



리튬 이온 전지 씰링에의 응용을 위한 EPDM, NBR, FKM, VMQ 및 FVMQ 특성연구

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

경북대학교 고분자공학과

*평화오일씰공업(주) 기술개발본부

접수일(2010년 4월 12일), 수정일(1차: 2010년 6월 15일), 게재확정일(2010년 7월 14일)

The Study of Characteristics on EPDM, NBR, FKM, VMQ and FVMQ for Sealing Applications 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 June 15, 2010, Accepted July 14, 2010)

요약 : 리튬 이온 전지의 가스켓 재료로 사용되기 위해서는 내전해액성, 전기절연성, 낮은 압축 영구 줄임률, 비오염성, 내열성이 요구된다. Perfluoroalkoxy (PFA)보다 압축 영구 줄임률이 우수한 고무의 적합성을 평가하기 위하여 Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM), Nitrile Butadiene (NBR), Fluoro Elastomers (FKM), Methyl-Vinyl Silicone Rubber (VMQ), Fluorosilicone (FVMQ)을 이용하여 최적상태의 compound를 제작하고 특성을 살펴보았다. 시험편을 80 °C의 propylene carbonate액에 침적하여 경도 및 체적변화를 1,000시간까지 시간별로 측정하였다. EPDM과 VMQ가 내전해액성이 우수하였으며, 전기절연성에서도 체적저항 기준 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 이상의 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, EPDM과 VMQ가 적절한 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : The materials of the lithium ion battery gasket require chemical resistance to the electrolyte, electrical insulating, compression set, anti-contamination and heat resistance. To estimate suitability for rubber which has better performance to compression set than PFA, each compound were made with various rubbers, such as EPDM, NBR, FKM, FVMQ, VMQ and we checked the characteristics of each compound.

Samples from each compound was deposited in Propylene Carbonate and tested for changing of Hardness and Volume during 1,000 hr with 80 °C. EPDM and VMQ showed good performance to chemical resistance to the electrolyte, and also we could get the values over $10^{10}\Omega\text{cm}$ on volume resistance basis in electrical insulating. EPDM and VMQ were judged as the most suitable material.

Keywords : 리튬이온전지, 내전해액성, EPDM, NBR, FKM, VMQ, FVMQ

I. 서 론

지구온난화, 대기오염, 에너지 자원 보존에 대한 관심이 증가됨에 따라 화석연료를 사용하는 내연기관 자동차에서 친환경 자동차로의 개발이 가속화되고 있다.¹ 특히 하이브리드 자동차는 기존의 내연기관을 그대로 사용함에 따라 주유소 등의 공공 인프라를 그대로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 하이브리드 자동차는 내연기관에 배터리가 추가적으로 장착되어 연

료소모가 많은 출발 및 정지, 저속 주행상태에서 작동됨으로써 연비개선을 통한 연료소비 감소와 CO₂ 저감 등의 효과가 예상된다. 따라서 다양한 종류의 배터리가 검토 적용되어 왔으며, 리튬 이온 전지² 및 리튬 폴리머 전지가 가장 유망한 것으로 연구되어 왔다.

리튬 이온 전지에서 전해액의 누출 방지와 외부로부터의 수분 침입을 막아 전지의 특성을 유지하기 위하여 다양한 씰링 부품이 적용되고 있다. 이러한 씰링 부품은 내화학성이 우수한 Perfluoroalkoxy(PFA)가 적용되고 있으나, PFA는 고무와 달리 압축 영구 줄임률 등의 특성이 나빠 장기 내구 성능 측면

[†] 대표저자 E-mail: kdg001@pos.co.kr

에서는 열악하다.

따라서, 본 연구에서는 씰링 특성이 우수한 다양한 종류의 고무재료를 이용하여 시험편을 제조하고 리튬 이온 전지의 씰링 부품에 요구되는 다양한 평가를 실시하였다. 원료고무의 특성을 살펴보기 위하여 EPDM,^{3,4,5} NBR,^{6,7} FKM,^{8,9} VMQ,^{10,11} FVMQ^{10,11}의 원료고무에 가교제, 가교조제, 노화방지제 등의 최소 배합제만을 투입하고, 충전제를 투입하지 않았다. 기본 물성과 내열평가, 압축 영구 줄음률, 저온성, 전기절연성 및 전해액^{12,13}에 대한 장기평가를 실시하여 최적의 원료고무를 선정하는 연구를 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서는 EPDM, NBR, FKM, VMQ, FVMQ의 원료고무를 이용하여 배합을 실시하였다. 원료고무의 특성을 확인하기 위하여 충전제는 투입하지 않고, 가교에 필요한 가교제와 가교조제를 투입하였다. EPDM은 에틸렌 성분이 58 wt%이고, ENB 성분이 4.7 wt%인 금호폴리켄의 KEP2320을 사용하였으며, 가교제로 NOF사의 dicumyl peroxide를 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. 가교조제는 교우와사의 MgO와 RHEIN CHEMIE사의 Rhenofit CF를 사용하였다. VMQ는 Shinetsu사의 KE7724U, 동사의 가교류제인 C-8(2,5-Dimethyl-2,5di(t-butylperoxy)-hexane)을 사용하였으며, FVMQ는 Shinetsu의 FE261에 VMQ와 동일한 가교제 C-8을 사용하였다.

2. Formulation

리튬 이온 전지 가스켓에 사용되는 최적의 고무재료를 만들기 위하여 각 재질별로 적절한 배합제를 선정한 후, 경도 50도의 수준으로 제작하였다.

원료고무의 특성을 살펴보기 위하여 배합시 원료고무에 가교제, 가교조제, 노화방지제 등의 최소 배합제만을 투입하고, 충전제를 투입하지 않았다. 인장강도나 신율은 polymer나 배합제의 종류 및 양에 따라 달라질 수 있으므로 그 특성으로 재료가 좋고 나쁨을 판단하기는 어렵기 때문에, 순배합의 Formulation을 설정하였다. Formulation을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Formulations for Each Compound

	EPDM	NBR	FKM	VMQ	FVMQ
KEP 2320	100				
DN407		100			
Viton E60C			100		
KE7724U				100	
FE261					100
ZnO	5	5			
MgO			3		
Rhenofit CF			6		
DCP	5				
Sulfur/TT/CZ		1.5/2/2			
C-8				1	1

3. 혼련 및 시험편의 제작

본 연구에 사용한 재료를 가스켓 재료로서의 적합한 성능을 가지도록 처방하여 혼련을 실시하였다. 혼련은 8인치 Open Mill을 이용하였으며, 원료고무, 배합제의 순으로 투입하였다. Open Mill에서 투입된 배합제가 육안으로 판단하여 분산이 완전히 이루어지도록 혼련을 지속하였다. 시험편은 각각의 재료를 Toyoseiki사의 Rotorless Rheometer를 사용하여 Tc90을 측정하고, 가교조건을 산정하여 시험편의 가교를 실시하였다. EPDM Compound는 150 °C 15시간 FKM Compound는 200 °C 22시간, VMQ 및 FVMQ Compound는 200 °C 4시간씩 Post cure를 실시하였다.

4. 고무 재료의 물성 연구

가교된 시험편에서 채취한 아령형 3호 시험편 및 압축 영구 줄음률 평가용 시험편을 이용하여 물리적, 화학적인 특성을 연구하였다. 경도, 인장강도, 신율 등의 물리적 특성과 내산 및 내액성 등의 화학적 특성의 평가는 KS M 6781 및 ASTM D412의 시험에 준하여 실시하였다. 리튬 이온 전지의 상용온도를 감안하여 120 °C에서 70시간으로 내열시험을 실시하였으며, 80 °C의 propylene carbonate (C₄H₆O₃)를 전해액으로 사용하였으며, 침적시간을 70, 250, 500, 750, 1000시간까지 변화시키면서 각 시간별 경도변화 및 체적변화를 측정하였다. 압축 영구 줄음률 평가는 온도 100 °C, 120 °C에서 70시간 동안 각각 시험하였으며, 각 5가지 재질에 대한 저온성은 ASTM D 1329-88의 시험에 준해 평가하였다.

5. 전기절연성 평가

Agilent Technologies사의 절연저항계(High Resistance Meter) 시험기를 사용하였으며 전압 500 V, 시간은 1 min을 기준으로

각 재질에 대한 체적저항(Ωcm)를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 재료 기초 물성

8인치 Open mill을 이용하여 배합한 EPDM, NBR, FKM, VMQ, FVMQ 고무재료의 기초 물성 평가를 실시하였다. 그 결과를 Table. 2에 나타내었다.

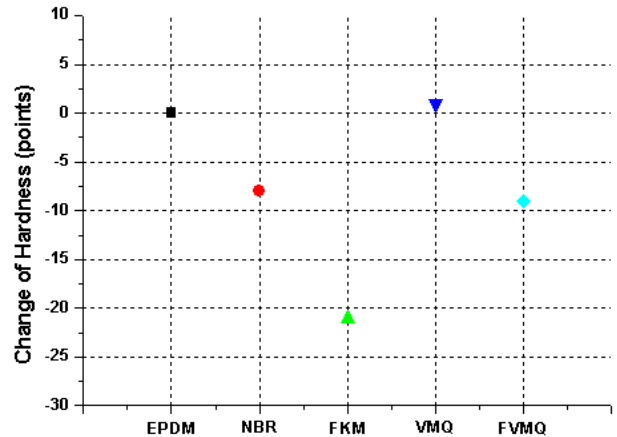
Carbon black 및 Silica 등의 충전제가 포함되어 있지 않은 순배합 상태이므로 Tensile strength가 낮게 나타났다. VMQ와 FVMQ는 원료고무 자체에 Silica 등의 충전제가 포함되어 시판되기 때문에 Tensile strength 및 Elongation이 타재료에 비하여 안정적으로 나타났다. FKM은 원료고무 자체가 타 재료에 비하여 높은 경도를 나타내었다.

2. 고무재료의 물리적 화학적 특성

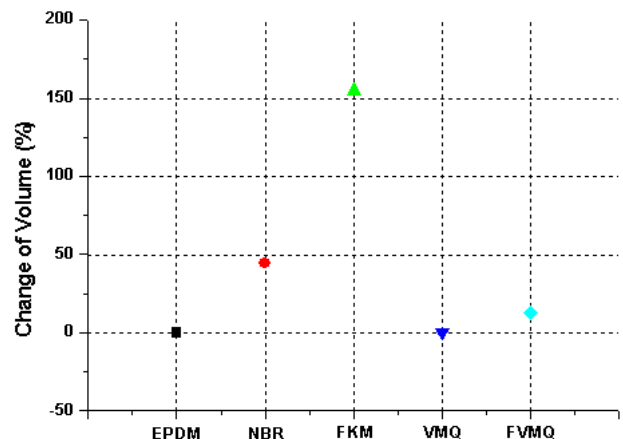
5가지 고무재료에 대하여 70시간 동안 120 °C에서 내열시험을 실행하였으며 결과는 Table. 3에 나타내었다. NBR을 제외한 나머지 재료는 120 °C 이상의 내열성을 가지는 재료로, VMQ와 FVMQ는 온도의 영향보다는 시험에 있어 발생하는 산포로 판단되며, NBR은 ACN 함량이 23%로 NBR의 내열한계 온도를 감안할 때 경화가 일어나기 시작한 것으로 판단된다.

전해액에 대한 내유시험은 온도 80 °C에서 시간을 변화해 가며 장기 평가를 실시하였다. 경도변화와 체적변화를 결과는 Figure 1, Table 4에 나타내었다.

다섯 가지 재질 중 FKM의 경도변화가 -20정도로 시간이 지날수록 점차 변화율이 커져 다른 재질에 비해 상대적으로 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 반면, EPDM과 VMQ의 경도



(a)



(b)

Figure 1. Change of hardness (a) and change of volume (b) of various rubber compounds after immersion in electrolyte at 80 °C 70hours.

Table 2. Typical Properties of Various Rubber Compounds

	EPDM	NBR	FKM	VMQ	FVMQ
Hardness(point)	53	53	60	52	58
Tensile strength(kgf/cm ²)	16	32	111	90	84
Elongation(%)	215	270	261	363	348

Table 3. Change of Hardness and Tensile Strength after Thermal Aging (120 °C for 70 hours)

	EPDM	NBR	FKM	VMQ	FVMQ
Hardness Change(point)	0	+2	0	+2	+2
Change of Tensile strength (%)	0	-19	0	-1	-8

Table 4. Change of Hardness and Volume Against of Compounds at 80 °C

Compounds		70hrs	250hrs	500hrs	750hrs	1000hrs
EPDM	Hardness change	0	0	-1	-1	-1
	Volume change(%)	+0.2	+0.5	-0.8	-0.4	+0.1
NBR	Hardness change	-8	-6	-8	-6	-8
	Volume change(%)	+44.4	+43.3	+45.1	+44.4	+44.3
FKM	Hardness change	-21	-23	-24	-25	-26
	Volume change(%)	+155.0	+156.7	+155.3	+157.5	+172.0
VMQ	Hardness change	+1	-1	+1	-1	0
	Volume change(%)	+0.3	+0.2	+0.4	+0.1	+0.2
FVMQ	Hardness change	-9	-12	-11	-12	-11
	Volume change(%)	+12.8	+12.5	+12.4	+12.9	+11.4

변화율이 -1 ~ +1 정도로 거의 변화가 없음을 알 수 있다. NBR과 FVMQ는 각각 -7, -11 정도의 경도변화를 나타냈다. 또한 체적변화율 역시 FKM이 +150 정도로 상당히 높게 나타난 반면 EPDM과 VMQ의 체적변화율은 거의 나타나지 않았다. NBR과 FVMQ는 각각 +40, +12 정도의 변화율을 보였다. 이러한 경도 및 체적변화는 Propylene Carbonate에서 FKM, NBR, FVMQ가 화학적 열화가 발생하는 것으로 판단된다. Vinyl-Methyl Silicon (VMQ)의 측쇄에 trifluoropropyl이 연결된 FVMQ의 구조적인 특성을 감안할 때, 측쇄에 있는 Fluoro가 Propylene Carbonate에 의해 화학적 열화가 발생한 것으로 추정되며, Fluoro의 함량이 높은 FKM에서는 팽윤이 더 크게 일어나는 것을 알 수 있다. NBR은 시험에 사용된 타 고무재료와는 달리 주쇄에 이중결합을 가지고 있어, Propylene Carbonate에 의한 주쇄가 열화 되었을 것으로 생각된다. 따라서, 경도변화와 체적변화율을 통해 EPDM과 VMQ가 리튬 이온전지의 씰링 고무재료로 적합한 것으로 고려된다.

압축 영구 줄임률 시험은 각 재료에 대하여 70시간 동안 각각 100 °C, 120 °C로 시험을 하였으며 그 결과는 Table. 5에 나타내었다. 압축 영구 줄임율은 NBR를 제외한 4가지 고무는 각 조건에서 4 ~ 5% 정도의 비슷한 압축 영구 줄임율을 보였으며 NBR은 14~17% 정도의 줄임율을 보였다. NBR은 Carbon black 등의 충전제를 투입하여 압축 영구 줄임률의 향상을 도모하나, 원료고무 단독의 압축 영구 줄임률 특성은 좋지 않은 편이다. 따라서, 장시간 씰링 특성이 요구되는 리튬 이온 전지 전해질에서의 사용이 다소 불리할 것으로 판단된다.

Table 5. Compression Set of Various Rubber Compounds at Different Temperatures

	EPDM	NBR	FKM	VMQ	FVMQ
100 °C x 70h	3	14	4	5	4
120 °C x 70h	4	17	4	7	5

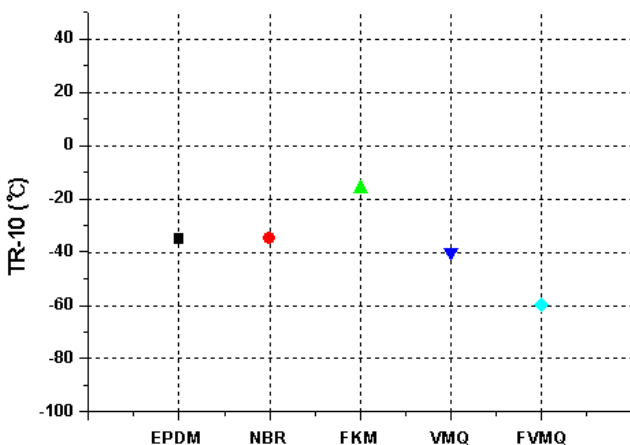


Figure 2. TR-10 of various rubber compounds.

Table 6. Volume Resistance of Various Rubber Compounds

	EPDM	NBR	FKM	VMQ	FVMQ
Volume resistance (Ωcm)	4.70E+10	2.80E+17	2.49E+12	2.55E+15	9.20E+14

저온성은 저온 회복 시험, 저온 충격 취하 시험, 저온 비틀림 시험 등을 통하여 측정가능하다, TR-10은 저온성을 나타내는 기준으로 일반적으로 가장 많이 사용되고 있다. 저온성에서는 FKM 재질은 제외하고는 우수하였으며, 그 결과는 Figure 2에 나타내었다. FKM은 측쇄에 Fluoro를 포함하고 있어 내열 특성은 우수하나 저온특성이 열악하다. 하이브리드 자동차의 리튬 이온 전지 사용조건을 감안한다면 EPDM 및 FVMQ, VMQ와 같은 저온성이 우수한 재료의 사용이 추천된다.

3. 전기절연성 평가

전기절연성 평가를 통해 체적저항을 측정하였으며 그 결과는 Table. 6에 나타내었다. 대부분 체적저항 기준 10¹⁰Ωcm 이상의 특성을 얻을 수 있었다. 측쇄에 극성기를 가지는 재료일 수록 체적저항율이 높게 나타났으며, NBR의 경우 C ≡ N이 측쇄에 있어 EPDM 등의 타 고무재료에 비하여 높게 나타난 것을 추정된다. 하지만, 체적저항이 10¹⁰Ωcm이상 요구되는 리튬 이온 전지용 씰링 재료로의 적용은 가능하다고 판단된다.

IV. 결 론

위의 시험 결과를 종합해 볼 때 평가에 적용된 EPDM, NBR, FKM, VMQ, FVMQ 고무는 리튬 이온 전지용 씰링 부품 재료로서 요구되는 내열 및 내한성, 압축 영구 줄임률 등에서는 사용조건을 만족하고 있으나, 씰링 대상 물질인 전해액에 대하여 Fluoro가 함유된 FKM, FVMQ 및 주쇄에 이중결합을 가지는 NBR에서 팽윤 현상을 확인 할 수 있었다. 따라서, 내 전해액에 대한 고무재료의 특성 변화가 적고 저온성 및 전기 절연성이 우수한 EPDM과 VMQ 재질이 적절한 씰링 재료로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역 혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Kim, S. C. Na, New Renewable energy and Fuel Cell,

- Haksul Intelligence, 2006
2. Altair Nanotechnologies, U.S. Patent 60, 909, 361 (2008).
 3. "EPDM sealing materials resist high temperatures", in *Sealing technology*, **12**, 5 (2009).
 4. Aroguz, A., *Journal of microscopy*, **232**, 3 (2008).
 5. *EPDM Technical information*, Kumho Polychem Co.
 6. Duan, H., "Application progress in nitrile rubber (NBR) sealing material", in *China Elastomerics*, **18**, 66 (2008).
 7. M. S Kim and J. K. Kim, *Elastomer*, **42**, 1 (2007).
 8. "Low-temperature FKM targets aerospace applications", in *Sealing technology*, **9**, 3 (2009).
 9. Farrow, P. and Merli, F., *Sealing technology*, **1**, 8 (2010).
 10. W. Cooper, "Synthetic Elastomers", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **5**, 406 (1996).
 11. J. A. Kim, J. C. Cho, S. J. Kwak, and K. U. Kim, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**, 700 (1997).