

## 고분자 전해질 연료전지에서 고분자 막과 전극의 철 이온 오염 및 산 세척 효과

유동근 · 박민정 · 오소형 · 박권필<sup>†</sup>

순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
(2021년 8월 26일 접수, 2021년 11월 4일 수정본 접수, 2021년 11월 16일 채택)

### Iron Ion Contamination and Acid Washing Effect of Polymer Membrane and Electrode in Polymer Electrolyte Fuel Cell

Donggeun Yoo, Minjeong Park, Sohyeong Oh and Kwon-Pil Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 540-742, Korea  
(Received 26 August 2021; Received in revised form 4 November 2021; Accepted 16 November 2021)

#### 요 약

고분자 전해질 연료전지 (PEMFC) 장기 사용과정에서 스택요소의 부식 및 공급 가스의 오염에 의해 막전극 합체 (MEA)의 화학적 열화가 발생한다. 본 연구에서는 화학적으로 열화된 MEA를 산 세척해서 성능을 회복시킬 수 있는지 연구하였다. 철 이온을 오염시키고 황산 수용액으로 세척하여 PEMFC 셀에서 성능을 측정해 비교했다. 0.5 ppm의 철 이온 오염에 의해 약 25%의 성능 감소가 있었고 0.15 M 황산 세척에 의해 97.1% 성능회복이 가능했다. 고분자 막의 철 이온 오염에 의해 막 저항이 증가했고, 저농도 황산 수용액 세척에 의해 전극 촉매의 손실을 최소화하면서 막에서 철 이온을 세척함으로써 이온전도도가 회복되었다. PEMFC MEA의 화학적 오염에 의한 내구성 감소를 산 세척에 의해 해결할 수 있는 가능성을 확인하였다.

**Abstract** – In the process of long-term use of PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), chemical degradation of membrane electrode assembly (MEA) occurs due to corrosion of stack elements and contamination of supply gas. In this study, we investigated whether chemically degraded MEA can be recovered by acid washing. The performance was measured and compared in a PEMFC cell after contamination with iron ions and washing with an aqueous sulfuric acid solution. The performance was reduced by about 25% by 0.5 ppm iron ion contamination, and 97.1% performance recovery was possible by washing of 0.15 M sulfuric acid. The membrane resistance was increased due to iron ion contamination of the polymer membrane, and the ionic conductivity was restored by washing the iron ions from the membrane while minimizing the loss of the electrode catalyst by washing with a low-concentration sulfuric acid aqueous solution. The possibility of solving the decrease in durability caused by chemical contamination of PEMFC MEA by the acid washing was confirmed.

Key words: PEMFC, Contamination, Iron ion, Acid washing, Ion conductivity

#### 1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광 받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 시장 확대가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 60,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자전

해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 막과 전극 집합체 (Membrane and Electrode Assembly, MEA)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키기가 쉽지 않다[4-9].

연료전지에 있어서 장기수명을 방해하는 열화는 화학적 열화, 기계적 (mechanical) 열화로 크게 나눌 수 있다. 화학적 열화는 셀 내에서 발생하는 라디칼/과산화수소에 의한 열화와 주변 환경으로부터 불순물에 의한 MEA 오염을 들 수 있다. 불순물에 의해 심각하게 영향을 줄 수 있는 것으로 대표적인 예가 고분자 막 이온오염이다. 막이 이온 오염되면 이온전도도가 감소하고 물 흡수 및 전달 속도가 감소해 전지 성능을 감소시킨다. 연료전지 운전 중 이온 오염원은 크게 스택 내부 부품 소재, 공기 공급계, 수소 공급계로 나눌 수 있다. 장시간 구동 시 이들 소재 중 금속이 부식된 후 금속이온

<sup>†</sup> 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.

이  $H^+$  이온보다 슬폰산기에 대한 친화성이 강해 이온교환되면 수소이온교환능이 감소하고, 전자 차단능이 감소해 short 전류가 증가한다. 9,300시간 운전한 단위전지의 MEA에서 양이온  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ 가 검출되었다[10].

라디칼이나 과산화수소에 의한 MEA 열화속도는 정상적으로 운전될 때 매우 느리다. 그러나 이온 오염에 의한 열화 속도는 이온오염 농도가 높으면 매우 빠르게 진행되어 연료전지 운전을 순식간에 멈출 수 있다[11]. 부품소재와 구동조건에 따라 고분자 막 오염의 다양한 가능성에 대비해 오염에 의한 성능저하와 세척 방법 연구가 필요하다. Okada 등[10]이 이온 오염된 고분자 막의 세척에 대해 언급하였으나 세척과정에서 전극과 가스확산층 (Gas Diffusion Layer, GDL) 등 다른 요소들에 미치는 영향 때문에 연구가 진척되지 않은 상태다.

PEMFC 스택의 금속분리판에 스테인레스 합금을 많이 사용하는 데, 본 연구에서는 스테인레스 합금의 주성분인 철 오염에 대해 연구를 진행하고자 한다. 다른 요소들에 미치는 영향을 최소화하면서 철 이온 오염 고분자 막의 세척이 가능한지 검토하고자 셀 밖에서 MEA와 GDL를 오염시키고 황산으로 세척한 후 셀에 체결하여 셀 성능의 감소 및 회복을 측정해 세척효과를 확인하는 연구를 수행했다.

## 2. 실험

### 2-1. 이온오염 및 세척

고분자 막 오염 및 세척은 유리반응기에서 온도 및 교반속도를 제어하며 진행하였고 MEA의 오염 및 세척은 상온에서 교반없이 진행하였다. 오염용액은 증류수에 황산철 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ≥99%, Aldrich)을 용해시켜 5 ppm  $Fe^{2+}$ 으로 제조하였다. 세척용액은 증류수에 황산을 첨가하여 실험조건에 맞춰 제조하였다.

고분자 전해질막 및 MEA 내부의 철 농도는 오염 전후 용액을 전처리하고 UV-VIS spectrophotometer (SHIMADZU, UV-1650PC)로 510 nm에서 철 이온 농도를 측정하였다. 전처리 방법은 다음과 같다. pH 4.5 초산 완충용액 200 mL와 hydroquinone (99.0%, SAMCHON) 0.2 g으로 0.1% hydroquinone 용액을 만들고, 1,10-Phenanthroline monohydrate (99.0, SAMCHON) 0.5 g과 증류수 200 mL로 0.2% Phenanthroline 용액을 만들어 이후 측정하고자 하는 용액, 0.1% hydroquinone 용액, 0.2% phenanthroline 용액을 10:1:2 비율로 섞고 BTB (Bromopenol Blue) 용액으로 발색시켜 전처리하였다.

### 2-2. 오염/세척된 MEA 단위전지 체결 후 성능 측정

오염 및 세척된 MEA는 셀에서 9 cm<sup>2</sup> 면적으로 셀에 체결하고 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 온도, 유량, 습도 등을 제어하여 단위 전지 온도 70 °C, RH 100%에서 MEA의 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다.

I-V 성능은 고정유량으로 anode에  $H_2$  - 127 mL/min, cathode에 air - 428 mL/min을 공급하며 측정하였다.

임피던스는 Impedance analyser (Solatron, SI 1260)를 이용해 DC current -1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 ~ 0.01 Hz 범위에서 측정하였다. 수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각  $H_2$  - 40 mL/min,  $N_2$  200 mL/min을

공급하고 Potentiostat을 이용해 scan rate 1 mV/s로 0~0.5 V 범위로 측정하였다. HCCD는 0.3 V의 전류밀도 값을 택하였다. 단락저항 (Short Resistance, SR)은 한계전류밀도 구간 이후의 0.4~0.5 V 구간에서 옴의 법칙을 이용해 계산하였다.

CV (Cyclic Voltammetry)는 anode와 cathode에 각각  $H_2$  - 40 mL/min,  $N_2$  - 200 mL/min을 공급하고 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용해 scan rate 30 mV/s로 0.05~1.2 V 범위에서 전압을 순환시켜 15 cycle 측정하였다. 전극활성면적 (Electrochemical Surface Area, ECSA)는 15번째 사이클의 0~0.4 V 수소탈착 영역의 전류밀도를 0.4~0.6 V 전기이중층 영역의 추세선 위 면적으로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 고분자 막의 오염 및 세척

철 이온 농도 5 ppm 용액에서 Nafion 211막의 오염시간에 따른 막의 철 이온 농도변화를 Fig. 1에 나타냈다. 상온에서 20 mm×20 mm 시편을 100 rpm으로 교반하였고, 오염 전후 용액의 농도변화를 분석해서 고분자 막의 철 이온 오염농도를 산출했다. 고분자 막의  $Fe^{2+}$  농도는 실험 초기 3시간까지 급하게 증가 후 오염속도가 증가해 9시간 후 2.10 ppm에 도달했다. 이후 24시간에 2.16 ppm이 되어 15시간 동안 2.9% 증가에 그쳤다. 용액 중의 철 이온 농도와 막 중의 철 이온 농도차가 감소해 즉 황산의 추진력인 농도구배가 감소한 결과 오염농도가 일정해졌다고 본다.

$Fe^{2+}$  이온에 오염된 Nafion 211 고분자 막의 세척도 20×20 mm<sup>2</sup> 크기의 오염막들을  $H_2SO_4$  용액에 교반하며 진행하였다. 단위 전지 내에서 세척과정 중에 전극이나 분리판, GDL 등 다른 cell 요소들에 최소한의 영향을 주는 세척 조건을 찾고자 하였다. 따라서 세척 조건으로  $H_2SO_4$  농도 (0.05~0.15 M), 온도 (25~80 °C)와 시간 (0.5~2.0 h)을 변화시키며 고분자 막을 반응기내에서 세척한 후 세척 용액 중의  $Fe^{2+}$  농도를 UV로 측정하여 세척율을 산출하였다. 황산농도와 세척시간이 증가할수록 세척율이 상승함을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 세척율이 99.5% 이상되는 시간이 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M 각각 2.0 h, 1.5 h, 1.0 h로 농도가 높아질수록 세척시간이 감소함을 볼 수 있고, 비교적 낮은 농도에서 짧은 시간에 99%이상 세척되었다. 만약 전극의 Pt가 높은 황산 농도에서 세척되어 소실된다면 0.05 M의 낮은

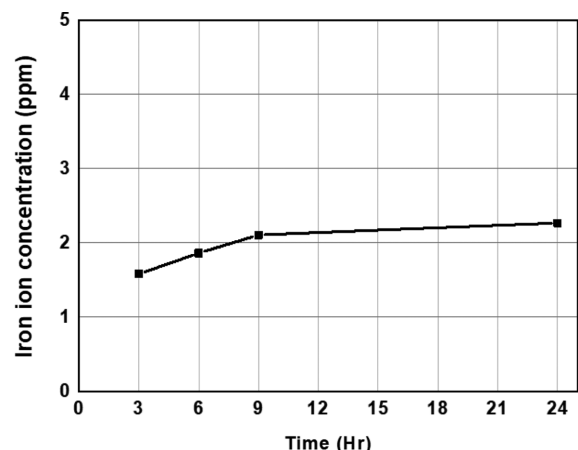


Fig. 1. Change of iron ion concentration in membrane according to contamination time.

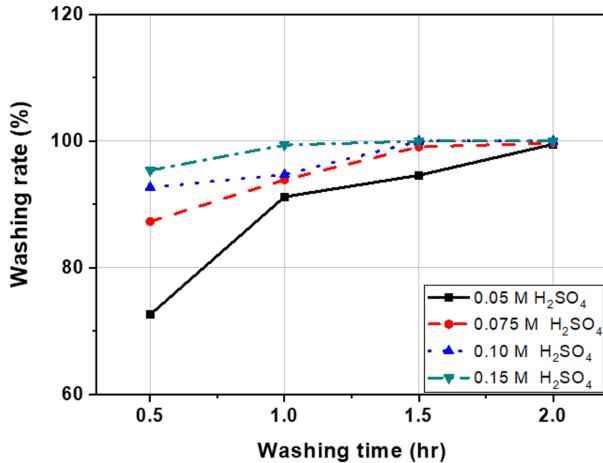


Fig. 2. Washing rate of iron ion in membrane as a function of washing time by sulfuric acid concentration.

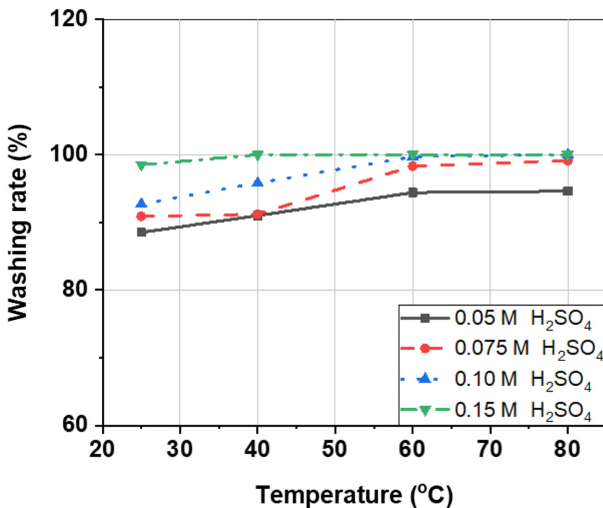


Fig. 3. Washing rate of iron ion in membrane as a function of washing temperature by sulfuric acid concentration.

농도에서 시간을 연장해서 세척하면 철 이온을 막에서 전극 Pt 손실없이 세척할 수 있음을 보이고 있다.

철 이온 세척율에 미치는 온도의 영향을 Fig. 3에 나타냈다. 온도가 상승하면 세척율은 상승하지만 그 효과가 세척시간보다 약했다. 예를 들어 0.05 M 황산농도로 40 °C에서 1.5시간 세척했을 때 91.0% 세척율이었는데 80 °C로 1.5시간 세척 시 94.6%밖에 되지 않았다. 같은 농도와 60 °C에서 1.0시간 세척 시 91.2% 세척율이 2.0시간 세척하면 99.5% 상승하여 세척시간 2배 연장한 효과가 온도를 2배 상승한 효과보다 큰 것을 알 수 있다.

### 3-2. MEA와 GDL의 오염 및 세척에 의한 성능 변화

오염전후 그리고 세척 후 MEA 성능을 셀에서 측정하기 위해 먼

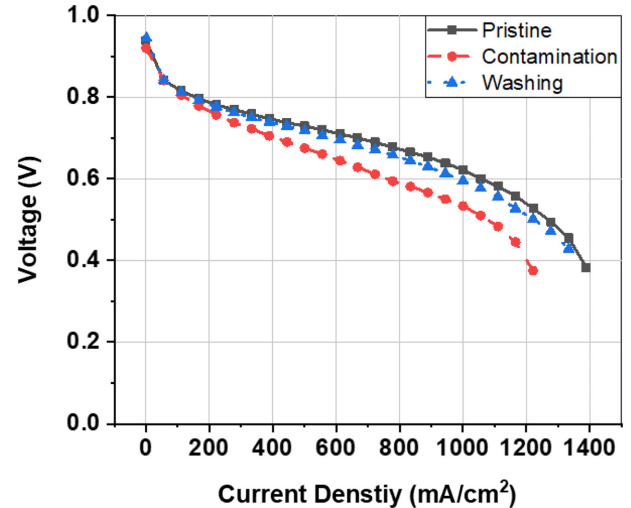


Fig. 4. I-V curve change of MEA due to iron ion contamination and sulfuric acid washing.

저 9 cm<sup>2</sup> MEA를 상온에서 교반없이 GDL과 함께 5 ppm FeSO<sub>4</sub>에 정치 상태에서 오염시켰다. 이때 오염된 MEA와 GDL의 Fe<sup>2+</sup> 농도는 전체적으로 약 0.5 ppm으로 분석되었다. 오염된 MEA와 GDL은 0.15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 12시간 상온에서 세척을 진행하였으며, 황산용액의 농도차에 의해 분석한 세척률은 96.7%이었다. 초기, 오염 후, 세척 후 MEA와 GDL를 9 cm<sup>2</sup> 셀에 체결하여 I-V curve, Impedance, CV, LSV를 측정하여 비교하였다. Fig. 4의 I-V 곡선에서 오염 전 0.6 V에서 전류밀도가 1012.1 mA/cm<sup>2</sup>에서 오염 후 758.8 mA/cm<sup>2</sup>로 25% 감소하였다. OCV(Open Circuit Voltage)는 0.941 V에서 0.919 V로 2.4% 감소했다. I-V 곡선상에서 전류밀도 중간영역(100~1,000 mA/cm<sup>2</sup>)에서 기울기가 오염후 증가해 고분자 막의 저항이 커진 것을 볼 수 있다. 즉 고분자 막의 술폰산기에 수소이온대신 철 이온이 이온교환되어 수소이온전도도가 감소해 성능이 감소했다. 세척 후 I-V 곡선은 오염전으로 거의 회복해 0.6 V에서 전류밀도가 982.5 mA/cm<sup>2</sup>로 97.1% 회복되었다(Table 1).

오염과 세척 과정에서 임피던스 변화를 Fig. 5에 나타냈다. Table 1에 나타낸 것처럼 막 저항 (High Frequency Resistance, HFR)이 오염 전과 오염 후, 세척 후 각각 58.3, 74.7, 59.4 mΩ·cm<sup>2</sup>으로 오염에 의해 HFR이 증가하고 세척에 의해 감소한 경향을 나타냈다. 오염에 의해 HFR이 28% 증가한 것은 I-V 성능이 25% 감소한 것과 비슷하고, 세척에 의해 초기보다 HFR이 1.9% 증가해 세척 후 I-V 성능이 97.1% 회복된 것과 비슷하다. 철 이온의 오염과 세척이 I-V 성능에 미치는 주요 영향은 고분자 막의 저항 변화에 의함을 확인한 것이다.

오염과 세척과정에서 CV 변화를 Fig. 6에 나타냈다. Table 1에 나타낸 것처럼 ECSA가 오염 전과 오염 후, 세척 후 각각 27.7, 25.7, 26.5 m<sup>2</sup>/g으로 오염에 의해 ECSA가 감소하고 세척에 의해 증가한 경향을 나타냈다. 오염에 의해 ECSA가 7.2% 감소하고 세

Table 1. Performance and characteristics change of MEA due to iron ion contamination and sulfuric acid washing

Sample (MEA)	OCV (V)	Current density at 0.6 V (mA/cm <sup>2</sup> )	HFR (mΩ·cm <sup>2</sup> )	CTR (mΩ·cm <sup>2</sup> )	ECSA (m <sup>2</sup> /g)	HCCD (mA/cm <sup>2</sup> )	Short resistance (kΩ·cm <sup>2</sup> )
Pristine	0.941	1012.1	58.3	473.0	27.7	1.19	1.84
Contamination	0.919	758.8	74.7	471.8	25.7	1.93	0.85
Washing	0.944	982.5	59.4	453.2	26.5	1.57	1.11

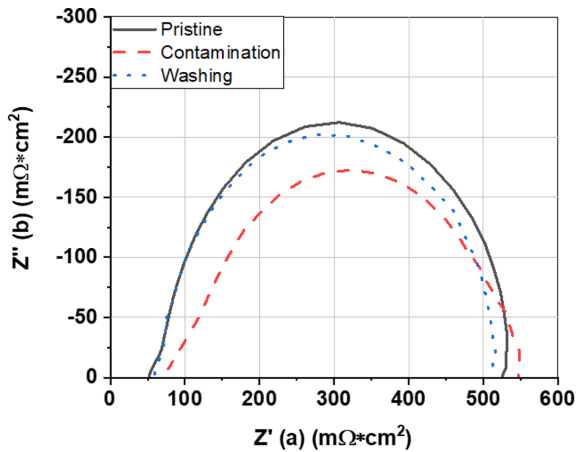


Fig. 5. Impedance change of MEA due to iron ion contamination and sulfuric acid washing.

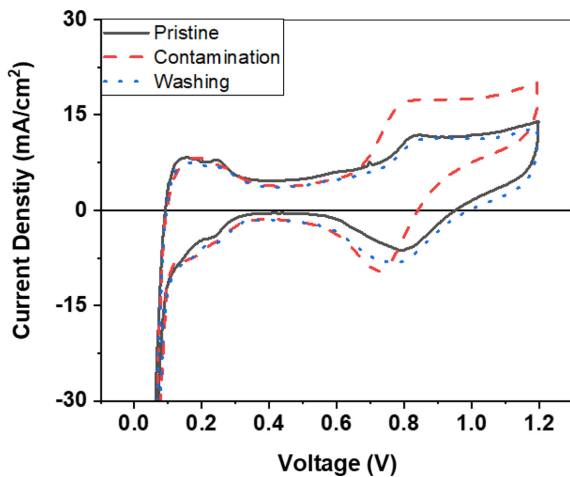


Fig. 6. CV curve change of MEA due to iron ion contamination and sulfuric acid washing.

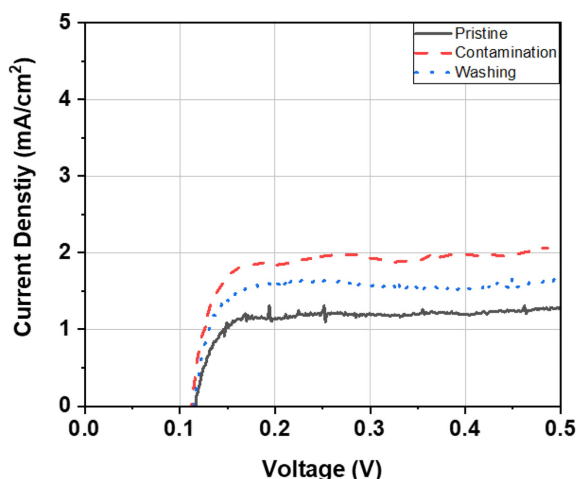


Fig. 7. LSV change of MEA due to iron ion contamination and sulfuric acid washing.

척에 의해 3.1% 증가해 철 이온의 오염과 세척이 전극에 미치는 영향이 고분자 막보다 작음을 보였다. 황산 세척에 의해 전극 촉매의 용해가 발생해서 ECSA가 감소할 것을 우려했는데 ECSA가 증가

해서 촉매 손실은 매우 작음을 나타냈다. 황산 등 산을 사용해 금속 이온을 세척하면 전극에 있는 2~4 nm 크기의 Pt가 용해되고, GDL과 분리판에도 영향을 줘 주변 요소 때문에 전체 성능회복은 쉽지 않을 것이라고 했는데[10], 낮은 농도의 황산 세척에 의해 PEMFC 셀 전체 성능 회복이 가능함을 보였다.

LSV를 측정한 결과 오염 후 HCCD가 1.19 mA/cm<sup>2</sup>에서 1.93 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가했고 세척 후 1.57 mA/cm<sup>2</sup>로 감소했다. 이와 같은 경향을 Short 저항(SR)과 같이 살펴보면 SR은 오염에 의해 감소했다가 세척에 의해 증가했다. 즉 오염되었을 때 오염된 철에 의해 전자기동이 있어서 LSV 곡선이 0.3 V 근처에서 전압증가에 따라 전류가 상승하는 경향을 보임으로써 DOE LSV로 부터 산출한 HCCD가 증가하였다[12]. 세척하면 철 이온이 막에서 제거되면서 SR이 증가하고 LSV는 다시 감소함을 볼 수 있다. 이와 같이 세척에 의해 HCCD가 감소하면서 세척 후 OCV가 증가함을 Fig. 1과 Table 1에서 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

PEMFC 고분자 막과 MEA의 철 이온 오염 및 세척에 관한 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

5 ppm 철 이온 용액으로 상온에서 9시간 오염시켜 고분자 막이 철 이온이 2.1 ppm 오염되었다. 고분자 막을 반응기에서 황산용액으로 세척하였을 때 세척시간, 온도, 농도가 증가할수록 세척율이 향상되었고, 온도보다 세척시간이 세척율에 더 영향을 주었다. 0.5 ppm 철 이온으로 오염된 MEA와 GDL을 셀에 체결하여 I-V 성능을 측정하였을 때 오염전보다 0.6 V에서 전류밀도가 25% 감소했다. 황산 0.15 M 수용액으로 12시간 세척 후 오염전 성능의 97.1%를 회복하였다. 오염 후 HFR의 증가율과 세척후 HFR의 감소율이 I-V 성능의 감소율, 증가율과 비슷해 고분자 막의 철 이온 오염과 세척이 전체 셀의 성능을 좌우함을 보였다. 상온에서 저농도 황산세척 과정에서 고분자 막의 철 이온은 제거되면서도 전극 백금촉매의 손실이 미미해서 철 이온으로 오염된 MEA를 산 세척하여 성능을 회복할 수 있음을 보였다.

#### 감 사

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20011633).

#### References

1. 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), 3904-51(2007).
2. Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, 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).
3. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).

4. 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**(10), 2872-2877(1993).
5. Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkion, D.P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**(1-2), 127-134(2004).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance and Life," *J. Power Sources*, **131**(1-2), 41-48(2004).
10. Okada, T., "Effect of Ionic Contaminants" in Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 627-646(2003).
11. Song, J. H., Woo, M. W., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Decrease of PEMFC Performance by Ion Contamination," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. **50**(2), 187-190(2012).
12. 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).

#### Authors

**Donggeun Yoo:** Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdrms6832@gmail.com

**Minjeong Park:** Bachelor's, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; dus9930@naver.com

**Sohyeong Oh:** Doctor's course, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

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