

工學碩士 學位論文

아연 전극의 성능에 미치는
전해질 첨가제의 영향

The Effect of Additives on the Properties of
Zn Electrode

指導教授 文慶萬

2002年 2月

韓國海洋大學校 海事産業大學院

機械시스템工學科 (材料工學 專攻)

金昌煥

本 論 文 을 金昌煥의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

委員長：工學博士 李 丙 雨 ㉠

委 員：工學博士 李 明 勳 ㉠

委 員：工學博士 文 慶 萬 ㉠

2001年 2月

韓國海洋大學校 海事産業大學院

機械시스템工學科 (材料工學 專攻)

金 昌 煥

The Effect of Additives on the Properties of Zn Electrode

CHANG-HWAN KIM

Department of Mechanical System Engineering
Graduate School of Maritime Industrial Studies
of Korea Maritime University

Abstract

The zinc electrode is one of the most widely used as an anode material in alkaline battery systems, and the silver-zinc system has the highest gravimetric energy density and the highest volumetric energy density among all of the rechargeable batteries. Some rechargeable lithium batteries are reported to have better performances. They are, however, still in reserach stage having several defects, for example small size, limited rate capability, moreover, being considered as an obstacle eventual use due to the safety problem and the environmental concern. The advantage of using zinc electrode are low cost, good electrochemical equivalent (820 Ah/Kg) and high open-circuit voltages (OCVs) in most of battery systems. But its cycle life as secondary battery is very short, because the shape change is occurred by the replacement of zinc active material and the dendrite growth causing undesirable

morphology .

Generally the methods of improvement of zinc electrode's characteristic are mixing Hg, Cd, As with zinc active materials in manufacturing process, changing their separator or adding small amount of additives into alkaline electrolyte.

In this study, four kinds of experiments were performed in order to investigate the effects of additives by adding four types additives which have been reported to show an effect on improving the performance of silver-zinc secondary battery systems with zinc anode, and Pb_3O_4 to inhibit the dissolution of zinc into KOH electrolyte.

Firstly, the potential versus submerged time as to the variation of the quantity of additives was measured in order to select the most appropriate quantity of Pb_3O_4 .

Secondly, executed potentiodynamic polarization test was performed in order to measure the degree of corrosion of zinc electrode.

Thirdly, conducted charge-discharge cycle life test was performed.

And finally the morphology of the surface of zinc electrode was analyzed through SEM (Scanning Electron Microscope) photographs.

The results of this study are as follows :

- 1) The result of potential vs. submerging time for 21days showed that potential of Zn electrode contained its properties in case of 0.5 wt.% of Pb_3O_4 when Zn electrode was set in 40 wt.% of KOH as

to the quantity of Pb_3O_4 0.5, 1.0 and 2.0 wt.% and four types additives .

- 2) The result of polarization test in case of 40 wt.% KOH electrolyte with 0.5 wt.% of Pb_3O_4 and the four types additives was that the protection property of Pb_3O_4 showed the best performance and then followed by tartrate. In case that nothing was added (here in after referred to No Addition), it showed the worst performance.
- 3) The result of charge-discharge cycle life test showed that the property of charge and discharge, when the additives were added, was better case of No Addition. Especially the discharge property of tartrate showed the best result, and the charge property was good also.
- 4) The result of SEM analysis showed that the shape change and the dendrite growth of Zn electrode surface was noticed with the lowest amount in case of adding tartrate and Pb_3O_4 showed fair performance for three days.

목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	4
2.1 알카리 2차 전지용 Zn 전극	4
2.2 Zn 전극의 용해 특성	9
2.2.1 Zn 전극의 anode 용해와 부동태	9
2.2.2 과포화 zincate 용액	13
(1) 전해질 내에서의 zincate	13
(2) 과포화 zincate 용액의 형성	14
(3) 과포화 zincate 용액으로부터의 ZnO 석출	17
2.3 Zn 전극에 미치는 첨가제의 영향	18
2.3.1 수산화 칼슘의 영향	18
2.3.2 구연산 나트륨, 주석산 나트륨 칼륨, 포도당 칼슘의 영향	21
2.3.3 사삼산화납의 영향	23
2.4 충·방전 시 Zn의 용해 및 전착 메커니즘	28
2.4.1 KOH용액 중 Zn의 anode 용해 메커니즘	28
2.4.2 Zn의 anode 용해, 그리고 Zn(OH) ₂ 및 ZnO의 형성과 재용해	31
2.4.3 Zn 전착 시 dendrite와 성장 층의 형성	34
3. 실험 방법	36
3.1 실험용 극판 제작	36
3.1.1 음극판의 제작	36
3.1.2 양극판의 제작	38

3.2 전해액과 첨가제의 조성	41
3.3 성능 분석시험	
3.3.1 자연전위 측정(Potential vs. submerged time)시험	42
3.3.2 분극특성 시험(Potentiodynamic polarization test)	42
3.3.3 충·방전 가속 사이클 수명시험	43
3.3.4 SEM 측정	46
4. 실험결과 및 고찰	47
4.1 자연전위 측정	47
4.2 분극 곡선	50
4.3 충·방전 가속 사이클 수명시험	57
4.4 방전 곡선	68
4.5 회복 전위 곡선	74
4.6 충전 곡선	80
4.7 SEM 사진 분석	86
5. 결 론	101
참고문헌	102

1. 서 론

아연(Zinc)은 자원이 풍부하고 재생이 가능하며 무독성으로 일찍부터 전지용 전극 재료로 많이 사용되어 왔으며, 특히 생물학적 측면에서 환경문제가 대두되고 있는 현대에 환경 친화적인 금속 재료로서 더욱 각광을 받고 있다.

이와 같은 이유로 Zn 전극은 고성능 Zn/Air 전지와 Zn/Ni 전지를 포함한 알카리 전지용 음극(전기화학적 양극; 이하 anode)재료로 가장 광범위하게 사용되고 있다. 재료는 비교적 저렴하며, 양호한 전기화학적 용량(820 Ah/Kg)과, 대부분의 전지 시스템에서 높은 개로전압(이하 OCVs; open-circuit voltages)을 나타낸다(Table 1.1).

Table 1.1 OCVs of battery systems with zinc anodes

OCVs	Cathode 재료	OCVs	Cathode 재료
1.6	MnO ₂ , acidic	1.65	O ₂ /air
1.5	MnO ₂ , alkaline	2.12	Cl ₂
1.73	NiOOH	1.85	Br ₂
1.85	AgO	1.84	K ₃ [Fe(CN) ₆]

이들 전지 중 본 연구에 사용된 Zn/AgO 2차 전지는 비교적 높은 가격과 짧은 수명에도 불구하고 단위 중량과 체적당의 높은 에너지 밀도로 인하여, 대부분이 군사적인 용도와 항공산업과 같은 특수한 분야의 소요에 의하여 개발 및 적용되고 있다. 이 전지는 타 전지 시스템과 비교하

여 다음과 같은 장점이 있다.

첫째, 소형 경량이면서 에너지 밀도가 높다. 일반적으로 연축전지의 4배, 니카드 전지의 3배나 되는 에너지 밀도를 가지고 있다. 이는 전극이 가지고 있는 높은 전기화학적 에너지와 전지셀 내부의 치밀한 조립구조, 우수한 물성의 재료에 따른 것이다. 둘째, 전극 표면적이 넓고, Ag 기판의 높은 전기 전도도와 방전에 따른 양극(전기화학적 음극; 이하 cathode)판의 전기 전도도 증가로 고율 방전이 가능하다. 셋째, 방전특성이 우수하여 방전 중에 용량 저하가 적고, 방전 전압이 매우 평탄하다. 넷째, 자기방전이 적고, 진동 및 충격에 강하며, 부식성 가스의 발생이 적다.

반면에 과충전시 전지 성능이 악화되는 문제점과 함께, 고농도 알카리 용액에서의 Zn 전극의 높은 용해도와 Zn 전극의 빠른 전기화학적 반응성으로 인하여, Zn 활물질의 재배치에 따른 형상변화(shape change)와 Zn 전극의 수지상 결정(이하 dendrite) 생성으로 2차 전지에서 사이클 수명을 저하시키는 원인이 되고 있다.

이러한 아연의 단점을 극복하고자 하는 연구가 꾸준히 지속되어 왔는데, 그 방법으로서 아연 활물질 내에 Hg, Cd, As 등을 첨가한 Zn 전극을 제조하거나 Zn 전극을 싸고 있는 세퍼레이터를 변경하거나 또는 알카리 전해질에 미량의 첨가제를 넣어서 2차 전지로서의 수명 증가를 도모해 왔다. 그러나 이와 같이 많은 연구자들이 성능향상을 위하여 노력하고 있음에도 불구하고 아직도 완전히 해결하지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 현재 상용되고 있는 특수목적용 Zn/AgO 전지는 물론, Zn을 anode 활물질로 사용하는 알카리 2차 전지의 성능개선 목적

으로, 고농도 40% KOH 전해질 내에서 특정의 첨가제에 따른 Zn anode 전극의 성능향상 효과를 분석하여 보았다. 즉, Zn 전극의 성능을 향상시킬 수 있다고 보고되어진 4가지 종류의 첨가제 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate, 그리고 gluconate]와 전지로서의 방전성능은 다소 저해하지만 아연의 내식성을 높여줄 목적으로 Pb_3O_4 를 함께 첨가하여 상온에서 방치하였을 경우, 각각의 자연전위와 일반적인 분극 곡선, 충·방전 가속 수명시험 그리고 SEM(scanning electron microscope) 사진 및 부식속도의 측정 등을 통하여 첨가제의 효과와 전기화학적 거동을 고찰하여 보았다.

실험방법에 있어서는 우선적으로 첨가제가 용해된 전지 시스템의 시간에 따른 자연적인 기전력을 측정하여 Pb_3O_4 의 적정량을 정하였고, 전극에 대한 분극 곡선을 측정하여 첨가제가 Zn anode 전극의 분극 및 부식 특성에 어떠한 영향을 미치는지 대해서 조사하고 다음으로 전지 시스템의 성능향상을 체크하기 위하여 가속 사이클 시험을 통해 전극의 성능을 어느 정도 향상시킬 수 있는지 관찰하였으며 또한 SEM 사진을 통하여 표면의 결정입자의 형상과 크기에 대해서 관찰하였다.

본 연구에서는 이상과 같은 시험을 통하여 현재 각계에서 진행되고 있는 알카리 전지용 Zn 전극의 성능향상을 위한 전해질 첨가제 개발에 일조하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 알칼리 2차 전지용 Zn 전극

고가의 전극 재료를 사용하는 복잡한 설계와 구조를 가진 전지 시스템은 경제적인 이유로 대부분 축전지(storage battery)를 개발하려는 분위기가 고조되고 있는 상황이다. 예로서, Zn/AgO 전지[(-) Zn / KOH / AgO (+)] 1차 전지와 예비(reserve) 형은 해양용^{1~3)}과 우주용⁴⁾과 같이 비용이 중요시되지 않는 특수한 분야에만 사용되고있다. 또 다른 예로, Ni/Zn 전지[(-) Zn / KOH / NiOOH (+)]는 적용과 셀 설계[가전용 소형 원통형⁵⁾, EV(electric vehicle)용 평판형⁶⁾]의 관점에서 Zn/AgO 전지보다 주목을 받아왔다. 그리고 장기간에 걸친 연구자료를 종합한 흥미로운 재검토 결과가 1992년에 발표되었으며⁷⁾, 이 전지의 개선된 2극(bipolar) 구조가 소개되기도 하였다⁸⁾.

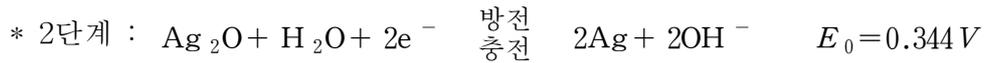
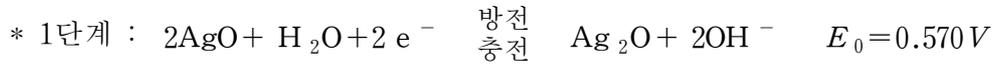
본 연구에서는 상기한 알칼리 2차 전지에서 해양용으로 주로 사용되는 Zn/AgO 전극의 기본적인 전기화학적 반응식은 다음과 같다.

< Cathode 전극의 반응 >

2가의 산화은(AgO) 상태인 cathode 전극은 anode 전극인 Zn과 조합되어, 고율 방전 및 높은 에너지 밀도의 셀이 되며 여러 범위에 사용된다.

은(Ag)의 원자량은 107.87 [g]이고, 밀도는 10.5이며, 활물질인 산화은(AgO)의 이론적인 용량은 단위 중량 당 0.433 [Ah/g] 이다.

산화은 전극은 충·방전 시 2단계의 반응이 일어나는데 그 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이러한 산화는 전극의 2단계 충전방전은 1가 산화은(Ag_2O)과 2가 산화은(AgO)의 형성에 의한 것으로, Zn/AgO 전지의 충전전압 곡선에서는 매우 뚜렷하다.

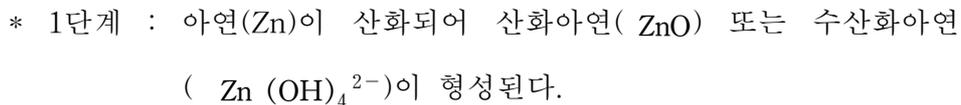
방전에 있어서는, 이 2단계의 전압곡선이 저율 방전 시에는 뚜렷하지만 고율 방전 시는 나타나지 않는다.

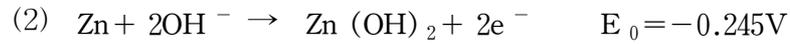
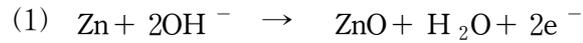
< Anode 전극의 반응 >

일반적으로 anode 전극의 방전과 충전반응은 다음 3가지의 반응으로 이루어진다. 즉, 방전 시는 아연(Zn)이 산화되어 고체상태의 산화아연(ZnO) 또는 수산화아연 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 반응물질로 된 다음, 다시 가용성 아연 착이온 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 으로 된다.

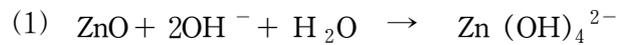
충전 시는 방전반응의 역으로 일어나며, 이러한 화학반응을 나타내면 다음과 같다.

① 방전 반응





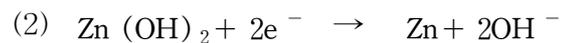
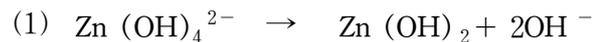
* 2단계 : 이 화합물이 용해되어 수용성 아연 착이온{ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ }이 된다.



따라서, 얇은 막 형태인 산화아연(ZnO) 또는 수산화아연{ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ }이 극판에 형성되면 방전반응은 중지된다.

② 충전 반응

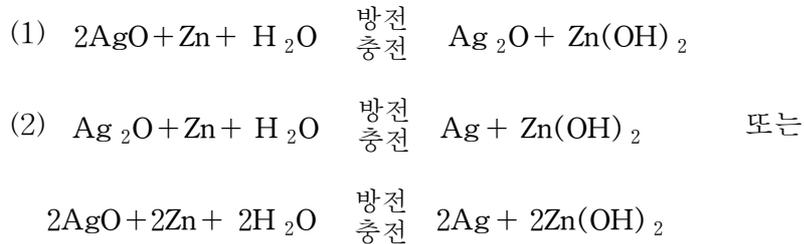
충전 반응은 다음과 같다.



가용성 아연 착이온{ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ }이 다시 아연(Zn)으로 되는 이러한 충전반응에서 아연 극판에 수지상 아연 결정인 dendrite가 성장하게 된다.

< 총괄적인 셀 반응 >

상기의 cathode와 anode의 전극 반응을 토대로 셀 반응을 정리하면 다음과 같다.



상기의 식에서 표준 전위는 (1)식의 1가 산화은의 반응이 1.589V이고, (2)식의 2가 산화은의 반응에서는 1.815V가 된다.

재충전이 가능한 시스템으로 발전됨에 따라 Zn 전극의 성능이 증시됨과 동시에 여기에 관한 연구가 상당히 증대되었다. 1차 전지셀에서 Zn 전극의 방전이 단순한 전기화학적 용해인데 반하여, 2차 전지셀에선 산화 생성물의 형성에 따른 산화와 환원 반응에 대한 고찰이 아주 중요하다. 금속 Zn 대신 ZnO 또는 ZnOH 로 시작하는 경우에는 영향이 적지만, 어떤 경우엔 KOH 전해질에서 ZnO 또는 ZnOH 의 용해도가 가역상태의 Zn 전극의 핵심적인 변수가 되었다⁹⁾. 연속적인 충·방전 사이클 후 평판형 전지를 관찰하면 Zn 이온의 이동 현상(형상변화; shape change)의 결과가 명백하다. 활물질이 전극 가장자리로부터 이동하여 극판 중심으로 집적되며, 사이클 수가 일정한도 이상으로 많으면, 집전체의 가장자리 부분의 Zn은 완전히 소멸되어 버린다.

일반적으로 이 현상이 전지의 수명을 제한하며, 이 Zn 이동의 원인 중 하나는 McBreen에 의해 확인된 a) 전류밀도의 차이(inhomogeneous current distribution)로 인하여 고 전류 밀도 영역부터 아연이 제거된다는 사실이다¹⁰⁾. 여러 연구자들에 의해 추정되고 있는 또 다른 발생 기구는, b) 전해질 대류가 세퍼레이터를 거치는 삼투(electro-osmosis)에 의해 유도된다는 것이다¹¹⁾.

한편, 형상변화(shape change)의 결과로, Zn 표면적 감소에 의해 밀도가 증가되고 전극의 다공성이 낮아지며, 최종적으로 부동태화가 빨리 발생한다. 두 가지 형태의 부동태로 활물질이 고갈되기 전에 Zn 전극의 방전이 중지될 수 있다. 그리고 "Spontaneous" 부동태는 수초 동안 고전류 밀도 상태에서 발생하며, "Long-term" 부동태는 15~35 mA/cm²의 전류 밀도 범위에서 수시간의 연속 방전 후 관찰된다. 이들의 부동태는, KOH 전해액 내에서는 일반적으로 정상 상태로는 상당히 안정하지만, 핵 형성으로 침전이 야기되면 고체 생성물이 즉시 형성되어 전극을 차단하는, ZnO 의 과포화 용액으로 설명할 수 있다.

재충전용 Ni-Zn와 Ag-Zn 전지에서 상기한 이들 문제는 예비 아연분(massive zinc reserve)의 공급에 의해 어느 정도의 보상이 가능하다. Ni-Zn와 Ag-Zn 2차 전지에서 이 문제는, 설계 시 고려되어 여분으로 공급된 Zn 비축분에 의해 부분적으로 보상된다. 즉, 셀은 cathode가 한정되어 있으므로 anode 재료의 양이 이론적으로 소요되는 양을 초과하도록 cathode보다 anode 활물질을 많이 넣거나 전극을 크게 하여 설계한다는 것이다.

Zn 전극이 재충전할 수 있는 2차 전지용으로 제조되었을 때 또 다른 문제가 발생한다. 이는 비교반 전해질이나 겔 전해질을 가진 전지에서, 전해질적으로 침전된 금속의 수지상결정(dendrite)이 성장하는 것이며, dendrite 형성은 큰 표면적을 가진 집전체(grade, wire fabric 등)의 사용으로도 완전히 억제될 수 없다. 하지만, 전극을 감싸는 세퍼레이터를 여러 겹으로, 다중층으로 배열하여 단락의 위험을 감소시킬 수 있다.

2.2 Zn 전극의 용해 특성

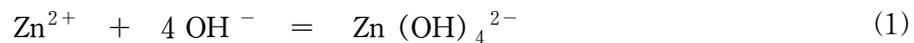
2.2.1 Zn 전극의 anode 용해와 부동태

Zn의 anode 용해 특성은 Zn을 anode로 사용하는 2차 전지의 출력 및 용량(capacity)을 결정하므로 많은 연구대상이 되어왔다. KOH 용액내에서 Zn의 anode 용해에 의해 형성되는 아연산염(이하 zincate) 종의 형태와 농도를 밝히기 위해서 Zn 전극의 평형 전위 연구에 대한 연구가 보고되고 있다.

Dirkse는 25°C 에서 cathode로 산화니켈을 사용하고 anode로 Zn을 사용하여 방전동안 Zn 전극의 전위를 측정하여 ($E_{Zn} - 0.118 a_{H_2O}$) vs. $\log a_{OH^-}$ 의 plot을 작성하고 그로부터 0.120 의 기울기를 얻었다.¹²⁾

이 기울기 값은 용해 반응동안 OH^- 이온 4개가 참여할 때 Nernst 식으로부터 구한 값과 일치하므로 이 실험으로부터 25°C에서 Zn 이 4개의

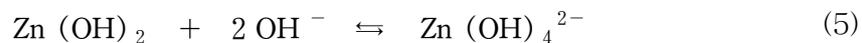
OH^- 와 결합하여 zincate를 형성한다고 가정하고, Zn의 용해 반응을 다음과 같은 식에 의해 설명하였으며 KOH 용액 속에 존재하는 Zn-bearing 종이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 라고 하였다.



Dirkse는 핵 자기 공명(NMR; Nuclear Magnetic Resonance)¹³⁾을 사용하여 $Zn(OH)_4^{2-}$ 이 불포화 용액 지역에서뿐만 아니라 포화 용액이 상에서도 존재함을 밝혔다. 또한 라만(Raman effect)¹⁴⁾, 적외선 분광학(Infrared Spectroscopy) 연구를 통해 KOH 용액 속에 용해된 Zn

bearing 중이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 임이 보고되었다.

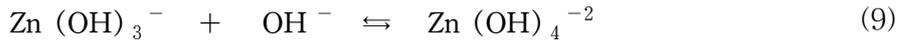
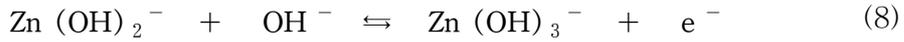
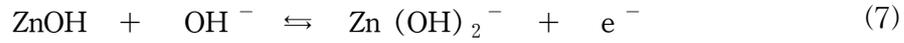
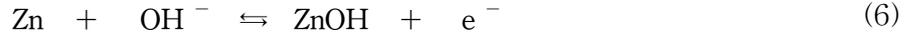
알카리 2차 전지의 성능 향상을 위해서는 Zn 용해와 전착반응에 대한 역학적 반응(kinetic) 경로가 중요하므로 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. Dirkse와 Hampson은 다결정 Zn 전극을 사용하여 방전동안 교환전류밀도를 측정하여 OH^- 와 zincate 이온의 반응 차수를 결정하고 반응동안 1가의 중간 생성물 흡착단계를 도입하여 다음과 같은 메커니즘을 제시하였다.



매우 짧은 시간동안에는 (2)반응이 율속단계가 되고 장시간측정 또는 높은 과전압 동안에는 결함(kink) 위치형성과 관련된 (3)반응이 율속단계라고 하였다. Dirkse는 높은 KOH 농도에서는 물분자가 이온에 부착되어 있기 때문에 미결합 물분자(free water)는 거의 존재하지 않으므로

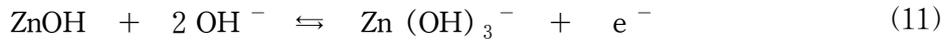
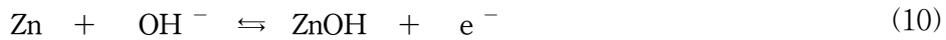
OH^- 이온의 활동도 계수에 영향을 미친다고 하고 용액내에 KF를 첨가하여 이온세기를 일정하게 조절하여 실험을 하였다.

Bockris는 anodic 용해에 대한 메커니즘은 다음의 4단계로 구성되어야 한다고 하고 정전위 장치(potentiostatic transient)와 정전류 장치(galvanostatic transient)를 사용하여 교환전류밀도를 측정하고 반응차수를 결정하여 Zn 용해에 대한 메커니즘을 제시하였다.



또한 anodic과 cathodic 양방향에서의 측정된 교환전류밀도 데이터로부터 anodic과 cathodic 반응의 메커니즘이 같으며 율속 단계도 양방향 모두 (8)반응이라고 하였다. Bockris는 Tafel 선을 외삽하여 얻은 교환전류밀도는 낮은 과전압 영역에서의 선형 $I-\eta$ plot의 기울기와 일치하므로 낮은 과전압에서 속도 조절 단계로 여겨 왔던 결함(kink) 형성단계를 배제하였다.

Chang, Prentice는 가-정상 상태 전류 전위(pseudo-steady-state current potential) 측정에 의해 반응차수를 결정하고 전위구동 곡선(potentiodynamic curve)을 해석하기 위해서 다음과 같은 메커니즘을 사용했으며, 흡착된 Zn(OH)의 분율은 Langmuir의 가정에 따라 처리하였다.



(11)반응이 속도조절단계가 되며 이 반응은 Bockris가 제안한 모델의 초기 두 단계를 포함하여 단순화한 것으로 볼 수 있다. 위에 제시된 반

응역학 모델(kinetic model)은 단시간 측정으로부터 세운 이론이기 때문에 Zn 전극의 정상 상태 거동을 예측하기에는 충분하지 않다.

알카리 2차 전지에서 Zn 전극의 최대 효율을 얻기 위하여 Zn의 anodic 용해 과정 동안 Zn 전극 표면이 활성 상태로 유지되어야 한다. 그러나 전극의 전류밀도가 임계 전류밀도 보다 높다면 전극은 부동태화되어 셀 전압과 방전 전류가 감소하게 된다. anodic 전류가 흐름에 따라 전극 반응과 함께 전극 표면에 느슨한 구조의 부분적인 산화물 층이 형성되고, 이 산화물층에 의해 표면에서 국부 전류 밀도가 증가되어 부동태층이 형성된다. 산화물층의 형성은 Zn 표면에서 임계조건에 도달하게 되면 빠르게 진행되므로 2차 전지의 성능을 위해 알아야 할 가장 중요한 것은 초기 피막(film)의 형성되는 동안 반응 경로와 초기 피막이 형성되기 위한 임계 전위와 임계 과포화 농도이다.

Zn 전극 표면에 산화물 층이 형성되는 메커니즘은 크게 용해석출 모델과 핵생성 모델로 분류될 수 있다. Dirkse와 Hampson은 용해된 zincate 농도가 전극 표면과 인접하고 있는 전해질 층에서 불용성염이 석출되는 임계농도에 도달했을 때 산화물의 핵생성이 이루어지고 전극 표면을 일부 또는 전체를 덮음으로써 부동태가 발생된다고 하였다. 이러한 모델을 용해석출 모델이라고 하며 율속단계는 확산 및 대류에 의한 물질 전달 단계라고 하였다.

핵 생성 성장 모델에 의한 부동태 형성은 산화물의 핵생성 및 성장과 이차원적인 산화물 집단(cluster)의 중첩에 의해 생긴 단일층 상 때문에 일어난다고 하였다. 이러한 모델에서 산화물의 핵생성 및 성장은 어떤 임계전위에서 일어난다고 하였다. Powers는 부동태 과정이 Zn 전극 근

처의 전해질의 대류과정에 의존한다고 보고 두 개의 다른 형태의 고체 피막 형성 조건을 정의하였다. 흰색의 영성하게 형성된 산화물 피막인 type I 은 전해질의 대류가 없는 경우 전극 표면 근처의 전해질에서 형성되어 전극 표면에 석출되고 교반에 의해 과포화 상태를 제거한 경우 좀더 치밀한 형태의 산화물 피막인 type II 가 형성되는데 이 type II 산화물 피막이 전극의 부동태에 관계된다고 하였으며 율속단계는 Zn 표면에서 ZnO 피막 성장이라고 하였다. Zn 전극의 부동태는 Zn의 효율을 저하시키므로 다음과 같은 방법으로 억제하는 것이 바람직하다.

- i) 분말상태의 전극을 사용하여 표면적의 증가와 이로 인한 전류밀도 감소
- ii) SiO_3^{2-} 와 Li^{2+} 의 첨가를 통한 과포화용액의 안정화와 이로 인한 수산화아연(Zn hydroxide)의 석출 억제
- iii) 온도의 증가에 의한 임계전류밀도를 감소

2.2.2 과포화 Zncate 용액^{13,15,16,17)}

(1) 전해질 내에서의 zincate

미주액 셀(dry cell)에 수산화칼륨 수용액의 전해질을 처음 주입하거나 셀 방전 시, 전해질 농도, 온도, 그리고 전해질의 유용성(availability)에 의해 결정되는 어떤 양까지, 얼마간의 ZnO(또는 ZnOH)가 전해질로 용해된다. 가장 중요한 인자는, 여분이 전극과 세퍼레이터의 작은 구멍(pore)속에 흡수되기 때문에 소위 “free” 전해질이라 불리며 이들의 전해질은 셀의 가장자리와 상부에 위치하는 유효한 전해질의 양이며 그리고 용해된 ZnO의 총 양은 극소량이다.

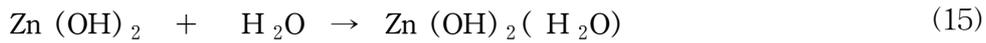
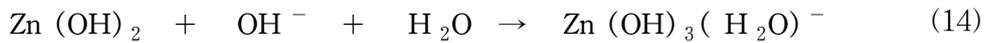
현재 anode 활물질의 손실을 줄이기 위한 목적으로 ZnO가 포화된 KOH를 사용하는 것이 일반화되어 있다. 하지만, 드라이 상태 아연 전극의 경우에는 ZnO 손실을 방지하기 위해 zincate로 포화된 전해질을 셀에 주입하는 경우가 있으며, 이것은 전해질 용액내에서 ZnO 용해를 지연시키려는 것이 목적이나 효과적이지 못한 것이 사실이다. 왜냐하면, 단 한번의 사이클 후 전해질은 즉시 zincate로 가득찬다는 것이 몇몇 실험과 분석을 통해 규명되었다. 반면, 아연 전극으로부터 용해된 ZnO의 양은 극소량이며, 오히려 전해질 주입 시, 보다 많은 ZnO가 기계적으로 제거되어 전지셀 밑바닥에 침전된다. 바람직하지는 않지만, 이로 인해 셀 성능이 받는 영향은 미소하며, 수용액 속의 zincate는 충전 말기에 아연 전극 상에 전착되므로 재충전 시 즉시 사라진다. 더욱이 기계적 또는 용해에 의한 ZnO의 손실로 셀 성능이 저하되지 않도록 ZnO 전극은 항상 과량의 활물질로 설계해야 하며 셀의 성능 저하는 셀 수명 초기의 ZnO 양의 손실보다는 전극의 형상 변화나 수지상 결정 등에 그 원인이 큰 경우가 많다.

(2) 과포화 zincate 용액의 형성

전극의 anode 용해동안 Zn 전극의 표면에서 $Zn(OH)_2$ 가 생성되며, KOH 용액속에서 이 $Zn(OH)_2$ 의 평형용해도는 ZnO의 평형용해도보다 높기 때문에 anode 반응이 계속 진행된다면 전해질 내의 zincate 농도는 ZnO 용해도 이상으로 증가한다. 이렇게 ZnO 평형용해도 이상의 zincate를 함유한 용액을 과포화 zincate 용액이라고 하며, 시간이 경과됨에 따라 초과된 zincate 양은 ZnO로 석출되어 결국 평형 ZnO 용해도에 이른다. 과포화 zincate 용액에 대한 초기 연구에서는 평형용해도 이상 초과된 zincate가 용액 내에서 콜로이드 형태로 존재한다고 보았으나

Dirkse는 광 산란(light scattering)¹⁸⁾을 통해 과포화 용액 내의 zincate가 콜로이드 형태로 존재하지 않음을 조사하였다.

Sharma와 Reed¹⁹⁾는 Zn의 배위수를 4, OH⁻와 H₂O가 Zinc 원자의 리간드(ligand)로 작용한다고 가정하였으며 Dirkse는 이로부터 anode 용해 동안 1차적으로 생성된 Zn(OH)₂로부터 다음과 같이 3가지 Zinc-bearing 종이 형성될 수 있다고 하였다.



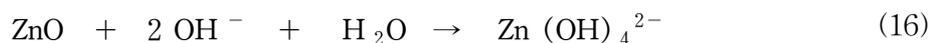
전극 표면에서 식 (13), (14), (15) 반응이 일어날 가능성은 Zn 원자가 OH⁻와 H₂O를 리간드로 이용할 수 있는 정도에 의존한다. Table 2.1은 K⁺ 이온의 수화 수(hydration number)를 4, OH⁻ 이온의 수화 수를 3이라고 가정할 때 용액내의 미결합 물분자(unbound water) 양을 나타낸다.

33% KOH 농도 이상에서는 미결합 물분자의 양이 K⁺와 OH⁻ 이온이 수화되기에 충분하지 못하므로 초기 Zn(OH)₂의 용해 반응은 식 (13) 반응에 의해서 일어난다고 한다. 그러나 수화된 OH⁻ 이온이 Zn(OH)₂와 결합되면서 물분자가 방출되고 이 물분자에 의해서 식 (14) 반응과 식 (15) 반응이 일어나게 된다. 33% 이하의 KOH 농도에서는 미결합 물분자(unbound water)가 충분히 존재하므로 식 (13), (14), (15) 반응은 동시에 일어나지만, 식 (14), (15) 반응은 식 (13) 반응보다 느리게 진행된다고 보고하였다.

Table 2.1 Amount of solute ions and unbound water molecules

W/o KOH	Moles of K^+	Moles of OH^-	Moles of unbound water
22	4.7	4.7	23
28	6.5	6.5	12
33	8.0	8.0	0
40	10.1	10.1	0

과포화 zincate 용액은 약 300°C에서 KOH 용액에 미세 분말의 ZnO를 용해시키는 화학적인 방법에 의해 제조할 수 있다. Chouvy는 화학적인 방법에 의한 zincate 형성 반응을 다음 식으로 표현하였다.



ZnO 에 의해 포화된 용액에서 $Zn(OH)_4^{2-}$ 의 양은 $[Zn(OH)_4^{2-}] / [OH^-]$ 의 비에 의해 제한된다. (14) 반응의 평형 상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{a_{Zn(OH)_4^{2-}}}{a_{Zn(OH)_2} \cdot (a_{OH^-})^2}$$

$Zn(OH)_2$ 를 순수한 고체라고 가정하면

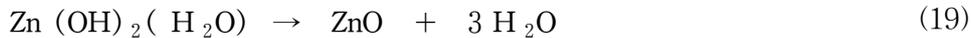
$$K = \frac{a_{Zn(OH)_4^{2-}}}{(a_{OH^-})^2} \quad (17)$$

Dirkse는 활동도 대신 몰량(molarity)을 대입하고 $Zn(OH)_4^{2-}$ 가 용해된 zincate 종이라고 가정할 때 20~40 w/o KOH에서 (16) 식의 값을

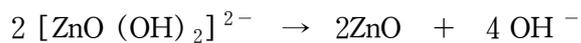
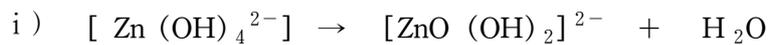
0.026 ± 0.002 로 실험적으로 결정하였다. Dirks는 KOH 용액에 용해된 zincate 대부분은 $Zn(OH)_4^{2-}$ 이며 zincate 중에서 $Zn(OH)_4^{2-}$ 만이 전극의 기전력(emf; electromotive force)과 관계있다고 보고하였다.

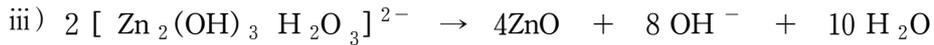
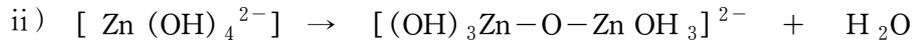
(3) 과포화 zincate 용액으로부터의 ZnO 석출

Dirkse에 의하면 40 wt% KOH 용액에서 zincate 농도는 ZnO 평형 농도까지는 식 (13) 반응에 의해 증가되고 OH^- 가 방출된 H_2O 에 의해 식 (14), (15) 반응이 일어난다고 하였다. 그러나 방출된 물 분자량이 상으로 Zn의 용해가 일어난다면 전극의 표면은 $Zn(OH)_2$ 에 의해 덮히게 되어 부동태가 되며 $Zn(OH)_3(H_2O)^-$ 나 $Zn(OH)_2(H_2O)_2$ 는 ZnO 에 대해 불안정하기 때문에 다음과 같은 반응에 의해 ZnO 가 석출된다고 하였다.



그러나 화학적인 방법에 의해 zincate가 형성된 경우 (18) 식이나 식 (19) 반응은 일어날 수 없고, 탈수화를 통해 먼저 다음 식의 3가지 다핵 (polynucleare) zincate를 형성하고 이 다핵 zincate로부터 ZnO가 석출된다고 하였다.





Chouvy는 ZnO가 함유되지 않은 과포화 zincate 용액으로부터 동종(homogeneous) 반응에 의해 ZnO가 석출되며, 이렇게 석출된 ZnO가 핵 생성 자리로 작용하여 급속히 ZnO가 석출되는 이종(heterogeneous) 반응이 일어난다고 하였다. 따라서 zincate 용액으로부터 석출된 ZnO를 용액으로부터 제거하게 되면 다시 동종 반응이 일어나기 위한 잠복 시간(incubation time)이 길어지므로 ZnO 석출을 지연시킬 수 있으며, 반대로 ZnO를 첨가하면 ZnO는 이종 반응에 의해 석출이 빨라지게 된다.

2.3 Zn 전극에 미치는 첨가제의 영향

2.3.1 수산화 칼슘[Calcium hydroxide; Ca(OH)₂]의 영향

Gagnon²⁰⁾은 첨가제로서 칼슘 zincate가 존재하는 10 wt/%, 20 wt/% KOH로 시험한 결과, 아연 전극을 사용하는 셀이 형상 변화(shape change)가 적고, 용량 보유력이 양호하며 싸이클 수명도 보다 길다고 하였다. 칼슘 zincate의 주요 작용은 알카리 전해액에서 Zn/ZnO의 용해도를 감소시키는 것이다.

Ca(OH)₂ 첨가에 의한 Zn 전극의 용해도 감소현상은 GM(General

Motors, U.S.A), LBL(Lawrence Baerkeley Laboratory, U.S.A)에서 체계적으로 연구되어 보고되었다. Ca(OH)_2 가격이 싸고 무독성이며 알칼리 용액에서 불용성이기 때문에 Zn 전극에 분말상태로 첨가되어 전지의 사이클이 진행되는 동안 균일한 분포를 유지한다. 전극에 첨가된 Ca(OH)_2 는 충분히 빠른 속도로 Zn 전극으로부터 용해되는 zincate 일부와 반응하여 불용성의 칼슘 zincate를 형성하거나 Ca(OH)_2 분말 표면에 zincate가 반응 위치로부터 가까운 위치에 있기 때문에 zinc 환원 반응동안 많은 zincate를 공급할 수 있으면서도 dendrite 형성조건에 도달되지 않는다.

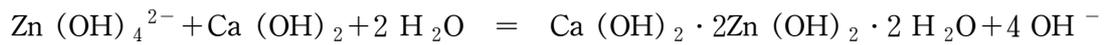


Table 2.2는 계산에 의한 칼슘 zincate 조성과 분석에 의한 조성치를 비교한 것으로 $\text{Ca (OH)}_2 \cdot 2\text{Zn (OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 가 실제 형성됨을 나타낸다.

Table 2.2 Chemical composition of precipitation

Element	Ca	Zn	O	H
Analytical value [w/o]	14.4	36.6	45.4	3.6
Calculated for $2\text{Ca (OH)}_2 \cdot 3\text{Zn (OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [w/o]	14.9	36.5	44.7	3.8

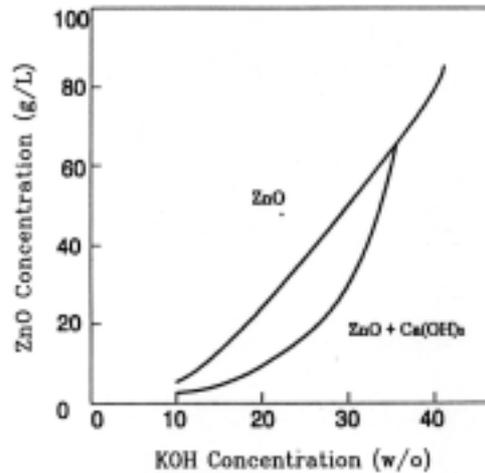


Fig. 2.1 ZnO concentration in KOH solution at 25°C Curve A is in equilibrium with pure ZnO. Curve B is in equilibrium with Ca(OH)₂ and calcium zincate

Fig. 2.1은 25°C에서 KOH 수용액에 Ca(OH)₂가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우의 평형 ZnO 용해도를 나타낸 것이다. 칼슘 zincate 형성 속도는 ZnO 평형 농도차에 비례하지만 KOH 용액의 농도가 증가하면 칼슘 zincate 분해반응이 일어나므로 두인자의 경쟁에 의해 칼슘 zincate 양이 결정된다. 따라서 20~25% 농도의 KOH 용액에서 칼슘 zincate가 가장 많이 형성된다. Zn 전극에 Ca(OH)₂가 첨가된 전지의 충방전시 Zn 전극 반응의 역학(kinetics)은 이러한 칼슘 zincate 형성 및 분해속도에 의존한다. Gagnon은 Ca(OH)₂가 첨가된 Zn 전극을 20% KOH 용액에서 사용하는 경우가 높은 농도의 KOH 용액에서 사용하는 경우보다 전극의 형태변화가 적고 전지의 수명이 향상된다고 하였다. 그러나 10% KOH 용액에서 사용하는 경우 저온에서는 얼음 또는 수산

화물(hydrate) 형성으로 인해 전지의 용량이 감소하므로 어는점을 낮추기 위해 보조 전해질(supporting electrolyte)을 첨가해야 한다고 보고하고 있다.

2.3.2 구연산 나트륨(Sodium citrate; $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$), 주석산 나트륨 칼륨(Potassium sodium tartrate; $COOK \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COONa \cdot 4H_2O$), 포도당 칼슘(Calcium gluconate; $C_3H_7CaO_6P$)의 영향

구연산 나트륨²¹⁾과 포도당 칼슘²²⁾와 같은 특정 첨가제를 아연 전극에 첨가하면, Zn/NiOOH의 용량 유지력과 싸이클 수명이 개선된다는 사실은 이미 일부 연구결과가 보고되어 있다.

Renuka, Ramamurthy, Muralidharan²³⁾는 스펙트럼 연구로, 구연산염(citrate)이 중합 zincate 구조를 안정화시키면서 zincate와 함께 분자사이의 결합 속으로 들어가는 것으로 나타난 것에 반하여, 포도당염(gluconate) 그리고 주석산염(tartrate)은 zincate와 함께 zincate 화합물을 형성함을 확인했다. Fig. 2.2는 구연산염, 주석산염, 포도당염 존재 하에서 zincate의 화합물 Raman 스펙트럼이다. zincate-구연산염 화합물의 스펙트럼은 zincate의 것과 유사하지만 수치는 보다 짧은 주파수 영역으로 변경된다. 이는 중합 zincate 구조^{24,25)}에도 보고되어 있다. 그러므로, 구연산염이 중합 zincate 구조²⁴⁾를 안정화시킴을 재강조할 수 있다.

주석산염 화합물의 Raman 스펙트럼은 3군데($500, 380, 185cm^{-1}$)의 흡수만을 보여주며, 유사하게 포도당염 화합물도 $580, 400, 233cm^{-1}$ 의 3군데의 흡수를 나타낸다. 이들의 관찰로, 주석산염과 포도당염은 zincate-구연산염의 상호작용과는 달리 zincate 화합물을 형성시킴을 알 수 있다. 동시

에, 두 화합물은 각기 다른 라만 흡수(Raman absorption)로 구별된다.

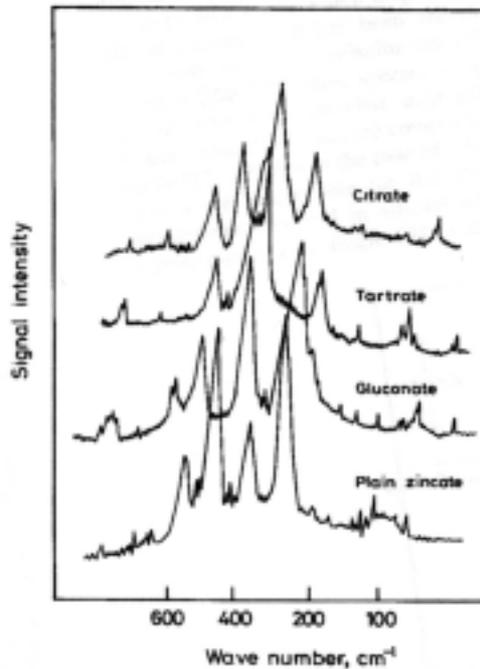


Fig. 2.2 Raman spectra of zincate in the presence of additives (i) sodium citrate, (ii) potassium sodium tartrate and (iii) calcium gluconate. Curve (iv) is the spectrum of plain zincate

일반적으로 첨가제를 포함하고 있는 zincate의 전도성은 첨가제가 존재하지 않는 경우보다 떨어진다. Renuka²³⁾는 zincate의 탁도(turbidity) 분석을 통해, 첨가제에 따른 산화 아연의 용해도 감소 효과는 포도당염 > 주석산염 > 구연산염의 순이며, 주석산염과 포도당염의 경우 둘다 농도와 관련하여 전도성 값이 저하된 다음 상승한다고 하였다. 또한 3.0M NaOH에서의 아연 순환-전압전류법(cyclic voltammogram) 연구에서,

anodic과 cathodic 과정의 피크(peak) 전류는 구연산염이 없는 NaOH 단독의 경우보다 존재하는 경우에서 높은 반면에, 주석산염과 포도당염의 경우보다 i_p 값이 낮다고 보고하였다. 구연산염의 경우 피크 전류의 크기가 큰 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 구연산염에서의 anodic 피막(film)은 NaOH 단독의 경우에서 형성된 피막보다 다공성(porous)이 크고 응집성(coherent)이 낮으므로, 구연산염은 복잡한 상태의 용액 내에서 ZnO/Zn(OH)₂가 존재하도록 돕는 것이다. 또한 산화 아연 전극의 다중 순환-전압전류법(multiple cyclic voltammetry)을 통해, 구연산염이 타 첨가제들보다 충전 유지력이 뛰어나며, 결과적으로 구연산염은 아연을 사용하는 셀에 대한 전극 첨가제뿐 아니라 전해질 첨가제로도 유용하다고 보고하고 있다.

2.3.3 사삼산화납(광명단 ; Red lead; Pb₃O₄)의 영향^{26, 27)}

과거 Zn/AgO 셀에 널리 사용되었던 Hg(수은)의 경우 HgO는 높은 수소 과전압을 나타내므로, HgO의 첨가는 부식을 최소한으로 대기시키고 시효(ageing) 거동을 강화하며 형상 변화(shape change)를 최소화하는 유용한 효과를 가지는 것으로 보고되어왔다²⁸⁾. 하지만 이러한 첨가제로서의 HgO는 1차 전지셀에서 단기간에 높은 가동전압을 필요로 할 때에는 보다 향상된 안정한 전압을 공급하지만, 장수명 사이클(long-cycling) 전지셀(즉, 일반적인 2차 전지)에서는 Zn 극판의 부식을 가속화시키고 때로는 형상 변화를 야기시킬 뿐 아니라 사용하지 않은 경우에 비해 사이클 수명이 더 짧아지는 결과를 가져온다. 따라서 현재는 이러한 이유와 환경적인 이유로 말미암아 더 이상 2차 전지에서는 수은을 사용하지 않는다는 연구 결과도 있다²⁸⁾.

현재 가장 일반적으로 널리 쓰이는 첨가제는 카드뮴(Cd)와 납(Pb)을 사용하는데, 단독으로 혹은 1%: 2% 정도의 비율로 혼합하여 사용하기도 한다.²⁹⁾

본 연구에서는 이중 Pb 이온(실험에 사용된 부식 억제제는 Pb_3O_4)을 Zn 전극의 부식억제제로 사용하여 보았다.

Pb 산화물이 첨가된 알카리 2차 전지용 아연 anode는 충전 시 anode에서 금속이 균일하게 분포되게 하는 효과가 있다³⁰⁾. Zn의 전착(electrodeposition)에 대한 Pb의 효과는 Zn과의 동시전착(codeposition)³¹⁾ 때문에 발생하게 되는데, Pb가 우선성장위치에 전착하여 Zn의 지속적인 성장을 억제하여 새로운 결정성장이 발생하도록 이끌기 때문이다. 이로써 미세한 결정립 크기(grain size)와 균일한 전착층을 얻을 수 있게 된다.

Zn dendrite의 형성은 선형 확산 제어(linear diffusion control)하에서의 피라미드형 성장(pyramidal type growth)에 의해³²⁾ 시작되며 전해질 첨가제는 특정 위치(specific site)에 흡착되어 dendrite의 형성을 억제하게 된다. $10^8/cm^2$ 의 나선 전위 결함(screw dislocations defect)이 존재할 때 피라미드 성장과 dendrite가 형성되므로 피라미드 성장을 막기 위해서는 적어도 10^8 의 분자가 필요하며³³⁾ 이것은 약 10^{-6} 범위(coverage)에 해당한다.

F. Mansgeld와 Gilman³¹⁾은 전해질에 Pb 이온이 첨가되면 Zn의 전착시 -200mV분극에서 얻은 전착층의 형태(morphology)는 매우 작은 결정으로 구성된 둥근 모양(rounded tip)의 조밀한 원주(compact cylinder)모양이었고 Pb 이온을 첨가하지 않았을 때 나타났던 dendrite가 사라졌다고

보고하고 있다. 이것은 이 Pb가 우선성장 위치에 전착하여 Zn결정의 지속적인 성장을 억제하여 새로운 결정립(grain)의 생성이 촉진되었기 때문이라 판단된다.

Pb와 Zn이 동시전착되면 결정립 미세화 효과(grain refinement effect)와 동시에 Pb는 Zn 전착층의 형태와 우선성장방향 (preferred orientation)에 영향을 미친다.^{31,34)}

Pb의 격자상수 (lattice parameter)는 3.49 \AA 로³⁵⁾ 격자상수(lattice parameter)가 2.66 \AA 인 Zn이 Pb 기지(substrate)에 전착되면 격자상수 차이(lattice mismatch)가 큰 Pb 기지에서는 기본면(basal plane)에 수직방향으로 Zn이 전착된다.

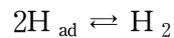
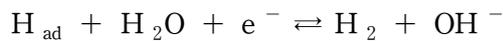
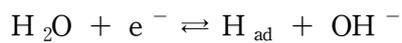
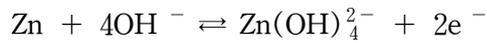
D. J. Mackimmon, J. M. Brannen의 보고에 의하면 Zn전착층에 Pb함량이 증가하면 전착층은 수직인 방향(perpendicular)으로 형성된다^{36,37)}고 보고하였다.

Zn의 전착시에 첨가제가 Zn보다 귀하면(noble) 첨가제가 우선적으로 전착된다. 전착된 첨가제의 수소발생 과전압(hydrogen evolution over voltage)이 작으면 이 첨가제는 수소발생을 증가시켜 Zn전지의 전류효율 감소를 초래하게 된다. 따라서 수소발생 과전압이 높은 Pb가 첨가제로 사용된다.

Pb를 포함하는 전해질에서는 전류밀도가 감소하게 되는데 수소발생반응이나 Zn 전착반응이 발생하는 활성화된 표면(active site)위에 Pb^{2+} 가

흡착되거나 동시전착 되기 때문이다. Pb는 Zn보다 수소발생 과전압이 커서 Zn 전착의 전류효율을 높여 주지만 Pb가 Zn의 전착을 방해하므로 Zn의 전착에 해당하는 전류밀도는 낮아지게 된다.

6N KOH, 25°C에서 Zn의 부식(corrosion), 분극(polarization)거동은 혼합-전위 이론(mixed-potential theory)으로 설명할 수 있는데 다음의 반응에 따라 발생한다.



Zn-Pb 합금³⁸⁾의 부식속도가 Zn의 부식속도보다 낮은 것으로부터 Zn전극 반응시 전극 혹은 전해질에 Pb를 첨가하면 수소발생속도를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 Dirkse와 Timmer³⁹⁾에 따르면 KOH의 농도가 증가하고 ZnO로 포화된 용액에서는 수소발생량이 감소한다고 보고하였다.

E.J.Frazer³⁷⁾에 따르면 순아연(pure Zn) 전착층위에서의 수소발생이 Zn-Pb(0.04wt%) 전착층에서보다 5배에서 10배정도 더 컸다. 쿨롬 효율(Coulombic efficiency)에 대해 Pb가 끼치는 장점은 Pb가 수소발생 과전압이 더 크다는 사실로부터 예측할 수 있으며 수소발생전류감소는 모든 Pb가 각각의 분율로 계산하였을 때보다 훨씬 더 컸다. 이와 같은 사실

로부터 Pb가 전체 전착층의 거동을 변화시킨다는 생각을 할 수 있다.

Einerhand, Visscher, Barendrecht⁴⁰⁾는 충전시 발생하는 수소형성은 매우 작으며 전기화학적으로 Zn가 환원될 때 전기화학적으로 생성되는 수소보다 Zn의 부식에 의해 주로 수소가 형성된다고 예측하였다.

Z. Mao, S. Srinioasan, A. J. Appleby⁴¹⁾는 Prentice와 Chang 모델, Hampson 모델을 조합하여 다음과 같은 Zn 전착 메커니즘(deposition mechanism)을 제시하였다. 그리고 이 모델에 Wiart 모델을 접합시키면 자가 촉매 메커니즘(autocatalytic mechanism)이 Zn의 전착 반응에 커다란 영향을 끼치게 됨을 알 수 있다.



Zn 전착 전위(deposition potential)는 수소발생전압보다 훨씬 부정(negative)이므로 반응 (20)은 항상 일어나게 된다. 전극 표면이 계속적으로 전착되는 Pb로 덮이게 되면 반응 (23)이 억제되는데 Pb의 수소발생 과전압이 Cu, Zn의 수소발생 과전압보다 크기 때문이다. Zn의 전착은 점차적으로 음의 방향에서 일어나는 반응 (24)에 의존하게 된다.

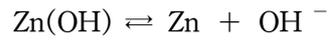
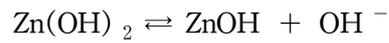
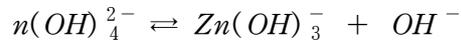
Shivkumar, G. Paruthimal Kalaignan, T. Vasudevan²⁷⁾에 따르면, Pb_3O_4 를 첨가한 경우 시효(ageing)뿐만 아니라 부식 거동도 상당히 양호하지만, 이 첨가제는 사이클 동안 대극(counter electrode) 상에 납을 전착(deposited)시켜 전지의 관점에서 유해(플러스 전극의 성능저하)하게 되는 단점을 가지고 있다고 하였다. Pb_3O_4 의 경우, 0.5와 1%의 낮은 조성이 아연 부식을 줄이는 데에 가장 효과적이며, 1.5%의 조성이 가벼운 내식성을 가지는데 반하여, 2.0% 첨가제 조성은 거의 66%나 부식 촉진을 야기한다고 보고하였다. 또한 첨가제가 과량으로 첨가되면 오히려 Pb에 의한 dendrite형성도 발생할 수 있다고 보고되고 있다.^{30, 35)}

이와 같은 사실에서 낮은 조성의 Pb첨가제는 불순물로 작용하고 cathodic 반응의 과전압을 증가시키는 상태가 될 수 있지만, 높은 조성에서는 첨가제가 전극 상에 일종의 세퍼레이터 형상으로 존재하여 국부 전지의 cathode 역할을 함으로써 아연의 부식을 보다 촉진시키는 것으로 판단할 수 있다.

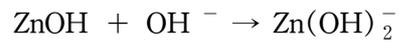
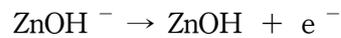
2.4 충·방전시 Zn의 용해 및 전착 메커니즘

2.4.1 KOH용액 중 Zn의 anodic 용해 메커니즘

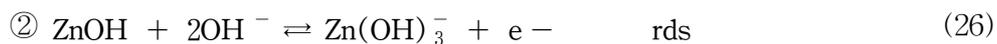
지금까지 Zn의 전착과 용해의 메커니즘에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으며 Bocris, Nagy, A.Damjanovic⁴²⁾은 0.1M~3.0M KOH 0.0001~0.5M zincate 농도범위에서 정전류법(galvanostatic transient technique), 정전위법(potentiostatic transient technique)을 사용해서 다음과 같은 4단계 메커니즘을 제시하였다.

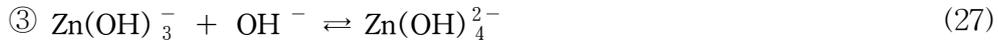


Dirkse⁴³⁾는 전해질의 전체 이온 농도(total ionic strength)를 조절하여 미결합된 물(unbounded water)의 농도를 일정하게 유지한 후 반응에 대한 교환전류밀도를 측정하여 OH^- 와 zincate 이온들의 반응차수를 결정하였다. Bockris와는 다른값을 얻었는데 이는 이온 농도가 변화함에 따라 OH^- 와 $\text{Zn}(\text{II})$ 의 반응 역학(kinetic)의 변화에 기인한다고 판단된다. Dirkse가 제시한 Zn 전극 반응 메커니즘은 다음과 같다.

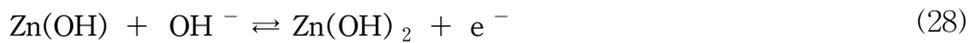


Chang과 Prentice⁴⁴⁾는 알카리 전해액에서 Zn의 용해 실험에서 Zn의 양극용해에 대한 3 단계 메커니즘을 제시하였다.

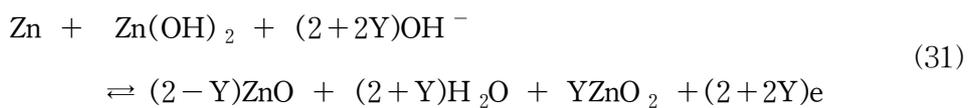




그후엔 Chang, Prentice, Xunig Shan⁴⁵⁾이 이 모델을 기초로 하여 Zn전극의 부동태 모델을 제안하여 전위가 더욱 anodic (positive)방향으로 이동되면 경로 (28)에 의해 용해도가 작은 수산화 아연 피막(Zn hydroxide film [Zn(OH)₂])이 형성된다고 보고하였다. 이 경우 (25), (26), (27)에서 anodic 용해가 활발하게 일어났을 경우와 비교해서 전류가 크게 감소하게 된다.



그리고 (30) (31)과 같은 방법으로 oxides와 perioxide가 형성되어 부동태가 진행된다고 주장하였다.



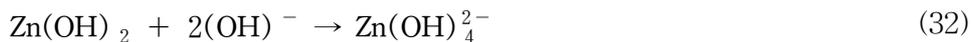
Epelboin, Ksouri, Wiart⁴⁶⁾는 Zn의 전기적 결정화 (Electro-crystallization)가 일어날 때 자가 촉매 단계 (autocatalytic step)를 포함하는 다음의 단계를 제안하였다.



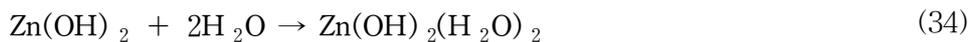
또한 전극계면에는 수소(hydrogen), 음이온(anion), Zn^{2+} 양이온(cation)의 세 가지 종 이상이 흡착되어(adsorption)되어 있음을 주장하였다. Zn의 전기적 결정화가 일어나는 메커니즘에서 자가 촉매 단계로 1가의 중간생성물(monovalent intermediate)이 형성되는 과정이 중요한 역할을 하며 또한 전기적 결정화 효율에 수소흡착이 미치는 영향을 설명하였다.

2.4.2 Zn의 anodic 용해, 그리고 $Zn(OH)_2$ 및 ZnO의 형성과 재용해

Zn전극에서 변환 전이 반응(charge transfer reaction)에 의해 $Zn(OH)_2$ 가 형성되면 $Zn(OH)_2(H_2O)_2$, $Zn(OH)_3(H_2O)^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)(H_2O)_3^+$ 이러한 종들[47~49] 중 하나가 형성될 수 있다. 전극표면에서 리간드(ligand) OH와 H_2O 중 어떤 것을 사용할 수 있느냐에 따라 생성되는 종은 달라진다. 33wt% KOH보다 더욱 고농도의 용액에서는 K^+ 와 OH^- 이온을 수화(hydrate)⁵⁰시킬 물(water)이 고갈되어서 $Zn(OH)_2$ 는 반응(32)에 한정되게 된다.



그러나 OH^- 이온이 $Zn(OH)_2$ 와 결합하면 OH^- 들은 수화(hydration)되어 있던 물분자를 방출하게 되어 다음의 두 반응이 발생하게 된다.



$\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ 혹은 $\text{Zn(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 는 ZnO 에 대해서 불안정하므로 다음과 같은 반응이 진행된다(Fig. 2.3).

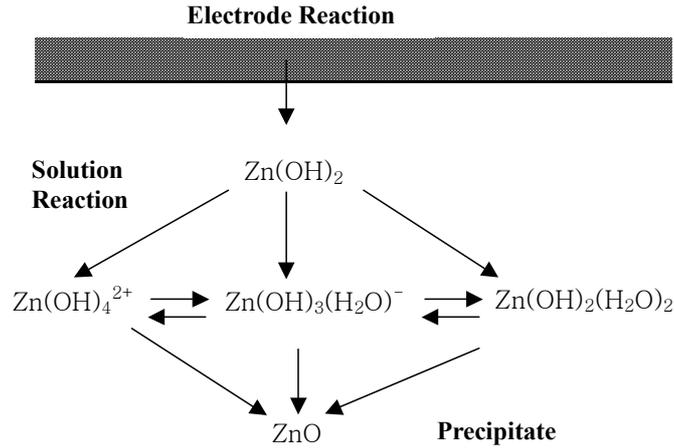
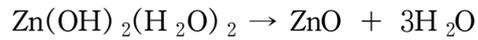
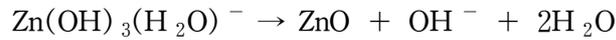


Fig. 2.3 Summary of reaction to form zincate



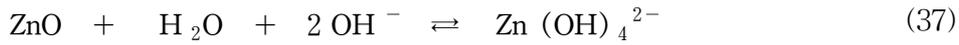
Zn은 전기화학적으로 용해시 중간 종(intermediate species)을 거쳐 최종적으로 Zn(OH)_4^{2-} 가 된다. 초기 용해과정은 (35)식에 의해 진행된다.



대략적으로 선형 전류-전압(linear current-voltage)거동을 나타내는 전위보다 높은 전위에서는 즉, Zn/ZnO 가역 전위(reversible potential)^{51,52)}를 초과하는 전위에서의 주된 전극 반응은 다음과 같다.



전극위에 ZnO가 형성되면 수산화물(hydroxide)과 반응하여 zincate 이온을 형성하는데 다음과 같은 반응으로 진행된다.



전극 근처의 전해질이 zincate로 포화되면 다공질의 type-I 피막(film)인 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 전극 표면에 석출하게 된다. type-I 피막의 용해는 반응 (37)에 의해 진행되는데 용해반응은 다공성 피막(porous film)내의 pH가 ZnO가 더이상 용해되지 않을 정도에 이를 때까지 진행하며 ZnO가 녹지 않을 단계에 이르면 전극상에는 type-II의 치밀한 ZnO 피막이 형성된다.

용해 전류(dissolution current)가 감소하면 zincate농도의 감소와 함께 pH가 증가가 진행되며 이와함께 type-I의 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 피막과 type II의 ZnO 피막의 재용해⁵³⁾가 발생한다.(Fig. 2.4)

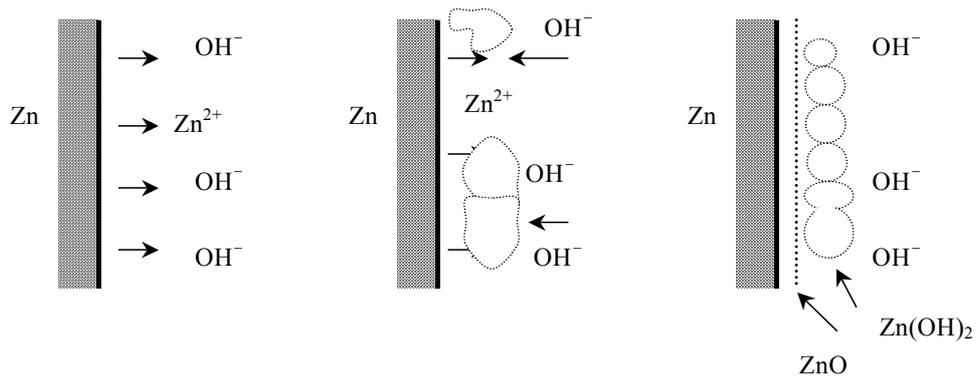


Fig. 2.4 Schematic diagrams of dissolution and oxide film

formation in anodic oxidation of Zn illustrating the participation of transport of Zn^{2+} and OH^{-} ions

2.4.3 Zn 전착 시 dendrite와 성장 층(growth layer)의 형성

Dendrite는 단결정(mono-crystal)로 이루어져 있으며 성장에 따라 1차, 2차 가지(primary, secondary branch)형태를 갖게된다. Dendrite 성장 방향은 조밀격자 방향(closed-packed lattice direction)이며 용융금속 응고시 생성된 dendrite가 급속히 자라나는 것처럼 전착(electrodeposition) 시에는 고전류밀도에서 유사한 dendrite가 형성된다. 전착된 dendrite의 형상은 주로 격자(lattice)에서의 우선성장 방위에 의해 결정된다. 성장 층(growth layer)은 결정면(crystal face)위의 활성 중심(active centre)에서 시작하여 측면방향으로 성장하며 나선 전위(screw dislocation)나 나선형 성장(spirals growth)에 의해 형성된다.

강알칼리용액(alkaline solution)에서 Zn의 전착(electrodeposition)이 일어날 때 전착은 전극 반응에 의해 율속되는 과전압(overpotential)이 낮고 전류밀도(current density)가 낮으며 물질 이동(mass transport)이 빠를 경우에 균일하고 밀도 높은 Zn 전착층을 얻게된다.⁵⁴⁾

과전압이 높고 전류밀도가 높고 물질 이동이 낮을 경우에는 dendrite⁵⁵⁾가 형성된다. 위와 같은 두 극단적인 경우의 사이에서 이끼형 전착(mossy deposit)이 형성된다. 이끼형 전착이 형성되는 것은 Zn의 물질 이동 제어(mass transport controlled)하에서 전착됨과 동시에 수소가 발생⁵⁶⁾하기 때문이다. 전지 전해액(Battery electrolytes)에서 Zn은 주로

Zn(OH)_4^{2-} 로 존재하며 Zn(OH)_4^{2-} 가 전극으로 이동하는 속도는 실제 전지 전해액에서의 전자 이동 속도(electron transfer rates)에 비해 느리다. 문헌⁵⁷⁾에 의하면 Zn 전착(deposition)은 -100mV 분극(polarization)에서 육각 피라미드(hexagonal pyramid) 형태의 에피택셜 성장(epitaxial growth)이 관찰된다고 보고하고 있다.

3. 실험 방법

3.1 극판 제작

3.1.1 음극판의 제작

음극판의 구성은 전도성이 좋은 silver mesh를 지지체로 하여 silver tap 그리고 활물질인 아연으로 하였으며, 분말 상태의 ZnO를 이용하였다. Fig. 3.1은 아연 전극의 제조 공정을 Flow chart로 나타낸 것이다. 금형에 silver mesh의 기판을 놓고 그 위에 ZnO 분말을 채운 다음, 60 ton의 프레스를 이용하여 1차 프레스 공정을 거친 후 전기화학적으로 환원시켜 극판을 성형한 후 수세 공정을 거쳐 40 ton의 2차 프레스 과정과 건조를 통하여 제작하였다. 사용된 ZnO 분말은 Aldrich chemical Company, U.S.A 의 제품으로 순도 99.9%이다. ZnO 분말은 사용하기 전 Decarbonation 공정을 거쳐, 극판에 남은 carbon이 전해액과 반응하여 K_2CO_3 를 생성하는 것을 방지하였다. 이 탄산칼륨은 다음과 같이 극판의 기공에 침착되어 극판의 성능을 저하시킨다.



아래의 Fig. 3.1은 아연 극판의 제조 공정을 Flow chart로 나타낸 것이다.

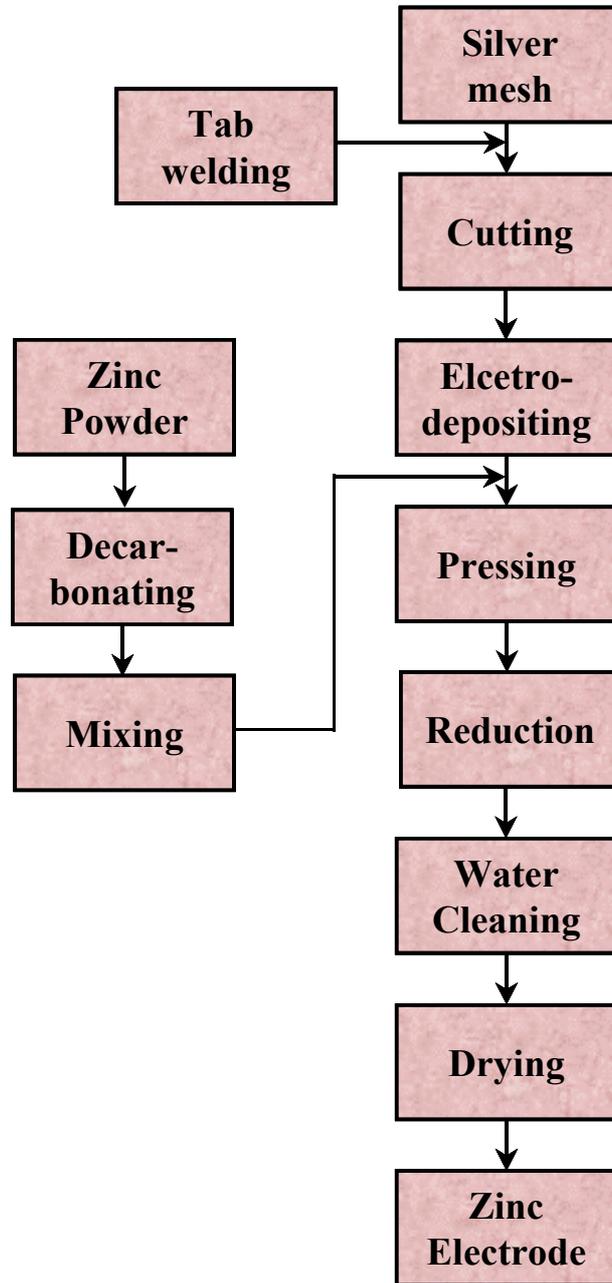


Fig. 3.1 Process of Manufacturing Zn plate

3.1.2 양극판의 제작

가장 일반화된 은극판의 제조 기술은 지지체인 은 mesh에 은 분말을 압착시켜 소결시키는 방법이 있다.

기본 원재료인 입자의 크기가 1-10 μm 인 고순도의 은분을 Rolling 공정에 의해 지지체인 은 mesh에 40ton의 압력으로 압착한 후 소결로에서 약 650 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 소결시킨다. 소결된 극판 sheet를 필요한 크기로 절단한 다음, 극판 전하량의 이동 통로인 은으로된 탭을 극판에 용착한다. 완성된 생극판은 전기 화학적으로 충전된 상태를 만들기 위해 산화(oxidation)공정을 거치며 이 공정 동안에 백색의 소결 극판이 산화은인 Grey-black의 색깔을 띠며 충전된 극판이 된다.

다음으로 수세공정을 거치며 수세수는 정제수를 사용하여 극판 산화공정에서 묻은 수산화 칼륨(KOH)를 제거하였다.

이 양극판은 Charge-Discharge Cycle life test에 음극판인 아연 극판의 대극으로 사용되었다.

Fig. 3.2 는 산화은 극판의 제조 공정을 flow chart로 나타낸 것이며, Fig. 3.3은 완성된 Zn plate와 AgO plate의 모습과 AgO plate의 내부와 외부 Seperator의 실제 모습이다.

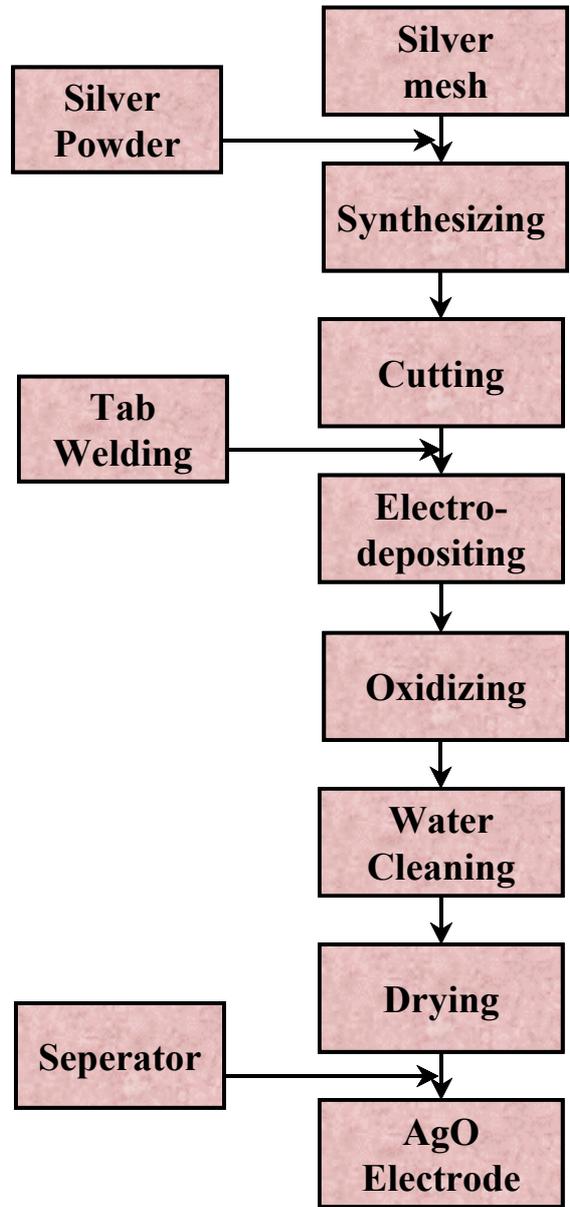


Fig. 3.2 Process of Manufacturing AgO plate



(a) Zn plate

(b) AgO plate



(c) Inner Separator

(d) Outer Separator

Fig. 3.3 Photographs of Zn plate & AgO plate and inner & outer Separator

3.2 전해액과 첨가제의 조성

KOH, ZnO, Pb₃O₄는 모두 일급을 사용하였고 전해액은 deionized water를 사용하여 제조하였고, 본 실험에서 사용한 모든 KOH농도는 40 wt%로 고정하였다.

전해액은 첨가제를 투입하고 나서 하루 이상 밀봉하여 공기와의 접촉을 차단하여 방치한 다음, 깔때기로 걸러서 준비하였다.

Table 3.1 Quantity of Additive

Pb ₃ O ₄	Ca(OH) ₂	Sodium Citrate	Potassium Sodium Tartrate	Calcium Gluconate
0.5wt% 1.0wt% 2.0wt%	0.4 wt%	0.025M	0.025M	0.025M

Table 3.2 Composition of Additive

1	2	3	4	5	6
No Add.	only Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄ + Ca(OH) ₂	Pb ₃ O ₄ + Citrate	Pb ₃ O ₄ + Tartrate	Pb ₃ O ₄ +Gluconate

3.3 성능 분석 시험

3.3.1 자연전위 측정 (Potential vs. Submerged time) 시험

이미 성형된 아연 전극을 3cm×3cm의 면적으로 절단하고 다시 1cm×1cm의 면적을 제외한 나머지를 epoxy coating 하여 절연 시켰다.

다음으로 Pb_3O_4 의량을 각각 0.5wt%, 1.0wt% 그리고 2.0wt%와 4가지 종류의 첨가제 $Ca(OH)_2$ 0.4wt%, Citrate, Tartrate 그리고 Gluconate 0.025M씩을 함께 조합하여 KOH 40wt%에 첨가하고 다시 이 전해액에 하루 이상의 시간이 지난 다음 epoxy coating한 시편을 침지시켜 21일간 자연 전위를 측정하였으며, 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. USA의 Fluke 97을 사용하였다.

3.3.2 분극 특성 시험(Potentiodynamic polarization test)

먼저 첨가제가 양극과 음극의 분극 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 농도 40%의 KOH 전해액에 상기 3.2절의 첨가제를 첨가하여 Zn 극판의 분극 곡선을 구하였다.

분극 시험기는 Gamary Instruments, Inc. U.K.를 사용하여 측정하였고, Counter 전극으로는 Pt 전극을 사용하였고, reference electrode는 고농도의 알카리 용액에서 안정한 Hg/HgO 전극을 자체 제작하여 사용하였으며, Working electrode는 이미 성형된 아연 전극을 다시 3cm×3cm의 면적으로 절단하고 다시 1cm×1cm의 면적을 제외한 나머지를 epoxy coating 하여 절연시켜 제작하였다. 분극 조건은 $V_{initial} = -0.5V$, $V_{final} = +1.5V$, Scan rate = 1mv/sec 그리고 delay time=3,000sec로 두었다.

3.3.3 충·방전 가속 사이클 수명시험

충방전 사이클 테스트는 일본 Hokuto Denko 사의 HJ 2010 Charge/Discharge Unit를 사용하여 전류를 흘려 주었고, IBM PC를 사용하여 자체 제작한 프로그램으로 자료를 수집하여 분석하였다. 충방전 시험시 주위온도는 cell을 항온조에 침지하여 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였고, 양극과 음극의 사이는 약간의 간격을 두었다.

Table 3.3 Condition of Charge-Discharge Cycle Life Test

	Voltage	Ampere	Time
Discharge	1.5V	5A	70min
Rest time			10min
Charge	2.5V	2A	10min
Rest time			10min

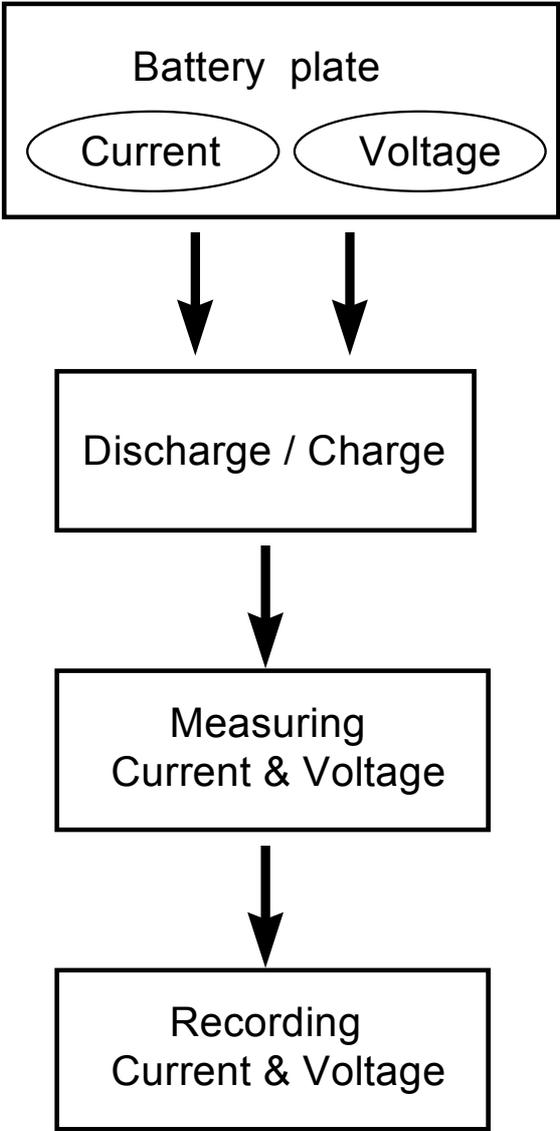


Fig. 3.4 Flow chart of Measuring Charge-Discharge Cycle Life Test

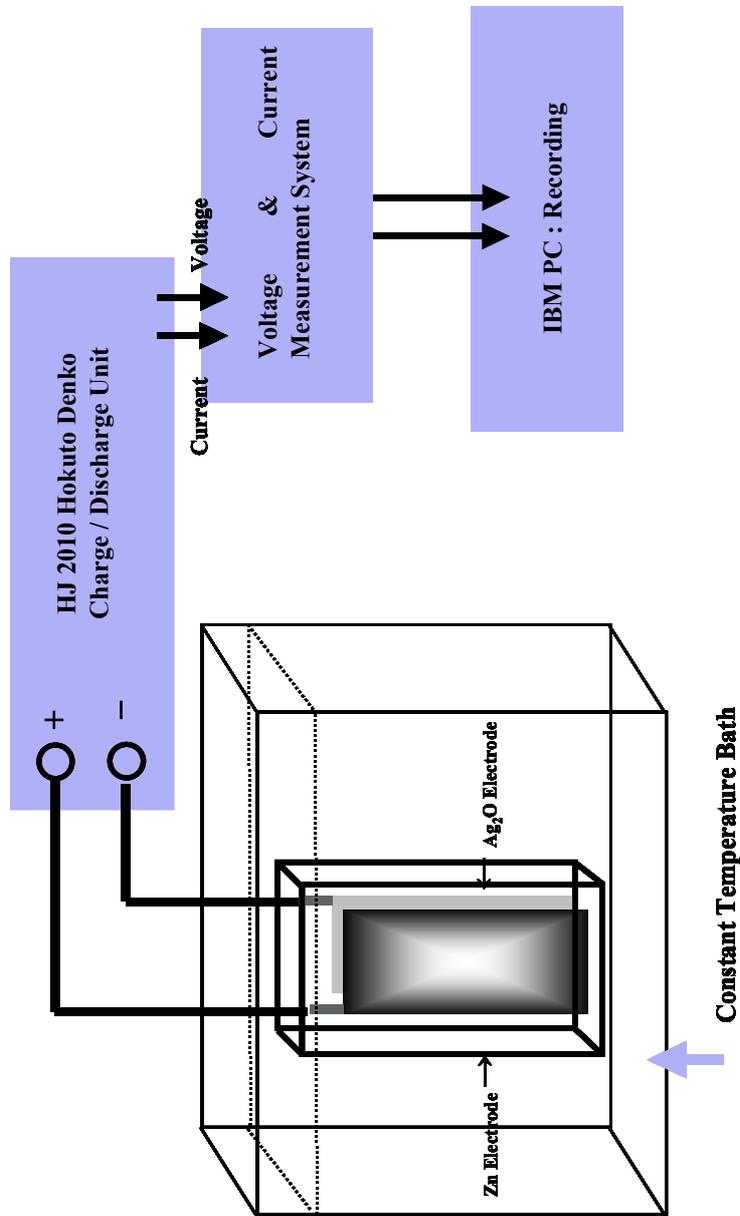


Fig. 3.3 Charge-Discharge Cycle Life test Equipment System

3.3.4 SEM 측정

6가지 종류의 전해액(No Additive, Only Pb_3O_4 , $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Citrate}$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Tartrate}$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Gluconate}$)에 각각 Zn 시편을 3, 5, 7일 동안 침지시킨 다음, 전해액에서 꺼집어내어 deionized water로 표면이 손상되지 않게 Zn 시편을 가볍게 세척하여 상온에서 충분히 건조하여 전해액 침지 후 시간의 경과에 따른 시편의 표면상태를 관찰하였고, 또한 6가지 종류의 전해액을 만들어 Zn-AgO cell을 조합하여 Charge-Discharge Cycle life test를 5 cycle을 행한 다음 시편을 전해액에서 꺼집어내어 아연 극판을 상온에서 충분히 건조한 다음 SEM 촬영을 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 자연전위 측정

Pb_3O_4 는 아연 전극의 부식능을 향상 시켜주는 것으로 알려져 있지만 과도한 양이 첨가되면 전지의 기전력에 악영향을 미친다. 따라서 어느 정도의 양을 첨가할 것인가를 결정하여야 한다. Fig. 4.1.1은 Pb_3O_4 의 량을 각각 0.5wt%, 1.0wt% 그리고 2.0wt%와 전지의 기전력을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려진 4가지 종류의 첨가제($Ca(OH)_2$, Citrate, Tartrate 그리고 Gluconate)를 조합하여 40wt%의 KOH 전해액에 침지시켜 21일간 자연 전위를 측정하였다. 1.0wt%와 2.0wt%를 넣은 경우는 전지의 기전력을 지나치게 떨어뜨려 비록 부식능을 향상시키더라도 첨가제로서의 가치를 상실하였다. 0.5wt%의 경우 전지로서의 기전력을 크게 떨어뜨리지 않고 계속적으로 안정된 전위값을 나타내었다.

Fig. 4.2.2는 0.5wt% Pb_3O_4 와 4가지 종류의 첨가제($Ca(OH)_2$, Citrate, Tartrate 그리고 Gluconate)를 조합한 것을 다시 14일간 40wt%의 KOH 전해액에 침지시켜 전위값을 확인해 본 것이다. 이 경우 4가지 종류의 첨가제가 모두 아연 전극의 기전력을 초기값보다 미약하게나마 부방향으로 떨어뜨려 아연전극의 기전력을 향상시킨 것을 알 수 있다.

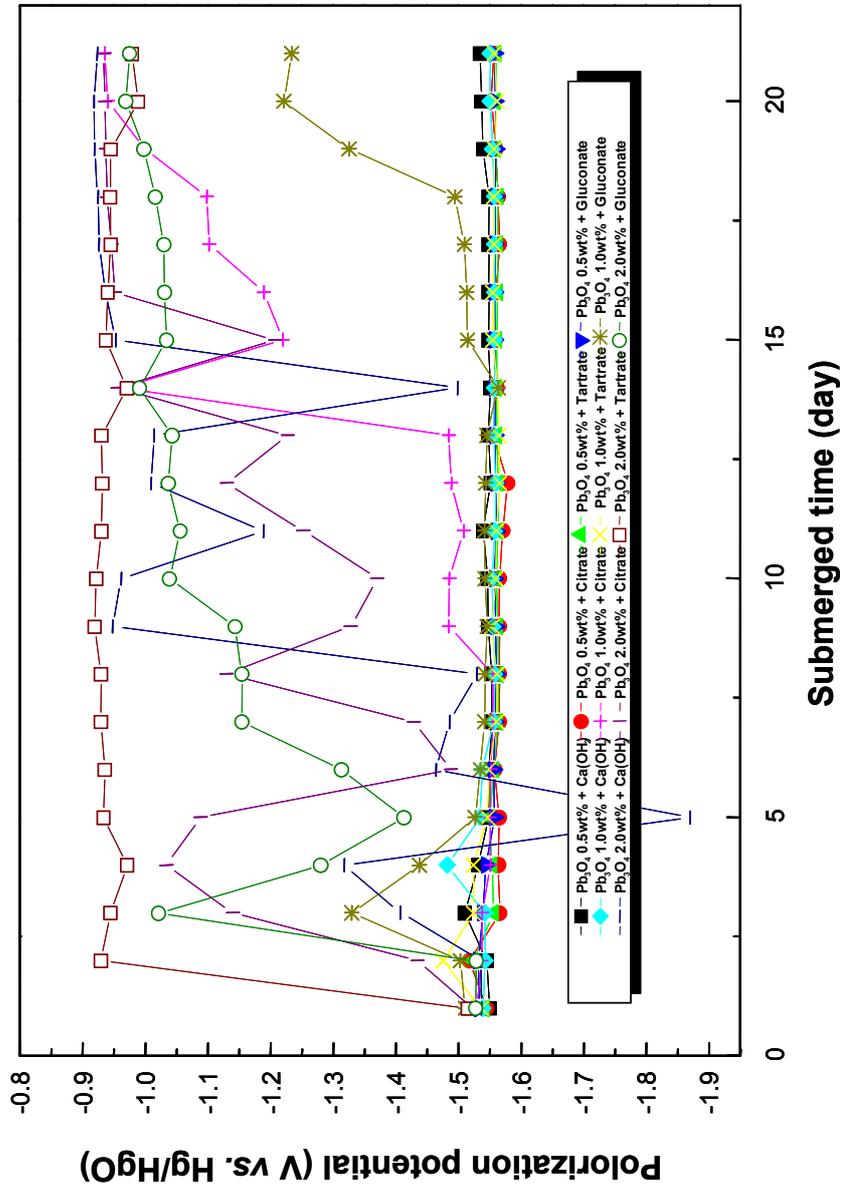


Fig. 4.1.1 Polarization potential during 21days in 40wt% KOH with Pb₃O₄(0.5, 1.0, 2.0wt%), + Additives (Ca(OH)₂, Citrate, Tartrate, Gluconate)

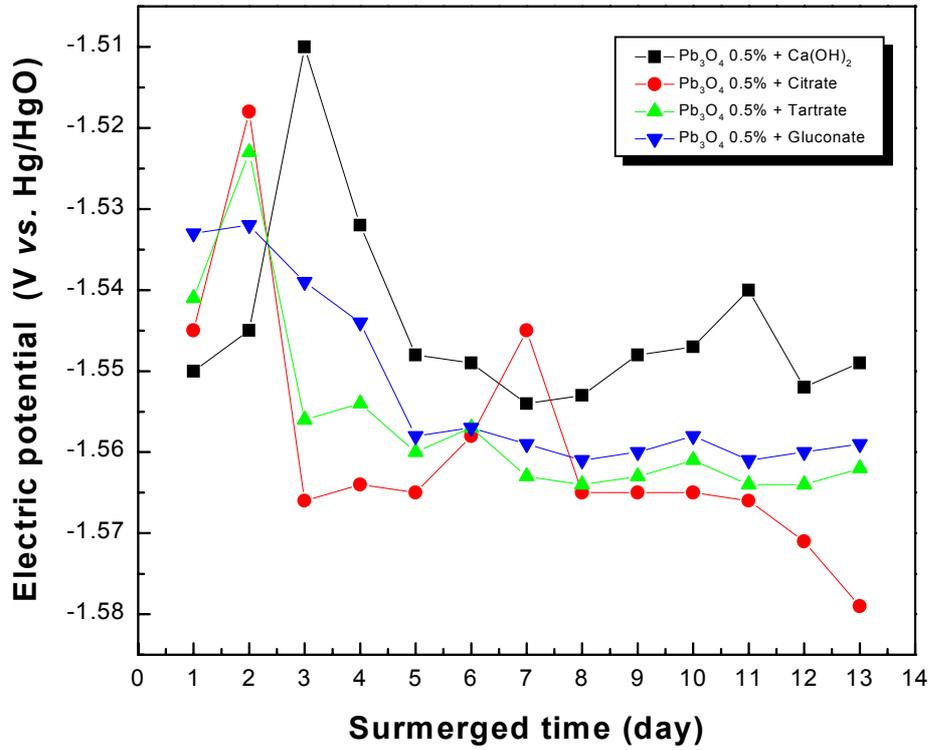


Fig. 4.1.2 Polarization potential during 14 days in 40wt% KOH with Pb₃O₄0.5wt% +Additives (Ca(OH)₂, Citrate, Tartrate, Gluconate)

4.2 분극 곡선

Fig. 4.2.1에서 Fig. 4.2.4는 무첨가와 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우 그리고 4가지 형태의 첨가제를 혼입한 40wt% KOH용액에서 각각 침지후 1시간 후, 3일 후, 5일 후 그리고 7일 후의 Potentiondynamic Polarizaion Curves를 비교한 것이다.

Fig. 4.2.1은 시편을 첨가제의 종류를 달리한 6가지 종류의 전해액에 침지시키고 나서 최소 1시간 이상 경과한 후의 분극 곡선을 비교한 것이다. 아연 전극이 전지로서의 기전력을 가지고 있다고 할 수 있는 범위인 -1.4V에서 -1.8V 사이의 분극 곡선을 살펴보면 초기 전위는 6가지의 경우가 모두 비슷하다. 이 범위에서 부식전류 밀도는 큰 차이를 보이지 않지만 이 범위를 벗어난 -1.4V보다 높은 영역에서는 Pb_3O_4 를 첨가한 경우가 무첨가의 경우보다 훨씬 낮은 부식전류 밀도값을 나타내고 있다. 다른 첨가제를 조합한 경우도 Gluconate와 Pb_3O_4 를 조합한 경우만이 무첨가의 경우와 비슷하고 모두 무첨가의 경우보다 부식전류밀도 값이 낮다는 것을 보여주고 있다. 방전의 경우에 해당한다고 할 수 있는 양분극의 경우를 살펴보면 무첨가의 경우는 양분극의 slope가 가장 분극의 정도가 낮은 것을 볼 수 있다. 이것은 방전시 무첨가의 전위값이 가장 낮다는 것을 의미할 수 있다. 충전의 경우에 해당하는 음분극을 살펴보면 역시 Gluconate와 Pb_3O_4 를 조합한 경우는 무첨가와 비슷한 기울기의 slope를 나타내지만 나머지의 경우 slope가 모두 무첨가 보다 아래쪽에 위치하고 이것은 충전성능이 무첨가의 경우보다 보다 뛰어날 수도 있다는 것을 의미한다.

Fig. 4.2.2는 시편을 첨가제의 종류를 달리한 6가지 종류의 전해액에 침지시키고 나서 3일이 경과한 후의 분극 곡선을 비교한 것이다. 아연 전극이 전지로서의 기전력을 가지고 있다고 할 수 있는 범위인 -1.4V에서

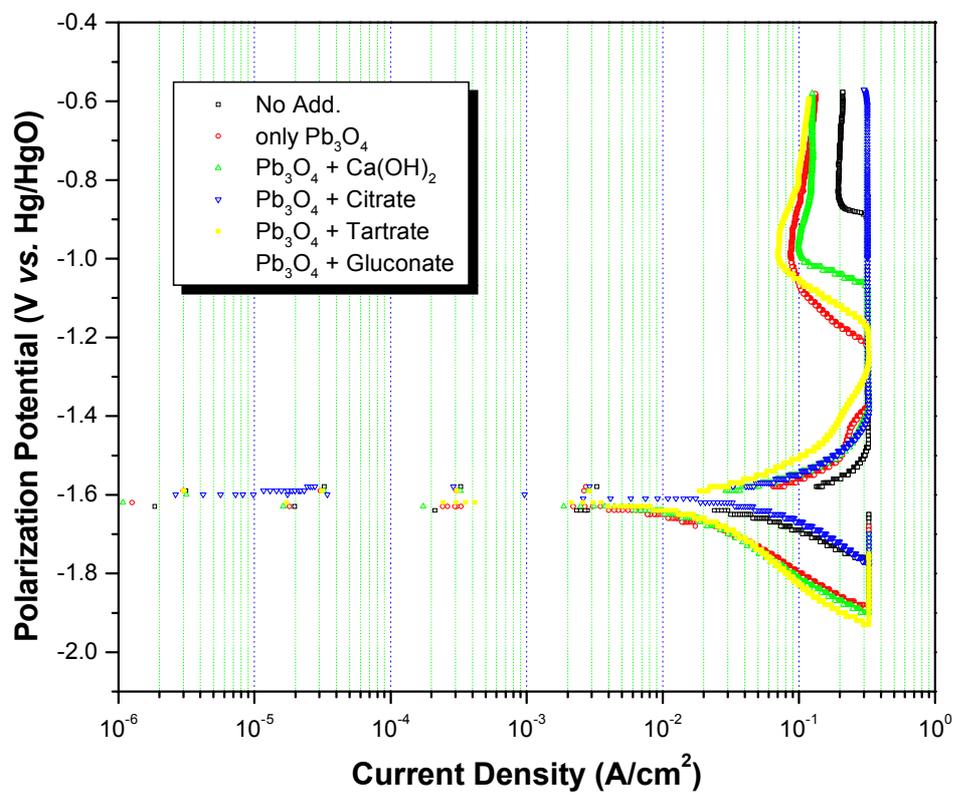


Fig. 4.2.1 Polarization Curves after 1hours

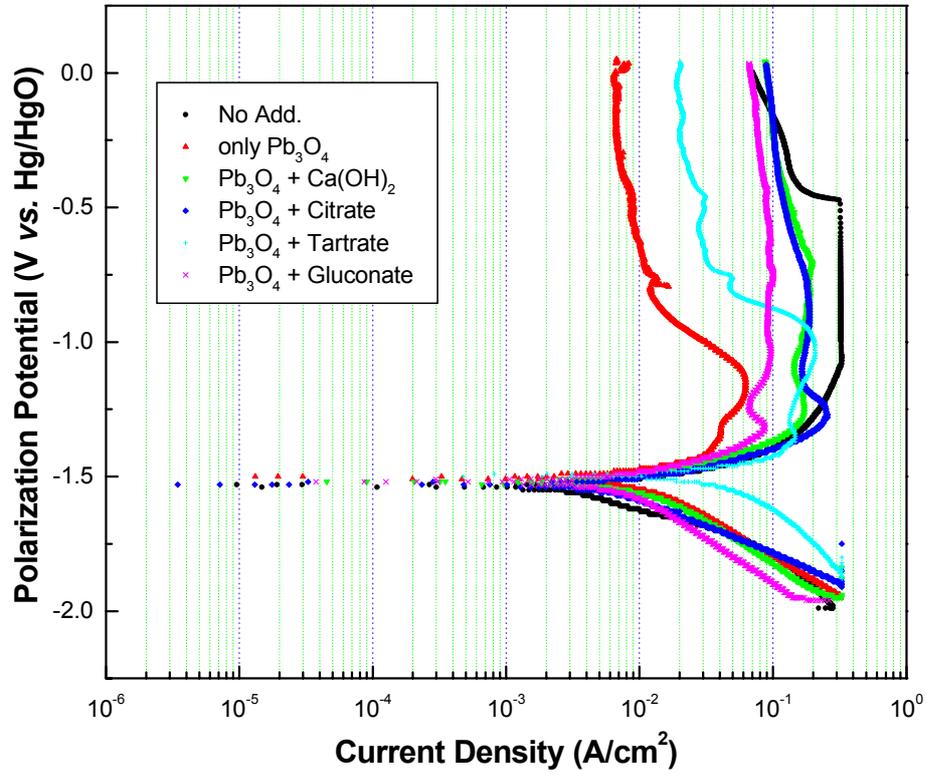


Fig. 4.2.2 Polarization Curves after 3days

-1.8V 사이의 분극 곡선을 살펴보면 초기 전위는 6가지의 경우가 모두

비슷하다. 이 범위에서 부식전류 밀도는 큰 차이를 보이지 않지만 이 범위를 벗어난 $-1.4V$ 보다 높은 영역에서는 Pb_3O_4 를 첨가한 경우가 무첨가의 경우보다 훨씬 낮은 부식전류 밀도값을 나타내고 있다. 다른 첨가제를 조합한 경우 모두 무첨가의 경우보다 부식전류밀도 값이 낮다는 것을 보여주고 있고, $-1.4V$ 보다 높은 전위값에서 대체로 Pb_3O_4 가 가장 낮은 부식전류밀도 값을 가지며 $Pb_3O_4+Tartrate$, $Pb_3O_4+Gluconate$, $Pb_3O_4+Citrate$ 와 $Pb_3O_4+Ca(OH)_2$ 의 순서대로 부식전류밀도 값이 낮아졌다. 방전에 해당하는 초기 전류치에서 보다 귀한값인 $-1.4V$ 까지의 양분극 영역을 비교해 보면 상대적인 큰 차이를 발견할 수 없다. 충전영역에 해당하는 음분극 영역을 살펴보면 $Pb_3O_4+Tartrate$ 가 가장 충전이 늦을 수 있다는 것을 보여주나, 음분극 영역과 양분극 영역에서의 전위차가 가장 낮고, 이것은 $Pb_3O_4+Tartrate$ 가 전지로서의 특성이 보다 뛰어날 수도 있다는 가능성을 보여준다.

Fig. 4.2.3은 침지 5일 후의 분극 곡선을 비교한 것이다. 5일 쯤의 분극 곡선에서는 무첨가의 경우가 부식 전류 밀도의 경우 중간치를 나타내고 Pb_3O_4 와 큰 차이를 보이지 않을 뿐 아니라 충방전 특성도 크게 나쁘지 않게 나왔다. 반면 Pb_3O_4 의 경우 앞의 Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2의 경우와는 달리 상대적인 부식 전류밀도가 높게 나왔다. 이것은 Pb 이온이 전극의 표면에 흡착하고 다시 전극의 Zn이 $Zn(OH)_2$ 로 바뀌면서 dendrite로 성장하면서 탈락하는 과정에서 일시적으로 나타나는 부식전류밀도의 증가로 보인다. 충방전 특성 영역에서는 첨가제에 따른 차이점이 크게 두드러지게 나타나지 않는다.

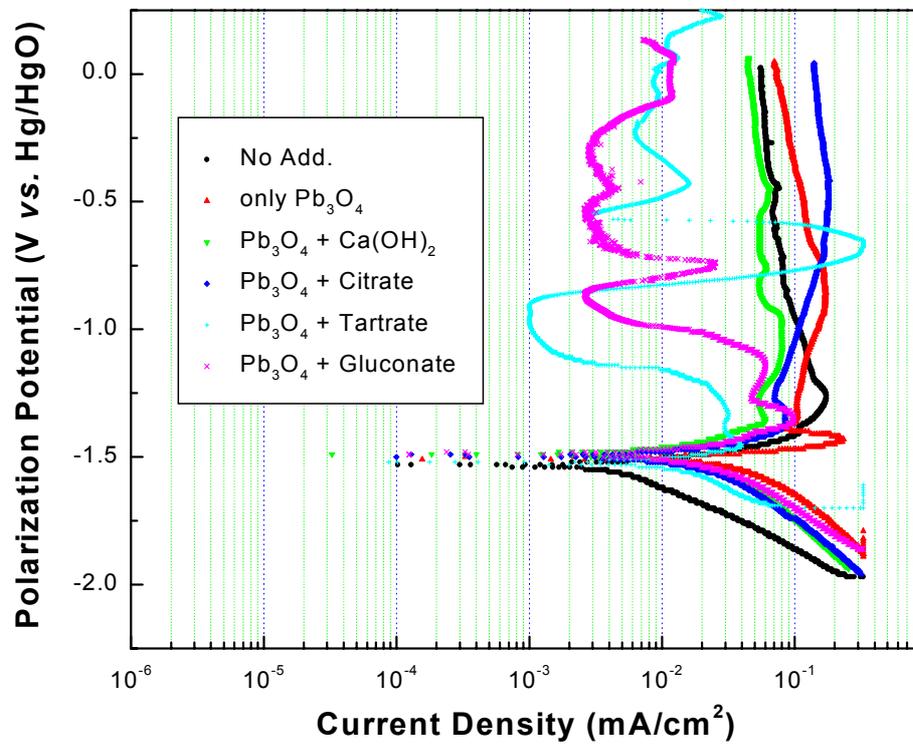


Fig. 4.2.3 Polarization Curves after 5days

Fig. 4.2.4는 침지 7일째의 분극 곡선을 비교한 것이다. 부식전류밀도의 경우 $-1.4V$ 이상의 영역에서 $Pb_3O_4 + Citrate$ 를 첨가한 경우가 가장 전류밀도가 낮았고 그 다음이 PbO_2 를 단독으로 첨가한 경우였고 무첨가의 경우가 가장 부식 전류밀도가 높았다. 충전 영역에서는 $Pb_3O_4 + Tartrate$ 의 경우 충전 영역이 모두 약간 귀한 방향으로 이동하였다는 것이 나타났다. 이것은 실제 전지 cell에서 충방전을 행할 경우 충전과 방전 영역이 동일 전류하에서 구동할 때 다른 첨가제를 넣었을 때와 달리 약간 높은 전위값을 나타낼 수도 있다는 것을 의미한다.

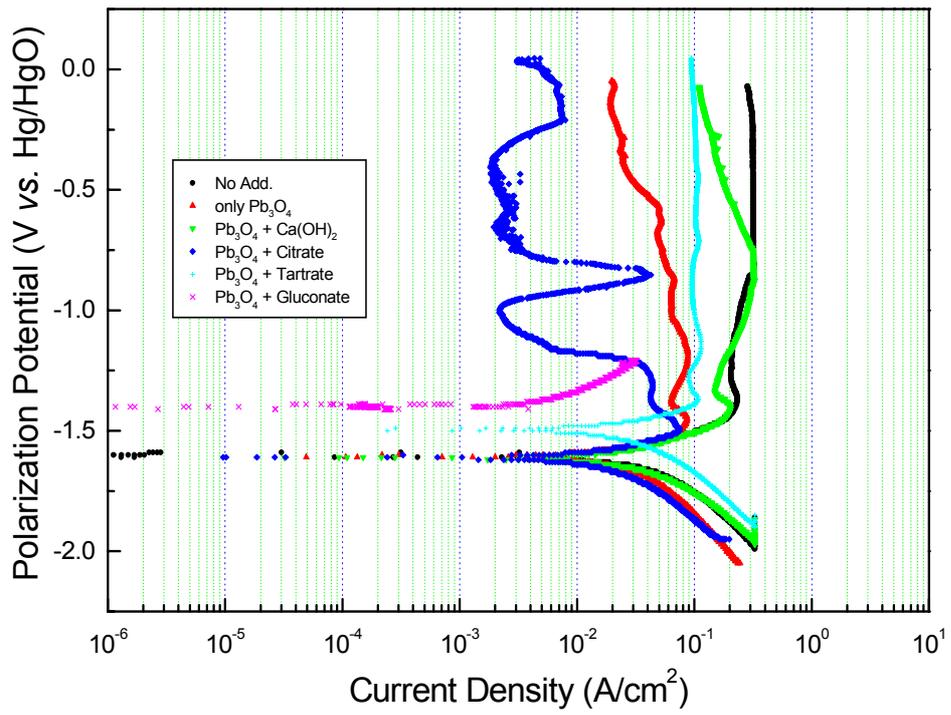


Fig. 4.2.4 Polarization Curves measured after 7days

4.3 충방전 가속 사이클 수명실험

Fig. 4.3.1 ~ Fig. 4.3.5는 1~5 사이클까지의 연속적인 충방전 사이클 결과를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 먼저 10분간의 휴지 전압을 기록하고 다음 70분간 5A의 전류로 방전시킨 다음 10분간의 휴지기를 가진 다음 2A의 전류로 충전시키고 다시 10분간의 휴지기를 가지는 사이클을 5회 반복하였다.

Fig. 4.3.1은 첨가제가 없는 무첨가의 경우인데 제 1사이클에서 제5사이클까지 외형상 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 또한 충방전 전류는 모든 사이클에서 모두 최대값을 계속적으로 유지해 나갔고 그로 미루어 완전 방전, 완전 충전이 이루어 졌음을 알 수 있었다. 그러나 제 1사이클에서 제 5사이클까지 방전시 방전 전압이 점점 하강해 가는 추세를 볼 수 있었고 특히 제 4사이클과 제 5사이클에서는 확실히 방전 종지 전압이 하강 곡선을 그리고 있었지만 방전 종지 전압으로 설정한 $-1.0V$ 까지는 도달하지는 않았다. 충전시는 제 1사이클에서 제 5사이클까지 $-1.8V$ 대의 영역까지는 충분히 도달하였다. 그러나 사이클이 반복됨에 따라 휴지기의 회복 전압의 회복 속도는 조금씩 낮아지는 경향을 보였다.

Fig. 4.3.2는 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우이다. 이 경우 사이클이 시작되기 전의 최초의 동일한 휴지기에서 Zn-AgO cell은 무첨가의 경우와 거의 동일한 전압값인 $-1.8V$ 전후의 전압값을 가지고 있었다. 그러나 바로 방전이 시작되고 제1사이클 최초의 휴지기에 전압은 $-1.8V$ 영역대로 회복되지 않았고 충전 시간에도 다시 회복되지 않았다. 제 2,3,4 사이클 중에도 방전시 나타나는 하강하는 전압값은 거의 일정하였으나 휴지기와 충전기에 전압값은 $-1.6V$ 대 이상으로 상승하지는 않았다. 충전의 경우 제1사이클에서 제4사이클까지는 충전되고 나서의 전압에 큰 변화를 보이지 않으나 제 5사이클에서는 충전 전압이 상승되고 나서 일시적으로 하강하

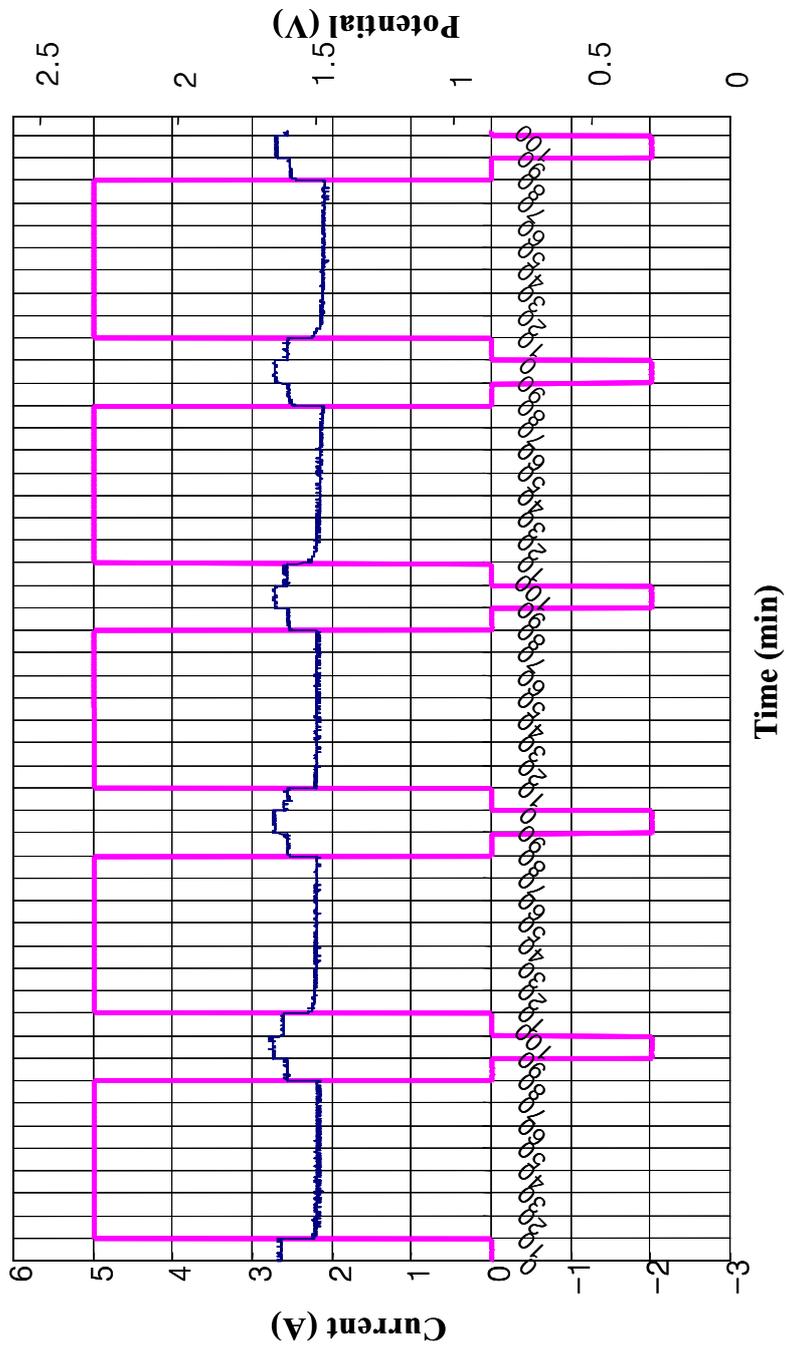


Fig. 4.3.1 Charge-Discharge Cycle Life Test with No Add.

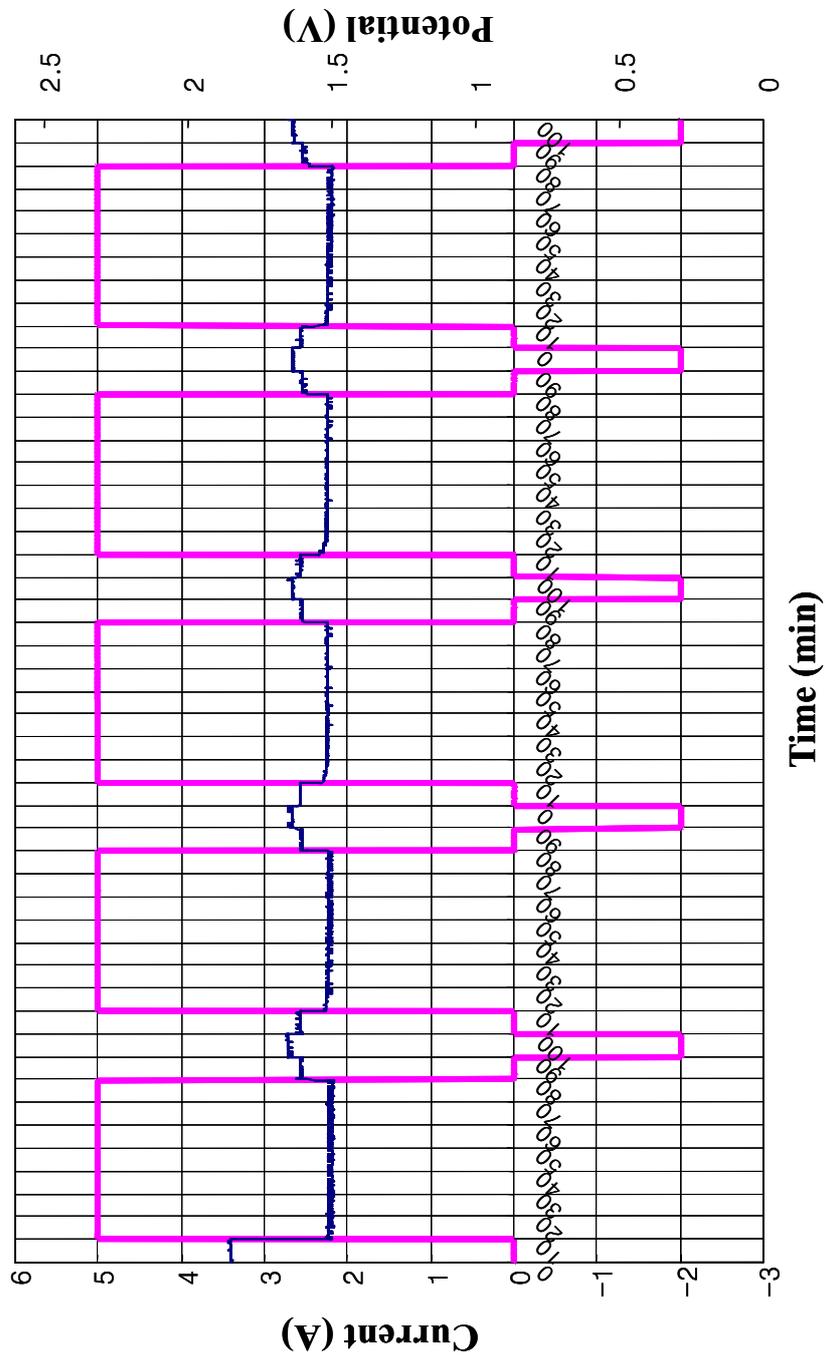


Fig. 4.3.2 Charge-Discharge Cycle Life Test with only Pb_3O_4

였다가 다시 회복하였다.

Fig. 4.3.3은 Pb_3O_4 와 $Ca(OH)_2$ 를 함께 조합한 사이클 곡선이다. 이 경우 제 1사이클의 방전시 평탄한 직선이 아니라 곡선을 나타내고 있고 이것은 방전에 약간의 저항이 수반되고 있음을 나타내고 있다. 제 1사이클에서 방전되고 나서 다시 휴지기로 접어들었을 때 cell의 원래 전압으로 돌아오는데 약 5분 이상의 시간이 소요되었고 다음의 충전기에는 2.1V까지 일시적으로 충전되었다가 다시 2V 대의 충전 전압을 나타내었다. 제 2사이클에서 방전은 처음 5분간 급격하게 1.5V대 까지 떨어지고 계속 그 값이 유지되었다. 휴지기의 회복 전압은 원래의 1.8V대에 미치지 못했고 그 회복의 정도도 느렸다. 충전기에는 10분간 2.1V까지 계속적으로 상승하였으나 휴지기가 되어 전류가 흐르지 않자 1.8V대로 전압값이 바로 하강하였다. 제 3사이클의 방전기에는 초기에 1.5V대로 전압이 떨어지고 계속적으로 그 값이 방전기 동안 지속되었고 제4, 제5사이클동안의 방전기도 동일하였다. 제 3사이클의 방전이 끝나고 난 후의 휴지기에는 전압값이 초기값인 1.8V대로 회복되지 않았고 제4, 제5사이클동안에도 같은 결과를 보였다. 제 3사이클에서 충전기에도 전압은 1.7V대에 미치지 못하였고 제 4, 제 5사이클 동안에도 동일하였다.

Fig. 4.3.4는 Pb_3O_4 +Citrate를 첨가한 경우이다. 초기 휴지기가 다음의 제 1사이클의 방전시 전압 곡선이 순간적으로 급격히 하강하였다가 다시 어느 정도 회복이 된 다음 서서히 방전이 진행되었다. 순간적인 하강은 방전에 전해액내의 Pb_3O_4 의 내부식경향으로 인해 약간의 저항이 수반되고 있음을 나타내고 있다. 제 1사이클에서 방전되고 나서 다시 휴지기로 접어들었을 때 cell의 원래 전압으로 돌아오는데 약 5분 이상의 시간이 소요되었고 다음의 충전기에는 2.1V까지 일시적으로 충전되었다가 다시 2V 대의 충전 전압을 나타내었다. 제 2사이클에서 방전은 처음 5분간

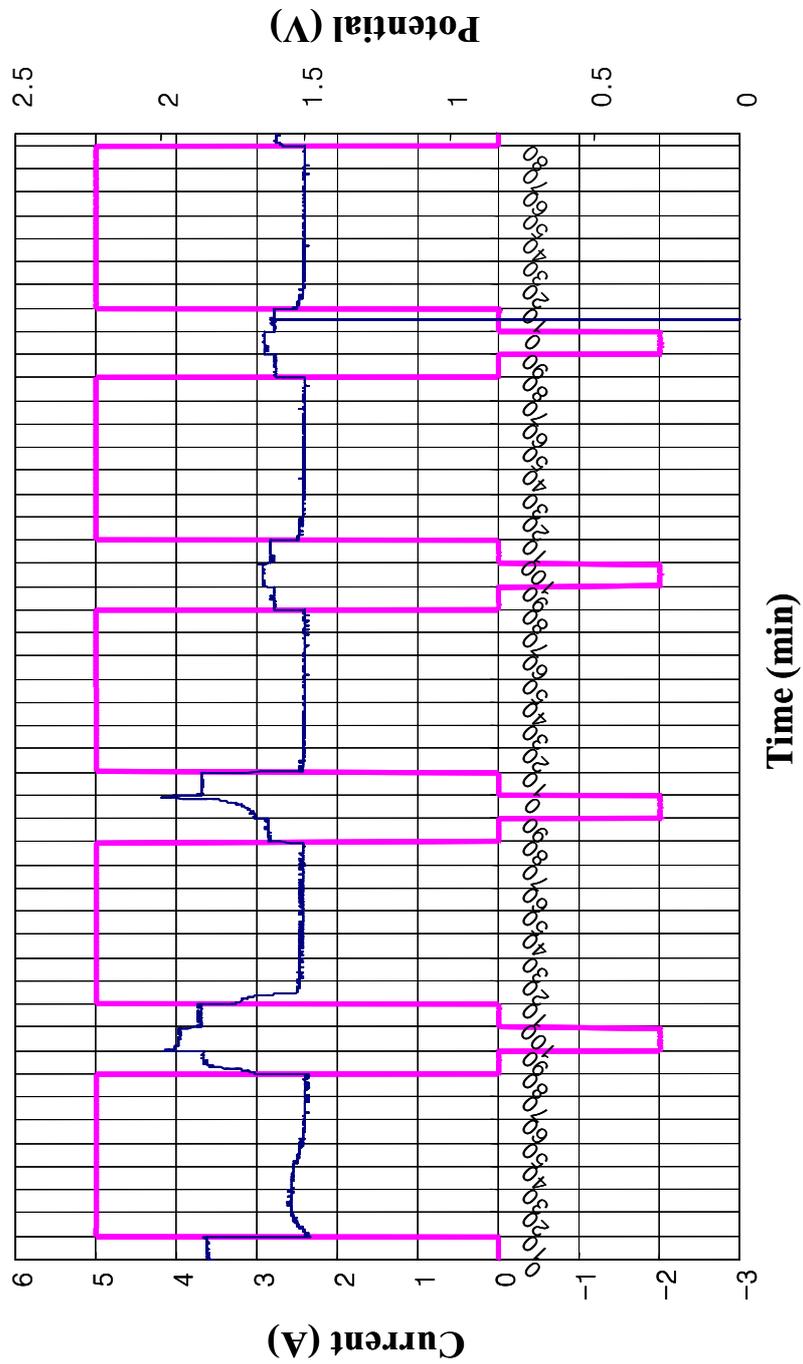


Fig. 4.3.4 Charge-Discharge Cycle Life Test with Pb_3O_4 + Citrate

급격하게 1.5V대 까지 떨어지고 계속 그 값이 유지되었다. 휴지기의 회복 전압은 원래의 1.8V대에 미치지 못했고 그 회복의 정도도 느렸다. 충전기에는 10분간 2.1V까지 계속적으로 상승하였으나 휴지기가 되어 전류가 흐르지 않자 1.8V대로 전압 값이 바로 하강하였다. 제 3사이클의 방전기에는 초기에 1.5V대로 전압이 떨어지고 계속적으로 그 값이 방전 시간동안 지속되었으며, 제4, 제5사이클동안의 전압도 곡선을 나타내고 있고 이것은 방전기도 동일하였다. 제 3사이클의 방전이 끝나고 난 후의 휴지기에는 전압값이 초기값인 1.8V대로 회복되지 않았고 제4, 제5사이클동안에도 같은 결과를 보였다. 제 3사이클에서는 충전기에도 전압은 1.7V대에 미치지 못하였고 제 4, 제 5사이클 동안에도 전압값은 Zn-AgO cell의 전위값인 1.8V대에 도달하지 못하였다.

Fig. 4.3.5 는 전해액에 Pb_3O_4 +Tartrate를 첨가한 충방전 사이클이다. 초기 전위 값인 1.8V 대에서 제 1사이클의 70분간의 방전 기간동안 전압은 순간적으로 1.5V대까지 급격히 하강하였다가 다시 1.6V 대로 회복한 다음 계속적으로 방전되었다. 제 1사이클의 휴지기 동안 급속히 전압 값이 1.8V 대로 회복하였고 10분 동안의 충전기에는 초기에 급격하게 2V 가까이 충전되었다가 전압 값이 다시 약간 떨어지고 충전 후의 휴지기 동안은 원래의 전압 값에 가까운 1.8V대로 떨어졌다. 제 2사이클 동안의 방전시기에는 1사이클과 달리 초기 전압 값에서 급격하게 전압이 떨어지지 않고 방전시간이 흘러감에 따라 서서히 전압이 하강하고 있음을 알 수 있다. 제 1사이클의 방전 후 10분간의 휴지기에 전압값은 제 1사이클의 경우와는 달리 원래의 전압인 1.8V대로 회복하기까지 대략 8분 이상의 시간이 걸렸다. 제 2사이클의 충전기에 초기에 급격히 2V 가까이 충전되었다가 동일한 2A로 충전이 진행됨에도 전압 곡선이 약간의 하강 곡선을 그리다가 평탄해 졌고 충전 후 10분간의 휴지기에는 Zn-AgO

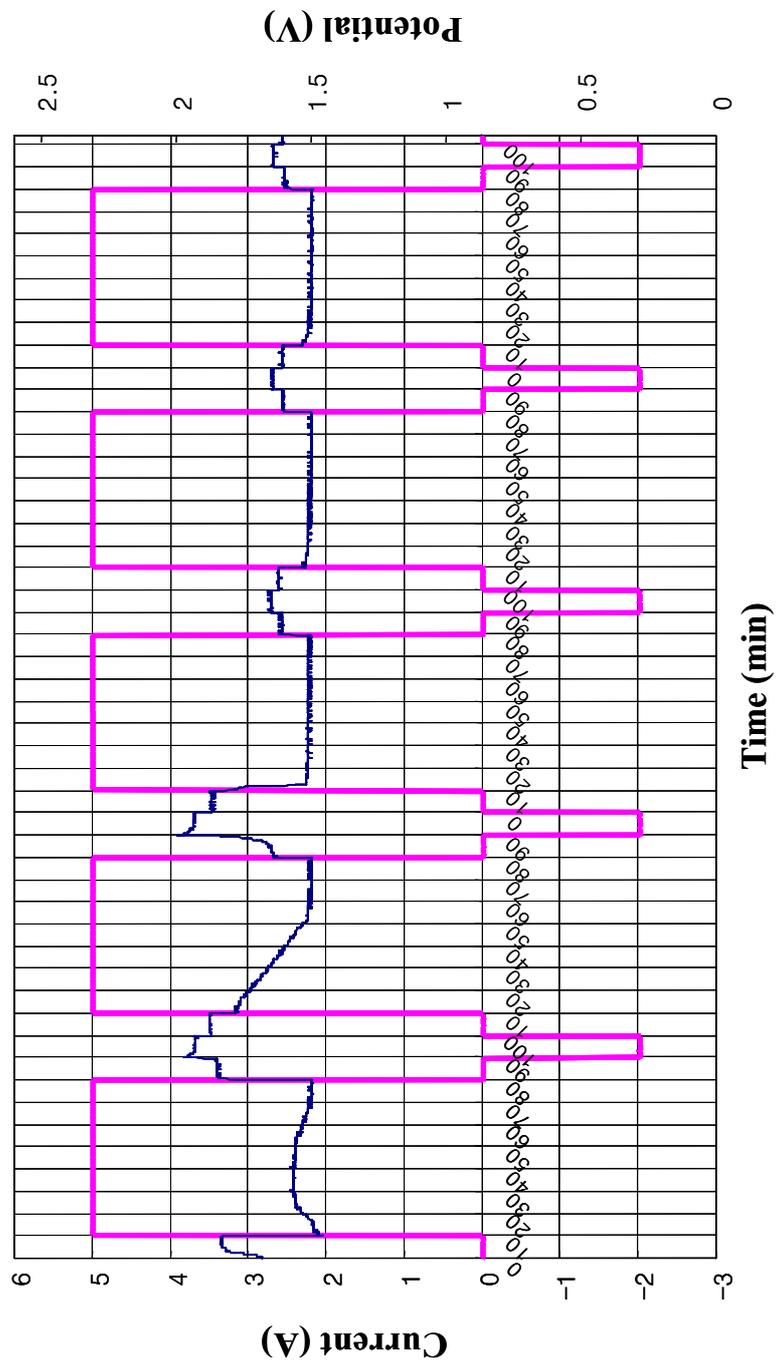


Fig. 4.3.5 Charge-Discharge Cycle Life Test with Pb_3O_4 + Tartrate

cell의 전위값인 1.8V대로 회복하였다. 제 3 사이클 시기의 방전 구간을 살펴보면 방전 초기 2분 동안 1.8V에서 1.5V대로 전위값이 급격히 떨어졌고 70분 동안의 방전 시간동안 계속적으로 그 값이 유지되었다. 제 3 사이클의 방전후 휴지기에는 전압이 1.8V대로 회복하지 못하였고 1.6V대 까지만 전위가 상승하였으며 충전기에도 전위값이 1.7V 정도에 머물렀다. 충전 후 휴지기의 전위값 역시 1.7V대였다. 제 4사이클의 방전기는 방전이 시작되자 전위값이 급격하게 1.5V대로 떨어졌고 그 값이 70분 동안 계속 지속되었다. 방전 후 휴지기에는 전압이 1.8V대로 회복하지 못하였고 1.6V대 까지만 전위가 상승하였으며 충전기에도 전위값이 1.7V 정도에 머물렀다. 충전 후 휴지기의 전위값 역시 1.7V대였다. 제 5 사이클시기의 방전은 역시 급격하게 제 4사이클과 그 양상이 비슷하였지만 초기 전위 값이 1.5V대로 하강한 다음 그 값이 계속적으로 유지되었으나 70분의 방전 시간동안 전위값의 변동이 매우 심하였다.

Fig. 4.3.6은 $Pb_3O_4 + Gluconate$ 를 전해액에 첨가한 경우이다. 제 1사이클에서는 방전이 시작되자 바로 초기 전위값 1.8V대에서 1.5V대로 전위값이 하강하였고 70분 동안 그 값이 유지되었다. 방전후 휴지기에도 전위값은 1.7V대 까지만 회복하였고 충전기에도 초기 전위값인 1.8V대로 회복하지 못하였으며 충전 후의 휴지기에는 다시 1.7V대로 전위값이 하강하였다. 제 2사이클의 방전기에는 전위값이 제 1사이클 동안에 하강한 방전 전위값보다 약간 높은 값을 유지하였지만 매우 심하게 전위값이 변동하였고 10분 간의 휴지기에도 계속적으로 변동이 심하였고 회복된 전위값은 1.7V대였으며 충전기에 상승한 전위값은 제 1사이클의 충전기 동안에 상승한 전위값보다 낮았다. 제 3사이클의 거동은 제 2 사이클의 거동과 매우 유사하였고, 제 4사이클에서는 전위값이 제 1,2,3 사이클의 방전기에 하강한 전위값보다 더 낮은 1.5V 가까이 하강하였고, 그 값이

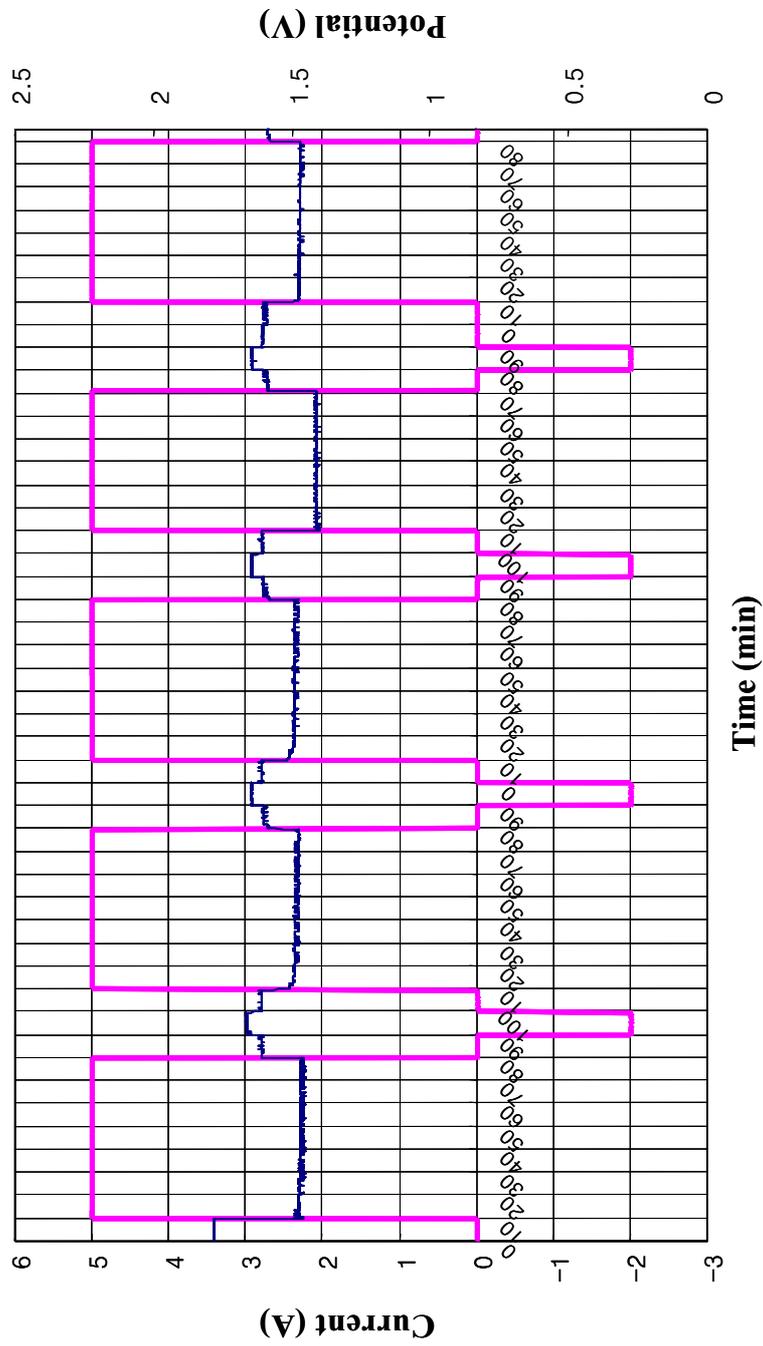


Fig. 4.3.6 Charge-Discharge Cycle Life Test with Pb_3O_4 + Gluconate

방전기 동안 계속적으로 유지되었다. 방전 후 10분간의 휴지기가 뒤따랐고, 그 사이에 회복된 전위값 역시 제 1,2,3 사이클의 휴지기 동안에 회복된 값들보다 낮은 양상을 보였다. 충전기의 회복 전압은 제2, 3 사이클과 비슷한 수준이었고 충전 후 휴지 전압도 비슷하였다. 마지막 제 5사이클에서는 방전기에 하강한 전위값이 제 4사이클이 방전기 동안 하강한 값보다 높은 값인 1.6V대 까지만 하강하였고 이것은 충 방전이 되풀이되는 동안 표면에서 생성된 Zn과 Zn 화합물들간의 층이 모두 용해되어 기저부 층이나 전극의 Grid 금속과 일부 반응하였기 때문인 것으로 생각되어진다.

4.4 방전 곡선

Fig. 4.4.1 ~ Fig. 4.4.5은 충방전 수명실험에서 제 1, 2, 3, 4 그리고 5사이클 각각에서 첨가제의 종류에 따른 방전 곡선을 비교한 것이다.

Fig. 4.4.1은 제 1사이클 동안의 방전 곡선을 비교한 것이다. Gluconate + Pb_3O_4 의 경우를 제외한 다른 종류의 첨가제의 경우 모두 무첨가의 경우보다 방전 성능이 뛰어나다는 것을 보여주고 있다. Tartrate + Pb_3O_4 의 경우 가장 뛰어난 방전 성능을 보여주고 있다.

Fig. 4.4.2은 제 2사이클 동안의 방전 곡선을 비교한 것이고 제 1사이클의 경우와 비교해 볼 때 전반적으로 방전 성능이 현격히 떨어져 있음을 알 수 있다. 그러나 여전히 Gluconate + Pb_3O_4 의 경우를 제외한 다른 종류의 첨가제의 경우 모두 무첨가의 경우보다 방전 성능이 뛰어나다는 것을 보여주고 있으며 Tartrate + Pb_3O_4 의 경우 가장 뛰어난 방전 성능을 보여주고 있다.

Fig. 4.4.3의 경우 제 3사이클 동안의 방전 곡선은 제 1사이클과 제 2사이클과 비교해 볼 때 방전 성능은 엄청나게 떨어져 있고, 방전을 시작하고 나서 5분이 지나고 나서는 첨가제에 관계없이 모두 전압이 1.5V의 하한선까지 떨어졌고 Tartrate + Pb_3O_4 의 경우 가장 뛰어난 방전 성능을 보여주고 있다.

Fig. 4.4.4과 Fig. 4.4.5는 제 4사이클과 5사이클 동안의 방전 곡선을 비교한 것이다. 모두 방전을 시작하고 나서 채 5분이 되지 않아서 모두 1.5V의 하한선까지 급격하게 하강하였는데, 제 4사이클과 제 5사이클 동안 가장 뛰어난 방전성능은 Citrate + Pb_3O_4 의 경우였다.

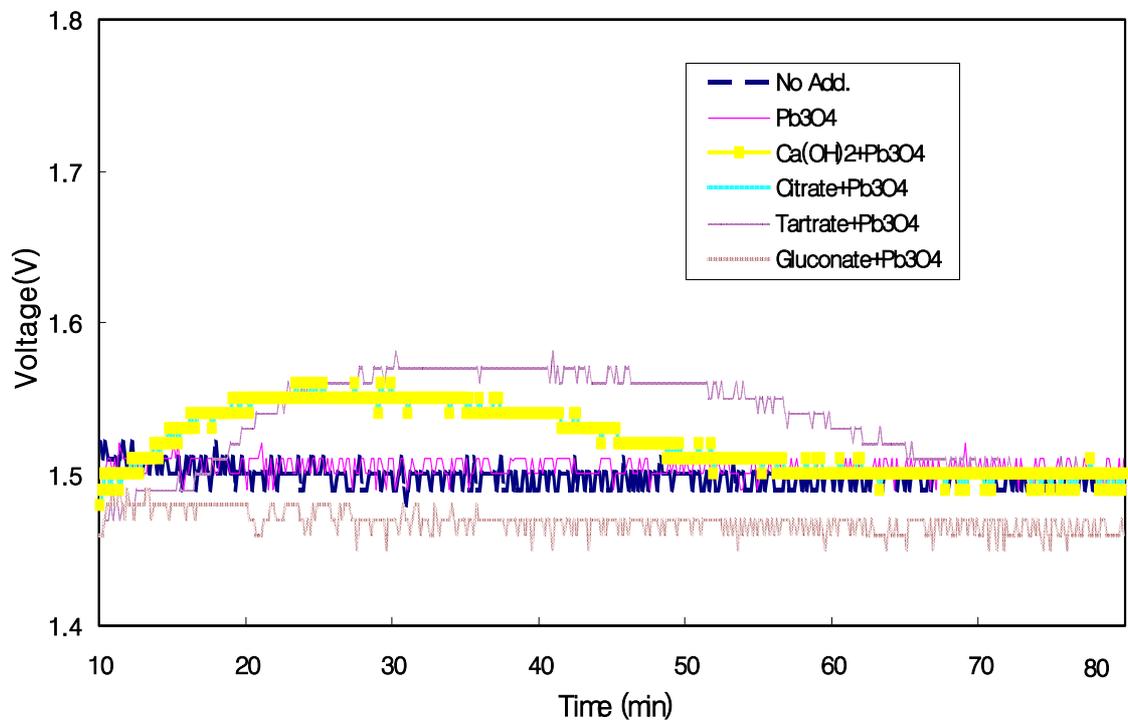


Fig. 4.4.1 Discharge curves of 1st cycle

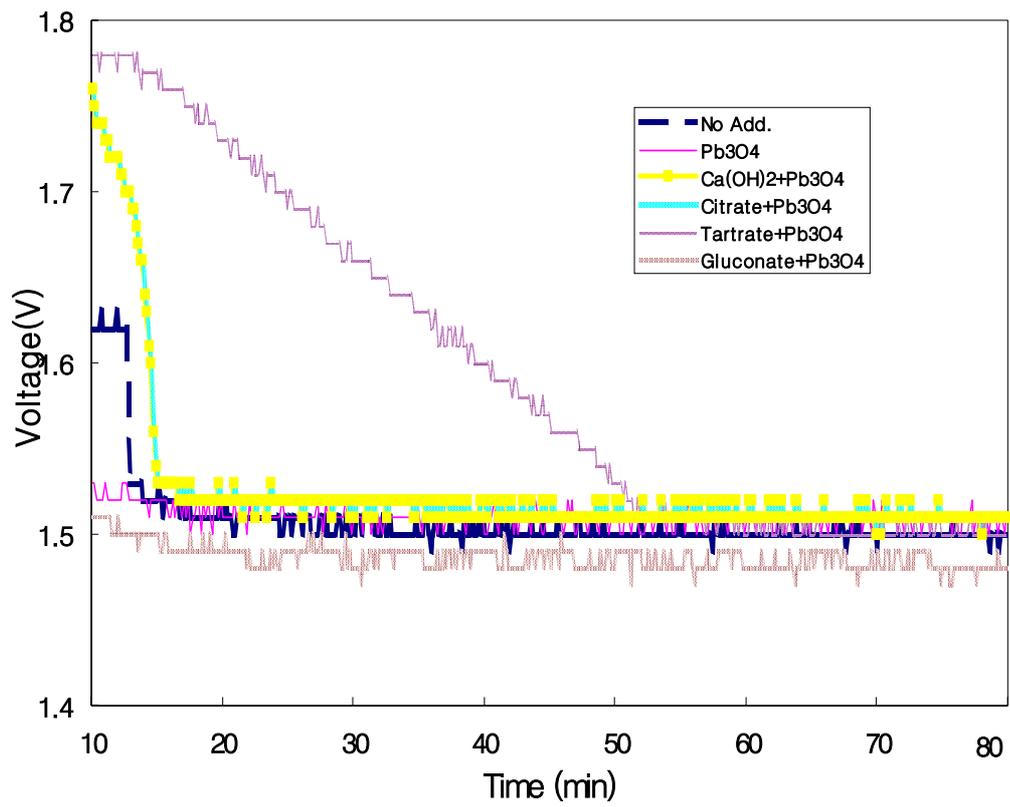


Fig. 4.4.2 Discharge curves of 2nd cycle

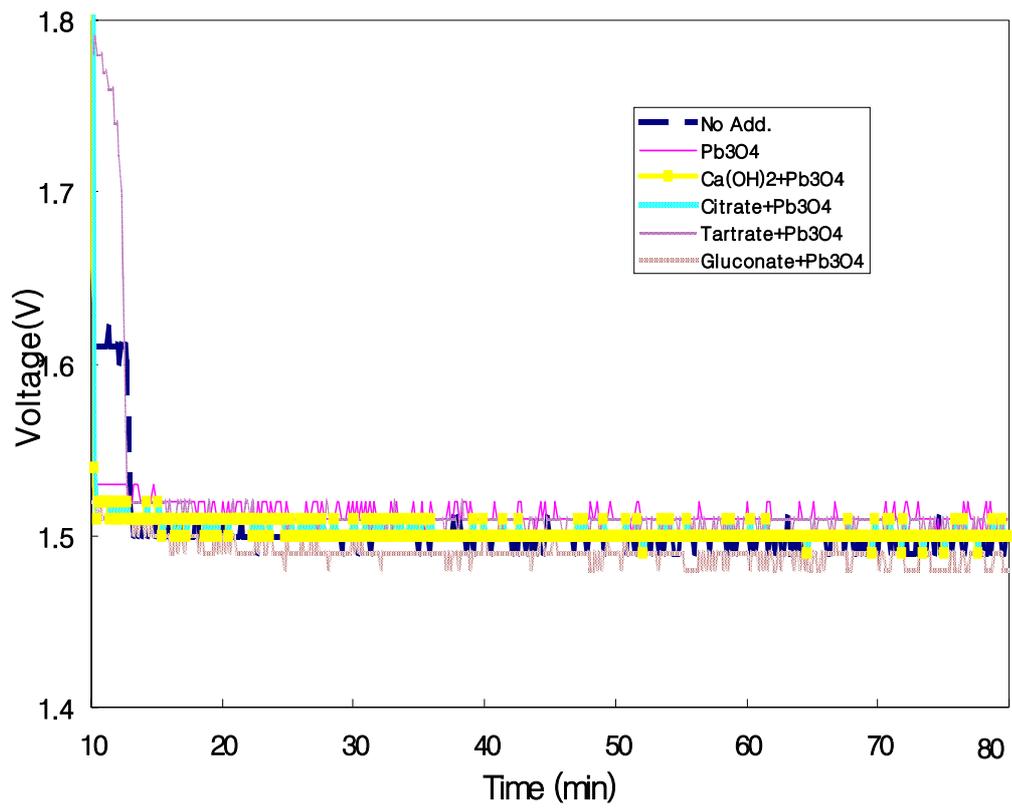


Fig. 4.4.3 Discharge curves of 3rd cycle

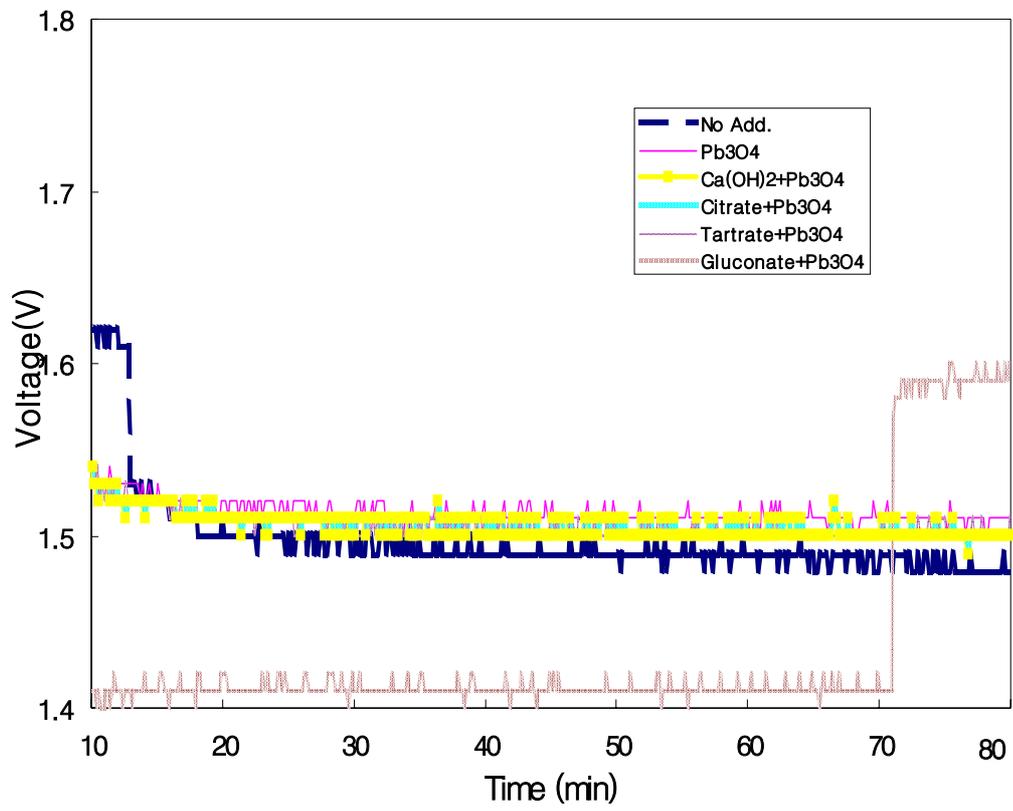


Fig. 4.4.4 Discharge curves of 4th cycle

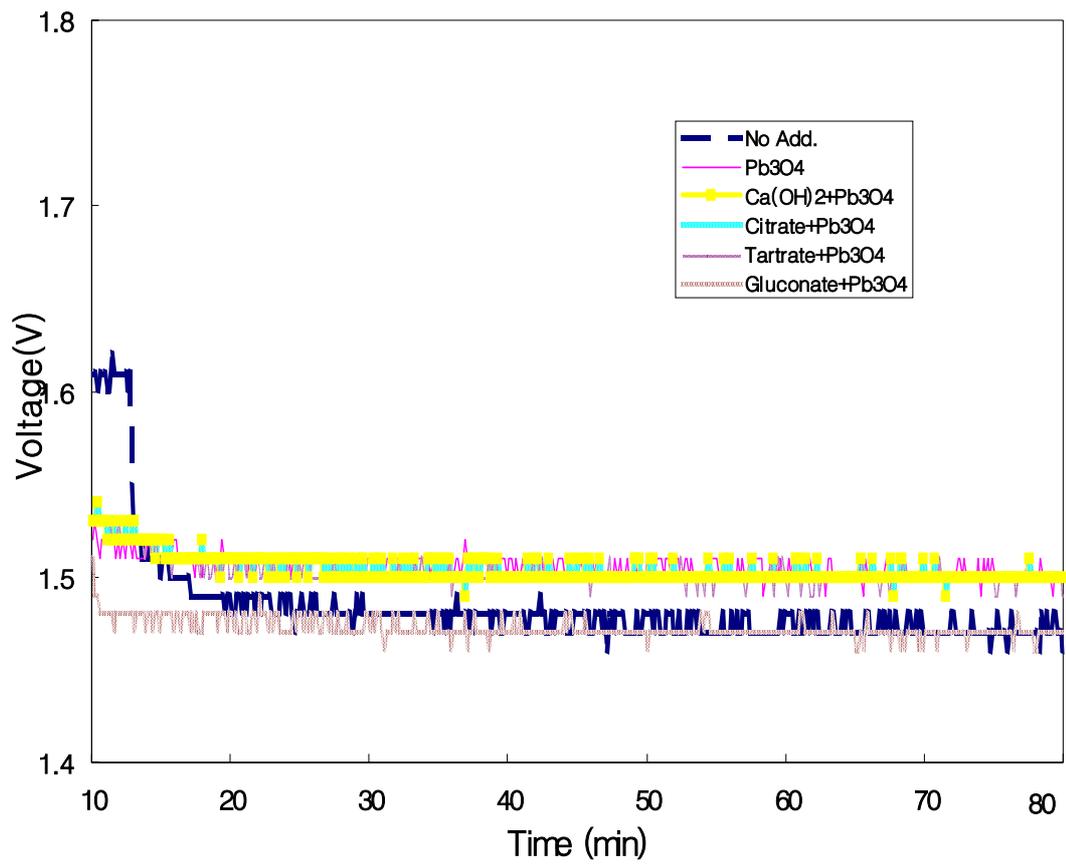


Fig. 4.4.5 Discharge curve of 5th cycle

4.5 회복 전위

Fig. 4.5.1 ~ Fig. 4.5.5은 충방전 수명실험에서 제 1, 2, 3, 4 그리고 5 사이클 각각에서 방전을 끝내고 난 후 충전까지의 휴지기에서 첨가제의 종류에 따른 전위의 회복 곡선을 비교한 것이다.

Fig. 4.5.1는 제 1 사이클 동안의 가혹한 조건의 방전을 끝내고 난 후 충전까지의 휴지기에서 첨가제의 종류에 따른 전위의 회복 곡선을 비교한 것이다. Tartrate + Pb_3O_4 의 가장 빠르게 원래의 전위로 회복하였고 Citrate + Pb_3O_4 가 그 다음의 순으로 전위를 회복하였다. 무첨가를 비롯한 다른 4 가지의 경우는 제 1사이클 시의 가혹한 방전 실험이 끝난 후 휴지기에서 원래의 전위를 회복하지 못하였다.

Fig. 4.5.2 는 제 2사이클 째의 방전 후 휴지기에서의 전위의 회복도를 비교한 것이다. 제 1사이클 후의 휴지기와 비교해 볼 때 Tartrate + Pb_3O_4 와 Citrate + Pb_3O_4 도 전위의 회복이 늦었고 Citrate + Pb_3O_4 의 경우는 전위가 약간 상승하였지만 원래의 전위를 회복하지 못하였고 Tartrate + Pb_3O_4 경우도 원래의 전위를 회복하기까지 시간이 오래 걸렸다.

Fig. 4.5.3, Fig. 4.5.4 그리고 Fig. 4.5.5 는 제 2, 제 3 그리고 제 4사이클째의 방전 후 휴지기에서의 전위의 회복도를 비교한 것이다. 모두 휴지기 동안 전위의 회복이 없었다.

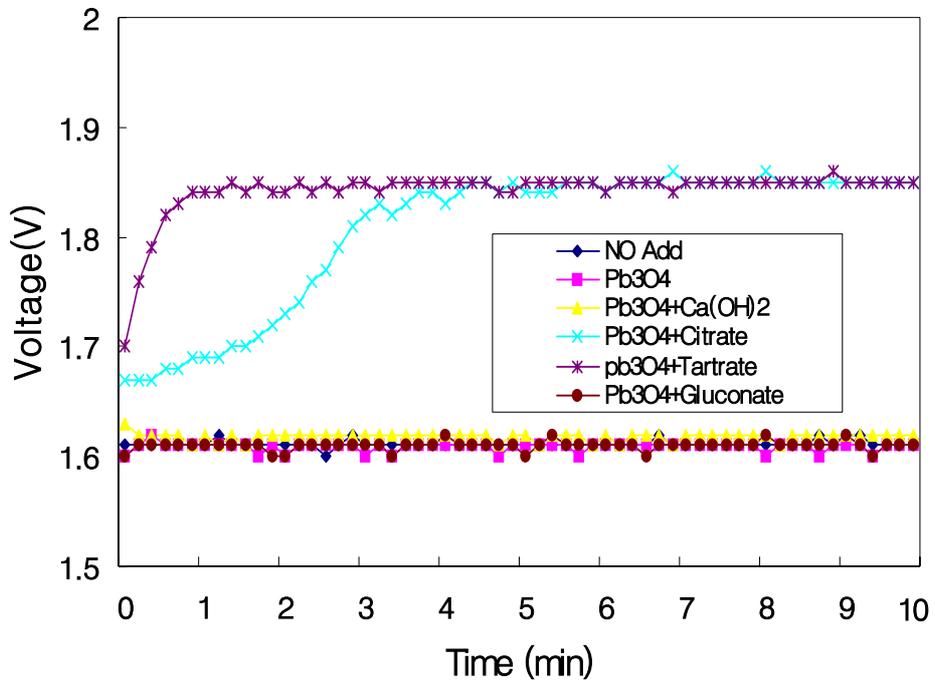


Fig. 4.5.1 Curves of discharge to charge in rest time during 1st cycle

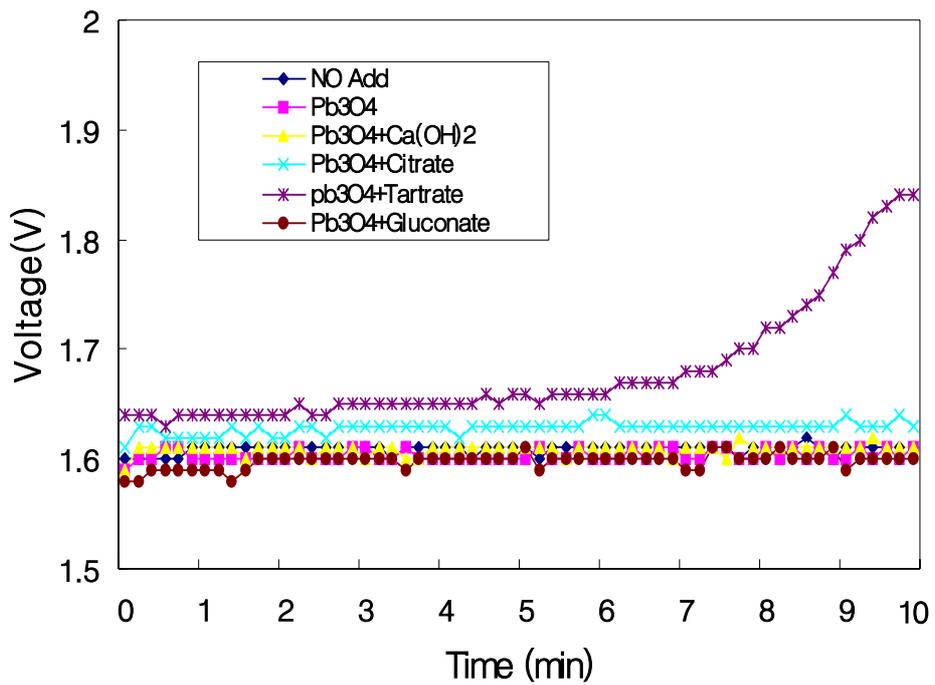


Fig. 4.5.2 Curves of discharge to charge in rest time during 2nd cycle

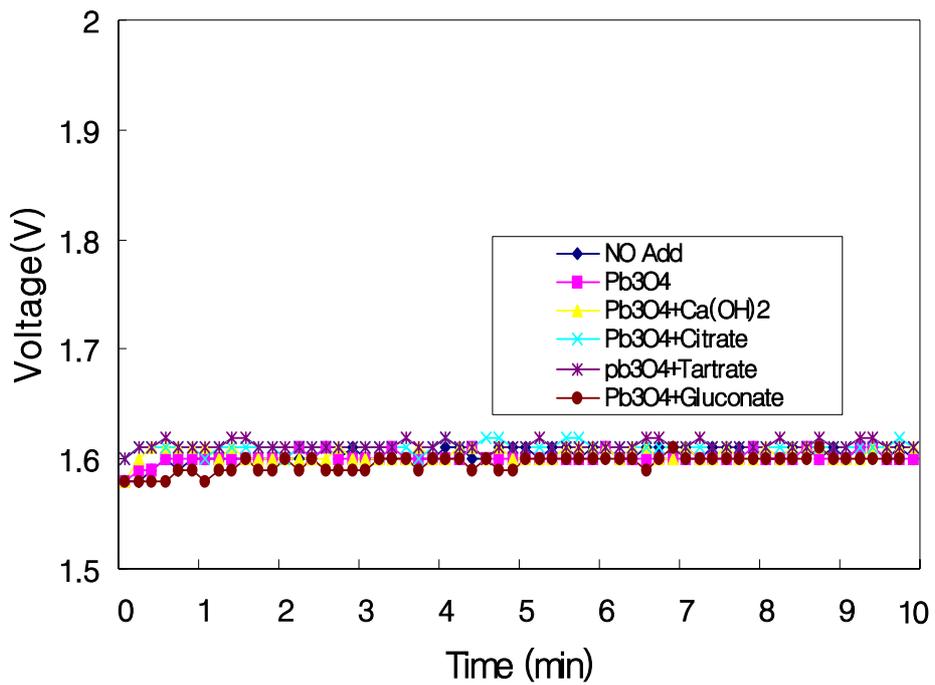


Fig. 4.5.3 Curves of discharge to charge in rest time during 3rd cycle

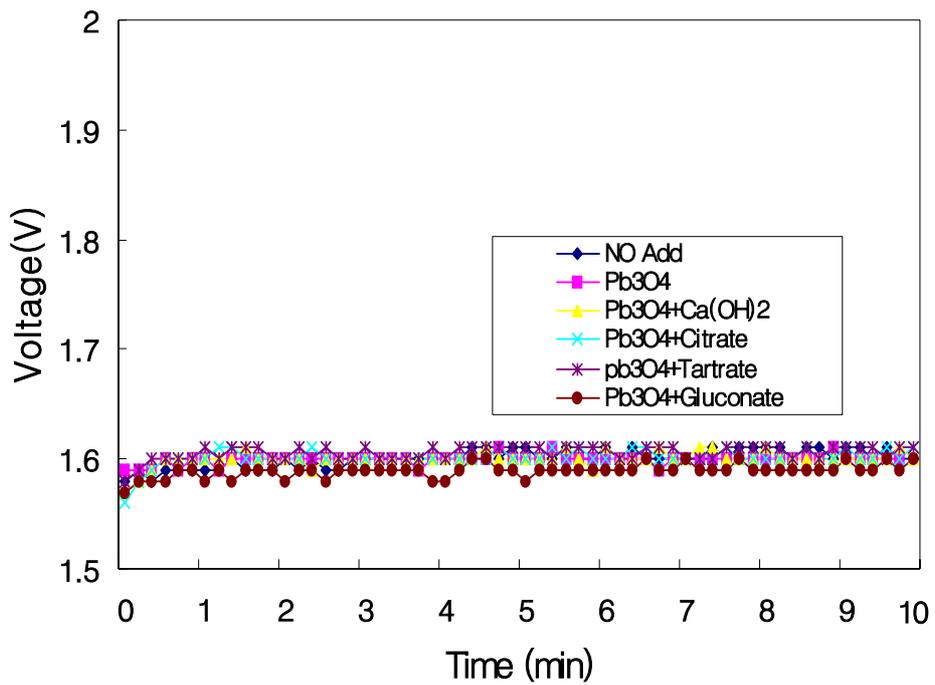


Fig. 4.5.4 Curves of discharge to charge in rest time during 4th cycle

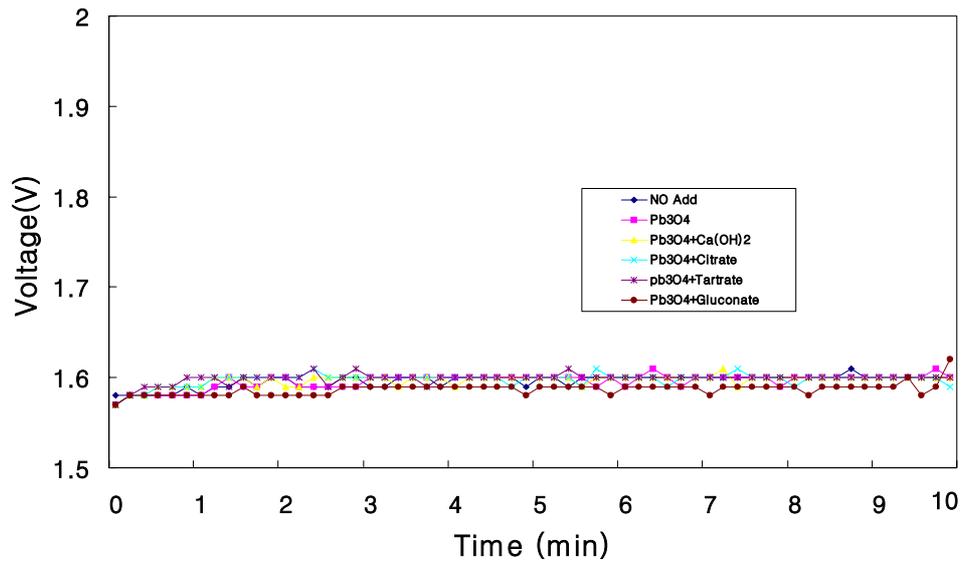


Fig. 4.5.5 Curves of discharge to charge in rest time during 5th cycle

4.6 충전곡선

Fig. 4.6.1 ~ Fig. 4.6.5 는 충방전 수명실험에서 제 1, 2, 3, 4 그리고 5 사이클 각각에서 첨가제의 종류에 따른 충전 곡선을 비교한 것이다.

Fig. 4.6.1은 제 1사이클에서의 충전 곡선을 비교한 것이다. 2.5 A 의 정전류로 10분간 충전한 결과 Citrate + Pb_3O_4 와 Tartrate + Pb_3O_4 의 경우의 약 2V까지 충전 전위가 상승하였다가 1.9V대로 약간 하강한 다음 충전 기간 동안 계속적으로 이 전위를 유지하였다. 다른 4 가지의 경우에는 충전기동안 뚜렷한 전위의 회복이 보이지 않았다.

Fig. 4.6.2는 제 2사이클 동안의 충전 곡선을 비교한 것이다. Tartrate + Pb_3O_4 를 첨가한 경우는 제 1사이클 동안의 충전 곡선과 유사한 양상을 보이며 초기 2V까지 전위가 상승하였다가 약간 하강하고 충전기 동안 계속적으로 전위를 유지하였으나 Citrate + Pb_3O_4 의 경우 충전기 10분 동안 전위가 서서히 상승하다가 9분 경에 이르러 2V 까지 상승하였다가 다시 약간 하강하고 그 전위가 유지되었다. 무첨가를 비롯한 다른 4가지의 경우는 전위의 상승이 없었다.

Fig. 4.6.3, Fig. 4.6.4 그리고 Fig. 4.6.5은 제 3, 제 4 그리고 제 5사이클에서의 충전 곡선을 비교한 것이다. 모두 전위의 상승이 거의 없었다.

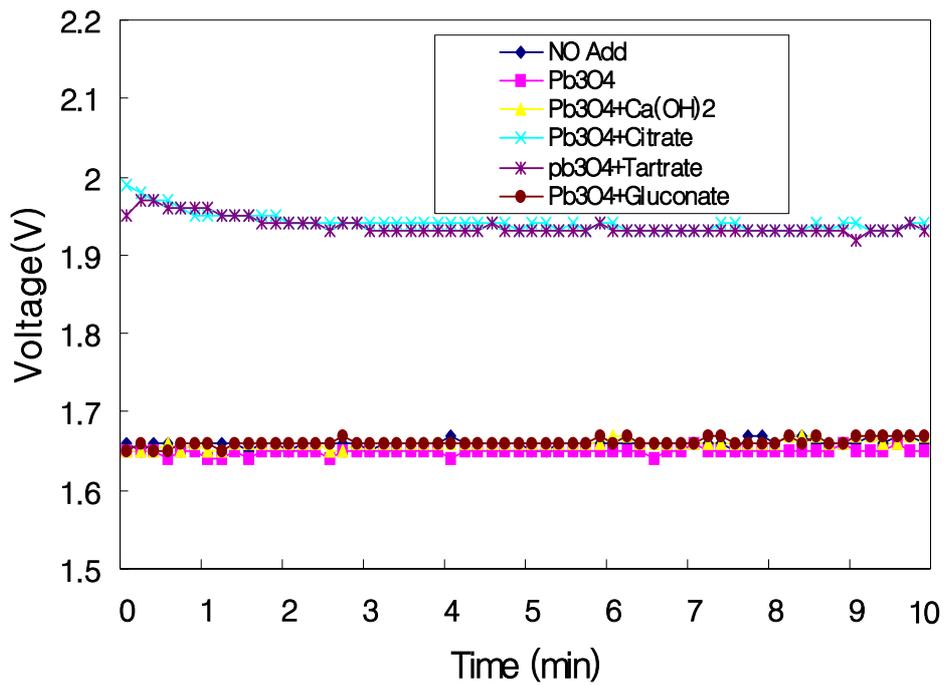


Fig. 4.6.1 Charge curves of 1st cycle

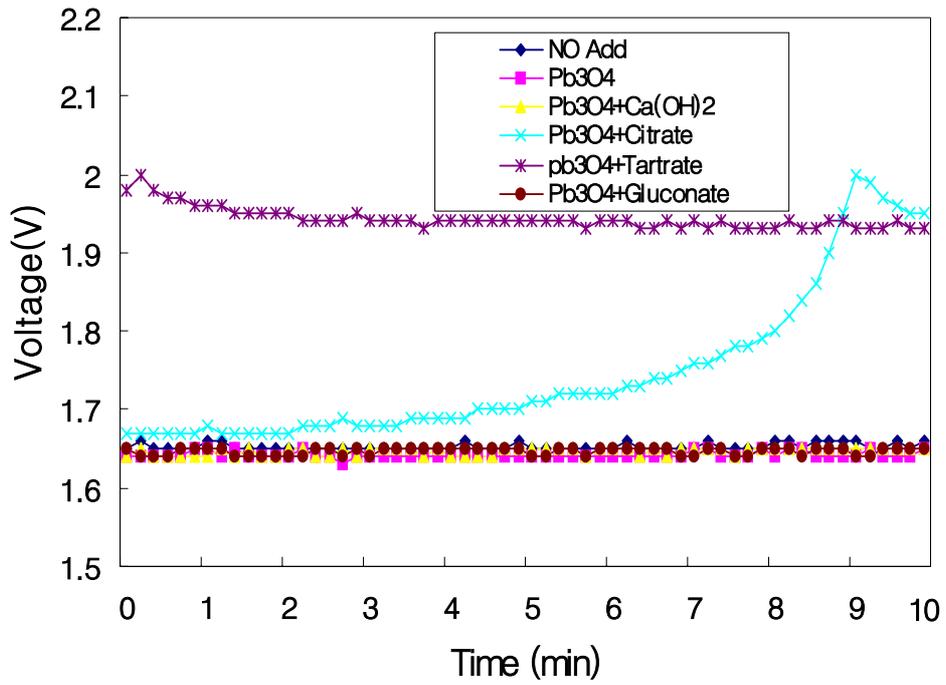


Fig. 4.6.2 Charge curves of 2nd cycle

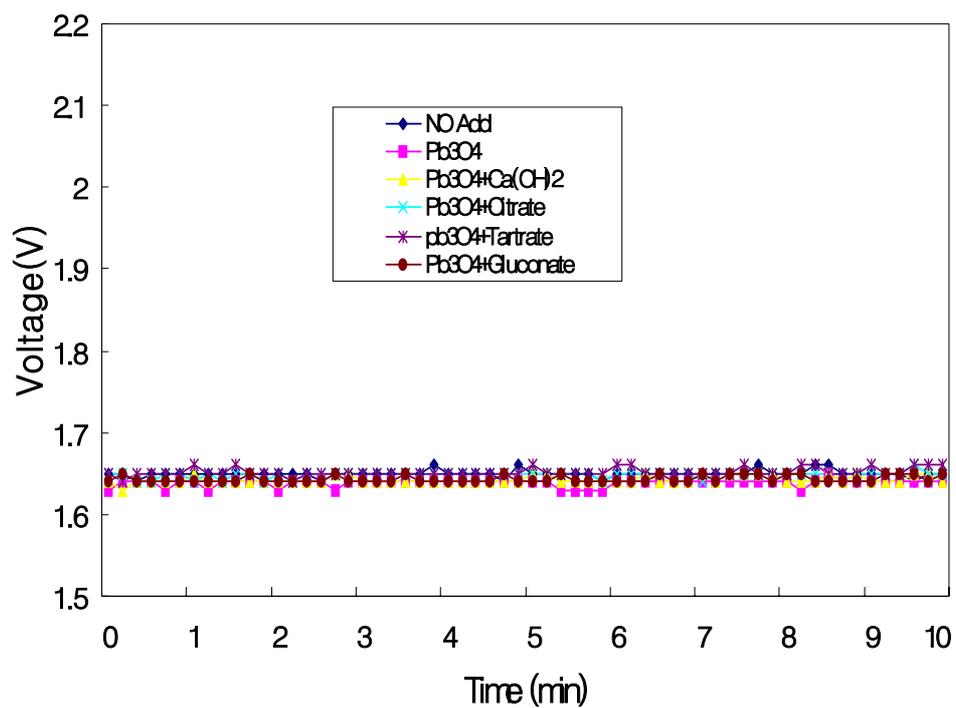


Fig. 4.6.3 Charge curves of 3rd cycle

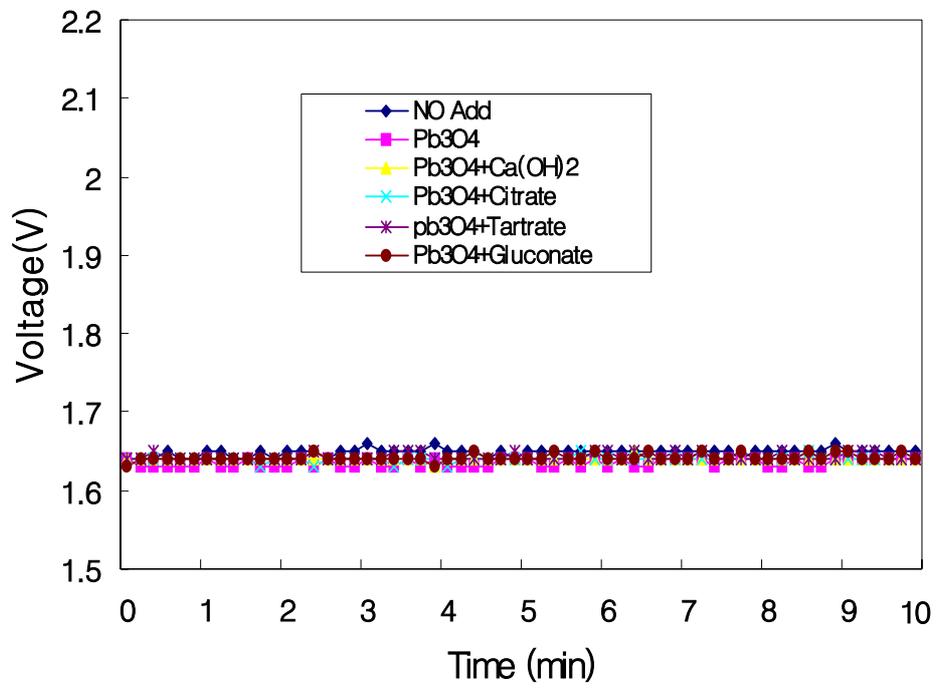


Fig. 4.6.4 Charge curves of 4th cycle

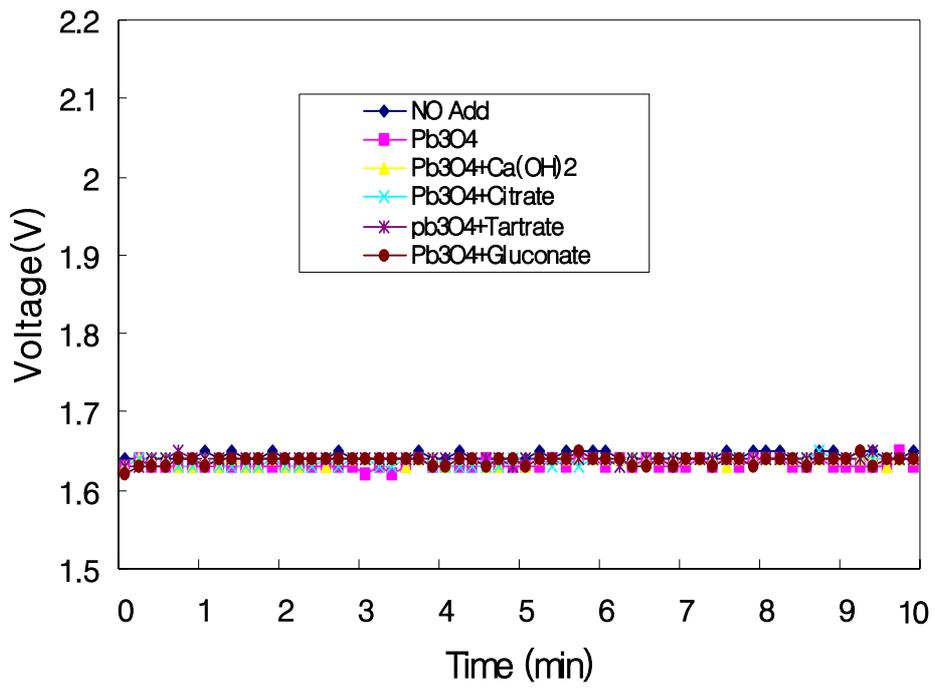
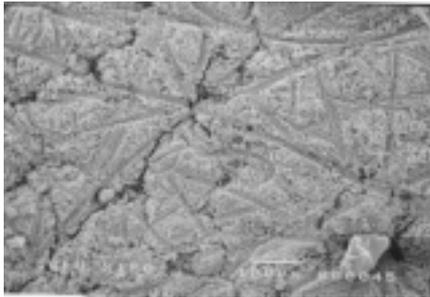


Fig. 4.6.5 Charge curves of 5th cycle

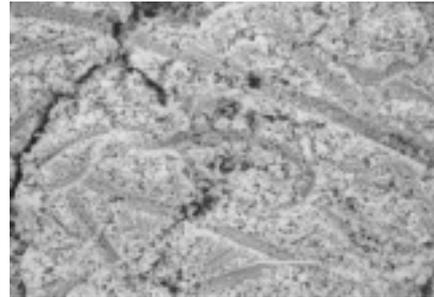
4.7 SEM 사진 비교

Zn 전극의 cycle life가 짧은 원인은 KOH 전해액 내에서 방전반응 과정에서 $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$, $\{Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)^{2-} + 2e^-\}$ 반응 중에 생겨난 $Zn(OH)_2$ 의 높은 용해성과 전해액 내에서 침지되고나서 충방전 반응을 반복하면서 Zn의 결정이 dendrite 상으로 성장함에 따라 Zn 전극이 형상변화 (shape change)를 일으키기 때문이다. Zn 시편의 표면 상태를 변화를 고찰하기 위하여 KOH 전해액내에서 3, 5, 7일 동안 침지한 다음 시편을 건조시킨 다음 SEM 으로 350배, 1,500배의 배율로 표면을 관찰하였고, cycle life test를 끝마친 시편을 또한 각 종류별로 건조시켜 1,500배와 3,500배로 표면을 관찰하여 침지 시키기 이전의 Zn 전극의 표면과 비교하여 보았다. Fig. 4.7.1은 Zn 전극의 표면 SEM 사진으로 각각 150, 350, 1,500, 3,500 배로 확대한 것이다. 150배로 확대한 사진 (a)의 표면의 선은 전극으로 제작하는 과정에서 ZnO 분말을 press로 압착하는 과정에서 생겨난 것이다. 좀 더 확대한 사진들(b), (c), (d)를 살펴보면 Zn 분말을 확인할 수 있다.

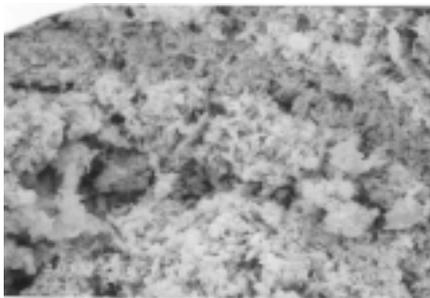
Fig. 4.7.2과 Fig. 4.7.3은 전해액 내에 침지시킨 지 3일 후의 각 첨가제의 종류에 따라 각각 350배와 1,500배로 확대한 SEM 사진이다. Fig. 4.7.2 (a)No add. 의 경우 전해액에 침지된 후 Zn 전극의 표면 분말의 압착 상태가 느슨해져 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 분말의 상태로써 별다른 변화가 보이지 않는다. 1,500배로 확대한 사진을 보면 분말의 표면에 이미 dendrite가 조밀하게 성장해 있었다. 실제 시편을 전해액에서 끄집어 내어 관찰해 보면 표면의 Zn 이 많이 용해되어 있는 상태라는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.7.2 (b) Pb_3O_4 만을 첨가한 경우는 전극의 표면에 Pb 이온이 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다. 1,500배로 확대된



(a) Zn specimen $\times 150$



(b) Zn specimen $\times 350$

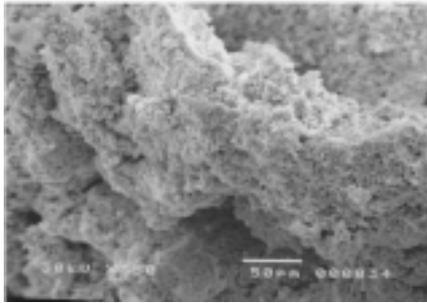


(c) Zn specimen $\times 1,500$

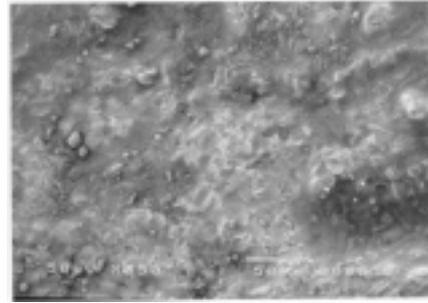


(d) Zn specimen $\times 3,500$

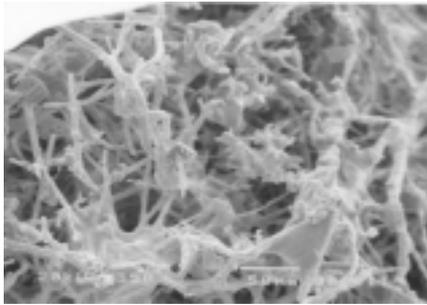
**Fig. 4.7.1 SEM Photographs of Zn Specimen, magnification $\times 150$,
 $\times 350$, $\times 1,500$, $\times 3,500$**



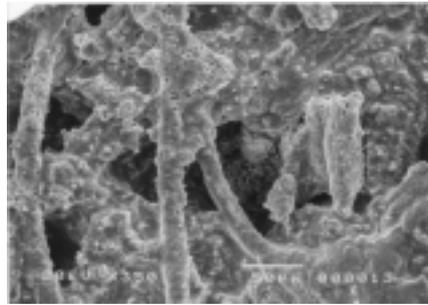
(a) No Additive



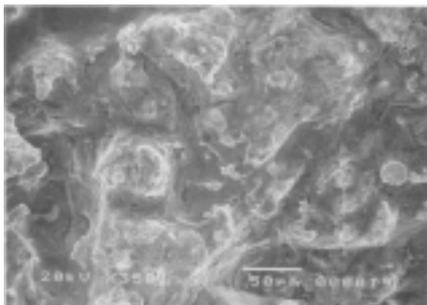
(b) Pb_3O_4



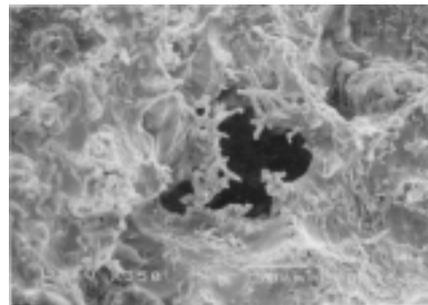
(c) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$



(d) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Citrate}$

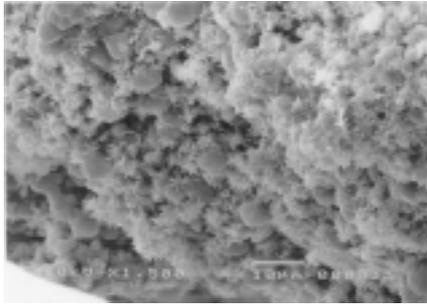


(e) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Tartrate}$

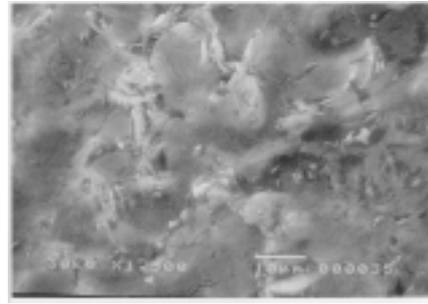


(f) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Gluconate}$

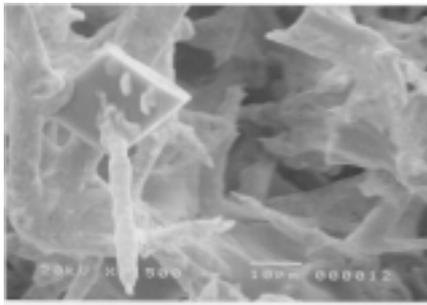
Fig. 4.7.2 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 3days, magnification \times 350



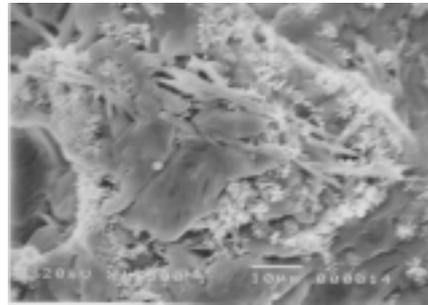
(a) No Additive



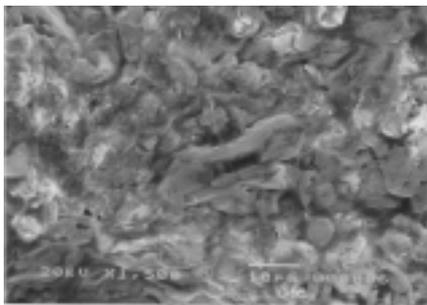
(b) Pb_3O_4



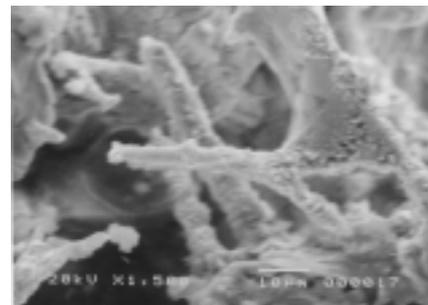
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$



(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$



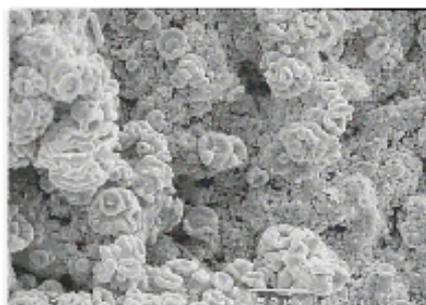
(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

Fig. 4.7.3 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 3days, magnification \times 1,500

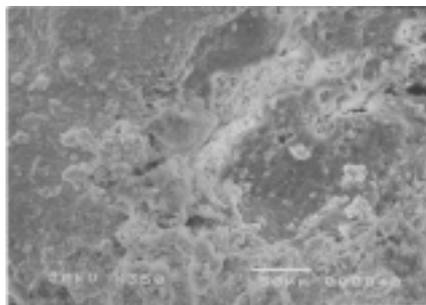
Fig. 4.7.3 (b)의 경우도 표면이 이미 Pb로 코팅되어 표면이 밋밋함을

관찰 할 수 있었다. 또한 육안 관찰된 사진에서도 Zn 전극의 표면 용해가 거의 없었다는 것을 확인 해 볼 수 있다. Fig. 4.7.2 (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 를 첨가한 경우는 표면 dendrite의 성장이 매우 활발하다는 것을 확인 할 수 있었으며 1,500배로 확대된 사진에서도 결정의 끝이 뾰족하고 길게 성장해 있음을 확인 할 수 있었다. Fig. 4.7.2 (d) Citrate+Pb의 경우에도 dendrite의 성장 정도를 볼 수 있었으나 (c)의 경우보다 성장의 정도가 미약하고 또한 각각의 결정그룹의 성장이 둥근 형태를 가지고 있었다. 1,500배로 확대한 사진을 확인해 보면 dendrite의 성장 정도가 많지 않고 또한 크기도 작다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.7.2 (e) Tartrate + Pb_3O_4 의 경우 표면이 Pb 이온으로 매우 치밀하게 덮여있고 표면 형상 변화도 적다는 것을 볼 수 있다. 1,500배로 확대된 사진에서도 역시 dendrite의 성장이 거의 관찰되지 않고 있고 용해 정도도 그리 많지 않다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.7.2 (f) Gluconate + Pb_3O_4 의 경우는 표면 dendrite의 성장과 용해가 모두 관찰되고 있다. 1,500배로 확대한 경우에도 역시 결정의 끝이 뾰족하게 성장해 있는 dendrite 형상을 관찰할 수 있었다.

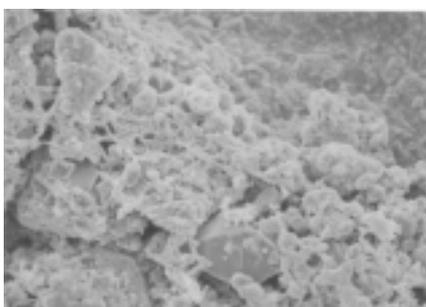
Fig. 4.7.4와 Fig. 4.7.5는 전해액 내에 침지 시킨 지 3일 후의 각 첨가제의 종류에 따라 각각 350배와 1,500배로 확대한 SEM 사진이다. Fig. 4.7.4 (a)는 무첨가의 경우인데 Zn 전극의 표면이 거의 dendrite로 뒤덮여 있다는 것을 확인할 수 있으며 1,500배로 확대된 Fig. 4.7.5 (a)의 사진에서도 역시 조밀하게 성장하여 표면을 빈틈없이 메우고 있는 dendrite를 확인해 볼 수 있다. Fig. 4.7.4 (b) Pb_3O_4 만을 첨가한 경우는 표면이 Pb 이온이 코팅되어 있고 침지 3일 짜인 Fig. 4.7.2의 사진과 비교해 볼 때 용해가 약간 진행된 듯 하나 dendrite의 성장이 거의 보이지



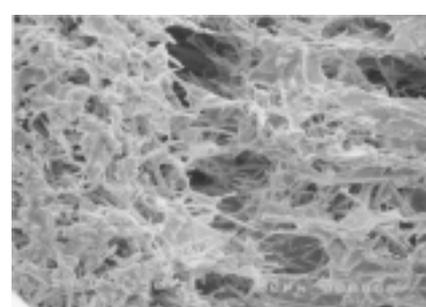
(a) No Additive



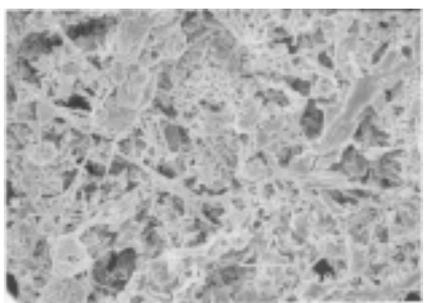
(b) Pb_3O_4



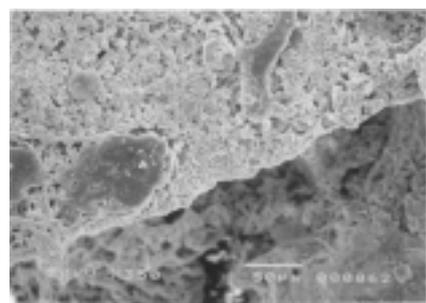
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$



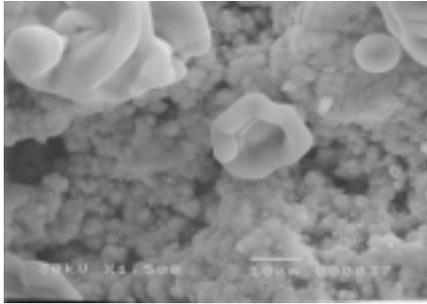
(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$



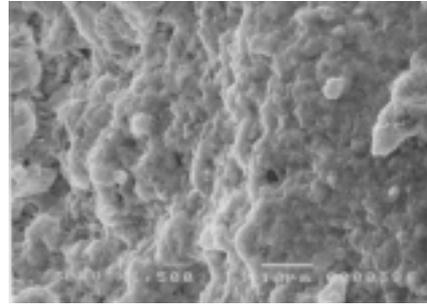
(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

Fig. 4.7.4 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 5days, magnification \times 350

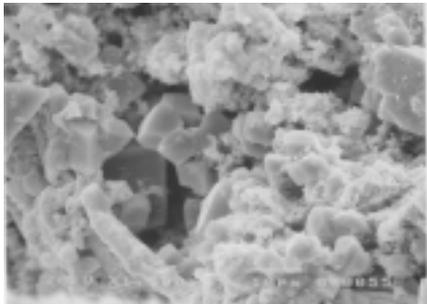
c



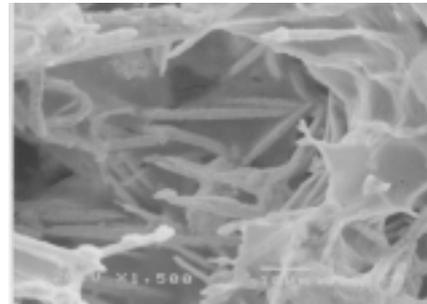
(a) No Additive



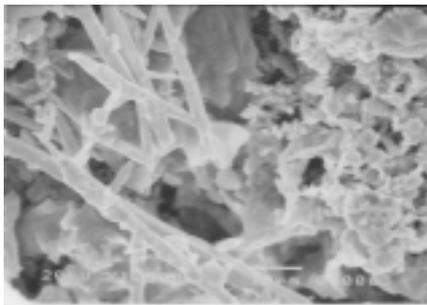
(b) Pb_3O_4



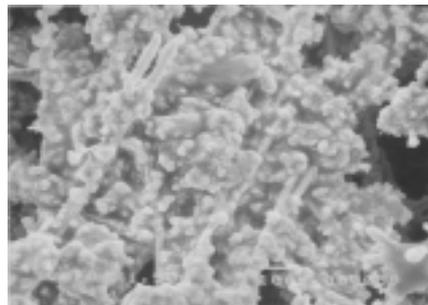
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$



(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$



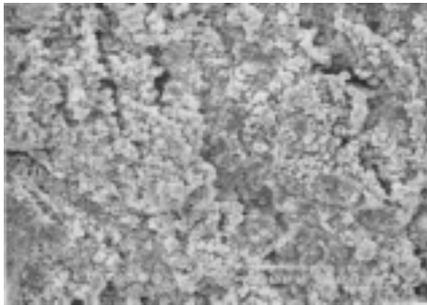
(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

Fig. 4.7.5 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 5days, magnification \times 1,500

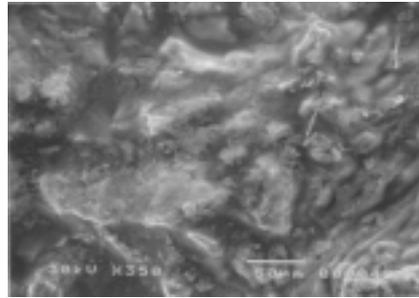
않고 이것은 1,500배로 확대된 Fig. 4.7.5 (b)의 경우에서 확인할 수 있

다. 그러나 Fig. 4.7.5 (b)를 관찰해 보면 전극 표면 Zn 분말의 결합 상태가 상당히 느슨해져 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.7.4 (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 는 침지 3일 짜인 Fig. 4.7.2의 사진과 비교해 볼 때 표면에 크게 성장한 dendrite의 크기가 오히려 작아져 있다는 것을 확인할 수 있고 dendrite 결정과는 형상이 다른 한 두 개의 사방정 형태의 결정을 관찰할 수 있다. 이 결정은 Pb 이온의 결정이 성장한 것으로 보인다. dendrite의 크기가 작아져 있는 것은 침지 후 5일정도 경과하면서 표면에 성장한 dendrite 결정들이 다시금 KOH 전해액 속으로 용해된 것으로 여겨진다. 또한 1,500배로 확대한 Fig. 4.7.5 (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 사진을 보면 dendrite 결정 사이로 Pb 이온이 성장해있는 모습을 좀 더 확실하게 관찰할 수 있다. Fig. 4.7.4 (d) Citrate+ Pb_3O_4 의 경우는 전극의 표면이 완전히 dendrite로 변했다는 것을 관찰할 수 있고 1,500배로 확대된 Fig. 4.7.5 (d) Citrate+ Pb_3O_4 에서도 역시 크게 성장한 dendrite 결정을 확인할 수 있었다. Fig. 4.7.5 (e) Tartrate + Pb_3O_4 에서도 3일 짜와 달리 표면에 치밀하게 성장한 dendrite를 확인할 수 있었고, 1500배로 확대된 Fig. 4.7.6 (e) Tartrate + Pb_3O_4 에서 보다 크게 확대된 표면의 dendrite 결정을 관찰할 수 있었고, Fig. 4.7.4 (f) Gluconate + Pb_3O_4 와 Fig. 4.7.5 (f) Gluconate + Pb_3O_4 에서 dendrite가 둥근 그룹 형태로 성장해 가고 있음을 관찰하였다.

Fig. 4.7.6과 Fig. 4.7.7은 침지 후 7일이 경과한 다음의 Zn 전극의 표면 SEM 사진이다. Fig. 4.7.5 (a) No Add.와 Fig. 4.7.6 (a) No Add.의 경우 표면에서 dendrite가 더욱 작고 치밀하게 성장하였음을 관찰하였다. Fig. 4.7.6 (b) Only Pb_3O_4 와 1,500배로 확대된 Fig. 4.7.7 (b) Only Pb_3O_4 은 여전히 침지 3일 짜의 경우와 같이 표면이 Pb 이온으로 덮여



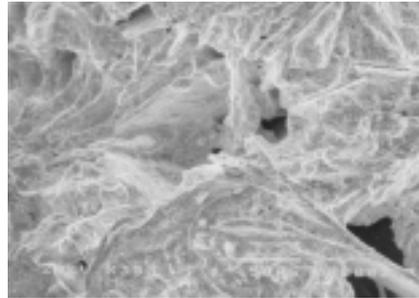
(a) No Additive



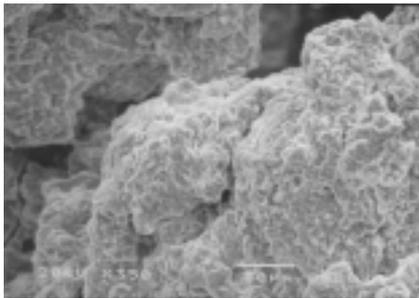
(b) Pb_3O_4



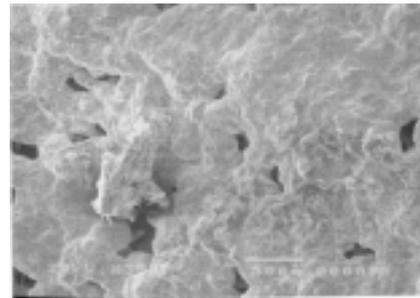
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$

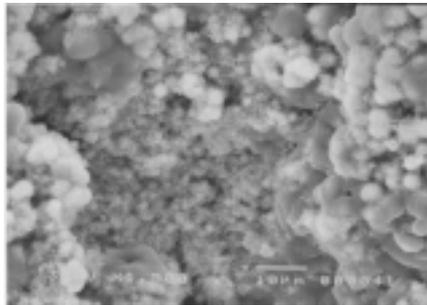


(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$

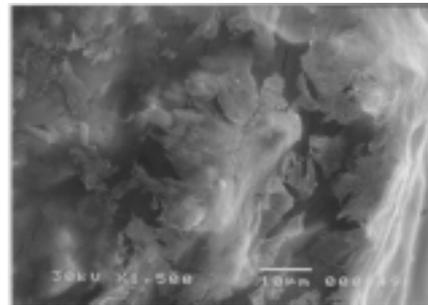


(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

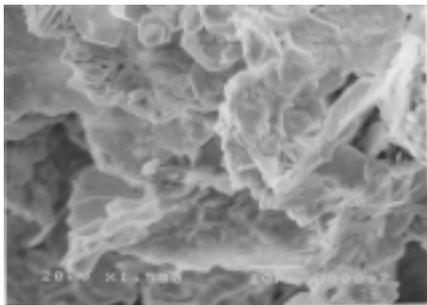
Fig. 4.7.6 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 7days, magnification×350



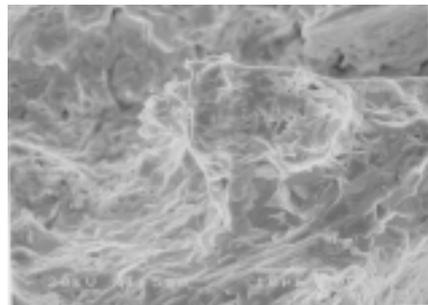
(a) No Additive



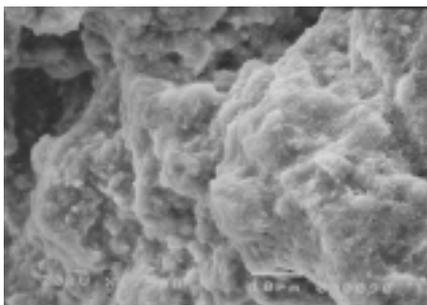
(b) Pb_3O_4



(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$



(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$

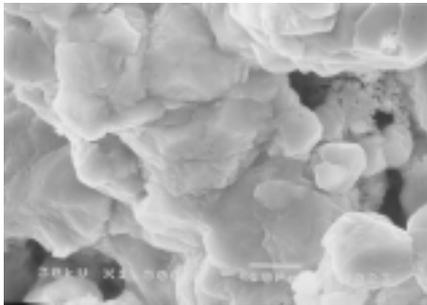


(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

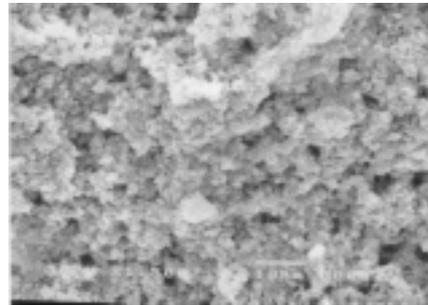
Fig. 4.7.7 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after 7days, magnification $\times 1,500$

있고 dendrite의 성장도 거의 관찰되지 않고 전해액으로의 용해로 인한 표면 형상 변화도 크게 두드러지지 않는다. Fig. 4.7.6 (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 과 Fig. 4.7.7 (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 경우 침지 3일째와 5일째의 경우와 비교해서 오히려 표면 dendrite의 수가 급격히 줄어든 상태이며 곳곳에 Pb 이온이 성장된 결정만 몇 개 관찰될 뿐이며 이것은 침지 7일째로 접어들어서 전극의 표면에 성장한 dendrite가 전해액에 거의 용해되면서 표면의 형상이 매우 거칠어지지 않았을까 추측된다. Fig. 4.7.6 (d) Citrate + Pb_3O_4 와 Fig. 4.7.7 (d) Citrate + Pb_3O_4 의 경우도 역시 침지 3일째와 5일째의 경우와 비교해서 오히려 표면 dendrite의 수가 급격히 줄어든 상태이며 곳곳에 Pb 이온이 성장된 결정만 몇 개 관찰될 뿐이며 이것은 침지 7일째로 접어들어서 전극의 표면에서 성장한 dendrite가 전해액에 거의 용해되면서 표면의 형상이 매우 거칠어지지 않았을까 추측된다. Fig. 4.7.6 (e) Tartrate + Pb_3O_4 의 경우 표면에 미세한 dendrite의 성장이 관찰된다. 또한 전극 표면의 형상변화가 침지 3일째와 비교하여 크다는 것을 관찰하였다. Fig. 4.7.6 (f) Gluconate + Pb_3O_4 와 Fig. 4.7.7 (f) Gluconate + Pb_3O_4 의 경우 침지 3일째와 5일째의 경우와 비교해서 오히려 표면 dendrite의 수가 급격히 줄어든 상태이며 곳곳에 Pb 이온이 성장된 결정만 몇 개 관찰될 뿐이며 이것은 침지 7일째로 접어들어서 전극의 표면에서 성장한 dendrite가 전해액에 거의 용해되면서 표면의 형상이 매우 거칠어지지 않았을까 추측된다.

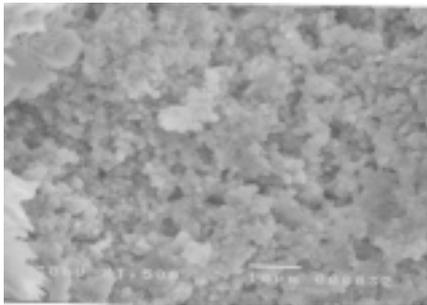
Fig. 4.7.8과 Fig. 4.7.9는 Cycle life test가 끝난 후 각각 1,500배와 3,500배로 확대된 시편의 표면 SEM 사진들이다. (a) No Add. 의 경우 표면의 오히려 밋밋해서 Zn 분말의 형태도 확인하기가 어려웠다. (b) Pb_3O_4 의 경우 3,500배로 확대한 Fig. 4.7.9 (b) Pb_3O_4 사진에서 표면에 매우 미세한 형상의 결정이 생긴 것을 관찰할 수 있었다.



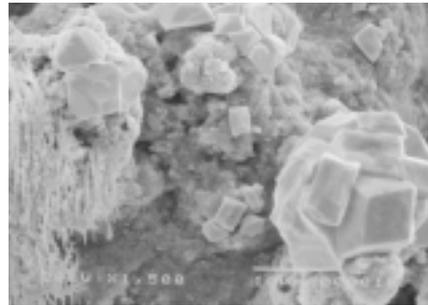
(a) No Additive



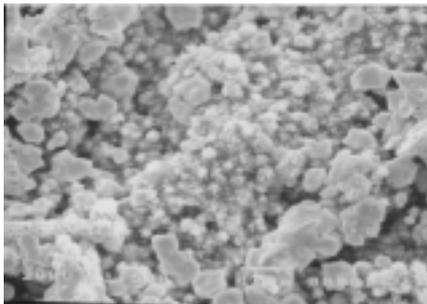
(b) Pb_3O_4



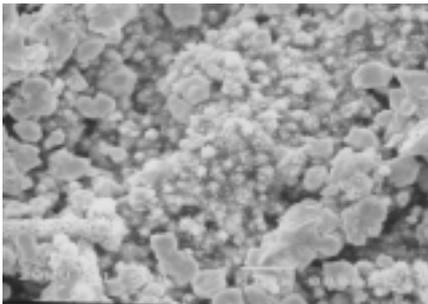
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$

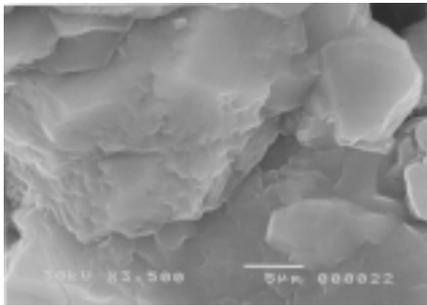


(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$

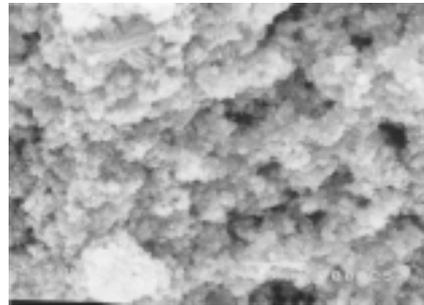


(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

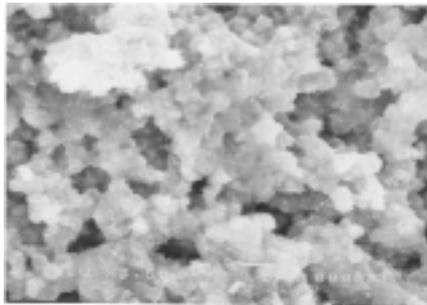
Fig. 4.7.8 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after Cycle Life test, magnification $\times 1,500$



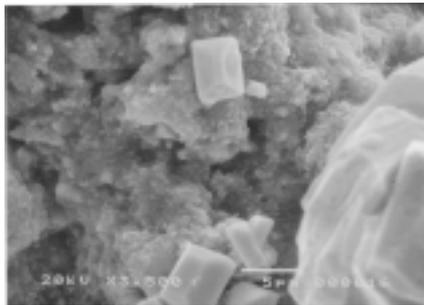
(a) No Additive



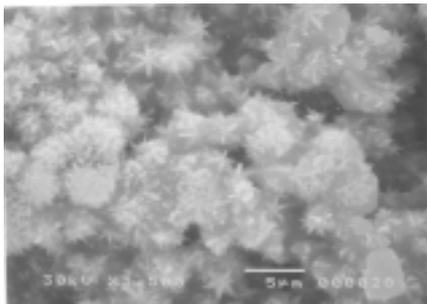
(b) Pb_3O_4



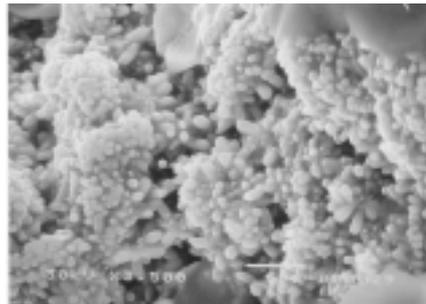
(c) $Pb_3O_4 + Ca(OH)_2$



(d) $Pb_3O_4 + Citrate$



(e) $Pb_3O_4 + Tartrate$



(f) $Pb_3O_4 + Gluconate$

Fig. 4.7.9 SEM Photographs of Zn Specimen in KOH 40 wt% Electrolyte after Cycle Life test, magnification $\times 3,500$

(c) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 경우에는 (b)의 경우보다 좀 더 크게 성장한 dendrite를 확인할 수 있었고, (d) Citrate + Pb_3O_4 의 경우는 미세한 dendrite로 표면이 완전히 뒤덮혀 있는 것을 관찰하였고 곳곳에 Pb 이온의 결정이 성장한 모습도 관찰되었다. (e) Tartrate + Pb_3O_4 의 경우에도 미세한 dendrite로 표면이 완전히 뒤덮혀 있는 것을 관찰하였다. (f) Gluconate + Pb_3O_4 의 경우 Pb 이온의 결정이 성장한 모습은 거의 관찰되지 않은 반면 표면은 미세하게 성장한 dendrite로 뒤덮혀 있는 것이 관찰되었다.

5. 결 론

KOH 용액에서 첨가제에 따른 Zn의 충전 전 곡선과 분극 특성 측정 및 표면 SEM 분석으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Pb_3O_4 의 양을 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 양을 달리하여 additive의 종류별로 40wt% KOH 전해액에 Zn 전극을 자연 상태로 침지시켜 자연 전위를 측정된 결과 0.5 wt%의 Pb_3O_4 를 첨가한 경우가 자연 전위가 anodic하게 상승하지 않고 일정 전위를 유지하였음을 알 수 있다.
- 2) 0.5 wt%의 Pb_3O_4 와 4가지 종류의 첨가제를 함께 넣은 전해액에서 Zn 분극 실험을 한 결과 Pb_3O_4 의 첨가가 가장 내식성이 우수하고 다음이 tartrate였으며, 무첨가 (No Add.)의 경우가 가장 내식성이 좋지 않았다.
- 3) 충전 전 테스트 결과 첨가제를 넣은 경우가 넣지 않은 경우보다 충전성과 방전성이 모두 우수함을 나타내었다. 특히 tartrate의 경우 방전성이 향상이 가장 크게 나타났으며 충전성 또한 무첨가 (No Add.)의 경우에 비해 우수함을 알 수 있었다.
- 4) SEM 사진을 관찰한 결과 무첨가 (No Add.)의 것보다 Pb_3O_4 를 첨가한 경우 입자의 형상변화 (Shape change)와 dendrite의 성장이 작았고, 그 다음으로 Tartrate의 경우 3일째까지는 표면상태가 양호하였다.

참고 문헌

- 1) L. J. Giltner, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, p.27 (1996).
- 2) St. Dallek, W. G. Cox, W. P. Kilroy, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.31 (1996).
- 3) St. D. James, R. Serenyi, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.389 (1996).
- 4) Z. Adamedes, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.390 (1996).
- 5) M. Kanda et al., Toshiba Review 124, 3. (1979).
- 6) F. R. McLarnor, E. J. Cairns, J. Electrochem Soc. 138, 645 (1992).
- 7) J. Jindra, J. Power Sources 37, 297 (1992).
- 8) N. Tassin, G. Bronoel, J. F. Fauvarzue, A. Millot, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.378 (1996).
- 9) R. Jain, T. C. Adler, F. R. McLarnor, E. J. Cairns, J. Appl. Electrochem, 22, 1039 (1992).
- 10) J. McBreer, J. Electrochem Soc. 119, 1620 (1972).
- 11) K. W. Choi, D. Hamby, D. N. Berrior, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 123, 1628 (1976).
- 12) 특허공보(B2), 일본전지, 평4-16905 (1992).
- 13) D. M. McArthur, in D. H. Collins(ed.), Power Source, 3, Oriel Press. p.91 (1971).
- 14) Var Loar, MnO₂ Symposium I Cleveland Ohio, J. Electrochem, p.47 (1975).

- 15) Albert Himy, Silver-Zinc Battery: Best practices, Facts and Reflections, Vantage Press, New York p15, p.35 (1995).
- 16) G. Feuilade et. al., J. Electrochem. Acta 14, p.833 (1966).
- 17) A. V. Joshi, "Fast Ion Transport in Solids" North Holland Publishing Co., p.489.
- 18) E. A. Guggenheim, "Mixture" Oxford, London (1952).
- 19) J. B. Wagner, "Fast Ion Transport in Solids" North Holland Publishing Co., p.489
- 20) E.G. Gagon, J. Electrochem. Soc. 138 3173 (1991).
- 21) V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 26, 957; Chemical Abstracts: 108 P189965F.
- 22) V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 19, 767; Chemical Abstracts:106 1537118p.
- 23) R. Renuka, S. Ramamurthy, K. Muralidharan. Journal of Power Sources 76 197-209 (1998).
- 24) K.J. Caine, C.A. Melandres, V.A. Maroni, J. Electrochem. Soc. 134 519 (1987).
- 25) K. Shakuntala, A. Renuka, Micellar Association of Tryptophan in Electrolyte Medium, Proc. Int. Seminar on Electroanalytical Techniques and Instrumentation, Nov. India, p. 38-43 (1987).
- 26) 김홍규, 한국부식학회지 25, 1 p.100-110 (1996).
- 27) R. Shivkumar, G. Paruthimal Kalaigan, T. Vasudevan. Journal of Power Sources 75 90-100 (1998).
- 28) Albert Himy, Vantage press, New York, p.8 (1995)
- 29) Albert Himy, Vantage press, New York, p.9 (1995)

- 30) S. Furukawa, M. Nogami, M. Todokora, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 03, 046, 759 (1991).
- 31) J. W. Diggle , A. R. Despic. and J. O' M. Bockris , J. Electrochem. Soc. , 116 , 1503 (1969).
- 32) F. Mansfeld and S. Gilman , J. Electrochem. Soc. , Vol 117 , No. 9, September p.1154 (1970).
- 33) Jhon W. Diggle and A. Damjanovic , J. Electrochem. Soc. , Vol. 117 , No. 1 , January p.65 (1970).
- 34) A. R. Ault, E. J. Frazer , J. of Applied Electrochemistry 18, 583 (1988).
- 35) J. McBreen , M. G. Chu and G. Adzic , J. Electroche. Soc Vol. 128, No. 11 ,November p.2287 (1981).
- 36) D. J. Mackinnom , J. M. Brannen, and R. C. Kerby , J. of Applied Electrochemistry, 9, 55 (1979).
- 37) E. J. Frazer , J. Electrochem. Soc. , Vol 135 , No. 10 , October, p.2465 (1988).
- 38) F. Mansfeld and S. Gilman , J. Electrochem. Soc. , Vol.117 , No. 10, October , p. 328 (1970).
- 39) T. P. Dirkse and R. Timmer , J. Electrochem. Soc. , p.116, p.162, (1969).
- 40) R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher, E. Barendrecht , J. of Applied Electrochemistry, 13. 799 (1988).
- 41) Z. Mao , S. Srinivasan , A. J. Appleby , J. of Applied Electrochemistry 22. 693 (1992).
- 42) J. O. M. Bockis, Z. Nagy and A. Damjanovic, J. Electrochem.

- Soc., Vol. 119, No. 3, p.285 (1972).
- 43) T. P. Dirkse, J. Electrochem.Soc., Vol.126, No.4, April p.541 (1979).
 - 44) Yu-chi Chang and Geoffrey Prentice, J. Electrochem.Soc., Vol.132, No.2, February, p.375 (1985).
 - 45) Geoffrey Prentice, Yu-chi Chang and Xuning Shan, J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.4, April, p.890 (1991).
 - 46) I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, J. Electrochem.Soc., Vol.122, No.9, September, p.1206 (1975).
 - 47) T. P. Dirkse, J. Electrochem. Soc., Vol.128, No.7, July, p.1421 (1981).
 - 48) T. P. Dirkse and N. A. Hampson, Electrochimica Acta, Vol.17, p.387 (1972).
 - 49) S. Szpak and C. J. Gabriel, J. Electrochem. Soc., Vol.126, No.11, November p.1914 (1979).
 - 50) 문경만, 알기쉬운 문답식 실용 전기화학, 효성출판사, p49~50 (1999).
 - 51) M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., Vol.128, No.3, March, p.524 (1981).
 - 52) D. C. W. Kannangara and B. E. Corway, J. Electrochem. Soc., Vol.134, No.4, April, p.894 (1987).
 - 53) M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., Vol.128, No.3, March, p.524 (1981).
 - 54) G. T. Rogers, K. J. Taylor, J. Electronal. Chem., 167, 251 (1984)
 - 55) R. D. Naybour, Electrochimica Acta, Vol.13, p.763 (1968).
 - 56) J. N. Jovicevic, D. M. Drazic and A. R. Despic, Electrochimica

Acta, Vol.22 (1977).

57) F. Mansfeld and S. Gilman, J. Electrochem. Soc., Vol.117, No.12,
December, p.1521 (1970).

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 지도를 아끼지 않으신 문경환 교수님께 먼저 감사드리며 보다 좋은 논문이 되도록 지도하여 주신 이병우 교수님, 이명훈 교수님께 감사드립니다.

그리고 항상 너그러운 마음과 학문에 대한 열정으로, 방대한 전기화학 지식과 실험 지도에 충고를 아끼지 않으신 박경환 박사과정 선배께 감사드립니다.

주위의 강풍에 건들거리는 나를 항상 곁에서 이끌어준 여러 회사 동료들...

이규석 선배, 석명호, 서진석, 추진훈, 이기영씨를 비롯한 기술연구소 여러분들에게 감사드립니다.

저 자신보다 오히려 더 친절하고 격려하여 주신 김규태 공장장님, 성기복 부장님, 김영태 부장님, 저를 인생의 후배로서 항상 따뜻한 마음으로 충고를 아끼지 않으신 항주용 과장님, 오재규 과장님, 이태웅 대리님, 연구소 내에서 끝까지 지도와 격려를 주신 항선욱 차장님, 이준수 차장님, 이재성 대리님, 조철우 선배께도 감사드립니다.

한국해양대학교 부식방식공학 연구소와 세방하이테크(주) 기술연구소의 발전을 기원합니다.

자식들을 위하여 헌신적으로 뒷바라지하며 한평생 고생만 하신 어머니, 장모님, 앞에서 이끌고 뒤에선 밀어주시며 때론 묵묵히 절 밀고 지켜봐 주시는 자상한 아버지께 감사드립니다.

아울러 주경야독의 어려운 대학원 생활동안 언제나 옆에서 밀고 군소리 없이 뒷바라지해 준 아내와 동생, 처제들, 그리고 사랑스런 딸 한희에게

송구스러운 마음으로 이 논문을 바칩니다.