

## 임피던스 복소캐패시턴스법에 의한 PEMFC 전극 구조 분석

장 종현<sup>1)</sup>, 손 지환<sup>2)</sup>, 김 형준<sup>3)</sup>, 한 종희<sup>4)</sup>, 임 태훈<sup>5)</sup>

### Characterization of PEMFC Electrode Structures by Complex Capacitance Analysis of EIS

Jong Hyun Jang, Ji-Hwan Son, Hyoung-Juhn Kim, Jonghee Han, Tae-Hoon Lim

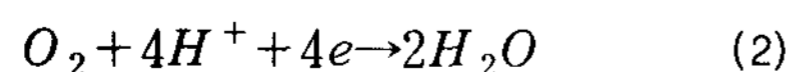
**Key words** : PEMFC(고분자막연료전지), Impedance Spectroscopy(임피던스 분광법), Complex capacitance analysis(복소캐패시턴스 분석), Microstructure(미세구조)

**Abstract** : PEMFC의 전기화학적 반응은 촉매, 이오노머, 기공이 만나는 삼상계면에서만 일어나므로, 전극 구조의 최적화가 성능 향상 및 장기안정성 확보에 있어 매우 중요하다. 본 연구에서는 전극 미세구조를 실시간으로 분석하기 위해 임피던스 복소캐패시턴스법을 도입하고자 하였다. 즉, PEMFC의 양극에 질소를 공급하면 0.4 V 부근에서 전기이중층 형성 반응만이 일어나는 것을 확인하였으며, 이때 음극에는 수소를 공급하여 기준전극 및 반대전극으로 사용하였다. 측정된 임피던스를 복소캐패시턴스로 변환하고 허수부를 주파수에 대해 도시하면 피크 형태의 곡선이 얻어지는데, (1) 피크 면적은 전극/전해질의 계면 면적, (2) 피크 위치는 이오노머 네트워크에 의한 수소이온 전도 특성, (3) 피크 폭은 다공성 구조의 균일도를 각각 나타내므로, 피팅 없이 직접적인 해석이 가능하다는 장점을 가진다. 반면, 기존의 Nyquist 도시법은 피팅에 의한 분석이 필요하며, 전극층의 불균일한 구조로 인해 단순한 등가회로 구성이 어려운 문제점을 가진다. 최종적으로, MEA 제작 조건 및 운전 조건을 변수로 하여 임피던스를 측정하고 복소캐패시턴스 분석을 수행하여, 퇴화 경로를 규명하고 운전 조건을 최적화하고자 하였다.

### 1. 서론

PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)는 전기화학적 발전장치의 하나로, 최근 전기자동차 등에 사용하기 위해 활발히 연구 개발되고 있다. 기존의 내연기관과 비교하여 효율이 높고 공해물질의 배출이 적다는 점이 큰 장점이지만, 실용화를 위해서는 안정성 및 가격경쟁력을 향상시켜야 하는 과제를 가지고 있다.

수소를 연료로 사용하는 경우, 음극에서 식(1)과 같은 전기화학적 산화반응을 통해 수소이온과 전자가 생성되며, 이들은 각각 고분자전해질과 외부도선을 통해 양극으로 이동한다. 양극에서는 식(2)와 같이 산소가 전기화학적으로 환원되어 물을 생성하는 반응이 자발적으로 일어나며 전기를 생산한다.



이러한 전기화학적 반응의 반응물 및 생성물인 전자, 수소이온, 기체는 각각 탄소담지 촉매, 이오노머 및 기공을 통해 전극층 내부로 전도가 되며, 산화 환원은 촉매/이오노머/기공이 만나는 삼상계면에서만 일어나게 된다. 따라서, 전극 미세구조를 최적화하여 전극 구성요소들의 네트워크를 확보하고 삼상계면을 증대시키는 것이 PEMFC의 성능 향상 및 장기안정성 확보에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다.

기존에는 전극 미세구조를 분석하기 위해 연료전지 작동 후 시편을 채취하여 전자현미경으로 표면 및 단면 형상을 관찰하거나, 질소흡착법으로 표면적 및 기공크기 분포를 측정하는 등의 분석이 수행되었으나 실시간분석이 어려운 제한을 가진다. 전기화학적 기법으로, 양극에 질소를 주입하고 CV (cyclic voltammetry)를 수행하여 백금표면의 수소탈착 전하량으로부터 활성표면적을 측정할 수 있으나, 이오노머의 네트워크 특성 등의 추가적인 정보는 제공하지 못하는 한계를 가진다.

본 연구에서는 임피던스 복소캐패시턴스법을 적용하여 PEMFC 전극 구조를 분석하는 기법을 개발하고자 하였으며, 최종적으로는 실시간 분석을 통해 퇴화 경로를 규명하고 운전 조건을 최적화하고자 하였다.

## 2. 이론

PEMFC 및 슈퍼캐패시터와 같은 전기화학적 에너지장치의 전극은 일반적으로 다공성 구조를 가지는데, 이것은 전극/전해질 계면을 전극층 내부로 확장하여 성능 및 효율을 높이기 위한 것이다. 이때, 각 반응 활성점까지의 이온전도경로가 분포를 가지게 되어 평면전극과는 다른 독특한 전기화학적 특성을 나타낸다.

다공성전극의 전자전도도가 충분히 큰 경우 Fig. 1a와 같이 등가회로를 구성할 수 있으며, 이때  $R_{pore}$ 와  $Z_{i,A}$ 는 각각 기공내 이온전도도와 계면임피던스를 나타낸다.<sup>(1)</sup> 계면에서 전기이중층 형성 반응만이 일어나는 경우, 임피던스를 계산하고 이를 Nyquist 도시법으로 나타내면, 고주파수영역에서 45도 기울기의 직선이 나타나며, 주파수가 감소함에 따라 점진적으로 기울기가 증가하여, 저주파수 영역에서는 수직선의 형태를 나타낸다. 패러데이 반응이 함께 일어나면 저주파수에서 기울기가 90도 이하로 감소하며, 패러데이 반응의 기여도가 높아짐에 따라 점차 반원형태의 곡선으로 접근하게 된다.

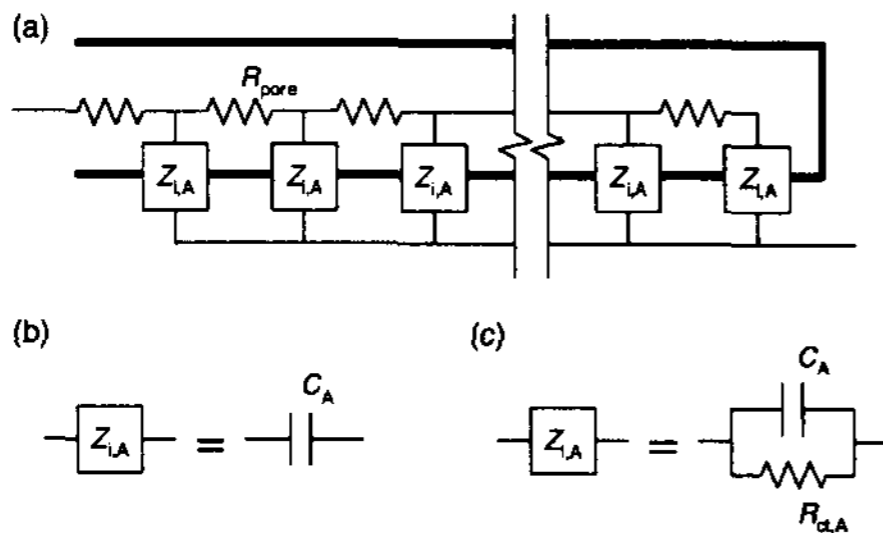


Fig. 1 The equivalent circuits for (a) a cylindrical porous electrode, (b) interfacial impedance with only capacitive reaction, and (c) interfacial impedance with additional Faradaic reaction.

이러한 다공성전극의 임피던스( $Z$ )를 식(3)에 의해 복소캐패시턴스( $C^*$ )로 변환하고, 허수부( $C_{im}$ )를 주파수에 대해 도시하면 Fig. 2와 같이 캐패시터에 의한 피크와 패러데이 반응에 의한 꼬리가 나타나는 것을 확인하였다.<sup>(2)</sup> 이때, 피크의 면적은 캐패시터의 크기에 비례하며 피크주파수는 RC 시상수의 역수에 해당한다.<sup>(3)</sup> 따라서, 피크의 면적으로부터 전극/전해질 계면의 크기를, 피크주파수로부터 계면반응의 빠르기 및 전극내 이온전도특성을 파악할 수 있다. 이러한 직관적 분석은 불균일한 다공성 구조를 갖는 실제 전극시스템에도 적용할 수 있으며, 이때 구조의

불균일성은 피크의 폭으로 파악할 수 있다. 이러한 분석법을 임피던스 복소캐패시턴스법이라 명명하였으며, 정확한 피팅이 어려운 실제 다공성 전극시스템 분석에 유용함이 기존의 연구에서 확인되었다.<sup>(4)</sup>

$$C^*(f) = \frac{1}{j2\pi fZ(f)} \quad (3)$$

본 임피던스 복소캐패시턴스 분석법을 PEMFC 다공성 전극층에 적용하면 촉매/이온노머 계면 크기 및 이온노머의 네트워크 특성을 측정할 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해서는 촉매/이온노머 계면에서의 패러데이 반응을 제거하는 것이 필요한데, 이는 질소와 같은 불활성기체를 주입하고 측정 전위를 조절함으로써 가능할 것으로 예상된다.

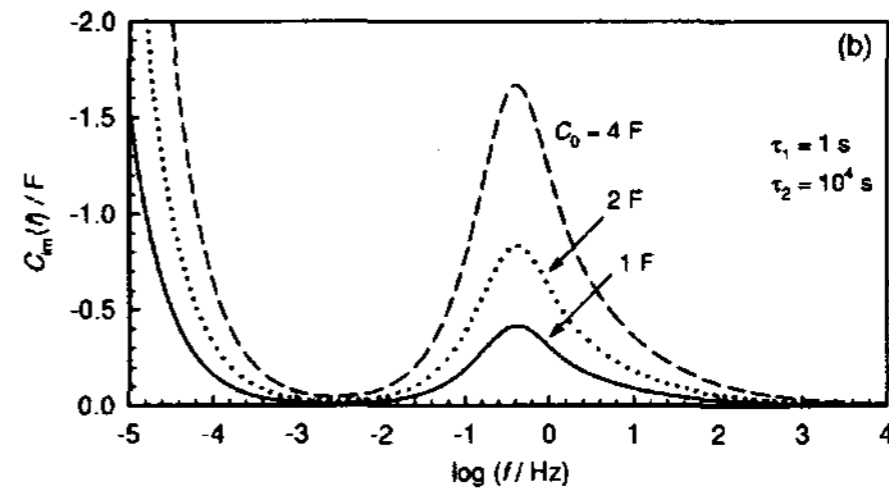


Fig. 2 Simulated imaginary capacitance plots of a cylindrical pore with minor Faradaic reaction.

## 3. 실험

상용 MEA (면적:  $25cm^2$ )를 사용하여 단위전지를 조립하고 연료전지 테스트 스테이션(CNL)에 연결하였다. 양극에 산소, 음극에 수소를 주입하며 12시간 동안  $1200 mA/cm^2$ 의 정전류 조건으로 활성화를 진행하였다. 이후, 양극 기체를 질소로 변환하여 1시간동안 안정화한 후 전기화학 분석을 수행하였다.(Zahner IM6) CV는 0.5-1.2 V의 전위를 50 mV/s의 주사속도로 측정하였으며, 임피던스는 직류 전위를 0.1에서 1.2V까지 변화시키며  $10^4$ -0.1 Hz의 교류전위를 인가하여 수행하였다.

## 4. 결과 및 분석

단위전지의 양극에 질소를 공급하며 전위에 따른 임피던스를 측정하였다. 이때, 수소가 공급된 음극은 기준전극 및 반대전극으로 활용되었다. 측정된 임피던스를 Nyquist 도시법으로 나타내면 0.1 V에서는 직경이 0.1 ohm 정도인 반원형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 저전위에서 수소이온이 수소기체로 환원되는 반응에 의한 것으로 판단되며, 등가회로는 전하전달 반응에 의한 저항과 전기이중층형성에 의한 캐패시터의 병렬연결로 표시된다. 한편, 1.2 V에서는

직경이 수 ohm인 반원이 고주파수 영역에서 관찰되었는데, 이것은 산소발생 반응에 의한 것으로서 패러데이 반응이 존재하지만 상대적으로 느리다는 것을 알 수 있다. 반면, 0.4 V에서는 수직선에 가까운 형태가 관찰되었는데, 이것은 해당 전위에서 전기이중층 형성 반응이 주로 일어나며 패러데이 반응이 거의 존재하지 않음을 나타낸다.

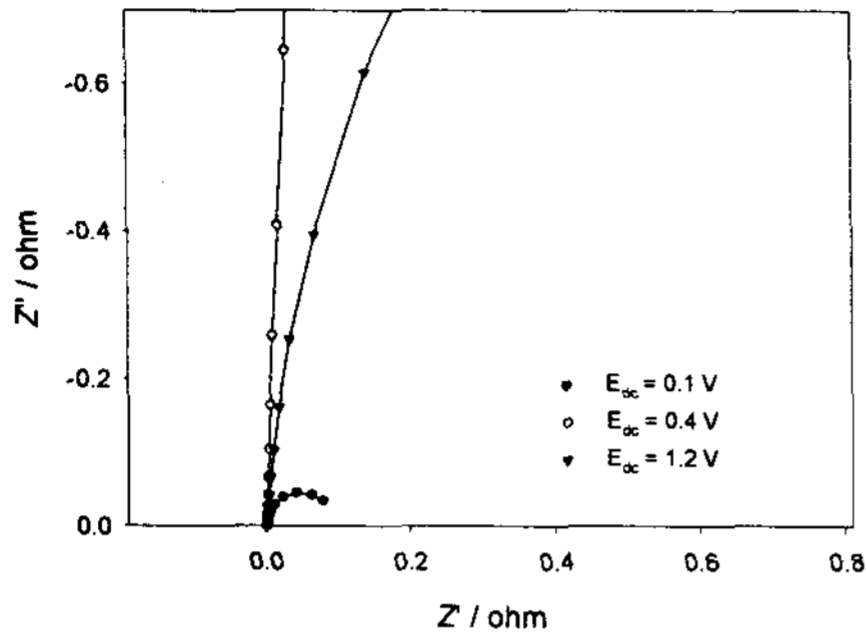


Fig. 3 Nyquist plots at various DC potentials with nitrogen in cathode.

각 전위에서의 임피던스를 식(3)에 의해 복소 캐패시턴스로 변환하고, 이의 허수부를 주파수에 대해 도시하여 Fig. 4와 같은 피크 형태의 곡선을 얻을 수 있었다. 0.4 V 및 0.5 V에서 약 70 Hz를 중심으로 높이가 0.4 F 정도인 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 피크는 백금/탄소 촉매와 이오노머 사이의 계면에서 일어나는 전기이중층 형성반응에 의한 것으로, 해당 전위에서 패러데이반응은 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이때, 식(4)의 관계식에 의해 피크의 면적으로부터 캐패시턴스값을 계산할 수 있으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

$$A_{peak}(E) = 0.682 C(E) \quad (4)$$

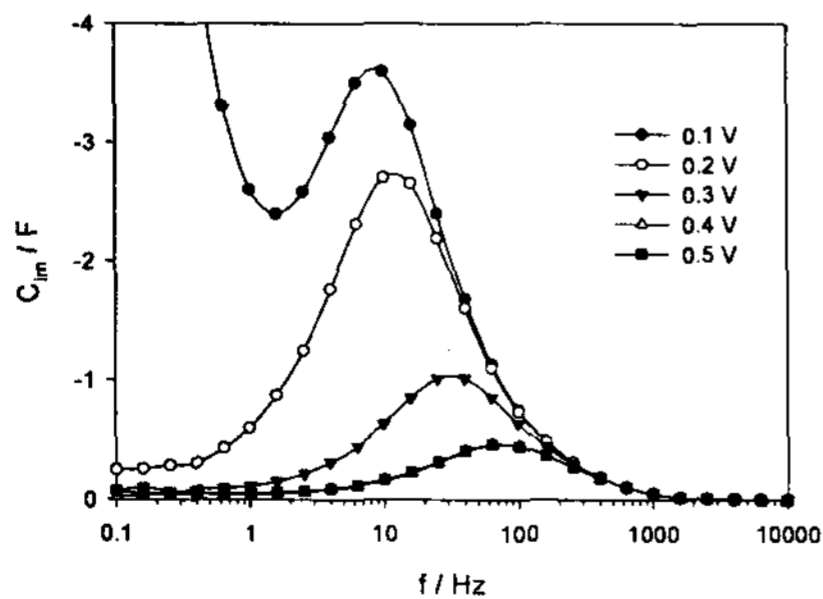


Fig. 4 Imaginary capacitance plots at various DC potentials with nitrogen in cathode.

전위가 0.3 V 및 0.2 V로 낮아짐에 따라 피크 면적이 점차 증가하였는데, 이는 해당 전위에서 캐패시터적 반응이 커졌음을 나타낸다. 전기이중층 형성반응의 크기는 전위에 따라 크게 변화하지 않는다는 점을 고려할 때, 증가된 캐패시턴스

는 백금 표면에 수소가 전기화학적으로 흡착/탈착되는 반응에 의한 것으로 판단된다. 또한, 0.1 V에서는 1 Hz 이하에서  $C_{dl}$  값이 증가하는 꼬리 형태가 관찰되었는데, 이것은 수소발생반응이 일어남을 나타낸다.

아울러 임피던스로 측정된 전류의 직류성분을 Fig. 6에 전위에 대해 도시하였다. 0.1 V에서 나타나는 환원전류는 수소 이온의 환원에 따른 수소발생에 의한 것으로 판단된다. 0.2-0.9 V에서는 50 mA 정도의 산화 전류가 관찰되었으며, 이것은 전해질막의 크로스오버를 통해 음극에서 양극으로 전달된 수소의 산화에 의한 것으로, 물질 전달 속도에 제한을 받으므로 산화전위가 증가하여도 전류가 일정한 것을 확인할 수 있다.

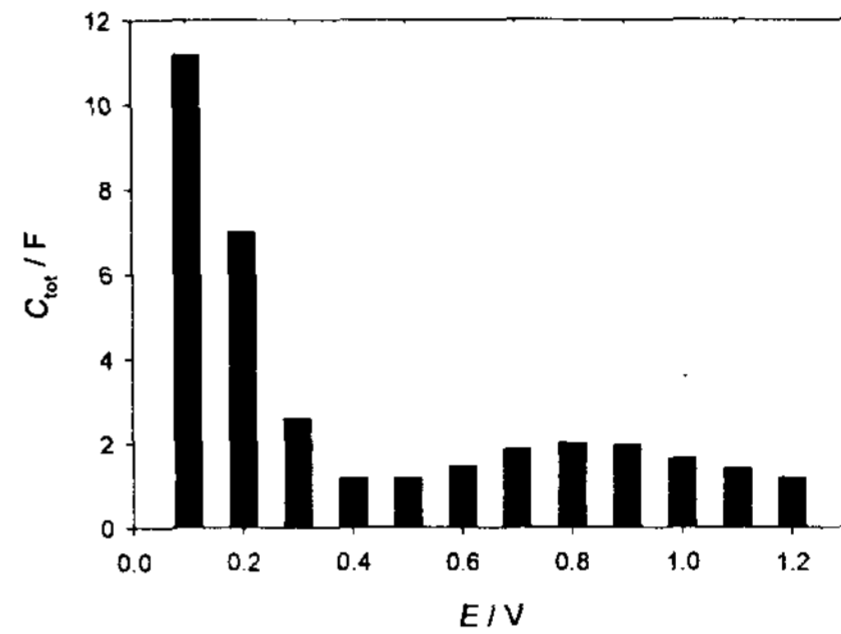


Fig. 5 Capacitance values as a function of DC potential.

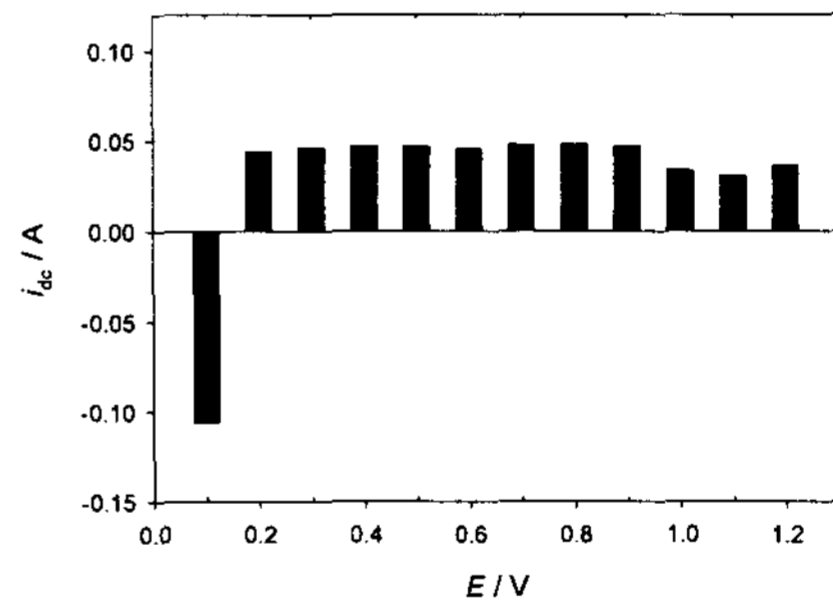


Fig. 6 DC currents as a function of DC potential.

이러한 임피던스 분석의 타당성을 확인하기 위하여, 캐패시턴스 ( $C$ )와 직류전류값( $i_{dc}$ )으로부터 식 (5)와 같이 전류를 계산하고 이를 CV 측정결과와 비교하였다. (Fig. 7) 이때,  $s$ 는 CV의 주사속도이며 주사방향에 따라 양 또는 음의 부호를 갖는다.

$$i_{EIS}(E) = i_{dc}(E) + C(E)s \quad (5)$$

0.4 V 이하에서 임피던스와 CV 결과가 잘 일치하는 것으로부터, 신규 임피던스 분석법의 타당성을 확인할 수 있다. 아울러, 0.4 V 이하에서는 전기이중층 형성 및 수소이온 흡탈착 반응이 캐패시터적으로 발생한다는 알 수 있다. 0.4 V 이

상에서는 전기이중층 형성전류 및 수소산화 전류만이 임피던스에서 측정되었으며, 백금 산화/환원 반응은 CV에서만 측정되었다. 이것은 정상상태 전류만을 측정하는 임피던스법의 특징에 의한 것으로 보이며, 구체적인 해석은 백금 산화/환원 반응의 메커니즘과 함께 설명되어야 할 것이다.

double layer capacitor (EDLC) Electrodes of Different Thickness," *Electrochim. Acta*, Vol 50, pp. 2255-2262.

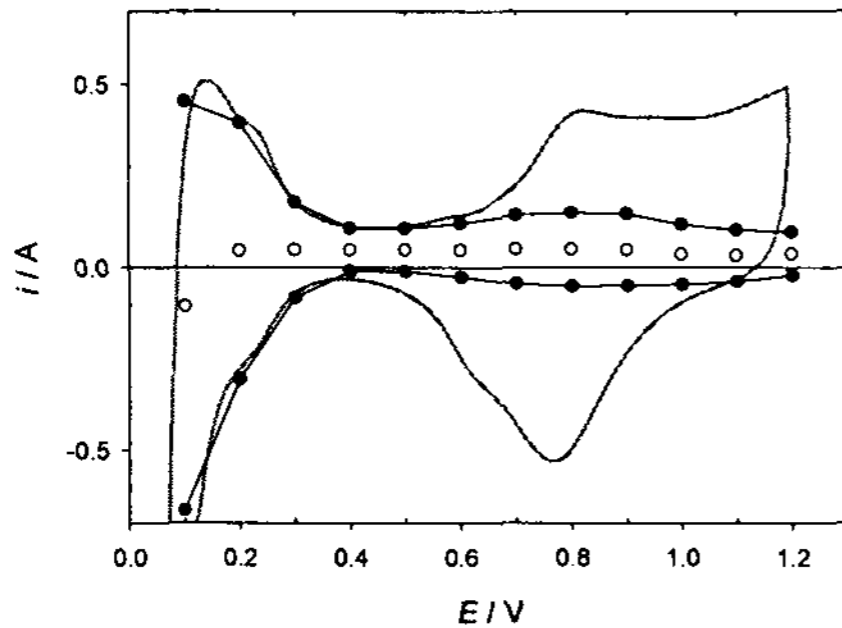


Fig. 7 Simulated currents with capacitances and dc currents (closed circles) in comparison with cyclic voltammogram (solid line). Dc currents measured in impedance analysis were also presented (open circles).

## 5. 결론

양극에 질소, 음극에 수소를 주입하여 측정된 임피던스의 복소캐패시턴스 분석을 통해 전위에 따른 캐패시턴스와 직류전류값을 얻을 수 있었으며, 이를 CV 측정값과 비교하여 신규 분석법의 타당성을 확인할 수 있었다. 직류전위를 0.4-0.5 V로 조절하면 패러데이반응이 제거된 임피던스를 측정할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 조건을 적용하면 실시간으로 PEMFC의 전극구조를 분석할 수 있을 것으로 기대된다.

## References

- [1] R. de Levie, 1967, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay, Editor, Vol. VI, pp. 329-397, John Wiley & Sons, New York.
- [2] J.H. Jang et al., 2005, "Complex Capacitance Analysis on Leakage Current Appearing in Electric Double-layer Capacitor Carbon Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, No. 7, pp A1418-A1422.
- [3] J.H. Jang et al., 2004, "Complex Capacitance Analysis of Porous Carbon Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, No. 4, pp A571-A577.
- [4] S. Yoon et al., 2005, "Complex Capacitance Analysis on Rate Capability of Electric-