

Ag(I) 염의 전해산화

金 德 默
단국대학교 화학과
(1984. 9. 14 접수)

Electrochemical Oxidation of Silver (I) Salt

Duk Mook Kim

Department of Chemistry, Dan Kook University, Seoul 140, Korea

(Received September 14, 1984)

요 약. 2M AgNO₃ 수용액을 백금이나 탄소 전극을 이용하여 비교적 높은 전류밀도에서 전해 산화하였다. 이 생성물을 산화력과 X-ray power diffraction pattern, thermal analysis, 그리고 환원 곡선등을 구하여 Ag₇O₈NO₃임을 확인하고 끓는물에서 가수분해 하여 Alfa-product의 AgO 보다 순도가 높고 비중이 큰 AgO를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT. The anodic oxidations of the Silver(I)/Silver(II)/Silver (III) system have been studied in aq. 2M AgNO₃ solution with Platinum and Carbon electrodes. It has been found that Ag₇O₈NO₃ can be produced at relatively higher current density. Deposited black Oxy-salt were analyzed with several methods such as oxidizing power, X-ray powder diffraction patterns, thermal analysis, and reduction curves. It decomposed to AgO upon being suspended in boiling water. AgO compound obtained from Ag₇O₈NO₃ were purer and denser than Alfa-product AgO.

1. 서 론

Ag-Metal을 알칼리성 용액에서 산화하여 Ag-Ag₂O-AgO 반응 Mechanism에 의한 AgO 생성방법은 Wales¹, Hepel², Cahan³, Dirkse⁴, Tarasevich⁵ 등 여러사람들에 의하여 연구되어 왔으며 Turner⁶는 Alkaline Chloride 용액에서도 같은 반응을 일으킨다고 하였다. AgNO₃ 수용액을 백금전극을 사용하여 전해하므로 Anode 쪽에서 검은 결정물을 얻은 것은 오래전 Sulc⁷에 의하여 처음 알려졌고 그후 Tanator⁸, Watson⁹, Brown¹⁰, Luther¹¹, Higson¹², Yost¹³, Wales¹⁴ 등 여러사람들에 의하여 그 구조가 2Ag₂O₃·2AgO·2AgNO₃·2[Ag(AgO₂)₂]·AgNO₃·Ag(Ag₃O₄)₂NO₃ 등으로 발표되었다. 그후 Bailer¹⁵, McMillan¹⁶ 등이 Ag-oxide에 대하여 Review를

발표하였다. 또한 본인^{17,18}은 Ag₂O를 알칼리성에서 오존산화하여 밀도가 높고 방전특성이 좋은 AgO를 합성하였다. Noyes¹⁹, Jirsa²⁰, Usategui²¹ 등은 몇가지 Ag-염 용액을 오존산화하여 Ag(II) 보다 높은 산화상태의 Ag-oxy-salt 및 AgO를 얻어 X-ray Powder diffraction pattern, Magnetic properties 등을 발표하였다. 그외에도 ClO⁻²², K₂S₂O₈²³ 등의 산화제를 이용하여 Ag-salt로부터 AgO를 얻는 방법이 소개되었다. Graff²⁴ 등도 몇가지 Ag-염을 백금 전극을 이용하여 역시 Ag-oxy-salt를 얻고 X-ray 방법등으로 그구조를 비교 분석하였으며 McMillan, Swanson²⁵ 등은 이 방법에 대한 평가를 하였다. Naray^{26,27}, Stehlik²⁸ 등은 X-Ray powder diffraction pattern, Neutron diffraction, DTG, TGA, 등 방법을 동원하여 Ag(III) phase가 존재함을 확인하였으며

그 구조를 상세히 밝혔다. Nanis²⁹ 등은 AgNO_3 용액을 탄소전극을 이용하여 높은 전류밀도에서 전해하여 약 1cm 크기의 Ag(II)O 를 얻었다고 보고하였으나 Ag(III) 의 존재를 언급하지 않았다. Skanovi^{30, 31} 등은 AgNO_3 와 Ag_2SO_4 용액에서 역시 백금 전극을 이용하여 Anode 쪽에서 Ag-oxy-salt를 얻고 몇가지 분석 Data와 함께 $\text{Ag}_{\text{anodic}}/\text{Ag}_{\text{cathodic}}$ 의 비가 0.7로서 Ag의 산화상태가 2.43임을 발표하였다. 그후 Gurbunova³² 등은 같은 방법으로 얻은 Ag-oxide를 환원시의 Kinetic Curve를 구하여 세단계의 환원영역을 보여주고 역시 Ag_a/Ag_c 의 비가 1:17로서 Ag의 산화상태가 2.24-2.43임을 확인하였다.

본 연구에서는 2M AgNO_3 용액을 백금 또는 탄소전극을 이용하여 비교적 높은 전류밀도에서 전해하여 5~10m/m 크기의 Ag-oxy-salt를 얻고 I_2 -method와 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ method 등으로 이 물질의 산화력을 비교 분석하고 다음 X-Ray powder diffraction pattern, DTG., TGA. 그리고 Galvanostatic Reduction을 시켜 Ag의 산화상태등을 결정하고 끓는물에서 가수분해하여 AgO 를 얻고 이의 화학적 및 물리적 성질들을 규명하였다.

2. 실험

시약은 모두 분석용 시약을 사용하였다. Voltammogram 측정에서 Princeton Applied Research Model 174A Polarographic Analyzer를 환원에는 ECO Inc. Model 549 Potentiostat, Galvanostat를 그리고 X-Ray powder diffraction에는 phillip APD 3600을 사용하였다. DTG, TGA는 Dupont R951을 사용하여 얻었다. 실험방법은 250ml 전해조에 2M AgNO_3 용액을 만들고 Anode에는 3×3m/m 크기의 Spot형 백금 전극을 Cathode에는 1.5×8cm 크기의 Stainless steel 판을 장치하였다.

200-250mA/cm²의 높은 전류밀도에서 stirring 없이 상온에서 2시간동안 계속 전해하였다. 일차 전해후에는 용액의 산성화된 PH를 중성으로 조절하기 위하여 Ag_2O 와 Cathode에서 생성되는 Ag분말을 가하고 가열 분해하여 여과하고 용액을 계속 사용하였다. Anode에 생성하는 Ag-

oxy-salt를 분리하여 증류수로 씻고 80°C 진공 건조기에서 건조하여 시료로 사용하였다. 탄소 Anode는 3m/m 직경의 탄소봉을 기자형 유리관에 넣고 선을 연결하여 사용하였다. 시료의 산화력 분석은 시료 0.2g을 취하여 0.1N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 25ml와 1:1 H_2SO_4 3ml를 가하여 물중탕상에서 녹이고 즉시 0.1N KMnO_4 로 분해되고 남은 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 적정하여 전체 산화력을 구하고 계속하여 0.1N NH_4SCN 으로 Fe^{3+} 를 지시약으로 하여 적정하고 Ag-량을 구하여 Ag의 산화상태를 계산하였다. I_2 -method도 같은 량을 취하여 황산산성에서 KI 용액에 녹이고 유리되는 요오드 화물을 Starch 용액을 지시약으로 하여 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하고 Ag의 산화상태를 계산하였다. 산소의 정량은 Orsat 가스분석방법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

2M AgNO_3 용액에서 백금 Anode를 사용하여 기준전극으로 Calomel 전극을 이용한 Voltammogram을 Fig. 1에 표시하였다. 여기에서 보면 약 1.24V에서 산화가 시작하여 계속 석출이 진행되고 있음을 볼 수 있고 1.60V에서 환원을 시켰을 때의 환원상태를 볼 수 있었다. 이것은 AgF 용액을 전해할시의 산화시작 전위와 비교하면 비슷한 값이나 산화석출 전위는 보다더 우측으로 기울어 짐을 볼 수 있었다. Table 1의 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 의 Ag 이온의 Valence change를 보면 1.39로서 이것은 이론치 1.43에 거의 일치한다. 그러나 Selvin²¹ 등에 의하면 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 방법

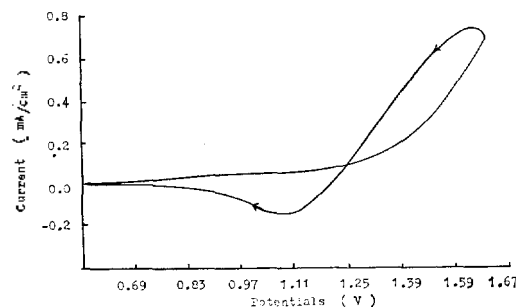


Fig. 1. Voltammogram of the platinum electrode in 2 M AgNO_3 at room temperature. Scan 20mV/sec Potential sweep range 0.4 volt to 1.5 volt.

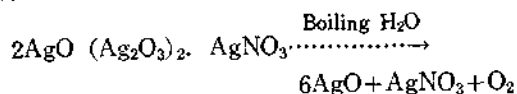
Table 1. Summary of the data on silver oxides (0.2000 gr.)

	Ag ₇ O ₈ NO ₃	Boiled AgO	Alfa AgO
Total equivalent with I ₂ method	2.070	1.550	1.510
Total equivalent with Na ₂ C ₂ O ₄	1.510	1.540	1.505
Total weight of silver (gr.)	0.1602	0.1754	0.1753
Total amount of silver (%)	80.08(79.90)	87.68(87.08)	87.65(87.08)
Valence change of silver	1.39 (1.43)	0.956 (1.00)	0.926 (1.00)
Amount of residue after treatment with hot water. (%)	78.86(78.64)		
Dissolved AgNO ₃ (%)	18.08(17.97)		
Amount of O ₂ evolved on boiling with water. (%)	3.19 (3.39)		
Amount of nitrogen (%)	1.44 (1.48)		
Densities (gr/cm ³)	6.13	3.45	1.41
AgO(%) with I ₂ method	128.22	96.01	93.53
AgO (%) with Na ₂ C ₂ O ₄ method	93.53	95.39	93.22
AgO(%) with weight of Ag	78.83(78.64)	100.71	100.65
2AgO ₂ (Ag ₂ O ₃) (%) with equivalent	84.00(82.03)		

() theoretical value.

으로 Valence change 를 구하여 1.37~1.39라고 발표하였으나 본 실험의 경우는 Na₂C₂O₄ 방법으로 전체 당량과 Ag 량으로 계산한 값이 1.02로서 Ag(III)의 존재를 확인할 수 없었다. Skarnovi³⁰ 등도 H₂C₂O₄는 Ag₇O₈NO₃의 총 5원자의 Active 산소중 (8.47%) 4원자의 산소(6.77%)만이 Na₂C₂O₄와 반응하고 다음 반응식과 같이 Ag(II)는 안정한 AgC₂O₄를 만든다고 하였다.

$2Ag(AgO_2)_2 + 8H_2C_2O_4 \rightarrow 2AgC_2O_4 + 2Ag_2C_2O_4 + 8CO_2 + 8H_2O$ I₂-method³³에서는 전체당량과 Ag의 량으로 Valence change 를 구한 값이 AgO에서는 1이하이고 Ag₇O₈NO₃에서는 1이상임을 확인할 수 있었다. 그리고 생성한 Ag₇O₈NO₃를 끓는물로 2시간이상 처리한 후의 남은 무게(%)나 용해된 AgNO₃의 량도 이론치와 거의 일치한다.



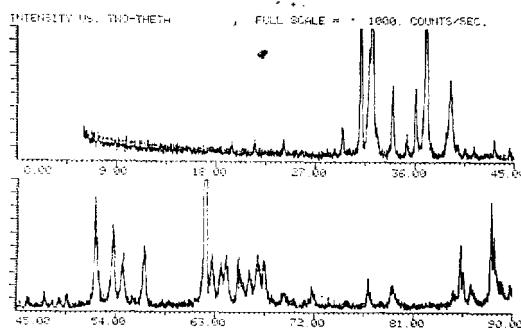
그리고 O₂량, N₂량, 이나 Ag의 총량으로 계산한 2AgO, 2(Ag₂O₃) 량도 이론치와 거의 일치함을 볼 수 있었다. 끓는물로 처리한 후의 AgO의 품위는 96.01%로서 Alfa product의 AgO 함량 93.53%보다 높으며 입도의 크기도 크고 특히 전지용에 중요한 factor가 되는 Tapped density는

각각 3.45와 1.41로서 본인¹⁷이 만든 고밀도 AgO인 3.7에 가까운 정도이다. X-Ray powder diffraction data를 보면 Table 2와 Fig. 2로서 Table은 백금 Anode를 Fig. 2는 탄소를 사용한 것으로서 거의 비슷한 결과이나, 이 결과는 Fleishmann³⁴에 의하면 질산산성에서 AgNO₃의 Ag(I)/Ag(II) 산화시의 pt와 pyrolytic graphite가 같은 결과를 얻는다고 한 것과 비슷하였다. Wales¹이나 Stehlik²⁸의 X-Ray powder diffraction pattern에 의하면 2θ값이 1.486에서 max. peak를 보이나 본 실험에서는 1.494에서 max. peak를 보이고 있다. 그러나 Table에서와 같이 AgO의 중요한 peak는 모두 포함하고 있다. 그리고 백금전극으로서는 5~10m/m 크기의 결정을 얻을 수 있었으나 같은 조건에서 탄소전극으로서는 0.1m/m 정도의 크기를 얻을 수 있었다. 역시 Nanis²⁹ 등의 방법대로 약 1cm 직경의 실험관에 0.5m/m 정도의 구멍을 뚫고 탄소전극을 사용하여 산화하였을 때도 큰 결정은 얻지 못하였다. 일반적으로 생성되는 Ag₇O₈NO₃의 성질은 전류밀도나 온도, 전해액의 농도등에 크게 영향받지 않았으며 석출은 항상 전극의 Edge나 Corner에서 시작하여 침상의 결정이 되고난 다음 성장되어 되는 것을 볼 수 있었다. Ag₇O₈NO₃를 끓

Table 2. X-ray data of $Ag_7O_8NO_3$ (Cu-K α)

2-Theta (DEG)	Width (Approx)	Peak	Counts Bkgnd	D (ANG)	I (NORM)	A1	Line A2	Type BT	AM	OT
24.119	0.20	21.	9.	3.6869	2.02	×				
29.459	0.18	36.	9.	3.0296	3.43	×				
31.108	0.12	266.	12.	2.8727	25.31	×				
32.155	0.14	256.	12.	2.7815	24.39	×				
33.997	0.18	98.	11.	2.6349	9.34	×				
35.298	0.12	26.	10.	2.5407	2.48	×				
36.115	0.10	106.	10.	2.4851	10.11	×				
37.039	0.18	292.	10.	2.4251	27.85	×				
39.230	0.16	112.	10.	2.2946	10.70	×				
43.244	0.12	28.	8.	2.0905	2.68	×				
52.069	0.10	199.	7.	1.7550	18.94	×				
52.342	0.10	64.	7.	1.7465	6.10	×				
53.678	0.18	123.	7.	1.7062	11.74	×				
54.542	0.20	66.	7.	1.6811	6.25	×				
56.564	0.16	110.	7.	1.6258	10.50	×				
62.058	0.08	1050.	8.	1.4944	100.00	×				
62.352	0.12	67.	8.	1.4880	6.41	×				
62.668	0.14	83.	8.	1.4813	7.89	×				
63.538	0.22	66.	8.	1.4631	6.25	×				
63.999	0.18	79.	8.	1.4536	7.55	×				
65.094	0.10	88.	8.	1.4318	8.42	×				
66.111	0.20	58.	8.	1.4122	5.50	×				
66.809	0.22	86.	8.	1.3991	8.24	×				
67.401	0.12	76.	8.	1.3883	7.21	×				
71.822	0.22	27.	9.	1.3133	2.58	×				
76.899	0.14	45.	7.	1.2388	4.28	×				
79.054	0.22	37.	8.	1.2103	3.54	×				
85.313	0.14	114.	12.	1.1368	10.91	×				
86.261	0.22	30.	14.	1.1267	2.88	×				
88.104	0.16	177.	22.	1.1078	16.85	×				
40	Peaks Identifies		40 Crystalline		30 Peaks Listed					

는 물로 처리한 후의 생성되는 AgO 의 성질은 Fig. 3에 보인 것과 같이 본인¹⁷의 오존처리 방법으로 만든 AgO 의 X-Ray data와 Hampson³⁵과 McMillan³⁶ 등의 결과와 ASTM Card와 잘 일치함을 볼 수 있다. Fig. 4의 $Ag_7O_8NO_3$ 의 환원곡선은 2M $AgNO_3$ 용액에 pt-anode로서 Total 50 mA, 10분간 석출시킨 후 씻은 다음 상온에서 2mA의 전류로서 0.5M Na_2SO_4 용액에서 Calomel 전극을 기준 전극으로 하여 연속 환원시킨 것이다. 여기에서 보면 0.55V, 0.45V에서 0.12 V에서의 세 단계의 환원전위 영역을 보이는 것

Fig. 2. X-ray diffraction curve of $Ag_7O_8NO_3$.

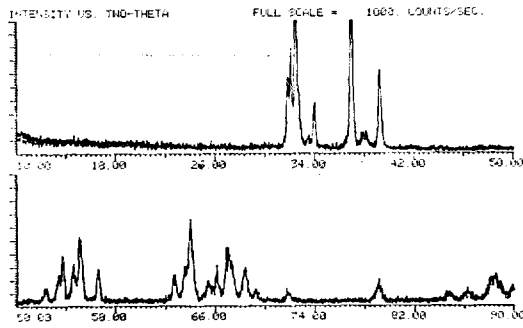
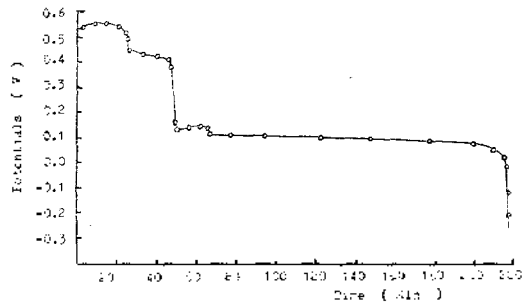
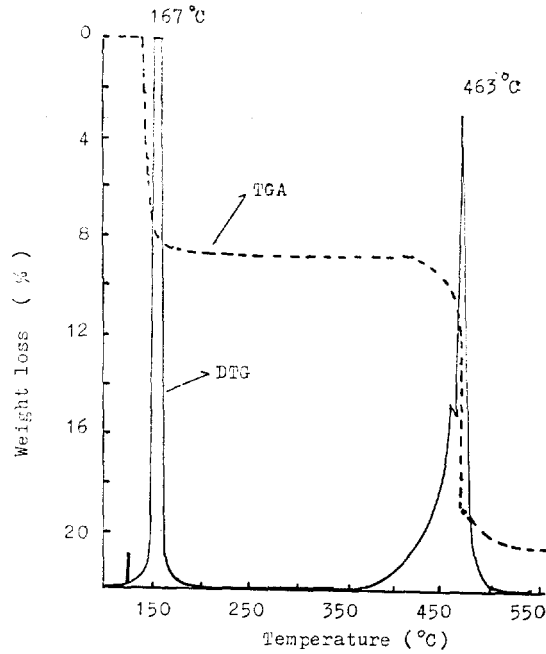


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of AgO.

Fig. 4. The discharging curves for $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ at room temperature. Current 2mA.

은 $\text{Ag(III)} \rightarrow \text{Ag(II)}$, $\text{Ag(II)} \rightarrow \text{Ag(I)}$, $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(0)}$ 의 3 단계의 환원단계를 보여주는 것으로 생각되며 즉 Ag(III) 의 화합물을 포함하고 있음을 분명히 보여 주고 있다. 그리고 이 그림의 모양은 본인³⁷의 AgO 의 환원곡선이나 Fleischer³⁸의 Ag_2O 의 환원곡선과는 1 Step 및 2 Step이 각각 더있는 것을 볼 수 있으므로 역시 Ag(III) 를 확인할 수 있다.

Table 1의 AgO 의 성질은 끓는물로 처리하여 생성된 AgO 가 Alfa-product의 AgO 와 비교하여 Ag 함량은 비슷하나 Valence change는 각각 0.956, 0.926으로서 산화력은 본실험의 것이 높음을 알 수 있다. Fig. 5의 DTG, TGA curve에서 보여주는 것과 같이 120°C 에서 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 가 분해하기 시작하여 167°C 에서 최대를 이루고 180°C 에서 5개의 산소가 (8.47%) 463°C 에서 모든 산소와 N_2 (20.10%)가 분리 분해됨

Fig. 5. DTG and TGA curves of $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$.

을 볼 수 있다. 이는 Skanovi³⁰의 $165 \sim 170^\circ\text{C}$ 에서 5원자의 산소가 분리되는 것과 비롯한 결과이고 Naray²⁶ 등의 DTG curve와 아주 비슷한 결과이다. 그러나 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 는 공기중에서 잘분해되고 건조시에 다소 분해될 것으로 생각된다.

4. 결 론

2M AgNO_3 수용액의 백금-anode voltammogram을 보면 1.24V에서 산화가 시작하고 산화석출의 진행이나 1.60V에서 환원시켰을 때의 환원진행 상태를 볼 수 있다.

그리고 백금이나 탄소 Anode를 이용한 전해 생성물은 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 구조로서 I_2 method에 의한 Valence change는 1.39로서 이론치 1.43에 아주 근사한 값이고 X-Ray powder diffraction pattern과 DTG, TGA Curve 등이 이미 발표된 결과와 비슷하며 N_2 함량등을 보아 NO_3 의 존재를 확인할 수 있고, 일정한 전류에서의 환원곡선을 검토함으로써 Ag(III) 의 존재를 알 수 있었다. 생성물 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ 를 끓는물로서 약 2시간 동안 가수 분해하여 얻은 AgO 는 Tapped density가 높고 함량이 96.01% 정도로서 전지용 AgO 에

적합할 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. C. P. Wales and J. Burbank, *J. Electrochem. Soci.*, **106**, 885(1959).
2. M. Hepel and M. Tomkiewicz, *ibid*, **131**, 1288 (1984).
3. B. D. Cahan, J. B. Ockerman, R. F. Amlie and P. Ruetschi, *ibid*, **107**, 725 (1960).
4. T. P. Dirkse and B. Weirs, *ibid*, **106**, 284, 453 (1959).
5. M. R. Tarasevich, N. A. Shumilova and R. Kh. Burschtein, *Bull. Acad. Sci. USSR (Divi. of Chem.)*, **14** (1964).
6. J. Turner, *J. appl. Electchem.*, **7**, 369(1977).
7. O. Sulc, *Z. anorg-chem.* **12**, 89, 190, (1896), **24**, 305 (1900).
8. S. L. Tanator, *ibid*, **28**, 331 (1901).
9. E. R. Watson, *J. Chem. Soci.* **89**, 578 (1906).
10. M. J. Brown, *J. Phys. Chem.*, **20**, 680 (1916).
11. R. Luther and F. Pokorny, *Z. anorg u allgem. Chem.* **57**, 290 (1908).
12. G. I. Higson, *J. Chem. Soci.*, **119** 2043 (1921).
13. D. M. Yost, *J. Amer. Chem. Soci.* **48**, 152, 374 (1926).
14. C. P. Wales, *J. Electchem. Soci.*, **109**, 1119 (1962).
15. J. C. Bailer, *J. Chem. Educ.*, **21**, 123 (1944).
16. J. A. McMillan, *Chem. Rev.* **62**, 65 (1962).
17. D. M. Kim, *Progr. Batteries and Solar Cells* **5**, 114 (1984).
18. D. M. Kim, Korean Pat., 9421 (1981).
19. A. A. Noyes and A. Kossiakoff, *J. Amer. Chem. Soci.*, **57**, 1221 (1935).
20. F. Jirsa, J. Jerinek and J. Srbek, *Z. Anorg. u Allgem Chem.*, **148**, 130 (1926), **158**, 33 (1926).
21. J. Selbin and M. Usategui, *Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 91 (1961).
22. R. L. Dutta, *J. Ind. Chem. Soc.* **32**, 95, 191 (1955).
23. R. N. Hammer and J. Kleinberg, *Inorg. Synthesis*, **4**, 12 (1953).
24. W. S. Graff and H. H. Stedelmaier, *J. Electchem. Soci.*, **105**, 446 (1958).
25. H. E. Swanson, *ibid* **106**, 1072 (1959).
26. I. Naray-Sazabo and K. Popp, *Z. Anorg. u Allgem Chem.*, **322**, 286 (1963).
27. I. Naray-Sazabo, G. Argay and P. Sazabo, *Acta-Cryst.* **19**, 180 (1965).
28. B. Stehlik, P. W. Weidenthaler and J. Vlach, *Coll. Czech Chem. Comm.* **24**, 1581 (1958), **26**, 13 (1961).
29. L. Nanis and J. M. Kim, *Chem. Eng. News*, **47**, (8) 32 (1969).
30. M. S. Skanovi-Grigoryeva and I. L. Shimanovich, *J. General Chem. USSR*, **24**, 1475 (1954).
31. M. S. Skanovi-Grigoryeva and I. L. Shimanovich, *ibid*, **26**, 1721 (1956).
32. K. M. Gorbunova and L. I. Lyamina, *Soviet Electchem.*, **13**, 902 (1977).
33. C. P. Lloyd, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 85 (1968).
34. M. Fleischmann, D. Pletcher and A. Rafinski, *J. Appl. Electchem.*, **1**, 1 (1971).
35. N. A. Hampson, J. B. Lee and J. R. Morley, *Elect. Chim. Acta*, **16**, 637 (1971).
36. J. A. McMillan, *Acta. Cryst.*, **7**, 640 (1954).
37. D. M. Kim, *Dan-Kook Univ. Fac. Resea. Paper*, **13**, 455 (1979).
38. A. Fleischer and J. J. Lander, "Zinc-Silver Oxide Batteries", John Wiley & Sons, New York USA, 1971.