

## 자기장으로 분산된 Entangled MWNTs의 전자과 차폐 특성

손승용, 이동현\*  
성균관대학교 화학공학과  
(dhlee@skku.edu\*)

## EMI Shielding Property of the Multi-Walled Carbon Nanotubes Disentangled by the Magnetic Field Method

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee\*  
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University  
(dhlee@skku.edu\*)

**서론**

흑연, 카본블랙, 카본 화이버와 같은 카본을 베이스로 하는 filler를 사용하는 고분자 복합체는 우수한 전기 전도도, 유연성, 가벼운 무게로 인해 전자과 차폐/흡수용 소재로 그 연구가 계속 진행되고 있다[1]. 그러나 기존의 탄소계열 전도성 충전제인 카본블랙이나 탄소섬유의 고분자 복합체를 이용하는 방법에서는 요구되는 전기전도도를 충족시키기 위하여 수 십 % 수준에 이르는 많은 충전량이 필요하고 성형품의 박리나 표면 불량과 함께 인장강도, 탄성률, 성형성 등 고분자 기본 재료의 특성을 저하시키는 문제가 발생하였다[2].

기존의 탄소 소재에 비해 탄소나노튜브를 이용한 복합체는 전도성재료, 고강도 경량 특성의 구조재료, 다기능 복합재료 등의 응용에 있어서 그 활용도가 점점 높아지고 있는 가운데 우수한 전자과 흡수 능력도 입증되어 최근 국내외적으로 활발한 연구가 이루어지고 있다. 주파수별로 요구되는 전자과 흡수 영역을 정확하게 구현하는 기술은 전자과 흡수재의 성과를 평가하는 중요한 요소이므로 이를 달성하기 위해서는 무엇보다도 탄소나노튜브가 전체적으로 균일한 분산을 이루어야 한다. 그러나 탄소나노튜브 자체의 강한 응집현상이나 구조적인 얽힘 현상에 의해 개개의 가닥 CNT로 분산시키기 어렵다는 단점이 존재한다. 탄소나노튜브가 잘 분산되어 있지 않을 때는 hot spot(목표치를 초과하는 영역)과 cold spot이 혼재하여 전자과 흡수재료의 성능을 가질 수 없다[2]. 따라서 탄소나노튜브의 균일한 분산은 탄소나노튜브를 복합체에 적용하기 위한 가장 먼저 해결되어야 할 과제인데 기존의 분산 방법은 주로 초음파, 볼밀과 같은 물리적 분산과 용제, 산 처리와 같은 화학적 분산이 이루어지고 있다. 그러나 물리적 분산과 산 처리에 의한 분산은 탄소나노튜브에 손상이 생겨 전기적 물성이 떨어지고 용제에 의한 분산은 분산력이 약해서 얽혀있는 탄소나노튜브는 잘 분산시키지는 못하는 단점이 있다[3,4].

본 연구에서는 라디칼 개시제와 같은 링크 매개체를 이용하여 탄소나노튜브 응집체에 자성입자를 견고하게 부착시킨 후 여기에 강한 자기장을 가했을 때 발생하는 자성입자들의 배향력을 이용하여 얽혀있는 탄소나노튜브들을 손상 없이 분산시키는 기술을 고안하였고, 이 방법으로 분산된 탄소나노튜브를 PVC sol에 혼합한 후 경화시켜 전자과차폐 효율을 측정하였고 자기장의 인가 시간에 따른 전자과차폐 효율의 변화를 관찰하였다.

**실험**

탄소나노튜브 응집체를 개별의 탄소나노튜브로 disentanglement시키는데 필요한 힘을 측정하기 위해 SEM 내에 장착한 Nano-manipulator (Klocke nanotechink社, 한국표준연구원)를 이용하여 탄소나노튜브 응집체로부터 한 가닥의 탄소나노튜브를 뽑아내는데

필요한 힘을 측정하였다. 탄소나노튜브 응집체를 점착 테이프에 고정시키고 전자빔을 이용하여 Nano-manipulator의 ZnO tip과 탄소나노튜브 응집체 표면의 탄소나노튜브 한 가닥을 결합시킨 후 외부의 컨트롤러로 ZnO tip을 서서히 응집체로부터 멀어지는 방향으로 이동하면서 힘을 측정하였다.

자기장으로 분산시킨 탄소나노튜브-자성입자 샘플은 세척 후 글라스 기판 위에 스프레이로 코팅한 후 SEM으로 분산 결과를 확인하였다. 또한 자기장 인가 시간에 따른 탄소나노튜브의 분산 정도가 전자과 차폐 효율의 변화에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위해 PVC sol에 자기장 인가 시간을 달리한 탄소나노튜브를 분산 시키고 동축 전송선 방식의 전자과 차폐효율 측정 장치 (Agilent 社, 모델명 4396B)로 전자과 차폐 효율을 측정함으로써 자기장 인가 시간에 따른 탄소나노튜브의 분산 정도와 전자과 차폐 효율과의 상관관계를 살펴보았다.

### 결과 및 토의

그림 1은 탄소나노튜브 응집체를 분산하는데 필요한 힘을 계산하기 위한 기초 데이터를 확보하기 위해 Nano-manipulator로 탄소나노튜브 응집체 표면 쪽의 CNT 한 가닥을 뽑아 낼 때에 필요한 힘을 측정한 결과이다. 우선 이 실험을 통해 탄소나노튜브 한 가닥을 잡아당기는 동안 최대 40 nN의 힘이 필요하였으며 응집체로부터 완전히 분리하는 동안 끊어지지 않음을 확인하였다.

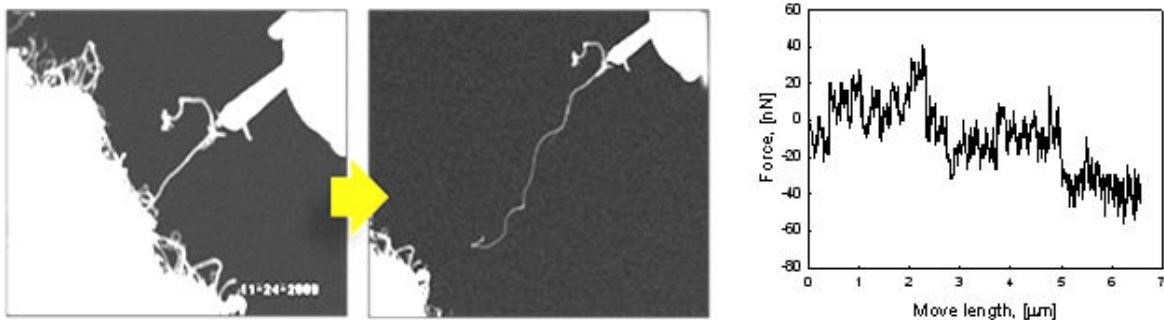


그림 1. (a) 응집체로부터 탄소나노튜브 한가닥을 뽑아내는데 필요한 force를 측정할 때의 SEM 이미지 (한국표준연구원에서 실시), (b) force 측정 결과 그래프

Yu et al.은 직경이 13 nm인 MWNT를 끊는데 필요한 힘을 측정하였는데 그 결과는 약 390 nN이었다[5]. 즉 본 실험과 Yu et al.의 실험 결과는 자성입자가 부착된 탄소나노튜브 응집체를 자기장을 이용하여 손상 없이 disentanglement하는 것이 가능하다는 것을 뒷받침해주고 있다. 또한 한 가닥의 CNT를 뽑아내는데 필요한 힘을 측정함으로써 하나의 응집체를 개개의 탄소나노튜브로 분산하는데 필요한 힘을 이론적으로 계산하기 위한 기초 데이터를 확보할 수 있게 되었다.

그림 2는 반복적으로 on/off되고 있는 자기장 인가 하에서 탄소나노튜브 응집체가 어떠한 disentanglement 거동을 나타내는지 확인하기 위해 glass 기판에 DOP 내에 혼합(mixture)한 CNTs 응집체를 올리고 광학 현미경으로 관찰한 실험 결과이다. 자기장은 1초 간격으로 on/off가 반복되도록 설정하였다. 그림 2의 (a)는 최초의 original CNTs 응집체이고 그림 2의 (b)는 자기장이 on 되었을 때 응집체가 자성입자에 의해 자기장의 방향으로 길게 stretching 되고 있는 것을 보여주고 있다. 그림 2의 (c)는 자기장 인가 20분 후의 응집체의 형상으로서 최초 하나의 응집체가 여러 개의 조각으로 나누어진 것을 확인할 수 있었다. 하지만 자기장 인가 시간을 8~24 시간 인가한 후의 응집체의 분산 정도도 광학현미경으로 관찰하였으나 응집체를 이루고 있는

탄소나노튜브들의 강한 재응집 현상으로 인해 더 이상의 분산은 광학적으로 관찰하는 것이 불가능 하였다. 그러나 이를 회수하여 NMP에 희석하여 글라스 기판 위에 스프레이 한 후 SEM을 통해 분산 정도를 확인해 본 결과 그림 3에서 보는 것과 같이 탄소나노튜브 응집체가 8시간 동안의 자기장 인가를 통해 disentanglement가 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

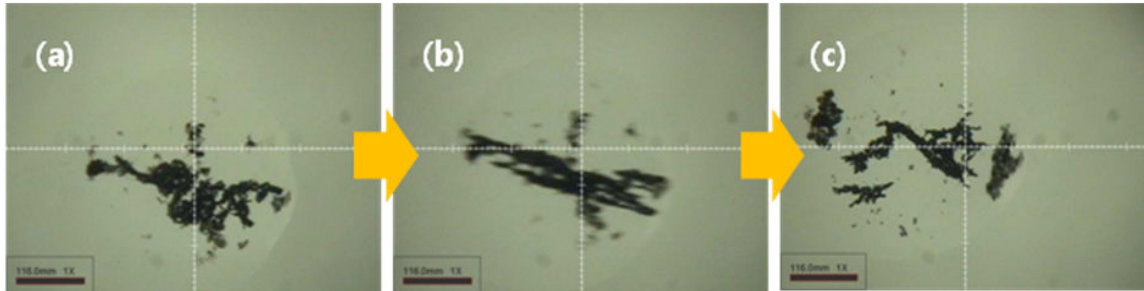
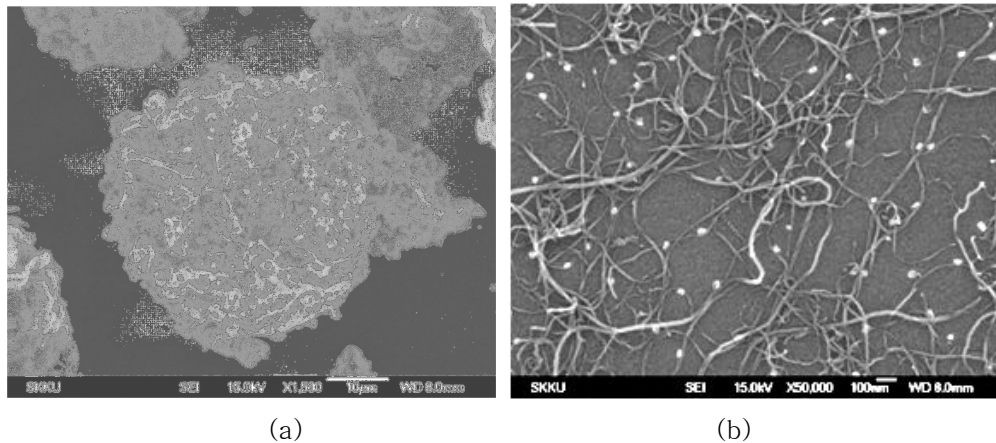


그림. 2. 자기장이 반복적으로 on/off 될 때의 탄소나노튜브 응집체의 광학적 분산 거동



(a)

(b)

그림 3. 자기장 분산된 탄소나노튜브를 glass 기판 위에 스프레이 한 후의 분산 상태를 보여주는 SEM 이미지. (a) 자기장 인가 전의 original CNTs-자성입자 응집체, (b) 8시간 자기장을 인가한 후의 CNTs의 SEM 이미지.

그림 4는 PVC 내에 자기장 인가 시간을 달리한 탄소나노튜브를 분산 시킨 후 전자파 차폐 효율을 측정 했을 때의 결과 그래프이다. PVC/DOP를 1:1로 혼합한 sol에 자기장을 인가하지 않은 raw CNTs, 8시간 인가한 CNTs, 24시간 인가한 CNTs를 2.5 wt %의 동일한 함량비로 분산시킨 후 고온에서 켈링하여 고분자 시편을 얻었다. 3개의 시편을 한국전자파연구원에 의뢰하여 전자파 차폐 효율을 측정한 결과 자기장을 인가하지 않은 raw CNTs가 분산된 PVC 시편은 0 db, 8시간의 자기장을 인가한 시편은 약 1 dB, 자기장을 24 시간 인가한 시편은 약 3 dB의 차폐효율을 보였다. 이 3 개의 샘플의 dB 표시 차폐율을 % 차폐율로 바꾸면 각각 0 %, 20.6 %, 49.9 %의 차폐효율이 된다. 이 결과로부터, 자기장의 인가 시간이 증가할수록 탄소나노튜브의 분산이 잘 이루어져 PVC-탄소나노튜브복합체의 전도성이 높아짐으로 인해 전자파 차폐 효율도 높아진 것을 알 수 있다.

## 결론

탄소나노튜브 응집체로부터 탄소나노튜브의 가닥을 뽑아내는데 필요한 힘은 40 nN이고 동일한 직경의 탄소나노튜브를 끊는데 필요한 힘은 390 nN으로, 탄소나노튜브의

breaking 없이 응집체를 disentanglement 할 수 있다는 실험적 근거를 확보하였다. 자기장의 반복적 인가에 의해 탄소나노튜브 응집체가 disentanglement 되었음을 SEM 분석 결과를 통해 확인하였다. 또한 탄소나노튜브 응집체의 자기장 인가 시간을 0 시간, 8시간, 24시간으로 증가시켰을 때 PVC-탄소나노튜브 복합체의 전자파 차폐효율도 0 %에서 20.6 %, 49.9 %로 증가함으로써 자기장의 인가 시간이 증가할수록 탄소나노튜브의 분산성도 향상되는 것을 확인 할 수 있었다.

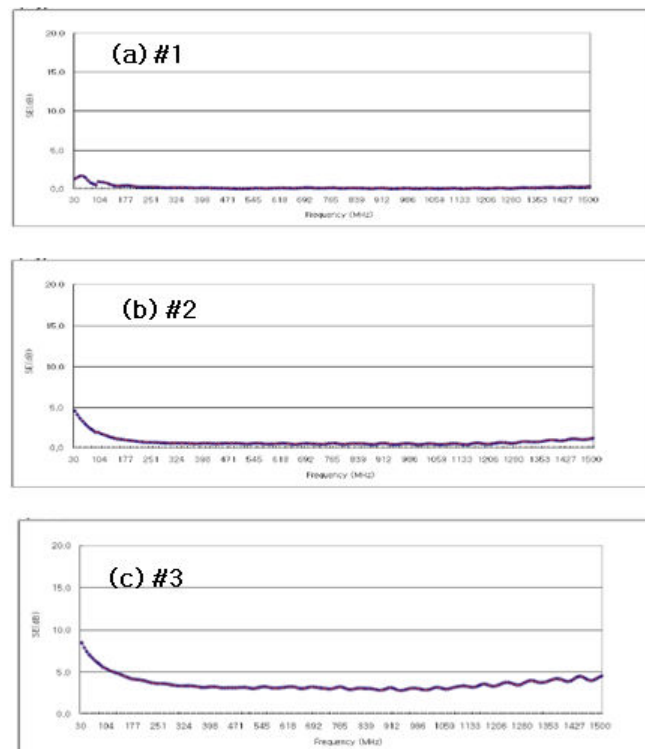


그림. 4. 탄소나노튜브가 분산된 PVC 시편의 전자파 차폐 효율 측정 결과. (a) 자기장을 인가하지 않은 raw 탄소나노튜브 응집체를 분산시킨 PVC 시편, (b) 8시간 동안 자기장을 인가한 탄소나노튜브 응집체-자성입자를 분산시킨 PVC 시편, (c) 24시간 동안 자기장을 인가한 탄소나노튜브-자성입자 응집체를 분산시킨 PVC 시편의 전자파 차폐 효율 측정 결과.

### 참고 문헌

- [1] Y. Yang, M. C. Gupta, and K. L. Dudley, *Nanotechnology*, **18**, 1~4 (2007).
- [2] J. I. Lee and H. T. Jung, *Korean Chem. Eng. Res.*, 46(1), 7-14 (2008).
- [3] Z. Konya, Ji. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi, *Carbon* **42** 2001-2008 (2004).
- [4] M. Kaempgen, M. Lebert, M. Haluska, N. Nicoloso and S. Roth, *Adv. Mater.* **20**, 616-620 (2008).
- [5] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, Rodney S. Ruoff, *SCIENCE*, 287, 637-640 (2000).