

저전력 및 고효율 면상발열체를 위한 피치기반 탄소종이 제조 및 특성

양재연^{*,**} · 윤동호^{***} · 김병석^{*†} · 서민강^{**†}

Preparation and Characterization of Pitch-based Carbon Paper for Low Energy and High Efficiency Surface Heating Elements

Jae-Yeon Yang^{*,**}, Dong-Ho Yoon^{***}, Byoung-Suhk Kim^{*†}, Min-Kang Seo^{**†}

ABSTRACT: In this work, phenolic resins containing conductive carbon fillers, such as, petroleum coke, carbon black, and graphite, were used to improve the surface heating elements by impregnating a pitch-based carbon paper. The influence of conductive carbon fillers on physicochemical properties of the carbon paper was investigated through electrical resistance measurement and thermal analysis. As a result, the surface resistance and interfacial contact resistivity of the carbon paper were decreased linearly by impregnating the carbon fillers with phenol resins. The increase of carbon filler contents led to the improvement of electrical and thermal conductivity of the carbon paper. Also, the heating characteristics of the surface heating element were examined through the applied voltage of 1~5 V. With the applied voltage, it was confirmed that the surface heating element exhibited a maximum heating characteristic of about 125.01°C(5 V). These results were attributed to the formation of electrical networks by filled micropore between the carbon fibers, which led to the improvement of electrical and thermal properties of the carbon paper.

초 록: 본 연구에서는 면상발열체 특성을 향상시키기 위해 피치계 탄소종이에 전도성 탄소필러로 석유계 코크스, 카본블랙, 흑연을 페놀수지와 함께 함침시켰으며, 탄소종이에 함침된 탄소필러가 물리화학적 성질에 미치는 영향을 전기적, 열적 특성 분석을 통해 고찰하였다. 그 결과, 면저항과 계면접촉저항이 선형적으로 감소하였으며, 탄소필러의 함량이 증가함으로써 전기전도도와 열전도도가 향상하였다. 또한, 탄소종이에 1~5 V 전압을 인가하였을 경우 탄소종이의 면상발열 특성을 관찰하였을 때 5 V 전압에서 최대 125.01°C로 발열 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 탄소섬유 사이에 존재하는 미세공극이 채워짐으로써, 전기적 네트워크가 형성되어 전기적 및 열적 특성이 향상되었기 때문이다.

Key Words: 탄소종이(Carbon paper), 피치계 탄소섬유(Pitch-based carbon fiber), 탄소필러(Carbon filler), 계면접촉저항(Interfacial contact resistivity), 전기/열전도도(Electrical/thermal conductivities)

1. 서 론

최근 세계적으로 자원의 고갈에 따른 에너지 절약에 대

한 많은 투자와 연구가 진행되고 있는 가운데, 산업분야의 가열, 건조, 성형 및 합성 등에 있어 다양한 제품에 사용되 는 발열체의 개발 및 응용은 자동차 시장에서의 2차전지 시

Received 31 July 2018, received in revised form 29 October 2018, accepted 1 November 2018

^{*}Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University

[†]Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Corresponding author (E-mail: kbsuhk@jbnu.ac.kr)

^{**}Korea Institute of Carbon Convergence Technology

^{**†}Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Corresponding author (E-mail: seomk721@kctech.re.kr)

^{***}R&D Center, KUK IL Paper MFG. Co., Ltd.

장의 성장과 함께 신규 시장으로서 그 가치가 확대되고 있다[1,2].

이 밖에 발열체는 다양한 분야 기반산업의 일환으로서 의류 및 일상 생활용품을 비롯하여 소재, 농수산, 기계공업, 자동차, 우주·항공 등 열을 필요로 하는 다양한 산업으로의 적용이 가능하기 때문에 효율적인 발열체의 제조 기술이 미치는 영향력은 대단히 클 것으로 예측되고 있다[3-5]. 그 중 면상발열체는 현재 난방제품에 새로운 발열 소재로 부분적으로 활용되고 있으며, 기존 난방시스템인 석유를 에너지원으로 이용되는 가스보일러 및 기름보일러나 전기를 이용한 난방시스템에 비해 값 비싼 원료 및 전기세, 전자파 다량 발생, 유지 및 보수에 어려움, 그리고 화재의 위험성 등과 같은 다양한 문제점들을 해결할 수 있는 대체 난방시스템으로 각광받고 있다[6,7].

발열체의 소재로는 금속발열체, 비금속발열체, 기타 발열체로 나누어지며, 면상발열체는 후막저항을 이용한 직접 통전형 형태로 철, 크롬, 니켈, 그리고 백금 등의 금속 박판을 애칭한 발열체와 탄화규소, 지르코니아, 탄소 등의 비금속발열체 등이 있다. 또한, 고분자 절연재에 원적외선 방사 특성이 우수한 탄소섬유 또는 카본블랙과 같은 탄소소재로 코팅하여 저항 발열을 이용하고 있으며, PAN계 탄소섬유를 이용해 직조하거나 PAN계 탄소섬유보다 저렴한 피치계 탄소섬유를 이용한 얇은 웹 형태의 발열체 등도 있다[3]. 이러한 탄소소재는 열에 대한 내구성이 강하고 전기적, 열적 특성이 우수하며 열팽창계수가 낮은 가벼운 소재로써, 탄소결정구조와 결정화도에 따라 흑연, 코크스, 카본블랙, 탄소나노튜브, 그리고 활성탄[8-10] 등 다양한 탄소소재를 필러로 사용하고 있다. 탄소섬유와 전도성의 향상을 위해 탄소필러를 함께 사용함으로써 다양한 형태의 자체 발열이 가능한 고효율 발열체를 제조할 수 있으며, 금속발열체를 애칭하는 것보다 제작이 쉽고 비용 절감에 이롭다[10,11].

따라서 본 연구에서는 피치계 탄소섬유로 습식제지(wet-laid) 공법으로 제조된 탄소종이를 열적, 전기적 특성을 향상시키기 위해 페놀수지에 전도성 탄소필러를 분산하여 탄소종이에 함침한 후, 800°C에서 저온탄화하여 최종적으로 탄소종이를 제작하였다. 또한, 탄소종이에 탄소필러가 분산된 페놀수지를 함침하는 과정에서 각각에 탄소필러 함량별로 분산하여 그 함량에 따른 탄소종이의 열적 및 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구의 탄소종이 제조에 사용된 탄소섬유는 GS Caltex社의 사이징 처리를 하지 않은 피치계 탄소섬유이며, 수용성 유기계 바인더인 poly vinyl alcohol (PVA)를 사용하였다. 추가적으로, 탄소종이의 열적, 전기적 특성을 향상시키

기 위해 페놀수지와 함께 함침시 첨가되는 전도성 탄소필러는 석유계 코크스(Sigma-Aldrich, USA) 카본블랙(OCI Co., Korea), 흑연(Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였으며, 함침용 수지로는 코오롱 유화(주)에서 제공받은 레졸형태의 페놀수지(KRD-HM2)를 사용하였다.

2.2 탄소종이 제조 및 탄소필러 함침

탄소종이 제조는 피치계 탄소섬유의 분산을 위해서 증류수, poly vinyl alcohol (PVA), 분산제를 각각 질량비 89:10:1로 습식제지(wet-laid) 공법을 통해 제조하였다. 제조된 분산용액에 피치계 탄소섬유를 분산시킨 후, 피치계 탄소섬유 및 분산제 혼합용액을 틀에 초지하고 건조시켜 평량이 60 g/m²인 5 × 5 cm² 크기의 탄소종이를 제조하였다[12].

제조된 탄소종이는 열적, 전기적 특성을 향상시키기 위해 탄소필러를 페놀수지 대비 각각 2, 5, 10 wt.% 함량별로 초음파 처리를 통해 페놀수지에 분산하여 함침용 수지를 제조하였으며, Fig. 1과 같이 탄소종이에 함침시킨 다음 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 탄소종이는 열가압성형기(hot-press)를 이용하여 1~2 MPa의 압력을 주어 220°C에서 1 h 동안 열압착 공정을 통해 페놀수지를 경화시켰으며, 최종적으로 탄화로에서 불활성 분위기하 800°C

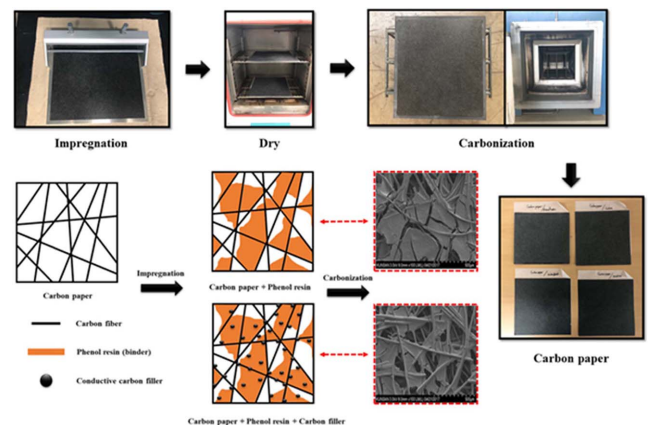


Fig. 1. Schematic of manufacturing process of the carbon paper with phenol resins and carbon fillers

Table 1. Experimental Names of the Samples

Experimental methods	Sample designation
As received pitch-based carbon paper	CP
Pitch-based carbon paper with phenol resins	CP-P
Pitch-based carbon paper with phenol resins / petroleum coke 2, 5, 10 wt. %	CP-P/C 2, 5, 10
Pitch-based carbon paper with phenol resins / carbon black 2, 5, 10 wt. %	CP-P/CB 2, 5, 10
Pitch-based carbon paper with phenol resins / graphite 2, 5, 10 wt. %	CP-P/G 2, 5, 10

에서 저온탄화 처리하였다. 이와 같이 동일한 가압조건과 열처리 온도조건으로 제조된 탄소종이는 Table 1과 같이 각각 명명하였다.

2.3 탄소종이 특성

탄소종이의 밀도는 단위 체적당 중량으로 겉보기 밀도를 측정하였으며, 다음 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$\text{Density (g/cm}^3\text{)} = \frac{M(g)}{T(cm) \times W(cm) \times L(cm)} \quad (1)$$

여기서 M 은 시편의 무게, T 는 시편의 두께, W 는 시편의 폭, L 은 시편의 길이를 나타낸다. 함침 및 저온탄화된 탄소종이의 표면특성은 주사형 전자현미경(scanning electron microscope, AIS2000C, Seron Tech., Korea)을 사용하여 확인하였으며, 전도성 탄소필러의 함량에 따라 저온탄화된 탄소종이의 결정구조의 변화는 X-선 회절분석(X-ray diffractometer, XRD, X'pert Powder, PANalytical, Netherlands)을 통하여 관찰하였다.

또한, 탄소종이의 기계적 물성은 만능 시험기(universal testing machine, LR5K, Lloyd, England)를 사용하여 인장강도를 측정하였다.

2.4 전기적 특성

탄소종이의 전기적 특성을 알아보기 위해 면저항 측정기(Mitsubishi Chemical, Japan)를 이용하여 면저항을 측정하였으며, 전기전도도는 각각에 탄소종이의 5점을 측정한 후 다음 식 (2)에 의하여 계산하여 평균값을 구하였다.

$$\text{Electrical conductivity (S/cm)} = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} \quad (2)$$

여기서 R 은 저항, A 는 시편의 단면적, L 은 전압 접촉부 사이의 거리이다. 탄소종이의 계면접촉저항(interfacial contact resistance)은 Fig. 2와 같이 하여, 탄소종이의 양면에 구리판을 접촉시켜 탄소종이의 두께가 450 μm 가 되도록 압착하여 구리판에 전류를 주어 전압차를 측정하였으며, 다음 식 (3)에 의하여 계면접촉저항을 계산하였다[12].

$$\text{Interfacial contact resistance (m}\Omega \text{ cm}^2\text{)} = \frac{T(cm) \times W(cm) \times V(V)}{I(A)} \quad (3)$$

여기서 T 는 시편의 두께, W 는 시편의 폭, V 는 접촉면의 전

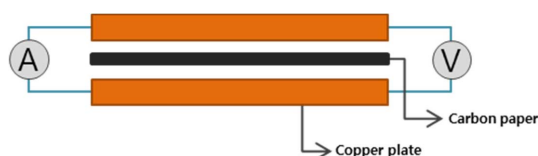


Fig. 2. Schematic diagram of the test for interfacial contact resistance

압, I 는 접촉면에 인가되는 전류다.

2.5 열적 특성

탄소종이의 열전도도는 열전도도 측정기(TPS 2500S, Hot Disk AB.)를 이용하여 측정하였으며, 다음 식 (4)에 의하여 열전도도를 계산하였다.

$$\Delta T_s(\tau) = P_0(\pi^{3/2} r \lambda)^{-1} D(\tau) \quad (4)$$

여기서 P_0 는 열전도도를 측정 프로브의 출력, r 은 프로브의 반경, λ 는 시료물질의 열전도율, τ 는 $\tau = (t/\theta)^{1/2}$ 로 정의되고, $\theta = r^2/\alpha$ 이다.

또한, 탄소종이의 저항 발열 특성은 양 끝에 clamp를 연결하여 전원공급장치(power supply)를 이용하여 각각에 1, 2, 3, 4, 그리고 5 V 전압 하에서 열화상 카메라(thermographic camera, P640, FLIR, USA)를 이용하여 측정하였다 [13,14].

3. 결 과

3.1 탄소종이 특성분석

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 밀도를 Fig. 3에 나타내었다. 함침 및 탄화되지 않은 탄소종이인 CP의 경우 밀도는 0.18 g/cm³로 측정되었으며, 탄소필러 함침 및 저온탄화된 탄소종이의 밀도는 탄소필러의 함량에 따라 선형적으로 증가하였다. 특히, 흑연이 함침된 CP-P/G가 가장 높게 측정되었으며, 함량이 2 wt.%인 CP-P/G 5의 경우 최대 0.47 g/cm³로 CP에 비해 높은 밀도 값을 나타내었다. 그러나 흑연의 함침량이 5 wt.% 이상일 경우 밀도 값은 크게 증가하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과에서 유추할 수 있듯이, 본 연구에서 전도성 탄소필러가 함침된 탄소종이의 임계농도 값은 2 wt.%인 것으로 판단된다.

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 표

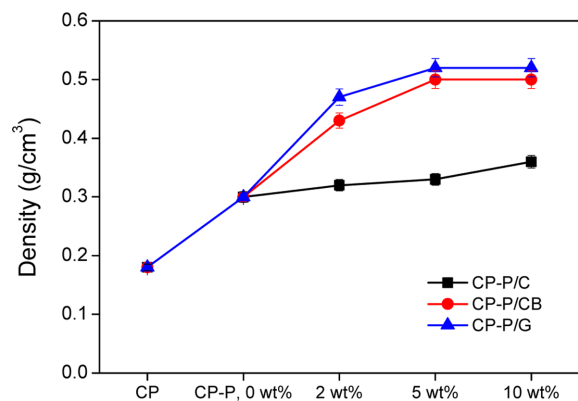


Fig. 3. Density of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

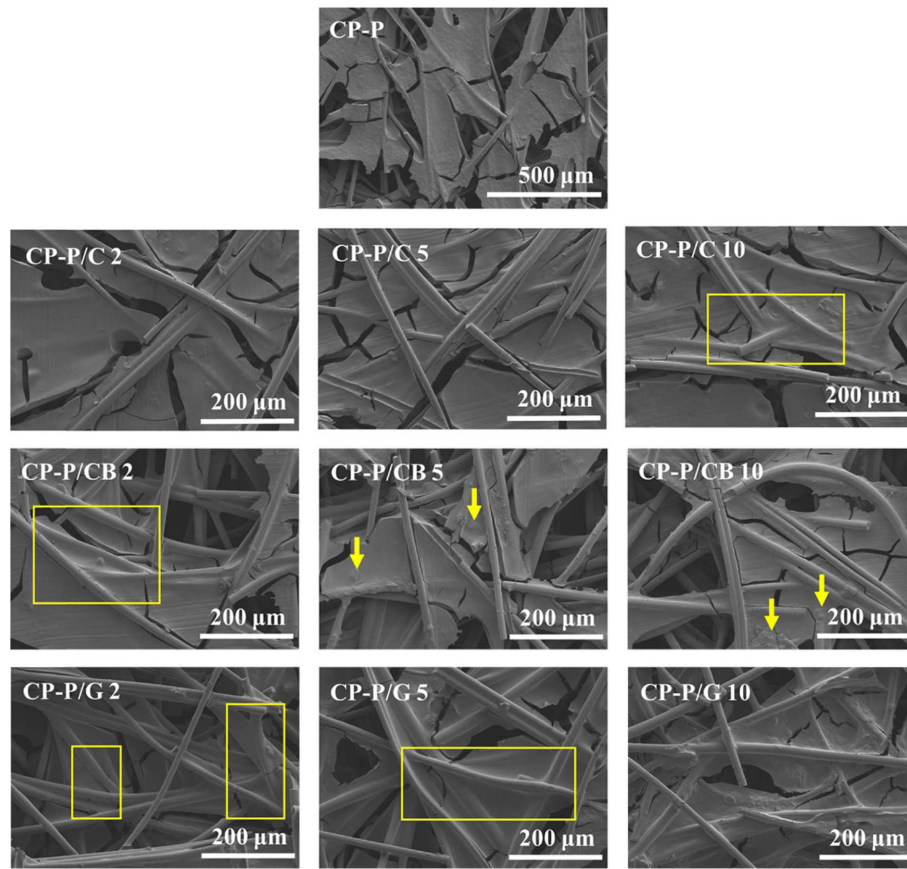


Fig. 4. Morphologies of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

Table 2. Properties of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

Samples	Thickness (μm) / Basis weight (g/m^2)			
	0 wt. %	2 wt. %	5 wt. %	10 wt. %
CP	230 / 60	-	-	-
CP-P	242 / 65	-	-	-
CP-P/C	242 / 65	313 / 71	350 / 77	385 / 81
CP-P/CB	242 / 65	270 / 68	310 / 71	350 / 76
CP-P/G	242 / 65	300 / 66	308 / 68	320 / 73

면특성을 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과, SEM 사진에서 나타내었듯이 CP-P의 경우 서로 탄소섬유를 결합시키는 고분자 물질인 페놀수지는 저온탄화시 질량 감소 및 수축으로 인해 탄소섬유간 결합이 다소 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Table 2에 나타내었듯이 페놀수지에 분산된 탄소필러의 함량이 증가함에 따라 저온탄화 처리된 탄소종이는 기존 탄소종이(CP, 230 μm)에 비해 두께와 평량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소섬유 사이에 고르게 분포되어 있는 페놀수지가 열안정성이 우수한 탄소필러들의 첨가로 인해 저온탄화시 페놀의 수축이 감소하

는 효과를 가져온 것으로 판단되며, 동시에 탄소섬유간 결합력을 향상에 효과를 나타낸 것을 Fig. 4 통해 확인할 수 있었다.

전도성 탄소필러 함량에 따라 저온탄화된 탄소종이의 결정성에 대한 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 저온탄화된 탄소종이는 $2\theta=24^\circ$ 영역 부근에서 흑연구조의 고유 피크인 (002) plane에서 기인한 피크가 발달함을 확인할 수 있었으며, 전도성 탄소필러의 함량이 증가할수록 저온탄화된 탄소종이의 (002) 피크는 폭이 좁아지고 세기가 증가하며 뚜렷하게 나타난 것으로 보아 탄소종이의 결정성 향상에 효과를 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소섬유 사이에 함침된 페놀수지는 저온탄화시 탄소섬유간 결합력과 탄소종이의 결정성을 향상시키고, 최종적으로 탄소종이의 전기전도도 향상에 기여할 것으로 판단된다. 반면에 카본블랙이 함침된 CP-P/CB의 경우 함량이 증가하여도 2 wt.% 함침된 CP-P/CB와 유사한 탄소종이의 결정성 향상에 효과가 미비한 것을 확인할 수 있었다[15].

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 인장강도 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 함침 및 저온탄화되지 않은 피치계 탄소종이인 CP의 경우 인장강도는 0.7 MPa로 측정되었다. 또한, 탄소필러 첨가함에 따라 저온탄화시

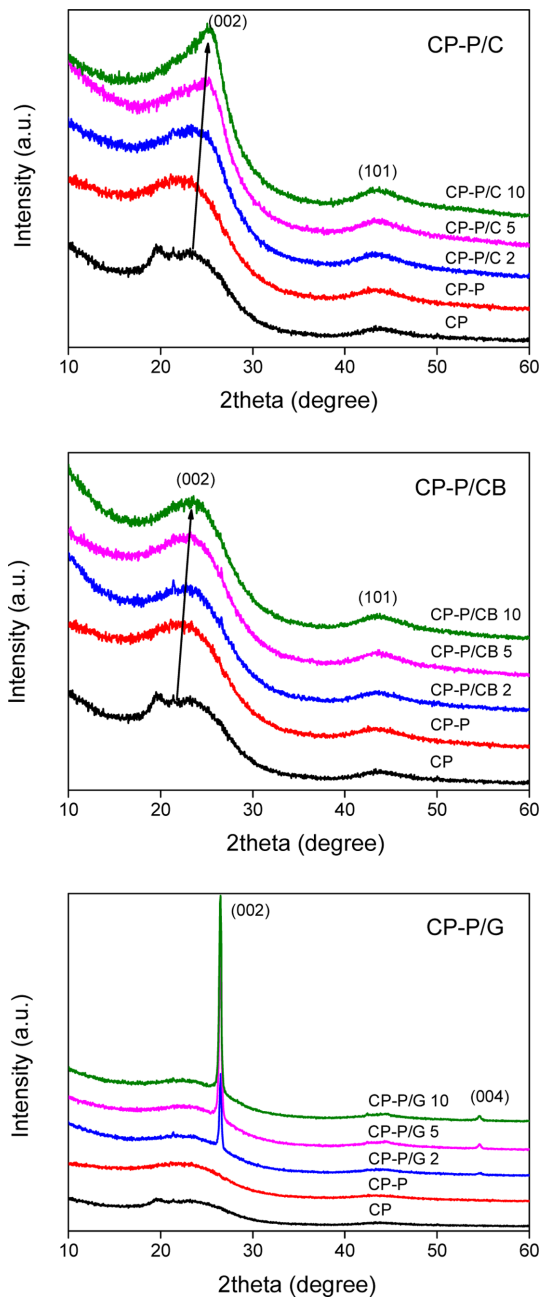


Fig. 5. XRD patterns of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

탄소종이의 결정성이 증가하고 탄소섬유 사이에 함침된 페놀수지는 탄소섬유간 결합력이 향상되어 기계적 물성이 증가한 것으로 판단되며, 흑연을 함침한 CP-P/G 2의 경우 3.37 MPa로 가장 높은 인장강도 값을 나타내었다. 반면에 5 wt.% 이상 함량으로 탄소필러 첨가했을 경우 탄소종이의 기계적 물성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 결정성이 높은 석유계 코크스와 흑연의 함침량이 증가할수록 전도성 향상에 효과를 가져올 수 있으나, 많은 함량의 탄소필러를 첨가할 경우 페놀수지와 함께 탄소종이에 함침 및

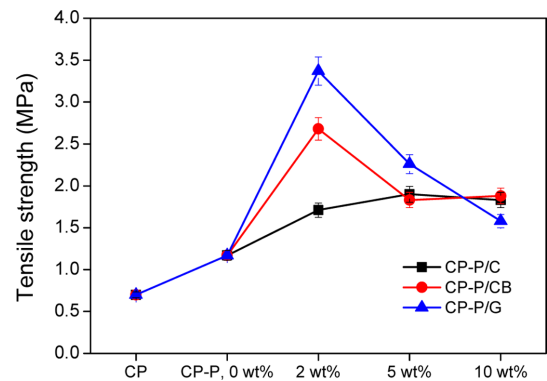


Fig. 6. Tensile strength of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

경화시 페놀수지의 결정성 및 가교도에 영향을 미치고 최종적으로 저온탄화시 탄소화에 영향을 미쳐 기계적 물성이 감소하는 것으로 판단된다. 이는 앞서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 밀도 값과 유사한 경향으로 나타난 것을 확인할 수 있었다[16,17].

3.2 전기적 특성

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 면저항과 전기전도도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 페놀수지와 탄소필러가 함침됨에 따라 피치계 탄소종이인 CP에 비해 면저항이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 페놀수지의 첨가되는 탄소필러의 함량이 증가할수록 전기전도도 값은 선형적으로 증가하였다. CP-P/C 10 및 CP-P/G 10의 경우 각각 전기전도도가 10.97 S/cm와 10.89 S/cm로 가장 높은 값을 나타내었으며, 탄소필러 중 결정성이 높은 석유계 코크스와 흑연의 함량이 증가함에 따라 전기적 특성에 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 카본블랙이 2 wt.% 함침된 CP-P/CB 2의 경우 페놀수지만 함침된 CP-P에 비해 전기전도도 값이 6.07 S/cm에서 7.39 S/cm로 증가하였으나, 2 wt.% 이상 함량이 증가할 경우 전기전도도 향상의 큰 효과를 나타내지 않는 것을 확인하였다. 이는 일반적인 카본블랙 입자들은 강한 반데르 발스(van der Waals) 인력으로 인해 입자간 인력이 생겨 자기-응집(self-aggregation)을 이루게 되는데 첨가되는 카본블랙의 함량이 증가할수록 페놀수지 내에 충분히 카본블랙이 분산되지 않아 전기전도도 향상이 미비한 것으로 판단된다[9,15,18-20].

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 계면접촉저항을 Fig. 8에 나타내었다. 면저항과 유사하게 페놀수지에 첨가된 탄소필러의 함량이 증가할수록 계면접촉저항은 감소되었으며, 특히 결정성이 높은 흑연이 함침된 CP-P/G의 계면접촉저항은 기존 CP의 계면접촉저항 29.9 mΩcm²에 비해 최소 5.6 mΩcm²까지 크게 감소하는 효과를 나타

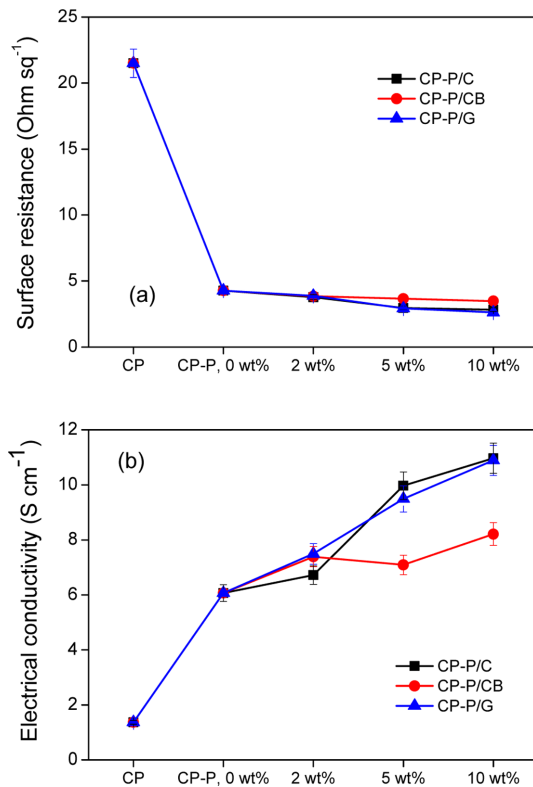


Fig. 7. Electrical properties of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents; (a) surface resistance and (b) electrical conductivity

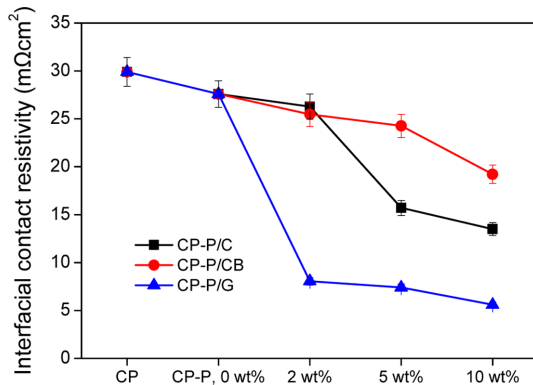


Fig. 8. Interfacial contact resistivity of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

내었다[12,20-22].

3.3 열적 특성

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따른 열전도도 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 피치계 탄소종이인 CP의 열전도도는 평균적으로 0.67 W/mK로 페놀수지가 함침됨에 따라 0.87 W/mK 값을 나타내었으며, 열전도도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 전도성 탄소필러가 각각

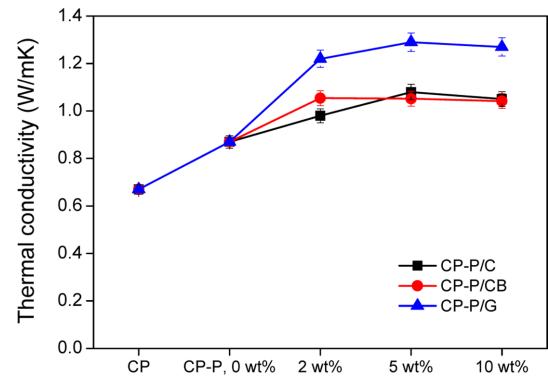


Fig. 9. Thermal conductivity of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

함량이 증가할수록 열전도도는 선형적으로 증가하였으며, 열전도도 향상에 효과를 가져왔다. 그 중 흑연이 함침된 탄소종이인 CP-P/G의 경우 흑연의 함량이 증가할수록 최대 1.73 W/mK의 열전도도 값을 나타내었다. 이는 전기전도도 결과와 유사하게 높은 결정성을 가진 흑연의 함량이 증가하고 분산성이 우수할수록 탄소종이 내에 함침된 페놀수지가 저온탄화시 탄소종이의 결정성 및 탄소섬유간 결합력이 증가하고, 탄소섬유 사이에 존재하는 미세한 공극들이 채워짐에 따라 열적 네트워크 형성에 효과를 가져온 것으로 판단된다[23,24].

저온탄화된 탄소종이의 전도성 탄소필러 함량에 따라 각각 1, 2, 3, 4, 그리고 5 V 전압을 인가하였을 경우 탄소종이의 표면 온도 변화 및 열화상 카메라 이미지를 Table 3과 Fig. 10에 나타내었다. 1 V 전압하에서 CP의 경우 인가전류량이 작아 탄소종이 주변에 의한 열손실에 비해 발열량이 적어 약 30°C 이상 상승하지 못하였으나, 탄소필러가 함침된 탄소종이의 경우 1 V에서 모두 약 35°C 이상 온도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소필러의 함침에 의해 탄소종이의 전기적 네트워크가 형성되어 인가전류량이 상승하면서 탄소종이가 발열하였다고 판단되며, 2, 3, 4, 그리고 5 V 전압을 인가하였을 경우 탄소필러가 함침된 탄소종이는 선형적인 온도로 발열하는 것을 확인할 수 있었다 [5,13,14,25].

또한, Fig. 10에 나타내었듯이 상온에서 각 전압 인가에 따른 탄소종이의 면상 발열정도는 석유계 코크스가 함침된 CP-P/C 10의 경우 5 V에서 다른 탄소종이에 비해 면상 발열 온도가 평균 125.01°C로 가장 높은 온도로 발열하는 것을 확인할 수 있었다. 그 외에 탄소필러 함량에 따른 탄소종이의 면상 발열 평균 온도는 Table 3에 나타내었듯이, 탄소종이의 면상 발열 온도는 탄소필러가 함침됨에 따라 피치계 탄소종이(CP)에 비해 약 3~4배 정도의 높은 발열 온도를 나타내었다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 각각에 탄소필러가 최대량으로 함침된 탄소종이를 인가 전압에 따라 측정된 탄소종이의 면상 발열 온도는 상온에서 시작하여

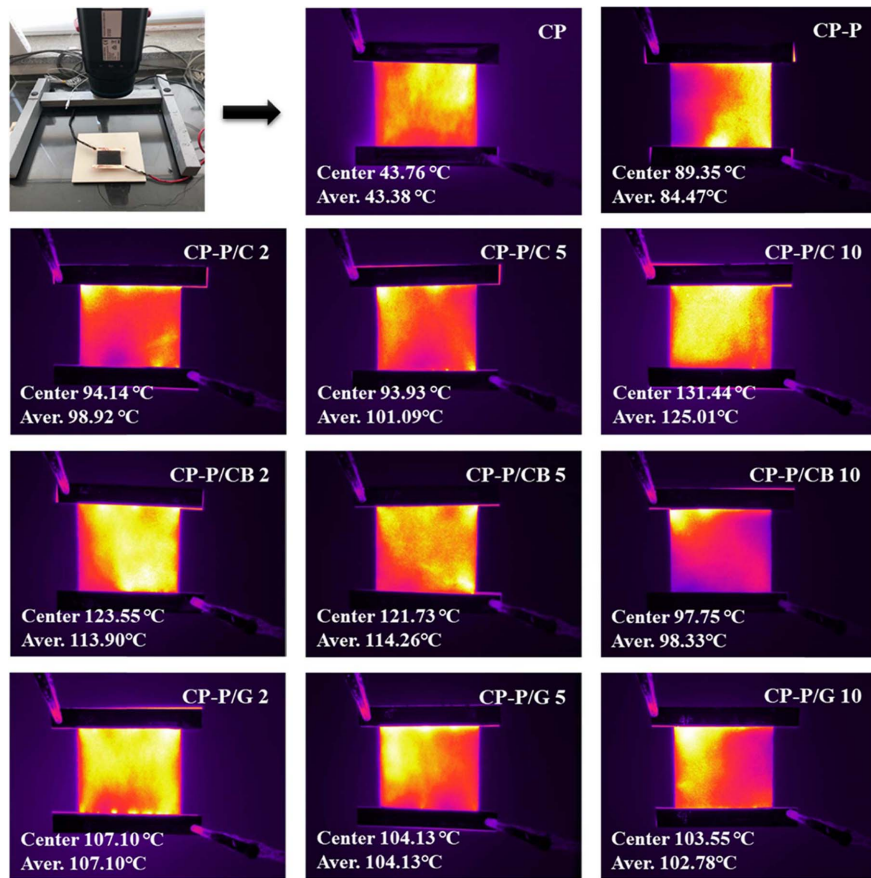


Fig. 10. Thermo-graphic camera images of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents according to applied voltages of 5 V

Table 3. Heating temperature of pitch-based carbon paper with phenol resins and carbon filler contents

Sample	Heating temperature of carbon papers according to applied voltage (°C)				
	1 V	2 V	3 V	4 V	5 V
CP	28.04	30.32	33.84	37.59	43.38
CP-P	28.18	31.94	41.88	60.58	84.47
CP-P/C 2	30.60	36.04	47.53	72.07	98.92
CP-P/C 5	31.03	37.85	52.48	76.54	101.09
CP-P/C 10	32.64	45.24	67.59	99.16	125.01
CP-P/CB 2	31.50	36.63	57.02	83.35	113.90
CP-P/CB 5	31.47	42.34	62.77	91.25	114.26
CP-P/CB 10	31.19	38.62	52.14	77.44	98.33
CP-P/G 2	29.81	35.44	50.33	76.32	107.10
CP-P/G 5	29.93	33.88	47.14	71.62	104.13
CP-P/G 10	29.79	34.04	46.16	78.48	102.78

전압에 비례하여 증가하였으며, 각 전압에 따른 탄소종이는 약 1분 이후에는 거의 일정한 온도에 도달하여 발열 안

정성을 나타내었다[14]. 이러한 결과는 페놀수지 및 탄소 필러 함량의 증가함에 따라 탄소종이의 결정성이 증가할수록 전기저항의 감소 및 각 전압하에서 인가되는 전류량이 증가하는 것으로 판단되며[13,14,25,26], 탄소종이의 면상 발열 온도에 있어서 중요한 요인으로 작용함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 피치계 탄소섬유로 습식제지(wet-laid) 공법으로 제조된 탄소종이에 전도성 탄소필러를 페놀수지에 함량별로 분산하여 함침하였으며, 최종적으로 저온탄화하여 전도성이 향상된 탄소종이를 제조하였다. 또한, 탄소종이에 함침되는 탄소필러의 함량에 따라 탄소종이의 열적 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

그 결과, 주사전자현미경을 통해 탄소종이 표면을 관찰하였을 때 탄소섬유 사이에 고르게 분포되어 있는 페놀수지에 열안정성이 우수한 탄소필러의 첨가로 인해 저온탄화시 페놀의 수축이 감소하여 이차원적으로 배향된 탄소섬유간 결합력이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만

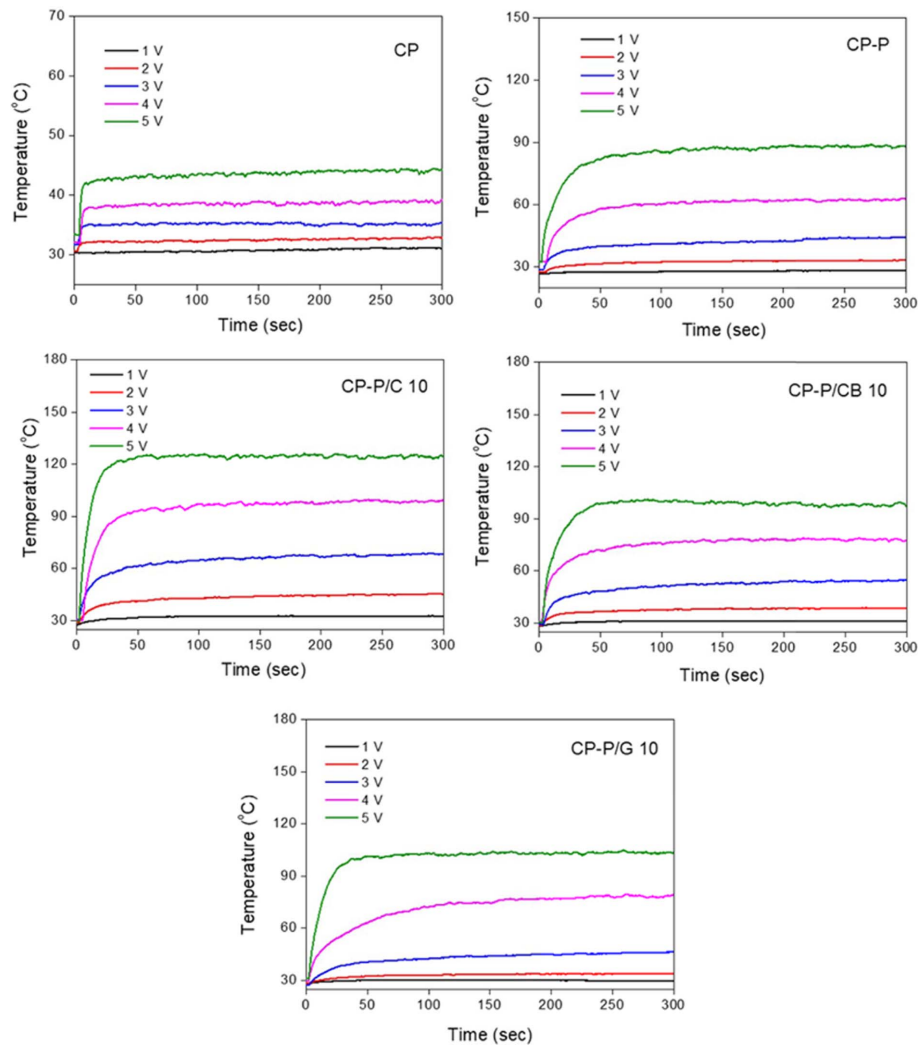


Fig. 11. Time-dependent temperature changes of carbon paper at applied voltages of 5 V

탄소필러의 함량이 5 wt.% 이상 페놀수지에 첨가되었을 경우 오히려 기계적 특성에서는 탄소종이의 물성을 저하시키는 요인으로 작용하였다.

또한, 페놀수지에 탄소필러의 함량을 달리하여 탄소종이에 함침하였을 경우 탄소종이에 열적, 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였을 때, 탄소필러의 함량이 증가함에 따라 각각에 높은 전기전도도(10.97 S/cm)와 열전도도(1.73 W/mK)를 나타내었다. 이 중에서 결정성이 우수한 흑연이 함침된 탄소종이가 가장 우수한 전기적, 열적 특성에 큰 효과를 가져옴을 확인할 수 있었으며, 반면에 카본블랙이 함침된 탄소종이의 경우 카본블랙의 자기-응집현상으로 인해 페놀수지에 충분히 분산되지 않아 큰 효과를 나타내지 못하였다. 따라서, 카본블랙을 미세입자로 분산시키거나 분산된 카본블랙의 입자들이 분산성을 유지하는 것이 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 이와 같이 탄소필러가 함침된 탄소종이는 이차원적으로 배향된 탄소섬유간 결합력을 향상시키고, 탄소섬유 사이에 존재하는 미세한 공극

들을 채움으로써 전기적 네트워크가 효율적으로 형성되어 낮은 전압하에서도 전류량에 따라 탄소종이가 높은 발열온도를 나타냄을 확인하였다.

후 기

본 연구는 에너지개발사업(폭 2m 이상 대량생산 가능한 Wet-laid 공정을 이용한 연료전지 GDL용 Pitch계 카본페이퍼 개발: 20153030031710)의 지원으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Kongahge, D., Foroughi, J., Gambhir, S., M. Spinks, G., and G. Wallace, G., "Fabrication of a Graphene Coated Nonwoven Textile for Industrial Applications", *RSC Advances*, Vol. 6, 2016, pp. 73203-73209.

2. You, Y.J., "Thermally Conductive Polymer", *News and Information for Chemical Engineers*, Vol. 30, No. 1, 2012, pp. 66-73.
3. Yang, J.Y., Ko, J.K., Kim, B.S., and Seo, M.K., "Application and Standardization Trend of Carbon Fiber during the Fourth Industrial Revolution", *Fiber Technology and Industry*, Vol. 21, No. 4, 2017, pp. 263-272.
4. Bae, K.Y., Lee, K.S., Kong, T.W., Chung, H.S., Jeong, H.Y., and Chung, H.T., "A Study on Application of Warm Air Circulator by Using the Carbon Heating Element with Particle Type", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 7, 2003, pp. 31-37.
5. Zhao, J., Jian, Q., Zhang, N., Luo, L., Huang, B., and Cao, S., "The Improvement on Drying Performance and Energy Efficiency of a Tumbler Clothes Dryer with a Novel Electric Heating Element", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 128, 2018, pp. 531-538.
6. Lee, K.S., Bea, K.Y., Jeong, H.M., Chung, H.S., Lee, K.Y., and Chun, J.S., "Heat and Electrical Characteristics of Carbon Heating Rod", *Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 5, 2002, pp. 1412-1417.
7. Park, J.Y., and Lee, J.D., "Electrical Properties of Carbon Black Composites for Flexible Fiber Heating Element", *Journal of the Korean Oil Chemists Society*, Vol. 32, No. 3, 2015, pp. 405-411.
8. Park, S.J., Seo, M.K., Park, M.L., and Kim, H.Y., *Carbon Materials*, Myoungmoon Pub. Co., Seoul, Republic of Korea, 2015.
9. Lee, J.H., Yoo, Y.J., and Park, S.J., "Preparation and Electrical Properties of Carbon Paper Using Chopped Carbon Fiber", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 24, No. 2, 2013, pp. 121-125.
10. Hong, J.H., Park, D.W., and Shim, S.E., "A Review on Thermal Conductivity of Polymer Composites Using Carbon-Based Fillers : Carbon Nanotubes and Carbon Fibers", *Carbon Letters*, Vol. 11, No. 4, 2010, pp. 347-356.
11. Sanada, K., Tada, Y., and Shindo, Y., "Thermal Conductivity of Polymer Composites with Close-Packed Structure of Nano and Micro Fillers", *Composites: Part A*, Vol. 40, 2009, pp. 724-730.
12. Ham, E.K., Yoon, D.H., Kim, B.S., and Seo, M.K., "Characterization of Milled Carbon Fibers-filled Pitch-based Carbon Paper for Gas Diffusion Layer", *Composites Research*, Vol. 29, No. 5, 2016, pp. 262-268.
13. Choi, K.E., Park, C.H., and Seo, M.K., "Electrical and Resistance Heating Properties of Carbon Fiber Heating Element for Car Seat", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 27, No. 2, 2016, pp. 210-216.
14. Pyo, D.W., Eom, S.Y., Lee, Y.S., and Ryu, S.G., "Exothermic Characteristics of PAN-based Carbon Fiber According to High Temperature Treatment", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 49, No. 2, 2011, pp. 218-223.
15. Heo, Y.J., Park, M., Kang, W.S., Rhee, K.Y., and Park, S.J., "Preparation and Characterization of Carbon Black/pitch-based Carbon Fiber Paper Composites for Gas Diffusion Layers", *Composites Part B*, Vol. 159, 2019, pp. 362-368.
16. Park, S.J., Kim, K.S., and Lee, J.R., "Thermal and Mechanical Interfacial Properties of Expanded Graphite/Epoxy Composites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 15, 2004, pp. 493-498.
17. Yang, J.Y., Park, S.H., Park, S.J., and Seo, M.K., "Preparation and Characteristic of Carbon/Carbon Composites with Coal-tar and Petroleum Binder Pitches", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 26, 2015, pp. 406-412.
18. Assumma, L., Nguyen, H.D., Ioioiu, C., Lyonnard, S., Mercier, R., and Espuche, E., "Effects of Block Length and Membrane Processing Conditions on the Morphology and Properties of Perfluorosulfonated Poly(arylene ester sulfone) Multiblock Copolymer Membranes for PEMFC", *Applied Materials Interfaces*, Vol. 7, 2015, pp. 13808-13820.
19. Ko, T.J., Kim, S.H., Hong, B.K., Lee, K.R., Oh, K.H., and Moon, M.W., "High Performance Gas Diffusion Layer with Hydrophobic Nanolayer under a Supersaturated Operation Condition for Fuel Cells", *Applied Materials Interfaces*, Vol. 7, 2015, pp. 5506-5513.
20. Lee, J.H., Yoo, Y.J., and Park, S.J., "Preparation and Electrical Properties of Carbon Paper Using Chopped Carbon Fiber", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 24, No. 2, 2013, pp. 121-125.
21. Lewin, M., and Preston, J., *Handbook of Fiber Science and Technology: Vol. III, High Technology Fibers: Part A*, Marcel Dekker, New York, 1985.
22. Lim, J.W., Kim, M.K., and Lee, D.G., "Development of Thermoplastic Carbon Composite Bipolar Plates for High-temperature PEM Fuel Cells", *Composites Research*, Vol. 29, 2016, pp. 243-248.
23. Khandelwal, M., and Mench, M.M., "Direct Measurement of Through-plane Thermal Conductivity and Contact Resistance in Fuel Cell Materials", *Journal of Power Sources*, Vol. 161, 2006, pp. 1106-1115.
24. Zamel, N., Litovsky, E., Li, X., and Kleiman, J., "Measurement of the Through-plane Thermal Conductivity of Carbon Paper Diffusion Media for the Temperature Range from -50 to +120°C", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 2, 2011, pp. 12618-12625.
25. Jeong, Y.G., and Jeon, G.W., "Microstructure and Performance of Multiwalled Carbon Nanotube/m-Aramid Composites Films as Electric Heating Elements", *Applied Materials and Interface*, Vol. 5, 2013, pp. 6527-6534.
26. Cho, J.H., and Hwang, H.S., "Image Processing Technology for Analyzing the Heating State of Carbon Fiber Surface Heating Element", *Journal of the Korea Academia-Industrial*, Vol. 19, No. 2, 2018, pp. 683-688.