

## 8M NaOH 수용액내에서 Al-Ga 합금의 전기화학적 거동에 관한 연구

김 석 수 · 김 회 연\* · 김 대 통

경북대학교 금속공학과, \*국방과학연구소

### A Study on the Electrochemical Behaviors of Al-Ga Alloys in 8M NaOH Solution

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 electrochemical behaviors of Al-Ga alloys used for battery anode have been studied by OCP measurement, cyclic polarization and anodic polarization experiments and compared with that of pure Al in order to investigate Ga-induced superactivation. As the electrolyte temperature is increased, the OCP of pure Al decreases rapidly and approaches to theoretical value of Al at higher temperature than 85°C. The time lag needed to superactivation in Al-Ga alloy depends on the Ga concentration and electrolyte temperature. Different from the case of pure Al, the OCP of Al-Ga alloy is nearly constant after superactivation and, therefore, this represents that the dissolution of Al-Ga alloy occurs through the film having different characteristic from pure Al. In the cyclic polarization experiment, the superactive → active transition during anodic scan occurs above Ga oxidation potential and the re-superactivation during cathodic scan occurs under the potential being accompanied with Ga accumulation and micropit creation on the reaction surface. After superactivation, the polarization behaviors of Al-Ga alloys are similar in all compositions and independent of the electrolyte temperature. The polarization curves of all Al-Ga alloys show the linear relationship having the slope of  $0.433 \Omega \text{ cm}^2$ . It also means that the dissolution of Al-Ga alloy is controlled by resistance polarization.

*Keywords* : Al-Ga alloy, Al/AgO battery, superactivation, polarization behavior.

#### 1. 서 론

Al은 중성용액(pH=7)에서  $-1.96V_{\text{SHE}}$ , 강 알칼리 용액(pH=14)에서는  $-2.37V_{\text{SHE}}$ 의 낮은 이론전위를 가지며 2.98Ah/g의 높은 에너지 밀도를 가지는 재료이기 때문에 전기 화학적 에너지로서 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1,2,3)</sup> 그러나 순수 Al의 경우

실제 전지반응에서 이론전위에 비해 양의 방향으로 높은 전위를 나타내므로 전지의 전압을 감소시키는 원인이 되고 있는데 이것은 Al의 표면에 존재하는 산화피막 때문으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 또한 알칼리 용액내에서 Al의 용해는 국부회로에 의한 부식반응을 수반하며 이때 다량의 수소가 발생하게 되는데 이런 부식반응은 전극의 효율을 감소시

키게 된다. 따라서 이제까지 전극재료로서 Al에 관한 연구는 주로 합금원소의 첨가에 의한 전극전위의 향상 및 부식반응의 억제에 주력하였으며,<sup>6,7,8,9)</sup> 이런 합금원소들로는 Ga, Sn, In, Hg, Tl 등이 있는 것으로 알려져 있다. 이들 원소중 특히 Ga은 알칼리 수용액 중에서 순수 Al에 비해 반응성이 크게 증가하는 현상인 superactivation을 일으키는 원소중 하나로 전극전위를 크게 향상시킬 뿐만 아니라 소위 positive difference effect에 의해 방전중 국부회로에 의한 부식반응을 억제하는 효과가 있으므로<sup>6,10)</sup> 특히 군사용으로 사용되는 고율 방전용 Al/AgO 전지의 전극재료로서 사용이 기대된다. 그러나 이제까지 강 알칼리 수용액 내에서 Al-Ga 합금의 superactivation 거동에 관해서는 많은 연구가 수행되지 않고 있으며, 특히 고율 방전용 전지의 전극재료에 대한 연구 결과에 대해서는 거의 알려지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 8M NaOH 수용액내에서 Al-Ga 합금 전극의 개회로 전극전위의 변화를 측정하고, active↔superactive 상태 천이 과정중 반응표면의 형태 및 Ga 농도의 변화 등을 관찰함으로써 superactivation 거동을 분석하였다. 또한 온도 및 Ga 조성에 따른 분극특성의 변화를 측정하여 고율 방전용 전극재료로서 사용 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 준비

시편으로 사용한 합금은 순수 Al(99.997%) 및 Al-0.025, 0.05, 0.1, 0.5wt.% Ga 등 4종류의 Al-Ga 계 합금이며, 불순물의 영향을 최소화하기 위해 원료 금속은 99.99% 이상의 고순도 금속을 사용하였다. 합금의 용해는 진공 고주파 유도 용해로를 사용하였으며 약 2kg의 잉곳으로 제조하였다. 제조된 Al 합금 잉곳의 목적 조성과 실제 성분 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 주조된 Al 합금은 600°C에서 8시간동안 용체화 처리한 후 수냉하였다. 용체화 열처리한 알루미늄 잉곳은 직경 11.3mm의

Table 1. Chemical compositions of Al-Ga alloys (wt.%)

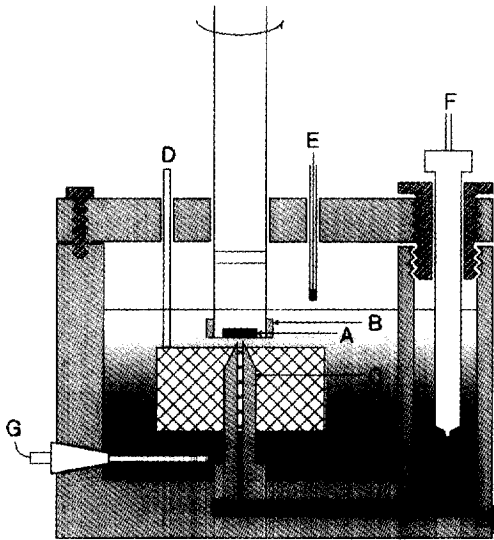
Alloy	Component			
	Al	Ga	Fe	Si
Al-0.025wt.%Ga	aim	Bal.	0.025	—
	assay	Bal.	0.025	0.005 ↓ 0.005 ↓
Al-0.05wt.%Ga	aim	Bal.	0.05	—
	assay	Bal.	0.046	0.005 ↓ 0.005 ↓
Al-0.1wt.%Ga	aim	Bal.	0.1	—
	assay	Bal.	0.098	0.005 ↓ 0.005 ↓
Al-0.5wt.%Ga	aim	Bal.	0.5	—
	assay	Bal.	0.48	0.005 ↓ 0.005 ↓

봉으로 가공한 후 약 5cm 길이로 절단하여 시편으로 사용하였다. 모든 시편은 노출면적을 1cm<sup>2</sup>로 고정하였으며, 노출면을 제외한 다른 면은 에폭시 수지로 수밀 처리하였다. 모든 시편의 노출면은 실험전 SiC 연마지로 1200번까지 마무리 하였으며, 실험도중 일어날 수 있는 틈 부식을 제거하기 위해 테프론 링으로 시편을 압축하여 사용하였다.

### 2.2 전기화학특성 측정실험

전기화학특성 측정실험에 사용된 전해액은 현재 Al/AgO전지에 사용되고 있는 것으로 알려진 8M NaOH 수용액을 사용하였으며 기준 전극으로는 자체 제작한 Hg/HgO전극(56mV<sub>SHE</sub>)을, 대전극으로는 백금 망을 사용하였다. 본 연구의 모든 실험에서 작업전극은 전극의 표면에서 반응 생성물을 제거하고 온도를 일정하게 유지시키기 위해 회전전극(Rotating Disk Electrode)을 사용하였으며 시편의 회전속도는 분당 1200회로 고정하였다. 본 연구에 사용된 전기화학 셀은 고온과 강알칼리 수용액에서도 안정한 아크릴 및 테프론을 사용하여 제작하였으며 셀내에 히터를 삽입하여 외부에서 셀내의 온도를 자동으로 조절 가능하게 하였다. Fig. 1에 전기화학 셀의 개략도를 나타내었다.

EG&G 273A Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 Ga 첨가에 따른 시편의 개회로 전극전위 및 분극특성을 측정하였고, 또한 active-superactive 상태 천이에 따른 전극의 특성변화를 관찰하기 위하여 cyclic polarization 실험을 행하였다. Cyclic polarization 실험시 superactivation이 일어나기 전



A : Specimen  
 B : Teflon ring  
 C : Luggin probe  
 D : Counter electrode(Pt mesh)  
 E : Temperature sensor  
 F : Reference electrode (Hg/HgO)  
 G : Heating element  
 H : Electrolyte (8M NaOH)

Fig. 1. Schematic diagram of reaction cell.

과 후에서 전극표면에서 Ga의 농도 변화를 SIMS (CAMECA ims4F;  $O_2$  Primary ion current density =  $1.14 \sim 1.16 nA/cm^2$ )로 측정하였고 반응표면 형상의 변화는 전자현미경(JEOL, JSM5600)으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 Al-Ga계 합금 전극의 개회로 전위

##### 3.1.1 순수 Al

이론적으로 Al은 강 알칼리 용액(pH=14)에서  $-2.37V_{SHE}$  정도의 가역전위를 나타내야 하지만 실제로는 이것보다 훨씬 양의 값을 나타내는데 이것은 Al 전극 표면에 존재하는 산화피막 때문으로 알려져 있다. Al의 표면 산화피막의 특성은 용액의 pH의 변화나 전위등에 따라 달라지며, pH가 증가하거나 전위가 낮아지면 피막의 두께는 감소하고 Al의 반응성은 증가하는 것으로 보고되고 있

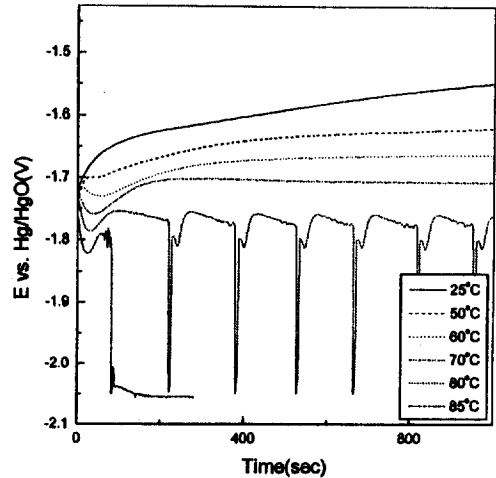


Fig. 2. Open circuit potential change of pure Al with time in 8M NaOH.

다.<sup>11)</sup> Fig. 2는 8M NaOH 수용액 내에서 온도에 따른 순수 Al(99.997%)의 개회로 전위의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 순수 Al의 개회로 전극 전위는 25°C에서  $-1.55V_{Hg/HgO}$ 를 보인 후 전해액의 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이다가 80°C에서는  $-1.75 \sim -2.05V_{Hg/HgO}$  전위 사이에서 주기적으로 변화하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 이 온도에서는 Al의 산화피막이 불안정하여 생성과 파괴가 반복되기 때문으로 생각된다. 그러나 85°C 이상의 온도에서는 산화피막이 대단히 불안정하여 더 이상 피막으로서의 역할을 할 수 없게 되고 따라서  $-2.06V_{Hg/HgO}$ 로 음의 방향으로 증가하였다.

##### 3.1.2 Al-Ga계 합금

Al에 특정 원소를 첨가시키면 개회로 전위가 순수 Al에 비해 음의 방향으로 급격히 감소하고 반응속도가 증가하는 현상이 나타나는데 이것을 superactive 상태라 하며 이것과 구분하기 위해 superactive 상태가 아닌 상태, 즉 순수 Al과 유사한 거동을 하는 상태를 active 상태라 한다. Ga은 Al에서 superactivation을 일으키는 대표적인 원소의 하나로 알려져 있다. Fig. 3은 25°C 8M NaOH 수용액 내에서 Al-Ga 합금전극의 시간에 따른 개

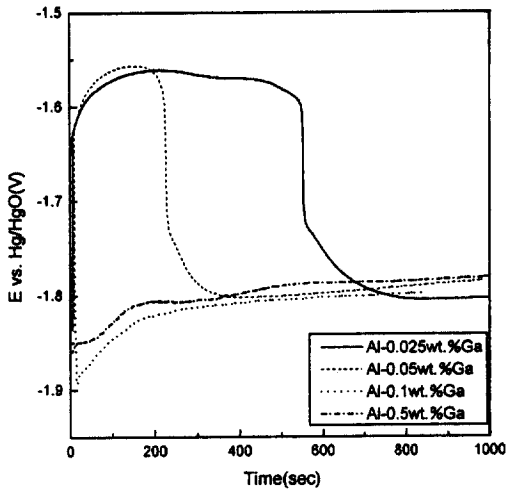


Fig. 3. Open circuit potential change of Al-Ga alloys with time in 25°C, 8M NaOH.

회로 전극전위의 변화 과정을 나타낸 것인데 active 상태, superactive 상태 및 active → superactive 상태의 천이과정을 잘 보여주고 있다. Al-0.025wt.% Ga 및 Al-0.05wt.%Ga 합금 전극의 경우, 초기 active 상태에서 일정한 지연시간 후 superactive 상태로 갑자기 천이되는데 이런 초기 지연시간은 Ga의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 Al-0.1wt.%Ga 이상의 농도에서는 거의 나타나지 않았다. 그러나 일단 superactivation이 일어나면 합금의 농도에 관계없이 거의 일정한 개회로 전극 전위를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또 초기 지연시간은 전해액의 온도와의 밀접한 관계가 있는데 전해액의 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 개회로 상태인 경우 약 60°C 이상의 온도에서는 모든 조성의 합금에 대해 초기 지연시간은 나타나지 않았다. Fig. 4는 8M NaOH수용액 내에서 Al-Ga 합금전극의 조성 및 전해액의 온도변화에 따른 개회로 전극전위의 변화를 나타낸 것인데 이때 순수 Al을 제외한 모든 전극전위는 superactivation이 일어난 후의 전위를 표시하였다. 순수 Al과는 달리 Al-Ga 합금은 고온에서도 표면피막의 불안정한 현상은 관찰 할 수 없었으며 모든 조성에서 90°C 까지도 거의 일정한 개회로 전위를 유지하고 있다. 이것은 Al-Ga 합금전극의 용해는

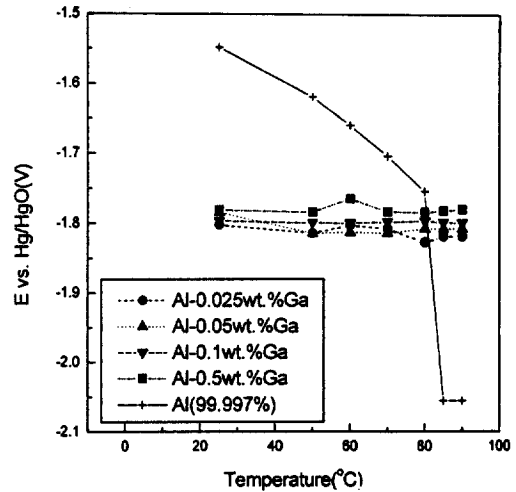


Fig. 4. Open circuit potential change of Al-Ga alloys with temperature in 8M NaOH.

Table 2. Open circuit potential of Al-Ga alloys in 8M NaOH

Alloy	Open Circuit Potential(V <sub>Hg/HgO</sub> )						
	25°C	50°C	60°C	70°C	80°C	85°C	90°C
Pure Al(99.997%)	-1.55	-1.62	-1.66	-1.71	-1.76	-2.06	-2.06
Al-0.025wt.%Ga	-1.80	-1.82	-1.80	-1.81	-1.83	-1.82	-1.82
Al-0.05wt.%Ga	-1.79	-1.82	-1.81	-1.82	-1.81	-1.81	-1.81
Al-0.1wt.%Ga	-1.80	-1.80	-1.80	-1.80	-1.80	-1.80	-1.80
Al-0.5wt.%Ga	-1.78	-1.79	-1.77	-1.79	-1.79	-1.78	-1.78

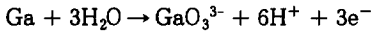
순수 Al과는 특성이 다른, 즉 고온에서도 상대적으로 안정한 표면피막을 통해 진행되며 이런 피막을 통한 Al의 용해는 온도에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. Table 2에 순수 Al 및 Al-Ga 합금 전극의 개회로 전극전위를 종합하여 나타내었다.

### 3.2 Al-Ga계 합금 전극의 superactivation

#### 3.2.1 순수 Ga의 전기화학 특성

Al-Ga 합금전극의 superactivation 현상은 주로 전극의 반응표면에서 Ga의 축적에 의한 것으로 알려져 있는데 이것은 전극표면에서 Ga의 산화 및 환원반응과 직접적인 관련이 있으므로 Al-Ga 합금전극의 거동을 이해하기 위해서는 먼저 Ga의 거

동을 이해하는 것이 중요하다. 강 알칼리 수용액내에서 일어나는 Ga의 중요 반응은 아래와 같다.<sup>12)</sup>



$$E_0 = 0.319 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \log (\text{GaO}_3^{3-})$$

위 반응식에서 pH=14일 때  $E_0$ 는 약  $-1.5V_{\text{SHE}}$ 이다. 따라서  $-1.5V_{\text{SHE}}$ 보다 높은 전위에서 Ga은 산화되어  $\text{GaO}_3^{3-}$  이온이 되며 용액내로 흩어지게 된다. 그러나  $E_0$ 보다 낮은 전위에서는 금속 Ga이 안정한 상태이며 따라서 Al의 용해시 반응표면에 남게 되는데, 일반적인 전지 작동조건에서 Al의 용해는 대부분  $-1.5V_{\text{SHE}}$ 보다 낮은 전위에서 일어나므로 Al-Ga 합금의 용해시 Ga은 반응표면에 축적된다. Fig. 5는 25℃ 및 60℃의 8M NaOH 수용액내에서 전위를 1mV/sec의 속도로 주사하였을 때 순수 Ga(99.99%)의 분극곡선을 나타낸 것이다. 25℃에서 부식전위는 약  $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 이며, 60℃에서 부식전위는 그보다 약간 낮은  $-1.52V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$  정도였다. 두 온도에서 측정된 전위 범위 내에서 부동태 현상은 나타나지 않았다.

### 3.2.2 Cyclic polarization 시 active $\leftrightarrow$ superactive 상태 천이

Cyclic polarization은 전위변화에 따라 전극에서 일어나는 반응을 이해하기 위해 사용하는 전기화학적 방법의 하나이다. Fig. 6은 25℃, 8M NaOH 수용액 내에서 순수 Al 및 Al-Ga 합금전극에 대하여 5mV/sec의 주사속도로 초기  $-2.0V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 시작하여  $-1.0V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 까지 주사한 뒤 다시 역방향으로  $-2.0V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 까지 주사했을 때 전류의 변화를 나타낸 것이다. 초기  $-2V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$  전위 범위에서는 Al-Ga 합금은 순수 Al에 비해 훨씬 높은 전류밀도를 나타내고 있는데 이것은 Al-Ga 합금의 superactivation 현상에 기인된 것이다. 그러나  $-1.4V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$  근방의 전위영역에서 Al-Ga 합금은 superactivation 현상을 급격히 잃고 순수 Al과 유사한 거동을 보이는 소위 superactive  $\rightarrow$  active 천이현상을 나타내는데 이런 천이현상이 나타나는 전위는 합금내 Ga의 농도가 증가함에 따라 높은

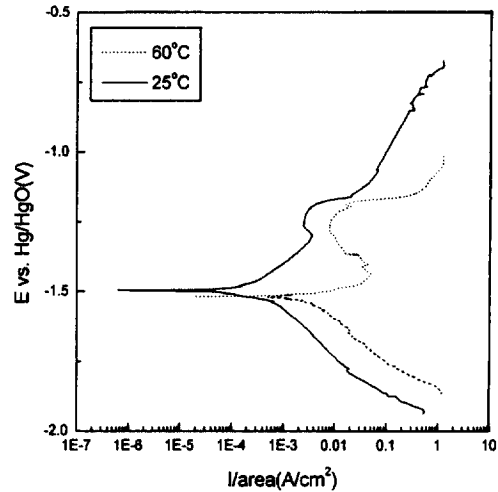


Fig. 5. Polarization behavior of Ga in 8M NaOH.

전위로 이동하는 경향을 보이며, Al-0.5wt.%Ga의 경우 약  $-0.94V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$  전위까지도 superactive 상태를 유지하였다. 강 알칼리 수용액 내에서 Ga의 산화전위가 약  $-1.5V_{\text{SHE}}(-1.556V_{\text{Hg}/\text{HgO}})$ 인 것을 고려하면, 분극시 Ga의 산화전위 보다 높은 전위에도 달하면 Ga의 산화가 일어나기 시작하며 따라서 반응표면에서 Ga의 농도는 감소하게 되는데 반응표면에서 Ga의 농도가 Al의 superactivation 현상을 일으키기 위해 필요한 Ga 농도이하로 감소하게 되면 이런 천이현상이 나타나게 된다. 따라서 합금내 Ga의 농도가 높을수록 superactive  $\rightarrow$  active 천이가 되기 위해서는 더 큰 분극이 필요하게 된다. 또 역 방향의 주사시  $-1.6V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 보다 낮은 전위영역에서 다시 superactivation 현상이 나타나는 것을 알수있는데 이것은  $-1.5V_{\text{SHE}}(-1.556V_{\text{Hg}/\text{HgO}})$  이하의 전위에서는 금속 Ga이 안정하므로 Al-Ga 합금의 용해시 반응표면에 Ga이 다시 축적되었기 때문으로 생각된다. 역 방향 주사시 Al-Ga 합금의 superactive-active 천이현상은 정방향 주사 때보다 더 낮은 전위에서 나타나는데 이것은 반응표면에서 Ga이 고갈된 상태에서 superactivation을 일으키기에 충분한 농도의 Ga이 반응표면에 축적되기 위해 필요한 지연시간이다. superactivation시 반응표면에서 Ga의 축적은 SIMS 분석 결과로 확인하였다. Fig. 7은 Al-0.025wt.%Ga 합금에서 superactivation이

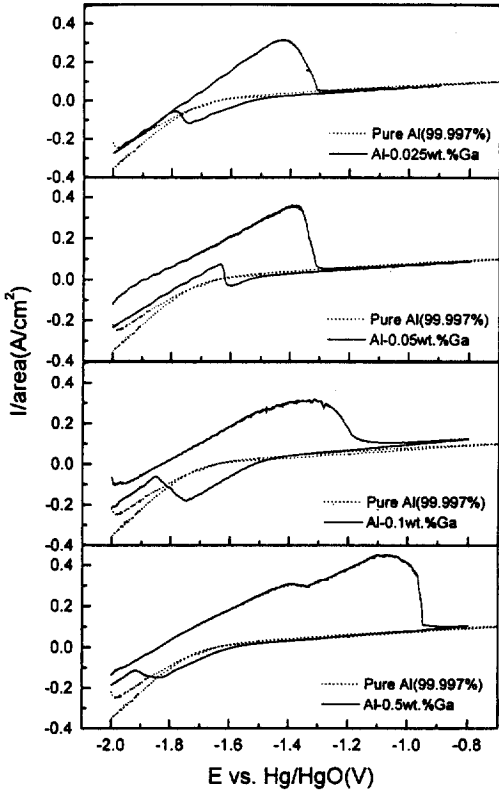


Fig. 6. Cyclic polarization behavior of Al-Ga alloys in 25°C, 8M NaOH.

일어난 후 반응표면을 SIMS로 분석한 결과인데, 기지에 비해 반응표면에서 Ga의 농도가 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 또 축적된 Ga는 반응피막이라고 생각되는 층 내에서 농도 구배를 가지고 있는데 이것은 축적된 표면 Ga의 역 확산에 의한 것으로 생각되며, 역 확산 층의 두께는 약 3~4 $\mu$ m였다. 1987년에 Tuck등은<sup>10)</sup> 강 알칼리 수용액 내에서 Al-Ga 합금의 superactivation을 설명하기 위해 제안한 모델에서, 개회로 상태에서 Al-Ga 합금의 superactivation은 산화피막과 기지의 경계면에 금속 Ga이 축적되어 일어난다고 주장하였다. 이 모델에 의하면 Ga의 농도는 피막과 기지의 경계면에서 최대여야 하나, 이것은 본 실험 결과와 일치하지 않는다. Fig. 8은 60°C 8M NaOH 수용액 내에서 순수 Al 및 Al-Ga 합금전극에 대한 cyclic polarization 실험의 결과인데, Al-Ga 합금의 모든 조

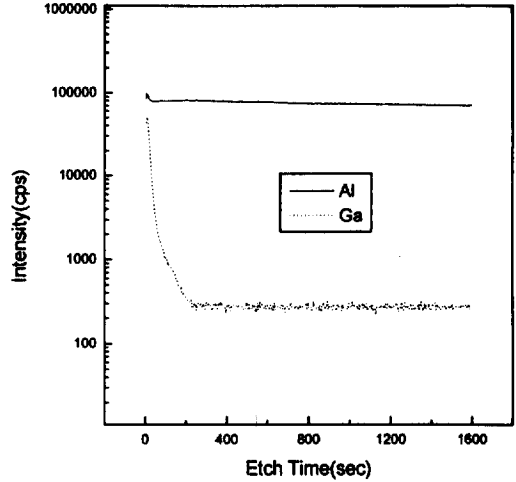


Fig. 7. SIMS profile of Al-0.05wt.%Ga alloy after superactivation.

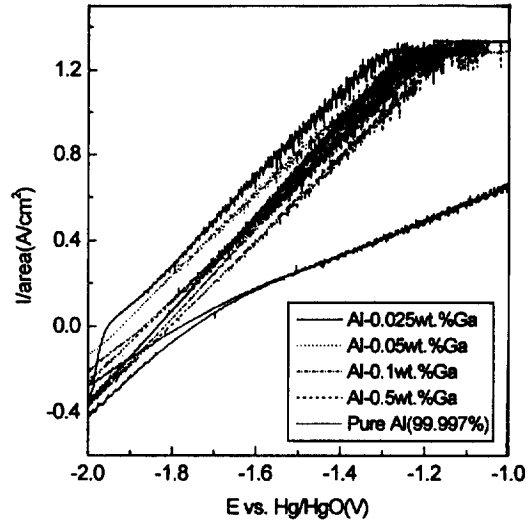
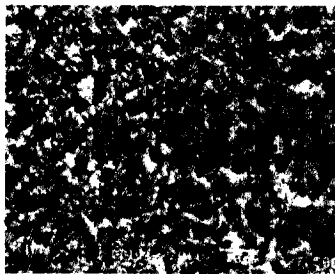
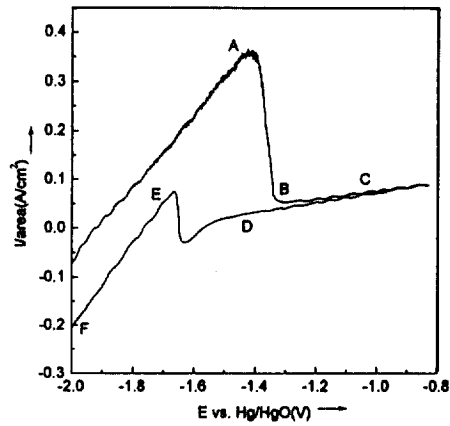


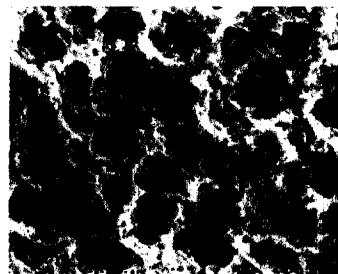
Fig. 8. Cyclic polarization behavior of Al-Ga alloys in 60°C, 8M NaOH.

성에서 전 전위범위에 걸쳐 superactive 상태를 유지하고있는 것을 알 수 있다. 이것은 이런 높은 온도에서는 Al-Ga 합금의 용해속도가 대단히 빨라서 Ga의 산화에 의한 표면 Ga의 감소효과에 비해 합금의 용해에 의해 표면에 노출되는 Ga의 양이 많기 때문으로 생각된다.

Fig. 9는 Al-0.05wt.%Ga 합금의 cyclic polarization 실험시 나타나는 superactive  $\rightarrow$  active 전이 전



(a)



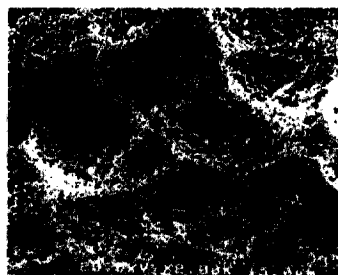
(b)



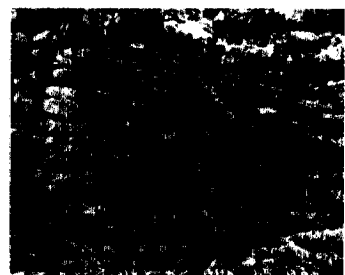
(c)



(d)



(e)



(f)



(g) Pure Al(99.997%)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of Al-0.05wt.%Ga Alloys during cyclic polarization in 25 °C, 8M NaOH ( $\times 2000$ ).

후에서 전극의 반응 표면을 관찰한 사진이다. A cyclic polarization 실험시 초기에 나타나는 superactive 상태를 나타내는데 크고 작은 수많은 핏트들로 구성된 다공질 표면의 전형적인 형태를 띄고 있다. B는 active 상태로 천이된 직후의 반응표면의 상태인데 기존의 큰 핏트들은 크기가 성장하는 경향을 보였으며, 큰 핏트 내부에 존재하던 작은 핏트들은 그 수가 크게 감소되고 있는 것을 알 수 있다. 그후 active 상태가 지속됨에 따라 작은 핏트들은 사라지고 전체 반응표면은 큰 핏트들만 남게 된다(C). 이런 핏트들은 시간이 흐름에 따라 주위의 핏트들과 합쳐지고, 성장하여 결국 크고 얇은 핏트들로 발전되는데(D), 이런 표면형상은 순수 Al의 반응표면(G)과 거의 유사한 형태를 띄고 있다. E는 역방향 주사에서 active → superactive 천이 직후의 반응표면의 형태를 나타낸 것인데, active 상태에서 존재하던 큰 핏트들의 내부에서 수많은 작은 핏트들이 생성되고 있는 것을 보여준다. 결국 이런 작은 핏트들의 생성과 성장에 의해 superactive 상태에서 흔히 볼 수 있는 거칠고 다공질인 반응표면 형태로 발전된다(F). G는 상대적 비교를 위해서 25°C 8M NaOH 수용액 내에서 10분간 노출시킨 순수 Al의 표면을 나타낸 것인데, 다소 얇은 유사한 크기의 수많은 핏트들이 반응표면의 전체에 골고루 분포되어 있다. 위와 같은 실험결과로부터 Al-Ga 합금 전극의 superactivation 현상은 반응표면에서 Ga의 축적에 의해 나타나게 됨을 알 수 있었으며, 이때 축적된 Ga은 표면 피막을 불안정하게 하여 반응표면에서 미세한 핏트의 생성을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 즉 핏트의 생성은 산화피막의 두께를 감소시키는 역할을 함으로서 Al의 반응성이 증대되고 이 미세 핏트들은 생성과 성장의 반복에 의해 거칠고 다공질의 표면으로 변화하는 것이다. 그러나 반응표면에서 Ga이 고갈되면 핏트의 생성은 억제되고 기존의 핏트들이 성장함으로써 순수 Al과 유사한 얇고 큰 핏트들이 분포된 반응표면을 보이게 된다.

### 3.3 Al-Ga계 합금 전극의 분극특성

Al 전극 합금의 분극특성은 superactive 상태로

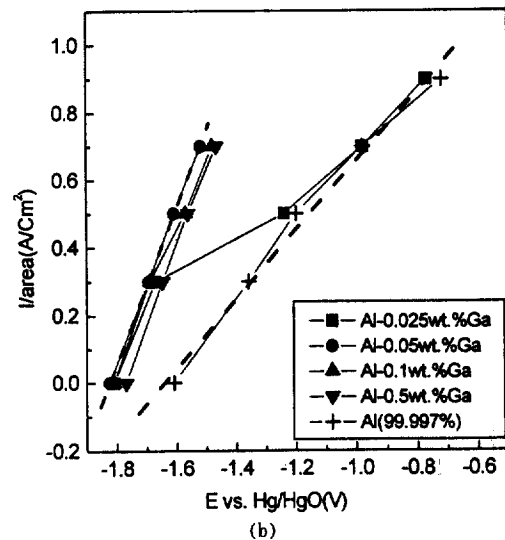
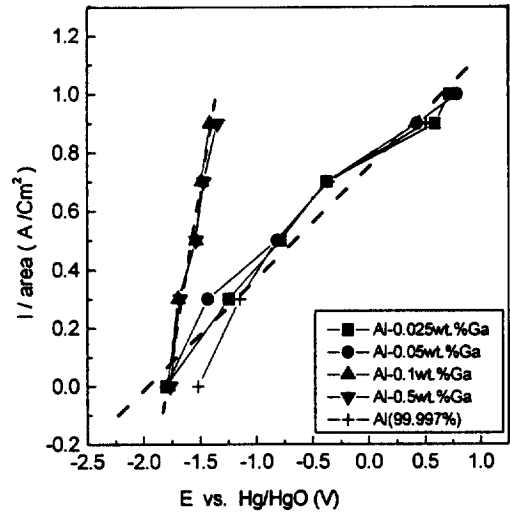


Fig. 10. The anodic polarization behavior of Al-Ga alloys in 8M NaOH (a : 50°C, b : 60°C).

의 천이 여부에 따라 달라지며, 이것은 분극시 초기의 전위와 밀접한 관계가 있다. Fig. 10은 순수 Al 및 Al-Ga 합금 전극의 양극 분극특성을 정전류 방법에 의해 측정된 결과이다. 이때 전위는 일정 전류밀도에서 안정상태에 도달한 후의 전위를 표시하였다. 용액의 온도가 50°C일때 Al-0.05wt.%Ga 이하의 조성에서는 순수 Al과 거의 유사한 거동을 보였으며 전류밀도의 증가와 함께 전위가 급격히 증



가하여 약  $0.8A/cm^2$  이상의 전류밀도에서는 양의 값을 가진다. 그러나 Al-0.1wt.%Ga 이상의 조성에서는 전류밀도가 증가하여도 전위는 크게 변하지 않으며,  $0.9A/cm^2$ 의 고 전류밀도에서도 약  $-1.4V_{Hg/HgO}$  정도의 전위를 유지하고 있는데 이것은 superactive 상태로 전이가 일어났기 때문이다. 또 용액의 온도가  $60^\circ C$ 일 때는 Al-0.025wt.%Ga을 제외한 모든 조성에서 superactive 상태로 전이가 일어났으며,  $50^\circ C$ 에 비해 전체적으로 분극특성이 향상되었음을 알 수 있다. Al-0.025wt.%Ga 합금의 경우  $300mA/cm^2$  전류 밀도까지는 superactive 상태가 되었으나  $500mA/cm^2$  이상의 전류밀도에서는 순수 Al과 유사한 거동을 보이는데, 이것은 이런 전류밀도에서는 Ga의 산화전위 이상으로 전위가 증가하여 더 이상 반응표면에서 Ga의 축적이 일어나지 않으며, 따라서 superactive 상태로 전이가 일어나지 않기 때문이다. 위와 같은 결과로부터 superactive 상태의 Al-Ga 합금 전극은 Al/AgO 전지와 같은 고율 방전용 전지의 전극으로 사용이 가능함을 확인할 수 있었으며, 일단 superactive 상태로 전이가 일어나면 분극특성은 용액의 온도에는 민감치 않음을 알 수 있다. 또 분극곡선에서 온도 및 합금의 조성에 관계없이 전위-전류의 관계는 거의 직선적인 관계를 나타내고 있는데 이것으로 보아 강 알칼리 수용액 내에서 순수 Al 및 Al-Ga 합금의 용해 반응이 저항분극에 의해 지배되고 있음을 알 수 있다. Fig. 10으로부터 계산된 분극곡선의 기울기는 용액의 온도가  $50^\circ C$ 일 경우 superactivation이 일어나지 않은 Al-0.05wt.%Ga 이하의 조성 및 순수 Al에서는  $2.62\Omega cm^2$ 이었으며, Al-0.1wt.%Ga 이상의 조성일 경우  $0.43\Omega cm^2$ 였다. 또  $60^\circ C$ 에서는 순수 Al은  $0.98\Omega cm^2$ , superactivation된 Al-0.05wt.%Ga 이상의 조성에서는  $0.43\Omega cm^2$ 였는데, 이것은  $50^\circ C$ 에서 superactivation이 일어났을 때 분극곡선의 기울기와 동일하다. 따라서 일단 superactivation이 일어나면 두 온도에서 분극특성은 같다는 것을 알 수 있는데, 이것은 superactivation된 Al-Ga 합금 전극의 용해는 순수 Al과는 특성이 다른 피막을 통해 진행되며, 이 피막을 통한 Al의 용해 반응은 온도에 관계없이 거의 일정하

다는 개회로 전위 측정 결과와 일치한다.

#### 4. 결 론

8M NaOH 수용액내에서 순수 Al 및 Al-Ga계 합금 전극에 대하여 superactivation 거동을 관찰하고 분극특성에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수 Al의 개회로 전위는 용액의 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하였으며,  $80^\circ C$ 에서는 표면 산화피막의 생성과 파괴의 주기적인 반복에 의해  $-1.75V_{Hg/HgO} \sim -2.05V_{Hg/HgO}$  전위 사이에서 주기적으로 변화하였다. 그러나  $85^\circ C$  이상의 온도에서는 표면피막이 대단히 불안정하여 Al의 이론전위에 조금더 가까운  $-2.06V_{Hg/HgO}$  정도의 개회로 전위를 나타내었다.

2. Al-Ga계 합금 전극에서 superactivation을 일으키기 위해서 필요한 지연시간은 합금내 Ga의 농도가 증가하거나 용액의 온도가 높아질수록 감소하였다. 순수 Al과는 달리 Al-Ga 합금 전극의 경우 일단 superactive 상태로 전이가 일어나면 합금내 Ga의 농도나 용액의 온도에 관계없이 거의 일정한 개회로 전위를 나타내었으며,  $80^\circ C$  이상의 높은 온도에서도 순수 Al에서 나타난 것과 같은 피막이 불안정한 현상은 나타나지 않았다. 이것은 Al-Ga 합금전극의 용해는 순수 Al과는 특성이 다른 표면피막을 통해 진행되며, 이런 피막을 통한 Al의 용해는 온도에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다.

3. Cyclic polarization시 Al-Ga 합금은 Ga 산화전위 ( $-1.56V_{Hg/HgO}$ ) 이상에서 superactive→active 전이현상이 일어났으며, 전이가 일어난 후에는 순수 Al과 유사한 거동을 보였다. 역방향 주사시 Ga 산화전위보다 낮은 전위영역에서 다시 superactivation 현상이 나타나는데 이것은 반응표면에서 Ga의 축적에 의한 것이며 다량의 미세 핏트의 생성을 수반하였다. SIMS 분석 결과 반응표면에 Ga이 축적되었음을 확인할 수 있었다.

4. Superactive 상태의 Al-Ga 합금 전극은  $0.9A/cm^2$ 의 고 전류밀도에서도 약  $-1.4V_{Hg/HgO}$  정도의

전위를 나타내어 Al/AgO 전지와 같은 고율 방전용 전지의 전극으로 사용이 가능함을 확인하였다. Al-Ga 합금 전극은 superactivation이 일어났을 경우 용액의 온도 증가와 관계없이 모든 조성에서 유사한 분극거동을 보이며, 이때 분극곡선의 기울기는  $0.43 \Omega \text{cm}^2$ 였다. 그러나 순수 Al 및 superactivation이 일어나지 않은 Al-Ga 합금 전극의 경우 온도가 증가함에 따라 분극곡선의 기울기는 증가하였으며 분극특성은 향상되었다. 모든 분극곡선은 거의 직선적인 전위-전류 관계를 보이므로 강 알칼리 용액내에서 Al-Ga 합금 전극의 용해 반응은 저항분극에 의해 지배되고 있음을 알 수 있다.

## References

1. D. E. Sargent, *U. S. Patent 2554447* (1951).
2. S. Ruben, *U. S. Patent 2783292* (1952).
3. S. Zaromb, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1125(1962).
4. R. Greef and C. F. W. Norman, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2362(1985).
5. O. R. Brown and J. S. Whitley, *Electrochimica. Acta*, **32**, 545(1987).
6. R. Glicksman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 457(1956).
7. 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).
8. W. Wilhelmsen, T. Arnesen, Hasvold and N. J. Storkersen, *Electrochimica. Acta*, **36**, 79(1990).
9. D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari and D. Harrington, *Corrosion Science*, **44**, 652(1988).
10. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter and G. M. Scamans, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2970 (1987).
11. D. D. Macdonald, S. Real, S. I. Smedley and M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2410 (1988).
12. Z. Galus, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol. 8, p. 207, A. J. Bard ed., Marcel Dekker, New York (1975).