

이온전지 및 전자기기용 Zn-Mg 합금의 내변색 특성에 미치는 Zr 기반 전해도금의 효과

황은혜¹ · 윤태호^{2,†} · 김성진^{1,†}

¹국립순천대학교 첨단신소재공학과, 전남 순천시 중앙로 255

²삼성 SDI 중대형전지사업부

(2025년 12월 01일 접수, 2025년 12월 09일 수정, 2025년 12월 10일 채택)

Effect of Zr-Based Electroplating on the Discoloration Resistance of Zn-Mg Alloys for Ion Batteries and Electronic Devices

Eun Hye Hwang¹, Tae Ho Yun^{2,†}, and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials and Metallurgical Engineering, Sunchon National University,

Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

²Samsung SDI Automotive ESS & Battery Business

(Received December 01, 2025; Revised December 09, 2025; Accepted December 10, 2025)

This study examines the impact of Zr-based electroplating on the discoloration behavior of Zn-Mg alloy coatings, which are considered for use in aqueous ion-battery electrodes and electronic components. The as-coated Zn-Mg alloy on steel showed significant surface darkening after being exposed to boiling water, simulating a high-temperature and high-humidity environment. To suppress this surface degradation, a Zr-O-Carbonate composite film was created through electroplating. In this process, Zr-Carbonate complexes were transformed into hydroxides and then dehydrated to produce a protective surface layer. The resulting film, approximately 500 nm thick, effectively reduced discoloration by limiting the formation of oxide species responsible for darkening. This was evidenced by significantly smaller decreases in lightness (L^*) and a more stable surface morphology compared to uncoated samples, even after prolonged exposure. These findings indicate that Zr-based electroplating offers a straightforward and effective approach to enhance the environmental durability of Zn-Mg alloys, potentially expanding their use in energy and electronic device materials.

Keywords: Zn, Zn-Mg alloy coated steel, Blackening, Zr plating, Humid environment

1. 서론

아연(Zn) 및 Zn 기반 합금(Zn-Al-Mg, Zn-Mg 등)은 풍부한 매장량과 우수한 재활용성, 낮은 원가를 바탕으로 다양한 산업 분야에서 활용도가 높다 [1-3]. 특히 에너지 저장 시스템(ESS), 마이크로 모빌리티, 전자기기와 같은 산업에서는 경량성과 경제성뿐만 아니라 안전성, 내식성, 그리고 표면 안정성이 중요한 요구 조건으로 제시되고 있다. 이와 같은 배경에서 Zn 기반 합금은 차세대 에너지 소재(Zn 이온 전지용 음극재) 및 내구성 전자기기 소재로서 주목받고 있으며, 학술적·산업적 측면에서 지속

적인 연구가 이루어지고 있다 [4-6]. 최근에는 Zn에 소량의 합금을 첨가하여 이온전지 전극 표면의 균일한 석출을 유도하고, 과전위를 조절하며, 자기 부식을 완화하려는 전략이 제시되고 있으며, 이를 통해 충·방전 안정성과 장기적 사이클 성능을 동시에 향상시킬 수 있는 가능성이 보고되고 있다 [4,7-8]. 전자기기용 박형·경량 금속 하우징 소재로 Zn 기반 도금강재가 적용될 경우에도 희생양극적 보호 효과 [9-11]를 토대로 일정 수준의 내식성을 제공하며 제품의 신뢰성과 외관 품질에 긍정적 효과를 가져올 수 있다. 하지만 이는 합금의 종류 및 첨가량에 의존하여 장기간 고온·다습한 조건에 노출되는 경우 표면 흑화와 같은 변색 문제가 발생할 수 있다 [9,12]. 이에 따라 미량의 Al과 Mg을 포함한 합금화 전략이나 표면 제어 기술을 통해 내식성을 강화하고 변색을 억제하려는

[†]Corresponding author: sjkim56@scnu.ac.kr, thyun87@knu.ac.kr
황은혜: 연구원, 윤태호: 연구원, 김성진: 교수

연구가 진행되고 있으며, 이는 고내구성·고품질 전자기기용 소재 개발의 핵심 과제로 부각되고 있다.

본 연구에서는 Zn 기반 합금(Zn-Mg) 소재를 대상으로 전극 및 전자기기용 소재로서의 적용을 고려하여 표면 변색 및 변색 억제를 위한 Zr-O-Carbonate 복합피막 기반의 표면처리 기술 성능을 검증하고자 하였다. 이를 통해 Zn 기반 합금의 산업적 적용 확대 가능성에 대한 기술적 통찰을 제시하고, 보다 우수한 성능 및 품질 확보를 위한 향후 연구 방향을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편정보 및 준비

저탄소 기반 냉연강판을 기관으로 하여 스퍼터 에칭(Sputter etching)으로 표면을 세정한 후, 고속 증발법 기반 물리기상증착(Physical vapor deposition, PVD) 공정을 통해 Zn-10 wt% Mg 합금을 코팅하여 시편(코팅층 두께: 1~2 μm)을 제작하였다.

2.2 Zr기반 전해 도금 및 침지실험

고온·다습한 환경 내 노출된 제작시편의 표면 변색 수준을 확인하고자, 시편을 에탄올 내 초음파 세척한 후 100 °C의 증류수에 5 분간 침지하였다. 이후 색차계(SILAB S23-3269-030 Spectrophotometer)를 활용해 침지 전과 후의 명도(L*) 값을 도출하여 비교하였다.

시편 표면의 변색 억제를 위한 표면처리법으로 Zr-O-Carbonate 복합피막의 전해 석출 기술을 적용하였다. 전해액으로는 Ammonium Zirconium Carbonate (AZC) 수용액(약 10 g/L)을 사용하였으며, pH 안정제로 Na₂CO₃ (대략 0.05 M)를 첨가하였다. 시편, SCE, Pt를 각각 작업전극, 기준전극, 상대전극으로 하여 시편에 음극전류 밀도(-50 mA/cm²)를 상온에서 1 분간 인가하는 방식으로 전해 석출을 유도하였다.

2.3 표면분석

전계방사형 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)과 에너지 분산형 분광기(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 활용하여 표면 관찰 및 성분 분석을 수행하였다. 또한, 글로우 방전 분광기(Glow-discharge spectrometer, GDS)를 활용하여 깊이 방향별 성분 분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 흑화 거동

Fig. 1은 본 연구의 대상소재인 Zn-10 wt% Mg 도금

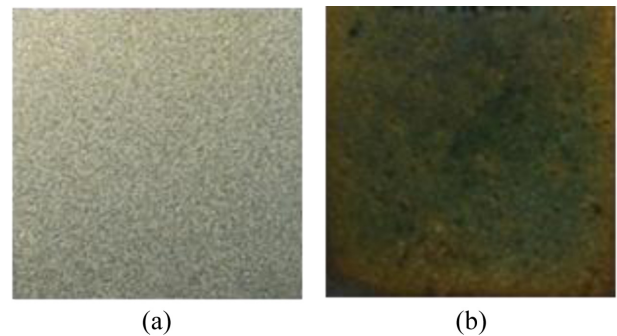


Fig. 1. Surface view of (a) the as-received sample (Zn-Mg coated steel) and (b) the sample after immersion in boiling DI water for 5 min

소재를 100 °C 증류수 내 5 분간 침지하기 전과 후의 표면 변색 수준을 보여주는 것으로, 심각한 수준의 흑화 현상이 나타남을 짐작할 수 있다. 이와 같은 표면 흑화 현상과 관련하여 선행 연구에서는 Zn의 부식(산화) 과정에서 산소 결핍형 ZnO_{1-x} 구조 형성에 따른 밴드갭 변화가 색 변화의 원인으로 지적된 바 있으며 [13], 또한 Zn-Mg 합금의 경우 Mg의 우선 산화 및 Mg계 수산화물의 형성, Zn-Mg 간 금속간화합물 형성 및 광학적 흡수 특성이 변색에 기여하는 것으로 보고되었다 [9].

3.2 Zr-O-Carbonate 피막의 흑화 현상 억제 효과

표면 변색 억제를 위한 다양한 표면처리법이 제안된 바 있다. 대표적으로는 폐녹시수지 기반 피막형성 기술 [14] 및 NaHCO₃ 용액을 이용한 Carbonate 피막 형성법 [9] 등이 있으며, Zr 기반 표면처리의 대표적 선행 기술로는 ZrO₂의 Sol-gel법 [15] 또는 불산계 Zr의 화성 코팅법 [16]이 존재한다. 이와 같은 선행연구에서는 기존 화학적 전처리 방식에서 Cr(VI) 또는 F⁻ 등의 강산성/산화성 피막 형성제 등이 요구되어 기술적용 용이성

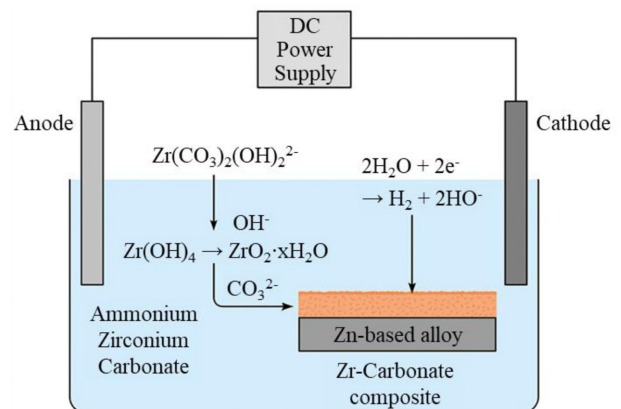


Fig. 2. Brief schematic illustrating the plating process of a Zr-O-Carbonate layer on the sample surface

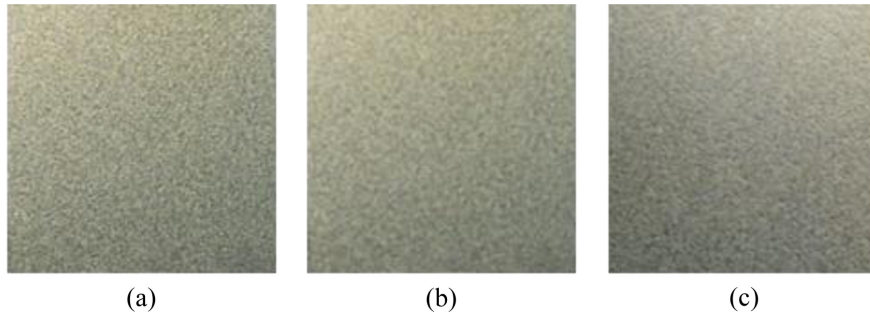


Fig. 3. Surface view of (a) as-received sample (Zn-Mg coated steel), (b) the sample after Zr-based electroplating, and (c) the sample after immersion in boiling DI water following Zr-based electroplating

및 환경적 측면에서 불리함이 지적되고 있다.

반면, 본 연구에서 제시되는 Zr 기반 전해 석출 메커니즘은 다음과 같은 단계로 구성되어 있으며, 이에 대한 간략한 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

- i) 음극 표면 국부 pH 상승: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- ii) 착이온의 수산화물로의 전환: $[Zr(CO_3)_2(OH)_2]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zr(OH)_4 + 2CO_3^{2-}$
- iii) 부분탈수와 Carbonate 이온 결합: $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 \cdot xH_2O \rightarrow Zr-O-CO_3$ 결합 \rightarrow Zr-O-Carbonate 복합 피막

이와 같은 Zr 기반 전해 도금 시편의 표면 흑화 억제 효과를 확인하고자 도금시편을 100 °C의 증류수 내 5분간 침지한 후 표면을 관찰한 결과, Fig. 3와 같이 흑화 현상이 크게 억제되었음을 짐작할 수 있다. 또한, 색차계를 활용한 L* 값의 변화를 토대로 보다 정량적으로 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Zr 기반 전해 도금 시편은 일부 L* 값의 감소가 나타나기는 하지만 미도금 시편 대비 감소폭이 현저히 낮음을 통해 흑화 현상의 효과적 억제가 가능함을 시사한다.

FE-SEM을 활용한 표면관찰 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 표면에는 크고 작은 입자들이 고르게 분포되어 있으며, EDS 분석을 통해 Zr과 O 성분이 일정 함량 검출

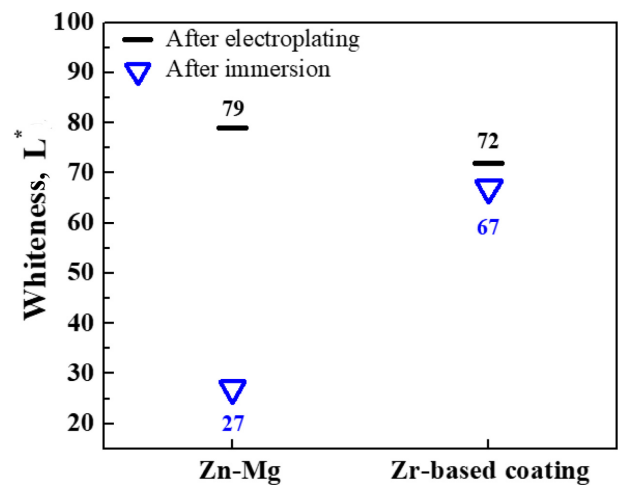


Fig. 4. Comparison of lightness (L*) values before and after immersion in boiling DI water for 5 min between samples with and without a Zr-based deposited film

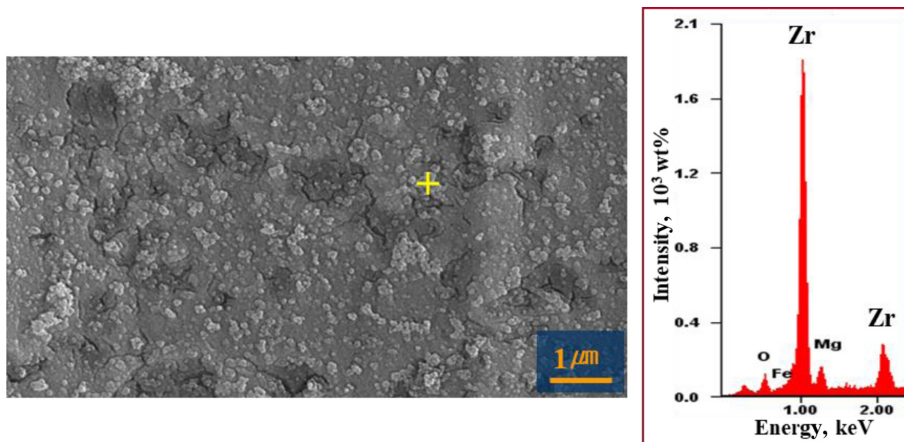


Fig. 5. Surface morphology and EDS analysis of the Zr-based deposited Zn-Mg sample

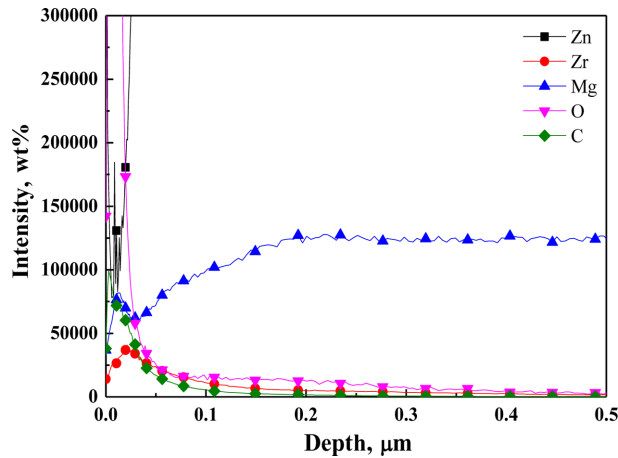


Fig. 6. GDS depth profile of the Zr-based deposited Zn-Mg sample

됨을 확인할 수 있다. 깊이방향별 성분 분석 결과(Fig. 6)로부터 극표면에 국한하여 O, C, Zr 성분의 농화를 추정할 수 있으며, Zr peak의 최대치 절반 수준(Full width at half maximum, FWHM)에 해당하는 폭 기준으로 계산한 결과, 대략 500 nm 두께의 Zr-O-Carbonate 복합피막의 형성을 추측해 볼 수 있다.

결국, 간단한 Zr 기반 전해 석출 피막 형성을 통해 효과적으로 표면 변색 억제 및 장기 수명 향상이 가능하며, 향후 친환경 및 기존공정 적용 용이성 측면에서 잠재적 이점 또한 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 Zn 기반 합금(Zn-Mg)을 대상으로 전극 및 전자기용 소재로서의 적용성 측면에서 표면 변색 억제를 위한 Zr 전해도금의 효과를 분석하였다.

고온-다습한 환경 내 노출 시 소재 표면의 흑화 현상을 억제하기 위해, Zn-10%Mg 도금소재에 전해 도금을 적용하여 Zr-Carbonate 착이온의 수산화물 전환을 유도하는 방식으로 표면에 복합피막을 형성하고자 하였다. 이를 통해 시편 표면에 대략 500 nm 두께로 형성된 Zr-O-Carbonate 복합피막 내 미세입자가 고르게 형성되며, 100 °C의 증류수 환경 내 노출 시에도 산화 억제 효과에 기인하여 흑화 현상이 효과적으로 저감되었다. L* 값의 비교에서도 감소폭이 매우 제한적임을 통해 변색 억제 성능이 정량적으로 입증되었다. 기존 표면처리 공정 대비 친환경적이며, 표면 품질 및 장기 수명 향상의 가능성과 상온 ~ 저온에서 처리 가능한 공정 유연성을 고려해 볼 때, 향후 전극 및 전자기기 산업용 소재로서 적용성이 높을 것으로 판단된다.

Acknowledgement

This research was supported by the Regional Innovation System & Education (RISE) program through the Jeollanamdo RISE center, funded by the Ministry of Education (MOE) and the Jeollanamdo, Republic of Korea (2025-RISE-14-003).

References

1. R. F. Lynch, Zinc: Alloying, thermomechanical processing, properties, and applications, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2nd edition, pp. 9869 - 9883 (2001). Doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01786-1>
2. H. B. Zhao, C. J. Hu, H. W. Cheng, J. H. Fang, Y. P. Xie, W. Y. Fang, T. N. L. Doan, T. K. A. Hoang, J. Q. Xu, and P. Chen, Novel rechargeable $M_3V_2(PO_4)_3$ /Zinc (M=Li, Na) hybrid aqueous batteries with excellent cycling performance, *Scientific Reports*, **6**, 25809 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1038/srep25809>
3. J. Li, Q. Liu, Z. Zhou, Y. Sun, X. Lin, T. Yang, and F. Mo, Challenges and research progress in Zinc anode interfacial stability, *Energies*, **18**, 2592 (2025). Doi: <https://doi.org/10.3390/en18102592>
4. J. Yang, B. Yin, Y. Sun, H. Pan, W. Sun, B. Jia, S. Zhang, and T. Ma, Zinc anode for mild aqueous Zinc-ion batteries: challenges, strategies, and perspectives, *Nano-Micro Letters*, **14**, Article no. 42 (2022). Doi: <http://doi.org/10.1007/s40820-021-00782-5>
5. F. Mo, B. Guo, W. Ling, J. Wei, L. Chen, S. Yu, and G. Liang, Recent progress and challenges of flexible Xn-based batteries with polymer electrolyte, *Batteries*, **8**, 59 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/batteries8060059>
6. A. Pola, M. Tocci, and F. E. Goodwin, Review of microstructures and properties of zinc alloys, *Metals*, **10**, 253 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/met10020253>
7. M. Fayette, H. J. Chang, X. Li, and D. Reed, High-performance InZn alloy anodes toward practical aqueous Zinc batteries, *ACS Energy Letters*, **7**, 1888 (2022). Doi: <http://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00843>
8. X. Zhu, W. Zhang, Z. Peng, L. Pan, B. Li, Z. Zhang, J. Zhu, W. Meng, L. Dai, L. Wang, and Z. He, Zinc-tin binary alloy interphase for zinc metal batteries, *Chemical Engineering Journal*, **499**, 156521 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156521>
9. S. J. Kim, Y. J. Kwak, T. Y. Kim, W. S. Jung, K. Y. Kim,

- Surface darkening phenomenon of Zn-Mg alloy coated steel exposed to aqueous environment at high temperature, *Journal of Materials Research*, **30**, 23 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.356>
10. M. Zhao, S. Feng, F. Hu, H. Geng, X. Li, Y. Long, W. Feng, and Z. Chen, Corrosion studies of temperature-resistant Zinc alloy sacrificial anodes and casing pipe at different temperatures, *Materials*, **16**, 7120 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma16227120>
 11. Z. Guo, Z. Xiao, H. Chen, X. Zhou, P. Wang, J. Luo, Y. Gao, and H. Shang, Review of cathodic protection technology for steel rebars in concrete structures in marine environments, *Applied Sciences*, **14**, 9062 (2024). Doi: <https://doi.org/10.3390/app14199062>
 12. Y. Ren, L. Lu, K. Wang, C. Lin, X. Jin, H. Qian, Study on characteristics and mechanism of blackening behavior under anti-fingerprint coatings of Al-Zn-Mg coated steel sheet, *Corrosion Science and Technology*, **23**, 6 (2024). Doi: <http://doi.org/10.14773/cst.2024.23.6.538>
 13. Y. Lu, Z. Qu, and Y. Jin, Investigation of black tarnished film on zinc plated surface, *Corrosion Science and Protection Technology*, **12**, 273 (2000).
 14. Y. J. Kwak, D. Y. Kim, W. S. Jung, K. H. Nam, D. Y. Lee, S. J. Hong, T. Y. Kim, Y. H. Jung, M. J. Eom, and M. H. Choi, Film formation composition for preventing blackening of steel sheet, and steel sheet having film formed by composition, WO2012134179A2 (2012). <https://patentscope.wipo.int/search/en/WO2012134179>
 15. D. Wang, G. P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, **64**, 327 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
 16. S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, J. Zimmerman, and W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment, *Electrochimica Acta*, **56**, 1912 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.037>