

## NaOH 수용액내에서 Al 및 Al-Sn 합금 전극의 전기화학적 거동에 관한 연구

이 경 근 · 김 광 범  
연세대학교 금속공학과

### A Study on the Electrochemical Behaviors of Al and Al-Sn Alloys in NaOH Solution

Kyung-Keun Lee and Kwang-Bum Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Electrochemical behaviors of Al and Al-Sn alloys in NaOH solution were systematically investigated by open circuit potential, I-E polarization and self-corrosion rate measurements. Sn superactivates Al when present in solid solution. The higher the solid solution level, the wider the potential range over which superactivity occurs. For an Al-0.12wt% Sn alloy the potential range over which superactivity occurs extends between the  $\text{SnH}_{4(g)}/\text{Sn}^0$  reversible potential and the  $\text{Sn}^0/\text{SnO}_3^{2-}$  reversible potential. At superactive state, Al-Sn alloys have more negative open circuit potential than that of pure Al and exhibit enhanced polarization characteristics and reduced self-corrosion rate. Increase in partial anodic current and decrease in partial cathodic current at superactive state is due to reduction of oxide film resistance and high hydrogen overvoltage of Sn, respectively. At potential below the  $\text{Sn}^0/\text{SnH}_{4(g)}$  reversible potential, Al-Sn alloys can be hyperactivated i.e. exhibit extremely active, high corrosion behavior.

*Keywords* : Al-Sn alloy, Al-air battery, activation, super activation, hyper-activation.

### 1. 서 론

Al은 우수한 당량무게 (equivalent weight, 2.98 mA/g)와 낮은 전기화학적 전위 (electrochemical potential,  $-2.35V_{\text{SHE}}$ )로 인하여 Al-air, Al-AgO 전지의 양극용 재료로서 적용이 시도되고 있다. 또한 Al은 산화시 +3가의 높은 산화 상태를 가지므로 Zn, Fe 등 다른 금속과 비교시 우수한 출력 밀도와 에너지 밀도를 나타내며<sup>1,2)</sup> 그 자원이 풍부하여 ampere hour당 원가가 낮다는 장점도 가지고 있다. 이상과 같은 장점으로 인하

여 Al-air, Al-AgO 전지용 양극 재료로서 Al에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나<sup>1-5,7-10)</sup> 표면 산화피막에 의한 전압 손실과 수소발생과 함께 일어나는 부식 반응에 의한 전류 손실 등은 아직 전지용 양극 재료로 Al의 사용을 저해하는 주요 단점이자 반드시 해결되어야 할 문제점으로 지적되고 있다. 또한 Al의 국부적인 용해에 의한 양극 자체의 국부적 붕괴 (disintegration)도 Al 전극의 실용화를 위해 해결되어야 한다.

반응성이 큰 재료인 Al은 산소와의 큰 친화력으로 인하여 표면에 매우 안정한 산화피막을 형

성하므로 대기 중에서는 안정한 거동을 나타낸다. 이같이 Al 표면에 존재하는 산화피막은 양극분극시 혹은 개회로(open circuit)하에서 큰 값의 전압 강하를 유발하며 이에 의한 전압 손실이 전극 재료로서 Al의 문제점으로 지적되고 있다.<sup>1,3,5)</sup> 또한 Al의 가역 전위는 물의 안정 전위 영역보다 낮으므로<sup>7)</sup> 알칼리 수용액 중에서 Al의 전극전위는 Al 용해에 해당하는 산화 반응과 수소발생에 해당하는 환원반응에 의해 결정되는 혼합 전위를 나타낸다. 따라서 국부전지(local cell)의 형성에 의해 Al의 전해(electrodissolution)시 생성된 전자가 물의 분해에 따른 수소발생반응에 사용되어 Al의 양극 효율은 현저히 감소하게 된다. 그러므로 전지용 양극 재료로서 Al 합금의 개발은 표면에 형성된 산화피막의 성질을 개선하여 산화피막에 의한 전압 손실과 Al의 자기 부식에 의한 양극 효율의 감소를 억제하는 방향으로 진행되어야 한다.

문헌 조사에 의하면 Al계 전지의 양극 재료로서 Al의 전기화학적 특성 및 부식 특성을 향상시키기 위하여 Al에 합금원소를 첨가하거나,<sup>5,6,10-16)</sup> 전해액에 첨가제를 첨가하는 방법<sup>8,9)</sup> 등이 제시되고 있다. 그러나 기존의 연구에서는 합금원소 첨가나 전해액 첨가제 첨가에 의해 나타나는 Al 또는 Al 합금 전극의 거동에 대한 현상만을 보고할 뿐 Al 용해에 대한 첨가 원소들의 영향이 Al 용해 기구에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 Al-Sn계 합금을 제조하여 전극 조성, 용액 온도에 따른 개회로 전극전위, 수소발생 속도, 자기부식속도, 분극특성을 조사하여 합금원소 Sn이 NaOH 수용액 중에서 Al의 전기화학적 거동에 미치는 영향을 조사·분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 전극의 제조

본 실험에서 사용한 작업전극은 순수 Al, Al-

0.02wt%, 0.04wt%, 0.09wt%, 0.12wt%, 0.2wt%, 0.4wt% Sn 합금이며, 이때 Al의 전기화학적 거동에 좋지 않은 영향을 미치는 Fe, Cu, Si 등 불순물의 영향을 최소화하기 위해 순도 99.99%의 고순도 Al과 Sn을 사용하였다. 합금의 용해는 Ar 가스 분위기의 유도로내에서 탄소 도가니를 이용하여 수행하였으며, 이를 탄소 주형내에 주입하여 주괴를 제작하였다. 주형과의 접촉에 의해 오염된 표면은 선반가공으로 제거하였다. 이 주괴를 600°C, Ar 가스 분위기에서 2시간 용체화 처리 후 수냉하였다. 이러한 용체화 처리에 의해 Sn은 Al에 최대 0.14wt%까지 고용되게 된다.<sup>17)</sup> 따라서 본 실험에서 사용된 Al-Sn 합금전극 중 0.02, 0.04, 0.09, 0.12wt% Sn이 포함된 합금전극은 Sn이 Al 내에 고용되어 단일 상으로 존재하게 되며, 이 이상 Sn이 함유된 합금전극은 전극 내 Sn이 과포화 되어 제 2상으로 존재하게 된다.

열처리를 수행한 후 다시 선반을 사용하여 직경 8mm 붕으로 가공한 후 5mm 길이로 절단하였다. silver paste를 사용하여 이 원판형 시편과 구리선의 전기적 접촉을 유지하였으며, 이를 epoxy 수지(Struers EPOFI 4135 EPOFIX Small kit)로 mounting하여 면적 0.5cm<sup>2</sup>의 한쪽 면만 용액에 노출되도록 하였다. 노출된 표면은 SiC 연마지 #100, #600, #1200, #2000으로 연마하였으며 전극표면을 ethanol로 세척한 후 증류수를 사용하여 약 5분간 초음파 세척한 후 셀에 장입하였다.

### 2.2 시편의 전기화학적 특성 측정

전기화학 셀은 고온과 고농도의 알칼리 수용액에서도 안정한 Teflon을 사용하여 작업전극, Pt 대전극, SCE 기준전극이 분리될 수 있도록 제작하였다. 특히 수소포집 실험중 대전극에서 발생하는 O<sub>2</sub> 가스와 작업전극에서 발생하는 수소의 혼합을 방지하기 위해 membrane을 사용하여 두 전극을 분리하였다.

개회로 전극전위(Open circuit potential)의 측정을 위해 시편을 셀에 장입한 후 20분간 전극

이 나타내는 전극전위를 관찰하였으며, 안정하게 유지되는 전극전위를 시편의 개회로 전극전위로 결정하였다. 전극의 분극특성을 조사하기 위해  $-2.4 \sim -0.8V_{SCE}$ 의 전위 영역에서  $5mV/sec$ 의 주사속도로 선형분극실험을 수행하였다. Al 및 Al-Sn 합금전극의 전기화학적 거동에 대한 온도 의존성을 조사하기 위해서 용액의 온도는 20, 40, 50 $^{\circ}C$ 로 하였다. 알칼리 수용액내에서 Al의 용해는 환원반응인 수소발생반응과 동시에 진행된다. 따라서 순수한 Al의 용해거동을 조사하기 위해서는 Al 용해와 동시에 진행되는 환원반응에 의한 수소발생의 측정이 요구된다. 본 실험에서는 digital bubble flowmeter(Cole-Parmer, H-32972-00, USA)를 사용하여 수소포집 실험을 수행하였다. Al 용해시 발생하는 수소는 digital bubble flowmeter에 의해 분당 발생하는 수소가스의 부피로 기록된다. 고온 실험시 셀로부터 수소가스와 함께 발생하는 수증기는 응축기를 사용하여 제거하였으며, 미량( $<0.1mL/min.$ )의 수소발생에는  $1mL$  피펫에 비누막을 형성하여 수소가스의 생성속도를 측정하였다. 수소포집 장치의 검증을 위하여 Pt를 작업전극으로 한 정전류실험을 수행하였다. 일정한 환원전류를 Pt 작업전극에 인가시 발생하는 수소의 량을 측정후 이를 인가된 전류에 대해 Faraday's 법칙으로 계산된 이론적인 수소의 량과 비교하였다. 정전류 실험으로부터 측정된 수소의 량과 계산된 이론적인 수소의 량이 모든 온도에서 일치하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 개회로(Open circuit) 조건에서 Al과 Al-Sn 합금전극의 거동

##### 3.1.1 Pure Al과 Al-Sn 합금전극의 개회로 전극전위(open circuit potential)

Fig. 1은 고순도 Al과 0.02, 0.04, 0.09, 0.12, 0.2, 0.4wt%의 Sn을 함유한 Al-Sn 합금전극의

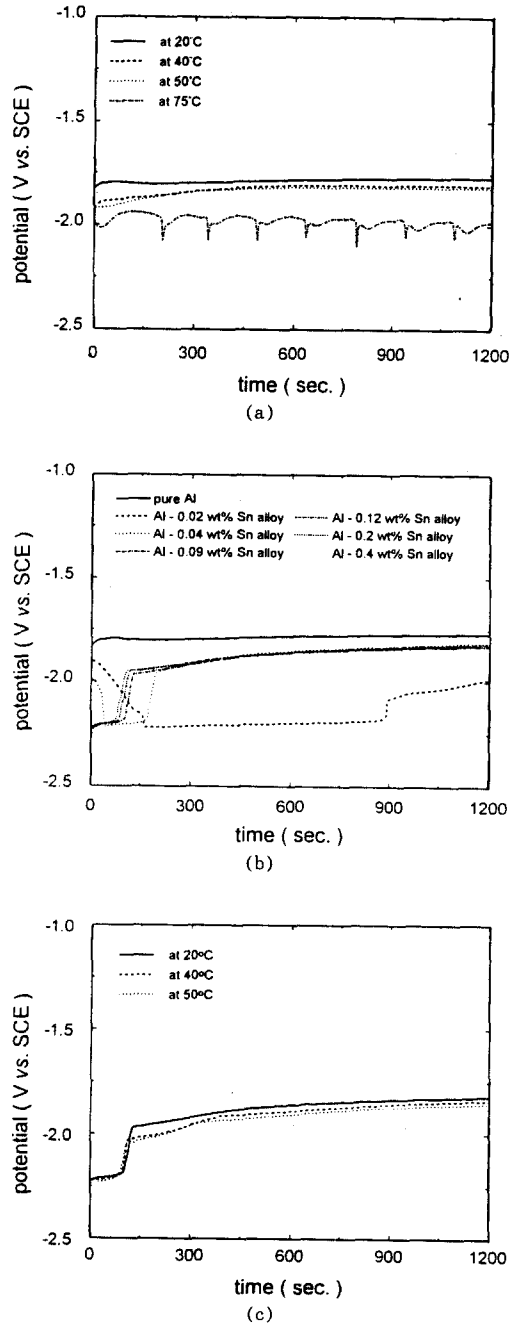


Fig. 1. Variation of open circuit potentials of pure Al and Al-Sn alloys with immersion time in 4M NaOH. a) OCPs of pure Al at various temperatures, b) OCPs of Al-Sn alloys at 20 $^{\circ}C$ , c) OCPs of Al-0.09wt% Sn alloy at various temperatures.

20°C, 4M NaOH 용액내에서의 개회로 전극전위를 나타내며, 이 전위는 Al의 용해와 수소발생의 혼합전위를 나타낸다. Al 및 Al-Sn 합금전극이 4M NaOH 용액에서 나타내는 개회로 전극전위는 순수 Al의 경우 Fig. 1(a)에서와 같이 NaOH 수용액에 장입시 대기중에서 Al 표면에 형성된 산화피막이 부식산물에 의한 보다 치밀한 산화피막(corrosion product film)으로 대체되어 전극전위가 다소 양의 방향으로 이동한 후 일정한 값에 도달하게 된다. Photo 1은 20°C 4M NaOH 수용액내에서 20분간 유지한 후 관찰된 Al 표면의 SEM 사진으로 성장이 진행된 pits가 표면에 고르게 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 이로부터 순수 Al의 알칼리 수용액내에서의 용해는 pit의 생성과 성장에 의해 전 표면에 걸쳐 균일하게 진행되는 것으로 생각된다.

용액의 온도가 증가함에 따라 Al의 용해의 산화반응과 수소 발생의 환원반응이 더 빠르게 진행된다<sup>8)</sup> 전극표면의 산화피막이 덜 치밀해지므로 산화피막에 의한 전압강하가 감소되어 전극전위는 음의 방향으로 이동한다. 그러나 75°C, 4M NaOH에서는 Fig. 1(a)에서와 같이 일정한 값 사이(-1.9~-2.1V<sub>SCE</sub>)를 주기적으로 변화하는 개회로 전극전위를 나타내며, 이는 전극표면에 존재하는 산화피막의 파괴(-2.1V<sub>SCE</sub>)와 생성(-1.9V<sub>SCE</sub>)이 반복됨을 의미한다.

문헌상에 보고된 바에 의하면<sup>12,13)</sup> Al의 알칼리 수용액중에서의 용해는 표면에 존재하는 산화피막을 통해 진행되며, 이를 “active” 상태에서의 용해라고 한다. 합금원소 첨가나 전해액 첨가제 첨가에 의해 순수 Al과 비교시 Al의 용해가 증가된 상태를 “superactive” 상태라고 하며, “superactive” 상태에서 보다 반응성이 증가된 상태를 “hyperactive” 상태라고 한다.

Fig. 1(b)에서와 같이 모든 조성의 합금전극에서는 순수 Al과 비교시 음의 값의 개회로 전극전위가 관찰되며, Al-0.02wt%Sn 합금전극을 제외한 모든 조성의 Al-Sn 합금전극의 경우 개

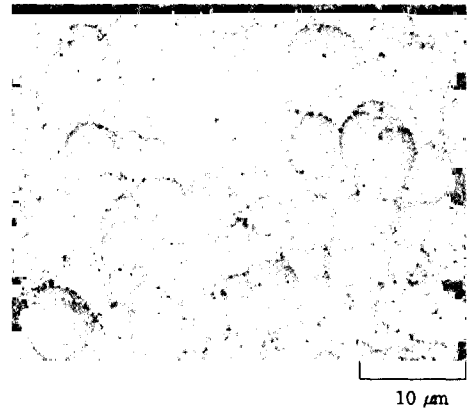


Photo 1. Scanning electron micrograph of pure Al after immersion for 20min. in 4M NaOH at 20°C.

회로 전극전위는 -2.2V<sub>SCE</sub>에서 이보다 양의 전위로 갑작스럽게 천이된 후 -1.85V<sub>SCE</sub>의 안정된 값을 나타낸다. 이는 전극의 hyperactive 상태에서 superactive 상태로의 천이를 나타내며 Sn의 량이 증가할수록 hyperactive 상태를 유지하는 시간이 감소하였다. 이로부터 hyperactive 상태의 안정성은 전극표면의 Sn의 양과 밀접한 관계가 있고 임계량 이상의 Sn이 전극표면에 존재할 경우 hyperactive 상태에서 superactive 상태로의 갑작스런 천이가 일어남을 알 수 있다.

Al-Sn 합금은 superactive 상태에서의 용해가 진행되어 순수 Al 전극보다 더 음의 값의 개회로 전극전위(~-1.84V<sub>SCE</sub>)를 유지한다. 그러나 Al-0.02wt%Sn 합금전극의 경우 hyperactive 상태가 장시간 유지되며 superactive 상태로의 천이가 일어나지 않는다. 이로부터 superactive 상태로의 천이를 위해서는 임계량 이상의 Sn이 전극표면에 존재해야 함을 알 수 있다.

또한 각 전극의 개회로 전극전위의 온도 의존성을 확인 한 결과 Fig. 1 c)와 같이 superactive 상태에서는 온도가 증가할수록 전극전위가 음의 값으로 이동하였으나, hyperactive 상태에서 나타내는 전위는 온도에 영향을 받지 않았다. 이로부터 superactive 상태에서의 전극의 용해는 여전히 표면의 산화피막을 통하여 진행되며 은

도가 증가함에 따라 산화피막의 저항이 감소하여 더 음의 값의 개회로 전극전위를 나타내는 것으로 판단되며, hyperactive 상태에서는 산화피막이 파괴되어 용액에 노출된 bare Al로부터의 용해가 진행된다고 생각된다.

Photo 2는 Al-0.09wt%Sn합금전극의 hyperactive 상태와 superactive 상태에서 관찰된 표면 SEM 사진을 나타낸다. superactive 상태에서는 비교적 평평한 표면이 관찰되었으며 이는 비교적 균일한 용해가 진행되었음을 의미한다. 그러나 hyperactive 상태에서는 매우 거친 표면이 관찰되었으며 Al의 급격한 용해가 국부적으로 진행되어 전극표면에 형성된 것이라 판단되는 다공성 층이 전극표면에 형성되었다.

Fig. 2는 20°C에서 회전원판전극(rotating electrode, RDE)을 이용하여 얻은 순수 Al과 Al-Sn 합금전극의 대류 전해질 조건에서의 개회로 전극전위를 나타낸다. Al-Sn 합금전극의 경우 전해액이 정체되어 있는 경우보다 회전원판전극을 이용하여 전해액의 대류가 유발될 경우 hyperactive 상태가 유지되는 시간이 증가됨을 알 수 있다.

Sn은 전극이 용해됨에 따라 Al과 함께 용액 중으로 방출된다. 그러나 Al과의 전기화학적 교환반응에 의해 곧 전극표면에 재 축적되어 전극의 용해가 진행됨에 따라 전극표면에서 Sn의 농도는 증가하게 된다. Sn의 전극표면에서의 농도가 superactive 상태로 천이되기에 충분할 경우 전극은 hyperactive 상태에서 superactive 상태로 급격히 천이하게된다. 회전원판전극을 이용하여 전해질의 대류를 유발할 경우 전극표면의 반응생성물들이 강제적으로 용액내로 방출되므로 전해질이 정체되어 있는 경우보다 전극표면에 축적되는 Sn의 양이 적으며, 따라서 hyperactive 상태가 유지되는 시간이 증가되는 것으로 생각된다.

### 3.1.2 개회로(Open circuit) 조건에서 순수 Al과 Al-Sn 합금전극의 자기부식속도

알칼리 수용액 중에서 Al의 용해는 항상 물을

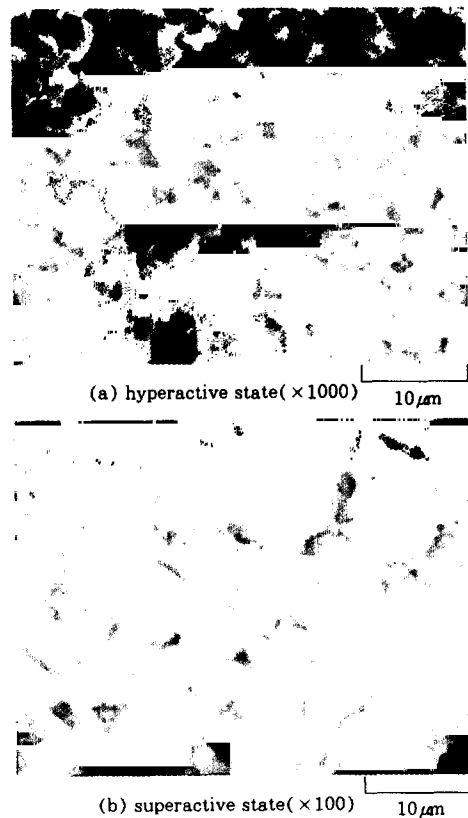
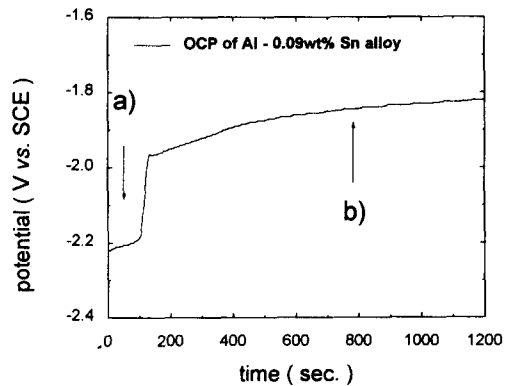


Photo 2. Scanning electron micrographs of Al-0.09wt% Sn alloy after immersion for 20min. in 4M NaOH at 20°C.

분해하여 수소를 발생시키는 환원반응과 함께 진행된다. 개회로 조건이나, 분극시 Al의 용해에 따라 생성된 전자중의 일부는 환원반응인 수소

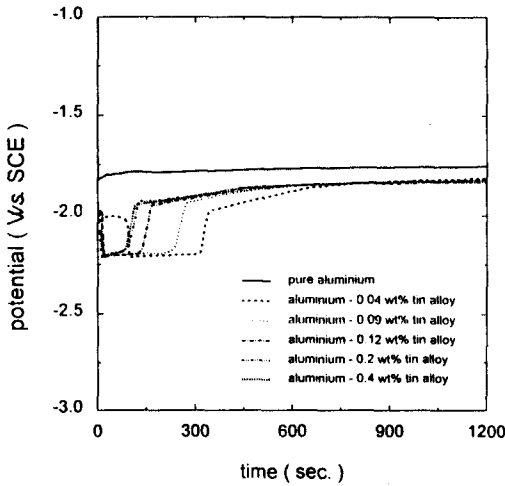


Fig. 2. Variation of open circuit potentials of pure Al and Al-Sn alloys with immersion time in flowing electrolyte condition in 4M NaOH at 20 °C.

발생 반응에 사용되어 외부 회로에 공급되지 못하고 용액 중에서 자기부식(self-corrosion)에 의해 소모된다. 전지용 양극 재료로서 Al의 적용을 위해서는 Al의 자기부식 속도를 감소시켜야 하므로 알칼리 수용액 중에서 Al 및 Al-Sn 합금 전극의 자기부식 속도를 다음과 같이 Al 및 Al-Sn 합금 전극의 용해 중 전극으로부터 발생하는 수소의량을 측정하여 조사하였다.

Fig. 3은 순수 Al의 open circuit potential과 이와 동시에 측정된 수소 발생 속도를 나타낸다. Al의 용해가 진행됨에 따라 전극 표면으로부터 비교적 일정한 속도로 수소가 발생하며, 이는 일정한 속도로 Al의 자기부식이 진행됨을 나타낸다. 또한 온도가 20, 40, 50 °C로 증가함에 따라 Al 전극의 자기부식 속도가 0.14, 0.55, 0.96 mL/min.cm<sup>2</sup>로 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 4M NaOH 수용액 내에서 Al-0.04wt% Sn 합금 전극이 나타내는 개회로 전극 전위와 이와 동시에 측정된 수소 발생 속도를 나타내며, 전 조성의 합금 전극에 대한 각각의 값들을 Table 1에 나타내었다. Al-0.02wt% Sn 합금 전극의 경우 hyperactive 상태가 장시간 유지되었으

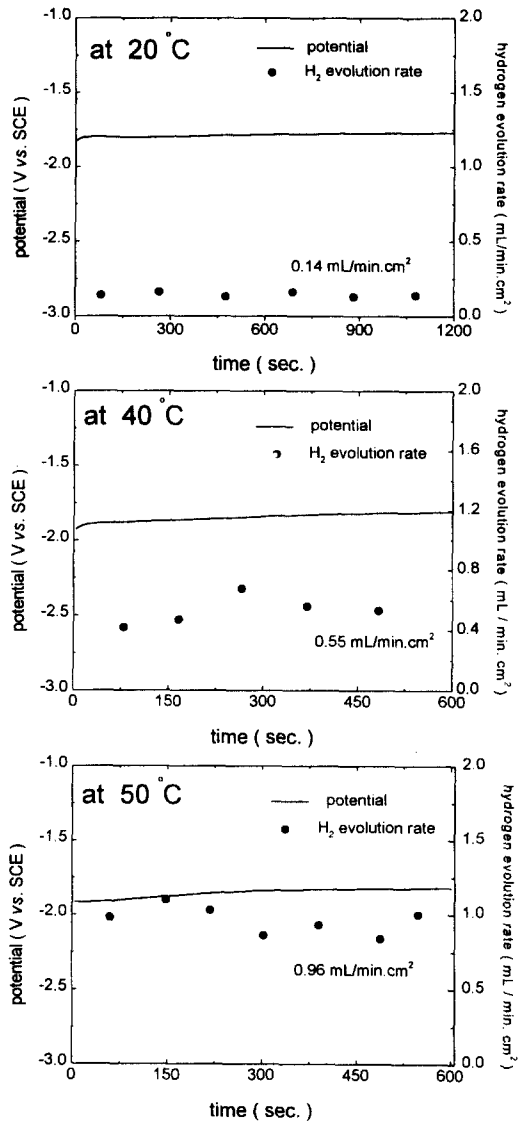


Fig. 3. Open circuit potentials and hydrogen evolution rates of pure Al at various temperatures in 4M NaOH.

며 이 때 합금 전극은 순수 Al보다 20여배 이상 증가된 수소 발생 속도, 즉 자기부식 속도를 나타내며 온도가 높아짐에 따라 수소 발생량 또한 증가하였다. Al-0.02wt% Sn 합금을 제외한 모든 조성의 합금 전극의 경우 전극이 hyperactive 상태에서 superactive 상태로의 급격한 전이가 일

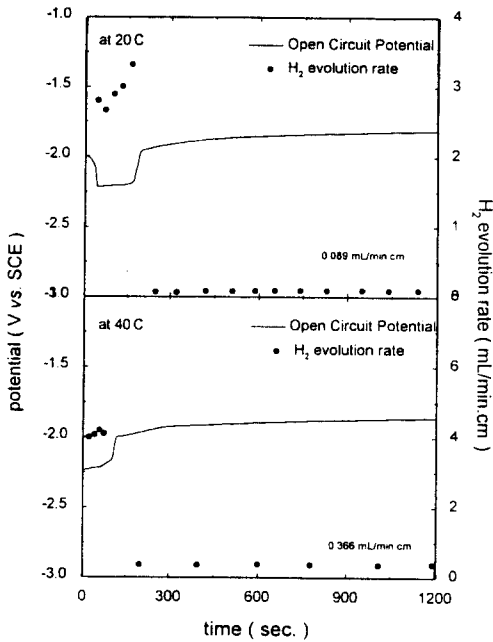


Fig. 4. Open circuit potentials and hydrogen evolution rates of Al-0.04wt% Sn alloy at various temperatures in 4M NaOH.

Table 1. Open Circuit Potentials and H<sub>2</sub> Evolution Rates of Al-Sn Alloys in 4M NaOH at Various Temperatures

	Electrode Potential (V vs. SCE)		H <sub>2</sub> Evolution rate (mL/min.cm <sup>2</sup> )	
	at 20°C	at 40°C	at 20°C	at 40°C
Al-0.02wt%Sn	-(*)(-2.2)	-(*)(-2.2)	-(*) (3.1)	-(*) (4.3)
Al-0.04wt%Sn	-1.82(-2.2)	-1.86(-2.2)	0.09(2.9)	0.37(4.2)
Al-0.09wt%Sn	-1.82(-2.2)	-1.84(-2.2)	0.06(2.0)	0.26(4.1)
Al-0.12wt%Sn	-1.83(-2.2)	-1.85(-2.2)	0.04(1.9)	0.20(2.8)
Al-0.2wt%Sn	-1.83(-2.2)	-1.86(-2.2)	0.05(1.7)	0.30(3.2)
Al-0.4wt%Sn	-1.83(-2.2)	-1.87(-2.2)	0.05(1.3)	0.32(2.9)

\*( ) : at hyperactive state.

어남과 동시에 수소발생량의 급격한 감소가 일어난다. 모든 조성의 합금전극의 경우 hyperactive 상태에서는 순수 Al보다 증가된 수소발생량을 나타내는 반면 전극의 superactive 상태의 유발과 함께 순수 Al에 비해 매우 작은 값의 수소발생속도가 관찰되었다. Al-Sn 합금전극의 경우 수소발생량, 즉 자기부식속도는 Sn의 고용량이 증가할

수록 감소하였으며, Sn이 과포화된 Al-0.12wt% Sn, Al-0.2wt%Sn, Al-0.4wt%Sn 합금전극의 경우 Sn의 량이 증가할수록 수소발생량이 오히려 증가하였다.

4M NaOH 수용액내에서 Al-Sn 합금전극이 hyperactive 상태를 나타내는 전위 영역은 Pourbaix diagram<sup>7)</sup>에 의하면 Sn이 SnH<sub>4(gas)</sub>로 존재하는 영역이다. Hyperactive 상태에서는 전극표면에서 생성된 불안정한 SnH<sub>4</sub>가 금속 Sn과 H<sub>2</sub> 가스로 분해되어<sup>12,13)</sup> 산화피막을 국부적으로 파괴하여 bare Al로부터 급격한 자기부식과 함께 전극이 용해됨으로 매우 증가된 수소발생량을 나타낸다. 반면에 superactive 상태에서는 전극표면에 산화피막이 여전히 존재하며 Al에 비해 큰 값의 수소과전압을 갖는 Sn에 의해 수소의 발생량이 감소된 것으로 생각된다. 그러나 Sn이 Al내에 과포화 된 경우(>0.12wt%) 오히려 수소발생량이 증가하였으며, 이는 수소환원 위치로 작용하는 Sn 제2상이 결정입계나 표면 결함등에 축적되어 국부부식이 진행된 결과로 생각된다.

### 3.2 Al과 Al-Sn 합금전극의 분극특성

Fig. 5는 -2.4~-0.8V<sub>SCE</sub>의 전위영역에서 5mV/sec.의 속도로 수행한 순수 Al과 Al-Sn 합금전극의 분극곡선을 나타낸다. 순수 Al의 양극용해에 대한 곡선의 기울기는 일정한 값( $\Delta E/\Delta i = 10 \Omega$ )을 나타내며, 이는 Al 용해 반응의 율속반응이 전극표면에 존재하는 산화피막을 통한 이온종의 이동 반응임을 의미한다.

Al-0.02wt%Sn 합금전극의 경우 -2.2~-1.85V<sub>SCE</sub>의 전위영역에서 순수 Al의 경우 나타나지 않았던 산화전류의 증가가 나타나며 이보다 양의 전위에서는 순수 Al과 유사한 분극거동이 관찰된다. 이 전위영역에서 나타나는 산화전류의 증가는 합금전극의 hyperactive 상태에서의 용해가 진행된 결과이며, Al-Sn 합금전극의 hyperactive 상태는 Sn이 0.2wt% 이상 포함된

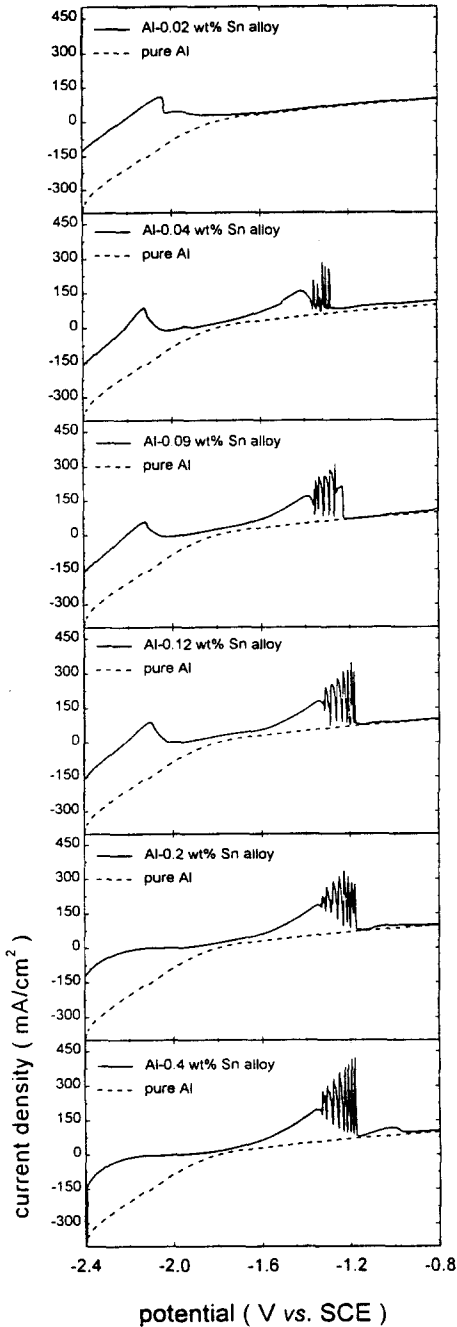


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of pure Al and Al-Sn alloys in 4M NaOH at 20°C.

Al-Sn 합금전극에서는 관찰되지 않았다.

Al-0.02wt%Sn 합금전극을 제외한 모든 조성

의 합금전극의 경우  $-1.95V_{SCE}$ 보다 양의 전위에서 순수 Al과 비교시 크게 증가된 산화전류가 관찰된다. 순수 Al과 비교시 산화전류의 증가폭은 전극전위가 양의 방향으로 이동함에 따라 증가하며, 전극전위가 더욱 양의 방향으로 이동함에 따라 전극의 산화전류는 전류요동(current oscillation)과 함께 급격히 감소하여 일정전위 이상에서는 순수 Al과 같은 거동이 관찰된다.  $-1.95V_{SCE} \sim -1.15V_{SCE}$ 의 전위영역에서 나타나는 산화전류의 증가는 Al-Sn 합금전극의 superactive 상태에서의 용해가 진행된 결과이며, Sn의 고용량이 증가할수록 Al-Sn 합금전극의 superactive 상태가 관찰되는 전위영역은 증가하였다. Sn이 Al내에 최대로 고용된 Al-0.12wt%Sn 합금전극의 경우 합금전극의 superactive 상태는  $-1.95V_{SCE} \sim -1.15V_{SCE}$ 의 전위영역에서 관찰되었다. 또한 Sn이 과포화된 Al-0.2wt%Sn 합금과 Al-0.4wt%Sn 합금의 경우 Al-0.12wt%Sn 합금과 동일한 전위영역에서 superactive 상태가 관찰되었으며  $-1.25V_{SCE} \sim -0.95V_{SCE}$ 의 전위영역에서 Sn 제 2상의 용해에 관련된 하나의 peak가 관찰되었다. 위의 결과로부터 Sn은 임계량 이상 Al에 첨가될 경우 Al 전극의 superactive 상태에서의 용해를 유발한다는 것을 알 수 있었다. 또한 Al 전극의 superactive 상태에서의 용해는 Sn이 전극내에 고용될 경우에만 유발되고 제 2상으로 존재하는 Sn은 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

### 3.2.1 Superactive 상태에서 Al-Sn 합금전극의 용해

Superactive 상태는 Sn을 0.04wt% 이상 포함한 합금전극에서 관찰되며 Sn의 고용량이 증가할수록 superactive 상태가 유지되는 전위영역이 증가한다. 이 영역에서 Al-Sn 합금전극은 순수 Al 전극에 비해 음의 방향으로 이동한 개회로 전극전위를 나타내며 분극시 동일 전위에서 증가된 전류를 나타낸다.



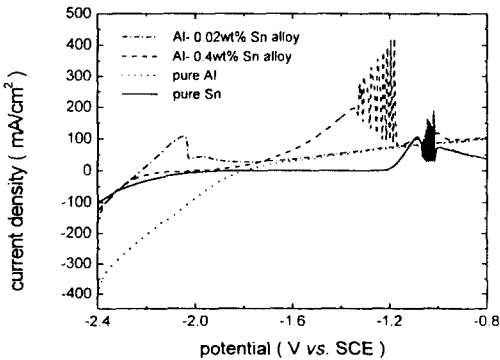


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of pure Al, pure Sn, Al-0.02wt% Sn, Al-0.4wt% Sn alloys in 4M NaOH at 20°C.

Fig. 6은 동일한 조건에서 실시한 순수 Sn과 순수 Al, Al-0.02wt%Sn 합금전극 그리고 Al-0.4wt%Sn 합금전극의 분극거동을 나타낸다. 이 그림으로부터 Al-0.4wt%Sn 합금전극의 superactive 상태는  $-1.95V_{SCE}$ 에서 시작되어  $-1.35V_{SCE}$ 에서 전류요동을 나타내며  $-1.15V_{SCE}$ 보다 양의 전위영역에서는 순수 Al과 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있다.

순수 Sn의 분극 곡선의 경우 Fig. 6에서와 같이  $-1.95V_{SCE}$ 보다 음의 전위영역에서는 환원전류가 나타나며  $-1.15V_{SCE}$ 보다 양의 전위영역에서는 산화전류가 나타난다.  $-1.95V_{SCE} \sim -1.15V_{SCE}$ 의 전위영역은 금속 Sn이 부식환경으로부터 안정한 전위영역이다. 순수 Sn의 분극곡선과 Al-Sn 합금전극의 분극곡선을 비교하면 Al-Sn 합금전극의 superactive 상태에서의 용해가 진행되는 전위영역은 순수 Sn이 부식환경으로부터 안정한 전위영역임을 알 수 있다. 이로부터 합금전극의 superactive 상태는  $Sn^0/SnH_4$  가역전위와  $Sn^0/SnO_3^{2-}$  가역전위 사이의 금속 Sn이 부식환경으로부터 안정한 영역에서 나타남을 알 수 있다.

Superactive 상태에서 Al-Sn 합금전극의 산화에 대한 곡선의 기울기는 일정한 값( $\Delta E/\Delta i = 2 \Omega$ )을 나타내며, 이는 superactive 상태에서도

합금전극의 용해에 대한 용속반응이 표면 산화피막을 통한 이온종의 이동반응임을 의미한다. 따라서 superactive 상태에서 나타나는 산화전류의 증가는 Al 전극표면을 덮고 있는 산화피막의 저항이 Sn에 의해 현저히 감소된 결과라 생각된다. Sn에 의해 Al의 superactive 상태가 나타나는 원인에 대한 여러가지 기구가 보고되었으나<sup>10,11,14-16</sup>) Sn이 +4가의 형태로 산화피막 격자 내에 도입되어  $Al^{3+}$  이온을 대체하므로써 산화피막 내의 양이온 공공의 농도가 증가되고, 그 결과 산화피막의 이온 전도도가 향상된다는 Pryor<sup>14</sup>) 등의 제안이 타당한 것으로 판단된다.

### 3.2.2 Hyperactive 상태에서 Al-Sn 합금전극의 용해

Hyperactive 상태는 Al-0.02, 0.04, 0.09, 0.12 wt%Sn 합금전극을 분극할 경우  $-2.2V_{SCE} \sim -2.0V_{SCE}$ 의 전위영역에서 나타나며, Pourbaix diagram에 의하면 이 전위영역에서 Sn은 환원되어 가스상의  $SnH_4$ 를 형성한다.<sup>7)</sup> 그러나  $SnH_4$ 는 매우 불안정하여 곧 금속 Sn과 H로 분해되며 이때 생성된 금속 Sn에 의해 전극표면의 산화피막이 국부적으로 파괴되어 용액에 노출된 bare Al로부터 Al의 급격한 용해가 진행된다.<sup>12,13)</sup>

Hyperactive 상태는 개회로 조건이나, 분극시 전극표면에 축적된 Sn의 양이 전극의 superactive 상태로의 천이를 유발하기에 충분한 양일 경우 급격히 사라진다. 이를 확인하기 위하여 Al-0.04, 0.09wt%Sn 합금전극의 개회로 전극전위가 superactive 상태에 도달한 후 위와 동일한 조건으로 분극실험을 수행하였으며, Fig. 7에서와 같이 전극표면에 Al-Sn 합금전극이 superactive 상태로 천이되기에 충분한 양의 Sn이 축적될 경우 전극전위가 hyperactive 상태가 나타나는 전위영역( $-2.2V_{SCE} \sim -2.0V_{SCE}$ )에 도달하여도 hyperactive 상태는 나타나지 않았다. 이로부터 Al-Sn 합금전극의 hyperactive 상태는  $Sn^0/SnH_4$  가역전위보다 낮은 전위영역에서 일어나며 전극

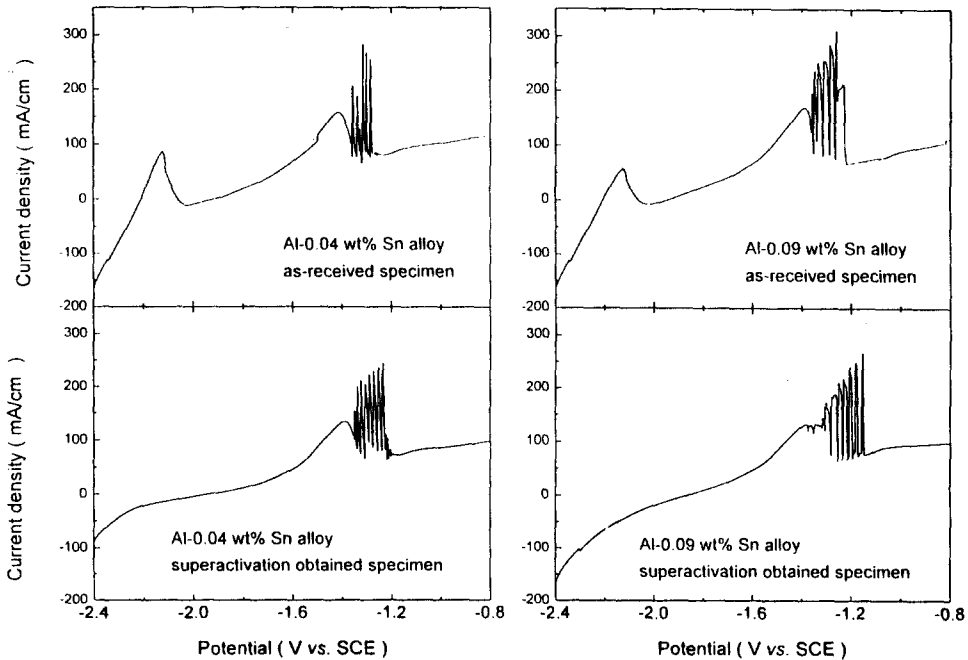


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of Al-0.04wt%Sn and Al-0.09wt%Sn alloys in 4M NaOH at 20°C.

표면에 존재하는 Sn의 양이 임계량 이하일 경우에만 나타남을 알 수 있다.

Al-Sn 합금전극의 분극시 전극표면에 존재하는 Sn의 양이 superactive 상태와 hyperactive 상태에 미치는 영향을 더 자세히 조사하기 위해 다음의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 실험을 수행하였으며 시작 전위를  $-0.8V_{SCE}$ 로 하여  $-0.8V_{SCE} \sim -2.4V_{SCE}$ 의 전위영역에서  $5mV/sec.$ 의 주사속도로 음의 방향으로 주사한 후 계속해서 양의 방향으로 주사하여 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다.

Hyperactive 상태는 Al-0.02wt%Sn 합금전극의 경우와 Al-0.04wt%Sn 합금전극의 음의 방향으로의 주사( $-0.8 \rightarrow -2.4V_{SCE}$ )시에만 관찰된다. Al-0.04, 0.09, 0.12wt%Sn 합금전극의 양의 방향으로의 주사( $-2.4 \rightarrow -0.8V_{SCE}$ )시 hyperactive 상태가 관찰되지 않았으며 이는 첫 번째 양의 방향으로의 주사시 전극표면에 임계량 이상의 Sn이 축적되어 전극전위가 음의 값을 갖더라도

더이상 hyperactive 상태가 유발되지 않음을 의미한다. 또한 Al-0.04wt%Sn 합금전극의 경우 음의 방향으로 주사시 superactive 상태가 관찰되지 않으나, 양의 방향으로 주사시 superactive 상태가 관찰되었으며, 이는 음의 방향으로의 주사시 전극표면에 임계량 이상의 Sn이 축적되지 않았으나, 다시 전극을 양의 방향으로 주사할 경우 전극표면에 임계량 이상의 Sn이 축적되어 superactive 상태가 나타난 것으로 생각된다.

### 3.3 Al과 Al-Sn 합금전극의 부분 산화 전류와 부분 환원 전류

자기부식에 의해 소모되는 Al은 외부회로를 통해 흐르는 전류에 기여하지 않으므로 Al의 전기화학적 특성을 자세히 알기 위해 이량을 포함한 Al의 순수 용해 전류의 조사·분석이 필요하다. 일정한 전위 하에서 Al의 순수 용해 전류를 의미하는 부분 산화전류,  $I_a$ 와 외부회로를 통

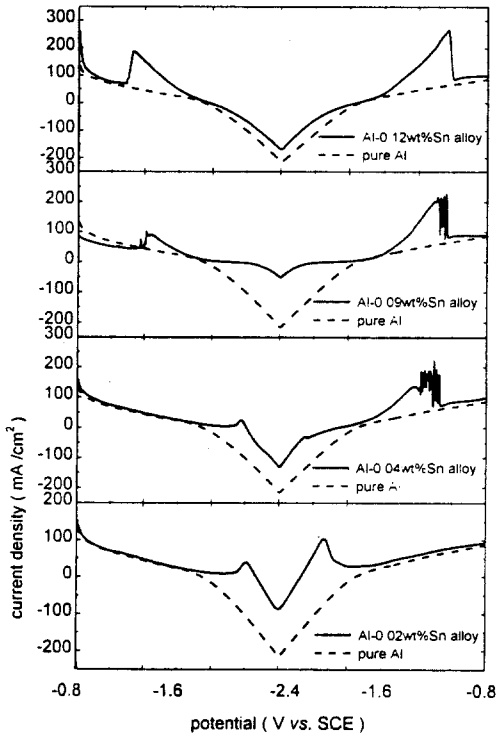


Fig. 8. Cyclic voltammograms for pure Al and Al-Sn alloys in 4M NaOH at 20 °C (potential range :  $-2.4V_{SCE} \sim -0.8V_{SCE}$ , scan rate : 5mV/sec.

해 흐르는 전류  $I_{ext}$  그리고 측정된 수소의 양으로부터 계산된 Al의 자기부식에 의해 소모되는 전류를 의미하는 부분 환원 전류  $I_c$ 와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$I_a = I_{ext} - I_c$$

따라서 정전위실험 하에서 전극으로부터 발생하는 수소의 양을 측정하여 이 값으로부터 수소 발생에 의해 소모되는 Al의 용해전류를 포함한 Al과 Al-Sn 합금전극의 순수 용해 전류, 즉 부분 산화전류를 계산할 수 있으며, 각 전위 하에서의 반복적인 실험을 통해 Fig. 9, 10과 같은 부분 산화전류의 분극곡선을 얻을 수 있다. 이 정전위실험은  $-2.2V_{SCE}$ 에서부터 일정한 단계로

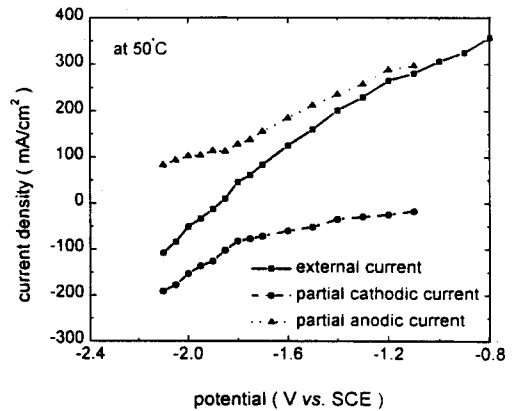
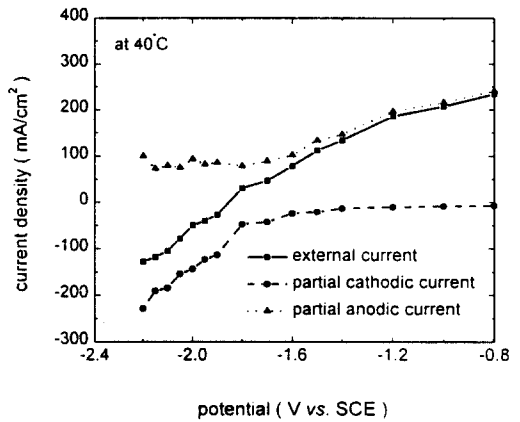
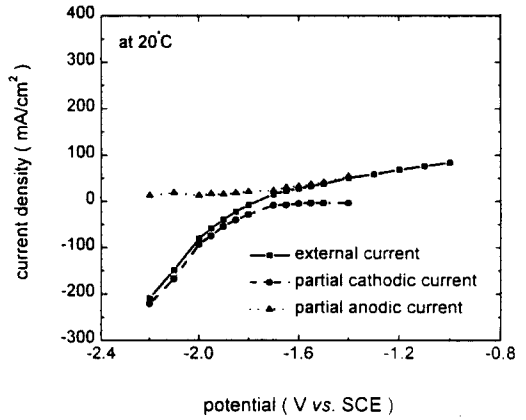


Fig. 9. Steady-state polarization curves of pure Al in 4M NaOH at various temperatures.

$-0.8V_{SCE}$ 까지 수행하였다. 본 실험으로부터 순수 Al은 Fig. 9에서와 같이 20 °C 4M NaOH 용액

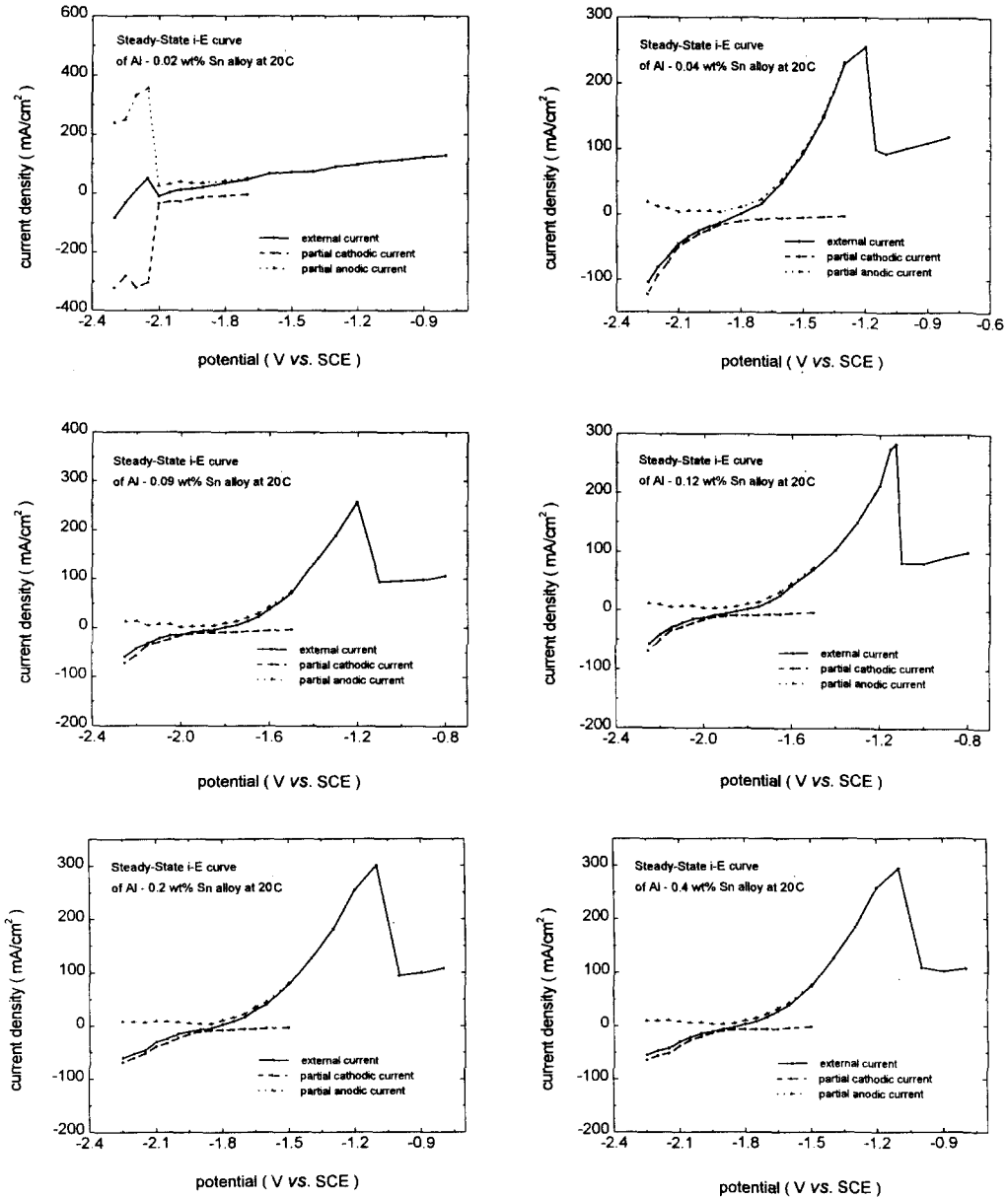


Fig. 10. Steady state polarization curves of Al-Sn alloys in 4M NaOH at 20°C.

중  $-2.0V_{SCE} \sim -1.7V_{SCE}$ 의 전위영역에서 부동태화(passive)하며 이보다 양의 전위에서는 분극곡선 상에서 기울기가 일정한 과부동태(transpassive) 상태에서의 용해가 진행됨을 알 수 있었다. 또한 용액의 온도가 증가함에 따라  $I_a$ ,

$I_c$ ,  $I_{ext}$  모두 증가하였으며 부동태가 일어나는 전위영역이 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 Al-Sn 합금전극의 부분 산화전류와 부분 환원전류의 분극곡선으로 Al-0.02wt%Sn 합금전극의 경우 전극전위에 크게 영향을 받지

않은 수소발생량이 매우 증가된 hyperactive 상태가  $-2.15V_{SCE}$ 까지 유지되었으며, Al-0.02wt% Sn 합금전극을 제외한 모든 조성의 합금전극에서는 전극의 superactive 상태가 나타나기에 충분한 량의 Sn이 전극표면에 축적되어 그 결과 전 전위영역에서 hyperactive 상태가 관찰되지 않았다.

Al-0.02wt%Sn을 제외한 모든 조성의 합금전극에서 전극의 부분 산화전류가 매우 증가하는 전위영역은 합금전극의 분극실험시 superactive 상태가 관찰되는 전위영역( $-1.9 \sim -1.1V_{SCE}$ )과 유사하며, 같은 전위영역에서 순수 Al에 비해 감소된 수소발생속도가 관찰되었다. Fig. 10의 정상상태의 분극곡선과 Fig. 5의 분극곡선에서 전극의 superactive 상태가 나타나는 전위영역에 다소 차이가 나는 것은 주사속도의 차이로부터 기인한 것으로, 매우 느린 속도로 주사시 Fig. 5의 분극곡선은 Fig. 10과 같은 정상상태의 곡선과 일치하리라 생각된다.

Al과 Al-Sn 합금전극의 부분 산화전류 및 부분 환원전류 곡선으로부터 Al-Sn 합금전극의 분극시 superactive 상태에서 관찰되는 출력전류의 증가는 Al의 순수 용해속도의 증가와 자기부식 속도의 감소에 의한 결과라 판단된다.

Fig. 11은 Al과 Al-0.12wt%Sn 합금전극의 부분산화전류와 부분환원전류의 Evans diagram으로 Al-Sn 합금전극에서는 합금원소 Sn에 의해 Al의 산화반응과 수소발생의 환원반응에 대한 Tafel 곡선의 기울기(Tafel slope)가 변화함을 알 수 있다. Al 산화반응에 대한 기울기의 감소는 전극표면의 산화피막 저항의 감소에 의한 분극특성의 향상을 의미하며, 수소발생의 환원반응에 대한 기울기의 감소는 Al과 비교시 큰 값의 수소발생 과전압을 갖는 Sn의 영향에 의해 Al-Sn 합금전극의 자기부식속도의 감소를 의미한다.

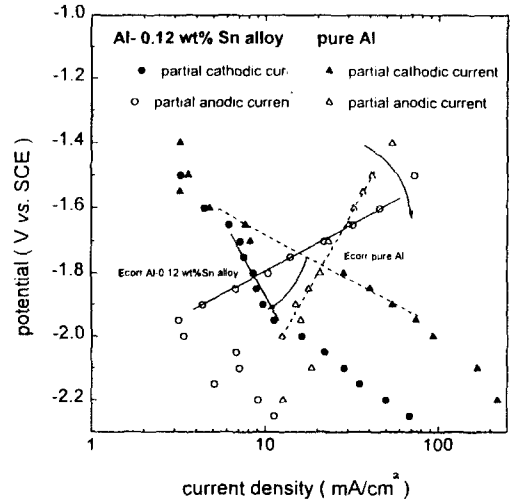


Fig. 11. Evans diagrams of pure Al and Al-0.12 wt% Sn alloy in 4M NaOH at 20°C.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Al-air 전지의 양극재료로 Al-Sn 합금을 제조하고, 이의 개회로 전극전위와 분극특성, 전극으로부터 발생하는 수소의 량을 측정·분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sn이 Al내에 고용되어 있을 경우 Al전극은 superactive 상태를 나타낸다. 분극실험시 superactive 상태가 나타나는 전위영역은 Sn의 고용량이 증가할수록 증가한다.

2. Sn이 Al내에 최대로 고용된 Al-0.12wt%Sn 합금전극의 경우 superactive 상태가 나타나는 전위영역은  $Sn^0/SnH_4$  가역전위와  $Sn^0/SnO_3^{2-}$  가역전위 사이의 금속 Sn이 부식환형으로부터 안정한 전위영역이다. 또한 Sn 제2상은 Al전극의 superactive 상태에 영향을 미치지 않는다.

3. Superactive 상태의 Al-Sn 합금전극은 순수 Al과 비교시 음의 방향으로 큰 값의 개회로 전극전위와 분극시 동일전위에서 더 큰 값의 전류를 나타낸다. 이는 superactive 상태의 Al-Sn 합금전극의 표면에 존재하는 산화피막의 저항이 Sn에 의해 감소된 결과이다. 수소포집 결과

superactive 상태에서 합금전극의 자기부식속도는 매우 감소하였으며 이는 Sn이 나타내는 큰 값의 수소과전압에 기인한다.

4. Sn<sup>0</sup>/SnH<sub>4</sub> 가역전위보다 음의 전위에서 Al-Sn 합금전극 표면에 임계량 이하의 Sn이 존재할 경우 합금전극은 hyperactive 상태를 나타내며, 전극의 용해와 함께 많은 양의 수소를 동반하는 큰 자기부식속도를 나타낸다.

5. Al-Sn 합금전극의 superactive 상태에서 나타나는 출력전류의 증가는 부분 산화·환원 전류의 분극곡선의 분석에 의하면 Al의 순수 용해속도의 증가와 수소발생량, 즉 자기부식속도의 감소에 기인한다. 이는 Evans diagram으로 나타낸 경우 산화·환원반응 곡선의 기울기, 즉 Tafel slope의 변화에 의한 것으로, 각각의 현상은 표면산화피막의 저항감소와 Sn의 큰 수소발생 과전압에 기인한다.

## References

1. J. J. Stoke, Jr., *J. Electrochem. Tech.*, **6**, p. 36 (1968).
2. B. Schumn, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, p. 1969 (1976).
3. R. Glicksman, *J. Electrochem., Soc.*, **106**, p. 457 (1956).
4. F. Dalard, J. Y. Macht, J. Guitton and J. C. Sohm, *Electrochim. Acta*, **21**, p. 249 (1976).
5. G. Scamans, *Chem. and Ind.*, **17** p. 192 (1986).
6. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, p. 527 (1976).
7. M. Poubaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, 1966.
8. Y. Hon, J. Takao and H. Shomon, *Electrochim. Acta*, **30**, p. 1121 (1985).
9. Werner Böhnstedt, *J. Power Sources*, **5**, p. 245 (1980).
10. D. D. Macdonald, S. Real, M. Urguidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, p. 1633 (1988).
11. D. D. Macdonald, S. Real, M. Urguidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, p. 2397 (1988).
12. J. Hunter, Ph. D. Thesis, University of Oxford (1989).
13. Eok NamGoong, Ph. D. Thesis, U. M. I. S. T. (1990).
14. M. J. Pryor, US Patent 3189486 (1965).
15. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter and Scamans, G. M., *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987).
16. J. R. Moden, US Patent 4107406 (1974).
17. A. J. McAlister and Kahan. D. J., Bulletin of Alloy Phase Diagram, Vol. 4 No 4, p. 183.