



CAPACITY ANALYSIS OF THE SILVER OXIDE-ZINC CELL (PHASE 2)

三友트레이딩(株)

部長 李 完 求*

Abstract

This study is to characterize Ago stability useful for manufacturing silver oxide button cell, and determined by test tube gassing evaluations and by cell expansion and further discuss on the effectiveness of pellet reduction treatments to obtain single plateau discharge profile and relevant performance.

1. 序 論

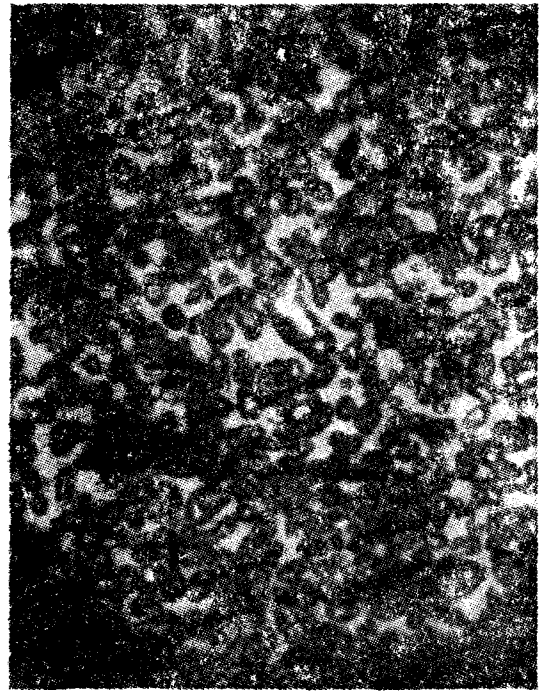
AgO를 이용한 小型電池의 性能은 使用한 AgO의 物理 化學的 性質에 左右되며 特別 實際로 AgO 粉沫을 混合하여, pelleting이 되어지는 것은 참으로 重要하다.

그리고 粉沫과 pellet를 어떠한 表面處理를 하여서 一定한 放電曲線을 얻도록 하느냐가 또한 問題 解結의 鍵이 되는데 本 調査에서는 AgO 粉沫, 合劑粉沫(mix), pellet 등의 가스 放出과 電池의 膨脹과의 關係를 調査하여 實用化하기 위한 規格을 作成코저한 것이다.

2. 實驗 및 說明

2.1 Ago의 분말의 가스放出

실험실의 AgO 製造機로부터 얻어진 AgO Powder AAAW 로트와(사진 1), AgNO₃를 NaOH와 反應시켜 만들어진 AgO-유창금속(株)의 見



Picture-1
#AAAW Magnified×150 AgO Powder

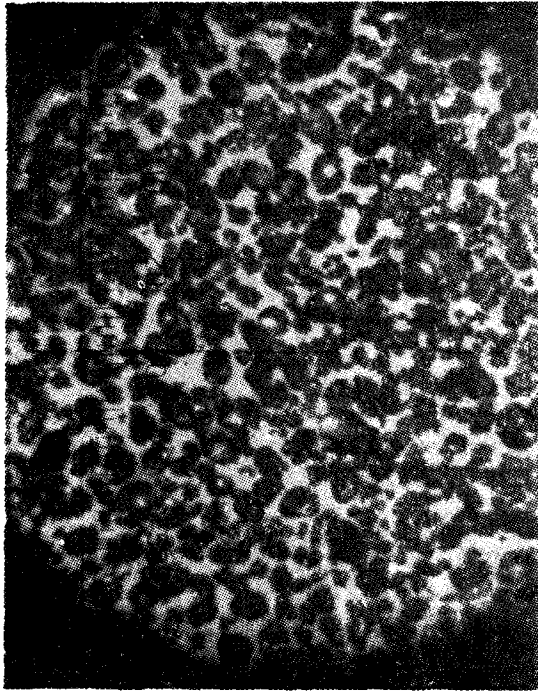
本品(사진 2), 市場에서 買入한 西獨 Degussa의 AgO 粉沫(사진 3)을 75°C에서 gassing test를 여러 電解液에서 조사하였다(그림 1, 2).

전해액은, 1) KOH; 25%, 35%, 40%, 45%

2) NaOH; 20%, 30%, 40%

上記 電解液에 아연安靜效果를 얻도록 1% ZnO를 첨가하였다.

* 化工技術士(電氣化學)



Picture-2 AgO Powder Yoo Chang Sample $\times 150$

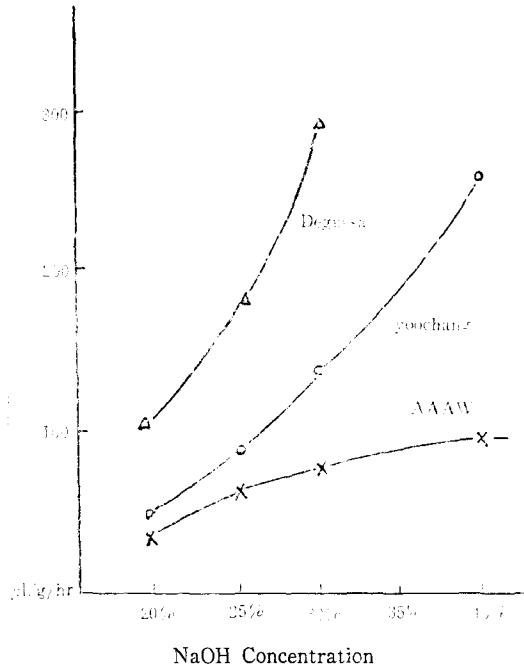


Figure-2 Gassing Rate at 24hrs AgO Powders (75°C)

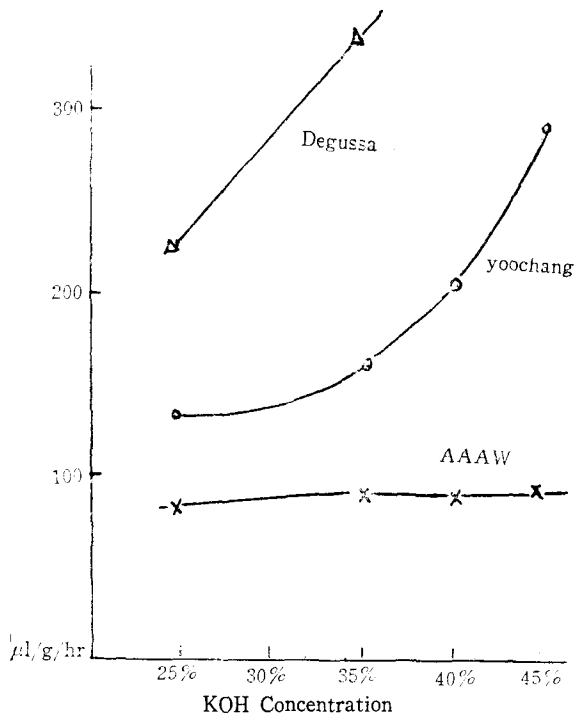
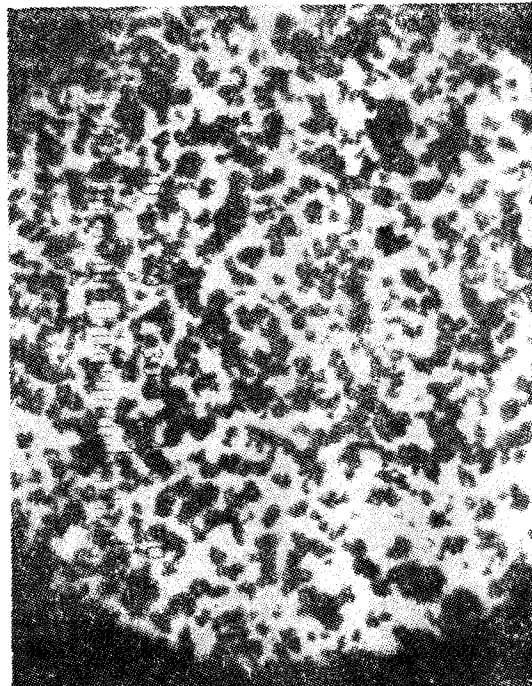


Figure-1 Gassing Rate at 24hrs AgO Powders (75°C)



Picture-3 AgO Powder Degussa Sample $\times 150$

AAAW 룯트의 AgO는 KOH 濃度 增加에 따라서 특이한 增加勢를 보이지 않으나, 유창전본 품과 Degussa 전본품은 전해액 濃度增加에 따라서 急增勢를 보이고 있다. 그림 2의 NaOH 電解液에 對해서 AAAW는 弱한 增加추세 였으나 유창 및 Degussa 見本品은 KOH와 同一한 強變 化勢였다.

이 差異를 說明할 수 있는 것은 사진(1, 2, 3)에서 볼 수 있듯이 粒子가 AAAW는 크므로 結果의 Tap Density가 큰 것으로서(AAAW-4.5gr/cm³, 유창-2.8gr/cm³, Degussa-1.5gr/cm³), 電解液의 濃度가 높아짐에 따라서 VISCOSITY가 커지고 AgO 表面 接近이 상대적으로 어려워지며, 根本的으로 거친 粒子일수록 表面은 충분히 Ag₂O로 싸여져, 더 以上の 分解 促進이 이루어지지 않는다고 해석된다.

2.2 酸化銀 粉末과 電池混合劑

電池 構成을 위한 合劑 배합은 AgO 95.5%, Ag 沫 3.0%, Teflon 1.5%이며, AgO 로서는 사진에서 보인 見本品들을 使用하였다. 이 合劑도 下記 Table 1과 같은 gassing test를 하였다

Table 1 Gassing rates of Powders and Mixes

Electrolyte KOH-ZnO	AAAW		Yoochang	
	Powder	Mix	Powder	Mix (slugged)
25-1	79 μl/g/hr	72 μl/g/hr	131 μl/g/hr	117 μl/g/hr
35-1	91	89	158	182
40-1	90	100	210	173
45-1	92	87	285	190

Gassing Rates at 24hours in μl/g/hr

유창전본품 사용 Mix는 기계로 한번 뭉친 것으로 pellet를 용이하게 얻도록 하였다. 그리하였더니 팔복할만하게 가스방출이 줄어들었다. 합제혼합이 순 AgO 분말보다 가스발생이 낮은 理由는 TFE 등과 配合되어 있기때문으로 생각된다.

2.3 酸化銀 粉末과 pellet

上記 2.2의 配合比에 依하여 合劑를 Press로써 Phase 1의 Type 2(1) cell 크기의 pellet를

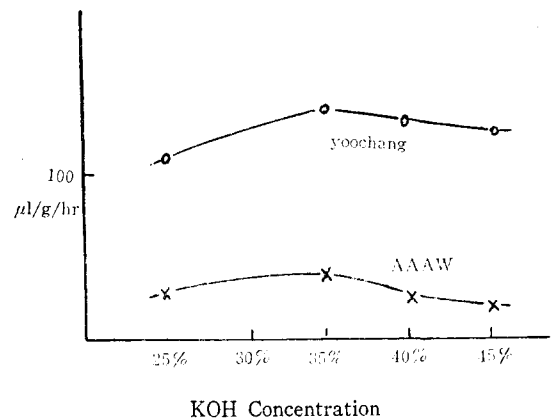


Figure-3 Gassing Rate of Unreduced AgO Pellets Type 2 cell

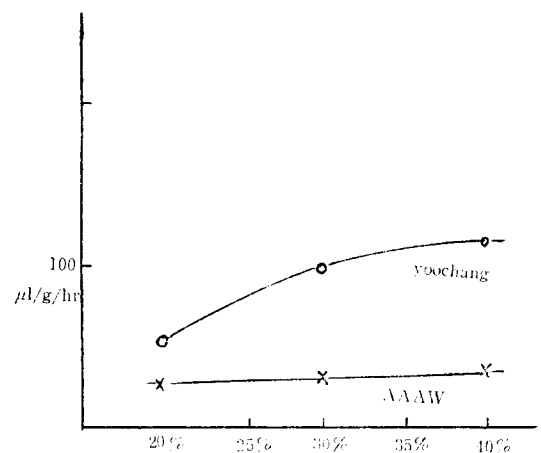


Figure-4 Gassing Rate of Unreduced AgO Pellets Type 2 cell at 24hrs, 75°C

만들어, 환원처리前 gassing rate를 여러 전해액 (75°C)에서 다시 조사하였다(그림 3, 4).

豫想한대로 환원前 pellet도 各各의 AgO 粉末보다 낮은 수치를 보이고 있으나, AgO 분말과는 달리 알카리 농도의 증가에 큰 차이를 보이지 않는다.

AAAW을 사용한 pellet 경우, 유창전본품에 比하여 顯著히 gas 放出이 낮았고, 안정성을 보였다. 유창 pellet가 높은 알카리 전해액에서도 비교적 안정한 가스放出을 보인것은 기계로 일차 분쇄한 mix를 사용했기 때문인 것으로 보인다.

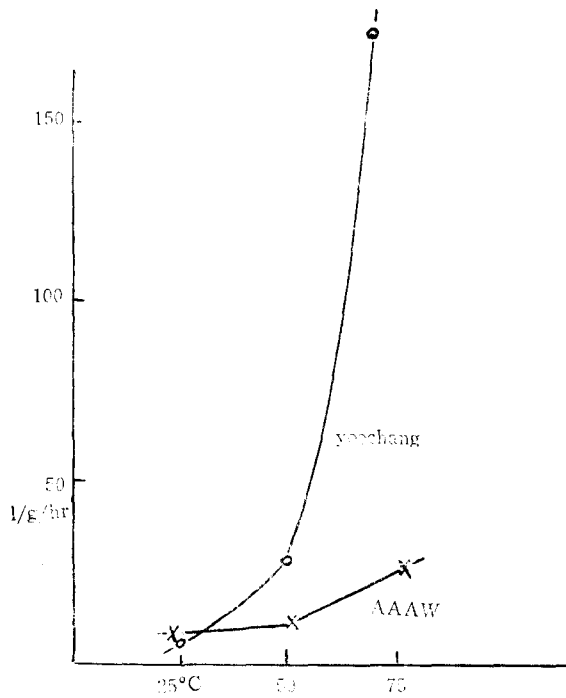


Figure-5 Temperature and Gassing Rate of AgO Pellet in 45% KOH+1% ZnO

미還元 pellet 를 25°C, 50°C 에서 gassing 을 KOH 45%에서 실시하였다. 이것으로 온도 변화에 따른 안정도를 관찰할 수 있었다(그림 5).

AAAW 견본은 유창견본보다도 온도변화에 대하여 보다 좋은 안정성이 있었다. 두 견본이 낮은 온도에서는 거의 동일하지만 온도 상승

Table 2 Gassing rates of Unreduced and Reduced Pellets

Electrolyte	AAAW		Yoochang	
	Unreduced	Reduced	Unreduced	Reduced
25-1 KOH/ZnO	28	17	106	81
35-1 KOH/ZnO	35	20	137	106
45-1 KOH/ZnO	19	14	126	151
20-1 NaOH/ZnO	27	14	66	61
30-1 NaOH/ZnO	32	15	100	98
40-1 NaOH/ZnO	33	20	110	92

Gassing Rates at 24 hours in $\mu\text{l/g/hr}$ 75°C

에 따라서 현격한 격차를 보이게 된다. 이는 전해액을 흡입하는 것이 유창견본품이 큰것을 볼 수 있었으며 온도상승 변화에 더욱 敏感하였기 때문이다.

2.4 pellet 의 處理

상기 2.3항에서 만든 각종 pellet 를 methyl alcohol 과 호르마린으로 還元한 후(KOH/MeOH 75°C 18min+KOH/CH₂O 45°C 10min) pellet 의 安定性を 調査하여 보았다. 上記 Table 2 는 pellet 의 환원 前後 gassing 시험 결과이다. 환원된 pellet 의 表面은 Ag/Ag₂O/AgO 로 구성되었으며, 환원전보다 약 30~40% 정도 電容量

Table 3 Cell Expansion Type 2 cell with Unreduced and Reduced pellets(average expansion in mils)

AgO material Electrolyte	Pellets Reduced	AAAW			Yoochang		
		Days at 75°C			Days at 75°C		
		1	7	14	1	7	14
25-1 KHO	No	5.8	7.3	7.3	9.0	16.2	17.2
	Yes	2.0	3.0	3.5	6.0	18.1	24.9
35-1 KOH	No	8.0	10.2	12.3	15.0	22.4	23.5
	Yes	2.1	4.0	5.5	11.5	28.0	35.2
40-1 KOH	No	10.5	12.0	15.4	19.0	38.5	Rupture
	Yes	2.5	4.5	6.8	14.0	30.4	Rupture
20-1 NaOH	No	2.0	6.1	9.0	6.2	12.2	18.5
	Yes	1.5	2.7	3.5	3.5	11.0	17.3
30-1 NaOH	No	4.2	7.0	8.0	12.2	16.2	17.0
	Yes	1.8	3.5	5.5	8.8	17.0	25.0
40-1 NaOH	No	11.5	18.2	23.0	16.2	34.2	Rupture
	Yes	3.2	4.0	7.2	15.3	32.3	Rupture

1. Mix Same as mentioned earlier

(MAH/g)이 낮아진다.

還元處理에 의하여 AAAW의 Gassing은 현격히 낮아지는데, 유창전본품은 특별히 낮아지는 것을 볼 수 없었다. 그리고 유창전본품으로 만든 pellet는, 언급한 바와 같이 powder 및 pellet의 density가 약하여 전해액에 쉽게 풀어지므로 장기간(2일 이상)실험이 곤란하였다.

2.5 電池의 膨脹

Methyl alcohol/호르마린으로 처리한 것과 처리하지 않은 것을 이용하여 Type 2 cell을 만들어 625ohm에서 連續放電 시험하고 電池의 膨脹 여부를 75°C 항온조에서 관찰하였다(Table 3).

還元처리한 AAAW 경우에는 cell 膨脹 沮止에 效果가 있음을 보여주고 있으나 유창전본품에는 여전히 전지가 파괴할 정도로 팽창되고 있다. AAAW 경우에는 KOH 농도 증가에 따라서 Gassing 率은 큰 변화가 없으나 전지의 팽창은

비례적으로 늘고 있었다. 그리고 유창것에서도 전지팽창 문제는 증가 추세를 보이고 있다.

3. 結 論

좋은전지를 만들기 위해서는 입자의 크기가 큰 것으로서, 또 Gassing rate가 낮은 것을 택해야될 필요성을 알 수 있으며, 직정전해액의 농도선택도, High rate用이나 Low rate用이나에 따라서 다소 차이가 있겠으나, 매우 중요하다. 그리고 pellet의 表面을 Ag₂O로 처리시키는 것은 一定 방전곡선을 얻기 위해서도 必要한 것이지만, cell 膨脹 문제를 막는 데도 大端한 效果가 있다.

Reference

1. W.K.Lee, Journal of Korea P.E.A. Vol 14-No. 4 p. 15, 1981

연구하는 과학국민 발전하는 과학한국