

알루미늄 회전원판전극의 전기화학반응 특성

이승익 · 이재성 · 박정훈 · 박권필* · 임준혁** · 이재근*** · 전해수†

고려대학교 공과대학 화학공학과

*순천대학교 공과대학 화학공학과

부경대학교 공과대학 화학공학과, *환경공학과

(1999년 5월 10일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

The Electrochemical Reaction Characteristics of Aluminum Rotating Disk Electrode

Shung-Ik Lee, Jae-Sung Lee, Jung-Hoon Park, Gwun-Pil Park*,
Jun-Heok Lim**, Jae-Keun Lee*** and Hai-Soo Chun†

Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea

Dept. of Chemical Engineering, *Dept. of Environmental Engineering, Pukyong University, Pusan 608-707, Korea

(Received 10 May 1999; accepted 22 November 1999)

요 약

알루미늄-공기 연료전지용 음극으로 사용되는 알루미늄에 대한 전기화학반응 특성을 규명하기 위하여 알루미늄 회전원판전극을 이용한 반쪽전지를 구성하고, 전해질 농도 및 온도에 따른 정상상태 분극실험을 수행하였다. 한계전류밀도 자료와 Levich식으로부터 확산계수($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)를 계산하였고, 알루미늄 전극반응에 대한 교환전류밀도 및 전기화학 전달계수 등을 구하였다.

Abstract – The electrochemical kinetic parameters of aluminum, that were used for the anode material of Al-air fuel cell, and related mass transfer properties were investigated. The steady-state polarization experiments with respect to concentration of KOH electrolyte and temperature were performed using aluminum-half cell with rotating disk electrode(RDE). The diffusion coefficients ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) were determined by the limiting current density data according to the Levich equation. The electrochemical kinetic parameters, exchange current density and transfer coefficient for the anodic reaction of aluminum were estimated.

Key words: Aluminum-air Fuel Cell, RDE, Limiting Current Density, Diffusion Coefficient

1. 서 론

최근 환경문제 및 에너지 다각화 필요성이 심각하게 대두되고 있다. 따라서 화석연료의 한정된 매장량 및 대기오염문제에 따른 무공해 대체에너지 개발의 일환으로 화학반응에너지의 전기에너지로의 전환기법에 대한 관심이 고조되어, 새로운 고용량, 고성능의 2차전지 및 연료전지개발이 활발히 진행되고 있다.

금속-공기전지는 백금 등의 활성촉매를 담지시킨 다공성 탄소전극(양극), 전기적 음성이 큰 금속(음극)과 전해질로 조합되어, 금속이 용해되면서 전기를 발생시키는 구조로 되어 있다. 이렇게 조합된 전지의 양극에 공기를 공급하고 이때 음극에서 소모되는 금속을 계속 공급한다면, 금속-공기 연료전지(metal-air fuel cell)에 해당된다. 여기에 알루미늄 음극과 액상 전해액을 사용할 경우 알루미늄이 전해액으로 용해되면서 전해액의 농도변화가 수반되므로 그 전해액의 농도를 일

정하게 유지할 필요가 있다. 전해액 농도조정시 알루미늄을 회수할 수 있는 장점이 있기는 하나 회수공정이 추가되는 단점을 가지고 있다[1, 2]. 금속-공기전지의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

금속-공기전지의 음극용 물질에는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 철 등이 가용성이 있는데, 그 중 알루미늄은 리튬 다음으로 높은 이론적 에너지 밀도($8,100 \text{ Wh/kg}$)를 가지면서 폭발성을 가진 리튬보다 안전하고 취급이 용이하며, 지금까지 많이 연구되어진 아연($1,300 \text{ Wh/kg}$)보다도 매우 높은 에너지 밀도를 가지고 있다[1-5]. 지금까지 전기적으로 재충전이 가능하고 수소발생반응이 거의 없는 아연-공기전지(zinc-air cell)가 가장 활발하게 개발되어 소형은 이미 상용화되었고, 대형인 자동차용 전지는 실용화-신뢰성시험 단계까지 와있다. 그러나 아연-공기전지도 충전시의 아연전극의 수지상 전착 등의 문제를 가져[4], 전기자동차용과 같은 대용량 전지의 경우 기계식 충전 방식(즉 전극의 교체)을 채택하는 연료전지형으로 대체 시도할 필요성이 있다. 따라서 최근에는 더 높은 이론적 에너지 밀도와 전지 전위(2.75 V)를 가지고 풍부한 원소라는 장점을 가진 알루미늄-공기 연료전지(aluminum-

†E-mail: hschun@kucn.korea.ac.kr

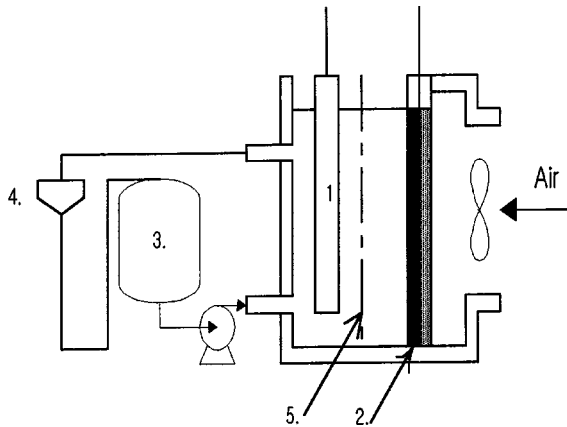


Fig. 1. Schematic diagram of aluminum-air fuel cell.

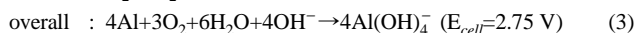
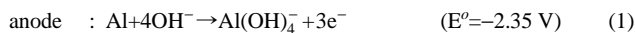
- | | |
|--|--------------|
| 1. Aluminum fuel electrode(continuous fed) | 4. Separator |
| 2. Gas diffusion cathode(air electrode) | 5. Membrane |
| 3. Electrolyte tank | |

air fuel cell)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5-8].

그러나 알루미늄-공기전지는 이론적으로 여러 장점을 가지고 있으나, 연료전극의 공급체계, 전해질의 순환 재처리 시스템의 도입 등의 단점을 지니고 있어 이의 축약기법개발이 실용화의 관건이다[9].

알루미늄-공기 전지는 강염기성 전해질(주로 KOH, NaOH)을 사용하거나, 중성 전해질(KCl)을 사용하는 두 종류에 대하여 그 특성개발이 진행되고 있다. 강염기성 전해질을 사용하면, 중성전해질을 사용하는 경우에 수반되는 공기양극 수명단축 문제가 적고, 알루미늄전극 표면의 산화피막 형성 억제효과 때문에 비교적 높은 전류밀도와 높은 출력을 얻을 수 있어 자동차용 고효율 동력원으로 최근 활발하게 연구 중이다. 그러나 KOH와 같은 강염기성 전해질의 경우 전기화학적 반응 활성이 커서 유리한 반면, CO₂와 같은 불순물에 오염되기 쉽고, 다루기 어려운 단점을 지니고 있다.

강염기성 전해질에서의 알루미늄-공기전지의 전극반응은 다음과 같다.



그리고 알루미늄 표면에서 다음 식과 같은 자체방전에 해당하는 수소발생반응이 일어나므로 이의 방지책도 해결해야 할 과제이다.

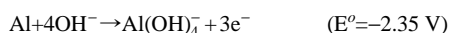


본 연구에서는 알루미늄-공기 연료전지의 알루미늄 음극특성을 파악하기 위하여 알루미늄 회전원판전극(RDE) 반쪽전지에서 정상상태 분극실험을 통해 방전특성을 조사하였다.

2. 이 론

2-1. 농도와 온도 의존성 및 한계전류를 고려한 Butler-Volmer식

알루미늄음극 반쪽전지에서 알루미늄 용해에 해당되는 전기화학적 반응은 다음과 같다.



이 반응에 영향을 주는 인자로는 전극재질 내 순도 및 불순물 종류, 전해질의 농도와 온도 및 RDE의 경우 전극의 회전속도 등이다. 특히 알루미늄 내부의 불순물의 종류에 따라 수소발생반응이 크게 영향을 받는다. 고순도 알루미늄전극은 방전시, 개회로 전위(open circuit voltage,

OCV) 이후 수소발생에 따른 환원전류가 급속히 감소하는데 이때 측정 전류는 알루미늄의 용해만의 것이므로, 전해액 내 용질의 물질전달의 영향, 전해질 농도 및 온도 의존성 등이 고려된 전기화학적 반응속도식은 다음과 같다[16, 17].

$$i = i_o(\text{C}_{\text{OH}})^m \exp\left(-\frac{\Delta G_{o,a}}{RT}\right) \times \left[\left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \exp(\alpha_a \eta F/RT) - \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) \exp(-\alpha_c \eta F/RT) \right] \quad (5)$$

온도 및 농도변화에 따른 방전특성을 조사하기 위해, 25°C, 4 M KOH를 기준상태로 정하고, 과전압이 큰 영역에 대해서 역방향 반응속도를 무시할 경우는 다음과 같이 나타낼 수 있다[16, 17].

$$i = i_o \left(\frac{\text{C}_{\text{OH}}}{4}\right)^m \exp\left[-\frac{\Delta G_{o,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \times \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \exp(\alpha_a \eta f) \quad (6)$$

본 식으로부터 전류 밀도의 농도와 온도에 대한 의존성을 구하고, 기준상태에서의 교환전류밀도와 전달계수 등을 구하면, 알루미늄의 용해에 따른 전류밀도와 과전압의 관계를 구할 수 있다.

2-2. 회전원판전극에서의 반응속도

회전원판전극을 사용하는 경우 전해질의 대류(convection)에 의해 반응물과 생성물의 전달현상이 빠르게 정상상태(steady state)에 도달하고, 이러한 정상상태에서의 한계 전류밀도는 Levich식을 이용할 수 있다[16, 17].

$$i_l = 0.620 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \quad (7)$$

이 식을 이용하여 i_l 와 $\omega^{1/2}$ 를 도시하면 원점을 지나는 직선관계를 얻을 수 있고 기울기로부터 해당 용질의 확산계수를 구할 수 있다. 그러나 위의 식은 전극표면농도가 $C(x=0)=0$ 인 경우에 적용가능하고, 표면농도가 0이 되지 않고 반응속도의 영향이 존재할 때에는 직선관계에서 벗어나게 된다. Levich식에서 표면농도항을 추가하고, 반응속도식과 Nernst diffusion layer model로부터 표면 농도에 대한 표현을 구하여 정리하면, RDE에서 전류밀도는 다음 식과 같다[17].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n F k_f C^*} + \left[\frac{0.620 n F C^* D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}{i} \right]^{-1} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (8)$$

여기서 $i_k = n F k_f C^*$

이 식은 비가역 또는 준가역에 해당되는 반응이 전기화학적 반응과 물질전달 모두의 영향을 받을 때 이용될 수 있는 관계식이다. 평탄한 한계전류밀도가 관찰되지 않는 경우 이 식을 이용하여 일정한 전압에서의 $1/i$ 와 $\omega^{-1/2}$ 에 대해서 도시하면, 기울기로부터 D 값을 구할 수 있고, 절편 값으로부터 i_k 를 구할 수 있다. 여기서 i_k 는 대류의 영향이 매우 큰 경우 ($\omega = \infty$) 전류밀도에 해당되고 이를 통해 물질전달 저항이 없는 경우의 반응속도상수 k_f 를 계산할 수 있다.

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 알루미늄 음극 반쪽전지 실험

Aldrich사의 순도 99.999%의 알루미늄을 전극으로 사용하였다. 알루미늄전극의 방전특성을 알아보기 위하여 Fig. 2와 같이 알루미늄 회전원판전극 반쪽전지를 구성하였다. 반응기 주위에는 항온조를 이용하여 일정온도를 유지하고 밀폐가 용이한 실리콘 마개를 이용하여 전극 및 기포관을 설치하였다. 기준전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, 상대전극으로는 백금전극을 사용하였다. 반쪽전지를 구성한 후 실험에 들어가기 앞서 알곤 또는 질소가스를 약 30

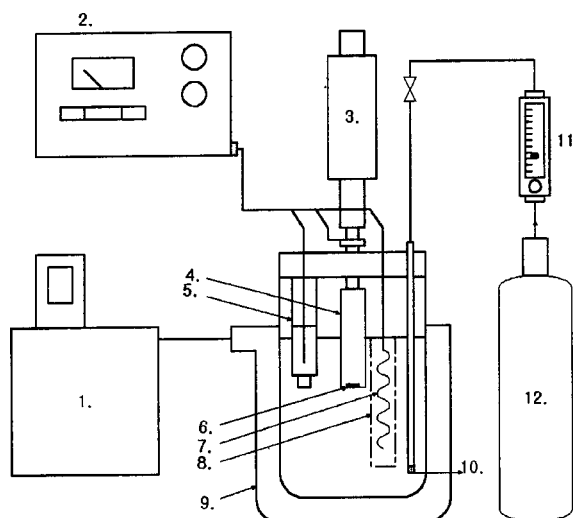


Fig. 2. Experimental apparatus of aluminum rotating disk anode half cell.

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1. Water bath | 7. Pt counter electrode |
| 2. Potentiostat | 8. Membrane |
| 3. Rotator | 9. Thermostat |
| 4. Teflon holder | 10. Percolator |
| 5. SCE, reference electrode | 11. Flow meter |
| 6. Al working electrode | 12. Ar or nitrogen bomb |

분간 공급하여 전해질 속의 용존산소를 제거하여 산소의 환원반응에 따른 오차가 발생하지 않도록 한 다음 전기화학실험을 실시하였다[15].

3-2. 정상상태 분극실험

반쪽전지를 이용한 실험에서 일정 과전압 하에서 측정되는 전류는 주로 용질의 전극표면으로의 전달특성에 의해 초기 시간대에서는 감소한 후, 일정한 정상상태에 도달하게 된다. 이러한 정상상태 분극실험(steady state polarization potentiometry)을 통하여 알루미늄전극의 분극에 기여하는 물질전달과 전극반응에 대한 속도론적 특성을 분석하였다.

우선 개회로 전위를 측정하고, 일정한 정도의 양전위를 공급하여 정상상태에 도달하는 전류를 기록한 후 다음 과전위에 대한 실험을 연속적으로 실시하였다.

본 실험에서는 MPI사의 Potentiostat(Model: MP-1026A)와 Yokogawa사의 Pen Recorder(Type 3056)를 사용하였다.

3-3. 회전원판전극

전해질 내에서 주어진 각속도로 회전하는 회전원판전극장치(BAS, Model: RDE-1)를 이용하여 전기화학 반응속도식 매개변수 및 용질의 물질확산계수 값들을 구하였다. 전극시편은 RDE 장치의 3 mm 내경을 갖는 Teflon-holder에 맞는 몰드(mold)내에 고순도 Aldrich 알루미늄조각을 넣고 압착기(Press, Enerpac p-392)로 압축성형(9,000 psi)하여 사용하였다. 이 경우 Teflon-holder의 내경에 비해 전극의 직경이 약간 크도록(0.01-0.02 mm) 제작하여 전해질이 전극과 Teflon-holder사이로 스며들지 않도록 하였다. 전극의 표면은 BAS의 PK-3 Polishing Kit으로 연마과정을 거쳐 거울상이 되도록 한 후 실험하였다.

3-4. 온도 및 전해질 농도 의존성

실험은 기준상태로 설정한 25 °C에서 유지하며 수행하였고, 온도의존성을 알기 위해서 40 °C, 50 °C에서도 정상상태 분극실험을 실시하였다. 이러한 실험을 바탕으로 Arrhenius plot에서 전극반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다.

전해질의 농도는 4 M KOH를 기준으로 하였으나 전해질 농도의존성을 알기 위해서 3 M, 5 M KOH에 대한 실험도 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 알루미늄전극의 개회로 전위

고순도 알루미늄의 경우, 약 -1.8 vs. SCE의 개회로 전위를 보이는데, 기준전극간의 차이를 고려하면 -1.556 V vs. NHE에 해당하는 값으로 앞서 식 (1)에서 제시한 음극반응평형전위(-2.35 V vs. NHE)에 비해서 작은 값이다. 이것은 알루미늄의 용해반응이 큰 발열 반응(36 kcal/g-eq)이므로 에너지 손실이 크고, 개회로 전위 부근에서 환원반응인 수소발생반응도 진행되어 이로 인해 개회로 전위가 감소한 때문이라고 판단된다. 이러한 이유 때문에 백금 담지 다공성 탄소전극을 양극으로 사용한 알루미늄-공기전지의 개회로 전위는 이론값인 2.75 V보다 작은 값인 1.5 V값을 가지게 된다[16].

4-2. 전극회전속도에 따른 전기화학반응 특성

알루미늄 회전원판전극의 회전수를 300, 600, 900, 1,200, 1,500 rpm으로 조절하여 전류를 측정된 결과와 식 (6)으로 나타낸 Butler-Volmer 식을 이용하여 회귀분석(regression)한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 900 rpm이상의 회전수에 대해서는 비교적 넓은 전압 범위(-1.8~0.0 V vs. SCE)에서 전류밀도가 크게 차이가 나지 않고 매우 높은 과전압에서만 전극회전수에 따라 증가하며 분명한 평탄전류(한계전류)가 관찰되지 않는 거동을 보인다. 이는 회전원통형전극을 사용한 알루미늄 방전실험을 수행한 문헌의 결과와 일치한다[12]. 또한 식 (7)으로 표현되는 일반적인 Levich식으로 도식한 결과 원점을 지나지 않는 거동을 보였다. 이러한 분극곡선의 특성은 비가역 또는 준가역 전극반응의 경우 관찰되는 특성으로 대부분의 과전압 범위에서 전류밀도가 전기화학 반응속도와 물질전달 모두의 영향을 받는다는 것을 의미한다[17]. 따라서 이상의 결과를 종합하면, 알루미늄전극에서 알루미늄의 용해에 따른 전극반응은 비가역적으로 진행되어 식 (8)의 거동을 따를 것으로 판단된다. 비가역반응에 대한 가정은 반응생성물인 $Al(OH)_4^-$ 가 매우 안정한 $Al(OH)_3$ 로 침전되는 결과로 미루어 잘 부합된다[12, 16]. 이밖에 분극곡선이 초기 과전압 영역에서 식 (6)에 따른 계산 결과와 차이를 보이는 것은 수소발생반응에 따른 환원전류로 인한 전체 전류의 감소와 발열반응에 의해 개회로 전위가 평형

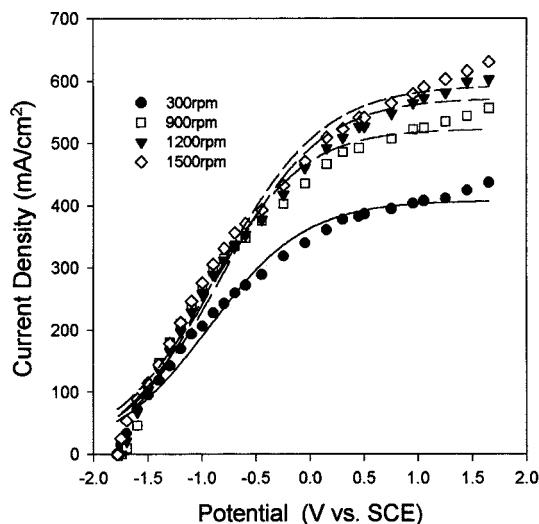


Fig. 3. Steady-state polarization curves for pure Al-RDE(4M KOH solution at 25 °C).

전위로부터 이동한 때문으로 여겨진다. 큰 과전압 범위에서 분명한 평탄전류가 관찰되지 않고 전류가 서서히 증가하는 특성은 알루미늄이 용해되면서 표면이 거칠어지게 되어, 층류흐름이 유지되지 못하고 국소적 와류 등의 난류흐름이 형성되어 물질전달이 촉진되기 때문인 것으로도 예상할 수 있다.

일반적으로 금속용해반응에 따른 분극곡선에서 나타나는 산화피막에 따른 전류밀도의 급격한 감소는 관찰되지 않아 강염기 전해질에서의 알루미늄전극은 산화피막 형성에 의한 부동태화(passivation) 현상이 없음을 알 수 있었다.

4-3. 알루미늄전극의 물질전달 및 반응특성

알루미늄 회전원판전극을 사용한 실험에서 식 (6)에서처럼 온도, 전해질농도영향을 분리하여 반응 특성을 조사하였다. 온도의존성에 대한 실험은 25 °C, 4 M KOH를 기준상태로 설정하여, 온도를 40 °C, 50 °C로 변화시키면서 정상상태 분극실험을 수행하였다. 온도가 증가함에 따라 전류밀도가 크게 증가함을 알 수 있었고, 이 실험결과를 사용해서 Fig. 4에 나타난 바와 같이 Arrhenius plot을 하여 기울기 $[(\alpha_a F \eta - \Delta G^*)/R]$ 로부터 구한 음극활성화 에너지 값은 11.5 kcal/mol이었다. 이 값은 Savinell 등[12]이 구한 13.7 kcal/mol과 비슷한 값으로 알루미늄의 용해에 따른 방전은 온도에 크게 의존하는 것을 나타내는 큰 값이다. 알루미늄전극의 전류밀도는 전해질 농도에 따라 증가하는 경향을 보였다. 전해질농도에 따른 실험결과로부터 얻은 전류밀도와 농도와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 기울기로부터 전해질 농도에 따른 반응차수를 구한 결과 $m=0.75$ 의 값을 얻었다. 전해질 농도에 대한 반응차수는 Savinell 등[12]이 구한 1과 Brown 등[18]이 구한 0.5의 중간값이 얻어졌다. 이상에서의 음극활성화에너지와 반응차수에 대한 결과가 다른 실험결과와 약간 차이를 보이는 것은 실험 방법(potentiostatic 또는 galvanostatic polarization), 실험조건(전해질 농도, 온도, 과전압 범위) 등의 차이에서 발생하는 것으로 판단된다. 낮은 전해질 농도에서 순환전류전압법(transient method)을 수행한 Brown 등의 결과에 비하여 비슷한 전해질 농도범위에서 정상상태 분극실험(galvanostatic mode)을 수행한 Savinell 등의 결과가 본 실험결과에 더 근접한 경향을 보인다.

온도 및 농도 의존성 결과와 더불어, 식 (6)을 이용하여 최소자승법(MinPack에서 제공하는 LMDIF)으로 구한 기준상태(25 °C, 4 M KOH)에서의 교환전류밀도와 전기화학 전달계수는 각각 $i_0=0.0147 \text{ A/cm}^2$, $\alpha=$

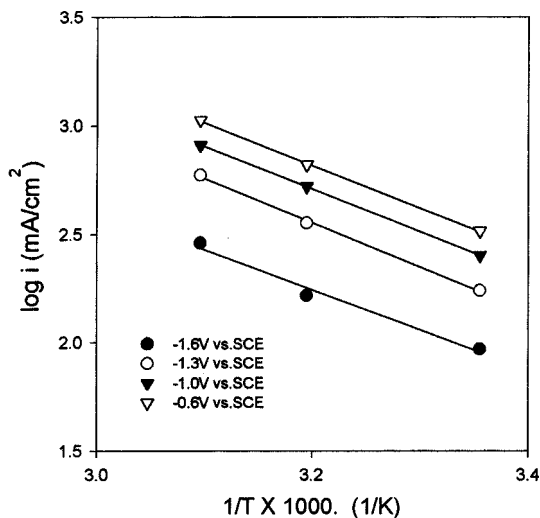


Fig. 4. Log i vs. $1/T$ plots at different potentials(4 M KOH, 900 rpm). (Arrhenius plot, $\Delta G_{oa}=11.5 \text{ kcal/mol}$)

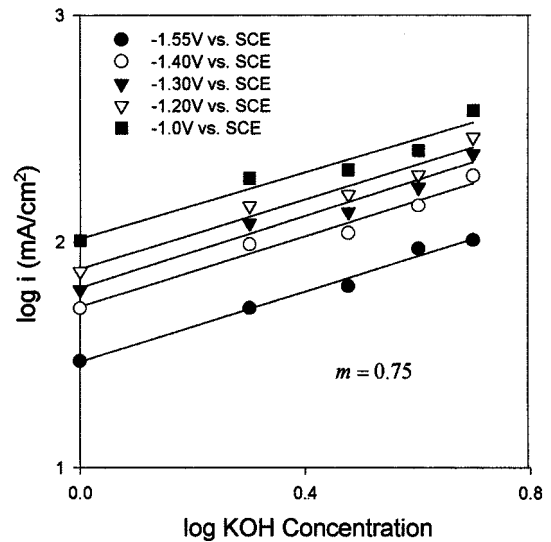


Fig. 5. Log i vs. log conc. plots at different potentials(25 °C, 900 rpm).

Table 1. Comparison of exchange current density and transfer coefficient

	This work	Savinell[12]
Exchange current density(A/cm ²)	0.0147	0.012
Transfer coeff.	0.06	0.08

0.06이었다. 교환전류밀도와 전달계수는 Table 1에 나타난 바와 같이 Savinell 등[12]의 자료를 선형 내삽한 결과와 거의 유사하였다. 이렇게 구한 교환전류밀도와 전달계수를 가지고 식 (6)에 따라 농도 및 온도변화를 고려한 분극곡선을 실험값과 함께 Fig. 6-8에 나타내었다. 실험값과 다소 차이를 보이는데 과전압이 작은 영역에서 나타나는 차이는 수소발생에 따른 환원전류에 의한 것으로 설명할 수 있다. 농도에 따른 분극곡선의 경우는 비교적 실험값과 유사한 거동을 나타내었다. 알루미늄 전극반응은 온도에 매우 민감하여 50 °C의 경우 계산값과 큰 차이를 보였다. 위에서 음극활성화 에너지를 구한 과전압 범위(중간범위)에서만 다소 유사한 거동을 보이고 다른 과전압 영역에서는 차이가 커지는 것으로 미루어 알루미늄의 용해에 따른 방전반응은 인가되는 과전압에 따라 음극활성화 에너지가 변하는 것으로 예

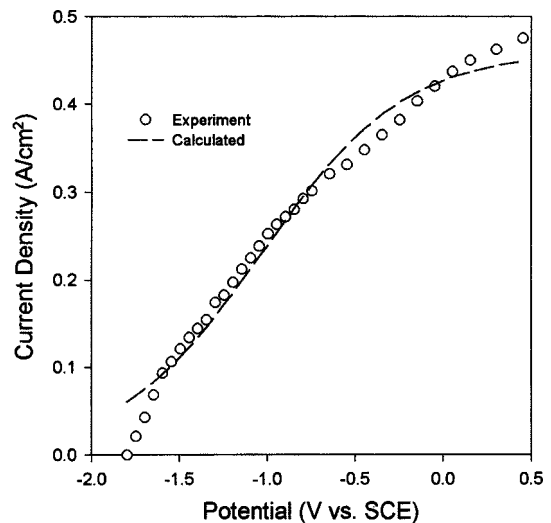


Fig. 6. Steady-state polarization curves for pure Al(99.999+%) -RDE in 25 °C, 4 M KOH and calculated(900 rpm).

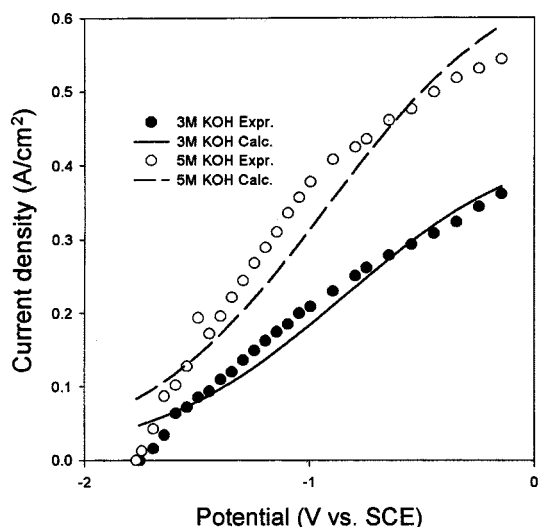


Fig. 7. Effect of concentration of KOH for pure Al(99.999+%) -RDE (25 °C, 900 rpm).

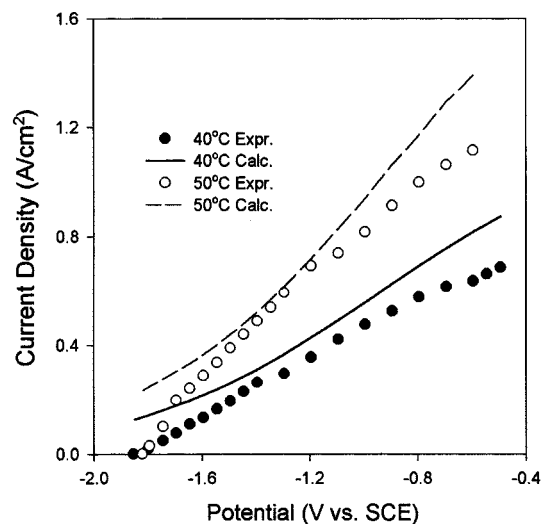


Fig. 8. Effect of temperature for pure Al(99.999+%) -RDE(4 M KOH, 900 rpm).

상할 수 있다.

알루미늄 회전원판전극에서의 알루미늄 용해에 따른 전극반응의 속도상수와 확산계수를 알아보기 위하여 식 (8)에 따라 $1/i$ 와 $1/\omega^{-1/2}$ 를 도시하여 Fig. 9에 나타내었다. 평탄한 한계전류밀도가 관찰되지 않기 때문에 Levich식을 사용하지 못하고 앞서 가정 한 바와 같이 비가역 반응에 대한 식 (8)을 이용하여 일정 과전압 하에서의 값을 사용하여 도시하였다. 기울기로부터 반응물 OH^- 의 확산계수를 구하였고, 절편 값으로부터 물질전달저항이 없는 경우의 전류밀도 i_k 와 이에 따른 반응속도상수 k_f 를 구해 Table 2에 결과를 나타내었다. 확산계수는 약 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, k_f 값은 약 10^{-3} cm/s 정도의 값을 나타내었다. 점도는 순수한 물의 값(약 1 cP)을 사용하였으나 이에 따른 영향은 크지 않은 것으로 판단된다. 물질전달저항이 없는 경우의 전류밀도 i_k 는 매우 큰 값을 보여 과전압이 커짐에 따라 거의 1 A/cm^2 에 이르는 것을 알 수 있다. 확산계수는 과전압이 증가함에 따라 약간 증가하였으나 일반적인 수용액 전해질의 확산계수 값인 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 보다는 작은 값을 보여 확산에 의한 영향이 있음을 알 수 있다. 이것은 반응 생성물인 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 가 매우 안정한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 침전되어 알루미늄 표면에 약하게

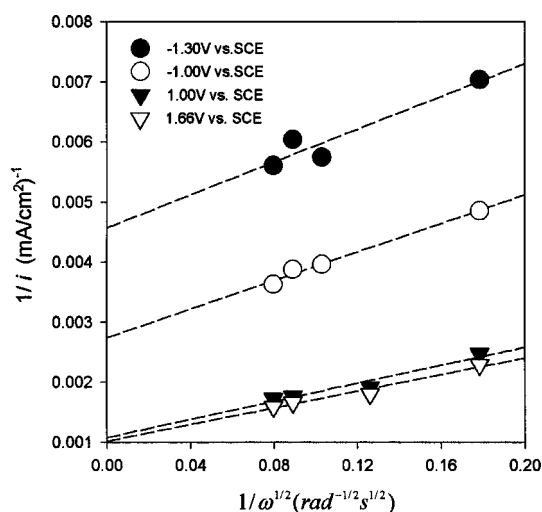


Fig. 9. $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ plots for kinetic parameters at different potentials (25 °C, 900 rpm).

Table 2. Diffusion coefficients and forward reaction rate constants at various potential(25 °C, 4 M KOH)

	-1.3 V vs. SCE	-1.0 V vs. SCE	1.0 V vs. SCE	1.66 V vs. SCE
$i_k(\text{mA/cm}^2)$	218.5	365.4	931.1	987.2
$10^3 \times k_f(\text{cm/s})$	0.7	1.26	3.22	3.41
$10^5 \times D(\text{cm}^2/\text{s})$	0.26	0.31	0.64	0.7

부착된 상태로 존재하면서 확산을 방해하여 확산계수가 작게 나타나는 것으로 판단된다. 즉 강염기성 전해질 하에서도 알루미늄의 빠른 용해반응으로 인해 국부적으로 OH^- 농도가 낮아진 알루미늄전극의 표면에서는 산화피막영향이 작지만 일어남을 나타낸다. 따라서 회전원판전극이 아닌 정지상태의 평판형 알루미늄전극을 사용하게 되는 장시간 방전시 전해질의 강한 교반을 통한 전극표면의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 제거 및 전해액의 농도유지 등에 의하여 전지의 전체성능이 좌우될 것으로 예상된다.

5. 결 론

알루미늄-공기 전지용 알루미늄 음극특성을 파악하기 위하여 알루미늄 회전원판전극-반쪽전지를 이용한 정상상태분극 실험을 수행하여 다음과 같은 실험 결론을 얻었다.

- (1) 알루미늄 방전실험결과, 알루미늄 분극 곡선은 비가역반응의 거동을 보이고 한계전류 영역에서 전극회전속도에 비례하여 증가하였다.
- (2) 알루미늄전극 방전시 온도 증가와 KOH 전해질 농도 증가에 따라 전류밀도가 증가하였고, 음극활성화에너지 $\Delta G_{a,a} = 11.5 \text{ kcal/mol}$ (at 25 °C), 전해질농도에 대한 반응차수는 0.75의 값을 얻었다.
- (3) 기준상태로 설정한 25 °C, 4 M KOH 조건에서 구한 전기화학 전달계수, 교환전류밀도 및 확산계수는 다음과 같다.

$$\alpha(\text{transfer coeff.})=0.06$$

$$i_0^o(\text{교환전류밀도})=1.47 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2 \text{의 값을 구했다.}$$

$$\text{Diffusion coefficient}=0.3\text{-}0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

이상의 실험결과로부터 알루미늄전극은 매우 높은 전류밀도와 낮은 산화전위를 가져 고출력 전원으로 충분한 기능성을 가지고 있음을

알 수 있었다. 그러나 전극표면의 피막 형성문제 및 일정농도의 전해액 유지 등에 대한 대처문제가 있다.

ν : kinematic viscosity [cm^2/s]
 ω : angular velocity [rad/s]

사용기호

C : concentration [M , mol/cm^3]
 C^* : bulk concentration [M , mol/cm^3]
 C_{OH} : concentration of KOH electrolyte [M]
 D : diffusion coefficient [cm^2/s]
 E^o : standard equilibrium potential [V]
 E_{cell} : cell voltage [V]
 F : Faraday constant [$\text{C}/\text{eq-mol}$]
 f : $=F/RT$
 i : current density [A/cm^2 , mA/cm^2]
 i_l : limiting current density [A/cm^2 , mA/cm^2]
 $i_{l,a}$: anodic limiting current density [A/cm^2]
 $i_{l,c}$: cathodic limiting current density [A/cm^2]
 i_o : exchange current density [A/cm^2]
 i_o^o : exchange current density at reference state(25°C , 4 M KOH) [A/cm^2]
 k_f : forward reaction rate constant [cm/s]
 m : reaction order according to electrolyte concentration
 n : number of electron
 R : gas constant
 T : temperature [K]

그리스 문자

$\Delta G_{o,a}$: anodic activation energy [J/mol , kcal/mol]
 α : transfer coefficient for electrochemical reaction
 α_a : anodic transfer coefficient for electrochemical reaction
 α_c : cathodic transfer coefficient for electrochemical reaction
 η : overpotential [V]

참고문헌

1. Littauer, E. L. and Cooper, J. F.: "Handbook of Batteries and Fuel Cells"(ed. Linden, D.), Ch. 30, McGraw-Hill, London(1984).
2. LeRoux, X., Ottewill, G. A. and Walsh, F. C.: *J. of Chemical Education*, **73**, 811(1996).
3. Blurton, K. F. and Sammells, A. F.: *J. Power Sources*, **4**, 263(1979).
4. McBreen, J.: *J. of Electroanal. Chem.*, **168**, 415(1984).
5. Park, G. P. and Chun, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(1), 52(1998).
6. Zaromb, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1125(1962).
7. Despic, A. R., Drazic, D. M., Purenovic, M. M. and Cikovic, N.: *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527(1976).
8. Despic, A. R.: *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 191(1985).
9. O'Callaghan, B., Fitzpatrick, N. and Peters, K.: Eleventh International Telecommunications Energy Conference, Oct. 1989.
10. Macdonald, D. D., Real, S. and Urquidi-Macdonald, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2397(1988).
11. Macdonald, D. D., Real, S., Smedley, S. I. and Urquidi-Macdonald, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2410(1988).
12. Real, S., Urquidi-Macdonald, M. and Macdonald, D. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1633(1988).
13. Macdonald, D. D., Lee, K. H., Moccari, A. and Harrington, D.: *Corrosion Science*, **44**(9), 652(1988).
14. Chu, D. and Savinell, R. F.: *Electrochimica Acta*, **36**(10), 1631(1991).
15. Vijn, A. K.: *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 506(1969).
16. Gileadi, E.: "Electrode Kinetics," VCH Publishers, Inc., NY, 56(1993).
17. Southampton Electrochemistry Group: "Instrumental Method in Electrochemistry," Ch. 4, Ellis Horwood Ltd.(1993).
18. Brown, O. R. and Whitely, J. S.: *Electrochim. Acta.*, **29**, 1133(1984).