

코어-셸 구조를 갖는 BaTiO₃@Fe 나노섬유의 합성 및 전자파 흡수 특성

이영인 · 장대환^a · 성기훈^a · 이규만^b · 좌용호^{a,*}

서울과학기술대학교 신소재공학과, ^a한양대학교 융합화학공학과, ^b호서대학교 벤처대학원 융합공학과

Synthesis and Electromagnetic Wave Absorbing Property of BaTiO₃@Fe Nanofibers with Core-Shell Structure

Young-In Lee, Dae-Hwan Jang^a, Ki-Hoon Sung^a, Kyuman Lee^b, and Yong-Ho Choa^{a,*}

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

^aDepartment of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

^bDepartment of Integrative Engineering, Hoseo Graduate School of Venture, Asan 31499, Korea

(Received December 12, 2015; Revised January 30, 2016; Accepted February 1, 2016)

Abstract BaTiO₃-coated Fe nanofibers are synthesized via a three-step process. α -Fe₂O₃ nanofibers with an average diameter of approximately 200 nm are first prepared using an electrospinning process followed by a calcination step. The BaTiO₃ coating layer on the nanofiber is formed by a sol-gel process, and a thermal reduction process is then applied to the core-shell nanofiber to selectively reduce the α -Fe₂O₃ to Fe. The thickness of the BaTiO₃ shell is controlled by varying the reaction time. To evaluate the electromagnetic (EM) wave-absorbing abilities of the BaTiO₃@Fe nanofiber, epoxy-based composites containing the nanofibers are fabricated. The composites show excellent EM wave absorption properties where the power loss increases to the high frequency region without any degradation. Our results demonstrate that the BaTiO₃@Fe nanofibers obtained in this work are attractive candidates for electromagnetic wave absorption applications.

Keywords: Core-shell, Nanofiber, Electrospinning, BaTiO₃, Fe

1. 서 론

최근의 첨단 전자 및 통신기기는 다기능 소형화와 함께 고주파수 대역의 동작 주파수와 광대역화를 필요로 한다. 하지만 이러한 기기로부터 방출되는 전자파는 소자의 작동 및 인체에 악영향을 미칠 수 있어 세계 각국은 그 규제를 강화하는 추세이다[1, 2]. 전자파를 차단 또는 소멸시키는 기술은 전자파 차폐, 전자파 필터 그리고 전자파 흡수 기술로 구분된다. 전자파 차폐 기술은 높은 투자율을 갖는 소재를 이용하는 자기장 차폐와 도전성 소재를 사용하는 전기장 차폐로 구분되며 널리 활용되고 있다. 하지만 차폐된 전자기파는 소자 내에 잔존하며 회로의 저항을 증

가시키고, 노이즈 및 간섭을 일으켜 기기의 오작동을 야기할 수 있다. 반면에 전자파 흡수재는 전자기파를 다른 에너지로 변환하여 완전히 소멸시키는 재료로써, 기존 차폐재의 단점을 극복할 수 있는 대안으로 많은 관심을 받고 있다.

전자파 흡수재의 기본 원리는 전자기파의 에너지를 자기손실, 유전손실 및 도전손실을 통해 열에너지로 변환하여 제거하는 것이다. 현재 페라이트(ferrite)가 전자파 흡수재로 널리 활용되고 있으나, Snoek 제한 값에 따라 얇은 박판의 형태로 제작하기가 불가능하다는 단점이 있다. 큰 포화자화와 투자율을 갖는 금속 계 강자성 재료는 높은 자기 이력 손실과 자기 공명 손실을 기대할 수 있어 페라

*Corresponding Author: Yong-Ho Choa, TEL: +82-31-400-5650, FAX: +82-31-418-6490, E-mail: choa15@hanyang.ac.kr

이트의 대체 재료로 주목을 받고 있다[3-5]. 하지만 GHz 대역에서는 투자율을 대부분 상실한다는 점과 와전류(eddy current) 방지를 위해 절연처리가 필요하다는 단점을 가지고 있다. 최근 자성 금속 또는 합금 나노입자에 SiO₂, ZnO, TiO₂ 등의 절연층을 코팅한 코어-셸(core-shell) 구조의 전자파 흡수체가 보고된 바 있지만[7-9], 와전류의 억제에는 효과적이거나, GHz 대역에서의 투자율 감소는 해결이 불가능하다.

전자파 흡수 소재의 특성은 복소 유전율과 복소 투자율에 의해서 결정되는 특성 임피던스(intrinsic impedance)와 전자파가 전달해 오는 자유공간의 임피던스(free space impedance)에 의해 영향을 받는다. 흡수 소재의 상대 복소 유전율과 상대 복소 투자율이 서로 근접한 값을 갖게 되면 특성 임피던스와 자유공간의 임피던스가 유사해지며 전자파의 반사율이 최소가 되고 흡수율이 증가하게 된다. 이러한 상승 작용(synergistic effect)은 자기 손실과 유전 손실을 갖는 재료로 구성된 코어-셸 구조에서 극대화될 수 있다[10-12].

본 연구에서는 자성 금속 소재에 GHz 대역에서 우수한 유전손실을 갖는 티탄산바륨(barium titanate, BaTiO₃)을 코팅하여 코어-셸(core-shell) 구조의 전자파 흡수체를 합성하였다. 특히, 1차원 구조를 갖도록 형상을 제어함으로써, 형상 자기이방성의 극대화를 유도하였다. 이를 위해, 전기방사법과 열처리 공정을 이용하여 1차원 구조의 Fe₂O₃ 나노섬유를 제조하였고, sol-gel 공정을 통해 Fe₂O₃ 나노섬유 표면에 BaTiO₃를 코팅함으로써 코어-셸 구조를 구현하였으며, 최종적으로 Fe₂O₃를 Fe로 환원하여 BaTiO₃가 코팅된 Fe 나노섬유를 합성하였다. 추가적으로 sol-gel 공정 조건을 변화하여 BaTiO₃의 코팅 두께를 제어할 수 있었으며, 합성된 BaTiO₃@Fe 나노섬유의 결정구조, 형상 및 직경, 미세 구조는 XRD, FE-SEM, TEM을 이용하여 체계적으로 관찰하였다. 더 나아가 코어-셸 구조를 갖는 나노섬유의 전자파 흡수능을 평가함으로써 제조된 나노섬유의 전자파 흡수체로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

BaTiO₃@Fe 나노섬유는 전기방사 공정 및 하소 처리를 이용하여 Fe oxide 나노섬유를 합성하고, sol-gel 공정을 통해 BaTiO₃를 코팅한 후, 최종적으로 Fe oxide를 Fe로 환원하여 제조하였다. Fe oxide 나노섬유를 제조하기 위한 전구체 용액은 1 g의 polyvinylpyrrolidone (PVP, M_w: ~1,300,000, Sigma-aldrich)과 9.69 g의 iron nitrate [Fe(NO₃)₃·9H₂O, High purity chemical]를 각각 12 g의 무수에탄올과 3 g의 초순수에 용해하여 준비한 후, 균일하게 교반하여 제조하

였다. 제조된 용액은 시린지 펌프(syringe pump)를 이용하여 시간 당 0.5 ml의 유량으로 노즐을 통해 공급되었다. 노즐의 팁(tip)에서부터 10 cm 떨어진 위치에 포집부(collector)를 준비하고, 팁과 포집부 사이에 16 kV의 전압을 인가하여 용액의 방사를 유도하였다. 제조된 전구체 섬유로부터 PVP를 제거하고, Fe의 결정화를 유도하기 위해 분당 5°C로 승온하여 600°C에서 1시간동안 열처리를 실시하였다.

이와 같이 합성된 Fe oxide 나노섬유의 표면에 sol-gel 공정을 이용하여 BaTiO₃를 코팅하였다. 코팅을 위한 전구체 용액은 0.628 ml의 titanium(IV) isopropoxide (TTIP, > 97.0%, Sigma-Aldrich) 용액과 0.546 g의 barium acetate (99.0%, Sigma-Aldrich)를 각각 10 ml의 isopropyl-alcohol (IPA)과 초순수 (distilled water)에 용해하여 준비하였다. 20 ml의 IPA에 0.048 g의 Fe oxide 나노섬유를 분산하여 준비하고, 시린지 펌프를 이용하여 전구체가 용해된 반응용액을 분당 1 ml로 공급하면서 Fe oxide 나노섬유 표면에서 전구체의 가수분해 및 축합반응을 유도하였다. 반응 시간을 30분, 1시간으로 구분해 실시하여 코팅 층의 두께를 제어하였다. 이후, 나노섬유를 포집하여 dry oven에서 50°C의 온도로 24 시간 건조하고, 하소 및 결정화를 위해 600°C에서 1시간동안 열처리를 실시하였다. 제조된 섬유의 환원 거동을 확인하기 위해 열 질량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA, SDTQ-600, TA Instruments Co.)를 이용하여 수소분위기에서 분당 5°C의 승온 속도로 분석을 실시하였다. TG 분석 결과를 바탕으로 철 산화물의 환원은 500°C의 온도로 수소분위기에서 1시간동안 실시하였다.

합성된 나노섬유의 결정구조, 형상 및 직경, 미세구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, D/MAX-2500, Rigaku)와 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, S-4800, Hitachi), 에너지 분산형 분광 분석기(energy-dispersive X-ray spectrometry, EDS, Inca X-Sight, Oxford Instrument) 및 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. BaTiO₃@Fe 나노섬유의 전자파 흡수능을 평가하기 위해 프레스(press)를 이용하여 200 MPa의 압력으로 박판 (4 mm × 4 mm × 200 mm)으로 성형하였고, 제조된 샘플을 코플라나 전송 선로 (coplanar wave guide, CPW) 위에 위치시킨 후, 프로브 스테이션(probe station)과 벡터 네트워크 아날라이저(vector network analyzer system, amritsu 37247D)를 이용하여 S-parameter (S₁₁, S₂₁)를 측정하여 전자파 흡수능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

BaTiO₃가 코팅된 Fe 나노섬유를 합성하기 위해, 우선

전기방사 공정을 이용하여 고분자/철 전구체 나노섬유를 합성한 후, 하소 공정을 통해 고분자를 제거하고 전구체의 결정화를 유도하여 철 산화물 나노섬유를 제조하였다. 일반적으로 금속 나노섬유를 합성하기 위해서는 하소 공정을 통해 형성된 산화물 나노섬유를 환원하는 방법을 이용한다. 하지만 환원 이후 공정에서 발생할 수 있는 표면 산화를 억제하기 위해, 본 연구에서는 철 산화물 나노섬유에 BaTiO₃를 균일하게 코팅한 후, 철 산화물의 선택적 환원을 진행하였다. 그림 1(A)는 전기방사와 600°C에서 하소를 통해 제조된 나노섬유의 FE-SEM 사진이다. 제조된 섬유는 비드(bead)가 없고, 균일한 직경을 나타내었기 때문에 안정적으로 전기방사가 진행되었다고 사료되며, 그림에서와 같이 제조된 섬유는 수 천 이상의 종횡비(aspect ratio)를 유지하고 있었으며, 약 200 nm의 평균 직경을 나타내었다. 섬유의 평균 직경은 FE-SEM 사진으로부터 약 200개의 섬유를 측정하여 이미지 분석 프로그램으로 측정하였다. 그림 1(B)는 그림 1(A)의 섬유를 이용하여 1시간 동안 sol-gel 코팅을 진행하고, 600°C에서 열처리를 실시한 이후의 FE-SEM 사진이다. 코팅 공정에 의한 종횡비와 직경의 변화는 미비하였지만, 섬유 표면은 코팅 전의 나노섬유와 비교하여 거칠어진 것을 확인할 수 있었다. 그림 1(C)와 (D)는 코팅 공정 적용 전과 후의 조성 변화를 보여주는 EDS 분석 결과이다. 코팅 전의 나노섬유에서는 Fe와 O만이 관찰되어 순수한 철 산화물이라는 것을 간접적으로 확인할 수 있다. 반면에 코팅 후에는 Ba과 Ti이 추가로 관찰되어 철 산화물 표면에 Ba과 Ti으로 구성된 물질이 형성되었음을 알 수 있다.

제조된 코어-셸 나노섬유에서 중심부인 철 산화물을 철로 변환하기 위해 수소분위기에서의 환원 열처리를 실시하였다. 그림 2는 이와 같은 환원 열처리 조건을 결정하기 위해 수소 분위기에서 실시한 열 질량 분석 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이, 철 산화물의 환원에 의한 질량 감소는 약 350도 부근에서 시작되어 약 450도 부근에서 종

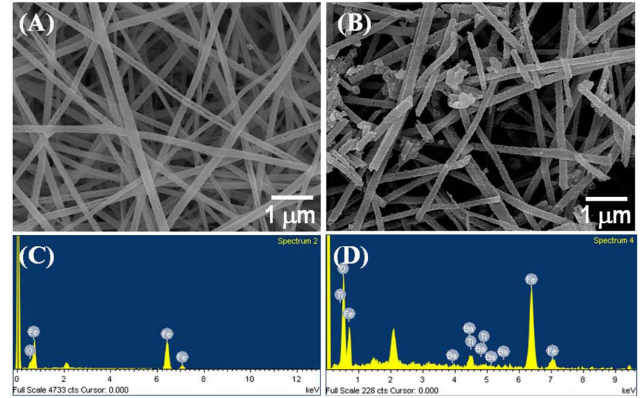


Fig. 1. (A and B) FE-SEM images and (C and D) EDS results of the nanofibers synthesized by an electrospinning method followed by a calcination (A, C) before and (B, D) after a sol-gel coating process.

료되었으며, 이를 바탕으로 환원을 위한 공정 온도는 500°C로 결정하였다. 그림 2(B)는 각각 전기방사 및 하소 처리된 산화물 나노섬유, sol-gel 코팅된 나노섬유 그리고 환원 처리된 나노섬유의 결정 구조를 나타내는 XRD 분석 결과이다. 그림 2(B)의 (a)에서 보여주듯이, 전기방사 및 하소 공정으로 제조된 나노섬유는 철 산화물 (α -Fe₂O₃, JCPDS No. 33-0664)로 확인되었다. 이와 같은 결정구조는 그림 2(B)의 (b)와 같이 sol-gel 코팅 및 결정화를 위한 600°C의 열처리 이후에도 변함없이 유지되었지만, 코팅된 샘플의 회절 패턴으로부터 BaTiO₃는 관찰되지 않았다. 이는 코팅된 BaTiO₃ 층의 두께가 매우 얇고 전체 샘플에서 차지하는 양이 작기 때문에 회절패턴이 검출되지 않은 것으로 사료된다. 그림 2(B)의 (c)와 같이 제조된 코어-셸 나노섬유를 500°C에서 환원을 실시하여 제조된 샘플의 XRD 패턴이며, 환원 전과 마찬가지로 BaTiO₃는 검출되지 않았으나, 철 산화물은 철 (α -Fe, JCPDS No. 06-0696)로 완전하게 환원된 것을 확인할 수 있다.

Sol-gel 및 열처리 공정에 의해 생성된 코팅 층의 결정

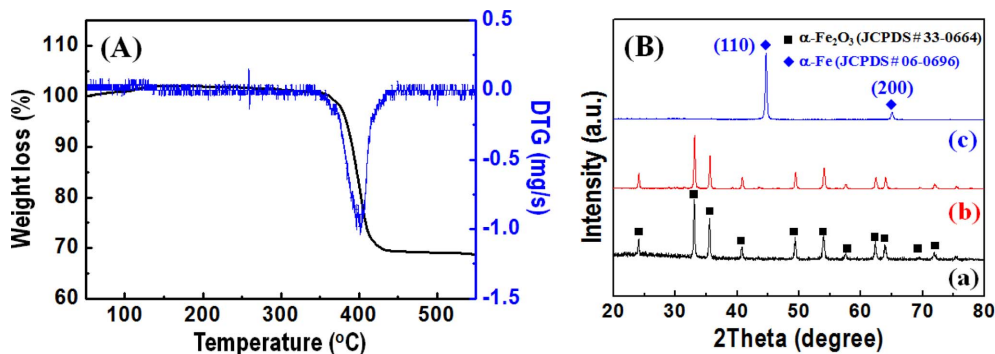


Fig. 2. (A) A thermogravimetric analysis graph of the electrospun and sol-gel coated nanofiber under hydrogen atmosphere and (B) XRD patterns of the nanofiber after (a) electrospinning and calcination step, (b) sol-gel coating step, and (c) final reduction step.

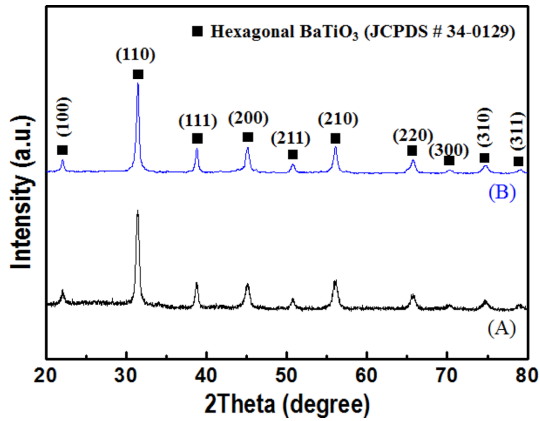


Fig. 3. XRD patterns of the nanoparticles synthesized by the sol-gel process (A) before and (B) after a reduction step.

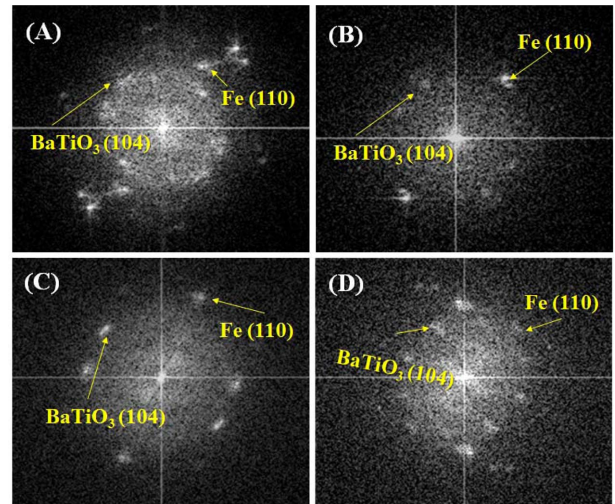


Fig. 5. The corresponding FFT patterns of high-resolution TEM images showing the Fig. 4B and 4C; (A) area 1, (B) area 2, (C) area 3 and (D) area 4.

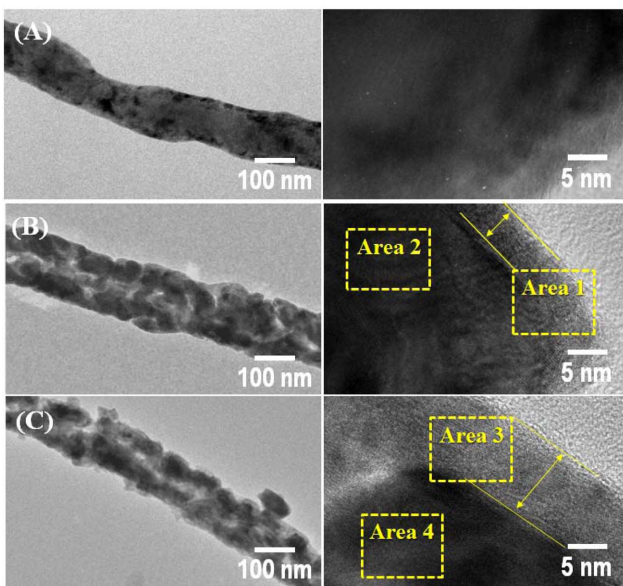


Fig. 4. Low and high magnification TEM images of (A) initial Fe₂O₃ nanofibers and (B and C) final BaTiO₃@Fe nanofibers synthesized by the different sol-gel coating time for (C) 30 min and (D) 60 min.

구조와 환원 공정에 의한 상변화를 확인하기 위해, 나노섬유를 배제한 상태에서 균일핵생성을 유도하고, 이를 동일한 온도에서 결정화 및 환원 처리를 진행하여 결정구조 분석을 실시하였다. 그림 3에서와 같이 sol-gel 공정 및 600°C에서의 결정화 진행을 통해 합성된 분말은 티탄산바륨(hexagonal BaTiO₃, JCPDS No. 34-0129)으로 확인되었으며, 수소분위기에서 600°C로 열처리를 실시한 이후에도 결정구조의 변화가 없는 것을 확인하였다. 이를 통해 Fe₂O₃ 나노섬유에 코팅된 층은 BaTiO₃이며, 생성된 BaTiO₃는 Fe₂O₃의 환원 열처리 과정에서 상변화가 발생되지 않고 안정적으로 유지될 수 있다는 것을 확인하였다.

그림 4는 전기방사 및 하소 공정으로 제조된 Fe₂O₃ 나노섬유와 sol-gel 코팅과 결정화 및 환원 열처리로 제조된

BaTiO₃@Fe 나노섬유의 투과전자현미경 사진이다. 코팅 전의 Fe₂O₃ 나노섬유의 경우, 미세한 결정립으로 구성되어 있으며, 매끄러운 표면을 갖는 것을 확인할 수 있다. 반면에 sol-gel 코팅 및 환원 열처리된 BaTiO₃@Fe 나노섬유의 경우, Fe₂O₃에서 Fe로 환원되는 과정에서 발생한 결정립 성장에 의해 상대적으로 조대한 크기의 결정립을 가지고 있었으며, 특히 표면에 생성된 수 nm 두께의 코팅 층이 명확하게 관찰되었다. 형성된 코팅 층의 두께는 sol-gel 반응 시간에 의존하였으며, 30분 동안 코팅을 진행한 경우에는 약 4 nm의 두께를 나타내었으며, 코팅 시간을 1시간으로 증가한 경우에는 약 10 nm의 두께를 갖는 것으로 확인되었다. 그림 5는 그림 4에 표시한 각각의 영역에 대해 고속 푸리에 변환(Fast Fourier Transformation, FFT)을 실시하여 얻은 사진이며, 관찰된 회절 패턴을 분석한 결과, 코팅된 층의 결정구조는 hexagonal BaTiO₃로 확인되었고, 이는 그림 3의 XRD 분석 결과와 잘 일치하였다. 추가적으로 관찰된 회절 패턴은 Fe로 확인되었으며, 초기 합성된 Fe₂O₃는 BaTiO₃가 코팅된 상태에서도 완전하게 Fe로 환원되었다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 BaTiO₃가 코팅된 Fe 나노섬유를 이용하여 제작한 샘플의 가해진 진동수에 따른 흡수능을 보여주는 그래프이다. 제조된 샘플의 흡수능은 S-parameter를 측정하여 power loss를 $P_{LOSS}/P_{IN} = 1 - (|S_{11}|^2 + |S_{21}|^2)$ 의 수식을 이용하여 계산하였고, 여기에서 S₁₁과 S₂₂는 각각 반사(reflection)와 투과(transmission) 계수를 의미한다. 그래프에서 알 수 있듯이, power loss는 진동수가 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 알 수 있으며, 일반적인 자성 흡수체에서 나타나는 고 진동수 영역에서의 power loss의 감소가

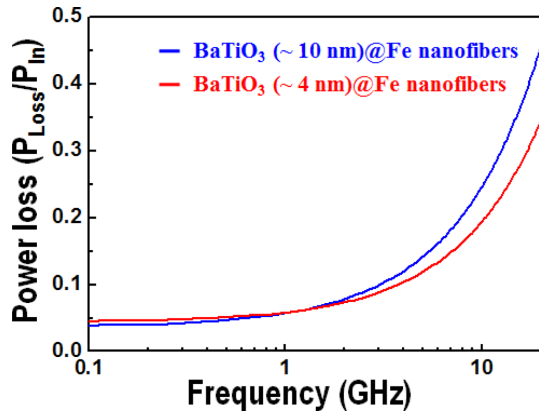


Fig. 6. The electromagnetic wave absorption capabilities of the BaTiO₃@Fe nanofibers with a different shell thickness.

발생되지 않았다. 또한 BaTiO₃가 코팅된 Fe 나노섬유는 기존에 보고된 단일 Fe 나노섬유보다 우수한 흡수능을 갖는 것으로 확인되었으며[13], BaTiO₃ 코팅 층의 두께 제어에 의해 power loss의 추가적인 개선이 가능함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 BaTiO₃ 도입을 통해 발생하는 유전손실이 전자파 흡수능의 개선에 기여한다는 사실과 기존 자성소재 기반 전자파 흡수재의 단점을 개선할 수 있다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 자성 소재 기반 전자파 흡수재의 단점을 극복하기 위해 우수한 유전특성을 나타내는 BaTiO₃를 도입하여 유전체와 자성체로 구성된 core-shell 구조의 나노섬유를 합성하였다. 이를 위해 전기방사와 하소 열처리, sol-gel 코팅과 결정화 열처리 그리고 환원 열처리로 구성된 3단계 공정을 이용하였으며, 약 200 nm의 평균 직경과 4 ~ 10 nm의 코팅 층을 갖는 BaTiO₃@Fe 나노섬유를 제조하였다. 제조된 BaTiO₃@Fe 나노섬유는 광대역에서 만족할만한 전자파 흡수능을 나타내었고, 코팅 층에 의한 유전손실이 흡수능에 기여한다는 것을 확인하였다. 이와 같은 core-shell 구조의 나노섬유는 1차원 구조에 의한 형상 자기 이방성의 극대화와 함께, core-shell 구조로부터

발현되는 광대역에서의 전자파 흡수능의 감소 및 와전류의 억제 등을 동시에 기대할 수 있어 전자파 흡수재로의 활용이 기대된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] A. N. Yusoff, M. H. Abdullah, S. H. Ahmad, S. F. Jusoh, A. A. Mansor and S. A. A. Hamid: *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 876.
- [2] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki and S. Ohkoshi: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2008) 1170.
- [3] J. Liu, M. Itoh, M. Terada, T. Horikawa and K. Machida: *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 093101.
- [4] X. G. Liu, B. Li, D. Y. Geng, W. B. Cui, F. Yang, Z. G. Xie, D. J. Kang and Z. D. Zhang: *Carbon*, **47** (2009) 470.
- [5] L. Wang, F. He and Y. Wan: *J. Alloys. Compd.*, **509** (2011) 4726.
- [6] C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang and Y. J. Chen: *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 16229.
- [7] Y. J. Chen, P. Gao, C. L. Zhu, R. X. Wang, L. J. Wang, M. S. Cao and X. Y. Fang: *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2009) 054303.
- [8] Y. J. Chen, F. Zhang, G. Zhao, X. Fang, H. B. Jin, P. Gao, C. L. Zhu, M. S. Cao and G. Xiao: *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 9239.
- [9] Y. Ren, C. Zhu, S. Zhang, C. Li, Y. Chen, P. Gao, P. Yang and Q. Ouyang: *Nanoscale*, **5** (2013) 12296.
- [10] L. Yan, J. Wang, X. Han, Y. Ren, Q. Liu and F. Li: *Nanotechnology*, **21** (2010) 095708.
- [11] Z. Han, D. Li, H. Wang, X. G. Liu, J. Li, D. Y. Geng and Z. D. Zhang: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 023114.
- [12] R. Han, X. Han, L. Qiao, T. Wang and F. Li: *Mater. Chem. Phys.*, **128** (2011) 317.
- [13] H. Song, K. J. Lee, K. H. Kim, S. T. Oh, S. K. Lee and Y. H. Choa: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** (2010) 106.