암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 전자파 차폐효율 특성

박미선 · 윤국진 · 이영석[†]

충남대학교 대학원 바이오응용화학과
(2014년 9월 12일 접수, 2014년 9월 23일 심사, 2014년 9월 29일 채택)

Electromagnetic Interference Shielding Efficiency Characteristics of Ammonia-treated Graphene Oxide

Mi-Seon Park, Kug Jin Yun, and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received September 12, 2014; Revised September 23, 2014; Accepted September 29, 2014)

초 록

본 연구에서는 그래핀 옥사이드의 전기적 특성을 향상시키고자 그래핀 옥사이드에 암모니아수 처리를 이용하여 아민 화가 이루어진 그래핀 옥사이드를 제조하였다. 그리고, 아민화된 그래핀 옥사이드의 전기적 특성을 평가하고자 이를 필름으로 제조하여 전자파차폐효율을 측정하였다. 암모니아수 처리 농도가 증가함에 따라 그래핀 옥사이드 표면의 질소 관능기가 증가함을 XPS에 의하여 확인하였으며, 또한, 전자파차폐효율 측정 결과 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 전자파차폐효율 특성이 우수함을 확인하였다. 21% 암모니아수 농도로 처리한 그래핀 옥사이드는 2950 MHz 이상에서 -5 dB 이상의 전자파차폐효율을 보여주었으며, 이러한 실험 결과들은 질소 관능기가 그래핀 옥사이드 내에 전자전달을 용이하게 하여 흡수되는 전자파 양을 증가시켰기 때문으로 사료된다.

Abstract

In this study, nitrogen doped graphene oxide (GO) was prepared using liquid phase ammonia treatment to improve its electrical properties. Also, the aminated GO was manufactured into a film format and the electromagnetic interference (EMI) shielding efficiency was measured to evaluate its electrical properties. The XPS result showed that the increase of liquid phase ammonia treatment concentration led to the increased nitrogen functional group on the GO surface. The measurement of EMI shielding efficiency reveals that EMI shielding efficiency of the liquid phase ammonia treated GO was better than that of non-treated GO. When GO was treated using the ammonia solution of 21% concentration, the EMI shielding efficiency increased by -5 dB at higher than 2950 MHz. These results were maybe due to the fact that nitrogen functional groups on GO help to improve the absorbance of electromagnetic waves via facile electron transfer.

Keywords: graphene oxide, nitrogen doping, liquid phase ammonia treatment, EMI shielding efficiency

1. 서 론

최근 휴대기기 사용자가 늘어나면서 사람들이 특정 주파수 대역(1 GHz 이상)의 전자파에 노출되는 시간이 늘어났다. 이러한 전자파는 성인보다 어린이가 더 많이 흡수하며 오랜 시간 노출 시 주의력 결핍 및 과잉행동장애를 유발할 가능성이 높다고 알려져 있어 전자파차폐에 대한 관심이 급증하고 있다. 전자파차폐란 차폐재 표면에서 전자기파를 흡수 및 반사시켜 전자파가 내·외부로 전이되는 것을 방지하는 것을 말하며, 차폐제로는 전도성 물질이나 자성체가 이용이 된다

[1]. 기존에는 전자파 차폐제로써 직류 전도도와 표면 반사율이 높은 금속을 사용하거나 타 재료를 도금하여 사용하는 것이 주를 이루었다. 하지만, 이들은 가공이 어렵고 단가가 높으며 보관 시 부식의 문제가 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 전도성 고분자 등 새로운 재료에 대한 연구가 진행되고는 있지만 차폐효율에 한계가 있어[2], 보다 새로운 차폐재의 개발이 필요한 시점이다.

그래핀 옥사이드는 그래핀의 윗면(basal plane)과 끝(edge) 부분에 sp^2 결합이 깨지면서 다양한 산소 관능기가 공유결합하고 있는 물질이다. Lerf's model에 따르면 윗면에는 주로 에폭시기(-O-)와 하이드록시기(-OH)가 존재하고, 끝 부분에는 카르복실기(-COOH)가 존재한다고 알려져 있다[3]. 이러한 산소 관능기들 때문에 그래핀 옥사이드는 친수성을 띠며 수분산이 용이하다. 또한, 히드라진(NH_2NH_2) 환원제 및 열처리를 통하여 산소 관능기를 제거하는 경우 그래핀의 제조가 가능하다. 그러나 그래핀 옥사이드는 sp^2 구조가 깨졌기 때문에 전기 전도도를 포함하여 그래핀 고유의 뛰어난 물성이 없어지게 되어

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, 99 Daehak-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. XRD Parameter of The Non-Treated and Aminated Graphene Oxide

Samples	GO	14N-GO	21N-GO	28N-GO
2θ (°)	10.36	11.43	11.31	11.49
d_{001} (nm)	0.8529	0.7734	0.7813	0.7695

실용성이 없다고 알려져 있었다. 그러나 최근 들어 그래핀 옥사이드의 산화제 및 촉매적 역할의 가능성이 제시되면서 그래핀 옥사이드에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한, 그래핀 옥사이드는 표면에 다양한 산소 관능기를 가지고 있어 이종원소를 도입하기에 유리하다[4,5]. 여러 화학 반응들을 이용하면 산소 작용기에 원하는 이종원소를 도입할 수 있고 이는 고분자 복합체, 화학/바이오 센서, 촉매 등 여러 분야의 응용을 가능하게 만들 수 있다[6].

이종원소 중 질소 관능기는 전자 전달 및 전기전도성에 유리한 관능기로써 재료의 전기적 특성에 영향을 미친다고 알려져 있다[7-10]. 질소 관능기 도입을 위한 표면처리제로는 암모니아수, 요산, 삼불화질소 등이 있다[11,12]. 특히, 암모니아수는 상온에서 $-NH_2$, $-NH$, $-H$ 라디칼이 형성되어 상온에서도 질소 관능기 도입이 가능하다[13,14]. 그러므로 그래핀 옥사이드에 적절한 표면처리를 하여 전기적 특성에 유리한 관능기를 도입한다면, 가볍고, 부식되지 않는 전자과 차폐재로서 그래핀 옥사이드를 충분히 응용할 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 그래핀 옥사이드를 상온에서 암모니아수 처리하여 질소 관능기를 도입하고, 표면처리된 그래핀 옥사이드를 필름으로 제조한 후 전자파차폐분석을 실시하였다. 또한, 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 구조 및 형성된 질소 관능기가 전자과 차폐효율 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서는 그래핀 옥사이드를 합성하기 위하여 흑연(graphite powder, 99.99%, Aldrich)과 황산(H_2SO_4 , sulfuric acid, 95~98%, Samchun), 인산(H_3PO_4 , phosphoric acid, 85%, Samchun), 칼륨과망간산($KMnO_4$, potassium permanganate, 99.0%, Samchun), 과산화수소(H_2O_2 , hydrogen peroxide, 34.5%, Samchun)를 사용하였으며 제조된 그래핀 옥사이드의 세척을 위하여 염산(HCl , hydrochloric acid, 35%, Samchun)과 2차 증류수를 사용하였다. 또한 질소도입을 위하여 암모니아수(NH_3OH_2 , ammonia solution, 28%, Samchun)를 사용하였다. 질소 관능기가 도입된 그래핀 옥사이드의 전자과차폐효율 측정을 위한 필름제로는 파라핀(paraffin wax, mp 70-80 °C, Aldrich)을 사용하였다.

2.2. 그래핀 옥사이드의 합성

그래핀 옥사이드를 합성하기 위하여 둥근 부피플라스크에 흑연 3 g과 황산 360 mL을 넣고 ice bath에서 2 h 동안 교반하였다. 두 시간 후에, 인산 40 mL을 첨가하고 1 h 더 교반하였다. 한 시간 후에, 교반이 진행되고 있는 용액에 칼륨과망간산 18 g을 매우 느린 속도로 첨가하였다. 충분한 교반이 이루어진 후에, 혼합용액을 ice bath에서 꺼내 상온에서 12 h 동안 교반하였다. 산화된 흑연의 면간 간격을 넓혀 주기 위하여 혼합용액에 증류수 400 mL를 0.1 mL/s의 속도로 떨어뜨렸다. 이때, 발열반응이 일어나므로 ice bath에서 진행하였다. 증류가

지 넣은 용액에 과산화수소 8 mL를 첨가하고 충분히 교반하였다. 마지막으로, 제조된 그래핀 옥사이드를 염산 및 증류수로 각각 4회씩 원심분리기를 이용하여 3500 rpm에서 세척하였다.

2.3. 그래핀 옥사이드의 암모니아수 처리 반응

제조된 그래핀 옥사이드의 아민화 반응은 농도를 달리한 암모니아수를 이용하여 상온에서 진행하였다. 암모니아수 농도는 14, 21, 28%이며 농도별 암모니아수 100 mL에 그래핀 옥사이드 1 g을 넣어 48 h 동안 교반하였다. 반응이 끝난 그래핀 옥사이드는 감압여과 및 수세를 거쳐 가루상으로 얻어졌다. 미처리된 그래핀 옥사이드는 GO로, 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드는 농도에 따라 각각 14N-GO, 21N-GO, 28N-GO로 명명하였다.

2.4. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 물리화학적 특성 평가

그래핀 옥사이드의 열적 특성을 열분석기(thermogravimetric analyzer, TG analyser, Mettler Toledo, TGA/DSC1)로 관찰하였으며, 구조적 특성을 라만분광기(Raman spectroscopy, LabRam HR, Horiba Jobin-Yvon, France) 및 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, D8 Discover, Bruker AXS, Germany)를 통하여 관찰하였다. XRD 분석은 $CuK\alpha$ 선을 이용하였다. 미처리 및 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 표면 관능기 특성은 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000, Thermo) 분석을 통하여 확인하였다.

2.5. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 전자파차폐 효율 특성 평가

전자파차폐 측정을 위한 film은 벤젠, 파라핀, 미처리 및 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드를 이용하여 8:5.5:0.1의 무게비로 제조되었다. 파라핀에 벤젠을 첨가하여 150 °C에서 20 min 가열하고 100 °C와 70 °C에서 각각 20 min 냉각하였다. 미처리 및 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드를 용해된 파라핀에 첨가한 후 상온에서 2 min간 고형화를 진행하였다. 얻어진 필름은 직경 49 mm, 내부 직경 6 mm, 두께 1.8 mm을 가졌다.

미처리 및 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 전자과차폐 효율 특성을 확인하기 위하여 전자과차폐 측정기(A333 Network Analyzer, Protek, USA)를 사용하여 ASTM E 37 규격에 맞추어 0~3100 MHz의 주파수 영역에서 분석하였다. 신호발생기(signal generator)에서 발생된 전자과파 시험편을 투과한 뒤 수신기(receiver)에서 편차를 측정하여 전자과 차폐효율 값을 얻었다. 얻어진 차폐효율 값은 각 조건의 시료 5개를 측정하여 얻은 평균값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 열적 특성

그래핀 옥사이드의 열적 특성을 확인하기 위하여 30 °C에서 1000 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 온도를 올려 N_2 분위기에서 분석을 진행하였다. Figure 1은 미처리 및 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 TGA 결과이다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이 GO는 총 3단계의 변화가 일어난다[15]. 100 °C 이전 온도 구간에서 무게의 손실이 17% 가까이 발생하였고, 180-220 °C 온도 구간에서 약 40%의 무게 손실이 발생하였는데 이는 각각 물리적으로 결합되어 있는 수분의 제거 및 산소 관능기의 제거 때문으로 사료된다. 마지막으로 550 °C 이후 온도 구간에서 온도가 증가함에 따라 시료의 무게가 감소하다가 900 °C 이전에 0%가 되었는데, 이는 남아있는 산소 관능기에 의해 시료가 타

Figure 1. TGA curves of the GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO.

Figure 2. The Raman spectra of GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO.

Figure 3. The XRD patterns of GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO.

버린 것으로 여겨진다. 반면에, 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드는 미처리된 그래핀 옥사이드와 비교하여 상당히 열안정성이 우수한 것을 보여주었다. 특히, 180 °C 이후 온도 구간에서 시료의 무게 감소 변화량은 약 20% 가까이 차이가 났다. 이는 질소 관능기의 도입으로 산소 관능기 양이 줄어들었고(Table 3 참조), 질소와 탄소의 결합력의 증가로 탄소골격이 열에 안정해졌기 때문으로 사료된다.

3.2. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 구조적 특성

암모니아수 처리에 따른 그래핀 옥사이드의 구조적 변화를 살펴보기 위하여 라만 및 XRD 분석을 실시하였으며 이의 결과를 각각 Figures 2, 3에 나타내었다. Figure 2로부터 D band와 G band의 존재를 확인할 수 있는데, D band는 탄소 육각망면에 결함 및 왜곡 등이 있을 때 1340 cm⁻¹에서 나타나는 band이며, G band는 이와 반대로 탄

Table 2. Surface Element Analysis of The Non-Treated and Aminated Graphene Oxide

Samples	Elemental contents (Atomic percent)			N/O (percent)
	C1s	O1s	N1s	
GO	60.65	39.95	-	-
14N-GO	64.35	31.87	3.78	11.86
21N-GO	63.98	31.67	4.35	13.74
28N-GO	63.01	32.26	4.73	14.66

소 육각망면의 결합이 온전하여 E_{2g} 진동이 있을 때 1580 cm⁻¹에서 나타나는 band이다. 또한, D band 및 I_D/I_G로부터 재료가 갖는 육각 망면의 왜곡(distortion) 정도를 확인할 수가 있다[16]. 일반적으로 그래핀 옥사이드의 환원 및 이중원소의 도입은 구조 결함을 초래한다고 알려져 있는데[17], 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드는 I_D/I_G 값이 평균 0.93으로 GO의 경우 0.86보다 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 질소 관능기가 상온에서도 잘 도입되었다는 것을 보여준다. 라만스펙트럼으로부터 그래핀의 층수도 예측해 볼 수 있는데, 2D band가 높게 나타나면서 대칭을 이루면 그래핀의 층수가 거의 한 장에 가까운 것을 의미한다[18]. 그러나, 본 실험에서의 샘플은 2D band가 낮은 것으로 보아 다층으로 이루어져 있다는 것을 짐작할 수 있었다.

일반적으로 그래핀 옥사이드는 10° 부근에서 (001)결정면의 peak이 나타나는데[19], 본 실험에서 제조된 그래핀 옥사이드 역시 Figure 3에서 보여지듯이 다른 연구들과 동일한 결과를 보여줌으로써 그래핀 옥사이드가 잘 제조된 것을 확인할 수 있었다. 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 경우 미처리된 그래핀 옥사이드와 비교하여 (001)결정면의 peak이 다소 감소하고 약간 오른쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이는 암모니아수 처리에 따라 질소 관능기가 도입되면서 (001)결정면의 배향을 약간 무너뜨린 것을 보여준다. 43°에서 보여지는 peak은 (101)결정면의 peak으로서 모든 샘플에 존재하였다. 흑연의 XRD pattern의 경우 26°에서 (002)결정면 peak이 강하게 나타나고, 43°에서 (101)결정면 peak이 약간 나타나는 것을 고려했을 때, 강산 및 강산화제에 의한 흑연의 산화 및 상온에서의 암모니아수 처리가 흑연의 면간 거리를 상당히 증가시킬 뿐 결정구조가 뒤트릴 만큼의 강한 반응을 일으키지는 못하는 것을 확인할 수 있었다. XRD pattern 으로부터 얻어지는 각종 parameter로부터 그래핀 옥사이드의 층간 거리(*d*₀₀₁)를 계산할 수 있으며, 층간 거리는 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$d_{001} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

위 식에서 λ 는 X선의 파장으로, CuK α 선의 경우 그 값은 1.54이며 θ 는 회절이 일어날 때의 회절 각도이다[19,20]. 계산된 *d*₀₀₁ 값은 암모니아수 처리 조건에 따라 GO에서 0.8529 nm, 14N-GO에서 0.7734 nm, 21N-GO에서 0.7816 nm, 28N-GO에서 0.7695 nm로 각각 확인되었다. 일반적으로 층간 거리가 0.7 nm 이상일 경우를 그래핀 옥사이드로 불리는데, 본 실험에서 제조된 샘플들은 모두 0.7 nm 이상의 층간거리를 가지므로 그래핀 옥사이드라 지칭할 수 있다. 한편, 암모니아수 처리된 샘플의 경우 층간거리가 미처리된 샘플보다 감소하였다. 이는 암모니아수 처리에 따라 산소 관능기가 감소되고 산소 관능기의 감소는 층간사이의 반발력을 감소시켰기 때문으로 사료된다.

Table 3. Assignments and Peak Parameters of The C1s and N1s Components

Component			Concentration(%)			
			raw GO	14N-GO	21N-GO	28N-GO
C(1)	C-C(sp ²)	284.5	45.52	65.31	58.87	59.28
C(2)	C-C(sp ³)	285.3	31.10	22.21	22.41	22.85
C(3)	C-N	285.8	-	7.62	10.98	11.54
C(4)	C-O	286.5	19.74	4.06	4.39	4.59
C(5)	C=O	287.5	18.62	0.63	1.16	1.70
C(6)	(C=O)OH	288.8	5.19	0.16	0.07	0.03
N(1)	C-N=C	398.7	-	17.38	19.28	23.56
N(2)	C-N	400.4	-	51.2	51.89	50.23
N(3)	C-N ⁺ -C	401.5	-	22.95	20.27	18.41
N(4)	N-O	402.2	-	8.45	8.56	7.80

Figure 4. Deconvolution of the core level C1s spectra of GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO.

3.3. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 표면화학적 특성

농도조건에 따라 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드 표면의 원소 함량 및 결합구조의 변화를 확인하기 위하여 표면화학적 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 암모니아수 처리하지 않은 샘플(GO)의 경우 C1s 및 O1s 두 가지 주 피크가 확인되었으며, 탄소, 산소원소의 함량은 각각 60.65%와 39.95%로 각각 나타났다. 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 경우 C1s, O1s, N1s 세 가지 주 피크가 확인되었으며, 탄소, 산소, 질소원소의 함량은 암모니아수 처리 조건에 따라 14N-GO에서 64.35, 31.87, 3.78%, 21N-GO에서 63.98, 31.67, 4.35%, 28N-GO에서 63.01, 32.26, 4.73%로 각각 확인되었다. XPS 결과에서 알 수 있듯이 암모니아수 농도가 높아질수록 탄소 및 산소 함량은 감소하고 질소함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

암모니아수 처리 농도조건에 따른 그래핀 옥사이드 표면의 결합구조와 그 함량을 확인하기 위하여 C1s 및 N1s 피크를 각각의 결합구조를 보여주는 세부 피크로 분할하였다. 피크의 분할은 미국 Unipress 회사의 피크분석 프로그램과 pseudo-Voigt 식 (2)를 이용하여 실시하였다[21].

Figure 5. Deconvolution of the core level N1s spectra of GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO.

$$F(E) = H \left[(1-S) \exp(-\ln(2) \left(\frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2) + \frac{S}{1 + \left(\frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2} \right] \quad (2)$$

위의 식에서 F(E)는 에너지의 E에서의 intensity를 의미하며, H는 피크의 높이, E₀는 피크의 중심 값, FWHM 피크의 반폭 값, 그리고 S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function을 나타낸다.

C1s 주 피크의 분할 결과 그래프를 Figure 4에 나타내었으며 그로부터 얻어진 관능기 종류, 피크의 위치와 원소 함량 값을 Table 3에 정리하였다. GO의 C1s 피크는 각각 C(1): C-C (sp², 284.5 eV), C(2): C-C (sp³, 285.3 eV), C(4): C-O (286.5 eV), C(5): C=O (287.5 eV), C(6): (C=O)OH (288.8 eV) 로 분할되었다[22]. 농도별 암모니아수 처리된 샘플인 14N-GO, 21N-GO, 28N-GO는 GO에서 나오지 않았던 C(3): C-N (285.8 eV)의 결합이 관찰되었다[19]. 암모니아수 처리 농도가 증가할수록 (C=O)OH 관능기의 비율은 감소하고, C-N의 관능기 비율이 증가함을 확인할 수 있었다. 암모니아수를 이용한 질소 관능기 도입의 경우, 주로 (C=O)OH 관능기 자리에 질소 관능기가 도입되

Figure 6. The EMI shielding efficiency measurement of GO, 14N-GO, 21N-GO, and 28N-GO; (a) survey spectra image and (b) magnified survey spectra image.

는 것으로 알려져 있는데[23], 그래핀 옥사이드의 암모니아수 처리 또한 이와 일치함을 확인하였다.

N1s 주 피크의 세부 분할 결과 그래프는 Figure 5에 나타내었으며 그로부터 얻어진 관능기 종류와 원소함량을 Table 3에 정리하였다. 암모니아수 처리된 그래핀 옥사이드의 N1s 피크는 각각 398.7, 400.4, 401.5, 402.2 eV의 결합에너지에서 N(1), N(2), N(3), N(4)의 네 가지 주 피크로 분할되었다. 이 네 가지 주 피크는 질소원자와 화학결합을 이루고 있는 탄소 및 산소원자의 결합형태에 따라서 나누어진다. N(1) : C-N=C (pyridinic, N-6), N(2) : C-N (pyrrolic/pyridone, N-5), N(3) : C-N+-C (quaternary, N-Q), N(4) : N-O (pyridine N-oxide, N-X)의 결합구조를 의미한다[24-26]. Pyridinic 및 pyrrolic/pyridone는 π 결합을 갖는 sp^2 형태를 띠고 있어 전기화학적 활성화에 도움을 주는 것으로 알려져 있다[27]. Quaternary와 pyridine N-oxide는 sp^3 형태를 띠고 있지만, 질소의 결합이 하나 더 많아 양성 전하(positive charge)를 갖기 때문에 전자 전달의 통로역할을 하는 것으로 알려져 있다[28,29]. 따라서, 그래핀 옥사이드의 표면에 생성된 질소 관능기는 전자파차폐효율 특성 향상에 도움을 줄 것으로 생각된다.

3.4. 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드의 전자파차폐효율 특성

미처리 및 아민화된 그래핀 옥사이드의 전자파차폐 특성을 확인하기 위하여 ASTM E 37 규격에 맞추어 전자파차폐능을 측정하였으며, 전자파차폐 측정은 일상생활에서 주로 이용되는 전자기기의 주파수 영역인 0~1500 MHz 및 이동통신용으로 주로 이용되는 이동통신기기의 주파수 영역인 1000~3000 MHz에서 실시하였다. 미처리 및 아민화된 그래핀 옥사이드의 전자파 차폐능을 Figure 6에 나타내었으며,

분석기기에 아무 샘플도 넣지 않고 실시한 전자파 차폐측정 결과는 base-line이라고 명명하였다. Figure 6 (a)에서 보여주듯이 0~3000 MHz에서 아민화된 그래핀옥사이드가 첨가된 샘플의 전자파차폐 측정 결과는 base-line으로부터 약간씩 떨어져 있으며, Hz가 커질수록 전자파차폐효율이 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 2950 MHz 이상의 전자파에서 차폐효율이 가장 우수했다. 이 부분을 확대하여 Figure 6 (b)에 나타내었다. 전자파차폐효율은 암모니아수 농도 21%로 처리한 21N-GO 샘플이 가장 우수하였고 그 값은 -5 dB 이상이었다. 그 다음으로는 암모니아수 농도 14%로 처리한 14N-GO 샘플이 우수하였다. 암모니아수 농도를 각각 0 및 28%로 처리한 GO 및 28N-GO 샘플은 가장 낮은 전자파차폐효율을 보여주었으며 그 정도는 비슷했다. 우수한 차폐 특성을 보여준 21N-GO의 경우 도입된 질소 관능기 중 C-N 및 N-O의 함량이 가장 높았으며(Table 3 참조) 이는 pyrrolic/pyridone의 π 결합과 pyridine N-oxide의 양성 전하(positive charge)로 인하여 그래핀 옥사이드 내 전자전달이 용이해지면서 전도도가 개선됨에 따라 흡수되는 전자파의 양이 증가했기 때문으로 사료된다. 14N-GO의 경우 21N-GO보다 다소 낮은 C-N 및 N-O 함량을 보여주었으며, 28N-GO 역시 그러했다. 그러나, 28N-GO의 C-N 함량을 14N-GO 및 21N-GO의 것과 비교하였을 때 그 차이가 미비한 것으로 보아 C-N 보다는 N-O가 전자파차폐특성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

그래핀 옥사이드에 대한 암모니아수 처리는 그래핀 옥사이드의 열 안정성을 증가시키는 방법임을 TGA 결과를 통하여 확인할 수 있었으며, 중간 거리를 다소 감소시킬 뿐 구조적 변형은 일으키지 않았음을 XRD 및 라만 분석에 의하여 관찰하였다. 또한, 암모니아수 처리 농도가 증가할수록 산소 관능기의 함량은 감소하고 질소 관능기의 함량은 증가함을 알 수 있었다. 전자파차폐효율 특성을 비교한 결과, 암모니아수 처리된 시료는 전기적 활성화에 도움이 되는 질소 관능기가 도입되었기 때문에 암모니아수를 처리하지 않은 샘플보다 전자파차폐효율 특성이 다소 증가한 결과를 보였다. 특히, 21% 암모니아수 농도로 처리한 그래핀 옥사이드는 2950 MHz 이상에서 -5 dB 이상의 전자파차폐효율을 보여주었으며, 이와 같은 실험 결과들을 통하여 암모니아수 처리법이 그래핀 옥사이드의 전기적 특성을 향상시키는데 적합한 방법임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 충남대학교 산학협력단에서 지원하는 CNU 학술연구지원사업(2014-1135-01)의 도움을 받아 진행된 결과물임을 밝힙니다.

References

1. J. I. Lee and H. T. Jung, Technical status of carbon nanotubes composites, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 7-14 (2008).
2. D. Y. Kim, K. J. Yun, and Y. S. Lee, Electromagnetic interference shielding characteristics of electroless nickel plated carbon nanotubes, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 268-273 (2014).
3. H. He, J. Klinowski, M. Foster, and A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53-56 (1998).
4. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A.

- Kleinhannes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **45**, 1558-1565 (2007).
5. J. Yang, M. Wu, F. Chen, Z. Fei, and M. Zhong, Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/graphene, *J. supercritical fluids*, **56**, 201-207 (2011).
6. S. Park, History of graphene oxide and future direction, *Prospectives of industrial chemistry*, **16**, 1-5 (2013).
7. Y. Kim, S. Cho, S. K. Park, J. D. Jeon, and Y. S. Lee, Electrochemical properties of carbon felt electrode for vanadium redox flow batteries by liquid ammonia treatment, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 292-299 (2014).
8. G. Yang, H. Chena, H. Qin, and Y. Feng, Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups, *Appl. Surf. Sci.*, **293**, 299-305 (2014).
9. T. M. Byrne, X. Gu, P. Hou, F. S. Cannon, N. R. Brown, and C. Nieto-Delgado, Quaternary nitrogen activated carbons for removal of perchlorate with electrochemical regeneration, *Carbon*, **73**, 1-12 (2014).
10. Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, and J. Lin, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8038-8044 (2011).
11. J. H. Kim, S. Cho, T. S. Bae, and Y. S. Lee, Enzyme biosensor based on an N-doped activated carbon fiber electrode prepared by a thermal solid-state reaction, *Sens. Actuators B*, **197**, 20-27 (2014).
12. J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Preparation and electrochemical characterization of activated carbon electrode by amino-fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 405-410 (2011).
13. B. Stohr, H. P. Boehm, and R. Schlogl, Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon*, **29**, 707-720 (1991).
14. H. P. Boehm, G. Mair, T. Stoehr, A. R. De Rincon, and B. Tereczki, Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions, *Fuel*, **63**, 1061-1063 (1984).
15. S. W. Chook, C. H. Chia, S. Zakaria, M. K. Ayob, K. L. Chee, N. M. Huang, H. M. Neoh, H. N. Lim, R. Jamal, and R. Rahman, Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 541-547 (2012).
16. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **143**, 47-57 (2007).
17. H. Zhang, T. Kuila, N. H. Kim, D. S. Yu, and J. H. Lee, Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials, *Carbon*, **69**, 66-78 (2014).
18. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401-187405 (2006).
19. B. K. Saikia, R. K. Boruah, and P. K. Gogoi, A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal, *J. Chem. Sci.*, **121**, 103-106 (2009).
20. H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, and Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, *Fuel*, **83**, 2427-2433 (2007).
21. E. Jeong, M. J. Jung, and Y. S. Lee, Role of fluorination in improvement of the electrochemical properties of activated carbon nanofiber electrodes, *J. Fluorine Chem.*, **150**, 98-103 (2013).
22. C. Popov, M. F. Plass, A. Bergmaier, and W. Kulisch, Synthesis of carbon nitride films by low-power inductively coupled plasma-activated transport reactions from a solid carbon source, *Appl. Phys. A*, **69**, 241-244 (1999).
23. B. C. Bai, S. Cho, H. R. Yu, K. B. Yi, K. D. Kim, and Y. S. Lee, Effects of aminated carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO₂/CH₄ separation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 776-783 (2013).
24. P. H. Matter, L. Zhang, and U. S. Ozkan, The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Catal.*, **239**, 83-96 (2006).
25. R. Arrigo, M. Havecker, R. Schlogl, and D. S. Su, Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, **40**, 4891-4893 (2008).
26. J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, and K. M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, **33**, 1641-1653 (1995).
27. M. Seredych, D. H. Jurcakova, G. O. Lu, and T. J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, **46**, 1475-1488 (2008).
28. J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Effect of simultaneous etching and N-doping on the surface and electrochemical properties of AC, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 116-122 (2012).
29. Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, Jun Liu, Z. Yang, and Y. Lin, Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources*, **195**, 4375-4379 (2010).