J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 6, December 2009, 692-695

단 신

면상발열체용 Carbon Black/PVDF 복합전극의 물리 및 전기적 특성

도칠훈† · 진봉수 · 문성인 · 정영동 · 정동용* · 방영달*

한국전기연구원 전지연구센터, *포스텍전자 기술연구소
(2009년 7월 7일 접수, 2009년 8월 21일 채택)

Physical and Electrical Properties of Carbon Black/PVDF Composite Electrode as Ohmic Joule Heater

Chil-hoon Doh†, Bong-soo Jin, Seong-in Moon, Young-Dong Chung, Dong-yong Jeong*, and Young-dal Bang*

Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea
**R&D Center, POSTECH Co. Ltd., Yangsan 626-120, Korea*
(Received July 7, 2009; accepted August 21, 2009)

바닥의 전기난방 장치로 사용할 수 있는 오믹 줄 방전 현상을 이용하는 면상발열체 전극기술을 개발하였다. Super pure black의 탄소재료와 polyvinylidene fluoride의 고분자 재료를 이용하여 제조한 복합 전극 합제를 PET에 박막 도포하여 전극을 제조하였다. 전극에 대한 조성 첨가제로서 multi-walled carbon nanotube와 연옥 분말을 사용하였다. 개발한 면상발열체 전극의 비저항과 전극의 접착강도 및 전극의 강도에 대하여 연구하였다. 연옥 분말의 첨가는 비저항과 강도에 미치는 영향이 적었으며, carbon nanotube의 첨가는 전극의 비전도도와 경도를 향상하였다. 다양한 조성의 오믹 줄 방전 전극의 특성을 연구하였다.

Ohmic joule heating electrodes were developed for the electrical heater of the floor of a room. A composite slurry of super pure black and polyvinylidene fluoride with/without the additives of multi-walled carbon nanotube or kindney stone powder was coated as a thin film on the polyethylene terephthalate film. The performances of heating electrodes were evaluated checking specific conductivity, adhesion strength and hardness. The addition of kindney stone powder increases specific resistance and hardness in a small extent. However, the addition of carbon nanotube increases specific conductivity and hardness. The properties of various compositions of ohmic joule heating electrodes were evaluated.

***Keywords**: ohmic Joule heater, carbon black, PVDF, conductivity, hardness*

1. 서 론

열은 다양한 분야에서 이용되고 있으며, 저항 열, 전도열, 열 유체의 흐름, 적외선 복사, 레이저, 전자 빔, 그리고 이온빔 등으로 발생한다. 저항열은 저항체를 이용하여 전기에너지에서 열에너지로 정량적으로 전환할 수 있으며, 저렴하고, 크고 작은 물체를 쉽게 가열할 수 있다. 저항은 전류가 흐를 수 있어야 하고, $P(W) = I^2R$에 따라 저항이 커야 한다. 저항체 내고온성 물질로 만들어야 한다. 최근 탄소는 전기발열체로 널리 사용되고 있고, 탄소섬유나 카본블랙이 포함되어 있는 폴리머 기질 복합체가 사용되고 있다[1-5]. 리튬이온이차전지의 음극에 사용하는 탄소/고분자 복합 전극도 발열체로 응용할 수 있으며, 특히 가변저항체에 대한 적용과 근래의 면상발열체[6] 등에 용이하게 응용할 수 있다. 면상발열체의 경우 산업의 초기 단계로서 산업용으로 개발하고 있으며, 가정용 바닥난방[7]이나 휴대용 발열 조끼[8] 등에 적용하기 위한 기술개발을 추진하고 있다. 가정용 난방의 경우 현재의 보일러식은 온도 제어 시간이 상당히 길고 물을 가열하여 이의 복사 및 전도 열을 이용함으로써 에너지 효율이 낮고 시공이 복잡하며 철거 시에도 많은 폐기물이 나오는 단점을 갖고 있다. 반면 면상발열체를 사용하는 경우는 제어시간이 짧을 뿐만 아니라 시공이 간단한 장점이 있다. 효율적인 에너지 이용을 위해서 사용 시에는 즉시 난방이 되고 사용하지 않는 경우에는 즉시 난방을 중단함으로써 에너지 효율을 높일 수 있는 난방장치가 필요하다. 천연의 연옥 재료는 원적외선을 발생하는 목적과 기존 수지의 내충격성, 인장성 등의 손실 없이 강도와 내마모성의 기계적 성능과 전기적 성능을 높이는 목적으로 사용하였다.

본 연구는 탄소 재료로 super pure black (SPB)을 사용하고, 고분자로 polyvinylidene fluoride (PVDF)를 사용한 탄소/고분자 복합 면상발열체 전극과 본 발열체 전극 조성에 첨가제로 multi-walled carbon nanotube (MWCNT)와 옥분말을 사용하여 제조한 면상발열체 전극의 지표 특성인 비저항과 기재에 대한 복합 면상 발열체 전극의 접착강도 및 복합 면상 발열체 전극의 강도에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

탄소 재료로서 super pure black (SPB, Willebroek Co.), 고분자 결합

† 교신저자 (e-mail: chdoh@keri.re.kr)

Table 1. Adhesion Strength and Formation of Different Composition

No	SPB wt%	PVDF wt%	Adhesion Strength (O, △, x)	Electrode formation
1	5	95	O	O
2	10	90	O	O
3	13	87	O	O
4	14	86	O	O
5	15	85	△	O
6	20	80	△	O
7	30	70	X	O
8	40	60	X	O
9	50	50	X	X

Figure 1. Adhesion strength test of no. 7 composition in Table 1.

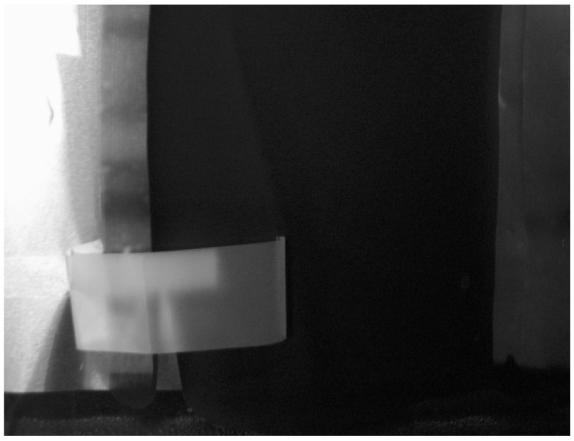

Figure 2. Adhesion strength test of no. 4 composition in Table 1.

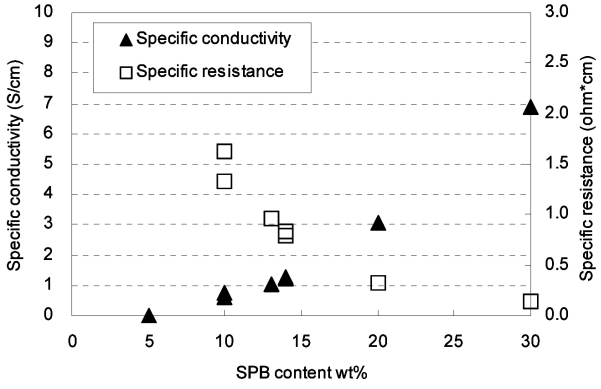

Figure 3. Specific conductivity and resistance of SPB/PVDF electrode as the function of SPB content.

제로서 PVDF (Aldrich Inc.), 첨가제로 옥분말 (1500～10000 mesh)과 multi-walled carbon nanotube (MWCNT), 용매로서 N-methyl pyrrolidone (NMP, Aldrich Inc.)를 사용하였다. 복합 전극의 제조를 위한 각 재료의 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같으며, super pure black은 5～50 wt%의 조성 함량 범위를 사용하였다. Thinky mixer를 이용하여 SPB와 PVDF의 조성물을 NMP의 슬러리로 제조하고, 제조한 슬러리를 polyethylene terephthalate (PET) 필름에 30～50 μm 두께로 도포하여 전극을 제조하였다. 복합전극의 두께는 마이크로미터로 측정하였고, 접착강도는 점착 테이프(3M Scotch™)를 이용하여 측정하였다. 일정 규격의 복합전극에 대하여 전극 저항을 impedance analyser (Zahner IM6)를 이용하여 측정하였다. 복합전극의 경도는 Micro- Vikers Hardness Tester (Mitutoyo Hardness Testing Machine HM)로 측정하였다. 복합전극 조성에 연옥 분말 및 MWCNT를 첨가한 경우에도 같은 방법으로 접착강도 및 경도, 두께, 비저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 복합전극의 조성에 따른 접착강도와 전극 성형의 가능성을 나타내었다. SPB 함량이 40 wt% 이하일 때 전극 성형이 용이하였으며, SPB 함량이 14 wt% 이하일 경우에서 접착 특성이 보다 우수하였다. 이러한 범위는 SPB에 대한 PVDF 결합제의 결착력의 한계 범위를 나타내는 것이다. 전극의 기재와 복합전극 사이의 접착강도가 좋지 않은 경우인 no. 7에 대한 접착 강도 실험 결과를 Figure 1에 나타내었으며, 도포층이 접착테이프로 전사된 결과이다. 접착력이 좋은 no. 4에 대한 결과는 Figure 2와 같으며, 복합 전극이 접착 테이프로 전사되지 않고 전극 기재에 접착되어 있는 조성물을 나타내었다.

Figure 3은 복합전극의 조성에서 SPB의 함량 변화에 따른 비전도도를 나타낸 것으로서 SPB의 함량 증가에 따라 비전도도가 증가하였다. 이는 전도체인 SPB가 많을수록 전자 전도 경로가 원활해지기 때문이다. SPB의 함량이 14 wt%인 복합전극은 0.8 ohm · cm의 비저항을 나타내었다. 복합전극의 경도는 Figure 4에 나타낸 바와 같이 SPB 함량에 증가량에 비례하여 저하하였으며, SPB 함량이 14 wt% 복합전극은 19 HV의 강도를 나타내었다.

Figure 5와 Figure 6은 SPB의 함량이 14%인 복합전극에 연옥 분말을 1～6 wt%까지 첨가한 전극의 비저항과 경도를 나타낸 것이다. 연옥 분말의 첨가량이 증가할수록 비저항 값이 다소 증가하였으며, 1～6 wt%의 연옥 함량까지 전반적으로 0.9 Ω · cm의 비저항 수준을 나타내었다. 연옥 분말의 첨가가 경도에 미치는 영향은 적었으며, 19 HV의 경도 수준이었다. 이는 복합전극에 옥분말의 첨가량이 적은 것과 함께 옥분말의 크기 또한 최대 10000 mesh 정도의 작은 입자로 되어 있어 복합전극 구성 시에 고르게 분산되어 복합전극의 경도 특성에는 영향을 주지 않는 것으로 확인된다.

Figure 7과 Figure 8은 SPB의 함량이 13 wt%인 복합전극에 MWCNT를 2～8 wt% 첨가한 전극의 비저항과 경도를 나타낸 것이다. MWCNT

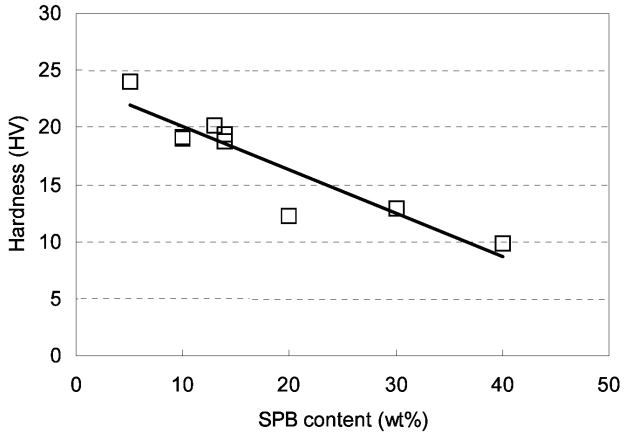

Figure 4. Hardness of SPB/PVDF electrode as the function of SPB content.

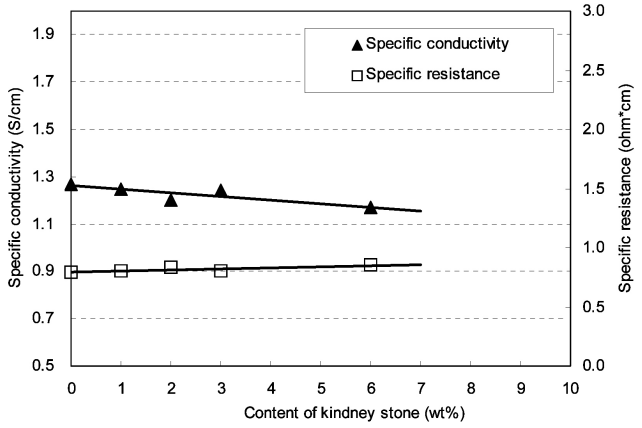

Figure 5. Specific conductivity of SPB/PVDF electrode as the function of kindney stone powder content.

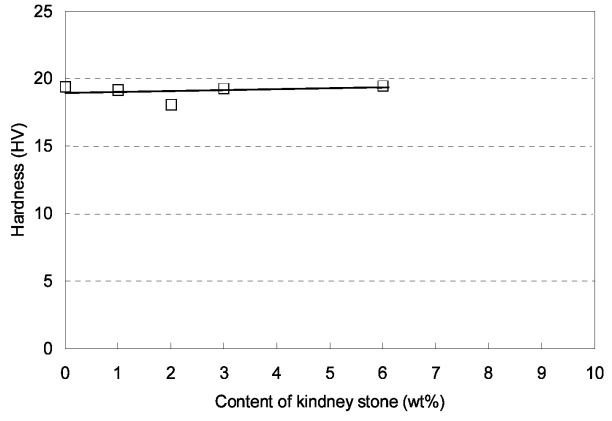

Figure 6. Hardness of SPB/PVDF electrode as the function of kindney stone powder content.

의 첨가량이 증가할수록 비저항 값은 감소하였으며, 2 wt%와 8 wt%에서의 비저항은 각각 1.0 Ω · cm와 0.8 Ω · cm 수준이었다. Figure 8은 MWCNT 첨가에 따른 경도 특성을 나타낸 것이다. MWCNT 함량의 증가에 대해 경도는 직선적인 증가를 나타내었으며 20 및 25 HV의 경도를 나타내었다. MWCNT의 높은 강도 특성과 높은 전자전도

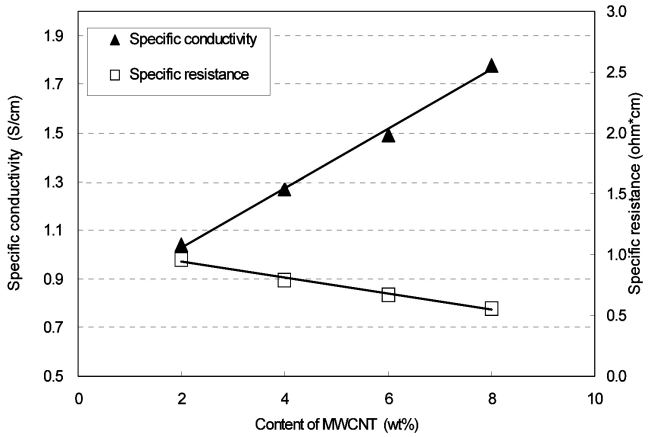

Figure 7. Specific conductivity of SPB/PVDF electrode as the function of MWCNTcontent.

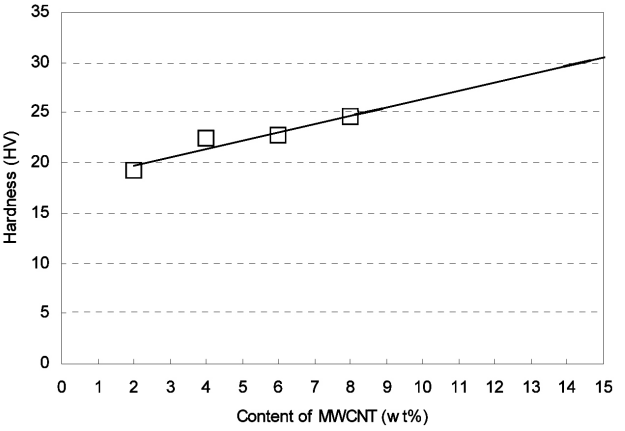

Figure 8. Hardness of SPB/PVDF electrode as the function of MWCNT content.

도 특성이 전극 조성에 영향을 준 결과이다.

4. 결 론

SPB/PVDF 복합전극은 SPB의 함량이 15 wt% 이하일 때는 전극성형이 용이하였고 PET film과의 접착강도도 우수하였다. SPB의 함량이 14 wt%인 경우 비저항 및 비전도도는 0.8 ohm · cm 및 1.2 S/cm 수준을 나타내었으며, 기계적 강도는 19 HV를 나타내었다. SPB의 함량이 14 wt%인 SPB/PVDF 복합전극에 연옥분말을 첨가제로 사용한 경우 비저항 및 경도는 연옥 분말의 함량 증가에 따라 다소 증가하였으며, 1~6 wt%의 연옥 함량까지 0.9 Ω · cm의 비저항 수준과 19 HV의 경도 수준이었다. SPB의 함량이 13 wt%인 SPB/PVDF 복합전극에 MWCNT를 첨가한 경우 비전도도 및 경도는 MWCNT의 함량의 함량 증가에 따라 비례하여 증가하였으며, MWCNT를 2 wt%와 8 wt%를 첨가한 경우에 비저항은 각각 1.0 Ω · cm과 0.8 Ω · cm 수준이었으며, 경도는 20 및 25 HV 수준이었다.

참 고 문 헌

1. S. G. dos Santos F. and J. W. Swart, *J. Electrochem. Soc.*, **137**,

1252 (1990).
2. M. J. Cattelino, G. V. Miran, and B. Smith, *IEEE Transactions on Electron Devices,* **38**, 2239 (1991).
3. C. C. Hung, M. E. Dilleehay, and M. Stahl, *J. Aircraft*, **24,** 725 (1987).
4. J. Xie, J. Wang, X. Wang, H. Wanf, H. Shuzhi, and J. Suliao, *Synthetic Resin and Plastic*, **13**, 50 (1996).
5. V. N. Prokushin, A. A. Shubin, V. V. Klejmenov, V. V, Alekseev, and E. N. Marmer, *Central Scientific-Research Institute of Special Machine Construction*, **6**, 50 (1992).
6. Kor. Patent 04-0058923 (2004).
7. Kor. Patent 05-0041524 (2005).
8. Kor. Patent 03-0004409 (2003).