

## 복합재료용 흑연/종이 센서의 최적제조조건 및 감지능 평가 연구

박하승\* · 신평수\* · 김종현\* · 백영민\* · 박종만\*†

### A New Study of Sensing and Optimum Preparation Conditions of Graphite/Different Paper Sensors for Composite Materials

Ha-Seung Park\*, Pyeong-Su Shin\*, Jong-Hyun Kim\*, Yeong-Min Baek\*, Joung-Man Park\*†

**ABSTRACT:** A new study was carried out to utilize a pencil drawing paper sensor (PDPS), which drew a line using a pencil on the paper, as a sensor. The sensing effect on 3 different papers based on the properties of PDPS was compared. The specimens were prepared by drawing 4B pencils on plain (A4), Hwasun, and Han papers. The silver paste was used to give good electrical contacts of the copper wires and the pencil drawn line. The chemical structures of 3 papers for PDPS by FT-IR spectrum analysis were similar and the comparative compact states of each paper were observed by optical microscope. From statistical evaluation of tensile strength using 3 papers, plain paper was chosen to be best for the PDPD. The optimum drawing number of PDPD was determined by changing the thickness of the paper with the drawing number. Electrical resistance (ER) with graphite on 3 different papers were compared. The changes in compression was observed through cyclic compressive test of composite materials, it was possible to predict the degree of strain sensing under compressive test. It leads to expectation of properties.

**초 록:** 종이에 연필을 이용하여 선을 그리는 연필 선 종이 센서(pencil drawing paper sensor, PDPS)를 센서로 활용하기 위한 연구를 수행하였다. PDPS의 특성에 기반을 두는 3가지 다른 종이에 대한 감지 효과를 비교하였다. 시편은 4B 연필을 평지(A4), 화선지, 한지에 선을 그어 제작하였으며 구리선과 연필 선간의 전기 접점을 향상시키기 위해 실버 페이스트를 사용하였다. FT-IR 스펙트럼 분석으로 PDPS에 대한 3 종이의 화학적 구조가 유사하고 광학현미경으로 각 종이의 조밀도를 비교하였다. 3 종이의 인장 강도의 통계적 평가로부터, A4가 PDPS에 가장 적합하다는 것을 확인하였다. 선을 그린 횟수에 따른 종이의 두께 변화를 통해 그리는 횟수의 최적 조건을 확인하였으며 복합재료의 반복 압축 실험을 통해 압축력의 변화를 PDPS로 관측하였다. PDPS를 이용하여 복합재료의 기계적 물성을 비교적 예측할 수 있었다.

**Key Words:** 흑연(Graphite), 전기 저항(Electrical resistance), 복합재료(Composite materials), 센서(Sensor), 종이(Paper)

## 1. 서 론

탄소는 다양한 구조적 및 형태학적 형태로 인해 중요한 물질이다[1]. 흑연과 다이아몬드 동소체(고도로 열분해 된

흑연, 유리질 탄소, 탄소 섬유, 붕소가 도핑 된 다이아몬드)[2], 적절한 바인더와 혼합된 탄소입자[3,4], 탄소 나노 물질(탄소나노튜브, 그래핀)[5,6] 등이 유용한 전극이나 센서로서 전도성이 필요한 부분에 전도체로서 사용되어진다. 그

Received 22 January 2018, received in revised form 26 April 2018, accepted 28 April 2018

\*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

\*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

중 연필의 흑연은 유리질 탄소, 탄소 페이스트 및 다이아몬드 등 다른 탄소 기반 물질에 비교하여 보다 다양한 용도로 사용된다[7]. 이는 연필 흑연이 다른 물질과 비교하여 높은 반응성, 민감성, 저비용, 누구나 다루기 쉽기 때문이다[8,9].

종이는 목재, 님마 또는 풀에서 추출한 셀룰로오스 펄프의 섬유를 압축한 다음 유연한 시트로 건조하여 만든 얇은 소재로 저렴하고 자연 친화적인 재료이다[10,11]. 종이는 연필로 흑연 입자가 기계적으로 마모됨으로써 흑색 연필 흔적이 생기는 이상적인 거친 표면을 제공한다[12].

본 연구는 외부응력이나 외부 환경에 대한 감지를 전기적 신호로 감지하여 수치화 할 수 있는 센서를 개발하기 위한 기초연구이다[13]. 많은 국가들에서 값싸고 널리 쓰이고 있는 필기용 재료인 흑연이 주성분인 연필과 목재의 섬유질을 가공하여 생산된 종이를 이용한 센서 개발의 기초 연구를 통해 PDPS 사용 시 가장 최적화된 종이를 찾기 위해 진행되었다. 종이의 종류에 따른 FT-IR 스펙트럼 분석으로 화학적 구조를 확인하였고 시편에 부착되어 센서로 활용 될 때 센서 자체의 손상되는 정도를 파악하기 위해 인장 실험을 실시하였다. 종이에 연필로 선을 그어 만든 센서의 초기 전기 저항값 차이를 확인하였다. 순수한 종이와 연필로 선을 그은 종이의 표면, 인장 실험을 진행한 후 파단면을 현미경으로 관찰하여 각 종이의 조밀도와 연필의 발림성, 파단 후 흑연 배열 상태로 안정성을 확인하였다. A4를 이용하여 연필로 선을 긋는 횟수에 따른 두께를 측정하여 종이의 두께와 흑연의 두께를 확인하였다. 실제 복합재료를 이용한 실험에서 PDPS가 활용될 수 있는지 반복 압축 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

Fig. 1은 본 실험에 쓰이는 PDPS를 이용하여 복합재료 연필은 Tombou Mono사의 4B 제품을 사용하였고 종이는 200°C 오븐에서 4시간 동안 열처리를 한 A4와 화선지, 한지를 사용하였다. 선을 긋기 위해서 자를 이용하여 사각 나선형으로 10회의 선을 그었고 연필 선 위에 실버 페이스트와 구리 선을 이용하여 전극을 제작한 후 에폭시 접착제를 이용하여 고정시켰다. 굴곡강도 실험시 사용한 유리섬유/에폭시

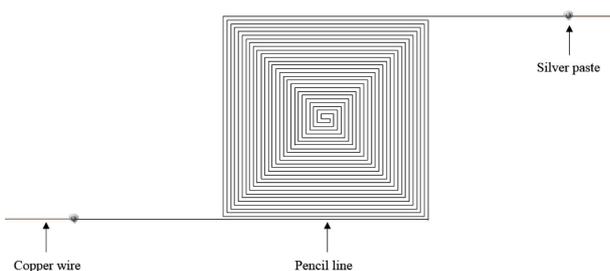


Fig. 1. Schematic of specimens manufacturing PDPS

복합재료의 기지재로 비스페놀-A계 에폭시 YD-128(국도 화학, 한국)과 폴리이서아민계 경화제 D-400, D-2000(국도 화학, 한국)을 5:2.7:0.3의 비율을 혼합하여 이용하였으며 강화재인 단일 방향 유리섬유(SE-1500, 오웬스 코닝, 미국)를 사용하였다. 복합재료에 PDPS를 부착할 때 역시 같은 기지재를 이용하여 부착하였다.

### 2.2 실험방법

PDPS를 제작하기 위해 바탕이 되는 최적의 종이 재질을 확인하기 위해 우선 FT-IR(IS5, 피셔 사이언티픽, 미국)를 측정하여 IR 스펙트럼 분석을 통해 각 종이의 성분을 확인하였다. 또 표점거리 2 cm, 너비 1 cm의 시편을 제작한 후 만능재료시험기(LR 10K, 로이드 사, 영국)를 이용하여 인장실험을 진행하였다. 이후 종이에 4B 연필을 이용하여 10 번씩 선을 그은 시편을 멀티미터(34401A, 에질리언 테크, 미국)를 이용하여 초기 전기저항을 측정하였다. 이 시편을 광학현미경(YS2-H, 니콘, 일본)을 이용하여 표면을 관찰한 후 인장 이후 종이 파단 후 파단면을 관찰하였다. 그 후 두께 측정기(547-401, 미쓰토요, 일본)를 이용하여 횡수에 따른 종이 및 연필 흑연의 두께의 변화를 측정하였다. 굴곡강도 실험 시 이용된 복합재료는 RTM(Resin Transfer Molding) 공법을 이용하여 단일방향매트를 4장을 적층하여 수지 주입 후 10 MPa의 압력으로 80°C에서 2시간, 160°C에서 2시간 경화작업을 거쳐 제작하였다. 이후 복합재료 시편의 아랫부분에 PDPS를 놓고 반복 압축 실험을 진행하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 종이의 성분 및 기초 물성 평가

Fig. 2는 A4, 화선지, 한지를 200°C 오븐에서 4시간 동안

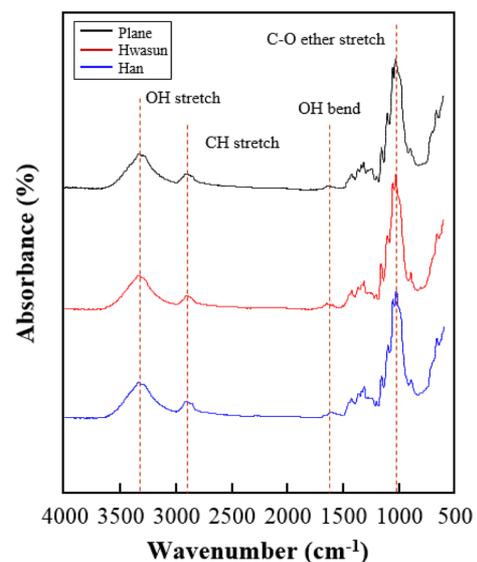


Fig. 2. FT-IR spectrum analysis of each paper

**Table 1.** Mechanical properties of paper

Paper	Thickness (mm)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)	COV <sup>2)</sup>	$\alpha^3)$	$\beta^4)$
Plane	0.1	62.3 (2.6) <sup>1)</sup>	2.1 (0.14)	3.8 (0.3)	4.2	63.6	25.4
Hwasun	0.05	38.7 (2.9)	1.6 (0.18)	4 (0.4)	7.5	40.1	13.5
Han	0.13	9.3 (1.5)	0.8 (0.13)	1.9 (0.3)	16.1	10	6.3

<sup>1)</sup>Standard Deviation(SD)

<sup>2)</sup>Coefficient of variation (COV) of paper tensile strength

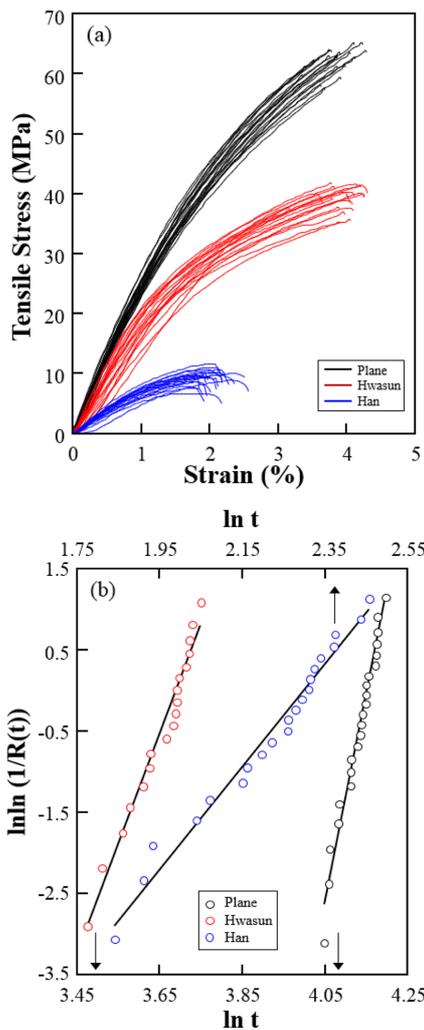
<sup>3)</sup>Scale parameter for paper tensile strength

<sup>4)</sup>Shape parameter for paper tensile strength

열처리를 하여 셀룰로오스 섬유의 조밀성이 PDPS에 미치는 영향을 알아보기 위해 코팅된 고분자 물질을 제거한 후 FT-IR 스펙트럼 분석으로 각 종이의 성분을 분석한 결과이다. FT-IR 그래프에서 3300 cm<sup>-1</sup> 부근의 완만한 피크는 -OH 신축진동 피크를 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에는 C-H의 신축진동을 나타 또한 1028 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-O이서 결합이 나타남으로써 같

은 성분으로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다[14,15].

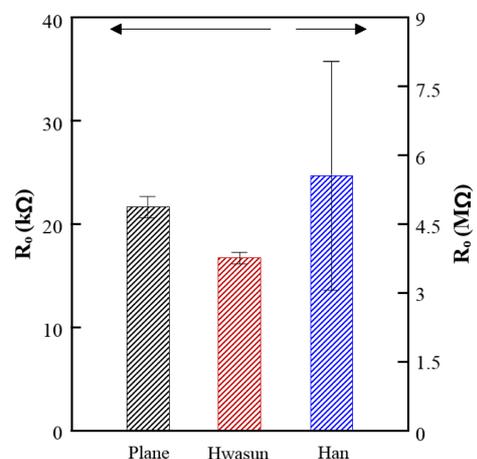
Fig. 3의 (a)는 각 종이를 이용하여 인장실험을 진행한 결과를 응력-신율 곡선으로 나타낸 것이다. 화선지의 인장강도는 39 MPa이며 신율은 4% 정도임을 볼 수 있었고 한지는 인장강도 10 MPa에 신율도 2%로 가장 인장강도와 신율이 떨어짐을 볼 수 있었다. 이에 반해 A4는 인장강도 63 MPa에 신율도 4% 정도로 다른 종이에 비해 인장강도도 가장 높고 신율도 좋은 것을 확인할 수 있었다. 인장 실험 결과를 통해 A4 용지에 연필 선을 그어 PDPS를 제작하였을 때 PDPS 자체의 손상으로 인한 영향이 가장 적은 것을 설명할 수 있다. 또한 인장 강도에 대한 웨이블 분포를 나타낸 (b)를 보면 A4와 화선지는 매우 좁은 분포를 가지고 있으며 한지는 비교적 넓은 분포를 나타냄을 알 수 있다. 이를 통해 A4의 인장 강도가 가장 일정하고 한지는 고르지 않음을 볼 수 있다.



**Fig. 3.** Tensile test results for each paper: (a) S-S curve, and (b) weibull distribution for paper tensile strength

### 3.2 종이에 따른 PDPS 특성

Fig. 4는 각 종이에 2 cm의 길이로 연필을 긋고 전기저항을 측정한 데이터를 나타낸 것이다. 검색 그래프는 A4, 빨간색은 화선지, 파란색은 한지 시편을 나타낸다. A4의 경우 초기 전기 저항 값이 22 kΩ 정도의 값을 가지고 화선지는 18 kΩ를 나타냈고 한지는 5 MΩ 정도로 다른 종이에 비



**Fig. 4.** Initial ER of graphite line on each paper

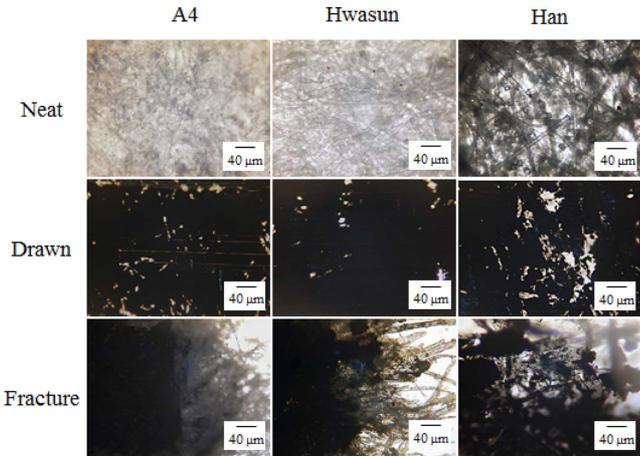


Fig. 5. Surface photographs of each paper

해 전기가 잘 통하지 않아 저항 값이 매우 높고 표준 편차도 매우 큰 것을 볼 수 있다.

Fig. 5의 첫 번째 줄은 A4와 화선지, 한지의 표면, 두 번째 줄은 연필을 그은 후 표면, 마지막 줄은 인장 실험 후 파단면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 첫 번째 선의 사진을 비교해보면 한지의 경우 섬유가 다른 종지와 비교해 섬유 굵기가 굵고 조밀하지가 못해 빛이 투과하는 것에 비해 A4는 섬유 굵기도 가늘고 조밀도도 높은 것을 확인할 수 있다. Fig. 4와 두 번째 선의 사진을 비교해보면 한지는 전기저항에 나타난 대로 연필로 선을 그었음에도 불구하고 흑연이 갈라져있는 것을 볼 수 있다. 화선지는 조밀도가 낮아 거칠기 때문에 A4 보다 많은 흑연이 발렸고 A4의 돌가루로 인해 표면이 굽힌 흔적이 나타나 전기 저항이 화선지가 더 낮은 것을 볼 수 있었다. 하지만 마지막 선의 사진과 같이 인장 실험 후 파단면을 확인 하였을 때 A4는 연필 선의 흑연이 비교적 안정적인 것을 볼 수 있지만 화선지와 한지의 경우 흑연의 배열이 깨진 것을 확인하였다. 따라서 초기 저항 값을 비교했을 때는 화선지가 다른 종지에 비해 낮지만 실험 후 종지에 손상이 진행되었을 때 안정성은 A4 용

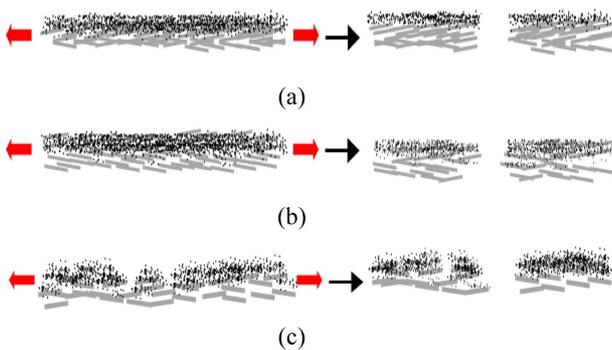


Fig. 6. Schematic of graphite arrangement of PDPS before and after tensile test: (a) plane, (b) Hwasun, and (c) Han paper

지가 우수함을 확인하였다.

Fig. 6의 (a)는 A4, (b)는 화선지, (c)는 한지에 연필로 선을 그었을 때와 인장실험을 진행한 후 흑연의 배열을 나타낸 도식도이다. 화선지는 셀룰로오스 섬유의 조밀도가 낮아 표면이 흑연이 더 많이 발리는 충분한 조건을 제공하지만 인장 후에는 파단면을 살펴보면 손상으로 인해 얽혀있는 섬유가 풀리면서 흐트러지기 때문에 A4에 비해 흑연의 배열이 보다 많이 깨지게 된다. 이로 인해 시편에 직접적으로 부착되어 외력을 받게 되는 PDPS의 특성으로 인해 A4가 화선지보다 초기 전기저항은 조금 높지만 강도적인 측면에서 매우 우수하기 때문에 더 적합하다는 것을 확인하였다. 한지의 경우 셀룰로오스 섬유의 조밀도가 현저하게 떨어지기 때문에 연필로 선을 그릴 때 오히려 발림성이 저하되어 흑연이 배열이 외력이 작용이 하지 않고도 고르지 않고 불안정한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 연필 선을 몇 번 그리는 것이 최적인지를 확인하기 위해 A4를 이용하여 연필로 선을 그리는 횟수에 따라 종이의 두께 변화를 나타낸 그래프이다. 연필로 선을 그리는 횟수에 따라 연필 선의 두께는 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 흑연 층의 두께는 거의 변하지 않는 것을 확인하였다. 이는 연필 선이 그려질 때 흑연이 쌓이는 것이 아니라 종이 표면에 셀룰로오스 섬유가 조밀하지 못한 비어있는 공간을 메꾸는 형태로 흑연이 발리기 때문이다. 반면 종이 자체의 두께는 그릴 때 연필심의 압력에 의해 감소하게 된다. 10회까지 선을 그렸을 때 두께는 지속적으로 감소하게 되는데 10회 이후 선을 더 그어도 더 이상 변화가 나타나지 않는 것으로 보아 10회 선을 그리는 것이 최적 조건임을 확인하였다.

Fig. 8은 복합재료 시편 밑 부분에 A4를 이용하여 사각 소용돌이 형태의 PDPS를 놓고 반복 압축 실험을 진행한 그래프이다. 검정색 선은 사이클에 따른 압축력의 변화 곡선

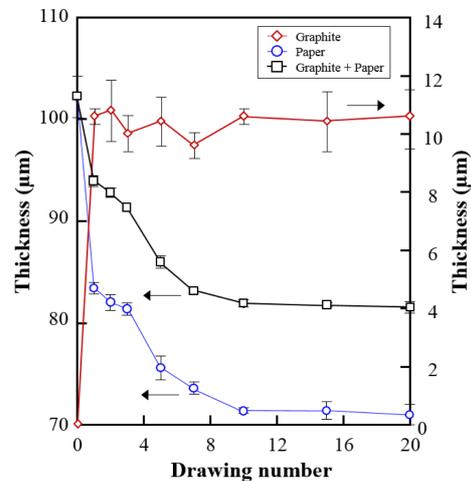


Fig. 7. The change of paper and graphite thickness by the number of drawing

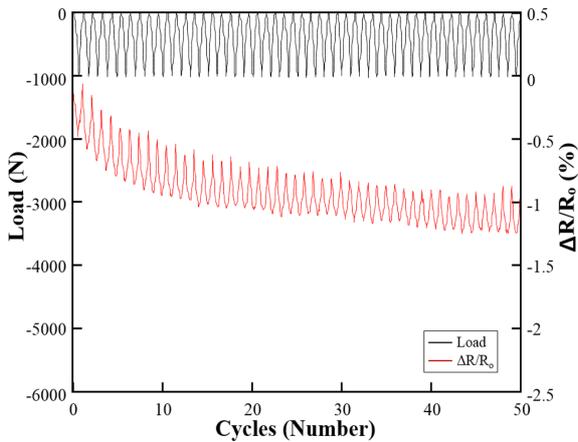


Fig. 8. The change of at cyclic compressive load

을 나타내고 빨간색 선은 초기 전기저항에 대한 전기저항 변화를 백분율로 나타낸 것이다. 복합재료가 증가하는 압축력에 의해 눌러지면서 PDPS도 함께 눌러지고 이로 인해 흑연이 압축되어 조밀해지기 때문에 전기저항이 감소하였다가 압축력이 감소하다 0이 될 때까지는 압축되었던 흑연이 다시 본래대로 회복하여 전기저항이 증가하게 된다. 이러한 사이클이 반복 되게 되면 압축된 흑연이 회복하는 정도가 감소하여 조밀해지게 되는데 이 때문에 전체적인 전기저항이 감소하였다가 일정해진다. 이는 복합재료의 반복 압축 실험 시 변화되는 압축력을 PDPS로 관측이 가능하다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구는 PDPS 제작 시 최적의 종이 조건을 평가하기 진행되었다. 종이는 A4, 화선지, 한지를 사용하였고 연필은 4B를 이용하였다. 실험에 사용된 복합재료의 기지제 및 접착제로 비스페놀-A계 에폭시와 폴리아민계 D-400, D-2000을 혼합하여 사용하였고 보강재인 섬유는 SE-1500을 이용하였다. FT-IR 스펙트럼 분석을 통해 각 종이의 성분이 동일함을 확인하였고, 종이 인장실험으로 인장강도와 그 분포를 도출하였다. 이후 전기저항 측정을 통해 화선지의 전기저항이 가장 낮음을 볼 수 있었지만 순수한 종이의 셀룰로오스 조밀도와 연필을 그은 후 흑연의 발립성, 인장 실험 후 파단면을 광학 현미경으로 관찰한 결과 A4가 PDPS로 제작되었을 때 가장 안정성을 보여주었다. A4로 PDPS를 제작하였을 때 연필로 연필 선을 그은 횟수에 따른 종이의 두께 변화로 10회가 최적임을 확인하였고 반복 압축 실험을 통해 복합재료에 부여된 압축력의 변화를 PDPS로 관측이 가능했다. A4로 PDPS를 제작할 경우 다른 종이보다 안정성을 가지며 실제 복합재료에 부착되어 안정적인 센서로 활동될 수 있음을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20163030024550) 연구에 대한 후원으로 수행했습니다. 그리고 BK-21 플러스 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Navratil, R., Kotzianova, A., Halouzka, V., Opletal, T., Triskova, I., Trnkova, L., and Hrbac, J., "Polymer Lead Pencil Graphite as Electrode Material: Voltammetric, XPS and Raman Study" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 783, 2016, pp. 152-160.
- Richard, L.M., "Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry," *Chemical Reviews*, Vol. 108, 2008, pp. 2646-2687.
- Vytřas, K., Švancara, I., and Metelka, R., "Carbon Paste Electrodes in Electroanalytical Chemistry," *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 74, 2009, pp. 1021-1033.
- Taleat, Z., Khoshroo, A., and Mazloum-Ardakani, M., "Screen-printed Electrodes for Biosensing: a Review (2008-2013)," *Microchim Acta*, Vol. 181, 2014, pp. 865-891.
- Christopher, B.J., M., Peairs, J.B., and Venton, J., "Review: Carbon Nanotube Based Electrochemical Sensors for Biomolecules," *Analytica Chimica Acta*, Vol. 662, 2010, pp. 105-127.
- Karimi, A., Othman, A., Uzunoglu, A., Stanciu, L., and Andreeșcu, S., "Graphene Based Enzymatic Bioelectrodes and Biofuel Cells," *Nanoscale*, Vol. 7, 2015, pp. 6909-6923.
- Purushothama, H.T., and Nayaka, Y.A., "Electrochemical Study of Hydrochlorothiazide on Electrochemically Pretreated Pencil Graphite Electrode as a Sensor," *Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol. 16, 2017, pp. 12-18.
- Gao, W., Song, J., and Wu, N., "Voltammetric Behavior and Square-wave Voltammetric Determination of Trepibutone at a Pencil Graphite Electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 576, 2005, pp. 1-7.
- Yardim, Y., "Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry of Abscisic Acid Using Pencil-lead Bismuth-film Electrode," *Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 30, 2011, pp. 37-43.
- Ng, K., Gao, B., Yong, K.W., Li, Y., Shi, M., Zhao, X., Li, Z., Zhang, X., Pingguan-Murphy, B., Yang, H., and Xu, F., "Paper-based Cell Culture Platform and Its Emerging Biomedical Applications," *Materials Today*, Vol. 20, 2017, pp. 32-44.
- Pettersson, F., Keskinen, J., Remonen, T., von Hertzen L., Jansson, E., Tappura, K., Zhang, Y., Wilén, C.E., and Österbacka, R., "Printed Environmentally Friendly Supercapacitors with Ionic Liquid Electrolytes on Paper," *Journal of Power Sources*, Vol. 271, 2014, pp. 298-304.
- Li, W., Qian, F., Li, Y., Bao, N., Gu, H., and Yu, C., "Fully-drawn Pencil-on-paper Sensors for Electroanalysis of Dopamine," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 769, 2016, pp. 72-79.
- Kwon, D.J., Shin, P.S., Kim, J.H., Beak, Y.M., Park, H.S., and

- Park, J.M., "Optimum Condition of Pencil Drawing Paper Sensor (PDPS) for Temperature Detecting," *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 18, 2017, pp. 1-7.
14. Leal-Ayala, D.R., Allwood, J.M., Schmidt, M., and Alexeev, I., "Toner-print Removal from Paper by Long and Ultrashort Pulsed Lasers," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical*, Vol. 468, 2012, pp. 2272-2293.
  15. Jérémy Astruc, Malladi Nagalakshmaiah, Gaétan Laroche, Michel Grandbois, Saïd Elkoun, and Mathieu Robert, "Isolation of Cellulose-II Nanospheres from Flax Stems and Their Physical and Morphological Properties," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 178, 2017, pp. 352-359.