

금속-공기전지의 Anode전극 반응에 관한 연구

김용혁^{1,a}

¹ 경원대학교 전기공학과

Study on the Anode Electrode Reaction in the Metal-Air Cell

Yong-Hyuk Kim^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Kyungwon University, Sungnam 461-701, Korea

(Received October 1, 2010; Revised November 19, 2010; Accepted November 22, 2010)

Abstract: In this study, magnesium (Mg), zinc (Zn) and aluminium (Al) as anode electrode and the solution of NaCl dissolved with 2~20 wt% as electrolytes were used for the metal-air cell. The open circuit voltage, short circuit current and I-V characteristics upon different kinds of anode electrode and electrolyte concentration were investigated. The open circuit voltage, initially about 1.45 V, rises to 1.6 V during the first 10 minutes indicating the necessity of an induction time to activate the catalyst on the air cathode. The short circuit current increases with an increased concentration of NaCl, causes an increase in the conductivity of the electrolyte solution, but the open circuit voltage did not undergo influence of electrolyte. From NaCl 20 wt% electrolyte, the maximum output power of the magnesium electrode materials was measured with 177mW. It is found that the power characteristics of metal-air cell could be improved by using magnesium electrode materials in the NaCl electrolyte.

Keywords: Metal-air cell, NaCl electrolyte, Anode electrode, Cathode electrode, Electrolyte concentration

1. 서론

그동안 화석연료의 사용으로 인하여 생성된 다량의 질소산화물이나 이산화탄소 등이 지구 온난화 현상의 주범으로 지목되면서부터 공해 없는 친환경 에너지에 대한 관심이 집중되고 있다. 이에 대한 대안으로 풍력, 파력, 지열, 태양에너지 등이 거론되고 있지만 기존화석연료에 의한 전력을 대체하기에는 현실적인 한계를 실감하고 있는 상황이다. 따라서 현재의 에너지 시스템을 유지하면서 친환경적으로 발전 가능한 분야로서 대두되고 있는 새로운 발전방식이 연료전지 분야이다. 연료전지는 산화 가능한 화학물질인 수소, 알코올, 수소화합물, 금속 등의 산화반응을 통해서 에너

지를 생산하는 방식의 전기화학전지로서 오염물질이 거의 배출되지 않는 청정한 차세대 에너지원으로의 유용성이 높기 때문에 전극물질의 개발이나 구조개선 등을 통하여 효율을 개선하고자 하는 연구가 진행되어왔다. 그러나 수소를 연료로 사용하는 대부분의 연료전지는 수소를 제조하는 비용문제가 전지의 효율성에 큰 걸림돌로 작용하고 있다.

이에 비해서 연료를 금속으로 사용하는 금속-공기전지 (이하 공기전지)는 수소로 사용하는 수소연료전지에 비해서 전지의 가격이 저렴하고 연료로서 금속을 사용하므로 출력밀도가 높고 수용성의 전해질을 사용하기 때문에 화학안정성 면에서 매우 우수한 것으로 알려져 있다 [1,2]. 공기전지에 있어서 음극 (anode) 금속물질은 전자를 내어주고 자신은 산화되어 전해질 내로 용해되며 양극 (cathode)으로 사용되

a. Corresponding Author; kimyh@kyungwon.ac.kr

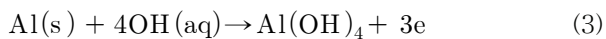
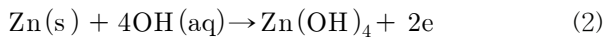
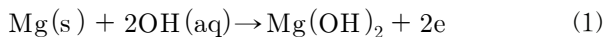
는 공기 중 산소는 전자를 받아서 자신은 환원된다. 따라서 두 전극의 각각 다른 전기화학적 반응에 의해서 생성된 전위차에 의해서 전해질 내에 용해된 +, - 이온은 각각 음극과 양극 방향으로의 이동함으로써 전기적 폐회로가 완성된다. 이때 외부에 큰 에너지를 전달하기 위해서는 전지의 두 전극 사이에 충분한 전압과 전류가 생성될 수 있도록 적절한 전극물질과 전해질의 선정이 무엇보다 중요하다고 하겠다. 이와 같은 견지에서 전지의 성능 개선을 위한 다양한 연구가 전극 구조의 효율성에 맞추어 진행되고 있다 [3-7]. 그러나 공기전지의 성능개선 관점에서 전해질과 Anode전극재료의 상관관계에 관한 연구는 아직 미비한 편이다.

따라서 본 연구에서는 NaCl를 전해질로 하는 공기전지의 에너지효율 향상의 한 방법으로 Anode전극 종류에 따른 전기적 반응관계를 검토하였다. 이를 위하여 Anode전극물질의 화학반응 고찰과 전극물질과 전해질 농도에 따른 기전력의 시간변화, 부하조건에 의한 전압-전류 및 출력특성 등을 분석하여 NaCl 전해질 농도에 따른 Anode전극재료의 최적조건을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Anode 전극 반응

Anode 전극으로 Mg, Zn, Al를 사용하는 경우, 다음 반응식과 같이 각 금속원자 1개는 수분 (H₂O)의 수산화 (OH⁻)와 산화반응을 일으킴으로서 전자를 방출하여 전위를 생성한다 [8].



이때 Anode 전극 Mg, Zn, Al의 전위는 각각 2.69 V, 1.21 V, 2.33 V로 나타나며 각 전극의 산화반응에 의해서 생성된 수산화물은 전기가 통하지 않는 반응물로서 용재 (slag)상태로 침전된다.

2.2 Cathode 전극 반응

Cathode 전극은 그림 1과 같이 Anode 전극에서

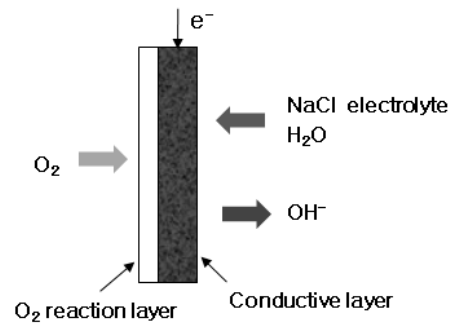
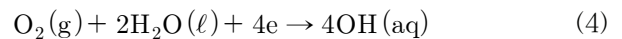


Fig. 1. Cathode electrode reaction.

생성된 전자를 외부회로를 통해서 받아들여 공기 중의 산소와 환원반응을 일으키면서 수산화 (OH⁻)를 만들고 0.4 V의 전위를 생성한다. 1몰의 전해농도에서의 Cathode 전극반응은 다음 식과 같다.



전도층인 활성탄소는 집전용의 전극작용 뿐만이 아니라 높은 전도성으로 인하여 전지의 내부저항을 줄일 수 있기 때문에 전지내부 손실에 의한 기전력 감소를 최소화할 수 있다. 또한 전해질과의 접촉에 따른 전기화학반응을 촉진시키는 작용을 하게 된다.

2.3 실험

본 실험에서 사용된 공기전지의 구조를 그림 2에 나타내었다. 양극전극은 촉매화 된 활성탄소 내에 Ni-mesh를 삽입하여 산소와의 반응을 활성화 시킨 구조로서 전해질과의 접촉면은 친수성막을 사용하였고 공기 접촉면에는 소수성막을 사용하여 전해질 누수를 방지하면서 다공성 구조 통하여 공기흡입의 효율성을 높였다. 음극전극은 크기 1 x 95 x 95 mm의 Mg합금전극 (AZ91)과 순도 99.9%의 Zn전극과 Al전극을 사용하였다. 두 전극간의 거리는 5cm로 하였으며 전해질로는 NaCl 수용액 2~20 wt%를 사용하였다. Cathode 전극으로의 산소공급은 대기공기를 통해서 흡입토록 하였다. 단락전류와 개방전압은 True RMS multimeter (Agilent U1242A)사용하여 정상상태에서 측정하였다. 전해질 농도는 Digital salt meter (Takemura TM30D)를 사용하여 0.0~30.0 wt% 범위

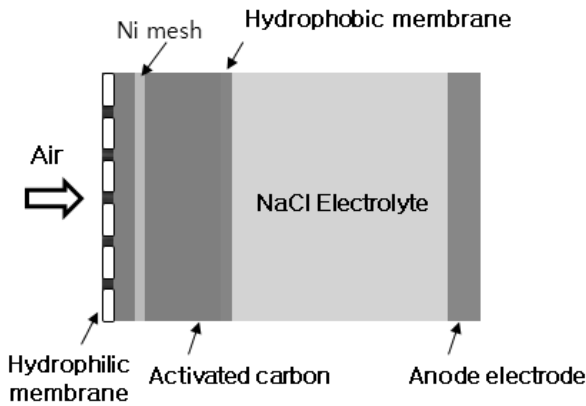


Fig. 2. Configuration of air cell.

에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Anode 전극재료에 따른 개방전압

전기화학전지에서 생성되는 기전력은 화학적 작용에 의해서 발생되기 때문에 불안정한 초기 화학반응 상태에서 안정된 정상반응 상태에 이르기까지 기전력의 변화를 수반하는 과도상태를 거치게 된다. 공기전지의 경우 전위를 발생시키는 화학반응은 주로 전해질과 Anode전극 물질 사이에서 일어나므로 전해질의 종류나 Anode 전극물질의 종류에 따른 기전력의 변화를 예상할 수 있다.

그림 3에 NaCl 5 wt% 전해질에 있어서, Anode전극 재료에 따른 개방전압의 시간변화를 나타내었다. 화학반응이 일어난 초기상태로부터 1분이 경과할 때까지는 개방전압이 매우 급격하게 증가하는 특성이 관찰되었고 1분이 경과한 시간부터 안정된 값을 나타내면서 약간 증가하는 변화 양상을 나타내었고 10분 정도에서 안정된 전압특성을 보이고 있다. 이는 Cathode 공기극 촉매가 활성화하는데 걸리는 시간으로 생각된다. Al전극의 경우, 시간에 의존되지 않고 거의 일정 전압을 유지하였으나 Mg전극이나 Zn전극의 경우 약간 증가되는 현상을 나타내었다. 이와 같은 현상은 NaCl 전해질과 각 전극반응의 차이를 나타내는 것으로 Al은 비교적 짧은 시간에 안정된 화학반응을 나타낸 반면 Mg나 Zn 전극의 경우에는 안정 상태에 이르는 화학적 반응시간이 다소 길게 작용한

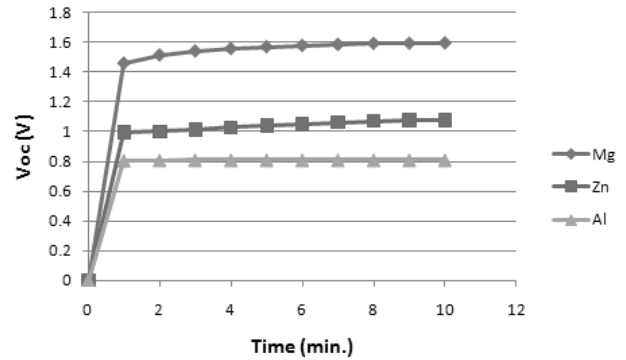


Fig. 3. Open circuit voltage according to time.

것으로 볼 수 있다. 그리고 Mg전극에서 1.6 V로서 Zn이나 Al전극에 비해 매우 높게 나타난 것은 Mg전극이 NaCl 전해질과 화학반응성이 매우 우수하다는 것을 보여준 것으로 볼 수 있다. 안정 상태에서 Mg, Zn, Al 전극에 대한 전압이 1.6 V, 1.1 V, 0.8 V로서 식 (1)~ (3)의 전극반응으로부터 산출한 이론값에 비해 비교적 낮게 측정된 것은 전지의 화학반응 상태나 이온전도에 따른 내부저항 등이 작용했기 때문으로 생각된다.

3.2 Anode 전극에 따른 I-V특성

공기전지에 있어서 부하단 전압에 따른 전류특성은 전지의 성능을 평가하는 주요 척도가 된다. 그림 4에 농도 5 Wt%의 NaCl 전해질에 있어서 Anode전극 종류에 따른 부하전압-전류특성을 나타내었다. 부하전류가 증가함에 따라서 부하 단자전압은 상대적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 전지로부터 일정한 기전력이 공급되고 있는 상태에서 부하저항의 감소에 따라 전류가 증가되기 때문에 부하 양단의 전압강하가 낮아지는 오옴 법칙에 따른 현상으로 볼 수 있다.

비교적 전류 값이 적은 100 mA 이하의 저 전류영역에서 전압강하가 급격하게 떨어지는 특성을 나타낸 것은 전해질과 전극 사이의 계면에서 생긴 분극작용에 의한 전위장벽의 형성에 기인된 것으로 생각된다. 0.4 V의 전압에 대해서 Mg, Zn, Al전극의 전류는 각각 15 mA, 140 mA, 380 mA로 측정되었다. 이 결과를 통해서 Anode전극 물질이 전지의 에너지 방전량에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있고 Mg전극 물질이 NaCl 전해질과의 화학반응성이 매우 활성화된다는 것을 확인할 수 있다.

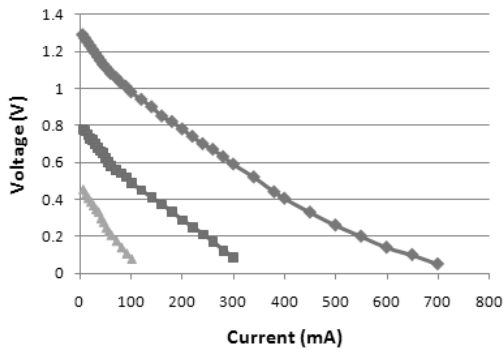


Fig. 4. I-V characteristics according to Anode electrodes.

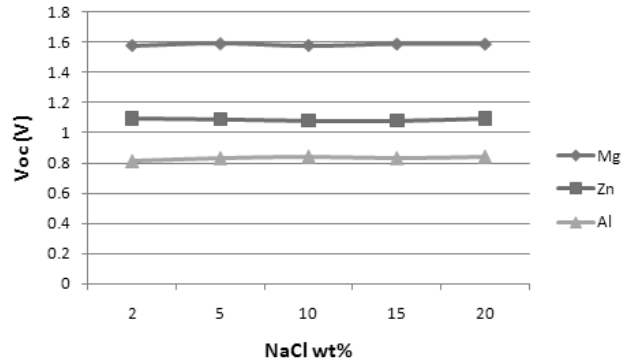


Fig. 6 Open circuit voltage according to NaCl wt% concentrations.

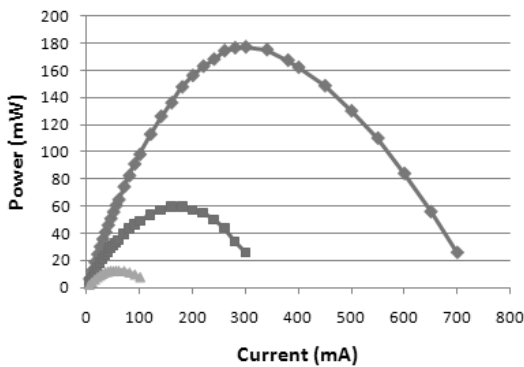


Fig. 5. Power characteristics according to anode electrode materials.



Fig. 7. Short circuit current according to NaCl wt% concentrations.

3.3 출력특성

그림 5에 Anode 전극재료에 따른 출력특성을 전류 변화에 따라 나타내었다. 이 그래프는 그림 4의 I-V 특성곡선으로부터 $P=VI$ 의 관계로 구하였다. Anode 전극재료 Mg, Zn, Al에 대해서 각각의 전류값 300 mA, 180 mA, 60 mA에서 최대출력을 나타냈으며 이때의 최대출력은 177 mW, 59.58 mW, 12.6 mW로 계산되었다. 이와 같이 어느 특정한 부하 전류에서 출력이 최대로 되는 특성은 부하저항과 전지 내부저항의 임피던스정합에 따른 현상으로 볼 수 있다. 따라서 화학반응이나 전해질 이온이동 등의 영향에 의한 내부저항이 Anode전극재료에 따라서 다르게 나타난다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 특성은 NaCl 전해질이 Anode전극물질 중에서 Mg전극에 대해서 화학반응이나 이온작용 면에서 가장 이상적으로 작용하고 있음을 보여준 결과라 할 수 있다.

3.4 전해질 농도특성

전기화학전지에 있어서 전해질은 Anode전극과의 화학반응을 일으켜서 전위를 생성하면서 전리된 이온들의 전기전도 매질로 작용하기 때문에 전지특성을 향상시키기 위해서는 전해질 농도에 대한 Anode전극의 영향에 대해서 조사할 필요가 있다. 그림 6은 10분 경과한 상태에서 전해질 농도 2~20 wt% 변화에 의한 개방전압의 변화를 Anode전극재료에 따라서 나타낸 것이다.

전반적으로 전지의 개방전압은 각 Anode전극에 대해서 전해질 농도에 대한 의존성은 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과는 식 (1)~ (3)에서 나타낸 Anode전극의 반응식과 같이 전해질과 전극 간의 화학반응에 의해서 생성되는 기전력은 전해질 내에서 이온화된 수용액 전해물질에 의해서 생성되는 것이 아니라 양

전극 간의 전위차에 의해서 이온화된 물 (H_2O)의 H^+ 와 $(OH)^+$ 성분에 의한 결과로 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 갈바니전지에 대한 기전력 발생 과정에 관한 실험결과 일치된 양상을 보이고 있다 [9]. 그리고 Anode 전극재료 Mg, Zn, Al에 있어서의 개방전압이 각각 1.6 V, 1.1 V, 0.8 V로 측정된 것은 각 재료에 따라서 $(OH)^+$ 이온과의 반응성이 다르기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

그림 7에 NaCl 전해질의 농도에 의한 단락전류의 변화를 Anode전극재료에 따라 나타내었다. 전반적으로 전해질 농도가 증가할수록 단락전류가 크게 증가하였으며 전해질 농도가 큰 영역에서는 증가 기울기가 약간 감소하는 특성을 나타내었다. 전해질 농도에 따른 전류의 증가는 전해질의 농도가 전지의 출력특성을 결정하는 주요 요인으로 작용하고 있음을 보여주는 것으로 볼 수 있다. 특히 Mg전극의 경우, NaCl 20 wt%에서 1000 mA 정도의 높은 전류값을 나타내었고 Zn, Al에 있어서도 각각 380 mA와 200 mA를 나타내었다. 따라서 NaCl 전해질을 사용하는 공기전지에 있어서 Mg재료가 Anode전극으로 가장 이상적이라 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 공기전지의 출력특성에 미치는 Anode전극재료에 대한 영향을 조사하였다. 공기전지의 개방전압은 시간에 따라서 변화가 나타나지 않았으며 Anode 전극재료에 따라서 큰 차이를 나타냈다.

Anode 전극재료 Mg, Zn, Al에 대해서 각각의 최대 출력은 177 mW, 59.58 mW, 12.6 mW로 측정되었다.

공기전지의 개방전압은 전해질 농도의 영향을 받지 않았으나 단락전류는 전해질 농도의 증가에 따라 크게 증가하였으며 Mg전극재료에 있어서 NaCl 20

wt% 조건에서 1000 mA 정도의 높은 전류값을 나타내었다.

이상의 결과로서 NaCl전해질을 사용하는 공기전지에 있어서 가장 이상적인 Anode 전극은 Mg전극재료임을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

REFERENCES

- [1] R. Roffia, V. Concialini, and C. Pardisi, *J. Chem. Educ.* **65**, 3 (1988).
- [2] T. A. Lehmen, P. Renich, and N. E. Schmidt, *J. Chem. Educ.* **70**, 6 (1993).
- [3] I. Iliev, A. Kaisheva, Z. Stoynov, and H. J. Pauling, *Advanced materials ICAM 97* (Strasbourg, France, 1997) p. 16.
- [4] D. Linden, *Handbook of Batteries* (McGraw-Hill, 1995).
- [5] J. H. Kim, S. U. Uum, S. E. Moon, M. S. Youn, J. Y. Kim, J. S. Park, and J. H. Park, *J. KIEE*, **17**, 4 (2004).
- [6] D. A. J. Rand, R. Woods, and R. M. Dell, *Batteries for Electric Vehicles* (John Wiley & Sons Inc, 1998).
- [7] K. F. Blurton, and A. F. Sammells, *J. Power Sources*, 4 (1979).
- [8] A. Perujo, and K. Douglas, Storage technology report WPST 9, (2002).
- [9] Y. H. Kim, *Trans. KIEE* **59**, 9 (2010).