



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2012년 2월
석사학위논문

알루미늄-공기 전지용
알루미늄 합금 음극의 부식 특성에
미치는 합금원소 및 전해질의 영향

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과 (소재공학전공)

이 한 옥

알루미늄-공기 전지용
알루미늄 합금 음극의 부식 특성에
미치는 합금원소 및 전해질의 영향

Effects of alloying elements and electrolytes on corrosion
of Al alloy anodes for Al-air batteries

2012년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과 (소재공학전공)

이 한 옥

알루미늄-공기 전지용
알루미늄 합금 음극의 부식 특성에
미치는 합금원소 및 전해질의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2011년 10월

조선대학교 대학원

첨 단 부 품 소 재 공 학 과 (소재공학전공)

이 한 옥

이한옥의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 장 우 양 (인)

위 원 조선대학교 조교수 장 희 진 (인)

위 원 조선대학교 조교수 최 병 상 (인)

2011년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	viii
제 1 장 서 론	1
제 1 절 알루미늄-공기 전지의 필요성	1
제 2 절 알루미늄-공기 전지의 작동원리	5
제 3 절 알루미늄-공기 전지에 대한 기존의 연구	9
1. 합금 전극의 조성에 관한 연구	9
2. 전해질 개선에 관한 연구	10
제 4 절 본 연구의 목표	12
제 2 장 실험 방법	13
제 1 절 알루미늄 합금의 제조	13
제 2 절 알루미늄 합금 전극의 부식 특성 조사	14
제 3 절 알루미늄 합금 전극의 표면 관찰	15
제 4 절 알루미늄 합금 전극의 전기화학적 임피던스 분석	15
제 5 절 알루미늄-공기 전지의 방전실험	15
제 3 장 연구 결과 및 고찰	18
제 1 절 수용액 전해질에서 알루미늄-공기 전지용 합금전극의 부식 특성에 미치는 합금원소의 영향	18
제 2 절 에탄올 전해질에서 알루미늄-공기 전지용 합금전극의 부식 특성에 미치는 합금원소의 영향	34

제 4 장 결론 49

참고문헌 51

LIST OF TABLES

Table 1. 1 Characteristics of metal-air batteries with alkaline electrolytes	4
Table 1. 2 Cost ratios of Al/air, Lead/acid, and NiMH EVs in comparison to ICE	4
Table 2. 1 Chemical composition of the alloys used in this study (wt.%)	13
Table 3. 1 Values of R, C and L estimated from the impedance plots of the pure Al and Al alloys	29
Table 3. 2 Values of R, C and L estimated from the impedance plots of the pure Al and Al alloys	45

LIST OF FIGURES

Fig. 1. 1 Comparison of energy storage technologies	3
Fig. 1. 2 Schematic diagram of Al-air battery	5
Fig. 1. 3 (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion current density (i_{corr}) for pure Al and Al alloys with 0.5 wt.% of alloying elements in 4 M NaOH solution	11
Fig. 1. 4 Concept of improving cell voltage and corrosion property of an Al-air battery	12
Fig. 2. 1 Schematic diagram of polarization curve	14
Fig. 2. 2 Schematic diagram of discharge curve	16
Fig. 2. 3 Al-air cell used for discharge tests	17
Fig. 3. 1 Typical anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH aqueous electrolyte at room temperature	19
Fig. 3. 2 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) for the pure Al and Al alloys in 4 M KOH aqueous solution	20
Fig. 3. 3 Estimated cell voltage by the potential difference between anode and cathode based on the polarization curves	22
Fig. 3. 4 SEM micrographs of pure aluminum after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours	23

Fig. 3. 5 SEM micrographs of Al-Ga-Sn after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours	24
Fig. 3. 6 SEM micrographs of Al-Mn-Ga after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours	25
Fig. 3. 7 SEM micrographs of Al-Mn-Sn after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours	26
Fig. 3. 8 Electrochemical impedance spectra of pure Al and Al alloys in 4 M KOH aqueous solution at room temperature	28
Fig. 3. 9 Equivalent circuit used for analysis of electrochemical impedance for (a) pure Al, Al-Mn-Ga and Al-Mn-Sn, (b) Al-Ga-Sn	28
Fig. 3. 10 Impedance curve fits for (a) pure Al, (b) Al-Ga-Sn, (c) Al-Mn-Ga and (d) Al-Mn-Sn	29
Fig. 3. 11 Correlation between i_{corr} and $\frac{1}{R_{ct}}$	30
Fig. 3. 12 Discharge curves of the Al-air cells with the pure Al alloys as the anode in 4 M KOH aqueous solution	32
Fig. 3. 13 Discharge curves of the Al-air cells with the Al alloys as the anode in 4 M NaOH solution	33
Fig. 3. 14 Typical anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH ethanol electrolyte at room temperature	35

Fig. 3. 15 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) for the pure Al and Al alloys	36
Fig. 3. 16 Estimated cell voltage by the potential difference between anode and cathode based on the polarization curves	38
Fig. 3. 17 SEM micrographs of pure aluminum after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours	39
Fig. 3. 18 SEM micrographs of Al-Ga-Sn after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours	40
Fig. 3. 19 SEM micrographs of Al-Mn-Ga after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours	41
Fig. 3. 20 SEM micrographs of Al-Mn-Sn after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours	42
Fig. 3. 21 Electrochemical impedance spectra of pure Al and Al alloys in 4 M KOH ethanol solution at room temperature	44
Fig. 3. 22 Equivalent circuit used for analysis of electrochemical impedance pure Al and Al alloys	44
Fig. 3. 23 Impedance curve fits for (a) pure Al, (b) Al-Ga-Sn, (c) Al-Mn-Ga and (d) Al-Mn-Sn	45
Fig. 3. 24 Correlation between i_{corr} and $\frac{1}{R2}$	46

Fig. 3. 25 Discharge curves of the Al-air cells with pure Al and the Al alloys as the anode material in 4 M KOH ethanol solution 48

ABSTRACT

Effects of alloying elements and electrolytes on corrosion of Al alloy anodes for Al-air batteries

By Lee, Han-Ok

Advisor : Jang, Hee-Jin, Ph. D.

Dept. of Advanced Parts & Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Corrosion properties of Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, and Al-0.3Mn-0.3Sn alloys were examined to develop an anode material for Al-air battery with alkaline aqueous or ethanol electrolyte. The corrosion potential of the Al alloys was $-2.04 \sim -1.88$ V_{SCE} and the corrosion rate was $8.9 \times 10^{-3} \sim 1.19 \times 10^{-2}$ A/cm² in aqueous solution. The discharge voltage of Al-air cell with those Al alloys at 50 mA/cm² was 0.90 \sim 1.29 V, being higher than that of (0.83 V) of the cell with pure Al anode. Ga and Sn appeared to lower the corrosion potential and increase the corrosion rate of Al alloys in aqueous solution. These effects were significant when Ga and Sn were together in the alloy. The effects of Mn in Al alloy were mitigating the effects of Ga and Sn and also stabilizing the cell voltage.

The corrosion rate ($4.16 \times 10^{-5} \sim 1.05 \times 10^{-4}$ A/cm²) of pure Al and Al alloys was much smaller in ethanol solution than in aqueous solution but the corrosion potentials in both solutions were similar. The discharge voltage of Al-air cell at 0.1 mA/cm² was 1.5 \sim 1.8 V. Therefore, the ethanol electrolyte proved to have higher cell voltage and lower corrosion rate in comparison with the aqueous solution. Addition of Ga and Sn in the Al alloy resulted in remarkably low corrosion potential, while the corrosion potential of Mn-containing alloys was not so different

to that of pure Al. The corrosion rate of Al-Mn-Sn was much lower than that of pure Al. However, Al-Ga-Sn and Al-Mn-Ga showed similar corrosion rates to that of pure Al.

제 1 장 서론

제 1 절 알루미늄-공기 전지의 필요성

화석연료의 고갈과 환경오염, 지구 온난화에 대응하여 지속가능한 발전을 이루기 위해 환경 친화적이며 효율이 높은 그린 에너지 기술의 개발이 시급하다. 특히, 자동차는 도시 오존 발생량의 50%, 석유 소비량의 37%를 차지하는 등¹⁾ 환경오염과 화석연료 고갈의 주요 원인이므로, 화석연료의 사용을 줄여 배기가스를 줄이기 위한 노력이 필요하다.

동력원으로서 내연기관의 역할을 일부 또는 전부 전지로 대체한 전기자동차(EV; Electric Vehicles), 하이브리드자동차(HEV; Hybrid-Electric Vehicles), 연료전지자동차(FCV; Fuel Cell Vehicles) 등은 공해 물질 배출을 억제하고 자원을 절약할 수 있는 대안으로 평가받고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드자동차의 상용화를 위해서는 대용량의 에너지를 저장하고 공급하기 위한 고성능 전지의 개발이 필요하다.

자동차 동력용 전지는 안전하고 가벼우면서도 용량이 커야하며, 가격이 저렴해야 한다. 전지의 종류에는 Ni-Cd전지, 납산전지, 리튬이온전지, 아연-공기 전지, 알루미늄-공기 전지 등을 비롯한 금속-공기 전지가 있다. 금속-공기 전지는 활성금속(알루미늄, 아연 등)의 산화반응과 대기 중 산소의 환원반응을 이용하여 에너지를 공급하는 장치로서, 경제적이면서 친환경적인 에너지 자원이다. 또한 Fig. 1. 1에서 보는 바와 같이 중량당 에너지밀도와 부피당 에너지밀도가 크기 때문에 용량에 비해 가볍고 부피가 작으며, 다른 전지들과 전력 당 비용은 비슷하나 에너지 당 비용은 1/10 정도 저렴하다²⁾.

금속-공기 전지의 음극으로는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 철 등을 사용할 수 있다^{3,4)}. 그 중 알루미늄-공기 전지는 염기성 수용액 또는 염 수용액의 전해액에서 알루미늄 전극을 음극으로 하고 산소 촉매 전극을 양극으로 하여 구성된다. Table 1. 1에서 보는 바와 같이 알루미늄-공기 전지는 다른 금속-공기 전지에 비하여 금속 중량당 에너지가 2.98 Ah/g로 리튬 다음으로 가장 높다. 2.7 V의 높은 이론적 셀 전압과 에너지 밀도가 8.1 Wh/g으로 매우 높아 전기자동차용 전지로 유망하다^{5,6)}. 알루미늄은 O와 Si 다음으로 지구상에서 3번째로 가장 풍부한 금속으로 흔히 구할 수 있기 때문에 가격이 저렴하여 경제적이다. 알루미늄의 중요한 장점 중 하나는 전수명주기에 걸

쳐 생산-사용-재활용-폐기의 리사이클링이 가능하기 때문에 환경 친화적이라는 것이다. 또한 중성전해액을 사용할 수 있기 때문에 폐기 처분이 용이하며, 경량금속이며 에너지밀도가 높아 자동차 차체 경량화에 기여할 수 있다^{7~9)}. 또한, 알루미늄은 리튬에 비하여 휘발성과 폭발성이 없어 다루기가 쉽고 안전하며⁹⁾, 반응 생성물인 수산화알루미늄 역시 무해하고 재활용이 가능하기 때문에 친환경적으로 우수하다^{6,9)}.

알루미늄-공기 전지는 긴 충전 시간을 거치지 않고 알루미늄 전극을 기계적으로 간편히 교체하여 재사용할 수 있으므로 전기적 충전 과정에서 발생하는 수지상 석출 등의 음극 변형 문제가 없다^{7,9)}. 이외에도 일반적인 연료전지와 달리 워밍업이 필요하지 않고, 1 W ~ 수 kW 범위의 전원으로 사용이 가능하므로 응용 분야가 매우 광범위하다^{9~11)}.

알루미늄-공기 전지는 크게 일반적으로 NaCl 수용액을 사용하는 중성 전해질의 저출력 전지와 KOH, NaOH 수용액의 강염기성 전해질을 사용하는 고출력 전지로 구분된다⁷⁾. 저출력 전지는 출력밀도가 낮아 가정용이나 요트용 조명, 비상조명, 예비전원 등 해저용 에너지원으로 활용될 수 있고 내연기관과 함께 복합적 에너지원으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 고출력 전지는 출력밀도가 높아 수송·군사·항공의 분야에서 전기자동차, 하이브리드자동차, 해저 수송 기계, 군사용 장비, 우주항공기계 등으로 활용될 수 있고, 휴대전화, 랩톱컴퓨터와 같은 휴대용 전자기기, 통신장비, 금융장비, 식품 보관소의 비상전원으로도 사용될 것으로 기대된다.

또한, 전기가 공급되지 않는 지역에 가정용 전원으로서 응용될 수 있다^{9~11)}. 자동차용 에너지원으로서 알루미늄-공기 전지는 Table 1. 2와 같이 차량 가격, 연료비, 유지비(life-cycle cost), 주행거리 면에서 현재의 내연기관과 유사한 수준에 도달할 수 있는 가장 유력한 전기자동차용 에너지원의 하나다⁶⁾.

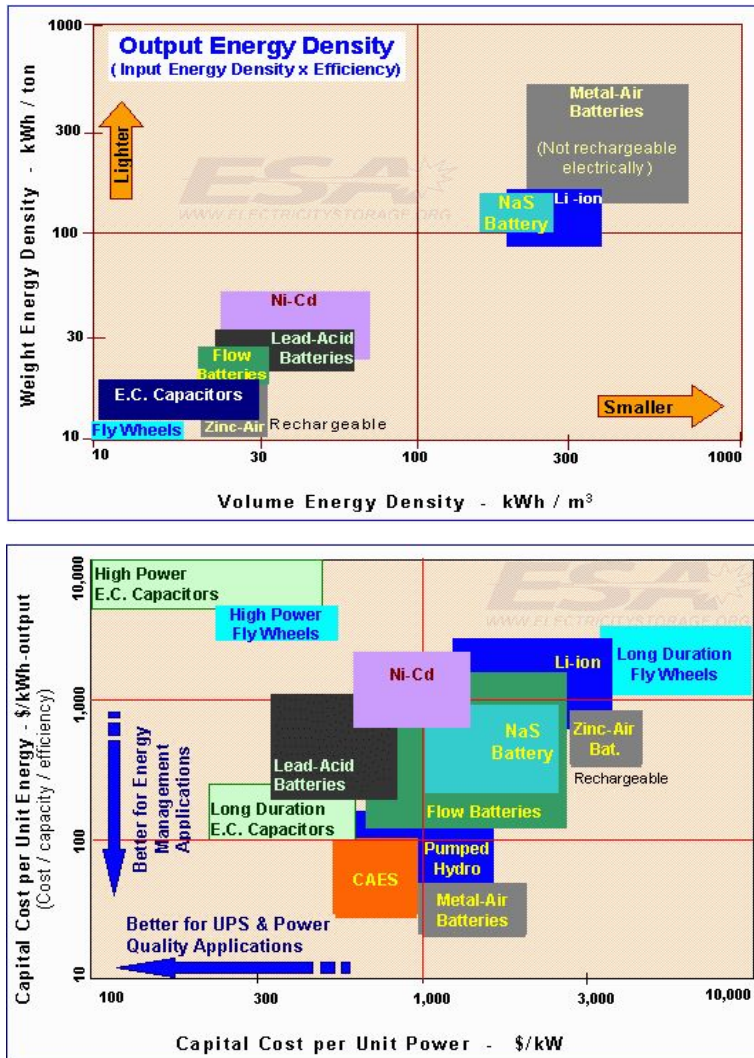


Fig. 1. 1. Comparison of energy storage technologies²⁾.

Table 1. 1. Characteristics of metal-air batteries with alkaline electrolytes^{5,6)}

Pair	Anode reaction	Metal equivalent (Ah/g)	Cell voltage (V)		Specific energy (KWh/kg)
			Theoretical	Operating	of metal
Li-air	$\text{Li} + \text{OH}^- = \text{LiOH} + \text{e}^-$	3.86	3.45	2.4	13.3
Al-air	$\text{Al} + 3\text{OH}^- = \text{Al(OH)}_3 + 3\text{e}^-$	2.98	2.70	1.2~1.6	8.1
Mg-air	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- = \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{e}^-$	2.20	3.09	1.2~1.4	8
Ca-air	$\text{Ca} + 2\text{OH}^- = \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{e}^-$	1.34	3.42	2.0	4.6
Fe-air	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^-$	0.96	1.28	1.0	1.2
Zn-air	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- = \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^-$	0.82	1.65	1.0~1.2	1.3

Table 1. 2. Cost ratios of Al/air, Lead/acid, and NiMH EVs in comparison to ICE⁶⁾

Items	Al/air		Lead/acid	NiMH	Internal Combustion Engine
	Present	Projected			
Price ratio	1.3	1.25	1.25	1.9	\$15,500
Fuel cost ratio	1.35	1.01	-	-	3.1 cents/km
Life-cycle cost per km ratio	1.22	1.14	1.2	1.68	22.0 cents/km
Estimated range (km)	400	400	130	180	400 km

제 2 절 알루미늄-공기 전지의 작동원리

알루미늄-공기 전지는 Fig. 1. 2에서 보는 바와 같이 알루미늄 음극과 공기 양극, 알칼리 전해질로 구성되어 있다.

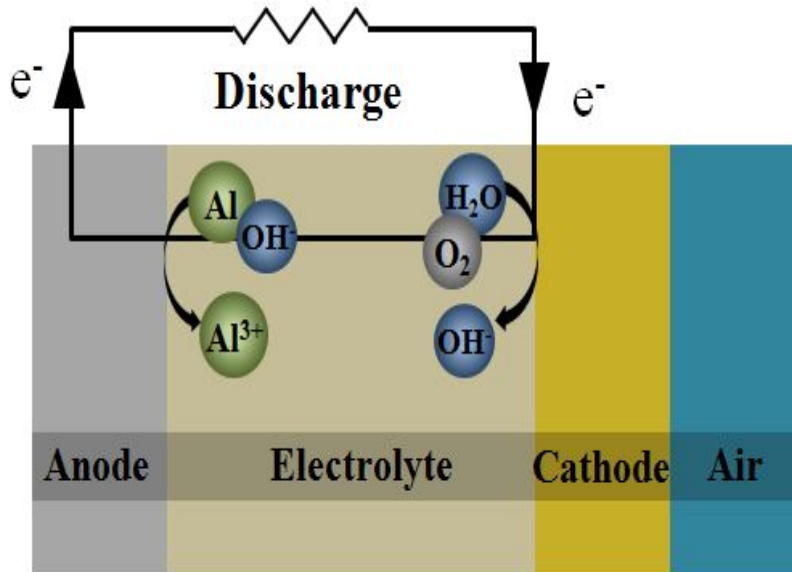


Fig. 1. 2. Schematic diagram of Al-air battery.

알루미늄-공기 전지의 각 전극의 반응을 살펴보면 다음과 같다.

<양극 주반응>

공기 전극의 전극반응은 전하가 소모되는 환원반응으로, 다음과 같이 두 단계로 나타낼 수 있다⁷⁾.

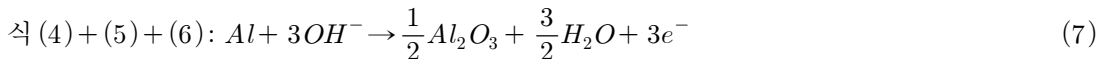


따라서 양극 반응은 결과적으로 다음과 같이 산소와 물이 반응하여 수산화 이온을 생성하는 반응이다.



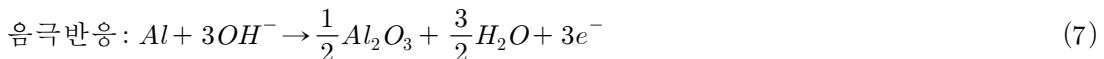
<음극 주반응>

알루미늄 전극의 전극반응은 전하가 생성되는 산화반응이며, 알루미늄은 산화되어 식(4)와 같이 $Al(OH)_3$ 를 생성하거나 식 (4) ~ (6)의 과정을 거쳐 식(7)과 같이 Al_2O_3 로 전환된다⁷⁾.



<전지 주반응>

양극반응 식(3)과 음극반응 식(4) 또는 식(7)를 결합시키면서 전하를 맞추면, 전지의 주반응식은 식(8) 또는 식(9)와 같이 정리된다.



<음극 부반응>

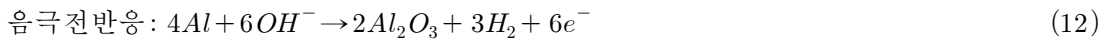
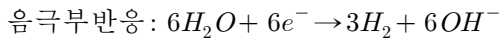
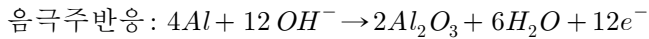
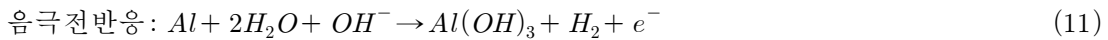
알루미늄-공기 전지에서는 전력 생산에 기여하는 양극 및 음극 주반응 이외에도 알

루미늄 음극에서 생성된 전하가 물 분자와 결합하여 전하가 소모되고 수소를 생성하는 환원반응이 부수적으로 일어난다.



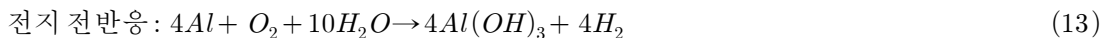
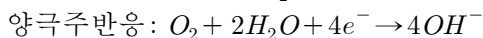
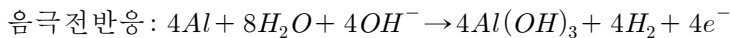
<음극 전반응>

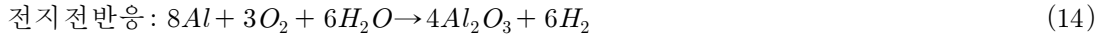
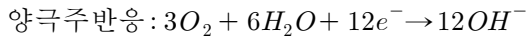
음극의 주반응 식(4)과 부반응 식(10)을 결합시키면서 H₂O의 수지를 맞추면, 음극 전체 반응식은 알루미늄 1몰이 소모되어 수소 1몰과 전하 1F를 생성하는 식(11)과 같이 정리되거나, 알루미늄 1몰이 소모되어 수소 $\frac{3}{4}$ 몰과 1.5F의 전하를 생성하게 되는 식(12)과 같이 정리된다.



<전지 전반응>

음극의 전반응 식(11) 또는 식(12)과 양극의 주반응 식(3)을 결합시키면서 전하를 맞추면, 부반응을 고려한 전지의 전반응식은 다음과 같이 정리된다.





앞서 설명한 전극 반응들로부터 알루미늄-공기 전지의 문제점은 크게 두 가지로 구분하여 지적할 수 있다. 하나는 식(10)의 음극 부반응이다. 이 반응을 통해 수소가 발생하게 되는데, 여기서 소모되는 전자는 전지의 출력에 기여하지 않고 알루미늄 전극의 소모(부식)만을 일으키게 된다. 따라서 부반응은 전지의 효율과 수명을 떨어뜨리는 원인이 된다. 또한 수소발생으로 인해 전지의 내부압력이 높아지게 되는 문제 또한 야기한다. 두 번째로는 양극의 반응 생성물인 $Al(OH)_3$ 또는 Al_2O_3 가 전극 표면에 석출되는 문제이다. 이 반응 생성물은 전극을 부동태화시켜 전지의 반응성을 감소시킨다. 따라서 알루미늄-공기 전지의 성능을 향상시키기 위해서는 음극 표면에서 일어나는 환원반응과 관련된 알루미늄의 부식을 억제하는 동시에 전극의 부동태화도 방지할 필요가 있다.

제 3 절 알루미늄-공기 전지에 대한 기존의 연구

현재까지의 알루미늄-공기 전지의 연구 개발은 대부분 음극으로 사용되는 알루미늄 전극의 부동태화 또는 반응생성물인 수산화알루미늄 전착에 의한 반응 속도 저하와 부식으로 인한 전극 소모 및 수소 발생 문제를 해결하는 방향으로 진행되고 있다^{7,11~16}).

여러 연구자들이 알루미늄 전극의 부동태화에 따른 반응 속도 저하를 Ga, In, Tl 등의 합금원소를 첨가한 합금 전극 개발을 통하여 개선하고자 하였다^{7,12~15}). Na₂SO₄, NaF 등의 첨가제를 사용하여 수산화알루미늄을 밀집시키거나 침전시켜 수산화알루미늄으로 인한 반응 속도의 저하를 해결하고자 하기도 하였다^{10,12,16}).

전해질 측면에서는 ZnO, ZnCO₃, ZnAc 등의 반응 억제제를 첨가하여 전극의 용해속도를 조절함으로써 해결하려는 노력이 이루어져왔다^{7,17~19}). 또한 전해질을 수용액에서 에탄올, 메탄올과 같은 유기계 용액으로 바꾸려는 연구도 보고된 바 있다^{20~22}).

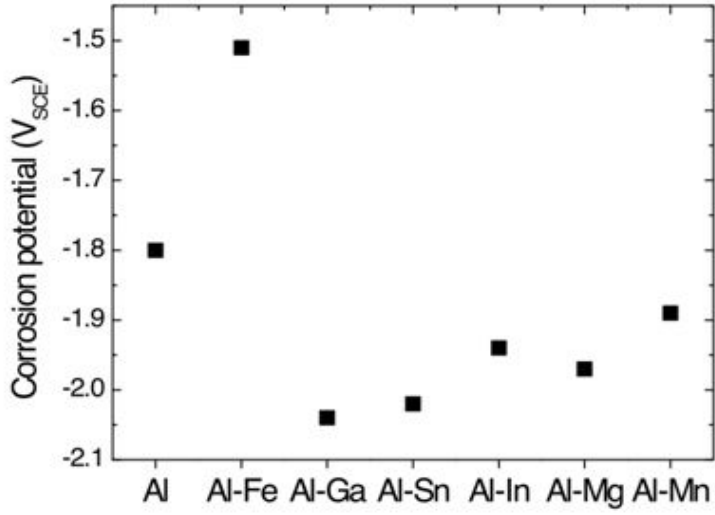
1. 합금 전극의 조성에 관한 연구

알루미늄-공기 전지는 알루미늄의 수소발생 과전압이 작기 때문에 수소발생반응에 의해 전지의 효율이 저하되는 문제점이 있다. 이전의 연구^{7,12~15})에서 Ga, In, P, As, Sb 등은 알칼리 전해질에서 알루미늄의 부식을 억제한다고 보고되었으며, Hori 등²³)은 알루미늄의 전극반응속도가 합금성분에 크게 의존한다고 보고하였으며, Macdonald 등¹⁵)은 합금원소로 Ga, In, Tl, P을 1 wt.% 이하로 소량 첨가하면 알루미늄 합금의 수소발생반응을 억제시켜 전지의 효율이 증가한다고 밝혔다. Hunter 등²⁴)은 알루미늄에 0.05 ~ 1.0 wt %의 Sn, Bi, In, Ge, P, Pd, Nb, Si, Zn을 합금원소로 첨가하였을 때 전극의 반응성이 향상된다고 보고하였다. Reading 등²⁵)은 In, Hg, Sn, Ga, Bi, Zn, Cd, Mg, Ba을 순수한 알루미늄에 합금화하였을 때 부식전위를 0.3 V 정도 낮춘다고 보고하였다. 또한 본 연구실에서의 선행연구에 의하면²⁶) 알루미늄에 0.5 wt.%의 Ga, Sn, In, Mg, Mn을 첨가하면 부식전위를 낮추는 효과가 있다(Fig. 1. 3. (a)). Fe, Sn, In, Mg, Mn을 합금화하였을 때는 전극의 부식속도가 감소하지만 Ga을 첨가하였을 때는 부식속도가 빨라진다는 결과를 얻었다(Fig. 1. 3. (b)).

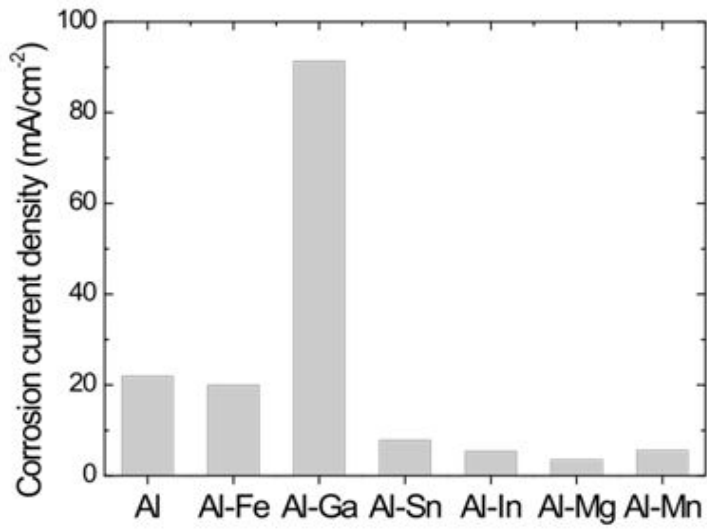
2. 전해질 개선에 관한 연구

수산화알루미늄의 전착으로 인한 반응 속도의 저하를 해결하고자 Na_2SO_4 , NaF 등의 첨가제를 사용하여 수산화알루미늄을 밀집시키거나 침전시키는 연구가 여러 가지 보고되고 있다^{10,12,16}). 이렇게 함으로써 젤 상태의 수산화알루미늄이 물을 흡수하거나 셀을 세척하여 재활용하기 어렵게 되는 문제를 개선할 수 있다.

고출력 알루미늄-공기 전지에 대한 대부분의 연구는 KOH 수용액을 전해질로 사용하고 있다. KOH 수용액은 강염기로서 알루미늄의 용해가 잘 일어나 전지의 출력을 높인다. 반면에 알루미늄의 소모 속도가 지나치게 커지는 문제가 발생할 수 있으므로, 최근의 연구^{20~22,27})에서는 에탄올, 메탄올과 같은 유기용매를 사용한 전해질로 하여 알루미늄 전극의 부식속도를 줄이려는 시도가 있었다. H. B. Shao 등²⁰)의 보고에 따르면 KOH 에탄올 용액에서 알루미늄은 수용액에 비하여 매우 낮은 부식속도와 높은 전류 밀도, 낮은 전위를 나타낸다고 하였다. 또한 J. B. Wang 등^{21,22})의 보고에서는 KOH 메탄올 용액에서 알루미늄의 부식속도는 KOH 수용액에 비하여 낮아진다고 하였다. 이들의 기존의 연구를 바탕으로 에탄올, 메탄올과 같은 유기용매의 전해질은 수용액 전해질에 비하여 우수한 수명과 효율, 안정성을 가져올 수 있는 유망한 알루미늄-공기 전지용 전해질로 생각된다. 그러나 에탄올을 용매로 한 염기성 전해질을 사용한 알루미늄-공기 전지는 현재 연구 시작 단계로서 앞으로 알루미늄 전극 소재 및 전해질 조건에 따른 전지 특성에 대한 충분한 연구가 필요하다.



(a)



(b)

Fig. 1. 3. (a) Corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion current density (i_{corr}) for pure Al and Al alloys with 0.5 wt.% of alloying elements in 4 M NaOH solution²⁶⁾.

제 4 절 본 연구의 목표

Fig. 1. 4에서 볼 수 있듯이 알루미늄-공기 전지의 셀 전압은 공기전극과 알루미늄 전극의 전위차로부터 결정된다. 따라서 셀 전압을 높이기 위해서는 음극의 부식전위가 낮은 것이 바람직하다. 특히 높은 전류밀도에서는 높은 셀 전압을 내려면 분극저항(η)을 낮추는 것이 유리하다. 또한 음극의 부식속도(i_{corr})를 감소시켜 음극 소재의 고갈 속도를 늦춰 전지의 효율을 높일 수 있다. 부식전위를 낮추는 효과가 있는 Ga, Sn과 부식속도를 감소시키는 효과가 있는 Mn, Sn²⁶⁾을 복합적으로 첨가한 3원계 합금의 부식 거동을 조사하고자 하였다. 따라서, 본 연구에서는 부식전위와 부식속도가 낮은 알루미늄 합금 소재를 개발하기 위하여 4 M KOH 수용액과 에탄올 용액 각각에서 합금의 부식 특성에 미치는 합금원소의 영향과 알루미늄-공기 전지의 방전 특성을 평가하였다.

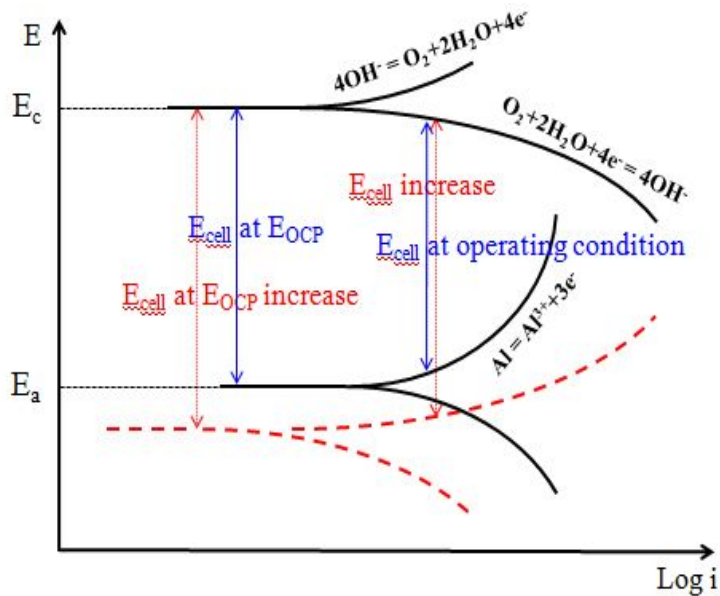


Fig. 1. 4. Concept of improving cell voltage and corrosion property of an Al-air battery.

제 2 장 실험 방법

제 1 절 알루미늄 합금의 제조

본 실험에 사용한 알루미늄 합금은 고순도의 알루미늄(99.999%)에 Ga, Al-Mn, Sn (99.9%) 중 2가지를 첨가하여 제조한 Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn의 3원계 합금으로서(Table 2. 1), 고주파 원심 주조기(High frequency centrifugal casting)를 사용하여 Ar 분위기에서 용해하였다. 용해 시에는 합금원소가 알루미늄 내에 균일하게 분산될 수 있도록 알루미늄 세라믹 도가니 내에서 합금원소를 알루미늄의 중간에 위치시켰으며, 800 °C에서 완전 용해 후 2~3분 동안 유지하였다. 주조된 알루미늄 합금은 전기로에서 450 °C에서 2시간 동안 용체화 열처리한 후 수냉하였다. 모든 시편은 에폭시 수지를 사용하여 cold mounting 후 노출면을 SiC sand paper로 2000번까지 연마하였고 약 0.2826 cm²의 면적을 남기고 도금 마스크용 접착테이프로 봉합하여 전기화학 실험에 사용하였다.

Table 2. 1. Chemical composition of the alloys used in this study (wt.%)

Sample	Al	Ga	Sn	Mn
01	blance	-	-	-
02	blance	0.3	0.3	-
03	blance	0.3	-	0.3
04	blance	-	0.3	0.3

제 2 절 알루미늄 합금 전극의 부식 특성 조사

알루미늄 전극의 전기화학적 특성에 미치는 합금원소 및 전해질 종류의 영향을 조사하기 위하여 양극분극실험을 하였다. 알루미늄의 anode 반응 전류와 알루미늄 표면에서 일어나는 수소의 cathode 반응 전류의 차이 $i_e = |i_{Al \rightarrow Al^{3+}} - i_{H \rightarrow H_2}|$ 가 0이 되는 전위를 부식전위(E_{corr})라고 한다. 부식속도(i_{corr})는 Tafel 이론에 따라 cathode 분극 곡선의 $E - \log|i_e|$ 가 직선적인 관계를 만족하는 영역(Tafel 영역)을 외삽하여 부식전위에 해당하는 전류값을 구함으로써 결정할 수 있다(Fig. 2. 1)²⁸.

분극실험은 상온의 탈기하지 않은 4 M KOH 수용액과 4 M KOH 에탄올 용액에서 1 mV/s의 주사속도로 전위를 상승시키면서 수행하였다. 각 시편 종류별로 3번씩 반복하여 부식속도와 부식전위의 평균값을 구하였다. 작동전극(working electrode)으로는 제조된 알루미늄 합금을, 대전극(counter electrode)으로는 백금선을, 기준전극(reference electrode)으로는 포화칼로멜전극을 사용하였다.

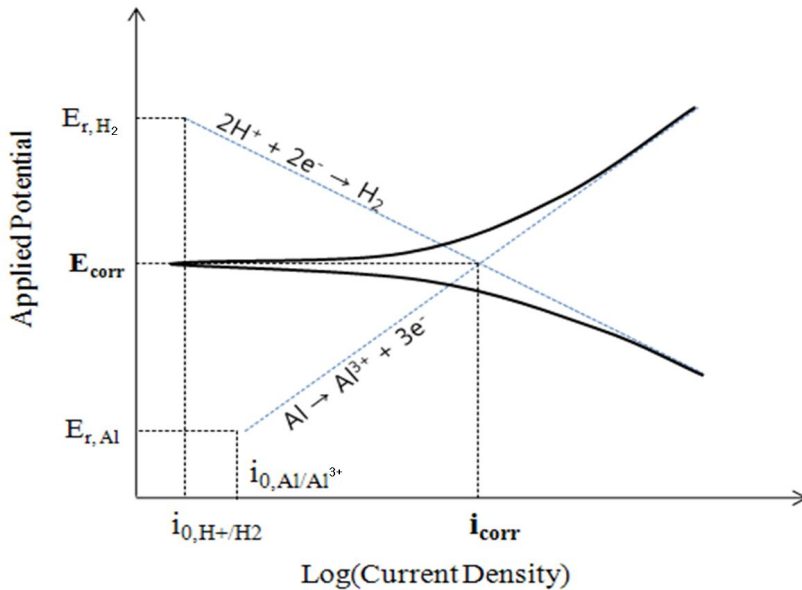


Fig. 2. 1. Schematic diagram of polarization curve.

제 3 절 알루미늄 합금 전극의 표면 관찰

알루미늄 전극의 부식상태를 관찰하기 위하여 상온의 4 M KOH 수용액과 4 M KOH 에탄올 용액에 4시간동안 개방회로상태로 침지한 후 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다.

제 4 절 알루미늄 합금 전극의 전기화학적 임피던스 분석

전기화학 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정은 양극분극실험과 동일하게 상온의 4 M KOH 수용액 및 에탄올 용액에서 수행하였으며, 상온에서 개방회로전위에서 $10^{-1} \sim 10^4$ Hz의 주파수 범위에 걸쳐 실시하였다. 5 mV rms의 AC voltage를 인가하였으며 데이터 수집율은 50 point/decade로 하였다. 작동전극으로는 제조된 알루미늄 합금을, 대전극으로는 백금선을, 기준전극으로는 포화칼로멜전극을 사용하였다.

제 5 절 알루미늄-공기 전지의 방전실험

실제 전지의 전압을 측정하기 위하여 알루미늄 전극을 음극으로 하고 공기 전극을 양극으로 한 full cell에 대해 상온의 4 M KOH 수용액과 에탄올 용액에서 전지 방전 실험을 실시하였다. Fig. 2. 2와 같이 방전곡선은 기울기의 변화에 따라 몇 가지 곡선으로 나타난다. (a)는 평탄형 곡선으로 방전 전영역에서 반응물질과 생성물질이 미치는 영향이 적은 경우에 나타나며, 계단형 곡선 (b)는 방전시 반응 기구의 변화로 인해 2 단계의 방전을 할 때 나타난다. 또한 경사진 곡선 (c)는 방전시 반응물질과 생성물질의 조성 및 전지내부저항 등이 계속 변화할 때 나타난다²⁹⁾. 일반적으로 셀 전압이 높을수록, 전압이 평탄하고 안정할수록, 방전용량이 클수록 전지의 성능이 우수하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 수용액에서 50 mA/cm^2 , 에탄올에서 0.1 mA/cm^2 의 일정한 전류를 15,000초 동안 인가하면서 시간에 따른 셀 전압을 측정하였다.

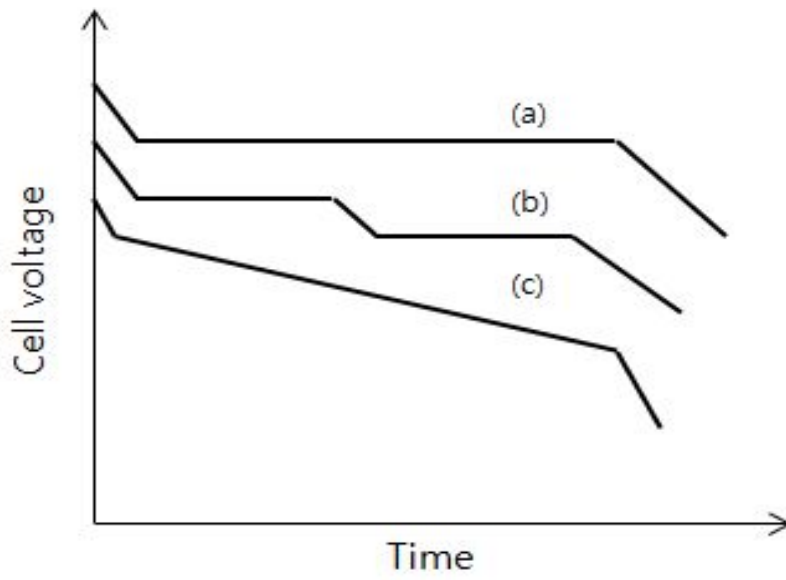


Fig. 2. 2. Schematic diagram of discharge curve²⁹⁾.

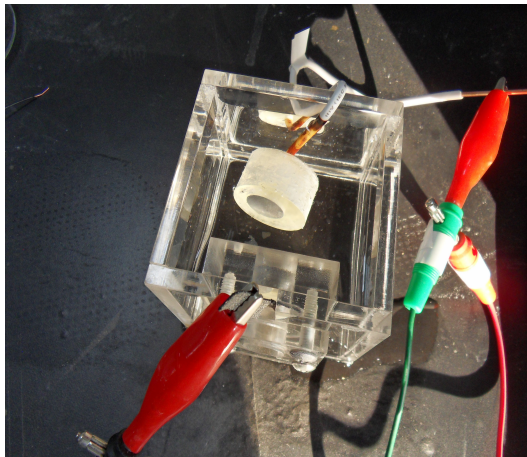
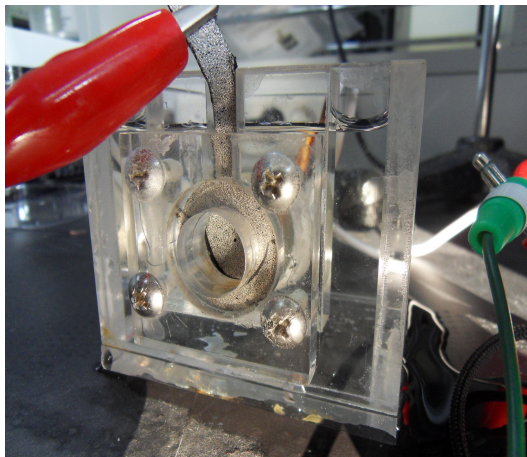
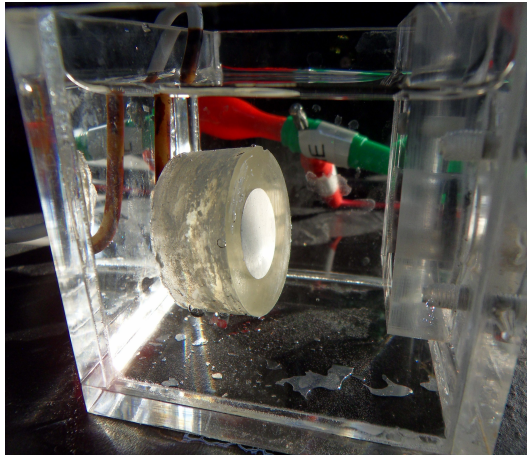


Fig. 2. 3. Al-air cell used for discharge tests.

제 3 장 연구 결과 및 고찰

제 1 절 수용액 전해질에서 알루미늄-공기 전지용 합금전극의 부식 특성에 미치는 합금원소의 영향

Fig. 3. 1은 각각 순수한 알루미늄, Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn의 알루미늄 합금을 상온의 4 M KOH 수용액에서 3번씩 반복하여 양극 분극실험한 결과를 대표로 나타낸 그래프이다. 또한 알루미늄 합금 음극과 공기전극이 하나의 단위전지를 이루었을 때의 셀 전압(E_{cell})을 추측할 수 있도록 공기전극의 분극 실험 결과를 함께 나타내었다.

Fig. 3. 1로부터 측정된 부식전위(E_{corr})와 부식속도(i_{corr})를 합금의 조성에 따라 Fig. 3. 2에 나타내었다. 4 M KOH 수용액에서 순수한 알루미늄은 인가전위가 높아질수록 활발히 부식되는 양상을 보였으며, 부식전위는 약 $-1.81 V_{\text{SCE}}$, 부식속도는 $5.22 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. Al-0.3Ga-0.3Sn의 부식전위는 $-2.04 V_{\text{SCE}}$ 로 순수한 알루미늄에 비해 $0.23 V$ 낮았으며, 부식속도는 $1.19 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 로 순수한 알루미늄의 부식속도보다 높았다. 기존의 연구에서²⁶⁾ 4 M NaOH 수용액에서 Ga, Sn, In, Mg, Mn을 0.5 wt.% 첨가하면 알루미늄 합금의 부식전위가 약 $0.1 \sim 0.2 V$ 낮아진 반면 순수한 알루미늄에 Ga를 첨가하면 부식속도가 4.2배 가량 증가하였다. 이러한 효과가 Ga과 Sn을 함께 첨가한 경우에도 나타나고 있는 것으로 보인다. 그러나 Ga의 함량을 줄이고 Sn을 첨가함으로써 부식전위 및 부식속도의 변화 폭이 다소 감소하였다.

Al-0.3Mn-0.3Ga과 Al-0.3Mn-0.3Sn의 부식전위는 $-1.92 V_{\text{SCE}}$, $-1.88 V_{\text{SCE}}$ 로 순수한 알루미늄에 비하여 낮았으며 부식속도는 $8.92 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $1.06 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 로 순수한 알루미늄에 비해 높았다. Mn, Sn은 수소 환원 반응에 대한 높은 수소 과전압 또는 낮은 교환 전류밀도 때문에 부식전위와 부식속도가 낮다고 보고되었는데^{26,30~34)}, 본 연구에서는 Sn과 Mn이 함께 첨가된 합금이 Ga이 첨가된 경우와 비교할 때 부식속도 면에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

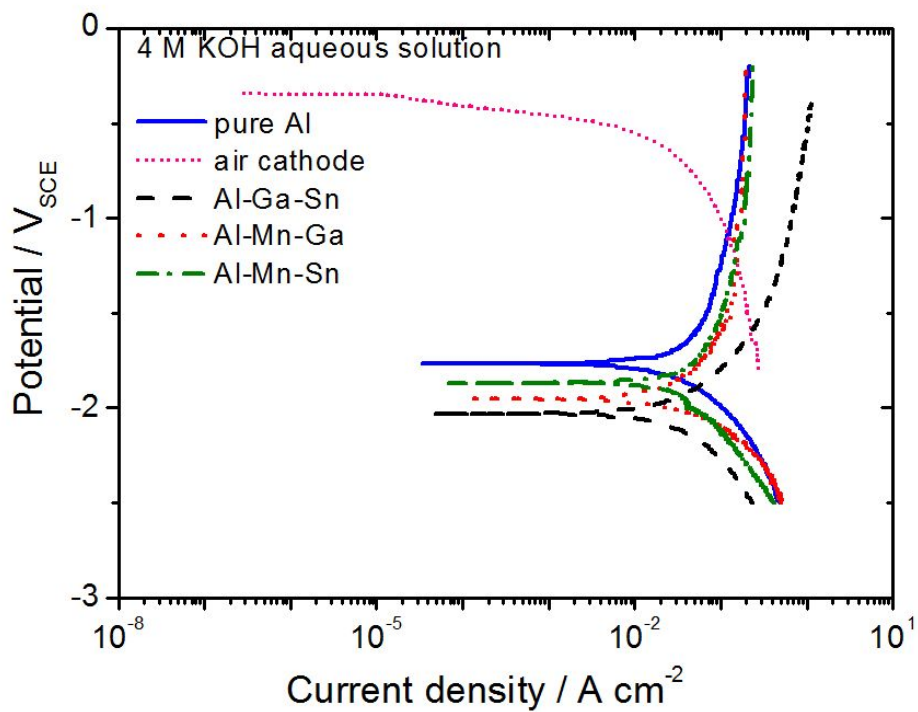


Fig. 3. 1. Typical anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH aqueous electrolyte at room temperature.

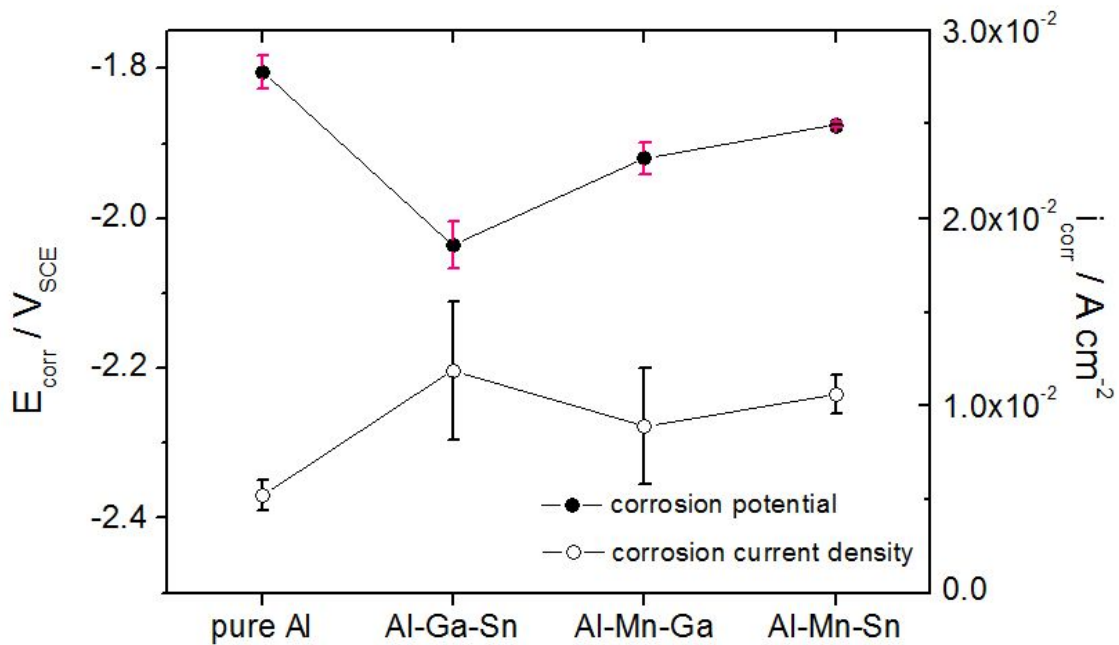


Fig. 3. 2. Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) for the pure Al and Al alloys in 4 M KOH aqueous solution.

4 M KOH 수용액에서 공기전극의 부식전위는 $-0.34 V_{SCE}$ 로 측정되었다. 알루미늄 합금과 공기전극의 전위차이로부터 셀 전압을 추측할 수 있으며, 부식전위에서 공기전극과 순수한 알루미늄의 전위차는 1.46 V이고, 50 mA/cm^2 의 높은 전류밀도에서는 전위차가 0.82 V로 측정되었다(Fig. 3. 3). 부식전위에서 공기전극과 알루미늄 합금의 전위차는 Al-Ga-Sn 합금이 1.69 V, Al-Mn-Ga, Al-Mn-Sn 합금은 각각 1.57 V, 1.53 V로 Ga과 Sn이 첨가된 합금이 공기전극과의 전위차가 가장 컸다. 또한 50 mA/cm^2 의 높은 전류밀도에서 공기전극과 알루미늄 합금 음극의 전위차는 0.93 ~ 1.14 V로 순수한 알루미늄보다 모두 컸으며 그 중에서도 Al-Ga-Sn 합금이 공기전극과의 전위차가 가장 컸다.

Fig. 3. 4 ~ 3. 7은 4시간 동안 개방회로상태로 침지한 후에 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 순수한 알루미늄은 표면에 pit가 발생하였고 Al-Ga-Sn 합금은 빠른 용해의 결과로 보이는 다공성 표면 구조를 나타냈다. Al-Mn-Ga 합금은 전체적으로 크고 작은 pit가 다수 분포되어있으며 Al-Mn-Sn 합금은 표면의 결정이 많이 떨어져나갔음을 확인할 수 있었다.

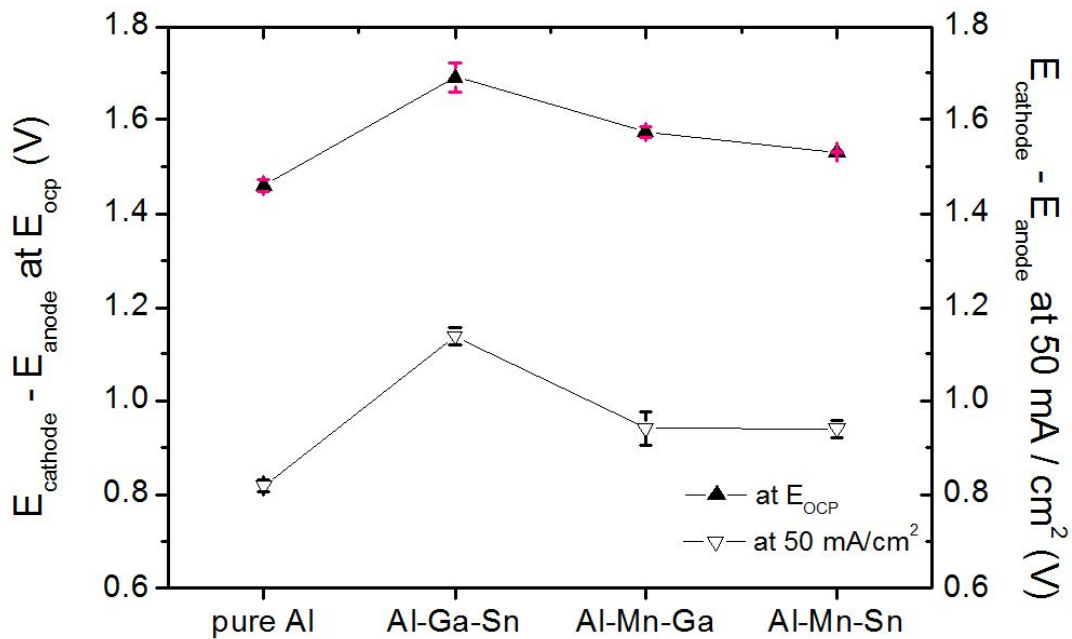


Fig. 3. 3. Estimated cell voltage by the potential difference between anode and cathode based on the polarization curves.

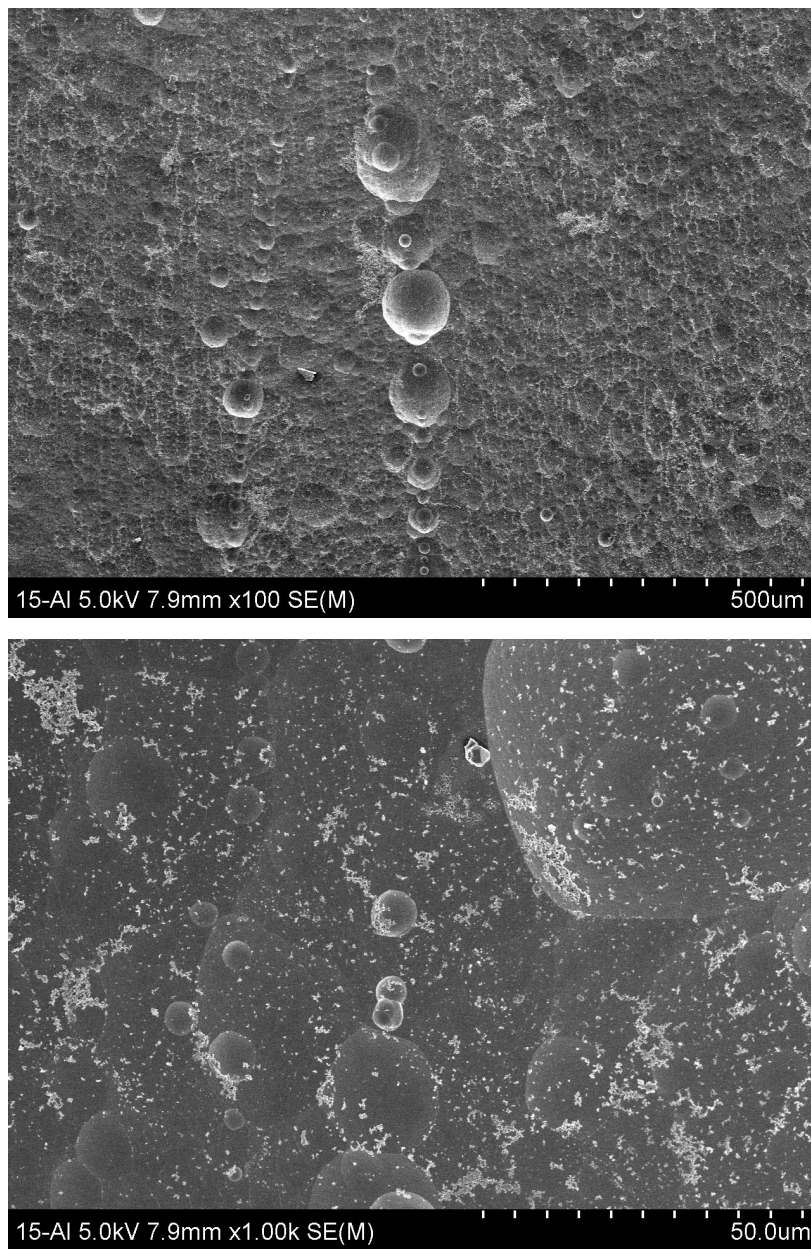


Fig. 3. 4. SEM micrographs of pure aluminum after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours.

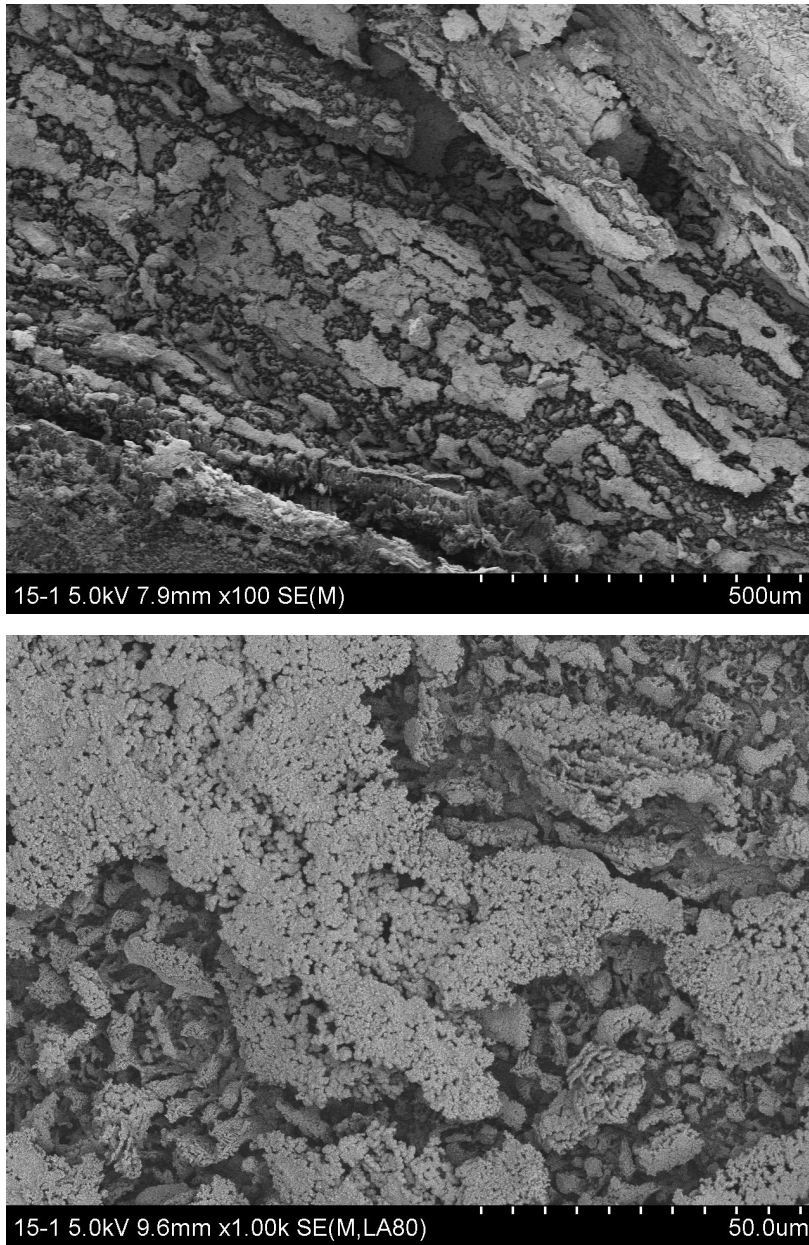


Fig. 3. 5. SEM micrographs of Al-Ga-Sn after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours.

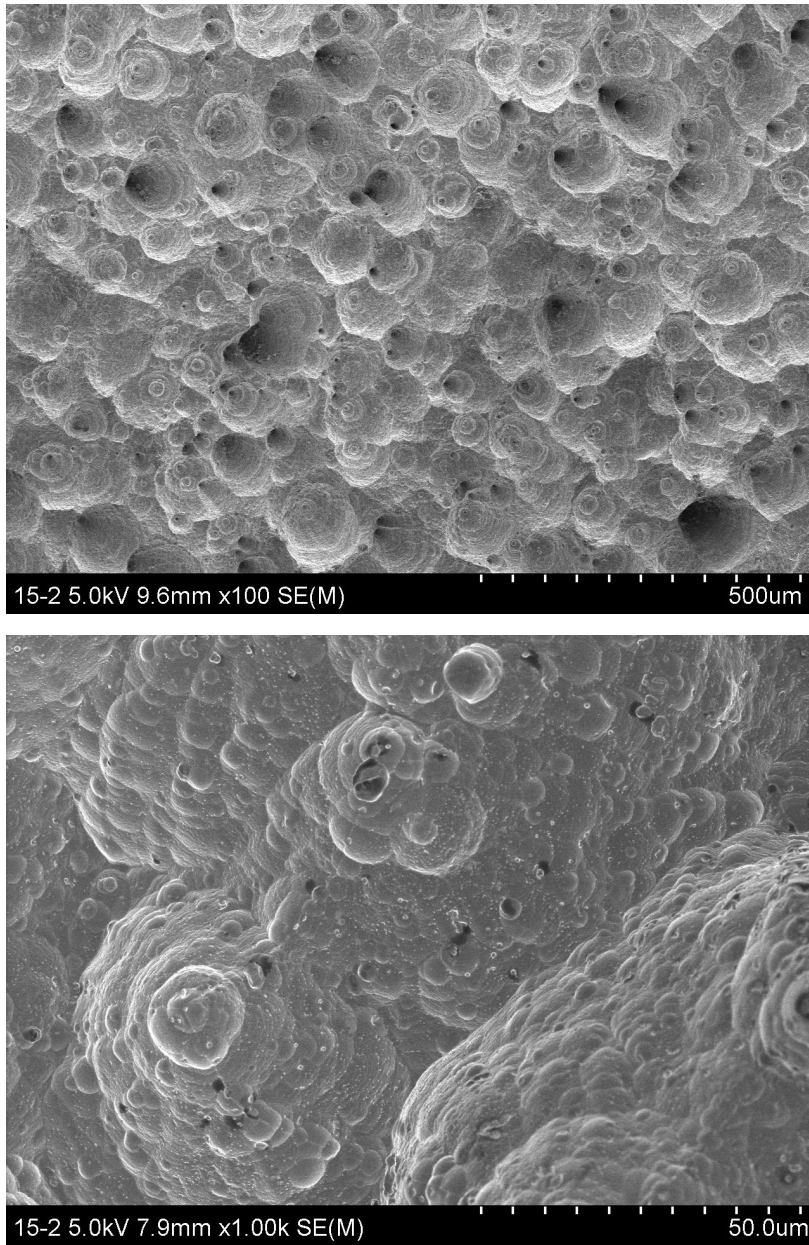


Fig. 3. 6. SEM micrographs of Al-Mn-Ga after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours.

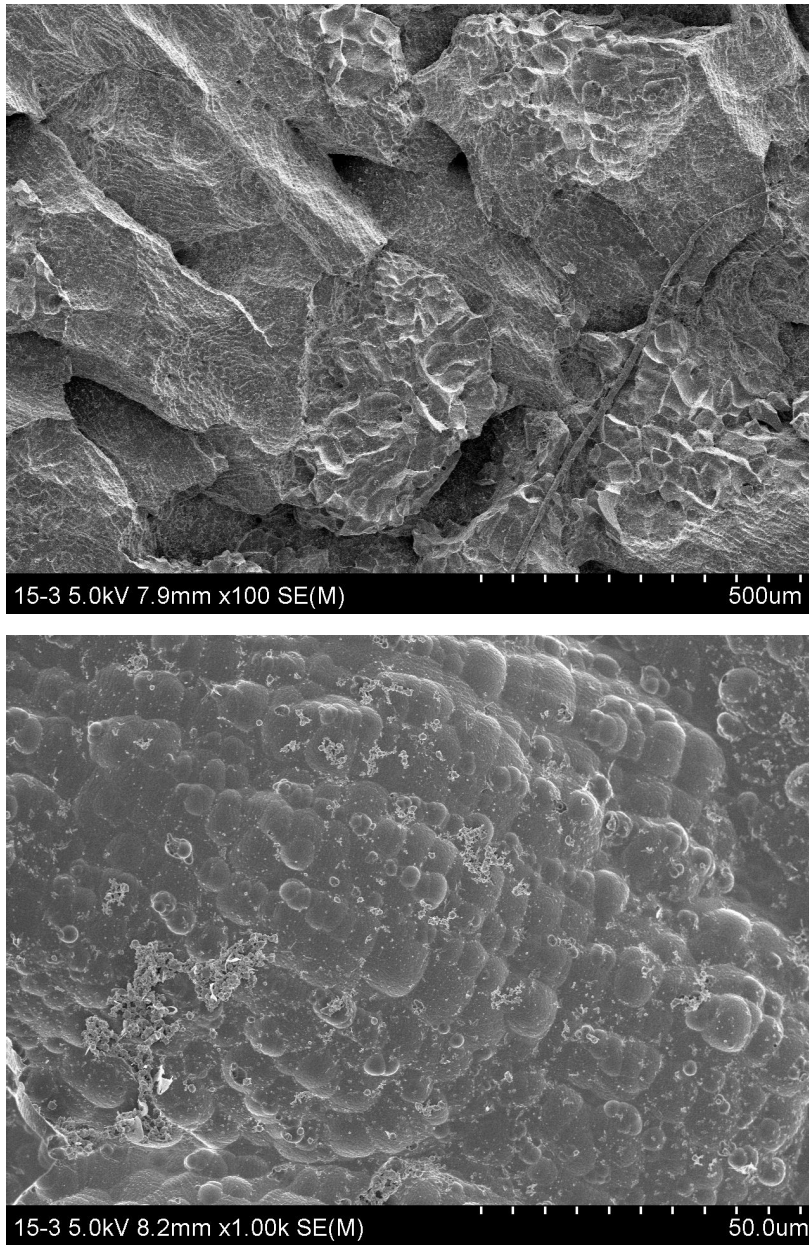


Fig. 3. 7. SEM micrographs of Al-Mn-Sn after immersion in 4 M KOH aqueous solution for 4 hours.

상온의 4 M KOH 수용액에서 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 전기화학 임피던스 스펙트럼을 측정된 결과를 Nyquist plot으로 Fig. 3. 8에 나타내었다. Al-Ga-Sn은 하나의 capacitive semicircle을 나타낸 반면 순수한 알루미늄과 Al-Mn-Sn 합금은 높은 주파수와 낮은 주파수 영역에서 두 개의 capacitive semicircle과 중간 주파수 영역에서 inductive loop 하나를 나타내었다. 또한 Al-Mn-Ga 합금은 두 개의 반원은 뚜렷하게 나타났으나 inductive loop는 거의 보이지 않았다.

임피던스 스펙트럼에 대한 등가회로를 Fig. 3. 9와 같이 제안할 수 있다. 등가회로에서 R1은 전해질의 저항을 의미한다. 제2절에서 서술한 바와 같이 Al은 Al^+ , Al^{2+} 와 같은 중간 단계를 거쳐 Al^{3+} 로 산화되므로, 전극의 전하전달저항(Charge transfer resistance, R_{ct})은 R2와 R3의 합으로 표현된다^{35~37}. Macdonald 등³⁶은 4 M KOH 수용액에서 전위에 따른 임피던스 분석을 통하여 인가전위가 낮을 때에는 하나의 반원만 나타나나 전위가 높아질수록 낮은 주파수에서 또 하나의 반원이 점점 크게 나타난다고 보고하였다. 이들은 이러한 결과로부터 낮은 주파수에서 나타나는 capacitive semicircle이 표면에 생성된 알루미늄 산화물과 관련이 있다고 주장하였다. 이러한 기존의 연구를 바탕으로, R_{ct} 와 R4는 각각 금속/산화물 계면에서의 전하 전달에 대한 저항과 산화물 내에서의 전하 이동에 대한 저항으로 볼 수 있다. C1, C2는 각각 금속/산화물 계면 및 산화물 내부의 정전용량(capacitance)에 해당한다. Lee 등³⁸은 인덕턴스(inductance) L1이 금속/산화물 계면에서 Al^{3+} 이온이 산화물 층으로 도입되는 속도와 산화물 내에서 이동하는 속도의 차이 때문에 표면에 전하가 축적되고, 이에 따라 산화 전류에 반대되는 방향의 inductive 전류가 흐르기 때문에 발생한다고 설명하였다.

Al-Ga-Sn 합금에서는 저주파수에서의 반원이 나타나지 않았으며, Al-Mn-Ga 합금은 inductive loop가 거의 나타나지 않았다. 기존의 연구^{36,38}에 따르면 낮은 주파수에서의 반원과 inductive loop는 각각 산화물 피막의 저항 및 산화물 피막을 통하여 Al^{3+} 이온이 이동하는 속도와 관련이 있다. 따라서 Al-Ga-Sn, Al-Mn-Ga 합금은 순수한 알루미늄 및 Al-Mn-Sn 합금에 비하여 산화물 피막이 매우 적게 형성되거나 혹은 산화물의 영향이 매우 적은 것으로 생각된다.

Fig. 3. 8의 임피던스 스펙트럼을 Fig. 3. 9의 등가회로를 사용하여 fitting한 결과를 Table. 3. 1에 나열하였다. R1은 전해질 저항이므로 합금에 따라 차이를 보이지 않았다. R2, R3, R4는 합금 종류에 따라 차이를 보였는데, 분극실험에서 부식속도가 빠르게 측정되었던 시편일수록 저항 값이 작은 것을 확인할 수 있다. Fig. 3. 11에 음극재료

의 부식속도와 $\frac{1}{R_{ct}}$ 값을 비교하여 나타내었다. $\frac{1}{R_{ct}}$ 는 부식속도에 대하여 대체로 비례하는 경향을 보였다.

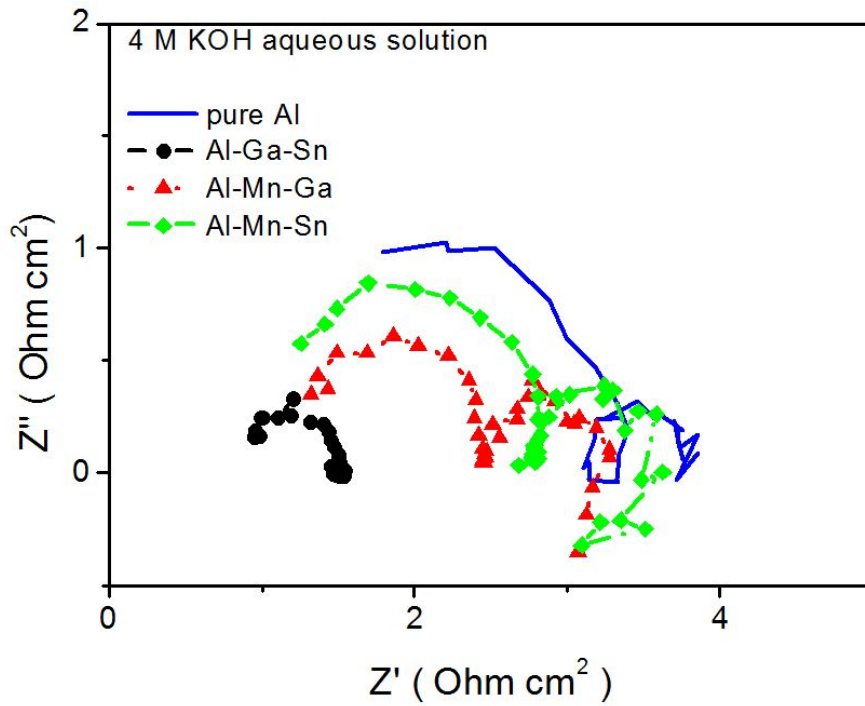


Fig. 3. 8. Electrochemical impedance spectra of pure Al and Al alloys in 4 M KOH aqueous solution at room temperature.

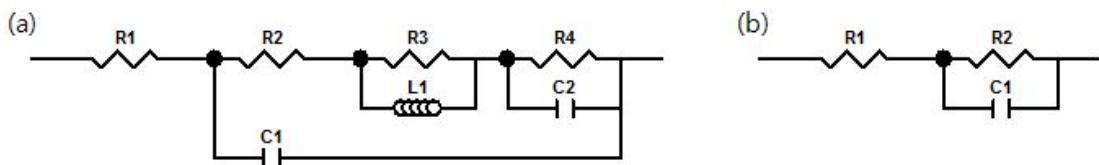


Fig. 3. 9. Equivalent circuit used for analysis of electrochemical impedance for (a) pure Al, Al-Mn-Ga and Al-Mn-Sn, (b) Al-Ga-Sn.

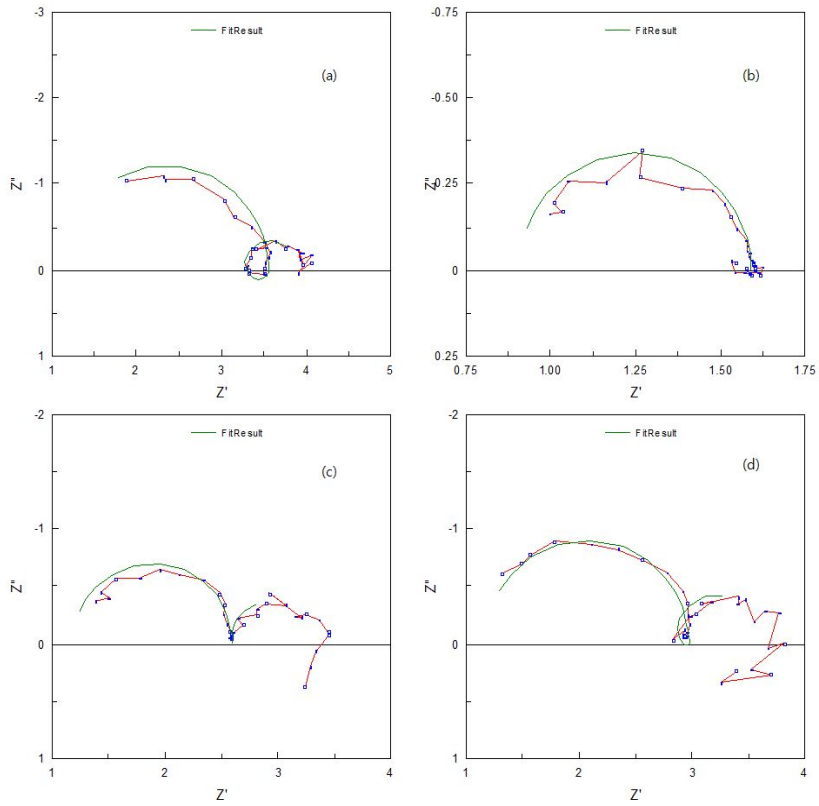


Fig. 3. 10. Impedance curve fits for (a) pure Al, (b) Al-Ga-Sn, (c) Al-Mn-Ga and (d) Al-Mn-Snn.

Table 3. 1. Values of R, C and L estimated from the impedance plots of the pure Al and Al alloys

	R1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R3 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R4 ($\Omega \text{ cm}^2$)	C1 (F/cm^2)	C2 (F/cm^2)	L (H)
pure Al	1.14	1.11	1.3	1.65	1.10×10^{-5}	0.3	0.35
Al-Ga-Sn	0.91	0.68	-	-	1.11×10^{-4}	-	-
Al-Mn-Ga	1.16	1.3	0.095	0.8	4.22×10^{-5}	1.5	0.35
Al-Mn-Sn	1.17	1.25	0.55	1.2	3.18×10^{-5}	0.93	0.25

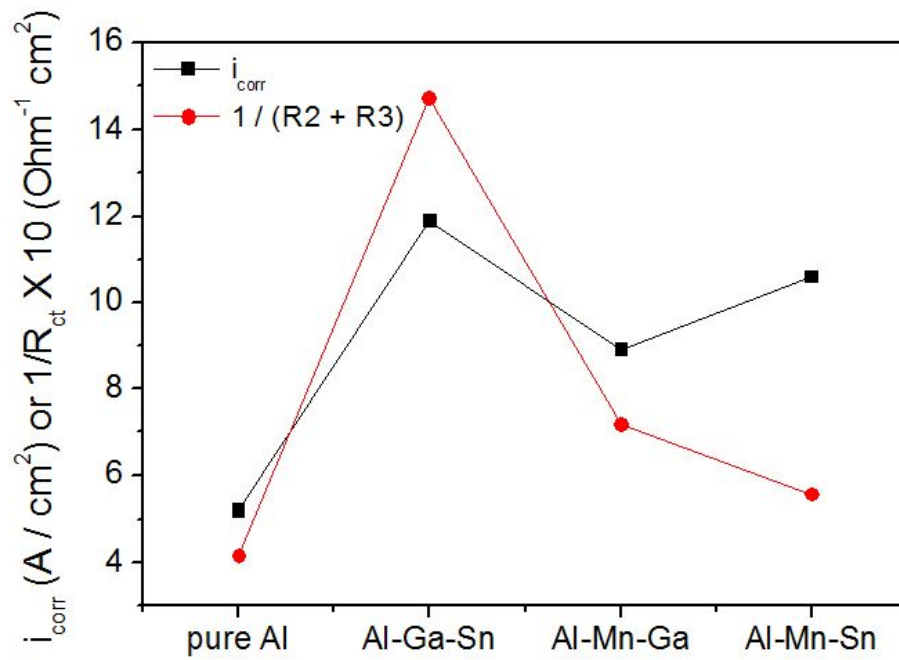


Fig. 3. 11. Correlation between i_{corr} and $\frac{1}{R_{ct}}$.

4 M KOH 수용액에서 50 mA/cm^2 의 방전 전류 밀도에서 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 셀 전압의 변화를 측정한 결과를 Fig. 3. 12에 나타내었다. 실제 측정된 셀 전압은 순수한 알루미늄이 $0.79 \sim 0.92 \text{ V}$, Al-Ga-Sn 합금이 $1.17 \sim 1.27 \text{ V}$, Al-Mn-Ga 합금이 $0.79 \sim 0.92 \text{ V}$, Al-Mn-Sn 합금이 $0.89 \sim 0.96 \text{ V}$ 였다. 알루미늄 합금은 시간이 지남에 따라서 셀 전압이 점점 증가하여 5000초 이후에 비교적 안정된 전압을 나타내었다. Al-Ga-Sn 합금은 전위가 갑자기 상승했다가 점차 하강하는 거동을 몇 차례 보였다.

방전실험에서의 셀 전압은 분극 곡선으로부터 추측한 바와 같이 Al-Ga-Sn을 음극 재료로 사용하였을 경우에 가장 높았으며 5,000초 이후에 순수한 알루미늄보다 약 0.5 V 정도 큰 셀 전압을 얻을 수 있다. 기존의 연구에서는(Fig. 3. 13) 알루미늄에 Ga만 첨가하였을 때 10,000초 이후에 셀 전압이 급격히 감소하였다²⁶⁾. 이는 활발한 부식에 의하여 음극재료가 일찍 고갈되었기 때문이다. 그러나 본 연구에서 Al에 Ga, Sn을 함께 첨가하였을 때는 Ga만 첨가할 때 보다 장시간 안정적인 거동을 보였다.

Al-Mn-Sn 합금은 5,000초에서 셀 전압이 0.94 V로 순수한 알루미늄보다 높고 시간에 따라 안정적인 거동을 보였다. Fig. 3. 13에서 Al-Mn 합금은 알루미늄보다 낮은 셀 전압을 보이나 Al-Sn 합금이 알루미늄보다 전위가 높은 것으로 볼 때²⁶⁾, Al-Mn-Sn 합금의 셀 전압이 알루미늄보다 높은 것은 Sn의 영향인 것으로 생각된다. Al-Mn-Ga 합금에서 Ga은 셀 전압을 높이는 역할을 한 것으로 사료되나 그 정도는 Ga을 단독으로 첨가했을 때에 비해 크게 약화되었다. 따라서 Al-Mn 합금의 경우에서와 마찬가지로 Mn은 셀 전압을 저하시키는 것으로 보인다.

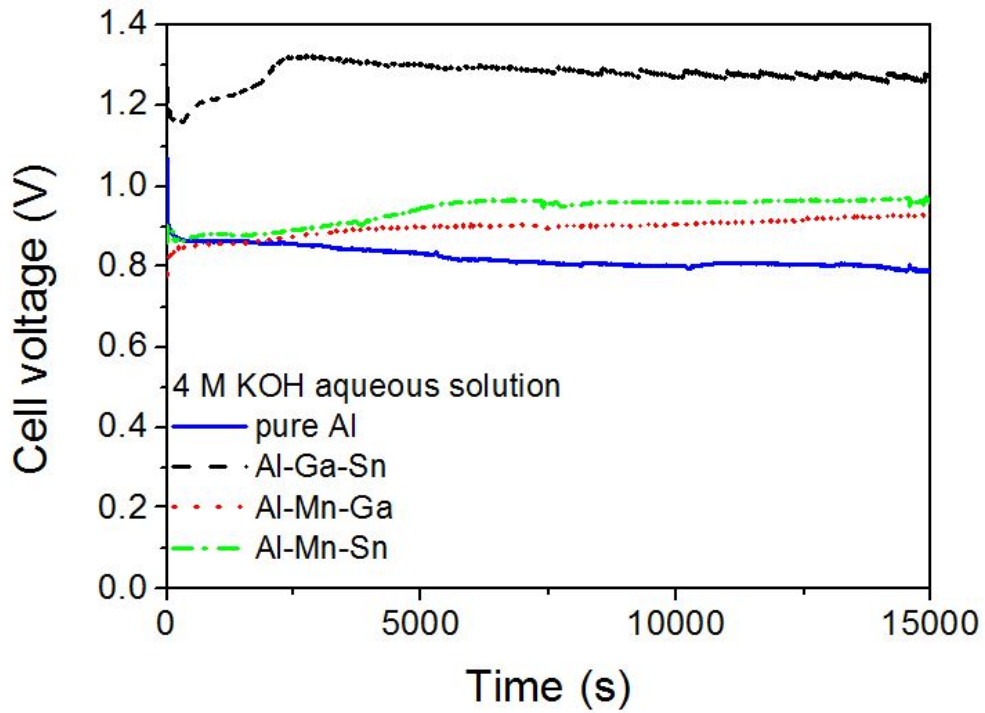


Fig. 3. 12. Discharge curves of the Al-air cells with the pure Al alloys as the anode in 4 M KOH aqueous solution.

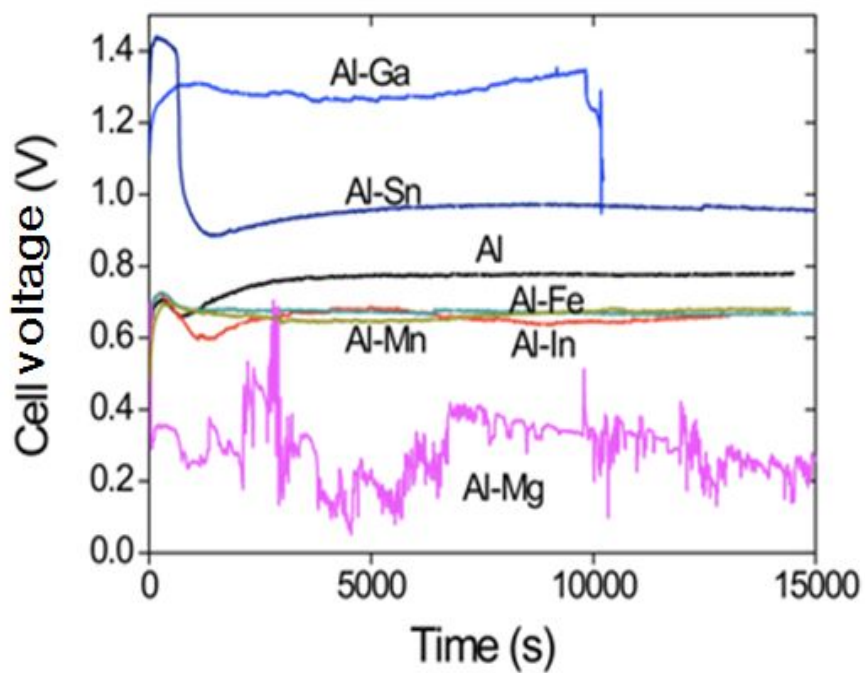


Fig. 3. 13. Discharge curves of the Al-air cells with the Al alloys as the anode in 4 M NaOH solution²⁶⁾.

제 2 절 에탄올 전해질에서 알루미늄-공기 전지용 합금전극의 부식 특성에 미치는 합금원소의 영향

알루미늄-공기 전지용 합금전극의 부식특성을 알아보기 위하여 동전위 분극실험을 하였다. 상온의 4 M KOH 에탄올 용액에서 3번 반복하여 분극실험을 수행하였으며 대표적인 결과를 Fig. 3. 14에 나타내었다. 4 M KOH 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄의 부식전위는 $-1.82 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 로 수용액에서보다 0.01 V 감소하였고, 부식속도는 $1.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 로 수용액에서보다 크게 감소하였다. 에탄올 용액에서는 부식전위와 부식속도가 수용액에서보다 낮으므로 이를 이용한다면 셀 전압을 높이고 전극의 소모를 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 전위가 부식전위로부터 0.2 ~ 0.3 V 정도 상승한 이후부터 전류밀도가 1 mA/cm^2 내외의 값을 유지하면서 심한 분극을 보여 높은 전류밀도에서 작동하기에는 적합하지 않은 것으로 생각된다.

에탄올 용액에서 Al-Ga-Sn 합금과 Al-Mn-Sn 합금의 부식전위는 각각 $-2.08 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1.90 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 로 수용액에서와 마찬가지로 순수한 알루미늄의 부식전위보다 낮았다. 이에 반해 Al-Mn-Ga 합금의 부식전위는 $-1.81 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 로 순수한 알루미늄의 부식전위보다 약간 높았다(Fig. 3. 15). 에탄올 용액에서 Ga, Mn, Sn은 수용액에서와 마찬가지로 부식전위를 낮추는 효과가 있다. 그 중 Ga이 부식전위를 낮추는데 효과가 큰 것으로 보이며 Mn은 Ga과 합금화하였을 때 부식전위를 크게 낮추는 역할을 하지 못하는 것으로 사료된다. 부식속도는 Al-Ga-Sn은 $8.34 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, Al-Mn-Ga은 $1.05 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, Al-Mn-Sn은 $4.16 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 수용액에서의 부식속도에 비해 1/100배 수준으로 감소하였다. 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄의 부식속도는 Al-Mn-Ga 합금과 비슷하였고, Al-Ga-Sn, Al-Mn-Sn 합금은 순수한 알루미늄의 1/10 수준이었다. 에탄올 용액에서 Mn과 Sn은 수용액에서처럼 부식속도를 낮추는 것으로 보인다. Ga은 수용액에서 부식속도가 높았던 것과 달리 에탄올 용액에서 부식속도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 볼 때, 에탄올 기반 전해질에서 음극 소재로 Al-Ga-Sn 또는 Al-Mn-Sn 합금을 사용하면 순수한 알루미늄에 비하여 전극의 소모 속도를 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

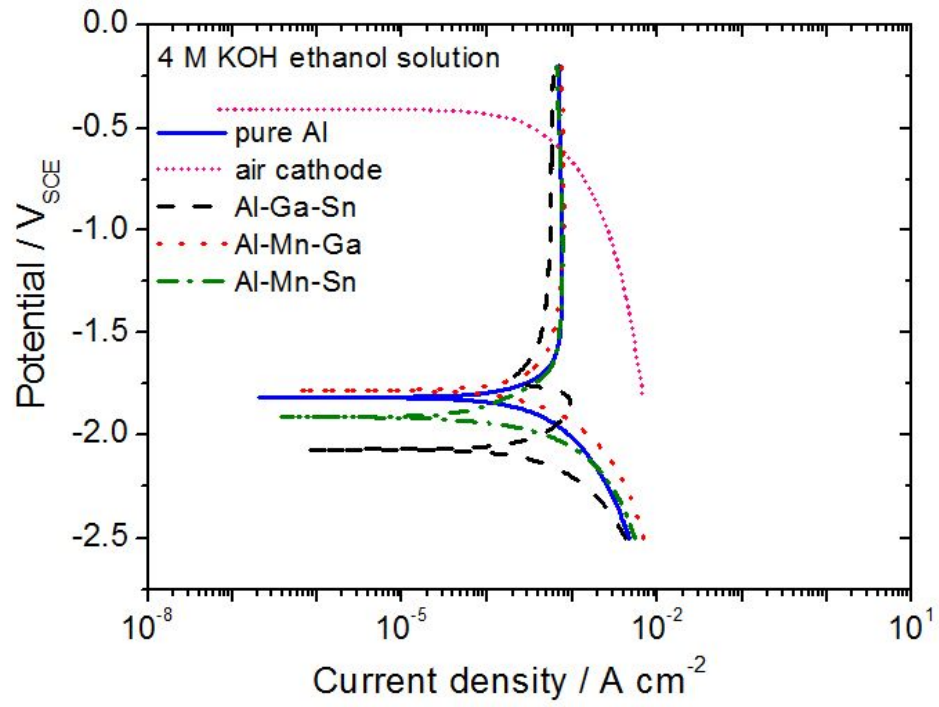


Fig. 3. 14. Typical anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH ethanol electrolyte at room temperature.

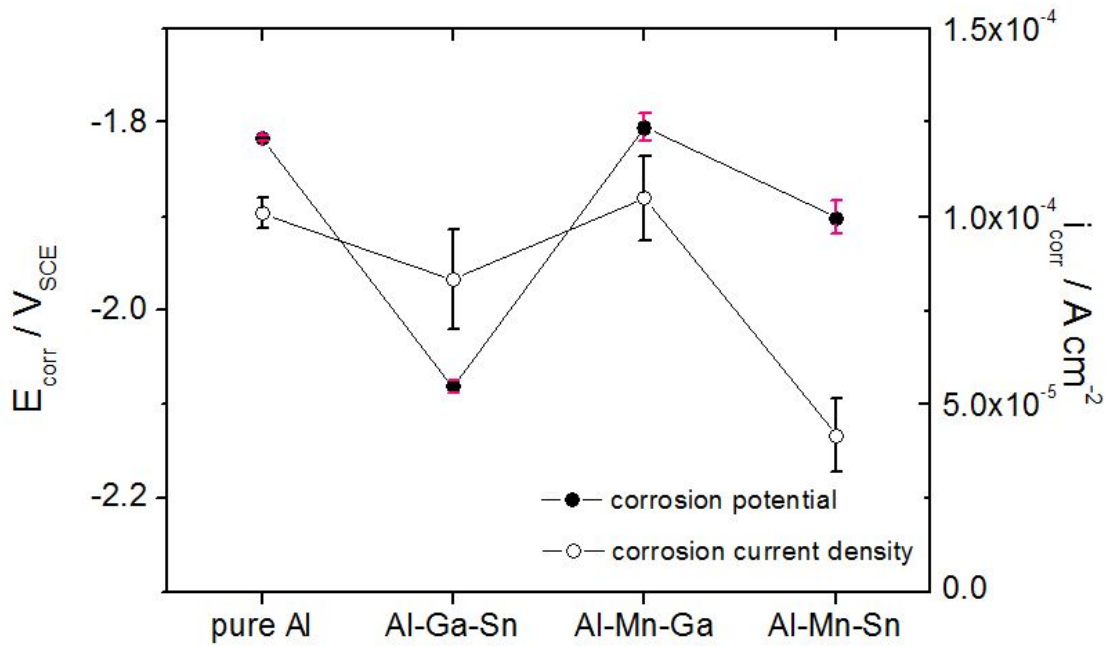


Fig. 3. 15. Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) for the pure Al and Al alloys.

에탄올 용액에서 공기전극의 개방회로전위는 $-0.41 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 로 수용액에서보다 0.07 V 낮았다. 공기전극과 순수한 알루미늄의 전위차는 1.40 V 이며, 3가지 알루미늄 합금과 공기전극의 전위차는 Al-Ga-Sn 합금이 1.66 V , Al-Mn-Ga 합금이 1.39 V , Al-Mn-Sn 합금이 1.49 V 로 Al-Ga-Sn 합금의 전위차가 가장 컸다(Fig. 3. 16).

0.1 mA/cm^2 의 속도로 반응할 때는 Al-Ga-Sn 합금의 전위차가 1.62 V 로 가장 컸고 Al-Mn-Sn 합금이 1.41 V 로 순수한 알루미늄과 공기전극의 전위차보다 컸다. 이에 비하여 Al-Mn-Ga 합금의 전위차가 1.35 V 로 순수한 알루미늄과 공기전극의 전위차 (1.34 V)보다 작았다. 따라서 에탄올 용액을 전해질로 할 경우 수용액에서와 마찬가지로 Al-Ga-Sn 합금을 음극으로 하는 것이 순수한 알루미늄을 사용하는 경우보다 더 높은 셀 전압을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 3. 17 ~ 3. 20은 4시간 동안 개방회로상태로 침지한 후에 에탄올 용액에서의 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 순수한 알루미늄 및 알루미늄 합금 모두 수용액에서보다 부식의 정도가 약한 것으로 관찰된다. Al-Ga-Sn 합금은 표면에 많은 pit가 균일하게 발생하였다. 또한 결정립계가 깊게 파인 것을 확인할 수 있었다. Al-Mn-Ga, Al-Mn-Sn 합금의 표면은 순수한 알루미늄보다 약간 더 심하게 부식이 진행되었음을 관찰할 수 있다.

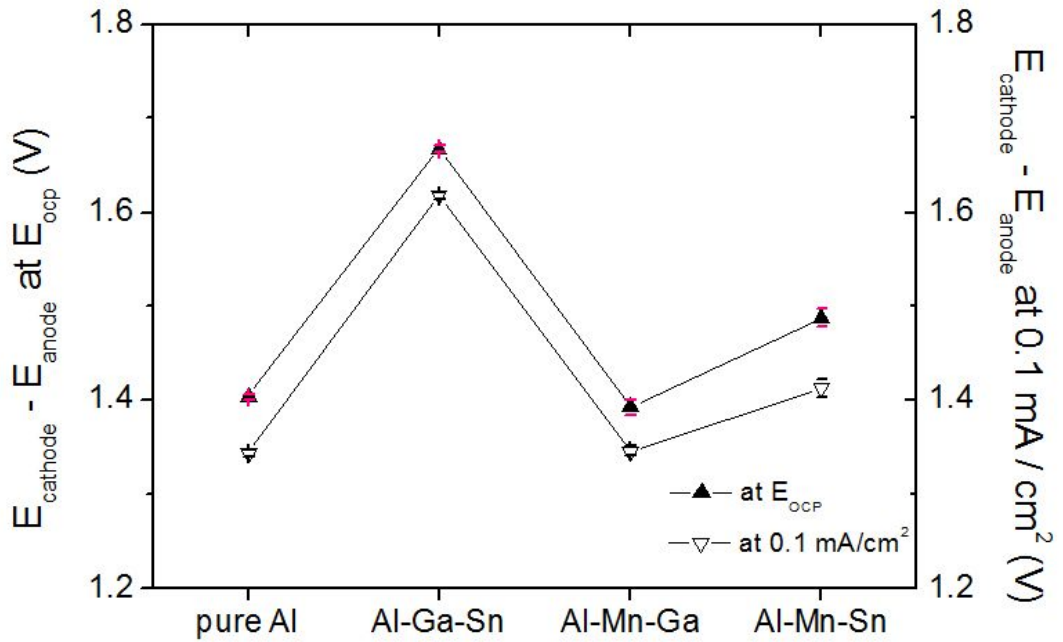


Fig. 3. 16. Estimated cell voltage by the potential difference between anode and cathode based on the polarization curves.

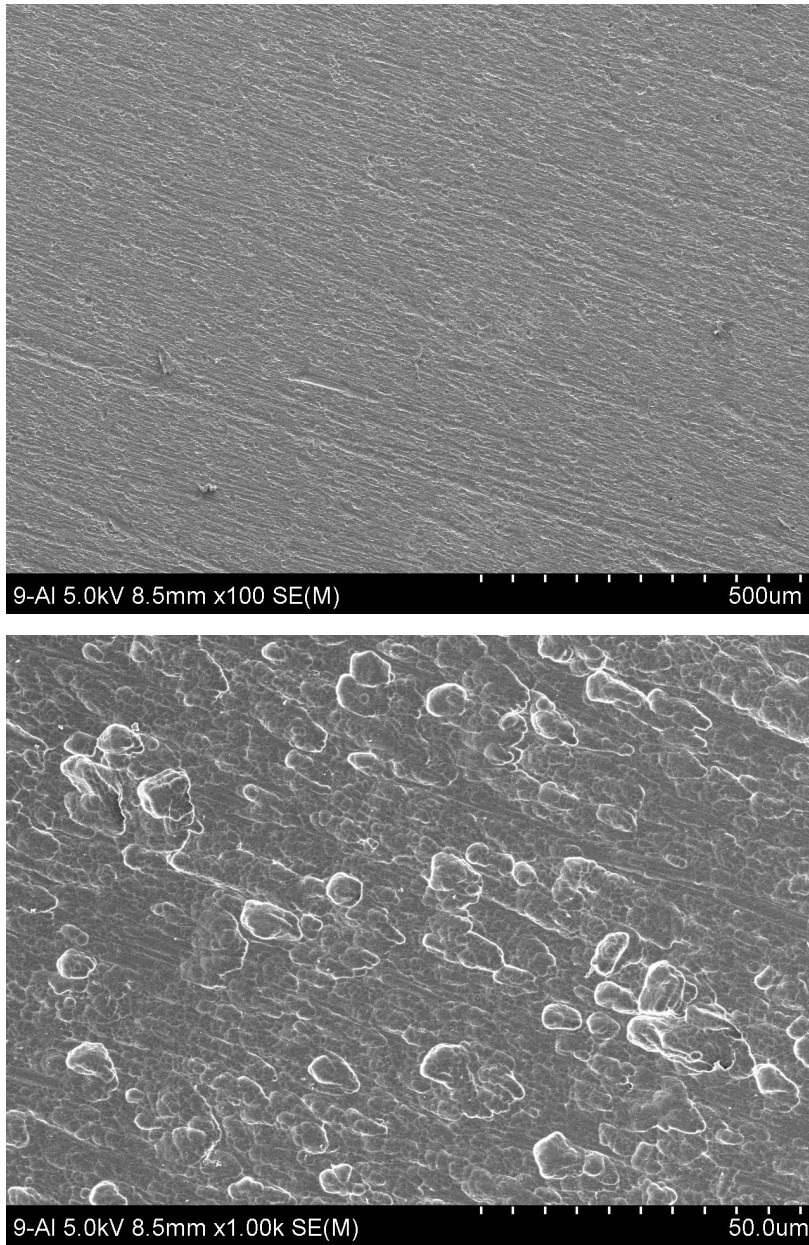


Fig. 3. 17. SEM micrographs of pure aluminum after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours.

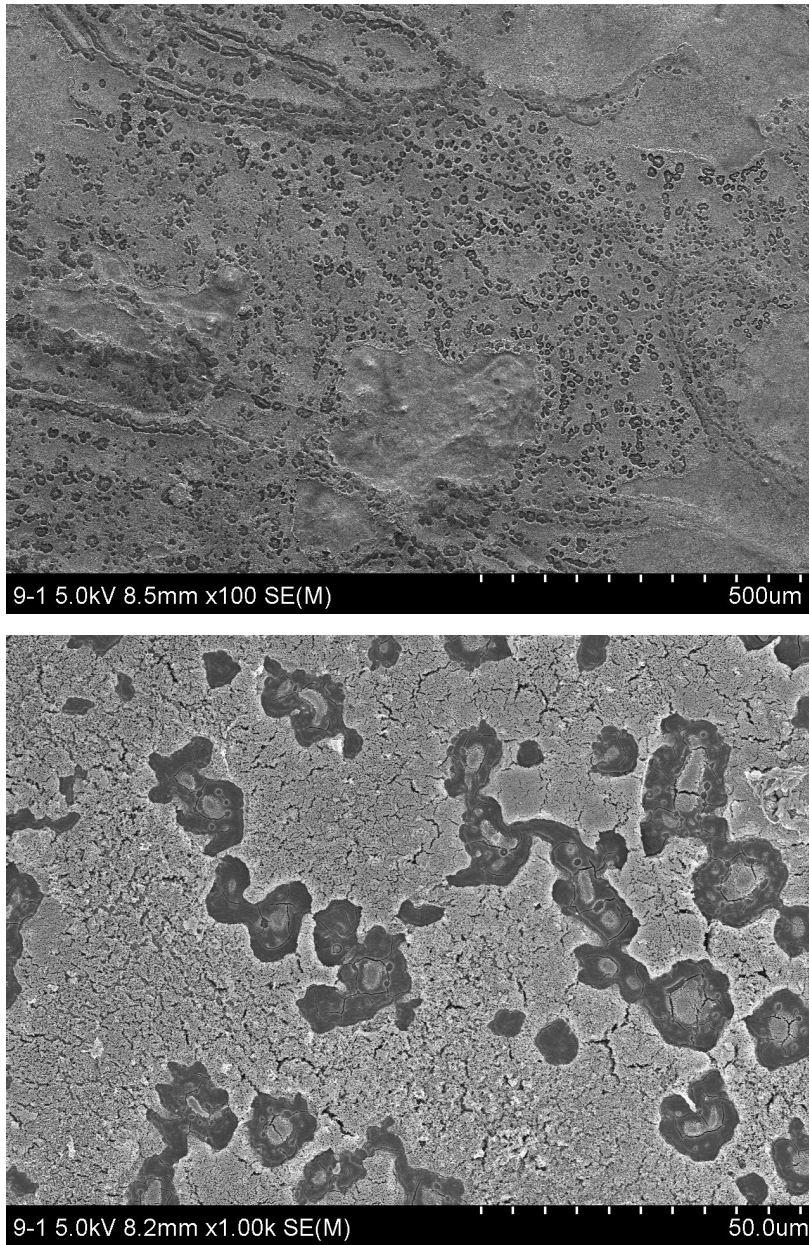


Fig. 3. 18. SEM micrographs of Al-Ga-Sn after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours.

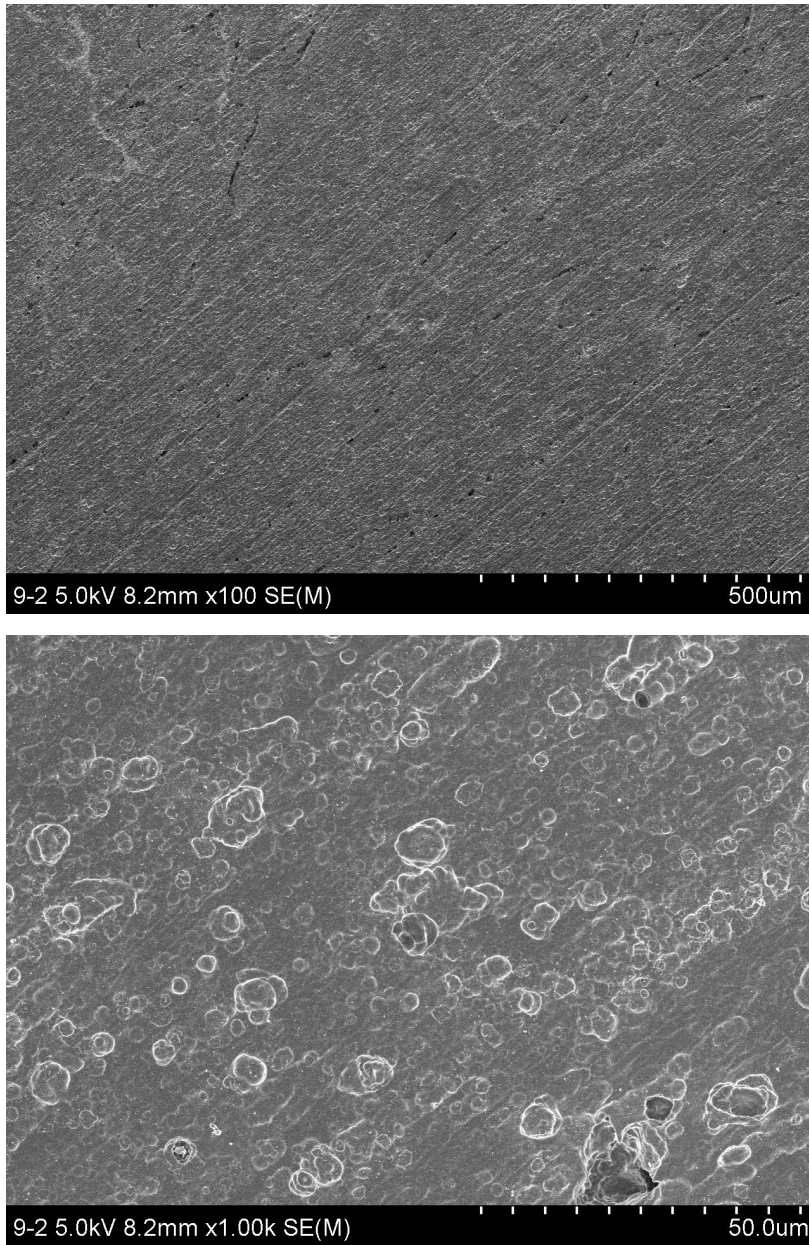


Fig. 3. 19. SEM micrographs of Al-Mn-Ga after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours.

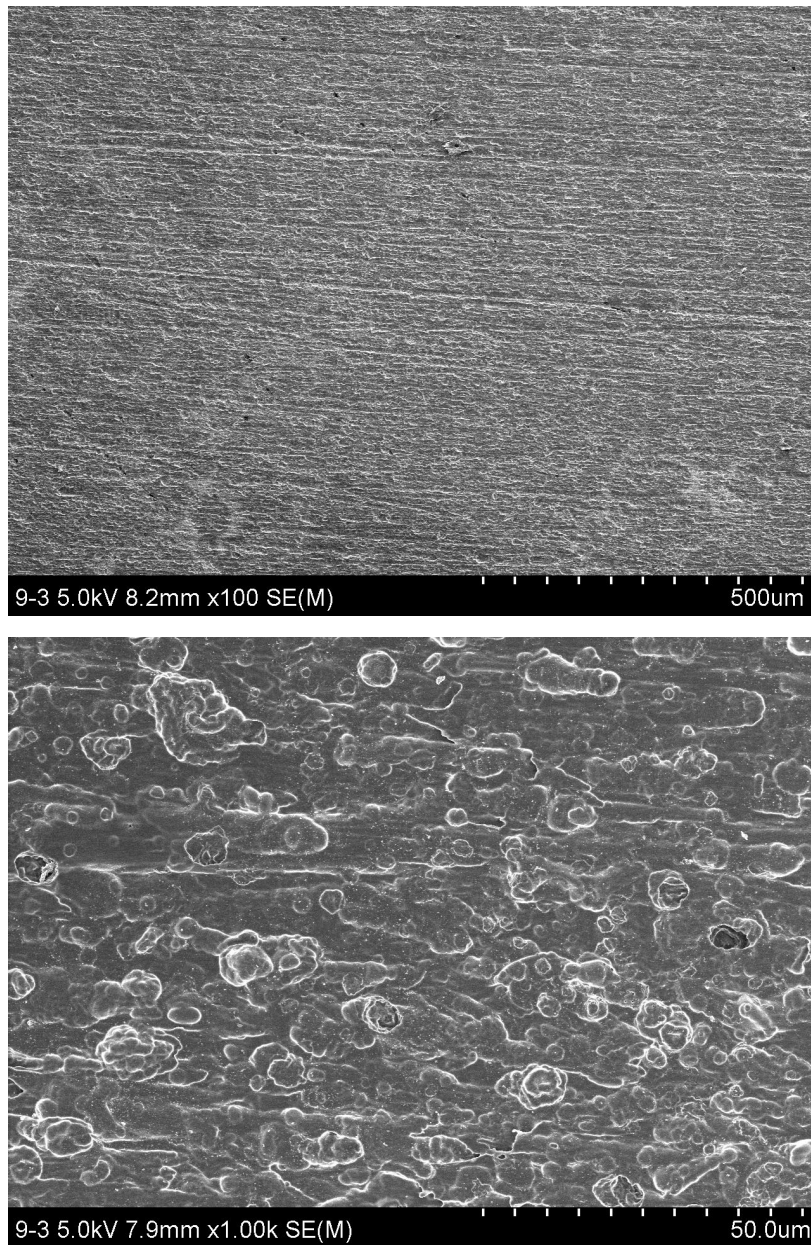


Fig. 3. 20. SEM micrographs of Al-Mn-Sn after immersion in 4 M KOH ethanol solution for 4 hours.

Fig. 3. 21은 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 전기화학 임피던스 스펙트럼을 측정한 결과이다. 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금들은 높은 주파수와 낮은 주파수 영역에서 두 개의 capacitive semicircle를 나타내었다. 이에 대한 등가회로를 Fig. 3. 22와 같이 제안할 수 있다. 등가회로에서 R1은 전해질의 저항을 의미하며, R2와 R3은 각각 금속/산화물 계면에서의 전하 전달에 대한 저항과 산화물 내에서의 전하 이동에 대한 저항으로 판단된다^{35~37}. C1, C2는 각각 금속/산화물 계면 및 산화물 내부의 정전용량에 해당한다.

Fig. 3. 21의 임피던스 스펙트럼을 Fig. 3. 22의 등가회로를 사용하여 fitting한 결과를 Fig. 3. 23과 Table. 3. 2에 나타내었다. 에탄올 용액의 전해질 저항은 수용액에 비하여 최대 10배 정도 컸다. 전하전달저항은 합금의 종류에 따라 차이를 나타내었고, 분극실험에서 부식속도가 빠르게 측정되었던 시편일수록 산화물 내에서의 전하 이동에 대한 저항 값이 작은 것을 확인할 수 있다(Fig. 3. 24).

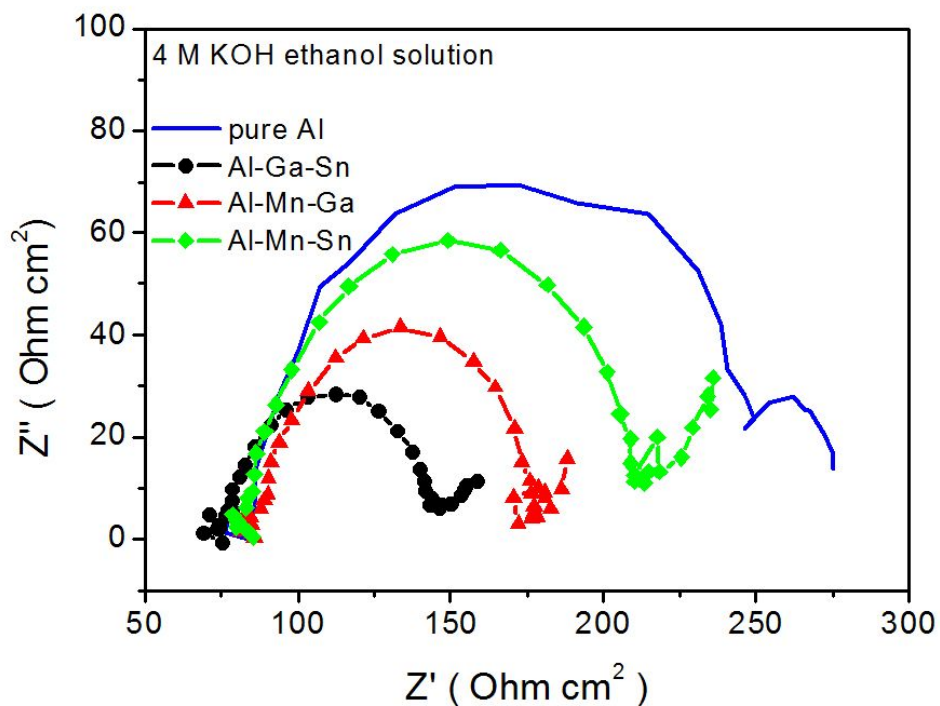


Fig. 3. 21. Electrochemical impedance spectra of pure Al and Al alloys in 4 M KOH ethanol solution at room temperature.

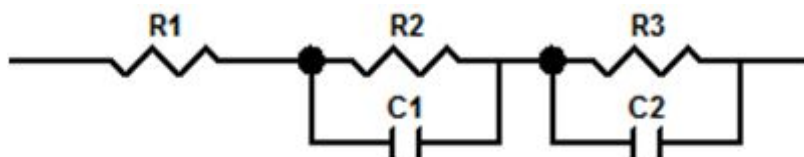


Fig. 3. 22. Equivalent circuit used for analysis of electrochemical impedance pure Al and Al alloys.

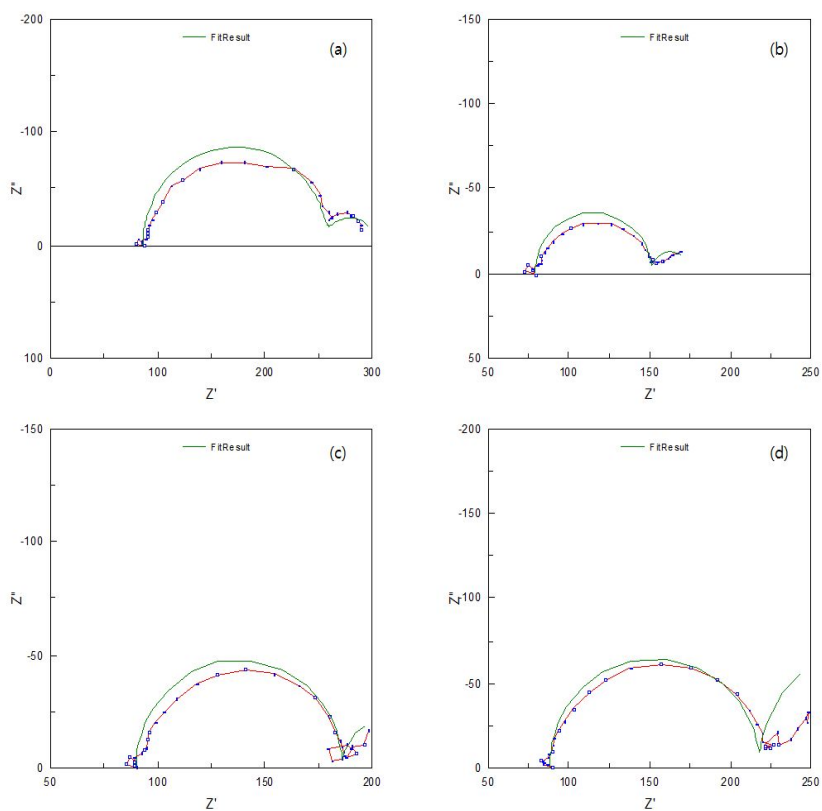


Fig. 3. 23. Impedance curve fits for (a) pure Al, (b) Al-Ga-Sn (c) Al-Mn-Ga and (d) Al-Mn-Sn.

Table 3. 2. Values of R, C and L estimated from the impedance plots of the pure Al and Al alloys

	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	R_3 (Ωcm^2)	C_1 (F/cm^2)	C_2 (F/cm^2)
pure Al	86	172	45	3.82×10^{-5}	0.015
Al-Ga-Sn	79	72	75	5.04×10^{-5}	0.036
Al-Mn-Ga	90	96	43	2.83×10^{-5}	0.064
Al-Mn-Sn	88	130	150	2.93×10^{-5}	0.024

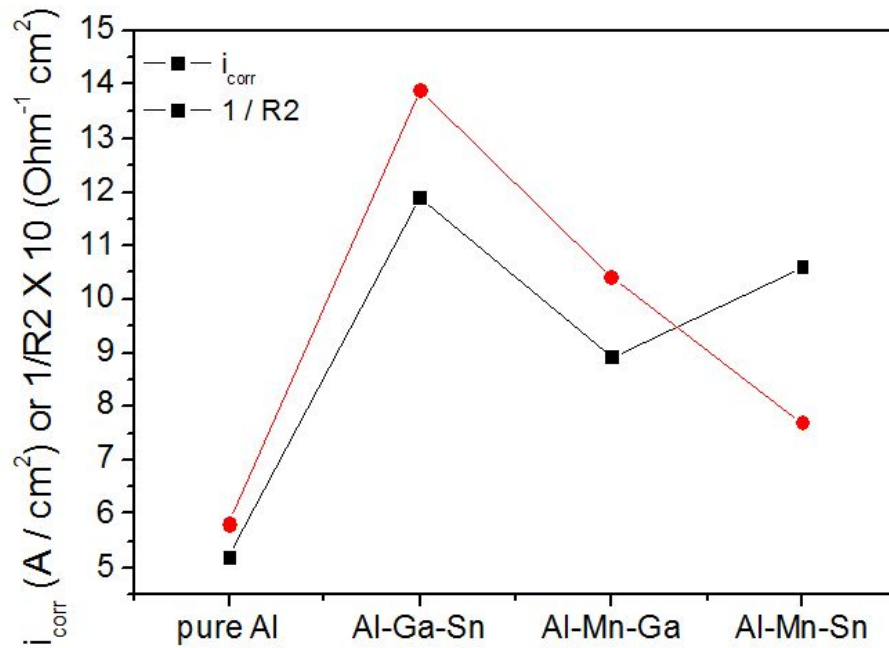


Fig. 3. 24. Correlation between i_{corr} and $\frac{1}{R_2}$.

에탄올 용액에서는 분극이 심하므로 수용액에서보다 낮은 0.1 mA/cm^2 의 방전 전류 밀도에서 방전실험을 실시하였다. 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 시간에 따른 셀 전압의 변화를 Fig 3. 25에 나타내었다. 셀 전압은 초기(1,000초 이내)에는 시간에 따라 감소하다가 점차 안정화되었다. Al-Ga-Sn 합금과 Al-Mn-Ga 합금은 각각 2,500초와 1,500초 이후에서 안정적인 방전곡선을 나타내었고 Al-Mn-Sn 합금은 6,000초 이후에 비교적 안정적인 형태를 나타내었다. 에탄올 용액에서 셀 전압은 수용액에서의 셀 전압에 비하여 $0.61 \sim 0.68 \text{ V}$ 높았다. 합금별 셀 전압의 값은 수용액에서의 마찬가지로 분극 곡선으로부터 추정된 값($1.35 \sim 1.62 \text{ V}$)과 비슷하였다. 실제 측정된 셀 전압의 상대적인 크기는 6,000초 경과시점에서 Al-Ga-Sn (1.82 V) > Al-Mn-Sn (1.64 V) > Al-Mn-Ga (1.52 V) > Al (1.50 V) 순으로 Fig. 3. 16에서 추측한 바와 같았다.

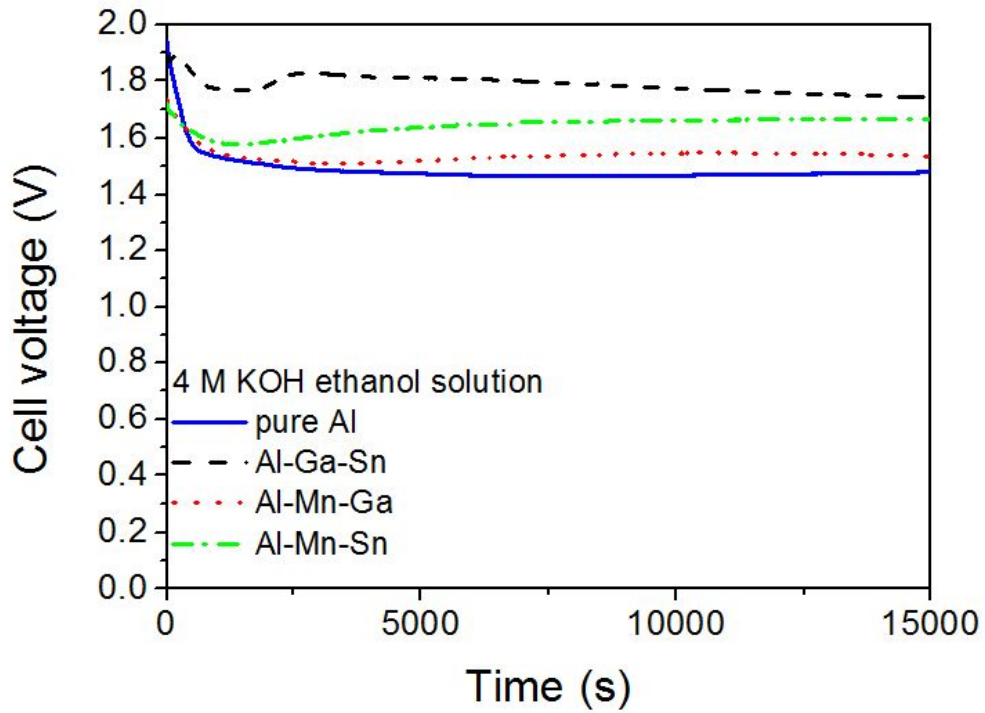


Fig. 3. 25. Discharge curves of the Al-air cells with pure Al and the Al alloys as the anode material in 4 M KOH ethanol solution.

제 4 장 결론

높은 셀 전압과 낮은 부식속도를 갖는 알루미늄-공기 전지용 음극 소재 개발을 목적으로 4 M KOH 수용액 및 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄과 Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn 합금의 부식 특성을 조사하였다.

(1) 4 M KOH 수용액에서 알루미늄 합금의 부식전위(-2.04 ~ -1.88 V_{SCE})는 순수한 알루미늄의 부식전위(-1.81 V_{SCE})에 비하여 0.7 ~ 0.23 V_{SCE} 가량 낮았고, 알루미늄 합금의 부식속도는 8.92×10^{-3} ~ 1.19×10^{-2} A/cm²로 알루미늄 합금 모두 순수한 알루미늄(5.22×10^{-3} A/cm²)보다 높았다. 50 mA/cm²의 방전 전류 밀도에서 전지의 방전 성능을 측정한 결과, 순수한 알루미늄을 음극으로 한 금속-공기 전지의 셀 전압은 5,000 초 이후에 0.83 V 정도이고 Al-Ga-Sn, Al-Mn-Ga, Al-Mn-Sn 세 합금의 경우에는 셀 전압은 각각 1.29 V, 0.9 V, 0.94 V로 측정되었다.

Ga을 Sn과 함께 첨가했을 때에는 순수한 알루미늄에 비하여 부식속도 증가 및 부식전위 하강 효과가 가장 컸다. 반면에 Ga과 Mn을 함께 첨가하면 순수한 알루미늄에 비하여 부식속도 및 부식전위의 변화 폭이 적으며, 방전 전압이 안정화되는 효과가 있다. Ga을 첨가하지 않고 Mn과 Sn을 첨가한 Al-Mn-Sn 합금은 Al-Mn-Ga 합금과 성능이 큰 차이가 없었다.

(2) 4 M KOH 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄과 알루미늄 합금의 부식전위는 -2.08 ~ -1.81 V_{SCE} 로 수용액에서와 비슷하였으며, 부식속도는 1.0×10^{-4} A/cm²로 수용액에서의 속도에 비하여 1/100 정도 낮았다. 알루미늄 합금의 부식속도(4.16×10^{-5} ~ 1.05×10^{-4} A/cm²)는 순수한 알루미늄의 부식속도와 비슷하거나 낮았다. 에탄올 전해질에서도 수용액에서보다 셀 전압이 안정하였다. 0.1 mA/cm²의 속도로 방전하면서 측정하였을 때 안정화된 후의 셀 전압은 순수한 알루미늄은 방전 시작 후 6,000초 시점에서 1.50 V, Al-Ga-Sn 합금은 1.82 V, Al-Mn-Ga 합금은 1.52 V, Al-Mn-Sn 합금은 1.64 V로 측정되었다.

Ga과 Sn을 함께 첨가했을 때 가장 크게 부식전위가 낮으며, Mn이 첨가된 합금의 경우에는 합금화에 따른 부식전위 변화가 크지 않았다. Ga이 첨가된 Al-Ga-Sn, Al-Mn-Ga 합금은 순수한 알루미늄과 비슷한 수준의 부식속도를 보인 반면,

Al-Mn-Sn 합금은 순수한 알루미늄에 비해 크게 낮은 부식속도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R. C. Herdman (director), Advanced Automotive Technology, (1995) OTA-ETI-638,
2. http://www.electricitystorage.org/technology/storage_technologies/technology_comparison
3. E. L. Littauer and J. F. Cooper, Handbook of Batteries and Fuel Cells, London, McGraw-Hill, 30 (1984).
4. M. C. H. McKubre and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 524.
5. D. Linden, Handbook of Batteries (3rd ed), MacGraw-Hill, (2001).
6. S. Yang and H. Knickle, J. Power Sources, 112 (2000) 162-173.
7. 심은기, 경남대학교, 박사학위논문, (2000).
8. <http://www.metalprices.com>
9. A. Parrish, Fuel Cell Today, 13 Mar (2002).
10. http://www.secat.net/answers_view_article.php?article=aluminum-air_fuel-cell_for_lightweight_power.html
11. Q. Li and N. J. Bjerrum, J. Power Sources, 110 (2002) 1-10.
12. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic and N. Cikovic, J. Appl Electrochem, 6 (1976) 527-542.
13. T. Valand and G. Nilsson, Corrosion Sci., 17 (1977) 931-938.
14. A. Mance, D. Cerovic and A. Mihajlovic, J. Appl Electrochem, 14 (1984) 459-466.
15. D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari and D. Harrington, Corrosion, 44 (1988) 652-657.
16. B. M. L. Rao, W. Kobasz, W. H. Hoge, R. P. Hamlen, W. Halliop and N. P. Fitzpatrick, in: O. J. Murphy, S. Srinivasan and B. E. Conway (Eds.), Electrochemistry in Transition Metal, Plenum Press (1992) 629.
17. I. J. Albert, M. A. Kulandainathan, M. Gancsan and V. Kapali, J. Appl Electrochem, 19 (1989) 547.
18. M. Kendig, M. Cunningham, S. Jeanjaquet and D. Hardwick, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3721-3727.

19. X. Y. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *J. Appl Electrochem*, 35 (2005) 213-216.
20. H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 6-9.
21. J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *J. Appl Electrochem*, 37 (2007) 753-758.
22. J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, X. T. Chang, L. Wang, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Mater. Corros.*, 60 (2009) 269-273.
23. Y. Hori, J. Takao and H. Shomon, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1121-1124.
24. J. A. Hunter, G. M. Scamans and W. B. O'Callaghan, in: *Aluminium batteries*, Alcan International Limited, Montreal, CA, US Patent 4,942,100 (1990).
25. J. T. Reading and J. J. Newport, *Mater. Protect* 5 (1966) 16.
26. Y. I. Choi, R. S. Kalubarme, H. J. Jang and C. J. Park, *Kor. J. Met. Mater.* 49, in press (2011).
27. A. A. Mohamad, *Corrosion Sci.*, 50 (2008) 3475-3479.
28. 권혁상, 김희산, 박찬진, 장희진, 스테인리스강의 이해 (2007).
29. 변수일, 배터리의 기초와 실제 (2000).
30. S. Adhikari, J. Lee and K.R. Hebert, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) C16-C21.
31. K. K. Lee and K. B. Kim, *J. Corro. Sci. Soc. of Korea*, 27 (1998) 179-192.
32. S. E. Abedin and A. O. Saleh, *J. Appl Electrochem*, 34 (2004) 331-335.
33. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed), Wiley-Interscience Publication, (1995) 303-314.
34. H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 1095-1111.
35. G. Scamans, *Chem. Ind.*, 192 (1986).
36. D. D. Macdonald, S. Real, S. I. Smedley and M. U. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2410-2414.
37. D. M. Drazic and S. K. Zecevic, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 751.
38. K. K. Lee and K. B. Kim, *Corrosion Sci.*, 43 (2001).