

Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH 용액에서 다결정 Ag 전극의 전기화학적 거동

허태욱[†] · 공영경 · 정원섭*

국방과학연구소 추진원팀

*부산대학교 재료공학과

(2004년 11월 17일 접수 : 2004년 12월 21일 채택)

Electrochemical Behaviors of Polycrystalline Silver Electrodes in 8 M KOH Solutions Containing Bi₂O₃

Tae-Uk Hur[†], Yeong-Kyung Kong, and Won-Sub Chung*

Propulsion Source Team, Agency for Defence Development, Chinhae, 645-600, Korea

*Division of Material Science & Engineering, Pusan National University, 609-735 Busan, Korea

(Received November 17, 2004 : Accepted December 21, 2004)

초 록

Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH 용액에서 다결정 Ag 전극의 전기화학적 거동과 생성된 산화물들의 미세조직 변화를 분석하였다. Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH 용액에서 Ag 산화물뿐만 아니라 새로운 Ag-Bi-O 화합물들이 생성되는 것을 알 수 있었다. Ag(I) 산화물 생성 전위 영역에서는 Ag₂O 이외에, Ag-Bi-O 화합물이 핵 생성과 3D성장 과정에 의해서 생성되고, Ag(III)산화물 생성 전위 영역에서는 AgO 뿐만 아니라 새로운 Ag-Bi-O 화합물들이 핵 생성과 3D 성장 과정에 의해서 생성되었다. Ag(I) 산화물 생성 전위에서 두 가지 형상의 Ag(I) 산화물이 생성되는 것을 SEM 조직에 의해 관찰하였다.

Abstract : The electrochemical behaviors of polycrystalline silver electrodes in 8 M KOH solutions containing Bi₂O₃ were studied under various conditions by cyclic voltammetry, potentiostatic and galvanostatic techniques as well as the morphology of the silver oxide structures by SEM. It was found that three new compounds comprising silver, bismuth, and oxygen as well as Bi₂O₃, Ag₂O and AgO were formed during the electrochemical oxidation of silver. In addition, the potentiostatic current transients were characterized by the appearances of the first current peaks corresponding to the formation of silver oxides, and the second current peaks corresponding to the Ag-Bi-O compounds, indicating the presence of the nucleation and 3D growth mechanism, in the potential regions of Ag₂O and AgO, respectively. Microscopic examinations showed that two types of silver (I) oxide morphologies are formed in the potential region of Ag₂O.

Key words : Silver electrode, Bismuth oxide, Electrochemistry, 3D Nucleation, Silver bismuth oxygen compound.

1. 서 론

알칼리 용액에서 Ag의 산화물 생성 과정 및 전기화학적인 거동은 Ag 산화물이 상업용, 군사용 및 우주 산업 등 여러 분야에서 고전류 방전용 비축형 아연 산화물 전지 및 알루미늄 산화물 전지 등에 널리 사용되기 때문에 많은 연구가 수행되어 왔다.

AgO 산화물은 열역학적으로 불안정하여 장기 보존시 Ag₂O로 분해되어, 비축형 전지의 성능을 감소시키는 것으로 알려져

있다. 특히, 전기화학적으로 제조된 AgO는 화학적으로 제조된 AgO 보다 더 빠르게 분해되기 때문에 해결되어야 할 문제점으로 지적되고 있다.

지금까지 AgO의 안정성에 관해서 많은 연구가 발표되어 왔다.¹⁻⁵⁾ Dirkse 등은⁶⁾ 산화되지 못하고 남아있는 Ag 금속은 AgO의 분해속도를 증가시키는 것으로 보고하였다. 알칼리 전해액에 Al₂O₃를 첨가하면 산소 발생을 억제시킨다는 연구 결과와⁷⁾ KOH 전해액에 ZnO를 첨가시키면 AgO에서 Ag₂O로 되는 분해속도가 감소되고, Ag로 환원되는 것을 방해한다는 연구 결과도⁸⁾ 보고 되었다. Cahan은⁹⁾ 납 산화물을 첨가하여 Ag 산화물 입자 표면에 silver plumbate(Ag₃PbO₆) 피막을 생성시키면

[†]E-mail: tuhur@yahoo.co.kr

알칼리 전해액에서 AgO의 분해속도는 감소된다고 제시하였다. Ohya 등은¹⁰⁾ Cd와 Te 이외에 Tl, Hg, Pb, Ge, Zn, Al 및 Se 중의 하나의 성분과 함께 AgO 산화물이나 알칼리 전해액에 첨가시키면 AgO 전극의 안정성이 크게 개선된다고 발표하였다.

Megahed 등은^{11,12)} 금속 황화물 첨가제들 중에서 CdS가 AgO의 분해를 억제하는 가장 효과적인 첨가제라고 주장하였다. 또한, 고온의 알칼리 용액에서 AgO 산화물 분말과 납 황화물을 화학적으로 반응시켜서 AgO 산화물 표면에 silver plumbate를 생성시키면 AgO의 안정성이 개선된다고 발표하였다. 그러나 Pb나 Cd를 첨가할 경우에는 Pb나 Cd 화합물의 유독성과 재처리에 어려움이 발생된다.

최근에 Passaniti 등은¹³⁾ 납 황화물 대신에 Bi 황화물이나 산화물을 사용할 경우에 Bi 화합물과 AgO 산화물의 화학적인 반응 생성물이 Pb나 Cd처럼 유독성 문제를 야기시키지 않으면서 silver plumbate의 장점을 나타낸다고 발표하였다. 하지만, 지금까지 Bi 산화물을 포함하는 알칼리 용액에서 Ag의 산화물의 전기화학적 생성 과정이나 거동에 대한 연구는 전혀 발표되지 않고 있으며, 전기화학적으로 AgO를 제조할 경우에 적용되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 1×10^{-3} M의 Bi_2O_3 를 첨가한 8 M KOH 용액에서 판상의 다결정 Ag 전극과 Ag 분말 소결체 전극을 사용하여 알칼리 용액에서 Ag 산화물의 전기화학적 생성 과정과 거동에 미치는 Bi_2O_3 의 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 99.99%의 판상의 다결정 Ag와 Ag 분말 소결체 시편이 사용되었으며, Ag 분말 소결체 시편은 다음과 같이 제조하였다. 즉, 초기의 Ag 분말 형상을 그대로 유지시키기 위하여 미세한 Ag분말을 롤링에 의해 가압 성형시킨 후, 약 400°C 에서 8분 동안 1차 소결하고, 이것을 결합제인 CMC(carboxymethyl cellulose) 2%를 도포한 얇은 Ag 박막 (99.99%, 두께; $18 \mu\text{m}$)에 롤링에 의해 부착시킨 후, 다시 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 에서 8분 동안 2차 소결을 실시하여, 한쪽 면에 Ag 박막이 부착된 두께 0.6 mm 판상의 Ag 분말 소결체 시편을 제작하였다. 또한, Ag 분말 소결체 시편은 Ag 분말의 표면을 손상시키지 않기 위해서 표면 연마 과정을 거치지 않고, 탈지 및 세척만 한 후 실험에 사용되었다. 모든 실험에서 다결정 Ag 판상 시편은 전기화학적 특성 분석 실험에 사용되었고, Ag 분말 소결체 시편은 미세 조직 분석 실험에 사용되었으며, 시편이 전해액에 노출된 표면적은 1 cm^2 이다.

전해액은 증류수를 사용하여 만든 8 M KOH 수용액에 1×10^{-3} M의 Bi_2O_3 를 (용해도; $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ M in 9 M KOH)¹⁴⁾ 첨가한 과포화 용액을 사용하였다.

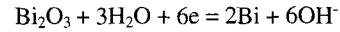
기준 전극은 자체 제작한 Hg/HgO 전극을 사용하였다. Hg/HgO 전극의 전해액은 8M KOH 수용액이 사용되었으며, 기준 전극의 온도 변화를 최소화하기 위해서 전해액 조와 기준 전극은 염다리로 연결하였다. 또한, 상대 전극은 Pt 망을 사용하였다.

정전위 분극 실험(potentiostatic polarization test), 정전류 분극 실험(galvanostatic polarization test) 및 cyclic voltammetry 실험은 $25\sim 85^\circ\text{C}$ 의 전해액에서 EG & G사의 Potentiostat/Galvanostat M273을 사용하였으며, 미세 조직 분석은 SEM(a Jeol, JSM5900)을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

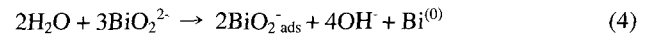
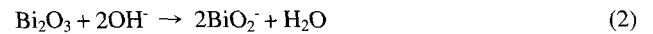
3.1. Cyclic voltammetry

Fig. 1a는 1×10^{-3} M Bi_2O_3 를 첨가한 45°C , 8 M KOH용액에서 $E_c = -0.6 \text{ V} \sim E_a = 0.9 \text{ V}$ 사이의 전위 구간에서 15 mVs^{-1} 의 주사속도로 실시한 Ag 전극의 전형적인 cyclic voltammogram을 나타낸 것이다. 여기서, Ag의 산화 피크들이 나타나기 이전에, 하나의 조그만 피크 A_0 가 나타나는 것을 알 수 있다. 산화 전극 피크 A_0 와 환원전극 피크 C_0 는 식 (1)에 나타난 것처럼 전극 표면에서 Bi_2O_3 의 산화 및 환원 거동과 관련이 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾



$$E = -0.576 \text{ V vs. Hg/HgO.} \quad (1)$$

여기서, Bi 금속은 식 (2)~(5)와 같이 Bi_2O_3 가 부분적으로 용해되어 생성된 BiO_2^- 이온들이 Ag 전극에 흡착 및 환원되어 축적된다.¹⁸⁾



순수한 KOH용액에서 Ag의 전기화학적 거동에 의하면, Fig. 1b에 나타난 것처럼 주 산화 피크 A_3 와 A_4 는 각각 Ag_2O 와

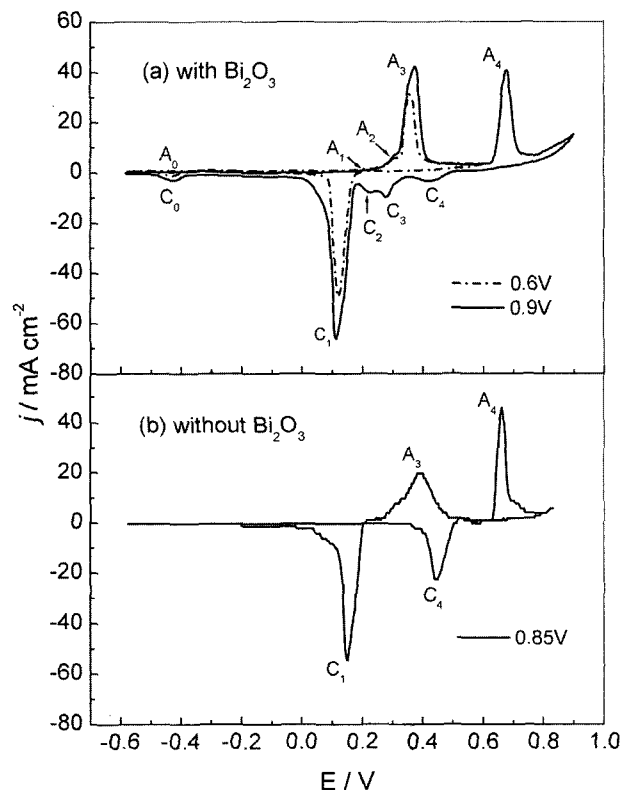


Fig. 1. Cyclic voltammograms for polycrystalline Ag electrode in 8 M KOH and 8 M KOH with 1×10^{-3} M Bi_2O_3 at 45°C and 15 mVs^{-1} between $E_c = -0.6 \text{ V}$ and E_a .

AgO의 생성에 기인된 것으로 인식되고 있다. 또한, 환원전극 피크 C₁과 C₄는 각각 Ag₂O가 Ag, AgO가 Ag₂O로 환원되는 피크에 해당된다. Bi₂O₃가 첨가된 용액의 경우 환원 영역에서는 두 개의 새로운 환원전극 피크, 즉, C₂와 C₃가 환원 전류 피크 C₄의 전위보다 더 음의 전위에서 나타나는 것을 알 수 있다. 그렇지만, Fig. 1a에 나타난 것처럼 환원전극 피크 C₂와 C₃는 E_c = -0.6V ~ E_a = 0.6 V의 Ag₂O 생성 전위 영역에서는 나타나지 않는다. 또한, Bi₂O₃가 첨가된 경우에 피크 A₄와 C₄ 값의 차이가 순수한 KOH 용액에서보다 훨씬 더 큰 것을 알 수 있으며, 이것은 A₄ 영역에서 생성된 AgO 산화물이 Bi₂O₃와의 반응에 의해서 감소된다는 것을 의미한다. 따라서, 환원전극 피크 C₂와 C₃는 AgO 산화물과 Bi₂O₃ 혹은 BiO₂ (Bi₂O₃ 용해로 생성)와의 반응 생성물들이 환원되는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

또한, Ag(I) 산화물 생성 영역에서는 피크 A₁, A₂ 및 A₃가 생성되는 것을 알 수 있으며, 이것은 많은 연구자들이¹⁹⁻²²⁾ 알칼리 용액에서 Ag(I)산화물의 전기화학적 생성이 적어도 3개의 단계를 거치는 복잡한 과정이라고 발표한 결과들과 일치된다. 즉, 피크 A₁은 Ag₂O 혹은 AgOH의 단일 층(monolayer) 생성이나 Ag의 용해에 기인되는 것으로, 피크 A₂는 Ag₂O 하부 층(base layer)의 전기화학적 생성, Ag의 Ag(OH)₂로 전기화학적 용해, Ag 표면에 부착된 산소 원자들의 sublayer 형성 혹은 활성화된 격자의 선택적 산화 등에 기인되는 것으로 해석되고 있으며, 피크 A₃는 Ag₂O 하부 층 위에 AgO상의 핵 생성과 3D 성장에 기인되는 것으로 발표되고 있다. 그러나 알칼리 용액에서 Ag(I) 산화물의 전기화학적 생성 기구에 대해서는 여전히 논란이 되고 있다.

Fig. 2는 1×10⁻³ M Bi₂O₃를 첨가한 25~85°C의 8 M KOH 용액에서 15 mVs⁻¹의 주사속도로 실시한 Ag 전극의 cyclic voltammograms을 나타낸 것이다. 여기서, 온도가 증가함에 따라 피크들의 위치, 즉 A₃와 C₁, A₄와 C₄가 서로 가까워지는 것을 알 수 있으며, 이것은 Ag의 산화 및 환원 반응의 가역성이 온도의 증가에 따라 개선되기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 온도가 높을수록 피크 C₂ 및 C₃의 크기가 증가되는 것을 알 수 있으며, 이것은 전해액의 온도가 높을수록 AgO 산화물과 Bi₂O₃ 사이의 반응이 더 잘 일어날수 있다는 것을 제시한다.

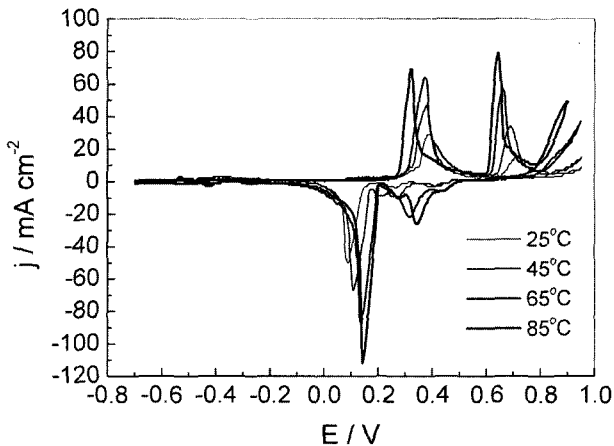


Fig. 2. Cyclic voltammograms for polycrystalline Ag electrodes in 8 M KOH with 1×10⁻³ M Bi₂O₃ at various temperatures and 15 mVs⁻¹ (5th cycle).

3.2 Potentiostatic current transients

Fig. 3a는 cyclic voltammogram 상의 피크 A₂와 A₃의 전위 영역에서 측정된 potentiostatic j-t transient를 나타낸 것이다. potentiostatic j-t transient를 측정하기 전에, 모든 전극들이 초기에 동일한 표면 상태가 유지되도록 하기 위해서 -1.6V에서 10 초 동안 유지시켰다. 피크 A₂와 A₃의 특성을 확인하기 위해서, 먼저 Ag 전극을 피크 A₁ 전위 영역에서 일어나는 반응들이 가능한 많이 완료될 수 있도록 하기 위해서 0.24 V에서 120초 동안 유지시킨 후에, 피크 A₂와 A₃에 해당되는 여러 전위들에서 potentiostatic j-t transient를 측정하였다.

피크 A₂영역에 해당하는 0.28 V와 0.3 V에서 potentiostatic j-t transient에는 피크가 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 피크 A₃영역에 해당하는 0.32 V와 0.34 V에서는 핵 생성과 3D 성장 과정이 존재한다는 것을 의미하는 두 개의 피크 P₁과 P₂가 확실히 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3b는 Fig. 3a의 potentiostatic j-t transient에 해당되는 stripping voltammogram을 나타낸 것이다. E_a가 0.3 V 이하일 때, 피크 C₁은 두 개의 작은 피크들로 분할되는 것을 알 수 있다. 그러나 E_a가 0.32 V 이상이 되면, 하나의 새로운 피크 C₀₁이 피크 C₁의 전위보다 더 음의 전위에서 나타나는 것을 볼

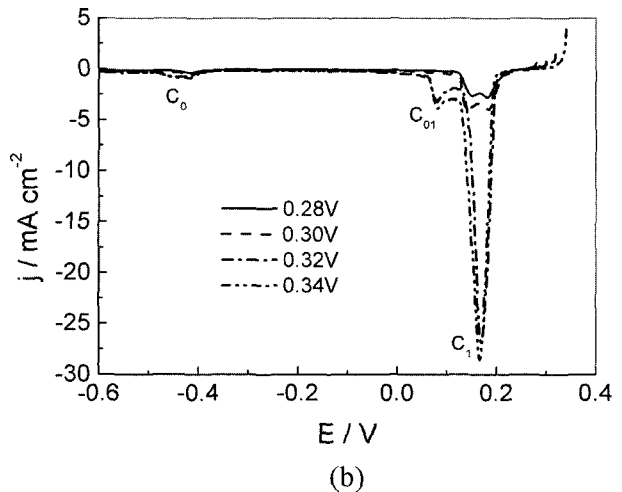
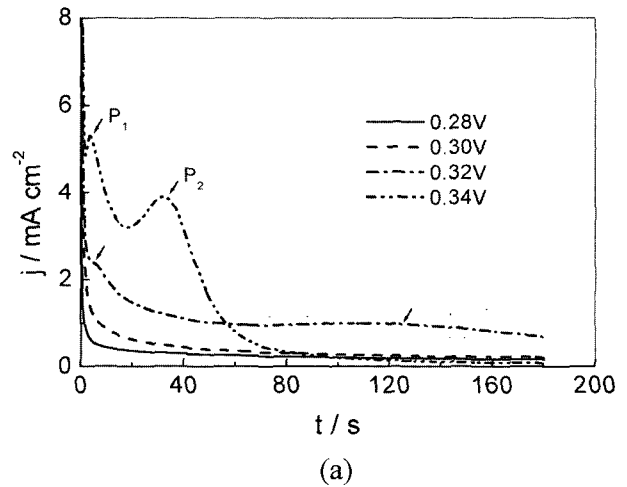


Fig. 3. (a) Potentiostatic current transient curves in 8 M KOH containing 1×10⁻³ M Bi₂O₃ at 45°C and E_a. (b) Subsequent stripping voltammograms at a sweep rate s=5 mVs⁻¹.

수 있다. Fig. 3a에서 짧은 시간에 나타나는 첫 번째 피크 P_1 은 KOH용액에서 이미 많은 연구자들이 제시한 것처럼 Ag_2O 산화물 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다. 따라서, 이 결과는 피크 C_{01} 에 해당되는 반응이 두 번째 피크 P_2 에서의 반응과 상호 밀접하게 연관되어 있다는 것을 제시한다. 또한, 아직까지 알칼리 용액에서 Bi_2O_3 와 Ag_2O 의 화학적인 반응 생성물에 대해 발표된 자료들이 미비하지만,¹³⁾ 순수한 알칼리 용액에서는 관찰되지 않는 두 번째 피크 P_2 와 환원전극 피크 C_{01} 는 다음과 같은 반응식들에 의해서 핵 생성과 3D 성장 과정에 의해서 Ag, Bi, 및 O를 포함하는 화합물의 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다.

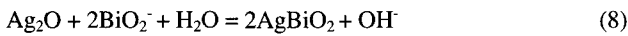


Fig. 4는 피크 A_2 영역에 해당하는 0.28 V에서 반복적인 사이클 횟수 증가에 따른 potentiostatic j-t transient와 그것에 해당

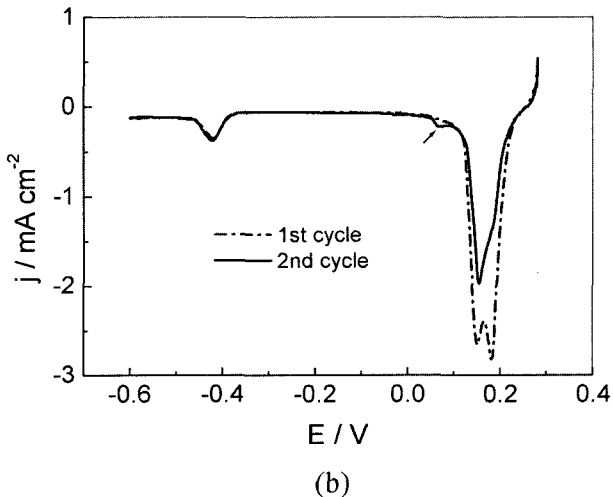
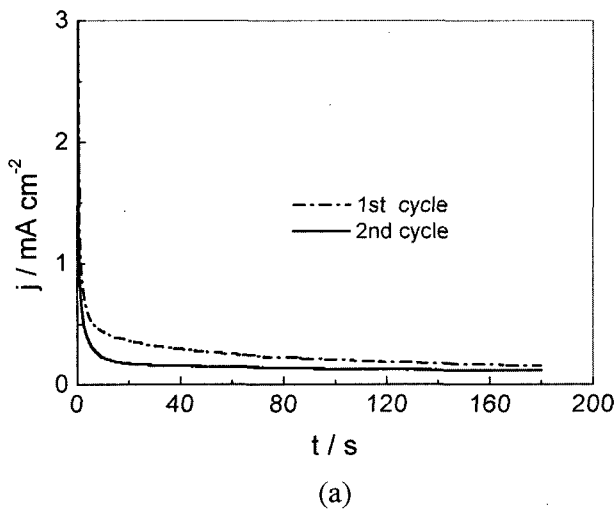


Fig. 4. (a) Influence of the repetitive cycles on the potentiostatic transient curves in 8 M KOH containing 1×10^{-3} M Bi_2O_3 at 0.28 V and 45°C. (b) Subsequent stripping voltammograms at a sweep rate $s=5$ mVs⁻¹.

되는 stripping voltammogram을 나타낸 것이다. Potentiostatic j-t transient를 측정하기 전에, 우선 피크 A_1 에서 일어날 수 있는 반응들이 가능한 많이 증결되도록 하기 위해서 0.24 V에서 120초 동안 유지시킨 후에 0.28 V에서 측정하였다. Fig. 4a에 나타난 것처럼 potentiostatic j-t transient에서 피크를 관찰할 수 없으며, 일반적으로 순수한 알칼리 용액에서는 사이클 횟수가 증가함에 따라 두 번째 사이클의 전류밀도가 증가하지만, 여기서는 첫 번째 사이클보다 감소된 것을 알 수 있다. Fig. 4b에서는 C_1 에 해당하는 두 개의 환원전극 피크들이 첫 번째 사이클에서 나타나고, 두 번째 사이클에서는 환원전극 피크 C_1 의 전류가 감소된 반면에 하나의 새로운 피크 C_{01} 이 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 이 결과는 두 번째 사이클에서는 식 (6)~(8)에 해당되는 반응들이 일어날 수 있다는 것을 분명하게 제시하고 있다.

Fig. 5는 피크 A_3 의 초기 단계에 해당하는 0.31 V에서 반복적인 사이클 횟수의 증가에 따른 potentiostatic j-t transient의 변화를 나타낸 것이다. 여기서, 피크 A_1 과 관련된 반응들이 가능한 많이 증결되도록 하기 위해서 Ag 전극을 먼저 0.24 V에

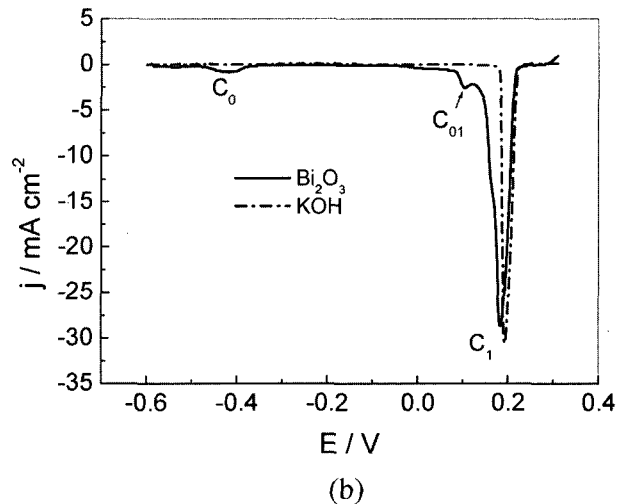
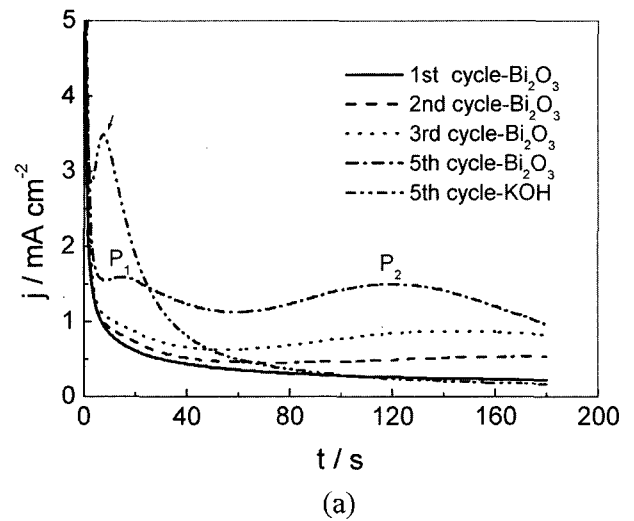
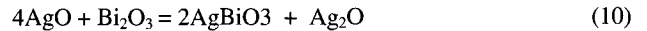


Fig. 5. (a) Influence of repetitive cycling on the potentiostatic j-t transient curves in 8 M KOH containing 1×10^{-3} M Bi_2O_3 at 0.31 V and 45°C. (b) Subsequent stripping voltammograms after 5th cycle at a sweep rate $s=5$ mVs⁻¹.

서 120초 동안 유지 시킨 후에 0.31 V에서 potentiostatic j-t transient를 측정하였다. Fig. 5에서 첫 번째 사이클에서는 피크들이 명확하게 나타나지 않지만, 사이클 횟수의 증가에 따라 피크가 보다 짧은 시간에 생성될 뿐만 아니라, 피크 전류 값도 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, 다섯 번째 사이클에서는 두 개의 피크, P₁과 P₂가 생성된 것을 분명하게 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 Ag(I)산화물들의 핵 생성에 유리한 상 경계들과 활성적인 장소들을 더 많이 제공하는 변형된(reformed) Ag 전극의 표면 거칠기 변화에 기인되며, 8 M KOH 용액에서 수행된 potentiostatic j-t transient들과 일치하는 경향을 나타낸다. 또한, 이들의 stripping voltammograms에서 환원전극 피크 C₀₁은 Fig. 3b에 나타난 결과와 유사한 거동을 나타낸다. 따라서, 이 결과는 용액 내에 있는 Bi₂O₃와 Ag 혹은 Ag₂O 사이에서 생성된 반응 생성물의 환원을 의미하는 환원전극 피크 C₀₁과 피크 P₂가 서로 밀접하게 관련되어 있다는 증거가 될 수 있다.

Fig. 6은 피크 A₄영역에 해당하는 0.61 V에서 반복적인 사이클 횟수의 증가에 따른 potentiostatic j-t transient와 stripping voltammogram의 변화를 나타낸 것이다. Ag 전극은 우선적으로

Ag(I) 산화물의 생성 영역인 0.35 V에서 180초 동안 유지시킨 후에, potentiostatic j-t transient를 측정하였다. Fig. 6a에 나타난 것처럼, 0.61 V에서는 단지 피크 P₁만이 첫 번째 potentiostatic j-t transient에서 뚜렷하게 관찰된다. 그러나 사이클 횟수가 증가함에 따라 피크 P₁의 전류는 거의 증가되지 않고, 대신에 새로운 피크 P₂가 분명하게 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 6b에 나타난 것처럼, 임의로 선택한 Fig. 6a의 다섯 번째 사이클에 해당하는 stripping voltammogram에서는 분명하게 여섯 종류의 피크들, C₀, C₀₁, C₁, C₂, C₃ 및 C₄가 존재하는 것을 알 수 있으며, Fig. 1과 Fig. 3에 나타난 결과들과 일치된다. 따라서, 이 결과는 AgO 생성 전위 영역에서는 AgO 산화물뿐만 아니라 Ag, Bi 및 O를 포함하는 두 개의 새로운 화합물들이 전기화학적 반응이나 화학적인 반응에 의해서 생성될 수 있다는 것을 제시한다. 따라서 실제로 일어날 수 있는 많은 반응들 중에서 다음과 같은 반응들이 포함될 수 있을 것으로 판단된다.



Passaniti 등은¹³⁾ 80°C, 18% NaOH 수용액에서 AgO와 8.5 wt.%의 Bi₂S₃를 직접 반응시키면 반응식(10)과 같은 화학적인 반응이 일어나고, JCPDS 파일에서 기존에 존재하는 Ag-Bi 화합물의 회절 패턴과 일치되지 않는 다수의 회절 피크들이 나타나는 것으로 발표하였다.

3.3 정전류 편극 특성

Fig. 7은 8 M KOH용액과 1×10⁻³ M Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH용액에서 정 전류 산화 및 환원에 대한 전형적인 편극 곡선들(임의로 선택한 다섯 번째 사이클)을 나타낸 것이다. Fig. 7a에 나타난 것처럼, 정 전류 산화에 따른 편극 곡선은 Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH 용액에서 음의 전위, 즉, -0.5 V로부터 시작된다는 것을 알 수 있다. 또한, 45°C의 정 전류 산화 편극 곡선에서 8 M KOH용액에서는 나타나지 않는 Ag₂O 산화물 생성 말기 단계에서 전위가 강화되는 현상이 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 7b에 나타난 45°C의 정 전류 환원 편극 곡선에서는 Fig. 1과 Fig. 6b에 나타난 환원전극 피크들에 해당하는 여러 개의 반응 영역들(C₀, C₀₁, C₁, C₂, C₃ 및 C₄)이 분명하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 7b와 Fig. 2의 결과로부터 반응 온도가 증가함에 따라 Ag혹은 Ag 산화물과 용액 내에 있는 Bi₂O₃ 사이의 반응이 더 잘 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.4 미세조직

미세조직 분석 실험에는 소결된 Ag 분말 전극이 사용되었다. Fig. 8a와 8b는 1×10⁻³ M Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH용액에서 0.45 V의 정 전위 상태에서 생성된 Ag전극 표면의 SEM 조직을 나타낸 것이다. 여기서 두 개의 서로 다른 Ag(I)산화물 결정 조직이 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 8a에서 둥근 형상의 커다란 결정(A)들을 관찰할 수 있으며, Fig. 8b에서는 Fig. 8a에서 나타난 둥근 형상의 커다란 결정(A)이 보다 늦게 형성된 바늘 형상의 결정(B)들과 함께 공존하는 것을 알 수 있다. 그렇지만, 8 M KOH 용액에서 생성된 Ag 전극 표면을 나타낸 Fig.

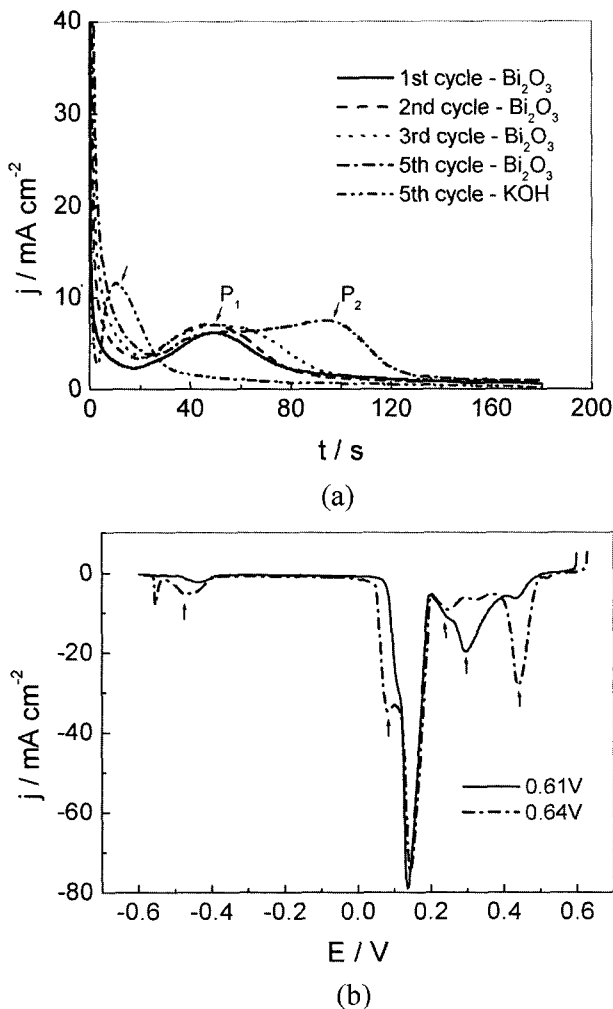


Fig. 6. (a) Influence of repetitive cycling on the potentiostatic current transients for polycrystalline Ag electrode in 8 M KOH containing 1×10⁻³ M Bi₂O₃ at 0.61 V and 45°C. (b) Subsequent stripping voltammograms after 5th cycle at a sweep rate s=5mVs⁻¹.

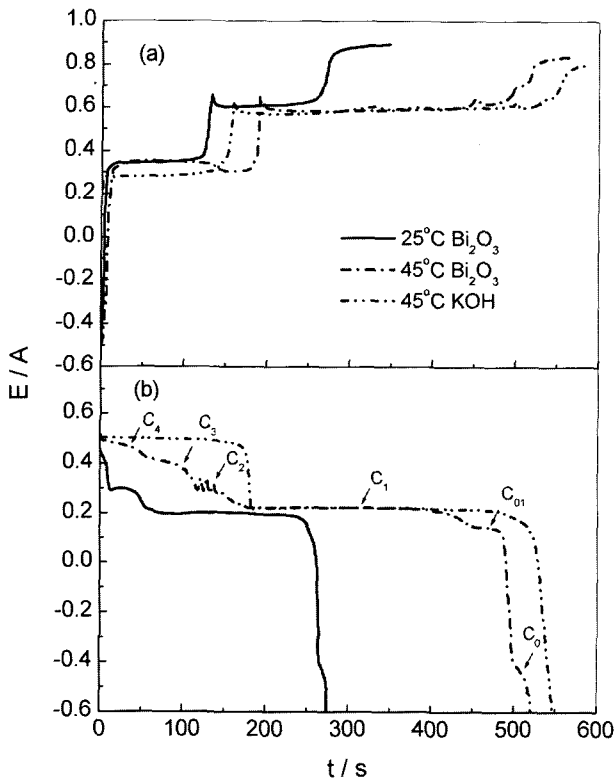
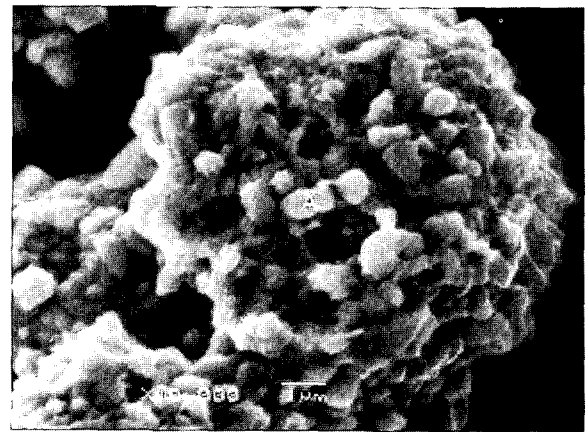


Fig. 7. Galvanostatic polarization curves for polycrystalline Ag electrode in 8 M KOH containing 1×10^{-3} M Bi₂O₃ and 8 M KOH at 3 mA cm⁻² (5th cycle). (a) oxidation, (b) subsequent reduction.

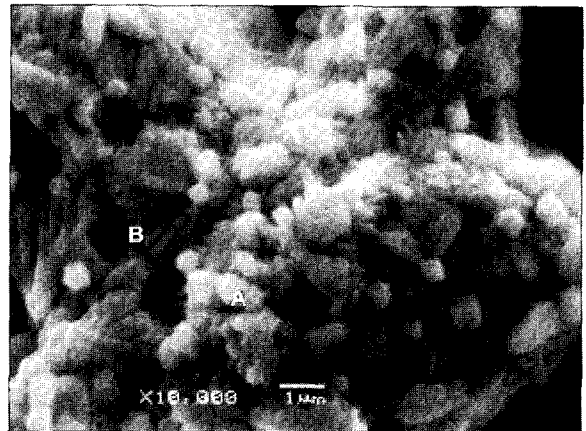
8c에서는 둥근 형상의 커다란 결정(A)들만 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서, 이 그림으로부터 둥근 형상의 결정(A)는 Ag₂O 생성 초기 단계에서 형성된 Ag(I)산화물이고, 바늘 형상의 결정(B)는 Fig. 3a에 나타난 피크 P₂와 관련된 A(I)산화물과 Bi₂O₃사이의 반응 생성물과 상호 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 9a는 Ag 분말이 소결된 상태에서 전극 표면의 SEM 조직을 나타낸 것이고, Fig. 9b는 8 M KOH용액에서 5 mVs⁻¹의 주사 속도로 cyclic voltammetry에 의해서 Ag(II)산화물이 생성된 후 다시 환원된 상태, 즉, 변형된 전극 표면의 SEM 조직을 나타낸 것이다. 여기서 매우 작은 환원된 Ag 입자들로 이루어진 변형된 전극 표면의 SEM 조직이 초기의 소결된 전극 표면의 조직과 크게 다른 것을 알 수 있다. 따라서 cyclic voltammogram, 정 전류 편극 곡선 및 정 전위 j-t transients에서 두 번째 사이클 이후에 전류 값들이 크게 변하는 것은 전극 표면 거칠기의 증가와 핵 생성 및 성장에 유리한 장소들이 더 많이 형성된 것에 기인하는 것으로 판단된다.

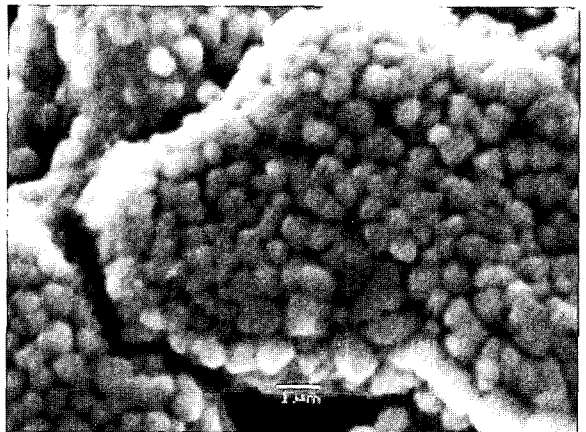
결과적으로 Bi₂O₃를 포함한 8 M KOH 용액에서 Ag 산화물의 전기화학적 생성 과정 및 거동은 순수한 8 M KOH 용액에서 생성된 Ag 산화물뿐만 아니라, 새로운 Ag-Bi-O 산화물이 생성됨으로써 보다 더 복잡한 것을 알 수 있다. 또한, Ag 분말 소결체를 AgO로 화성할 경우에, AgO 전극 표면에 안정성과 전도성이 우수한 것으로 알려진 AgBiO₂/AgBiO₃와¹³⁾ 같은 Ag-Bi-O 산화물을 전기화학적인 방법으로 피복할 수 있다는 것을 알 수 있다. 하지만, Ag 혹은 Ag 산화물과 Bi₂O₃ 사이의 반응 생성물들에 대한 성분 및 조성 분석에 대한 연구는 앞으로 보다 더 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.



(a)



(b)

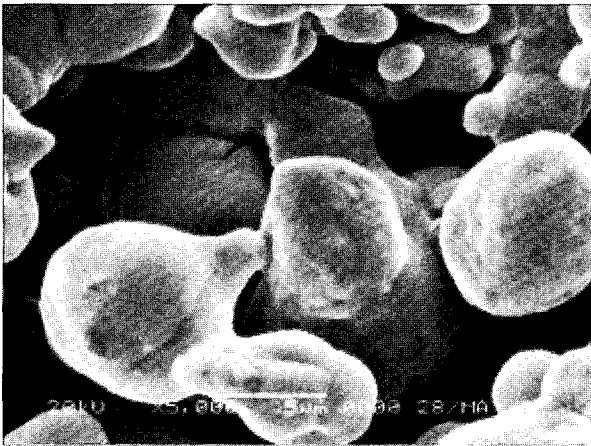


(c)

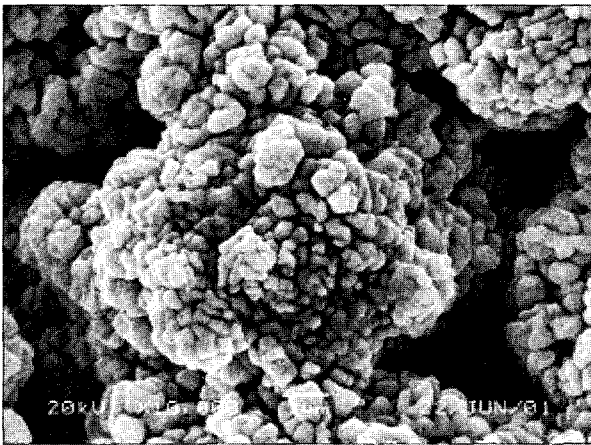
Fig. 8. SEM micrographs of the sintered Ag electrode under the potentiostatic oxidation in 8 M KOH containing 1×10^{-3} M Bi₂O₃ at 0.45 V and 45°C. (a) after 300sec (10,000 \times), (b) after 600sec (10,000 \times), (c) 8 M KOH (10,000 \times)

4. 결 론

Bi₂O₃를 첨가한 8 M KOH 용액에서 다결정 Ag 전극의 전기화학적인 거동과 생성된 산화물들의 미세조직 변화를 분석하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a)



(b)

Fig. 9. SEM micrographs of the freshly sintered Ag electrode (a) 5,000 × and the electrode surface after formation and reduction of silver oxides in 8 M KOH solution with $s=5 \text{ mVs}^{-1}$ (b) 10,000 ×.

1) 알칼리 전해액 내에서 Ag산화물과 Bi₂O₃ 사이의 전기화학적 반응에 의해서 Ag-Bi-O 화합물이 생성되는 것을 알 수 있었으며, 온도가 증가할수록 반응이 더 잘 일어났다.

2) Ag(I) 산화물 생성 전위 영역에서는 Ag₂O 이외에, Ag-

Bi-O 화합물이 핵 생성과 3D성장 과정에 의해서 생성되었다. 생성된 Ag-Bi-O 화합물은 Ag₂O산화물보다 약간 더 음의 전위에서 환원되었다.

3) Ag(II)산화물 생성 전위 영역에서는 AgO 뿐만 아니라 두 개의 새로운 Ag-Bi-O 화합물들이 핵 생성과 3D 성장 과정에 의해서 각각 생성되었다. 이 새로운 Ag-Bi-O 화합물들은 AgO 산화물 보다 더 음의 전위에서 환원되었다.

참고문헌

1. A. Tvarusko, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1070 (1969).
2. E. A. Megahed and D. C. Davig, *Power Sources*, **8**, 141(1981).
3. K. Takeda, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 356 (1991).
4. B.V. L'vov, *Thermochim. Acta*, **333**, 13 (1999).
5. A. J. Salkind, R. W. Freeman, and W. A. West, *J. Electrochem. Soc.*, **8**, 1882 (1988).
6. T. P. Dirkse and B. Wiers, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 284 (1959).
7. J. J. Coleman and P. G. Kort, *U.S. Pat.*, 2,829,189 (1958).
8. R. F. Amlie and P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 813 (1961).
9. B. D. Cahan, *U.S. Pat.*, 3,017,448 (1962).
10. Y. Ohya and T. Shimizu, *U.S. Pat.*, 4,338,385 (1982).
11. E. A. Megahed, *U.S. Pat.*, 4,078,127 (1978).
12. E. A. Meghed and A. K. Fung, *U.S. Pat.*, 4,835,077 (1989).
13. J. L. Passaniti, E. A. Megahed, and N. A. Zreiba, *U.S. Pat.*, 5,389,469 (1995).
14. C. G. Castledine and B. E. Conway, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 707 (1995).
15. Z. Grubac and M. Metikos-Hukovic, *Electrochim. Acta*, **44**, 4559 (1999).
16. S. A. Cheng, Y. Q. Lei, Y. J. Leng, and Q. D. Wang, *J. Alloys and Compounds*, **264**, 104 (1998).
17. Z. Grubac and M. Metikos-Hukovic, *Electrochim. Acta*, **43**, 3175 (1999).
18. V. Vivier, A. Regis, G. Sagon, J. Y. Nedelec, and L. T. Yu, *Electrochim. Acta*, **46**, 907 (2001).
19. J. G. Becerra, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **33**, 1431 (1988).
20. C. Alonso, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **35**, 489 (1990).
21. D. Hecht, P. Borthen, and H.-H. Strehblow, *Surf. Sci.*, **365**, 263 (1996).
22. J. Kunze, H. H. Strehblow, and G. Staikov, *Electrochem. Comm.*, **6**, 132 (2004).