아연의 전기 화학적 산화 환원 반응에 미치는 전해질 농도와 PSTT의 영향

김보겸, 김환래, 강혜진, 고태완, 김홍신, 최동귀, 정순기*
순천향대학교 나노화학공학과
(hamin611@sch.ac.kr*)

Effects of Electrolyte Concentration and PSTT on Electrochemical Zinc Redox Reaction

Po-Gyom Kim, Hwan-Rae Kim, Hye-Jin Kang, Tai-Wan Ko, Hong-Sin Kim, Dong-Gui Choi, Soon-Ki Jeong*
Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University
(hamin611@sch.ac.kr*)

서론

아연은 지구상에 풍부하게 존재하고 재생이 가능한 무독성 금속으로 환경 친화적이며 양호한 전기 화학적 용량(820Ah/kg)을 가지고 있어 일찍부터 1차전지용 음극 재료로 많이 사용되어 왔다. 최근 1차전지의 음극 재료로써 우수한 특성을 나타내는 아연을 2차전지의 음극으로 사용하려는 연구가 진행되고 있는데, 이를 위해서는 충전과 방전이 반복됨에 따라 전극 표면상에 형성되는 수지상 아연의 문제가 극복되어야만 한다. 수지상 아연이란, 방전에 의해 전해질 중에 용해된 아연 이온이 충전에 의해 석출되는 반복적인 전극 반응 과정에서 전극 표면에 생성되는 수지상의 불활성 아연을 의미한다. 이 수지상 아연으로 인하여 충전시 전지 성능이 악화되는 문제점과 함께 아연 전극의 빠른 전기 화학적 반응으로 인하여 아연 활물질의 재배치에 따른 형상 변화와 아연전극의 수지상 아연 생성으로 내부 단락이 일어나 쇼트 현상으로 인한 안전성의 위험과 2차 전지에서의 사이클 수명을 저하시키는 원인이 되고 있다[1]. 이를 해결하기 위해서는 수지상 아연의 문제가 극복되어야만 한다.

본 연구에서는 수지상 아연 생성 반응에 영향을 주는 인자로써 전해질의 농도가 영향을 줄 것이라 생각하여 전해질 농도에 따른 수지상 아연의 억제 효과와 또한 첨가제에 의한 수지상 아연 형성 억제의 가능성을 검토하였다[2].

실험

사이클 특성 및 cyclic voltammetry(CV)의 측정에는 3 전극 셀을 사용하였다. 기준전극으로는 은-염화은(Ag-AgCl) 전극, 상대전극으로는 백금 망, 그리고 작업전극으로는 니켈 판을 사용하였다.

작업전극으로 사용한 니켈 판은 0.1 micron의 Alumina Polishing Suspension을 이용하여 연마한 후, 0.05 micron의 Alumina Polishing Suspension으로 약 2시간 정도 연마를 하였다. 연마 후에 아세톤으로 세척한 후 다시 증류수로 세척하고 건조 시켜 사용하였다.

전해질은pH 5의 $ZnCl_2$ 수용액을 사용하였다. 농도가 다른 여러 전해질 용액(0.02M, 0.1M, 1M, 2M, 3M, 5M)에 첨가제 PSTT(Potassium Sodium Tartrate Tetrahydrat)를 각각 0.01M, 0.02M, 0.03M 첨가하여 사용하였다.

충·방전 효율 실험은 상온 상압의 조건에서 0.4 ㎃/cm^2의 전류밀도로 하였고 100㎂로 10분간 충전한 후, 100㎂로 20분동안 방전하는 것으로 50 사이클을 수행하였다. CV는 -1~0 V(*vs*. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 10㎷/s 주사 속도로 측정하였다.

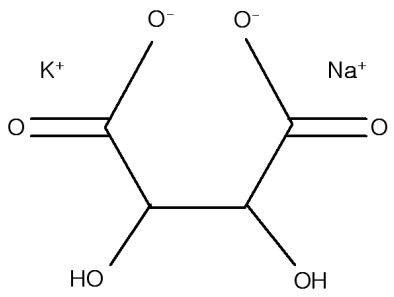

Fig. 1. Structural formula of PSTT.

첨가제에 의하여 전극의 표면 상태가 어떻게 변하였는지를 확인하기 위하여 광학현미경을 사용하여 충·방전 50cycle후의 전극 표면을 관찰하였다.

본 연구에 사용된 첨가제의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 0.02M에서 5M까지 다양한 농도의 전해질 $ZnCl_2$에서 충·방전 사이클 효율 결과를 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이 $ZnCl_2$의 농도가 저 농도인 0.02M 용액에서는 사이클 효율이 10%-20% 정도로 매우 낮은 결과가 얻어졌으며 0.1M 이상의 농도에서는 농도가 높아질수록 충·방전 사이클 효율이 저 농도인 0.02M에 비하여 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 0.1M의 경우에는 거의 90%의 높은 효율을 보이고 있으며 40사이클 이후로 충·방전 사이클 효율이 약간의 감소를 보이고 있다. 1M이상의 고 농도에서는 전해질의 농도를 높일수록 조금씩 사이클 효율이 증가되는 것을 볼 수 있으며 높은 충·방전 사이클 효율이 50사이클까지 거의 그대로 유지되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 아연의 전기화학적 석출/용해 반응이 전해질의 농도에 크게 의존한다는 것을 나타낸다.

앞의 실험에서 낮은 효율을 나타냈던 전해질(0.02M의 $ZnCl_2$)을 이용하여 사이클 특성을 향상시키기 위한 실험을 하였다. 첨가제 PSTT를 선택하여 첨가제 PSTT의 영향에 대해 조사해 보았다. Fig. 3은 낮은 효율을 나타냈던 0.02M $ZnCl_2$ 전해질 용액에 첨가제 PSTT를 첨가하여 얻어진 결과이다. Fig. 3을 통해 첨가제인 PSTT를 첨가함으로써 사이클 효율이 향상되는 것을 알 수 있다. 첨가제가 없을 때에 비하여 첨가제 PSTT를 0.01M

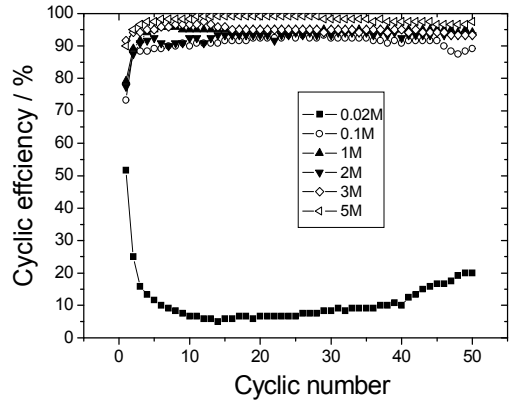

Fig. 2. Cycling efficiencies for the deposition and dissolution of zinc on nickel substrates in different concentrations of $ZnCl_2$ solutions.

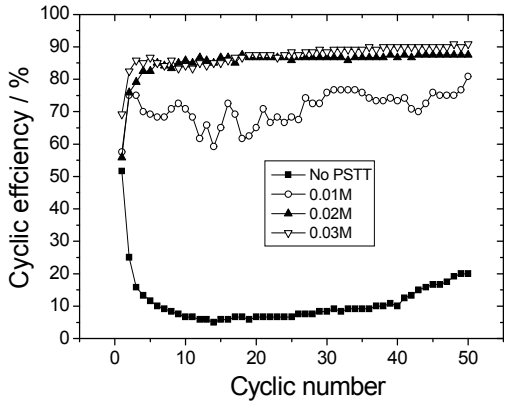

Fig. 3. Cycling efficiencies for the deposition and dissolution of zinc on nickel substrates in 0.02 M $ZnCl_2$ solutions with or without PSTT.

을 넣었을 때 사이클 효율이 70% 전후로 크게 좋아졌다가 첨가제 PSTT를 0.02M과 0.03M을 넣은 것은 약 90%의 효율을 유지했다.

전해질인 $ZnCl_2$의 농도가 높아질수록 첨가제인 PSTT를 더 많이 넣을수록 충·방전 사이클 효율이 높았고 이것은 높은 농도의 전해질과 첨가제가 수지상 아연의 형성과 성장을 억제하여 효율이 좋아지는 것이라 추측된다. 때문에 수지상 아연의 특징을 관찰하기 위하여 전극의 표면을 후에 관찰했다.

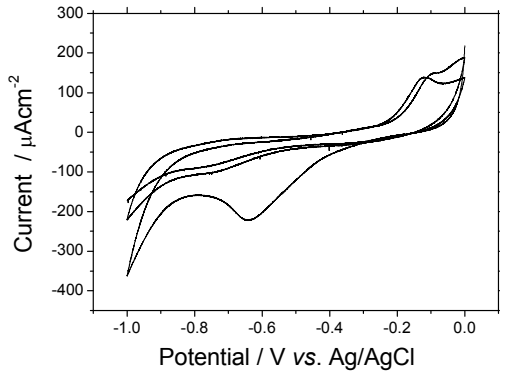

Fig. 4. Cyclic voltammograms of Ni in 0.02 M $ZnCl_2$ without PSTT.

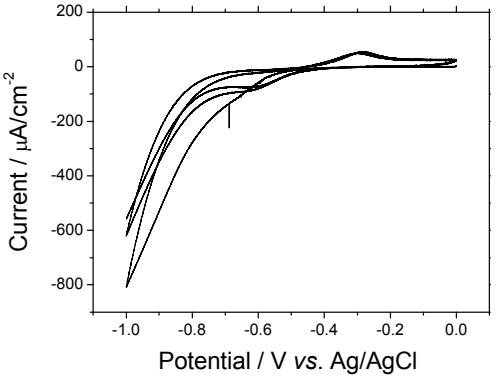

Fig. 5. Cyclic voltammograms of Ni in 0.02 M $ZnCl_2$ with PSTT.

CV 측정은 Fig. 4와 Fig. 5를 보면 볼 수 있다. Fig. 4는 첨가제를 사용하지 않고 전해질 0.02M $ZnCl_2$만을 사용했을 때의 CV 결과이고, Fig. 5는 첨가제인 PSTT 0.02M을 사용했을 때의 CV 결과이다. CV 거동은 PSTT 첨가제를 넣었을 때 Fig. 4에서 Fig. 5로 CV 거동이 변화한 것을 확인 할 수 있다. 첨가제가 없는 $ZnCl_2$의 경우에는 산화 피크가 -0.1V에서 나타났지만 첨가제인 PSTT를 첨가한 경우에는 산화 피크가 -0.3V에서 나타났으며, 환원피크는 -0.65V 정도의 값에서 -0.6V 쪽으로 약간 옮겨갔음을 알 수 있다. 현재로서는 정확한 상관관계를 알 수 없지만, 전해질 용액에 PSTT가 존재하는 경우 산화반응이 영향을 받게 되고, 이것이 수지상 아연의 억제와 관계가 있는 것이라 추측된다.

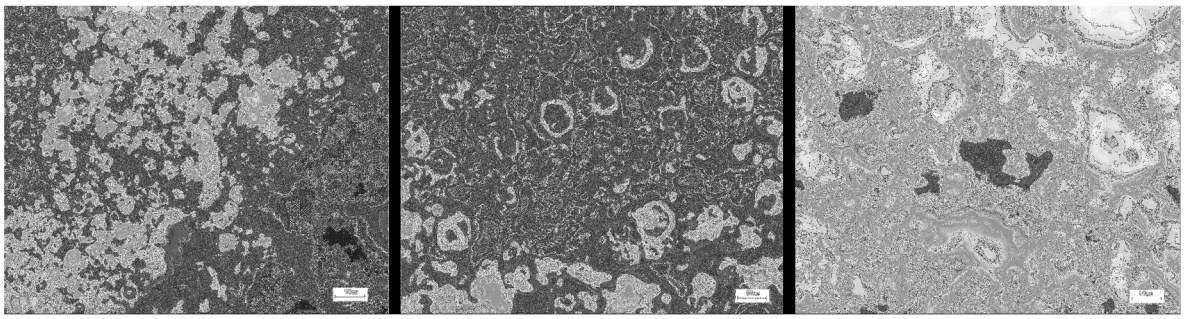

Fig. 6. Optical microscopic images of Ni after 50 cycles in 0.02 M $ZnCl_2$ without PSTT.

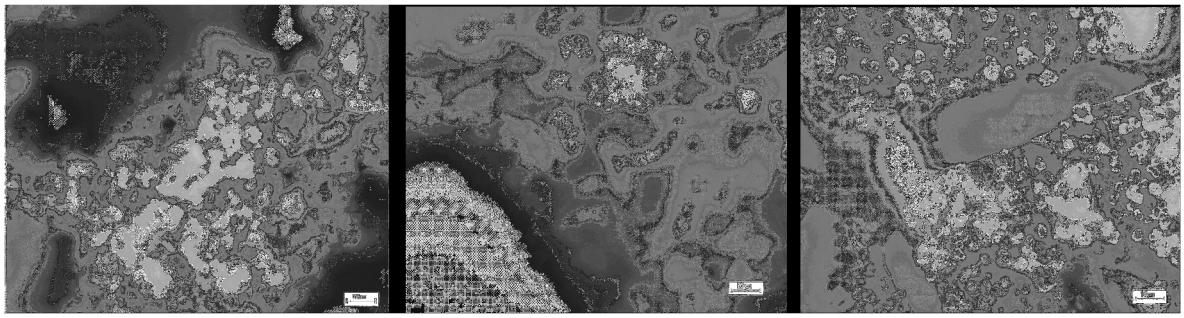

Fig. 7. Optical microscopic images of Ni after 50 cycles in 0.02 M $ZnCl_2$ with 0.01 M PSTT.

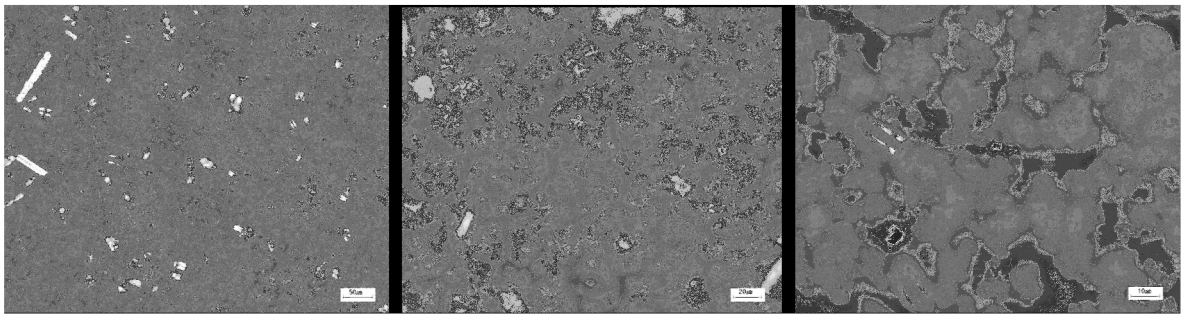

Fig. 8. Optical microscopic images of Ni after 50 cycles in 0.02 M $ZnCl_2$ with 0.02 M PSTT.

50사이클을 충·방전한 전극을 수지상 아연이 씻겨 나가지 않도록 증류수로 가볍게 세척한 후 건조 시켜 광학현미경으로 관찰하였다. 첨가제를 사용함으로써 수지상 아연이 다른 형태로 나타날 가능성을 생각하였기 때문에 첨가제 PSTT를 동일한 농도의 전해질(0.02M $ZnCl_2$)에 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 관찰하였다.

광학현미경으로 관찰한 결과는 PSTT를 첨가하지 않았을 때의 50사이클 충·방전 후 수지상 아연이 전극표면 부분에 불규칙하게 형성되면서 위로 가지처럼 자란 형태로 여러 곳에서 관찰되어졌다. 0.02M의 PSTT를 첨가하여 50사이클 충·방전 후 전극의 표면은 전 부분에서 수지상 아연이 균일하게 형성되어진 것이 관찰되어졌다. 0.01M의 PSTT를 첨가한 경우에는 양쪽의 모습이 조금씩 여러곳에서 관찰되어졌다. 수지상 아연의 모양은 모두 울퉁불퉁한 덩어리의 형태였다. 첨가제를 사용했을 시 첨가제의 양을 증가 시켜감에 따라서 수지상 아연의 성장 정도가 감소된 것도 관찰되어졌다.

이상의 결과로부터, PSTT 첨가제가 수지상 아연의 형성에 영향을 주어 수지상 아연의 성장을 억제 시켰다고 생각되어진다.

참고 문헌

1. “아연 전극의 성능에 미치는 전해질 첨가제의 영향" 한국해양대학교 해사산업대학원, 김창환 (2002).
2. C.-C. Hu, C.-Y. Chang, Materials Chemistry and Physics 86, 195-203 (2004).