

부하조건이 마그네슘-공기연료전지의 출력특성에 미치는 영향

The Effect of Load Conditions for the Power of Mg-Air Fuel Cell

김 용 혁*
(Yong-Hyuk Kim)

Abstract - The power characteristics of the Mg-Air fuel cell were investigated with regard to variation of load conditions. The types of load current using for the Mg-Air fuel cell with 10% NaCl electrolyte were step type, ramp type and pulse type. It was found that transient phenomena occurred in the step current load, which is due to activate of the oxidation-reduction reaction process. And the transient time increase with the load current increase. In the load current of ramp type, the slop of voltage drop increased with current load slop α increase. The load voltage and power decreased according to the pulse period of load current decrease were attributed to the metal sludges

Key Words : Mg-Air fuel cell, Mg electrode, Air electrode, Transient time, Load current, Load voltage, Step current, Ramp current, Pulse current

1. 서 론

금속-공기연료전지는 금속을 음극으로 하고 공기를 양극으로 하는 신개념의 연료전지로서 매우 높은 전기적 퍼텐셜을 갖고 있다. 또한 다른 연료전지와 달리 귀금속 촉매를 사용하지 않으면서 값 싼 전해질을 매질로 사용하기 때문에 제작비가 저렴하고 환경적으로 깨끗하며 유해가스의 발생이 없는 청정 에너지원으로 알려져 있다 [1].

금속연료전지는 에너지밀도가 높기 때문에 리튬이온 이차전지를 대체할 전지로 개발되어 왔으며 최근에 들어 모바일 전자기기 발전에 따른 휴대용 전자제품의 소형전원이나 가정 및 선박 등의 비상용 전원으로서의 가치를 인정받음으로써 향후 전자기기나 조명구동전원용 전지로서 크게 기대되고 있다[2-3].

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 또한 유해물질의 생성이 전혀 없고 화학적으로 안정되므로 사용면에서 매우 안전한 전지로 평가되고 있다[4-6].

금속연료전지에 적용되는 부하 대상은 수W의 mp3나 스마트폰 전원용 USB포트로부터 수kW의 대용량의 전기전자기기에 이르기까지 적용되는 부하 분야가 매우 넓고 다양하므로 전기전자기기의 부하특성에 적합한 금속연료전지는 결국 전자기기의 성능향상이나 이용의 편리성 등을 제공할 수 있다.

금속연료전지는 금속의 산화반응을 이용해서 전력을 생성시키는 전지인 만큼, 금속의 산화반응이 부하에 대응해서 얼마나 안정되게 전력을 발생시키느냐에 의해서 전지 성능이 결정된다고 할 수 있다. 금속연료전지의 요소 중에서 에너지밀도(Wh/l)와 전력밀도(Wh/kg) 등은 전지의 성능을 평가하는 주요 지표가 된다. 이 성능지표는 전지가 전력원으로 써 기능이 얼마나 우수한가를 나타내는 척도로 사용되고 있으므로 부하의 종류나 패턴에 따라서 반응속도나 성능 면에서 많은 차이를 나타낼 것으로 예상된다.

지금까지 금속연료전지에 대한 연구의 대부분은 금속전극의 종류, 전해질 농도, 공기전극의 특성 등에 초점을 맞추어 이루어져왔다. 그러나 금속연료전지의 주요 성능이 부하특성에 따라서 전력을 얼마나 능동적으로 생성시키느냐에 의해서 평가되고 있음에도 불구하고 금속연료전지의 부하특성에 대한 연구는 거의 미비한 수준에 머물러 있다. 그러므로 금속연료전지의 부하특성이 전지의 출력특성에 미치는 영향을 조사하는 것은 금속연료전지와 부하를 최적 상태로 정합시킬 수 있는 기초자료가 되므로 전지의 사용효율을 극대화시킬 수 있는 측면에서 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 염화나트륨 수용액 전해질을 사용한 금속-공기연료전지에 대해서 외부의 부하조건(부하전류 및 부하패턴)에 따른 전지의 출력특성을 부하전압, 부하전류, 전력 면에서 연구 검토하였다.

2. 실 험

본 실험에서 사용된 금속-공기연료전지 구조를 그림 1에 나타내었다. 금속전극으로 95mm(L) × 95mm(W) × 1mm(t) 크기의 판상형 마그네슘 합금(AZ91)을 사용하였으며, 공기전극으로는 활성탄소와 Mn촉매제를 혼합시켜 부착한 Ni-mesh전극(Meet사 제품)을 사용하였다. 외부로부터의 산소공급은 부가적인 장치 없이 대기 중의 공기를 자연스럽게 흡입하는 "Air breathing method"를 사용하였다. 공기전극의

* 교신저자, 정회원 : 가천대 공대 전기공학과 교수

E-mail : kimyh@gachon.ac.kr

접수일자 : 2012년 7월 23일

최종완료 : 2012년 8월 24일

면적은 금속전극과 동일 크기로 하였으며 금속전극과 공기전극간 거리는 1cm로 유지하였다. 마그네슘-공기연료전지의 전해질로 염도 10wt%의 염화나트륨 수용액을 사용하였으며, 전해질의 농도는 Digital Salt Meter(Take mura TM30D)로 측정하였다. 부하조건에 따른 전기적 특성은 연료전지 분석장치(PRO200F, ProPower사 제품)를 사용하여 측정하였다.

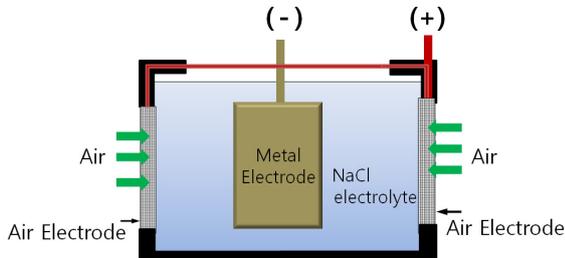


그림 1 금속-공기연료전지의 구조
Fig. 1 Configuration of metal-air fuel cell

부하조건으로 사용된 부하전류패턴을 그림 2에 나타내었다. 단속부하로써 그림 (a)와 스텝형 부하와 그림 (c)의 펄스형 부하를 사용하였으며, 연속부하로써 그림 (b)의 램프형 부하를 사용하였다.

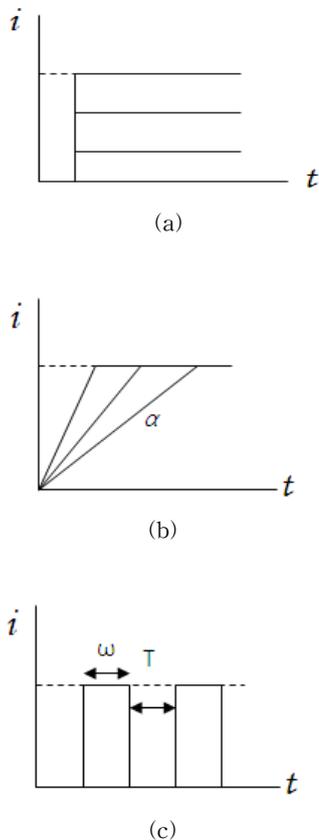
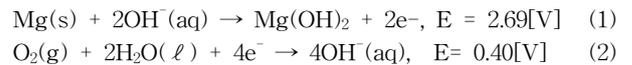


그림 2 전류패턴 (a) 스텝형, (b) 램프형, (c) 펄스형
Fig. 2 Current patterns (a) Step, (b) Ramp, (c) Pulse

3. 결과 및 고찰

금속-공기연료전지의 금속전극으로 마그네슘을 사용하는 경우 마그네슘 원자 1개는 수분(H₂O)의 수산기(OH⁻)와 산화반응(Oxidation reaction)을 일으키면서 2개의 전자를 생성한다. 금속전극반응식은 식 (1)과 같으며, 표준상태(1M의 전해질 농도, 1기압, 25°C)에서 전자와 수산화마그네슘 사이에 기전력 E = 2.69[V]가 발생된다. 그리고 공기전극은 공기 중의 산소와 전자가 결합하는 환원반응(Reduction reaction)을 통해서 수산기(OH⁻)를 생성한다. 공기전극 반응식은 식 (2)와 같으며 표준상태에서 공기전극 양단에 E=0.4[V]의 기전력이 생성된다[1].



따라서 전체 반응으로부터 얻게 되는 이상적인 전지의 기전력은 E=3.09[V]가 된다.

3.1 개방전압과 단락전류

금속연료전지가 얼마만큼 전기에너지를 생산할 수 있는가에 대한 척도는 두 전극간의 전위차와 전지의 발생기전력 크기를 관찰해 봄으로써 알 수 있다. 이 두 요소는 금속연료전지가 얼마나 연속적으로 안정된 전기에너지를 산출하는가를 평가하는 근거자료가 된다. 금속연료전지의 전기적 기본특성을 관찰하기 위하여 그림 3과 그림 4에 개방전압과 단락전류의 시간적 변화를 각각 나타내었다.

그림 3에서, 금속연료전지 초기 개방전압은 E=1.8[V]가 되었으나 10초 정도까지 급격하게 감소되다가 그 이후부터는 E=1.58[V] 정도로 안정되어가는 특성을 나타내었다. 식 (1), (2)에서 제시한 이론적인 기전력은 E=3.09[V]가 되지만 실제로 측정된 기전력은 최대 E=1.8[V] 정도로 나타났다. 이와 같은 기전력 감소현상은 전지내부저항과 접촉단자저항에 의한 영향으로 생각되며 Blurton 등이 제시한 연구결과와 거의 일치하고 있다[7-8].

금속연료전지 양 단을 단락시켰을 때, 외부회로에서 측정된 단락전류의 시간적 변화를 그림 4에 나타내었다. 단락초기에 전류가 순간적으로 증가되다가 10초 정도 경과부터 전류가 안정되면서 I_{sc}=5.5[A]로 일정하게 유지되었다. 단락

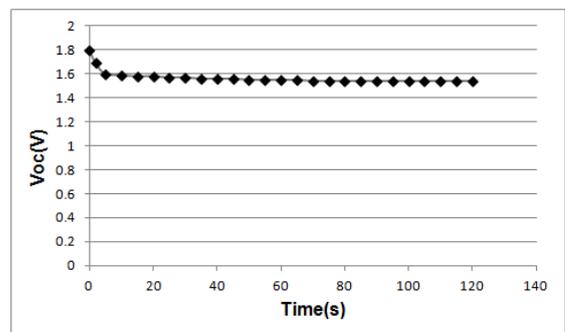


그림 3 시간에 따른 개방전압
Fig. 3 Open voltage according to time

초기에 전류가 급격하게 증가하는 과도현상은 외부의 부하 회로에 대응하는 전지의 일반적 특성이라 할 수 있다. 이와 같은 현상은 금속연료전지의 산화-환원반응이 순간적으로 일어나지 못하고 정상상태에 이르는데 어느 정도의 시간이 소요되는 과정인 과도상태가 존재하기 때문이다.

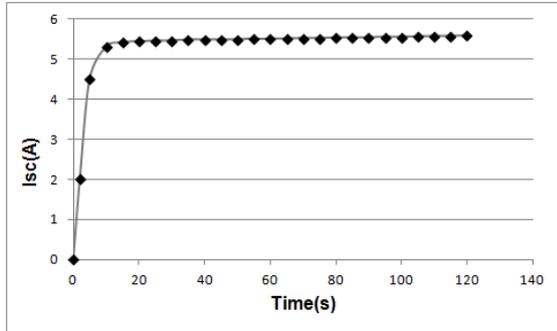


그림 4 시간에 따른 단락전류
Fig. 4 Short current according to time

이와 같은 결과로써, 본 연구에서 사용된 금속-공기연료전지의 사용가능한 최대부하전압은 E=1.58[V], 최대부하전류는 I=5.5[A]가 됨을 확인하였다.

3.2 스텝형 부하전류에 따른 출력특성

그림 5는 전류 크기 I=0.5~5[A]인 스텝형 부하를 금속연료전지에 접속하였을 때, 각각의 부하전류에 따른 부하전압의 시간적 변화를 나타낸 것이다.

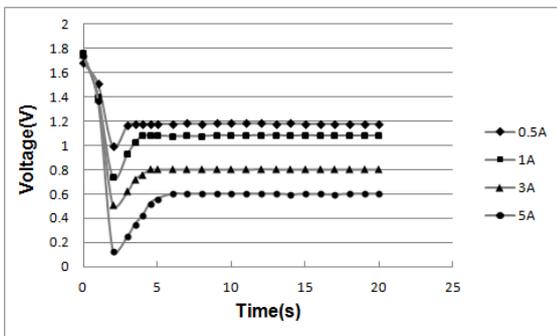


그림 5 부하전압의 부하전류 의존성
Fig. 5 Load current dependence of load voltage

스텝형 부하가 금속연료전지에 연결된 순간부터 약 2초간에 걸쳐 부하전압이 급격하게 감소하다가 그 이후 다시 증가되어 일정한 값에 이르는 과도현상을 나타내었으며, 이러한 과도현상이 지속되는 시간은 부하전류가 증가할수록 길어지는 것으로 나타났다. 또한 부하전류가 증가할수록 정상상태에서의 부하전압이 낮아지는 특성을 보이고 있다. 초기 부하전압의 급격한 전압강하는 전지의 동작 초기에 나타나는 일반적 현상으로서, 전지작동이 정지된 상태에서 갑작스런 스텝부하에 대응하기위해서 산화-환원반응을 활성화시키는 과정에서 생긴 큰 전류로 인해서 순간적으로 전압강하가

발생된 것으로 생각된다. 그리고 큰 부하전류에서 과도상태 지속시간이 상대적으로 길어진 것은 그만큼 전압강하 폭이 커졌기 때문이다.

그리고 부하전류가 비교적 적은 I=0.5[A]나 I=1[A] 부하의 경우에는, 부하전압이 각각 E=1.2[V]와 E=1.08[V]로 높게 나타났으나 큰 부하전류인 I=3[A]와 I=5[A]의 경우에는 E=0.81[V]와 E=0.6[V]로 다소 낮아진 특성을 보인 것은 금속연료전지의 발전 에너지는 일정하기 때문에 부하전류가 증가하게 되면 부하전압은 상대적으로 낮아지는 특성 때문이다. 결과적으로, 금속연료전지에 스텝형 부하를 거는 경우에는 부하전류에 따른 부하전압이나 과도상태 지속시간 등을 고려하는 것이 바람직하다고 하겠다.

그림 6은 부하전류 크기에 따른 소비전력의 시간적 변화를 나타낸 것으로서, 표기된 각 전력은 부하전류×부하전압으로 계산된 값이다. 부하전류 인가 초기에는 부하전압과 동일하게 과도적 변화특성을 보였으며, 부하전류가 증가함에 따라 소비전력도 함께 증가하는 것으로 나타났다. 초기 전력의 급격한 감소현상은 그림 5의 초기 부하전압의 감소현상에 의한 것으로 볼 수 있다. 그리고 그래프 상의 전력은 부하의 소비전력이면서 금속연료전지의 공급전력이 되므로 그림 4에서 구한 단락전류 Isc=5.5[A]를 감안한다면 부하로서 사용가능한 최대전류는 I=5[A] 정도가 된다. 따라서 전지가 공급할 수 있는 최대 전력용량이 5A×0.6V=3W 정도가 됨을 확인할 수 있다.

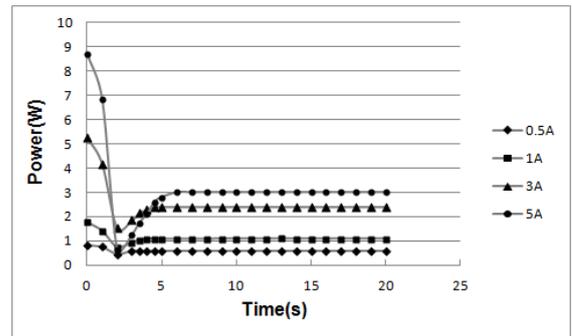


그림 6 출력의 부하전류 의존성
Fig. 6 Load current dependence of power

3.3 램프형 부하전류에 따른 출력특성

그림 3(b)의 램프형 부하의 경우, 시간에 따른 전류증가율 α 를 식 (3)으로 나타내었다.

$$\alpha = \frac{dI(A)}{dt(s)} \quad (3)$$

여기서, 기울기 $\alpha=0.1$ 은 단위시간당 100mA의 전류크기로 3A까지 증가하는 기울기를 의미한다.

그림 7은 부하로서 램프형 전류를 사용했을 때, α 값에 따른 부하전압의 시간적 변화를 나타낸 것이다. 부하를 인가한 직후에 전압강하가 급격하게 일어난 것은 그림 5에 대해서 기술한 바와 같이 산화-환원반응의 과도현상에 의한 과

정으로 볼 수 있다. 그리고 전반적으로 시간 증가에 따라 부하전압이 연속적으로 낮아지는 특성을 나타냈으며, α 값이 클수록 부하전압의 하강 기울기가 커지는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 α 값이 큰 부하일수록 큰 부하전류가 흐르므로 발생하는 전력용량의 한계로 인하여 부하전압이 상대적으로 낮아지는 금속연료전지의 일반적 특성에 따른 현상으로 볼 수 있다. 이 결과는 그림 5에서 보인바와 같이 부하전류가 클수록 초기 전압강하의 폭이 크면서 부하전압이 낮아지는 특성으로도 확인할 수 있다.

그림 8은 α 값 변화에 따른 출력의 시간적 변화를 나타낸 것이다. α 값의 크기에 비례하여 출력이 증가되었으며, 시간에 따른 출력 증가율 또한 α 값이 클수록 커지는 특성을 나타내었다. 이러한 현상은 전력이 부하전류 증가율과 그림 7의 부하전압의 관계로부터 산출되기 때문에 부하전압강하의 기울기보다 부하전류상승의 기울기가 크기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있다. 실험결과로 볼 때, 램프형 부하를 사용하는 경우에는, 공급전력 한도 내에서 부하전압의 전압강하를 특별히 고려해야만 한다.

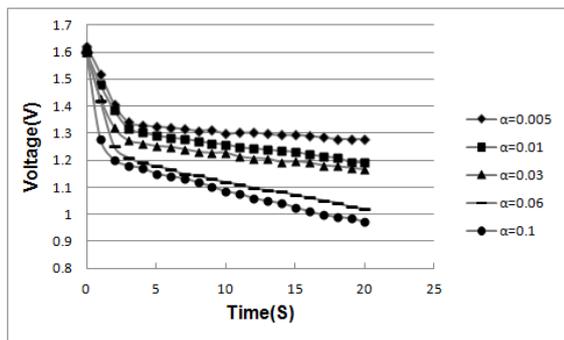


그림 7 부하전압의 α 의존성
Fig. 7 α value dependence of load voltage

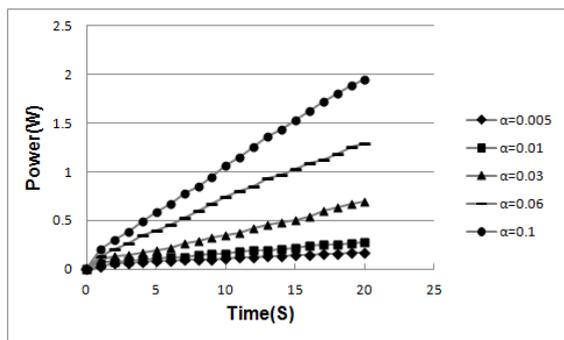


그림 8 출력의 α 의존성
Fig. 8 α value dependence of power

3.4 펄스형 부하에 따른 출력특성

그림 9는 펄스형 부하에 대해서, 부하전류 $I=3[A]$, 펄스폭 $w=10[s]$ 에서, 주기 T 를 1[s], 5[s], 10[s]로 하였을 때의 부하전압의 시간적 변화를 나타낸 것이다. $I=3[A]$ 부하를 건 초기전압은 $E=0.8[V]$ 이었으나 반복되는 펄스주기에서는 $E=0.63[V]$

로 낮아지는 특성을 나타냈으며, 이후로 반복되는 주기적 펄스에 대해서 일괄적으로 $E=0.63[V]$ 를 유지하였다. 이와 같이 펄스부하에 대한 부하전압의 응답이 주기성에 의해서 초기 전압보다 낮아지는 원인은, 산화-환원반응이 진행된 상태에서 부하가 차단되면 이미 생성된 금속이온(슬러지)들이 금속전극과 공기전극 면에 부착되므로 전지를 재가동 할 때, 슬러지가 산화-환원반응에 대해서 방해요소로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 펄스주기 T 가 짧아짐에 따라서 부하전압이 다소 낮아지는 특성을 나타내었다. 이와 같은 현상은 금속의 산화반응에 의해서 생성된 슬러지(금속입자)는 전해질과 혼합되어 전극 면에 부착되지만 전지가동이 정지되면 슬러지 자체의 입자 무게로 인하여 침전현상이 일어나게 되므로 전극 면에 부착된 슬러지 농도는 시간이 경과함에 따라서 점차 열어지는 현상이 나타난다. 따라서 펄스의 단속 주기 T 가 짧아지면 단속 주기가 긴 경우보다 전극 면에 부착된 슬러지의 농도가 상대적으로 높기 때문에 전극에서의 산화-환원반응 활성도가 떨어지기 때문에 전위가 낮아지는 것으로 생각된다.

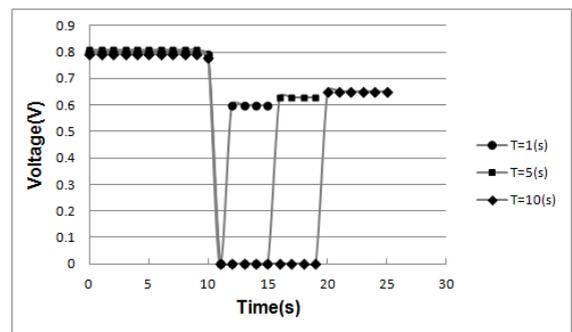


그림 9 부하전압의 주기 T 의존성
Fig. 9 Period T dependence of load voltage

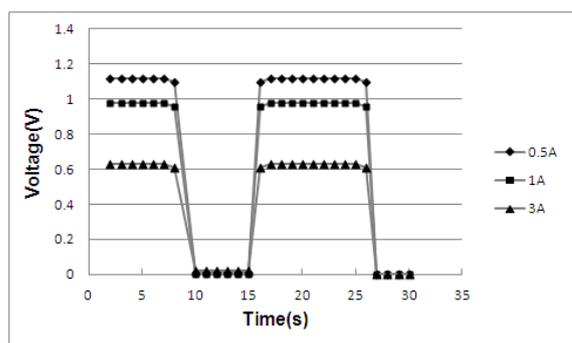


그림 10 부하전압의 부하전류 의존성
Fig. 10 Load current dependence of load voltage

그림 10은 펄스폭 $w=10[s]$, 주기 $T=5[s]$ 인 부하조건에서, 부하전류 크기에 따른 부하전압의 크기를 나타낸 것이다. 부하전류 $I=0.5[A]$, $I=1[A]$, $I=3[A]$ 에 대해서 각각의 부하전압은 $E=1.12[V]$, $E=0.98[V]$, $E=0.63[V]$ 를 나타냈다. 이들 값은 그림 6의 주기성이 없는 스텝형 부하전압의 $E=1.2[V]$,

$E=1.1[V]$, $E=0.8[V]$ 와 비교할 때 다소 낮게 나타났다. 이와 같은 특성은 일정 주기로 반복되는 부하의 경우, 부하전류의 단속 작용으로 인해서 산화-환원반응이 연속적이지 못하고 중간에서 차단됨으로서 그림 8에서 기술한 슬러지 부하이 원인으로 작용했기 때문으로 생각된다.

그림 11에 펄스주기에 따른 출력변화를 나타내었다. 주기가 없는 $T=0[s]$ 에 비하여 주기성을 갖는 $T=1\sim 10[s]$ 에 있어서의 출력이 감소되는 특성을 나타내었다. 전류가 비교적 적은 $I=0.5[A]$ 부하에서의 주기성에 대한 영향은 미미했으나 부하전류가 증가할수록 주기성에 의한 출력저하가 현저하게 나타났다. 이러한 특성은 큰 부하전류에 대응하는 금속전극의 산화-환원반응 속도가 부하전류가 적은 경우보다 상대적으로 느리기 때문에 생긴 현상으로 생각된다. 이는 그림 5에서 알 수 있듯이 부하전류가 증가할수록 일정 전압에 이르는 시간이 다소 길어지는 것으로도 확인 할 수 있다.

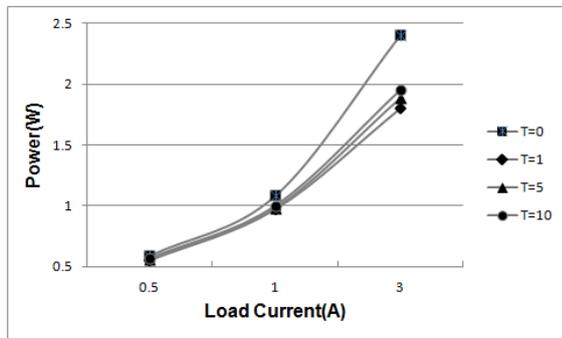


그림 11 주기 T에 따른 출력

Fig. 11 Power according to period T

결과적으로 부하전류가 증가할수록 전지의 부하전류에 대한 대응력이 떨어진다고 볼 수 있다. 이런 현상은 전극에서의 산화-환원반응 정도와 전해질 내 이온의 거동과 관련된 것으로 보이며 향후 좀 더 구체적으로 연구해야 할 부분으로 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 마그네슘-공기연료전지에 있어서, 부하조건이 전지의 출력특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 스텝전류, 램프전류, 펄스전류를 부하조건으로 설정하였으며 단락전류, 개방전압, 부하전압 등의 측정결과로부터 전지의 출력특성을 분석, 검토하였다.

(1) 스텝형 전류부하에서 산화-환원반응이 활성화되는 과정에서 부하전압과 출력이 과도현상이 발생된다는 사실을 확인하였다. 과도상태의 지속시간은 부하전류가 클수록 증가되는 것으로 나타났으며 이는 큰 부하전류에서 전압강하가 증가되었기 때문이며 이로 인해 출력에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 스텝형 부하를 사용하는 경우에는 과도상태에 따른 출력변화를 고려해야만 한다.

(2) 램프형 부하의 경우 전류증가 기울기 α 값이 클수록

부하전압의 전압강하 기울기가 증가되는 특성을 나타냈으나 출력은 오히려 크게 증가한 것으로 나타났다. 이러한 출력 증가는 부하전압의 전압강하 보다는 부하전류의 증가율이 우세하게 작용했기 때문이다. 그러므로 α 값이 큰 경우에도 저전압으로 대출력에 대응가능하다고 판단된다.

(3) 펄스형 부하에 대한 부하전압의 응답이 주기성에 의해서 초기전압보다 저하되는 현상과 부하의 단속 주기가 짧을수록 부하전압과 출력이 낮아지는 특성을 나타내었다. 이는 산화반응에서 생성된 금속슬러지가 전극의 산화-환원반응 활성도를 저하시키는 원인으로 작용한 것으로 사료되며 높은 출력을 얻기 위해서는 단속주기를 낮추는 것이 바람직하다고 하겠다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2012-R110)

참 고 문 헌

- [1] B. Worth, A. Perujo and K. Douglas, "Investigation on storage technologies for intermittent renewable energies : Evaluation and recommended R&D strategy", WP ST9-Metal/Air Report, pp. 1-19, 2002.
- [2] Richard, K et al, "Aluminium-Air Cell: A Hands-on Approach to the Teaching of Electrochemical Technology", Int. J. Engng. Ed. Vol. 18, No. 3, pp. 379-388, 2002.
- [3] S. M. Faris et al, "Metal-air fuel cell battery system employing metal fuel cards", US patent 6,544,678B2, 2003.
- [4] 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.
- [5] Y. H. Kim, "The Effect of Ion Exchange Membrane on the Electrical Conduction in Metal Fuel Cell", Trans., KIEE, Vol. 59, No. 12, pp. 2235-2239, 2010.
- [6] 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.
- [7] 오지영, "금속연료전지의 원리 이해와 실용성을 높이기 위한 연구" (주) MEET 금속연료전지 실험보고서 pp.1-19, 2003.
- [8] K. F. Blurton and H. G. Oswin, "Refuelable batteries", Energetics Science Inc. pp. 48-69, 2000.

저 자 소 개



김 용 혁 (金 龍 赫)

1988년 8월 인하대학교 공학박사
1993년 3월 일본 명성대학 연구교수
1988년-현재 가천대학교 전기공학과 교수