

# Layer-by-Layer Assembly를 이용한 그래핀 나노복합체 제조 및 전기화학적 활성소재 응용

Versatile Graphene Nanocomposites by Layer-by-Layer Assembly for Electroactive Materials

이태민 · 구민수 · 김병수 | Taemin Lee · Minsu Gu · Byeong-Su Kim

Interdisciplinary School of Green Energy, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), UNIST-gil 50, Ulsan 689-798, Korea  
E-mail: bskim19@unist.ac.kr

## 1. 서론

복합재료는 둘 이상의 이종재료들을 물리·화학적 메커니즘을 기반으로 결합한 구조체로, 기존 재료의 고유 특성을 그대로 유지하거나 혹은 이종 소재들간의 복합효과로 인해 단일재료에서 가지지 못했던 새로운 특성을 보이기도 한다.<sup>1</sup> 특히, 머리카락 두께의 10만분의 1 정도의 입자 크기를 갖는 나노복합소재는 현재까지 기계적 가공의 한계수준이라 여겨지는 마이크로미터 수준의 입자에서는 발견되지 않은 독특한 물리·화학적 특성을 보이고 있어 기존의 재료시장을 대체할 수 있는 꿈의 신소재로 각광받고 있으며, 현재 정보·전자, 생명과학, 환경·에너지, 자동차 및 항공우주 등 미래산업전반에 걸쳐 나노복합소재 제조 및 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

개별적 나노소재를 복합소재로 만들기 위해서는 서로 다른 물질을 나노 영역에서 분자상태 혹은 미립자상태로 제어하여 복합화할 수 있는 기술을 필요로 한다. 하지만, 보통 10 nm 이하의 입자들은 강력한 표면 에너지와 함께 반데르발스 인력을 가지고 있어 이들을 규칙적으로 배열하거나 제어하는 것이 쉽지 않은 실정이다.

다층박막적층법(Layer-by-Layer assembly)은 다양한 성질을 갖는 나노소재들을 특정 지지체 위에 다층구조의 초박막 형태로 복합화할 수 있는 공정법으로, 각각의 층에 원하는 물질을 삼입시킬 수 있을 뿐만 아니라 다양한 소재들을 복합화함으로써 우리가 원하는 특정 성질을 간단히 부여할 수 있다는 이점을 가지고 있다(그림 1).<sup>2</sup>

기존에는 각 나노입자들을 단순히 섞어서 벌크형태로 제조하였고, 이러한 방식은 입자들이 무질서하게 배열되어 단위 부피당 집적할 수 있는 양이 한정적이며 특히 각 재료 고유의 특성이 오랜 시간 유지되지 못하거나 잃

Author



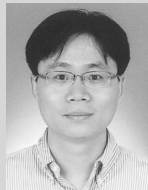
**이태민**

2010 인제대학교 나노공학부 (학사)  
2013 울산과학기술대학교 나노생명화학공학부 (석사)  
2013-현재 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 (박사과정)



**구민수**

2013 울산과학기술대학교 나노생명화학공학부 (학사)  
2013-현재 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 (석박통합과정)



**김병수**

1999 서울대학교 화학과 (학사)  
2001 서울대학교 화학과 (석사)  
2007 University of Minnesota, USA 화학과 (박사)  
2007-2009 MIT, USA 화학공학과 (Post-Doc.)  
2009-2013 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 조교수  
2013-현재 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 부교수

어버리는 경우가 많았다. 다층박막적층법은 각 층을 구성하는 나노입자들간에 정전기적 인력(electrostatic interaction), 수소 결합(hydrogen bonding) 또는 공유 결합(covalent bonding) 등의 강한 결합고리로 연결되어 있어 규칙적이고 안정적으로 배열된 구조로 복합화가 가능하다.<sup>3,4</sup> 또한, 적층하는 지지체의 종류 및 모양에 따라 2차원의 필름형태뿐만 아니라 구(sphere)와 같은 3차원 나노구조체도 제조가 가능하여 높은 활용성을 갖추고 있다. 이러한 다층구조는 각각의 나노재료가 갖는 고유의 특성이 지속적으로 유지될 뿐만 아니라, 서로간의 상호작용을 이해할 수 있는 좋은 기반기술이 되고 있다.

본 특집에서는 LbL기술을 기반으로 한 다양한 탄소나노복합체 제조 및 응용에 대해서 살펴볼 예정이며, 그중에서도 근래에 많은 연구자들의 이목을 집중시킨 그래핀(graphene)을 중심으로 한 탄소나노복합체에 대해서 집중적으로 살펴보고 한다(그림 2).

그래핀은 2004년 영국의 맨체스터 대학의 Andre Geim 교수팀이 스킵치 테이프를 이용해 최초로 물리적으로 박리된 그래핀을 발견하였고, 2010년 노벨 물리학상을 수상하면서 차세대 유망 소재로 높은 관심을 받아왔다.<sup>5</sup> 기존의 실리콘 소재 대비 높은 열·전기 전도성, 우수한 강도, 높은 비표면

적, 유연성 등 우수한 물성을 가지며, 이를 기반으로 한 다양한 나노복합소재 개발 연구가 활발히 보고되고 있다.<sup>6,9</sup>

## 2. 본론

### 2.1 그래핀 서스펜션 제조

LbL기술은 간단한 화학적 메커니즘을 통해서 다양한 소재를 나노미터 수준의 두께로 균일하면서 안정적으로 적층할 수 있는 대표적인 용액 공정법이다. 다층박막의 각 층을 구성하는 나노 소재는 기본적으로 수용액에 안정적으로 분산된 서스펜션을 필요로 하며, 본 연구팀은 modified Hummers 공법에서 착안하여 흑연으로부터 화학적 산화반응을 통하여 수용액상에 안정적으로 박리된 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 서스펜션을 제조하였다(그림 2b).<sup>10,11</sup> 화학적으로 박리된 산화 그래핀은 표면에 카르복실기, 에폭시기, 하이드록실기등의 다양한 산소 기능기가 존재하여 우수한 콜로이드 안정성을 유지할 뿐만 아니라, 자연적으로 음전위의 표면 특성을 나타낸다. 더불어, 본 연구팀에서는 *N*-ethyl-*N'*-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide methiodide(EDC) chemistry를 이용하여 화학적 표면 개질을 통하여 산화 그래핀의 카르복실기 그룹에 아민(amine) 유기분자체로 기능화하여, 양전위 특성을 가지면서 안정적으로 분산된 그래핀 서스펜션을 성공적으로 제조하였다(그림 3).<sup>12-14</sup>

이러한 양극성의 그래핀 서스펜션은 탄소소재, 고분자 및 금속 나노입자 등의 다양한 이종 나노소재와의 결합을 통해서 그래핀 기반의 다양한 나노복합체를 제조할 수 있으며, 다양한 분야에 활용성을 높이는 결과를 가져다 주었다.

### 2.2 그래핀-그래핀 나노복합체

앞서 제조한 그래핀 서스펜션은 기판의 종류 및 크기에 큰 제약 없이 각각 양/음의 정전기적 인력을 이용하여 다층구조의 균일한 박막을 조립하기에 용이하다. 또한, 그래핀은 2차원의 시트(sheet) 구조로 약 1 nm의 두께를 가지고 있어, 적층용액의 농도 및 층수를 조절함으로써 수 나노(nm)에서 수 마이크로( $\mu$ m) 단위까지 그래핀 다층박막의 폭넓은 두께 조절이 가능하다.

그림 4는 유리 및 실리콘 기판 표면에 그래핀 용액을 스프인코팅을 이용하여 한층한층 순차적으로 코팅하였고, 이를 필름 형태로 구현한 모습을 보여주고 있다. 일반적으로 전기적 특성이

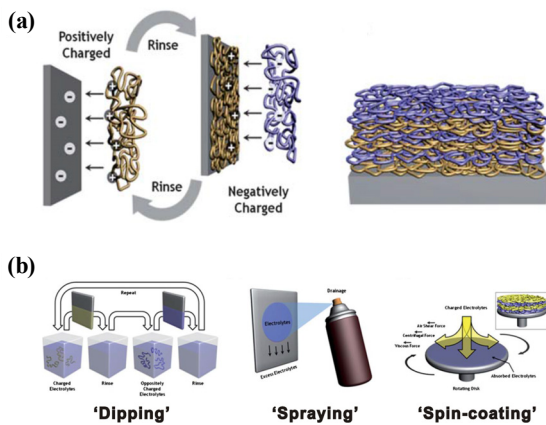


그림 1. 다양한 LbL 방법들의 모식도.<sup>2</sup>

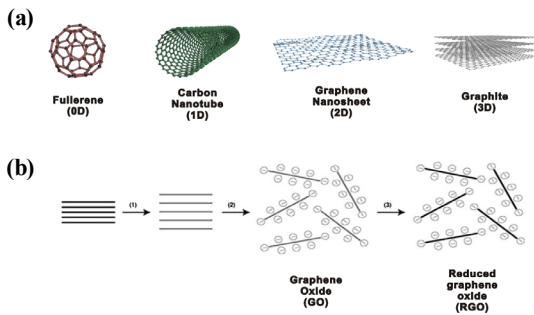


그림 2. (a) 다양한 구조의 탄소 동소체의 모식도; Fullerene (0D), Carbon nanotube (1D), Graphene Nanosheet (2D), Graphite (3D), (b) 화학적 산화반응을 통한 산화그래핀 합성과정.<sup>10</sup>

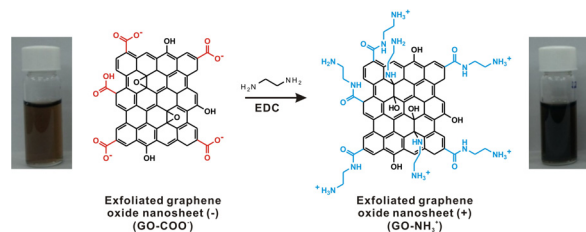


그림 3. EDC chemistry를 통해 표면 개질된 산화 그래핀 서스펜션의 모습.

우수한 그래핀은 밀도가 높아질수록 전도도는 크게 향상되지만 가시광 영역에서의 투과특성이 크게 떨어지는 양상을 나타낸다. 하지만, LbL 기술을 통해서 기판에 집적되는 그래핀의 층수를 정교하게 제어함으로써 그래핀 필름의 두께와 투명도, 그리고 면간 저항을 정교하게 제어할 수 있음을 보여주었다(그림 4a).<sup>14</sup>

또한, 그래핀을 이용한 다층박막의 전기적 성질을 보다 더 자세히 알아보기 위하여 그래핀 트랜지스터를 만들었고 전하의 이동이 그래핀 박막수에 따라서 정교하게 조절된다는 결과를 얻었다. 이는 특히나 양전하로 대전된 산화 그래핀의 기능기에 의해서 그래핀 표면에 유도된 질소 원소에 의한 영향으로, 탄소원자로 구성된 그래핀에 이종원소를 도핑할 수 있다는 아이디어를 제공하기도 하였다(그림 4b).<sup>15</sup>

그리고, 기능화된 그래핀의 다양한 적용 영역을 더 넓히기 위하여 기존의 2차원적인 구조체 외에도 살아있는 효모(yeast) 세포 및 콜로이드성 폴리스타이렌(PS) 입자 표면에도 LbL 기능을 접목한 그래핀을 적층하여 3차원 나노 구조체 조립의 가능성을 제시하기도 하였다(그림 5).<sup>12,16</sup> 더불어, 지지체로 사용된 템플릿 재료를 제거함으로써 hollow graphene capsule을 만들었고, 그래핀을 이용한 약물전달이나 전기화학적 촉매의 가능성을 넓혀준 진일보한 연구 성과를 제시하기도 하였다(그림 5b).

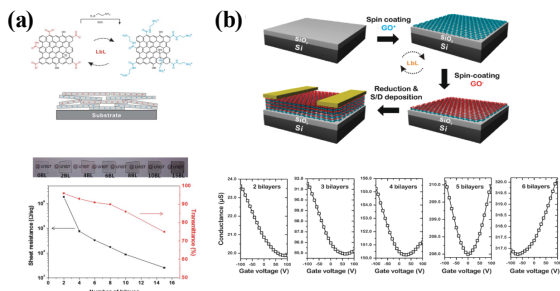


그림 4. 그래핀 다층박막을 이용한 (a) 투명전도성 필름,<sup>14</sup> (b) 전계효과 트랜지스터(FET) 응용.<sup>15</sup>

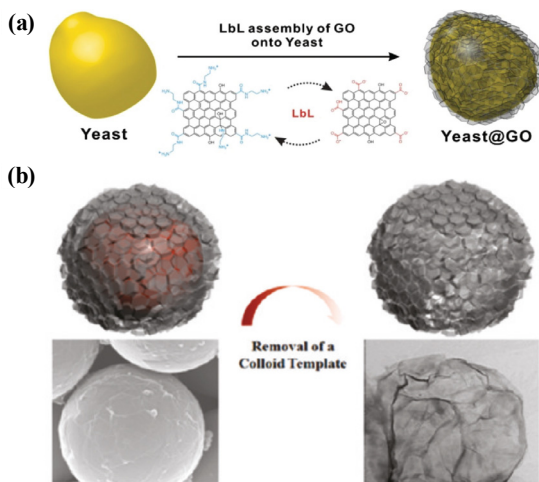


그림 5. (a) Yeast@GO 복합체의 모식도,<sup>16</sup> (b) PS@GO 복합체의 모식도 및 TEM 이미지.<sup>12</sup>

### 2.3 그래핀-고분자 나노복합체

프랑스 루이 파스퇴르 대학의 G. Decher 그룹이 1991년 각각 양/음으로 치환된 고분자 전해질 수용액에 유리 기판을 일정한 시간 담지하여 정전기적 인력으로 흡착시켰고, 필름 형태의 고분자 다층박막을 제조하면서 LbL기술이 처음으로 소개되었다.<sup>17</sup> 특히, 고분자 재료는 본연의 가볍고 유연한 특성과 함께 가공이 쉬워 많은 연구진들의 관심을 받아왔고, 그 중에서도 호주 멜번대학교의 Frank Caruso, 미국 MIT의 P. T. Hammond, 미국 미시간 대학교의 N. A. Kotov 그룹 등에서 LbL기술을 바탕으로 다양한 고분자 복합체 제조 및 폭넓은 응용연구를 선도적으로 수행해왔다.<sup>18-20</sup> 이들은 원하는 성질을 가진 물질들을 고분자 재료와 함께 각층에 삽입하여 다양한 종류의 센서 및 전기화학적 소자, 디스플레이, 바이오 소자 등 광범위하게 적용하여 기존 시스템을 보완 및 대체하고자 하였다(그림 6).<sup>21-25</sup>

최근에는 금속 전도체와 비슷한 수준의 전기 전도도를 가진 전도성 고분자(폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리타이오펜(polythiophene))가 전기 화학적 활성 소재로 높은 관심을 받고 있다. 특히, 염료감응 태양전지 및 폴리머 태양전지와 같은 유기 박막형 태양전지 기술의 급속한 발전을 이루면서 기존의 실리콘 기반의 무기 태양전지를 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있는 모습이다. 하지만, 이러한 전도성 고분자는 수용액상에서의 안정성이 떨어지며, 반복적으로 사용할수록 비가역적인 화학반응으로 인해서 전기화학적 활성도가 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해서, 전기화학적 안정성이 우수한 탄소나노튜브 및 그래핀과 같은 탄소 소재를 함께 도입하여 전도성 고분자 본연의 전기화학적 활성을 유지함과 동시에 오랜시간 그 특성을 유지할 수 있는 탄소-고분자 나노복합체가 각광받고 있다.

본 연구팀은 LbL 방법을 이용하여 박막형태의 그래핀/폴리아닐린 나노복합체 전극을 제조하고, 이를 에너지 저장매체인 슈퍼커패시터에 응용하였다(그림 7).<sup>26</sup> 폴리아닐린은 우수한 전기적 특성과 함께 높은 에너지 밀도를 가지지만, 단

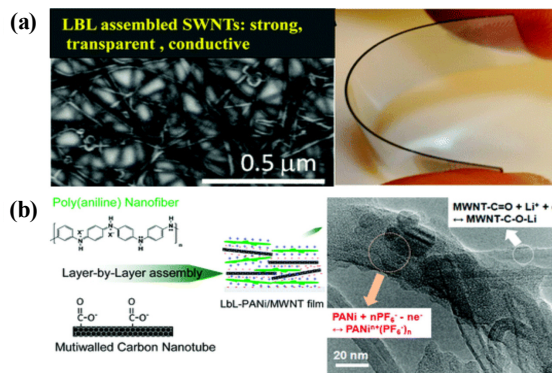


그림 6. LbL방법을 이용한 고분자/탄소 하이브리드 전극 응용.<sup>24,25</sup>



독으로 사용할 때는 그 특성이 충·방전 사이클이 진행될수록 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 실제로, 100 사이클 진행 후, 초기 용량의 약 90% 가까이 떨어지는 특성을 보여주었다. 하지만, 에너지 밀도는 낮지만 안정성이 우수한 그래핀이 첨가되면서, 두 요소 간의 시너지 효과로 인해 낮은 에너지 밀도를 보완함과 동시에 높은 사이클 안정성에 기여하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 후공정을 통하여 두 물질 간의 간극을 조절함으로써, 박막의 기계적 강도 및 전기화학적 성능을 향상시키는 흥미로운 연구결과를 얻을 수 있었다.

2.4 그래핀-금속 나노복합체

앞서 말한 것처럼 그래핀은 전기적, 열적, 기계적 안정성이 우수한 넓은 표면적을 갖고 있는 2차원 물질이다. 반면에 금속입자는 전기적인 특성이 매우 우수하지만 반응 안정성이 떨어지는데, 이러한 금속 입자의 단점을 보완해줄 수 있는 지지체로서 그래핀은 가장 적합한 물질 중 하나이다. 따라서, 이러한 그래핀과 금속입자 간의 상보적인 특성을 LbL 기술을 통해 그래핀 위에 전이금속, 금속 산화물, 그리고 반도체 화합물과의 복합체를 제조함으로써 다양한 분야에 응용하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

그래핀-전이금속(Pd, Pt, Au) 구조체의 경우 본래 이들의 우수한 성질과 더불어 LbL 기술의 정교한 제작을 이용하여 다양한 응용을 보여 주었는데, GO/Pd<sup>27</sup> 그리고 GO/Pt<sup>28</sup> 나노복합체는 각각 수소를 감지하는 가스 센서와 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 전기화학적 촉매로써, 전이금속의 우수한 반응성을 유지함과 동시에 그래핀이 나노입자들이 균일하게 분포하도록 하는 지지체 역할을 하면서 안정된 특성을 나타내었다. 특히 GO/Au 나노복합체의 경우 투명전극,<sup>29</sup> 슈퍼커패시터,<sup>30</sup> 직접메탄을 연료전지,<sup>31</sup> 그리고 플렉서블 플래시 메모리<sup>32</sup> 등 다양한 응용 가능성을 보여주면서, 같은 물질로 여러 소자에 LbL 기법이 사용됨으로써 LbL이 다재 다능한 응용 기술임을 다시 한번 증명하였다. 본 연구팀은 GO/Au NPs의 3차원의 전극을 만들고 메탄을 산화 반응을 위한 촉매로 적용한 결과, 다층 박막 두께와 후속 열처리에 따라서 3차원 전극의 활성이 정교하게 조절이 될 수 있다는 흥미로운 연구결과를 얻을 수 있었다(그림 8).<sup>31</sup>

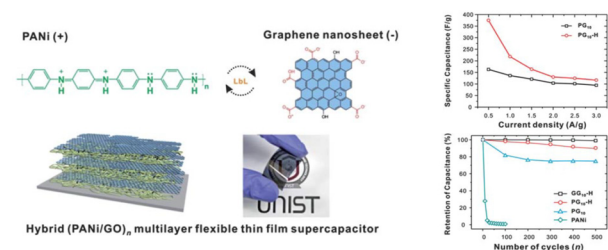


그림 7. 그래핀-폴리아닐린 다층박막형 구조체 제조 및 슈퍼커패시터 특성 평가.<sup>26</sup>

금속 산화물(MnO<sub>2</sub>, CuO, MoO<sub>2</sub>)은 전이금속에 비해 낮은 전기적 성질을 보이지만 그래핀의 도입으로 낮은 전기화학적 활성도를 보완할 수 있다.<sup>33-36</sup> 이들 나노복합체는 에너지 저장 매체인 슈퍼커패시터에 응용하여 각각 우수한 용량(>250 F/g)과 1,000 사이클의 충·방전 테스트 후에도 초기용량의 80% 이상을 유지하는 우수한 안정성을 보여주었다. 또한 LbL 기술로 만들어진 그래핀과 MnO<sub>2</sub>,<sup>34</sup> MoO<sub>2</sub><sup>36</sup> 같은 금속 산화물의 복합체는 리튬 이온 이차전지에 응용하여, 단순히 두 재료를 섞은 것보다 더 높은 용량 특성을 보이며 LbL기술이 이차 전지 양극 제조에 기대할 만한 응용 가능성을 보여주었다(그림 9).

더욱이 싱가포르 난양대학의 C. M. Li 연구팀에서는 양자점(QDs) 중 하나인 CdS와 환원된 산화 그래핀(rGO)을 LbL 기술을 통하여(CdS/rGO)<sub>n</sub>(n=적층수) 다층박막을 만들었고 태양전지에 응용한 결과, 층수가 증가함에 따라 에너지효율(incident photon conversion efficiency, IPCE)이 5%(n=2)에서 16%(n=8)까지 증가하는 결과를 나타내었다(그림 10).<sup>37</sup> 이는 5% 이하의 IPCE를 보이는 다른 탄소 재료를 기반으로 한 양자점 태양전지(QDSCs) 보다도 매우 우수한 성능으로 그래핀과 LbL 기술의 에너지 변환용 소자의 응용 가치를 보여주는 좋은 예이다.

3. 결론

지금까지 다층박막 적층법으로 그래핀을 에너지 소재에 이용한 연구 사례를 간략히 살펴 보았다. 비록 화학적으로 박리된 산화 그래핀은 다양한 산소 기능기들로 인해 전기적, 물리적 성능이 떨어지지만 오히려 이러한 기능기들 덕분에 나노미터 수준의 두께를 균일하면서 안정적으로 적층할 수 있는 다층박막적층법이 적용되어 다양한 재료들과 복합체를 쉽게 이룰 수 있었다. 그 결과 공정상의 어려움을 갖고 있던 그래핀의 한계점을 극복하여 투명전극, 트랜지스터, 태양전지, 이차전지, 슈퍼커패시터, 촉매 등 다양한 분야에 쉽게 응용 가능하였다. 이렇듯 각각의 재료들이 자기만의 고유한 우수한 성질을 갖고 있지만 동시에 부족한 면도 지니고 있는데, 다층박막적층법은 상보적으로 부족한 성질을 보완해 주면서 동시에 시너지 효과를 얻을 수 있는 복합 기술로써 앞으로의

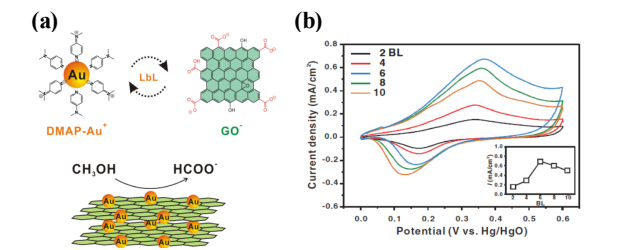


그림 8. (a) 그래핀과 Au NPs의 LbL 모식도, (b) 메탄올 산화 반응의 촉매 효과.<sup>31</sup>

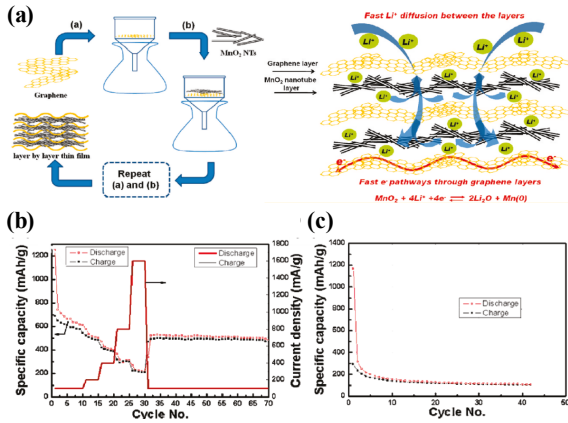


그림 9. (a) 그래핀과 MnO<sub>2</sub> nanotube(NT)의 LbL 모식도, (b) LbL GO/MnO<sub>2</sub> NT 구조체와 (c) free GO/MnO<sub>2</sub> NT 구조체의 리튬 이차 전지 성능.<sup>34</sup>

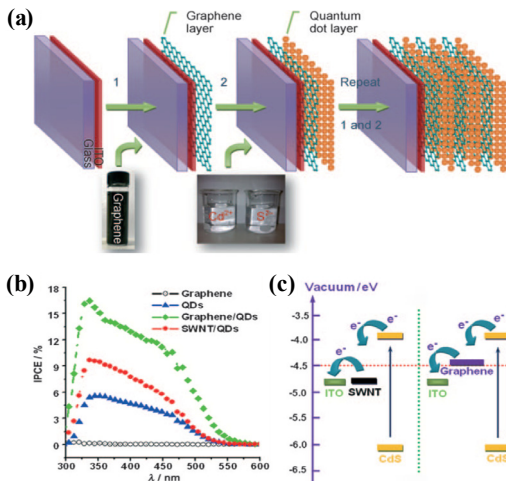


그림 10. (a) 그래핀과 QD의 LbL 모식도, (b) IPCE, (c) 에너지 준위 도표.<sup>37</sup>

에너지 소재 응용에 큰 기여를 할 것이라 생각한다.

### 참고문헌

1. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley, 2006.
2. J. Hong, J. Y. Han, H. Yoon, P. Joo, T. Lee, E. Seo, K. Char, and B.-S. Kim, *Nanoscale*, **3**, 4515 (2011).
3. D. E. Bergbreiter and B. S. Chance, *Macromolecules*, **40**, 5337 (2007).
4. Y. Zhang, H. He, C. Gao, and J. Wu, *Langmuir*, **25**, 5814 (2009).
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
6. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
7. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
8. J. Wu, W. Pisula, and K. Müllen, *Chem. Rev.*, **107**, 718 (2007).

9. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
10. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
11. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
12. J. Hong, K. Char, and B.-S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3442 (2010).
13. T.-K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, and B.-S. Kim, *ACS Nano*, **4**, 3861 (2010).
14. D. W. Lee, T.-K. Hong, D. Kang, J. Lee, M. Heo, J. Y. Kim, B.-S. Kim, and H. S. Shin, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3438 (2011).
15. H. Hwang, P. Joo, M. S. Kang, G. Ahn, J. T. Han, B.-S. Kim, and J. H. Cho, *ACS Nano*, **6**, 2432 (2012).
16. S. H. Yang, T. Lee, E. Seo, E. H. Ko, I. S. Choi, and B.-S. Kim, *Macromol. Biosci.*, **12**, 61 (2012).
17. G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
18. F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001).
19. P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **16**, 1271 (2004).
20. Z. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, and N. A. Kotov, *Adv. Mater.*, **18**, 3203 (2006).
21. G. K. Such, A. P. R. Johnston, and F. Caruso, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 19 (2011).
22. P. T. Hammond, *Mater. Today*, **15**, 196 (2012).
23. M. Yang, Y. Hou, and N. A. Kotov, *Nano Today*, **7**, 430 (2012).
24. B. S. Shim, J. Zhu, E. Jan, K. Critchley, and N. A. Kotov, *ACS Nano*, **4**, 3725 (2010).
25. M. N. Hyder, S. W. Lee, F. Ç. Cebeci, D. J. Schmidt, Y. Shao-Horn, and P. T. Hammond, *ACS Nano*, **5**, 8552 (2011).
26. T. Lee, T. Yun, B. Park, B. Sharma, H.-K. Song, and B.-S. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21092 (2012).
27. U. Lange, T. Hirsch, V. M. Mirsky, and O. S. Wolfbeis, *Electrochim. Acta*, **56**, 3707 (2011).
28. C. Zhu, S. Guo, Y. Zhai, and S. Dong, *Langmuir*, **26**, 7614 (2010).
29. F. Güneş, H.-J. Shin, C. Biswas, G. H. Han, E. S. Kim, S. J. Chae, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *ACS Nano*, **4**, 4595 (2010).
30. Z. Niu, J. Du, X. Cao, Y. Sun, W. Zhou, H. H. Hng, J. Ma, X. Chen, and S. Xie, *Small*, **8**, 3201 (2012).
31. Y. Choi, M. Gu, J. Park, H.-K. Song, and B.-S. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1510 (2012).
32. S.-T. Han, Y. Zhou, C. Wang, L. He, W. Zhang, and V. A. L. Roy, *Adv. Mater.*, **25**, 872 (2013).
33. Z. Li, J. Wang, X. Liu, S. Liu, J. Ou, and S. Yang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3397 (2011).
34. A. Yu, H. W. Park, A. Davies, D. C. Higgins, Z. Chen, and X. Xiao, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1855 (2011).
35. A. Pendashteh, M. F. Mousavi, and M. S. Rahmanifar, *Electrochim. Acta*, **88**, 347 (2013).
36. F. Xia, X. Hu, Y. Sun, W. Luo, and Y. Huang, *Nanoscale*, **4**, 4707 (2012).
37. C. X. Guo, H. B. Yang, Z. M. Sheng, Z. S. Lu, Q. L. Song, and C. M. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3014 (2010).