

화학적 박리그래핀 나노복합체의 에너지소자 응용

Graphene-Based Nanocomposites for Energy-Related Devices

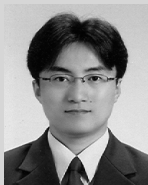
한중탁 · 정승열 · 정희진 · 이건웅 | Joong Tark Han · Hee Jin Jeong · Seung Yol Jeong · Geon-Woong Lee

Nano Carbon Materials Research Group, Nano Hybrid Technology Research Center,
Korea Electrotechnology Research Institute, 12, 10beon-gil,
Bulmosan-ro, Seongsan-gu, Changwon 642-120, Korea
E-mail: gwleephd@keri.re.kr

1. 서론

2004년 영국 Geim과 Novoselov 연구진에 의해 접착 테이프를 이용한 흑연으로부터의 그래핀(graphene) 박리기술이 소개되고 이러한 그래핀의 독특한 물성과 우수한 전기적, 물리적 특성이 소개되면서 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 탄소원자가 벌집모양의 육각형의 격자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체인 그래핀은 양자홀 효과, 상온에서 높은 캐리어 이동도 (~10,000 cm²/Vs),¹ 큰 비표면적(2630 cm²/g),² 우수한 광투과도(~97.7%),³ 높은 기계적 물성(~1 TPa)⁴ 그리고 우수한 열전도도(3000-5000 W/mK)⁵ 등의 매우 우수한 특성을 지니고 있다. 그래핀을 제조하는 방법에는 흑연결정으로부터 그래핀 한 층을 분리하는 방법과 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학기상증착법 및 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 성장하는 에피성장법이 연구되고 있다. 특히, 흑연을 산화시켜 용액상에서 분리한 후 환원시키는 화학적 박리법은 대량생산의 가능성과 화학적 개질이 용이하여 다른 소재와의 하이브리드가 가능하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 흑연을 산화시키고 이온성 물질을 층간에 삽입시켜 층간거리를 넓혀 산화 흑연을 제조하는 기술은 이미 1974년부터 관심을 가져왔으며 이는 주로 이차전지나 슈퍼커패시터의 전극활물질로 연구가 진행되어 왔다.^{6,7} 2006년 Ruoff 그룹에서 산화흑연을 기본 재료로 그래핀을 대량 생산할 수 있다고 제안하면서,⁸⁻¹⁰ 폭발적인 연구가 진행되었으며 산화 흑연으로부터 분리된 낱장의 산화 그래핀에 대한 관심은 그래핀의

Author



한중탁
2000 단국대학교 고분자공학과 (학사)
2002 포항공과대학교 화학공학과 (석사)
2005 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2005 포항공과대학교 화학공학과 박사후 연구원
2006 미표준연구소(NIST) 박사후 연구원
2007-현재 한국전기연구원 나노 융합기술 연구센터 나노카본소재연구그룹 책임연구원



정희진
2001 전북대학교 물리학 (학사)
2003 성균관대학교 물성물리학 (석사)
2006 성균관대학교 물성물리학 (박사)
2006-2008 프랑스 에콜폴리테크닉 박사후 연구원
2008-현재 한국전기연구원 나노 융합기술 연구센터 나노카본소재연구그룹 선임연구원



정승열
2001 전북대학교 재료공학 (학사)
2003 성균관대학교 물리학과 (석사)
2006 성균관대학교 물리학과 (박사)
2006-2007 성균관대학교 기초과학연구소 박사후 연구원
2007-2008 미-러커스대학교(Rutgers Univ.) 재료공학과 박사후 연구원
2009-현재 한국전기연구원 나노 융합기술 연구센터 나노카본소재연구그룹 선임연구원



이건웅
1992 전남대학교 고분자공학과 (학사)
1994 서울대학교 화학공학과 (석사)
1999 서울대학교 화학공학과 (박사)
2000-2003 한국과학기술연구원(KIST) 연구원
2003-2005 Research Scientist, Georgia Institute of Technology
2005-2009 한국전기연구원 CNT전문연구원 랩장
2010-2011 한국전기연구원 혁신소재연구센터 센터장
2011-현재 한국전기연구원 나노융합기술연구센터 센터장

우수한 특성이 실험적으로 밝혀지면서 최근 몇 년 사이에 집중되어왔다. 화학적으로 박리된 산화그래핀은 다양한 산소관능기를 지니고 있어 다양한 금속, 금속산화물, 전도성 고분자 등과 하이브리드가 용이하고 환원과정을 통해 전기 전도성을 부여할 경우 다양한 에너지소자용 전극으로 활용이 용이하다.¹¹⁻¹⁴ 따라서, 본 총설에서는 흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀 및 그래핀과 이종화합물의 나노복합체를 리튬이차전지, 슈퍼커패시터, 연료전지 및 태양전지 전극으로 사용하는 연구동향을 체계적으로 소개하여 향후 더욱 우수한 성능의 에너지소자용 그래핀 전극소재 개발의 연구방향 설정에 활용할 수 있는 기본 자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

2. 본론

2.1 산화그래핀 환원물 (Reduced Graphene Oxide, RGO)

제조방법

산화그래핀 환원물 제조방법은 강산을 이용해 흑연을 산처리하여 층간간격을 증가시킨 산화흑연(graphite oxide)을 제조하고 초음파분쇄와 같은 물리적인 힘을 가하여 용액상에서 산화그래핀으로 분리시키고 용액상에서 산화그래핀 환원물을 제조하거나 원하는 기질에 산화그래핀을 도포한 후에 후처리를 통해 환원하는 방법을 통해 이루어진다.

이와 같은 산화흑연 처리방법은 150년 전 Brodie에 의해서 최초로 발견되었으며 농질산(fuming nitric acid)과

염소산칼륨(potassium chlorate)을 이용하였다.¹⁵ 또한, 흑연의 산처리를 위해서 Staudenmaier와 Hamdi는 황산과 질산의 혼합물을 이용하여 산화흑연을 제조하였다.^{16,17} 이후 산처리 시 수반되는 유해한 물질 및 효율적인 산처리를 위해서 Hummers와 Offeman은 농황산(fuming sulfuric acid)에 질산나트륨(sodium nitrate)과 염소산칼륨을 섞은 혼합물을 이용하여 흑연을 산화시키는 방법을 개발하였으며,¹⁸ 현재 대부분의 습식공정을 이용한 그래핀 제조 및 특성 관련 연구를 진행하고 있는 그룹들은 Hummers 방법을 변형시켜 산화흑연을 제조하는 방법을 사용하고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 흑연의 산화 방법과 처리 시간 등에 따라 산화흑연의 층간거리 및 산화정도(oxidation level), 결함정도(defect level), 크기 등이 영향을 받게 되므로 응용하고자 하는 목적에 맞는 산화법을 확립하는 것이 매우 중요하다.

정제된 산화흑연은 초음파분쇄를 통하여 수용액이나 유기용매에 분산되며, 수용액의 경우 산화흑연의 산화정도(카르복실기 함량)에 따라 수용액의 pH를 염기성으로 조절할 필요가 있다. 이때 산화그래핀 형태로 박리되게 된다. 보다 균일한 단일층 및 면적을 갖는 산화그래핀은 초음파 분쇄 후 원심분리과정을 통하여 얻어지게 된다. 최근 산화흑연 박리시 호모제나이저(homogenizer)를 이용하여 전단응력을 인가시켜 산화그래핀을 분리해내는 방법이 보고되었다. 이는 이차원 구조를 갖는 대면적 그래핀을 효과적으로 분리하는 방법이며, 초음파 분쇄 시 형성되는 결함을 최소화시킬 수 있는 방법이다.¹⁹ 산화그래핀은 습식

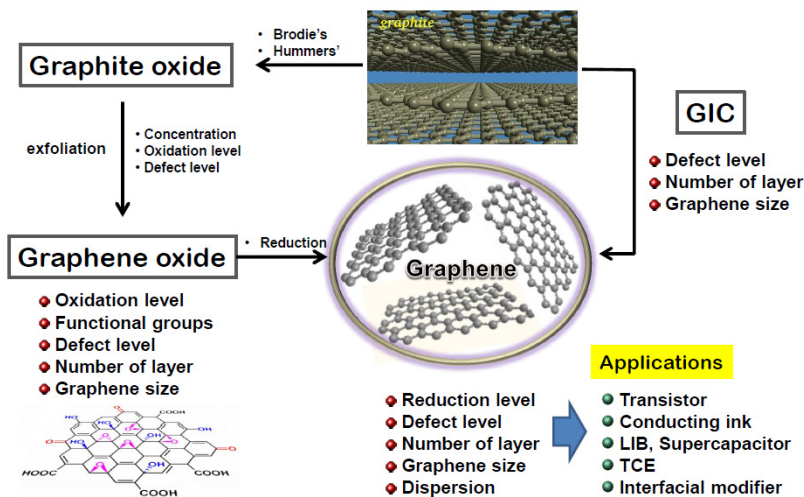


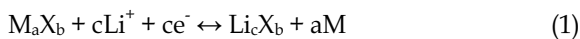
그림 1. 화학적 박리그래핀 제조과정: 흑연(graphite)으로부터 강산처리를 통해 산화흑연(graphite oxide)을 제조한 후 박리과정을 거쳐 산화그래핀(graphene oxide)을 제조한 후 화학적, 열적, 광학적 환원과정을 거쳐 전도성을 띄는 박리그래핀을 제조하는 방법과 흑연에 이온성 물질이나 저분자물질을 삽입하여 제조하는 흑연중간화합물(Graphite intercalation compound, GIC).

공정에 적용하는데 있어서 매우 유용한 방법이지만 산처리 및 초음파분쇄 시 수반되는 그래핀 basal plane의 산소 관능기 및 결합 형성은 물리적, 전기적 특성을 저하시키는 요인이다. 산화그래핀 자체를 전도성 고분자 및 산화금속 또는 금속과 하이브리드하기 위한 템플레이트로 사용하고 있다.¹¹⁻¹⁴ 최근에는 산화그래핀을 단일벽 탄소나노튜브의 도핑제로 사용하여 탄소나노튜브 투명전극의 전기전도도 뿐만 아니라 표면에너지를 제어하는 연구도 보고된 바 있다.²⁰ 이 경우 산소관능기의 양이나 종류뿐만 아니라 산화 그래핀의 크기가 매우 중요한 인자가 된다. 그래핀의 전도성을 활용할 경우 산화그래핀의 환원은 필수적이며 일반적으로 hydrazine monohydrate(N₂H₄)와 같은 환원제 및 수소를 이용한 고온 열처리 과정을 거치게 된다(그림 1). 그러나, 효과적인 고전도성 RGO 형성은 흑연의 산화 및 산화그래핀의 분산과정 중 형성되는 결합을 최소화시키는 방법이다. 최근에는 레이저를 이용해 산화그래핀을 손쉽게 선택적으로 환원하고 이를 슈퍼커패시터와 같은 에너지저장소자의 전극재료로 활용하는 연구가 보도되고 있다.²¹

2.2 화학적 박리그래핀 복합체 에너지 소자응용기술

2.2.1 리튬이온배터리(Lithium Ion Batteries, LIB)

현재 고도의 정보화 사회를 발전시키기 위한 필수적 요소 중 하나는 배터리, 슈퍼커패시터, 연료전지 등과 같은 에너지 변환 및 저장이라고 할 수 있다. 특히, 배터리 시스템의 발전요소로서 고효율, 저가, 환경 친화적 재료개발 등이 있으며 재충전이 가능한 배터리의 개발이 요구되고 있다. 그 예로서, 리튬이온 배터리(LIB)는 기준 수소셀(-3.04 V) 대비 높은 절대 포텐셜 및 고에너지 밀도(이론값: ~400 Wh/kg)를 유도할 수 있는 낮은 원자량(M=6.94 g/mol)을 지니고 있는 에너지 저장 시스템의 유력한 후보라고 할 수 있다.²² 최근 LIB의 연구가 활발히 진행되고 있으며 리튬 삽입을 위한 전통적인 방법인 insertion-type, 전극시스템에서 리튬의 삽입-추출을 위한 alloying-type, 효과적인 리튬 이온의 삽입-추출을 위해서 전이금속(Co, Ni, Fe, Cu 등)을 도입함으로써 산화환원반응(redox reaction: 식 (1))을 유도할 수 있으며 또한, 고용량을 갖는 conversion-type의 제작이 가능하다.²³



전이금속이 함유된 나노구조의 M_aX_b는 마이크로 구조

의 LIB 대비 많은 이점을 갖고 있다. 이를 이용하면 전극/ 전해질 반응에 대한 Li 이온과 전자들의 확산거리를 줄일 수 있고, 비표면적을 향상시킬 수 있다. 그러나, 전도도의 저하, 낮은 전극밀도, 및 전극 형성 시 물질간 접합영역의 팽창으로 인한 에너지 밀도의 저하가 해결해야 될 문제점으로 제시되고 있다. 그래핀은 Li 이온을 효과적으로 삽입시킬 수는 없지만, 이를 저장하는데 있어서 가능성을 지니고 있다. 이는 그래핀의 높은 비표면적과 고전도도를 갖는 특성 때문이다. Li 이온은 그래핀 표면의 basal plane에서 흡착이 가능하며, 관능기에 의한 결합력을 증가시킬 수 있다. 따라서, SnO₂, Co₃O₄, MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, Cu₂O 등과 같은 다양한 금속 산화물기반 나노구조들과 복합체를 형성함으로써 리튬이온전지에 응용이 가능하다. 기존 금속 산화물기반 음극에서는 일반적으로 급격한 용량저하가 관찰된다. 이는 전도도 저하, 구조의 와해, 전극의 팽창 및 입자의 뭉침현상 때문이다. 그러나, 그래핀을 사용하면 이와 같은 문제점을 해결할 수 있다. 무엇보다도, 그래핀-금속 산화물 입자기반 복합체 전극을 형성시킨 경우 효과적인 그래핀 네트워크를 통하여 고전도도를 유지시킬 수 있다. 이는 최근 Mn₃O₄/graphene 음극을 제작하여 그 효과가 입증되었다.²⁴ Mn₃O₄는 LIB에 적용하는데 있어서 매우 효과적인 금속산화물이며 이는 저가, 높은 매장량 및 이론적 고용량(~936 mAh/g)을 지니고 있기 때문이다. 그러나, 낮은 전도도를 갖기 때문에 실제로 적용하는데 있어서 용량은 400 mAh/g 정도가 그 한계이다. 3D 네트워크 형태를 갖는 그래핀에 Mn₃O₄ 나노입자를 성장하면 그 사이에 고효율 접합을 유도시킬 수 있다. 이를 통하여, 효과적인 전하수송이 가능하게 된다. 결과적으로 위의 하이브리드 음극은 ~900 mAh/g 이상의 높은 용량을 구현할 수 있다. 이는 기존의 Mn₃O₄ 보다 약 2배 이상 높은 용량이며, 최근 다양한 금속산화물입자와 그래핀을 조합하여 고용량 LIB를 구현하기위한 연구가 진행 중이다.^{25,26}

위와 같은 그래핀의 특성은 매우 다양한 측면에서 이용 가치가 있다. 그래핀은 템플릿(template)으로서 표면에 금속 및 금속산화물 입자를 균일하게 분산시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. 이런 경우 장점은 나노입자의 뭉침을 방지시켜줌으로서 높은 비표면적을 갖는 LIB 음극을 제작할 수 있다. 이를 통하여, 충방전 사이클 동안 Li/전자의 확산을 매우 효과적으로 유도시켜준다. 그래핀 하이브리드 음극은 고용량과 높은 사이클 특성을 갖게 되며, Co₃O₄/graphene, Cu₂O/graphene 등과 같은 복합체 음극을 통한 시스템에도 그 효과가 입증되었다.²⁷ 또한, 그래

핀의 탁월한 특성 중 하나는 유연하기 때문에 음극의 변형을 최소화 시켜주며 Li 이온의 삽입/추출의 과정에서 나노입자들의 부피팽창을 최소화 시킬 수 있다. 가장 팔목할 만한 점은 그래핀을 이용하면 긴 시간동안 충방전 사이클이 반복되면서 Li 이온의 삽입/추출 과정 중 전기화학반응으로 인해 변형될 수 있는 금속산화물 나노입자의 결정성이 유지된다는 점이다. 예를 들면, 순수 SnO₂ 음극의 경우 Li 이온의 전기화학적 삽입/추출 과정에서 두 개의 상을 갖는다. SnO₂는 Li⁺과 첫번째 충방전 사이클에서 Sn과 Li₂O로 나뉘게 된다. 그러나, 이후 사이클에서 다시 SnO₂로 돌아오지 못하고 SnLi_x 합금을 형성하게 된다. 이는 음극의 부피변화를 통하여 급격한 용량의 감소를 야기시킨다.²⁵ 위 문제는 SnO₂/graphene 하이브리드 음극을 제작함으로써 해결이 가능하며 50회 이상의 충방전 사이클에서도 SnO₂ 결정성을 유지하는 것으로 밝혀졌다.²⁸

그래핀은 2차원 템플릿으로서 나노입자의 분산을 향상 시켜준다. 그러나, 여러 장이 적층되면 그래핀에 붙어있는 입자간 뭉침현상이 다시 나타날 수 있다. 이를 극복하기 위하여, 정렬된 그래핀/금속산화물 나노복합체 형성 및 나노입자에 그래핀을 감싸는 방법 등이 제시되었다.²⁹ 첫째는, 계면활성제를 도입하여 그래핀/금속산화물 나노복합체를 자가정렬(self-assembly)시키는 방법이다. 이는 매우 안정적이고 규칙적인 그래핀/금속산화물 구조를 형성시킬 수 있으며 graphene/SnO₂를 이용한 경우 비에너지 밀도가 ~760 mAh/g을 유지하는 결과가 발표되었다. 이는 충방전 와해가 없는 경우의 이론용량과 비슷한 결과이다.³⁰ 그러나, 일반적으로 그래핀을 전극화 시키는 경우 적층되는 경우가 대부분이기 때문에 여전히 문제가 있는 방법이라고 할 수 있다. 둘째, 금속산화물 나노입자를 그래

핀을 이용하여 감싸는 방법이다. 이는, 두 물질(그래핀/금속산화물) 간 정전기적 상호작용을 통한 접촉을 유도할 수 있다. 그림 2(a)은 그래핀을 Co₃O₄ 나노입자에 감싸는 방법을 보여주는 모식도이다. 이를 통하여 나노입자의 뭉침현상을 막을 수 있으며 동시에 그래핀 네트워크를 형성시킴으로서 고전도도를 유지할 수 있다. 위 graphene/Co₃O₄ 복합체 음극은 첫 번째 10 사이클에서 약 1100 mAh/g의 고용량을 갖으며 130 사이클 이후도 1000 mAh/g를 유지시킨다(그림 2(b)).

배터리에 응용하기 위한 그래핀은 일반적으로 흑연의 화학적 박리를 통하여 제조된다. 흑연의 박리를 위해서 강산을 이용하여 산화 그래핀을 형성시킨 후 이를 환원시킴으로서 전도성을 지니는 산화그래핀 환원물을 제조하게 된다. 박리된 단일층 그래핀은 약 ~540 mAh/g의 비용량을 가지며 이는 흑연보다 큰 값이다. 이는 박리 그래핀의 비표면적이 흑연보다 증가되었기 때문이다. 위 전극을 이용한 Li의 삽입/추출 용량을 보다 향상시키기 위해서 마이크로기공(50 nm 이하)이 형성되어야 하며 그래핀/탄소나노튜브 및 그래핀/폴러렌 복합체를 형성하여 적층되어있는 그래핀 사이의 마이크로 기공을 형성시킬 수 있다. 이를 통하여 비용량이 40% 이상 향상되는 결과를 얻을 수 있다.

2.2.2 연료전지(Fuel Cells)

전기화학기반 셀(cell)의 화학적 에너지 저장 메커니즘을 따르고 있는 배터리 또는 슈퍼커패시터와 다르게, 연료전지는 외부의 소스로부터 연속적으로 공급해주는 연료(음극)와 산화제(양극) 사이의 반응을 통해 전기를 생산하게 된다. 전형적인 예로서, 연료전지의 조합은 수소/산소셀과 메탄올/산소 셀 등이 있다. 가장 많이 쓰이고 있는 방

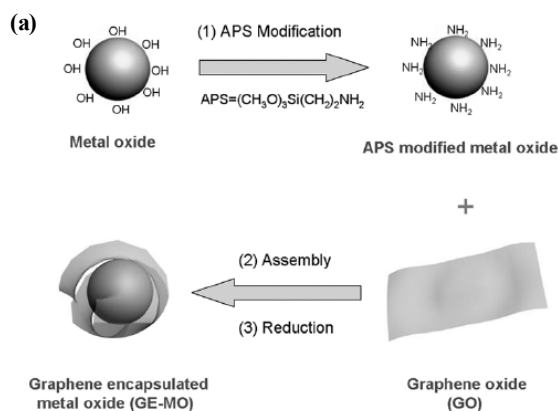
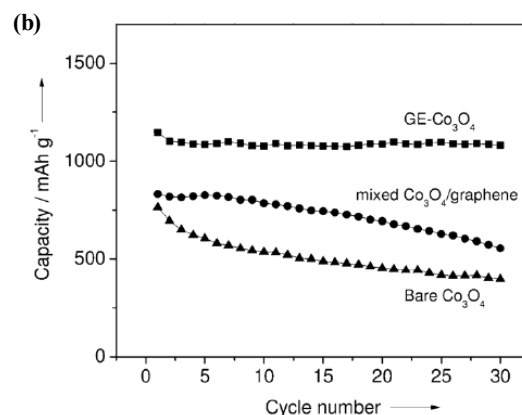


그림 2. (a) 금속산화물을 그래핀을 이용하여 감싸는 방법을 나타내는 모식도, (b) Bare Co₃O₄, Co₃O₄/그래핀 복합체, 그래핀 encapsulated Co₃O₄의 사이클 특성에 대한 용량비교.



법으로서, 백금(Pt)기반 촉매를 사용하고 있는 연료전지의 경우 수소, 메탄올 등의 산화반응을 통하여 구동되며 저온 동작이 가능하다. 그러나, 백금은 고가이기 때문에, 촉매 담지량을 최소화시킬 경우 연료전지의 특성저하가 초래된다. 이를 극복하기 위해서, 카본블랙(carbon black), 탄소 나노튜브(CNTs), 그래핀(graphene)등과 같은 탄소기반 촉매를 사용하는 방법이 소개되었다. 탄소기반 나노재료들은 촉매 입자를 안정하게 유지시키기 위한 뛰어난 분산성과 높은 비표면적을 지니고 있다. 예로서, 메탄올 산화셀 및 산소 환원셀을 기반으로 하는 연료전지분야에 그래핀/백금 복합체가 소개되었다.^{31,32} 그래핀/백금 복합체는 상업적으로 사용되고 있는 카본블랙(Vulcan XC-72)과 비교했을 때 촉매효율이 보다 향상되는 결과가 보고되었다.³³ 이는 2차원 나노구조를 갖는 그래핀의 뛰어난 전기적/구조적 특성으로 인해 높은 비표면적과 고전도도를 통한 전자와 이온의 수송이 용이하게 되기 때문으로 밝혀졌다. 특히, 산화그래핀환원물(RGO)의 경우 연료전지의 메탄올 산화과정 중 일산화탄소(CO)의 오염으로 인한 독성효과를 감소시킬 수 있다. 이는 RGO의 산소관능기들이 반응하여 비정질 탄소입자를 제거해 주기 때문이다. 최근, 그래핀을 이용하면 백금입자의 크기를 0.5 nm 이하의 크기로 제어할 수 있는 결과가 보고되었다. 이는 이차원의 그래핀 표면에 백금 나노입자들이 서로 뭉치지 않고 결합하기 때문으로 밝혀졌다. 이로 인하여, 고가인 백금의 담지량을 최소화시킬 수 있게 되었으며, 촉매 작용 시 백금 나

노입자의 비표면적 증가로 인한 연료전지 효율 향상을 야기시킬 수 있게 되었다. 또한, 그래핀에 형성되어있는 결합은 Pt 또는 Au를 담지시킬 수 있는 사이트로 작용할 수 있다. 이와 같은 Pt/graphene 하이브리드 촉매를 사용할 경우 기존 Pt/carbon black 보다 전류밀도가 약 세배 이상 향상된 (0.12 mA/cm², 0.6 V) 결과가 보고되었다.

기존의 그래핀보다 질소가 도핑된 그래핀의 경우 보다 높은 전도도를 갖게 된다(그림 3). 이 경우 N형 도핑된 그래핀은 촉매작용을 동시에 구현할 수 있기 때문에 효율이 급격히 상승된다.³⁴ 위 도핑된 그래핀은 산화그래핀을 암모니아(NH₃)가스와 함께 열처리 하여 성장시킬 수 있다. 이때, 그래핀의 basal plane에 아미노(amino) 및 피리딘(pyridine)과 같은 구조가 형성된다. 이와 같은 N-RGO 기반의 Pt 촉매를 사용할 경우 산화전류가 135 mAh/mg이 되며, 이는 기존 RGO/Pt 기반 촉매보다 2배 이상 높은 값이다. 현재, 그래핀 및 도핑된 그래핀을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 기존에 사용되고 있는 카본블랙의 효율을 증가하는 이차원 나노재료로서 그래핀의 역할은 매우 중요한 기술적 의의를 갖는다.

2.2.3 슈퍼커패시터

슈퍼커패시터는 높은 출력밀도(10 kW/kg)로 짧은 충전 시간(수 초내)에 이루어지고 사용주기가 매우 긴 전기화학적 에너지 저장소이다. 이러한 슈퍼커패시터는 고중량 차량, 휴대용 미디어 플레이어, 개인용 컴퓨터 카

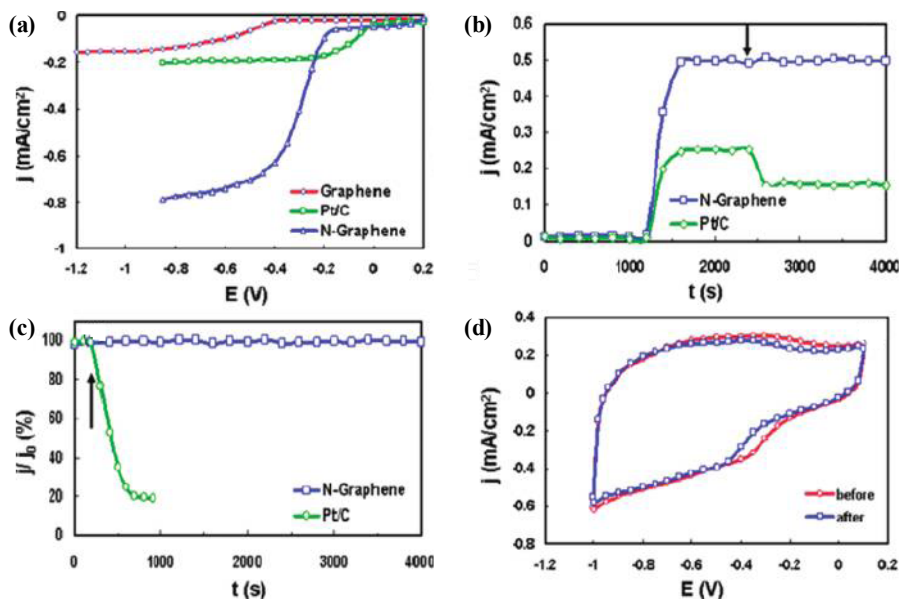


그림 3. (a) Oxygen reduction reaction(ORR)에 대한 RRDE voltammograms 비교(Graphene, Pt/C, N-doped graphene), (b),(c) Current density–time chronoamperometric response, (d) N-doped graphene 전극의 cyclic voltammogram.

드 등에 사용되어진다. 그 작동메커니즘에 따라 두 가지 형태의 슈퍼커패시터가 있다.³⁵ 그 한가지로서 전기 이중층커패시터(electrical double layer capacitor, EDLC)는 분극 현상에 의해 전극과 전해질 계면에서 전하가 축적됨에 따라 에너지를 정전기적 과정에 의해 저장하는 것이다. 이 경우 우수한 전기전도도와 큰 비표면적이 매우 중요한 특성인자이다. 화학적 박리그래핀은 큰 비표면적과, 우수한 전기전도도, 저렴한 가격, 대량생산 가능성에 대한 장점을 지니고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 응집된 그래핀 박막은 전기이중층을 형성시킬 수 있는 전해질이온이 쉽게 접근할 수 있는 열린 기공을 형성시킬 수 있다.³⁶ 박리 그래핀을 이용한 EDLC 특성은 2008년 Ruoff 그룹에 의해 처음 보고되었다.² 박리그래핀 전극은 전해질 수용액에서 기존 카본전극과 유사한 135 F/g의 커패시턴스를 나타내었다.

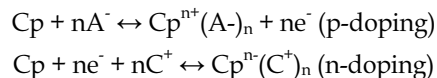
또 다른 형태의 슈퍼커패시터는 전해질과 전극 계면에서의 산화-환원반응을 이용하는 의사커패시터(pseudocapacitor)이다. 전극물질로는 금속산화물(예를 들면, RuO₂, NiO 그리고 MnO₂)와 전도성 고분자(polyaniline, PANi, polypyrrole, PPy)이 주로 사용되고 있다. 이러한 형태의 전극은 다공성 카본기반 EDL 전극(0.2 F/m²)에 비해 높은 단위면적당 커패시턴스(1~5 F/m²)를 보인다. 그러나, 높은 가격과 금속산화물 및 전도성 고분자의 낮은 전기전도도가 그 응용 범위를 제한하고 있다. 따라서, 고출력과 고커패시턴스, 긴 상용주기를 가지는 슈퍼커패시터를 개발하기 위해 그래핀 유도체와 금속산화물, 전도성 고분자를 혼합한 형태의 하이브리드 타입 형태의 슈퍼커패시터를 개발하고 있다.

슈퍼커패시터용 그래핀/금속산화물 하이브리드 전극에 활용되는 금속산화물로는 ZnO,³⁷ SnO₂,³⁸ Co₃O₄,³⁹ MnO₂,^{40,41} RuO₂⁴² 등이 보고되고 있다. 그래핀/MnO₂ 하

이브리드 전극을 예를 들면, 전해질에 존재하는 Na⁺와 같은 알칼리이온이 MnO₂ 입자에 삽입되면서 Mn의 III와 IV 산화상태 사이에서 산화환원반응(redox reaction)이 일어남에 의해 에너지가 저장된다. 반면에 환원그래핀에서는 카본표면에서의 전기이중층을 통한 커패시턴스를 제공하고 그래핀에 부착된 MnO₂의 전도성 네트워크 역할을 하게 된다. 이러한 전극은 순수한 환원그래핀이나 MnO₂ 보다 3배가량 높은 커패시턴스 (2 mV/s에서 310 F/g)를 나타낸다.⁴¹

배터리와 비교해, 슈퍼커패시터는 파워밀도는 높고 에너지밀도는 낮다. 이러한 낮은 슈퍼커패시터의 에너지밀도를 높이기 위하여, 최근에 Cheng 그룹에서는 그래핀을 음극 (배터리 타입)으로 사용하고 MnO₂ 나노와이어/그래핀 하이브리드 전극을 양극으로 사용하는 비대칭형 커패시터 시스템을 발표하였다(그림 4).⁴³ 이러한 비대칭 구조에서는 높은 구동전압(~2.0 V)가 가능하여 높은 에너지밀도를 나타내게 된다. 결과적으로 이러한 비대칭 커패시터를 통해 30.4 Wh/kg의 최대 에너지 밀도를 구현하였다.

전도성 고분자는 적당한 전도도(폴리아닐린, 0.1-5 S/cm)와 빠른 충방전 속도, 도핑-비도핑(doping-undoping) 프로세스, 박막 유연성 등의 장점 때문에 슈퍼커패시터 전극으로의 연구가 활발히 진행되고 있다. 전도성 고분자 기반의 커패시터에서 파워전환과 저장은 아래와 같은 도핑-비도핑 산화환원 반응(doping-undoping redox reaction)에 의해 이루어진다.



여기서 Cp = conducting polymer; C⁺ = cation; A⁻ = anion.

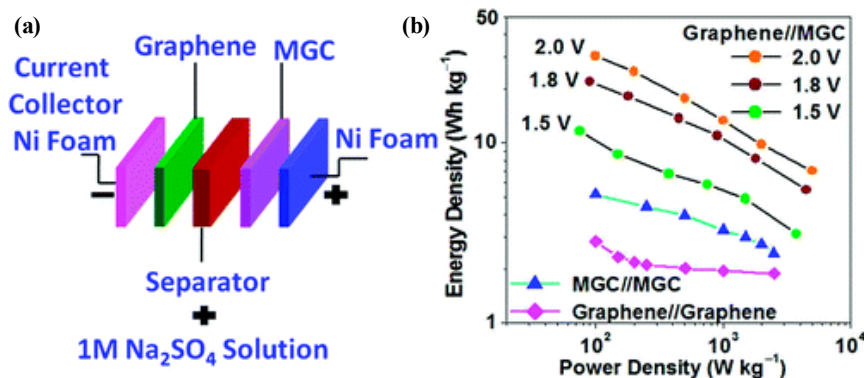


그림 4. (a) 그래핀과 MnO₂/그래핀 복합체 (MGC) 전극을 각각 음극과 양극으로 사용한 비대칭 구조의 커패시터 구조 모식도와 (b) 그래핀/그래핀 또는 MGC/MGC의 대칭구조 전극과 비대칭 구조 전극으로 제작된 슈퍼커패시터의 에너지밀도와 파워밀도 관계도.⁴³

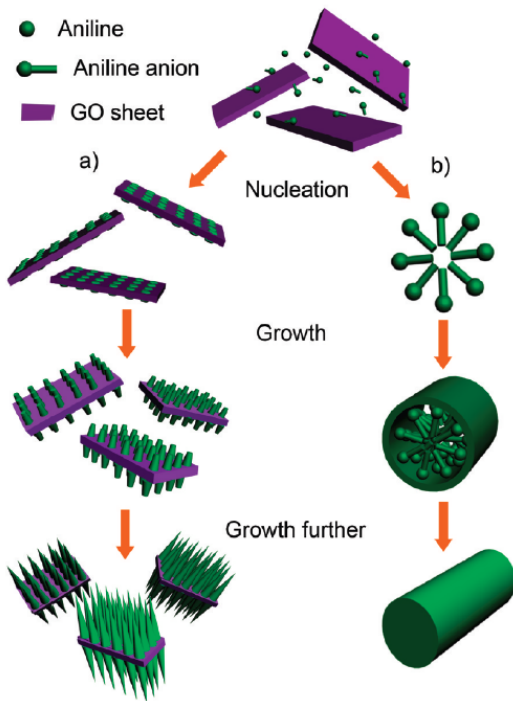


그림 5. 그래핀 표면에서 폴리아닐린 나노와이어의 성장메커니즘을 나타내는 모식도.⁵²

지금까지 폴리아닐린(polyaniline)이 슈퍼커패시터용 그래핀 하이브리드 전극으로 가장 많이 연구된 고분자 중 하나이다.⁴⁴⁻⁵² 그래핀/폴리아닐린 복합체 전극에서 도핑 과정은 산화그래핀의 카르복실기와 폴리아닐린 주쇄의 질소간 연결에 의한 것으로 보고되고 있다.^{48,49} 이러한 복합체에서 산화그래핀은 폴리아닐린의 *in-situ* 중합을 위한 템플레이트로 주로 사용되어진다(그림 5).⁵⁰ 산화그래핀 표면의 에폭시, 히드록실기, 키톤기 등의 관능기는 고분자의 기핵과정을 용이하게 하고 폴리아닐린 주쇄와 산화그래핀 표면의 강한 $\pi-\pi$ 상호인력에 의해 그래핀/폴리아닐린 복합체 전극이 용이하게 형성된다. 보고된 바에 따르면 불과 1% 질량비의 산화그래핀이 폴리아닐린에 복합화될 경우 폴리아닐린의 전도도가 2 S/cm에서 10 S/cm로 크게 증가하며 커패시턴스 또한 216 F/g에서 531 F/g으로 크게 증가하게 된다. 이러한 전기전도도 향상에 의한 슈퍼커패시터의 용량 증가 뿐만 아니라 산화그래핀의 유연성으로 인해 충방전 반복테스트에서 발생할 수 있는 전도성 고분자의 수축과 팽창에 의한 치수 불안정성을 막아준다. 실제로 1,000회 이상의 반복 충방전 실험에서 순수 폴리아

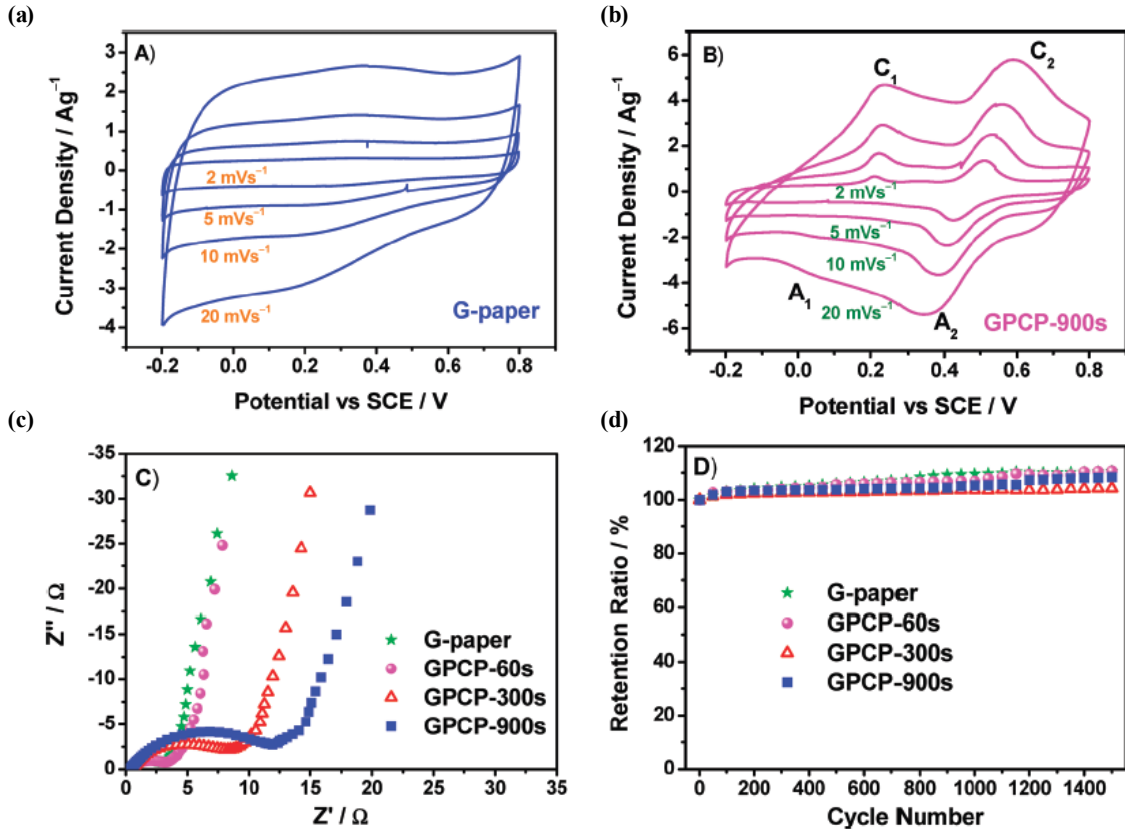


그림 6. 그래핀 종이(G-paper)와 그래핀/폴리아닐린 복합체 종이(GPCP)의 전기화학적 특성: (a), (b) 1M H₂SO₄ 용액에서 2~20 mV/s의 스캔속도로 측정된 cyclic voltammogram, (c) G-paper와 GPCP-60s/300s/900s(제조시간별)의 Nyquist plot, (d) 50 mV/s 스캔속도에서 측정된 충방전 반복 안정성.⁵⁰

닐린 전극은 초기 커패시턴스 대비 74%가 유지되는 반면 산화그래핀 폴리아닐린 그래핀은 92%의 커패시턴스가 유지된다(그림 6(d)).^{50,52} 아울러, 폴리피롤(polypyrrole)은 낮은 제조비용, 높은 비축전용량, 수용액 공정용이성, 그리고 빠른 전기화학적 스위칭 등의 장점으로 인해 유사커패시터 전극재료로 연구가 진행되어 왔다.⁵³ 산화그래핀/폴리피롤 복합체는 티타늄 기질 위에서 전기영동법(electrophoretic deposition)에 의해 직접 제조가 가능하다. 이렇게 제조된 전극은 0.1 M LiClO₄ 수용성 전해질을 사용하고 10 mV/s 스캔속도에서 측정할 경우 1510 F/g의 매우 높은 용량을 보이며, 이러한 매우 높은 용량은 그래핀과 폴리피롤 사이의 매우 밀착된 구조에 의한 것으로 판단된다.

2.2.4 유기태양전지

기존의 실리콘 기반의 태양전지구조를 탄소 기반의 물질을 이용하여 부분적으로 대체하여 제조비용을 절감하려는 시도가 활발히 연구되어져 왔다. 이는 주로 p-type 비정질 탄소/n-type Si⁵⁴이나 CNT/Si⁵⁵과 같은 이종접합구조를 형성하여 계면에 형성되는 쇼트키 장벽을 조절함으로써 특성을 제어하는 것에 집중되어 왔다. 하지만, 비정질 탄소층은 전기적 특성을 조절하기가 어려운 단점이 있고 CNT는 반도체/금속성 분리 및 개별 분산에 한계가 있어 박막의 전기전도도가 응용 가능한 수준까지 높아지기 어려운 단점이 있다. 이에 대한 대체 재료로서 그래핀

이 부각되어지고 있는데 그래핀은 앞서 설명한 탄소기반 소재와는 달리 화학적 도핑이나 기능화를 통해 전기적 특성을 조절할 수 있고 층수의 조절을 통해 전기전도도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 일례로, 수습에서 수백 마이크로미터 정도의 크기를 갖는 그래핀을 CVD를 이용하여 합성하고 이를 n-type Si 위에 트랜스퍼하여 그래핀/Si 이종접합구조를 형성한 경우, 그림 7에서 보는 바와 같이 1.5% 이상의 효율(PCE)과 56% 이상의 fill factor(FF)를 보고하였다.⁵⁶ 실리콘 태양전지에 비해 아직까지는 부족한 효율이지만 향후 그래핀 박막의 투과도 및 전기전도도를 향상하면 충분히 경쟁할 수준까지는 가능할 것으로 보여진다. 앞서 설명한대로, 태양전지로의 응용에 있어서 그래핀의 장점 중 하나는 다양한 방법을 통해 전기적 특성을 조절할 수 있다는 것인데 이는 실리콘/그래핀 계면에서 일함수 조절을 통해 효과적인 전하주입 및 이동이 용이하기 때문이다. 그래핀의 일함수를 조절하는 방법 중 하나는 단일층의 그래핀을 layer-by-layer(LBL) 법을 이용하여 층수를 조절하는 것인데 그래핀 층수가 증가함에 따라 일함수도 순차적으로 증가하기 때문이다.⁵⁷ 또 다른 방법으로는 화학적 도핑이나 기능화를 통하는 것으로, Au를 도핑한 경우 대략 0.5 eV 이상의 일함수를 조절할 수 있고 도핑하지 않은 그래핀 박막에 비해 40배 이상의 효율 증가를 보고하였다.⁵⁸

실리콘 기반의 태양전지와 더불어 그래핀 복합체의 태양전지 응용에 있어 가장 활발히 연구되고 있는 분야는 고

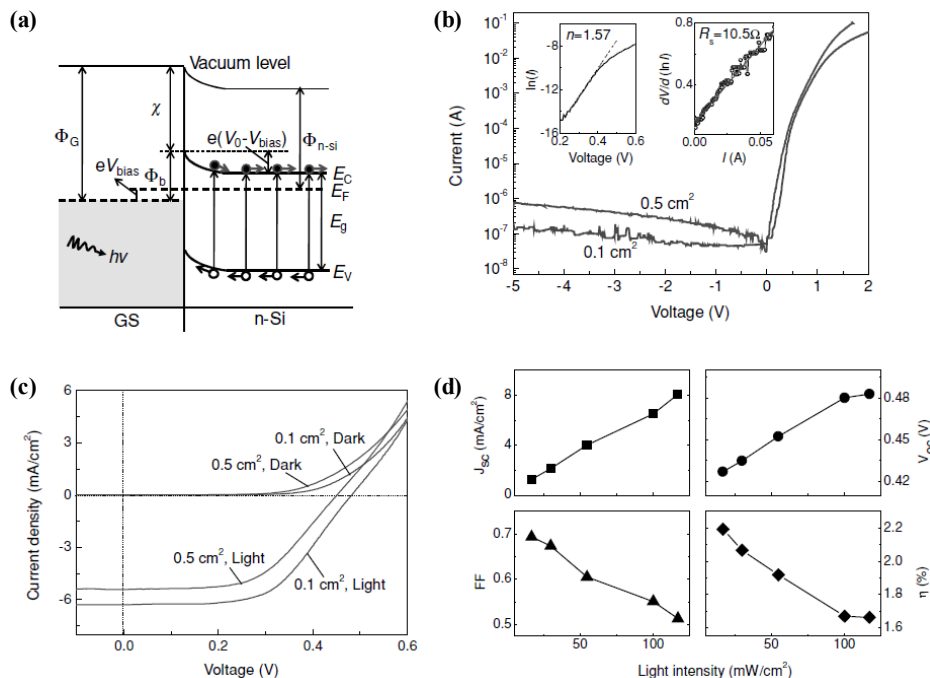


그림 7. 그래핀/n-type Si 이종접합구조의 태양전지 특성.⁵⁶

분자 기반의 태양전지이다. 그래핀 박막은 이차원 구조의 특성상 박막화가 용이하고 전기전도도 및 가시광선 투과도가 우수하여 각종 전자소자나 디스플레이의 투명전극으로 적용하는 연구가 활발히 진행 중이다. 그림 8는 화학적으로 박리된 산화그래핀을 이용하여 고분자 기반 태양전지의 투명전극으로 응용한 예이다. 산화그래핀이 분산된 용액을 석영기판위에 스펀코팅하여 박막화하고 고온 열처리를 이용하여 산화그래핀을 환원하여 전도성이 부여된 그래핀 투명전극을 형성한 후, 유기계⁵⁹ 혹은 유기계/무기계 하이브리드⁶⁰ 층을 증착하여 태양전지 구조를 형성한다. 고온 열처리는 그래핀 박막의 전기전도도를 증가시킬 뿐만 아니라 그래핀 박막의 일함수를 증가시켜 반도체 층과의 계면에서 형성되는 쇼키장벽을 낮추어 전하의 이동을 원활하게 하는 효과가 있다. 또한, 화학적 도핑을 통해서도 같은 효과를 얻을 수 있다. 태양전지에서 투명전극은 전기전도도와 더불어 투과도가 높아야 하는 화학적 박리 그래핀을 이용한 박막의 경우 전기전도도와 투과도가 서로 상보적인 관계가 있다. 즉, 산화그래핀에 고온 열처리나 화학적 방법을 통해 환원을 하게 되면 그래핀 박막의 전기전도도는 급격히 증가하는데 반해 투과도는 감소하게 된다. 결국, 투과도 손상은 최소화하면서 전기전도도를 향상시키는 획기적인 환원 방법을 개발하거나 화학적 박리 과정이나 후처리 과정을 통해 결함이나 불순물이 최소화된 고성능의 산화그래핀을 제조하는 연구가 태양전지의 투명전극 응용에 있어 가장 중요한 연구중 하나이다.

이런 이유에서, 상대적으로 전기전도도가 우수한 CVD 그래핀을 이용한 투명전극 제조연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 합성된 CVD 그래핀에 오존 처리나 비공유 기능화 같은 화학적 방법을 통해 그래핀의 일함수를 조절하

여 태양전지 성능을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다.⁶¹ 오존 처리의 경우, 그래핀 표면에 OH 혹은 C=O 관능기를 부착시킬 수 있어 태양전지의 V_{oc} 와 PCE 가 향상되는 효과가 있다. 하지만 상대적으로 그래핀의 sp^2 구조가 파괴되므로 전기전도도가 감소하여 실제 태양전지 효율인 FF 값은 감소하는 단점이 있다. 이와는 반대로, 비공유 기능화를 통한 그래핀 구조의 개질은 일함수를 4.2 eV에서 4.7 eV까지 증가시킴과 동시에 전기전도도의 손상이 없어 V_{oc} , PCE, FF 값의 동반 향상을 도모할 수 있다. 게다가 CVD 그래핀은 촉매기판에 합성 후, 다양한 다른 기판으로의 전사가 가능한 장점이 있다. 이는 고분자 기판위에 전사함으로써 기존 ITO에선 불가능한 구부리거나 접을 수 있는 유연 태양전지를 구현할 수 있다. 일례로 CVD 그래핀을 PET 기판위에 전사하고 고분자 기반 태양전지를 제작한 경우, 138도 이상의 구부림각에서도 ITO와 유사한 PCE 값을 보고하였다.⁶² 앞서 설명한 투명전극과 더불어 고분자 기반의 태양전지에 있어 가장 중요한 구성 요소인 electron donor/acceptor 층으로의 그래핀 적용에 관한 연구도 활발히 진행되고 있는 실정이다. 기존에 높은 전자 친화도 및 전하이동도의 장점 때문에 풀러렌 및 PCBM 과 같은 탄소유도체가 주로 사용되어져 왔다. 하지만 태양전지의 이종접합구조 계면에서 전자의 이동이 고분자층 내부의 상분리에 의해 방해받는 현상으로 인해 태양전지의 효율 증가가 제한되는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 그래핀을 기존의 복합 고분자와 혼합한 시스

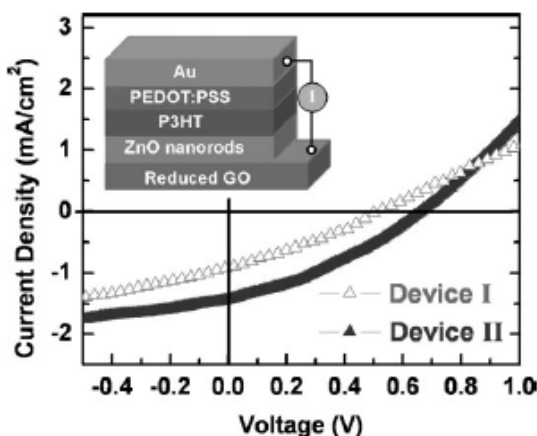


그림 8. 화학적 박리 그래핀 기반 투명전극을 이용한 고분자 태양전지.⁶⁰

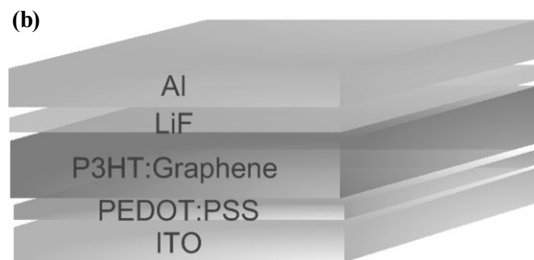
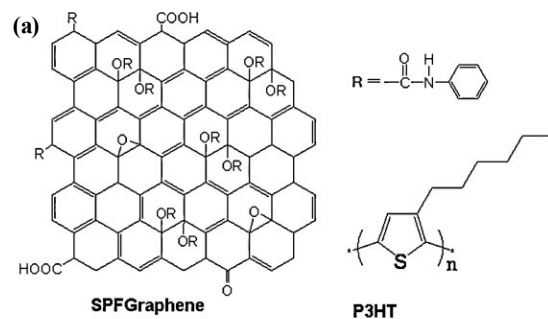


그림 9. Electron transport/acceptor 층으로 사용된 P3HT/그래핀 하이브리드 필름.⁶⁶

템에 대한 연구가 진행되고 있는데 이는 높은 비표면적과 2D 구조에 따른 전하 이동이 원활히 이루어지는 효과가 있기 때문이다.⁶³⁻⁶⁶ 예를 들면, P3HT를 산화그래핀으로 기능화를 시키고 C₆₀와 혼합하여 donor/ acceptor 이중접합 구조를 형성하였을 때 기존의 시스템에 비해 2배 이상의 PCE 값을 보였다.⁶³ 또한 C₆₀을 그래핀과 융합하고 P3HT와 교반한 시스템과 그림 9와 같이 isocyanate를 기능화시킨 산화그래핀에 P3HT를 교반함으로써 electron acceptor의 효율이 증가함을 보이는 연구가 진행되고 있다.⁶⁶

2.2.5 염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs)

일반적으로 DSSCs는 TiO₂와 같은 광반응성 반도체 물질이 증착된 anode 전극과 platinum이 증착된 cathode 전극 사이에 염료와 전해액이 채워진 구조로 구성되어 있다. 이러한 구조에 빛이 조사되면 염료 분자들에서 전자가 여기되어 반도체 물질의 전도대로 이동하게 된다. 그러므로 염료 분자의 loading 량을 증가시키거나 염료/전해액의 표면적 증가, 반도체 층의 전기전도도를 향상시키는 것이 중요한 연구들이다. 이런 이유에서 그래핀을 투명전극으로 사용하는 연구와 더불어 TiO₂ 반도체 물질과 혼합하여 효율을 향상시키는 연구가 주를 이루고 있다. 그래핀의 일함수가 대략 4.4 eV인데 이는 TiO₂의 전도대와 ITO의 일함수 중간에 위치하므로 전자와 정공의 재결합을 방지하는 효과가 있다.⁶⁷ 하지만 그래핀의 함량이 증가하면 증가할수록 투과도가 증가하여 빛 흡수가 줄어드는 단점이 있어 적절한 양의 그래핀 첨가를 통해 태양전지의 효율을 최대화하는 연구가 필수적이다.^{68,69} 전기전도도 및 일함수 조절이라는 장점과 더불어 그래핀의 넓은 비표면적은 염료 분자의 함량을 증가시킬 수 있고 분산도 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 직접적으로 염료 분자와 그래핀

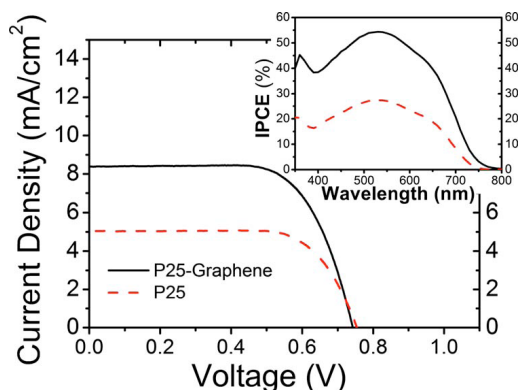


그림 10. 그래핀/TiO₂ anode를 사용한 DSSCs의 특성.^{68,69}

을 결합시켜 사용하면 태양전지의 효율이 증가할 수 있다. 또한 그래핀과 TiO₂ 혼합물은 porous한 구조를 형성하여 anode에서 빛의 산란을 증가시켜 더 많은 전자가 여기되는 효과를 얻을 수 있는데 그림 10와 같이 일반적으로 사용하는 P25 TiO₂ 단독 시스템에 비해 대략 39% 높은 PCE 값을 보고하였다.^{68,69}

2.2.6 양자점 태양전지(Quantum Dots Based Solar Cells)

실리콘 및 고분자 기반 태양전지, DSSCs로의 그래핀 적용 연구와 더불어 양자점을 이용한 태양전지에 그래핀을 접목하는 연구도 진행중이다. 중요한 점은 빛의 조사에 의해 양자점으로부터 여기된 전자가 전극으로 수월하게 이동하기 위해서는 양자점 주위에 전도성이 있는 물질이 연속적으로 연결되어야 한다. 보고된 연구에 의하면 전기영동법이나 chemical bath 증착법을 통해 층상구조의 그래핀 표면에 CdS 양자점을 증착할 수 있어 그림 11과 같이 그래핀/CdS 양자점 시스템을 샌드위치 구조로 형성하였을 때 16% 이상의 높은 PCE 값을 얻을 수 있었다. 이는 양자점으로부터 여기된 전자가 정공과의 재결합률이 감소하였기 때문으로 판단된다.⁷⁰ 또한 그래핀은 양자점 증착이 용이하고 일함수가 ITO 전극과 매칭이 우수하기 때문에 SWCNT와 같은 탄소소재 비해 높은 태양전지 효율을 얻을 수 있다.

3. 결론

흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 2차원구조의 그래핀은 대량생산이 가능하고 저비용으로 제조가 가능하다는 장점과 더불어 고분자, 금속, 금속산화물, 양자점, 유기결정 등의 다양한 재료와 융합하여 고기능성의 복합체를 형성할 수 있는 템플레이트로 활용이 매우 기대된다. 본 특집에서는 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀의 제조과정을 간략히 소개하고, 화학적 박리그래핀과

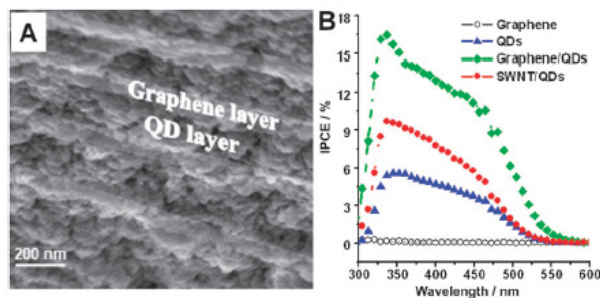


그림 11. 그래핀/양자점 샌드위치 구조의 태양전지 특성.⁷⁰

금속산화물 및 전도성 고분자와의 복합화를 통해 제조된 전극을 이차전지, 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장소자 뿐만 아니라 유기태양전지, 염료감응형 태양전지, 양자점 전지 등의 에너지 소자에 응용한 사례들을 정리해보았다. 이러한 그래핀 기반의 복합체는 그래핀의 큰 비표면적과 우수한 물리적 성질 및 전도성을 활용할 경우 우수한 에너지 전환 및 저장소자로 개발 및 실용화가 가능할 것으로 판단된다. 이를 위해서는 그래핀의 크기 및 결합구조 제어, 용액내 분산문제 해결, 형상 제어기술, 관능기 제어기술, 소재간 결합기술 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 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).
2. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
3. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
4. C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
5. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
6. F. Lincoln Vogel, *J. Mater. Sci.*, **12**, 982 (1977).
7. B. Levi, *Phys. Today*, **30**, 18 (1977).
8. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
9. 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).
10. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
11. X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 666 (2012).
12. X. Wan, Y. Huang, and Y. Chen, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 598 (2012).
13. H. -J. Choi, S. -M. Jung, J. -M. Seo, D. W. Chang, L. Dai, and J. -B. Baek, *Nano Energy*, **1**, 534 (2012).
14. M. Pumera, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 668 (2011).
15. B. C. Bridie, *Ann. Chim. Phys.*, **59**, 466 (1860).
16. L. Staudenmaier, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898).
17. H. Hamdi, *Fortschrittsberichte uber Kolloide und Polymere* **54**, 554 (1943).
18. J. William, S. Hummers, and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
19. S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Yang, and G. -W. Lee, *ACS Nano*, **5**, 870 (2011).
20. B. R. Lee, J. S. Kim, Y. S. Nam, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, G. -W. Lee, J. T. Han, and M. H. Song, *J. Mater. Chem.*, DOI: 10.1039/C2JM34700H (2012).
21. M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, *Science*, **335**, 1326 (2012).
22. M. R. Palacin, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2565 (2009).
23. Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**, 2878 (2008).
24. H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13978 (2010).
25. H. Kim, S.-W. Kim, Y.-U. Park, H. Gwon, D.-H. Seo, Y. Kim, and K. Kang, *Nano Res.* **3**, 813 (2010).
26. G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, *Chem. Mater.*, **22**, 5306 (2010).
27. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
28. L. S. Zhang, L. Y. Jiang, H. J. Yan, W. D. Wang, W. Wang, W. G. Song, Y. G. Guo, and L. J. Wan, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5462 (2010).
29. S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, and K. Mullen, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **49**, 8408 (2010).
30. D. Wang, R. Kou, D. Choi, Z. Yang, Z. Nie, J. Li, L. V. Saraf, D. Hu, J. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, M. A. Pope, and I. A. Aksay, *ACS Nano*, **4**, 1587 (2010).
31. R. I. Jafri, N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7114 (2010).
32. B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7990 (2009).
33. Y. Li, L. Tang, and J. Li, *Electrochem. Commun.*, **11**, 846 (2009).
34. L. Qu, Y. Liu, J. Baek, and L. Dai, *ACS Nano*, **4**, 1321 (2010).
35. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kulwer Academic/Plenum Press, New York, 1999.
36. C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, and H.-M. Cheng, *Adv. Mater.*, **22**, E28 (2010).
37. Y. Zhang, H. Li, L. Pan, T. Lu, and Z. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **634**, 68 (2009).
38. F. Li, J. Song, H. Yang, S. Gan, Q. Zhang, D. Han, A. Ivaska, and L. Niu, *Nanotechnology*, **20**, 455602 (2009).
39. J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang, and Z. Fan, *Electrochim. Acta*, **55**, 6973 (2010).
40. S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, *ACS Nano*, **4**, 2822 (2010).

41. J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, and F. Wei, *Carbon*, **48**, 3825 (2010).
42. F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, K. Sohn, and J. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2867 (2010).
43. Z.-S. Wu, W. Ren, D.-W. Wang, F. Li, B. Liu and H.-M. Cheng, *ACS Nano*, **4**, 5835 (2010).
44. B. Li, X. T. Zhang, X. H. Li, L. Wang, R. Y. Han, B. B. Liu, W. T. Zheng, X. L. Li, and Y. C. Liu, *Chem. Commun.*, **46**, 3499 (2010).
45. X. S. Zhou, T. B. Wu, B. J. Hu, G. Y. Yang, and B. X. Han, *Chem. Commun.*, **46**, 3663 (2010).
46. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. S. Wu, *Chem. Mater.*, **22**, 1392 (2010).
47. J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang, and F. Wei, *Carbon*, **48**, 487 (2010).
48. H. L. Wang, Q. L. Hao, X. J. Yang, L. D. Lu, and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 821 (2010).
49. H. L. Wang, Q. L. Hao, X. J. Yang, L. D. Lu, and X. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1158 (2009).
50. D. W. Wang, F. Li, J. P. Zhao, W. C. Ren, Z. G. Chen, J. Tan, Z. S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, *ACS Nano*, **3**, 1745 (2009).
51. J. Yan, T. Wei, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang, X. D. Shen, and F. Wei, *J. Power Sources*, **195**, 3041 (2010).
52. J. Xu, K. Wang, S.-Z. Zu, B.-H. Han, and Z. Wei, *ACS Nano*, **4**, 5019 (2010).
53. W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, and G.G. Wallace, *Science*, **297**, 983 (2002).
54. Z. Q. Ma and B. X. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **69**, 339 (2001).
55. Y. Jia, J. Wei, K. Wang, A. Cao, Q. Shu, X. Gui, Y. Zhu, D. Zhuang, G. Zhang, B. Ma, L. Wang, W. Liu, Z. Wang, J. Luo, and D. Wu, *Adv. Mater.*, **20**, 4594 (2008).
56. X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, and D. Wu, *Adv. Mater.*, **22**, 2743 (2010).
57. K. Ihm, J. T. Lim, K. J. Lee, J. W. Kwon, T. H. Kang, S. Chung, S. Bae, J. H. Kim, B. H. Hong and G. Y. Yeom, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 032113 (2010).
58. Y. M. Shi, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L. J. Li, and J. Kong, *ACS Nano*, **4**, 2689 (2010).
59. Y. Xu, G. Long, L. Huang, Y. Huang, X. Wan, Y. Ma, and Y. Chen, *Carbon*, **48**, 3308 (2010).
60. B. Li, X. Cao, H. G. Ong, J. W. Cheah, X. Zhou, Z. Yin, H. Li, J. Wang, F. Boey, W. Huang, and H. Zhang, *Adv. Mater.*, **22**, 3058 (2010).
61. Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, and K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 063302 (2009).
62. L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).
63. D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J.-B. Baek, and L. Dai, *ACS Nano*, **4**, 5633 (2010).
64. Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, and J. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 894 (2009).
65. Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **20**, 3924 (2008).
66. D. Yu, K. Park, M. Durstock, and L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1113 (2011).
67. Y. B. Tang, C. S. Lee, J. Xu, Z. T. Liu, Z. H. Chen, Z. B. He, Y. L. Cao, G. D. Yuan, H. S. Song, L. M. Chen, L. B. Luo, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello, and S. T. Lee, *ACS Nano*, **4**, 3482 (2010).
68. N. L. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. S. Chen, and L. Jiang, *ACS Nano*, **4**, 887 (2010).
69. S. R. Sun, L. Gao, and Y. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 083113 (2010).
70. 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).