

알칼리 용액에서 Al-Ga 합금의 Superactivation 거동에 관한 연구

윤 원 섭 · 김 광 범
연세대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the Superactivation Behaviors of Al-Ga Alloys in Alkaline Solution

Won-Sub Yoon and Kwang-Bum Kim

Department of Metallurgical Eng. Yonsei University, 134 Shinchon-dong Seodamum-gu, Seoul 120-749

Electrochemical behaviors of Al and Al-Ga alloys in 4M NaOH solution were systematically investigated by open circuit potential, polarization characteristics and self-corrosion rate measurements. Ga superactivates Al when present in solid solution. The higher the solid solution level, the wider the potential range over which superactivity occurs. At superactive state, Al-Ga alloys have more negative open circuit potentials than pure Al and exhibit enhanced polarization characteristics and increased self-corrosion rate as well. Consistent slopes of superactive polarization lines obtained in potentiodynamic experiments strongly indicate that these systems operate under some form of ohmic control. Active Al-Ga anodes exhibited similar corrosion rates and reaction morphologies to those obtained with pure Al, but superactive Al-Ga anodes showed higher corrosion rates and much rougher reaction morphologies than active Al-Ga anodes.

Keywords : Al-Ga alloy, Al-air battery, activation, super-activation.

1. 서 론

Al이 양극재료로 사용되는 Al-Air전지는 전지의 높은 이론 에너지 밀도(2.98Ah/g)와 단전지 전위(2.7V)로 인하여 전기자동차용 전원으로 주목을 받고 있다.¹⁾ Al-Air전지에서 Al의 경우 Al표면에 항상 존재하는 산화피막으로 인하여 양극 분극시 혹은 개회로상에서 큰 값의 전극전위 강하와 이에 의한 전위손실이 유발된다.^{2,3)} 또한 Al의 개회로 전극전위(open circuit potential)는 물이 안정한 전위영역 이하에 위치하므로 Al이 알칼리 용액중에서 나타내는 전극 전위

는 Al용해의 산화반응과 수소발생의 환원반응에 의해 결정되는 혼합전위(mixed potential)가 된다. 따라서 Al의 전해와 함께 진행되는 물의 분해에 의해 수소가 발생하며 이러한 자기부식(self-corrosion)에 의해 Al의 양극 전류 효율은 현저히 감소하게 된다.⁴⁾

일반적인 알칼리성수용액중에서 순수한 Al의 용해를 보통 "active"라고 표현하며 합금원소의 첨가나 전해질 첨가제 등의 영향으로 수용액상에서 Al이 일반적인 active거동 보다 큰 값의 용해속도를 나타내는 경향을 "superactive"라고 한다. Superactive 상태의 Al은 active 상태의

Al에 비하여 음으로 큰 값의 개회로 전극전위와 함께 active한 분극거동을 나타낸다. 합금 원소 Ga는 Al내에 고용되어 Al의 superactivation을 유발한다. 알칼리용액중에서 Al의 용해와 더불어 Al전극의 반응 표면에 Ga가 축적되고, 그 축적된 양이 임계치 이상 도달되었을 때 active 상태에 있던 Al전극을 superactive상태로 전이시키는데 이 때 superactive상태로 전이된 Al전극은 active상태의 Al전극보다 개회로 전극전위가 음의 방향으로 이동하며 Al전극의 분극 특성이 향상되어 동일 전위에서의 출력전류가 더 크게 된다.^{5,6)}

현재까지 Al-Air전지의 양극 재료로써 Al의 성능을 향상시키기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔으나, 대부분의 연구는 Al 합금의 개회로 전극전위의 향상에 초점이 맞추어져 왔으며, 분극특성이나 자기 부식속도에 대해서는 연구보고가 많지 않은 상태이다. Al 전극의 성능 향상을 위한 방법으로 합금원소의 첨가,^{4,7)} 전해질 첨가제 사용,^{8,9)} 표면 활성화 처리^{10,11)} 등이 주로 사용되어 왔으나 효과 및 효율면에서 우수한 합금 원소 첨가에 의한 Al 전극 재료의 성능 향상이 주류를 이루고 있다.

따라서 본 연구에서는 합금원소 Ga를 이용한 Al-Ga합금 전극을 제조하여 4M NaOH수용액내에서 합금 전극내의 고용되어있는 Ga함량, 전해질의 온도 등을 변수로 하여 개회로 전극전위, 분극 곡선, 부식 전류, 표면의 morphology 등을 관찰함으로써 합금 원소 Ga가 Al의 전기화학적 특성과 부식 거동에 미치는 영향을 체계적으로 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 작업전극은 고순도 Al (99.99%), Al-0.02wt%, 0.05, 0.09, 0.12, 0.24, 0.5wt%Ga 합금이며, 이때 Fe, Cu, Si등의 불순물의 영향을 최소화 하기 위해 사용된 모든 금

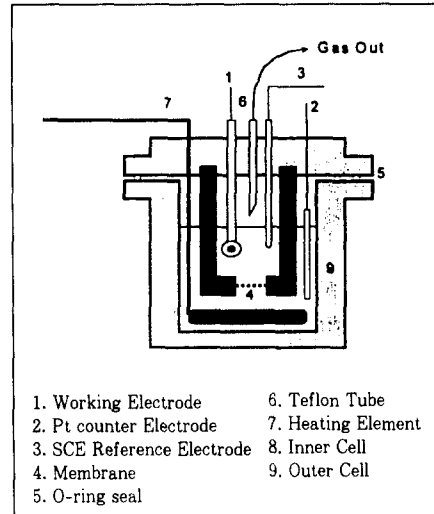


Fig. 1. Electrochemical Cell.

속의 순도는 99.99%로 하였다. 합금의 용해는 Ar 가스분위기의 고주파 유도로 내에서 탄소도가니를 이용하여 수행하였으며, 이를 봉형의 탄소 주형 내에 주입하여 주조하였다. 이렇게 주조된 봉은 균질화 처리와 용체화 처리를 위하여 600℃, Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 수냉하였다.¹¹⁾ 열처리를 수행한 후 다시 선반을 사용하여 직경 9, 8mm 봉으로 가공한 후 15mm 길이로 절단하였다. ICP 분석에 의해 검출된 주요 불순물은 Fe, Cu, Si, P, S, C이며 이들의 함량은 70ppm 이하였다. 본 실험에서는 전해질 NaOH(GR급, Junsei Chemicals, Japan)와 증류수(>12M Ω cm⁻¹)로 제조된 4M NaOH용액을 사용하였다.

Fig. 1에서와 같이 본 실험에 사용된 전해조(cell)는 고온과 강염기에서 안정한 테프론과 아크릴을 사용하여 제작하였으며 기준전극으로 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였다. 3전극 시스템을 구성하기 위해 5×5cm의 백금 판을 대전극으로 사용하였으며 수소 포집 실험을 위하여 대전극은 외부 전해조쪽에 위치시키고 내부 전해조와 외부 전해조를 전도성 막을 사용하여 분리하였다.

시편의 개회로 전극전위와 분극특성의 측정에는 EG&G 273A Potentiostat/Galvanostat를 사용하였으며 RDE(Rotating Disk Electrode)실험은 PINE Instrumental사의 AFMSRX회전기와 QC-MSRX전극에 Disk Holder만을 자체 제작하여 수행하였다. 용액의 온도 조절을 위하여 외부 전해조에 히터를 직접 삽입하고, K-type열전대와 디지털 온도 조절계를 이용하여 용액 온도를 25, 40, 60°C로 유지시켰다.

수소포집실험은 Optical Bubble Flowmeter (Cole-Parmer, H-32972-00, USA)를 사용하여 수행하였다. 전해조로부터 수소와 함께 발생하는 수증기를 분리하기 위해 응축기를 설치하였으며, Bubble Flowmeter로 측정되지 않는 미량 (<0.1mL/min)의 수소발생에 대해서는 1mL 피펫을 이용하여 수소 발생량을 측정하였다.

2. 실험결과 및 고찰

3.1 Al전극의 개회로 전극전위

이론적으로 pH 14인 수용액에서 Al은 $-2.4V_{SHE}$ 정도의 가역전위를 나타내나¹²⁾ 실제로는 이보다 양의 값을 갖는 전극 전위를 나타내고 있다. 이러한 Al의 거동에 대한 두가지 원인은 Al전극에 존재하는 산화피막이 Al의 가역전위를 보다 귀한 쪽으로 이동시키는 것과 Al의 전극전위가 수소발생의 환원반응과 함께 혼합전위(mixed potential)를 형성하는 것이 그것이다. Fig. 2는 각각 25, 40, 60°C의 4M NaOH 용액 내에 순수한 Al(99.99%)과 Al-Ga 합금전극을 10분간 잠입 후 측정된 개회로 전극전위를 나타내며, 이 전위는 전술한 바와 같이 Al의 용해(산화반응)와 수소발생(환원반응)의 혼합전위(mixed potential)이다. 모든 합금전극들은 순수한 Al전극에 비해 전극전위가 현저히 음의 방향으로 이동하였으며 각각의 온도에서 모두 0.02wt%Ga를 함유한 합금전극이 가장 낮은 개회로 전극전위를 나타내었다.

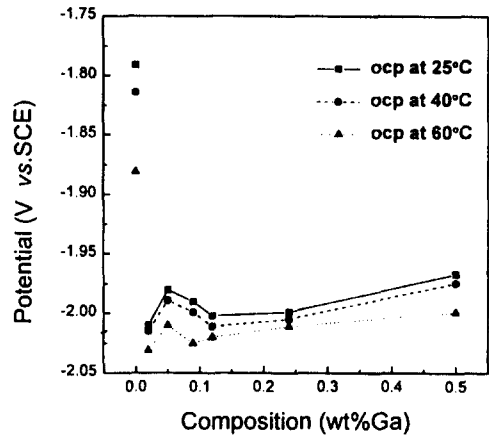


Fig. 2. Variation of open circuit potential of Al and its alloys in 4M NaOH at 25, 40 and 60°C.

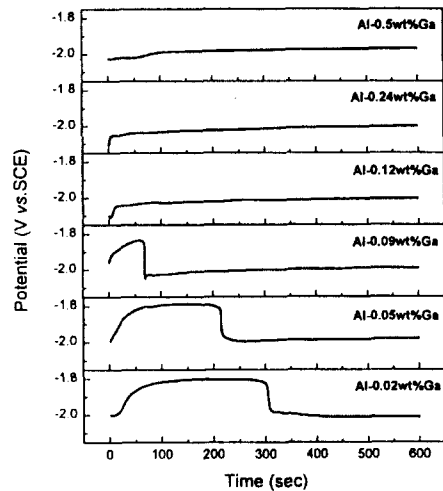


Fig. 3. Variation of open circuit potential of Al-Ga alloys with immersion time in 4M NaOH at 25°C.

Fig. 3은 4M NaOH수용액 내에 Al-Ga합금전극을 잠입 후 초기 10분간 개회로 전극전위의 변화를 나타낸다. 초기에 전극전위가 $-1.8V_{SCE}$ 정도를 나타내는 것은 Al-Ga 합금전극이 active상태임을 의미하며 전극전위의 급격한 변화이후에 $-2.0V_{SCE}$ 정도를 나타내는 것은 superactive상태임을 의미한다. 모든 조성의 Al-Ga 합금이 순수한 Al보다 음의 값의 전위를 나타내고 있으

며, Al-0.09wt%Ga이하의 합금에서는 뚜렷한 active 상태가 관찰되며 이 active상태에서 superactive상태로의 전이에 요하는 시간은 합금 전극중 Ga농도가 증가할수록 짧아진다. 합금 전극에 고용되어 있는 Ga는 Al의 용해와 더불어 전극 표면에 쌓이게 되는데 표면에 누적되는 Ga량이 어느 임계치에 도달이 되면 active상태의 전극이 superactive상태로 전이하게 된다.⁵⁾ 따라서 본 연구결과에서도 합금전극에 Ga함량이 증가할수록 전극표면에 임계치 이상의 Ga가 누적되는 시간이 짧아지므로 active상태를 나타내는 시간이 짧아졌다. Al-0.12wt%Ga이상의 합금에서는 전극 장입초기부터 superactive상태를 나타내었다.

합금 전극이 active상태에서는 순수한 Al과 유사한 개회로 전극전위를 나타내고 있으며 superactive상태로의 전이는 아주 급격히 짧은 시간에 진행되었다. 또한 각 합금전극의 개회로 전극전위의 온도의존성을 확인한 결과, 온도가 증가할수록 active상태와 superactive상태에서 모두 전극전위가 음의 방향으로 더욱 이동하였다. 이 합금전극의 개회로 전극전위는 부식전위 (corrosion potential)로도 말할 수 있는데, 이 혼합전위로 나타내는 합금전극의 부식전위는 온도가 증가함에 따라 전극의 양극 분극 곡선이 변화함으로써 변화하게 된다.

Photo 1은 25℃의 4M NaOH수용액 내에 순수한 Al전극을 장입하여 10분간 개회로 전극전위를 측정 후 용액에서 제거하여 관찰한 SEM 사진으로써 얇은 pit들의 network의 형태가 관찰된다. Al의 용해는 얇은 깊이의 pit가 전극 전 표면에 걸쳐 고르게 분포, 성장하며 균일하게 진행된다.

Photo 2는 Al-0.05wt%Ga 합금의 active상태와 superactive상태의 반응 표면을 관찰한 SEM 사진이다. Active상태에서는 얇은 pit형태로 보여지는 비교적 평평한 표면이 관찰되며 superactive상태로 전이하기 바로 직전의 반응 표면에서는

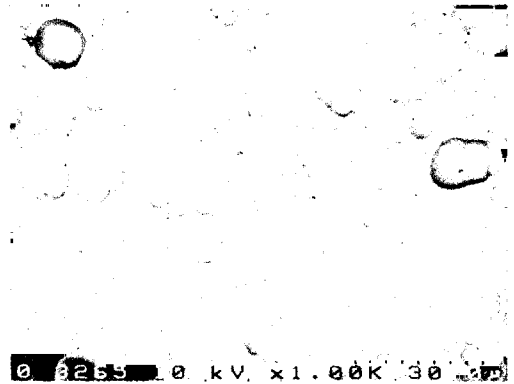


Photo 1. Scanning electron micrograph of pure Al after immersion for 10minutes in 4M NaOH at 25℃.

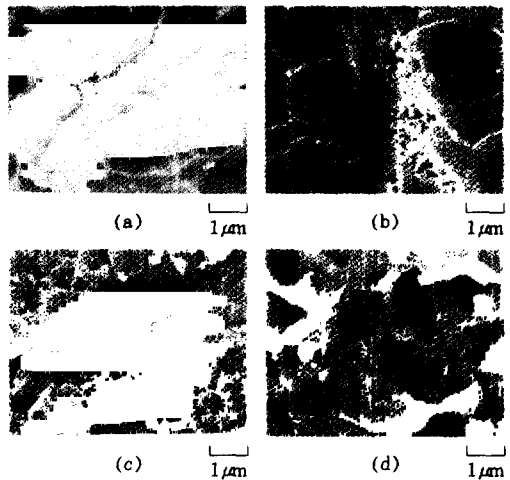
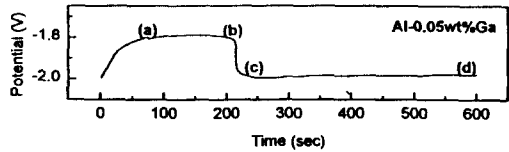


Photo 2. Scanning electron micrographs ($\times 10000$) of Al-0.05wt%Ga alloy during immersion in 4M NaOH at 25℃.

active상태의 표면 균데균데에 비교적 평평했던 표면의 국부적인 붕괴 조짐이 관찰된다. Active 상태에서 superactive상태로의 급격한 전이 직후의 표면사진에서는 평평했던 반응표면이 순식간에 붕괴되었음을 알 수 있고 superactive상태가

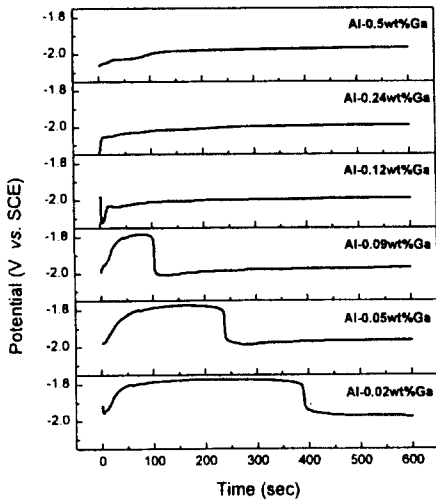


Fig. 4. Variation of open circuit potential of Al-Ga alloys with immersion time in flowing electrolyte condition in 4M NaOH at 25°C.

얼마간 지속된 후 국부적으로 진행되는 Al의 급격한 용해의 결과라고 생각되는 다공성의 층이 관찰된다.

Fig. 4는 25°C에서 수행한 RDE실험 결과로 1200rpm으로 전극을 회전시킨 동적인 전해질 (flowing electrolyte) 조건에서의 Al-Ga 합금 전극의 개회로 전극전위를 나타낸다. 정적인 전해질 (quiescent electrolyte) 조건하에서 보다 동적인 전해질에서의 active 상태의 시간이 증가됨을 알 수 있다. RDE를 이용한 동적인 전해질 조건인 경우 전극 표면의 반응 생성물들이 강제적으로 용액 내로 방출되므로 Al 용해와 함께 전극 표면으로 나온 Ga의 경우 정적인 전해질 조건에서 보다 전극 표면에 축적되는 양이 적으며, 따라서 active 상태가 더 오래 계속되는 것으로 생각된다.

Table 1은 동적인 전해질 조건과 정적인 전해질 조건에서의 개회로 전극전위를 조성별로 나타내었다. 순수한 Al과 합금 전극 모두에서 RDE 실험의 경우가 정적인 전해질 조건에서 보다 다소 양의 방향으로 이동한 전위를 나타내고 있

Table 1. Open circuit potentials of Al-Ga alloys

	superactive state potential (V_{SCE})	
	stagnant electrolyte	flowing electrolyte
pure active Al	-1.791	-1.765
Al-0.02wt%Ga	-2.010	-1.975
Al-0.05wt%Ga	-1.980	-1.962
Al-0.09wt%Ga	-1.990	-1.970
Al-0.12wt%Ga	-2.002	-1.990
Al-0.24wt%Ga	-1.999	-1.988
Al-0.5wt%Ga	-1.967	-1.962

다. 이러한 현상은 반응종이 전극표면으로 이동하는 속도가 증가하여 수소발생의 음극 분극곡선이 변화하여 부식 전위가 다소 양의 방향으로 이동함을 의미한다.

3.2 Al전극의 분극 특성

Fig. 5~Fig. 7에서 점선은 25, 40°C, 그리고 60°C 4M NaOH 수용액, $-2.2V_{SCE}$ 에서 $-0.7V_{SCE}$ 의 전위영역에 대하여 전극전위를 5mV/sec으로 주사시 측정된 순수한 Al의 분극곡선을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 Al전극이 나타내는 전류는 증가하며, 순수한 Al의 분극 곡선은 기울기가 일정한 직선의 형태를 나타낸다. 이는 Al의 용해 반응이 활성화분극 또는 확산분극보다는 전극 표면에 존재하는 산화피막을 통한 전하이동에 의해 지배 및 진행됨을 의미하며, 이러한 현상은 본 연구의 모든 실험 온도에서 관찰된다. 또한 온도가 증가함에 따라 분극 곡선의 기울기 ($\Delta E/\Delta i$)가 감소하는 것은 Al의 전극 표면에 존재하는 산화피막이 덜 치밀하게 되어 피막 자체의 저항이 감소됨을 의미한다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 active 상태에서 superactive 상태로 전이되는데 걸리는 시간이 합금전극내 Ga의 함량에 따라 달라지므로 전극을 장입한 후 superactive 상태로 전이할 수 있는 충분한 시간 후에 분극 실험을 수행한 경우, 분극곡선에서 superactive 상태를 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 4M NaOH 수용액에서 10분 장입

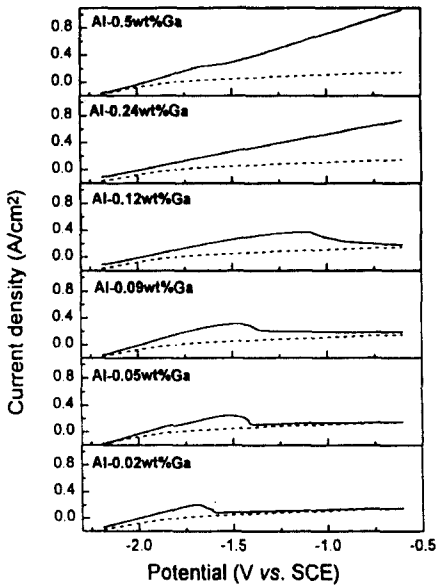


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of pure Al and Al-Ga alloys in 4M NaOH at 25°C scan rate : 5mV/sec.

후에 $-2.2V_{SCE}$ 에서 $-0.6V_{SCE}$ 의 전위 영역에서 5mV/sec의 주사 속도로 수행한 순수한 Al과 Al-Ga 합금의 분극 곡선이다. 합금 전극의 Ga 함량이 증가함에 따라 순수한 Al과 비교시 주어진 전극 전위에서 용해 전류가 증가하는 superactivation이 일어나며, superactivation 전위 영역은 Ga의 함량과 함께 증가한다. 25°C 조건에서는 0.24wt% 이상의 Ga 함량을 가진 합금전극에서는 분극실험을 수행한 전 전위 영역에서 superactive 상태를 나타내고 있다. 모든 합금전극에서 나타나는 superactive 상태에서의 분극 곡선의 기울기는 유사하게 나타났으며 25°C에서 superactive 상태를 나타내는 분극곡선의 기울기($\Delta E/\Delta i$)는 대략 $1.47\Omega cm^2$ 정도이다. 이는 순수한 Al이 나타내는 분극 곡선의 기울기($\Delta E/\Delta i$) $8.59\Omega cm^2$ 과 비교해 보았을 때 매우 작은 값을 알 수 있다.

Fig. 6의 40°C에서도 Fig. 5의 25°C와 마찬가지로 Ga 함량이 증가할수록 superactivation이 일어나는 전위 영역이 증가하고 있으며 0.12wt%이

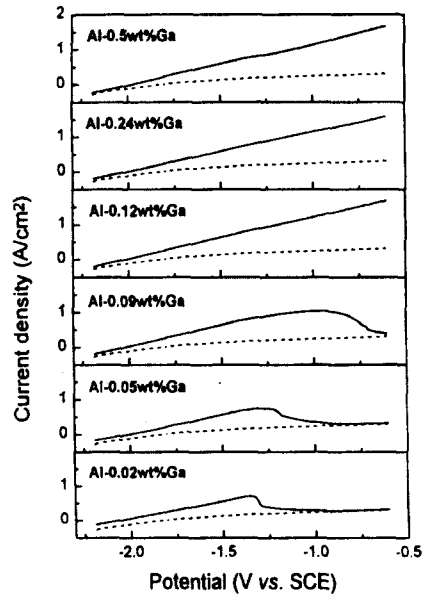


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of pure Al and Al-Ga alloys in 4M NaOH at 40°C scan rate : 5mV/sec.

상의 Ga 함량을 가진 합금전극에서는 분극실험을 수행한 전 전위 영역에서 superactive 상태를 나타내고 있다. 40°C 조건에서는 25°C와는 달리 격렬한 용해로 인하여 시편 가장자리에 crevice corrosion의 발생이 관찰되었다. 40°C 실험에서는 합금전극을 장입하고 2분 후에 분극실험을 수행하였는데 이는 25°C 분극실험에서와 같이 합금전극이 완전히 superactive 상태에 도달한 후에 분극실험을 실행하기 위함이다. 40°C 조건에서 측정된 분극곡선도 25°C에서와 같이 superactive 상태에서의 기울기가 전 조성에 걸쳐 비슷하게 나타나며 그 크기는 대략 $0.87\Omega cm^2$ 이다.

Fig. 7은 60°C 조건에서 합금전극을 장입하고 1분 후에 분극실험을 수행한 결과이다. 60°C에서 측정된 분극 곡선은 전 조성에 걸쳐 전 전위 영역에서 superactive 상태를 나타내고 있다. 40°C 실험에서 간혹 보이기 시작한 crevice corrosion은 60°C에서 더욱 심해져서 분극실험시 $-0.7V_{SCE}$ 보다 양의 값의 전위에서는 crevice corrosion이 시

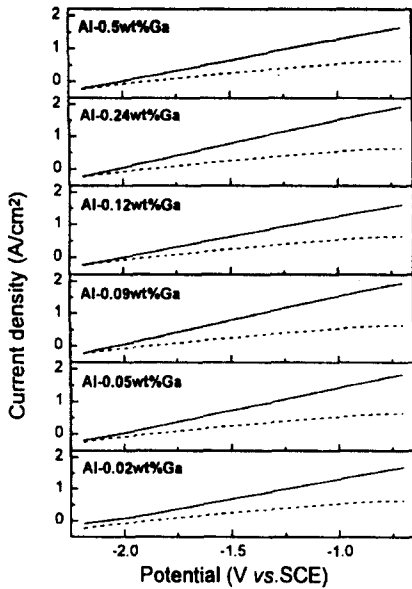


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of pure Al and Al-Ga alloys in 4M NaOH at 60°C scan rate : 5mV/sec.

작되어서 안정한 분극 곡선을 얻을 수 없었다. 이 경우 다른 두 온도에서와는 달리 $-2.2V_{SCE}$ 에서 $-0.7V_{SCE}$ 까지의 전위영역에서만 실험을 실시하였다. 다른 두 온도에서와 마찬가지로 60°C에서 측정된 분극 곡선도 직선의 형태로 나타났으며 그 기울기가 전 조성에 걸쳐 유사한 값으로 대략 $0.74 \Omega cm^2$ 정도이다.

Photo. 3은 25°C, 4M NaOH 수용액에서 Al-0.05 wt% Ga 합금전극의 분극 실험시 superactive 상태와 active 상태에서의 전극 표면을 관찰한 사진이다. superactive 상태에서는 Al의 국부적인 용해가 격렬히 일어나 다공성 층의 형상을 나타내며 이러한 형상은 앞의 Photo. 2에서의 개회로 전극 전위 측정시의 superactive 상태의 반응 표면과 일치하는 모습을 보여 주고 있다. Active 상태에서의 전극 표면은 얇은 pit 형태의 network을 이루고 있으며 이는 순수한 Al의 active 상태의 전극 표면과 유사한 모습을 나타낸다.

pH 14인 수용액상에서 Ga는 $-1.74V_{SCE}$ 이하의

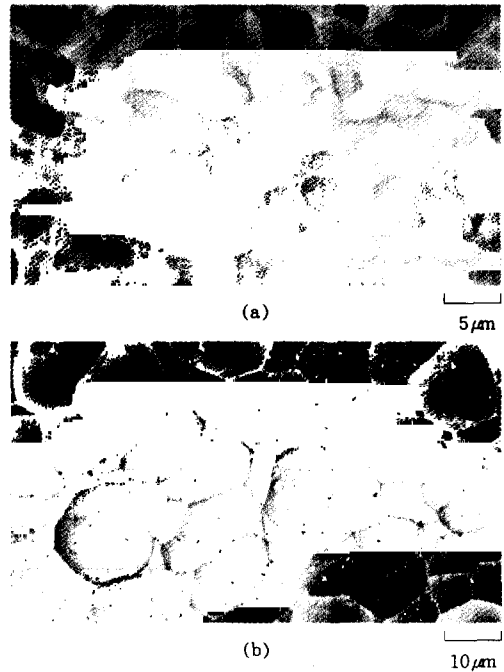
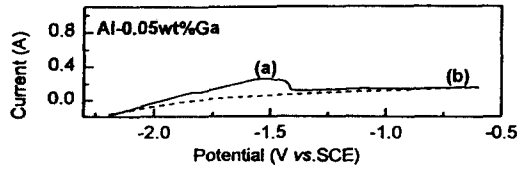


Photo. 3. Scanning electron micrographs of Al-0.05wt%Ga Alloy during linear sweep in 4M NaOH at 25°C.

전위영역에서 안정한 금속상태로 존재하며¹²⁾ 합금전극의 용해시 Al의 용해와 함께 전극표면에 쌓여 superactivation을 일으킨다. 분극실험에서 Ga함량의 증가와 온도의 증가에 따라 Ga가 안정한 전위영역이상에서도 superactive 상태가 관찰되며 이는 Al의 빠른 용해에 의해 전극표면위에 노출되어 측정효과를 나타내는 Ga의 양이 전극표면에서 용해되는 Ga의 양보다 많기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 Al전극의 자기부식

Al전극의 낮은 가역전위로 인하여 개회로 상

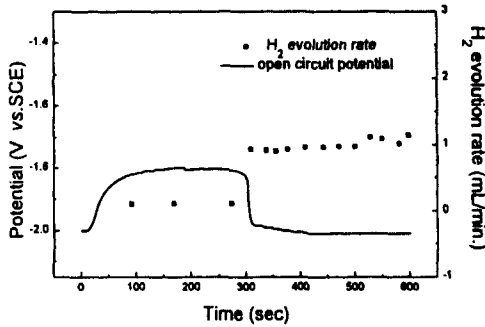


Fig. 8. Self-corrosion rate of Al-0.02wt%Ga alloys during 10min. immersion in 4M NaOH at 25°C.

태에서나 분극시 Al의 용해와 함께 수소발생에 의한 자기부식이 함께 진행된다. 따라서 Al전극의 용해시 함께 발생하는 수소의 양을 측정함으로써 Al전극의 자기부식 특성을 파악할 수 있다.

Fig. 8은 25°C 4M NaOH수용액 내에서 Al-0.02wt% Ga합금전극의 개회로 전극전위와 이와 동시에 측정된 수소 발생 속도를 나타낸 그림이다. Al-0.02wt% Ga합금전극의 경우 active 상태에서는 순수한 Al과 유사한 개회로 전극전위와 수소 발생 속도를 나타내며 일정시간이 지난 후 superactive상태로 전이가 일어나면서 개회로 전극전위도 음의 방향으로 급격히 이동하며 수소 발생 속도도 함께 급격한 증가를 보인다. 이러한 현상은 active상태로 Al이 용해되면서 함께 방출되는 Ga가 전극 표면에 축적되어 임계치 이상 쌓일 때 Al-Ga 합금전극의 양극 분극곡선에 급격한 변화를 주어 결과적으로 부식전위와 부식전류에 변화를 일으키는 것으로 생각된다.

Fig. 8과 같이 모든 조성의 합금전극에 대해 개회로 전극전위와 수소 발생속도를 측정하였다. 40, 60°C조건에도 같은 실험을 수행한 후 superactive상태의 부식전류와 부식전위를 측정하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. Al-Ga 합금전극이 순수한 Al전극에 비하여 낮은 개회로 전극전위를 나타내고 있으며 Table 2에서 보는 바와 같이 수소 발생 속도도 훨씬 높게 나타나고 있다. 이러한 현상은 온도가 증가할수

Table 2. Open circuit potential and H₂ evolution rate of Al and its alloys

	superactive state potential(V _{SCE})			mean H ₂ evolution rate (mL/min.cm ²)		
	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C
pure active Al	-1.791	-1.814	-1.881	0.21	0.63	0.91
Al-0.02wt%Ga	-2.010	-2.015	-2.031	1.55	4.41	11.56
Al-0.05wt%Ga	-1.980	-1.989	-2.010	1.63	4.63	11.60
Al-0.09wt%Ga	-1.990	-1.999	-2.025	1.36	2.79	7.10
Al-0.12wt%Ga	-2.002	-2.011	-2.020	1.15	3.56	6.64
Al-0.24wt%Ga	-1.989	-2.005	-2.011	1.03	3.15	8.82
Al-0.5wt%Ga	-1.967	-1.974	-1.999	0.78	5.83	9.91

록 더욱 심하게 나타나고 있으나, 합금전극에서의 수소 발생 속도가 Ga의 함량과는 비례하지 않는 것으로 나타났다.

Al-Ga 합금전극이 용해되면서 방출된 Ga는 전극 표면에 임계치 이상 축적되어, 전극 표면의 산화 피막을 얇게 하고 부분적으로 붕괴시키면서 Al의 용해에 해당되는 양극 분극 곡선을 오른쪽으로 이동시켜 부식 전류를 의미하는 수소 발생 속도의 증가를 가져온다. Active상태의 양극 분극 곡선에 비하여 오른쪽으로 이동한 superactive상태의 양극 분극 곡선으로 인하여 superactive상태에서 상대적으로 부식 전위는 낮아지고 부식 전류는 증가하게 된다. Fig. 9에서 Al전극의 부식 전위는 Al용해의 양극 분극곡선과 수소발생의 음극분극곡선의 혼합전위로 나타나는데 Ga의 첨가가 순수한 Al전극에 비하여 부식전위를 음의 방향으로 이동시키고 수소발생의 부식전류를 증가시키는 것은 Al의 부식과정이 양극지배(anodic control)과정이라는 것을 나타낸다. 이러한 현상은 Al-Sn 합금전극에서의 superactive 상태와 대조가 되는데 전극 표면의 Sn의 낮은 수소 과전압으로 인한 음극 분극 곡선의 이동이 지배적인 Al-Sn 합금전극에서는 active상태에 비하여 부식 전위도 낮고 부식 전류도 낮게 나타난다.¹³⁾

3.4 Al의 부분 산화전류와 부분 환원전류

자기부식으로 소모되는 Al에 의해 형성된 전

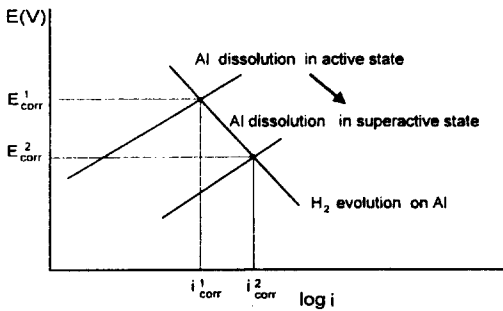


Fig. 9. Shift of Al anodic polarization curve from active to superactive state and resultant increment of corrosion rate.

자는 외부회로를 통해 흐르는 전류에 기여하지 않으므로 Al의 전기화학적 용해특성을 자세히 알기 위해서는 자기부식시에 소모되는 전류를 포함한 Al의 순수 용해전류의 조사·분석이 필요하다. 따라서 Al의 순수 용해전류를 측정하기 위해 다음과 같은 정전위 실험을 실행하였다.

일정한 전위하에서 Al의 순수 용해전류를 의미하는 I_a 와 외부회로를 통해 흐르는 측정전류 I_{ext} , 그리고 측정된 수소의 양으로부터 계산된 부분 환원전류 I_c 와는 다음과 같은 관계가 있다.

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

따라서 정전위실험하에서 발생하는 수소의 양을 측정하여 이 값으로부터 Al의 순수 용해전류를 계산할 수 있으며, 각 전위하에서의 반복적인 실험을 통해 부분 산화전류의 i - E 곡선을 얻을 수 있다.

Al전극의 부분 산화전류(partial anodic current)와 부분 환원전류(partial cathodic current)의 i - E 곡선을 얻기 위하여 정전위 실험을 수행하였으며 $-2.2V_{SCE}$ 에서부터 $-0.4V_{SCE}$ 까지 $0.1V$ 씩 증가시키면서 각 전위에서의 200초간 전류의 변화와 함께 수소 발생 속도를 측정하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 순수한 Al은 $-2.0 \sim -1.7V_{SCE}$ 에서 부동태화가 관찰되며 이보다 양의 전위에

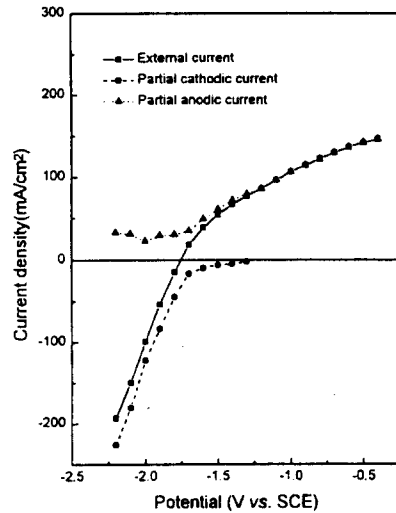
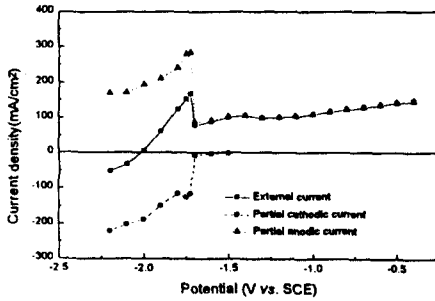


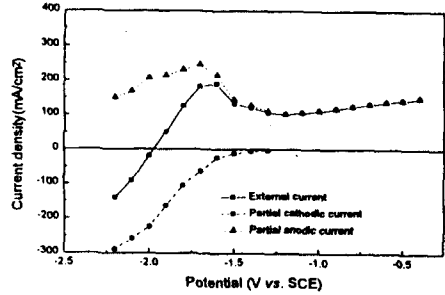
Fig. 10. Steady-state polarization curve of pure Al in 4M NaOH at 25°C.

서는 과부동태 상태에서 용해가 진행되며이 영역에서 Al의 순수 용해곡선의 기울기는 일정한 직선을 나타낸다.

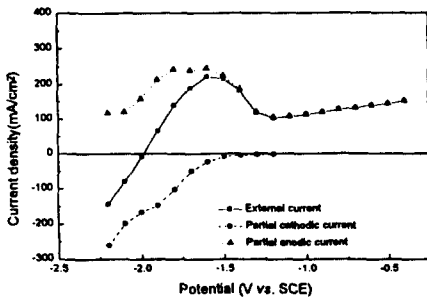
Fig. 11에서와 같이 모든 조성의 합금전극은 Fig. 5의 분극 곡선과 유사한 분극거동을 나타내었다. 외부측정전류가 영(zero)근처에서 Al의 부식 전류는 개회로 전극전위실험에서와 같이 Ga함량에 비례하지 않았다. 0.12wt%이하의 Al-Ga 합금전극에서는 전극전위가 양의 방향으로 이동하면서 수소 발생 속도가 점차 감소하다가 $-1.2V_{SCE}$ 부근의 전극전위에서 수소 발생이 완전히 멈추었다. 0.24wt%이상의 Al-Ga합금전극에서는 potential step의 모든 전위영역에서 수소가 발생했으며 부분 산화전류가 증가함에 따라 부분 환원전류가 일차 함수적으로 비례하며 증가하는 negative difference effect(NDE)¹⁴⁾ 관찰되었다. 합금전극내 Ga함량이 증가함에 따라 superactive상태를 나타내는 전위영역이 증가하였으며, 0.24wt%이상의 합금전극에서는 전 전위영역에서 superactive상태가 관찰되었다.



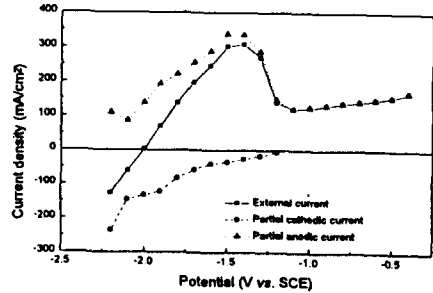
(a) Al-0.02wt%Ga



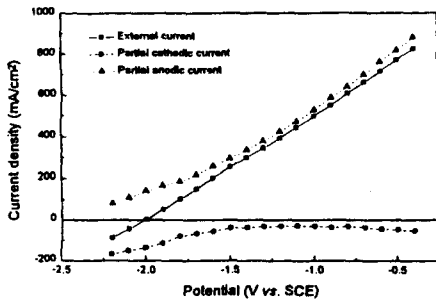
(b) Al-0.05wt%Ga



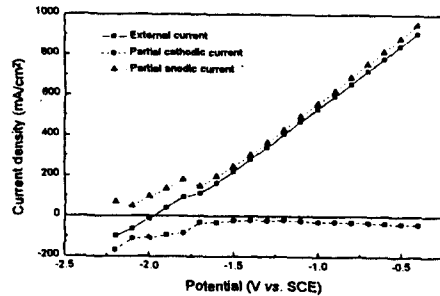
(c) Al-0.09wt%Ga



(d) Al-0.12wt%Ga



(e) Al-0.24wt%Ga



(f) Al-0.5wt%Ga

Fig. 11. Steady-state polarization curves for Al-Ga alloys in 4M NaOH at 25°C.

4. 결 론

본 연구에서는 Al-Air 전지의 Al 전극재료로서 Al-Ga 합금전극을 제조하고, NaOH 용액 중의 전기화학적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개회로 전극전위측정시 전극에 고용된 Ga량이 증가할수록 active상태에서 superactive상

태로 전이되는 시간이 짧았으며 분극 실험시 고용된 Ga량이 증가할수록 superactivation이 일어나는 전위 영역이 확대되었다.

2. Al-Ga합금의 경우 superactive상태의 순수한 Al과 비교하여 개회로 전극전위가 25, 40, 60°C의 -1.79, -1.81, -1.88V_{SCE}에서 200, 190, 140mV정도 각각 음의 방향으로 이동하였으며 동시에 자기부식속도도 증가하였다.

3. Al-Ga합금에서 superactive상태의 분극 곡선 기울기($\Delta E/\Delta i$)는 Ga의 함량과 무관하게 일정한 값을 나타내었으며, 용액의 온도가 25, 40, 60°C로 증가함에 따라 기울기 값은 1.47, 0.87, 0.74 Ωcm^2 으로 온도의 증가와 함께 감소하였다. 이는 이 합금의 superactive상태에서의 분극 거동이 ohmic형태임을 나타낸다.

4. Superactive상태에서 Al-Ga합금의 부식반응표면은 격렬한 Al 용해 반응에 기인한 다공성층을 나타내며, 다공성 반응 표면은 개회로 전극전위 실험과 분극실험의 모든 superactive상태에서 관찰되었다. Active상태에서는 순수한 Al에서 얻어진 것과 유사하게 얇은 pit가 균일하게 분포된 전극 표면을 나타내었다.

5. 수소포집실험을 통하여 합금전극의 순수한 용해를 나타내는 부분 산화전류를 측정할 수 있었으며, Al-Ga 합금전극의 Ga함량이 증가함에 따라 superactive상태를 나타내는 전위영역은 증가하였다.

References

1. D. Chu, R. F. Savinell, *Electrochim. Acta*, **36**, p. 1631 (1991).
2. J. J. Stokos, Jr., *J. Electrochem. Tech.*, **6**, p. 36 (1968).
3. R. Glicksman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, p. 457 (1956).
4. G. Scamans, *Chem. and Ind.*, **17**, p. 192 (1986).
5. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter, and G. M. Scamans, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, p. 2970 (1987).
6. J. A. Hunter, Ph. D. Thesis, University of Oxford (1989).
7. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, p. 527 (1976).
8. Y. Hon, J. Takao and H. Shomon, *Electrochim. Acta*, **30**, p. 1121 (1985).
9. W. Böhnstedt, *J. Power Source*, **5**, p. 245 (1980).
10. W. Wolfe, US Patent 3336, 163 (1967).
11. H. N. Seiger, US Patent 3887, 399 (1975).
12. M. Poubaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, (1966).
13. E. NamGoong. 1990. 239. Ph. D. Thesis, U. M. I. S. T.
14. P. W. Jefferey et al., European Patent 0209 402A1 (1986).