

Vol. 31, No. 3, 111-116 (2018) DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2018.31.3.111 ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

분산제에 따른 자성금속 무전해도금 기반 그래핀 분산 특성 및 복합재의 전자파 차폐 특성 연구

이균배* · 이준식* · 정병문* · 이상복* · 김태훈**

Dispersion Characteristics of Magnetic Particle/Graphene Hybrid Based on Dispersant and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Composites

Kyunbae Lee * , Junsik Lee * , Byung Mun Jung * , Sang Bok Lee * , Taehoon Kim *†

ABSTRACT: In this paper, magnetic FeCoNi particles have been grown through electroless plating on the surface of graphene, and then this hybrid material has been dispersed by various surfactants to prepare films. The pyridine surfactant shows the highest dispersability and low surface resistance value (351 Ohm/sq) and the electromagnetic shielding ability at the frequency of 10 GHz. Specially, the evaporation of the pyridine during the drying process could be able to form the internal conductive network and high dispersion of FeCoNi on the surface of graphene.

초 록: 본 논문에서는 그래핀 표면에 무전해 도금을 통해 FeCoNi 자성 나노입자를 환원 성장시킨 후 이를 다양 한 계면 활성제로 분산시켜 고분자 복합필름을 제조하였다. Pyridine 계면 활성제로 분산 시킨 후 제조한 복합필 름은 가장 높은 분산성과 낮은 표면저항 값(351 Ohm/sq) 및 10 GHz 주파수에서 90% 이상의 전자파 차폐 능력을 보였다. 특히, 건조과정에서 pyridine의 증발은 내부 전도체 네트워크 형성과 분산성이 높은 필름 형성을 형성 할 수 있는 것으로 확인되었다.

Key Words: 분산제(Surfactant), 그래핀(Graphene), 복합소재(Composite materials), 나노복합재(Nano-composite)

1. 서 론

그래핀은 기존 탄소소재와 달리 뛰어난 열전도도, 전자 이동성 등 특성을 가지고 있으며, 2차원의 형태를 가진 넓 은 표면적으로 인해 유/무기 물질이 성장할 수 있는 부분 을 제공 함으로써 하이브리드 재료의 제조에 유리한 특성 을 갖는다[1,2]. 이러한 그래핀 기반 하이브리드 소재의 넓 은 표면적과 전도성을 이용해 광촉매[3], 전자파 차폐소재 [4-6], 고감도 센서[7] 등 나노복합재 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다[8-10]. 그러나 그래핀 기반의 하이브리드 소 재를 상업적으로 사용하기 위해서는 아직 수 많은 도전 과 제를 해결해야 할 필요가 있다. 그 중 한 가지는 하이브리 드 소재를 용매에 분산하여 보관 및 생산을 할 경우 일반적 인 용제에서 콜로이드 안정성이 낮다는 단점이 있다[11]. 그래핀과 같은 탄소소재를 용제에 분산 시키는 방법은 초음파와 같이 강한 에너지를 이용한 물리적 분산 방법과 화학적인 결합을 유도할 수 있도록 분산제를 이용한 화학 적 방법으로 구분된다. 분산제를 이용한 화학적 분산방법

Received 23 March 2018, received in revised form 14 May 2018, accepted 23 June 2018

*Composites Reasearch Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Korea

*[†]Composites Reasearch Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Korea, Corresponding author (E-mail: tkim67@kims.re.kr)

은 물리적 방법보다 더 높은 분산성과 분산안정성을 보장 하기 때문에 그래핀 기반의 어플리케이션 제작 시 더 높은 성능을 보인다. 분산제를 이용한 그래핀 소재의 분산성 및 분산안정성 향상에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다[12,13]. 그러나 그래핀 표면에 나노소재가 성장한 나노소재가 성 장한 그래핀 하이브리드 소재의 분산에 관한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 특히 하이브리드 소재 중 전자파 흡 수·차폐 소재의 경우 성능의 극대화를 위해서는 그래핀과 같은 유전성 소재와 Fe, Co, Ni과 같은 자성소재가 하이브 리드 된 소재가 필요하다. 이와 같은 하이브리드 소재를 기 반으로 필름을 제작 시 소재의 분산성이 낮으면 건전하지 못한 복합재가 제작되어 소재의 전도성에 영향을 주므로 결과적으로 낮은 차폐능을 보이게 되므로 그래핀 하이브 리드 소재의 분산에 관한 심층적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 분산제에 따른 자성입자가 성장한 그래 핀 하이브리드 소재의 분산안정성과 필름 제작시의 면저 항·전자파 차폐능 변화에 대해 연구하였다. 그래핀 표면에 자성 나노소재를 무전해 도금을 통해 안정적으로 성장시 킨 후 이를 다양한 분산제에 분산 시켜 분광광도계를 이용 해 분산성과 분산안정도를 확인하였으며[14,15], 분산된 하 이브리드 입자를 이용해 건전한 자성나노입자가 성장한 그 래핀 하이브리드 소재 필름을 제작한 후 전기적 특성을 평 가 하기 위해 표면 저항을 측정하였다. 또한 이를 공기중에 안정적으로 보관 및 필름 유연성을 확보하기 위해 폴리우 레탄 고분자를 보호필름으로 적용하였으며, 분산제 별로 8.2~12.4 GHz 주파수 대역에서의 전자파 차폐 성능을 평가, 비교하여 측정된 전자파 차폐 성능과 분산제 별 표면 저항 의 상관관계를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 FeCoNi embedded on graphene 제조

FeCoNi embedded on graphene 하이브리드 소재를 제조 하기 위해서 그래핀 위에 무전해 도금하기 위하여 민감화 와 활성화 전처리 공정을 진행한 후 FeCoNi 삼원계 금속을 무전해 도금하였다.

무전해 도금 과정은 Fig. 1과 같이 tin(II)chloride (Sigma Aldrich)를 이용해서 그래핀 표면의 민감화 한 후 palladium (II)chloride (Samchun Chemical)을 이용하여 그래핀 표면에 자성 금속 도금을 촉진시키기 위한 Pd 나노입자를 형성하 였다. 이렇게 준비된 Sn/Pd/Graphene 분말을 FeCoNi 무전 해 도금욕에 한번에 넣어 도금을 진행하였다. 무전해 도금 욕의 구성으로는 iron(II) sulfate heptahydrate (Junsei Chemical), cobalt(II) sulfate heptahydrate (Junsei Chemical), nickel(II) sulfate heptahydrate (Sigma Aldrich)는 각각 Fe, Co 그리고 Ni을 무전해 도금하기 위하여 첨가되었으며, sodium tartrate (Sigma Aldrich), sodium citrate(Sigma Aldrich)는 착화제로 이용되었다. ammonium sulfate(Alfa Aesar)는 버퍼로, phosphorous acid(Alfa Aesar)와 boranedimethylamine (DMAB, Alfa Aesar)는 환원제로 사용되었다 [16,17]. 도금욕의 조성과 양은 Table 1과 같이 준비하였다. 무전해 도금은 pH 6.5, 온도 75°C 조건에서 30분간 진행 되었으며, 세척 후 하루 동안 진공 건조하였다.

 Table 1. Bath composition for electroless plating of FeCoNi embedded on graphene composite

Chemical	Weight (g)	Weight ratio (wt%)
DMAB	15.32	11.65
Sodium tartrate	46.01	34.99
Sodium citrate	14.71	11.19
Phosphorous acid	4.90	3.73
Ammonium sulfate	26.43	20.10
Cobalt sulfate heptahydrate	15.22	11.57
Iron sulfate heptahydrate	2.53	1.92
Nickel sulfate heptahydrate	1.89	1.44
Sodium hydroxide	4.5	3.42
DI water	1000	



Fig. 1. Schematic representation of electroless plating of FeCoNi on graphene



Fig. 2. FeCoNi embedded on graphene TPU composite film

2.2 FeCoNi embedded on Graphene 분산 및 필름 제작

FeCoNi 나노입자가 성장한 graphene 하이브리드 소재의 분산성을 확인하기 위해 6가지 종류의 분산제를 초음파 처 리를 통해 30 mg/ml 농도로 물에 분산하였다. 분산제로는 나노입자 표면에 이온성 리간드를 형성하는 Ammonium chloride (AC, Sigma Aldrich), Co-polymer 분산제로 F-127 (Sigma Aldrich), 양이온 분산제로 Cetrimonium bromide (CTAB, Sigma Aldrich), 음이온 분산제로 Sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma Aldrich), Sodium dodecylbenzenesulfonates (SDBS, Sigma Aldrich), 휘발 성 분산제로 Pyridine(Sigma Aldrich)을 사용하였다. 분산과정은 농도 30 mg/ml의 용액 15 ml를 Probe-type sonicator(20 kHz)를 사용해 2초 간격으 로 교반없이 초음파 처리를 진행하였으며, 총 1시간 동안 분산 시켰다. 그 다음으로 분산된 용액을 filtration을 이용 해 filter paper 위에 하이브리드 소재를 적층하여 필름을 제 작하였으며, Dimethylformamide 용액에 녹인 6 wt% Thermoplastic polyurethane (TPU)를 하이브리드 필름위에 applicator를 이용해 적층 하였다. 이렇게 제작된 필름을 하 루 동안 상온건조 하였다. 전자파 차폐 복합재의 차폐 특성 을 평가하기 위하여 가로, 세로 50 mm × 50 mm 정사각형 필름 형태의 시편으로 복합재를 가공하였다.

2.3 하이브리드 복합재 특성 분석

하이브리드 소재의 모폴로지를 확인하기 위해 TEM(Hitachi HF-3300) 장비를 통해 확인하였고 소재의 결정성을 평가 하기 위하여 X선 회절분석 (XRD, D/MAX-2500V, Rigaku)을 수행하였다. 또한 분산안정성을 확인하기 위해 분산된 하 이브리드 소재를 DI water에 20배 희석하여 UV-vis 분광계 (NEOGEN OPTIZEN POP)를 이용해 일반적으로 탄소소재 의 흡광도를 측정하는 파장인 525 nm로 설정한 다음 10회 측정하여 평균 흡광도로 시간에 따른 흡광도를 분석하였다.

또한 분산제 별로 제작된 필름의 전자파 차폐성능과 필 름의 전기적 특성을 비교하기 위해 4 point probe(Napson Corporation, Cresbox)를 이용해 동일한 시편의 각기 다른 지점을 10회 측정하여 평균값을 계산해 표면 저항을 측정 하였고, network analyzer (VNA, Agilent N5230A)를 이용하 여 8.2~12.4 GHz의 범위의 차폐성능을 측정하여 둘의 상관 관계를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 무전해 도금을 통해 합성된 FeCoNi 나노입자가 성장한 그래핀의 X-선 회절분석 결과이며 FeCoNi BCC 구 조의 (110), (200)그리고 (211)면의 피크를 확인하였다. 그래 핀의 (002)면의 피크는 관찰되지 않는데, 이는 그래핀 표면 에 성장한 FeCoNi 입자들로 인해 그래핀이 restack되지 않 있음을 보인다. Fig. 4의 TEM 이미지 분석을 통해 약 2 μm 의 그래핀 위에 많은 양의 FeCoNi 나노입자가 약 50 nm 크 기로 성장한 것을 확인할 수 있다. 이미지에서 확인할 수 있 듯이 노출된 그래핀 표면의 비율이 적어 분산제를 사용할 경우 화학적 결합을 할 수 있는 부분이 적고 나노입자 표면 과 경쟁적인 화학적 결합을 할 수 있기 때문에 낮은 분산성 을 보일 수 있어 이에 관한 효과를 분광 분석법을 통해 분 석하였다.

하이브리드 소재를 30 mg/ml의 농도로 물에 초음파 분산 을 한 후 약 3주간 침전되는 정도를 흡광도 (Fig. 5)와 사진 (Fig. 6)로 확인하였다. 확인 결과 AC의 경우 24시간 이내로 침전이 빠르게 일어나는 것을 확인 할 수 있으며, 4일정도 지난 후 CTAB또한 분산제의 재결정화에 의해 침전이 일어 나고 흡광도가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.



Fig. 3. XRD patterns of FeCoNi embedded on graphene



Fig. 4. TEM image of FeCoNi embedded on graphene



Fig. 5. UV-vis absorbance of dispersion stability

흡광도를 기반으로 하이브리드 소재를 증류수에 분산 한 후 20배 희석한 용액을 525 nm의 파장에서 반복 측정하 여 안정적이게 유지되는 분산제를 확인할 수 있었다. 이러 한 결과를 토대로 분산제를 기반으로 소재의 변질과 재 분 산 능력에 확인하였다. 흡광도를 확인했을 때 크게 3가지 그룹으로 구분된다. 이온 리간드 형태의 분산제인 AC와 양 이온 분산제인 CTAB은 흡광도가 거의 0으로 낮아지는 것 을 확인할 수 있으며, 이를 통해 다른 분산제에 비해 분산 안정성이 낮다는 것을 알 수 있다. 또한 초음파를 이용한 재 분산 시에도 어려움이 있었다. 음이온 분산제인 SDBS와 휘 발성 분산제인 Pyridine이 가장 높은 분산 안정성을 보였으 며, Co-polymer 분산제인 F-127과 음이온 분산제인 SDS는 SDBS와 Pyridine에 비해 낮은 흡광도로 유지되었다. 특이 한 점은 같은 음이온 분산제인 SDS와 SDBS의 분산안정성 차이인데 이는 벤젠고리의 유무에 따른 그래핀 표면 sp2와 의 결합차이 때문으로 보여진다. 음이온 분산제의 경우 FeCoNi 나노입자가 성장한 Graphene의 표면에서 산화된 금속산화 물의 표면과 음이온의 결합이 작용하여 다른 분산제에 비 해 높은 분산 안정성을 보이는 것으로 사료된다. 전자파 차 폐에 많은 영향을 끼치는 필름의 표면 전기전도도 특성을 평가, 분석하기 위해 표면 저항을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 필름의 표면 저항이 낮을수록 내부 네 트워크가 방해 없이 잘 형성된 것이며, 이로 인해 높은 전 기 전도도를 가져 차폐능력의 향상을 가져올 수 있다. AC 의 경우 필름이 건전하게 형성되지 않아 표면 저항 자체의 값이 측정되지 않았으며 CTAB과 F-127 모두 높은 수치의 표면저항을 보이는 것을 확인했다. 표면저항이 낮은 순으 로 보면 Pyridine < SDS < SDBS < CTAB < F-127이며 분산 안정성과는 비례하지 않는다는 것을 알 수 있다. 특히 CTAB 과 F-127의 경우 F-127의 분산성은 높지만 매우 높은 분자 량의 고분자가 CTAB에 비해 네트워크에서 defect로 작용 하여 높은 표면 저항 값을 보이는 것으로 사료된다. 가장 낮



Fig. 7. Sheet resistance of the electromagnetic interference shielding composites



Fig. 6. FeCoNi embedded on Graphene solution (a) immediately after dispersion, (b) after 1 day, (c) after 4 days, (d) after 3 weeks



Fig. 8. Frequency dependent electromagnetic interference shielding effectiveness of the composites

은 표면 저항 값을 가지는 Pyridine의 경우 끓는점(b.p)가 낮 아 필름 제작 후 건조과정에서 휘발되어 순수한 하이브리 드 복합재만 남게 되고 분자의 크기도 2 nm 이하로 매우 작 기 때문에 물질간 응력에 의한 표면 defect도 매우 적어 네 트워크 형성에 유리하기 때문으로 보여진다. 전자파의 차 폐성능(Shielding Effectiveness,SE)는 외부의 전자파로부터 특정 공간을 보호하거나, 내부에서 발생되는 전자파의 외 부유출을 방지하는 효과로, 입사되는 전자파의 전력(P₁)과 투과되는 전자파(P_T)의 비로 아래 (1)과 같은 식으로 표현 할 수 있다.

$$SE(dB) = 10\log\frac{P_I}{P_T} \tag{1}$$

Fig. 8은 8.2~12.4 GHz 주파수 대역에서의 제조된 전자파 차폐 하이브리드 복합재의 전자파 차폐 성능 결과이다. 분 산안정성 실험에 사용된 분산제 중 각 분산제 종류별로 Pyridine, SDBS, CTAB, F127을 선정하여 측정하였다.

시편 중 표면 저항 값이 높은 F-127 분산제의 경우 주파 수 10 GHz에서 전자파 차폐능이 약 1 dB의 낮은 차폐 성능 을 보였으나, 전기 전도성과 비례하는 형태로 CTAB, SDBS, Pyridine의 순서로 6 dB, 10 dB, 15 dB의 전자파 차폐능이 측 정되었다. F-127과 CTAB의 경우 차폐성능을 거의 발현하 지 못하였으나 SDBS와 Pyridine의 경우 주파수 10 GHz에서 90% 이상의 차폐성능을 나타내었다. 차폐성능은 분산제의 종류에 의한 영향이 있으며, 이는 그래핀 표면에 자성입자 를 성장시켜 전도성에 의한 향상과 전자파 흡수에 대한 효 과보다 복합 필름 형성 방법에 대한 영향이 더 크다는 것을 확인 할 수 있다.

결과적으로 이온 리간드나 분자량이 많은 분산제는 하 이브리드 소재 내부 네트워크 형성에 불리한 형태이며, 또 한 FeCoNi 나노입자가 성장한 Graphene과 TPU 고분자 복 합 필름형성 시 건조 후에도 유기물이 잔류하고 있어 낮은 차폐성능을 나타낸다는 것을 확인 할 수 있다. 반면 Pyridine 은 분산성 및 분산안정성에 있어서 매우 높은 성능을 나타 내었으며, 필름과 같은 어플리케이션 형태로 제작하였을 때 분산제가 휘발하여 없어지기 때문에 하이브리드 소재 의 높은 성능을 발휘하는데 적합한 분산제로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 FeCoNi 나노입자가 성장한 Graphene 하 이브리드 소재를 무전해 도금법을 이용해 낮은 온도에서 간단하게 환원 합성하였으며, 이를 XRD와 TEM 분석을 통 해 결정성과 모폴로지를 확인하였으며, 많은 양의 금속 나 노입자가 성장한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 다양한 분 산제를 이용해 분산안정도를 확인하고 이를 이용해 복합 필름을 제작하였다. 필름의 분산에 따른 적층되는 하이브 리드 소재의 건전성과 전도도가 밀접한 관계가 있으며, 이 에 따른 표면 저항의 차이가 있었다. 휘발성 분산제 계열인 Pyridine과 음이온 분산제 계열의 SDBS의 경우 건전한 필 름을 통해 네트워크가 잘 형성되어 상대적으로 낮은 표면 저항이 측정되었으며, 이를 복합필름으로 제작한 후 차폐 능을 측정하였을 때 주파수 90% 이상의 차폐 성능을 확인 할 수 있었다. 특히 Pyridine 분산제의 경우 분산제가 증발 되어 그래핀 하이브리드 소재만 형성하게 하여 우수한 차 폐 성능을 구현하게 하는 것으로 판단된다

후 기

본 연구는 한국 미래창조과학부가 지원하는 나노 재료 기술개발 프로그램(No. 2016M3A7B4900044)과 한국과학기 술원 개방형 연구사업에서 지원받아 수행되었으며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

REFERENCES

- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., and Ruoff, R.S., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, Vol. 22, 2010, pp. 3906-3924.
- Lonkar, S.P., Deshmukh, Y.S., and Abdala, A.A., "Recent Advances in Chemical Modifications of Graphene," *Nano Research*, Vol. 8, 2015, pp. 1039-1074.
- Li, Q., Li, X., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., and Yu, J., "CdS/ Graphene Nanocomposite Photocatalysts," *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, 2015.
- Arief, I., Biswas, S., and Bose, S., "FeCo-Anchored Reduced Graphene Oxide Framework-Based Soft Composites Containing Carbon Nanotubes as Highly Efficient Microwave Absorbers with Excellent Heat Dissipation Ability," ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 9, 2017, pp. 19202-19214.
- 5. Wang, J., Wang, J., Zhang, B., Sun, Y., Chen, W., and Wang, T.,

"Combined use of Lightweight Magnetic Fe₃O₄-coated Hollow Glass Spheres and Electrically Conductive Reduced Graphene Oxide in an Epoxy Matrix for Microwave Absorption," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 401, 2016, pp. 209-216.

- Lee, S.H., and Oh, I.K., "Hybrid Carbon Nanomaterials for Electromagnetic Interference Shielding," *Composites Research*, Vol. 29, 2016, pp. 138-144.
- Li, W., Geng, X., Guo, Y., Rong, J., Gong, Y., Wu, L. Zhang, X., Li, P., Xu, J., Cheng, G., Sun, M., and Liu, L., "Reduced Graphene Oxide Electrically Contacted Graphene Sensor for Highly Sensitive Nitric Oxide Detection," ACS Nano, Vol. 5, 2011, pp. 6955-6961.
- Uysal, M., Akbulut, H., Tokur, M., Algül, H., and Çetinkaya, T., "Structural and Sliding Wear Properties of Ag/Graphene/WC Hybrid Nanocomposites Produced by Electroless Co-deposition," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 654, 2016, pp. 185-195.
- Li, X., Feng, J., Du, Y., Bai, J., Fan, H., Zhang, H., Peng, Y., and Li, F., "One-pot Synthesis of CoFe₂O₄/graphene Oxide Hybrids and Their Conversion into FeCo/graphene Hybrids for Lightweight and Highly Efficient Microwave Absorber," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, 2015, pp. 5535-5546.
- Zhao, C., and Wang, J., "Fabrication and Tensile Properties of Graphene/copper Composites Prepared by Electroless Plating for Structrual Applications," *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 211, 2014, pp. 2878-2885.

- Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, S.J., Li, X., Velamakanni, A., and Ruoff, R.S., "Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents," *Nano Letters*, Vol. 9, 2009, pp. 1593-1597.
- Khan, M., Shakoor, A., Tiaz Khan, G., Sultana, S., and Zia, A., "A Study of Stable Graphene Oxide Dispersions in Various Solvents," *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, Vol. 37, 2015, pp. 62-67.
- Lotya, M., King, P.J., Khan, U., De, S., and Coleman, J.N., "High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions," ACS Nano, Vol. 4, 2010, pp. 3155-3162.
- Çiplak, Z., Yildiz, N., and Çalimli, A., "Investigation of Graphene/ Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures,* Vol. 23, 2014, pp. 361-370.
- Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., and Wallace, G.G., "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets," *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, 2008, pp. 101-105.
- Uysal, M., Karslioğlu, R., Alp, A., and Akbulut, H., "The Preparation of Core-shell Al₂O₃/Ni Composite Powders by Electroless Plating," *Ceramics International*, Vol. 39, 2013, pp. 5485-5493.
- Choi, J.R., Jung, B.M., Choi, U.H., Cho, S.C., Park, K.H., Kim, W.J., Lee, S.K., and Lee, S.B., "Characterization of FeCo Magnetic Metal Hollow Fiber/EPDM Composites for Electromagnetic Interference Shielding," *Composites Research*, Vol. 28, 2015, pp. 333-339.