

탄소계 면상발열체 발열 특성 연구

Study on the Heat Performance of CNT/carbon Fiber Plane Heater

*Corresponding author

Yongsik Chung
(psdcolor@jbnu.ac.kr)

고영웅, 강영식¹, 정용식*
전북대학교 탄소소재파이버공학과, ¹(주)디솔

Yeongung Ko, Yeongsik Kang¹, and Yongsik Chung*

Department of Carbon Material Fiber Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea
¹DISSOL Co., Ltd., Jeonju, Korea

Received_November 18, 2019

Revised_December 04, 2019

Accepted_January 16, 2020

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-1/2020-3/65-71

© 2020 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Electrical energy is used for heating and cooling because electric cars do not have engines and cooling water. The downside is that when the heating and cooling system is applied to electric vehicles, about 40 percent of the energy is spent on heating and cooling, which is less efficient in winter. This has increased demand for electric vehicle battery efficiency. In this study, the condensation and dispersion of carbon nanotubes were controlled, and carbon fibers and composite slurry were manufactured without binders to manufacture paper. Manufactured by content showed the highest heat generation characteristic at 143°C with a carbon fiber content ratio of 20wt% and confirmed that the heat temperature rises with increasing pressure. The plane heaters made through this study can be applied to a variety of products other than electric vehicles because they can be simplified by process and high temperature.

Keywords carbon nano tube, carbon fiber, cnt paper, wet-laid, plane heater, thermal characteristics

1. 서 론

최근 전기자동차 보급의 증가에 따라, 기존의 선상 발열체가 아닌 배터리의 효율향상과 고온 사용가능한 면상발열체의 제조 공정기술 개발이 요구되고 있다. 선상 발열체는 선상 형태로 니켈이나 철크롬선을 활용하며 전선에서 전기저항에 의해 전선 부위에서 열 발산이 일어나지만 면상발열체는 면 전체에서 복사열이 방출되는 구조이다¹⁾(Figure 1). 전선 주변에서 국부과열이 발생하고 복사열이 거의 없어 주위만 따뜻하며 이로 인해 화재발생의 위험이 있어 별도의 온도과부하 제어장치를 필요로 한다. 또한 국부과열로 인해 자동부식으로 인한 수시 교체를 필요로 하며 저항의 변화로 인해 일정한 발열 효율을 내기가 어려운 단점을 가지고 있다²⁾. 이러한 면상발열체의 장점에도 불구하고 기존 면상 발열체는 별도의 바인더를 사용하여 고온 사용이 어렵고 낮은 열효율로 인해 전기료 상승의 원인이 되며

전자파가 다량 발생하고 전선 단락 및 국부 과열로 인해 높은 화재의 위험성을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 기존 금속 전극을 대신하여 탄소소재를 활용한 면상 발열체 개발을 위한 연구들이 수행되고 있다³⁻⁵⁾.

탄소계 면상 발열체의 발열 특성은 적용 소재의 전기전도도 및 소재 합성기술과 중요한 관계가 있다고 알려져 있으며, 탄소소재는 높은 전기전도성으로 인해 높은 열효율과 발열 특성을 나타낸다고 알려져 있다^{5,6)}. 이중 탄소나노튜브는 우수한 전기전도도로 인해 높은 열효율과 온도 상승속도 상승과 경량화를 구현할 수 있다⁷⁻⁹⁾. 기존 탄소나노튜브 기반 면상발열체의 경우 탄소나노튜브에 첨가제를 투입하여 분산액을 제조하고, 이를 시트에 코팅하는 공정을 적용하고 있으나, 이 공정을 적용했을 때 높은 열효율과 전기전도도 특성은 확보할 수 있는 반면 스크린 프린팅과 같은 별도의 코팅공정을 필요로 하여 공정비용이 증가되는 한계를 나타내고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

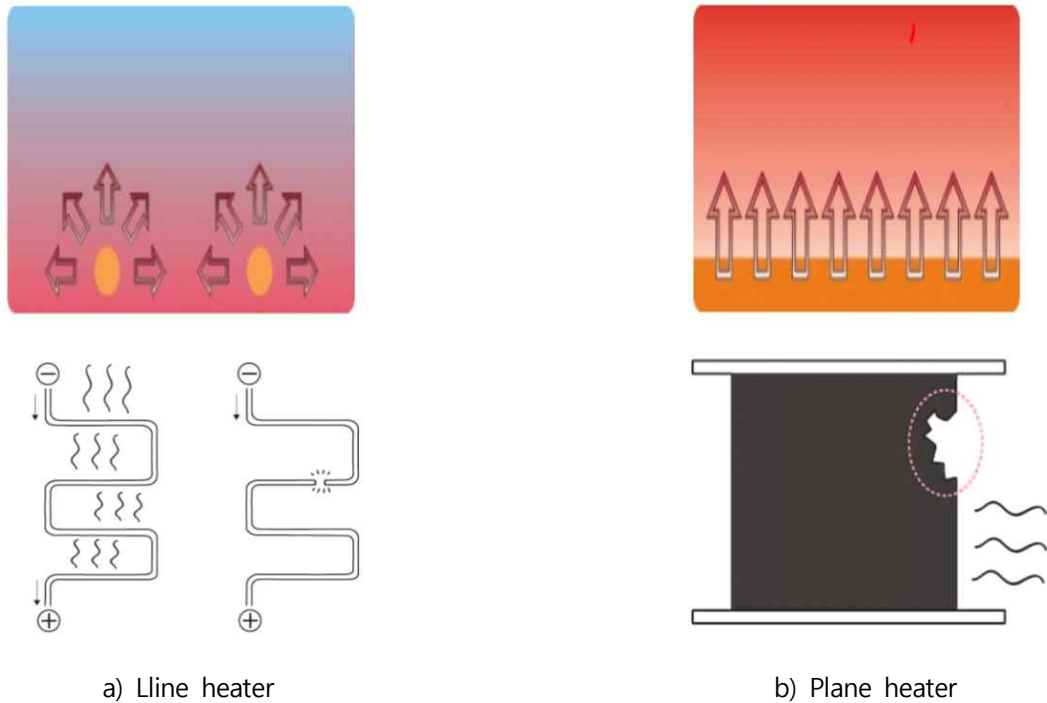


Figure 1. Schematic diagram for line heater and plane heater.

기존 공정의 한계를 극복하기 위해서는 탄소나노튜브의 응집 및 분산성 제어 기술과 탄소나노튜브 및 탄소섬유의 소재합성 및 가공기술 연구가 요구된다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 응집 및 분산성 제어 기술을 확보하고, 탄소섬유를 바인더로 활용하여 탄소나노튜브와의 소재 합성을 통해 면상발열체를 제조하는 공정을 제안하였다. 별도의 바인더를 활용하지 않아 고온 사용이 가능하며 별도의 탄소나노튜브 분산액 제조 및 코팅 공정을 필요로 하지 않아 공정 간소화가 가능하며 소재 합성 및 제조 공정을 통해 발열 온도를 제어할 수 있다. 제안된 공정으로 제조된 면상발열체의 발열 특성을 확인하기 위해 제조한 면상발열체의 전기전도도 및 면 저항을 측정하여 균일한 발열특성이 가능한지 확인하였고, 20V이내에서 정격전압을 인가하여 발열가능 온도 및 발열 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용된 탄소나노튜브는 전기 전도도 향상과 발열특성을 위해 MWCNT(K-Nanos 500P, Kumho Petrochemical, Korea)가 사용되었다. 페이퍼 제조 및 응집특성을 용이하게 하기 위해 Bundle Length가 100 μ m로 길고 Bulk density가 0.030g/ml로 가장 높은 MWCNT를 선정하였으며 그 물성

은 Table 1에 나타내었다.

탄소섬유는 수분산성이 용이한 Carbon fiber(Tenax-A HT C124 3mm, Teijin., Germany)가 사용되었다. 탄소섬유의 수분산성 향상을 위해 Sizing 처리가 되어있고 섬유장이 3mm로 가장 짧은 탄소섬유를 선정하였으며 그 물성은 Table 2에 나타내었다.

2.2 Wet-laid 습식 부직포 제조

페이퍼 제조에 앞서 탄소나노튜브와 탄소섬유의 수분 제어를

Table 1. Specification of carbon nano tube

| Name | K-Nanos 500P |
|-----------------|--------------------------|
| Bundle Diameter | Ave. 2~4 μ m |
| Bundle Length | Ave. 100 μ m |
| Outer Diameter | Ave. 18.6 nm |
| Wall No. | Ave. 18.8 EA |
| Bulk Density | ~0.0030 g/ml |
| BET | 197.47 m ² /g |
| Crystallinity | 1.21 IG/ID |
| Carbon Purity | ~98% |

Table 2. Specification of carbon fiber

| Name | Tenax- A HT C124 |
|--------------|------------------|
| Cut Length | 3mm |
| Sizing | Water soluble |
| Size Level | 3% |
| Bulk Density | 350g/L |

위해 오븐에 100°C에서 12시간 건조시켰다. 이렇게 건조된 0.2 wt% 슬러리를 homogenizer(K-corporation., Korea)에서 5분간 교반하여 탄소나노튜브를 응집 및 분산 시켰다. 0.08wt%의 탄소섬유 슬러리는 Agitator(K-corporation, Korea)를 이용하여 5min간 교반시켰다.

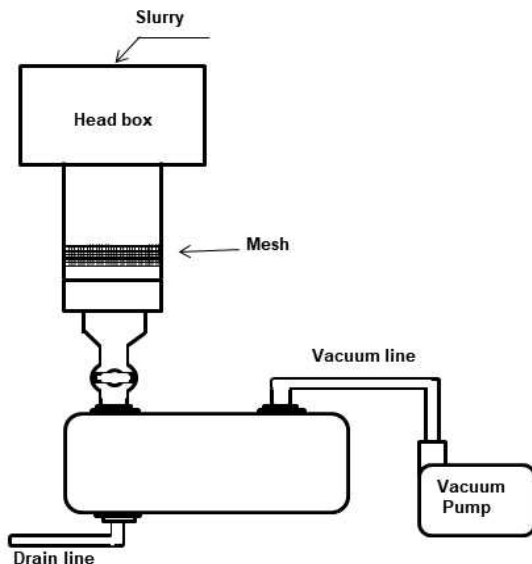
탄소나노튜브 및 탄소섬유를 Homogenizer(K-corporation., Suwon, Korea)에서 5분간 교반하여 복합 슬러리를 제조하였다. 페이퍼는 완성된 복합슬러리를 Figure 2와 같이 자체 제작한 배치식 초지기를 활용하여 제조되었다. 면상발열체 페이퍼는 탄소나노튜브 및 탄소섬유의 함량비 및 압력별로 제조하였다

2.3 열 압착 건조

습식 부직포 공정을 통해 만들어진 페이퍼를 균일한 코팅 공정 적용을 위해 Hot press에서 압력별로 열 압착하여 페이퍼를 제조하였다.

2.4 분석

탄소나노튜브/탄소섬유 복합 페이퍼의 형태적 특성을 확인하

**Figure 2.** Schematic diagram for fabrication of paper.

기 위해 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JSM-6400, JEOL, Japan)을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였다.

면상발열체의 발열특성에 상관관계가 있는 면 저항 측정을 위해 Source Meter(Four-probe electric measurement, Keithley 2420 3A, Korea)를 이용하여 면 저항을 측정하였고 전기전도도 측정을 위해 Resistivity Meter(FPP-RS 8, Dasol E NG, Korea)를 이용하여 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 형태적 특성 및 분석

Figure 3에 탄소나노튜브/탄소섬유 면상발열체의 소재 함량별 SEM 이미지를 비교해 나타내었다.

먼저 Figure 3 (a)를 보면 탄소섬유가 탄소나노튜브 사이에서 결합되어 지지대 역할을 하고 있다. Figure 3 (b)를 보면 탄소나노튜브 또한 탄소섬유를 잡아주며 탄소섬유 사이의 공극을 채워주는 형태를 볼 수 있다. Figure 3 (e)를 보면 탄소섬유 함량비가 50wt% 이상 증가하게 되면 탄소섬유 사이에 공극이 다수 형성되는 것을 알 수 있었다.

탄소섬유 함량비가 늘어남에 따라 탄소나노튜브의 함량이 줄어들어 탄소섬유 사이의 공간을 채워주지 못하고 탄소나노튜브가 탄소섬유를 잡아주지 못하여 공극이 증가하고 이로 인해 결합강도가 떨어지는 것으로 판단된다. 이를 볼 때 탄소나노튜브와 탄소섬유의 적정 함량비가 있는 것으로 판단 된다¹⁰⁾.

3.2 면 저항

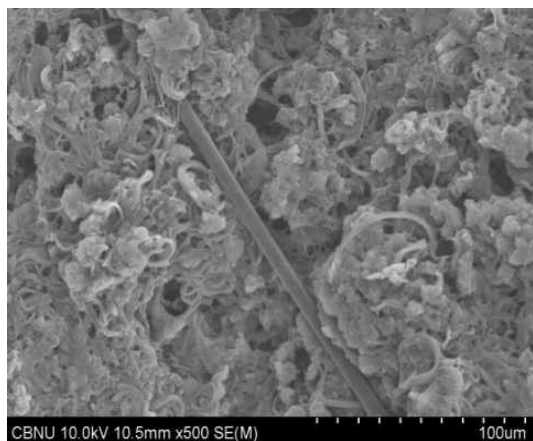
탄소나노튜브 및 탄소섬유 함량별 면 저항 측정과 일정한 발열 특성을 위해 분포도를 계산하였고 Figure 4에 탄소나노튜브 및 탄소섬유 함량별 면 저항 측정 결과와 분포도를 나타내었다. 탄소섬유 함량비가 증가하면 면 저항이 증가하는 경향을 확인하였다. 탄소섬유 소재 자체가 가지고 있는 저항이 탄소나노튜브에 비해 높아서 함량비가 증가할수록 면 저항이 증가하는 경향을 보였다.

탄소섬유 함량비가 1wt%에서 20wt%로 증가하면서 면 저항이 약 3배 정도 상승했으나 그 이상 함량비가 증가하면 면 저항은 유사한 것을 확인하였으며 탄소섬유 함량비가 증가하면서 결합력이 강화되고 이로 인해 접촉점이 많아져서 면 저항이 증가했으나 탄소섬유 함량이 20wt%이상일 때 면 저항이 유사한 경향을 보였다.

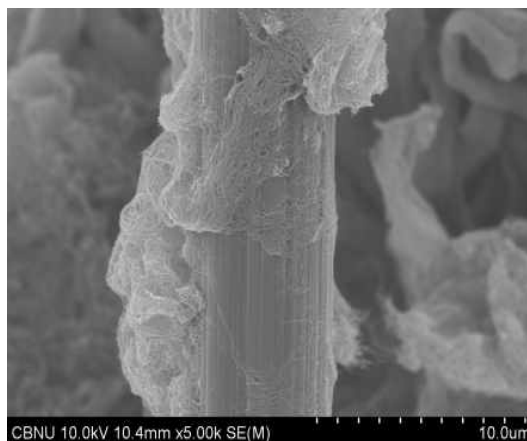
3.3 전기전도도

탄소나노튜브 및 탄소섬유의 함량별 발열 특성의 차이를 파악하기 위해 전기전도도를 측정하였고 Figure 5에 전기전도도 측정 결과와 그래프를 나타내었다.

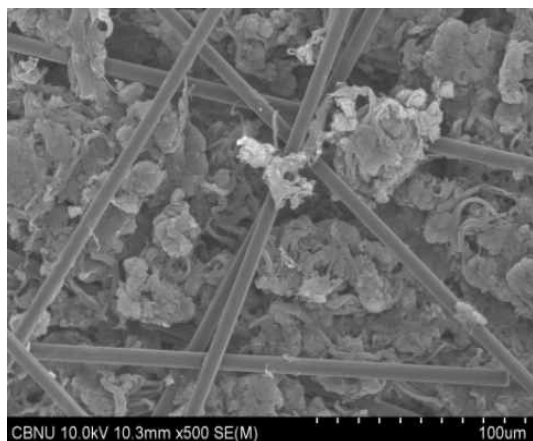
탄소섬유 함량비가 증가하면 전기전도도가 감소하는 것을 확인하였고 이로 인해 면 저항이 증가하는 것으로 판단된다. 탄



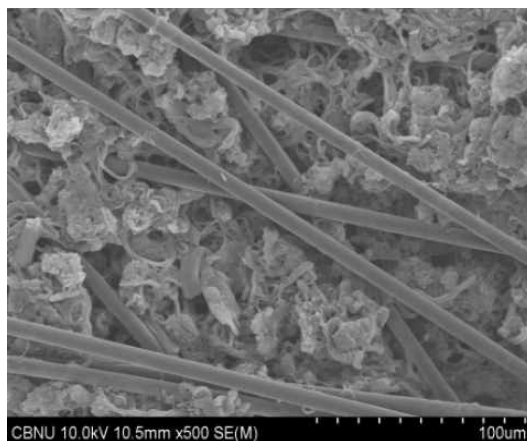
(a)



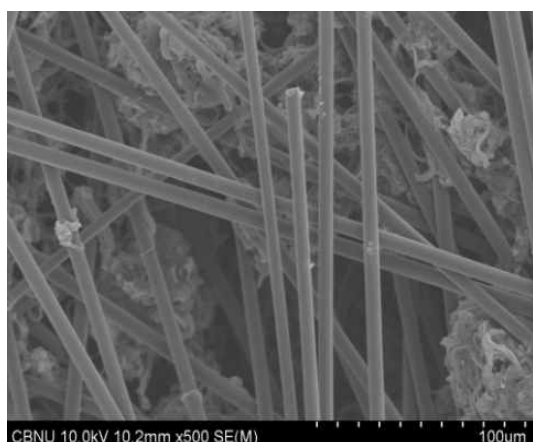
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3. SEM images of CNT/CF plane heater (a) and (b) CNT : CF = 99 : 1 (c) and (d) CNT : CF = 8 : 2 (e) and (f) CNT : CF = 5 : 5.

소섬유 함량비가 20wt%로 증가하면서 전기전도도가 40%정도 줄어들어 줄어드는 것을 확인하였다. 감소했으나 그 이상 함량비가 증가하면 전기전도도의 감소율이

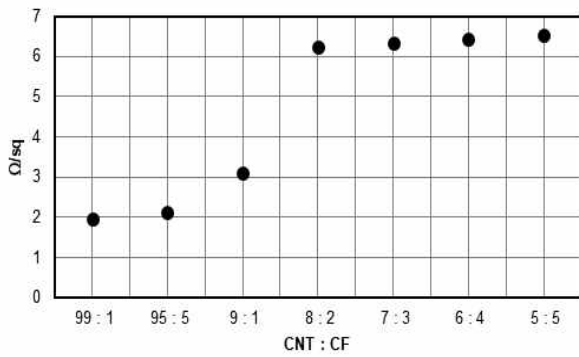


Figure 4. Sheet resistance and distribution of the plane heater depending on the CNT/CF ratio.

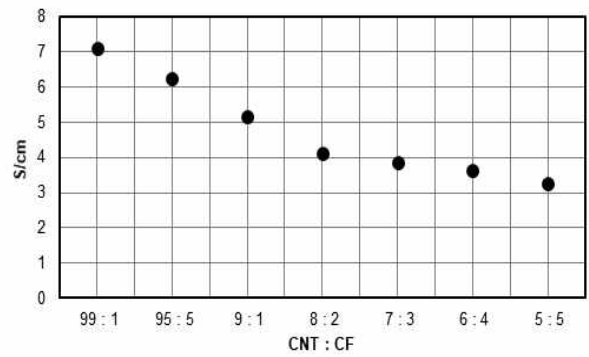


Figure 5. Electrical conductivity of the plane heater depending on the CNT/CF ratio.

3.4 발열 특성 분석

3.4.1 함량별 발열 특성

발열 특성을 확인하기 위해 Power supply를 통해 13.5V의 정격전압을 인가하고 열화상 카메라를 이용하였다.

Figure 6에 탄소나노튜브/탄소섬유 함량별 발열 특성 측정 결과를 나타내었다.

탄소섬유 함량비가 증가하면 발열 특성이 향상되는 것을 확인하였으며 탄소섬유 함량비가 20wt%일 때 143°C의 발열 특성을 보였으며 함량비가 증가해도 발열 특성은 크게 증가하지 않는 경향을 보였다. 이는 전기전도도 및 면 저항의 상관관계인 데 탄소섬유의 함량비가 20wt%일 때 면 저항이 크게 상승하였으며 이에 비해 전기전도도 감소량은 크지 않아서 높은 발열 특성을 보인 것으로 판단된다.

3.4.2 압력별 발열 특성

면 저항 분포도 및 발열 특성으로 봤을 때 최적 탄소섬유의

함량비는 20wt%인 것으로 판단되어 이를 Hot press를 통해 압력별로 열 압착하여 발열 특성을 측정하였다.

Figure 7에 압력 조건에 따른 발열 특성 측정 결과를 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 발열 온도가 증가했으며 0MPa 대비 10MPa에서 60°C의 발열온도가 증가하는 것을 확인하였다.

Figure 8에 탄소섬유 함량비 20, 50wt%일 때 압력조건에 따른 발열 특성 측정 결과를 나타내었다. 초기 발열 특성은 탄소섬유 함량비 50wt%일 때가 높으나 8MPa 이상에서 발열 특성은 탄소섬유 함량비가 20wt%일 때 높은 경향을 확인하였다. 탄소나노튜브는 탄소섬유에 비해 높은 비표면적을 가지고 있는데 이로 인해 탄소나노튜브의 경우 Press의 전단력으로 인해 압력이 가해지면 탄소섬유와의 접촉면이 증가하고 이로 인해 높은 발열 특성 결과를 확인하였다.

Figure 9에 탄소섬유 함량비 20, 50wt%일 때 소비전력에 따른 발열 특성 측정 결과를 나타내었다. 20W이상으로 소비전력이 증가할 때 올라갔을 때 탄소섬유 함량비가 20wt%일 때 동일 소비전력 대비 높은 발열 특성의 결과를 확인하였다.

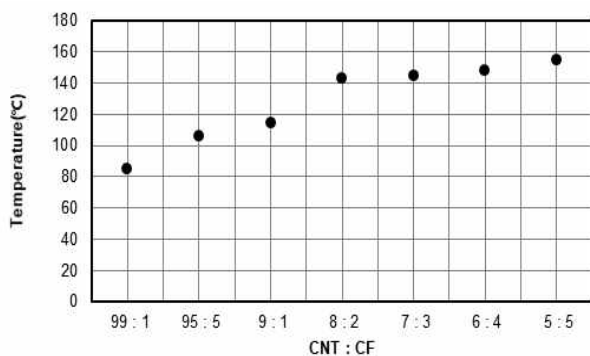


Figure 6. Temperature of the plane heater depending on the CNT/CF ratio.

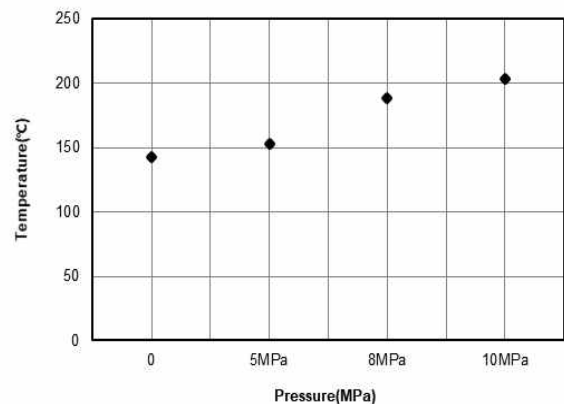


Figure 7. Temperature of the plane heater depending on the pressure condition(CNT : CF = 8 : 2).

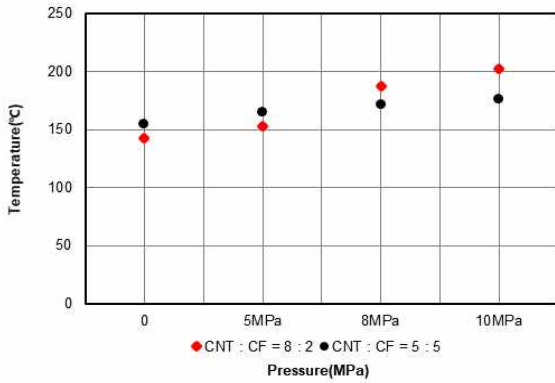


Figure 8. Pressure versus temperature for CNT/CF ratio of CNT/CF plane heater.

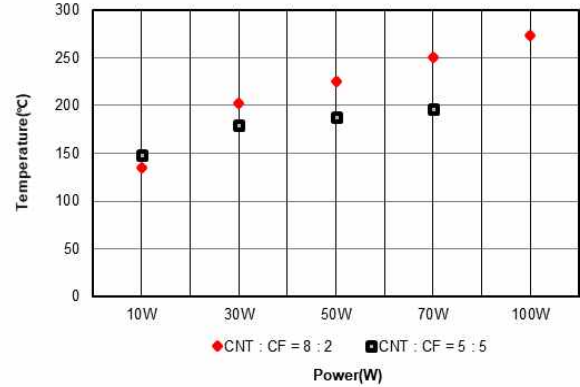


Figure 9. Power versus temperature for CNT/CF ratio of CNT/CF plane heater.

4. 결 론

본 실험은 고온 사용 가능한 면상발열체용 페이퍼를 제조하기 위해 탄소나노튜브와 탄소섬유의 복합슬러리를 배치식 초지기를 활용하여 페이퍼를 제조 한 후 열 압착 건조하여 면상발열체 페이퍼를 제조 하였다. 이렇게 제조되어진 탄소나노튜브/탄소섬유 면상발열체의 발열 특성을 분석하여 다음의 결론을 얻었다.

- 탄소섬유는 탄소나노튜브 사이에 결합하여 지지체 역할을 갖지만 함량비가 50%이상 증가하게 되면 공극이 증가하고 이로 인해 페이퍼의 결합강도가 약해져 페이퍼 형성을 하지 못하는 것을 확인하였다.
- 탄소섬유 함량비가 증가하면 면 저항이 증가하고 전기전도도가 감소하는 것을 확인하였다. 탄소섬유 함량비가 20%일 때 페이퍼의 결합상태가 양호하여 면상발열체로 적합한 것을 확인하였으며 탄소나노튜브의 높은 비표면적으로 인해 열 압착 후 밀도가 증가하고 접촉점이 많아져 발열 특성이 향상되는 것을 확인하였다.
- 제조된 탄소나노튜브/탄소섬유 면상발열체를 활용하게 되면 일정한 면 저항 분포 및 균일한 발열 특성으로 기존 선상발열체를 대체 가능할 것으로 판단되고 바인더를 필요로 하지 않아 고온 사용 가능하여 다양한 제품군에 적용이 가능하며 제조 조건에 따라 소비전력을 낮추는 것이 가능하여 전기자동차 배터리에 적용 시 높은 에너지 효율을 보일 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 중소기업진흥청 산학연협력 기술개발 사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 : C0532104, 과제명 : 고온 면상발열체용 고 내열 전도성 시트 개발).

References

- J. H. Pöhls, M. B. Johnson, M. A. White, R. Malik, B. Ruff, C. Jayasinghe, M. J. Schulz, and V. Shanov, Physical Properties of Carbon Nanotube Sheets Drawn from Nanotube Arrays, *Carbon*, **50**(11) 4175(2012).
- Y. Y. Bang, S. R. Kim, J. H. Kim, and S. K. Oh, Transparent Flexible Heater based on Hybrid of Carbon Nanotubes and Silver Nanowires, *Carbon*, **63**, 530(2013).
- T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes, *Nature*, **382**(6586), 55(1996).
- G. S. Lee, Gas Sensor using a Multi-walled Carbon Nanotube Sheet to Detect Hydrogen Molecules, *Sensors and Actuators A: Physical*, **211**, 51(2014).
- Q. Liu, M. Li, Y. Gu, Y. Zhang, S. Wang, Q. Li, and Z. Zhang, Highly Aligned Dense Carbonnanotube Sheets Induced by Multiple Stretching and Pressing, *Nanoscale*, **6**(8), 4338(2014).
- C. Jayasinghe, T. Amstutz, M. J. Schulz, and V. Shanov, Improved Processing of Carbonnanotube Yarn, *Journal of Nanomaterials*, **43**, 7(2013).
- D. Jung, M. Han, and G. S. Lee, Flexible Transparent Conductive Heater using Multiwalled Carbon Nanotube sheet, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **32**(4), 04E105(2014).
- Z. Wu, Q. Xu, J. Wang, and J. Ma, Preparation of Large area Double-walled Carbon Nanotube Macro-films with Self-cleaning Properties, *Journal of Materials Science and Technology*, **26**(1), 20(2010).
- H. S. Jang, S. K. Jeon, and S. H. Nahm, The Manufacture of a Transparent Film Heater Byspinning Multi-walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, **49**(1), 111(2011).

10. H. C. Lee, J. Y. Woo, and C. S. Han, Thermal Behavior of Transparent Film Heaters made of Single-walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(13), 5817 (2010).
11. D. H. Kim, K. H. Lee, L. J. Overzet, and G. S. Lee, Transparent Film Heaters using Multi-walled Carbon Nanotube Sheets, *Sensors and Actuators A: Physical*, **199**, 176(2013).
12. C. H. Min and S. H. Park, Electrical and Thermal Properties of Carbon-nanotube Composite for Flexible Electric Heating-unit Applications, *Electron Device Letters, IEEE*, **34**(5), 668(2013).

Authors

- 고영웅** 전북대학교 탄소소재파이버공학과 석사과정 학생
강영식 (주)디솔 연구소장
정용식 전북대학교 탄소소재파이버공학과 교수