

유리섬유 분리막 인장으로 인한 구조전지의 전기적 물성 변화

신재성* · 박현욱* · 박미영* · 김천곤*[†] · 김수현**

The Effect of Glass Fabric Separator Elongation on Electric Property in Structural Battery

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

ABSTRACT: Structural battery has been researched extensively to combine the functions of the battery and structure without gravimetric or volumetric increments compared to their individual components. The main idea is to employ carbon fabric as the reinforcement and electrode, glass fabric as the separator, and solid-state electrolyte which can transfer load. However, state-of-the-art solid-state electrolytes do not have sufficient load carrying functionality and exhibiting appropriate ion conductivity simultaneously. Therefore, in this research, a system which has both battery and load carrying capabilities using glass fabric separator and liquid electrolyte was devised and tested to investigate the potential and feasibility of this structural battery system and observe electric properties. It was observed that elongating separator decreased electrical behavior stability. A possible cause of this phenomenon was the elongated glass fabric separator inadequately preventing the penetration of small particles of the cathode material into the anode. This problem was verified additionally by using a commercial separator. The characteristic of the glass fabric and the interface between the electrode and glass fabric needed to be further studied for the realization of such a load carrying structural battery system.

초 록: 질량 및 부피 증가없이 전지와 구조물기능을 복합체에 결합시키는 구조전지 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 탄소섬유 및 유리섬유를 하중지지 및 음극, 분리막 용도로 사용하고, 하중전달이 가능한 고체전해질을 모재로 쓰는 것이 현재 아이디어 이지만, 고체전해질이 두 성능을 충분히 만족시키지 못하는 수준이라 구조전지를 구현하지 못하고 있는 실정이다. 그래서, 본 연구는 유리섬유 분리막 및 액체전해질을 사용하여 하중지지 및 전지의 기능을 동시에 수행하는 실험을 구성하여 액체전해액을 사용한 구조전지의 가능성 및 전기적 물성 변화를 관찰하였다. 인장된 분리막은 안정성을 떨어뜨리는 영향을 미치는데, 이는 양극의 미세입자들이 늘어난 유리섬유의 틈새로 침투하는 것을 분리막이 막지 못하기 때문이라 예상하였고, 상용 분리막을 추가로 사용 하여 그 예상되는 원인을 확인해 보았다. 그리고, 이러한 구조전지 시스템을 구현하기 위해서는 유리섬유 특성의 연구와 전극과 분리막의 계면에 대한 연구가 필요하다.

Key Words: 구조전지(Structural battery), 유리섬유(Glass fabric), 분리막(Separator), 연신(Elongation)

Received 30 November 2016, received in revised form 16 December 2016, accepted 11 January 2017

*Dept. of Aerospace Engineering, KAIST

*[†]Dept. of Aerospace Engineering, KAIST, Corresponding author (E-mail: cgkim@kaist.ac.kr)

**Convergence Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

복합재는 금속재보다 높은 비강도(Specific strength)와 비강성(Specific stiffness)을 가지기 때문에, 경량화가 중요한 항공분야에서 널리 사용하고 있다. 금속재와 달리 제작과정이 복잡하지만 다양한 디자인 선택 범위가 확보되며 최근에는 다 기능성(Multifunctional) 복합재의 연구가 활발하게 진행되고 있다[1].

구조 및 전기적 성능의 통합을 위하여 전지(Battery)를 내장시키는 개념을 시작으로[2-5], 최근 몇 년간 구조 및 전기적 구성 시스템을 통합시키는 개념의 연구가 유럽을 중심으로 이루어져 왔다[6].

높은 에너지밀도와 기억 효과가 미미하고 자가방전이 낮은 리튬이온배터리를 모델로 하였으며[7], 탄소섬유를 배터리의 구성요소 중 하나인 음극으로 활용함과 동시에 복합재의 강화재로서 활용하고[8-11], 고체 전해질을 모재와 전해질 역할을 동시에 활용하는 아이디어와 유리섬유를 하중지지 및 분리막으로서 활용하는 아이디어가 있다.

하지만, 고체전해질의 경우 기계적 및 전기적 성능을 동시에 갖추기 위한 연구가 진행 중이나, 현재 두 성능을 동시에 만족시키지 못하는 수준이므로[6,12-16], 완성된 구조 전지를 제작하지 못하는 수준이다.

고체전해질이 필요한 이유는 하중전달을 하기 위함이지만, 대신에 하중전달 시스템이 잘 갖추어 진다면 액체전해질을 사용할 수 있는 가능성이 있다.

그래서, 본 연구는 하중지지와 전지의 성능을 동시에 수행하는 실험을 구성하여 구조전지의 기계적 요소가 미치는 전기적 영향을 관측하고자 하며, 유리섬유 분리막 및 액체전해질을 사용하는 구조전지의 구현 가능성에 관하여 고찰하고자 한다.

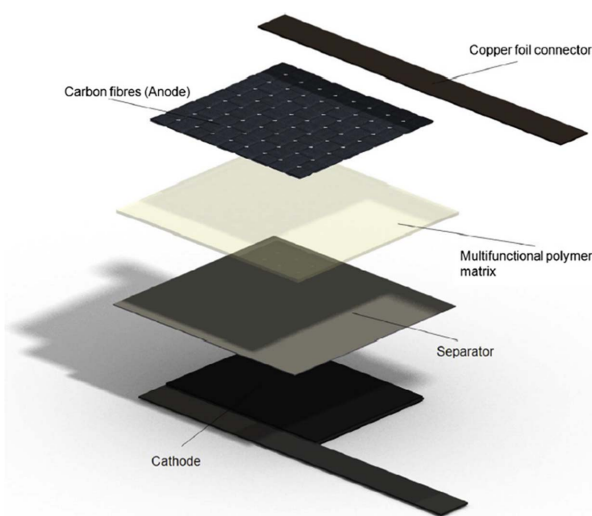


Fig. 1. Concept configuration of Structural battery[6]

2. 실 험

2.1 실험개요

하중을 지지하면서 동시에 전기적 성능을 가지는 구조 전지를 위하여, 하중으로 인해 유발되는 변형이 전기적으로 어떤 영향이 있는지 확인이 필요하다.

기계적 영향을 받는 상용 분리막이 미치는 전기적 특성을 저자 Shirshova와 Arnold 등[17-19]이 연구를 하였는데, 기계적 요소가 분리막 기능에 영향을 미치는 현상과 그로 인한 배터리 성능 감소를 볼 수 있었다. 그래서, 본 연구에서는 유리섬유 분리막이 인장이 되었을 때 미치는 전기적 영향을 알아보았다.

2.2 시험구성

본 연구의 특성상 인장 하중으로 분리막 인장을 유도 할 수 있으면서 동시에 배터리로서의 구성이 되어야 한다(Fig. 2a). 따라서, 본 실험에서는 알루미늄 파우치(MTI, Aluminum Laminated Film for Pouch Cell case)로 시편을 감싸는 형태를 고안하였다(Fig. 2b).

접착 필름(3M, Scotch-Weld Structural Adhesive Film AF 126 0.03 wt)을 이용하여 시편을 알루미늄 파우치 내부에 부착하고, 알루미늄 파우치 겉면에 유리섬유 탭을 부착하였다. 이러한 구성으로 했을 때 미끄러짐이 없다는 것을 이미 검증하였기 때문에 아래와 같이 구성하였다(Fig. 2b).

배터리 실험을 위해 유리섬유 분리막은 넓직한 형태를 참고하였다[20]. 길이 15 cm× 폭 3 cm, Gage length는 9 cm이며, 끝부분 tab의 길이는 3 cm이다. 가운데 부분에 전극이 놓이며, 전극접촉을 유지하기 위해 유리섬유 탭을 이용하였고, 안전성 때문에 양극이 음극보다는 조금 더 작아야 한다[21].

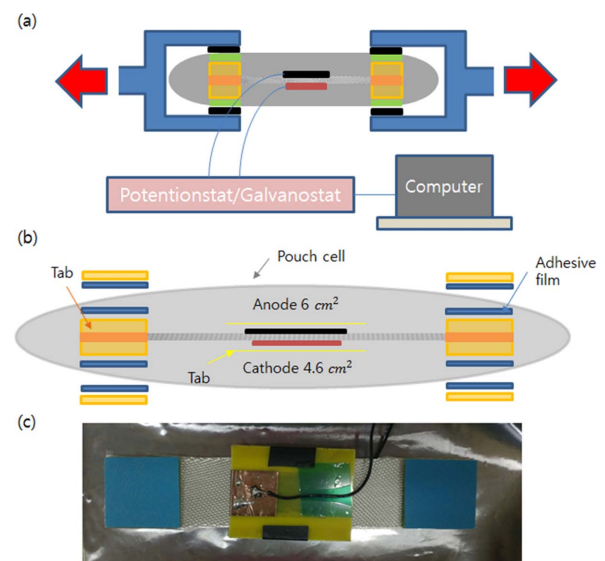


Fig. 2. (a) Schematic picture for the experiment (b) Specimen (c) Inside of specimen

2.3 사용된 재료

본 실험에서 사용된 재료는 다음과 같다. 전극 재료로서는 변수를 줄이기 위해 상용으로 널리 쓰이는 LiCoO₂(LCO), Graphite를 사용하였으며(Fig. 3), 전해질 또한 상용으로 널리 쓰이는 LiPF₆(EC:DEC 1:1 wt)를 사용하였다. 분리막은 유리섬유(Fig. 4, Glass Fabric 1581-E 처리, JMC Co., Ltd.)와 상용 분리막(Celgard 2400, Celgard LLC.) 사용하였으며, 물성 정보는 아래와 같다.

Table 1. Characteristics of the used material (a) Electrode (b) Glass fabric separator (c) Commercial separator(celgard 2400)

Cathode (LCO)		Anode (Graphite)	
Size (horizontal * vertical)	245 mm * 180 mm	Size (horizontal * vertical)	270 mm * 180 mm
Capacity per unit area	3.14 mAh/cm ²	Capacity per unit area	3.31 mAh/cm ²
Thickness (with foil)	0.09 mm	Thickness (with foil)	0.09 mm
Rate of active material	95.6%	Rate of active material	89.1%

(b) Glass fabric separator (JMC Co., Ltd)		
Glass Fabric 1581-E		
Thread in used	Warp	G 150 1/2
	Weft	G 150 1/2
Density	Warp	57 ± 2 (Count/inch)
	Weft	54 ± 2 (Count/inch)
Mass per unit area	299 ± 18 (g/m ²)	
Fabric thickness	0.25 ± 2 (mm)	

(c) Commercial separator (Celgard LLC.)	
Celgard 2400	
Microporous Monolayer Membrane (PP)	
Thickness	25 μm
Porosity	41%
Pore Size (Avg. Diameter)	0.043 μm
Puncture Strength	450 Grams
Tensile Strength, MD	1420 kg/cm ²
Tensile Strength, TD	140 kg/cm ²



Fig. 3. Cathode(Left) and Anode(Right) from Wellcos Corp

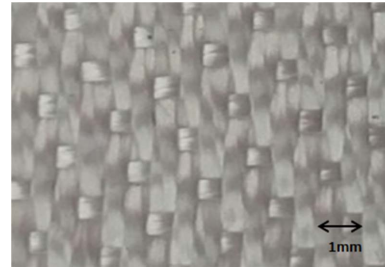


Fig. 4. Surface image of Glass Fabric 1581-E (8 shaft satin weave)

2.4 실험조건

본 연구의 목적은 분리막 인장이 미치는 전기적 영향을 알아보는 것이므로, 두 가지 실험이 동시에 진행되어야 한다. Fig. 5과 같이 시편을 인장 시험기와 전기화학 계측장비를 연결한다.



Fig. 5. Experiment setting

실험 절차는 먼저 인장시험기를 사용하여 1 mm/min의 조건으로 분리막 인장을 준 뒤에 충방전을 수행하였으며, 치구의 이동거리를 매개 변수로 설정하였다.

본 실험에서 수행된 모든 실험의 조건은 아래와 같다.

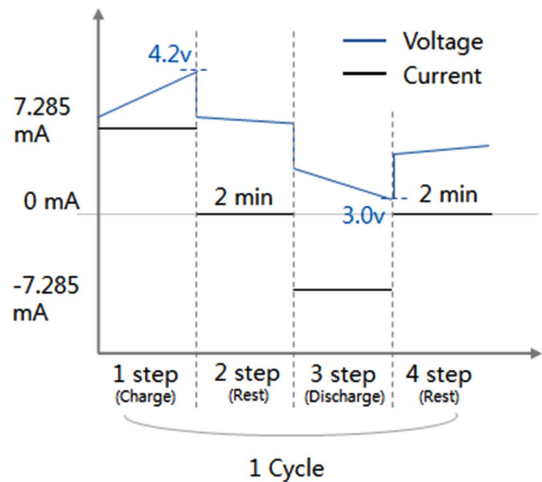


Fig. 6. Schematic figure for the experiment condition

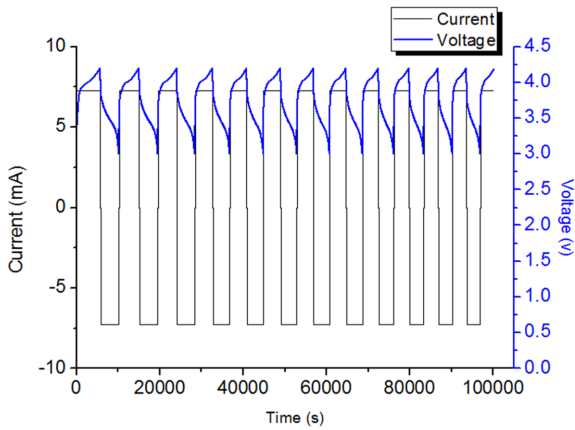


Fig. 7. Experiment results graph (no extension)

3. 결과

본 실험의 목표를 위해 분리막의 인장이 미치는 전기적 특성을 실험해 보았으며, 인장시험이 없는 기본적인 파워치 셀 충방전 곡선은 Fig. 7과 같으며, 분리막이 인장된 상태에서 수행된 실험 결과는 Fig. 8과 같다.

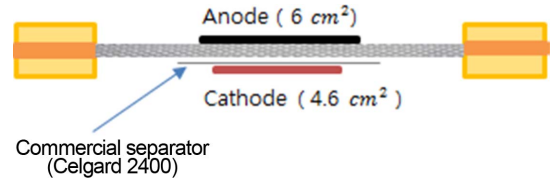


Fig. 9. Specimen with commercial film separator

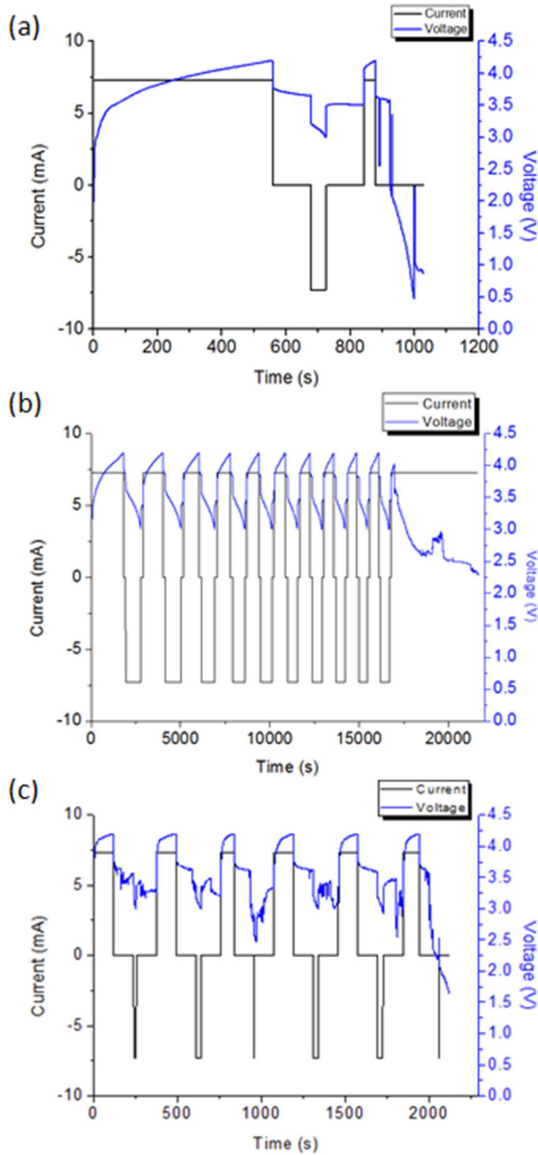


Fig. 8. Experiment results graph (a) 2 mm (b) 1 mm (c) 0.1 mm added per each cycle (starting 0.3 mm)

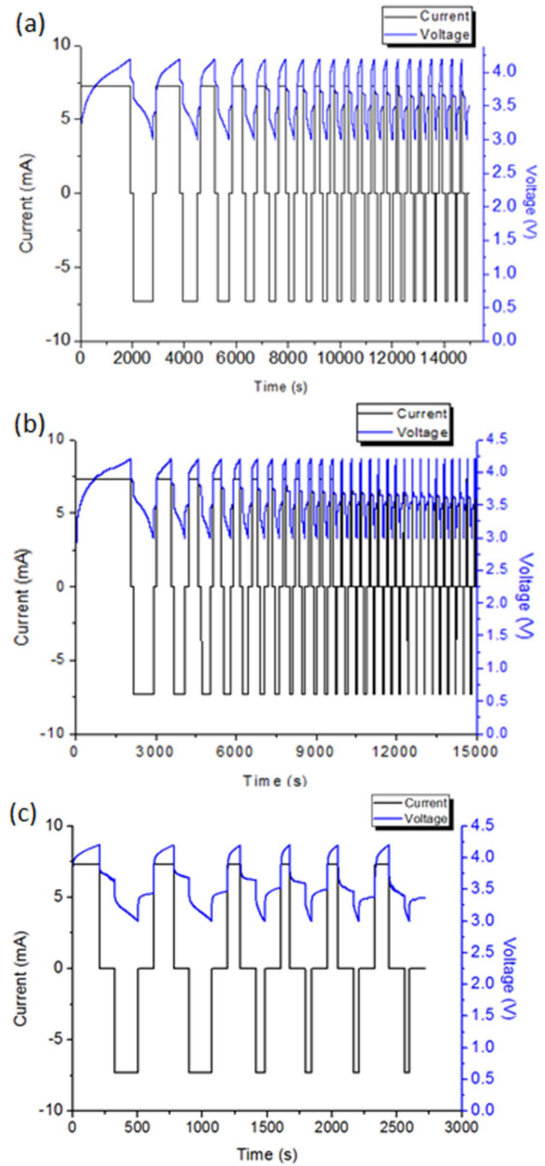


Fig. 10. Experiment results graph used commercial separator (a) 2 mm (b) 1 mm (c) 0.1 mm added per each cycle (starting 0.3 mm)

Fig. 7처럼 굉장히 안정적으로 충방전 곡선이 그려지는 것과 달리 Fig. 8에서는 2 mm 늘어난 상태에서 수행된 사이클 실험에서는 1 cycle이 진행된 후에 전압이 급격하게 감소되는 것을 볼 수 있으며(Fig. 8a), 1 mm 늘어난 상태에서는 사이클이 진전되다가 전압이 떨어지는 것을 보여준다(Fig. 8b). 그리고, 각 사이클마다 0.1 mm 씩 당겨보면서 실험을 수행하였을 때도 결국에는 전압이 감소하게 되었다(Fig. 8c).

분리막이 늘어날수록 안정성이 떨어지는 경향을 보여주는데, 예상되는 원인으로는 미세입자들의 전극간 이동을 인장된 유리섬유 분리막이 막아주지 못했기 때문이다. 또한 전극 접촉면적, 충방전률, 기공도, 유효 이온전도도 등의 영향들도 배터리 안정성에 영향을 미칠 수 있다[22].

이러한 문제의 예상되는 원인을 확인하기 위해 추가적으로 실험을 수행하였다.

상용 분리막의 pore size가 작은 이유는 dendrite의 성장 및 미세입자의 이동으로 인한 단락을 막기 위함이므로[23], 이와 같은 문제의 원인을 증명하기 위해 Fig. 9와 같이 상용 분리막을 추가로 사용하여 미세입자들의 침투를 막고, 같은 실험을 수행해 보았다.

유리섬유만 사용한 경우(Fig. 8)와 달리 상용 분리막도 같이 사용한 경우(Fig. 10)에서는 각 경우에 대하여 전압의 감소 없이 안정적으로 사이클이 더 많이 지속 되는 것을 확인할 수가 있었다.

4. 결 론

구조전지 구성 개념은 기본적으로 Fig. 1와 같다. 음극은 PAN 계열의 Carbon Fiber로 대체하는 것[11]과 이온전도도 기능을 갖춘 모재를 사용하는 것[6] 그리고 분리막을 유리섬유로 사용한다는 것이 현재 아이디어이다.

본 연구에서는 유리섬유 분리막과 액체 전해질의 구성으로 하였을 때 기계적 요소가 미치는 구조전지의 전기적 특성을 확인해보았다.

유리섬유가 2 mm 인장되었을 경우 1 cycle, 1 mm 인장되었을 경우 10 cycle 정도 진행되었고, 0.1 mm 씩 인장을 시킬 때는 5 cycle 정도 진행될 수 있었다. 즉, 인장된 분리막은 배터리의 안전성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었는데, 이는 미세한 전극입자가 반대쪽 전극으로 이동하는 것을 인장된 유리섬유가 막지 못하여서 생기는 현상이라 예상하였다. 이 현상을 확인하기 위해 미세입자의 침투를 막을 수 있는 상용 분리막을 추가로 사용함으로써 결과적으로 모든 경우에서 전압의 감소 없이 cycle이 더 지속되는 안정적인 충방전 곡선을 얻을 수 있었으므로, 안전성이 떨어트리는 예상원인을 확인할 수 있었다.

그리고, 유리섬유 분리막을 하중지지 요소로 사용하고 액체 전해질을 사용한 구조전지를 구현하기 위해서는 유리

섬유의 분리막 용도로서의 특성 및 전극과 분리막의 계면에 대한 연구가 필요함을 알 수 있었으며, 유리섬유 분리막이 구조전지에 사용될 경우 전지성능의 저하를 가져오지 않는 범위의 제한된 인장변형률 상태에서 사용되도록 설계되어야 함을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B6-2492)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

REFERENCES

- Gibson, R.F., "A Review of Recent Research on Mechanics of Multifunctional Composite Materials and Structures," *Composite Structures*, Vol. 92, 2010, pp. 2793-2810.
- Pereira, T., Guo, Z., Nieh, S., Arias, J., and Thomas Hahn, H., "Embedding Thin-film Lithium Energy Cells in Structural Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 1935-1941.
- Gasco, F., and Feraboli, P., "Manufacturability of Composite Laminates with Integrated Thin Film Li-ion Batteries," *Journal of Composite Materials*, Vol. 48, No. 8, 2014, pp. 899-910.
- Thomas, J.P., Qidwai, S.M., Oogue III W.R., and Pham, G.T., "Multifunctional Structure-battery Composites for Marine Systems," *Journal of Composite Materials*, Vol. 47, No. 1, 2013, pp. 5-26.
- Thomas, J.P., and Qidwai, M.A., "Mechanical Design and Performance of Composite Multifunctional Materials," *Acta Mater*, Vol. 52, 2004, pp. 2155-2164.
- Asp, L.E., and Greenhalgh, E.S., "Structural Power Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 101, 2014, pp. 41-61.
- Yoshio, M., Brodd, R.J., and Kozawa, A., *Lithium-ion Batteries: Science and Technologies*, Springer, 2009.
- Jacques, E., Kjell, M.H., Zenkert, D., Lindbergh, G., and Behm, M., "Expansion of Carbon Fibres Induced by Lithium Intercalation for Structural Electrode Applications," *Carbon*, Vol. 59, 2013, pp. 246-254.
- Jacques, E., Kjell, M.H., Zenkert, D., and Lindbergh, G., "The Effect of Lithium-intercalation of the Mechanical Properties of Carbon Fibres," *Carbon*, Vol. 68, 2014, pp. 725-733.
- Jacques, E., Kjell, M.H., Zenkert, D., Lindbergh, G., and Behm, M., "Impact of Mechanical Loading on the Electrochemical Behavior of Carbon Fibers for Use in Energy Storage Composite Materials," 18th International Conference on Composite Materials, 2011.
- Kjell, M.H., Jacques, E., Zenkert, D., Behm, M., and Lindbergh, G., "PAN-based Carbon fiber Negative Electrodes for Structural Lithium-ion Batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 12, 2011, pp. A1455-A1460.
- Wienrich, M., Kalinaka, G., Greenhalgh, E.S., Carreyette, S., Bistriz, M., Shirshova, N., Houille, M., Asp, L., Bismarck, A., and Fontan, Q.P.V., "Impact of Ionic Liquid on the Mechanical

- Performance of Matrix Polymer for Fibre Reinforced Materials for Energy Storage”, ECCM15-15th European Conference on composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012.
13. Kwon, S.J., Choi, U.H., Jung, B.M., and Lee, S.B., “Effect of Nanoparticles on Ionic Conductivity and Modulus in Epoxy-based Multifunctional Structural Electrolytes Containing Ionic Liquid”, Conference of The Korean Society for Composite Materials, May, 2016.
 14. Snyder, J.F., Carter, R.H., and Wetzel, E.D., “Electrochemical and Mechanical Behavior in Mechanically Robust Solid Polymer Electrolytes for use in Multifunctional Structural Batteries”, *Chem Mater.* Vol. 19, 2007, pp. 3793-3801.
 15. Bismarck, A., Carreyette, S., Fontana, Q.P.V., Greenhalgh, E.S., Jacobsson, P., Johansson, P., Marczewski, M.J., Kalinka, G., Kucernak, A., Shaffer, M.S., Shirshova, N., Steinke, J.H.G., and Wienrich, M., “Multifunctional Epoxy Resin for Structural Supercapacitors”, ECCM15-15th European Conference of Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012.
 16. Shirshova, N., Bismarck, A., Carreyette, S., Fontana, Q.P.V., Greenhalgh, E.S., Jacobsson, P., Johansson, P., Marczewski, M.J., Kalinka, G., Kucernak, A.R.J., Scheers, J., Shaffer, M.S.P., Steinke, J.H.G., and Wienrich, M., “Structural Supercapacitor Electrolytes Based on Bicontinuous Ionic Liquid-epoxy Resin Systems”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, 15300.
 17. Chen, J., Sun, T., Qi, Y., and Li, X., “A Coupled Penetration-Tension Method for Evaluation the Reliability of Battery Separators”, *ECS Electrochemistry Letters*, Vol. 3, No. 6, 2014, pp. A41-A44.
 18. Peabody, C., and Arnold, C.B., “The Role of Mechanically Induced Separator Creep in Lithium-ion Battery Capacity Fade”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2011, pp. 8147-8153.
 19. Cannarella, J., and Arnold, C.B., “Stress Evolution and Capacity Fade in Constrained Lithium-ion Pouch Cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 245, 2014, pp. 745-751.
 20. ASTM D4964
 21. Park, J.G., *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Hongrung Pub. Co., KOREA, 2016.
 22. Djian, D., Alloin, F., Martinet, S., Lignier, H., and Sanchez, J.Y., “Lithium-ion Batteries with High Charge Rate Capacity: Influence of the Porous Separator”, *Journal of Power Sources*, Vol. 172, 2007, pp. 416-421.
 23. Huang, X., “Separator Technologies for Lithium-ion Batteries”, *Journal of Solid State Electrochem*, Vol. 15, 2011, pp. 649-662.