

산소 라디칼에 의한 Nafion 막의 열화

김태희 · 이정훈 · 조규진 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
(2006년 3월 29일 접수, 2006년 8월 24일 채택)

Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical

Taehee Kim, Junhun Lee, Gyoujin Cho and Kwonpil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
(Received 29 March 2006; accepted 24 August 2006)

요 약

고분자 전해질 연료전지에서 산소라디칼(OH, HO₂)에 의한 나피온 고분자막의 열화를 연구하였다. 산소라디칼 형성을 위해 과산화수소(10-30%)와 황산암모늄철(1-4ppm)을 이용해 Fenton 용액을 제조하고, 80℃에서 막을 일정 시간 열화 하여 막의 특성 변화를 측정하였다. 열화 후 고분자 막의 C-F, S-O, C-O 결합이 산소 라디칼의 공격으로 끊어짐을 보였다. C-F 결합의 끊어짐으로 인해 막의 기계적 강도가 감소하고 pinhole이 발생했으며 이로 인해 수소가 막을 통과하는 양이 증가하였다. S-O와 C-O결합의 파괴로 전해질 막의 이온교환능력(IEC)이 감소함을 보였다. 30% H₂O₂에 4 ppm Fe²⁺이 첨가된 용액에서 48시간 열화시킨 막을 이용해 단위전지 성능을 측정한 결과 정상적인 막 성능의 약 1/2로 감소했다.

Abstract – The degradation of the Nafion membrane by oxygen radical (OH, HO₂) was investigated in Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Nafion membrane was degraded in Fenton solution consisted with hydrogen peroxide (10-30%) and ferrous ion (1-4 ppm) at 80 °C. After degradation in Fenton solution, C-F, S-O and C-O chemical bonds of membrane were broken by oxygen radical attack. Breaking of C-F bond reduced the mechanical strength of Nafion membrane, and hence induced pinholes, resulting in increase of H₂ crossover through the membrane. Decomposition of S-O and C-O bonds decreased the ion exchange capacity of the electrolyte membrane. The performance of unit cell composed the membrane, which was degraded in 30% H₂O₂ with 4ppm Fe²⁺ solution for 48 hr, was about half times as low as one with normal membrane.

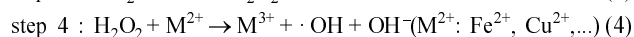
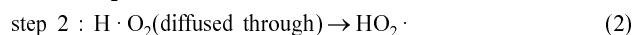
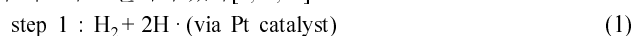
Key words: Chemical Degradation, Fenton Reagent, Oxygen Radical, Hydrogen Crossover, PEMFC, Nafion

1. 서 론

높은 효율과 청정에너지의 특성을 지닌 연료전지는 에너지 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지로써 최근에 국내외에서 상용화를 위한 연구개발이 본격적으로 진행되고 있다. 특히 비교적 낮은 운전온도에서 고체 고분자막을 사용해 높은 효율을 보임으로써 수송용 및 정치용으로 사용하기에 모두 적합한 고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 상용화에 근접해 있다.

PEMFC의 상용화에 있어서 넘어야 할 장애는 높은 가격과 짧은 수명이다. 높은 가격은 상용화 단계에서 대량생산 체제로 가면 절감 될 것이라 예상할 수 있다. 정치형 PEMFC는 40,000시간, 수송용 PEMFC는 5,000시간의 수명이 요구되고 있으나 낮은 온도의 운

전 조건임에도 불구하고 아직 수명이 짧은 문제점이 있다. 특히 수송용으로 사용되는 PEMFC는 잦은 ON/OFF 반복과 냉 시동, 진동 등 열악한 운전 조건으로 인해 그 수명은 더욱 짧을 수밖에 없다. 수명을 짧게 하는 열화 원인은 PEMFC를 구성하는 여러 요소에 모두 존재하지만 PEMFC의 핵심 요소인 고분자 전해질막의 열화가 장시간 운전 후 PEMFC 성능저하에 많은 영향을 주고 있다[1-4]. 고분자막의 열화원인은 크게 열, 압력 등에 의한 물리적인 열화[5]와 이온 오염[6], 산소라디칼, 전기화학적 영향[7]에 의한 화학적인 열화로 분류할 수 있는데 산소라디칼에 의한 열화는 다음 과정에 의한다고 알려져 있다[2, 3, 8].



[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

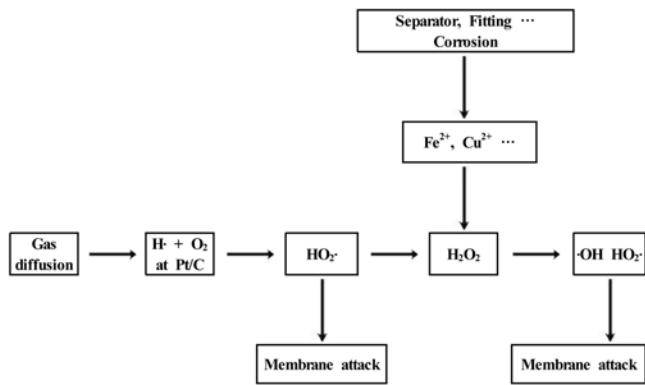


Fig. 1. Block diagram of chemical degradation of membrane with oxygen radical and contamination.

이를 정리해 산소라디칼에 의해 막이 열화 되는 과정을 그림으로 나타내면 Fig. 1과 같다. cathode에서 확산되어온 산소가 anode의 Pt 촉매 상에서 형성된 수소라디칼과 만나서 산소 라디칼을 형성하게 되는데 이 형성된 산소 라디칼이 고분자 전해질 막의 화학결합을 공격해 막의 열화가 발생할 수 있다. 또 이 산소라디칼이 수소 라디칼과 만나 과산화수소를 생성하고 막 쪽으로 확산되는데 이때, 막이 Fe^{2+} 나 Cu^{2+} 등과 같은 금속 이온들에 의해 오염이 되는 경우 역시 산소라디칼을 형성하게 되어 고분자 막을 열화하게 된다[9].

고분자막의 화학적 내구성 연구는 PEMFC의 상용화를 위해 매우 중요한데 보고된 연구내용이 별로 없는 상태다. 본 연구에서는 산소라디칼에 의해 Nafion과 같은 고분자막이 어느 정도 열화되는지 알기 위해 산소라디칼 용액에 막을 침지해 열화시킨 막의 특성을 측정하고자 한다. 본 연구에 의해 산소라디칼에 의한 막의 열화가 단위전지나 스택에서 일어났을 때 얼마나 많은 성능저하 및 수명저하를 가져올 수 있는지 예측할 수 있을 것이다.

2. 실험

일정 농도(10-30%)의 과산화수소(Aldrich)에 황산암모늄철(Aldrich) 1-4 ppm을 첨가한 Fenton 용액[2]을 만들어 여기에 전해질 막을 침지한 후 80 °C로 일정시간 막을 열화시켰다.

열화전후 막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR(attenuated total reflection)이 부착된 FT-IR(ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다. 막의 인장강도는 Texture Analyzer(TA-XT2, England)를 이용해 크기 2 cm×6 cm 시편을 5회 분석 후 평균값을 택했다.

막의 이온교환능력(IEC, ion exchange capacitance)은 막의 무게(W)를 측정 후 이 막을 0.1 N NaOH 용액에 48시간 넣은 다음 0.1 N HCl로 적정하여(A ml) 다음 식에 의해 IEC를 계산 하였다[10].

$$IEC(\text{meq/g}) = 0.1 \times (30f - Af')/W \quad (6)$$

여기서 f와 f'는 각각 0.1 N NaOH용액과 0.1 N HCl용액의 factor다.

Pinhole 테스트는 고분자 막 시편을 아크릴 플랜지 사이에 끼우고 위의 방에는 물을 채우고 밑의 방에서 공기를 불어 넣어 1기압의 공기를 가한 후 기포 발생여부로 pinhole 유무를 판가름하였다.

수소 투과도(permeability)는 Fig. 2에 보인 것처럼 단위전지 내에

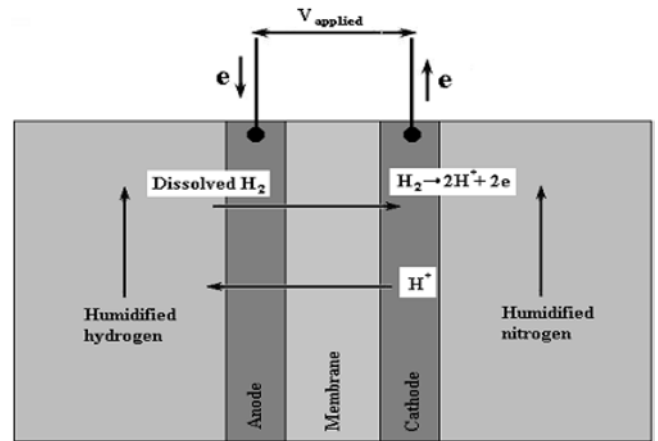


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental single cell configuration used in measurements of hydrogen crossover currents.

서 anode에는 수소를, cathode에는 질소를 180 ml/min 유속으로 흘러보내고 Potentiostat(EG&G 263A)로 일정 전압을 가하면서 전류를 측정하는 전기화학적인 방법을 사용했다.

단위전지 실험은 열화시킨 전해질 막(Nafion 117)에 E-TEK 전극(Pt 0.4 mg/cm²)을 hot pressing(130 °C, 100 kg/cm²)한 Membrane electrode assembly(MEA)를 이용해 상압 산소조건에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

산소라디칼 용액에 들어가기 전 Nafion 117 막은 투명하였으나 용액중에 넣으면 산소 기포등이 발생하면서 하얀 색으로 차츰 불투명해 졌다.

Fig. 3은 Fe^{2+} 이온의 농도를 4 ppm으로 고정하고 H_2O_2 농도를 변화시킨 Fenton 용액에서 열화시킨 막의 IR 분석 결과이다. 1,203 cm⁻¹에서 CF_2 (stretching asymmetric), 1,148 cm⁻¹에서 CF_2 (stretching symmetric), 1,057 cm⁻¹에서 SO (stretching symmetric), 982 cm⁻¹에서 C-F(stretching - CF_2 -CF(CF_3)-group) 그리고 968 cm⁻¹에서 C-O-C(stretching symmetric) 결합들이 나타났다[11]. Ludvigsson 등에 의하면 1,060 cm⁻¹ 부근의 SO_3^- 이온이 금속이온과 이온쌍을 이뤄 피크가 약간 이동하는 것이 보인다고 하였는데 본 실험결과에서는

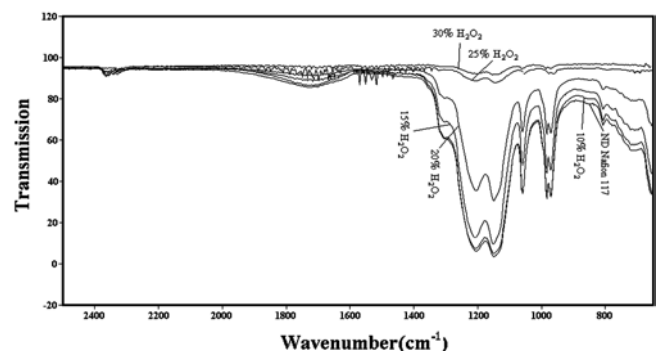


Fig. 3. Infrared spectra of Nafion membrane before and after degradation in various H_2O_2 concentration solution.

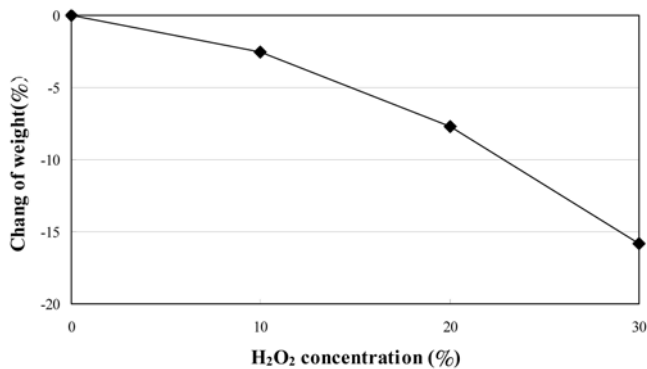


Fig. 4. Change of weight after 48 hr degradation as a function of H₂O₂ concentration in 4 ppm Fe²⁺ Fenton reagent.

Fe이온이 사용되었지만 피크 이동은 안 보인다[12]. H₂O₂ 20% 이상 일 때 이들 결합 피크에서 급격한 감소가 있어 CF, SO, CO 결합들이 산소라디칼에 의해 끊어짐을 보이고 있다. 본 실험에서 산소라디칼의 형성은 (3), (4)반응식에 의한 것으로, Nafion 막이 화학적으로 매우 안정된 막이지만 반응성이 강력한 이들 산소라디칼에 의해 열화가 진행될 수 있음을 보인 것이다.

고분자막의 결합이 깨어져 그 결과 유실된 F, S 성분들을 MEA 배출수(exhausted water or product water)를 분석함으로써 확인하는 방법을 단위전지 실험이나 스택실험에서 많이 이용하였다[3, 5]. 그러나 본 연구에서는 산소라디칼에 의한 막의 열화 전 후 무게를 비교하여 고분자 막 성분 유실을 확인하였다.

Fig. 4는 Fe²⁺ ion 농도를 4 ppm으로 고정하고, 여러 농도의 H₂O₂ 용액에서 48시간 막을 침지시킨 후 막의 무게 변화를 나타낸 그래프이다. H₂O₂ 농도가 10% 일 때 IR상에서는 열화가 되었는지 알 수 없었으나 무게가 2.5% 감소해 열화가 있었음을 확인할 수 있었고 H₂O₂ 농도가 30%가 되면 약 16%가량 무게가 감소해 확연하게 고분자 성분의 유실을 보여주었다.

Nafion 막의 수분 함유량(wettability)은 수소이온 전도성과 직접 연관되기 때문에 매우 중요하다. Fig. 5는 H₂O₂ 농도에 따른 열화 막의 물 흡수량(water-uptake)으로 80 °C 증류수에서 2hr 동안 swelling 한 후 막 표면에 남아있는 물기를 filter paper를 이용해 가볍게 두들겨 제거하고 무게를 측정해 다음 식으로 계산하였다.

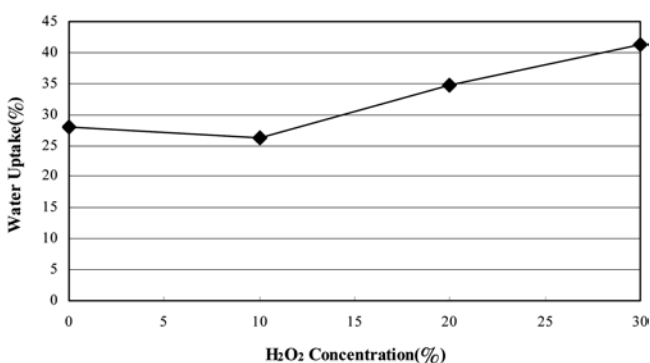


Fig. 5. Water-Uptake of degraded membrane swelled in 80 °C water for 2 hr as a function of H₂O₂ concentration in Fenton reagent.

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

여기서, W_d와 W_s는 swelling 전과 후 막의 무게이다.

Fig. 5에서 과산화수소농도 10%까지는 막의 수분 함유량이 감소하다 그 이후에 증가하는 경향을 보이고 있다. 초기에 감소하는 것은 철 이온의 오염영향이 크고 이후에 증가하는 것은 산소라디칼에 의한 고분자 결합의 파괴영향이 더 크게 나타난 것이라고 본다. 양이온에 막이 오염되면 물의 함량이 감소하는데 여기에 대한 가능한 설명은 1) 다른 양이온들이 수소이온보다 친수성이 강하다. 2) 양이온들이 쿨롱 상호작용력(Coulomb interaction)에 의해 술폰산기와 이온쌍을 형성한다. 3) 양이온들은 술폰산 그룹을 통해 고분자를 가교시켜 수축시킨다[13]. 과산화수소 10%까지는 라디칼에 의해 결합이 깨지는 정도가 약해 철 이온에 오염된 영향이 크므로 물 흡수량이 감소한 것이다. 10% 이후에는 산소라디칼 용액에 의해 막이 열화 되면서 IR 상에 나타난 것처럼 막의 화학결합이 끊어져 수축했던 고분자의 부피가 증가하고 결합이 헐거워진 자리에 더 많은 양의 수분이 흡수되었기 때문에 H₂O₂ 농도 30%에서 14%까지 물 흡수량이 증가하였다.

다음으로 고분자 전해질 막을 80 °C, 저농도 산소라디칼용액(H₂O₂ 1%, Fe²⁺ 2 ppm)에서 500 hr~1,500 hr에 걸쳐 열화하고 분석하였다. 저농도 용액에 의한 결과여서 IR상에 나타날 정도는 아니나 막의 무게가 892시간 열화 후 약 2%가량 감소하였다. C-F 결합은 강하지만 이온 교환에 주 역할을 하는 황산기의 결합은 이에 비해 약하므로 저농도 용액에서 막의 화학적인 변화를 측정할 수 있는 방법으로 이온교환능력의 변화를 알 수 있는 IEC를 측정하였다. 1,500 시간 열화 후 IEC값은 0.39 meq/g로 열화 전 0.93 meq/g에 비해 월등히 감소하였는데(Fig. 6), 이것은 산소라디칼에 의해 황산기가 끊어져 이온교환능력을 감소시킨 것으로 볼 수 있다. 이 측정을 통해 고분자 전해질 막이 저농도 산소라디칼 용액에서도 장시간 접촉하면 열화됨을 확인할 수 있었다.

산소라디칼 용액에 의해 C-F 결합도 끊어졌는데 C-F의 결합은 고분자 막의 기계적 강도를 유지하는데 주 역할을 하므로 열화 후 막의 기계적 강도를 측정하였다. Fig. 7은 H₂O₂ 농도에 따른 인장강도로 H₂O₂ 농도 30%에서 48 시간 열화시킨 막의 인장강도는 800 kPa로 열화하지 않은 막 3,200 kPa과 비교해 1/4정도의 강도를 나타내 열화에 의해 기계적 강도가 감소했음을 보이고 있다. pinhole

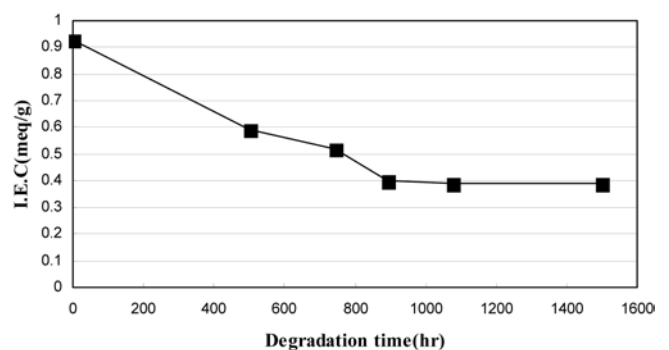


Fig. 6. Ion exchange capacity of membrane vs degradation time in 1% H₂O₂, 2 ppm Fe²⁺ solution.

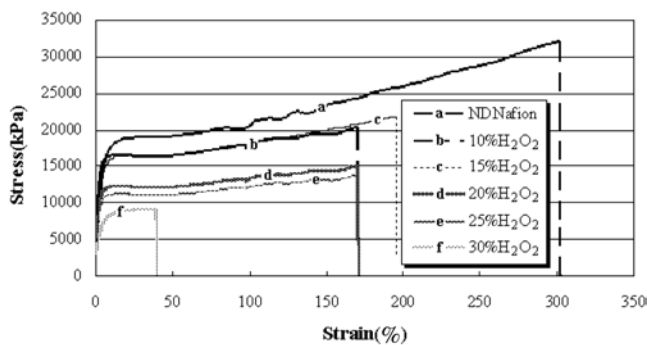


Fig. 7. The stress-strain behaviors of degraded membrane as a function of H_2O_2 concentration in 4 ppm Fenton reagent.

test 결과 H_2O_2 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_2 permeability 측정이 있다(Fig. 2). 막에 기공이나 pinhole 등이 존재하지 않아도 물에 용해된 수소의 물을 통한 확산에 의해 anode에서 cathode로 수소 분자의 전달이 있지만 이들 기공이나 pinhole이 존재 할 때 anode 상에서 반응하지 않은 수소가 물에 용해된 채 cathode로 crossover 되는 양이 더 많아지게 된다[14]. 이 crossover된 수소는 Fig. 2에 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 pinhole 등이 발생하였다는 증거가 된다. Fig. 8은 열화 전 막으로 MEA를 만든 단위전지에서 일정 속도로 전압을 올리면서(20 mV/sec) 전류를 측정한 것이다. 한계전류를 약 0.3 V에서 보이고 그 이상의 전압에서도 서서히 전류가 증가함을 보이고 있다. 이것은 막을 통한 전자의 흐름에 의한 short current에 의한 것이다. 이 전압보다 높은 0.4 V의 전압을 가해서 H_2O_2 30%, Fe^{2+} 4 ppm 농도의 산소라디칼 용액에서 48 hr 열화한 막과 열화하지 않은 막의 H_2 permeability를 비교한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 수소 투과도는 기습이나, 온도증가, 수소압력의 증가 등에 의해 비례하여 증가하므로 상압이 아닌 조건하에서 측정하였을 경우 더 큰 차이를 보일 수 있으나 열화

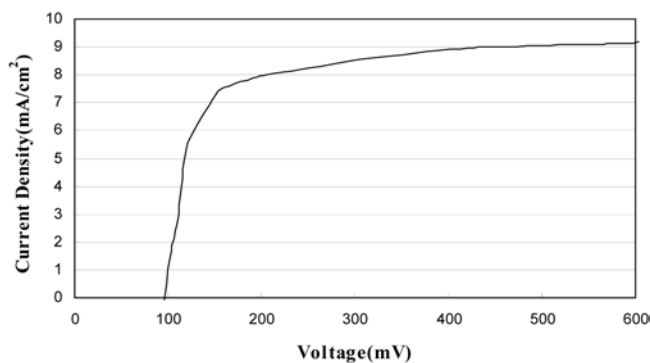


Fig. 8. In situ limiting hydrogen crossover current through Nafion membrane without degradation at atmospheric pressure of hydrogen and nitrogen.

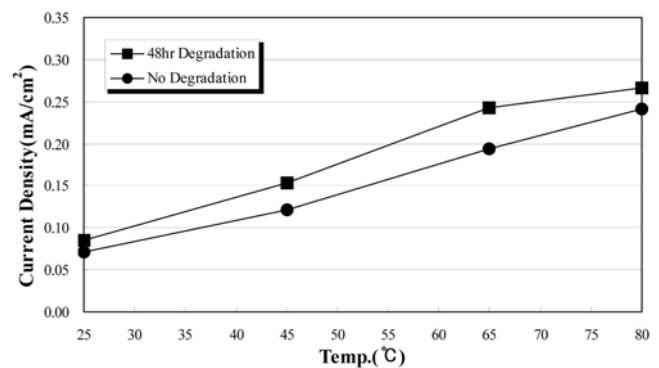


Fig. 9. Hydrogen cross over current of degraded membrane as a function of temperature at 0.4 V, atmospheric pressure of hydrogen and nitrogen.

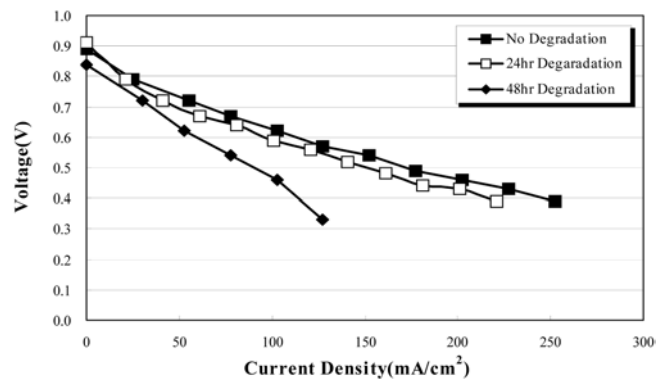


Fig. 10. Performance of unit cell of Nafion before and after degradation at 70 °C, atmospheric pressure.

막의 기계적 강도가 약하기 때문에 상압 하에서 측정하였다. 48시간 열화시킨 막의 H_2 permeability는 열화하지 않은 막에 비해 약 25% 가량 증가하는 것으로 나타났다.

또한 24, 48 hr 동안 열화한 막과 열화하지 않은 막의 단위전지(Nafion 117, Pt 0.4 mg/cm² ETEK Electrode) 성능을 활성화 과정을 거치지 않고 측정해 비교해 본 결과 Fig. 10에 나타난 것처럼 열화한 막의 경우 0.5 V에서 열화하지 않은 막과 비교했을 때, 48시간 열화시킨 막의 교환전류밀도가 약 100 mA/cm²만큼 감소해 성능이 절반정도 감소된 것을 볼 수 있다. 특히, 중간 전류 영역에서 기울기 변화가 급격한데 이는 열화에 의한 이온전도도의 감소뿐 아니라 열화시 전해질 막 표면에 형성된 요철로 인해 hot pressing하여 MEA를 제조할 때 막/전극 계면에서 접촉 저항이 증가하였기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

PEMFC 운전조건에서 과산화수소가 발생하고 주변 요소들로부터 제공되는 철이온의 촉매작용에 의해 이 과산화수소가 분해되어 산소라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 고분자 막을 열화시킨다고 알려져 있다. 본 연구에서는 전지 밖의 산소라디칼 용액에 Nafion 막을 넣어 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 수소투과도가 증가함을 보였다. 그리고 S-O와 C-O 결합의 분해에 의해 이온교환능이 감소함을 보였다. Fenton 용액내에서 과산화수소 농도가 낮을 때 즉 철이온의 영향을 많이 받을 때는 Nafion막의 수축에 의해 막의 물 흡수량은 감소하였으나 과산화수소 농도가 높을 때는 고분자의 분해에 의해 막이 느슨해져 물 흡수량이 증가하였다. 과산화수소 30%, Fe^{2+} 4 ppm, 80 °C Fenton 용액에 48시간 침지시킨 Nafion 막으로 MEA를 제조해 단위전지 성능을 측정한 결과 0.5-0.7 V 전압범위에서 성능이 1/2 정도 감소해 산소라디칼에 의한 막의 열화가 고분자 전해질 연료전지의 성능저하에 많은 영향을 줌을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 수소연료전지 사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- Baldwin, R., Phan, M., Leonida, A. and McCloy, J., "Hydrogen-Oxygen Proton-Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers," *J. of Power Sources*, **29**, 399-412(1990).
- Pozio, A., Silva, R. F., De Francesco, M. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochimica Acta*, **48**(11), 1543-1549(2003).
- Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life," *J. of Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
- Cleghorn, S. J. C., Mayfield, D. A., Moore, J. C., Moore, D. A., Rusch, G., Sherman, T. W., Sisofo, N. T. and Beuscher, U., "A Polymer Electrolyte Fuel Cell Life Test: 3years of Continuous Operation," *J. of Power Sources*, **158**(1), 446-454(2006).
- Liu, W., Ruth, K. and Rusch, G., "Membrane Durability in PEM Fuel Cells," *J. of New Materials for Electrochemical Systems*, **4**, 227-231(2001).
- Okada, T., Ayato, Y., Yuasa, M. and Sekine, I., "The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluoro-sulfonated Ionomer Membranes," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3315-3322(1999).
- Gulzow, E., Schulze, M., Wagner, T., Kaz, T., Reissner, R., Steinhilber, G. and Schneider, A., "Dry Layer Preparation and Characterisation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Components," *J. of Power Sources*, **86**, 352-362(2000).
- Laconti, A. B., Hamdan, M. and McDonald, R. C.(Eds.), "Ch.49 Mechanism of Membrane Degradation," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, John Wily & Sons, New York, 647-662(2003).
- Balanosky, E., Fernandez, J., Kiwi, J. and Lopez, A., "Degradation of Membrane Concentrates of the Textile Industry by Fenton Like Reactions in Iron-Free Solutions at Biocompatible pH values," *Water Science and Technology*, **40**, 417-424(1999).
- Yoshida, N., Ishisaka, T., Watakabe, A. and Yoshitake, M., "Characterization of Flemion membrane for PEFC," *Electrochimica Acta*, **45**(24), 3749-3754(1998).
- 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. of Membrane Science*, **233**, 39-44(2004).
- Ludvigsson, M., Lindgren, J. and Tegenfeldt, J., "FTIR Study of Water in Cast Nafion Films," *Electrochimica Acta*, **45**(14), 2267-2271 (2000).
- Stucki, S., Sherer, G. G., Schlagowski, S. and Fischer, E., "PEM Water Electrolyzers: Evidence for Membrane Failure in 100 kW Demonstration Plants," *J. of Applied Electrochemistry*, **28**, 1041-1049(1998).
- Kocha, S. S.(Eds.), "Ch.43 Principles of MEA preparation," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, John Wily & Sons, New York, 538-565 (2003).