

PEMFC 고분자막의 화학적 내구성 평가를 위한 Fenton 반응 조건에 관한 연구

오소형 · 박지상 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 매곡동 315
*주상아프론테크
21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
(2020년 11월 10일 접수, 2020년 11월 22일 채택)

Study on the Fenton Reaction Condition for Evaluation of Chemical Durability of PEMFC Membrane

Sohyeong Oh, Jisang Park, Sunggi Jung*, Jihong Jeong* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University,
315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*SANG-A FRONTEC CO. Ltd, 369 Route 18, Namdong-ro, Namdong-gu, Incheon, 21629, Korea
(Received 10 November 2020; Accepted 22 November 2020)

요 약

고분자 연료전지(PEMFC) 고분자막의 화학적 내구성을 평가하는데 Fenton 반응이 자주 사용된다. 그러나 과산화수소와 철 이온의 격렬한 반응 때문에 재현성이 낮아 실험 데이터를 비교하기가 어려운 문제점이 있다. 본 연구에서는 Fenton 반응에 의한 고분자막 내구성 실험의 재현성을 향상시키기 위한 반응조건을 찾고자 하였다. 과산화수소 농도는 30%로 고정시키고 철이온 농도와 온도, 교반속도, 시료크기를 변화시키며 라디칼에 열화된 Nafion 고분자막의 불소이온 농도를 측정했다. 철이온 농도를 높게하거나 고분자막 시료 크기를 크게하고, Fenton 반응 온도를 80 °C로 높게하면 실험편차가 커져서 철이온 농도 10 ppm, 온도 70 °C와 시료크기 0.5 cm²가 적합하였다.

Abstract – The Fenton reaction is often used to evaluate the chemical durability of polymer membranes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). However, due to the violent reaction between hydrogen peroxide and iron ions, it is difficult to compare experimental data because of low reproducibility. In this study, we tried to find the reaction conditions to improve the reproducibility of the durability test of the membrane by the Fenton reaction. The hydrogen peroxide concentration was fixed at 30%, the iron ion concentration, temperature, stirring speed, and sample size were varied, and the fluorine ion concentration of the Nafion polymer membrane deteriorated by radicals was measured. When the iron ion concentration was increased or the membrane sample size was increased, and the reaction temperature was increased to 80 °C, the experimental deviation increased, so an iron ion concentration of 10 ppm, a temperature of 70 °C, and a sample size of 0.5 cm² were suitable.

Key words: PEMFC, Membrane, Degradation, Fenton reaction, Optimal condition

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광 받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧

은 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 집합체(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].

고분자 전해질 막의 DOE 화학적 내구성 테스트는 가속화 방법

†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.

에서도 500시간이 필요하며 전해질 막 및 전극 어셈블리(MEA) 상태에서 평가되므로 전극의 영향을 받는다. 따라서, 셀 외부에서 전극 없이 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 열화 감소에 대한 연구[15-17] 그리고 Fenton 반응에서 전기장의 영향에 대한 연구[18] 등이다. Fenton 반응에서 과산화수소는 금속 이온과 반응하여 산소라디칼을 생성하여 전해질막을 열화시킨다. Fenton 반응에서 과산화수소가 분해되어 가스 발생에 의한 거품 발생이 심하고 얇은 고분자막이 표면위로 잘 떠서 용액과 시편을 균일하게 접촉하게 하는 것이 어렵다. 그리고 발열반응으로 온도가 급변하여 온도제어가 어려운 점이 Fenton 실험의 문제점이다. Fenton 반응은 장점도 많지만 이런 문제 때문에 실험에 재현성이 없어 실험결과가 실험자마다 차이가 많다.

본 연구에서는 PEMFC 고분자막의 화학적 내구성 평가를 위한 Fenton 반응 실험시 재현성 향상을 위해서 Fenton 반응에 영향을 주는 실험 조건들을 상세하게 연구함으로써 최적 실험 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. Fenton 반응에 의한 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($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 실험에 사용한 고분자막은 Nafion 211막을 사용하였고, 고분자막이 접하지 않고 Fenton 용액과 모든 면에서 접촉할 수 있게 작은 크기($0.25 \sim 0.4 \text{ cm}^2$)의 정사각형으로 절단해 사용했다. 고분자막 시료가 Fenton 용액과 균일하게 접촉할 수 있게 마그네틱 바(5.0 cm)의 회전속도를 변화($250 \sim 400 \text{ rpm}$)시키며 교반하였다.

2-2. 분석

Fenton 반응은 3시간 진행하였으며 용액을 채취하여 불소이온농도를 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

열화 전후 고분자막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR (Attenuated Total Reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co, FT/LA 2000)을 이용했다. Fenton 반응 후의 고분자막 표면 변화는 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 12 kV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 철 이온 농도 영향

철 이온 농도가 상승할수록 고분자막 열화속도가 증가함을 Fig. 1에서 볼 수 있다. 반응온도는 70°C , 막 크기는 0.5 cm^2 , 교반속도는 400 rpm 으로 하면서 철이온 농도만 변화시키면서 실험한 결과다. Fenton 반응에서 과산화수소와 금속이온이 반응하여 산소라디칼을 발생시키는데 반응물인 철이온의 농도가 반응속도에 영향이 있음

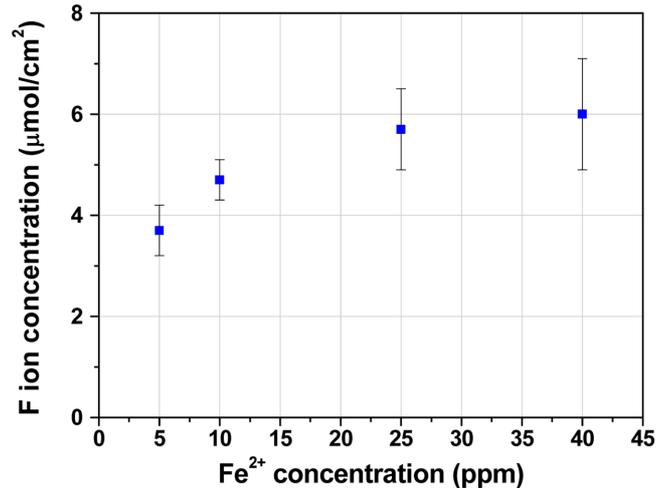


Fig. 1. Variation of Fluor ion moles in Fenton solution according to Fe ion concentration after Fenton reaction.

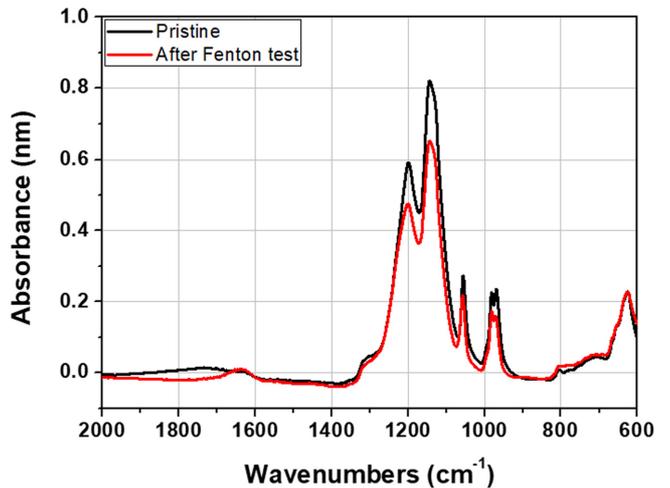


Fig. 2. Change of FT-IR of membrane before and after Fenton reaction at 70°C , Fe ion 10 ppm, sample area 0.5 cm^2 and 400 rpm .

을 보이고 있다. 25, 40 ppm에서는 반응속도가 빨라 온도제어가 어려운 점이 실험 편차를 크게 하였다. 5.0 ppm은 열화속도가 너무 낮아 10 ppm이 적합함을 보이고 있다.

Fenton 반응 전후 고분자막을 FT-IR 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fenton 반응은 70°C , Fe ion 10 ppm, 시편 면적 0.5 cm^2 그리고 400 rpm 에서 진행되었다. Fenton 반응 후 Nafion 211의 $1,203 \text{ cm}^{-1}$ 에서 CF_2 (stretching asymmetric), $1,148 \text{ cm}^{-1}$ 에서 CF_2 (stretching symmetric), 982 cm^{-1} 에서 C-F (stretching $-CF_2-CF(CF_3)$ - group) 피크 감소와 그리고 $1,057 \text{ cm}^{-1}$ 에서 술폰산기 SO (stretching symmetric) 피크 감소가 있음을 보인다[19]. 말단기 SO_3 피크뿐만 아니라 화학적 물리적으로 안정적인 주사슬 CF, CF_2 도 열화됨을 보이고 있다[20].

3-2. 고분자막 시료 면적의 영향

Fenton 반응에서 고분자막 시료 면적에 따라 고분자막의 열화속도가 다름을 Fig. 3에 나타냈다. 시료 크기가 커질수록 열화속도가

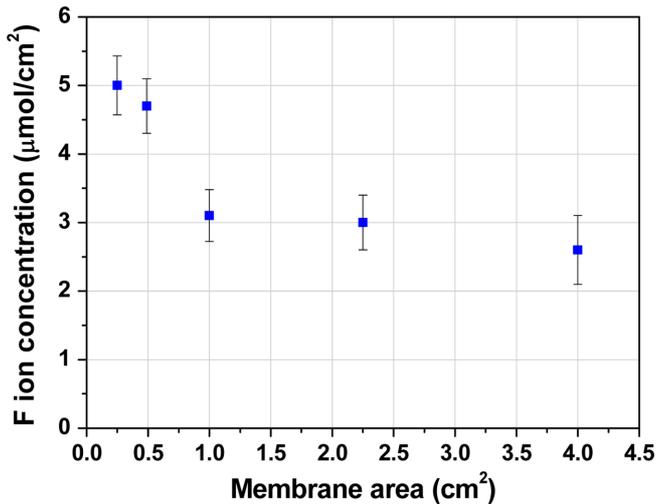


Fig. 3. Variation of Fluor ion moles according to membrane surface area after Fenton reaction.

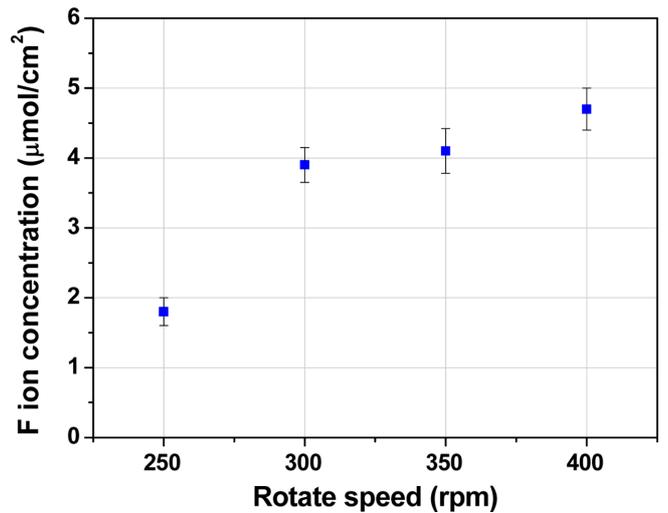


Fig. 5. Variation of Fluor ion moles according to rotation rate of magnetic bar after Fenton reaction.

감소했다. 이것은 두께 25 μm로 매우 얇은 고분자막이 잘 접혀지는데, 고분자막이 크면 접혀지는 면적이 더 넓어져 Fenton 용액과 접촉이 어려워지기 때문이다. 그리고 시료 면적이 넓으면 거품과 함께 용액 표면위로 뜨는 시료가 많아 용액과 접촉면이 작아지는 것을 볼 수 있다. 고분자막의 두께와 강화막이나 단일막이나에 따라 다르겠지만 단일막인 Nafion 211은 면적 0.5 cm² 이하 시료와 1.0 cm² 이상 시료 사이에 열화속도 차이가 1.5 배 이상 있음을 보이고 있다. 1.0 cm² 이상 시료에서는 실험오차도 큼을 볼 수 있다. 0.25 cm²의 크기는 너무 작아 고분자막을 절단하기도 쉽지 않아서 0.5 cm²가 Fenton 실험하기에 적당함을 보였다.

Fig. 4에 시편 면적에 따른 고분자막의 표면 상태를 SEM 분석해 비교했다. 시편 면적이 감소할수록 전체적으로 열화된 면적이 증가함을 볼 수 있다. 앞에서 언급했듯이 고분자막이 커질수록 접힐 수 있고 용액위로 떠서 Fenton 용액과 접촉이 어려워져 열화가 발생하지 않은 부분이 많음을 볼 수 있다.

3-3. 교반속도와 온도의 영향

교반속도가 증가할수록 고분자막과 라디칼의 접촉이 용이해져 불소농도가 높아졌다(Fig. 5). Fenton 반응이 진행되면 과산화수소가 분해되면서 가스가 많이 발생한다. 막 표면에 가스가 붙어 Fenton 용액과 접촉을 방해하는데 강제대류속도를 증가시킴으로써 막에서 가스가 빨리 분리되게 할 수 있다. 400 rpm에서는 350 rpm보다 실험

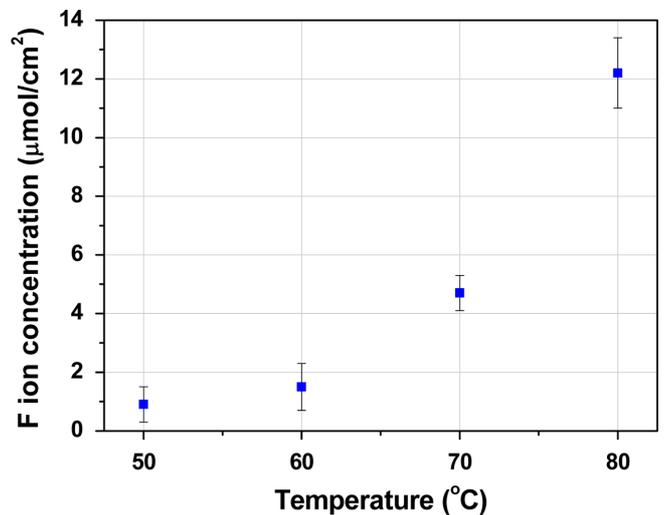


Fig. 6. Variation of Fluor ion moles according to reaction temperature after Fenton reaction.

험오차도 작아져 재현성 있는 실험을 위해서 400 rpm 이상에서 교반하는 것이 적합함을 보였다.

Fenton 반응 온도가 상승하면서 불소이온 농도가 급상승함을 Fig. 6에 볼 수 있다. Fenton 용액에서 고분자막의 열화반응은 Fenton 반응에 의한 라디칼 발생속도와 라디칼이 고분자막을 공격

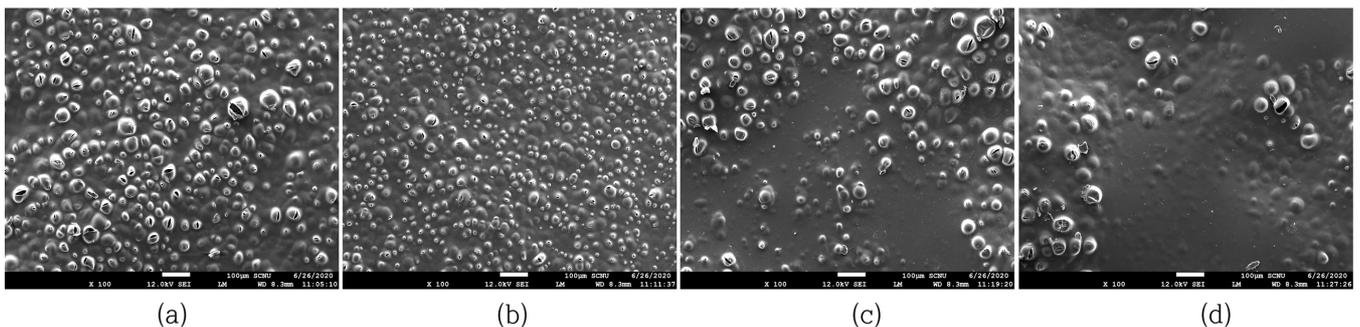


Fig. 4. SEM images of membrane surface according to membrane area after Fenton reaction (a) 0.25 cm² (b) 0.5 cm² (c) 1.0 cm² (d) 2.25 cm².

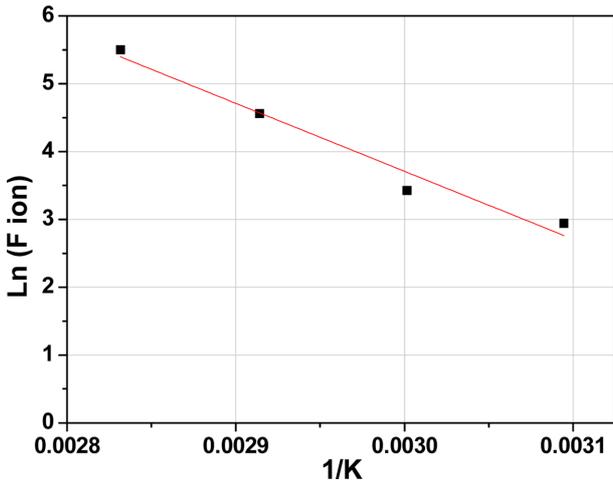


Fig. 7. Arrhenius plot of Fenton reaction at 180 min, Fe ion 10 ppm, sample area 0.5 cm² and 400 rpm.

해 열화되는 두 단계로 이루어졌다고 할 수 있다. 어느 단계가 전체 반응 속도를 좌우하는 율속 단계인지 구분이 되지 않지만, 반응온도의 의존도가 매우 높음을 볼 수 있다. 이와 같은 경우 아레니우스 식을 잘 따름으로 아레니우스 플롯하여 Fig. 7에 나타냈다. 반응온도가 80 °C까지 올라가면 반응속도가 급상승하여 발열반응의 온도제어가 쉽지 않아 온도편차가 심하고, 거품 발생도 급증해 용액과 시편의 접촉에도 불규칙성이 심해져 실험결과가 편차가 심해졌다. 70 °C와 80 °C는 10 °C 차이지만 고분자막 열화속도가 2배 이상 차이가 나고 실험 편차도 2배 정도 되어 보다 안정적인 70 °C가 Fenton 반응 온도로 적합하다고 판단된다.

아레니우스 플롯한 결과 R²이 0.964로 본 반응이 아레니우스식에 잘 맞음을 보였다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지(Activation Energy)가 83.3 kJ/mole로 다른 실험[21]에서 얻은 결과 63.4 kJ/mole보다 크다. 막 크기를 작게하고 교반속도를 최적화해서 물질전달이 잘 되게 함으로써 온도의 영향을 높였기 때문에 활성화 에너지 값이 높아졌다고 본다.

4. 결 론

Fenton 실험의 재현성 향상을 위한 Fenton 실험조건을 찾는 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

과산화수소 농도는 30%로 고정시키고 철이온 농도와 온도, 교반 속도, 시료크기를 변화시키며 라디칼에 열화된 Nafion의 불소이온 농도를 측정했다. 일반적인 반응처럼 반응물의 농도와 온도가 상승하면서 Nafion 열화속도도 증가하였다. 특히 온도 상승에 따른 불소이온 농도가 기하급수적으로 증가해 아레니우스 식에 맞았고 활성화 에너지는 83.3 kJ/mol 이었다. 그리고 교반속도를 증가시키고 시료크기를 작게하여 펜톤 용액과 고분자막 시료의 접촉을 증가시킬수록 열화속도가 증가하는 경향을 보였다. 철이온 농도를 높게하거나 고분자막 시료 크기를 크게하고, Fenton 반응 온도를 80 °C로 높게하면 실험편차가 커서 철이온 농도 10 ppm, 온도 70 °C와 시료크기 0.5 cm²가 적합하였다. 이 조건에서 교반속도는 400 rpm으로 3시간 Fenton 반응 후 불소이온 농도 4.7±0.3 μmol/cm²로 Nafion 막을 재현성 있게 열화시킬 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 권역별신산업육성사업(P0000269)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- 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**(10), 3904-51(2007).
- 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).
- U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
- 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**(10), 2872-2877(1993).
- Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkion, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**(1-2), 127-134(2004).
- 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**(13), 1838-1854(2006).
- Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**(11), 1543-1548(2003).
- 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**(1), A104-A113(2005).
- 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. Power Sources*, **131**(1-2), 41-48(2004).
- 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).
- Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilison, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
- 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).
- Kinamoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umabayashi, R. and Takaka, A., "Durability of Perfluorinated Ionomer Membrane Against Hydrogen Peroxide," *J. Power Sources*, **158**(2), 1222-1228(2006).
- 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).
- 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 Perfluorinated Polymer Electrolyte Membranes," *J. Power Sources*, **192**(1), 100-108(2011).

- orosulfonic 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 CeO₂ 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**(1), 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 Polybenzimidazole Membranes Using Electro-fenton Test," *Polym. Degrad. Stab.*, **138**, 98-105(2017).
 19. 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**(1-2), 39-44(2004).
 20. 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).
 21. Oh, S. H., Kwag, A. H., Lee, D. U., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Comparison of Membrane Degradation of PEMFC by Fenton Reaction and OCV Holding," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 768-773(2019).