전기방사법을 이용한 산화 그래핀-은 나노섬유 투명전극

현재영¹ · 좌성훈² · 박경완¹ · 석중현^{1,*}

¹서울시립대학교 나노과학기술학과
²서울과학기술대학교 나노IT디자인 융합대학원

Graphene Oxide Coated Silver Nanofiber Transparent Conducting Electrode

Jae Young Hyeon¹, Sung-Hoon Choa², Kyoung Wan Park¹, and Jung Hyun Sok^{1,*}

¹Department of Nano Science & Technology, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

²Graduate School of Nano-IT-Design Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

Abstract: We fabricated a transparent conducting electrode composed of graphene oxide (GO) and silver (Ag) nanofibers. The graphene oxide was spray-coated on the Ag nanofiber film, which was fabricated by electrospinning process. Ag/poly(vinyl alcohol) ink was fabricated in a polymer matrix solution using the sol-gel method. The sprayed film was sintered at 200 °C for 100 min under H₂/Ar atmosphere. The optical transmittance of the transparent electrodes was measured by UV/VIS spectroscopy, and sheet resistance was measured using I-V measurement system. As the amount of GO sprayed on the nanofibers increased, the diameters of the nanofibers increased, therefore, the transmittance of the electrode linearly decreased. However, the conductivity of the electrode increased. This is because the sprayed GO filled the gap between the nanofibers, and GO deposited on the surface of the nanofibers will form more effective electron pathways, resulting in increased conductivity. The GO-Ag nanofiber electrode also exhibited excellent environmental stability, and the sheet resistance of the electrode remained very stable during 30 days testing. The lowest sheet resistance of the transparent electrode was 250 ohm/sq with approximately 83% transparency at a wavelength of 550 nm. This excellent electrical properties and environmental stability might facilitate applications of the GO-Ag nanofiber electrode in optoelectronic devices.

(Received June 15, 2020; Accepted August 5, 2020)

Keywords: electrospinning, transparent electrode, graphene oxide, silver nanofiber, environmental stability

1. 서 론

전기방사(electrospinning) 기술은 전도성 고분자용액을 고전압으로 하전시켜 노즐 팁으로부터 젯(jet)을 형성하여 나노섬유(nanofiber) 또는 나노닷(nanodot)을 제조하는 기술이다. 전기방사법은 자기조립(self-assembly)[1], 상 분리(phase separation)[2], 주형 합성(template synthesis)[3]과 같은 일차원의 나노 구조체를 만드는 방법들에 비해 여러 다양한 물질을 고분자 용융에 혼합하여 제조하는 공정이 비교적 간단하고, 직경이 수 nm 부터 수 μm 인 실험태의

나노섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다. 나노섬유 형상과 크기 조절, 즉 비표면적/공극률 제어를 가능하게 하여 의공학, 바이오, 필터, 센서, 유/무기 복합 물질의 코팅 등의 다양한 여러 응용분야의 적용이 점차 증가하고 있다 [4]. 또한 전기방사 나노섬유는 비표면적이 넓고 공극률이 커서 가스 및 액체 투과도가 높아 고효율 이차전지의 분리막으로 큰 잠재성을 보이고 있으며 [5-7], 나노섬유의 표면적이 큰 장점을 이용하여 가스나 액체로부터 미세입자를 분리하는 기능성 고효율 필터로도 응용이 가능하다. 필터의 경우, 필터의 성능은 미세한 섬유 제조가 핵심으로 전기방사 기술을 사용할 경우 다양한 직경의 미세 나노 섬유를 제조할 수 있다. 가령 전기 방사된 나노 섬유는 0.3 μm 의 작은 기름 방울을 붙잡는 능력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 [8,9]. 전기방사 나노섬유는 넓은 표면적으로 인하여 기

- 현재영: 석사과정, 좌성훈·박경완·석중현: 교수

*Corresponding Author: Jung Hyun Sok

[Tel: +82-2-6490-5009, E-mail: sokjh@uos.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

체의 흡착과 산화/환원 반응을 이용하여 유도된 저항의 변화로 가스 검출이 가능하다. 특히 일차원 금속산화물의 제조는 TiO_2 뿐만 아니라 SnO_2 , ZnO , CuO , WO_3 등 다양한 소재로 개발되어 여러 종류의 가스를 동시에 분석할 수 있는 응용으로도 개발되고 있다 [10]. 생체조직공학 분야에서는 골격 소재로서 세포를 지지하는 역할과 함께, 전기방사된 생분해성 고분자를 부직포 형태로 사용하려는 연구가 시도되었다 [11]. 심한 화상이나 외상, 찰과상 같은 대형 상처 부위에 사용될 경우 박테리아의 생성을 방지하는 효과가 있으며, 따라서 상처 드레싱 및 피부재생 촉진 물질로 사용이 가능한 것으로 알려져 있다 [12]. 또한 높은 표면적 및 짧은 확산 길이는 약물 전달 및 세포 부착 특성을 향상시킬 수 있기 때문에 약물방출(drug delivery) 시스템에도 응용되고 있다 [13].

투명전극(transparent electrode)은 평판액정디스플레이, light-emitting diodes(LED), 터치 스크린, 스마트 윈도우, 박막 태양전지 등의 광전자소자를 구현하기 위해 필수적인 소재이다 [14]. 주요 두 가지 물성으로 높은 광학적 투과도(transmittance, $T > 90\%$)와 낮은 면저항(sheet resistance, $R_s < \text{수십 } \Omega/\text{sq}$)을 동시에 만족하여야 한다. 현재 투명전극으로 indium tin oxide (ITO) 산업적으로 가장 많이 사용하고 있다. 그러나 ITO 투명전극은 brittle 하기 때문에 굽히거나 응력을 가했을 때 깨지기 쉽고 고비용, 고온공정으로 차세대 플렉서블 장치 응용에 한계를 가지고 있다 [15]. 이를 극복하기 위해 우수한 R_s - T 특성과 유연성을 지닌 전도성 폴리머[16], 탄소나노튜브(carbon nanotube) [17,18], 그래핀(graphene) [19,20], 금속 나노 와이어(nanowire) [21], 메탈 메쉬(metal mesh) [22] 등의 다양한 소재가 활발히 연구되고 있다. 전기방사를 통해 얻어진 전도성 나노섬유는 전기방사 공정 변수를 사용하여 나노섬유의 직경 뿐만 아니라, 나노섬유들의 공극의 크기 및 공극률의 제어가 가능하므로 투명전극 응용분야의 가능성을 보여 주고 있다. 그래핀은 판형의 초미세 단층막(monolayer)로서 전기전도도가 구리보다 100 배 이상 높고, 탄성 계수가 1 TPa로 매우 높고, 인장 강도도 또한 120 GPa로 매우 높기 때문에 매우 강하고 안정적인 물질로 알려져 있다. 따라서 굽히거나, 20% 이상 인장하여도 전기 전도성의 변화가 거의 없다. 또한 투과도가 98%로 매우 높고, chemical vapor deposition (CVD) 공정을 이용하여 구리 기판 위에 roll-to-roll로 대면적의 투명전극 제작이 가능하다는 장점도 있다. 그러나 공정 시의 결함 발생으로 인한 성능의 저하 문제가 아직 남아있다 [23]. 그래핀은 수 나노 두께의 판상형태로서, 나노섬유와의 결합이 상대

적으로 견고하여 다양한 구조체와 혼합 연구가 활발히 진행되고 있다 [24].

본 연구에서는 폴리비닐알콜(poly(vinyl alcohol)과 질산은(AgNO_3)이 혼합한 고분자 용액을 제조한 후, 전기방사 기술을 이용하여 은 나노섬유(silver nanofiber)를 코팅하였고, 그 위에 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 스프레이하여 산화 그래핀-은 나노섬유 기반 투명전극을 제작하였다. 유리 위에 코팅된 필름에 대해서 열처리 공정을 진행하여 Ag/고분자 나노섬유에 혼합된 고분자를 제거하였다. 산화 그래핀의 양이 산화 그래핀-은 나노섬유 투명전극의 투과도 및 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 산화 그래핀의 양을 각각 1, 2, 3, 5, 7 ml로 분사한 샘플들에 대하여 투과도 및 면저항을 측정하였다. 또한 산화 그래핀-은 나노섬유 투명전극의 환경안정성 평가를 위해 전극 제작 시점부터 1개월 동안의 시간 변화에 따른 전극의 면저항을 평가하였다.

2. 실험 방법

은 나노섬유 제작을 위한 전기방사 용액은 폴리비닐알콜(PVA, sigma aldrich)과 질산은(silver nitrate, AgNO_3 , sigma aldrich)을 혼합하여 제작하였다. 우선 평균 분자량이 89,000에서 98,000 g/mol 인 PVA를 증류수에 10 wt%의 농도로 혼합한 후 80 °C에서 3 시간 동안 교반기를 이용하여 혼합하였다. 또한 평균분자량이 169.87 g/mol 인 질산은을 증류수에 10 wt%의 농도로 혼합한 후에 1 시간 동안 초음파를 이용하여 균일하게 용해하였다. 이 후, 두 용액을 24 시간 동안 교반기를 이용하여 혼합하였다. 혼합된 AgNO_3 -PVA 고분자 용액을 전기방사기의 주사기 펌프에 주입하였다. 전기방사 시에 방사 유속은 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ 이며, 방사 시간은 30 분 이었다. 주사기 팁과 방사판의 거리는 7 cm로 고정하였다. 인가 전압 및 방사온도는 7 kV 및 25 °C이었다. 방사된 나노섬유가 증착되는 기판은 유리(glass)를 사용하였다. 유리기판 위에 증착된 AgNO_3 -PVA 구조체의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 열처리를 수행하였다. 전기방사 공정을 이용하여 나노 섬유를 합성할 경우에는 섬유상을 형성하고, 사용된 고분자와 질산은의 분해 및 결정화를 위해 열처리 공정이 필요하다. 즉 열처리 과정을 통하여 PVA를 일정 부분 제거하여 전기적 특성을 향상시켰고, AgNO_3 에서 Ag^+ 를 Ag 로 환원시켰다. 열처리는 200 °C로 2시간 동안 진행하였다.

산화 그래핀을 전기방사하기 위한 산화 그래핀 잉크는 산화 그래핀 0.5 g과 증류수 100 ml를 혼합하여 제조하였

Fig. 1. Schematic drawing of spray-coated graphene oxide on silver nanofiber

다. 두 개의 물질을 혼합 후 균일한 분산을 위하여 Horn-type ultrasonicator (315 Watt)를 이용하여 1 시간 동안 분산을 진행하였다. 이 후, 80 °C의 온도에서 3 시간 동안 교반기를 사용하여 균일하게 용해시켰다. 교반이 완료된 후, 원심분리기를 이용하여 분리된 상층 50%의 용액만을 실험에 사용하였다. 분산이 완료된 후, 산화 그래핀 잉크의 양을 1 ml부터 7 ml까지 1 ml씩 증가시키면서, 그림 1과 같이 스프레이 건(spray gun)을 사용하여 전기 방사된 AgNO₃-PVA 나노섬유 위에 분사 하였다. 이때 스프레이 건은 유리 기판으로부터 10~15 cm의 거리를 유지하였다. 분사된 잉크 안에 남아 있는 증류수를 증발시키고 산화 그래핀의 접착력을 증가시키기 위하여 140 °C에서 30 분간 1차 열처리를 진행하였다. 그 후, 산화 그래핀의 열환원을 위해 수소 및 아르곤 분위기(H₂ 25%, Ar 75%)에서 200 °C에서 100 분간 2차 열처리를 실시하였다.

전기방사를 통해 유리 기판 위에 증착된 은 나노섬유 구조체 및 은 나노섬유 위에 산화 그래핀을 코팅한 샘플의 대하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700) 및 Atomic Force Microscopy (AFM)를 이용하여 표면 모폴로지 (morphology)와 직경 및 길이를 관찰하였다. 은 나노섬유의 경우, 나노섬유들은 치밀하지 못하고, 나노섬유 사이에 공극이 많이 존재하기 때문에 기존의 프루브 팁(probe tip)을 사용한 four-point probe 방법으로 측정하기 어려운 점이 있다. 따라서 전극의 면저항을 측정하기 위해 은 나노섬유로 이루어진 투명 전도성 필름에 evaporation 증착 공정을 이용하여 은 나노섬유 구조체의 양쪽에 알루미늄(aluminum) 전극을 증착하였다. 알루미늄 전극의 크기는 5 mm×5 mm이며, 두께는 200 nm 이었다. 증착 후 알루미늄 전극의 저항을 I-V 특

성 측정 장치인 LCR Meter(Agilent 4155C)를 사용하여 은 나노섬유 및 전극의 면저항을 측정하였다. 은 나노섬유 및 산화 그래핀이 증착된 샘플의 투과도(optical transmittance)는 UV-vis-NIR spectroscopy (Agilent Cary 5,000)를 사용하여 파장영역 300~800 nm의 범위에서 측정하였다. 각 조건 당 3개의 샘플에 대해서 측정하여 평균값을 사용하였다. 산화 그래핀의 양이 산화 그래핀-은 나노섬유 투명전극의 투과도와 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 산화 그래핀의 양을 각각 1, 2, 3, 5, 7 ml로 분사한 샘플들에 대하여 투과도 및 면저항을 측정하였다. 또한 산화 그래핀-은 나노섬유 투명 전극의 환경안정성 평가를 위해 전극 제작 시점부터 1개월 (30일) 동안 면저항을 측정하여 시간 변화에 따른 투명전극의 면저항의 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전기방사로 형성된 AgNO₃-PVA 은 나노섬유의 열처리 후 SEM 표면 이미지와 나노섬유의 직경 분포를 각각 나타내고 있다. 그림 3은 나노섬유 위에 산화 그래핀을

(a)

(b)

Fig. 2. (a) SEM surface images of silver nanofiber after annealing process. (b) Distribution map of diameter of silver nanofibers.

Fig. 3. (a) SEM surface images of graphene oxide coated on silver nanofiber. (b) Distribution map of diameter of silver nanofiber coated using graphene oxide. (c) AFM image of surface morphology of silver nanofiber coated using graphene oxide.

스프레이 코팅한 샘플의 SEM 이미지 및 나노섬유의 직경 분포를 나타내고 있다. 또한 그림 3(c)는 샘플의 표면을 AFM을 이용하여 측정한 결과이다. 그림 2와 같이 AgNO_3 -PVA 나노섬유의 길이는 1 cm 이상이며, 직경은 100~500 nm 수준이다. 반면, 그림 3에서와 같이 산화 그래핀이 코팅된 은 나노섬유 샘플의 경우, 길이는 1 cm 이상으로 변화가 없었다. 그러나 직경이 200~800 nm로 초기 대비 최소 100 nm에서 최대 300 nm 까지 직경이 증가하였음을 보여주고 있다. 즉 산화 그래핀이 나노섬유에 코팅됨에 따라 나노

Fig. 4. (a) Measured optical transmittance of graphene oxide film at wavelength of 550 nm for different jetting rates of graphene oxide (b) Optical transmittance of graphene oxide film in the visible range of 300–800 nm.

섬유의 직경이 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 그림 3(c)는 AFM을 이용하여 산화 그래핀이 나노섬유에 코팅된 샘플 표면의 모폴로지(morphology)를 측정한 결과이며, 산화 그래핀이 나노섬유 위에 국부적으로 코팅됨으로서, 나노섬유의 표면이 거칠어졌음을 알 수 있다.

다음으로 샘플의 투과도를 측정하였다. 우선 유리 기판에 산화 그래핀만을 스프레이 분사하여 제작한 샘플에 대해서 투과도를 측정하였다. 그림 4와 같이 산화 그래핀 잉크의 양을 각각 1, 2, 3, 5, 7 ml로 분사한 샘플들에 대한 투과도를 측정하였다. 그림 4(a)는 550 nm의 파장대에서 측정된 샘플의 투과도 값을 나타내고 있다. 산화 그래핀의 양을 1, 2, 3, 5, 및 7 ml로 분사한 샘플의 투과도는 각각 95, 93, 88, 73, 및 62%이며, 산화 그래핀의 분사량이 증가함에 따라 투과도는 일정하게 감소함을 알 수 있었다. 이는 산화 그래핀의 양이 증가함에 따라서 산화 그래핀의 빛의 흡수 및 산란에 의하여 투과도가 감소한다고 하는 연구 결과와 일치한다 [25-28].

Fig. 5. Measured optical transmittance of graphene oxide coated silver nanofiber electrode at wavelength of 550 nm before and after annealing process (b) Optical transmittance of graphene oxide coated silver nanofiber electrode in the visible range of 300–800 nm.

다음으로 은 나노섬유 위에 산화 그래핀을 분사하여 그림 5와 같이 투과도를 측정하였으며, 산화 그래핀의 양을 각각 1, 2, 3, 5, 7 ml로 하여 분사하였다. 그림 5(b)와 같이 산화그래핀을 1, 2, 3, 5, 7 ml로 분사한 경우의 투과도는 각각 83, 79, 74, 63, 53% 이었다. 즉 그림 4의 결과와 비교하면, 산화 그래핀만 분사한 샘플에 비해 투과도가 9~14% 정도 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 산화 그래핀 밑에 있는 은 나노섬유의 영향으로 판단된다. 그림 5(a)는 산화 그래핀 분사 후 2차 열처리를 하기 전의 샘플과 열처리를 수행한 샘플의 투과도를 비교한 결과이다. 전체적으로 열처리를 수행하게 되면 투과도는 향상됨을 알 수 있었다. 이는 저자의 기존 연구 결과[29]에서도 언급하였듯이, 열처리 과정에서 나노섬유의 직경이 감소하고, 열처리를 통하여 PVA가 일정 부분 제거됨으로써 투명전극의 투과도가 향상된 것으로 판단된다.

그림 6은 전기방사로 분사된 은 나노섬유와 그 위에 산

Fig. 6. (a) Sheet resistance of Go-Ag nanofiber electrodes according to transmittance. (b) Comparison of sheet resistance and transmittance between GO-Ag nanofiber electrode and Ag nanofiber electrode and effects of thermal annealing.

화 그래핀을 스프레이 분사하여 제작한 샘플에 대한 투과도에 따른 면저항을 측정한 결과이다. 그림 6(a)에서 다른 색깔의 점들이 각각 투과도 변화에 따른 면저항의 경향을 보여주고 있는데, 여기서 주목해야 할 부분은 산화 그래핀이 분사된 산화 그래핀-은 나노섬유 샘플과 은 나노섬유만으로 제작된 샘플의 투과도와 면저항의 결과가 유사하다는 것이다. 그림 5의 결과에서 그래핀의 분사량에 따라 투과도는 9~14% 정도 낮아짐을 이미 확인하였다. 즉 투과도는 감소한 반면, 전도성은 향상되었음을 의미한다. 이는 산화 그래핀이 분사되어 열처리를 거치면서 은 나노섬유의 빈 공간을 채우고, 나노섬유 위에 증착되면서 더 효과적인 전기적 수송 경로 (electron transport pathway)를 형성해 주어 전도도가 향상된 것으로 판단된다. 따라서 산화 그래핀이 은 나노섬유의 전도성 향상에 중요한 역할을 한다는 것으로 알 수 있었다. 그림 6(b)는 열처리의 효과를 나타내고 있다. 즉 열처리 하지 않은 샘플의 경우 면저항이 매우 높음을 알 수 있다. 열처리에 의하여 산화 그래핀의 은 나노섬유간 접합부(junction)가 강화되어 전기적 수송 경로

Fig. 7. Environmental stability test results of graphene oxide-silver nanofiber electrode with changes in sheet resistances for 30 days.

를 강화시킴으로써 전도성이 향상되는 효과도 있다고 판단된다. 따라서 산화 그래핀은 나노섬유 투명 전극에서 열처리 공정이 전도성 향상에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 이는 잘 알려진 바와 같이 열처리를 통하여 나노섬유들의 접합을 강화시켜 접합부의 접촉 저항(contact resistance)을 감소시키기 때문이다 [30]. 최종적으로 투과도 83%에서 면저항 250 Ω/sq 의 특성을 갖는 산화 그래핀은 나노섬유 투명전극을 제작하였다.

투명전극의 환경안정성 (environmental stability)은 상용화를 위한 매우 중요한 요소이다. 특히 은 나노섬유는 대기 상태에서 산화가 진행된다. 산화 그래핀이 코팅된 은 나노섬유의 환경안정성을 평가하기 위해 온도 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 및 상대습도 20~40%의 대기 환경에서 샘플의 면저항을 30일간 주기적으로 측정하였다. 그림 7과 같이 30일간 면저항의 추이를 측정한 결과, 은 나노섬유만으로 제작된 샘플은 시간이 경과할수록 면저항이 증가하는 반면, 산화 그래핀이 코팅된 은 나노섬유 투명 전극의 면저항은 매우 낮으며, 비교적 전체적으로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이는 산화 그래핀이 은 나노섬유를 효과적으로 코팅하여 은 나노섬유의 산화를 방지시키는 보호막 (conformal passivation film)의 역할을 해주기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 연속적인 1차원의 은 나노섬유를 제작하는데 비교적 간단하며, 효과적인 방법인 전기방사법을 이용하여 질산은 고분자 용액을 유리 기판 위에 전기방사하여 은 나노섬유를 제작하였다. 나노섬유 위에 산화 그래핀을 스프레이 코팅을 이용하여 산화 그래핀은 나노섬유 기반 투명전극을 제작하였다. 산화 그래핀의 양을 변경하여 산화 그래핀의 양에 따른 투명 전극의 투과도 및 면저항 특성을 평가하였다. 산화 그래핀이 은 나노섬유에 추가됨

에 따라 은 나노섬유의 직경이 증가하는 경향을 보인다. 따라서 산화 그래핀의 분사량이 증가함에 따라 전극의 투과도는 감소한 반면, 전도성은 향상됨을 알 수 있었다. 이는 산화 그래핀이 분사되어 열처리를 거치면서 은 나노섬유의 빈 공간을 채우고, 나노섬유 위에 증착되면서 더 효과적인 전기적 경로를 형성해 주어 전도도가 향상된 것으로 판단된다. 따라서 산화 그래핀이 은 나노섬유의 전도성 향상에 중요한 역할을 한다는 것으로 확인할 수 있었다. 산화 그래핀이 코팅된 은 나노섬유의 환경안정성을 평가하기 위해 대기 환경에서 30일간 면저항을 측정한 결과, 은 나노섬유만으로 제작된 샘플은 시간이 경과될수록 면저항이 증가하는 반면, 산화 그래핀이 코팅된 은 나노섬유 투명 전극의 면저항은 매우 낮으며, 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이는 산화 그래핀이 은 나노섬유를 효과적으로 코팅하여 은 나노섬유의 산화를 방지시키는 보호막의 역할을 해주기 때문이다. 궁극적으로 83%의 투과도에서 250 Ω/sq 의 면저항을 갖는 산화 그래핀은 나노섬유 기반 투명전극을 제작하였으며, 기존 대비 환경안정성까지 확보하여 은 나노섬유로 이루어진 투명 전극으로의 활용가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2019년 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

1. Y. Qiao, Y. Lin, Z. Yang, H. Chen, S. Zhang, Y. Yan, and J. Huang, *J. Phys. Chem. B* **114**, 11725 (2010).
2. J. Qiao, X. Zhang, X. Meng, S. Zhou, S. Wu and S.-T. Lee, *Nanotechnology* **16**, 433 (2005).
3. T. Gao, G. W. Meng, J. Zhang, Y. W. Wang, C. H. Liang, J. C. Fan, and L. D. Zhang, *Applied Physics A* **73**, 251 (2001).
4. J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, *Chem. Rev.* **119**, 5298 (2019).
5. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, and S. Iijima, *Nature Mater.* **5**, 987 (2006).
6. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.* **15**, 2027 (2003).
7. J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A295 (2005).
8. M. Mirjalili and S. Zohoori, *Nanostruct. Chem.* **6**, 207

- (2016).
9. Y. C. Ahn, S. K. Park, G. T. Kim, Y. J. Hwang, C. G. Lee, H. S. Shin, and J. K. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 1030 (2006).
10. I-D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.* **6**, 2009 (2006).
11. W. J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, and F. K. Ko, *J. Bio. Mater. Res.* **60**, 613 (2002).
12. Y. Y. Duan, J. Jia, S. H. Wang, W. Yan, L. Jin, and Z. Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **106**, 1208 (2007).
13. C. Cleeton, A. Keirouz, X. Chen, and N. Radacsi, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **5**, 4183 (2019).
14. E. Jeong, G.-H. Lee, Y.-R. Cho, and J. Yun, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 316 (2019).
15. Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J. A. E. Manson, U. Betz, M. F. Escola, M. K. Olsson, and F. Atamny, *Thin Solid Films* **460**, 156 (2004).
16. S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, D. Y. Kim, *Adv. Mater.* **20**, 4061 (2008).
17. S. B. Yang, B. S. Kong, D. H. Jung, Y. K. Baek, C. S. Han, S. K. Oh, and H. T. Jung, *Nanoscale* **3**, 4 (2011).
18. F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, and Y. P. Sun, *Langmuir* **27**, 8 (2011).
19. Y. S. Woo, *Micromachines* **10**, 13 (2019).
20. X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, and H. Zhang, *Adv. Mater.* **24**, 5979 (2012).
21. J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, *Nano Lett.* **8**, 2 (2008).
22. H. B. Lee, W.-Y. Jin, M. M. Ovhal, N. Kumar, and J.-W. Kang, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 1087 (2019).
23. J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu, H.-A.-S. Shin, Z. Lee, B. H. Hong, and S. Cho, *ACS Nano* **8**, 950 (2015).
24. K. J. Ramalingam, N. R. Dhineshababu, S. R. Srither, B. Saravanakumar, R. Yuvakkumar, and V. Rajendran, *Synthetic Metals* **191**, 113 (2014).
25. T. Aytug, M. S. Rager, W. Higgins, F. G. Brown, G. M. Veith, C. M. Rouleau, H. Wang, Z. D. Hood, S. M. Mahurin, R. T. Mayes, P. C. Joshi, and T. Kuruganti, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 11008 (2018).
26. Y. Zhang, S. Bai, T. Chen, H. Yang, and X. Guo, *Mater. Res. Express* **7**, 016413 (2020).
27. L. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, J. Guo, H. Lyu, Y. Li, Z. Sun, H. Wang, and Z. Guo, *Appl. Catal. B: Environ.* **201**, 470 (2017).
28. D. C. Choo, S. K. Bae, and T. W. Kim, *Scientific Reports* **9**, 5527 (2019).
29. J.-Y. Hyeon, J.-M. Choi, Y.-S. Park, J. Kang, and J. Sok, *J. Korean Vac. Soc.* **22**, 156 (2013).
30. G. H. Kim, Y. Woo, S. Kim, T. An, and G. Lim, *RSC Adv.* **10**, 9940 (2020).