

Al/Air 연료전지의 출력특성에 미치는 KOH 전해질과 H₂O₂ 감극제의 영향

Effect of KOH Electrolyte and H₂O₂ Depolarizer on the Power Characteristics of Al/Air Fuel Cells

김 용 혁[†]
(Yong-Hyuk Kim)

Abstract - The effects of additive such as H₂O₂ in KOH electrolyte solution for the Aluminum/Air fuel cell were investigated with regard to electric power characteristics. The power generated by a Al/Air fuel cell was controlled by the KOH electrolyte solution and H₂O₂ depolarizer. Higher cell power was achieved when higher KOH electrolyte concentration and higher H₂O₂ depolarizer amount. The maximum power was increased by the increase amount H₂O₂ depolarizer, it was found that H₂O₂ depolarizer inhibits the generation of hydrogen and the polarization effect was reduced as a result. Internal resistance analysis was employed to elucidate the maximum power variation. Higher internal resistance created internal potential differences that drive current dissipating energy. In order to improve the output characteristics of the Al/Air fuel cell, it is thought to be desirable to increase the KOH electrolyte concentration and increase the H₂O₂ addition amounts.

Key Words : Al/Air fuel cell, KOH electrolyte, H₂O₂ depolarizer, Maximum power, Internal resistance, polarization effect

1. 서 론

금속연료전지는 금속전극의 산화작용과 공기전극의 산화반응에 의해서 전력을 생산하는 전지로서 다른 연료전지에 비해 에너지밀도와 전력밀도가 높은 것이 특징이다. 또한 방전전압이 일정하고 자가방전이 일어나지 않는 등 전기적 특성이 우수하기 때문에 친환경 에너지원으로 각광받고 있다. 현재까지 상용으로 개발된 금속연료전지는 알루미늄/공기연료전지, 아연/공기연료전지 그리고 마그네슘/공기연료 등으로써 개인이나 가정, 군 통신장비의 비상용 전원, 대기 전력용 전원, 전기자동차 동력원 등으로 쓰이는 등 폭넓은 응용범위를 점유하고 있다[1-3].

금속연료전지가 갖는 많은 이점에도 불구하고 금속연료전지 분야에서 해결해야할 가장 큰 난제 중의 하나가 금속전극의 산화작용으로 인해 생성되는 수소가스의 발생을 어떻게 완화시킬 것인가에 대한 문제이다. 금속전극의 용해작용에 의해 연속적으로 발생하는 수소가스는 전극표면에 분극현상을 일으키게 된다. 이러한 분극작용은 전지의 내부저항을 증가시키면서 전지전압(기전력)을 감소시키게 되므로 결국 전지의 출력특성이 저하하는 현상으로 이어지게 된다[4]. A. R. Despic 등은 금속연료전지의 고순도 알루미늄에 Mn, Ti, In, Ga 등의 산화물을 첨가한 알루미늄합금을 사용하는

방법을 통해 수소발생을 억제시킴으로써 전지의 출력특성을 개선하였다[5, 6]. 그러나 금속에 소량의 산화물 불순물을 첨가하는 방식은 합금 내 산화물의 균일성을 확보하기 어려울 뿐만 아니라, 금속의 순도나 불순물 종류에 따라 합금특성이 현저하게 달라지기 때문에 최적의 수소억제 조건을 확보하는데 어려움이 크다는 보고가 있다. 이에 대한 대안으로서 Mag power사(캐나다) 등에서는 전해질 내에 소량의 수소억제제(Hydrogen Inhibitors)를 첨가하는 방식을 통해 수소가스를 제거하는 방법으로써 전지내부저항과 전압강하를 줄임으로써 전력효율을 개선하였다[7]. 그러나 수소억제제의 화학성분에 대해서는 아직 공개되지 않고 있다. 그리고 Al 금속을 전극재료로 사용하는 연료전지는 대부분 자동차 동력원을 목표로 상용화 추세에 있으나 전극반응과정에서 생성되는 수소를 효율적으로 제거하는 방법에 대해서는 보고된 바가 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 Al/Air금속연료전지의 출력이 전해질의 종류와 농도는 물론 수소가스에 의한 생성되는 분극작용을 완화시키는 감극제의 의해서 크게 좌우된다는 점에 착안하여 전해질 농도와 감극제 첨가량에 따른 출력특성을 부하저항, 전압강하 등의 관점에서 조사하였다. 이를 위하여 금속전극으로 고순도 Al금속을 사용하였으며 전해질로는 KOH(수산화칼륨) 수용액을 사용하였고 감극제로는 화학적으로 안정된 H₂O₂(과산화수소)를 사용하였다.

2. 분극완화기구

그림 1에 Al/Air연료전지의 구조를 나타내었다. 공기전극으로부터 유입된 산소는 KOH 전해질 내에 있는 H₂O와 반

[†] Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Gachon University, Korea

E-mail : kimyh@gachon.ac.kr

접수일자 : 2015년 7월 21일

수정일자 : 2015년 9월 14일

최종완료 : 2015년 9월 21일

용한 후, 전해질로부터 전자를 취하여 OH⁻ 이온을 생성한다. 음극인 Al전극은 전해질 내의 OH⁻ 이온들과 반응하여 전자를 방출하면서 수산화알루미늄(Al(OH)₃) 슬러지를 생성한다. Al전극의 산화반응을 통해서 생성된 전자는 전해질 내의 전자부족을 보충하기 위하여 외부회로를 통하여 공기전극으로 이동함으로써 외부회로에 에너지를 공급하는 역할을 한다. 이와 같은 일련의 산화/환원과정에서 발생하는 수소는 금속 전극표면에 부착되어 분극으로 일으킴으로써 전극반응을 방해하여 기전력을 감소시키는 부정적 요소로 작용하고 있다. 이에 대해서 감극제는 수소가스와 반응함으로써 수소가스에 의한 분극효과를 완화시켜 출력을 증시키는 역할을 하게 된다. 감극제에 의한 분극완화과정은 다음과 같다.

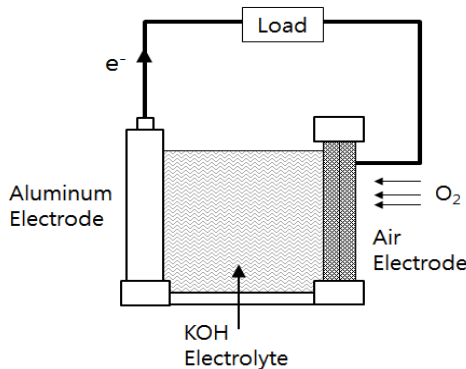
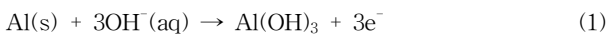
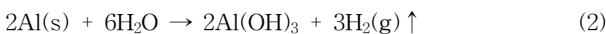


그림 1 Al/Air 연료전지의 구조
Fig. 1 Structure of Al/Air fuel cell

Al금속전극(cathode)은 전해질 내의 수산화(OH⁻)와의 산화작용(Oxidation reaction)으로 전자(e)를 생성하면서 수산화알루미늄으로 변환된다[8].



이때, Al금속전극 표면에서는 화학반응을 통해서 수소가스가 발생된다.



수소가스는 감극제(H₂O₂)와의 화학반응을 통해서 물로 환원됨으로써 분극작용이 완화된다.



3. 실험

본 실험에서 사용된 산화용 금속전극으로 순도 99.99%의 Al금속을 사용하였으며, 환원용 전극으로는 산소흡착력이 뛰어난 활성촉매탄소와 Ni-mesh를 혼합한 공기전극을 사용하였다. 전극의 크기는 90mm(L)×90mm(W)×5mm(t)로 규격화하였다. 금속전극과 공기전극 간의 거리는 1cm로 조정하였다. 전해질로는 농도 5~15wt%의 KOH수용액을 사용하였으며 감극제로는 화학적 안정성이 우수한 H₂O₂(과산화수소)를 0.5~3wt% 범위에서 첨가하였다. 전지의 전기적특성은

연료전지분석장치(PRO200F, ProPower사)를 이용하여 측정하였고, 저항부하로는 연료분석장치 내부에 실장된 전자로드(Electronic Load)를 사용하였다.

4. 결과 및 검토

4.1 KOH전해질 농도에 따른 출력특성

전해질로 사용된 KOH 수용액 농도 5~15wt%에 대한 전압-전류특성을 그림 1에 나타내었다. 초기 개방전압은 약 1.45V로서 전해질의 농도에 영향을 크게 받지 않았으나 전해질 농도가 증가할수록 부하전류의 증가에 대해 전압강하의 기울기가 크게 둔화되는 현상을 나타내었다. 일반적으로 금속연료전지의 전기전도는 전지 외부회로의 전자전도와 전해질 내의 이온전도에 의해서 정해지게 되는데, 외부회로에 비해서 전해질 내의 전기저항이 훨씬 높기 때문에 전지의 전도특성은 주로 전해질의 특성에 의해서 결정되어진다. 전해질의 이온전도는 단위체적당의 이온 수, 이온전하량 그리고 이온이동도 등에 의해 결정되므로 비교적 이온농도가 적은 KOH 5wt% 전해질에서는 이온량이 적기 때문에 부하전류에 대한 대응력이 크게 떨어져서 전지의 전압강하가 급속하게 진행되는 반면에 KOH 15wt% 전해질의 경우에는 비교적 이온량이 많기 때문에 부하전류 증가에 대해서 전압강하가 크게 둔화된 특성으로 나타났다고 볼 수 있다.

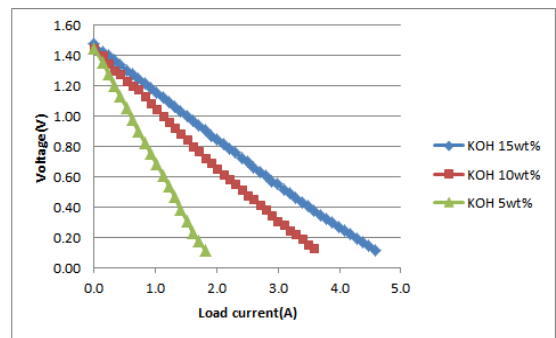


그림 2 KOH농도에 따른 전압-전류특성
Fig. 2 Voltage and current characteristics as a function of KOH concentration

그림 3에 KOH 농도 5~15wt% 범위에서, 부하전류 증가에 따른 출력변화를 나타내었다.

KOH 전해질 농도가 증가됨에 따라 부하에 공급되는 전류가 크게 증가한 것으로 나타났다. 전지전압 0.6V에서, KOH농도 5wt%의 경우 1.1A의 부하전류를 나타냈으나 KOH농도 15wt%에서는 2.8A로서 높은 부하전류량을 보이고 있다. 부하전류량의 증가는 바로 출력의 증가로 이어지기 때문에 KOH농도가 증가함에 따라 출력량이 크게 증가된다고 할 수 있다. 즉 KOH농도 5wt%의 경우 0.66W의 전력량을 산출하지만 KOH농도 15wt%의 경우에는 1.68W로서 약 2.5배정도로 출력량이 증가되는 것으로 나타났다. 또한 최대출력의 경우, KOH농도 5wt%, 10wt%, 15wt%에 대해서 각각 0.7W, 1.32W, 1.75W로서 KOH농도 5wt%에 비해 KOH농도 15wt%가 약 2.5배 증가된 것으로 나타났다.

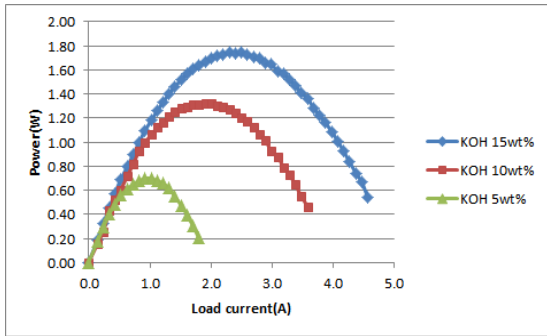


그림 3 KOH농도에 따른 출력특성
Fig. 3 Power characteristics as a function of KOH concentration

전지가 생성하는 최대출력은 부하에 대해 전력을 최대로 공급할 수 있는 능력을 의미하므로 전지성능의 주요지표가 되는 동시에 전지의 내부저항과 부하저항이 등가적으로 일치할 때에 최대출력이 나타나기 때문에 전지의 내부저항 값을 산출하는 중요 자료가 된다.

그림 4에 KOH농도에 따른 부하저항과 출력과의 관계를 나타내었다. KOH농도가 증가함에 따라 최대출력시의 부하저항이 낮아지는 현상을 나타내었다.

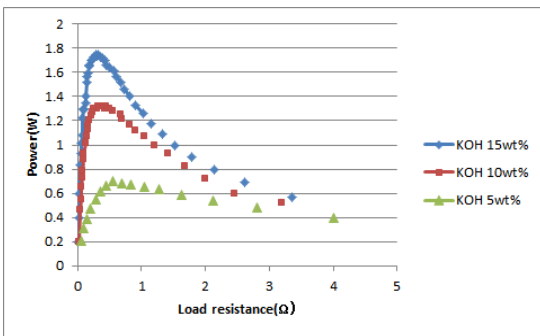


그림 4 KOH농도에 따른 내부저항-출력특성
Fig. 4 Internal resistance-power as a function of KOH concentration

KOH농도 5wt%, 10wt%, 15wt%에 대해서 최대출력 시의 부하저항이 각각 0.48Ω, 0.39Ω, 0.28Ω으로 나타났다. 최대출력에서는 부하저항과 내부저항이 같아지는 조건이 되므로 최대출력은 표면적으로는 KOH농도의 증가에 의존되지만 내용상으로는 KOH농도가 증가됨에 따라 전해질 내 이온량이 증가됨으로써 전지의 내부저항이 감소(전기전도도 증가)되어 최대출력이 증가되는 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 특성곡선은 J. B. Benziger 등이 발표한 연료전지의 부하저항과 전력에 대한 실행곡선과 일치되는 양상을 나타내었다[9].

4.2 H₂O₂감극제 첨가량에 따른 출력특성

전해질 KOH 5wt% 조건에서, 감극제 H₂O₂를 0~3wt% 첨가하였을 때의 전압-전류특성을 그림 5에 나타내었다. 감극제 첨가량이 증가함에 따라 전지전압의 강하속도가 상당

히 둔화되는 특성을 나타내었다. 이와 같은 특성은 식 (3)에서와 같이 Al금속전극 표면에서 화학반응을 통해서 발생된 수소가스가 H₂O₂와의 결합에 의해서 물로 변환됨으로써 분극이 상당 부분 해소된 결과에 따른 것으로 볼 수 있다. 실제 실험을 통해서 H₂O₂첨가제 량이 증가할수록 산화과정에서 생성된 수소기포량이 현저하게 감소되는 것을 육안으로 관찰하였다.

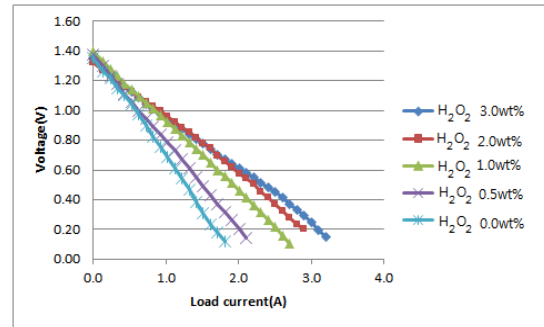


그림 5 감극제 첨가량에 따른 전압-전류특성
Fig. 5 Current - power characteristics as a function of depolarizer concentrations

H₂O₂첨가제 증가에 따른 분극완화효과는 그림 6의 출력특성을 통해서 보다 명확하게 확인할 수 있다. H₂O₂첨가량이 증가됨에 따라 출력의 크게 증가하였으며, H₂O₂첨가량 3wt%의 경우의 최대출력이 1.23W로서 첨가를 하지 않은 경우의 0.7W보다 1.75배 증가한 것으로 나타났다.

감극제의 분극작용 완화현상에 따른 출력증가의 원인을 보다 명확하게 규명하게 위하여 부하저항에 따른 출력변화를 H₂O₂감극제 첨가량에 따라 그림 7에 나타내었다. H₂O₂감극제 첨가량이 증가됨에 따라 최대출력의 증가현상이 두드러지게 나타났다.

이와 같은 특성은 그림 4에서 설명한 KOH전해질의 농도 증가에 따른 출력과 거의 같은 패턴을 보이고 있다. 이와 같은 결과로서 H₂O₂감극제 첨가량이 증가에 따라 출력이 증가된 것은 H₂O₂감극제가 수소발생을 억제시킴으로써 분극효과가 감소되어 전지의 내부저항을 낮추는 역할을 했기 때문인 것으로 생각된다.

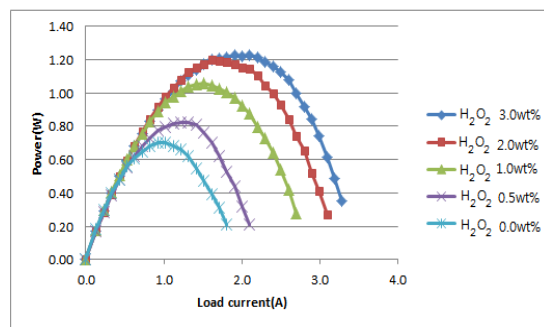


그림 6 감극제 첨가량에 따른 출력특성
Fig. 6 Power characteristics as a function of depolarizer concentrations

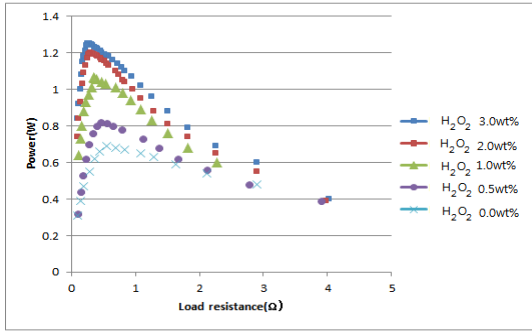


그림 7 감극제 첨가량에 따른 내부저항-출력특성
Fig. 7 Internal resistance-power characteristics as a function of depolarizer concentrations

4.3 KOH 전해질 농도와 H₂O₂ 감극제 첨가량에 따른 전기적 특성

4.3.1 전압강하특성

전지에 부하가 연결되어 있지 않은 상태에서는 일정한 개방전위를 유지하다가 부하가 연결되어 전류가 흐르기 시작하면 산화/환원작용이 활성화되어 일정한 기울기로 전압이 낮아지는 전압강하특성이 나타나게 된다. 그림 8에 부하전류 0~1A에서, H₂O₂ 감극제 첨가량에 따른 전압강하 변화율을 전해질 농도에 따라 나타내었다. 전압강하의 폭이 KOH 전해질 농도가 증가할수록 그리고 H₂O₂ 감극제 첨가량이 증가할수록 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성은 외부부하에 대응하기 위하여 전지의 산화/환원반응이 급속도로 진행될 때 KOH 전해질 농도가 낮거나 KOH 감극제 첨가량이 적은 경우에는 내부저항이 비교적 크기 때문에 부하전류에 대한 대응능력이 떨어져서 전압강하의 폭이 증가한 것으로 볼 수 있다.

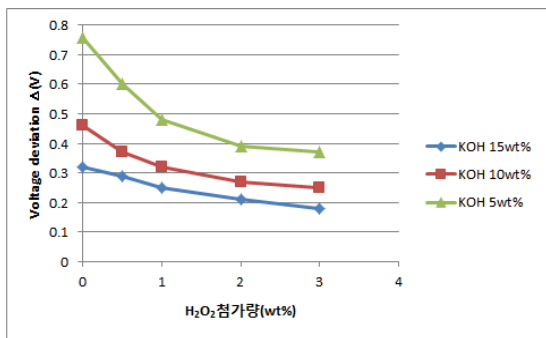


그림 8 감극제 첨가량에 따른 전압강하특성
Fig. 8 Voltage drop as a function of depolarizer concentrations

4.3.2 최대출력특성

그림 9에 KOH 전해질 농도변화(5~15wt%)와 H₂O₂ 감극제 첨가량 변화(0~3wt%)에 따른 최대출력의 특성변화를 나타내었다. 전반적으로 최대출력이 KOH 전해질 농도의 증가와

H₂O₂ 감극제 첨가량의 증가와 더불어 크게 증가되는 특성을 나타내었다.

H₂O₂ 첨가량이 0~3wt%로 증가되었을 때, 전해질 농도 5wt%, 10wt%, 15wt%에 있어서 최대출력이 각각 1.75배, 1.89배, 1.66배로 증가되었다. 그리고 감극제 첨가량 H₂O₂ 0~0.5wt까지는 최대출력이 크게 증가하지 않았으나 H₂O₂ 0.5~1.0wt% 구간에서 최대출력이 크게 증가하는 특성을 나타낸 것은 H₂O₂ 감극제에 의해 수소억제 작용이 활발하게 진행되었기 때문인 것으로 생각된다.

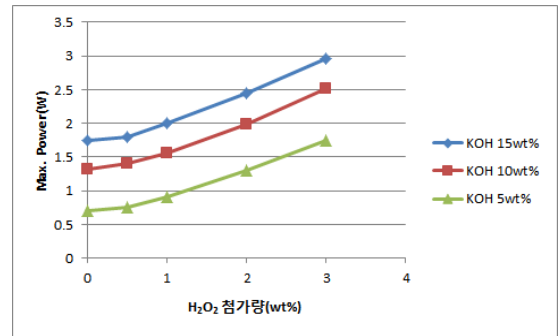


그림 9 감극제 첨가량에 따른 최대출력특성
Fig. 9 Maximum power as a function of depolarizer concentrations

따라서 본 실험조건의 경우, 분극을 효율적으로 억제시키기 위해서는 H₂O₂ 첨가량이 최소 1wt% 정도가 되어야만 할 것으로 판단된다.

이와 같이 전해질 농도의 증가와 감극제 첨가량의 증가에 따라 출력특성이 크게 개선되는 것은 앞에서 설명한 KOH 농도 증가에 따른 이온농도의 증가와 H₂O₂ 첨가량 증가에 의한 분극작용의 완화현상에 따른 것으로 설명될 수 있다.

4.3.3 내부저항특성

최대출력 상태에서는 부하저항과 내부저항이 같기 때문에 효율은 비록 50% 밖에 이르지 못하지만 전지가 발생시킬 수 있는 최대전력이라는 점에서 전지성능을 평가하는 주요 지표가 된다. 따라서 KOH 전해질 농도와 H₂O₂ 감극제 첨가량에 따른 최대출력의 근원적 해석을 위해서는 최대출력시의 내부저항특성을 살펴볼 필요가 있다.

그림 10에 최대출력 점에서, KOH 전해질 농도와 H₂O₂ 감극제 첨가량에 대한 내부저항 변화를 나타내었다. KOH 전해질 농도가 증가함에 따라 전지의 내부저항이 크게 낮아지는 특성을 나타내었다. 또한 H₂O₂ 감극제 첨가량이 증가할수록 내부저항이 감소되는 특성을 나타내었다. 최대출력상태에서의 내부저항이 적을수록 내부저항에 의해서 소비되는 에너지를 최소화 할 수 있기 때문에 출력량이 증가된다고 할 수 있다.

4.3.4 연료변환효율

금속연료전지에 있어서 금속연료가 얼마만큼의 에너지로 변환되는 가를 나타내는 연료변환효율은 금속연료전지의 용

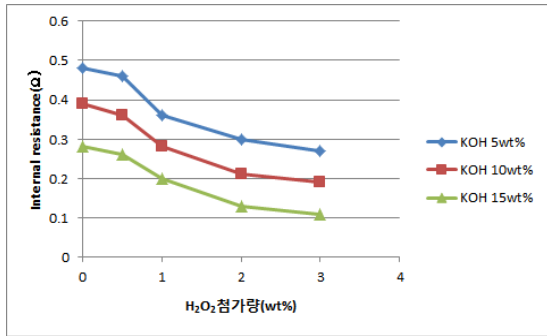


그림 10 감극제 첨가량에 따른 내부저항특성
 Fig. 10 Internal resistances a function of depolarizer concentrations

용면에서 매우 중요한 좌표가 된다. 금속연료전지의 연료변환효율은 전지에서의 발생전력에 대한 부하공급전력의 비로서 결정된다. 여기서, r은 전지내부저항, R은 부하저항이다.

$$\eta = \frac{\text{부하공급전력}}{\text{전지발생전력}} = \frac{IV}{IE} = \frac{R}{r+R}$$

그림 11에 KOH 5wt% 전해질 수용액을 사용한 경우, H₂O₂감극제 첨가량에 따른 연료변환효율을 나타내었다. H₂O₂감극제 첨가량의 증가에 대해서 연료변환효율이 증가되는 경향을 나타낸 것은 감극제의 수소제거 영향으로 분극이 완화됨으로써 산화반응이 보다 활성화된 결과로 생각된다. 전반적으로 부하저항 3Ω 이상에서 연료변환효율이 대략 90% 정도로 높게 나타났다. 따라서 Al/Air연료전지에서 Al 연료를 효율적으로 사용하기 위해서는 최대출력에서의 연료변환효율이 50% 정도임을 감안하여 적절한 부하저항의 선택이 요구된다.

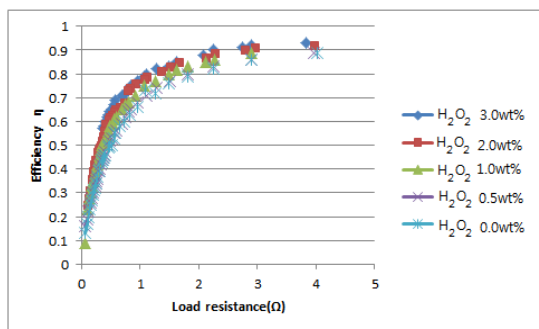


그림 11 감극제 첨가량에 따른 연료변환효율
 Fig. 11 Fuel conversion efficient as a function of depolarizer concentrations

5. 결 론

본 논문에서는 KOH전해질 농도와 H₂O₂감극제 첨가량이 Al/Air 연료전지의 출력특성에 미치는 영향을 조사하였다.

KOH전해질 농도 5~15wt%에서 전해질 농도 증가에 대해서 그리고 H₂O₂ 감극제 첨가량 0~3wt%에서 감극제 첨

가량 증가에 따라서 전압강하가 현저하게 낮아졌다. KOH 전해질 농도증가와 함께 최대출력이 상승한 것은 전해질 내의 이온밀도가 증가된 결과이며, 감극제 첨가량 증가량에 의해서 최대출력이 증가한 것은 H₂O₂감극제가 수소발생을 억제 시킴으로써 분극효과가 감소되어 전지의 내부저항을 낮추는 역할을 했기 때문이다. 연료변환효율은 KOH전해질 농도나 H₂O₂감극제의 작용보다는 부하저항에 의해 크게 영향 받았다. Al/Air연료전지의 출력특성을 향상시키기 위해서는 KOH 전해질 농도를 증가시키면서 H₂O₂ 감극제 첨가량을 증가시키는 것이 바람직하며 전지의 연료변환효율을 높이기 위해서는 적절한 부하저항의 선택이 요구된다.

References

- [1] S. Yang and H. Knickle, "Design and analysis of aluminium/air battery system for electric vehicles", J. Power Sources 112, pp. 162-173, 2002
- [2] J. F. Coper and E. L. Littauer, "Handbook of batteries and fuel cells, London, McGraw-Hill, p. 30, 1984
- [3] K. F. Blurton and A. F. Sammells, "Metal-Air batteries : Their Status and potential-A Review", J. Power Sources 4 : p. 263, 1979
- [4] I. Iliev, A. Kaisheva, Z. Stoyanov, H. J. Pauling, "Mechanically rechargeable zinc-air cells", Advanced materials ICAM 97, June pp. 16-20, Strasbourg, 1997
- [5] A. R. Despic, D. M. Drazic and P. M. Miloven, "Electrochemically active aluminium alloy, the method of its preparation and use, US patent 4,098,606, 1978
- [6] P. W. Jeffrey, W. Halliop and F. N. Smith, "Aluminium anode alloy, US patent 451,086, 1988
- [7] MagPower Systems Inc., "Magnesium Air Fuel Cell (MAFC) Data sheet", 1480 Foster Street, Suite 20, White Rock, British Columbia V4B 3X7 Canada, 1999
- [8] A. Perujo and K. Douglas, "Storage technology report", WPST 9-Metal/Air, 2002
- [9] J. B. Benziger et al., "The power performance curve for engineering analysis of fuel cells", J. Power Source, vol. 155, pp. 272-285, 2006

저 자 소 개



김 용 혁 (金龍赫)

1988년 인하대학교, 공학박사
 1993년 일본명성대학 연구교수
 현재, 가천대학교 전기공학과 교수