

극판제조에서 고화건조조건이 연축전지의 성능에 미치는 영향

김성진, 최문일

극판제조에서 고화건조는 연축전지제작에서 관건적인 공정의 하나로서 이것은 화성 후 극판의 기계적세기와 전지의 용량, 충방전주기수명을 비롯한 성능들에 직접적인 영향을 미친다.[1-5]

우리는 극판제조에서 고화건조조건이 연축전지의 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

실험 방법

실험에 리용한 금속들과 류산을 비롯한 시약들은 모두 분석순이며 합제제조에는 밀도가 $\rho=1.4\text{g/mL}$ 인 류산수용액을 리용하였다.

전극합제를 제조하여 크기가 $142\text{mm}\times125\text{mm}\times1.7\text{mm}$ 인 Pb-Sb-As-Sn 4원제합금격자에 바르고 각이한 온도와 습도에서 고화건조시킨 다음 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 그것의 조성과 성분함량을 결정하였다.

실험결과 및 고찰

합제제조때 류산첨가량에 따르는 고화된 합제의 상조성변화는 그림 1과 같다.

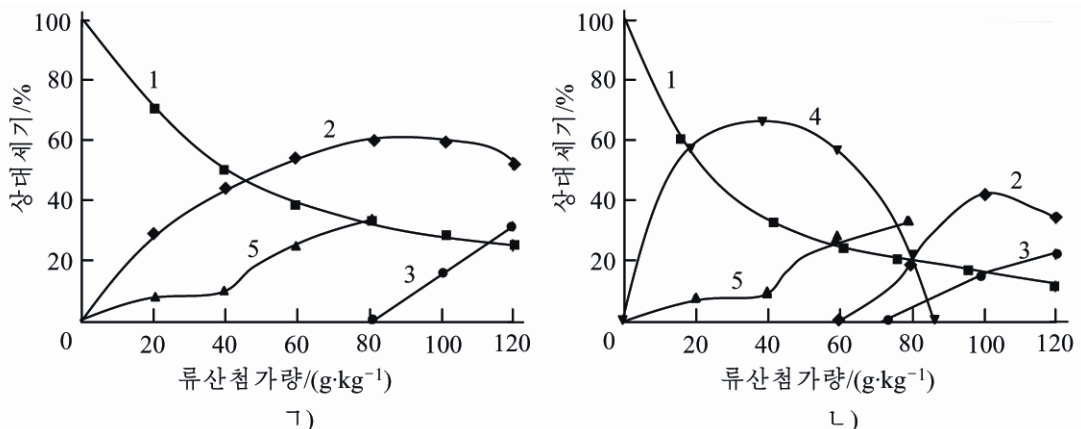


그림 1. 합제제조때 류산첨가량에 따르는 고화된 합제의 상조성변화

1) 32°C , 고화시간 12h, 2) 85°C , 고화시간 12h

1-정방정제Pb, 2- $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 3- $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, 4- $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, 5-사방정제Pb

그림 1의 1)에서 보는바와 같이 $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS)의 함량은 류산첨가량이 증가함에 따라 커지는데 이것은 3BS가 산성매질에서 형성되는 것과 관련된다. 한편 그림 1의 2)에서 보는바와 같이 85°C 에서는 주로 $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ (4BS)이 형성되고 3BS는 적게 형성되다가

류산첨가량 85g/kg 이상에서는 4BS가 모두 3BS로 전환된다. 이로부터 연속전지의 용량과 수명을 다같이 보장하기 위해서는 고화온도를 될수록 낮추는것이 유리하다는것을 알수 있다.

극판을 95°C의 밀폐용기안에서 고화할 때 고화시간에 따르는 합제의 상조성변화는 그림 2와 같다.

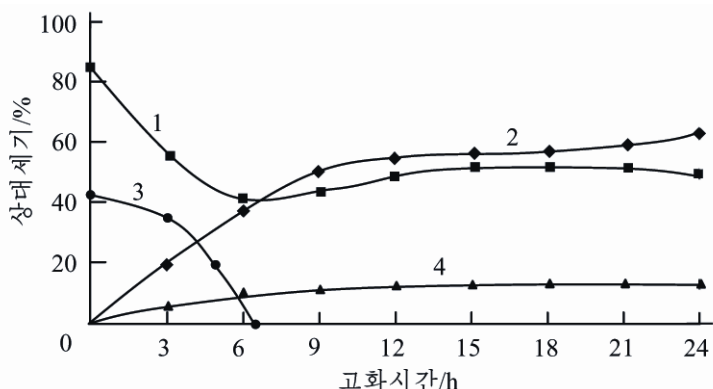


그림 2. 고화시간에 따르는 합제의 상조성변화
1—정방정제Pb, 2—4BS, 3—3BS, 4—사방정제Pb

그림 2에서 보는바와 같이 초기의 합제속에는 3BS와 정방정제Pb가 포함되어있는데 고화가 시작되어 3BS가 점차 4BS로 전환되면서 6h내에 3BS가 없어지고 4BS가 서서히 증가하여 9h이상에서는 일정한 값으로 된다. 이것은 역시 높은 온도에서 고화시킬 때 주로 4BS가 형성된다는것을 말해준다.

고화시간에 따르는 합제속의 유리연과 수분의 변화는 그림 3과 같다.

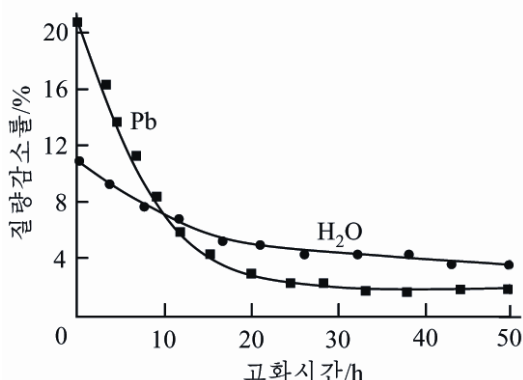


그림 3. 고화시간에 따르는 합제속의 유리연과 수분의 변화
온도 45°C, 상대습도 95%

그림 3에서 보는바와 같이 합제속의 유리연과 수분은 다같이 고화시간에 따라 감소하는데 25h 이상에서 거의 일정한 값으로 수렴한다.

합제속의 수분은 유리연의 산화에 촉매작용을 하므로 수분을 적당히 보장하는것이 중요하다. 고화온도를 처음부터 높이면 합제안의 수분이 인차 증발되어 합제가 건조되며 이로부터 유리연의 산화가 제대로 진행되지 못하여 전극의 초기용량을 보장할수 없으며 따라서 적당한 온도를 선택해야 한다.

고화실의 각이한 상대습도와 고화시간에 따르는 합제속의 유리연함량변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 고화시간 10h때의 유리연함량은 상대습도 95, 45, 82, 70%의 순서로 낮아지며 이로부터 고화실의 상대습도가 유리연의 산화에 뚜렷한 영향을 미친다는것을 알수 있다. 연의 산화가 상대습도 45~82%에서 가장 빠르므로 합제속의 유리연의 산화를 촉진시키기 위해서는 고화실의 상대습도를 이 범위에서 유지하여야 한다.

한편 고화실의 상대습도가 45~82%일 때 고화시간 10h정도에서 유리연의 산화가 완성된다. 즉 이러한 상대습도에서 10~12h정도 고화되면 고화과정이 대체로 완성된다.

주어진 습도에서 고화할 때 합제의 물함량과 고화시간사이의 관계는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 고화실의 상대 습도에 관계없이 시간이 증가함에 따라 물함량이 낮아지는데 특히 45~82%에서 수분감소

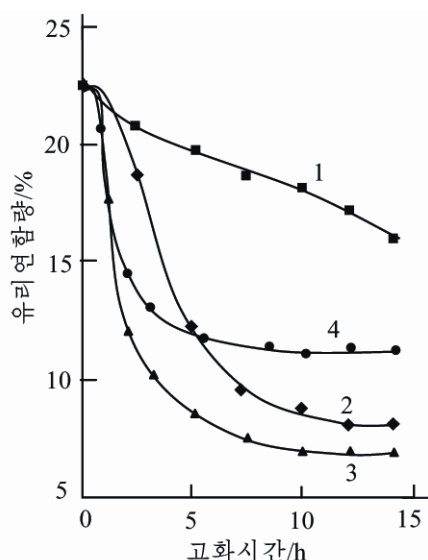


그림 4. 각이한 상대습도와 고화시간에 따르는 합제속의 유리연함량의 변화(온도 28°C)
1-4는 상대습도가 각각 95, 82, 70, 45%인 경우

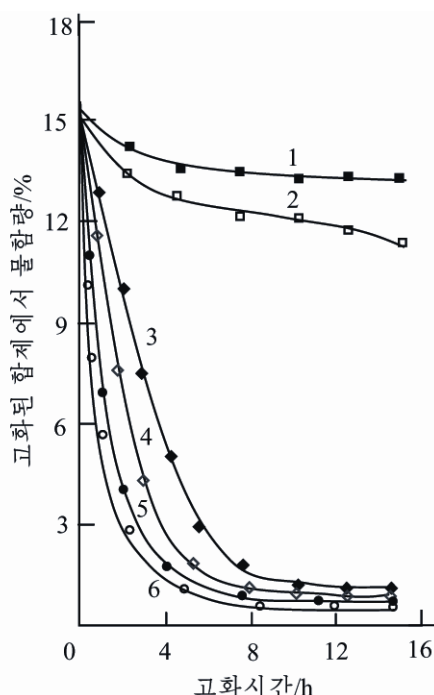


그림 5. 각이한 습도에서 고화한 합제의 물함량과 고화시간사이의 관계
1-대기중, 2-6은 습도가 각각 99, 82, 70, 54, 45%인 경우

가 가장 빠르며 약 10h이상에서 물함량이 거의 일정해진다는것 즉 합제의 건조가 기본적으로 완성된다는것을 알수 있다.

이로부터 합제속의 유리연의 산화속도를 높이기 위해서는 고화실의 습도를 45~82%로 하는것이 적당하다는것을 알수 있다.

이상의 고찰로부터 고화건조조건에 따르는 양극판의 물리화학적특성을 보면 표와 같다.

표. 고화건조조건에 따르는 양극판의 물리화학적특성

고화방법	고화된 합제		화성된 극판		비표면적 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	비용량 ($\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	유리연 /%	기공률 /%	PbSO_4 /%	PbO_2 /%		
1 온도 28°C, 상대습도 67%인 대기중에서 48h 고화	7.4	39	14.6	82.1	4.6	53
2 온도 50°C, 상대습도 85%에서 24h 고화, 24h 건조	5.2	48	8.1	89.9	5.3	81
3 극판을 수지박막으로 싸고 50°C에서 12h 고화, 90°C에서 12h 건조	2.3	59	1.4	97.3	6.3	97

표에서 세번째 방법으로 고화건조한 양극의 비용량이 $97 \text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로서 첫번째, 두번째 방법에 비하여 각각 1.83, 1.2배 크며 고화시간도 절반이나 짧다. 이것은 극판을 수지박막으로 싸서 고화하는것이 대기습도와 온도에서 또는 일정한 온도와 습도에서 고화하는것

보다 훨씬 유리하다는것을 말해준다.

표의 세가지 방법으로 고화건조시킨 극판을 화성하여 만든 연축전지들의 0.1C방전특성을 보면 그림 6과 같다.

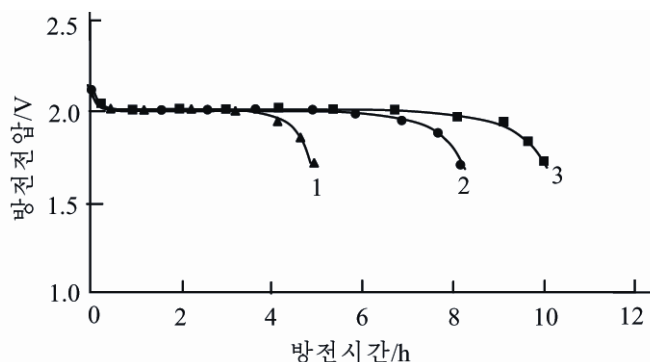


그림 6. 고화건조시킨 극판을 화성하여 만든 연축전지들의 0.1C방전특성
1-3은 표의 고화방법 1-3에 해당

그림 6에서 보는바와 같이 세번째 방법으로 고화건조시킨 극판으로 만든 전지의 방전특성이 가장 좋다. 이것은 극판제조에서 고화건조조건이 연축전지의 성능에 매우 큰 영향을 준다는것을 보여준다.

표의 세가지 방법으로 고화건조시킨 극판을 리용하여 만든 연축전지의 총방전주기수명은 그림 7과 같다.

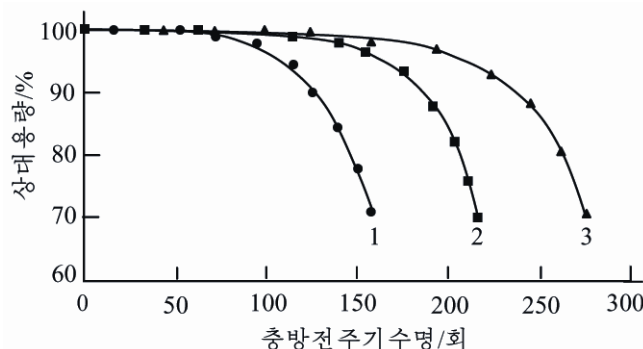


그림 7. 고화건조시킨 극판을 리용하여 만든 연축전지의 총방전주기수명
1-3은 표의 고화방법 1-3에 해당

그림 7에서 보는바와 같이 세번째 방법으로 고화건조시킨 전극으로 만든 연축전지의 총방전주기수명이 280회정도로써 두 방법에 비하여 각각 1.75배, 1.27배 길다. 이것은 고화건조조건이 축전지의 총방전주기수명에도 결정적인 영향을 미친다는것을 보여준다.

실제로 고화건조과정에 온도와 습도, 시간에 따라 합제속의 3BS와 4BS의 함량이 달라지고 또 극판의 기계적세기를 비롯한 물리적특성들이 달라지기때문에 그것이 전지의 총방전주기수명에 영향을 미치는것은 응당한것이다.

이상에서 본바와 같이 고화건조때 온도와 습도, 시간이 생극판의 합제속의 3BS와 4BS의 비율을 결정하게 되고 바로 이 비율에 의하여 전지의 초기용량과 수명이 좌우되게 되며 따라서 이 고화건조조건을 엄밀히 지키는것은 매우 중요하다.

맺 는 말

젖은 전극합제를 바른 극판을 수지박막으로 감싸 50℃에서 12h 고화하고 90℃에서 12h 건조시키는것이 대기습도와 온도에서 고화하는것보다 훨씬 유리하다.

참 고 문 헌

- [1] 최문일; 연축전지와 그 리 용, 김일성종합대학출판사, 58, 주체98(2009).
- [2] D. Pavlov et al.; J. Power Sources, 114, 137, 2003.
- [3] 李昌镛; 蓄电池, 4, 170, 2002.
- [4] 工有山 等; 蓄电池, 1, 21, 2008.
- [5] 王琪 等; 自动化技术与应用, 34, 4, 11, 2015.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Effect of the Hardening Dry Condition in the Plate Manufacture on the Performance of Lead-Acid Battery

Kim Song Jin, Choe Mun Il

To coat plat with wet electrode paste, wrap with plastic film, harden at 50℃ for 12h and dry at 90℃ for 12h is more advantageous than hardening in atmosphere humidity and temperature.

Key words: hardening dry condition, lead-acid battery