

PEMFC 고분자막 내구 평가를 위한 Fenton 반응에서 과산화수소 농도 변화에 관한 연구

오소형 · 김정재 · 이대웅 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
(2018년 3월 8일 접수, 2018년 4월 12일 수정본 접수, 2018년 4월 17일 채택)

Variation of Hydrogen Peroxide Concentration during Fenton Reaction for Test the Membrane Durability of PEMFC

Sohyung Oh, Jeongjae Kim, Daewoong Lee and Kwopil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
(Received 8 March 2018; Received in revised form 12 April 2018; accepted 17 April 2018)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 고분자막 전기화학적 내구성을 셀 밖에서 평가하는 방법으로 펜톤(Fenton)반응이 많이 이용된다. 본 연구에서는 펜톤 반응에 영향을 주는 인자를 파악하고자 하였다. 반응진행도를 파악하기 위해 펜톤 반응에서는 생성물로서 라디칼을 분석해야 하는데, 라디칼을 분석하기 어려워 반응물인 과산화수소 농도를 분석해 반응진행도를 측정하였다. 온도에 따른 과산화수소 변화속도를 측정해 활성화 에너지를 계산한 결과 180분에서 24.9 kJ/mol이었다. 펜톤반응 속도는 철이온 농도에 많은 영향을 받았다. 80 °C, 200 rpm, Fe²⁺ 80 ppm 조건에서는 1시간동안에도 과산화수소 농도가 20%이상 처음과 차이가 나므로 용액교체를 자주 하는 것이 막열화 속도를 증가시킴을 보였다.

Abstract – Fenton reaction is widely used as a out of cell method for evaluating the membrane electrochemical durability of Proton Exchange Fuel Cell (PEMFC). In this study, we investigated the factors affecting the Fenton reaction. In order to estimate the degree of the reaction, it is necessary to analyze the radicals as a product in the Fenton reaction. However, since the radicals are difficult to analyze, the degree of the reaction was measured by analyzing the concentration of hydrogen peroxide. The activation energy was calculated from the rate of hydrogen peroxide change with temperature. The activation energy was 24.9 kJ/mol at 180 min. The Fenton reaction rate was affected by the iron ion concentration. At 80 °C, 200 rpm, and Fe²⁺ 80 ppm, the concentration of hydrogen peroxide was decreased more than 20% even for 1 hour, which shows that frequent solution replacement increases the membrane degradation rate.

Key words: PEMFC, Membrane, Degradation, Fenton reaction, Hydrogen peroxide

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 용도는 크게 이송용, 차량용, 가정용 및 건물용인 정지형(Stationary)으로 분류될 수 있다. 이들 PEMFC의 실용화를 위해서는 저가의 MEA 개발과 장시간 운전에 대한 내구성 확보가 중요하다.

미국에너지부(Department of Energy, DOE)의 차량용 연료전지의 2020년 내구 목표는 5,000시간이고 가격은 500,000대 생산기준 시스템가격 40 \$/kW, 스택 가격 20 \$/kW이다[1]. 2017년 DOE 보고

에 의하면 차량용 평균 수명은 3,700시간으로 목표 달성에 미흡한 상태인데, 최저 약 1,400시간에서 최고 약 4,100시간 까지 보고되었다[2].

연료전지의 수명은 대부분 전극과 막의 내구에 의해 결정되는데 차량용 PEMFC의 내구는 DOE 프로토콜[1]과 같은 가속열화 기법에 의해 평가된다. 고분자막의 내구는 화학적 안정성평가 기법(MEA Chemical Stability and Metrics)과 기계적 안정성 평가 기법(Membrane Mechanical Cycle and Metrics)에 의해 평가한다[3]. 화학적 안정성 평가는 개회로전압(OCV) Holding 테스트라고도 하는데 OCV, 90 °C, 상대습도 30%조건에서 500시간 셀 구동 후 수소소투과전류밀도가 15 mA/cm² 이하이면 내구 목표 달성으로 평가하는 방법이다[1]. 기계적 안정성 평가는 가습/건조(Wet/Dry) 방법이라고도 하는데 80 °C 온도에서 상대습도 0% (2 min)에서 이슬점

[†]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.

90 °C (2 min)을 반복해 막을 수축 팽창하면서 물리적 내구성을 평가하는 방법이다. Wet/Dry 30,000 cycle 반복해서 수소투과전류밀도가 15 mA/cm² 이하이면 내구 달성으로 평가하는 방법이다.

DOE의 화학적 안정성 평가 방법이 가속시험인데도 500시간의 장시간이 요구되고 막과 전극 합체(Membrane and Electrode Assembly, MEA)상태에서 평가하며 전극의 영향을 받을 수 있는 문제점 때문에 셀 밖에서 MEA상태가 아닌 고분자막 만 있는 상태에서 막만의 내구성을 평가할 수 있는 펜톤 반응이 막의 화학적 내구 평가에 많이 적용되었다[4-10]. 펜톤 반응은 아래 반응 (1)과 같이 과산화수소가 금속이온(M²⁺)과 반응해 산소라디칼을 발생하는 반응으로 이라디칼이 고분자막을 열화시키는 방법이다.



셀의 OCV Holding 과정에서도 마찬가지로 산소라디칼과 과산화수소가 많이 발생하기 때문에 막 열화의 원인은 같다고 할 수 있다. 많은 연구들이 펜톤 반응에 의한 막의 열화 실험을 하였지만 재현성 있는 결과를 얻기가 쉽지 않았다[4-10]. 라디칼 발생속도가 일정하게 제어되어야 하는데 조건에 따라 민감하게 변하는 라디칼의 발생을 일정하게 제어하기가 힘든 문제점이 있다. 그래서 본 연구에서는 라디칼 발생에 영향을 주는 조건들을 실험해서 펜톤 반응의 재현성을 향상시키고자 하였다. 반응진행도를 파악하기 위해 펜톤 반응에서는 생성물로서 라디칼을 분석해야 하는데 라디칼을 분석하기 어려운 반응물인 과산화수소 농도를 분석하는 방법으로 연구하였다.

2. 실험

2-1. 펜톤 반응

펜톤 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반속도를 제어하면서 진행했다. 펜톤 용액은 과산화수소(30% H₂O₂ in H₂O, Aldrich)에 황산제일철(FeSO₄·7H₂O, ≥99%, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 과산화수소의 농도(5~30%), 교반 속도(100~250 rpm), 반응 온도(50~80 °C), Fe²⁺농도(0~100 ppm) 범위에서 실험을 진행하였고, 고분자막을 펜톤 용액에서 열화시킬 경우 Nafion 211막을 사용하였다.

과산화수소 농도 분석은 Nomura 등 [11]이 분석한 방법과 유사하게 다음과 같이 수행하였다. 시료용액 : A 용액 : B 용액=2:1:1의 비율로 혼합하여 발색시킨 후, 분광광도계(UV-1650PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. A 용액은 KI 3.3 g + NaOH 0.1 g + (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 0.1 g을 증류수에 용해시켜 50 mL로 제조하였으며, B 용액은 KHP 1.0 g을 증류수에 용해시켜 50 mL 제조하였다. 검량곡선은 H₂O₂를 10 mM stock solution으로 제조한 후 각각 0.05~0.8 mM 범위에서 희석하여 작성하였다(Fig. 1). 검량곡선은 R² : 0.9977의 정확도를 보였다.

2-2. 펜톤 용액에서 불소계막 열화

펜톤 용액(20 ppm FeSO₄ in 10% H₂O₂)을 제조한 후 70 °C로 온도를 설정하고 Nafion 211 막을 10 cm² 크기로 펜톤용액에 넣어 반응시간 총 21시간동안 3시간 마다 펜톤용액을 채취하였다. 반응시간 동안 펜톤 용액을 교체하지 않은 것과 3시간 마다 교체한 두 가지 조건으로 실험을 진행하였다. 채취한 펜톤 용액 중 불소이온 농도 분석방법은 다음과 같다[12]. 시료 용액을 TISAB (Total Ionic

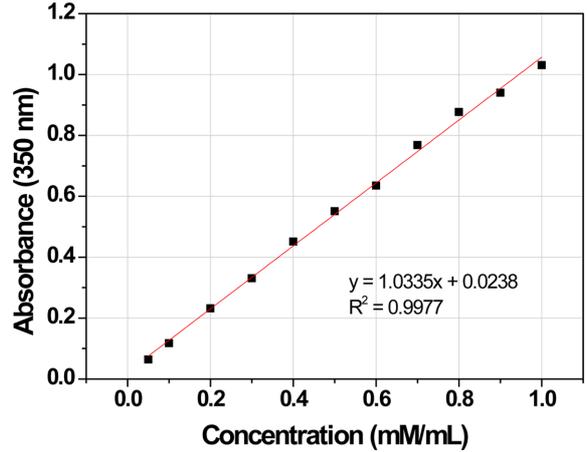


Fig. 1. Calibration curve of hydrogen peroxide using UV spectrophotometer.

Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합하여 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 불소이온 농도를 분석하였다. 검량곡선은 Sodium fluoride를 이용하여 1,000 ppm, 100 ppm 표준용액을 제조한 후 희석하여 작성하였다. TISAB 용액은 분석용액의 pH를 맞추며 착물화된 불소를 다시 이온화시키고 이온세기를 일정하게 하는데 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응물 농도영향

초기 과산화수소 농도별로 펜톤 반응이 진행됨에 따라 과산화수소 몰수가 어떻게 변하는지 80 ppm FeSO₄, 80 °C, 200 rpm, 조건에서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 전체적으로 120분까지는 과산화수소 몰 감소속도가 빠르다 이후 감소속도가 약간 느려지는 경향을 보이고 있다. 15% 이하 농도에서는 고농도일수록 처음과 끝 몰수 변화폭이 커서 예상한 것과 같았으나, 30~20% 과산화수소는 모두 50 mol 정도 감소해 거의 동일한 감소폭을 보였다. 펜톤 반응에서 고분자 막을 열화시킬 때 과산화수소 농도가 감소해 과산화수소를 교체해서 열화속도를 높이려고 하는데 교체시간을 잡는 것

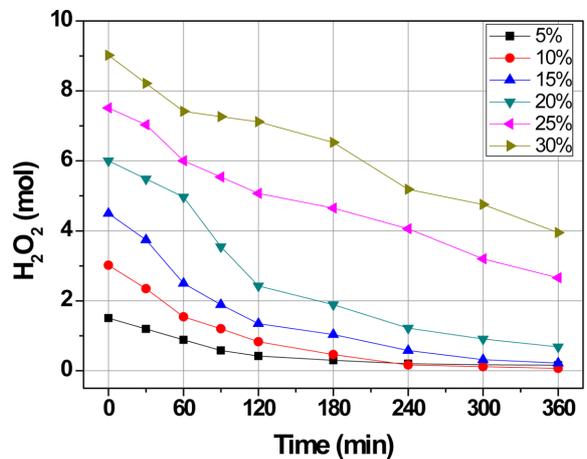


Fig. 2. Change of hydrogen peroxide moles according to initial hydrogen peroxide concentration during Fenton reaction.

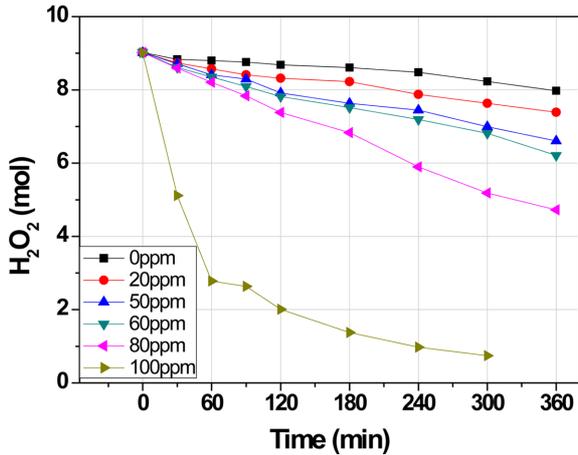


Fig. 3. Change of hydrogen peroxide moles according to Fe ion concentration during Fenton reaction.

이 어려웠다. 이 그래프를 보면 80 °C, 200 rpm, 80 ppm FeSO₄ 조건에서는 1시간에도 과산화수소 몰수가 20%이상 처음과 차이가 나므로 교체시간을 짧게 하면 할수록 좋음을 확인하였다.

펜톤 반응에서 철이온 농도의 영향을 파악하기 위해 철이온 농도를 변화시키며 과산화수소 몰수 변화를 측정하였다. 30% H₂O₂, 70 °C, 200 rpm 조건에서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 0-60 ppm까지는 철이온 농도 증가에 따라 과산화수소 몰수 변화가 크지 않았다. 60 ppm 이상에서 80, 100 ppm으로 농도를 증가시키면서 과산화수소 몰수 감소속도가 급증했다. 특히 100 ppm에서는 반응이 급격히 진행돼, 거품이 심하게 발생해서 사고를 우려할 정도였다. 철이온 농도가 0.01% (100 ppm)의 이하의 낮은 농도였지만 펜톤반응 속도에 철이온 농도가 많은 영향을 줌을 보였다. 위험하지 않으면서 펜톤 반응속도를 증가시켜 과산화수소 몰수 변화를 명확히 볼 수 있는 철이온 농도는 80 ppm으로 보고, 본 연구의 다른 조건 실험에서는 철 이온 농도를 80 ppm으로 고정하고 실험하였다.

3-2. 교반 속도 및 온도 영향

교반 속도의 영향을 확인하기 위해 80 ppm FeSO₄, 30% H₂O₂, 70 °C 조건에서 교반속도에 따른 과산화수소 몰수변화를 측정해 Fig. 4에 나타냈다. 100, 150 rpm에서는 거의 비슷하나 교반 속도가

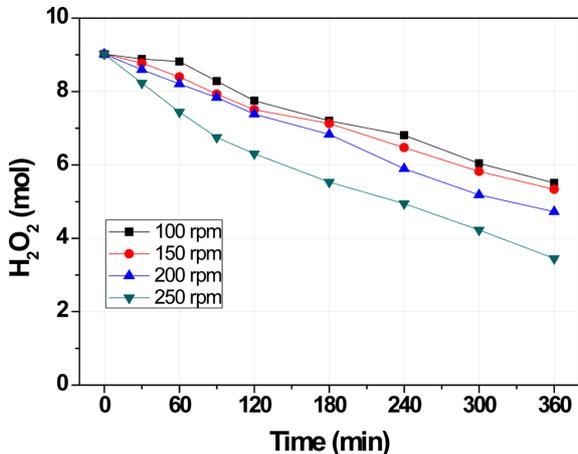


Fig. 4. Change of hydrogen peroxide moles according to velocity of agitation during Fenton reaction.

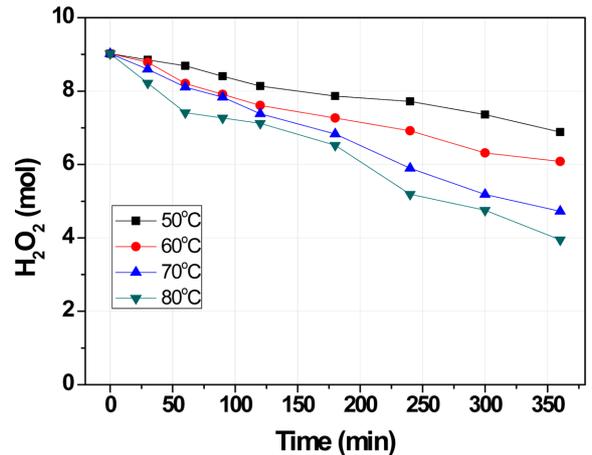


Fig. 5. Change of hydrogen peroxide moles according to temperature during Fenton reaction.

200, 250 rpm으로 증가할수록 펜톤 반응이 활발히 진행되어 과산화수소 몰수 감소 속도가 증가하는 것을 확인하였다. 과산화수소와 철이온의 접촉을 위한 강제대류가 중요한 역할을 함을 볼 수 있으나, 실제 고분자막의 화학적 내구성을 파악하기 위한 펜톤 반응에서 교반 속도가 너무 강하면 보통 두께가 25 μm이하이고 면적이 25 cm² 이상인 PEMFC 고분자 막의 중간이 찢어지는 일이 종종 있어서, 셀에 체결하기 어려운 점이 발생하므로 연구에서는 200 rpm으로 실험하였다.

온도의 영향을 확인하기 위해 80 ppm FeSO₄, 30% H₂O₂, 200 rpm 조건에서 온도에 따른 과산화수소 몰수변화를 측정해 Fig. 5에 나타냈다. 온도가 상승하면서 과산화수소 몰수감소 속도가 증가하였다. 시간이 지날수록 몰수격차가 커짐을 보이고 있다. 50 °C의 온도에서 과산화수소 몰수는 비교적 일정하게 유지되지만 펜톤 반응의 진행속도가 낮아 라디칼 발생을 충분하지 않은 점이 문제다. Fig. 5의 결과를 이용해 180분일 때 Arrhenius 플롯한 그래프를 Fig. 6에 나타냈다. 기울기로 활성화에너지(Activation energy)를 구한 결과 120, 180, 300분 각 시간에서 각각 17.4, 24.9, 60.3 kJ/mol로 시간이 경과함에 따라 증가하였다. 시간이 지날수록 과산화수소 몰수가 감소해 펜톤반응을 진행시킬 수 있는 열에너지가 더 필요함을 나타낸 것이라고 본다.

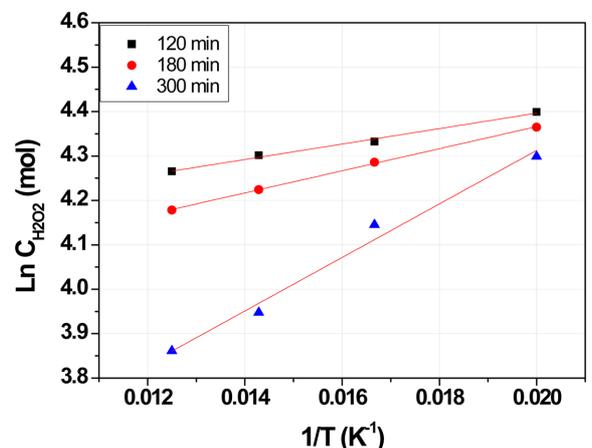


Fig. 6. Arrhenius plot of Fenton reaction at 180 min.

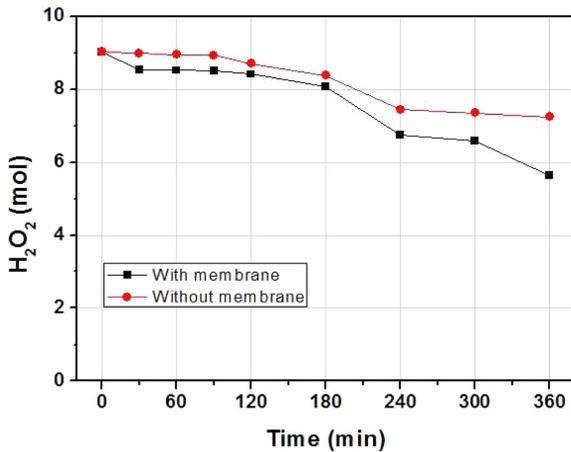


Fig. 7. Comparison of hydrogen peroxide moles with and without Nafion membrane during Fenton reaction.

3.3. 불소계 고분자 막의 열화

펜톤 반응에서 불소계 고분자막을 용액 중에 고정시켜 용액과 접촉이 잘 이뤄지게 한 상태에서 과산화수소 농도를 측정해 고분자막 존재가 펜톤 반응에 미치는 영향을 보려고 실험하였다. Nafion 211 막 10 cm^2 을 70°C , 50 ppm FeSO_4 , 200rpm , $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 용액에 고정시켜 반응과정 중에 과산화수소 몰수변화를 측정하여 Fig. 7에 비교하였다. 고분자 막이 존재할 때 과산화수소 몰수가 막이 없을 때보다 감소했다. 산소라디칼이 공격할 수 있는 고분자 막이 있어서 산소 라디칼 소멸 속도가 더 빨라지고, 그에 따라 과산화수소 몰수가 더 빠르게 감소한 것으로 판단된다[13]. 본 연구에서는 펜톤 반응과정에서 고분자 막을 펜톤 용액에 넣지 않고 실험하였는데 같은 조건에서 막을 넣었을 때는 과산화수소 감소 속도가 더 빨라 고분자 막 열화 실험과정에서는 과산화수소 몰수변화가 본 실험결과보다 더 클 수 있음을 보였다. 고분자막이 있을 때 과산화수소 몰수가 더 빠르게 감소하므로 실제 고분자막 열화하기 위한 펜톤 실험에서는 과산화수소 교체시기를 더 빠르게 해야함을 확인하였다.

펜톤 반응에서 과산화수소가 반응해 시간경과에 따라 몰수가 감소하고 그에 따라 라디칼발생속도 또한 감소하므로 막열화속도도 감소한다. 이런 현상을 방지하기 위해 펜톤 용액을 중간 중간에 교체해서 변화속도를 높이는 연구들이 있었다[4,14]. 본 연구에서 3시

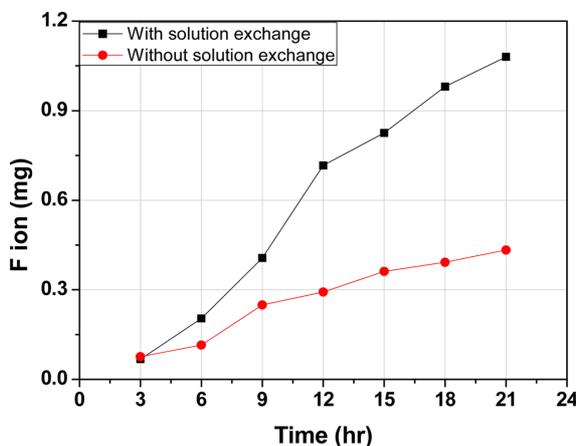


Fig. 8. Comparison of total Fluor ion with and without solution exchange during Fenton reaction.

간마다 펜톤 용액을 교체하면서 열화속도를 측정해 교체 없을 때와 비교하였다(Fig. 8). 막 열화 속도는 펜톤용액 내의 불소 이온 농도로 확인하였다. 초기에 용액교체가 있는 반응기 시료의 열화속도가 더 낮은 조건에서 시작했지만 3시간마다 용액 교체가 반복되면서 열화속도가 교체하지 않은 시료와 차이가 벌어짐을 확인할 수 있었다. 가속 열화 실험에서는 열화속도를 최대한 빨리 해서 단시간 내에 시료의 내구평가를 완성하려고 하므로, 용액 교체 시간을 3시간보다 더 짧게 교체하면 같은 조건에서 막 열화 속도를 2배 이상 더 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

고분자 막 열화실험을 위한 펜톤 반응에서 조건에 따른 과산화수소 농도 변화를 분석해 종합한 결과는 다음과 같다.

- (1) 철이온 농도가 100 ppm 이하의 낮은 농도였지만 펜톤 반응 속도에 철이온 농도가 많은 영향을 줌을 보였는데, 1시간 동안 과산화수소 몰수 변화는 80 ppm 에 비해 100 ppm 에서 6배 이상 차이가 났다.
- (2) 온도에 따른 과산화수소 변화 속도를 측정해 활성화 에너지를 계산한 결과 180분에서 24.9 kJ/mol 이었고 시간이 경과할수록 활성화에너지가 증가해 펜톤 반응 후반으로 갈수록 라디칼 발생의 온도 의존도가 커짐을 확인하였다.
- (3) 교반속도가 증가함에 따라 과산화수소 감소속도가 증가하였다.
- (4) 80°C , 200 rpm , Fe^{2+} 80 ppm 조건에서는 1시간동안에도 과산화수소 몰수가 20%이상 처음과 차이가 나므로 교체시간을 짧게 하면 할수록 좋음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. DOE, Fuel Cell Technology Office Multi-Year RD& Plan -Section 3.4
2. Kurtz, J., Dinh, H., Saur, G. and Ainscough, C., "Fuel Cell Technology Status: Degradation," DOE 2017 Annual Merit Review, Washington, DC, June 8, 2017.
3. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability-profile.pdf, "Doe Cell Component Accelerated Stress Test Protocols for Pem Fuel Cells."
4. Wang, H., Tang, M. and Pan, D. L., "Ex Situ Investigation of the Proton Exchange Membrane Chemical Decomposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(9), 2283-2288(2008).
5. 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).
6. Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R. and Brundage, M., "Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers Used in PEM Fuel Cells," *Fuel Cells*, **5**(2), 302-308(2005).

7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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," *Polymer Degradation and Stability*, **138** 98-105(2017).
11. Nomura, H., Koda, S., Yasuda, K. and Kojima, Y., "Quantification of Ultrasonic Intensity Based on the Decomposition Reaction of Porphyrin," *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, \$153-\$156(1996).
12. Hwang, B. C., Lee, H. R. and Park, K. P., "The Effect of Membrane Thickness on Durability and Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(4), 473-477 (2017).
13. 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).
14. Tang, H., Peikang, Shen., Jiang, S. P., Wang, F. and Pana, M., "A Degradation Study of Nafion Proton Exchange Membrane of PEM Fuel Cells," *J. Power Sources*, **170**, 85-92(2007).