



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월24일
 (11) 등록번호 10-1388682
 (24) 등록일자 2014년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 5/14 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
 H01L 31/0224 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0045749
 (22) 출원일자 2012년04월30일
 심사청구일자 2012년04월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0122429
 (43) 공개일자 2013년11월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100017128 A*
 KR1020120030446 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 김성룡
 경기 성남시 분당구 이매로 16, 703동 402호 (이매동, 아름마을효성아파트)
 이지훈
 충북 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호 (연수동, 연수힐스테이트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김창주

(54) 발명의 명칭 은 나노와이어 및 그래핀을 이용한 하이브리드 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 은 나노와이어 및 그래핀을 이용한 하이브리드 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 은 나노와이어 네트워크 및 그래핀을 포함함으로써 광투과도가 높고, 향상된 표면저항과 전자촉매반응성을 가지며, 유연성을 갖는 하이브리드 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 기술에 관한 것이다.

(72) 발명자

모하메드 알 마문

충청북도 충주시 대소원면 대학로 50 나노고분자공
학과

인인식

충북 충주시 가금면 청금로 433-3,

고영희

인천 남구 주안로 107, 201호 (주안동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-13-대-04-052

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 용해형 그래핀 나노소재를 이용한 플렉시블 투명전극 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국교통대학교

연구기간 2010.07.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

기관; 은 나노와이어; 및 그래핀 시트를 포함하는 투명 하이브리드 전극으로,
 상기 은 나노와이어의 길이는 5 μm ~150 μm 이고, 종횡비는 200~2500:1이고, 농도는 1.0~10mg/mL이며,
 상기 그래핀 시트는, 농도가 0.5mg/mL~5.0mg/mL인 용액형 그래핀 또는 농도가 0.5mg/mL~5.0mg/mL인 용해형 그래핀옥사이드에 의해 형성되고,
 상기 그래핀 시트의 두께는 1nm~100nm이며,
 상기 하이브리드 전극의 표면저항은 10~500 Ω/sq 인 것을 특징으로 하는 투명 하이브리드 전극.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 기관은 PET, PES, PMMA, PC, COC, PEN, PI 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 하이브리드 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 하이브리드 전극의 광투과도는 70~94%인 것을 특징으로 하는 하이브리드 전극.

청구항 5

기관 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계; 및
 상기 은 나노와이어가 코팅된 기관 상에 용액형 그래핀을 코팅하여, 그래핀 시트를 형성하는 단계를 포함하는 투명 하이브리드 전극의 제조방법으로,
 상기 은 나노와이어의 길이는 5 μm ~150 μm , 종횡비는 200~2500:1이고, 농도는 1.0~10mg/mL이며,
 상기 용액형 그래핀의 농도는 0.5mg/mL~5.0mg/mL이고,
 상기 그래핀 시트의 두께는 1nm~100nm이며,
 상기 하이브리드 전극의 표면저항은 10~500 Ω/sq 인 것을 특징으로 하는 투명 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 상기 기관은 PET, PES, PMMA, PC, COC, PEN, PI 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

기판 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계;

상기 은 나노와이어가 코팅된 기판 상에 용해형 그래핀옥사이드를 코팅하는 단계; 및

상기 그래핀옥사이드를 환원시켜, 그래핀 시트를 형성하는 단계를 포함하는 투명 하이브리드 전극의 제조방법으로,

상기 은 나노와이어의 길이는 5 μm ~150 μm , 종횡비는 200~2500:1이고, 농도는 1.0~10mg/mL이며,

상기 용해형 그래핀옥사이드의 농도는 0.5mg/mL~5.0mg/mL이고,

상기 그래핀 시트의 두께는 1nm~100nm이며,

상기 하이브리드 전극의 표면저항은 10~500 Ω/sq 인 것을 특징으로 하는 투명 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 환원은 그래핀옥사이드를 환원제 용액으로 처리하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 환원제 용액은 히드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소수화물에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 환원은 그래핀옥사이드를 휘발성의 환원제 증기로 처리하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 환원제 증기는 끓는점이 10~200 $^{\circ}\text{C}$ 로서, 히드라진 모노하이드라이드, 소듐보로하이드라이드, 하이드로퀴논, 디메틸히드라진, 페닐히드라진, 에틸렌다이아민에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 기판은 PET, PES, PMMA, PC, COC, PEN, PI 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 하이브리드 전극의 제조방법.

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 은 나노와이어 및 그래핀을 이용한 하이브리드 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 은 나노와이어 네트워크 및 그래핀을 포함함으로써 광투과도가 높고, 향상된 표면저항을 가지며, 유연성을 갖는 하이브리드 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이 기기나 태양전지에서는 빛을 투과하여 이미지를 전달하고 전류를 발생시키는 투명전극이 핵심부품이다. 현재는 인듐주석산화물 (ITO, indium tin oxide)이 투명전극용도로 가장 많이 사용되고 있다.

[0003] 하지만 ITO의 사용량이 매년 크게 증가하여, 해당 원광석의 매장량이 풍부하지 않아 머지않아 고갈될 것으로 예상되고 있고, 비싼 ITO의 가격은 커다란 문제점이 되어왔다. 또한 ITO와 같은 산화물로 만든 투명전극은 굽혔을 때 산화물 박막이 금이 가거나 깨지고 이로 인해 투명전극의 표면저항을 증가시키는 문제점이 있어 플렉시블 전자디바이스에는 적용하기가 힘든 단점이 있었다. 따라서 이러한 문제들을 해결할 수 있는 투명전극의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0004] ACS Nano, 2010, 4, 2955에서 제시된 은 나노와이어를 적용하여 만든 투명전극은 절연성을 갖는 입자들이 은 나노와이어 표면에 생기는 문제점이 있다. 기존 산화물계의 투명전극들과 유사한 표면저항을 갖는 은 나노와이어를 사용한 유연전극은 서로 겹쳐 존재하는 나노와이어들 사이에 존재하는 비전도성 부분들 때문에 높은 임계 농도를 필요로 하여 순수한 은 나노와이어 필름으로만 이루어진 전극은 디스플레이나 태양전지에 적용되기 힘든 측면이 있다.

[0005] 은 나노와이어 네트워크의 임계 농도는 나노와이어의 직경과 길이를 조절하여 성공적으로 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 서로 가로지르는 구조를 갖는 나노와이어는 서로 드문 드문 떨어져 있는 구조를 갖기 때문에 전기가 면전체로 균일하게 흐르지 못하는 문제점이 있다. 또한, 은 나노와이어들이 서로 겹쳐진 구조를 갖는 필름이나 코팅은 절연 성질을 가지는 결합이 존재하여 전자기기에서 요구하는 전기적인 성질이나 촉매적 특성을 갖지 못하는 문제점이 있다.

[0006] 은 나노와이어를 단독으로 사용하여 기존의 투명전극과 유사한 표면저항을 가질 수 있으나, 은 나노와이어의 표면에 형성되는 은 산화물 절연입자들로 인하여 사용상에 표면저항이 증가하는 문제가 발생한다. 또한 은 나노와이어 네트워크 구조는 은 나노와이어가 서로 가로 지르면서 생기는 빈공간 (uncovered area) 때문에 전자를 통과시키지 못하는 절연 공간이 존재하여 높은 전기전도도를 갖기 위해서는 높은 은 나노와이어 임계농도를 필요로 하여 전자기기나 태양전지용 전극제작에 문제가 있으며 은 나노와이어의 네트워크로 이루어진 필름은 높은 표면조도를 가져 전자디바이스에서 단락을 유발할 수 있는 문제점이 있다.

[0007] 또한, 탄소나노튜브로 전극을 만들려는 연구가 진행되어 왔으나 탄소나노튜브로 제조된 전극은 수분에 매우 민감하여 수분을 흡수하면 표면저항이 크게 증가하고 이를 방지하기 위하여 오버코팅을 해야 하는 문제점이 있다. 또한 은 나노와이어와는 달리 탄소나노튜브는 구조가 구불구불하여 서로 엉킴 현상이 심한 탄소나노튜브의 뭉침 현상을 피하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

[0008] 전극의 일함수는 전자기기에 있어서 가장 중요한 인자중의 하나이다. 투명전도성 전극에서 그래핀을 일함수 조절물질로 사용하고자 하는 목적은 그래핀의 전자를 전달하는 능력과 그래핀의 촉매특성 때문이다.

[0009] 스마트폰이나 터치스크린에서 사용하는 터치스크린 전극은 전기저항이 100-500 Ω/sq. 인 것들이 사용되고 있고, 태양전지와 같은 광전자기기에서 전극은 전기저항이 10-30 Ω/sq. 로 낮은 금속산화물을 사용하고 550 nm에서의 투과도가 90% 이상인 ITO (indium tin oxide)나 투과도가 ITO보다 낮지만 80% 이상인 FTO (fluorine-doped tin oxide)가 전극재료로 많이 이용되어 왔다.

[0010] 그러나 이들은 산이나 염기에 불안정하며, 이온이 고분자 막으로 확산되어 침투하기 쉽고, 근적외선 영역에서의 투과도가 낮고, FTO의 경우는 구조적 결합에 의하여 전류가 누설될 수 있고, 굽힘시 깨지는 문제점들이 존재한다.

다.

- [0011] 또한 태양전지의 상대전극으로는 우수한 전자촉매반응성(electrocatalytic activity)을 갖는 백금이 많이 사용되고 있는데, 백금은 가격이 고가인 문제점이 있다.
- [0012] 따라서 화학적 안정성이 우수하면서, 평활성이 좋고, 투과도가 높은 고전도성의 새로운 전극재료의 개발이 광전자 디바이스 개발에 필수적이며, Pt, ITO, FTO 등의 전극재료를 탄소나노튜브나 흑연, 전도성 고분자, 카본블랙 등으로 대체하려는 연구가 많이 진행되어 왔다.
- [0013] 2004년 발견된 이후 그래파이트 1층의 구조로서 2차원 형상을 가지는 그래핀은 미래의 광전자 디바이스에 응용될 수 있는 우수한 특성을 보여 매우 활발하게 연구들이 진행되고 있다. 특히, 그래핀은 밴드갭이 0 eV인 반도체로 전도대와 valence band가 서로 접하고 있어 독특한 성질을 가지고 있고, 그래핀의 일함수(4.42 eV)는 투명전극으로 사용되는 FTO(4.40 eV)와 근접하고, 그래핀의 이론상의 높은 전기전도도와 저렴한 가공 가능성 때문에 전극 및 광전자분야로의 응용연구가 진행되고 있다.
- [0014] 염료감응형 태양전지나 유기태양전지에서는 FTO 또는 ITO로 코팅된 투명전극이 많이 이용되고 있는데, 전극의 거칠기가 광전자 디바이스의 성능에 치명적인 것으로 알려져 있다. FTO 전극의 거친 표면은 태양전지의 전기적 단락을 야기시킬 수 있어 아주 평평한 표면을 가지고 있는 그래핀 필름은 이를 대체할 수 있는 전극으로서 가능성이 높은 것으로 예상되고 있다. 또한, 기판 위에 FTO 코팅을 하는 공정은 매우 복잡하고 고가의 증착이나 스퍼터링 공정을 사용하기 때문에 FTO 전극의 가격을 상승시켜 대체요구가 많이 발생하고 있는 실정이다.
- [0015] 현재까지 투명 그래핀 복합재료의 전기전도도는 그래핀 함량에 따라 $10^{-3} \sim 1$ S/cm 정도여서 광전자 디바이스의 전극재료로는 적용이 불가능한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 은 나노와이어 네트워크 및 그래핀을 포함함으로써 광투과도가 높고, 향상된 표면저항과 전자촉매반응성을 가지며, 유연성을 갖는 하이브리드 전극 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 전극은 기판; 은 나노와이어; 및 그래핀 시트를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 한편, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 전극의 제조방법은 기판 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계; 및 상기 은 나노와이어가 코팅된 기판 상에 용액형 그래핀을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 하이브리드 전극의 제조방법은 기판 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계; 상기 은 나노와이어가 코팅된 기판 상에 용해형 그래핀옥사이드를 코팅하는 단계; 및 상기 그래핀옥사이드를 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의한 하이브리드 전극은 광투과도가 높고, 향상된 표면저항을 가지며, 유연성을 갖는다는 효과가 있다.

[0021] 또한, 화학적 열적 안정성이 우수하며, 염료감응형 태양전지 등 각종 전자기기의 전극으로 활용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

[0023] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이어서, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0024] 이하에서는 본 발명에 따른 하이브리드 전극 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

하이브리드 전극

[0026] 본 발명은 기관; 은 나노와이어; 및 그래핀 시트를 포함하는 하이브리드 전극을 제공한다.

[0027]

[0028] 여기에서 상기 기관은 투명하고 유연성이 있는 소재라면 제한이 없으나, 특히 PET, PES, PMMA, PC, PEN, COC, PI 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0029]

[0030] 본 발명의 하이브리드 전극에 포함되는 상기 은 나노와이어의 길이는 5 μ m~150 μ m인 것이 바람직하며, 종횡비는 200~2500:1인 것이 바람직하다. 은 나노와이어의 길이는 전극의 표면저항 및 광투과도에 영향을 주는 것으로서, 길이가 5 μ m 미만인 경우에는 보다 많은 양의 은 나노와이어를 필요로 하며, 또한 은 나노와이어와 은 나노와이어들이 서로 가로지르면서 생기는 접촉점의 수가 증가하여 궁극적으로 표면저항이 증가하는 문제가 발생한다. 은 나노와이어의 길이가 150 μ m 이상인 경우에는 표면저항의 재현성이 감소하고, 가공성이 악화되는 문제가 있다.

[0031] 본 발명의 하이브리드 전극에 포함되는 상기 은 나노와이어의 농도는 1.0~10 mg/mL 인 것이 바람직하다. 은 나노와이어의 농도는 전극의 광투과도 및 표면저항에 영향을 주는 인자로, 농도가 1.0 mg/mL 미만인 경우에는 은 나노와이어 용액의 점도가 매우 낮아 코팅의 균일성이 작고, 은 나노와이어의 농도가 10 mg/mL인 경우에는 점도가 너무 높아 코팅을 하기가 어려운 문제가 있다.

[0032]

[0033] 본 발명의 하이브리드 전극 제조에 사용되는 그래핀 또는 그래핀옥사이드 용액의 농도는 0.5~5.0 mg/mL 이 바람직하며, 그래핀 용액의 농도가 0.5 mg/mL 이하인 경우에는 하는 표면저항을 갖기 위해서는 여러 번 노즐을 왕복 하면서 코팅하거나 중복코팅을 해야 하므로 코팅시간이 지나치게 길게 소요되는 문제가 있고, 5.0 mg/mL 인 경우에는 분산된 그래핀 시트가 10겹 이상 두껍게 존재하는 경우가 많으므로 표면거칠기가 크고 광투과도가 낮아 지는 문제가 있다.

[0034] 또한 코팅된 그래핀 시트의 두께는 1~100 nm인 것이 바람직한바, 100nm 이상인 경우에는 코팅의 표면거칠기가 커서 전극용도로 사용하는데 제한을 줄 수 있다.

[0035] 본 발명에 의한 하이브리드 전극은 표면저항은 10~500 Ω /sq인 바, 전기전도도가 우수하고, 광투과도는 70~92% 인 바, 투명하여 염료감응형 태양전지 등 투명성이 요구되는 전자기기 및 태양전지 등에 유용하게 이용될 수 있

다.

[0036] **하이브리드 전극의 제조방법**

[0037] 본 발명은 기관 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계; 및 상기 은 나노와이어가 코팅된 기관 상에 용액형 그래핀을 코팅하는 단계를 포함하는 하이브리드 전극의 제조방법을 제공한다.

[0038] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 기관 상에 은 나노와이어를 코팅하는 단계; 상기 은 나노와이어가 코팅된 기관 상에 용해형 그래핀옥사이드를 코팅하는 단계; 및 상기 그래핀옥사이드를 환원시키는 단계를 포함하는 하이브리드 전극의 제조방법을 제공한다.

[0039] 여기에서 상기 기관은 투명하고 유연성이 있는 소재라면 제한이 없으나, 특히 PET, PES, PMMA, PC, PEN, COC, PI 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0040]

[0041] 본 발명의 하이브리드 전극에 포함되는 상기 은 나노와이어의 길이는 5 μm~50 μm 인 것이 바람직하며, 종횡비는 200~2500:1인 것이 바람직하다. 은 나노와이어의 길이는 전극의 표면저항 및 광투과도에 영향을 주는 것으로서, 길이가 5 μm 미만인 경우에는 보다 많은 양의 은 나노와이어를 필요로 하며, 또한 은 나노와이어와 은 나노와이어들이 서로 가로지르면서 생기는 접촉점의 수가 증가하여 궁극적으로 표면저항이 증가하는 문제가 발생한다. 은 나노와이어의 길이가 150 μm 이상인 경우에는 표면저항의 재현성이 감소하고, 가공성이 악화되는 문제가 있다.

[0042] 본 발명의 하이브리드 전극에 포함되는 상기 은 나노와이어의 농도는 1.0~10mg/mL 인 것이 바람직하다. 은 나노와이어의 농도는 전극의 광투과도 및 표면저항에 영향을 주는 인자로, 농도가 1.0 mg/mL 미만인 경우에는 은 나노와이어 용액의 점도가 매우 낮아 코팅의 균일성이 작고, 은 나노와이어의 농도가 10mg/mL인 경우에는 점도가 너무 높아 코팅을 하기가 어려운 문제가 있다.

[0043]

[0044] 본 발명의 하이브리드 전극 제조에 사용되는 그래핀 또는 그래핀옥사이드 용액의 농도는 0.5~5.0 mg/mL 이 바람직하며, 그래핀 용액의 농도가 0.5 mg/mL 이하인 경우에는 하는 표면저항을 갖기 위해서는 여러 번 노즐을 왕복 하면서 코팅하거나 중복코팅을 해야 하므로 코팅시간이 지나치게 길게 소요되는 문제가 있고, 5.0 mg/mL 인 경우에는 분산된 그래핀 시트가 10겹 이상 두겹에 존재하는 경우가 많으므로 표면거칠기가 크고 광투과도가 낮아 지는 문제가 있다.

[0045] 또한 코팅된 그래핀 시트의 두께는 1~100 nm인 것이 바람직한바, 100nm 이상인 경우에는 코팅의 표면거칠기가 커서 전극용도로 사용하는데 제한을 줄 수 있다.

[0046] 나노와이어가 코팅된 기관 상에 용액형 그래핀을 코팅하는 방법 또는 용해형 그래핀옥사이드를 코팅하는 방법은 진공필터링, 스프레이, 잉크젯, 스핀 등 다양한 방법을 이용할 수 있다.

[0047] 환원과정을 이용하는 본 발명의 제조방법에 있어서, 환원방법은 1) 그래핀옥사이드를 환원제 용액으로 처리하는 방법, 2) 그래핀옥사이드를 휘발성의 환원제 증기로 처리하는 방법, 2가지로 나눌 수 있다.

[0048] 여기에서, 상기 환원제 용액은 그래핀옥사이드를 환원시킬 수 있는 것으로 알려진 물질이라면 특별히 제한이 없으나, 히드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소수화물에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

- [0049] 한편, 상기 환원제 증기는 끓는점이 10~200℃에 해당하는 것으로서, 히드라진 모노하이드라이드, 소듐보로하이드라이드, 하이드로퀴존, 디메틸히드라진, 페닐히드라진, 에틸렌다이아민에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0050] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 하이브리드 전극 및 이의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.
- [0051] **제조예**
- [0052] (1) 은 나노와이어의 제조
- [0053] ACS Nano, 2010, 4(5), 2955에서 소개된 방법과 같이, 폴리올 방법을 사용하여 직경과 길이를 조절하여 은 나노와이어를 합성하였다.
- [0054] 구체적으로는 6.010 mmol의 PVP와 84.032 mmol의 KBr를 20 mL의 에틸렌글리콜(EG)이 담겨진 둥근 바탕의 플라스크에 넣고 합성하였다.
- [0055] 혼합물을 열안정화를 위해 800 rpm 교반하면서 170° C에서 1시간 동안 가열한 후 0.349 mmol의 AgCl 파우더를 추가하여 초기 Ag 시드(seed)를 생성시켰다. 5분 경과 후에 1.295 mmol의 EG에 있는 질산은 용액을 (1 mL/min)로 10분간 적정하고 1시간 동안 은 나노와이어를 완전히 성장시켰다.
- [0056] 혼합물을 순간적으로 약 5℃로 냉각시키고 상온에서 50분간 유지하였다. 생성물을 물과 아세톤을 사용한 연속적인 분산-침전 사이클로 정제하였다. 15회의 분산-침전 사이클 과정 후에 대부분의 나노입자들은 용기에 붓는(decantation) 과정 중에 제거되었다.
- [0057] 초기의 부산물은 나노와이어, 나노로드, 나노큐브들이다. 나노큐브, 나노로드, 다른 나노입자들을 제거하기 위하여 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 사용하였다. 폴리카보네이트 멤브레인 위에 있는 은 나노와이어들을 메틸렌클로라이드에 투입하여 폴리카보네이트를 녹이고, 길고 가느다란 나노와이어를 얻었다. 멩쳐진 나노와이어 덩어리들은 다양한 용매들에 쉽게 분산되어 질 수 있는데, 짧은 시간의 초음파로도 충분하다. 은 나노와이어의 길이를 제어하기 위하여 폴리비닐피로딘(PVP)와 AgNO₃의 비율을 변화시켰다.
- [0058] (2) 그라핀옥사이드의 제조
- [0059] 그라핀은 탄소원자들이 2차원의 공유결합으로 이루어진 구조를 가지고 있으며 독특한 성질과 강한 촉매활성(catalytic activity)을 가지는 것으로 알려져 있다. 그라핀 시트는 HOPG (highly ordered pyrolytic graphite)를 반복적으로 필링(peeling)에 의하여 층간분리를 시켜 제조하는 기계적 방법과 탄소의 화학적 산화에 의하여 만드는 방법 등이 있다.
- [0060] 본 발명의 실시예에서는 제조하기가 용이한 탑-다운 용액공정을 이용하여 그라파이트를 산화시켜 만든 그라핀 옥사이드를 이용해서 그라핀을 제조하였다. 그라핀 옥사이드를 제조하는 방법은 아래와 같다.
- [0061] 그라핀의 출발물질인 그라파이트는 플레이크 타입의 그라파이트를 Bay Carbon Co.에서 입수하여 사용하였으며, Hummers 방법으로 그라핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0062] 산과 염기처리를 통하여 그라파이트로부터 그라핀옥사이드를 제조하였으며, 황산과 과망간산칼륨(KMnO₄)을 이용하여 그라파이트 시트들 사이에 산화물을 도입하고 pH를 중성으로 맞추어 사용하였다.
- [0063] 메탄올은 황산칼슘을 이용하여 질소 기류 하에서 정제하였다. 3-아미노프로필 트리에톡시실란(APTES), 진한 염산 등의 용매와 시약은 알드리치 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.
- [0064] 그라파이트(2 g)을 500 ml 플라스크에 넣고 황산(50 ml) 얼음용기에 10분간 방치한다. 그 혼합액체에 과망간산칼륨(6 g)을 소량씩 넣어준다 (단 25℃가 넘지 않도록 주의한다). 그 후 35℃에서 2시간 반응 시킨다. 2시간 반응 후에는 증류수(92 ml)를 넣고 15분간 더 반응시킨다.
- [0065] 그리고 다시 증류수(280ml)와 과산화수소(10ml)를 넣고 10분간 더 반응시킨다. 그리고 증류수(900ml)와 염산

(100ml)을 넣어주고 30분을 더 반응 시킨 후에 pH7이 될 때까지 증류수로 세척하여 진공오븐에서 건조시켰다. 60 와트의 초음파 공정을 통하여 적어도 3시간 동안 초음파 공정에 의한 그래파이트 층간 분리를 시도하였다. 분리된 상층용액에서 증발공정에 의한 고순도 그래핀 옥사이드를 얻었다.

[0066] 위의 공정으로 얻은 그래핀 옥사이드는 비록 비전도성 물질이지만 환원과정을 거치면 그래핀으로 바뀌고 전기를 통하는 특성이 있다. 그래핀 옥사이드에 존재하는 산소를 포함하는 반응기들은 친수성기를 부여하고 물에 잘 분산되는 특성을 부여하기 때문에 그래핀을 제조시 대량생산과 산업적 응용 가능성면에서 매우 중요하다. 본 발명의 실시예에서는 그래핀 옥사이드의 순도를 향상시키기 위하여 원심분리법, 동결건조법을 이용하여 순도가 높은 그래핀 옥사이드를 얻어 이를 사용하였다.

[0067] (3) 하이브리드 전극의 제조 및 그래핀옥사이드의 환원

[0068] 용액형 방법에 의하여 그래핀 전극을 만들기 위해서 본 발명의 실시예에서는 스핀코팅 공정을 사용하였다.

[0069] 스핀코팅에 의하여 기판 위에 균일한 그래핀 옥사이드 박막을 형성하기 위해서 그래핀 옥사이드를 분산시키고 스핀코팅 회전수와 그래핀 옥사이드의 농도 등을 조절하고, 비반응성 가스를 통한 퍼징 등을 하면서 박막을 얻었다.

[0070] 스핀코팅 조건 등의 실험인자들을 변화시키면서 주사현미경이나 원자현미경을 이용하여 그래핀 옥사이드의 분산 상태와 그래핀 옥사이드의 크기 변화를 관찰하여 전극제막에 필요한 최적스핀 코팅 조건을 선정하였다. 또한, 본 발명에서는 그래핀 옥사이드를 하이dra진 용액에 담귀 환원시킨 후 이를 스핀코팅으로 은 나노와이어 네트워크 위에 입혀 하이브리드 전극을 제조하였다.

[0071] 은 나노와이어 위에 스핀 코팅된 그래핀 옥사이드는 에폭시기, 하이드록시기, 카복실기 등이 많이 붙어 있기 때문에 전기적으로 절연성을 띠어 그 자체로는 전극재료로 사용될 수 없다. 그래핀옥사이드를 그래핀 구조로 변화시키는 환원과정이 필요하며 다음과 같은 환원과정을 사용하였다.

[0072] 안정적으로 물에 분산된 그래핀 옥사이드 용액을 은 나노와이어가 코팅된 기판 위에 스핀코팅 시키고 이를 화학적 150℃, 10 분간의 열처리로 건조시킨 후 하이dra진 기체로 환원시켰다. 그래핀옥사이드의 높은 표면저항 (>10¹⁰ Ω/sq.)이 환원과정에 의하여 은 나노와이어와와 그래핀의 하이브리드 전극에서는 100 Ω/sq. 이하의 값으로 낮아졌다.

[0073] (4) 하이브리드 전극의 염료감응형 태양전지에의 적용

[0074] 본 발명에서 얻은 은 나노와이어와 그래핀의 하이브리드 전극을 FTO나 ITO 대신에 전극으로 염료감응형 태양전지 제작에 적용하였다.

[0075] 본 발명은 10여년 안에 고갈되는 ITO 소재를 대체할 수 있고, 태양전지 뿐만 아니라 터치패널을 물론 다양한 광전자분야에 무한하게 응용될 수 있다. 또한 용액형의 은 나노와이어와 그래핀을 이용하여 제조하는 하이브리드 전극은 풍부한 탄소자원과 은 나노와이어를 이용하기 때문에 ITO나 FTO에 비하여 제조가격이 저렴하고, ITO나 FTO가 굽힘시 크랙이 생겨 표면저항을 증가시키는 것에 비하여 많은 회수의 굽힘 실험 후에도 표면저항의 변화가 거의 발생하지 않아 플렉시블 디바이스에 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0076] 실시예 1

[0077] 은 나노와이어 네트워크 위에 환원된 그래핀 용액을 코팅하여 하이브리드 전극을 제조하였다.

[0078] 구체적으로는 직경이 약 35 nm이고, 길이가 약 30 μm인 은 나노와이어 용액을 Meyor 막대로 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 기재 위에 코팅하고, 은 나노와이어 필름을 건조하였다. 그래핀 옥사이드를 하이dra진 용액에 담귀서 그래핀으로 환원시켰다. 환원된 그래핀 용액을 1000 rpm의 스핀 스피드로 해서 은 나노와이어 네트워크 필름 위에 스핀 코팅하였다. 오버코팅 (overcoat)되는 그래핀 필름의 두께는 스핀 스피드를 조절하여 변경할 수 있다. 스핀스피드가 1000 rpm에서 표면저항이 165 Ω/sq을 얻었으며 광투과도는 81 %를 얻었다.

[0079] 서로 가로지르는 네트워크 구조를 가지는 은 나노와이어는 나노와이어들이 기재의 일부 영역을 덮지 못해 비전

도성 성질을 갖는 "uncovered area"를 갖게 된다. 이와 같이 기재 전체를 덮지 못하는 영역들 위에 그래핀시트를 입혀줌으로서 투명전극이 전체적으로 전기적 연결성을 가진다.

[0080] 실시예 2

[0081] 실시예 1과 동일하나 층 순서를 바꾸어 제조하였다. 즉, 기재 위에 환원된 그래핀을 먼저 코팅하고 그 위에 은 나노와이어를 코팅하였다.

[0082] 실시예 3

[0083] 은 나노와이어 위에 오버코팅된 그래핀옥사이드를 원위치(in-situ) 환원법으로 하이브리드 전극을 제조하였다.

[0084] 구체적으로, PET기재 위에 직경이 35 nm이고, 길이가 약 30 μm인 은 나노와이어 용액을 Meyor 막대로 은 나노와이어 코팅을 한 다음, 그 위에 그래핀 옥사이드를 1000 rpm으로 스핀코팅 하였다. 건조된 하이브리드 필름을 하이드라진(hydrazine) 증기로 처리하였다. 표면저항은 150 Ω/sq 였으며 광투과도는 84%를 얻었다. 은 나노와이어-그래핀 옥사이드 하이브리드 구조를 하이드라진 증기에 노출시키면 in-situ 그래핀옥사이드 환원이 되며, 동시에 하이드라진 증기는 은 나노와이어에 존재하는 은 염들을 환원시킨다.

[0085] 비교예 1

[0086] 은 나노와이어 전극을 하기와 같이 제조하였다.

[0087] 직경이 약 35 nm 이고 길이가 약 30 μm인 은 나노와이어를 폴리올 방법(polyol method)을 사용하여 합성하였다. PET기판은 APTES로 처리하고 50 Watt의 파워로 산소 플라즈마 처리를 하였다. 0.5~10.00 mg/mL 농도를 가지는 은 나노와이어 분산액을 제조하였다. 은 나노와이어 용액을 Meyor 막대를 이용해서 PET기판위에 코팅하고 10~30분 동안 150° C에서 건조하였다. 은 나노와이어 필름의 표면저항은 175 Ω/sq를 가졌으며 550 nm 파장에서의 광투과도는 약 83%였다.

[0088] 비교예 2

[0089] 실시예 1에서 사용한 은 나노와이어와 수용성 셀룰로오스를 혼합한 전극을 하기와 같이 제조하였다.

[0090] 수용성의 셀룰로오스(예, 하이드록시 메틸셀룰로오스(HPMC), 메틸셀룰로오스, , 하이드록시 에틸셀룰로오스 등)를 점도조절제로 사용하였으며, 계면활성제로 Xanthan gum를 사용하였으며, 가공조제로 폴리비닐알코올을 사용하였다. 점도조절제는 은 나노와이어 네트워크의 성질에 영향을 주지 않으면서 코팅가공성을 향상시키는 역할을 한다.

[0091] 비교예 3

[0092] 단일벽탄소나노튜브와 그래핀으로 이루어진 하이브리드 전극을 제조하였다. US2007/0284557에서 기술된 것과 같이 그래핀-탄소나노튜브로 이루어진 하이브리드 투명전극을 그래핀과 탄소나노튜브를 서로 혼합하여 코팅하였다. 사용된 단일벽 탄소나노튜브의 직경은 약 6 nm였으며 길이는 약 200 nm 였다. 본 비교예에서 사용한 그래핀은 PNAS, vol. 102, No. 30 (2005)에서 언급된 것과 유사한 단일층 혹은 다층으로 구성된 그래핀이다. 단일벽탄소나노튜브가 그래핀시트와 그래핀시트 사이에 위치함으로써 그래핀시트 간의 접촉을 불량하게 하고 그래핀시트 들이 서로 접촉하는 지점의 수가 증가하여 표면저항이 2000 Ω/sq. 정도로 높았으며 광투과도는 80%를 얻었다.

[0093] 은 나노와이어와 그래핀으로 구성된 하이브리드 투명전극은 탄소나노튜브와 그래핀으로 이루어진 전극에 비해 양호한 연결성을 가지고 좀더 낮은 표면저항 값을 가진다.

[0095] 비교예 4

[0096] 염산증기에 의해 은 나노와이어의 표면에 존재하는 금속산화물이 제거된 투명전극: 은 나노와이어 표면에 존재하는 금속 불순물들은 필름의 시간이 지나감에 따라 표면저항이 급격하게 높아지게 된다. US2008/0286447 A1와 같은 기존의 특허와 같이 은 나노와이어를 보호하기 위하여 N과 S를 포함하는 유기물의 부식방지제 (예, 아로마틱 트리아졸, 이미다졸, 티아졸등)를 사용하였다. Nanoscale Research Letters 2011, 6, 75에서는 염산 증기는 은 나노구조물의 표면에서 금속산화물을 제거하는 것은 표면저항을 낮춰주는 것을 보여 주고 있다. US 2011/0024159에서는 미반응된 AgNO₃에서 얻어지는 Silver halide 와 다른 부산물들은 암모니아로 세척하였다. 암모니아는 불용성의 은 염과 복합화를 이루는데 최종적으로 물로 세척하였다. 하이dra진 증기는 은 그래핀 옥사이드의 환원에 효과적이다.

[0097]

[0098] **평가**

[0099] 비교예와 실시예의 구조 및 물성을 하기의 표 1과 같이 정리하였다.

표 1

[0100]

	실시예 1	실시예2	실시예3	비교예 1	비교예2	비교예3	비교예 4
구조	은 나노와이어 + 환원된 그래핀옥사이드	환원된 그래핀옥사이드 + 은 나노와이어	은나노와이어/그래핀옥사이드 + 히드라진 증기	은 나노와이어	은 나노와이어 + 수용성 셀룰로오스	그래핀 + 탄소나노튜브	은 나노와이어 + 염소 증기
저항(Ω/s g.)	165	150	150	175	190	2000	172
투명도 (%)	81	79	84	83	75	80	80
공정	용액	용액	용액	용액	용액	용액	용액
ΔR (% 200회 굽힌 이후)	1.8	1.9	1.8	1.7	2.4	2.1	1.9
시간에 따른 안정성	○	○	◎	×	○	×	○
표면조도 (nm)	3.2	4.2	3.0	4.3	4.0	6.6	4.2
전자촉매활성	◎	○	◎	×	×	◎	×

[0101] (◎: 매우 우수함, ○: 우수함, ×: 나쁨)

[0102] 지금까지 본 발명에 따른 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 특허청구의 범위뿐만 아니라, 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0103] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.