

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 7, No. 2, Aug. 1978

<研究論文>

알루미늄 陽極溶출에 관한 研究(II)*

南宗祐·朴勝祥·朴贊燮
仁荷大學校 化學工學科
(1978. 6. 20 接授)

A Study on the Anodic Dissolution of Aluminum(II)

C.W.Nam, C.S. Park and C.S. Park
Department of chemical Engineering, College of Engineering
Inha University, Inchun Korea
(Received, Jun. 20, 1978)

ABSTRACT

In many cases oxide films formed on metals in atmosphere or aqueous solution are chemically inactive, especially it is the case with aluminum. In this study, anodic dissolution of aluminum was done using various electrolyte and cathode, mechanism of which was examined.

As a consequence, oxide film on aluminum surface was dissolved together with the dissolution reaction of metal by the anodic current. It was shown that the dissolution reaction due to the contact between electrolyte and metal happened in the same time.

1. 序 論

廢水 및 工業用水處理用 凝集劑로서 알루미늄의 電
溶解出에 의한 水酸化알루미늄을 使用하는 報告^{1)~3)}
가 있어, 本研究에서는 알루미늄金屬을 陽極으로하여
各種支持電解質溶液에서의 陽極電流에 의한 溶出反
應의 內容을 檢討코져 하였다. 많은 種類의 金屬이 大
氣中 또는 水溶液중에서 특히 알루미늄과 같은 金屬에
서도 그 表面에 比較的 化學的 活性이 적은 酸化物被膜
이 잘 形成되는 경우가 있다. 이와같이 알루미늄金屬
表面에 잘 形成되는 不動態化被膜이 $Al \rightarrow Al^{3+}$ 와 같은
陽極溶出反應에 미치는 影響등을 檢討키 위하여, 알루
미늄陽極溶出에 관한 電流效率을 測定하고 陽極室에서
의 發生가스를 捕集分析하여, 이들 結果로부터 알루미
늄金屬의 陽極溶出反應의 內容을 推定코져 하였다.

2. 實驗方法

2-1 陽極溶出用 알루미늄試片 및 前處理 : 두께 0.5
mm 알루미늄板을 陽極溶出用 試片으로서 使用하였으
며, 순도는 99.5% 이상으로서 原子吸光分析(Varian
Tech Model 1200)에 의한 組成分析結果는 Table 1과
같다.

Table 1. Chemical composition of Al-sheet.

Compo- nents	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Mg	Others
Contents (%)	99.5	0.32	0.09	0.03	0.005	0.005	0.004	0.046

Sandpaper (600CW, 800CW, 1000CW)로 試片表面
을 研磨한후 벤젠, 鹽酸 및 蒸溜水의 順序로 洗滌한후
즉시 에틸알코올로 洗滌하여 데시케이터중에 放置한후
化學天秤에 의해 試片의 重量을 測定하였으며, 電解溶
出시킨후의 알루미늄電極의 重量을 測定키 위하여 電
解溶出을 중지하는 즉시 電解槽에서 꺼내어 蒸溜水 및
에틸알코올로 洗滌하여 데시케이터중에서 乾燥시킨후

* 1978年度 韓國腐蝕學會 春季學術發表會(漢陽大學校)
에서 발표.

秤量하였다.

2-2 알루미늄陽極溶出用 電解裝置 및 電流效率算出 : 20V, 5 A 容量의 定電位電解裝置(YANACO-VE705)를 直流電源으로 하여 定電流電解에 의해 알루미늄金屬을 陽極溶出 시켰으며, 이 경우 通電量은 銅電量計를 使用하여 測定하였다. 알루미늄陽極溶出量은 電解前後의 알루미늄陽極의 重量減少를 測定하여 決定하였고, 이로부터 電解溶出에 관한 電流效率을 算出하였다.

電解槽는 無隔膜電解槽와 陽極室과 陰極室의 發生가스의 混入을 防止키 위하여 H-type 隔膜電解槽를 使用하였고, 陰極으로서는 납, 亞鉛, 白金 및 黑鉛을 使用하였다.

2-3 副反應에 의한 發生가스의 捕集 및 分析 : 알루미늄金屬의 陽極溶出反應外에 副反應으로 發生될 수 있는 酸素 및 水素가스를 捕集코져 Fig. 1과 같은 가스捕集裝置를 使用하였다. 陽極室에서 發生되는 가스중에는 電極反應에 의한 酸素와 電極反應外의 金屬溶解反應에 의한 水素가스도 發生할 수 있기 때문에 Orsat 가스分析器를 使用하여 陽極室에서 發生된 가스를 알카리성

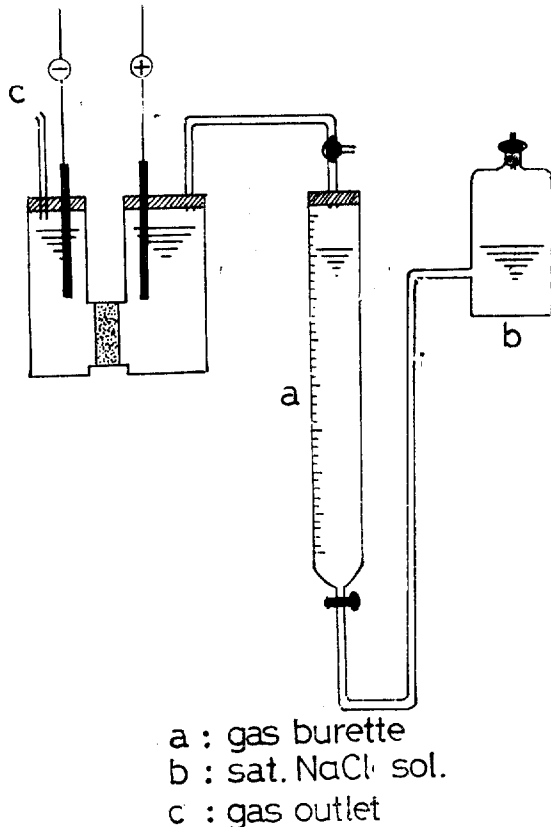
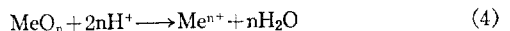
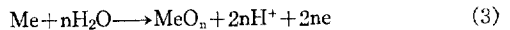
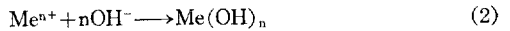
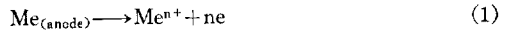


Fig. 1. Apparatus for electrolytic gas capture.

피로가을溶液에 吸收시킨후 殘量가스를 水素가스로 간주하였다.

3. 結果 및 考察

電解質水溶液중에서 金屬을 陽極으로하여 電流를 通過시킬때 電極表面에서 일어날 수 있는 現象으로서 다음과같은 몇가지 事項을 생각할 수 있다. 즉 金屬이온으로의 溶出反應, 溶出에 의해 生成된 金屬이온과 溶液成分과의 化學反應, 酸化被膜의 形成 및 酸化被膜의 溶解反應등을 생각할 수 있으며, 이들反應을 간단히 化學反應式으로 表現하면 다음과 같다.



이들 反應중 특히 알루미늄金屬의 경우는 (1), (2), (3)과 같은 反應에 의해 不動態化被膜이 形成되는 傾向性이 있으며, Pourbaix 에 의하면⁴⁾ Fig. 2에 顯示된바와 같이 pH 4 ~ 8 領域에서는 특히 酸化物의 不動態化被膜이 安定한 領域이다. 그러나 이와같은 酸化物被膜이 安定한 領域이외의 液性에서도 溶液種類에 따라 被膜形成이 가능하리라고 推定되며, 만일 이와같은 경우 被膜生成速度가 被膜形成速度보다 클때는 不動態化被膜의 成長現象이 일어날 것이다.

실제로 高橋등⁵⁾에 의하면 定電位(0.3V vs. S.C.E. 40°C)에서 陽極酸化시켰을 경우 液性에 따라 陽極電流의 經時變化가 나타난다(Fig. 3). 이와같이 pH 값이 커질수록 陽極電流의 減少現象이 생기는 것은 알루미늄

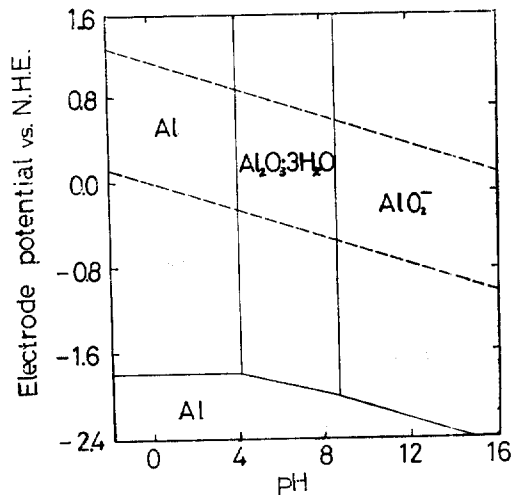


Fig. 2. pH-E plot of Al-metal.

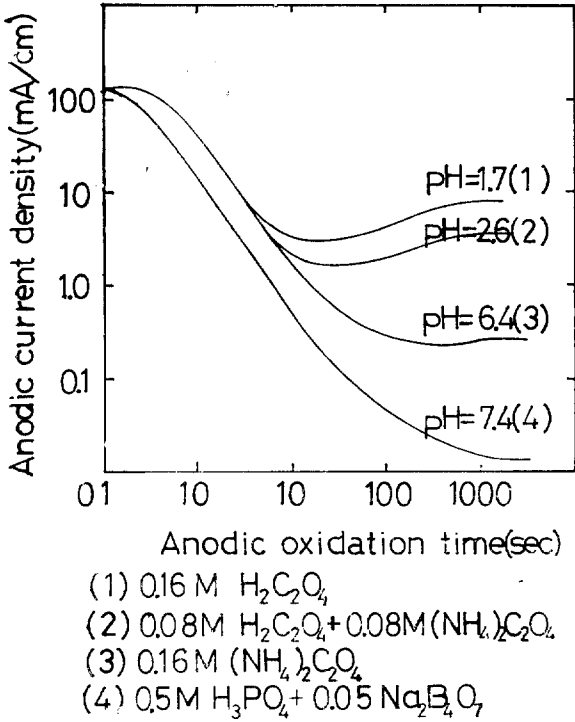


Fig. 3. Relation between anodic oxidation time and current density of aluminum anode at constant potential.

陽極表面에 不動態化被膜의 形成때문이라고 생각하고 中性溶液중에서는 比較的 均一하면서 緻密한 被膜形成과 더불어 被膜의 溶解速度가 減少함에 따라 單調로운 陽極電流의 減少現象이 나타난다고 생각하고 있다. 한편 酸性溶液중에서는 초기에는 被膜形成으로 인한 陽極電流의 減少現象이 나타나다가 다시 電流의 上昇現象이 생기는것은 多孔質被膜의 形成과 被膜의 溶解速度가 커지기 때문이라고 생각하고 있다.

따라서 本實驗에서는 各種陰極를 使用하여 各種支持電解質溶液중에서의 定電流電解에 의한 알루미늄陽極의 重量減少로부터 陽極溶出에 대한 電流效率을 算出하여 Fig. 4 ~ 7에 圖示하였다.

無隔膜電解槽중에서 알루미늄陽極電位の 經時變化에 관한 報告¹⁾에 의하면, 즉 水素過電壓이 가장 작은 白金陰極의 경우, 납 亞鉛 및 黑鉛陰極의 경우와는 相異한結果가 나타난다는 것에 注目하여 實際로 陽極溶出시킬 경우, 陰極種類에 따라 溶出狀態가 달라질 것으로 推定되어 前述한 4種의 陰極를 選定하였다. 그러나 實際로 Fig. 4 ~ 7에서 볼수 있는 바와 같이 陽極溶出時 陰極種類에 따라 큰 差異가 나타나지 않음을 관찰할수 있었다.

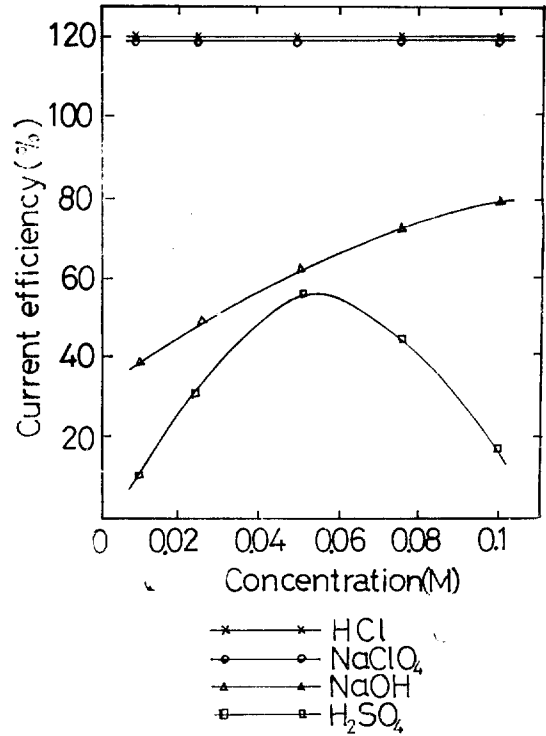


Fig. 4. Relation between current efficiency and electrolyte concentration at graphite cathode.

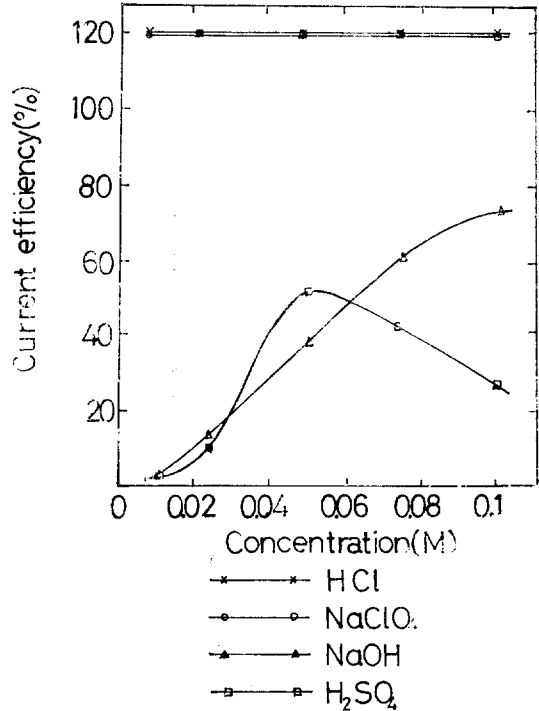


Fig. 5. Relation between current efficiency and electrolyte concentration at Pt-cathode.

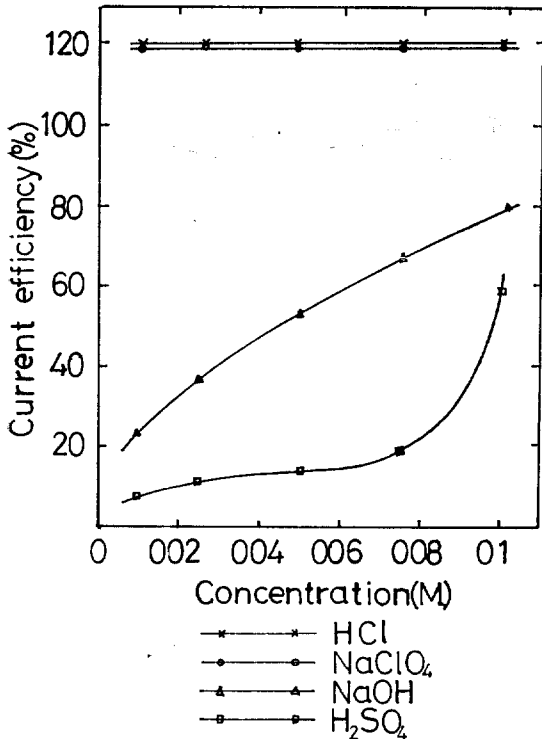


Fig. 6. Relation between current efficiency and electrolyte concentration at Pb-cathode.

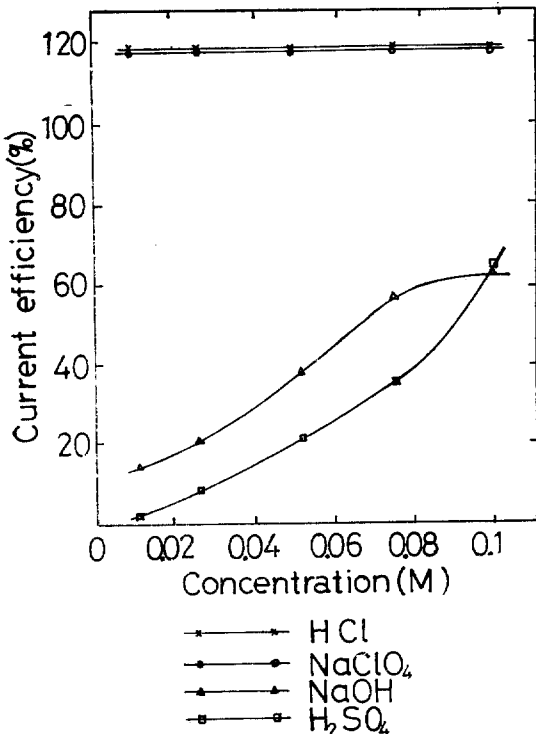
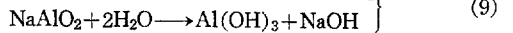
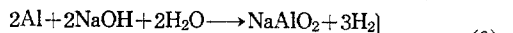
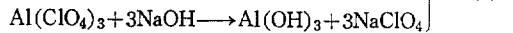
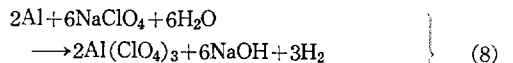
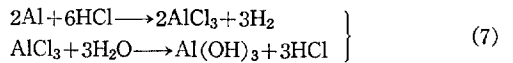
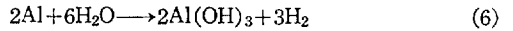


Fig. 7. Relation between current efficiency and electrolyte concentration at Zn-cathode.

電解質로서는 HCl, NaClO₄, NaOH 및 H₂SO₄를 使用하였으며, 鹽酸 및 過鹽酸나트륨의 경우만은 約 120%의 電流效率을 나타내고 있다. 이는 다음과같은 陽極溶出反應을 基準으로 생각하면 電流效率은 100% 이상일 수 없겠으나, 實際로 120% 이상이 되는 것은 (5) 式과같은 電極反應에 의한 金屬의 溶出反應에 다음과 같은 電解質溶液과의 金屬溶解反應이 存在 하기 때문이라고 推定할 수 있다.



따라서 이와같은 電解質水溶液 중에서 金屬溶解反應이 電解溶出反應에 수반하여 동시에 같이 일어난다고 생각하여, 陽極室에서 發生되는 가스를 捕集하여 分析한結果 相當量의 水素가스가 發生함을 確認할 수 있었다.

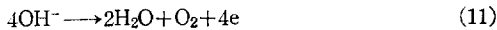
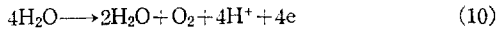
黃酸과 水酸나트륨을 支持電解質로 使用할 경우에는 陽極溶出反應에 대한 電流效率이 100%가 안되지만, 이 경우에도 陽極室에서 水素가스가 發生하는 것이 定性的으로 確認되었으며, 알루미늄金屬表面에 不動態化被膜이 잘形成될 수 있는 黃酸이나 水酸化나트륨 水溶液에서도 陽極溶出反應외에 水溶液과의 金屬溶解反應도 부수적으로 일어나고 있음을 알 수 있었으며, 그 反應量에 관한 定量的인 檢討는 다음 課題로 하겠다.

前述한바와같은 水溶液중에서 金屬의 溶解反應에 의해서 알루미늄陽極이 溶解되기 위해서는 電解質水溶液중에서 金屬이 직접 接觸되어야 한다. 즉 陽極電流에 의해서 알루미늄金屬表面에 形成된 酸化物被膜이 水溶液중의 어떤 成分에 의해서 一次的으로 溶解되면서 二次的으로 溶液과 金屬이 接觸되어 溶出되는 경우를 생각할 수 있고, 또다른 경우로서 陽極電流에 의해서 一次的으로 不活性被膜이 形成되고, 계속해서 다시 二次的으로 不活性被膜이 陽極電流에 의해서 破壞되면서 알루미늄金屬의 溶解反應이 일어난다는 두가지 經路를 推定할 수 있다.

이상의 두가지 經路중 前者의 경우와 같이 酸化物被膜이 溶液成分에 의해서 溶解되는가를 確認하기 위하여 陽極電流를 흘려주지 않은 狀態에서 常溫下에 있는 前述한 各種 電解黃水溶液(0.1M)중에 알루미늄試片을

두 시간 침적 시켰을 때의 重量減少를 測定하여본 結果, 모든 경우 重量減少가 없었다. 따라서 電流效率이 100% 이상이 되는 것은 前述한 金屬溶解過程중 후자의 經路에 의하여 水溶液중에서 陽極電流에 의하여 알루미늄金屬이 溶解되는 것이라고 推定할수 있었다. 물론 이와같은 溶解過程은 黃酸이나 水酸化나트륨 水溶液중에서도 일어난다고 생각된다.

앞에서 언급한 電極反應으로서는 (5)식과 같은 알루미늄 용출反應外에, 알루미늄金屬表面에서 또는 그表面에 形成된 酸化物被膜이 半導體役割을 하면서 그 被膜表面에서 다음과같은 酸素發生反應이 동시에 일어난다고 생각된다.



이와같은 陽極反應에 의한 酸素發生反應을 確認하기 위하여 前述한 경우와 同一한 電解條件하에서 Fig. 1과 같은 H-type 隔膜電解槽를 使用하여 陽極室에서 發生되는 氣體를 捕集하여 Orsat 가스分析器로 酸素의 含量을 決定해서 酸素發生에 대한 電流效率을 換算한 結果 Fig. 8과 같다.

이와같이 通過된 陽極電流중 一部가 酸素發生에 消費된 것을 감안하면 Fig. 4~7에 圖示되어 있는 알루미늄 양극 용출에 관한 電流效率值보다 더 큰값이 될 것이

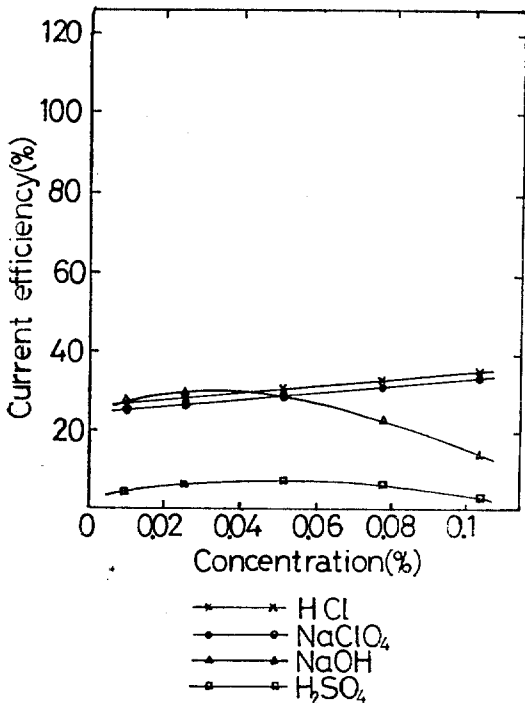
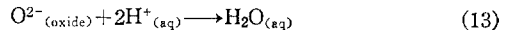


Fig. 8. Current efficiency for oxygen gas generation from anolyte.

며, 이는 水溶液중에서 (5)식과 같은 電解溶出과 無關하게 (6)~(9)식과 같은 溶解反應이 存在하기 때문이라고 생각된다.

이상의 結果로부터 알루미늄金屬을 陽極溶출시킬때 特히 支持電解質로서 鹽酸 및 過鹽素酸나트륨을 使用하면, 알루미늄金屬表面에 生成된 酸化物被膜이 陽極電流에 의해 破壞되면서 (5)식에 의해서 金屬의 溶出反應이 存在한다고 推定된다.

一般的으로 金屬表面에 酸化物被膜이 生成되는 극히 初期에는 金屬溶解反應과 同時에 被膜이 된다는 것이 定說로 알려져 있으며, 이는 金屬의 溶解에 의해 水和한 金屬이온을 生成하며, 이 水和金屬이온이 脫水重合過程을 걸쳐 水酸化物 또는 酸化物로 變化한다고 생각한다. 따라서 이와같은 金屬酸化物의 溶解反應은 酸化物과 溶液境界面間에서 다음과같은 反應에 의해 進行되며,



이와같은 反應의 進行速度는 어느 경우든 酸化物層과 溶液間의 內部電位差에 依存하는 것이라고 생각된다. 前述한바와 같이 陽極電流를 흘려주므로서 알루미늄 電極表面의 被膜과 溶液과의 接觸面에서 部分的으로 (12) 및 (13)식과 같은 反應이 進行되면서 (6)~(9)식과 같은 反應이 反應 (5)와같이 일어나기 때문에 알루미늄 양극 용출에 관한 電流效率이 100%를 超過한다고 생각된다.

한편 알루미늄 양극에서 酸素가 發生하는 것은 알루미늄金屬表面에서는 酸素發生보다는 Al^{3+} 나 또는 Al_2O_3 形成이 더욱 容易하므로, 實際로 酸素發生은 酸化物被膜表面에서 일어난다고 推定된다. 따라서 이와같은 酸化物被膜表面에서 酸素가 發生되기 위해서는 알루미늄 陽極表面에 形成된 알루미늄酸化物被膜이 電導性 또는 半導體役割을 할수 있어야하며, Dignam에 의하면 알루미늄의 陽極酸化物被膜은 生成條件에 따라 $\gamma-Al_2O_3$ 또는 $\gamma'-Al_2O_3$ 의 結晶을 含有하는 無晶形 Al_2O_3 라고 하지만, 實際로는 微細한 結晶의 集合體일지도 모른다고 報告되어 있다⁶⁾. $\gamma-Al_2O_3$ 및 $\gamma'-Al_2O_3$ 는 스피넬(O^{2-} 의 b.c.c. 最密充填格子)과 類似的한 構造로되어 8面體中心부근과 四面體中心부근에 \oplus 이온의 vacancy를 갖는 金屬이온充填不足型的 酸化物이라고 생각한다. 따라서 이 \oplus 이온 vacancy 부근에 Al^{3+} 가 들어가면 化學量的組成 이상으로 알루미늄을 包含하고 있어, 알루미늄과잉형 Al_2O_3 (과잉의 Al는 Al^{2+} 의 形態를 취함)가 되면서 n-type 半導體役割을하여 電導性을 주기 때문에 酸化物被膜表面에서 (10) 및 (11)식에 의해 酸素가 發

생된다고 생각된다.

4. 結論

0.1M이하의 희박한鹽酸, 過鹽素酸나트륨, 水酸化나트륨 및 黃酸溶液중에서 各種陰極을 使用하여 알루미늄金屬을 陽極溶出시킬 경우, 陽極電流가 通過하고 있는 동안은 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$ 와 같은 陽極溶出反應外에 前述한 電解質溶液과 金屬이 直接反應하여 金屬의 溶解反應이 存在함을 確認할수 있었으며, 알루미늄金屬表面에 生成되는 金屬酸化物被膜이 陽極電流에 의해서 溶解되는 것을 推定할수 있었다. 즉 陽極電流가 흐르는 동안은 알루미늄金屬表面의 酸化物被膜의 形成速度보다 被膜의 溶解反應速度가 커져서 알루미늄金屬이 直接溶液과 接觸되어 溶解反應이 일어나면서 水素가스發生과 水酸化알루미늄沈澱이 生成되며, 陽極溶出에 대한 電流效率이 100%보다 큰값을 나타냄을 알 수 있었다. 이와같은 알루미늄金屬의 溶解反應은 특히 鹽酸 및 過鹽素酸나트륨의 경우 현저하게 나타났다.

또한 陽極電流에 의해서 陽極室에서 酸素가 相當量

發生되며, 이는 알루미늄 金屬表面에 生成된 比較的 酸素過電壓이 낮은 酸化物被膜이 半導體役割을 하면서 그 表面에서 酸素發生이 副反應으로 存在한다고 推定할수 있었으며, 이에 관하여서는 더욱 檢討할 課題로 생각된다.

끝으로 本論文은 文敎部研究助成費에 의해 이루어졌기에 이에 謝意를 표함.

참 고 문 헌

- 1) S. J. Park, Master Dissertation, Univ. Inha (1976)
- 2) 鈴木靜夫, "工業用水處理", 內田老鶴園新社, p. 43 (1970)
- 3) 久慈陽一, J. Chem. Eng. Japan, **20**, 37 (1975)
- 4) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". Pergamon Press, Oxford, London (1966)
- 5) 永山政一, 高橋英明, 日化, **5**, 850 (1972)
- 6) M. J. Dignam, J. Electrochem. Soc., **112**, 722, 729 (1965)