

건설재료로 활용 가능한 탄소계열 나노소재 시멘트 복합체의 전기 전도성 분석

Electrical Conductivity of Cementitious Composites Mixed with Carbon-Based Nanomaterials Used as a Construction Material

임광모* · 윤성연** · 이주하***

Lim, Kwang-Mo*, Yun, Seong-Yeon**, and Lee, Joo-Ha***

Abstract

Carbon-based nanomaterials are used in various industrial fields because of their excellent performance. In construction, cementitious composites containing carbon-based materials have the potential to be used for various purposes such as crack detection and deicing. However, carbon-based materials have been experienced difficulties that cannot be easily dispersed in the cementitious composite because of the inherent material characteristic. This study aimed to investigate the possibility of using these carbon-based nanomaterials as construction materials. The structural and electrical performances of cementitious composites were investigated based on carbon-based materials such as Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT), Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT), Graphene Nanoplatelets (GNP), Conductive Graphite Powder (CGP). In addition, the microstructural analysis was performed through the noncovalent functionalization of carbon-based nanomaterials to examine the dispersibility.

Key words : Carbon-based Nanomaterials, Conductive Concrete, Noncovalent Functionalization, Micro-structure Analysis

요 지

탄소계열 나노소재는 재료자체의 성능이 우수하여 다양한 산업분야에서 활용되고 있다. 건설분야에서도 탄소계열 재료가 혼입된 시멘트 복합체는 균열탐지, 용빙 등의 다양한 용도로의 활용 가능성을 보이며, 높은 주목을 받고 있다. 다만, 재료 고유의 강한 응집력 때문에 시멘트 복합체에서 분산에 어려움을 겪으며, 범용적으로 활용되기에는 어려움이 있다. 본 연구에서는 이러한 탄소계열 나노소재를 건설재료로 활용하기 위한 검토가 수행되었다. Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT), Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT), Graphene Nanoplatelets (GNP) 그리고 Conductive Graphite Powder (CGP)를 혼입한 시멘트 복합체의 구조적 성능 및 전기적 성능을 분석하였다. 또한, 탄소계열 나노소재의 비공유기능기화를 통해 분산성 확보에 대한 미세구조분석을 수행하였다.

핵심용어 : 탄소계열 나노소재, 전도성 콘크리트, 비공유 기능 기화, 미세구조분석

1. 서 론

최근 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)를 포함한 탄소계열 나노소재는 다양한 형태로 개발되며, 복합나노소재로서 심도있게 연구되고 다양한 산업분야에 적용하기 위한 연구가

발이 이루어지고 있다. 특히, 탄소나노소재는 소재경량화의 강점을 보이고 있어 항공 응용, 운송 산업, 스포츠 산업 등을 중심으로 큰 가능성을 보여주고 있으며, 최근 건설 분야에서도 높은 주목을 받고 있다(Ham et al., 2015). 이러한 탄소계열 나노소재는 상당히 독특한 기계적 성질 및 다기능

*정회원, 수원대학교 건설환경에너지공학부, 박사후연구원(E-mail: kwangmolim@suwon.ac.kr)

Member, Ph.D., Researcher, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Suwon

**정회원, 수원대학교 건설환경에너지공학부 석사과정

Member, Master's Course, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Suwon

***교신저자, 정회원, 수원대학교 건설환경에너지공학부 교수(Tel: +82-31-220-2159, Fax: +82-31-220-2522, E-mail: leejooha@suwon.ac.kr)

Corresponding Author, Member, Associate Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Suwon

성을 보이며, 복합재료로 활용 시 탄소계열 나노소재의 미세 구조와 수많은 계면으로부터의 강한 상호작용을 보이는 특징이 있다(Jang et al., 2009). 따라서 시멘트 복합체의 혼합재료로써 활용하기에 충분히 높은 가능성을 보이고 있으며, 건설 분야에서도 구조성능개선, 전기전도성 증가, 내구성향상 등의 다양한 목적으로 검토되고 있다.

본 연구에서는 가장 보편적으로 사용되는 Carbon Nano Tube (CNT)를 포함한 탄소계열 나노소재의 건설 분야의 적용성을 검토하기 위해 수행되었다. 다양한 탄소계열 나노소재의 혼입에 따른 구조적특성 및 전기저항특성을 분석하였으며, 분산성을 확보하기 위한 비공유기능기화(Noncovalent Functionalization)의 영향을 미세구조분석과 함께 검토하였다.

2. 연구동향 및 배경

콘크리트는 혼합물로서 일반적으로 탄소계열 재료를 혼입하여 전도성을 갖도록 유도할 수 있다. 콘크리트의 내부에 탄소계열 재료를 혼입하게 되면 전도 경로가 형성되며 자유 전자가 쉽게 이동할 수 있는 전도성 네트워크가 형성하게 된다. 이러한 비전도성 물질에 높은 전도성을 가진 물질을 혼합하여 전기 전도성 복합체를 만들 때 전도도가 증가하는 임계점(Percolation Threshold)을 기준으로 사용하며, 전도성 물질의 함유량을 제어함으로써 우수한 전도성 콘크리트를 만들 수 있을 것이다(Alemour et al., 2018). 국내 건설 분야에서는 탄소계열 재료가 혼입된 시멘트 복합체에 관련 연구가 다양한 측면으로 수행되고 있다. 전도성 콘크리트의 주 용도는 내부균열탐지 및 융설용 도로포장 콘크리트가 주목받고 있다.

탄소계열 나노소재를 활용한 미세균열탐지기술은 경제적이고 효율적인 비파괴검사기술과 동반되어 성장하고 있다(Park et al., 2007; Jang et al., 2009). 기존에는 탄소섬유가 포함된 하이브리드 FRP 로드를 콘크리트 보강근으로 이용함과 동시에 자기진단센서로 활용한 사례의 연구가 수행되었다(Muto et al., 1995; Park and Kim, 2006). 최근에는 시멘트 복합체의 배합재료 자체에 자기진단기능을 부여할 수 있는 재료개발 및 배합기술에 관한 연구가 수행되고 있다(Park and Cho, 2008).

도로 융설용으로 사용될 수 있는 자가 발열 시멘트 복합체는 부도체인 콘크리트에 CNT와 같은 탄소계열 나노소재를 혼입하여 전도성을 향상시켜 전기 흐름에서 발생하는 발열을 이용하는 방법이다. 탄소계열 재료를 혼입한 복합 재료는 우수한 강도, 높은 전도성을 가지며 또한 열을 효과적으로 전달하여 광범위한 응용 범위를 가지고 있다. 전도성 콘크리트에 전압을 가하면 전기 전도성 네트워크를 통한 전자의 흐름에 따라 줄열이 발생하게 되며, 발생된 열은 전기 에너지를 열 에너지로 변환한 것으로 스스로 발열할 수 있는 효과를 기대할 수 있다(Kim et al., 2016). 국외에서는 과거 Nebraska

주에서 도로융설용 전도성 콘크리트의 현장적용을 성공한 사례가 보고되고 있다(Tuan and Yehia, 2004). 국내에서도 최근 MWCNT가 적용된 시멘트 복합체를 영하의 극한온도에서 발열특성을 분석하는 연구가 수행된바 있다(Park et al., 2018).

탄소계열나노소재의 외벽은 불활성 결합에 의해 소수성을 띠고 있으며 재료자체의 반데르발스(van der Waals) 힘으로 인한 응집력이 강한특성을 보유하고 있다(Ham et al., 2015; Kim et al., 2019). 이러한 응집력으로 시멘트복합체에 배합재료로써 혼입 시 배합 내부에서 응집체를 형성하며, 재료의 분산에 어려움을 겪어왔다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 표면을 개질하고 기능을 부여하는 기능기화(Functionalization)과정이 요구되고 있다. 이러한 기능기화는 결합 그룹 기능기화(Defect Group Functionalization), 공유 기능기화(Covalent Functionalization), 비공유 기능기화(Noncovalent Functionalization) 등으로 구분되며 다양한 재료, 방법에 관한 연구가 지속되어오고 있다(Lee et al., 2007).

3. 전기전도성 시멘트복합체

3.1 최적 W/B의 도출

탄소계열 나노소재를 혼입한 시멘트복합체는 페이스트 배합으로 제작되었다. 탄소계열나노소재의 혼입에 따른 전기적 특성을 분석하기에 앞서 최적W/B를 도출하는 시험을 수행하였다. 시험체는 $40 \times 40 \times 160$ mm로 제작하여 전기 전도성을 측정하였으며, Two-point measurement technique를 사용하였다(Singh, 2013). 측정 방법은 13 V로 일정한 전압을 유지시키며 시험체의 양 단면의 중앙부에 Probe tip을 통해 전류를 흘려주어 최소값의 저항을 구하였다(Fig. 1). 압축강도는 KS L 5105 시멘트모르타르 압축강도 시험법을 기준으로 $50 \times 50 \times 50$ mm의 큐빅형 시험체를 함께 제작하여 28일 압축강도를 측정하였다.

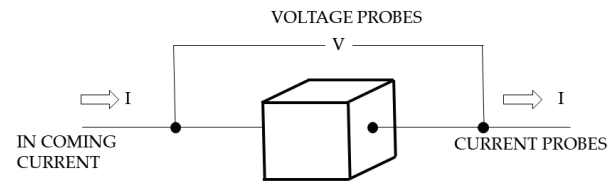


Fig. 1. Diagram of Electrical-Resistance Measurement

W/B 30% 이하의 배합에서는 충분한 유동성을 확보하기에 어려움이 있으며, 40% 이상에서는 시멘트와 MWCNT의 재료분리가 크게 발생하여 Table 1과 같은 변수로 설정하였으며 결과를 Fig. 2에 표시하였다. 28일 압축강도는 W/B 35%에서 최대 53.2 MPa, 40%에서 최소값인 40.6 MPa가 측정되었다. 강도값에는 차이를 보이고 있으나, 모두 건설재료로 활용하기에는 적합한 강도로 판단되었다. 비저항의

경우에도 W/B 35%에서 가장 우수한 값인 $1.67 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 이 측정되었다. 따라서 W/B 35%를 최적배합비로 결정하여 이후 실험을 수행하였다.

Table 1. Experiment for W/B Optimization

No.	MWCNT	W/B	Compressive Strength (MPa)	Resistivity ($\Omega \cdot m$)
1	2%	30%	44.5	2.11×10^4
2		35%	53.2	1.67×10^4
3		40%	40.6	2.30×10^4

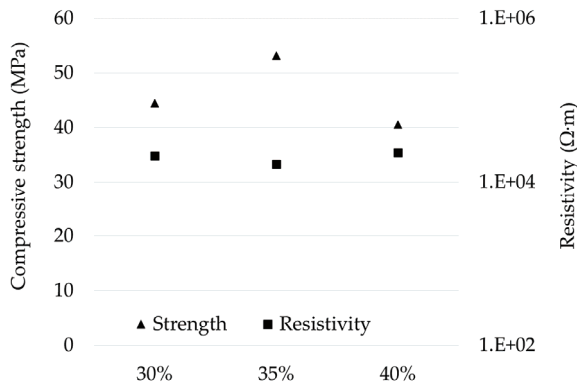


Fig. 2. Experiment Results of W/B Ratio

3.2 탄소계열 재료의 혼입에 따른 압축강도

탄소 계열재료의 혼입에 따른 비교를 위하여 다양한 탄소 계열에 대한 비교분석을 수행하였다. 사용된 재료는 Table 2와 같으며 그 결과를 Fig 3에 함께 표시하였다. 대상 변수는 시멘트페이스트, Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT), Conductive Graphite Powder (CGP), Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT), Graphene Nanoplatelets (GNP)로 설정하였으며, 혼입율의 변수도 함께 분석하였다.

Table 2. Comparison of Carbon Based Materials

No.	Contents	Vol.	Compressive Strength (MPa)	Resistivity ($\Omega \cdot m$)
1	Cement paste	-	45.4	O.L.
2	MWCNT	1%	53.5	2.85×10^4
3		2%	53.2	1.67×10^4
4	MWCNT +CGP	1% +5%	43.5	6.92×10^2
5	SWCNT	1%	48.3	2.95×10^2
6		2%	47.2	1.45×10^2
7	GNP	1%	58.2	4.55×10^2
8		2%	53.0	3.75×10^2

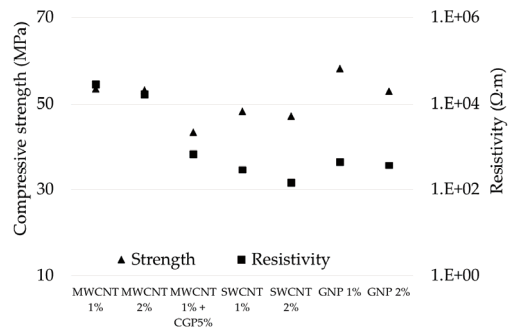


Fig. 3. Experiment Results of Carbon-Based Nano-Materials

재령 28일 압축강도는 모든 경우에서 건설재료로 활용하기에 적합한 수준으로 측정되었다. 탄소계열 재료의 혼입에 따라서, MWCNT와 GNP를 혼입하는 경우 시멘트페이스트 배합과 비교하여 크게 상승한 것을 확인할 수 있다. MWCNT의 경우 자체적인 뛰어난 기계적 특성 및 가교역할로 인하여 내부 미세균열발생 시 응력분산효과를 기대할 수 있던 것으로 판단된다(Yim et al., 2020). 반면, 동일하게 섬유형태의 입자를 갖는 SWCNT의 경우 MWCNT와 비교하여 직경이 약 24배의 차이를 보인다(Lee et al., 2017). 상대적으로 입자 크기가 매우 큰 시멘트조직 내부에서 가교작용을 기대하기는 어려운 것으로 판단되며, 압축강도 증진을 기대하기에는 무리가 있는 것으로 판단된다. 유사하게강도의 증진효과를 기대할 수 있는 GNP는 타 연구에서 복합재료 내부에서 일정 수준의 인장강도증진을 기대할 수 있음이 확인되었다(Park et al., 2015). 따라서 본 연구에서도 시멘트 복합체 내부에서 인장강도의 증진효과가 발생한 것으로 판단된다. CGP의 경우 고유의 구형의 입자형태로 인하여 압축강도 증진효과를 기대할 수 없으며, 오히려 압축강도의 저하를 야기하는 사례가 확인되었다(Lee and Lee, 2015). 다만, 함께 혼입된 MWCNT의 영향으로 일반 시멘트 페이스트와의 강도차이가 크게 발생하지 않은 것으로 판단된다.

3.3 탄소계열 재료의 혼입에 따른 비저항

물질의 전기전도성은 온도, 습도 등의 환경영향을 크게 받으며 상이한 값을 나타낼 수 있으나, 일반적으로는 Fig. 4와 같은 범위를 도체, 반도체, 부도체(절연체)로 구분할 수 있다(Le et al., 2017). 본 실험에서는 Table 2와 같은 전기전도성결과를 얻을 수 있었으며, 시멘트 페이스트를 제외하고 모두 반도체 수준의 전기전도성을 갖는 것으로 평가될 수 있다. 시멘트페이스트 시험체는 장비가 측정 가능한 범위 이상의 저항을 나타내어 측정할 수 없었다.

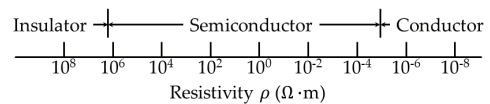


Fig. 4. Typical Conductivity Range

모든 시험체에서 혼입율이 1%에서 2%로 증가하는 경우 전기전도성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. MWCNT가 단독으로 사용된 시험체의 경우 $10^4 \Omega \cdot m$ 범위의 비저항을 갖는 것으로 측정되었다. 다만, CGP가 함께 혼입된 경우에는 전기전도성이 크게 향상된 결과를 얻을 수 있었다. SWCNT 및 GNP가 적용된 시험체에서는 $10^2 \Omega \cdot m$ 범위의 비저항을 갖는 것으로 평가되었다. 특히, SWCNT가 혼입된 시험체의 비저항이 $1.45 \times 10^2 \Omega \cdot m$ 로 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었으며, 전기전도성 시멘트 복합체의 재료로서 가장 적합한 것으로 평가될 수 있을 것이다.

4. 미세구조 분석

탄소계열나노소재는 시멘트복합체에서 분산의 어려움을 겪어왔다. 본 연구에서는 탄소계열나노소재의 분산성을 검토하기 위하여 비공유기능기화(Noncovalent Functionalization) 처리를 하여 미세구조분석을 수행하였다. 비공유기능기화는 앞서의 실험결과에서 우수한 전도성을 보인 SWCNT와 GNP 2% 혼입 시험체를 대상으로 수행하였다. 본 연구에서 사용한 비공유기능기화 방법으로는 탄소계열 나노소재에 Melamine을 흡착시키는 방법을 사용하였다. 이를 위해 탄소재료와 Melamine을 DMF (Dimethylformamide)용액에 용해하여, Sonication 30분 및 Ballmilling 24시간 동안 처리하였다. Fig. 5는 일반 탄소계열 나노소재의 SEM분석 결과를 나타내고 있으며, Fig. 6에서는 비공유기능기화된 나노소재의 SEM분석결과를 표시하였다.

Figs. 5(a), (b)는 일반 SWCNT를 혼입한 시험체 내의 CNT의 사진이다. 전체적으로 시멘트입자 사이에서 응집되어있는 모습을 형성하고 있음을 알 수 있다. 비공유기능기화 SWCNT의 경우 일반 상태와는 다르게 SWCNT입자에 멜라민계 재료가 흡착되어있는 것을 확인할 수 있다. GNP의

경우 일반배합에서는 판상구조의 GNP가 여러층으로 겹쳐있는 모습을 볼 수 있다. 다만, 비공유기능기화처리된 GNP의 경우에는 상당수의 GNP가 층을 이루지 않고 분산되어있는 것으로 확인된다. 따라서, 비공유기능기화를 통한 탄소계열 나노소재는 응집력을 해소하고 시멘트복합체내부에서 분산성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 건설재료로 활용가능한 탄소계열 나노소재 혼입 시멘트 복합체의 성능에 대한 분석을 수행하였으며, 그 결과를 아래와 같이 요약할 수 있다.

- (1) CNT 2%를 혼입한 시멘트 복합체는 W/B 35%에서 최적화되어있음이 확인되었다. 압축강도 및 전기저항을 기준으로한 성능평가에서 가장 우수한 결과를 보였다.
- (2) 전기전도성 분석결과 SWCNT를 혼입한 시험체가 가장 우수한 것으로 확인된다. 비저항 및 압축강도를 종합적으로 평가하는 경우 GNP의 혼입이 더욱 우수한 성능을 보이는 것으로 평가될 수도 있을 것이다. 다만, 전기적 특성은 온도, 습도를 포함한 환경변화에 매우 민감한 특성을 갖기 때문에, 다양한 환경조건에서 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.
- (3) 탄소계열 나노소재의 비공유기능기화를 통한 분산성 확보는 미세구조분석으로 검토하였다. 미세구조분석결과 멜라민이 나노소재에 흡착되어있는 것을 확인하였으며, 시멘트 복합체 내부에서 적절하게 분산되어있는 것으로 판단된다. 추가적인 연구를 통하여 시멘트복합체 내에서 탄소계열 나노소재의 분산성을 확보할 수 있는 기술개발이 가능할 것으로 판단된다.

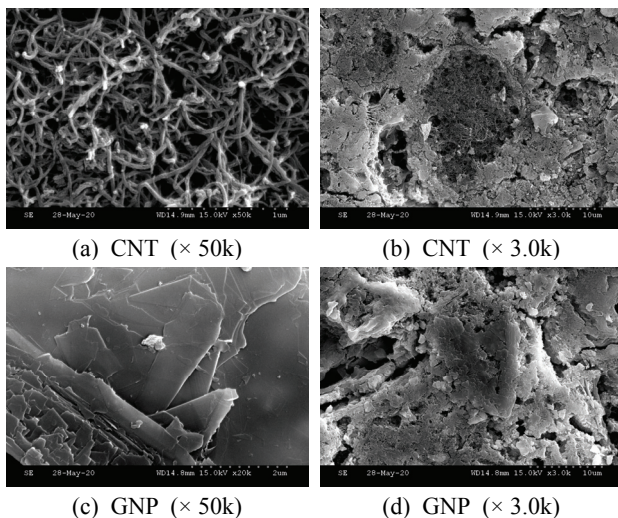


Fig. 5. Micro-structure Analysis

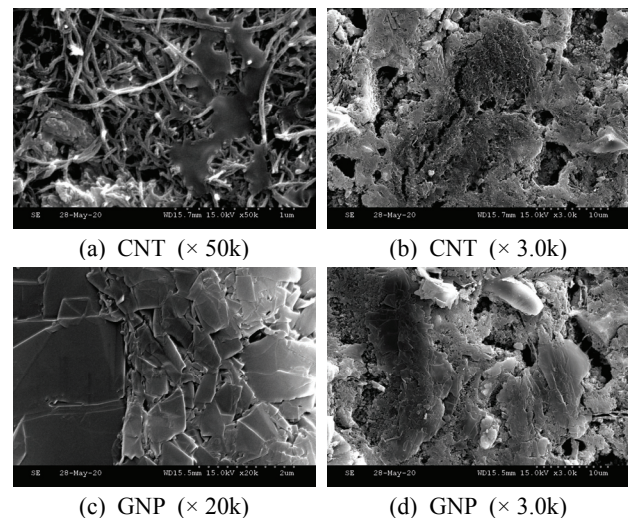


Fig. 6. Micro-structure Analysis of Noncovalent Functionalization

감사의 글

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업의 연구비지원(20CTAP-C157478-01)에 의해 수행되었습니다.

References

- Alemour, B., Yaacob, M.H., Lim, H.N., and Hassan, M.R. (2018). Review of electrical properties of graphene conductive composites. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, Vol. 11, No. 4, pp. 371-398.
- Ham, E.K., Choi, W.K., Kim, Y.K., and Seo, M.K. (2015). Influence of functional groups on the surface of carbon nanotube on mechanical and thermal properties of carbon nanotube/polymer composites. *Polymer(Korea)*, The Polymer Society of Korea, Vol. 39, No. 6, pp. 909-916.
- Jang, J.H., Wang, Z.J., Kouong, J.G., Gu, G.Y., Park, J.M., Lee, W.I., et al. (2009). Single carbon fiber/acid-treated CNT-epoxy composites by electro micromechanical technique and wettability test for dispersion and self-sensing. *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 10, No. 2, pp. 90-97.
- Kim, G.M., Naeem, F., Kim, H.K., and Lee, H.K. (2016). Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. *Composite Structures*, Vol. 136, pp. 162-170.
- Kim, J.H., Yoo, S.C., Cha, J.M., Ryu, H.J., and Hong, S.H. (2019). Separation of non-covalently functionalized graphene nanoplatelets via salting-out process. *Composites Research*, The Korean Society for Composite Materials, Vol. 32, No. 3, pp. 134-140.
- Le, T.H., Kim, Y.K., and Yoon, H.S. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, Vol. 9, No. 4, 150. doi:10.3390/polym9040150
- Lee, B.W., Seo, J.K., Shim, I.S., Eom, I.C., and Kim, P.J. (2017). Analysis of pulmonary surfactant after intratracheal instillation of SWNCT and MWCNT. *Journal of Environmental Health Science*, Vol. 43, No. 4, pp. 273-279.
- Lee, K.H., and Lee, J.J. (2015). Fundamental study of deicing pavement system using conductive materials. *International Journal of Highway Engineering*, Vol. 17, No. 5, pp. 11-18.
- Lee, S.H., Lim, B.K., Lee, W.J., and Kim, S.O. (2007). Noncovalent functionalization of carbon nanotubes. *Polymer Science and Technology*, Vol. 18, No. 6, pp. 522-527.
- Muto, N., Yanagida, H., Nakatsuji, T., Sugita, M., Ohtsuka, Y., Arai, Y., et al. (1995). Materials design of CFGFRP-reinforced concretes with diagnosing function for preventing fatal fracture. *Advanced Composite Materials*, Vol. 4, No. 4, pp. 297-308.
- Park, S.H., Lee, H.Y., and Chung, W.S. (2018). A study on heating test of nano cement composite under sub-zero temperature condition. *Proceedings of 2018 Annual Conference*, Korean Society of Hazard Mitigation, p. 397.
- Park, J.M., Kim, D.S., Kim, S.J., Kim, P.G., Yoon, D.J., and DeVries, K.L. (2007). Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique. *Composites Part B: Engineering*, Vol. 38, No. 7-8, pp. 847-861.
- Park, S.B., Park, J.C., Cho, C.W., and Song, J.I. (2015). Fabrication and performance evaluation of carbon fiber/graphene nano-platelets composites for wear resistance application. *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 25, No. 10, pp. 531-536.
- Park, S.K., and Cho, S.D. (2008). Self-diagnosis properties of fracture in reinforced concrete intermixed with conductive materials. *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 20, No. 3, pp. 369-374.
- Park, S.K., and Kim, D.H. (2006). Applicability of hybrid FRP reinforcing bar for self-diagnosis of concrete fracture. *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 18, No. 3, pp. 439-445.
- Singh, Y. (2013). Electrical resistivity measurements: A review. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, Vol. 22, pp. 745-756.
- Tuan, C.Y., and Yehia, S.A. (2004). Implementation of conductive concrete overlay for bridge deck deicing at Roca, Nebraska. *Sixth International Symposium on Snow Removal and Ice Control Technology*, Transportation Research Board, Circular No. E-C063, Spokane, WA, USA, pp. 363-378.
- Yim, B.S., Youn, H.J., Lee, J.I., and Kim, J.M. (2020). Influence of carbon nanotube concentration on the interconnection properties of solderable isotropic and anisotropic conductive adhesive. *Journal of Welding and Joining*, Vol. 38, No. 2, pp. 152-157.

Received	October 23, 2020
Revised	October 23, 2020
Accepted	October 27, 2020