

연료전지 스택 가스켓용 불소고무에 있어 충전제 종류에 따른 영향

허병기*.[†] · 강동국* · 유일혁* · 이동원 · 서관호 · 박이순

*평화오일셀공업(주) 기술개발본부, 경북대학교 고분자공학과
(2007년 10월 26일 접수, 2008년 1월 5일 채택)

Effect to Fillers for FKM (Fluorocarbon rubber) Gasket in Fuel Cell Stack

Byung-ki Hur*.[†], Dong-gug Kang*, Il-hyuk Yoo*, Dong-won Lee, Kwan-ho Seo, and Lee-soon Park

*Research & Development Institute, Pyung-hwa Oil seal Industry Co., LTD., Daegu 711-855, Korea
Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received October 26, 2007; accepted January 5, 2008)

다양한 고무 충전제가 연료전지 스택용 가스켓의 재료로서의 적합성 및 스택체결에 있어 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 카본블랙 및 실리카계 충전제를 사용하여 고무를 배합하였다. 이렇게 배합된 고무재료를 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell)의 구동환경을 고려하여 열과 상대유에 대한 장기평가를 실시하였다. 가스켓에 가장 요구되는 압축 영구 줄임율은, 1000 h까지의 장기평가에서도 15% 이하의 우수한 특성을 보였다. 다양한 충전제를 사용한 배합한 고무재료로 가스켓을 제작하고, 체결시 가스켓과 가스켓 사이의 밀봉력을 FEM (finite element method)을 실시하여 최소 0.2 MPa에서 최대 2.5 MPa일 것으로 예측되었다.

The rubber was compounded with carbon black and silica series-filler to examine the effects of the various rubber fillers on a gasket material's suitability and fuel cell stack conclusion. The evaluation of a long term heat resistance and oil resistance of the mixed rubber material was performed considering at the drive environment of PEMFC. Test results of compression set for the most influencing property of gasket showed that it was about less than 15% at long term of up to 1000 h. In this experiment, FEM analysis is carried out about the rubber material's properties depending on each filler and the stress which is produced when a gasket is contracted by using various filler. Sealing force was expected to maximum 2.5 MPa from minimum 0.2 MPa by using FEM (finite element method) at stacking gasket to gasket.

Keywords: fuel cell, gasket, filler

1. 서 론

연료전지는 고갈되고 있는 화석 연료를 대체하는 신에너지로 각광 받고 있다[1]. 현재 국내외에서 많은 투자와 연구가 진행 중에 있으며, 자동차 및 가정용 발전시스템을 중심으로 상품화 단계에 다다르고 있다. 이러한 연료전지는 시스템에 따라 DMFC (direct methanol fuel cell), PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), PAFC (phosphoric acid fuel cell), MCFC (molten carbonate fuel cell), SOFC (solid oxide fuel cell)로 구분되어 개발이 진행되고 있다[2-4].

연료전지 스택(fuel cell stack)에 공급되는 반응 가스 및 냉각수가 외부로 유출되거나, 서로 섞이는 것을 방지하기 위해서 가스켓(gasket)이 사용되고 있으며, 제작이 용이하고 밀봉 특성이 우수한 고무가 사용되고 있다[3]. 고무 가스켓은 운전온도가 높은 PAFC, MCFC, SOFC에는 적용이 곤란하나, 자동차, 가정용 발전시스템, 휴대용 발전 시스템으로 적용이 검토되고 있는 DMFC, PEMFC에서는 밀봉성이 우수한 재료로 인정받고 있다.

고무 가스켓 재료로는 불소고무, 실리콘 고무가 현실적인 대안으로 생각하고 있으며, 최근에는 가스켓과 MEA, 가스켓과 GDL (gas diffusion layer), 가스켓과 BPP (bipolar plate) 등과의 일체화를 위한 액상고무의 적용도 검토되고 있다[5].

고무재료에 있어 충전제는 고무재료의 보강을 목적으로 투입되는 것으로, 크게 카본블랙과 실리카계로 나뉜다. 보강기능에 대해서는 아직 결정적인 결론은 얻지 못했으나, 화학적인 작용이 아니라 물리적인 작용이 강하다고 인식하고 있다.

입자경이 적을수록 보강의 효과가 크고 고무의 탄성이 떨어지며, 입자의 형상이 구상이 경우가 보강기능이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서, 입자경이나 종류는 고무재료의 경도, 인장강도, 신율 등의 특성을 좌우하며, 쉐어링을 목적으로 하는 가스켓에서의 충전제는 상대부와의 면압 형성에 중요한 요인이 될 수 있다.

본 연구에서는 PEMFC 스택용 고무 가스켓에 요구되는 재료특성과 밀봉성을 살펴보기 위하여, 카본블랙(carbon black)과 실리카와 같은 충전제의 특성에 따른 고무재료의 물성 거동과 이에 따른 고무 가스켓의 특성을 관찰하였다. 고무재료의 물성 거동은 KS M 6518에 따라 평가하였으며, 고무 가스켓이 BPP에 미치는 특성 및 밀봉성에 대

[†] 교신저자 (e-mail: bkhur@pos.co.kr)

Table 1. Typical Properties of FKM Polymer (For801HS)

	Result
Fluorine content (wt%)	66
Mooney viscosity (ML 1 + 10@121 °C)	38

Table 2. Typical Properties of Fillers

	Trade Name	Particle size (nm)	Maker
Carbon black	N330	26~30	DC Chemical
	N550	40~48	
	N770	61~100	
	N990	201~500	
White filler	Anhydrous silica Celite N219	6800	Celite
	hydrous silica Nipsil E74P	2500~3500	Nippon silica
	Coated silica VM56	2000~8400	Hoffmann Mineral
	Anhydrous silica Aerosil 200	12000	Degusa

해서는 FEM (finite element method)을 통하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용한 불소고무는 Solvay solexis사의 For801HS를 사용하였다. Polymer의 특성을 catalogue를 참고하여 Table 1에 나타내었다. 가류조제 및 가공조제로는 Kyouwa사의 MgO와 Dupont사의 VPA#2를 사용하였다. 충전제는 카본블랙의 입자경과 실리카의 제조 방법에 따라 분류된 8종을 사용하였다.

카본블랙인 N330, N770, N770, N990과 실리카인 Celite N219, Nipsil E74P, VM56, Aerosil 200을 사용하여 배합을 실시하였다. 본 연구에 사용한 충전제의 특성에 대해서는 Table 2에 나타내었다.

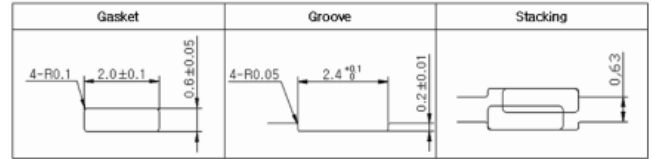
2.2. Formulation의 선정

충전제는 그 종류에 따라 동일함량을 사용할 경우 서로 다른 경도 특성을 보인다. 연료전지 스택용 가스켓은 경도에 따라 밀봉성 및 반발탄성이 크게 변화되므로, 금번 연구에서는 동일한 경도의 고무재료를 만들고 그 특성을 살펴보기 위하여, 인위적으로 충전제의 종류를 고려하여 그 함량을 설정하였다. 충전제의 종류를 다르게 설계한 고무 재료를 FCH, FCF, FCS, FCM, FCC, FCN, FCV, FCA로 표기하고, 설정한 formulation을 Table 3에 나타내었다.

2.3. 혼련 및 시험편의 제작

혼련은 (주)봉신에서 제작한 8인치 open mill을 이용하였으며, 원료 고무, 충전보강제, 가공조제, 가류조제의 순으로 투입하였다. Open mill에서의 작업시간은 원료고무의 소련을 3 min간 실시하였으며, 그 외의 배합제 투입은 육안으로 판단하여 분산이 완전히 이루어지도록 혼련을 지속하였다.

시험편은 180 °C에서 8 min간 press cure를 실시하였으며, 200 °C에서 22 h post cure를 실시하였다. Press cure time은 Toyoseiki사의 rheometer를 측정된 결과를 바탕으로 충분한 가교가 일어날 수 있도록 설정하였으며, post cure time은 원료고무 제조사인 Solvay solexis

**Figure 1. Structure of gasket, groove and stacking of gaskets.**

사의 추천 조건을 채용하였다.

2.4. 물리적, 화학적 특성 연구

가교된 시험편에서 채취한 아령형 3호 시험편 및 압축영구줄임율 (compression set) 평가용 시험편을 이용하여 물리적, 화학적인 특성을 연구하였다. 경도, 인장강도, 신율 등의 물리적 특성과 내열, 내부동액, 내수, 내산성 등의 화학적 특성의 평가는 KS M 6518의 시험에 준하여 실시하였으며, 평가 온도는 PEMFC의 상용온도 등을 고려하여 설정하였다. 평가 시간은 장기 성능을 예측할 수 있도록 1000 h까지 실시하였다.

2.5. FEM 해석

가스켓이 연료전지 스택에 체결되었을 때의 씰링 특성은 실제 체결하여 그 특성을 살펴보는 것이 가장 좋은 방법이나, 스택을 직접 제작해야 하는 어려움이 따른다. 따라서 FEM 해석을 통하여 예측하는 방법이 널리 이용되고 있다. 가스켓 및 BPP의 groove는 제작 능력에 따라 산포를 가지므로 Nominal을 중심으로 Min, Max로 나누어 해석하였다. 또한 압축률 및 충전률도 설계시의 기준에 따라 Min, Nominal, Max로 나누어 실시하였다. 해석 조건에 대하여 Figure 1과 Table 4에 나타내었다. 해석 조건은 상온이며, groove-gasket, gasket-gasket 사이의 마찰계수는 0.2로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재료 기초 물성

카본블랙의 입자경에 따라 선정된 카본블랙 4종과 고유특성을 가진 실리카 4종을 이용하여 혼련한 고무재료의 물성을 Table 5에 나타내었다.

경도를 55도 수준을 유지하기 위하여 투입한 충전제의 종류별 함량을 조절하였으며, 배합한 8종의 경도는 54~55도 수준을 나타내었다. 동일한 경도를 보이는 범위에서는 카본블랙을 사용한 것이 실리카계 충전제를 사용한 것보다 인장강도가 우수하였다. Anhydrous silica 계인 Aerosil 200을 사용한 경우가 대상 재료 중 인장강도가 가장 우수하게 나타났으나, 이는 입자경이 크기 때문에 분산성이 우수하여 나타난 결과로 판단된다.

3.2. 장기 내열 평가

카본블랙 및 실리카를 사용하여 배합한 8종에 대하여 내열 장기 평가를 실시하였다. 통상 PEMFC의 사용조건을 상온에서 80 °C 정도로 볼 때, 가속조건으로 평가하기 위하여 100 °C에서 평가를 실시하였다 [8]. Figure 2에 시간별 경도변화를 나타내었다. Figure 2와 같이 8종 모두 1000 h까지의 장기 평가에서 경도변화가 ±5 이내의 우수한 값을 얻었다. 이것은 열에 의한 불소고무의 주쇄가 분해되는 등의 열적 분해가 없었음을 보여주고 있다. 통상 불소 고무가 200 °C 이상의 고온에서 주쇄의 분해가 발생하므로, 100 °C에서의 1000 h까지의 평가

Table 3. Formulations

Formulation	FCH	FCF	FCS	FCM	FCC	FCN	FCV	FCA
For 801Hs				100				
MgO				7				
VPA#2				1				
N330	1	-	-	-	-	-	-	-
N550	-	2	-	-	-	-	-	-
N770	-	-	3	-	-	-	-	-
N990	-	-	-	4	-	-	-	-
Celite N219	-	-	-	-	1	-	-	-
Nipsil E74P	-	-	-	-	-	1	-	-
VM56	-	-	-	-	-	-	7	-
Areosil 200	-	-	-	-	-	-	-	1

Table 4. Tolerance of Width, Height, Compression Ratio and Filling Ratio for Gasket and Groove

		Min.	Nominal	Max.
Gasket	Width (mm)	1.9	2.0	2.1
	Height (mm)	0.55	0.60	0.65
Groove	Width (mm)	2.4	2.4	2.5
	Height (mm)	0.19	0.20	0.21
compression ratio	%	4.55	14.17	22.31
filling ratio	%	79.62	97.09	112.62

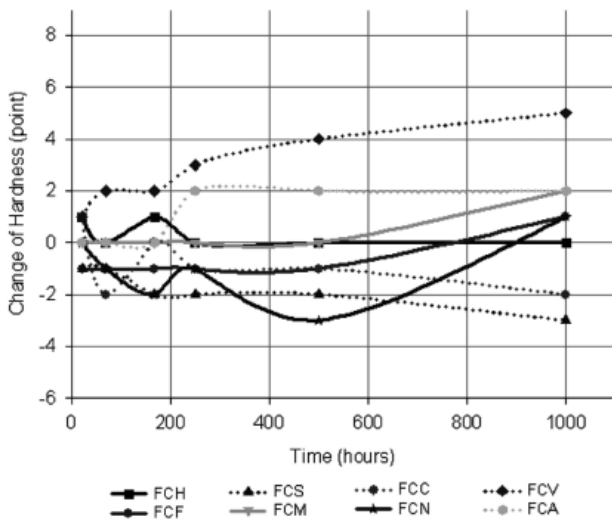


Figure 2. Change of hardness for heat aging at 100 °C.

에서는 주쇄의 분해가 일어나지 않았음을 보여주고 있다. 또한, 충전제인 카본블랙, 실리카 등의 종류에 따른 열적 안정성의 차는 발견할 수가 없었다.

3.3. 장기 내액 평가

연료전지 스택에서는 수소와 산소의 반응으로 물을 생성하므로 가스켓 재료는 수소와 산소에 대한 기체를 밀봉하는 역할과 반응 생성물은 물을 밀봉하는 역할을 동시에 가져야 한다. 따라서 스택 내에서 가질 수 있는 액체에 대한 특성을 평가하기 위하여 물, 부동액에 대한

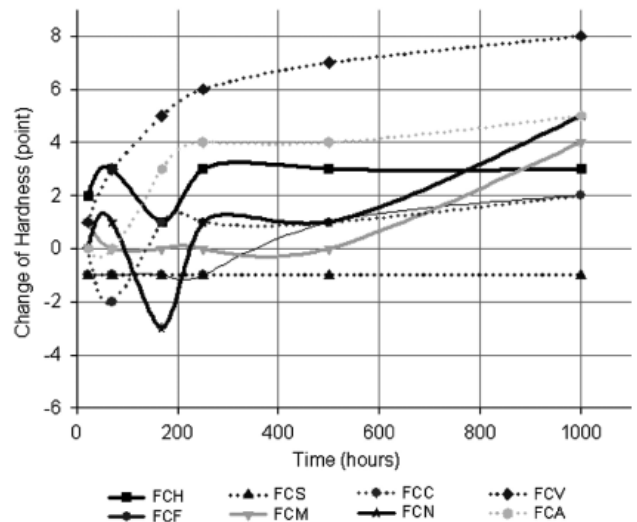


Figure 3. Change of hardness against water at 90 °C.

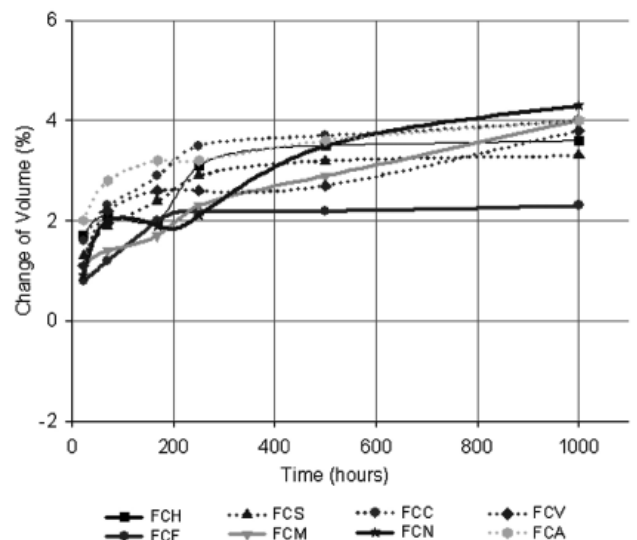


Figure 4. Change of volume against water at 90 °C.

평가가 요구된다. Figures 3과 4에서는 물에 대한 장기 물성 평가시의 경도 변화 및 체적변화를 나타내었으며, Figures 5와 6에는 부동액에

Table 5. Typical Properties of Compounds within Fillers such as Carbon Black, Silica

	FCH	FCF	FCS	FCM	FCC	FCN	FCV	FCA
Hardness (point)	55	55	55	54	55	55	55	54
Tensile stress (kgf/cm ²)	98	109	103	89	80	81	95	117
Elongation (%)	300	300	340	290	385	330	293	360
specific gravity	1.83	1.83	1.83	1.83	1.84	1.84	1.87	1.85

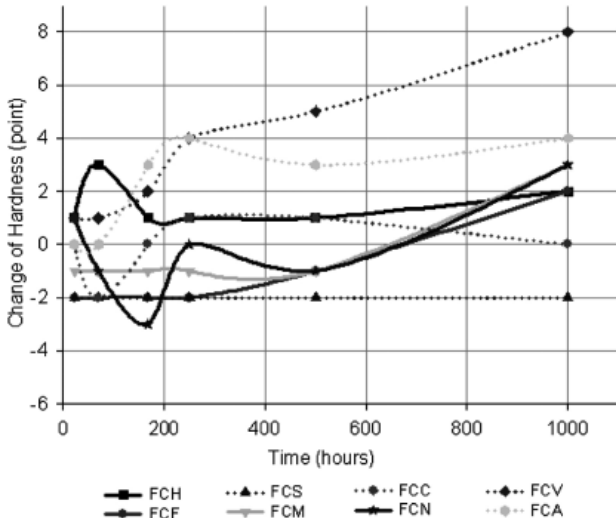


Figure 5. Change of hardness against coolant within 50 wt% water at 90 °C.

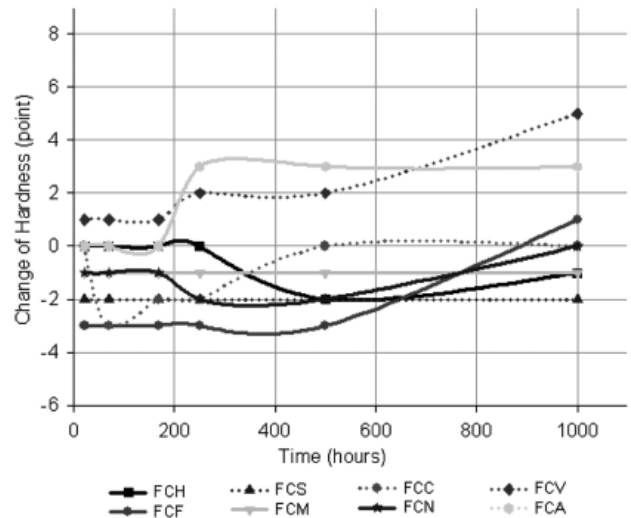


Figure 7. Change of hardness against sulfuric acid sol. (pH = 2) aging test at RT.

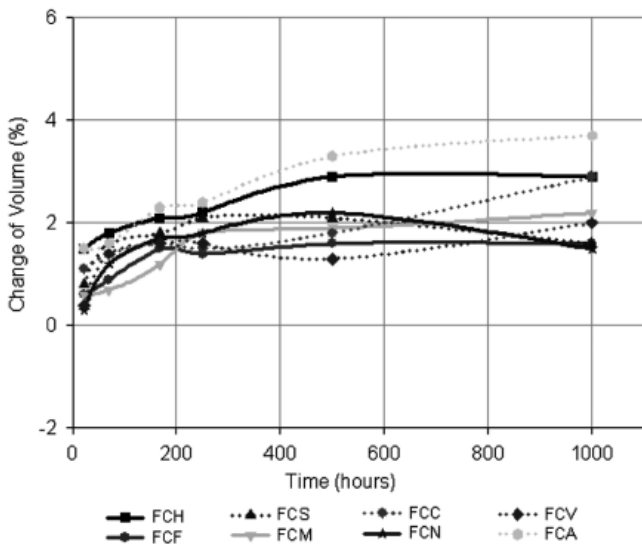


Figure 6. Change of volume against coolant within 50 wt% water at 90 °C.

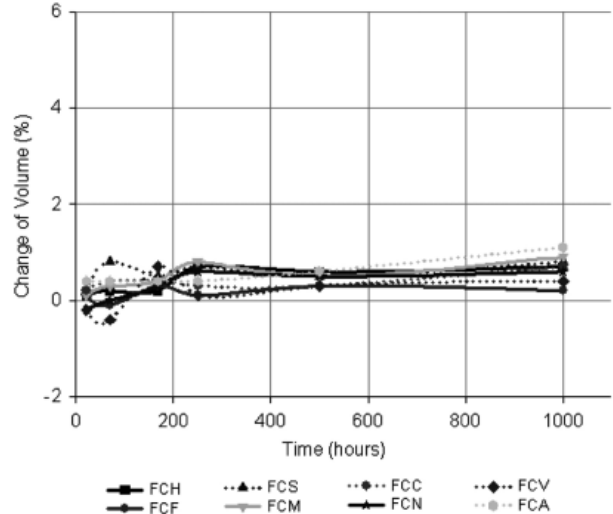


Figure 8. Change of volume against sulfuric acid sol. (pH = 2) aging test at RT.

대한 장기 경도, 체적 변화를 나타내었다.

Fumed 실리카인 VM56을 충전제로 사용한 FCV만이 상대적으로 경도변화가 크게 나타났으며, 나머지 7종은 경도변화가 ±5 이내의 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 내열 장기 평가에서도 FCV가 상대적으로 경도변화가 컸으며, 이것은 충전제인 VM56의 내열성이 타 충전제에 비하여 열악한 것으로 예상된다. 그러나, 체적변화율은 5% 이내로

우수한 결과를 얻을 수 있었다. 부동액에서도 물에서와 유사한 경향을 보이고 있으며, VM56을 충전한 FCV를 제외한 7종에서 우수한 결과를 보이고 있다. 물과 부동액 평가에서는 배합제의 종류에 따른 차이를 발견할 수가 없었다. 스택 내의 MEA에서 발생하는 산이 가스켓에 영향을 줄 수 있으므로, 내산에 대한 장기 평가도 실시하였다. Figures 7과 8에 경도변화 및 체적변화 결과를 나타내었다. 산에 대한 장기 평가에서도 모두 우수한 결과를 보이고 있으며, 배합제의 종류에 따른

Table 6. Compression Set at 100 °C

Times	FCH	FCF	FCS	FCM	FCC	FCN	FCV	FCA
22 h	6	3	3	5	6	6	8	11
70 h	6	6	7	7	8	8	9	13
168 h	7	7	9	7	8	8	9	14
250 h	7	8	9	8	8	10	10	14
500 h	10	8	9	8	8	11	10	14
1,000 h	11	10	10	10	13	12	10	16

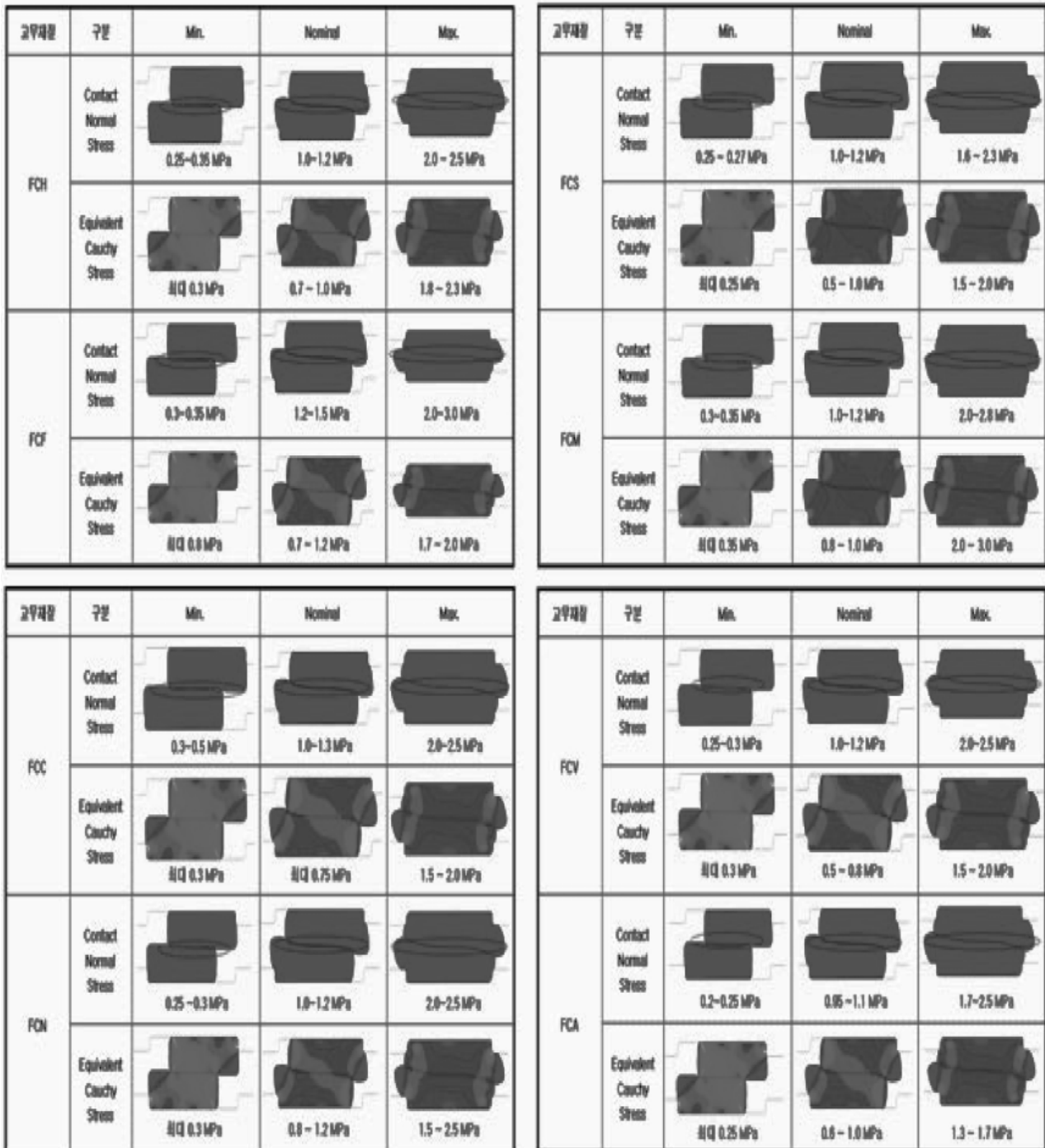


Figure 9. Prediction of contact normal stress and equivalent cauchy stress.

차이는 발견할 수가 없었다.

내액 평가는 평가온도를 PEMFC의 상용온도에서 실시하여 polymer 인 불소고무의 주쇄에 영향을 주지 못한 것으로 판단되며, 충전제가 소량 첨가되어 충전제의 종류에 따른 영향을 판단할 수가 없었다.

3.4. 압축영구줄음을 평가

가스켓용 고무재료에서는 대상물에 대한 내구성과 더불어 가장 큰 중요한 요소는 압축영구줄음율이다. 고무재료가 가지고 있는 회복특성을 이용하여 가스켓이 밀봉특성을 보이므로, 사용조건에서의 압축영구줄음율은 밀봉특성과 직결된다고 할 수 있다. Table 6에는 8종의 고무재료에 대한 압축영구줄음을 결과를 나타내었다.

실리카류의 충전제가 카본블랙계를 사용할 때보다 압축영구줄음율이 나쁘게 나타났으며, 이것은 충전제의 입자경이 큰 실리카계의 반발특성이 입자경이 작은 카본블랙계에 비하여 떨어지기 때문이다. Table 6의 결과에서도 입자경이 가장 큰 Aerosil 200을 사용한 FCA가 가장 나쁘게 나타났다. 따라서 연료전지 스택용 가스켓 재료에 있어서는 압축영구줄음율이 우수한 카본블랙계 충전제를 사용하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

3.5. FEM 해석

가스켓이 스택 내에서 체결되었을 때 가스켓과 가스켓 사이에서 발생하는 면압에 의해 밀봉 특성이 유지된다[9-17]. 가스켓의 형상이나 그 높이에 따라 다른 특성을 보이므로, 표면 형상 및 적절한 높이의 결정이 중요한 요소이다. 이러한 요소들은 직접 가스켓을 만들어 평가하지 않으면 알 수 없으나 최근에는 FEM 해석을 이용하여 그 결과를 예측하고 있다. 금번 제작한 8종의 고무재료에 대한 FEM 해석 결과를 Figure 9에 나타내었다. Contact normal stress는 가스켓과 가스켓 사이에 발생하는 밀봉력(Sealing force)을 stacking 조건에 따라 최소 0.2 MPa에서 최대 2.5 MPa를 가질 것으로 예측된다. 재료의 종류에 따라 예측값의 산포는 가지나, 카본블랙계를 사용한 재료가 조금 더 좋은 것으로 예측되었다. 또, 카본블랙계 중에서도 FEF를 사용한 재료가 좀 더 우수하나, 이것은 재료의 특성에 대한 차이라고 보기는 어려울 것 같다. Equivalent cauchy stress는 동등한 것으로 예측되었다. FEM 해석결과에서도 단순한 형상을 가진 가스켓에서는 그 차를 크게 발견할 수가 없었으나, 밀봉성을 향상시키기 위하여 가스켓의 단면을 복잡하게 설계한다면 그 차가 발생할 수도 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

연료전지 스택에 사용되는 가스켓에 사용되는 불소고무에 있어, 각종 충전제가 미치는 영향을 파악하기 위하여 본 실험에서는 카본블랙계, 실리카계 충전제를 이용하여 고무재료를 만들었다. 동일한 조건에서 평가를 위하여 충전제의 양을 임의조정하여 동일한 정도로 만들었으며, 압축영구줄음을 평가를 실시하였다. 카본블랙계 충전제가 상대적으로 압축영구줄음율이 우수하였으며, 실리카계 충전제를 사용한 경우도 압축영구줄음율이 1000 h 평가시 15% 수준으로 우수하였다.

참 고 문 헌

1. H. K. Kim and S. C. Nah, *New Renewable energy & Fuel Cell*, 11 (2006).
2. 工藤徹一, 山本治, 岩原弘育, *燃料電池*, 17 (2007).
3. L. J. Blomen and M. J. Mugerwa, *Fuel Cell System* (1993).
4. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and their Application* (1996).
5. 黒木, *燃料電池*, 5, 67 (2005).
6. 日本ゴム協会, *日本工業便覧*, 320 (1982).
7. Plastic, rubber mixing chemicals, 217 (1990).
8. P. G. Patil, *Fuel cell Seminar*, Tucson, Arizona (1992).
9. B. M. Gorelik and G. I. Feld'man, *Soviet Rubber Technology*, 22, 27 (1963).
10. A. Strozzi, *Experimental Stress Analysis*, ed. H. Wieringa, 613, Martinus Nijhoff Publ. (1986).
11. B. M. Gorelik, M. F. Buhina, and A. V. Ratner, *Soviet Rubber Technology*, 20, 10 (1961).
12. B. M. Gorelik and G. I. Feld'man, *Soviet Rubber Technology*, 23, 21 (1964).
13. P. B. Lindley, *J. of IRI*, 4, 209 (1967).
14. J. G. Curro and E. A. Salazar, *Rubber Chemistry and Technology*, 46, 530 (1973).
15. T. Ebisu, M. Yamamoto, H. Maekawa, and A. Onodera, *Patram* 83, 672 (1983).
16. A. F. George, A. Strozzi, and J. I. Rich, *Tribology International*, 20, 237 (1987).
17. N. W. B. Clarke, *Inst. Public Health Engrs. Journal*, 63, 108 (1964).