

## 論文

## 흑연입자/탄소섬유 혼합 보강 전도성 고분자 복합재료의 전기적, 기계적 특성 연구

허성일\*, 윤진철\*, 오경석\*, 한경섭\*\*

**Electrical and the Mechanical Properties of Graphite particle/Carbon fiber hybrid Conductive Polymer Composites**

Seong-Il Heo\*, Jin-Cheol Yun\*, Kyung-Seok Oh\*, Kyung-Seop Han\*\*

**ABSTRACT**

Graphite particle/carbon fiber hybrid conductive polymer composites were fabricated by the compression molding technique. Graphite particles were mixed with an epoxy resin to impart the electrical conductivity in the composite materials. In this study, graphite reinforced conductive polymer composites with high filler loadings were manufactured to accomplish high electrical conductivity above 100S/cm. Graphite particles were the main filler to increase the electrical conductivity of composites by direct contact between graphite particles. While high filler loadings are needed to attain good electrical conductivity, the composites becomes brittle. So carbon fiber was added to compensate weakened mechanical property. With increasing the carbon fiber loading ratio, the electrical conductivity gradually decreased because non-conducting regions were generated in the carbon fiber cluster among carbon fibers, while the flexural strength increased. In the case of carbon fiber 20wt.% of the total system, the electrical conductivity decreased 27%, whereas the flexural strength increased 12%.

**초 록**

본 연구에서는 탄소섬유의 첨가가 흑연 보강 전도성 고분자 복합재료의 전기적, 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 압축성형법을 이용하여 흑연입자/탄소섬유 혼합 보강 전도성 고분자 복합재료를 제조하였으며, 흑연입자의 고비율 충전은 복합재료 내에서 입자 사이의 직접 접촉을 통해 높은 전기 전도도(>100S/cm)를 얻는 것을 가능하게 하였다. 하지만 흑연입자의 비율이 높아짐에 따라 소재의 강도가 점차 떨어지게 되므로 이를 보완하기 위해 탄소섬유를 첨가하여 그에 따른 소재의 전기적, 기계적 특성 변화를 연구하였다. 탄소섬유의 충전 비율이 증가함에 따라 소재의 굽힘 강도는 증가하였으나 탄소섬유의 클러스터 형성으로 인해 탄소섬유 사이에 비전도성 영역이 발생하여 복합재료의 전기 전도도는 감소함을 확인하였다. 탄소섬유의 충전 비율이 전체 시스템의 20wt.%인 경우에는 굽힘 강도는 12% 증가한 반면 전기 전도도가 27% 감소하였다.

**Key Words** : 전기 전도도(electrical conductivity), 굽힘 강도(flexural strength), 고비율 충전(high filler loadings), 비전도성 영역(non-conducting region)

**1. 서 론**

고분자 수지에 흑연입자, 탄소섬유, 카본블랙, 탄소나노튜브 등의 다양한 충전재를 첨가하여 소재가 전기적 특성을 가지도

\* 포항공과대학교 기계공학과 대학원

\*\* 포항공과대학교 기계공학과, 교신전자(E-mail:kshan@postech.ac.kr)

록 하는 전도성 고분자 복합재료에 대한 연구는 다기능 소재로서 전자파 차폐, 서미스터, 열 및 전류 센서 등에 활용하기 위해 이미 오래 전부터 활발히 연구되고 있다. 그러나 이러한 전도성 고분자 복합재료는 대부분 충전재의 첨가비율이 30wt.% 이하에 국한되어 있었다. 전도성 고분자 복합재료에 대한 기존의 연구는 낮은 충전 비율(마이크로 입자: 20~30wt.%, 나노 입자: 1~5wt.%)에서 충전재의 비율이 증가함에 따라 전기 전도도가 급격히 증가하는 퍼콜레이션 현상에 대해 집중되어 있었다[1-3]. 이러한 퍼콜레이션 현상은 전도성 충전재 사이의 전도성 네트워크의 형성으로 인해 발생하며 이에 대한 이론적인 접근도 활발하게 이루어지고 있다[4-6].

그러나 기존의 연구는 퍼콜레이션이 일어난 후에도 소재의 전기 전도도가  $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ S/cm에 불과해 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell)의 분리판(Bipolar plate)과 같이 높은 전기 전도도를 필요로 하는 분야에는 적용하기가 어렵다. 그래서 60wt.% 이상의 높은 충전비율을 가진 전도성 고분자 복합재료에 대한 연구가 수행되고 있으나 특정 사례 연구에 머물고 있으며 소재와 질량비 그리고 성형조건 등에 대한 체계적인 연구가 부족한 실정이다[7]. Richard 등[8]은 다양한 충전재와 충전 비율에서 소재의 특성을 연구하였으나 실험의 일관성이 부족하여 사용된 입자 간의 직접적인 특성 비교를 하기가 어렵다. 흑연입자의 크기가 작아짐에 따라 전기 전도도와 굽힘 강도가 감소한다는 보고가 있었으나 제조 상태가 균일하지 않았다[9]. 이와는 달리 구상 흑연입자를 이용한 경우에는 흑연입자의 크기와 관계없이 균일한 밀도로 복합재료를 제조하는 것이 가능하였다. 이 경우에는 입자의 크기에 관계없이 전기 전도도가 일정하고 굽힘 강도는 입자가 작아질 때 흑연입자의 비표면적의 증가로 인해 더 증가하는 것으로 보고되었다[10]. 그러므로 고비율로 충전된 흑연 보강 전도성 복합재료를 제조할 때에는 복합재료의 성형조건이나 제조 상태에 유의하여야 함을 알 수 있다.

고비율로 충전된 흑연 보강 전도성 복합재료는 전기 전도도는 우수하지만 충전 비율이 너무 높아지면 기계적 강도가 떨어지게 된다[11]. 이를 보완하기 위해서는 고분자 수지나 충전재의 종류 또는 혼합 비율을 변경하는 방안 등이 있다. 보강재의 측면에서 볼 때, 입자의 단일 보강보다는 입자와 섬유를 혼합 보강한 경우에 복합재료의 기계적 성질이 우수하다고 알려져 있다[12]. 그러나 유리섬유나 고분자섬유 뿐만 아니라 전도성 충전재의 하나인 탄소섬유의 첨가도 전기 전도도를 떨어뜨린다는 보고가 있다[13]. 이를 바탕으로 본 연구에서는 흑연입자/탄소섬유 혼합 보강 전도성 복합재료를 제조하고 이에 대한 미세구조 관찰과 밀도 측정을 통해 제조 상태를 분석하고 전기적, 기계적 특성의 변화를 연구하였다. 이를 통해 탄소섬유의 첨가가 소재의 치밀화 거동 및 전도성 네트워크에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 제조 방법

본 연구에서는 고분자 수지로서 열경화성 수지인 에폭시 수지를 사용하였다. 에폭시와 경화제는 국도화학주식회사의 YD-128과 D-230을 사용하였으며 경화시간 단축을 위해 KH-30을 경화촉진제로 사용하였다. 전도성 충전재로는 평균 직경 25 $\mu$ m인 흑연입자(GX25, Carbonix, Korea)와 직경 14 $\mu$ m, 길이 200 $\mu$ m인 탄소섬유(M-102S, Kreca, Japan)를 사용하였다.

먼저 에폭시와 경화제 그리고 경화촉진제를 70:23:7wt%의 비율로 혼합한 뒤, 흑연입자 또는 흑연입자/탄소섬유 혼합물을 high shear mixing 기법을 이용하여 에폭시 수지와 균일하게 혼합하였다. 각각의 전도성 복합재료의 혼합 비율은 Table 1에 나타나 있다. 이와 같이 제조된 흑연입자/에폭시 또는 흑연입자/탄소섬유/에폭시 혼합물은 스틸 금형 내에 균일하게 분산된다. 이 때 소재가 균일한 성능을 가지기 위해서는 충전재/에폭시 혼합물을 금형 내에 고르게 분포시키는 것이 중요하다[14]. hot press를 이용하여 120 $^{\circ}$ C에서 10분간 성형되었으며 성형압력은 시편에 따라 0.69~20.68MPa로 변화시켰다.

Table 1 전도성 복합재료의 혼합비율

| No.     | 흑연입자<br>(wt.%) | 탄소섬유<br>(wt.%) | 고분자수지<br>(wt.%) |
|---------|----------------|----------------|-----------------|
| P80     | 80             | 0              | 20              |
| P70-F10 | 70             | 10             | 20              |
| P60-F20 | 60             | 20             | 20              |

### 2.2 실험 방법

제조된 전도성 고분자 복합재료는 성형 상태 및 탄소섬유의 첨가에 따른 치밀화 거동 변화를 조사하기 위해 아르키메데스 원리(ASTM D792-00)를 이용한 밀도 측정과 광학현미경을 이용한 미세구조 분석을 실시하였다.

전기 전도도 측정은 4단자법(4 point probe method) 방식을 이용하였다. 제조된 전도성 고분자 복합재료는 전기 띠 톱(bandsaw)을 이용하여 60 $\times$ 12.7 $\times$ 2.4(mm<sup>3</sup>)의 크기로 잘랐으며 전기 전도도 측정을 위해 단자와 접촉될 네 부분에는 은(Ag) 페이스트를 바른 뒤 50 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리하였다. 시편 바깥쪽의 두 단자에 220 Programmable Current Source(KEITHLEY)를 이용하여 일정한 전류(I)를 흘려준 뒤, 안쪽 두 단자에서 196 System Digital multimeter(KEITHLEY)를 이용하여 전압강하(V)를 측정된 뒤 시편의 치수(A: 시편 측면의 단면적, L: 전압 접촉부 사이의 거리)와의 관계를 이용하여 다음과 같이 전기 전도도( $\sigma$ )를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{A} \quad (1)$$

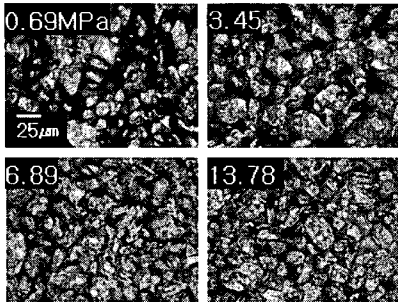


Fig. 1 성형압력에 따른 미세구조 변화 (P80).

굽힘 강도는 3점 굽힘 실험(ASTM D790-02)을 통해 측정하였으며 각각의 실험은 UTM(Shimadzu, 5ton)을 이용하여 이루어졌다. 지지대 사이의 간격(L, support span)과 시편두께(t)의 비(L/t)는 16으로 하였다. 시편이 파괴되었을 때의 최대 하중을 P, 시편의 폭을 W라 하면 굽힘 강도는 다음과 같이 얻어진다.

$$\text{Flexural strength} = \frac{3PL}{2W^2} \quad (2)$$

실험 결과의 일관성을 위해 전기 전도도를 측정할 때 사용되었던 시편을 그대로 다시 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

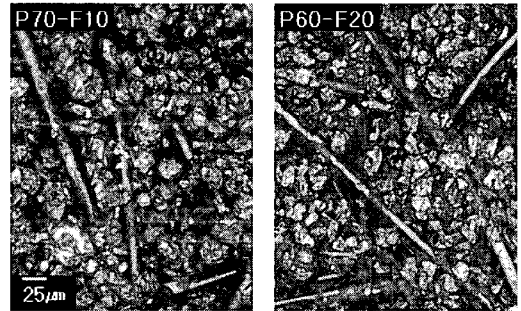
#### 3.1 제조 상태 분석

Fig. 1은 P80 복합재료의 각 성형압력에 따른 소재의 미세구조를 관찰한 것이다. 성형 압력이 0.69MPa에서 6.89MPa로 증가함에 따라 흑연입자 사이의 치밀도가 높아지는 것을 확인할 수 있으며 10.34MPa에서는 6.89MPa와 유사한 형상을 나타낸다. 그러므로 미세구조 상으로는 흑연입자만을 충전재로 쓸 경우에는 6.89MPa의 성형압력만으로도 충분히 치밀한 구조를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

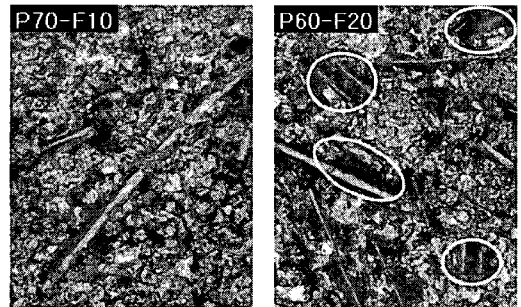
이러한 결과는 측정된 밀도의 변화를 통해서도 재확인할 수 있다. 성형압력 6.89MPa까지는 밀도가 증가하다 그 이후에는 거의 일정하게 유지되는 것을 Fig. 3의 밀도 측정 결과를 통해서 확인할 수 있다. 이는 흑연입자 사이의 치밀화가 충분히 이루어졌기 때문으로 이해된다.

흑연입자를 충전재로 사용한 경우 적정 성형 압력 (6.89MPa)을 기준으로 하여 탄소섬유 첨가에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 2 a)는 성형 압력이 6.89MPa일 때 P70-F10과 P60-F20 복합재료의 제조 상태를 관찰한 것이다. 탄소섬유가 평면상에서 균일하게 분포하고 있는 것을 볼 수 있었으며 에폭시 수지가 탄소섬유 표면에 고르게 흡착하고 있음을 알 수 있다. 그러나 전체적인 구조를 볼 때, 흑연입자 사이 그리고

흑연입자와 탄소섬유 사이의 치밀화가 충분히 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다. Fig. 3의 밀도 측정 데이터 역시 이러한 결과를 뒷받침하여 준다. 성형압력 6.89MPa에서 탄소섬유의 질량비가 증가함에 따라 시편의 밀도가 떨어지는 것을 알 수 있는데 이는 전기 전도도를 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 예상되며 성형압력 증가를 통해 치밀화도를 높여야함을



a) 성형압력 6.89MPa



b) 성형압력 13.78MPa

Fig. 2 탄소섬유의 충전비율에 따른 미세구조 변화.

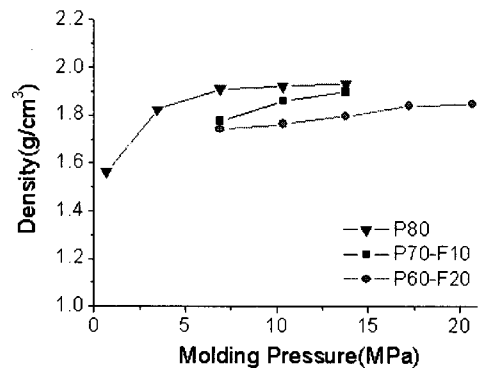


Fig. 3 성형압력에 따른 밀도 변화.

알 수 있다.

소재 내에서의 치밀화는 크게 i) 흑연입자 사이의 치밀화와 ii) 흑연입자/탄소섬유 사이의 치밀화로 나누어진다. P70-F10 복합재료의 경우에는 성형압력을 증가시키에 따라 흑연입자 사이의 치밀화는 물론 흑연입자/탄소섬유 사이의 치밀화가 충분히 이루어지는 것을 Fig. 2 b)에서 확인할 수 있다. 그러나 P60-F20 복합재료의 경우에는 여전히 탄소섬유 사이에 흑연 분말이 침투하지 못하고 고립되어 있는 부분이 많이 발견되는데 이는 소재 내에서 비전도성 영역(Non-conducting region)으로 작용하게 될 것으로 예상된다. 이러한 비전도성 영역은 흑연(2.2g/cm<sup>3</sup>)에 비해 밀도가 낮은 에폭시 수지(1.1g/cm<sup>3</sup>)로 채워지므로 P70-F10에 비해 P60-F20 복합재료의 밀도가 낮게 나타난다. 이를 통해 탄소섬유의 질량비가 증가함에 따라 형성된 탄소섬유의 클러스터 구조로 인해 흑연입자와의 혼합이 어려움을 확인할 수 있다[12].

### 3.2 전기 전도도

전기 전도도는 흑연입자와 고분자 수지의 중량비와 밀접한 연관을 가진다. 그러나 본 연구에 사용된 구상 흑연입자의 경우, 흑연 충전비율 75wt.% 이하에서는 만족할 만한 전기 전도도를 얻지 못하였다[10]. 따라서 본 연구에서는 흑연입자/탄소섬유의 충전비율을 80wt.%로 고정하여 그 특성을 살펴보았다.

P80 복합재료의 경우, 0.69MPa에서부터 성형압력을 증가시키에 따라 전기 전도도가 증가하고 있으며 6.89MPa 이상에서는 그 양상이 완만해지는 것을 Fig. 4를 통해서 확인할 수 있다. 성형압력 10.34MPa에서는 전기 전도도가 180S/cm에 달하고 있다. 이러한 결과는 제조상태 분석 결과와 일치한다. 앞선 미세구조 분석에서 6.89MPa 이상에서는 입자의 치밀화 정도가 비슷하였으며 밀도 변화 또한 유사한 양상을 나타내는 것을 이미 확인한 바 있다.

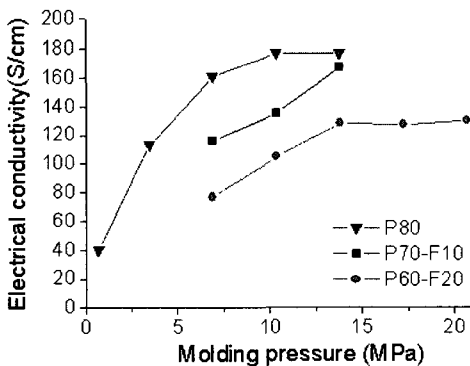


Fig. 4 성형압력에 따른 전기 전도도

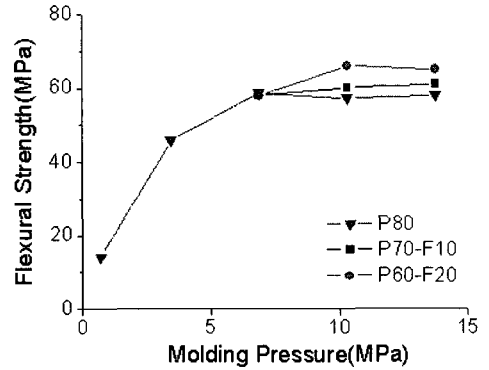


Fig. 5 성형압력에 따른 굽힘 강도

이는 충전재로 흑연입자만을 사용할 경우에는 성형압력이 6.89~10.34MPa이면 치밀화가 충분히 일어나며 이 때 입자 사이의 전도성 네트워크의 형성이 극대화된다는 것을 나타낸다.

또한 동일한 압력(6.89MPa)에서 탄소섬유의 함유량이 증가하면 전도성 복합재료의 전기 전도도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 제조상태 분석에서 살펴보았듯이 탄소섬유의 첨가로 인해 소재의 치밀화가 제대로 이루어지지 않은 것이 주요한 원인으로 판단되며 시편의 밀도 분포 역시 이러한 추론을 뒷받침해 준다.

그러나 성형 압력이 6.89MPa에서 13.78MPa로 증가하면 탄소섬유를 첨가한 시편의 전기 전도도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 P70-F10 복합재료의 경우에는 성형 압력이 13.78MPa일 때 전기 전도도가 P80 복합재료에 근사한 값인 170S/cm를 나타내었다. 이러한 결과는 밀도 측정의 결과를 미루어볼 때 성형 압력의 증가를 통해 미세구조를 치밀화 함으로써 소재의 전기 전도도를 향상시킬 수 있음을 보여준다. 이는 탄소섬유의 첨가가 곧바로 전기 전도도의 저하로 이어지는 것은 아니라는 것을 확인시켜 준다.

그럼에도 불구하고 P60-F20 복합재료의 경우에는 전기 전도도의 증가에 한계를 드러내고 있다. 성형 압력 13.78MPa를 기점으로 전기 전도도가 더 이상의 증가를 보이지 않으며 최고치도 130S/cm 정도에 머무르고 있다. 이러한 문제는 앞서 미세구조에서도 보았듯이 탄소섬유 사이에 형성된 클러스터 구조로 인해 형성된 비전도성 영역으로 인해 발생하는 것이다.

탄소섬유 또한 전도성 충전재이며 10vol.% 이하의 낮은 충전 비율에서도 퍼콜레이션이 발생하여 전기 전도도가 급격히 증가한다는 것은 이미 보고 되었다[4]. 하지만 이때의 전기 전도도는 10<sup>-4</sup>S/cm에 불과하므로 80wt.%의 전도성 고분자 복합재료에서 전기 전도도에 기여하기 위해서는 단순한 탄소섬유

충진비율의 증가보다는 흑연입자들과의 직접 접촉이 더 중요함을 알 수 있다.

그러므로 향후 보다 효율적인 흑연입자/탄소섬유 혼합공정에 대한 연구 및 흑연입자/탄소섬유의 최적 직경비에 대한 연구가 필요하다고 생각된다[10].

전기 전도도 결과는 대체로 시편의 밀도 분석 시에 이미 예견된 것으로 전기 전도도는 소재의 제조 상태를 나타내는 밀도의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

### 3.3 굽힘 강도

P80 복합재료의 경우, 성형 압력에 따른 굽힘 강도는 제조 상태 분석 결과와 비슷한 양상을 나타내었다. Fig. 5는 성형 압력 6.89MPa에서 굽힘 강도가 60MPa정도까지 증가하며 그 이상의 성형 압력에서는 거의 일정하게 유지가 되는 것을 보여준다. 이는 소재의 치밀화가 이루어짐에 따라 에폭시 수지가 흑연입자 사이에 보다 균일하게 분포되고 흑연입자와 에폭시 사이의 내부 기공이 줄어들기 때문이다.

성형압력이 6.89MPa일 경우에는 탄소섬유가 첨가되어도 굽힘 강도의 변화가 거의 나타나지 않고 있다. 이는 미세구조에서 살펴보았듯이 아직 소재 내부의 치밀화가 충분히 이루어지지 않았기 때문이다. 점차 성형압력을 증가시키에 따라 소재 내의 흑연입자 사이의 치밀화가 이루어짐과 함께 굽힘 강도도 증가함을 Fig. 5를 통해 확인할 수 있다. 성형 압력이 10.34MPa로 높아지면 P80과 비교할 때 P70-F10과 P60-F20 복합재료의 굽힘 강도가 각각 5%와 12%씩 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 전기 전도도와 굽힘 강도 결과를 종합하여 원하는 물성을 가지는 혼합비율을 찾을 수 있으며 또한 흑연 분말과 탄소섬유의 균일한 혼합을 통하여 추가적인 강도 증가를 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 흑연입자와 탄소섬유를 전도성 충전제로 한 전도성 고분자 복합재료의 제조 공정을 개발하고 충전재의 조성 변화에 따른 전기적, 기계적 특성을 연구하였다. 이를 통해 얻어지는 결론은 다음과 같다.

- 1) 압축 성형법을 이용하여 고분자 전해질 연료전지 분리판용 전도성 복합재료를 제조하였으며 성형 조건의 최적화를 통해 전기 전도도(>100S/cm)와 굽힘 강도(>40MPa)가 우수한 전도성 복합재료를 개발하였다.
- 2) 흑연입자/에폭시 복합재료의 경우, 성형압력이 증가함에 따라 전기 전도도와 굽힘 강도가 증가하며 최적 성형압력은 흑연입자 사이의 치밀화가 충분히 이루어지는 6.89~10.34MPa이다.

- 3) 탄소섬유 첨가로 인한 전기 전도도의 저하는 성형압력의 증가를 통해 회복할 수 있었으며 탄소섬유 함유량이 10wt.%와 20wt.%일 때 각각 170S/cm와 130S/cm의 전기 전도도를 나타낸다. 굽힘 강도는 탄소섬유 함유량이 10wt.%와 20wt.%일 때 각각 5%와 12%씩 증가한다.
- 4) 탄소 섬유 함유량이 높을 경우 흑연 분말과의 보다 균일한 혼합 과정을 통해 보다 높은 전기적, 기계적 특성의 향상을 기대할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부의 수소·연료전지사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 1) L. Flandin, T. Prasse, R. Schueler, K. Schulte, W. Bauhofer, and J.-Y. Cavaile, "Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials," *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 59, 1999, pp. 349-355.
- 2) M.Q. Zhang, G. Yu, H.M. Zeng, H.B. Zhang and Y.H. Hou, "Two-Step Percolation in Polymer Blends Filled with Carbon Black, Macromolecules," Vol. 31, 1998, pp. 6724-6726.
- 3) Wenge Zheng and Shing-Chung Wong, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 225-235.
- 4) R. Taipalus, T. Harmia, M. Q. Zhang and K. Friedrich, "The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex- blends: experimental characterisation and modeling," *Composites Science and Technology*, Vol. 61, 2001, pp. 801-814.
- 5) Ryszard Wycisk, Ryszard Pozniak and Aleksy Pasternak, "Conductive polymer materials with low filler content," *Journal of Electrostatics*, Vol. 56, 2002, pp. 55-66.
- 6) Mark Weber and Musa R. Kamal, "Estimation of volume Resistivity of Conductive polymer Composites," *Polymer Composites*, Vol. 18(1997), No. 6, pp. 711-725.
- 7) D. N. Busick and M.S. Wilson, "Low-cost composite material for PEFC bipolar plates," *Fuel cells Bulletin*, Vol. 2, No. 5, 1999, pp. 6-8.
- 8) Richard H. J. Blunk, Daniel J. Lisi, Yeong-Eun Yoo and Charles L. Tucker III, "Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates through Controlled Fiber Orientation," *AIChE*

*Journal*, Vol. 49, No.1, 2003, pp. 18-29.

- 9) H.C. Kuan, C.C. M. Ma, K.H. Chen and S.M. Chen, "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 134, 2004, pp. 7-17.
- 10) 허성일, 윤진철, 오경석, 한경섭, "입자의 크기에 따른 흑연 보강 전도성 고분자 복합재료의 특성 연구," 한국복합재료학회 춘계학술대회, 2005, pp. 257-260.
- 11) Hitoshi Yamada, Kazuki Morimoto, Katsuya Kusuno, Shuichiro Wada and Kazuo Nishimoto, US patent 6500893, 31 December 2002.
- 12) S.W. Jung, J.H. Lee, J.B. Nam, H.W. Nam, and K.S.Han, "Analysis of Strengthening Mechanism in Hybrid Short Fiber/Particle Reinforced Metal Matrix Composites," *Key Engineering Materials*, Vols. 183-187, 2000, pp. 1297-1302.