

4 M KOH 수용액 및 에탄올 용액에서 알루미늄 공기 전지용 Al-(Ga, Sn, Mn) 합금 음극의 부식 특성

이 한 옥·박 찬 진¹·장 희 진[†]

조선대학교 금속재료공학과, ¹전남대학교 신소재공학부
(2011년 3월 31일 접수, 2011년 4월 26일 수정, 2011년 4월 26일 채택)

Corrosion Properties of Al-(Ga, Sn, Mn) Alloy Anodes for an Al-air Battery in 4 M KOH Aqueous and Ethanol Solutions

Han-Ok Lee, Chan-Jin Park¹, and HeeJin Jang[†]

Department of Metallurgy and Materials Engineering, 375, Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju, 501-759, Korea

¹Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 500-757, Korea

(Received March 31, 2011; Revised April 26, 2011; Accepted April 26, 2011)

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 results of potentiodynamic polarization tests showed that the electrode potential of the Al alloys were lower than the pure Al, implying the cell voltage can be increased by using one of these alloys for an anode in 4 M KOH aqueous solution. The corrosion rate appeared to be increased by alloying Ga but to be reduced by Sn and Mn in the aqueous solution. The ethanol solution is expected to improve the cell performance in that the electrode potential and the corrosion rate of Al were lower in ethanol solution than in aqueous solution. However the Al-(Ga, Sn, Mn) alloys are not favorable in ethanol solution because of the high potential and corrosion rate.

Keywords : aluminum-air battery, anode, alkaline electrolyte, ethanol-based electrolyte, aluminum alloy

1. 서 론

화석연료의 고갈과 지구 온난화에 의한 환경 파괴에 대응하여 지속가능한 발전을 이루기 위해서는 무공해 대체 에너지 개발의 필요성이 크게 부각되고 있다. 자동차는 석유 소비량과 이산화탄소 배출량의 상당량을 차지하고 있으므로,¹⁾ 동력원으로서 내연기관의 역할을 일부 또는 전부 전지로 대체한 하이브리드자동차 및 전기자동차의 상용화가 반드시 필요하다. 전기를 자동차용 동력원으로 사용하기 위해서는 대용량의 에너지를 저장하고 공급하기 위한 고성능 전지의 개발이 필수적이다. 자동차 동력용 전지로는 납축전지, Ni-MH 전지, 리튬이온 전지, 금속공기전지 등이 고려되고 있으며, 에너지밀도가 높고 제조단가가 낮으며 안전성이 우수한 전지를 개발하고자 많은 연구자들이 노력하고 있다.

금속공기전지는 금속의 산화 반응과 대기 중에 있는 산소의 환원 반응을 통해 전기를 발생시키는 장치로서 에너지밀도 뿐만 아니라 경제성과 친환경성 면에서 매우 우수하다.²⁾

금속-공기 전지의 음극용 물질에는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 아연 등이 사용되는데 이 중에서도 알루미늄과 아연이 가장 높은 응용 가능성을 가진 것으로 보고되고 있다.^{3),4)} 알루미늄-공기 전지의 에너지밀도는 현재 사용 중인 납축전지, 니켈 카드뮴전지, Ni-MH전지, 아연 공기 전지, 리튬 이차전지 등에 비해 월등히 높다.⁵⁾ 또한 알루미늄은 부존량이 금속성분 중 3번째로 많고, 화학적으로 안정하여 안전하며, 재활용하기도 용이하다.^{6),7),8)} 알루미늄-공기 전지는 전해질 종류에 따라 크게 중성 전해질(NaCl)을 사용하는 저출력전지와 강염기성 전해질(KOH, NaOH)을 사용하는 고효율 전지로 구분할 수 있는데, KOH와 같은 강염기성 전해질을 사용하면 높은 출력밀도를 얻을 수 있기 때문에 동력기관을 대체할 수 있는 에너지원으로 활용이 가능하다. 고효율 알루미늄-공기 전지는 차량의 가격, 연료비, 유지비, 주행 거리 면에서 현재의 내연기관과 유사한 수준에 도달할 수 있는 가장 유력한 전기자동차용 에너지원 중 하나로 여겨지고 있다.⁵⁾

기존의 연구에서 염기성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 전지의 문제점으로는 알루미늄 전극의 빠른 용해 속도에

[†] Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

의한 전극 소모가 심하고, 알루미늄 표면에서 수소 환원을 수반하는 부식 반응이 일어나 전지의 에너지 효율이 저하되는 면이 있다. 이에 대한 대책으로는 Ga, In, Tl 등의 원소를 첨가한 합금을 음극으로 사용하거나^(6,9)~12) 전해질에 반응 억제제를 첨가하는 방법이 흔히 시도되고 있다.^(13,14) 또는 수용액 대신에 에탄올 용액을 전해질로 사용하여 부식 속도를 감소시킨 연구도 보고되었다.⁽¹⁵⁾

본 연구에서는 높은 셀전압과 낮은 전극 소모 속도를 갖는 알루미늄-공기 전지용 음극 소재를 개발하는 것을 목적으로 알루미늄에 갈륨, 망간, 주석을 첨가한 삼원계 합금을 제조하여 4 M KOH 수용액 및 에탄올 용액에서 부식 거동을 조사하였다.

2. 연구방법

본 실험에 사용한 알루미늄 합금은 고순도의 Al(99.999%)에 Ga, Mn, Sn(99.9%) 중 두 가지 원소를 첨가한 Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn의 삼원계 합금으로서, 고주파 원심 유도용해로를 사용하여 Ar 분위기에서 용해하였다. 용해 시에는 합금원소가 알루미늄

내에 균일하게 분산될 수 있도록 세라믹 도가니 내에서 합금 원소를 알루미늄의 중간에 위치시켰으며, 800 °C에서 완전 용해 후 2~3분 동안 유지하였다. 주조된 알루미늄 합금은 Ar 분위기의 관상로에서 450 °C에서 2시간 동안 용체화 열처리한 후 수냉하였다. 모든 시편은 cold mounting 후 노출면을 SiC sand paper로 2000번까지 연마하였고 약 0.2826 cm²의 면적을 남기고 실리콘 실린드로 봉합하여 전기화학 실험에 사용하였다.

알루미늄 전극의 전기화학적 특성에 미치는 합금원소 및 전해질 종류의 영향을 조사하기 위하여 25 °C의 탈기하지 않은 4 M KOH 수용액과 4 M KOH 에탄올 용액에서 1 mV/s의 주사속도로 양극분극실험을 수행하였다. 작동전극(working electrode)으로는 제조된 알루미늄 합금을, 대전극(counter electrode)으로는 백금선을, 기준전극(reference electrode)으로는 포화칼로멜전극을 사용하였다.

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn 알루미늄 합금을 25 °C의 4 M KOH 수용액

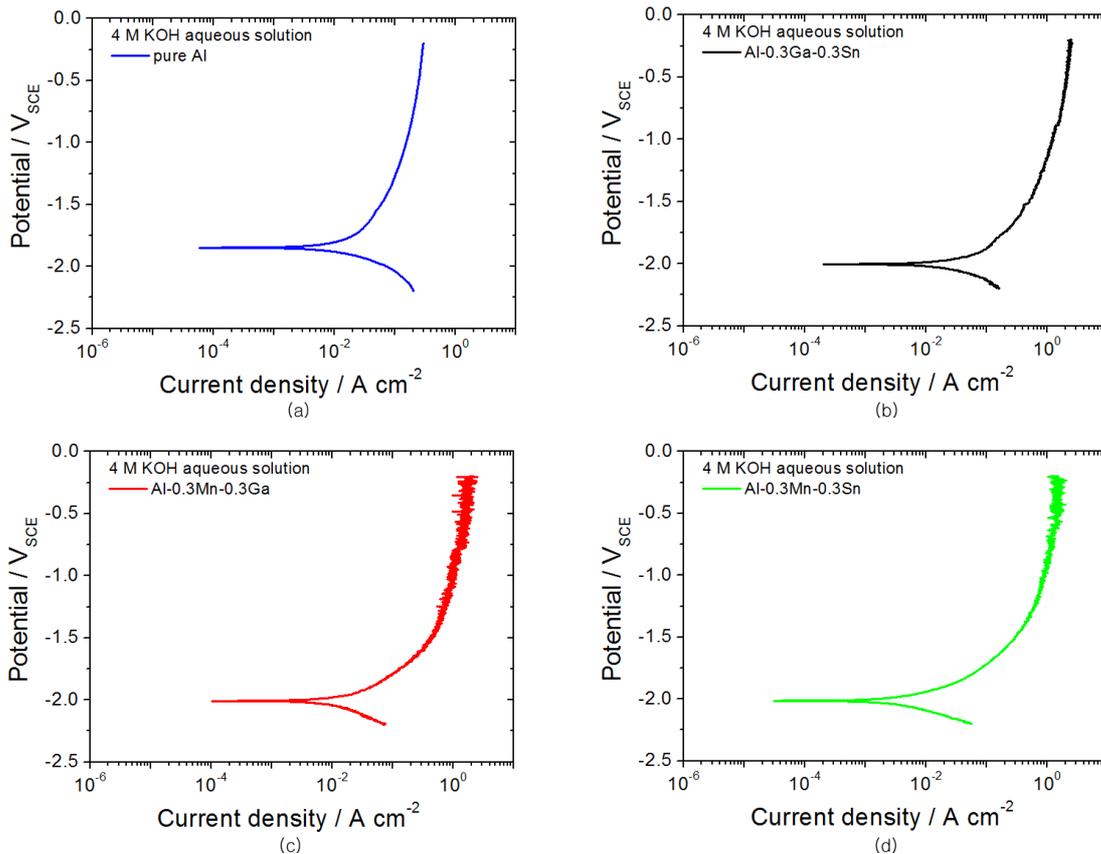


Fig. 1. Anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH aqueous electrolyte at 25 °C: (a) pure Al, (b) Al-0.3Ga-0.3Sn, (c) Al-0.3Mn-0.3Ga, (d) Al-0.3Mn-0.3Sn.

에서 양극 분극 실험한 결과이다. 합금원소의 첨가가 알루미늄 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 쉽게 파악할 수 있도록 순수 알루미늄의 분극 실험 결과를 Fig. 1(a) 그래프에 나타내었다. 4 M KOH 수용액에서 순수한 알루미늄은 인가전위가 높아질수록 부동태화하지 않고 활발히 부식되는 양상을 보였으며(Fig. 1), 부식전위(E_{corr})는 약 $-1.85 V_{\text{SCE}}$, 부식속도(I_{corr})는 $3.9 \times 10^{-3} A/cm^2$ 로 측정되었다.

Fig. 1로부터 측정된 부식전위와 부식속도를 합금의 조성에 따라 Fig. 2에 나타내었다. Al-0.3Ga-0.3Sn과 Al-0.3Mn-0.3Ga의 부식전위(E_{corr})는 $-2.00 V_{\text{SCE}}$, $-2.01 V_{\text{SCE}}$ 로 순수한 알루미늄에 비해 약 0.15 V 낮았으며, 부식속도(I_{corr})는 각각 $7.7 \times 10^{-3} A/cm^2$, $4.1 \times 10^{-3} A/cm^2$ 로 순수한 알루미늄의 부식속도보다 약간 높았다. 이원계 합금을 사용한 기존의 연구에서 Ga를 0.5 wt.% 첨가하면 알루미늄 합금의 부식전위가 낮아지고 부식속도가 증가되는 것으로 보고되었는데^{13),16)} 이러한 효과가 Ga와 Sn 또는 Mn을 함께 첨가한 경우에도 나타나고 있는 것으로 보인다. 그러나 Ga의 함량을 줄이고 Sn이나 Mn을 함께 첨가함으로써 부식전위 및 부식속도의 변화 폭이 다소 감소하였다.

Al-0.3Mn-0.3Sn의 부식전위(E_{corr})는 $-2.01 V_{\text{SCE}}$, 부식속도(I_{corr})는 $7.7 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로 순수한 알루미늄에 비해 낮았다(Fig. 2(b)). 기존의 연구¹⁶⁾에서 Sn과 Mn은 Ga보다는 효과가 크지 않으나 부식전위를 낮추는 효과가 있고 동시에 부식속도 또한 낮추는 역할을 하는 것으로 보고되었는데, 본 연구에서는 Sn과 Mn이 함께 첨가된 합금이 Ga이 첨가된 경우에 비해 부식전위 및 부식속도 면에서 우수한 것으로 생각된다.

50 mA/cm^2 의 높은 전류밀도로 산화반응이 일어날 때 순수한 알루미늄의 전위는 E_{corr} 에 비하여 약 0.3 V 증가하였다(Fig. 2(a)). 50 mA/cm^2 에서 알루미늄 합금의 전위는 $1.81 \sim 1.94 V_{\text{SCE}}$ 로 Mn과 Ga이 첨가된 합금이 가장 낮고,

Mn과 Sn이 첨가된 합금이 가장 높았다. 4 M NaOH 수용액에서 Ga, Sn, Mn을 단독으로 첨가한 이원계 합금에 대해 임피던스 분석을 통해 측정된 분극저항이 Al-Ga, Al-Sn의 경우에는 $0.29 \sim 0.31 \Omega/cm^2$ 이었으나 Al-Mn의 경우에는 약 $3.8 \Omega/cm^2$ 로 10배 가량 높았던 것을 고려할 때,¹⁶⁾ 산화 전류밀도가 증가함에 따라 Al-Mn-Sn 합금의 전위가 다른 합금에 비하여 크게 상승한 것은 주로 Mn의 영향 때문인 것으로 보인다. 2원계 합금에 대한 연구에서도¹⁶⁾ 50 mA/cm^2 에서 Al-0.5 Mn 합금의 전위가 Al-0.5 Ga이나 Al-0.5 Sn에 비하여 각각 0.8 V, 0.4 V 정도 높게 측정된 바 있다. 그러나, 모든 합금의 전극 전위가 순수한 알루미늄보다는 $0.15 V_{\text{SCE}}$ 가량 낮으므로, 고전류 방전시 높은 셀 전압을 얻기 위해서는 알루미늄 합금을 음극으로 하는 것이 순수한 알루미늄보다 유리하다고 볼 수 있다.

Fig. 3으로부터, 4 M KOH 에탄올용액에서 순수한 알루미늄은 수용액에서와 마찬가지로 인가전위가 높아질수록 활발히 부식이 진행하였다. 하지만 부식전위가 약 $-2.09 V_{\text{SCE}}$ 로 수용액에서보다 약 0.24 V 감소하였고, 부식속도는 $1.7 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로 수용액에서보다 약 1/23배로 감소하였다. 이는 Shao 등¹⁵⁾이 에탄올에 0~10%의 물을 첨가한 KOH 용액에서 알루미늄의 부식 속도가 용액 중에 함유된 H_2O 의 양이 적을수록 낮았다고 보고한 것과 일치하는 결과라고 할 수 있다. 에탄올 용액에서는 부식전위와 부식속도가 수용액에서보다 낮으므로 이를 이용하면 셀 전압을 높이고 전극의 소모 속도를 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 전위가 부식전위로부터 0.2 ~ 0.3 V 정도 상승한 이후부터는 전류밀도가 10 mA/cm^2 내외의 값을 유지하면서 심한 분극과 전류의 요동을 보여, 수용액의 경우와는 달리 높은 전류밀도에서 작동하기에는 적합하지 않은 것으로 생각된다.

에탄올 용액에서 세 가지 합금의 부식전위는 $-1.98 V_{\text{SCE}} \sim -2.01 V_{\text{SCE}}$ 로 수용액에서와는 달리 순수한 알루미늄보

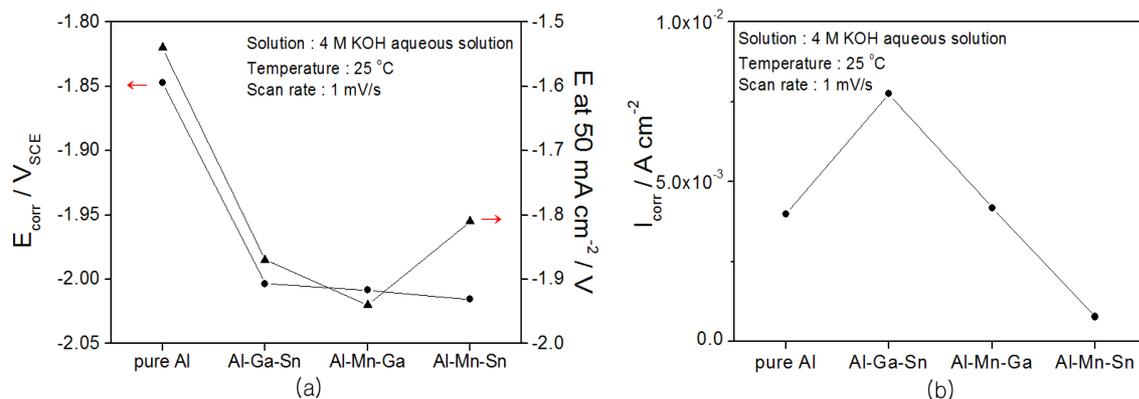


Fig. 2. Variation of (a) corrosion potential of aluminum alloys and the potential at 50 mA/cm^2 , (b) the corrosion rate of aluminum alloys.

다 약 0.11 V_{SCE} 높았다(Fig. 4(a)). 1 mA/cm²의 속도로 반응할 때의 전극 전위는 순수한 알루미늄과 세 가지 합금이 -1.95 ~ -2.03 V_{SCE}로 큰 차이를 나타내지 않았다(Fig. 4(a)). 따라서 에탄올 용액을 전해질로 할 경우 개방회로 상태에서의 셀 전압은 순수한 알루미늄을 음극으로 하는 것

이 합금을 사용하는 경우보다 더 크지만 방전 전류밀도가 높을 때에는 순금속과 합금 사이의 차이는 거의 없을 것으로 예측된다. 부식속도는 Al-0.3Ga-0.3Sn은 2.0×10⁻⁴ A/cm², Al-0.3Mn-0.3Ga은 4.4×10⁻⁴ A/cm², Al-0.3Mn-0.3Sn은 3.2×10⁻⁴ A/cm²로 수용액에서의 부식

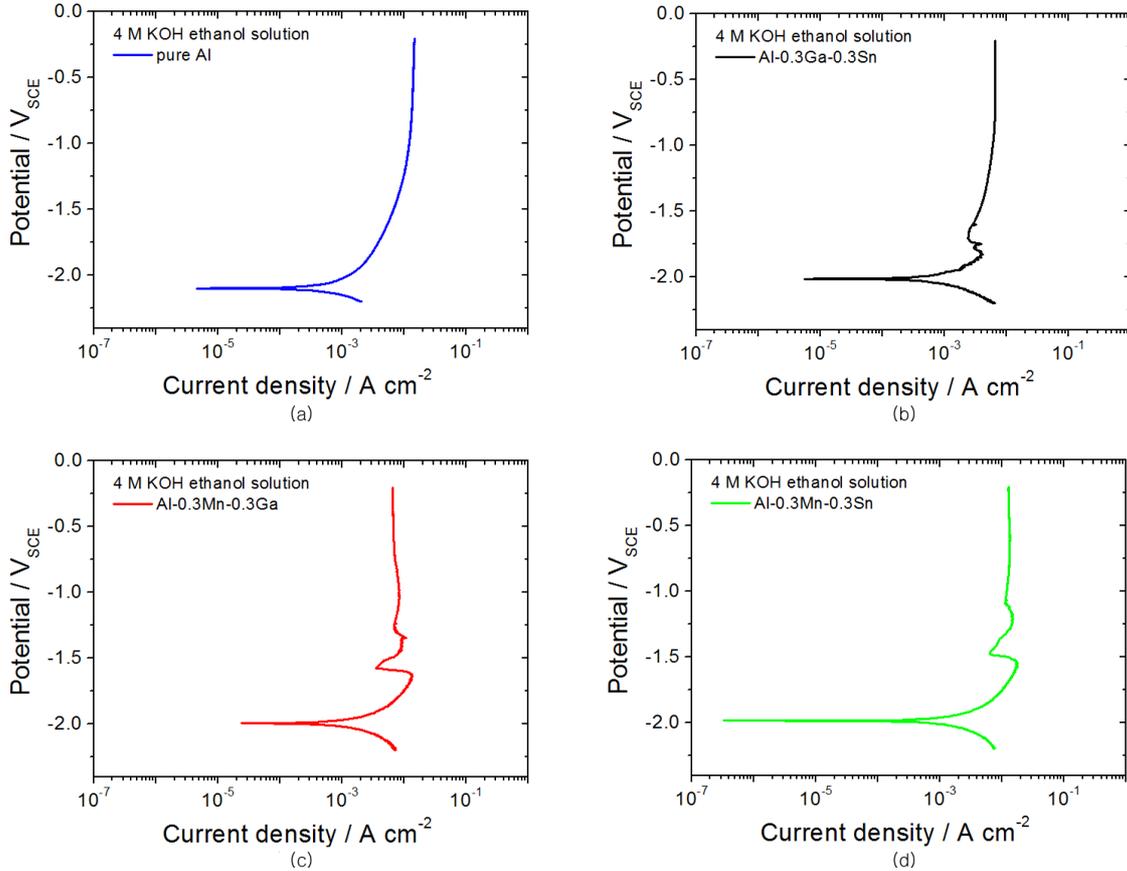


Fig. 3. Anodic polarization curves of aluminum based alloys in 4 M KOH ethanol electrolyte at 25 °C: (a) pure Al, (b) Al-0.3Ga-0.3Sn, (c) Al-0.3Mn-0.3Ga, (d) Al-0.3Mn-0.3Sn.

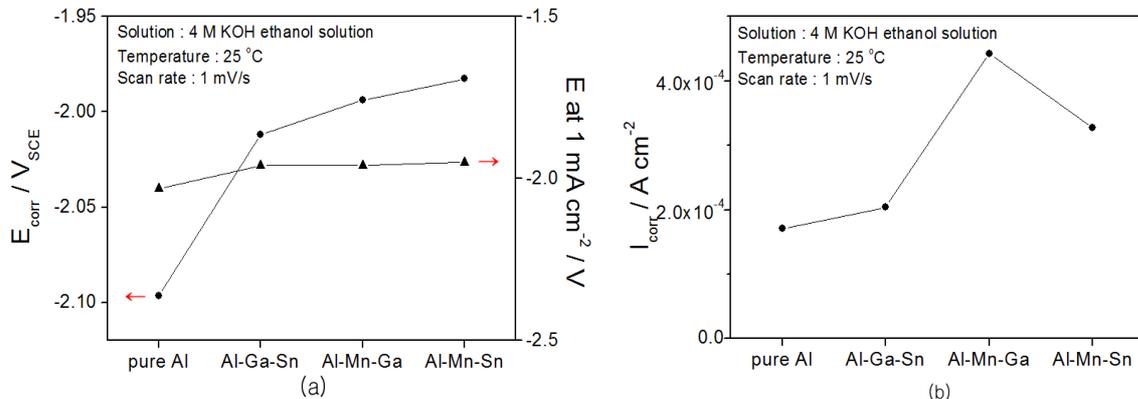


Fig. 4. Variation of (a) corrosion potential of aluminum alloys and the potential at 1 mA/cm², (b) the corrosion rate of aluminum alloys.

속도에 비해 1/10 ~ 1/2 수준으로 감소하였으며 에탄올 용액에서 순수한 알루미늄에 비해서는 1.1 ~ 2.5배 높았다 (Fig. 4(b)). 이러한 결과로 볼 때, 에탄올 기반 전해질에서 음극 소재로 합금을 사용하는 것은 순수한 알루미늄에 비하여 셀 전압을 감소시키고 부식속도를 증가시켜 전지의 성능을 저하시킬 것으로 판단된다.

4. 결 론

4 M KOH 수용액 및 에탄올 용액에서 순수한 Al과 Al-0.3Ga-0.3Sn, Al-0.3Mn-0.3Ga, Al-0.3Mn-0.3Sn 합금의 부식 특성을 조사하였다. Al 합금의 부식전위는 약 $-0.2 V_{SCE}$ 로 순수한 Al에 비하여 0.15 V 가량 낮았고, 50 mA/cm^2 의 양극전류밀도가 흐르는 조건에서도 합금의 전극 전위가 순수한 알루미늄보다 0.15 ~ 0.20 V_{SCE} 낮았다. 부식속도는 $7 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로 Ga이 첨가된 합금의 경우에는 Al보다 높고 Al-Mn-Sn 합금의 경우에는 Al보다 낮았다. 따라서 4 M KOH 수용액을 전해질로 하는 경우 Al-0.3Mn-0.3Ga 또는 Al-0.3Mn-0.3Sn 합금이 순수한 Al이나 Al-0.3Ga-0.3Sn 합금보다 알루미늄-공기 전지의 음극으로 우수한 특성을 보일 것으로 생각된다.

4 M KOH 에탄올 용액에서는 Al의 부식전위가 $-2.1 V_{SCE}$ 가량으로 수용액에서보다 낮았으며, 부식속도 또한 $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 으로 수용액에서의 속도에 비하여 1/10 정도로 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 수용액에서와 달리 에탄올 용액에서는 합금의 부식전위 및 부식속도가 순금속에 비하여 높아, 에탄올 용액을 전해질로 하는 경우 합금보다는 순수한 알루미늄을 사용하는 것이 셀전압 및 전극 소모 속도 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

References

1. R. C. Herdman, *Advanced Automotive Technology*, OTA-ETI-638 (1995).
2. D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, MacGraw-Hill (2001).
3. E. L. Littauer and J. F. Cooper, *Handbook of batteries and fuel cells*(ed.D.Linden), London, McGraw-Hill, **30** (1984).
4. M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 524 (1981).
5. S. Yang and H. Knickle, *J. Power Sources*, **112**, 162 (2000).
6. Eun-Gi Shim, Ph. D. Thesis, Kyung-nam University (2000).
7. <http://www.metalprices.com>
8. A. Parrish, *Fuel Cell Today*, 13 Mar (2002).
9. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic, and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527 (1976).
10. T. Valand and G. Nilsson, *Corros. Sci.*, **17**, 931 (1977).
11. A. Mance, D. Cerovic, and A. Mihajlovic, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 459 (1984).
12. D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari, and D. Harrington, *Corrosion*, **44**, 652 (1988).
13. D. D. Macdonald, S. Real, and M. Urquidei-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2397 (1988).
14. E. J. Albert, M. A. Kulandainathan, M. Ganesan, and V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 547 (1989).
15. H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, *Electrochem. Commun.*, **6**, 6 (2004).
16. Yun-il Cho, HeeJin Jang, and Chan-Jin Park, *Proceedings of the KECS spring meeting*, p. 30, Jeju ICC (2010).