Korean Chem. Eng. Res., 57(6), 768-773 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.6.768
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

Fenton 반응과 OCV Holding에 의한 PEMFC 고분자 전해질 막의 열화비교

오소형 · 곽아현 · 이대웅 · 이무석* · 이동훈* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*코오롱인더스트리(주) Eco연구소 중앙기술원
07793 서울시 강서구 마곡동로 110 코오롱 One&Only Tower
(2019년 8월 1일 접수, 2019년 9월 21일 수정본 접수, 2019년 9월 24일 채택)

Comparison of Membrane Degradation of PEMFC by Fenton Reaction and OCV Holding

Sohyung Oh, Ahhyun Kwag, Daewoong Lee, Mooseok Lee*, Donghoon Lee* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 57922, Korea
Kolon Industries Research Institute, 110, Magokdong-ro, Gangseo-gu, Seoul, 07793, Korea
(Received 1 August 2019; Received in revised form 21 September 2019; accepted 24 September 2019)

요 약

고분자전해질연료전지(PEMFC)의 고분자막의 전기화학적 내구성을 평가하는 펜톤(Fenton)반응과 개회로전위 유지(OCV Holding)방법에 의한 고분자 막의 열화 결과를 비교하였다. 펜톤 반응은 셀 밖에서 OCV Holding 방법보다 더 짧은 시간에 고분자막의 화학적인 내구를 평가할 수 있는 방법이다. 펜톤 반응은 과산화수소 30%, 철이온 80 ppm, 80 ℃에서 24시간 실시하였다. OCV Holding은 90 ℃, 상대습도 30%, OCV에서 168시간 시간 구동하였다. 펜톤 반응에 의해서는 고분자막의 내부에서 열화가 많이 발생하는 현상을 보였다. 반면에 OCV Holding에서는 표면과 내부 전체적인 열화에 의해 막 두께가 얇아졌다. 펜톤 반응에 의해 불소유출속도는 OCV Holding에 비해 10배 이상 높았다. 수소투과속도는 펜톤 반응 24시간에 약 30% 증가하였다. OCV Holding에서는 24시간에 수소투과도가 감소하였고 이후 증가하는 경향을 보였다. 전체적으로 펜톤 반응과 OCV Holding에 의한 고분자막 열화는 차이가 있었다.

Abstract – The Fenton reaction, which evaluates the electrochemical durability of polymer membranes of polymer electrolyte fuel cells (PEMFC), and the degradation of polymer membranes by OCV holding method are compared. The Fenton reaction is a method that can evaluate the chemical durability of the polymer membrane at outside the cell in a shorter time than the OCV Holding method. The Fenton reaction was carried out at 30% hydrogen peroxide, 10 ppm iron, and 80 ℃ for 24 hours. OCV Holding was driven at 90 ℃, 30% relative humidity and OCV for 168 hours. The Fenton reaction caused a lot of degradation inside the polymer membrane. On the other hand, in OCV Holding, the membrane thickness was thinned by the entire surface and internal degradation. The fluorine emission rate was more than 10 times higher than that of OCV Holding due to the Fenton reaction. The hydrogen permeation rate increased about 30% at 24 hours of Fenton reaction. At OCV Holding, hydrogen permeability decreased after 24 hours and then increased. As a whole, there was a difference in a membranes deteriorated by Fenton reaction and OCV Holding.

Key words: PEMFC, Membrane, Degradation, Fenton reaction, OCV Holding

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 시장 확대가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 60,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 막과 전극 접합체(MEA, Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화 되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다[10]. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

말한다[10,11].

고분자 전해질 막의 DOE 화학적 내구성 테스트는 가속화 방법에서도 500시간이 필요하며 전해질 막 및 전극 어셈블리(MEA) 상태에서 평가되므로 전극의 영향을 받는다. 따라서, 셀 외부에서 전극없이 고분자 막으로만 단시간에 막의 내구성을 평가할 수 있는 Fenton 반응은 막의 화학적 내구성을 평가하는 데 광범위하게 적용되어왔다[12-18]. 불소계 고분자막들의 화학적 내구성 평가에 대한 연구[12-14], Fenton 반응에서 라디칼 제거제들에 의한 고분자막의 열화감소에 대한 연구[15-17] 그리고 Fenton 반응에서 전기장의 영향에 대한 연구[18] 등이다. Fenton 반응에서 과산화수소는 금속 이온과 반응하여 산소 라디칼을 생성하여 전해질 막을 열화시킨다. 셀에서 전기화학적 가속 열화 공정인 개회로전위 유지(OCV Holding) 공정에서도 산소 라디칼 및 과산화수소가 생성되므로 막 열화의 원인은 동일하다고 할 수 있지만, 기상과 액상의 차이 전기장의 유무, 전극 유무 등이 OCV Holding과 Fenton 반응에 의한 열화조건의 차이다. 이와 같은 열화 조건차이에 의한 고분자막의 열화 결과는 어떻게 다르게 나오는지 체계적으로 연구해 보고된 내용이 거의 없는 상태다. 그래서 본 연구에서는 두 방법에 의한 막의 열화 후 형태변화, 화학적 구조 변화, 불소 유출 속도, 수소투과도 변화 등을 비교 검토하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 고분자막 열화 실험

Fenton 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반속도를 제어하면서 진행했다. Fenton 용액은 과산화수소(30%H_2O_2 in H_2O, Aldrich)에 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ≥99%, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 실험에 사용한 고분자막은 Nafion 211막을 사용하였고, 고분자막이 Fenton 용액과 균일하게 접촉할 수 있게 고정틀에 막을 체결하고 용액을 교반하였다.

PEMFC 셀에서 내구평가는 전극면적이 25 cm^2 인 MEA를 셀에 체결하고 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 온도, 유량, 습도 등을 제어하여 단위 전지 온도 70 ºC, RH 100%에서 MEA의 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다[14].

가속내구 평가 시험은 전기화학적 열화 방법인 OCV Holding 방법으로 90 ºC, RH 30% 조건에서 anode와 cathode 각각 수소와 산소를 공급하여 168시간 동안 구동하여 수소투과도 분석용 시편과 FT-IR시편를 준비하였다. 불소이온유출과 SEM 분석을 위한 시편은 다른 조건은 상기 OCV Holding 방법과 모두 동일하고, cathode에 산소대신 공기를 유입하고 315시간 구동하여 시편을 준비하였다.

2-2. 성능 측정 및 분석

OCV Holding에서 수소투과도는 LSV로 측정하였는데, LSV (Linear sweep voltammetry)는 anode와 cathode에 각각 수소(200 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용하여 scan rate 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V에서 전압을 변화시키면서 수소투과를 전류를 측정하였다. Fenton 반응 후 고분자막의 수소투과도를 GC로 분석하였는데, 열전도도 검출기(TCD)와 분자체 칼럼(molecular sieve column, 5A F-3847, 3.0 m, 3.0 mm ID)을 장착한 기체 크로마토그래프(GC, SHIMADZU GC-4B)로 수소 농도를 측정하였다.

불소이온농도는 OCV holding 운전 시 24시간 마다 응축수를 채취하여 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer)용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

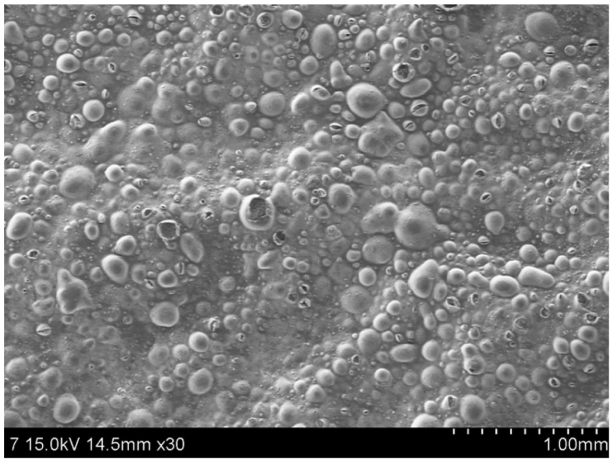
열화전후 막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR (attenuated total reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다.

OCV holding 전과 후의 MEA 변화는 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 15 kV였다.

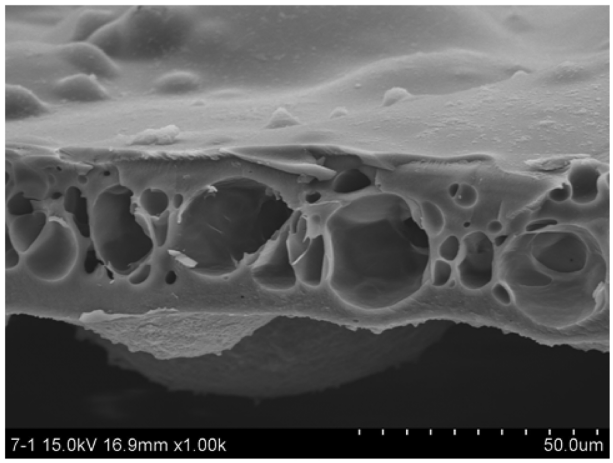
3. 결과 및 고찰

3-1. SEM 분석

Fenton 반응 후에 Nafion 고분자막의 표면 SEM사진을 Fig. 1에 나타냈다. 표면에 기포처럼 부풀어 오른 열화현상을 볼 수 있다. Fenton 반응에서 발생한 라디칼과 Fenton 용액중의 과산화수소가 표면에서 뿐만 아니라 고분자막 내부로 침투해 들어가 막 안쪽에서 고분자를 훼손시켰기 때문에 나타난 형태라고 본다. 이와 같은 현상은 Fig. 1(b)의 단면사진에서도 확인할 수 있다. 단위전지 실험에서 MEA 상태에서 열화실험을 하면 전극의 Pt가 전극에서 용해되어 막 내부



(a)



(b)

Fig. 1. SEM image of membrane after Fenton reaction a) surface b) cross section.

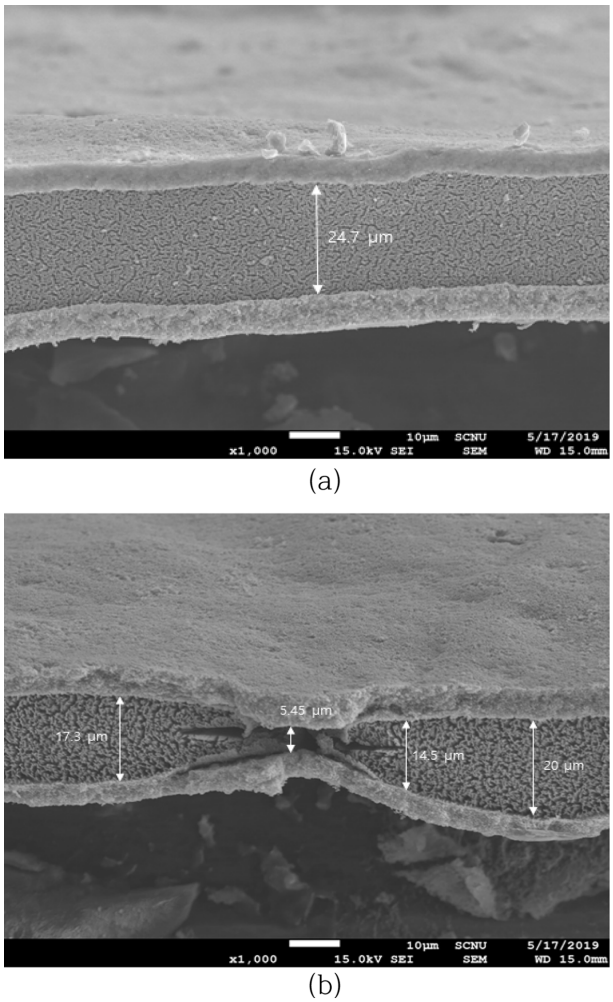


Fig. 2. Comparison of SEM image of membrane cross section before and after OCV Holding a) before b) after.

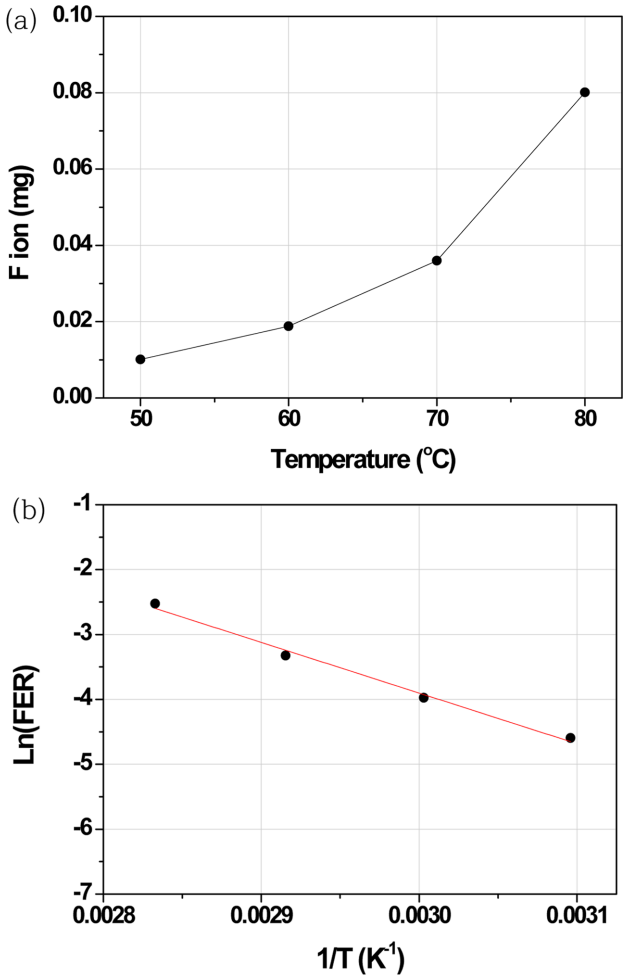


Fig. 3. Fluoride emission according to temperature of Fenton reaction a) amount of fluoride ion b) Arrhenius plot of FER.

에서 석출되어 열화를 촉진하거나 또는 라디칼 제거제(radical scavenger) 역할을 한다고 보고되었다[19]. Fenton 실험에서 Fe 이온과 과산화수소가 막 안으로 침투한 후 반응하여 발생한 가스로 막이 부풀어 오른다면 이와 같은 현상이 발생할 수 있다. 단위전지에서 OCV Holding 후 고분자막의 단면 SEM 사진을 Fig. 2에 나타냈다. Fenton 실험 후 막과 달리 막 내부에 부풀어 오른 기공을 볼 수 없다. 그리고 셀에서 전기화학적 열화에 의해 고분자막의 두께가 25 μm 에서 20 μm이하로 두께가 감소하였다. 이와 같이 셀에서 막을 열화시키면 기포처럼 부풀어 오른 현상보다 막의 두께가 얇아지는 현상이 일반적이고 간혹 핀홀이 발생하기도 한다[20]. 본 실험결과로 Fenton 실험과 OCV Holding에 의한 고분자막 형태 변화는 차이가 있음을 확인하였다.

3-2. 불소이온 유출

단위전지에서 막이 열화되면 응축수에 함유된 불소이온을 분석하여 열화정도를 확인한다. Fenton 반응에서도 고분자막이 라디칼과 과산화수소에 의해 열화되면 불소 이온이 검출되는데, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fenton 반응온도 증가에 따라 불소이온 농도가 급증하고 있다. 아레니우스 플롯하면 직선을 얻을 수 있어서, Fenton 반응의 활성화 에너지를 기울기로부터 산출한 결과 63.4 kJ/mol이었다.

Fenton 반응은 PEMFC고분자막의 화학적 내구성을 막 상태에서 빠른 시간에 평가할 수 있는 편리한 방법이다. 단위전지에서 전기

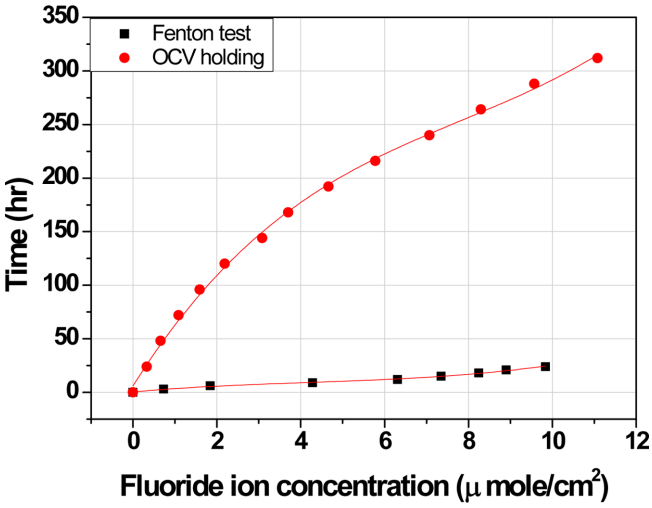


Fig. 4. Comparison of Fluoride emission during Fenton reaction and OCV Holding process.

화학적 가속열화 평가방법으로 사용되는 OCV Holding 방법은 전극과 막을 합체한 MEA상태에서 평가하기 때문에 전극과 합하는 과정과 단위전지 평가과정에서 전극의 영향을 받을 수 밖에 없는 단점도 있다. 그리고 DOE OCV Holding 방법은 최소한 500시간 평가시간을 요구하여, 가속 내구 평가 프로토콜이지만 장시간이 요구되는 문제점이 있다. Fig. 4에 Fenton 반응과 OCV Holding 방법의 불소이온 유출속도를 비교하였다. Fenton 반응과 OCV Holding 방법에 의해 일정 불소이온 발생량에 도달하는 시간을 비교한 것이다. 예를 들어 10 μmol/cm^{2}을 달성하는데 Fenton 반응은 24시간인데 OCV Holding 방법은 280시간 이상의 시간이 필요하다. Fenton 반응에 의하면 OCV Holding 방법에 비해 1/10 이하의 시간내에 화학적 열화를 달성할 수 있다는 것을 보였다.

3-3. 수소투과도

고분자막의 열화를 나타내는 또 하나의 방법은 막을 통한 수소투과도인데, Fenton 반응으로 열화시킨 막을 셀에 체결한 후 수소투과도를 GC로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 막이 열화되면서 수소투과도가 증가한 결과를 볼 수 있는데 Fenton 반응은 18시간까지는 수소투과도 증가속도가 작았다. 18시간 이후 24시간에서 수소투과도가 급증하여 초기보다 약 30% 증가하였다. Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 18시간까지 초기에는 표면에 기포가 부풀어 오르는 형태의 열화가 진행되어 수소투과도 증가는 약간 있었으나 이후 24시간까지 부풀어 오른 기포형태가 터지면서 수소투과도가 빠르게 증가 한 것으로 판단된다. OCV Holding 과정에서는 초기(24시간)에 수소투과도가 증가하지 않고 오히려 감소하였다(Fig. 6). 이와 같은 현상은 전극 촉매 입자의 열화 영향과 고분자막 이오노머의 -S-O-S-가교 반응에 의한 수소투과 감소라고 보고[21] 되었다. Fenton반응에서는 전극의 영향이 없고 이오노머의 가교 현상이 발견되지 않아 수소투과도 감소 없이 증가한 것이 OCV Holding 실험과의 차이라고 할 수 있다.

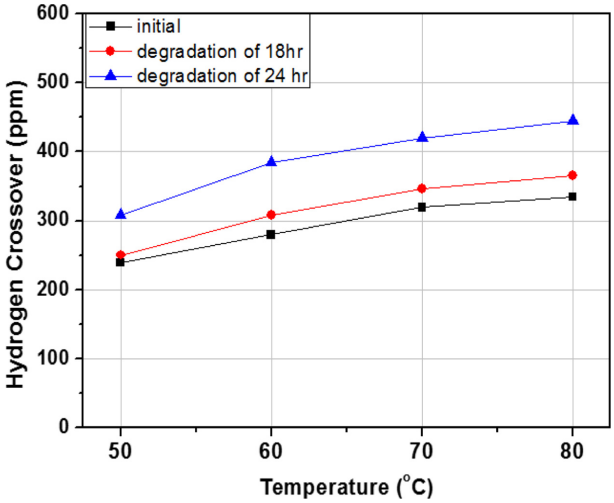


Fig. 5. Hydrogen crossover through membrane deteriorated by Fenton reaction as a function of reaction temperature.

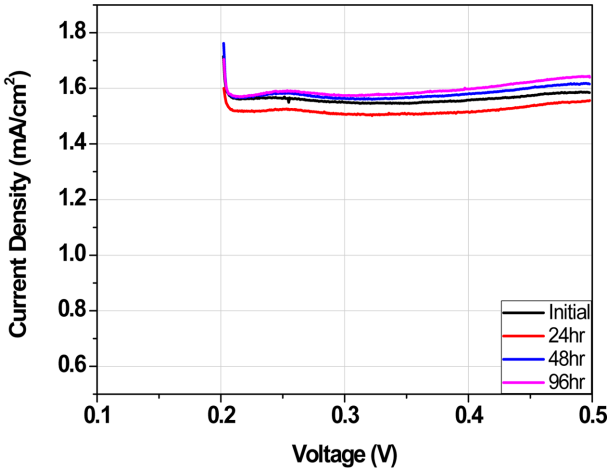


Fig. 6. Hydrogen crossover current density through membrane deteriorated by OCV Holding process as a function of the process time.

3-4. FT-IR 분석

Fig. 7에 Fenton 반응과 OCV Holding 후 고분자막의 FT-IR 분석 결과를 비교하였다. OCV Holding 후 불소성분이 결합한 1,203 cm^{-1}에서 CF_2 (stretching asymmetric), 1,148 cm^{-1}에서 CF_2 (stretching symmetric), 982 cm^{-1}에서 C-F (stretching -CF_2-CF(CF_3) -group) 피크 감소와 그리고 1,057 cm^{-1}에서 슬폰산기 SO (stretching symmetric) 피크 감소가 크게 있음을 보인다[22].

Fenton 반응에서는 CF_2피크감소가 CF나 슬폰산기의 SO 피크에

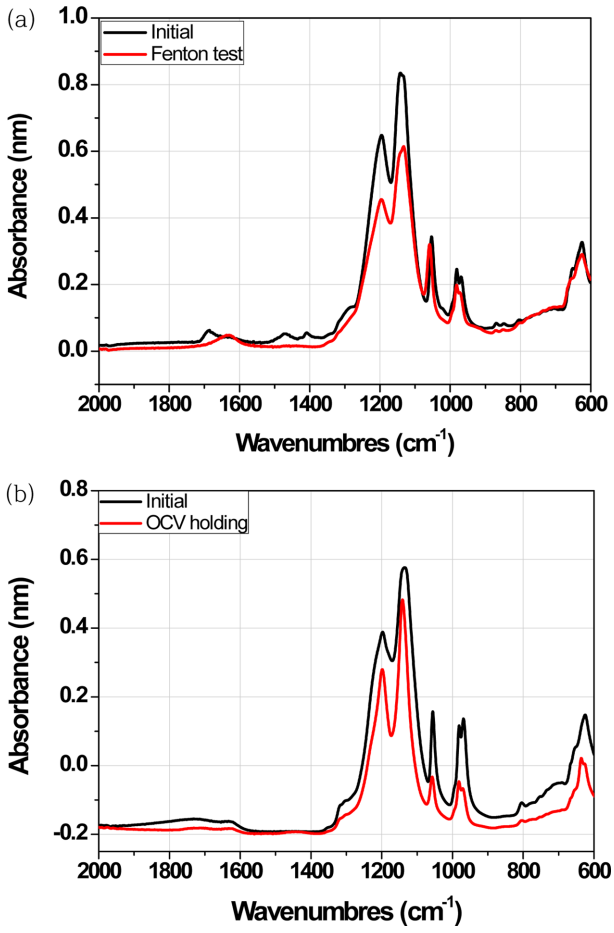


Fig. 7. FT-IR of membrane deteriorated by a) Fenton reaction b) OCV Holding.

비해 크게 나타남을 보였다. Wong 등[23]에 의하면 PEMFC에서 고분자막의 열화는 슬폰산기가 있는 곁사슬(side chain)에서 먼저 진행되고, 이어서 주 사슬(main chain)인 CF_2 사슬이 끊어진다고 하였다. OCV Holding에서는 슬폰산기 감소가 제일 크고 CF_2, CF 피크가 뒤를 이어 이와 같은 열화 메커니즘을 뒷받침하나, Fenton 반응 결과는 차이가 있어서 Fenton 반응과 OCV Holding에 의한 고분자막의 열화메커니즘은 동일하다고 할 수 없음을 FT-IR 분석으로 확인하였다.

4. 결 론

고분자전해질막의 화학적 내구성 평가에 이용되는 Fenton 실험 결과를 실제 PEMFC 단위전지에서 실시한 전기화학적 내구성 평가(OCV Holding) 결과와 비교하여 정리하면 다음과 같다.

(1) 열화 후 SEM 분석한 결과 Fenton 반응 후 막 표면과 내부가 기포형태로 부풀어 오른 모양을 보인 반면 OCV Holding 후에는 막 두께 감소를 보여 막 열화 형태 차이가 있음을 확인하였다.

(2) 불소이온 발생속도는 Fenton반응이 OCV Holding 보다 약 10배 이상 높은 값을 나타냈다.

(3) 열화 후 고분자막의 수소투과도는 Fenton 반응은 24시간 후 약 30% 증가 한 반면, OCV Holding 에서는 24시간에 오히려 감소하고 98시간 후 약 5%증가하였다.

(4) Fenton 반응과 OCV Holding에 의한 고분자막의 열화메커니즘은 동일하다고 할 수 없음을 FT-IR 분석으로 확인하였다.

(5) Fenton 반응으로 OCV Holding보다 빠른 시간에 열화를 시킬 수 있음을 보였으나 열화 형태와 수소투과도 변화 경향에 차이가 있어 Fenton 반응 결과만으로 실제 셀에서 고분자막의 내구성과 정확히 연관시키는 관계식을 도출하기는 어려움을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K. and Iwashita, N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation," *Chem. Rev.*, **107**, 3904-51(2007).
2. Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
3. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
4. Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus, K. E. and Gottesfeld, S. "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872-2877(1993).
5. Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
6. Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854 (2006).
7. Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
8. Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc*., **152**, A104-A113 (2005).
9. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T, J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance and Life," *J. of Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
10. Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger. A. Lamm (Eds.). Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
11. Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilison, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
12. Wang, H. T., Pan, M. and Li, D., "Ex Situ Investigation of the Proton Exchange Membrane Chemical Decomposition," *Int. J. Hydrogen Energy.*, **33**(9), 2283-2288(2008).
13. Kinumoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, R. and Takaka, A.,"Durability of Perfluorinated Ionomer Membrane Against Hydrogen Peroxide," *J. Power Sources*, **158**(2), 1222-1228(2006).
14. Kim, T. H., Lee, J. H., Cho, G. J. and Park, K. P., "Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical," *Korean Chem. Eng. Res*., **44**(6), 597-601(2006).
15. Pearman, B. P., Mohajeri, N., Slattery, D. K., Hampton, M. D., Seal, S. and Cullen, D. A., "The Chemical Behavior and Degradation Mitigation Effect of Cerium Oxide Nanoparticles in Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolyte Membranes," *Polym. Degrad. Stab*., **98**(9), 1766-1772(2013).
16. Hao, J., Jiang, Y., Gao, X., Xie, F., Shao, Z. and Yi, B., "Degradation Reduction of Polybenzimidazole Membrane Blended with CeO_2 as a Regenerative Free Radical Scavenger," *J. Membr. Sci.*, **522**(15), 23-30(2017).
17. Zhu, H., Pei, S., Tang, J., Li, H., Wang, L., Yuan, W. and Zhang, Y., "Enhanced Chemical Durability of Perfluorosulfonic Acid Membranes Through Incorporation of Terephthalic Acid as Radical Scavenger," *J. Membr. Sci.*, **432**, 66-72(2013).
18. Chang, Z., Yan, H., Tian, J., Pan, H. and Pu, H., "The Effect of Electric Field on the Oxidative Degradation of Polybenzimi Dazole Membranes Using Electro-fenton Test," *Polymer Degradation and Stability*, **138**, 98-105(2017).
19. Gummalla, M., Atrazhev, V. V., Condit, D., Cipollini, N., Madden, T., Kuzminyh, N. Y., Weiss, D. and Burlatsky, S. F., "Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells: II. Theoretical Model," *J. Electrochem. Soc.,* **157**, B1542(2010).
20. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng*., **28**, 487-491(2011).

21. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).
22. Liang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, W., Sun, G. and Xin, Q., "FT-IR Study of the Microstructure of Nafion Membrane," *J. Membrane Science*, **233**, 39-44(2004).
23. Wong, K. H. and Kjeang, E., "Macroscopic In-Situ Modeling of Chemical Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **161**(9), F823-F832(2014).