

리튬이온 전지용 가스켓 고무의 특성에 미치는 충전제의 영향

서관호 · 조광수 · 윤인섭 · 최우혁* · 허병기* · 강동국*[†]

경북대학교 고분자공학과, *평화오일셀공업(주) 기술개발본부

(2010년 4월 12일 접수, 2010년 5월 28일 수정, 2010년 6월 14일 채택)

The Effect of Fillers on Rubber Characteristics for Gasket to Lithium Ion Battery

Kwan-ho Seo, Kwang-soo Cho, In-sub Yun,

Woo-hyuk Choi*, Byung-ki Hur*, and Dong-gug Kang*[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,

1370, Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

*Research & Development Institute, Pyung-hwa Oil Seal Industry Co., LTD.,

29-88, Bonri-ri, Nongong-eup, Dalsung-gun, Daegu 711-855, Korea

(Received April 12, 2010; Revised May 28, 2010; Accepted June 14, 2010)

초록: 리튬이온 전지에 사용되는 가스켓 재료는 내전해액성, 전기절연성, 압축 영구 줄임률, 비오염성, 저온성이 요구된다. 가스켓 고무에 적용되는 충전제의 특성을 살펴보기 위하여 EPDM(ethylene propylene diene monomer), NBR(nitrile butadiene), FKM(fluoro elastomers)에 카본블랙 및 실리카계 충전제의 함량을 조정하여 compound를 만들었다. 이렇게 배합된 compound를 리튬이온 전지의 작동 환경을 고려하여 전해액에 대한 장기평가 및 압축 영구 줄임률, 저온성에 대한 평가를 실시하였다. 본 실험에서는 카본블랙 및 실리카계 충전제를 사용하여 각 충전제에 따른 고무재료의 물리적 화학적 특성에 대하여 검토하였다.

Abstract: The gasket materials of for the lithium ion battery requires chemical resistance to electrolyte, electrical insulating, compression set, anti-contamination and low temperature property. To check the special characteristics of fillers which are applied to rubber for gasket, compound of EPDM, NBR and FKM (fluoro elastomer) were made by adjusting weights of carbon black and silica additive. Using these compounds, we had done tests of long-term stability against electrolyte, compression set and low-temperature property with considering operating condition of the lithium ion battery. From this test, we investigated the physical and chemical characteristics of rubber with using of carbon black and silica additive in each.

Keywords: lithium ion battery, carbon black, silica additive, EPDM, NBR, FKM.

서 론

지구 온난화 및 에너지 자원의 고갈에 따른 대체 에너지의 개발이 가속화되는 시점에서, 다양한 신재생에너지가 대두되고 있으며, 기존의 내연기관과 배터리를 사용하는 하이브리드 자동차가 가장 현실성이 높은 친환경 자동차로 거론되고 있다. 하이브리드 자동차는 기존의 주유소 등의 인프라를 그대로 사용하기 때문에 사회 간접 자본의 투자는 요구되지 않으면서도 연료소모가 많은 출발 및 정지, 저속 주행상태에서 작동됨으로써 연비개선을 통한 연료소비 감소와 CO₂ 저감 등의 효과가 기대되고 있다. 따라서, 다양한 종류의 배터리가 검토되어 왔으며, 리튬이온 전지^{2,3} 및 리튬 폴리머 전지가 차량에 적용 중이거나 적용이 검토되고 있다.

리튬이온 전지에는 전해액의 누출 방지와 외부로부터의 수분 침입

을 막아 전지의 특성을 유지하기 위하여 다양한 씰링 부품이 적용되고 있다. 이러한 씰링 부품은 내화학성이 우수한 플라스틱 소재 중심으로 적용되고 있으나, 최근에는 압축 영구 줄임률이 우수한 고무가^{4,5} 검토되고 있다. 고무는 압축 영구 줄임률이 우수하여 장기 내구 수명 측면에서 우수하나 다양한 배합제가 적용되기 때문에 배합제에 의한 전해액 오염 등의 문제가 우려된다. 따라서, 고무에 있어 가장 큰 특성을 결정하는 원료고무와 충전제가 미치는 영향에 대한 검토가 요구된다. 따라서, 본 연구에서는 EPDM,⁶⁻⁸ NBR,^{9,10} FKM^{11,12} 고무에 카본블랙 및 실리카계 충전제의 함량을 조정하여 제작한 compound에 대하여 기본물성과 압축 영구 줄임률, 저온성, 전기절연성 및 전해액에 대한 장기평가를 실시하여 충전제가 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 EPDM, NBR, FKM의 원료고무에 충전제인

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdg001@pos.co.kr

카본블랙과 실리카계 충전제의 함량을 조정하며 배합을 실시하였다. EPDM은 에틸렌 성분이 58 wt%이고, ENB 성분이 4.7 wt%인 금호폴리캠의 KEP2320을 사용하였으며, 가교제로 NOF사의 dicumyl peroxide을 사용하였다. 가교조제는 삼보아연의 ZnO를 사용하였다. NBR은 ACN 함량이 23%인 Nippon Zeon의 DN407을 사용하였으며 가교조제로는 ZnO를 투입하였다. 가교시스템은 황가교에 TT, CZ 가교촉진제를 사용하였다. FKM은 Dupont사의 Viton E60C를 사용하였다. 가교조제인 규산화물의 MgO와 Rhin Chemie사의 Rhenofit CF를 사용하였다. 충전제로는 동양제철화학의 SRF(N774)와 SiO₂가 50% 함유된 Nyco사의 Nyad #400(CaSiO₃)를 사용하였다.

Formulation. 충전제가 미치는 영향을 본 연구에서는 EPDM, NBR, FKM의 원료고무에 충전제인 카본블랙과 실리카계 충전제의 함량을 조정하며 배합하였다. 각 고무에 대한 변화율을 살펴보기 위하여 EPDM, NBR, FKM의 원료고무에 가교제, 가교조제, 노화방지제 등의 최소 배합제만을 투입하고, 충전제를 투입하지 않았다. Table 1~3에 formulation을 나타내었다.

혼련 및 시험편의 제작. 본 연구에 사용한 재료를 가스켓 재료로서의 적합한 성능을 가지도록 적정량을 처방하여 혼련을 실시하였다. 혼련은 8인치 Open Mill을 이용하였으며, 원료고무, 충전 보강제, 가교제의 순으로 투입하였다. Compound는 육안으로 판단하여 분산이 완전히 이루어지도록 혼련을 지속하였다. 시험편은 각각의 재료를 Toyoseiki사의 Rotorless Rheometer를 사용하여 최적 가교 시간인 Tc90을 측정하고, 가교조건을 산정하여 시험편의 가교를 실시하였다. NBR compound는 post cure가 없으며, EPDM compound인 E1~E5는 150 °C, 15시간, FKM compound인 F1~F5는 200 °C, 22시간 post cure를 실시하였다.

Table 1. Formulations of Compounds on EPDM

	E1	E2	E3	E4	E5
KEP 2320	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
DCP	5	5	5	5	5
SRF	-	10	30	-	-
Nyad #400	-	-	-	10	30

Table 2. Formulations of Compounds on NBR

	A1	A2	A3	A4	A5
DN407	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
Sulfur/TT/CZ	1.5/2/2				
SRF	-	10	30	-	-
Nyad #400	-	-	-	10	30

Table 3. Formulations of Compounds on FKM

	A1	A2	A3	A4	A5
E60C	100	100	100	100	100
MgO	3	3	3	3	3
Rhenofit CF	6	6	6	6	6
SRF	-	10	30	-	-
Nyad #400	-	-	-	10	30

고무 재료의 물성 연구. 가교된 시험편에서 채취한 이령형 3호 시험편 및 압축 영구 줄임률 평가용 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. 리튬이온 전지의 전해액을 대신하여 propylene carbonate(C₄H₆O₂)에 시험시간을 조정하며 장기평가를 실시하였다. 평가 온도는 80 °C로 설정하였으며 70, 250, 500, 750, 1000 시간으로 변화하며 결과를 측정하였다. 압축 영구 줄임률 평가는 온도 100 °C, 120 °C에서 70시간 동안 각각 시험하였으며, 각 3가지 재질에 대한 저온성은 ASTM D 1329-88의 시험에 준해 평가하였다.

전기절연성 평가. Agilent Technologies사의 절연저항계(High Resistance Meter) 시험기를 사용하였으며 전압 500 V, 시간은 1 min을 기준으로 각 재질에 대한 체적저항(Ω cm)을 측정하였다.

결과 및 토론

재료 기초 물성. EPDM, NBR, FKM compound의 기초 물성 평가를 실시하였다. Table 4~6에 결과를 나타내었다. 충전제를 투입하지 않은 E1, A1, F1이 50~60도의 경도를 나타내는 반면 카본블랙을 투입시 경도 및 인장강도가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 하지만, 실리카계 충전제인 Nyad #400은 SRF에 비하여 소폭 상승하였다. 이것은 입자경이 작은 SRF가 Nyad #400보다 보강효과가 우수하다는 것을 나타내고 있다.

물리적 화학적 영향. 충전제의 함량을 조정한 compound에 대하여 리튬이온 전지의 전해액 평가를 위하여 80 °C의 propylene carbonate를 침적하여 각 70시간, 250시간, 500시간, 750시간, 1000시간 후의 경도 및 체적 변화율을 살펴보았다. EPDM에 대한 결과를 Figure 1, 2에 나타내었다. NBR과 FKM의 결과는 Table 7에 나타내었다. EPDM의 경우 NBR 및 FKM에 비하여 전해액에 대한 경도 변화 및 체적변화가 없으나, NBR과 FKM은 팽윤현상이 발생하였다. 이것은 NBR은 주사슬의 이중결합에 대한 화학적 열화가, FKM은 결

Table 4. Formulations of Compounds on EPDM

	E1	E2	E3	E4	E5
Hardness	53	56	64	56	60
Tensile strength(kgf/cm ²)	16	40	82	19	24
Elongation(%)	215	212	194	224	232

Table 5. Formulations of Compounds on NBR

	A1	A2	A3	A4	A5
Hardness	53	55	64	53	57
Tensile strength(kgf/cm ²)	32	43	96	32	35
Elongation(%)	270	251	258	271	299

Table 6. Formulations of Compounds on FKM

	F1	F2	F3	F4	F5
Hardness	60	70	91	66	74
Tensile strength(kgf/cm ²)	111	155	182	109	138
Elongation(%)	261	219	152	220	188

Table 9. Resistance of Volume

	E1	E2	E3	E4	E5
	4.70E+10	4.79E+10	5.41E+10	4.38E+10	4.43E+10
Resistance of volume(Ω cm)	A1	A2	A3	A4	A5
	2.80E+17	1.56E+18	2.62E+17	1.68E+18	6.92E+17
	F1	F2	F3	F4	F5
	2.49E+12	3.36E+12	6.77E+12	2.72E+12	3.22E+12

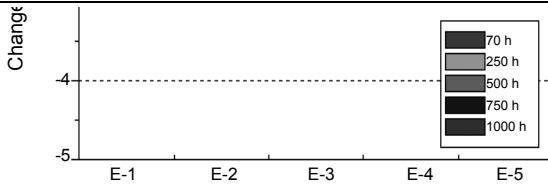


Figure 1. Change of hardness in different filler volume.

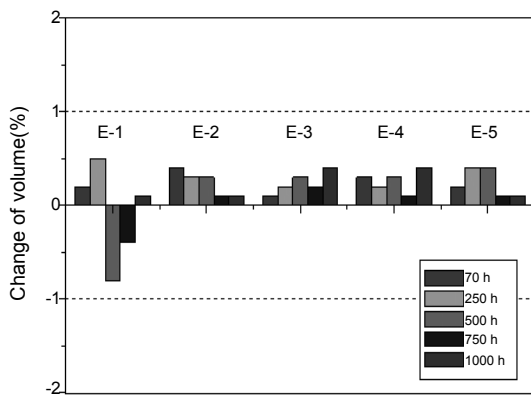


Figure 2. Change of volume in different filler volume.

Table 7. Change of Hardness and Volume according to Time (hours) on NBR(a) and FKM(b)

		(a)	70	250	500	750	1000
A1	Hardness change (pt)		-8	-6	-8	-6	-8
	Volume change (%)		+44.4	+43.3	+45.1	+44.4	+44.3
A2	Hardness change (pt)		-7	-5	-6	-5	-5
	Volume change (%)		+41.2	+41.5	+42.5	+42.2	+41.6
A3	Hardness change (pt)		-8	-6	-8	-8	-8
	Volume change (%)		+37.5	+37.2	+37.8	+37.6	+37.2
A4	Hardness change (pt)		-7	-5	-8	-6	-7
	Volume change (%)		+43.2	+43.3	+44.7	+43.7	+43.5
A5	Hardness change (pt)		-12	-10	-11	-9	-11
	Volume change (%)		+41.4	+41.4	+42.5	+42.0	+41.6
		(b)	70	250	500	750	1000
F1	Hardness change (pt)		-21	-23	-24	-25	-26
	Volume change (%)		+155	+156	+155	+157	+172
F2	Hardness change (pt)		-15	-16	-17	-18	-18
	Volume change (%)		+130.2	+128.5	+126.9	+130.7	+128.9
F3	Hardness change (pt)		-17	-19	-19	-21	-21
	Volume change (%)		+89.4	+91.2	+93.1	+94.3	+94.7
F4	Hardness change (pt)		-19	-20	-20	-21	-22
	Volume change (%)		+137.2	+132.5	+138.7	+140.5	+140.4
F5	Hardness change (pt)		-17	-19	-20	-21	-24
	Volume change (%)		+113.1	+116.1	+115.3	+118.6	+123.4

시슬에 있는 fluoro와 결합으로 열화가 발생한 것으로 추정된다. 그러나, 세 재료 모두 시간에 따른 영향은 나타나지 않아 단시간 평가만으로도 장기 성능을 예측할 수 있다.

카본블랙이 투입된 A2, A3, F2, F3와 실리카계 충전제가 투입된 A4, A5, F4, F5를 순배합인 A1, F1과 비교하면 상대적으로 충전제의 함량이 많을수록 팽윤이 적게 나타나고 있다. 또한, 동일한 양의 실리카계 충전제보다 카본블랙을 투입한 경우가 팽윤현상이 적게 나타난다. 이것은 compound에 있어 직접적인 영향을 받는 것은 원료고무이며, 충전제의 투입량이 증가할수록 고무분율이 낮아져 받는 영향이 적어진 것으로 추정된다. 또한, 침상으로 입자의 표면적(BET 흡착법:1.9 m²/g)이 넓은 Nyad 400보다는 입자경이 작은 SRF(BET 흡착법:29 m²/g)가 동일한 투입량에 대하여 표면적이 넓기 때문에 전해액과 접하는 면적이 커 상대적으로 고무에 주는 영향을 감소시키는 것으로 추정된다. EPDM에서도 동일한 효과가 발생할 것으로 추정되나, 전해액에 대한 특성이 우수하여 데이터 상으로는 판단하기 어려울 정도로 유사하게 나타났다.

압축 영구 줄임률 시험은 각 재질에 대하여 70시간 동안 각각 100 °C, 120 °C로 시험을 하였으며 그 결과는 Table 8에 나타내었다. EPDM, NBR에서는 실리카계 충전제를 투입한 것이 카본블랙을 투입한 것보다 나쁘게 나타났으나 FKM에서는 동일하게 나타났다. 실리카계 충전제는 분산이 잘 되었을 경우 카본블랙만큼의 물리적 특성을 얻을 수 있으나 대개는 나쁜 것으로 알려져 있다. FKM의 경우 roll에서 배합을 실시함에 따라 타 재료에 비하여 전단응력이 높게 작용되고 있어 상대적으로 우수한 분산력이 나타나는 경우도 있다. 따라서, 아래의 결과는 roll을 이용한 혼련을 실시하였기에 나타나는 결과로 판단된다. 3종 모두 충전제 투입시 충전제가 보강됨에 따라 복원력이 우수한 고무의 함량이 감소하고, 따라서 압축 영구 줄임률은 상승하였다. NBR은 열화에 의하여 EPDM 및 FKM에 비하여 압축 영구 줄임률이 높게 나타났으며, 내열성이 120 °C 이상인 EPDM과 FKM은 쉐어링재료로서 요구되는 초기 특성치(초기 압축 영구 줄임률이 25% 이하)는 만족하고 있다

Table 8. Compression Set(%) at 100 °C and 120 °C

	E1	E3	E5	A1	A3	A5	F1	F3	F5
100 °C	3	4	6	13	13	26	4	7	7
120 °C	4	5	7	17	17	26	4	8	8

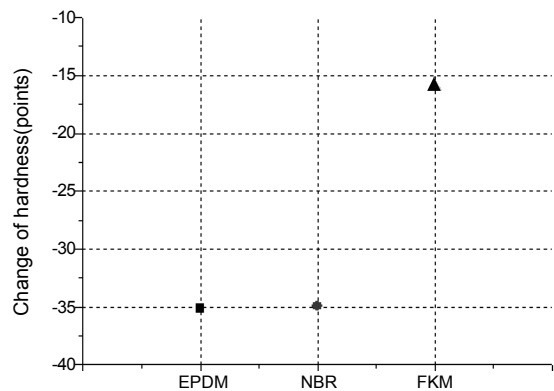


Figure 3. Low temperature property of compounds.

저온성은 충전제의 투입에는 영향을 받지 않고 동일하게 나타났다. Figure 3의 EPDM, NBR, FKM으로 대표한 것과 같이 FKM은 내열성이 우수한 반면 저온성은 나쁜 것으로 알려져 있다. 시베리아와 같이 혹한지역의 경우 영하 40 °C 이하에서도 하이브리드 자동차가 운행될 수 있으나, 리튬이온 전지는 외부의 충격 등으로부터 보호되는 케이스 안에 존재함에 따라 외부 환경에 대하여 직접적으로 영향은 받지 않을 것으로 판단되나, 영하 30 °C 이하에서도 썰링 특성이 유지될 수 있는 고무가 적용되어야 할 필요는 있다.

전기절연성 평가. 각 재료에 대하여 전기절연성을 측정하였다. 카본블랙이나 실리카계 충전제의 투입에 따라 전기절연성이 변화할 것으로 추정하였으나 Table 9와 같이 모든 경우에서 리튬이온 전지의 썰링에 요구되는 $10^{10} \Omega\text{cm}$ 이상의 전기절연성을 만족하였다. 이는 물성보강을 위하여 충전제를 첨가하여도 전기절연성은 크게 감소하지 않는 것을 의미한다.

결 론

리튬이온 전지의 고무 썰링은 원료고무의 영향을 가장 크게 받고 있으며, EPDM이 리튬이온 전지에서 요구하는 특성을 모두 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 카본 및 실리카계 충전제의 투입을 통하여 전해액에 대한 체적변화가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 카본블랙 충전제가 압축 영구 줄임을 등의 특성이 우수함을 알 수 있었다. 또한, 모든 고무에 충전제를 투입하여도 절연효과가 우수하게 나타났으며, 충전제에 의한 영향은 검증하기가 어려웠다. 따라서, 리튬이온 전지의 고무 썰링 부품은 EPDM에 카본블랙이 충전된 고무배합이 적절할 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Kim and S. C. Na, *New Renewable Energy and Fuel Cell*, Haksul Intelligence, 2006.
2. Altair Nanotechnologies, U.S. Patent 60, 909, 361 (2008).
3. J. T. Son, *Bulletin of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **22**, 6 (2009).
4. J. A. Kim, J. C. Cho, S. J. Kwak, and K. U. Kim, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **8**, 700 (1997).
5. W. Cooper, "Synthetic Elastomers", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Vol **5**, p.406 (1996).
6. Freudenberg Process Seals, *Sealing Technol.*, **12**, 5 (2009).
7. A. Aroguz, *J. Microsc.*, **232**, 3 (2008).
8. *EPDM Technical information*, Kumho Polychem Co.
9. H. Duan, *China Elastomer*, **18**, 6 (2008).
10. M. S Kim and J. K. Kim, *Elastomer*, **42**, 1 (2007).
11. Trelleborg Sealing Solutions, *Sealing Technol.*, **9**, 3 (2009).
12. P. Farrow and F. Merli, *Sealing Technol.*, **1**, 8 (2010).