

연료전지 스택 가스켓용 고무재료의 제조와 평가

허 병 기^{***†} · 강 동 국^{***} · 김 혜 영^{*} · 서 관 호^{**} · 박 이 순^{**}

^{*}평화오일셀공업(주) 기술개발본부, ^{**}경북대학교 고분자공학과
(2007년 11월 5일 접수, 2007년 11월 27일 수정 및 채택)

Compounding and Test of Gasket Rubber for Fuel Cell Stack Application

Byung-ki Hur^{***†}, Dong-gug Kang^{***}, Hye-young Kim^{*},
Kwan-ho Seo^{**}, and Lee-soon Park^{**}

^{*}Research & Development Institute, Pyung-hwa Oil Seal Industry co., LTD., 29-88,
Bonri-ri, Nongong-eup, Dalsung-gun, Daegu, 711-855, Korea

^{**}Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 1370,
Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu, 702-701, Korea

(Received November 5, 2007, Revised & Accepted November 27, 2007)

요약: 가스켓 재료로서 널리 사용되고 있는 FKM, VMQ, EPDM, NBR을 연료전지 스택용 가스켓으로써의 적합성을 평가하기 위하여, 각각의 재료특성을 이용하여 최적상태의 배합물을 제작하고, 배합물의 특성을 살펴보았다. 최적의 상태를 만족하도록 만든 배합물에서 NBR 재료는 장기 화학적 물성에서, VMQ는 금속이온 용출성에서, EPDM은 가스투과성이 FKM에 비하여 열세로 나타났다. 배합물 물성에서 우수하다고 판단된 FKM으로 연료전지 스택용 가스켓을 제작하여 leak 평가를 실시한 결과, 체결압이 낮을수록, sealing pressure가 높을수록 짧은 시간에서 leak가 발생하였다. 또 Arrhenius Model을 이용하여 수명예측을 실시한 결과, 80℃에서 연속 운전 시 가스켓의 수명은 60,000시간 이상 가능한 것으로 예측되었다.

ABSTRACT : We examined the properties of compound and made compound of the optimum state using the properties of each material to evaluate suitability of FKM, VMQ, EPDM, NBR with gasket for fuel cell which is in general use with the material of gasket.

It could be found from the compound made with setting the optimum state that NBR is worse than FKM in the chemical property of matter for a long term, and VMQ is worse than FKM in the elution of a metal ion, and EPDM is worse than FKM in the permeability of gas.

As a result of leak evaluation of gasket for fuel cell with using FKM, it appeared leak in short time when contracting pressure is getting lower and sealing pressure is getting higher.

And as a result of the life prediction with using Arrhenius model, we could predict that it is possible to continuously drive for 60,000 hours.

Keywords : fuel cell, gasket, lifetime, Arrhenius model

[†] 대표저자(e-mail : bkhur@pos.co.kr)

I. 서 론

연료전지는 시스템에 따라 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell), PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), PAFC(Phosphoric Acid Fuel Cell), MCFC(Malton Carbonate Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)로 구분되어 개발이 진행되고 있다.¹⁻³

연료전지 자동차는 PEMFC 시스템으로 개발이 진행되고 있으며, 자동차의 엔진역할을 스택(Stack)이 하고 있다. 스택은 셀(Cell)이라는 단위전지를 직렬로 쌓은 것으로 단위 셀은 MEA(Membrane Electrode Assembly)와 GDL(Gas Diffusion Layer), Gasket, Bipolar plate로 구성되어 있다.⁴ MEA를 중앙에 두고 양쪽으로 균일한 가스의 공급과 집전을 위하여 GDL이 구성되어 있으며, 외측에는 bipolar plate로 구성되어 수소와 산소를 공급받아 발전한다. 이때 공급되는 수소와 산소가 밖으로 새지 않도록 seal이 외주부와 매니폴더부에 설치되어 있으며 이것을 연료전지 스택용 가스켓이라 부른다.

밀봉을 목적으로 하는 가스켓의 제작을 위하여 다양한 원료고무에 대하여 평가는 이루어지고 있으나,⁵ 아직까지 특정 재질이 우수하다는 결론은 얻지 못하였다. 가스켓의 단면형상에 의한 특성과도 관련이 있어 O-ring을 이용한 평가도 이루어졌다는 보고도 있다.⁶

본 연구에서는 연료전지 스택에 사용되는 가스켓을 다양한 종류의 고무를 이용하여 제조하고 평가를 실시하였다. FKM(Fluororubber), VMQ(Vinyl-methyl silicon rubber), EPDM(Ethylene-propylene-diene rubber), NBR(Acrylonitrile-butadiene rubber) 원료고무를 이용하여 재료를 배합하여 연료전지 스택용 가스켓으로써의 요구성능에 부합하는지를 평가하고 가스켓을 제작하여 자체 제작한 밀봉특성용 지그(JIG)를 이용하여 leak 평가를 실시하였다. 가스켓 재료를 온도별 압축영구줄음을 평가를 실시하고 그 결과를 Arrhenius model을 이용하여 가스켓의 수명 예측을 실시하였다.⁷

II. 실 험

1. 재 료

본 연구에서는 FKM, VMQ, EPDM, NBR 고무를 이용하여 가스켓으로써의 성능을 발현시키기 위하여 다양한 배합재료를 이용하여 가스켓용 고무재료를 만들었다. FKM은 Solvay solexis사의 For801HS에 가교조제인 교우와사의 MgO와 가공조제인 듀폰사의 VPA#2를 사용하였다. 충전제는 Camcorb사의 N990을 적용하였다. VMQ는 신네쓰사의 KE941U에 동사의 가교제인 C-8을 사용하였다. EPDM은 금호석유화학의 KEP960에 충전제는 동양제철화학의 N550, 가교조제는 삼보아연의 ZnO, 가소제는 아사히사의 P-200을 사용하였다. 가교시스템은 황가교에 TT, CZ 가교촉진제를 사용하였다. NBR은 일본 Zeon사의 DN2850에 충전제는 동양제철화학의 N550, 가교조제는 삼보아연의 ZnO, 가소제는 아사히사의 P-200을 사용하였다. 가교시스템은 황가교에 TT, CZ 가교촉진제를 사용하였다. EPDM, NBR 재료에는 가공성 향상을 위하여 stearic acid를 사용하였다.

2. 혼련 및 시험편의 제작

본 연구에 사용한 재료를 가스켓 재료로서의 성능을 가지도록 적정량 처방하여 혼련을 실시하였다. 혼련은 (주)봉신에서 제작한 8인치 Open Mill을 이용하였으며, 원료고무, 충전 보강제, 가공조제, 가교조제의 순으로 투입하였다. Open Mill에서의 작업시간은 원료고무의 소련을 3분간 실시하였으며, 그 외의 배합제 투입은 육안으로 판단하여 분산이 완전히 이루어지도록 혼련을 지속하였다. 시험편은 각각의 재료를 Toyoseiki사의 Rotorless Rheometer를 사용하여 180 °C에서 t_{90} 을 측정하였다. 이를 바탕으로 180 °C가 유지되는 평판식 가교기(80톤, 평화기공)를 이용하여 각각 NBR 4min, EPDM 6min, FKM 및 VMQ 8min 동안 가교하였다. FKM 및 VMQ는 원료고무 제조사에서 추천하는 후 경화 조건에 준하여 실시하였다.

3. 물리적, 화학적 특성 연구

가교된 시험편에서 채취한 아령형 3호 시험편 및 압축영구줄음을 평가용 시험편을 이용하여 물리적, 화학적인 특성을 연구하였다. 경도, 인장강도, 신율 등의 물리적 특성과 내산 및 내액성 등의 화학적 특성의 평가는 KS M 6518의 시험에 준하여 실시하였다. 장기 성능을 평가하기 위하여 500 시간까지 평가하였으며, 평가 온도는 PEMFC 시스템의 상용 온도를 고려하여 90 °C에서 실시하였다. 가스를 밀봉하는 역할을 동반하므로, 산소 가스에 대한 투과성과 저온성을 평가하였다.

4. 이온용출성 평가

가스켓은 MEA에 대한 비오염성이 요구된다. 따라서 가스켓은 PEMFC 시스템 구동에 있어 금속이온이 용출되지 않아야 함으로, 본 연구에서는 ICP(Optima 2100DV/ Prekin Elmer)를 이용하여 각종 금속이온의 용출성을 평가하였다.

5. Leak 평가

상기 평가로부터 결정한 고무재료를 이용하여 2 mm 두께의 가스켓을 제작하였다. 가스켓의 단면을 plain type과 lip type으로 설계하고 압축성형방식으로 가스켓을 제작하고, 자체 제작한 leak 평가용 지그를 이용하여 leak 평가를 실시하였다. 가스켓이 체결된 평가 지그에 가스를 주입하고 시간 경과에 따른 압력 저하로 leak 여부를 판단하였다.

6. 수명예측

가스켓의 수명예측을 위하여 KS M6518에 준하여 압축영구줄음을 시험편을 제작하여 가속시험에 사용하였다. 압축량은 25%로 적용하여 평가하였다. 압축시험이 장착된 지그를 Toyoseiki사에서 제작된 geer oven은 120 °C, 150 °C, 175 °C로 설정 한 뒤 챔버 내부에서 노화시켰다. 지그에서 압축시험편을 꺼내어 상온에서 30분간 방치한 후 회복한 두께를 측정한다. 영구변형율은 압축영구줄음율의 원래 두께와 회복 후 두께 사이의 차이이며 적용된 변형의 백분율로 나타내었다.

각 압축시험편을 온도별 압축영구줄음율을 평가하고, Arrhenius 모델을 이용하여 수명을 예측하였다. 이를 바탕으로 시간과 온도와의 상관관계식을 찾아, PEMFC 시스템의 운용 온도에서의 수명을 예측하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 재료 기초 물성

Open mill을 이용하여 배합한 FKM, VMQ, EPDM, NBR 고무재료의 기초 물성 평가를 실시하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

연료전지 스택용 가스켓 재료로서의 특성을 가지는 최적 재료를 만들기 위하여 적절한 배합계를 선정하고, 충전제의 함량을 조절하여 경도 50도 수준으로 제작하였다. 인장강도나 신율은 고분자나 배합제의 종류 및 양에 따라 달라 질 수 있으며 연료전지 스택용 가스켓은 고정용으로 사용됨으로 그 특성으로 재료가 좋고 나쁨을 판단하기는 어렵다.

2. 화학적 특성 연구

4가지 재료에 대하여 내산, 내액에 대한 장기 평가를 실시한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

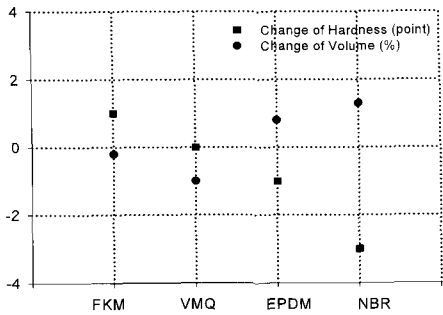
NBR의 경도변화가 타 재질에 비해 ± 4 point 정도, 체적변화율 $\pm 2\%$ 이내의 결과를 보였다. 이는 1000 시간 이상의 장기적인 평가 시 경도 및 체적 변화율이 상대적으로 커질 것으로 예상되어 NBR 재료의 적용에는 어려움이 따를 것으로 예상된다.

가스투과성과 저온성의 평가결과를 Table 2와 Figure 2에 나타내었다.

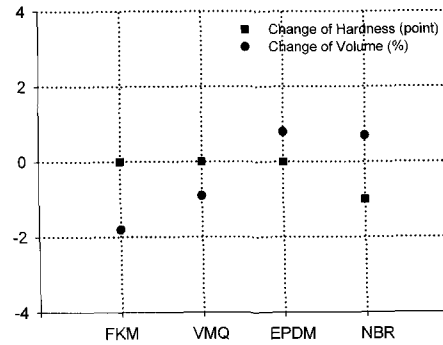
가스켓 재료로서 요구되는 가스투과성에서 FKM이 우수하게 나타났다. 이것은 FKM의 구조에서 측쇄에 F 등의 극성이 큰 분자들이 결합되어 있어

Table 1. Typical Properties of Compounds

	FKM	VMQ	EPDM	NBR
Hardness	51	50	50	50
Tensile strength (kgf/cm ²)	160	60	120	210
Elongation (%)	250	120	330	340



(a)



(b)

Figure 1. Change of hardness and volume against (a) H₂SO₄(pH=2), (b) H₂O : Ethylene glycol = 5:5.

Table 2. H₂ Gas Permeability at 25 °C (cm³ · cm / cm² · s · cmHg)

FKM	4.3×10^{-10}
VMQ	3.8×10^{-8}
EPDM	3.5×10^{-9}
NBR	1.0×10^{-9}

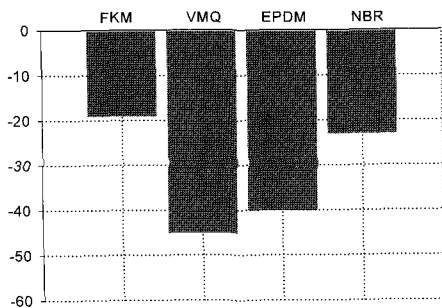


Figure 2. TR-10 for compounds.

가스의 투과성을 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 저온성은 VMQ나 EPDM이 우수하였으며 연료전지 자동차의 냉시동성 개선 현황을 고려한다면 FKM의 적용도 가능하리라 판단된다.

3. 이온용출성 평가

금속이온용출성 평가 결과를 Table 3에 나타내었다. VMQ에서는 Si의 검출이 9 ppm 정도로 타 재료에 비하여 월등히 높은 값을 보이고 있다. 이는 VMQ가 SiO₂로 이루어진 주쇄의 일부가 가교시 완전가교가 되지 않고 남은 올리고머나 단량체들이 이온용출성 평가를 통하여 검출되는 것으로 예상된다. Si의 용출이 MEA에 어느 정도의 영향을 주는가에 대한 구체적인 결과는 찾을 수 없었으나 용출되지 않는 재료가 유리한 것으로 판단된다.

4. Leak 평가

상기의 평가를 통하여 최적의 상태를 만족하도록 만든 배합물에서 NBR 재료는 장기 화학적 물성에서, VMQ는 금속이온 용출성에서, EPDM은 가스투과성이 FKM에 비하여 각각 열세로 나타났다. 따라서 실험을 바탕으로 가장 우수한 것으로 판단된 FKM 재료로 가스켓을 제작하고 자체 제작한 지그에서의 leak 평가를 실시한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

가스켓의 sealing pressure를 0.5~3.0 kgf/cm²까지 증가하면서 체결하였을 때, 시간이 증가됨에 따라 sealing pressure가 감소하고 있으며, 이것은 시간에 따라 leak가 발생하고 있음을 의미한다. 가스켓의 sealing pressure가 낮은 경우에는 체결압의 영향을 거의 받지 않으나 스택에 요구되는 간소화를 위하여 plate에 손상이 가지 않는 범위에서의 최대 체결압이 요구되므로, 상기 FKM 재료의 경우 sealing

Table 3. Elution Test Results of Compounds

	FKM	VMQ	EPDM	NBR
Mg	Less than 1ppm			
Si	Less than 1ppm	9ppm	Less than 1ppm	
Zn	Less than 1ppm			

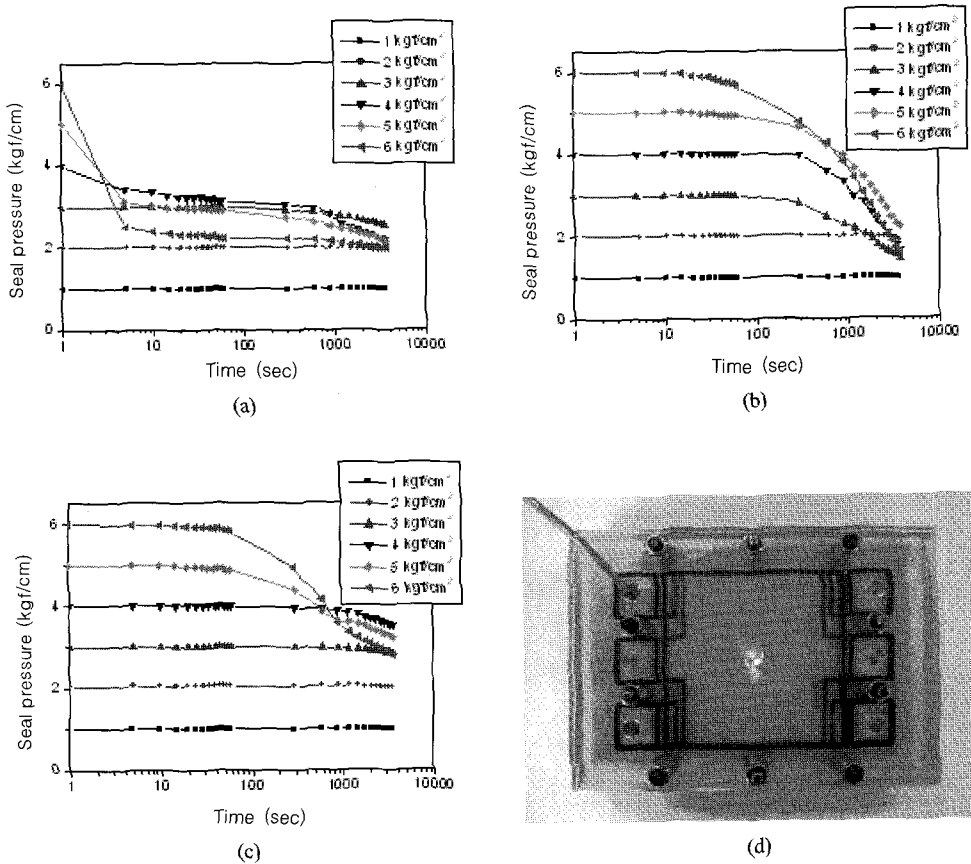


Figure 3. Leak test for changing of stacking pressure (a) Stacking Pressure : 15kgf/cm², (b) Stacking Pressure : 30kgf/cm², (c) Stacking Pressure : 45kgf/cm², (d) Test Jig for Leak test.

pressure가 2.0 kgf/cm² 이상이 되면 600초 부근에서 서서히 leak가 발생하기 시작한다. 따라서 스택 내부에서 발생하는 가스의 압력으로부터 역으로 계산한다면 leak를 발생시키지 않는 최적의 체결압을 찾을 수 있을 것으로 기대된다.

5. 수명예측

기본물성시험에서 가스켓으로써 최적의 결과를 나타낸 FKM으로 가스켓을 제작하였다. 이를 이용하여 가스켓의 수명 예측을 Arrhenius model을 이용하기 위하여 압축영구줄임율을 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다.

일반적인 고무의 특성처럼 고온과 시간 경과에 따라 압축영구줄임율이 나빠지는 것을 알 수 있다.

Table 4. Compression Set(%) at Various Temperature for FKM

Time Temp.	24h	48h	72h	144h	288h	504h	1008h
125℃	12	15	18	23	30	36	45
150℃	13	22	26	33	41	49	60
175℃	14	31	35	44	54	63	73

이 결과를 바탕으로 FKM 재료의 수명 한계점을 압축영구줄임율 80%로 설정하여 Figure 4 (a)에서 각 온도별 시간을 찾아 125℃ : 4430h, 150℃ : 1920h, 175℃ : 1180h를 얻었으며, Figure 4(b)의 관계로부터 관계식

$$\ln(\text{time}) = 252.7 / T + 1.62 \text{ 를 얻었다.}$$

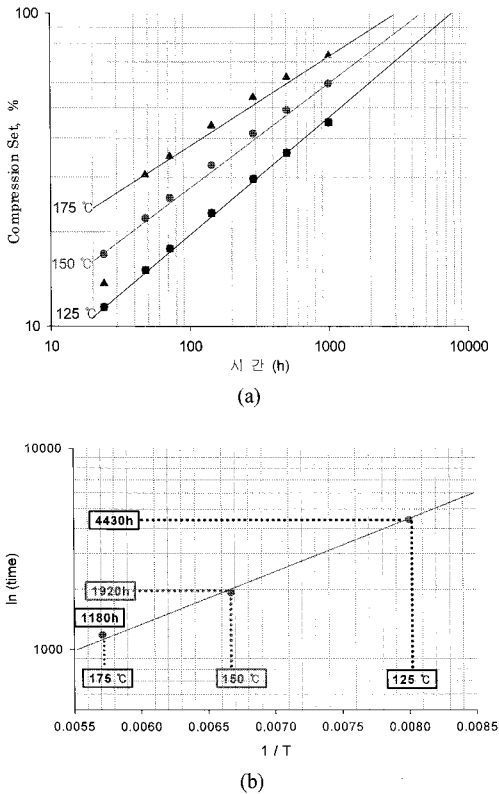


Figure 4. Prediction of life for FKM rubber by Arrhenius model

(a) Relationship with time and compression set
(b) Relationship with temperature and lifetime.

관계식으로부터 연료전지 스택의 예상 운용조건인 80 °C에서의 수명을 예측하면 60,082 시간이 도출된다. 즉 연속적으로 가동했을 때 약 6.86년의 수명을 가지는 것으로 예상할 수 있으나, 실제 스

택에서의 운전조건과 상이한 점이 있을 수 있으므로 많은 평가를 통하여 예측치와 실측치를 보정해 나가는 연구가 지속적으로 요구된다.

IV. 결 론

연료전지 스택용 가스켓 재료로 다양한 고무재료를 이용하여 최적 상태의 배합물을 만들고, 장시간 실시한 물리적, 화학적 평가에서는 큰 차이를 발견 할 수 없었다. 하지만, 상대적으로 우수하다고 판단되는 FKM 재료를 이용하여 가스켓을 만들고, 자체 제작한 지그를 통하여 leak test를 실시하였다. Arrhenius model을 이용하여 수명예측을 하여 $\ln(\text{time}) = 252.7 / T + 1.62$ 의 관계식을 도출하였으며, 80 °C에서 연속운전 시 가스켓의 수명은 60,000 시간 이상 가능할 것으로 예측되었다.

참 고 문 헌

1. “工業調査會”, 燃料電池のすべて, 2003.
2. L. J. Blomen and M. J. Mugerwa, *Fuel Cell System*, 1993.
3. K. Kordes and Simader, *Fuel cells and their application*, 1996.
4. 임태훈, 김형준, “차량용 연료전지 스택”, *Auto Journal*, **29**, 2 (2007).
5. A. E Steck and J. Wei., PCT WO 92/22096 (1992).
6. 노용우의 6명, Patent 95-7750 (1995).
7. W. D. Kim, *Elastomer*, **37**, 107 (2002).