Infrastructure R&D Report

보안 과제( ), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개( )
국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종보고서

5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발 최종보고서

2018 . 02. 02.

주관연구기관 / 한국과학기술원
공동연구기관 / 케이엔씨전기온돌판넬

국토교통부
(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통부 장관귀하

‘5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발’(연구개발 기간 : 2015. 11.25 ~ 2017. 11.24) 과제의 최종보고서를 제출합니다.

2018. 02. 02.

주관연구기관명 : 한국과학기술원 (대표자) 이 행 기 (인)

공동연구기관명 : 케이엔씨전기온돌판넬 (대표자) 조 용 근 (인)

참여기관명 : 케이엔씨전기온돌판넬 (대표자) 조 용 근 (인)

주관연구기관책임자: 이 행 기

공동연구기관책임자: 조 용 근

참여기관책임자: 조 용 근

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

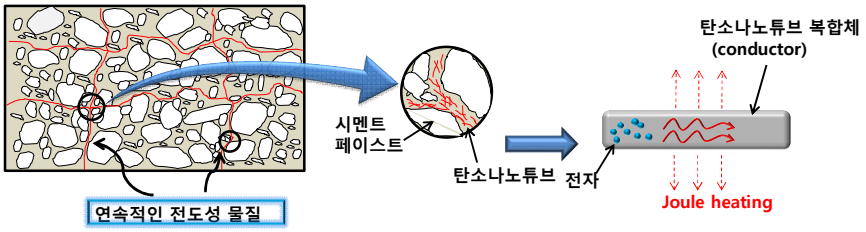
<table>
<tr><td>과제 고유 번호</td><td>16CTAP-C098087-02-000000</td><td>해당 단계
연구 기간</td><td>2016.11.25.
~ 2017.11.24.</td><td>단계구분</td><td>2/1
(해당단계)/(총단계)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구사업명</td><td>중사업명</td><td colspan="4">국토교통기술촉진연구사업</td></tr>
<tr><td>세부사업명</td><td colspan="4">기초원천</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구과제명</td><td>대과제명</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="4">5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구책임자</td><td rowspan="2">이 행 기</td><td>해당단계
참여
연구원 수</td><td>총: 18명
내부: 16명
외부: 2명</td><td>해당단계
연구개발비</td><td>정부:187,000천원
기업: 63,000천원
정부 외: 천원
계: 250,000천원</td></tr>
<tr><td>총 연구기간
참여
연구원 수</td><td>총: 17명
내부: 15명
외부: 2명</td><td>총 연구개발비</td><td>정부:340,000천원
기업:115,000천원
정부 외: 천원
계: 455,000천원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및
소속 부서명</td><td colspan="2">한국과학기술원
건설 및 환경공학과</td><td colspan="2">참여기업명
케이엔씨전기온돌판넬</td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="2">상대국명:</td><td colspan="2">상대국 연구기관명:</td></tr>
<tr><td>위탁연구</td><td colspan="2">연구기관명:</td><td colspan="2">연구책임자:</td></tr>
<tr><td colspan="3">- CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체는 개발하는 연구를 수행하였음
- 또한 이를 활용하여 고효율 바닥난방재 제조 기술을 확보를 목표로 함
- 시멘트 조직 내에 물리·화학적인 CNT 분산 기법을 병용하여 발열에 적합한 목표 저항(50Ω)을 확보하였음
- 발열 실험을 통해 5W-50℃의 발열성능을 확보함
- Cyclic heating(12 cycle)에 의한 자기발열체의 발열안정성을 확보하였으며 발열성능 감소율 30% 이내를 달성함
- CNT-시멘트계 자기발열체를 이용하여 바닥난방재 시작품을 제작하였으며, 성능 평가 결과 50℃ 발열이 가능한 것을 확인함
- 본 과제를 통해 CNT-시멘트계 복합체의 전기 저항을 크게 낮출 수 있는 분산 기법을 개발하였으며, 이를 이용한 자기발열체 연구는 이전에 시도 되지 않은 연구로 새로운 연구분야를 개척하였음</td><td colspan="3">보고서 면수 : 151</td></tr>
</table>

요약문

<table>
<tr><td>연구의
목적 및 내용</td><td>

· 연구목적

본 연구는 기존의 CNT 혼입 시멘트 복합체 연구와는 전혀 다른 새로운 개념의 연구로서, 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 메트릭스 분산기술을 기반으로 세계최고성능의 CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체를 개발하고 이를 활용하여 기존 난방재 대비 최소 30% 에너지절약 효과를 가진 고효율 바닥난방재제조 기술을 확보하는 것을 목표로 한다.



· 연구내용

▪ CNT-시멘트계 복합체의 최적저항 확보 기법 개발 및 자기발열체 최적 배합비 도출

- 분산제 및 matrix control 기법에 의한 최적저항 확보 기법 개발 및 최적배합비 도출
- 외부 환경(수분, 온도 등)에 의한 복합체의 전기적 특성 연구(분극, 탈분극 현상)
- 입력전압, CNT의 혼입량에 따른 CNT-시멘트계 복합체의 자기발열 및 전기적·역학적 특성 연구

▪ CNT-시멘트계 복합체의 발열안정성 평가 및 바닥난방재 시작품 제작

- Cyclic heating에 대한 복합체의 발열안정성 및 물성변화 매커니즘 분석(수화도,morphology)
- CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재의 최적설계안 도출
- 바닥난방재 시작품의 제작 및 발열성능 평가

</td></tr>
<tr><td>연구개발성과</td><td>

최종성과물

- 입력전력 5W에서 50℃ 자기발열이 가능한 CNT-시멘트계 복합체의 제조 기술 및 이를 이용한 고효율 바닥난방재 시작품

</td></tr>
<tr><td>연구개발성과의
활용계획
(기대효과)</td><td>

○ 활용계획

- 도로 위험구간, 고속도로 및 공항 활주로용 자기융설체: CNT-시멘트계 복합체를 도로용 자기융설체로 사용할 경우 높은 발열성능으로 제설비용이 혁신적으로 저감되고, 제설제에 의한 환경오염 등의 문제를 줄일 수 있을 것으로 기대됨.

○ 사회적 파급효과

- 고효율 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체 제조기술은 비싼 난방비로 인해 매년 발생하고 있는 각종 민원 및 사건·사고(예: 사회적약자의 사망사고) 등의 사회적 갈등해결과 국민복지 향상에 기여할 수 있을 것으로 전망됨.

○ 경제적 측면

- 온수순환방식 기름보일러와 전기난방재는 각각 3.3㎡당 700W/h과 550W/h의 소비전력이 필요하지만, 제안기술이 적용된 바닥난방재는 약 50W/h의 소비전력으로 동일 면적에 대한 난방이 가능하여 에너지 소비를 혁신적으로 저감할 수 있음.

</td></tr>
<tr><td>핵심어
(5개 이내)</td><td>CNT-시멘트계 복합체</td><td>분산성 및 연속성</td><td>고효율(5W-50℃급)</td><td>자기발열</td><td>바닥난방재</td></tr>
</table>

SUMMARY

<table>
<tr><td>Purpose & Contents</td><td>· Purpose
This study is a shift paradigm from existing studies of CNT-incorporating cementitious composite, and is based on our technology- CNT dispersion in cement matrix. In particular, we aim to develop a world's best heating element, in which dispersion and continuity of CNT are highly enhanced, with optimized resistance (>50Ω) and capability of 5W-50℃. We expect that the developed heating element can bring 30% energy saving, therefore can be utilized as highly efficient floor-heating system.
· Contents
▪ Optimizing the resistance of CNT-cementitious composite and its mix proportion
- Optimizing the resistance and mix proportion using dispersion agent and by means of matrix control
- Investigating its electrical characteristics (polarization, depolarization) induced by external environments (water content, temperature)
- Exploring its self-heating and electromechanical properties, and their dependency on the input voltage and CNT contents
▪ Evaluating the heating stability of CNT-cementitious composite and developing its prototype
- Exploring its stability under cyclic heating conditions, and the principal mechanism involved in the mechanical property change (degree of hydration and morphology)
- Finalizing the optimal design of floor-heating system using CNT-cementitious composite
－Developing its prototype and evaluating its heating performance</td></tr>
<tr><td>Results</td><td>Final outcome
- Developing highly efficient floor-heating system prototype derived from CNT-cementitious composite with heating capability of 50℃ at 5W input power</td></tr>
<tr><td>Expected Contribution</td><td>○ Potential application
• Deicing system for road and runway: a dramatic reduction in the deicing cost and its associated envrionmental concern can be anticipated with the use of CNT-cementitious composite in deicing system.

○ Social benefit
• High heating efficiency of CNT-cementitious composite can mitigate concerns over heating bills and associated events, thereby enhancing social well-fare.

○ Economic benefit
• Hot water circulating system and oil-fired boiler consumes 700W/h and 550W/h per 3.3㎡, respectively, while this technology only consumes 50W/h, therefore energy consumption associated with heating can significantly be reduced.</td></tr>
<tr><td>Keywords</td><td>CNT-cement composite | Dispersion & continuity | High efficiency (5W-50℃) | Self-heating | Heating element</td></tr>
</table>

Contents

1. Introduction of the R&D project ·····7
2. Current status on domestic and foreign technology development ·····25
3. Research details and outcomes ·····35
4. Degree of goal achievement and contribution to relevant field ·····104
5. Plan for utilizing outcomes of the R&D project ·····106
6. Collected foreign information on scientific technology during research period ·····109
7. Security level of the outcomes of the R&D project ·····110
8. Current status on registered research facility·equipment in NTIS ·····111
9. Fulfillment of safety measures during the R&D project period ·····112
10. Representative research achievements of the R&D project ·····113
11. Others ·····114
12. Reference ·····149

목 차

1. 연구개발과제의 개요 ·····7
2. 국내외 기술 개발 현황 ·····25
3. 연구 수행 내용 및 성과 ·····35
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 ·····104
5. 연구개발성과의 활용 계획 ·····106
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보 ·····109
7. 연구개발성과의 보안등급 ·····110
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설 · 장비 현황 ·····111
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적 ·····112
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적 ·····113
11. 기타 사항 ·····114
12. 참고 문헌 ·····149

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

본 연구는 기존의 CNT 혼입 시멘트 복합체 연구와는 전혀 다른 새로운 개념의 연구로서, 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 메트릭스 분산기술을 기반으로 **세계최고성능**의 CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 **최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체를 개발하고** 이를 활용하여 기존 난방재 대비 최소 **30% 에너지절약 효과**를 가진 **고효율 바닥난방재제조 기술을 확보하는 것을 목표**로 한다.

2. 연구개발의 필요성

Nano Technology (NT)는 나노규모(10^{-9}m)의 미시적 영역을 탐구하고 이를 제어하는 기술로서 재료의 물리화학적 특성을 비약적으로 개선하여 기존 기술의 한계를 극복할 수 있는 새로운 대안으로 여러 분야와의 융합연구가 활발히 이뤄지고 있다[1]. 콘크리트는 Micrometer 스케일의 시멘트계 재료가 수화반응을 통하여 Nanometer에서 Milimeter 스케일의 공극을 형성하는 불균질한 다공질 재료로써, 그동안 **강도와 내구성에 초점을 맞춘 연구개발이 주로 이루어져 왔다**. 최근들어, 미국과 일본, EU 등의 선진국을 중심으로 고부가가치를 가진 소재로써 콘크리트를 활용하기 위하여 **Nano Technology를 접목한 차세대 건설재료 개발에 많은 예산을 투자**하고 있다. 일례로, 미국은 2000년 초부터 국가 나노기술개발 전략(NNI)의 일환으로 기능성 건설재료 연구에 투자하기 시작하였으며[2], **EU는 공동 연구 협력체인 EU, FP를 중심**으로 **건설용 나노재료 분야에 체계적인 연구자금을 지원**[3]하고 있다.

그러나 **우리 나라의 경우 해당분야의 기술개발과 전문가 양성을 위한 연구비 투자가 매우 미미한 실정**이다. 현재 **차세대 건설용 나노재료 시장의 규모는 2000억원으로 추산**되며 그 **성장률이 연평균 26%**[4]로서 에너지 산업용 나노재료 분야에 이어 두 번째로 가파른 상승률을 보이고 있음을 고려할 때, 관련분야에 대한 투자가 시급하다.

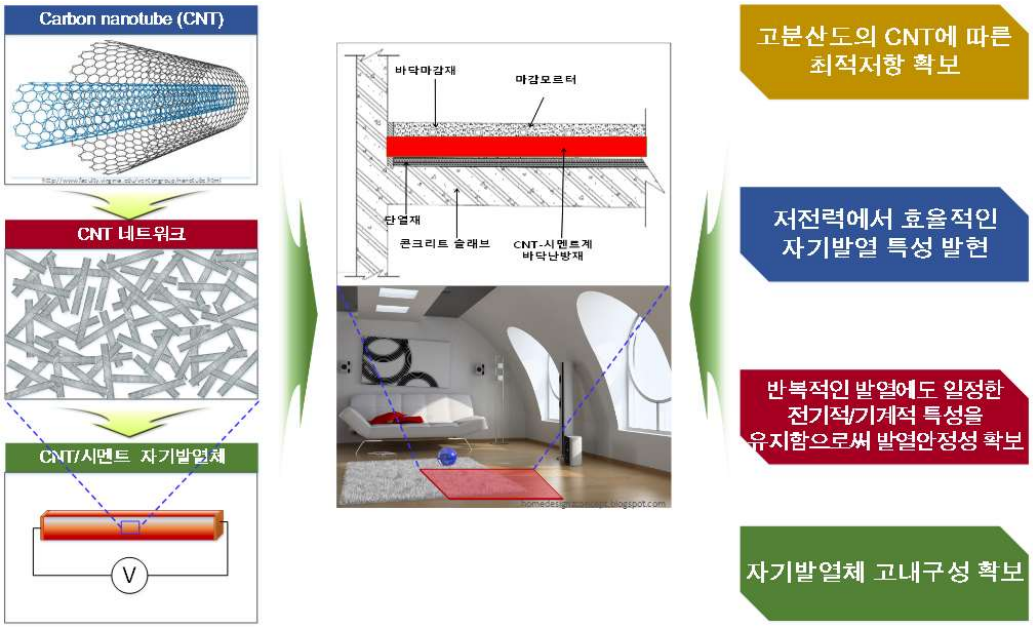


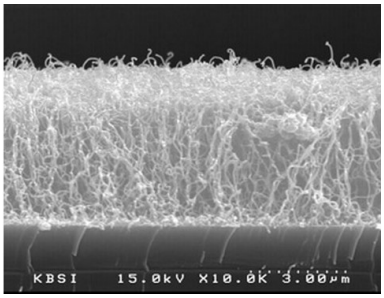
그림 1. 연구의 개요[58)]

본 연구진이 제안하는 기술은 기존의 CNT 혼입 시멘트 복합체 연구와는 전혀 다른 새로운 개념의 연구로서, **국내최초**로 CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 **최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체를 개발하고** 이를 활용하여 기존 난방재 대비 최소 **30% 에너지절약 효과**를 가진 **고효율 바닥난방재 제조 기술을 확보하는 것을 목표**로 한다.

가. 연구개발과제의 설명

(1) 추진 배경

최근 구조물의 대형화와 고성능화에 따라 건설 산업에서 기능성 신소재에 대한 수요가 급격하게 상승하고 있다. 이에 따라, 뛰어난 기계적, 전기적, 열적 특성으로 21세기에 가장 각광받는 대표적인 탄소계 나노소재인 CNT를 시멘트계 재료에 혼입하여 기능성 복합체를 제조하는 연구가 활발히 수행되고 있다[5),6),7)]. 해당분야의 초기 연구는 CNT가 가진 **50-300GPa에 이르는 높은 인장강도**를 이용한 CNT-시멘트계 복합체의 강도증진이 주를 이뤘으며, 이후에는 **CNT의 전기전도성을 이용한 압저항 센싱, 전자파 차폐, 균열 감지 연구 등이 진행**됐다. 기존의 연구에서는 상대적으로 높은 저항(100-1000Ω)에서 성능 발현이 가능하여 고도로 향상된 CNT의 분산기술이 요구되지 않았다.



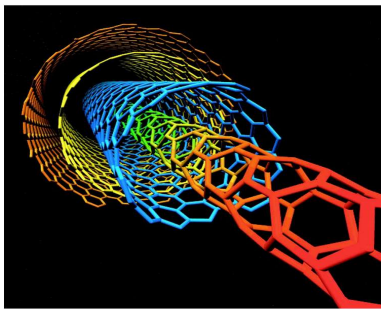


그림 2. CNT의 SEM 사진과 구조[8),9)]

표 1. CNT의 특징[10)]

항목	다중벽 MWNTs	비고
지름 (nm)	5~100	
인장강도 (GPa)	50~300 (합금철의 25~150배) (스텐리스강의 300배 이상) (Polypropylene fiber의 600배 이상)	합금철: ~2 스테인리스강: 0.65~1 Polypropylene fiber: 0.44
전기저항 (Ω·m)	**5.1×10^{-8} (구리의 3배)**	**구리: 1.7×10^{-8}**
열전도율 (W/m·K)	~3000 (다이아몬드와 유사)	다이아몬드: 2000~40000, 구리: 393.7

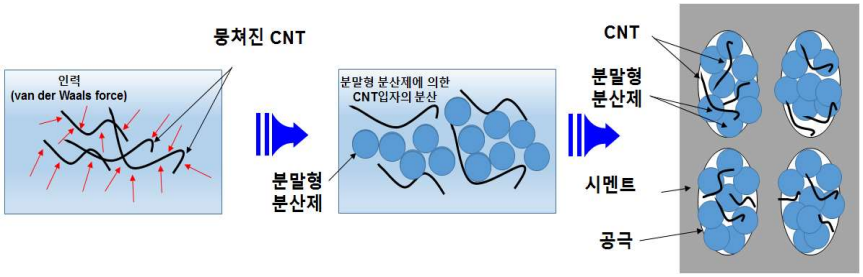
표 2. CNT의 가격 현황[11),12),13)]

품목	가격	제조사
CNT	90-110$/kg (90-120원/kg)	인도 뉴델리 International Materials Ltd.
CNT	100-200$/kg (110-220원/kg)	중국 상하이 Yurui Chemical Co.
CNT	145$/kg (160원/kg)	한국 Carbon nanotechnology Co.

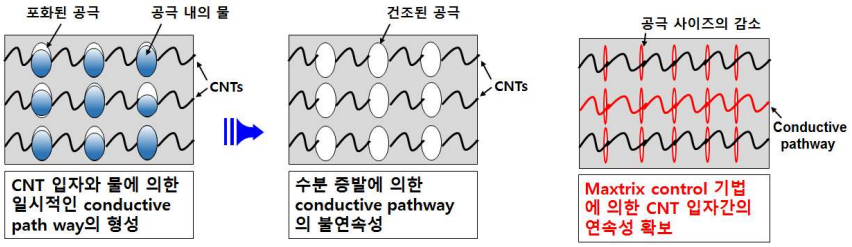
본 연구진이 제안하는 CNT-시멘트계 복합체 이용 자기발열체 제조기술에서는 **저전력에서 효율적인 자기발열 특성 발현**을 위해, CNT의 분산성 및 CNT 입자간 연속성을 기존의 CNT-시멘트계 복합체에 비해 고도로 향상시켜 **기존 연구의 기술적 한계를 극복**하고자 한다. 또한 기존의 시멘트계 자기발열체 연구는 **내구성 및 발열성능의 한계**가 있었으나, 본 연구에서는 **나노기술을 효율적으로 융합**하여 이러한 문제점들을 해결하여 **기술상용화에 필요한 원천기술을 확보할 수 있을 것으로 기대**된다.

(2) 이론적 개념 및 추진 목적

나노소재인 CNT를 이용한 복합체 제조를 위해서는 **CNT의 적절한 분산 및 입자간의 연결성 확보가 필수적으로 요구**된다. **CNT는 van der Waals force에 의한 강한 인력**으로 인해 **뭉침현상**이 발생하고 이러한 뭉침현상은 매트릭스의 **기계적 성능 저하, 과다한 혼입량의 요구, 전기적 성능의 저하 등을 유발**한다. 따라서, 본 연구에서는 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 메트릭스 분산기술을 기반으로 **분말형 분산제를 이용한 CNT 입자간 van der Waals force의 저감 기법**과 **matrix control에 의한 CNT 입자간 연결성 (Conductive pathway 형성) 향상 기법**을 적용하여 CNT의 분산성 및 연속성을 고도로 향상시킨 CNT-시멘트 복합체를 제조하고자 한다. CNT의 분산성 및 연속성 향상기법의 개념은 다음과 같다.



(a) 시멘트계 재료 내의 CNT 입자 분산성 향상 기법의 개념



(b) 시멘트계 재료 내의 CNT 입자간 연속성 향상 기법의 개념

그림 3. 최적저항 CNT-시멘트계 복합체의 제조기술 개념

본 연구에서는 개발된 CNT-시멘트계 복합체에 **전압을 인가**하면 CNT 입자에 의해 전하가 이동할 수 있는 **conductive pathway가 형성되어 joule-heating에 의해 발열**하는 자기발열 성능을 갖는 고효율 발열체의 제조 기술을 확보하고 해당 기술을 응용함으로써 **세계 최고성능의 CNT-시멘트계 복합체 이용 바닥난방재 제조 기술을 확보**하고자 한다.

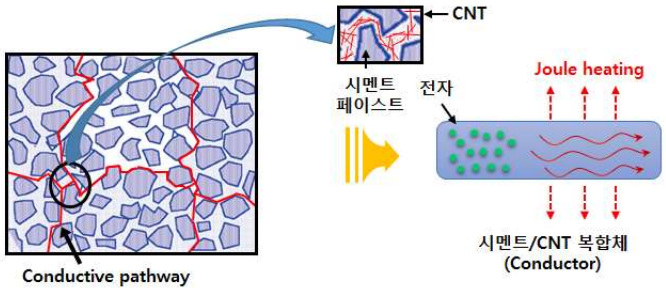


그림 4. CNT-시멘트계 복합체의 자기발열 개념

(3) 기술적·경제적 성과

1) 기술적 성과

- 시멘트 매트릭스 내 나노소재의 **분산성 및 연속성에 영향을 끼치는 주요 인자를 규명**함으로써 기존의 **탄소계 나노재료(그래핀 등)나 미래 나노신소재의 분산기법에 주요한 기술적 기반**이 될 것으로 기대됨.
- 기존의 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 기능성 건설소재 연구는 대부분 일시적 성능 구현 수준에 그쳤으나, 본 연구에서는 내구성 및 성능의 안정성에 대한 심화 연구를 진행하여 **기술상용화를 성공적으로 이끌것으로 기대됨**.
- 기초 수준에 머물고 있는 CNT 전기전도성 활용 **CNT-시멘트계 복합체의 연구를 자기발열체 부분으로 확장**할 수 있음.
- 필름과 금속 파이프를 이용하는 기존 바닥난방재 시공에서 야기되는 **시공절차의 복잡성, 외부 손상에 의한 성능 저하 등의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대됨**.

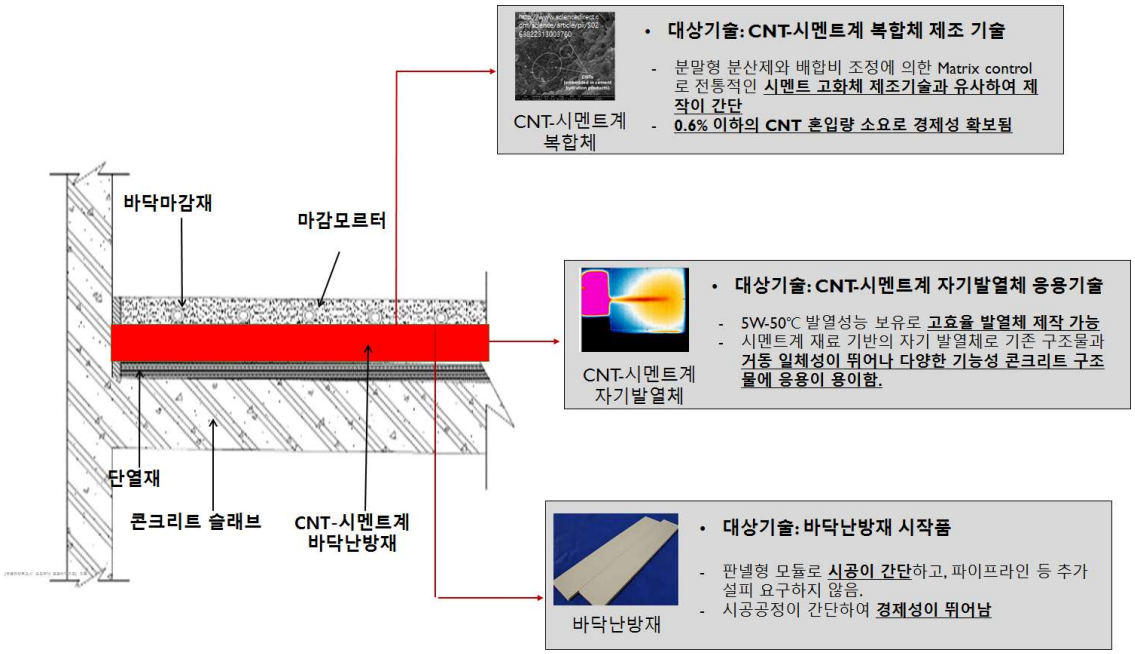


그림 5. 대상기술의 특성[59)60)]

2) 경제적 성과

- 고성능 기능성 건설재료 시장이 세계 건설시장의 새로운 성장동력인 신흥시장으로 부각되고 있는 시점에서 CNT 이용 자기발열체 개발은 **관련 시장 선점과 국제사회에서 독점적 지위 확보**에 일조할 수 있을 것으로 기대됨.
- **CNT관련 연구분야는 에너지 소재, 전기전자 소재, 고분자 복합소재(폴리머) 등의 분야에 90% 정도 집중**되어 있고, 특히 배터리, 폴리머 기반 전도성 복합체, 자동차 산업 관련 구조 복합체, 터지 스크린 분야 등은 이미 시장 진입을 눈앞에 두고 있거나 착수단계임. CNT-시멘트 기반 복합체를 이용한 건설부분 자기발열체 연구는 아직 개척되지 않은 블루오션으로 기술 개발 시 **시장 선점을 통한 막대한 경제적 이익 창출이 가능**함.
- 최근 원자재 가격 상승, 주택보급 활성화 그리고 세계 각국의 에너지 절감정책의 영향으로 **바닥난방재의 수요가 급격히 증가**하고 있음. 따라서, 제안 기술은 **국내 기업의 관련 시장 점유율을 높이는데 크게 기여**할 것으로 예상됨[12].

나. 연구개발의 중요성



그림 6. 연구개발의 필요성

(1) 기술적 측면

- 최근 수요가 급증하고 있는 **ICT기술과 융합된 구조물의 지능화 및 고성능화에 핵심기술 요소로 사용될 수 있을 것으로 기대**됨.
- 기존 자기발열 전도성 복합체가 가진 기술적 한계 및 문제점을 본 연구에서는 화학적 안정성과 전기전도성이 높은 CNT기술을 확보하여 해결할 수 있고, **관련 기술의 상용화를 앞당길 것으로 기대**됨.

표 3. 본 기술의 차별성 및 창의성

기존기술	▸Steel fiber, steel shaving 등 금속계열 재료를 사용하여 제작한 발열체는 **철의 부식으로 인한 내구성의 문제가 됨[14].**
제안기술	▸CNT 자체의 **물리적 특성이 우수하여 부식, 파괴 등이 발생하지 않으며 복합체 자체의 물리적 특성이 향상됨.** ▸**내열성이 뛰어나므로 열에 의한 소성변형 등이 발생하지 않아 발열의 일관성이 있음**
기존기술	▸Polymer 기반의 CNT 복합체는 뛰어난 발열특성과 재료 균질성에도 불구하고, **배합과 양생에 고도의 기술이 필요하고 프로세스가 복잡함[15].**
제안기술	▸제안기술은 기존의 시멘트 타설 공정과 유사하여 **단순한 과정으로 배합이 가능**하므로 현장 적용성이 높음.
기존기술	▸Polymer 계열의 CNT 복합체는 상이한 열팽창계수로 인해 콘크리트 기반 구조재료와 **거동 일체성이 낮음**. ▸CNT를 제외한 전도성 재료들(graphite, high-carbon fly ash 등)은 **콘크리트 배합 시 강도 저하가 발생하거나 유지 관리에 문제점 가지고 있음[16].**
제안기술	▸CNT-시멘트계 복합체는 기존 구조재료와 유사한 열팽창 계수를 가지므로 **거동 일체성이 뛰어남**[17]. ▸시멘트 매트릭스 내에 **CNT의 혼입은 압축강도 증진에 기여**함.

(2) 경제 산업적 측면



그림 7. 대륙별 나노소재를 이용한 건설재료 시장 규모 전망[22]

- 나노소재를 이용한 건설소재 시장은 2011년 6천만 달러에서 2021년에는 **10억달러 이상으로 급성장할 것으로 예상**됨[22].
- 동일 시기에 분야별 증가율 측면에서도, 에너지 분야의 증가율(46.2%) 다음인 25.9%로 타 분야에 비해서도 성장세가 매우 빠를 것으로 전망되어[18], **기능성 건설자재의 시장규모는 장기적으로 더욱 증가할 것으로 예상**됨.

- 최근 대류난방 방식인 라디에이터에 비해 15-20% 에너지 소비가 적은 축열난방 방식의 **바닥난방재가 각광**받고 있음. 또한 중국의 **바닥난방재 시장이 급격하게 성장**하여 2011년 수입 총액은 1억 2300만 달러규모에 달하며[19], 영국의 바닥난방재 시장은 2002년 1,500만 파운드(25억 원)에서 2015년에는 1.8억만 파운드(약 3,000억 원)로 증가할 전망임[20].
- 이러한 관련 시장의 성장세를 고려할 때 본 제안기술은 미래 국가 성장의 원동력이 될 수 있을 것으로 기대됨.



그림 8. 영국 바닥난방 시장의 성장 추이[21]

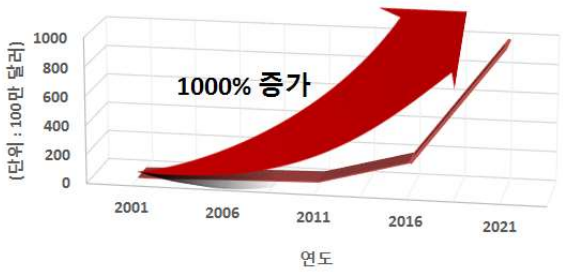


그림 9. 나노기술이 적용된 건설소재 시장 규모[22]

(3) 사회적 측면

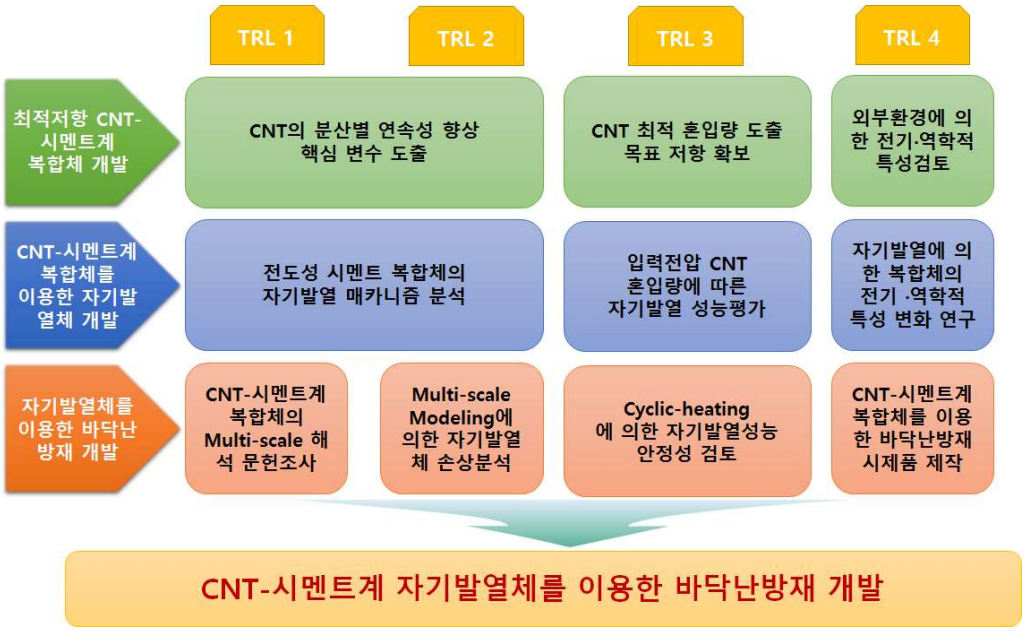
- 2008년 상반기에 있었던 기록적인 유가의 고공행진으로 경기침체가 발생하였고, 이는 에너지 소비에 대한 **사회적 불안 요소(예: 사회적 약자의 사망 사고)로 인식되기 시작**함[23].
- 고효율의 자기발열 성능을 갖춘 바닥난방재 제조 기술은 비싼 난방비로 인한 **사회적 갈등 해결과 국민 복지 향상에 기여할 수 있을 것으로 전망**됨.

(4) 정부지원의 필요성

- 나노 소재를 이용한 복합체 제조 기술은 **고도의 숙련도와 높은 수준의 제어 기술이 요구되고 지속적인 투자가 요구되므로 민간기업에서 수행하기에 어려움이 있음.**
- 2015년 정부연구개발투자 방향 및 기준안의 나노소재 부분은 **'나노융합기술기반의 기존산업 고부가가치화 및 상용화 촉진, 기술혁신 선도형·창조형 신소재 개발 강화'**를 기본 골자로 하고 있으며, 기초연구 및 창의적 연구 지원 확대와 관련하여 '추격형'에서 **'선도형' 연구개발로의 패러다임 전환**을 꾀하고 있음[24].
- 정부는 녹색성장위원회와 국가건축정책위원회 주도로 **2020년까지 제로에너지 건축의무화를 추진**하고 있음. 또한 정부는 세계청정에너지장관회의의 산업·건물부분 에너지 개선성과 목표를 검·인증하는 제도인 GSEP(Global Superior Energy Performance)와 국제에너지 절감 및 온실 감축을 목표로 파트너쉽을 체결하였음[25].
- 일반 온풍기(3000W:33m^2)[26]와 비교하여 발열에 필요한 소비전력이 현저히 낮을 것으로 예상되는(약 50W 수준) CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 기술은 전 세계적인 정책기조인**"에너지 경영관리"의 효율성을 강화하는데 기여**함.
- 본 제안기술은 이러한 정부 R&D 투자 정책의 방향, 정부투자의 적합성, 정부 에너지 정책 등과 부합되므로 **정부의 투자가 필수적으로 요구**됨.

다. 연구개발 단계

- 본 과제는 **TRL 4단계 수준의 기술 개발을 목표**로 하고있으며, 세부적으로는 **최적저항 CNT-시멘트계 복합체의 제조, CNT-시멘트계 복합체를 이용한 자기발열체의 개발, 자기발열체를 이용한 바닥난방재의 시작품 제작 등**으로 구성됨.
- 각 세부기술에 대한 TRL단계 및 각 단계의 구체적인 연구내용을 아래 TRL 단계별 연구내용에 기술하였음.



구분		표기	단계별 설명
기초연구 단계	TRL 1	☒	TRL 1 이론적 연구단계
	TRL 2	☒	TRL 2 기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	☒	TRL 3 실험적 증명 단계
	TRL 4	☒	TRL 4 실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	☐	TRL 5 유사환경 시험 단계
	TRL 6	☐	TRL 6 유사환경 기술시범 단계
실용화 단계	TRL 7	☐	TRL 7 실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	☐	TRL 8 시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	☐	TRL 9 현장적용/사업화 단계

그림 10. 본 제안 과제의 TRL 단계

3. 연구개발 범위

가. 연구개발 최종목표

(1) 최종목표

본 연구는 기존의 CNT 혼입 시멘트 복합체 연구와는 전혀 다른 새로운 개념의 연구로서, 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 메트릭스 분산기술을 기반으로 **세계최고성능**의 CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 **최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체를 개발**하고 이를 활용하여 기존 난방재 대비 최소 **30% 에너지절약 효과**를 가진 **고효율 바닥난방재제조 기술을 확보하는 것을 목표**로 한다.

① **50Ω 이하의 저항**을 가지는 **CNT-시멘트계 복합체** 제조기법
② 최적저항 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 **자기발열 성능(5W-50℃)**
③ Cyclic heating에 대한 **자기발열체의 발열안정성**
④ CNT-시멘트계 복합체를 이용한 자기발열 **바닥난방재 시작품**



그림 11. 본 과제의 개요도[61)62)]

(2) 최종목표의 성격 및 설정근거

1) 최종목표의 성격

아이디어 개발		시작품 개발	○	실용화 검증		기타	

2) 최종목표의 설정근거

- 본 연구에서는 1차년도에 최적저항 CNT-시멘트계 복합체 기반 자기 발열체를 제조하고, 2차년도에 자기발열체의 발열 안정성 검토 및 제작된 바닥난방재 **시작품의 성능을 실험실 수준에서 검증(TRL 4단계)**함.
- **시멘트계 재료에 CNT를 혼입하여 자기발열체를 제조하는 기법**은 세계적으로 그 사례가 거의 없는 **창의적이고 도전적인 연구**로, CNT의 분산성과 입자간 연속성이 고도로 향상되어야 하므로 **기초원천기술로부터 진입하는 것이 타당**함.

3) 본 제안 기술의 도전성 및 창의성

표 4. 연구 성과의 목표 수준 설정 근거

연구의 최종 성과물	평가항목 (주요성능 Spec)	단위	세계최고 수준 (보유국)	개발 목표치	평가 방법
			성능수준	성능수준	
최적저항 CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 제조 기술	CNT-시멘트계 복합체의 저항	Ω	126 (중국)[48]	50 이하	자체평가 (2-probe method)
	CNT-시멘트계 복합체의 발열성능	℃	사례 없음	50	자체평가 (thermocouple)
	Cyclic heating에 의한 온도저감율	%	사례 없음	20	자체평가 (Cyclic heating)

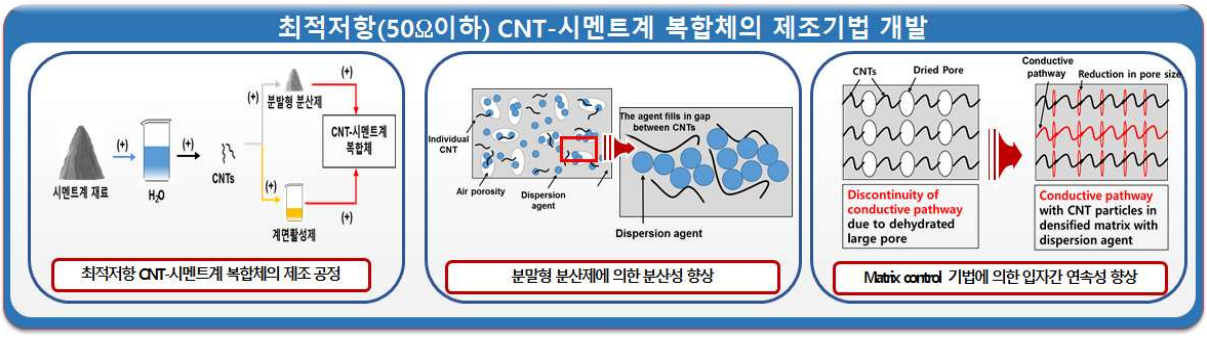
- CNT 혼입율이 시멘트 중량 대비 0.5-0.6% 일 때 CNT-시멘트계 복합체의 저항 관련 세계 수준은 약 126Ω인 것으로 파악됨. 본 연구에서는 **세계 최고 수준인 50Ω 이하의 저항 확보를 목표**로 함[32].
- 기존의 **초음파 이용 CNT의 분산 기법**은 **100Ω 이하의 저저항 확보에 기술적 한계**가 있는 것으로 보고됨[32].
- 본 연구진은 이미 초음파 처리 없이 CNT 입자를 시멘트계 재료 내에 분산하는 기법을 국내 최초로 개발하였고, CNT-시멘트계 복합체의 저저항 확보를 위해서 CNT의 분산 및 입자간 연속성 제어를 위한 기초 연구와 **CNT-시멘트계 복합체의 자기 발열 예비 성능실험을** 수행하고 있음[49].

나. 연차별 연구목표 및 내용

(1) 연구목표 및 내용

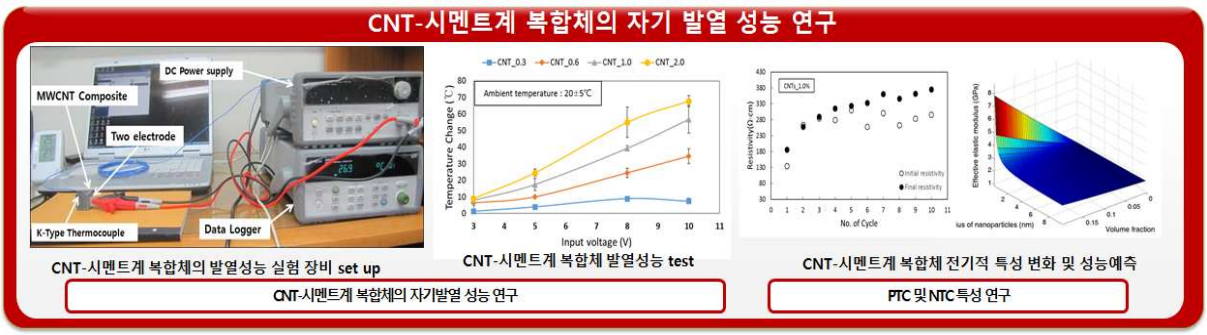
1) 1차년도: 최적저항 CNT-시멘트계 복합체 개발 및 이를 이용한 자기발열체 제조 기술 연구

① **최적저항(50Ω 이하) CNT-시멘트계 복합체 개발:** 시멘트계 매트릭스 내의 **CNT 분산 및 연속성을 향상**시키기 위한 기초연구를 수행함. 분말형 분산제와 matrix control 기법을 활용하여 CNT-시멘트계 복합체의 최적 저항을 확보하고 기존의 선행 연구 및 문헌조사를 바탕으로 **CNT의 분산성 및 Conductive Pathway의 연속성 확보**에 가장 큰 영향을 끼칠 수 있는 **주요 요소들(플로우, CNT 입자의 계면성, 매트릭스 공극률 등)을 파악**하여, 각각의 요소들을 효과적으로 제어할 수 있는 기법을 개발함. 이를 통해 **CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 저항을 50Ω이하까지 확보**함.



66)

② **CNT-시멘트계 복합체의 자기 발열 성능 연구:** CNT가 분산된 시멘트계 복합체에 대하여 입력전압에 대한 발열성능(saturation time 등)을 평가하는 실험을 수행함. **입력전압과 CNT 혼입량에 따른 CNT-시멘트계 복합체의 발열 및 Positive Temperature Coefficient (PTC) & Nagative Temperature Coefficient(NTC)와 같은 전기적 특성 변화에 대한 평가**를 실시함. 또한, 실험결과를 바탕으로 nylon fiber, carbon 등의 추가적인 혼화재료를 사용한 **배합비 보정을 실시**함.



67)

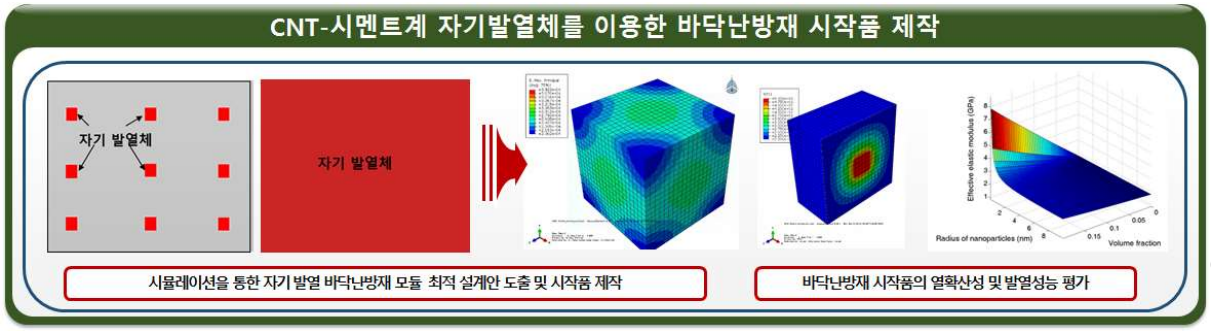
2) 2차년도: CNT-시멘트계 자기발열체의 발열안정성 연구 및 바닥난방재 시작품 제작

① **CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성 및 역학적 특성 연구:** CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 성능의 안정성을 파악하기 위한 Cyclic heating 실험을 실시함. Cyclic heating에 의해 복합체의 발열 성능이 저감되는 정도와 함께 모재의 반응 생성물 변화에 따른 전기적 특성 및 기계적 특성의 변화를 파악하여 실용화를 위한 기초연구를 수행함. 추가적으로, **분자동역학 기반 Multi-scale 시뮬레이션을 통하여 CNT-시멘트계 자기발열체의 손상메커니즘 연구**를 수행함.



59)68)

② **CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작:** 개발된 자기발열체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발 연구를 수행하고 발열체 기술의 응용을 위해 **CNT-시멘트계 자기발열체 기반의 바닥난방재 제작을 위한 최적 설계안 도출 연구를 수행하고,** 도출된 설계안을 바탕으로 하여 **바닥난방재를 제작하고 설계형태에 따른 발열 성능, 열확산성에 대한 평가**를 실시함.



69)

3) 평가의 착안점

연구내용	평가 착안점
최적저항(50Ω 이하) CNT-시멘트계 복합체의 개발	• CNT 혼입량 및 배합기법에 의한 목표 저항값 도출(저항 50Ω 이하)
CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 성능 연구	• 발열체 응용기술을 개발을 위한 요구성능 확보(5W-50℃)
CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성 연구	• Cyclic heating 에 대한 발열 안정성
자기발열성능을 이용한 바닥난방재 시작품	• TG/DTA를 이용한 복합체 매트릭스 변화 평가 • scale 변화에 따른 자기발열체의 발열성능 평가

4) 연차별 연구 내용 요약

연차	연구목표	주요연구내용
1차년도	■ 최적저항 CNT-시멘트계 복합체의 제조기법 개발(주관기관)	■ 선행연구 문헌조사를 통해 시멘트계 재료 내의 CNT 분산메커니즘 및 matrix control 기법을 이해하고 **CNT의 분산 및 continuity 확보를 위한 핵심 변수 도출** ■ 문헌조사를 통한 전도성 **시멘트계 복합체의 발열 메커니즘 분석**
	■ CNT-시멘트계 복합체의 최적 저항 확보를 위한 최적 배합기법 개발(주관기관)	■ CNT의 최적 혼입량 도출**(percolation threshold)** ■ **Particle packing effect를 이용한 CNT의 분산성 향상 기법**: fly ash, silica fume, blast furnace slag를 이용한 CNT 분산 기법 연구 ■ **CNT 입자간의 continuity 확보를 위한 matrix control 기법**: 각 재료의 배합 및 w/c, 계면활성제를 이용한 matrix control 연구(MIP, FE-SEM 등을 이용한 porosity, morphology 연구)
	■ CNT-시멘트계 복합체의 전기적 특성 연구 및 역학적 성능 평가(주관기관)	CNT-시멘트계 복합체의 **수분, 온도 등 환경 변화에 의한 전기전도성 변화 검토** ■ CNT-시멘트계 복합체의 역학적 성능 검토(ASTM C 109)
	■ 변수에 따른 CNT-시멘트계 복합체의 발열 성능 평가(주관기관, 공동기관)	■ 입력전압, CNT 혼입량 등에 따른 **CNT-시멘트계 복합체의 발열성능 평가**: 복합체 발열의 saturation time 등 분석
	■ 자기 발열용 CNT-시멘트계 복합체의 성능향상 및 내구성 증진 기법(주관기관)	■ **nylon, glass fiber 등을 활용한 복합체 보강기법 개발**: 전기전도도 유지를 위한 최적 혼입량 연구, 혼입된 복합체에 대한 발열 안정성 평가
	■ 발열에 의한 CNT-시멘트계 복합체의 전기적 특성 연구(주관기관)	■ 입력전압에 따른 **NTC(negative temperature coefficient)와 PTC(Positive temperature coefficient)의 발현 특성 연구**
2차년도	■ CNT-시멘트계 복합체의 발열 안정성 연구(주관기관)	■ CNT-시멘트계 복합체의 CNT 혼입량에 따른 **cyclic heating(12시간 이상)에 대한 발열 안정성 및 전기전도도 변화 검토**: 최적 배합비 결정 ■ Cyclic heating 이후에 **역학적 특성 검토 및 역학적 특성 변화 메커니즘 분석**: 압축강도 (ASTM C 109, TG/DTA 분석, FE-SEM 분석)
	■ 자기발열체의 내구성 향상 기법(주관기관)	■ Cyclic heating에 대한 **발열 안정성 확보를 위한 배합비 조정**: 보강 섬유 혼입량 등
	■ 자기 발열에 의한 CNT-시멘트계 복합체의 손상 메커니즘 해석(주관기관)	■ **Multi-scale 모델링**을 통한 CNT-시멘트계 복합체의 **자기발열에 의한 손상 메커니즘 해석**
	■ 자기 발열 난방재 모듈 설계를 위한 시뮬레이션 해석(주관기관)	■ 자기 발열체 혼입형 바닥 난방재의 **발열 element 개체수, 경계조건 등을 고려한 발열 특성, 열확산성 해석**
	■ 자기발열 난방재 시작품 모듈 제작 및 성능 연구(주관기관, 공동기관)	■ CNT-시멘트계 복합체를 **발열 element로 사용한 바닥난방재의 발열 성능 평가**: 경계조건, element 개체수 등을 변수로한 발열 특성, 열확산성 평가 ■ CNT-시멘트계 복합체를 **자체 판넬형 바닥난방재로 제작한 경우 발열 성능 평가**: 전극의 위치, scale 변화에 따른 발열성능 및 열확산성 평가

다. 연구개발 핵심성과

(1) 성과 리스트

연번	핵심성과물	성과유형	해당과제
1	**최적저항 CNT-시멘트계 복합체**	공법·기법	최적저항 CNT-시멘트계 복합체 제조 기술 개발
2	5W-50℃ 발열성능을 갖는 **자기발열체**	재료·자재	CNT-시멘트계 자기발열체의 발열성능 연구
3	발열안정성을 고려한 **CNT-시멘트계 자기발열체의 배합 최적화 기법**	재료·자재	CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성 및 최적 배합 연구
4	CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 **바닥난방재 시작품 제작**	재료·자재	바닥난방재 시작품 설계 및 제작

(2) 핵심성과물별 세부 설명

1) 최적저항 CNT-시멘트계 복합체

정의	최적저항(50Ω 이하) CNT-시멘트계 복합체의 제조 기법	
목적	- 시멘트계 매트릭스 내의 CNT 분산 및 입자간 연속성 향상 기법을 통한 적은 CNT 혼입량(0.6% 이하)으로 목표 성능 확보 및 기술 경제성 확보	
성능목표	(기존기술 수준) - 기존 기술은 고가의 초음파 처리 장비를 이용하고, 제조 단계가 복잡하여 시간 소비가 많은 제조기법을 사용함. - 기존에는 단순히 CNT의 분산 기술에만 초점을 맞춘 CNT 혼입 기술로 성능 증진에 한계가 명확함(약 100Ω 수준) (개발기술 수준) - 저가의 분말형 분산제(silica fume, fly ash 등)를 이용한 CNT 분산기법을 사용하여 가격 경쟁력이 확보되며, 제조 공정이 단순함 - Matrix control 기법에 의해 CNT-시멘트계 복합체 제조 기술의 성능 한계를 극복할 수 있음.	
성과달성 책임자 (소속기관)	이행기(한국과학기술원)	
소요기간	'15.06 ~'16.06(1년0개월, 1년차)	
성과달성 확인방법	CNT-시멘트계 복합체에 실버페이스트 혹은 구리판을 이용한 전극을 만들고 2probe method를 사용하여 저항을 측정함. 자세한 내용은 아래 그림 에 표현함.	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	국내 : 1건, 국외 : 0건
	논문	국내 : 0건, 국외 : 1건

2) 5W-50℃ 발열성능을 갖는 CNT-시멘트계 자기발열체

정의	CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 성능 연구	
목적	- CNT 혼입량, 인가 전압을 변수로 하여 최적 배합 및 인가 전압 조건 도출 - 목표 성능인 5W-50℃ 성능을 갖는 최적 배합	
성능목표	(기존기술 수준) - 기존 기술에서 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 자기발열체 연구는 사례가 없음. - steel fiber나 탄소계 micro-scale 재료를 사용한 자기발열 콘크리트는 부식, 높은 혼입량에 의한 발열성능, 역학적 성능의 감소가 문제시됨. (개발기술 수준) - 인가 전력 5W에서 50℃ 발열 성능을 갖는 자기발열체 - CNT를 이용한 자기발열체는 0.6% 이하의 혼입량으로 성능 발현이 가능하며, CNT의 높은 화학적 내구성으로 부식 등의 문제가 없음. - CNT의 혼입은 시멘트계 복합체의 역학적 성능을 향상시킬 수 있음.	
성과달성 책임자 (소속기관)	이행기(한국과학기술원)	
소요기간	'15.06 ~'16.06(1년0개월, 1년차)	
성과달성 확인방법	- CNT-시멘트계 복합체의 표면에 thermocouple을 이용하여 표면부의 온도변화를 측정하고 data logger를 이용하여 정보를 수집함. - 열화상 카메라를 이용하여 실시간 열확산 및 복합체의 내부온도, saturation time을 측정함.	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	국내 : 1건, 국외 : 0건
	논문	국내 : 0건, 국외 : 1건

3) 발열안정성을 고려한 CNT-시멘트계 자기발열체의 배합 최적화 기법

정의	CNT-시멘트계 자기발열체의 발열안정성 및 역학적·전기적 특성 변화 연구
목적	- Cyclic heating(12 cycle)에 의한 자기발열체의 발열안정성 평가 - Cyclic heating에 의한 발열성능 감소율 30% 이내를 목표로 함. - 자기발열에 의한 CNT-시멘트계 복합체의 전기적·역학적 특성 변화 연구 - 관련 연구를 통한 최적 배합비
성능목표	(기존기술 수준) - 기존 기술에서 시멘트계 자기발열체에 대한 발열성능 감소율 연구 사례 없음. - 자기발열에 의한 전기적·역학적 특성 변화 연구 사례 없음. (개발기술 수준) - Cyclic heating에 의한 자기발열체의 발열성능 감소율 30%(10 cyclic 이내 안정화)

성과달성 책임자 (소속기관)	이행기(한국과학기술원)	
소요기간	'16.06 ~'17.02(1년0개월, 1년차)	
성과달성 확인방법	- Cyclic heating 하는 동안 CNT-시멘트계 복합체의 표면에 thermocouple을 이용하여 표면부의 온도변화를 측정하고 data logger를 이용하여 정보를 수집함. - TG/DTA 분석을 통해 cyclic heating에 의한 수화물량 변화 검토 - ASTM C109에 의한 압축 강도 실험.	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	국내 : 1건, 국외 : 0건
	논문	국내 : 0건, 국외 : 1건

4) CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품

정의	**CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작**	
목적	- CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 최적 설계안 도출 - 바닥난방재 제작 및 성능 평가	
성능목표	(기존기술 수준) - 기존 기술에서 시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 연구 사례 없음. (개발기술 수준) - 50℃ 발열이 가능한 바닥난방재	
성과달성 책임자 (소속기관)	이행기(한국과학기술원), 조용근(케이엔씨전기온돌판넬)	
소요기간	'16.06 ~'17.06(1년0개월, 1년차)	
성과달성 확인방법	- Multi-scale 해석 기법에 의한 최적 설계안 도출 - 바닥난방재 시작품을 제작하여 thermocouple 및 열화상 카메라를 이용한 발열 성능 측정	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	국내 : 1건, 국외 : 0건
	논문	국내 : 0건, 국외 : 0건

라. 연구성과별 세부추진내용

(1) 연구개발 흐름도



그림 12. 연구 개발 흐름도[59)69)]

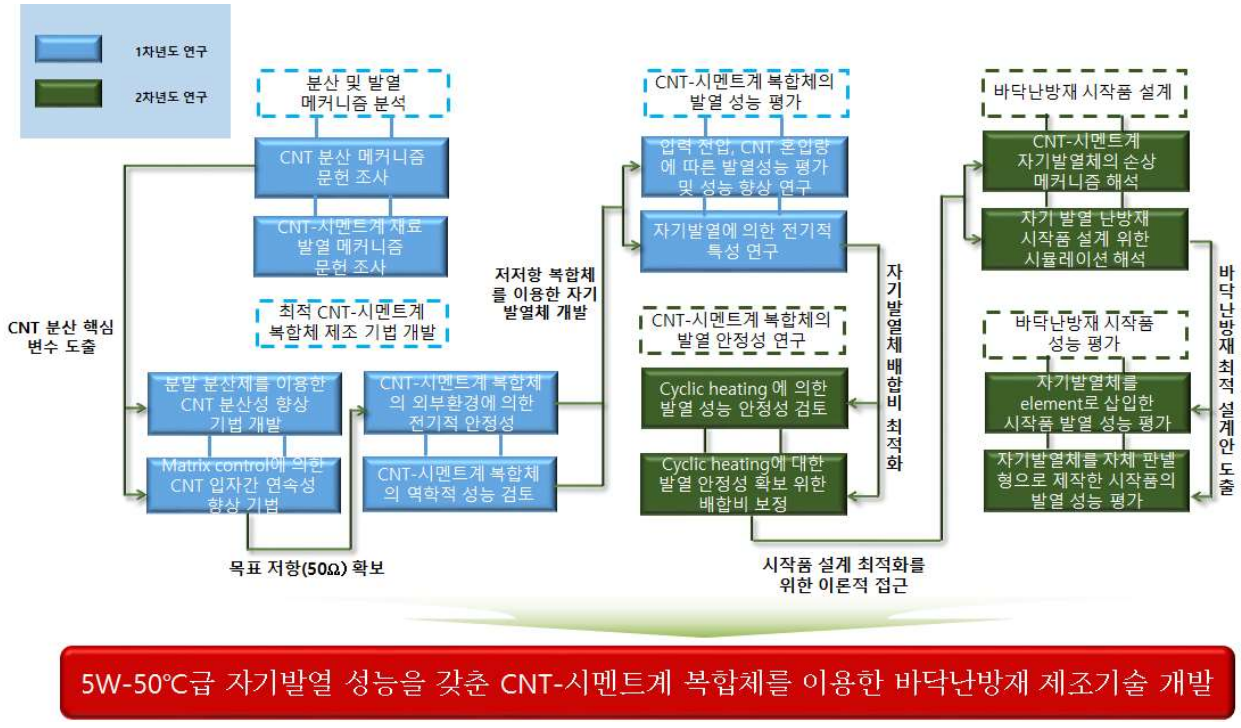


그림 13. 연구 체계도

(2) 연구개발 단계에 따른 세부연구내용

기간	단계별 주요 연구활동	세부추진내용
핵심요소기술개발단계 ('15.06~'16.05)	■ CNT에 의한 최적저항 확보 메커니즘 및 자기발열 메커니즘 문헌 조사	- 최적저항 확보위한 CNT의 분산, 입자간 연속성 향상 핵심 변수 조사
	■ 50Ω 이하 CNT-시멘트계 복합체 최적 배합비 도출	- CNT 혼입량을 주요 변수로 한 복합체의 제조 및 저항 측정 - 외기환경에 의한 전기저항 변화 평가
핵심기술응용단계 ('15.12~'16.12)	■ CNT-시멘트계 복합체를 이용한 자기발열 성능 검증(5W-50℃)	- 입력전압 및 CNT 혼입량을 변수로 한 복합체의 자기발열 성능 측정(saturation time, 최대온도)
	■ 자기발열 영향 고려한 최적 배합 조정	- 자기발열에 의한 전기적·역학적 성능 변화 검토 - 자기발열 영향 고려한 배합비의 보정
시작품제작단계 ('16.06~'17.06)	■ 최적설계안 도출	- 바닥난방재 제작을 위한 최적 설계안을 시뮬레이션을 이용하여 도출
	■ 바닥난방재 시작품 제작 및 성능 평가	- 바닥난방재 설계안에 따른 시작품 제작 - CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 성능 평가

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 관련 분야의 국내외 연구동향 및 학술적 성과

가. 국가 연구개발사업 유사연구 실적

(1) 연구개발과제의 중복방지를 위한 조사 및 검토결과

- 국가과학기술지식정보서비스(NTIS.go.kr)에서 유사과제 분석결과: 타인등록과제 1건이 표시되나 본 제안과제를 의미하는 것이므로 **유사과제 없음.** 타인등록과제 2건은 본 제안과제를 검색하는 과정에서 등록된 비수행 과제들이며, 기수행과제의 경우 본 과제를 의미함.

순번	세부과제명	연구책임자	유사과제건수		
			기수행과제	타인등록과제	공공R&D과제
1	5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발	이행기	1	2	0

표 5. 국외 관련 연구기관 및 기술현황

(단위 : 억원)

부처명	사업명	과제명	예산	비 고
교육과학기술부	미래기반기술개발	다기능성 탄소나노튜브 나노복합체의 합성공정과 특성 연구	3.00	한국과학기술원 ('08.06~'12.05)
미래창조과학부	한국과학기술연구운영비지원(0.5)	초대형 구조체 적용을 위한 초고강도-경량 건설재료 개발	0.55	한국과학기술원 ('09.01~'10.12)
중소기업청	중소기업상용화기술개발지원	초대형 구조물 시공을 위한 CNT 혼입 기능성 콘크리트 개발	2.70	케미우스코리아 ('10.06~'12.05)
미래창조과학부	일반연구자지원	고성능 탄소나노튜브 보강 시멘트 복합체의 제조 및 재료특성 규명	1.53	대구대학 ('12.5~'15.04)
미래창조과학부	중견연구자지원	Nano 재료 기반 콘크리트 성능 향상 및 기능화 연구	1.01	경희대학교 ('14.05~'17.04)
국토교통부	국토교통기술촉진연구사업	고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발	0.50	조선대학교 ('14.08~'16.08)
미래창조과학부	신진연구자지원	Single-wall 탄소나노튜브를 이용한 고성능 콘크리트 개발	0.60	부경대학교 ('13.11~'16.10)
국토해양부	건설기술혁신사업	CNT를 이용한 결로방지용 투명발열체 개발	4.25	전자부품연구원 ('08.07~'13.06)
중소기업청	도약기술개발사업	고민감도 자가 센싱이 가능한 CNT보강 시멘트 복합체 개발	1.00	부경대학교 ('13.05~'14.04)

- 본 제안과제와 유사성이 있다고 판단되는 국가과제와 본 과제의 차별성

  - **다기능성 탄소나노튜브 나노복합체의 합성공정과 특성 연구**: **다기능성 탄소나노튜브 나노복합체의 합성공정에 관한 원천기술 연구**로서, 나노수준의 폴리머 기반 복합체를 이용한 차세대 고효율 유기 태양 전지를 개발하는 연구임. 본 제안과제는 시멘트 기반의 macro-scale 복합체를 이용한 자기발열체 연구로 매트릭스 재질이 상이한 연구임.
  - **초대형 구조체 적용을 위한 초고강도-경량 건설재료 개발**: CNT의 뛰어난 역학적 특성을 이용하여 **고강도 기능성 건설재료를 개발하는 연구**임. 본 제안과제는 CNT의 전기적 특성을 이용한 자기발열체 연구임.
  - **초대형 구조물 시공을 위한 CNT 혼입 기능성 콘크리트 개발**: CNT의 열전도성을 이용하여 **매스콘크리트 구조물의 열전도성을 증가**시켜 수화열에 의한 **온도 균열을 제어하는 연구**로 자기발열체 연구와는 연관성이 적음. 본 제안과제는 콘크리트에 전압을 인가하여 능동적으로 열을 발생시키는 자기발열체 연구임.
  - **고성능 탄소나노튜브 보강 시멘트 복합체의 제조 및 재료특성 규명**: CNT를 이용한 시멘트 복합체의 역학적 성능 증진을 목적으로 하는 연구로, 본 제안기술인 자기발열체 기술과는 연관성이 적음.
  - **Nano 재료 기반 콘크리트 성능 향상 및 기능화 연구**: CNT 및 그래핀의 우수한 역학적 성질을 이용하여 콘크리트의 성능향상과 기능화를 위한 연구임. 본 제안과제는 CNT의 우수한 전도성을 이용한 자기발열체 연구임.
  - **고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발**: CNT의 전기전도도를 이용하여 CNT를 혼입한 시멘트기반 재료를 콘크리트의 균열 및 염소침투 모니터링에 활용하는 연구로, 본 연구에서 실현하고자 하는 자기발열체와는 연관성이 적음.
  - **Single-wall 탄소나노튜브를 이용한 고성능 콘크리트 개발**: 단일벽 CNT를 시멘트계 재료에 효과적으로 분산시켜 콘크리트의 역학적 성능을 향상시킨 고성능 시멘트계 재료를 개발하는 연구임. 본 제안과제는 CNT가 혼입된 복합체의 Joule 발열 원리를 이용한 발열체 연구임.
  - **CNT를 이용한 결로방지용 투명발열체 개발**: CNT 소재를 이용한 면 발열 유리 기술 개발로, CNT박막을 유리에 코팅하여 결로를 방지하는 연구임. 본 연구는 시멘트계 재료를 모재로 하는 연구로 재질이 상이하며, 시멘트 기반의 복합체 자체를 발열시키는 연구임.
  - **고민감도 자가 센싱이 가능한 CNT 보강 시멘트 복합체 개발**: CNT 보강 시멘트 복합체의 임피던스 측정을 통해 시설물의 상시 모니터링 하기 위한 센서 개발 연구로, 본 제안과제와는 연관성이 적음.

(2) 연구개발과제의 차별화 방안

본 연구는 기존의 CNT 혼입에 의한 고강도 콘크리트, 열전도성 콘크리트와는 **전혀 다른 새로운 개념의 연구**로서 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 매트릭스 분산기술을 기반으로 높은 수준의 CNT 분산 및 연속성을 확보하는 기술개발을 목표로 함. **전기적·역학적·열적 특성 등의 자기발열체 성능 변화**에 대한 심도 깊은 연구를 수행하여 기술 상용화에 필요할 원천기술을 확보할 예정임.

2. 관련분야의 국내외 연구동향 및 학술적 흐름 분석

가. 국외 기술개발 수준

- CNT 이용 발열체 연구는 주로 코팅재와 폴리머 복합체에 집중되어있고, 결로방지용 유리코팅, 발열 자동차 내장재 및 좌석시트 등으로 응용되고 있음.
- **CNT-시멘트계 복합체 이용 자기발열체 연구는 아직 진행되고 있지 않은 것으로 파악**됨.

표 6. 국외 관련 연구기관 및 기술현황

	기관	연구개발 실적	연구개발 내용
국외 기관 연구개발	Kuraray Co., Ltd.[27]	탄소나노튜브가 코팅된 섬유를 직조한 발열시트	- CNT를 폴리에스터 섬유에 코팅한 후 직조하여 가볍고, 유연하며 에너지 효율이 향상된 시트를 개발. 기존 니크롬선 발열체 대비 20%의 에너지 절약 가능
	Future Carbon[28]	탄소나노튜브를 코팅한 차량 실내 온도조절	- CNT를 폴리머에 분산하여 패널형태로 제작. 자동차 발열 내장재, 풍력발전 유닛의 융설 컴포넌트, 주택 난방을 위한 내장재로 사용 가능
	University of Houston[29]	탄소나노섬유 종이가 부착된 자가발열 콘크리트 부재	- 탄소나노섬유 종이를 콘크리트 하단에 부착하고 전극을 연결하여 20V/6.4W의 에너지로 콘크리트 위의 눈을 녹이는 컴포넌트를 개발
	Hodogaya Chemical Co., Ltd.[30]	탄소나노튜브 혼입 폴리머 면상 발열체 시제품 시현	- CNT가 혼합된 수지를 생산하고, 면상 발열체를 제작하여 시제품 시현을 수행한 바 있음
	University at Buffalo, The state university of New York[31]	탄소섬유가 혼입된 폴리머기반 자가발열체	- 탄소섬유를 이용한 섬유강화 폴리머 복합체를 개발. 도로의 융설재, 주택 난방을 위한 내장재로 사용 가능
	Military Institute of Engineer Technology[37]	탄소나노튜브가 혼입된 폴리머 기반 자기발열체	- CNT를 다양한 종류의 폴리머를 모재로 하여 발열매트를 제작. 실리콘 기반의 CNT 폴리머 복합체가 낮은 전압에서 효율적인 발열성능을 보임
	University of Chinese Academy of Sciences[38]	탄소나노튜브 필름을 이용한 폴리우레탄 자기발열체	- 탄소나노튜브를 이용하여 제작한 CNT 필름과 폴리우레탄을 합성한 복합체를 제작. 10V 전압에서 140℃정도의 자기발열 성능을 보임

나. 국내 기술개발 수준

- CNT 이용 자기발열체 개발 연구는 **폴리머계 기반 재료를 이용한 복합체 개발에 국한**되고 있으며, 시멘트계 재료 기반 복합체 연구는 **시멘트 매트릭스 내에 CNT의 분산기술, CNT를 이용한 고강도 콘크리트 제조 기술 등의 기초수준**에 머물고 있는 것으로 파악됨.

표 7. 국내 관련 연구기관 및 기술현황

	기관	연구개발 실적	연구개발 내용
국내 기관 연구개발	한국과학기술원[32]	탄소나노튜브 혼입 기능성 건설재료 개발	- 시멘트 재료에 CNT를 분산시키는 기술을 확보하여 기계적/전기적 성능이 개선된 CNT-시멘트 복합체 개발
	KETI(한국전자부품연구원)[33]	탄소나노튜브 네트워크를 코팅한 발열유리	- CNT 등의 탄소나노재료가 혼입된 페이스트를 유리에 코팅하여 50V 이내의 전압에서 100℃까지 온도가 상승하는 투명발열체 개발
	(주)화진[34]	전도성잉크를 코팅한 자동차 발열핸들	- 고급자동차에 적용될 발열핸들의 개발 및 적용을 추진 중
	대유신소재[35]	탄소나노 소재 기반 차량용 발열시트 개발	- 탄소나노 소재 기반의 탄소-고분자 전도성 페이스트(paste)를 이용, 승온 속도 및 발열 효율이 향상된 차량용 발열시트 패드를 개발 중
	(주) 위너테크[36]	폐 이규화몰리브데늄($MoSi_2$)을 활용한 발열체 개발	- 폐 $MoSi_2$를 정제/미분하고 고분자에 혼입하여 복합체를 제조. 산업용 전기로나 세라믹 난방기에 적용가능한 발열체 개발
	삼성종합기술원[39]	탄소나노튜브의 형상비에 따른 전기적 발열성능 검토	- 형상비가 다른 CNT를 혼입한 폴리머 복합체의 전기적 발열성능을 검토. 높은 형상비의 CNT-폴리머 복합체의 전기전도성이 더 우수하다는 것을 확인
	경희대학교[40]	탄소나노튜브 혼입 시멘트 복합체의 전기적, 열적 특성에 관한 연구	- 전기공급량, CNT 함량, 양생일을 달리한 CNT 혼입 복합체의 전기적, 열적 특성을 분석. 전기공급량, CNT 함량, 양생일이 증가할수록 CNT 시멘트 모르타르 시편의 열전도성이 증가하는 것을 확인

다. 국내외 논문 동향

표 8. 논문 검색 키워드

대분류	검색 키워드	검색건수
시멘트 기반 발열체 관련 논문	(cement* OR mortar* OR concrete*) AND (conductive*) AND (heating* OR self heating* or floor heating* or joule heating*)	(1,385)865
CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 논문	(cement* OR mortar* OR concrete*) AND (CNT* OR MWNT* OR MWCNT*) AND (dispersion OR composites* OR conductive* OR piezo*)	3,470 (2,455)
CNT-시멘트계 발열체 관련 논문	(cement* OR mortar* OR concrete*) AND (CNT* OR MWNT* OR MWCNT*) AND (conductive*) AND (heating* OR self heating* OR floor heating* OR joule heating*)	150(85)
합계		5,005

- 시멘트 기반 발열체 관련 논문의 국내외 기술 및 연구개발 동향을 파악하기 위하여 관련 기술을 위와 같이 3가지 범위로 나눈 후 각 기술별로 세부항목별 논문을 수집 및 분석함.
- 논문 동향 분석에는 Scopus의 Science Direct 검색 엔진을 사용하였으며, **LandScope**를 이용하여 관련 논문의 통계를 정리하였음.

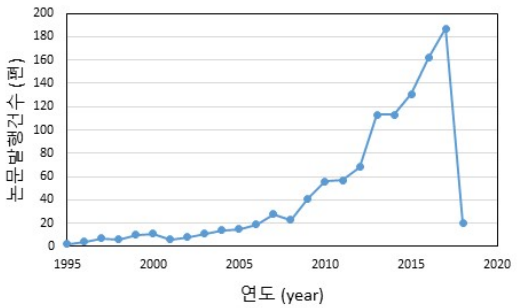


그림 14. 시멘트 기반 발열체 관련 논문 연도별 발표 현황

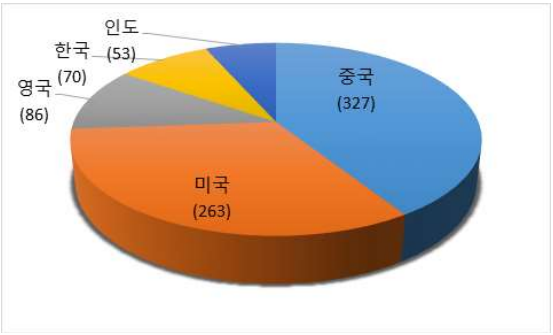


그림 15. 주요 국가별 시멘트 기반 발열체 관련 논문발표 현황

- **시멘트 기반 발열체 관련 논문**은 검색시작 시기인 **1995년부터 현재까지 지속적으로 증가**하여 연 평균 8.6%의 성장세를 보임. 관련논문은 조사기간 동안 총 1385편이 발표되었으며, 2010년을 기점으로 하여 관련 연구가 활발히 진행된 것을 확인 할 수 있음.
- 금번 조사에서는 **작년과 비교하여 520편이 증가된 1385편의 논문이 발표**되었으며, 2010년을 기점으로 하여 관련 연구가 활발히 진행된 것을 확인 할 수 있음.
- 시멘트 기반 발열체 연구를 수행한 주요국가는 작년에 중국, 미국, 영국, 한국, 스페인 였으나 올해 들어 인도가 5위에 진입하였음. **한국은 총 70건의 논문을 발표하여 4위에 새로이 진입**하여 관련 분야 연구가 활발히 이뤄지고 있는 것을 확인할 수 있음.

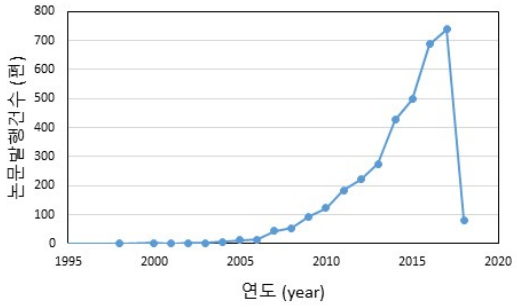


그림 16. CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 연도별 논문발표 현황

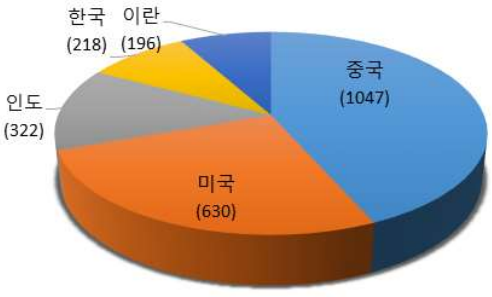


그림 17. 주요 국가별 CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 논문발표 현황

- **CNT-시멘트계 복합체 제조 관련논문**은 총 1,541편으로 2005년 경부터 연구가 진행되어 **최근까지 활발한 연구가 진행**되고 있음.
- CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 국가별 **연구의 최상위 그룹은 중국과 미국**으로 각각 1,047편과 630편의 논문을 발표하여 관련연구 분야 허브국가로 유추할 수 있음. 조사기간 동안 **한국**에서도 총 218편 발표하여 전 **세계 4위의 논문발표순위**를 나타냄.
- **CNT-시멘트계 복합체 제조 관련논문**은 전년도 2,455편보다 1,015편이 증가한 3,470편이 출판되었으며 **최근까지 활발한 연구가 진행**되고 있음.

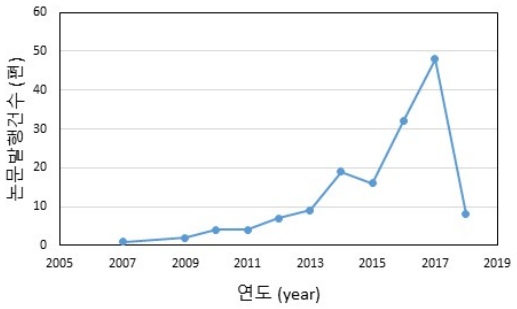


그림 18. CNT-시멘트계 발열체 제조 관련 연도별 논문발표 현황

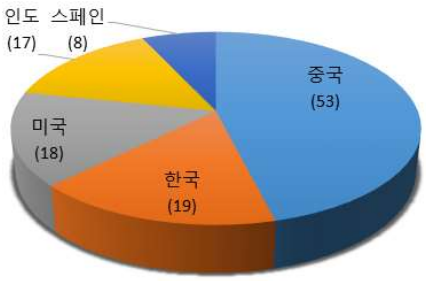


그림 19. 주요 국가별 CNT-시멘트계 발열체 제조 관련 논문발표 현황

- **CNT-시멘트계 발열체 관련 연구**는 2007년부터 시작되었으며 전 세계적으로 최근까지 150편의 논문만이 발표된 것으로 나타남. 관련 연구분야는 성장기 이전의 **태동기 상태일 것으로 판단**됨.
- CNT-시멘트계 발열체 연구에 대해서 가장 많은 논문을 발표한 국가는 작년과 동일하게 **중국이었으며 한국이 19편으로 미국을 제치고 2위에** 새로 진입함.
- 세부적으로 각각의 논문을 검토한 결과 실제 **CNT-시멘트계 자기발열체에 직접 유관한 논문이 아닌** carbon fiber를 이용한 복합체 제조, CNT의 분산기법에 관련된 논문으로 나타남.

3.. 국내외 관련 기술 특허 동향

표 9. 특허검색을 위한 검색식 및 검색결과

대분류	검색 키워드	검색건수
시멘트 기반 발열체 관련 특허	(cement* | mortar* | concrete* | 시멘트* | 몰탈* | 모르타르* | 콘크리트*) (conductive* | 전도성*) (heating* | self heating* | floor heating* | heating* | 발열* | 가열* | 바닥난방* | 난방*)	243(238)
CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 특허	(cement* | mortar* | concrete* | 시멘트* | 몰탈* | 모르타르* | 콘크리트*) (CNT* | MWNT* | MWCNT* | nanotube* | 나노튜브*) (dispersion | composites* | conductive* | piezo* | 분산 | 복합체* |복합재료* | 전도성* | piezo* | 피에조* | 압전기*)	53(43)
CNT-시멘트계 발열체 관련 특허	(cement* | mortar* | concrete* | 시멘트* | 몰탈* | 모르타르* | 콘크리트*) (CNT* | MWNT* | MWCNT* | nanotube* | 나노튜브*) (conductive* | 전도성*) (heating* | self heating* | floor heating* | 발열* | 가열* | 바닥난방* | 난방*)	3(1)
합계		**299**

- 본 제안서의 국내외 특허출원 및 등록기술의 동향을 파악하기 위하여 관련기술을 위의 표 8과 같이 3가지 범위로 나눈 후 각 기술별로 특허를 수집 및 분석하였음.

- 특허분석은 2015년도까지 출원, 공개 및 등록된 한국, 미국, 유럽, 일본, PCT(국제특허)를 대상으로 하였음.
- 특허조사를 위해 NDSL 검색엔진을 사용하였으며 LandScope을 이용하여 중복된 자료를 걸러내는 Filtering 작업을 수행함.

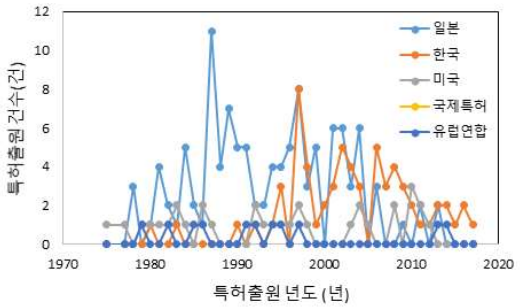


그림 20. 시멘트 기반 발열체 관련 특허의 연도별 출원현황

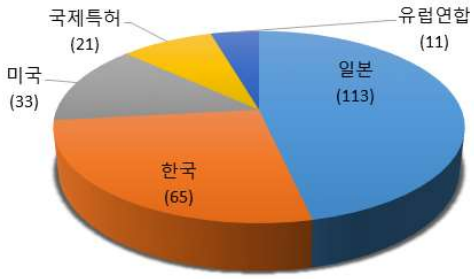


그림 21. 주요 국가별 시멘트 기반 발열체 제조 관련 특허 현황

- **시멘트 기반 발열체**에 관한 특허동향을 살펴보면, **1975년도부터 일본을 중심으로 특허출원이 활성화** 되고 있는 것으로 나타남. 우리나라에서는 1990년 중반이후로 높은 출원건수 동향을 나타내었으며, 이후 한국특허를 중심으로 기술이 발전되었음. 일본과 한국 다음으로 미국이 연도별 출원건수 비중이 높은 것으로 나타남.
- 국가별 특허동향을 구체적으로 살펴보면 **일본이 전체 유효특허 243건 중 113건을 출원**하여 46%의 점유율을 보여주고 있음. 그 다음으로 한국이 65건으로 26%의 점유율을, 미국이 33건으로 13%의 점유율을 나타내었음. 국제특허와 유럽의 경우에는 각각 21건, 11건으로 8%, 4%의 특허출원 점유율을 보임.
- **시멘트 기반 발열체**에 관한 특허동향은 전년도 대비 5편이 증가하여 거의 유사한 경향을 보임.
- 국가별 특허동향도 전년도와 큰 차이를 나타내지 않음.

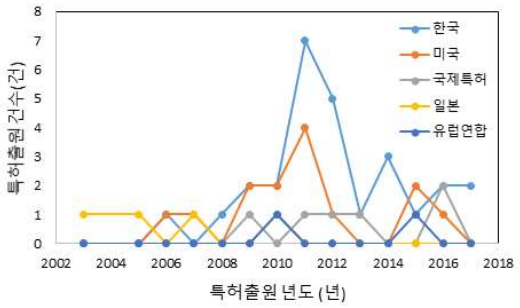


그림 22. CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 특허의 연도별 출원현황

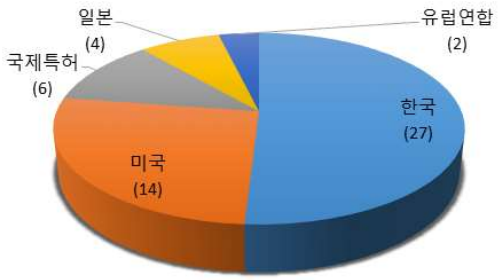


그림 23. 주요 국가별 CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 특허 현황

- **CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 특허 출원동향**을 살펴보면 2000년 초반을 기점으로 출원이 시작되어 중반 이후 2013년까지 꾸준한 출원건수를 보여주고 있으나 2013년 이후 관련 특허의 출원이 없으므로 **정체기**에 들어선 것을 확인 할 수 있음.
- 한국 (27건)과 미국 (14건)을 제외한 일본, 국제특허, 유럽의 특허출원건수 빈도수는 상대적으로 적어 큰 경향성을 확인할 수 없음.
- **CNT-시멘트계 복합체 제조 관련 특허 출원동향**도 시멘트 기반 발열체 특허와 유사하게 전년도와 큰 차이를 나타내지 않음. 다만 전년도 대비 10건의 특허가 추가로 출원되었음.

- **CNT-시멘트계 복합체의 발열체 특허는 국내외를 포함하여 단 3건의 특허가 검색**되었음. 해당 특허는 본 연구진이 출원한 “열전도성 시멘트 모르타르를 이용한 바닥 난방구조체 및 그 시공방법 (출원번호:10-2013-0029935)”, “전도성 복합체를 이용한 바닥 난방장치의 시공방법 (등록번호:10-177785-0000), ”전도성 복합체를 이용한 바닥난방패널 및 그 시공방법 (등록번호:10-1804216-0000)임.

4. 국내외 시장분석 및 산업동향

가. 국내 바닥난방재 시장

- **국내 바닥난방재 시장 규모는(40만 세대) 4조원 규모로 추정**되고 있으며, 빌라 등 각종 건축물 및 15년 넘은 아파트 대상의 리모델링 수직증축 수요는 약 10만 세대, 1조원 규모에 이를 것으로 보고됨[41].
- 국내 바닥난방재 제품은 기존의 온수순환식보다는 **신기술이 접목된** 전기필름, 전기열선 등 직접난방방식과 히트 파이프 등을 이용한 **최첨단 난방방법 등이 다양하게 연구 개발되고 있는 추세**임[42].
- 2008년 3월 우리나라가 제안한 **바닥난방재 관련 국제 표준안**이 **국제표준기구 기술위원회(ISO/TC)에서** 과반수의 찬성을 얻어 국제 **표준안으로 채택**되어 **세계시장 진출의 교두보가 마련**됨[42].

나. 주요국가의 바닥난방재 시장규모

- 바닥난방재 방식이 아닌 타 난방기술의 낮은 에너지 효율성과 환경 오염 방지에 대한 강력한 규제로, 전 세계적으로 바닥난방의 시장 수요가 증가하고 있으며 특히, **중국을 중심으로 수요가 급증하면서 성장**을 거듭하고 있음[43].
- 중국 난방재 시장 규모는 2011년 약 6억 달러 수준이었으며, 2011년부터 2013년까지 연 평균 15% 이상의 성장률을 보이며 급격하게 성장하고 있음. **중국 바닥 난방재 시장의 잠재력은 약 1조 위안(1,620억 달러)에 달할 것으로 추정**됨[44].

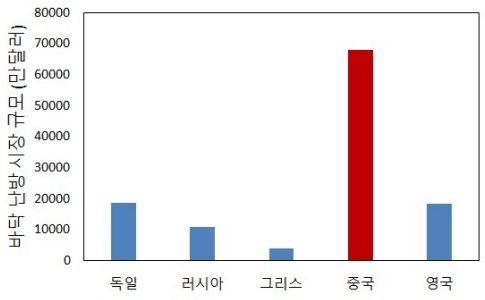


그림 24. 세계 바닥 난방 시장 규모[43]

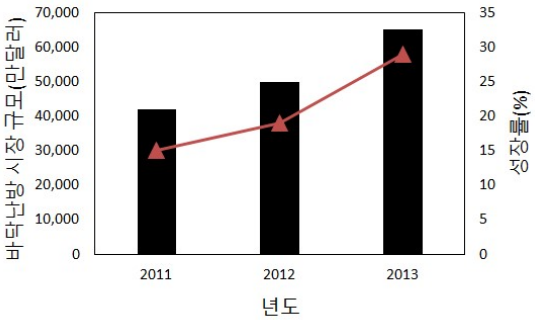


그림 25. 중국 바닥난방재 시장 규모 및 성장률[44]

다. 바닥난방재 생산 주요 업체

표 10. 바닥난방재 주요 업체 현황

기업명	국가	설명
CALORIQUE	미국	1980년도에 설립된 기업으로 신재생 에너지와 에너지 효율 산업 분야에 집중 투자하고 있으며, 중국 내 시장 점유율 25%를 기록하고 있음[63].
DAEHO	한국	한국 기업으로 바닥난방재 뿐 아니라 보일러 등 난방 산업에도 진출해 있으며, 중국 시장 점유율은 6%임[64].
地熱股份有限公司	중국	중국 북부 지역의 60% 점유율을 확보하고 있으며 2013년 약 1700만달러의 매출을 올렸음[45]
Exa E&C	한국	중국에서 22건의 탄소 나노기술 특허를 등록하였고, 중국 내에서 높은 기업신뢰도 확보함[65].

- 바닥난방재 시장은 전통적인 바닥난방재 제조 기업보다는 **신기술 및 에너지 산업을 응용한 바닥난방재 제조 기업**이 주를 이루고 있으며.
- 국내 바닥난방재 제품의 소비자 가격이 다른 나라에 비해 저렴함에도 불구하고 타국의 제품을 선호하는 경향을 보임.
- **바닥난방재 시장은 제품의 가격보다는 기술수준에 의해 수요가 결정**되는 경향을 보임.

라. 해외 시장 예측 및 발전 전망

- **세계적으로 에너지와 환경 문제가 대두되면서 고효율의 난방장치 설치가 의무화**되는 추세임. 일례로, 독일에서는 1988년부터 열효율 91% 이상의 난방장치를 의무화하고 있고, 유럽에서는 유럽규격으로 수입품에 대한 에너지 효율을 규제하고 있음.
- **중국과 영국을 중심으로 관련 시장의 규모가 급격히 성장**하고 있으며, 연평균 성장률이 각각 15%, 30%에 육박함.

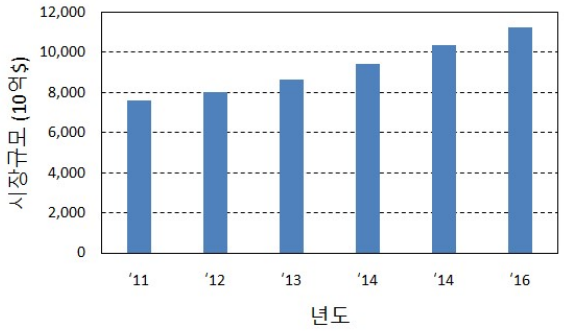


그림 26. 세계 건설 시장 규모 전망[46]

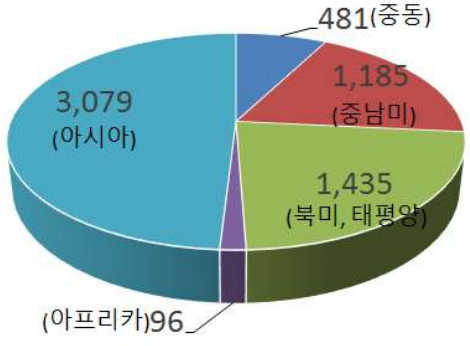


그림 27. 대륙별 건설시장 규모 전망(2016년, 단위 10억$)[47]

- 바닥난방재 시장의 성장은 세계 건설시장의 성장과 밀접하게 연관되어 있고, 세계 건설 시장이 최근 5년간 연평균 8.1%의 지속적 성장을 거듭하고 있어 **바닥난방재 시장도 지속적으로 성장**할 것으로 예상됨[46].
- 대륙별 시장 규모 예상치를 보면 **아시아가 2016년에 약 3조달러 정도의 시장규모**를 가질 것으로 예상되며 이 시장규모는 **전체 세계 시장의 약 44%** 임.
- **중국의 바닥난방재 시장의 성장세가 세계 바닥난방재 시장을 이끌고** 있음.

- 따라서, CNT-시멘트계 자기발열체 이용 바닥난방재는 국내 고효율 바닥 난방재 시장 뿐만아니라, **중국시장과 최근 바닥난방재 시장이 활성화되고 있는 영국 등 유럽지역으로의 진출**도 필요할 것으로 판단됨.

5. SWOT 분석



- 바닥난방재 시장은 **충분한 시장성**을 갖추고 있으며, 최근 FTA를 체결한 중국이 세계시장을 이끌고 있다는 점에서 **세계시장 점유율을 확대할 수 있는 지리적·외교적 이점을 확보**하고 있다고 판단됨.
- **사용성과 효율성의 입증이 중요한 성공요소로 판단되므로 산업계와 공동연구가 필수적**임.
- 본 제안기술은 **중국시장 대부분을 점유하고 있는 일본, 독일과의 기술격차를 줄이고 바닥난방재의 세계 시장 점유율 확대의 발판**이 될 것으로 기대됨.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

1. 연구 수행 내용

가. 최종 목표

본 연구는 기존의 CNT 혼입 시멘트 복합체 연구와는 전혀 다른 새로운 개념의 연구로서, 연구진이 국내 최초로 확보하고 있는 CNT-시멘트 메트릭스 분산기술을 기반으로 **세계최고성능**의 CNT 입자의 분산성 및 연속성이 고도로 향상된 **최적저항(50Ω 이하) 시멘트계 복합체를 이용한 5W-50℃급 자기발열체를 개발**하고 이를 활용하여 기존 난방재 대비 최소 **30% 에너지절약 효과**를 가진 **고효율 바닥난방재제조 기술을 확보하는 것을 목표**로 한다.

① **50Ω 이하의 저항**을 가지는 **CNT-시멘트계 복합체** 제조기법
② 최적저항 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 **자기발열 성능(5W-50℃)**
③ Cyclic heating에 대한 **자기발열체의 발열안정성**
④ CNT-시멘트계 복합체를 이용한 자기발열 **바닥난방재 시작품**

나. 1차 연도

(1) 1차 연도 연구개발 목표 및 결과

구분(연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
1차 연도 (2016)	5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발	CNT-시멘트계 복합체의 저항 (50Ω)	25mm × 25mm × 25mm 의 CNT를 혼입한 시멘트계복합체를 제조하고 10mm 간격으로 구리판 전극을 혼입하여 복합체의 저항을 측정함.	분말형 분산제 및 초고유동화제를 이용하여 CNT를 시멘트계 재료에 효과적으로 분산시켰으며 복합체의 목표 저항(50Ω)을 확보함.
		복합체의 발열성능 (50 ℃)	25mm × 25mm × 25mm 의 CNT를 혼입한 시멘트계복합체를 제조하고 10mm 간격으로 구리판 전극을 혼입한 후에 전압을 인가하여 Joule 발열에 의한 복합체 표면 온도를 측정함.	CNT가 혼입된 시멘트계 복합체에 5W 전압을 인가하여 50 ℃ 이상의 발열성능을 확인함.

(2) 1차 연도 연구 범위 및 연구 수행 방법

연구 범위	연구 수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
분산제 및 matrix control 기법에 의한 **최적저항 확보 기법 개발 및 최적배합비 도출**	초고유동화제의 종류와 silica계 재료의 사이즈에 의한 분산 효과 분석	Uv-Vis 분석, 제타포텐셜, pH 측정, 복합체의 비저항 및 SEM image 분석을 통해 시멘트계 재료 내부에서 CNT의 분산 원리를 규명
외부 환경에 의한 **복합체의 전기적 특성 연구**(분극, 탈분극 현상)	복합체의 내부 수분 함량에 따른 복합체의 분극 및 탈분극 현상 분석	CNT가 혼입된 시멘트계 복합체 내부의 전도성 네트워크 형성 수준을 검토하기 위해 시간에 따른 복합체의 저항 측정 및 탈분극 현상 측정
입력전압, CNT의 혼입량에 따른 CNT-시멘트계 복합체의 **자기발열 및 전기적·역학적 특성 연구**	Joule 발열 원리에 의해 발생하는 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 발열특성을 검토하기 위해 입력전압 및 CNT의 혼입량을 변수로 복합체의 발열특성 및 전기적 특성 분석	CNT가 혼입된 복합체의 발열을 위해 DC power supply를 이용하여 입력전압을 3-40V 까지 변화를 주었으며 CNT의 혼입량은 0.6-2.0까지 변화를 주어 복합체의 발열 특성을 평가함. 발열 온도의 측정은 복합체 표면에 K-type thermocouple를 부착하여 측정함.

※ 연구범위별 그림 및 표 번호는 갱신해서 사용하였으며, 참고문헌은 각 연구범위의 후면에 제시하였음.

1) 분산제 및 matrix control 기법에 의한 최적저항 확보 기법 개발 및 최적배합비 도출※

※: 본 내용은 Kim, G.M. Nam, I.W., H.N. Yoon, H.K. Lee (2018) "Effect of superplasticizers type and siliceous materials on the dispersion of carbon nano tube in cementitious composites", Composite Structures, Vol. 185, 99. 193-202.을 요약한 것임.

1.1. 연구의 배경

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브(CNT)가 발견된 이래로, 그 뛰어난 역학적·전기적 성능이 많은 연구자들에 의해 입증되었다(Iijima, 1991). CNT의 Young's modulus는 약 1.8TPa 이고 전기전도성은 금속과 유사한 수준이다 (Meyyappan, 2004; Dai et al., 1996). 특별히, CNT의 높은 비표면적 때문에, 적은 량은 CNT 혼입으로 시멘트계 조직 내부에 전도성 네트워크를 효과적으로 형성 할 수 있다(Kim et al., 2005; Kim et al., 2016). 그러므로, 많은 연구자들이 CNT의 뛰어난 특성을 이용하여 고강도 콘크리트, 압저항 센서, 발열체, 전자파 차폐재료 등 차세대 건설재료 개발에 많은 노력을 기울였다(Li et al., 2005; Yu and Kwon, 2009; Teomete and Kocyigit, 2013; Kim et al., 2016; Nam et al., 2012).

CNT는 입자사이에 강력한 van der Waals 인력과 소수성을 가진 것으로 알려져 있다 (Sanchez, 2009; Ko et al., 2003). 이러한 특징들은 CNT가 시멘트계 재료에 분산되는 것을 방해한다. 시멘트 조직 내부에서 CNT의 분산이 양호하지 못하면 CNT의 뭉침이 복합체 조직에 취약점을 만들고 비저항을 증가시켜 복합체의 성능을 저하시킨다(Vaisman et al., 2006; Bai and Allaoui, 2003). Vaisman et al. 은 시멘트 조직 내부에 CNT 뭉침이 있

는 지점에서 균열이 발생하고, 이로인해 조직이 손상된다는 것을 발견했다(Kim et al., 2014b). 그러므로, 다양한 분산제가 시멘트계 재료 내부에서 CNT를 분산시키기 위해 검토되었다.

CNT 분산에 사용되는 대표적인 분산제는 계면활성제이다. 폴리머 조직 내부에서 계면활성제가 CNT의 분산에 끼치는 영향이 검토되었다(Vaisman et al., 2006; Rastogi et al., 2008). 시멘트 조직 내부에 CNT의 분산 측면에서, 이러한 계면활성제들은 수화반응을 방해하고, 많은 양의 기포를 발생시키며, 감수제와 화학적으로 반응할 수 있기 때문에 적용성이 나쁜 것으로 보고되고 있다(Sobolkina et al., 2012; Yazdanbakhsh et al., 2010; Yazdanbakhsh et al., 2009). 최근들어, 시멘트 산업분야에서 사용되는 초고유동화제가 계면활성제로써 시멘트 조직 내부에 CNT를 효과적으로 분산시킬 수 있다는 연구들이 보고되었다(Kim et al., 2014a; Kim et al., 2014b; Nam et al., 2012; Kim et al., 2016). 그럼에도 불구하고, 초고유동화제의 종류가 시멘트 조직 내에서 CNT의 분산에 미치는 영향과 분산 원리에 대해서는 거의 연구가 되지 않았다.

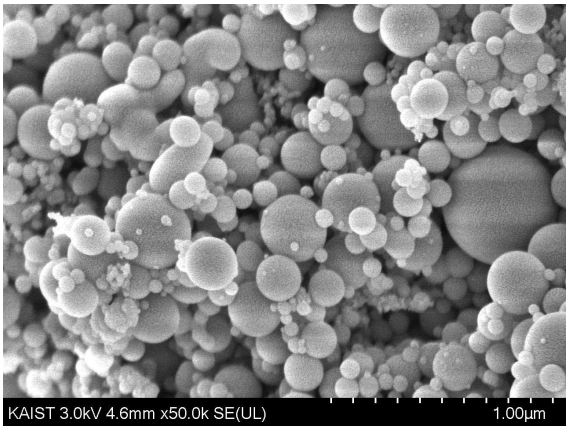
시멘트 조직에 CNT의 분산에 이용되는 또다른 대표적 분산제는 구형 실리카계 물질이다. 이전 연구들에서, CNT를 혼입한 시멘트계 복합체의 비저항이 실리카계 재료를 사용한 경우 향상되는 것으로 보고 되었다(Kim et al., 2014b; Kim et al., 2016; Nam et al., 2012). Kim et al. 은 구형의 실리카퓸이 ball-bearing effect에 의해 CNT 뭉침사이를 침투하여 CNT 입자간의 거리를 증가시키는 것으로 보고했다(Kim et al., 2014b).

이번 연구에서는, 초고유동화제의 종류와 구형 실리카계 재료가 시멘트계 재료 내에서 CNT의 분산에 미치는 영향과 분산 원리에 대해 조사하였다. 본 연구에서는 세가지 종류의 초고유동화제가 사용되었으며, 실리카계 재료로는 실리카퓸과 나노실리카가 사용되었다. 제타포텐셜과 UV-Vis 스펙트럼 분석을 통해 세가지 초고유동화제에 대한 수용액 상태에서 CNT의 분산 특성을 검토하였다. 시멘트 조직 내에서 CNT의 분산은 복합체의 비저항 측정을 통해 평가되었으며, 실리카계 재료에 의한 CNT의 분산 특성은 scanning electron microscopy (SEM) 이미지 분석을 통해 연구되었다.

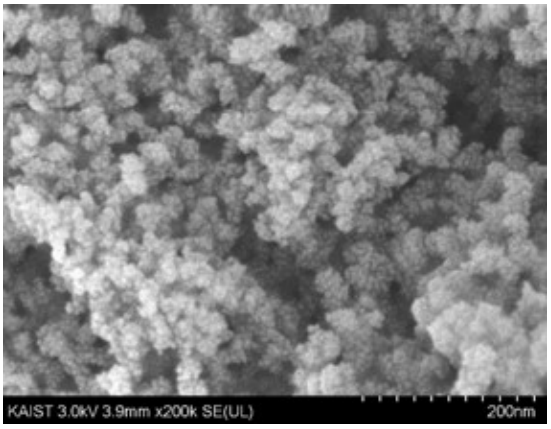
1.2 실험 방법

결합재로는 1종 보통 포틀란드 시멘트가 사용되었다. 실리카퓸과 나노실리카는 분산제로 사용되었다(Kim et al., 2014b). 실리카퓸과 나노실리카의 비표면적은 비중은 각각 2.1과 2.2 였으며, 비표면적은 각각 15.0 m^2/g 과 150 m^2/g이었다. 실리카퓸과 나노실리카의 지름은 각각 100-200 nm 와 10-40 nm 였다. 그림 1은 실리카퓸과 나노실리카의 SEM image를 보여준다. 세종류의 초고유동화제(Hanil Industry Co. Ltd.)가 CNT의 분산을 위해 사용되었다. 이번연구에서 사용된 초고유동화제는 다음과 같다.

- Lignosulphonate including polycarboxylate (A)
- Naphthalene including Lignosulphonate (B)
- Polycarboxylate (C)



(a)



(b)

그림 1. (a)실리카퓸과 (b) 나노실리카의 SEM image

이번연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(Hyosung Inc. Korea, 순도 95%)가 사용되었으며, 그 비중은 1.32, 길이는 10 μm, 지름은 12-40 nm 였다.

총 12종류의 CNT를 혼입한 시멘트계 복합체 시편이 준비되었으며, 그 배합비를 표 1에 나타냈다. 그 배합 과정은 다음과 같다: 건재료(시멘트, 실리카계 재료, CNT)를 ASTM C305 규정에 준하여 1분동안 호바트 믹서를 사용하여 130 rev/min으로 배합하고 (ASTM, 2006), 물과 초고유동화제를 혼입한 이후에 5분동한 추가로 281 rev/min에서 배합을 하였다. 굳지 않은 상대의 배합물을 규빅 몰드에 타설하였다. 모든시편은 타설이후에 은 페이스트로 도포된 두 개의 전극을 삽입하였다(Reza et al., 2004; Vaidya and Allouche, 2011). 전극의 폭과 길이는 각각 30 mm, 70 mm 였다. 전극사이의 거리는 10nm로 고정되었다. 시편들은 20±5 ºC에서 28일간 양생되었다.

표1. CNT를 혼입한 시멘트계 복합체의 배합비

Specimen	cement	CNT	Silica fume	Nano silica	Superplasticizer			Water
					A	B	C	
PA	1000	5	-	-	16	-	-	270
PB	1000	5	-	-	-	16	-	270
PC	1000	5	-	-	-	-	16	270
M10A	1000	5	100	-	16	-	-	270
M10B	1000	5	100	-	-	16	-	270
M10C	1000	5	100	-	-	-	16	270
N10A	1000	5	-	100	16	-	-	520
N10B	1000	5	-	100	-	16	-	520
N10C	1000	5	-	100	-	-	16	520
N1A	1000	5	-	10	16	-	-	270
N1B	1000	5	-	10	-	16	-	270
N1C	1000	5	-	10	-	-	16	270

수용액 상태에서 계면활성제에 의한 CNT의 분산상태를 검토하기위해 제타포텐셜과 UV-Vis 분석이 실시되었다. 이 실험을 위해 사용된 각 재료의 구성이 표2에 나타나 있다. 각각의 수용액은 제조된 이후에 bath-type 초음파처리장치(40kHz, 200 W)를 사용하여 30분동안 처리되었으며, 이후에 tip-type 초음파처리장치(20 kHz, 750 W, 35 % amplitude)를 이용하여 두시간 동안 추가적인 처리를 수행하였다. 후자의 초음파처리과정은 9초의 초음파처리와 11초의 휴지기를 한 사이클로 하였다. 따라서 실제 초음파 처리

시간은 약 1시간 이었다. 초음파 처리된 현탁액으로부터 3g의 용액을 50g의 물을 이용하여 희석하였으며, 다시 tip-type 초음파처리장치를 이용하여 약 1분 동안 초음파 처리를 실시하였다. 이 용액을 제타포텐셜 분석장비(ELS-Z2 / Otsukael, Japan)와 UV-Vis-NIR spectrometer (V-570 / Jasco, Japan)를 이용하여 분석 실험을 진행하였다. pH가 제타포텐셜 에 미치는 영향을 검토하기 위해 0.1 M의 HNO3와 NaOH를 사용하여 용액의 pH를 변화시켰다.

표2. 제타포텐셜 측정을 위한 수용액의 배합비(g)

Sample	CNT	SP - A	SP - B	SP- C	Water
1	0.03	0.5	-	-	50
2	0.03	-	0.5	-	50
3	0.03	-	-	0.5	50

복합체의 저항 측정에는 two-rpobe method가 사용되었다. 복합체의 비저항은 식 (1)을 이용하여 계산하였다(Souri et al., 2015; Park et al., 2008).

$$\rho = R\frac{A}{L} \tag{1}$$

식 (1)에서 ρ는 복합체의 비저항 (Ω·cm)을 나타내고, R은 복합체의 비저항 (Ω)을 의미한다. A와 L은 각각 전극과 접촉하고 있는 전극의 단면적과 전극사이의 거리를 의미한다. 이번 연구에서 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항은 3개 시편의 평균값을 사용하였다. 시멘트와 실리카계 재료가 수용액의 pH에 미치는 영향을 검토하기 위하여 세종류의 수용핵을 준비하였다. 각각의 배합비는 표 3에 나타냈다. Sample “I”은 물과 시멘트로 구성되었으며, sample “II”는 시멘트와 실리카퓸 그리고 물, sample “III”은 나노실리카 시멘트 물로 구성되었다. 각 용액의 pH 측정은 6시간 동안 진행되었다.

표3. pH 측정을 위한 수용액의 배합비(g)

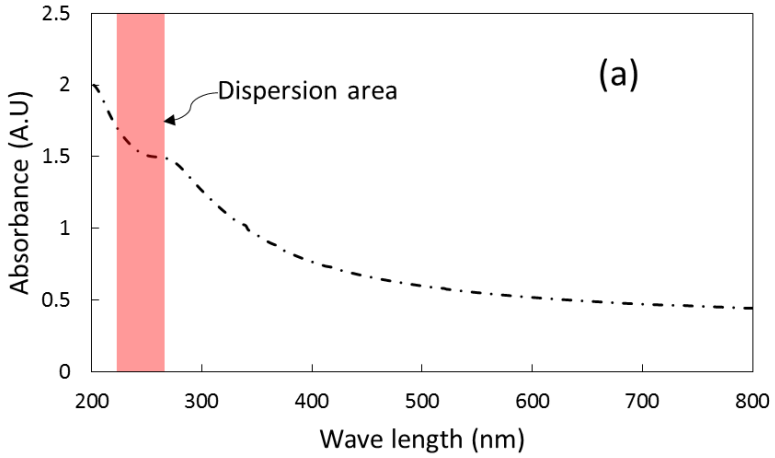
Sample	Cement	Silica fume	Nano-silica	Water
I	3.0	-	-	300
II	3.0	0.3	-	300
III	3.0	-	0.3	300

CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 미세구조 분석에는 SEM 이미지 분석법이 사용되었다. 이를 이용하여, 시멘트계 조직내부에서 CNT의 분산상태를 검토하였다. 이 실험을 위해 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체는 24시간 양생이후에 분쇄되었고, 이후에 아세톤 용액에 함침시켰다. 시편들은 이후에 조직 내부의 수분을 제거하기 위해 24시간 이상 진공챔버에서 건조되었다.

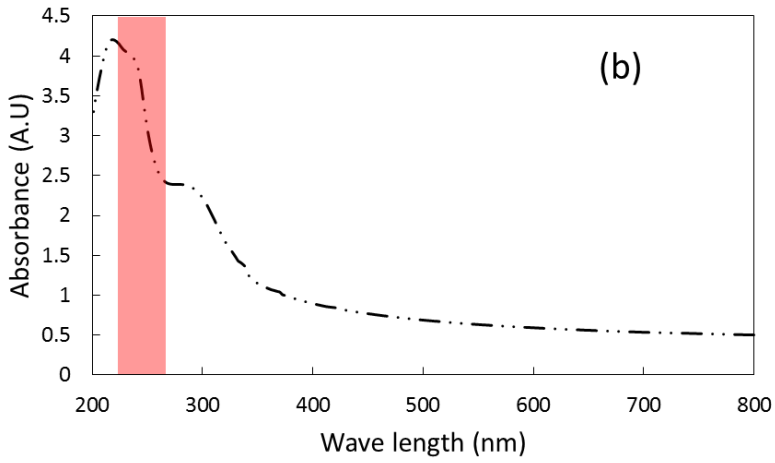
1.3 수용액 상태에서 CNT의 분산특성

그림 2에는 CNT와 A, B, C의 유동화제가 혼입된 수용액의 UV-Vis 스펙트럼을 나타냈다. 수용액 상태에서 CNT의 분산성이 좋으면 UV-Vis 스펙스럼 260nm 부근의 파장에서 피크가 관찰되고, 분상성이 좋을수록 흡광도 스펙트럼의 강도가 증가하게 된다 (Mendoza et al., 2013; Jiang et al., 2003). B 유동화제를 혼입한 수용액의 경우 260nm 파

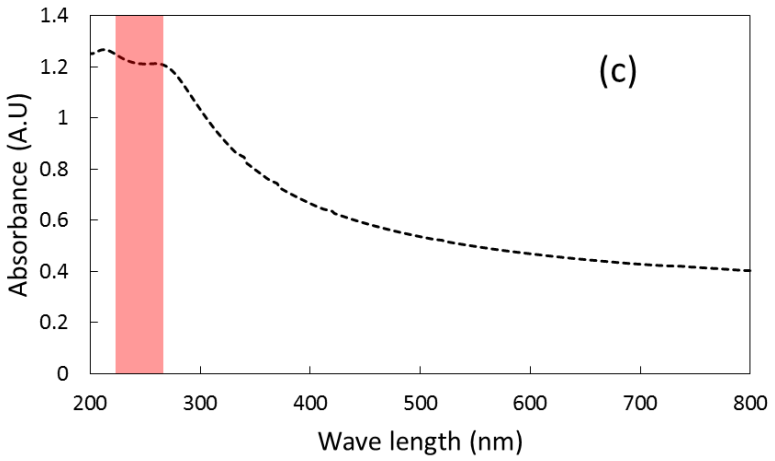
장에서 특유의 피크가 관찰되었고, 흡광도의 강도는 약 4.18 AU 이었다. A, C 유동화제를 혼입한 수용액의 흡광도는 B 유동화제를 혼입한 수용액보다 작게 측정되었다. 이러한 결과는 A, C 유동화제를 혼입한 수용액보다 B 유동화제를 혼입한 수용액에서 CNT가 더 잘 분산되었다는 것을 나타낸다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. CNT와 A 타입(a), B 타입(b) 및 C 타입(c) 초고유동화제가 혼입된 수용액의 UV-VIs 스펙스럼

그림 3에는 시멘트, 실리카퓸, 나노실리카를 혼입한 수용액의 시간에 따른 pH의 변화를 나타냈다. 시멘트와 물이 혼입된 수용액 I의 pH는 12.5까지 급속히 증가하였고, 큰 변화 없이 유지되었다. 수용액의 pH의 증가는 시멘트 입자가 용해된 결과로 볼 수 있다(Ersoy et al., 2013). Bullard 등의 연구에서 시멘트 입자가 용해되면서 몇몇의 작용기의 분리현상을 발생시켜 pH를 증가시킨다고 보고하였다(Bullard et al., 2011). 실리카퓸과 나노실리카를 혼입한 II, III 수용액도 I 수용액과 유사한 pH 변화를 보여주었다. 360분 경과 후 II, III 수용액의 pH는 각각 12.4, 12.7 이었다. 이 결과는 굳지 않은 시멘트 매트릭스의 pH 변화는 실리카퓸과 나노실리카의 혼입에 상관없이 주로 시멘트 입자의 용해에 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

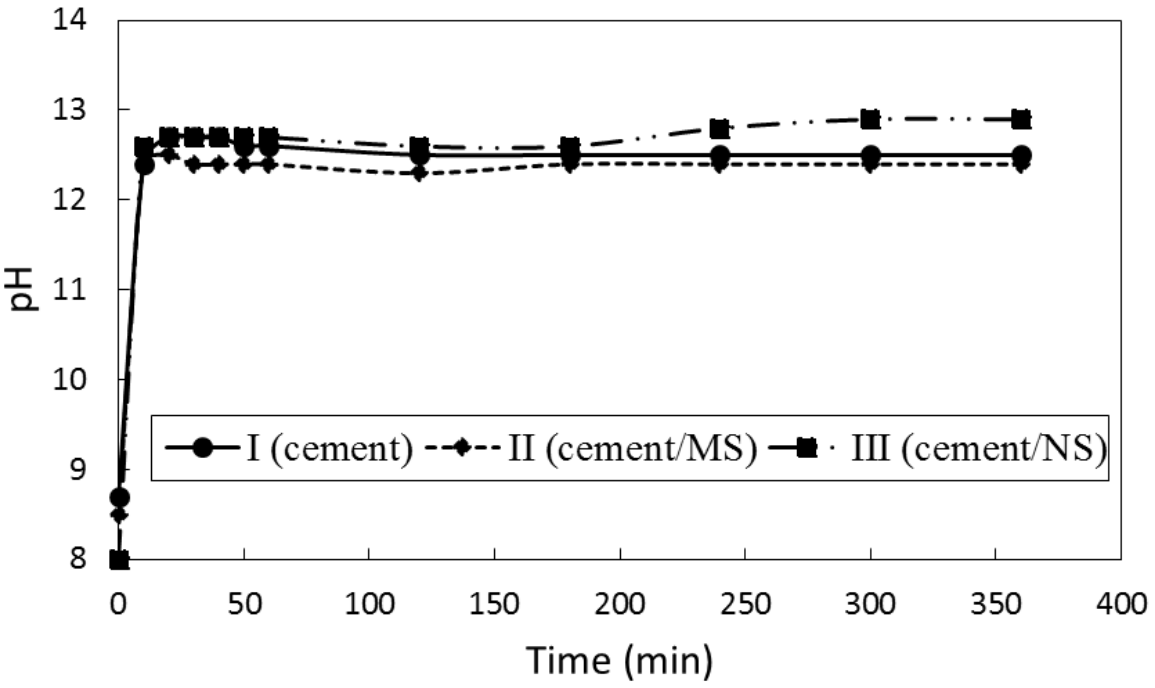


그림 3. 시멘트, 실리카퓸, 나노실리카를 포함한 수용액의 pH 변화: I) 시멘트, II) 시멘트와 실리카퓸, III) 시멘트와 나노실리카

그림 4는 CNT와 A, B, C 유동화제가 혼입된 수용액의 pH 변화에 따른 제타포텐셜을 나타낸다. 제타포텐셜 값은 수용액 안의 나노입자 사이의 정전기 상호작용에 대한 지수로 사용되어 진다(Hu et al., 2005). 제타포텐셜의 절대값은 콜로이드계가 안정되었을 때 높게 측정되며, 이것은 나노입자가 수용액 내에서 잘 분산되었다는 것을 나타낸다(Jiang et al., 2003). 한편, 제타포텐셜 값은 pH 변화에 쉽게 영향을 받는다고 알려져 있다(Ersoy et al., 2013; Hunter, 2013). pH의 변화는 용액 내의 이온의 양이 변화하였고, 입자들의 표면이 전하를 띄게 되었다는 것을 나타낸다(Ersoy et al., 2013). 전하를 띈 입자의 표면은 용액의 제타포텐셜의 절대값을 변화시킬 수 있다(Schuetzner and Kenndler, 1992). 이번 실험에서는 B 유동화제를 혼입한 수용액의 제타포텐셜 절대값이 가장 높게 측정되었다. 또한, B 유동화제를 혼입한 수용액의 절대값은 pH가 8.5에서 13.0으로 증가할 때 20mV에서 30mV로 증가하였다. A, C 유동화제를 혼입한 수용액의 제타포텐셜의 절대값은 B 유동화제를 혼입한 수용액의 절대값보다 낮게 측정되었다. 또한, A, C 유동화제를 혼입한 수용액의 제타포텐셜의 절대값은 pH의 증가에 따라 거의 변화 없이 유지되었다. 이러한 결과는 B 유동화제가 수용액 내에서 CNT를 가장 효과적으로 분산시켰음을 나타내는

UV-Vis 스펙트럼 결과와 일관성이 있다. 또한, B 유동화제가 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 굳지 않은 상태에서 CNT 입자를 가장 효과적으로 분산시킬 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

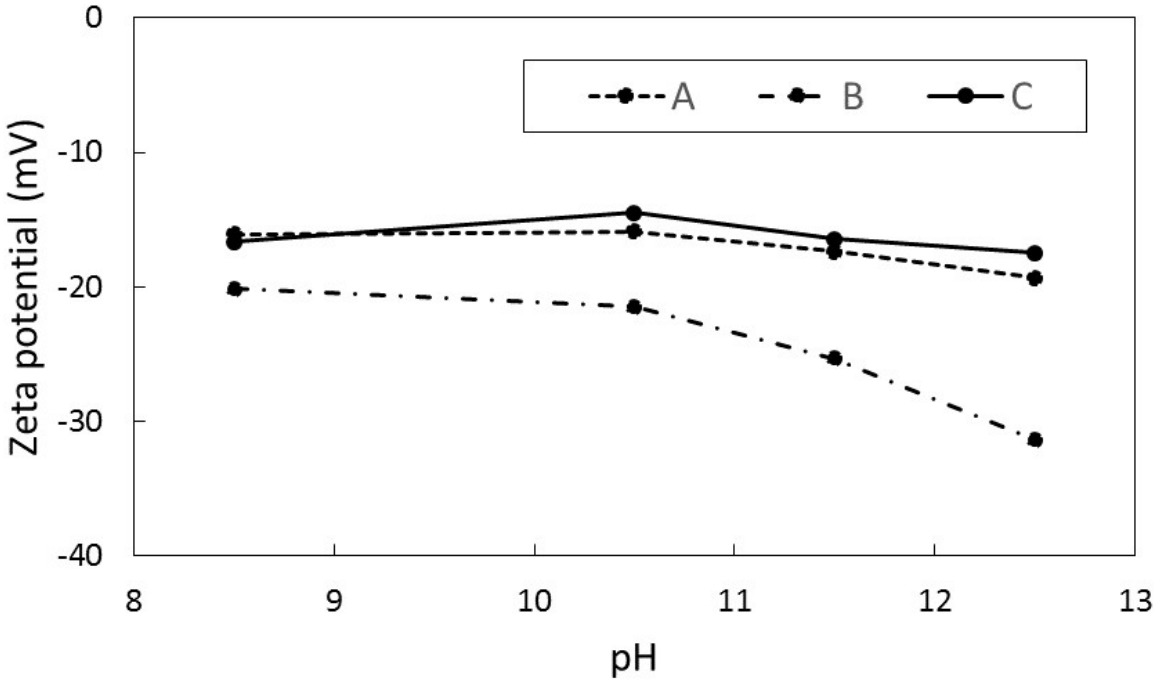


그림 4.pH 변화에 따른 CNT와 A, B, C 타입 초고유동화제를 혼입한 수용액의 제타포텐셜

1.4 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항

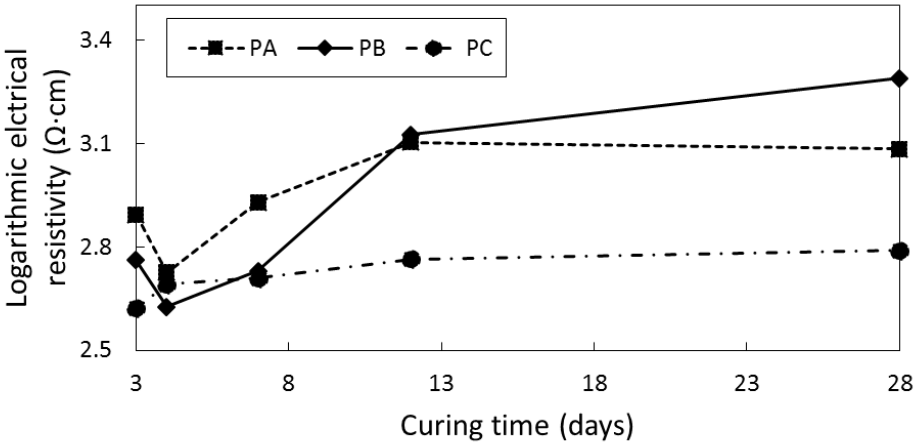
그림 5는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 양생기간에 따른 비저항을 나타낸다. 그림 5(a)에서 보이듯이 PC 시편의 비저항은 PA, PB 시편보다 낮게 측정되었고, 양생기간에 영향을 받지 않았다. 이에 반해, PA, PB 시편들의 전기 비저항은 양생시간에 따라 증가하였다. 특히, PB 시편의 28일에서의 비저항은 PA, PC 시편의 비저항보다 높게 측정되었다. 28일에서의 PA, PB, PC 시편의 비저항은 각각 1212, 1946, 615.5Ω·cm 이었다. 시멘트 매트릭스 내에서 CNT의 적절한 분산에 의해 생성된 균질한 전기 전도성 경로는 복합체의 전기 비저항을 감소시킨다고 알려져 있다(Yu et al., 2009; Kim et al., 2016; Han et al., 2009). 또한, 이전 연구들을 통해 균질한 전기 전도성 경로를 가지는 복합체의 비저항은 전해질 세공용액의 증발에 영향을 적게 받는다고 알려져 있다(Yu et al., 2009; Kim et al., 2016; Han et al., 2009). 이러한 사실들로부터 C 유동화제가 A, B 유동화제보다 CNT를 잘 분산시키며, 시멘트 매트릭스 내에서 균질한 전기 전도성 경로를 생성하는데 기여할 수 있다는 것을 추론할 수 있다.

리그닌계 유동화제는 입자들 사이의 정전기적 반발력을 통해 CNT를 분산시킬 수 있다고 알려져 있다(Jun, 2008). 한편, 나프탈렌계 유동화제는 정전기적 반발력뿐만 아니라 입체장애효과를 통해 CNT를 분산시킬 수 있다고 보고되었다(Aïtcin et al., 1987; Zhao et al., 2016). 입체장애효과로 인한 나프탈렌계유동화제의 흡착층의 두께는 50Å보다 작다(Zhang et al., 2007). 폴리카르복실계 유동화제도 정전기적 반발력과 입체장애효과를 통해 입자들을 분산시킨다(Flatt and Houst, 2001). 폴리카르복실계 유동화제의 흡착층 두께

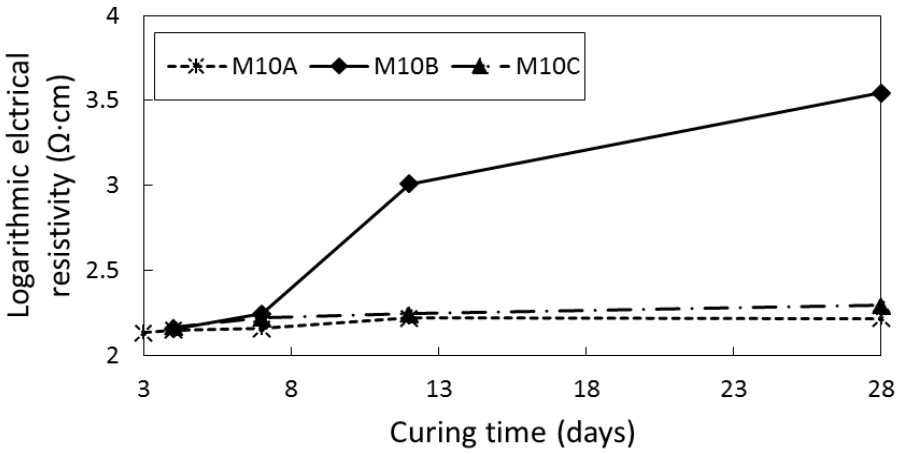
는 약 100 Å 이며(Han et al., 2011; Peng et al., 2005), 이는 나프탈렌계 유동화제의 흡착층의 두께보다 두껍다. 흡착층의 두께는 CNT 입자 사이의 반데르발스 인력과 관련이 있다고 볼 수 있다. 이전 연구들에서 CNT 입자 사이의 반데르발스 이격거리는 2.0-12.0 Å이고, CNT가 혼입된 재료의 종류에 따라 변화한다고 보고되었다(Arash et al., 2015; Zhu et al., 2007; Zhbanov et al., 2010; Huang and Terentjev, 2012; Somasundaran, 2006). 이러한 연구들로부터, 시멘트 복합체 내에서 폴리카르복실 성분이 포함된 A, C 유동화제의 흡착층의 두께가 CNT 입자들 사이의 반데르발스 이격거리보다 크다고 추론할 수 있다. 이러한 특징은 PA, PC 시편에서 CNT 입자의 분산을 향상시킬 수 있다. 이에 반해서, 나프탈렌과 리그닌 성분이 포함된 B 유동화제의 흡착층의 두께는 반데르발스 이격거리보다 작기 때문에, 시멘트 매트릭스 내에서 CNT 분산에 효과적이지 않은 것으로 보인다. 이러한 결과로부터, 수용액 상태에서는 정전기적 반발이 CNT 분산에 효과적으로 영향을 미치는 반면에, 시멘트 매트릭스 내에서는 주로 입체장애효과가 CNT 분산에 영향을 미친다고 추론할 수 있다.

그림 5(b)는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항에 대한 실리카퓸과 유동화제의 효과를 나타낸다. M10C 시편의 비저항은 M10B 시편보다 낮았다. 또한, M10C 시편의 비저항은 PC 시편보다 낮은데 반하여, M10B 시편의 비저항은 PB 시편보다 높았다. 이것은 C 유동화제를 사용한 M10C 시편에서, 실리카퓸의 혼입이 시멘트 매트릭스 내의 CNT 분산성을 향상시켰다는 것을 의미한다. 이에 반하여, M10B 시편에서 실리카퓸의 혼입은 CNT 분산에 기여하지 못했다는 것을 나타낸다. 앞서 언급한바와 같이, M10B 시편에서 CNT의 낮은 분산성은 B 유동화제의 흡착층의 두께로 인한 결과로 보여진다(Aïtcin et al., 1987; Zhao et al., 2016). 한편, 양생 28일에서의 M10A 시편의 비저항은 M10C 시편과 비슷했으며, PA 시편보다 7배 높았다.

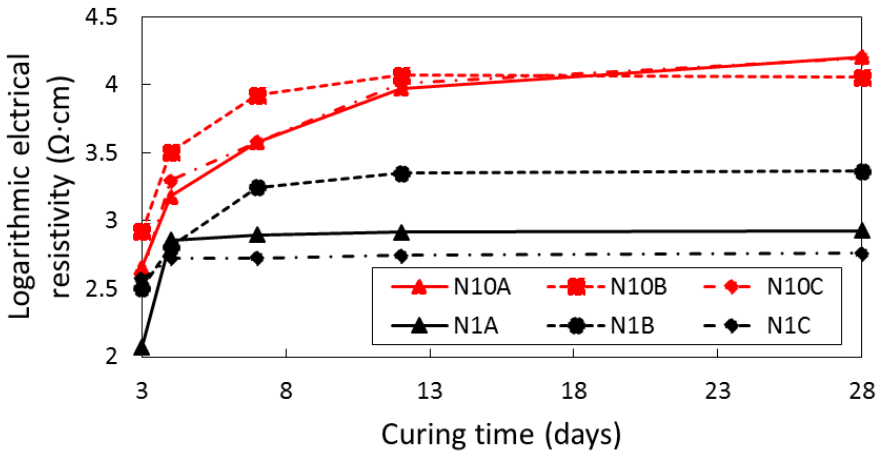
그림 5(c)는 나노실리카와 유동화제를 사용한 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항을 나타낸다. 나노실리카와 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 28일에서의 비저항은 유동화제의 종류에 상관없이 비슷하였고, PA, PB, PC 시편들의 비저항보다 높았다. 더욱이, CNT 혼입 시멘트 복합체의 비저항은 첨가된 나노실리카의 양이 감소함에 따라 향상되었다. 이러한 결과로부터, 시멘트 복합체의 나노실리카 혼입은 복합체의 비저항에 부정적인 영향을 미친다는 것을 추론할 수 있다. 한편, N-series 시편의 비저항은 14일 이내에 안정화된 반면에 N-series와 유사한 비저항을 가지는 PB와 M10B 시편의 비저항은 28일 동안 증가하였다. 이것은 나노실리카의 첨가가 매트릭스의 밀도를 높이고 복합체 매트릭스 내의 공극의 양과 크기를 감소시켜, 매트릭스 내의 전해질 세공용액을 감소시킨 결과로 볼 수 있다. 즉, 나노실리카가 혼입된 복합체 내의 증발 가능한 세공용액은 나노실리카가 혼입되지 않은 복합체보다 적었을 것이다. 결론적으로, N-series 시편내의 전해질 세공용액의 대부분이 7일 이내에 증발되었고, 비저항이 안정화 된 것으로 보인다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 양생시간에 따른 비저항

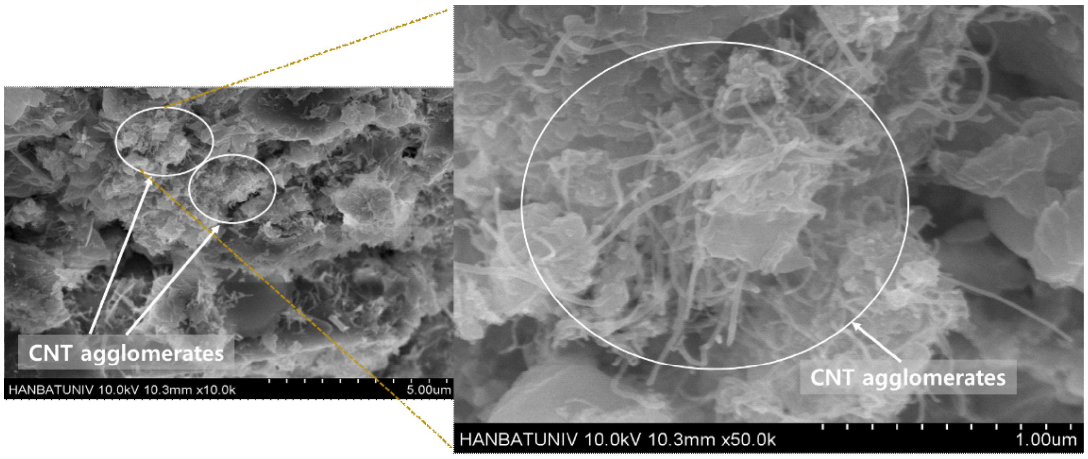
1.5 미세구조 분석

그림 6은 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 SEM 이미지를 나타낸다. 그림 6(a)에서 보듯이 PB 시편 내의 CNT 뭉침의 크기는 약 10 μm인데 반해, 그림 6(b)의 PC 시편 내의

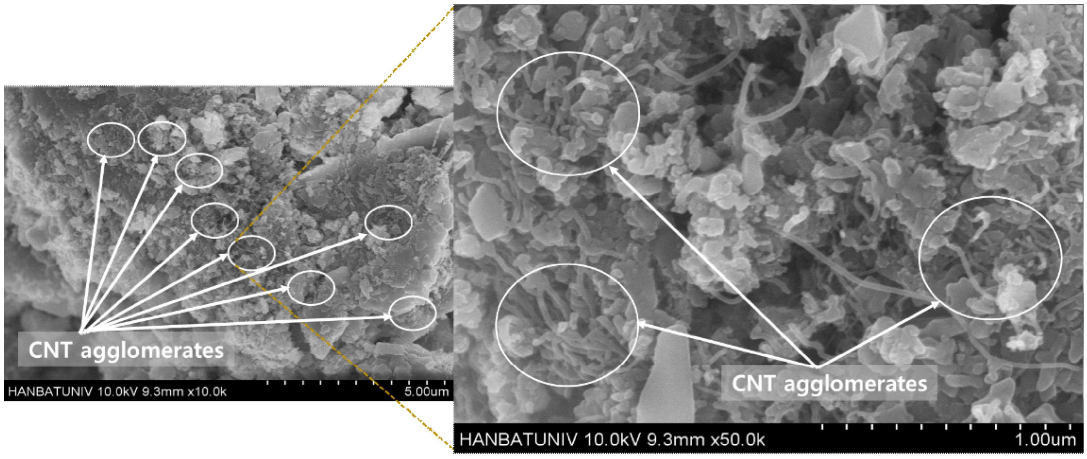
CNT 뭉침의 크기는 약 3-5μm 이었다. 또한, PC 시편 내의 CNT의 뭉침은 PB 시편과 비교하여 더 잘 분포되어 있었고, 이는 PC 시편의 CNT 입자가 PB 시편보다 더 잘 분산되었다는 것을 나타낸다. PC 시편 내의 CNT 분산 상태는 PC 시편의 비저항이 PB 시편보다 감소했다는 사실로 부터로도 확인할 수 있다.

그림 6(c)와 6(d)는 M10B와 M10C 시편의 SEM 이미지를 나타낸다. M10B 시편에서 구형의 실리카퓸 입자 주위에 개별의 CNT 입자들이 관찰되었다. 이것은 C 타입 유동화제가 CNT 입자들 사이의 간격을 만들었고, 간격 사이로 실리카퓸 입자들이 침투하여 CNT 입자들 사이의 거리를 증가시켰다는 것을 나타낸다(Kim et al., 2014b). 이에 반해, M10B 시편 내의 실리카퓸 입자는 CNT 뭉침 주변에서 관찰되었다. 이것은 M10B 시편내의 실리카퓸 입자가 CNT 뭉침 내부로 침투하지 못했다는 것을 나타낸다. 이것은 아마 B 유동화제의 사용이 CNT 입자 사이의 충분한 간격을 형성시키지 못한 결과로 볼 수 있다.

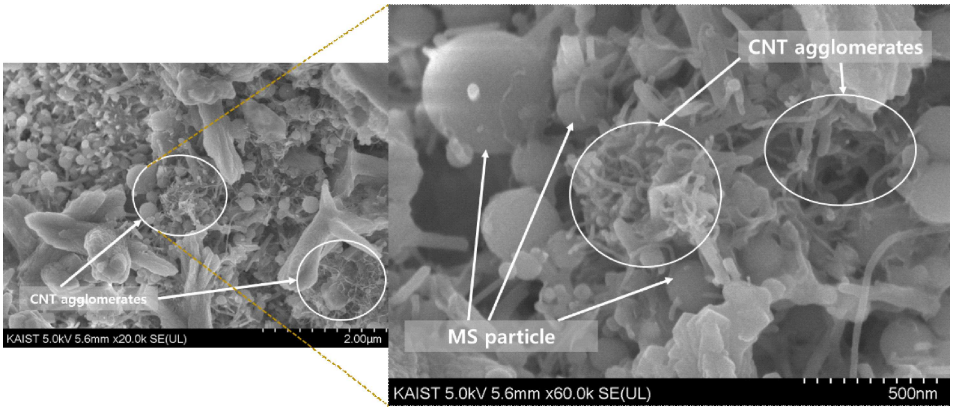
그림 6(e)와 6(f)는 N10B와 N10C 시편의 SEM 이미지를 나타낸다. 나노실리카 입자는 실리카퓸 입자와 비교해 보았을 때 CNT의 분산에 대해 명확히 다른 효과를 보여주었다. 나노실리카 뭉침의 일부는 CNT 내부에 분포되어 있었고, 다른 뭉침들은 CNT 뭉침 주변에서 관찰되었다. 이번 연구에서 사용된 실리카퓸의 지름은 100~ 200nm 이었다. 즉, 40-100 nm의 지름을 가지는 나노실리카 뭉침들은 CNT 뭉침 내부의 간격에 쉽게 채워지게 되고, CNT 입자사이의 거리 증가에 기여하지 못한다는 것을 나타낸다. 결론적으로, 나노실리카 입자의 크기와 응집특성이 복합체 내에서 CNT 분산특성에 부정적인 영향을 미쳤다고 볼 수 있다.



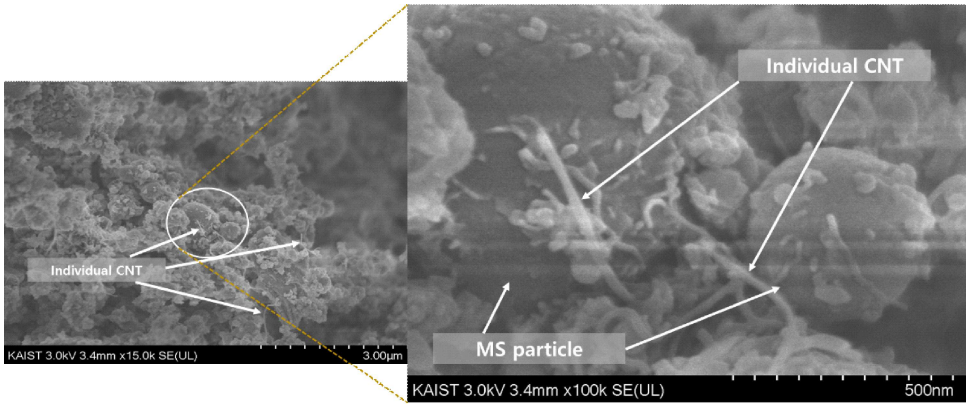
(a)



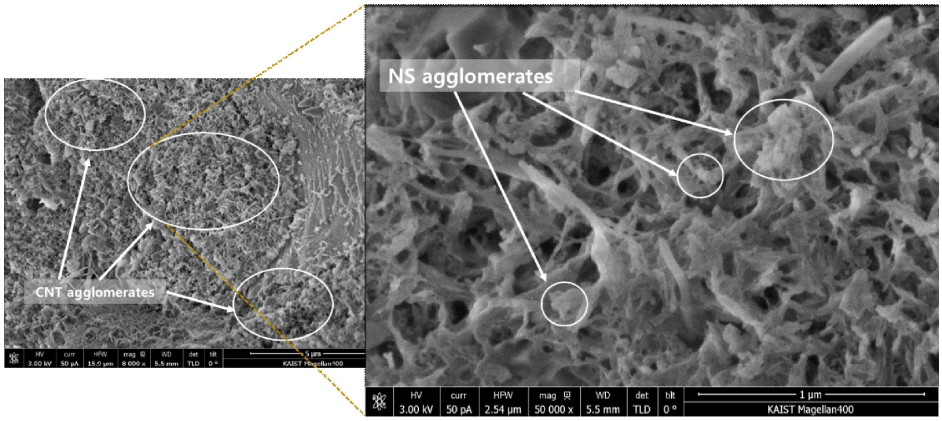
(b)



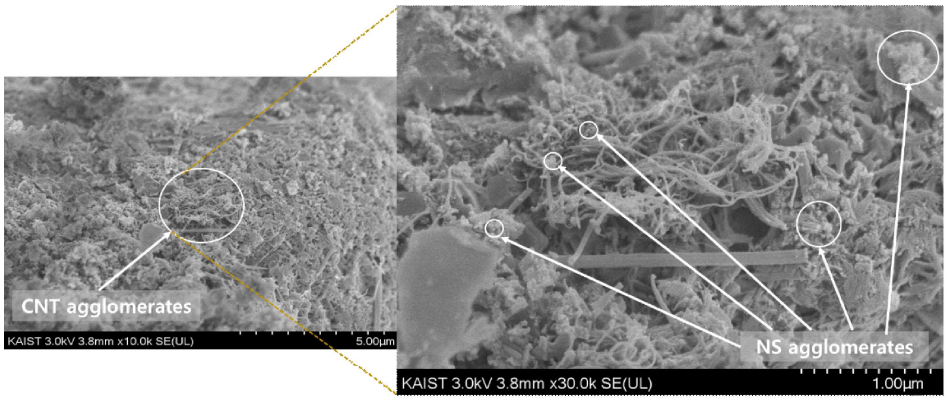
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 6. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 SEM 이미지: (a) PB, (b) PC, (c) M10B, (d) M10C, (e) N10B, (f) N10C

1.6 결론

이번 연구에서는 시멘트 매트릭스 내의 CNT 분산에 대한 유동화제와 실리카계 재료의 영향이 조사되었다. UV-Vis 스펙트럼, 제타포텐셜, 비저항 측정, SEM 이미지 분석을 통해 CNT의 분산 특성이 조사되었다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론낼 수 있다.

- UV-Vis와 zeta ptential 시험의 결과는 나프탈렌과 리그닌 성분이 포함된 B 유동화제가 수용액 내에서 CNT 분산에 가장 효과적이라는 것을 보여준다. 그러나 양생 28일에서의 PC 시편의 전기비저항은 PA, PB 시편보다 낮게 측정되었다. 시멘트 매트릭스 내에서의 CNT 분산은 주로 유동화제 종류에 따른 입체장애효과의 영향을 받은 것으로 보인다.

- 나노실리카가 혼입된 CNT 혼입 복합체의 비저항은 유동화제 종류에 관계없이 증가한 반면에, 실리카퓸과 폴리카르복실 성분이 포함된 유동화제(A, C)를 사용한 복합체의 비저항은 현저히 줄어들었다.

- PC 시편의 CNT 뭉침은 PB 시편보다 작은 것으로 관찰되었다. C 유동화제를 사용하였을 때 실리카퓸 입자가 CNT 뭉침 내부로 침투하여 CNT 입자들 사이의 거리를 증가시켰다. 이와 반대로, 나노실리카입자는 시멘트 매트릭스 안에서 응집하였고, 이러한 응집특성과 크기 때문에 CNT 분산에 기여하지 못했다.

- 폴리카르복실 성분이 포함된 유동화제는 시멘트 매트릭스 내에서 CNT 분산에 효과적이며, 실리카퓸 또한 CNT 분산에 기여할 수 있다고 볼 수 있다.

참고 문헌

(1) Aïtcin, P. C., Sarkar, S. L., Regourd, M., & Volant, D. (1987). Retardation effect of superplasticizer on different cement fractions. Cement and Concrete Research, 17(6), 995-999.
(2) Arash, B., Park, H. S., & Rabczuk, T. (2015). Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: A coarse-grained model. Composites Part B: Engineering, 80, 92-100.
(3) Standard, ASTM. (2006). C305. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. Annual book of ASTM standards.
(4) Bai, J. B., & Allaoui, A. (2003). Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites－experimental investigation. Composites Part A: applied science and manufacturing, 34(8), 689-694.
(5) Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. Cement and Concrete Research, 41(12), 1208-1223.
(6) Collins, F., Lambert, J., & Duan, W. H. (2012). The influences of admixtures on the

dispersion, workability, and strength of carbon nanotube - OPC paste mixtures. Cement and Concrete Composites, 34(2), 201-207.
(7) Dai, H., Wong, E. W., & Lieber, C. M. (1996). Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. Science, 272(5261), 523.
(8) Ersoy, B., Dikmen, S., Uygunoðlu, T., Ýçduygu, M. G., Kavas, T., & Olgun, A. (2013). Effect of mixing water types on the time-dependent zeta potential of Portland cement paste. Science and Engineering of Composite Materials, 20(3), 285-292.
(9) Flatt, R. J., & Houst, Y. F. (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. Cement and concrete research, 31(8), 1169-1176.
(10) Han, S., Yan, P., & Kong, X. (2011). Study on the compatibility of cement-superplasticizer system based on the amount of free solution. Science China Technological Sciences, 54(1), 183-189.
(11) Hu, H., Yu, A., Kim, E., Zhao, B., Itkis, M. E., Bekyarova, E., & Haddon, R. C. (2005). Influence of the zeta potential on the dispersability and purification of single-walled carbon nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, 109(23), 11520-11524.
(12) Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. Polymers, 4(1), 275-295.
(13) Hunter, R. J. (2013). Zeta potential in colloid science: principles and applications (Vol. 2). Academic press.
(14) Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348), 56-58.
(15) Jiang, L., Gao, L., & Sun, J. (2003). Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), 89-94.
(16) Jun, S. D. (2008). Effect of newly developed lignosulphonate superplasticizer on properties of cement pastes and mortars (Doctoral dissertation).
(17) Kim, Y. J., Shin, T. S., Do Choi, H., Kwon, J. H., Chung, Y. C., & Yoon, H. G. (2005). Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. Carbon, 43(1), 23-30.
(18) Kim, H. K., Park, I. S., & Lee, H. K. (2014a). Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water - binder ratio. Composite Structures, 116, 713-719.
(19) Kim, H. K., Nam, I. W., & Lee, H. K. (2014b). Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. Composite Structures, 107, 60-69.
(20) Kim, G. M., Naeem, F., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2016). Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. Composite Structures, 136, 162-170.
(21) Ko, F., Gogotsi, Y., Ali, A., Naguib, N., Ye, H., Yang, G. L., & Willis, P. (2003). Electrospinning of continuous carbon nanotube filled nanofiber yarns. Advanced materials, 15(14), 1161-1165.
(22) Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2005). Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon, 43(6), 1239-1245.

(23) Lian, C., & Zhuge, Y. (2010). Optimum mix design of enhanced permeable concrete - an experimental investigation. Construction and Building Materials, 24(12), 2664-2671.
(24) Mendoza, O., Sierra, G., & Tobón, J. I. (2013). Influence of super plasticizer and Ca (OH) 2 on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. *Construction and Building Materials*, 47, 771-778.
(25) Meyyappan, M. (Ed.). (2004). Carbon nanotubes: science and applications. CRC press.
(26) Nam, I. W., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2012). Influence of silica fume additions on electromagnetic interference shielding effectiveness of multi-walled carbon nanotube/cement composites. Construction and Building Materials, 30, 480-487.
(27) Nam, (2014). "Eelectromagnetic wave shielding/absorbing characteristics of CNT embedded cement composites. Korean Advanced Institute of Science and Technology, (dissertation).
(28) Nima, F., Ali, A. A. A., & Demirboga, R. (2012, January). Development of nanotechnology in high performance concrete. In Advanced Materials Research (Vol. 364, pp. 115-118).
(29) Park, J. M., Kim, P. G., Jang, J. H., Wang, Z., Kim, J. W., Lee, W. I., & DeVries, K. L. (2008). Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. Composites Part B: Engineering, 39(7), 1170-1182.
(30) Peng, J., Qu, J., Zhang, J., CHen, M., & Wan, T. (2005). Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster. Cement and Concrete Research, 35(3), 527-531.
(31) Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S. K., Sharma, A. L., Kaur, I., & Bharadwaj, L. M. (2008). Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. Journal of colloid and interface science, 328(2), 421-428.
(32) Reza, F., Yamamuro, J. A., & Batson, G. B. (2004). Electrical resistance change in compact tension specimens of carbon fiber cement composites. Cement and Concrete Composites, 26(7), 873-881.
(33) Said, A. M., Zeidan, M. S., Bassuoni, M. T., & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. Construction and Building Materials, 36, 838-844.
(34) Sanchez, F. (2009). Carbon nanofibre/cement composites: challenges and promises as structural materials. International Journal of Materials and Structural Integrity, 3(2-3), 217-226.
(35) Schuetzner, W., & Kenndler, E. (1992). Electrophoresis in synthetic organic polymer capillaries: variation of electroosmotic velocity and. zeta. potential with pH and solvent composition. Analytical Chemistry, 64(17), 1991-1995.
(36) Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Khavrus, V., Maier, D., Mende, M., Ritschel, M., & Leonhardt, A. (2012). Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. Cement and Concrete Composites, 34(10), 1104-1113.
(37) Somasundaran, P. (2006). Encyclopedia of surface and colloid science (Vol. 2). CRC press, pp. 1092-1095.

(38) Souri, H., Nam, I. W., & Lee, H. K. (2015). Electrical properties and piezoresistive evaluation of polyurethane-based composites with carbon nano-materials. Composites Science and Technology, 121, 41-48.
(39) Teomete, E., & Kocyigit, O. I. (2013). Tensile strain sensitivity of steel fiber reinforced cement matrix composites tested by split tensile test. Construction and Building Materials, 47, 962-968.
(40) Vaidya, S., & Allouche, E. N. (2011). Strain sensing of carbon fiber reinforced geopolymer concrete. Materials and structures, 44(8), 1467-1475.
(41) Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in colloid and interface science, 128, 37-46.
(42) Yazdanbakhsh, A., Grasley, Z. C., Tyson, B., & Al-Rub, R. A. (2009). Carbon nano filaments in cementitious materials: some issues on dispersion and interfacial bond. Special Publication, 267, 21-34.
(43) Yu, X., & Kwon, E. (2009). A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. Smart Materials and Structures, 18(5), 055010.
(44) Zhang, D. F., Ju, B. Z., Zhang, S. F., & Yang, J. Z. (2007). Dispersing mechanism of carboxymethyl starch as water reducing agent. Journal of applied polymer science, 105(2), 486-491.
(45) Zhao, M., Zhang, X., & Zhang, Y. (2016). Effect of free water on the flowability of cement paste with chemical or mineral admixtures. Construction and Building Materials, 111, 571-579.
(46) Zhbanov, A. I., Pogorelov, E. G., & Chang, Y. C. (2010). Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes. Acs Nano, 4(10), 5937-5945.
(47) Zhu, R., Pan, E., & Roy, A. K. (2007). Molecular dynamics study of the stress - strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites. Materials Science and Engineering: A, 447(1), 51-57.

2) 외부 환경에 의한 복합체의 전기적 특성 연구※

※: 본 내용은 Kim, G.M., H.K. Lee "Polarization and depolarization effect of conductive pathways in CNT-incorporated cementitious composite", to be submitted, 2017. (SCI)의 내용을 요약한 것임.

2.1 연구배경

CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 발열은 복합체의 비저항과 밀접한 관련이 있다. 복합체에 전압을 인가하면 전류가 컨덕터(복합체)를 흐르면서 열을 발생시킨다(Wang et al., 2004). 이러한 열 발생 원리는 Joule의 첫 번째 법칙으로 표현될 수 있다(Wang et al., 2004; Athanasopoulos et al., 2011).

$$Q = I^2 \times R \times t \tag{1}$$

여기서, Q는 시간 t 동안 저항 (R)을 통해 흐르는 전류 (I) 에 의해 발생하는 열을 나타낸다(Derde et al., 2014). 식 (1) 에서 발생한 열은 전류의 제곱에 비례한다. 한편, 전류는 옴의 제 1법칙에 의해 저항의 역수에 비례한다(Derde et al., 2014). 즉, 복합체에서 Joule 발열에 의해 발생하는 열은 비저항의 역수에 비례한다.

그러나 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 비저항은 복합체 내부의 수분함량 혹은 외부의 수분환경에 의해 변화될 수 있다. 수분에 의해 복합체의 비저항이 급격하게 낮아지게 되면 고정된 입력전압이 인가되어 있을 때 열충격에 의해 복합체의 조직에 영구적인 손상이 발생할 수 있다(Tuan and Yehia, 2004). 따라서, CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 발열체로 사용하기 위해서는 외기 수분에 의한 저항 변화 폭이 적어야 한다. 이러한 수분에 의한 복합체의 비저항 변화는 복합체 내부에서 CNT에 의해 형성된 전도성 네트워크의 균질성과 밀접한 관련이 있다. 복합체 내부에서 전도성 네트워크의 균질성이 나쁠 경우 이러한 비저항의 변화 현상은 더욱 두드러진다.

복합체 내부에서 전도성 네트워크가 균질하지 않을 때 분극현상에 의한 비저항 증가도 발생할 수 있다. 분극현상은 반대 극성을 지닌 이온이 반대편 전극에 축적되면서 저항을 증가시키는 현상이다(Cao and Chung, 2004). CNT를 혼입한 시멘트계 복합체에서 내부의 전도성 네트워크가 균질하지 못하면 이러한 이온 축적에 의한 비저항 증가 현상이 관찰될 수 있다. 이렇게 수분에 의해 전도성 네트워크가 임시적으로 형성되면서 복합체의 비저항에 영향을 미치는 현상을 이온전도라고 한다(Haga et al., 2005). 반면에, 전도성 네트워크가 균질하게 형성된 시멘트계 복합체에서는 전자전도(electronic conduction)에 의해 복합체의 비저항이 결정된다(Wu et al., 2013). 한편, CNT에 의해 전도성 네크워크가 균질하게 형성되는 혼입량을 침투임계값이라고 한다(Xie et al., 1996). 즉, 침투임계값 이상의 CNT가 혼입되어 전자전도에 의해 비저항이 결정되는 복합체는 비저항의 변화가 크게 발생하지 않으므로 발열체로 사용 시에 안정적으로 온도 제어가 가능해진다.

따라서, 본 연구에서는 CNT 혼입량을 시멘트 중량대비 0.1-2.0 wt% 까지 변화시키면서 CNT의 침투임계값, 수분 함량에 따른 전기전도도의 안정성, 탈분극 현상 따른 전기적 특성을 종합적으로 평가하였다.

2.2 실험방법

이번 연구에서 총 6종류의 시편이 준비되었으며 각 배합은 표 1에 나타냈다. CNT의 함량은 0.1-2.0 wt%로 변화를 주었으며, 실리카퓸의 혼입량은 시멘트 대비 10%로 고정하였다. 또한, 초고유동화제의 혼입량은 시멘트 중량대비 1.6%로 고정하였다.

표 1. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 배합비

Specimen	Cement	CNT	Silica fume	superlasticizer	water
CNT0.1%	1000	1	100	16	180
CNT0.3%	1000	3	100	16	190
CNT0.6%	1000	6	100	16	200
CNT1.0%	1000	10	100	16	330
CNT1.5%	1000	15	100	16	350
CNT2.0%	1000	20	100	16	410

복합체의 제조는 chapter 1의 과정을 따랐다. 수분함량에 따른 전기적 특성의 변화를 측정하기 위해 시편은 양생 28일 이후부터 중량변화와 함께 시편의 저항을 측정하여 기록하였다. 수분함량에 따른 비저항의 결정은 분극현상을 제거하기 위해 측정시간 1초 이내의 측정값을 이용하였다. 시편의 건조는 20±5 ℃에서 이뤄졌고, 주어진 조건에서 더 이상의 중량변화가 없게 된 약 20일 동안 시편의 중량을 측정하여 수분증발에 의한 저항변화를 측정하였다.

복합체의 분극현상을 연구하기 위한 시편은 수분에 완전 포화시키기 위해 28일 양생 이후에 1주일 동안 물에 재침수를 진행하였다. 분극현상은 건조 상태와 습윤 상태로 구분하여 측정하였다. 분극현상의 측정은 각 시편 당 15분 동안 이뤄졌다. 또한, 탈분극현상에 의한 저항 변화를 연구하기 위한 시편은 저항 측정 2분 이후에 양극과 음극을 변경하여 저항 변화를 측정하였다.

2.3 실험 결과

그림 1에는 CNT의 혼입량에 따른 복합체의 전기전도도를 나타냈다. 그림 1을 보면, CNT의 혼입량이 0.3-0.6 wt% 일 때 복합체의 전기전도도가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, CNT가 혼입된 시멘트계 복합체에서 CNT의 침투임계값은 약 0.3-0.6 wt%라는 것을 의미한다. 또한, CNT의 혼입량이 0.6 wt% 이상이 되었을 때 복합체의 전기전도도가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 침투임계값 이상으로 CNT가 혼입되었을 경우, 이미 시멘트 조직 내부에 CNT에 의한 전도성 네트워크가 균질하게 형성되어 있기 때문에 CNT의 추가 혼입이 전도성 네트워크에 미치는 영향이 감소한다는 것을 의미한다.

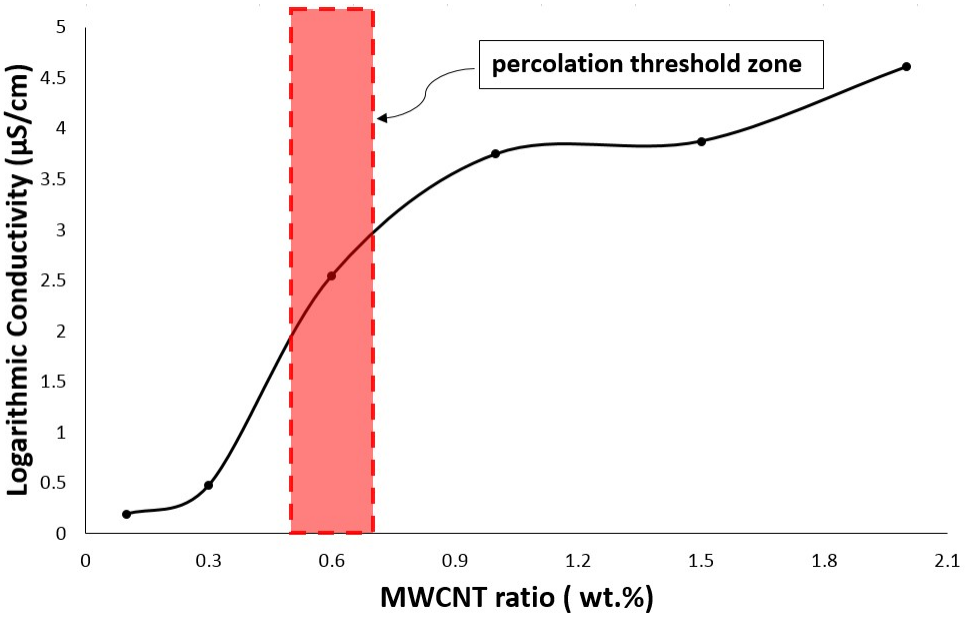


그림 1. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 침투임계 곡선

그림 2에는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체 내부의 수분함량 변화에 따른 복합체의 전기전도성 변화를 나타냈다. 그림2를 보면, CNT의 혼입량이 0.1과 0.3 wt% 혼입된 시멘트계 복합체의 전기전도성은 초기 수분함량의 감소에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 수분함량의 감소가 약 50%가 될 때까지 CNT0.1%와 CNT0.3% 시편의 비저항은 100% 이상 증가하였다. 반면에 CNT가 0.6 wt% 혼입된 시멘트계 복합체의 비저항은 수분감소가 발생하는 동안 거의 변화하기 않는 것으로 관찰되었다. CNT가 0.6 wt% 이상 혼입된 시편들에서도 유사한 경향성이 관찰되었다.

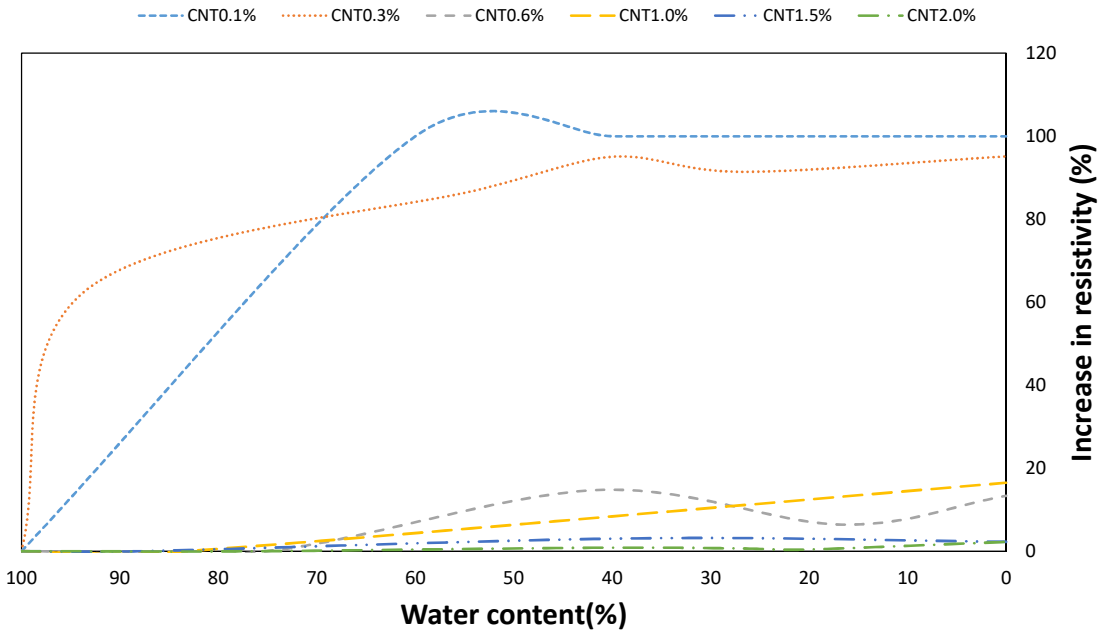


그림 2. CNT가 혼입된 시멘트 복합체 내부의 수분함량 변화에 따른 복합체의 전기전도성 변화

그림 3에는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 시간에 따른 비저항의 변화를 나타냈다.

실험결과를 보면 물에 함침하여 수분포화상태였던 시편에서 분극현상이 더욱 두드러지게 나타났다. 이것은 복합체 내부에 이온전도에 기여할 수 있는 이온의 양이 증가하였기 때문이다. 즉, 복합체의 저항 측정 시에 반대편 전극에 축적될 수 있는 이온의 양이 증가하면서 복합체의 비저항 증가에 기여한 것이다. 한편, CNT의 혼입량이 증가함에 따라 비저항의 증가 정도가 감소하는 경향을 나타냈다. CNT가 0.1 wt% 와 0.3 wt% 가 혼입된 시편에서는 약 15분이 경과했을 때 초기 비저항과 비교하여 약 40% 이상의 비저항 증가가 관찰되었다. 반면에, CNT를 0.6 wt% 혼입한 시편에서는 실험동안에 20% 미만의 비저항 증가가 관찰되었으며, CNT가 1.5 wt% 이상 혼입된 시편에서는 시편의 습윤·건조상태와 상관없이 비저항의 변화가 관찰되지 않았다.

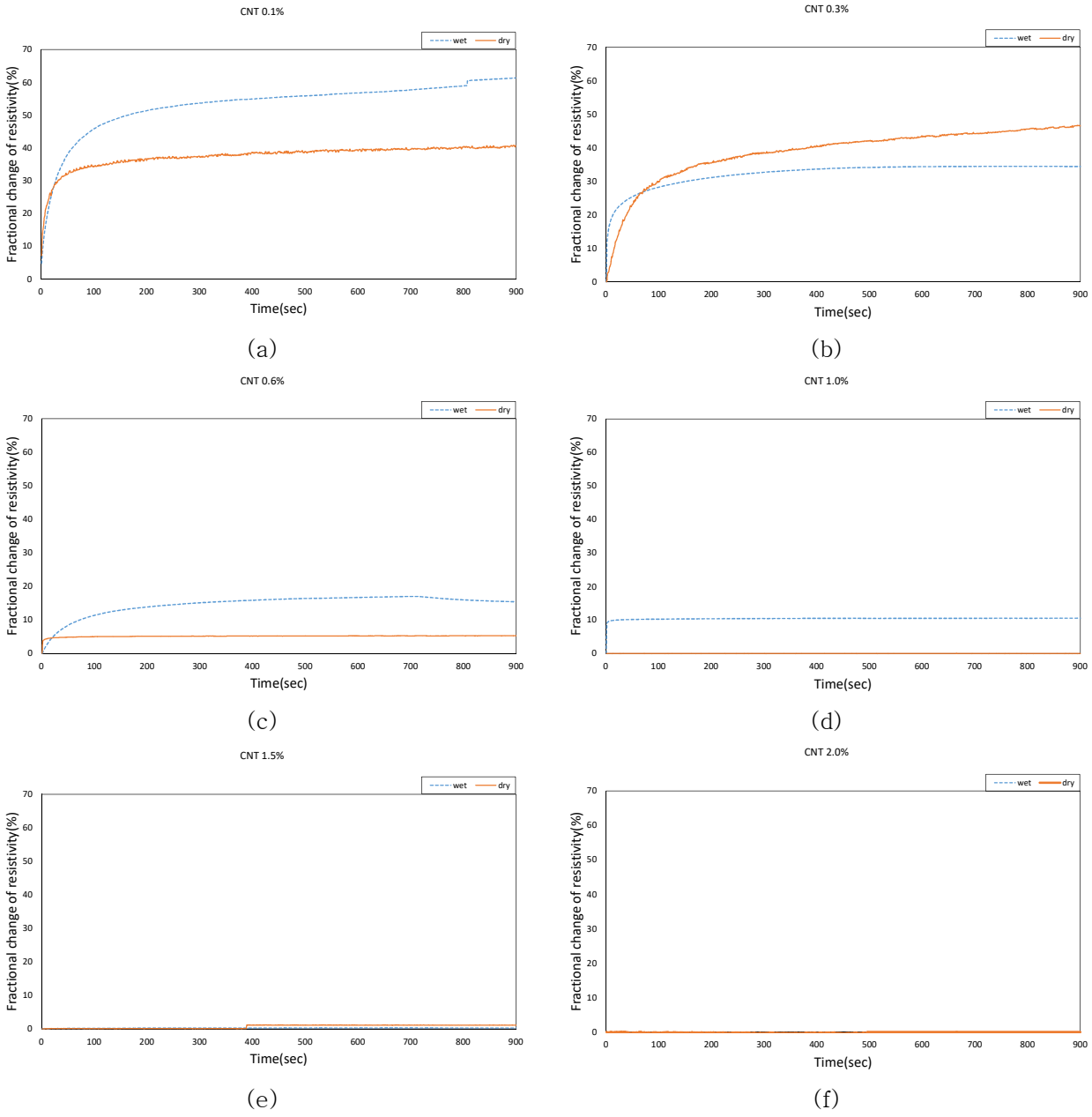


그림 3. 시간에 따른 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 저항변화

그림 4에는 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 탈분극현상에 의한 저항 변화를 나타냈다. 분극현상과 유사하게 CNT 혼입량이 0.1과 0.3 wt%인 시멘트 복합체에서 탈분극에 의한 저항 변화가 가장 컸다. 이 두 편에서 탈분극에 의한 저항 변화는 100% 이상이었

으며, 탈분극에 의한 저항 감소 이후 분극현상에 의해 다시 저항이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 분극현상과 유사하게 복합체가 수분에 의해 포화상태일 때 더욱 두드러지는 것으로 나타났다.

한편, CNT를 0.6 wt% 혼입한 시편의 경우 수분으로 포화된 시편에서는 탈분극에의한 저항 변화가 관찰되었으나, 건조된 시편에서는 탈분극에 의한 저항변화가 거의 발생하지 않는 것으로 나타났다. 침투임계 값인 1.0 wt% 이상의 CNT를 혼입한 복합체들에서는 수분포화 유무와 상관없이 탈분극현상에 의한 저항 변화가 발생하지 않는 것으로 나타났다.

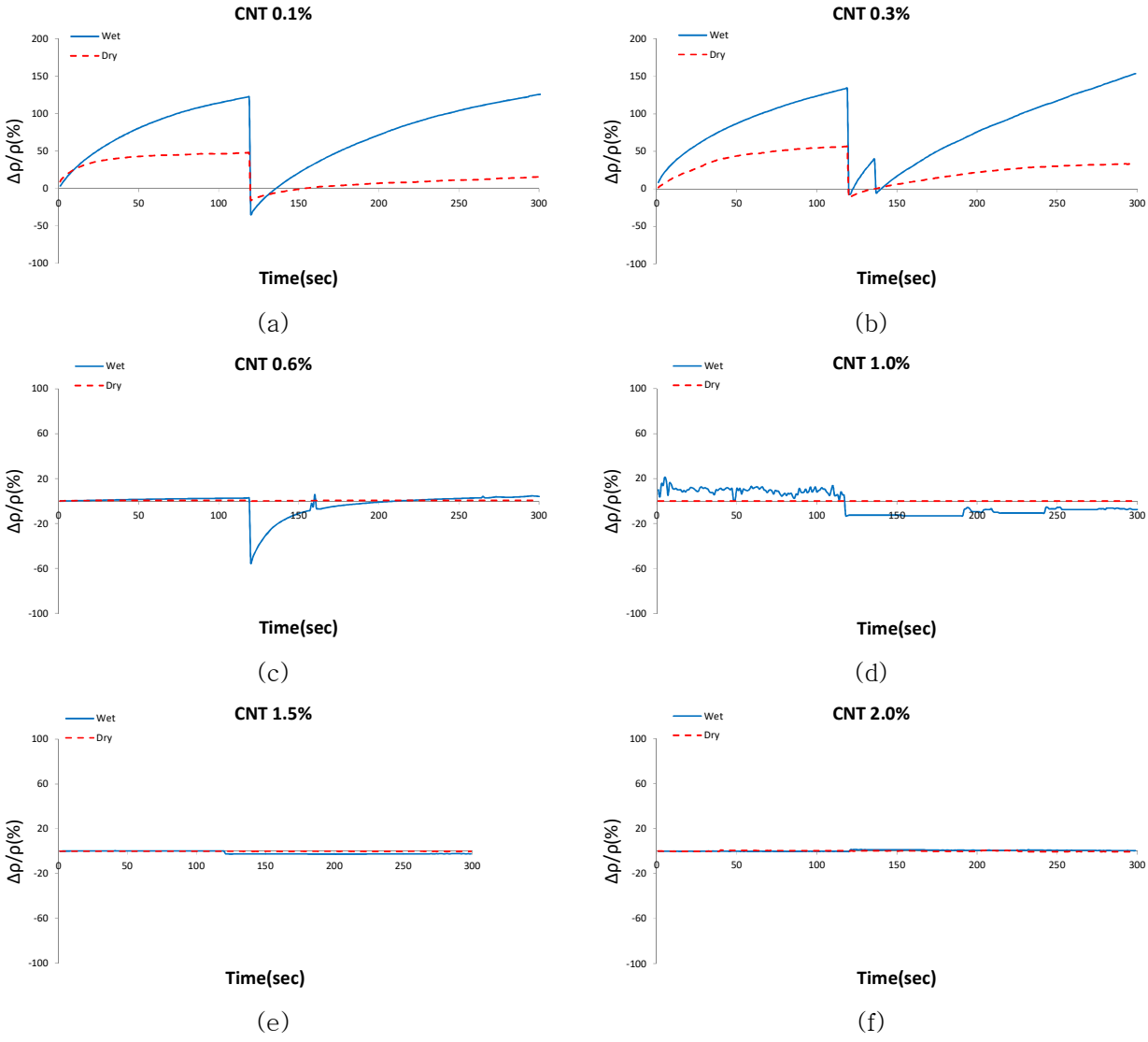


그림 4. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 탈분극현상에 의한 저항변화

위의 실험결과들을 종합해보면, 침투임계값인 0.6 wt%를 기준으로 하여 그 이하의 CNT가 혼입되었을 때는 시멘트 복합체 내부의 전도성 네트워크가 불균질한 것으로 나타났다. 즉, 시멘트 복합체 내부의 전도성 네트워크가 CNT와 수분에 의해 구성되어 있기 때문에, 수분 증발에 의해 복합체의 저항이 크게 증가하였으며, 분극 및 탈분극에 의한 저항 변화도 두르러지게 나타났다. 반면에 침투임계값 이상의 CNT를 혼입한 경우에 복합체 내부에 전도성 네트워크가 균질하게 형성되어 수분에 의한 이온 전도 현상이 복합

체의 비저항에 거의 관여하지 않았다. 따라서, CNT를 0.6 wt% 이상 혼입한 복합체의 비저항은 복합체의 수분감소, 분극 및 탈분극현상에 의해 거의 영향을 받지 않았다.

2.4 결론

전도성 시멘트계 복합체의 비저항은 전도성 네트워크의 균질성에 의해 그 안정성이 결정된다. 이것은 시멘트계 복합체 내부의 전도성 네트워크가 수분과 전도성 필러에 의해 구성될 수 있기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 CNT 혼입량을 시멘트 중량대비 0.1-2.0 wt% 까지 변화시키면서 시멘트계 복합체 내부에서 전도성 네트워크의 균질성에 대해 평가하였다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 비저항은 CNT의 혼입량이 약 0.6 wt%일 때 급격하게 감소하였으므로, CNT가 시멘트계 복합체에 혼입되었을 때 CNT 입자간 연속성이 현저히 향상되는 침투임계값은 약 0.6 wt% 였다.
- 침투임계값 이하의 CNT를 혼입한 시멘트 복합체의 비저항은 복합체 내부의 수분함량이 감소함에 따라 증가한 반면, 침투임계값 이상의 CNT를 혼입한 시멘트계 복합체의 비저항은 크게 증가하지 않았다.
- 침투임계값 이하의 CNT를 혼입한 시멘트 복합체에서는 분극 및 탈분극에 의한 비저항의 변화가 크게 나타났으며, 이러한 현상은 수분에 함침된 시편에서 더욱 두드러졌다. 반면에, 침투임계값 이상의 CNT를 혼입한 시멘트계 복합체의 비저항은 수분 함침 유무와 상관없이 크게 변하지 않았다.
- CNT가 혼입된 시멘트계 복합체로 사용하기 위해서는 낮은 비저항과 비저항의 안정성이 동시에 요구되는 것을 고려할 때, CNT가 침투임계값 이상으로 혼입된 시멘트계 복합체를 발열체로 사용하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

참고문헌

(1) Athanasopoulos, N., Sikoutris, D., Panidis, T., & Kostopoulos, V. (2011). Numerical investigation and experimental verification of the Joule heating effect of polyacrylonitrile-based carbon fiber tows under high vacuum conditions. Journal of Composite Materials, 0021998311430159.

(2) Cao, J., Chung, D.D.L. (2001). “Improving the dispersion of steel fibers in cement mortar by the addition of silane.” Cement and Concrete Research, 31(2), pp. 309-311.

(3) Derde, L. J., Gomand, S. V., Courtin, C. M., & Delcour, J. A. (2014). Moisture distribution during conventional or electrical resistance oven baking of bread dough and subsequent storage. Journal of agricultural and food chemistry, 62(27), 6445-6453.

(4) Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S. (2005). “Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution.” Cement and Concrete Research, 35(5), pp. 943-950.

(5) Tuan, C.Y., Yehia, S. (2004). “Evaluation of electrically conductive concrete containing carbon products for deicing.” ACI Materials Journal, 101(4), pp. 287-293.

(6) Wang, S., Wen, S., & Chung, D. D. L. (2004). Resistance heating using electrically conductive cements. Advances in cement research, 16(4), 161-166.

(7) Wu, T., Huang, R., Chi, M., Weng, T. (2013). “A study on electrical and thermal properties of conductive concrete.” Computers and Concrete, 12(3), 337-349.

(8) Xie, P., Gu, P., Beaudoin, J.J. (1996). “Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres.” Journal of Materials Science, 31(15), pp. 4093-4097.

3) 입력전압, CNT의 혼입량에 따른 CNT-시멘트계 복합체의 자기발열 및 전기적·역학적 특성 연구※

※본 내용은 H.N. Yoon, Kim, G.M., H.K. Lee "effect of water to cement ratio on heating and electrial properteis of CNT-incorporated cementitious composite, to be submitted, 2017. (SCI)와 Kim, G.M., Yang, B.J., Ryu, G.U. and Lee, H.K. (2016)"The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction," Composite Structures, Vol. 158, pp. 20-29.의 내용 을 요약한 것임.

3.1 연구배경

최근들어, 전도성 시멘트 복합체의 적용성에 대한 연구들의 활발히 진행되었다(Chung, 2004). 전도성 시멘트 복합체는 강섬유, 흑연 등의 전도성 필러를 혼입하여 제조 할 수 있다. 이러한 전도성 시멘트 복합체에 전압을 인가하면 Joule-heating 원리에 의해 발열이 가능하며, 주요 도로의 제설, 바닥난방재 등으로 사용이 가능하다. 전도성 시멘트 복합체는 콘크리트 구조물과 구조적 일체성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다.

그럼에도 불구하고, 기존의 전도성 필러를 사용한 전도성 시멘트 복합체는 여러 단점을 가지고 있어 실험실 수준의 성능 검증 연구만이 수행되어 왔다. 예를 들어, 강섬유를 사용한 전도성 시멘트 복합체는 강섬유의 부식에 의해 저항이 급격하게 증가할 수 있으며, 강섬유가 노출될 경우 사용성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 또한 흑연의 경우, 발열에 적합한 저항을 확보하기 위해 시멘트 중량 대비 20 % 이상의 혼입이 필요한데 이러한 다량 혼입은 전도성 시멘트 복합체의 역학적 성능을 현저히 저하시킨다. 따라서, 기존의 전도성 필러의 한계를 극복하고 좀 더 전기적 성능과 역학적 성능이 안정적인 전도성 복합체의 개발이 필요하다.

탄소나노튜브는 그 뛰어난 역학적, 전기적, 열적 성능 때문에 현재 가장 각광받고 있는 나노재료 중에 하나이다. 많은 연구자들이 이러한 특성을 이용하여 다양한 복합체 제조 연구를 진행해왔다. 특별히, 이 재료의 전기전도성은 금속과 유사하고 높은 형상비를 가지고 있어 소량의 혼입으로도 뛰어난 전기적 성능의 확보가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 더욱이, 탄소나노튜브는 구조적 완결성으로 인해 화학적 안정성이 매우 뛰어난 재료로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 탄소나노튜브를 전도성 필러로 사용하여 전도성 시멘트 복합체를 제조하고, 그 전기적·발열 성능을 연구하고자 한다. 이를 위해 탄소나튜브의 혼입량은 시멘트 중량대비 0.6-2.0 wt% 까지 변화를 주었으며, 시멘트 조직 내부에서 탄소나노튜브의 연결성을 향상 시킬 수 있는 최적 배합비를 도출하기 위해 물/시멘트 비를 0.20-0.28까지 변화시켰다.

3.2 실험 방법

탄소나노튜브가 혼입된 시멘트 복합체의 제조를 위한 결합재로는 1종 보통 시멘트가 사용되었다. 탄소나노튜브의 분산제로는 실리카퓸과 폴리카르복실계 초고유동화제가 사용되었다. 이번 연구에 사용된 실리카퓸 (Elkem Inc. (EMS-970))의 비표면적은 약 15.0 m^2/g이었으며, 입자의 직경은 약 100-200 nm였다. 전도성 필러로는 순도 95.0 % 이상의 다중벽 탄소나노튜브가 사용되었다. 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브의 비중은 약 1.32였으며, 길이와 지름은 각각 10μm, 12-40 nm였다.

표 1에는 이번 연구에 사용된 배합비를 나타냈다. 시편은 물/시멘트와 CNT의 혼입량에

따라 8종류로 타설하였다. CNT의 혼입량은 시멘트 중량대비 0.6-2.0 %로 변화를 주었으며, CNT가 0.6 % 혼입된 시편에 대하여 물/시멘트 비를 0.2-0.28까지 변화를 주었다. Nam and Lee (2015)에 따르면, CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항을 낮추기 위해서는 물/시멘트비를 최소화해야 한다고 보고하였다(Nam and Lee, 2015). 따라서, 각 시편의 물/시멘트 비는 굳지않은 상태에서 시멘트 혼합물의 flow가 약 110 mm가 되도록 조절한 값이다. 또한, CNT가 0.6 wt% 혼입된 시편에 대해서는 물/시멘트비를 타설이 가능한 최소수준까지 감소시키면서 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 전기적·열적 특성을 검토하고자 하였다. 모든 시편에서 실리카퓸과 초고유동화제의 혼입량은 각각 시멘트 중량대비 10%와 1.6%로 고정하였다.

표1. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 배합비 (g)

Specimen	Cement	CNT	Silica fume	Water	Superplasticizer
C0.6W0.20	1000	6	100	200	16
C0.6W0.22	1000	6	100	220	16
C0.6W0.24	1000	6	100	240	16
C0.6W0.26	1000	6	100	260	16
C0.6W0.28	1000	6	100	280	16
C1.0W0.33	1000	10	100	330	16
C1.5W0.35	1000	15	100	350	16
C2.0W0.41	1000	20	100	410	16

모든 시편은 25 mm × 25 mm × 25 mm 규빅 몰드에 타설하였다. 시편의 타설은 다음의 순서를 따랐다. ASTM C 305에 규정된 표준 호바트 믹서를 사용하여 건재료(시멘트, 실리카퓸, CNT)를 1분동안 130 rev/min 으로 혼합한 이후에, 물과 초고유동화제를 혼입하고 5분 동안 281 rev/min에서 혼입하였다. 믹싱 이후에 몰드에 굳지 않은 상태의 혼합물을 타설하였으며, 저항의 측정과 발열실험에서 전압의 인가를 위해 구리판으로 된 전극을 시편의 상단부에 삽입하였다. 삽입된 구리판 전극의 표면은 전극과 복합체의 접촉저항을 최소화하기 위해 은 페이스트로 도포되었다(Reza et al., 2004). 삽입된 전극의 폭과 길이는 각각 10 mm, 35 mm였으며, 두 전극은 10 mm의 거리를 두고 삽입되었다. 모든 시편은 20±5 ℃로 28일 동안 양생되었다.

시편의 저항은 디지털 멀티미터(Agilient Technologies DMM 34410A)를 사용하여 측정하였다. 측정된 저항은 아래 식 (1)을 이용하여 비저항으로 변환되었다(Lerner, 1996).

$$\rho = R\frac{A}{L} \tag{1}$$

식 (1)에서 ρ는 복합체의 비저항 (Ω·cm)을 나타내고, R은 복합체의 비저항 (Ω)을 의미한다(Lerner, 1996). A와 L은 각각 전극과 접촉하고 있는 전극의 단면적과 전극사이의 거리를 의미한다(Lerner, 1996). 이번 연구에서 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항은 3개 시편의 평균값을 사용하였다.

CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 Joule 발열 원리에 의한 발열성능을 평가하기 위해 각 시편에 대해 전압을 1시간 동안 인가하고 복합체의 온도 및 저항 변화를 관찰하였다. 전압 인가에는 DC 전원 공급기가 사용되었으며, 입력 전압은 시편의 종류에 따라 3-40 V까지 변화를 주었다. 발열 실험동안에 시편의 온도는 k-type 열전대를 이용하여 측정하였다. 이 열전대는 시편의 표면에 전기절연성 테이프를 사용하여 고정되었다. 복합체의 표면에 부착된 K-type 열전대는 데이터 수집기 (Agilent Technologies 34972A)에 연결되어 기록되었다. 복합체의 발열성능 실험 동안에 전기적 특성은 전류 측정을 통해 조사하였다.

3.3 실험 결과

표 2에는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 비저항을 나타냈다. CNT가 혼입된 복합체의 저항 및 비저항은 CNT의 혼입량이 2.0 wt% 일 때 최대 약 7.4 Ω까지 감소하는 것으로 나타났다. 한편, CNT의 혼입량이 0.6 wt% 인 복합체에서는 물/시멘트비가 증가함에 따라 비저항이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 물/시멘트의 비가 증가함에 따라 복합체 내부의 pore structure가 받는 영향과 밀접한 관련이 있다. 일반적으로, 물/시멘트 비가 증가하면 시멘트 내부의 공극률이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 1.0 μm 이상의 공극비도 동시에 증가하는 것으로 알려져 있다(Bentz, 2006). 이러한 공극의 증가는 시멘트 조직 내부의 CNT 입자 간의 연속성을 심각하게 저해한다. 즉, 물/시멘트 비를 감소시키면 시멘트 조직 내부에 좀 더 균질한 전도성 네트워크를 형성할 수 있게 되어 CNT가 혼입된 복합체의 비저항을 감소시킬 수 있는 것이다(Kim et al., 2016). 이번 연구에서 물/시멘트 비를 0.2까지 감소시킨 복합체의 저항은 약 32.2 Ω 이였던 반면에, 물/시멘트 비가 0.28인 복합체의 저항은 약 1,167 Ω 였다.

표2. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 저항 및 비저항

Specimen	Resistance (Ù)	Resistivity (Ù·cm)
C0.6W0.20	32.2±3.7	80.6±9.4
C0.6W0.22	61.7±3.6	154.25±9.0
C0.6W0.24	65.2±5.9	163.1±14.8
C0.6W0.26	284.6±14.0	711.5±266.9
C0.6W0.28	1167±106.8	2917.5±266.9
C1.0W0.33	48.7±10.8	121.7±27
C1.5W0.35	30.3±4.91	75.5±12.3
C2.0W0.41	7.4±1.4	18.6±3.5

또한, 실험과정에서 복합체의 물/시멘트 비가 증가함에 따라 분극현상이 더욱 두드러지게 나타나는 것으로 나타났다. CNT가 혼입된 시멘트 복합체에서는 수화반응 과정에 잔류하게 된 일부 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{2+}, Si^{2+} 와 같은 이온 성분들이 세공용액에 남게 된다(Wen and Chung, 2001; Bakharev et al., 2001). CNT의 입자 간 연속성이 낮은 시멘트 복합체에서는 이 세공용액이 복합체의 저항에 끼치는 영향이 증가한다(Bakharev et al., 2001). 결과적으로, 저항 측정 시에 저항이 증가하는 현상이 관찰된다. 이번 연구에서는 C0.6W0.26 시편과 C0.6W0.28 시편에서 이러한 현상이 두드러지게 나타났다.

그림 1에는 물/시멘트비가 다른 CNT가 0.6 wt% 혼입된 시멘트 복합체에 대하여 1시간 발열 이후에 인가전압에 따른 복합체의 표면 온도를 나타냈다. 이 실험에서 각 시편의 인가전압은 복합체의 표면 온도가 60-70℃에 이를 때 까지 인가전압을 증가시켰다. 따라서, 각 시편의 최대 인가전압의 크기는 시편의 발열특성에 따라 차이가 있었다. 실험결과를 보면 물/시멘트비가 0.24인 C0.6W0.24 시편이 인가전압이 12 V 일 때 70 ℃까지 표면 온도가 안정적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 물/시멘트 비가 0.2 였던 C0.6W0.20 시편의 경우, 인가 전압이 18 V 이상이 되었을 때 온도 증가가 둔화되었으며, 35 V를 인가하였을 때는 오히려 표면 온도가 감소하였다.

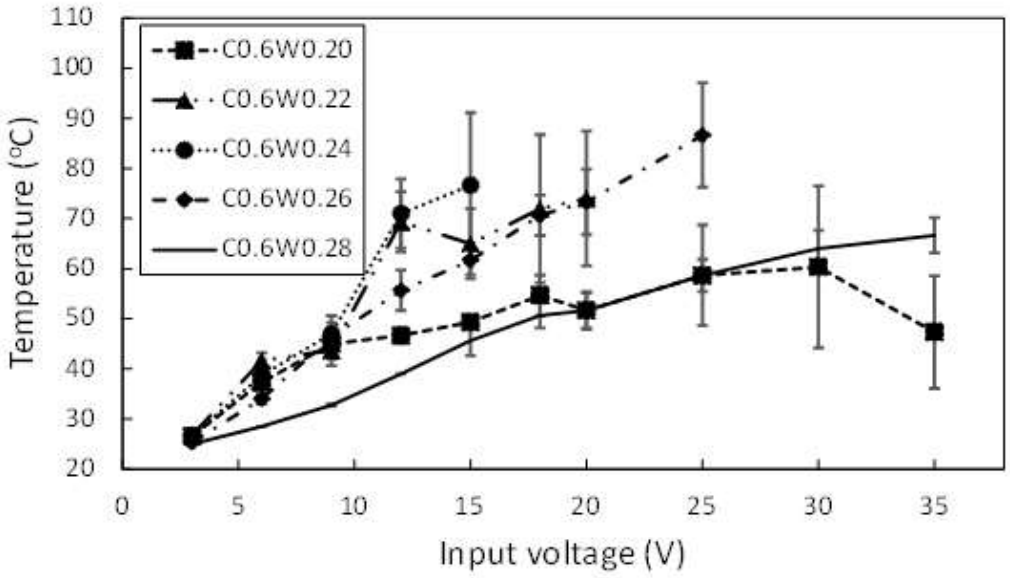


그림 1. CNT가 0.6 wt% 혼입된 시멘트 복합체의 인가전압에 따른 발열성능

그림 2에는 CNT의 혼입량에 따른 시멘트 복합체의 발열성능을 나타냈다. CNT가 0.6 wt% 혼입된 시편은 입력전압 대비 발열성능이 가장 좋았던 물/시멘트 비가 0.24인 C0.6W0.24 시편을 비교자료로 사용하였다. 실험결과를 보면, CNT의 혼입량이 증가함에 따라 발열성능이 급격하게 향상되는 것을 확인할 수 있다. CNT가 2.0 wt% 혼입된 시편에 9 V의 전압을 인가하였을 때 1시간 안에 약 130 °C까지 온도가 증가하였다. 이 실험에서 C2.0 시편에 12 V의 전압을 인가한 실험 결과가 없는 것은 12 V 전압 인가 시에 복합체의 온도가 10분 이내에 130 °C까지 증가하여 안전문제를 고려하여 실험을 중지하였기 때문이다.

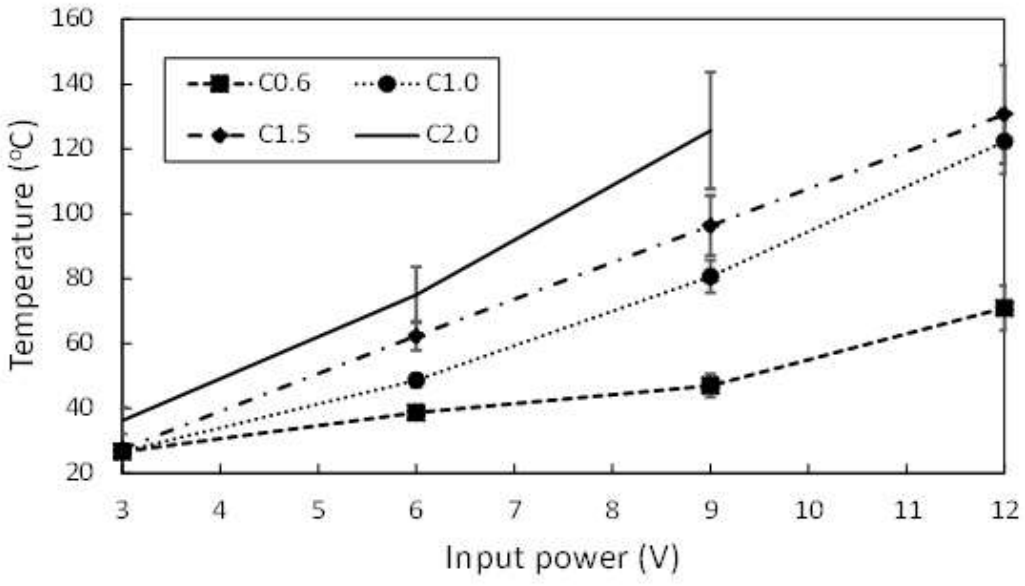


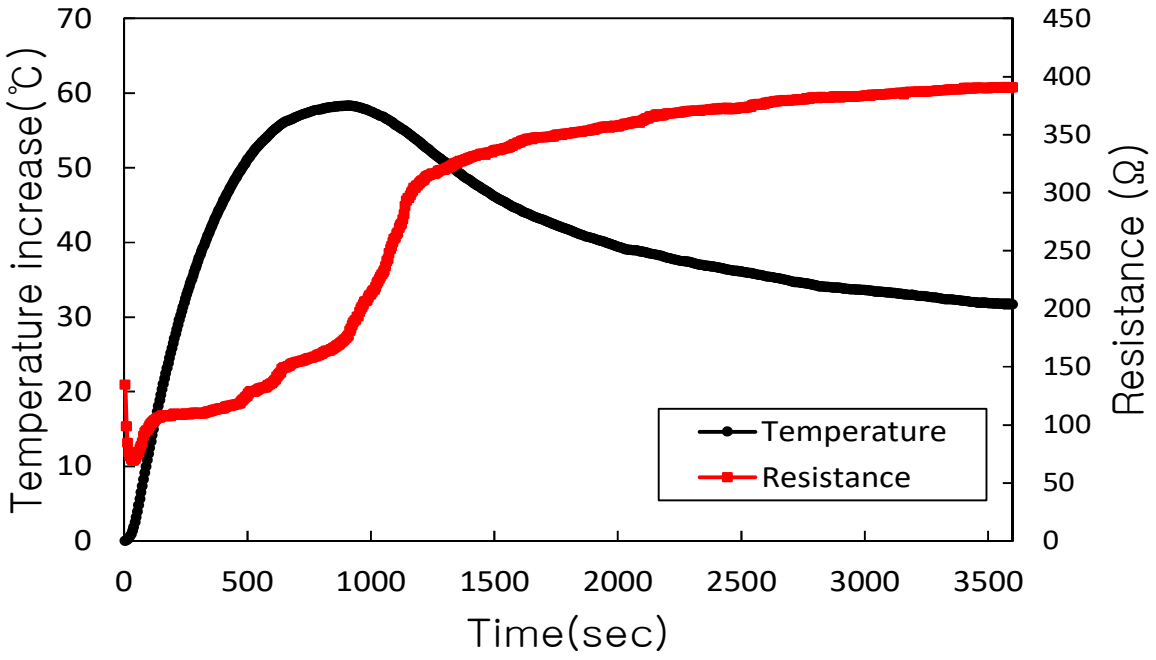
그림 2. CNT의 혼입량에 따른 시멘트 복합체의 발열성능

CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 발열은 Joule-heating 원리에 의해 발생하고 이것은 식(2)처럼 Joule's 제 1 법칙으로 표현된다(Wang et al., 2004).

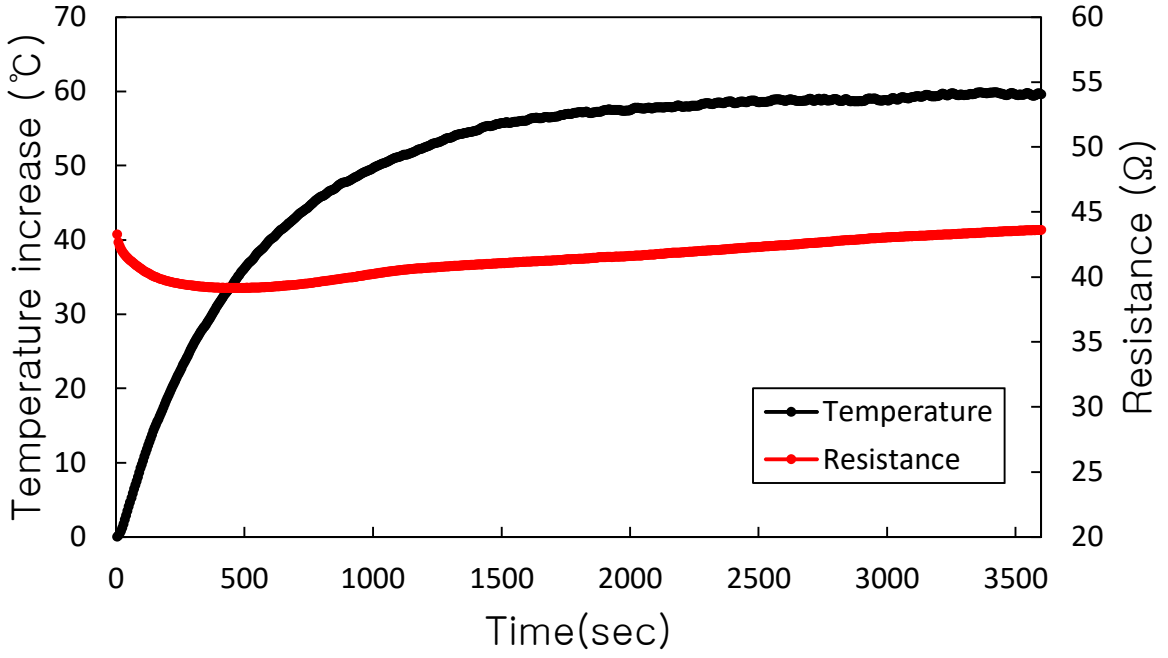
$$Q = \frac{V^2}{R} \tag{2}$$

여기서 Q 복합체에서 발생한 열량을 나타내며, V와 R은 각각 인가전압과 복합체의 저항을 의미한다(Wang et al., 2004). 따라서, 식(2)를 고려하면, CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 발열성능은 복합체의 저항이 낮을수록 높을 것으로 예상할 수 있다(Wang et al., 2004). 그러나, 본 연구에서 CNT가 0.6 wt% 혼입된 시편 중에 C0.6W0.20 시편의 저항이 가장 낮았음에도 불구하고 발열 성능은 다른 복합체들과 비교하여 낮았다. 또한, 인가전압이 증가할수록 복합체 간의 발열성능 차이가 현격하게 벌어지면서 표준 편차가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 물/시멘트 비가 0.28이었던 C0.6W0.28 시편의 경우 인가전압에 따라 온도가 꾸준히 증가였으며, 시편 간의 발열 성능 차이도 크지 않은 것으로 나타났다.

그림 3는 C0.6W0.20 시편과 C0.6W0.28 시편의 시간에 따른 온도증가 및 저항 변화를 보여준다. 두 시편 모두 실험동안 최대 온도증가량은 약 60 ℃ 였다. C0.6W0.20 시편의 경우 실험 시작 후 약 10분 안에 온도가 급격하게 증가하여 60 ℃에 도달하였다. 그러나 10분 이후에는 복합체의 표면 온도가 서서히 감소하여 실험 종료 시에는 온도증가분이 약 30 ℃ 까지 감소하였다. C0.6W0.20의 저항은 초기 약 1분 동안은 감소하였으나 이후에 약 25분까지 급격히 증가하다가 그 증가 속도가 감소하는 것으로 관찰됐다. 반면에, C0.6W0.28 시편의 경우, 시편의 온도가 30분까지는 꾸준히 증가하였으며 그 이후에도 서서히 증가하는 경향을 보였다. 시편의 저항은 초기 10분 동안 지속적으로 감소하였으며, 이후에는 약간 증가하는 경향을 보이는 것으로 관찰되었다.



(a)



(b)

그림 3. 시간에 따른 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 온도증가 및 저항 변화: (a)C0.6W0.20 at 35V 와 (b) C0.6W0.28 at 15 V

추가로, C0.6W0.20 시편에 40V의 전압을 인가하여 온도증가와 저항 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타냈다. 실험 결과를 보면, 시편의 온도는 초기 약 5분 동안 증가하다가 지속적으로 감소하여 온도증가분이 약 10 ℃ 정도인 것으로 나타났다. 이 복합체의 저항은 초기10분 이내에 초기저항과 비교하여 약 1300% 이상 증가하는 것으로 관찰되었으며, 약 30분경에는 저항이 급속히 감소하는 등 저항변화가 매우 크게 나타났다.

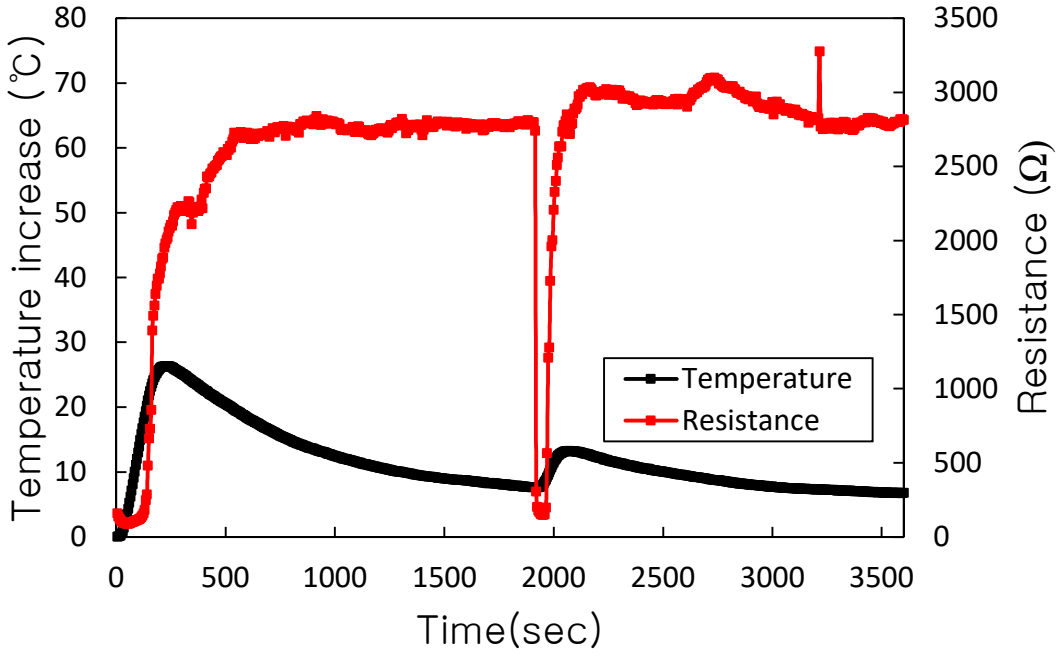


그림 4. 40 V의 전압을 인가한 C0.6W0.20 시편에 온도증가 및 저항 변화

이러한 C0.6W0.20의 저항 및 온도변화 특성은 이 복합체의 수화특성과 연관있을 것으로 판단된다. 시멘트는 수화과정에서 일정 이상의 물을 소비하면서 C-S-H 상 등의 수화물을 만들게 되고, 이로 인해 압축강도가 증진된다(Houst and Wittmann, 1994). 그러나 CNT의 연속성 확보를 위해 물/시멘트 비를 감소시킴에 따라 수화반응에 소요되는 물의 양이 감소하게 되고 이로 인해 수화물의 양이 감소하게 된 것으로 보인다(Kim et al., 2016). 이러한 수화물의 감소는 복합체의 조직이 Joule-heating에 의해 발생하는 열팽창을 견딜 수 없게 만들게 된다(Kim et al., 2016). 이것은 C0.6W0.20 시편에 과도한 열팽창을 유발하게 되고, 이 열팽창으로 인해 CNT 입자 간의 거리가 증가하면서 내부에 균질하게 형성되어 있던 전도성 네트워크가 교란되는 것으로 보인다(Kim et al., 2016). 결과적으로, C0.6W0.20 의 저항은 그림 2(a)와 3에서처럼 급격하게 증가하게 되고 이러한 저항 변화가 복합체의 발열성능을 감소시킬 수 있다. 특별히, 그림 3에서 복합체의 저항이 매우 불안정한 형태를 보이는 것은 열팽창에 의해 CNT의 교란이 심화되면서 CNT 입자 간의 거리를 증가시키는 단일 방향으로 열팽창이 발생하는 것이 아니라 이 과정에서 일부 CNT 입자의 거리가 감소되는 효과를 초래하면서 복합체의 저항이 일시적으로 감소하는 구간이 나타난 것으로 보인다. 반면에 C0.6W0.28 시편의 경우, 상대적으로 높은 물/시멘트 비로 복합체가 제조되어 충분한 수화반응이 발생한 것으로 추정된다. 충분한 수화반응이 발생하여, C0.6W0.28 시편의 조직은 Joule-heating이 발생하는 동안 열팽창이 C0.6W0.20 시편보다 덜 발생하여 CNT 입자 간의 교란이 적게 발생한 것으로 보인다(Kim et al., 2016).

3.4 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브를 전도성 필러로 사용하여 전도성 시멘트 복합체를 제조하고, 그 전기적·발열 성능을 연구하였다. 이를 위해 탄소나튜브의 혼입량은 시멘트 중량 대비 0.6-2.0 wt% 까지 변화를 주었으며, 시멘트 조직 내부에서 탄소나노튜브의 연결성을 향상 시킬 수 있는 최적 배합비를 도출하기 위해 물/시멘트 비를 0.20-0.28까지 변화시켰다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 비저항은 CNT의 혼입량이 증가할수록 감소하였다. 한편, CNT의 혼입량을 고정하고 물/시멘트비를 증가시키면 복합체의 비저항이 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 물/시멘트비의 증가가 시멘트 조직 내부에서 CNT의 연결성을 저하시켰기 때문으로 보인다.
- CNT가 0.6 wt% 혼입된 시멘트계 복합체에 대해, 물/시멘트비가 0.2인 복합체는 낮은 비저항에도 불구하고 물/시멘트비가 0.24인 복합체와 비교하여 낮은 발열성능을 나타냈다. 또한, 발열 동안에 물/시멘트비가 0.2인 복합체의 비저항은 크게 증가하였으며 매우 불안정하였다.
- 실험결과들로부터, CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 발열체로 활용하기 위해서는 낮은 저항의 확보뿐만 아니라 열팽창에 견딜 수 있는 적절한 수준의 수화반응을 위해 물/시멘트비를 조절해야 하는 것으로 결론지을 수 있다.

참고문헌

(1) Bakharev, T., Sanjayan, J. G., & Cheng, Y. B. (2001). Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. Cement and Concrete Research, 31(9), 1277-1283.

(2) Bentz, D. P. (2006). Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations. Cement and Concrete Research, 36(2),

238-244.
(3) Chung, D. D. L. (2004). Self-heating structural materials. Smart materials and structures, 13(3), 562.
(4) Houst, Y. F., & Wittmann, F. H. (1994). Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste. Cement and Concrete Research, 24(6), 1165-1176.
(5) Kim, G. M., Naeem, F., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2016). Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. Composite Structures, 136, 162-170.
(6) Lerner, L. S. (1996). Physics for scientists and engineers. Jones & Bartlett Learning.
(7) Nam, I.W. and Lee, H.K. (2015). "Image analysis and DC conductivity measurement for the evaluation of carbon nanotube distribution in cement matrix," International Journal of Concrete Structures and Materials, Vol.9, No. 4, pp. 427-438.
(8) Reza, F., Yamamuro, J. A., & Batson, G. B. (2004). Electrical resistance change in compact tension specimens of carbon fiber cement composites. Cement and Concrete Composites, 26(7), 873-881.
(9) Wang, S., Wen, S., & Chung, D. D. L. (2004). Resistance heating using electrically conductive cements. Advances in cement research, 16(4), 161-166.
(10) Wen, S., & Chung, D. D. L. (2001). Electric polarization in carbon fiber-reinforced cement. Cement and Concrete Research, 31(1), 141-147.

4) 바닥난방재 시작품 사전 실험※

※본 내용은 H.N. Yoon, G.M. Kim, H.K. Lee "Heating effect of floor heating materials using CNT-incorporated cementitious composite", to be submitted, 2018. (SCI).의 내용 을 요약한 것임.

4.1 연구배경

본 과제의 2차년도 연구에 앞서 선행적으로 바닥난방재의 시작품을 제작하고 기초발열 성능 검토 연구를 수행하였다. 본 실험의 목적은 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체가 모르타르 내부에 혼입되었을 때 계면의 영향에 의해 저항이 증가하면서 발열성능이 저하되는 현상이 발생하는 지에 대해 사전 검토하기 위한 것이다. 또한, CNT의 혼입량이 이러한 계면 간섭현상에 끼치는 영향을 확인하기 위해 본 실험을 수행하였다.

4.2 실험 방법

본 연구에서는 1.8 m× 1.8 m 의 몰드를 제작하고 CNT가 혼입된 시멘트 복합체를 삽입하여 복합체의 발열성능을 평가하는 연구를 수행하였다 (그림 1 참고).

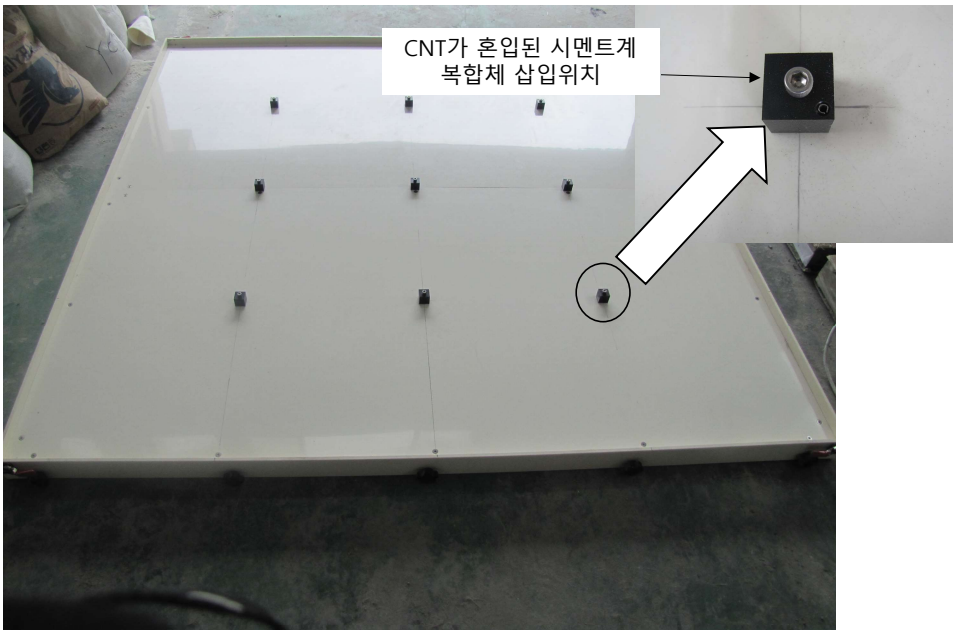


그림 1. 바닥난방재 시작품제작을 위한 몰드

바닥난방재 시작품에 삽입될 시멘트계 복합체의 배합비를 표 1에 나타냈다. CNT의 혼입량은 0.6 wt% 및 1.5 wt%가 혼입된 시편을 사용하였으며 실리카퓸과 초고유동화제의 혼입량은 각각 10 wt%와 1.6 wt%로 고정하였다. 또한, 바닥난방재의 모르타르 배합은 표 2에 나타냈다. 모르타르 타설에는 탄소섬유를 시멘트 중량대비 0.1% 혼입하여 수축으로 인한 균열을 방지하였다.

표1. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 배합비(g)

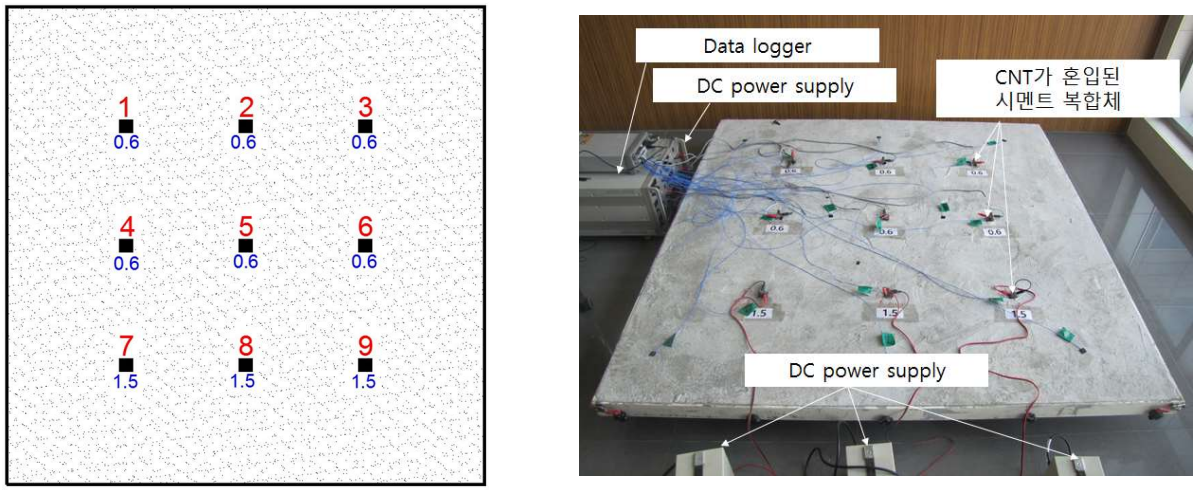
Specimen	Cement	CNT	Silica fume	Water	Superplasticizer
C0.6	1000	6	100	240	16
C1.5	1000	15	100	350	16

표2. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 배합비(g)

Specimen	Cement	Sand	Water	Carbon fiber
C0.6	1000	2300	400	1

바닥난방재의 타설은 다음의 과정을 따랐다. 호바트 믹서에 시멘트, 모래, 탄소섬유, 물을 넣고 5분 동안 배합하였다. 굳지않은 상태의 모르타르를 몰드에 타설하고 24시간 동안 양생을 실시하였다. 이때, 수축에 의한 균열을 방지하기 위해 모르타르 시편의 상단부를 밀봉하여 과도한 수분의 증발을 방지하였다. 24시간 양생이후에 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체가 혼입될 자리에 고정해 놓은 규빅몰드를 제거하고 미리 제조된 복합체를 삽입하였다. 이것은 전술한 것처럼, 굳지않은 상태에서 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 모르타르 내부에 삽입했을 경우 발생할 수 있는 계면간섭에 의한 발열성능 저하를 최소화 하기 위한 것이다. 복합체 삽입이후에 바닥난방재 시작품은 28일간 양생을 진행하였다.

바닥난방재 시작품의 양생이 종료된 이후에 발열체의 성능 실험을 위해 그림 2와 같이 K 타입 열전대를 배치하고 DC power supply를 연결하였다. 바닥난방재 상단부에 1-6번은 CNT가 0.6 wt% 혼입된 시편을 삽입하였으며, 하단부 3개의 시편은 CNT가 1.5 wt% 혼입된 시편을 사용하였다. 아래 그림에서 숫자 1-9번은 열전대의 부착위치를 나타낸다. 위 실험에서 입력 전압은 7-25V로 설정하였다. 실험 시의 외기 온도는 약 24 ℃ 였다.



(a) (b)

그림 2. 바닥난방재 시작품의 (a) 열전대 부착위치와 (b) 실험 set up

4.3 실험결과

그림 3에는 바닥난방재에 삽입된 CNT 혼입 시멘트 복합체의 시간에 따른 온도 변화 곡선을 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 1번을 제외한 모든 시편에서 20분 이내에 온도상승이 일어나고, 이후에 안정화가 되는 것을 볼 수 있다. 또한, 3번과 1번을 제외한 모든 시편에서 100분동안 온도증가가 거의 유사한 것을 확인할 수 있다.

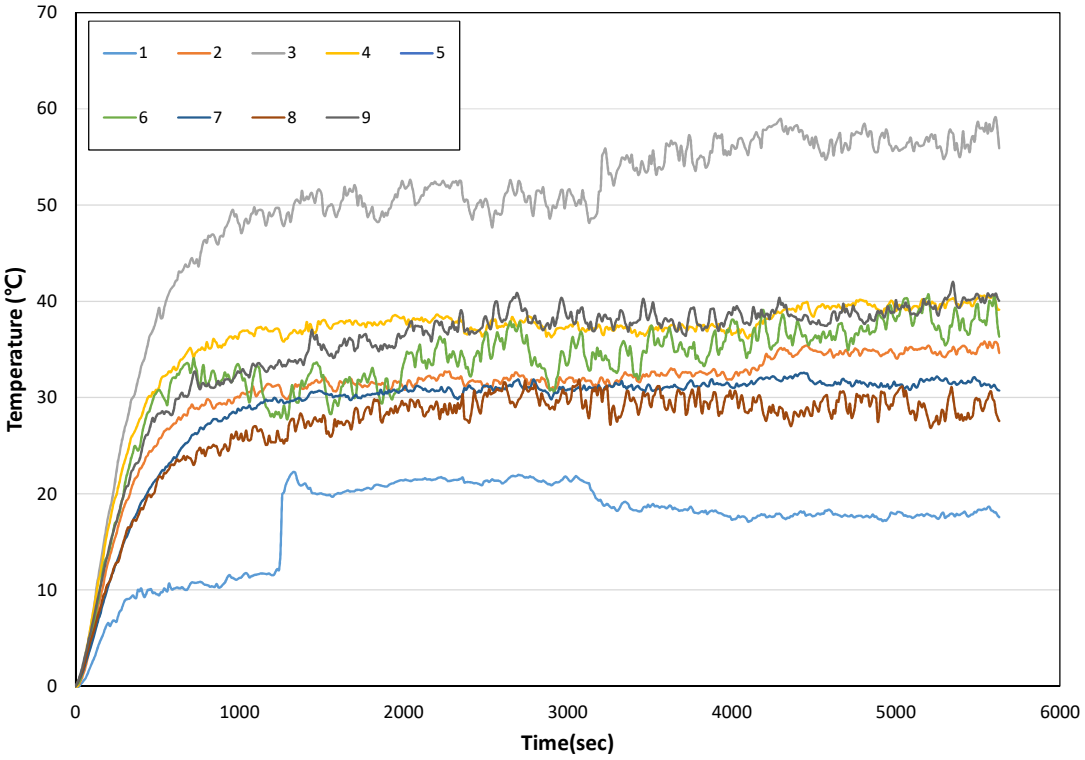
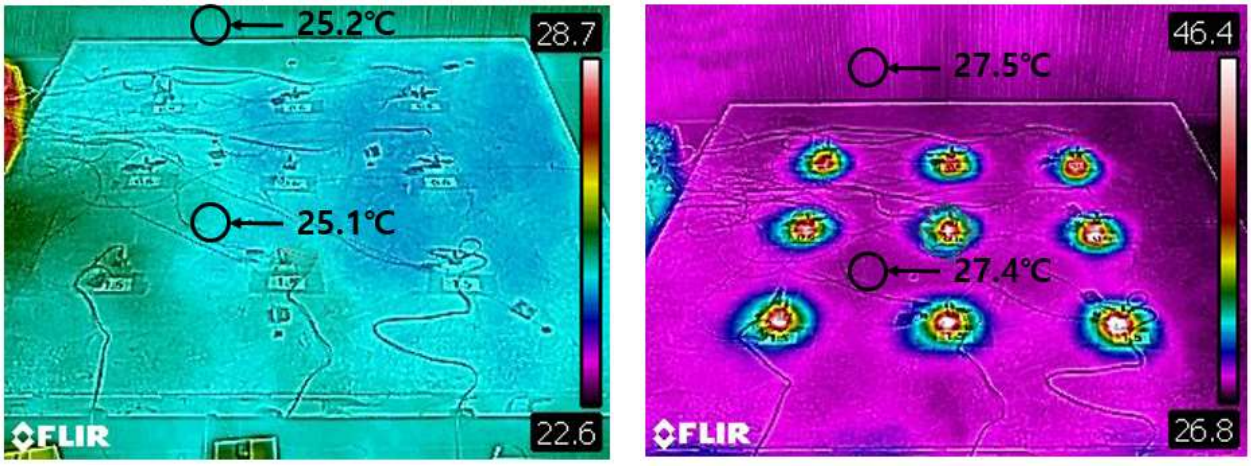


그림 3. 바닥난방재에 삽입된 CNT 혼입 시멘트 복합체의 시간에 따른 온도 변화 곡선

그림 4에는 바닥난방재의 발열 실험동안 열화상 이미지를 나타냈다. 그림을 보면 실험 시작전에 바닥난방재는 약 24-25 ℃ 정도 균일한 온도 분포를 나타냈다. 실험 시작후 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 중심으로 바닥난방재의 온도가 상승하였다. 그림 4(b)에서 보는 것처럼 전압인가 이후에 발열체 주변부의 온도가 지속적으로 상승하면서 난방재 뿐만 아니라 대기 온도도 상승시켰다. 그러나, 본 연구는 개방 상태에서 진행되었기 때문에 열 확산에 의한 열손실이 지속적으로 발생하여, 바닥난방재 전체로 열이 균일하게 확산되는 현상을 관찰할 수는 없었다. 실제 바닥난방재는 밀실상태의 사용조건을 가지고 있으므로, 유사한 환경에서는 바닥난방재의 열확산이 좀 더 균질하게 일어날 것으로 예상된다.



(a) (b)

그림 4. 바닥난방재 시작품의 열화상 이미지: (a) 실험전, (b) 실험 20분 후

4.4 결론

본 연구는 2차년도 시작품 제작 및 성능 평가 실험에 앞서 선행적으로 바닥난방재 시작품을 제작하고, 삽입된 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 발열성능 및 계면간섭에 의한 발열성능 저하 문제를 검토하기 위해 수행되었다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- 모르타설 이후에 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 삽입한 바닥난방재에서 계면 간섭에 의한 복합체의 발열성능 저하가 발생하지 않았다.
- 대부분의 삽입된 복합체는 20분 이내에 온도 증가가 완료되고, 이후에는 온도상승 곡선이 안정화된 상태를 나타냈다.
- 삽입된 복합체를 중심으로부터 주변부로 열확산이 진행되었으나, 밀실한 상태에서 실험이 진행되지 않아 다량의 열손실이 일어난 것으로 추정되었다.
- 따라서, 2차년도에 중점적으로 수행될 시작품 연구에서는 실제 바닥난방의 환경과 유사한 밀실상태의 실험환경을 조성하고, 시작품의 발열 성능을 평가하고자 한다.

나. 2차 연도

(1) 2차 연도 연구개발 목표 및 결과

구분(연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
2차 연도 (2017)	5W-50℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발	CNT-시멘트계 복합체의 발열 안정성 및 역학적 특성 연구	25mm × 25mm × 25mm 의 CNT를 혼입한 시멘트계복합체를 제조하고 10mm 간격으로 구리판 전극을 혼입한 후에 전압을 인가하여 Joule 발열에 의한 복합체 표면 온도를 측정함. 이와 같은 실험은 1cycle당 1시간을 기준으로 하여 총 12cycle을 수행함. 또한 25mm × 25mm × 285mm의 CNT를 혼입한 시멘트계 복합체를 제조하여 초결 이후의 수축량을 측정함. 다양한 배합비에 대하여 수축 특성을 평가함.	CNT-시멘트계 복합체의 12cycle에 대한 발열 안정성이 확인되었으며, 발열성능 감소율이 30% 이하로 나타남. 잔골재의 혼입으로 CNT-시멘트계 복합체의 수축량이 감소함을 확인함.
		CNT-시멘트계 복합체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작 및 성능 평가	CNT-시멘트계 자기발열체를 이용하여 3.3m^2(1평) 규모의 바닥난방재를 제작하고 전압을 인가하여, 바닥난방재의 발열 성능, 열확산성에 대한 평가를 실시함.	CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 삽입한 바닥난방재에서 자기발열체가 50℃ 이상의 발열성능을 내는 것을 확인하였음.

(2) 연구 범위 및 연구 수행 방법

연구 범위	연구 수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성 및 역학적 특성 연구	CNT와 Carbon fiber 함량에 의한 자기발열체의 전기적 특성, 발열 안정성 분석 및 복합체 내부의 CNT, Carbon fiber, 모래 함량에 따른 복합체의 수축량 분석	CNT가 혼입된 복합체의 비저항 측정을 통해 복합체 내부의 전도성 네트워크 형성 수준을 확인함 CNT가 혼입된 복합체의 발열을 위해 DC power supply를 이용하여 입력전력을 5W로 고정하였으며 CNT의 혼입량은 0.3-0.6까지, Carbon fiber의 혼입량은 0-0.3까지 변화를 주어 복합체의 발열 특성을 평가함. 발열 온도의 측정은 복합체 표면에 K-type thermocouple를 부착하여 측정함. 이와 같은 실험은 1cycle당 1시간을 기준으로 하여 총 12cycle을 수행함. 추가적으로 분자동역학 기반 Multi-sclae 시뮬레이션을 통하여 CNT-시멘트계 자기발열체의 손상메커니즘 연구를 수행함. 압축강도실험, 자기수축실험, Flow test, TD/DTG 분석을 통해 CNT 및 Carbon fiber가 혼입된 복합체의 수축특성에 영향을 미치는 인자를 검토하기 위해 시간에 따른 복합체의 수축량 측정함.
CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작	CNT 가 혼입된 시멘트계 복합체의 발열특성을 이용한 바닥난방재의 시작품을 제작하여 발열 성능 및 열확산성을 평가	CNT-시멘트계 자기발열체를 삽입한 바닥난방재의 최적 설계안 도출 연구를 수행하고, 3.3m^2(1평) 규모의 바닥난방재를 제작하고 전압을 인가하여, 바닥난방재의 발열 성능, 열확산성에 대한 평가를 실시함 시작품 표면에 k-type 열전대를 부착하여 온도를 측정하고, 열화상 카메라를 이용하여 열확산도를 평가함.

※ 연구범위별 그림 및 표 번호는 갱신해서 사용하였으며, 참고문헌은 각 연구범위의 후면에 제시하였음.

1) CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성 및 역학적 특성 연구※

※: 본 내용은 Kim, G.M., H.N. Yoon, H.K. Lee "Autogenous shrinkage and electrical characteristics of cement pastes and mortars with carbon nanotube and carbon fiber", Construction and Building Materials, under review, 2018. (SCI)을 요약한 것임.

1.1 연구배경

탄소 나노 튜브 (carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적, 전기적 특성 및 높은 화학적 안정성을 갖는 대표적인 탄소 나노 재료이다(Salvetat et al., 1999; Kuan et al., 2008; Kim et al., 2016). CNT의 C 원자는 120°의 각도를 갖는 C-C 결합으로 이루어져 있어,

약 1.0-1.8 TPa 의 Young 계수를 갖는다(Yamabe et al., 1999). CNT의 전기 전도도는 z 면에 약한 π 결합이 존재하기 때문에 금속 재료와 유사하다(Yamabe et al., 1999). CNT 의 이음새 없는 구조는 높은 화학적 안정성에 기여한다(Tang et al., 2003). 시멘트 복합 재료에 CNT를 적용하는 연구는 2000년대 초반에 시작되었다(Glenn, 2004). 많은 연구원들은 처음에는 시멘트 복합체의 기계적 특성을 향상시키기 위해 CNT의 적용 가능성에 중점을 두었고, 복합체의 반도체와 같은 전기 전도성을 활용하여 복합체의 전자기 차폐, 발열 및 압저항 센싱 특성에 대한 연구로 초점을 옮겼다(Konsta -Gdoutos et al., 2010a, Micheli et al., 2014, Nam and Lee, 2016, Kim et al., 2016).

최근 탄소 나노 튜브를 포함하는 시멘트 복합 재료에 탄소 섬유(CF)를 첨가하여 전기 전도성을 향상시키려는 연구가 시도되었다. Azhari와 Banthia는 CF와 CNT를 시멘트 복합체에 15.0 %와 1.0 %의 비율로 첨가하면 전기 전도성을 크게 증가시키고 압 저항 특성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다(Azhari and Banthia, 2012). Kim et al.의 연구에서는 CNT를 포함하는 시멘트계 복합체에서 전도성 경로의 균질성에 대한 CF의 영향을 평가하였으며, 복합 재료에 CF를 첨가하면 전기적 안정성이 향상되어 계층 적 전도성 네트워크를 형성한다고 보고하였다(Kim et al., 2017c). 그러나 CF 길이와 CF와 CNT의 대체 비율과 같은 다른 변수의 영향에 대해서는 거의 연구되지 않았다.

CNT와 CF를 포함하는 시멘트 복합 재료에서는 일반적으로 전기 전도성 경로의 균질성을 보장하기 위해 골재를 포함하지 않기 때문에, 자기수축이 크게 발생할 수 있다(Kim et al., 2014; Nochaiya and Chaipanich, 2011). 잔골재의 첨가는 시멘트 복합 재료에서 CNT 및 CF와 같은 전기 전도성 필러의 연결성에 악영향을 미쳐 전기 저항을 증가시킬 수 있다(Kim et al., 2017a). 또한 w/c 비의 최소화는 시멘트질 복합 재료에서 균질 전도성 경로를 형성하는 데 유리하다(Kim et al., 2014; Nochaiya and Chaipanich, 2011). 하지만 w/c 비의 최소화는 시멘트 복합 재료에서 심각한 자기수축을 일으키는 것으로 잘 알려져 있다(Tazawa, 1999; Yang et al., 2005). 또한 나노 재료인 CNT의 첨가는 시멘트 입자의 수화 반응 특성에 영향을 줄 수 있으며, CNT와 CF의 보강 효과는 자기수축 특성에 영향을 미칠 수 있다(Morsy et al., 2011). 기능성 재료 및 고성능 건축 재료로 사용될 수 있는 CNT를 함유 한 시멘트 복합체의 자기수축 특성은 실제 현장에서 이러한 재료를 적용하는 중요한 요소이지만, 관련 연구는 거의 수행되지 않고 있다.

본 연구에서는 CNT와 CF가 첨가 된 시멘트 페이스트와 모르타르의 전기적 특성 및 자기수축 특성을 조사 하였다. CNT와 CF의 분산제로는 폴리카르복시계열의 고성능감수제와 실리카퓸이 사용되었다. 구체적으로, CNT에 대한 CF의 치환 비율, CF의 길이 및 잔골재 함량이 시멘트 페이스트 및 모르타르의 자기수축 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사 하였다. 시멘트 페이스트와 모르타르의 자기수축 특성은 시멘트 입자의 반응 특성에 비추어 논의되었다. 전기적 특성은 two-probe 방법을 사용하여 조사하였다.

1.2 실험방법

보통 포틀랜드 시멘트가 결합재로 사용되었다. 실리카퓸 및 폴리카르복실계열의 고성능감수제가 분산제로 사용되었다. 실리카퓸(Elkem Inc. (EMS-970))의 비중과 비 표면적은 각각 2.1과 15.0m^2/g 이었고 직경은 100-200nm이었다. ASTM C778(ASTM, 2013)에 설명 된 표준 모래가 모르타르 시편의 잔골재로 사용되었다. 전기 전도성 필러로는 다중벽 CNT(Hyosung Inc. Korea)와 PAN 기반의 CF(ACE &Tech, Ltd)가 사용되었다. 다중벽 CNT의 순도는 약 95%였고 비중, 길이 및 직경은 1.32, 10μm 및 12-40nm이었다. CF

의 비중 및 직경은 각각 1.82 및 7.2㎛이다.

CNT와 CF를 혼합한 시멘트 페이스트와 모르타르의 혼합 비율은 표 1에 나와 있다. CF와 CNT의 비율, CF의 길이, 잔골재 함량이 변수로 사용되었다. CNT는 CNT 중량의 0% 내지 100 %의 CF로 대체되었고, CF의 길이는 3㎜에서 12㎜까지를 사용하였다. 모르타르 시편을 제조하는 데 사용된 잔골재의 함량은 시멘트 중량의 0% 에서 150%까지 였다. 모든 혼합물에 첨가 된 실리카퓸 및 고성능감수제의 양은 시멘트의 중량의 각각 10.0% 및 1.6%로 고정되었다. 전기 비저항을 측정하기 위해 사용된 페이스트 및 모르타르 시편은 50mm x 50mm x 50mm 크기 몰드에 타설되었으며, 자기수축을 측정하기 위한 시편은 ASTM C490(ASTM, 2004) 기준에 따라 25mm x 25mm x 285mm 크기의 몰드에 타설되었다. 시편을 제조하기 위한 혼합 순서는 다음과 같다. 건재료(시멘트, 실리카퓸, CNT, CF 및 잔골재)를 1분 동안 혼합 한 후, 물 및 고성능감수제를 첨가하여 5분 동안 추가로 혼합하였다. 굳지 않은 혼합물은 몰드에 성형되었다. 복합 재료의 전기 저항을 측정하기 위하여, 전극과 시멘트 복합 재료 사이의 접촉 저항을 줄이기 위해 은 페이스트를 바른 두 개의 구리 전극을 시편에 삽입하였다. 전극의 길이 및 폭은 각각 70mm 및 30mm이고, 이들 사이의 거리는 10mm이다. 압축강도 실험 및 전기저항 측정에 사용되는 시편들은 밀봉되어 25℃ 에서 지정된 기간 동안 양생 되었다.

표1. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트 및 모르타르의 배합비(g)

Specimen	Cement	CNT	CF			Fine aggregate	SF	SP	water/cement ratio
			3 mm	6 mm	12 mm				
N0	1000	-	-	-	-	-	100	16	0.24
N6	1000	6	-	-	-	-	100	16	0.24
N6-50	1000	6	-	-	-	500	100	16	0.25
N6-70	1000	6	-	-	-	700	100	16	0.26
N6-100	1000	6	-	-	-	1000	100	16	0.27
N6-150	1000	6	-	-	-	1500	100	16	0.30
N5F1(3)	1000	5	1	-	-	-	100	16	0.24
N5F1(6)	1000	5	-	1	-	-	100	16	0.24
N5F1(12)	1000	5	-	-	1	-	100	16	0.24
N5F1(3)-50	1000	5	1	-	-	500	100	16	0.25
N5F1(3)-70	1000	5	1	-	-	700	100	16	0.26
N5F1(3)-100	1000	5	1	-	-	1000	100	16	0.27
N5F1(3)-150	1000	5	1	-	-	1500	100	16	0.30
N4F2(3)	1000	4	2	-	-	-	100	16	0.24
N4F2(3)-50	1000	4	2	-	-	500	100	16	0.25
N4F2(3)-70	1000	4	2	-	-	700	100	16	0.26
N4F2(3)-100	1000	4	2	-	-	1000	100	16	0.27
N4F2(3)-150	1000	4	2	-	-	1500	100	16	0.30
N3F3(3)	1000	3	3	-	-	-	100	16	0.24
N3F3(3)-50	1000	3	3	-	-	500	100	16	0.25
N3F3(3)-70	1000	3	3			700	100	16	0.26
N3F3(3)-100	1000	3	3			1000	100	16	0.27
N3F3(3)-150	1000	3	3	-	-	1500	100	16	0.30

CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트와 모르타르의 자기수축량은 ASTM C 490(ASTM, 2004)에 따라 측정되었다. 시편의 자기수축량은 시편의 종결이 일어난 후에 측정되었다. 자기수축 측정은 첫 12시간 동안은 1시간 간격으로, 첫날 이후 하루에 한 번 간격으로 수행되었다. 자기수축을 측정하기 위해 사용 된 시편은 시험 중 수분 손실을 방지하기 위해 폴리에틸렌 필름으로 밀봉되었다.

CNT 및 CF를 함유 한 시멘트 페이스트의 수화 반응 특성을 조사하기 위해 유동성 시험, TG/DTG 및 압축 강도 시험을 수행 하였다. 유동성 시험은 ASTM C1437-07(ASTM, 2013)에 따라 수행되었다. 양생 초기의 페이스트 시편에서 CNT와 CF의 보강 특성을 조사하기 위해 시멘트 페이스트의 압축강도 시험은 24시간 경화 후 측정되었다. 시험 전에 시편의 표면을 연마하여 집중 하중이 발생하지 않도록 하였다. 시험은 만능시험기(UTM)를 사용하여 수행되었으며 재하속도는 0.02mm/s로 고정되었다. TG/DTG 시험(TGA/DSC I, Mettler Toledo)을 위해 페이스트 시편을 3, 6, 12 및 24시간 경화 시킨 후 파쇄하고 아세톤에 담갔다. 시편의 자유수를 제거하고 수화 반응을 정지시키기 위해 아세톤에 침지 된 표본을 24시간 동안 진공 데시케이터에 넣어두었다(Kim et al., 2017b). TG/DTG 시험 동안 가열 속도와 질소 가스 유량은 각각 10℃와 100ml/min으로 고정되었다(Kim et al., 2013). 이전 연구에서 낮은 w/c 비율(<0.3)을 갖는 시멘트 페이스트의 48시간 이내의 자기수축량은 28일 양생된 시멘트 페이스트에 비해 30%에서 50% 범위로 알려져 있다(Gao et al ., 2014; Kawashima and Shah, 2011). 따라서 CNT와 CF를 포함한 시멘트 페이스트의 양생 초기의 반응 특성을 조사 하였다.

CNT 및 CF가 혼입 된 시멘트 페이스트 및 모르타르의 전기 저항은 디지털 멀티 미터(Agilent Technologies 34410A)를 사용하여 측정 하였다. 각 시편의 전기 저항은 28일 양생 후 측정되었다. 전기 저항 측정은 시편의 전기 전도성 경로가 균일하지 않을 때 측정 중에 시편의 전기 저항을 증가시키는 분극 효과가 발생할 수 있기 때문에, 분극 효과를 최소화하기 위해 1.0초 이내에 수행되었다(Cao and Chung, 2004).

1.3 CNT와 CF 혼입된 시멘트 페이스트의 반응 특성

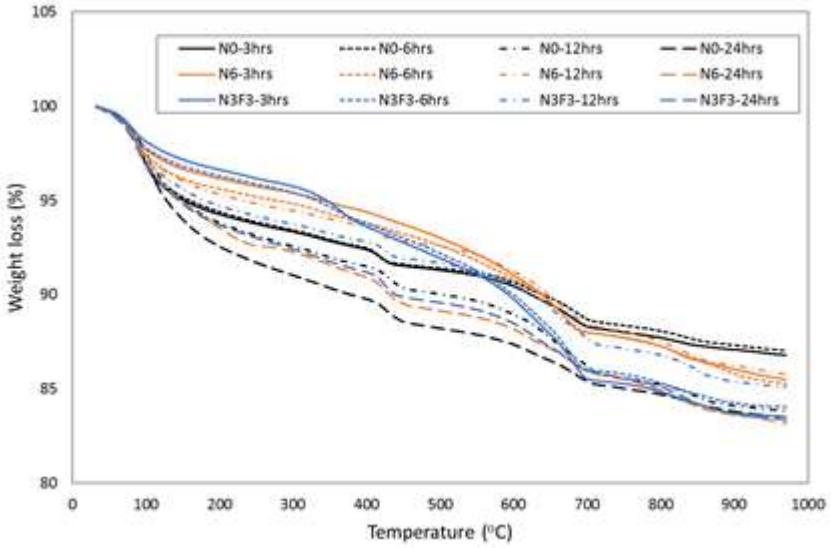
CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 유동성 시험 결과는 표 2에 나타나있다. N0, N6, N5F1(3), N5F1(6), N5F1(12), N4F2(3) 및 N3F3(3)의 유동성은 각각 오버플로(220mm 이상), 100, 110, 112, 108, 125 및 140mm 이었다. 시험 결과는 시멘트 페이스트의 유동 특성이 CF의 길이의 변화에는 영향을 적게 받았지만 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT 함량이 증가함에 따라 감소함을 보여준다. Manzur et al.의 연구에서는 CNT 입자는 입자의 큰 비 표면적으로 인해 많은 양의 물을 끌어 당기며, 혼합물 내의 물도 CNT 응집체에 포집 된다고 보고했다(Manzur et al., 2014). 즉, 혼합물 내의 CNT 입자는 자유수를 포획 할 수 있으며, 이는 시멘트 페이스트의 흐름을 감소 시킨다 (Monteiro, 2006).

표2. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 유동성 시험 결과

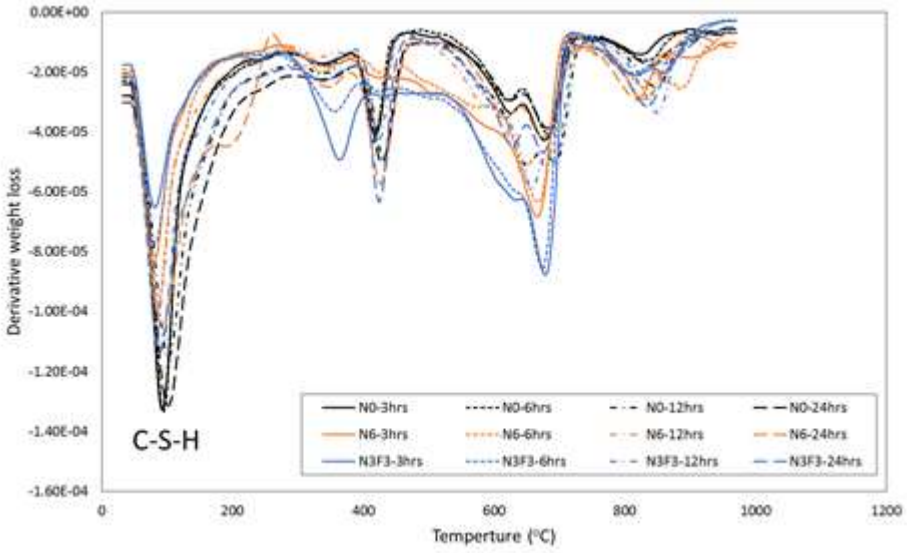
Specimen	N0	N6	N5F1(3)	N5F1(6)	N5F1(12)	N4F2(3)	N3F3(3)
Flow (mm)	> 220mm	100	110	112	108	125	140

그림 1은 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 양생 3, 6, 12, 24시간 후의 TG/DTG 곡선을 보여준다. 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H)상은 시멘트 복합 재료에서 주요 결합 생성물이며, C-S-H상의 양을 나타내는 온도 범위는 대략 50℃에서 200℃이다

(Kim et al., 2016). 온도 범위에서의 중량 손실은 C-S-H상의 중간층에서의 수분 증발을 나타낸다(Kim et al., 2016).



(a)



(b)

그림 1. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 양생 3, 6, 12, 24시간의 (a) TG, (b) DTG 곡선

그림 2의 N6 및 N3F3 시편의 C-S-H 상에 대한 중량 손실은 복합체에 첨가 된 CNT 및 CF의 중량을 고려하여 표준화 되었다. 시험 결과는 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT가 증가함에 따라 24시간 내에 C-S-H상의 양이 감소됨을 보여 주었다. 24시간에서 N0, N3F3 및 N6 시편의 C-S-H 상에 해당하는 중량 손실은 7.12, 6.10 및 5.96%였다. 시멘트계 재료의 기계적 특성을 향상시키기 위해 수행된 이전 연구에서는 CNT 함량이 0.2 중량%을 초과하면 수화반응을 억제하므로. 첨가된 CNT의 적절한 함량은 0.2 중량% 미만이었다(Cwirzen et al., 2008; Nasibulina et al., 2012 Luo et al., 2009; Bharj, 2015). Morsy et al.의 연구에서는 많은 양의 CNT (> 0.2 wt%)가 시멘트 복합체에 첨가 될 때 CNT 입자가 시멘트 입자를 덮어서 시멘트 입자로부터 Ca, Si, Mg 및 Al과 같은 반응성 성분의 용해를 억제한다고 보고했다(Morsy et al., 2011). 시멘트 페이스트에 CNT를 첨가

하는 것이 양생 초기단계에서 수화 반응을 억제한다는 것을 이전의 발견으로부터 추론할 수 있다. 또한, 유동 시험 결과로부터 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT 입자가 수화 생성물의 형성에 사용되는 자유수를 감소시킴으로써 CNT가 혼입된 시멘트 페이스트 내의 양생 초기에 C-S-H 양을 감소시키는 것으로 추측 할 수 있다(Monteiro, 2006).

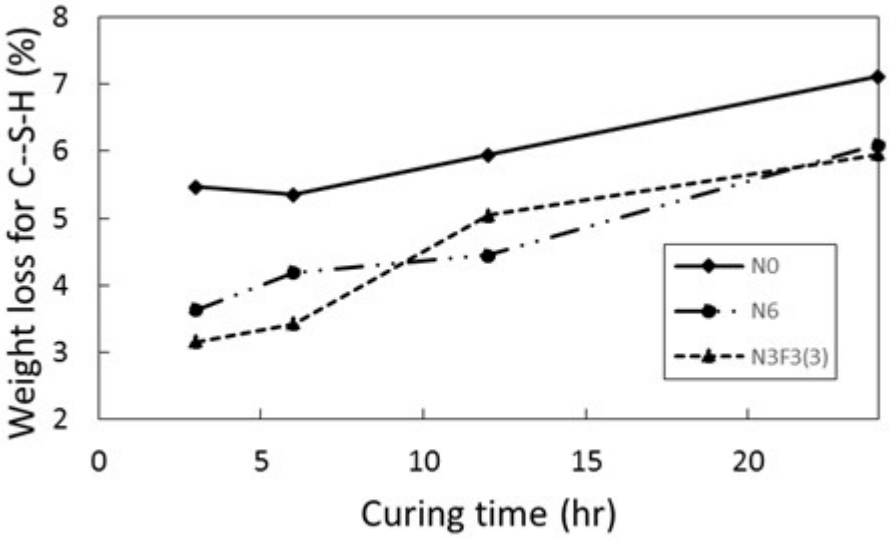


그림 2. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 양생 3, 6, 12, 24시간에서의 C-S-H 중량 감소

그림 3은 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 24시간에서의 압축 강도 결과를 보여준다. 그림 3(a)의 24 시간 후의 시멘트 페이스트의 압축 강도 결과는 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT 함량이 감소함에 따라 증가 하였다. 24시간에서의 N6 시편의 압축 강도는 N0 시편의 압축 강도보다 낮았다. 이것은 아마도 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT가 수화 반응을 억제했기 때문일 것으로 추정된다(Morsy et al., 2011). 대조적으로, 24 시간에서 N3F3 시편의 압축 강도는 N0 시편의 압축 강도보다 컸다. 0.3 중량%의 CNT가 혼입된 N3F3 시편에서는 수화 반응을 촉진하기 위한 상대적으로 충분한 자유수가 제공되었으며, 이 조건 하에서의 시멘트 페이스트에 첨가된 CNT 및 CF는 수화생성물들 사이에 효과적으로 가교되어 있다는 것을 유동성 시험 및 TG/DTG 실험결과로부터 추론할 수 있다.

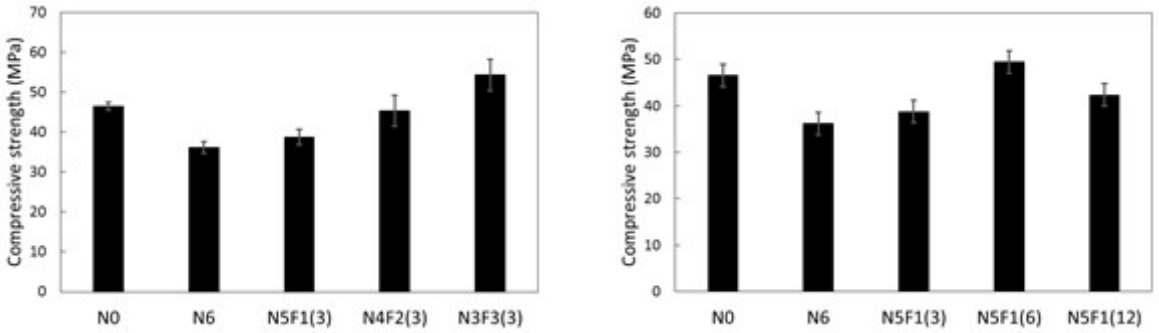


그림 3. CNT와 CF의 다양한 혼합비율을 가지는 시멘트 페이스트의 압축강도 (a)와 다양한 CF의 길이가 혼입된 시멘트 페이스트의 압축강도 (b)

한편, N5F1 계열 시편의 압축 강도는 N6 시편에 비해 약간 높았으며, CF의 길이가 증가함에 따라 시멘트 페이스트의 압축 강도가 증가하는 경향이 관찰되었다. 즉, N6 시편에 비해 CNT 함량이 감소하면 수화 반응이 향상 될 수 있으며, CF와 수화물 간의 가교 효과는 CF의 길이가 길어질수록 향상 되었다.

1.4 CNT와 CF 혼입된 시멘트 페이스트의 전기적 및 자기수축 특성

그림 4는 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 전기 비저항을 보여준다. 그림 4 (a)에서와 같이 N3F3(3) 시편을 제외한 N5F1(3) 및 N4F2(3) 시편의 전기 비저항은 N6 시편의 전기 비저항보다 낮았다. N5F1(3)과 N4F2(3) 시편의 전기 비저항의 감소는 CF의 첨가가 CNT와 CF의 연결성 향상에 기여하기 때문이다(Azhari and Banthia, 2012). 즉, 시편에 첨가 된 CF가 CNT를 포함하는 시멘트 페이스트에서 전기 전도성 경로를 확장시킨 것으로 보인다(Azhari and Banthia, 2012). 한편, N3F3(3) 시편의 비저항은 N6 시편의 비저항보다 높았다. Nam과 Lee의 연구에서는 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 유동성 증가는 복합체의 다공성을 증가시키고 전도성 필러의 연결성을 감소시키기 때문에, CNT 입자로 구성되는 전기 전도성 경로를 손상시킨다고 보고했다(Nam and Lee, 2015). 본 연구에서 N3F3 시험편의 흐름은 다른 시험편의 흐름보다 높았다(표 2 참조). 즉, N3F3 시편의 CNT 입자는 응집되어 있어 CNT와 CF로 구성된 전기 전도 경로가 손상되었다(Nam and Lee, 2015).

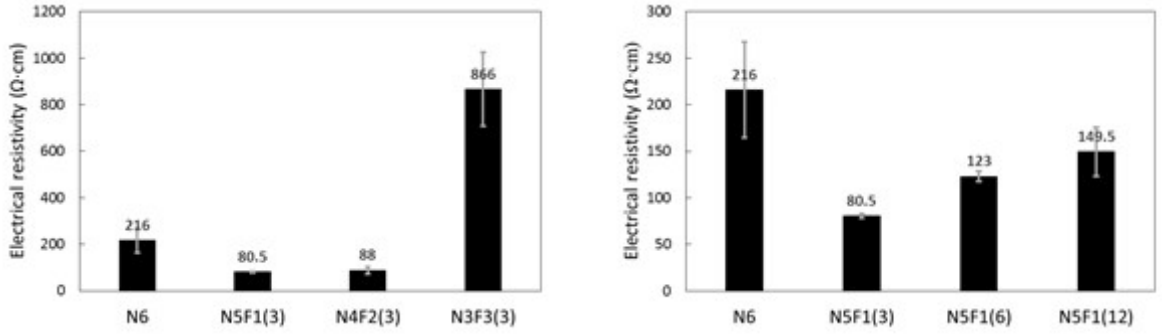
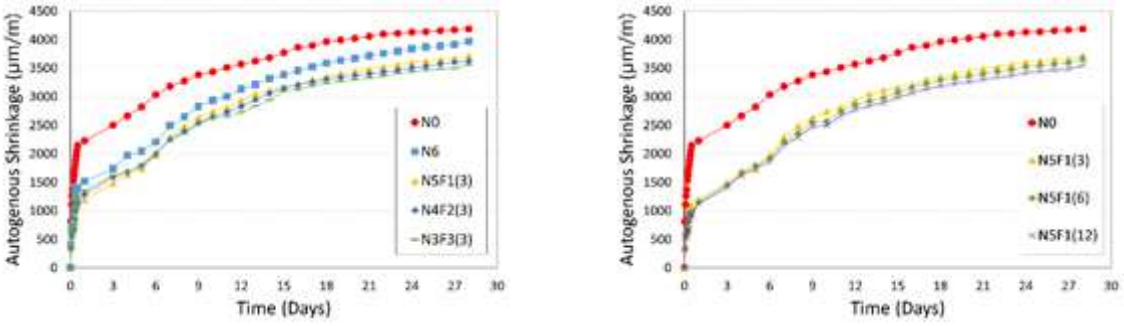


그림 4. CNT와 CF의 다양한 혼합비율을 가지는 시멘트 페이스트의 전기 비저항 (a)과 다양한 CF의 길이가 혼입된 시멘트 페이스트의 전기 비저항 (b)

그림 4 (b)의 CNT 및 CF가 혼입된 시멘트 페이스트(N5F1 시리즈)의 전기 비저항은 N6 시편의 전기 비저항보다 낮았다. N6, N5F1(3), N5F1(6) 및 N5F1(12)의 전기 비저항 값은 각각 216.0, 80.5, 123.0 및 149.5Ω·cm이었다. 한편, CF의 길이가 짧아짐에 따라 CF의 접촉점 수가 증가하여 CNT 입자가 시멘트 복합체에 분산되었을 때 CNT와 CF 사이의 접촉 확률이 증가하게 된다(Chen et al., 2004). 그 결과, N5F1(12) 시편의 전기 비저항은 N5F1(3) 시편의 전기 비저항보다 높았다.

그림 5는 CNT 및 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 28일 동안의 자기수축량을 나타낸다. 시험 결과는 CNT와 CF를 첨가하지 않은 N0 시험편에 비해 CNT와 CF를 첨가하면 자기수축량이 감소한 것으로 나타났다. 시멘트계 재료의 자기수축은 주로 화학적 수축과 자기건조 수축으로 인해 야기된다(Gao et al., 2014). 시멘트계 물질의 화학적 수축은 수화 반응 중에 수화물의 절대 체적이 원래 물질(물 및 시멘트)의 체적 보다 작아지기 때문에 수화반응과정 동안 연속적으로 발생한다(Gao et al., 2014). 수화 반응 중에 딱딱한 골

격 구조가 형성되면 화학적 수축에 의해 시멘트질 물질의 내부 공극이 생성되어 수분-공기 메니스커스를 형성하고 내부 상대 습도를 감소시킨다(Lura et al., 2003; Zhang et al. , 2012). 그 결과, 자기건조 수축은 기공 용액에서 인장 응력의 발생에 의해 유발된다. 즉, 그림 5 (a)의 N0 시편에 비해 N6 시편의 자기수축률의 감소는 CNT의 첨가로 인한 것으로 보인다. CNT의 첨가는 자유수분의 양을 현저하게 감소시키고 시멘트 입자를 덮게 되므로 수화 반응을 억제 하였다 (Gao et al., 2014; Morsy et al., 2011; Monteiro, 2006).



(a) (b)

그림 5. CNT와 CF의 다양한 혼합비율을 가지는 시멘트 페이스트의 자기수축량 (a)과 다양한 CF의 길이가 혼입된 시멘트 페이스트의 자기수축량 (b)

N3F3(3) 시편의 혼합물에서 자유 수분이 양생 초기 단계에서 수화 반응을 일으키기에 상대적으로 충분하다는 사실에도 불구하고, N3F3(3) 시편의 자기수축은 N0, N6, N5F1(3) 및 N4F2(3) 시편보다 작았다. 이를 통해 필러(CNT 및 CF)와 수화 생성물 사이의 보강 효과는 N3F3(3) 시편의 자기수축 감소에 영향을 준다는 것을 압축 강도 및 TG/DTG 결과로부터 추론 할 수 있다(Konsta-Gdoutos et. al., 2010; Bouziadi et al., 2016).

한편, 시멘트 페이스트에 첨가 된 CF의 길이는 자기수축의 정도에 영향을 주었다. 그림 5(b)에 서 N5F1 시리즈 시편의 자기수축은 시멘트 페이스트에 첨가 된 CF의 길이가 증가함에 따라 약간 감소되었다. 압축 강도 결과로부터 N5F1 시리즈 시편에서 CF와 수화물의 보강 효과는 CF의 길이가 증가함에 따라 향상 될 수 있음을 추측 할 수 있으며, 이는 자기수축량을 약간 감소시킨다 (Kovler and Zhutovsky, 2006).

전반적으로, 본 연구에서 CNT 와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 자기수축 특성은 CNT 첨가가 수화 반응 특성에 미치는 영향에 의해 지배되었다. 시멘트 복합 재료 내의 CNT 입자는 시멘트 입자를 덮고 자유 수의 양을 줄임으로써 수화 반응을 억제했다 (Gao et al., 2014; Morsy et al., 2011; Monteiro, 2006). CF 첨가는 아마도 CF와 수화물 사이의 가교 효과(bridging effect)로 인해 자기수축을 감소시켰다(Kovler and Zhutovsky, 2006).

1.5 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 전기적 및 자기수축 특성

그림 6은 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 전기 비저항을 보여준다. 시멘트 페이스트의 전기 비저항에 대한 CF의 길이 효과가 상대적으로 적기 때문에 N5F1(6) 및 N5F1(12) 시편은 이 장에서 제외되었다. 시험 결과는 시멘트 모르타르에 첨가 된 잔골재가 70 중량%를 초과하면 N6 시리즈 시편의 전기 비저항이 크게 증가함을 나타낸다(그림 4 참조). N6-50 시편의 전기 저항은 679Ω·cm이었고 N6-70, N6-100 및 N6-150 시편의 전기 저항은 각각 4,169, 4,959 및 7,095Ω·cm이었다. CNT가 혼입된 시멘트 모르타르의

전기 비저항의 증가는 아마도 CNT 입자들 사이에 절연 캡을 만들 수 있는 잔골재의 첨가로 인해 CNT로 구성된 전기 전도성 경로의 손상에 기여했기 때문으로 보인다(Kim et al., 2017a).

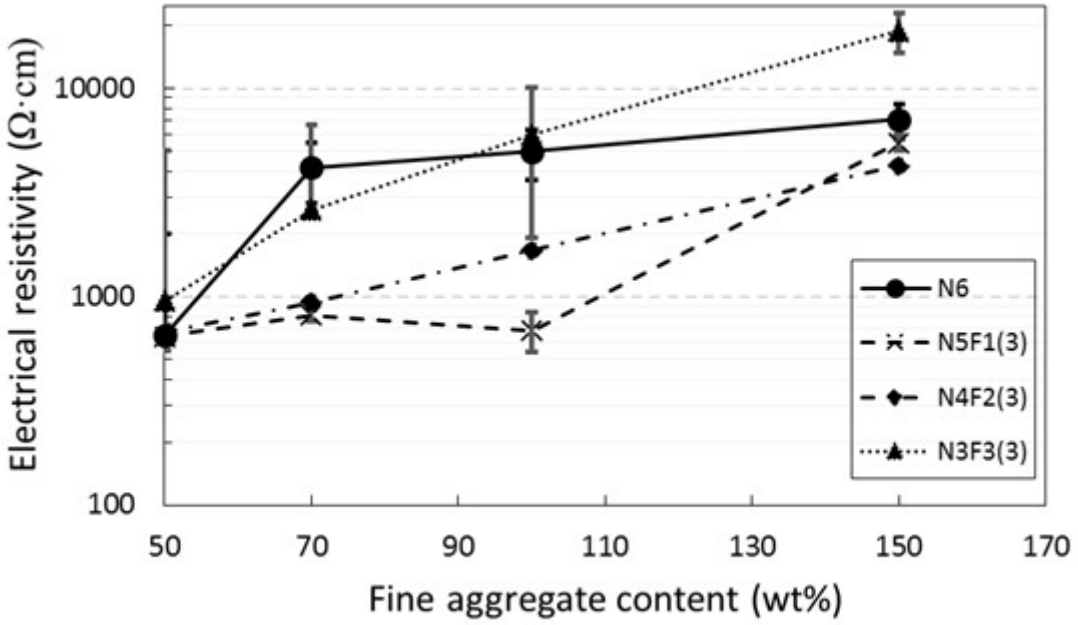


그림 6. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 잔골재 함량에 대한 전기 비저항

대조적으로, 잔골재 함량의 증가에 대한 N5F1 시리즈 시편의 전기 비저항의 증가는 N6 시편의 것에 비해 완화되었다. N5F1 시리즈 시편의 전기 비저항은 시멘트 모르타르에 첨가 된 잔골재의 양이 100 중량%가 될 때까지 약간 증가했다. 시험결과는 CNT가 혼입된 시멘트 모르타르에 CF를 첨가하면 잔골재의 첨가로 인한 악영향이 완화되었음을 나타낸다. 한편, CNT가 첨가 된 시멘트 모르타르에 CF가 첨가됨으로써 유도된 완화 효과는 CF와 CNT의 치환 비율이 증가함에 따라 감소되었다. N3F3 시리즈 시편의 경우 N3F3-50 시편의 전기 저항은 951.5Ω·cm이었고 N3F3-70 시편의 전기 저항은 2,760Ω·cm 이었다. CNT 함량의 감소로 인한 접촉점 수의 감소는 아마도 N3F3 시편의 전기 비저항의 증가를 일으킨 것으로 보인다(Chen et al., 2004).

그림 7은 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 자기수축을 보여준다. 이 시험에서 N6-50, N5F1(3)-100, N4F2(3)-70 및 N3F3(3)-50 시편은 시멘트 모르타르의 전기 비저항을 고려하여 선택되었다. 즉, 전기 저항률이 1500Ω·cm 미만이고 가장 많은 잔골재 함량을 가지는 시편이 시험을 위해 선택되었다. 시험 결과에 따르면 N5F1(3)-100 시편의 자기수축률은 다른 시편에 비해 가장 낮았으며 N6-50 및 N3F3(3)-50의 시편 수축률은 비슷했다. 28 일에서 N6-500, N5F1(3)-100, N4F2(3)-70 및 N3F3(3)-50 시편의 자기수축률은 각각 약 2,800, 1,926, 2,329 및 2,666μm/m이었다. 즉, CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 자기수축량은 잔골재의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 골재의 첨가는 시멘트 함량을 감소시키며 시멘트질 재료에 첨가 된 잔골재는 시멘트 페이스트의 자기수축에 의해 유발 된 변형을 제한한다는 것이 잘 알려져 있다(Tazawa and Miyazawa, 1995; Zhang et al., 2003). 그 결과, 골재의 첨가는 시멘트 모르타르의 자기수축을 감소시켰다(Tazawa and Miyazawa, 1995; Zhang et al., 2003). 28 일째의 N5F1(3)-100 시편의 자기수축률은 N0 시편과 비교하여 50 % 미만이었다.

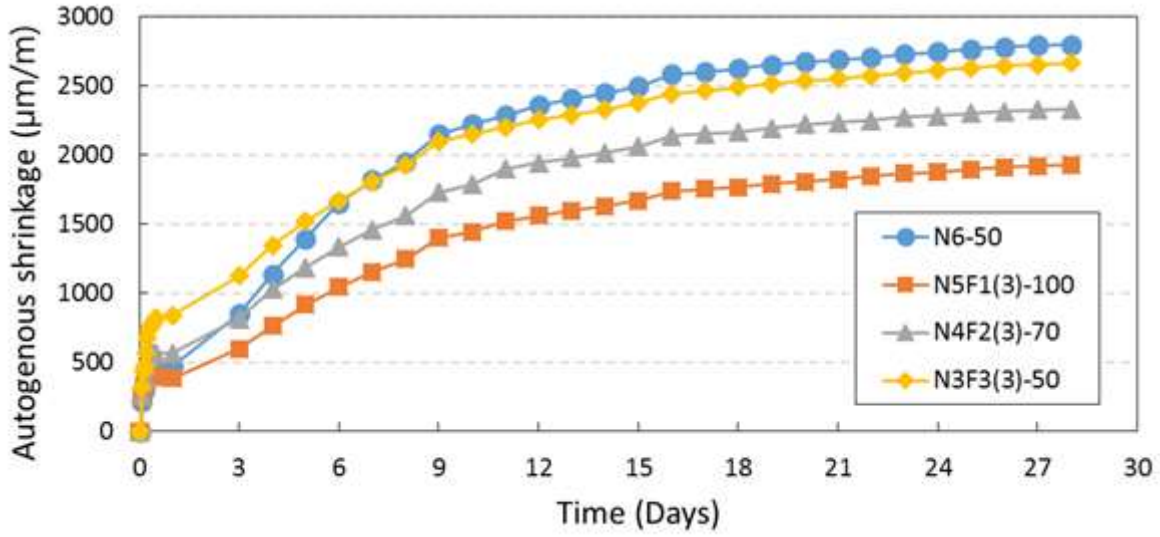


그림 7. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 모르타르의 자기수축량

1.6 결론

본 연구에서는 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트와 모르타르의 전기 및 자기수축 특성을 조사 하였다. 구체적으로, CNT에 대한 CF의 치환 비율, CF의 길이 및 잔골재의 함량이 시멘트 페이스트 및 모르타르의 자기수축 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 시멘트 페이스트와 모르타르의 자기수축 특성은 시멘트 입자의 반응 특성에 비추어 논의되었다. 본 연구의 결과는 다음과 같이 요약 될 수 있다.

(1) CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 flow는 페이스트에 첨가 된 CNT 함량이 증가함에 따라 크게 감소하였다. TG / DTG 시험 결과는 시멘트 페이스트에 첨가 된 CNT 함량이 증가함에 따라 24 시간 후의 시멘트 페이스트에서의 C-S-H상의 양이 감소되었음을 보여 주었다.

(2) 24 시간 양생 후의 시멘트 페이스트의 압축강도는 CNT 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 유동성 시험, TG/DTG 및 압축강도 시험으로부터 초기 경화 단계에서 CNT의 첨가가 수화 반응을 억제한다고 추측 할 수 있다.

(3) 전기 전도성 경로가 CNT와 CF로 이루어져 있으면 시멘트 페이스트의 전기 비저항이 향상되고 시멘트 모르타르의 전기 비저항에 대한 잔골재의 악영향이 완화되었다.

(4) CNT 및 CF가 첨가되지 않은 시멘트 페이스트에 비해 28 일에서 CNT 및 CF가 첨가 된 시멘트 페이스트의 자기수축이 감소되었다. CNT와 CF를 시멘트 모르타르에 첨가하면 자기수축이 감소하는 반면 상대적으로 낮은 전기 비저항이 유지되었다.

참고문헌

[1] American Society for Testing and Materials, (2004). “ASTM C. 490-04: Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste.” Mortar, and Concrete”. *ASTM Int.*

[2] American Society for Testing and Materials, (2013). “ASTM C1437 - 07: Standard test method for flow of hydraulic cement mortar.” *ASTM Int.*

[3] American Society for Testing and Materials, (2013). “ASTM C778: Standard Specification for Standard Sand.” *ASTM Int.*

[4] Azhari, F., Banthia, N. (2012). “Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing.” *Cement and Concrete Composites*, 34(7), pp. 866-873.

[5] Bharj, J. (2015). “Experimental study on compressive strength of cement-CNT composite paste.” *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 52(1), pp. 35-38.

[6] Bouziadi, F., Boulekbache, B., Hamrat, M. (2016). “The effects of fibres on the shrinkage of high-strength concrete under various curing temperatures.” *Construction and Building Materials*, 114, pp. 40-48.

[7] Cao, J., Chung, D.D.L. (2004). “Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement.” *Cement and Concrete Research*, 34(3), pp. 481-485.

[8] Chen, B., Wu, K., Yao, W. (2004). “Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites.” *Cement and Concrete Composites*, 26(4), pp. 291-297.

[9] Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Penttala, V. (2008). “Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites.” *Advances in Cement Research*, 20(2), pp. 65-74.

[10] Gao, P., Zhang, T., Luo, R., Wei, J., Yu, Q. (2014). “Improvement of autogenous shrinkage measurement for cement paste at very early age: corrugated tube method using non-contact sensors.” *Construction and Building Materials*, 55, pp. 57-62.

[11] Glenn, J. (2004). “Nanotechnology in Concrete: State of the Art and Practice.” *Chemical Physics Letters*, 392, pp. 242-248.

[12] Kawashima, S., Shah, S.P. (2011). “Early-age autogenous and drying shrinkage behavior of cellulose fiber-reinforced cementitious materials.” *Cement and Concrete Composites*, 33(2), pp. 201-208.

[13] Kim, M.S., Jun, Y., Lee, C., Oh, J.E. (2013). “Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag.” *Cement and Concrete Research*, 54, pp. 208-214.

[14] Kim, H.K., Park, I.S., Lee, H.K. (2014). “Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water - binder ratio.” *Composite Structures*, 116, pp. 713-719.

[15] Kim, G.M., Naeem, F., Kim, H.K., Lee, H.K. (2016). “Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites.” *Composite Structures*, 136, pp. 162-170.

[16] Kim, G.M., Yang, B.J., Cho, K.J., Kim, E.M., Lee, H.K. (2017a). “Influences of

CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites," *Composite Structures*, 164, pp. 32-42.

[17] Kim, G.M., Khalid, H.R., Kim, H.J., Lee, H.K. (2017b). "Alkali activated slag pastes with surface-modified blast furnace slag." *Cement and Concrete Composites*, 76, pp. 39-47.

[18] Kim, G.M., Park, S.M., Ryu, G.U., Lee, H.K. (2017c). Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber. *Cement and Concrete Composites*, 82, pp. 165-175.

[19] Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z.S., Shah, S.P. (2010a). "Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials." *Cement and Concrete Research*, 40(7), pp. 1052-1059.

[20] Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z. S., Shah, S.P. (2010b). "Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites." *Cement and Concrete Composites*, 32(2), pp. 110-115.

[21] Kovler, K., Zhutovsky, S. (2006). "Overview and future trends of shrinkage research." *Materials and Structures*, 39(9), pp. 827-847.

[22] Kuan, C.F., Kuan, H.C., Ma, C.C. M., Chen, C.H. (2008). "Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(5), pp. 1395-1398.

[23] Luo, J., Duan, Z., Li, H. (2009). "The influence of surfactants on the processing of multi walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites." *Physica Status Solidi (A)*, 206(12), pp. 2783-2790.

[24] Lura, P., Jensen, O.M., van Breugel, K. (2003). "Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms." *Cement and Concrete Research*, 33(2), pp. 223-232.

[25] Micheli, D., Pastore, R., Vricella, A., Morles, R.B., Marchetti, M., Delfini, A., Primiani, V.M. (2014). "Electromagnetic characterization and shielding effectiveness of concrete composite reinforced with carbon nanotubes in the mobile phones frequency band." *Materials Science and Engineering: B*, 188, pp. 119-129.

[26] Manzur, T., Yazdani, N., Emon, M.A.B. (2014). "Effect of carbon nanotube size on compressive strengths of nanotube reinforced cementitious composites." *Journal of Materials*, 2014.

[27] Monteiro, P. (2006). "Concrete: Microstructure, Properties, and Materials." *McGraw-Hill Publishing*.

[28] Morsy, M.S., Alsayed, S.H., Aqel, M. (2011). "Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar." *Construction and Building Materials*, 25(1), pp. 145-149.

[29] Nam, I.W., Lee, H.K. (2015). "Image analysis and DC conductivity measurement for the evaluation of carbon nanotube distribution in cement matrix." *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 9(4), pp. 427-438.

[30] Nasibulina, L.I., Anoshkin, I.V., Nasibulin, A.G., Cwirzen, A., Penttala, V., Kauppinen, E.I. (2012). "Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on

mechanical properties of cement composite." *Journal of Nanomaterials*, 2012, 35.

[31] Nochaiya, T., Chaipanich, A. (2011). "Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials." *Applied Surface Science*, 257(6), pp. 1941-1945.

[32] Salvetat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W., Zuppiroli, L. (1999). "Mechanical properties of carbon nanotubes." *Applied Physics A*, 69(3), pp. 255-260.

[33] Tang, W., Santare, M.H., Advani, S.G. (2003). "Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films." *Carbon*, 41(14), pp. 2779-2785.

[34] Tazawa, E.I., Miyazawa, S. (1995). "Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete." *Cement and Concrete Research*, 25(8), pp. 1633-1638.

[35] Tazawa, E. I. (Ed.). (1999). "Autogenous shrinkage of concrete." *CRC Press*.

[36] Yamabe, T., Fukui, K., Tanaka, K. (1999). "The science and technology of carbon nanotubes." *Elsevier*.

[37] Yao, W., Li, J., Wu, K. (2003). "Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction." *Cement and Concrete Research*, 33(1), pp. 27-30.

[38] Yang, Y., Sato, R., Kawai, K. (2005). "Autogenous shrinkage of high-strength concrete containing silica fume under drying at early ages." *Cement and Concrete Research*, 35(3), pp. 449-456.

[39] Zhang, J., Hou, D., Han, Y. (2012). "Micromechanical modeling on autogenous and drying shrinkages of concrete." *Construction and Building Materials*, 29, pp. 230-240.

[40] Zhang, M.H., Tam, C.T., Leow, M.P. (2003). "Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete." *Cement and Concrete Research*, 33(10), pp. 1687-1694.

2) CNT-시멘트계 자기발열체의 발열 안정성※

※본 내용은 H.N. Yoon, G.M. Kim, H.K. Lee "Heating effect of floor heating materials using CNT-incorporated cementitious composite", to be submitted, 2018. (SCI).의 내용 을 요약한 것임.

2.1 연구배경

본 과제의 1차년도 연구에서 CNT를 혼입한 시멘트 복합체의 자기발열 성능 및 전기적 · 역학적 특성이 연구되었다. 1차 년도 연구를 통해 CNT가 혼입된 시멘트 복합체를 자기발열체로 사용가능함이 실험을 통해 밝혀졌다. 또한 2차년도의 앞선 연구를 통해 CF의 함량이 CNT 혼입 시멘트 복합체의 전기 비저항 성능을 향상시킬 수 있음이 확인되었으며, CNT와 CF를 혼입하여 사용할 때 자기발열체의 성능이 향상될 것으로 예측되었다.

이러한 자기발열체를 실제 적용하기 위해서는 자기발열체의 발열 안정성이 평가되어야 한다. 반복 발열에 의한 자기발열체의 발열 성능 감소는 자기발열체의 적용에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 실험에서는 CNT와 CF가 혼입된 시멘트계 자기발열체의 발열안정성을 평가하였다.

2.2 실험방법

보통 포틀랜드 시멘트가 결합재로 사용되었다. 실리카퓸 및 폴리카르복실계열의 고성능감수제가 분산제로 사용되었다. 실리카퓸(Elkem Inc. (EMS-970))의 비중과 비 표면적은 각각 2.1과 15.0m^2/g 이었고 직경은 100-200nm이었다. 전기 전도성 필러로는 다중 벽 CNT(Hyosung Inc. Korea)와 PAN 기반의 CF(ACE &Tech, Ltd)가 사용되었다. 다중 벽 CNT의 순도는 약 95%였고 비중, 길이 및 직경은 1.32, 10μm 및 12-40nm이었다. CF의 비중 및 직경은 각각 1.82 및 7.2㎛이다.

CNT와 CF를 혼합한 시멘트 페이스트의 혼합 비율은 표 1에 나와 있다. CF와 CNT의 비율, CF의 길이가 변수로 사용되었다. CNT는 CNT 중량의 0% 내지 100 %의 CF로 대체되었고, CF의 길이는 3㎜에서 12㎜까지를 사용하였다. 모든 혼합물에 첨가 된 실리카퓸 및 고성능감수제의 양은 시멘트의 중량의 각각 10.0% 및 1.6%로 고정되었다. 발열안정성을 측정하기 위해 25mm x 25mm x 25mm 크기 몰드에 타설되었으며, 발열시험을 위해 구리판으로 된 전극을 시편의 상단부에 삽입하였다. 시편들은 밀봉되어 25℃ 에서 지정된 기간 동안 양생 되었다.

표1. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트의 배합비(g)

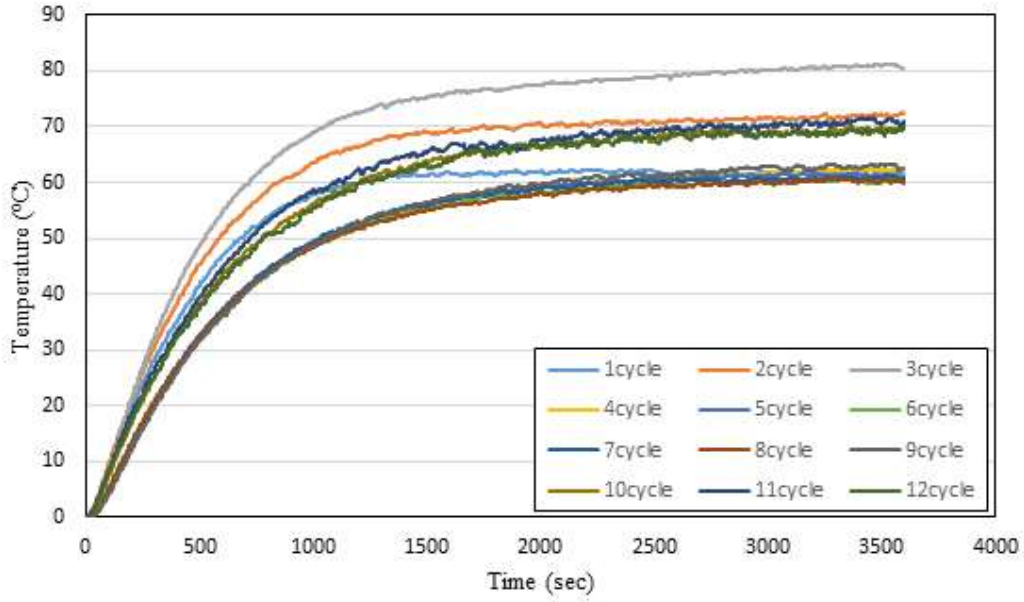
Specimen	Cement	CNT	CF			SF	SP	water/cement ratio
			3 mm	6 mm	12 mm			
N6	1000	6	-	-	-	100	16	0.24
N5F1(3)	1000	5	1	-	-	100	16	0.24
N5F1(6)	1000	5	-	1	-	100	16	0.24
N5F1(12)	1000	5	-	-	1	100	16	0.24
N4F2(3)	1000	4	2	-	-	100	16	0.24
N3F3(3)	1000	3	3	-	-	100	16	0.24

CNT와 CF가 혼입된 시멘트 복합체의 Joule 발열 원리에 의한 발열성능 및 발열안정성을 평가하기 위해 각 시편에 대해 전압을 1시간 동안 인가하고 복합체의 온도 및 저항 변화를 관찰하였으며, 이러한 실험을 총 12 cycle 수행하였다. 전압 인가에는 DC 전원 공

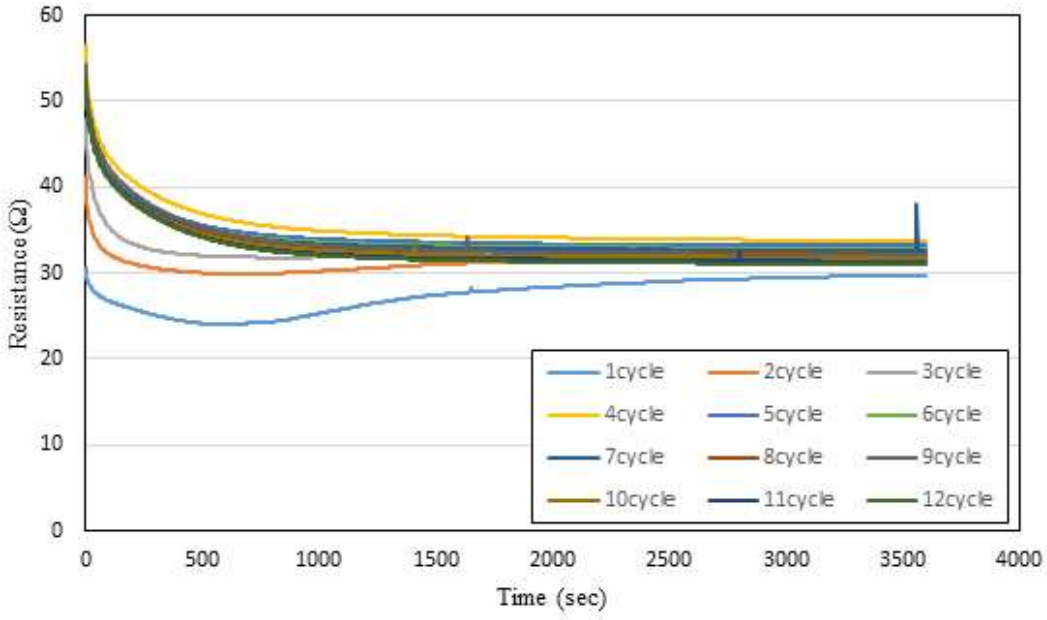
급기가 사용되었으며, 입력 전압은 시편에 5W의 전력이 공급되도록 변화를 주었다. 발열 실험동안에 시편의 온도는 k-type 열전대를 이용하여 측정하였다. 이 열전대는 시편의 표면에 전기절연성 테이프를 사용하여 고정되었다. 복합체의 표면에 부착된 K-type 열전대는 데이터 수집기 (Agilent Technologies 34972A)에 연결되어 기록되었다.

2.3 실험결과

그림 1은 N6 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항변화를 나타낸다. 그림에서 보는 것처럼 20분 내에 온도상승이 일어났으며 이후 안정화가 되는 것을 볼 수 있다. 발열성능은 최소 50℃에서 최대 80℃까지로 나타났으며, 전력을 맞추기 위해 전압을 설정하던 구간이었던 초기 1-3cycle을 제외하면 반복발열 성능에서 10℃ 내외의 오차를 가지며 발열성능의 감소는 없는 것으로 확인되었다. 저항을 나타내는 그래프에서도 30Ω 이상의 저항으로 일정하였다.



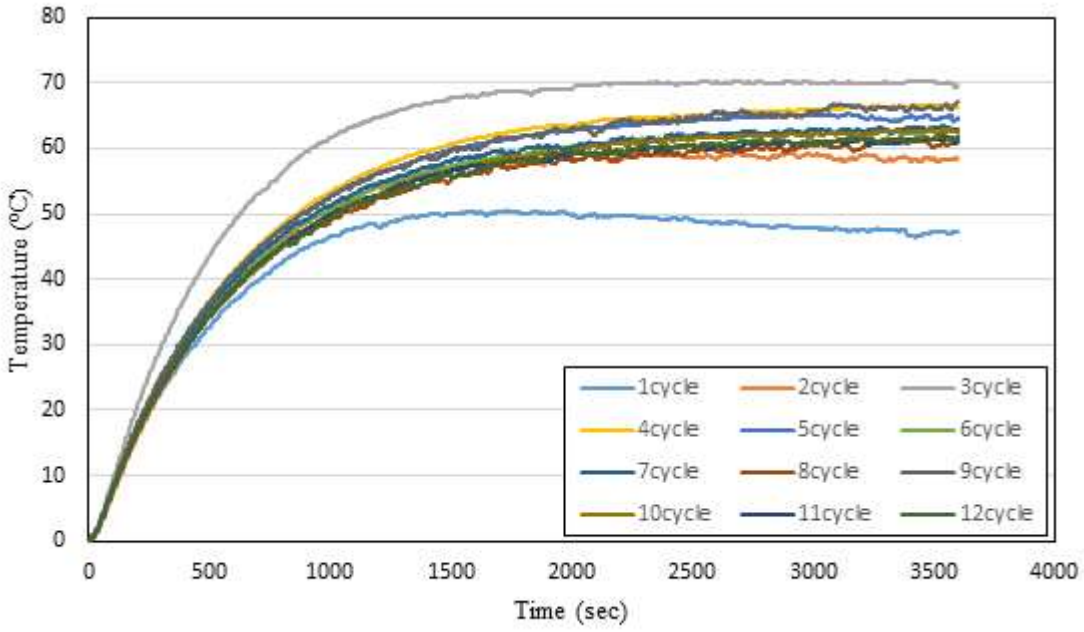
(a)



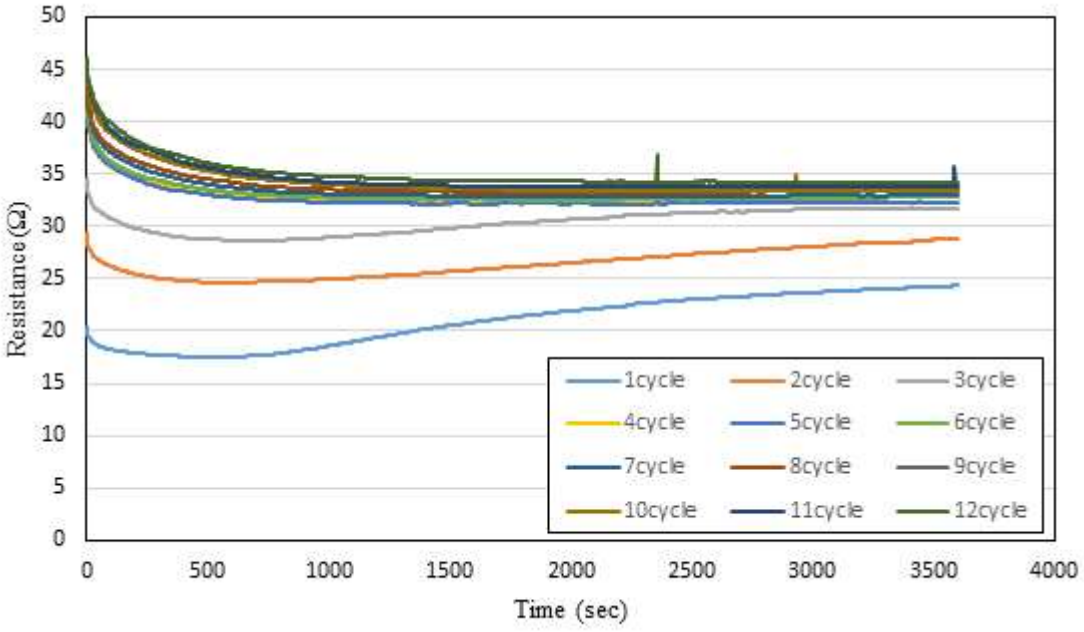
(b)

그림 1. N6시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항 변화

그림 2는 N5F1(3) 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항변화를 나타낸다. N6 시편과 마찬가지로 전압을 조절하던 단계인 1-3cycle을 제외하면 거의 일정한 성능을 내는 것을 확인하였으며, 발열안정성이 우수한 것으로 확인되었다.



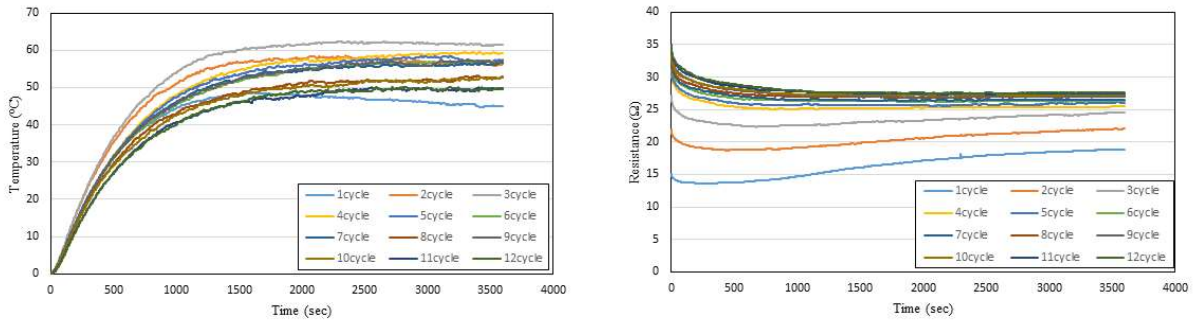
(a)



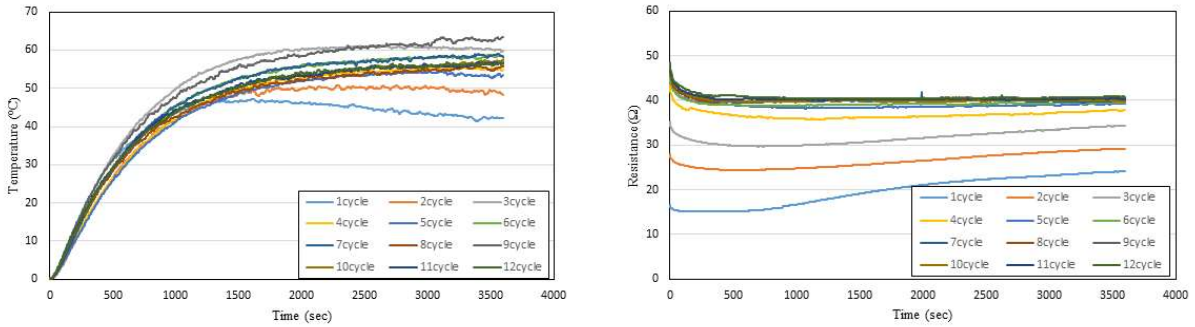
(b)

그림 2. N5F1(3)시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항 변화

그림 3은 N5F1(6) 시편과 N5F1(12) 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항변화를 나타낸다. 두 시편 모두 온도상승 및 저항 변화에서 발열 안정성을 확인할 수 있었다. 그림 2의 N5F1(3) 시편의 실험결과와 비교해 보았을 때, CF의 길이변화에 대한 발열 안정성의 감소는 없는 것으로 확인되었다.



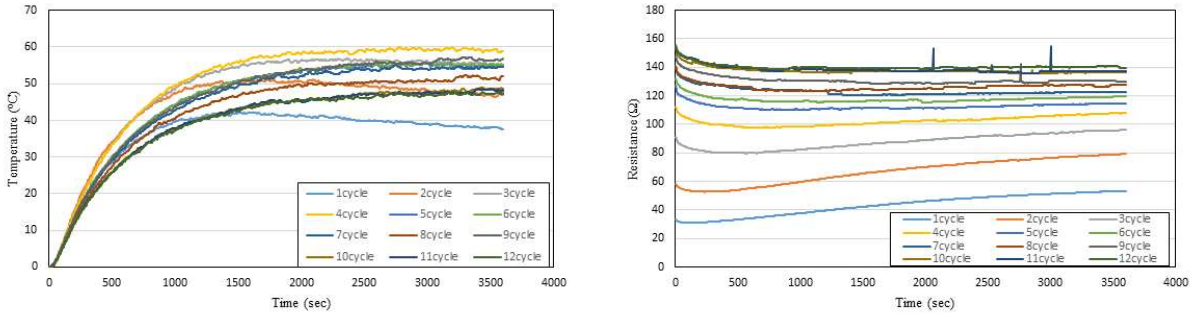
(a)



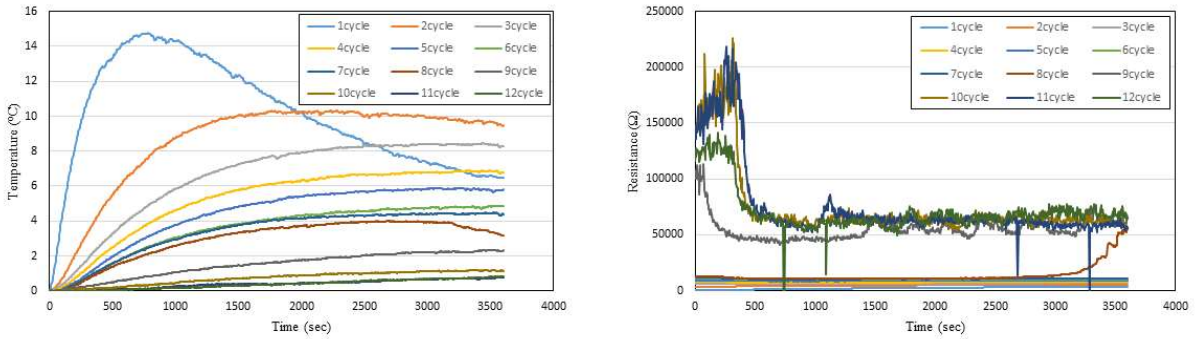
(b)

그림 3. (a) N5F1(6)시편과 (b) N5F1(2) 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항 변화

그림 4은 N4F2 시편과 N3F3 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항변화를 나타낸다. N4F2 시편의 반복발열을 할수록 시편의 저항이 증가하는 것을 확인하였다. N3F3의 경우 1cycle 에서부터 발열성능을 상실한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 자기발열체에 사용되기 위한 CNT의 적절한 함량은 0.5 wt% 이상인 것으로 볼 수 있다.



(a)



(b)

그림 4. (a) N4F2 시편과 (b) N3F3 시편의 반복발열 시험에서의 온도변화 및 저항 변화

표 2는 반복발열 시험동안의 시편의 온도 및 저항 변화율을 나타낸다. 발열안정성이 없는 N4F2 시편과 N3F3 시편은 제외하였으며, 전압 조절구간이었던 1-3 cycle 구간을 제외하고 4 cycle을 기준으로 하여 온도 및 저항 감소율을 계산하였다. 4가지 시편 모두 cyclic heating에 의한 발열 성능 감소율이 30% 이내인 것을 확인하였다. 12 cycle 이상의 반복발열 시험을 수행하면 시편의 발열 안정성이 더 상승할 것으로 예상된다.

표 2. 반복발열 시험동안의 온도 및 저항 변화율

시편	변화율(%)	4cylce	5cylce	6cylce	7cylce	8cylce	9cylce	10cylce	11cylce	12cylce
N6	온도변화율	0	-2.48	-3.37	-2.54	-3.65	0.50	12.31	13.97	12.21
	저항변화율	0	-1.37	-2.44	-3.16	-4.25	-4.45	-5.76	-6.99	-7.84
N5F1 (3)	온도변화율	0	-2.40	-5.43	-4.96	-7.38	1.32	-5.35	-7.98	-6.62
	저항변화율	0	0.12	1.59	2.26	3.45	3.60	3.62	5.04	6.14
N5F1 (6)	온도변화율	0	-3.52	-3.86	-4.38	-10.38	-2.57	-10.71	-15.62	-15.66
	저항변화율	0	1.91	3.52	4.047	5.97	6.17	7.25	7.83	8.37
N5F1 (12)	온도변화율	0	-2.14	6.81	6.43	2.18	15.94	5.11	3.59	3.27
	저항변화율	0	3.87	4.55	5.67	6.11	6.94	5.42	6.54	7.73

2.4 결론

본 연구는 CNT-시멘트계 자기발열체를 반복적으로 발열했을 경우의 발열안정성을 평가하기 위한 실험이었다. 이번 연구의 결과들을 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- CNT 함량이 0.4 wt% 이하인 시편에서는 발열 안정성이 확보되지 않았다
- 자기발열체의 반복발열 성능을 낼 수 있는 CNT의 적절한 함량은 0.5 wt% 이상인 것으로 보인다.
- CNT 함량이 0.5 wt% CF의 함량이 0.1 wt%인 시편들에서 CF 길이변화에 대한 발열안정성의 변화는 없는 것으로 보인다.
- N6, N5F1(3), N5F1(6), N5F1(12) 시편에서 반복발열 시험에 의한 발열 성능 감소율이 30% 이내인 것으로 확인되었다.

3) CNT-시멘트계 자기발열체의 장기 전기적 특성 예측※

※: 본 내용은 G.M. Kim, B.J. Yang, H.K. Lee "Synergistic effects of carbon nanotube and carbon fiber on heat generation and electrical characteristics of cementitious composites", Carbon, under review, 2018. (SCI).의 내용 을 요약한 것임.

3.1 연구배경

CNT-시멘트계 자기발열체의 반복발열에 대한 발열 안정성을 확인해본 결과 CNT와 CF가 혼입된 시멘트 페이스트 복합체에서 CNT의 함량이 0.5 wt% 이상이면 발열안정성이 화보되는 것을 확인하였다. CNT-시멘트계 자기발열체의 반복발열에 대한 발열 안정성 외에도, 장기 전기적 특성을 예측하는 것은 자기발열체의 장기 사용 성능 평가에 중요한 요소이다. 따라서 CNT-시멘트계 복합체의 장기 전기 특성을 예측해 보기 위해 모델링을 활용하였으며, 실제 실험 결과에 비교해 보았다.

3.1 모델링 방법

CNT/CF함유 시멘트 복합 재료의 이론적인 도식은 그림 1.에 나와 있다. 그림 1은 일반적인 시멘트 모재 (단계0)를 나타낸다. 파란 타원은 무작위로 배향되고 파형의 CNT(단계 1), 검정색 막대는 직선형으로 잘리고 무작위로 배향된 CF(단계 2), 빨간색 원은 터널링 영역을 나타낸다. 실험에 근거하여 이 분석에서 다음과 같이 4가지 고려사항을 가정했다. (1) CNT와 CF는 전기저항으로 얇게 코팅되어 있다. (2) CNT의 유효 종횡비는 탄소나노튜브의 파형의 정도에 따라 달라진다. (3) 곡선형 CNT 는 시멘트 모재 온도가 증가함 따라 점차 팽창한다. (4) 터널링 영역은 열 발생에 의해 다양한 크기로 변형될 수 있다.

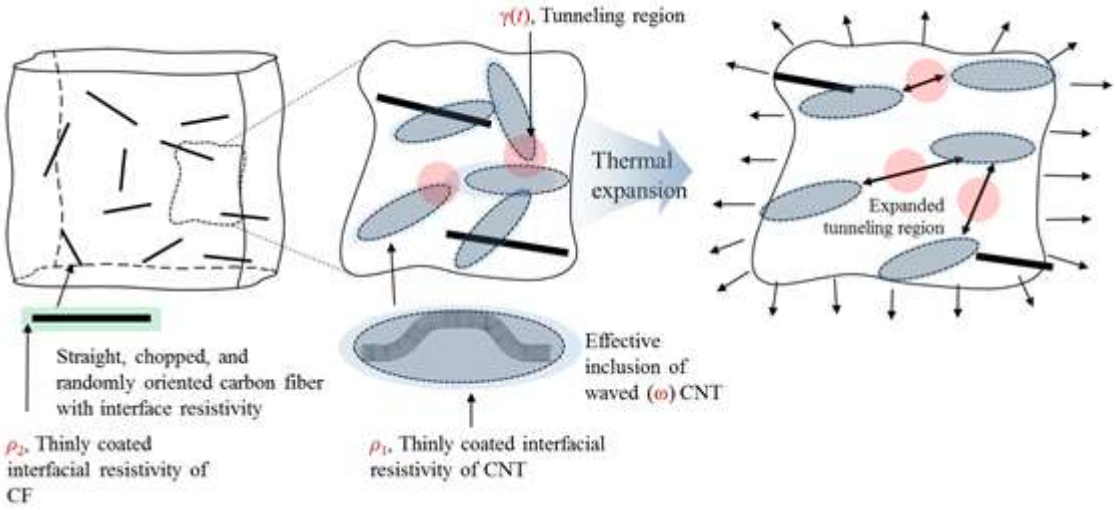


그림 1. CNT와 CF가 혼입된 시멘트 복합체의 이론적 도식

위에서 언급한 고려사항들을 적용하여 시멘트계 복합 재료에 대한 유효 전기전도도(σ^*)가 다음과 같이 도출 될 수 있다(Wang et al., 2014).

$$\frac{3(1-\phi_2)(\sigma_m-\sigma^*)}{\sigma_m+2\sigma^*} + \frac{\phi_2}{3}\left[\frac{2\{(\sigma_2)_{11}^c-\sigma^*\}}{\sigma^*+\{(\sigma_2)_{11}^c-\sigma^*\}+(S_2)_{11}}+\frac{(\sigma_2)_{33}^c-\sigma^*}{\sigma^*+\{(\sigma_2)_{33}^c-\sigma^*\}+(S_2)_{33}}\right] = 0 \quad (1)$$

σ_q 와 ϕ_q는 q-단계의 전기전도도와 부피 분율을 나타내며, ii-방향의 S-텐서의 성분은 Pan et al. (2011)에서 찾을 수 있다. σ_m은 CNT를 함유하는 시멘트 모재의 전기전도도이며 다음과 같이 표현될 수 있다(Kim et al., 2017a; Wang et al., 2014).

$$\frac{3(1-\phi_1)(\sigma_0-\sigma_m)}{\sigma_0+2\sigma_m} + \frac{\phi_1}{3}\left[\frac{2\{(\sigma_1)_{11}^c-\sigma_m\}}{\sigma_m+\{(\sigma_1)_{11}^c-\sigma_m\}+(S_1)_{11}}+\frac{(\sigma_1)_{33}^c-\sigma_m}{\sigma_m+\{(\sigma_1)_{33}^c-\sigma_m\}+(S_1)_{33}}\right] = 0 \quad (2)$$

Xia et al. (2017)에 따르면 전도성 필러의 불완전한 계면은 (Xia et al. 2017; Yang et al., 2017)에서처럼 얇은 층의 전기전도성으로 기술될 수 있다.

$$\begin{cases} (\sigma_1)_{ii}^c = \dfrac{r_{CNT}\alpha_{CNT}(\sigma_1)_{ii}}{r_{CNT}\alpha_{CNT}+(S_1)_{ii}(\sigma_1)_{ii}(1+2\alpha_{CNT})\rho(\phi_1)} \\ (\sigma_2)_{ii}^c = \dfrac{r_{CF}\alpha_{CF}(\sigma_2)_{ii}}{r_{CF}\alpha_{CF}+(S_2)_{ii}(\sigma_2)_{ii}(1+2\alpha_{CF})\rho_2} \end{cases} \quad (3)$$

r와 α는 필러의 반경과 종횡비이다. 시멘트 복합 재료의 CNT의 형상은 매개변수 ω의 sine 함수로 가정되며(Yang et al., 2017), 다양한 ω에 따라 CNT의 유효 종횡비의 도출 과정은 Kim et al. (2017)에 기술되어 있다. 하지만 CF은 물질의 구성요소와 관계 없이 직선이며, 이는 간단하게 $\alpha_{CF}=L_{CF}/D_{CF}$(L 과 d 는 길이와 직경)로 정의 될 수 있다. 추가적으로 식 (3)에서 은 $\rho(\phi_1)$ 다음과 같이 정의 될 수 있다(Xia et al. 2017).

$$\rho(\phi_1)=\frac{\rho_1\left[1-\frac{1}{\pi}\arctan\left(\frac{\phi_1-\phi_1^*}{\gamma(t)}\right)+0.5\right]}{\left[1-\frac{1}{\pi}\arctan\left(\frac{-\phi_1^*}{\gamma(t)}\right)+0.5\right]} \quad (4)$$

ρ_q 는 q-단계를 포함(q=1,2)하는 전기전도성, ɣ(t)는 터널링 영역, ϕ_1^*는 Xia et al. (2017)의 식 (16)에 제시되어 있다.

식 (4)에서 시멘트계 모재와 터널링 영역(ɣ(t))에서의 CNT 파형(ω)은 분석 이론으로서 정의하기가 어렵기 때문에 실험 시험 결과들을 바탕으로 경험식을 구성했다. 따라서 현재연구에서는 (Sellevold and Bjøntegaard, 2006)처럼 열팽창계수, 온도 및 시간의 관계에 따라 터널링 구역의 변화 수준과 열 발생에 의한 CNT의 파형을 간단하게 설명할 수 있다.

$$\begin{cases} \gamma(t) = K \cdot T \cdot t \text{ and } \omega(t) = \dfrac{6K \cdot t + 3K + 20}{10(2t+1)}, (\phi_2 = 0) \\ \gamma(t) = K \cdot T \cdot \left(\dfrac{1}{\exp(\phi_2 \cdot t^2)}\right) \text{ and } \omega(t) = \dfrac{2(30t + K + 15)}{K(2t+1)}, (\phi_2 \neq 0) \end{cases} \quad (5)$$

여기서 K, T, t는 각각 열팽창 계수, 온도, 시간을 나타낸다. 복합 재료의 저항은 다음 식으로부터 얻어진다.

$$R = \frac{1}{\sigma^*} \cdot \frac{L_{elec}}{A_{elec}} \quad (6)$$

여기서, L_{elec}, A_{elec}는 전극 사이의 간격과 시편에 매립 된 전극의 면적을 의미한다. 시멘트 복합 재료의 유효 전기 전도성 (σ^*) 은 식 (1)에 의해 계산될 수 있다.

3.3 모델링 및 실험결과

모델링을 통한 예측과 실험된 측정치를 비교하여 개발된 모델의 잠재력을 평가하였다. 비교 결과는 그림 2에 제시되어 있다. ϕ_1과 ϕ_2는 배합비에 따라 다르게 변환되었고 그 배합비는 표 1에 요약 되어 있다. 열팽창계수 K는 재료 구성에 따라 다르며 표 1에 나열된 해당 측정 값들이 적용되었다. 또한 시간 경과에 따른 온도는 측정 값의 추세선으로 가정하였고, 그 근사값이 시뮬레이션에 적용되었다. 비교에 사용된 재료 및 모델 매개변수는 수치 시뮬레이션에서 사용된 것과 동일하다. (=1.5E-5 m^2/S, =3E-2 m^2/S). 터널링 스케일 (ɣ(t))과 CNT 파형 (ω)의 매개변수는 식 (5)에 의해서 계산되었다. 그림 2는 CNT/CF 시너지 효과와 터널링 효과를 고려한 유도 모델의 예측 능력을 보여주며, 현재의 예측이 시멘트 복합체의 실험적 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

표 1. 필러 부피 분율, 열팽창계수, 실험적 비교를 위해 제안된 모델이 적용된 온도 구배 값

Specimen	CNT volume fraction, ϕ_1 (%)	CF volume fraction, ϕ_2 (%)	Coefficient of thermal expansion (E-6/°C)	Temperature gradient (°C)
N6-50	0.786	0	18.23	0.0108t + 43.862
N6-100	0.593	0	9.42	-0.0425t + 59.904
N5F1-50	0.655	0.096	19.10	0.0556t + 60.138
N5F1-100	0.494	0.072	8.65	0.0006t + 64.96
N4F2-50	0.524	0.192	14.78	0.0703t + 59.101
N4F2-100	0.395	0.145	18.00	0.0276t + 60.58

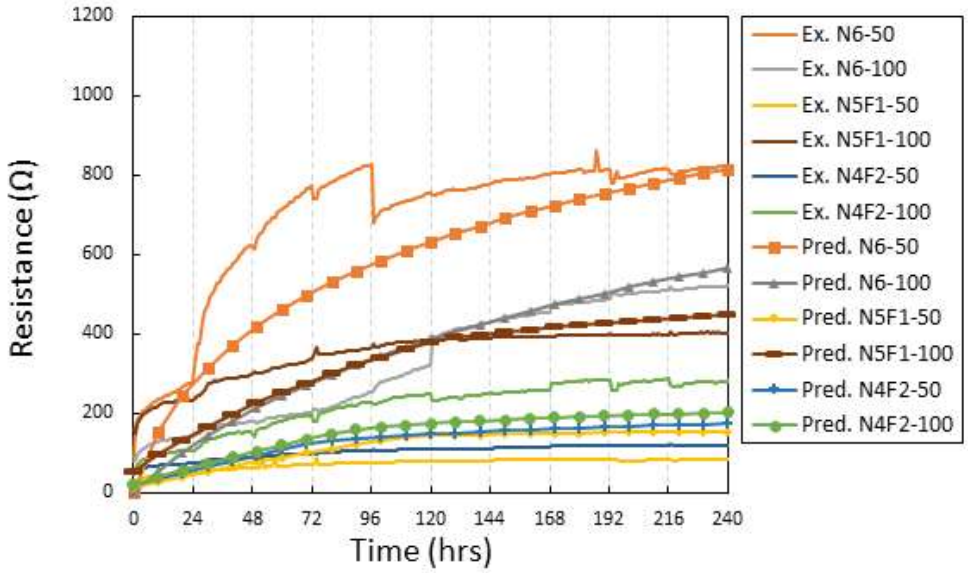


그림 2. 시멘트계 복합체의 시간 응답에 대한 전체 전기 저항에 대한 실험 데이터와 예측 결과 사이의 비교

3.4 결론

CNT- 시멘트계 자기발열체의 장기 전기 특성을 예측하기 위한 모델이 제시되었으며, 실제 실험 결과와 비교되었다. 예측 모델은 실제 실험 데이터와 경향이 일치함을 보여주며, 모델링을 통해 자기발열체의 장기 전기 특성을 예측이 가능한 것으로 확인되었다.

참고문헌

(1) Wang, Y., Weng, G.J., Meguid, S.A., Hamouda, A.M. (2014). “A continuum model with a percolation threshold and tunneling-assisted interfacial conductivity for carbon nanotube-based nanocomposites.” Journal of Applied Physics, 115(19), pp. 193706.

(2) Pan, Y., Weng, G.J., Meguid, S.A., Bao, W.S., Zhu, Z.H., Hamouda, A.M.S. (2011). “Percolation threshold and electrical conductivity of a two-phase composite containing randomly oriented ellipsoidal inclusions.” Journal of Applied Physics, 110(12), pp. 123715.

(3) Kim, G.M., Yang, B.J., Cho, K.J., Kim, E.M. and Lee, H.K. (2017a). “Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites,” Composite Structures, 164, pp. 32-42

(4) Wang, Y., Weng, G.J., Meguid, S.A., Hamouda, A.M. (2014). “A continuum model with a percolation threshold and tunneling-assisted interfacial conductivity for carbon nanotube-based nanocomposites.” Journal of Applied Physics, 115(19), pp. 193706.

(5) Yang, B.J., Jang, J.U., Eem, S.H., Kim, S.Y. (2017). “A probabilistic micromechanical modeling for electrical properties of nanocomposites with multi-walled carbon nanotube morphology.” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 92, pp. 108-117

(6) Xia, X., Wang, Y., Zhong, Z., Weng, G.J. (2017). “A frequency-dependent theory of electrical conductivity and dielectric permittivity for graphene-polymer nanocomposites.” Carbon, 111, pp. 221-230.

(7) Sellevold, E.J., Bjøntegaard, Ø. (2006). “Coefficient of thermal expansion of cement paste and concrete: Mechanisms of moisture interaction.” Materials and Structures, 39, pp. 809-815.

4) CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작※

※본 내용은 H.N. Yoon, G.M. Kim, H.K. Lee "Heating effect of floor heating materials using CNT-incorporated cementitious composite", to be submitted, 2018. (SCI).의 내용 을 요약한 것임.

4.1 연구배경

개발된 자기발열체를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발 연구를 수행하고 발열체 기술의 응용을 위해 CNT-시멘트계 자기발열체를 삽입한 바닥난방재의 최적 설계안 도출 연구를 수행하고, 도출된하고 설계형태에 따른 설계안을 바탕으로 하여 3.3m2(1평) 규모의 바닥난방재 판넬을 제작 발열 성능, 열확산성에 대한 평가를 실시하였다. 개발 제품의 성능 평가는 시작품 표면에 k-type 열전대를 부착하고 전압을 인가하여 시작품의 온도를 측정하고, 열화상 카메라를 이용하여 열확산도를 측정하는 것으로 평가하였다. 또한 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 삽입형 및 조립형 바닥난방재의 기초 성능 평가 이후에, 바닥난방재의 실제 바닥 시공 후 성능을 평가하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 제작된 바닥난방재 시작품이 실제 환경과 유사한 환경에서 갖는 발열 성능을 평가하였다.

4.2 삽입형 바닥난방재

(1) 실험방법

본 연구에서는 0.6 m× 0.6 m 의 몰드를 제작하고 CNT가 혼입된 시멘트 복합체를 삽입하여 복합체의 발열성능을 평가하는 연구를 수행하였다 (그림 1 참고).



그림 1. 바닥난방재 시작품제작을 위한 몰드

바닥난방재 시작품에 삽입될 시멘트계 복합체의 배합비를 표 1에 나타냈다. CNT 복합체의 배합은 앞선 실험들을 통해 CNT의 혼입량 0.5 wt%와 CF의 혼입량 0.1 wt%로 정하였으며, 실리카퓸과 초고유동화제의 혼입량은 각각 10 wt%와 1.6 wt%로 고정하였다. 또한, 바닥난방재의 모르타르 배합은 표 2에 나타냈다. 모르타르 타설에는 탄소섬유를 시멘트 중량대비 0.1% 혼입하여 수축으로 인한 균열을 방지하였다.

표1. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 배합비(g)

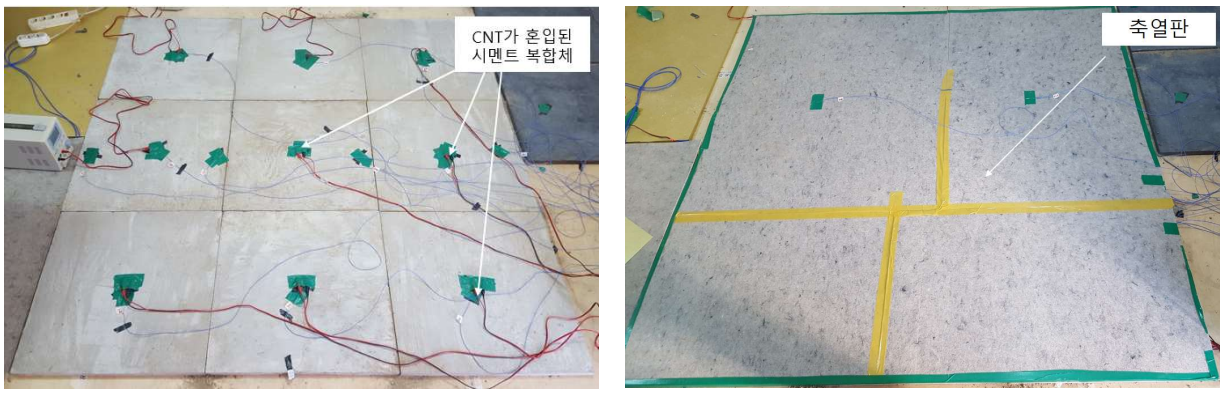
Specimen	Cement	CNT	CF	Silica fume	Water	Superplasticizer
N6F1	1000	5	1	100	240	16

표2. CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 배합비(g)

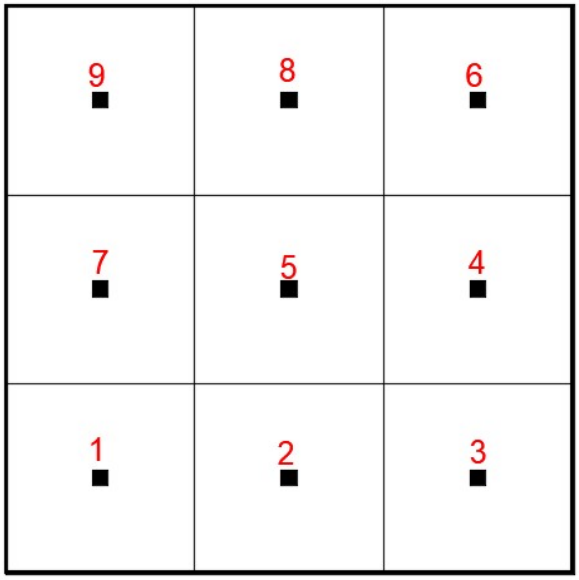
Specimen	Cement	Sand	Water	Carbon fiber
	1000	2300	400	1

바닥난방재의 타설은 다음의 과정을 따랐다. 호바트 믹서에 시멘트, 모래, 탄소섬유, 물을 넣고 5분 동안 배합하였다. 굳지않은 상태의 모르타르를 몰드에 타설하고 24시간 동안 양생을 실시하였다. 이때, 수축에 의한 균열을 방지하기 위해 모르타르 시편의 상단부를 밀봉하여 과도한 수분의 증발을 방지하였다. 24시간 양생이후에 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체가 혼입될 자리에 고정해 놓은 규빅몰드를 제거하고 미리 제조된 복합체를 삽입하였다. 복합체 삽입이후에 바닥난방재 시작품은 28일간 양생을 진행하였다.

바닥난방재 시작품의 양생이 종료된 이후에 발열체의 성능 실험을 위해 그림 2와 같이 9개의 삽입형 바닥난방재를 배치하고 K 타입 열전대를 부착한 후 DC power supply를 연결하였다. 이 후 바닥난방재를 축열판 및 방열판으로 덮어 열손실을 방지하였다. 아래 그림에서 숫자 1-9번은 열전대의 부착위치를 나타낸다. 위 실험에서 입력 전압은 10-15V로 설정하였다. 실험 시의 외기 온도는 약 0℃ 이었다.



(a)



(b)

그림 2. 삽입형 바닥난방재의 (a) 실험 set up과 (b) 열전대 부착위치

(3) 실험결과

그림 3에는 바닥난방재에 삽입된 CNT 혼입 시멘트 복합체의 시간에 따른 온도 변화 곡선을 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 모든 시편에서 20분 이내에 온도상승이 일어나고, 이후에 안정화가 되는 것을 볼 수 있다. 또한, 2번 시편을 제외한 모든 시편에서 30분 동안 온도증가가 거의 유사한 것을 확인할 수 있다. 모든 시편에서 50℃ 이상 발열이 가능한 것을 확인하였다.

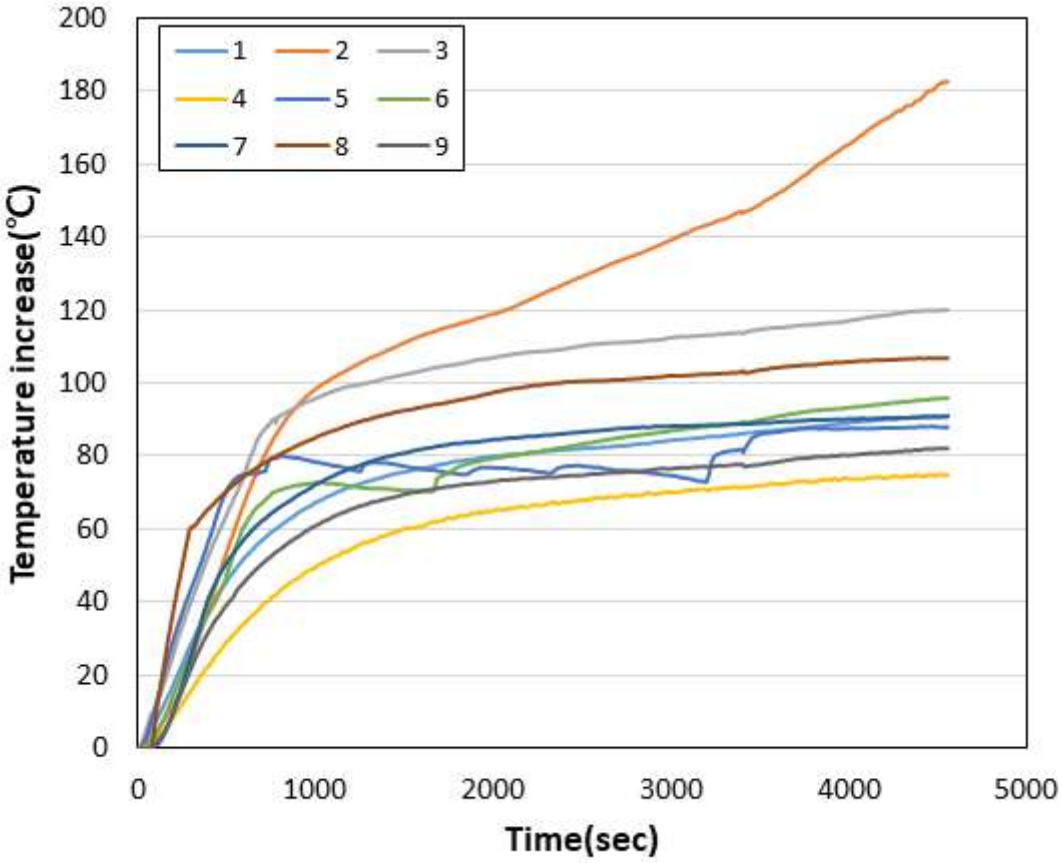
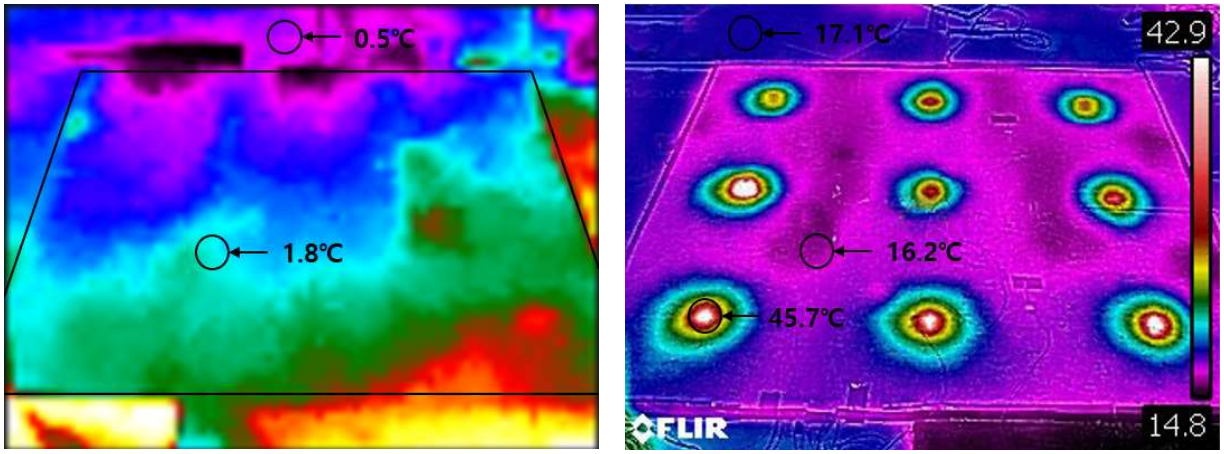


그림 3. 바닥난방재에 삽입된 CNT-CF 혼입 시멘트 복합체의 시간에 따른 온도 변화 곡선

그림 4에는 바닥난방재의 발열 실험동안 열화상 이미지를 나타냈다. 그림을 보면 실험 시작전에 바닥난방재는 약 0-2℃ 정도 균일한 온도 분포를 나타냈다. 실험 시작후 CNT가 혼입된 시멘트계 복합체를 중심으로 바닥난방재의 온도가 상승하였다. 그림 4(b) 에서 보는 것처럼 전압인가 이후에 발열체 주변부의 온도가 지속적으로 상승하였으며, 주변부로 확산되는 것이 관찰되었다. 또한, 자기발열체가 삽입되지 않은 부분도 밀실상태로 인해 약 16℃까지 상승하는 것을 확인하였다. 하지만 콘크리트의 비열이 상당히 높기 때문에 일반 모르타르 전체에 열이 균일하게 확산되지는 못하였다. 바닥난방재 전체에 열을 확산시키기 위한 시스템 구성이 필요할 것으로 여겨진다.



(a) (b)

그림 4. 삽입형 바닥난방재의 열화상 이미지 : (a) 실험전 (b) 실험 1시간 후

(4) 결론

본 연구는 삽입형 바닥난방재를 제작하여 삽입된 CNT가 혼입된 시멘트 복합체의 발열성능을 확인하였으며, 밀실 상태에서의 열확산 성능을 평가하였다. 이번 연구의 결과를 고려하여 다음과 같이 결론 낼 수 있다.

- 대부분의 삽입된 복합체는 20분 이내에 온도 증가가 완료되고, 이후에는 온도상승 곡선이 안정화된 상태를 나타냈다.

- 삽입된 복합체를 중심으로부터 주변부로 열확산이 진행되었으며, 밀실상태로 인해 주변부의 온도가 크게 상승하였다. 하지만 콘크리트의 큰 비열로 인해 바닥난방재 전체에 열이 균일하게 확산되지 못하였다.

- 바닥난방재 전체에 열을 확산시키기 위해서는 바닥난방재의 시스템 구성이 필요한 것으로 판단된다.

4.2 조립형 바닥난방재

(1) 실험방법

본 연구에서는 0.6 m× 0.6 m 의 몰드를 제작하고 CNT가 혼입된 시멘트 복합체 패널 형태로 만들어 복합체의 발열성능을 평가하는 연구를 수행하였다 (그림 5 참고).



그림 5. 바닥난방재 시작품제작을 위한 몰드

바닥난방재에 사용되는 CNT가 혼입된 복합체의 배합비를 표 3에 나타냈다. CNT의 혼입량 0.5 wt%와 CF의 혼입량 0.1 wt%가 혼입된 시편을 사용하였으며 실리카퓸과 초고유동화제의 혼입량은 각각 10 wt%와 1.6 wt%로 고정하였다. 모래는 복합체의 수축 및 전기적 특성을 고려하여 150 wt%를 사용하였다.

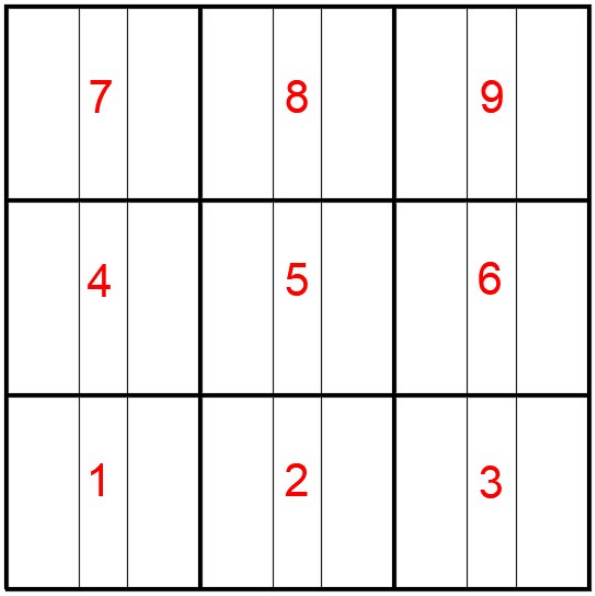
표3. CNT가 혼입된 시멘트 복합체 패널의 배합비(g)

Specimen	Cement	Sand	CNT	CF	Silica fume	Water	Superplasticizer
N6F1-150	1000	1500	5	1	100	550	16

바닥난방재의 타설은 다음의 과정을 따랐다. 호바트 믹서에 시멘트, 모래, CNT, 탄소섬유, 물을 넣고 5분 동안 배합하였다. 굳지않은 상태의 모르타르를 몰드에 타설하고 150mm 간격으로 구리 전극을 삽입하고 24시간 동안 양생을 실시하였다. 이때, 수축에 의한 균열을 방지하기 위해 모르타르 시편의 상단부를 밀봉하여 과도한 수분의 증발을 방지하였다. 24시간 양생이후에 50℃에서 24시간 동안 고온양생한 후 실온에서 28일간 양생하였다.

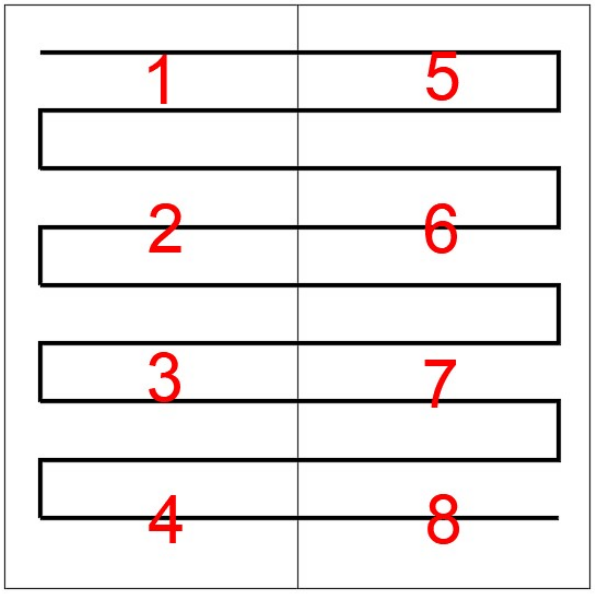
조립형 바닥난방재는 그림 6과 같이 9개를 배치 후 각각의 전극은 절연테이프를 사용해 연결하였다. K 타입 열전대를 부착한 후 DC power supply를 연결하였다. 아래 그림에서 숫자 1-9번은 열전대의 부착위치를 나타낸다. 또한 기존 난방 제품과 비교하여 본 연구의 CNT가 삽입된 시멘트 복합체 바닥난방재의 성능을 평가하였다. 입력 전압은 기존 난방 제품에 필요한 전력을 참고하여 20-30V로 설정하였다. 실험 시의 외기 온도는 약 0℃ 이었다.





(a)





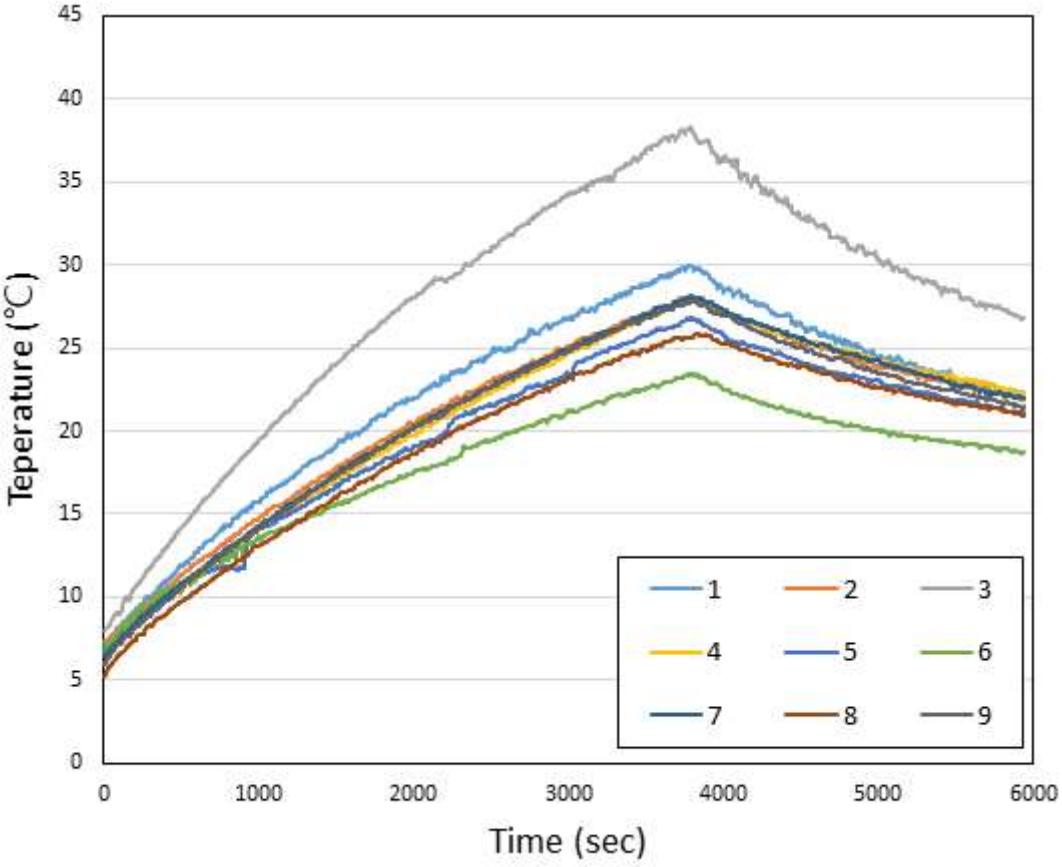
(b)

그림 6. (a) 조립형 바닥난방재의 실험 set up과 열전대 부착위치 (b) 기존 제품의 실험 set up과 열전대 부착위치

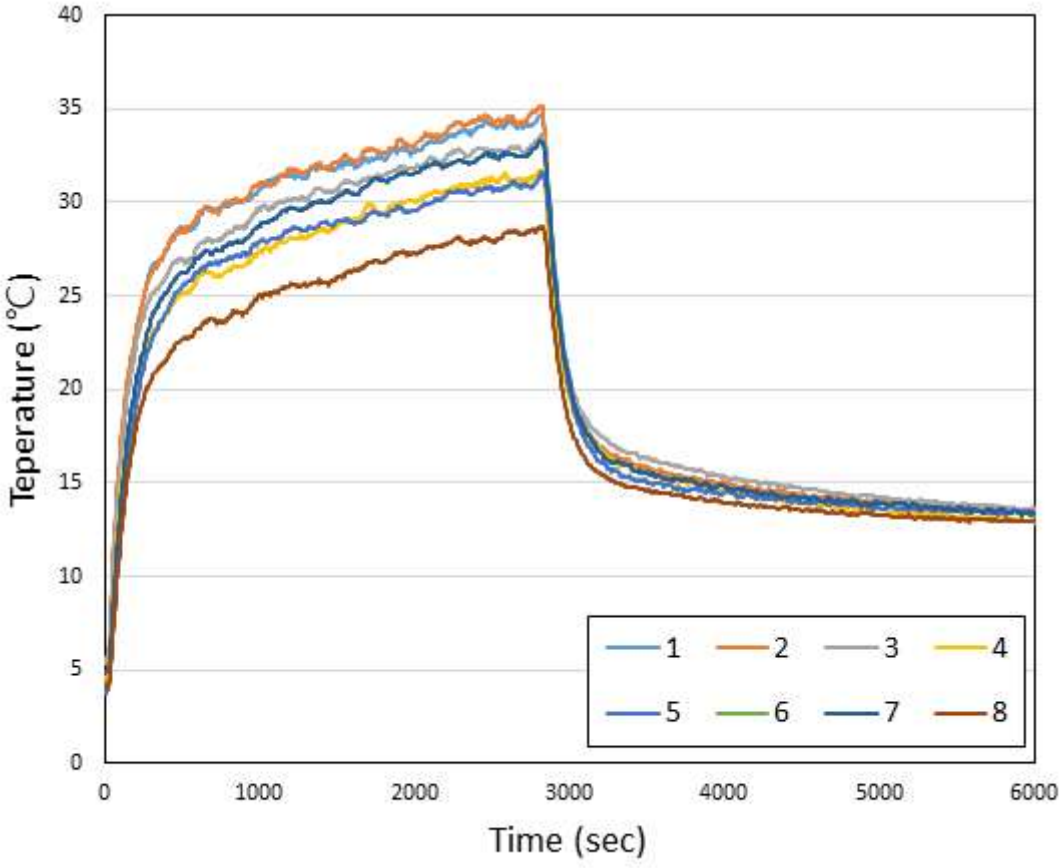
(3) 실험결과

그림 7에는 조립형 바닥난방재와 기존 난방 제품의 시간에 따른 온도 변화 곡선을 나타냈다. 그림 7(a)에서 보는 것처럼 CNT 복합체 패널의 모든 시편에서 1시간동안 계속해서 온도상승이 일어나는 것을 볼 수 있었다. CNT 복합체 패널의 온도는 최대 23-38℃로 분포되어 있었다. 1시간 이후 전압을 차단하였을 때 서서히 온도가 감소하는 것으로 보아 축열 효과가 있는 것으로 보인다.

그림 7(b)의 기존 난방 제품은 초기에 급격한 온도상승을 보였다. 온도는 최대 28-35 사이에 분포해 있었다. 하지만 전력을 차단하였을 때 온도 감소가 급격히 발생했으며, 이는 CNT 복합체 패널에 비해 그 폭이 더 큰 것으로 관찰되었다.



(a)



(b)

그림 7. (a) 조립형 바닥난방재의 온도곡선 (b) 기존 난방 제품의 온도 곡선

표 4는 CNT 복합체 패널과 기존 난방제품의 전력 차단 30분 후의 온도 감소량을 나타낸다. CNT 복합체 패널의 경우 평균 -22.5%의 온도감소량을 가지고 있지만, 기존 난방제품의 경우 2배 이상인 -57.4%의 온도감소율을 나타낸다. 이를 통해 CNT 복합체 패널이 기존 난방제품보다 축열효과가 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

표4. CNT 복합체 패널과 기존 난방재품의 온도 감소량(%)

종류/열전대	1	2	3	4	5	6	7	8	9	평균
CNT 복합체 패널	-26.0	-21.9	-30.1	-20.1	-21.1	-20.4	-21.7	-18.0	-23.3	-22.5
기존 난방제품	-59.6	-60.2	-57.6	-57.1	-56.6	-56.4	-57.9	-53.6	-	-57.4

그림 7에는 기존 난방 제품의 발열 후와 전력 차단 30분후의 열화상 이미지를 그림 8에는 CNT 복합체 패널의 발열 후와 전력 차단 30분후의 열화상 이미지를 나타냈다. 기존 제품의 경우 발열이 전체적으로 고르게 되었으며 최대온도는 34℃ 정도였다. 하지만 전력 차단 30분 후에는 전체적으로 열손실이 발생했으며 13.9℃까지 떨어지는 것을 확인할 수 있다. CNT 복합체 패널의 경우 열확산이 전극부근에서만 일어나는 것을 확인할 수 있었으며 중앙부의 온도는 34℃였다. 전력 차단 30분후에는 중앙부 온도가 23.9℃로 기존 난방제품에 비해 축열효과가 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

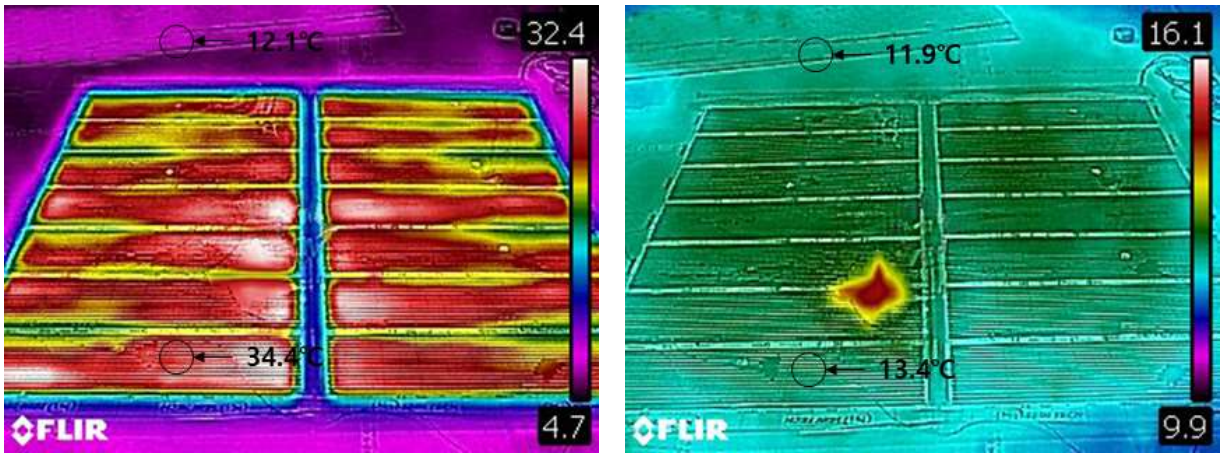


그림 7. 기존 난방 제품의 발열 후, 전력 차단 30분 후의 열화상 이미지

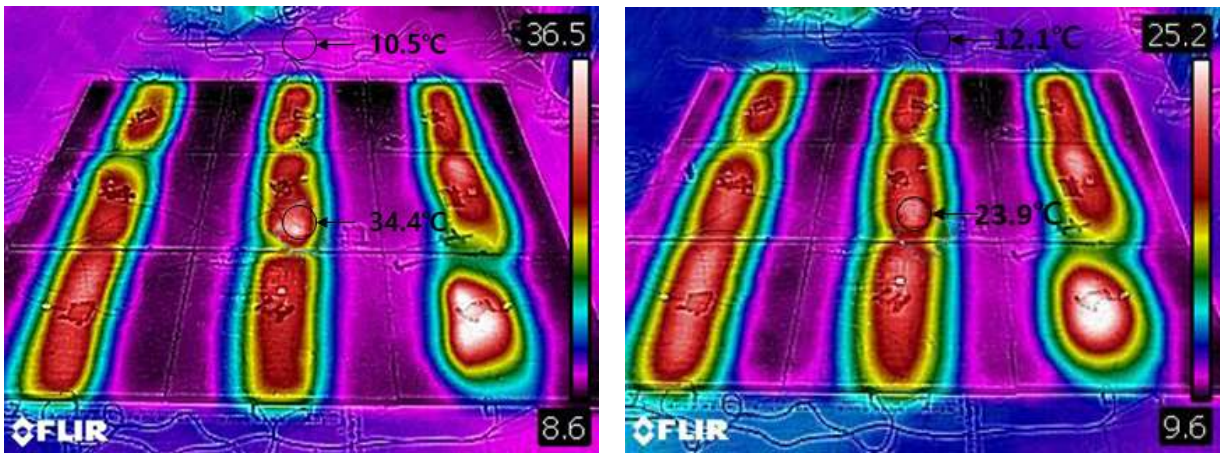


그림 8. CNT 복합체 패널의 발열 후, 전력 차단 30분 후의 열화상 이미지

(4) 결론

본 연구에서는 CNT 복합체를 패널형으로 만들 조립형 바닥난방재와 기존 난방제품의 발열 성능을 비교하였다. 이번 연구의 결과를 고려하여 다음과 같이 결론낼 수 있다.

- CNT 복합체 패널은 1시간 동안 지속적으로 온도상승이 이루어졌으며, 전력 차단 이후 온도가 서서히 감소하는 것으로 보아 축열 효과가 있는 것으로 볼 수 있다.

- 기존 난방 제품은 초기에 급격한 온도상승을 보이지만, 전력 차단 후 온도 감소가 급격히 발생하며 이는 CNT 복합체 패널에 비해 그 폭이 더 크다.

- CNT 복합체 패널의 경우 평균 -22.5%의 온도감소량을 가지고 있지만, 기존 난방제품의 경우 CNT 복합체 패널의 2배 이상인 -57.4%의 온도감소율을 나타낸다. 이를 통해 CNT 복합체 패널이 기존 난방제품보다 축열 효과가 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

2. 연구 성과

가. 기술적 성과

(1) 1차 연도

1) 국내외 논문 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI 여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록 번호
1	The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction	Composite Structures	G.M. Kim	158	네덜란드	Elsevier	SCI	2016.12.15	0263-8223
2	Image Analysis and DC Conductivity Measurement for the Evaluation of Carbon Nanotube Distribution in Cement Matrix	International Journal of Concrete Structures and Materials	I.W. Nam	9	대한민국	Springer	SCI	2015.12.18	1976-0485
3	Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials	Construction and Building Materials	I.W. Nam	115	영국	Elsevier	SCI	2016.07.15	0950-0618

2) 국내 및 국제학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	2016 한국전산구조공학회 춘계학술대회	김광목	2016.04.13-15	대전	대한민국
2	5th International Workshop on design in	이행기	2016.10.6-8	로마	이탈리아

	Civil and Environmental Engineering (DCEE2016)				
3	한국콘크리트학회 2016 가을 학술대회	김광목	2016.11.2-4	설악	대한민국

3) 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신품종, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록				기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록번호*	등록인	등록일	등록번호	등록번호*	
1	전도성 콘크리트 제조장치 및 이를 이용한 전도성 콘크리트의 제조방법	대한민국	한국과학기술원	2016.07.20	10-2016-0092059	P-14813					100
2	전도성 복합체를 이용한 바닥 난방장치 및 그 시공 방법	대한민국	한국과학기술원	2016.07.06	10-2016-0085547	P-14737	한국과학기술원	2016.09.06	10-1777785	P-14737	100

* 연구개발성과 관리·유통 전담 기관에 등록한 번호 기재

(2) 2차 연도

1) 국내외 논문 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI 여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록 번호
1	Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites	Composite Structures	G.M. Kim	164	네덜란드	Elsevier	SCI	2016.12.19	0263-8223
2	Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites	Composite Structures	G.M. Kim	185	대한민국	Elsevier	SCI	2017.11.10	0263-8223

2) 국내 및 국제학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2017)	이행기	2017.06.26-30	마데이라	포루투갈
2	International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2017)	김광목	2017.06.26-30	마데이라	포루투갈
3	The 2017 World Congress on Advances in Nano, Bio, Robotics and Energy (ANBRE17)	김광목	2017.08.28. -09.01	일산	대한민국

3) 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신품종, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록				기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록번호*	등록인	등록일	등록번호	등록번호*	
1	전도성 복합체를 이용한 바닥난방 패널 및 그 시공방법	대한민국	한국과학기술원	2017.07.06	10-2017-0086079	P-15936	한국과학기술원	2017.11.28	10-1804216	P-15936	100
2	전도성 복합체를 이용한 바닥 난방 구조체 및 그 시공방법	대한민국	한국과학기술원	2017.09.28	10-2017-0126444	P-16264					100

* 연구개발성과 관리·유통 전담 기관에 등록한 번호 기재

나. 경제적 성과

본 연구의 CNT-시멘트계 자기발열체 개발에서 CNT의 최적 분산방법과 이를 통해 50Ω 이하의 자기발열체를 제조할 수 있었으며, 이러한 자기발열체를 이용하여 바닥난방재의 시작품을 제작하였다. CNT를 혼입한 시멘트계 재료의 분산기법을 통해 유동성을 확보하며 저항을 낮추는 기술을 보유하여 이를 실제 제품으로 개발할 경우 생산성이 향상될 것으로 기대되며, 새로운 바닥난방재 분야를 개척하여 관련 분야 인재 양성 및 관련 산업 일자리 창출에 기여할 수 있다. 본 기술의 개발을 통해 시장 점유율 10%를 확보할 경우 약 1200억 원에 달하는 경제적 효과를 창출할 수 있을 것으로 기대된다[19].

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

연차	구분		목표	달성도(%)	비고
1차 연도	국외 논문 게재	SCI	2	100	
		비SCI			
		계	2	100	▪ Kim et al., (2016) Comp. Str. (단독사사, 기여율 100%, accepted, 12월 15일 게재예정) ▪ Nam et al., (2016). Smart Str. Syst. (공동사사, 기여율 50%) ▪ NAm et al., (2016). Constr. Build. Mater. (공동사사, 기여율 50%)
	특허 출원	국내	2	100	▪ Application No. 10-2016-0092059 (단독사사, 기여율 100%) ▪ Application No. 10-2016-0085547 (단독사사, 기여율 100%)
		국외			
		계	2	100	
2차 연도	국외 논문 게재	SCI	1	150	
		비 SCI			
		계	1	150	▪ Kim et al.,(2017). Comp. Str. (단독사사, 기여율 100%) ▪ Kim et al.,(2017). Comp. Str. (공동사사, 기여율 50%)
	특허 출원	국내	2	100	▪ Application No. 10-2017-0086079 (단독사사, 기여율 100%) ▪ Application No. 10-2017-0126444 (단독사사, 기여율 100%)
		국외			
		계	2	100	

연차	성과 목표	목표 달성도
1차 연도	최적저항(50Ω 이하) CNT-시멘트계 복합체의 제조	본 연구진은 1차년도 과제 수행을 통해 시멘트 조직 내에 물리·화학적인 CNT 분산 기법을 병용하여 발열에 적합한 목표저항 (50Ω)을 확보하였음.
	5W-50℃ 발열성능을 갖는 CNT-시멘트계 자기발열체	발열 실험을 통해 5W-50 ℃의 발열성능을 확보하였음. 또한, 공인시험성적서 발행을 통해 위의 성과를 검증함.
2차연도	CNT-시멘트계 자기발열체의 발열안정성 확보	Cyclic heating(12 cycle)에 의한 자기발열체의 발열안정성을 확보하였으며 발열성능 감소율 30% 이내를 달성하였음. 또한, 공인시험성적서 발행을 통해 위의 성과를 검증함.
	CNT-시멘트계 자기발열체를 이용한 바닥난방재 시작품 제작	CNT-시멘트계 자기발열체를 이용하여 삽입형, 조립형 두 가지 방식의 바닥난방재 시작품을 제작하였으며, 성능평가 결과 삽입형 바닥난방재에서 50℃ 발열이 가능한 것을 확인함.

2. 관련 분야 기여도

본 과제를 통해 달성한 연구목표는 국내외 기술 개발 현황과 비교하였을 때 최고수준의 연구이다. CNT-시멘트계 복합체의 저항을 낮추기 위한 연구들이 수행되어 왔으며, 현재 세계 최고 수준 보유국은 중국[48]으로 126Ω의 저항을 확보했다고 알려져 있다. 본 연구를 통해 **50Ω 이하를 가지는 CNT-시멘트계 복합체를 제조**하였으며, 이는 앞선 연구에 비해 높은 수치로 **CNT-시멘트계 복합체 제조 방법에 있어 많은 진보**를 이루었다.

또한, **CNT-시멘트계 복합체를 자기발열체로 사용하는 연구는 이전에 수행되지 않은 새로운 연구 분야**이며, 국내외 특허 현황에 등록된 CNT-시멘트계 자기발열체의 경우 본 연구진이 출원한 3개의 특허가 유일하다. 이를 통해 **CNT-시멘트계 자기발열체 연구는 국내외 기술 개발 현황에서 가장 선도적인 연구**로 볼 수 있으며, 새로운 연구 분야를 개척하는데 기여하였다.

제5장. 연구개발성과의 활용계획

1. 연구결과의 활용방안

나노소재를 이용한 기능성 건설재료 시장과 고효율 바닥난방재 시장이 꾸준히 성장[19,22]하고 있고, **CNT의 제조단가(100원/g)가 지속적으로 하락**[11]하고 있으며, 이에 본 연구에서 목표로 하는 CNT-시멘트계 복합체 이용 고효율 바닥난방재 개발에 따른 막대한 경제적 효과를 기대할 수 있다. 또한 나노기술 기반 건설신소재 연구분야의 **인재양성 및 관련 산업 일자리 창출에 기여**할 수 있고, 기술이전을 통한 **관련산업의 활성화**가 이뤄질 것으로 기대된다. 본 연구결과의 활용계획 및 기대효과를 요약하면 다음과 같다.

○ 콘크리트의 촉진/전기 양생 기법

- 높은 전도성과 전기적 안정성이 요구되는 고성능의 발열소재 분야로 확장할 수 있으며, 나아가 본 발열체를 이용하여 **고온 양생이 필요한 산업부산물 활용 콘크리트의 촉진 양생이 가능**함.

○ 도로 위험구간, 고속도로 및 공항 활주로용 자기융설체

- CNT-시멘트계 복합체를 도로용 자기융설체로 사용할 경우 높은 발열성능으로 **제설비용이 혁신적으로 저감**되고, 제설제에 의한 **환경오염 등의 문제를 줄일 수 있을 것으로 기대**됨.

○ 매스콘크리트 수화열 제어용 발열체

- 매스콘크리트에 대한 기술 수요가 증가함에 따라 배합설계 기반 수화열 제어기법 등이 연구되었으나, **수화열 저감 효과가 미흡하거나 공기지연 등의 문제가 발생**함[50),51)]. CNT-시멘트계 자기 발열체를 이용한 본 수화열 제어 기법은 **매스콘크리트 내부의 열응력을 효과적으로 제어**하고, **양생을 촉진하는 효과가 매우 클 것으로 기대**됨.

○ 극한환경 대응 현장 타설 기법

- 국토면적과 자원의 한계로 인해 극한지역 등에 대해 새로운 공간을 창출하기 위한 연구가 활발히 진행 중임[52)]. 제안기술은 **극한지역에서 시멘트계 건설재료의 양생에 필요한 적정 온도를 효과적으로 유지할 수 있는 기법으로 응용**가능함.

2. 기대성과 및 파급효과

가. 환경·에너지 측면

- **우리나라는 에너지 사용량의 97% 이상을 수입에 의존**하고 있으며, 그 중 대부분이 냉난방에 소비되는 건축산업은 전체 에너지 소비의 약 30%의 많은 부분을 차지하고 있음[23]. 따라서, **고효율의 바닥난방재 개발**은 **에너지 사용량 저감에 크게 기여**할 수 있음[53].
- 온수순환방식 **기름보일러와 전기난방재는 각각 3.3m^{2}당 700W/h과 550W/h의 소비전력**이 필요하지만, 제안기술이 적용된 바닥난방재는 약 **50W/h의 소비전력으로 동일면적에 대한 난방이 가능**하므로 에너지 소비를 혁신적으로 저감할 수 있음[54].

나. 경제적·산업적 측면

- CNT-시멘트계 자기발열체 연구는 개척되지 않은 블루오션이므로, 기술 개발 시 시장 선점을 통한 막대한 경제적 이익 창출이 가능함.
- 2020년 이후 건설소재 시장은 나노 기술을 이용한 첨단 기능성 소재 중심으로 재편될 전망이며, **시장 규모는 10억 달러**에 이를 것으로 추정[55]. 본 과제를 통해 나노기술 기반 건설신소재 분야의 연구를 선도함으로써 **관련 분야의 인재양성 및 관련 산업 일자리 창출에 기여**할 수 있음.
- 현재, 나노기술을 이용한 건설소재 시장의 규모는 10억 달러에 이를 것으로 추정되며, **2002년부터 2021년까지 관련 시장이 1000% 이상 성장**할 것으로 예상됨[2].
- 중국 난방재 시장 규모는 2011년 약 6억달러 수준이었으며, 2011년부터 2013년까지 연평균 15% 이상의 성장률을 보이고 있음. 중국 바닥난방재 시장의 잠재력은 약 1조 위안(1,620억 달러)에 달할 것으로 추정됨[56].
- 현재, 바닥난방재 세계 시장 규모는 약 1조 2천억 원 수준이며, 매년 10% 이상의 높은 성장률을 보이고 있음[19]. 본 기술을 통해 **시장 점유율 10%를 확보할 경우 약 1200억 원의 경제효과**를 창출할 수 있을 것으로 기대됨.

다. 기술적 측면

- 나노소재인 CNT를 활용한 시멘트계 자기발열체를 제조함으로써 **기존 전도성 콘크리트를 이용한 발열체 기술의 역학적·전기적 성능 한계(강도저하, 발열성능 저하, 불균질한 품질)를 극복**할 수 있을 것으로 기대됨.
- CNT-시멘트계 자기발열체에서 최적저항 확보를 위한 메커니즘 및 발열이 시멘트계 재료에 끼치는 영향을 규명함으로써, 유사한 **탄소계 나노재료(그래핀 등)나 이후에 개발될 나노 신소재를 이용한 자기발열체 제조기술로 응용**될 수 있음.
- 본 기술에 대한 기술 강습회 수행, 워크샵 개최, 연구된 재료 기술에 대한 강좌 개설 등을 통해 **관련 국내연구의 수준을 향상**시킬 수 있음.

라. 사회적 측면

- 고효율 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합체 제조기술은 난방비로 인해 매년 발생하고 있는 각종 민원 및 사건·사고(예: 사회적약자의 사망사고) 등의 **사회적 갈등 해결과 국민복지 향상에 기여할 수 있을 것으로 전망됨**.
- 정부는 2020년까지 제로에너지 건축 의무화를 추진하고 있고, 세계의 추세에 따라 국제에너지 절감 및 온실가스 감축을 목표로 하고 있음[57]. 제안 기술이 적용된 바닥난방재를 사용함으로써 얻는 다양한 **환경개선 효과를 통해 국민의 생활의 질 향상에 도움**이 될 것으로 전망됨.

3. 향후 연구 계획

- 본 기술의 **장기 발열 성능 및 안정성 측정을 수행**하여 기술의 검증 및 보완을 실시할 예정임.
- CNT-시멘트계 자기발열체의 발**열에 의한 손상 및 온도균열 발생 여부 등에 대한 연구**를 진행할 것이며, 이를 제어할 수 있는 방안에 대하여 추가 검토할 예정임.
- 본 기술을 이용한 바닥난방재에 대해 **VoCs 방출량, 환경 호르몬 검출 등에 대한 평가**를 추후 실시할 예정임.
- 본 연구에서는 자기발열체를 이용한 바닥난방재의 발열 및 축열 성능을 확인하였으나, 바닥난방재 전체에 열을 확산시키기에는 한계가 있었음. 추후 연구에서는 바닥난방재 전체에 열을 확산시키기 위한 시스템의 구성이 필요할 것으로 보이며, 이를 위해 **바닥난방재의 최적 설계안(전극의 형태, 위치, 규격, 매립기법 등)을 구성**하고, **새로운 모듈 제작 및 열 확산 성능을 평가할 예정**임.
- **CNT-시멘트계 복합체의 기본 물성** 및 이를 이용하여 제작된 **바닥난방재의 발열성능**에 대해 **공인시험기관을 통해 공인인증시험성적서**를 받을 예정임.
- 모듈의 연결 방식, 전력공급 방식 등 바닥난방재의 **실제 적용에 필요한 시공 기술안 마련**을 위한 연구를 수행할 예정임.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

특이사항 없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유		

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

○ 안전관리규정의 작성 및 게시

- 안전관리조직체계 및 연구실 안전관리담당자를 지정하고 책임을 부여함.
- 연구책임자는 연구활동종사자에 대하여 연구에 따르는 안전성 확보 및 사고예방에 필요한 교육·훈련을 실시하며 안전관리에 관한 정보를 연구활동종사자에게 제공함.
- 연구실안전관리위원회를 구성하여 안전관리규정의 작성, 안전점검계획 수립, 정밀안전진단 계획 등을 협의·수행하도록 함.

○ 안전점검 및 연구활동종사자의 건강검진

- 연구실의 기능 및 안전을 유지관리하기 위하여 매일 1회 연구개발활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체 등의 보관상태 및 보호장비의 관리실태를 육안으로 점검함.
- 1년에 1회 연구개발활동에 사용되는 기계·기구·전기·약품·병원체 등의 보관상태 및 관리실태를 안전점검기기를 이용하여 세부적으로 점검함.
- 인체에 유해한 물질에 노출될 위험성이 있는 종사자에 대하여 건강검진을 실시함.

○ 안전관리 비용의 책정

- 매년 연구비에 1.5%를 연구실 안전관리비로 책정함.
- 연구활동종사자의 상해·사망에 대비하여 연구활동종사자를 피보험자 및 수익자로 하는 보험에 가입함.
- 보험의 종류는 연구실에서 발생한 사고로 인한 부상·질병·신체장해·사망 등 생명 및 신체상의 손해를 보상하는 내용이 포함된 것으로 보험가입에 필요한 비용은 매년 예산에 계상함.

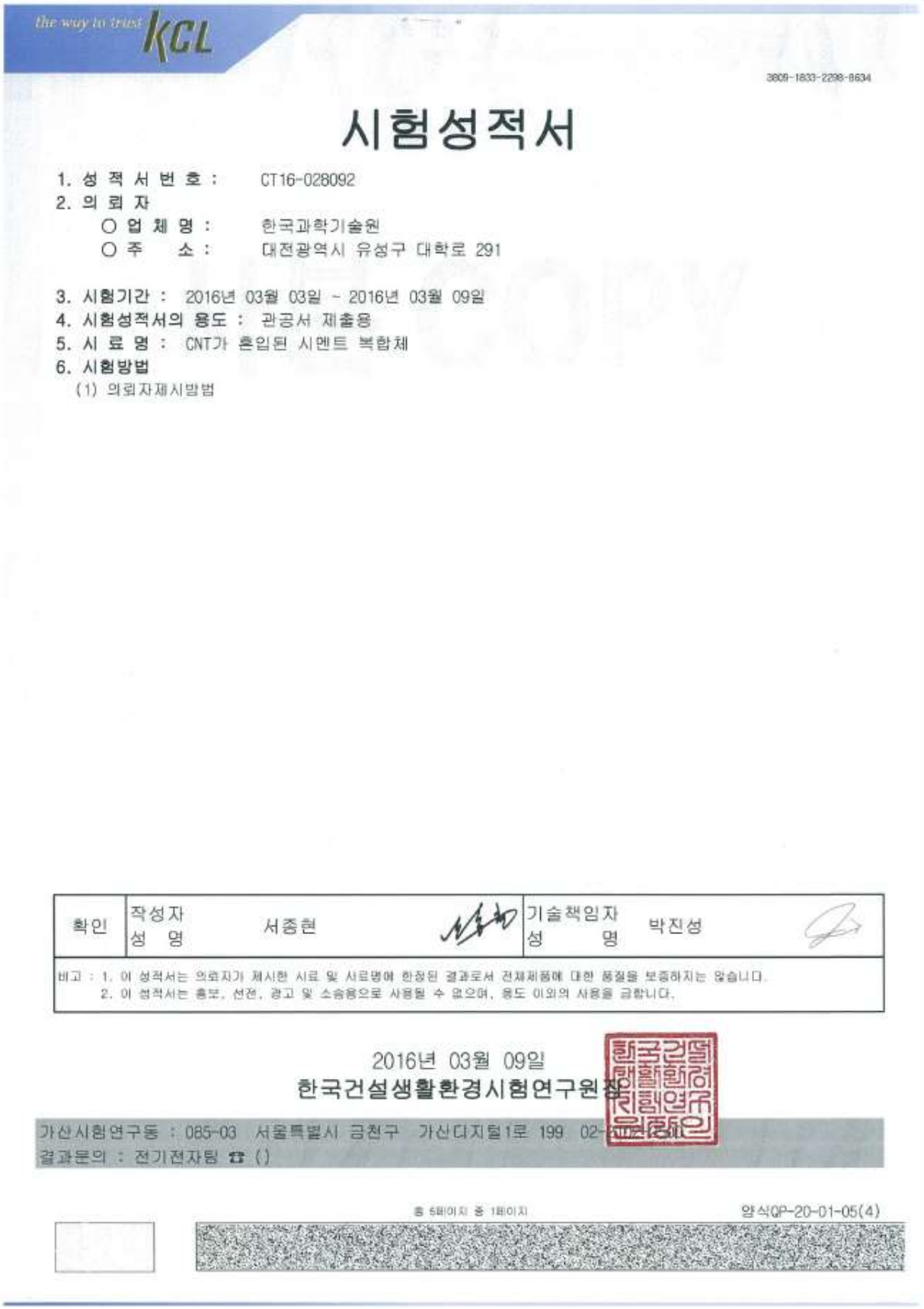
제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction	Elsevier		Composite Structures	3.858	2016.12.15	단독 (기여율 100%)	SCI/ 7회 인용
2	논문	Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites	Elsevier		Composite Structures	3.858	2016.12.19	단독 (기여율 100%)	SCI/ 5회 인용
3	논문	Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites	Elsevier		Composite Structures	3.858	2017.11.10	중복 (기여율 50%)	SCI
4	특허	전도성 복합체를 이용한 바닥 난방장치 및 그 시공 방법	한국과학기술원		대한민국		2017.09.06. (등록)	단독 (기여율 100%)	
5	특허	전도성 복합체를 이용한 바닥 난방패널 및 그 시공방법	한국과학기술원		대한민국		2017.11.28. (등록)	단독 (기여율 100%)	

제11장. 기타 사항

증빙서류

1. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체 발열성능(공인시험성적서)



the way to trust KCL

3809-1833-2298-8634

시험성적서

1. 성 적 서 번 호 : CT16-028092
2. 의 뢰 자
   ○ 업 체 명 : 한국과학기술원
   ○ 주 소 : 대전광역시 유성구 대학로 291
3. 시험기간 : 2016년 03월 03일 - 2016년 03월 09일
4. 시험성적서의 용도 : 관공서 제출용
5. 시 료 명 : CNT가 혼입된 시멘트 복합체
6. 시험방법
   (1) 의뢰자제시방법

확인	작성자 성 명	서중현	기술책임자 성 명	박진성

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

2016년 03월 09일
한국건설생활환경시험연구원장

가산시험연구동 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-[illegible]
결과문의 : 전기전자팀 ☎ ()

총 5페이지 중 1페이지 양식QP-20-01-05(4)

the way to trust KCL

시험성적서

성적서번호 : CT16-028092

7. 시험결과

시험항목	단위	시험방법	인가전압	시험결과			시험환경
				시험품 1	시험품 2	시험품 3	
소비전력 측정	W	의뢰자 제시방법	DC 5.5 V	3.8 W	3.5 W	4.6 W	(25 ± 2) ℃, (25 ± 3) % R.H.
			DC 6.0 V	4.6 W	4.2 W	5.5 W	
표면온도 측정	℃	의뢰자 제시방법	DC 5.5 V	79.3 ℃	72.9 ℃	88.5 ℃	(25 ± 2) ℃, (25 ± 3) % R.H.
			DC 6.0 V	89.5 ℃	84.3 ℃	97.6 ℃	

▶ 시험 조건: 각 시험품 양단자간에 DC 5.5 V 및 DC 6.0 V를 인가하여 각각의 소비전력 및 외부 표면 온도를 측정한다.

▶ 시험품 사진



사진 1. 시험품 사진_시험품 1

시험성적서

성적서번호 : CT16-028092



사진 2. 시험품 사진_시험품 2



사진 3. 시험품 사진_시험품 3

시험성적서

성적서번호 : CT16-028092

▶ 시험 장면



사진 4. 시험 장면_소비전력 측정 사진



사진 5. 시험 장면_표면온도 측정 사진

시험성적서

성적서번호 : CT16-028092

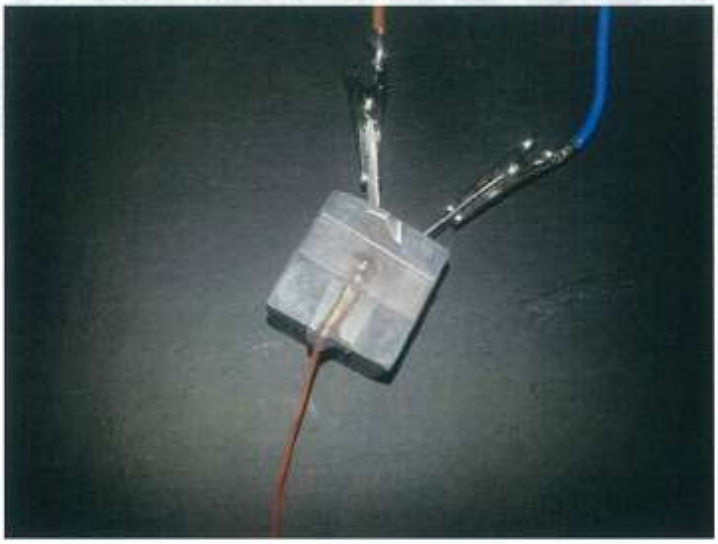
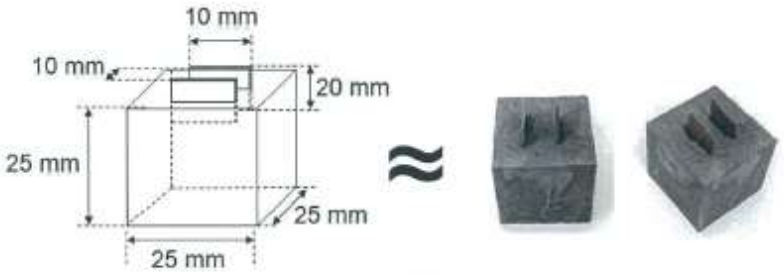


사진 6. 시험 장면_온도 측정 위치



시험품 도면

— 이 하 여 백 —

2. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체의 저항(공인시험성적서)

the way to trust KCL

2464-1540-5781-6092

시험성적서

1. 성 적 서 번 호 : CT16-028091
2. 의 뢰 자
   ○ 업 체 명 : 한국과학기술원
   ○ 주 소 : 대전광역시 유성구 대학로 291
3. 시험기간 : 2016년 03월 03일 ~ 2016년 03월 09일
4. 시험성적서의 용도 : 관공서 제출용
5. 시 료 명 : CNT가 혼입된 시멘트 복합체
6. 시험방법
   (1) 의뢰자제시방법

확인	작성자 성 명	서종현	기술책임자 성 명	박진성

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

2016년 03월 09일

한국건설생활환경시험연구원장

가산시험연구동 : 085-03 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-[illegible]

결과문의 : 전기전자팀 ☎ ()

총 4페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(4)

the way to trust KCL

시험성적서

성적서번호 : CT16-028091

7. 시험결과

시험항목	단위	시험방법	시험결과			시험환경
			시험품 1	시험품 2	시험품 3	
저항값 측정	Ω	의뢰자 제시방법	7.7	8.2	6.4	(25 ± 2) ℃, (25 ± 3) % R.H.

▶ 시험 조건 : 시험품 양단자간에 저항값을 측정한다.

▶ 시험품 사진



사진 1. 시험품 사진_시험품 1

the way to trust KCL

시험성적서

성적서번호 : CT16-028091



사진 2. 시험품 사진_시험품 2



사진 3. 시험품 사진_시험품 3

the way to trust KCL

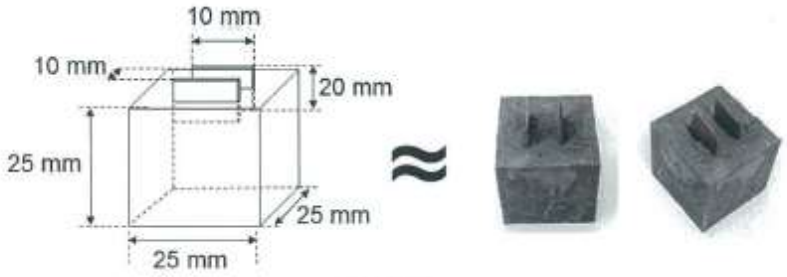
시험성적서

성적서번호 : CT16-028091

▶ 시험 장면



사진 4. 시험 장면



시험품 도면

— 이 하 여 백 —

3. Nam, I.W. and Lee, H.K. (2016). “Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials,” Construction & Building Materials, Vol.115, pp.651-661.

Construction and Building Materials 115 (2016) 651–661

Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials

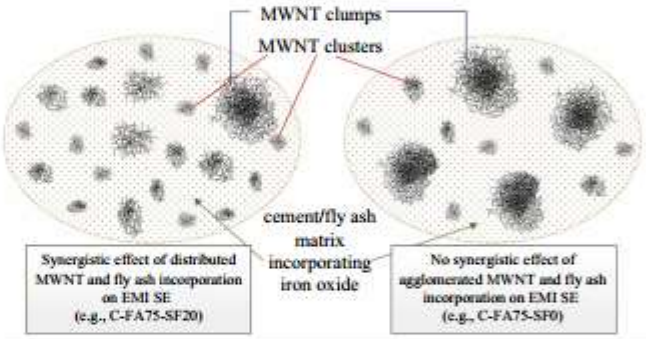
I.W. Nam, H.K. Lee *

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, South Korea

HIGHLIGHTS

- A specimen consisting of CNT 0.6%, SF 20%, and FA 75%, exhibited the best EMI SE.
- Synergistic effect in EMI SE was attributed to CNT network and Fe_2O_3 in the matrix.
- The computational simulation work corresponded to the experimental EMI SE results.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 December 2015
Received in revised form 6 April 2016
Accepted 20 April 2016
Available online 28 April 2016

Keywords:
Nanocomposites
Carbon nanotubes
EMI shielding/absorbing
Fly ash
Cementitious material

ABSTRACT

The present study aims to develop electromagnetic interference (EMI) shielding materials of which the EM wave shielding/absorbing capabilities were enhanced by a synergistic effect of multi-wall carbon nanotube (MWNT) and fly ash (FA) in terms of EM characteristics. The MWNT/FA-added cementitious materials were fabricated with various content ratios of FA and silica fume (SF). SF was incorporated as a dispersion agent of MWNT and EMI shielding effectiveness (SE) of the cementitious materials was assessed in an effort to determine optimum content ratios of FA and SF. The best EMI SE was achieved by the specimen comprised of MWNT 0.6%, SF 20%, and FA 75% (C-FA75-SF20) as exhibiting −8.0 ~ −57.1 dB at a frequency range from 1 to 18 GHz, indicating a synergistic effect of MWNT and FA. The superior EMI SE of the C-FA75-SF20 was assessed by three different tests, i.e., SEM observation, energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis, and electrical & electromagnetic properties evaluation. Furthermore, a computational simulation work demonstrated that the experimental EMI SE results of the C-FA75-SF20 correspond to the simulation results.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The role of electromagnetic interference (EMI) shielding is to shield and/or absorb electromagnetic waves emanating from electronic facilities, digital devices, etc. [1]. Such shielding is accomplished by using materials with high electrical conductivity or high permeability [2,3]. Electromagnetic waves radiating from electronic facilities and devices may interfere with adjacent electronics [2]. Similarly, the electromagnetic pulse (EMP) caused by a nuclear bomb can destroy any type of electronic device comprising electric circuits [2]. EMI shielding is also crucial to prevent

* Corresponding author.
E-mail address: leehk@kaist.ac.kr (H.K. Lee).

http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.082
0950-0618/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

4. Nam, I.W. and Lee, H.K. (2015). “Image analysis and DC conductivity measurement for the evaluation of carbon nanotube distribution in cement matrix,” International Journal of Concrete Structures and Materials, Vol.9, No. 4, pp. 427-438.

International Journal of Concrete Structures and Materials
Vol.9, No.4, pp.427–438, December 2015
DOI 10.1007/s40069-015-0121-8
ISSN 1976-0485 / eISSN 2234-1315

Image Analysis and DC Conductivity Measurement for the Evaluation of Carbon Nanotube Distribution in Cement Matrix

I. W. Nam, and H. K. Lee*

(Received September 22, 2015, Accepted November 26, 2015, Published online December 18, 2015)

Abstract: The present work proposes a new image analysis method for the evaluation of the multi-walled carbon nanotube (MWNT) distribution in a cement matrix. In this method, white cement was used instead of ordinary Portland cement with MWNT in an effort to differentiate MWNT from the cement matrix. In addition, MWNT-embedded cement composites were fabricated under different flows of fresh composite mixtures, incorporating a constant MWNT content (0.6 wt%) to verify correlation between the MWNT distribution and flow. The image analysis demonstrated that the MWNT distribution was significantly enhanced in the composites fabricated under a low flow condition, and DC conductivity results revealed the dramatic increase in the conductivity of the composites fabricated under the same condition, which supported the image analysis results. The composites were also prepared under the low flow condition (114 mm < flow < 126 mm), incorporating various MWNT contents. The image analysis of the composites revealed an increase in the planar occupation ratio of MWNT, and DC conductivity results exhibited dramatic increase in the conductivity (percolation phenomena) as the MWNT content increased. The image analysis and DC conductivity results indicated that fabrication of the composites under the low flow condition was an effective way to enhance the MWNT distribution.

Keywords: cement composites, carbon nanotubes, distribution evaluation, image analysis, electrical conductivity, fluidity.

1. Introduction

The electrical and mechanical properties of cement composites with conductive fibers are significantly influenced by the fiber distribution (Sorensen et al. 2014; Liu et al. 2011; Lee et al. 2009). The electrical properties can be enhanced by the formation of conductive fiber networks. The mechanical properties can also be improved by the effect of fibers bridging micro-cracks, whereas they deteriorated in the base of a non-uniform distribution of fibers (Sorensen et al. 2014; Liu et al. 2011). Accordingly, evaluation of the fiber distribution is important in understanding its influence on the physical properties of the composite materials and making full use of fibers (Liu et al. 2011).

Evaluation methods for the fiber distribution can be classified into two categories—image analyses and electrical property analyses. An image analysis entails acquisition of images via a microscope (optical microscope, scanning electron microscope (SEM), etc.) or a transmission X-ray and image processing and analysis. Lee et al. (2009) and Kang et al. (2011) obtained cross sectional images of composite materials via an optical microscope (Lee et al. 2009; Kang et al. 2011). Lee et al. (2002) and Liu et al. (2011) obtained images via digital cameras (Lee et al. 2002; Liu et al. 2011). Redon et al. (1999) used X-ray photography and Fan et al. (2000) used a SEM to capture fiber distribution images (Redon et al. 1999; Fan et al. 2000). On the other hand, the fiber distribution state can also be evaluated by the DC conductivity or AC impedance. Li et al. (2007) analyzed MWNT distribution states using the DC conductivity and Ozyurt et al. (2006) evaluated the degree of carbon fiber clumping and fiber orientation by AC impedance spectroscopy (Li et al. 2007; Ozyurt et al. 2006). In the case of the electrical property analysis method, it is only applicable to conductive fiber-incorporated composite materials.

The image analysis is a more direct and convincing approach in that actual fiber distribution states in the composite materials can be evaluated. The electrical property analysis method is an indirect approach for evaluation of the fiber distribution, but sometimes it is affected by other parameters (matrix type, moisture content in matrix, etc.), possibly leading to incorrect electrical property results. Accordingly, the image analysis plays an important role in the evaluation of fiber distributions and it is a critical technique that should be carried out along with an electrical property analysis (Li et al. 2007; Ozyurt et al. 2006).

Uncovered in 1991, carbon nanotube (CNT) has gained great attention from researchers attributable to its remarkable physical properties (Li et al. 2007; Kim et al. 2014). From 2010s, CNT has been used as a nano-scale fiber in cement-based composites in an effort to enhance physical properties

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, South Korea.
*Corresponding Author; E-mail: haengki@kaist.ac.kr
Copyright © The Author(s) 2015. This article is published with open access at Springerlink.com

5. Kim, G.M., Yang, B.J., Ryu, G.U. and Lee, H.K. (2016). “The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction,” Composite Structures, Vol. 158, pp. 20-29.

Composite Structures 158 (2016) 20–29

Contents lists available at ScienceDirect

Composite Structures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compstruct

The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction

G.M. Kim [a], B.J. Yang [b,*], G.U. Ryu [a], H.K. Lee [a]

[a] Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daehak-ro 291, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Republic of Korea
[b] Multifunctional Structural Composite Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Chudong-ro 92, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 March 2016
Revised 5 September 2016
Accepted 9 September 2016
Available online 10 September 2016

Keywords:
Joule heating characteristics
Carbon nanotube
Cementitious composites
Accelerated curing
Thermal analysis

ABSTRACT

A functional cementitious composite for smart structures has attracted much attention due to their potential possibilities of application. In this paper, the accelerated curing and thermal cracking reduction with carbon nanotube (CNT)/cement composites are studied experimentally and theoretically. The heating element was fabricated by incorporation CNT into cement, and the cementitious composite block was placed in the middle of mortar samples. In order to generate and evaluate the heating performance, copper wires connected to the composite block were extended to a DC power supply. The variations of material characteristics including curing, thermal, electrical and mechanical properties of both the composite block and the sample were investigated. The experimental test results showed that the proposed curing was capable of improving the compressive strength by 40% at 24 h. In addition, based on the experimentally obtained material constants, a series of thermal analysis of mitigation level of thermal crack in larger scale were carried out. The electrically conductive CNT/cement composite block was found to be applicable to the cement mortar curing and reduction of thermal cracking of massive concretes structures.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The strength development of concrete is dictated by the hydration reaction of the cement, which is influenced by curing conditions such as the temperature and humidity during the early stage of curing [25]. The curing coodition is therefore responsible for the development of phases in concrete which can resist external force, preventing the formation of cracks to develop sufficient strength and ultimately enhancing the durability [1,38]. In particular, the hydration reaction at an early age is highly dependent on the temperature [16]. This implies that an increase in the curing temperature increases the rate of the hydration reaction, enhances the development of strength and ultimately reduces the construction period [32]. Early strength development in concrete by various accelerated curing methods has been a subject of numerous studies [30,34,45,21].

Steam curing and autoclave methods are the most conventional techniques in the construction practice [30,34]. These methods, however, strongly rely on the conduction of heat from the exterior [27]; therefore, the heat flux is distributed non-uniformly [17]. In addition, these approaches require the use of expensive equipment [17,28]. Xuenquan et al. [45] and Leung and Pheeraphan [27] proposed the use of microwave energy for the curing of cementitious materials. Compared to conventional techniques, the curing period of the microwave method is much shorter than in the steam curing and autoclave methods [45]. However, as with the steam curing method, a specially manufactured expensive mold, consisting of microwave equipment, should be applied to the system [27,42].

Electrical curing is the most advanced accelerated curing technique among all others, providing ease of construction. Its effects are evidenced in various experimental studies [43]. Meanwhile, this method utilizes the internal water in the concrete in a fresh state, for which the electrical resistivity is reduced to as low as 5000 Ω-cm, and it inevitably requires a power supply of more than 500 W, as reported in Wilson and Gupta [43] in case that the size of specimen is 150 mm × 150 mm × 150 mm. Additionally, the electrical resistivity dramatically increases as the internal water evaporates [43], and debonding is unavoidable at the interface between the electric coils and the cement paste, where the heat is transferred [12], indicating that the expected performance does not greatly exceed those by existing technologies and that the application of this method for mass concrete remains challenging [21].

Metallic electrical conductivity and the high aspect ratio of CNT were shown to be capable of creating a conductive pathway within a cementitious composite incorporating less than 1.0 wt% of CNT

* Corresponding author.
E-mail address: bj.yang@kist.re.kr (B.J. Yang).

http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.09.014
0263-8223/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

6. “전도성 콘크리트 제조장치 및 이를 이용한 전도성 콘크리트의 제조방법”, July 20, 2016, Pending. (Application No. 10-2016-0092059).

관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2016.07.20
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무)
출 원 번 호	10-2016-0092059 (접수번호 1-1-2016-0705125-45)
출원인 명칭	한국과학기술원(3-1998-098866-1)
대 리 인 성 명	오위환(9-2001-000083-1)
발 명 자 성 명	이행기 김광목 윤현노
발 명 의 명 칭	전도성 콘크리트 제조장치 및 이를 이용한 전도성 콘크리트의 제조방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.

2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호

3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식

4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.

5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.

6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000

7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.

8.기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

7. “전도성 복합체를 이용한 바닥 난방장치 및 그 시공 방법”, September 6, 2017, Registered. (Registered No. 10-1777785).



특허증
CERTIFICATE OF PATENT

특허 Patent Number 제 10-1777785 호

출원번호 Application Number 제 10-2016-0085547 호

출원일 Filing Date 2016년 07월 06일

등록일 Registration Date 2017년 09월 06일

발명의 명칭 Title of the Invention
전도성 복합체를 이용한 바닥 난방장치의 시공 방법

특허권자 Patentee
한국과학기술원(114471-*******)
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

발명자 Inventor
등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.
This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention has been registered at the Korean Intellectual Property Office.

특허청
Korean Intellectual Property Office

2017년 09월 06일

특허청장
COMMISSIONER,
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

8. 김광목, 이행기 (2016), “탄소나노투브가 혼입된 시멘트 복합체를 이용한 시멘트계 재료의 촉진양생,” 2016 한국전산구조공학회 춘계학술대회, 대전, 2016년 04월 13-15일.

한국전산구조공학회
Computational Structural Engineering Institute of Korea

탄소나노튜브가 혼입된 시멘트 복합체를 이용한 시멘트계 재료의 촉진양생

Accelerated curing of cementitous materials using CNT/cement composites

김 광 목[1] · 이 행 기[2*]

Kim, G. M. · Lee, H. K.

요 약

본 발표에서는 Kim et al. (2016)이 수행한 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)가 혼입된 시멘트 복합체를 이용한 시멘트계 재료의 촉진양생 기법에 관한 연구결과를 요약·정리하였다. 대표적 건설재료인 콘크리트의 강도발현은 양생온도, 습도에 영향을 받는다 (Kim et al., 1998). 양생 초기단계에서 콘크리트의 수화반응과 강도발현은 양생 온도에 가장 큰 영향을 받는다 (Emborg and Bernander, 1994). 따라서, 양생 초기에 빠른 강도발현을 유도하면서 공기를 단축하기 위해 증기 양생, 오토클레이브 법, 전자파 양생법, 전기양생법 등 다양한 촉진양생 기법들이 개발되었다 (Xuenquan et al., 1987; Heritage, 2001). 그러나, 기존의 촉진 양생 기법들은 에너지 손실이 많고, 온도 분포가 불균일하며 장치의 구성이 복잡하여 대형 콘크리트 구조물에는 적용이 어려웠다 (Leung and Pheeraphan, 1994). 본 연구에서 Joule heating에 의해 발열이 가능한 CNT가 혼입된 시멘트 복합체를 시멘트계 재료에 삽입하여 촉진양생을 하는 기법에 대한 연구를 수행하였다.

핵심용어 : 탄소나노튜브(CNT), 시멘트 복합체, 촉진양생, 주울 발열, 열해석

1. 서 론

대표적 건설재료인 시멘트의 강도발현은 70% 이상이 초기 양생단계에서 이뤄지며, 이후에는 강도발현 속도가 서서히 감소하는 것으로 알려져 있다 (Kim et al., 1998). 시멘트의 초기 양생단계에서 강도발현은 온도에 가장 큰 영향을 받는다 (Emborg and Bernander, 1994). 따라서 초기 양생기간의 온도를 증가시켜 강도 발현을 촉진하면서 공기를 단축하기 위해 증기 양생, 오토클레이브 법, 전자파 양생법, 전기양생법 등 다양한 촉진 양생기법들이 연구되었다 (Xuenquan et al., 1987; Heritage, 2001).

그러나, 기존의 촉진양생기법들은 설비가 복잡하여 대형콘크리트 구조물에 적용이 어려우며, 에너지 소비효율이 낮고 온도의 분포가 불균일하다는 단점을 가지고 있다. 이에 본 논문에서는 Kim et al. (2016)에서 제안한 CNT가 혼입된 시멘트 복합체를 이용한 촉진 양생 연구를 수행하였다.

2. 본 론

본 연구에서는 CNT를 시멘트 재료에 분산시켜 반도체 수준의 전기전도성을 가지는 복합체를 제조하고, 전압을 인하가여 Joule heating에 의한 발열 성능을 확인하였다. 제조된 발열체는 모르타르 시편에 삽입하여 내부 발열에 의한 강도발현 효과를 검토하였다. 또한, 인가전압이 발열체의 저항변화 및 발열온도에 미치는 영향을 검토하였다. 실험결과에서 제안된 기법에 의해 촉진 양생된 모르타르 시편의 압축강도가 상온에서 양생한 시편보다 40%이상 향상된 것으로 나타났다. 이에 대한 구체적인 실험결과는 Kim et al. (2016)에 기술되었다.

실험 결과를 기반으로 한 매스콘크리트의 유한요소기반 열해석 결과는 Kim et al.(2016)에 기술되었다. 매스콘크리트에 대한 시뮬레이션은 단순 매스콘크리트 블록과 roller-compacted concrete 댐에 대해 수행되었다. 시뮬레이션 결과 제안된 기법을 매스콘크리트에 적용하면 매스콘크리트의 양생 온도를 일정하게 증가시켜 양생을 촉진시킬 수 있는 것으로 나타났다. 본 학회에서 본 연구에 대한 보다 상세한 내용 및 결과를 발표할 예정이다.

[1] 정회원 • KAIST 건설 및 환경공학과 박사과정 k.gm@kaist.ac.kr
[2] 정회원 • KAIST 건설 및 환경공학과 교수 kenh@kaist.ac.kr

9. Kim, G.M. and Lee, H.K. (2016) "Overview of strength aspects of carbon nanotube (CNT)-reinforced cementitious co," 5th International Workshop on design in Civil and Environmental Engineering (DCEE2016), Rome, Italy, October 6-8.



Fifth International Workshop on Design in Civil and Environmental Engineering, October 6-8, 2016, Sapienza University of Rome

Overview of strength aspects of carbon nanotube (CNT)-reinforced cementitious composites

G. M. Kim[1] and H. K. Lee[2]
k.gm@kaist.ac.kr, leeh@kaist.ac.kr

[1,2] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea

Abstract: Due to the outstanding mechanical, electrical and thermal properties of CNT [1], many studies have been attempted to develop a CNT-reinforced cementitious composite. It has been reported in the previous studies that the dispersion state of CNT in cementitious matrix and the bond strength between CNT and hydration products are major factors that affect the mechanical properties of CNT-reinforced cementitious composites [2]. In this paper, the mechanical properties of CNT-reinforced cementitious composite considering various CNT contents were reviewed. In addition, the effects of the dispersion technique of CNT in cementitious matrix and bonding characteristics between CNT and hydration products on the mechanical properties of the composites were discussed in detail. Specifically, the correlation between strength enhancement and dispersiveness of CNT will be analyzed.

10. CNT가 혼입된 시멘트계 복합체 발열성능(공인시험성적서)

KERI

시험성적서

2017TS02669 1/7

시험종류	참고시험
제 품 명	전도성 시멘트계 복합체
형 식 명	-
	5 개
접수번호	TR017S02330
신 청 자	한국과학기술원 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
제 작 자	한국과학기술원 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
시험일자	2017-09-19 ~ 2017-09-26
발행일자	2017-10-12

본 참고시험은 신청자의 요구에 따라 수행되었음.

본 참고시험성적서는 KERI에 의해 발행되었음.

시험결과는 시험품의 성능과 시험 중 관찰된 내용을 시험기록으로 나타내었음.

KERI의 서면승인 없이 시험성적서의 일부를 복사하여 사용할 수 없음.
PDF파일 또는 전자사본은 기술정보일 뿐이며, 검인된 성적서만 그 효력이 있음.

본 성적서는 참고시험의 용도이외의 과대홍보, 오용, 소송 등으로 사용할 수 없음.

시험성적서 총 페이지(7) : 성적서 (5), 사진 (2), 회로도 (0), 도면 (0), 첨부 (0), 오실로그램 (0)

승 인
(기술책임자)원 호 성

작 성 장 기 성

한 국 전 기 연 구 원 장

한국전기연구원 창원본원 경상남도 창원시 성산구 불모산로 10번길 12(성주동) Tel : 055 280 1114, Fax : 055 280 1512
안산본원 경기도 안산시 상록구 항가울로 111(사동) Tel : 031 8040 4404, Fax : 031 8040 4499

※ 검증번호 : AAZY-0928 (http://trca.keri.re.kr)

DF-CA-21/22/12

목 차

항 목	페이지 번호
목차	2/7
정격	3/7
시험목록	4/7
시험방법 및 결과	5/7
사진	6/7 ~ 7/7
시험회로도 및 회로정수	-
도면	-
첨부	-
오실로그램	-

시험자 :

장기성 한국전기연구원

입회자 : 해당 없음

도면 : 해당 없음

복사본

전도성 시멘트계 복합체

적용규격	신청자 시방
제작자	한국과학기술원
형식명	-
제조번호	-
제조 연월	-

제작자가 제시하고 시험으로 검증된 정격 : 해당 없음

제작자 제시 정격 :

정격전력	5 W

시험목록

시험항목	적용규격 및 방법	시험일자	페이지 번호
1 반복받열시험	신청자 시방	2017-09-19 ~ 2017-09-22, 2017-09-25 ~ 2017-09-26	5/7
2 시험결과 검토	-		5/7

KERI

복사본

1 반복발열시험

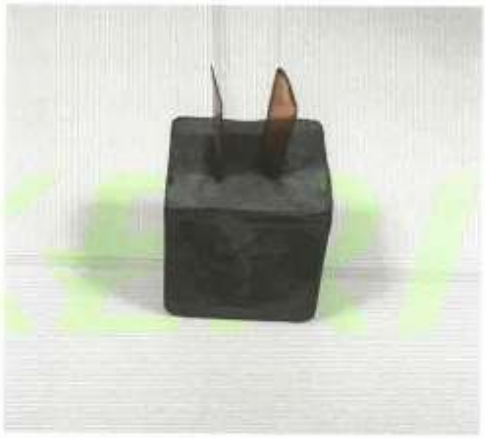
시험방법
시험품에 직류 전압을 인가하여 (5.0 ± 1) W의 전력이 통전되도록 한다. 전압 조정은 각 사이클의 시작에만 수행하며, 1시간 통전, 1시간 유지하는 것을 1 사이클로 12 사이클의 반복발열시험을 수행한다. 시험품의 주위온도는 (25 ± 5) ℃를 유지하고, 시험품 표면에 thermal couple을 부착하여 각 사이클의 종료시점의 측정온도를 기록한다.

Cycle No.	초기 인가전압 V	초기 인가전류 I	전력 (V x I) W	최종 표면온도 ℃
1	6.8	0.72	4.90	74.2
2	7.7	0.61	4.70	84.6
3	8.4	0.58	4.87	90.7
4	8.5	0.59	5.02	88.9
5	8.5	0.52	4.42	89.1
6	8.6	0.50	4.30	89.7
7	8.8	0.49	4.31	88.7
8	8.6	0.51	4.39	86.7
9	8.5	0.51	4.34	87.9
10	8.5	0.53	4.51	90.4
11	8.5	0.48	4.08	88.3
12	8.6	0.52	4.47	88.6
• Photo. ET02 참조				

2 시험결과 검토

2.1 상기 시험성적은 신청자가 확인하고 제출한 시험품에 대하여 신청자 시방에 따라 시험한 결과임. 끝.

사 진



품 명 : 전도성 시멘트계 복합체
정 격 : 5 W
제작자 : 한국과학기술원

Photo. ET01-1 시험품

사 진

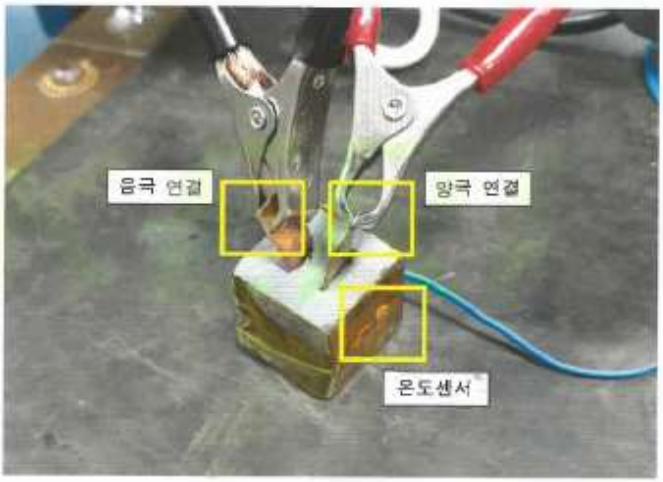


Photo. ET02 : 반복발열시험

11. Kim, G.M., Yang, B.J., Cho, K.J., Kim, E.M. and Lee, H.K. (2017). “Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites,” Composite Structures, Vol. 164, pp. 32-42.

Composite Structures 164 (2017) 32-42

Contents lists available at ScienceDirect

Composite Structures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compstruct

Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites

G.M. Kim [a,1], B.J. Yang [b,1], K.J. Cho [a], E.M. Kim [a], H.K. Lee [a,*]

[a] Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Republic of Korea
[b] Multifunctional Structural Composite Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), 92 Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 April 2016
Revised 1 December 2016
Accepted 9 December 2016
Available online 19 December 2016

Keywords:
Cementitious composites incorporating CNT
Electrical conductivity
Air porosity
CNT dispersion
Micromechanics-based modeling

ABSTRACT

In the present study, cementitious composite incorporating a carbon nanotube (CNT) with highly improved electrical conductivity comparable to that of a semiconductor is developed and investigated. The CNT and pore characteristics within a cementitious matrix are considered as the most influential factors which determine the overall performance of the material, and these factors are artificially controlled by incorporating silica fume and a superplasticizer. Additionally, a micromechanics-based model is proposed to predict the electrical performance and percolation threshold of the composites. A parametric study based on the developed model is conducted, and the influences of the constituent properties on the overall electrical characteristics of composites are discussed. The effectiveness of the proposed hypothesis is demonstrated by comparing it to the experimental results in the present study and from the previous work.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the need for high-performance multifunctional construction materials has increased consistently in civil engineering fields [1]. Cementitious material is the third most commonly consumed material after fossil fuels and food crops [2], and the functionality of the cementitious materials is therefore expected to have a considerable impact on numerous industrial fields [3]. Carbon nanotube (CNT), a typical nanotechnology-based product, has outstanding mechanical, electrical, and thermal properties that render it an ideal material for improving the performance of cementitious composites [4–6,45]. However, although the attractive properties of nano-materials have led to intensive research, relatively little work has been reported on the use of novel materials in construction material sciences [7]. Especially, prior work on cementitious composites incorporating CNT generally focused on their mechanical characteristic.

Chaipanich et al. (2010) conducted an experimental study to improve the compressive strength of the cement-based composites by incorporating CNT and fly ash into them [8]. It was found that the utilization of CNT resulted in higher compressive strength of fly ash mortar and that the highest strength can be obtained when CNTs and fly ash contents were 1.0% and 20.0% by weight of binder materials, respectively [8]. The interactions among the CNTs, fly ash, and cement matrix were also analyzed using scanning electron (SEM) micrographs, showing that CNT acted as a strengthening filler material in the cement mortar [8]. In addition, an effective dispersion method of carbon nanotube (CNT) in cement materials was proposed by Konsta-Gdoutos et al. [9]. It was reported that the dispersion level can be improved by applying ultrasonic energy in combination with the use of a surfactant, and the mechanical characteristics of composites increased through proper dispersion of nanotubes [9].

More recently, it has been reported that the addition of CNT to the cementitious composite can improve the electrical, thermal, damping and fracture properties [10,11]. In addition, the composites can be used as a sensing, electromagnetic interference, smoke detection materials and so on [10]. The electrical performances of cementitious composites incorporating CNT were investigated by Azhari and Banthia (2012) [12]. The ability to sense an applied compressive load was experimentally tested, with the results indicating that the developed composites have the potential to be used as sensors for detecting microcracks in concrete [12]. Singh et al. (2013) tested the electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE) of cement composites incorporating CNT [13]. The addition of 15.0 wt% nanotubes in the cementitious material

* Corresponding author.
E-mail address: haengki@kaist.ac.kr (H.K. Lee).
[1] These authors contributed equally to this work.

http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.049
0263-8223/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

12. Kim, G.M., Nam, I.W, Yoon, H.N. and Lee, H.K. (2018). "Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites," Composite Structures, Vol. 185, pp. 264-272.

Composite Structures 185 (2018) 264–272

Contents lists available at ScienceDirect

Composite Structures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compstruct

Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites

G.M. Kim[a], I.W. Nam[b], H.N. Yoon[a], H.K. Lee[a,*]

[a] Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Gusong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, South Korea
[b] College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, 30 Pushu Road(S), Nanjing, Jiangsu Province 211800, China

ARTICLE INFO

Keywords:
Superplasticizer
Nano-silica
Carbon nanotube
CNT-incorporated cementitious composite
Electrical resistivity

ABSTRACT

The influences of superplasticizers and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube (CNT) in cementitious composites were investigated. Three types of superplasticizer were used, and the siliceous materials such as silica fume and nano-silica were utilized as dispersion agents. The dispersion characteristics of CNT in the state of aqueous solution were explored via the UV–Vis spectra, and the zeta potential, while those of CNT in the cementitious matrix were investigated via the electrical characteristics of the CNT-incorporated cementitious composites and scanning electron microscopy images. The dispersion mechanism of CNT induced by the superplasticizers and the siliceous materials was thoroughly examined. The superplasticizers containing polycarboxylate were effective to disperse CNT in cementitious composites compared to other types of superplasticizers used here. The addition of silica fume to cementitious composites utilizing the superplasticizers with polycarboxylate was further improved the dispersion of CNT, while nano-silica did not improve the dispersion of CNT.

1. Introduction

Since carbon nanotube (CNT) was discovered by Iijima in 1991, the outstanding mechanical and electrical properties of CNT have been verified in many researches [1]. The Young's modulus of CNT is approximately 1.8 TPa, and its electrical conductivity is similar to that of metallic materials [2,3]. In particular, due to its high aspect ratio, electrically conductive pathways can be created in cementitious composites even with low CNT contents (< 0.6 wt%) [4,5]. Therefore, many researches have been conducted in an effort to develop advanced construction materials which utilize the outstanding properties of CNT; these studies are not limited to, but many include those of high-strength concrete, piezoresistive stress/damage sensors, heating composites, and electromagnetic interference shielding materials [5–9].

CNT is known to possess considerable van der Waals force between the individual particles and high hydrophobicity [10,11]. These characteristics inhibit the dispersion of CNT in cementitious composites. The poor dispersion of CNT within cementitious composites has a detrimental effect on the performance of CNT-incorporated cementitious composites, as it causes CNT particles to agglomerate, causing defects in the composites and increasing the electrical resistivity [12,13]. Vaisman et al. found that a crack was initiated at the site of CNT agglomerates in cementitious composites, leading to the impairment of the composites [12]. Kim et al. reported that the agglomeration of CNT significantly increases the electrical resistivity of CNT-incorporated cementitious composites [14]. Therefore, various dispersion agents have been examined to disperse CNT in cementitious composites.

Representative dispersion agent for CNT is a surfactant. It has been reported that various surfactants were effective to disperse CNT in polymer composites [12,15]. With regard to the dispersion of CNT in cementitious composites, the surfactants were found to be incompatible with cementitious materials, as they inhibit hydration, entrap considerable amounts of air, and react with water-reducing agents [16,17]. Recently, it has been reported that superplasticizers often used in cement industry were utilized as a surfactant and effectively improved the dispersion state of CNT in cementitious composites [5,9,14,18]. However, the effect of superplasticizer types on the CNT dispersion in cementitious composites, and the dispersion mechanism were rarely investigated.

Another dispersion agent often used in cementitious composites is a spherical siliceous material. The electrical resistivity of CNT-incorporated cementitious composites with silica fume (micro-silica) in previous studies was improved compared to that of composites without micro-silica [5,9,14]. Kim et al. reported that the spherical shape of the micro-silica had a ball-bearing effect; micro-silica particles were inserted into the CNT agglomerates, which in turn increased the distances

* Corresponding author.
E-mail address: haengki@kaist.ac.kr (H.K. Lee).

https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.011
Received 23 September 2017; Received in revised form 31 October 2017; Accepted 6 November 2017
Available online 10 November 2017
0263-8223/ © 2017 Published by Elsevier Ltd.

13. “전도성 복합체를 이용한 바닥 난방패널 및 그 시공 방법”, November 28, 2017, Registered. No. 10-1804216



특허증
CERTIFICATE OF PATENT

특허 Patent Number 제 10-1804216 호

출원번호 Application Number 제 10-2017-0086079 호

출원일 Filing Date 2017년 07월 06일

등록일 Registration Date 2017년 11월 28일

발명의 명칭 Title of the Invention
전도성 복합체를 이용한 바닥 난방패널 및 그 시공 방법

특허권자 Patentee
한국과학기술원(114471-*******)
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

발명자 Inventor
등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.
This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention has been registered at the Korean Intellectual Property Office.

특허청
Korean Intellectual Property Office

2017년 11월 28일

특허청장
COMMISSIONER,
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

14. “전도성 복합체를 이용한 바닥 난방구조체 및 그 시공 방법”, September 28, 2017, Pending. (Application No. 10-2017-0126444)

관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2017.09.28
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무)
출 원 번 호	10-2017-0126444 (접수번호 1-1-2017-0954482-37)
출원인 명칭	한국과학기술원(3-1998-098866-1)
대 리 인 성 명	오위환(9-2001-000083-1)
발 명 자 성 명	이행기 김광목 윤현노
발 명 의 명 칭	전도성 복합체를 이용한 바닥 난방구조체 및 그 시공 방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.

2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호

3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식

4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.

5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.

6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000

7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.

8.기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

15. Ryu, G.U., Yang, B.J., Lee, H.K. (2017) "Micromechanics-based damage and thermal conductivity predictions for nano-composites," International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2017), Madeira, Portugal, June 26-30.

ICCES 2017
International Conference on Computational & Experimental Engineering and Science
26-30th June 2017
Funchal, Madeira Island, Portugal

Micromechanics-based damage and thermal conductivity predictions for nano-composites

G.U. Ryu[1], B.J. Yang[2], and H.K. Lee[3]*

Abstract Nano-materials such as carbon nanotubes and graphene have outstanding mechanical, electrical and thermal properties. The studies of the composites incorporating nano-materials have been extensively conducted to improve the mechanical, electrical and thermal properties of the composites. The characteristics of composites are different from conventional material. In this paper, micromechanical models for damage and thermal conductivity modeling of nano-composites the composites were introduced. Specifically, damage constitutive models considering the size dependency are explained in detail (Kim and Lee, 2009; Kim and Lee, 2010; Ju and Lee, 2000).

Keywords: composites, micromechanics, damage model, thermal conductivity.

1 Introduction

Carbon nanotube (CNT) and graphene can be considered as representative nano-materials. They have been used and studied in many fields because of their remarkable mechanical, electrical, and thermal properties (Gupta, Agarwal, and Saleh, 2011; Kim, Yang, Ryu, and Lee, 2016; Meera, Tlili, Boudenne, Ibos, Thomas, and Candau, 2012; Chae, Moon, Yoon, Bae, Levitz, Winarski, and Monteio, 2013). These nano-materials have been used as a filler of composites in various industries (Gupta, Agarwal, and Saleh, 2011). The prediction of the characteristics of composites incorporating nano-materials is important for reducing the cost in the light of production optimization since these nano-materials have the higher cost than conventional materials

Micromechanics is a mathematical approach, which can predict the various properties of composites based on Eshelby's tensor. The shapes of fillers represents the Eshelby's tensor in composites using homogenization (Kim, 2010; Eshelby, 1957). The shapes and orientation of fillers in the composites can be considered in the micromechanics.

In this paper, micromechanical models to predict the thermal conductivity and damage properties of nano-composites are overviewed and discussed.

2 Damage model

Previous studies of damage modeling are recapitulated in this section. It is assumed for deriving damage model of the composites that an increase in the stress of composites results in the debonding of the fillers because of stiffness differences between the matrix material and the fillers. It is assumed that the debonded fillers do not affect the stiffness of the composites (Ju and Lee, 2000). Weibull's

[1] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea
[2] Korea Institute of Science and Technology, Jeonbuk, Korea
[3] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea

16. Kim, G.M., Nam, I.W., Yoon, H.N., Lee, H.K. (2017) "Effect of superplasticizer types on CNT dispersion in cementitious mat," International Conference of Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES 2017), Madeira, Portugal, June 26-30.

ICCES 2017
International Conference on Computational &
Experimental Engineering and Science
26-30th June 2017
Funchal, Madeira Island, Portugal

Effect of superplasticizer types on CNT dispersion in cementitious matrix

G.M. Kim[1], I.W. Nam[2], H.N. Yoon[3] and H.K. Lee[4]

Abstract This paper summarizes a portion of an experimental work conducted by the authors [Kim, Nam, Yoon and Lee (2017)] to investigate the effects of superplasticizer types on the dispersion of CNT in a cementitious matrix. The superplasticizers used here were lignosulphonate including polycarboxylate, naphthalene including lignosulphonate and polycarboxylate types. The dispersion state of CNT in aqueous solution was characterized by means of a UV-Vis spectra and a zeta potential and that of CNT in the cementitious matrix was explored by means of the electrical resistivity of the cementitious composite with CNT and a scanning electron microscopy analysis. The test results showed that the polycarboxylate type of superplasticizer in the present study was more effective to disperse CNT in cementitious matrix compared to lignosulphonate including polycarboxylate and naphthalene including lignosulphonate types of superplasticizer.

Keywords: Superplasticizer, Dispersion, CNT, Cementitious matrix, Electrical resistivity.

1 Introduction

Carbon nanotube (CNT) is one of the most promising nano-materials [Meyyappan (2004)]. This material has outstanding mechanical, thermal and electrical properties [Meyyappan (2004)]. In addition, a small amount of CNT is needed to improve the mechanical and the electrical properties of a composite incorporating it, since its aspect ratio is more than 1000 [Kim, Shin, Do, Kwon, Chung and Yoon (2005)]. Thus, many researchers have attempted to develop a functional composite incorporating CNT [Meyyappan (2004)]. In the construction field, various researches have been also conducted to use a cementitious composite with CNT as a functional material [Li, Wang and Zho (2005); Yu and Kwon (2009); Teomete and Kocyigit (2013)]. For example, the applicability of the composites with CNT as high strength concretes, heating materials, stress/damage sensors and electromagnetic interference shielding composites has been extensively examined [Li, Wang and Zho (2005); Yu and Kwon (2009); Teomete and Kocyigit (2013)].
However, a proper dispersion technique is necessary for fabricating a cementitious composite with CNT, since it has a strong van der Waals force and high hydrophobicity [Sanchez (2009)]. The CNT agglomerates can act as a defect site when CNT is poorly dispersed in a cementitious matrix, which in turn degrade the mechanical properties of the composites [Bai and Allaoui (2003)]. In addition, the agglomeration of CNT leads a significant increase in the electrical resistivity of the composites with CNT [Bai and Allaoui (2003)].

[1] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea
[2] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea
[3] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea
[4] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea

17. Kim, G.M., Lee, H.K. (2017) "Overview of functional construction materials incorporating nanomaterials," The 2017 World Congress on Advances in Nan, Bio, Robotics and Energy (ANBRE17), Ilsan, Korea, August 28- semtember 1.

ASEM17/ANBRE17

TECHNICAL PROGRAM

SESSION W5D 14:50-17:20 *#406B, 4th Fl.*

Advances in Smart Materials for Civil Infrastructure Systems (H.K. Lee and H.K. Kim)

Chairman: H.K. Kim

Effect of modified blast furnace slag on physical properties of alkali activated slag; G.M. Kim*(Korea), Hammad R. Khalid, H.J. Kim, H.K. Lee

Overview of functional construction materials incorporating nanomaterials; G.M. Kim, H.K. Lee*(Korea)

An overview on the progress in nanoscale aerogel incorporated lightweight and thermally insulating cementitious materials; Nadir Abbas*(Korea), H.R. Khalid, Ban Garam, Hee Taik Kim, H.K. Lee

CNT fiber-stitched self-sensing glass FRP composites; Hammad R. Khalid*(Korea), Iqra Choudhry, Lianxi Zheng, H.K. Lee

Graphene-cement nanocomposites for smart materials; Sze Dai Pang*(Singapore), Hongjian Du

Experimental study on abrasion of ultra-high performance concrete; Sukhoon Pyo, Selamu Yihune*(Korea), Hyeong-Ki Kim

Relationship between degree of hydration and shrinkage of alkali-activated slag; Keum-Il Song, Jin-Kyu Song, Selamu Yihune, Hyeong-Ki Kim*(Korea)

A data-driven model to predict strengthening performance of fibrous composites for civil infrastructure systems; Haemin Jeon, B.J. Yang*(Korea)

SESSION W5E 14:50-17:20 *#406A, 4th Fl.*

Super tall building structural design and construction technology (Lan Chung)

Chairman: Chee Kyeong Kim

Multi-Mode System Identification and Control Using an Active Damping Device for Building Structures; Hyun Heum Park, Lan Chung, Dae Ho Mun, Sang Hyun Lee*(Korea)

Design and Implementation of a 3D BIM System for Structural Detail Design; Chee Kyeong Kim*(Korea), Si Eun Lee

Discovering New Research Trend based on Scientific Articles in Construction Industry; Dongmin Lee*(Korea), Hunhee Cho, Kyung-In Kang

Improvement of path finding algorithm for optimizing floor-level layout planning in tall building construction; Jaebeom Kwon*(Korea), Hyunsu Lim, Taehoon Kim, Hunhee Cho, Kyung-In Kang

Lateral Force-Resisting Behavior and Shear Design of Prestressed Concrete Belt Walls in High-Rise Buildings; Tae-Sung Eom*(Korea), Hiubart Murmu

About Super TEC (Super-Tall Building Research & Business, Development Center); Ian Chung*(Korea)

SESSION W5F 14:50-17:20 *#405B, 4th Fl.*

Code developments in regions of low to moderate seismicity (II): Structural design of buildings (Han-Seon Lee and Nelson Lam)

Chairmen:Han-Seon Lee and Nelson Lam

Methods of structural analysis of buildings in regions of low to moderate seismicity; Elisa Lumantarna*(Australia), Alireza Mehdipanah, Nelson Lam, John Wilson

Earthquake Loading Characterisation for Regions of Low to Moderate Seismicity; Hing-Ho Tsang*(Australia), Nelson Lam

A case study of compliant design of building in regions of low to moderate seismicity; Daniel T.W. Looi*(Malaysia), E.P. Lim, M.C. Hee

Should we use Chinese Seismic Code for Hong Kong?; Goman Ho*(Hong Kong)

Simplified design checks of buildings with a transfer structure in regions of lower seismicity; Mehair Yacoubian*(Australia), Nelson Lam, Elisa Lumantarna, John L. Wilson

Design and performance of steel buildings in regions of low to moderate seismicity; Luís Macedo, José Miguel Castro, Tak-Ming Chan*(Hong Kong), Goman Ho

Design of reinforced concrete walls in regions of lower seismicity; Scott J. Menegon, John L. Wilson, Nelson T.K. Lam*(Australia)

Effect of torsional resistance by transverse frames on seismic drift demand of torsionally-unbalanced building structures; Kyung Ran Hwang*(Korea), Abegaz Ruth Ali, Han Seon Lee

SESSION W5G 14:50-17:20 *#308, 3rd Fl.*

Resilience and Sustainability in Underground Space

Chairmen: Ju-Young Oh and Julio E. Colmenares

Look-ahead seismic investigations during tunneling with shield tunnel boring machines; Thomas Dickmann*(Switzerland), Jozsef Hecht-Méndez

Behaviour of vertically and horizontally loaded pile and adjacent ground affected by tunnelling; Ho-Yeon Ahn, Dong-Wook Oh*(Korea), Yong-Joo Lee

Interaction between two asymmetric noncircular tunnels; You-Sung La*(Korea), Bumjoo Kim, Yeon-Soo Jang

Shield TBM risk model based on Bayesian networks applicable in design stage; Heeyoung Chung*(Korea), In-Mo Lee, Jeongjun Park

Load Resistant Factor Calibration for Tunnel; Seyed Hooman Ghasemi*(Iran)

An analysis of the stress distribution and evolution in backfilled stopes and on barricades; El Mustapha Jaouhar*(Canada), Li Li

An analytical solution to assess the stresses in vertical backfilled stopes considering an arc layer element; El Mustapha Jaouhar*(Canada), Li Li

Numerical study of earth pressure coefficient along the vertical centerline of backfilled mine stopes; Pengyu Yang*(Canada), Li Li

SESSION W5H 14:50-17:20 *#405A, 4th Fl.*

Advances in Energy for Water and Wastewater Treatment (Jinwoo Cho)

Chairman: Jinwoo Cho

Evaluation of performance and energy consumption in membrane distillation process; Jinwoo Cho*(Korea), Seung Hwan Kim, Se Woon Kim

Detection of microbial signal compounds and biofouling prediction using the biosensor; Won-Jung Song*(Korea), Young-Jae Yu, Harshad Lade, Ji-Hyang Kweon

Effect of soluble fiber on phosphorus recovery by struvite and calcium phosphate precipitation; Prince Aleta, Amy P. Silchuk, Sanjai Parikh, Kate M. Scow, Sungpyo Kim*(Korea)

Dissolved organic matter characteristics and bacteriological changes during biological wastewater treatment; Sung Kyu Maeng*(Korea), Jinhyung Noh, Han Na Choi

17. 해외 인사 초청 자문, Prof. Pang Sze Dai (National University of Singapore), A concrete way to improve building material using graphene nanoplates, KAIST, August 28, 2017

The research aims to functionalize cementitious composites by incorporating CNT to make it a floor heating element. The methodology includes evaluating the effect of superplasticizer and siliceous materials on the dispersion of CNT, and then measuring the composite electrical properties and to explore the heating capability of the composites. The methodology is adequately defined to meet the aims of the project.

The results support the conclusion that the use of silica fume at 10% has decreased the electrical resistivity of cementitious composites with CNT in both Type A and C superplasticizer. When nano-silica is used, the electrical resistivity increased with the amount of nano-silica.

Based on the trend in electrical conductivity with the increase in CNT content, the percolation threshold is estimated to be about 0.6%. This is also checked against the change in electrical conductivity with different water content in the cementitious composites. However, it is good to compare the obtained threshold value with the values obtained by other researchers for further validation.

The surface temperature of the CNT-incorporated cementitious composites increased with an increase in input voltage and also with an increase in CNT content. This shows the potential of the cementitious composites as a heating element. It may not be clear whether the changes in the heat generation capability is due to the changes in the current flowing through the composites or due to the changes in resistivity and it may be good to compare and investigate the underlying mechanism.

별표 제2호 <개정 2003. 7.25, 2017.2.14>

국내(국외)전문가 활용 신청서

결재	담 당	학과장	학 장	총 장
			전결	

활용 부서명	건설 및 환경공학과					
활용 예정자 인적사항	성 명	Pang Sze Dai	생년월일	1976.12.15		
	소속기관	National University of Singapore	직 위	Associate Professor		
	전공분야	Theoretical and Applied Mechanics	최종학위일	2005	추천등급	A
활용분야	5W-50 ℃급 자기발열 성능을 갖춘 CNT-시멘트계 복합재를 이용한 바닥난방재 제조기술 개발 관련 자문					
활용 예정기간	2017.11.02					

자 문 료	교 통 비	숙 박 비	식 비	합 계
USD 300	-	-	-	USD 300

활용내역 및 일정	지급계정	N04160272
월 일	활용내역	
2017.11.02	CNT-시멘트계 복합체 기반 바닥난방재 제조기술 개발 관련 연구결과 평가	

첨부 : 이력서 1부

위와 같이 국내(국외) 전문가를 활용하고자 하오니
승인하여 주시기 바랍니다.

2017 년 11 월 01 일

신청인 : 이 행 기 (인)

부서장 : 곽 효 경 (인)

A concrete way to improve building material using graphene nanoplatelets

Pang Sze Dai, Ph.D.
Associate Professor,
Department of Civil and Environmental Engineering,
National University of Singapore

Among all the man-made materials, concrete is the most widely used in the world, with an annual production of about 2×10^{10} metric tons in 2015. It is a very successful material in terms of its low cost, wide availability, easy transport and production. However, the use of concrete is subject to many challenges including environmental issues during production, vulnerability to weather conditions, and prone to cracks arising from shrinkage and loading. Tremendous efforts are being made to improve the sustainability and performance of concrete. Graphene, the strongest material ever known to mankind, has drawn increasing attention from not only physicists and chemists but also civil engineers!

This talk will introduce the efforts and approaches that researchers in civil engineering have attempted in introducing 2D carbon nanoparticle such as single layer graphene, or graphene nanoplatelets (comprising of a few layers of graphene) into concrete. One of the very promising potential of the 2D carbon nanoparticle is that it can increase the durability of cement composites by enhancing its resistance against harmful substances, such as chloride ions from seawater or sulphate ions from sewer water, and prolong the building lifetime. The other advantage that 2D carbon nanoparticle can bring to concrete is imparting isotropic electrical conductivity and piezo-resistivity. By infusing GNP in concrete, this product can be used to sense its own mechanical changes including deformation and cracks. Nevertheless, a challenge remains on how the 2D carbon nanoparticle can be dispersed in concrete uniformly so that the above-mentioned benefits can be realised. The dispersing techniques as well as their influence on the concrete properties, particularly the pore structure, will be discussed.

Dr. Pang Sze Dai
Associate Professor
Deputy Head (Academic Matters)
Department of Civil and Environmental Engineering,
National University of Singapore



Biography

Dr. PANG Sze Dai graduated from the National University of Singapore with B.Eng. (Civil Engineering) and M.Eng. (Civil Engineering) degrees in 2001 and 2002 respectively under the Accelerated Master's Program (AMP), and from Northwestern University with Ph.D. degree in Theoretical and Applied Mechanics in 2005. He researched on the behaviour of profiled steel-concrete composite structures subjected to blast loading for his M.Eng thesis and on the size effect arising from energetic and probabilistic fracture mechanics of quasi-brittle materials for his Ph.D dissertation.

Dr. Pang joined the National University of Singapore in 2006 as an Assistant Professor in the Department of Civil and Environmental Engineering (CEE). From 2006 to 2014, he helped in the setting up of 2 flagship programmes in the Faculty of Engineering, which are the Engineering Science Programme in 2006 and the Design-Centric Programme in 2012. His innovation in teaching and his contributions towards pedagogy has led to numerous teaching awards which include the 4x Engineering Educator Awards, 3x NUS Annual Teaching Excellence Award, Engineering Educator Award Honor Roll, and the Annual Teaching Excellence Award Honor Roll. The students that he has mentored has won the Faculty Innovation and Research Awards, University Outstanding Undergraduate Researcher Awards, University Student Achievement Awards, Top Prizes at the International Earthquake Design Competition that is held in Taiwan annually.

Dr. Pang's research interests include protective building technologies, sustainable building technologies, and size effect in mechanical properties of composites. Currently, he works on (1) calcined clay as cement substitute; (2) graphene nanoplatelets reinforcement for high-performance and self-sensing cement; (3) scaling of structural response when subjected to blast; (4) jointing methods and stability design for modular construction; (5) modelling of ice-structure interaction. He has attracted S$4 million in research funding as Principal Investigator and $1.5 million as collaborator from National Agencies (Mindef, DSTA), National Research Foundation (NRF), and Agency for Science, Technology and Research (A*STAR). He has served as committee member for a number of major conferences, regular reviewer for leading journals on composites, and reviewer for national research projects. He has also provided his expertise to the industry for consultations on steel structures, high performance building materials, and response of material when subjected to impact or blast.

In his administrative roles, Dr Pang has served as the Acting Programme Manager for the M.Sc (Civil) and M.Sc (Geotech) programmes in from 2008 to 2010, and designs the curriculum for the Design-Centric Programme from 2012 to 2014. Since 2015, he has begun




Durability: Barrier Effect
NUS
Cement paste binds sand & stones to form concrete.
Problems mainly originate from the pores in the cement paste.
They provide channels for transport of harmful fluids or gas.
gel pore
cement grain
12

제12장. 참고 문헌

1) 조황희 외, 2006, “나노기술 영향평가에 관한 국내외 동향”, 과학기술정책연구원
2) http://www.greencarcongress.com/2011/07/hivocomp-20110721.html
3) http://nsf.gov/awardsearch/
4) 유선희, 2014, “건설분야에서 나노융합 소재의 응용 및 시장 전망”, KISTI market report, Vol. 4, pp.12-15
5) Salvet et al., 1999, “Mechanical properties of carbon nanotubes”, Appl. Phys. A, Vol.69, pp.255-260
6) Ruoff et al., 1995, “Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes”, Carbon, Vol. 33, pp. 925-930
7) Tanaka et al., 1994, “Electric properties of carbon nanotube”, Chemical Physics Letters, Vol. 223, pp. 65-68
8) http://ntc.donga.ac.kr/study-information.htm (Nano Technology Center)
9) http://www.etnews.com/news/economy/education/1904872_1491.html
10) 두산백과사전 EnCyber & EnCyber.com
11)http://www.alibaba.com/product-detail/COOH-functionalized-Carbon-Nanotubes_171558500.html
12) http://www.alibaba.com/product-detail/Multi-walled-carbon-nanotubes_700959260.htm
13) http://www.carbonnano.co.kr/korean/korean.htm
14) Chen et al., Sustainable Construction Materials, pp. 164-172, 2012
15) Park et al., Electronics Letters, Vol 49, pp. 133 - 135, 2013
16) Neizert et al. IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY, Vol. 10, pp.668-693, 2011
17) Naik et al., Journal of Materials in Civil Engineering, Vol 18, pp. 743-746, 2006
18) 채원식 외, “수산화 3가철이 포함된 조성물 및 그 조성물의 광열특성을 이용한 광열 및 전자기파 발생 방법”, 한국기초과학지원연구원
19) 전황수 외, “건설 IT 융합기술 동향”, IT SoC Magazine
20) http://ntc.donga.ac.kr/study-information.htm (Nano Technology Center)
21) http://www.ois.go.kr, 해외투자진출 정보포털
22) 유선희, “건설 분야에서 나노융합 소재의 응용 및 시장 전망”, KISTI 시장 전망 보고서
23) http://ko.wikipedia.org/wiki/석유_생산_정점
24) “2014년도 정부연구개발투자 방향 및 기준(안)”, 국가과학기술심의회 운영위원회, 2013
25) 에코센스 융합기술연구소, 2012년 4월호, “국내외 친환경 정책동향 및 목표관리제 추진 중장기 전략”
26) http://www.smartconsumer.go.kr/
27) http://www.diginfo.tv/v/12-0025-r-en.php
28) http://www.future-carbon.de/en/Carbo_e-Therm
29) "Self-heating concrete using carbon nanofiber paper", July 20, 2011, pending. (Application No. US 13/186,770)
30) 최영진 (2011), ‘탄소나노튜브(CNT)의 상용화 현황 및 시장 전망’, 한국산업기술평가관리원(KEIT PD ISSUE VOL 11-4)
31) http://wings.buffalo.edu/academic/department/eng/mae/cmrl/index.html (Composite Materials Research Laboratory Website)
32) 한국과학기술원 (2013), 미래창조과학부 핵심연구지원사업 - 탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고

강도경량 콘크리트 개발 연차보고서
33) KETI(한국전자부품연구원), 'KETI 기술사업화대상기술 2013~2014'
34) http://blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=gnmmobile&logNo=70168500091
35) http://www.ebn.co.kr/news/n_view.html?id=614376
36) (주)위너테크 (2007), '폐 MoSi2 소재의 초고온 발열체 및 Paste 양산화 제조공정기술 개발', 환경부 산업과제 보고서
37) Januszko, A., Peszke, J., Jaworska, U., & Pawlicka, A. (2016). Carbon nanotubes polymer nanocomposites for controlled heating materials. Journal of Applied Polymer Science, 133(47).
38) Luo, J., Lu, H., Zhang, Q., Yao, Y., Chen, M., & Li, Q. (2016). Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films. Carbon, 110, 343-349.
39) Chu, K., & Park, S. H. (2016). Electrical heating behavior of flexible carbon nanotube composites with different aspect ratios. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 35, 195-198.
40) 송영민 외, 2015, "CNT 시멘트 모르타르의 열전도 특성 실험적 분석", 한국콘크리트학회지
41) http://blog.daum.net/addwellbeingondol/11448088
42) 한국건설기술 연구원 2002 년감, "국내온돌난방 시장 규모"
43)www.ois.go.kr/portal/page?_pageid=93,721498&_dad=portal&_schema=PORTAL&p_deps1=info&p_deps2=&oid=1130221152718961084
44) KOTRA 해외비지니스 포털
46) http://web.sugoo.com/1009929992/TW/About.htm&prev=search
47) Global Insight Report, 2012
48) Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2007). "Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites," Cement and Concrete Composites, Vol.29, No.5, 377-382.
49) Yang, B.J., Kim, G.M., Cho, K.J., Kim, E.M., Lee, H.K. (2015). "Toward a semiconductor-like concrete: the influence of CNT dispersion and pore size distribution on the electrical performance of cementitious composites," in preparation.
50) "매스콘크리트와 균열제어대책", 서울특별시 도로기반시설본부 철도국, 2010
51) 김용로 외, 2008, "잠열성 결합재를 활용한 매스콘크리트의 온도균열 제어 기술 현장 적용 사례", 한국콘크리트학회지, Vol.20, pp.62-66
52) 신현섭 외, "극한환경 대응 재료 및 건설기술 개발 현황", 한국토목학회 학회지, Vol. 61, pp. 45-51.
52) 이강희 외, 2010, "공동주택 난방방식별 에너지 소비추계모델과 이산화탄소 배출량 산정흐름 연구", Vol. 26, pp. 355-362.
53) "난방설비시공인들을 위한 전기바닥난방자재 분석", 대우에너텍
54) 유선희, "건설 분야에서 나노융합 소재의 응용 및 시장 전망", KISTI 시장 전망 보고서
55) 병렬식 배관구조를 갖는 온수 난방용 바닥 패널 개발, ㈜케이아이, 중소기업청, 중소기업기술개발 지원사업 최종보고서
56)www.ois.go.kr/portal/page?_pageid=93,721498&_dad=portal&_schema=PORTAL&p_deps1=info&p_deps2=&oid=1130221152718961084
57) 에코센스 융합기술연구소, 2012년 4월호, "국내외 친환경 정책동향 및 목표관리제 추진 중장기 전략"
58) http://www.faculty.virginia.edu/ventongroup/nanotube.html
59) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822313003760

60) https://global.rakuten.com/ko/store/diystyle/item/syaon-ao013/
61) http://www.houffs.com
62) http://ko.wikipedia.org/wiki/%ED%8C%8C%EC%9D%BC:Hoover_dam.jpg
63) http://www.calorique.com/floor-heat/
64) http://daeho-panel.com/index.html
65) http://www.exaenc.com/
66) Kim, G. M., Yang, B. J., Cho, K. J., Kim, E. M., & Lee, H. K. (2017). Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites. Composite Structures, 164, 32-42.
67) Kim, G. M., Naeem, F., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2016). Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. Composite Structures, 136, 162-170.
68) Kim, G. M., Jang, J. G., Naeem, F., & Lee, H. K. (2015). Heavy metal leaching, CO2 uptake and mechanical characteristics of carbonated porous concrete with alkali-activated slag and bottom ash. International Journal of Concrete Structures and Materials, 9(3), 283-294.
ISO 690
69) "수화열 제어 매스 콘크리트 구조물 및 그 제조방법", January 15, 2016, Registered, No. 10-1587543.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.

2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.