

요철형 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트의 촉매성 환원 효율 비교

신우준** · 김영진* · 장홍제** · 박지훈***† · 김영관*†

Catalytic Reduction Efficiency Comparison between Porous Au, Pt, and Pd Nanoplates

Woojun Shin**, Young-Jin Kim*, Hongje Jang**, Ji Hun Park***†, Young-Kwan Kim*†

ABSTRACT: The size, morphology and composition of nanoparticles are regarded as the most important factors to the efficiency of catalytic reduction of various chemical compounds. In order to make a systematic comparison, gold, platinum and palladium nanoplates with 100 nm diameter with rough surface morphology were manufactured through the galvanic replacement reaction, and the reaction kinetics of the catalytic reduction of 4-nitrophenol and 4-nitroaniline was systematically analyzed by spectroscopic measurement. According to the observation, the catalytic reduction efficiency was significantly different against the constitutional elements in order of Pd > Au > Pt, and it was additionally influenced by the type of substrate.

초 록: 나노입자에 기반한 화학 촉매 반응 효율성에는 크기, 형태 및 조성이 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이에 대한 체계적인 비교를 위해 갈바닉 치환 반응을 통해 100 nm 직경의 요철형 표면 구조를 갖는 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트에 대한 정량적인 분석 조건 형성이 가능하였으며, 4-나이트로페놀과 4-나이트로아닐린을 대상으로한 촉매 반응 진행을 분광분석법을 통해 확인할 수 있었다. 이로부터 동일 형태 및 형태에서 구성 원소에 따라 확연히 다른 Pd > Au > Pt의 촉매성 환원 반응 효율을 보임을 관찰할 수 있었으며, 기질의 형태에 따라 추가적인 영향을 받음을 관찰 가능하였다.

Key Words: 촉매성 환원(Catalytic reduction), 갈바닉 치환(Galvanic replacement), 나노입자(Nanoparticles), 구성 원소(Constituent elements)

1. 서 론

나노입자(nanoparticle)의 독특한 물리화학적 및 광학적 특성들은 그 크기, 표면 및 내부 구조와 형태에 의해 나타나는 양자구속(quantum confinement) 효과에 의해 좌우된다[1,2]. 이로부터 기대되는 기능성과 응용을 위하여 크기

나 모양이 조절된 다양한 조성의 나노입자의 합성은 지속적으로 많은 관심의 대상이 되어왔다[3-5]. 결과적으로 구형, 막대형, 판상 형태 등의 다양한 금속 나노입자의 합성 방법들이 개발되어 왔으며, 이들은 촉매, 바이오센서, 약물전달을 비롯한 분야에서 그 특성에 기반한 우수한 기능성을 입증해 왔다[6-9]. 현재는 단순한 구조적인 조절 뿐만 아니

Received 15 January 2019, received in revised form 29 April 2019, accepted 1 May 2019

*Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea

*†Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea,
Corresponding author (E-mail: youngkwan@kist.re.kr)

**Department of Chemistry, Kwangwoon University, 20 Gwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Republic of Korea

***Department of Science Education, Ewha Womans University, Seoul, Korea, Corresponding author (E-mail: jihunpark@ewha.ac.kr)

라 조성(composition)적 측면에서 변형과 합금 형성 등의 새로운 접근들이 이루어지고 있으며, 기반 원소(element)의 특징으로부터 유래되는 또다른 흥미로운 특성들이 주목을 끌고 있다.

이와 같은 구조 및 조성 조절된 나노입자 합성 기법 또한 계속해서 발전해 왔는데, 그중 괄목할 만한 요소는 2003년 최초 보고된 갈바닉 치환(galvanic replacement) 반응이라 할 수 있다[10]. 기본적으로 원소종의 환원 전위 차이에 따른 산화환원 반응에 기반하여 작동하는 구조 및 조성 치환 반응으로써, 산화되기 용이한 원소종으로 이루어진 주형(template) 나노입자와 환원에 유리한 치환 원소종 간의 반응에 기반한다. 대표적으로 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag)과 같은 원소들이 주형 나노입자 구성 원소로 활용되며, 이 중에서도 형태 조절이 용이하고 비교적 대기중의 산소에 의한 산화 구조 붕괴(collapse)에 안정한 은이 주 대상으로 사용되고 있다[11,12]. 이에 대해서 많은 연구사례들은 금(Au), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)으로의 자발적인 산화환원 기반 갈바닉 치환 반응을 수행하여 속이 빈 껍질 구조를 비롯한 비등방성 구조들의 합성 사례를 꾸준히 보고해 왔으며, 광학적 특성에 기반한 의료 분야 활용에의 주 연구 대상으로 관심을 받아왔다. 하지만 갈바닉 치환 반응 역시 극복해야 할 단점이 산재해 있는데, 대표적으로 과량 치환 반응조건에서의 구조 붕괴 현상, 난용성 부산물 생성으로 인한 안정성 저해가 있으며, 이를 극복한 합성법의 필요성 역시 시급한 문제로 여겨진다.

본 연구에서는 환원성 첨가제 존재하에서의 과량 갈바닉 치환반응이라는 접근법을 통해 앞서 언급된 갈바닉 치환 반응의 단점을 극복한 비등방성 나노구조 형성법을 활용하여, 높은 부피 대비 표면적을 보이는 요철형 표면 구조와 요철형 구조를 갖는 금, 백금, 팔라듐의 나노플레이트 구조를 개별적으로 같은 규격으로 합성하였다. 이를 통해 기존 각각의 우수 응용 분야에서 적용되던 세 종의 원소 기반 나노입자의 병행 비교를 위하여 4-니트로페놀(4-nitrophenol; 4-NP)과 4-니트로아닐린(4-nitroaniline; 4-NA)을 대상으로 한 촉매성 환원 반응의 효율을 비교해 화학 반응 분야에

의 각각의 가능성과 잠재성을 확인하였다(Fig. 1). 제안된 합성법을 통해 합성된 세 종의 원소로 각각 구성된 나노플레이트는 약 100 nm 내외의 직경을 보였으며, 그 형태와 크기 분포가 매우 유사하여 기존 달성되기 어려웠던 다른 원소로 구성된 같은 규격의 비등방성 나노구조에 대한 특성 분석에 적합한 플랫폼을 구현할 수 있었다. 흥미롭게도 동일한 나이트로(-NO₂) 작용기에 대한 단순한 촉매성 환원 반응의 효율을 비교하였으나, 파라(para-) 위치에 자리잡은 작용기의 종류에 따라 그 반응 효율이 극명하게 차이를 관찰할 수 있었다.

2. 실험

2.1 요철형 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트 합성

요철형 금, 백금 및 팔라듐 나노플레이트의 합성은 주형은 나노플레이트의 합성과 환원성 과량 갈바닉 치환반응의 두 단계로 달성되었다. 우선적으로 약 80~90 nm의 직경을 갖는 은 나노플레이트는 씨앗 성장 합성법을 통해 형성되었는데, 유리 바이알에 250 μ L의 10 mM 질산은(AgNO₃) 수용액, 300 μ L의 30 mM 시트르산 소듐(sodium citrate) 수용액, 1.5 mL의 3.5 mM 폴리비닐피롤리돈(PVP) 고분자 용액과 24.75 mL의 증류수의 첨가 이후, 성장 속도 조절을 위한 60 μ L의 30% 과산화수소와 250 μ L의 100 mM 수소화붕소 소듐(NaBH₄)의 첨가로 섭씨 30도에서 나노플레이트 씨앗 합성으로 시작된다. 3시간 경과 후 용액은 옅은 푸른색으로 바뀌게 되며, 해당 용액에 이차적인 크기 성장을 위한 1 mL의 100 mM 아스코르브산(L-ascorbic acid)과 0.333 mL의 75 mM 시트르산 소듐 첨가 이후 질산은 성장 용액을 초당 0.1 mL의 속도로 총 13 mL 지속적인 첨가 반응을 통해 이루어진다. 합성된 주형 은 나노플레이트는 추가적인 정제 없이 뒤따르는 환원성 과량 갈바닉 치환 단계에 사용된다.

최적화된 환원성 과량 갈바닉 치환 반응을 위해, 4 mL의 기 합성된 은 나노플레이트를 증류수로 5배 희석한 후 20% 부피비(4 mL)에 해당하는 1 mM의 금(AuCl₄⁻), 백금(PtCl₄²⁻) 및 팔라듐(PdCl₄²⁻) 수용액을 각각 첨가하여 세 종의 요철형 나노플레이트 구조 형성을 수행한다. 반응은 상온에서 2시간 동안 이루어지며, 추가적인 교반이나 혼합 과정 없이 원활하게 이루어진다. 최종적으로 각각 청남색(금), 흑색(백금) 및 진갈색(팔라듐) 용액이 형성되며, 반응 후 잔여 원소종과 첨가물들의 제거를 위해 원심분리를 활용해 정제하게 되며, 이 과정에서 증류수로 3차례 이상 추가 세척을 수행한다. 합성된 각 나노플레이트는 초기 부피와 동일한 4 mL로 증류수에 분산하여 냉장 보관한다.

2.2 요철형 나노플레이트의 분석

형성된 각 나노플레이트의 형태와 크기 분석은 에너지-

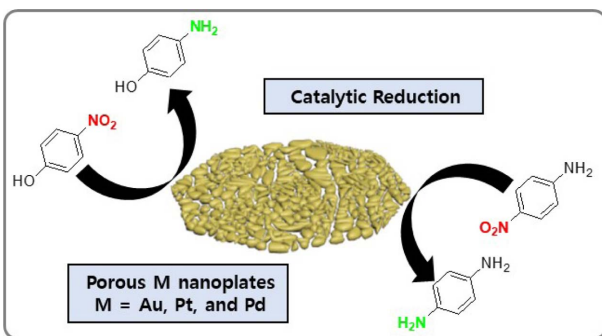


Fig. 1. Schematic illustration of porous Au, Pt, and Pd nanoplates mediated catalytic reduction of 4-NP and 4-NA

여과 투과 전자 현미경(EF-TEM; LIBRA 120, Carl Zeiss, Germany)를 통해 이루어지며, 자외선-가시광선 분광분석(UV-Vis; Lambda 465, PerkinElmer, USA)과 수화직경(Hydrodynamic diameter) 및 제타전위(zeta-potential) 측정(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)과 유도-결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS; iCAP-Q, Thermo Electron Corp. USA)을 통해 조성과 표면특성 등을 분석하였다.

2.3 촉매성 환원 반응 효율 분석

촉매성 환원 효율은 4-NP와 4-NA를 대상으로 수행하였는데, 2 mL의 10 μ M 4-NP와 4-NA 각각을 바로 준비된 100 mM의 수소화 붕소 소듐 수용액 1 mL와 수정 큐벳(quartz cuvette)에서 혼합하여 준비하게 된다. 이 혼합물에 보관된 각 요철형 나노플레이트 수용액을 50 μ L 첨가하는 것으로 촉매성 환원 반응이 개시되며, 일정한 시간 간격으로 UV-Vis 분광광도계를 통해 흡광도의 변화를 측정하여 그 화학 반응을 추적한다.

3. 결과 및 고찰

주형으로 사용된 은 나노플레이트의 합성은 씨앗-성장 합성법을 통해 이루어진다. 이후 형성된 은 나노플레이트 씨앗은 추가적인 은 반응물질과 환원성 화합물인 아스코르브산의 첨가로부터 서서히 진행되며, 첨가량에 따른 크기 조절 구현이 가능하다. 합성된 각 요철형 나노플레이트의 형태와 크기는 투과전자현미경 이미지 분석을 통해 수행되었다. 세 종 모두 약 100 nm의 직경의 나노플레이트 형태로 확인되며, 실질적인 표면 구조와 형태는 원소에 따라 약간씩의 편차가 있음을 확인할 수 있는데, 금 나노플레이트의 경우 보다 큰 요철형 형태와 함께 완만하게 연결된 형

태를 가지고 있으며, 백금 나노플레이트의 경우 조밀하며 날카로운 외부 성장형 표면 구조를 가지고 있었다. 반면 팔라듐 나노플레이트의 경우 금에 비해 조밀한 세보 구조이나 백금에 비해서는 완만한 모서리 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 2a-c).

일반적으로 4-NP나 4-NA 등에 대한 환원 반응을 비롯한 촉매성 화학 반응 효율은 나노입자의 결정성에 큰 영향을 받게 되는데, 이에 대한 확인을 위하여 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 분석과 이미지의 고속 푸리에 변화(Fast Fourier transform; FFT) 이미지를 추가적으로 확인하였다(Fig. 2d-f). 세 나노플레이트 모두 면심입방구조(face-centered cubic) 결정구조로써 우수한 결정성을 보였으며, 이는 단순한 갈바니 치환 반응이 빠른 산화환원 반응을 통한 재구조화로부터 다결정성을 보이는 것에 반해, 환원제 기반 이차적 표면 성장으로부터의 우수한 결정성 향상이 이루어짐을 예측할 수 있었으며, 이는 촉매성 환원 반응에 높은 효율을 보일 것으로 기대된다.

합성된 요철형 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트의 흡광 및 수용액 내 표면 특성 분석을 위해 UV-Vis 분광광도계와 제타전위 측정을 수행하였다. 갈바니 치환 반응에 의해 비등방성 치환 구조가 형성됨에 따라서 가시광선 영역 전체에서 우수한 흡광을 보이는 스펙트럼을 확인할 수 있었다(Fig. 3a). 이는 향후 가시광선 파장 조사를 통한 추가적인 응용 연구에 높은 가능성을 제시해 준다. 수화직경 측정은 동적광산란(Dynamic light scattering; DLS) 분석을 통해 확인할 수 있었으며, 이로부터 세 종의 나노플레이트 모두 68 nm의 최다 수 수화 직경 분포를 균일하게 나타냈다(Fig. 3b). 측정된 수화 직경은 TEM을 통해 확인된 직경에 비해 작은 수준으로 확인되는데, 이는 DLS의 측정 원리 상 산란 신호를 스톡스-아인슈타인(Stokes-Einstein) 방정식을 바탕으로 구형 형태로 산정하여 계산하는 알고리즘에 의해 나타나

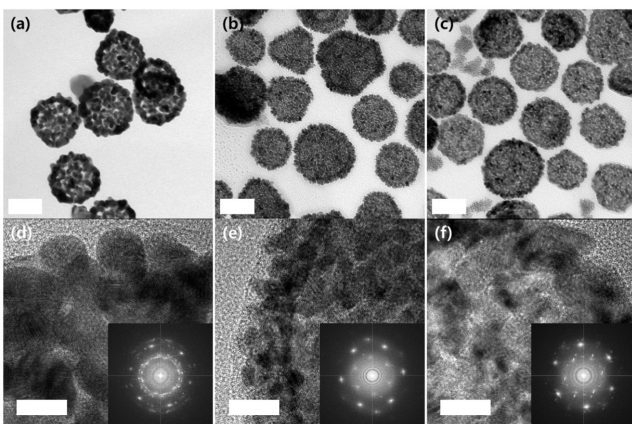


Fig. 2. TEM images of porous nanoplates. Normal and HR-TEM images of (a,d) Au, (b,e) Pt, and (c,f) Pd nanoplates. Inset images are FFT of each nanoplate. The scale bars are 50 nm and 10 nm for normal and HR-TEM, respectively

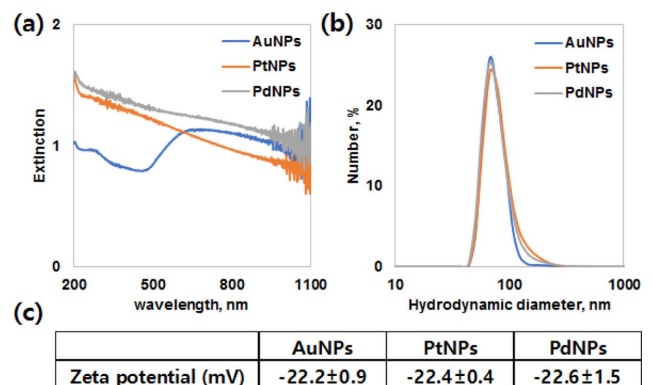


Fig. 3. Characterization of porous Au, Pt, Pd nanoplates. (a) UV-Vis spectra, (b) DLS, and (c) zeta-potential of porous nanoplates represented the successful synthesis of nanoplates with similar in dimension and surface environment

는 비등방성 구조의 특징이라 할 수 있다. 비록 실질적인 평면 직경 길이를 수화직경 상에서 확인할 수는 없었지만, 세 종류 나노플레이트가 균등한 크기 분포를 갖는다는 점으로부터 정량적인 촉매성 환원 반응 효율 분석이 가능할 것이라 예측할 수 있다. 대부분의 표면 촉매 반응은 용액 내 기질이 나노입자 표면에 근접 혹은 접촉함을 통해 일어나게 되는데, 결과적으로 나노입자 표면 전하가 매우 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 이에 대한 추가적인 데이터 확보를 위해 제타 전위 측정을 pH 7.4 환경에서 동일 농도 나노플레이트들을 대상으로 수행하였으며, 결과적으로 -22.2 ± 0.9 , -22.4 ± 0.4 , -22.6 ± 1.5 의 일관성있는 표면 음전하성 환경의 존재를 요철형 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트에 대해 확인할 수 있었다(Fig. 3c). 표면 전하 특성이 동일한 수준으로 확인된 사실로부터, 갈바닉 치환을 통해 합성된 세 종의 요철형 나노플레이트에 대한 촉매성 환원 반응의 효율 분석은 구성 원소 중에 따라 얻어지는 차이를 중점적으로 확인할 수 있는 플랫폼임을 입증할 수 있었다.

실제적인 촉매성 환원 효율을 확인하기 위하여 동일 농도의 요철형 금, 백금, 팔라듐 나노플레이트에 대하여 4-NP의 촉매성 환원 반응을 UV-Vis 분광광도계를 통해 실시간 추적 분석하였다(Fig. 4a-c). 4-NP가 환원되어 4-아미노페놀로 변환됨에 따라서 400 nm에서 나타나는 4-NP의 흡광도가 점차적으로 감소하게 되는데, 촉매성 나노입자가 첨가되지 않은 음성대조군 실험에서는 20분간의 관찰에서 반응이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 이에 반해 각 나노플레이트가 반응에 첨가된 경우, 백금, 금, 팔라듐 순으

로 우수한 촉매 효과를 확인할 수 있었다. 이에 대한 정량적인 반응 효율을 확인하기 위하여 400 nm에서의 흡광도를 기준으로 초기 흡광도 비 측정시 흡광도의 로그값을 시간에 대해 도식화하여 그 기울기로부터 반응상수를 계산할 수 있었다. 대조군 실험의 경우 $-0.0006/\text{min}$ 의 무시될 수준의 기울기를 보였으며, 백금의 경우 $-0.0248/\text{min}$, 팔라듐의 경우 $-0.4166/\text{min}$ 의 기울기를 각각 보였다. 금의 경우 일반적으로 유도 시간(induction time)이라 불리우는, 촉매 활성을 보이기 위해 반응에 따른 표면 활성화 시간이 요구된다고 알려져 있는데, 요철형 금 나노플레이트의 경우에도 이로 인해 두 단계의 반응 속도 형태를 보였다. 반응 시작부터 5분 경과 시점까지 유도 시간이 수반되는 느린 반응($-0.0691/\text{min}$)이 진행되며, 이후 빠르게 반응이 일어나게 된다($-0.1522/\text{min}$) (Fig. 4d). 보편적으로 이와 같은 촉매성 환원 반응에는 금을 기반으로 한 다양한 나노입자들이 활용되어 왔는데, 이 과정에서 유도 시간의 최소화와 우수한 반응 효율을 얻을 수 있도록 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만 본 연구 결과에 따르면, 같은 크기와 형태에서 금에 비해 요철형 팔라듐 나노플레이트가 월등한 촉매성 환원 효율을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 이로부터 나노입자 기반 촉매 연구에 원소종에 초점을 맞추는 연구가 중요성을 가진다고 판단할 수 있다.

촉매성 환원 반응은 나노입자 표면의 기질의 접근성에 큰 영향을 받기에, 이에 대한 비교 분석을 위하여 4-NP에 비해 양전하성을 갖는 유사 분자인 4-NA를 대상으로 동일 실험을 수행하였다. 모든 나노플레이트 기반 촉매성 환

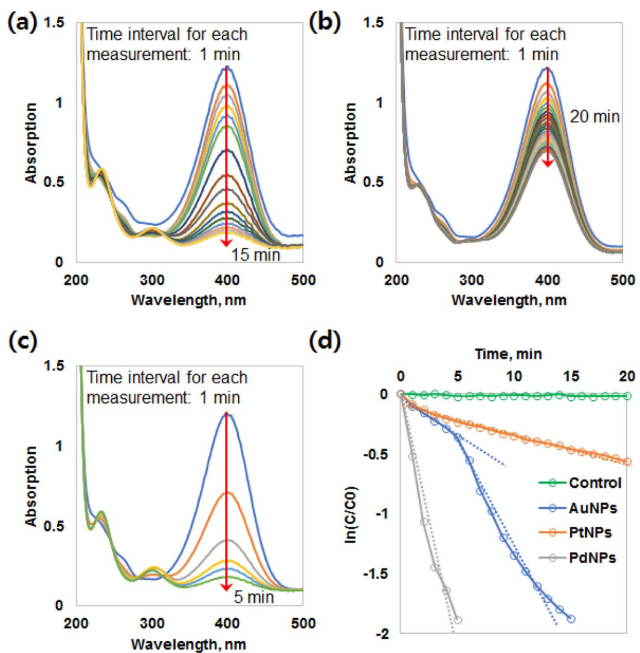


Fig. 4. Catalytic reduction of 4-NP by using porous (a) Au, (b) Pt, and (c) Pd nanoplates. (d) Reduction kinetics plotting from data a-c

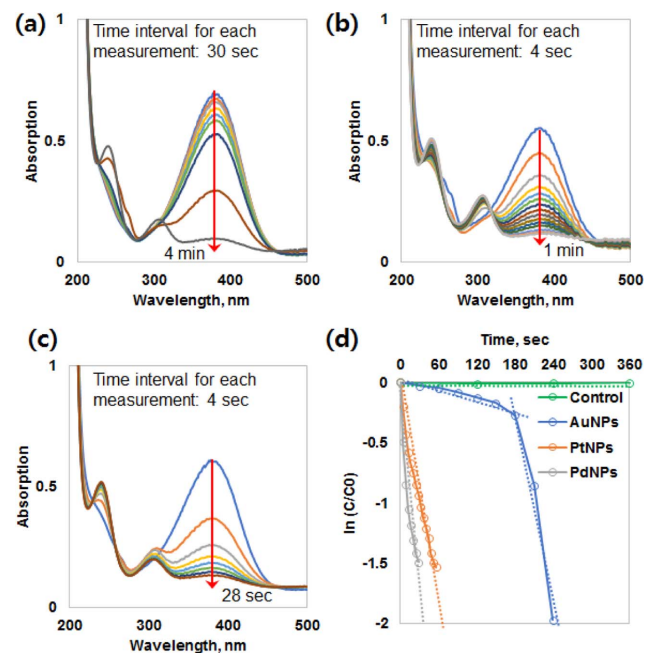


Fig. 5. Catalytic reduction of 4-NA by using porous (a) Au, (b) Pt, and (c) Pd nanoplates. (d) Reduction kinetics plotting from data a-c

원 반응에서 보다 빠른 반응 속도를 보였다(Fig. 5a-c). 이에 대한 단위시간에 대한 흡광도 로그비 도식화를 통해 반응 상수를 계산할 수 있었는데, 반응이 전혀 일어나지 않은 대조군에 비해 압도적인 반응 상수가 백금(-0.0257/sec = -1.542/min)과 팔라듐(-0.0636/sec = -3.816/min)에서 관찰되었다. 금 나노플레이트의 경우에도 4-NP의 경우와 동일한 수준의 초기 유도 시간의 존재(-0.0012/sec = 0.072/min)와 함께, 이후 급격한 반응(-0.0283/sec = -1.716/min)을 관찰할 수 있었다. 앞선 4-NP의 경우와 다르게 요철형 백금 나노플레이트의 촉매성 환원 반응이 급격히 가속됨을 확인할 수 있었으며, 이에 대한 구체적인 원동력을 확인할 수는 없었으나, 보편적으로 백금 나노입자가 수소와의 우수한 결합력이 있음을 고려할 때, 4-NA의 아닐린 구조를 형성하는 아민 작용기에 의한 표면 흡착이 크게 기여하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 촉매 반응에 활용되고 있는 금, 백금 및 팔라듐 나노입자의 동등한 조건에서의 비교를 통해, 실제적인 촉매성 환원 반응에 대한 효율의 차이를 정량적으로 분석하였다. 갈바닉 치환 반응을 통해 약 100 nm 직경의 요철형 표면 구조를 갖는 금, 백금, 팔라듐으로 구성된 세 종의 나노플레이트를 합성할 수 있었으며, 이를 바탕으로 서로 다른 작용기를 갖는 나이트로 기질의 촉매성 환원 반응을 비교 분석할 수 있었다. 유도 시간을 가지기에 촉매 반응 최적화가 필요하던 기존 금 나노입자에 비해, 팔라듐으로 구성된 나노입자는 모든 조건에서 최고의 효율을 보였으며, 백금 나노입자의 경우 기질 특이성을 고려한다면 우수한 결과를 이끌어 낼 수 있음을 확인할 수 있었다. 해당 연구로부터 촉매성 환원 반응을 비롯한 다양한 나노 촉매 반응에서 구성 원소종이 미치는 영향의 중요도를 검증할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원이 지원하는 Open Research Program 연구과제와 2018년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2016R1C1B1008090). 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Rivera-Gil, R., de Aberasturi, D.J., Wulf, V., Pelaz, B., del Pino, P., Zhao, Y., de la Fuente, J.M., de Larramendi, R., Rojo, T., Liang, X.-J., and Parak, W.J., "The Challenge to Relate the Physicochemical Properties of Colloidal Nanoparticles to Their Cytotoxicity," *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, No. 3, 2013, pp. 743-749.
- Jang, H., Ryoo, S.R., Kim, M.H., and Min, D.H., "Facile Synthesis of Robust and Biocompatible Gold Nanoparticles," *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 4, 2010, pp. 583-585.
- Wang, C., Tian, W., Ding, Y., Ma, Y.-Q., Wang, Z.L., Markovic, N.M., Stamenkovic, V.R., Daimon, H., and Sun, S., "Rational Synthesis of Heterostructured Nanoparticles with Morphology Control," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 18, 2010, pp. 6524-6529.
- Zhu, Y., Mei, T., Wang, Y., and Qian, Y., "Formation and Morphology Control of Nanoparticles via Solution Routes in an Autoclave," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 2011, pp. 11457-11463.
- Lu, M., Yang, S., Ho, Y.-P., Grigsby, C.L., Leong, K.W., and Huang, T.J., "Shape-Controlled Synthesis of Hybrid Nanomaterials via Three-Dimensional Hydrodynamic Focusing," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 10, 2014, pp. 10026-10034.
- Choi, H.S., Kwon, O.Y., and Ha, M.S., "Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Nano-Particles Coating for Lightning Strike Protection," *Composites Research*, Vol. 23, No. 1, 2010, pp. 31-36.
- Wang, F., Li, C., Chen, H., Jiang, R., Sun, L.D., Li, Q., Wang, J., Yu, J.C., and Yan, C.H., "Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, No. 15, 2013, pp. 5588-5601.
- Hogan, N.J., Urban, A.S., Ayala-Orozco, C., Pimpinelli, A., Nordlander, P., and Halas, N.J., "Nanoparticles Heat through Light Localization," *Nano Letters*, Vol. 14, No. 8, 2014, pp. 4640-4645.
- Huang, J.Y., Lin, H.T., Chen, T.H., Chen, C.A., Chang, H.T., and Chen, C.F., "Signal Amplified Gold Nanoparticles for Cancer Diagnosis on Paper-Based Analytical Devices," *ACS Sensors*, Vol. 3, No. 1, 2018, pp. 174-182.
- Sun, Y., Mayers, B., and Xia, Y., "Metal Nanostructures with Hollow Interiors," *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 7, 2003, pp. 641-646.
- Jang, H., Kim, Y.K., Huh, H., and Min, D.H., "Facile Synthesis and Intraparticle Self-Catalytic Oxidation of Dextran-Coated Hollow Au-Ag Nanoshell and Its Application for Chemotherapy," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 1, 2014, pp. 467-475.
- Jang, H., Kim, Y.K., and Min, D.H., "Synthesis of Partially Dextran-Coated Gold Nanoworms and Anisotropic Structure Based Dual-Strategic Cargo Conjugation for Efficient Combinational Cancer Therapy," *Chemical Communications*, Vol. 53, 2017, pp. 1385-1388.