

17. Hughes, F. J.; *Ind. & Eng. Chem., Product Research and Development*, 1(No. 4), 290, (1962).
18. Hubbard, R. L., and Stanfield, K. E.; *Anal. Chem.*, 20, 460, (1948).
19. 오신섭, 강용식, 주대수; 국립공업연구소연구보고, 18(별), (1968).
20. 多羅間公雄; 日本工業化學雜誌 63, 675, (1960).
21. 本田英男; 日本燃料協會誌 30, 251, (1951).
22. Kuchts, J. M., Kant, A., and Damon, G. H.; *Ind. & Eng. Chem.* 44, 1559, (1952).
23. Lambert, J. D.; *Trans Faraday Soc.*, 32, 452, (1936).
24. Parker, A. S., and Hottel, H. G.; *Ind. & Eng. Chem.*, 28, 1334, (1936).
25. Hottel, H. G., and Stewart, I. M.; *ibid.*, 32, 718, (1940).
26. Essenhigh, R. H.; *J. Inst. of Fuel*, 44, 239, (1961).
27. Essenhigh, R. H., Frobero, R., and Haward, J. B.; *Ind. & Eng. Chem.*, 57, 33, (1965).
28. Essenhigh, R. H.; *Sheffield Univ. Fuel Soc., J.*, 6, 15, (1955).
29. Gulbransen, E. A., and Andrew, K. F.; *Ind. & Eng. Chem.* 44, 1034, 1039, (1952).
30. Lambert, J. D.; *Trans Faraday Soc.*, 32, 552, (1936).
31. Beeston, G., and Essenhigh, R. H.; *J. Phy. Chem.*, 67, 1349, (1963).
32. 南宮寬, 柳重基; 화학공학, 3, 166, (1965).
33. Tu, C. M., Davis, H., and Hottel, H. G.; *Ind. & Eng. Chem.*, 26, 749, (1934).
34. Lee, K. B., and Thring, M. W.; *Comb. & Flames*, 6, 137, (1962).

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
 (Journal of the Korean Chemical Society
 Vol. 15, Number 6, 1971
 Printed in Republic of Korea)

밀폐식 Ni—Cd전지의 충전특성에 관한 연구

박 영 우 · 김 재 원* · 전 무 식**

한국과학기술 연구소

(1971. 7. 31 접수)

Study on the Charging Characteristics of a Sealed Type Ni—Cd Cell

Yung Woo Park, Chai Won Kim and Mu Shik Jhon

Korea Institute of Science & Technology, Seoul, Korea

(Received July 31, 1971)

Abstract The variations of the positive and negative electrode potentials, and of internal pressure were measured during the charge of the sealed type Ni—Cd cell. Both polarization characteristics of a paste type Cd-electrode as a gas diffusion electrode in 30% KOH solution and the effects of active carbon electrode as an oxygen consuming auxiliary electrode of the Ni—Cd cell on the charging characteristics of the cell were studied.

*인화공과대학

**한국과학원

Peak voltage at the end of charge of the cell is ascribed to the peak at the negative electrode potential, which is due to the concentration polarization by the lack of Cd^{++} ion and oxygen concentration. And the recovery of the negative electrode potential is resulted from depolarization by the increasing diffusion limiting current density with the increasing oxygen pressure.

The active carbon electrode was effective as an oxygen consuming auxiliary electrode. The internal pressure of the cell could be maintained below 200mmHg even at one hour rate charge and overcharge by the use of active carbon electrode as an auxiliary electrode.

서 론

1951년 G. Neumann¹이 고안한 Ni—Cd전지의 밀폐방법은 이른바 Cd—부극에 의한 산소 소비 반응을 이용한 것으로 부극의 충전 용량을 정극의 그것에 비해 크게 하므로서 부극의 충전이 완료되기 전에 정극의 충전이 완료되고 산소를 발생하게 되어 이 산소가 부극에서 반응하도록 하여 부극에서의 수소발생을 억제하고 산소로 인한 전지 내부압력의 상승도 억제하는 것이다. 그런데 이러한 방법을 이용하는 실용 밀폐식 Ni—Cd 전지는 10시간율의 낮은 충전율로 10~16시간이라는 긴 시간을 충전해야 하는 불편을가지고 있다. 이와같은 충전율 제한의 원인은 Cd—부극의 산소소비능력에 한계가 있기 때문이며 또한 밀폐전지의 특이한 충전특성에도 기인된다. 밀폐식 Ni—Cd 전지를 충전하면 충전말기에 충전전압에 극대전압의 극대현상이 일어나며 내부압력이 급격히 상승한다. 이와같은 충전전압의 극대현상에 관해서는 Bauer²는 전지내부압력과 단자전압의 관계를 검토하고 고율충전을 하더라도 전지가 완전히 충전될때까지는 압력은 상승하지 않지만 과충전이 시작되면서 전압이 1.50V를 넘으면 낮은 충전율의 경우에도 내부압력이 급격히 상승하는데 이는 Cd—부극에서 발생하는 수소 때문이라 하였다. 한편 Ogawa³는 산소—수소 연료전지용 산소전극을 보조전극으로 하여 급속충전을 검토하면서 단자전압이 1.50V를 넘는 경우에도 수소발생은 없었으며 충전전압이 1.50V를 넘으면 수소가 발생한다고 일률적으로 판단하는 것은 부당하다고 하였다. 또 전압극대현상에 관하여는 부극의 전위강하가 원인이라는 가정하에 다음과 같이 설명하였다. 즉 완전히 충

전된 정극은 산소를 급격히 발생하기 시작한다. 산소는 부극에서 소비되지만 소비속도가 발생속도에 따를수가 없어 전지내의 산소분압은 상승하게 된다. 그러는 동안 부극이 분극되어 전지의 전압을 상승시킨다. 이러한 부극의 분극 원인은 부극중의 미충전 부분이 부극의 산소 소비능력 부족 때문에 감소하거나 또는 이와같은 감소가 현저하지 않으면 부극의 Cd—표면에 치밀한 산화피막이 형성되어서 전지의 내부저항이 증가하기 때문일 것이라 가정하고 분극된 부극의 전위는 산소분압의 상승으로 산소 소비 속도가 증가하면 회복하고 전지의 충전전압도 평탄한 값을 나타내게 된다고 하였다.

본 연구에서는 위와같은 충전말기의 충전전압 극대현상에 관하여 자세히 관찰하고 이것과 밀

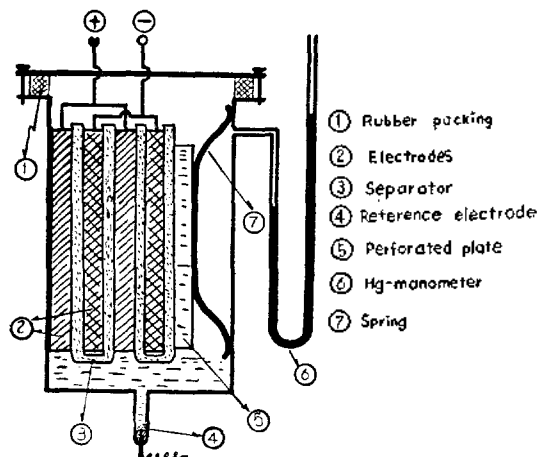


Fig. 1 Arrangement of a sealed type test cell.

때 전지의 충전을 제한과의 관계를 밝힌 후 급속 충전방안을 인고져 활성탄으로 만든 전극을 산소소비용 보조전극으로 하여 그효과를 시험하였다.

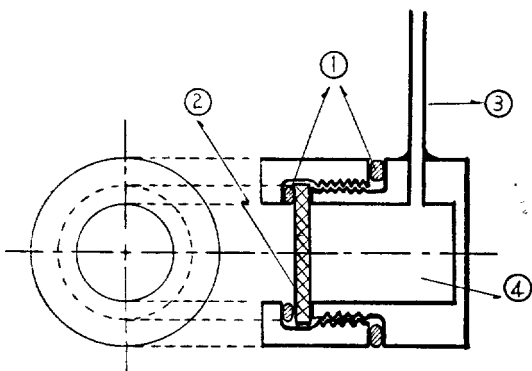
실험 방법

1. 밀폐전지 Fleischer⁴ 방법으로 만든 소결식 정, 부극판 각 2매씩을 한조로하여 Acryl 수지계 전조에 조립하고 전지내부압력 측정용 수은 압력계와 기준전극으로 Hg, HgO(시험전지와 함께 30% KOH 용액을 전해액으로 함) 전극을 Fig. 1과 같이 연결하였다. 이와 같이 만든 시험전지의 실용용량은 500mAh였으며 부극의 용량은 25%과잉이 되도록 하였다. 이 시험용 전지를 밀폐하기 전에 질소를 통하여 충분히 과충전 한 후 충전을 중지하고 정극에서 산소발생이 완전히 중지할때까지 질소를 통하여 발생한 산소를 전지의 외부로 제거하고 내부를 질소로 치환 충전시켜 밀폐하였다. 이때 두극은 완전 충전된 상태에 있으며 계산된 량의 산소를 외부에 넣어 Cd-부극과 반응시켜 두극의 충전상태에서 즉 충전용량을 조정하였다. 본실험에서는 정극의 용량을 최대한으로 이용하기 위해 부극의 충전 용량이 20%과잉이 되도록 하였다. 이와같이

두극의 충전용량비를 조절한 후 10시간의 일정한 전류로 충방전을 2~3 회 실시하고 100mA의 정전류로 충전하면서 정, 부극의 전위변화 및 내부압력변화를 측정하였다.

2. 가스확산전극의 분극측정 Fig. 2와 같은 전극지지체에 직경 31mm, 두께 0.7mm의 paste 식 Cd-전극을 고정하고 전극의 한쪽은 30% KOH 용액에 접하고 다른 한쪽은 질소 또는 산소와 접하도록 하여 정전류법으로 분극특성을 측정하였다. 처음 99.99%의 고순도 질소로 전극의 가스쪽을 완전히 치환하고 실험한 후 다시 산소로 치환하여 실험하였다.

3. 보조전극 시판의 활성탄(Chameleon Chemical Reagent)을 -325 mesh의 분말로 하고 poly-ethylene을 점결제로 하여 Ni-망에 발라서 만든 활성탄전극을 Fig. 1의 실험전지에 설치하고 1에서와 같은 방법으로 실험한 후 1시간으로 급속충전 실험을 하였다. 다시 보조전극을 제거하고 위와같은 실험을 반복하였다.



- ① Rubber gasket
- ② Electrode (porous)
- ③ Gas line & Lead terminal
- ④ Gas chamber

Fig. 2 Holder for porous Cd-electrode

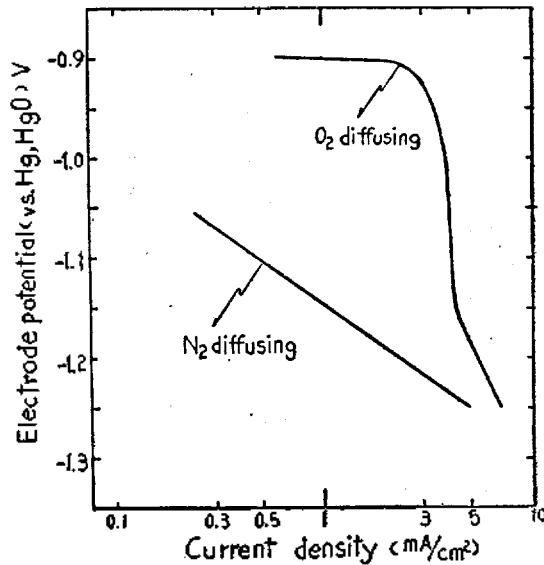


Fig. 3 Electrode potential & cell pressure vs. time, 5 hr. rate charge, for a sealed cell.

결과 및 검토

Fig. 3은 실험용 밀폐전지를 5시간의 정전

류로 충전할때의 정, 부극전위 및 내부압력의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 정극전위의 변화는 개방형 전지의 경우와 마찬가지로 부극전위의 변화는 충전말기에 극소치를 나타낸 후 회복하여 일정한 전위에 머무른다. 이와 같은 부극전위 극소현상은 내부압력이 급격히 증가하기 전에 일어나며 압력이 약 130mmHg 부근에 달하면 다시 회복한다. Fig. 3에는 나타나 있지 않으나 회복된 전위는 Fig. 3의 전위를 중심으로 최고 $\pm 10\text{mV}$ 의 진동을 나타내며 시간이 지남에 따라 이와같은 진동현상은 차츰 감소하고 약 9시간 후부터는 안정된 평형전위에 이른다.

부극전위곡선의 하강부는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 그림에서 산소분압이 극히 작아 산소의 용해도 및 확산속도가 낮으므로 충전전류의 일부, 즉 이때의 산소확산한계전류밀도에 해당되는 부분을 제외한 남은 전류는 전술한 부극의 잉여용량에 해당하는 부분의 충전반응에 관여하게 될 것이다. 만일 이때 부극의 잉여용량이 완전히 충전되고 또한 산소분압이 충분히 크지 않으면 충전전류의 일부는 산소 환원반응 이외에 수소환원반응에 소비될 것이다. 즉 부극전위가 하강되어 있을때는 Cd^{++} 이온과 산소의 공급부족으로 인한 농도차분극이 일어나며 따라서 수소환원반응이 일어날 수 있는 보다 낮은 전위로 분극되는 것이라 할 수 있다. 한편 전위의 회복현상은 완전히 충전된 정극에서 급격히 발생하는 산소 때문에 내부의 산소분압이 급격히 상승하고 따라서 전해액중의 산소농도 및 확산속도도 급증할 것이므로 Cd^{++} 이온이 없다 하더라도 충전전류는 산소 환원반응에 소비되며 위에서말한 농도차분극도 감소될것이라 생각된다.

산소분압의 증가가 전술한 부극전위의 회복과 관계가 있음을 확인하기 위해 paste식 Cd-부극판을 가스확산전극의 형태로 하여 질소 및 산소 분위기 중에서 분극특성을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서 산소가 없고 질소만 접한 경우에는 극히 작은 전류밀도에서도 분극이 크게 일어나며 곧 Tafel 직선성을 나타내면서 수소가 발생한다. 그러나 산소가 접해있는 경우에는 산소전극으로 작용하여 분극이 극히 작으며 전류밀도를 더욱 크게하면 역시 산소공급부족

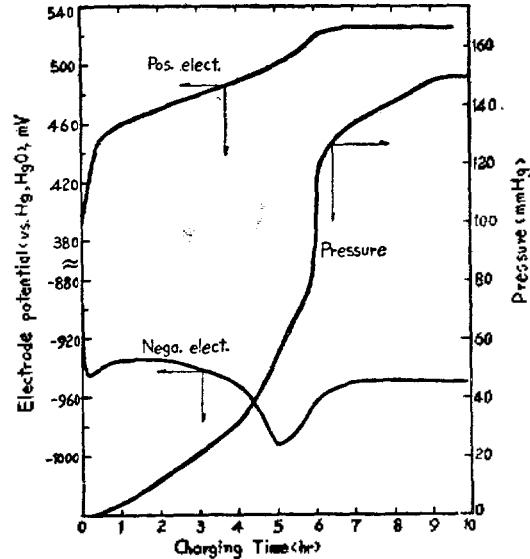


Fig. 4 Polarization curves of porous Cd-electrode in 30% KOH

로 인한 농도차분극이 일어난다. 즉 전류 밀도가 극히 큰 경우에는 역시 산소의 확산한계전류밀도 영역을 벗어나고 수소발생전위로 분극되며 전해액을 향한 전극면에서는 수소가 발생한다. 즉 이는 전술한 바와같이 산소분압이 낮은 충전말기에는 산소의 확산한계전류밀도가 극히 작으므로 부극의 잉여용량에 해당하는 부분이 충전되며 이부극의 잉여용량분도 거의 충전되면 Cd^{++} 이온 및 산소의 부족에서 기인되는 농도차분극을 일으켜 전위가 하강한다. 이때 산소의 분압이 빨리 증가하면 다시 전위는 회복되며 수소가 발생하지 않게 되나 산소분압의 증가 속도에 비해 부극의 잉여 용량이 너무 적은 경우에는 산소 분압이 충분히 높아지기 전에 수소가 발생하는 전위로 까지 분극될 것이다. 이와같은 현상은 밀폐전지에 있어서 절대로 억제되어야 할 것이며 따라서 부극의 잉여 용량을 충분히 크게하거나 충전율을 충분히 낮게 해야 할 것이다. 그러나 충전율을 낮게 하는 것은 전술한 바와같이 장시간 충전해야 된다는 불편을 가지고 있으며 또 부극잉여용량을 아무리 크게 한다하더라도 Cd-부극에 의한 산소소비 속도에는 한계가 있어 전지 내부 압력을 낮게 하는데에도 한계가 있게 된다. 따라서 산소 소비속도를 증가시켜 내

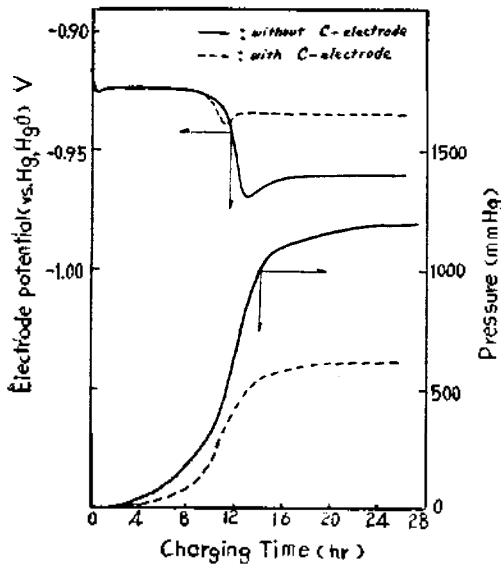


Fig. 5 Electrode potential & cell pressure vs. time, 10 hr rate charge, for a sealed cell.

부압력을 낮게 하고 부극전위 극소치가 수소발생전위까지 내려가지 않도록 해주기 위해 산소소비용 보조전극을 실험용전지에 삽입하고 50mA의 정전류로 충전하면서 부극의 전위변화 및 내부압력을 측정하고 다시 보조 전극을 제거한 후 같은 조건으로 실험한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 그림에서 보조전극이 있을 때는 같은 조건에서 그것이 없는 경우보다 부극전위 극소치가 훨씬 크며 과충전중의 평형 압력도 낮음을 알수 있다. 부극전위 극소치가 큰 이유는 Cd 전극, 산소—Cd 전극, 및 산소—활성탄전극의 3개의 전극이 충전전류밀도, Cd⁺⁺ 이온농도 및 산소분압의 3개의 조건에 따라 결정되는 혼성전위가 보조전극을 사용한 경우의 부극 전위로 나타나기 때문이다 생각되며 이와같은 현상은 활성탄전극이 산소 소비 능력이 큰 산소전극으로 작용함을 말해 주기도 한다. 따라서 내부압력도 낮게 유지된다. Fig. 5의 결과에서 예측된대로 절술한 보조전극을 사용한 경우에는 1시간율의 충전전류로 급속충전을 시험한 결과 내부압력을 200mmHg 이하로 유지할수 있었으며 5시간 이

상의 과충전에도 아무런 이상이 없었다. 그러나 보조전극을 제거한 경우에는 같은 조건하에서 1시간의 과충전으로 내부압력은 1,500mmHg 이상으로 되어 실험장치의 측정범위를 넘었으며 심히 발열하였다.

결 론

실험용 밀폐식 Ni—Cd 전지를 만들어 충전 및 과충전 중의 정, 부극전위변화와 내부압력변화를 측정하고 가스확산형 Cd—전극의 분극특성 및 활성탄전극의 산소소비용 보조전극으로서의 효과를 시험한 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) 밀폐식 Ni—Cd 전지의 충전말기에 나타나는 충전전압 극대현상은 부극전위 극소현상에 기인된다.
- 2) 부극전위의 극소현상은 충전말기에 Cd⁺⁺이온 및 산소의 공급부족에서 오는 농도차분극 때문이며 전위가 다시 회복되는 것을 산소분압의 증가로 위의 농도차분극이 감소하기 때문이라 판단된다.
- 3) 부극의 잉여용량이 충분히 크지 않으면 절술한 부극의 극소전위가 수소발생전위로 될 수 있으며 이와같이 수소가 발생하는 것을 막기 위해서는 부극의 충전용량을 정극의 그것에 비해 충분히 크게 하고 부극의 산소소비능력을 어떤 방법으로든 크게 해야한다.
- 4) 활성탄 전극은 낮은 산소분압에서도 충분히 산소전극으로 작용하며 부극전위 극소치를 작게 하는 효과가 있어 수소발생을 억제해 줄수있으며 산소소비속도를 증가시켜 내부압력을 충분히 낮게하여 준다.
- 5) 활성탄전극을 보조전극으로 사용할때는 1시간율 정도의 급속충전은 충분히 가능하며 내부 압력을 200mmHg 이하로 유지할 수 있다.

감 사

본 연구를 수행함에 있어 재정적인 후원을 하여주신 한국과학기술연구소 당국에 감사드립니다.

인용문헌

- 1) G. Neumann; *U. S. Pat* 2, 571, 927 (1951).
- 2) P. Bauer; *Electrochem. Tech.*, 3, 43(1965).

- 3) Hiromichi Ogawa; *National Tech. Rep.*, 16, 246(1970).
- 4) A Fleischer; *Trans, Electrochem. Soc.*, 94, 289(1948).

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, Number 6, 1971
Printed in Republic of Korea

Dimethylsulfoxide와 몇 가지 유기분자와의 상호작용

고려대학교 이공대학 화학과

김 시 중 · 신 두 순

(1971. 10. 7 접수)

Interactions between Dimethylsulfoxide and Some Organic Molecules

Si-Joong Kim and Doo-Soon Shin

Department of Chemistry, Korea University, Seoul

(Received Oct. 7, 1971)

초록: 열가지 유기물질, 즉 니트로벤젠, *m*-디니트로벤젠, *o*-디니트로벤젠, 1,3,5-트리니트로벤젠, *m*-크실렌, 메시틸렌, 비벤질, 비페닐, *o*-페난트린, 및 나프탈린등과 dimethylsulfoxide 사이의 상호작용을 검토했다. 이 유기분자들은 모두 라울의 법칙에서 음의 편차를 나타내며, 전하전이 착물을 형성한다고 생각된다. 그 착물의 안정도상수를 분광광도법으로 측정하고, 몇가지 열역학함수를 계산했으며 결합에너지가 대개 $-1\sim-4$ kcal/몰임을 알았다. 한편 용매의 영향을 검토하여 착물의 안정도가 용매의 극성은 물론 염기도에도 크게 의존함을 알았다.

Abstract The interaction between dimethylsulfoxide molecules and some organic molecules, *i. e.* nitrobenzene, *m*-dinitrobenzene, *o*-dinitrobenzene, 1,3,5-trinitrobenzene, *m*-xylene, mesitylene, bibenzyl, biphenyl, *o*-phenanthrene, naphthalene, has been studied. The organic molecules exhibit negative deviation from Raoult's law due to the formation of the charge transfer complexes with dimethylsulfoxide. The stability constants of the complexes were determined spectrophotometrically, and also some thermodynamic functions were calculated. The binding energies of the complexes appear in the range of $-1\sim-4$ kcal/mole. The stability depends on the polarity and basicity of the solvent used.

Introduction

Solute-solvent interactions of alkaline halides and some organic molecules in dimethylsulfoxide have been reported,¹ in which the

solute molecules exhibited the positive deviation from Raoult's Law.

In this work, the interaction between some organic molecules having benzene ring and dimethylsulfoxide is studied by the measurement of the depression of the freezing point and of