

은 박막이 첨가된 전기방사법으로 제작한 PCL/MWCNTs 나노섬유의 전기적 특성

김진운¹, 김경민², 박경완¹, 석중현^{1,a}

¹ 서울시립대학교 나노과학기술학과

² 서울시립대학교 나노공학과

Electrical Property of Electrospun PCL/MWCNTs Nanofiber with Additive Silver Thin Film

Jin Un Kim¹, Kyong Min Kim², Kyoung Wan Park¹, and Jung Hyun Sok^{1,a}

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

² Department of Nano Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea

(Received February 12, 2018; Revised March 5, 2018; Accepted March 8, 2018)

Abstract: A nanofiber was fabricated with carbon nanotubes for transparent electrodes. It was prepared with a composite solution of bio-molecules polycaprolactone (PCL) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by electrospinning on a glass substrate, following which its electrical characteristics were investigated. The content of MWCNTs was varied during electrospinning, while that of PCL was fixed. Further, a nanometer-thick thin film of silver was deposited on the nanofiber layer using a thermal evaporator to improve the electrical characteristics; the sheet resistance significantly reduced after this deposition. The results showed that this carbon nanotube nanofiber has potential applications in biotechnology and as a flexible transparent display material.

Keywords: Electrospinning, PCL (Polycaprolactone), MWCNTs (multiwalled carbon nanotubes)

1. 서론

현재 가장 보편적으로 사용되는 투명 전극으로는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 박막이 있다. 하지만 ITO 박막은 진공상태에서 정밀한 증착을 필요로 하며, 구부림에 약하여 유연성에 한계가 발생하고 [1], 인듐의 공급량이 부족하여 원가상승 문제로 ITO 박막을 대체하기 위해 차세대 투명전극에 대한 연구로 은 나노와이어(silver nanowire) [2], 탄소나노튜브(carbon

nanotube, CNT) [3,4], 그래핀(graphene) [5], 전도성 고분자(conducting polymer) [6] 등을 이용한 연구가 진행되고 있다. 그중에서 탄소나노튜브(CNT)는 벽을 이루고 있는 탄소의 결합수에 따라서 단일벽 나노튜브(single walled nanotube), 다중벽 나노튜브(multi walled nanotube)로 구분하고 단일벽 나노튜브가 여러 개로 뭉쳐 있는 형태를 다발형 나노튜브(rope nanotube)라고 부른다. CNT는 전형적으로 직경인 1~20 nm이며 우수한 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성 등을 지닌 차세대 전자재료이다.

그러나 CNT의 크기가 작아 서로 뒹영키면서 뭉쳐 있는 현상이 일어나기 때문에 분리공정 과정에 많은 어려움이 존재하고 있다 [7,8]. 또한 CNT를 이용하여 나노섬유를 제조하는 방법 중 하나인 전기방사(electrospinning)

a. Corresponding author; sokjh@uos.ac.kr

법은 전기적으로 하전된 고분자 용액 및 용융물의 jet 을 통해 수nm에서 수 μ m의 나노급 직경을 갖는 나노섬유를 제조할 수 있는 공정이다. 1930년대 처음으로 아이디어가 제시되었으며 1960년대 후반을 기점으로 많은 기술적 연구가 진행되었다. 전기방사법은 크게 jet의 형성(initiation), 연신(elongation), 고상화로 나누어진다. 노즐의 모세관 끝에 분포된 고분자 용액은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울(droplet)이 형성되고 용액의 표면장력과 정전기적 반발력이 균형을 유지하다가 보다 센 전기장을 가하게 되면 Taylor cone이 형성된다. Jet의 분사 공정 시 유체의 불안정성이 증대되어 갈라짐(splitting)과 굽힘(bending)이 발생하여 집적판상으로 나노화된 섬유가 형성된다 [9,10].

전기방사를 통해 형성된 나노섬유의 형태의 결정은 공정조건에 따라 달라진다. 전기방사 시 공정조건은 고분자의 분자량, 고분자 용액의 점도, 인가전압, 팁과 집적판 사이의 거리(tip to collector distance, TCD), 방사시간, 방사유속과 같은 공정인자에 의해 영향을 받게 된다 [11].

전기방사로 고분자나 금속산화물 나노섬유 그리고 효소나 약물 또는 기능성 나노입자가 봉입된 고분자 나노섬유 등과 같은 복합체들을 성공적으로 제조할 수 있기 때문에 화학 및 바이오센서, 조직공학 지지체, 약물 전달시스템 및 에너지 저장 및 변환 소자 등의 응용분야에서 활발히 연구되고 있다. 조직공학 분야에서 다양하게 사용되는데 생분해성, 생체적합성이 뛰어난 PCL (poly caprolactone), PLA (polylactic acid), collagen, gelatin 등의 고분자를 특정 유기 용매에 용해하여 전기방사 재료로 활용되어 조직공학용 지지체 또는 약물 전달체로서의 개발 및 연구가 이루어지고 있다. 이 중 PCL (poly caprolactone)은 가수분해가 가능한 에스테르기를 갖고 있으며 가수분해된 후에 형성된 화합물이 독성이 매우 적어 상처 드레싱, 조직공학 등의 생명 공학 분야에 응용되고 있으며 미국 FDA 승인을 받은 물질이다 [12-14].

그러나 고분자물질의 기계적·전기적 특성의 단점을 보완하기 위해 CNT와 합성하게 되면 이를 극복할 수 있다 [15]. 본 연구에서는 기존의 투명전극에서 부족하였던 유연성을 향상시키기 위하여 금속박막 전단에 나노섬유를 제작함으로써 박막의 유연성에 완충제적인 역할 및 전기적 특성 향상 효과를 기대할 수 있다. 전기방사 (electrospinning)를 이용하여 PCL 고분자에 MWCNTs를 첨가한 용액으로 나노섬유를 제작하였다. MWCNTs의 첨가량과 인가전압에 따라 섬유의 직경과 투과도에 따른

전기적 특성의 변화를 알아보았고 또한 PCL/MWCNTs 복합체의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 은 박막을 증착하였다. 향후 이를 통해 유연성 소재로 활용 가능성을 살펴볼 예정이다.

2. 실험 방법

2.1 전기방사용액 제조

실험에 사용된 생체고분자 PCL은 평균분자량이 70,000~90,000으로 Sigma aldrich에서 제작된 것을 사용하였다. PCL을 용해할 용매로는 N,N-Dimethylformamide (DMF) (Daejung, 99.5%)을 사용하였다. PCL 고분자를 15 wt%의 용액이 되도록 DMF 용매(45 g)에 용해시켰다.

용해가 완료된 뒤 2시간 동안 초음파처리(ultrasonication) 과정을 거친 후 24시간 동안 hot plate & stirrer에서 교반(stirring)하여 PCL 고분자가 용매에 잘 용해되도록 하였다. 이후 45 g DMF에 MWCNTs를 0.1~0.5 g씩 첨가하여 Horn-type ultrasonicator (315 Watt, 4h)를 이용하여 분산시킨 후 DMF/MWCNTs 용액을 PCL 용액에 첨가한다. 혼합한 PCL과 MWCNTs 용액을 완전히 용해시키기 위해 2시간 동안 초음파처리 과정을 한다.

2.2 전기방사공정

기본적인 전기방사 실험장치의 구성을 그림 1을 통해서 나타내었다. 전기방사를 통해 나노섬유를 제작하기 위

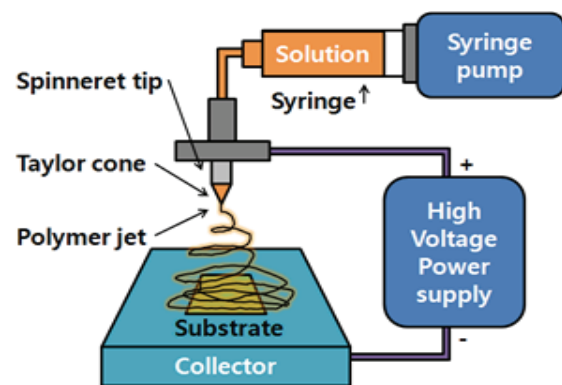


Fig. 1. Schematic of the method for electrospinning.

해 PCL/MWCNTs 용액을 주입한 10 mL 용량의 주사기를 전기방사기 내부의 주사기 펌프(syringe pump)에 장착하였다. 유속은 $3 \mu\text{l}/\text{min}$ 로 유지되도록 하고, 주사기 팁과 집적판과의 거리(tip to collector distance, TCD)는 5 cm로 하였으며, 방사온도는 25°C 로 설정하여 전기방사를 실행하였다. 기판은 유리(glass)를 사용하였고, spinning 노즐사이즈로 28 G를 사용하였으며, 인가전압은 각각 5, 7 kV로 가해 주었으며, 방사시간은 180 sec로 고정시켜 실험을 진행하였다.

2.3 모폴로지 및 I-V 특성 측정

투명전도성 필름의 중요한 특성인 면저항(RS)을 측정하기 위해 전기방사공정을 통해 증착된 PCL/MWCNTs 나노섬유 필름에 Ag paste를 이용하여 전극을 올려 전극간 사이의 저항을 측정하였다. 양 전극 사이의 저항을 I-V 특성 측정 장치(Agilent 4155C LCR Meter)를 통해 면저항을 측정하였다. 그 후 전기적 특성을 향상시키기 위해 PCL/MWCNTs 나노섬유로 이루어진 투명전도성 필름에 thermal evaporator 장비를 이용하여 각각 10, 12, 15 nm 두께로 은 박막을 증착하였다. 은 박막을 증착한 후 전과 동일한 방법으로 투명전도성 필름의 저항을 측정하였다. 전기방사를 이용하여 제조한 PCL/MWCNTs 나노섬유의 모폴로지를 확인하기 위해 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)로 사용하여 은 박막의 증착 전후의 나노섬유 형상의 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전기방사법으로 형성한 PCL/MWCNTs 나노섬유의 전기방사 전압과 MWCNTs의 함량에 따른 SEM 이미지 결과이다.

그림 2의 샘플들의 조건은 MWCNTs 첨가한 용액으로 전기방사 시 방사용액의 PCL 고분자 농도는 15 wt%, 인가전압은 5, 7 kV, 방사용액의 유속은 $3 \mu\text{l}/\text{min}$, 주사기 팁과 집적판과의 거리는 5 cm로 고정시켰으며, 그림 2의 (a), (b)는 0.1 g의 MWCNTs이며, 그림 2의 (c), (d)는 0.5 g의 MWCNTs가 첨가된 용액으로 만든 나노섬유의 이미지이다.

전기방사 시 고분자 용액이 노즐의 모세관 끝에서 인가된 전압에 의해 정전기적인 반발력과 용액의 표면장력 사이에 균형이 유지되는 상태를 Taylor Cone 현

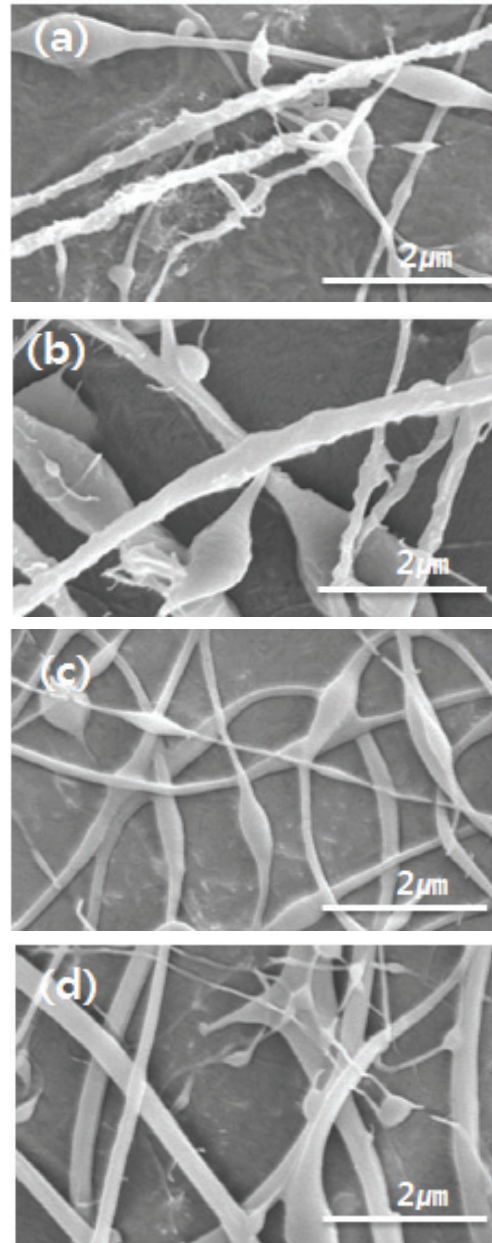


Fig. 2. SEM images of 5 kV and 7 kV electrospun fibers (a) 5 kV-PCL / 0.1 g MWCNTs, (b) 7 kV-PCL / 0.1 g MWCNTs, (c) 5 kV-PCL / 0.5 g MWCNTs, and (d) 7 kV-PCL / 0.5 g MWCNTs.

상이라고 하며 인가전압을 더 가함에 따라 용액이 연신되어 나노섬유가 형성을 이루게 된다. 또한 나노섬유가 집적판까지 도달하는 과정에서 용매의 증발이 수반되어 균일한 직경을 가지는 나노섬유를 얻게 된다. 이때 용액의 점도가 낮으면 노즐의 모세관 끝에 매달린 용액의 표면장력이 감소하게 되어 집적판까지 도달하

는 동안 용매의 증발이 되지 못하여 비드 상을 형성하게 되고 점도가 높아질수록 원활한 용매의 증발로 인해 비드상이 거의 없는 균일한 나노섬유를 얻을 수 있게 된다.

이에 따라 MWCNT 함량을 증가함에 따라 합성용액의 점도가 증가하게 되면서 전기방사로 형성된 나노섬유의 평균 직경이 감소하게 되고 비드형상이 감소한 나노섬유를 얻게 되었다.

그림 2의 (a)는 5 kV의 인가전압에 의해 형성된 나노섬유의 이미지이며, 위 이미지에서 보듯이 나노섬유와 비드구조가 형성되어 있는 것을 볼 수 있는데 이는 jet의 형성이 불안정하여 일어나는 현상으로 나노섬유의 형상이 균일한 나노섬유가 아닌 비드구조를 가지는 나노섬유가 형성되게 되었다.

그림 3은 각 조건별의 나노섬유의 직경분포도로 이와 같은 관찰결과를 토대로 그림 2의 (b)는 MWCNTs의 함량이 0.1 g 용액에 인가전압이 7 kV로 형성된 나노섬유의 이미지이다. 그림 2의 (a) 이미지와 비교하여 나노섬유의 직경이 감소하는 것을 관찰할 수 있으며 이를 통하여 전압이 증가함에 따라 불안정하던 jet의 형성이 보다 안정화됨으로 인해 나노섬유의 형성에 영향을 미치게 되어 비드 상의 크기가 작아지게 된 것을 알 수가 있다.

그림 2의 (c), (d)는 0.5 g의 MWCNTs 용액으로 위와 같이 각각 5 kV, 7 kV의 인가전압으로 형성한 나노섬유의 이미지이다. 또한 그림 3의 나노섬유의 직경분포도를 통해 나노섬유의 직경이 감소함과 함께 더욱 균일한 나노섬유가 형성되게 됨을 확인하였는데, 나노섬유의 형상뿐만 아니라 샘플의 전기적 특성이 크게

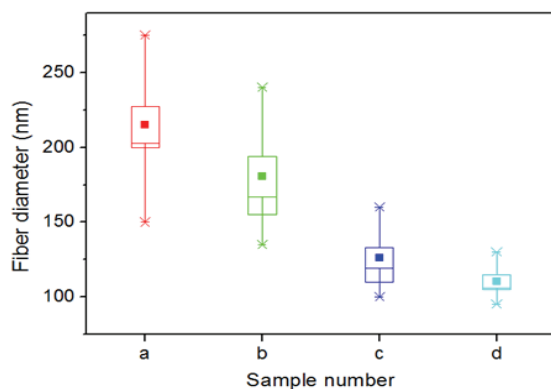


Fig. 3. Distributed diameter of electrospun fibers by different MWCNTs addition.

향상되게 되는 역할로도 작용하게 된다.

그림 4는 MWCNTs의 함량이 0.5 g인 용액으로 5 kV, 7 kV로 서로 다른 인가전압을 가하여 전기방사법을 이용하여 증착한 PCL/MWCNTs 나노섬유에 전기적 특성을 보다 향상시키기 위하여 Evaporation 기법으로 은 박막을 증착 시킨 샘플의 이미지 결과이다. 그림에서와 같이 PCL/MWCNTs 나노섬유에 은 박막이 증착됨에 따라 나노섬유의 모폴로지가 잘 관찰되지 않는데 이는 은의 두께가 PCL/MWCNTs 나노섬유의 두께보다 크게 증착됨으로 인하여 은이 나노섬유 사이의 빈 공간을 완전히 메우게 되면서 은 두께보다 큰 두께의 나노섬유들은 표면만의 코팅이 되어 아래의 그림들과 같은 결과를 나타내게 되었다.

그림 5는 전기방사법으로 제작한 PCL/MWCNTs 나노섬유의 전기적 특성을 확인하기 위하여 면저항(RS)을 측정 한 결과이다. 그림 5와 같이 제작된 나노섬유의 전기적 특성은 MWCNTs 함량이 증가할수록 면저항 값이 감소하게 되는 것을 확인할 수 있었다.

PCL/MWCNTs 나노섬유의 면저항 값이 MWCNTs의 함량의 증가함에 따라 감소하지만 반대로 투명전극의 또 다른 조건인 투과도 또한 감소하는 결과가 발생하게 되었다. MWCNT의 함량이 증가함에 따라 면저항 값이 낮아지게 되는 현상은 탄소나노튜브는 길이/직경비가 매우

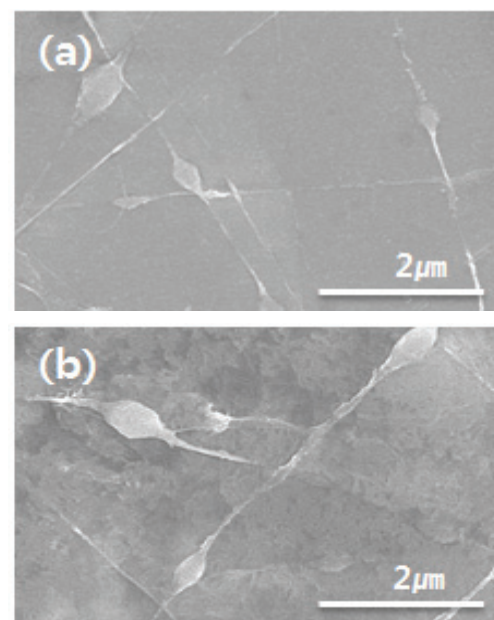


Fig. 4. SEM images of electrospun fibers with Ag film. (a) 5 kv-PCL / 0.5 g MWCNTs and (b) 7 kv-PCL / 0.5 g MWCNTs.

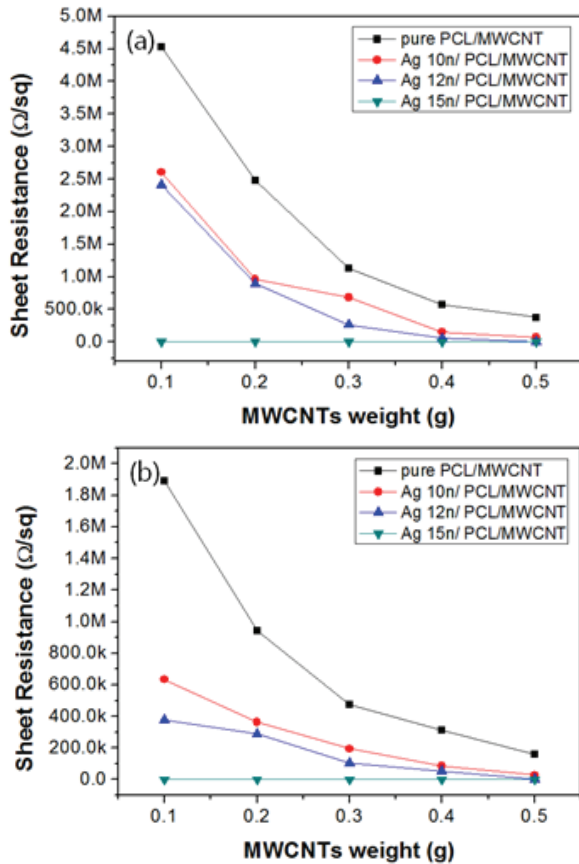


Fig. 5. Sheet resistance of nanofibers by MWCNTs content. (a) 5 kV and (b) 7 kV.

크기 때문에 복합체 내에서 3차원적으로 균일하게 분산이 이루어졌을 시 탄소나노튜브에 의한 conduction path가 형성되기 때문이다. 이때 나노섬유들끼리 중첩현상이 일어나면서 전기적 특성이 향상되는 변곡점(percolation threshold)이 발생하게 된다 [16]. 나노섬유의 직경이 가늘어질수록 방사된 섬유의 양이 많아지게 되고 이로 인해 섬유 간의 접촉 면적이 증가하게 됨으로써 전기적 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 5 kV로 증착한 나노섬유보다 7 kV로 증착한 나노섬유의 면저항 값이 작게 측정되는 것을 볼 수 있는데, 이는 전압이 증가함에 따라 나노섬유의 직경이 가늘게 형성됨으로 CNT 간의 전기적 특성이 향상되게 된다.

그림 5의 (a)는 전기방사 전압이 5 kV일 때의 전기적 특성 그래프로 은 박막을 증착 전 샘플의 면저항은 MWCNTs의 양이 0.1 g의 값이 $4.53 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 로 높은 저항 값을 보이며, MWCNTs의 함량의 증가함에 따라 면저항 값이 점차적으로 감소하여 MWCNTs의 양

이 0.5 g일 때 면저항 값은 $3.76 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ 의 결과를 나타낸다.

또한 그림 5의 (b)는 전기방사 전압이 7 kV일 때의 결과로 MWCNTs의 함량이 0.1 g일 때 면저항 값이 $1.89 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 이며, MWCNTs의 함량이 0.5 g일 때 $1.62 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항 값을 나타내었다. 이에 은 박막을 증착한 샘플들의 결과를 비교하여 보면 먼저 은 박막의 두께를 10 nm 증착하였을 때 면저항은 5 kV의 경우 MWCNTs의 함량이 0.1 g의 값이 $2.61 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 로 감소하였으며 MWCNTs의 함량이 0.5 g일 때 면저항 값은 $7.03 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 를 나타내며, 7 kV를 보게 되면 0.1 g일 때 면저항 값이 $6.34 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ 이며 MWCNTs의 함량이 0.5 g일 때는 $2.86 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 로 면저항이 감소하게 되었다. 은 박막의 두께가 12 nm 증착하였을 때는 10 nm 증착한 면저항 값과의 큰 차이가 발생하지 않지만 은 박막의 두께를 15 nm로 증착하였을 때는 5, 7 kV의 면저항 값들이 각각 0.1 g에서는 $434.8 \Omega/\text{sq}$ 와 $383.2 \Omega/\text{sq}$ 로 0.5 g에서는 $19.9 \Omega/\text{sq}$ 와 $19.3 \Omega/\text{sq}$ 로 매우 낮은 면저항 값을 띠게 되었다. 이는 전기방사법으로 형성한 나노섬유는 섬유 내부 혹은 표면에 공극을 가지고 있기 때문에 PCL/MWCNTs 나노섬유의 표면에 은 박막을 10, 12 nm 두께로 증착하였을 때까지는 섬유상의 공극으로 은의 침투가 일어나지만 나노섬유의 구조적인 특성으로 전기적 특성에 은의 영향을 끼치지 못하지만 15 nm의 두께로 증착하였을 때 공극 사이로 침투한 은이 나노섬유 간의 전기적 영향을 미쳐 면저항 값이 현저히 감소하게 된다.

또한 이전에 설명한 것과 같이 MWCNTs의 함량이 0.1~0.3 g 사이에서 면저항 값이 크게 차이가 나게 되는데 이는 CNT의 함량이 높아짐에 의해 나노섬유의 중첩비가 커지게 되며 이때 나노섬유들끼리 중첩현상에 의해 electrical percolation이 일어나게 되어 저항 값이 큰 차이를 나타내게 되었다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 MWCNTs 나노와이어의 제작 공정의 단점을 보완하기 위해 전기방사법을 이용하여 균일하고 가는 직경을 가지는 MWCNTs 나노섬유를 제조하였다. 또한 제작한 나노섬유에 얇은 금속 막을 증착시킴으로써 전기적 특성이 향상됨을 보여 주고 있다. MWCNTs의 함량이 증가함에 따라 비드상이 작아지게 되고 이로 인해 가늘고 균일한 직경을 가지는 나

노섬유 제작을 할 수 있었다. 또한 MWCNTs의 함량이 증가할수록 용액의 점도가 높아지게 되고 이와 함께 전기방사 시 인가전압이 높을수록 보다 비드가 존재하지 않는 균일한 직경을 갖는 나노섬유를 제작하였다.

전기방사로 제작한 샘플들의 전기적 특성을 측정하고 결과 MWCNTs의 함량이 증가할수록 PCL/MWCNTs 나노섬유의 면저항 값이 감소함을 알 수 있었으며, 또한 인가전압이 5 kV와 7 kV일 때를 비교하게 되면 5 kV인 샘플들의 면저항 값이 약 2배 정도 더 크게 나오는 것을 알 수 있었다. 또한 얇은 금속 막을 증착시킨 후 전기적 특성을 확인한 결과 은 박막을 15 nm 증착한 샘플의 면저항을 보면 MWCNTs의 함량이 0.1 g인 샘플 약 450 Ω /sq이며 MWCNTs의 함량이 0.5 g인 샘플은 약 20 Ω /sq의 매우 낮은 면저항 값을 얻었다.

이와 같이 제조된 PCL/MWCNTs 나노섬유는 전기적·기계적 우수한 특성을 확인할 수 있었고 이를 이용한 생명공학용, 환경 및 유연성 전기전자소재와 같은 첨단산업에서 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2107년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

- [1] J. T. Kim, J. Y. Woo, and C. S. Han, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **32**, 903 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.7736/KSPE.2015.32.10.903>]
- [2] W. He and C. Ye, *J. Mater. Sci. Technol.*, **31**, 581 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.020>]
- [3] S. B. Yang, B. S. Kong, D. H. Jung, Y. K. Baek, C. S. Han, S. K. Oh, and H. T. Jung, *Nanoscale*, **3**, 1361 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c0nr00855a>]
- [4] G. V. Dubacheva, C. K. Liang, and D. M. Bassani, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 21 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.007>]
- [5] H. W. Tien, Y. L. Huang, S. Y. Yang, J. Y. Wang, and C.C.M. Ma, *Carbon*, **49**, 1550 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.022>]
- [6] D. H. Reneker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>]
- [7] M. H. Chung, S. Kim, D. Yoo, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 242 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2014.1013>]
- [8] S. Pei, J. Du, Y. Zeng, C. Liu, and H. M. Cheng, *Nanotechnology*, **20**, 235707 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235707>]
- [9] K. H. Lee, H. C. Ho, I. H. Lee, and J. Y. Park, *J. Advanced Eng. Technol.*, **3**, 205 (2010).
- [10] J. M. Choi, H. C. Jang, J. Y. Hyeon, and J. H. Sok, *Korean J. Met. Mater.*, **50**, 763 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2012.50.10.763>]
- [11] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma, *An Introduction Electrospinning and Nanofibers* (World Scientific Publishing Company, Singapore, 2005) p. 101.
- [12] A. G. Kanani and S. H. Bahrami, *J. Nanomater.*, **2011**, 1 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/724153>]
- [13] J. H. Kim, O. J. Lee, F. A. Sheikh, H. W. Ju, B. M. Moon, H. J. Park, and C. H. Park, *Polymer*, **38**, 150 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.7317/pk.2014.38.2.150>]
- [14] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface* (John Wiley, New York, 1990) p. 452.
- [15] L. Pan, X. Pei, R. He, Q. Wan, and J. Wang, *Colloids Surf., B*, **93**, 226 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurf.2012.01.011>]
- [16] S. W. He, S. S. Li, Z. M. Hu, and J. R. Yu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 1052 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3080>]