

고분자연료전지에 사용되는 e-PTFE 지지체의 펜톤반응 후 화학적 열화

오소형 · 임대현 · 이무석* · 이동훈* · 박권필†

순천대학교
57922 전라남도 순천시 중앙로 235
*코오롱인더스트(주) Eco연구소 중앙기술원
07793 서울시 강서구 마곡동로 110
(2020년 4월 28일 접수, 2020년 7월 19일 수정본 접수, 2020년 7월 23일 채택)

Chemical Degradation of e-PTFE Support Used in PEMFC after Fenton Reaction

Sohyeong Oh, Daehyun Lim, Mooseok Lee*, Donghoon Lee* and Kwonpil Park†

Sunchon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
*Kolon Research Institute, 110 Magokdong-ro, Gangseo-gu, Seoul, 07793, Korea
(Received 28 April 2020; Received in revised from 19 July 2020; Accepted 23 July 2020)

요 약

고분자연료전지(PEMFC) 고분자막의 지지체는 기계적 내구성 향상에 핵심적인 역할을 한다. 지지체로 사용하는 e-PTFE는 화학적으로 안정하여 PEMFC 구동과정에서 전기화학적 열화에 대해서는 거의 연구되지 않았다. 본 연구에서는 e-PTFE가 Fenton 반응과정에서 발생한 라디칼과 과산화수소에 화학적으로 안정한지 검토하였다. Fenton 반응과정에서 e-PTFE의 주사슬이 끊어져 지지체의 화학적 구조와 형태 변화가 발생하였고, 그에 따라 인장 강도가 감소하였다. 실제 PEMFC 구동과정에서 고분자막 이오노머의 전기화학적 열화는 라디칼과 과산화수소에 의해서 고분자막 내부에서 발생하므로, e-PTFE 지지체의 셀 내에서 전기화학적 열화도 발생할 수 있음을 본 연구 결과가 보였다.

Abstract – The support of the PEMFC membrane plays a key role in improving mechanical durability. The e-PTFE used as a support is chemically stable, so electro-chemical degradation in the PEMFC driving process has been rarely studied. In this study, we investigated whether e-PTFE is chemically stable to radicals and hydrogen peroxide during Fenton reaction. After the Fenton reaction, the main chain of e-PTFE broke, resulting in a change in the chemical structure and morphology of the support, resulting in a decrease in tensile strength. The results of this study showed that electrochemical degradation of the membrane ionomer in the PEMFC process occurs inside the membrane by radicals and hydrogen peroxide, so that electrochemical degradation may also occur at the e-PTFE support in the cell.

Key words: PEMFC, e-PTFE, Chemical degradation, Fenton reaction, Support

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다 [1-5]. PEMFC의 핵심 요소인 고분자 막은 이온전도체, 양쪽 전극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. PEMFC의 고분자막의 연구개발 동향은 고분자막의 두께를 얇게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 얇은 고분자막의 장점은 고가인 불소계 이오노머양의 감소에 따른 가격 감소의

효과가 있고, 이온전도도 증가에 의한 성능을 향상시키고, 스택 부피를 감소시켜 출력밀도를 높이는 효과가 있다. 고분자막이 얇아지면 성능이 향상되지만 내구성이 감소하는 문제점이 있어 내구성을 향상시키려는 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 고분자막의 내구성을 강화시키기 위해 지지체(Support)를 이오노머 중앙에 넣은 강화막(Reinforced membrane)이 2,000년대 초반부터 사용되기 시작했다[6]. PFSA(Perfluoro sulfonic acid) 이오노머에 e-PTFE(expanded-Polytetrafluoroethylene) 지지체를 넣은 Gore사의 특허 때문에 국내에서 고분자막을 제품화하지 못하였으나 특허기간이 만료되어 국산화를 위해 국내 몇몇 회사들이 연구개발에 박차를 가하고 있다.

지지체가 기계적 강도를 증가시킴으로써 얇은 막이 가능하게 되었고, e-PTFE가 고분자막의 내구성을 향상시켜 수명을 연장시킴을 많은 연구에서 보였다[7-11]. 강화막은 지지체가 들어 있지 않은 단

†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.

일막에 비해 가습/건조 과정에서 평면 치수 안정성이 우수하다 [12,13]. PEMFC는 가습/건조 사이클에서 고분자막의 팽창/수축에 의한 기계적 스트레스가 고분자막의 기계적 열화의 주원인인데, 강화막의 평면치수 안정성이 기계적 스트레스를 감소시킴으로써 내구성을 향상시킨다[12,14,15].

지지체는 기계적 내구성을 위한 소재로만 인식되어 물리적인 측면에만 관심이 있었다. 그래서 기계적 내구성에 관한 Swelling, Wet/Dry, 인장강도 등의 특성들만 연구되었다. 그러나 PEMFC 실제 구동과정에서 지지체도 전기화학적 열화과정을 이오노머와 같이 받을 수 있기 때문에 지지체의 라디칼/과산화수소에 대한 내구성도 검토되어야 한다. 라디칼/과산화수소에 대한 내구성을 셀 밖에서 평가하기에 적합한 방법으로 Fenton 반응이 있다. Fenton 반응은 PEMFC 고분자막의 화학적 내구성을 평가하는데 광범위하게 적용 되어왔다[16-22]. 불소계 고분자막들의 화학적 내구성 평가에 대한 연구[16-18], Fenton 반응에서 라디칼 제거제들에 의한 고분자막의 열화감소에 대한 연구[19-21], 그리고 Fenton 반응에서 전기장의 영향에 대한 연구[22] 등이다.

본 연구에서는 라디칼/과산화수소에 의한 e-PTFE 지지체의 열화를 Fenton 반응에 의해 확인하고 화학적 열화에 따른 지지체의 기계적 강도 감소에 대해서 연구하였다.

2. 실험

실험에 사용한 e-PTFE 지지체(Donaldson,USA)는 10 μm 두께였고, 지지체가 Fenton 용액과 균일하게 접촉할 수 있게 고정틀에 지지체를 체결하고 용액을 교반하였다. Fenton 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반속도를 제어하면서 진행했다. Fenton 용액은 과산화수소(30% H_2O_2 in H_2O , Aldrich)에 황산제일철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다.

BWS (Boiling Water Swelling) 실험은 Fenton 반응 후의 e-PTFE 지지체를 100 $^{\circ}\text{C}$ 증류수에 10분간 넣은 후 길이를 측정하였다. 이후 테시게이터에 넣어 건조시키면서 10분마다 길이를 확인하였으며, 길이의 변화가 나타나지 않을 때까지 진행하였다.

인장강도는 Texture Analyzer (TAXTplus, Stable Micro System, UK)를 이용하였으며, 시편 크기는 1.0 \times 2.0 cm로 3회 측정된 후 평균값을 얻었다. 불소이온농도는 일정시간 Fenton 반응한 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.

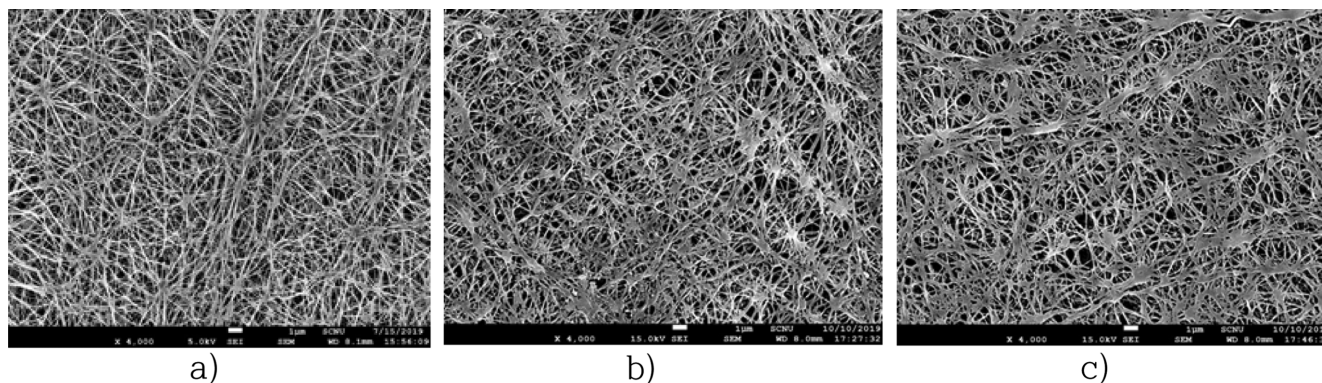


Fig. 1. SEM images of e-PTFE support a) before and after Fenton reaction at temperature of b) 60 $^{\circ}\text{C}$ c) 80 $^{\circ}\text{C}$.

열화전후 막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR (attenuated total reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다. Fenton 반응 전과 후의 e-PTFE 지지체 형태변화는 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam 전위는 15 kV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. e-PTFE 형태변화

펜톤 반응 전후 지지체 표면의 형태변화를 Fig. 1에 나타냈다. 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 반응 후 반응전에는 보이지 않던 마디(Node)가 뚜렷이 형성됨을 볼 수 있다. 얇은 선들이 굵어지고 선들이 교차하는 지점들에 마디를 형성하였다. 선들이 중간 중간에 끊어지고 남은 자리에 기공이 생기고, 기공들은 큰 기공들이 됨을 볼 수 있다. 반응온도가 높아질수록 변화가 뚜렷이 보여, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 반응 후에는 끊어진 선들이 합쳐져서 뭉개진 형태와 유사하게 나타났다 (Fig. 1c). 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응 후보다 마디 마디를 연결하는 선들은 더 굵어지고 이웃한 마디와 마디가 연결되어 PTFE면이 형성되어 기공이 보이지 않는 부분도 있다. MEA 열화 과정에서 전극의 Pt가 고분자막 내부에서 용해/석출 후 Pt 입자가 성장하듯이[23], 얇은 선들은 없어지고 굵은 선과 마디가 나타났다.

3-2. 화학적 변화

펜톤 반응 후 PTFE의 화학적인 열화를 FT-IR로 분석하여 Fig. 2에 나타냈다. 1210 cm^{-1} 에서 CF_2 (stretching asymmetric), 1,148 cm^{-1} 에서 CF_2 (stretching symmetric) 변화가 뚜렷이 보였다. 펜톤반응 시간이 길어지면서 피크가 감소하는 쪽이 증가하는 경향을 볼 수 있다. PEMFC의 과불소술폰산(PFSA) 이오노머가 구동과정에서 라디칼 공격에 의해 주사슬의 CF_2 가 끊어지듯이[24], 펜톤반응에서 라디칼에 의해 지지체 PTFE의 CF_2 결합이 화학적으로 열화됨을 확인한 것이다. 즉 PEMFC의 구동조건에서 지지체 e-PTFE도 발생하는 라디칼에 의해 전기화학적으로 열화될 수 있음을 나타냈다. 막 중에 용해/석출된 Pt에서 라디칼이 발생할 수 있기 때문에[23], 이오노머의 중앙에 있는 지지체를 라디칼이 바로 가까이에서 공격할 수 있어서 가능하다.

3-3. 반응온도와 반응시간 영향

펜톤반응 후 반응 온도에 따른 펜톤용액 중의 불소이온 양을 측정해 Fig. 3에 나타냈다. 반응온도가 상승함에 따라 불소이온 양이

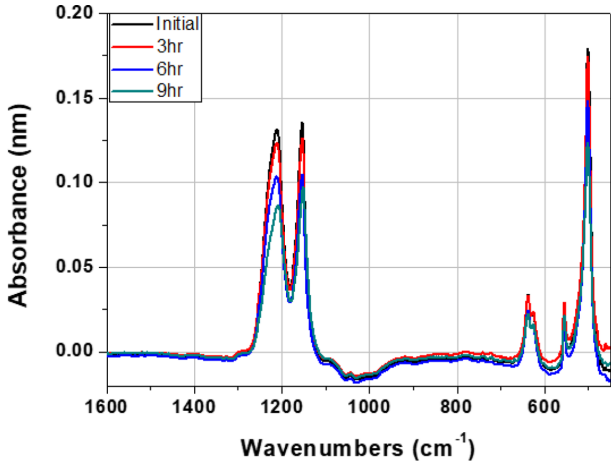


Fig. 2. Change of FT-IR of e-PTFE support according to Fenton reaction time.

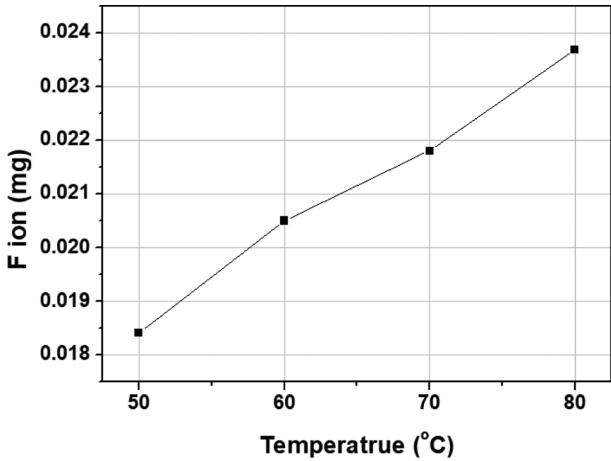


Fig. 3. Variation of Fluoride ion amount as a function of Fenton reaction temperature.

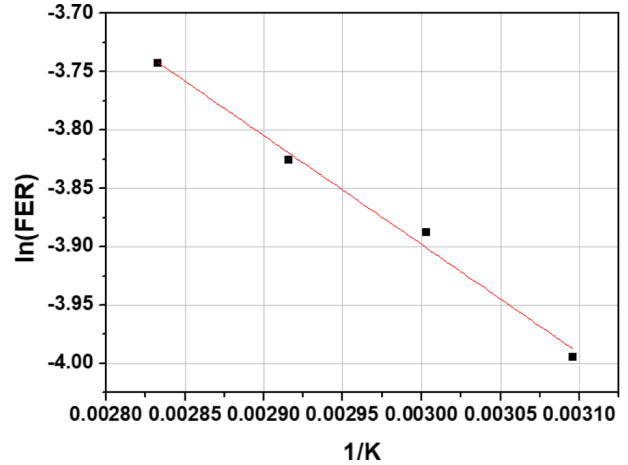


Fig. 4. Arrhenius plot of Fluoride ion emission rate during Fenton reaction.

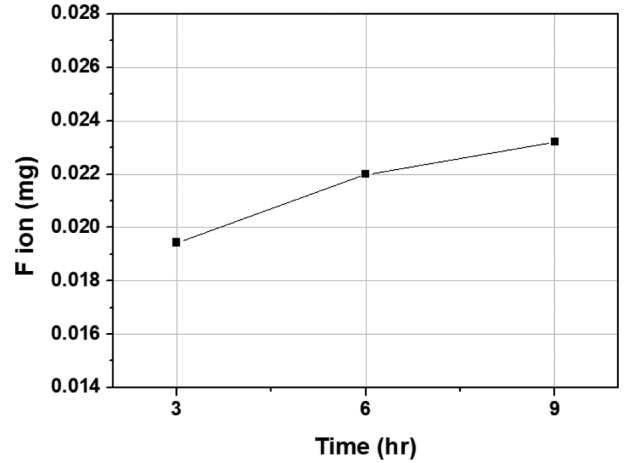


Fig. 5. Variation of Fluoride ion amount as a function of Fenton reaction time.

증가하였다. 온도가 상승함에 따라 라디칼 발생속도가 증가해 PTFE를 공격하는 라디칼의 양이 증가했기 때문이다. 펜톤반응에서 발생한 라디칼이 PTFE사슬을 끊어서 분해된 불소이온을 펜톤용액에서 측정할 결과인데, Nafion 이오노머의 펜톤 용액 반응과 같은 경향이다[24].

펜톤용액의 불소이온 양을 불소이온 농도로 환산하고 고분자막 단위면적당 발생하는 불소유출속도(FER, Fluoride Emission Rate)를 계산해 Arrhenius 플롯한 그래프를 Fig. 4에 나타냈다. $R^2=0.99$ 의 직선으로 잘 표현되어서 펜톤반응에 의한 e-PTFE의 열화반응이 Arrhenius 반응 형태를 잘 따름을 보였다. 즉 온도가 상승함에 따라 PTFE 열화속도가 지수함수적으로 증가한 것이다. 아레니우스 플롯 기울기로부터 구한 활성화에너지 E_A 는 7.8 kJ/mol 이다. Nafion 이오노머의 활성화 에너지 63.4 kJ/mol과 비교했을 때 낮은 값을 보였다[24]. 열화시킨 고분자는 PTFE, PFSA로 다르고 펜톤반응은 같은 조건에서 실험해서 얻은 결과인데, 활성화에너지에 차이가 있는 것은 라디칼 발생속도보다는 라디칼에 의해 고분자가 열화되는 속도가 더 영향을 준 결과라고 본다. e-PTFE 지지체의 라디칼에 의한 열화 속도가 PFSA이오노머 열화 속도보다 온도 의존성이 더 작음을 보인 것이다.

반응시간이 경과하면서 불소이온 누적량이 계속 증가함을 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 그리고 80 °C에서 3시간 반응 후 반응전에는 보이지 않던 마디(Node)가 뚜렷이 형성됨을 볼 수 있다(Fig. 6). 얇은 선들이 굵어지고 선들이 교차하는 지점들에 마디를 형성하였다. 선들은 중간 중간에 끊어지고 남은 자리에 기공이 생기고, 기공들은 큰 기공들이 됨을 볼 수 있다. 80 °C에서 9시간 반응 후에는 굵어진 선들이 합해져서 뭉개진 형태와 유사한 형태가 Fig. 6(c)에 보인다. 6시간 반응 후 보다 마디 마디를 연결하는 선들은 더 굵어지고 이웃한 마디와 마디가 연결되어 PTFE면이 형성되어 기공이 보이지 않는 부분도 있다.

3-4. 강도 변화 및 BWS에 의한 팽창수축

펜톤 반응 전후 영률이 898 kPa에서 672 kPa으로 감소하여 펜톤 반응에 의해 지지체 연성이 증가되었지만, 항복 강도는 31,575 kPa에서 26,379 kPa으로 감소하였다(Fig. 7). 펜톤반응에 의해 주사슬인 CF₂ 결합들이 끊어져서 펜톤반응전보다 지지체가 잘 늘어나지만, 펜톤반응전보다 더 낮은 응력에서 소성변형이 일어났다. 전기화학적 열화가 지지체에서 발생해 지지체의 기계적 강도가 약해진 것이다. 셀 실험에서도 라디칼이 강화막의 지지체를 공격해 같은 현

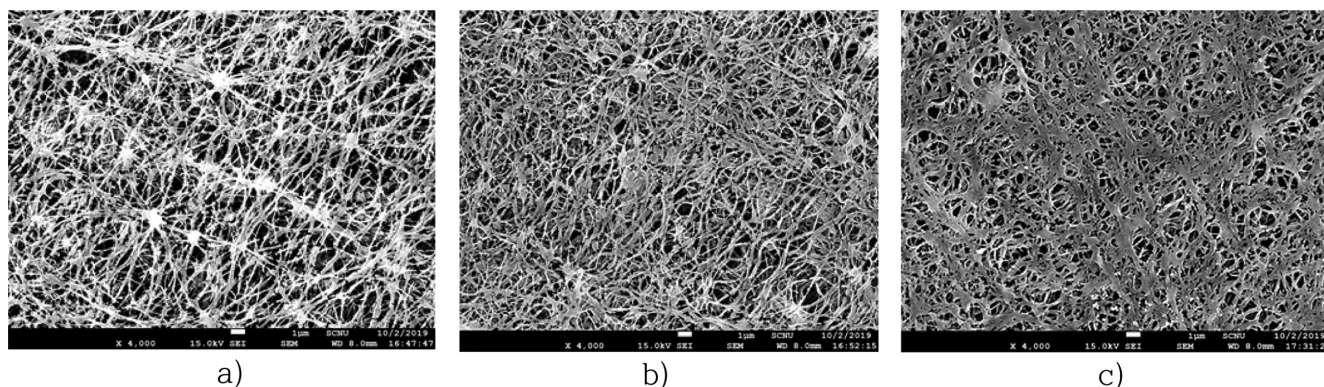


Fig. 6. SEM images of e-PTFE support after Fenton reaction time of a) 3.0 hours b) 6.0 hours c) 9.0 hours.

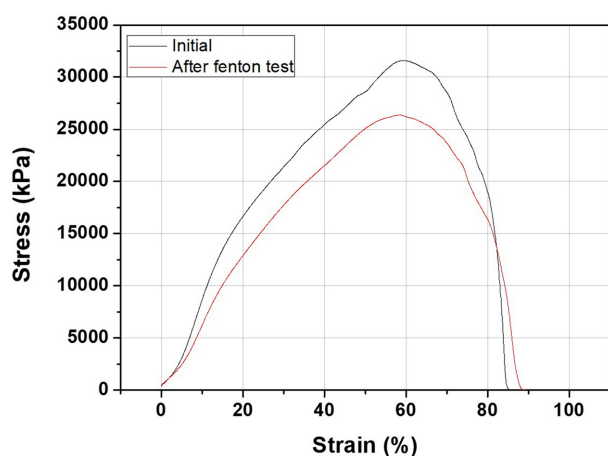


Fig. 7. Strain-stress curves of e-PTFE support before and after Fenton reaction.

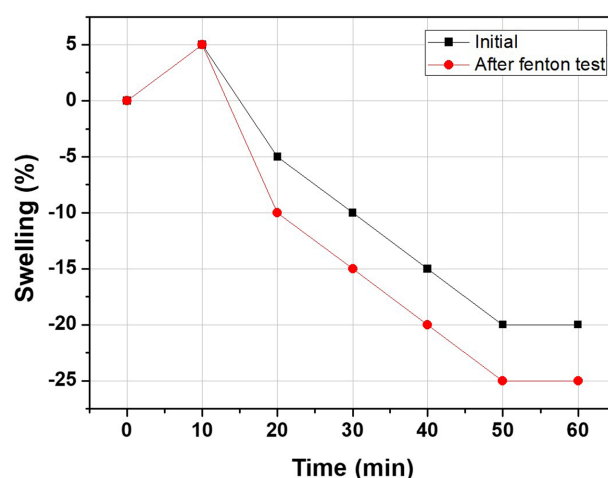


Fig. 8. Comparison of hot water swelling of e-PTFE support before and after Fenton reaction.

상이 발생할 것이라 보고, 강화막 MEA의 OCV Holding 과정에서 지지체가 전기화학적 열화에 의해 지지체의 기계적 내구성이 약해지는 결과가 발생할 것이라 예상한다. 전기화학적 내구와 기계적 내구를 병행해 평가하는 프로토콜에서는 라디칼이 발생하는 전기화학적 열화에 의해 지지체의 기계적 강도가 약해져서 Wet/Dry (가습/건조) 과정에서 가속내구평가(AST) 시간이 단축될 것이라 예상된다.

지지체는 고분자막의 기계적 강도를 향상시키는 주요 역할을 하는데 가습/건조과정에서 평면방향의 Swelling/Shrinkage (팽창/수축)을 감소시킴으로서 내구성을 향상시킨다. 펜톤반응을 하지 않은 지지체는 BWS에서 5%의 팽창밖에 없지만 건조하면서 상온으로 되돌아 왔을 때는 약 20%의 수축되는 것을 볼 수 있다(Fig. 8). e-PTFE는 소수성이므로 수분을 흡수하거나 배출하는 것이 작아 물에 의한 팽창/수축은 작다. 고분자는 열에 약하므로 BWS 과정에서 열에 영향을 받는 측면이 크다고 본다. 펜톤반응 후의 지지체도 BWS에서 팽창은 같은 5%를 보였지만 건조하면서 상온으로 되돌아 왔을 때 수축은 약 25%으로 펜톤반응전보다 5% 증가하였다. 펜톤반응에서 CF_2 사슬이 끊어지고 형태는 마디가 형성돼 끊어지면서 수축이 진행되는 것이라 본다. 건조과정에서 수축은 고분자막에 인장응력을 가하므로 팽창 못지 않게 중요한데, 전기화학적 열화에 의해 지지체가 수축을 더하여 인장응력이 커지고 이에 따라 기계적 내구성이 약해지는 결과를 초래할 것으로 예측된다.

4. 결 론

PEMFC에 사용되는 고분자막 e-PTFE 지지체의 화학적 내구성을 파악하기 위해 펜톤반응 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

펜톤반응에 의해 e-PTFE의 주사슬인 CF_2 결합이 분해되어 펜톤 용액 중의 불소이온 농도가 증가하였다. 지지체의 화학적 구조변화는 형태변화를 동반해 지지체 매트릭스 선이 끊어지고 끊어져 큰 마디가 형성되는 등 변형이 많았다. 이와 같은 변화는 온도가 상승하고 반응시간이 길어질수록 심했는데 온도 영향은 아레니우스 식으로 나타낼 수 있었고, 이때 활성화 에너지는 7.8 kJ/mol 이었다. 80 °C에서 3시간 펜톤반응에 의해 지지체의 항복강도가 16% 감소함으로써, e-PTFE의 화학적 열화가 지지체의 기계적 강도를 감소시킴을 확인하였다.

PEMFC 셀 구동과정에서도 e-PTFE 지지체가 라디칼과 과산화수소에 의해 화학적으로 열화되어, 지지체의 주 역할인 기계적 내구성 유지에도 손상을 입을 수 있음을 보였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X., Tu, Z. "Progress on Design and Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Vehicle Applications: A Review," *Fuel Processing Technology*, **179**, 203-228(2018).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov/> (2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedog.jp/english/index.html> (2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org (2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://www.most.gov.cn/eng> (2016).
6. Gore Enterprise Holdings, Inc, "Ion Conducting Membrane Having High Hardness And Dimensional Stability," PCT/US2002/027338.
7. Lai, Y. H., Mittelsteadt, C. K., Gittleman, C. S. and Dillard, D. A., "Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **6**(2), 021002(2009).
8. Spemjak, D., Mukherjee, P. P., Mukundan, R., Davey, J., Hussey, D. S., Jacobson, D. and Borup, R. L., "Measurement of Water Content in Polymer Electrolyte Membranes Using High Resolution Neutron Imaging," *ECS Trans.*, **33**(1), 1451-1456(2010).
9. MacKinnon, S. M., Fuller, C. M., Schoeneweiss, M. R., Gittleman, C. S., Lai, Y., Jiang, H. R. and Brenner, A. M., "Fuel Cells-Proton Exchange Membrane Fuel Cells | Membranes: Design and Characterization," Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009, Pages 741-754.
10. Craig, S., Gittleman, C. S., Coms, F. D. and Lai, Y. H., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation-Chapter 2 - Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation," Academic Press, Boston, 2012, Pages 15-88.
11. Crum, M. and Liu, W., "Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part 2. Mechanical Durability and Combined Mechanical and Chemical Durability," *ECS Trans.* **3**(1), 541-550(2006).
12. Tang, Y., Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., William, S. C. and Johnson, B., "Mechanical Properties of a Reinforced Composite Polymer Electrolyte Membrane and Its Simulated Performance in PEM Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **175**(2), 817-825(2008).
13. Khattra, N. S., Lu, Z., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Busby, F. C. and Schmiedel, T., "Time-dependent Mechanical Response of a Composite PFSA Membrane," *Journal of Power Sources*, **228**, 256-269(2013).
14. Kusoglu, A., Santare, M. H., Karlsson, A. M., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Numerical Investigation of Mechanical Durability in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **157**(5), B705-B713(2010).
15. Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Mechanical Behavior of Fuel Cell Membranes Under Humidity Cycles and Effect of Swelling Anisotropy on the Fatigue Stresses," *Journal of Power Sources*, **170**(2), 345-358 (2007).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. Oh, S. H., Kwag, A. H., Lee, D. W., 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).