

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
H01M 4/54

(45) 공고일자 1987년03월 19일  
(11) 공고번호 특1987-0000570

(21) 출원번호	특1984-0007178	(65) 공개번호	특1986-0004484
(22) 출원일자	1984년11월 15일	(43) 공개일자	1986년06월 23일
(71) 출원인	김덕목 서울특별시 강남구 압구정동 369 현대아파트 20-802		
(72) 발명자	김덕목 서울특별시 강남구 압구정동 369 현대아파트 20-802		
(74) 대리인	이준구		

심사관 : **연길웅 (책자공보 제1273호)**

**(54) 은전지용 Ag<sub>0</sub>의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

은전지용 Ag<sub>0</sub>의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 2M AgNO<sub>3</sub>의 볼타모그램(Voltammogram)(상온, 20mV/sec).

제2도는 Ag<sub>0</sub>의 X-선 회절곡선.

제3도는 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>의 실온에서의 환원곡선(2mA).

제4도는 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>의 DTG와 TGA곡선.

[발명의 상세한 설명]

이 발명은 AgNO<sub>3</sub> 수용액을 백금전극을 이용하여 비교적 높은 전류밀도로 전해하여 은옥소염(Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>)을 얻고 이것을 끓는 물에서 가수분해하여 밀도가 높은 전지용 Ag<sub>0</sub>을 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래에는 일반적으로 은을 알칼리성 용액에서 산화하여 Ag→Ag<sub>2</sub>O→Ag<sub>0</sub> 반응기구에 의한 Ag<sub>0</sub>의 생성 방법은 웰즈(Wales) 다이어크스(Dirkse) 등에 의하여 제조하였다. 또한 본원 발명자도 특허공고번호 80-1393호로 알칼리성에서 오존 산화하여 밀도가 높고 방전특성이 좋은 Ag<sub>0</sub>를 제조하였고, 그리고 노이즈(Noyes), 우사터구이(Usategui) 등은 몇가지 은염용액을 오존 산화하여 Ag(II)보다 높은 산화상태의 은옥소염 및 Ag<sub>0</sub>를 얻었다.

그외에도 NaClO, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 등의 산화제를 이용하여 은염으로부터 Ag<sub>0</sub>을 얻는 방법이 발표되었다. 그리고 스카노비(Skanovi)는 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 백금전극을 이용하여 아노드(anode)극에서 은옥소염을 얻고 몇가지 분석데이터와 함께 Ag<sub>anodic</sub>/Ag<sub>cathodic</sub>의 비가 0.7로서 은의 산화상태가 2.43임을 발표하였다.

그러나 위의 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 전해하여 Ag<sub>0</sub>을 제조하는 방법은 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 물에 대한 용해도가 매우 적기 때문에 경제성이 없었다.

그리하여 이 발명에서는 용해도가 높은 AgNO<sub>3</sub>를 수용액을 만들고 이 수용액을 백금 또는 탄소전극으로 그 전류밀도에서 전해하여 5내지 10mm 크기의 은옥소염을 얻고 이를 가수분해하여 Ag<sub>0</sub>을 얻고 이 물성을 규명하고 전지 적응실험을 하였다.

실험방법은 250ml 전해조에 2M-AgNO<sub>3</sub> 수용액을 넣고 아노드(anode) 극에는 3mm 크기의 스포드(Spot)형 백금전극을 캐소드(cathode)극에는 1.5×8cm 크기의 스테인레스 스틸판을 장치하고 200 내지

250mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 교반하지 않고 상온에서 약 4시간 계속 전해하였다.

일차 전해후에는 용액의 산성화된 pH를 조절하기 위하여 캐소드에서 생성하는 Ag와 Ag<sub>2</sub>O 을 가하고 가열분해하여 pH를 중성으로 조절 후 여과하고 용액을 계속하여 재사용하였다. 아노드에서 생성하는 은옥소염을 분리하여 증류수로 씻고 진공건조기로 80℃에서 건조하여 AgO를 얻었다. 탄소아노드는 3mm 직경의 탄소봉을 "ㄱ"자형 유리관에 넣고 선을 연결하여 사용하였다.

시료의 산화력을 측정키 위하여 시료 0.2g을 취하고 이에 0.1N Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 25ml와 1 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3ml를 가하여 물중탕상에서 녹이고 즉시 0.1N KMnO<sub>4</sub> 로 분해되고 남은 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 를 적정하여 전체 산화력을 구하고 계속하여 0.1N NH<sub>4</sub>SCN으로 Fe<sup>3+</sup> 을 지시약으로 하여 적정하고 은량을 구하고 은의 산화상태를 계산하였다.

요오드법도 같은 양을 취하여 황산산성에서 요오드와 칼륨용액을 녹이고 유리되는 요오드를 전분용액을 지시약으로 하여 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 적정하고 은의 산화상태를 계산하였다.

실험결과를 보면 3M AgNO<sub>3</sub> 수용액에서 백금아노드를 사용하여 기준전극으로 칼로멜전극을 이용한 볼타모그램(Voltammogram)은 표1과 같다.

표1에서 보면 약 1.24V에서 산화가 시작하며 1.69V에서 결정이 계속 성장함을 알 수 있고, 또한 아래에서 설명하는 여러가지 결과들을 종합하여 은옥소염의 구조를 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>임을 확인하였다.

먼저 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 법으로 전체당량을 측정한 결과 은이온의 원자가 변화가 1.39로서 이론치 1.43에 거의 일치함을 알 수 있다.

그리고 요오드법에서는 전체당량과 은의 양으로 원자가 변화를 구한 값이 AgO에서는 1이하이고 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>에서는 1이상임을 확인할 수 있었다. 그리고 생성한 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>를 끓는 물로 약 2시간 처리한 후의 남은 무게(%)나 용해된 AgNO<sub>3</sub>의 양도 이론치와 거의 일치하였다.

이어서 끓는 물로 처리후의 AgO의 품위는 96%로서 이는 알파프로덕스회사 제품의 AgO 함량 93.5%보다 높으며 입도의 크기도 크고, 특히 전지용에 중요한 함수가 되는 겉보기 비중(Tapped density)이 3.45였다.

그리고 백금전극을 사용하였을 때는 5 내지 10mm 크기의 결정이 생성되었으나 같은 조건하에서 탄소전극을 사용하였을 때에는 0.1mm 정도의 결정이 생성되었다. 약 1cm 직경의 실험관에 0.5mm 정도의 구멍을 뚫고 탄소전극을 사용하여 산화시켰을 때도 큰 결정을 얻지 못하였다.

본 발명에서 생성되는 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>의 성질은 전류밀도나 온도, 전해액의 농도 등에 크게 영향받지 않았으며 전착은 항상 전극의 끝부분이나 구석에서 시작하여 침상의 결정이 되고난 다음에 결정이 성장되는 것을 볼 수 있었다.

Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>을 끓는 물로 처리한 후의 생성되는 AgO의 X-선 성질을 그림 2에서 보는 것과 같이 특허공고번호 80-1393의 오존처리방법으로 제조한 AgO의 X-선 데이터와 잘 일치됨을 볼 수 있다.

그림 3의 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>의 환원곡선은 2M AgNO<sub>3</sub> 수용액에 백금아노드로서 전체 50mA, 10분간, 전착시킨 후 물로 씻은 다음 상온에서 2mA의 전류로 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 칼로멜전극을 기준전극으로 하여 연속 환원시킨 것이다.

여기에서 보면 0.55V, 0.45V 그리고 0.12V에서의 세단계의 환원 전위 영역을 보이는 것은 Ag(III)→Ag(II), Ag(III)→Ag(I), Ag(I)→Ag(0)의 세단계의 환원단계를 보여 주는 것으로 생각되며 즉 Ag(III)의 화합물을 포함하고 있음을 분명히 알 수 있다. 그리고 곡선의 총 환원시간과 전체전류로서 계산한 전체전기량, 환원전류량과 석출시의 산화전류량의 비를 보면 0.9/1.0 정도로서 이것은 산화시의 전류효율이 약 90%임을 알 수 있다.

그리고 표1의 AgO의 성질은 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>을 끓는 물로 처리한 AgO가 알파-프로덕스회사의 AgO의 은함량은 비슷하나 원자가 변하는 각각 0.956, 0.926으로서 산화력은 본원 발명의 것이 높음을 알 수 있다.

그리고 그림 4의 DTG, TGA 곡선에서 보여주는 것과 같이 120℃에서 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>이 분해하기 시작하여 167℃에서 최고점을 이루고 180℃에서 5개의 산소가(8.47%), 463℃에서 모든 산소와 질소(N<sub>2</sub> : 20.10%)가 분리 분해됨을 볼 수 있었다.

결과적으로 2M AgNO<sub>3</sub> 수용액의 백금아노드 볼타모그램(Pt-anode voltammogram)을 보면 1.24V에서 산화하기 시작하고 1.69V에서 결정 성장된다. 그리고 백금이나 탄소아미드를 이용한 전해생성물은 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub> 구조로서 요오드법에 의한 원자가 변화는 1.39로서 이론치 1.43에 아주 근사한 값이고 X-선 방법과, DTG, TGA곡선, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 함량등으로 보아 NO<sub>3</sub>의 존재를 확인할 수 있고, 일정 전류에서의 환원 곡선으로서 Ag(III)의 존재등을 확인하여 그 구조를 확인할 수 있었고 생성된 Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>을 끓는 물로 약 2시간 가수분해하여 얻은 AgO의 겉보기 비중(Tapped density)이 크고 함량이 96.01%정도로서 전지용 AgO에 적합함을 표 2와 3에서 알 수 있다.

#### [실시예 1]

2M AgNO<sub>3</sub> 수용액 약 150ml를 200ml의 비이커에 넣고 아노드(anode)에는 백금전극을 캐소드(cathode)에는 스테인레스스틸판 전극을 각각 장치하고 약 200mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 약 4시간 계속

전해하였다. 이때 생성된 검은 덩어리의  $Ag_7O_9NO_3$  을 물로 깨끗이 씻어 비이커에 다시 넣고 이에 증류수 약 100ml 가하고 2시간 가열 분해 여과하고 증류수로 씻은 다음 건조하여 AgO분말 약 3g을 얻었다.

[표 1]

$Ag_7O_9NO_3$  의 확인 및 AgO의 물성비교(0.2000gr.).

	$Ag_7O_9NO_3$	Boiled AgO	Alfa AgO
요오드법에 의한 전체 당량	2.070	1.550	1.510
유황산소오다법에 의한 전체 당량	1.510	1.540	1.505
은의 전체 무게 (gr.)	0.1602	0.1754	0.1753
은의 전체 량(%)	80.08(79.90)	87.68(87.08)	87.65(87.08)
은의 원자가 변화	1.39(1.43)	0.956(1.00)	0.926(1.00)
끓는 물로 처리 후의 잔류량(%)	78.86(78.64)		
용해된 $AgNO_3$ (%)	18.08(17.97)		
끓는 물에서의 산소 발생량(%)	3.19(3.39)		
질소의 량(%)	1.44(1.48)		
밀 도 (gr/cm <sup>3</sup> )	6.13	3.45	1.41
요오드법에 의한 AgO(%)	128.22	96.01	93.53
유황산법에 의한 AgO(%)	93.53	95.39	93.22
은으로 계산한 AgO(%)	78.83(78.64)	100.71	100.65
당량으로 계산한 $2AgO_2(Ag_2O_3)$ (%)	84.00(82.03)		

( ) 이론치

표 2. 화학적 및 물리적 성질표

[표 2]

화학적 및 물리적 성질표

AgO(%)	96.01
Electric Capacity/gr. (mA H)	380
Gassing Rate (μl/gr./hr.)	16.0
Tapped Bulk Density(gr./cc)	3.45
chloride(%)	0.001
Copper (%)	0.001
Iron (%)	0.002
Nitrate (%)	0.004
pH	7.01

[표 3]

제조한 AgO의 전지실험 결과표

Pellet weight(gr.)	0.18~0.19
Pellet thickness(mm)	0.860
CCV(Volt)	1.350
OCV(Volt)	1.615
A (mA)	0.20

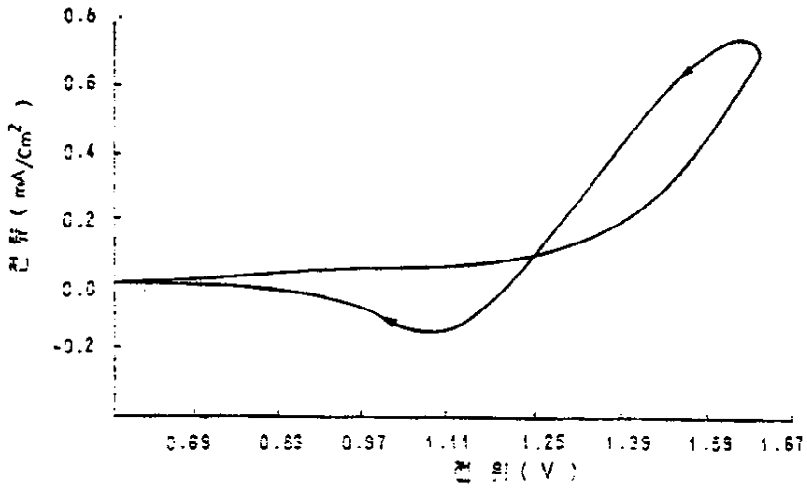
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

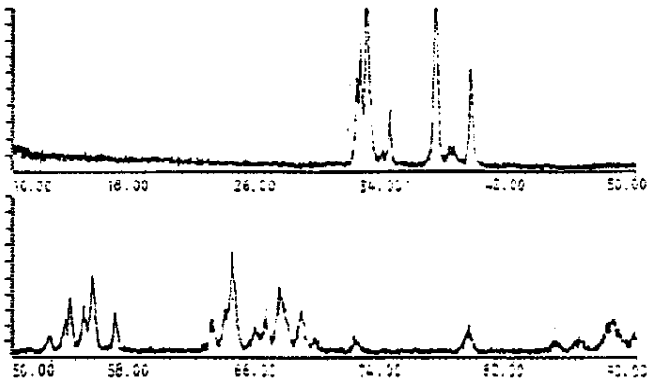
$AgNO_3$  수용액을 백금을 아노드전극으로 스테인레스스틸판을 캐소드전극으로 하고 200 내지 250mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전해하여 얻은 생성물을 끓는물에서 가수분해하여 전지용 AgO을 제조하는 방법.

#### 도면

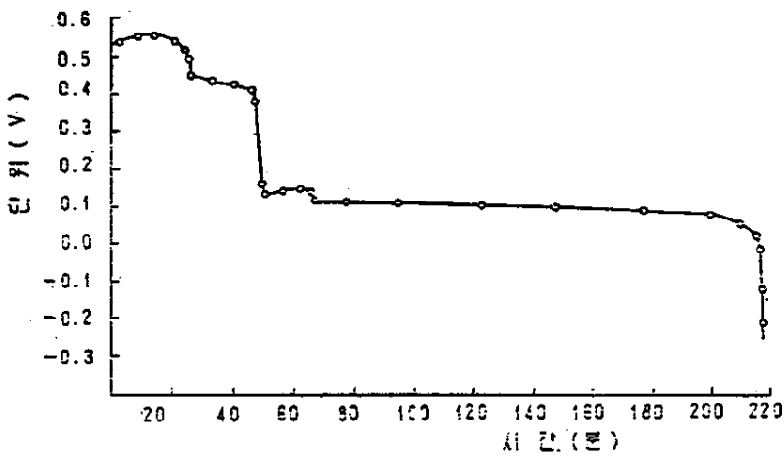
도면1



도면2



도면3



도면4

