

아연/산화은 2차전지에서 Pb₃O₄ 첨가량에 따른 아연전극의 내식성 변화

박경화, 김대경, 배정효, 하태현, 이현구, 하운철
한국전기연구원 지증시스템 그룹

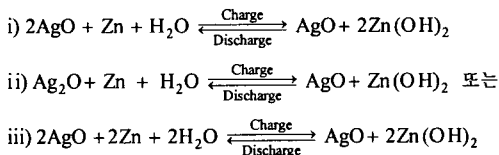
The Effect of Pb₃O₄ on Corrosion Resistance of Zn electrode added

Kyung-Wha Park, Dae-Kyeong Kim, Jeong-Hyo Bae, Tae-Hyun Ha, Hyun-Goo Lee, Yoon-Cheol Ha
Underground System Group, KERI

Abstract - Zn electrode is being widely used as an anode material in alkaline battery systems. However the corrosion resistance of Zn electrode in KOH electrolyte is very low. So, to improve the corrosion resistance of Zn electrode Pb₃O₄ was mixed to Zn material. And 5 wt.% Pb₃O₄ addition was most appropriate quantity.

1. 서 론

아연-산화은 전지는 높은 전류를 안정적으로 공급하며 전해액을 주입하지 않은 상태에서 보존 능력이 뛰어나 주로 군사용으로 사용되고 있으며 다음과 같은 산화-환원 반응을 하는 것으로 알려져 있다¹⁾.



이중 아연 전극의 경우 단위 중량당 높은 에너지 효율과 경제적 효용성이 뛰어난 재료이다. 그러나 충·방전 과정을 반복할 경우 아연 결정이 수지상으로 성장하여 이로 인한 단락과 Zn(OH)₂의 낮은 내식성으로 인하여 2차 전지로서의 수명은 매우 짧은 편이다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 아연 전극의 제조시 Pb₃O₄를 첨가하여 아연의 내식성을 개선하고자 하였다. Pb 이온의 경우 아연 표면 결정립의 우선 성장 위치에 동시전착(codeposition)하여 새로운 결정 성장의 발생을 이끌어 아연의 결정이 수지상 결정으로 계속적으로 성장하는 것을 억제하여 아연 전극 표면의 결정립 크기를 미세화하고 또한 균일한 전착물을 얻을 수 있도록 유도하는 것으로 알려져 있으며, 실제 아연 전극에 Pb 이온이 소량 첨가될 시 시효(ageing)와 부식거동이 양호하다고 보고된 바 있다^{2, 3, 4)}. 그러나 일반적으로 Pb가 아연 보다 상대적으로 전위가 높으므로 전극이나 전해질에 과량 첨가되면 아연 전극의 전류 효율을 감소시키고 전위를 상승시켜 전지로서의 안정성을 저해할 수 있으므로 Pb₃O₄의 적절한 혼입량을 결정할 필요가 있다.

본 연구에서는 아연 전극의 내식성을 향상시키는데 적절한 Pb₃O₄량을 결정하기 위해 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb₃O₄를 아연 전극에 혼입하여 제작한 다음 이 전극을 KOH 전해질 용액 내에 침지하여 21일간 부식전위의 시간적 변화와 동전위분극 실험과 Tafel 분석 등을 통하여 전기화학적 거동을 고찰하고, 아연 전극과 산화은 전극을 1개 셀로 구성하여 단기간의 충·방전 가속 수명시험을 통하여 충방전 성능에 미치는 효과를 검토하였으며 또한 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 분석을 통하여 아연 전극의 표면 결정 입자의 형상과 결정립의 크기에 미치는 Pb₃O₄효과와 적절한 혼입량에 대하여 고찰하여 보았다^{5,6,7,8)}.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 아연전극과산화은전극의제작및전해질용액의조성

아연 전극은 전도성이 좋은 를 지지체로 하여 은 탭을 용접하여 접촉단자로 하였고 분말 상태의 ZnO와 Pb₃O₄를 0, 3, 5 그리고 7 wt.%를 각각 혼입하여 은 망사에 소결하여 제작하였다. 사용된 ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A의 제품으로 순도 99.9 %의 것을 사용하였으며 소결하기 전 탈탄공정을 거쳤다. 그리고 부식전위와 분극 실험용 시험을 위하여 은-아연 전극을 3 cm × 3 cm의 면적으로 절단한 다음 1cm²의 면적을 제외한 나머지는 에폭시 코팅하여 절연시켜 제작하였다.

2.1.2 실험방법및실험장치

Pb₃O₄ 0, 3, 5, 7 wt.%를 첨가하여 제작한 Zn전극을 40 wt.% KOH 전해액에 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 이 때 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. U.S.A의 Fluke 97를 사용하였다.

Pb₃O₄가 아연 전극의 내식성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분극 실험을 행하였다. 대극으로 백금 전극을 기준전극은 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.

충방전 사이클 시험은 아연 전극과 산화은 전극 각 1개씩을 1개 셀로 구성하여 실험하였고 이 셀을 항온조에 침지하여 실험 온도를 25 ± 2 °C로 유지하였다. 시험편을 침지한 후 초기 10 분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70 분간 방전하고 다시 10 분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10 분간 충전시키는 과정을 1회의 사이클로 하여 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다. 충방전기는 일본 Hokuto Denko 사의 HJ 2010 모델을 사용하였으며 IBM PC를 이용하여 자체 제작한 프로그램으로 충방전 전류와 전압의 변화에 대한 자료를 수집하고 분석하였다.

SEM 실험용 시험편은 Pb₃O₄ 0, 3, 5, 7 wt.%가 혼입된 아연 전극을 각각 40 wt.% KOH 전해액에 침지시켜 침지 후 3, 5, 7일이 경과한 후 밀폐된 건조기에서 실온으로 건조시켜 표면의 SEM 사진을 촬영하였다.

2.2 실험결과

2.2.1 부식전위 측정

일반적으로 전지는 안정적인 기전력을 유지하는 것이 중요하다. Pb_3O_4 는 아연 전극의 내식성을 향상시켜 아연 전극의 용해도를 낮추는 기능을 하는 것으로 알려져 있으나, Pb 이온 자체가 아연 보다 높은 전위 값을 나타내므로 과량이 첨가시 아연 전극의 표면에 전착된 Pb 이온으로 인해 오히려 전지의 기전력이 과도하게 상승할 수 있다.

Fig. 1은 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 40 wt.% KOH 전해액에 침지하여 21일간의 부식 전위를 측정된 결과로서 각 전극의 부식전위가 0.2 ~ 0.8 V까지 상승하였을 보여주고 있다. 이 중 순수한 아연 전극의 경우 가장 낮은 부식 전위값을 나타내었고 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 부식 전위값이 21일간 실험 기간 동안 가장 높게 나타났다. 그러나 순수한 아연 전극과 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 21일간의 전위차는 0.07 V로 전지의 기전력에 미치는 영향이 미미한 것으로 사료된다.

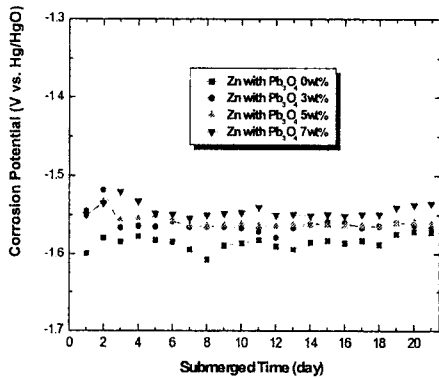


Fig. 1 Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged in 40 wt.% KOH solution with and without Pb_3O_4 for 21 days.

2.2.1 분극곡선의 고찰

Fig. 2는 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb_3O_4 를 혼입하여 제작한 아연 전극을 40 wt.% KOH 용액에서 7일간 침지한 후 측정된 분극 곡선이다. 침지 7일 후는 Pb_3O_4 의 첨가량이 많을수록 활성화 한계전류밀도와 부동태 전류밀도 값이 감소하는 경향을 알 수 있었다. 그리고 Pb_3O_4 5 wt.% 첨가의 경우 부동태 전류밀도 값은 7 wt.%보다 적으나 활성화 한계전류밀도 값은 다른 첨가량에 비해 가장 큰 값을 나타내었다. 따라서 5 wt.%의 첨가량이 내식성 향상과 함께 방전 특성의 향상에 적정치라고 사료된다.

Fig.3은 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb_3O_4 를 혼입하여 제작한 아연 전극을 40 wt.% KOH 용액에서 3, 5, 7일간 침지한 후 측정된 분극 곡선을 Gamry Instrument, Inc.U.K 사의 Echem. analyst 프로그램을 사용하여 Tafel 외삽법으로 분석하여 얻어진 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음극 분극 곡선의 기울기 등을 정리하여 그 결과를 도시한 것이다. Fig. 3에서 3 wt.%와 5 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 부식전위값의 변화가 거의 없었으나 순수 아연 전극과 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수에 따라 그 값이 상승하였으며, 특히 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 7일째 -1,510 mV에서 -1,420 mV로 90 mV 정도 상승하였다.

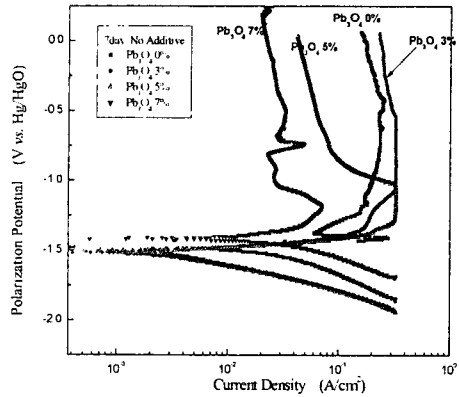


Fig. 2 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 7 days submerged.

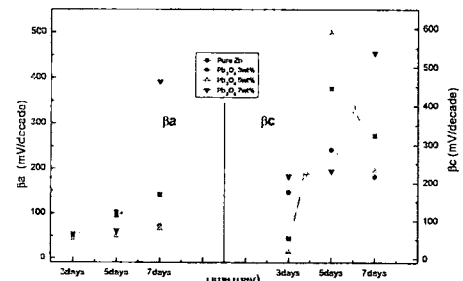
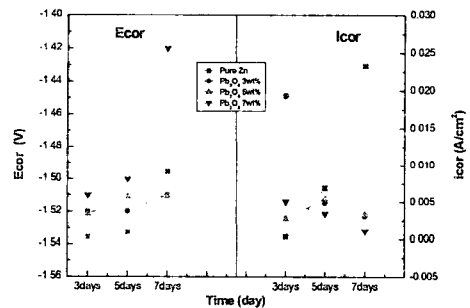


Fig. 3 Variation of polarization properties as a function of submerged days.

부식전류 밀도값은 3 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수에 따라 점차 그 값이 현저하게 감소하였고 침지 5일째에는 부식전류밀도 값이 약간 상승하였으나 침지 일수에 따른 부식전류 밀도값의 변화가 매우 안정적이었으며 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수가 증가함에 따라 부식전류밀도 값이 점진적으로 낮아졌으며 순수 아연 전극의 경우 침지 일수가 증가함에 따라 부식전류밀도 값이 계속적으로 상승하였으며, 침지 5일째와 침지 7일 제에는 가장 높은 부식전류밀도 값을 나타내었다. 따라서 시간이 경과함에 따라 Pb_3O_4 의 내식성 효과가 증대하는 경향을 나타내었다. 그러나 Pb_3O_4 7 wt.%의 경우 침지 7일째 가장 낮은 부식전류밀

도값을 나타내었으나 부식전위값이 90 mV나 상승하여 전체 전기 시스템의 기전력 저하가 발생할 수 있다. 또한 양극 분극 곡선의 기울기 β_a 및 음극 분극 곡선의 기울기 β_c 의 경우에도 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 대체적으로 그 값의 변화가 적었으며, 특히 5 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 매우 안정적인 값을 나타내었다. 반면 순수 아연 전극의 경우 침지 7일 후에 β_a 의 값이 가장 크게 상승하였다. 전반적으로 3 wt.%와 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 안정적인 부식 전류밀도값과 부식전위값을 나타내었으며, 그 중 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 매우 안정적인 전기 화학적인 거동을 보였다.

2.2.3.충방전 가속 사이클 실험

Pb_3O_4 의 첨가량에 따른 내식성의 향상과 함께 충전시의 전압 상승과 방전시의 전압하강에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다. 충방전 실험을 위하여 시험편을 침지한 후 초기 10 분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70 분간 방전하고 다시 10 분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10 분간 충전시키는 과정을 1회의 사이클로 하여 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다.

Fig. 4는 5A의 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.

전반적으로 충방전 가속 수명 시험에서 순수한 아연 전극의 경우 방전 사이클의 진행에 따라 방전 전압값은 큰 폭으로 하강하였으나 Pb_3O_4 가 혼입된 경우 방전, 충전 그리고 회복 전위값 모두 1회에서 5회까지의 사이클 동안 매우 안정적인 값을 나타내었다.

2.2.4.Morphology관찰 및 분석

Fig. 5는 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 40 wt.% KOH 전해질 용액 속에 무부하 상태로 7일간 침지한 후 건조한 다음 350배로 확대하여 구한 전극 표면의 SEM 사진이다.

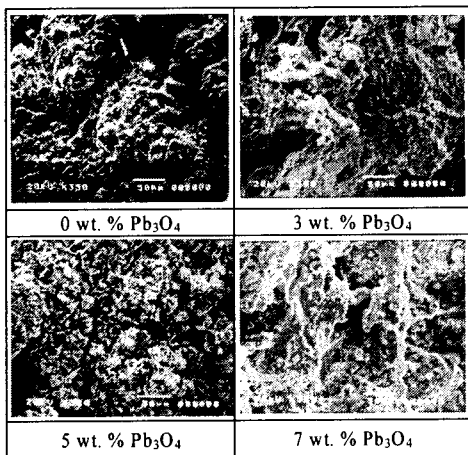


Fig. 5 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with and without Pb_3O_4 after 7 days submerged.

Pb_3O_4 가 첨가된 전극들의 경우 첨가되지 않은 순수한 아연 전극의 표면과 비교하여 비교적 표면의 결정입자가 작으며 침식 정도가 작다는 것을 알 수 있다. 그리고 순수 아연 전극의 경우 표면에 많은 미세 기공이 존재하여 치밀하지 않음을 보여주는데 이것은 전지의 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능을 저하시키는 요인으로 작용하는 것으로 사료된다.

3. 결 론

지금까지 40 wt.% KOH 전해질 용액속에 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 분극 특성과 Tafel 분석, 충방전 특성 및 표면의 SEM 사진을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 부식 전위값은 순수한 아연 전극보다 상대적으로 다소 높은 값을 나타내었으나 전위값의 차이가 크지 않았다.
- 2) 3, 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비해 침지 일수의 경과에 따른 부식전위값의 변화가 안정적이었으며 부식 전류밀도 또한 안정적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 침지 일수가 지남에 따라 부식전류밀도값이 낮아졌으나 침지 7일째에 부식전위값이 3일째보다 90 mV정도 상승하였다.
- 4) 충방전 사이클 실험에서 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 충방전 전압의 변화폭이 거의 없었다.
- 5) SEM 사진의 고찰결과 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극 표면의 결정입자가 침지 일수가 증가하여도 표면입자의 침식 정도가 순수 아연 전극의 경우보다 작았으며 표면 상태 역시 상대적으로 치밀함을 보여주었다.
- 6) 본 실험의 결과 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 특히 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 내식성뿐만 아니라 전지의 안정성 측면에서도 뛰어났다.

[참 고 문 헌]

- [1] Arthur Fleischer, Zn Silver oxide batteries, John Willey & Sons, INC., p.51-57 (1971).
- [2] R. Shivkumar, G. Paruthimal Kalaiganan, T. Vasudevan. Journal of Power Sources, vol.75, p.90-100 (1998).
- [3] J. W. Diggle, A. R. Despic. and J. O' M. Bockris, J. Electrochem. Soc., vol.116, p.1503 (1969).
- [4] A. R. Ault, E. J. Frazer, J. of Applied Electrochemistry, vol.18, p.583 (1988).
- [5] 특허공보(B2), 일본전지, 평4-16905 (1992).
- [6] D. M. McArthur, in D. H. Collins(ed.), Power Source, 3, Oriel Press., p.91 (1971).
- [7] Var Loar, MnO2Symposium I Cleveland Ohio, J. Electrochem, p.47
- [8] Albert Himy, Silver-Zinc Battery: Best practices, Facts and Reflections, Vantage Press, New York p.15, p.35 (1995).