

마그네슘/공기연료전지의 과도특성에 관한 연구

Transient Characteristics of Mg/Air Fuel Cell

김 용 혁[†]
(Yong-Hyuk Kim)

Abstract - The transient characteristics of the Mg/Air fuel cell were ascribed to the load current, electrolyte concentrations, air electrode area and electrode distance. It was found that transient phenomena occurred in the load current, which is due to activate of the oxidation and reduction reaction process. The transient time increase with the load current increase. The transient characteristics were investigated with regard to internal resistance. The maximum power output analysis was employed in order to explain the delayed action under various experimental conditions. The internal resistances had a significant effect on the transient characteristics. The transient curves thus obtained were in almost agreement with internal resistance characteristics.

Key Words : Mg/Air fuel cell, Mg electrode, Air electrode, Transient time, Load current, Maximum power

1. 서 론

마그네슘 금속을 연료로 사용하는 마그네슘/공기연료전지는 마그네슘의 높은 에너지 밀도와 풍부한 저장량 그리고 전해질로서 소금용액을 사용하기 때문에 경제적이면서 친환경적인 금속연료전지로 평가되고 있다[1, 2].

금속/공기연료전지의 성능은 공기전극의 에너지밀도와 금속전극과 전해질과의 반응특성에 따라서 크게 영향을 받게 되므로 금속종류와 전해질과의 상관관계를 고려한 금속재료들이 사용되고 있다. 특히 염화나트륨 전해질을 사용하는 경우, 마그네슘금속에서 가장 우수한 출력특성을 나타내는 것으로 보고되었으며 마그네슘을 금속전극으로 사용하는 경우 유해물질의 생성이 전혀 없고 화학적으로 안정되므로 사용면에서 매우 안전한 전지로 평가되고 있다[3, 4].

마그네슘연료전지는 금속전극의 산화작용과 공기전극의 환원작용에 의해서 외부로 기전력을 방전시키는 화학전지로서 안정성과 경제성 면에서 상용전원으로서의 활용가치가 매우 높으므로 비상용 전원으로 대체할 경우 수명이나 보수와 관리 측면에서 그 가치는 한층 상승될 것으로 예상된다.

이에 반하여 마그네슘 금속연료전지를 UPS와 같은 비상 대체전원으로 사용할 경우 초기 방전 시에 발생하는 과도특성이 문제점으로 지적되고 있다.

일반적으로 마그네슘을 연료로 사용하는 전지는 전해질과 마그네슘전극과의 초기 산화반응 속도가 낮기 때문에 정상 상태의 전압에 이를 때까지 어느 정도 시간이 소요되는 과도현상을 나타낸다. 이와 같은 전압의 과도적 현상으로 인해 외부 부하전류에 대해서 순간적으로 대응하지 못하는 한계

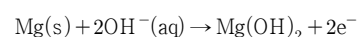
를 안고 있다. 지금까지 보고된 마그네슘전극의 과도특성에 대한 연구는 마그네슘 금속을 박막형태로 사용하는 1차전지에 대한 것으로서, 전해질 계면에서의 분극작용이 원인인 것으로 이론적으로 해석하고 있고 그 중 일부는 표면코팅 처리된 Mg전극에서의 Mg이온 확산모델을 제시하고 있다[5-8]. 그러나 전극재료로서 마그네슘금속과 공기를 사용하면서 전해질로서 NaCl 수용액을 사용하는 Mg/Air 연료전지의 과도특성에 대한 연구는 아직 미비한 상태이다.

따라서 마그네슘/공기연료전지의 과도특성에 영향을 미치는 요소들을 조사하는 것은 전지의 사용범위와 효율성을 극대화 시킬 수 있는 측면에서 매우 중요한 과제라 할 수 있다. 본 연구에서는 마그네슘 금속연료전지의 초기방전 시에 발생하는 전압의 과도특성에 대해 전해질 농도, 전극면적, 전극간 거리 등 전지구성요소를 중심으로 조사하였다.

2. 전극반응

Mg/Air연료전지는 그림 1과 같이 Mg(마그네슘)금속연료전극, 공기전극 그리고 전해질로 구성되어있다. 이 전지는 금속연료의 산화와 공기전극의 환원반응으로 기전력을 생산하는 화학전지로서 다음과 같은 금속전극과 공기전극의 화학반응으로 이루어진다.

금속전극의 산화반응(Anode Reaction)으로서 Mg전극은 전해질 내 수분과의 산화작용 통하여 전자를 방출하면서 Mg^{+2} 이온으로 변화된다. 이때 한 개의 마그네슘 원자는 물(H_2O)의 수산기(OH^-)와 반응하여 2개의 전자를 방출한다.



공기전극(양극)의 환원반응(Cathode Reaction)으로서 공기전극은 금속전극으로부터 발생된 전자를 받아들이고 공기

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

E-mail : kimyh@gachon.ac.kr

접수일자 : 2016년 7월 29일

최종완료 : 2016년 8월 19일

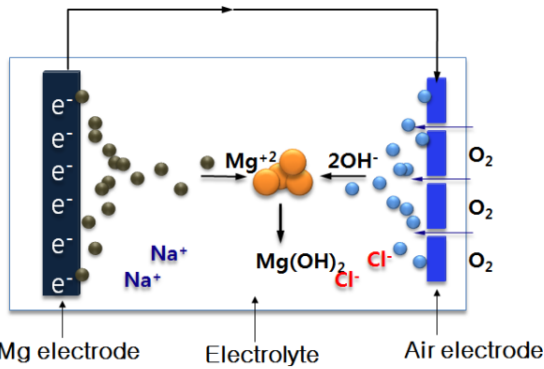
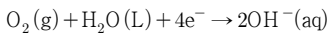


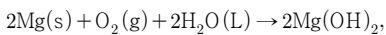
그림 1 Mg/Air 연료전지의 화학반응
Fig. 1 Chemical reaction of Mg/Air fuel cell

전극을 통하여 유입된 공기 중의 산소와 반응하여 수산화(OH-)를 만들어 낸다.



Mg/Air 연료전지의 전해질로서 NaCl 수용액이 주로 사용되며, 금속의 부식작용으로 인해 생성된 금속이온 또는 전해질을 구성하고 있는 용해 이온들이 움직이는 전기적 회로 역할을 담당한다.

전체 반응(Complete Reaction)은 Mg전극의 산화반응과 공기전극의 환원반응을 결합한 반응으로서 마그네슘 이온이 전해질 내에서 수산화와 결합하여 수산화마그네슘으로 변화된다. 표준상태(1M의 전해질 농도, 1기압, 25°C, 순수한 고체)에서 전체반응은 다음 식과 같다.



3. 실험

본 실험에서 사용된 금속/공기연료전지 구조를 그림 2에 나타내었다. 산화용 금속전극은 90mm(L)×90mm(W)×10mm(t) 크기의 판상형 마그네슘 합금금속(AZ91)을 사용하였다. 환

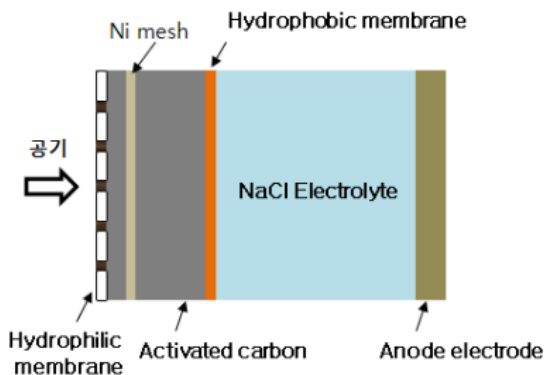


그림 2 Mg/Air 연료전지의 구조
Fig. 2 Configuration of Mg/Air fuel cell

원용 공기전극으로는 활성탄 촉매에 Ni-mesh를 삽입하여 산소와의 반응을 활성화 시킨 구조로서 전해질과의 접촉면은 친수성막을 사용하였고 공기 접촉면에는 소수성막을 사용하여 전해질 누수를 방지하면서 다공성 구조 통하여 공기 흡입의 효율성을 높였다. 공기전극면적은 금속전극과 같은 크기로 하였으며 전해질로는 염도 5~20wt%의 NaCl(염화나트륨) 수용액을 사용하였다. 전지의 전기적 특성은 연료전지 분석장치(PRO200F, ProPower제작)를 이용하여 측정하였고, 부하장치로는 연료분석장치 내부에 실장된 전자로드를 사용하였다.

4. 실험결과 및 검토

4.1 단자전압의 과도현상

그림 3은 마그네슘/공기연료전지에 부하전류를 흘렸을 때, 방전 초기에 나타나는 전지의 단자전압에 대한 시간적 변화를 나타낸 것으로 단자전압의 하강과 상승작용을 거쳐 정상상태에 이르는 과도적 특성을 나타낸다. $t=0$ 에서 부하전류가 흐르기 시작했을 때, 단자전압이 최저값에 이르는 전압강하 시간을 τ_d 로 나타냈으며, 최저 단자전압에서 정상전압에 이르는 전압상승 시간을 τ_r 로 나타내었다. 따라서 연료전지에서 과도현상이 나타나는 시간은 $t=0$ 로부터 정상상태에 이르는 시간으로서 $\tau = \tau_d + \tau_r$ 시간이 된다.

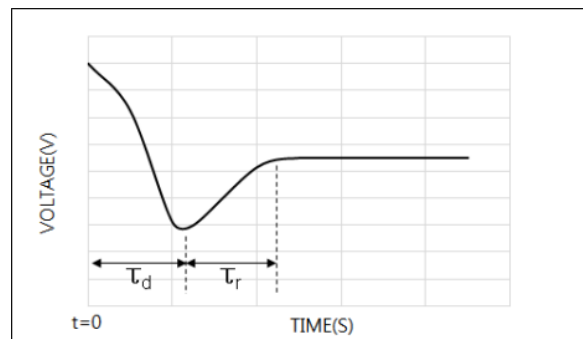


그림 3 단자전압의 과도현상
Fig. 3 Transient phenomenon of terminal voltage

4.2 부하전류 크기에 따른 과도특성

부하전류에 따른 전지의 방전특성을 관찰하기 위하여 그림 4에 전해질 농도 10wt%, 전극간 거리10mm의 조건에서, 부하전류를 0.5~5.0A까지 변화시켰을 때, 시간에 따른 단자전압의 변화를 나타내었다. 단자전압은 초기전압에서 시간에 따라 급격하게 감소한 후, 다시 전압이 상승하여 정상값에 도달하는 과도적 특성을 나타내었다.

부하전류가 증가됨에 따라 전압강하시간 τ_d 와 전압상승시간 τ_r 모두 더욱 길어지는 것으로 나타났다. 그림 3에서 명시한 바와 같이, $t=0$ 의 개방전압상태에서 부하전류가 흐르기 시작해서 단자전압이 최소로 낮아지는 전압강하 시간 τ_d 는 부하전류 0.5~5A에서 0.21~0.23s 정도로서 큰 차이를 나타내지 않았다.

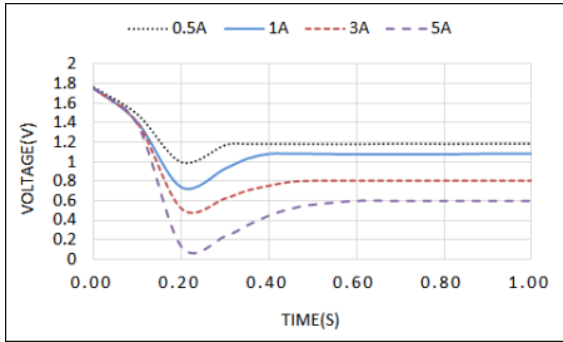


그림 4 부하전류에 따른 전압-시간특성

Fig. 4 Voltage-time characteristics as a function of load current

그리고 최저전압에서 정상상태에 이르는 전압 상승시간 τ_r 은 0.1~0.35s 정도로서 부하전류 증가에 따라 크게 증가되는 특성을 나타내었다. 전반적으로 부하전류가 증가할수록 전압강하시간 τ_d 와 전압상승시간 τ_r 모두 증가한 것으로 나타났으며 $t=0$ 로부터 정상전압에 이르는 과도시간은 0.5~5A 부하전류에 대해 0.31~0.58s로서 부하전류가 증가함에 따라 과도시간이 늘어나는 것으로 나타났다. 이와 같이 금속연료 전지의 부하전류 증가에 따른 단자전압의 과도시간의 증가 현상은 금속연료전극과 공기전극의 전해질 계면에서의 화학 반응과 전해질 내를 이동하는 이온의 이동작용 등이 복합적으로 작용하여 나타난 결과라고 할 수 있다. 이러한 작용은 금속연료전지의 산화/환원 작용에 의해서 생성되는 기전력과 내부저항을 결정짓게 되고 결국 회로에 흐르는 전류를 결정하는 주요인으로 작용할 것으로 생각된다. 이 중에서 부하전류가 증가되는 과정에서 발생하는 화학적 변화의 진행 속도나 전해질 내 이온의 이동도 등으로 인해 생성된 내부 저항 변화가 금속연료전지의 과도현상에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

4.3 전해질농도에 따른 과도특성

부하전류 1A, 전극간 거리 10mm의 조건에서 NaCl 수용액의 농도를 5~20wt%로 변화하였을 때, 단자전압의 시간적 변화특성을 그림 5에 나타내었다.

전해질 농도가 증가함에 따라 전압강하 시간 τ_d 와 전압상승 시간 τ_r 이 함께 감소하는 특성을 나타냈다. 특히 전압강하 시간 τ_d 는 전해질농도의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보였으나 전압상승 시간 τ_r 는 전해질 농도의 증가에 따라 크게 감소한 것으로 나타났다. 즉 전해질농도를 5wt%에서 20wt%로 증가하였을 때 τ_d 가 0.13s 감소되었고 τ_r 은 0.32s 감소하는 결과로 나타났다. 전반적으로 전해질 농도가 증가함에 따라 단자전압의 과도시간이 감소되는 특성을 나타내었다.

4.4 전극간 거리에 따른 과도특성

전해질 농도 10wt%, 부하전류 1A조건에서 전극간 거리를 5~30mm로 변화하였을 때의 단자전압의 시간적 변화를

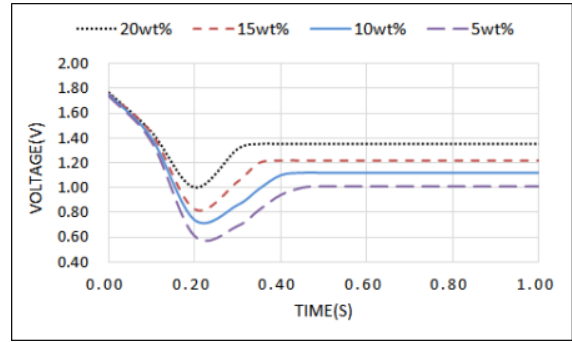


그림 5 전해질 농도에 따른 단자전압의 시간적 변화

Fig. 5 Voltage-time characteristics as a function of electrolyte concentrations

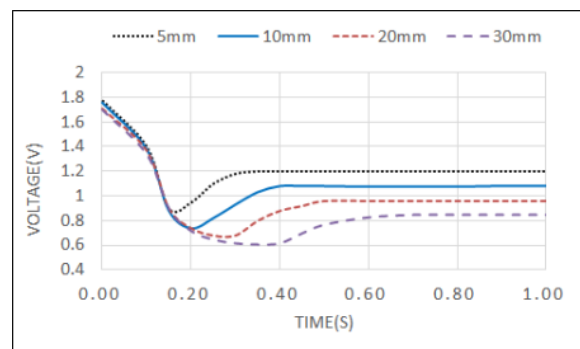


그림 6 전극간 거리에 따른 단자전압의 시간적 변화

Fig. 6 Voltage-time characteristics as a function of electrode distance

그림 6에 나타내었다.

전극간 거리가 증가함에 따라 전압강하시간 τ_d 와 전압상승시간 τ_r 가 증가하는 특성을 나타내었다. 전극거리 5~30mm에서 전압강하시간 τ_d 는 0.15~0.4s로 증가하였으며 전압상승시간 τ_r 은 0.15~0.31s 정도로 증가하는 특성을 나타내었다. 이와 같은 현상은 전극간 거리가 길어짐에 따라 전하의 이동거리가 증가됨으로서 그 만큼 전하의 이동도 μ 가 감소되어서 나타난 현상으로서 전지의 내부저항과 관련된 특성으로 보인다.

4.5 공기전극 면적에 따른 과도특성

전해질 농도 10wt%, 부하전류 1A, 전극간 거리 10mm 조건에서 공기전극의 면적을 변화시켰을 때의 단자전압의 시간적 변화를 그림 7에 나타내었다. 여기서 α 는 대향 금속전극 면적에 대한 공기전극 면적의 비로써 $\alpha=1$ 은 공기전극과 금속전극이 같은 크기이고 $\alpha=0.75$ 와 $\alpha=0.5$ 는 각각 금속전극에 대한 공기전극의 비율이 75%, 50%임을 나타낸 것이다.

공기전극은 공기 중 산소와 금속전극에서 생성된 전자를 받아들여 환원작용을 하는 전극으로서 경제적 측면에서 최적의 크기를 규정할 필요성이 있다. 공기전극면적이 $\alpha=1$ 에서 $\alpha=0.5$ 로 감소됨에 따라 전반적으로 단자전압이 크게 낮

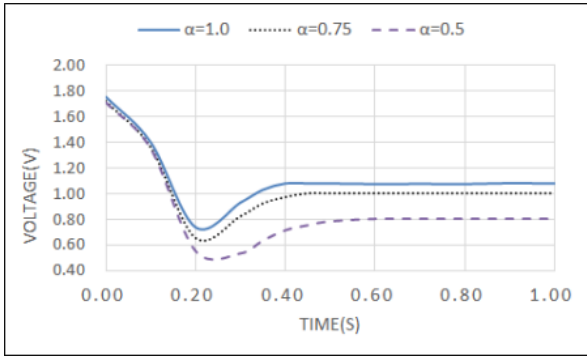


그림 7 공기전극면적에 따른 단자전압의 시간적 변화
Fig. 7 Voltage-time characteristics as a function of air electrode area

아지는 특성을 나타내었다.

그리고 전압강하시간 τ_d 는 0.21~0.25s로 증가하였고 전압 상승시간 τ_r 은 0.14~0.6s로 크게 증가하는 특성을 나타내었다. 특히 비교적 전극의 크기가 작은 $\alpha=0.5$ 의 경우는 전압이 0.5V로 낮아졌고 τ_d 와 τ_r 또한 크게 증가된 것으로 나타났다. 이와 같은 전압특성 결과 실용성 면에서 공기전극의 크기가 금속전극의 75% 이상에서 효율성을 갖게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 전극면적 효과는 공기전극의 환원작용이 연료전지의 전기적 특성에 미치는 영향이 크다는 것을 증명한 결과라고 볼 수 있다. 공기전극이 금속전극 면적에 비해 상대적으로 작아지면 환원작용이 원활치 않게 되어 내부저항이 증가됨으로서 전압특성이 떨어지는 것으로 볼 수 있다.

4.6 출력특성에 의한 과도현상 분석

앞 과정의 실험으로부터 전지의 구성요소에 따른 단자전압의 과도현상에 대한 결과를 얻었다. 이와 같은 특성들은 전지 내부저항률 변화에 의한 현상으로 해석될 수 있고, 각 조건에 따른 출력특성을 분석함으로써 과도현상을 미시적 관점에서 확인할 수가 있다.

전지 기전력 E , 전지 내부저항 r , 부하저항 R , 부하전류 I 와의 사이는 다음 관계식으로 나타낸다[9].

$$I = \frac{E}{r+R} \quad [A] \quad (1)$$

부하저항에 전달되는 전력은 다음 식과 같다..

$$P_L = I^2 R = \left(\frac{E}{r+R} \right)^2 R \quad (2)$$

전지의 최대출력은 조건은 다음 식으로 정해한다.

$$\frac{dP_L}{dR} = \frac{d}{dR} \left(\frac{E}{r+R} \right)^2 R = 0 \quad (3)$$

이 식으로부터, 최대출력을 나타내는 내부저항 r 와 부하저항 R 의 관계는 다음 식으로 된다.

$$r = R \quad (4)$$

따라서 전지 내부저항 r 은 전지의 부하저항 R 의 변화에 따른 출력곡선에서 최대출력일 때의 저항값으로 규정된다.

그림 8은 전극간 거리 10mm의 조건에서 전해질 농도 5~20wt%에 대해서 부하저항에 따른 전력변화를 나타낸 것이다. 이 특성곡선으로부터 전해질 농도에 따른 전지의 내부저항 크기를 알 수가 있다.

부하저항에 대한 출력곡선은 전지의 내부저항과 관련하여 임의의 저항값에서 최대출력을 나타내게 된다. 이때 최대출력은 식 (4)의 조건에서 전지의 내부저항과 같아질 때이다. 따라서 최대전력을 나타내는 부하저항이 전지의 내부저항 값에 해당된다. 전해질 농도가 낮을수록 전지의 내부저항이 낮아지는 특성과 함께 내부저항 변화에 따른 출력변화가 완만해지는 특성을 나타내었다. 전해질 농도 5wt%, 10wt%, 20wt%에 대한 전지 내부저항값이 각각 0.57 Ω , 0.42 Ω , 0.32 Ω 으로 측정되었다. 이와 같은 결과는 그림 5에서 나타난 전해질농도에 따른 단자전압의 과도적 특성이 결국 전지내부저항의 변화와 관련되어 있음을 확연하게 보여준 결과라 할 수 있다.

금속연료전지의 전해질은 이온전하가 금속전극과 공기전극 사이를 이동하는 통로로서 전하의 이동거리에 따른 저항의 변화와 출력특성을 예상할 수 있다.

전해질 내에 용해된 이온의 도전율 σ 는 다음 식으로 나타낸다.

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (5)$$

여기서, n 은 단위 체적당의 이온 수

q 는 이온의 전하량

μ 는 이온의 이동도

또한 저항률 ρ 는 도전율과 역수관계이므로 다음 식으로 나타낸다.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{nq\mu} \quad (6)$$

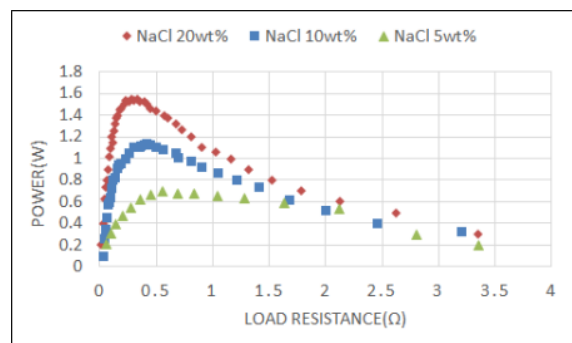


그림 8 전해질 농도에 따른 출력특성
Fig. 8 Power characteristics as a function of electrolyte concentrations

그리고 이온 이동도 μ 는 전계 E , 이온의 이동속도 v 와의 관계에서 다음 식으로 나타낸다.

$$v = \mu E \tag{7}$$

즉 이온의 이동도가 커질수록 이온의 이동속도가 빨라져서 전류밀도가 증가하는 결과로 나타나게 된다. 따라서 비교적 이온농도가 적은 전해질의 경우에는 단위 체적당의 이온수가 적기 때문에 이온 도전율이 낮아짐으로서 단자전압이 낮아지는 동시에 과도시간이 길어지는 것으로 볼 수 있다.

그림 9는 NaCl 전해질 농도 10wt% 조건에서 전극간 거리를 5~20mm로 변화시켰을 때의 부하저항에 대한 출력특성을 나타낸 것이다.

전극간 거리가 증가됨에 따라 출력이 낮아지면서 최대출력 점에서의 저항 값이 증가하는 현상을 나타내었다. 또한 전극간 거리가 커짐에 따라 부하저항에 대한 출력변화가 완만해지는 특성을 보이고 있다. 전극간 거리 5mm, 10mm, 20mm에 있어서의 최대출력은 각각 0.86W, 1.13W, 1.26W가 되었으며 내부저항은 0.57 Ω , 0.42 Ω , 0.35 Ω 로 측정되었다. 이와 같은 특성은 식 (3)에서와 같이 전하의 이동거리가 증가하게 되면 이동도가 낮아짐으로서 이온의 이동속도가 감소되어 내부저항률 ρ 가 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서 그림 6의 전극간 거리에 따른 단자전압의 과도현상은 전지전극간 거리에 의한 내부저항의 변화특성과 관련되어 나타난 것으로 해석할 수 있다.

그림 10은 전해질농도 NaCl 10wt%, 전극간거리 10mm의 조건에서 공기전극 면적비 α 를 0.5~1.0으로 변화시켰을 때 부하저항에 대한 출력변화를 나타낸 것이다.

공기전극 면적이 감소됨에 따라 최대전력이 감소하는 특성을 나타내었다. 특히 전극면적 $\alpha=0.5$ 의 경우는 출력이 0.58W 정도로 현저하게 낮아지는 특성을 보였다. 그리고 전극면적이 감소할수록 전지 내부저항값은 $\alpha=0.5\sim 1.0$ 의 범위에 대해서 각각 0.84 Ω , 0.56 Ω , 0.42 Ω 로 측정되었다. 이와 같은 현상은 공기전극면적의 감소에 따라 공기전극에서 발생하는 수산화(OH⁻) 이온이 상대적으로 감소함에 따라 환원작용이 원활치 않음으로써 내부저항의 증가로 이어져서 그림 7과 같이 전압의 과도시간이 증가되는 결과로 나타난 것으로 분석할 수 있다.

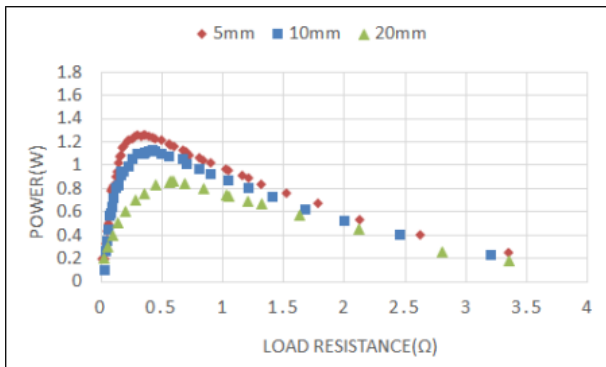


그림 9 전극간 거리에 따른 출력특성

Fig. 9 Power characteristics as a function of electrode distance

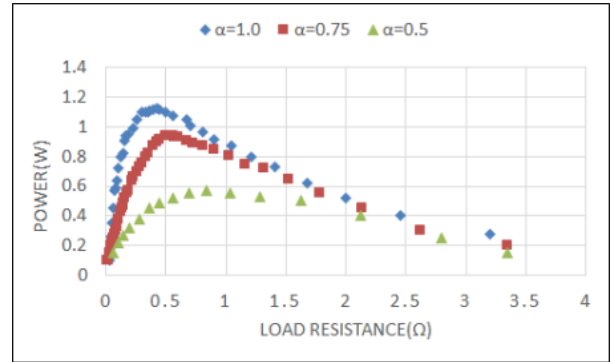


그림 10 공기전극 면적에 따른 출력특성

Fig. 10 Power characteristics as a function of air electrode area

5. 결 론

Mg/Air연료전지의 과도현상은 전해질 내에서 마그네슘금속과 공기전극의 산화작용과 환원작용에 의한 것으로서 전해질 농도, 전극간 거리, 전극면적의 관점에서 단자전압의 과도특성을 조사하였다. 단자전압의 과도현상은 전압강하와 전압상승 과정을 통해서 발생되었으며 전지의 내부저항이 전압의 과도시간을 결정하는 원인으로 작용하는 것으로 분석하였다. 내부저항이 증가할수록 단자전압이 낮아지고 과도시간이 길어진다는 사실을 확인하였다. 따라서 전지의 내부저항을 줄이기 위해서는 전해질 농도와 공기전극면적의 증가와 함께 전극간 거리의 감소가 주요 조건임을 확인하였다.

References

- [1] Z. Hong yang, B. Pei and J. U. Dongying, "Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery", J. of Environmental Sciences Supplement, pp. s88-s91, 2009
- [2] Ding. W. J. "Science and technique of magnesium alloy", Science Press, 2007
- [3] A. Kaisheva, "Metal-air batteries : research, development, application", Proceedings of the international workshop "portable and emergency energy source—from materials to systems", 16-22 sept, Primorsko, Bulgaria, 2005.
- [4] A. Kaisheva, I. LLiev, J. Milusheva, "Mechanically rechargeable magnesium-air cells with non-aggressive electrolyte", Proceeding of the Int. Battery Recycling Congress, July 3-5, Vienna Austria, 2002.
- [5] L. Chen, et al, "Research progress of voltage delay in magnesium battery", Chin. Sci. Bull, 59(17), pp. 1936-1941, 2014
- [6] S. Sathyanarayana and B.V.Ratnakumar, "The delayed action of magnesium anodes in primary

batteries Part 1. theoretical studies”, J. of Power Sources, 10, pp. 243-261, 1983

[7] S. Sathyanarayana and B.V.Ratnakumar, “The delayed action of magnesium anodes in primary batteries Part 1. experimental studies”, J. of Power Sources, 10, pp. 219-241, 1983

[8] B. V. Ratnakumar and S. Sathyanarayana, “Open-circuit potential-time transient of the magnesium anode”, J. of Power Sources, 12, pp. 39-51, 1984

[9] J. D. Irwin, R. M. Nelms, “Engineering circuit analysis”, John Wiley & Sons, 2011.

저 자 소 개



김 용 혁 (Yong-Hyuk Kim)

1988년 인하대학교 전기공학교(공.박)

1993년 명성대학(일) 연구교수

현재 가천대학교 전기공학과 교수