

KOH 용액에서 용액 첨가제 PbO가 Zn의 전착과 용해에 미치는 영향 연구

김 홍 규 · 손 영 수* · 김 광 범
연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of PbO on Electrodeposition and Electrodissolntion of Zn in KOH Solution

Hong Gyu Kim, Young Soo Son*, Kwang Bum Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul

Electrodeposition and electrodisolntion of Zn on Cu electrode were investigated in KOH+ZnO+PbO solutions by using cyclic voltammetry and anodic potential arrest technique. Concentrations of PbO and potential windows in cyclic voltammetry were varied to control Pb coverage on the Cu electrode. The Pb electrodeposit on Cu affected the electrodeposition and the electrodisolntion of Zn and changed morphologies of Zn electrodeposit from polygon to boulder deposit. The Pb deposit on Cu served as a substrate for Zn electrodeposition, causing a shift in cathodic peak potential by 70 mV toward cathodic direction in cyclic voltammogram. With an increase in the amount of the Pb deposit on Cu, anodic part of the cyclic voltammogram split into four current peaks in which the ratio of the first and the second peak currents decreased, whereas the third and the fourth peak currents gradually increased with Pb coverage. The first two anodic peaks corresponded to Zn electrodeposit on Zn and the latter two peaks to Zn electrodeposit on Pb substrate.

1. 서 론

Zn/nickel oxide 이차전지는 우수한 에너지밀도¹⁾ 고출력밀도, 저온특성, 낮은 가격, 무공해 재료의 사용이라는 장점을 가지고 있다. 그러나 전해질인 알칼리 용액에서 Zn전극의 높은 용해도와 빠른 전기화학적 kinetics로 인하여 Zn활성 물질의 재배치에 따른 형상변화(shape change)와 바람직하지 않은 Zn전극의 morphology(den-

drite)의 형성에 기인한 전극의 짧은 수명이 이차전지로서 Zn/nickel oxide전지의 실용화를 늦추고 있다.

Zn전극이 갖는 이러한 문제를 해결하기 위하여 다음과 같은 방법에 의한 첨가제 PbO의 사용이 보고되고 있다.

(i) 전극에 PbO를 첨가한 후 Zn의 전착 용해를 조사하는 방법^{2,3)}

(ii) 전해질에 PbO를 첨가한 후 Zn의 전착 용해를 조사하는 방법⁴⁾

(iii) Pb substrate를 사용하여 Zn의 전착 용

* 삼성종합기술원, 에너지 환경 연구실

해를 조사하는 방법⁵⁾

상기 기존 연구 방법의 문제점은 다음과 같다. (i)의 경우 전극에 첨가된 PbO는 KOH용액에 대해 용해도를 나타내므로 전극과 전해질 모두에 PbO가 존재하여 PbO의 영향을 체계적으로 밝힐 수 없으며, (ii)의 경우 전해질에 첨가된 PbO는 Zn의 전착에 앞서 작업전극상에 Pb로 전착되나, 대부분 연구의 경우 작업 전극상에 전착된 Pb량에 대한 고려가 없이 Zn의 전착, 용해를 조사하였다. 극단적인 예로 작업전극이 모두 Pb로 전착된 상태에서는 (iii)의 경우인 Pb substrate를 사용하여 Zn의 전착 용해를 실시한 것과 동일한 결과가 얻어지리라 판단된다.

따라서 본 연구에서는 작업 전극으로 사용한 Cu, Pb substrate위에 Pb의 coverage를 체계적으로 변화시키며 Zn의 전착/용해 현상을 조사하고자, 용액중에 PbO를 첨가하고 전위영역을 조절하여 연속적인 Pb의 전착과 함께 Zn 전기화학적 거동을 Cyclic Voltammetry, SEM, 그리고 EDS를 사용하여 조사하였다.

2. 실험방법

작업전극으로는 Cu와 Pb(직경 1mm, 순도 99.999%, Johnson Matthey Materials Technology, U.K.)를 사용하였다. Cu전극과 Pb전극은 Epofix (Struers, U.K.)를 사용하여서 mounting하였으며, 2000번 SiC emery paper와 1.0 μ m, 0.3 μ m의 alumina-powder로 연마한 다음 전극 표면을 ethanol을 사용하여 세척하고, 초음파 세척기 내에서 deionized water를 사용하여 세척후 cell에 장입하여 실험하였다.

대전극으로는 Pt전극을 사용하였고, 대전극에서의 반응이 작업전극의 반응에 영향을 미치지 않도록 하였다. 본 연구에서 모든 전위는 Hg/HgO 기준전극에 대해 측정하였다. 또한 기준전극내의 용액은 liquid junction potential을 최소한으로 줄이기 위해 cell의 KOH농도와 같은

9.08 molality(m) KOH 용액을 사용하였다.

용액은 KOH, ZnO 그리고 PbO(EP급, Junsei Chemicals, Japan)와 deionized water를 사용하여 제조하였다. 본 실험에서 사용한 모든 KOH 농도는 9.08m로 고정하였으며 사용한 용액의 조성은 실험결과 및 고찰부분에 표시하였다. 모든 실험은 99.99% Ar 분위기, 25 $^{\circ}$ C에서 실시하였고 전기화학적 특성 측정 장비로는 IM-5d (Zahner Electric, Germany)를 사용하였다.

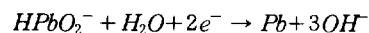
Cyclic Voltammetry 실험에서는 용액의 조성, scan rate, potential window를 변화시키면서 Cu, Pb substrate상에서 Zn의 전착/용해에 따른 전기화학적 거동 변화를 조사하고 Zn, Pb의 전착 상태를 SEM, EDS로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 Cu 그리고 Pb 전극에 대하여 측정한 Cyclic Voltammogram이다. Fig. 1(a)는 9.08m KOH+0.63m ZnO 용액중 Cu전극에 대해 측정한 Cyclic Voltammogram으로 -1.307V_{Hg/HgO}에서 Zn의 dissolution에 해당하는 하나의 anodic current peak를 나타낸다.

Fig. 1(b), (c)의 경우는 Fig. 1(a)에 사용된 기본용액에 PbO를 9.525 $\times 10^{-5}$ m, 2.54 $\times 10^{-4}$ m 첨가시 Cu전극에 대한 Cyclic Voltammogram으로 Fig. 1(a)와 비교하여 Zn의 전착반응은 음의 방향으로 65~70mV_{Hg/HgO}로 이동하였고, Zn 전착층의 용해 반응에 해당하는 전류파형은 -1.315 V_{Hg/HgO}, -1.265V_{Hg/HgO}, -1.2V_{Hg/HgO}의 전위에서 세개의 peak로 분리되었다.

전해질에 첨가된 PbO는 주로 biplumbite ions (HPbO₂⁻)⁶⁾로 존재하며 다음의 전착 반응식⁷⁾에 의해 Pb의 전착이 진행된다.



또한 Hg/HgO 기준 전극에 대한 상기 반응의

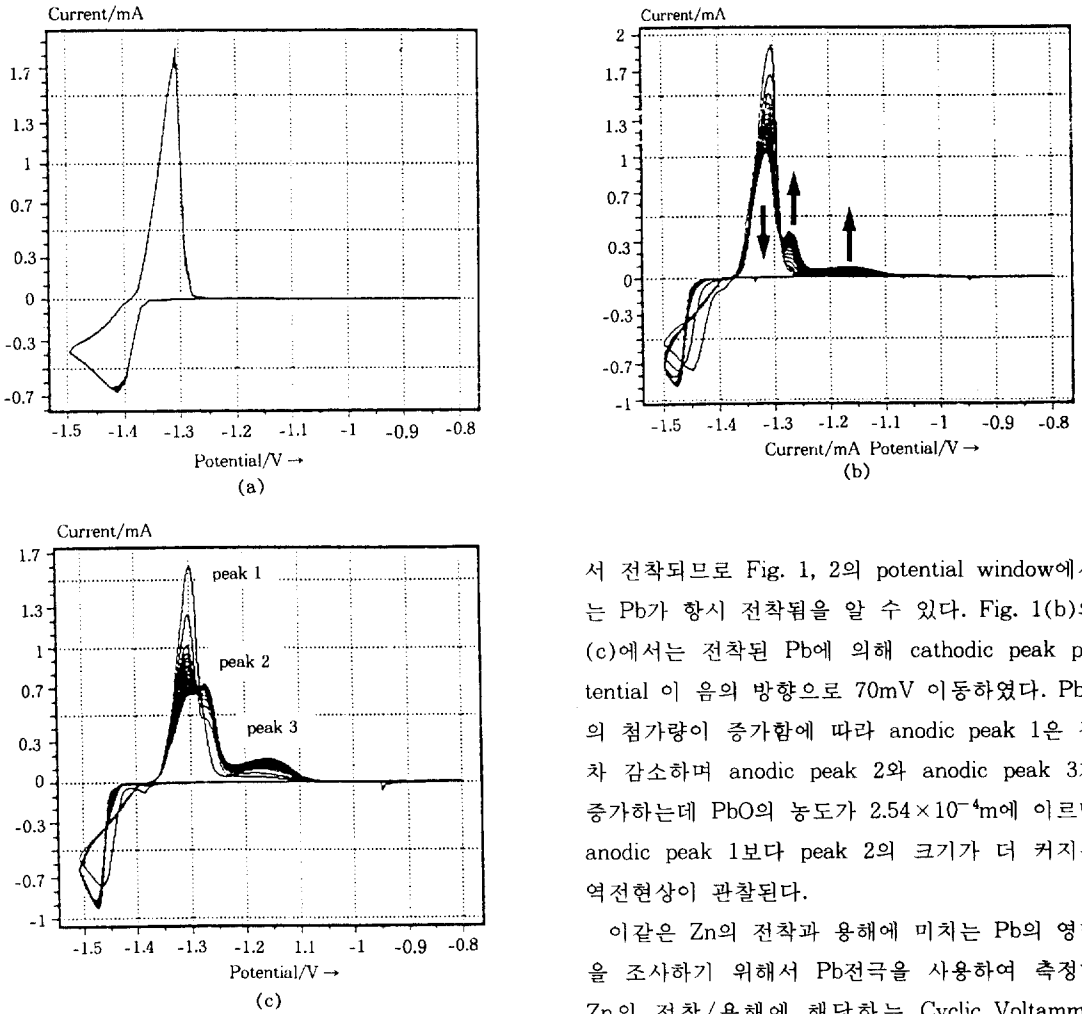


Fig. 1. Cyclic Voltammograms on Cu substrate (-1.5V_{Hg/HgO} ~ -0.8V_{Hg/HgO}, v=20mV/s)
 (a) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO
 (b) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 9.525 × 10⁻⁵m PbO
 (c) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54 × 10⁻⁴m PbO

평형 전위는 다음과 같다.

$$E = -0.637 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HPbO_2^-]}{[OH^-]}$$

Pb는 주어진 실험조건에서 약 -0.771V_{Hg/HgO}에

서 전착되므로 Fig. 1, 2의 potential window에서 Pb가 항상 전착됨을 알 수 있다. Fig. 1(b)와 (c)에서는 전착된 Pb에 의해 cathodic peak potential이 음의 방향으로 70mV 이동하였다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 anodic peak 1은 점차 감소하며 anodic peak 2와 anodic peak 3이 증가하는데 PbO의 농도가 2.54 × 10⁻⁴m에 이르면 anodic peak 1보다 peak 2의 크기가 더 커지는 역전현상이 관찰된다.

이같은 Zn의 전착과 용해에 미치는 Pb의 영향을 조사하기 위해서 Pb전극을 사용하여 측정된 Zn의 전착/용해에 해당하는 Cyclic Voltammogram은 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)는 9.08m KOH + 0.63m Zn용액중에서 Pb전극에 대한 Cyclic Voltammogram으로 용액내에 PbO가 없을 경우에도 anodic current파형이 -1.32V_{Hg/HgO}, -1.27V_{Hg/HgO}, -1.17V_{Hg/HgO}의 전위에서 세 개로 분리되는 것이 관찰되었다. Fig. 2(b), (c)는 Fig. 2(a)에 사용된 전해질에 PbO를 9.525 × 10⁻⁵m, 2.54 × 10⁻⁴m 첨가시 측정된 Cyclic Voltammogram으로 Fig. 2(b)의 경우 -1.27V_{Hg/HgO} -1.17V_{Hg/HgO} 위치에서 전류 peak 크기가 커지고 -1.307V_{Hg/HgO} 위치에서 peak의 크기가 감소하였으며, Fig. 2(c)의 PbO의 농도가 2.54 × 10⁻⁴m 인 경우에는:

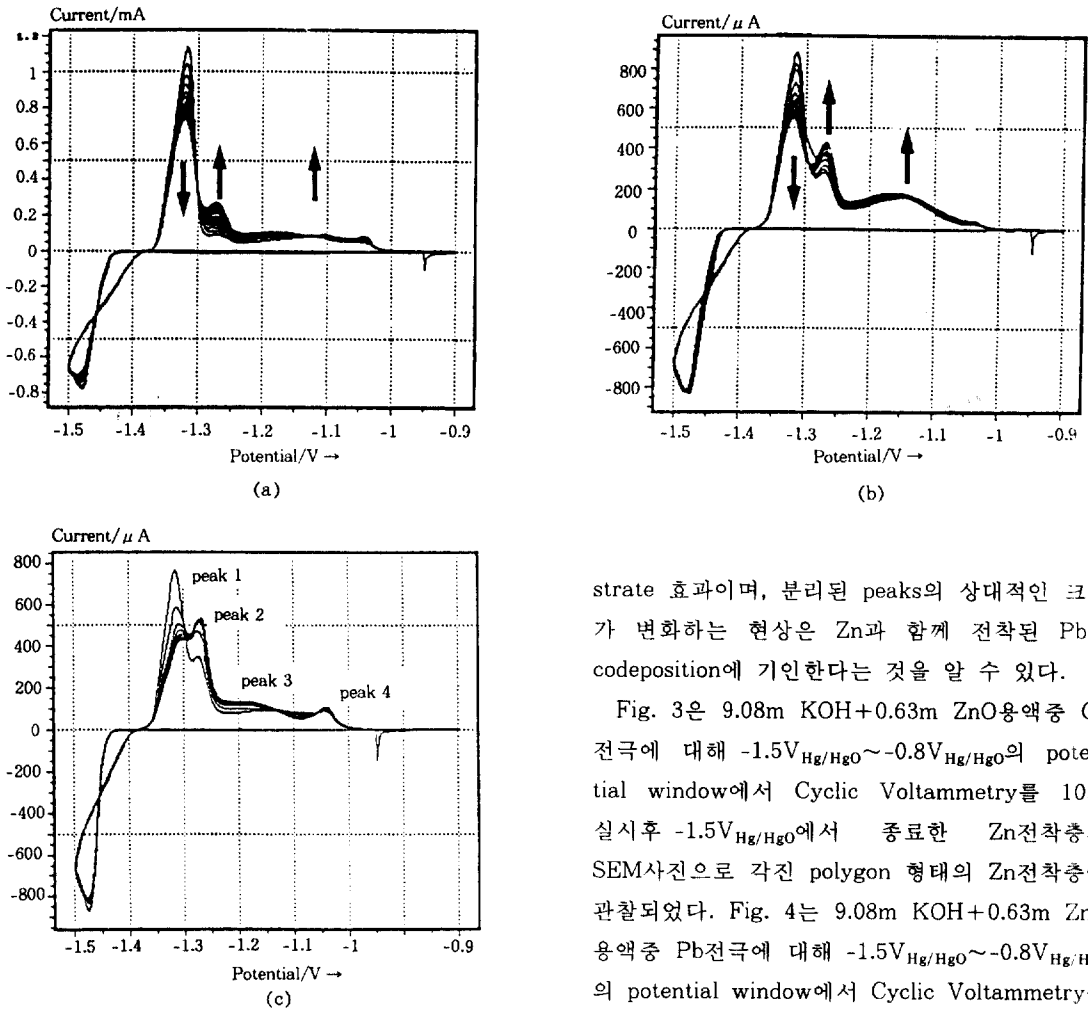


Fig. 2. Cyclic Voltammograms on Pb substrate (-1.5V_{Hg/HgO}~-0.9V_{Hg/HgO}, v=20mV/s)
 (a) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO
 (b) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 9.525 × 10⁻⁵m PbO
 (c) solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54 × 10⁻⁴m PbO

peak 2의 크기가 peak 1의 크기보다 증가하였다. 이로부터 Fig. 1(b), (c)의 경우 Cu 전극과 PbO가 첨가된 용액의 사용시 Zn의 용해에 해당하는 전류 파형이 다수개로 분리되는 현상은 미리 전착된 Pb가 Zn전착에 대해 나타내는 sub-

strate 효과이며, 분리된 peaks의 상대적 크기가 변화하는 현상은 Zn과 함께 전착된 Pb의 codeposition에 기인한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 9.08m KOH+0.63m ZnO용액중 Cu 전극에 대해 -1.5V_{Hg/HgO}~-0.8V_{Hg/HgO}의 potential window에서 Cyclic Voltammetry를 10회 실시후 -1.5V_{Hg/HgO}에서 종료한 Zn전착층의 SEM사진으로 각진 polygon 형태의 Zn전착층이 관찰되었다. Fig. 4는 9.08m KOH+0.63m ZnO 용액중 Pb전극에 대해 -1.5V_{Hg/HgO}~-0.8V_{Hg/HgO}의 potential window에서 Cyclic Voltammetry를 10회 실시후 -1.5V_{Hg/HgO}에서 종료한 Zn전착층의 SEM사진으로 각진 polygon이 관찰되었다.

전해질에 PbO가 첨가되었을 경우 Zn전착층의 morphology 변화를 조사하기 위해 Cyclic Voltammetry실험을 행한후 SEM조직 관찰을 실시하였다. -1.5V_{Hg/HgO}~-0.8V_{Hg/HgO} potential window에서 Cyclic Voltammetry 실험을 행할 경우 Pb는 전체 전위영역에서 계속 전착되므로 cycle 수가 증가되면 전착되는 Pb량도 증가하게 된다. Fig. 5와 6은 9.08m KOH+0.63m ZnO+2.54×10⁻⁴m PbO의 용액 중 Cu, Pb 전극에서 cycle 수 변화에 따른 Zn전착층의 morphology 변화를 나타낸다. Fig. 5는 Cu전극에 대해 -1.5

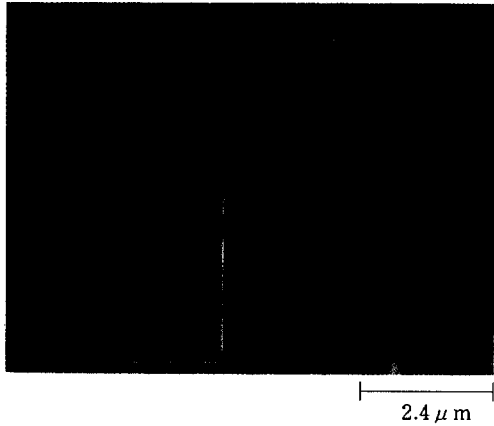


Fig. 3. SEM micrograph of Zn electrodeposit on Cu substrate
(solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification $5000 \times$, $v=5\text{mV/s}$)

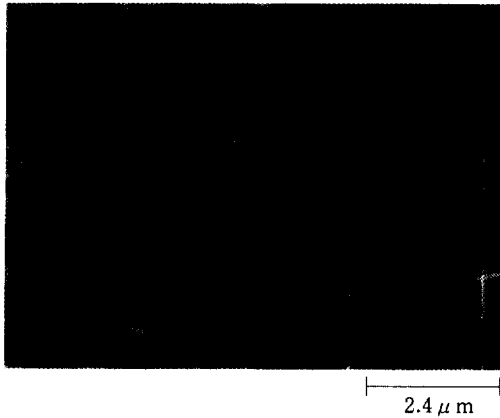


Fig. 4. SEM micrograph of Zn electrodeposit on Pb substrate
(solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification $5000 \times$, $v=20 \text{ mV/s}$)

$V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 의 potential window에서 Cyclic Voltammery를 각각 1 cycle, 5 cycles, 10 cycles 실시후 형성된 Zn의 전착 형태를 나타낸다. Cyclic Voltammogram의 변화는 Fig. 1(c)에 표시된 바와같이 cycle이 반복됨에 따라 anodic peak 1의 크기가 점차 감소하고 peak 2,

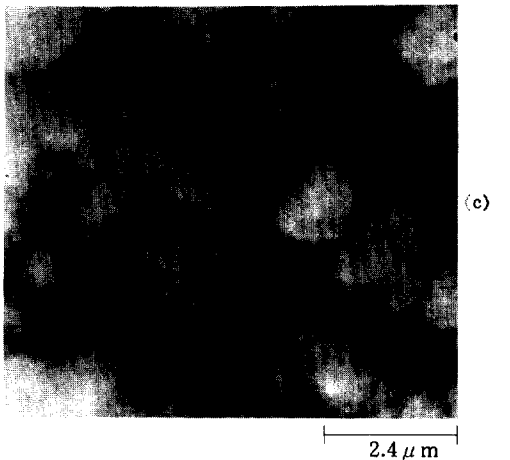
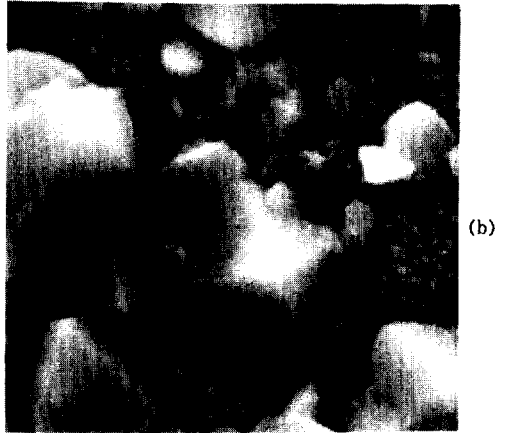
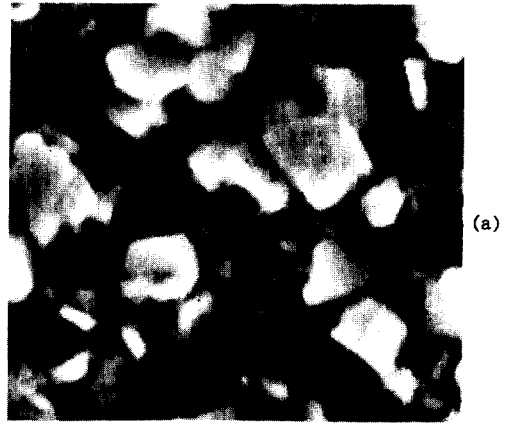


Fig. 5. SEM micrographs of Zn electrodeposit on Cu substrate (solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + $2.54 \times 10^{-4}\text{m PbO}$, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification $5000 \times$, $v=20 \text{ mV/s}$)
(a) 1cycle (b) 5cycles (c) 10cycles



Fig. 6. SEM micrographs of Zn electrodeposit on Pb substrate (solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54×10^{-4} m PbO, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification 5000 \times , $v=20$ mV/s) (a) 1cycle (b) 3cycles (c) 6cycles

peak 3의 크기가 증가한다. Cycle 반복에 따라 peak 2의 크기가 peak 1의 크기보다 커지게 되며 이에 따른 Zn deposit의 morphology변화는 각진 polygon 형태에서 둥근 boulder 형태로 변화한다.

Fig. 6은 Fig. 5의 경우와 동일한 용액중 Pb전극에 대해 $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ potential window에서 Cyclic Voltammetry를 각각 1 cycle, 3 cycles, 6 cycles 실시후 형성된 Zn의 전착 형태를 나타낸다. Cyclic Voltammogram의 변화는 Fig. 2 (c)에 나타난 바와 같이 cycle이 반복됨에 따라 peak 1의 크기가 감소하고 peak 2, peak 3의 크기가 증가하여 peak 2의 크기가 peak 1보다 커져서 역전되는 상황은 Fig. 1(c)와 유사하다. Fig. 6(b)의 SEM사진은 Pb전극에 수직하게 전착된 Zn층이 polygon 형태에서 boulder형태의 Zn으로 변화되어가는 과정을 나타낸다.

Fig. 5와 Fig. 6은 $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ potential window에서 Cu, Pb substrate에 대해 Zn의 전착/용해를 포함하는 Cyclic Voltammetry를 수행할때 cycle변화에 따른 Zn전착층의 morphology 변화를 나타낸 것으로 polygon에서 boulder의 Zn전착층으로 바뀌게 됨을 알 수 있는데 이러한 morphology의 변화는 Zn의 전착시 Pb의 codeposition⁹⁾에 의해 발생하는 것이며, Pb가 우선 성장 위치에 전착하여 Zn의 지속적인 성장을 억제하고 새로운 결정의 형성을 유도하기 때문이다. 이와같이 PbO는 Zn의 성장을 제한하여 둥글고 불규칙한 edge를 갖는 boulder형태의 전착층을 형성하는데 기여하게 된다. Zn dendrite의 형성은 linear diffusion control하에서의 pyramidal type growth⁹⁾에 의해 시작되므로 전해질에 PbO가 첨가되면 dendrite형성을 억제시킬 수 있음을 알 수 있다. F. Mansfeld와 S. Gilman⁸⁾은 전해질에 Pb 이온의 첨가시 형성된 Zn 전착층의 morphology는 매우 작은 결정으로 구성된 rounded tip을 가진 compact cylinder 모양으로 Pb 이온을 첨가하지 않았을때 나타났던 dendrite가 사라졌다

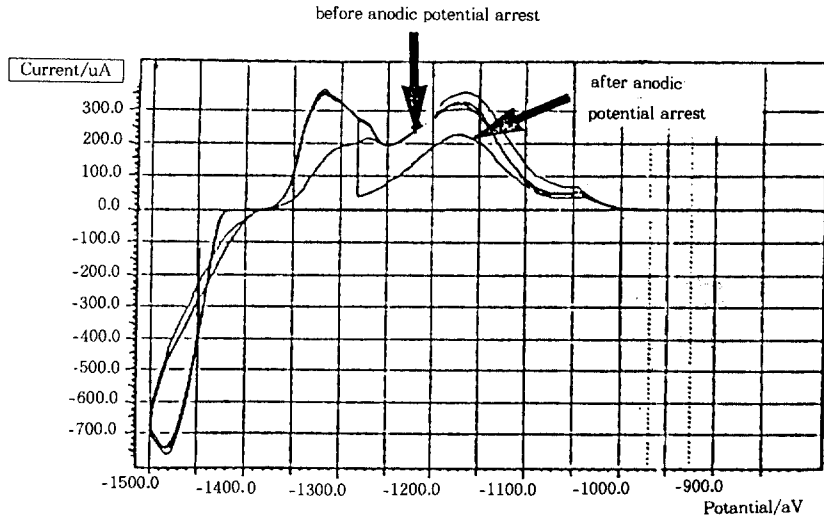


Fig. 7. Cyclic Voltammogram on Pb substrate with anodic potential arrest at $-1.28V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ ($-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, $v = 20\text{mV/s}$, solution : $9.08\text{m KOH} + 0.63\text{m ZnO} + 2.54 \times 10^{-4}\text{m PbO}$)

고 보고하고 있다. 이것은 Pb가 우선 성장 위치에 전착하여 Zn결정의 계속적인 성장을 억제하여 새로운 grain의 생성이 촉진되었기 때문으로 판단된다. 결과적으로 억제 효과가 큰 첨가제를 첨가하면 미세한 grain size와 균일한 전착층을 얻을 수 있게 된다. 이와같이 전해질에 PbO가 첨가되면 Zn의 morphology는 PbO의 함량에 의존하게 되는데 PbO는 전해질에서 HPbO_2^- 로 존재⁶⁾하며 HPbO_2^- 의 흡착(specific adsorption)은 diffusion layer의 변화¹⁰⁾를 초래하고 Pb이온은 Zn의 전착시 kinetic parameter에 영향을 주어 형성되는 morphology에 변화를 유발한다. Pb의 농도가 10^{-4}m 정도에서 Zn의 전착층은 치밀한 boulder를 형성하지만 Pb 이온의 농도가 10^{-3}m 이상이 되면 Zn dendrite의 형성은 억제되나 Pb의 dendrite¹¹⁾가 형성될 수 있다.

Cyclic Voltammetry수행시 Pb의 substrate효과와 Pb와의 codeposition에 의해 서로 다른 상태로 형성된 Zn 전착층이 anodic dissolution시 다수개의 peaks로 구성된 전류 파형을 나타낸다고 생각되어 peak 1, peak 2, peak 3에 해당하는 Zn전착층을 선택적으로 녹여내고자 Fig. 7과 같은 실험

을 실시하였다. Fig. 7은 $9.08\text{m KOH} + 0.63\text{m ZnO} + 2.54 \times 10^{-4}\text{m PbO}$ 용액 중 Pb전극에 대해 $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ potential window에서 Cyclic Voltammetry를 9 cycles 실시후 마지막으로 10번째 anodic cycle의 $-1.28V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 anodic potential arrest를 실시하여 전류가 $50\mu\text{A}$ 이하로 될때까지 peak 1, peak 2에 해당하는 Zn전착층을 anodic dissolution시킨후 peak 3만의 Zn전착층이 남도록하여 측정된 Cyclic Voltammogram을 나타낸다.

Fig. 8은 $9.08\text{m KOH} + 0.63\text{m ZnO} + 2.54 \times 10^{-4}\text{m PbO}$ 용액 중 $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 의 potential window에서 9 cycles동안 Cu전극에 대해 Cyclic Voltammetry를 수행한 후 마지막 anodic cycle의 $-1.315V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, $-1.265V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, $-1.2V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 의 전위에서 각각 anodic potential arrest 실시후의 Zn전착층의 SEM사진을 나타낸다. Fig. 8 (a)는 Cu substrate위에 Cyclic Voltammetry를 10 cycles 수행시 전착된 boulder형태의 Zn 전착층이며 (b)의 $-1.315V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 potential arrest를 실시한 경우는 각진 형태인 Zn polygon의 형성이 서로의 경쟁적 성장에 의해서 억

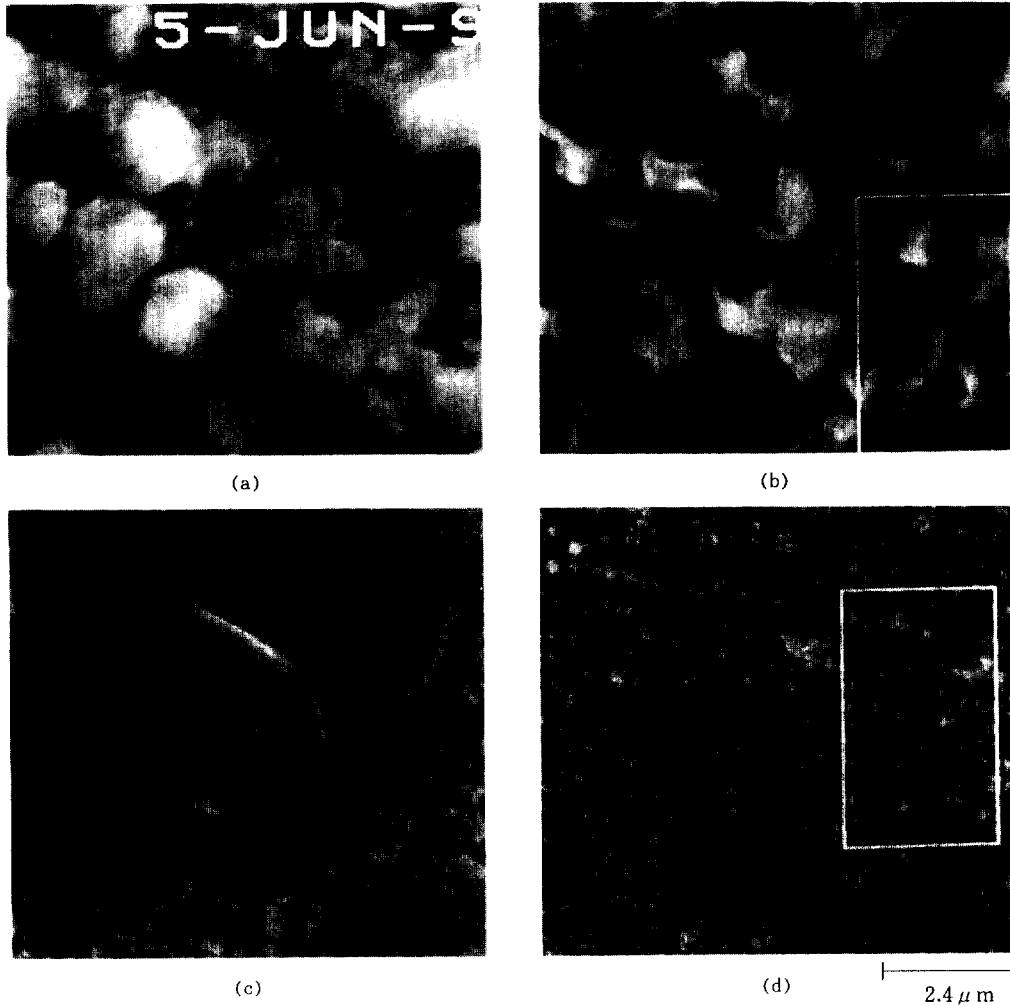


Fig. 8. SEM micrographs of Zn electrodeposit on Cu substrate (solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54×10^{-4} m PbO, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification 5000 \times , $v=20\text{mV/s}$)

- (a) just before anodic dissolution
- (b) anodic potential arrest at $-1.315V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$
- (c) anodic potential arrest at $-1.265V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$
- (d) anodic potential arrest at $-1.2V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$

제되고 Pb의 codeposition에 의해 새로운 Zn polygon의 형성을 촉진시켜 미세한 Zn전착층이 이루어진 것이라 생각된다. (c)의 $-1.265V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 potential arrest를 실시한 경우 각진 polygon형태의 Zn이 미세한 Zn결정위에 자리잡고 있는 것이 관찰된다. (d)는 $-1.2V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 po-

tential arrest를 실시한 경우 Cu기저위에 미세한 Pb와 Zn이 혼합되어 존재하는 것이 보인다. 주어진 potential window에서 Cyclic Voltammetry 수행시 전극 전위가 음의 방향으로 이동하면 Zn의 전착에 해당하는 전류밀도가 증가하여 Pb보다는 Zn의 전착분율이 커지고 전

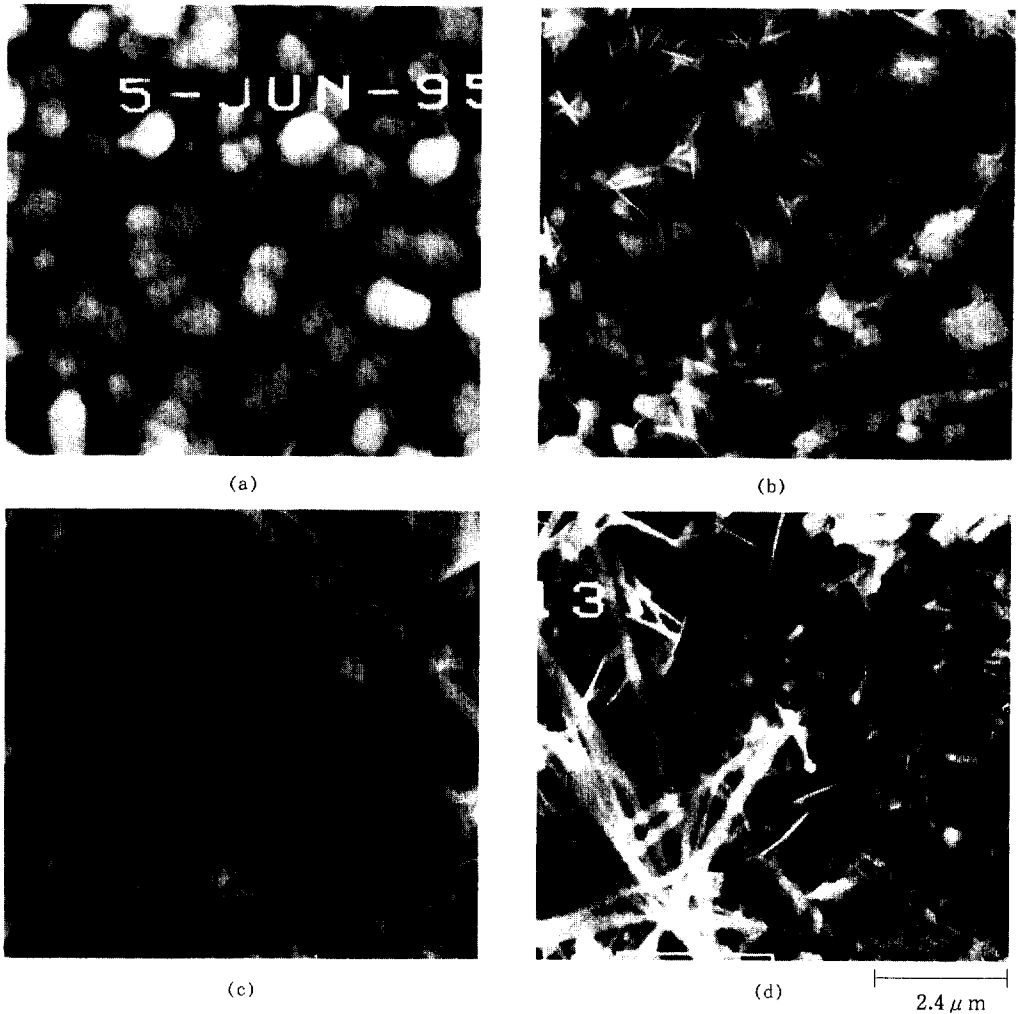


Fig. 9. SEM micrographs of Zn electrodeposit on Pb substrate (solution : 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54×10^{-4} m PbO, potential window : $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$, magnification 5000 \times , $v=20\text{mV/s}$)

- (a) just before anodic dissolution
 (b) anodic potential arrest at $-1.32V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$
 (c) anodic potential arrest at $-1.27V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$
 (d) anodic potential arrest at $-1.17V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$

극전위가 이보다 양의 방향에 위치할 경우에는 Zn전착에 해당하는 전류밀도가 작아져서 상대적으로 Pb에 대한 Zn의 전착분율이 감소한다. 따라서 (a), (b), (c), (d)와 같은 morphology가 얻어진 이유는 cathodic cycle의 후기에 형성된 표면전착층에 존재하는 Pb분율이 증가에 형

성된 전착층과 비교하여 작기 때문이라 판단된다.

Fig. 9는 9.08m KOH + 0.63m ZnO + 2.54×10^{-4} m PbO용액중 Pb전극에 대해 $-1.5V_{\text{Hg}/\text{HgO}} \sim -0.8V_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ potential window에서 9 cycles동안 Cyclic Voltammetry를 수행한후 마지막 anodic cycle의

-1.32V_{Hg/HgO}, -1.27V_{Hg/HgO}, -1.17V_{Hg/HgO}의 전위에서 anodic potential arrest 후의 Zn 전착층의 SEM 사진을 나타낸다. Fig. 9(a)는 Pb substrate에 대하여 Cyclic Voltammetry를 10 cycles 수행시 전착된 Zn의 morphology로 다결정 조직의 등근 전착층이 형성되었으며 (b)의 -1.32V_{Hg/HgO}에서 potential arrest를 실시한 경우에는 각진 형태인 Zn polygon의 형성이 서로의 경쟁적 성장에 의해서 억제되고 Pb의 동시전착에 의해 새로운 Zn polygon의 형성되어 미세한 Zn 전착층을 나타낸다. (c)의 -1.27V_{Hg/HgO}에서 potential arrest를 실시한 후엔 anodic peak 1, anodic peak 2에 해당하는 전착층은 용해되고 anodic peak 3에 해당하는 전착층이 남아 있는데 각진 polygon 형태의 Zn이 많이 발견된다. 또한 Zn과 Pb로 이루어진 길쭉한 침상조직이 부분적으로 관찰되는데 EDS 측정결과에 의하면 침상조직은 대부분이 Pb이고 소량의 Zn으로 구성되어 있다. (d)의 -1.17V_{Hg/HgO}에서 potential arrest를 실시한 결과 미세한 Zn과 Pb의 전착층이 관찰되었으며 특히 Pb는 기지에서 침상 형태로 형성되었다. 이는 용액내에 첨가된 PbO가 10⁻⁴m 이상 첨가되는 경우 Pb만의 dendrite¹²⁾가 형성될 수 있다는 문헌의 보고와 연결하여 설명할 수 있다. 그 이외 구역에서는 표면 기관위에 조밀하게 형성된 Pb와 소량의 Zn이 관찰된다. Cathodic cycle에서 전류밀도가 증가하면 Pb보다는 Zn의 전착분율이 커지고 전류밀도가 작을 경우엔 상대적으로 Pb에 대한 Zn의 전착분율이 감소하며, 이로 인해 Zn 전착층이 morphology 변화가 유발된다고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 KOH 용액중에 첨가된 PbO가 Zn의 전착과 용해에 미치는 영향을 PbO의 농도와 potential window를 변수로 하여 Cu, Pb 전극 위에 전착된 Pb의 coverage를 변화시키며 Cy-

clie Voltammetry를 사용하여 조사하였고, 이와 함께 SEM, EDS를 사용하여 전기화학적으로 형성된 Zn 전착층을 분석하였으며, 이로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. KOH + ZnO 용액중 Cu 전극에 대한 Cyclic Voltammogram은 Zn 전착에 해당하는 하나의 cathodic current peak와 Zn의 용해에 해당하는 하나의 anodic peak로 구성되었다.

2. KOH + ZnO + PbO 용액중 Cu 전극 사용시 전극표면에 Pb의 coverage가 증가함에 따라 Zn의 anodic dissolution에 해당하는 전류파형이 3개의 전류 peak로 분리되고, 전착 전위는 70mV 음의 방향으로 이동하였다. 이는 Zn의 전착에 대한 Pb의 substrate effect에 기인한다. Cycle이 증가함에 따라 Zn 전착층의 morphology는 polygon 형태에서 등근 형태의 boulder로 변화하였으며, 이는 Zn과 Pb의 codeposition에 의해 dendrite의 초기 형태인 polygon 형상이 억제되고 등근 형태로 Zn의 전착 양상이 변화하기 때문이다.

3. KOH + ZnO 용액중 Pb 전극에 대해 Cyclic Voltammetry 수행시 anodic voltammogram이 4개의 anodic peak로 분리되었고 동일한 용액중 Cu 전극의 경우와 비교하여 Zn의 전착 전위가 음의 방향으로 -70mV 이동하였으며 이같은 현상은 Zn 전착에 대한 Pb의 substrate effect에 기인한다.

4. KOH + ZnO + PbO 용액중 Cu 전극상에 Pt의 coverage가 증가함에 따라 Zn의 anodic dissolution에 해당하는 Cyclic Voltammogram은 3개의 전류 peak로 분리되며, 연속되는 cycle에 따라 peak 1과 peak 2의 전류 크기비가 감소하였다. 또한 동일한 용액중 Pb 전극에 대해서는 Pb의 coverage가 증가함에 따라 Zn의 anodic dissolution에 해당하는 Cyclic Voltammogram은 4개의 전류 peak로 분리되며, 연속되는 cycle에 따라 peak 1과 peak 2의 전류 크기비가 감소하였다. 이같은 전류 peak 크기의 역전 현상은 연속된 Pb

의 전착과 Pb의 codeposit 효과로 인한 Zn전착층의 morphology변화에 의해 유발된다.

5. 용액중에 PbO가 존재시 Pb전극, Cu전극에서 관찰되는 anodic cyclic voltammogram의 anodic peak 1과 peak 2는 Pb와 함께 codeposit된 bulk Zn의 용해에 해당한다. Cu전극의 경우 anodic peak 3와 Pb전극의 경우 anodic peak 3와 4는 Zn과 Pb전착층 SEM사진의 분석결과 Pb상에 전착된 Zn의 용해에 해당한다.

후 기

“이 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 학술 연구 조성비에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다”

참 고 문 헌

1. James T. Nichols, Frank R. Mclarmon and Elton J. Cairns, Chem. Eng. Commu. Vol.37 pp 355, 1985.
2. Toshiyuki Maki, Masaru Fujita, Hideo Takahashi, Tetsuo Ino, U. S. P. 3, 816, 178, June 11, 1974.
3. R. Ichino, C. Cathet, R. Wiart, J. of Applied Electrochemistry 25 (1995) 556.
4. E. J. Frazer, J. Electrochem. Soc., Vol 135, No. 10, October 1988, p. 2465.
5. J. McBreen, M. G. Chu and G. Adzic, J. Electrochem. Soc Vol. 128, No. 11, November 1981, p. 2287.
6. R. W. Powers, J. Electrochem. Soc., Vol. 118, No. 5, May 1971, p. 685.
7. Z. Mao, S. Srinivasan, A. J. Appleby, J. of Applied Electrochemistry 22 (1992) 693.
8. F. Mansfeld and S. Gilman, J. Electrochem. Soc., Vol 117, No. 9, September 1970, p. 1154
9. J. W. Diggle, A. R. Despic. and J. O' M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 116, 1503 (1969).
10. D. Elliott, J. Electroanal. Chem., 22, 301 (1969).
11. John W. Diggle and A. Damjanovic, J. Electrochem. Soc., Vol. 119, No. 12, December 1972, p. 1649.
12. D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., Vol. 106, No 1, 1958, p. 66.