

은 나노 와이어 네트워크를 가지는 발열 패브릭 제조 및 특성 연구

민재우¹, 최두호^{1,2*}

¹동의대학교 신소재공학부, ²브레인 부산 21 플러스

Fabrication and Characterizations of Heating Fabric with Silver Nanowire Network

Jaewoo Min¹, Dooho Choi^{1,2*}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University

²Center for Brain Busan 21 Plus Program

요약 본 연구에서는 우수한 통기성과 보온성 및 흡수성을 가진 인체 친화적인 천연섬유인 면을 기판으로 사용하였고, 높은 전기 전도성 및 열전도성을 지닌 은 나노 와이어 (silver nanowire)를 이용하여 담금 및 건조 방법 (dip and dry)으로 면 (cotton)에 전기적 특성을 부여하였다. 용액의 농도와 담금 및 건조 횟수 (cycle)에 따라 변화되는 열적, 전기적 특성 차이에 대한 연구를 진행하였고, 용액의 농도가 증가하고 용액의 농도가 증가하고 담금 및 건조 횟수를 증가시킬수록 섬유 저항이 낮아지는 것을 확인하였다. 제조된 발열 섬유는 전압 인가 시 선형의 전류-전압 관계를 가지는 옴의 법칙 ($V=IR$)을 따르며, 줄의 법칙 ($\text{온도} \propto V \times I = V^2/R$)에 따라 전기저항이 낮을수록 특정 전압 인가 시 시편의 발열 온도가 증가하는 모습을 볼 수 있었다. 시편의 발열 재현성을 확인하기 위해 전압 인가 및 제거를 반복하며 온도를 측정하고 결과 평균 온도 기준 $2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내의 작은 온도 편차를 가지는 것을 확인하였으며 굴곡이 큰 사람의 어깨 부위에 직접 부착 후 발열 시험을 실시할 때에도 균일한 발열 특성을 나타내는 것으로 보아 형상이 복잡한 의류 및 가구 시트에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

Abstract Cotton, a natural fiber known for the excellent breathability, insulation properties, and absorbency, is used as a substrate in this study. Electrical properties were imparted to cotton through a dip-and-dry process employing silver nanowires, which exhibit high electrical and thermal conductivity. The investigation examined variations in thermal and electrical characteristics based on concentration and the number of dip-and-dry cycles. As the cycle count increased and the concentration of Ag nanowires rose, a noticeable decrease in specimen resistance was observed. When an external voltage was applied, the current-voltage relation was shown to be linear indicating the structure follow the ohm's law. Further, in line with the Joule heating mechanism, temperature increased proportionally with higher applied voltages, confirming the relationship between heating temperature and current. To assess the stability and reproducibility, voltage application and removal were repeatedly executed, which resulted in temperature deviations within $\pm 2^\circ\text{C}$ of the average temperature. Uniform heating characteristics were consistently observed, even when the specimen was heated on curved surfaces, such as a person's shoulder.

Keywords : Ag Nanowire, Dip and Dry Process, Heatable Fabrics, Silver Nanowire Cotton, Silver Nanowire Coating

본 논문은 한국연구재단 중견연구자지원사업 (NRF-2022R1A2B5B01001938) 연구과제로 수행되었음.

*Corresponding Author : Dooho Choi(Dong-Eui Univ.)

email: dhchoi802@gmail.com

Received October 30, 2023

Revised January 4, 2024

Accepted January 5, 2024

Published January 31, 2024

1. 서론

최근, 섬유에 기능을 부여하여 아웃도어 웨어, 휴대용 디스플레이, 헬스케어, 군사 장비 등에 적용시키는 '스마트 섬유' 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 스마트 섬유 개발을 위하여 다양한 물질과 방법을 이용한 연구가 이루어지고 있고, 특히 섬유에 전기가 흐를 수 있도록 전기전도 특성을 부여하여 헬스케어 센서 및 스마트폰, 내장 전자 장치 등과 상호작용 역할을 하는 연구가 보고되고 있다 [1-3]. 현재 전도성 의류 개발의 문제점으로는 전기 신호를 전달하는 전도성 소재의 내구성 문제로 인한 세탁과 마찰에 취약하다는 점과 금속을 사용하기에 피부에 직접 접촉할 경우 피부 자극 및 거동하는 데에 불편함을 수반할 수 있는 점이다. 또한 섬유에 전자 부품이 내재화되기 때문에 부피가 커지며 무거워지고 과다 전류가 흐를 시 감전이나 화상 발생과 같은 안정성 문제도 야기할 수 있다. 이를 보완하고자 전도성이 없는 섬유 가닥에 전도성 나노 와이어를 도포하여 전기가 흐를 수 있도록 하고 다시 전류가 흐르지 않는 일반 섬유로 마감하여 무게 증가를 최소화하고 안정성을 증대시키는 연구가 보고되고 있다 [4,5]. 특히, 발열 직물은 극저온 환경에서 사용자의 편의성과 작업 안정성 등을 높일 수 있어 현재 활발한 개발이 진행 중이고, 발열을 위하여 섬유가닥에 네트워크 형태로 분포되는 금속 나노 와이어나 카본나노튜브 등의 전도성 물질이 흔히 사용된다. 복잡하고 무질서한 전도성 네트워크는 높은 전기전도성과 열 전도성을 가지며 고온에서 나노 와이어 접합부에서 일어나는 국부적인 화력과 나노 와이어 본체 내부의 줄의 법칙으로 인해 전체적으로 우수한 발열 균일성을 가질 수 있으며 [6] 다공성 구조는 피부에 대한 통기성 및 흡습성도 보존되어 피부에 대한 불편함을 야기하지 않는다 [1-3]. 특히 낮은 비저항 ($1.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$)을 가지는 은 나노 와이어가 코팅된 원단은 UV (ultra violet) 차단 성능도 입증되었으며 [7], 높은 전기전도성으로 인해 우수한 발열 특성을 가지고 있으며 소재의 물질 안정성도 우수한 편이다 [8-10]. 뿐만 아니라 은 나노 와이어는 높은 유연성을 가지고 있어 높은 변형이 가해지는 의류나 신체 구조에도 적용성이 매우 높을 뿐만 아니라, 은 나노 와이어의 항균 작용의 특성을 이용하여 세균 번식을 억제함으로써 체취를 줄이는 데 도움을 줄 수 있으며 [6], 높은 내구성 및 화학적 안정성 또한 가지고 있어 세탁이나 사용 중의 마찰에도 강해 특성을 오랫동안 유지 가능하고 산이나 염소 등에 대한 저항성도 가져 다양한 환경에서 사용 가능

하다. 본 논문에서는 우수한 통기성과 보온성 및 흡수성이 좋은 천연섬유인 면에 은 나노 와이어 네트워크가 형성된 발열 직물 제조 연구를 수행하였다. 담금 및 건조라는 단순하고 경제적인 방법을 사용하였으며 보관용액 내 은 나노 와이어의 농도와 담금 및 건조 방법 횟수에 따라 나타나는 전기적, 열적 특성을 연구하였다. 특히 기존의 담금 및 건조 방법의 횟수변화를 고려하지 않은 은 나노 섬유 연구와 차별점이 있다 [11-14].

2. 실험 방법

본 연구에서 은 나노 와이어 (Novarials 사)는 길이 30 μm , 지름 30 nm의 치수를 가지고 있고 이소프로판올 (Isopropanol, IPA) 용액 내에 보관되어 있는 제품이고 (10 mg/ml), 30 mm x 30 mm 크기의 섬유 (면 100%)를 별도의 세정 과정 없이 기판으로 사용하였다. 은 나노 와이어의 농도에 따른 전기적 특성, 열적 특성 변화를 확인하기 위해 이소프로판올 내의 은 나노와이어의 농도를 1 mg/ml와 1.7 mg/ml의 두 가지로 변화시켰으며, 이 용액에 섬유를 담근 채 트위저를 이용해 1분 동안 휘저어 섬유 가닥 사이에 은 나노 와이어가 네트워크를 형성할 수 있도록 하였다. 용액에서 꺼낸 섬유는 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 hot plate 위에서 1시간 건조하여 섬유에 잔여하는 IPA는 증발시켰다. 담금 및 건조 횟수 변화에 따른 전기적 특성, 열적 특성 변화를 확인하기 위해 10회 반복 (10 cycles)과 20회 반복 (20 cycles) 조건으로 나누어서 실험을 진행하였다. 추가적으로 담금 및 건조 횟수에 따른 상세한 저항변화를 확인하기 위해 샘플의 저항 측정 과정에는 5 cycle과 15 cycle를 추가하여 저항 변화를 관찰하였다. 완성된 시편의 마주보는 변에 평행한 방향으로 전도성 구리 테이프를 부착하여 외부 전력 공급장치 (EPS-3305, EZT)와 접촉할 수 있는 전극으로 활용하였다. (Fig. 1) 은 나노 와이어가 도포된 섬유의 저항은 멀티 미터를 이용하여 측정하였다. 외부 전력 공급장치를 이용하여 은 나노 와이어가 도포된 섬유에 인가 전압을 변화시키며 그에 따른 전류 변화 및 발열 실험을 진행하였다. 섬유 표면의 발열 온도의 측정은 적외선 카메라 (PTI-120, Fluke)를 이용하였다. 은 나노 와이어가 도포된 섬유의 표면 형상은 전계 방출형 주사전자현미경 (FE-Scanning Electron Microscope, JSM-IT800, 융합부품소재 핵심연구지원센터 장비)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1(a)에 비커 내 이소프로판올 용액에 보관된 은 나노 와이어를 이용하여 섬유의 담금 및 건조 과정을 모식도로 나타내었다. 앞서 실험 방법에서 설명하였듯이 담금 및 건조 과정을 반복한 후 전극을 부착하였다. Fig. 1(b)는 은 나노 와이어를 코팅하기 전 실제 시편 사진, Fig. 1(c)는 은 나노 와이어 코팅 후 실제 시편 사진이다. 담금 및 건조 방법을 통해 은 나노 와이어를 도표하기 전과 후의 시편의 색깔 차이가 육안으로 명확히 구분되었다.

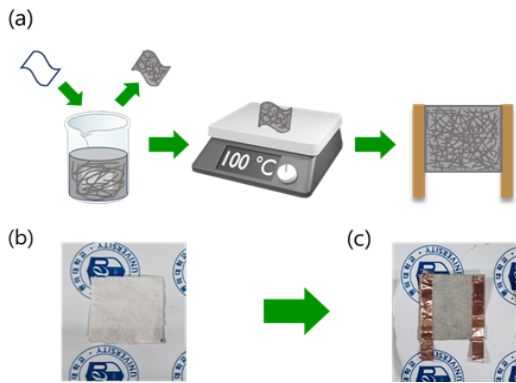


Fig. 1. (a) Schematic of silver nanowires distributed on a cotton piece through the dip and dry process. (b) Bare cotton fabric. (c) Silver nanowires distributed on cotton fabric.

Fig. 2(a)는 용액의 농도와 담금 및 건조 방법 횟수 변화에 따른 저항 변화를 나타낸 것이다. 같은 담금 및 건조 횟수 조건에서 1 mg/ml의 농도보다 1.7 mg/ml의 농도에서의 저항이 더 낮은 것을 확인 가능하였고, 같은 농도의 샘플이라도 담금 및 건조 횟수를 5회에서부터 20회까지 진행하였을 때 1 mg/ml 샘플의 경우 42.4 Ω에서 8.1 Ω까지 1.7 mg/ml 샘플의 경우 19.8에서 2.2 Ω까지 저항이 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 전계 방출형 주사전자현미경으로 관찰한 용액의 농도 변화와 담금 및 건조 방법 횟수 변화에 따른 표면 형상 사진을 각각 보여주며, 섬유 가닥에 은 나노 와이어가 전기전도 네트워크를 형성한 것을 확인할 수 있다.

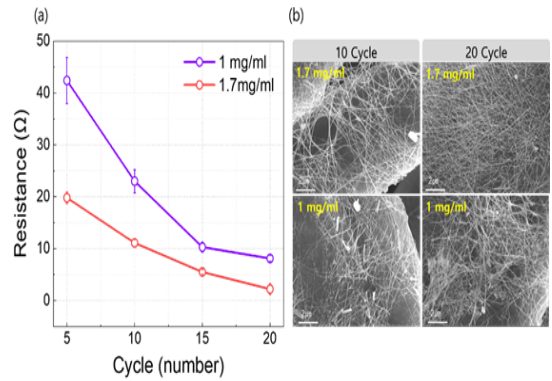


Fig. 2. (a) Resistance of cottons having silver nanowires fabricated by repeating the dip and dry process 5, 10, 15, 20 times using the Ag-nanowire concentrations of 1.7mg/ml and 1mg/ml. (b) FE-SEM images for the cottons having Ag nanowire network formed by repeating the dip and dry process 10 and 20 times using the two different Ag nanowire concentrations.

Fig. 3는 용액의 농도 변화와 담금 및 건조 횟수 변화에 따른 줄 발열 (Joule heating) 특성을 보여준다. Fig. 3(a)의 경우 0 V에서부터 4 V까지 외부 인가 전압을 0.5 V 간격으로 4 V까지 상승시키면서 각 간격마다 3분간 전압을 유지하며 줄 발열 특성을 평가하였다. 인가 전압 상승 시 20초 이내에 목표 온도 90% 이상에 도달하였고, 목표 온도 도달 후 안정적으로 온도가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 용액의 농도와 담금 및 건조 횟수가 많은 시편일수록 더 촘촘한 은 나노 와이어 네트워크를 형성을 통한 낮은 저항값으로 인하여 줄 발열 법칙 ($\text{온도} \propto V \times I = V^2/R$)에 따라 일정 전압 인가 시 발열 온도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성의 변화를 통해, 용액의 농도와 담금 및 건조 횟수를 조절함으로써 발열 특성 제어가 가능하다는 것을 나타낸다. 또한, 인가 전압의 종료 시 90초 이내에 실온에 도달하는 것을 통해 섬유의 열 방출 능력이 상당히 높음을 알 수 있다. Fig. 3(b)에서는 측정된 온도 범위에서 발열체는 옴의 법칙 ($V=IR$), 즉 선형의 전류-전압 관계를 가지는 것을 확인할 수 있었으며 전압의 변화에 따른 시편의 온도 역시 증가하는 것을 확인하였다.

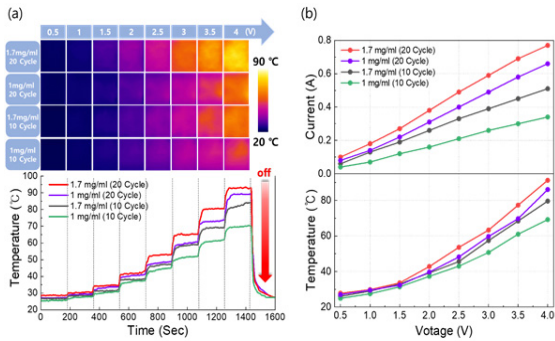


Fig. 3. (a) Thermal responses for the cottons with Ag nanowire networks to increasing applied voltages up to 4 V, with intervals of 0.5 V. Each applied voltage was maintained for 3 min. Infrared light images captured at each voltage step are presented above. (b) summary of the current-voltage and temperature-voltage relationships

Fig. 4(a)는 은 나노 와이어가 도포된 섬유의 발열 재현성을 평가한 결과이다. 용액의 농도와 담금 및 건조 횟수의 조건 변화에 따라 제작된 4개 시편에 대해 3분 간격으로 4 V의 전압을 인가 및 제거를 7번 반복하였을 때 평균온도 기준 $\pm 2^\circ\text{C}$ 편차의 매우 우수한 발열 재현성을 가지는 것이 확인되었다. Fig. 4(b)에서는 의류 적용의 예시로 제작된 발열섬유를 사람 어깨에 댄 상태에서 발열 테스트를 진행하는 모습이다. 사람의 어깨처럼 굴곡진 신체구조에서도 우수한 발열특성을 발현하는 것을 확인할 수 있다. 우수한 발열 재현성과 형태가 변형되는 구조에서의 발열 균일성은 본 기술의 상업화에 매우 필요한 특성이라고 판단된다.

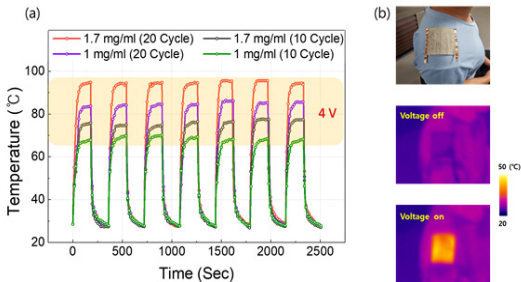


Fig. 4. (a) Reproducibility for heating capability for the cotton coated with silver nanowire. The sample were repeatedly turned on for 3 min and turned off for 3 min and proceed 7 times in total. Applied voltages were 4 V, respectively. (b) Heating photographs for the 8 by 8 size cotton coated with silver nanowire. Put on the human shoulder, and IR images when the heater was turned off and turned on.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 통기성과 보온성 및 흡수성을 가진 인체 친화적인 천연섬유인 면을 기판으로 사용하였고, 높은 전기 전도성 및 열전도성을 지니고, 유연성, 항균작용, 높은 내구성 및 화학적 안정성을 가진 은 나노 와이어를 면에 도포하여 전도성 네트워크를 형성하였으며, 용액의 농도와 담금 및 건조 방법 횟수에 따라 변화되는 열적, 전기적 특성을 분석하였다.

실험을 통해 용액의 농도와 담금/건조 횟수를 증가시킬 때 섬유의 저항이 낮아지는 것을 확인하였고, 시편에 전압을 인가하였을 때 선형의 전류-전압 관계를 가지는 옴의 법칙을 따르는 것을 확인하였다. 인가전압의 상승 시 20초 이내에는 목표 온도 90% 이상에 도달하였고 목표 온도 도달 후 일정한 온도가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 줄의 법칙에 따라 전기저항이 낮아짐에 따라 특정 전압 인가 시 시편의 발열 온도가 증가하는 특성을 보였다.

발열 재현성 평가를 위해 동일한 전압의 인가와 제거를 반복하였을 때 평균 온도 기준 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내의 작은 온도 편차를 가지는 발열 재현성을 보였으며 굴곡이 큰 사람의 어깨 부위에 발열 섬유를 부착 후 발열 시험을 실시할 때도 균일한 발열이 발생하였으며 이를 통해 형상이 복잡한 의류 및 가구 시트 등 다양한 섬유에 적용 가능할 것으로 기대된다.

References

- [1] Doga Doganay, Sahin Coskun, Sevim Polat Genlik and Husnu Emrah Unalan. (2016). Nanotechnology 27. 435201
DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/43/435201>
- [2] Coyle S, Wu Y, Lau K T, Rossi D D, Wallace G and Diamond D 2007 Smart nanotextiles: a review of materials and applications MRS Bull. 32 434-42
DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2007.67>
- [3] Ates E S and Unalan H E 2012 Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics Thin Solid Films 520 4658-61
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.073>
- [4] Ilanchezhian P et al 2015 Highly efficient CNT functionalized cotton fabrics for flexible/wearable heating applications RSC Adv. 5 10697-702
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA10667A>
- [5] Rahman M J and Mieno T 2015 Conductive cotton

textile from safely functionalized carbon nanotubes J. Nanomater. 978484
DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/978484>

- [6] Tan, D., Jiang, C., Li, Q. et al. Silver nanowire networks with preparations and applications: a review. J Mater Sci: Mater Electron 31, 15669-15696 (2020)
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04131-x>
- [7] Nateghi M R and Khalilabad M 2015 Silver nanowirefunctionalized cotton fabric Carbohyd. Polym. 117 160-8
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.057>
- [8] Coskun S, Ates E S and Unalan H E 2013 Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes Nanotechnology 24 125202 -(8)
DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/12/125202>
- [9] Leem D S et al 2011 Efficient organic solar cells with solutionprocessed silver nanowire electrodes Adv. Mater. 23 4371-5
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201100871>
- [10] Afal A, Coskun S and Unalan H E 2013 All solution processed, nanowire enhanced ultraviolet photodetectors Appl. Phys. Lett. 102 043503 -(5)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4789757>
- [11] Saini P and Choudhary V 2013 Conducting polymer coated textile based multilayered shields for suppression of microwave radiations in 8.2-12.4 GHz range J. Appl. Polym. Sci. 129 2832-9
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.38994>
- [12] Quyang Y and Chappel W J 2008 High frequency properties of electro-textiles for wearable antenna applications IEEE T. Antenn. Propag. 56 381-9
DOI: <https://doi.org/10.1109/TAP.2007.915435>
- [13] Hu L et al 2010 Stretchable, porous and conductive energy textiles Nano Lett. 10 708-14
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903949m>
- [14] Pasta M, Mantina F L, Hu L, Dashazer H D and Cui Y 2010 Aqueous supercapacitors on conductive cotton Nano Res. 3 452-8
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0006-8>

민 재 우(Jae-Woo Min)

[정회원]



• 2018년 3월 ~ 2024 2월 : 동의대학교 신소재공학부 (공학사)

<관심분야>

반도체, 박막

최 두 호(Doo-Ho Choi)

[정회원]



• 2003년 2월 : 부산대학교 재료공학부 (공학사)
• 2005년 8월 : 광주과학기술원 신소재공학과 (공학석사)
• 2007년 8월 ~ 2011년 12월 : Carnegie Mellon University
• 2017년 2월 ~ 현재 : 동의대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>

박막, 투명전극, 인터커넥션