

금속 나노입자-그래핀 하이브리드 촉매의 합성 및 응용

Synthesis of Metal Nanoparticles-Graphene Hybrid Catalysts and Their Applications

예성지¹ · 김도엽² | Seong Ji Ye¹ · Do Youb Kim²

¹Future Technology Research Center, Corporated R&D, LG Chem.,
E6 Block LG Science Park, 30, Magokjungang 10-ro, Gangseo-gu, Seoul 07796, Korea
²Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea
E-mail: dykim@kRICT.re.kr

1. 서론

그래핀은 sp^2 결합으로 이루어진 탄소 원자들이 2차원의 벌집구조로 배열되어 있는 구조체로 독특한 구조적, 광학적, 전기·전자 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 그래핀은 매우 큰 비표면적($> 2,500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 높은 영률 (Young's modulus, 1,100 GPa)의 우수한 기계적 물성, 높은 열 및 전기전도도($5,000 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $9.6 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 높은 캐리어 이동도($10,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)를 갖고 있으며 95% 이상의 높은 투명도를 가진다고 알려져 있다.¹ 이러한 우수한 물성을 바탕으로 그래핀은 다양한 분야에서 최근 가장 많이 연구가 되고 있는 물질 중 하나라고 할 수 있다.

그래핀을 이용한 연구 초기에는 그래핀 자체만을 이용한 연구가 주를 이루었다면 최근에는 금속이나 금속 산화물 등 다양한 나노입자가 그래핀과 결합된 형태인 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 때, 나노입자가 가지는 벌크 상태와는 다른 우수한 물성과 그래핀의 물성이 더해져 응용에 유리한 특성을 보일 수 있으며, 때로는 나노입자-그래핀 결합을 통한 다양한 상승효과를 얻을 수도 있다. 본 특집에서는 다양한 나노입자들 중 금속 나노입자와 그래핀이 결합된 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 나노촉매에 대해 소개하고자 한다. 우선 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 촉매의 합성에 대해 알아본 후, 그것들의 다양한 응용 분야 중 하나인 전기화학 반응 촉매로의 응용에 대해 알아보하고자 한다.

2. 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체 합성

서론에서도 언급하였듯이 그래핀은 매우 큰 비표면적, 높은 전기전도도, 우수한 기계적 물성을 갖고 있으므로 우수한 전기화학 촉매 활성을 위한 금속 나노입자와의 복합화에 가장 적합한 지지체 중 하나라고 할 수 있다. 금속 나노입자와 그래핀의 복합화를 통해 금속 나노입자와 그래핀 각각의 페르미 준위(Fermi level)/일함수(work function)에 따라 그래핀에서 금속 나노입자로 또는 금속 나노입자에서 그래핀으로 계면 전하이동(interfacial

Author



예성지

2012 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2017 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2017-현재 LG화학 중앙연구소 미래기술, 혁신전지 1PJT 책임연구원



김도엽

2007 건국대학교 화학공학과 (학사)
2012 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2012-2015 한국화학연구원 박사후 연구원
2015-현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 선임연구원

charge transfer)이 이뤄진다.² 따라서 결합되어 있는 그래핀과 금속 나노입자의 계면은 'hot spot'으로 작용하여 금속 입자-그래핀 하이브리드 구조체의 촉매 활성을 크게 상승시키게 된다. 이런 계면 전하 이동도를 높이기 위해서는 그래핀과 금속 나노입자가 강한 결합을 이루고 있어야 한다.³

2.1 용액상 자가조립을 통한 금속 나노입자-그래핀 복합화

이 방법은 금속 나노입자를 먼저 합성한 다음 그래핀과의 복합화를 통해 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법이다. 전기화학 촉매 응용에서 금속 나노입자의 크기, 형태, 조성 등은 촉매 활성에 큰 영향을 미치는 인자 들인데, 최근 금속 나노입자 합성 분야의 발전으로 다양한 크기, 형태, 조성을 갖는 다양한 금속 나노입자 합성법이 개발되었다.⁴

금속 나노입자 표면의 계면활성제에 따라 특정 용매에 분산된 금속 나노입자 용액을 얻을 수 있고 그래핀 또한 적합한 용매에 분산할 수 있다. 이 두 용액을 섞으면 계면활성제 교환을 통해 금속 나노입자가 그래핀 표면에 결합하게 된다. 용액상 자가조립을 통한 금속 나노입자-그래핀 복합화는 다음 장에서 소개될 그래핀 표면에 금속 나노입자를 직접 성장시키는 방법보다 금속 나노입자의 크기, 형태 및 조성 제어가 상대적으로 쉽다는 장점이 있다.

그림 1은 용액상 자가조립을 통해 얻어진 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 한 예를 보여주고 있다. 먼저 7 nm 수준의 균일한 크기와 형태의 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 나노입자를 합성한 다음 hexane 용액에 분산하였다(그림 1a).⁵ 한편, *N,N*-dimethyldormamide(DMF)를 이용한 산화 그래핀 환원을 통해 DMF 그래핀 용액을 얻었다. 이 두 용액을 섞은 다음 초음파

파 처리를 통해 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -그래핀 하이브리드 구조체를 얻을 수 있었다(그림 1b). 이와 유사한 방법으로 균일한 크기로 합성된 Co 나노입자를 그래핀 표면에 결합하고 부분적인 산화를 통해 Co/CoO-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법도 보고되었다.⁶ 또는 산화 그래핀 표면에 합성한 금속 나노입자를 결합하고 산화 그래핀의 환원을 통해 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법도 보고되었다.⁷

하지만 이와 같은 방법으로 얻어진 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 금속 나노입자와 그래핀 사이 결합이 상대적으로 약해 계면 전하 이동이 원활하지 못할 수 있다는 단점이 있다. 계면 활성제 제거 등을 통해 계면 전하 이동을 높일 수 있으나 계면 활성제 제거를 위한 산처리 과정에서 금속 나노입자의 물성 변화가 생길 수 있으며, 열처리 과정에서 금속 나노입자의 응집이 발생할 수 있다.⁵ 이는 추후 전기화학 촉매 응용에서 촉매 활성을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있다.

2.2 그래핀 표면에 금속 나노입자의 직접 성장

최근에는 그래핀 표면에 금속 나노입자를 직접 성장시켜 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법이 좀 더 많은 관심을 받고 있다. 이때 얻어진 하이브리드 구조체는 금속 나노입자와 그래핀 사이의 결합력이 높아 계면 전하 이동이 상대적으로 우수하여 전기화학 촉매 응용에서 유리할 수 있다. 주로 그래핀이 분산된 용액 상에서 금속 이온을 화학, 열, 전기화학적 방법 등으로 환원하여 그래핀 표면에 금속 나노입자를 생성 및 성장시키게 된다. 하지만 용액상에서 화학적으로 비활성 표면을 가지며 소수성인 그래핀 표면에

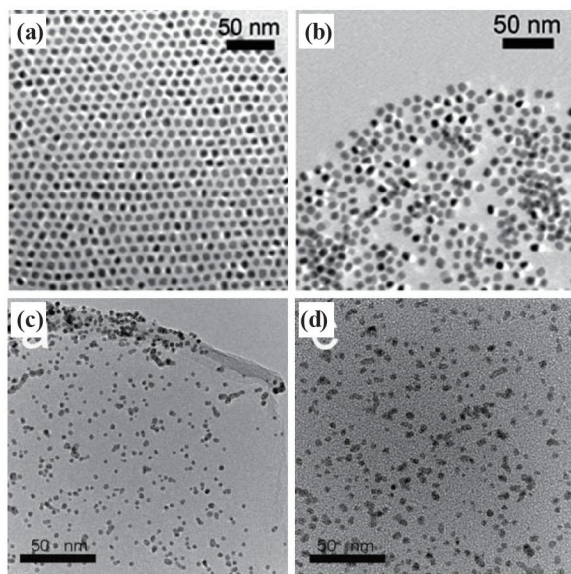


그림 1. (a) 7 nm 크기의 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 나노입자, (b) 그래핀 위 자가조립된 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 나노입자의 TEM 이미지,⁵ (c) Pt 나노입자-그래핀, (d) Pt 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 TEM 이미지.⁷

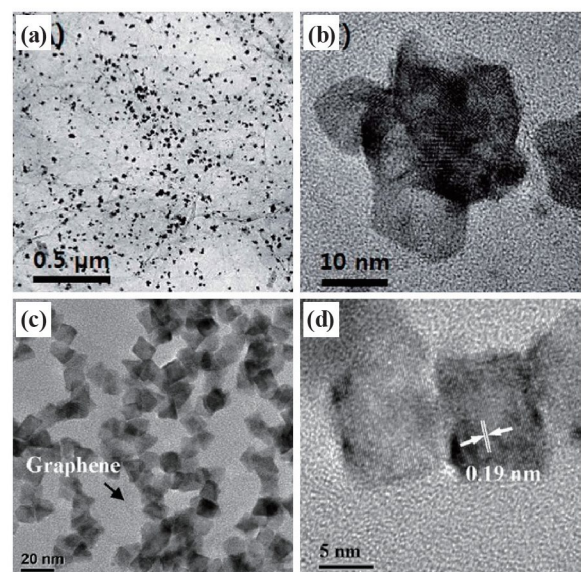


그림 2. 산화 그래핀을 시작물질로 사용하여 얻어진 (a) Pd@Pt 코어-셸 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체,¹¹ (b-d) 정육면체 PtPd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 TEM 이미지.¹²

금속 나노입자 핵생성을 유도하는 것은 쉽지 않다. 이런 문제를 해결하기 위한 가장 일반적인 방법은 산처리를 통해 그래핀 표면에 산소를 포함하는 작용기를 도입하는 것이다. 이를 통해 그래핀의 용액상 분산도를 높일 수 있고 또한 표면에 금속 나노입자 핵생성을 위한 위치를 제공할 수 있다.

산처리를 통한 탄소 구조체 표면 기능화는 탄소 나노 튜브 (CNT)를 이용한 이전의 연구들에서 널리 이용되는 방법 중 하나이다.⁸ 주로 탄소 구조체와 황산이나 질산 등의 강산의 용액을 초음파 처리나 환류를 통해 구조체 표면에 carboxyl 또는 hydroxyl 등 산소를 포함하는 작용기를 도입하게 된다. 이후 금속 전구체 용액과 섞은 다음 환원을 시키면 그래핀 표면에 금속 나노입자가 결합된 하이브리드 구조체를 얻을 수 있다.⁹ 하지만 산처리를 통한 그래핀 표면 기능화는 그래핀 표면의 π - π 결합을 깨지게 한다. 이는 그래핀의 기계적, 열적, 전자기적 물성 감소로 이어져 이후 하이브리드 구조체의 촉매 응용에서 촉매 활성을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있다.¹⁰

표면에 산소를 포함하는 다양한 작용기를 이미 가지고 있는 산화 그래핀을 시작 물질로 사용하여 표면에 금속 나노입자를 성장하고, 산화 그래핀의 환원을 통해 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법들도 보고되었다. 산화 그래핀 수용액에 Pd 전구체, NaOH, 아스코르빈산을 넣어주고 상온에서 24시간 반응하면 환원제인 아스코르빈산에 의해 산화 그래핀이 환원되고 그 표면에 Pd 나노입자가 생성된다. 여기에 Pt 전구체를 추가하여 90 °C, 1시간 반응을 통해 Pt@Pd 코어-셸 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻을 수 있다(그림 2a, b).¹¹ 다른 연구에서는 DMF에 산화 그래핀, Pt, Pd 전구체를 섞고 130 °C, 30분 반응을 통해 정육면체 형태의 PtPd 나노입자가 그래핀에 결합된 구조의 하이브리드 구조체가 보고되었다.¹²

그래핀 표면을 단분자나 고분자 등으로 기능화하여 그래핀의 용액상 낮은 분산성 문제를 해결함과 동시에 그래핀 표면에 금속 나노입자 핵생성 위치를 제공하여 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법도 있다. 최근 단분자인 cetylpyridinium chloride (CPC)를 이용하여 얻은 형태가 제어된 Pd 나노입자-그래핀 구조체가 보고되었다.¹³ 이 연구에서는 먼저 CPC와 그래핀이 섞여있는 수용액을 초음파 분해를 통해 그래핀 표면을 CPC로 기능화하여 수용액상에 분산하였다. 이후 Pd 전구체와 환원제인 아스코르빈산을 섞은 다음 90 °C, 7분간의 반응을 통해 수지상의 Pd 나노입자가 결합된 그래핀 구조체를 얻었다(그림 3a, b). CPC로 기능화된 그래핀은 CPC 분자에 의해 표면에 양전하를 띠게 되는데 여기에 PdCl_4^{2-} 이온 일부가 이온결합을 형성하게 되고 이것들이 환원되어 그래핀 표면에 Pd 나노입자가 생성된다. 이와 동시에 용액상에 있는 PdCl_4^{2-} 이온도 환원되어 2-3 nm 크기의 Pd 나노입자가 생성되는데, 이것들이 높은 표면에너지

를 낮추기 위해 그래핀 표면에 생성된 Pd 나노입자에 붙으면서 Pd 나노입자가 수지상 성장(dendritic growth)을 하는 것이라 보고하였다.¹³

이 외에 금속 나노입자의 용액상 합성에서 나노입자들끼리의 응집을 방지하고 형태를 제어하는 용도로 널리 사용되는 hexadecyltrimethylammonium bromide¹⁴ 등의 단분자나 poly(vinylpyrrolidone) (PVP),¹⁵⁻¹⁷ poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)¹⁸ 등의 고분자를 이용하여 그래핀 표면에 크기, 형태 및 조성 등이 조절된 금속 나노입자를 직접 성장하여 얻은 하이브리드 구조체도 보고되었다. 이 중 PVP는 금속 나노입자의 용액상 합성에서 가장 널리 사용되는 물질 중 하나이다.¹⁹ 그림 4은 PVP를 사용하여 얻어진 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 보여주고 있다. 이 연구에서는 PVP로 기능화된 그래핀 수용액에 Pd 전구체와 포름산을 섞은 다음 상온에서 반응하여 그래핀 표면에 Pd 나노입자를 먼저 생성하였다. 이후 Pt 전구체와 아스코르빈산을 추가하여 Pd 나노입자 바깥에 Pt가 성장한 수지상 Pt-Pd 나노입자-그래핀 구조체를 얻을 수 있었다(그림 4a, b).¹⁶ 또 다른 연구에서는 PVP와 산화 그래핀, Pt, Pd 전구체와 NaI가 포

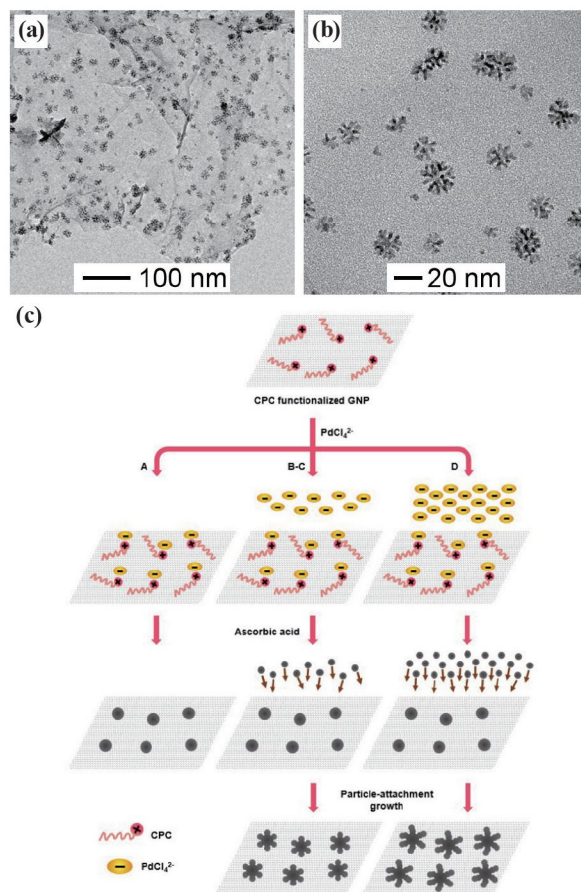


그림 3. (a, b) 수지상 Pd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 TEM 이미지 및 (c) Pd 전구체 농도에 따른 그래핀 위 Pd 나노입자 성장 메커니즘 모식도.¹³

합된 DMF 용액을 130 °C, 5시간 반응을 통하여 오목한 정육면체 PtPd 나노입자를 그래핀 표면에 성장시킬 수 있었다.¹⁷ 오목한 형태의 PtPd 나노입자가 그래핀 표면에 만들어지는 생성 메커니즘은 아직 뚜렷하게 밝혀진 것은 아니지만 반응 용액에 포함된 NaI와 PVP의 역할이 있었던 것으로 판단된다.

가장 최근에는 고분자를 이용하여 조성이 조절된 PtPd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 매우 손쉽게 얻을 수 있는 방법이 발표되었다.²⁰ 이전의 연구에서는 그래핀을 기능화 하기 위한 단분자 또는 고분자 물질 그리고 금속 이온을 환원하기 위한 환원제가 반응에 사용되었다. 하지만 이 연구에서는 그래핀 기능화와 금속 이온 환원을 위한 환원제 두 역할을 동시에 할 수 있는 고분자를 사용하여 손쉽게 금속 나노입자-그래핀 구조체를 얻을 수 있었다. 이 연구에서는 PSS(poly(4-styrenesulfonic acid)), PVP, PVA(poly(vinylalcohol)), PDDA 등의 물질을 사용했는데 이 고분자들은 금속 이온 환원력을 가지고 있다고 알려져 있다.²¹ 먼저 PSS로 기능화된 그래핀 수용액을 만든 다음 Pt, Pd 전구체를 넣어주고 추가 환원제 없이 80 °C, 1시간 반응을 통해 PtPd 나노입자-그래핀 구조체를 얻을 수 있었다(그림 5a). 여기에서 PSS는 그래핀 표면 기능화를 함과 동시에 금속 이온을 환원하는 환원제 두 역할을 하였다. Pt, Pd 전구체 농도비를 조절하여 PtPd 나노입자의 조성을 쉽게 조절 가능하였고, 전구체 전체 농도 조절을 통해 그래핀 표면 나노입자의 밀도 또한 쉽게 조절할 수 있었다(그림 5b). PSS와 비슷한 역할을 할 수 있는 다른 고분자들인 PVP, PVA, PDDA 등을 PSS 대신 사용했을 때에도 PtPd 나노입자-그래핀 구조체가 얻어졌다(그림 5c-f).

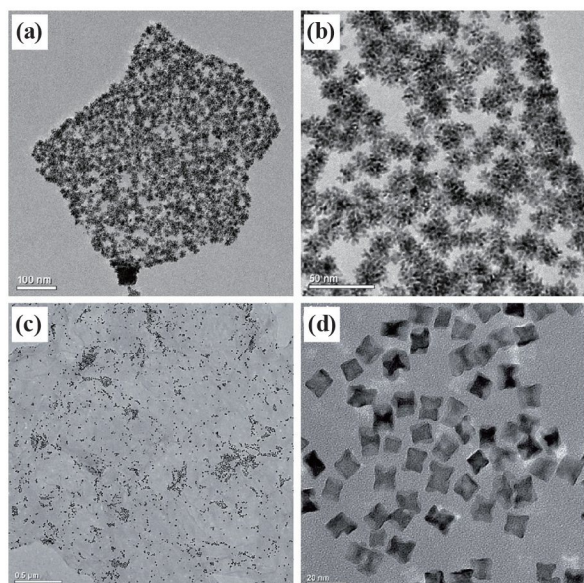


그림 4. PVP를 이용하여 얻어진 (a, b) 수직상 Pt-Pd 나노입자-그래핀,¹⁶ (c, d) 오목한 정육면체 형태의 PtPd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 TEM 이미지.¹⁷

3. 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체 응용

금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 그래핀과 결합되어있는 금속 나노입자에 따라 다양한 분야에서 응용되고 있다. Au를 기반으로 하는 금속 나노입자-그래핀 구조체의 경우 센싱, 이미징 등 생의학 분야에 널리 응용되고 있다.^{1a} 한편, Pt, Pd 원소들을 기반으로 하는 기반으로 하는 금속 나노입자-그래핀 구조체는 알코올 산화반응, 포름산 산화반응, 산소 환원반응 등 주로 전기화학 촉매로 널리 응용되고 있다.²²

일반적인 금속 나노입자의 전기화학 촉매 응용에서 합성된 금속 나노입자는 전도성이 우수한 지지체와 물리적으로 복합화하여 사용하게 된다.²³ 전기화학 촉매 응용에서 지지체는 전도성이 우수하고 높은 전기화학적 안정성, 높은 표면적을 갖고 있어야 한다. 따라서, 그래핀은 전기화학 촉매 응용에서 금속 나노입자 지지체로서 매우 적합한 물질이라고 할 수 있다.²² 앞서 언급하였듯이 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 금속 나노입자와 그래핀이 상대적으로 강하게 결합을 하고 있는 구조이므로 계면 전하이동이 원활하여 전기화학 촉매 활성을 높일 수 있다. 또한, 장시간의 촉매 응용에서 금속 나노입자끼리 응집이 발생하여 촉매 활성이

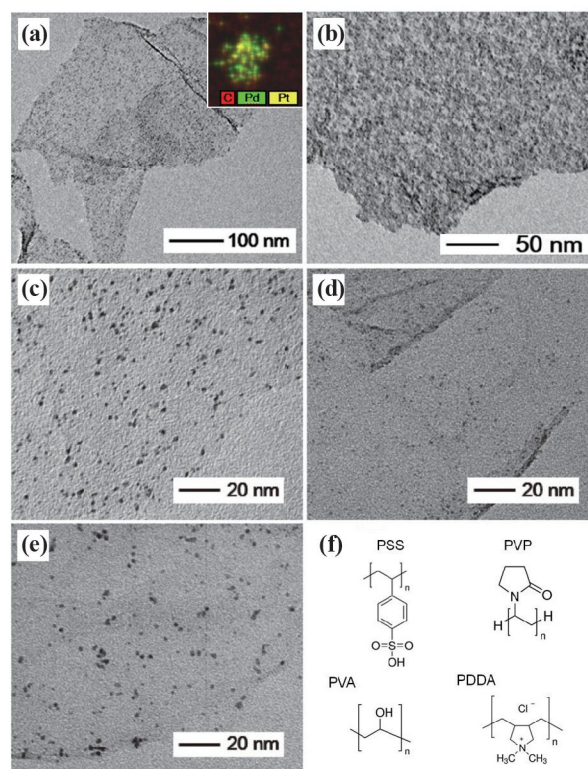


그림 5. PSS를 그래핀 기능화 및 금속 이온의 환원제로 이용하여 얻어진 (a) PtPd-그래핀 하이브리드 구조체와 (b) 금속 이온 전구체 농도를 높여 금속 나노입자의 밀도를 크게 높인 구조체의 TEM 이미지. PSS 대신 (c) PVP, (d) PVA, (e) PDDA를 사용하여 얻은 PtPd-그래핀 구조체 TEM 이미지. (f) PSS, PVP, PVA, PDDA의 분자구조.²⁰

크게 감소할 수 있는데, 금속 나노입자가 그래핀과 상대적으로 강한 결합을 하고 있기 때문에 금속 나노입자 응집을 최소화할 수 있는 장점도 있다.

그림 6에 정육면체 PtPd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 메탄을 전기화학 산화 반응 촉매로 응용한 예를 보여 주고 있다. 그래핀과 하이브리드된 구조체의 경우 지지체를 사용하지 않은 PtPd 나노입자, 상용 촉매인 Pt/C 보다 전기 화학적 활성 표면적이 훨씬 큰 것을 확인할 수 있다(그림 6a). 이것은 PtPd 나노입자가 Pt/C 촉매에서의 Pt 나노입자보다 크기는 크지만 그래핀 표면에 잘 분산되어 결합되어 있기 때문이다. 그 결과 PtPd-그래핀 하이브리드 촉매가 메탄을 전기화학 산화반응에서 가장 높은 촉매 활성을 나타내었다(그림 6b, d). 또한, 다른 촉매와 비교했을 때 가장 높은 장기 안정성을 보였다. Pt/C 촉매의 경우 1,000회 순환 전압-전류 측정 후 Pt 나노입자의 응집이 발생하여 전기화학 활성 표면적이 크게 줄어든 반면 PtPd-그래핀 하이브리드 촉매의 경우 응집이 거의 발생하지 않아 전기화학 활성 표면적을 유지하기 때문인 것으로 밝혀졌다.²⁴

리튬-공기 전지는 현재 널리 사용되고 있는 리튬 이온전지 보다 에너지 밀도가 월등히 높아 많은 관심을 받고 있는 차세대 이차전지 시스템 중 하나이다.²⁵ 리튬-공기 전지는 작동 시, 충전 과전압이 매우 높은 단점이 있는데 전극에 촉매를 도입하여 충전 과전압을 낮추고 수명 특성을 개선하려는 연구가 많이 진행되고 있다.^{13,26} 그림 7에서 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 촉매를 리튬-공기 전지 전극에 도입한 예를 보여주고 있다. 이 연구에서는 수지상 Pd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 합성한 다음 산화 그래핀과의 복합화를 통해 전극을 제작하였다. 이렇게 얻은 전극을 리튬-공기 전지 전극으로 사용했을 때, 금속 나노입자가 포함되지 않

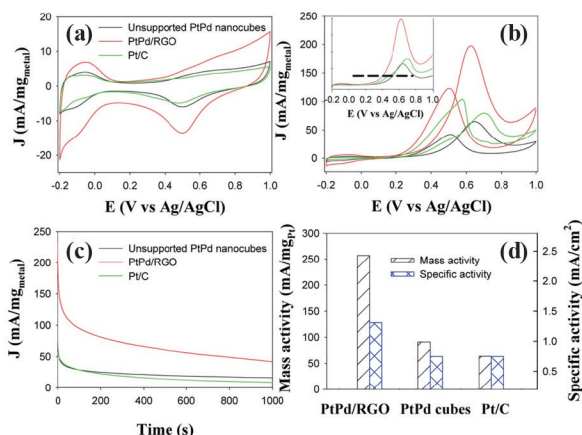


그림 6. 지지체 없는 정육면체 PtPd 나노입자, PtPd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체, 상용 Pt/C 촉매의 (a) 0.1 M 과염소산 용액, (b) 0.1 M 과염소산 + 1 M 메탄을 용액에서의 순환 전압-전류 곡선, (c) 0.62 V 하에서의 시간에 따른 전류 곡선, (d) 메탄을 전기화학 산화반응에서의 촉매 활성 비교 그래프.²⁴

은 그래핀/산화 그래핀 전극을 사용했을 때 보다 충/방전 시의 전압 차이가 크게 줄어들었음을 확인할 수 있다(그림 7a, b). 이로 인해 리튬-공기 전지의 수명 특성 또한 개선되었다(그림 7c). 합성한 Pd 나노입자를 그래핀과 물리적으로 섞은 전극을 사용했을 때에는 과전압 감소가 무시할 수준이었는데, 이 연구에서 사용된 하이브리드 구조체의 경우 Pd 나노입자가 그래핀과 강한 결합을 이루고 있어 계면 전하 이동이 원활하여 리튬-공기 전지 반응에서 우수한 촉매 활성을 보인 것으로 생각된다.¹³

4. 결론

지금까지 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 합성과 전기화학 반응에서의 촉매 응용에 대해 간략히 알아보았다. 소개한 바와 같이 다양한 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체가 전기화학 반응에서의 촉매로 매우 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체가 산업적으로 널리 사용되기 위해서는 아직 해결해야 할 문제들이 남아있다. 첫 번째로, 크기, 형태, 조성 등이 정밀하게 조절된 금속 나노입자-그래핀 구조체의 합성법이 개발되어야 한다. 지지체가 없는 경우 크기, 형태 및 조성이 정교하게 조절된 금속 나노입자는 많은 연구가 진행되어 상대적으로 쉽게 얻을 수 있지만 아직까지 하이브리드 구조체에서의 금속 나노입자를 정교하게 조절하는 것은 쉽지 않다. 두 번째로 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 촉매 활성은 금속 나노입자 뿐만 아니라 그래핀의 특성에도 밀접한 관련이 있다고 알려져있다. 양질의 그래핀을 이용한다면 하이브리드 구조체의 촉매 활성을 더 높일 수 있을 것으로 기대된다. 세 번째로 하이브리드 구조체의 향상된 전기화학 반응 촉매 활성에 대한 메커니즘 분석이 실험적, 이론적으로 병행되어 더 연구되어야 할 것이다. 마지막

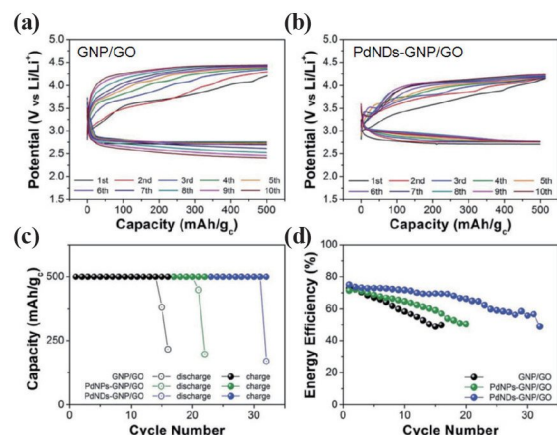


그림 7. (a) 그래핀/산화 그래핀 전극, (b) 수지상 Pd 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체/산화 그래핀 전극의 리튬-공기 전지 전압 곡선, 충/방전 사이클 수에 따른 (c) 용량 그래프, (d) 에너지 효율 그래프.¹³

으로 그래핀은 금속 나노입자 지지체로 매우 유망한 물질이지만 산업적으로 이용되기에는 아직 가격이 높다는 단점도 있다. 물성이 잘 제어된 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 값싼 공정을 통해 대량으로 균일하게 생산하는 것도 풀어야 할 문제다. 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체가 산업적으로 널리 사용되기 위해 관련 연구가 많이 진행되어야 할 것이라 생각된다.

참고문헌

- (a) P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, and K.-B. Lee, *Chem. Rev.*, **115**, 2483 (2015). (b) 2010 Nobel Prize in Physics Laureates, <https://www.nobelprize.org> (2015).
- (a) G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026803 (2008), (b) P. A. Khomyakov, A. A. Srarikov, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B*, **82**, 115437 (2010).
- C. J. Shearer, A. Cherevan, and D. Eder, *Adv. Mater.*, **26**, 2295 (2014).
- (a) D. Y. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **24**, 269 (2013). (b) K. W. Choi, D. Y. Kim, S. J. Ye, and O. O. Park, *Adv. Mater. Res.*, **3**, 129 (2014).
- S. Guo and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2492 (2012).
- S. Guo, S. Zhang, L. Wu, and S. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 11770 (2012).
- Q. Zhou, Y. Ma, J. Gao, P. Zhang, Y. Xia, Y. Tian, X. Sun, J. Zhong, and X. Sun, *Inorg. Chem.*, **52**, 3141 (2013).
- (a) J.-Y. Kwon and H.-D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 595 (2005). (b) D. Bikiaris, A. Vassiliou, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, and A. Docoslis, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 952 (2008).
- (a) R. I. Jafri, N. Rajalakshmi and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7114 (2010). (b) Y.-C. Chiang, C.-C. Liang, and C.-P. Chung, *Materials*, **8**, 6484 (2015).
- C. J. Shearer, A. Cherevan and D. Eder, *Adv. Mater.*, **26**, 2295 (2014).
- Y. Kim, Y. Noh, E. J. Lim, S. Lee, S. M. Choi, and W. B. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6976 (2014).
- X. Chen, Z. Cai, X. Chen, and M. Oyama, *Carbon*, **66**, 387 (2014).
- S. J. Ye, D. Y. Kim, D. W. Kim, O. O. Park, and Y. Kang, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 578 (2016).
- K.-W. Nam, J. Song, K.-H. Oh, M.-J. Choo, H. Park, J.-K. Park, and J. W. Choi, *Carbon*, **50**, 3739 (2012).
- D. Bin, F. Ren, H. Wang, K. Zhang, B. Yang, C. Zhai, M. Zhu, P. Yang, and Y. Du, *RSC Adv.*, **4**, 39612 (2014).
- S. Guo, S. Dong and E. Wang, *ACS Nano*, **4**, 547 (2010).
- Y. Lu, Y. Jiang, and W. Chen, *Nanoscale*, **6**, 3309 (2014).
- J.-D. Qiu, G.-C. Wang, R.-P. Liang, X.-H. Xia, and H.-W. Yu, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 15639 (2011).
- (a) Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, 2176 (2002). (b) D. Y. Kim, S. H. Im, O. O. Park, and Y. T. Lim, *CrystEngComm*, **12**, 116 (2010). (c) D. Y. Kim, S. H. Im, and O. O. Park, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3321 (2010). (d) I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, **18**, 2888 (2002).
- S. J. Ye, H. T. Bui, Y. Y. Kim, K. Liao, K. M. Cho, H.-T. Jung, Y. Kang, D. Y. Kim, and O. O. Park, *Chem. Eur. J.*, **23**, 17136 (2017).
- (a) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, 1845 (2006). (b) H. Chen, Y. Wang, Y. Wang, S. Dong, and E. Wang, *Polymer*, **47**, 763 (2006). (c) S. Porel, S. Singh, and T. P. Radhakrishnan, *Chem. Commun.*, 2387 (2005). (d) A.-Q. Zhang, L.-J. Cai, L. Sui, D.-J. Qian, and M. Chen, *Polym. Rev.*, **53**, 240 (2013).
- M. Liu, R. Zhang, and W. Chen, *Chem. Rev.*, **114**, 5117 (2014).
- (a) S. R. Lee, J. Park, K. D. Gilroy, X. Yang, L. Figueroa-Cosme, Y. Ding, and Y. Xia, *ChemCatChem*, **8**, 3082 (2016). (b) R. Kaviani, S.-I. Choi, J. Park, T. Liu, H.-C. Peng, N. Lu, J. Wang, M. J. Kim, Y. Xia, and S. W. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12392 (2016).
- Y. Lu, Y. Jiang, H. Wu, and W. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2926 (2013).
- (a) A. C. Lunz and B. D. McCloskey, *Chem. Rev.*, **114**, 11721 (2014). (b) D. Y. Kim, M. Kim, D. W. Kim, J. Suk, J. J. Park, O. O. Park and Y. Kang, *Carbon*, **100**, 265 (2016). (c) S. M. Ahn, J. Suk, D. Y. Kim, Y. Kang, H. K. Kim, and D. W. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1700235 (2017).
- (a) H. T. Bui, D. Y. Kim, D. W. Kim, J. Suk, and Y. Kang, *Carbon*, **130**, 94 (2018). (b) Y. Shen, D. Sun, L. Yu, W. Zhang, Y. Shang, H. Tang, J. Wu, A. Cao, and Y. Huang, *Carbon*, **62**, 288 (2013).