

## 과산화수소에 의한 고분자전해질 연료전지 막의 열화

김 태희<sup>1)</sup>, 이 정훈<sup>2)</sup>, 박 권필<sup>3)</sup>

### Degradation of Membrane for PEM Fuel Cell with Hydrogen Peroxide

Taehee Kim, Junghun Lee, Kwonpil Park

**Key words** : Degradation(열화), Fenton reagent(Fenton 용액), hydrogen permeability(수소투과도), PEMFC(고분자전해질 연료전지), IEC(이온교환능력)

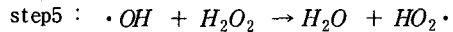
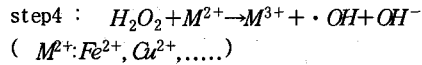
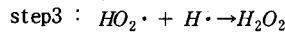
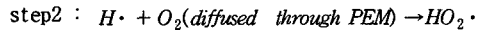
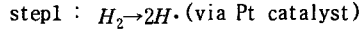
**Abstract** : The degradation of Nafion membrane by hydrogen peroxide was investigated in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Degradation tests were carried out in a solution of 10~30% hydrogen peroxide containing 4ppm  $Fe^{2+}$  ion which is well known as Fenton's reagent at 80°C for 48hr. Characterization of degraded membranes were examined through the IR, Water-uptake, Ion exchange capacity, mechanical strength and  $H_2$  permeability.

After degradation, C-F, S-O and C-O chemical bonds of membrane were broken by radical formed by  $H_2O_2$  decomposition. Breaking of C-F bond which is the membrane backbone reduced the mechanical strength of Nafion membrane and hence induced pinholes, resulting in increase of  $H_2$  crossover through the membrane. Also the decomposition of C-O and S-O, side chain and terminal bond of membrane, decreased the ion exchange capacity of the membrane.

### 1. 서론

고분자전해질 연료전지의 상업화에 있어서 내구성 확보는 가장 중요한 이슈중 하나이다. 고분자전해질 연료전지가 주거나 자동차시장에서 경제적인 전력 공급원이 되기 위해서 주거 전력의 경우 50000시간 이상 자동차 전력의 경우 5000시간 이상 안정적인 성능을 제공할 수 있어야 한다.<sup>1)</sup> 그러나 불행히도 아직까지는 이 같은 충분한 내구성이 확보되지 않았다. 많은 보고서들에서 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)와 같은 셀의 구성요소의 열화가 연료전지 스택의 성능저하를 가져옴을 보였다. 이러한 셀 구성요소의 열화를 일으키는 심각한 원인중 하나는 전해질로 사용하는 Nafion과 같은 perfluorinated ionomer 막의 열화이다.<sup>2-6)</sup> 연료전지 운전 중 부산물로 과산화수소가 생성되는데 이는 막의 잠재적인 열화원이다. 특히 이 과산화수소는 막 내에  $Fe^{2+}$ 와 같은 오염물질이 존재할 때 강력한 산화물인 라디칼을 형성하고 전해질막의 말단기와 같은 약한 결합부위를 공격하여 막을 점차적으로 열화시킨다.

GE에서 제시한 과산화수소 분해에 의한 라디칼 형성 메커니즘을 자세히 살펴보면 다음과 같다.



cathode에서 막을 통해 확산된 산소가 anode의 Pt 촉매 상에서 형성된 수소라디칼과 만나 과산화수소라디칼을 형성하여 고분자 전해질 막의 화학결합을 공격해 막의 열화가 발생하게 된다. 또한 이 라디칼이 다시 수소라디칼과 만나 과산화수소를 생성하고 막 쪽으로 확산되는데 이때, 막이 금속이온들에 의해 오염되는 경우 역시 라디칼을 형성하여 고분자 막의 열화를 일으킨다.<sup>7)</sup>

이러한 고분자전해질 막의 화학적 내구성 연구는 매우 중요함에도 불구하고 보고된 내용이 별로 없는 상태이다. 실제 과산화수소의 화학적인 열화는 물리적인 열화 등에 비해 상대적으로 느린 속도로 발생하기 때문에 연구에 오랜 시간이 소요되고 이 같은 이유가 많은 논문들이 발표되는 것을 제한한다.

본 연구는 소량의 철 이온을 포함하는 과산화 수소용액에 의한 고분자 전해질 막, Nafion 117의 열화에 관하여 조사하였다. 테스트 시간을 단축시키기 위하여 높은 농도의 과산화수소를 이용하여 가속실험을 실시하고 열화된 막의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Nafion 막의 열화

실험에 사용된 Nafion 117 (0.007in. thick, E. I Dupont de nemours & Co., Inc.)은 사용에 앞서 3% 과산화수소, 증류수, 1M 황산용액, 증류수 순서로 각각 1시간동안 끓인 후 증류수에 보관하였다. 전처리된 Nafion막은 건조 후 Fenton 용액으로 잘 알려져 있는 소량의 황산암모늄철 (Ammonium iron (II) sulfate hexahydrate, 99.997%, SIGMA-ALDRICH)을 포함하는 과산화수소 (10~30%)용액에 침지 후 80°C에서 48시간 동안 열화 하였다. Fenton 용액은 분해를 막기 위해 사용직전에 제조하였다. 분석에 앞서 열화 한 막들은 60°C 오븐에서 24시간동안 건조하였다.

### 2.2 열화막의 특성 측정

열화 전/후 막의 화학적인 구조변화 측정은 투과도를 측정하기에 Nafion 117이 너무 두꺼운 관계로 FT-IR-ATR (Attenuated Total Reflection)을 이용하였다. ATR spectra는 ZnSe crystal이 장착된 FT-IR (ABB, FTLA 2000)로 측정하였고, 2500cm<sup>-1</sup>에서 650cm<sup>-1</sup> 범위에서, resolution 4cm<sup>-1</sup>로 평균 40번 이상의 스캔을 통해 측정되었다.

막의 인장강도는 Texture Analyzer(TA-XT2, England)을 이용해 크기 2cm×6cm 시편을 5회 측정 후 평균값을 택했다. 또한 열화막의 이온교환 능력(IEC, Ion exchange capacity)은 무게(W)를 측정한 막의 H<sup>+</sup>를 Na<sup>+</sup>로 치환하기 위해 0.1N NaOH 용액 30ml에 48hr 동안 침지 후 0.1N HCl로 적정하여 (A ml) 아래 식에 의해 계산하였다.

$$IEC (meq/g) = 0.1 \times (30f - Af) / W$$

여기서  $f_a$ 와  $f_c$ 는 각각 0.1N NaOH와 0.1N HCl의 factor 이다.

수소투과도는 Fig. 1에 보인 것처럼 단위전지 내에서 anode에는 수소 (40ml/min)를 cathode에는 질소 (200ml/min)를 흘려보내고 정전압을 가하면서(Potentiostat, EG&G 263A) 발생하는 전류값을 측정하였다.

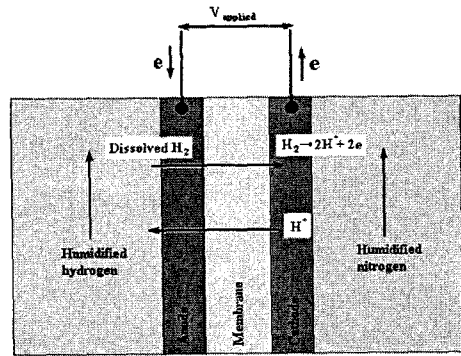


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental single cell configuration used in measurements of hydrogen crossover currents

## 3. 결과 및 고찰

Nafion 117을 소량의 철이온을 포함하는 다양한 농도의 과산화수소로 제조된 Fenton 용액에 침지하면 강력한 산소기포가 발생하고, 과산화수소 농도가 증가함에 따라 투명하던 막이 하얀색으로 차츰 불투명해 졌다.

Fig. 2는 Fe<sup>2+</sup> 이온의 농도를 4ppm으로 고정하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 변화시킨 Fenton 용액에서 48시간 동안 열화 시킨 막의 IR 분석 결과이다.

1203cm<sup>-1</sup>에서 CF<sub>2</sub> (stretching asymmetric), 1148cm<sup>-1</sup>에서 CF<sub>2</sub> (stretching symmetric), 1057cm<sup>-1</sup>에서 SO (stretching symmetric), 982cm<sup>-1</sup>에서 C-F (stretching -CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-group) 그리고 968cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C (stretching symmetric) 결합들이 나타났다.<sup>8)</sup> Ludvigsson등에 의하면 1060cm<sup>-1</sup> 부근의 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 금속이온과 이온쌍을 이뤄 피크가 약간 이동하는 것이 보인다고 하였는데 본 실험결과에서는 Fe<sup>2+</sup>이온이 사용되었지만 피크 이동은 보이지 않았다.<sup>9)</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20% 이상 일 때 이들 결합 피크에서 급격한 감소가 있어 CF, SO, CO 결합들이 산소라디칼에 의해 끊어져 짐을 보이고 있다. 전해질막에서 술폰산기는 막내에 수소가이온이 존재하기위해 매우 중요한 부분으로 막내 수분함량에 큰 영향을 미친다. 이러한 술폰산기와 고분자 backbone의 손실은 막내에 pinhole을 발생시키고 이로 인해 전체 셀 성능의 저하를 가져오게 된다.

고분자막의 결합파괴로 유실된 F, S성분들을 MEA 배출수 (exhausted water or product water)를 분석함으로써 확인하는 방법을 단위전지 실험이나 스택실험에서 많이 이용되었다.<sup>4,6)</sup> 그러나 본 연구에서는 산소 라디칼에 의한 막의 열화 전후 무게를 비교를 통하여 고분자 막 성분 유실을 확인하였다.

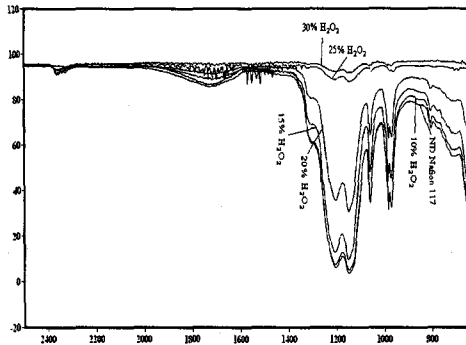


Fig. 2 ATR spectra of Nafion membrane before and after degradation in Fenton reagent with various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

Fig. 3은 Fe<sup>2+</sup> ion 농도를 4ppm으로 고정하고, 여러 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 48시간 침지시켜 열화 한막의 무게 변화를 나타낸 그래프이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 10% 일 때 IR상에서는 열화가 되었는지 알 수 없었으나 무게가 2.5% 감소해 열화가 있었음을 확인할 수 있었고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 30%가 되면 약 16%가량 무게가 감소해 확연하게 고분자 성분의 유실을 보여주었다.

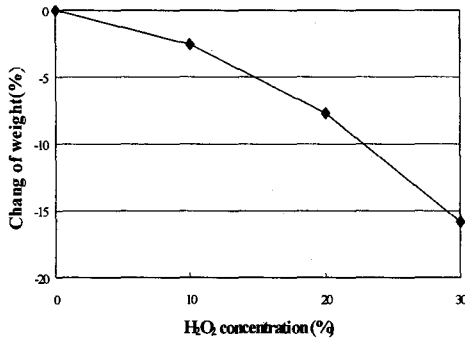


Fig. 3 Change of weight after 48 hr degradation in Fenton reagent with various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

Nafion 막의 수분 함유량은 수소이온 전도성과 직접 연관되기 때문에 매우 중요하다. Fig. 4에 과산화수소 농도에 따른 열화 막의 물 흡수량 (water-uptake)과 IEC를 나타내었다. 물 흡수량은 막을 80°C 증류수에서 2시간 동안 swelling 한 후 막 표면에 남아있는 물기를 filter paper로 가볍게 두들겨 제거하고 무게를 측정해 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Water-Uptake}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d}$$

여기서, W<sub>d</sub>와 W<sub>s</sub>는 swelling 전과 후 막의 무게이다.

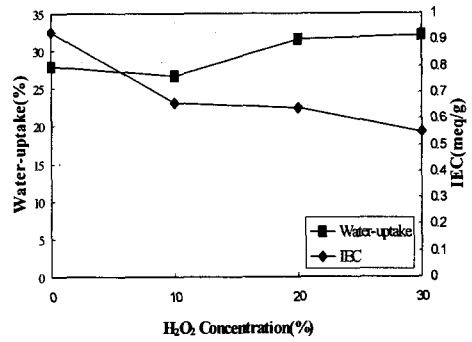


Fig. 4 Water-Uptake & IEC of degraded membrane in Fenton reagent as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

Fig. 4에서 과산화수소농도 10%까지는 막의 물 함유량이 감소하다 그 이후에 증가하는 경향을 보이고 있다. 초기에 물 흡수량이 감소하는 것은 막의 proton 자리에 철 이온이 오염되었기 때문이고 이후의 증가는 고분자 결합의 파괴영향이 더 큰 때문이라 생각한다. 막이 양이온에 오염되면 막내 수분 함량이 감소하는데 이는 다른 양이온들이 수소이온보다 친수성이 강하고, 쿨롱 상호작용력 (Coulomb interaction)에 의해 술폰산기와 이온쌍을 형성하며 술폰산 그룹을 통해 고분자를 가교시켜 수축시키기 때문이다.<sup>10)</sup> 과산화수소농도 10%까지는 라디칼에 의해 결합이 깨지는 정도가 약해 상대적으로 철 이온 오염의 영향이 크기 때문에 물 흡수량이 감소한 것이다. 10% 이후에는 과산화수소 라디칼에 의해 막이 열화 되면서 IR 상에 나타난 것처럼 막의 화학결합이 끊어져 수축했던 고분자의 파괴가 증가하고 결합이 헐거워진 자리에 더 많은 양의 물이 흡수되었기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 30%에서 14%까지 물 흡수량이 증가하였다.

IEC는 고분자 매트릭스 내에 존재하는 수소이온의 전도를 담당하는 술폰산기의 양을 직접적으로 알려준다. 막내의 결합파괴로 물의 흡수량은 늘었으나 실제로 수소이온이 치환될 수 있는 술폰산기는 열화에 의해 손실되어 양이 줄어들게 되는데 Fig. 4의 IEC가 이러한 결과를 입증한다.

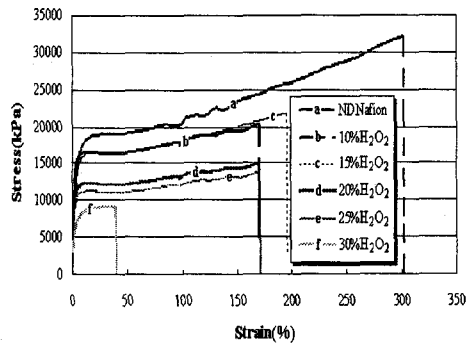


Fig. 5 The stress-strain behaviors of degraded membrane as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in 4ppm Fenton reagent

과산화수소에 의해 고분자막의 backbone인 C-F 결합도 끊어졌는데 이 C-F의 결합은 고분자 막의 기계적 강도를 유지하는 데 주 역할을 하므로 열화 후 막의 기계적 강도를 측정하였다. Fig. 5는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 인장 강도로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 30%에서 48 시간 열화시킨 막의 인장강도는 800kPa로 열화하지 않은 막 3200kPa과 비교해 1/4정도의 강도를 나타내 열화에 의해 기계적 강도가 감소했음을 보이고 있다. pinhole test 결과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%에서 열화한 막에서 pinhole이 있음을 보여 라디칼에 의해 공격을 받은 자리가 끊어지면서 작은 pinhole들이 생성되어 기계적 강도가 약해진 것으로 보인다.

막의 열화를 전기 화학적으로 측정하는 방법으로 H<sub>2</sub> permeability 측정이 있다(Fig. 1). 막에 기공이나 pinhole 등이 존재하지 않아도 물에 용해된 수소의 물을 통한 확산에 의해 anode에서 cathode로 수소분자의 전달이 있지만 이들 기공이나 pinhole이 존재 할 때 anode 상에서 반응하지 않은 수소가 물에 용해된 채 cathode로 crossover 되는 양이 더 많아지게 된다.<sup>11)</sup> 이 crossover된 수소는 Fig. 1에 나타난 것처럼 cathode에서 일정 전압을 가하면 산화되고 그 결과 발생하는 전류값을 측정할 수 있는데 이 측정된 전류값이 크다는 것은 그만큼 crossover된 수소의 양이 많다는 것이고, 즉 막의 열화로 pinhole등이 발생하였다는 증거가 된다. Fig.6은 열화 전 막으로 MEA를 만든 단위전지에서 일정 속도로 전압을 올리면서 (20mV/sec) 전류를 측정한 것이다. 한계전류를 약 0.3V에서 보이고 그 이상의 전압에서도 서서히 전류가 증가함을 보이고 있다. 이것은 막을 통한 전자의 흐름에 의한 short current에 의한 것이다. 이 전압보다 높은 0.4V의 전압을 가해서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, Fe<sup>2+</sup> 4ppm 농도의 산소라디칼 용액에서 48hr 열화한 막과 열화하지 않은 막의 H<sub>2</sub> permeability를 비교한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수소 투과도는 가습이나, 온도증가, 수소압력의 증가 등에 의해 비례하여 증가하므로 상압이 아닌 조건하에서 측정하였을 경우 더 큰 차이를 보일 수 있으나 열화막의 기계적 강도가 약하기 때문에 상압 하에서 측정하였다. 48시간 열화시킨 막의 H<sub>2</sub> permeability는 열화하지 않은 막에 비해 약 25% 가량 증가하는 것으로 나타났다.

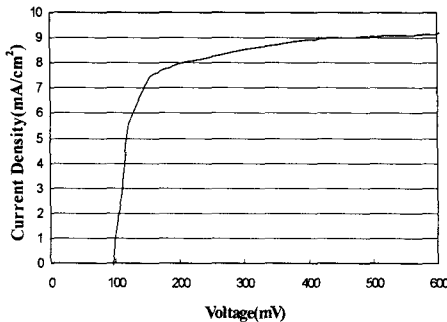


Fig. 6 In situ limiting hydrogen crossover current through Nafion membrane without degradation at atmospheric pressure of hydrogen and nitrogen.

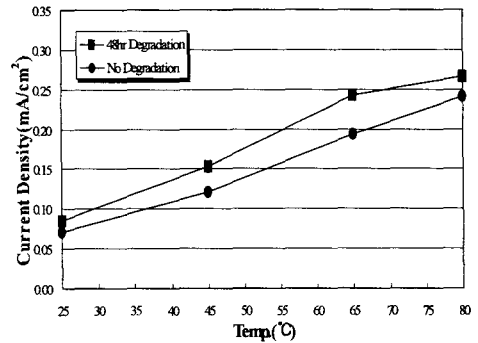


Fig 7. Hydrogen cross over current of degraded membrane as a function of temperature at 0.4V, atmospheric pressure of hydrogen and nitrogen.

#### 4. 결론

PEMFC를 운전하는 동안 과산화수소가 발생하고 주변 요소들로부터 제공되는 철 이온 등의 촉매작용에 의해 이 과산화수소는 분해되어 라디칼이 생성해 막을 열화 시킨다고 알려져 있다. 본 연구에서는 전기 밖의 Fenton 용액에서 Nafion 막을 열화 시킨 후 막의 특성 변화를 연구하였다.

열화시킨 막의 IR 분석 결과 기계적 강도를 유지하는 C-F결합과 수소이온 전달 역할을 하는 S-O 결합, 이 말단기를 연결하는 C-O 결합이 끊어짐을 보였다. C-F결합의 분해에 의해 막의 인장강도가 감소하고 pinhole이 형성되었으며 막을 통한 수소 투과도 역시 증가함을 보였다. 그리고 S-O와 C-O 결합의 파괴에 의해 이온교환능이 감소함을 보였다. Fenton 용액 내에서 과산화수소 농도가 낮을 때 즉 철이온 오염에 의한 영향을 많이 받을 때는 Nafion막의 수축에 의해 막의 물 흡수량이 감소하였으나 과산화수소 농도가 높을 때는 고분자의 분해에 의해 막이 느슨해져 물 흡수량이 증가하였다.

#### 후기

본 연구는 산업자원부의 수소·연료전지사업단의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] Liu, W. and Zuckerbrod, D., 2005, " In Situ detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells", J. of the electrochemical Society, Vol. 152, No. 6, pp. A1165-A1170.
- [2] Baldwin R., Phan M., Leonida A. and McClroy J., 1990, "Hydrogen-Oxygen Proton-Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers," J. of Power Sources, Vol.29, pp.

399-412.

- [3] Pozio A., Silva R.F., De Francesco M. and Giorgi L., 2003, "Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 1543-1549.
- [4] Curtin D.E., Lousenberg R. D., Henry T. J., Tangeman P. C. and Tisack M. E., 2004, "Advanced materials for improved PEMFC performance and life," *J. of Power Sources*, Vol. 131, pp. 41-48.
- [5] Cleghorn S.J.C., Mayfield D.A., Moore J.C., Moore D.A., Rusch G., Sherman T.W., Sisofo N.T. and Beuscher U., 2005, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3years of continuous operation," *J. of Power Sources*, in Press Available online 20 December 2005.
- [6] Liu W., Ruth K. and Rusch G., 2001, "Membrane Durability in PEM Fuel Cells," *J. of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 4, pp. 227-231.
- [7] Laconti A.B., Hamdan M. and McDonald R.C.(Eds.), 2003, "Ch.49 Mechanism of membrane degradation," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, pp. 647-662, John Wiley & Sons, New York
- [8] Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G. and Xin Q., 2004, "FT-IR study of the microstructure of Nafion membrane," *J. of Membrane Science*, Vol. 233, pp. 39-44.
- [9] Ludvigsson M., Lindgren J. and Tegenfeldt J., 2000, "FTIR study of water in cast Nafion films," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 2267-2271.
- [10] Stucki S., Sherer G. G., Schlagowski S. and Fischer E., 1998, "PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants," *J. of Applied Electrochemistry*, Vol. 28, pp. 1041-1049.
- [11] Kocha S.S.(Eds.), 2003, "Ch.43 Principles of MEA preparation," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, pp. 538-565, John Wiley & Sons, New York.