

Al/AgO전지용 Al합금전극의 방전특성에 미치는 첨가제의 영향

김 석 수 · 김 회 연* · 김 대 룡

경북대학교 금속공학과, *국방과학연구소

Effect of Additive on the Discharge Characteristics of Aluminium Alloys in Al/AgO Battery

Suk-Soo Kim, Hee-Yeoun Kim* and Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Agency for Defense Development, P.O. Box 18, Chinhae, Kyungnam 645-600, Korea

The effect of Na_2SnO_3 additive on the discharge characteristics of Al-Ga-Mg and Al-Sn-Ga-Mg alloys used as an anode of Al/AgO battery has been analyzed by microcell experiment in potentiostatic and galvanostatic condition. As the electrolyte temperature is increased, the discharge power of the both alloys is increased but coulombic efficiency of them is decreased. When the corrosion inhibitor Na_2SnO_3 is added to electrolyte, the coulombic efficiency of electrode is increased rapidly. The Na_2SnO_3 addition effect on the coulombic efficiency increase was more at high positive potential region in Al-Ga-Mg alloy and at OCP region in Al-Sn-Ga-Mg alloy. The SnO_3^{2-} ion in the electrolyte is reduced to form a porous metallic deposit on the reaction surface and this deposit inhibits corrosion of electrode. The appropriate Na_2SnO_3 concentration for increasing coulombic efficiency and not decreasing discharge power is about 0.01M.

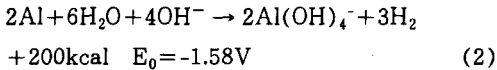
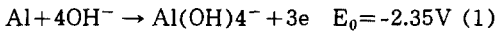
Keywords : Al/AgO Battery, Al-Ga-Mg alloy, Al-Sn-Ga-Mg alloy, Na_2SnO_3 additive, Coulombic efficiency.

1. 서 론

Al은 2.98Ah/g의 높은 에너지 밀도를 가지는 재료로서 여러 가지 cathode(Air, MnO_2 , AgO)와 조합하여 다양한 전지 시스템에서 전극으로 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 특히 Al/AgO전지는 고출력 방전용 전지로서 주로 군사용 분야에 적용되어 왔다. 그러나 Al은 표면에 형성된 산화물 피막으로 인해 이론전위 보다 양의 방향으로 높은

전위를 나타냄으로써 전지의 전압을 감소시키며, 특히 알칼리용액에서는 국부회로에 의한 부식반응이 심하여 전극의 효율을 감소시키므로 전기화학적 에너지의 손실을 가져오는 단점이 있다. 강알칼리용액에서 Al이 용해될 때 외부에 일을 할 수 있는 전기화학 반응(식 (1))이외에도 자체방전에 의한 부식반응이 동시에 일어나는데, 이것은 Al전극내 존재하는 이종의 상이나 불순물에 의한 것으로 대개 Al에 비해 수소과전

압이 훨씬 낮아서 Al에 대해 음극으로 작용하게 된다. Al전극 내에 이런 음극이 존재하게 되면 Al과 음극사이에 국부전지(local cell)가 형성되며 용해시 생성된 전자는 외부 회로를 통해 일을 하지 않고 자체 음극에서 방전에 의해 소모되는데 이것을 자기부식(self corrosion)반응이라 하며, 전극의 효율을 감소시키는 원인이 된다. 식 (2)는 Al의 자기부식반응을 나타낸 것이다.



자기부식반응에 의한 전류효율의 감소를 개선하기 위해 Al의 합금조성을 변화시키거나 전해질 내에 부식 억제제를 첨가하는 등의 방법들이 제시되고 있다.^{4,5)} 현재까지 전극용 Al합금에 대한 연구는 주로 Ga, Sn, In, Hg, Tl과 같은 합금원소의 첨가에 의해 Al의 반응성을 증가시키고, 국부 회로에 의한 부식반응을 감소시키는데 집중되었다. 그러나, 이러한 연구들은 Al/Air전지와 같이 주로 방전 전류밀도가 낮음($<150\text{mA}/\text{cm}^2$) 상업용 전지에 대한 것들이 대부분이며, 고출력 방전($>500\text{mA}/\text{cm}^2$)이 요구되는 군사용 Al/AgO 전지에 사용되는 Al전극의 종류 및 자기부식반응의 감소방안 등 핵심기술에 관한 연구결과에 대해서는 발표되지 않고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 Al/AgO전지의 전극으로 적용 가능성이 높은 Al-Ga-Mg 및 Al-Sn-Ga-Mg합금계에 대하여 자기부식 감소방안의 일환으로 전해액에 부식억제제를 첨가하여 그 영향을 조사하고 적정 첨가농도를 결정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

시편으로 사용한 합금은 99.99%의 고순도 Al

및 Ga입맛, 99.95%의 Sn 및 Mg를 사용하여 진공 유도 용해로에서 용해하여 약 10kg의 Al 합금 잉곳을 제조하였다. Al-Ga-Mg삼원계 합금의 경우, Al-0.7Ga-1.0Mg 조성을 선택하였고, Al-Sn-Ga-Mg사원계 합금은 Al-1.0Sn-0.05Ga-0.5Mg 조성을 선택하였는데, 현재 이 조성의 합금들은 Al/AgO전지용 전극으로서 가장 적용 가능성이 높은 합금들이다.^{3,6)} 제조된 Al합금 잉곳의 목적조성과 실제 성분 분석 결과는 Table 1에 나타나 있다. 주조된 Al합금은 600℃에서 8시간동안 용체화 처리한 후 수냉하였다. 용체화 열처리한 알루미늄 잉곳표면을 면삭하여 70(w)×200(1)×10(t)mm크기로 기계 가공한 후 전극에 필요한 두께까지 압연과 소둔 열처리를 수회 반복하여 두께가 0.3mm가 되도록 하였다. 압연된 극판은 1cm²면적의 원판형태로 가공하여 시편으로 사용하였다.

2.2 전기화학특성 측정실험

전기화학특성 측정실험에 사용된 전해액은, 현재 Al/AgO전지에 사용되고 있는 8M NaOH 수용액이었으며, 기준 전극으로는 자체 제작한 Hg/HgO전극을 사용하였다. cathode로는 정전위 실험시에는 백금 전극, 방전 실험시에는 AgO전극을 사용하였다. 부식반응을 억제시키기 위한 첨가제로는 Na₂SnO₃·3H₂O를 사용하였으며 농도는 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M로 변화시키면서 각종 특성의 변화를 관찰하였다.

2.2.1 Microcell 방전실험

Microcell은 전극의 표면에서 반응생성물을 제거하고 전해액의 온도를 일정하게 유지하기 위해 전해액을 순환시키면서 방전특성을 측정할 수 있도록 설계된 소형의 단위전지이며, 이때 시편의 노출면적은 1cm²로 하였다. 온도 조절 장치가 부착된 약 1L의 전해액조는 내알칼리성 Marprene 튜브(SpiraxSarco Co.)를 통하여 microcell에 연결되며, 전해액은 정량 펌프(Watson Marlow 505Di)

Table 1. Chemical compositions of the alloys (wt%)

Alloy	Component	Al	Ga	Mg	Sn	Fe	Si
Al-Ga-Mg	aim	Bal.	00.7	1.0	-	-	-
	assay	Bal.	0.60	1.03	-	0.005 ↓	0.005 ↓
Al-Sn-Ga-Mg	aim	Bal.	0.05	0.5	0.1	-	-
	assay	Bal.	0.048	0.48	0.091	0.005 ↓	0.005 ↓

를 사용하여 일정한 속도로 순환된다. 방전 반응 동안 발생하는 수소는 microcell내에서 뒷방향으로 흐르는 전해액에 의해 제거되어진다. 각 전극의 방전특성은 10A, 10V용량의 방전기를 사용하여 650mA/cm²의 정전류 조건하에 microcell에서 측정하였으며, 시간에 따른 전극 전위의 변화를 관찰하였다. 전체적인 방전실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었으며, Table 2에 방전실험 조건을 나타내었다.

2.2.2 정전위실험

전위변화에 따른 첨가제의 영향을 조사하기 위하여 microcell 내에서 potentiostat/galvanostat (Model273A, EG/G)를 이용하여 정전위 실험을 행하였다. 전위는 -2.0V_{Hg/HgO}부터 양의 방향으로 -1.2V_{Hg/HgO}까지 0.1V_{Hg/HgO}간격으로 증가시켰다. 각 전위에서 일정시간동안 유지시킨 후 평균 전류밀도를 구하고, 반응 전·후 전극의 무게 변화를 측정하였다. 이로부터 Faraday's law에 따라 전극의 부분전류밀도를 구하여 전류 효율의 변화를 계산하였다.

전극의 부분전류밀도 및 전류효율은 Fig. 2의 Evans' Diagram에서 쉽게 이해할 수 있는데, 양극 분극상태에서 전극용해에 의한 전체 전류 밀도(*i_a*)와 자기부식에 의한 전류밀도(*i_c*) 및 외부회로를 통해 흐르는 전류(*i_{ext}*)는 식 (3)과 같은 관계가 있다.

$$i_{ext} = i_a - i_c \tag{3}$$

따라서, 전류효율(Coulombic Efficiency : C.E.)은 부분 전류밀도로부터 식 (4)에 의해 계산

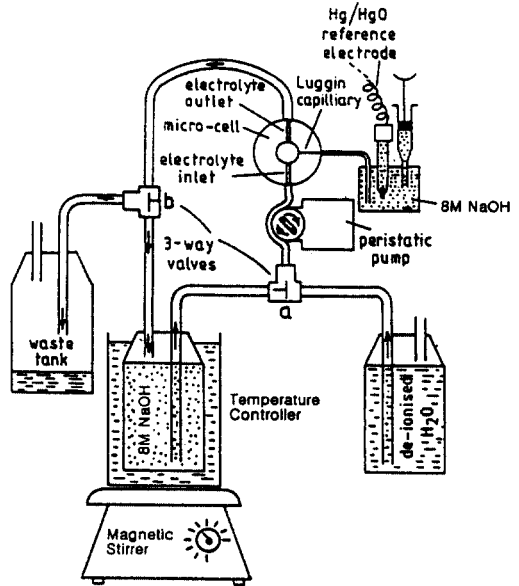


Fig. 1. Schematic diagram of microcell discharge experiment.

할 수 있다.

$$C.E. = 100 \cdot \frac{i_{ext}}{i_a} = 100 \cdot \frac{i_{ext}}{i_{ext} + i_c} \tag{4}$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al-Ga-Mg계 합금의 전기화학적 특성

3.1.1 온도에 따른 방전특성의 변화

순수한 Al에 Ga를 첨가하게 되면 Al의 반응 속도가 증가하고 방전출력이 상승하는데, 이러한 상태를 superactivation상태라 한다.^{7,8)} 방전 곡선상에서 superactivation이 일어나는 시간은 Ga농도에 의존하는데, 보통 0.05Ga이상에서는

Table 2. Experimental conditions of microcell experiment

Parameter	Value
Cell gap	6mm
Anode area	1cm ²
Cathode area	5cm ²
Electrolyte flowrate	1250mL/min(200rpm)
Electrolyte	8M NaOH
External current density	650mA/cm ²

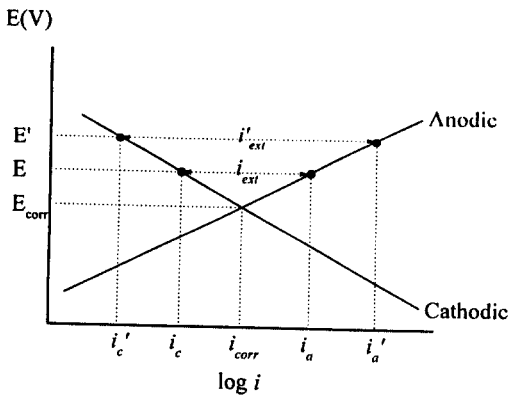
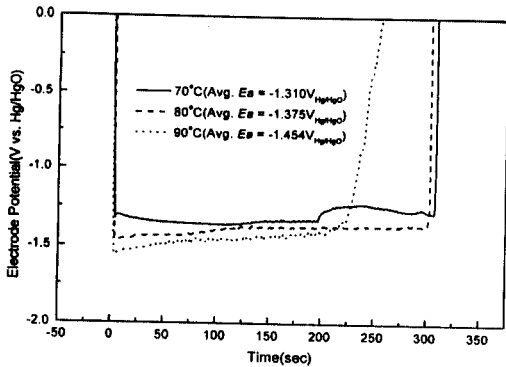


Fig. 2. Evans' diagram showing the effect of polarization on corrosion behavior of the battery anode.

Fig. 3. Anodic potential change of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy in 8M NaOH ($i_{ext}=650\text{mA/cm}^2$).

지연시간없이 방전 초기에 superactivation이 일어난다. Fig. 3은 650mA/cm²의 전류밀도에서 Al-0.7Ga-1.0Mg합금의 전극전위의 변화를 나타낸 것인데, 방전초기에 superactivation상태가

Table 3. Discharge characteristics of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy in 8M NaOH ($i_{ext}=650\text{mA/cm}^2$, AgO cathode)

Characteristics	E_a (V _{Hg/HgO})	i_a (A/cm ²)	i_c (A/cm ²)	Power	C. E.
70°C	-1.310	2.859	-2.211	0.849	22.66
80°C	-1.375	3.639	-2.991	0.891	17.81
90°C	-1.454	5.875	-5.227	0.942	11.03

E_a : Average anodic potential, i_a : Anodic current density, i_c : Cathodic current density C. E.: Coulombic Efficiency.

되었으며, 온도가 증가함에 따라 평균 전극전위는 음의 방향으로 증가하였다. 전해액의 온도가 90°C일 때 약 220초 근처에서 전위가 급격히 양의 방향으로 이동하는 것은 이 온도에서 자기부식속도가 크게 증가하여 알루미늄전극이 모두 소모되었기 때문이다. Table 3은 Al-0.7Ga-1.0Mg합금의 방전실험 결과를 종합하여 나타낸 것인데 온도가 증가할수록 출력은 증가하는 반면, 자기부식속도가 크게 증가하고 효율은 감소하는 것을 알 수 있다.

3.1.2 부식억제제(Na₂SnO₃)첨가에 따른 방전특성의 변화

Table 3의 방전실험결과로부터 음의 방향으로 높은 전극전위를 얻을 수 있으면서 상대적으로 자기부식속도가 낮은 80°C를 최적온도로 정하고, 이 온도에서 Na₂SnO₃의 첨가에 따른 방전특성의 변화를 조사하였다. Fig. 4는 Al-0.7Ga-1.0Mg합금에 대하여 Na₂SnO₃ 첨가량에 따른 OCP의 변화를 나타낸 것인데, Na₂SnO₃를 첨가하지 않았을 때에는 방전초기부터 Ga에 의한 superactivation이 일어나서 거의 일정한 OCP를 나타낸다. 그러나 Na₂SnO₃가 첨가되면 완전한 superactivation전위에 도달하기까지 지연시간이 존재하게 되며, 이런 지연시간은 전해액중 Na₂SnO₃의 농도가 증가할수록 길어지는 경향을 보이고 있다. 이런 현상은 전극의 반응표면에 Sn에 기인된 피막이 형성되고 이런 피막이 superactivation을 억제하

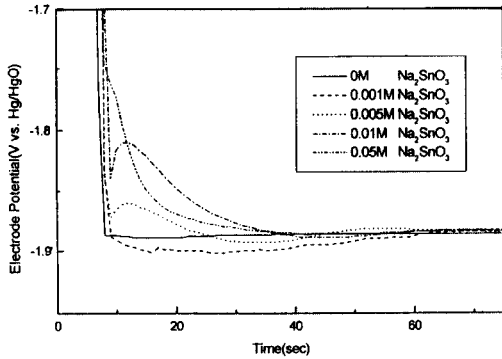


Fig. 4. OCP change of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy with time in 80 °C, 8M NaOH.

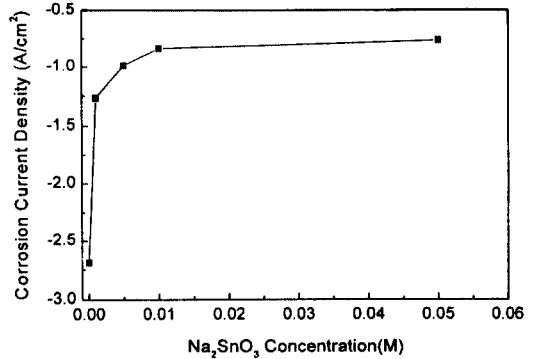


Fig. 6. OCP corrosion current density change of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy with Na₂SnO₃ concentration in 80 °C, 8M NaOH.

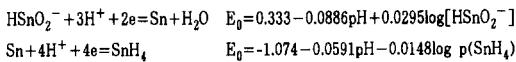
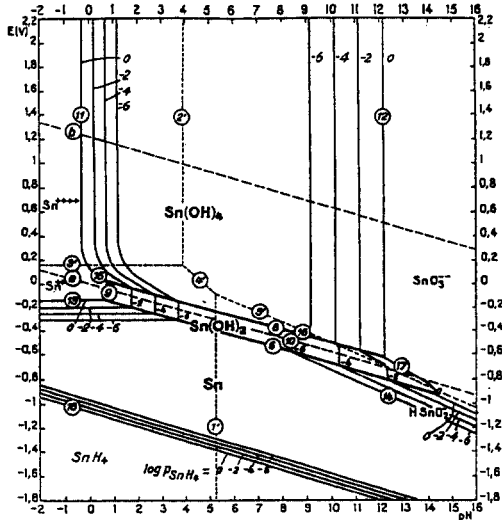


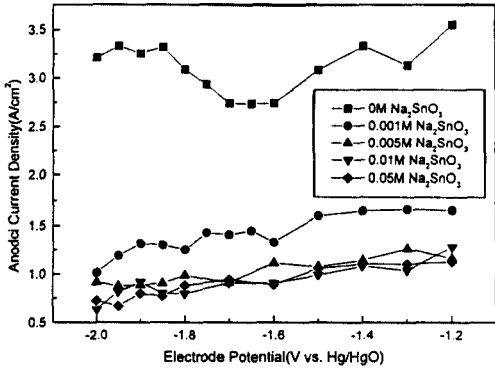
Fig. 5. Pourbaix (E-pH) Diagram of Sn-H₂O at 25 °C.⁹⁾

기 때문으로 판단된다.

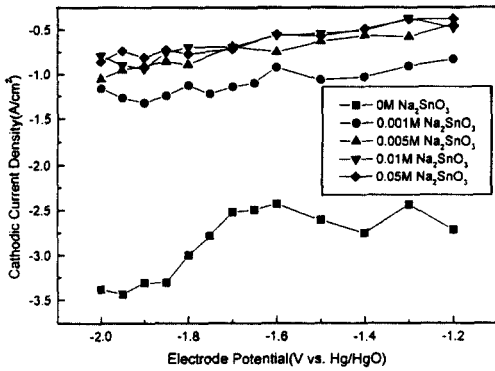
전극표면에 Sn피막 형성에 대한 가능성은 Fig. 5의 Sn-H₂O Pourbaix diagram⁹⁾에서 확인할 수 있는데, pH=14이상의 강알칼리용액에서 전극전위가 -1.1~-2.0V_{Hg/HgO}사이일때 전해질내의 SnO₃²⁻이온은 금속상의 Sn이 안정하며, 따라서 이러한 금속상의 Sn이 전극표면에 석출되어

피막을 형성하여 전극의 초기 활성화를 억제한다고 생각된다. 이 금속상의 Sn피막은 자기부식 속도에도 영향을 미치는데, Fig. 6은 OCP에서 Na₂SnO₃농도에 따른 Al-0.7Ga-1.0Mg합금의 자기부식전류를 나타낸 것이다. 0.001M Na₂SnO₃첨가시에 자기부식전류는 급격히 감소한 후 0.01M Na₂SnO₃까지는 완만하게 감소한다. 그러나, 이 이상의 Na₂SnO₃의 첨가는 OCP에서의 자기부식전류에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

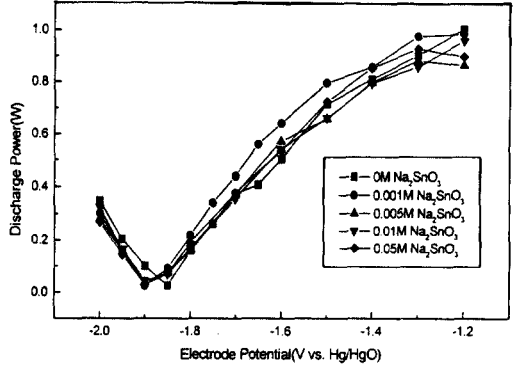
Fig. 7은 각 전위에서 *i_a* 및 *i_c*를 측정된 결과이다. Na₂SnO₃가 첨가됨에 따라 전체 전위에 걸쳐 *i_a* 및 *i_c*는 감소하였으나, 0.01M이상 첨가되었을 때 각 부분 전류밀도의 큰 감소는 없었다. Na₂SnO₃가 첨가됨에 따라 *i_a*가 감소한다는 것은 전극의 용해반응이 감소함을 의미하며, *i_c*가 감소한다는 것은 전극의 자기부식속도가 감소함을 의미하는 것이다. Na₂SnO₃가 첨가될 때 전체 전위에 걸쳐 부분 산화반응과 부분 환원반응이 동시에 억제되는 것은 앞서 언급한바와 같이 pH = 14이상의 강알칼리용액에서 전극전위가 -1.1~-2.0V_{Hg/HgO}사이일 때 전해질내의 SnO₃²⁻이온은 금속상의 Sn이 안정하므로 이러한 금속상의 Sn이 전극표면에 석출되어 피막을 형성하기 때문이라고 판단된다. 이상의 결과로부터 0.01M까



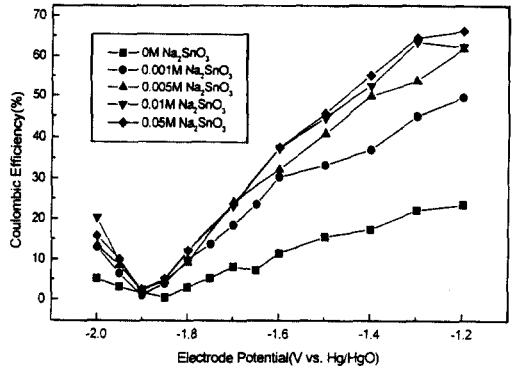
(a) anodic current density



(b) cathodic current density



(a)



(b)

Fig. 7. Steady-state polarization curve representing partial current density change of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy with electrode potential in 80 °C, 8M NaOH.

Fig. 8. Discharge power and coulombic efficiency change of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy with electrode potential in 80 °C, 8M NaOH (potentiostatic method).

지 Na_2SnO_3 가 첨가될 때 전극의 용해반응과 자기부식속도가 감소되나, 더 이상의 Na_2SnO_3 의 첨가는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 부식 억제제의 적정 첨가농도를 결정하기 위해서는 방전출력과 전류효율을 동시에 고려하여야 하는데, 위 결과로부터 계산된 방전출력과 전류효율을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 방전출력은 Na_2SnO_3 첨가에 의해 크게 영향을 받지 않으나, 전류효율은 0.01M Na_2SnO_3 를 첨가하였을 때 거의 최대값에 달하였다. Table 4에 나타난 것처럼 $650\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 외부 전류밀도하에 0.01M의 Na_2SnO_3 를 첨가하였을 때 전류효율은 거의

3배(17.8%→53%), 증가하였다. 그러나, 0.01M 이상의 Na_2SnO_3 첨가는 효율의 큰 증가를 가져오지 않았다. 따라서, 80 °C, 8M NaOH용액내에서 Al-0.7Ga-1.0Mg합금의 방전시 출력을 크게 감소시키지 않고 전류효율을 높일 수 있는 Na_2SnO_3 의 적정 첨가농도는 약 0.01M이라 할 수 있다.

3.2 Al-Sn-Ga-Mg계 합금의 전기화학적 특성

3.2.1 온도에 따른 방전특성의 변화

Al에 Sn을 첨가하게 되면 Sn에 의한 superactivation 이외에도 방전초기에 hyperactivation이

Table 4. Discharge characteristics of Al-0.7Ga-1.0Mg alloy in 80°C, 8M NaOH(AgO cathode)

Discharge condition	Characteristics	E_a (V _{Hg/HgO})	i_a (A/cm ²)	i_c (A/cm ²)	Power (W)	C. E. (%)
OCP ($i_{ext}=0$)	0M Na ₂ SnO ₃	-1.875	2.690	-2.690	0	0
	0.01M Na ₂ SnO ₃	-1.885	0.840	-0.840	0	0
$i_{ext}=650\text{mA/cm}^2$	0M Na ₂ SnO ₃	-1.375	3.639	-2.991	0.891	17.8
	0.01M Na ₂ SnO ₃	-1.374	1.222	-0.574	0.890	53

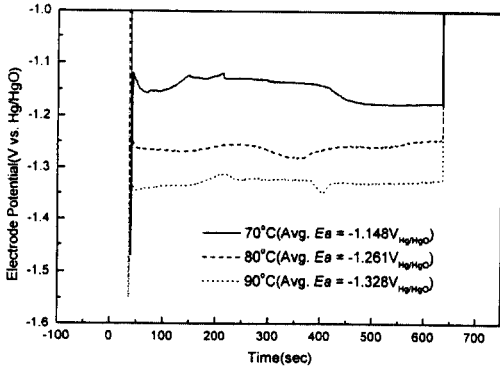


Fig. 9. Anodic potential change of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy in 8M NaOH ($i_{ext} = 650\text{mA/cm}^2$).

Table 5. Discharge characteristics of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy in 8M NaOH ($i_{ext} = 650\text{mA/cm}^2$, AgO Cathode)

Characteristics	E_a	i_a	i_c	Power	C. E.
Temperature \ (V _{Hg/HgO})	(V _{Hg/HgO})	(A/cm ²)	(A/cm ²)	(W)	(%)
70°C	-1.148	0.675	-0.0272	0.744	95.96
80°C	-1.262	0.793	-0.1454	0.817	81.67
90°C	-1.328	0.870	-0.2224	0.861	74.44

가함에 따라 전극전위는 음의 방향으로 증가하였다. Table 5에 각 온도에서의 다양한 방전특성을 나타내었는데, 온도가 증가함에 따라 양극 전류밀도는 증가하나, 음극전류밀도도 크게 증가한다. 즉, 온도가 증가함에 따라 방전출력은 증가하나, 자기부식속도도 증가하여 전류효율은 크게 감소한다는 것을 의미한다. Al-Sn-Ga-Mg계 합금은 Al-Ga-Mg계 합금에 비해 전류효율은 높으나, 실제 전극으로 사용하기 위해서는 온도증가에 의한 자기부식속도의 증가와 방전초기에 나타나는 hyperactivation을 억제하기 위하여 Al-Ga-Mg계 합금과 마찬가지로 부식 억제제의 첨가가 필요하다.

3.2.2 Na₂SnO₃ 첨가제에 따른 방전특성의 변화

강알칼리 용액 내에서 부식 억제제인 Na₂SnO₃의 첨가가 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg합금의 전기화학특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 10은 Na₂SnO₃의 첨가농도에 따른 OCP의 변화를 나타낸 것이다.

Na₂SnO₃를 첨가하지 않았을 경우와, 0.001M Na₂SnO₃를 첨가하였을 경우에는 전해액에 노출됨과 동시에 hyperactivation이 일어난 후 상당

어어나는데, superactivation보다도 더 활성적이어서 OCP가 Al의 이론적인 전극전위(-2.1V_{Hg/HgO})에 거의 도달하며, 격렬한 부식으로 인하여 다량의 수소 발생을 동반한다. hyperactivation은 용해반응이 일어날 때 Sn에 의해 생성된 불안정한 기체상의 SnH₄가 다시 금속상 Sn으로 분해될 때 발생하며, 전극의 반응표면의 Sn농도가 임계치를 넘을 때는 나타나지 않는다고 보고되고 있다.¹⁰⁾ hyperactivation은 전극의 효율을 감소시키므로 억제되어야 하며, 이를 위해 합금내 Sn농도를 증가시키거나, 전해액에 부식 억제제를 첨가하는 방법등이 소개되고 있는데, 이러한 방법들은 모두 전극표면의 Sn농도를 높이는 것들이다. Fig. 9는 8M NaOH용액내에서 650mA/cm²의 외부전류밀도하에 온도에 따른 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg합금의 전극전위의 변화를 나타낸 것인데, 방전 초기의 매우 짧은 시간 동안에 hyperactivation이 나타남을 알 수 있으며, 온도가 증

Table 6. Discharge characteristics of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy in 80 °C, 8M NaOH(AgO Cathode)

Discharge condition	Characteristics	E_2 (V _{Hg/HgO})	i_a (A/cm ²)	i_c (A/cm ²)	Power (W)	C. E. (%)
OCP ($i_{ext}=0$)	0M Na ₂ SnO ₃	-1.783	0.446	-0.445	0	0
	0.01M Na ₂ SnO ₃	-1.820	0.025	-0.025	0	0
$i_{ext}=650\text{mA/cm}^2$	0M Na ₂ SnO ₃	-1.262	0.793	-0.145	0.817	81.7
	0.01M Na ₂ SnO ₃	-1.253	0.687	-0.039	0.797	94.3

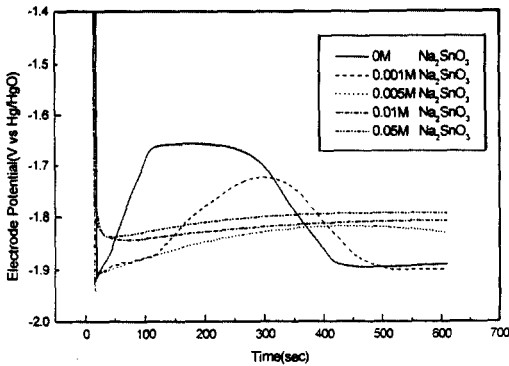


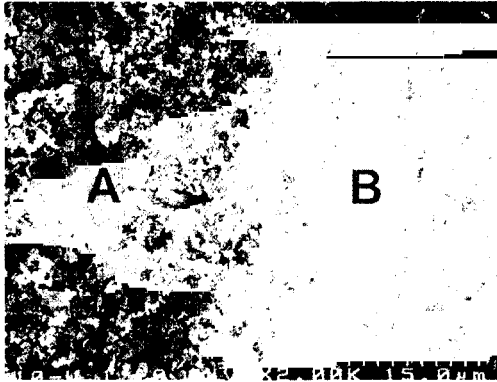
Fig. 10. OCP change of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy with time in 80 °C, 8M NaOH.

히 길고 특이한 형태의 천이기를 지난 다음에 superactivation상태에 다다른다. hyperactivation 후 천이기에 영향을 미치는 변수로는 크게 합금내 Sn고용량과 전해액의 유동등이 있다. 즉, 전극 합금내 Sn의 고용량이 많게 되면 알루미늄이 용해되면서 반응표면으로 다량의 Sn원자들이 급격하게 방출되기 때문에 금속상 Sn의 축적을 억제하여 hyperactivation이 억제된다. 또한, 전해액의 유동이 빠르게 되면 전극표면의 확산층이 얇게 되어 전극표면위에 존재하는 SnH₄를 제거시켜 역시 금속상 Sn의 축적을 감소시키기 때문에 hyperactivation이 억제된다.¹⁰⁾ 0.1wt% 이상의 Sn을 포함한 합금계에서는 hyperactivation이 상당히 짧게 일어나야 하는데도 불구하고 본 합금계에서 나타나는 이러한 특이한 형태의 천이기는 hyperactivation시 전극표면에 생성된 SnH₄가 적절히 제거되지 못하여 생기는 현상으로 추측된다.

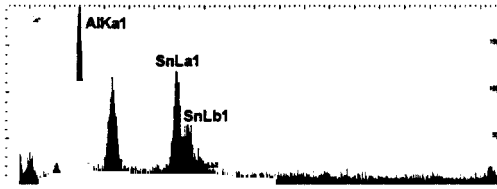
0.005M Na₂SnO₃를 첨가하였을 때는 일반적

으로 Al-Sn합금계에서 나타나는 형태의 천이기를 거친 후 superactivation상태에 이른다. 그러나, 0.01M이상의 Na₂SnO₃를 첨가하게 되면 초기의 hyperactivation이 나타나지 않고 바로 superactivation상태에 이른다. hyperactivation은 전극의 반응표면에 축적된 Sn의 양이 superactivation을 일으키기에 충분할 경우 나타나지 않는다고 보고되고 있는데,¹⁰⁾ 전해액내 Na₂SnO₃의 농도가 높을 때 SnO₃²⁻이온은 Sn⁰/SnO₃²⁻가역전위(약 -1.0V_{Hg/HgO})보다 낮은 OCP상태의 전극표면에서 금속상 Sn으로 환원·축적되어 표면의 Sn농도를 높이므로, hyperactivation이 나타나지 않고 바로 superactivation상태가 나타나는 것이다. Fig. 11은 0.005M Na₂SnO₃를 첨가하여 600초동안 OCP를 측정 한 후 전극표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 밝게 빛나는 부분(A)이 전극표면에 축적된 금속상 Sn이며, 어둡게 보이는 부분(B)은 금속상 Sn피막의 아래에 존재하는 알루미늄 반응표면이다. 각 부분에 대하여 EDS분석한 결과 표면에 축적된 피막이 금속상 Sn임을 확인할 수 있었다.

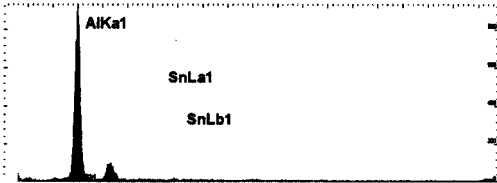
hyperactivation상태에서는 다량의 수소가 발생하므로, 만약 초기에 hyperactivation이 나타나지 않게 되면 전극의 부식량이 크게 줄어들게 되는데, 전극의 부식량이 줄어들면 그만큼 전극의 효율이 높아지므로 에너지 밀도를 높일 수 있는 것일 것이다. Fig. 12는 OCP에서 Na₂SnO₃첨가농도에 따른 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg합금의 자기부식전류의 변화를 나타낸 것이다. 0.01M까지 Na₂SnO₃첨가시에 자기부식전류는 급격히 감소하였으나, 그 이상의 Na₂SnO₃의 첨가는 OCP에서의



(a) SEM image



(b) EDS spectra of A region



(c) EDS spectra of B region

Fig. 11. SEM image and EDS spectra for reaction surface of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy in 80°C, 8M NaOH+0.05M Na₂SnO₃.

자기부식전류에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 13은 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg합금에서 8M NaOH 전해액내 Na₂SnO₃첨가에 따른 부분 산화전류(*i_a*) 및 부분 환원전류(*i_c*)의 변화를 나타낸 것이다. OCP상태에서는 Na₂SnO₃가 첨가됨에 따라 *i_a* 및 *i_c*가 모두 감소하는데, 이것은 전해액내의 SnO₃²⁻이온이 매우 큰 음의 전위를 가지는 알루미늄 전극표면에서 다공성의 금속상 Sn으로 환원되어 양극 및 음극 반응 모두를 억

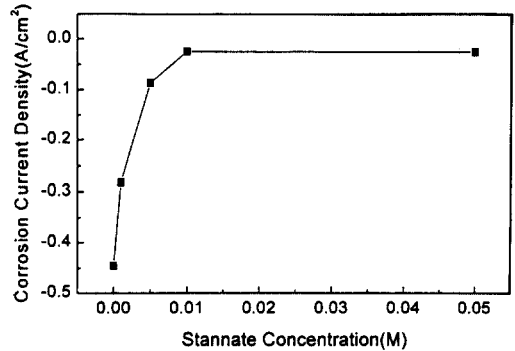
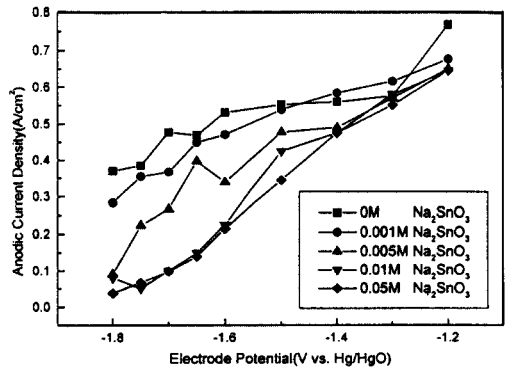
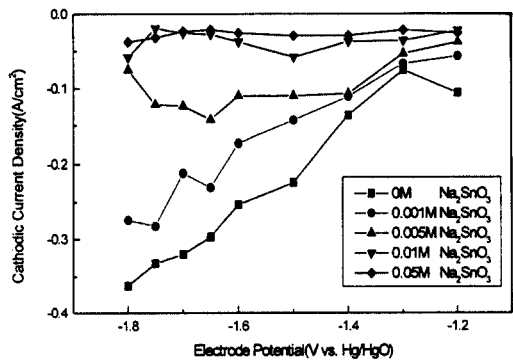


Fig. 12. OCP corrosion current density change of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy with Na₂SnO₃ concentration in 80°C, 8M NaOH.



(a) anodic current density

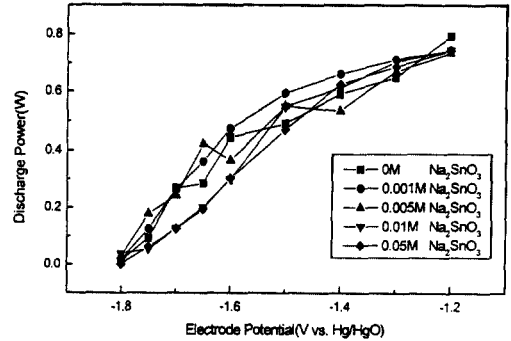


(b) cathodic current density

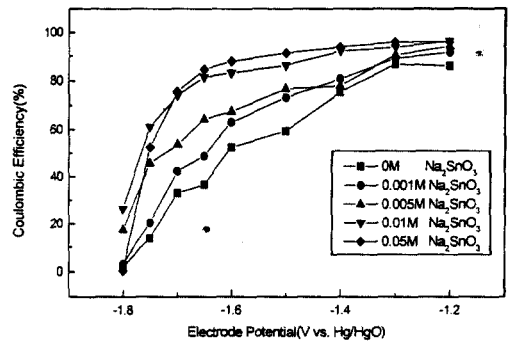
Fig. 13. Steady-state polarization curve representing partial current density change of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy with electrode potential in 80°C, 8M NaOH.

제하기 때문이다. 또한, Na_2SnO_3 농도가 높을 때 전위가 양의 방향으로 증가할 때 양극 전류밀도는 더 급격하게 증가하는데, 이것은 알루미늄의 용해속도가 증가함에 따라 표면에 축적된 Sn피막이 알루미늄표면으로부터 박리되기 때문이다.¹¹⁾

적정 첨가제 농도를 결정하기 위해서는 방전 출력과 전류효율을 동시에 고려하여야 하는데, 전체 전위에 걸쳐 Na_2SnO_3 첨가농도에 따른 방전 출력과 전류효율을 Fig. 14에 나타내었다. 방전 출력은 Na_2SnO_3 첨가에 의해 크게 영향을 받지 않으나, $-1.5\text{V} \sim -1.7\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 범위에서 0.01M 이상의 Na_2SnO_3 를 첨가하였을 때 약간의 방전 출력의 감소가 있었다. 전류효율은 0.01M Na_2SnO_3 를 첨가하였을 때 $-1.3\text{V} \sim -1.8\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 크게 증가하였다. Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금에서 Na_2SnO_3 첨가효과는 OCP 근처의 전위 영역 ($-1.3\text{V} \sim -1.8\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$)에서 크게 나타나는데, 이것은 Al합금에서 나타나는 PDE¹²⁾(Positive Difference Effect)에 기인한 것이다. 즉, Al에 Ga 이나 Sn을 첨가하게 되면, OCP에서의 부식 전류밀도(i_{corr})에 비해 양극 분극을 시킴에 따라 자기부식 전류밀도는 감소($i_{\text{corr}} \rightarrow i_c \rightarrow i_c'$)하는데, 이것을 PDE라 하며, 일반적으로 Sn을 첨가할 때 그 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다. Fig. 2의 Evans' diagram에서 전류 효율은 식 (4)로 표현되는데, OCP 근처의 전위 영역에서는 전류 효율이 매우 낮고, PDE가 클수록 전류 효율의 상승률은 커지게 된다. 따라서, Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금의 경우 PDE가 크므로 전류 효율이 낮은 OCP 근처의 전위 영역에서 Na_2SnO_3 첨가에 의한 전류 효율의 증가효과가 더 크게 나타나는 것이다. 반면에, Al-0.7Ga-1.0Mg 합금의 PDE는 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금에 비해 크지 않고, 양극 분극하에서도 음극 전류밀도의 감소량은 작음을 알 수 있다.(Fig. 7(b)) 따라서, Na_2SnO_3 첨가에 의한 전류 효율의 상승효과는 $-1.2\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 의 높은 전위영역에서 더 크다는 것을 알 수 있다.(Fig. 8(b))



(a) discharge power



(b) coulombic efficiency

Fig. 14. Discharge power and coulombic efficiency change of Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg alloy with electrode potential in 80 °C, 8M NaOH (potentiostatic method).

Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금에서도 0.01M 이상의 Na_2SnO_3 첨가는 효율의 큰 증가를 가져오지 않았다. 따라서, 80 °C, 8M NaOH 용액내에서 Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금의 방전시 출력률 크게 감소시키지 않고 전류효율을 높일 수 있는 Na_2SnO_3 의 적정 첨가농도는 약 0.01M이라 할 수 있다.

4. 결 론

Al/AgO 전지의 전극재료로 사용 가능성이 높은 Al-0.7Ga-1.0Mg 및 Al-1.0Sn-0.05Ga-0.5Mg 합금에서 Na_2SnO_3 전해액 첨가제가 방전특성

및 자기부식 속도에 미치는 영향에 대하여 정전류 및 정전위 실험 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-0.7Ga-1.0Mg의 삼원계 합금에서 전해액의 온도가 증가함에 따라 방전출력은 증가하였으나, 전류효율은 감소하였다. 전해액에 부식억제제인 Na_2SnO_3 첨가제의 농도를 증가시켰을 때 OCP에서의 자기부식전류가 감소하였으며, 반응초기에 superactivation이 억제되었다. Na_2SnO_3 첨가에 의한 전극의 효율증가 효과는 $-1.2\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 근처의 높은 전위영역에서 크게 나타났다.

2. Al-0.1Sn-0.05Ga-0.5Mg합금에서 전해액의 온도가 증가함에 따라 방전출력은 증가하고, 전극의 효율은 감소하였다. Na_2SnO_3 첨가제의 농도를 증가시켰을 때 OCP상태에서 자기부식전류가 크게 감소하였고, 따라서 전극의 효율은 증가하였으며, 반응초기의 hyperactivation이 억제되었다. Na_2SnO_3 첨가효과는 OCP근처의 전위 영역($-1.3\text{V} \sim -1.8\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$)에서 크게 나타났다.

3. Na_2SnO_3 가 반응초기의 superactivation 및 hyperactivation을 억제하는 원인은 전극표면에서 전해액내의 SnO_3^{2-} 가 금속상 Sn피막으로 환원되어 전극의 반응을 억제하기 때문이며, 전극표면에 금속상 Sn피막의 존재를 SEM과 EDS로 확인하였다.

4. 정전위방법으로 Na_2SnO_3 농도에 따른 전극의 전류밀도를 측정된 결과, Al-0.7Ga-1.0Mg 및 Al-1.0Sn-0.05Ga-0.5Mg합금에서 방전출력을 크게 감소시키지 않으며 전류효율을 높일 수 있는 Na_2SnO_3 의 적정 첨가 농도는 0.01M이었다.

이 이상의 첨가제 농도에서는 전류효율이 거의 증가하지 않았다.

References

1. D. E. Sargent, *U.S. Patent*, 2554,447 (1951).
2. S. Zaromb, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1125 (1962).
3. D. Smith and J. Kennedy, *Proceedings of the 29th Power Sources Conference*, p. 51, The Electrochemical Society (1980).
4. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527 (1976).
5. M. Katoh, K. Shimizu and S. Katoh, *Denki Kagaku*, **38**, 753(1970).
6. J. A. Hunter, *EUROPEAN Patent* 0,326,338 (1989).
7. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter and G. M. Scamans, *J. Electrochem. Soc.*, **ku**, 134, 2970 (1987).
8. G. M. Scamans, J. A. Hunter, C. D. S. Tuck, R. P. Hamlen and N. P. Fitzpatrick, 16th Int'l Power Sources Symposium, p. 363, The Electrochemical Society, Bournemouth (1988).
9. Z. Galus, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 4, p. 232, A. J. Bard ed., Marcel Dekker, New York (1975).
10. J. A. Hunter, Ph. D. Thesis, University of Oxford (1989).
11. D. D. Macdonald, C. English, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 405 (1990).
12. A. R. Despic, *Indian J. of Technology*, **24**, 465 (1986).