

경화 거동에 따른 다기능 구조 전해질의 전기적 기계적 특성 연구

권숙진* · 최우혁** · 정병문* · 김양도*** · 이상복*†

Effect of the Curing Behavior on Electrical and Mechanical Properties of Multifunctional Structural Electrolyte

Suk Jin Kwon*, U Hyeok Choi**, Byung Mun Jung*, Yang Do Kim***, Sang Bok Lee*†

ABSTRACT: Recently, many research groups have studied on the epoxy-based multifunctional electrolyte to develop the structural composite bearing high mechanical properties without sacrificing the ionic conductivity at the same time. The studies on the optimal content and material selection for structural electrolyte have been published, while its curing behavior has not much analyzed yet. In this study, epoxy-based structural electrolyte containing solid electrolyte was prepared by varying the curing temperature and time. In addition, the ionic conductivities and mechanical properties of specimens were measured. We also find out the optimal hardening condition where the epoxy domain enables to be hardened within the range of temperature at which the thermal decomposition of electrolyte does not occur. Finally, we propose the multifunctional structural electrolyte showing achievable electrical and mechanical properties (282 MPa and 9×10^{-6} S/cm@25°C).

초 록: 최근에는 이온 전도도의 감소없이 높은 기계적 물성을 가진 구조 복합재를 개발하기 위하여 에폭시 매트릭스를 기반으로 하여 전해질을 함유한 다기능성 구조 전해질에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 구조 전해질의 최적 함량 및 소재 선정에 대해서는 많이 연구되고 있는 반면, 경화 거동에 따른 특성 분석에 관한 연구는 더디게 진행되고 있기 때문에 본 연구에서는 구조 성능과 에너지 저장 성능을 동시에 가진 고체 전해질을 함유한 에폭시 기반의 구조 전해질을 다양한 경화 시간 및 온도에 따라 제조하고 기계적 특성 및 이온 전도도 특성을 측정하였다. 그리하여 전해질의 열 분해가 일어나지 않는 온도 범위 내에서 에폭시가 충분히 경화할 수 있는 경화 조건을 통해 115 MPa와 6×10^{-5} S/cm의 값을 동시에 가지는 구조 전해질을 얻었다.

Key Words: 구조 전해질(Structural electrolyte), 다기능성(Multifunctional), 경화 거동(Curing behavior)

1. 서 론

미래 자동차 산업은 차량의 경량화를 통해 탄소 배출 감소와 연비 효율 증가를 모색하고 있다. 차량 경량화를 위한 다양한 접근 방법 중에 하나인 구조 복합재는 현재 자동차 산업이 당면한 과제를 해결 할 수 있는 새로운 돌파구가 되

고 있다. 최근에는 구조 복합재에 에너지 저장 특성을 부여하여 기계적 물성 및 전기적 특성을 동시에 가지는 다기능성 구조 전해질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 접근을 통해 제한된 공간 내에서 부피가 차지하는 부피와 질량을 최소화 할 수 있을 것이라 기대할 수 있다. 그러나 구조적 물성과 에너지 저장 특성은 구조 전해질 내에서

Received 19 October 2016, received in revised form 22 November 2016, accepted 22 November 2016

*Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Korea

*†Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Korea, Corresponding author (E-mail: leesb@kims.re.kr)

**Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Korea

***Department of Material Engineering, Pusan National University, Korea

서로 반비례 관계를 가진다는 한계점이 있다. 이를 극복하기 위하여 다양한 방안이 제시되고 있다. 그 중 하나로 구조 전해질의 고분자 매트릭스에 poly(ethylene oxide) (PEO), polyacrylonitrile(PAN)과 같은 결정성 단일 고분자나 특성이 다른 두 가지 이상의 고분자를 이용한 혼성 고분자를 도입하여 고체 고분자 전해질 자체의 기계적 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 고분자는 내부에 결정성이 높은 상과 결정성이 낮은 상으로 존재하는데, 결정성이 낮은 상에서는 고분자의 분절 운동을 통해 이온들이 쉽게 이동할 수 있어 높은 이온 전도도 특성을 가지는 반면, 결정성이 높은 상의 경우에는 고분자의 진동에 의한 자유 부피가 작아 이온 전도도 특성이 낮지만, 비결정 상에 비하여 높은 기계적 특성을 가진다. 따라서, 이와 같은 결정성 고분자를 매트릭스 사용하는 경우에 높은 기계적 특성과 이온 전도도를 동시에 갖는 구조 전해질을 구현하기엔 어려움이 따른다. 그래서 기계적 특성이 높은 에폭시 기반에 높은 이온 전도도를 가지며 뛰어난 난연성을 가진 액체 이온 전해질을 첨가하여 고분자 매트릭스의 이온 전도도를 증가시키는 연구가 제안되고 있다[1]. 하지만 액체 이온 전해질의 경우에는 외부 하중을 지탱하는 구조물성이 매우 낮기 때문에 혼합 후, 전체적인 고분자 매트릭스의 기계적 특성을 감소시키는 한계가 있다.

본 연구에서는 3차원적으로 가교되어 높은 기계적 특성과 열 및 화학적 안정성을 가지는 에폭시 매트릭스를 기반으로 상온에서 고체로 존재하는 succinonitrile을 사용하여 고체 전해질을 함유한 에폭시 기반의 다기능성 구조 전해질을 제조하였다. 또한, 다양한 경화 조건을 바탕으로 각 온도와 시간에 따른 고체 전해질의 경화 거동에 따른 이온 전도도 및 탄성 계수 특성에 관해 연구하였다[2].

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 제조된 구조 전해질의 기계적 특성을 결정하는 에폭시 매트릭스를 구성하는 물질로 비스페놀 A 계 에폭시 수지 YD-128과 anhydride 계 경화제 KBH 1089를 국도화학에서 구입하였다. 또한, 에폭시 매트릭스에 전도도를 부여하기 위해 사용된 succinonitrile과 lithium salt (LiTFSI, Puriss., $\geq 99.0\%$ (F-NMR))은 알드리치 사로부터 공급받아 정제 없이 사용하였다. Fig. 1에 구조 전해질 제조에 사용된 물질들의 화학 구조를 제시하였다.

2.2 구조 전해질 제조방법

에폭시를 기반으로 한 구조 전해질을 제조하기 위해 succinonitrile에 1 mol의 Li TFSI를 첨가하여 60°C에서 충분히 교반하여 전해질 상의 용액(PCE)을 제조하였다. 또한, 에폭시 수지(YD-128)와 경화제(KBH 1089)를 10:9의 비율

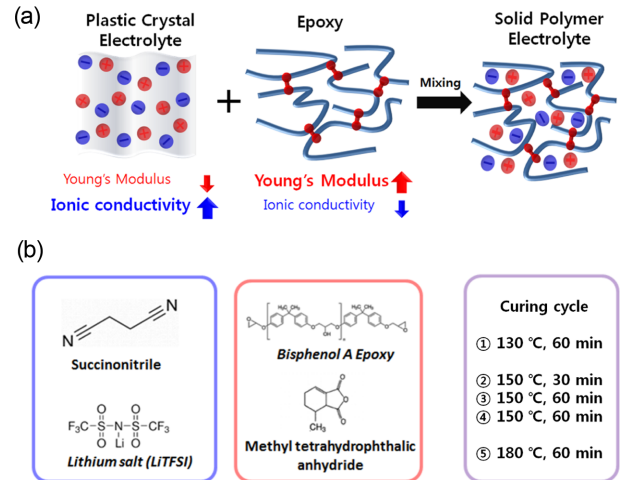


Fig. 1. Schematic diagram of structural electrolyte fabrication and the chemical structure of components

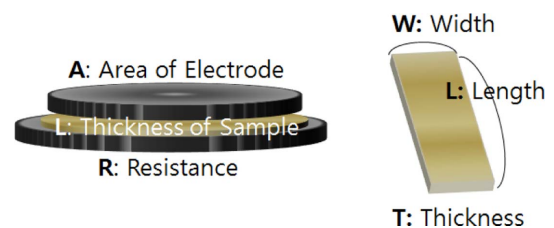


Fig. 2. Schematic of specimen for (a) ionic conductivity measurement and (b) young's modulus measurement

로 첨가하고 수지 상의 용액과 전해질 상 용액을 각각의 비율로 혼합하였다[1-3]. 균일한 상의 에폭시/전해질 용액이 제조되면 이온 전도도와 기계적 특성을 측정하기 위해 Fig. 2와 같이 두 가지 형태의 샘플로 경화하였다. 이온 전도도 분석을 위한 샘플의 경우에는 크기가 다른 두 전극 사이에 제조된 용액을 넣어 샌드위치 형태로 일체화 경화하여 시편을 제작한다. 이 때, 두 전극이 맞닿지 않도록 50 μm 의 실리콘 패드를 이용하여 전극 사이의 두께를 조절한다.

구조 전해질의 기계적 특성을 분석하기 위해서는 가로 2 mm \times 세로 2 cm \times 높이 1 mm의 직사각형 형태로 경화하여 가공하였다. 각각의 샘플들은 특성 비교를 위하여 다음과 같은 경화 조건으로 실험을 진행하였다. 우선, 구조 전해질의 경화온도는 각각 130°C, 150°C, 180°C로 선정하여 60 min 동안 경화하였고, 이를 바탕으로 최적의 경화 온도를 선정하여 각각 30 min, 60 min, 90 min 유지하여 경화를 진행하였다.

2.3 특성 분석

2.3.1 열 중량분석(TGA)

구조 전해질의 열 중량 분석은 Mettler Toledo사의 TGA/DSC 1을 이용하여 수행하였다. 함량 별로 혼합한 PCE + epoxy 용액과 구조 전해질 제조에 사용된 물질들의 온도

에 따른 질량 감소율을 측정하였다.

2.3.2 시차 주사 열량 분석(DSC)

시차 주사 열량 분석은 TA Instruments, Q2000을 이용해 경화도를 측정하였다. 모든 분석은 5-10 mg 중량의 시료를 알루미늄 팬에 넣어 밀봉하고 불활성 아르곤 가스 분위기에서 측정하였다. 경화도 분석은 10°C/min으로 30-300°C 조건으로 측정하였고 이 결과를 바탕으로 TA Universal Analysis 프로그램을 이용해 경화도를 계산하였다.

2.3.3 이온 전도도

광대역 유전율 측정 장비인 Novocontrol GmbH Concept 40을 이용하여 진폭 0.1V 그리고 10^{-1} ~ 10^{-7} Hz 범위 내에서 5°C씩 온도를 변화 시키면서 120°C에서 -100°C까지 단계적으로 측정하였다.

2.3.4 동적 기계 분석(DMA)

구조 전해질의 기계적 특성은 DMA 측정 장비인 TA Instrument, Q 800을 이용해 측정하였다. 가로 2 mm × 세로 2 cm × 두께 1 mm의 직사각형 형태의 시편을 인장 시험을 통해 구조 전해질의 기계적 특성을 측정하였다. 이때, 시편의 크기가 작을수록 측정 변수가 많아지기 때문에 동일한 조건에서 세 번의 측정을 거쳐 측정한 데이터를 평균하여 계산하였다.

3. 연구결과 및 토론

Fig. 3(a)에서 보는 것과 같이 구조 전해질에 사용된 PCE + epoxy 용액의 열 안정성 분석을 실시한 결과 PCE 함량이 증가함에 따라 구조 전해질의 전체 질량 감소량이 증가함을 관찰하였다. 자세히 분석하기 위하여 구조 전해질 제조에 사용된 각 물질의 열 안정성을 측정해보았다. Fig. 3(b)에서와 같이 YD-128과 Li salt는 온도가 증가함에 따라 질량 감소가 거의 일어나지 않았지만, 두 물질을 제외한 나머지 succinonitrile과 KBH1089의 경우에는 160°C에서부터 서서히 질량 감소가 진행되며 200°C 부근에서는 질량 감소 폭이 크게 증가함을 관찰할 수 있었다. PCE 100 wt%는 Li salt가 succinonitrile에 1:3.4의 질량 비로 용해되어 있기 때문에 Fig. 3(a)에서와 같이 PCE 함량이 증가함에 따라 구조 전해질 전체 질량 감소량이 증가함을 알 수 있다. 또한, 구조 전해질 제조에 사용된 여러 가지 물질 중 succinonitrile의 질량 감소가 먼저 나타났기 때문에 가장 낮은 열 안정성을 가진다는 것을 알 수 있다.

에폭시 상에서 YD-128과 KBH 1089가 함께 존재하는 경우에는 경화가 진행됨에 따라 수지와 경화제가 서로 가교되어 구조적 안정성을 가지기 때문에 350°C에서 열분해가 일어나며 KBH 1089 단독으로 존재 할 때에 비하여 상대적으로 높은 열 안정성을 가진다. 반면, succinonitrile의 경우에는 구조 전해질 내부의 화학적 결합을 하는 것이 아니라

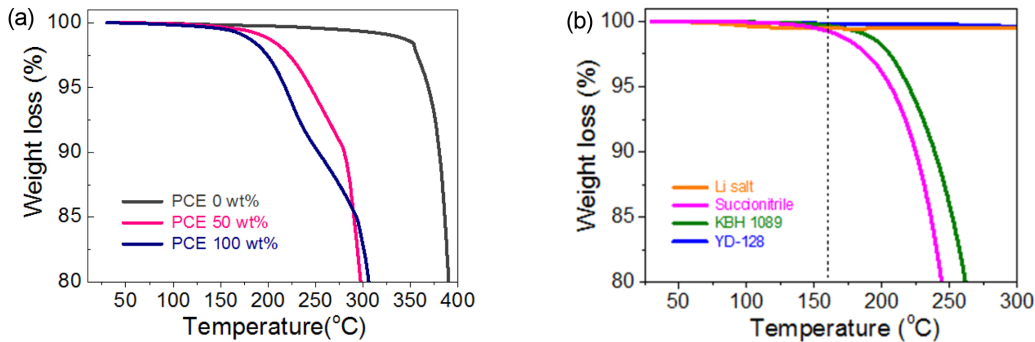


Fig. 3. Thermogravimetric analysis results of (a) difference contents of PCE and (b) all components used in this study

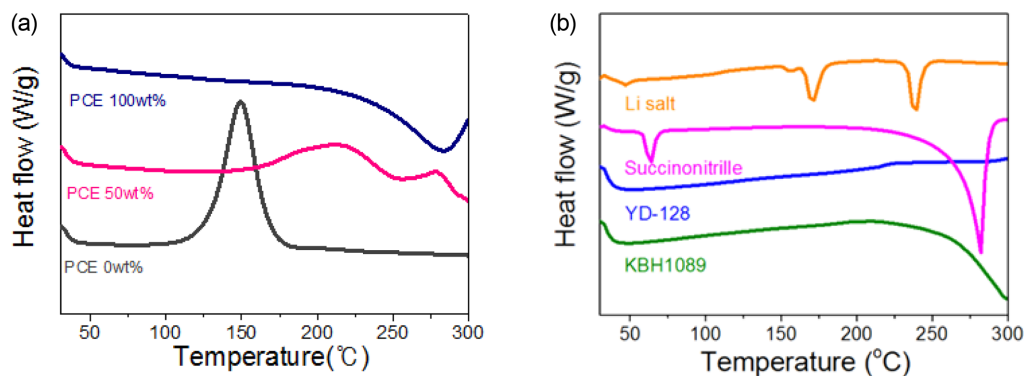


Fig. 4. Differential scanning calorimetry analysis results of (a) difference contents of PCE and (b) all components used in this study

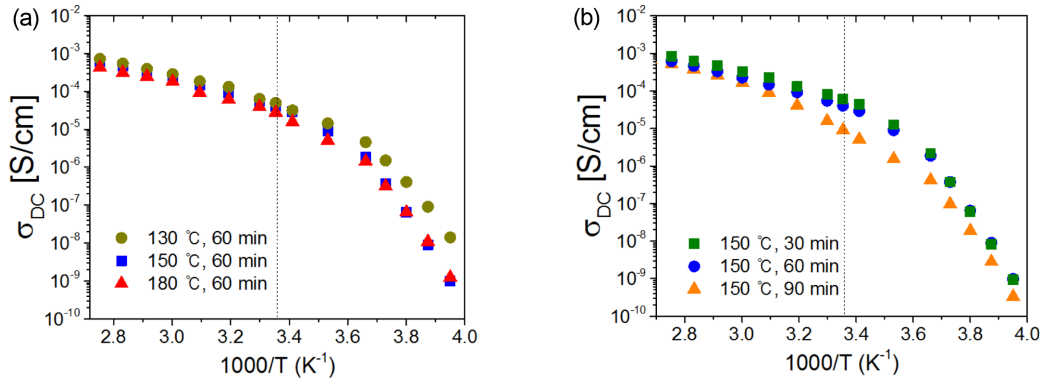


Fig. 5. Temperature dependence of curves of the structural electrolyte

에폭시 상에 갇혀있는 상태로 존재하기 때문에 200°C 부근에서 열 분해 됨을 알 수 있다. 이를 통해 PCE 함량이 증가함에 따라 혼합 용액에서 발생하는 질량 감소는 주로 succinonitrile에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 4(a)의 DSC 분석 결과 순수한 에폭시 용액은 150°C에서 최대 경화 발열 피크가 나타나는 반면에 PCE + epoxy 혼합 용액의 경우에는 PCE 함량이 증가함에 따라 경화 발열 피크가 더 높은 온도로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. PCE 0 wt%의 경우에는 에폭시 경화 시 가교를 방해하는 물질이 없기 때문에 높은 가교도를 가지지만 PCE + epoxy 혼합 용액은 succinonitrile과 Li salt가 에폭시 수지와 경화제의 결합을 방해하는 역할을 한다. 일반적으로 순수한 에폭시 경화 반응에서는 발열에 의하여 전체 시스템의 온도가 올라가 경화 반응이 보다 활성화되지만 Fig. 4(b)의 결과와 같이 에폭시 상 용액과 PCE가 혼합되어 있는 경우에는 220°C 이상에서 경화가 일어남과 동시에 succinonitrile의 열분해에 의한 흡열 반응의 피크가 중첩되어 시스템 전체의 온도를 낮추는 효과가 있다[4]. 이러한 이유 때문에 에폭시의 경화 발열 피크가 높은 쪽으로 이동하는 결과를 나타낸다. 이 두 가지 경화 지연 요인을 고려하여 에폭시 매트릭스를 충분히 경화시키는 동시에 succinonitrile의 질량 감소를 제어 하여 이온 전도성을 유지하며 경화 온도 설정을 통해 높은 구조 물성을 발현 할 수 있는 전해질의 제조 방법이 중요하다. 따라서, Fig. 5(a)에서 보는 것과 같이 경화 온도에 따른 구조 전해질의 이온 전도도 특성을 측정하였다. 경화 온도는 succinonitrile의 열 분해가 일어나는 온도를 기준으로 ① 130°C, ② 150°C, ③ 180°C로 선정하였고 60 min 동안 경화하여 제조하였다. 그 결과, 130°C, 60 min의 경화 조건이 5×10^{-5} S/cm @ 25°C로 가장 높은 이온 전도도를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 경화 온도가 증가함에 따라 이온 전도도는 2×10^{-5} S/cm @ 25°C까지 감소함을 알 수 있다. 이온 전도도의 감소는 수식 (1)로 설명할 수 있다.

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (1)$$

여기서, n 은 이온의 개수, q 는 전하량 그리고 μ 는 이온의 이동도를 나타낸다. 수식 (1)을 통해 이온 전도도는 이온의 이동도와 비례관계를 가진다는 것을 알 수 있다. 이온의 이동도(μ)는 일반적으로 고분자 사슬의 유연성이 높을 경우에 이온의 호핑 메커니즘이 활성화 됨에 따라 증가한다. 이는 Table 1에 나타난 구조 전해질의 경화도 결과를 바탕으로 130°C, 60 min의 조건으로 경화한 구조 전해질은 다른 경화 조건에 비하여 경화도가 낮기 때문에 높은 이온 전도도를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 경화 온도가 증가함에 따라 succinonitrile의 열분해에 의하여 구조 전해질 내부에 이온의 수(n)를 감소시키기 때문에 이온 전도도가 감소한다. 이온 전도도 특성은 경화 온도에 따라 달라지지만 130°C와 150°C도 조건에서는 큰 차이를 보이지 않기 때문에 완전히 경화도가 높은 150°C를 기준으로 경화 시간을 달리하여 구조 전해질의 전도도 및 기계적 특성을 분석하였다. 그 결과 온도에 따른 전도도 특성과 동일하게 가장 낮은 경화도를 갖는 30 min 조건이 6×10^{-5} S/cm @ 25°C의 높은 전도도를 가지는 것을 확인 했다. 또한 전도도 결과를 바탕으로 60 min의 경화 시간 이상에서는 전도도가 현저하게 감소함을 알 수 있는데 이를 분석하기 위하여 TGA/DSC 측정을 통하여 구조 전해질의 질량 감소를 관찰하였다. Fig. 6(b)에서 보는

Table 1. Degree of cure and, ionic conductivity and mechanical properties of solid polymer electrolytes

Curing Condition	Degree of Curing	Ionic conductivity (S/cm @25°C)	Young's modulus (MPa)
130°C, 60 min	70%	5E-5	± 19
150°C, 30 min	80%	6E-5	± 115
150°C, 60 min	93%	4E-5	± 125
150°C, 90 min	96%	9E-6	± 282
180°C, 60 min	97%	2 E-5	± 180

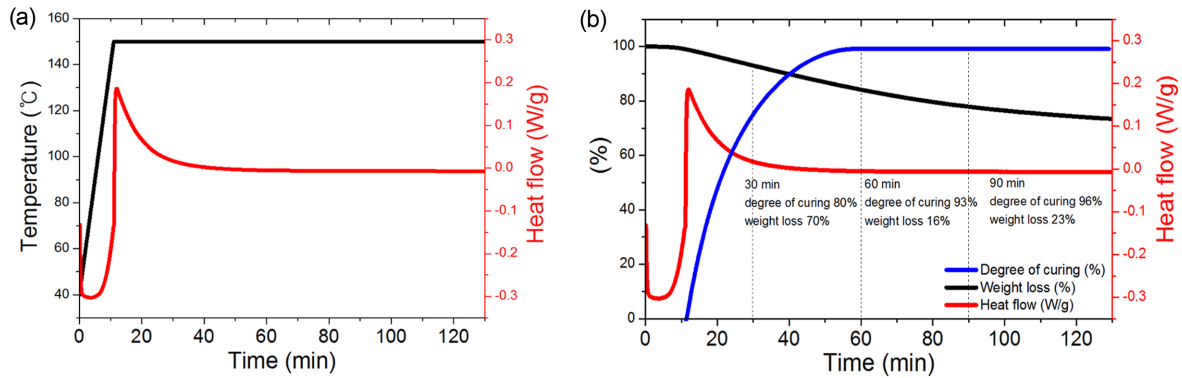


Fig. 6. (a) DSC analysis of structural electrolyte during dynamic scan and (b) TGA/ DSC analysis and degree of cure by holding scan at 150°C

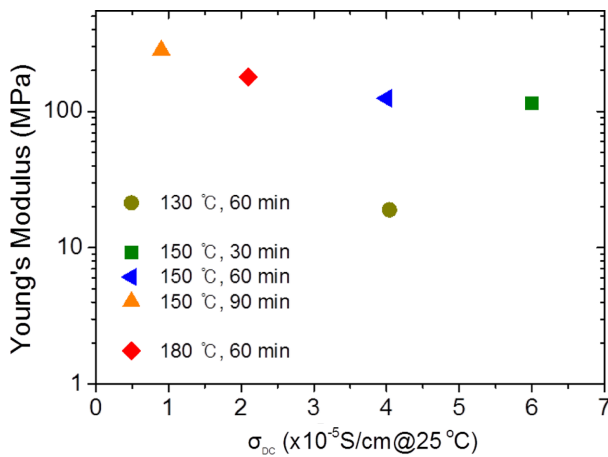


Fig. 7. Multifunctionality plot for solid polymer electrolytes

것과 같이 60 min 이상의 경화 시간에서는 16~23%의 질량 감소가 일어남을 확인하였다. 앞에서 언급하였듯 경화 시 발생하는 질량 감소는 susuccinonitrile의 열분해에 의한 것이므로 경화 온도는 60 min을 넘기지 않는 범위 내에서 경화를 진행해야 한다는 사실을 도출할 수 있었다.

Fig. 7과 Table 1에는 경화 조건이 서로 다른 구조 전해질의 경화도, 이온 전도도 및 기계적 특성 값을 나타내었다. 150°C, 30 min의 경화 조건에서는 가장 높은 이온 전도도를 가지는 반면, 기계적 특성은 115 MPa로 상대적으로 낮은 기계적 특성을 가지는 것을 확인하였다[5,6]. 이는 앞에서 설명한 경화 지연 반응 및 낮은 경화도로 인하여 원래의 에폭시 매트릭스가 가지는 기계적 특성을 온전히 발휘하지 못하기 때문이다. 또한 동일한 경화도에서 기계적 물성에 큰 차이를 보이는데, 이는 경화 온도와 시간에 따른 고체 전해질(susuccinonitrile)의 열분해 정도의 차이에 따른 전해질 수지의 조성변화와 미세구조 차이에 따라 기계적 물성이 달라진 것으로 판단된다[6,7]. 이러한 결과를 바탕으로 경화 사이클은 구조 전해질의 이온전도도 및 기계적 특성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 향후 본 연구 결과를

바탕으로 구조 전해질 특성에 영향을 주는 요인을 제어하여 최적의 경화 사이클 선정하고, 우수한 기계적 물성과 이온 전도성을 발현하는 전해질 수지 연구를 수행할 예정이다.

5. 결 론

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 경화 사이클에 의해 기계적 물성이 크게 달라지기 때문에 에폭시를 기반으로 한 구조 전해질을 제조 할 경우 기계적 특성을 최대화 할 수 있는 경화 사이클이 필요하다. 하지만 구조 전해질의 경우에는 기계적 특성과 전도도 특성이 동시에 확보 되어야 하기 때문에 구조 전해질의 경화도 및 물질의 열 안정성을 고려하여 경화온도 및 시간 조건을 설정해야 한다.

TGA를 통하여 구조 전해질에 사용된 물질 및 혼합 용액의 열 안정성을 분석하였고, DSC 분석을 통해 제작된 구조 전해질의 경화 발열량과 온도를 측정하여 경화 시 발생하는 특성 저하 요인을 분석하였다. 또한, 이온 전도도 및 DMA 측정을 통하여 경화 사이클에 따른 구조 전해질의 물성 차이를 비교해보았다.

그 결과 기계적 특성은 경화가 완전히 진행되기에 충분한 시간을 가진 150°C, 90 min에 가장 큰 영률 282 MPa를 가지지만 이 경우에는 고분자의 경화도가 높지만 장시간의 경화 사이클에 의하여 susuccinonitrile의 열 분해가 발생하였기 때문에 9×10^{-6} S/cm @ 25°C의 낮은 이온 전도도를 가지는 것으로 나타났다. 반면에 150°C, 30 min의 경화 조건은 6×10^{-5} S/cm의 높은 전도도를 가지는 반면 115 MPa로 상대적으로 낮은 기계적 특성을 가지는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 다기능성 구조 전해질의 경화 거동에 따른 특성을 분석함에 따라 기계적 특성 및 에너지 저장 특성을 동시에 구현하는 구조 전해질의 경화 조건을 선정 할 때 고려해야 하는 요인을 분석하였다. 향후 본 연구 결과를 바탕으로 구조 전해질 특성에 영향을 주는 요인을 제어하여 최적의 경화 사이클 선정하고, 우수한 기계적 물성과 이온 전도성을 발현하는 전해질 수지 연구를 수행할 것이다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소의 주요 사업의 지원을 받아 수행 되었습니다.

REFERENCES

1. Shirshova, N., and Bismarck, A., "Structural Supercapacitor Electrolyte Based on Bicontinuous Ionic Liquid-epoxy Resin Systems", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, pp. 15300-15309.
2. Nguyen, A.M., Dinh, N.P., Cam, Q.M., Sparrman, T., and Irgum, K., "Preparation and Characterization of Sizable Macroporous Epoxy Resin-based Monolithic Supports for Flow-through Systems", *Macromolecules*, Vol 32, 2014, pp. 2608-2618
3. Suleman, M., Kumar, Y., and Hashmi, S.A., "Structural and Electrochemical Properties of Succinonitrile-Based Gel Polymer Electrolytes: Role of Ionic Liquid Addition", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, 2013, pp. 7436-7443.
4. Kim, S.H., Lee, W.I., and Park, J.M., "Assessment of Dispersion In Carbon Nanotube Reinforced Composites Using Differential Scanning Calorimetry", *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 2699-2703.
5. Nune-Pereira, J., Costa, C.M., and Lanceros-Mendez, S., "Polymer Composites and Blends for Battery Separators: State of the art, Challenges and future trends", *Journal of Power Sources*, Vol. 281, 2015, pp. 378-398.
6. Choi, J.-H., Ye, Y., Elabd, Y.A. and Winey, K.I., "Network Structure and Strong Microphase Separation for High Ion Conductivity in Polymerized Ionic Liquid Block Copolymers", *Macromolecules*, Vol. 46, 2013, pp. 5290-5300.
7. Asp, L.E., and Greenhalgh, E.S., "Structural Power Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 101, 2014, pp. 41-61.