Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 6, No. 4, 2003, 242-249

Zn-AgO 이차 전지에서 Pb_3O_4가 첨가된 아연 전극에 미치는 전해질 첨가제의 영향에 관한 연구

박경화† · 문경만*

한국해양대학교 재료공학과

*한국해양대학교 기계소재공학부

(2003년 8월 11일 접수 : 2003년 11월 3일 채택)

A Study on the Effect of Electrolyte Additives on Zn Electrode with Pb_3O_4 in Zn-AgO Secondary Battery System

Kyung-Wha Park† and Kyung-Man Moon*

Department of Material Engineering, Korea Maritime University, Dongsam2-dong, Youngdo-Gu, Busan, 606-791, Korea

**Department of Mechanical & Materials Engineering, Korea Maritime University, Dongsam2-dong, Youngdo-Gu, Busan, 606-791, Korea*

(Received August 11, 2003 : Accepted November 3, 2003)

초 록

아연 전극은 고농도의 KOH 전해질 용액의 알카리 전지용 양극재료로 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 급속한 전기화학적 반응과 높은 용해도에 의한 수지상의 생성에 의해 사이클 수명이 현저하게 짧아지는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 용액온도 25°C의 40wt.% KOH 전해질에 $Ca(OH)_2$, Citrate, Tartrate 및 Gluconate 등의 첨가제를 첨가하고 그리고 Pb_3O_4 5wt%를 아연 전극에 혼합하였을 때 아연 전극의 전기화학적 거동에 미치는 Pb_3O_4와 첨가제의 효과를 동전위 분극 곡선, 순환전위전해분석법, 가속수명시험 및 SEM 사진 분석을 통하여 고찰하였다. Pb_3O_4의 첨가는 아연 전극의 부식 속도를 확실히 감소시키는 효과가 있었으며 그리고 Pb_3O_4의 첨가에 의한 아연 전극의 부식 전위는 순수 아연 전극에 비하여 다소 높았으나 개로 전압에는 거의 영향이 없었다. 그리고 4가지 종류의 첨가제는 내식성과 가속수명시험시의 사이클 수명을 향상시키는 데 중요한 역할을 하고 있는 것으로 확인되었다. 더욱이 Tartrate 첨가는 4가지 종류의 첨가제 중에서 상대적으로 충방전 특성을 개선할 뿐 아니라 양호한 내식성 효과가 확인되었다.

Abstract : Zn electrode was widely used as an anode material in alkaline battery systems in highly concentrated KOH electrolyte, however it was well known that its cycle life is significantly shortened by growth of dendrite due to the high dissolution of $Zn(OH)_2$ and rapid electrochemical reaction. In this study when by the additives such as $Ca(OH)_2$, Citrate, Tartrate and Gluconate were added to 40% KOH electrolyte at solution temperature of 25°C and the amount of 5wt% Pb_3O_4 was mixed to Zn electrode and then the effect of Pb_3O_4 and additives on the electrochemical behavior of Zn electrode was investigated by Potentiodynamic Polarization Curves, Cyclic Voltammetry, Accelerated Life Cycle Test, and SEM image analyses. The addition of Pb_3O_4 reduced the corrosion rate of Zn electrode. The corrosion potential of Zn electrode with Pb_3O_4 was higher or lower than that of pure Zn electrode however was not influenced practically to the open circuit voltage. And the addition of 4 type additives had an important role in improving both cycle life in accelerated cycle life test and corrosion resistance. Furthermore the additive of Tartrate indicated comparatively a good effect to corrosion resistance as well as charging-discharging property improvement among those four type additives.

Key words : Zn electrode, Additives, Cyclic voltammetry, Corrosion resistance, Accelerated cycle life test.

1. 서 론

Zn/AgO Reserve battery는 비교적 고가이며 수명이 짧음에도 불구하고 단위 중량과 체적당 높은 에너지 밀도를 가지므로 군사적인 용도와 더불어 항공산업과 같은 특수한 분야에 많이 사용되고 있다.[1-3)]

한편 Zn-AgO reserve battery system에서 양극 재료로 사용되고 있는 아연(Zn)은 비교적 저렴하고, 양호한 전기화학적 용량(820 Ah/Kg)을 가지며 또한, 대부분의 전지 시스템에서 높은 개방회로전압(OCV, Open Circuit Voltage)을 나타낼 뿐 아니라

†E-mail: may21c@msn.com

더욱이 무독하므로 환경 친화적인 재료로서 더욱 각광을 받고 있다. 그러나 Zn 전극은 과충전시 전지 성능이 악화되는 문제점이 있으며 더욱이 고농도 알카리 용액에서 Zn 전극은 전지 셀 내부의 반응에서 Zn가 $Zn(OH)_2$로 바뀌며 이 $Zn(OH)_2$는 KOH 전해액 내에서 용해도가 매우 크고 전기화학적인 반응속도가 급격하여 Zn 활물질의 재배치에 따른 형상변화(shape change)가 생성되어 단락을 야기하므로 2차 전지로 사용하기에는 사이클 수명이 대단히 짧다.[4,5]

이러한 아연의 단점을 극복하고자 하는 연구가 계속되어 왔으며, 그 대안으로서 아연 활물질 내에 Hg,[6] Cd, As[7] 그리고 Pb_3O_4[8-11] 등을 첨가한 Zn 전극을 제조하거나 또는 Zn 전극을 싸고 있는 격리막의 재질개선 및 알카리 전해질에 미량의 첨가제를 넣어서 2차 전지로서의 수명 증가를 도모해 왔다. 이러한 문제점에 착안하여 지난 연구에서는 몇 종류의 첨가제와 Pb_3O_4를 전해질에 함께 첨가하여 아연 전극의 내식성과 충방전 특성에 대해 고찰한 바 있다.

본 연구에서는 현재 Zn/AgO 전지의 음극으로 사용되고 있는 Zn 전극에 적정량의 Pb_3O_4를 사전에 미량 첨가하여 아연 전극을 제조한 다음, 고농도의 40% KOH 전해질 용액에 4가지 종류의 첨가제 [$Ca(OH)_2$,[12] Citrate,[13] Tartrate,[14] 및 Gluconate[15]]를 각각 첨가한 상태에서 부식전위의 시간적 변화와 동전위분극 실험(Potentiodynamic Polarization Test)등을 통한 전기화학적 거동의 고찰, 충·방전 가속 수명시험, Cyclic Voltammetry 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 분석을 통하여 Zn 전극의 성능에 미치는 첨가제의 효과에 대하여 고찰하여 보았다.

2. 실험 방법

2.1. 아연극의 제작

아연 전극은 전도성이 좋은 silver mesh를 지지체로 하여 silver tap을 용접하여 접촉단자로 하였고 분말 상태의 ZnO에 Pb_3O_4 5wt.%를 첨가하여 silver mesh에 소결하여 제작하였다. ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A.의 순도 99.9%의 제품으로 소결하기 전 탈탄소 공정(Decarbonation)을 거쳤다.

부식전위와 동전위 분극 실험(Potentiodynamic polarization test)용 시험편은 아연전극을 3 cm × 3 cm의 면적으로 절단한 다음 1 cm × 1 cm의 작용 면적을 제외한 나머지는 에폭시 도포(epoxy coating)를 하여 절연시켜 제작하였으며 Fig. 1에 제작공정의 흐름도를 나타내고 있다.

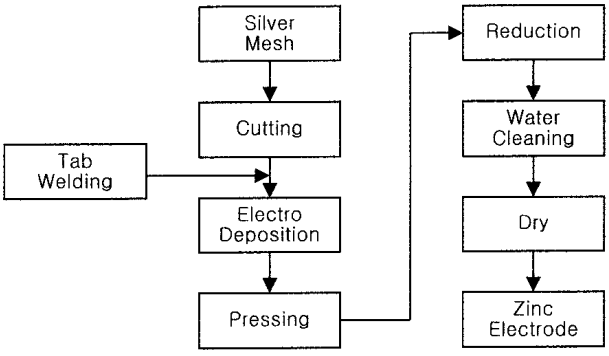

Fig. 1. Process of manufacturing of Zn plate.

2.2. 전해액과 첨가제의 조성

본 실험에 사용된 전해질 용액은 증류수를 사용하여 만든 40wt.%의 KOH로 하였다. 그리고 전극에 첨가된 최적의 Pb_3O_4의 양은 5wt.%로 하였으며 첨가제는 $Ca(OH)_2$, citrate, tartrate 및 gluconate로 모두 일급시약을 사용하였다. 그리고 Table 1은 본 실험에 사용된 전해액 첨가제의 조성과 종류를 나타내고 있다.

2.3. 실험 방법 및 실험 장치

상기한 6종류의 전해액에 준비된 Zn시편을 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. U.S.A.의 Fluke 97을 사용하였다.

첨가제가 아연 전극의 부식성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 동전위분극실험(Potentiodynamic Polarization test: Gamry Instruments, Inc. U.K.)를 행하였다. 이 경우, 대극(Counter Electorde)으로는 백금 전극을 사용하였고, 기준전극(Reference Electrode)은 고농도의 알카리 용액에서 안정한 Hg/HgO 전극을 자체 제작하여 사용하였으며, 분극 조건은 $V_{initial}$ = -0.5 V, V_{final} = +1.5 V, scan rate = 1 mV/sec 그리고 delay time = 3,000 sec로 하였다.

Cyclic Voltammetry 측정은 작용전극(working electrode)의 면적을 0.25 cm^2로 하였으며 주사 속도는 100 mV/sec 및 측정 전위 영역은 부식전위 기준으로 상한 +1.2 V, 하한 -0.3 V로 하였다. 측정 장치는 Gamry Instruments, Inc. U.K.의 PHE 200으로 하였다.

충방전 사이클 시험은 일본 Hokuto Denko사의 HJ 2010 Charge/Discharge Unit를 사용하였으며 IBM PC를 사용하여 자체 제작한 프로그램으로 충방전 전류와 전압의 변화에 대한 자료를 수집하고 분석하였다. 시험 cell을 항온조에 침지하여 용액의 온도를 25±2°C로 유지하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 부식전위 측정

일반적으로 전지는 안정적인 기전력을 유지하는 것이 중요하다. Pb_3O_4는 아연 전극의 부식을 억제하여 아연 전극의 용해도를 낮추는 기능을 가진 것으로 알려져 있으나 지나치게 많은 양이 첨가되면 전지의 기전력에 악영향을 미칠 수 있으므로 예비실험의 결과에 의하면 Pb_3O_4 5wt.%가 최적량임을 알 수 있었다. 따라서 40wt.%의 KOH 전해액에 Pb_3O_4를 첨가하지 않은 순수 아연 전극과 Pb_3O_4 5wt%를 첨가한 전극을 전지의 충방전 성능을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려진 4가지 종류의 첨가제 [$Ca(OH)_2$,[12] Citrate,[13] Tartrate,[14] 및 Gluconate[15]] 를 각각 첨가하여 조성된 전해질 용액과 첨가하지 않은 용액에 아연 전극을 침지시켜 21일간 부식전위의 변화를

Table 1. The electrodes and experimental solution with some kinds of additives.

	The quantity and kinds of additives
1	Zn Electrode + No Additive
2	Zn Electrode with Pb_3O_4 5wt.% + No Additive
3	Zn Electrode with Pb_3O_4 5wt.% + $Ca(OH)_2$ 0.4wt%
4	Zn Electrode with Pb_3O_4 5wt.% + Citrate 0.025M
5	Zn Electrode with Pb_3O_4 5wt.% + Tartrate 0.025M
6	Zn Electrode with Pb_3O_4 5wt.% + Gluconate 0.025M

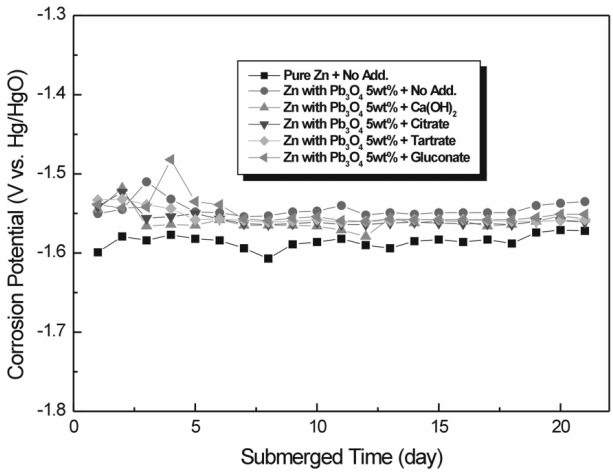

Fig. 2. Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged in 40wt% KOH solution with additives for 21 days.

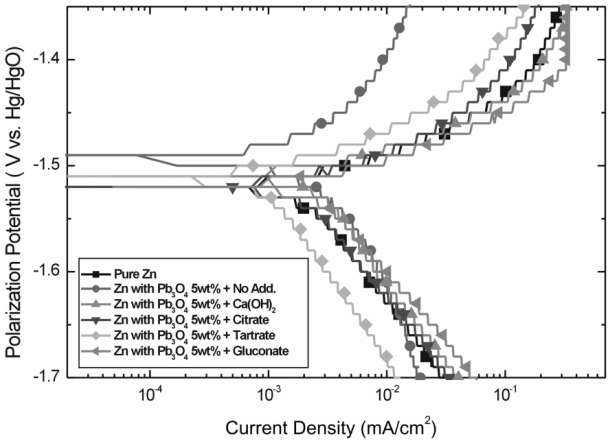

Fig. 3. Polarization curves of Zn electrode in 40wt% KOH solution with some additives after 3days submerged.

측정하였다. Fig. 2는 첨가제가 아연 전극의 기전력에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Table 1에 나타난 6가지 종류의 아연 전극을 40wt.% KOH 전해질 용액에 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정한 결과이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 순수한 아연 전극의 경우가 가장 낮은 부식전위값을 나타내었다. 그리고 첨가제를 첨가한 경우 아연 전극의 부식전위값이 약간 높게 나타났으며 5wt.%의 Pb_3O_4만을 첨가한 전극의 경우가 가장 높은 부식 전위값을 나타내었다.

3.2. 분극 곡선의 고찰

Fig. 3은 Pb_3O_4를 첨가하지 않고 제작한 순수아연전극 그리고 Pb_3O_4 5wt.%를 첨가하여 제작한 아연 전극을 4가지 종류의 첨가제를 첨가한 40wt% KOH 용액에서 3일간 침지한 후 측정한 분극 곡선이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4를 5wt.% 첨가하여 제작한 아연 전극의 경우 첨가제를 첨가한 경우에 비해서 일정 양극 전류밀도에서의 양분극 전위가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 예를 들면 분극 곡선상의 10^{-2} mA/cm^{2}에서 무첨가의 경우 약 -1400 mV의 분극전위를 나타내고 있으며 tartrate 첨가의 경우 -1480 mV 그리고 나머지 다른 첨가제의 경우 -1490 mV 이하의 분극 전위를 보여주고 있다. 따라서 5wt.% Pb_3O_4 를 첨가하여 제작한 아연 전극은 첨가제를 첨가한 경우에 비해서 분극 저항이 크므로 내식성이 높음을 알 수 있다.

Table 2는 Fig. 3의 침지 3일 후의 분극 곡선과 침지 5일 및 7일 후의 분극 곡선에서 Gamry Instrument, Inc. U.K사의 Echem analyst 프로그램을 사용하여Tafel 외삽법으로 분석하여 얻어진 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음극 분극 곡선의 기울기 등을 정리한 것이다. 그리고 Table 2의 결과를 다시 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 4에서 알 수 있듯이 부식전위는 순수한 아연 전극의 경우 시간이 경과하면서 상승하였으나 첨가제가 들어간 경우 거의 안정적인 값을 보여 주었다. 특히 tartrate의 경우 침지 3일 5일 그리고 7일째의 부식전위값의 변화가 거의 없었다.

Table 2. Experimental data obtained by potentiodynamic polarization test with Tafel analyses in 40wt% KOH solution with and without additives.

	Ecor (V)			Icor(A/cm^2)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	-1.5358	-1.5328	-1.4957	3.550E-04	6.903 E-03	2.332 E-02
Pb_3O_4 5wt%	-1.5217	-1.5111	-1.5109	1.97 E-03	3.460 E-03	3.41 E-03
Pb_3O_4 5wt% + $Ca(OH)_2$	-1.5109	-1.5307	-1.5104	2.74 E-03	5.550 E-03	3.33 E-03
Pb_3O_4 5wt% + Citrate	-1.5215	-1.5212	-1.5109	1.42 E-03	4.6 E-03	3.31 E-03
Pb_3O_4 5wt% + Tartrate	-1.5113	-1.5108	-1.5107	0.8 E-03	4.28 E-03	2.32 E-03
Pb_3O_4 5wt% + Gluconate	-1.5100	-1.4803	-1.5102	2.65 E-03	1.74 E-02	4.47 E-03
	βa (mV/decade)			βc (mV/decade)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	50.8	95.4	141.4	45.4	376.2	272.9
Pb_3O_4 5wt%	42.5	49.20	66.3	15.28	500	195.4
Pb_3O_4 5wt% + $Ca(OH)_2$	46.7	711.00	49.4	172.9	600	147.3
Pb_3O_4 5wt% + Citate	48.1	64.8	44.9	132.4	180.9	185
Pb_3O_4 5wt% + Tartrate	49.3	57.7	51.5	166.3	137.3	148.4
Pb_3O_4 5wt% + Gluconate	42.4	98.5	31.9	137.7	263.2	177.8

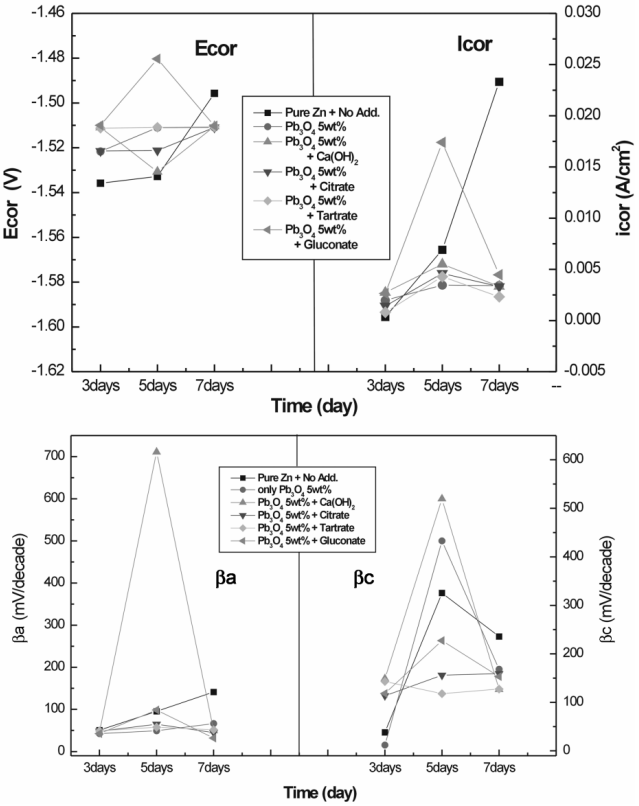

Fig. 4. Variation of polarization properties as a function of submerged days.

순수한 아연전극의 경우 3일째에는 가장 낮은 부식전위값을 보여주었으나 침지 7일이 경과한 후 그 값은 역으로 가장 높은 전위값을 나타내었다. 또한 첨가제를 첨가한 경우 침지 7일 후의 부식전위는 다소 높아지는 경향이 있음을 알 수 있었다. 한편 순수한 아연 전극의 경우 침지 일수의 증가에 따라 부식전류밀도가 증가하는 경향이 있었으며 침지 7일 후에 가장 높은 부식전류밀도를 나타내었고 gluconate가 첨가된 전해질에서 실험한 경우 실험 5일 째에 부식 전류밀도값이 급격하게 높아졌으나 실험 7일째에는 그 값이 다시 낮아졌으며 tartrate를 첨가한 경우 침지 7일째에 가장 낮은 전류밀도값을 나타내었다. 또한 양극 분극 곡선의 기울기 βa 및 음극 분극 곡선의 기울기 βc의 경우에도 Pb_3O_4가 첨가된 아연 전극을 $Ca(OH)_2$가 첨가된 전해질에서 실험한 경우 침지 5일 째에 매우 높은 기울기 값을 보였고 순수 아연 전극의 경우 βa의 값이 계속 높아졌다. 그리고 다른 첨가제의 경우에도 양극 분극의 기울기 값의 변화폭이 컸으나 tartrate 첨가의 경우 변화폭이 거의 없었다. 결국 4종류의 첨가제 중에서 tartrate를 첨가한 경우 침지 일수의 증가에 따른 부식전류밀도가 점차적으로 감소하여 매우 안정된 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 특히 tartrate 첨가제는 다른 첨가제에 비해서 침지 일수의 증가에 관계없이 양분극과 음분극의 기울기 값도 비교적 안정적인 경향을 나타내었다. 따라서 tartrate의 첨가는 Zn극의 내식성 향상과 함께 충방전 시의 성능 개선에 도움이 될 수 있다고 사료된다.

3.3. Cyclic voltammetry 측정

분극 곡선과 병행한 cyclic voltammetry 실험을 통하여 첨가제의 영향에 따라 cyclic voltammogram의 곡선이 변화하고 이

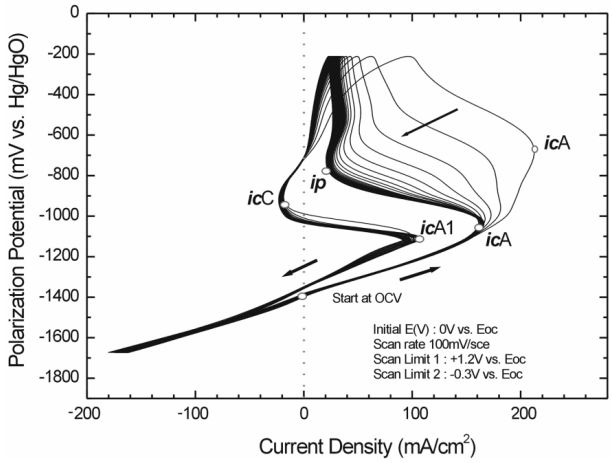

Fig. 5. Cyclic voltamograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40wt% KOH solution with tartrate additive.

들 곡선의 형상과 전위 -pH도(Pourbaix Diagram)[16,17]를 참고하여 방전시의 산화와 충전시의 환원에 따른 화학 반응 등을 고찰할 수 있으며 더욱이 충방전 성능에 미치는 첨가제의 효과를 명확히 할 수 있다.

Fig. 5는 tartrate를 첨가한 경우의 cyclic voltammogram이다. 초기 사이클에서는 뚜렷한 활성태 한계 전류밀도를 나타내지 않으나 212 mA/cm^2(i_cA)를 기점으로 점차 전류밀도가 감소하고 동시에 부동태 전류밀도 역시 감소하고 있음을 알 수 있으며 50번 째 사이클에서는 약 162 mA/cm^2(i_cA)의 한계전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 부동태 전류밀도는 사이클 횟수가 증가함에 따라 점차 감소하여 50번째 사이클에서 20 mA/cm^{2}의 값을 나타내며 비교적 안정된 값을 유지하였다. 한편 그림에서 알 수 있듯이 첫 번째와 50번째 사이클에서 양분극전위 -200 mV를 기점으로 하강하는 곡선에서 한결같이 -700 mV에서 환원 전류밀도가 나타나기 시작하였고 환원전류(icC)의 최대치는 첫번째 사이클에서 -18 mA/cm^2(icC), 50번째 사이클에서 -22 mA/cm^2(icc)로 변화폭은 크지 않았다. 그리고 -1100 mV에서 하강 곡선의 활성태 한계전류밀도가 다시 나타났으며 이들 값은 첫 번째 사이클에서 112 mA/cm^2(i_cA1), 50번째 사이클에서 120 mA/cm^2(i_cA1)의 값을 나타내었다.

한편 Fig. 5에서 전위와 전류의 변화에 따라 아연 전극의 표면에서 일어날 수 있는 화학 반응식을 다음과 같이 고찰하여 보았다. 즉 전위-pH도 (Pourbaix diagram)[16,17]에 의하면 활성태 영역에서는 $Zn + 2H_2O \rightarrow ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 4e$, $Zn + 3OH^- \rightarrow HZnO^{2-} + H_2O + 2e$의 산화반응이 일어날 수 있다고 사료된다. 그리고 양분극에 의해서 전위가 상승함에 따라 $Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$, $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{-2}$의 반응이 일어나고 다시 $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$, $Zn(OH)_4^{-2} \rightarrow 2OH^- + ZnO + H_2O$의 반응에 의해서 ZnO의 산화막이 형성되어 점차 부동태화되는 것으로 사료된다.[18] 그리고 아연 전극의 전위가 더욱 높은 전위로 이행함에 따라 $ZnO + 2OH^- \rightarrow ZnO_2 + H_2O + 2e$ 및 $ZnO + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{-2} + H_2O$의 반응이 일어나게 된다. 그리고 전술한 바와 같이 하강 곡선의 -700 mV 전위에서부터 환원 전류가 흐르기 시작하는데 이 때의 환원 전류는 $ZnO_2 + H_2O + 2e \rightarrow ZnO + 2OH^-$의 반응에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 각종 첨가제를 첨가한 경우 첫번째 사이클의 곡선이

다. 무첨가의 경우가 가장 활성태 한계전류밀도가 크며 $Ca(OH)_2$의 첨가가 가장 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 또한 $Ca(OH)_2$의 첨가는 부동태 전류밀도가 가장 적은 값을 확실하게 나타내고 있음을 알 수 있다 그리고 환원전류는 gluconate 첨가가 가장 크며 다음이 tartrate로 나타났다. 하강곡선상의 활성태 한계전류밀도는 citrate첨가가 가장 크며 gluconate 첨가가 가장 적은 값을 나타내었다.

Fig. 7은 50번째 사이클의 선도이다. 첨가제의 종류에 관계없이 활성태 한계전류밀도와 부동태 전류밀도 그리고 환원전류밀도 및 하강 곡선상의 활성태 한계전류밀도 등이 비교적 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

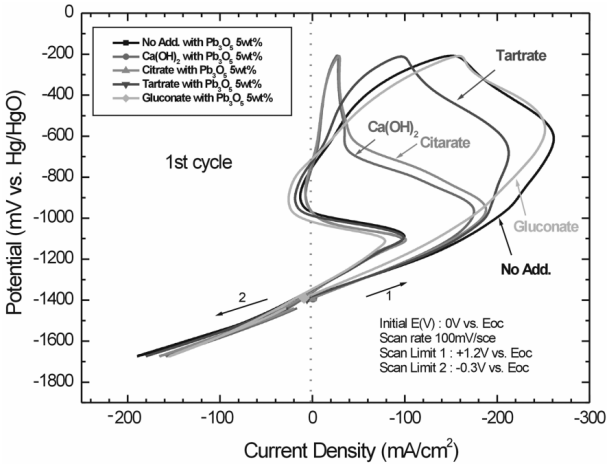

Fig. 6. 1st Cyclic voltamograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40wt% KOH solution with some additives.

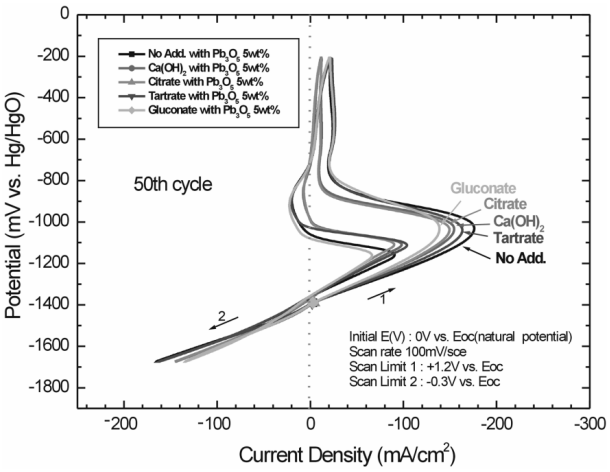

Fig. 7. 50th Cyclic voltamograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40wt% KOH solution with some additives.

한편 Fig. 6, 7에서 구한 각종 전류밀도 값을 Table 3에 정리하였으며 이들 값중에서 i_cA와 i_cA1을 다시 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7, Fig. 8 및 Table 3에서 알 수 있듯이 아연극은 활성태 한계 전류밀도를 넘어서면 부동태화되므로 방전한계전류밀도의 최대치는 활성태 한계전류밀도의 범위 내에 있어야 한다는 사실을 알 수 있으며 그리고 활성태 한계전류밀도를 넘어서면 산화막의 생성에 의해 부동태화되고 또한 하강 곡선에서는 이미 표면에 산화막이 형성되었기 때문에 일정전위를 유지하기 위해서 환원 전류가 흐르며 동시에 활성태 한계전류밀도는 산화막의 생성에 의해서 감소하게 된다는 사실을 추측할 수 있다.

그리고 Fig. 8에서 알 수 있듯이 첫번째 사이클에 비해서 50번째 사이클의 경우 상승곡선상의 활성태 한계전류밀도(i_cA)가 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있으며 하강곡선상의 활성태 한계전류밀도(i_cA1)는 첫 번째와 50번째의 값의 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 tartrate 첨가의 경우 하강곡선상의 활성태 한계전류밀도(i_cA1)의 50번째 값이 오히려 첫 번째 값보다 크다는 사실을 알 수 있었다. 또한 환원전류밀도(icC) 역시 tartrate첨가의 경우 다른 첨가제에 비해서 비교적 크며 환원전류의 증가에 의해서 산화피막이 용이하게 환원되어 하강시의 활성태 한계전류밀도가 증가하는 것으로 사료된다.

3.4. 충방전 가속 사이클 실험

첨가제가 내식성의 향상과 함께 충전시의 전압 상승과 방전시의 전압하강에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다.

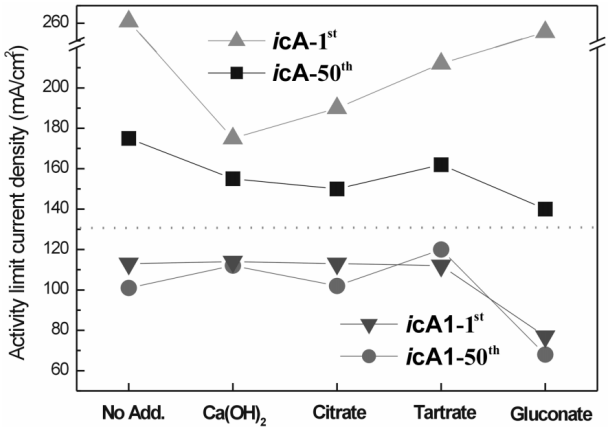

Fig. 8. Variation of active limit current density of 1st and 50th cycle of cyclic voltammograms.

Table 3. The data of polarization properties obtained by cyclic voltammograms.

Item / Additives	i_{cA}(mA/cm^2)		i_{cA1} (mA/cm^2)		I_p (mA/cm^2)	i_{cC} (mA/cm^2)	
	1st cycle	50th cycle	1st cycle	50th cycle	50th cycle	1st cycle	50th cycle
No Add.	261	175	113	101	18	-15	-21
$Ca(OH)_2$	175	155	113	112	8	-9	-10
Citrate	190	150	114	102	7	-7	-10
Tartrate	212	162	112	120	20	-18	-22
Gluconate	255	140	77	68	20	-22	-29

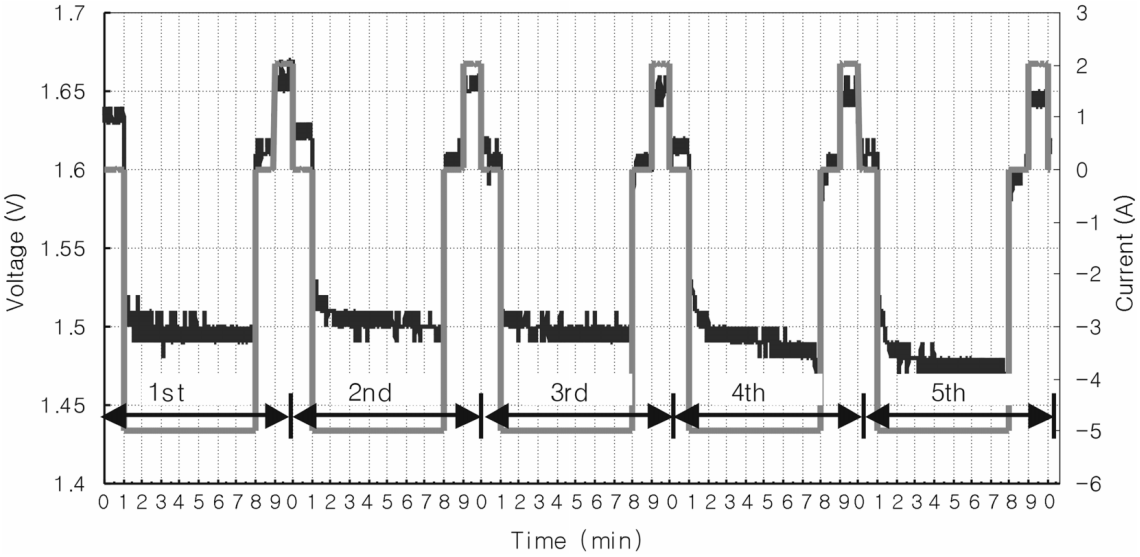

Fig. 9. Charge-Discharge Cycle Life test of Zn electrode.

충방전 실험을 위하여 시험편을 침지한 후 초기 10분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70분간 방전하고 다시 10분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10분간 충전시키는 과정을 1회의 cycle로 하여 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다. Fig. 9는 순수한 아연 전극의 충방전 사이클 실험 과정에서 구한 충전 및 방전 전류와 이때의 전압 변화를 나타내고 있다. 충방전 사이클이 증가될수록 방전시의 전압 강하가 뚜렷하여 3rd사이클 이후 부터는 방전 전압이 거의 1.5 V 이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 무부하 상태와 충전시에도 점차 무부하 전압과 충전 전압은 사이클 횟수가 증가할수록 하강하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 10은 5 A의 전류로 70분간 1회째 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 순수한 아연 전극의 경우 1.55 V 정도의 가장 높은 방전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 순수아연전극의 경우 부식전위가 낮으므로 초기의 양극과 음극의 전위차가 크기 때문으로 사료된다. 그리고 Fig. 11은 5 A의 전류로 70분간 3회째 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 순수한 아연 전극의 경우 3회째의 방전 사이클에서 여전히 다른 첨가제가 들어간 경우보다 비교적 높은 전압을 유지하고 있으나 1회째의 방전 전압보다 상당히 하강하였음을 알 수 있다. 그러나 첨가제가 들어간 전극의 경우 방전 전압이 1회째의 사이클에서 약 1.46~1.52 V 영역에 위치하던 전압이 3회째의 방전 사이클에서 오히려 1.48~1.57 V로 전반적으로 상승하였음을 보여 주고 있다. 이것은 첨가제를 첨가함에 따라 충방전 성능이 개선되었기 때문이다.

한편 Fig. 12은 2 A의 전류로 10분간 충전하였을 경우의 1회째 충전 사이클의 충전 전압의 변화이다. 순수한 아연 전극과 Pb_3O_4를 첨가한 경우 가장 높은 충전 전압을 보여주고 있으며 Citrate 첨가의 경우가 가장 낮은 전압을 나타내고 있다.

그리고 Fig. 13의 3회의 충전 사이클에서는 Pb_3O_4 만을 첨가한 아연 전극과 순수한 아연 전극의 충전 전압이 초기 사이클보다 다소 하강하였으나 다른 첨가제의 경우 1.63~1.65 V의 충전 전압을 유지하여 가혹한 조건의 방전 사이클에서도 계속적으로 아연 전극의 충전 성능이 저하되지 않았다. 이러한 경향은

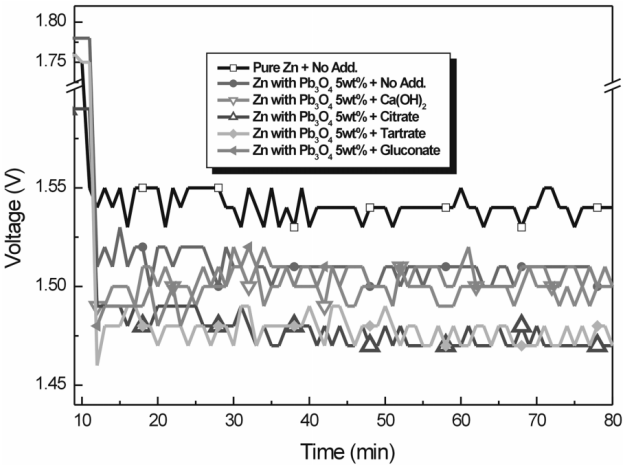

Fig. 10. Variation of discharging voltage of the 1st cycle.

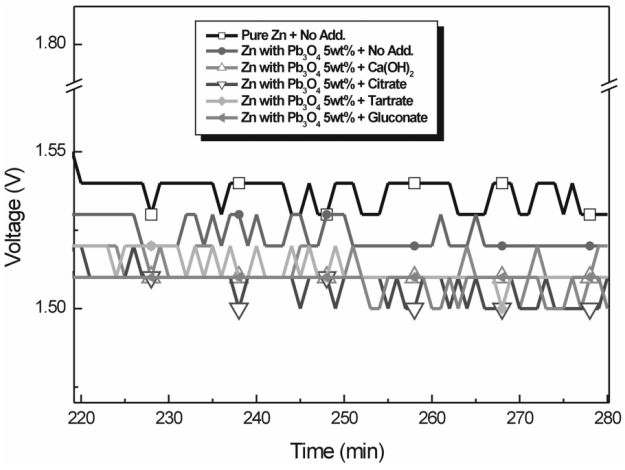

Fig. 11. Variation of discharging voltage of the 3rd cycle.

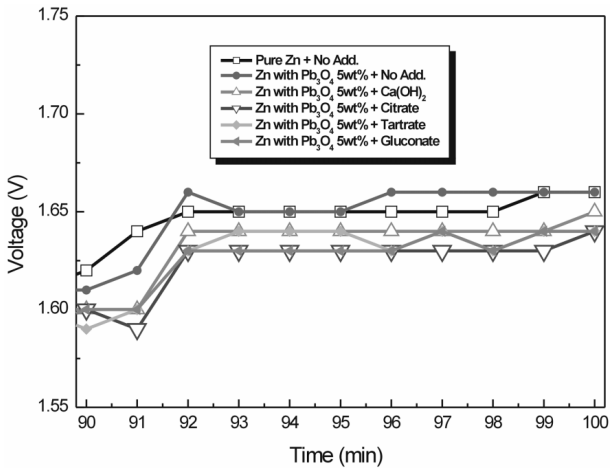

Fig. 12. Variation of charging voltage of the 1st cycle.

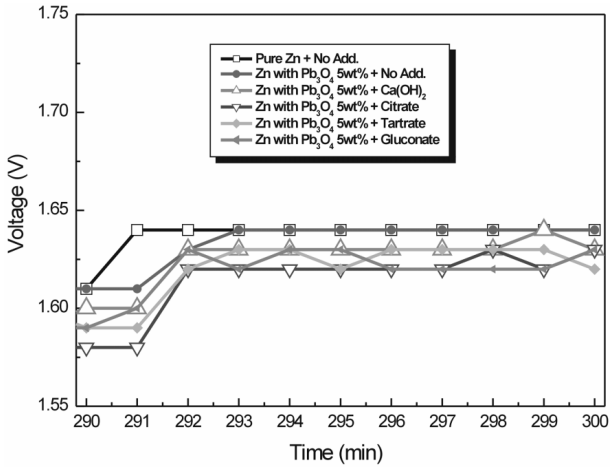

Fig. 13. Variation of charging voltage of the 3rd cycle.

4회 및 5회의 사이클에서도 같은 경향을 나타내었다. 또한 충전 후의 무부하 상태에서도 첨가제를 첨가한 경우가 무첨가에 비해서 높은 전압을 나타내었다.

3.5. SEM 사진 분석

Fig. 14는 시험편을 각각의 전해액에 3일간 침지 시킨 후 350배로 확대하여 구한 표면의 SEM 사진이다.

Pb_3O_4 5wt%가 첨가된 전극의 경우와 이 전극을 첨가제를 첨가한 전해질 용액에 침지한 경우 첨가제의 종류에 따라 표면 형상이 다소 다르나 순수한 아연 전극의 표면과 비교하여 보면 대체로 표면상의 결정 입자가 상대적으로 조대해졌음을 알 수 있다. 그러나 tartrate가 첨가된 전극의 표면 상태의 양상은 다른 첨가제의 경우와 비교하여 비교적 결정입자가 적으며 치밀한 침상구조를 하고 있음을 알 수 있다. 그리고 순수 아연 전극의 경우에는 표면에 많은 미세 기공이 존재하여 치밀하지 못함을 보여주고 있으며 이러한 표면 상태는 전지의 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능을 저하시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

지금까지 40wt% KOH 용액에 순수한 아연 전극과 아연 전극에 Pb_3O_4 5wt%만을 첨가한 아연 전극, 그리고 Pb_3O_4 5wt%를 첨가한 아연 전극에 4종류의 첨가제를 전해질 용액에 첨가한 경우 각각의 Zn 극의 분극 특성, 충방전 특성 및 Cyclic Voltammetry 그리고 표면의 SEM 사진 고찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

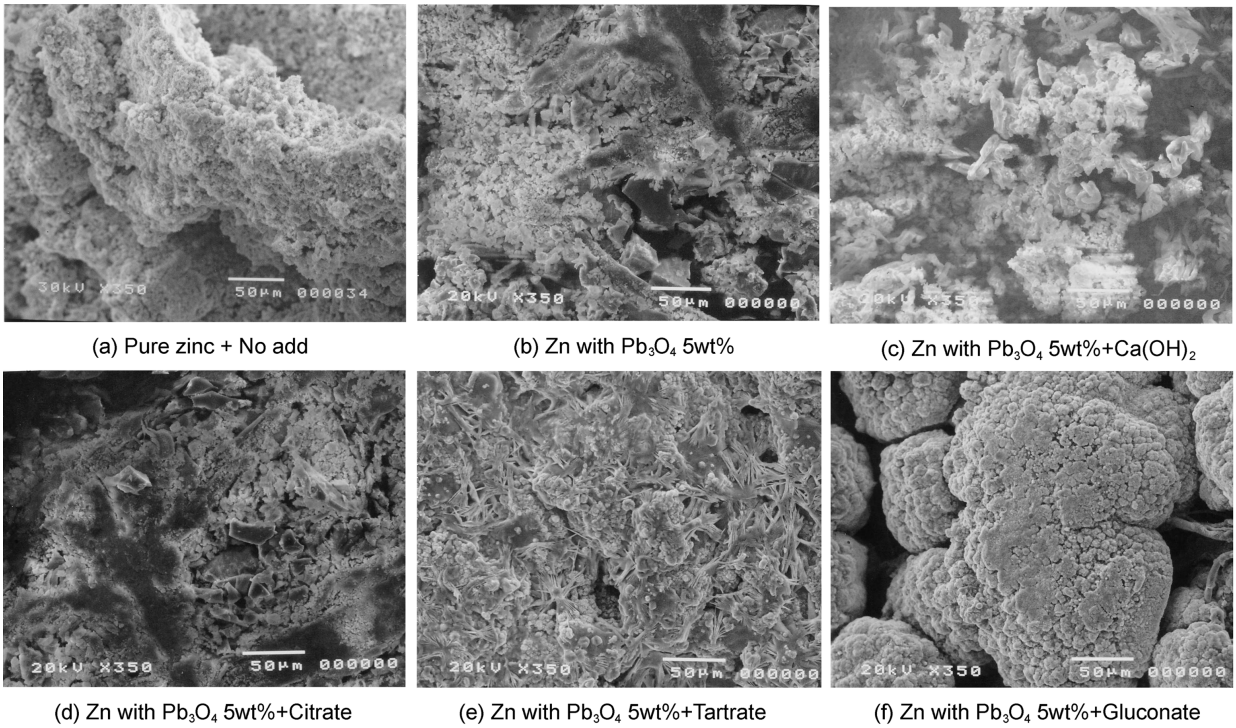

Fig. 14. SEM photographs of Zn specimen in 40wt% KOH solution with additives after 3 days submerged.

1) Pb_3O_4가 첨가된 아연 전극의 경우 부식 전위값은 순수한 아연 전극보다 상대적으로 다소 높은 값을 나타내었으며 첨가제를 첨가함에 따라 부식전위는 다시 하강하는 경향을 나타내었다.

2) Pb_3O_4와 전해질 첨가제가 첨가된 아연 전극들은 대체적으로 부식 전위가 시간이 경과하여도 안정적이었으며 부식전류밀도 또한 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 tartrate 첨가의 경우 침지 7일 후 가장 낮은 부식전류밀도를 나타내었다.

3) 50회의 Cyclic voltammetry 실험에서 tartrate 첨가의 경우가 상승 및 하강 곡선상의 활성태 한계전류밀도가 가장 큰 값을 나타내었다.

4) 충방전 사이클실험에서 첨가제가 들어간 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 방전 전압과 충전 전압의 하강 폭이 크지 않았다

5) SEM 사진의 고찰에서 첨가제를 첨가함에 따라 결정입자가 크게 나타났으며 다만 tartrate 첨가의 경우에는 결정입자가 적었으며 표면 상태 역시 치밀함을 보여주었다.

6) 본 실험의 결과 Pb_3O_4가 들어간 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 첨가제를 첨가함에 따라 내식성 향상 및 충방전 성능의 개선에 도움이 된다는 사실을 알 수 있었으며 특히 tartrate 첨가의 경우 그 효과가 가장 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. L. J. Giltner, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, 27 (1996).
2. St. Dallek, W. G. Cox, W. P. Kilroy, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ., 31 (1996).
3. St. D. James, R. Serenyi, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. 389 (1996).
4. R. Jain, T. C. Adler, F. R. McLarnor, E. J. Cairns, *J. Appl. Electrochem*, **22**, 1039 (1992).
5. J. McBreer, *J. Electrochem Soc*., **119**, 1620 (1972).
6. Albert Himy, Zinc-Silver battery, Vantage press, New York, 8 (1995).
7. Albert Himy, Zinc-Silver battery, Vantage press, New York, 9 (1995).
8. 김홍규, *한국부식학회지*, **25**, 100-110 (1996).
9. R. Shivkumar, G. Paruthimal kalaignan, T. Vasudevan. *Journal of Power Sources* **75**, 90-100 (1998).
10. S. Furukawa, M. Nogami, M. Todokore, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 03, 046, 759 (1991).
11. J. W. Diggle, A. R. Despic. and J. O. M Bockris, *J. Electrochem. Soc*., **116**, 1503 (1969).
12. E. G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc*. **138**, 3173 (1991).
13. V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 26, 957 ; Cemical Abstracts : 108, p189965F.
14. V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 19, 767 ; Cemical Abstracts : 106, 1537118.
15. R. Renuka, S. Ramamurthy, K. Muralidharan. *Journal of Power Sources* **76**, 197-209, (1998).
16. Carl. H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2nd, 204 (1998).
17. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, tran. J.A Franklin, Houstion, TX : Nace, 408 (1966).
18. Arthur Fleischer, Zn-Silver oxide batteries, John Willey & Sons, INC., 51-57 (1971).