

## 리튬 이온 전지용 개스킷 고무 물성에 미치는 가교조제의 영향

강동국 · 김혜영 · 강영임 · 허병기 · 서관호<sup>\*,†</sup>

평화오일셀공업(주) 기술개발본부, \*경북대학교 고분자공학과  
(2011년 4월 9일 접수, 2011년 5월 14일 심사, 2011년 7월 3일 채택)

### Effects of Activator on Rubber Characteristics for Gasket to Lithium Ion Battery

Dong-gug Kang, Hye-young Kim, Young-im Kang, Byung-ki Hur, and Kwan-ho Seo<sup>\*,†</sup>

Research & Development Institute, Pyung-hwa Oil seal Industry co., LTD., Daegu 711-855, Korea

<sup>\*</sup>Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received April 9, 2011; Revised May 14, 2011; Accepted July 3, 2011)

리튬 이온 전지에 사용되는 개스킷 재료는 내전해액성, 전기 절연성, 압축 영구 줄음률, 비오염성, 저온성이 요구된다. 개스킷 고무에 적용되는 가교조제의 영향을 살펴보기 위하여 리튬 이온 전지에 있어 대표적 용매인 propylene carbonate에서 용해도 지수의 차가 큰 ethylene propylene diene monomer (EPDM)에 금속산화물인 가교조제의 함량을 조정하여 compound를 배합하였다. 이렇게 배합된 compound를 리튬 이온 전지의 작동환경을 고려하여 전해액에 대한 장기평가 및 압축 영구 줄음률, 저온성에 대한 평가를 실시하였다. 본 실험에서는 다양한 가교조제를 사용하여 가교조제에 따른 고무재료의 물리적 화학적 특성 및 리튬 이온 전지에의 영향에 대하여 검토하였다. 가교조제로 ZnO를 사용한 고무에서 1000 h까지의 공기 노화 시험 및 전해액의 대표 유기용매인 propylene carbonate 침적시험에 대해 안정적인 물성을 얻을 수 있었으나, 이온 용출성 평가에서는  $Zn^{2+}$ 가 용출되기 때문에 리튬 이온 전지용 개스킷에 적용되는 고무 배합에서는 ZnO 사용을 제한하여야 한다.

Material of the gasket for lithium ion battery requires the chemical resistance, the electrical insulating property, the compression set, the anti-contamination level and the low temperature resistance. We compounded ethylene propylene diene monomer (EPDM), which showed widely different solubility parameter index, with adjusting the amount of metal oxide as an activator. We did long-term test and compression set against an electrolyte with consideration for operating conditions in lithium-ion battery. In these tests, we checked the physical, chemical characteristics and the effect to lithium ion battery with different kinds of activators. In case of rubber with ZnO as an activator, through 1000 h depositing test in propylene carbonate which is one of representative solvents, we could get the satisfying characteristics and result. However,  $Zn^{2+}$  had eluted in the ion elution test. So, ZnO should be limited in EPDM compound for the gasket material in lithium-ion battery.

**Keywords:** gasket, activator, ZnO, ethylene propylene diene monomer (EPDM), lithium ion battery

### 1. 서 론

지구 온난화와 각종 환경 규제에 따라 화석에너지에서 대체에너지로의 변화가 급속하게 진행되고 있다[1]. 따라서 자동차를 비롯한 동력 발생장치에서 전기에너지를 직접적으로 얻을 수 있는 화학전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 내연기관에 의존해 온 자동차 산업도 하이브리드 자동차를 기점으로 패러다임의 변화가 일어나고 있다[2,3]. 핸드폰이나 노트북의 전원공급용으로 사용되는 리튬 이온 전지의 성능을 향상시켜 하이브리드 자동차와 전기자동차의 전원으로 이용하고, 수소와 산소의 반응을 이용하는 연료전지 시스템을 자동차 및 가정용 전원 공급용으로 이용코자 개발이 진행되고 있다[4,5]. 리튬 이온전지는 탄소 재료로 이루어진 음극과 리튬을 포함한 금속산화물로 이루어진

양극, 리튬 이온의 이동을 돕는 전해액과 양극과 음극을 구분하는 세퍼레이트의 4대 구성요소로 이루어져 있다. 리튬 이온 전지는 충전할 때에는 양극의 층 사이에 리튬 이온이 방출되어 전해액 속을 통과, 음극 층사이로 들어간다. 이 때 음극이 리튬 이온이 방출 될 때, 생성된 전자를 받아들인다. 방전할 때에는 반대로 음극 층에서 방출된 리튬 이온이 양극 층 사이로 복귀한다. 따라서 총 방전제 따라 리튬이 양극과 음극 층 사이만을 왕래하므로 안정된 반복특성을 얻을 수 있다[6]. 이러한 리튬 이온전지는 전지 1개당 평균 동작 전압이 3.6~3.8 V (충전전압은 4.2 V)로, 니켈 수소 전지의 약 3배 정도 높으며, 반복 사용이 가능하며 자동차와 같이 장기 수명을 요구하는 대상물에 적용이 가능하다.

리튬 이온 전지에는 전해액의 누출 방지와 외부로부터의 수분 침입을 막아 전지의 특성을 유지하기 위하여 다양한 씰링 부품이 적용되고 있다[7,8]. 이러한 씰링 부품은 내화학성이 우수한 플라스틱 소재중심

† 교신저자(e-mail: khseo@knu.ac.kr)

**Table 1. Formulations of Compounds on EPDM**

Classification	Ingredients	EPDM				
		ZnO	MgO	Ca(OH) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Clay
Polymer	KEP 2320			100		
Activator	ZnO	5				
	MgO		5			
	Ca(OH) <sub>2</sub>			5		
	TiO <sub>2</sub>				5	
	Clay					5
Crosslinking agent	DCP			5		
Wax	St/A			1		
	SUM	111	111	111	111	111

으로 적용되고 있으나, 최근에는 압축 영구 줄임률이 우수한 고무가 검토되고 있다. 고무는 압축 영구 줄임률이 우수하여 장기 내구 수명 측면에서 우수하나 다양한 배합제가 적용되기 때문에 배합제에 의한 전해액의 오염 등의 문제가 우려된다.

리튬 이온 전지의 전해액을 밀봉하는 개스킷의 고무재료선정은 전해액에 대한 노화특성이 가장 중요하다. 전해액의 대표적인 유기용매인 Propylene carbonate의 용해도 지수( $\delta = 13.3 \text{ (Jcm}^{-3})^{1/2}$ )로 EPDM의 용해도 지수( $\delta = 8.0 \text{ ((Jcm}^{-3})^{1/2})$ )보다 높은 용해도 지수로 상용성을 보이지 않으므로 팽윤이 발생하지 않는다. 그러므로 EPDM은 Propylene carbonate에 대한 내 화학성이 강한 것으로 예측된다[9,10].

본 연구에서는 전해액의 대표적 유기용매인 propylene carbonate에 우수한 EPDM에 가교조제의 영향을 살펴보기 위하여 배합을 실시하였다[11-15]. 가교조제는 가교반응이 원활하게 일어날 수 있도록 활성을 부여하는 물질로 ZnO, MgO, Ca(OH)<sub>2</sub> 등의 금속화합물을 사용하였다[14]. 본 연구에서는 금속 화합물인 가교조제를 사용함에 따른 물성의 변화와 미가교 가교조제의 용출여부를 통하여 리튬 이온 전지용 개스킷의 고무 조성물 제조를 위한 가교조제의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

EPDM[17-18]은 에틸렌 성분이 58 wt%이고, ENB 성분이 4.7 wt%인 금호폴리켄의 KEP2320을 사용하였으며, 가교제로 NOF사의 dicumyl peroxide을 사용하였다. 가류조제는 삼보아연의 ZnO, 교우와사의 MgO와 Ca(OH)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Clay를 사용하였다. Table 1에 조성을 나타내었다.

### 2.2. 혼련 및 시험편의 제작

Table 1의 조성으로 혼련을 실시하였다. 혼련은 8인치 open mill을 이용하였으며, 원료고무, 가공조제, 가교조제의 순으로 투입하였다. Open mill에서의 작업시간은 원료고무의 소련을 3 min간 실시하였으며, 그 외의 배합제 투입은 육안으로 판단하여 분산이 완전히 이루어지도록 혼련을 지속하였다. 밀폐식 혼합기의 경우, 고무 및 약품이 투입되는 각 단계별 시간 또는 온도를 다르게 조절하였으며 최종 공정에서의 배출온도는 90 °C로 설정하였다. 시험편은 각각의 재료를 Toyoseiki사의 rotorless rheometer를 사용하여 최적 가교조건을 산정하고 그 조건에 준하여 시험편의 가교를 실시하였다.

**Table 2. Rheocurve Data of EPDM Compounds Used Various Activator by Rheometer at 175 °C**

			EPDM				
			ZnO	MgO	Ca(OH) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Clay
Torque	T <sub>max</sub>	Kgf · cm	13.68	14.73	13.74	14.36	9.15
	T <sub>min</sub>		0.49	0.56	0.49	0.52	0.44
Curing time	Tc10	Min Sec.	42"	40"	40"	39"	45"
	Tc50		1'43"	1'44"	1'44"	1'42"	1'43"
	Tc90		5'19"	5'19"	5'20"	5'16"	4'39"

### 2.3. 고무 재료의 물성 시험

가교된 시험편에서 채취한 아령형 3호 시험편을 이용하여 물리적, 화학적인 특성을 연구하였다. 경도, 인장강도, 신율 등의 물리적 특성과 내산 및 내액성 등의 화학적 특성의 평가는 KS M 6781의 시험에 준하여 실시하였다. 리튬 이온 전지의 상용온도를 감안하여 대기 중에서 120 °C, 70 h으로 내열시험을 실시하였으며, 전해액의 대표적 용매인 propylene carbonate (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)에 침적 시간을 조정하며 장기 평가를 실시하였다. 평가 온도는 80 °C로 설정하였으며 70, 250, 500, 750, 1000 h으로 변화하며 결과를 측정하였다.

### 2.4. 이온 용출성 평가

용출되는 금속 이온 및 함량을 측정하기 위하여 propylene carbonate에 80 °C에서 120 h 동안 시험편을 침적한 후, propylene carbonate에 용출되어 있는 금속이온을 Inductively coupled plasma (IPC)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미가교 고무 특성

ZnO를 가교조제로 사용한 EPDM과 ZnO를 대신하여 MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Clay (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O)를 사용한 고무에 대하여 미가교 고무 특성을 측정하였다. Table 2와 같이 Al과 Si의 화합물인 clay를 사용한 고무의 가교곡선에 있어 타 재료와의 차를 보였다. Rheocurve의 T<sub>max</sub>치가 상대적으로 낮은 것은 가교밀도가 낮아 고무재료로서 요구되는 강성을 발휘시키지 못하는 것으로, 가교 후 인장강도가 타 재료에 비하여 낮다는 것을 의미한다. 그리고 가교 반응 속도는 50% 가교시점까지는 유사하나, Tc90이 타재료에 비하여 빠르게 나타나 과량의 가교조제를 투입할 경우 인장강도의 향상은 얻을 수 있으나 빠른 가교 반응으로 안정적인 물성을 얻기가 어려울 것으로 생각된다.

### 3.2. 물리적 특성 평가

가교조제를 다르게 사용한 5가지 EPDM고무의 기본물성을 Table 3에 나타내었다. ZnO를 사용한 EPDM에서 가장 높은 인장강도와 신율을 얻을 수 있었다. 인장강도와 신율은 상호 반비례 경향을 보이며, 인장강도가 상승하면 신율은 떨어진다[11]. MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 Clay (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O)를 사용한 EPDM 고무는 낮은 인장강도와 낮은 신율을 보이고 있어, ZnO를 사용한 고무에 비하여 가교도가 떨어지는 것으로 판단된다.

### 3.3. 가속노화

Figures 1~3에는 120 °C에 1000 h 공기 노화 시험시의 물성 변화를

Table 3. Typical Properties of EPDM Compounds Used Various Activator

	EPDM				
	ZnO	MgO	Ca(OH) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Clay
Hardness (point)	53 (± 1)	57 (± 1)	53 (± 1)	56 (± 1)	49 (± 1)
Tensile strength (Kgf/cm <sup>2</sup> )	16 (± 2)	15 (± 2)	13 (± 3)	15 (± 2)	9 (± 1)
Elongation (%)	215 (± 8)	123 (± 5)	121 (± 7)	123 (± 8)	147 (± 9)

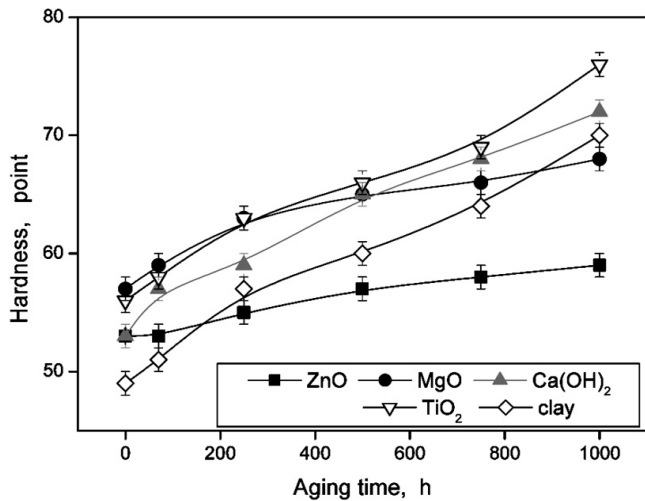


Figure 1. Variation of hardness with various activator aged for 1000 h at 120 °C.

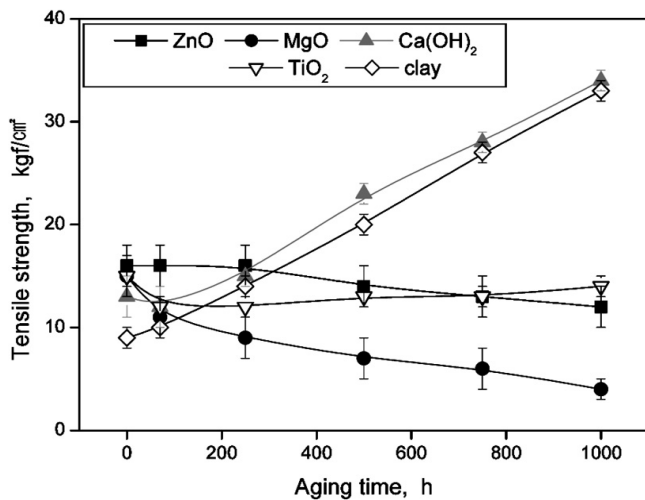


Figure 2. Variation of tensile strength with various activator aged for 1000 h at 120 °C.

나타내었다. 시간이 경과됨에 따라 경도는 상승하고 있으며, ZnO를 사용한 EPDM를 제외한 나머지 고무에서는 10도 이상의 경도변화를 보이고 있다. 고무의 노화가 일어날수록 고무의 표면은 경화가 발생하고, 외부의 응력에 의해 파괴된다. 따라서 모두 열에 의한 노화가 발생하고 있으나 EPDM과 같이 1000 h까지의 평가에서 6도 상승한 고무는 충분한 내열성을 가지고 있다고 판단된다. ZnO와 TiO<sub>2</sub>를 사용한 고무에서는 인장강도의 변화가 적게 나타나지만, 신율은 ZnO를 사용한 고무를 제외하고는 모두 특성을 발현하지 못하고 있다.

Figures 4~7에는 propylene carbonate에 80 °C, 1000 h 동안 침적하

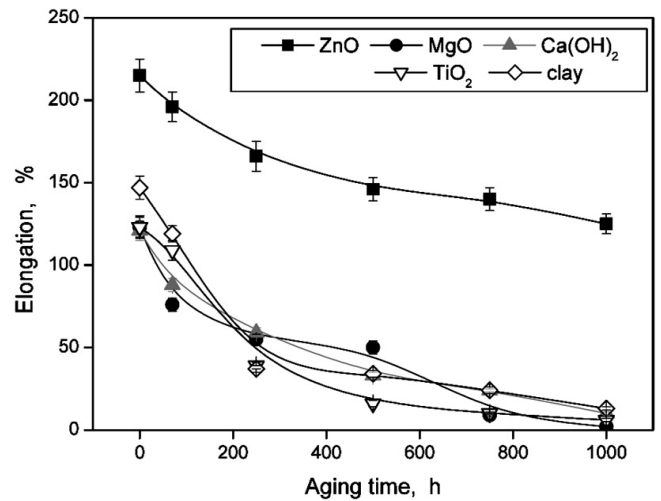


Figure 3. Variation of elongation with various activator aged for 1000 h at 120 °C.

Table 4. Ion Elution of EPDM Compounds Used Various Activator (mg/kg)

Ion elution (mg/kg)	EPDM				
	ZnO	MgO	Ca(OH) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Clay
Zn <sup>2+</sup>	3.365	1.099	1.135	1.164	1.137
Mg <sup>2+</sup>	0.009	0.012	0.7001	0.011	0.01
Ti <sup>2+</sup>	0	0	0.002	0	0
Ca <sup>2+</sup>	0.019	0.026	51.85	0.025	0.022
Al <sup>3+</sup>	0.137	0.112	0.038	0.135	0.181
Si <sup>2+</sup>	0.336	0.212	1.749	0.179	0.129

였을 때의 물성변화를 나타내었다. 공기 노화평가와는 달리, 5가지 고무 모두 안정적인 물성을 얻을 수 있었다. 고무가 가지고 있는 기본물성인 인장강도와 신율을 그대로 유지하고 있어, propylene carbonate에 대한 화학적 노화는 발생하지 않은 것으로 판단된다. EPDM은 ethylene과 propylene의 공중합체로 말단기에 극성그룹을 가지고 있지 않아 propylene carbonate와의 화학반응이 잘 일어나지 않기 때문에 추정된다. 따라서 Figures 2와 3에 나타난 것과 같이 내열에서의 노화를 억제할 수 있는 노화 방지제 등을 적절히 조절하여 사용한다면 가교조제로서의 사용이 가능할 것으로도 기대되나, 가교조제는 금속이온을 이용한 가교 반응 개시 및 가교 반응을 촉진시키는 것으로 EPDM에는 ZnO가 가장 적절한 가교조제로 판단된다.

#### 3.4. 이온 용출성

리튬 이온 전지의 개스킷 재료로서 갖추어야 할 항목 중의 하나는 금속 이온 용출성이다. 다양한 종류의 배합제가 사용되는 고무에서

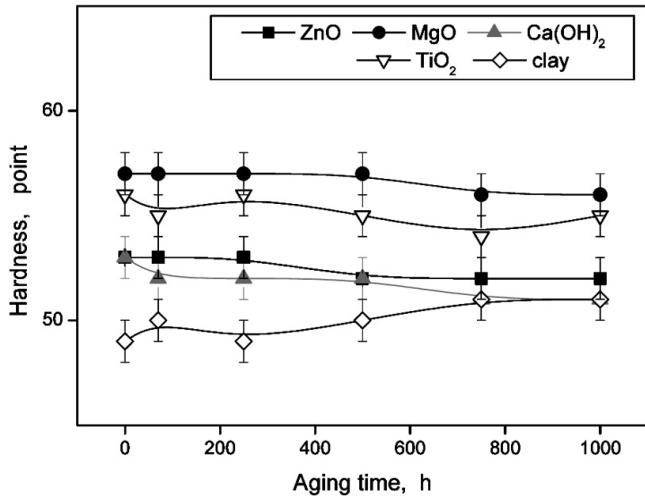


Figure 4. Variation of hardness with various activator aged in propylene carbonate for 1000 h at 80 °C.

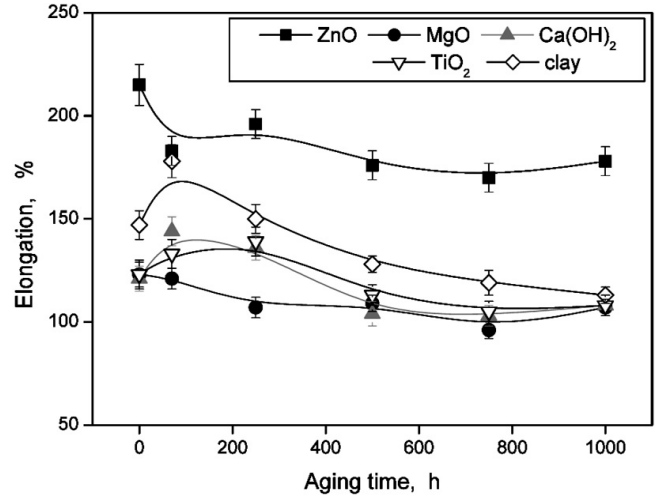


Figure 6. Variation of elongation with various activator aged in propylene carbonate for 1000 h at 80 °C.

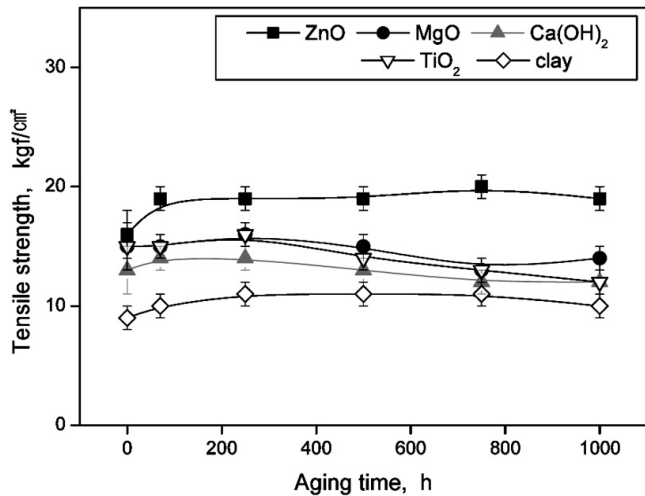


Figure 5. Variation of tensile strength with various activator aged in propylene carbonate for 1000 h at 80 °C.

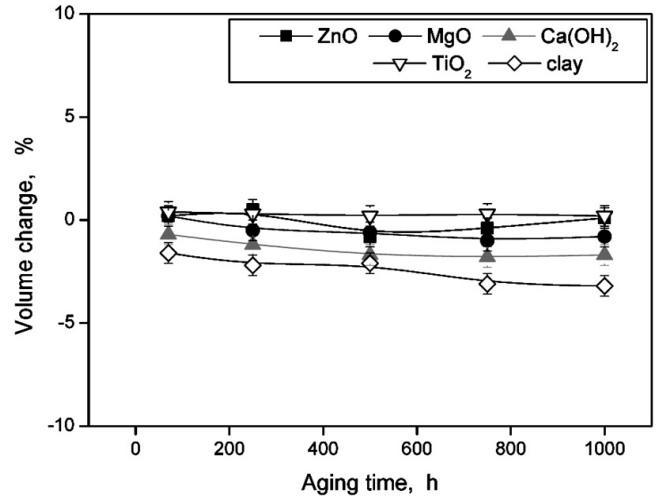


Figure 7. Variation of volume change with various activator aged in propylene carbonate for 1000 h at 80 °C.

용출되는 금속 이온은 리튬 이온 전지의 수명을 저하시킨다. 리튬 이온 전지의 대표적 용매인 propylene carbonate에 침적 후 용출된 결과를 Table 4에 나타내었다. 금속 가교조제를 포함한 모든 고무에서 금속 이온이 용출되었다. 특히 가교조제로서 우수한 특성을 보인 ZnO도 Zn<sup>2+</sup> 이온 용출이 일어나므로, 리튬 이온 전지에 사용되는 개스킷 고무는 금속화합물의 가교조제 사용을 제한한 고무 조성물의 개발이 요구된다.

3.5. 가교조제를 배제한 고무 조성물

상기의 결과와 같이 금속계 가교조제는 금속이온의 용출에 따라, 가교조제를 제외한 고무 조성물의 개발이 요구된다. 따라서 리튬 이온 전지의 개스킷으로 사용하기 위한 배합최적화에서 가교조제를 배제하고, 카본블랙(SRF)을 충전하여 Table 5와 같은 물성을 얻을 수 있었으며, 금속 이온 용출이 없는 고무 조성물을 이용하여 제작한 개스킷은 단품에서 요구되는 평가를 만족하여, 리튬 이온 전지에서 평가가 진행 중에 있다.

Table 5. Properties of Sealing Compound Except of Metal Activator

	Basic properties	Heat aging properties (120 °C 70 h)
Hardness (point)	70	70
Tensile strength (Kgf/cm <sup>2</sup> )	165	167
Elongation (%)	290	296

4. 결 론

리튬 이온 전지용 개스킷의 고무 조성물에 있어, EPDM 원료 고무에 금속 화합물의 가교조제를 이용하여 배합을 실시하였으며, ZnO를 사용한 고무가 1000 h까지의 공기 노화 시험 및 propylene carbonate 침적 시험에서 안정적인 물성을 얻을 수 있었다. 그러나 리튬 이온 전지 개스킷용 고무의 금속화합물 가교조제는 내열 및 내한성 등에서는 리튬 이온 전지의 상용조건을 만족하고 있으나 전해액에 대하여 금속 이온이 용출됨에 따라 금속화합물 가교조제를 사용을 제한하여야 됨을 알

수 있었다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국 연구 재단의 지역 혁신 인력 양성 사업으로 수행된 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

1. S. B. Shin and J. W. Park, *J. of Energy Engineering*, **18**, 230 (2009).
2. J. K. Jang and Y. S. Lee, *J. of the Korean Society of Precision Engineering*, **26**, 97 (2009)
3. Y. J. Heo and S. T. Ko, *J. of the Korean Electrochemical Society*, **12**, 239 (2009).
4. K. D. Baik and M. S. Kim, *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers. B.*, **33**, 207 (2009).
5. Y. G. Choe, *The Proceedings of the Korean Institute of Illuminating and Electrical Installation Engineers*, **24**, 4 (2010).
6. H. C. Jung and D. W. Kim, *J. of Korean Powder Metallurgy Institute*, **17**, 175 (2010).
7. K. H. Seo, K. S. Cho, I. S. Yun, W. H. Choi, B. K. Hur, and D. G. Kang, *Polymer (Korea)*, **34**, 430 (2010).
8. K. H. Seo, K. S. Cho, I. S. Yun, W. H. Choi, B. K. Hur, and D. G. Kang, *Elastomers and Composites*, **45**, 212 (2010).
9. C. Chen, C. Xiong, J. Yang, and L. Dong, *J. of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition.*, **23**, 50 (2007).
10. Japanese Rubber Association, Handbook of Rubber Industry (1982).
11. W. S. Ahn, *Elastomer*, **39**, 179 (2004).
12. J. H. Moon and Y. S. Kim, *Elastomer*, **35**, 288 (2000).
13. J. H. Yun and T. H. Kim, *Elasomer*, **35**, 303 (2000).
14. N. C. Beak, *Elastomer*, **24**, 203 (1989).
15. J. C. Choi, *Elastomer*, **13**, 240 (1978).
16. H. H. Choi, C. S. Lee, and G. T. Choi, *Elastomer*, **38**, 57 (2003).
17. Freudenberg Process Seals, *Sealing Technol.*, **12**, 5 (2009).
18. A. Aroguz, *J. Microscopy*, **232**, 3 (2008).