



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

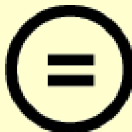
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

PCE 및 SNF로 분산된 다중벽 탄소나노튜브를 혼입한 시멘트 페이스트의 물성 평가



2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

건 축 · 소 방 공 학 부

박 성 환

공학석사 학위논문

PCE 및 SNF로 분산된 다중벽 탄소나노튜브를 혼입한 시멘트 페이스트의 물성 평가

지도교수 정 철 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

건 축 · 소 방 공 학 부

박 성 환

박성환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023년 2월 17일



위 원 장 공학박사 이 규 남 (인)

위 원 공학박사 김 영 찬 (인)

위 원 공학박사 정 철 우 (인)

목 차

Abstract

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	7
2.1 CNT의 특징	7
2.2 CNT의 분산	13
2.3 CNT의 분산성 검증 방법	16
2.3.1 라만 분광법	17
2.3.2 자외선-가시광선/적외선 분광법	18
2.4 CNT를 이용한 시멘트 복합체 제조	18
III. 실험 과정	20
3.1 실험재료	20
3.1.1 MWCNT	20
3.1.2 계면활성제	21
3.1.3 시멘트	22
3.2 MWCNT 분산용액 제조	23
3.3 시멘트 페이스트 제조	25

3.3.1 배합조건	25
3.3.2 배합과정	26
3.3.3 유변학적 특성	26
3.3.4 수화반응	28
3.3.5 압축강도	29
3.3.6 전계방사형 주사전자현미경	30
 IV. 실험 결과 및 분석	 31
4.1 MWCNT 수용액의 분산도	31
4.2 유변학적 특성	33
4.3 수화반응	37
4.4 압축강도	40
4.5 전계방사형 주사전자현미경	43
 V. 고찰	 45
 VI. 결론	 49
 참고 문헌	 51

표 목 차

표 3.1 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 물리적 성질	20
표 3.2 계면활성제의 물리적 성질	22
표 3.3 시멘트의 화학적 성질	23
표 3.4 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 배합비율	25
표 4.1 PCE/SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 수화반응곡 선 Peak 도달시간	40



그 립 목 차

그림 2.1 그래핀과 탄소나노튜브의 차이	8
그림 2.2 탄소나노튜브의 종류	9
그림 2.3 CNT의 구조: (a) 3차원적 형태 및 (b) 평면 (펼친) 형태	10
그림 2.4 계면활성제를 활용한 CNT 분산 메커니즘	16
그림 3.1 MWCNT의 Raman 분광 패턴	21
그림 3.2 초음파처리 장비 및 초음파처리 방법	24
그림 3.3 유변학적 특성 측정용-Rheometer	27
그림 3.4 Rheometer를 활용한 유변학적 물성과악	27
그림 3.5 미소수화열 측정용 등온열량계 (Isothermal Calorimeter)	28
그림 3.6 시험체 양생방법	29
그림 3.7 FE-SEM 분석장비	30
그림 4.1 MWCNT 분산용액의 분산성	32
그림 4.2 MWCNT:PCE = 1:1 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 관계	33
그림 4.3 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 소성점도	35
그림 4.4 MWCNT:SNF = 1:1 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 관계	35
그림 4.5 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 소성점도	36
그림 4.6 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 정적항복응력	36
그림 4.7 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 수화반응곡선 ..	38
그림 4.8 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 수화반응곡선 ·	38

그림 4.9 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 압축강도	41
그림 4.10 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 압축강도 ...	42
그림 4.11 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 FE-SEM 이미지	43
그림 4.12 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 FE-SEM 이미지	44
그림 5.1 W/C 0.2 MWCNT 분산용액 혼입된 시멘트 페이스트 shear stress vs. shear strain rate 관계	48



Properties of Cement Paste Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersed with Polycarboxylate-Ester and Sulfonated Naphthalene Formaldehyde

Sung-Hwan Park

Division of Architectural and Fire Protection Engineering,
Pukyong National University

Abstract

Carbon nanotube (CNT) has excellent mechanical, electrical, and thermal conductivity, and research to incorporate such advantages into cementitious composite has been growing for many years. However, despite these excellent material properties, studies to use CNT as a reinforcing material for cementitious composite has not been quite successful. It was associated with the difficulty in homogeneous dispersion of CNT due to Van der Waals attraction between CNT particles. The method of securing dispersion stability using proper surfactants such as sodium deoxycholate, sodium dodecyl sulfate and polyvinylpyrrolidone has been most commonly used, but these surfactants were not designed to be used for cementitious composites. Accordingly, many studies have been conducted on dispersing CNT using polycarboxylate (PC) based high-range water reducer. Since polycarboxylate ester (PCE) or ether has a hydrophobic molecular chain, it is relatively easily adsorbed on the hydrophobic CNT than PC. For this reason, in

the previous study, a cementitious composite using a multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and PCE was prepared and its properties with cement paste were evaluated. In previous work, MWCNT to PCE proportion was set relatively high to achieve suitable dispersion within MWCNT solution, and negative impacts of PCE such as air entrainment, excessive flowability, and delay in hydration were observed. This work was initiated to prevent such negative impact when utilizing MWCNT solution in cementitious composites. MWCNT dispersed aqueous solution using a relatively small amount of PCE was used to prepare cement paste, and rheology, heat of hydration, and compressive strength were measured. Through series of experimental works, the appropriate amount of PCE required for the dispersion of aqueous MWCNT solution was presented. The applicability of sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) for dispersion of MWCNT was also investigated to find an alternative dispersing agent for cementitious composites. According to the experimental results, MWCNT was better dispersed with SNF than PCE. Although dispersion with SNF was better, the compressive strength of cement paste was higher for MWCNT with PCE. Rheological properties of cement paste with MWCNT solution was clearly affected by the type of surfactant used for dispersion of MWCNT: MWCNT with PCE showed lower plastic viscosity than SNF. Hydration was delayed by the addition of MWCNT solution. MWCNT with SNF was slightly more delayed, but difference was insignificant. The maximum compressive strength was observed at MWCNT content of 0.05% with PCE, but compressive strength of cement paste incorporating MWCNT with SNF was generally lower than that of plain cement paste. It was found that degree of MWCNT dispersion in aqueous solution was not a single most important factor that determined compressive strength of cement paste. The surfactant used for dispersion of MWCNT might have also caused a critical influence on the mechanical strength of cement paste.

I. 서론

현대사회의 도시 집중화에 따라 건설분야에서는 구조물의 초고층화, 대형화 현상이 뚜렷하게 나타나고 있다. 또한 이에 상응하는 재료성능향상, 구조 및 기술개발, 시공능력 향상 등을 요구되고 있어 다양한 건축재료의 활용방법에 대한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. 그 중 나노기술은 최근 수년 동안 전 세계적으로 가장 빨리 성장하는 산업기술 부분임과 동시에¹⁾ 건축, 엔지니어링 및 건설산업에서 광범위하게 사용될 수 있는 가능성을 가지고 있어 큰 관심을 받고 있다. 이에 건설 산업은 나노기술을 시장 성장에 새로운 자극을 주는 중요한 자원으로 식별하고 관심을 증가시키면서 나노기술 혁신을 찾기 시작하였다.

독특한 특성들을 지닌 나노재료들은 현재의 건설재료의 성능을 개선하여 건설과정을 혁신시킬 가능성이 있는 것으로 입증되었다.²⁾ 특히 탄소계열의 나노재료는 단위중량 대비 탁월한 역학적, 전기적 및 열전도성을 가지므로, 복합재료로 활용했을 경우 보강재 및 기능성 소재로서 탁월한 성능을 발휘하게 된다. 건설분야에서는 탄소계열 나노재료가 혼입된 시멘트 복합체로부터 균열탐지, 용빙 등의 다양한 용도로의 활용 가능성을 확인하였으며,³⁾ 건축산업에서 오랜시간 사용되어온 콘크리트와 같은 시멘트계 재료에서도 탄소나노재료를 이용하여 고강도, 고내구성을 확보하기 위한 연구도 함께 진행되고 있다.⁴⁾ 이 외에도 스마트기능, 지속 가능성 등의 향상을 위해 나

1) Ham Eun-Kwang, Choi Woong-Ki, Kim Young-Keun, Seo Min-Kang. "Influence of Functional Groups on the Surface of Carbon Nanotube on Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites" POLYMER KOREA : 909-916.

2) Mohamed, A. S. Y. (2015). Nano-innovation in construction, a new era of sustainability. energy, 65, 28.

3) 임광모, 윤성연, & 이주하. (2020). 건설재료로 활용 가능한 탄소계열 나노소재 시멘트 복합체의 전기 전도성 분석. J. Korean Soc. Hazard Mitig, 20(6), 1-5.

노재료 중 탄소 나노튜브⁵⁾, 나노 TiO₂⁶⁾, 나노 알루미나⁷⁾, 나노실리카⁸⁾와 같은 나노재료의 건설분야 활용방안에 대해서도 다양한 각도에서 검토되고 있다.

각종 나노소재 중에서도 우수한 역학적 특성을 발휘하는 재료로 알려진 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, 이하 CNT)는 1991년 일본 전기회사 NEC 부설 연구소의 Sumio Iijima [飯島澄男] 박사에 의해 발견되었으며⁹⁾, 뛰어난 열전도율 및 역학적, 전기적, 화학적 성질 등으로 인해 여러 산업분야에서 활용되어 왔다. CNT는 수 나노미터(nm) 크기의 직경을 가지고, 밀도가 낮고, 길이/직경비(aspect ratio)가 크며 고강도 합금의 수십배에 이르는 역학적 성능을 가진다. 또한 구리 이상의 전기전도도, 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도와, 대기에서 600℃까지 안정한 열안정성을 가지고 있다.¹⁰⁾¹¹⁾ 이러한 CNT의 우수한 특성으로 인해 나노복합재료 분야에서도 이

4) 정상화. (2020). 나노기술을 활용한 다기능·경량 하이퍼 콘크리트 기술개발 보고서

5) 김지현, 김원우, 문재흠, & 정철우. (2020). 다중벽 탄소나노튜브가 시멘트 페이스트의 유변학적 물성 및 압축강도에 미치는 영향. 한국건설순환자원학회논문집, 8(4), 467-474.

6) Jayapalan, A. R., Lee, B. Y., & Kurtis, K. E. (2009). Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement. In Nanotechnology in construction 3 (pp. 267-273). Springer, Berlin, Heidelberg.

7) Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y., & Wang, M. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. Materials Letters, 60(3), 356-359.

8) Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., Hotza, D., & Repette, W. L. (2009). Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. Construction and Building Materials, 23(7), 2487-2491.

9) Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. nature, 354(6348), 56-58.

10) Vignes, A., Dufaud, O., Perrin, L., Thomas, D., Bouillard, J., Janès, A., & Vallieres, C. (2009). Thermal ignition and self-heating of carbon nanotubes: From thermokinetic study to process safety. Chemical Engineering Science, 64(20), 4210-4221.

11) 이종일, & 정희태. (2008). 탄소나노튜브 복합체의 기술동향. Korean Chemical

를 충전 및 보강재료로 활용되는 연구가 활발히 진행되고 있다.

타 분야에서 CNT의 성공적인 활용에 대한 연구 사례들은¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ 매우 많지만, CNT를 시멘트 복합체용 보강 재료로 사용한 연구에서는 타 분야에 비해 큰 성과를 보여주지 못하고 있는데, 이에 대한 원인은 시멘트 복합체 내부에서 CNT의 균질한 분산이 어렵기 때문이다¹⁵⁾. 이는 소수성을 가지는 CNT 입자간의 Van der Waals 인력으로 인해 서로 뭉치기(bundle) 때문이다. CNT는 반데르발스(Van der waals)힘에 의해 서로 응집하여 응집체 및 다발의 형태로 형성되는데, 이 경우 물이나 유기용매에 쉽게 분산되지 않으며 성형 및 가공도 어렵고, CNT 특유의 성능을 균질하게 발현시키지 못해 산업적 활용에 제한성을 갖게 된다. 따라서 시멘트 복합체의 보강재료 혹은 기능성 재료로서 CNT를 활용하기 위해서는 수용액 내부에서 분산의 안정화를 이루는 것이 가장 큰 과제이며, 이후 시멘트 복합체 배합 후에도 균질한 분산 상태를 유지하고 있어야 한다.

수용액 단계에서 CNT의 균질 분산을 얻기 위한 많은 연구 및 노력이 진행되어 왔는데, 균질 분산을 위해서는 보통 기계적 분산¹⁶⁾, 물리적 흡착에

Engineering Research, 46(1), 7-14.

- 12) Ham Eun-Kwang, Choi Woong-Ki, Kim Young-Keun, Seo Min-Kang. "Influence of Functional Groups on the Surface of Carbon Nanotube on Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites" POLYMER KOREA : 909-916.
- 13) Mohamed, A. S. Y. (2015). Nano-innovation in construction, a new era of sustainability. energy, 65, 28.
- 14) Shi, Y. S., Zhu, C. C., Qikun, W., & Xin, L. (2003). Large area screen-printing cathode of CNT for FED. Diamond and related materials, 12(9), 1449-1452.
- 15) Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. Construction and Building Materials, 337, 127598.
- 16) Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Khavrus, V., Maier, D., Mende, M., Ritschel, M., &

의한 분산,¹⁷⁾ 화학적 기제에 의한 분산¹⁸⁾ 등이 사용된다. 이 중 소수성 및 친수성(親水性)의 성질을 동시에 가지는 계면활성제 (surfactant)를 활용한 core-shell 방법을 이용하여, 수용액 내부에서 CNT의 분산안정성을 확보하는 방법이 가장 일반적으로 활용되어져 왔으며, 대표적인 분산제로는 sodium deoxycholate¹⁹⁾, sodium dodecyl sulfate²⁰⁾, polyvinylpyrrolidone²¹⁾ 등이 있다. 그러나 이러한 재료들은 시멘트에 맞게 개발된 분산제는 아니고, 건설용으로 활용되는 계면활성제에 비해 상당히 고가이므로, 건설용으로 활용하기는 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 부분에 대응하기 위해, 건설 분야에서 활용되는 계면활성제인 polycarboxylate (PC)계열 고성능 감수제를 이용하여 CNT를 분산하고, 이를 건설재료에 활용하는 연구가 많이 진행되었다²²⁾.

-
- 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.
- 17) 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.
- 18) Saito, T., Matsushige, K., & Tanaka, K. (2002). Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4), 280-283.
- 19) Defiliet, J., Avramenko, M., Martinati, M., Carrillo, M. Á. L., Van der Elst, D., Wenseleers, W., & Cambré, S. (2022). The role of the bile salt surfactant sodium deoxycholate in aqueous two-phase separation of single-wall carbon nanotubes revealed by systematic parameter variations. *Carbon*, 195, 349-363.
- 20) Jeevananda, T., Kim, N. H., Heo, S. B., & Lee, J. H. (2008). Synthesis and characterization of polyaniline multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12), 1754-1762.
- 21) Hasan, T., Scardaci, V., Tan, P., Rozhin, A. G., Milne, W. I., & Ferrari, A. C. (2007). Stabilization and “debundling” of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12594-12602.
- 22) Vesmawala, G. R., Vaghela, A. R., Yadav, K. D., & Patil, Y. (2020). Effectiveness of

PC계열의 고성능 감수제 중 polycarboxylate ester (PCE) 혹은 ether 은 소수성의 분자 체인을 구조에 가지고 있으므로, 소수성을 가지는 CNT 표면에 흡착이 상대적으로 쉬워, PC에 비해 분산성이 더 뛰어날 수 있다는 장점을 가진다. 이로 인해 본 연구의 선행연구에서는 PCE를 활용한 시멘트 복합체를 제조하고, 이의 물성을 평가하였는데²³⁾, 선행 연구에서는 CNT의 분산성 향상을 위해 PCE의량을 과도하게 증가시키게 되어, 공기연행, 수화반응 지연, 역학적 성능 저하 및 재료분리 위험성 증대 등의 부정적 영향이 상당히 발현되는 것을 확인하였다.²⁴⁾²⁵⁾ 이는 CNT에 완전히 흡착되지 못하고 수용액 상에 잔존하는 PCE에 의해 발생한 것으로, CNT의 수용액 분산 후 시멘트 복합체에 활용할 목적이라면, CNT 수용액 내 PCE 양을 줄일 필요가 있다는 것을 의미한다. 마찬가지로 벤젠 고리를 가지고 있는 나프탈렌 계열 유동화제가 CNT의 분산에 상당히 효과적일 수 있는데도 불구하고, 나프탈렌 계열 유동화제 (sulfonated naphthalene formaldehyde: SNF)를 CNT의 분산제로 활용하여 시멘트 복합체의 물성을 평가한 연구는 진행되지 않은 것으로 확인되어, 이를 활용한 물성 평가도 필요할 것으로 별도로 필요한 것으로 사료된다.

polycarboxylate as a dispersant of carbon nanotubes in concrete. Materials Today: Proceedings, 28, 1170-1174.

- 23) Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. Construction and Building Materials, 337, 127598.
- 24) 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.
- 25) 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.

본 연구에서는 상대적으로 적은양의 PCE를 활용한 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) 분산 수용액을 제조하고, 이를 시멘트 페이스트에 혼입한 후, 시멘트 페이스트의 수화반응 특성, 유변학적 물성, 역학적 성능, 시멘트 페이스트의 미세구조를 분석하고, 이를 통해 MWCNT 수용액 분산에 필요한 PCE의 적정량을 제시하고자 하였다. MWCNT 분산용액은 초음파처리 (ultrasonic tip sonication) 방법을 이용하여 제조하였으며, 계면활성제의 과다 투입에 의한 부정적 효과를 제어하기 위해, MWCNT:계면활성제(PCE · SNF) 비율을 1:1로 고정하였다. 또한 SNF를 활용하여 분산된 MWCNT 수용액을 제조하여 PCE로 제조된 MWCNT 수용액의 물성과 비교 평가하고, 이를 혼입한 시멘트 페이스트의 성능 변화를 확인하여, 각 분산제의 건설용 MWCNT 수용액 제조 적합성을 평가해보고자 하였다.



II. 이론적 고찰

2.1 CNT의 특징

CNT는 1991년 NEC 부설 연구소의 Sumio Iijima [飯島澄男] 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연의 음극상에 형성시킨 탄소응집체를 고분해능 투과전자현미경으로 분석하는 과정에서 다중벽 형태의 탄소나노튜브를 최초로 발견하면서 주목을 받기 시작했다²⁶⁾. 이어 Fe, Ni, Co 등의 전이금속류를 함유한 전극을 이용한 아크방전 실험을 통해, 다중벽 탄소나노튜브보다 작은 1~2nm 직경의 단일벽탄소나노튜브 (Single-Wall Carbon Nanotube: SWCNT)가 생성될 수 있음이 밝혀졌고²⁷⁾, 1996년에 Rice대학의 Smalley 등이 레이저 증착법으로 다량의 SWCNT를 제조하는 방법을 발표하였다²⁸⁾. 이 후 국내·외에서 탄소나노튜브의 합성 및 응용기술 분야에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.²⁹⁾

이처럼 심도깊은 연구의 진행을 통해 탄소나노튜브의 우수한 역학적 특성, 전기전도성, 열전도성 높은 강도 및 탄성계수, 낮은 마찰계수 등 탁월한 기계적 성질들이 밝혀짐에 따라 이를 효과적으로 활용하기 위한 후속연구가 집중적으로 실행되고 있다. 탄소나노튜브는 탄소 6개가 육각형을 이

26) Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. nature, 354(6348), 56-58.

27) Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. nature, 363(6430), 603-605.

28) Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T.Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. science, 273(5274), 483-487.

29) Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. Chemical physics letters, 260(3-4), 471-475.

론 흑연 면(Graphite sheet)이 원기둥 모양으로 연결되어 있는 분자 사슬의 형태를 띠고 있다. 탄소 원자 하나는 주위의 다른 탄소 원자 3개와 sp^2 공유결합을 하여 육각형 벌집무늬를 형성하며, 관의 지름은 대략 수 나노미터(nm) 정도로 극히 작기 때문에 나노튜브라고 부르게 되었다. 기본적으로 CNT는 그림 2.1과 같이 육각형 모양을 이룬 그래핀(Graphene)이 2차원 탄소시트를 실린더(Cylinder) 모양으로 말려져 있는 형태를 의미한다³⁰⁾.

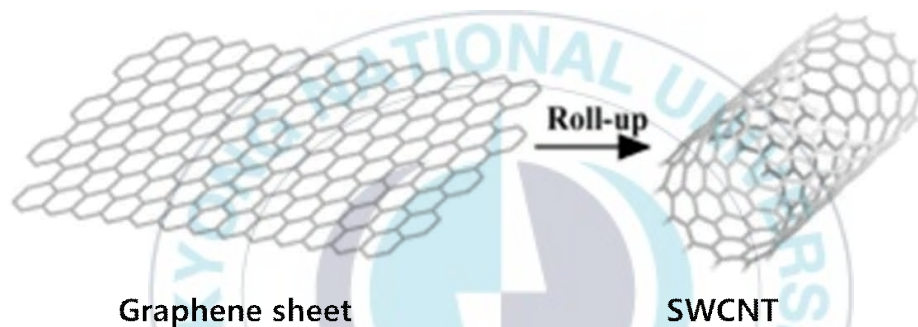


그림 2.1 그래핀과 탄소나노튜브의 차이 (Odom et al. (2000))

한 겹으로 말려있는 CNT는 단일벽 탄소나노튜브 (SWCNT: Single-Walled Carbon Nanotube), 두 겹으로 말려있는 탄소나노튜브는 이중벽 탄소나노튜브 (DWCNT: Double-Walled Carbon Nanotube), 여러 겹으로 말려진 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT, Multi-Walled Carbon Nanotube)로 구분할 수 있다. 탄소나노튜브의 형태는 그림 2.2에 나타내었다.³¹⁾

30) Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., & Lieber, C. M. (2000). Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13), 2794-280

31) Azizi-Lalabadi, M., Hashemi, H., Feng, J., & Jafari, S. M. (2020). Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes,



그림 2.2 탄소나노튜브의 종류

CNT흑연면이 실린더(Cylinder)모양으로 말리는 모양 및 각도에 따라 Armchair, Zigzag, Chiral의 세가지 형태의 구조로 세분화되며, 이에 대한 예시는 그림 2.3에 나타나 있다³²⁾.

graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102250.

- 32) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., & Rao, A. M. (2000). Carbon nanotubes. In *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials* (pp. 331-379). Springer, Dordrecht.

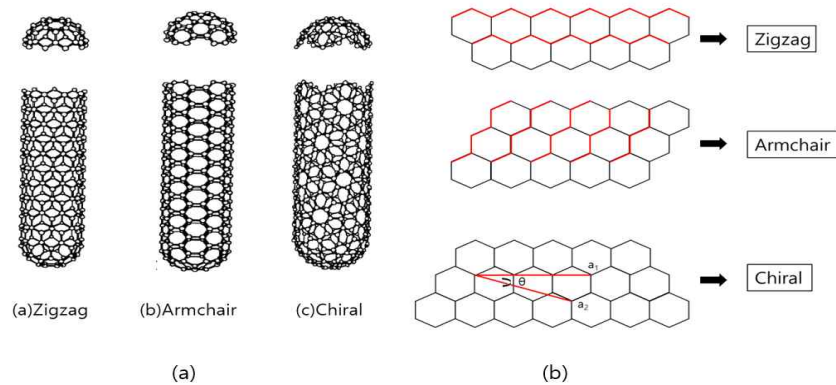


그림 2.3 CNT의 구조: (a) 3차원적 형태 및 (b) 평면 (펼친) 형태

(1) CNT의 역학적 성질

CNT의 역학적인 특성은 탄소-탄소 간의 sp^2 공유결합으로 높은 강도와 강성을 가지고 있으며, 이러한 역학적 특성은 보강재료로 이용할 때 매우 중요하게 여겨지고 있다. CNT는 복원력이 뛰어나면서 유연한 성질을 가지고 있다. 강도가 강하면서 끊어지지 않고 힘을 가하면 손상 없이 구부러지다가 힘을 제거하면 원래 상태로 돌아가려는 연성의 힘이 크게 나타나며, 기계적 물성에 대한 연구결과는 강철보다 10-100배 견고(stiff)하고 물리적인 충격에 강하지만, 속이 비어있기 때문에 매우 가볍다. 1996년 미국 Princeton 대학과 Illinois 대학의 연구팀은 CNT의 Yong's modulus가 1.8 TPa임을 확인하였다.³³⁾ 1997년 Cagin et al. (1998)³⁴⁾는 armchair 나노튜브의 탄성계수는 640.30 GPa, zigzag 나노튜브는 648.43 GPa, chiral 나노튜브

33) Schewe, P. F., Stein, B., & Riordon, J. (2000). The American Institute of Physics Bulletin of Physics News.

34) Gao, G., Cagin, T., & Goddard III, W. A. (1998). Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. Nanotechnology, 9(3), 184.

브가 673.93 GPa임을 제시하였는데, 이 값들은 위의 결과인 1.8 TPa 값과는 상당한 차이를 보여준다. 1998년 Krishnan et al. (1998)³⁵⁾ 등은 Atomic Force Microscopy (AFM) 기반 경도측정방법을 통해 CNT의 탄성계수가 1.25 TPa임을 보고하였으며, 이 값은 Wong et al. (1997)³⁶⁾에 의해 관찰된 MWCNT의 1.28 TPa와 상당히 유사하다. Hernandez et al. (1999)³⁷⁾은 tight-binding 계산을 통해 SWCNT의 탄성계수가 1.22 TPa~1.26 TPa임을 보고하였다.

(2) CNT의 열적 성질

Fujii et al. (2005)³⁸⁾에 따르면 CNT는 구리보다 높고, 다이아몬드의 2배에 이르는 전기 전도도를 가지고 있다. Hone et al. (1999)³⁹⁾ 등에 따르면, CNT의 대표적인 특성 중 하나인 열적특성 중 열전도도는 온도와 Phonon의 평균자유경로에 의존한다. 그들은 CNT의 열전도도는 온도에 일차적인 관계식을 가지며, 온도범위에 따라 기울기의 변화가 나타나는 것을 보고하

-
- 35) Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., & Treacy, M. M. J. (1998). Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical review B*, 58(20), 14013.
 - 36) Wong, E. W., Sheehan, P. E., & Lieber, C. M. (1997). Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *science*, 277(5334), 1971-1975.
 - 37) Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P., & Rubio, A. (1999). Elastic properties of single-wall nanotubes. *Applied Physics A*, 68(3), 287-292.
 - 38) Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., H. Abe & Shimizu, T. (2005). Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Physical review letters*, 95(6), 065502.
 - 39) Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., & Zettl, A. (1999). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical review B*, 59(4), R2514.

였다. 7-25K의 온도범위에서는 온도상승에 따른 변화는 없으며, 25-40K의 범위에서는 온도상승에 따라 열전도율이 상승하였다. Chandra et al. (2011)⁴⁰⁾은 상온에서 탄소나노튜브의 열전도도가 1,800~6,000W/mK의 범위에 존재한다고 제시하였다.

(3) CNT의 전기적 성질

CNT의 전기적 성질 중 대표적인 것은 전도성이다. Frank et al. (1998)⁴¹⁾은 SPM(Scanning probing microscopy)을 이용하여 탄소나노섬유를 수은 액체상에 담지하여 전도성을 측정하였다. 그 결과, CNT가 양자거동을 보이면서 획기적인 전도성을 가진다고 보고하였다. Sanvito et al (1999)⁴²⁾ 등은 scattering 기법을 이용하여 MWCNT의 전도성을 측정하여 선행 시험결과인 Frank의 시험 결과값을 재확인하였다.⁴³⁾ 실험들을 통하여 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)내의 양자전도성 채널이 inter-wall 반응에 의해 감소됨을 관찰하였으며, 이러한 반응에 의해 각 CNT의 전자흐름이 재배치 됨을 관찰하였다. Thess et al. (1996)⁴⁴⁾ 등은 rope 형태의 금속성

40) Chandra, B., Perebeinos, V., Berciaud, S., Katoch, J., Ishigami, M., Kim, P., T. F. Heinz, & Hone, J. (2011). Low bias electron scattering in structure-identified single wall carbon nanotubes: role of substrate polar phonons. *Physical Review Letters*, 107(14), 146601.

41) Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., & Heer, W. A. D. (1998). Carbon nanotube quantum resistors. *science*, 280(5370), 1744-1746.

42) S.sanvito, Y. K.Kwon, D.Tomnek and C.J.Lambert, *Phys.(2000) Rev. Lett.*, 84,1974

43) Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T.Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 273(5274), 483-487.

44) Thess, Andreas, et al.(1996) Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 273(5274): 483-487.

SWCNT의 저항을 four-point 기법을 이용하여, 300K에서 약 $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 임을 확인하였으며, 이는 고전도성 탄소나노섬유보다 더 높은 값에 해당된다. Frank et al.(1998)⁴⁵⁾는 10^{13} A/cm^2 이상의 안정된 전류 밀도가 나타남을 관찰하였다.

2.2 CNT의 분산

탄소나노튜브는 고유의 표면 성질에 의해 탄소나노튜브 합성과정에서 개개의 탄소나노튜브 간에 응집현상(Aggregation)이 발생한다. 이러한 응집은 nm크기 수준에서 분자 간의 힘인 반 데르 발스 (Van Der Walls) 힘과 같은 표면 인력($\sim 900 \text{ meV/nm}$)에 의해 rope 나 bundle 형태로 응집되어 있다. 탄소나노튜브 사이의 응집 현상이 발생하면, 매트릭스와 탄소나노튜브 사이의 하중 전달이 용이하지 않고, CNT 특유의 기능성을 완전히 발휘하기 어렵게 된다. 따라서 탄소나노튜브의 분산을 촉진시키는 것이 CNT 활용의 첫 번째 요건이 된다. 탄소나노튜브의 분산방법으로는 구조체 내에 친수성의 공유 결합이나 이온 결합을 형성하는 화학적 처리방법⁴⁶⁾⁴⁷⁾, 초음파처리 및 계면활성제를 이용한 물리적 처리방법⁴⁸⁾⁴⁹⁾등의 많은 연구가 이

45) Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., & Heer, W. A. D. (1998). Carbon nanotube quantum resistors. *science*, 280(5370), 1744-1746.

46) Kamaras, K., Itkis, M. E., Hu, H., Zhao, B., & Haddon, R. C. (2003). Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science*, 301(5639), 1501-1501.

47) Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., & Prato, M. (2003). Soluble carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, 9(17), 4000-4008.

48) Duesberg, G. S., Muster, J., Krstic, V., Burghard, M., & Roth, S. (1998, August). Chromatographic purification and size separation of carbon nanotubes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 442, No. 1, pp. 39-43). American Institute of Physics.

49) Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 4(1), 275-295.

루어지고 있다.

(1) 화학적 처리방법

다양한 방법으로 얻어진 CNT는 초음파를 이용하여 분산도 가능하지만, CNT 분산용액의 농도가 증가할수록 콜로이드(Colloid) 안정성이 감소하면서 서로 응집현상이 일어나며, 이러한 현상으로 인해 분산이 어려워진다. 이때 CNT의 산 처리법(acid treatment)을 이용하면, 표면에 친수성 작용기가 배치되어 분산성을 향상시킬 수 있다.

산처리 방법은 CNT를 정제하는 방법으로도 사용하고 있으며, 산용액에 장시간 끓이거나 침지 시키면 촉매금속이 용해되면서 제거되고, 공기나 산소 분위기에서 350~450℃의 온도에서 열처리를 통해 열적 산화를 거치면서 비정질 탄소 또는 탄소입자가 제거된다. 또한 질산이나 황산과 같은 강산의 용액을 이용하여 산화 과정을 거치면 CNT의 구조적 결함이 발현된 위치에서 가장 먼저 결함이 생기게 되며, CNT의 끝단 부분과 표면을 화학적으로 산화시키면서 $-C=O$, $-COOH$, $-OH$ 등의 산소를 함유하는 기능기가 도입된다.⁵⁰⁾ 이때, 수용액상에서 CNT는 이와 같은 산 기능기 도입을 통해 물 분자와의 인력이 증가하고, 나노튜브는 음으로 대전되면서 정전기적 반발력이 생성된다. 이로 인해 수용액상에서 침전 현상이 발생하지 않고 안정된 CNT 분산 용액을 얻을 수 있다. 이러한 산화는 액상뿐만 아니라 기상에서도 일어나며, MWCNT 산화 시 액상에서는 주로 carboxyl기, 기상에서는 hydroxyl 기와 carbonyl 기가 주로 생성된다.⁵¹⁾

50) Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. (2000). Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, 122(10), 2383-2384.

51) Ago, H., Kugler, T., Cacialli, F., Salaneck, W. R., Shaffer, M. S., Windle, A. H., & Friend, R. H. (1999). Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(38), 8116-8121.

(2) 물리적 처리방법

물리적 방법은 대표적으로 계면활성제 사용 및 초음파처리 등 여러 방법이 있다. 가공이 용이한 수준으로 용해시킬 수 있는 용제는 아직까지 보고된 바가 없기 때문에 CNT를 용액 내에서 응집되거나 침전되지 않고 안정된 상태로 분산시키기 위해서는 CNT 뿐만 아니라, 복합소재의 매트릭스와의 동시에 친화력도 동시에 부여할 수 있는 물질을 사용할 필요가 있다.

CNT와 복합소재의 매트릭스에 동시에 친화력을 부여하는 방법으로 계면활성을 가진 화합물로 CNT를 둘러싸 CNT-고분자 복합체를 형성하는 방법이 있다. 이러한 방법은 CNT를 core로 양쪽성 고분자 화합물을 shell로 구성하여, 수용액 내부에서의 분산 안정성을 확보하는 방법으로, 계면활성제의 소수성 분자는 CNT에 흡착되고, 계면활성제의 친수성 분자는 외부의 shell 부분에 친수성의 분자를 배치되어, 전체적인 표면 특성을 친수성을 가지도록 유도한다. 즉 계면활성제가 CNT 표면에 흡착하여 안정된 콜로이드 분산용액을 형성하는 동시에 커플링제(coupling agent) 역할을 하여 CNT 사이에 반발력을 형성한다.

계면활성제 사용 시 CNT의 결함을 최소화하고, 본래의 CNT 길이를 그대로 유지할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그림 2.4는 CNT에 계면활성제를 첨가하여 초음파처리를 통해 분산시켰을 때의 계면활성제가 CNT 표면에 붙는 메커니즘 (core-shell)을 보여준다. 초음파처리를 하면 CNT들의 다발들이 분리가 되면서 계면활성제가 CNT 표면에 흡착을 하는데, 이렇게 흡착된 계면활성제는 CNT를 서로 밀어내고, 각각의 튜브나 작은 다발 형태로 분산되어 CNT가 수용액의 형태로 활용할 수 있도록 한다.⁵²⁾

52) Wallace, E. J., & Sansom, M. S. (2008). Carbon nanotube self-assembly with lipids

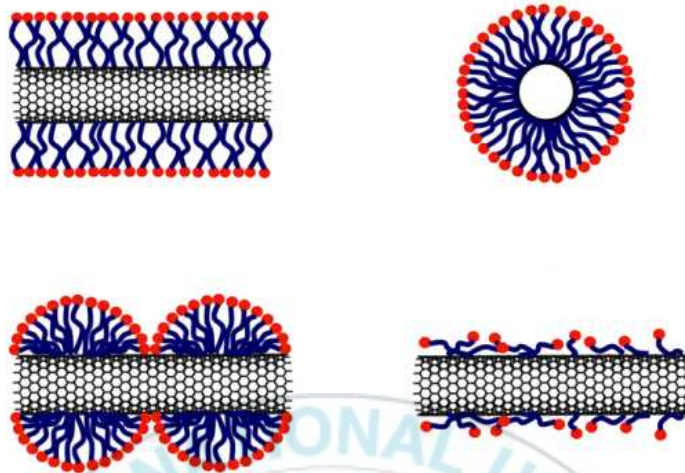


그림 2.4 활성제를 활용한 CNT 분산 메커니즘

2.3 CNT의 분산성 검증 방법

CNT의 분자 간 힘인 반 데르 발스 힘에 따른 응집현상으로 인해 낮은 분산성 및 재 응집성은 균질한 분산에 큰 걸림돌이 되고 있다. 이에 여러 방법으로 분산용액 내 CNT의 균질한 분산성을 위한 검증을 진행하고 있다. CNT의 분산도 평가에 있어 가장 널리 사용되고 있는 방법으로 TEM 및 SEM의 전자현미경 이미지 분석방법이 있으며, 이들은 시각적으로 CNT의 분산을 확인할 수 있는 장점이 있다. 또한 전기전도도, 입도분포, AFM 등 다양한 방법으로도 CNT의 분산도를 평가하고 있다.⁵³⁾⁵⁴⁾ 하지만 이런

and detergent: a molecular dynamics study. *Nanotechnology*, 20(4), 045101.

53) Corcione, C. E., Manera, M. G., Maffezzoli, A., & Rella, R. (2009). Synthesis and characterization of optically transparent epoxy matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 1798-1802.

54) Siddiqui, N. A., Li, E. L., Sham, M. L., Tang, B. Z., Gao, S. L., Mäder, E., & Kim, J. K. (2010). Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube - epoxy nanocomposite coating: effects of CNT morphology and dispersion state. *Composites*

분산 평가 방법은 국부적 영역에 대한 정성적인 결과를 보여주는 한계를 지니고 있으며, CNT 분산상태에 대해 정량적인 평가방법을 제시한 연구는 현재까지 다소 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 CNT 수용액의 분산성 검증에 가장 많이 활용되는 2가지 방법인 라만 분광법 및 자외선-가시광선-적외선 분광법에 대해 소개하도록 하겠다.

(1) 라만 분광법(Raman spectroscopy)

Raman spectroscopy는 레이저가 시료를 조사하였을 경우 입사광이 산란하는 정도를 이용하여 분석하는 기술이다. 라만 산란광은 입사광과 파장이 다르며, 입사광과 라만 산란광의 에너지 차이는 분자를 진동시키거나 회전시키는데 필요한 에너지와 같다. 시료의 구조적 차이에 따라 Raman spectrum은 각기 다른 형태의 피크로 나타나게 되며, 이 정보로부터 시료에 들어있는 화합물의 구조를 확인할 수 있으므로, 라만분광법은 CNT의 고유의 특성을 확인하는데 자주 활용된다. RBM (radial breathing mode), D (disordered), G (graphite, 흑연) 그리고 G' (second-order Raman scattering from G-band variation) mode는 CNT 라만 스펙트럼의 두드러진 특징으로 볼 수 있다. 여기서 RBM은 시료중에 CNT의 존재 여부 및 분산성을 확인하는 매우 유용한 지표로 활용된다.

(2) 자외선-가시광선-적외선 분광계(UV-VIS-NIR)

UV-Vis-NIR 분광광도계는 시료가 자외선 및 가시광선 영역의 에너지를 흡수하는 정도를 이용하여 분산도를 정성 및 정량 평가하는 방법이다.

Part A: Applied Science and Manufacturing, 41(4), 539-548.

UV-Vis-NIR 분광법의 기본원리는 원자나 분자가 외부로부터 빛에너지를 받을 때, 원자나 분자 오비탈(Orbital)에 있는 전자들이 빛을 흡수하여 전이를 일으킨다. 이 때 전이에 필요한 에너지에 따라 각기 다른 파장의 자외선과 가시광선을 흡수한다. 물질이 흡수하는 파장은 분자의 정보와 관련되어 있으며, 그 값에 의해 물질의 종류를 알 수 있고 빛을 흡수하는 양에 따라 농도를 알 수 있다. 일반적으로 CNT 수용액에서는 200~300 nm 영역에서 흡광 패턴이 나타나는 것으로 알려져 있다⁵⁵⁾.

2.4 CNT를 이용한 시멘트 복합체 제조

CNT는 높은 열전도율 및 역학적, 전기적, 화학적 성질 등으로 인해, 이를 시멘트 복합체에 혼입한 연구도 활발히 이루어지고 있다. Zhang et al. (2011)⁵⁶⁾은 시멘트 복합체를 이용한 용설 및 용빙에 대하여 연구하였으며, 이러한 연구를 통하여 CNT를 혼입 시 열전도 층이 생성되는 것을 확인하였다. Xu et. al (2015)⁵⁷⁾은 CNT를 혼입하여 시멘트 복합체의 역학적 특성 및 미세 구조에 대하여 분석하였으며, 실험을 통해 CNT 혼입비율이 증가할수록 압축강도는 상승하였다. 이는 CNT와 같은 나노재료를 사용함으로써 인접한 입자 사이에 미세한 공극을 채워 매트릭스를 밀실하게 하는 패킹 효과 및 입자간의 bridging 효과를 통하여 압축강도가 상승한다는 것을 의미한다.

55) 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.

56) Zhang, Q. and Li, H. (2011). "Experimental investigation on the ice/snow melting performance of CNFP & MWCNT/cement-based deicing system.", *Advanced Smart Materials and Smart Structures Technology*, pp. 25-26.

57) Xu, S., Liu, J., and Li, Q. (2015), Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste, 76, 16-23.4.

하지만 Collins et al. (2012)⁵⁸⁾ 연구결과에 따르면, CNT를 일정 혼입량 이상 투입하면 오히려 압축강도를 감소시키는 것을 확인하였는데, Collins et al. (2012)은 균질한 분산용액을 제작하였음에도 배합과정에서 CNT의 반 데르 발스(Van Der Walls) 힘에 의한 재응집 현상이 발생하였기 때문으로 판단하였다. Kim et al. (2022)⁵⁹⁾은 PCE 및 다양한 CNT 분산방법 (Bead Mill, Nano Disperser, Ultra tip sonication)을 이용하고, CNT와 계면활성제의 비율을 1:2, 1:4 비율로 조정하여 실험하였는데, 혼입 비율이 0.2% 수준까지 높아지게 되면 CNT 분산용액의 높은 PCE 함유량으로 인해, 공기연행 및 수화반응 지연이 두드러졌고, 이로 인해 역학적 성능도 함께 저하되는 것을 확인하였다.



-
- 58) 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.
- 59) Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. *Construction and Building Materials*, 337, 127598.

Ⅲ. 실험 과정

3.1 실험재료

3.1.1 MWCNT

본 연구에서 사용된 MWCNT는 국내 A사와 B사에서 생산한 것으로, MWCNT의 물리적 성질은 표 3.1과 같다. A사와 B사의 MWCNT 직경은 유사한 수준이며, 길이는 A사에 비해 B사가 짧고, 순도는 B사의 MWCNT가 A사에 비해 다소 높은 것으로 나타났다. MWCNT의 구조적 특성은 Laser Raman Microscopy Ramanforce (Nanophoton Corp, Tokyo, Japan) 라만분광분석기를 이용하여 확인하였고, 결과는 그림 3.1에 나타내었다. 그림 3.1에 따르면 A사의 MWCNT는 $1,354.34\text{ cm}^{-1}$ 에서 D peak가 확인되며, $1,590.35\text{ cm}^{-1}$ 에서 G peak가 $2,710.72\text{ cm}^{-1}$ 에서 G' peak가 측정되었다. B사의 MWCNT는 $1,347.19\text{ cm}^{-1}$ 에서 D peak가 확인되며, $1,583.40\text{ cm}^{-1}$ 에서 G peak가 $2,707.70\text{ cm}^{-1}$ 에서 G' peak가 측정되었다. MWCNT 구조체 내부의 결함의 지표인 I_D/I_G 값은 A사의 경우 1.2로 나타났고, B사의 경우 1.03으로 나타났다.

표 3.1 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 물리적 성질

	Diameter (nm)	Length (μm)	Purity (wt.%)	Bulk Density (g/ml)	Brunauer Emmett and Teller (m^2/g)
A사	8~13	50~150	Min.96.5	0.07~0.09	250~350
B사	5~15	~10	Min.99	0.02~0.04	150~200

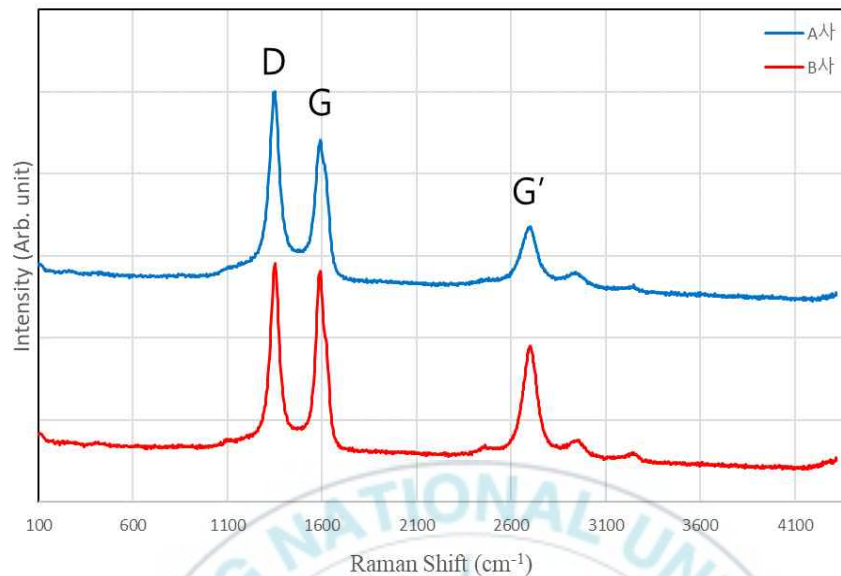


그림 3.1 MWCNT 의 Raman 분광 패턴

3.1.2 계면활성제

본 연구에서는 국내 D사에서 생산된 PCE 및 SNF를 CNT 분산용 계면활성제로 사용하였으며, 이의 물리적 성질은 표 3.2와 같다. 연구에 사용되는 계면활성제 두 종류는 액상형태로 수급되었으며, 각각의 고형분량은 PCE는 20~25%, SNF는 31%로 확인되었다. PCE 및 SNF는 콘크리트 및 모르타르 등 건축소재에 자주 사용되는 혼화제로⁶⁰⁾⁶¹⁾, PCE는 콘크리트 분야에서 사용되

60) Huang, H., Qian, C., Zhao, F., Qu, J., Guo, J., & Danzinger, M. (2016). Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete. *Construction and Building Materials*, 110, 293-299.

61) Plank, J., Schroefl, C., Gruber, M., Lesti, M., & Sieber, R. (2009). Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5-12.

는 폴리카르본산계 기반의 제 3세대 고성능 감수제로 시멘트 입자 분산 효율이 매우 높으며, SNF는 비교적 예전에 개발된 유동화제로 감수 효과는 PCE에 비해서는 떨어지는 것으로 알려져 있다. ⁶²⁾⁶³⁾

표 3.2 계면활성제의 물리적 성질

Specimens	Type	Color	Solid content (wt.%)	pH	Density (g/cm ³)
PCE	Liquid	Light yellow	20~25	5.0±2.0	1.040±0.05
SNF		Dark brown	31	7.0±2.0	1.200±0.05

3.1.3 시멘트

본 연구에서는 KS L 5201 규준을 만족하는 C사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 표 3.3은 시멘트의 화학적 성질을 나타낸 것이다. 시멘트의 주성분은 CaO가 65.97%이며, SiO₂가 18.78%로 나타나고 있으며, 그 외에 Al₂O₃ 4.72%, MgO 3.14% 등으로 구성된 것으로 나타났다.

62) Qian, Y., & De Schutter, G. (2018). Different effects of NSF and PCE superplasticizer on adsorption, dynamic yield stress and thixotropy of cement pastes. Materials, 11(5), 695.

63) Yakobu, K. F., Ravichandran, P. T., Sudha, C., & Rajkumar, P. K. (2015). Influence of GGBS on rheology of cement paste and concrete with SNF and PCE based Superplasticizers. Indian Journal of science and technology, 8(36), 1-7.

표 3.3 시멘트의 화학적 성질

(%)				
CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
65.97	18.78	2.76	3.14	4.72
MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	
0.13	0.19	0.31	2.56	

3.2 CNT 분산용액 제조

CNT는 용매 그 자체로는 분산이 용이하지 않으므로, 초음파처리(Ultra-sonication)를 이용하여 CNT의 물리적 분산 처리를 진행하며, 이때 계면활성제 등의 물질을 용매에 부가하여 CNT의 친용매성(친수성/분산성)을 높이는 방법 등이 제안된 바 있다⁶⁴⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾⁶⁷⁾. 본 연구에서도 계면활성제와 초음파처리 방법을 동시에 활용하여 MWCNT 수용액을 제조하였는데, MWCNT와 액상 계면활성제의 비율은 1:1이며, 수용액 내의 MWCNT 농도

-
- 64) Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J. H., Balzano, L., & Resasco, D. E. (2003). Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. The Journal of Physical Chemistry B, 107(48), 13357-13367.
- 65) Park, C., Ounaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith Jr, J., Lowther, S. E., ... & St Clair, T. L. (2002). Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. Chemical physics letters, 364(3-4), 303-308.
- 66) Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. Cement and Concrete Research, 40(7), 1052-1059.
- 67) Fagan, J. A., Becker, M. L., Chun, J., Nie, P., Bauer, B. J., Simpson, J. R., ... & Hobbie, E. K. (2008). Centrifugal length separation of carbon nanotubes. Langmuir, 24(24), 13880-13889.

는 1%로 고정하였다. 수용액 제조에 사용된 물은 초순수 (Di water, 18.2 MΩ·cm)이다.

분산용액의 제조를 위해, 먼저 계면활성제 및 초순수를 혼합한 후 MWCNT를 계량하여 물에 넣었다. 이후 그림 3.2에 나타나 있는 VC-505 초음파 장치 (ultrasonic tip sonicator) (SONICS & MATERIALS, INC. USA)를 사용하여 200 watt의 출력으로 3초간의 초음파 주입 및 1초간의 정지과정을 30분 동안 반복하는 1단계 초음파처리를 진행하였다. 이 후 10분간의 휴지기를 거치고 다시 200 watt의 출력으로 30분 동안 동일하게 2단계 초음파 처리를 진행하여 분산과정을 종료하였다. 과도한 온도상승에 의한 MWCNT 손상을 막기 위해 초음파처리의 전 과정은 얼음물이 채워진 용기 내에서 진행하였다.



(a) 초음파처리 장비

(b) 얼음물 냉각

그림 3.2 초음파처리 장비 및 초음파처리 방법

분산이 완료된 MWCNT 수용액은 V-670 UV-VIS-NIR spectrometer (Jasco, Japan)을 이용하여 분산도를 분석하였다. 파장의 범위는 200~1,000nm까지 측정하였으며, 분산에 필요한 샘플은 초순수를 사용하여 CNT 분산용액을 300배 희석하여 실시하였다.

3.3 시멘트 페이스트 제조

3.3.1 배합조건

MWCNT 분산 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 물성을 평가하기 위해 물시멘트비 0.3인 시멘트 페이스트를 제조하였다. MWCNT의 혼입률은 시멘트 중량대비 0.05, 0.075 및 0.1wt.%로 변화시켰으며, 배합 직후의 유변학적 물성, 수화반응 특성 및 재령 7일과 28일의 압축강도를 측정하였다. 본 실험의 배합상세는 표 3.4와 같으며, 낮은 물시멘트비로 인한 작업성 유지를 위해, 시멘트 중량대비 PCE 1wt.%를 추가로 혼입하였다.

표 3.4 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 배합비율

No.	Specimens	Dispersion Method	CNT: PCE · SNF	W/C	CNT replacement ratio (wt.%)	SP (wt.%)
1.	Plain	초음파처리 (Ultrasonication)	1:1	0.3	0.05 0.075 0.1	1
2.	A사-0.05					
3.	A사-0.075					
4.	A사-0.1					
5.	B사-0.05					
6.	B사-0.075					
7.	B사-0.1					

3.3.2 배합과정

MWCNT 분산 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 물성을 평가하기 위해 물시멘트비 0.3인 시멘트 페이스트를 제조하였다. 배합방법은 ASTM C 305 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Paste and Mortars of Plastic Consistency 규준에 따라 진행하였다. 제조 시 사용된 믹서는 paddle mixer (Kitchen aid 5K5SS, U.S.A)를 사용하였으며, CNT 분산용액은 배합수에 먼저 혼합하여 희석시켜 사용하였는데, 이는 CNT의 뭉침현상을 최대한 억제하기 위함이다. 시멘트 페이스트의 제조를 위해 시멘트 전량과 CNT분산용액+배합수를 넣고 저속으로 2분간 교반 후 30초 휴지기를 주었다. 이후 목표한 작업성을 확보를 위하여 추가로 PCE를 혼입하였고, 고속으로 2분간 교반한 후 배합과정을 종료하였다.

3.3.3 유변학적 특성 (Rheological Characteristics)

PCE 및 SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액이 시멘트 페이스트의 유변학적 물성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 그림 3.3과 같이 MCR 302 modular compact rheometer (Anton Paar Gmbh, AUSTRIA)를 활용하였다. 정적항복응력의 평가를 위해 전단변형률을 0에서 100 s^{-1} 로 상승시키면서 upward curve를 측정하였고, 동적항복응력과 소성점도를 얻기 위해 전단변형률을 100 s^{-1} 에서 0로 하강시키면서 downward curve를 측정하였다. 정적항복응력, 동적항복응력 및 소성점도의 측정에 관한 내용은 그림 3.4에 도식화하여 표현하였다.



그림 3.3 유변학적 특성
측정용-Rheometer

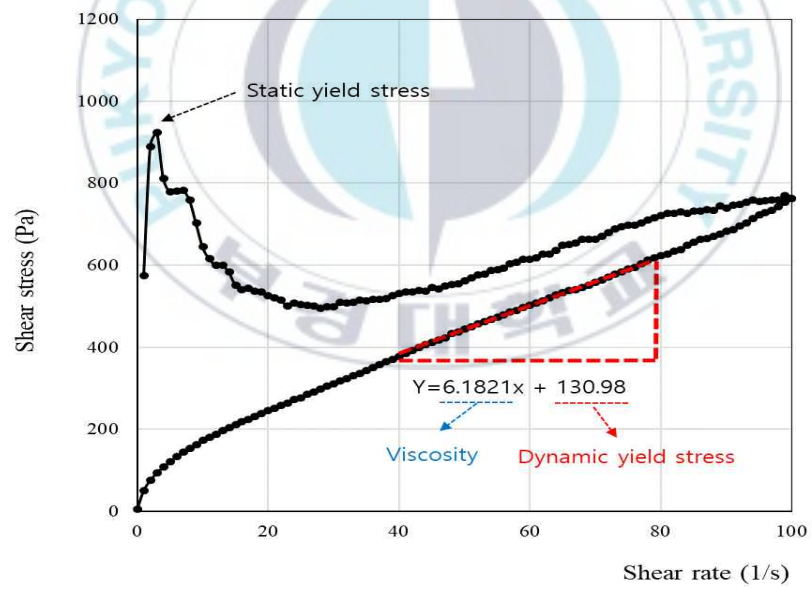


그림 3.4 Rheometer를 활용한 유변학적 물성 파악

3.3.4 수화반응 (Hydration Characteristic)

PCE 및 SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액이 시멘트 페이스트의 수화반응 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 그림 3.5의 TAM AIR 등온열량계(TA Instruments, USA)를 사용하여 수화반응을 측정하였다. 수화열의 측정은 ASTM C 1679 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry 기준에 따라 진행하였다. 배합 직후 4.5~5 g 정도의 시멘트 페이스트 샘플을 투명한 유리용기에 넣고, 고무마개로 밀봉한 후 장비의 측정 채널에 삽입하고 수화반응열을 측정하였다. 측정은 7일간 진행하였으며, 측정 시 내부 항온조 온도는 21℃로 유지시켰다.



그림 3.5 미소수화열 측정용 등온열량계 (Isothermal Calorimeter)

3.3.5 압축강도 (Compressive Strength)

PCE 및 SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액이 시멘트 페이스트의 역학적 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해, 50×50×50 mm 크기의 cube형 시험체를 제작하였다. 배합과정은 3.3.2에 상세히 서술되어져 있으며, 배합이 완료된 시멘트 페이스트는 큐브 몰드에 타설 후, 건조수축 방지를 위하여 그림 3.6의 형태로 48시간동안 RH 100% 근접한 환경에 보관 양생을 진행한 후 탈형하였다. 탈형이 완료된 시험체는 강도시험일 (7일 및 28일) 23±1℃의 포화수산화칼슘 수용액에 수중양생을 실시하였다. 압축강도는 ASTM C109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens) 기준에 따라 S1-1471D 전동식 압축강도 시험기 (S1 industry Co. Ltd. KOREA)를 사용하여 900~1800 N/s의 재하율을 유지하면서 측정하였다.



그림 3.6 시험체 양생방법

3.3.6 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM)

시멘트 페이스트 내부에서의 MWCNT 분산 정도를 확인하기 위하여, 28일 재령 압축강도 시험이 완료된 시멘트 페이스트의 균열면을 대상으로 전자현미경 촬영을 진행하였다. 미세구조 확인에 사용된 분석장비는 그림3.7⁶⁸⁾에 나타난 MIRA 3 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) (TESCAN, Czech Republic)를 사용하였다. FE-SEM 측정을 위하여 시멘트 페이스트의 표면을 백금으로 코팅하였고, 촬영 전압은 5.0 kV, 배율은 50.0 kx로 설정하여 미세구조 형상을 촬영하였다.

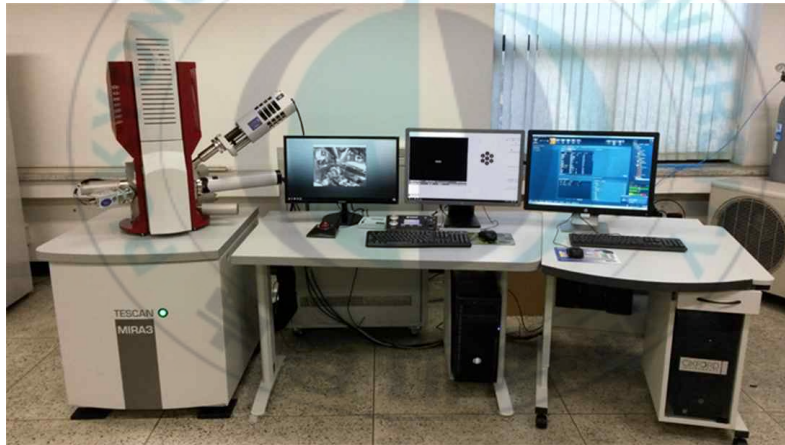


그림 3.7 FE-SEM 분석 장비

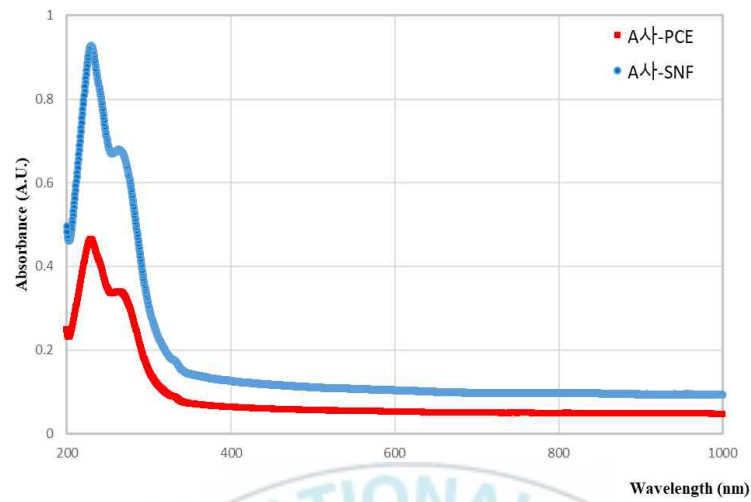
68) <https://clc.pknu.ac.kr/EquipView.asp?EquipID=86>

IV. 실험결과 및 분석

4.1. MWCNT 수용액의 분산도

PCE 및 SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액에서 MWCNT의 분산성은 UV-VIS-NIR 분광광도계를 이용하여 평가하였다. 그림 4.1에 따르면, 제조사의 차이와 상관없이 MWCNT를 사용한 두 샘플 모두 PCE 보다 SNF를 사용한 MWCNT 수용액의 분산도가 높게 나타났다. 이는 SNF가 PCE에 비해 MWCNT의 분산 효과가 뛰어나다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 벤젠고리가 있는 고분자 화합물이 CNT에 잘 흡착된다는 기존의 연구결과와도 일치한다.

A사의 MWCNT를 이용한 수용액과 B사의 MWCNT를 이용한 수용액의 분산도를 서로 비교하면, B사의 MWCNT를 이용한 수용액에서 200~300 nm (UV 영역)에서 약 2.1배 높은 흡광도를 보여, B사의 MWCNT 수용액의 분산도가 A사의 MWCNT 수용액의 분산도에 비해 높음을 알 수 있다. 또한 B사의 MWCNT 수용액은 PCE와 SNF간의 흡광도 차이가 18.7%로 적음에 반해, A사의 MWCNT는 PCE와 SNF간의 흡광도 차이는 49% 정도로 크게 차이 나는 것을 알 수 있다. 또한 흡광도가 높은 값을 보이면 분산도가 좋은 것을 의미하는데, A사의 MWCNT는 B사의 MWCNT에 비해 흡광도가 낮게 나타나 분산도가 떨어지는 것으로 나타났다.



(a) A사의 MWCNT의 분산용액 분산성



(b) B사의 MWCNT의 분산용액 분산성

그림 4.1 MWCNT 분산용액의 분산성

4.2 유변학적 특성

3.3.3절의 그림 3.4에 의해 결정된 물시멘트비 0.3인 시멘트 페이스트의 Plain 시멘트 페이스트의 정적항복응력은 1254.1 Pa, 동적항복응력은 1213.8 Pa 소성점도는 1.33 Pa·s로 나타났다. Plain 시멘트 페이스트에 PCE를 1% 혼입하게 되면, 아래의 그림 4.2와 같이 (검정색 실선) 항복응력이 0에 수렴하는 완전 분산된 형태의 시멘트 페이스트 거동을 보이게 되었다.

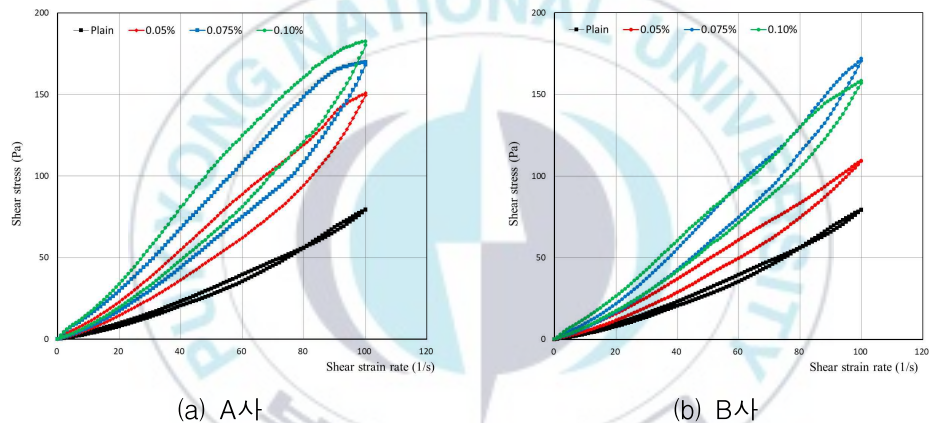


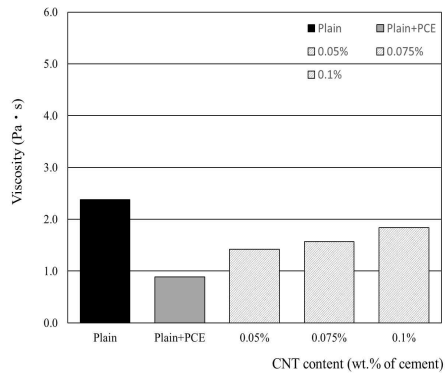
그림 4.2 MWCNT:PCE= 1:1을 혼입한 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 관계

여기에 PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입하게 되면, MWCNT 혼입량 증가에 따른 항복응력의 변화는 거의 없으나, 소성점도는 점점 증가하는 경향을 보이며, shear stress vs. shear strain rate의 이력곡선의 면적도 함께 증가하는 것으로 나타나, MWCNT의 혼입이 시멘트 페이스트의 유동성에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 봉상형의 MWCNT에 의해 입자간을 서로 연결시켜 (bridging) 발생한 현상으로 판

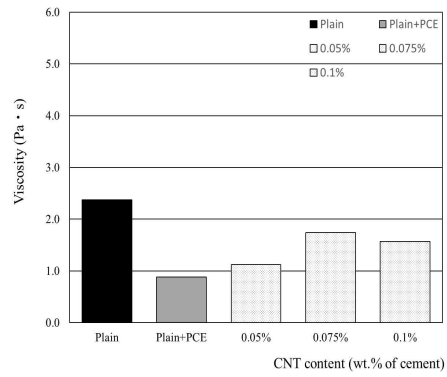
단된다.

PCE로 분산된 서로 다른 두 종류의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 점도 변화는 아래의 그림 4.3에 나타내었다. 그림 4.3에 따르면, A사와 B사의 MWCNT를 혼입한 시멘트 페이스트 점도에서 다소간의 차이가 확인되었는데, 모두 B사의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 소성점도가 A사의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 소성점도에 비해 0.1~0.2 Pa·s 정도 낮게 나타났다. 이는 A사의 MWCNT에 비해 B사의 MWCNT의 길이가 짧아 입자간의 bridging 효과가 A사의 MWCNT에 비해 부족했기 때문으로 사료된다.

그림 4.4는 SNF를 이용해 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 곡선을 나타낸 것이다. 그림 4.4에 따르면, SNF로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입하게 되면, PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입하는 경우와 다르게, MWCNT의 혼입량이 증가할수록 정적항복응력과 소성점도가 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 PCE에 비해 SNF를 사용하여 분산된 MWCNT를 사용하게 되면, 작업성 측면에서 손실이 더 크게 발생할 수 있음을 의미한다. 또한 PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입하는 경우와의 차이점은 SNF를 사용하는 경우 MWCNT의 함유량이 0.1%일 때 slip 현상에 의한 데이터의 noise가 관찰되었다는 점이다.

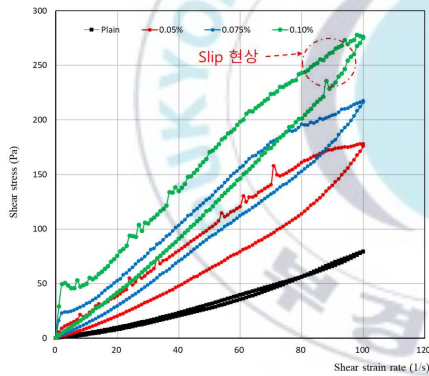


(a) A사

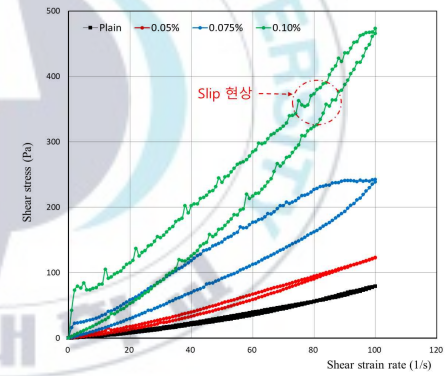


(b) B사

그림 4.3 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 조성점도

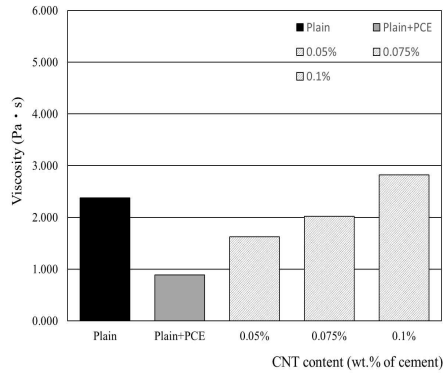


(a) A사

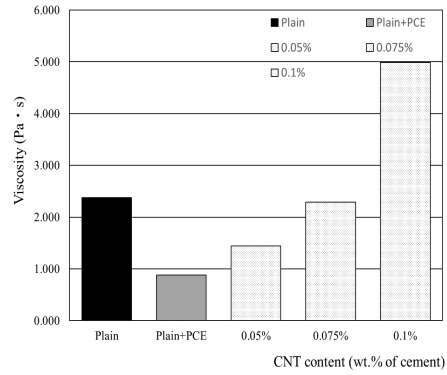


(b) B사

그림 4.4 MWCNT:SNF= 1:1을 혼입한 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 관계

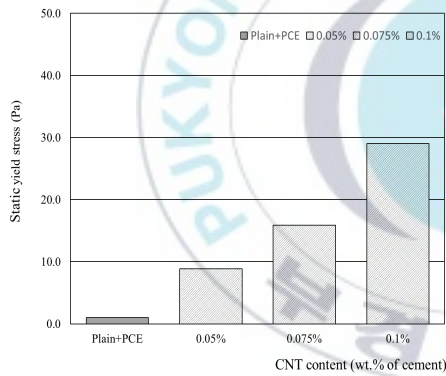


(a) A사

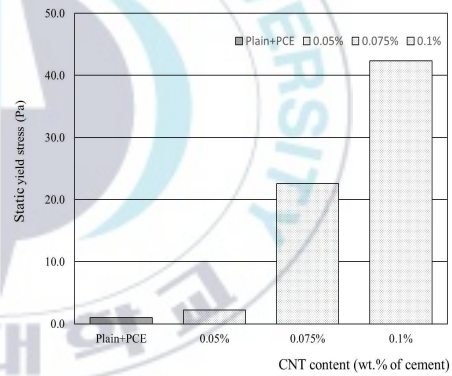


(b) B사

그림 4.5 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 소성점도



(a) A사



(b) B사

그림 4.6 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 정적항복응력

SNF로 분산된 서로 다른 두 종류의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 소성점도 및 정적항복응력의 변화는 아래의 그림 4.5 및 4.6에 나타내었다. 그림 4.5의 결과 또한 그림 4.3의 소성점도 결과와 유사하게,

MWCNT의 함유량이 증가하면 소성점도가 증가하였다. 전반적으로 그림 4.3에 나타난 PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 소성점도에 비해 SNF로 MWCNT를 분산시키는 경우 1.3배 정도 더 높은 소성점도를 보였고, PCE를 사용한 경우에는 관찰되지 않았던 정적항복 응력의 증가 현상이, SNF를 사용하는 경우 확인되었다. 이는 분산에 사용된 계면활성제의 종류가 시멘트 페이스트의 유동성에 큰 영향을 미치는 것을 의미한다.

또한 전반적으로 A사의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 소성점도가 B사의 MWCNT를 사용한 시멘트 페이스트의 소성점도에 비해 0.1~0.2 Pa·s 정도 높게 나타났는데, 이는 시멘트 페이스트의 점도 상승에 MWCNT의 길이가 영향을 미침을 의미한다.

4.3 수화반응

PCE 및 SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 수화반응은 미소수화열 측정기를 이용하여 측정하였고, 이를 아래의 그림 4.7 및 4.8에 나타내었다. 또한 최대 피크에 도달하는 시간에 대한 내용을 아래의 표 4.1에 정리하였다. 그림 4.7에 따르면, MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 수화반응 속도는 plain 시멘트 페이스트에 비해 다소 지연되었다. Plain 시멘트 페이스트에 PCE 1%를 추가한 plain pce 시멘트 페이스트는 최대피크 도달 시점이 12.7시간으로, plain 시멘트 페이스트에 비해 0.7시간 지연된 것으로 나타났다. 이에 MWCNT 수용액을 추가로 혼입하게 되면, 최대피크 도달 시점이 MWCNT 함유량 0.05%에서 13.5 (A사) 및 15.2시간 (B사), 0.075%에서 13.7 (A사) 및 14.2시간 (B사),

0.1%에서 14 (A사) 및 15시간 (B사)으로 나타나, MWCNT를 혼입한 수용액이 최대 3시간 정도까지 지연이 발생할 수 있음을 확인하였다.

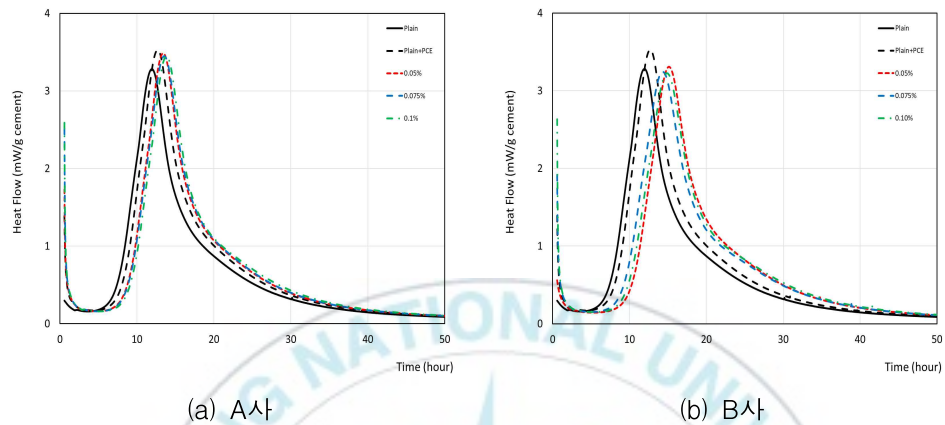


그림 4.7 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 수화반응곡선

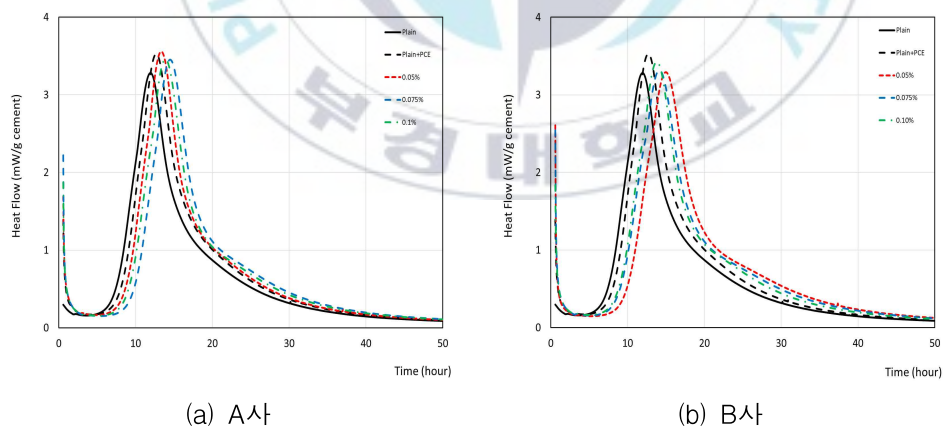


그림 4.8 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트 수화반응곡선

이러한 현상은 MWCNT 분산용액 제조 시 사용되는 계면활성제에 의한 지연현상으로 판단할 수 있다. 서로 다른 두 종류의 MWCNT를 사용한 경우, PCE를 이용하여 MWCNT를 분산한 시멘트 페이스트의 수화반응은 B사의 MWCNT를 사용한 경우 A사의 MWCNT에 비해 지연이 조금 더 발생하였고, SNF를 이용하여 MWCNT를 분산한 경우, MWCNT 생산자 차이에 따른 효과는 거의 확인할 수 없었다. 마찬가지로 MWCNT 함유량 증가에 따른 수화반응 지연 혹은 촉진에 대한 일정한 경향성도 확인할 수 없었다.

본 연구 결과에 따르면, MWCNT의 균질한 분산을 돕기 위해 사용된 계면활성제가 수화반응에 일정한 수준의 영향을 미침을 확인할 수 있었는데, 이는 MWCNT를 분산 시 사용되는 계면활성제 및 시멘트 페이스트 내에 MWCNT분산용액 적정 혼입비율의 선정이 중요한 과제임을 의미한다. 그러나 본 연구의 실험 결과는 기존 연구에서⁶⁹⁾ 상대적으로 많은 양의 PCE를 활용한 경우에 (최대 16시간까지 최대피크 도달시간이 지연됨) 비해서는 수화반응의 지연 폭이 상당히 작은 것으로, MWCNT의 분산에 계면활성제를 적게 활용한 방법이 수화반응에 미치는 영향을 최소화시킬 수 있음을 의미한다.

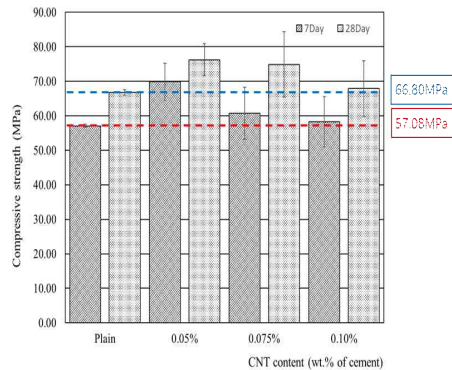
69) Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. Construction and Building Materials, 337, 127598.

표 4.1 PCE/SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 수화반응곡선 Peak 도달시간

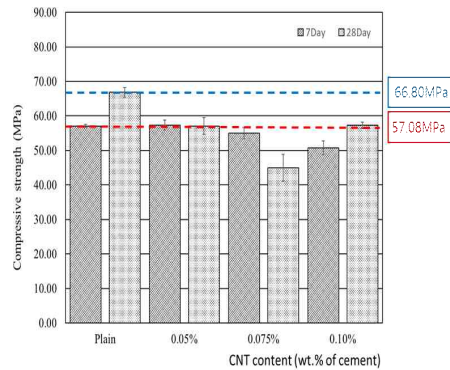
MWCNT 함유량	Peak 도달시간(hr)			
	PCE		SNF	
	A사	B사	A사	B사
0% (Plain)	12			
0% (Plain+PCE)	12.7			
0.05%	13.5	15.2	13.4	15
0.075%	13.7	14.2	14	14
0.1%	14	15	14	13.7

4.4 압축강도

PCE에 의해 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 7일 및 28일 재령 압축강도는 그림 4.9에 나타내었다. 그림 4.9에 따르면, plain 시멘트 페이스트의 7일 재령 압축강도는 57.08 MPa로 측정되었으며, A사의 MWCNT 0.05% 혼입 시 22.4% 상승하여 가장 높았으며, 0.075% 혼입 시 6.4%, 0.1% 혼입 시 2.1%로 MWCNT 혼입률 증가에 따라 압축강도의 상승폭은 감소하는 것으로 나타났다. 재령 28일의 압축강도 측정 결과 plain 시멘트 페이스트의 압축강도는 66.80 MPa로 측정되었으며, MWCNT 0.05% 혼입 시 12% 증가하였고, 0.075% 혼입 시 10.8%, 0.1% 혼입 시 1.6% 증가하여, 7일 재령 압축강도와 유사한 경향을 보였다.



(a) A사



(b) B사

그림 4.9 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 압축강도

B사의 MWCNT 분산용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 재령 7일의 압축강도는 MWCNT 0.05% 혼입 시에는 차이가 없으며 (0.4% 증가), 0.075% 혼입 시 3.7%, 0.1% 혼입 시 11% 감소하여, MWCNT 혼입량이 증가함에 따라 압축강도의 저하가 확인되었다. 재령 28일의 경우에도, MWCNT의 혼입 시 압축강도가 전반적으로 감소하는 것으로 나타났다. 대체로 A사의 MWCNT를 사용한 경우에는 plain 시멘트 페이스트의 압축강도보다 높게 나타났으나, B사의 MWCNT를 사용한 경우에는 plain 시멘트 페이스트의 압축강도에 미치지 못하였는데, A사와 B사의 MWCNT 사용 시 차이가 발생한 이유는, MWCNT의 길이 차이에 의한 효과로 추정되지만, 이에 대한 부분은 명확하게 검증되지 않은 관계로 추후 추가실험을 통한 재검증이 필요할 것으로 판단된다.

SNF에 의해 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 7일 및 28일 재령 압축강도는 그림 4.9에 나타내었다. 그림 4.10에 따르면, A사의 MWCNT 0.05% 혼입 시 플레인 시멘트 페이스트의 압축강도 대비 31% 증가하였으나, 0.075% 및 0.1%를 혼입한 경우 각각 9.2% 및 6.4% 감

소하는 것으로 나타났다. 28일 재령 압축강도의 경우, MWCNT 0.05% 혼입 시 6.3% 감소하였고, 0.075% 혼입 시 5.3% 감소하였지만, 0.1% 혼입 시 오히려 6.9% 증가하는 것으로 확인되었다.

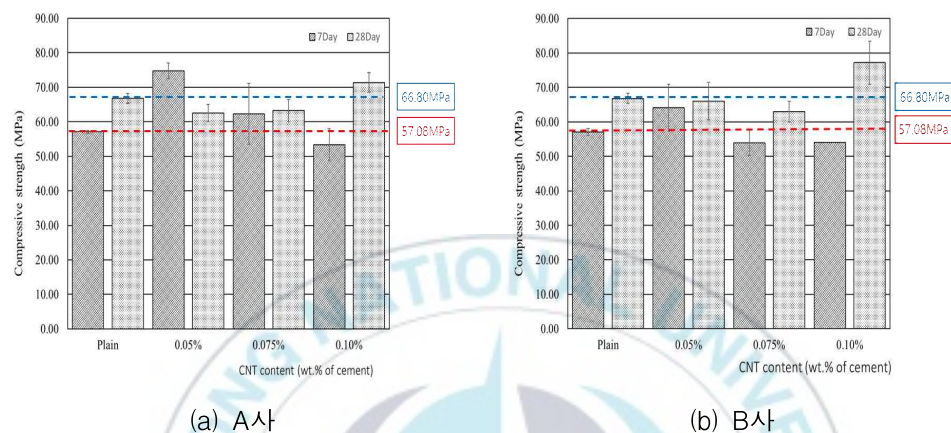


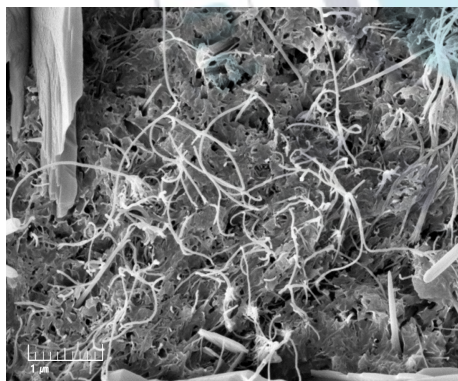
그림 4.10 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 압축강도

B사의 MWCNT 0.05%를 혼입하게 되면, 7일 재령 압축강도는 플레인 시멘트 페이스트 대비 12% 증가하였으나, 0.075% 혼입 시 5.5% 및 0.1% 혼입 시 5.2% 감소하는 것으로 나타났다. 28일 재령 압축강도의 경우, MWCNT 0.05% 및 0.075% 혼입 시 1~5%가량 압축강도가 감소하였으나, 0.1% 혼입 시 15.6% 압축강도가 상승하는 것으로 확인되었다. 전반적으로 SNF로 분산된 MWCNT를 혼입한 시멘트 페이스트의 강도는 PCE로 분산된 MWCNT를 혼입하는 경우에 비해 대체적으로 낮게 나타났는데, SNF로 분산된 MWCNT 수용액의 MWCNT 분산도가 높게 나타났음을 감안하면 (그림 4.1), 일반적인 예상을 벗어나는 결과로 볼 수 있다. 이는 시멘트 복합체에 MWCNT를 활용할 때 MWCNT의 수용액상의 분산도가 시멘트 복합체의 강도를 결정하는 가장 중요한 요인은 아니며, MWCNT의 분산에

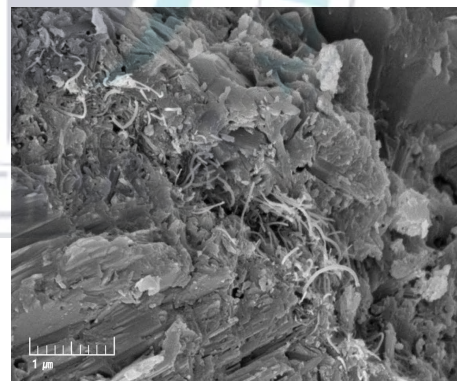
사용된 계면활성제의 종류 강도 발현에 매우 중요한 요인이 될 수 있음을 나타낸다.

4.5 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)

시멘트 페이스트 내부에서의 MWCNT 분산정도 및 형태를 확인하기 위하여 FE-SEM 이미지 분석을 진행하였다. A사 MWCNT를 PCE 및 SNF를 사용하여 분산한 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 미세구조 형상은 그림 4.11 및 4.12에 나타내었다. 전체적으로 MWCNT의 형상은 곧게 뻗은 형태는 아니고, 구부러진 형상으로 존재하는 것이 확인되었다. A사의 MWCNT 보다 B사의 MWCNT가 대체로 짧은 것으로 관찰되었으나, PCE로 분산한 경우와 SNF로 분산한 경우의 차이는 크게 구별되지 않았다.

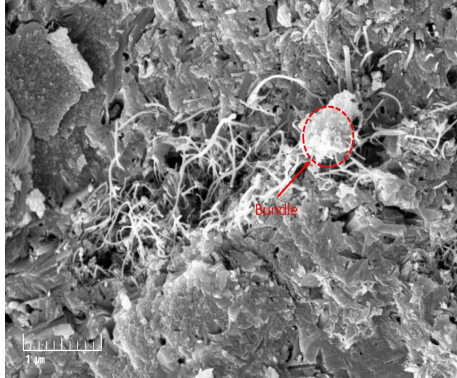


(a) A사

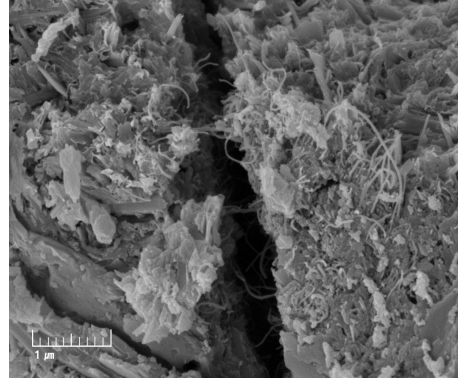


(b) B사

그림 4.11 PCE로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 FE-SEM 이미지



(a) A사



(b) B사

그림4.12 SNF로 분산된 MWCNT 혼입 시멘트 페이스트의 FE-SEM 이미지



V. 고찰

본 연구의 선행연구에서는 MWCNT 대비 PCE의 량을 고품분량 기준 1:2 및 1:4로 하여 시멘트 페이스트를 제조하고 이의 물성을 관찰하였다. 이 때 MWCNT의 분산에 사용한 방법인 Bead Mill 및 고압 균질 분산장치 (high pressure homogenizer)는 분산 과정에서 매우 높은 압력 및 충격을 가하는 방법으로, 상대적으로 적은 량의 PCE만 있어도 분산도를 유지할 수 있는 특성을 가지는데, 이로 인해 많은 양의 PCE가 MWCNT에 흡착되지 못하고 자유로운 상태로 존재하여 시멘트 페이스트의 고성능 감수제로서의 역할을 하였다. 따라서 시멘트 페이스트를 제조하였을 때 PCE에 의한 부정적 효과가 과도하게 나타나게 되었고, 이로 인해 수화반응 지연, 공기연행으로 인한 역학적 성능 저하, 및 작업성의 과도한 상승 등이 관찰되었다.

본 연구에서는 선행 연구⁷⁰⁾의 결과를 바탕으로, PCE (계면활성제)의 과다 투입에 의해 발생하는 부정적 효과를 제어하기 위해, 이전의 연구 보다 현저히 낮은 비율의 PCE를 사용하여 (고품분량 기준으로 1:0.25 수준) 초음파처리 방법을 통해 MWCNT 수용액을 제작하였고, 이를 시멘트 페이스트에 혼합한 후 수화반응 특성, 유변학적 물성, 역학적 성능의 변화를 확인하고자 하였다. 이렇게 제조된 MWCNT 수용액을 시멘트 페이스트에 혼합한 결과, 공기연행, 작업성의 과도한 증가 등의 악영향은 관찰되지 않았으나, 이로 인해 시멘트 페이스트 매트릭스 내에서의 MWCNT의 균질 분산이 어려워 시멘트 페이스트에 혼합 후 최적의 역학적 성능을 도출해내지는 못한 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 활용된 초음파처리 (ultrasonic tip sonication) 방법은

70) Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. Construction and Building Materials, 337, 127598.

bead mill이나 고압 균질 분산 방법에 비해 상대적으로 적은 량의 에너지가
가해지기 때문에, 수용액 자체에서의 분산도 또한 상대적으로 떨어졌던 것으
로 판단된다. 이는 초음파를 이용하여 MWCNT를 분산하는 경우 bead mill
이나 고압 균질 분산에 비해 상대적으로 많은량의 PCE를 투입하여야만 적절
한 분산도를 유지할 수 있음을 의미한다.

본 연구에서 PCE의 대안으로 판단하고, 적용을 시도하였던 SNF는 분자
구조 상 벤젠 고리를 가지고 있어 MWCNT에 잘 흡착되며, 따라서 수용액
상에서의 분산성이 PCE에 비해 높을 것으로 예상하였고, 예상대로 적은량의
분산제만 사용하여도 (MWCNT: SNF 고형분량 기준 1:0.3 수준) MWCNT
의 분산이 원활하게 이루어진 것을 확인할 수 있었다 (그림 4.1). MWCNT
분산도의 경우, UV-VIS 흡광도 기준으로 PCE에 비해 약 2배 정도 높게 나
타났는데 반해, 이를 시멘트 페이스트에 활용하였을 때 발현되는 역학적 성
능은 PCE를 사용한 경우에 비해 대체적으로 낮게 나타났다. 이는 일반적으
로 시멘트계 재료에서 강도 발현의 핵심으로 평가받고 있는 MWCNT의 수
용액 내부에서의 분산 정도가 MWCNT를 혼입한 시멘트 페이스트의 역학적
성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 아니라는 것을 의미한다. MWCNT 수
용액을 시멘트 복합체에 혼입되게 되면, MWCNT 분산에 활용된 계면활성제
또한 시멘트 입자와 상호작용하며, 이는 초기 시멘트 입자간의 배열, 수화반
응의 차이 등을 가져와 미세구조적 차이 등을 결정하는 요인이 될 수 있기
때문에, MWCNT의 분산제를 선정하는 과정에서 고려해야 하는 또 하나의
중요한 요인이 된다.

본 연구의 초기 단계에서는 MWCNT를 혼입한 초고강도 시멘트 복합체
(80 MPa급 이상)를 제조하는 목표를 가지고 있었는데, 이러한 목표 달성을
위해 시멘트 페이스트의 물시멘트비를 0.2 수준 정도까지 낮추어 초기 실험

을 진행하였다. PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트는 적절한 작업성의 확보가 가능하였으나, SNF로 분산된 MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트는 타설이 불가능한 수준의 작업성이 나타났는데, 이는 그림 4.4에 나타난 물시멘트비 0.3의 전단응력-전단변형률 데이터를 통해 추론도 가능하지만, 그림 5.1에 나타난 물시멘트비 0.2인 시멘트 페이스트의 shear stress vs. shear strain rate 곡선을 통해서도 알 수 있다. MWCNT 혼입률 0.05% 수준에서 이미 데이터 상에 noise가 상당히 발생하였고, 정적항복응력과 동적항복응력의 차이가 크게 드러나며, 0.05% 이상의 MWCNT를 혼입하는 경우 아예 작업이 불가능한 수준 (rheometer로 측정도 불가능한 수준)에 도달하여, 측정을 진행할 수 없었다. 이는 PCE에 비해 상대적으로 낮은 감수 효과를 가지는 SNF의 특성과 관계되는 것으로, MWCNT의 분산에 사용된 계면활성제 또한 시멘트 페이스트의 작업성에 상당한 영향을 미칠 것을 의미한다.

SNF가 수용액 상에서 MWCNT의 분산에 더욱 효과적임은 명백하기 때문에, 상대적으로 감수폭이 작아도 되는 물시멘트비 0.4 이상의 영역에서 SNF의 적용성을 시험해 보는 것도 필요하다. 이는 물시멘트비 0.4 이상에서 PCE로 분산된 MWCNT 수용액을 사용하게 되면, 시멘트 페이스트의 재료분리가 발생해버려, 이를 적절하게 활용하기 어렵기 때문이다. 현재 시점에서는 고강도 시멘트 복합체 제조용 (물결합재비 0.3 이하)에서는 PCE로 MWCNT를 분산하는 것이 유리한 것으로 보이며, 일반강도 영역에서는 PCE를 사용하지 않고, SNF와 같은 다른 건설용 분산제를 활용하는 것을 고려할 필요가 있다.

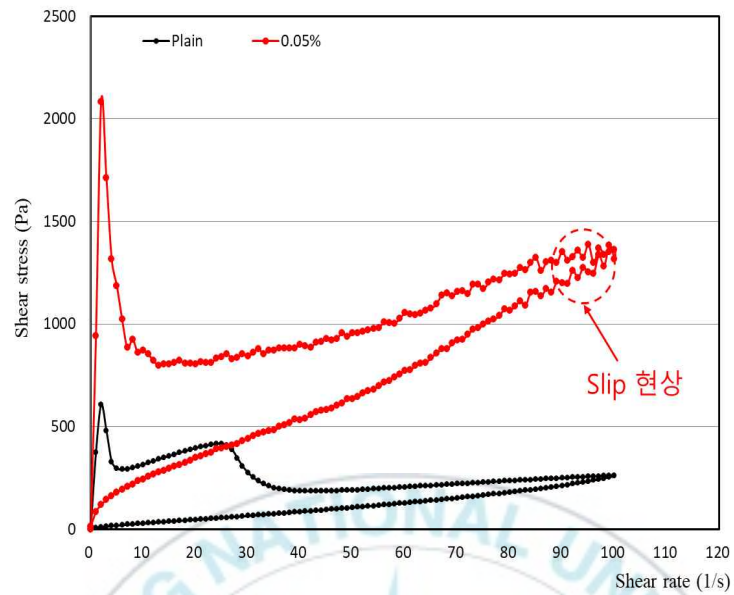


그림 5.1 W/C 0.2 MWCNT 분산용액 혼입된 시멘트 페이스트
shear stress vs. shear strain rate 관계

VI 결 론

본 연구는 MWCNT와 PCE/SNF 두 종류의 계면활성제를 초음파처리하여, MWCNT 분산용액을 제조하였고, 이를 혼입한 시멘트 페이스트의 수화반응 특성, 유변학적 물성, 역학적 성능의 변화 및 미세구조 분석을 진행하여, 건설용 MWCNT 수용액 제조에 적합한 건설용 분산제를 제시해보고자 하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

- 1) PCE 및 SNF로 분산된 MWCNT 수용액의 분산도는 PCE에 비해 SNF가 높은 것으로 나타났다.
- 2) MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 소성점도는 PCE로 분산된 경우가 SNF로 분산된 경우에 비해 낮게 나타났으며, PCE와는 달리 SNF는 MWCNT의 혼입률 증가에 따라 정적항복응력이 증가하는 것으로 나타났다.
- 3) MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 수화반응은 plain 시멘트 페이스트에 비해 다소 지연되었다. PCE로 분산된 경우에 비해 SNF로 분산된 경우 지연이 조금 더 발생하였으나, PCE 및 SNF의 과다 투입으로 인한 부정적 효과는 관찰되지 않았다.
- 4) MWCNT 수용액을 혼입한 시멘트 페이스트의 압축강도는 PCE로 분산된 경우 대체적으로 SNF로 분산된 경우에 비해 높게 나타났다. SNF는 대부분 plain 시멘트 페이스트의 강도보다 낮게 나타났으며, PCE를 사용하는 경우에는 MWCNT 0.05%에서 가장 높게 나타났다.
- 5) MWCNT 수용액 분산 정도가 역학적 성능을 결정하는 절대적 요인은 아니며, MWCNT의 분산에 사용된 계면활성제 또한 중요한 역할을 담

당하므로, MWCNT용 분산제 선택 시 사용대상인 시멘트 복합체의 물성에 맞추어 계면활성제를 선정할 필요가 있다.



참고 문헌

1. 김지현, 김원우, 문재흠, & 정철우. (2020). 다중벽 탄소나노튜브가 시멘트 페이스트의 유변학적 물성 및 압축강도에 미치는 영향. 한국건설순환자원학회논문집, 8(4), 467-474.
2. 이종일, & 정희태. (2008). 탄소나노튜브 복합체의 기술동향. Korean Chemical Engineering Research, 46(1), 7-14.
3. 임광모, 윤성연, & 이주하. (2020). 건설재료로 활용 가능한 탄소계열 나노소재 시멘트 복합체의 전기 전도성 분석. J. Korean Soc. Hazard Mitig, 20(6), 1-5.
4. 정상화. (2020). 나노기술을 활용한 다기능·경량 하이퍼 콘크리트 기술 개발 보고서
5. Ago, H., Kugler, T., Cacialli, F., Salaneck, W. R., Shaffer, M. S., Windle, A. H., & Friend, R. H. (1999). Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, 103(38), 8116-8121.
6. Azizi-Lalabadi, M., Hashemi, H., Feng, J., & Jafari, S. M. (2020). Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites. Advances in Colloid and Interface Science, 284, 102250.
7. Chandra, B., Perebeinos, V., Berciaud, S., Katoch, J., Ishigami, M., Kim, P., T. F. Heinz, & Hone, J. (2011). Low bias electron scattering in structure-identified single wall carbon nanotubes: role of substrate polar phonons. Physical Review Letters, 107(14), 146601.
8. 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.
9. Corcione, C. E., Manera, M. G., Maffezzoli, A., & Rella, R. (2009). Synthesis and characterization of optically transparent epoxy matrix

- nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 1798–1802.
10. Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 260(3–4), 471–475.
 11. Defiliet, J., Avramenko, M., Martinati, M., Carrillo, M. Á. L., Van der Elst, D., Wenseleers, W., & Cambré, S. (2022). The role of the bile salt surfactant sodium deoxycholate in aqueous two-phase separation of single-wall carbon nanotubes revealed by systematic parameter variations. *Carbon*, 195, 349–363.
 12. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., & Rao, A. M. (2000). Carbon nanotubes. In *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials* (pp. 331–379). Springer, Dordrecht.
 13. Duesberg, G. S., Muster, J., Krstic, V., Burghard, M., & Roth, S. (1998, August). Chromatographic purification and size separation of carbon nanotubes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 442, No. 1, pp. 39–43). American Institute of Physics.
 14. Fagan, J. A., Becker, M. L., Chun, J., Nie, P., Bauer, B. J., Simpson, J. R., ... & Hobbie, E. K. (2008). Centrifugal length separation of carbon nanotubes. *Langmuir*, 24(24), 13880–13889.
 15. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., & Heer, W. A. D. (1998). Carbon nanotube quantum resistors. *science*, 280(5370), 1744–1746.
 16. Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., H. Abe & Shimizu, T. (2005). Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Physical review letters*, 95(6), 065502.
 17. Gao, G., Cagin, T., & Goddard III, W. A. (1998). Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 9(3), 184.
 18. Ham Eun-Kwang, Choi Woong-Ki, Kim Young-Keun, Seo Min-Kang. "Influence of Functional Groups on the Surface of Carbon Nanotube on

- Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites" POLYMER KOREA : 909-916.
19. Hasan, T., Scardaci, V., Tan, P., Rozhin, A. G., Milne, W. I., & Ferrari, A. C. (2007). Stabilization and "debundling" of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12594-12602.
 20. Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P., & Rubio, A. (1999). Elastic properties of single-wall nanotubes. *Applied Physics A*, 68(3), 287-292.
 21. Hone, J., Whitney, M., & Zettle, A. (1999). Physical properties of carbon nanotubes. *J. Synth. Metals*, 103, 2498.
 22. <https://clc.pknu.ac.kr/EquipView.asp?EquipID=86>
 23. Huang, H., Qian, C., Zhao, F., Qu, J., Guo, J., & Danzinger, M. (2016). Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete. *Construction and Building Materials*, 110, 293-299.
 24. Huang, Y. Y., & Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 4(1), 275-295.
 25. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.
 26. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603-605.
 27. Jayapalan, A. R., Lee, B. Y., & Kurtis, K. E. (2009). Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement. In *Nanotechnology in construction 3* (pp. 267-273). Springer, Berlin, Heidelberg.
 28. Jeevananda, T., Kim, N. H., Heo, S. B., & Lee, J. H. (2008). Synthesis and characterization of polyaniline multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12), 1754-1762.

29. 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.
30. Kamaras, K., Itkis, M. E., Hu, H., Zhao, B., & Haddon, R. C. (2003). Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science*, 301(5639), 1501–1501.
31. Kim, J. H., Park, S. H., & Chung, C. W. (2022). The Properties of Cement Paste Incorporating Multi Wall Carbon Nanotube Solution Prepared through Bead Mill and High-Pressure Homogenizer Process with Polycarboxylate Ester. *Construction and Building Materials*, 337, 127598.
32. Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1052–1059.
33. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., & Treacy, M. M. J. (1998). Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical review B*, 58(20), 14013.
34. Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y., & Wang, M. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 60(3), 356–359.
35. Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J. H., Balzano, L., & Resasco, D. E. (2003). Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(48), 13357–13367.
36. Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. (2000). Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, 122(10), 2383–2384.
37. Mohamed, A. S. Y. (2015). Nano-innovation in construction, a new era of sustainability. *energy*, 65, 28.
38. Park, C., Ounaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith Jr, J.,

- Lowther, S. E., ... & St Clair, T. L. (2002). Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical physics letters*, 364(3-4), 303-308.
39. Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., & Lieber, C. M. (2000). Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13), 2794-280
40. Plank, J., Schroefl, C., Gruber, M., Lesti, M., & Sieber, R. (2009). Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5-12.
41. Qian, Y., & De Schutter, G. (2018). Different effects of NSF and PCE superplasticizer on adsorption, dynamic yield stress and thixotropy of cement pastes. *Materials*, 11(5), 695.
42. S.SANVITO, Y. K.Kwon, D.Tomnek and C.J.Lambert, *Phys.(2000) Rev. Lett.*, 84,1974
43. Saito, T., Matsushige, K., & Tanaka, K. (2002). Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4), 280-283.
44. Schewe, P. F., Stein, B., & Riordon, J. (2000). *The American Institute of Physics Bulletin of Physics News*.
45. Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., Hotza, D., & Repette, W. L. (2009). Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2487-2491.
46. Shi, Y. S., Zhu, C. C., Qikun, W., & Xin, L. (2003). Large area screen-printing cathode of CNT for FED. *Diamond and related materials*, 12(9), 1449-1452.
47. Siddiqui, N. A., Li, E. L., Sham, M. L., Tang, B. Z., Gao, S. L., Mäder, E., & Kim, J. K. (2010). Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube - epoxy nanocomposite coating: effects of CNT morphology and dispersion state. *Composites Part A: Applied Science and*

- Manufacturing, 41(4), 539–548.
48. 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.
 49. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., & Prato, M. (2003). Soluble carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, 9(17), 4000–4008.
 50. Thess, Andreas, et al.(1996) Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 273(5274): 483–487.
 51. 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.
 52. Vesmawala, G. R., Vaghela, A. R., Yadav, K. D., & Patil, Y. (2020). Effectiveness of polycarboxylate as a dispersant of carbon nanotubes in concrete. *Materials Today: Proceedings*, 28, 1170–1174.
 53. Vignes, A., Dufaud, O., Perrin, L., Thomas, D., Bouillard, J., Janès, A., & Vallières, C. (2009). Thermal ignition and self-heating of carbon nanotubes: From thermokinetic study to process safety. *Chemical Engineering Science*, 64(20), 4210–4221.
 54. Wallace, E. J., & Sansom, M. S. (2008). Carbon nanotube self-assembly with lipids and detergent: a molecular dynamics study. *Nanotechnology*, 20(4), 045101.
 55. Wong, E. W., Sheehan, P. E., & Lieber, C. M. (1997). Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *science*, 277(5334), 1971–1975.
 56. Xu, S., Liu, J., & Li, Q. (2015). Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. *Construction and Building Materials*, 76, 16–23.
 57. Xu, S., Liu, J., and Li, Q. (2015), Mechanical properties and microstructure

58. Yakobu, K. F., Ravichandran, P. T., Sudha, C., & Rajkumar, P. K. (2015). Influence of GGBS on rheology of cement paste and concrete with SNF and PCE based Superplasticizers. *Indian Journal of science and technology*, 8(36), 1-7.
59. Zhang, Q. and Li, H. (2011). "Experimental investigation on the ice/snow melting performance of CNFP & MWCNT/cement-based deicing system.", *Advanced Smart Materials and Smart Structures Technology*, pp. 25-26.

