

후코이단과 탄닌산에 의한 PEMFC 고분자막의 내구성 향상

이미화 · 오소형 · 추천호* · 김영숙* · 나일채** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255

*ETIS
10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1

**CNL Energy
57922 전라남도 순천시 중앙로 255

(2022년 7월 25일 접수, 2022년 10월 25일 수정본 접수, 2022년 10월 31일 채택)

Enhancement of Membrane Durability in PEMFC by Fucoidan and Tannic Acid

Mihwa Lee, Sohyeong Oh, Cheun-Ho Chu*, Young-Sook Kim*, Il-Chai Na** and Kwonpil Park†

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

*ETIS Co., Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-DO, 10122, Korea

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

(Received 25 July 2022; Received in revised form 25 October 2022; Accepted 31 October 2022)

요 약

PEMFC(고분자전해질 연료전지) 고분자막의 내구성을 향상시키기 위해서 라디칼 제거제와 지지체가 사용되고 있다. 본 연구에서는 화학적 내구성과 물리적 내구성을 향상시키기 위해서 해조류에서 추출한 후코이단과 가교제 역할을 하는 탄닌산을 첨가한 고분자막의 내구성을 평가하였다. 물리적 내구성은 인장강도를 측정해 확인했고, 화학적 내구성은 Fenton 실험으로 측정하였다. 막과 전극합체(MEA)를 제조하여 셀에서 가속 내구 평가를 통해 기계적 내구성과 화학적 내구성을 평가하였다. 인장강도 측정으로 후코이단과 탄닌산의 변형율과 항복강도 등을 향상시켜 고분자막의 기계적 내구성을 향상시킬 수 있음을 보였다. 후코이단이 라디칼 제거제 역할을 함을 Fenton 실험에서 확인했다. 단위전지에서 가속 내구 실험 결과 후코이단은 화학적 내구와 기계적 내구를 모두 향상시켜 무침가막보다 가속 내구 평가 시간을 38.1% 증가시켰고, 탄닌산을 추가하면 기계적 내구성 향상에 의해 고분자막의 내구성이 13.9% 향상되었다.

Abstract – In order to improve the durability of the PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) polymer membrane, a radical scavenger and a support are used. In this study, the durability of membranes containing fucoidan extracted from seaweeds and tannic acid serving as a crosslinking agent is evaluated to improve chemical and physical durability. Physical durability is evaluated by measuring tensile strength, and chemical durability is measured by Fenton experiment. Membrane and electrode assembly (MEA) is prepared and mechanical and chemical durability are measured through accelerated durability evaluation in the cell. The tensile strength measurement showed that fucoidan and tannic acid can improve the mechanical durability of the membrane by improving the strain rate and yield strength. It is shown in Fenton experiment that fucoidan acts as a radical scavenger. As a result of the accelerated durability test in the unit cell, fucoidan improved both chemical and mechanical durability, increasing the accelerated durability evaluation time by 38.1% compared to the additive-free membrane. When tannic acid is added, the durability of the polymer membrane is improved by 13.9% by improving the mechanical durability.

Key words: PEMFC, Fucoidan, Tannic acid, Membrane durability, Radical scavenger, Fenton test, OCV holding

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 가지며, 환경친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고있는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 시장 확대가 지연되고 있다[1,2]. 적용

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@snu.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.

분야에 따라 5,000시간에서 60,000시간 정도의 수명을 요구하는 PEMFC는[3] 장시간 운전하는 동안 막과 전극 접합체(Membrane and Electrode Assembly, MEA)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적 열화, 기계적(Mechanical) 열화로 크게 분류된다[10]. 화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[10,11]. 셀에서 전기화학적 가속 열화 공정인 개회로 전위 유지(OCV holding) 공정에서 산소 라디칼 및 과산화수소가 다량 생성되므로[12] 고분자막 가속 내구평가에 사용되고 있다.

셀 밖에서 전기화학적 고분자막 열화 실험은 Fenton 용액에 막을 침지시켜 철 이온과 과산화수소가 반응되면서 발생된 라디칼(Radical)이 막을 손상시켜 열화를 일으킨다[13-15]. 고분자막의 주요 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 Fig. 1에 나타난 구조처럼 황황(sulfated) 형태로 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 약물화학적 효과들이 보고되고 있다. 예를 들어 항혈액응고성(Anticoagulant), 자살세포(Apoptosis) 유도에 의한 항암효과, 항바이러스(항-HIV 포함), 항종양성, 항산화작용[20-24] 등이다. PEMFC는 가습조건에서 구동하는데 후코이단은 수용성이어서 안정성이 문제로 남아있다.

수용성인 후코이단의 가교제로서 탄닌산을 함께 사용하는데[25], 탄닌산은 오배자(Gallnut), 다래열매 꼬투리, 시칠리아 옻나무 등에서 추출한 천연유래 페놀 화합물이다. 탄닌산은 다양한 결합 부위에서 화학적, 물리적 상호작용으로 가교제 역할을 하는 거대분자($C_{76}H_{52}O_{46}$) 구조를 갖고 있다[25,26].

후코이단은 항산화 작용으로 라디칼 제거제 역할을 할 수 있고, PEMFC 고분자막 이오노머와 같이 황산기를 함유하고 있어서 수소 이온전도 효과를 기대할 수 있으므로 본 연구에서 후코이단을

PEMFC에 적용해 보고자 하였다. 또 후코이단의 안정성을 위해 탄닌산을 함께 첨가하였다. Fenton 실험에서 후코이단과 탄닌산의 화학적 내구성을 평가하고, PEMFC 단위 전지에서 OCV holding과 Wet/Dry를 결합한 가속 내구 평가법으로 화학적 내구성과 물리적 내구성을 동시에 검토하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막과 MEA 제조

PFSA (Perfluorosulfonic acid) 이오노머(3M, EW:800)가 25% 포함된 에탄올 수용액($H_2O:EtOH=1:2$)에 미역 포자염에서 추출한 후코이단과 탄닌산(Sigma-Aldrich)을 각각 2.0 wt% 혼합하여 균일하게 만든 후, 이오노머 용액을 일정 두께로 캐스팅하였다. 지지체 없이 이오노머만 있는 단일막으로 제작하였다. 열처리하는 건조와 어닐링 두 단계로 진행하였다. 건조는 드라이 오븐에서 85 °C로 40분 동안 진행하였고, 어닐링은 140 °C에서 5분 동안 진행하였다. 고분자막 양면에 테칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm² MEA를 제조하였다.

2-2. 고분자막 열화 실험

Fenton 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반 속도를 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. 실험을 2회 반복하였을 때 편차 5% 이내에서 두 값을 평균한 값으로 데이터들을 나타냈다.

PEMFC 셀에서 내구 평가는 전극 면적이 25 cm²인 MEA를 셀에 체결하고 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 온도, 유량, 습도 등을 제어하여 단위 전지 온도 70 °C, 100% 상대습도(RH)에서 MEA의 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다[14].

가속 내구 평가 시험은 OCV holding과 Wet/Dry를 결합한 가속 내구 평가법으로 화학적 내구성과 물리적 내구성을 동시에 평가하였다. OCV holding 방법으로 90 °C, RH 30% 조건에서 anode와 cathode 각각 수소와 공기를 공급하여 72시간 동안 구동하였다. 이후 수소와 공기를 공급한 OCV 상태에서 Wet (100%RH, 45초)/Dry (0%RH, 30초)를 12시간, OCV holding 12시간을 수명이 다할 때까지 반복하였다.

2-3. 성능 측정 및 분석

OCV holding에서 수소투과도는 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)로 측정하였는데, LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(200 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, potentiostat (Solatron, SI1287)을 이용하여 scan rate 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V에서 전압을 변화시키면서 수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)를 측정하였다.

불소이온농도는 Fenton 반응 후 Fenton 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.

인장강도는 Texture Analyzer (TAXTplus, Stable Micro System, UK)를 이용하였으며, 시편 크기는 1.0 × 2.0 cm로 3회 측정 후 평균값을 얻었다.

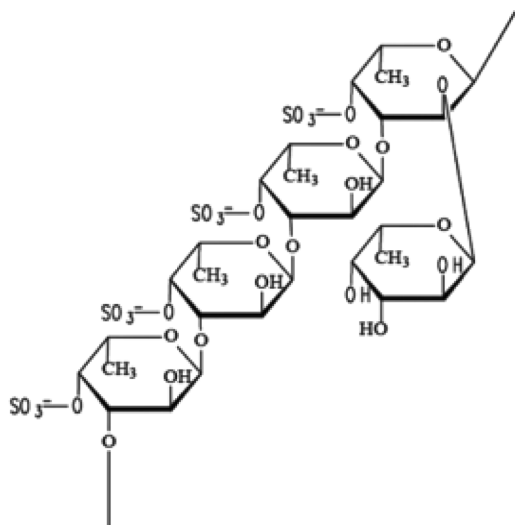


Fig. 1. Structure of Fucoidan.

Fenton 반응 전후 고분자막 표면 변화를 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 5 kV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Fenton 반응에서 후코이단과 탄닌산의 영향

Fenton 반응에 의해 발생하는 라디칼을 제거하는 효과가 후코이단과 탄닌산에 얼마나 있는지 확인하기 위한 실험 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 후코이단과 탄닌산을 Fenton 용액에 첨가하지 않았을 때 불소 이온 2.03 mg이 고분자막으로부터 유출되었는데, 후코이단만 첨가했을 때 1.23 mg, 후코이단과 탄닌산을 첨가했을 때 1.21 mg 불소 이온이 유출되어 후코이단이 라디칼 제거제의 역할을 함을 확인했다. 후코이단이 산소 라디칼을 제거하는 과정은 Yao 등[27]이 제시한 비타민 E와 같은 메커니즘을 따른다고 보고, 후코이단 ((R)OH)의 OH기가 $\cdot\text{OH}$, $\text{HOO}\cdot$ 와 반응해서 후코이단 라디칼 ((R)O \cdot)이 되고, 이 후코이단 라디칼은 또 다른 산소 라디칼과 반응해 최종 후코이단이 (RO)OH, (RO)OOH가 되어 라디칼을 제거한다[28].

Fenton 반응 후 고분자막 표면을 FT-IR 분석하여 Fig. 3에 비교하였다. Fenton 반응 전보다 반응 후에 모든 피크들이 감소했고, 후코

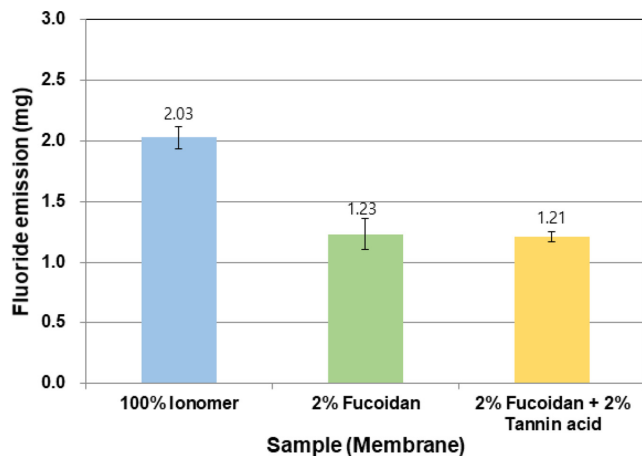
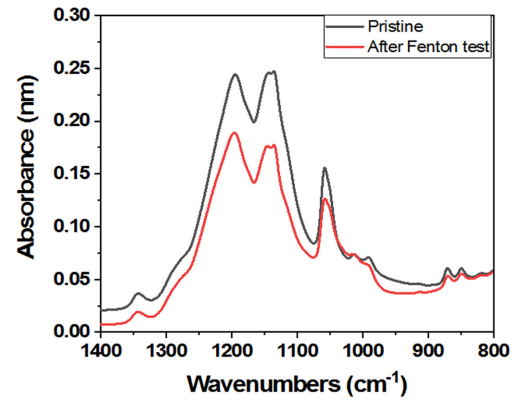
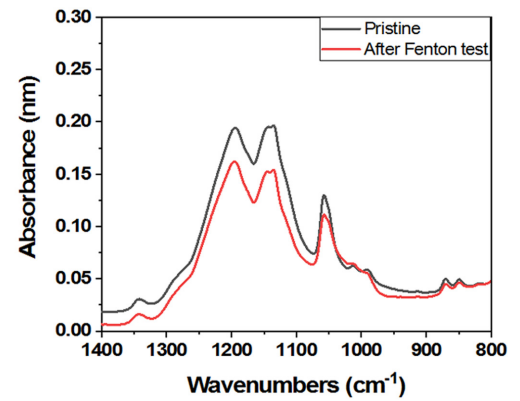


Fig. 2. Comparison of fluoride emission from membranes after Fenton reaction.



a)

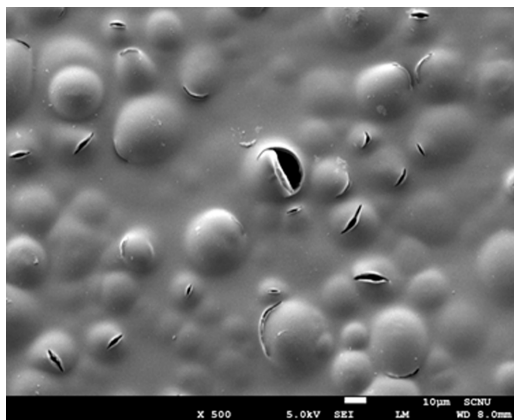


b)

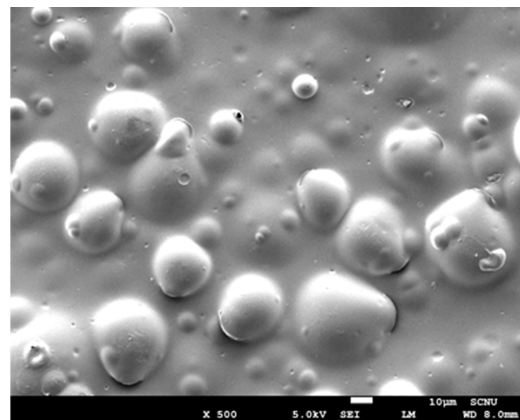
Fig. 3. FT-IR of membranes before and after Fenton reaction a) without additives b) with 2% Fucoidan and 2% tannic acid.

이단과 탄닌산을 첨가한 고분자막의 피크 감소가 더 작아서 고분자막 열화가 첨가물들에 의해서 감소했음을 볼 수 있다. CF_2 피크의 면적을 계산하여 Fenton 반응에 의한 면적 감소율을 비교하면, 후코이단과 탄닌산을 첨가한 고분자막과 첨가하지 않은 고분자막 각각 25.8, 34.7%로 후코이단과 탄닌산을 첨가하여 라디칼로부터 막 열화를 감소시켰음을 FT-IR 분석으로 확인하였다.

Fenton 반응 후에 고분자막의 표면 SEM 사진을 Fig. 4에 나타냈다. 표면에 기포처럼 부풀어 오른 열화현상을 볼 수 있다. Fenton 반



a)



b)

Fig. 4. SEM image of the membrane surface after Fenton test a) without additives b) with 2% Fucoidan and 2% tannic acid.

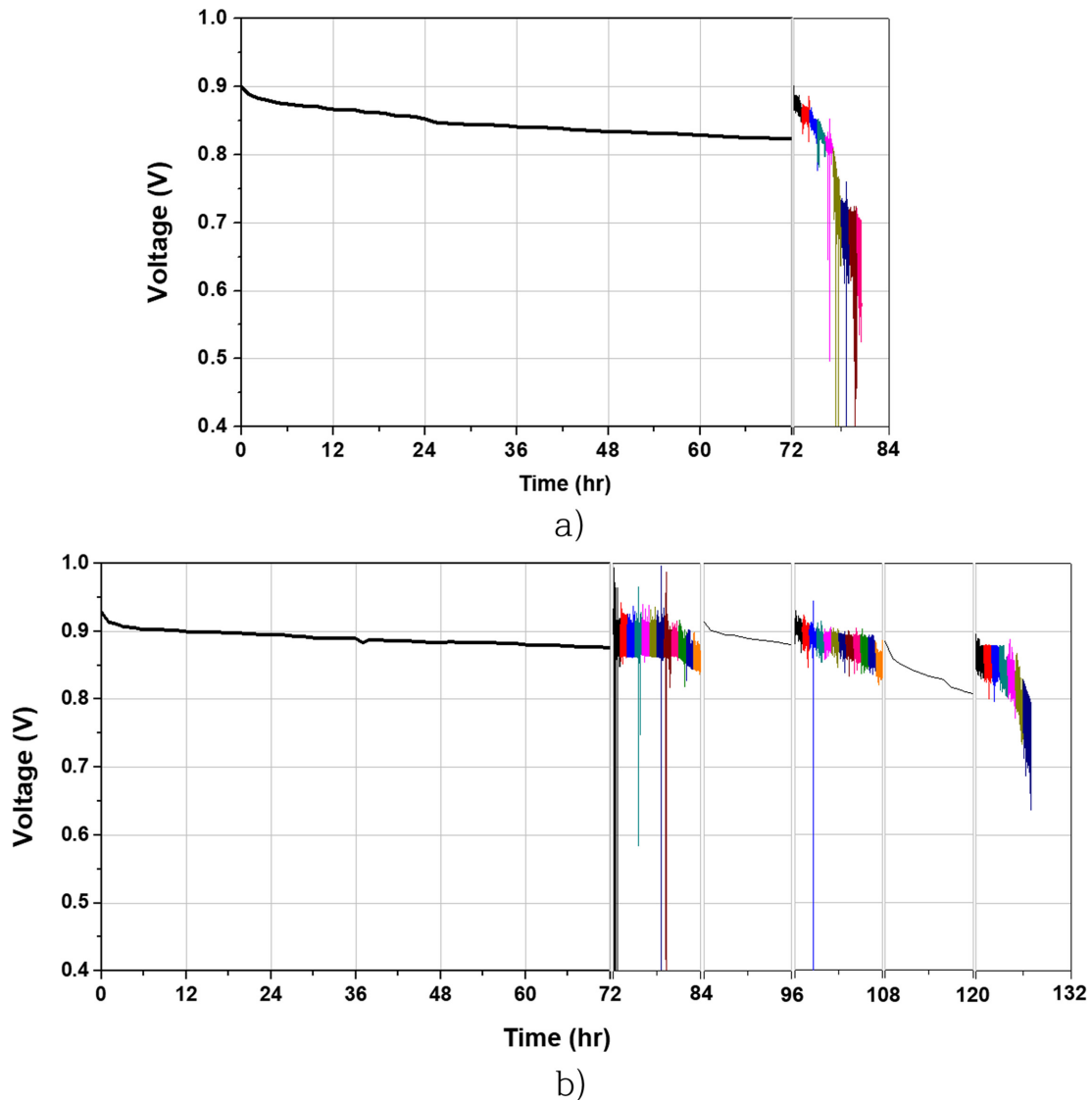


Fig. 5. Variation of OCV of membrane a) without additives b) with 2% Fucoidan and 2% tannic acid, during accelerated durability test.

응에서 발생한 라디칼과 Fenton 용액 중의 과산화수소가 표면에서 뿐만 아니라 고분자막 내부로 침투해 들어가 막 안에서 고분자를 훼손시켰기 때문에 기포처럼 표면이 부풀어 오른 형태가 나타난 것이다. 후코이단과 탄닌산이 첨가되지 않았을 때(Fig. 4a) 표면의 열화가 더 심하다. 후코이단과 탄닌산을 첨가함으로써 기포가 터진 자국(크랙)이 작아서 탄닌산이 기계적 내구성을 향상시켰음을 볼 수 있다(Fig. 3b).

3-2. 후코이단과 탄닌산이 첨가된 막의 가속 내구 평가

셀에서 고분자막의 가속 내구 평가과정(OCV holding)에서 전압 변화를 Fig. 5에 비교하였다. 72시간까지는 OCV holding 과정으로 화학적 내구를 평가하였는데, 후코이단/탄닌산을 첨가한 막은 OCV가 5.4% 감소한 반면 첨가하지 않은 막은 8.9% 감소해서 Fenton 반응에서처럼 후코이단을 첨가한 막의 화학적 내구성이 우수함을 확인했다. 기계적 내구성을 평가한 Wet/Dry 9시간 동안 무침가 막은 비가역적 열화가 심해져 평가를 종료했다. 반면에 후코이단/탄닌산 첨가막은 Wet/Dry 12시간 후에도 가역적으로 성능이 회복되어서

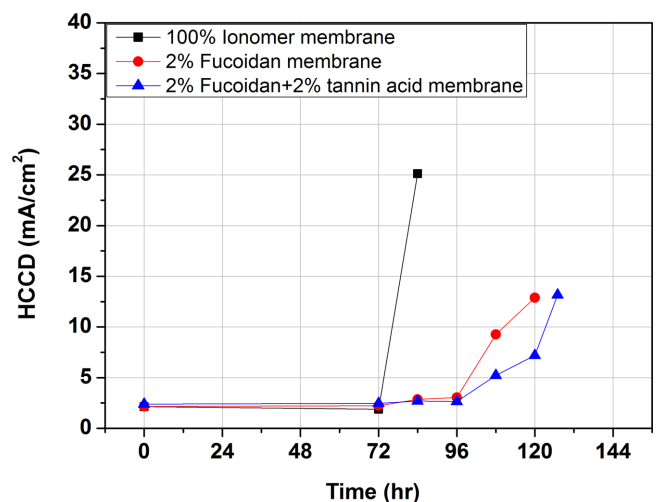


Fig. 6. Variation of Hydrogen Crossover Current Density of membranes during accelerated durability test.

Table 1. Characteristics of membranes by measurement of tensile strength

Sample (Membrane)	Strain (%)	Yield strength (kPa)	Young's modulus (kPa)	Ultimate strength (kPa)
100% Ionomer	94.8	5,352	1,069	11,498
2% Fucoidan	120.1	7,182	1,430	13,378
2% Fucoidan + 2% Tannin acid	114.4	9,255	1,846	15,604

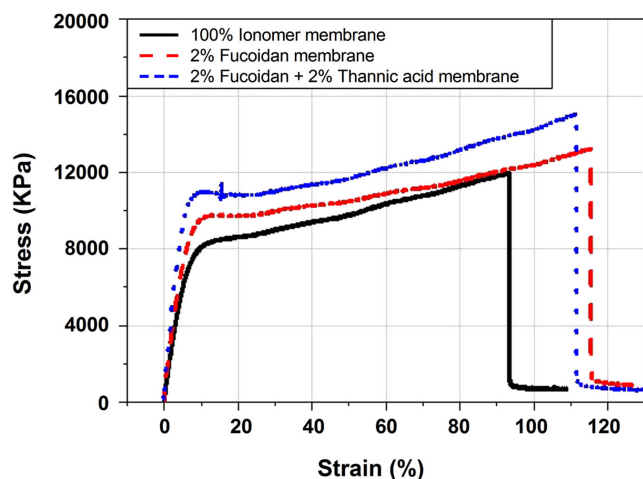


Fig. 7. Comparison of stress vs strain curves of membranes with additives.

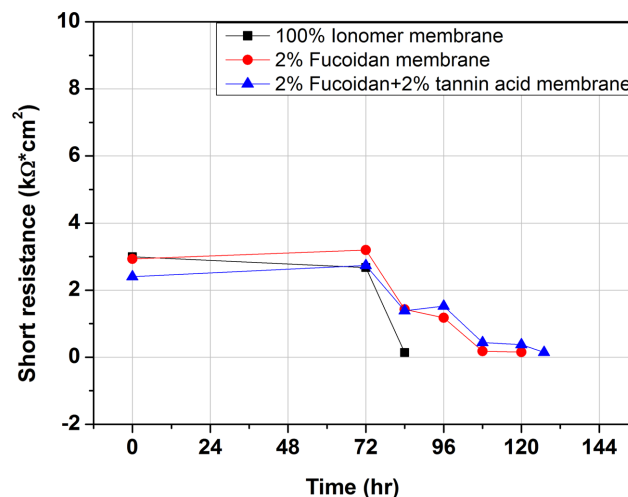


Fig. 8. Change of short resistance of membranes during accelerated durability test.

OCV holding과 Wet/Dry를 2회 씩 더 반복하였다. 3회차 Wet/Dry 시작 시 OCV가 0.9 V 이하로 감소해 비가역 열화가 2차 OCV holding 과정에서 진행되었음을 나타냈다.

내구성 평가과정 중에 LSV 변화를 측정하고 LSV로부터 HCCD를 계산해서 Fig. 6에 비교하였다. 후코이단/탄닌산 첨가막은 72시간 후 Wet/Dry와 OCV holding 각각 1회까지도 HCCD가 거의 증가하지 않았음을 Fig. 5에서 알 수 있다. 후코이단만 첨가했을 때는 탄닌산 까지 첨가한 막보다 HCCD가 더 빠르게 증가했다. HCCD 10 mA/cm² 통과 시간은 후코이단 첨가막은 108시간 후코이단/탄닌산 첨가막은 123시간이다. 탄닌산을 첨가함으로써 가속 내구 시간이 13.9% 더 증가했다. 후코이단만을 첨가해서 내구시간은 38.5% 증가해 후코이단 첨가 효과가 탄닌산 첨가 효과보다 더 컸는데, 후코이단은 화학적 내구와 기계적 내구를 모두 향상시킨 효과 때문이다.

인장강도 측정에 의해 후코이단과 탄닌산 첨가 막의 기계적 강도 변화를 Fig. 7과 Table 1에 나타냈다. 후코이단을 첨가함으로써 변형율(Strain)이 26.7% 증가했다. 분자량이 십만이상 고분자인 후코이단이 이오노머와 혼합되어 막의 팽창 길이가 증가한 결과다. 여기에 탄닌산을 첨가함으로써 변형율은 감소하였지만 항복 강도와 영률 등이 모두 증가하였다. 탄닌산이 후코이단과 이오노머에 가교 결합한 결과 기계적 강도가 증가하였고, 기계적 내구성과 화학적 내구성을 동시에 평가한 시험에서 탄닌산이 첨가됨으로써 가속 내구 시간을 13.9% 더 증가시킨 것이다.

Short 저항(SR) 변화를 Fig. 8에 비교하였다. 72시간 OCV holding 과정에서 SR은 모두 2.0 kΩ cm² 이상으로 별 변화가 없다. Wet/Dry를 시작하면서 SR이 모두 감소하기 시작했는데, 특히 무첨가 막이 Wet/Dry 9시간만에 0.1 kΩ cm² 이하로 급감했다. 지지체가 없는 단일막에서 수축/팽창이 진행되면서 크랙 등이 발생해 전극과 전극

사이가 더 가까워져서 SR이 급감한 것이다. 반면에 후코이단/탄닌산 첨가 막은 기계적 강도가 강해져 수축/팽창 과정에서 SR 감소 속도가 무첨가 막보다 작음을 보였다. 첨가막들은 Wet/Dry 과정에서 OCV holding 과정보다 SR이 더 감소해서 막의 수축 팽창이 shorting의 주 원인임을 확인했다.

4. 결 론

PEMFC에서 고분자막의 내구성을 향상시키기 위해 후코이단과 탄닌산을 첨가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

후코이단은 라디칼 제거제로서 역할을 하는 것을 Fenton 실험을 통해 확인하였다. 후코이단 첨가한 막이 Fenton 실험 후 고분자막의 주쇄인 CF₂ 등 감소량이 줄고 그 결과 불소 유출 속도가 감소하였으므로, 막 표면의 크랙이 감소하여 화학적 내구성이 향상됨을 나타냈다.

고분자막의 인장강도 측정 결과 2% 후코이단을 첨가하여 막의 변형율(Strain)을 26.7% 증가시켰고, 후코이단과 탄닌산을 첨가한 막의 항복 강도가 무첨가 막보다 72.9% 증가하여 후코이단과 탄닌산이 연료전지 고분자막의 기계적 내구성을 향상시킬 수 있음을 보였다.

단위 전지 실험에서 고분자막의 가속 내구 평가를 통해 후코이단/탄닌산 첨가 막의 화학적 내구성과 기계적 내구성을 동시에 측정하였다. 먼저 저가속 OCV holding에 의해 화학적 내구성을 평가하고 OCV 상태에서 가습/건조를 반복하는 과정으로 화학적 내구와 기계적 내구를 동시에 평가하였다. 전체적으로 후코이단은 화학적 내구와 기계적 내구를 모두 향상시켜 무첨가막보다 가속 내구 평가 시간을 38.1% 증가시켰고, 탄닌산을 추가하면 기계적 내구성 향상에 의해 고분자막의 내구성이 13.9% 더 향상되었다.

감 사

본 논문은 순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었음.

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), 3904-3951(2007).
- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoyal, 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**(12), 2872-2877(1993).
- 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**(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).
- 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).
- 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 Wilson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
- U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
- 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).
- Kinamoto, 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).
- 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 Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolyte Membranes," *Polym. Degrad. Stab.*, **98**(9), 1766-1772(2013).
- 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).
- 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).
- 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 Molecula Weight on Cosmetic Functionl," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 604-609 (2012).
- Tatiana, N. Z., Nataliyya, M. S., Irina, B. P., Vladimir, V. I., Andrey, S. S., Elena, V. S. and Lyudmila, A. E., "A New Proce Dure for the Separation of Water-Soluble Polysaccharides from Brown Seaweeds," *Carbohydr. Res.*, **322**(1-2), 32-39(1999).
- 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**(1), 11-21(2001).
- Collis, S., Fisher, A. M., Tapon-Breaudiere, J., Boisson, C., Durand, P. and Jozefonvicz, J., "Anticoagulant Properties of a Fucoidan Fraction," *Thromb. Res.*, **64**(2), 143-154(1991).
- Mauray, S., Raucourt, E., Talbot, J., Jozefowicz, M. and Fis cher, 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).
- 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).
- Carla Vilela, Ana C. Q. Silva, Eddy M. Domingues, Gil Gonçalves, Manuel A. Martins, Filipe M. L. Figueiredo, Sónia A. O. Santos and Carmen S. R. Freire, "Conductive Polysaccharides-based Proton-exchange Membranes for Fuel Cell Applications: The Case of Bacterial Cellulose and Fucoidan," *Carbohydr. Polym.*, **230**(15), 115604(2020).
- Carla, V., João, D. M., Ana, C. Q., Silva, D. M., Filipe, M. L., Figueiredo, A. J. D. and Carmen, S. R. F., "Flexible Nanocellulose/Lignosulfonates Ion-Conducting Separators for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Nanomaterials*, **10**(9), 1713(2020).
- 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).
- Oh, S. H., Kak, A. H., Oh, S. J., Lee, D. W., Na, I. C. and Park, K. P., "Decrease of Membrane Degradation in PEMFC by Fucoidan," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(1), 59-63(2020).

Authors

Mihwa Lee: Researcher, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; buksulee2@naver.com

Sohyeong Oh: Researcher, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

Cheun-Ho Chu: CEO(Chief Executive Officer), ETIS Co., Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-DO, 10122, Korea; cch1005@etis.re.kr

Young-Sook Kim: Research Director, ETIS Co., Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-DO, 10122, Korea; kysna@etis.re.kr

Il-Chai Na: CEO (Chief Executive Officer), CNL Energy Co., 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea; la3840@cnl.co.kr

Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@snu.ac.kr