J. Powder Mater., Vol. 29, No. 2, 152-158, 2022
DOI: 10.4150/KPMI.2022.29.2.152
ISSN 2799-8525(Print) / ISSN 2799-8681(Online)

Review Paper

다결정 SnSe 열전 재료의 성능 개선 연구 동향

정명준[a,b] · **최병준**[a,b]*
[a]서울과학기술대학교 신소재공학과, [b]서울과학기술대학교 분말기술연구소

Recent Studies on Performance Enhancement of Polycrystal SnSe Thermoelectric Materials

Myeong Jun Jung[a,b] **and Byung Joon Choi**[a,b]*
[a]*Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea*
[b]*The Institute of Powder Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea*
(Received April 20, 2022; Accepted April 24, 2022)

Abstract Thermoelectric materials can reversely convert heat and electricity into each other; therefore, they can be very useful for energy harvesting from heat waste. Among many thermoelectrical materials, SnSe exhibits outstanding thermoelectric performance along the particular direction of a single crystal. However, single-crystal SnSe has poor mechanical properties and thus it is difficult to apply for mass production. Therefore, polycrystalline SnSe materials may be used to replace single-crystal SnSe by overcoming its inferior thermoelectric performance owing to surface oxidation. Considerable efforts are currently focused on enhancing the thermoelectric performance of polycrystalline SnSe. In this study, we briefly review various enhancement methods for SnSe thermoelectric materials, including doping, texturing, and nano-structuring. Finally, we discuss the future prospects of SnSe thermoelectric powder materials.

Keywords: Thermoelectric materials, Thermoelectric performance, SnSe, Texturing, Nano-structuring

1. 서 론

열전 재료는 열 에너지를 전기 에너지로, 혹은 전기 에너지를 열 에너지로 변환할 수 있는 재료로, 버려지는 열 에너지를 재활용하는 에너지 하베스팅(energy harvesting) 소자나 정수기, 전자 기기 내부의 급속 냉각 장치에 쓰일 수 있다. 특히, 전통적인 화석 에너지원의 환경 오염 문제, 탄소 배출권 이슈가 커지고 있는 현재 버려지는 열 에너지를 전기 에너지로 변환하여 사용할 수 있기 때문에 유망한 대체 에너지원으로써 연구가 지속되고 있다. 또한 열전 재료를 이용하여 제작된 열전 소자는 부피가 작고 구조가 단순하며, 열 또는 전기 에너지만 있으면 에너지 변환이 가능하다. 따라서, 에너지의 지속적인 공급이 어려운 극한 환경에서 사용이 가능하다. 또한 많은 열이 발생하는 공장이나 선박의 엔진 룸과 같은 곳의 폐열 발전이 가능하며, 체온을 이용한 웨어러블 전자 기기의 자체 보조 전력원에도 사용이 가능하다.

하지만 열전 재료 또는 소자의 문제점은 아직까지 에너지 변환 효율이 10%에서 최대 30%에 그치고, 실온 범위에서의 성능 지수 zT 값이 1 미만으로 매우 낮은 것으로 보고되고 있다[1]. 대부분의 열전 재료는 소재의 희소성으로 인해 가격이 높고 납(Pb)계 화합물 등 중금속이 포함된 재료는 인체에 유해하여 웨어러블 전자 기기와 같은 곳의 적용은 어렵다. 또한, 필요한 전압 값을 얻기 위해서는 높은 저항이 필연적으로 따라오며 열전 발전 시 에너지 변환 과정에서 저온부의 온도가 상승하면서 에너지 변환 효율이 낮아진다. 최근의 연구들은 열전 재료의 열 전도도 감소에 초점이 맞춰져 있는데, 열 전도도가 감소할 경우

- 정명준: 학생, 최병준: 교수
*Corresponding Author: Byung Joon Choi, **TEL:** +82-2-970-6641, **FAX:** +82-2-973-6667, **E-mail:** bjchoi@seoultech.ac.kr

www.kci.go.kr

방열이 어려워 소자 자체의 온도가 올라가게 되고, 방열을 고려한 열전 소자 설계를 통해 수냉식 또는 공랭식 장치의 추가적인 시스템 설계가 중요해지고 있다. 이러한 이유로 인해, 열전 재료는 실생활 영역에서 폭넓게 적용되는데 어려움이 따르고 있는 실정이다.

따라서, 열전 재료의 단점을 보완하고 상업적 가치를 높이기 위한 열전 소재 개선에 대한 연구들이 진행 중이다. 특히, 열전 성능 그 자체를 개선하여 효율을 높이려는 연구가 여러 열전 재료에서 다양한 방법으로 진행 중에 있다. 열전 재료로는 특히 Se, Te 등의 칼코게나이드 기반 재료가 연구되어 왔으며 ZnO와 같은 산화물 무기 재료 등의 연구도 진행되었다. 또한, 재료의 자체적인 한계를 넘어 열전 성능을 향상시키기 위해 도핑, 합금화, 나노 구조화 등의 물성 개선 연구도 활발히 이루어지고 있다.

본 리뷰 논문에서는 다양한 열전 재료들과 그 성능 개선법에 대해 개괄적으로 알아보고, 그 중 특히 좋은 성능을 보이고 있는 SnSe 계 열전 재료들의 열전 성능 개선법에 대한 최근 연구 동향들을 기술하고자 한다.

2. 열전 재료 연구 동향

열전 재료에 사용되는 물질로는 Bi-Te계 재료가 대표적이다. 그 외에도 BiSe, PbTe, ZnO, SnO, SiGe, CuSe 등의 다양한 무기 소재들이 열전 재료로써 연구되고 있다. 이전에는 Bi_2Te_3, PbTe 등의 재료가 주로 연구되었고, 1.0 이하의 비교적 낮은 zT 값을 보여주었다[2]. 최근에는 다성분계 재료들이 연구되고 있으며 AgPbSbTe, NaPbSbTe 등 4가지 이상의 원소가 합성된 복잡한 구조의 재료들에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[2]. Fig. 1은 다양한 열전 재료의 온도에 따른 열전 성능 지수를 보여준다. 그 중 SnSe는 단결정에서 zT가 2.6에 달하며, 최근에는 도핑을 통해 다결정에서 3.1에 달하는 zT 값도 보고된 바 있는 유망한 재료이다[3].

다양한 열전 재료를 탐색하는 연구에서, 열전 재료의 기계적 물성과 열전 성능을 개선하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 열전 성능 지수의 개선은 열전 성능 지수 $zT = S^2 \cdot \sigma \cdot T/\kappa$(S, σ, T, κ는 각각 제벡(Seebeck) 계수, 전기 전도도, 온도, 및 열전도도)에 기반하여 역률 $S^2 \cdot \sigma$를 향상시키

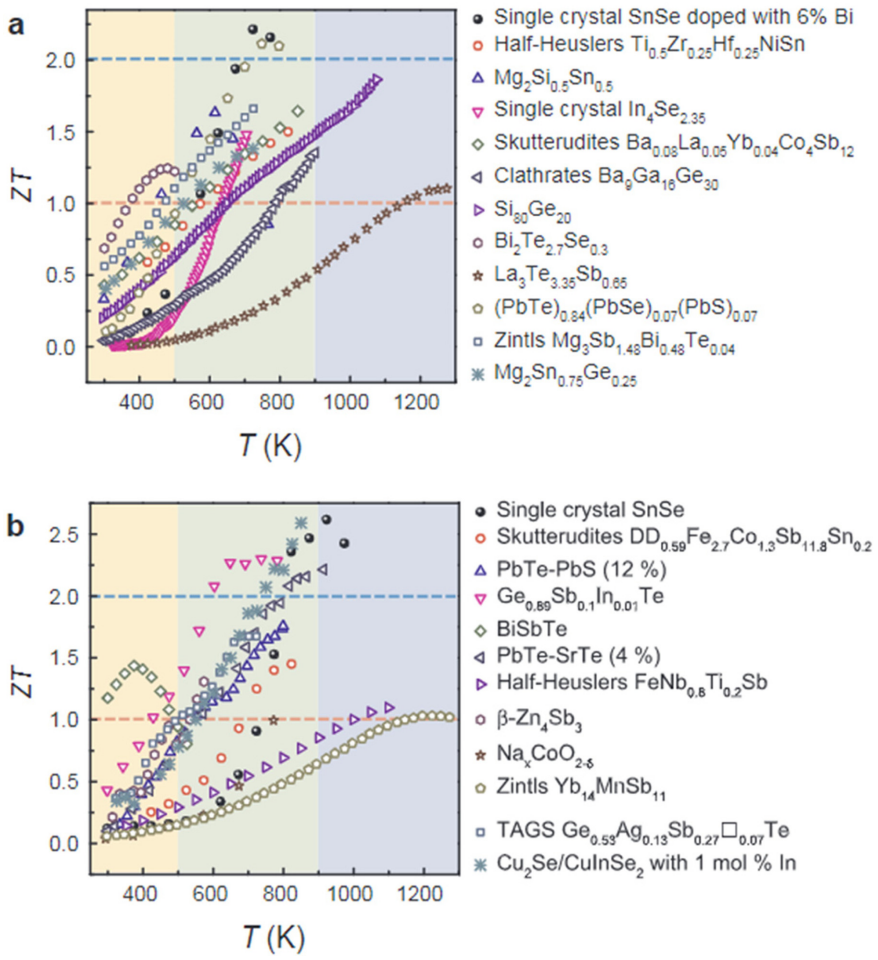

Fig. 1. Figure of merit (zT) of various thermoelectric materials as a function of temperature [5].

www.kci.go.kr

거나 열 전도도 κ를 감소시키는 두 가지 방향으로 진행된다[4]. 역률을 향상시키는 방법으로는 도핑, 텍스쳐링, 밴드 에너지 설계 등이 있고, 열 전도도를 감소시키는 방법으로는 나노 구조화, 석출물 도입, 입계 제어를 통한 포논 산란 유도 등이 보고되고 있다. 하지만, 대부분의 연구에서 전기적 특성과 열 전도도가 커플링 되어 있기 때문에 이를 동시에 반대 방향으로 제어하는 것이 어려운 실정이다.

3. SnSe의 열전 특성 및 개선

SnSe는 비교적 높은 온도 영역인 900 K 이상의 조건에서, 단결정의 특정 방향을 따라 열전 성능 지수 zT = 2.6으로 매우 높은 열전 성능을 보여준다[3]. 기존에 주로 사용되던 Bi-Te 계열의 재료 대비 zT가 높고, 매장량 또한 Bi-Te계보다 풍부하여 가격이 저렴한 장점이 있다. 또한 SnSe는 Fig. 2와 같이 a, b, c축 방향 모두 구조가 다른 큰 이방성을 갖는 재료로, 축 방향에 따라 zT 값이 매우 다르게 나타난다. 특히 지그재그 형태의 b축 방향을 따라서 가장 높은 zT 값이 보고되었다. 하지만, 단결정 SnSe는 기계적 물성이 나쁘고 성장시키기가 매우 어려우며, 높은 성능이 제한적인 경우에만 나타나는 단점이 있다. 반면 다결정 SnSe는 열전 성능이 낮은 대신 기계적 물성이 뛰어나고 생산이 쉽다. 열전 성능이 단결정에 비해 떨어지는 이유는 표면 산화에 의해 생기는 Sn 산화막이 전기전도도를 떨어 뜨리고 열 전도도는 증가시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서, SnSe 열전 재료에 대한 연구는 단결정 SnSe의 성장과 다결정 SnSe의 열전 성능 향상으로 나누어진다. 특히 다결정 SnSe의 열전 성능 향상에 대해서는 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 다결정 SnSe 분말 재료의 성능 향상법에 대해 보고하고자 한다. 역률을 개선하는 원소 도핑과 텍스쳐링, 열 전도도를 개선하는 나노 구조화, 그리고 그 외의 다양한 개선법을 이용한 성능 향상법에 대한 연구들을 살펴보고자 한다.

3.1. 원소 도핑

이종 원소 도핑은 캐리어 농도를 증가시켜 전기 전도도의 제어를 통한 열전 성능 향상을 기대할 수 있다. 도핑을 통해 자유 전자 또는 자유 정공이 생성되고, 생성된 캐리어는 자유롭게 움직이며 전기 전도도 향상에 기여한다. 도핑되는 원소의 종류에 따라 SnSe는 p-타입 또는 n-타입으로의 변환이 가능하다. 주로 사용되는 p-타입 도펀트는 Na[6], Cu[7], Ag[8], Zn[9] 등이 있다. n-타입 도펀트로는 Cl[10], Br, I[11]와 같은 할로겐 원소 또는 Bi[12]와 같은 금속 원소들이 사용된다. 도펀트는 대부분 Sn 자리를 대체하여 위치하며, Te은 Se의 위치에 들어가 캐리어 농도를 증가 시킨다[13].

여러 연구 중 Na을 도핑한 경우에 773 K에서 0.96에 달하는 zT 값이 보고되었고[5], J. C. Li 연구팀에서는 Zn를 도핑하여 873 K에서 0.96의 zT 값을 보고한 바 있다[8]. 도핑은 주로 합성 과정에서 도펀트를 함께 합성하는 것으로 이루어졌다. Sn shot, Zn 분말, Se 분말을 혼합하여 녹여 잉곳으로 만든 후 다시 분말화하여 열간 압연을 이용해

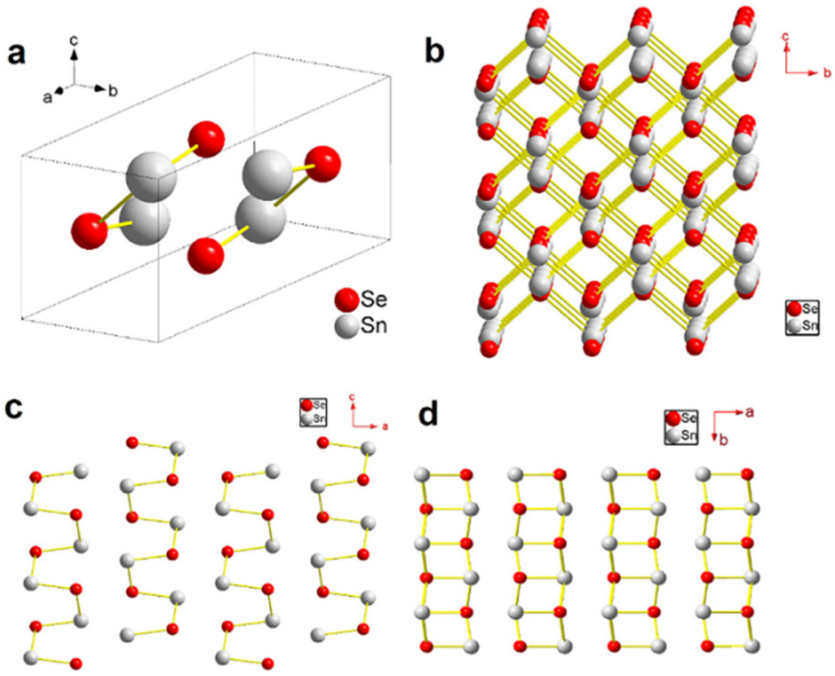

Fig. 2. (a) Unit cell of SnSe (b) along a-axis, (c) b-axis, (d) c-axis [5].

www.kci.go.kr

샘플을 제작하였다. Zn를 0.01, 0.02, 0.03 분율로 도핑하였으며 0.01 도핑한 샘플에서 0.96의 zT 값을 보여주었다[8].

3.2. 텍스쳐링(texturing)

다양한 연구를 통해 SPS(spark plasma sintering)와 같은 소결법, 그리고 용매열 합성법 등을 이용한 SnSe 재료의 텍스쳐링이 보고되었다. 다양한 방법의 텍스쳐링을 이용한 이방성의 강화를 통해 특히 수직 방향에 대한 열전 성능의 향상이 여러 논문에서 보고되었다. 주로 SPS를 이용한 텍스쳐링이 보고되고 있으며[14], 냉간[15] 및 열간 압연[16], 용매열 합성법[17]을 이용한 텍스쳐링도 연구되고 있다.

Fig. 3에서와 같이, SPS는 고온·고압을 이용하여 소결하는 과정에서 SnSe 분말 재료의 이방성을 강화시킬 수 있다. b축과 c축이 압력에 의해 평행하게 정렬되며 강한 이방성을 가진 벌크 재료가 만들어진다. 이는 다결정 SnSe의 결정립 방향을 정렬시켜 결정립계에서 캐리어의 산란을 줄이고 이방성이 강해지기 때문에 특정 방향에서 전기 전도도의 향상에 의한 열전 성능의 향상을 이끌어낼 수 있다.

이방성을 보다 강화하기 위해 합성법과 SPS를 함께 사용하는 방법도 보고된 바 있다[18]. 합성법을 통해 이방성이 강하고 결정의 크기가 큰 SnSe 분말이 합성되었으며, 이를 SPS를 통해 소결하여 특정 방향성이 강화된 열전 소자의 제작에 성공하였다. 이 소자는 약 1.36의 열전 성능 지수를 보여주었다.

Peng-Peng Shang 등의 연구팀은 SPS를 이용한 텍스쳐링에 대한 연구를 보고하였다[14]. 이 본문에 따르면 기계적 합금화를 통해 제조된 $SnSe_{0.94}Br_{0.06}$을 이용하였다. 소결체보다 큰 몰드를 이용하는 방법으로 총 3회 SPS를 진행하여 텍스쳐링 샘플이 제조되었다. SPS 압력에 대해 평행한 방향에서 측정된 경우 텍스쳐링 전의 샘플은 약 1.0의 zT 값을 보여준 반면, 텍스쳐링 이후의 샘플은 약 1.3의 zT 값을 보여주어 텍스쳐링 전과 대비하여 30% 향상된 값이 보고되었다. SPS 압력에 수직한 방향의 경우 텍스쳐링 후 열전 성능이 감소하여, 이방성이 강화되었음을 보여주었다.

3.3. 나노 구조화(nano-structuring)

역률 $S^2 \cdot \sigma$를 개선시키는 위의 두 방법과 달리, 나노 구조화는 열전도도 κ를 감소시켜 열전 성능을 향상시키는 방법이다. Fig. 4는 SnSe 다결정 내에서 포논 산란을 유도하는 여러 요인들을 나타내었다. 점 결함, 전위, 결정립계, 석출물 등 다양한 차원을 갖는 결함으로 인해 포논의 산란이 발생한다. 공공(vacancy)을 도입하여 포논 산란을 유도하거나[20], 나노 와이어[21], 분말 등의 형태로 SnSe를 합성하여 소결하는 방법이 주로 사용된다. 결정립의 크기가 작아지면 결정립계의 수가 많아지고, 결정립계에서 포논의 산란으로 인해 열 전도도가 감소한다. 하지만, 포논과 함께 전기 캐리어도 산란이 일어나게 되어 전기 전도도의 감소가 함께 일어난다. 따라서, 포논 산란을 통한 열전 성능 개선 시에는 전기 전도도의 감소를 최소화하는 것이 매우 중요하다.

나노 시트(nano sheet)를 이용한 폴리머 복합 재료[22] 또는 이종 나노 구조[23] 열전 재료에 대한 연구도 보고되었다. 그 중, Renqi Zhang 등의 연구진은 SnSe/SnS 이종 나노 구조 구현을 통한 열전 성능 향상을 보고하였다[23]. 이종 접합 SnSe/SnS 나노 구조를 구현하여 단일 물질인 SnSe 이중층, SnS 이중층에 비해 뛰어난 열전 성능을 보여 주었다. SnSe/SnS 간 밴드 에너지 차이로 인해 발생하는 에너지 필터링(energy filtering) 효과로 인한 제벡 계수 S가 향상되고, SnSe/SnS 이종 접합 사이에서 발생하는 포논 산란으로 인해 열 전도도 κ가 감소된다. 역률과 열 전도도가 모두 개선되어, 300~800 K 온도 범위의 평균 zT 값은 단일 물질 이중층의 경우 1.0(SnSe), 1.3(SnS)에서 이종 접합 SnSe/SnS의 경우 1.63으로 크게 향상되었다. 특히, 800 K, b축 방향에서 SnSe/SnS 이종 접합은 4.28로 매우 향상된 zT 값이 보고되었다.

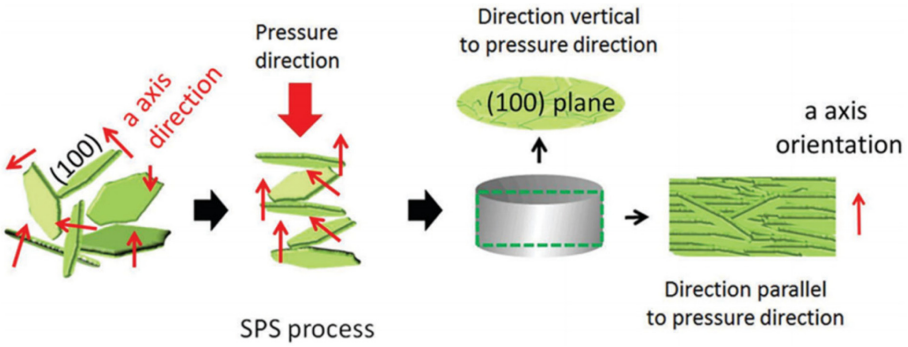

Fig. 3. Schematics of texturing by SPS processing [19].

www.kci.go.kr

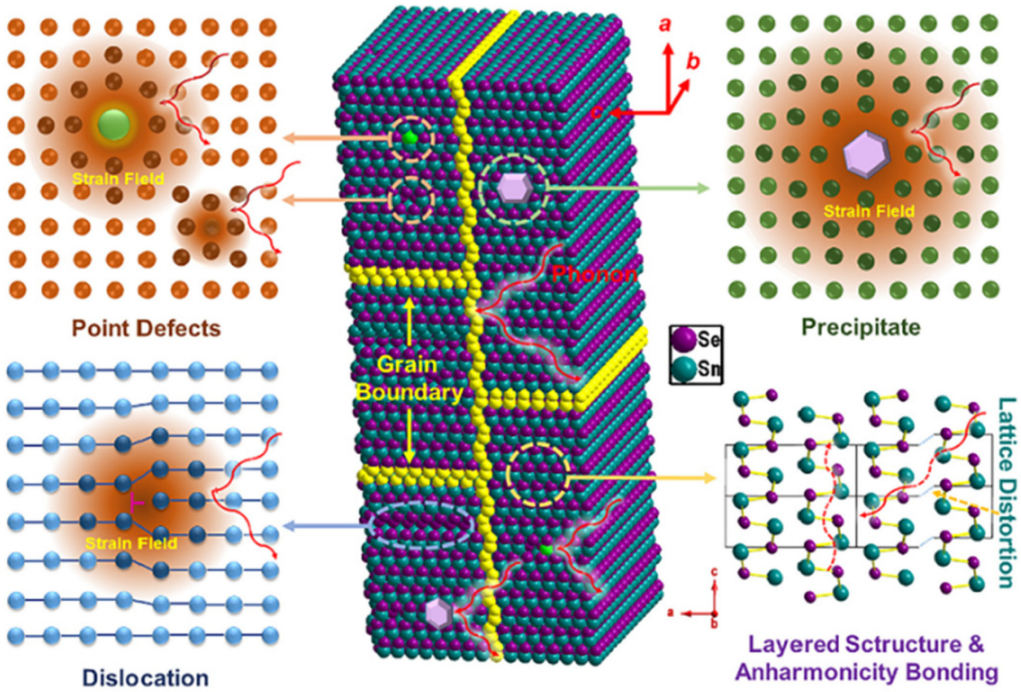

Fig. 4. Schematic diagrams of phonon scattering effects in polycrystal SnSe [5].

Table 1. Thermoelectric performance of SnSe with various methods

materials	zT	reference
SnSe single crystal	2.6 along b-axis	3
SnSe polycrystal SnO removed	3.1 at 783 K	3
Na doped SnSe	~0.7 at 773 K	6
Cu doped SnSe	~0.96 at 773 K	7
Ag doped SnSe	0.6 at 750 K	8
Zn doped SnSe	0.96 at 873 K	9
Textured SnSe by 3-time SPS	1.3 at 783 K	14
Textured SnSe by solvothermal synthesis-SPS	0.6 at 773 K	18
SnSe with nanoporous	1.7 at 823 K	20
SnSe nanowire	0.156 at 370 K	21
SnSe/polymer nanosheet	0.32 at 300 K	22
SnSe/SnS nanoheterostructure	4.28 at 800 K along b-axis	23

3.4. 그 외 향상법

위에서 서술한 방법 외에도 SnO_x[24], SiC[25], PbTe[26] 등 개재물(inclusion)을 도입하여 포논 산란을 유도하는 방법, 2차원 재료로 박막 SnSe[27], 나노 시트 등을 도입하여 역률을 향상시키는 방법 등이 연구되고 있다. PbSe 개재물을 도입한 SnSe의 경우 zT 값이 1.7에 이르는 성능 향상 효과가 보고되었다[28]. PbSe 상이 역률 개선 효과를 유도한 것과 더불어 PbSe/SnSe 재료 내 부정합에 의한 포논 산란이 zT를 크게 향상시켰다. 2차원 재료는 전자 캐리어의 양자 구속 효과로 인한 역률 개선의 예측이 보고된 바 있다. Table 1에는 이상의 SnSe 열전 소재의 연구 결과를 요약한 결과를 나타내었다.

한편, 최근에는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 이용해 열전 분말 소재의 표면을 수 나노 미터 두께의 산화막으로 얇고 균일하게 코팅시켜 열 전도도를 낮추는 결정립계 특성 제어에 대한 연구가 이루어지고 있다[29-31]. M. J. Jung 등은 최근 연구 결과에서 SnSe 분말을 ALD를 이용해 ZnO 박막으로 얇게 코팅한 결과를 발표했다[32]. Fig. 5를 통해 약 10 nm 두께의 ZnO 박막이 SnSe 분말의 복잡한 형상에서도 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

www.kci.go.kr

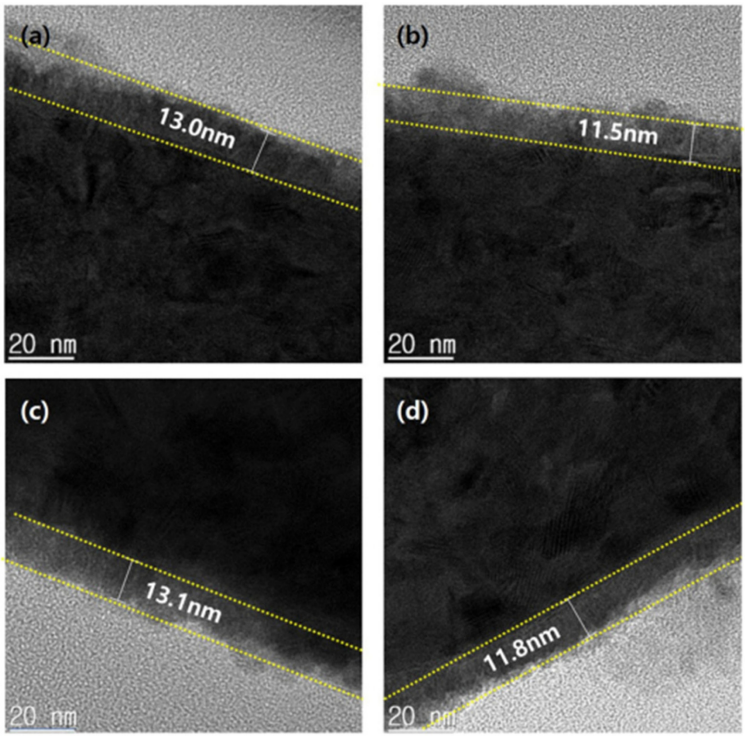

Fig. 5. TEM images of ALD-ZnO on SnSe powders by (a) 30 rpm, (b) 40 rpm, (c) 50 rpm, (d) 60 rpm [32].

4. 결론 및 전망

본 논문에서는 유망한 열전 재료인 SnSe의 성능 개선법에 대한 다양한 최근 연구들을 소개하였다. SnSe는 700-900 K의 중온 영역에서 매우 뛰어난 열전 성능을 보이는 열전 재료지만, 뛰어난 성능을 보이는 온도 범위가 비교적 좁고 단결정에 국한되어 있으며 단결정의 취성으로 인해 응용이 어렵다는 단점도 가지고 있다. 따라서, 도핑 및 합금화, 그리고 텍스쳐링을 통한 역률 개선과 나노 구조화를 통한 열 전도도 감소 등의 다결정 SnSe의 성능 향상에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 기존의 SnSe 다결정은 대부분 1 이하의 zT 값을 보여주나, 역률 개선과 열전도도 감소를 위한 소재 설계를 통해 1 이상의 zT 값이 보고된 연구가 다수 있었으며, 최대 3 이상의 zT 값을 보여주는 연구들도 보고되었다. 하지만 SnSe는 캐리어 농도와 도핑 효율이 낮아 도핑 외에 추가적인 개선이 필요하다. 따라서, 여기서 소개한 텍스쳐링과 나노 구조화가 열전 성능 개선에 도움이 될 것이다. 최근 새롭게 도입되고 있는 ALD 방법을 통해 원자 두께 단위의 ZnO 박막이 얇고 균일하게 코팅된 SnSe 분말을 SPS를 이용해 소결 후 열전 성능 지수를 평가하는 연구가 후속으로 이루어지고 있어 앞으로의 연구 결과가 기대된다. 향후에는 다양한 재료와 개선법의 복합 적용으로 더 뛰어난 열전 성능을 달성할 것으로 기대한다.

References

[1] J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang and X. Wang: J. Mater. Sci., **55** (2020) 12642.
[2] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis: Angew. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 8616.
[3] C. Zhou, Y. K. Lee, Y. Yu, S. Byun, Z.-Z. Luo, H. Lee, B. Ge, Y.-L. Lee, X. Chen, J. Y. Lee, O. Cojocaru-Mirédin, H. Chang, J. Im, S.-P. Cho, M. Wuttig, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis and I. Chung: Nat. Mater., **20** (2021) 1378.
[4] G. J. Snyder and E. S. Toberer: Nat. Mater., **7** (2008) 105.
[5] Z.-G. Chen, X. Shi, L.-D. Zhao and J. Zou: Prog. Mater. Sci., **97** (2018) 283.
[6] F. Chu, Q. Zhang, Z. Zhou, D. Hou, L. Wang and W. Jiang: J. Alloys Compd., **741** (2018) 756.
[7] N. Kumar Singh, S. Bathula, B. Gahtori, K. Tyagi, D. Haranath and A. Dhar: J. Alloys Compd., **668** (2016) 1528.
[8] C.-L. Chen, H. Wang, Y.-Y. Chen, T. Day and G. J. Snyder: J. Mater. Chem. A, **2** (2014) 11171.
[9] J. C.Li, D. Li, X. Y. Qin and J. Zhang: Scr. Mater., **126** (2017) 6.
[10] G. Han, S. R. Popuri, H. F. Greer, L. F. Llin, J.-W. G. Bos, W. Zhou, D. J. Paul, H. Ménard, A. R. Knox, A. Montecucco, J. Siviter, E. A. Man, W.-G. Li, Manosh C. Paul, M. Gao, T. Sweet, R. Freer, F. Azough, H. Baig, T. K. Mallick and D. H. Gregory: Adv. Energy Mater., **7** (2017) 1602328.

www.kci.go.kr

[11] Q. Zhang, E. K. Chere, J. Sun, F. Cao, K. Dahal, S. Chen, G. Chen and Z. Ren: Adv. Energy Mater., **5** (2015) 1500360.
[12] X. Wang, J. Xu, G. Liu, Y. Fu, Z. Liu, X. Tan, H. Shao, H. Jiang, T. Tan and J. Jiang: Appl. Phys. Lett., **108** (2016) 083902.
[13] Song Chen, Kefeng Cai, Wenyu Zhao: Phys. B: Condens. Matter., **407** (2012) 41549.
[14] P.-P. Shang, J. Dong, J. Pei, F.-H. Sun, Y. Pan, H. Tang, B.-P. Zhang, L.-D. Zhao and J.-F. Li: Research, **2019** (2019) 10.
[15] J. O. M. Ferreiro, D. E. Diaz-Droguett, D. Celentano, J. S. Reparaz, C. M. S. Torres, S. Ganguli and T. Lu: Appl. Therm. Eng., **111** (2017) 1426.
[16] S. R. Popuri, M. Pollet, R. Decourt, F. D. Morrison, N. S. Bennett and J. W. G. Bos: J. Mater. Chem. C., **4** (2016) 1685.
[17] Z. H. Ge, K. Wei, H. Lewis, J. Martin and G. S. Nolas: J. Solid. State. Chem., **225** (2015) 354.
[18] Y. Li, F. Li, Ji. Dong, Z. Ge, F. Kang, J. He, H. Du, B. Lia and J.-F. Li: J. Mater. Chem. C., **4** (2016) 2047.
[19] D. Feng, Z.-H. Ge, D. Wu, Y.-X. Chen, T. Wu, J. Li and J. He: Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (2016), 31821.
[20] X. Shi, An. Wu, W. Liu, R. Moshwan, Y. Wang, Z.-G. Chen and J. Zou: ACS Nano, **12** (2018) 11417.
[21] J. A. Hernandez, A. Ruiz, L. F. Fonseca, M. T. Pettes, M. Jose-Yacaman and A. Benitez: Sci. Rep., **8** (2018) 1.
[22] H. Ju and J. Kim: ACS Nano, **10** (2016) 5730.
[23] R. Zhang, Z. Zhou, Q. Yao, N. Qi and Z. Chen: Phys. Chem. Chem. Phys., **23** (2021) 3794.
[24] Y.-X. Chen, Z.-H. Ge, M. Yin, D. Feng, X.-Q. Huang, W. Zhao and J. He: Adv. Funct. Mater., **26** (2016) 6836.
[25] H. Ju and J. Kim: Ceram. Int., **42** (2016) 9550.
[26] D. Li, J.C. Li, X.Y. Qin, J. Zhang, H. X. Xin, C. J. Song and L. Wang: Energy, **116** (2016) 861.
[27] F. Q. Wang, S. Zhang, J. Yuc and Q. Wang: Nanoscale, **7** (2015) 15962.
[28] G. Tang, W. Wei, J. Zhang, Y. Li, X. Wang, G. Xu, C. Chang, Z. Wang, Y. Du and L.-D. Zhao: J. Am. Chem. Soc., **138** (2016) 13647.
[29] S. Li, Y. Liu, F. Liu, D. He, J. He, J. Luo, Y. Xiao and F. Pan: Nano Energy, **49** (2018) 257.
[30] K.-C. Kim, S.-S. Lim, S. H. Lee, J. Hong, D.-Y. Cho, A. Y. Mohamed, C. M. Koo, S.-H. Baek, J.-S. Kim and S. K. Kim: ACS Nano, **13** (2019) 7146.
[31] S. Lee, T.-J. Park and S. K. Kim: J. Powder Mater., **29** (2022) 56.
[32] M. J. Jung, Y. J. Yun, J. Byun and B. J. Choi: J. Powder Mater., **28** (2021) 239.

www.kci.go.kr