



공학석사 학위논문

## Microwave Absorbing Properties of Multi-walled Carbon Nanotube Based Nanocomposites in Microwave Region

마이크로파 대역에서 다중벽 탄소나노튜브 중심 나노복합소재의 마이크로파 흡수능력 특성 평가

2018년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

변 청 수

Microwave Absorbing Properties of Multi-walled Carbon Nanotube Based Nanocomposites in Microwave Region

지도교수 홍성현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2018년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

변 청 수

변청수의 석사 학위논문을 인준함 2018년 1월

위원	원장	서용석	(인)
부위	원장	홍 성 현	(인)
위	원	유 웅 열	(인)

# Microwave Absorbing Properties of Multi-walled Carbon Nanotube Based Nanocomposites in Microwave Region

Chong-Soo Byun Department of Material Science and Engineering The Graduate School Seoul National University

최근 들어 점점 더 높은 주파수 대역에서 작동하는 전자기기의 설계와 제작에 대한 연구가 활발해지고 있다. 하지만 이와 더불어 전자파간섭(EMI) 문제 또한 함께 대두 되고 있는데 이 문제를 해결하기 위한 방법 중의 하나로 전자기 차폐 및 흡수 물질에 대한 연구를 들 수 있다. 이는 상업 분야뿐만 아니라 특히 국방 분야에서 스텔스 기능을 발휘하는 데에 이용할 수 있는데 고 주파수 대역의 RADAR를 흡수함으로써 RCS(Radar Cross Section)을 줄여 피탐지 효과를 나타낼 수 있기 때문이다.

흡수체에 관한 최근의 연구를 살펴보면 예전의 금속 및 자성물질 위주의 흡수체에서 카본계열의 물질 위주로 연구대상이 변화되어 옴을 확인할 수 있다. 이는 금속 및 자성물질 위주의 흡수체가 무거울 뿐만 아니라 부식에 취약하다는 단점을 가지고 있기 때문인데 상대적으로 카본계열의 흡수체는 가벼울 뿐만 아니라 열적, 구조적으로 안정적이고 부식에도 강한 편이다. 그리나 카본계열 물질은 큰 표면적으로 인해 분산이 어려워 카본물질 만으로는 큰 흡수 능력을 발휘하기 어렵다는 단점이 있다. 그래서 최근의 연구는 카본계열의 물질을 중심으로 하여 자성체 또는 비자성체 재료를 첨가하여 금속 및 자성물질 위주의 흡수체보다는 가볍고, 카본계열 위주의 흡수체보다는 향상된 흡수 능력을

ii

발휘하는 흡수체에 대한 연구가 중점을 이루고 있다.

본 연구에서는 2~18GHz 주파수의 마이크로파 대역에서 카본계열 중심 복합체의 전자파 흡수능력 특성에 관하여 연구를 진행하고자 한다. 첫 번째 주제는 마이크로파 대역에서 흡수능이 뛰어난 카본계열의 물질을 선택하여 분산에 따른 특성의 변화를 확인하였고, 두 번째 주제는 카본계열의 물질에 강유전성 물질과 강자성 물질을 첨가하여 흡수체의 특성 변화를 확인하였다.

전파 흡수 능력 특성은 Transmission line theory에 따라 Vector network analyzer를 이용하여 1-port coaxial waveguide를 통해 2~18GHz 범위에서 reflection loss로 측정하였으며 모재로는 흡수 특성, 낮은 밀도와 가공용이성 등을 고려하여 폴리우레탄을 사용하였다.

첫 번째 주제에서는 다양한 카본계열 물질 중에 Multiwalled carbon nanotube, Carbon nanofiber, Carbon black을 비교하였다. 그 중에서 MWCNT가 다른 카본계열 물질에 비해 상대적으로 적은 양의 충전에서도 더 나은 흡수능력 특성을 보여주어서 CNT를 카본계열 물질로 선정하여 연구를 진행하였다. MWCNT의 분산을 향상시키기 위해 질산 처리를 통해 표면에 carboxyl 및 hydroxyl groups을 형성하여 모재인 폴리우레탄과의 상호작용을 강화하였고, Tip-sonicator를 이용하여 MWCNT를 손상 없이 용매 및 모재에 분산을 시켰다. MWCNT에 질산 처리를 했을 경우, 용매로 THF 대신 DMF를 사용 하였을 때 CNT의 분산은 더 잘 이루어졌고 전파 흡수능력 특성 또한 향상됨을 확인할 수 있었다.

MWCNT의 전파 흡수능력 특성을 확인하기 위하여 다양한 양의 MWCNT와 다양한 두께의 표본을 실험 측정하였다. 5wt.%, 2mm 두께의 MWCNT 흡수체가 9.8GHz에서 30.2dB의 가장 좋은 특성을 보여주었다. MWCNT의 양이 증가할수록 유전율도 증가하는 경향성을 보였는데 5wt.% MWCNT에서 특성이 가장 좋은 이유는 임피던스 정합이 가장 잘 이루어졌기 때문이라고 생각된다. 또한 2mm 두께의

iv

흡수체에서 가장 좋은 흡수능력 특성을 보여주었는데 이는 표본의 두께가 변함에 따라 유전율도 함께 변하여 2mm 두께에서 임피던스 정합이 가장 잘 이루어졌다고 판단되며 이때의 유전율 또한 가장 높았음을 확인할 수 있었다. MWCNT의 양이 증가할수록 표본 두께가 증가할수록 matching frequency는 더 낮은 주파수 영역으로 이동하였다.

두 번째 주제에서는 높은 유전율을 가진 Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)와 높은 투자율을 가진 Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 각각 MWCNT 흡수체에 첨가하여 전파 흡수능력 특성 변화를 확인하였다. 먼저 TiO<sub>2</sub> 충전방식에 있어 sol-gel 방식과 grinding 방식을 비교하였다. MWCNT 표면에 같은 양의 TiO<sub>2</sub>를 방식을 달리하여 분산 및 첨가하였을 때 grinding 방식이 더 간편한 공정으로 더 좋은 전파 흡수능력 특성을 나타내었다. 이는 나노크기의 입자를 grinding 공정을 통해 분산시켜도 효과적으로 전파 흡수능력을 나타낼 수 있다는 것을 의미한다.

V

MWCNT 5wt.% 2mm 두께의 흡수체에 TiO<sub>2</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 각각 10wt.%와 20wt.%를 첨가하였을 경우 reflection loss 값은 각각 7.8GHz에 39.5dB, 9.2GHz에 26.1dB로 향상된 전파 흡수능력 특성을 보여주었다. 이는 향상된 유전율과 투자율에서 그 원인을 확인 할 수 있다. 특히 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20wt.% 표본의 두께를 2mm에서 1.5mm로 변화시켰을 경우 reflection loss는 13.1GHz에 34.6dB로 향상됨을 확인할 수 있었으며 이 두께에서의 투자율이 다른 두께에 비해 투자율이 가장 높음을 확인하였다.

주 요 어 : 전파 흡수 물질, 반사손실, 유전율, 투자율, 다중벽 탄소나노튜브, 이산화티타늄, 사삼산화철

학 번:2016-20792

초록]	[
목차 V	Π
List of Figures and Tables IX	X
Chapter 1. 서론 1	
1.1. 전자파 차폐 및 흡수 물질1	-
1.1.1. 흡수체 원리와 구조 2	2
1.1.2. 이론적 배경 5	)
1.2. 문헌 연구1	1
1.3. 연구 목적1	.5
Chapter 2. 실험 세부사항 17	7

21	신허	전차	17	1
∠.⊥.	2 2	글시	 т,	

2.2. 흡수체	특성	측정	방법	22
2.3. Matrix	선택			 24

Chapter 3. 결과 및 고찰 27
3.1. 탄소성 물질 27
3.1.1. 탄소성 물질 선택
3.1.2. MWCNT 분산 30
3.1.3. MWCNT 마이크로파 흡수 특성
3.2. 유전체 및 자성 물질53
3.2.1. CNT/TiO <sub>2</sub> 혼합물 준비55
3.2.2. CNT/TiO2 마이크로파 흡수 특성
3.2.3. CNT/Fe <sub>3</sub> O4 마이크로파 흡수 특성60

Chapter 4. 결론	
참고문헌	
Abstract	81

### Figures

**Figure 1.1.1** 산란행렬(scattering parameter)의 정의, 회로/시스템

**Figure 2.1.1** 실험 절차에 따라 준비된 흡수체 : (a) 압축 성형기 조형 후 시편, (b) 펀칭 후 시편

**Figure 2.2.1** 흡수체 특성 측정을 위한 구성품 예시(네트워크 분석기 및 coaxial line, sample holder)

**Figure 3.1.1** 다양한 종류의 카본 계열 물질 SEM 이미지 : (a) multi-walled carbon nanotube, (b) carbon nanofiber, (c) carbon super-P

**Figure 3.1.2** 다양한 종류의 카본 계열 물질의 반사 손실 그래프 : (a) multi-walled carbon nanotube, (b) carbon nanofiber, (c) carbon super-P

**Figure 3.1.3** Bare CNT와 acid treated CNT를 비교한 FT-IR 그래프

**Figure 3.1.4** Bare CNT와 acid treated CNT를 비교한 반사 손실 그래프

**Figure 3.1.5** 흡수체 단면에 대한 SEM 이미지 : (a) PU, (b) PU/Bare CNT 5wt.%, (c) PU/Acid treated CNT 5wt.%

**Figure 3.1.6** DMF vs THF 용매에서 CNT 의 분산 비교 : (a) 사진, (b) 전기 전도도 그래프

**Figure 3.1.7** DMF vs THF 용매를 사용하여 준비한 Acid treated CNT 5wt.% 시편의 반사 손실 그래프 비교

**Figure 3.1.8** 다양한 CNT의 무게에 따른 PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 시편의 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

**Figure 3.1.9** PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.% 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

**Figure 3.1.10** PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 흡수체의 2포트 측정 마이크로파 특성 그래프 : (a) 충전재 양에 따른 차폐 효과 그래프, (b) 시편의 두께에 따른 차폐 효과 그래프

**Figure 3.1.11** PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.% (0.5mm) 흡수체의 2포트 측정 반사 vs 흡수 차폐 효과 비교 그래프

**Figure 3.2.1** Sol-gel method를 이용하여 준비한 C5T5 흡수체 (a) SEM 이미지, (b) TEM 이미지, (c) grinding method를 이용하여 준비한 C5T5 흡수체 SEM 이미지

**Figure 3.2.2** Sol-gel method와 grinding method를 이용하여 준비한 C5T5 흡수체의 반사 손실 그래프

**Figure 3.2.3** SEM-EDS 측정 이미지 : (a) C5T10 흡수체, (b) C5F20 흡수체

**Figure 3.2.4** 다양한 TiO<sub>2</sub>의 무게에 따른 CNT/TiO<sub>2</sub> 흡수체의 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

Figure 3.2.5 C5T10 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

**Figure 3.2.6** C5와 C5T10 흡수체의 마이크로파 특성 비교 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

**Figure 3.2.7** 다양한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 무게에 따른 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 흡수체의 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비투자율 그래프

Figure 3.2.8 C5F20 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프

**Figure 3.2.9** Quarter-wavelength theory에 따른 C5F20 흡수체 두께 변화에 따른 matching frequency 변화 그래프

**Figure 3.2.10** C5 (2mm) 흡수체와 C5F20 (1.5mm) 흡수체의 마이크로파 특성 비교 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비투자율 그래프

xi

**Figure 4.1** C5 (2mm) 흡수체와 C5T10 (2mm) 흡수체, C5F20 (1.5mm) 흡수체의 반사 손실 그래프 및 특성값

#### Tables

Table 2.1.1 흡수체 구성 및 두께에 따른 시편 명명법

Table 2.3.1 폴리우레탄과 에폭시 모재의 특성 비교

Table 3.1.1 다양한 용매 특성 비교 자료

### Chapter 1. 서론

### 1.1. 전자파 차폐 및 흡수 물질

최근 들어 전자기술이 급속도로 발전함에 따라 더 높은 주파수 대역에서 작동하는 전자기기의 제조 및 설계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 더불어 전자기기 상호간의 전자파 간섭 문제가 대두 되고 있는데 이를 해결하기 위한 방안중의 하나로 전자파를 차폐하거나 흡수하는 물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 전자파 차폐 및 흡수 물질은 송전탑, 공장 발전기 등 고압 사용 장비에서부터 핸드폰, 전자레인지 등과 같은 일상생활 용품에까지 전자파 간섭 문제를 해결하고 인체에 유해한 전자파를 차단하기 위해 광범위하게 사용되고 있으며 군사적으로는 레이더 단면적을 감소시켜 비행기와 탱크에 스텔스 기능을 구현하는 데에도 사용되고 있다. 특히, 표적의 탐지 및 획득을 위해서 사용되는 레이더는 2~18GHz의 마이크로파 주파수 대역에 주로 위치하고 있어 이 대역의 전자파 차폐 및 흡수 물질에 대한 연구는 상업적으로나 군사적으로도 유용하게 이용될 것이라 생각된다.[1]

1.1.1. 흡수체 원리와 구조

마이크로파는 전기장과 자기장으로 구성된 파동으로서 공간상에서 광속으로 진행하며 일반적으로 주파수가 높은 전자기파를 일컫는다. 이러한 마이크로파가 흡수체에 입사 되면 일부는 흡수체의 경계면에서 반사되고 일부는 흡수체내로 진행한다. 이렇게 흡수체내로 진행된 마이크로파는 충전재에 의한 유전 손실 및 자성 손실에 의해 열에너지로 손실이 발생하고 나머지 부분은 투과하거나 재반사가 이루어진다. 전자파 차폐를 위해서는

입사된 마이크로파의 반사 및 흡수가 많이 발생해야 하고, 전자파 흡수를 위해서는 반사는 적게 발생하고 흡수가 많이 발생해야 한다. 일반적으로 전자파 차폐를 측정하기 위해서는 네트워크 분석기 2포트를 이용하여 반사와 투과를 측정하며, 전자파 흡수를 측정하기 위해서는 네트워크 분석기 1포트를 이용하여 반사만을 측정해도 해석이 가능하다.

흡수체의 구조는 일반적으로 고분자 물질을 주로 사용하는 모재에 다양한 충전재를 혼합하여 만들며 크기나 모양은 측정하고자 하는 주파수 대역의 범위와 목적에 맞게 선택한 네트워크 분석기 및 도파관의 종류에 따라 다양하게 준비된다. 마이크로파의 에너지 손실은 주로 도전손실, 유전손실, 자성손실에 의해 발생하기 때문에 충전재로는 자성손실을 위해 투자율이 높은 페라이트나 센더스트 등 자성물질을 사용하거나 전도성

### 물질인 카본 및 금속, 그리고 유전율이 높은 유전물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용한다.

마이크로파의 전자기적 특성은 네트워크 분석기를 이용하여 산란행렬(scattering parameter)을 측정함으로써 구할 수 있다. S parameter는 마이크로의 전자기적 특성을 확인하기 위해서 가장 널리 사용되는 회로 결과값으로 입사파, 반사파, 투과파의 크기와 위상을 측정함으로써 결정된다. 좀 더 간단히 정의하자면, 입력 전압에 대한 출력 전압의 비로 나타낼 수 있다. (Fig.1.1.1) 예를 들면 S11은 1번 포트에서 입력된 전압과 1번 포트로 출력된 전압의 비율을 나타내며, S21은 1번 포트에서 입력된 전압과 2번 포트로 출력된 전압의 비율을 의미한다. 산란행렬을 측정하여 전송선로의 성능을 해석하면 반사계수, 투과계수 등 마이크로파의 전자기적 특성을 확인 가능하고 이를 통해 반사손실, 차폐효과 등으로 표현 가능하다.

마이크로파의 전자기적 특성을 측정한다는 것은 비유전율과 비투자율을 측정하는 것을 의미하기도 한다. 비유전율과 비투자율은 실수와 허수 부분으로 이루어져 있는데 실수는 외부에서 가해진 전기장 또는 자기장에 의하여 물질 내에 저장되는 에너지의 양을 의미하며 허수는 에너지 손실 부분을 의미한다. 허수에 대한 실수 부분의 비율을 loss tangent라고 하며 dissipation 또는 loss factor 등으로도 알려져 있다.

본 연구에서는 비유전율과 비투자율을 측정하는 데에 Transmission line theory를 적용하였으며 coaxial waveguide line을 사용하여 TEM(Transverse electromagnetic) mode로 전파를 전송하는 방법을 사용하였다. Transmission line theory를 이용하여 마이크로파의 전자기적 특성을 측정하는 것은 네트워크 분석기를 이용하여 산란행렬을 측정하는 것과 같다. 그렇기 때문에 측정을 하기 전 장비의 calibration은 필수적이다. 측정된 산란행렬을 비유전율과 비투자율과 같은 마이크로파의 전자기적 특성으로 변환하기 위해서 1포트 측정에서는 L-2L 방법을 사용하였고 [2] 2포트 측정에서는 NRW(Nicholson-Ross-Weir) 방법을 사용하였다. [3]

1포트 측정에서 마이크로파 흡수 능력은 Transmission line theory에 따라 다음의 공식을 이용하여 나타내었다.

Reflection loss(dB) = 
$$20\log \frac{|Z_{in}-1|}{|Z_{in}+1|}$$
 (1)

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} tanh \left[ j \frac{2f}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} fd \right]$$
(2)

$$\frac{Z_{in}+1}{Z_{in}+1} = \Gamma = \frac{V_{out}}{V_{in}} = S11$$
 (3)

반사 손실은 dB 단위로 그 값이 음수로 크면 클수록 입사파의 반사는 적게 일어나고 흡수는 많이 일어나는 것을 의미한다. 여기서 Zin은 free space에 대한 흡수체의 임피던스비를 나타내고, µr과 ɛr은 각각 흡수체의 비투자율과 비유전율을 나타내며 f, c, d는 마이크로파의 주파수와 진행 속도, 그리고 흡수체의 두께를 나타낸다. 「는 반사 계수(reflection coefficient)를 나타내며 1포트에서는 입력 전압에 대한 출력 전압의 비인 S11을 의미한다.

2포트 측정에서 마이크로파의 전자기적 특성은 차폐 효과(Shielding effectiveness)로 특정 지어진다. 차폐효과는 반사 효과와 흡수 효과의 합이며 다음과 같은 관계식을 가진다.

$$SE_{total} = SE_A + SE_R = -10 \log\left(\frac{P_T}{P_I}\right)$$
 (4)

$$SE_{A} = -10\log\left[\frac{T}{(1-R)}\right]$$
(5)

$$SE_{R} = -10\log(1 - R) \tag{6}$$

 $R = |S_{11}|^2$ (7)

$T =  S_{21} ^2$	(8)
------------------	-----

 $A = 1 - R - T \tag{9}$ 

여기서 R, T, A는 각각 반사 전력, 투과 전력, 흡수 전력을 나타내며 이상적으로 이들의 합은 입사된 전자파와 같은 값을 가진다.[4]



Figure 1.1.1 산란행렬(scattering parameter)의 정의,

회로/시스템

### 1.2. 문헌 연구

광범위한 이론과 실험적인 노력으로 마이크로파 흡수체는 유전 손실과 자성 손실과 관련이 있다는 것을 밝혀왔다. 연구 초기에는 금속 및 자성 물질을 기반으로 한 흡수체를 설계하여 마이크로파 흡수능력 특성을 향상시키고자 하였다. 이와 관련된 사례를 몇 가지 살펴보면 Wenbing Chen et al. [5]은 Paraffin/Cobalt 혼합물로 6.5GHz에서 23.5dB의 반사 손실을 보여주었다. 또한 Shibing Ni et al. [6]은 Paraffin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 혼합물로 8.8GHz에서 21.9dB의 흡수 특성을 나타내었고, Genban Sun et al. [7]은 Paraffin/Fe로 2.5GHz에서 25dB의 흡수 특성을 나타내었다. 그리고 Raj Kumar Jain1 et al. [8]은 유전 물질인 BaTiO<sub>3</sub>을 이용하여 PU/BaTiO<sub>3</sub> 혼합물로 12GHz에서 27dB의 높은 반사 손실을 보여주었다. 금속 및 자성 물질은 그 자체로 높은 전도성과 자기 특성으로 인해

자성 손실이 크기 때문에 뛰어난 마이크로파 흡수능력을 보여주었다. 그러나 이러한 물질들은 부식에 취약하고 무게가 무거워서 항공기와 같은 곳에 적용시키기가 어려운 단점이 있었다. 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 카본 계열 물질을 기본으로 한 혼합물의 마이크로파 흡수능력 특성에 대하여 최근 많은 연구가 이루어져 왔다. 이는 카본 계열 흡수체가 금속 계열 흡수체 보다 가볍고 부식에 대한 저항성이 우수하며 가공에 있어 유연성이 높기 때문이다. 기본적으로 카본 계열 물질은 우수한 열적 안정성, 화학 작용제에 대한 거부 반응, 높은 aspect ratio, 그리고 훌륭한 전기전도 특성을 가지고 있어 흡수체에 적합한 물질로 판단된다. 카본 계열 흡수체에 대한 연구결과를 살펴보면 Patrizia Savi et al. [9]은 Epoxy/MWCNT 혼합물에 대하여 8GHz에서 18dB의 반사 손실을 보여 주었다. F. Nanni et al. [10]은 Epoxy/CNF 혼합물에 대하여 15.8GHz에서 21.9dB 전자파 흡수율을

나타냈다. 또 Zou Wang et al. [11]은 Epoxy/GNP 혼합물에 대하여 18.9GHz에서 14.5dB의 반사 손실을 보여 주었다. 카본 계열 흡수체는 금속 및 자성 물질을 기반으로 한 흡수체와 비교하여 상대적으로 적은 양으로 마이크로파 흡수 특성을 나타낼 수 있었고 그만큼 무게를 줄여 가벼운 흡수체를 만들 수 있게 되었다. 그러나 카본 계열 물질만으로는 뛰어난 성능의 마이크로파 흡수 특성을 보여주기에는 한계가 있었다. 그 이유중의 하나는 카본 계열 물질은 큰 표면적을 가지고 있어서 분산을 잘 시키기 어렵고 집적이 잘되어 마이크로파의 산란이 제한을 받기 때문이다. 또 다른 이유중의 하나는 뛰어난 반사 손실 및 차폐 효과는 유전 및 자성 성분을 모두 가진 흡수체에서 실현될 것이라는 것은 자명한 일이기 때문이다. Sook Wai Phang et al. [12]은 Pani/SWNT/TiO<sub>2</sub> 혼합물로 6GHz에서 21.7dB의 마이크로파 흡수 능력 특성을, M. C. Duan et al. [13]은 Paraffin/SWNT-SmCo/NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 합성물로

5.5GHz에서 31.2dB의 높은 특성을 보여주었다. 또한 X. F. Zhang et al. [14]은 Paraffin/Ni-Carbon 합성물로 13GHz에서 32dB의 특성을 나타내었고, Dexiang Li et al. [15]은 Paraffin/CNF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 혼합물로 6GHz에서 11dB의 특성을 보여주었으며 Haivan Lin et al. [16]은 Olefin/CNT-Fe 혼합물로 15.6GHz에서 22.7dB의 특성을 보여주었다. 이들은 모두 카본 계열 물질에 자성체 또는 유전체를 혼합하여 만든 흡수체들로 상대적으로 적은 양의 충전재로 우수한 흡수 능력 특성을 나타내었다. 이와 같은 연구 사례들을 종합적으로 판단해 볼 때 유전 및 자성 성분을 모두 가진 흡수체가 금속 및 자성 물질을 기반으로 한 흡수체 또는 카본 계열의 물질을 기반으로 한 흡수체 단독보다는 더 나은 마이크로파 흡수능력 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

### 1.3. 연구 목적

흡수체에 대한 최근의 연구들을 살펴보면 크게 두 가지를 확인할 수 있다. 하나는 가볍고 부식에 강한 흡수체를 위해서는 카본 계열 물질을 기반으로 한 흡수체를 만들어야 한다는 것이고, 또 다른 하나는 카본 계열 물질을 기반으로 한 흡수체에 유전 및 자성 물질을 혼합 함으로써 마이크로파 흡수 능력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점이다.

이와 관련하여 본 연구에서의 초점은 크게 두 가지로 나누어 진행하였다. 첫째는 다양한 카본 계열의 물질 중에서 과연 2~18GHz의 마이크로파 대역에서 뛰어난 흡수 특성을 나타내는 물질은 무엇일까? 하는 의문을 해소하는 것과 동시에 카본 물질의 단점인 집적문제를 해결하기 위하여 카본을 용매 및 모재에 잘 분산시킴으로써 마이크로파의 흡수능력을 향상시키는

것이다. 둘째는 카본 계열 물질을 기반으로 자성 및 유전 물질을 혼합하여 충전재의 양과 흡수체의 두께를 조절함으로써 흡수체의 마이크로파 흡수 능력 특성을 최적화 시키는 것이다.

이를 통한 본 연구의 최종 목적은 가볍고 두께가 얇으면서도 광범위한 주파수 대역에 걸쳐 뛰어난 흡수 능력 특성을 나타내는 흡수체를 만드는데 있다.

### Chapter 2. 실험 세부사항

### 2.1. 실험 절차

마이크로파의 흡수능력을 측정하기 위해 흡수체는 다음과 같은 절차를 따라서 준비하였다. 충전재 중 카본 계열 물질로는 Multi-walled carbon nanotube, Carbon nanofiber, Carbon black super-P를 사용하였고, 유전체 및 자성체로는 Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)와 Ferrite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 사용하였으며 모재는 폴리우레탄 고분자 물질을 사용하였다. 디지털 저울을 이용하여 필요한 충전재의 무게를 정확히 측정하였으며 이들 충전재는 Agate mortar로 30분간 충분히 분쇄 및 혼합이 되게 하였다. 분쇄 및 혼합된 충천재는 THF(Tetrahydrofuran) 또는 DMF(Dimethylformamide) 200mL 용매에 넣은 후 Tipsonicator를 통해 초음파로 10분간 분산을 하였다. (용액1) 동시에 폴리우레탄을 같은 용매 200mL에 넣고 폴리우레탄이 용매에 충분히 녹을 때까지 magnetic stirrer를 이용해 섞어 주었다. (용액2) 폴리우레탄이 충분히 녹아서 준비가 되면 준비한 용액1을 용액2에 넣고 용매의 끓는점(THF 끓는점 66℃, DMF 끓는점 153℃) 이상의 온도인 70℃(또는 DMF 용매일 경우 160℃)와 300rpm 이상을 유지하면서 용매를 증발시킨다. 용액이 젤 형태의 혼합물이 되면 금속 틀에 넣어 70℃로 오븐에서 24시간 이상 유지시켜 완전히 건조시킨다. 완전히 건조된 물질은 충전재의 종류에 따라 강도가 조금씩 다른 고무와 같은 물질이 되는데 이 물질을 일정한 두께를 가진 흡수체로 만들기 위해 압축 성형기로 조형한다. 압축기로 조형 전에 압축 판 사이에 흡수체를 1분간 170℃로 예비 가열을 실시하고 3분간 10MPa의 압력으로 흡수체를 조형한다. 조형된 물질은 네트워크 분석기로 마이크로파 전자기적 특성을 측정하기 위해 sample holder에 알맞은 크기로

펀칭을 한다. 1포트 측정을 위해서는 외경 7mm, 내경 3mm의 도넛형 모양으로 펀칭을 하였으며, 2포트 측정을 위해서는 외경 25.4mm, 내경 3mm의 도넛형 모양으로 펀칭을 하였다. (Fig.2.1.1) 흡수체는 충전재의 종류 및 양, 그리고 흡수체의 두께에 따라 (Table2.1.1)과 같이 표기하였다. 시편의 두께는 2mm로 일정하게 유지하였으며 두께를 변화시켰을 경우에는 0.5mm씩







Figure 2.1.1 실험 절차에 따라 준비된 흡수체 : (a) 압축

성형기 조형 후 시편, (b) 펀칭 후 시편

Sample code	Components
C5	PU/Acid treated MWCNT 5wt.% (2mm)
C5T10	PU/Acid treated MWCNT 5wt.% /TiO <sub>2</sub> 10wt.% (2mm)
C5F20	PU/Acid treated MWCNT 5wt.% /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20wt.% (2mm)
C5F20 (1.5mm)	PU/Acid treated MWCNT 5wt.% /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20wt.% (1.5mm)

### Table 2.1.1 흡수체 구성 및 두께에 따른 시편 명명법
## 2.2. 흡수체 특성 측정 방법

마이크로파의 전자기적 특성은 벡터 네트워크 분석기(Agilent VNA 8722ES) 1포트 또는 2포트를 이용하여 2~18GHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 준비된 흡수체는 75Ω, 7mm coaxial waveguide line의 sample holder에 두고 transmission line theory를 이용하여 측정하였다. 산란 행렬 측정 전에 open, short, load 3가지 circuit으로 calibration을 실시하였다. 반사 손실, 차폐 효과, 비유전율, 비투자율 등은 측정된 산란 행렬로부터 L-2L 방법 및 NRW(Nicholson-Ross-Weir) 방법을 사용하여 MATLAB program으로 변환 및 계산하였다. Figure 2.2.1은 흡수체 특성 측정을 위한 구성품의 예시이다. (Fig.2.2.1)



# Figure 2.2.1 흡수체 특성 측정을 위한 구성품 예시

(Network analyzer, coaxial line, sample holder)

#### 2.3. Matrix 선택

모재는 가장 널리 사용되고 있는 폴리우레탄과 에폭시 중에 선택하였다. 선택의 기준은 마이크로파 흡수 특성을 잘 발휘할 수 있는 능력이 있어야 하고, 단위 부피당 무게(밀도)가 적어 가볍게 만들 수 있어야 하며 흡수체를 제작하는데 있어 점성이 낮고 경화 속도가 빨라서 제작이 용이해야 하는 점 등이 고려되었다. R. Kotsilkova et al.의 연구 결과에 의해 마이크로파 흡수 능력은 10 vol.%의 nanoparticle의 충전에서 폴리우레탄 모재는 carbon 37.1%의 흡수율을 나타내고 에폭시 모재는 11.2%의 흡수율을 나타내어 폴리우레탄이 마이크로파 흡수 능력에 있어서 더 적합한 모재임을 확인할 수 있었다. [17] 밀도는 비슷한 값을 가지지만 폴리우레탄(3~50pcf)이 에폭시(5~60pcf)보다 단위 부피당 가벼운 물질임을 알 수 있다. 또한 shear rate 100s<sup>-1</sup>의 조건에서 폴리우레탄의

점성이 에폭시보다 낮고 경화 속도가 빨라서 흡수체를 제작하는 데에 용이한 점이 많았으며 상대적인 가격 또한 폴리우레탄이 낮아 흡수체의 모재로서 적합하다고 판단하였다.(Table2.3.1)

Material	Polyurethane	Ероху	
MW absorption (CNP Ø=10 vol.%, At 9.4 GHz)	37.1 %	11.2 %	
Viscosity (at $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$ )	1.3 Pa.s	25 Pa.s	
Density	Low to medium (3 to 50 pcf)	Low to high (5 to 60 pcf)	
Cure speed	Excellent (2~4day)	Good (6~8day)	
Abrasion resistance	Strong	Moderate	
Elongation	Good	Poor	
Relative cost	Low	High	
Temperature resistance	Good	Excellent	

Table 2.3.1 폴리우레탄과 에폭시 모재의 특성 비교

## Chapter 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 탄소성 물질

탄소는 전세계적으로 4번째로 풍부한 화학원소이다. 순수한 탄소는 다이아몬드, 그라파이트, 그래핀, 나노튜브 등 다양한 형태로 존재하며 이들의 전기적 특성은 고유한 값을 가진다. 카본 계열 물질을 기반으로 한 흡수체에 대하여 최근 많은 연구로 인하여 진전이 있었지만 다양한 형태의 카본 물질 중에 과연 어떠한 카본 물질이 마이크로파 흡수능력을 나타내는 데에 적합한지에 대한 연구가 아직 부족한 편이다. 또한 카본 물질이 뛰어난 흡수 특성을 나타내도록 설계 및 최적화는 어떻게 해야 하는지는 아직도 연구해야 할 부분이 다수 존재한다고 생각한다.

문헌 연구를 통하여 다양한 카본 계열 물질을 기반으로 한 흡수체의 성능을 평가하는 것은 어려운 일이다. 각 연구마다 사용한 충전재의 사양, 흡수체의 두께와 모재로 사용한 고분자 물질, 실험 절차와 조건 등이 다르기 때문이며 그러한 요소들이 마이크로파 흡수능력 특성에 영향을 미치기 때문이다. Mohammed H. Al-Saleh et al.은 카본 계열 물질 중에서 multiwall carbon nanotubes, carbon nanofibers 그리고 carbon black을 비교하여 같은 양의 충전재에서 MWCNT > CNF > CB 순으로 유전율과 전기전도도가 높음을 나타내었고 MWCNT 나노복합체가 가장 낮은 electrical percolation threshold와 가장 높은 차폐 효과를 보여주었다. [18] 이와 같은 결과로 볼 때 CNT가 가장 좋은 마이크로파 흡수능력 특성을 나타낼 것이라 생각된다. 본 연구에서는 2~18GHz 주파수

범위에서 CNT, CNF, CB의 반사 손실 특성을 비교 확인하여 가장 적합한 카본 물질을 선택하였다. 사용한 물질은 3가지로 multi-walled carbon nanotube(diameter : ~20nm, length : ~5µm), carbon nanofiber(diameter : ~100nm, length : ~ 200µm), carbon super-P(diameter: ~100nm)이다. (Fig.3.1.1) 이들 3가지 카본 계열 물질을 다양한 무게로 폴리우레탄 모재에 충전하여 반사 손실을 측정하였다. 그 결과 2~18GHz 주파수 범위에서 MWCNT는 5wt.%에서 24.4dB at 9.5GHz 반사 손실을 보여주었고, CNF는 20wt.%에서 17.3dB at 17.5GHz를 나타냈으며 carbon super-P는 10wt.%에서 13.5dB at 16.6GHz 반사 손실 특성을 보여주었다. 이러한 실험 결과는 MWCNT가 CNF와 carbon super-P와 비교하여 상대적으로 적은 양으로 2~18GHz에서 더 좋은 흡수능력 특성을 보여주며 더 적합한 물질임을 의미한다. (Fig.3.1.2)

3.1.2. MWCNT 분산

카본 계열 물질은 큰 표면적으로 인해 모재에 충전하였을 경우 집적이 일어난다. 이러한 집적은 전기전도도 및 마이크로파의 산란에 영향을 미치기 때문에 마이크로파 흡수 능력 특성 또한 변화게 된다. 이러한 집적은 카본 계열 물질에 있어 큰 단점이 되며 이를 극복하기 위한 방법이 필요하다. . 본 연구에서는 CNT 분산의 효과를 확인하기 위해 두 가지 실험을 비교하였다. 하나는 CNT의 질산 처리 유무에 따른 마이크로파 흡수능력 특성을 비교하는 것이고, 또 하나는 용매를 THF(Tetrahydrofuran)와 DMF(Dimethylformamide) 각각 사용하여 분산의 효과 및 반사 손실 특성을 비교하는 것이다. 그리고 추가적으로 본 연구에서는 CNT의 분산을 위해 실험 절차 중에 기본적으로 Tipsonicator 장비를 10분간 이용하였다. Tip-sonicator는

30

초음파를 이용하여 CNT 및 나노 물질에 손상 없이 분산 효과를 높여주었다.

Bare CNT는 표면에 화학 작용기가 없거나 약하기 때문에 용매에 분산도가 낮고 화학 물질과의 반응에 있어 그 자체적으로는 적합하지가 않다. 그러므로 효과적인 화학반응과 높은 분산도를 위해 CNT 표면에 질산 처리를 통하여 carboxyl 및 hydroxyl groups을 생성하였다. CNT 질산 처리는 200mL의 60% 질산에 Bare CNT 200mg을 넣고 120℃, 300rpm으로 6시간 동안 reflux하였다. Reflux된 CNT는 DI water와 Anhydrous ethanol로 각각 3회씩 헹군 다음 여과 및 건조 과정을 거쳤다. 1000~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 acit treated CNT의 FT-IR 측정을 하여 표면에 carboxyl 및 hydroxyl groups이 잘 형성되었음을 확인하였다. (Fig.3.1.3) 3237cm-1과 1317cm-1에 hydroxyl group의 O-H 작용기가 형성되었고 1844cm-1에 carboxyl qroup의 C=O 작용기가 형성되었음을 확인하였다. [19] 다음으로 5wt.%의 같은 충전재 양으로 Bare CNT와 acid treated CNT의 반사 손실 특성을 비교하였다. Bare CNT는 8dB at 7.5GHz의 특성을 보인 반면 acid treated CNT는 24.4dB at 9.5GHz의 향상된 특성을 보였다. (Fig.3.1.4) 이는 CNT의 질산 처리 과정을 통하여 표면에 hydroxyl 및 carboxyl group을 형성함으로써 모재인 폴리우레탄과 향상된 상호작용으로 인하여 분산이 더 잘 되어 입사된 마이크로파의 다중 산란이 흡수능력 특성에 기여한 것으로 판단된다. 이는 PU/Bare CNT와 PU/Acid treated CNT 시편의 단면적을 측정한 SEM 이미지를 확인했을 때 acid treated CNT가 집적 없이 모재에 더 잘 분산되어 있는 것을 확인함으로써 뒷받침 할 수 있다. (Fig.3.1.5)

CNT의 분산 향상을 위해서 다양한 용매를 사전 조사하였다. 카본 계열 물질은 극성 용매에서 potential barrier height against aggregation(△H<sub>A</sub>)이 높을수록 분산이 더 잘된다. [20] △H₄를 비교하였을 때 카본 물질을 분산하기 위한 다양한 극성 용매의 능력은 NMP > DMSO > DMF > THF 순이었으며, relative polarity를 비교하였을 경우에는 DMSO > NMP > DMF > THF 순이었다. (Table3.1.1) 하지만 폴리우레탄의 분해 온도가 180℃ 부근임을 고려할 때 용매의 증발을 위해서는 용매의 끓는점이 180℃ 이하여야 함으로 DMF와 THF를 용매로 선정하여 이들 용매에서 CNT의 분산 효과를 비교 실험하였다. Acid treated CNT 5wt.%를 각각 DMF와 THF에 넣은 후 sonicator를 이용하여 30분간 분산을 시킨 직후와 24시간이 지난 후에 분산의 정도를 확인하였을 때 THF 용매에서는 CNT가 조금 침전되어 용매와 층을 이룬 반면 DMF 용매에서는 처음 그대로 변화가 없어 CNT의 분산이 더 오래 지속됨을 확인할 수 있었다. 또한 PU/Acid treated CNT 5wt.% 시편을 만든 다음 4-point probe(CMT-

33

SR1000N)를 이용하여 표면저항을 측정하여 전기 전도도를 비교하였을 때 DMF 용매를 사용하여 만든 시편의 전기 전도도가 THF 용매를 사용하여 만든 시편보다 전기 전도도가 조금 더 높음을 알 수 있다. 이는 DMF 용매에서 분산시킨 CNT가 CNT 상호간 네트워크가 더 잘 연결되어 전기적 경로가 형성됨으로써 전기전도도가 향상된 것으로 판단할 수 있어 분산이 잘 되었음을 간접적으로 보여주는 근거가 된다. (Fig.3.1.6) DMF 용매와 THF 용매를 각각 사용하여 준비한 PU/Acid treated CNT 5wt.% 흡수체의 반사 손실을 측정하여 비교하였을 때 THF 용매에서 준비된 시편은 24.3dB at 9.5GHz의 특성을 보인 반면 DMF 용매에서 준비된 시편은 30.2dB at 9.8GHz로 마이크로파 흡수 능력 특성이 향상되었음을 알 수 있다. (Fig.3.1.7)

34

3.1.3. MWCNT 마이크로파 흡수 특성

Acid treated multi-walled carbon nanotube를 충전재로 하여 다양한 무게에 따라 시편을 만들어 이들의 마이크로파 흡수 능력 특성을 확인해 보았다. CNT의 무게를 3, 5, 7, 15 wt.%로 각각 달리 하였을 때 PU/Acid treated CNT 5wt.%에서 24.4dB at 9.5GHz의 가장 좋은 반사 손실 특성을 보여주었다. (Fig.3.1.8(a)) 반사 손실의 절대값이 크면 클수록 마이크로파는 흡수체에 대해 반사는 적게 발생하고 흡수는 많이 발생한다고 볼 수 있으며 반사 손실의 주요한 원인으로는 impedance matching과 유전손실 또는 자성손실, 그리고 마이크로파의 다중 산란의 효과로 볼 수 있다. [21-22] 흡수체의 경계면에서 반사가 적게 발생하기 위해서는 coaxial line을 따라 공기 중을 이동하던 마이크로파가 흡수체내로 진행할 때 경계면에서 impedance matching이 잘

이루어져야 한다. 식 (1)에서 볼 수 있듯이 반사 손실은 impedance의 함수이며 반사 손실이 가장 많이 일어나는 CNT 5wt.% 흡수체에서의 impedance가 기준 impedance와 가장 근접한 값을 가지면서 matching이 잘 이루어진다는 것을 확인할 수 있다. 식 (2)에서 보면 impedance는 유전율과 투자율, 주파수, 그리고 흡수체 두께의 함수임을 알 수 있다. 시편의 두께를 일정하게(2mm) 유지하면서 충전재의 양을 증가시키면 유전율도 증가하는 경향을 확인할 수 있다. (Fig.3.1.8(b)) 이는 충전재의 양이 증가할수록 분극현상에 기여하는 전기 쌍극자의 양 또한 증가하기 때문인 걸로 판단된다. 하지만 유전율 역시 주파수의 함수이기 때문에 일정한 충전재의 양에서 주파수가 증가할 때 유전율은 전체적으로 감소하는 경향을 보인다. 이는 주파수가 증가할수록 마이크로파에 의해 외부에서 가해지는 전기장에 반대하는 방향으로 작용하는 전기 쌍극자의 relaxation time이 짧아져 유전율이 감소하기 때문이다. 유전율이 충전재의 양에 따라 일정하게 변화함에 따라 impedance matching이 가장 잘 이루어지는 값에서 반사 손실도 가장 좋은 특성을 나타내며 이러한 지점을 전후해서 impedance와 반사 손실 모두 특성이 저하되는 경향을 보인다. 경계면에서 반사되지 않고 흡수체내로 흡수된 마이크로파는 충전재에 의해 다중 산란이 일어나면서 열에너지로 변환된다. 열에너지로 변환되는 원인은 CNT의 전기적인 특성으로 인한 ohmic loss와 유전적인 특성으로 인한 전기 쌍극자의 회전 또는 진동에 의한 유전 손실이 그 원인이라 생각된다. 충전재의 양이 증가할수록 유전율이 증가하는 것은 그만큼 유전 손실에 의한 에너지 손실이 많아져 흡수가 많이 이루어진다는 것을 의미한다. 충전재의 양이 증가함에 따라 시편의 전기전도도 일정하게 증가하는 경향을 나타내는데 본 연구의 측정구간에서 percolation threshold와 같은 현상은

37

나타나지 않았다.

$$f_{m} = \frac{c}{4t_{m}\sqrt{|\mu(f_{m})\epsilon(f_{m})|}} \tag{10}$$

식 (10)의 quarter-wavelength theory에서 확인 할 수 있듯이 matching frequency는 흡수체의 두께와 유전율, 투자율과 반비례 관계에 있다. 충전재의 양이 증가할수록 유전율 또한 증가하는 경향을 보이며 이에 따라 matching frequency는 낮은 주파수 대역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 matching frequency의 이동은 식 (10)에서 다시 확인할 수 있듯이 충전재의 양이 증가하는 것과 비슷하게 시편의 두께가 증가할수록 matching frequency는 낮은 주파수 대역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

PU/Acid treated CNT 5wt.% 흡수체의 두께를 2mm에서 1.5mm와 2.5mm로 0.5mm의 변화를 주었을 때 반사 손실은 2mm두께의 시편에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. (Fig.3.1.9) 하지만 시편의 두께 변화에 따른 유전율은 일정한 경향성을 나타내기 보다는 가장 좋은 반사 손실을 나타내는 흡수체의 두께에서 유전율도 가장 높은 값을 나타내었다.

지금까지 acid treated multi-walled carbon nanotube의 충전재 양과 흡수체 시편의 두께에 따라 1포트 측정을 통한 반사손실과 유전율을 확인하였다. 똑 같은 CNT 충전재의 양으로 2포트 측정을 통해 차폐 효과를 추가로 측정하였다. (Fig.3.1.10) 충전재의 양은 3, 5, 7, 15wt.%로 변화를 주었고(2포트의 경우 흡수체의 두께는 0.5mm가 기준임) 시편의 두께는 0.5mm, 1mm, 1.5mm로 0.5mm의 변화를 주었다. 충전재의 양이 증가할수록 시편의 두께가 두꺼워질수록 식 (4)에 따라 전체적인 차폐 효과는 증가함을 확인하였다. 하지만 PU/Acid treated CNT 5wt.% (0.5mm) 흡수체의 차폐 효과 그래프 (Fig.3.1.11)에서 볼 수 있듯이 차폐 효과의 주요 원인은 입사된 마이크로파의 반사보다는 흡수에 있음을 알 수 있으며 CNT가 마이크로파 대역에서 반사보다 흡수에 효과적인 물질임을 간접적으로 다시 한번 확인할 수 있었다.



# Figure 3.1.1 다양한 종류의 카본 계열 물질 SEM 이미지 :

## (a) multi-walled carbon nanotube, (b) carbon nanofiber,

(c) carbon super-P



Figure 3.1.2 다양한 종류의 카본 계열 물질의 반사 손실

그래프 : (a) multi-walled carbon nanotube,

(b) carbon nanofiber, (c) carbon super-P



Figure 3.1.3 Acid treated CNT의 FT-IR 그래프



Figure 3.1.4 Bare CNT와 acid treated CNT를 비교한 반사

손실 그래프



Figure 3.1.5 흡수체 단면에 대한 SEM 이미지 : (a) PU,

(b) PU/Bare CNT 5wt.%, (c) PU/Acid treated CNT 5wt.%

Polar	$\triangle H_A$	Relative	Boiling	Viscosity
solvent	(kcal/mol)	Polarity	point(°C)	(cp)
DMSO	23.8	0.444	189	1.996
NMP	26.3	0.406	204	1.65
DMF	21.4	0.386	153	0.92
THF	20	0.207	66	0.48

Table 3.1.1 다양한 용매 특성 비교 자료



Figure 3.1.6 DMF vs THF 용매에서 CNT의 분산 비교 :

<sup>(</sup>a) 사진, (b) 전기 전도도 그래프



Figure 3.1.7 DMF vs THF 용매를 사용하여 준비한 Acid

treated CNT 5wt.% 시편의 반사 손실 그래프 비교



**Figure 3.1.8** 다양한 CNT의 무게에 따른 PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 시편의 마이크로파 특성

그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프



Figure 3.1.9 PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.% 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프



Figure 3.1.10 PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube

흡수체의 2포트 측정 마이크로파 특성 그래프 :(a) 충전재 양에 따른 차폐 효과 그래프,(b) 시편의 두께에 따른 차폐

### 효과 그래프



Figure 3.1.11 PU/Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.% (0.5mm) 흡수체의 2포트 측정 반사 vs 흡수 차폐 효과

비교 그래프

### 3.2. 유전체 및 자성 물질

최근의 연구 성과를 바탕으로 볼 때 카본 계열 물질을 기반으로 한 흡수체에 유전체 또는 자성체를 혼합하면 카본 계열 물질 단독의 흡수체보다 뛰어난 성능의 흡수체를 기대해 볼 수 있을 것이다. 본 연구에서는 뛰어난 마이크로파 흡수 능력 특성을 보여준 PU/Acid treated carbon nanotube 5wt.% (2mm) 흡수체에 유전체와 자성체를 각각 충전하여 이들 유전체와 자성체의 양에 따라 그리고 흡수체의 두께에 따라 마이크로파 흡수 능력 특성이 어떠한 변화를 나타내는지 확인하였다.

유전체로는 뛰어난 열적 안정성과 100~150의 유전율을 가진 titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)를 사용하였고, 자성체로는 강자성체 금속인 Fe, Co, Ni 계열 중에 투자율이 높고 저 독성이며 밀도가 상대적으로 적은 magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 선택하였다. 본 연구에 사용된 TiO<sub>2</sub>는 Sigma Aldrich에서 구입한 anatase type의 결정구조로 diameter < 25nm, high purity 99.7+%의 nano-particle이며 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 US research Nanomaterials에서 구입한 diameter 15~20nm, high purity 99.5+%의 nano-particle이다. 3.2.1. CNT/TiO<sub>2</sub> 혼합물 준비

Acid treated CNT 5wt.%에 TiO2를 혼합할 때 두 가지 방법을 이용하여 유전체를 CNT에 효과적으로 분산 및 혼합하였다. 하나는 sol-gel method를 이용하여 acid treated CNT 표면에 Ti precursor인 TiCl4로 TiO2 nanoparticle을 생성한 것이고, 또 다른 하나는 agate mortar에 acid treated CNT와 TiO2 nano-particle을 넣어서 grinding하여 분산시킨 것이다 본 연구에서는 Aicd treated CNT 5wt.%에 sol-gel method와 grinding method로 각각 TiO2 5wt.%를 혼합하였을 때 마이크로파의 흡수능력 특성을 확인하였다.

Sol-gel method의 실험 절차는 다음과 같다. 비커에 DI water 300mL와 acid treated MWCNT 200mg을 넣어서 tip-sonicator로 10분간 분산을 시킨다. 그 후 magnetic stirrer를 이용하여 300rpm으로 빠르게 휘저어 주면서 TiCl<sub>4</sub> 240µL와 HCl 900µL를 넣고 30분간 더 분산을 시킨다. 지속적으로 stirring을 하면서 1% NH4OH 120mL를 준비하여 dropwise로 용액을 첨가시켜 전체적인 PH농도가 2.5가 되도록 조절한다. PH농도가 일정하게 유지되면 MWCNT를 여과하여 24시간 동안 오븐에서 60℃로 건조시킨다. 건조된 MWCNT를 furnace에 위치시켜 5°C/min의 상승 속도로 400°C에서 2시간의 열처리를 하였다. Sol-gel method를 이용하여 만든 CNT/TiO2 입자를 SEM 및 TEM 장비로 확인한 결과 CNT 표면에 TiO<sub>2</sub> nano-particle이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. (Fig.3.2.1(a-b))

Sol-Gel method와 grinding method를 이용하여 준비한 C5T5 흡수체의 반사 손실 특성을 살펴보면 sol-gel method를 이용하여 준비한 시편은 18.9dB at 11.1GHz의 흡수 능력 특성을 보였고 grinding method를 이용하여 준비한 시편은 33.8dB at 8.4GHz의 특성을 나타내었다. (Fig.3.2.2) 비록 같은 양의 TiO<sub>2</sub> 함량이 충전되었지만 solgel method와 grinding method는 TiO<sub>2</sub> particle의 크기와 또 CNT와 TiO<sub>2</sub> 계면간 화화적 작용에 의한 존재 형태 등이 다르기 때문에 직접적으로 reflection loss 결과값을 비교하는 것은 무의미하다. 하지만 grinding method를 통해 TiO<sub>2</sub>를 충전함으로써 CNT 단독의 충전보다 더 뛰어난 흡수 능력 특성을 가진 시편을 쉽고 효과적으로 실현할 수 있다는 것은 의미 있는 발견이라 하겠다.

#### 3.2.2. CNT/TiO2 마이크로파 흡수 특성

Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.%의 흡수체에 다양한 무게의 TiO2를 grinding method를 이용하여 충전한 다음 시편을 만들어 이들의 마이크로파 흡수 능력 특성을 확인해 보았다. 충전된 TiO2는 SEM-EDS
장비를 통해 흡수체 내에 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. (Fig.3.2.3(a)) TiO2의 무게를 5, 10, 15 wt.%로 각각 달리 하였을 때 C5T10의 흡수체에서 39.5dB at 7.8GHz의 가장 좋은 반사 손실 특성을 보여주었다. (Fig.3.2.4) 무게의 양이 증가함에 따라 반사 손실 peak는 낮은 주파수 대역으로 이동하였으나 이동하는 양 자체는 크지 않았다(<1GHz). 실험을 시작하면서 TiO<sub>2</sub>의 양이 늘어날수록 유전율도 커질 것이라고 예상하였으나, 실험결과에는 C5T10의 흡수체에서 C5T5보다도 낮은 유전율을 확인하였다. 이는 TiO2의 양이 어느 정도 증가하면서 TiO<sub>2</sub>가 CNT의 전기 전도도 및 interfacial polarization에 영향을 주었기 때문인 것으로 생각된다.

C5T10 흡수체의 두께를 2mm에서 1.5mm와 3mm로 변화를 주었을 때 반사 손실은 2mm 두께의 시편에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. (Fig.3.2.5) 하지만 시편의 두께 변화에 따른 유전율은 C5 흡수체의 두께 변화와 마찬가지로 가장 좋은 반사 손실을 나타내는 흡수체의 두께에서 유전율도 가장 높은 값을 나타냄을 확인하였다.

C5 (2mm) 흡수체와 C5T10 (2mm) 흡수체의 마이크로파 흡수 능력 특성을 비교해보면 C5 (2mm) 흡수체는 24.4dB at 9.5GHz를 나타내는 반면, C5T10 (2mm) 흡수체는 39.5dB at 7.8GHz를 나타내었다. (Fig.3.2.6) CNT에 TiO2를 충전함으로써 마이크로파 흡수 능력은 증가하였고 matching frequency는 1.7GHz 낮은 주파수 대역으로 이동하였다. 유전율을 비교해 보면 C5T10 (2mm) 흡수체가 더 높은 유전율을 나타내는 것을 볼 수 있다. TiO2의 충전으로 인한 이와 같은 유전율의 상승은 전기 쌍극자의 진동 또는 회전으로 인한 에너지 손실이 증가하였다는 것을 의미하며 반사 손실 특성의 향상을 가져오는 원인이라 생각된다.

3.2.3. CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 마이크로파 흡수 특성

Acid treated multi-walled carbon nanotube 5wt.%으 흡수체에 다양한 무게의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 grinding method를 이용하여 충전한 다음 시편을 만들어 이들의 마이크로파 흡수 능력 특성을 확인해 보았다. 충전된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 SEM-EDS 장비를 통해 흡수체 내에 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. (Fig.3.2.3(b)) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 무게를 10, 20, 30 wt.%로 각각 달리 하였을 때 C5T20 흡수체에서 26.1dB at 9.2GHz의 가장 좋은 반사 손실 특성을 보여주었다. (Fig.3.2.7) 무게의 양이 증가함에 따라 반사 손실 peak는 낮은 주파수 대역으로 이동하였으나 TiO2를 충전했을 때와 마찬가지로 이동하는 양 자체는 크지 않았다(<1GHz). 실험을 시작하면서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 양이 늘어날수록 투자율도 것이라고 예상하였으나, 실험결과에서 이들의 커질 투자율은 거의 같은 값을 나타냈으며 특히 실수와 허수부분 모두 1이하의 크기를 나타내어 diamagnetic material의 특성을 보였다. 이러한 결과를 볼 때 본 연구에서 사용한 magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)는 수 GHz 주파수 대역에서 eddy current loss로 인한 snoek's limit로 인해 투자율의 값이 감소하였으며 충전재의 양에 따른 투자율의 변화도 거의 일어나지 않은 것으로 생각된다.

C5F20 흡수체의 두께를 2mm에서 1.5mm, 2.5mm와 3mm로 변화를 주었을 때 반사 손실은 1.5mm 두께의 흡수체에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. (Fig.3.2.8) 하지만 흡수체의 두께 변화에 따른 투자율은 C5 및 C5T10 흡수체의 두께 변화에 따른 유전율의 변화 경향성과 마찬가지로 가장 좋은 반사 손실을 나타내는 흡수체의 두께에서 투자율도 가장 높은 값을 나타내었다. 식 (10)의 quarter-wavelength theory에 따라 matching frequency는 흡수체의 두께와 반비례 관계에 있음을 C5T20 흡수체의 두께에 대한 matching frequency를 plotting함으로써 그 관계를 재확인하였다. (Fig.3.2.9)

(2mm) 흡수체와 C5F20 (1.5mm) 흡수체의 C5 마이크로파 흡수 능력 특성을 비교해보면 C5 (2mm) 흡수체는 24.4dB at 9.5GHz를 나타내는 반면, C5F20 (1.5mm) 흡수체는 34.6dB at 13.1GHz를 나타내었다. (Fig.3.2.10) CNT에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 충전하여 흡수체의 두께를 조절함으로써 마이크로파 흡수 능력은 증가하였고 matching frequency는 3.6GHz 높은 주파수 대역으로 이동하였다. 투자율을 비교해 보면 C5F20 (1.5mm) 흡수체가 더 높은 투자율을 나타내는 것을 볼 수 있다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 충전 및 흡수체 두께의 조절로 인한 이와 같은 투자율의 상승은 자기 쌍극자의 진동 또는 회전으로 인한 에너지 손실이 증가하였다는 것을 의미하며 반사 손실 특성의 향상을 가져오는 원인이라 판단된다.





Figure 3.2.1 Sol-gel method를 이용하여 준비한 C5T5 흡수체

(a) SEM 이미지, (b) TEM 이미지, (c) grinding method를

이용하여 준비한 C5T5 흡수체 SEM 이미지



Figure 3.2.2 Sol-gel method와 grinding method를 이용하여

준비한 C5T5 흡수체의 반사 손실 그래프



Figure 3.2.3 SEM-EDS 측정 이미지 : (a) C5T10 흡수체,

(b) C5F20 흡수체



Figure 3.2.4 다양한 TiO<sub>2</sub>의 무게에 따른 CNT/TiO<sub>2</sub> 흡수체의 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율

# 그래프



Figure 3.2.5 C5T10 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른

마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율

#### 그래프



Figure 3.2.6 C5와 C5T10 흡수체의 마이크로파 특성 비교

그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비유전율 그래프



Figure 3.2.7 다양한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 무게에 따른 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 흡수체의 마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프, (b) 비투자율 그래프



Figure 3.2.8 C5F20 흡수체의 다양한 시편 두께에 따른

마이크로파 특성 그래프 : (a) 반사 손실 그래프,

(b) 비유전율 그래프



Figure 3.2.9 Quarter-wavelength theory에 따른 C5F20 흡수체

두께 변화에 따른 matching frequency 변화 그래프



Figure 3.2.10 C5 (2mm) 흡수체와 C5F20 (1.5mm) 흡수체의

마이크로파 특성 비교 그래프 : (a) 반사 손실 그래프,

### Chapter 4. 결론

다양한 카본 계열 물질 중에 multi-walled carbon nanotube, carbon nanofiber, carbon black의 마이크로파 흡수 능력 특성을 측정하였을 때 MWCNT가 2~18GHz 주파수 범위에서 상대적으로 적은 양으로 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이러한 원인은 MWCNT가 다른 카본 물질에 비해 높은 유전율을 가지고 있기 때문이다. 본 연구에서는 MWCNT의 질산 처리와 DMF 용매를 사용함으로써 분산이 향상됨을 보여주었고 그에 따라 마이크로파의 흡수 능력 특성도 증가함을 나타내었다. 주요 원인으로는 MWCNT의 분산이 잘 될수록 입사된 마이크로파의 다중 산란으로 인해 에너지 손실이 더 많이 발생했기 때문이다. 본 연구에서는 MWCNT 5wt.%의 충전재 만으로도 9.5GHz에서 30.2dB의 반사 손실과

73

20%의 비대역폭 특성을 나타내었다.

PU/Acid treated CNT 5wt.%의 흡수체를 기반으로 유전체인 TiO<sub>2</sub>와 자성체인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 grinding method를 이용하여 효과적으로 충전시킬 수 있었다. 본 연구에서는 유전체와 자성체의 충전 양과 흡수체 시편의 두께를 조절함으로써 향상된 마이크로파 흡수 능력 특성을 나타내었고 peak frequency를 조절할 수 있었다. PU/CNT/TiO<sub>2</sub> 10wt.% (2 mm) 흡수체는 7.8GHz에서 39.5dB의 반사 손실과 21%의 비대역폭 특성을 나타내어 X-band 주파수 대역에 적합하며, PU/CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20wt.% (1.5 mm) 흡수체는 13.1GHz에서 34.6dB의 반사 손실과 22%의 비대역폭 특성을 나타내어 Ku-band 주파수 대역에 적합한 흡수체라 판단된다. (Fig.4.1) 이들의 향상된 마이크로파 흡수 능력 특성은 impedance matching과 유전체의 유전 손실, 자성체의 자성 손실이 주요한

# 원인이다. MWCNT와 TiO2는 유전 손실의 원인 물질이며,

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 자성 손실의 원인 물질이다.



	C5T10	C5	C5F20
Filler (wt.%)	15	5	25
Thickness (mm)	2	2	1.5
Frational band width (%)	21	20	22
Reflection loss (dB)	39.5	30.2	34.6
Peak frequency (GHz)	7.8	9.8	13.1

Figure 4.1 C5 (2mm) 흡수체와 C5T10 (2mm)흡수체, C5F20

(1.5mm) 흡수체의 반사 손실 그래프 및 특성값

# References

- P. Bhattacharya, Microwave absorption behaviour of MWCNT based nanocomposites in X-band region, eXPRESS Polymer Letters Vol.7, No.3 (2013) 212–223.
- 2. 김동일, 2006,전파흡수체공학, 서울:대영사, 186-195
- Abdel-Hakim Boughriet, Noniterative stable transmission /reflection method for low-loss material complex permittivity determination, IEEE transactions on microwave theory and techniques, Vol.45, No.1, January 1997.
- Ao-Ping Guo, Improved microwave absorption and electromagnetic interference shielding properties based on grapheme-barium titanate and polyvinylidene fluoride with varying content, Mater. Chem. Front. 2017.
- Wenbing Chen, High frequency microwave absorbing properties of cobalt nanowires with transverse magnetocrystalline anisotropy , Physica B 405 (2010) 1484–1488.
- Shibing Ni, Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe3O4 Nanocrystals, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009).

- Genban Sun, Hierarchical Dendrite-Like Magnetic Materials of Fe3O4, γ-Fe2O3, and Fe with High Performance of Microwave Absorption, Chem. Mater. 2011, 23, 1587–1593.
- Raj Kumar Jain1, Barium titanate flakes based composites for microwave absorbing Applications, Processing and Application of Ceramics 7 [4] (2013) 189–193.
- Patrizia Savi, Analysis of Microwave Absorbing Properties of Epoxy MWCNT Composites, Progress In Electromagnetics Research Letters, Vol. 44, 63(69, 2014.
- F. Nanni, Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites, Composites Science and Technology 69 (2009) 485–490.
- 11. Zhou Wang, Dielectric and microwave attenuation properties of graphene nanoplatelet–epoxy composites, AIP ADVANCES 4, 017139 (2014).
- Sook Wai Phang, Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO2 nanoparticles and carbon nanotubes, Synthetic Metals 158 (2008) 251– 258.

- M. C. Duan, Electromagnetic and microwave absorbing properties of SmCo coated single-wall carbon nanotubes/NiZn-ferrite nanocrystalline composite, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 115, 174101 (2014).
- X. F. Zhang, Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules , Appl. Phys. Lett. 89, 053115 (2006).
- Dexiang Li, Investigation on the Microwave Absorbing Property of Fe3O4/CNFs Synthesized by Chemical Co-precipitation, Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 8097 – 8102.
- Haiyan Lin, Investigation of the microwaveabsorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes, Materials Letters 61 (2007) 3547–3550.
- R. Kotsilkova, Rheological, Electrical, and Microwave Properties of Polymers with Nanosized Carbon Particles, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2220–2227 (2004).
- Mohammed H. Al-Saleh, EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study, CARBON 60 (2013) 146 –156.
- 19. Muhammad Ali Turgunov, Surface Modification of Multiwall Carbon Nanotubes by Sulfuric Acid and

Nitric Acid, Advanced Science and Technology Letters Vol.64 (Materials 2014).

- Nima Sefidmooye Azar and Mahdi Pourfath, Aggregation Kinetics and Stability Mechanisms of Pristine and Oxidized Nanocarbons in Polar Solvents, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 16804–16814.
- F. Qin and C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, Journal of applied physics 111, 061301 (2002).
- Rupinder Kaur and Gagan Deep Aul, Review on microwave absorbing material using different carbon composites, International journal of engineering research & technology(JERT) Vol. 3 Issue 5, May-2014.

### Abstract

Recently, more and more researchers have been researching the design and manufacture of electronic devices operating in higher frequency bands. However, this comes with the problem of electromagnetic interference (EMI). One of the ways to address this problem is to study electromagnetic shielding and absorbing material. This can be used to perform stealth technology not only in the commercial sector but also in the defense, as it reduces the effectiveness of radar cross section by absorbing RADAR in the high frequency band.

A recent study on microwave absorber shows that the subject of absorber has been changed from metal based absorber to carbon based absorber. This is because the metal based absorber is not only heavy but also susceptible to corrosion. Carbon based absorber is relatively lightweight, thermally and structurally stable, and resistant to corrosion. But carbon material is characterized by large surface areas that are difficult to well dispersion. This means that carbon material itself is difficult to be used as good absorber. So the latest study focuses on carbon based materials with a magnetic or non-magnetic material for better absorption properties and relatively lightweight.

In this study, we would like to explore the characteristics of the electromagnetic absorption properties of the carbon based nanocomposites in microwave region. The first topic will be discussed by selecting a carbon material with good properties in microwave region and dispersing it well to confirm multiple scattering effect in characteristics of the absorber, and the second topic will be discussed by investigating properties of the absorber which has ferroelectric and ferromagnetic substances in carbon based absorber. As for the measurement of microwave absorption ability, the vector network analyzer was used according to the transmission line theory and measured reflection loss with 1-port coaxial waveguide in the range of 2 ~ 18GHz. Matrix was used with polyurethane polymer considering good absorbing property, low density, and easy handling compared to epoxy.

The first topic compared the multi-walled carbon nanotube, carbon nanofiber, and carbon black. Among them, MWCNT was selected because of better absorption ability compared to other carbon materials, even in a relatively small quantity of filling. MWCNT were reinforced the interaction with a polyurethane by forming a carboxyl and hydroxyl groups on the CNT's surface through acid treatment. Tip-sonicator improved dispersion of MWCNT and sprayed it well in a solvent and polymer without any additional damage. When acid treatment was carried out and solvent was used with DMF instead of THF, the dispersion of the MWCNT was performed better and microwave absorption characteristics was improved.

Various concentrations of MWCNT and different thicknesses of samples were tested to see microwave absorbing properties of MWCNT. 5wt.%, 2mm sample showed the best absorption of 30.2dB at 9.8GHz. When the amount of MWCNT was increased, permittivity of the sample was also increased. The reason why the absorption of 5wt.% MWCNT is the best is because of better impedance matching. It also demonstrated that permittivity was altered with the variation of the sample thickness and 2mm sample showed the best absorption capability and the optimum balance of the impedance. As the amount of the MWCNT and thickness of sample was increased, matching frequency moved to a lower frequency area.

The second topic was to identify the variation of microwave absorption capability by adding titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) and

84

magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) with high permittivity and high permeability value each. First of all, it compared sol-gel distribution method and grinding distribution method in the calculation of TiO<sub>2</sub>. Grinding method was a simpler process than sol-gel method. Grinding showed the better microwave absorption properties when the same amount of TiO<sub>2</sub> was distributed and added to MWCNT based absorber. This means that even though nanoscaled particles were distributed via the grinding process, they would effectively demonstrate microwave absorption properties.

When MWCNT 5wt.%, 2mm sample was strengthen by TiO<sub>2</sub> 10 wt.% and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20wt.% respectively, the highest reflection loss value was shown to 39.5dB at 7.8GHz, 26.1dB at 9.2GHz. This account for improved permittivity and permeability. In particular, when the thickness of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20wt.% sample was changed from 2mm to 1.5 mm, the maximum reflection loss was improved to

34.6dB at 13.1GHz, and permeability at this thickness was found to has higher value than the other thickness.

Keywords : microwave absorbing materials, reflection loss, permittivity, permeability, multi-walled carbon nanotube, titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>), magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Student Number : 2016-207