

후코이단에 의한 PEMFC 고분자막의 열화 감소

오소형 · 곽아현 · 오성준* · 이대웅 · 나일채* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전라남도 순천시 중앙로 235

*주)CNL Energy
 57922 전라남도 순천시 중앙로 235

(2019년 10월 15일 접수, 2019년 12월 5일 수정본 접수, 2019년 12월 13일 채택)

Decrease of Membrane Degradation in PEMFC by Fucoidan

Sohyung Oh, Ahyeon Kak, Sungjun Oh*, Daewoong Lee, Il-Chai Na* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea

(Received 15 October 2019; Received in revised form 5 December 2019; accepted 13 December 2019)

요 약

PEMFC 고분자막의 내구성을 향상시키기 위해서 Radical 제거제가 사용되고 있다. 본 연구에서는 라디칼 제거제로서 해조류에서 추출한 후코이단이 고분자막의 전기화학적 열화를 방지하는지 Fenton 실험과 가속내구 평가방법(OCV Holding) 실험을 통해 검토하였다. 후코이단은 항산화 효과가 있어 과산화수소와 산소 라디칼로부터 고분자막을 보호해 열화속도를 1/10로 감소시켰다. 후코이단이 라디칼 제거제로 사용되는 MnO_2 보다 효과적임을 보였다. PEMFC셀에서 OCV Holding 실험한 결과, 후코이단이 고분자막의 수소투과도를 12% 감소시켰고, 성능은 라디칼 제거제가 없을 때보다 29.1% 감소시켜 PEMFC 셀에서도 라디칼 제거제의 역할을 함을 확인하였다. 그리고 후코이단을 Anode쪽보다 Cathode 쪽 전극 이온노머에 넣은 것이 더 효과적임을 확인하였다.

Abstract—Radical scavenger is used to improve the durability of PEMFC polymer membrane. In this study, we investigated whether fucoidan extracted from seaweed as a radical scavenger prevents electrochemical degradation through Fenton and OCV Holding experiments. Fucoidan has an antioxidant effect, protecting the polymer membrane from hydrogen peroxide and oxygen radicals, reducing the degradation rate to 1/10. Fucoidan has been shown to be more effective than MnO_2 , which is used as a radical scavenger. In the PEMFC cell, the accelerated durability evaluation method (OCV Holding) showed that fucoidan reduced the hydrogen permeability of the polymer membrane by 12% and enhanced the performance by 29.1% compared to without radical scavenger. And fucoidan was found to be more effective in the cathode side ionomer than the anode side.

Key words: PEMFC, Fucoidan, Membrane Degradation, Radical Scavenger, Fenton Test, OCV Holding

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 가지며, 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 열화되어 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 말한다[10,11]. 셀에서 전기화학적 가속 열화 공정인 개회로전위 유지(OCV Holding) 공정에서 산소 라디칼 및 과산화수소가 다량 생성되므로[12] 고분자막 내구평가에 사용되고 있다.

셀 밖에서 전기화학적 고분자막 열화실험은 Fenton 용액에 막을 침지시켜 철 이온과 과산화수소가 반응되면서 발생된 라디칼(Radical)이 막을 손상시켜 열화를 일으킨다[13-15]. 고분자막의 주요

†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.

열화 원인인 라디칼을 제거하기 위해 라디칼 제거제(Radical scavenger)가 사용되고 있으며, 대표적으로 무기계 화합물인 Mn, Ce 등이 많이 사용되고 있다[16-18].

본 연구에서는 해조류에서 추출한 후코이단(Fucoidan)을 라디칼 제거제로 사용하여 고분자 전해질 막의 열화를 방지하는 연구를 진행하고자 하였다. 후코이단은 황황(sulfated) 헤테로 다당으로 주로 L-fucose가 α -1,2 또는 α -1,3 결합으로 된 골격을 갖고 있다[19]. 후코이단은 음이온 전하를 띠는 고분자(Polyanionic charge)성질과 관련된 것으로 알려진 여러 약물학적인 효과들이 보고되고 있다. 예를 들어 항혈액응고성(Anticoagulant), 자살세포(Apoptosis)유도에 의한 항암효과, 항바이러스(항-HIV 포함), 항종양성, 항산화작용[20-24] 등이다.

후코이단은 항산화 작용으로 라디칼 제거제 역할을 할 수 있고, 또 PEMFC 고분자막 이온노머와 같이 황산기를 함유하고 있어서 수소이온전도 효과를 기대할 수 있으므로 PEMFC에 적용해 보고자 하였다. 본 연구에서는 펜톤실험에서 후코이단의 라디칼 제거 효과를 확인하고, PEMFC OCV Holding 과정에서 후코이단을 혼합한 막 전극 집합체(MEA)의 성능과 내구성을 평가해 후코이단의 라디칼 제거제로서 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막 열화 실험

펜톤 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반속도를 제어하면서 진행했다. 펜톤 용액은 과산화수소(30% H_2O_2 in H_2O , Aldrich)에 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 실험에 사용한 고분자막은 Nafion 211막을 사용하였고, 고분자막이 펜톤용액과 균일하게 접촉할 수 있게 고정틀에 막을 체결하고 용액을 교반하였다. 실험을 2회 반복하였을 때 편차 5% 이내에서 두 값을 평균한 값으로 데이터들을 나타냈다.

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°C , RH 100%에서 MEA의 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다[14].

가속내구 평가 시험은 전기화학적 열화 방법인 OCV Holding 방법으로 90°C , RH 30% 조건에서 Anode와 Cathode 각각 수소와 산소를 공급하여 168시간 동안 구동하여 수소투과도 분석용 시편과 FT-IR 시편을 준비하였다.

후코이단이 첨가된 MEA 제조과정은 다음과 같다. Nafion 211 고분자 막 양면에 테칼 방법에 의해 Pt/C + Nafion solution + Fucoidan (0.5 wt%) 용액을 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm^2 인 MEA를 제조하였다.

2-2. 성능 측정 및 분석

OCV Holding에서 수소투과도는 LSV (Linear sweep voltammetry)로 측정하였는데, LSV는 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/sec 로 $0.2\sim 0.5\text{ V}$ 에서 전압을 변화시키면서 수소투과 전류를 측정하였다.

불소이온농도는 펜톤 반응 후 펜톤 용액을 채취하여 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer)용액과 1:1 비율로 혼합한 후

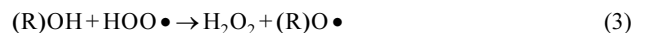
ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

펜톤 반응 전후 고분자막 표면변화를 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 15 kV 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 펜톤 반응에서 후코이단 영향

펜톤반응에 의해 발생하는 라디칼을 제거하는 효과가 후코이단에 얼마나 있는지 확인하기 위한 실험 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 라디칼 제거제를 펜톤용액에 첨가하지 않았을 때 불소이온 0.289 mg 이 고분자막으로부터 유출되었는데, 라디칼 제거제를 첨가함으로써 불소이온 유출량이 감소하였다(Fig. 1). 대표적인 라디칼 제거제인 Ce의 경우 0.0032 mg 으로 감소했다. 후코이단을 같은 양 첨가했을 때 유출된 불소이온은 0.026 mg 으로 라디칼 제거제가 없을 때보다 약 1/10로 감소했다. 라디칼 제거제로 사용되는 Mn의 경우 불소이온이 0.0506 mg 인 것에 비교하면 후코이단의 라디칼 제거제 역할이 Mn보다 약 2배 높아 라디칼 제거제로서 가능성을 보였다. 후코이단이 산소 라디칼을 제거하는 과정은 Yao 등[25]이 제시한 비타민 E와 같은 메커니즘을 따른다고 보고 아래 반응식들과 같이 진행된다고 정리하였다. 비타민 E와 유사하게 후코이단의 OH기가 $\bullet\text{OH}$, $\text{HOO}\bullet$ 와 반응해 식 (1), (3)반응과 같이 후코이단 라디칼이 된다. 후코이단 라디칼은 또 다른 산소라디칼과 반응해 식 (2), (4)와 같이 라디칼은 없어지고 후코이단이 (RO)OH, (RO)OOH가 되는 것으로 본다.



펜톤 반응 후에 Nafion 고분자막의 표면 SEM 사진을 Fig. 2에 나타냈다. 표면에 기포처럼 부풀어 오른 열화현상을 볼 수 있다. 후코이단이 첨가되지 않았을 때(Fig. 2b) 표면의 열화가 더 심하다.

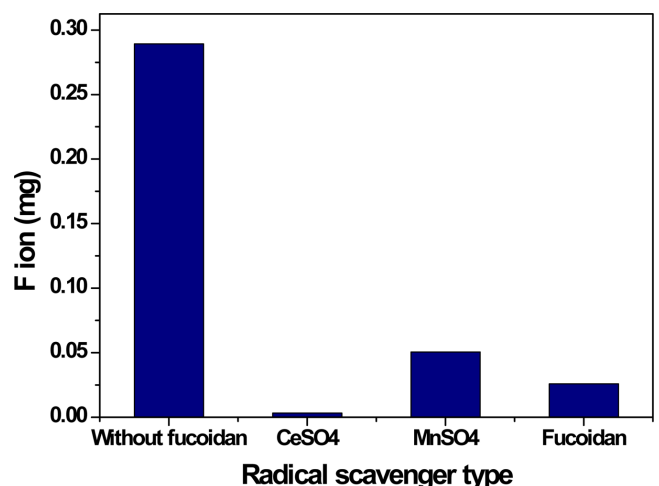


Fig. 1. Comparison of effect of radical scavengers on the degradation of membrane after Fenton reaction.

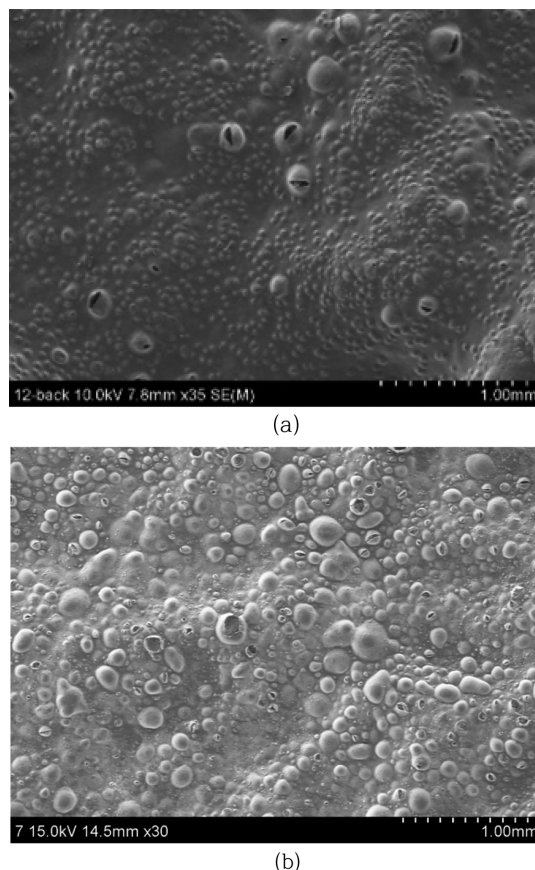


Fig. 2. SEM image of membrane after Fenton reaction a) with Fucoidan b) without Fucoidan.

후코이단을 첨가함으로써 표면 열화 정도가 감소했음을 볼 수 있다 (Fig. 2a). 펜톤반응에서 발생한 라디칼과 펜톤용액중의 과산화수소가 표면에서 뿐만 아니라 고분자막 내부로 침투해 들어가 막 안에서 고분자를 훼손시켰기 때문에 기포처럼 표면이 부풀어 오른 형태가 나타난 것이라 본다.

최적의 후코이단 첨가량을 결정하기 위해 펜톤반응에서 후코이단 첨가량에 따른 불소 유출량을 측정해 Fig. 3에 나타냈다. 펜톤용액에 후코이단 0.25%를 첨가했을 때 불소유출량이 0.033 mg으로

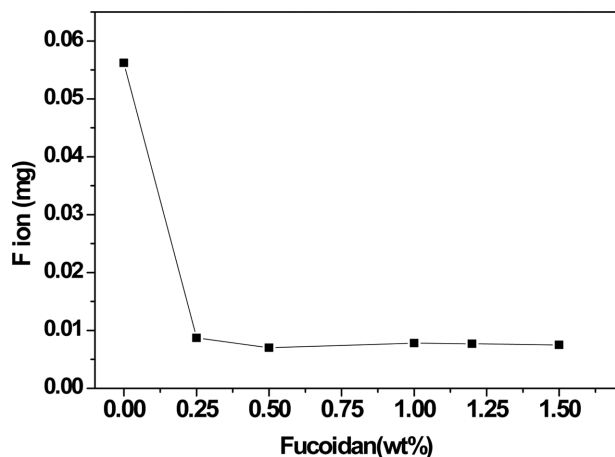


Fig. 3. Variation of fluoride emission according to concentration of Fucoidan during Fenton reaction.

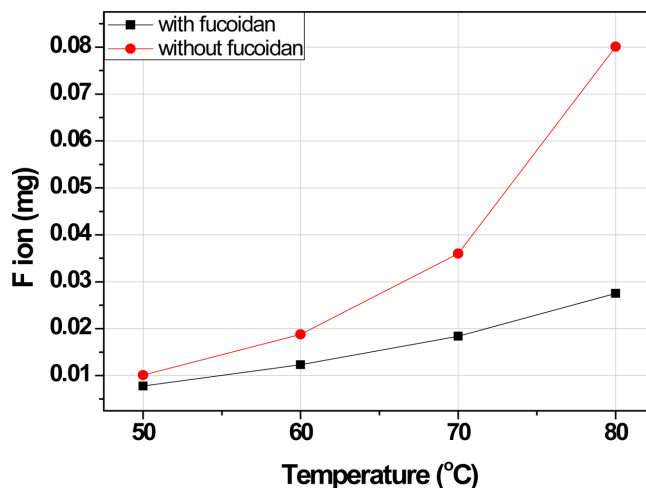


Fig. 4. Fluoride emission as a function of temperature after Fenton reaction with and without Fucoidan.

급감했고, 0.5%에서 0.023 mg으로 감소했다. 0.5%이후 후코이단을 더 첨가해도 불소이온 유출량은 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지했다. 일반적으로 Ce 등 라디칼 제거제 사용량은 5,000 ppm (0.5%)인데, 후코이단도 동일하게 5,000 ppm이 적합한 농도임을 확인했다.

펜톤반응에서 반응온도를 변화시키면서 과산화수소와 라디칼 공격에 의한 불소이온 유출 농도를 측정해 Fig. 4에 나타냈다. 반응온도가 상승하면서 고분자막 열화속도가 증가하고 있다. 온도가 낮을 때보다 70~80 °C로 온도가 높을 때 후코이단의 첨가 효과가 높음을 보였다. PEMFC 구동온도는 65~80 °C 이므로 후코이단의 첨가 효과가 높은 상태의 실제 연료전지에서 후코이단이 라디칼 제거제의 역할을 할 수 있음을 확인했다. 온도상승에 의해 많이 발생한 라디칼을 후코이단이 충분히 제거할 수 있음을 보인 것이다. 온도에 따른 불소이온 유출속도(Fluor Emission Rate, FER)를 아레니우스 플롯하여 Fig. 5에 나타냈다. 기올기로부터 구한 활성화 에너지는 후코이단이 없을 때와 있을 때 각각 634, 574 kJ/mol이다. 후코이단이 첨가됨으로써 활성화 에너지가 감소했다. 활성화 에너지가 더 낮다는 것은 온도의 영향을 더 적게 받는다는 것을 말한다. 펜톤용

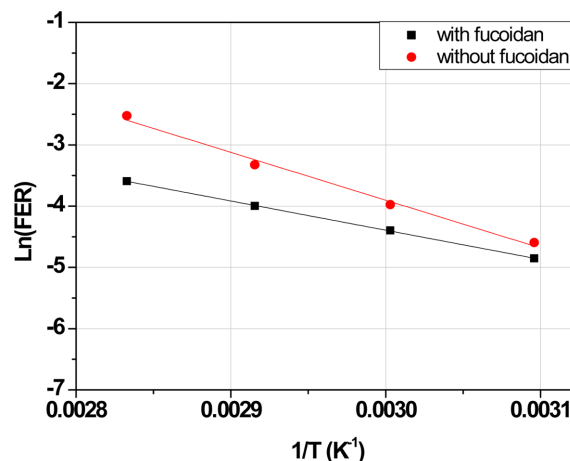


Fig. 5. Arrhenius plot of fluoride emission rate during Fenton reaction with and without Fucoidan.

액에서 고분자막 열화는 크게 두 단계로 분리할 수 있는데, 먼저 라디칼이 발생하는 단계[13,14]와 다음에 라디칼에 의한 고분자 열화 단계[10,15]로 구성된다. 그리고 후코이단이 있을 때는 라디칼과 후코이단과의 반응도 라디칼 발생 후 두 번째 단계에 포함된다. 후코이단이 있을 때나 없을 때 동일하게 라디칼이 발생한다고 보면, 후코이단이 라디칼을 제거하는 속도의 온도 의존성이 커서 높은 온도에서 많이 발생한 라디칼을 후코이단이 빠르게 제거함으로써 고분자막과 라디칼의 반응 기회를 감소시켜 활성화 에너지를 감소시킨 것이라고 본다.

3-2. PEMFC셀 구동 중 후코이단 영향

전극 슬러리에 후코이단을 첨가해 MEA를 제조해서, PEMFC 셀 구동 중에 후코이단이 MEA 내구성 향상에 얼마나 기여하는지 확인하였다. Anode와 Cathode에 각각 0.5 wt% 후코이단을 첨가한 MEA를 실험에 사용했다. 후코이단을 첨가하지 않은 MEA에 비해 첨가한 MEA의 수소투과도가 12% 낮아서 후코이단이 고분자막 열화 속도를 감소시킴을 보이고 있다(Fig. 6). 후코이단을 Cathode에 넣은 MEA의 수소투과 전류밀도가 Anode에 넣은 것보다 0.15~0.25V에서 약간 더 낮아서 즉 고분자막이 열화가 덜 되었으므로 Cathode에서 발생하는 라디칼을 제거하는 것이 더 효과적임을 보였다. 연구자들에 따라 Anode쪽에서 고분자막 열화가 더 심하다는 보고[26,27]와 Cathode쪽에서 열화가 더 심하다는 연구자들[28,29]이 있는데, 본 연구에서는 거의 비슷하지만 Cathode쪽에서 열화속도가 더 높은 것으로 나타났다.

OCV Holding 후 I-V 곡선을 비교해 Fig. 7 나타냈다. 후코이단을 첨가하지 않은 MEA에 비해 첨가한 MEA의 성능이 29.1% 더 높아 후코이단이 연료전지 성능 유지에 효과가 있음을 보였다. 여기서도 Cathode에 후코이단을 첨가한 MEA의 성능과 출력이 3.3% 더 높아 Cathode에서 라디칼을 제거함으로써 내구성 향상에 도움이 더 됨을 확인했다. I-V 성능 감소는 전해질막뿐만 아니라 전극의 영향을 받으므로 꼭 전해질막의 열화에 의해서 성능이 감소했다고 할 수 없지만, OCV Holding 과정에서는 주로 전해질막이 열화되므로 본 실험에서 I-V 성능 감소가 작은 MEA는 전해질막을 보호한 후코이단에 의한 것이라고 할 수 있다.

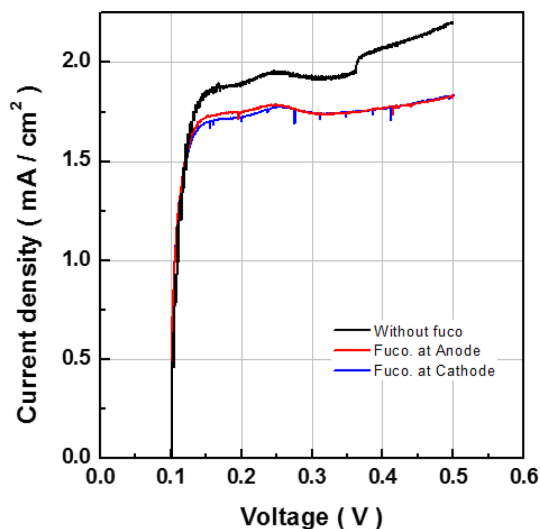


Fig. 6. Hydrogen crossover through membrane deteriorated by OCV holding process with and without Fucoidan.

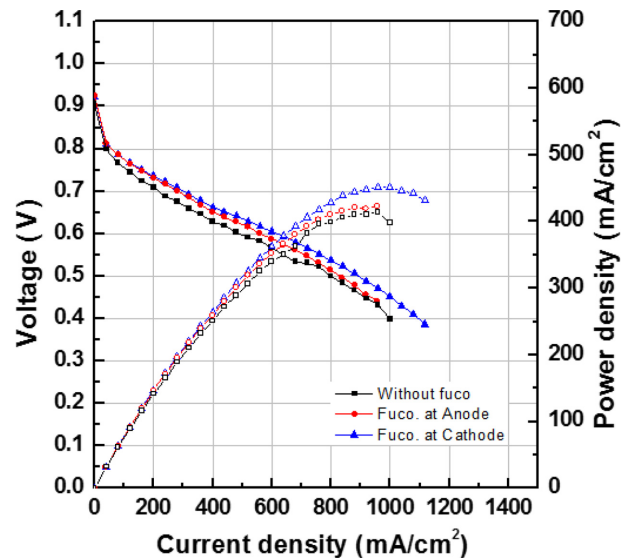


Fig. 7. Comparison of I-V performance after OCV holding process with and without Fucoidan.

4. 결 론

PEMFC에서 라디칼 제거제로서 후코이단이 고분자막의 열화를 방지하는지 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

후코이단이 라디칼 제거제로서 역할을 하는 것을 Fenton 실험과 OCV Holding 실험을 통해 확인하였다. 펜톤반응에서 후코이단을 0.5% 혼합하여 라디칼 제거제가 없을 때보다 고분자막 열화 속도를 1/10로 감소시켰는데, 이와 같은 결과는 라디칼 제거제로 사용되는 Mn에 비해 약 2배 높은 것이다.

그리고 펜톤반응에서 불소이온 유출속도의 활성화 에너지는 후코이단이 없을 때와 있을 때 각각 634, 574 kJ/mol이었다.

연료전지 셀 실험에서는 전극쪽에 후코이단을 첨가한 MEA가 OCV Holding 실험 결과 후코이단을 첨가하지 않은 MEA에 비해 첨가한 MEA의 수소투과도가 12% 낮아서 후코이단이 고분자막 열화속도를 감소시킴을 보였다. 그리고 OCV Holding 후 I-V 곡선을 비교했을 때, 후코이단을 첨가하지 않은 MEA에 비해 Cathode에 첨가한 MEA의 성능이 29.1% 더 높아 후코이단이 연료전지 열화 방지에 효과가 있음을 확인하였다.

Fenton 실험과 OCV Holding 실험을 통해 후코이단이 라디칼 제거제로서 PEMFC의 내구성을 향상시키는데 기여할 수 있음을 본 연구를 통해 처음으로 밝혔다.

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. 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).
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. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
13. Wang, H., Tang, M. and Pan, D. Li., "Ex Situ Investigation of the Proton Exchange Membrane Chemical Decomposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(9), 2283-2288(2008).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. Hao, J., Jiang, Y., Gao, X., Xie, F., Shao, Z. and Yi, B., "Degradation Reduction of Polybenzimidazole Membrane Blended with CeO₂ as a Regenerative Free Radical Scavenger," *J. Membr. Sci.*, **522**(15), 23-30(2017).
18. 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).
19. Cha, S. H., Ahn, M. W., Lee, J. S., Kim, Y. S., Kim, D. U., Byun, T. G. and Park, K. P., "The Effect of Fcoidan Molecular Weight on Cosmetic Function," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 604-609(2012).
20. Tatiana, N. Z., Nataliya, M. S., Irina, B. P., Vladimir, V. I., Andrey, S. S., Elena, V. S. and Lyudmila, A. E., "A New Procedure for the Separation of Water-Soluble Polysaccharides from Brown Seaweeds," *Carbohydr. Res.*, **322**, 32-39(1999).
21. Fortun, A., Khalil, A., Gagne, D., Douziech, N., Kuntz, C. and Dupuis, G., "Monocytes Influence the Fate of T Cells Challenged with Oxidised Low Density Lipoproteins Towards Apoptosis or MHC-Restricted Proliferation," *Atherosclerosis*, **156**, 11-21(2001).
22. Collis, S., Fisher, A. M., Tapon-Bretaudiere, J., Boisson, C., Durand, P. and Jozefonvicz, J., "Anticoagulant Properties of a Fucoidan Fraction," *Thrombosis Research*, **64**(2), 143-154(1991).
23. Mauray, S., Raucourt, E., Talbot, J., Jozefowicz, M. and Fischer, A., "Mechanism of Factor IXa Inhibition by Antithrombin in the Presence of Unfractionated and Low Molecular Weight Heparins and Fucoidan," *Biochimica et Biophysica Acta-Protein Structure and Molecular Enzymology*, **1387**(1-2), 184-194(1998).
24. Saito, A., Yoneda, M., Yokohama, S., Okada, M., Haneda, M. and Nakamura, K., "Fucoidan Prevents Concanavalin A-Induced Liver Injury Through Induction of Endogenous IL-10 in Mice," *Hepatology Research*, **35**(3), 190-198(2006).
25. Yao, Y., Liu, J., Liu, W., Zhao, M., Wu, B., Gu, J. and Zou, Z., "Vitamin E Assisted Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3362-3370(2014).
26. Ohguri, N., Nosaka, A. Y. and Nosaka, Y., "Detection of OH Radicals as the Effect of Pt Particles in the Membrane of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**, 4647(2010).
27. Liu, W. and Zuckerbrot, D., "In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1165(2005).
28. Kundu, S., Fowler, M. W., Simon, L., Abouatallah, C. R. and Beydokhti, N., "Degradation Analysis and Modeling of Reinforced Catalyst Coated Membranes Operated Under OCV Conditions," *J. Power Sources*, **183**, 619 (2008).
29. Zhang, L. and Mukerjee, S., "Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1062(2006).