

# 수용액중 아연 덴드라이트의 성장 반응에 미치는 전해질 농도의 영향

신경희<sup>1</sup> · 정규남<sup>1</sup> · 윤수근<sup>1</sup> · 연순화<sup>1</sup> · 심준목<sup>1</sup> · 전재덕<sup>1</sup> · 진창수<sup>1</sup> · 김양수<sup>2</sup> · 박경수<sup>3</sup> · 정순기<sup>3†</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 분산발전에너지저장연구단, <sup>2</sup>한국기초과학지원연구원 순천센터, <sup>3</sup>순천향대학교 나노화학공학과

## Effects of Electrolyte Concentration on Growth of Dendritic Zinc in Aqueous Solutions

KYUNGHEE SHIN<sup>1</sup>, KYUNAM JUNG<sup>1</sup>, SUKEUN YOON<sup>1</sup>, SUNHWA YEON<sup>1</sup>, JOONMOK SHIM<sup>1</sup>,  
JAEDEOK JOEN<sup>1</sup>, CHANGSOO JIN<sup>1</sup>, YANGSOO KIM<sup>2</sup>, KYOUNGSOO PARK<sup>3</sup>, SOONKI JEONG<sup>3†</sup>

<sup>1</sup>Distributed Power Generation and Energy Storage Group, Korea Institute of Energy Research

<sup>2</sup>Suncheon center, Korea Basic Science Institute

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

**Abstract** >> In order to understand the nature of dendritic zinc growth, electrochemical zinc redox reaction on nickel plate was investigated in aqueous solutions containing different concentrations, 0.2, 0.1 and 0.02 mol·dm<sup>-3</sup> (M), of zinc sulfate (ZnSO<sub>4</sub>) or zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>). Zinc ion was efficiently reduced and oxidized on nickel in the high-concentration (0.2 M) solution, whereas relatively poor efficiency was obtained from the other low-concentration solutions (0.1 and 0.02 M). Cyclic voltammetry (CV) analysis revealed that the 0.2 M electrolyte solution decomposes at more positive potentials than the 0.1 and the 0.02 M solutions. These results suggested that the concentration of electrolyte solution and anion would be an important factor that suppresses the reaction of the zinc dendrite formation. Scanning Electron Microscopy (SEM) data revealed that the shape of dendritic zinc and its growing behavior were also influenced by electrolyte concentration.

**Key words** : Zn-air battery(아연-공기 전지), Dendritic zinc(아연 덴드라이트), Negative electrode(음극), Electrolyte(전해질)

### 1. 서 론

최근 고용량의 에너지저장 장치로써 금속과 공기 중의 산소를 각각 음극 및 양극의 활물질로 이용하는 금속-공기 이차전지의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 이차전지의 음극 물질로는 리튬, 칼

슘, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 철 등이 검토되고 있는데, 그 중에서도 아연은 매우 매력적인 재료로 평가받고 있다. 그 이유는 아연이 지구상에 풍부하게 존재하는 값싼 재료이며 재생이 가능한 무독성 금속으로 환경 친화적인 동시에 축전 가능한 전기량도 비교적 높기 때문이다. 음극 중량만을 기준으로 하여 계산한 아연-공기 이차전지의 이론 에너지 밀도는 1.3kWh·kg<sup>-1</sup>로 현재 상용화되어 있는 리튬 이차전지의 약 2배에 필적하는 용량이다.

<sup>†</sup>Corresponding author : hamin611@sch.ac.kr

[ 접수일 : 2012.8.1 수정일 : 2012.8.16 게재확정일 : 2012.8.24 ]

Copyright © 2012 KHNES

아연은 일차전지의 음극 활물질로 이미 상용화되어 널리 사용되고 있지만, 이차전지의 음극 활물질로는 사용되고 있지 않다. 그 이유는 일차전지와 달리 이차전지에서는 충전과 방전이 반복적으로 진행되는 과정 중에 아연 전극의 표면에 아연 덴드라이트가 생성되기 때문이다<sup>1-5)</sup>. 금속 아연을 음극으로 사용하는 전지는 방전 과정에서 금속 아연이 용액 중에 아연 이온으로써 용해되고, 충전 과정에서는 용해된 아연 이온이 다시 금속 아연으로 석출되게 된다. 이때 아연이 수지상의 결정으로 석출되며, 이렇게 생성된 아연 덴드라이트는 충전과 방전 반응의 비가역성을 증대시켜 전지의 용량 및 사이클 수명의 저하를 유발한다. 또한 아연 덴드라이트는 양극 방향으로 성장을 하게 되는데, 성장이 많이 진행되면 분리막을 뚫고 양극과 접촉하면서 전지의 단락이라는 심각한 문제를 야기한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 아연을 이중 금속과 합금화시키거나, 전해질에 첨가물을 넣는 등의 연구가 오랜 기간 진행되었지만<sup>6-10)</sup>, 아직까지도 아연 덴드라이트의 생성 반응을 완전히 억제하는 방법은 발견되고 있지 않다.

본 연구에서는 아연 덴드라이트의 생성 반응에 관한 본질적인 이해를 목적으로, 수계 전해질 중에 존재하는 아연 이온의 농도에 주목하여, 아연 덴드라이트의 형성 및 성장과정에 미치는 전해질 농도의 영향에 관해 기초적인 실험적 해석을 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1 전기화학적 분석용 셀

아연의 전기기화학적 산화/환원 반응을 실험적으로 확인하기 위하여, Fig. 1에 나타난 것과 같은 3전극 셀을 실험실에서 자체 제작하여 사용하였다. 알루미늄(Baikowski International Co., 0.05micron)로 연마한 니켈판을 작업전극으로 하여, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을, 상대전극으로는 백금판을 이용하였다. 전해질 용액은 증류수에  $ZnSO_4$ (Ducksan Pure Chem. Co. Extra

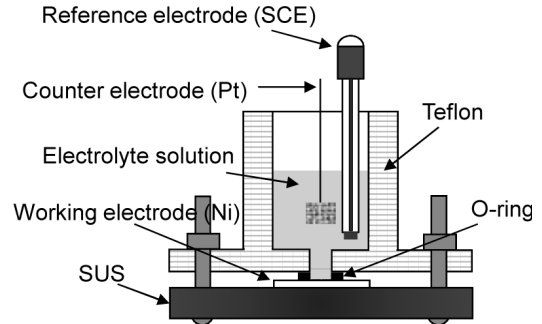


Fig. 1 Schematic illustration of electrochemical three-electrode cell

Pure grade)와  $ZnCl_2$ (Ducksan Pure Chem. Co. Extra Pure grade)를 각각 0.2, 0.1, 0.02mol·dm<sup>-3</sup>(M)의 농도가 되도록 용해시켜 제조하였다. 전해질 용액이 새는 것을 방지하기 위하여 테플론 셀과 작업전극 사이에 O-ring을 삽입하였다.

### 2.2 충전방전 및 전위주사 시험

니켈 전극의 충전방전은 전류/전압계(Radiometer, Voltalab PGZ-402)를 이용하여 상온/상압의 조건에서, 0.4mA·cm<sup>-2</sup>의 전류밀도로 10분간 충전한 후, 전극 전위 -0.1V까지 방전을 하였다. 충전과 방전 전에는 각각 1분의 휴지기를 두었다. 전위주사(Cyclic Voltammetry, CV) 시험은 -1~0V의 범위에서 10mV·s<sup>-1</sup>의 주사속도로 행하여졌다. 모든 전기화학 실험에서의 전위는 SCE를 기준으로 측정하였다.

### 2.3 전극표면 관찰

전해질의 농도변화 및 사이클 진행에 따른 아연 덴드라이트의 형상 변화를 확인하기 위하여 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 사용하여 충전방전 5, 10, 30, 50 사이클 후의 전극 표면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$ZnSO_4$  및  $ZnCl_2$ 가 용해되어 있는 수용액을 전해

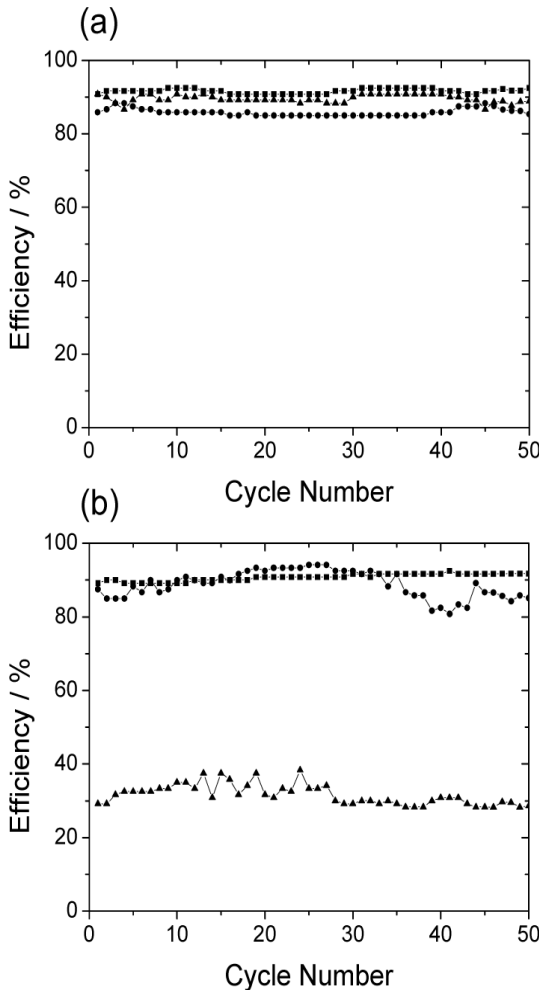


Fig. 2 Cycle efficiencies of Ni electrodes in (a) ZnSO<sub>4</sub> and (b) ZnCl<sub>2</sub> solutions. (■ : 0.2M, ● : 0.1M, ▲ : 0.02M)

질로 사용하여 얻어진 니켈 전극의 사이클 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 충전에 의해 용액 중에 녹아있는 아연 이온은 니켈 전극으로부터 전자를 받아 환원되어 니켈 전극상에 석출하고, 방전에 의해 전자를 방출하며 산화되어 용액 중으로 용해된다. 이때, 충전에 사용된 전류량에 대한 방전시의 전류량의 비율을 수치화 한 것이 Fig. 2에 나타낸 효율이다.

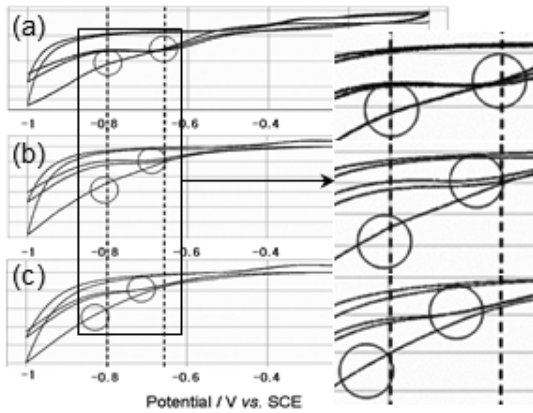
아연 염으로 ZnSO<sub>4</sub>를 사용한 경우에는, Fig. 2(a)로부터 알 수 있듯이, 니켈 전극에서 아연의 전기화학적 산화/환원 반응에 대한 효율이 85~92%의 비교적 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 효율은 사이클

초기에 관찰되는 값이며 50 사이클이 진행된 후에도 거의 변화가 없었다. 효율과 전해질 용액 농도와의 관계를 살펴보면, 0.2M의 용액에서 상대적으로 높은 효율이 얻어졌고, 0.1M의 용액에서는 낮은 효율이 얻어졌다. 즉, 아연의 산화/환원 반응이 전해질 용액의 농도에 영향을 받고 있음을 의미하는 결과이다.

아연의 전기화학적 산화/환원반응에 대한 전해질 용액의 농도 의존성은 아연 염으로써 ZnCl<sub>2</sub>를 사용한 경우에 더욱 명확하게 관찰되었다. Fig. 2(b)로부터 알 수 있듯이 0.2M과 0.1M의 용액에서는 약 90%의 높은 효율이 얻어지는 반면, 0.02M 용액에서는 약 30%의 낮은 효율이 얻어졌다. 50 사이클이 진행되는 동안, 0.2M의 경우 안정적인 효율 값을 유지한 반면, 0.1M과 0.02M에서는 10%의 범위에서 효율의 변동이 있었다.

Fig. 2의 결과는, 고농도의 전해질 용액에서 수지상의 아연 생성 반응이 억제됨을 의미한다. 즉, 아연을 음극으로 사용하는 이차전지의 충전 효율을 높이기 위해서는 고농도의 전해질 용액을 사용하는 것이 효과적임을 시사하는 결과이다. 전해질 염의 종류에 따라 충전 특성이 다른 이유에 관해서는 명확하지 않지만, 한 가지 추정할 수 있는 것은 전극 표면에 형성되는 전기이중층 구조의 차이이다. 전극/전해질 계면에 관한 Devanathan-Bockris-Muller의 전기이중층 모델에서는, 전극 표면에 음이온이 특이 흡착을 하게 되고 이러한 음이온의 중심을 연결한 면이 내부 Helmholtz 면을 형성하게 된다. 그러므로 이온 반경이 다른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Cl<sup>-</sup> 음이온은 내부 Helmholtz 면의 두께에 영향을 주고 나아가서 전자 전달 반응이 일어나는 외부 Helmholtz 면의 두께에까지 영향을 끼쳐, 결과적으로 아연의 산화/환원 반응에 영향을 준 것으로 생각된다.

아연 덴드라이트의 생성이 고농도의 전해질 용액에서 억제되는 이유를 이해하기 위하여, 니켈 전극의 전위를 주사하며 전극 표면에서의 산화/환원 반응을 조사하였다. 이렇게 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 0.02M의 저농도에서 얻어진 CV로부터 -0.65V, -0.83V, -1.0V 부근에서 환원 피크가 관찰되었다.

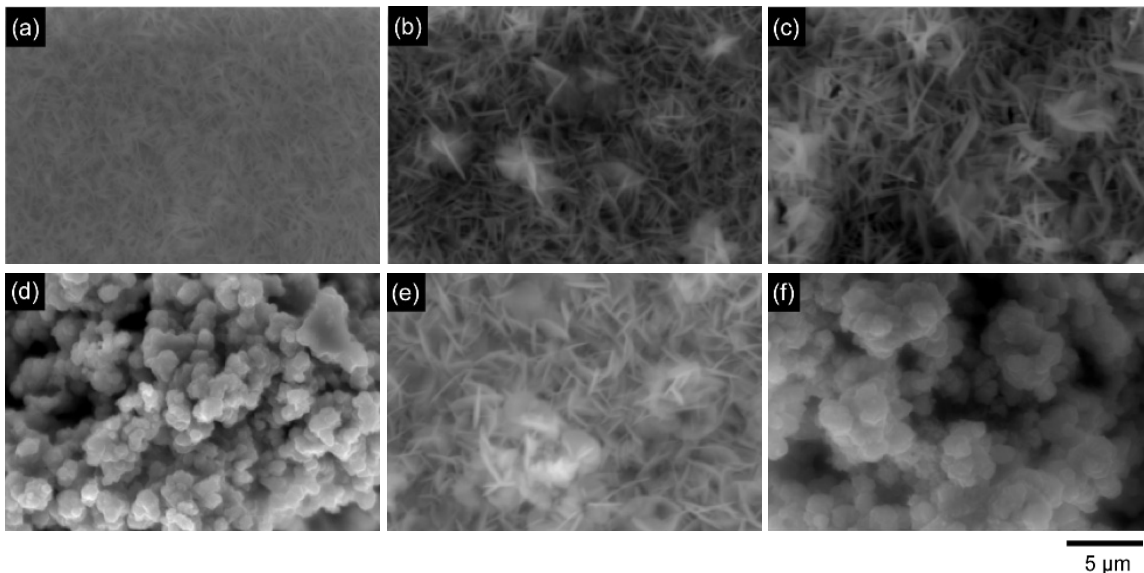


**Fig. 3** Cyclic voltammograms of Ni electrodes in (a) 0.2M, (b) 0.1M, and (c) 0.02M  $\text{ZnCl}_2$  solutions

-1.0V 부근의 환원반응은 전해질 용액중의 아연 이온이 전자를 2개 받아 석출되는 반응으로 0.1M과 0.2M 용액에서도 동일한 환원 피크가 -1.0V 부근에서 관찰되었다. 0.02M 용액중에서, -0.65V와 -0.83V 부근에서 관찰되는 환원반응은 아연이 석출되기 전에 전해질 용액의 용매인 증류수가 환원분해되는 반응으로 생각되며, 이러한 반응은 농도가 커짐에 따라

양의 전위 방향으로 이동하였다. 이것은 저농도의 전해질 용액보다 고농도의 전해질 용액이 전기화학적으로 용이하게 분해됨을 의미한다. 이러한 환원분해 반응에 의해 전극상에 생성된 물질이 아연의 석출 및 용해 반응에 영향을 주는 것으로 추정된다.

아연 덴드라이트의 생성반응과 전해질 농도와의 상관성을 보다 직관적으로 이해하기 위하여, 뚜렷하게 서로 다른 충방전 특성을 나타낸 Fig. 2(b)에서의 0.02M과 0.2M에서 생성된 아연 덴드라이트의 형상을 SEM을 이용하여 직접 관찰하였다. Fig. 4에 0.02M 전해질 용액 중에서 생성된 아연 덴드라이트의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)로부터 확인할 수 있듯이, 초기 5 사이클의 충방전 과정에서 전극표면에 바늘 모양을 한 다량의 아연 덴드라이트가 생성되었다. 이러한 바늘 모양의 아연 덴드라이트의 두께는 10 사이클 후에 더욱 커졌으며(Fig. 4(b)), 30 사이클 이후에는 50 사이클까지 그 형상과 두께가 거의 일정하게 유지되었다(Fig. 4(c)와 Fig. 4(e)). 한편, Fig. 4(d)로부터 매우 특이한 형상의 아연 덴드라이트가 관찰되는데, 30 사이클 진행된 전극으로부터 바늘 모양의 아연 덴드라이트 이외에도 둥근 입자가 다수



**Fig. 4** HC SEM images of Ni electrodes in 0.02 M  $\text{ZnCl}_2$  solution after (a) 5 cycles, (b) 10 cycles, (c, d) 30 cycles, and (e, f) 50 cycles

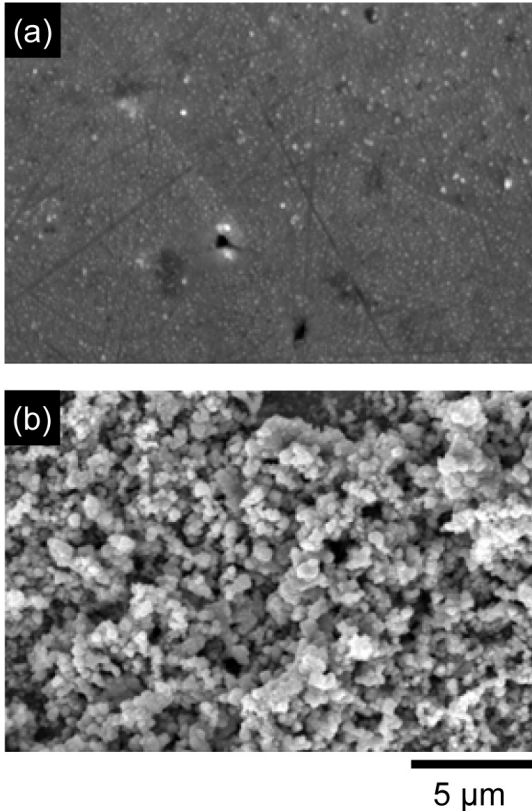


Fig. 5 SEM images of Ni electrodes in 0.2M  $ZnCl_2$  solution after (a) 10 cycles and (b) 50 cycles

모여 포도송이 형태를 띤 아연 덴드라이트가 전극 표면에 생성된다는 것이다. 이러한 둥근 입자 모양의 아연 덴드라이트는 50 사이클 후에 그 크기가 더욱 커졌다(Fig. 4(f)).

이와 같이 서로 다른 형상의 아연 덴드라이트는 같은 장소에 서로 혼재하여 존재하는 것이 아니라 각기 서로 다른 장소에서 선택적으로 존재하고 있음을 SEM 결과로부터 확인되었다. 동일 전극으로부터 서로 다른 형상의 아연 덴드라이트가 생성되는 이유로는, Oren과 Landau가 보고하고 있듯이<sup>2)</sup> 전극 반응에 대한 과전압의 차이에 의한 것으로 생각된다. 그렇지만 사이클 초기에 전극 전체에 걸쳐 일정한 크기로 부가되던 과전압이 사이클이 진행됨에 따라 전극 상의 여러 장소에서 그 크기가 달라지는 이유에

관해서는 명확하지 않으며, 이 부분은 향후 보다 상세히 검토되어야 할 것으로 판단된다.

한편, 0.02M의 전해질 용액에 비해 상대적으로 매우 우수한 충방전 특성을 나타낸 0.2M 용액 중에서 생성된 아연 덴드라이트의 SEM 관찰 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 0.02M 용액 중에서는와 매우 다른 양상으로 아연 덴드라이트가 생성되었음을 쉽게 알 수 있다. Fig. 5(a)로부터 알 수 있듯이, 10 사이클 후의 전극 표면에 둥근 입자 모양의 아연 덴드라이트가 생성되어 있는데, 이것은 0.02M 용액 중에서 생성된 Fig. 4(b)의 바늘 모양 아연 덴드라이트와는 확연히 다른 것이다. 아울러, 충방전 시험 전에 실시하는 니켈 전극의 연마과정에서 전극 표면에 생성되는 사선 모양의 스크래치가 Fig. 4(b)에서는 관찰되지 않는데 비해, Fig. 5(a)로부터는 뚜렷하게 관찰된다는 것도 큰 차이점이다. 이것은 Fig. 4(b)는 스크래치를 덮어버릴 정도로 많은 양의 아연 덴드라이트가 생성된 결과이고, Fig. 5(a)에서는 전극 표면에 상대적으로 적은 양의 아연 덴드라이트가 생성되었다는 것을 의미한다. 이러한 해석은 생성되는 아연 덴드라이트의 양이 많을수록 비가역 용량이 커진다는 Fig. 2의 충방전 결과와 일치하는 것이다. 0.2M 용액 중에서는 0.02M 용액중에서와 달리 둥근 입자 모양의 아연 덴드라이트만이 생성되었지만, 그 크기와 양은 Fig. 5(b)에서와 같이 사이클이 진행됨에 따라 증대되었으며, 이것은 0.02M 용액에서 얻어진 결과와 유사한 것이다.

위와 같은 SEM 결과로부터 둥근 입자 형상을 가지는 아연 덴드라이트가 상대적으로 적은 비가역 용량을 수반하는 것으로 추정되며, 그와 같은 아연 덴드라이트의 생성에는 상대적으로 고농도의 전해질 용액이 효과적인 것으로 생각된다. 아연 이외에도 반복되는 충방전에 의해 덴드라이트가 형성되는 물질로 리튬 금속이 알려져 있는데, 리튬의 경우에도 구형의 덴드라이트가 형성될 때 충방전 특성이 좋다는 보고가 있으며<sup>11-13)</sup>, 이것은 아연과 리튬의 덴드라이트 형성 반응이 본질적으로 유사함을 시사하는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

아연의 석출/용해 반응에 대한 전기화학적 분석 및 SEM 분석 결과로부터 아래와 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 다양한 농도의 전해질 수용액 중에서 진행되는 아연 음극의 충방전 특성을 조사한 결과, 상대적으로 고농도의 전해질 용액에서 우수한 특성을 나타내는 것이 확인되었다.
- 2) 전해질 용액중에 존재하는 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )도 아연의 석출/용해 반응에 영향을 주고 있음이 확인되었다.
- 3) 아연 덴드라이트의 형상 및 성장 거동은 전해질의 농도에 의해 크게 좌우되며, 상대적으로 고농도인 전해질 중에서 보다 효과적인 아연 덴드라이트가 형성되었다.

본 연구를 통해 아연 덴드라이트의 형성 반응이 전해질의 농도에 크게 영향을 받는다는 것이 확인되었지만, 이와 같은 현상의 본질적인 이유에 관해서는 여전히 명확하지가 않다. 아울러 실험 결과가 매우 좁은 영역의 전해질 농도 영역에서 얻어진 것으로, 앞서 기술한 1) ~ 3)의 결론은 매우 한정적인 것이라 할 수 있다. 따라서 아연 덴드라이트의 생성 및 성장 반응과 전해질 농도 사이의 상관성에 관해 보다 구체적이고도 본질적인 이해를 하기 위해서는, 전해질의 농도 영역을 더욱 넓히고, 그러한 각각의 전해질 용액 중에서 아연의 용매화 상태를 분석하는 등의 추가 연구가 필요하다고 생각된다.

## 후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 20120005104). 이 논문은 2012학년도 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였음.

## 참 고 문 헌

1. B. Jugovic, M. Gvozdenovic, J. Stevanovic, T. Trisovic, and B. Grgur, "Corrosion behavior of magnesium, aluminum and zinc as anodic materials in chloride based electrolytes for use in primary and secondary electrochemical power sources", *Materials & Design*, Vol. 30, No. 8, 2009, pp. 3291-3294.
2. Y. Oren and U. Landau, "Growth of zinc dendrites in acidic zinc chloride solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 27, No. 6, 1982, pp. 739-748.
3. I. Kim and R. Weil, "An electron microscopy study of the initial stages of dendrite formation in electrodeposited zinc", *Surface Technology*, Vol. 25, No. 1, 1985, pp. 1-6.
4. C. Cachet, Z. Chami, and R. Wiart, "Electrode kinetics connected to deposit growth for zinc electrodeposition: Influence of surfactants", *Electrochimica Acta*, Vol. 32, No. 3, 1987, pp. 465-474.
5. X. G. Zhang, "Fibrous zinc anodes for high power batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 1, 2006, pp. 591-597.
6. J. Kan, H. Xue, and S. Mu, "Effect of inhibitors on Zn-dendrite formation for zinc-polyaniline secondary battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 74, No. 1, 1998, pp. 113-116.
7. R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, and T. Vasudevan, "Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems", *Journal of Power Sources*, Vol. 55, No. 1, 1995, pp. 53-62.
8. R. K. Ghavami and Z. Rafiei, "Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc", *Journal of Power Sources*, Vol. 162, No. 2, 2006, pp. 893-899.
9. J. Yu, H. Yang, X. Ai, and X. Zhu, "A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 13, No. 103, 2001, pp. 93-97.
10. Y. Zheng, J. M. Wang, H. Chen, J. Q. Zhang, and

- C. N. Cao, "Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 84, No. 1, 2004, pp. 99-106.
11. R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "In situ atomic force microscopy observation of lithium deposition at an elevated temperature", *Journal of Power Sources*, Vol. 97-98, 2001, pp. 265-268.
12. R. Mogi, M. Inaba, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Effects of some organic additives on lithium deposition in propylene carbonate", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 149, No. 12, 2002, pp. A1578-A1583.
13. K. Y. Kang, H. S. Ryu, J. S. Kim, K. W. Kim, J. H. Ahn, G. H. Lee, and H. J. Ahn, "Effect of Carbon Content of Sulfur Electrode on the Electrochemical Properties of Lithium/Sulfur Battery Using PEO Electrolyte", *Trans. of the Korean Hydrogen New Energy Society*, Vol. 17, No. 3, 2006, pp. 317-323.