

## 전해질 첨가제가 알루미늄-공기전지의 성능에 미치는 영향

박 권 필 · 전 해 수\*

순천대학교 화학공학과, \*고려대학교 화학공학과  
(1997년 8월 7일 접수, 1997년 11월 27일 채택)

### Effect of Electrolyte-Additives on the Performance of Al-Air Cells

Gwun Pil Park and Hai Soo Chun\*

Dept. of Chem. Eng., Sunchon University, Sunchon 540-742, Korea  
\*Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea  
(Received August 7, 1997. Accepted November 27, 1997)

요 약 : 알루미늄-공기전지의 4M KOH 전해질에 아연화합물과 같은 첨가제를 넣어 수소발생 및 알루미늄의 부식에 미치는 영향을 검토하였다. 첨가제중의 아연화합물들은 수소발생과전압을 증가시키고, TPC(tripotassium citrate)와 CaO는 알루미늄표면에 치밀한 막을 형성하여 수소발생속도와 알루미늄부식속도를 감소시켰다. 이들 첨가제들에 의해 고순도알루미늄(순도, 99.999%)의 개회로전위는 양의 방향으로, 알루미늄 No 1050(순도, 99.5%)의 개회로전위는 음의 방향으로 약간 이동했다. 개회로전위에서 첨가제는 수소발생속도와 알루미늄 부식속도를 감소시켰으며, 과전압이 증가할수록 수소발생속도가 감소하여 알루미늄의 이용율이 증가하였다. 높은 전류밀도(>100mA/cm<sup>2</sup>)에서는 TPC/CaO/ZnO 첨가제에 의해 고순도 알루미늄의 이용율이 In,Ga,Tl 합금 알루미늄의 이용율과 비슷하였다.

**Abstract** : The effects of additives such as zinc compounds in 4M KOH electrolyte of Al-air cell have been studied. Zinc compounds in electrolyte increased hydrogen evolution overpotential and TPC(tripotassium citrate)/CaO formed fine film on aluminum surface, and these additives decreased hydrogen evolution rate and corrosion rate of aluminum. These additives shifted the OCP in the positive direction on high purity aluminum(purity, 99.999%) and in the negative direction on Al No 1050(purity,99.5%). Addition of two or more additives resulted in the prevention or the reduction of corrosion rate and hydrogen evolution at OCP. As the overpotential on Al electrode increased, the hydrogen evolution rate decreased and the utilization of aluminum increased. At high current density(>100mA/cm<sup>2</sup>), TPC/CaO/ZnO additives increased the utilization of high purity aluminum up to that of aluminum alloys containing indium, gallium and thallium.

### 1. 서 론

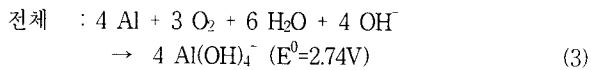
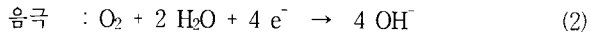
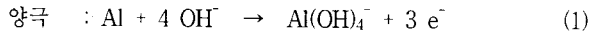
금속-공기전지의 일종인 알루미늄-공기전지는 활성 촉매를 담지시킨 다공성 탄소전극(음극)과 알루미늄 양극 그리고 알카리 전해질(KOH, NaOH수용액)로 구성되어, 알루미늄이 용해되면서 전기를 발생시키는 에너지변환장치다. 금속-공기전지의 양극 물질로는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 철등을 들 수 있는데, 이 중 알루미늄과 아연이 가장 합리적인 후보로 연구되고 있다[1, 2]. 아연-공기전지는 재충전이 가능하다는 이유로 2차전지로 가장 활발하게 연구개발되어 왔으나, 충전시 수지상 석출과 같은 음극모양의 변형이 있어[3], 기계식 충전방식(mechanical recharge)을 채택하는 추세다. 알루미늄은 에너지 밀도(8,100 Wh/kg)와 출력밀도(175 W/kg)가 높고, 취급하기가 안전하고 쉬운 장점이 있다. 기계식 충전방식을 택하면 알루미

늄-공기전지가 아연-공기전지(1,300 Wh/kg)보다 더 우수하는데 그것은 더 높은 에너지밀도와 높은 이론 전위 전위(2.74 V)를 가지고 있으며, 알루미늄이 지구상에서 3번째로 풍부한 원소라는 경제적인 잇점도 있기 때문이다.

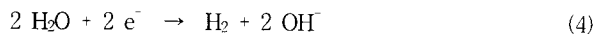
알루미늄-공기전지의 기원은 1885년 Hurot[4]이 산전해질에서 알루미늄을 이용한 볼트전지를 실험한 것이라 할 수 있고, 그후 본격적인 개발은 1960년대초에 Zaromb[5, 6]에 의해 기술적인 가능성이 검토되면서부터다. 1987년에 캐나다의 Alcan사와 Chloride Industrial Batteries사는 납축전지와 연계한 비상용전원으로서 알루미늄-공기전지시스템을 개발하였으며, Alcan사와 Unique Mobility사는 알루미늄-공기전지와 납축전지를 같이 사용한 전기자동차를 제조하여 납축전지만을 동력원으로 했을 때보다 2배의 주행거리를 기록한 바있다[7]. 알루미늄-공기전지는 높은 에너지밀도 때문에 이송용동력원으로 가능성이

있는데, Alupower사에서는 Chrysler의 소형승합체에 19kWh 납축전지와 48kWh 알루미늄-공기전지를 이용해 주행거리를 75 km에서 300 km까지 연장시켰으며, Eltech사에서도 자동차용 전지와 잠수함용 프로토타입 알루미늄-공기전지(15 kW, 4 kWh/kg Al)를 제작하였다[8]. 최근에는 미국의 NASA등[9, 10]에서 알루미늄-공기전지를 UUV(unmanned underwater vehicle)시스템의 동력원으로 선택하여 연구개발하고 있다.

강염기성 전해질을 사용하는 경우 알루미늄-공기전지의 전극반응은 다음과 같다.



알루미늄 양극의 문제점은 아래 (4)반응과 같이 전극표면에서 수소발생반응이 진행되어 효율을 감소시키고



특히 개회로 상태와 낮은 과전압에서 위의 알루미늄 용해반응 (1)과 수소발생반응 (4)가 연속적으로 진행됨으로서 많은 효율 감소를 초래한다. 그리고 알루미늄의 수소발생과전압이 다른 금속에 비해 작아서 효율저하의 주 원인이 되고 있다. Macdonald등은 Ga, In, Tl 등을 소량 첨가한 알루미늄합금이 수소발생반응을 감소시켜 효율이 증가함을 보였다[11-13]. 그러나 Ga, In, Tl등을 첨가한 합금제조시, 합금성분이 고가이고, 밀도차이가 커서 균일한 합금제조가 어려워 전극제조에 많은 비용이 들어가는 문제가 있다.

본 연구에서는 알루미늄-공기전지의 효율을 증가시키기 위해 수소발생과전압이 알루미늄보다 큰 아연화합물들을 전해질에 첨가하여 알루미늄-공기전지에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

알루미늄은 고순도 알루미늄(Aldrich, purity 99.999%)과 상용 알루미늄 No 1050(Si:0.25, Fe:0.4, Cu:0.05, Mn:0.05, Mg:0.05, Zn:0.05, Al:>99.5%)을 사용하였다. 전해질에 이용된 KOH와 전해질첨가제로 사용된 zinc acetate(ZnAc), zinc oxide, zinc sulfate, tripotassium citrate(TPC), calcium oxide 등은 Junsei사에서 구입하였다.

### 2.2. 반쪽전지 및 실험방법

반쪽전지는 알루미늄 작업전극(working electrode), Hg/HgO 기준전극(reference electrode), 백금선 상대전극(counter electrode), 그리고 4M KOH 전해질로 구성하였다. 작업전극은 두께 0.2 mm인 알루미늄판을 약 1cm×1cm 크기로 절단하여 은선과 spot 용접으로 연결하고 연결부위를 유기접착제로 보호하였다. 기준전극은 Luggin Capillary를 사용해 iR강하를 최소화하였으며 상대전극은 백금선 50cm를 사용하였다. 일정전위를 유지하면서 수소발생량과 무게감소 및 전류량을 측정하기 위해 사용

한 Potentiostat는 EG&G사의 263A였다.

순환항온조로 반쪽전지의 온도를 일정하게 유지시켰으며, 실험시작전에 질소가스를 전해질내에 약 30분간 흘려보내 전해질 속의 용존산소를 제거하여 산소의 환원반응에 따른 오차가 발생하지 않게 하였다[14]. 수소발생량은 Despic등[12]이 사용한 방법으로 작업전극위의 뷰렛으로 수소를 포집해 그 양을 측정했다. 알루미늄 용해속도는 수소발생량측정과 동시에 이루어졌는데 알루미늄의 무게감소를 측정해 산출했다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1은 전해질 첨가제를 변화시키면서 개회로전위(open circuit potential)에서 고순도 알루미늄과 알루미늄 No 1050의 부식속도와 수소발생속도를 측정한 것이다. 아연화합물 첨가제가 전해질에 투입되면 부식속도와 수소발생속도가 감소함을 알 수 있다. 아연은 알루미늄보다 수소발생 과전압이 높아 수소발생반응을 억제함으로써 알루미늄부식속도를 감소시킨 것이라 생각한다. 그리고 아연화합물의 종류에 따라 부식속도 및 수소발생속도가 약간 차이가 있다. 이것은 첨가제의 용해도와 용해후 알루미늄에 흡착하는 아연막의 상태차이에 의한 것으로 보인다. 육안으로 봐도 알루미늄판에 형성되는 아연막의 두께와 치밀함 정도가 첨가되는 아연화합물의 종류에 따라 상이했다.

아연화합물을 첨가제로 사용하면 알루미늄전극 표면에 형성되는 막이 치밀하지 못해 알루미늄의 부식속도감소가 크지 않음을 보였다. TPC와 CaO를 전해질에 첨가하면 알루미늄표면에 치밀한 막을 형성하여 이런 문제점을 보완할 수 있었는데, TPC와 CaO만을 첨가하면 고순도 알루미늄과 알루미늄 1050의 부식속도가 각각 0.2154, 0.3808 mg/cm<sup>2</sup>min으로 감소하였다. 아연화합물과 TPC, CaO를 같이 넣으면 알루미늄 부식속도가 더 감소함을 보이는데 이것은 아연화합물은 수소발생과 전압을 높이고 TPC와 CaO는 치밀한 막을 형성시키는 역할을 각각 했기 때문이라 생각된다.

알루미늄에 In, Ga, Tl을 첨가한 합금에서 이들이 한 성분만 첨가했을 때보다 Ga이 포함되어 두성분 이상이 첨가될 때 알루미늄 부식속도가 급격히 감소하는 상승효과가 있었다[11-13]. 본 실험에서도 여러 아연화합물을 동시에 첨가하면 알루미늄 부식속도가 약간 감소하는 상승효과가 있었으며, 특히 zinc oxide와 zinc acetate를 같이 넣었을 때 고순도알루미늄의 부식속도가 0.1160 mg/cm<sup>2</sup>min으로 그 효과가 가장 컸다. 이 값은 알루미늄합금(0.1% In, 0.1% Tl, 0.2% Ga)의 부식속도 0.048 mg/cm<sup>2</sup>min에 많이 접근했고[15], 특히 저가인 알루미늄 1050의 부식속도가 0.2583 mg/cm<sup>2</sup>min으로 고순도 알루미늄에 전해질첨가제가 없을 때의 0.4488 mg/cm<sup>2</sup>min 보다 훨씬 낮아져 알루미늄-공기전지의 경제성을 향상시킬 수 있음을 보였다.

그림 1, 2에 고순도알루미늄과 알루미늄 1050에서 각 전해질 첨가제에 따른 각 시간당 수소발생누적량을 나타냈다. 발생된 수소량은 시간에 따라 거의 직선형태로 변해 수소발생속도 변화가 없음을 보이고 있다. In, Ga, Tl등의 합금 알루미늄에서는 수소발생량이 시간이 지남에 따라 증가하였다[15]. 이 합금 알루미늄은 용해과정에서 표면에 요철이 발생해 표면적이 증가

Table 1. Open Circuit Potential and Corrosion Rate Measurement at OCP

No	Electrolyte Additives(%)	High purity Al			Al No 1050		
		Corrosion rate (mg/cm <sup>2</sup> min)	H <sub>2</sub> evol. rate (ml/cm <sup>2</sup> min)	OCP (V)	Corrosion rate (mg/cm <sup>2</sup> min)	H <sub>2</sub> evol. rate (ml/cm <sup>2</sup> min)	OCP (V)
0	None	0.4488	0.4547	-1.77	0.9870	0.8709	-1.35
1	Zinc acetate(ZnAc) (0.2)	0.2981	0.2628	-1.73	0.6248	0.6047	-1.46
2	Zinc oxide(0.2)	0.3266	0.2444	-1.72	0.6980	0.5235	-1.45
3	Zinc sulfate(0.2)	0.3098	0.2546	-1.74	0.6642	0.7116	-1.46
4	TPC(25), CaO(0.2)	0.2154	0.2433	-1.67	0.3808	0.4244	-1.35
5	TPC(25), CaO(0.2) ZnAc(0.2)	0.1695	0.1663	-1.74	0.3557	0.3388	-1.48
6	TPC(25), CaO(0.2) ZnO(0.2)	0.1545	0.1589	-1.56	0.3164	0.2764	-1.48
7	TPC(25), CaO(0.2) ZnSO <sub>4</sub> (0.2)	0.1666	0.1661	-1.66	0.2915	0.3222	-1.48
8	TPC(25), CaO(0.2) ZnAc(0.1), ZnO(0.1)	0.1160	0.1072	-1.62	0.2583	0.2452	-1.47
9	TPC(25); CaO(0.2) ZnO(0.1), ZnSO <sub>4</sub> (0.1)	0.1480	0.1265	-1.64	0.2681	0.2544	-1.47
10	TPC(25), CaO(0.2) ZnAc(0.1), ZnSO <sub>4</sub> (0.1)	0.1275	0.1144	-1.68	0.2719	0.2744	-1.48
11	TPC(25), CaO(0.2) ZnAc(0.1), ZnO(0.1) ZnSO <sub>4</sub> (0.1)	0.1176	0.0672	-1.68	0.2837	0.2381	-1.47

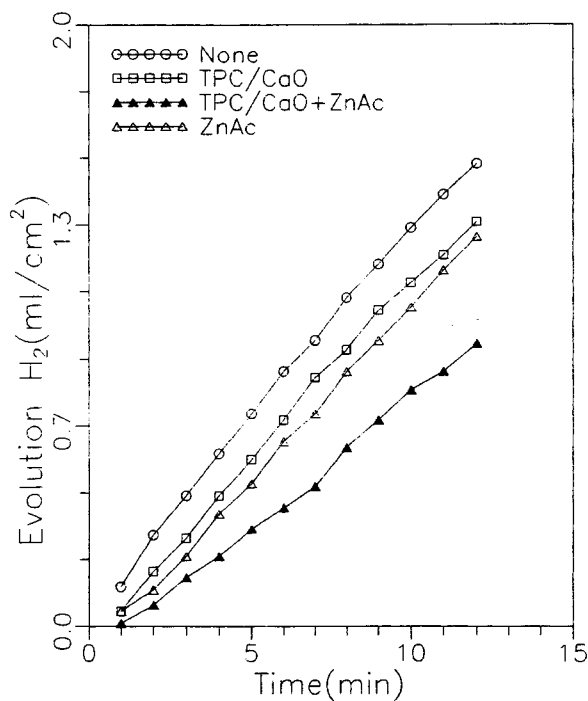


Fig. 1. Hydrogen evolution as a function of time for high purity aluminum in 4M KOH solution with various additives at 30°C.

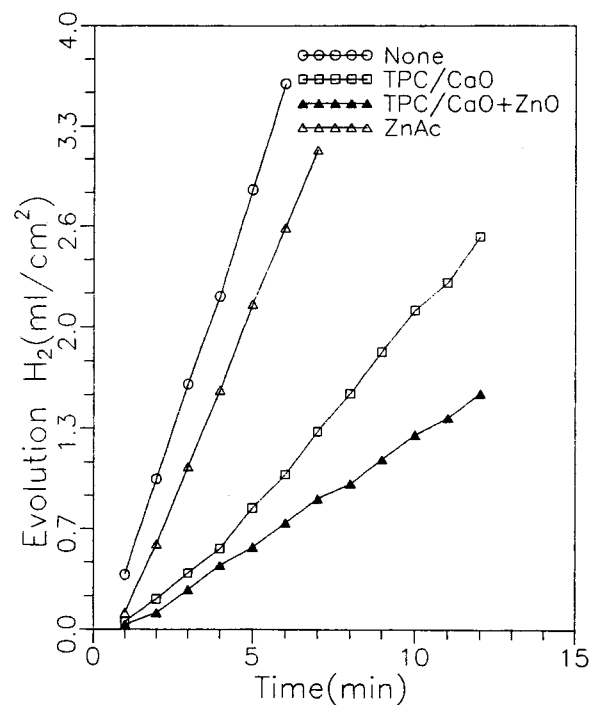


Fig. 2. Hydrogen evolution as a function of time for aluminum No 1050 in 4M KOH solution with various additives at 30°C.

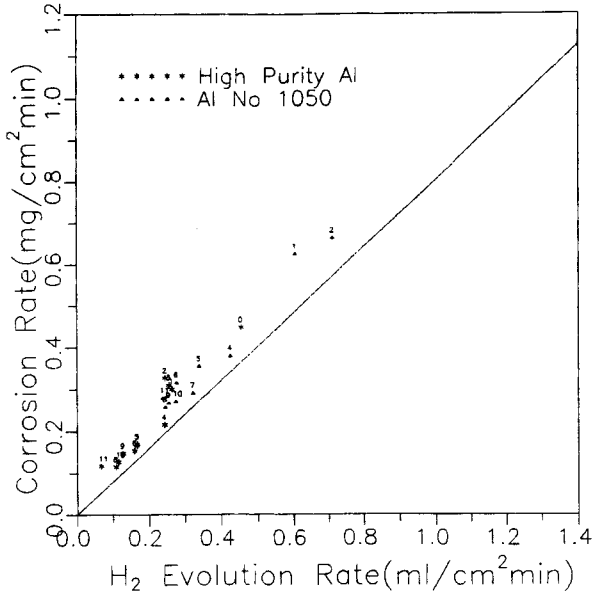
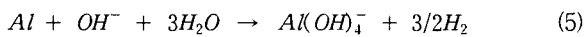


Fig. 3. Correlation between the corrosion rate and the hydrogen evolution rate for high purity aluminum and aluminum 1050 in 4M KOH solution with various additives at 50°C.

했기 때문이라고 하였으나, 전해질 첨가제를 이용한 본 실험에서는 전해질에 의한 용해전후의 알루미늄표면의 변화가 작아 수소발생속도변화가 작은 것으로 보인다. 실제로 용해전후의 알루미늄의 표면을 광학현미경으로 본 결과 알루미늄표면의 변화가 거의 없음을 확인하였다.

Fig. 3에 개회로전위에서 측정된 알루미늄의 부식속도와 수소발생속도를 나타냈다. 여기서 실선은 용해된 알루미늄이 모두 수소로 변할 때, 즉 아래식과 같이 1 몰 알루미늄이 3/2 몰 수소를 생성시킬 때를 나타낸다.



실험값은 이 선과 일치하지 않는데 이것은 전해질과 외부로 노출된 수소포집기에서 온도차이(3~5°C)를 보정하지 않았기 때문으로 보인다.

Fig. 4와 5에 고순도 알루미늄과 알루미늄 1050의 여러 전해질에서 정상상태 분극곡선(steady state polarization curve)을 나타냈다. 첨가제의 영향으로 알루미늄 OCP가 이동했는데, 이것은 아연이 알루미늄 표면에 석출되어 In, Ga, Tl 등을 함유한 경우[15]와 같이 원래 금속의 OCP를 이동시킨 것으로 보인다. 4M KOH에서 아연의 OCP가 -1400 mV로 고순도 알루미늄의 OCP보다는 양의 방향에 알루미늄 1050의 OCP보다는 음의 방향에 있기 때문에 아연첨가제에 의해 고순도 알루미늄의 OCP는 양의 방향으로 알루미늄 1050의 OCP는 음의 방향으로 이동했다. 과전위가 증가할수록 전해질첨가제에 의해 전류밀도가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 아연화합물 전해질첨가제에 의해 알루미늄전극이 아연의 성질을 나타내 용해속도가 감소했기 때문이며, 전류밀도가 감소하였지만 아연처럼 부식에

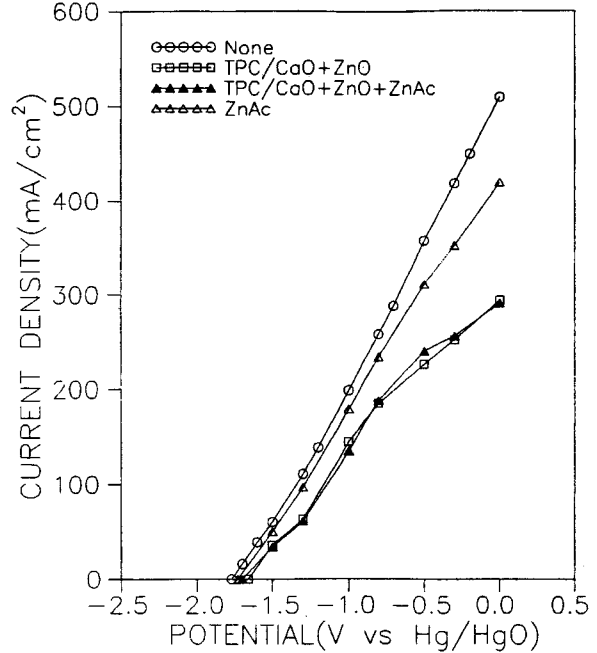


Fig. 4. Steady-state polarization curve for high purity aluminum in 4M KOH solution with various additives at 50°C.

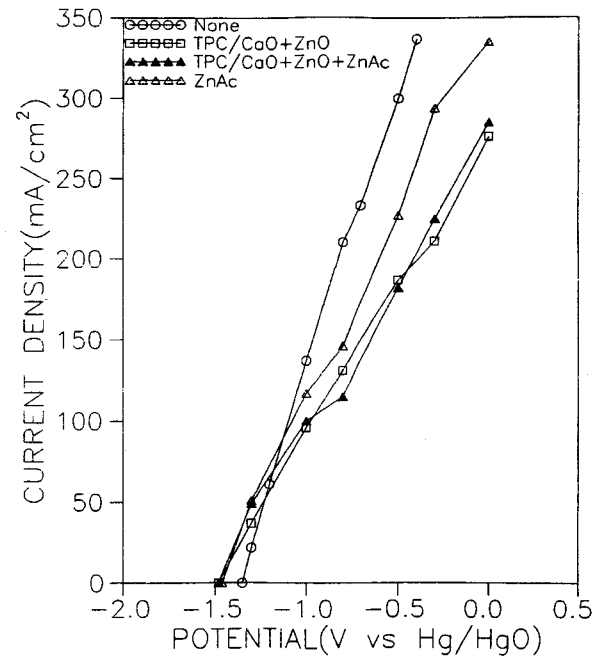


Fig. 5. Steady-state polarization curve for aluminum 1050 in 4M KOH solution with various additives at 50°C.

의한 알루미늄 소모가 작아 다음 표 2에서 보듯이 알루미늄의 이용률(utilization)이 증가하였다. 여기서 이용율은 다음식에 의해 계산했다.

Table 2. Utilization of Aluminum in 4M KOH at 50°C

Electrolyte Additives	Aluminum	Utilization at			
		5mA/cm <sup>2</sup>	50mA/cm <sup>2</sup>	100mA/cm <sup>2</sup>	200mA/cm <sup>2</sup>
None	High purity	0.05	31	54	76
None	No 1050	0.02	23	47	69
ZnAc	High purity	16	75	93	98
ZnAc	No 1050	3	39	60	82
TPC/CaO, ZnAc	High purity	20	79	92	99
TPC/CaO, ZnAc	No 1050	5	46	62	95
TPC/CaO, ZnO	High purity	24	86	97	99
TPC/CaO, ZnO	No 1050	4	61	77	99
TPC/CaO, ZnO, ZnAc	High purity	26	86	96	~100
TPC/CaO, ZnO, ZnAc	No 1050	5	65	77	~100
None	Alcan BDW <sup>[8]</sup>	19	72	83	92
None	ERC-1 <sup>[8]</sup>	13	56	71	81
None	ERC-4 <sup>[8]</sup>	63	~99	~99	~100

Utilization(%) =

$$\frac{\text{Faradaic Dissolution Current}}{\text{Faradaic Dissolution Current} + \text{Corrosion Current}} \times 100$$

전반적으로 알루미늄의 이용율은 낮은 전류에서는 낮고 높은 전류에서는 높음을 보인다. 이것은 Fig. 6과 같이 전류가 증가함에 따라 수소발생속도가 감소하기 때문이다. 고순도 알루미늄과 알루미늄 1050 모두 전해질첨가제에 의해 이용율이 높아졌다. 특히 고순도 알루미늄은 Eltech사의 In, Ga, Ti합금인 ERC-4보다 이용율이 작지만 Alcan사의 합금인 Alcan BDW나 Eltech사의 합금인 ERC-1보다 우수하다. 알루미늄 1050은 고순도알루미늄보다 이용율이 작고 ERC-1이나 Alcan BDW와 비슷 하나 알루미늄 1050의 가격이 고순도 알루미늄 가격에 비해 훨씬 낮은 점을 고려하면, 알루미늄 1050 anode에 전해질 첨가제를 사용함으로써 알루미늄-공기전지의 원가를 절감할 수 있음을 보인다. 그리고 전해질 첨가제의 아연화합물로 zinc acetate보다 zinc oxide가 알루미늄의 이용율을 더 증가시켰다.

4. 결 론

알루미늄-공기전지의 4M KOH 전해질에 아연화합물, TPC,CaO를 첨가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

개회로전위에서 TPC/CaO, 아연화합물 모두 부식속도와 수소발생속도를 감소시켰으며, 이들 첨가제를 같이 넣으면 그 효과가 상승하였다. 고순도알루미늄의 개회로전위는 위 첨가제에 의해 양의 방향으로, 알루미늄 1050은 음의 방향으로 이동하였다.

낮은 과전압에서는 수소발생억제가 작아 알루미늄 이용율이 작았지만 높은 과전위에서는 수소발생억제가 커 알루미늄 이용율이 컸다. 일반 용도로 사용되는 알루미늄 No 1050의 알루미늄 이용율이 이들 첨가제에 의해 첨가제가 없는 전해질의 고순도알루미늄의 이용율보다 높게 증가했으며, 첨가제로 TPC/CaO, ZnO가 사용되면 고순도알루미늄은 높은전류밀도(>100

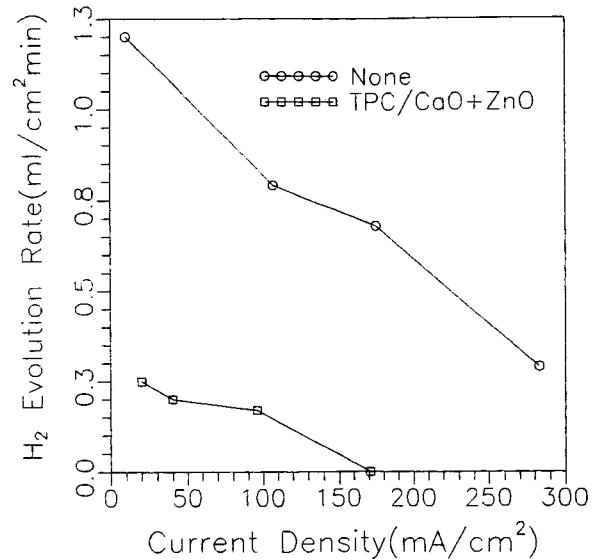


Fig. 6. Hydrogen evolution rate as a function of current density for aluminum 1050 in 4M KOH solution at 50°C.

mA/cm<sup>2</sup>)에서 In, Ga, Ti합금의 알루미늄과 이용율이 같은 정도로 증가함을 보였다.

감 사

본 연구는 1996도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. L. Littauer, J. F. Cooper, Handbook of batteries and fuel cells(ed.D.Linden), London, McGraw-Hill, 30,(1984).
2. M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, *J. Electrochem.*

- Soc.*, **128**, 524(1981).
3. J. Hendrikx, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 175(1986).
  4. Hurot M., *Compt. Rend.*, **40**, 1148(1855).
  5. S. Zaromb and R. A. Foust, *J. Electrochem Soc.*, **109**, 1191(1962).
  6. L. Bocksite, D. Trevethan and S. Zaromb, *J. Electrochem Soc.*, **110**, 267(1963).
  7. D. W. Parish et al., "Demonstration of Al-Air Fuel Cells in a Road Vehicle", SAE Technical Paper Series Number 891690, 65(1989).
  8. D. W. Gibbons and E. J. Rudd, "The Development of Al/Air Batteries for Propulsion Applications", ELTECH Research Corp., 93475(1993).
  9. D. W. Gregg and S. E. Hall, "Engineering development program of a closed aluminum-oxygen semi-cell system for an unmanned underwater vehicle-an update", NASA Conference Publication, No 3337, 119(1996).
  10. G. M. Scamans et al, "Aluminum fuel cell power sources for long range unmanned underwater vehicles", IEEE Symposium on Autonomous Underwater Vehicle Technology 1994. IEEE, Piscataway, NJ, USA, 94CH3393-6,179(1994).
  11. D. D. Macdonald, S. Real and M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem Soc.*, **135**, 2397(1988).
  12. A. K. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic, N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527(1976).
  13. C. D. S. Tuck, J. A. Hunter and G. M. Scamans, *J. Electrochem Soc.*, **134**, 2970(1987).
  14. A. K. Vijn, *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 506(1969).
  15. D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari and D. Harrington, *Corrosion Science*, **44**, 652(1988).