질소가 도핑 된 흑연섬유 발열체의 제조 및 발열특성

김민지·이경민·이상민·여상영*·최석순**·이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과, *한국생산기술연구원, **세명대학교 바이오환경공학과 (2016년 11월 21일 접수, 2016년 11월 28일 심사, 2016년 12월 3일 채택)

Preparation and Heating Characteristics of N-doped Graphite Fiber as a Heating Element

Min-Ji Kim, Kyeong Min Lee, Sangmin Lee, Sang Young Yeo*, Suk Soon Choi**, and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea *Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Ansan 15588, Korea

**Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea (Received November 21, 2016; Revised November 28, 2016; Accepted December 3, 2016)

초 특

본 연구에서는 흑연섬유(GF)의 전기적 특성을 변화시키기 위하여 질소관능기 도입을 실시하였고, 처리조건에 따라 흑 연섬유의 발열성능을 평가하였다. 흑연섬유는 200 ℃에서 2 h 동안 열-고상반응법으로 처리되었다. 질소도핑 된 흑연섬 유의 표면특성은 XPS로 조사되었으며, 저항 및 발열온도는 전위계 시스템과 열화상카메라를 이용하여 측정하였다. XPS 결과 우레아 함량이 증가함에 따라 흑연섬유 표면의 질소관능기가 증가하였으며, 이 질소관능기가 도입됨에 따라 서 흑연섬유의 발열특성이 또한 향상되었다. 우레아 처리된 흑연섬유의 최대 발열온도는 60 V에서 53.8 ℃로 나타났으 며, 이는 미처리 흑연섬유와 비교하여 발열특성이 약 55% 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 효과는 열고상반응법에 의해 서 흑연섬유 표면에 도입된 질소관능기 때문에 기인한 것으로, 이는 흑연섬유의 열적 특성에 상당히 영향을 주었다.

Abstract

In this study, nitrogen functional groups were introduced on graphite fiber (GF) to modify their electrical properties, and heating properties were investigated according to the treatment conditions. GF was prepared by a thermal solid-state reaction at 200 $^{\circ}$ C for 2 h. Surface properties of the nitrogen doped GF were examined by XPS, and its resistance and heating temperature were measured using a programmable electrometer and thermo-graphic camera, respectively. The XPS result showed that the nitrogen functional groups on the GF surface were increased with increasing of urea contents, and the heating property of the GF was also improved as nitrogen functional groups were introduced. The maximum heating temperature of GF treated by urea was 53.8 $^{\circ}$ C at 60 V, which showed 55% improved heating characteristics compared to that of non-treated GF. We ascribe this effect to introduced nitrogen functional groups on the GF surface by thermal solid-state reaction, which significantly affects the heating characteristics of GF.

Keywords: graphite fiber, heating element, resistance heating properties, urea treatment

1. 서 론

겨울철 우리나라의 주행도로에는 적설 및 결빙현상이 빈번히 발생 하고 있으며, 이로 인하여 일시적 차량속도 저하 및 크고 작은 교통사 고의 발생 빈도가 증가하고 있다. 이러한 노면 결빙을 해결하기 위한 간단한 해결책으로는 NaCl, CaCl 및 MgCl 등과 같은 제설제를 사용 하는 방법이 있으나, 이러한 염화물계 제설제의 과도한 사용은 콘크 리트 포장 표면의 파손, 토질 오염 및 금속에 대한 차량 녹 발생 등의

Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

많은 문제를 일으키고 있다[1-3]. 따라서 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 비제설제 융설 시스템 개발에 관한 연구가 많은 관 심을 받고 있다. 현재까지 연구된 비제설제 융설 기술로는 태양열 및 지열을 이용한 열 배관 방식과[4-6]과 전열을 이용한 방식이 있다[7]. 전열을 이용한 융설 설비는 전기를 이용하므로 자동제어가 가능하고 조작이 간단하며, 차량 및 노면의 부식이 없고 환경오염을 시키지 않 는다는 장점이 있어, 최근에는 콘크리트 포장체 내부에 니켈-크롬선 과 같은 발열전선(Heating cable)을 설치하여 결빙을 방지하는 방법도 많이 연구되고 있다[7,8]. 그러나 이러한 금속발열체는 전력소모량이 많고 사용시간이 길어짐에 따라 효율 저하 및 결선 등의 문제가 있어 이를 대체하기 위한 노력이 계속해서 진행되고 있다[9].

탄소섬유는 높은 전기전도성, 열 전도성 및 불연성 등의 우수한 특 성을 가지고 있으며, 기존에 발열체로 사용 중인 니켈-크롬선보다 전

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 34134, Korea

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.



Figure 1. Nitrogen insertion routes in graphite fiber.

력소모량이 작다는 장점 때문에 차세대 발열소재로 많은 연구가 진행 되고 있다[9-11]. 탄소섬유는 저항[12-14] 및 자기유도를 통해 발열을 할 수 있다고 알려져 있으며[12,15], 탄소섬유의 결정성을 향상시켜 우수한 발열특성을 확인한 바 있다[16]. 탄소섬유를 2500 ℃ 이상의 온도에서 가열한 흑연 섬유는 기존의 탄소섬유보다 결정성이 향상되 어 우수한 전기전도도를 가진다고 알려져 있어 열 전달물질로 많이 사용되고 있다[16]. 따라서, 탄소계 섬유 중에서 비저항이 낮아 전도 도가 우수한 흑연섬유를 사용하여 비저항 및 흑연 섬유의 인가 전류 량의 변화에 따른 발열특성의 고찰이 매우 중요하나, 흑연섬유를 발 열체로 사용한 연구 및 단일 흑연섬유의 표면 발열특성에 관한 연구 는 거의 없는 실정이다.

또한 저항발열은 전기전도도와 관련이 있기 때문에, 재료의 전기전 도도를 변화시키기 위한 표면개질 연구가 활발히 진행 중이다. Choi 및 Kim 등은 재료의 낮은 전기전도도가 발열특성을 감소시킬 수 있기 때문에, 무전해니켈 도금을 통해 전기전도도를 향상시킨바 있다 [9,17]. 이와 같은 금속 도입뿐만 아니라, 이종 원소를 치환하거나 도 핑하여 물질의 전도성을 향상 시킬 수 있다. 이종 원소 중에도 질소관 능기가 전자 전달 및 전기전도성 향상에 영향을 미친다고 알려져 있 으며[18-20], 흑연섬유의 질소도입으로 기존의 금속발열체보다 효율 이 향상된 발열체로 충분히 사용 가능할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 우레아 표면처리로부터 질소가 도입된 메조페이스 피치 기반 흑연섬유(graphite fiber, GF)를 사용하여 발열탄소용 탄소재 를 제조하였다. 또한 표면처리에 의해 질소 도입 정도에 따른 GF (단 섬유)의 전기적 및 열적(저항발열)특성에 관하여 고찰하고자 하였다.

2.실 험

2.1. 재료

본 연구에서는 Nippon Graphite Fiber사의 XN-60-60S (10 µm, 6 K) 흑연섬유를 이용하여 실험을 수행하였다. 또한 GF 표면에 질소관능기 를 도입하기 위하여 우레아(H₂NCONH₂, 99.0-100.5%, ACS reagent) 를 막자 사발로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 표면처리

GF 표면에 질소 도입을 목적으로 질산용액을 이용한 전처리를 우 선적으로 실시하였다. 이 전처리를 통해 GF 표면에 카르복실(-COOH) 작용기를 도입하고, 그 후 우레아를 이용하여 최종적으로 질소 관능 기를 도입하고자 하였다[21]. GF 1 g을 50 mL 질산용액에 24 h 동안 상온에서 담지하였고, 담지된 GF를 오븐에서 3 h 건조하였다. GF 표 면에 질소관능기를 도입하기 위하여 전구체로 우레아를 사용하였으 며, 건조된 GF 0.25 g과 곱게 갈아진 우레아를 GF 대비 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 w/w%로 알루미나보트에 각각 투입하였다. 이 알루미나보트를 탄화로에 투입하고 № 가스를 이용하여 30 min 동안 배기시켰다. 그 후 200 ℃에서 2 h 동안 질소분위기로 반응시켰다. 이 열 고상 반응을 통해 N-doped GF를 제조하였으며 질소도입 메커니즘은 Figure 1에



Figure 2. Schematic diagram of surface temperature measurement system.

나타내었다[22-24]. 우레아는 서서히 NH₃와 RNH₂로 분해되고, 전처 리(질산처리)를 통해 GF 표면에 생성된 산성관능기(-COOH,-OH) 등 과 반응을 통해 GF에 도입된다[23].

반응이 끝난 샘플은 증류수로 세척하여 오븐에 24 h 건조 후 사용 하였다. 위의 방법에 의해서 처리된 샘플을 각각 다음과 같이 명명하 였다. 미처리 GF를 이하 R-GF로, 질산처리 된 GF를 N-GF, 질산 처리 후 우레아 처리된 GF를 우레아 함량에 따라 각각 U1 : 1, U1 : 2 및 U1 : 4로 명명하였다.

2.3. 분석 및 시편제조

우레아 처리 후 GF 표면에 도입된 질소함량을 확인하고자 X선 광 전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, Thermo Electron Corp., England)분 석을 실시하였다. 또한 미처리 GF 및 N-doped GF의 직경 및 표면형 상은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Hitachi, S-5500)을 사용하여 확인하였다. 샘플의 저항값은 전위계 시스템 (electrometer system, Keithley 6514)으로 측정하였다. 샘플의 발열특 성을 평가하기 위하여 GF 한 가닥을 샘플링 하였으며, 샘플의 길이는 4.5 cm로, 양 끝은 은풀(Silver paste)을 이용하여 고정하였다. 샘플의 양 끝에 집게 전선을 연결하고 전원공급창치(DC power supply, EDP-2501)를 이용하여 30, 40, 50 및 60 V로 30 s 동안 동일한 전압 을 가해주었다. 샘플의 저항 발열 온도 측정은 열화상카메라(thermosgraphic camera, FLIR E40)를 이용하여 측정하였고, 전체적인 개략도 를 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소가 도입된 흑연 섬유의 표면분석

우레아 처리 후 GF의 표면화학적 특성변화를 살펴보기 위하여 XPS 분석을 실시하였으며, 이를 Figure 3과 Table 1에 나타내었다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 미처리 GF의 경우 결합에너지 284.5 eV 부근에서 탄소 피크가 나타났으며, 532.1 eV 부근에서 산소 피크가 약 하게 나타남을 확인하였다[25]. 반면, 질산처리 및 질산처리 후 우레 아 처리까지 실시한 모든 샘플에서는 결합에너지 400 eV 부근에서 새 롭게 질소 피크가 나타났다[22,23]. 이를 통해 GF 표면에 질소관능기

Sample	Elemental content (atomic percent)				
	C1s	Ols	N1s		
R-GF	98.50	1.50	-		
N-GF	80.46	19.04	0.50		
U1:1	81.14	16.25	2.61		
U1:2	78.83	17.10	4.07		
U1:4	76.54	18.14	5.32		

Table 1. XPS Surface Elemental Analysis Parameters for Untreated and Urea Treated Mesophase Fibers

Table 2. C1s and N1s Peak Parameters of Untreated and Urea Treated Mesophase Fibers

Component		Peak position (eV)	Concentration (%)			
			R-GF	U1 : 1	U1 : 2	U1 : 4
C(1)	C-C (sp^2)	284.5	90.13	58.51	51.01	50.75
C(2)	C-C (sp^3)	285.2	7.05	19.09	22.01	18.09
C(3)	C-0	286.1	0.96	13.62	14.36	16.03
C(4)	C=O	287.3	0.87	4.21	3.94	4.49
C(5)	O-C=O	289.0	1.00	2.45	4.91	5.55
C(6)	C-N	285.8	-	2.14	3.77	5.09
N(1)	Pyridine	398.8	-	17.05	15.23	11.73
N(2)	Amine	399.4	-	27.11	25.96	22.81
N(3)	Pyrrole, pyridone	400.5	-	42.71	44.30	49.75
N(4)	Quaternary nitrogen	401.5	-	6.70	8.97	11.04
N(5)	Oxidized nitrogen	402.4	-	6.43	5.54	4.67



Figure 3. XPS spectra of untreated graphite fibers and urea treated graphite fibers.

가 도입된 것을 확인할 수 있었으며, 각각의 원소 함량을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 미처리 된 GF의 경우 탄소함량이 98.5%, 산소 함량이 1.5%로 나타났다. 그러나 질산처리만 한 경우(N-GF)에는, GF 표면에 도입된 산소함량이 19.04%로 크게 증가하였는데, 이는 산 처 리를 통해 산성 관능기(-COOH, C-OH, C=O)가 도입되어 산소함량이 증가한 것으로 판단된다[24]. 반면, 질산처리 후 우레아 처리까지 한 경우에는 N-GF와 비교하여 산소함량이 다소 감소하는 현상을 나타내 었다. 이는 우레아 표면처리시, 질소관능기가 산소와 치환반응을 통해 최종적으로 GF 표면에 도입되는데[21,22], 이러한 과정에서 산소 함 량이 감소되고 질소 함량이 증가된 것으로 설명할 수 있다. 우레아 중



Figure 4. Deconvolution of the core level C1s spectra of R-GF, U1 : 1, U1 : 2, and U1 : 4.

량비가 1 : 1~1 : 4 w/w%까지 증가함에 따라 GF 표면에 도입되는 질소관능기의 함량이 증가하는 경향을 나타내었고, 최대 5.32%의 질 소관능기가 도입되었다. 또한 우레아 중량비가 증가함에 따라 GF 표 면에 도입되는 산소함량도 16.25%에서 18.14%까지 증가하는 경향을 보였다. 이는 우레아 자체에 (-C=O) 결합이 존재하기 때문에 우레아 중량비가 증가함에 따라 산소관능기도 다소 증가하는 현상을 나타낸 것으로 판단된다[22].

우레아 처리 조건에 따른 GF 표면의 결합구조와 그 함량을 확인하



Figure 5. Deconvolution of the core level N1s spectra of U1 : 1, U1 : 2, and U1 : 4.

고자 Cls 및 Nls 피크를 세부피크로 분할하였으며, 피크의 분할은 pseudo-Voigt 식 (1)에 의해 구해졌다.

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

위 식에서 F(E)는 에너지 E에서의 intensity를 의미하고, H는 피크 의 높이, S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function을, E₀는 피크의 중심 값, FWHM은 피크의 반폭 값을 의미한다[26].

Cls 주 피크의 분할 결과를 Figure 4에 나타내었으며, 이때의 관능 기 종류, 피크의 위치 및 함량값을 Table 2에 나타내었다. R-GF의 Cls 피크의 경우 C(1)~C(5)까지 5개의 피크로 분할되었으며, C(1) : C-C (sp2, 284.5 eV), C(2) : C-C (sp3, 285.2 eV), C(3) : C-O (286.1 eV), C(4) : C = O (287.3 eV) 및 C(5) : O-C = O (289.0 eV)로 분할되었다 [26]. 우레아 처리 후에는 R-GF와 비교하여 기존에 없었던 C(6)의 새 로운 피크가 285.8 eV의 결합에너지에서 나타났다. 이 피크는 우레아 처리를 통해 GF 표면에 도입된 C-N 결합의 피크이며[27], 최대 5.09% 까지 도입됨을 확인하였다. 앞서 언급하였듯이, 질산을 이용한 전처리 시 산소 관능기가 GF 표면에 도입되고, 이 산소 관능기가 우레아 반 응 시 질소와 치환반응을 통해 C-N 결합으로 GF 표면에 존재하게 된 다[22]. 따라서 우레아 중량비가 증가할수록 GF 표면의 C-C 결합 농 도는 감소하는 반면 C-N 결합은 증가되는 것으로 사료된다. N1s 주 피크의 세부 분할하여 Figure 5에 나타내었으며, 관능기 종류, 피크 위 치 및 원소함량은 Table 2에 정리하였다. 우레아 처리된 GF의 N1s 피 크는 5개의 피크로 분할하였으며, 각각 398.8, 399.7, 400.5, 401.5 및 402.4 eV의 결합에너지에서 N(1), N(2), N(3), N(4), N(5)의 피크로 나 타났다. 이 주 피크는 질소원자와 화학결합을 이루고 있는 탄소 및 산 소원자의 결합형태에 따라서 구분되며, 각각 N(1): pyridinic-N (N-6, 398.6 eV), N(2) : Amine-N (399.4 eV), N(3) : pyrrolic/pyridone-N (N-5, 400.5 eV), N(4) : Quaternary-N (401.5 eV) 및 N(5) : N-Oxide (402.4 eV)의 결합구조를 의미한다[27-29]. N(1) 및 N(3)의 피크는 π



Figure 6. Specific resistivity and Electrical conductivity of graphite fibers as a function of various urea weight ratios.

결합을 갖고 있는 sp² 구조로 전기화학적 활성에 도움을 주는 것으로 알려져 있다[29-31]. 또한 N(4) 및 N(5)의 피크는 sp³ 구조를 가지지 만, 한 개 더 많은 질소결합 때문에 양성전하(positive charge)를 갖게 되고, 이로 인하여 전자 전달의 통로역할을 한다고 알려져 있다 [31,32]. 따라서 우레아 처리 후에 도입되는 질소 관능기의 영향으로 인하여 GF의 전기적 특성이 변화될 것으로 판단된다. 또한 미처리 및 우레아 처리된 GF의 표면형상 및 직경은 SEM 분석을 통해 확인하였 으나, 우레아 처리 전후에 표면형상 및 직경 크기 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 섬유의 직경은 약 10.8 µm ± 0.1을 가지는 것을 확인 하였다.

3.2. 질소가 도입된 흑연 섬유의 전기적 특성

미처리 및 우레아 처리된 GF의 비저항 변화를 확인하고자 샘플의 저항을 측정하였으며, 저항값은 5회 측정하여 평균값을 사용하였다. 이 저항값으로 비저항 및 전기전도도를 계산하여 Figure 6에 나타내 었다. 미처리 GF와 비교하여 우레아 처리를 실시하였을 때, 비저항이 확연하게 감소됨을 확인할 수 있었다. 비저항은 우레아 중량비가 증 가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, U1 : 4 샘플에서 가장 낮은 비저항 값인 6.4 × 10⁴ Ω · cm를 나타내었다. 이에 따라 전기전도도 는 반대의 경향을 나타내어, 최대 1.6 × 10³ S/cm까지 전기전도도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 우레아 처리 후 생성된 C-N 결 합의 영향으로 판단된다. Table 2에 나타낸 바와 같이, C-N 결합 함량 은 우레아 중량비가 증가할수록 증가되었으며, 이 C-N 결합이 증가할 수록 전기전도도가 증가되는 경향을 나타내었다. 일반적으로 질소관 능기가 도입되면 상기 3.1절에서 언급한 바와 같이 pyrrolic/pyridine



(C-N)의 π 결합과 Quaternary (N-Q)의 양성전하로 인하여 전도도가 증가한다고 알려져 있다[24,33]. 이러한 이유로 가장 많은 양의 질소 관능기가 도입된 UI: 4 샘플에서 가장 높은 전기전도도를 나타낸 것 으로 사료된다.

Figure 7은 30~60 V의 전압 범위에서 우레아 처리 중량비에 따라 GF에 인가되는 전류량을 나타내었고, 이 인가전류량은 옴의 법칙 (Ohm's law)을 따른다. 처리된 우레아의 함량이 증가할수록 GF에 인 가되는 전류량이 증가 되었는데, 이는 질소관능기가 GF에 도입됨에 따라 전자전달이 용이해져 비저항이 감소되었기 때문으로 사료된다. 60 V 전압하에서 U1 : 4가 0.03 A로 가장 높은 인가전류량을 나타내 었으며, 이 같은 현상은 GF의 발열특성을 향상시킬 것으로 사료된다.

3.3. 질소가 도입된 흑연 섬유의 발열특성

GF의 양 끝에 전압을 인가하면 저항이 발생되고, 이 저항으로 인하 여 GF의 표면이 발열되는 현상이 나타난다. 인가 전압을 30~60 V로 점차 증가시켜 각각의 전압에서 GF의 표면온도를 측정하였고, 그 결 과를 Figure 8(a)에 나타내었다.

R-GF의 경우 50 V의 전압하에서 34.6 ℃의 매우 작은 발열량을 나 타내었다. 또한 60 V의 전압하에서는 단일섬유의 GF가 발열 온도를 견디지 못하고 섬유가 절사되는 현상이 발생되었다. 반면 우레아 처 리된 GF의 경우에는 미처리 GF와 비교하여 발열특성이 크게 향상되 었다. 우레아 중량비가 증가함에 따라 50 V의 전압하에서 각각 35.6, 40.1 및 43.3 ℃의 발열온도를 나타내었다. 또한 각 샘플의 최대 발열 온도를 열화상 카메라로 측정하여 Figure 8(b)에 나타내었다. 각 샘플 의 최대 발열온도는 UI : 4 샘플이 60 V에서 가장 높은 온도인 53.8 ℃를 나타내었고, UI : 2가 44.1 ℃, UI : 1이 40.3 ℃를 나타내는 것을 확인하였다. 본 연구에서 실험한 모든 전압조건에서, 우레아 처리된 GF의 표면 온도는 우레아 중량비가 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내었고, UI : 4는 R-GF와 비교하여 최대 55% 정도 향상된 발열특 성을 보여주었다. 이러한 결과는 아래 식으로 설명할 수 있다[34,35].

$$V = IR \tag{2}$$

$$P[W] = VI = I^2 R \tag{3}$$

$$Q[J] = I^2 R t \tag{4}$$

여기서, Q는 발열량(J), I는 전류(A), R은 저항(Ω) 그리고 t는 전압 인가시간(s)이며, 본 실험에서는 30 s로 고정하였다. 본 실험에서는

공업화학, 제 28 권 제 1 호, 2017





Figure 8. Surface temperature(a) and thermos-graphic camera image(b) of graphite fiber as a function of various weight ratios.

U1 : 4의 경우 도입된 질소관능기 중 N(3), N(4)의 함량이 가장 높게 나타났는데(Table 2 참조), 그 결과 pyrrolic/pyridone의 π 결합과 Quaternary (N-Q)의 양성전하로 인하여 GF 내의 전자 전달이 용이해 져 비저항의 감소로 전도도가 증가되었다. 이로 인하여 GF에 인가되 는 전류량이 증가되고, 식 (3)과 식 (4)에 의하여 동일한 전압에서 GF 에 인가되는 전류량이 증가하였기에 최종적으로 GF의 표면 발열온도 가 향상된 것으로 여겨진다. 이를 통해 비저항 및 인가전류량은 표면 발열온도에 있어 매우 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 GF에 질소관능기를 도입하여 발열탄소를 제조하였으며, 제조된 발열탄소의 전기적 및 열적(저항발열) 특성에 관하여 고 찰하였다. GF 표면에 도입된 질소 함량이 증가함에 따라 비저항이 감 소하였고, 이에 따라 표면 발열 온도가 증가되었다. 표면처리 시 우레 아 중량비를 GF 대비 1 : 4 w/w%로 처리한 경우에 미처리 섬유와 비 교하여 약 55% 향상된 발열특성을 나타내었다. 이와 같은 표면온도의 증가는 GF 표면에 질소관능기가 도입됨에 따라 pyrrolic/pyridone의 π 결합과 Quaternary (N-Q)의 양성전하로 인하여 GF 내의 전자 전달 이 용이해지면서 전기전도성이 향상되었고, 그 결과 발열특성이 증가 된 것으로 사료된다. 따라서 GF의 우레아 표면처리는 기존의 발열체 를 대체할 수 있는 발열탄소로 적용 가능할 것으로 판단된다.

감 사

This work was supported by the GRI's Institutional Program of Ministry of Strategy and Finance (Korea Institute of Industrial Technology, EO160020, JA160038).

References

- Y. C. Suh, B. S. Seo, J. K. Song, and N. H. Cho, A study on field applicability of underground electric heating mesh, *J. Korean Soc. Road Eng.*, **15**, 19-27 (2013).
- K. I. Han, D. H. Cho, and A. H. Lee, A study on snow melting system for the anti-freezing testing road, *J. Korean Soc. Power Syst. Eng.*, 10, 34-40 (2006).
- S. J. Rees, J. D. Spitler, and X. Xiao, Transient analysis of snow-melting system performance, *ASHRAE Trans.*, 108, 406-423 (2002).
- J. H. Kim, J. H. Kim, and G. T. Lee, Design of road snow melting system using piping system, *Korean J. Air-Cond. Refrig. Eng.*, 6, 1251-1255 (2009).
- D. I. Choi and K. I. Hwang, An evaluation and prediction of performance of road snow-melting system utilized by ground source heat pump, *J. Korean Sol. Energy Soc.*, **32**, 138-145 (2012).
- D. I. Choi, J. H. Kim, and K. I. Hwang, A performance estimation of ground source heat pump system used both for heating and snow-melting, *Trans. Korea Soc. Geotherm. Energy Eng.*, 8, 7-12 (2012).
- Y. H. Kim, J. W. Lee, C. W. Park, and S. J. Park, Thermal characteristics of hybrid composites for application to surfboard, *J. Ocean Eng. Technol.*, 28, 351-355 (2014).
- H. J. Ahn, S. H. Kim, and S. K. Choi, An experimental study on electric resistivity and exothermic property of electrically conductive mortar using amorphous graphite, *J. Korea Inst. Build. Constr.*, 16, 247-255 (2016).
- K. E. Choi, C. H. Park, and M. K. Seo, Electrical and resistance heating properties of carbon fiber heating element for car seat, *Appl. Chem. Eng.*, 27, 210-216 (2016).
- K. Chu, D. J. Yun, D. Kim, H. Park, and S. H. Park, Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites, *Org. Electron.*, 15, 2734-2741 (2014).
- M. H. Jee, J. H. Lee, I. S. Lee, and D. H. Baik, Electrical properties and heating performance of polyurethane hybrid nanocomposite films containing graphite and MWNTs, *Text. Sci. Eng.*, 50, 108-114 (2013).
- M. Kim, K. Kong, N. Kim, H. W. Park, O. Park, Y. B. Park, M. Jung, S. H. Lee, and S. G. Kim, Experimental and numerical study of heating characteristics of discontinuous carbon fiber-epoxy composites, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, 26, 72-78 (2013).
- N. Athanasopoulos and V. Kostopoulos, Resistive heating of multidirectional and unidirectional dry carbon fibre preforms, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 1273-1282 (2012).
- A. E. Zantout and O. I. Zhupanska, On the electrical resistance of carbon fiber polymer matrix composites, *Composites A*, 41, 1719-1727 (2010).
- R. Rudolf, P. Mitschang, and M. Neitzel, Induction heating of continuous carbon-fibre-reinforced thermoplastics, *Composites A*, 31, 1191-1202 (2000).

- D. Pyo, S. Eom, Y. S. Lee, and S. Ryu, Exothermic characteristics of PAN-based carbon fiber according to high temperature treatment, *Korean Chem. Eng. Res.*, 49, 218-223 (2011).
- B. J. Kim, W. K. Choi, M. K. Um, and S. J. Park, Effects of nickel coating thickness on electric properties of nickel/carbon hybrid fibers, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 3416-3421 (2011).
- M. S. Park, K. J. Yun, and Y. S. Lee, Electromagnetic interference shielding efficiency characteristics of ammonia-treated graphene oxide, *Appl. Chem. Eng.*, 25, 613-618 (2014).
- Y. Liu, T. Chen, T. Lu, Z. Sun, D. H. C. Chua, and L. Pan, Nitrogen-doped porous carbon spheres for highly efficient capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, **158**, 403-409 (2015).
- G. Rasines, P. Lavela, C. Macías, M. C. Zafra, J. L. Tirado, J. B. Parra, and C. O. Ania, N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions, *Carbon*, 83, 262-274 (2015).
- J. J. Yang, Y. J. Choi, H. J. Kim, Y. J. Yuk, and S. G. Park, Electrochemical characteristics of reforming activated carbon with nitrogenous functional group for electric double layer capacitor, *J. Korean Electrochem. soc.*, 16, 65-69 (2013).
- 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).
- Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, and S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 1704-1710 (2011).
- 24. L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, and H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.*, 2, 4498 (2012).
- J. Kim, Y. K. Kwon, J. K. Lee, and H. S. Choi, Influence of oxygen-/nitrogen-containing functional groups on the performance of electrical double-layer capacitor, *Korean Chem. Eng. Res.*, 50, 1043-1048 (2012).
- M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of chromium ion at low concentration using oxyfluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, 26, 432-438 (2015).
- N. Díez, P. Álvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, and R. Menéndez, N-enriched ACF from coal-based pitch blended with urea-based resin for CO₂ capture, *Microporous Mesoporous Mater.*, 201, 10-16 (2015).
- J. Chen, Y. Zhai, H. Chen, L. C, G. Zeng, D. Pang, and P. Lu, Effects of pretreatment on the surface chemistry and pore size properties of nitrogen functionalized and alkylated granular activated carbon, *Appl. Surf. Sci.*, 263, 247-253 (2012).
- 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).
- M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. O. Lu, and T. J. Bandosz, 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).
- 31. 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 electro-

chemical properties of AC, J. Ind. Eng. Chem., 18, 116-122 (2012).

- 32. Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. 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).
- N. D. Kim, W. Kim, J. B. Joo, S. Oh, P. Kim, Y. Kim, and J. Yi, Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by ammoxidation, *J. Power Sources*, 180,

671-675 (2008).

- 34. J. W. Kim, Y. S. Choi, K. S. Lee, S. Y. Cho, and J. S. Hwang, Analysis of electrical properties for optimal operating conditions of mono-crystalline Si solar cell, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, 24, 654-658 (2011).
- H. J. Park, M. S. Yun, and C. S. Chung, A proposed high voltage distribution system of the customer inside for reducing power loss, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.*, 19, 39-44 (2005).