

전도성 흑연을 포함하는 발열 필름의 열적 특성

최규연, 오원태 

동의대학교 신소재공학부

Thermal Characteristics of Heating Films Including Conductive Graphite

Gyuyeon Choi and Weontae Oh

Division of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received August 14, 2020; Revised September 9, 2020; Accepted September 14, 2020)

Abstract: Heating films were prepared with composites of poly (methyl methacrylate) and conductive graphite. The as-prepared composite was deposited on a PET film and then fabricated using a bar coater to produce a film with uniform thickness. Copper electrodes were attached to both ends of the as-prepared film, and the heating characteristics of the film were analyzed while applying a DC voltage. The electrical conductivity and heating temperature of the heating films depended on the size, structure, content, and the dispersion characteristics of the graphite in the composite. The thermal energy was adjusted by controlling the electrical energy, based on the Joule heating theory. The electrical resistance of the film was altered in proportion to Ohm's law, and the heating temperature was changed according to the structure of the film (interelectrode spacing or electrode length) and the conductive graphite content. When the content of conductive graphite in the film increases, the electrical resistance decreases, and the heating temperature increases; however, there is no significant change above a certain content (50%).

Keywords: Heating film, Graphite, Heating temperature, Electric resistance, Composite

1. 서론

면상발열체는 Joule 발열원리에 따라 필름의 표면에서 열에너지를 발생시키는 가열장치이다 [1]. 발열 필름의 양쪽 끝에 구리전극을 부착하여 전압을 인가하면 필름의 저항에 의해 열에너지가 만들어진다. 발열 필름의 온도는 제어가 용이하고 환경과 건강(위생)의 관점에서 많은 장점을 갖고 있다 [2,3]. 이 밖에도, 면상발열체는 내화학적, 내습성, 내마모성이 우수하여 반영구적이고, 장시간 사용해도 효율 변화가 거의 없어 에너지효율이 높은 장점이 있다.

전도성 첨가물을 포함하는 고분자 복합조성물의 발열체 개발이 활발히 진행되고 있다. 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWNT)와 은 나노와이어를 기반으로 하는 투명 발열 필름에 대한 연구 [4-7]는 물론, 흑연, 탄소나노튜브와 다양한 세리믹 소재를 적용하는 발열 필름 기술개발도 빠르게 진행되고 있다 [8,9].

발열체의 주요성분인 흑연은 그래핀의 원료소재로서, 탄소 간 sp² 혼성결합으로 이루어진 독특한 육각형의 2차원 면상구조이다. 면방향과 수직으로 배열한 수많은 p-전자는 면방향으로 자유로이 이동할 수 있고, 수직방향으로 약한 반데르발스 결합을 형성한다. 이와 같은 구조적 특성에 의해 열안정성과 내구성이 우수하고 가격이 저렴하며, 높은 전기전도성, 열전도성, 내열성, 내식성, 내마모성 및 윤활성 등과 같은 물리적·전기적으로 우수한 특성을 나타내어 광범위한 분야에서 응용되고 있다 [10-13].

✉ Weontae Oh; wtoh2005@deu.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

PMMA [Poly(methyl methacrylate)]는 내후성과 내구성이 우수하여 실외용으로 사용하기에 적합하다 [14-16]. 또한 가열, 인쇄, 기계 가공 등 다양한 가공에 용이하다. 부분적으로 결정성을 갖는 PMMA는 상대적으로 열전도성이 좋아서 발열 필름용 바인더로 사용하기 좋은 소재이다. 본 연구에서는 PMMA 고분자 수지를 바인더로 사용하여 전도성 흑연을 포함하여 조성물 필름을 제조한다. 그리고 이렇게 준비한 조성물 필름의 발열특성을 필름구조, 조성물의 함량 그리고 인가되는 전압의 변화에 따라 분석하여 면상발열체로의 응용성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 발열 필름 제조

조성물 준비를 위해, 바인더로는 LG MMA사의 Poly (methyl 2-methylpropenoate) (PMMA)를 특별한 정제과정 없이 사용하였고, 용매는 SK Chemicals사의 Toluene (99.9+%)을 사용하였다. 흑연은 Graphite Týn사의 micronised natural graphite (<20 µm)을 사용하였다. 발열체의 도포를 위해 PET 필름(두께 125 µm)을 기재로, 동박 테이프(폭 200 mm, 두께 50 µm)를 발열 필름의 전극으로 사용하였다.

흑연을 포함하는 PMMA 조성물의 제조는 다음과 같

이 준비하였다. 18 g의 PMMA를 40 g의 톨루엔에 더한 혼합용액을 70°C의 온도에서 충분히 교반시키면서 용해시킨다. 이렇게 준비된 PMMA 용액에 함량비에 맞춰 개량된 전도성 흑연(30~70 wt%)을 추가하여 상온에서 Paste Mixer (PM-500D, Suflux)를 사용하여 500 rpm에서 2.5분, 800 rpm에서 5.5분, 그리고 1,000 rpm에서 2분 동안 연속해서 혼합한다.

PET 필름 위에 위에서 준비한 조성물을 도포하고 바코터를 사용하여 필름을 형성시킨 후 건조시켜서 발열 필름을 제조한다. 코팅된 조성물의 최종두께는 도포되는 조성물의 두께로 조절하였다. 발열 필름의 개략적인 구조와 발열을 위한 전압인가 방법은 그림 1과 같다.

2.2 발열 필름의 분석

PET에 도포된 조성물 필름의 미세구조는 FE-SEM (Quanta 200FEG, operated at 15 kV)을 사용하여 분석하였다. 도포 후 제조된 필름의 두께는 digital micrometer (Mitutoyo, IP-65)로 측정하였다. Powder XRD 분석은 Xpert Pro (PANalytical, operated at 40 kV/30 mA)을 사용하여 분석하였다. 필름의 발열 온도는 그림 1(b)의 set-up을 사용하여 측정하였다. 발열 필름의 구리전극 양쪽 끝은 DC power supply (GP-4303TP, EZ Digital)에 연결하고, digital multimeter (MAS-830, MASTECH)를 회로에 직렬로 연결하여 발열 온도를 측정하는 동안 전류를 동시에 분석하였다. 발열 실험 전에 digital multimeter를 사용하여 필름의 전기저항을 별도로 측정하였다. 전압인가 후, 발열 필름의 온도 상승은 적외선 열화상카메라(FLIR-C3TM, FLIR Systems)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

발열 필름 제조를 위해 사용하는 바인더 수지(PMMA)와 이를 사용하여 준비된 조성물의 XRD 결과를 분석하여 비교하였다 (그림 2). 많은 선행연구 결과로부터 알 수 있듯이 PMMA는 XRD 분석에서 특징적인 피크를 확인할 수 없다 [17,18]. 그림 1의 25° 이하에서 확인되는 작은 피크들은 PMMA에 포함되어 있는 불순물에 의한 결과이다. 흑연을 포함하는 PMMA 조성물을 사용하여 제조한 필름(inset of 그림 2)으로부터 분석된 XRD에서는 흑연의 특징적인 피크들(*)만이 확인되었다 [19,20]. 흑연을 30 wt% 포함하는 제조된 필름의

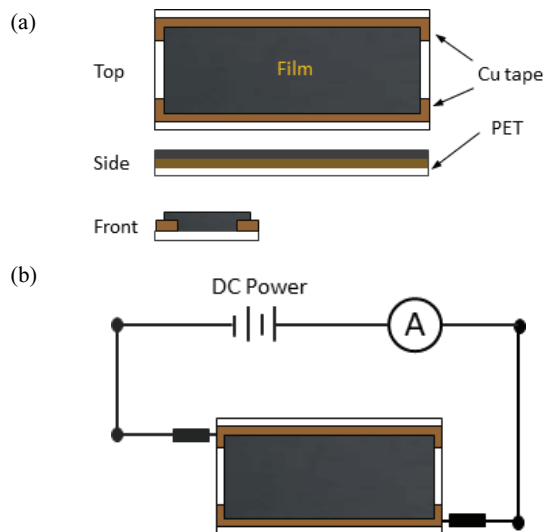


Fig. 1. Schematics of (a) a heating film and (b) a circuit set for the heating measurement (adapted from ref. 16).

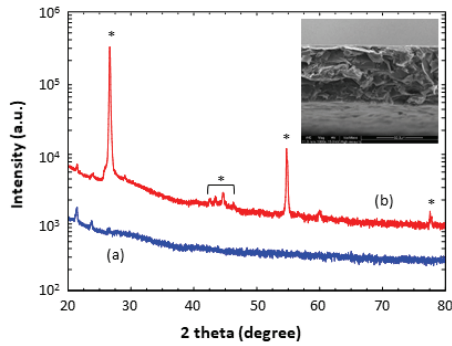


Fig. 2. XRD patterns of (a) PMMA and (b) PMMA/graphite (30 wt%) composite films. The inset is a cross-sectional FE-SEM image of PMMA/graphite (30 wt%) composite film. Asterisks (*) indicate the characteristic peaks obtained from graphite.

단면(FE-SEM, inset of 그림 2)에서 보듯이, 수십 μm 수준의 흑연 입자들이 불규칙하지만 촘촘하게 쌓여 있음을 확인할 수 있다. PMMA 바인더 수지는 흑연입자 사이에서 적절하게 충전제로 작용하여 유연성과 필름 성형성을 개선하는 효과를 나타낸다. 다른 함량의 필름 조성물에서도 이와 유사한 결과를 보여주었다.

조성물 내에 포함되는 전도성 흑연의 양이 증가하면 이를 사용하여 제조된 필름의 전도성은 비례하여 상승할 것으로 예상할 수 있다. 그림 3의 흑연 함량에 대한 필름저항의 그래프에서 이와 같은 결과를 확인할 수 있다. 흑연의 함량이 30 wt%부터 50 wt%까지 증가함에 따라 필름의 저항은 차례로 감소하였다. 하지만 흑연 함량이 60, 70 wt%까지 추가적으로 증가할 때, 비록 오차범위 내이지만 일반적인 경향과 다르게 저항이 다시 조금씩 상승하는 결과를 보여주었다. 이는 필름에 포함된 흑연의 양 증가에 따른 모폴로지의 변화에 의한 영향으로 생각할 수 있다. 필름 내부에 불규칙적으로 배열하는 흑연입자는 많은 기공을 유도하고 μm 크기 입자들 간의 계면 접촉면들은 불완전한 형태로 연결되는데, 입자의 양이 증가할수록 이러한 경향은 더 커지게 되고 결과적으로 접촉저항은 조금씩 상승하게 된다. 실제로 만들어진 시료의 밀도를 측정하여 실험에 사용된 PMMA 수지와 흑연의 밀도값을 사용하여 계산된 밀도값과 비교할 때, 60 wt%와 70 wt%의 흑연을 사용한 시료에서 측정된 밀도값이 계산값보다 약간 작음을 확인할 수 있다 (표 1).

그림 3의 FE-SEM 이미지는 흑연을 60 wt% 포함하는 조성물 필름의 단면으로, 그림 2의 이미지와 비교하여 내부에 상대적으로 더 많은 기공이 존재하고 매

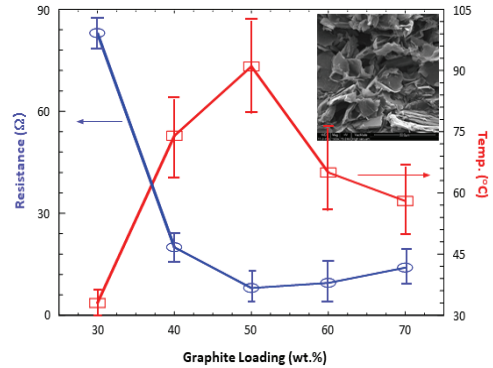


Fig. 3. Plots of resistance and temperature measured in the heating films with variable graphite loadings. The inset shows a cross-sectional FE-SEM image of PMMA/graphite (60 wt%) composite film. The heating film has a dimension of 90 mm \times 300 mm \times 0.1 mm (electrode length \times film width \times thickness). The film temperature was measured at the DC 24 V.

Table 1. Density of sample (g/cm^3).

wt%	30	40	50	60	70
Calc.	1.37	1.43	1.49	1.55	1.61
Meas.	1.35	1.43	1.50	1.52	1.55

“wt%” represents the weight percent of graphite in a film sample. Calc. and Meas. indicate the calculated and measured values, respectively.

우 불규칙적인 모폴로지 상태임을 확인할 수 있다. 같은 그래프(그림 3)의 오른쪽 축은 DC 24 V의 전원을 인가하고 측정되는 발열 온도를 분석한 결과이다. 저항값의 그래프와 반대로 흑연의 함량이 50 wt%까지 발열 온도는 비례해서 상승하다가, 이후 70 wt%까지 흑연 양이 추가적으로 증가하면 발열 온도가 다시 차례로 감소하는 결과를 보여주었다. 필름에 인가되는 전류량은 필름의 저항에 의해 Joule 발열을 유도하여 필름의 온도를 상승시킨다 [1]. 필름의 저항이 너무 낮으면 필름은 전체적으로 도체의 성격을 보이고, 반대로 저항이 너무 높으면 부도체 특성을 갖게 되어, 전기에너지를 열에너지로 전환하기 어려워 발열 필름으로 응용할 수 없다. 그림 3에서 보는 바와 같이 적절한 수준의 저항값 범위($10^1 \sim 10^2 \Omega$)에서 발열소자로 응용할 수 있을 것으로 판단된다. 그래프에서 각각의 분석을 수행할 때, 저항값의 오차범위에 비해 발열 온도의 오차범위가 더 크게 확인되는 것은 필름의 발열 온도가 필름의 구

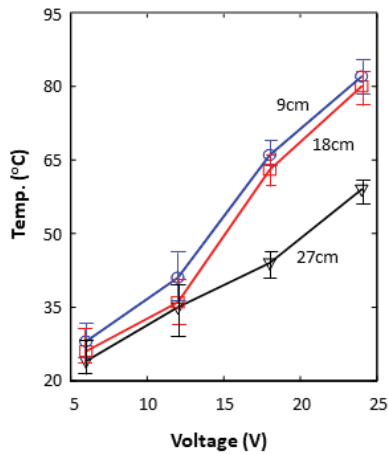


Fig. 4. Plots of temperature vs. voltage applied to heating films (fixed film width & variable film length). The numbers of the graphs indicate the intervals between electrodes (film length). All the film widths are fixed to 9 cm, and the film thickness is 90 μm in graphs.

조적 변화에 상대적으로 민감하게 영향을 받기 때문에 생각할 수 있다. 필름 내부 흑연분포의 불규칙성과 측정 시 만들어지는 필름의 기계적 응력에 의해 필름의 미시적인 모폴로지가 변화되고, 이에 따라 발열특성이 민감하게 변화되기 때문으로 판단된다.

그림 4는 조성물 필름에 인가되는 전압에 따른 발열 온도를 분석한 그래프이다. 필름 구조(크기) 변화에 따라서 필름의 발열 온도가 변화되는 정도를 비교하여 확인할 수 있다. 각각의 필름시료는 일정한 규격의 크기를 갖고 있으며, 이에 따라 일정한 저항값을 나타낸다. 따라서 옴의 법칙($V=IR$)에 의해 필름에 인가되는 전압 또는 전류에 비례하여 발열 온도가 상승하는 결과로 나타난다. 시료의 구조에 따라 상온부터 최고 80°C 수준까지 증가하였다. 이 결과는 인가되는 DC 전압을 변화시킴으로써 발열 온도를 쉽게 제어할 수 있음을 보여준다. 기초적인 저항식($R = \rho L/A$)에 따르면, 소재의 저항은 전류가 흐르는 길이(L)가 길어질수록, 단면적(A)이 작아질수록 증가한다. 그림 1과 같이 발열 필름의 분석을 위한 장치를 준비한 상태에서, 필름의 폭을 일정하게 유지하고 전극 간 거리(필름길이)를 변화시키면서 발열 온도를 측정하였을 때, 동일한 전압이 인가된 상태에서 필름의 전극 간 거리(필름길이)가 커질수록 전류가 흐르는 길이(L)가 증가하여 저항값은 상승하게 되고, 결과적으로 발열 온도가 낮아지는 경향을 분명하게 확인할 수 있었다.

Table 2. Current and resistance measured on films under the experiment of Fig. 4.

Film length (cm)	Measured	Applied voltage (V)			
		6	12	18	24
9	Current (A)	0.34	0.68	0.81	0.97
	Resistance (Ω)	17.6	17.6	22.2	24.7
18	Current (A)	0.28	0.56	0.75	0.88
	Resistance (Ω)	21.4	21.4	24.0	27.3
27	Current (A)	0.17	0.33	0.44	0.56
	Resistance (Ω)	35.3	36.4	40.9	42.9

표 2는 그림 4의 실험 동안에 각각의 필름 시료에서 측정된 전류와 저항값의 변화를 정리한 결과이다. 필름길이가 커짐에 따라서 저항값이 조금씩 증가하는 결과를 확인할 수 있다. 일정한 규격의 크기를 갖는 필름의 저항값은 일정해야 하지만, 인가전압의 상승과 이에 따른 발열 온도의 증가가 나타나고 필름 자체도 구조적으로 팽창하면서 내부 모폴로지의 변화가 나타나게 된다. 이에 따라 필름의 저항값도 인가전압에 비례하여 조금씩 상승하는 결과를 나타내었다. 6 V와 12 V에서 각각의 필름에서 측정되는 저항값들이 크게 변화가 없는 것은 이 구간에서 필름의 온도변화가 미미하여 필름구조에 큰 변화가 없었음을 보여주는 증거가 될 수 있다.

4. 결론

PMMA 고분자수지를 바인더로 사용하여 흑연을 포함하는 조성물을 제조하고, 이를 필름으로 성형한 발열 필름을 제작하였다. 발열 필름에 포함된 전도성 흑연의 함량이 증가함에 따라서 발열 필름의 저항값은 낮아지고 최대발열 온도는 상승하였다. 하지만 흑연함량이 50 wt% 이상에서 필름의 저항값은 조금씩 상승하였으며 최대 발열 온도는 다시 감소하였다. 이것은 필름의 구조적 불완전성에 의한 접촉저항과 내부기공의 증가에 의한 결과이다. 발열 필름의 발열 온도는 인가되는 전압값을 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있으며, 필름구조의 변화에 따라서도 발열 온도는 많은 영향을 받았다.

ORCID

Weontae Oh

<https://orcid.org/0000-0003-1958-9604>

감사의 글

이 논문은 2019학년도 동의대학교 연구년 지원에 의하여 연구되었습니다. 본 연구는 2019년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설진흥센터의 지원을 받은 기초과학연구역량강화사업 핵심연구지원센터 조성지원과제에서 융합부품소재 핵심연구지원센터를 조성하여 수행된 연구 결과입니다 (2019R1A6C1010045).

REFERENCES

- [1] J. Kang, H. Kim, K. S. Kim, S. K. Lee, S. Bae, J. H. Ahn, Y. J. Kim, J. B. Choi, and B. H. Hong, *Nano lett.*, **11**, 5154 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl202311v>]
- [2] T. K. Hei and J. D. Raal, *AIChE J.*, **55**, 206 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.11685>]
- [3] H. K. Park, S. M. Kim, J. S. Lee, J. H. Park, Y. K. Hong, C. H. Hong, and K. K. Kim, *Synth. Met.*, **203**, 127 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.015>]
- [4] Y. H. Yoon, J. W. Song, D. Kim, J. Kim, J. K. Park, S. K. Oh, and C. S. Han, *Adv. Mat.*, **19**, 4284 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200701173>]
- [5] M. Anas, Y. Zhao, M. A. Saed, K. J. Ziegler, and M. J. Green, *Nanoscale*, **11**, 9617 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR01600G>]
- [6] J. Park, D. Han, S. Choi, Y. Kim, and J. Kwak, *RSC Adv.*, **9**, 5731 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA00341J>]
- [7] B. Sharma, J. S. Kim, and A. Sharma, *Microelectron. Eng.*, **205**, 37 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.11.002>]
- [8] U. Khan, I. O'Connor, Y. K. Gun'ko, and J. N. Coleman, *Carbon*, **48**, 2825 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.014>]
- [9] S. I. Heo, J. C. Yun, K. S. Oh, and K. S. Han, *Composites Research*, **15**, 115 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1163/156855106776829356>]
- [10] H. S. Lipson and A. R. Stokes, *Proc. R. Soc. A*, **181**, 101 (1942). [DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1942.0063>]
- [11] O. E. Andersson, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, and S. Bandow, *Phys. Rev. B*, **58**, 16387 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16387>]
- [12] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano lett.*, **8**, 902 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0731872>]
- [13] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, **109**, 272 (1958). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.272>]
- [14] D. C. Miller and S. R. Kurtz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2037 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.031>]
- [15] S. Li, J. Shen, and A. E. Tonelli, *Polymer*, **135**, 355 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.033>]
- [16] S. Kim, W. Oh, J. S. Bae, S. B. Yang, J. H. Yeum, J. Park, C. Sung, J. Kim, and J. C. Shin, *Int. J. Polym. Sci.*, **2019**, 347825 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/3478325>]
- [17] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, and T. Hattori, *Solid State Ionics*, **177**, 2679 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.013>]
- [18] R. Y. Hong, J. Z. Qian, and J. X. Cao, *Powder Technol.*, **163**, 160 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.01.015>]
- [19] J. S. Kim, G. W. Lee, and W. T. Oh, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 878 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2007.20.10.878>]
- [20] G. W. Lee, J. Kim, J. Yoon, J. S. Bae, B. C. Shin, I. S. Kim, W. Oh, and M. Ree, *Thin Solid Films*, **516**, 5781 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.071>]