

## 고분자 전해질 연료전지 스택용 고무 개스킷의 노화특성 연구

강동국 · 허병기 · 이동원\* · 서관호\*\*·†

평화오일씰공업(주) 기술개발본부, \*피시케이(주), \*\*경북대학교 고분자공학과  
(2010년 11월 2일 접수, 2011년 2월 7일 채택)

### Aging Property Studies on Rubber Gasket for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack

Dong-gug Kang, Byung-ki Hur, Dong-won Lee\*, and Kwan-ho Seo\*\*·†

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

\*PCK Industry Co. Ltd., Daegu 704-901, Korea

\*\*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received November 2, 2010; Accepted February 7, 2011)

연료전지 스택 작동환경에서의 열노화 특성을 살펴보기 위하여 다양한 고무 compound의 내열 및 압축 영구 줄음률의 평가를 실시하고, 스택의 장시간 운전을 통해 접합할 수 있는 대상액인  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ , LLC (Ethylene glycol :  $H_2O = 50 : 50$ )에 대하여 장시간 평가를 실시하였다. NBR과 EPDM은 시간이 경과할수록 침적액의 변색하는 것을 알 수 있었으며, VMQ는  $H_2SO_4$  분위기에서 시간에 따라 고무가 노화되는 것을 TGA, SEM, EDS 분석을 통하여 확인하였다.

In order to explore properties of various rubber compounds after thermal aging under the condition similar to the operating environment of a fuel cell-stack, heat resistance and compression set of those compounds were investigated for a long term operation in  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ , and LLC (ethylene glycol :  $H_2O = 50 : 50$ ) solution. It was assumed that aging Acrylonitrile butadiene rubber (NBR) and Ethylene Propylene diene rubber (EPDM) compound in the solution resulted in discoloration as time passed. It was also found that hydrolysis was developed on the Silicone rubber (VMQ) compound intentionally aged under acidic condition by means of TGA, SEM, and EDS analysis.

**Keywords:** fuel cell, gasket, stuck, aging, VMQ

### 1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 연소 과정을 거치지 않고 전기 에너지로 만드는 획기적인 방법이다. 연료를 연소하면서 발생하는 열 에너지를 운동에너지로 변환시키고, 다시 전기에너지로 변환하는 기존의內연기관과는 달리, 연료전지는 직접 수소와 산소를 화학 반응시켜 전기를 발생시키므로 고효율을 발전의 가능성이 있다. 자동차의 경우, 가솔린 내연 기관 자동차와 비교하면 에너지 효율이 30% 이상 높고 게다가 고효율이 소용량 저출력도 달성 가능한 것이 큰 특징이다. 가정용 연료전지 시스템의 경우는 마이크로 가스터빈 발전기와 비교하면 현재보다도 발전 효율이 35% 정도 높고 고효율, 소용량 저출력이 달성 되는 것이 큰 특징이다. 따라서 연료전지가 차세대 에너지 보급원으로 각광받으며 등장하였다[1,2].

연료전지의 기본구성은 전기를 발생시키는 연료전지 스택과 수소 공급장치, 그리고 연료전지 스택에서 발생되는 직류전기를 AC전기로 변환시키는 직, 교류 변환장치 등으로 구성된다. 연료전지 스택은 고

분자 전해질 막과 전극(연료극, 공기극), Gas Diffusion Layer (GDL) [3], 분리판(bipolar plate)[4]으로 이루어진다. 연료극과 공기극의 두 전극을 고분자전해질 막에 부착시킨 것을 고분자 전해질막 전극접합체(membrane electrode assembly, MEA)라고 하며, 이러한 MEA를 GDL 사이에 삽입하여 단위전지(unit cell)를 제작하게 된다. 연료전지는 가스의 공급을 통하여 전기를 발생시키는 장치로서 상당히 높은 수준의 밀봉기술을 요구한다. 연료전지의 성능 향상을 위해서는 공급된 연료가스의 손실됨이 없이 전극으로 전달되어야 하며, 특히 연료 가스 중 수소의 경우 항시 기밀성이 유지되어 안정성이 확보되어야 한다. 개스킷은 막(membrane)과 분리판(bipolar plate) 사이를 밀봉하는 역할을 수행한다. 만약 이 부분의 기밀성이 유지하지 않으면 연료와 공기가 섞이거나 스택 외부로 누설 될 수 있어 스택의 효율 저하뿐만 아니라 전체 시스템의 성능저하에도 큰 영향을 미치므로 매우 중요한 기능을 수행한다고 볼 수 있다. 누설에 대한 문제는 스택 내부의 개스킷 뿐만 아니라 외부에서 공급되는 연료나 공기가 들어오고 나가는 입, 출구 및 분리판 사이의 기밀도 대단히 중요하다.

개스킷 재료로 많이 적용되고 있는 고무는, 산업계에 다양한 용도로 사용되고 있으며, 종류도 10종이 넘는다. 최근 이러한 고무들은 물

† 교신저자 (e-mail: khseo@knu.ac.kr)

**Table 1. Formulation of Rubber Compounds Used**

Ingredients	NBR	EPDM	VMQ	FVMQ	FKM
N32/DN2850	30/70	-	-	-	-
KEP960/KEP2320	-	30/80	-	-	-
KE941	-	-	100	-	-
FE261U	-	-	-	100	-
E60C	-	-	-	-	100
N550 / DOP	40/10	30/0	-	-	4/0
ZnO	5	5	-	-	-
MgO / Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	3/6
DCP / C-8	-	5/0	0/2	0/2	-
Sulfur/TT/CZ	0.5/1/1	-	-	-	-
Total	157.5	150	102	102	113

성치의 수정, 유동성 또는 가공방법의 개선 등 다양한 연구개발을 통해 기존에 사용되고 있던 고무재료에 비해 물리적 특성, 유동학적 특성, 내열 및 내화학적 특성들이 매우 향상되었으며 종전보다 개선된 형태로 사용되고 있다[5-7]. 고무재료는 자동차 부품을 구성하는 학재료 중에서 가장 대표적인 것으로 낮은 생산원가에 비하여 고무재료가 가지는 유연성, 가공성, 탄성 등의 장점을 가지고 있다[8-11].

본 연구에서는 연료전지 스택용 개스킷 재료로 거론되는 acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)[12], ethylene-propylene-diene rubber (EPDM)[13], vinyl-methyl silicon rubber (VMQ)[14], fluoro silicon rubber (FVMQ), fluorocarbon rubber (FKM)[15] 고무를 이용하여 스택의 운전조건으로부터 예측한 조건에서 장시간 침적시의 노화특성을 살펴보자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서는 NBR, EPDM, VMQ, FVMQ, FKM 고무가 연료전지 스택용 고무 개스킷으로의 적합성을 검토하기 위하여 자동차 등 산업계에서 적용중인 고무 개스킷 재료들을 비교하였다. NBR, EPDM, FKM과 같이 다양한 배합제의 조합을 통하여 물성을 발현하는 고무재료는 경도 50도 수준의 소재를 선정하였으며, VMQ와 FVMQ는 원료고무의 특성에 따라 물성이 결정되므로, 산업계의 고무 개스킷 재료로 최적화된 소재를 선정하였다.

### 2.2. 배합비

Table 1에 각 재료의 배합비를 나타내었다. NBR compound는 Nippon Zeon의 ACN 함량이 33.5%인 N32와 28%인 DN2850을 사용하였다. 물리적 성능을 발현시키기 위하여 카본블랙 N550과 가소성을 부여하기 위하여 애경 유화의 dioctyl phthalate (DOP)를 사용하였다. 가교제로는 삼보아연의 ZnO를, 가교시스템은 황가교에 TT, CZ 가교촉진제를 사용하였다. EPDM compound는 금호 석유화학의 에틸렌 성분이 57.5 wt%이고, ENB 성분이 4.7 wt% KEP2320과 에틸렌 성분이 50 wt%이고, ENB 성분이 5.7 wt%인 KEP960을 사용하였다. 가교제로 ZnO를, 가교제로 NOF사의 dicumyl peroxide를 사용하였다. VMQ compound는 Shinetsu사의 KE941, 동사의 가교류제인 C-8(2,5-dimethyl-2,5di(t-butylperoxy)-hexane)을 사용하였으며, FVMQ compound는 Shinetsu의 FE261에 가교제 C-8을 사용하였다. FKM compound는 Dupont

**Table 2. Mechanical Properties of Various Rubber Compounds for Gasket**

	NBR	EPDM	VMQ	FVMQ	FKM
Hardness (shore A)	54	53	40	63	52
Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	150	145	73	77	74
Elongation (%)	400	450	290	280	230

사의 Viton E60C에 교우와사의 MgO와 Rhin Chemie사의 Rhenofit CF를 사용하였다. 그 외 각 compound에 특성을 발현하기 위한 첨가제가 추가되었으나, 산업계에 적용중인 고무 개스킷 소재의 배합비로 공개는 불가능하다.

### 2.3. 혼련 및 시험편의 제작

본 연구에 사용한 재료는 개스킷 재료로서의 적합한 성능을 가지도록 적정량을 처방하여 혼련을 실시하였다. 혼련은 8인치 open mill을 이용하였으며, 원료고무, 충진 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. NBR은 Post cure가 없으며, EPDM은 150 °C 15 h, VMQ와 FVMQ는 200 °C 4 h, FKM은 200 °C 22 h post cure를 실시하였다.

### 2.4. 고무 재료의 물성 연구

가교된 시험편에서 채취한 아령형 3호 시험편 및 압축 영구 출음률 평가용 시험편을 이용하여 물리적, 화학적인 특성을 연구하였다. 모든 평가는 KS M 6518의 시험에 준하여 실시하였으며, 경도, 인장강도, 신율 등의 상온상태에서의 물리적 특성을 측정하였다. 저온성은 Yasuda사의 145-L를 이용하여 평가를 실시하였다.

개스킷 재료에 요구되는 압축영구 출음률은 각 고무 조성물을 이용하여 O-Ring을 제작하고 1000 h에 걸쳐 평가를 실시하였다. 또, 열에 대한 노화특성을 살펴보기 위하여 100 °C의 오븐에서 680 h까지 평가하여 물성변화를 살펴보았다. 또 연료전지 시스템에서 접촉이 예상되는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, LLC (Ethylene glycol : H<sub>2</sub>O = 50 : 50)에 대하여 680 h까지 침적하여 체적변화율을 조사하였다. 또, 노화시간이 경과하면서 고무재료의 배합에 사용된 약품들이 용출되어 연료전지 스택의 MEA를 오염시킬 수 있으므로, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O에 대한 침적시켜 대상액의 변화를 살펴보았다.

또한, 가속시험을 통하여 강제노화시킨 노화 특성을 살펴보기 위하여, 가장 일반적으로 사용이 많은 VMQ를 선정하고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 강제노화시킨 후, TGA (Shimadzu사, TGA-50)를 통하여 변화를 살펴보았다. 또한, SEM (JEOL사, JSM-5610)을 이용하여 NBR, FKM 재료의 morphology를 비교하였으며, EDS (Oxford사, INCA)를 통하여 침적 전후의 Si 비를 측정을 통하여 노화특성을 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 재료 기초 물성

고무 탄성체들에 대하여 연료전지 개스킷으로 사용될 경우 필요한 주요한 기본 특성치들에 대한 평가를 진행한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Compound의 인장강도 및 신율은 NBR과 EPDM이 우수하였다.

Table 3. Low Temperature Property of Various Rubber Compounds

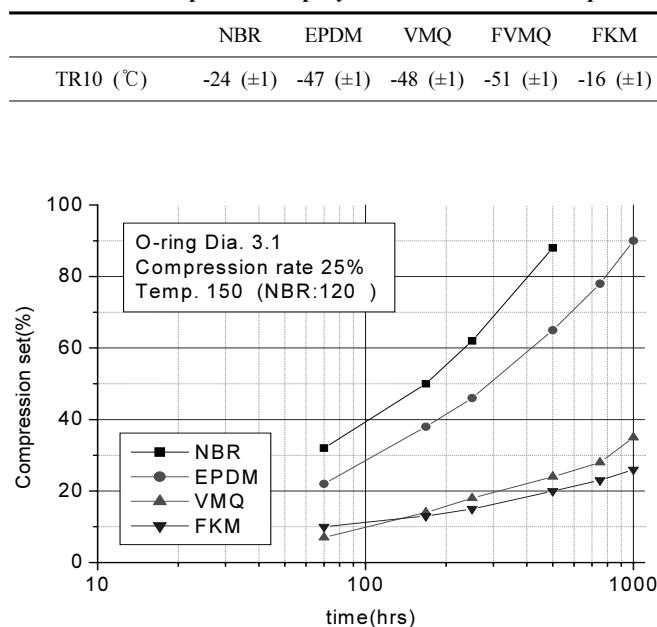


Figure 1. Compression set (%) of the O-rings at a fixed temperature in aging oven as a function of time.

NBR은 카본블랙이 충전되어 우수한 강성을 보이고 있으며, 가소제를 적용함으로 인하여 신율 향상 효과를 보였다. EPDM은 오일 함유 탑입의 원료고무인 KEP 960을 채용함으로써 우수한 신율과 카본블랙의 충전도 저경도를 가질 수 있었다. VMQ와 FVMQ는 실리콘계 고무가 가지는 낮은 인장강도와 신율을 보이고 있으며, FKM은 카본블랙 등의 충전제가 첨가되지 않아 인장강도가 낮게 나타났다.

Table 3에는 TR-10 결과를 통하여 저온성을 비교하였다. TR-10은 고무를 유리전이온도 이하로 유지시켜 고정시킨 후, 온도를 상승시키며 고무의 회복이 10%가 되는 온도이다. 저온성은 EPDM, VMQ, FVMQ가 비교 우위에 있음을 알 수 있다. 축쇄에 강력한 극성그룹을 가지는 NBR과 FKM에 비하여 축쇄에 비극성 그룹을 가지는 소재들의 저온성이 우수하게 나타났다.

### 3.2. 열에 대한 노화 특성

개스킷을 포함한 셀링을 담당하는 제품은 탄성체가 발현하는 물성 중에서도 상대부분과의 접촉과 환경조건에서 발생하는 탄성체의 영구적인 변형, 즉 압축시의 영구 변형율이 매우 중요한 특성치이다. 그리고 셀링 부품이 상대를 밀어내는 힘인 반력 또한 상당히 주요한 특성이다. 연료전지를 사용하는 동안 영구변형은 지속적으로 진행되며, 이로 말미암아 반력은 점차적으로 감소하게 된다. 이러한 변형과 반력을 적절하게 조정하고 근본적으로 작은 값을 지니도록 설계하는 것이 필요하다.

본 연구에 사용한 고무재료를 이용하여 직경 3.1 mm의 O-ring을 제작하여 압축 영구 줄음률을 평가한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로는 압축 영구 줄음률은 원기동형의 시험편을 이용하여 측정하였다. 개스킷과 같은 제품에서는 실제와 좀 더 유사한 결과를 얻기 위하여 O-ring을 이용하기도 한다. 1000 h의 압축 영구 줄음률은 FKM이 가장 우수하게 나타났고 시간이 지날수록 NBR, EPDM과 FKM, VMQ의 차이는 더욱 커졌다. 이것은 열에 의한 노화가 원인으로 판단

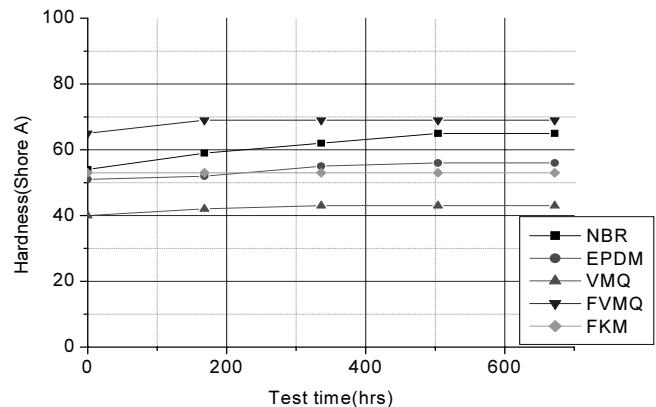


Figure 2. Hardness changes of rubber compounds aged in aging oven at 100 °C.

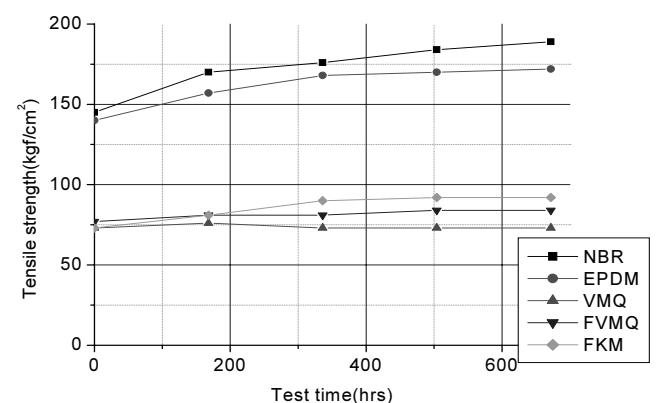


Figure 3. Tensile strength of samples aged in aging oven at 100 °C.

되며, 가소제를 포함한 NBR 및 oil을 함유하는 탑입의 원료고무를 채용한 EPDM은 시간이 진행할수록 이러한 오일성분이 열에 의해 분해휘발됨에 따라 압축 영구 줄음률은 급격하게 증가하는 것으로 판단된다.

스택의 운전 조건을 감안하여 100 °C에서 680 h까지 내열시험을 실시하였다. Figure 2는 내열시험 후의 경도변화로 NBR은 경도가 10도 상승하였다. 이것은 NBR의 내열성이 100 °C 수준임을 감안할 때, 열에 의해 주쇄에 있는 이중결합이 분해된 것으로 추정된다. 나머지 소재는 주쇄에 이중결합을 가지지 않는 구조로 100 °C에서 충분한 내열성을 가지고 있다고 판단된다.

Figure 3에는 인장강도에 대한 장기 평가 결과를 나타내었다. 인장강도는 일반적으로 가교결합의 강도가 감소하는 쪽이 증가한다. EPDM을 살펴보면 인장강도가 다소 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 가교되지 않은 관능기가 온도 상승에 따라 가교반응에 참여되면서 나타나는 현상으로 판단된다. 하지만 만약 더 높은 온도로 시험할 경우 오히려 노화가 진행되어 감소할 것으로 예상된다. 이는 NBR의 경우도 마찬가지이다. NBR은 결합이 약한 polysulfide가교를 많이 함유하고 있다. 고무의 주쇄에 있는 결합보다 낮은 가교결합 에너지를 갖는 이런 약한 가교결합들은 편재된 높은 응력 집중을 완화시키는 능력을 갖고 있으므로 강한 가교결합으로 가교된 고무보다 더 높은 초기 인장강도를 나타낸다.

Figure 4에는 신율에 대한 장기 평가 결과를 나타내었다. 노화가 진행됨에 따라 국부적으로 높은 응력집중이 생기면서 신율은 감소한다.

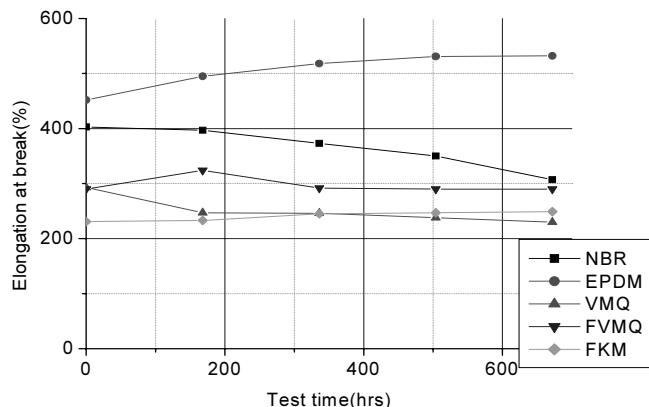


Figure 4. Elongation changes of rubber compounds aged in aging oven at 100 °C.

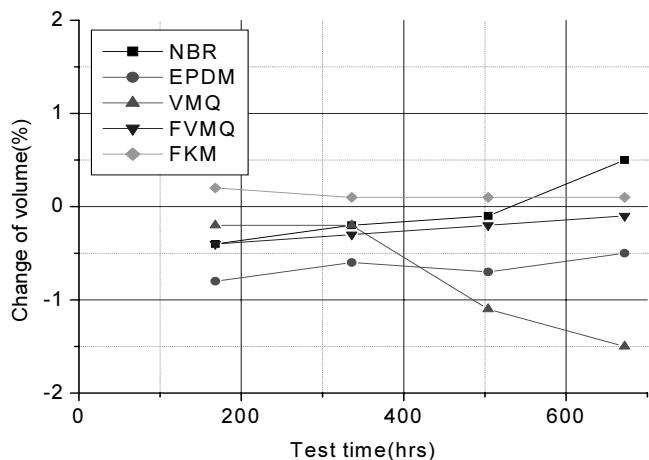


Figure 5. Volume changes of rubber compounds immersed in 0.1 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 80 °C.

일반적으로 신율은 가교결합간 분자량의 제곱에 비례하는 것으로 전체 가교밀도가 낮을 때는 변형이 일어나는 동안 사슬이 늘어나는 현상을 방해하지 못하므로 신율은 증가하지만 전체 가교밀도가 어느 임계치 이상으로 높아지면 가교의 존재는 변형에 따라 사슬의 배향을 방해하여 더 낮은 신율을 나타내게 된다. 즉 네트워크 사슬들 때문에 일부 에너지는 더 긴 네트워크를 늘리는 데 소비된다. 따라서, 내열시험 후의 각 샘플의 또한 신율의 감소를 보이고 있다. EPDM의 경우, 신율이 증가하고 있는데, 이것은 화학구조상 주 사슬에 이중결합이 없고 유기 과산화물 가교로 이루어져 EPDM이 시간이 지나면서 일부 미가교된 관능기가 가교되며 전체 가교밀도가 상승하기 때문으로 추정된다.

### 3.3. 내액에 대한 노화 특성

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, LLC (ethylene glycol : H<sub>2</sub>O = 50 : 50)에 대한 680 h까지의 침적 평가시의 체적변화율의 결과를 Figure 5에서 Figure 8까지 나타내었다. 내액 상태에서 고무가 장기간 또는 고온으로 액체와 접촉하면 수분을 흡수하는 경향을 보이는데 이는 충전제, 금속산화물과 같은 배합약품들이 친수성으로 용해성 불순물들이 수분을 흡수하는 데 큰 영향을 미치기 때문이다. 고무가 팽윤이 일어나면 고무의 경도가 낮아지고 반발탄성이 줄어들게 되어 밀봉력이 감소하게 되는 것이

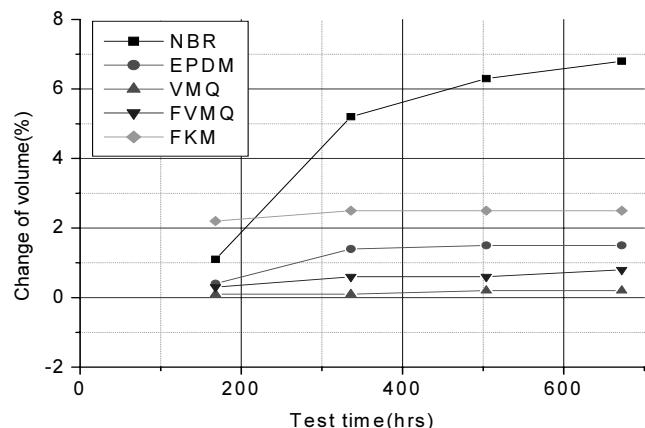


Figure 6. Volume changes of rubber compounds immersed in pure H<sub>2</sub>O at 80 °C.

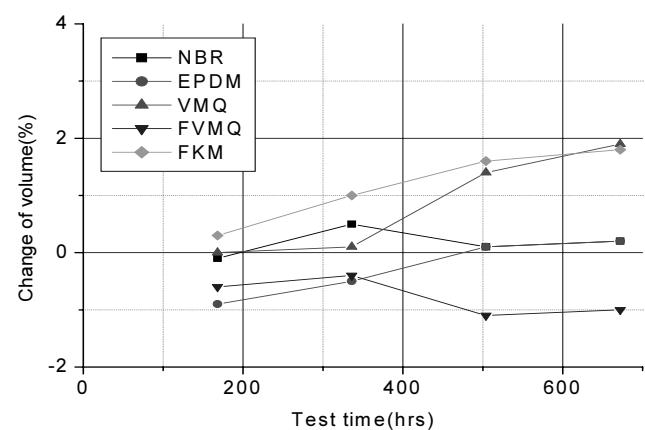


Figure 7. Volume changes of rubber compounds immersed in LLC (Ethylene glycol : H<sub>2</sub>O = 50 : 50) at 80 °C.

다. 따라서, 이러한 팽윤은 밀봉 소재로서의 적합성을 판단하는 기준이 된다.

Figure 5와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서는 EPDM은 체적변화가 거의 없고 NBR은 약간 증가하는 현상을 보인 반면 VMQ는 가장 큰 체적의 감소를 나타냈다. 이는 VMQ의 주 사슬이 황산에 의하여 열화되었기 때문으로 추정된다. 하지만 측쇄에 fluoro를 함유한 FVMQ는 변화율이 적어 시간 경과에 따른 노화는 비교적 우수한 것으로 판단된다.

연료전지 시스템에서는 수소와 산소의 반응 생성물로 물이 생성된다. 개스킷 재료는 생성되는 물에 대해서도 셀링 특성을 유지하여야 한다. Figure 6에는 물에 대한 평가 결과를 나타내었다. NBR이 상대적으로 체적변화가 크게 증가하고 EPDM은 약간 상승하는 수준이며 나머지는 그대로 유지되었다. 따라서 물은 고무에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

고분자 전해질막을 사용하는 자동차용 연료전지시스템의 경우, 부동액에 대한 내성을 확보하는 것 또한 필요한 상태이다. 부동액에 대한 내성 부족에 의한 노화는 연료전지 시스템 전체의 수명저하를 초래한다. Figure 7의 결과를 보면 EPMD, VMQ, FKM 고무는 증가하고 NBR과 FVMQ는 유지되는 것으로 나타났다.

Figure 8에는 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 시험편을 침적시키고 노화시간이 경과하면서 액의 변화 상태를 나타내었다. NBR과 EPDM이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 침적

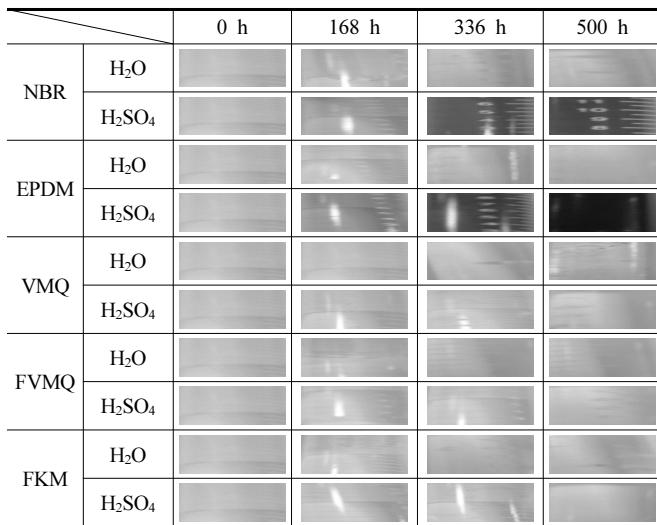
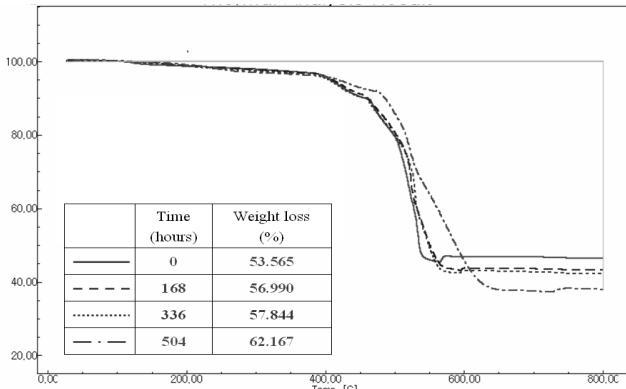


Figure 8. Color changes of aging fluid after a certain period of time.

Figure 9. TGA curves of VMQ samples before and after exposure to 0.1 vol%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at 80 °C.

하였을 때 대상액의 색상 변화를 보이는데, 이것은 고무배합물에 포함된 배합제들이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의해 추출되었다고 추정할 수 있다. 특히 NBR과 EPDM은 원료고무 및 가소제에 포함된 oil 성분이 일부 추출되었을 것으로 추정되며, 그 외에도 가교 역할을 수행하는 금속성분 배합제 등이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의해 사슬이 깨어짐으로 추출되었을 것으로 추정된다. 또, 시간 경과에 따라 대상액의 색상이 짙어지는 것은 추출되는 양이 증가되었기 때문으로 추정할 수 있다.

### 3.4. VMQ의 산분위기 노화특성 검토

VMQ의 산분위기에서 노화특성을 검토하기 위하여, 가속시험을 통하여 노화를 진행시키고 노화된 시험편에 대하여 TGA, Morphology를 측정하였다. Figure 9에서는 weight loss가 53% 수준에서 시간경과에 따라 63% 수준으로 증가됨을 알 수 있다. 가열감량이 점점 많아지는 것은 산성분위기에서 VMQ가 분해되어  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 용출된 것을 의미한다. 또한 같은 시편의 SEM 촬영 결과 Figure 10에 실었는데 사진을 보면 고무 내에 빈 공극, 크랙 등이 형성된 것을 볼 수 있고 노화시간이 길어질수록 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 VMQ가 분해된 것을 의미하며 Table 4와 같이 EDS 분석에서 C/Si와 O/Si의 농도 비율을 비교해보면 O/Si의 비율이 상대적으로 높다.

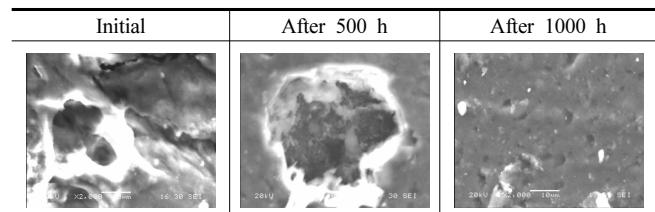
Figure 10. SEM images of VMQ sample before and after exposure to 0.1 vol%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at 80 °C ( $\times 2000$ ).

Table 4. Atomic Concentration and C and O Ratios to Si on the Surface of Fresh and Aged VMQ Samples

Sample	Atomic Concentration (%)			Ratio to Si	
	C	O	Si	C/Si	O/Si
Initial	15.24	53.16	31.60	0.48	1.70
After 1 week	17.14	56.31	26.55	0.65	2.10
After 3 weeks	19.15	57.92	22.93	0.83	2.53

가수분해는 물과 에테르기와 같은 극성을 가진 물질과의 화학적인 반응으로 극성기들이 고분자 주 사슬에 들어 있으면 가수분해에 의해 사슬이 절단이 일어난다. 가수분해 속도는 산이나 염기 상태에서 증가하는데, Nafion<sup>TM</sup>이 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 주사슬로 하고 측쇄에 술폰기(-SO<sub>3</sub>H)를 갖는 과불화술 폰산 고분자(polyperfluorosulfonic acid)로서 연료전지환경 내에서 친수성기인 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)들이 수화되면서 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 만들어져 스택내의 환경이 pH=1~2 정도의 강산 환경이 나타나 산에 의해 노화와 운전온도가 약 80~100 °C 정도로 열에 의한 노화가 동시에 일어난다. 따라서 VMQ은 산 분위기 하에서 장시간 사용되는 경우 가수분해에 의한 노화를 확인할 수 있었다. 따라서, 산업계에 적용중인 유기 과산화물 타입의 VMQ는 연료전지 스택의 운전조건에 있어 분해 가능성성이 크다. 촉매 가교타입을 적용한 액상 VMQ 또는 액상 FVMQ는 안정성이 검증되어 일부 스택에 적용되고 있어 향후에도 노화에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

## 4. 결 론

산업용 개스킷 재료로 적용중인 NBR, EPDM, VMQ, FVMQ, FKM compound에 대하여 연료전지 스택의 운전 조건을 바탕으로 장시간 열, 내액에 대한 노화평가를 실시하였다. 압축영구 줄음을 평가에서 FKM이 장시간 평가에서 우수하였으며, 이것은 장기 내구성 측면에서 상대적으로 우위에 있음을 나타내고 있다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , LLC (Ethylene glycol :  $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50$ ) 등의 내액에 대한 체적변화율은 수% 내외로 나타났으나,  $\text{H}_2\text{O}$ 에서는 NBR의 변화가 상대적으로 크게 나타났다.  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 시험편을 침적시키고 노화시간이 경과하면서 액의 변화 상태를 살펴보면 NBR과 EPDM이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 침적하였을 때 대상액의 색상 변화를 보이는데, 이것은 고무배합에 사용된 가소제와 일부 배합제들이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의해 추출된 것으로 추정되며, 또한 VMQ를 장시간  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 방치하여 TGA, SEM, EDS 분석한 결과 산 분위기 하에서의 분해되는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력 양성사업 및 대구 광역시의 차세대선도산업연구개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Parthasarathy and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 101 (1992).
2. S. Srinivasan and M. Enayetullah, *Energy Convers. Eng. Conf.*, **3**, 1623 (1989).
3. E. J. Ahn, G. G. Park, Y. K. Yoon, J. S. Park, W. Y. Lee, and C. S. Kim, *J. Kor. Electrochemical Society*, **10**, 306 (2007).
4. G. Y. Kim, *J. Kor. Ins. of Electrical and Electronic Material Engineers*, **20**, 1000 (2007).
5. D. K. Kim, S. D. Deul, and J. E. Sohn, *J. Kor. Ins. of Rubber Ind.*, **22**, 324 (1987).
6. D. J. Moon, D. K. Kim, and S. D. Seul, *J. Kor. Ins. of Rubber Ind.*, **24**, 11 (1989).
7. B. Amedurii, B. Boutevin, and G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 105 (2001).
8. J. U. Lee, W. K. Kim, and B. H. Kim, *J. Kor. Ins. of Rubber Ind.*, **21**, 121 (1986).
9. B. Ssrlle and A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
10. T. R. G. Treloar, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 625 (1974).
11. L. A. Wood, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 116 (1980).
12. D. W. Lee, D. G. Kang, and K. H. Seo, *Polymer (Korea)*, **32**, 1 (2008).
13. W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, (1989).
14. D. S. Huh, *Elastomer*, **18**, 21 (1983).
15. K. Nagdi, *Rubber as an Engineering Material : Guideline for Users*, Hanser Pub., 138 (1993).