

다기능성 구조전지용 탄소섬유직물의 전해질 코팅이 기계적 성능에 미치는 효과

박현욱* · 박미영* · 김천곤*[†] · 김수현**

The Effect of Electrolyte-coating on the Mechanical Performance of Carbon Fabric for Multifunctional Structural Batteries

Hyun-Wook Park*, Mi-Young Park*, Chun-Gon Kim*[†], Soo-Hyun Kim**

ABSTRACT: Multiscale multiphysics in structural batteries make mechanical property testing difficult. In this research, the effect of electrolyte-coating on the mechanical performance of carbon fabric was studied using a suitable mechanical test method for structural batteries. For this experiment, two types of specimens were determined their dimension according to ASTM. One type of specimen was smaller than the standard dimension. The specimens were coated by spreading the electrolyte material on carbon fabric, hardened using epoxy, and tested for tensile properties using universal testing machine. As a result, it was found that the mechanical properties of carbon fabric were not influenced by electrolyte coating. In addition, the small-scale specimen used in this experiment was determined to be sufficiently reliable.

초 록: 구조전지에서 멀티스케일로 일어나는 다중물리현상은 기계적 물성을 테스트하는 것을 어렵게 한다. 본 연구에서는 구조전지 셀에 적합한 기계적 물성 테스트 방법을 이용하여 탄소섬유직물의 전해질 코팅이 기계적 성능에 미치는 효과를 알아보았다. 이를 위해 ASTM의 표준 시편 규격을 참고하여 2가지 종류의 시편을 제작하였다. 기계적 물성 실험은 탄소섬유직물에 전해질을 도포하여 전해질 코팅을 수행하고 이를 다시 에폭시에 경화를 시켜 시편을 만들고 만능 인장시험기를 이용하여 인장실험을 진행하였다. 실험결과, 탄소섬유직물에 전해질의 코팅이 기계적물성에는 큰 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 실험에 이용한 축소된 규격의 시편이 타당함을 확인할 수 있었다.

Key Words: 구조전지(Structural battery), 탄소섬유직물(Carbon woven fabric), 고체전해질(Solid electrolyte), 인장강도(Tensile strength), 영률(Young's modulus)

1. 서 론

21세기를 맞이하면서 공학이 직면한 큰 과제 중에 하나는 에너지부족 문제이다. 이에 많은 해결책들이 제시되고 연구되어 왔으며 그 중에 하나가 기계적인 하중을 견디면서 에너지 저장구조로서 기능을 하는 구조전지이다. 구조

전지 단위셀 형태의 좋은 예시는 Ping Liu 등이 제시하였으며 Fig. 1과 유사한 구조를 가지고 있다[1].

이러한 구조전지 연구는 현재 구조전지의 개념에서 쉽게 접근이 가능한 캐패시터 또는 슈퍼캐패시터에 관한 연구로 시작하여 현재는 배터리로 이용하기 위한 전기적 특성에 관한 연구가 진행되어 왔거나 진행을 하려고 하는 중

Received 4 October 2015, received in revised form 7 October 2015, accepted 30 October 2015

*Dept. of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea

[†]Dept. of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea, Corresponding author (E-mail: cgkim@kaist.ac.kr)

**Korea Institute of Energy Research

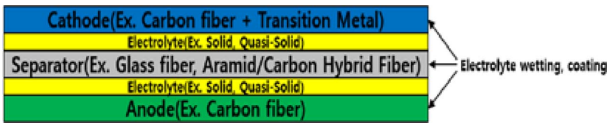


Fig. 1. Schematic of structural battery

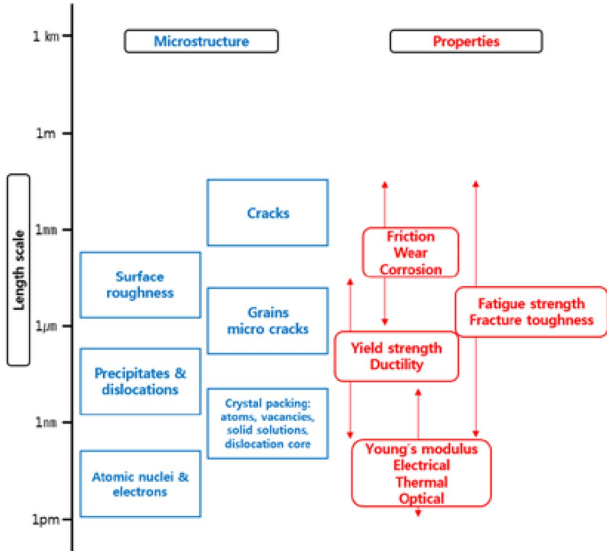


Fig. 2. Microstructural features, showing their length scale and the properties

이다[2-5]. 이처럼 연구기관들의 전기적 특성 시험을 통해 구조전지 개념의 실현성을 높임으로 인해 구조전지의 다른 중요한 부분인 구조적 특성의 검증에 대한 요구가 대두되고 있다. 이에 구조적 특성을 검증하기 위한 연구가 시도되고 있으나 아직까지는 구조적 특성을 확인하기 위한 검증된 규격이 없는 수준이다[6]. 또한 배터리에 필요한 물질들이 탄소섬유와 같은 구조재에 적용되었을 때 구조적으로 어떤 영향이 있는지에 관해서도 아직 규명되지 않은 부분이 많다. 이러한 연구가 더디게 되는 가장 큰 원인은 구조전지의 여러 물리현상들이 Fig. 2와 같이 멀티스케일의 범위에서 일어나기 때문이다[7]. 이 때문에 일반적인 기계적 물성 시험법을 적용하기 쉽지 않아 COMSOL Multiphysics와 같은 해석프로그램을 이용하여 연구하는 수준이다[8]. 본 연구에서는 구조전지의 기계적 물성을 측정하는 방법을 제안하였고 이를 통해 구조전지 단위셀에 전극 역할을 하게 될 탄소섬유에 전해질을 코팅하게 되었을 때 어떤 영향이 있는지 알아보려고 한다.

2. 이론적 배경

2.1 시편규격

복합재를 포함한 다른 많은 재료들의 기계적 물성 시험을 하는 경우 대표적인 시편의 규격이 정해져 있다. 하지만

구조전지의 기계적 물성 시험을 할 때 그 시편 규격을 적용하기 힘든 이유는 구조전지가 기계적인 부분과 전기적인 부분이 결합된 개념이기 때문에 멀티스케일의 범위로 현상이 일어나서이다. 이 때 일반적으로 기계적인 현상과 관련된 부분이 전기적인 현상과 관련된 부분보다 스케일이 크며 이는 다음과 같은 어려움을 주었다.

첫째, 탄소섬유복합재의 표면 개질, CNT성장, 활물질 코팅 등과 같은 전기적인 성능을 향상 또는 이를 검증하기 위한 실험에 있어 사용되는 시편은 매우 작으며 이를 직접적으로 기계적물성 시험에 적용하고자 한다면 시편을 제작하는데 있어 크기 제한을 받게 된다.

둘째, 현재 진행되고 있는 전기적인 성능은 Fig. 1과 같은 단위셀 형태로 검증이 진행되고 있다. 따라서 기계적인 물성 시험 또한 단위셀의 형태에서 측정이 이루어져야 하며 이는 매우 얇은 복합재의 시험이 되며 이는 인장시험시 그립에서의 파단, strain 측정의 어려움, 시험 과정 중에서 장비 작동환경 상의 파단 등과 같은 많은 어려움을 야기하였다.

셋째, 축소된 형태의 시편 제작을 하게 된다고 하면 복합재에 있어 강도에 중요한 부분을 차지하고 있는 강화재의 정렬, 복합재 내부의 미세기공 등과 같은 부분의 효과가 증가되기 때문에 시험의 결과로 나온 수치값들이 큰 표준편차를 갖게 된다.

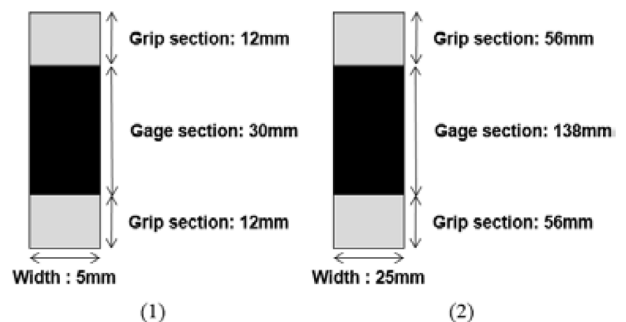
이러한 문제점들을 고려하여 가장 적합한 방법의 시편 규격을 Fig. 3의 (1)과 같이 설정하였다. 하지만 탄소섬유복합재에 전해질을 코팅하였을시의 효과를 알아보기 위한 실험에 있어 경화된 탄소섬유 층간의 미끄러짐 현상에 의한 어려움이 따라 기존에 사용되었던 ASTM의 복합재 인장시험의 시편 규격을 참고하여 Fig. 3의 (2)와 같이 제작하였다[9].

2.2 인장강도와 통계적 접근

재료의 대표적인 기계적 물성인 인장강도는 식 (1)과 같이 구해줄 수 있다.

$$\sigma = \frac{P}{A} \tag{1}$$

여기서 σ 는 인장강도, P 는 하중, A 는 복합재의 단면적을 나



(1) (2)

Fig. 3. Tensile specimen geometries

타낸다.

작은 크기의 시편은 매우 미약한 요소에도 기계적물성이 바뀔 수 있기 때문에 시험의 정확도를 판단하기 위해서는 통계적 접근이 필요하다. 따라서 다섯번의 시편을 측정하고 측정된 데이터의 인장강도들에 대해서 평균(Mean)과 표준편차(Standard deviation)를 구하고 이를 이용하여 변동계수(Coefficient of Variation, CV)를 구하였다[10]. 먼저 평균은 다음과 같이 구해줄 수 있다.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

여기서 \bar{x} 는 평균, x 는 sample들의 결과값, n 은 sample의 개수를 의미한다.

다음으로 표준편차는 다음과 같이 구해줄 수 있다.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

여기서 s 는 표준편차를 의미한다.

마지막으로 변동계수는 다음과 같이 구해줄 수 있다.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}}$$

이때 구해진 변동계수를 다른 문헌의 값과 비교하여 시험이 타당한 결과임을 간접적으로 확인해 보았다[11].

2.3 고체 폴리머 전해질

고분자 전해질에는 고체 고분자 전해질(Solid polymer electrolyte), 젤 고분자 전해질(Gel polymer electrolyte), 고분자염(Polyelectrolyte) 등이 있다. 이들 중 지금은 주로 젤 고분자 전해질이 리튬이차전지에 적용되고 있는데, 이는 상온에서의 높은 이온 전도도와 기계적 강도를 만족시키기 때문이다[12]. 이러한 특성은 구조전지의 전해질로 사용하

는데 있어 큰 이점이 있어 많은 연구가 진행 중에 있다. 하지만 아직까지 배터리로 이용할 만한 수준의 전기전도도를 가지게 되면 충분한 기계적 강도를 가지는 것이 아니기 때문에 에폭시와 경화제를 이용하여 복합재료를 성형한 후에 강도를 측정하기로 한다.

3. 시험방법

3.1 탄소섬유직물

탄소섬유직물은 현재 구조전지의 전기적인 시험에서 많이 사용되고 있는 평직 탄소섬유직물을 사용하였다. 그 중에서도 Mitsubishi Rayon TR30(Pyrofil™ TR30S) 제품을 사용하였다. 탄소섬유직물은 다음과 같은 처리를 거쳐서 인장시편으로 만들어 주었다.

3.2 고체전해질을 이용한 전해질 코팅

고체전해질은 연세대학교에서 연구용으로 제조된 SBS-g-POEM 블록가지형 공중합체를 이용한 고분자 전해질을 사용하였다. 이 전해질은 10^{-3} (S/cm) 수준의 이온전도도를 가진다.

현재 사용되고 있는 고체전해질은 용매에 녹은 상태에서 적용이 되고 적당한 온도에서 용매를 건조시키는 과정을 거침으로 인해서 고체전해질 층을 형성할 수 있다. 따라서 Fig. 4와 같이 탄소섬유직물을 재단한 후에 고정을 시키고 Table 2와 같이 전해질을 2가지의 다른 방법으로 탄소섬유직물에 도포해 주었다.

이후에 진공오븐에서 잔존하는 용매 제거를 위해 50°C로 24시간 동안 건조시켜 주었다.



Fig. 4. Prepare for electrolyte coating

Table 1. Specimens treatment

Specimen No.	Process
#1~5	Specimens hardened using epoxy after cutting the carbon fabric as shown in Fig. 3 (1) dimension
#6~10	Specimens coated by spreading the electrolyte material on carbon fabric and hardened using epoxy after cutting the carbon fabric as shown in Fig. 3 (1) dimension
#11~15	Specimens hardened using epoxy after cutting the carbon fabric as shown in Fig. 3 (2) dimension
#16~20	Specimens coated by spreading the electrolyte material on carbon fabric and hardened using epoxy after cutting the carbon fabric as shown in Fig. 3 (2) dimension

Table 2. Specimens treatment using solid electrolytes

Specimen No.	Process
#6~10	Specimens completely coated by spreading the solid electrolyte material on gauge section
#16~20	Specimens partially coated by spreading the solid electrolyte material on gauge section

3.3 오토크레이브를 이용한 시편제작

구조전지용 탄소섬유직물에 전해질이 코팅된 시편의 기계적 강도 측정에 있어 적용되는 고체 전해질은 충분한 기계적 강도를 가지지 못한다. 이 때문에 탄소섬유직물에 고체 전해질을 경화시킨 형태로 인장시험을 하게 되면 복합재의 강화재를 지지하는 모재가 없으므로 측정이 곤란하다. 따라서 모재의 역할을 할 수 있도록 에폭시와 경화제를 이용하여 경화를 시켜줄 필요가 있으며 에폭시로는 diglycidyl ether of bisphenol-A계 이관능성 에폭시 수지인 YD-128(국도화학), 경화제로는 아민계 경화제인 TH-431(국도화학)을 100:60으로 섞어서 사용하였다.

시편은 Table 1과 같이 4가지 종류로 나누어 각각 에폭시를 도포시키고 진공백공정(Vacuum bag process)을 위한 적층을 한 후에 오토크레이브를 이용한 성형을 수행하였다. 현재 사용하고 있는 고체전해질의 전기적특성에 관한 실험을 진행할 때 일반적으로 건조를 시키는 과정에 압력을 추가적으로 가해 주지는 않는다. 따라서 기존 오토크레이브 성형 중에는 압력을 가하는 경우도 있지만 기계적특성 실험과 전기적특성 실험의 차이를 최소화하기 위해 이번 실험에서는 대기압 조건에서 120°C로 2시간 동안 경화시켰다.

만들어진 시편은 그림으로 인한 시편의 손상 방지와 그림으로 인해 당겨지는 시편에 인장력을 잘 전달하기 위하여 모재로 사용했던 에폭시를 그대로 적용하여 에폭시 탭을 접착시켜 주었다.

제작된 시편은 만능 인장시험기를 이용하여 인장시험을 진행하였으며 변위는 크로스헤드 변위(Crosshead displacement)를 얻고 하중(Load)은 만능 인장시험기에서 측정되는 값을 얻을 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 시편의 인장강도와 시편 규격의 타당성

시편에는 크게 4가지 종류가 있으며 Fig. 3 (1)의 크기로 탄소섬유직물을 재단하여 에폭시를 적용한 경우의 기계적

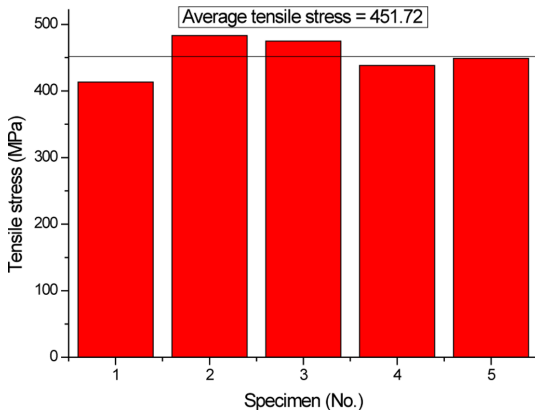


Fig. 5. Tensile stress of #1~5

물성은 Fig. 5와 같다.

탄소섬유직물을 Fig. 3 (1)의 크기로 재단하고 시편 전체에 고체전해질을 도포한 후 에폭시를 적용한 경우의 인장강도는 Fig. 6과 같다.

탄소섬유직물을 Fig. 3 (2)의 크기로 재단한 후 에폭시를 적용한 경우의 인장강도는 Fig. 7과 같다.

탄소섬유직물을 Fig. 3 (2)의 크기로 재단하고 가운데부

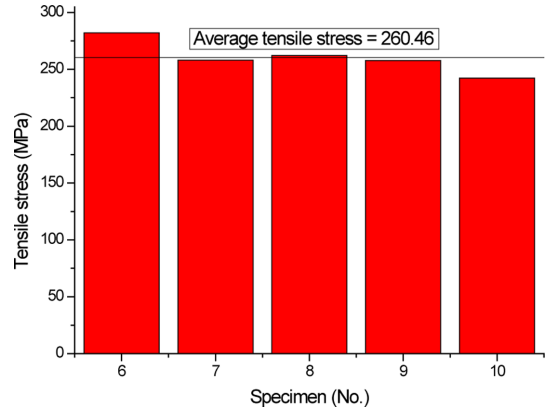


Fig. 6. Tensile stress of #6~10

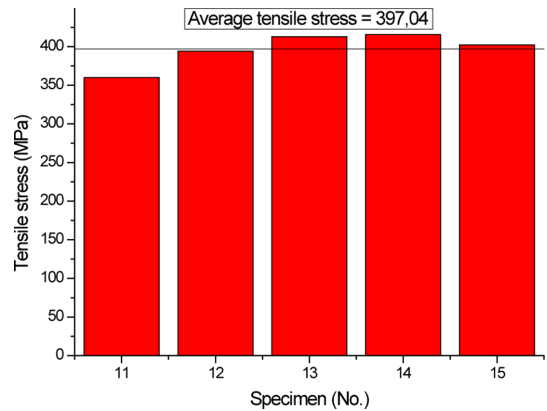


Fig. 7. Tensile stress of #11~15

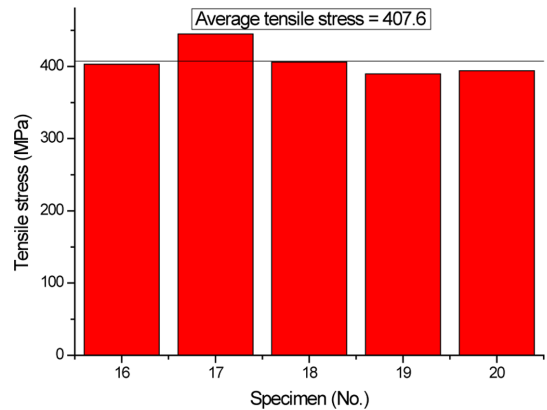


Fig. 8. Tensile stress of #16~20

Table 3. Average tensile stress and statistics

Specimen No.	Average tensile stress [MPa]	Standard deviation [MPa]	Coefficient of variation
#1~5	451.72	28.15	0.062
#6~10	260.46	9.39	0.036
#11~15	397.04	22.41	0.056
#16~20	407.64	21.94	0.054

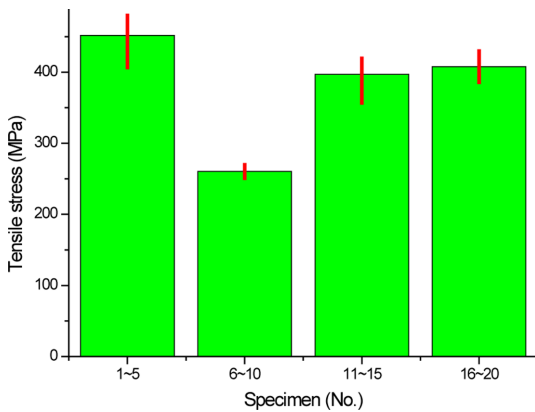


Fig. 9. Average tensile stress and Standard deviation

분에만 고체 전해질을 도포한 후 에폭시를 적용한 경우의 인장강도는 Fig. 8과 같다.

4가지 종류의 시편에 대한 평균 인장강도와 표준편차, 변동계수를 정리해보면 Table 3과 같다.

기준에 표준으로 사용하였던 시편의 규격이 아니기 때문에 각각의 변동계수는 실험의 신뢰성을 판단하는데 중요한 역할을 하며 이를 비교해 볼 필요가 있다. 4가지 종류의 인장강도 자료에서 구할 수 있는 변동계수 0.062, 0.036, 0.056, 0.054의 값은 다른 문헌 자료에서의 50개 인장강도 측정자료의 변동계수가 0.113, 0.146인 것에 비해 2배 가까이 작으며 이는 시편의 크기 변화로 야기되는 문제, 고르지 못한 전해질 코팅, 복합재 성형과정에서 생길 수 있는 오차 등으로 인한 문제가 최소화 되었음을 확인할 수 있다[11].

4.2 시편의 규격이 인장강도에 주는 영향

이번 실험에서 진행된 2가지의 시편 규격 중 전해질을 적용하지 않은 경우에 크기가 작은 Fig. 3 (1)의 경우가 451.72 MPa의 인장강도로 크기가 큰 Fig. 3 (2)의 경우에 397.04 MPa의 인장강도에 비해 커졌음을 알 수 있다. 이러한 결과는 시편의 크기가 클 수록 표면에서 크랙이 생길 확률이 더 높아지며 탄소섬유의 정렬이 더 어려워지기 때문이다. 만약 상용화된 구조전지의 기계적물성 실험을 작아진 시편을 이용하여 하게 된다면 새로운 안전계수를 설정 해주어야 할 필요가 있음을 보여준다.

또한 변동계수는 크기가 축소된 시편이 0.062로 크기가

큰 시편의 0.056보다 커지게 되는데 이는 크기가 축소됨으로 인해 강화재의 정렬, 복합재 내부의 미세기공과 같은 부분의 효과가 증대되어 표준편차의 값이 커졌음을 의미한다.

4.3 전해질의 적용이 실험에 주는 영향

크기가 Fig. 3 (1)과 같이 크기가 축소된 시편의 응력-크로스헤드 변위(Stress-crosshead displacement) 곡선의 경우에 다음과 같다.

위의 결과는 전해질을 코팅한 경우에 인장강도의 감소와 x축이 strain은 아니지만 시편의 길이가 거의 동일하다고 볼 때 영향을 감소시켰음을 보여준다. 이러한 결과는 일반적인 복합재의 강도와 영률이 탄소섬유에 의해 결정된다고 볼 때 탄소섬유의 특성이 저하되었음을 의미한다. 하지만 시편의 파단에 있어 완전한 파단이 되지 않고 탄소섬유 가닥이 늘어나는 현상과 전해질에 포함된 성분 중에 강산과 같이 직접적으로 탄소섬유의 특성저하를 줄 수 있는 것이 없는 것으로 볼 때 에폭시의 경화과정에서 탄소섬유 다발의 일부에만 에폭시가 침투하여 경화되었으며 이로 인해 Fig. 11과 같이 미끄러짐 현상이 일어나서 에폭시로 인해 고정되어 있는 일부의 탄소섬유에서만 파단이 일어나고 고체 전해질이 존재하여 에폭시가 침투하지 못한 탄소섬유는 그대로 빠져나오는 현상이라고 예상해 볼 수 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 전해질을 작은 시편 크기에 가운데 부분에만 적용시켜 보았지만 이 또한 Fig. 10

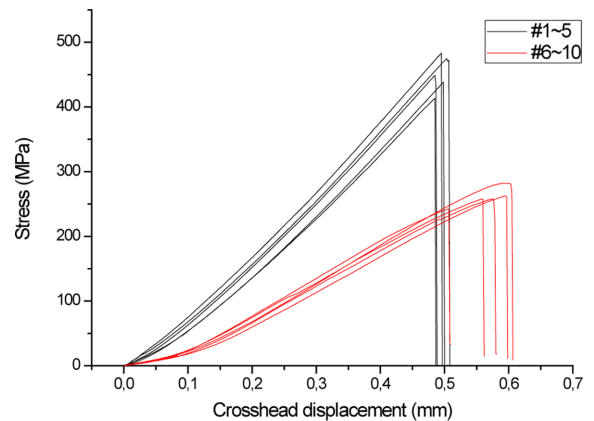


Fig. 10. Result of process difference using small dimension specimen

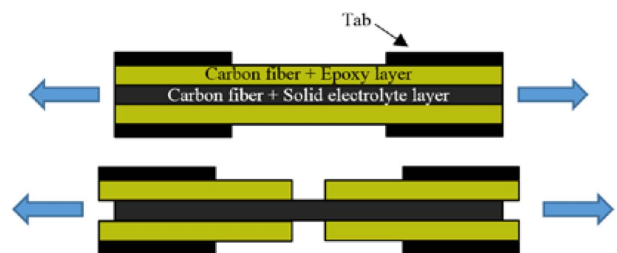


Fig. 11. Sliding effect in-between fabric layers

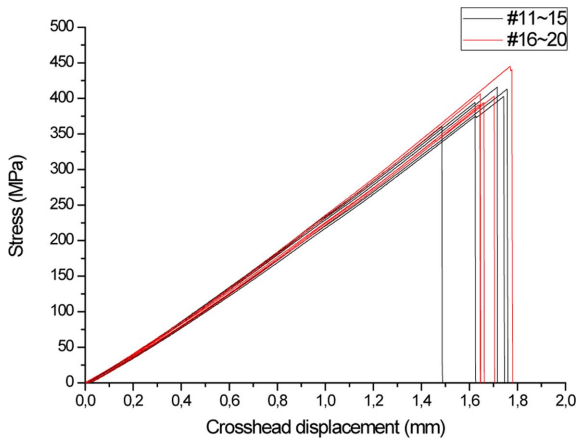


Fig. 12. Result of process difference

와 큰 차이가 없는 결과가 나왔다. 이는 초기 고체 전해질을 적용할 시에 용매에 녹은 액체 상태로 적용되기 때문에 탄소섬유 다발 사이에서 모세관현상을 통해 탭 부분까지 고체 전해질이 전달되기 때문이다. 따라서 시편의 전체적인 크기를 크게 하여 고체 전해질을 가운데 부분에만 적용시켜 실험을 진행하였으며 이에 따른 응력-크로스헤드 변위 곡선의 경우에 다음과 같다.

시편의 사이즈를 크게 해준 경우에는 영률의 변화가 거의 없으며 강도는 전해질을 코팅시킨 경우에 약간 증가하게 되는데 이는 표준편차안에 들어오는 수준으로 거의 차이가 없음을 보여준다. 이러한 결과는 고체 전해질을 탄소섬유직물에 코팅을 하는 과정이나 고체 전해질 자체가 탄소섬유직물에 큰 영향을 주지 않음을 확인할 수 있다.

5. 결 론

이번 연구를 통해 구조전지 단위셀의 기계적 성질을 규명하기 위해 ASTM의 복합재 시험 시편 표준 규격에 비해 작게 축소된 시편은 어느정도 시편규격으로서 신뢰성을 가짐을 확인할 수 있었다. 하지만 전해질을 적용시킨 후의 탄소섬유직물의 기계적 강도에 대한 실험에 있어서는 여전히 어려움이 있음을 확인할 수 있었으며 기존 규격보다 높은 인장강도를 얻는다는 것을 확인할 수 있었다. 탄소섬유 층간의 미끄러짐 현상 때문에 크게 만들어진 시편을 통해 전해질이 탄소섬유직물에 주는 영향을 확인해 본 결과 탄소섬유의 기계적 강도에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(No. B5-2602).

REFERENCES

1. Liu, P., Sherman, E., and Jacobsen, A., "Design and Fabrication of Multifunctional Structural Batteries," *Journal of Power Sources*, Vol. 189, No. 1, 2009, pp. 646-650.
2. Carlson, T. and Lief E. Asp, "Structural Carbon Fibre Composite/PET Capacitors - Effects of Dielectric Separator Thickness," *Composite: Part B*, Vol. 49, 2013, pp. 16-21.
3. Qian, H., Anthony R. Kucernak, Emile S. Greenhalgh, Alexander Bismarck, and Milo S. P. Shaffer, "Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric," *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, 2013, pp. 6113-6122.
4. Shirshova, N., Bismarck, A., Carreyette, S., Quentin P. V. Fontana, Emile S. Greenhalgh, Jacobsson, P., Johansson, P., Maciej J. Marczewski, Kalinka, G., Anthony R. J. Kucernak, Johan Scheers, Milo S. P. Shaffer, Joachim H. G. Steinke, and Wienrich, M., "Structural Supercapacitor Electrolytes Based on Bicontinuous Ionic Liquid-epoxy Resin Systems," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, pp. 15300-15309.
5. S. Leijonmarck, T. Carlson, G. Lindbergh, L.E. Asp, H. Maples, and A. Bismarck, "Solid Polymer Electrolyte-coated Carbon Fibres for Structural and Novel Micro Batteries," *Composites Science and Technology*, Vol. 89, 2013, pp. 149-157.
6. Lachman, N., Qian, H., Houle, M., Amadou, J., Milo S. P. Shaffer, and H. Daniel Wagner, "Fracture Behavior of Carbon Nanotube/carbon Microfiber Hybrid Polymer Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 48, No. 16, 2013, pp. 5590-5595.
7. Ashby, M., Shercliff, H., and Cebon, D., "Materials: Engineering, Science, Processing and Design," *Butterworth-Heinemann*, Oxford, United Kingdom, 2007.
8. Wu, W., Xiao, X., Huang, X., and Yan, S., "A multiphysics Model for the in situ Stress Analysis of the Separator in a Lithium-ion Battery Cell," *Computational Materials Science*, Vol. 48, No. 83, 2014, pp. 127-136.
9. ASTM Standard D3039/3039M, "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials," *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/D3039_D3039M-14, www.astm.org.
10. ASTM Standard E2586, "Standard Practice for Calculating and Using Basic Statistics," *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E2586-14, www.astm.org.
11. D. M. Wilson, "Statistical Tensile Strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 Fibres," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 1997, pp. 2535-2542.
12. Park, J.K., "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries," *Hongrungs Publishing Company*, Seoul, Korea, 2010.