

# Zn/AgO Secondary Battery용 아연 양극의 성능에 미치는 첨가제의 영향

박경화<sup>†</sup> · 김창환\* · 문경만

한국해양대학교 재료공학과

\*세방하이테크(주)

(2003년 3월 3일 접수 : 2003년 7월 14일 채택)

## The Effect of Additives on the Properties of Zn Electrode in Zn/AgO Secondary Battery

Kyung-Wha Park<sup>†</sup>, Chang-Hwan Kim\*, and Kyung-Man Moon

Department of Material Engineering, Korea Maritime University

\*R&D CENTER, Global Hi-Tech Co., Ltd.

(Received March 3, 2003 : Accepted July 14, 2003)

### 초 록

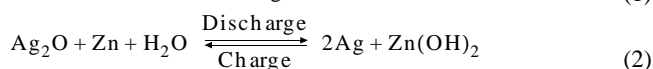
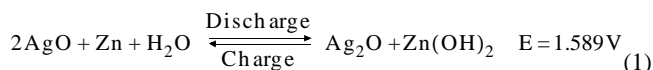
아연 양극의 성능을 향상시킬 목적으로 4가지 종류의 첨가제의 효과를 연구하였다. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.5, 1.0 & 2.0 wt%)와 4가지 종류의 첨가제(0.4wt% of Ca(OH)<sub>2</sub>, 0.025 M of Citrate, Tartrate and Gluconate)를 40 wt% KOH 전해질 용액에 용해시켜 부식전위 측정, 분극실험, 충·방전 사이클 수명시험을 행하였다. 부식전위는 시간이 흐름에 따라 높은 방향으로 이행하였고 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 양이 증가함에 따라 반복적으로 전위가 상승과 하강을 거듭하였다. 더욱이 내식성은 무첨가의 경우에 비해 확실하게 증가하였고 첨가제가 들어간 경우 충·방전 특성이 향상되었다. SEM 사진을 분석한 결과 0.5 wt% Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 만을 첨가한 경우와 Tartrate가 첨가된 경우의 표면 형상이 유사하였으며, 다른 첨가제의 경우 표면에 수지상 결정의 성장이 나타났다. 결과적으로 다른 첨가제와 비교하여 Tartrate의 경우 내식성 효과뿐만 아니라 충·방전 특성도 우수함을 보여주었다.

**Abstracts:** We investigated the effect of both 4 types additives and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> which have been reported to show an improvement on the performance of Zinc anode. And Experimental methods such as corrosion potential measurement, potentiodynamic polarization test and charging-discharging cycle life test were carried out in 40 wt% KOH with Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0.5, 1.0 & 2.0 wt%) and 4 types additives (0.4 wt% of Ca(OH)<sub>2</sub>, 0.025 M of Citrate, Tartrate and Gluconate). Corrosion potential was shifted to high direction and also changed to high and low direction repeatedly with increasing of Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantity. However by adding 0.5 wt% Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, corrosion potential shifted to low direction and showed stable condition. Furthermore it was well known that corrosion resistance was predominantly increased compared to no addition and improved charging-discharging property with adding additives. By SEM analysis, it was concluded that the morphology of surface in case of only 0.5 wt% Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition was nearly the same as that of Tartrate additive and in the other additives such as Ca(OH)<sub>2</sub>, Citrate, Tartrate and Gluconate, their morphologies showed dendrite growth. Eventually it was thought that the additive of Tartrate indicated comparatively good corrosion resistance effect as well as charging-discharging property improvement among those four types additives.

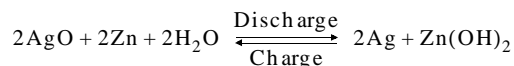
**Key words :** Zn electrode, Cycle life, Additives, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Morphology

### 1. 서 론

Zn/AgO reserve battery는 비교적 고가이며 수명이 짧음에도 불구하고 단위 중량과 체적당 높은 에너지 밀도를 가지므로 군사적인 용도와 항공산업과 같은 특수한 분야에 많이 적용되고 있으며<sup>1-3)</sup> 다음과 같은 충·방전 반응을 거치는 것으로 알려져 있다.



또는



<sup>†</sup>E-mail: may21c@msn.com

상기의 식에서 (1)식의 반응은 1가의 산화반응이고 (2)식의 반응은 2가의 산화반응에 의한 충방전 반응식이다.

그리고 Zn-AgO Secondary Battery system에서 음극 재료로 사용되고 있는 아연(Zn)은 비교적 저렴하고, 양호한 전기화학적 용량(820 Ah/Kg)을 가지며 또한, 대부분의 전지 시스템에서 높은 개로전압(OCV, Open Circuit Voltage)을 나타낼 뿐만 아니라 더욱이 무독하므로 환경 친화적인 금속 재료로서 더욱 각광을 받고 있다. 그러나 아연 전극은 과충전시 전지 성능이 악화되는 문제점이 있으며 더욱이 고농도 알칼리 용액에서 아연 전극은 전지 셀 내부의 반응에서 아연이  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 로 바뀌며 이  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 KOH 전해액 내에서 용해도가 매우 크고 전기화학적 반응속도가 빨라짐에 따라 아연 활물질의 재배치에 따른 형상변화(shape change)가 발생하며 또한 아연 전극은 이 과정에서 수지상 결정(이하 dendrite)이 생성되어 단락을 야기하므로 2차 전지로 사용하기에는 사이클 수명이 대단히 짧은 단점을 가진 것으로 알려져 있다<sup>4,5)</sup>.

이러한 아연의 단점을 극복하고자 하는 연구가 꾸준히 지속되어 왔으며, 그 대안으로서 아연 활물질 내에 Hg,<sup>6)</sup> Cd, As<sup>7)</sup> 등을 첨가한 아연 전극을 제조하거나 또는 아연 전극을 싸고 있는 세퍼레이터의 재질개선 및 알칼리 전해질에 미량의 첨가제를 넣어서 2차 전지로서의 수명 증가를 도모해 왔다. 그러나 상기한 바와같이 아연전극의 성능향상을 위하여 노력하고 있음에도 불구하고 아직도 해결해야 할 개선점이 많으며 이들에 대한 연구도 지속되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 현재 상용되고 있는 알칼리 2차전지의 일종인 특수목적용 Zn/AgO 전지의 음극으로 사용되고 있는 아연 극의 성능 개선을 목적으로, 고농도의 40% KOH 전해질에 아연 전극의 성능을 향상시킬 수 있다고 보고된 4가지 종류의 첨가제 [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,<sup>28)</sup> Citrate,<sup>9)</sup> Tartrate,<sup>10)</sup> 및 Gluconate<sup>11)</sup>]와 아연의 내식성을 향상시킬 목적으로  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ <sup>12-15)</sup>를 함께 혼합한 상태에서 각각의 부식전위와 Potentiodynamic Polarization Test등을 통한 전기화학적 거동의 고찰 및, 충·방전 가속 수명시험 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 통하여 아연 전극의 성능에 미치는 첨가제의 상대적인 비교 효과등에 대하여 고찰하여 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 아연 극의 제작

아연 전극은 전도성이 좋은 silver mesh를 지지체로 하여 silver tap을 용접하여 접촉단자로 하였고 분말 상태의 ZnO를 silver mesh에 소결하여 제작하였다. 사용된 ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A의 제품으로 순도 99.9%의 것을 사용하였으며 소결하기 전 탈탄(decarbonation) 공정을 거

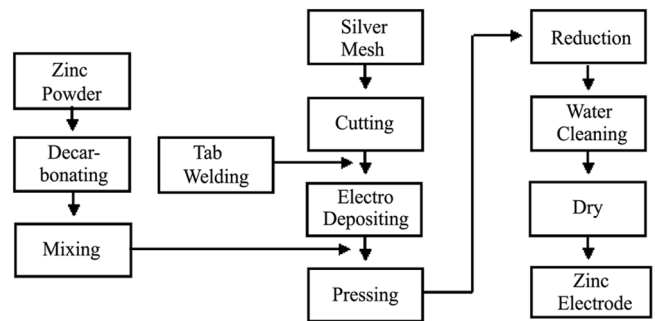


Fig. 1. Process of manufacturing of Zn plate.

쳤다.

그리고 부식전위와 분극실험(Potentiodynamic Polarization test)용 시험편은 아연전극을 3 cm×3 cm의 면적으로 절단한 다음 작용면적 1 cm<sup>2</sup>를 제외한 나머지는 에폭시코팅(epoxy coating) 하여 절연시켜 제작하였으며 Fig. 1은 제작공정의 흐름도이다.

### 2.2. 전해액과 첨가제의 조성

KOH 전해액은 증류수를 사용하여 제조하였고, 본 실험에 사용한 모든 KOH 전해액의 농도는 40 wt%로 일정하게 하였다.

첨가제는 모두 일급 시약을 사용하였으며 첨가된  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 양은 각각 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 2.0 wt%였으며  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 0.4 wt%, Citrate, Tartrate 및 Gluconate는 각각 0.025 M을 첨가하였고 Table 1은 본 실험에 사용된 첨가제에 의해 조성된 전해액의 종류를 나타내고 있다.

### 2.3. 성능 분석 시험

상기한 6종류의 전해액에 준비된 아연시험편을 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. USA의 Fluke 97을 사용하였다.

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

충방전 사이클 테스트는 일본 Hokuto Denko사의 HJ 2010 Charge-Discharge Unit의 실험장치를 사용하였으며 자체 제작한 프로그램과 IBM PC를 사용하여 충방전 전류와 전압의 변

Table 1. The quantity and kinds of additives.

|   | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%                                  | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 1.0wt%                                  | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 2.0wt%                                  |
|---|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1 | No Additive                                                     |                                                                 |                                                                 |
| 2 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%                                  |                                                                 |                                                                 |
| 3 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.4wt% | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 1.0wt%+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.4wt% | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 2.0wt%+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.4wt% |
| 4 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%+Citrate 0.025M                   | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 1.0wt%+Citrate 0.025M                   | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 2.0wt%+Citrate 0.025M                   |
| 5 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%+Tartrate 0.025M                  | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 1.0wt%+Tartrate 0.025M                  | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 2.0wt%+Tartrate 0.025M                  |
| 6 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 0.5wt%+Gluconate 0.025M                 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 1.0wt%+Gluconate 0.025M                 | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 2.0wt%+Gluconate 0.025M                 |

화에 대한 자료를 수집하고 분석하였다. 그리고 cell을 항온조에 침지하여 실험 온도를  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 부식전위 측정

$\text{Pb}_3\text{O}_4$ 는 아연 전극의 부식을 억제하는 기능을 가진것으로 알려져 있으나 과다한 양이 첨가되면 전지의 기전력에 악영향을 미치므로 최적의 첨가량을 구하기 위한 비교 고찰이 필요하다고 사료된다. Fig. 2는 40 wt%의 KOH 전해액에  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 양

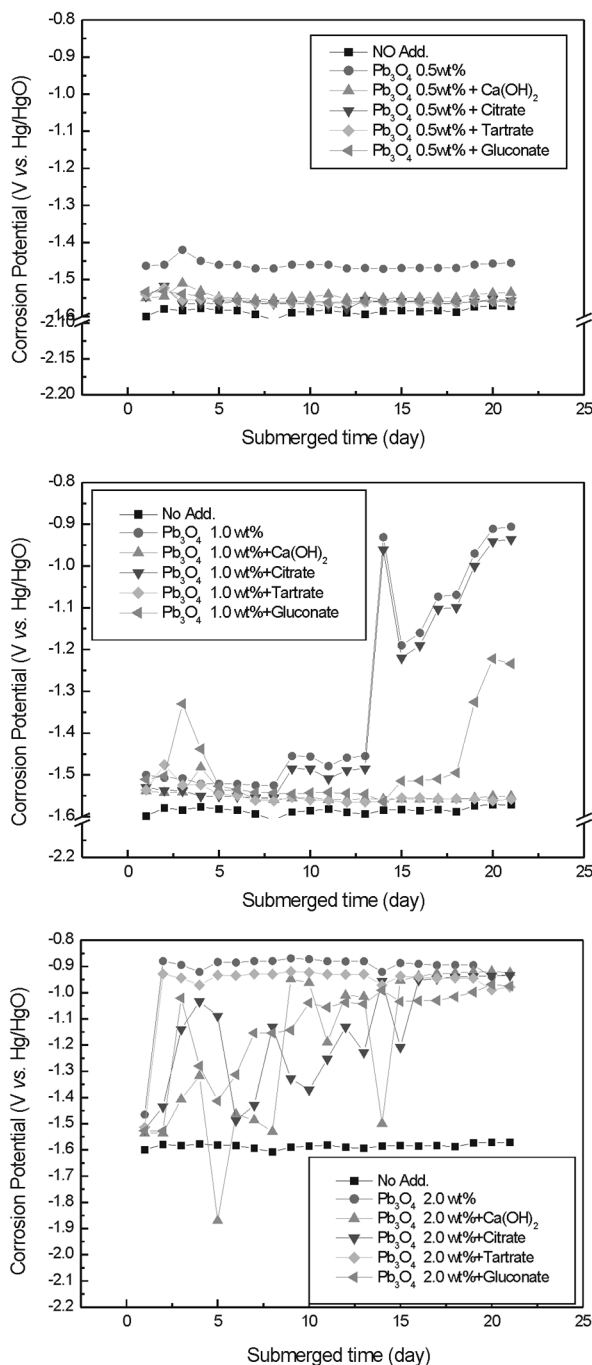


Fig. 2. Variation of corrosion potential as a function of submerged time in 40 wt% KOH solution with additives.

을 각각 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 2.0 wt%를 첨가한 후 전지의 기전력을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려진 4가지 종류의 첨가제( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Citrate, Tartrate 그리고 Gluconate)를 함께 첨가하여 조성된 전해질 용액에 아연 전극을 침지시켜 21일 간의 부식 전위의 변화를 측정하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 양이 0.5 wt%에 비하여 1.0 wt%, 2.0 wt%로 과량을 첨가할수록 아연 전극의 전위가 비교적 높은 방향으로 이행하고 전위의 변화폭이 커지는 경향을 알 수 있으며 특히  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  2.0 wt% 첨가의 경우에는 부식 전위가 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 0.5 wt% 첨가의 경우에는 4 종류의 첨가제에 관계없이 비교적 낮은 안정된 부식 전위를 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한 4종류의 첨가제를 첨가한 경우가 무첨가의 경우에 비해서 다소 높은 전위를 나타내었으나  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 만을 첨가한 경우보다는 낮은 전위값을 나타내었음을 알 수 있었다. 따라서  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 를 과량 첨가하면 내식성은 향상될 수 있으나 부식 전위를 상승시켜 개로 전압을 낮추는 단점을 배제할 수 없다고 사료된다.

#### 3.2. 분극 곡선 및 부식특성 고찰

전술한 실험 결과에서  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 첨가량이 0.5 wt%의 경우, 부식 전위가 상승하지 않고 안정된 전위값을 유지하였으므로  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  0.5 wt%에 4종류의 첨가제를 첨가한 경우에 한하여 분극 곡선 및 부식특성 그리고 충방전 실험등을 실시하였다.

Fig. 3은 40 wt% KOH 용액에  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  0.5 wt%와 4가지 종류의 첨가제를 첨가한 후 침지 3일 후에 측정된 분극 곡선이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 만을 첨가한 경우 -1.1 V의 분극 전위에서 약  $6 \times 10^{-2} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 부동태 전류를 나타내고 있으나 첨가제를 첨가할수록 점차 부동태 전류값이 커짐을 알 수 있다. 그리고 무첨가의 경우에는  $3 \times 10^{-2} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 비교적 높은 부동태 전류 밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이처럼  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 를 첨가할수록 부식 전위의 상승과 함께 부동태 전류가 감소하여 내식성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있으며 4가지 종류의 첨가제가 첨가됨에 따라 내식성은 다소 떨어지는 경향을 알 수 있었다. 그리고 침지 5일 및 7일의 경우에도 같은 실험 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2는 Fig. 3의 침지 3일 후의 분극 곡선과 침지 5일 및 7일 후의 분극 곡선에서 Tafel 외삽법 (Gamry Instrument, Inc. U.K)에 의해서 구한 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음

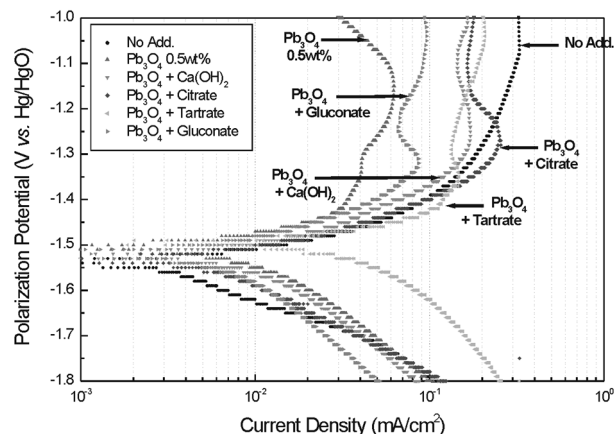


Fig. 3. Polarization curves in 40 wt% KOH solution with additives after 3 days submerged.

Table 2. The experimental data obtained by potentiodynamic polarization test of Zinc electrode with and without additives in 40 wt% KOH.

|                                                      | $E_{cor}$ |         |         | $I_{cor}$ |           |           |
|------------------------------------------------------|-----------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
|                                                      | 3days     | 5days   | 7days   | 3days     | 5days     | 7days     |
| No Add.                                              | -1.5358   | -1.5328 | -1.4957 | 3.550E-04 | 6.903E-03 | 2.332E-02 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5wt%                | -1.5053   | -1.5052 | -1.6089 | 6.979E-04 | 7.251E-05 | 5.011E-07 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> | -1.5236   | -1.4880 | -1.6094 | 8.782E-03 | 3.204E-02 | 8.694E-07 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Citrate             | -1.5293   | -1.4964 | -1.6067 | 1.232E-04 | 1.370E-02 | 4.826E-03 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Tartrate            | -1.4955   | -1.5214 | -1.6126 | 7.487E-02 | 7.344E-03 | 1.916E-03 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Gluconate           | -1.5191   | -1.4870 | -1.6108 | 6.322E-03 | 1.121E-02 | 1.307E-04 |

|                                                      | $\beta_c$ |       |       | $\beta_a$ |       |       |
|------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                                                      | 3days     | 5days | 7days | 3days     | 5days | 7days |
| No Add.                                              | 50.8      | 95.4  | 141.1 | 45.4      | 376.2 | 272.9 |
| only Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                  | 54.4      | 53.5  | 28.5  | 58.4      | 172.0 | 17.9  |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> | 130.6     | 335.6 | 19.6  | 212.4     | 485.6 | 17.0  |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Citrate             | 41.0      | 128.4 | 77.9  | 32.3      | 283.1 | 88.4  |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Tartrate            | 222.7     | 83.6  | 58.2  | 609.9     | 159.4 | 52.6  |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Gluconate           | 121.4     | 117.8 | 36.8  | 245.4     | 204.8 | 34.5  |

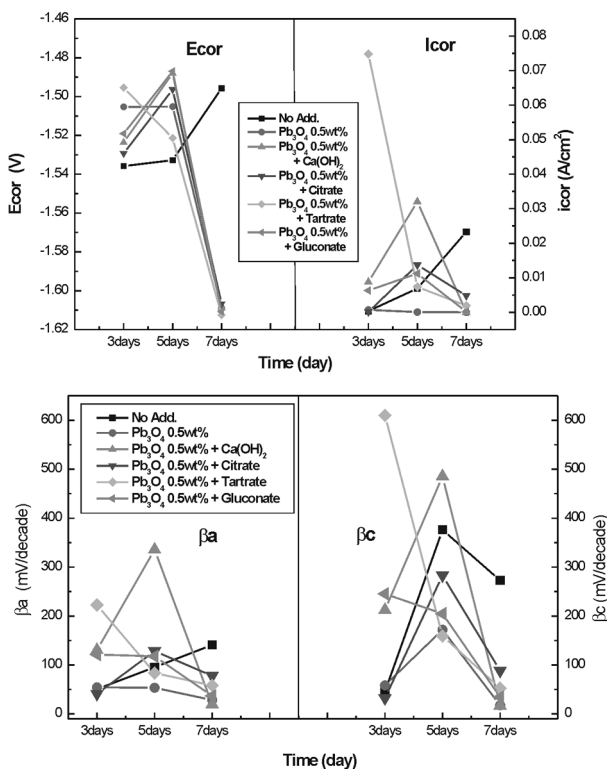


Fig 4. Variation of corrosion properties as a function of submerged time.

극 분극 곡선의 기울기 등을 정리하여 나타내었다. 그리고 Tabel 2의 결과를 도표로 정리하여 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 4에서 알 수 있듯이 부식전위는 침지 3일 후의 경우 Tartrate를 첨가한 경우가 가장 높았으나 침지 7일 후에는 가장 낮은 전위값을 나타내었다. 그리고 무첨가의 경우에는 침지 3일 후에 가장 낮은 전위값을 나타내었으나 침지 7일 후에는 역으로 가장 높은 전위값을 보여주고 있음을 알 수 있

었다. 또한 첨가제를 첨가할수록 부식전위는 다소 낮아지는 경향이 있음을 알 수 있었다. 한편 무첨가의 경우 침지 일수의 증가에 따라 부식전류밀도는 증가하는 경향이 있었으며 침지 7일 후에 가장 높은 부식전류밀도를 나타내었고 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 만을 첨가한 경우가 가장 낮은 부식전류밀도를 나타내었음을 알 수 있었다. 그리고 4 종류의 첨가제 중에서 Tartrate를 첨가한 경우가 침지 일수의 증가에 따라 점차 부식전류밀도가 감소하는 안정된 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 또한 음극 분극의 기울기 β<sub>c</sub> 및 양극 분극의 기울기 β<sub>a</sub>의 경우에도 Tartrate 첨가제가 다른 첨가제에 비해서 침지 일수의 증가에 따라 비교적 안정되게 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 Tartrate의 첨가는 이연 극의 내식성 향상과 함께 충전 전 시의 성능 개선에 도움이 될 수 있다고 사료된다.

### 3.3. 충전 사이클 실험

지금까지 내식성에 미치는 첨가제의 영향에 대해서 고찰하여 보았다. 그러나 상기한 첨가제가 실제 은 전극과 함께 조합되어 충방전을 반복하는 실제 상황에서의 충방전시의 전압의 변화와 내식성에 미치는 영향을 고찰하여야 한다고 생각된다. 그러나 실제와 똑같은 상황을 고려하여 충전 실험을 행한다는 것은 많은 시간이 요구된다. 따라서 단기간에 첨가제의 영향을 충전 시의 전압 상승과 방전시의 전압하강에 어떤 영향을 미치는가에 대한 고찰 또한 중요하다고 사료된다. 본 실험에서 사용한 한 개의 전지는 용량 180 Ah에 양극과 음극판의 개수는 각각 24개, 25개이며, 충전 사이클 수명 시험에서는 전지 한 개를 모두 사용하지 않고 이 중 양극 극판 1개와 음극 극판 1개를 셀로 조합하여 실험하였다. 따라서 180 Ah를 24개 셀로 나누면 1개 셀당 대략 4.9 Ah가 나오므로 단기간에 첨가제의 성능을 검토하기 위해서는 가속한 방전 조건이 필요하다고 판단되어 방전 전압을 5 A 70분으로 하여 실험하였다. 휴지기는 일반적으로 이연산화은 전지의 경우 방전 후 전위의 회복이 3분 이내로 매우 빠르다는 점을 고려하여 임의적으로 10분으로 하였고 충전시 전류치는 전위의 회복에 필요한 최소치만을 고려하여 2 A 10분으로 하였다. 그리고 충전 전 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. 5는 충방전 사이클 실험 과정에서 나타난 충전 및 방전 전류와 이때의 전압 변화를 나타내고 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 충방전 사이클이 증가될수록 방전시의 전압 강하가 뚜렷하여 4사이클 이후부터는 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. 6은 5 A의 전류로 70분간 1회 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Gluconate 첨가의 경우 방전 전압이 1.48 V 이하로 가장 낮았으며 Tartrate를 첨가한 경우 가장 높은 방전 전압을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 7에서 알 수 있듯이 3회의 충방전 사이클 실험에서도 Tartrate 첨가가 비교적 높은 방전 전압을 유지하는 경향을 알 수 있으며 무첨가와 Citrate 및 Gluconate 첨가의 경우 방전시간 70분 후의 전압은 1.5 V 이하로 떨어졌으나 다른 첨가제의 경우에는 1.5 V 이상의 방전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 8은 2 A의 전류로 10분간 충전하였을 경우의 충전 전압이 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Tartrate와 Citrate 첨가의 경우 약 1.95 V의 충전 전압을 유지하고 있었으나 다른 첨가제의 경우 약 1.65 V를 유지하는 비교적 낮은 충전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 충전 후의 무부하 상태에서도 Tartrate 첨가의 경우가 높은 전압을 나타내 있음을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 9의 2회의 사이클에서도 Tartrate 첨가제의 경우가 가장 높은 충전 전압을 나타내었으며 다른 첨가제는 1.65 V 정도의 낮은 충전 전압을 유지하였다. 또한 이러한 경향은 3회, 4회 및 5회의 사이클에서도 같은 경향을 나타내었다. 따라서 지금까지의 충방전 실험결과에서 알 수 있듯이 충방전 성능개선에 비교적 좋은 효과를 나타내는 첨가제는 Tartrate임을 알 수 있었다.

### 3.4. SEM 사진고찰

Fig. 10은 시험편을 각각의 전해액에 3일간 침지 시킨 후

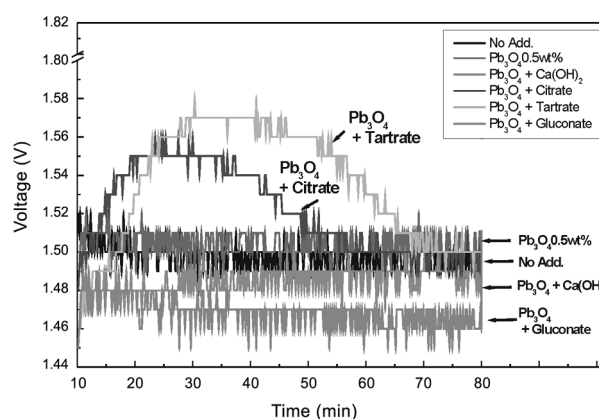


Fig. 6. Variation of discharge voltage of the 1st cycle with discharging current 5 A for 70 min.

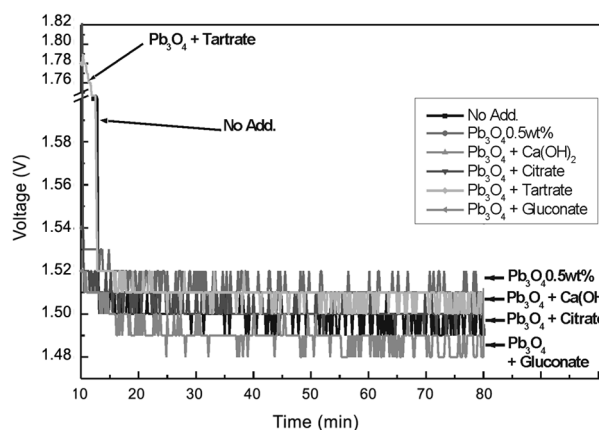


Fig. 7. Variation of discharge voltage of 3rd cycle with discharging current 5 A for 70 min.

350배로 확대하여 구한 표면의 SEM 사진이다.

사진에서 알 수 있듯이  $Pb_3O_4$  (0.5 wt%) 및 Tartrate 첨가의 경우 표면 상태의 양상이 다른 첨가제의 경우에 비교하여 비교적 치밀하고 두 시험편의 표면 양상이 유사한 경향을 나타내고

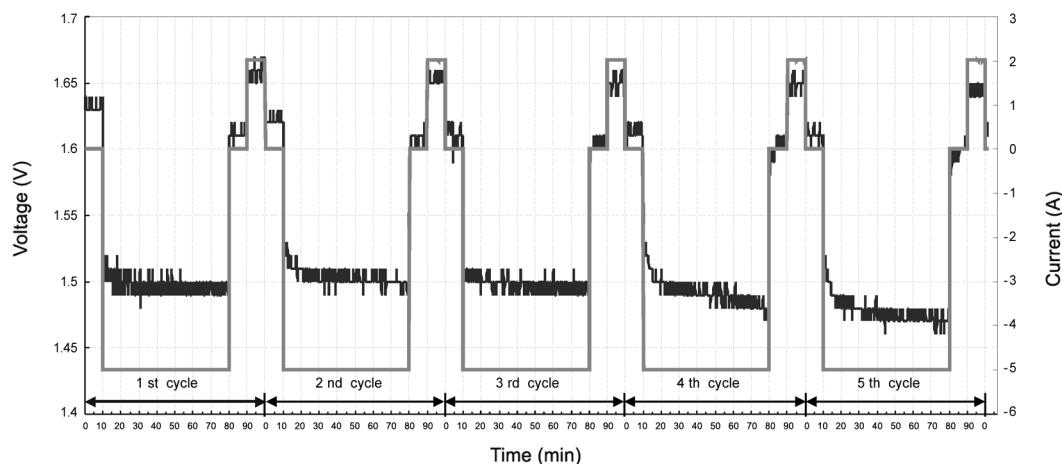


Fig. 5. Variation of charge-discharge cycle current and voltage with increasing of cycle test.

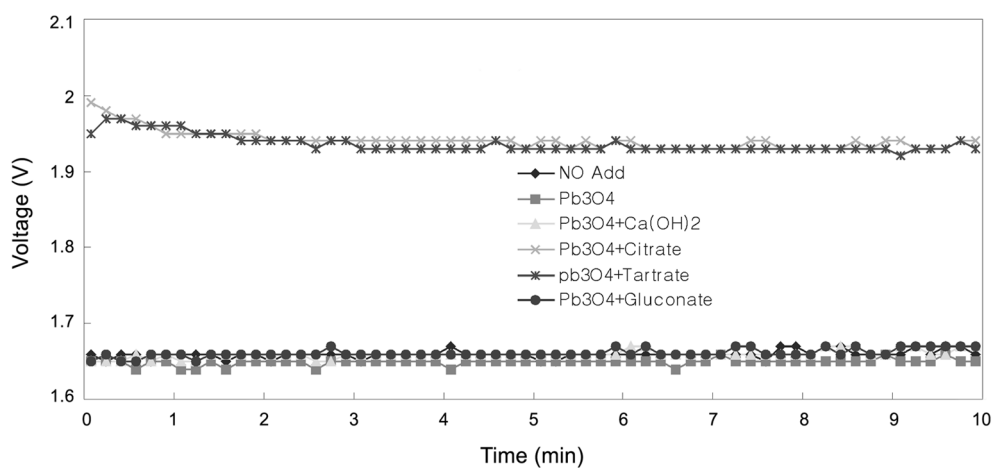


Fig. 8. Variation of charge voltage of the 1st cycle with charging current 2 A for 10 min.

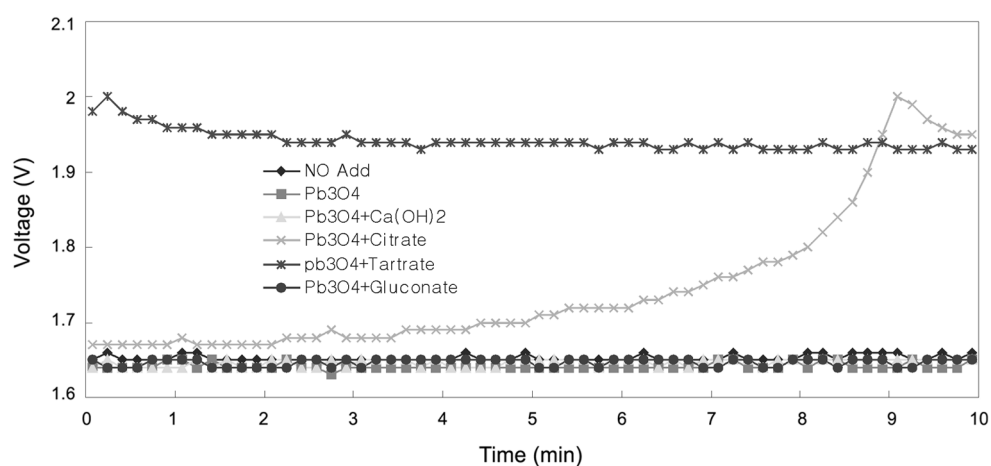


Fig. 9. Variation of charge voltage of 2nd cycle with charging current 2 A for 10min.

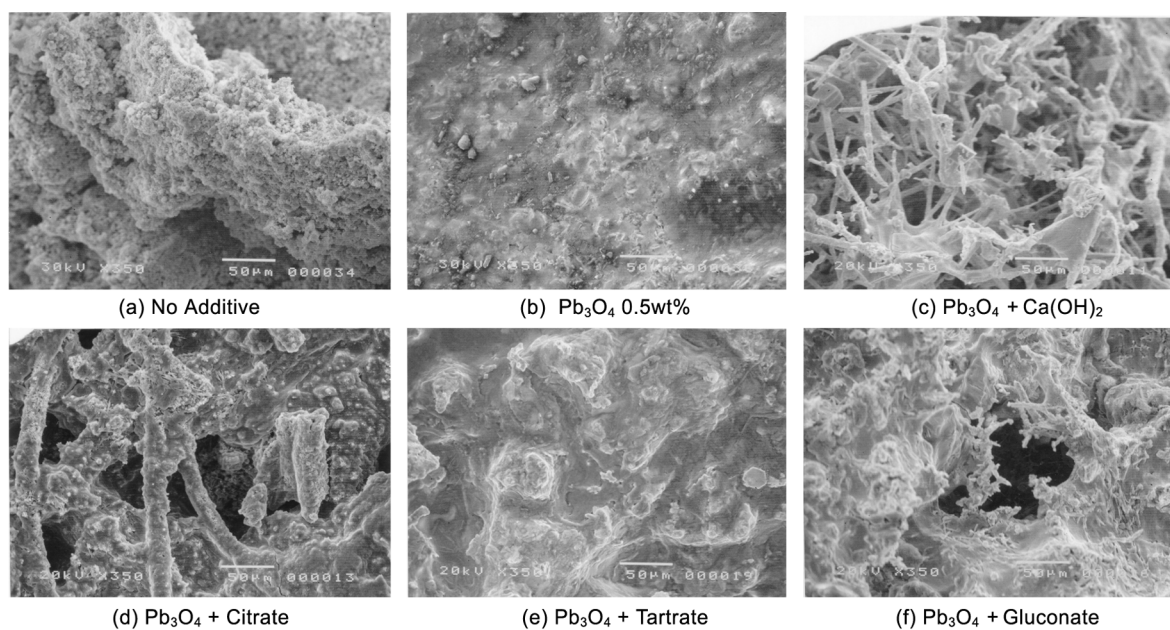


Fig. 10. SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt% with additives after 3days submerged.

있음을 알 수 있다. 그리고 무첨가의 경우에는 표면에 많은 기공이 존재하여 치밀하지 못하며 또한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Citrate 및 Gluconate 첨가의 경우에는 표면에 수지상 결정(dendrite)이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 수지상의 생성은 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능의 저하를 가져올 수 있다고 사료된다.

## 5. 결 론

지금까지 40 wt% KOH 용액에  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  및 4종류의 첨가제를 각각 첨가한 전해질 용액 중에서 아연 극의 분극 특성, 충방전 특성 및 표면의 SEM 사진 고찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 첨가량이 증가할수록 부식 전위는 높은 값을 나타내었으나 전위의 변화폭이 심하였으며,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  0.5 wt%의 첨가량이 부식전위를 상승시키지 않는 안정된 전위값을 나타내었다.

2)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 증가는 무첨가에 비해서 내식성을 상승시키는 효과를 나타내었으며 또한  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 의 첨가에 전술한 4종류의 첨가제를 첨가함에 따라 내식성은 다소 감소하는 경향이 있었다.

3) 아연극의 SEM 사진 고찰에서 Tartrate 첨가는  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 만을 첨가한 경우와 유사한 치밀한 표면 상태를 나타내었으며  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Citrate 및 Gluconate의 첨가는 수지상 결정을 나타내었다.

4) 본 실험의 결과 내식성 향상 및 충방전 성능 개선을 위한 가장 양호한 첨가제는 Tartrate임을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. L. J. Giltner, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, p.27 (1996).
2. St. Dallek, W. G. Cox, and W. P. Kilroy, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.31 (1996).
3. St. D. James and R. Serenyi, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ. p.389 (1996).
4. R. Jain, T. C. Adler, F. R. McLarnor, and E. J. Cairns, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1039 (1992).
5. J. McBreer, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1620 (1972).
6. Albert Himy, Vantage press, New York, p.8 (1995).
7. Albert Himy, Vantage press, New York, p.9 (1995).
8. E. G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3173 (1991).
9. V. Takashi and I. Yoshkazy, *Jpn. Patent*, 63, 26, 957; Cemical Abstracts : 108 p189965F.
10. V. Takashi and I. Yoshkazy, *Jpn. Patent*, 63, 19, 767; Cemical Abstracts : 106 p.1537118.
11. R. Renuka, S. Ramamurthy, and K. Muralidharan., *Journal of Power Sources*, **76**, p.197-209 (1998).
12. 김홍규, 한국부식학회지, **25**, 1 p.100-110 (1996).
13. R. Shivkumar, G. Paruthimal kalaigan, and T. Vasudevan., *Journal of Power Sources*, **75**, p.90-100 (1998).
14. S. Furukawa, M. Nogami, and M. Todokore, *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 03, 046, 759* (1991).
15. J. W. Diggle, A. R. Despic., and J. O. M Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1503 (1969).