

## 전기 전도성 폴리스티렌/은 나노와이어 나노복합재료의 제조 및 물성

나효열 · Manthiriyappan Sureshkumar\* · 이성재†

수원대학교 신소재공학과, \*수원대학교 화학과

(2015년 1월 19일 접수, 2015년 2월 17일 수정, 2015년 2월 26일 채택)

### Preparation and Properties of Electrically Conductive Polystyrene/Silver Nanowire Nanocomposites

Hyo Yeol Na, Manthiriyappan Sureshkumar\*, and Seong Jae Lee†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

\*Department of Chemistry, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received January 19, 2015; Revised February 17, 2015; Accepted February 26, 2015)

**초록:** 은 나노와이어(AgNW)는 높은 형상비와 순도를 지닌 전기 전도성이 매우 우수한 나노필러이다. 본 연구에서는 폴리스티렌(PS)과 AgNW로 구성된 나노복합재료를 응고침전법으로 제조한 후 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성에 대해 고찰하였다. PS/AgNW 나노복합재료의 제조에 사용한 AgNW는 폴리올 방법으로 합성하였는데 합성한 AgNW의 평균 크기는 직경 110 nm와 길이 35  $\mu\text{m}$ 이었다. PS/AgNW 나노복합재료의 유변물성은 복소 점도 및 저장 탄성률로 해석하였다. 미세구조의 뚜렷한 변화를 보여주기 시작하는 유변학적 임계농도는 AgNW 0.50 vol%로 나타났다. 이러한 미세구조의 변화는 AgNW와 PS 사슬, AgNW간의 네트워크 형성에 따른 결과로 추론된다. 전기 전도도로 평가한 전기적 물성은 AgNW 첨가에 따라 AgNW간의 네트워크 구조가 형성되면서 급격히 증가하였다. 전기적 임계농도는 AgNW 0.54 vol%에서 나타났으며, 2 vol%에서의 전기 전도도는 약  $10^3 \text{ S/m}$ 이었다.

**Abstract:** Silver nanowire (AgNW) is an excellent electrically conductive nanofiller having high purity and high aspect ratio. In this study, we prepared the nanocomposites composed of polystyrene (PS) and AgNWs by coagulated precipitation and investigated their rheological and electrical properties. AgNWs used in the nanocomposites were synthesized by polyol method, where the average size of the AgNWs was 110 nm in diameter and 35  $\mu\text{m}$  in length. Rheological properties of the PS/AgNW nanocomposites were analyzed with complex viscosity and storage modulus. The rheological percolation threshold showing distinct change in microstructure was AgNW 0.50 vol%. This microstructural change can be attributed to the network formation between AgNW-PS chain and between AgNW-AgNW. The electrical conductivity was abruptly increased by forming network structure between AgNW-AgNW with increasing AgNWs. Electrical percolation threshold was 0.54 vol%, and the conductivity was as high as  $10^3 \text{ S/m}$  at 2 vol%.

**Keywords:** nanocomposite, silver nanowire, rheological properties, electrical properties, percolation threshold.

## 서 론

나노필러를 이용한 물성 향상 방법은 고분자의 성능을 향상시키는 가장 효율적인 방법 중의 하나이다. 고분자 나노복합재료는 이러한 나노 규모의 충전제를 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 전기 전도도, 열전도도, 기계적 물성 등을 향상시킨 복합재료이다. 고분자 나노복합재료를 형성하는 방법으로는 크게 용융 블렌딩법(melt blending), 용액 혼합법(solution

mixing), 용매 주형법(solvent casting), 라텍스 기법(latex technology) 등이 있으며, 이러한 방법들에 의해 제조된 나노복합재료는 전통적인 복합재료에 비해 적은 함량의 첨가로 탁월한 물성 향상을 달성할 수 있다. 대표적인 나노필러로는 유기화 점토,<sup>1</sup> 탄소나노튜브 및 그래핀을<sup>2,4</sup> 꼽을 수 있는데, 최근에는 금속 나노와이어를 이용한 고분자 나노복합재료에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>5-7</sup> 금속 나노와이어나 탄소나노튜브 등과 같은 일차원적 구조를 갖는 나노재료는 그 물질 자체의 고유한 전기적, 기계적, 광학적 특성을 활용하는 나노 소자나 부품에 응용될 수 있으며,<sup>8</sup> 이를 나노필러로 이용한 전도성 나노복합재료는 정전방지용 케이스나 전자 기기의 포장 용기, 전자파 차폐 재료, 투명전극, 디스플레이, 센서

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

등에 이용이 가능하다.<sup>9</sup> 나노와이어나 나노튜브의 경우 높은 형상비(aspect ratio)를 가지므로 낮은 농도에서도 전도성 네트워크를 구성할 수 있다. 예를 들어 전기적인 네트워크가 형성되는 전기적 임계농도는 다중벽 탄소나노튜브의 경우 1-3 wt%, 탄소섬유의 경우 10-15 wt%, 카본블랙의 경우 15-20 wt%로써 재료의 구조에 따라 많은 차이를 보이고 있다.<sup>10</sup>

금속 나노와이어, 특히 은 나노와이어(AgNW)는 전기 전도성이 매우 우수한 물질 중의 하나로 일반적으로 사용되는 구리보다도 높은 전도성 효율을 보인다. 이로 인해 고분자 재료에 전도성을 부여하려는 시도에서 AgNW를 활용하려는 연구가 활발한데, 특히 높은 형상비를 갖는 AgNW를 확보하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 최근까지 보고된 AgNW의 합성법으로는 양극 산화 알루미늄(anodic aluminum oxide) 막을 사용하는 AAO 방법,<sup>11,12</sup> 전자빔 장치를 통해 나노와이어를 합성하는 전자빔 방사법(electron beam spinning),<sup>13</sup> 금층(gold layer)을 촉매로 사용하여 나노와이어를 성장시키는 촉매 성장법,<sup>14</sup> 그리고 ethylene glycol을 용매로 하여 나노와이어를 화학적으로 합성하는 폴리올 방법(polyol method)<sup>15,16</sup> 등이 알려져 있다. 이 중 폴리올 방법은 부산물의 생성에 따른 정제과정이 추가되어야 하며 일정한 길이를 갖는 AgNW를 합성하기 어렵다는 단점이 있지만, 다른 방법들에 비하여 합성장치가 간단하고, 합성이 비교적 쉽게 이루어지며, 합성 반응을 여러 번 반복하면 길이가 긴 나노와이어를 얻을 수 있으므로 형상비를 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.<sup>17</sup>

이에 본 연구에서는 폴리올 방법을 적용하여 높은 형상비를 갖는 AgNW를 합성하였고, 반응시간에 따른 생성물의 조성 변화, 합성된 AgNW의 형태구조 및 특성을 분석하였다. 합성된 AgNW는 매트릭스 수지인 폴리스티렌(PS) 용액에 균일하게 분산시킨 후 응고침전법(coagulated precipitation)을 통해 최종적인 나노복합재료를 얻었다. PS/AgNW 나노복합재료의 특성은 유변물성 및 전기적 물성으로 평가하였다. PS 매트릭스 내 AgNW의 분산 정도는 나노복합재료 파단면의 형태구조 및 유변물성을 고찰하여 평가하였고, 나노복합재료의 전기적 물성은 전기 전도도를 측정하여 평가하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** AgNW의 합성을 위한 시약으로 silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), polyvinyl pyrrolidone(PVP) (MW=1300000 g/mol), copper(II) chloride( $\text{CuCl}_2$ )는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 합성을 위한 반응 매질로는 에틸렌 글리콜(99.5%, Samchun Chemical)을 사용하였고, 세척 및 정제를 위한 용매로는 증류수와 아세톤을 사용하였다. PS/AgNW 나노복합재료 제조를 위한 매트릭스 수지로는 펠릿 형태로 제공되는 PS(MW=350000 g/mol, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며 PS/AgNW 응고물을 침전시키기 위한 매질로는 메탄올을 사용하

였다.

**AgNW 합성 및 정제.** AgNW는 폴리올 방법에 의해 합성하였다. 에틸렌 글리콜 5 mL를 160 °C에서 1시간 동안 260 rpm으로 교반하면서 예비 가열한 용액에 4 mM의  $\text{CuCl}_2$ /에틸렌 글리콜 용액 40 mL를 첨가하였다. 15분 후 위의 용액에 114 mM의 PVP/에틸렌 글리콜 용액 1.5 mL와 94 mM의  $\text{AgNO}_3$ /에틸렌 글리콜 용액 1.5 mL를 동시에 투입하여 반응시켰다. 약 1시간 후 반응 용액의 색이 회색빛을 띠게 되면 반응 용기를 차가운 물에 넣어 반응을 종료시켰다. AgNW의 정제는 아세톤과 증류수를 이용하여 진행하였다. 생성된 혼합물에 증류수보다 비극성인 아세톤을 첨가하면 표면을 감싸고 있는 친수성 PVP에 의해 AgNW가 용액의 하부에 침전된다. 그 후에 상층 용액을 버리면 잔존한 PVP와 생성된 은 나노입자 및 형상비가 작은 AgNW 등이 제거된다. 남은 침전물에 추가로 증류수를 첨가하면 침전된 AgNW가 증류수 상에 분산되고 아세톤을 다시 첨가하면 마찬가지로 형상비가 큰 AgNW는 하부에 침전된다. 이러한 방법을 반복 실행하여 형상비가 큰 AgNW를 수거한 후 50 °C의 진공 오븐에서 24시간 건조하여 최종적인 AgNW를 얻었다.

**PS/AgNW 나노복합재료 제조.** PS/AgNW 복합재료에 대한 AgNW 함량은 PS에 대한 AgNW의 부피 분율로 계산하였다. 여기서 PS와 AgNW의 밀도는 각각 1.04 및 10.6 g/cm<sup>3</sup>를 사용하였다. 일정 함량의 AgNW를 톨루엔에 분산시킨 현탁액에 PS 펠릿을 첨가하여 이 펠릿이 완전히 용해되어 AgNW와 PS가 균일하게 혼합될 수 있도록 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 혼합이 완료된 용액에 과량의 메탄올을 첨가하여 PS와 AgNW가 분산된 물질을 응고(coagulation)하여 침전(precipitation)시키고 여과한 후, 125 °C의 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다. 건조된 PS/AgNW 나노복합재료는 열성형 프레스로 180 °C에서 5분간 성형하여 1-2 mm의 두께와 직경 25 mm를 갖는 디스크 형태의 샘플을 제조하였다. 이러한 방법으로 제조한 샘플은 복합재료의 전기 전도도 및 유변물성 측정에 사용하였다.

**분석 및 측정.** UV-vis 분광분석은 UV-VIS spectrophotometer(Optizen POP, Mecasys)를 이용하여 실시하였다. 300-800 nm까지의 파장에 대해 분석을 진행하였으며, 반응시간에 따른 흡광도의 변화를 관찰하기 위하여 반응 초기부터 종료까지 일정 시간에서의 샘플을 채취하여 측정하였다. 반응 매질로 사용한 에틸렌 글리콜을 기준(blank)으로 측정 후 각 시간별로 채취한 샘플의 흡광도를 비교하여 AgNW의 반응 시간에 따른 형상 변화를 확인하였다. 제조된 AgNW 및 PS/AgNW 나노복합재료의 형태구조는 전자현미경(FE-SEM; JSM 6700F, Jeol)으로, AgNW의 결정구조는 X선 회절분석(XRD; D8 Advance, Bruker)을 통해 확인하였다. 또한 생성된 AgNW에 존재하는 PVP의 양과 PS/AgNW 나노복합재료의 AgNW 함량은 열중량분석기(TGA; STA409, Netzsch)를 이용하여 질

소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다.

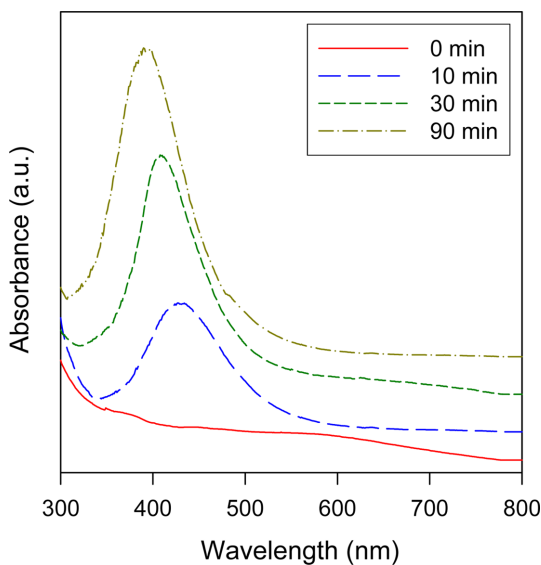
나노복합재료의 전기 전도도는 디지털 멀티미터(Fluke 189) 및 picoammeter(Keithley 6487)를 이용하여 측정하였다. 측정용 시편의 양쪽 표면에 은 페이스트(Elcoat P-100, CANS)로 전극을 부착한 다음, 표면 습도에 따른 오차를 감안하여 24 시간 동안 건조한 후 저항을 측정하였다.<sup>18</sup> 저항은 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma$ 는 전기 전도도,  $R$ 은 저항(resistance),  $\rho$ 는 비저항(resistivity),  $d$ 는 시편의 두께,  $S$ 는 시편의 단면적이다. 나노복합재료의 유변물성은 유변물성측정기(MCR-300, Anton Paar)로 소진폭 진동 전단(small amplitude oscillatory shear) 시험을 통해 분석하였다. 유변물성은 210 °C에서 선형 점탄성 범위 이내인 3% 변형률 조건에서 주파수에 따른 복소 점도(complex viscosity,  $\eta^*$ ) 및 저장 탄성률(storage modulus,  $G'$ )을 분석하였다.

### 결과 및 토론

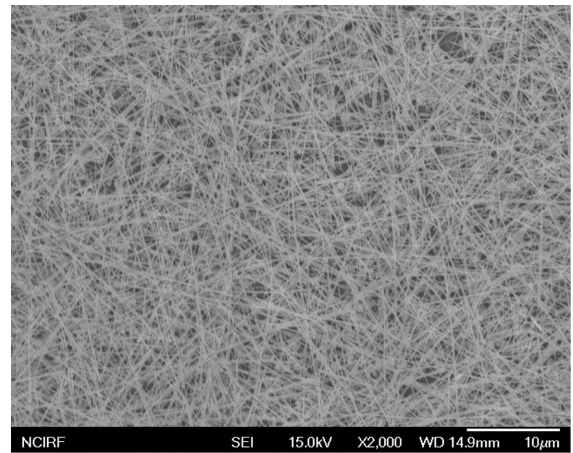
**AgNW의 성장 메커니즘.** UV-vis 분광분석은 반응물의 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 SPR(surface plasmon resonance) band를 분석하여 합성이 진행됨에 따른 생성물의 형태구조를 예측하는데 이용될 수 있다. Figure 1은 AgNO<sub>3</sub>와 PVP를 첨가한 후 반응 개시부터 90분까지 반응 혼합물의 반응시간에 따른 UV-vis 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 초기 상태에서



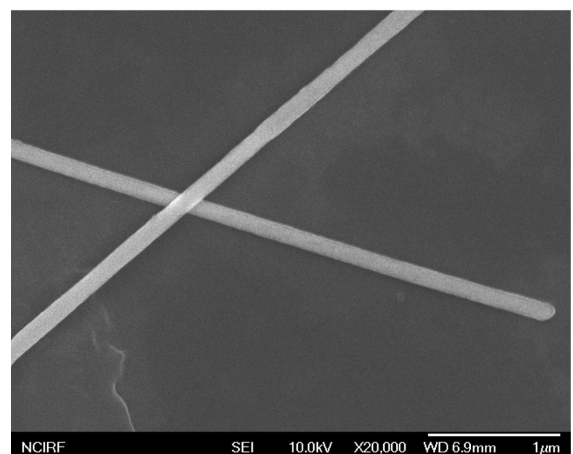
**Figure 1.** Time evolution of UV-vis spectrum showing the formation of AgNWs with reaction time.

의 반응물은 연한 노란색을 보이는데, Figure 1에서 보이는 바와 같이 반응 초기의 300 nm의 피크는 PVP 분자와 Ag<sup>+</sup> 이온에 의한 피크로 이는 용액 속에 Ag<sup>+</sup> 이온이 PVP 분자에 배위되어 있음을 의미한다.<sup>19,20</sup> 반응 개시부터 10분 경과시에 나타나는 430 nm의 피크는 반응 용액에서의 Ag 입자의 성장을 나타내는 피크이다. 이 과정에서 Ag 나노입자는 Ostwald ripening 반응에 의해서 입자의 크기가 성장한다.<sup>21</sup> 반응시간이 30분이 경과한 후부터는 반응용액의 색은 급격하게 흐려지는데, 이는 Ag nanorod가 형성되고 성장하는 과정을 나타내는 것이다. 또한 반응 후 10분에서 30분, 그리고 반응이 종료되는 90분까지의 피크는 430에서 390 nm로 이동되고 피크도 점차 뚜렷해지는데 이는 Ag nanorod에서부터 점차 형상비가 큰 AgNW로 성장해 나가는 것을 나타낸다.<sup>22,23</sup>

**AgNW의 형상 및 구조.** 나노복합재료의 전기 전도도는 첨가하는 AgNW의 지름에 대한 길이의 비로 정의되는 형상비

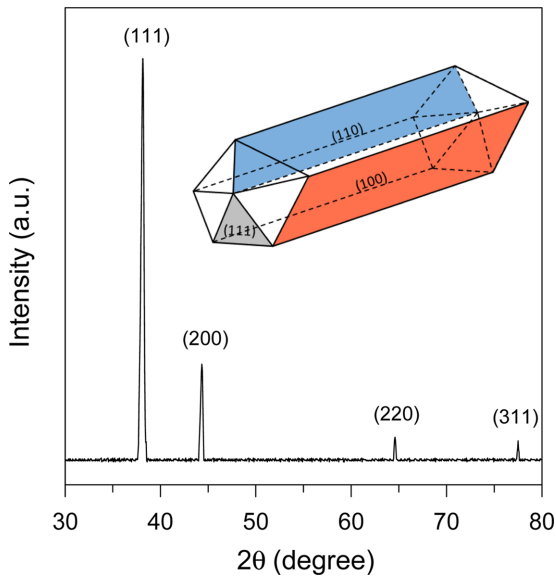


(a)



(b)

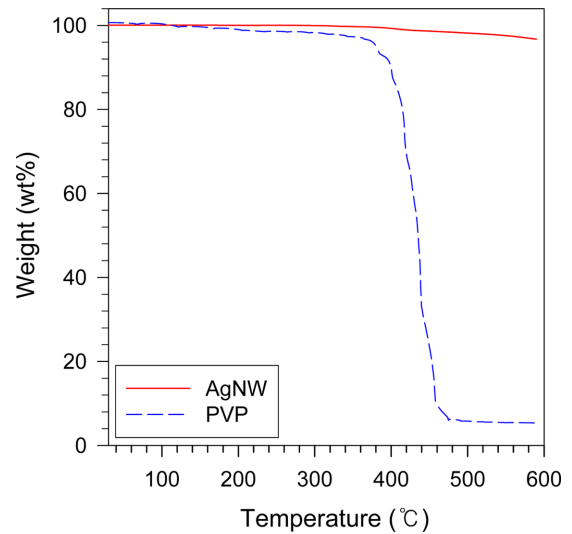
**Figure 2.** SEM images of purified AgNWs synthesized by polyol method: (a) purified AgNWs; (b) magnified image showing AgNW diameter.



**Figure 3.** XRD pattern of AgNWs synthesized by polyol method and corresponding crystallographic planes to FCC crystal structure of silver unit cell.

와 밀접한 관련이 있는데, 동일한 함량을 첨가할 경우 형상 비가 큰 물질일수록 전기 전도도가 더 높게 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>18</sup> 합성한 AgNW의 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. AgNW의 지름과 길이는 평균 110 nm와 35  $\mu\text{m}$ 로 나타나 형상비는 320 정도인 것으로 판단된다. Figure 3은 AgNW의 XRD 패턴과 해당하는 피크가 나타내는 결정면의 위치를 표시한 것이다. 제시한 4개의 X선 회절각에서 나타나는 뚜렷한 피크는 Ag의 면심입방(FCC: face-centered cubic) 결정구조에서의 (111), (200), (220), (311) 결정면을 의미한다.<sup>24-27</sup> XRD 분석을 통해 폴리올 방법을 이용하여 합성한 AgNW는 고순도 은의 결정구조와 동일한 FCC 구조를 지니고 있음을 확인하였다.

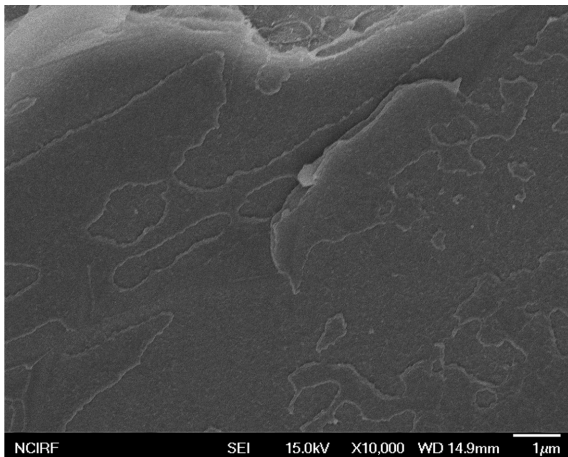
본 연구에서는 PVP를 capping agent로 사용했으므로 합성한 AgNW의 형상은 표면이 PVP로 둘러싸인 형태이다. AgNW 표면에 존재하는 PVP의 함량을 계산하기 위해서 본 연구에서 폴리올 방법으로 합성한 AgNW와 합성시 사용한 PVP에 대해 각각 TGA 분석을 진행하였다. Figure 4에 나타나 있듯이 AgNW의 중량은 약 350  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 600  $^{\circ}\text{C}$  이상까지 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이 중량 감소는 주로 PVP의 열분해에 따른 결과임을 확인할 수 있으며, PVP가 모두 분해되는 475  $^{\circ}\text{C}$  이상에서의 중량 감소는 최종적으로  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  등의 분해에 의한 결과로 해석된다.<sup>28,29</sup> 이 결과로부터 AgNW의 표면에 존재하는 PVP의 함량을 정량적으로 확인할 수 있었는데, TGA 분석 결과로 추정해 볼 때 합성한 AgNW의 표면에 존재하는 PVP는 대략 3.8 wt%인 것으로 판단된다.



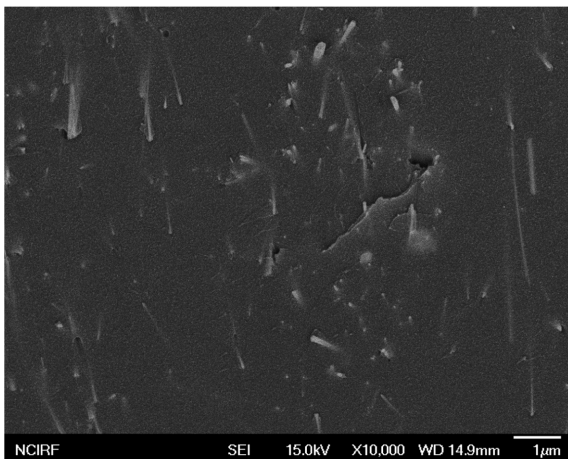
**Figure 4.** TGA curves of AgNWs synthesized by polyol method and PVP.

**PS/AgNW 나노복합재료의 유변물성.** Figure 5는 제조한 PS 및 PS/AgNW 나노복합재료의 파단면을 FE-SEM으로 분석한 사진이다. AgNW를 첨가하지 않은 순수한 PS의 파단면과 AgNW를 1 vol% 첨가한 나노복합재료의 파단면 사진을 비교해 보면 AgNW가 PS 매트릭스 상에 비교적 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. AgNW가 매트릭스 속에 파묻혀 있는 형상, 파단시 절단된 단면, AgNW가 뿔뿔히 나온 자국 등을 관찰할 수 있지만 현미경 분석법은 국부적인 영역에서의 나노필러의 분산 정도를 보여 주는 것이므로 재료 전체에 대한 AgNW의 분산성을 확인할 필요가 있다. 이를 위해 PS/AgNW 나노복합재료의 유변학적 특성을 고찰하였다. 입자계 고분자 복합재료의 유변물성은 첨가한 충전제의 분산 정도에 따라 영향을 받으므로 재료 전체에 걸쳐 충전제의 분산성을 평가하는 지표로 활용할 수 있다. Figure 6은 AgNW의 함량에 따른 나노복합재료의 복소 점도를 나타낸 그래프이다. AgNW의 함량이 증가할수록 복소 점도  $\eta^*$ 는 증가하며, 특히 저주파수에서 급격히 증가하고 있다. 순수한 PS의 영점 전단 점도(zero-shear viscosity)는 일정한 값을 나타내는 뉴턴 평탄면(Newtonian plateau)을 보이는데 비해, 나노복합재료는 AgNW를 첨가함에 따라 기울기가 가파르게 상승하고 있다. 충전제의 분산성이 우수할수록 소량의 첨가에도 물리적 네트워크가 빨리 형성되므로 점도의 급격한 상승 정도로 분산성을 예측할 수 있다. 이러한 구조는 주파수가 증가함에 따라 파괴되므로 고주파수에서는 최종적으로 매트릭스의 점도에 근접하게 된다. 저주파수에서 이러한 현상이 계속 나타나는 것은 항복 응력(yield stress)과도 관련이 있다.<sup>30</sup> 항복 응력은 고분자 매트릭스와 나노필러간의 상호작용, 고분자 매트릭스 내의 고분자 사슬과 나노필러간의 복합적인 네





(a)

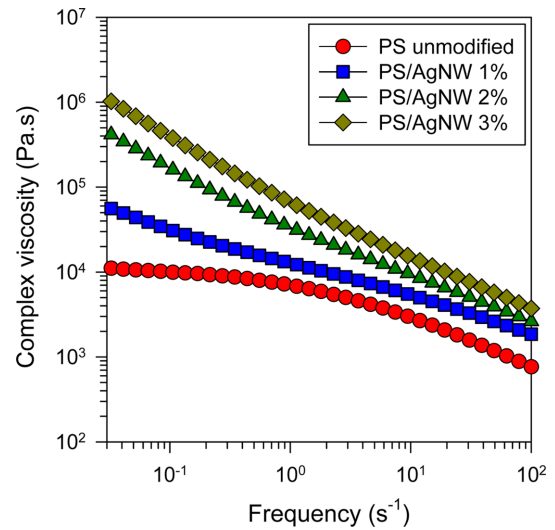


(b)

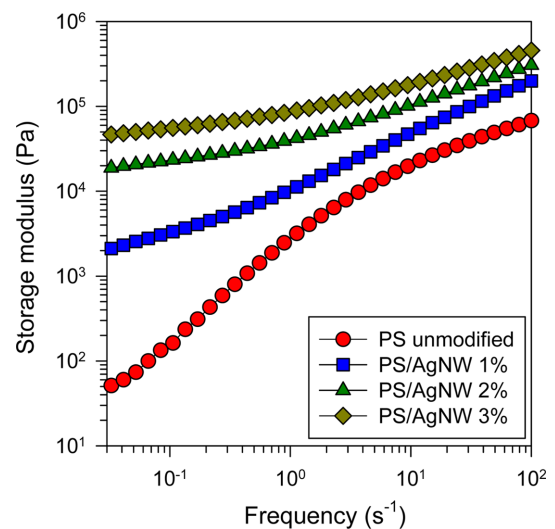
**Figure 5.** SEM images of fracture surface of PS and PS/AgNW nanocomposite specimens: (a) PS unmodified; (b) nanocomposite of AgNW 1 vol%.

트위크 형성과 밀접한 연관이 있는데, 이와 비슷한 현상이 다른 종류의 나노필러 복합재료에서도 일어나고 있음이 보고되고 있다.<sup>31,32</sup>

Figure 7은 AgNW의 함량에 따른 저장 탄성률  $G'$ 의 변화를 나타낸 것이다. 순수한 PS의 경우 주파수가 증가함에 따라  $G'$ 이 증가하는 전형적인 고분자 용융체의 특성을 보여주고 있으며, AgNW의 함량이 증가함에 따라  $G'$ 도 증가하고 있는 것이 확인된다. 이는 AgNW를 첨가함에 따라 고분자 사슬의 움직임이 제한되고 고분자 사슬과 첨가된 AgNW간의 네트워크 및 AgNW간의 네트워크가 형성됨에 따른 결과이다. 이러한 고분자 사슬 속에 연결된 나노필러로 인해 고분자 매트릭스는 마치 고체와 같은(solid-like) 거동을 보이게 된다. 고분자 용융체가 고체적인 특성을 나타내기 시작하는 농도를 유변학적 임계농도(rheological percolation threshold)



**Figure 6.** Complex viscosity of PS/AgNW nanocomposites depending on AgNW content.

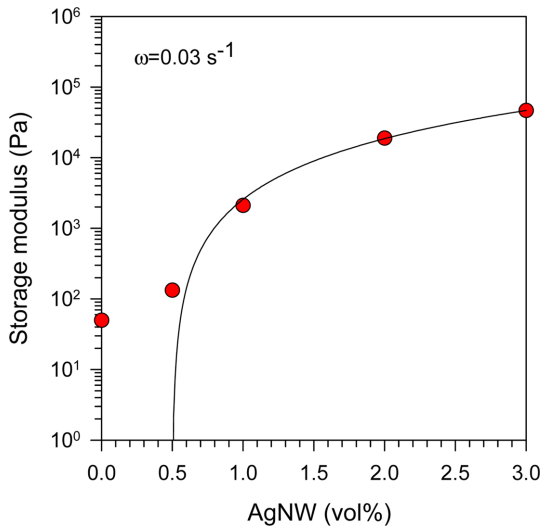


**Figure 7.** Storage modulus of PS/AgNW nanocomposites depending on AgNW content.

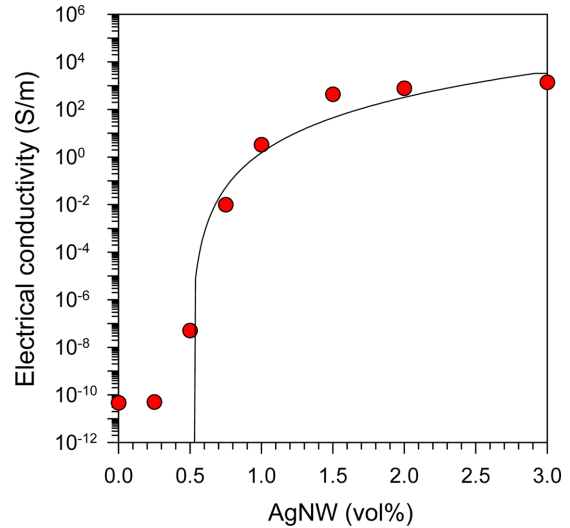
라고 한다. 유변학적 임계농도를 정량적으로 평가하기 위해 식 (2)에 표시한 멱수법칙(power-law) 관계식을 이용하였다.<sup>30</sup>

$$G' \propto (V - V_{cG'})^{b_G} \quad (2)$$

여기서,  $V$ 는 첨가한 나노필러인 AgNW의 vol%를,  $V_{cG'}$ 과  $b_G$ 은 각각 유변학적 임계점에서의 vol%와 임계지수를 나타낸다. Figure 8은 주파수 0.03 s<sup>-1</sup>에서의 AgNW 농도별 저장 탄성률을 나타낸 그래프이다. 멱수법칙 관계식으로 구한 나노복합재료의 유변학적 임계농도는 대략 AgNW 0.50 vol%로 나타났다.



**Figure 8.** Effect of AgNW content on the storage modulus of PS/AgNW nanocomposites measured at  $\omega=0.03 \text{ s}^{-1}$ . Solid line represents a good fit to the power law relation shown in equation (2).



**Figure 9.** Effect of AgNW content on the electrical conductivity of PS/AgNW nanocomposites. Solid line represents a good fit to the power law relation shown in equation (3).

**PS/AgNW 나노복합재료의 전기적 물성.** Figure 9는 AgNW의 함량에 따른 나노복합재료의 전기 전도도이다. 순수한 PS는  $10^{-10} \text{ S/m}$  이하의 낮은 전기 전도도를 보이지만, AgNW 함량이 증가할수록 나노복합재료의 전기 전도도는 증가함을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 AgNW의 함량이 약 0.5 vol%가 첨가되었을 때부터 전기 전도도가 급격한 향상을 보이기 시작하며 첨가량이 증가함에 따라 전기 전도도는 지속적으로 증가하는 곡선을 그리다가 완만해져서 최종적으로 1.5 vol% 이상이 첨가되었을 때 약  $10^3 \text{ S/m}$  부근에 도달하는 형태를 보여 주었다. 이것으로 미루어 볼 때 PS/AgNW 나노복합재료는 0.25-1.0 vol% 사이에서 전기 전도도의 급격한 향상을 가져오는 구조적인 변화가 존재하는 것을 유추할 수 있다. 유변학적 임계농도와 동일한 개념으로 전기 전도도가 급격히 증가하기 시작하는 농도를 전기적 임계농도(electrical percolation threshold)라고 하는데, 이는 매트릭스 수지 내에 분산된 AgNW 사이에 전기적 네트워크가 형성되기 시작하는 농도를 의미한다. 전기적 임계농도를 정량적으로 평가하기 위해 식 (3)에 표시한 멱수법칙 관계식을 이용하였다.<sup>18</sup>

$$\sigma \propto (V - V_c)^b \quad (3)$$

여기서,  $V$ 는 첨가한 AgNW의 vol%이고,  $V_c$ 와  $b$ 는 각각 전기적 임계농도에서의 vol%와 임계지수이다. 멱수법칙을 이용하여 구한 PS/AgNW 나노복합재료의 전기적 임계농도는 0.54 vol%에 존재하는 것으로 나타났다. AgNW를 전기적 임계농도 이상으로 첨가한 경우 전기 전도도는 급격히 증가하여 AgNW 2 vol%에서는  $10^3 \text{ S/m}$  정도를 보여 주었다.

전기적 임계농도에서 전도도가 급격하게 증가하는 것은 이 농도에서부터 AgNW 사이의 전기적 네트워크 구조가 이루어져 전자의 이동이 원활해지기 때문이다.<sup>33</sup> 전기적 임계농도도 유변학적 임계농도와 마찬가지로 분산성이 우수할수록 낮은 값을 갖게 된다. 한편, 유변학적 임계농도에 비해 전기적 임계농도가 더 높은 값을 보이는 이유는 유변학적 임계농도는 AgNW-AgNW간의 네트워크뿐 아니라 고분자 사슬과 AgNW간의 네트워크에 의해서도 영향을 받지만, 전기적 임계농도는 AgNW-AgNW간의 네트워크에 의해서만 영향을 받으므로 상대적으로 높은 농도를 필요로 하기 때문이다.<sup>31,32</sup>

## 결론

폴리올 방법으로 AgNW를 합성한 다음 PS/AgNW 나노복합재료를 응고침전법으로 제조하여, 합성한 AgNW의 형상 및 구조와 제조한 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성에 대해 고찰하였다. 합성한 AgNW는 평균 직경과 길이가 110 nm와 35  $\mu\text{m}$ 의 형상을 지녔으며 Ag는 FCC 결정구조로 이루어졌고 AgNW의 표면을 감싸고 있는 PVP의 함량은 대략 3.8 wt%인 것으로 나타났다. PS/AgNW 나노복합재료에 대한 AgNW의 분산 정도는 유변물성으로 해석하였는데 AgNW 함량에 따른 복소 점도 및 저장 탄성률의 변화를 통해 네트워크 구조의 형성을 판단하였다. 제조한 나노복합재료의 급격한 미세구조의 변화를 나타내는 유변학적 임계농도는 AgNW 0.50 vol%인 것으로 나타났다. 이러한 구조적 변화는 AgNW의 첨가에 의해 나노복합재료 내부에 존재하는 AgNW와 PS 사슬, AgNW간의 복합적인 네트워크 형성에 따

른 결과로 판단된다. PS/AgNW 나노복합재료의 전기적 물성은 전기 전도도로 평가하였는데 AgNW의 함량 증가에 따라 전기적 연결 통로인 AgNW간의 네트워크 구조가 형성되면서 전도도는 급격히 증가하였다. 제조한 나노복합재료의 전기적 임계농도는 0.54 vol%이었고 AgNW 2 vol%에서의 전기 전도도는  $10^3$  S/m 정도이었다. 본 연구에서 제조한 PS/AgNW 나노복합재료는 정전방지, 전자파 차폐 및 전도성 재료 등 다양한 분야에 손쉽게 활용이 가능할 것으로 기대한다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단의 연구지원(2011-0011180, 2013R1A2A2A07067387)에 의해 이루어졌습니다.

### 참 고 문 헌

1. S. S. Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
2. E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, *Comp. Sci. Tech.*, **65**, 491 (2005).
3. X. L. Xie, Y. W. Mai, and X. P. Zhou, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **49**, 89 (2005).
4. I. Szleifer and R. Y. Rozen, *Polymer*, **46**, 7803 (2005).
5. G. A. Gelves, U. Sundararaj, and J. A. Haber, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1677 (2005).
6. S. Nam, H. W. Cho, S. Lim, D. Kim, H. Kim, and B. J. Sung, *ACS Nano*, **7**, 851 (2013).
7. S. I. White, R. M. Mutiso, P. M. Vora, D. Jahnke, S. Hsu, J. M. Kikkawa, J. Li, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2709 (2010).
8. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, and A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.*, **31**, 5 (2003).
9. D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2645 (2004).
10. D. T. Colbert, *Plastics, Additives and Compounding*, **5**, 18 (2003).
11. M. P. Zach, K. H. Ng, and R. M. Penner, *Science*, **290**, 2120 (2000).
12. Q. Zhang, Y. Li, D. Xu, and Z. Gu, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 925 (2001).
13. Y. Makita, O. Ikai, A. Ookubo, and K. Ooi, *Chem. Lett.*, **31**, 928 (2002).
14. M. Barbic, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **91**, 9341 (2002).
15. S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 4963 (2011).
16. W. M. Schuette and W. E. Buhro, *ACS Nano*, **7**, 3844 (2013).
17. J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 5598 (2012).
18. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
19. Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, *J. Solid State Chem.*, **121**, 105 (1996).
20. J. P. Abid, A. W. Wark, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *Chem. Commun.*, **7**, 792 (2002).
21. A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 653 (2002).
22. J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, *Opt. Express*, **6**, 213 (2000).
23. J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, *Phys. Rev. B*, **64**, 235402 (2001).
24. D. L. Chen and L. Gao, *J. Cryst. Growth*, **264**, 216 (2004).
25. M. Maillard, S. Giorgio, and M. P. Pileni, *Adv. Mater.*, **14**, 1084 (2002).
26. B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, X. M. Sun, and Y. D. Li, *Nano Lett.*, **6**, 468 (2006).
27. S. Liu, B. Sun, J. G. Li, and J. Chen, *Cryst. Eng. Comm.*, **16**, 244 (2014).
28. Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, *Chem. Mater.*, **14**, 4736 (2002).
29. H. Mao, J. Feng, X. Ma, C. Wu, and X. Zhao, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 887 (2012).
30. B. Lin, G. A. Gelves, J. A. Haber, and U. Sundararaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2481 (2007).
31. P. Potschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, *Polymer*, **45**, 8863 (2004).
32. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
33. P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Carbon*, **42**, 965 (2004).