을 확인할 수 있고 300°C 부근에서 PVP의 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 550°C 부근에서 반응은 종결되며 700°C까지 완만하게 질량이 유지되는 것으로 보아 PVP의 제거가 완전히 끝난 시점에서 BN에 대한 추가 반응은 일어나지 않으며 수득률은 BN의 함량이 높을수록 높아지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 BN이 15 wt%일 때와 20 wt%일 때는 질량 감소율이 큰 차이가 없으므로 봐서 15 wt%와 20 wt% 사이가 BN nanofiber를 제조하기 위한 적절한 질량비라는 것을 알 수 있다.

그림 5에서는 질화붕소의 함량에 따른 전기방사된 질화붕소 나노섬유와 열처리 후의 질화붕소 나노섬유

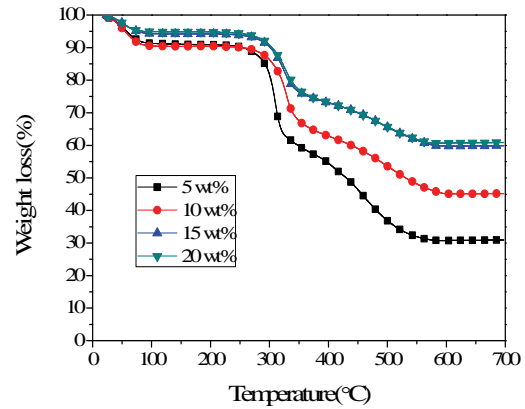
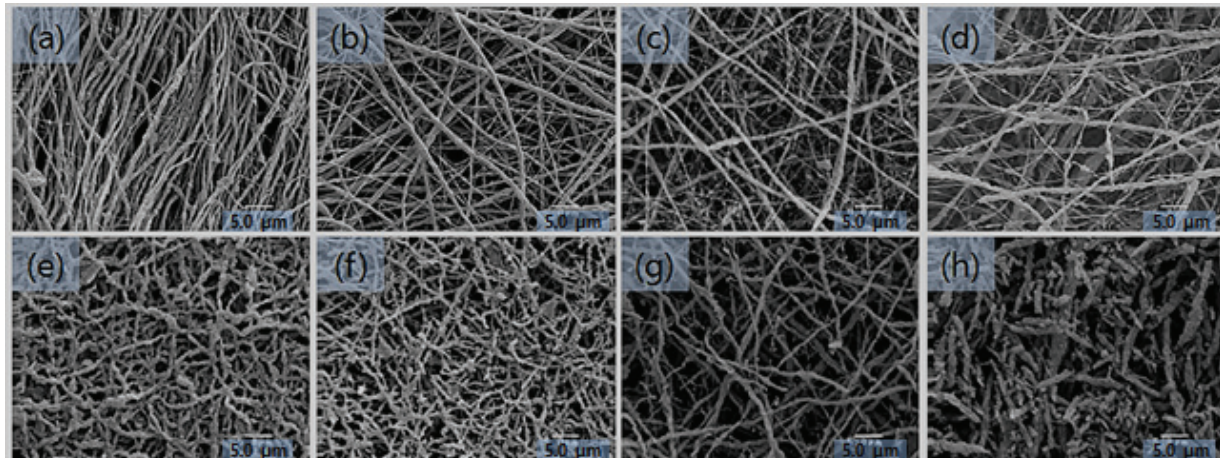


Fig. 4. TGA curves of as-spun BN fibers in the temperature range from room temperature to 700°C.



X 2,000

5.0 μm

Fig. 5. SEM images of (a-d) electrospun BN fibers and (e-h) calcined BN fibers prepared using different BN concentrations: (a) and (e) 5 wt%, (b) and (f) 10 wt%, (c) and (g) 15 wt%, (d) and (h) 20 wt%.

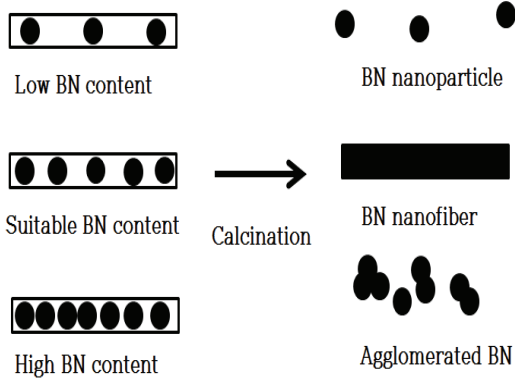


Fig. 6. Thermal behavior of BN nanoparticles during heat treatment.

를 2,000배로 확대한 SEM 사진을 확인할 수 있다. BN의 함량에 따라 순차적으로 (a)부터 (d)까지 전기방사 후 건조된 BN 나노파이버를 촬영한 사진을 나열하였고 (e)부터 (h)까지는 전기방사를 통해 하소된 BN 나노파이버의 SEM 사진을 나열하였다. 전기방사 후 촬영한 SEM 사진을 통해 점도가 높아질수록 점유의 직경이 증가하는 것을 확인할 수 있다. Ball milling을 통해서 방사용 전구체 용액의 고분산을 유도하고 분산의 효과가 커질수록 용액 내의 점도가 낮아지기 때문에 전기방사에 요구되는 점도를 올리기 위해서 BN의 함량을 높일 수 있다. 용액 내의 고형분이 높아지기에 폴리머가 제거되며 남은 BN이 양이 증가하면서 점유의 직경이 증가한다는 것을 알 수 있다. 열처리 후의 SEM 사진을 확인한 결과, BN의 함량이 올라갈수록 fiber의 형상이 매끄러워지는데 BN의 함량이 20 wt% 까지 올라가면 fiber가 끊어지며 네트워크를 유지하지 못하는 모습을 관찰할 수 있다.

그림 6에 나타난 모식도와 같이 BN의 함량에 따른 BN fiber의 형성 결과를 정리하였다. 전기방사를 하고 난 후 BN fiber는 폴리머로 이루어진 fiber 내에 무기 필러가 존재하는 형태로 유지되고 있다. 이를 열처리할 경우 폴리머가 분해되면서 내부의 무기필러들이 나노 구조를 형성하게 된다. 초기 BN의 함량이 낮은 상태에서 제조된 electrospun fiber는 particle끼리 잡아줄 수 있는 힘이 없어 형상 자체가 무너져 버린다. 반대로 BN의 함량이 너무 높을 경우 BN particle끼리 응집이 일어나서 점유가 형성되다가 끊어지게 된다. 따라서 균질한 BN fiber를 얻기 위해서는 너무 낮지도 높지도 않은 적당한 양의 BN의 함량이 폴리머 파이버 내에 존재해야 한다 [20,21]. 그림 5(h)를 통해 일정 수준 이상의 BN 함량 때문에 BN particle이 응집되며

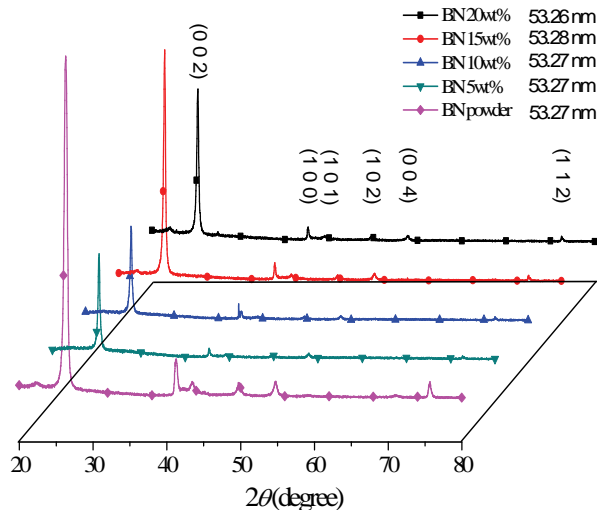


Fig. 7. XRD patterns of various BN fibers and BN powder (d~70 nm).

점유가 끊어지는 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 6에서 설명한 내용과 같은 현상이 일어났다는 것을 증명해 준다. 본 실험에서는 그림 5(g)에서 나타난 것처럼 BN의 함량이 15 wt%일 때 BN nanofiber가 가장 잘 제조된 것을 확인할 수 있다.

그림 7은 BN nanoparticle과 BN의 함량에 따른 열처리 후 제조된 BN nanofibers의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 실험 결과 어떠한 함량에서든 BN은 유지되고 있다는 것을 XRD peak를 통해 알 수 있다. Scherrer 방정식(식 2)에 따른 결정 크기를 계산해본 결과, 출발 물질인 BN nanoparticle은 53.27 nm의 결정 크기를 가지고 있었으며 최종적으로 제조된 BN nanofibers도 평균적으로 53.27 nm로 결정 크기는 변화가 없는 것을 알 수 있다. BN의 결정상 또한 변함없이 hexagonal 형태를 유지하며 열처리 도중 추가반응 없이 PVP와 잔류 용매만이 제거되는 공정을 거친 후 hexagonal BN nanofiber가 성공적으로 제조되었다고 할 수 있다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

τ : crystalline size

K: shape factor (0.9)

λ : x-ray wavelength

β : at half the maximum intensity

θ : bragg angle

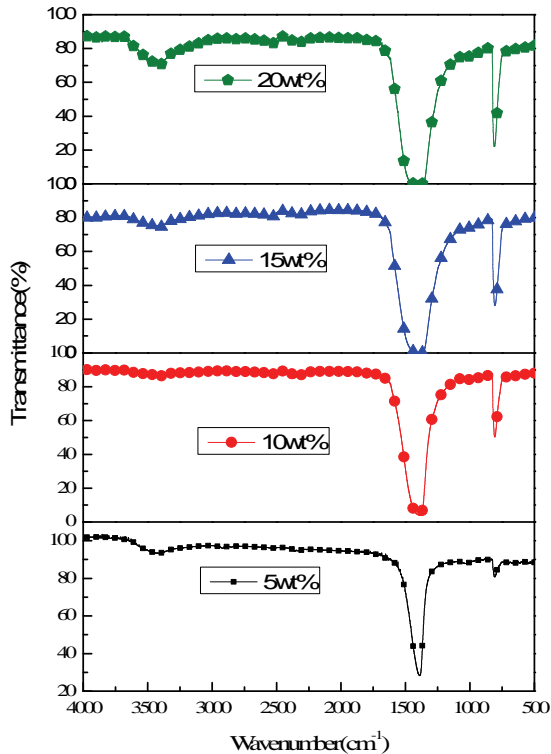


Fig. 8. FT-IR spectra of different samples: boron nitride fibers calcined at 350°C for 2 hours (BN 5 wt%).

그림 8은 완성된 BN 나노섬유를 FT-IR 분석한 그래프이다. FT-IR을 이용해 시료의 투과율을 측정하고 그것을 통해서 시편의 원소 결합구조를 파악하여 잉여 탄소 결합 여부를 통해 탄소의 제거가 완료되었는지를 확인 가능하다. FT-IR 분석은 대기 중에서 실시되었고 그 결과를 살펴보면 전체적으로 비슷하게 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H peak가 나타나는 것이 관찰되는데 이는 대기 중에서 관측하였기에 공기 중에 존재하는 수분에 의해 나타날 수 있는 peak이다. 그리고 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 과 500 cm^{-1} 에서 나타나는 peak는 B-N이 결합되어 있음을 보여주는 peak이다. 따라서 완성된 나노 섬유상에서 탄소결합은 관측되지 않고 BN만이 남아 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

질화붕소 나노분말을 폴리머를 무기필러로 하여 전기방사를 통해 질화붕소 나노섬유(boron nitride nanofiber)로 합성하였다. 출발 물질로서 PVP (polyvinylpyrro-

lidone)와 질화붕소 나노분말을 조건에 따라 Ethanol에 첨가하여 ball milling법을 통해 고분산한 콜로이드 용액으로 제조하였다. 제조된 용액을 전기방사하여 섬유상을 얻는 데 성공하였다. BN nanofiber를 제조하기 위한 최적의 BN의 함량은 15 wt%이며 점도는 약 $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 정도이다. 제조된 BN nanofiber의 직경은 약 500 nm에서 800 nm 정도의 직경을 가지며 적절한 BN의 함량을 유지해야 섬유상을 유지하는 것을 확인할 수 있었고 fiber 내의 BN 밀집도도 높은 것을 미세구조 분석을 통해 알 수 있었다. 전기방사는 인가전압 20 kV와 집진판까지의 거리 15 cm, 유량 $10\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 의 조건으로 비교적 고속의 전기방사가 가능하였고 열처리하는 350°C에서 2시간 동안 대기 분위기에서 전기로를 통해 수행되었다.

REFERENCES

- [1] A. Aydođdu and N. Sevinç, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 3153 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00092-X)]
- [2] S. K. Singh, M. Neek-Amal, S. Costamagna, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **87**, 184106 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184106>]
- [3] S. K. Swain, S. Dash, C. Behera, S. K. Kisku, and L. Behera, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 728 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.080>]
- [4] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, and T. sato, *Solid State Commun.*, **116**, 1 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00281-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00281-7)]
- [5] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Y. Zhi, *Adv. Mater.*, **19**, 2413 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200700179>]
- [6] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 722 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>]
- [7] H. Zhu, Y. Li, Z. Fang, J. Xu, F. Cao, J. Wan, C. Preston, B. Yang, and L. Hu, *ACS Nano*, **8**, 3606 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn500134m>]
- [8] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J. C. Idrobo, J. Jung, A. H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou, and P. M. Ajayan, *Nat. Commun.*, **4**, 2541 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms3541>]
- [9] W. Mickelson, S. Aloni, W. Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl, *Science*, **300**, 467 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1082346>]
- [10] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, and I. Narita, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 597 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1016/S1466-6049>]

- (01)00169-6]
- [11] R. N. Muthu, S. Rajashabala, and R. Kannan, *Renewable Energy*, **90**, 554 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.026>]
- [12] P. Ahmad, M. U. Khandaker, S. T. Shah, F. Rehman, G. Khan, N. Muhammad, M. A. Rehman, A. S. Khan, S. M. Ahmed, M. Gulzar, A. Numan, and H. Ali, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **66**, 44 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.008>]
- [13] X. Li, G. Wen, T. Zhang, L. Xia, B. Zhong, and S. Fan, *Phys. Procedia*, **25**, 185 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.068>]
- [14] X. 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>]
- [15] W. E. Teo and S. Ramakrishna, *Nanotechnology*, **17**, R89 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/R01>]
- [16] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **49**, 5081 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5081>]
- [17] D. H. Reneker and A. L. Yarin, *Polymer*, **49**, 2387 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>]
- [18] S. M. Sadeghi, M. Vaezi, A. Kazemzadeh, and R. Jamjah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46337 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.46337>]
- [19] S. Chuangchote, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2777 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.30637>]
- [20] H. J. Hwang, N.A.M. Barakat, M. A. Kanjwal, F. A. Sheikh, H. Y. Kim, and M. F. Abadir, *Macromol. Res.*, **18**, 551 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s13233-010-0601-2>]
- [21] X. Hou, Z. Yu, and K. C. Chou, *Ceram. Int.*, **39**, 6427 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.070>]