

펄스전류에 의해 전착된 Zn 전극의 방전 특성에 관한 연구

박 준 형 · 김 광 범

연세대학교 금속공학과

The Discharge Behaviors of Zn Electrodes Prepared by Pulse Current Charging in KOH Solution

J. H. Park, K. B. Kim

Department of Metallurgical Eng., Yonsei University, 134, Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul Korea 120-749

Discharge behaviors of Zn electrodeposits with typical morphologies of moss, layer, and boulder prepared by D.C. and pulse currents were systematically investigated using chronoamperometry, chronopotentiometry, and Electrochemical Impedance Spectroscopy. Porous boulder type Zn deposit was formed by pulse current with $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time. When discharged at a constant potential of $-1.33\text{V}_{\text{Hg}/\text{Hg}_0}$, the boulder deposit of Zn showed smaller maximum discharge current but little decrease in it with time compared to other morphologies. At constant current discharging, boulder deposit showed the least overpotential.

Keywords : Zn electrodeposit, pulsed-current, Ni/Zn secondary battery, electrochemical impedance spectroscopy.

1. 서 론

Zn/Nickel oxide 이차전지에서 Zn 전극은 알칼리 용액중 Zn 전극의 높은 용해도와 Zn 활성 물질의 재배치인 형태변화(shape change),¹⁻³⁾ 이끼(moss) 혹은 수지상(dendrite) 전착층의 형성이라는 문제점을 가지고 있다.⁴⁾ 이로 인한 Zn 전극의 짧은 수명이 Zn/nickel oxide 이차 전지의 여러 장점에도 불구하고 이의 실용화에 가장 큰 장애요인이 되고 있다. Zn 전극의 문제점을 해결하고자 하는 연구는 대체 전해질의 개발,⁵⁾ 전극과 전해질에의 첨가제의 첨가,^{6,7)} 분리막(separator)의 개발⁵⁾ 그리고 다양한 충전방식의 개

발로^{4,8,9)} 구분된다. 대체 전해질의 사용과 전극과 전해질에 첨가제를 사용하는 방법은 Zn활용율의 저하와 함께 첨가제의 사용에 의한 에너지 밀도의 감소라는 부담을 가지고 있으며, 연속되는 충전전시에는 그 효과가 감소한다. 이러한 현상은 충전시 Zn가 균일한 전착층을 이루지 못하고 수지형상이나 이끼(moss) 형태로 전착되기 때문이다. 또한 충전 동안 형태 변화로 인하여 전극의 중앙부로 Zn 전착층이 집중되어 전지 용량의 감소를 초래하게 된다.⁵⁾ 이러한 Zn 전극의 문제점을 펄스충전 방식에 의해 해결하고자 하는 연구가 보고되고 있다.^{4,8,9)} 그러나 대부분의 연구들은 각각 특정한 펄스충전조건에

서 충방전 실험을 통해 나타난 Zn 전극의 수명 특성만을 관찰함으로써 펄스충전에 의한 Zn 전극의 수명 향상을 현상론적으로만 보고하고 있다. 연구자에 따라 차이를 보이고 있는 충전 조건은 각각의 실험에서 전해질, 전해질 첨가제의 종류와 농도의 차이에 기인하고 있다. 그러므로 Zn/Nickel oxide 전지에서 수명 특성 실험을 통한 최적 충전 조건의 선택보다는 충전조건이 Zn 전극의 성능향상을 유발하는 원인에 대한 조사가 필요하다.

KOH 용액내에서 Zn 전극의 양극 용해 특성은 Zn전극을 가진 일차 또는 이차 전지의 용량과 출력을 결정하는 중요한 요인이 되기 때문에 많은 연구자들의 연구대상이 되어왔다.¹⁰⁻¹³⁾ Zn 전극의 용해반응은 두단계의 반응으로 설명되어진다.¹⁴⁾ Zn가 용해됨에 따라 ZnO 또는 Zn(OH)₂의 불용성 염이 전극표면에 석출되는 임계농도(보통 포화 농도의 3~4배)까지 전극표면 용액층의 zincate 이온 농도는 증가한다. 국부적으로 zincate 이온이 임계포화 농도값에 이르게 되면 전극표면에서 ZnO의 석출반응이 일어난다.^{15,16,17)} 이같은 ZnO 석출에 의한 산화피막의 형성과 성장은 정전류 방전시 전극 과전압, 불안정한 cell 전압, 더 나아가 전극의 부동태를 유발한다. 이러한 Zn 전극의 부동태는 전극성능에 큰 영향을 미치기 때문에 Zn 전극의 부동태 형성기구에 대하여 많은 연구가 되어 왔으며 부동태 형성 기구에는 용해석출,^{15,16,17)} 핵생성 성장,^{18,19)} 흡착^{20,21,22)}의 3가지가 제시되고 있다. 현재까지 Zn 전극의 양극 용해 거동에 대한 연구는 단결정 혹은 다결정의 과상 Zn전극을 사용하여 부동태에 이르는 반응메카니즘에 대해서만 진행되어 왔다. 전지의 작동시 실제로 양극 용해 거동을 나타내는 Zn 전극은 전기화학적으로 전착된 형태이므로 실제로 전기화학적으로 전착된 Zn 전극의 양극 용해 거동에 대한 연구가 필요하다. 이에 대한 연구는 아직까지 미비한 상태이다.

다양한 충전방식에 의해 전기화학적으로 형성

된 Zn 전착층에 대한 연구는²³⁻³⁵⁾ 오래전부터 진행되어왔다. Zincate 용액에서 전기화학적 방법에 의해 형성된 Zn 전극의 전착양상은 moss,²³⁻²⁶⁾ layer,²⁷⁻²⁹⁾ boulder,²⁹⁻³³⁾ dendrite^{27,28,29,35)} 전착형태로 나뉘어진다. D.C. 충전의 경우 초기에는 boulder 혹은 layer 전착형태가 관찰되지만 충전시간이 경과함에 따라 항상 moss나 dendrite의 전착형태로 발전하게 된다. Dendrite 전착형태는 양극과 음극의 단락을 일으켜 전지로서의 기능을 더 이상 못하게 한다. 또한 moss 전착형태는 모재인 Zn 전극과의 기계적 밀착력이 매우 약하여 전극으로부터 탈락될 우려가 있으며, 전기화학적 반응속도가 매우 빠르므로 방전시 Zn 전극계면에서 zincate 이온의 급격한 증가로 인한 ZnO 석출과 이에 의한 과전압 증가를 유발하여 전지의 성능 저하를 가져온다. 따라서 Zn/nickel oxide 이차전지에 있어서 Zn 전극의 전착형태는 전지 성능에 매우 큰 영향을 미치게 된다.

본 연구는 펄스충전방식에 의한 Zn 전극의 성능향상 연구로서 ZnO+KOH 용액내에서 D.C.와 펄스충전에 의해 형성되는 Zn 전극의 다양한 전착형태를 조사하고, 전착형태에 따른 방전 특성을 연구하였다. 다양한 충전조건에 따른 Zn 전극의 전착층을 SEM을 통해 관찰하고 특징적인 전착층의 방전특성을 정전류, 정전압 방전시험, Electrochemical Impedance Spectroscopy(이하 EIS로 약기)를 통해 조사함으로써 펄스충전방식이 Zn 전극의 성능향상에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 전극은 고순도 Zn 판재(Johnson Matthey 99.8%)를 0.3 μ m의 알루미늄 분말로 연마후 전극 면적을 5 \times 5mm로 하고, 대전극은 전극면적이 8cm²인 Pt판재를 사용하였다. 실험 용액의 조성은 ZnO가 포화된 8M KOH+0.75M ZnO로서 시약은 Junsei Chemicals의 EP급과 증

류수(비저항, 15M Ω)를 사용하여 제조하였다. 모든 실험은 상온, 99.99% Ar 가스 분위기하에서 실시하였다.

D.C. 충전은 5~80mA/cm²의 전류 밀도 범위에 대하여 각각 10분, 20분, 30분동안 행하여 전류밀도 변화에 따른 전착층의 변화를 조사하였다. 펄스 전류파형은 Galvanostat로 변환한 Potentiostat(Bank사의 Wenking model LB 81M)에 Wave Form Generator(Sycopel사의 WG01)를 이용하여 각형 전압파형을 인가하여 형성하였다. 모든 펄스충전 실험에서 충전 전기량은 50C/cm²로 고정하였다. D.C. 충전과 펄스 충전조건에서 충전 실험 후, 각각의 조건에 대해 전착된 Zn 전극의 전착층은 SEM(Jeol Superprobe 733)을 통해 관찰하였다.

Table 1은 방전특성 실험과 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) 실험 대상인 Zn 전착층의 충전조건과 그에 따른 전착형태를 나타낸다. 펄스충전에서는 boulder 또는 layer 전착형태가 관찰되었으며, 그중 특징적인 Zn 전착층에 대하여 방전특성실험과 EIS실험을 행하였으며 이를 통해 다른 전착층의 방전특성과 비교하였다. 정전압 방전실험에서는 Table 1의 충전조건에 따라 전착된 Zn 전극의 전극전위를 -1.33V_{Hg/HgO}에서 유지하며 방전 전류의 변화를 Zahner사의 IM 5d를 사용하여 측정하였다. 실제로 Zn/nickel oxide 이차 전지는 100mA/cm² 이하의 전류밀도에서 작동되므로, 정전류 방전실험에서는 10, 40, 100mA/cm²의 전류밀도로 방전실험을 하여 시간에 따른 전극전위의 변화를 조사하였다.

정전압과 정전류 방전특성의 체계적인 분석을 위하여 방전전압을 -1.33V_{Hg/HgO}, A.C. 진폭을 5mV로 고정한채, 20Hz~50kHz의 주파수 범위 내에서 임피던스 실험을 IM 5d를 이용하여 실시하였다. 임피던스 실험에서는 Table 1에 따라 전착된 Zn 전극에 대해 정전압 방전을 진행하며, 시간에 따른 임피던스 측정을 3분간격으로 연속적으로 실시함으로써 정전압, 정전류하의

Table 1. Typical D.C. and Pulse current charging conditions and their corresponding morphologies of Zn deposits

Specimen	Pulsed current density	Pulse-on-time	Pulse-off-time	Deposit morphology	Charge passed
A	15mA/cm ²	30 msec	30 msec	Boulder	50C/cm ²
B	30mA/cm ²	3 msec	3 msec	Layer	50C/cm ²
C	60mA/cm ²	300 msec	300 msec	Layer	50C/cm ²
D	80mA/cm ²	300 msec	300 msec	Layer	50C/cm ²
E	20mA/cm ² D.C.			Moss	50C/cm ²

방전실험 결과를 체계적으로 설명할 수 있는 자료를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zn 전착층의 형성

3.1.1 D.C. 충전조건에 따른 Zn 전극 전착층의 변화

D.C. 충전 조건에 따른 Zn 전극 전착층의 변화를 Fig. (1)에 나타냈다. D.C. 충전시 저전류 밀도에서는 boulder 혹은 layer 전착층이 형성되며, 시간의 경과에 따라 moss 전착형태로 변화함을 알 수 있다. 일단 moss 형태의 전착층이 형성된 후에는 다른 형태 전착층으로의 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 1(a)의 moss 전착층은 침상 Zn 결정의 응집체로서 다공성의 영성한 형태를 나타내며, 이는 layer 전착층이 형성된 후에 형성되었다. D.C. 충전시 나타나는 moss 전착형태는 방전시 이의 급격한 용해로 인하여 ZnO의 석출을 유발하고, 방전시 석출된 ZnO는 충전시 금속상의 Zn전극으로 환원되지 못하므로 연속적인 전지의 충전방전시 전지의 용량을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

50, 60, 80mA/cm²의 고전류밀도로 30분간의 충전시 moss 형태의 전착층은 나타나지 않았으나 Fig. 1(b)에서와 같이 수지상의 전착형태가 관찰되었다. 이는 Zn 전극계면에서 zincate 이온의 고갈로 인해 layer 전착형태에서 초기 돌출부위의 크기가 시간이 지남에 따라 증폭되어 용

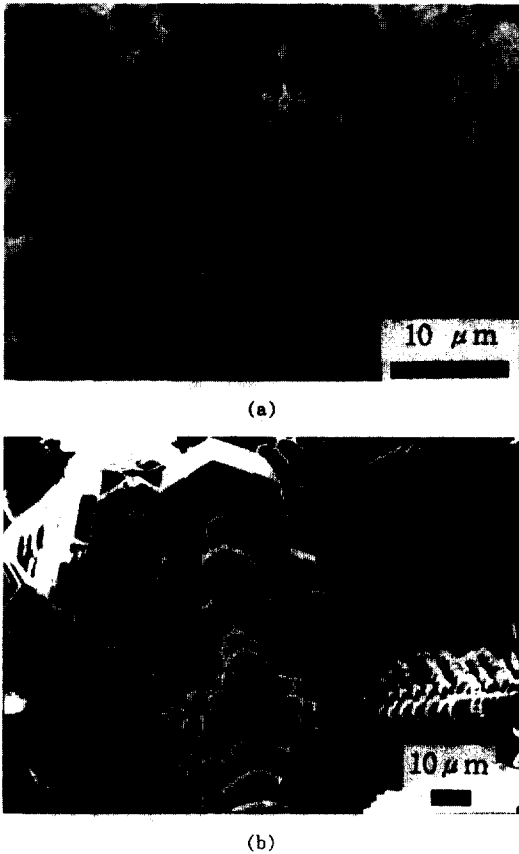


Fig. 1. SEM micrographs of Zn electrodeposited on Zn, Solution : 8M KOH+0.75M ZnO. (a) D.C. 20mA/cm², 10 min., 1500× (b) D.C. 60mA/cm², 30 min., 1500×.

액쪽으로 성장해 나감으로써 생성된다.

이상과 같이 D.C. 충전의 경우 초기에는 boulder, layer의 전착층이 형성되나, 시간이 지남에 따라 Zn/Nickel oxide 이차전지에서 바람직하지 않은 moss, dendrite의 Zn 전착층이 형성된다. 따라서 충전방전이 계속됨에 따라 이들의 영향이 점진적으로 증폭되어 결국에는 Zn 전극의 형태 변화나 단락이라는 결과를 초래하게 된다.

3.1.2 펄스 충전조건에 따른 Zn 전극 전착층의 변화

펄스 충전조건에 따른 Zn 전착층의 변화를

Fig. 2에 나타냈다. 펄스 전류밀도가 15mA/cm²인 경우 83.3Hz(3 msec on-time, 9 msec off-time), 8.33Hz(30 msec on-time, 90 msec off-time), 0.833Hz(300 msec on-time, 900 msec off-time)의 조건에서 Fig. 2(a), (b), (c)와 같은 boulder 형태의 Zn 전착층이 관찰되었다. 펄스 전류밀도가 30mA/cm²인 경우 Fig. 2(d), (e), (f)와 같이 Zn 전착층은 모두 layer 전착형태로 조밀 육방 격자(HCP) 결정형태를 나타내는 육각형 모양을 하고 있으며, 외부로 향한 결정의 측면 성장이 모두 균일하게 일어났음을 알 수 있다. 펄스 전류밀도가 40mA/cm², 83.3Hz(Fig. 2(g))의 경우, 입자크기가 큰 layer형태로서 step 간격이 매우 짧은 전착 형태를 보이고 있다. 8.33Hz(Fig. 2(h))의 경우, 작은 boulder가 치밀하게 성장한 전착층을 보이고 있으며, 0.833Hz(Fig. 2(i))의 경우, 작은 크기의 layer가 성장한 전착층을 나타내고 있다. 펄스 전류밀도가 60mA/cm²일 때, 83.3Hz의 경우(Fig. 2(j))는 작은 boulder가 치밀하게 성장한 전착층을 보이고 있으며, 8.33Hz의 경우(Fig. 2(k))는 작은 입자의 layer 전착형태를 보이고 있다. 0.833Hz의 경우(Fig. 2(l))는 8.33Hz보다 입자 크기가 훨씬 큰 layer 전착형태를 나타내고 있다. 펄스 전류밀도가 80mA/cm²일 때, 83.3Hz(Fig. 2(m))의 경우는 step 간격이 상당히 짧고 측면 성장이 아주 우세한 layer 성장 형태를 보이고 있으며, 8.33Hz(Fig. 2(n))의 경우는 작은 크기 입자의 boulder가 치밀하게 성장함을 볼 수 있다. 0.833Hz(Fig. 2(o))의 경우는 방향성이 불규칙적인 layer 성장형태를 보이고 있다. 펄스 전류밀도가 30mA/cm²인 경우 형성된 layer 전착층은 펄스전류밀도가 60, 80mA/cm²의 충전 조건에서 나타난 layer 전착형태와 비교시 step 사이가 큰 폭을 나타내며, 이로인해 단위 길이 당 선단(edge)의 수가 작게되는데 이로인한 차이는 방전특성 실험에서도 관찰된다.

펄스충전에서는 moss나 dendrite 전착층이 형

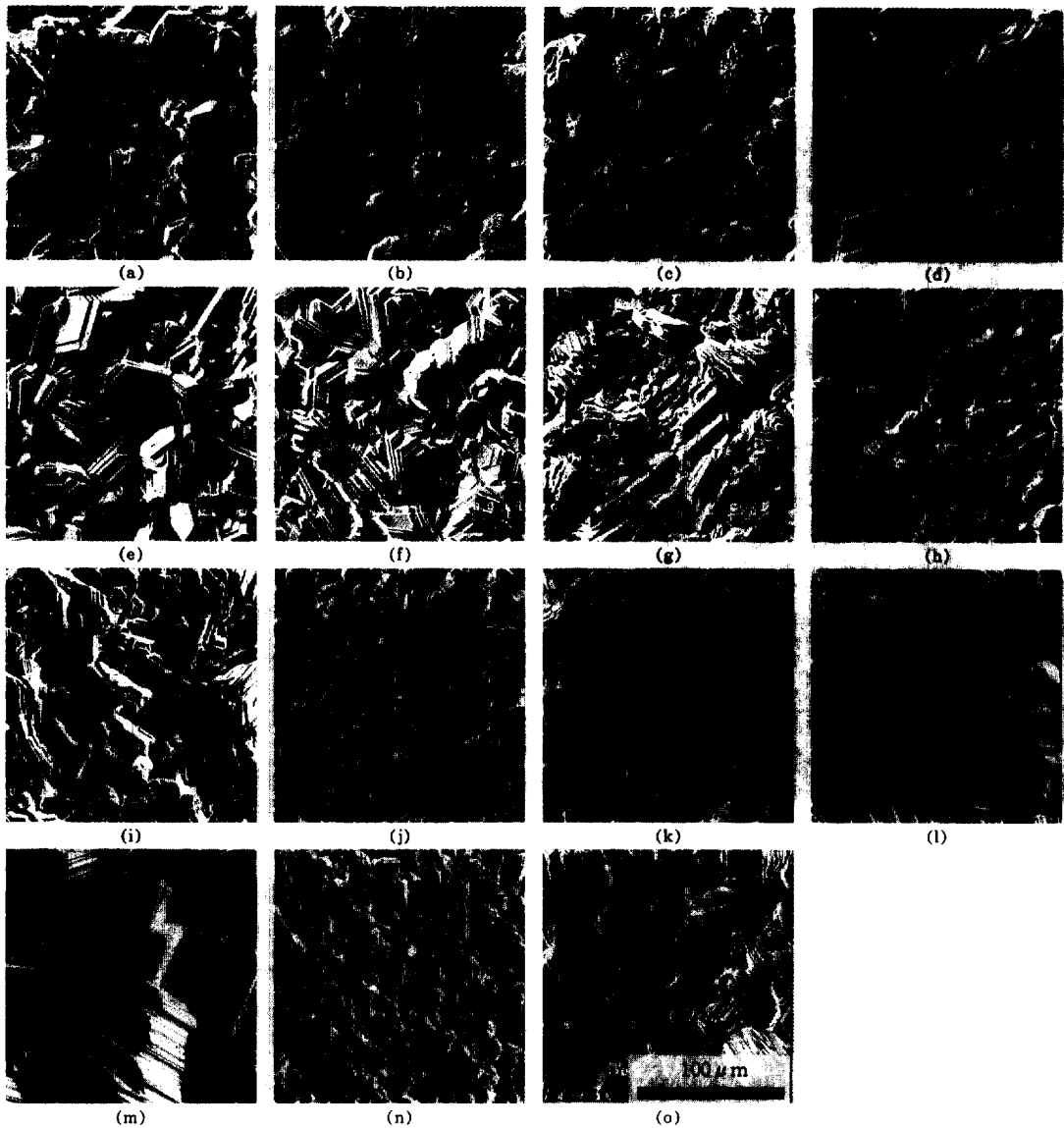


Fig. 2. SEM micrographs of Zn electrodeposited on Zn, Solution : 8M KOH + 0.75M ZnO. (a) Pulse current 15mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, 480×, (b) Pulse current 15mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, 480×, (c) Pulse current 15mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, 480×, (d) Pulse current 30mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, 480×, (e) Pulse current 30mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, 480×, (f) Pulse current 30mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, 480×, (g) Pulse current 40mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, 480×, (h) Pulse current 40mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, 480×, (i) Pulse current 40mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, 480×, (j) Pulse current 60mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, 480×, (k) Pulse current 60mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, 480×, (l) Pulse current 60mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, 480×, (m) Pulse current 80mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, 480×, (n) Pulse current 80mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, 480×, (o) Pulse current 80mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, 480×.

성되지 않았으며 boulder나 layer 전착층이 형성되었다. 따라서 펄스충전시 특징적인 전착형태에 대해 방전특성실험을 행하여 전착형태에 따른 방전특성을 비교해 봄으로써 가장 바람직한 전착형태를 찾아내고, 비슷한 전착형태의 충전 조건에 대한 방전특성을 예측함으로써 최적의 충전조건을 찾아낼 수 있다.

3.2 Zn 전극의 방전특성

3.2.1 Zn 전극의 정전압 방전 특성

충전전류가 모두 전착에 사용되었다고 가정하고, 방전전류를 시간에 대해 적분하여 방전량이 충전량과 같은 $50C/cm^2$ 값에 이른 시간을 방전 시간으로 택하였다. 초기에 나타나는 전류의 최대값을 최대전류값, 방전의 마지막부분에 나타나는 전류값을 최소전류값으로하여, 시간에 따른 전류값의 변화, 즉 전류감소 기울기를 방전 특성의 판단근거로 택하고 D.C. 충전시 나타나는 moss 전착층과 펄스충전시 나타나는 boulder 그리고 layer 전착층의 방전특성을 비교하였다.

Fig. 3은 정전압 $-1.33V_{Hg/Hg^0}$ 에서 방전시 시간에 따른 전류값의 변화를 나타낸 것이다. $20mA/cm^2$ 전류밀도로 D.C. 충전시 형성된 moss 전착형태 Zn 전극의 경우 Fig. 3(a)에서와 같이 초기에는 $43.6mA$ 의 큰 전류값을 나타내나 시간의 경과에 따라 전류값이 급격히 떨어지는 양상을 나타낸다. 최대전류값과 최소전류값의 차이가 $37.9mA$ 로 상당히 크며 초반의 전류감소 기울기 또한 크다. Moss 형태 Zn 전착층의 경우에는 방전초기 큰 값의 방전 전류로 인하여 용액과 접한 전극 계면에 zincate 이온의 농도가 급격히 증가하게 된다. Zincate 이온의 농도가 임계농도에 이르게 되면 ZnO가 석출하게 되어 Zn 전극의 반응 면적을 감소시키므로 정전압에서의 방전전류값이 시간이 지남에 따라 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

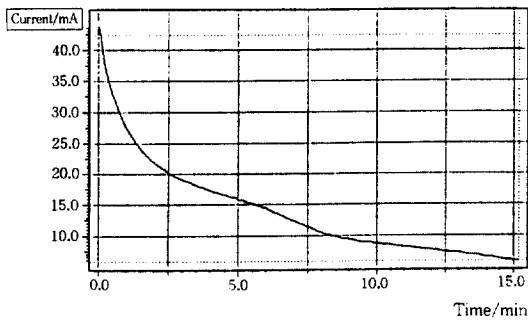
Fig. 3(b)는 $80mA/cm^2$ 펄스전류밀도, 300

msec on-time, 900 msec off-time의 조건으로 형성된 layer 형태 Zn 전착층의 방전전류 변화로서 moss 전착형태보다는 방전특성이 좋으나 초기에 나타나는 $9.7mA$ 의 방전 전류가 시간이 지남에 따라 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 최대전류값과 최소전류값의 차이가 $4.5mA$ 로서 다른 펄스 충전조건에서 형성된 Zn 전착층과 비교시 큰 차이를 나타낸다.

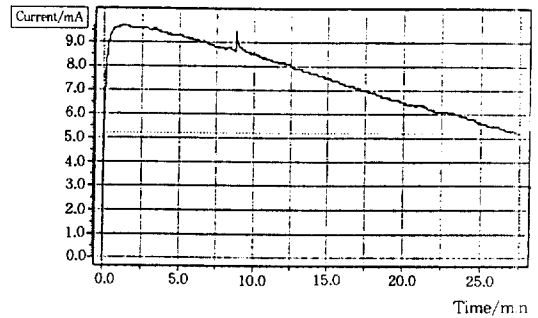
Fig. 3(c)는 $60mA/cm^2$ 펄스전류밀도, 300 msec on-time, 900 msec off-time의 조건으로 형성된 layer 형태 Zn 전착층의 방전전류 변화로서 초기에 $9.5mA$ 의 전류가 시간이 지남에 따라 급격히 감소하여 $4.72mA$ 의 최대전류값과 최소전류값의 차이를 나타낸다.

Fig. 3(d)는 $30mA/cm^2$ 펄스전류밀도, 3 msec on-time, 9 msec off-time의 조건으로 형성된 layer 형태 Zn 전착층의 방전전류 변화로서 초기의 최대전류값 $7.0mA$ 가 5분간 일정한 상태로 유지되다가 시간에 따라 전류값이 감소함을 나타낸다. 최대전류값과 최소전류값의 차이는 $2.0mA$ 으로서, (b)와 (c)의 layer 형태의 Zn 전착층보다 초기의 최대전류값이 작고 시간에 따른 전류감소율도 작음을 알 수 있다. Fig. 2(l)와 Fig. 2(o)의 경우에는 layer 전착층의 측면 성장이 매우 우세하여 각각 층의 간격이 매우 조밀하다. Layer 형태의 Zn 전착층에서 표면보다는 선단부분의 표면에너지가 높기 때문에 표면에너지를 낮추기 위해 OH^- 이온의 흡착이 선단에서 더 쉽게 진행되며, 이로 인해 Fig. 3(b), (c)에서와 같이 방전전류의 크기가 증가한다. 반면에 Fig. 2(d)와 같이처럼 성장면에 수직한 방향으로 성장이 우세한 경우 층간의 간격이 두껍고 선단보다는 layer 면부분의 노출이 더 많기 때문에 정전압 방전시 Fig. 3(d)와 같은 낮은 전류값을 나타낸 것으로 생각된다.

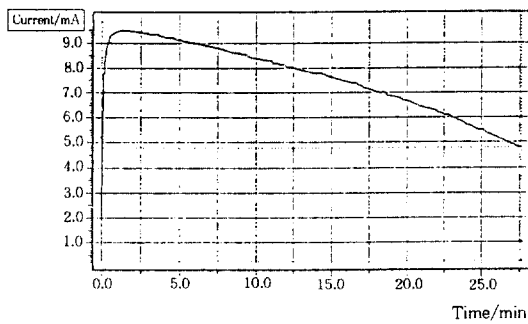
Fig. 3(e)는 $15mA/cm^2$ 펄스전류밀도, 30 msec on-time, 90 msec off-time의 조건에서 형성된 boulder 형태 Zn 전극의 방전전류 변화로서



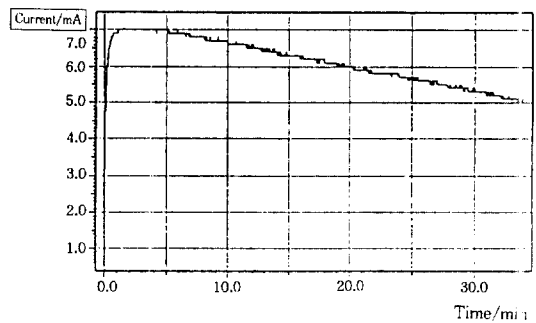
(a)



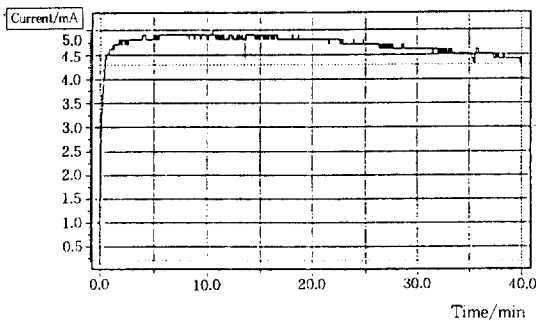
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3. Discharge properties of curves of Zn electrode at -1.33V vs. Hg/HgO prepared by (a) D.C. charging with current density of $20\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) Pulse current charging : $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, (c) Pulse current charging : $60\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, (d) Pulse current charging : $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 3 msec on-time, 9 msec off-time, (e) Pulse current charging : $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time.

서 초기의 최대방전전류가 4.9mA 로 moss, layer 형태의 Zn 전착층과 비교시 가장 작으며, 시간에 따른 방전전류 감소가 거의 없이 40분간 일정한 방전전류를 보이고 있다. 최대전류값과 최소전류값의 차이도 0.6mA 로 여러 전착형태중 가장 낮게 나타났다.

정전압 방전특성 실험에서 방전시간에 따른 전류값의 감소는 다음과 같은 두가지 원인으로 생각할 수 있다. 방전이 진행되면 Zn 전극 부근

의 용액중에 방전 반응 생성물인 zincate 이온의 농도가 증가되고 용액쪽으로 zincate 이온의 확산이 느리게 진행됨에 따라 Zn 전극계면으로 확산이 제어된다. 정전압 인가시 전극 계면에서 반응종 OH^- 이온의 농도는 일정하게 유지되나, 반응종 OH^- 이온의 확산제어에 의해 Zn 전극계면에서의 확산층이 방전시간이 지남에 따라 넓어진다. 따라서 Zn 전극계면에서 OH^- 이온의 농도 기울기가 방전시간이 지남에 따라 감소되어 이온

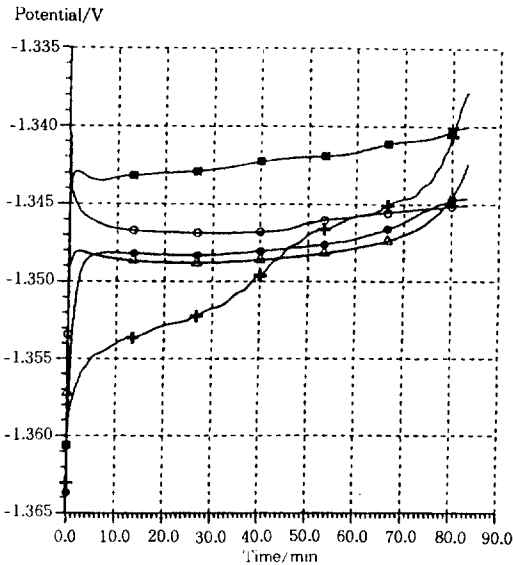


Fig. 4. Chronopotentiograms of Zn electrodes prepared by various charging conditions, solution : 8M KOH + 0.75M ZnO, discharging condition : 10 mA/cm². + : D.C. charging with current density of 20mA/cm², ○ : P.C. charging ; 15mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, ■ : P.C. charging ; 30mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, △ : P.C. charging ; 60mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, ● : P.C. charging ; 80mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time.

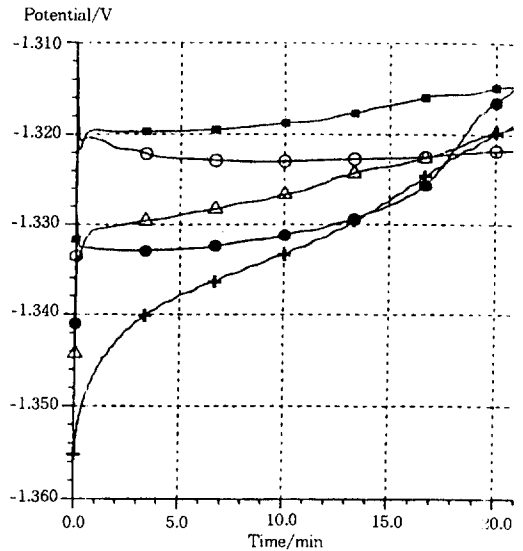


Fig. 5. Chronopotentiograms of Zn electrodes prepared by various charging conditions, solution : 8M KOH + 0.75M ZnO, discharging condition : 40 mA/cm². + : D.C. charging with current density of 20mA/cm², ○ : P.C. charging ; 15mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, ■ : P.C. charging ; 30mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, △ : P.C. charging ; 60mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, ● : P.C. charging ; 80mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time.

의 flux, 즉 반응전류값이 점점 감소하게 된다.

또한 방전이 진행됨에 따라 Zn 전극부근 용액에서 zincate 이온의 농도가 임계농도에 이르게 되어 ZnO가 석출하게 되고 Zn 전극표면에 type I ZnO 피막을 형성한다. 방전과 함께 Zn 전극에 type I ZnO 피막의 점유율이 증가하고 이에 의해 전류값의 감소가 나타난다.

3.2.2 정전류 방전특성

정전류 방전특성실험에서 방전시간은 방전량이 충전량과 같은 50C/cm² 값이 되도록 하였으며, 정전류 방전특성 실험에서는 방전 시작시 Zn 전극의 전위를 기준으로 방전이 진행됨에 따라 증가되는 Zn 전극 전위값, 즉 과전압의 증가

율 비교를 통해 moss, layer, boulder 전착층의 방전특성을 평가하였다. Fig. 4, 5, 6은 moss, layer, boulder형태의 Zn 전착층에 대한 방전시 각 전류밀도에서 전극전위의 변화를 나타낸 것이다. 방전시 전극전위는 평형전위로부터의 변위인 과전압으로 나타낼 수 있으며, 이는 크게 활성화분극, 농도분극, 저항분극으로 나누어진다. Moss 전착층의 경우, 방전 전류밀도가 10, 40, 100mA/cm²인 세 경우 모두 방전초기부터 과전압이 증가하였다. Boulder나 layer 전착층의 경우와 비교시 초기의 활성화 분극 값이 작고, 농도분극과 저항분극의 증가가 크게 나타난다. 방전전류밀도가 10mA/cm²인 경우, 전극전위의 변화기울기가 35분 근처에서 크게 증가하다가 45

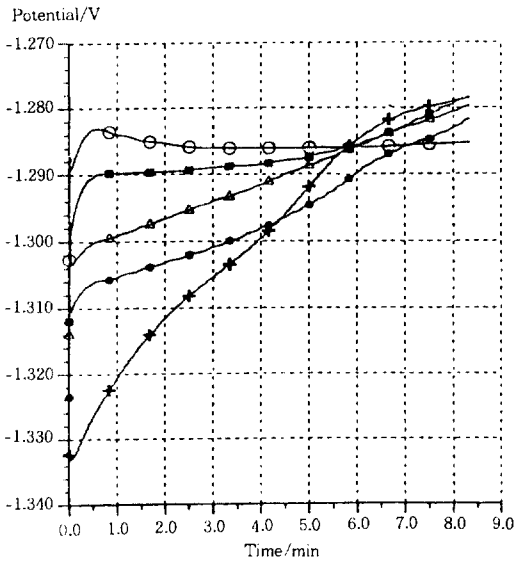


Fig. 6. Chronopotentiograms of Zn electrodes prepared by various charging conditions, solution : 8M KOH + 0.75M ZnO, discharging condition : 100mA/cm², + : D.C. charging with current density of 20mA/cm², ○ : P.C. charging ; 15 mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time, ■ : P.C. charging ; 30mA/cm², 3 msec on-time, 9 msec off-time, △ : P.C. charging ; 60mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time, ● : P.C. charging ; 80mA/cm², 300 msec on-time, 900 msec off-time.

분부터 다시 완만한 증가기울기를 보인 후 다시 급격히 증가하는 두단계의 변화양상을 나타내는데 이는 서로 상이한 Zn 전착층의 용해현상으로 설명할 수 있다. 즉 moss 전착층의 경우 layer 전착층 다음에 형성되기 때문에 초기에는 moss 전착층의 용해반응을 나타내고, 다시 완만한 증가를 보이는 이후부터는 layer 전착층의 용해반응을 나타낸다고 할 수 있다. 방전 전류밀도가 증가함에 따라 25.2, 37, 53.1mV의 과전압 증가가 관찰되는데, 이러한 과전압의 증가는 농도분극과 저항분극의 증가에 의한 것이라 할 수 있다. Moss 전착형태는 다공성구조(porosity)를 가지고 있기 때문에 반응에 의해 생성된 Zn(OH)₄²⁻가 용액쪽으로 확산해 가고 OH⁻ 이온이 용액에서

부터 전극계면으로 확산해 오는 물질이동에 대한 제한이 다른 어떤 전착형태보다 크다. 따라서 이로 인한 농도분극이 크게 나타난다. 제한 물질이동에 의해 전극과 접한 용액층에 zincate 이온농도가 급격히 증가하게되어 중합영역이 빠르게 형성된다. 중합영역에서는 Zn(OH)₄²⁻ 이외에 Zn(OH)₃(H₂O)₂의 분해 반응과 zincate 이온의 탈수화 과정을 통해 형성된 polynuclear zincate 이온종들의 분해반응에 의해 ZnO 석출이 일어나게 된다. 이로 인해 저항분극은 시간이 지남에 따라 커지게 된다.

Layer 형태 Zn 전착층의 경우, moss 전착형태와는 달리 저전류밀도의 방전에서는 방전의 중반부까지 일정 전극전위가 유지된다. 80mA/cm² 펄스전류밀도, 300 msec on-time, 900 msec off-time의 조건에서 형성된 Zn 전착층의 경우, 방전전류밀도가 10, 40, 100mA/cm²로 증가함에 따라 과전압이 14.3, 18, 28.6mV로 증가하였다. 100mA/cm²의 고전류밀도 방전에서는 방전초기부터 과전압이 증가하였다. 용해반응 초기에 OH⁻ 이온의 flux가 전극계면에서 Zn(OH)₄²⁻의 형성 반응에 요구되는 것보다 작으므로, 반응초기부터 Zn(OH)₄²⁻ 이외의 zincate 이온종들이 형성되고 끝이은 zincate 이온종들의 분해반응에 의해 ZnO 석출이 진행된 것이라 생각된다. 30mA/cm²의 펄스전류밀도, 3 msec on-time, 9 msec off-time의 조건에서 형성된 Zn 전착층의 경우, 방전 전류밀도값이 증가하에 따라 5, 7.1, 20.2mV로 과전압이 증가를 나타내어 layer 전착형태중 가장 안정된 전극전위를 나타낸다. 방전전류밀도가 10mA/cm²와 40mA/cm²인 경우, 오랜 시간동안 급격한 과전압의 증가없이 전압이 조금씩 증가하고 있다. 비교적 안정된 방전 특성으로 볼 수 있다. 100mA/cm² 전류밀도 방전의 경우, 초반부터 과전압의 증가를 보이는 다른 layer 전착형태의 Zn 전극과는 달리 방전 중반부까지는 약간의 증가는 관찰되나 비교적 안정된 전압값을 나타내고 있다. 중반부 이후 급격

한 증가를 보이는 것으로 보아 Zn 전극계면에서 $Zn(OH)_3(H_2O)^-$ 와 $Zn(OH)_2(H_2O)_2$ 의 ZnO 석출 반응과 polynuclear zincate 이온들의 ZnO 석출 반응이 시간이 지남에 따라 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 ZnO 석출반응으로 인해 용액저항이 증가하고, Zn 전극계면에서의 ZnO 산화피막의 형성으로 인하여 반응면적이 감소하기 때문에 실제의 방전 전류밀도가 증가하여 과전압이 증가하게 된다.

15mA/cm²의 펄스전류밀도, 30 msec on-time, 90 msec off-time의 조건에서 형성된 boulder 전착형태의 Zn 전극의 경우, Fig. 4, 5, 6을 통해 알 수 있듯이 초기에 반응이 일어나기 위해 필요한 활성화 분극값이 moss나 layer 전착형태보다 상당히 크게 나타남을 알 수 있다. 100mA/cm²의 전류 밀도로 방전시, 초기에 과전압이 증가하는 양상이 나타나나, 이 과전압은 정전류 방전시 moss나 layer 전착형태에서 나타나는 과전압의 증가와 비교할 때 매우 작은 값이다. 이후 zincate로 용해되기 위해 소요되는 OH⁻ 이온이 용액에서 Zn 전극계면으로 확산시 물질이동제어에 의한 농도 과전압이 발생된다. 방전 전류밀도가 10, 40, 100mA/cm²로 증가함에 따라 과전압은 2.9, 3, 6mV의 작은 수치를 나타낸다. Boulder 전착형태는 표면적이 넓음에도 불구하고 정전압 방전시 낮은 전류값을 나타내므로, 이는 boulder 전착층이 높은 활성화 과전압을 가지고 있다는 사실을 뒷받침한다.

보통 전기화학실험에 있어서 활성화 분극과 저항분극은 반응초기에 나타나는 것으로 반응이 진행됨에 따라 거의 일정하게 유지되므로 과전압의 증가는 주로 농도분극의 증가에 의해 나타난다. 그러나 알칼라인 용액중 Zn 전극 용해반응의 경우 방전과 함께 용액내에 ZnO가 석출되고, 용액저항의 증가를 가져온다. 또한 용액중 zincate 종의 증가는 용액중 이온의 이동도(mobility) 감소를 가져오기 때문에 전기전도도가 감소되어 용액저항이 증가한다. 이러한 과전압의

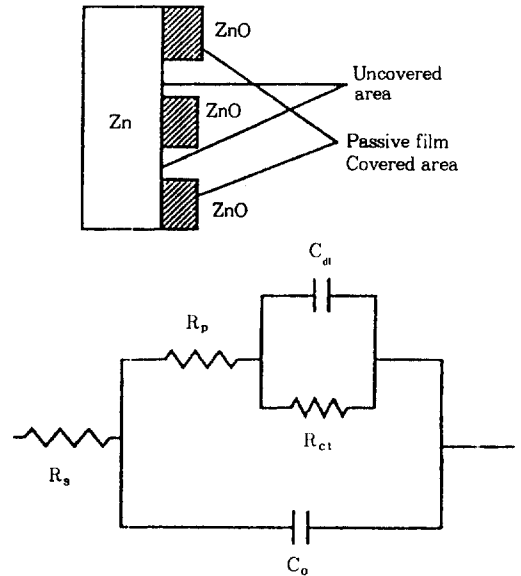


Fig. 7. Schematic representation of Zn dissolution and electrical equivalent circuit model of Zn dissolution. R_s : Solution resistance, C_o : Oxide capacitance, R_{ct} : Charge transfer resistance, R_p : Pore resistance, C_{dl} : Double layer capacitance.

변화 양상은 moss, layer, boulder 전착형태에 따라 크게 구별됨을 Fig. 4, 5, 6을 통해 알 수 있다.

3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy 분석

본 연구에서는 다양한 충전방식에 의해 전착된 Zn 전극의 양극 용해 반응시 측정된 임피던스 결과에 Fig. 7의 다공성 산화피막을 가진 금속의 부식을 나타내는 전기 등가회로모델^{3j)}을 적용하고 Complex Nonlinear Least Square (CNLS) 방법을 사용하여 등가회로의 각 성분값을 계산하였다.

Fig. 8(a)는 펄스 전류밀도 15mA/cm², 30 msec on-time, 90 msec off-time의 펄스충전조건에서 형성된 boulder 전착형태의 Zn 전극을 전극전위 -1.33V_{Hg/HgO}에서 방전시키며 3분 간격으로 연속해서 측정한 임피던스(open circles)와 계산한 값(solid line)의 Nyquist plot이다. Boul-

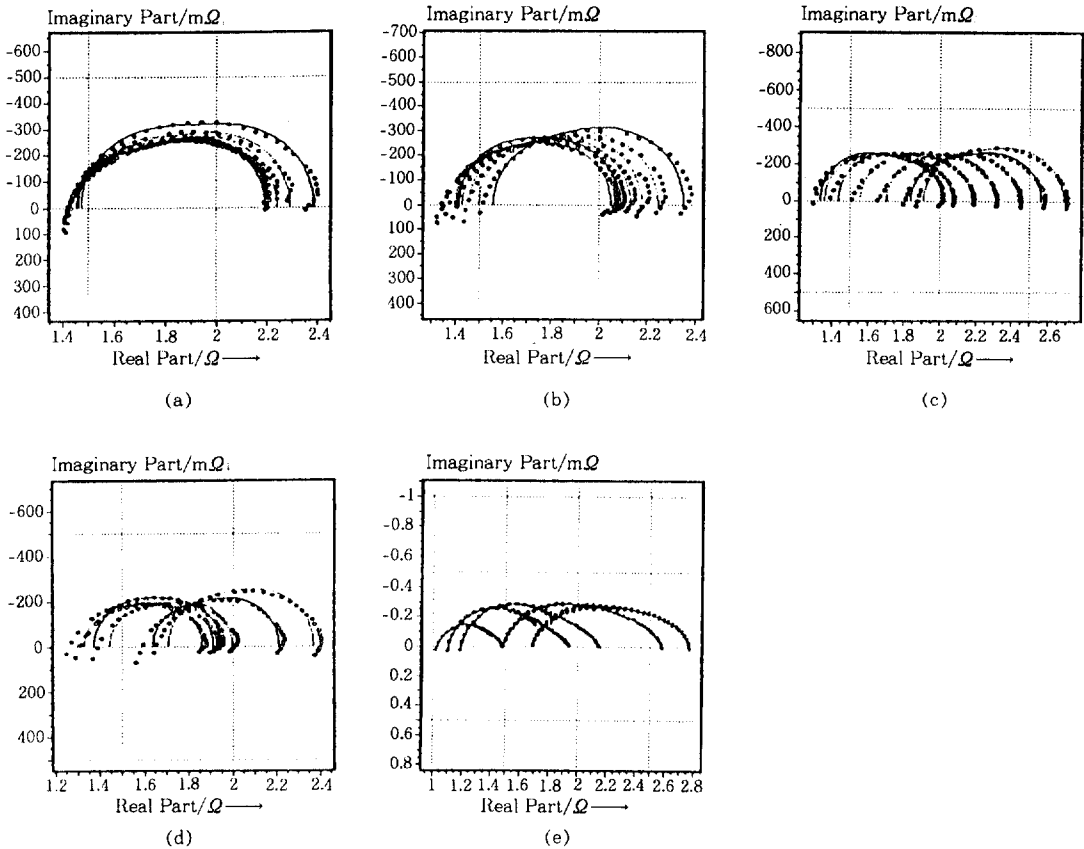


Fig. 8. Complex plane impedance plots during dissolution of Zn at -1.33V vs. Hg/HgO prepared by (a) Pulse current charging : $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time, (b) Pulse current charging : $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 3 msec on-time, 9 msec off-time, (c) Pulse current charging : $60\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, (d) Pulse current charging : $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, (e) D.C. charging with current density of $20\text{mA}/\text{cm}^2$ (solid lines : simulated values, open circles : measured values).

der 전착층의 방전시 용액 저항을 나타내는 고주파수 영역에서의 임피던스값이 시간에 따라 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. Fig. 8(b)는 펄스 전류밀도 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 3 msec on-time, 9 msec off-time의 펄스 충전 조건에서 형성된 layer 전착층의 임피던스 측정 결과로서 boulder 전착형태와 달리 방전시간이 지남에 따라 고주파수 영역에서의 용액 저항값이 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 8(c)은 펄스 전류밀도 $60\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time의 펄스 충전조건에 의해 전착된 layer 전착

층의 임피던스 측정 결과로서 Fig. 8(b)에 비해 방전시간이 지남에 따라 용액 저항값이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 8(d)는 펄스 전류밀도 $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time의 펄스 충전조건에 의해 전착된 layer 전착층의 임피던스 측정 결과로서 Fig. 8(c)와 같이 방전시간이 지남에 따라 용액 저항값이 크게 증가함을 알 수 있다. Fig. 8(e)는 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도로 D.C. 충전한 moss 전착층의 임피던스 측정결과이다. 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 다른 전착형태와 다른 Nyquist plot을 보이고 있

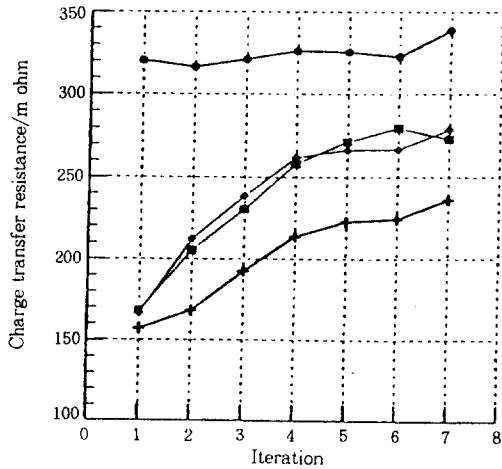


Fig. 9. Time dependence of values of charge transfer resistance (R_{ct} , $m\Omega$) obtained from impedance measurements. ● : $15mA/cm^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time, ◆ : $30mA/cm^2$, 3 msec on-time, 9 msec off-time, ■ : $60mA/cm^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, + : $80mA/cm^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time.

다. 여러 전착형태중 방전시간이 지남에 따라 용액 저항값의 증가가 가장 크게 관찰된다.

Layer 전착층의 경우, 단위 길이당 선단수가 많을수록, 즉 층간격이 좁고 층수가 많을수록 용해전류가 크기 때문에 전극과 접한 용액층이 짧은 시간내에 과포화되고 ZnO의 석출이 일어나 용액 저항이 증가한다고 생각된다. 임피던스 실험에서도 다른 방전특성 실험결과와 같이 moss 전착형태의 경우가 가장 바람직하지 못한 방전특성을 나타내었다.

Fig. 9은 임피던스 측정값에 Fig. 7의 전기등가회로 모델을 적용하여 계산한 Zn 전극에서의 분극저항(R_{ct})값을 방전시간에 대해 나타낸 것이다. Boulder 전착층은 큰 값의 분극저항(R_{ct})을 보이고 있는데, 이는 정전압($-1.33V_{Hg/HgO}$) 방전실험(Fig. 3(e))에서 최대전류값이 가장 작게 나타난 결과와 일치한다. 세가지 충전조건에 의해 형성된 layer 전착형태의 경우에는 세가지 모두 방전시간이 지남에 따라 분극저항값(R_{ct})

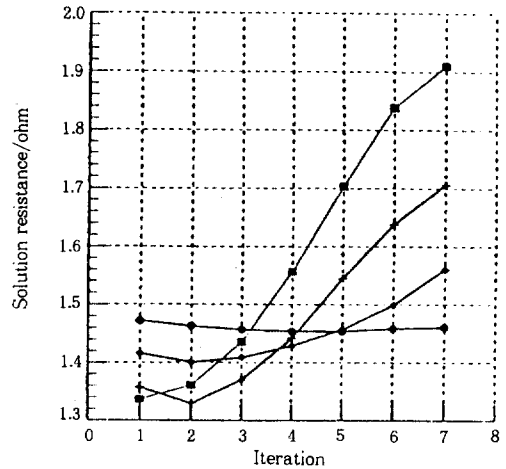


Fig. 10. Time dependence of values of solution resistance (R_s , Ω) obtained from impedance measurements. ● : $15mA/cm^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time, ◆ : $30mA/cm^2$, 3 msec on-time, 9 msec off-time, ■ : $60mA/cm^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time, + : $80mA/cm^2$, 300 msec on-time, 900 msec off-time.

이 증가하는 데 반해 boulder 전착형태는 거의 일정한 R_{ct} 값을 나타내고 있다. Layer 전착형태의 경우 방전시간이 지남에 따라 R_{ct} 값이 증가하는 것은 단위면적당 R_{ct} 값이 일정하다고 가정할 때 전체반응 면적의 감소를 의미한다. 즉 Zn 전극계면에 ZnO가 형성되고 시간이 지남에 따라 ZnO의 점유율이 점점 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 boulder 전착층의 경우는, 방전이 계속 진행되어도 Zn 전극계면에 ZnO가 형성되지 않아 방전시간 전체에 걸쳐 전극전체가 균일하게 용해된다고 생각된다. 이러한 경향은 정전압 방전실험(Fig. 3(e))에서 시간이 지남에 따라 전류값의 감소가 크지않고 거의 일정하게 유지되는 결과와 잘 일치하며 정전류 방전시 과전압의 증가가 크지 않은 것과도 매우 잘 일치한다.

Fig. 10은 방전의 진행에 따른 용액 저항의 변화를 나타낸다. 펄스전류밀도 $15mA/cm^2$, 30 msec on-time, 90 msec off-time의 펄스충전조건에서 형성된 boulder 전착층의 경우 용액저항(R_s)

값이 시간이 지남에 따라 증가없이 거의 일정한 값을 보이고 있다. 그러나 layer 전착층의 경우 방전이 진행됨에 따라 모두 용액 저항의 증가를 보이고 있다. 정전압(-1.33V_{Hg/HgO}) 방전특성 실험(Fig. 3(b),(c))시 시간의 경과에 따라 전류값의 큰 감소를 나타내는 Zn 전착층이 임피던스 실험에서 R_s값의 큰 증가를 나타낸다.

4. 결 론

펄스 전류에 의해 충전된 Zn 전극의 다양한 전착형태에 대해 정전류, 정전압 방전특성 실험과 EIS 분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 펄스 전류밀도가 15mA/cm²이고 30 msec on-time, 90 msec off-time의 충전조건에서 방전특성이 우수한 다공성 boulder 형태의 Zn 전착층이 형성되었다.

2. D.C. 충전에 의한 moss 전착층과 펄스충전에 의한 layer, boulder 전착층의 경우 정전압 방전특성 실험시 다공성 boulder 형태의 Zn 전착층이 최대전류값이 가장 낮으며, 시간에 따라 전류값의 감소도 가장 작은 방전특성을 나타내었다. Layer, moss 전착형태로 갈수록 최대전류값은 증가하였으며, 시간에 따른 전류값의 감소는 증가하였다.

3. 정전류 방전특성 실험에서 boulder 형태 전착층이 방전시간에 따라 가장 낮은 값의 과전압 증가를 보였으며, layer, moss 전착형태로 갈수록 큰값의 과전압이 관찰되었다.

4. 임피던스 분석시 전기동가회로의 구성요소인 용액저항(R_s)과 분극저항(R_p)의 방전시간에 따른 변화로부터 다음과 같은 결과를 얻을수 있었다. 방전특성이 좋지않은 layer 전착형태의 경우 R_s와 R_p 값이 방전중 증가하는 현상을 보였다.

5. Moss, layer, boulder의 Zn 전착형태중 boulder 전착형태가 정전류, 정전압에서의 방전 특성 실험시 과전압과 시간에 따른 방전전류 감소의 측면에서 가장 좋은 방전특성을 나타내었다.

후 기

본 연구(관리번호 93-59)는 한국 전력공사의 지원에 의하여 기초 전력 공학 공동 연구소 주관으로 수행되었음.

References

1. G. Gunther and Richard M. Bendert, J. Electrochem. Soc., 134, 4, 782 (1987).
2. R. E. F. Einerhand, W. Visscher, J. J. M. de Goeij, and E. Barendrecht, J. Electrochem. Soc., 138, 1, 1 (1991).
3. R. E. F. Einerhand, W. Visscher, J. J. M. de Goeij, and E. Barendrecht, J. Electrochem. Soc., 138, 1, 7 (1991).
4. G. Bronoel, A. Milliot, and N. Jassin, J. of Power Sources, 34, 243 (1991).
5. F. R. McLarnon and E. J. Cairns, J. Electrochem. Soc., 138, 2, 645 (1991).
6. R. L. Deutscher, S. Fletcher, and J. Calea, J. Power Sources, 11, 7 (1984).
7. J. McBreen and E. Gagnon, Electrochimica. Acta, 26, 10, 1439 (1981).
8. M. H. Katz, T. C. Adler, and F. R. McLarnon, J. of Power Sources, 22, 77 (1988).
9. J. McBreen, E. Gannon, J. Electrochem. Soc., 130, 8, 1641 (1983).
10. T. P. Dirkse, and N. A. Hampson, J. Electrochimica. Acta, 16, 2049 (1971).
11. N. A. Hampson, and G. A. Herdman, J. Electroanal. Chem., 25, 9 (1970).
12. Yu-Chi Chang, and Geoffrey Prentice, J. Electrochem. Soc., 132, 2, 375 (1985).
13. Yu-Chi Chang, and Geoffrey Prentice, J. Electrochem. Soc., 131, 7, 1465 (1984).
14. J. O'M. Bockris, Z. Nagy, and A. amjanovic, J. Electrochem. Soc., 119, 3, 285 (1972).
15. M. C. H. Mckubre, and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 128, 3, 524 (1981).
16. D. L. Cabot, and M. Cortes, J. Electroanal. Chem.,

- 201, 85 (1986).
17. Ming-Biann Liu, G. M. Cook, and N. P. Yao, J. Electrochem. Soc., 128, 8, 1663 (1981).
 18. R. D. Armstrong, G. M. Bulman, and H. R. Thirsk, J. Electrochem. Soc., 22, 55, (1969).
 19. H. Kaesche, J. Electrochimica. Acta, 9, 383 (1964).
 20. D. P. Boden, R. B. Wylie, and V. J. Spera, J. Electrochem. Soc., 118, 5, 1298 (1971).
 21. R. D. Armstrong, and G. M. Bulman, J. Electroanal. Chem., 25, 121 (1970).
 22. N. Hull, and Jorge E. Toni, Trans. Faraday. Soc., 67, 1128 (1971).
 23. F. Mansfeld, and S. Gilman, J. Electrochem. Soc., 117, 5, 588 (1970).
 24. L. McVay, "Studies on the Development of Mossy Zinc Electrodeposits from Flowing Alkaline Electrolytes", PhD Thesis, University of California, Berkeley, July, 1991, LBL report no. 30843.
 25. R. D. Naybour, J. Electrochem. Soc., 116, 4, 520 (1969).
 26. K. I. Popov, N. V. Krstajic, and S. R. Popov, J. Appl. Electrochem., 16, 771 (1986).
 27. R. D. Naybour, J. Electrochimica. Acta, 13, 763 (1969).
 28. J. O'M. Bockris, Z. Nagy, and D. Drazic. J. Electrochem. Soc., 120, 1, 30 (1973).
 29. M. Y. Abyoneh, J. Hendris, W. Visscher, and E. Barendrecht, J. Electrochem. Soc., 129, 12, 2654 (1982).
 30. J. N. Jovicevic, D. M. Drazic, and A. R. Despic, J. Electrochimica. Acta, 27, 12, 1701 (1982).
 31. C. Cachet, and R. Wiart, J. Electrochimica. Acta, 29, 2, 145 (1984).
 32. K. Appelt, and K. Jurewics, J. Electrochimica. Acta, 27, 12, 1701 (1982).
 33. Y. P. Lin, and J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., 138, 12, 3525 (1991).
 34. A. R. Despic, J. Diggle, and J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 115, 5, 507 (1968).
 35. J. W. Diggle, A. R. Despic, and J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 116, 11, 1503 (1969).
 36. R. Levie, "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering", Vol. 6, P. Delahay, Editor, p. 329, Interscience, New York (1967).