

## 건류법으로 제조한 연축전지용음극팽창제－리그닌의 물리화학적특성

최문일, 박은정

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 원료, 동력문제를 자체의 힘으로 풀기 위한 연구사업에 힘을 넣어야 합니다.》(《김정일선집》증보판 제13권 416페이지)

일반적으로 연축전지의 음극합제에는 팽창제를 1%정도 첨가하는데 그가운데서 리그닌은 다른 팽창제들에 비하여 음극의 부동태화를 방지하는데 효과가 가장 크다. 그러나 리그닌의 화학조성과 구조, 물리화학적성질은 원료의 산지와 생산공정, 방법에 따라 다르기 때문에 연축전지에 대한 첨가효과도 각이하다.

리그닌의 겔보기밀도와 안정성은 연축전지의 음극에서 그것의 팽창효과와 관련되는 중요한 인자들이다. 리그닌을 음극합제에 첨가할 때 그것의 겔보기밀도와 안정성에 따라 극판의 기공률, 비표면적이 달라지고 그에 따라 활성물질리용률이 변화되며 나아가서 축전지의 성능에 큰 영향을 미친다.[1-4]

우리는 우리 나라의 원료와 기술에 기초하여 건류법으로 제조한 연축전지음극팽창제－리그닌의 몇가지 물리화학적성질에 대한 연구를 하였다.

### 실험 방법

( $280 \pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ 에서 나무를 건류하고 분쇄하여 탄소와 리그닌이 함께 들어있는 분말을 얻고 분말 40g을 평량하여 300, 200, 90 $\mu\text{m}$ 채로 쳐서 릫도에 따라 분류하였다. 릫도가 주어진 팽창제분말을 메스실린더에 넣고 다짐없이 체적과 질량을 측정하여 팽창제의 겔보기밀도를 결정하였다.

리그닌의 안정성은 류산전해액의 밀도와 온도에 따르는 안정성으로 평가하였다. 이를 위하여 ( $290 \pm 2$ ) $^{\circ}\text{C}$ 에서 나무를 건류하고 분쇄하여 제조한 팽창제분말을 평량하여 밀도가 각각 1.10, 1.15, 1.20, 1.25, 1.30g/mL인 류산 100mL에 첨가하고 각이한 온도에서 3개월동안 방치한 다음 용해되지 않고 남은 류분을 려과하여 증류수로 세척하고 방온도에서 건조시켰다. 다음 매개 시료의 질량을 평량하고 방치전질량으로 나누어 리그닌의 안정성을 평가하였다.

### 실험결과 및 논의

나무를 건류하여 만든 팽창제분말의 릫도에 따르는 함량은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 팽창제에서 릫도가 300 $\mu\text{m}$ 이상, 200~300 $\mu\text{m}$ 인것의 함량은

각각 0.175, 0.325%로서 무시할 정도로 매우 적다. 한편 립도가  $90\mu\text{m}$ 이하,  $90\sim 200\mu\text{m}$ 인 팽창제분말의 함량은 각각 28.7, 70.8%로서  $90\mu\text{m}$ 이하의 립도를 가진 분말이 차지하는 몫이 제일 크다.

립도가  $90\sim 200$ ,  $90\mu\text{m}$ 이하인 팽창제의 겉보기 밀도는 표 2와 같다.

표 2. 팽창제의 립도에 따른 겉보기밀도

알갱이 크기/ $\mu\text{m}$	체적/mL	질량/g	겉보기밀도/( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
90이하	18	9.59	0.53
90~200	15	7.59	0.51

나무를 건류하여 리그닌과 탄소가 함께 있는 분말을 만들어 연축전지음극팽창제로 리용하므로 류산수용액속에서 리그닌의 안정성을 밝히는것은 매우 중요한 문제로 나선다.

류산용액속에서 리그닌의 안정성은 연축전지의 성능에 큰 영향을 미친다. 그것은 음극 합체에 팽창제로 첨가한 리그닌이 연축전지의 충방전과정에 전해액인 류산수용액속에 풀려나오게 되면 음극에서 팽창작용이 약화되면서 축전지의 용량과 충방전주기수명, 비출력 등의 성능이 낮아지기때문이다.

류산수용액속에서의 리그닌의 안정성은 초기 리그닌의 질량에 대한 류산속에서 용해되지 않고 남아있는 리그닌의 질량비(%)를 의미한다.

$25^{\circ}\text{C}$ 에서 류산전해액의 밀도에 따른 리그닌의 안정성변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 류산의 밀도가 커짐에 따라 리그닌의 안정성은 높아지는데  $1.2\text{g/mL}$  이상에서는 거의 일정하다. 이것은 리그닌이 묽은 류산에서는 불안정하지만 짙은 류산에서는 안정하다는것을 말해준다. 실험결과는 일반적으로 리그닌이 알칼리용액에는 풀리지만 산용액에는 잘 풀리지 않는다는 실험적사실과 잘 부합된다. 한편 연축전지의 전해액으로는 밀도가  $1.28\text{g/mL}$ 인 류산수용액을 리용하므로 우리가 건류법으로 제조한 리그닌이 축전지를 리용하는 기간에 팽창제로서의 역할을 원만히 할수 있다는것을 보여준다.

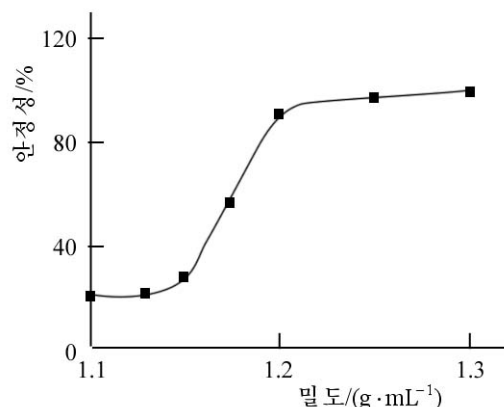


그림 1. 류산전해액의 밀도에 따른 리그닌의 안정성변화

밀도가 각이한 류산용액속에서 온도에 따른 리그닌의 안정성변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 밀도가 주어진 조건에서 류산용액의 온도가 높아짐에 따라 리그닌의 안정성은 낮아지며 온도가 주어진 조건에서는 류산용액의 밀도가 작아짐에 따라 리그닌의 안정성이 낮아진다는것을 알수 있다.

$-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 에서 리그닌의 안정성이 온도와 밀도의 영향을 매우 적게 받는데  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 밀도가 1.30,  $1.25\text{g/mL}$ 인 류산용액에서 리그닌의 안정성은 각각 99.7, 98.9%로서 0.8%의 차이가 있으며  $0^{\circ}\text{C}$ 에서는 각각 98.6, 97.8%로서 역시 0.8%의 작은 차이가 있다. 이것

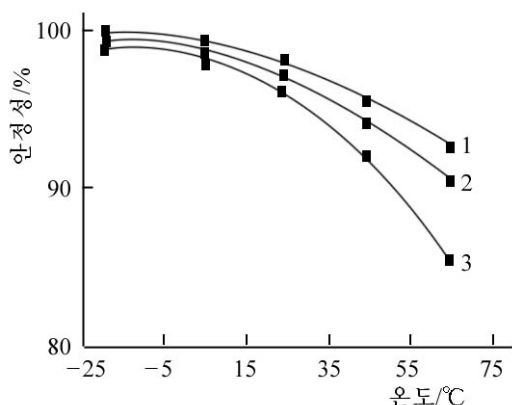


그림 2. 온도에 따르는 리그닌의 안정성변화  
1-3은 류산밀도가 각각 1.30, 1.28,  
1.25g/mL인 경우

은 이 온도구간에서는 리그닌이 매우 안정하다는 것을 보여준다.

0~20°C에서는 -20~0°C에서와 마찬가지로 리그닌의 안정성이 류산용액의 온도와 밀도의 영향을 적게 받는데 20°C일 때 밀도가 1.30, 1.25g/mL인 류산용액에서 리그닌의 안정성은 각각 97.5, 96.3%로서 1.2%의 차이가 있다. 이것은 0°C에서의 차 0.8%에 비하면 조금 커졌으나 절대적인 안정성에 비하면 매우 작다.

20~40°C에서는 리그닌의 안정성이 류산용액의 온도와 밀도의 영향을 일정하게 받는데 40°C일 때 밀도가 1.30, 1.25g/mL인 류산용액에서 리그닌의 안정성은 각각 95.7, 93.3%로서 2.4%의 차이

가 있으며 20°C에서의 차에 비하여 2배 커졌으나 절대적인 안정성값에 비하면 크지 않다.

40~60°C에서는 리그닌의 안정성이 류산용액의 온도와 밀도의 영향을 크게 받는데 60°C일 때 밀도가 1.30, 1.25g/mL인 류산용액에서 리그닌의 안정성은 각각 92.7, 85.9%로서 6.8%의 큰 차이가 있으며 20°C에서의 차에 비하면 8배나 커졌다.

한편 밀도가 1.30g/mL인 류산용액에서 3개월 보관한 리그닌의 안정성은 -20°C일 때에 비하여 60°C일 때 7%의 차이가 있으며 밀도가 1.25g/mL인 류산용액에서도 13%의 차이가 있다. 이것은 류산용액의 온도가 높을수록, 밀도가 작을수록 리그닌이 불안정하며 따라서 연축전지에서의 팽창작용도 그만큼 나쁘다는 것을 말해준다.

그러나 연축전지의 기본사용온도구간인 -20~50°C에서는 리그닌의 안정성이 류산밀도에 관계없이 모두 90%이상으로서 비교적 안정하다.

이상의 결과들로부터 건류법으로 제조한 리그닌을 연축전지용음극팽창제로 리용할수 있다는 것을 알수 있다.

## 맺 는 말

나무를 건류하여 만든 리그닌은 온도 -20~+55°C, 밀도 1.20~1.30g/mL의 류산용액에서 안전성이 90%이상으로서 매우 안정하다.

나무를 건류하여 만든 팽창제-리그닌을 연축전지의 음극팽창제로 쓸수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] 최문일; 연축전지와 그 리용, 김일성종합대학출판사, 164~174, 주체98(2009).
- [2] D. Pavlov; Lead-Acid Battery Science and Technology, Elsevier, 310~315, 2011.
- [3] D. P. Bodern; J. Power Source, 133, 47, 2004.
- [4] 杨军; 蓄电池, 3, 127, 2003.

## **The Physicochemical Properties of Negative Plate Expander-Lignin for Lead-Acid Battery Manufactured by Dry Distillation**

*Choe Mun Il, Pak Un Jong*

The negative plate expander-lignin manufactured by drying distillation of wood is very safety in sulfuric acid solution of the temperature  $-20\sim+55^{\circ}\text{C}$  and the density  $1.20\sim1.30\text{g/mL}$  as its stability is up than 90%.

Therefore the expander-lignin manufactured by dry distillation of wood can be used for negative plate expander of lead-acid battery.

Key words: expander, lignin, dry distillation, lead-acid battery