

친환경 마그네슘-공기 전지용 AZ31, AZ61 마그네슘 합금 전극의 전기화학적 특성

최원경

단국대학교 경영공학과 초빙교수

Electrochemical properties of AZ31, AZ61 magnesium alloy electrodes for eco-friendly Magnesium-air battery

Weon-Kyung Choi

Visiting Professor, Management Engineering, Dankook University

요약 환경 친화적인 마그네슘-공기 전지는 이론적 방전용량이 매우 높은 1차전지로 알려진 금속-공기 전지이며 대기 중 산소를 양극 활물질로 사용하고 마그네슘 합금을 연료로 사용하는 관점에서 금속-연료전지로도 불리고 있다. 음극으로 사용하는 마그네슘합금의 성능에 따라 전지 전체 성능이 결정되므로 고성능 전지로 상용화하기 위해서는 음극 재료인 마그네슘 합금 전극의 성능에 대한 연구와 개선이 필요하다. 본 연구는 상용화된 마그네슘 합금(AZ31, AZ61)을 선택하여 마그네슘-공기 전지용 전극재료로서 가능성을 평가하기 위하여 전기화학적 측정을 실시하고 방전 특성을 조사하였다. 개방회로전위 변화, Tafel 곡선 변화, 순환전류전압곡선 측정을 통해 마그네슘합금들의 전기화학적 특성을 조사하였고 정전류 방전 실험을 통해 AZ61 합금의 우수한 방전 용량(1410mAhg^{-1})과 가능성을 평가하였다.

주제어 : 에너지환경융합, 마그네슘-공기 전지, 마그네슘합금 전극, 금속-공기 전지, 공기전지, 개방회로전위

Abstract Eco-friendly magnesium-air battery is a kind of metal-air battery known as a primary battery with a very high theoretical discharge capacity. This battery is also called a metal-fuel cell from the viewpoint of using oxygen in the atmosphere as a cathode active material and magnesium alloy as a fuel. Since battery performance is determined by the properties of the magnesium alloy used as an anode, more research and development of the magnesium alloy electrode as an anode material are required in order to commercialize it as a high-performance battery. In this study, the commercialized magnesium alloys(AZ31, AZ61) were selected and then electrochemical measurements and discharge test were conducted. Electrochemical properties of magnesium alloys were investigated by OCP changes, Tafel parameters and CV measurement, and the feasibilities of AZ61 alloy with excellent discharge capacity(1410mAhg^{-1}) as electrode materials were evaluated through CC discharge experiments.

Key Words : Energy-environment convergence, Magnesium-air battery, Magnesium alloy electrodes, Metal-air battery, Air battery, Open-circuit potential

*Corresponding Author : Weon-Kyung Choi(cwk5145@dankook.ac.kr)

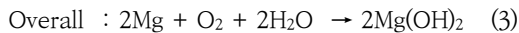
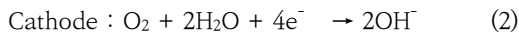
Received April 2, 2021
Accepted May 20, 2021

Revised April 22, 2021
Published May 28, 2021

1. 서론

마그네슘-공기 전지는 금속-공기 전지의 대표적인 차세대 전지이며 금속을 연료로 사용하는 금속-연료전지에도 불리며 에너지 장치로 가능성에 대한 연구 성과들이 보고되면서 고성능 전지로 개발이 진행되고 있다[1-4]. 마그네슘-공기 전지는 음극인 마그네슘합금의 전기화학적 산화반응으로 발생하는 전자가 공기 중 산소의 환원반응이 일어나는 공기극(양극)에서 소모되는 전지이다. 마그네슘-공기 전지의 이론적 전압은 3.1 V이며 비에너지밀도는 6815 kWkg⁻¹로 상용화된 아연-공기 전지의 이론전압 1.65 V, 비에너지밀도 1363 kWkg⁻¹으로 보다 우수한 에너지공급 장치로 기대됨을 알 수 있다[5-7]. 양극 활물질인 산소는 대기 중에서 지속적으로 공급되지만 방전용량, 용해속도, 부반응 등 마그네슘합금의 전기화학적 특성이 전지의 성능에 결정적인 요소이다[8]. 리튬이온전지 등 기존의 전지보다 우수한 에너지 공급 매체가 되는 고성능 전지로 개발하기 위해서는 마그네슘합금을 고성능 전극으로 개발하는 많은 연구들이 필요하다.

다음 식은 마그네슘-공기 전지의 전기화학 반응식을 나타낸다.



마그네슘 합금은 비중 대비 강도가 매우 우수한 금속으로 절삭성과 치수 안정성이 좋아 제품으로 가공하는 경우 생산성이나 장기 보관 등에 유리하다. 구조용이나 부품용 재료로서 마그네슘합금은 쉽게 산화되는 내식성이 불리한 재료라는 단점 때문에 다양한 산업 분야에서 제한적으로 활용되고 있다. 그러나 이러한 단점이 전기화학적 산화반응을 이용하여 전기에너지를 생산하는 용도로서는 오히려 유리한 잠재력을 갖고 있다. 마그네슘합금이 빠르게 산화하는 용해성은 대용량, 고출력 방전이 가능한 전지로서 기존 전지들의 한계를 넘어설 수가 있다. 또한 니켈-카드뮴 전지나 니켈-수소 전지의 전해액은 고농도의 알칼리성 KOH 용액을 전해액으로 사용하지만 마그네슘-공기 전지는 염화나트륨이나 염화칼슘 같은 저농도 중성 전해액을 사용하면서도 고성능 전지가 가능하므로 환경적인 측면에서도 유해성 물질을 사용하

는 전지들보다 장점을 갖고 있어 다양한 분야에 융합이 가능하다[8-10]. 마그네슘은 이론 방전용량이 2205 mAhg⁻¹로 아연(820 mAhg⁻¹)보다 3배정도 높고 지각에 2.5%를 차지하는 금속으로 자원이 풍부하고 국내 양질의 돌로마이트 광산이 세계 2위 매장량으로 전지재료로 본격적 양산이 시작되면 공급이 안정적으로 이루어지고 가격적인 측면에서도 장점을 갖는 매력적인 전지 재료이다.

본 연구는 전지용 전극재료 개발을 목적으로 상용품 마그네슘합금의 전기화학적 성능을 평가하였다. 사용된 AZ31 합금과 AZ61 합금은 주식회사 한신기업으로부터 공급받아 사용하였고 별도의 열처리나 표면처리 공정을 거치지 않고 재단하여 전극으로 사용하였다. 두 합금의 성분 차이점은 Ca을 포함한 AZ31 합금과 기계적 가공성이 우수한 것으로 평가되는 Ca을 포함하지 않은 AZ61 합금이다. 향후 전극으로 사용되는 경우 가공성이 우수한 합금이 전극 양산에 유리하므로 전기화학적 성능을 조사하여 실제 전지용 재료로서 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

마그네슘합금은 AZ31 합금과 AZ61 합금을 사용하였고 각 합금의 조성은 아래 Table 1에 나타내었다. 알루미늄과 아연이 마그네슘의 강도와 경도를 증가시키는 것으로 알려진 두 합금을 선택하였고 칼슘의 첨가에 따른 전극 성능을 비교하였다. AZ61 합금도 비교적 강도가 우수한 합금으로 알루미늄을 대체하는 재료로 주로 사용하지만 칼슘이 포함된 AZ31의 기계적 강도가 높고 가공성도 우수하므로 전극을 압출 성형하기에 유리한 것으로 알려졌다. 칼슘 성분이 가공 우수성 이외에도 전극의 성능에 미치는 영향을 전기화학적 평가를 실시하여 비교하였다.

Table 1. Compositions of magnesium alloys for Magnesium-air battery electrode.

Comp.	Alloys		Comp.	Alloys	
	AZ31	AZ61		AZ31	AZ61
Mg	96.2	93.17	Mn	0.3	0.17
Al	2.5	6	Ni	0.005	0.005
Ca	0.04	-	Si	0.1	0.1
Cu	0.05	0.05	Zn	0.8	0.5
Fe	0.005	0.005			

음극(anode)으로 사용되는 마그네슘합금 전극의 전기화학 특성을 조사하기 위해 개방회로전위(Open-circuit potential)를 측정했다[11-12]. 개방회로전위는 합금전극과 공기극을 교환하면서 측정이 가능한 구조의 유리로 제작한 3극실 셀을 이용하여 측정하였다. 개방회로전위 측정은 전류나 전위를 인가하지 않은 상태에서 전극의 전위를 조사하는 높은 임피던스 환경에서 전위를 측정하는 방법이다. 개방회로전위는 이론상 전극의 기전력을 가장 근접한 값을 측정하는 방법으로 주로 전극의 초기 상태를 확인하는 방법으로 사용되고 있다. 이후 반복적인 전극 사용 후 전극 표면에 변화가 나타나거나 전해질의 특성 변화를 개방회로전위의 변화로부터 확인할 수 있다. 개방회로전위는 PC를 이용하여 전기화학 시스템을 제어하는 전류전위차계를 이용하여 측정하였다.

개방회로전위의 변화를 조사하기 위해 3시간 이상 변화를 측정하였다. 상대전극은 백금(Pt)전극을 사용하여 측정하였다. 상대전극은 전해액과 반응성이 없고 비교적 전위차가 넓은 전극 전위를 나타내는 재료로 만들어진 전극을 선택하였다. 기준전극은 은염화은(Ag/AgCl) 전극을 사용하여 전위 변화를 측정하였다.

마그네슘 합금 전극의 방전은 자발적인 반응으로 금속이 산화되면서 생성되는 전류를 이용하는 원리이다. 금속의 산화에 대한 조사를 위하여 분극 곡선을 측정하였고 측정 결과로부터 금속의 용해(부식)가 시작되는 분극 전위($E_{i=0}$), 부식 저항(R_p), 부식 전류(i_{cor}) 등의 변수를 얻을 수 있다[13-15]. 이와 같이 용해에 대한 변수들은 마그네슘 합금이 전극으로 사용되기 위해 필요한 정보를 제공한다. 전해질로 사용되는 염화나트륨 전해액의 고농도에서는 빠른 산화 반응 속도로 측정이 어려울 수 있으므로 3% NaCl 전해액으로 사용하였고 공기극을 상대전극으로도 사용했다.

전극과 전해액 사이의 전기화학적 산화환원 반응을 규명하여 전극의 성능을 조사할 수 있고 애노드와 캐소드에 대한 성능이 조합되면 전지의 성능을 평가 할 수 있다. 이러한 전극의 산화환원 특성을 조사하기 위하여 마그네슘 합금 전극의 순환전압전류 측정을 실시하였다. 각 전극으로 사용되는 재료들의 전기화학적 성질에 따라 전위의 범위, 주사속도 등을 변화시키면서 평가하였다. 마그네슘합금 전극을 작업전극으로 공기극을 상대전극으로 사용하여 측정하였다. 공기극은 공기와 접촉하는 부분을 외부로 노출한 구조로 제작한 셀에서 측정하였다. 전해액은 염화나트륨 수용액을 사용하여 비교 검토하였다. 회로의 구성은 개방회로전위 측정과 동일한 시

스템으로 구성되었다.

마그네슘 합금의 전극의 실제 전지에 적용 가능성을 조사하기 위해 정전류 방전 시험을 실시하여 방전용량과 작동 전압 등을 평가하였다.

3. 실험결과

3% NaCl 전해액 내에서 마그네슘 합금의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 개방회로전위를 측정한 전위변화를 Fig. 1에 나타내었다. 마그네슘 합금 AZ31과 AZ61의 3시간 동안 개방회로전위 변화를 측정한 결과 합금 AZ61의 전위변화는 안정적인 전위에 도달하기까지 합금 AZ31 전극보다 많은 시간이 필요한 것으로 나타났고 평탄 전위도 -1.5 V로 합금 AZ31보다 높은 것으로 나타났다. 두 합금의 개방회로전위는 전해액에 잠긴 후 일정 시간이 경과 후에 전위가 안정화되는 유사한 경향을 나타내고 있지만 약 0.16 V 전위 차이가 측정 초기부터 측정이 종료되기까지 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 1시간 정도 측정이 진행된 후 일정한 전위 기울기가 나타나며 전위가 상승하는 것으로 보아 합금 전극이 전해액에서 산화가 진행되는 것을 알 수 있다. 이후 일정한 기울기로 전위가 변화하는 것은 합금이 전해액에서 일정 속도로 표면에서부터 산화하는 것을 나타내는 것이며 약 0.8 V의 전위차는 합금의 성분 원소 Ca이 첨가에 따라 나타난 결과이다. 실험에서 사용한 두 합금 모두 NaCl 전해액에서 지속적으로 산화가 진행되므로 마그네슘-공기 전지의 전극으로 사용이 가능한 것이 확인되었다.

마그네슘 합금 전극의 산화환원 특성을 조사하기 위한 순환전류전압 곡선을 3% NaCl 전해액에서 실시하였다.

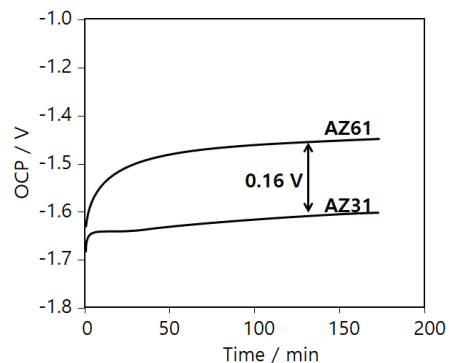


Fig. 1. OCP curves of AZ31 and AZ61 magnesium alloys in 3% NaCl solution.

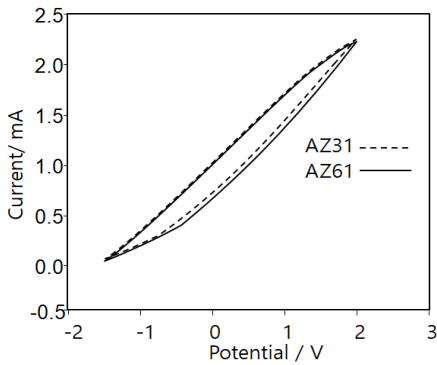


Fig. 2. Cyclic voltammograms of AZ61 magnesium alloys in 3% NaCl solution.

마그네슘합금의 전기화학적 반응은 상대전극으로 백금전극과 공기극을 사용하여 비교 하였다. Fig. 2는 3% NaCl 전해액에서 측정한 순환전류전압 곡선 결과로 넓은 전위 범위에서 전극의 히스테리시스가 나타나면서 2mA 정도의 많은 산화환원 전류가 발생하는 것으로 나타났다. 전극과 전해액의 반응 이외에 추가적인 산화 환원 반응은 관찰되지 않아 마그네슘합금의 산화에 의한 전류만이 발생하는 것이 확인되었다. 상대전극으로 공기극(Mg-Air)이나 백금전극(Mg-Pt)이나 거의 동일한 순환전류전압 곡선이 나타나는 것으로 보아 마그네슘-공기 전지에서도 안정적으로 합금의 산화전류만이 발생할 것을 알 수 있었다.

마그네슘 합금의 산화(부식) 특성을 조사하기 위해 분극 곡선(Polarization curve)을 측정하였다. 마그네슘합금 전극의 상대전극에 따른 차이점을 조사하기 위해 백금전극과 공기전극을 상대전극으로 사용하여 비교 평가 하였다. Fig. 3은 3% NaCl 전해액에서 마그네슘합금 전극 분극 곡선을 측정한 결과이며 이 곡선으로부터 얻어진 부식전위, 부식 저항, 부식전류 결과를 Table 2.에 나타내었다. AZ31 합금의 부식 전위가 AZ61 합금 보다 낮은 전위에서 측정되었고 300 mV 정도의 매우 큰 부식 전위의 차이가 나타났다. 부식 저항 역시 AZ61 합금에서 큰 값을 나타내는 것으로 확인되었다. 부식 전류의 측정 결과 3% NaCl 전해액에서 공기극을 사용한 경우 221 mA/cm로 매우 높은 값을 나타내고 있다. 공기극에서 환원반응으로 발생한 수산화이온의 영향으로 부식전위가 높아졌지만 부식속도가 매우 빠르게 진행되는 것으로 확인되었다. 분극 곡선의 측정으로부터 공기극을 사용하는 마그네슘 전극 합금들이 염화나트륨 전해액에서 자발적으로 부식이 진행되어 전극으로 사용이 가능한 것을 알 수 있다.

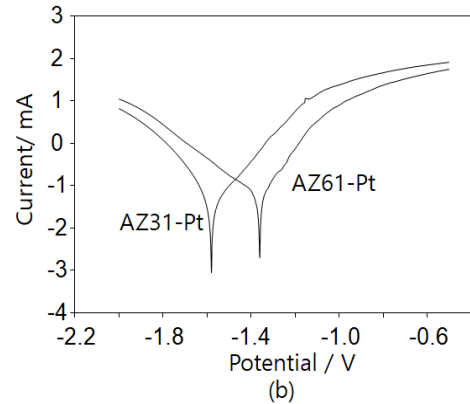
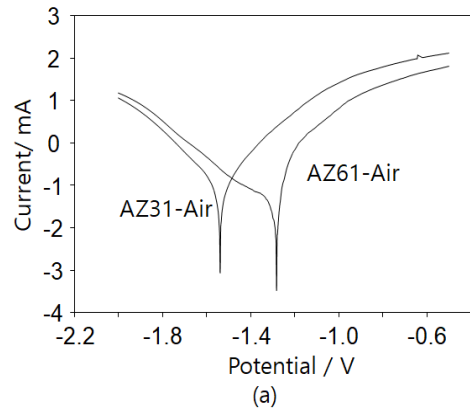


Fig. 3. Polarization curves of magnesium alloys (AZ31, AZ61) in 3% NaCl solution with different counter electrodes((a) air electrode, (b) Pt electrode).

Table 2. Polarization parameters of AZ31 and AZ61 magnesium alloys in 3% NaCl solution.

Parameter		AZ31	AZ61
$E_{i=0}$ (mV)	Mg-Air	-1538.4	-1282.1
	Mg-Pt	1580.8	-1361.2
R_p (kΩcm)	Mg-Air	0.3750	0.8339
	Mg-Pt	0.6983	0.4112
i_{corr} (mA/cm)	Mg-Air	18.6	222.1
	Mg-Pt	39.4	53.6

마그네슘 합금의 전극 방전 성능을 조사하기 위하여 2극식 셀을 구성하여 마그네슘-공기 전지를 제작하였고 정전류(100mA g^{-1}) 방전 실험을 실시하여 전지에 적용 가능성을 평가하였다. Fig. 4는 AZ31 합금과 AZ61 합금을 사용하여 정전류 방전을 실시한 결과를 나타내었다. AZ31 합금의 방전 곡선은 전위의 안정적인 구간이 나타나지 않고 방전이 종료되는 시점까지 일정한 기울기

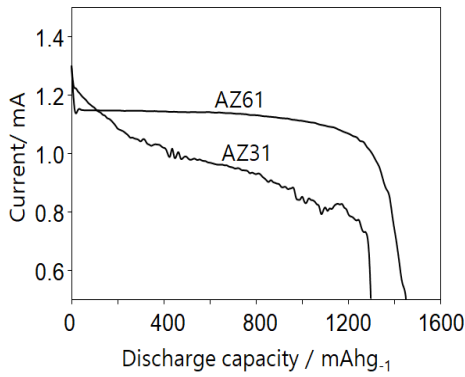


Fig. 4. Discharge curves of AZ31 and AZ61 magnesium alloy electrodes in 3% NaCl solution at constant current.

로 전위의 감소가 나타났다. AZ31 합금의 용해과정 중에 일정한 속도로 합금의 용해가 진행되지 않았기 때문에 이와 같은 결과가 얻어진 것으로 평가된다. 한편 AZ61 합금 전극의 방전 곡선은 전형적인 전위 안정 영역이 방전이 완료되기까지 나타나고 있는 것으로 관찰되었다. AZ61 합금이 일정한 방향과 속도로 용해가 진행되는 것을 설명하는 방전곡선이 나타난 것이다. AZ31 합금 전극의 방전용량은 1280mAhg⁻¹의 방전용량이 나타나 대용량 전극을 가능한 것을 확인되었고 AZ61 합금 전극은 AZ31 합금 전극보다 더 높은 1410mAhg⁻¹의 방전용량이 확인되었다. 이러한 결과로부터 Ca를 첨가하지 않은 AZ61 합금 전극이 대용량 방전을 실현하는 고성능 마그네슘-공기 전지용 전극으로 적합한 것으로 판단되었다.

마그네슘 합금의 방전 시험에서 나타나는 결과를 조사하기 위해 방전 후 두 합금 전극의 상태를 사진으로 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. 방전 중 전극에서 떨어진 파편이 AZ31 합금 전극을 방전 시험한 전지에서 회수하여 사진에 나타내었다. AZ61 합금은 방전 중 완전 용해되어 전극에서 분리된 합금 파편 잔류물들이 전해액에 존재하지 않았다. 이들 결과로 보터 3% NaCl 전해액에서 Ca를 첨가하지 않은 AZ61 합금은 표면으로부터 벌크로 균일한 용해가 진행하여 Fig. 5와 같은 이상적인 방전 곡선을 나타내는 것을 설명할 수 있었다. 한편 미량의 Ca를 포함한 AZ31 합금 전극은 3% NaCl 전해액에서 용해 반응이 불균일하게 진행되어 용해되지 않고 합금이 분리되어 파편으로 분리되는 과정에서 Fig. 4에 나타난 불안정한 방전 곡선과 AZ61 합금보다 적은 방전용량을 나타낸 것으로 설명되었다. 이 결과로부터 AZ31 합금

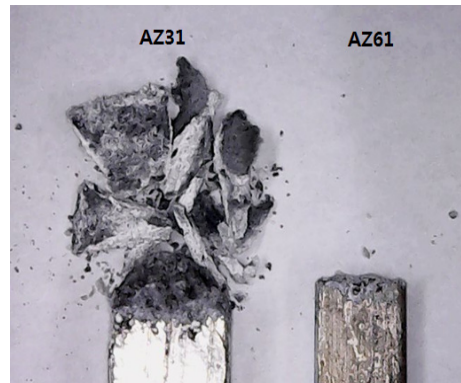


Fig. 5. Images of AZ31 and AZ61 magnesium alloy electrodes during electrochemical discharge test.

전극보다 AZ61 합금이 마그네슘-공기 전지용 전극재로 적당한 것으로 확인되었다.

4. 결론

대용량 방전이 가능한 마그네슘-공기 전지의 음극 재료인 마그네슘 합금을 개발하기 위해 상용품 AZ31 합금과 AZ61 합금의 전극 성능을 조사하였다.

- 1) 마그네슘 합금 전극의 방전용량이 AZ31 합금전극 1280 mAhg⁻¹, AZ61 합금전극 1410mAhg⁻¹으로 기존의 아연-공기 전지 등과 비교해 매우 높은 가능성을 갖고 있음이 확인되었다.
- 2) 개방회로전위와 분극곡선을 조사하여 AZ61 합금 전극보다 AZ31 합금 전극의 높은 방전 전압이 예측되었고 전극의 부식 전위도 낮은 것으로 측정되었다.
- 3) 순환전류전압 곡선 측정을 통해 AZ61 합금전극과 AZ31 합금 전극 모두 부가적인 산화반응이 없이 합금의 산화전류로만 방전이 진행되는 것을 확인하였다.
- 4) 정전류 방전 시험으로 AZ31 합금 전극이 불균일한 산화반응에 의한 방전이 진행되는 것이 관찰되었고 AZ61 합금 전극은 균일한 산화반응이 진행되는 것을 확인되었다.

이상의 결과들로부터 가공성 향상을 위해 마그네슘 합금에 Ca를 첨가한 AZ31 합금이 전극 생산에 유리할 수 있으나 전극 성능은 AZ61 합금이 우수한 것으로 확인되었다.

REFERENCES

- [1] D. Linden & T. B. Reddy. (2002). *Handbook of Batteries*. New York : McGrawHill.
- [2] M. Armand & J. M. Tarascon. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451, 652-657. DOI: 10.1038/451652a
- [3] F. Y. Cheng & J. Chen. (2012). Metal-air batteries : from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2172-2192. DOI: 10.1039/c1cs15228a
- [4] M. H. Jang, Y. J. Kang, H. K. Jo, C. I. Park, H. S. Sim & J. I. Park. (2021). Review of Carbon Materials Used in Fuel cell Components. *The Korean Journal of The Korea Convergence Society*, 12(2), 193-200. DOI: 10.15207/JKCS.2021.12.2.193
- [5] T. Zhang, Z. Tao & J. Chen. (2014). Magnesium-air batteries: From principle to application. *Materials Horizons*, 1(2), 196-206. DOI: 10.1039/c3mh00059a
- [6] M. A. Deyab. (2016). Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium-air battery. *Journal of Power Sources*, 325(1), 98-103. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.006
- [7] M. M. Dinesh, K. Saminathan, M. Selvam, S. R. Srither, V. Rajendran & K. V. Kaler. (2015). Water soluble graphene as electrolyte additive in magnesium-air battery system. *Journal of Power Sources*, 276(15), 32-38. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.079
- [8] Y. H. Kim. (2016), Transient Characteristics of Mg/Air Fuel Cell. *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineer*, 65P(3), 210-215. DOI: 10.5370/KIEEP.2016.65.3.210. 210.
- [9] A. Kaisheva. (2005, September). Metal-air batteries : research, development, application. *Proceedings of the international workshop "portable and emergency energy source-from materials to systems"*, (pp. 16-22).
- [10] Z. H. yang, B. Pei & J. U. Dongying. (2009). Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery. *Journal of Environmental Sciences Supplement*, 21(1), s88-s91. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60045-0
- [11] M. L. I. Ibrahim, (2020). The effect of injection barrier on the open-circuit voltage of organic photovoltaic cells. *materialstoday:PROCEEDINGS*, 29(1), 48-51. DOI:10.1016/j.matpr.2020.05.677
- [12] J. Tian, R. Xiong, W. Shen & F. Sun. (2021). Electrode ageing estimation and open circuit voltage reconstruction for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 37, 283-295. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.02.018
- [13] D. Li, C. Lin, C. Batchelor-McAuley, L. Chen & R. G. Compton, (2018). Tafel analysis in practice. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826(1), 117-124. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.08.018
- [14] O. Seri. (2017). Differentiating approach to the Tafel slope of hydrogen evolution reaction on nickel electrode. *Electrochemistry Communications*, 81, 150-153. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.07.004
- [15] S. Sathyanarayana & N. Munichandraiah. (1981). A new magnesium — air cell for long-life applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11, 33-39. DOI: 10.1007/BF00615319

최 원 경(Weon-Kyung Choi)

[정회원]



기능수

· E-Mail : cwk51445@naver.com

- 1996년 2월 : 단국대학교 공업화학과 (석사)
- 2000년 3월 : 오사카부립대학교 응용화학과 (박사)
- 2020년 3월 ~ 현재 : 단국대학교 경영공학과 초빙교수
- 관심분야 : 금속-공기전지, 2차전지,