

EPDM 가스켓의 장시간 운전에 따른 기계적 성능변화

LAN WU*, 김선학*, 천승호*, 김진수*, 현덕수*, 김병현*, 이성근**, 정재훈**, 지덕진**, 오병수***†

*전남대학교 대학교 대학원, **동아화성(주), ***전남대학교 기계시스템공학부

Mechanical Properties of EPDM Gasket after Long-Term Operations

LAN WU*, SEONHAK KIM*, SEUNGHO CHEON*, JINSU KIM*, DEOKSU HYUN*, BYEONGHEON KIM*,
SUNGKUN LEE**, JAEHOON JEONG**, DUKJIN JI**, BYEONGSOO OH***†

*Grad. School of Chonnam National Univ. 300 Yongbong-Dong Buk-guk, Gwangju, 500-757, Korea

**Dongahwasung Co. LTD. 334-1 Yuha-ri, Jangyu-myeon, Gimhae City,
Gyeongnam, 621-834, Korea

***School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National Univ.,
300 Yongbong-Dong Buk-guk, Gwangju, 500-757, Korea

ABSTRACT

Gasket plays an important role on sealing of the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stack. Stack requires gaskets in each cell to keep the hydrogen and air/oxygen within their respective regions. The failure of the gasket creates the problems of fuel leakage, mixing, damage on parts and can be a direct reason for the degrading the efficiency of fuel cell. The purpose of this paper researches on how mechanical properties of EPDM gasket in PEMFC are changed after long-term operations. The EPDM (ethylene-propylene-diene monomer) gaskets are obtained from the stack after long-term operations. DMA (dynamic mechanical analysis) is conducted to access the change of mechanical properties of the EPDM gasket. SEM/EDS (scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy) was used to show the surface topography and chemical characterization on the sample surface.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), EPDM gasket(ethylene-propylene-diene monomer (가스켓), DMA(동적열 기계분석법), SEM/EDS(전자현미경과 X선 분광 분석)

1. 서 론

PEMFC(polymer electrolyte membrane fuel cell)의 상용화가 이루어지고 있다¹⁾. 가스켓은 PEMFC

의 중요한 부품의 하나로서 효력을 잃으면 연료 누출 및 섞임의 원인이 되어 PEMFC의 성능저하를 일으킨다²⁾. 이를 방지하기 위해 사용되는 연료전지 가스켓은 장시간 사용하더라도 항상 적절한 탄성영역을 가지고 있어야 한다.

이와 관련하여 김대영 등은 고분자 전해질형 연료

†Corresponding author : bysoh@chonman.ac.kr

[접수일 : 2011.7.16 수정일 : 2011.8.10 게재확정일 : 2011.8.22]

전지 스택의 실링 평가를 위한 적층 해석에 관한 연구를 수행하였다³⁾. 가스켓에 대한 응력-변형률 곡선 확보 후 변형률 포텐셜 에너지 식을 결정하였고 표면 변형모드(plane strain mode)에서 체결해석을 수행하였다. 또한 실링 향상을 위한 가스켓의 변수연구를 통해 향상된 접촉압력 분포를 확보하였다. Jinzhu Tan 등은 PEMFC에서 EPDM의 화학 및 기계적인 안정성에 대한 연구를 수행하였다⁴⁾. 노화 실험을 통해 얻어진 EPDM 가스켓의 평면 지형을 알아보고 가스켓의 기계적 성능을 동적열기계분석법과 적외선분광법(ATR-FTIR)을 사용하였다. 허정무 등은 연료 전지 셀의 체결압력이 셀 내부 구성품에 미치는 영향에 대하여 실험하였다⁵⁾. 분리판에 체결압력이 고르게 분포되게 하기 위해서 가스켓을 이용하여 각 셀 구성품에 가해지는 압력분포 현상을 파악하였고, 이에 신뢰성을 더하기 위해서 가스확산층 및 가스켓 시료에 면압지를 이용한 압축 실험을 실시하였다.

본 연구에서는 PEMFC의 가스켓으로 주로 사용되는 EPDM 가스켓의 장시간 운전에 따른 기계적 성능변화에 관한 연구를 수행하였다.

PEMFC의 장시간 운전실험을 통하여 얻은 EPDM 가스켓의 기계적 성능변화를 확인하기 위해서, 동적열기계분석법(DMA)을 통해 PEMFC의 운전 시간에 따른 가스켓 저장탄성률, 손실탄성률, 손실계수 등의 변화를 측정하고 전자현미경과 X선 분광분석(SEM/EDS)을 통해 운전시간에 따라 EPDM 가스켓 표면변화와 화학조성에 끼치는 영향에 대해서 연구하였다.

2. 이론배경⁶⁾

일반적으로 물체는 자연환경에서 힘(force), 빈도(frequency), 온도 등 세 가지 요인에 따라 물리적 특성차가 발생하게 된다. 이 중 온도변화에 따라 물리적 변화가(팽창, 수축, 연화, 강한 교차 결합 등) 생기며, 특히 점성(viscosity)과 탄성(elasticity)의 변화가 더 분명하게 나타난다.

Fig. 1은 재료의 탄성과 점성에 따른 저장과 손실 에너지를 나타낸다. 높은 곳에서 떨어뜨린 공이 내

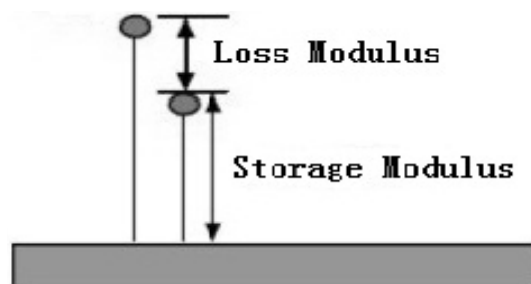


Fig. 1 Sketch diagram of storage and loss of a viscoelastic

렸다가 다시 오른 에너지(저장) 및 마찰이나 변형 때문에 손실된 에너지(손실)이며 이를 점탄성적이라 한다. 저장탄성계수는 다음과 같은 식을 통하여 계산할 수 있다.

$$E_1 = \frac{f_0}{bk} \cos \delta \quad (1)$$

위에서 δ 는 위상각, b 는 기하학적수, f_0 는 피크에서 적용한 힘, k 는 피크에서 시료의 이동을 나타낸다. 손실계수는 아래 식을 통하여 계산할 수 있다.

$$E_2 = \frac{f_0}{bk} \sin \delta \quad (2)$$

시료에 응력을 작용 및 해제시킬 경우 변형된 시료는 응력에 따라 변형(strain)이 이루어진다. 하지만 응력을 주기적으로 가할 때 변형 복구 시간에 따라 응력

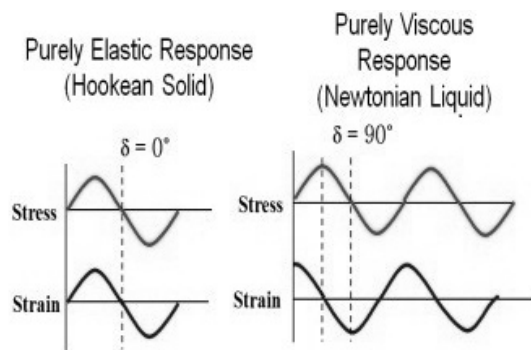


Fig. 2 Response for classical extremes

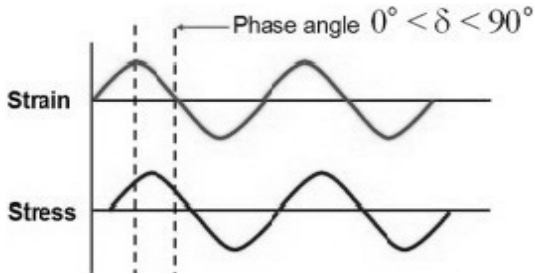


Fig. 3 Viscoelastic material response

-변형 간에는 상차(phase difference)가 존재한다. 이때 상차는 시료의 내부 댐핑(damping)에 의해 발생되고 보통 $Tan\delta$ 로 표시되며 δ 는 위상 편이 각도(phase shift angle)로 표현된다. Fig. 2는 완전 탄성 및 완전 점성에서의 반응(response)이고 Fig. 3은 점탄성 거동의 시편에서의 반응과 위상 편이 각이다.

$$Tan\delta = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (3)$$

여기에서 $Tan\delta$ 는 위상각의 Tan(the phase angle), η_1 는 점도의 부분 에너지 손실, η_2 는 에너지 저장부분을 나타낸다.

3. 실험 및 결과

3.1 연료전지 스택의 성능 및 운전실험

실험은 4 cell PEMFC 스택을 사용하였으며, MEA



Fig. 4 PEMFC test station

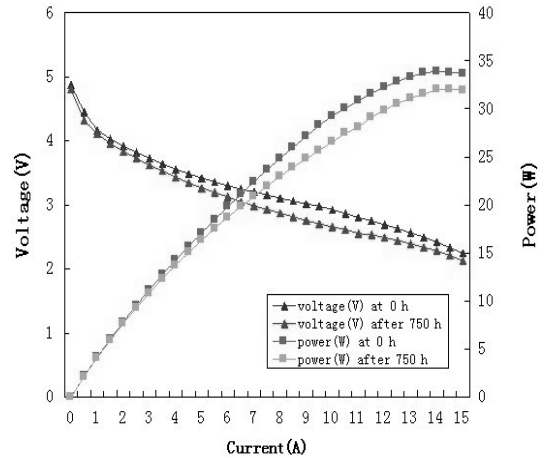


Fig. 5 I-V Curve of the stack

의 활성면적은 $25cm^2$ 이다. 제작된 연료전지 성능을 CC(constant current)모드로 측정하였다.

Fig. 4는 연료전지 성능 및 장시간 운전실험을 위한 연료전지 테스트 스테이션이다. 수소, 공기 모두 100% 가습시켰으며, 가습온도는 주변온도와 같은 $25^\circ C$ 이다. Fig. 5는 전류에 따른 연료전지 스택의 I-V곡선이다.

본 논문에서는 1500시간 연료전지 실험을 하였다. Fig. 6은 PEMFC 스택의 시간에 따른 성능변화이다. 0~449시간은 CV모드로 스택의 전류를 측정하고 450~1500시간은 CC모드로 스택의 전압을 측정하였다. 1500시간 운전이 끝났을 때 전류는 9A로 유지하고 PEMFC는 전압 2.55V, 출력 22.95W이다.

3.2 가스켓의 열적특성

PEMFC 스택에서 가스켓이 체결압력을 받기 때문에 연료전지 장시간 운전 중에 가스켓의 동적 기계적 성질을 유지해야 한다. 연료전지 장시간 운전 중에 가스켓의 동적 기계적 성질이 변화하면 가스켓의 기밀유지 성능을 잃을 수 있고 연료전지 스택 성능을 저하시킬 수 있다.

EPDM 고무의 물성은 동아화성(주)에서 출원한 “고분자 전해질형 연료전지의 가스켓 일체형 막전극접합체와 그 제조방법”(10-2007-0062108)과 같

EPDM 가스켓의 장시간 운전에 따른 기계적 성능변화

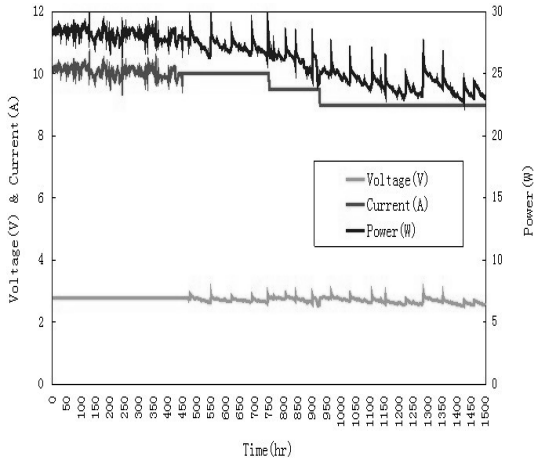


Fig. 6 Performance of the stack during 1500 hours operation

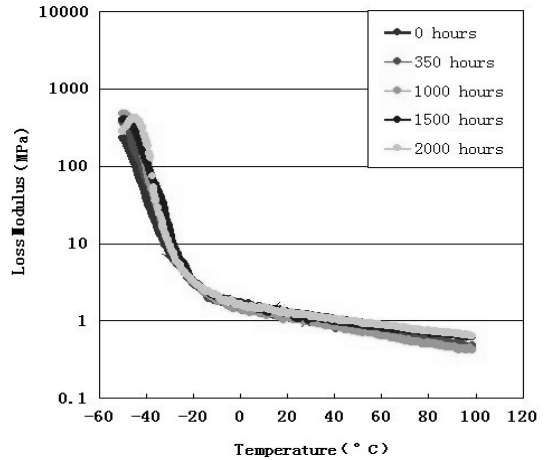


Fig. 8 Loss modulus of EPDM gasket as seal in PEMFC after 0, 350, 1000, 1500, 2000 hrs running

다. Tension mode는 얇은 고무 재료의 기계적 성능을 평가할 때 compression mode보다 더 적절하다. PEMFC의 운전 시간은 각각 0, 350, 1000, 1500, 2000시간으로 이 때 얻은 가스켓을 DMA 2980 장비를 이용해서 기계적으로 성능을 평가, 분석하였다. DMA 실험조건은 측정온도 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$, 진폭 (amplitude) $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 빈도 1Hz로 정하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 PEMFC 운전 시간에 따른 EPDM 가스켓의 저장탄성률과 손실탄성률이다. 350

시간과 1000시간 운전된 가스켓의 경우, 0시간 작동된 가스켓에 비하여 저장탄성률 및 손실탄성률은 약간 낮은 값을 보인다. 1500과 2000시료의 저장탄성률과 손실탄성률의 값은 비슷하게 나타난다. 이는 PEMFC를 조립할 때 체결압력에 따라 시료 두께 차이 영향을 받은 것으로 예상된다.

Fig. 9는 DMA를 통해 얻은 가스켓의 손실계수이다. 여기서 손실계수가 최대가 되는 구간에서 확인

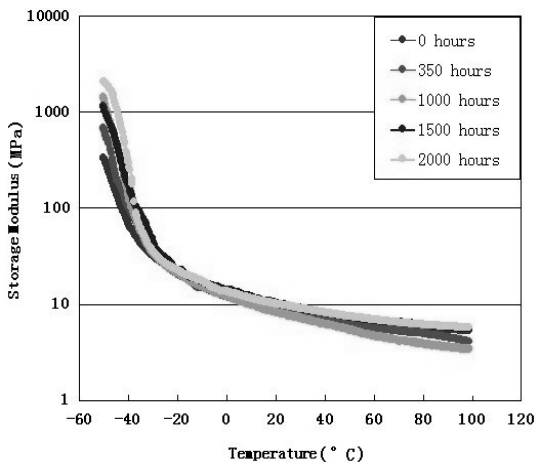


Fig. 7 Storage modulus of EPDM gasket as seal in PEMFC after 0, 350, 1000, 1500, 2000 hrs running

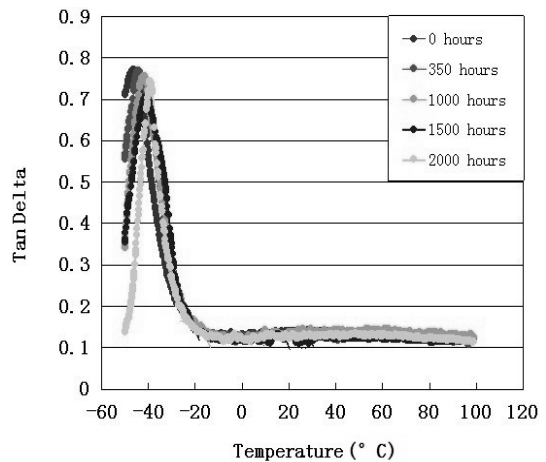


Fig. 9 Tan Delta of EPDM gasket as seal in PEMFC after 0, 350, 1000, 1500, 2000 hours running

Table 1 Tan δ data for EPDM gasket in PEM fuel cell after 0, 350, 1000, 1500 and 2000 hrs running

Temperature (°C)	Tan δ (0 hours)	Tan δ (350 hours)	Tan δ (1000 hours)	Tan δ (1500 hours)	Tan δ (2000 hours)
-20	0.1442	0.1470	0.1478	0.1432	0.1445
-10	0.1253	0.1227	0.1243	0.1209	0.1261
0	0.1265	0.1237	0.1213	0.1169	0.1232
10	0.1245	0.1299	0.1268	0.1214	0.1296
20	0.1206	0.1269	0.1242	0.1232	0.1221
30	0.1271	0.1280	0.1269	0.1203	0.1262
40	0.1326	0.1301	0.1343	0.1203	0.1308
50	0.1322	0.1311	0.1346	0.1228	0.1320
60	0.1273	0.1288	0.1303	0.1202	0.1288
70	0.1276	0.1254	0.1304	0.1185	0.1280
80	0.1232	0.1199	0.1278	0.1154	0.1242
90	0.1209	0.1173	0.1258	0.1149	0.1204
100	0.1176	0.1162	0.1230	0.1145	0.1129

할 수 있으며, 0시간 -44.9°C , 350시간 -43.99°C , 1000시간 -41.73°C , 1500시간 -40.63°C , 2000시간 -39.30°C 로 장기간 작동됨에 유리전이온도(T_g)는 높아진다. 작동시간이 늘어남에 따라 T_g 가 올라가는 경향을 보이지만 2000시간 운전된 후 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서는 재료손실계수 값과 0시간 시료의 재료손실계수 값을 비교해보면 거의 차이가 없다. Table 1은 운전시간에 따른 시료의 재료손실계수이다.

3.3 가스켓의 표면특성

SEM/EDS 시스템 중 SEM을 통해 EPDM 가스켓의 평면특성을 측정하고, EDS를 통해 가스켓 시료가 갖는 화학조성을 분석하였다. EPDM 가스켓의 인장강도, 경도, 압축 저항력 등 기계적 성능을 향상시키기 위해서 충전제(filler)를 가스켓 원료에 첨가한다. 그러나 충전제 성분중 칼슘(calcium), 마그네슘(magnesium)이 있으면 PEMFC의 전기화학 반응에 악영향을 미칠 수 있다.

Fig. 10에서 Fig. 14까지는 PEMFC 운전시간에 따

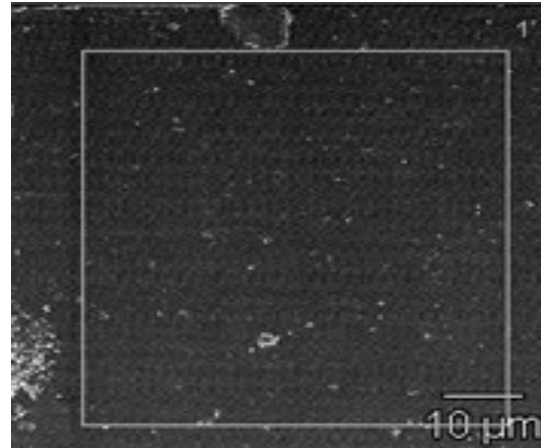


Fig. 10 Picture of EPDM gasket in PEMFC after 0 hours running

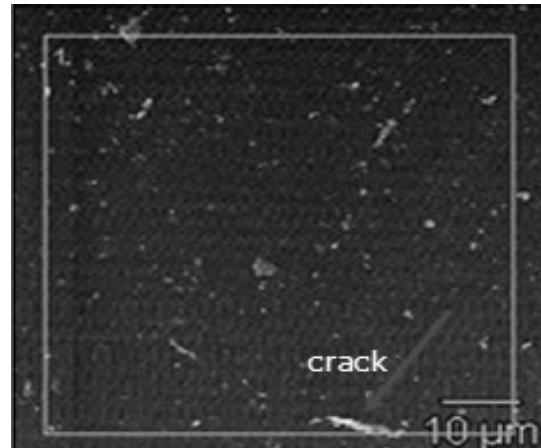


Fig. 11 Picture of EPDM gasket in PEMFC after 350hours running

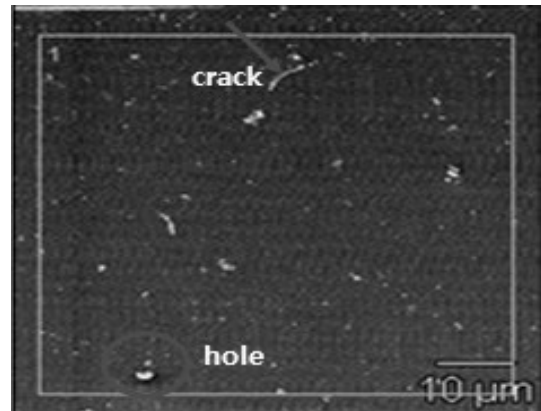


Fig. 12 Picture of EPDM gasket in PEMFC after 1000hours running

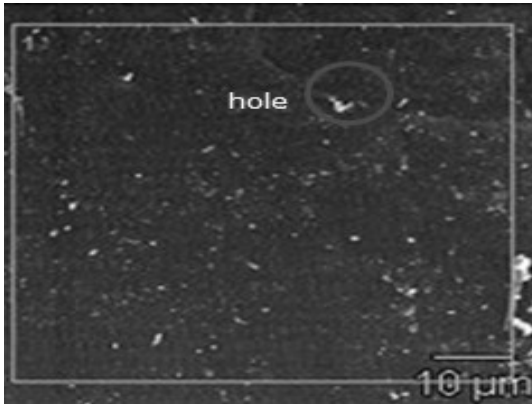


Fig. 13 Picture of EPDM gasket in PEMFC after 1500hours running

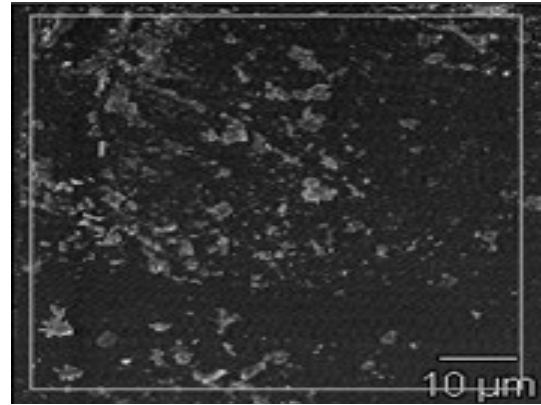


Fig. 14 Picture of EPDM gasket in PEMFC after 2000hours running

른 SEM을 이용하여 얻은 시료의 표면 변화이다. 350, 1000시간 시료에 미세한 균열(crack)이 보인다. 그리고 1000, 1500시간 시료에 미세한 홀(hole)이 발견한다. 이들은 장시간 산성, 습도가 높은 환경 및 체결압력을 받아 생기는 것으로 예상된다. 2000시간 시료 표면의 결정형(crystal form) 현상을 보인다. 이 결정형은 황산마그네슘으로 예상된다. EDS를 사용하고 얻은 2000시간 시료는 다른 시료보다 표면의 마그네슘 성분이 상대적으로 많기 때문에 표면의 결정형 현상을 보인 것으로 예상된다.

4. 결 론

PEMFC 스택의 장시간 운전실험, 동적열기계분석 및 전자현미경과 X선 분광 분석을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) PEMFC 스택들을 장시간 운전실험한 후 EPDM 가스켓의 물리적 특성과 표면상태를 DMA, SEM/EDS 장비로 확인할 수 있었다.
- 2) DMA 2980 실험장비의 tension mode을 이용하여 0, 350, 1000, 1500, 2000시간 사용된 EPDM 가스켓의 기계적 성능을 측정하였다. $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 가스켓 시료의 손실계수 값의 차이가 거의 없기 때문에 PEMFC용 EPDM 가스켓은 2000시간 운전한 후 안정된 기계적 물

성을 보였다.

- 3) 장시간운전에 따른 가스켓 표면의 미세한 균열과 홀이 발견되었으나, 가스켓 자체의 물리적 특성은 거의 변화하지 않았다.

후 기

이 논문은 2010년 정부(지식경제부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구(2009301003005C)임.

참 고 문 헌

- 1) 조인수, 권오정, 김유, 현덕수, 박창권, 오병수, “저온영역에서 단열용기를 이용한 연료 전지 모의 실험”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 403-409.
- 2) Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, Jun Shen, Shaohong Wu, Walter Merida, “A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies”, Vol. 184, No. 1, 2008, pp. 104-119.
- 3) 김대영, 김정민, 김현영, “고분자 전해질 PEMFC 스택의 시일링 평가를 위한 체결 해석”, Transactions of KSAE, Vol. 18, No. 5, 2010, pp. 68-75.
- 4) Jinzhu Tan, Y.J. Chao, Haifeng Wang, Jianming Gong, J.W. Van Zee, “Chemical and mechanical

stability of EPDM in a PEM fuel cell environment”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, No. 11, 2009, pp. 2072-2078.

- 5) 허정무, 손영준, 박구곤, 김민진, 남기석, “연료전지 셀의 체결압력이 셀 내부 구성품에

미치는 영향”, *대한기계학회 춘추학술대회*, Vol. 2009, No. 2, 2009, pp. 652-654.

- 6) Witold Brostow, “Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction”, CRC Press, USA, 2007, pp. 71-75.