

## 리튬전지 $\text{MnO}_2$ 양극의 결정 구조 및 입도 분포가 방전 특성에 미치는 영향

김유미 · 방부길 · 민형식 · 강홍렬\*

한국표준연구소

\*한국과학재단

(1990년 8월 29일 접수, 1990년 10월 22일 채택)

## The Effect of Crystal Structure and Particle Size Distribution of $\text{MnO}_2$ on the Discharge Characteristics of Li/ $\text{MnO}_2$ Cells

Y.M. Kim, B.K. Bang, H.S. Min and H.Y. Kang\*

*Korea Standards Research Institute, Daejeon, Korea*

*\*Korea Science and Engineering Foundation Daejeon, Korea*

(Received 29 August 1990; accepted 22 October 1990)

### 요 약

결정 구조가 다른 몇 가지 종류의  $\text{MnO}_2$ 에 대하여 Li/ $\text{MnO}_2$  전지의 양극 특성을 시험하였다. 시험에 사용된  $\text{MnO}_2$ 는 300°C와 450°C에서 열처리한 EMD, 산처리한 EMD, I.C. No.6(International Common Sample)  $\text{MnO}_2$ , 산처리한 I.C. No.6  $\text{MnO}_2$  등이었다. 각 시료의 XRD(x-ray diffraction) pattern으로부터 300°C에서 열처리한 EMD는  $\gamma$ - $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 이고 그 외의  $\text{MnO}_2$ 는  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 의 결정 구조를 가지고 있음이 확인되었으나,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  중에서도 EMD를 원재료로 사용한 경우 피크의 폭이 I.C. No.6  $\text{MnO}_2$ 에 비해 넓었다.

양극 방전 시험결과는 산처리한 EMD의 방전 전압이 높고 고율에서의 방전 효율이 우수함을 보여주었다. I.C. No.6  $\text{MnO}_2$ 를 원재료로 사용한 경우 거의 전기화학적 활성이 없는 것으로 나타났으며, 이상과 같은 각 시료의 방전 특성을 결정 구조와 입도 분포, SEM 사진 등의 결과를 이용하여 설명하였다.

**Abstract**—The effect of different crystal structures of  $\text{MnO}_2$  depolarizer on the discharge characteristics of Li/ $\text{MnO}_2$  was investigated. Six  $\text{MnO}_2$  samples were tested. Among them were: EMD heat treated at 300°C and 450°C, respectively, acid digested EMD, I.C. No. 6  $\text{MnO}_2$  and acid digested I.C. No. 6  $\text{MnO}_2$ .

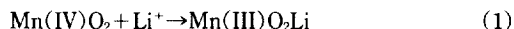
Through x-ray diffraction pattern analysis, it was found that the EMD sample heat treated at 300°C had crystal structure of  $\gamma$ - $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , and the rest of them had all that of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . The XRD patterns for all the samples started from EMD had broader peaks while those for the samples started from I.C. No. 6 sample had sharper and better defined peaks.

Test cells made from the EMDs showed higher discharge operating voltage and better utilization of active material than those from I.C. No. 6  $\text{MnO}_2$ .

It was attempted to explain these results in terms of the crystal structure, particle size distribution, SEM picture as well as other physico-chemical properties of  $\text{MnO}_2$  samples.

## 1. 서 론

리튬-이산화망간 전지는 현재 소비자용 리튬전지 시장의 대부분을 차지하고 있으며, 생산 기술은 거의 완성 단계에 도달한 것으로 알려져 있다. 또한 Ikeda 등[1, 2] 많은 연구자들의 방전 반응 메커니즘에 대한 연구결과, 전지 반응은 식(1)로 표시되고 있으며, 이산화망간 결정 격자 내부로 리튬 이온이 침투, 확산되는 반응인 "insertion reaction"으로 설명될 수 있었다.



그러나 여러 종류의 이산화망간 중에서 몇 가지 만을 전지 제조에 사용할 수 있으며, 동일한 이산화망간을 전처리 할 경우에도 전처리 조건에 따라 방전 성능에 차이가 생기는 등 이산화망간의 제조 조건이나 전처리 조건에 따라 방전 특성이 달라지는 이유에 대해서는 아직 논란이 많은 상태이다.

Ikeda 등[1]은 전해이산화망간(Electrolytic Manganese Dioxide, EMD)을 사용한 시험에서 EMD의 결정 구조가 방전 성능에 영향을 주고 있음을 발표하였고, Atlung과 West[2]는 insertion 화합물을 양극 활물질로 사용하는 전지의 방전 특성은 guest 이온의 확산 계수와 활물질의 입도로 설명할 수 있음을 이론적으로 기술하였다.

이상과 같은 실험결과들로부터 이산화망간의 물리적 특성들 즉, 결정 구조, 입도 등이 전지의 방전 특성과 밀접한 관계가 있으며, 이산화망간의 제조 방법이나 전처리 방법에 따라 물리적 특성이 달라지게 되는 것임을 추측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 특성이 다른 것으로 알려진 두 종류의 이산화망간을 선택하여 여러 가지 조건으로 전처리를 한 다음, 물리적 특성을 확인하고 전극으로 제조하여 방전 성능을 시험함으로써 리튬-이산화망간 전지의 양극 활물질인 이산화망간의 제조법과 물리적 특성과의 관계, 물리적 특성과 방전 성능과의 관계, 제조 방법과 방전 성능과의 관계를 밝히 보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료의 제조

시료의 제조에는 두 가지 종류의 이산화망간(이하 MnO<sub>2</sub>로 표기)이 사용되었다. 시료 1, 2, 3은 EMD를 처리하여 제조하였으며, 시료 4, 5는 International Common Sample No. 6(공급처 : I.C. Sample Office ; Cle-

Table 1. Preparation condition of MnO<sub>2</sub> samples

Sample	Preparation condition
1	300°C heat treated EMD
2	450°C heat treated EMD
3	acid digested EMD
4	I.C. 6
5	acid digested I.C. 6

veland Section of the Electrochemical Society)를 이용한 것이었다.

시료 1과 시료 2는 EMD를 각각 300°C와 450°C의 온도로 공기 분위기에서 전기로에서 열처리한 것이며 각각 300°C HT-EMD와 450°C HT-EMD로 나타내었다. 시료 3과 시료 5는 Wen-Hong Kao 등[3]의 방법에 따라 산처리(acid digestion)한 것으로, 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Avondale Lab. 제 AR급) 수용액에 MnSO<sub>4</sub> (Junsei Chem. Co. 제 특급 시약)의 농도가 1 mol이 되도록 용해시켜 조제한 용액 200 ml 당 10g의 MnO<sub>2</sub>를 넣고 90-100°C의 온도로 96시간 가열하면서 교반한 다음, 탈이온수로 세척하고 건조시켜 제조한 것이며, 각각 AD-EMD와 AD-I.C.6으로 표시하였다. 시료 4는 I.C.6을 그대로 사용하였다. Table 1에는 각 시료의 제조 조건을 정리하여 나타내었다.

각 시료의 MnO<sub>2</sub> 함량은 Ferrous ammonium sulfate법[4]으로 분석하였으며 시료 1, 2는 94.0%, 시료 3은 96.8%, 시료 4와 5는 99.8%의 함량을 나타내었다.

### 2-2. 시료의 물리적 특성 확인

각 시료의 결정 구조는 Rikaku제 Geigerflex D9C X-선 회절분석기(target : Cu)를 사용하여 분석하였으며, 입도 분포는 Shimazu SA-CP3 particle size analyzer로 측정하였다. Akashi model DS-130 주사전자현미경(이하 SEM으로 표기)을 사용하여 입자의 모양 및 입도 분포를 확인하였다.

### 2-3. 방전 성능 시험

각 시료에 acetylene black, graphite, Teflon emulsion을 혼합하여 과립 형태로 제조한 다음, 스텐레스 스틸 Exmet 원판에 5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착시켜 MnO<sub>2</sub> 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 150°C로 유지되는 진공오븐에서 진공 상태로 24시간 건조시킨 다음 VAC사 제품인 DRI-BOX로 옮겨 전지 조립시까지 보관하였다. 이 때 DRI-BOX의 내부는 Ar 분위기로 유지되고 있었다.

정전류 방전 시험을 위해서  $\text{MnO}_2$  전극 양면에 각각 두 겹의 P.P.(non-woven polypropylene) 격리막을 놓은 다음 두 배의 리튬전극을 배치하여 전극을 조립하였다. 이 때 리튬전극은 양극보다 크고, 양극 용량보다 두 배 이상의 용량을 가지고 있도록 조립되어 전지의 성능이  $\text{MnO}_2$  양극에 의해 결정되도록 하였다. 전극이 조립되면 P.P. 재질로 된 용기에 넣고, Ferro Corp.제 Lithium Battery Grade, 1M  $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}(1/1, \text{V/V})$  전해액을 채워 밀봉한 다음 방전 시험에 사용하였다.

방전 용량(discharge capacity)은 방전 시작 시간으로부터 중지 전압(cut off voltage) 2.0 V까지의 방전 지속 시간(duration)으로부터 계산하였으며, 방전 효율(utilization)은 극판에 함유된  $\text{MnO}_2$ 의 질량을 기준으로 계산된 이론치와 방전 시험결과로 얻어진 방전 용량을 비교하여 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 시료의 물리적 특성

Fig. 1에는 EMD와 각 시료의 X-선 회절스펙트럼을 비교하고 있다. EMD와 시료 1을 제외한 모든 시료에는 동일한 위치에 피크가 있으며, 시료 1에서 시료 5, 시료 4의 순서로 피크의 폭이 감소되는 동시에 피크의 강도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. Burns와 Burns[5]에 의하면 EMD는  $\gamma$ -형의 결정 구조를 가지고 있으며, 수분을 4-10% 정도 함유하고 있다. Giovanoli[6] 등에 의하면  $\gamma$ -형  $\text{MnO}_2$ 의 결정 구조는 ramsdellite 구조의 matrix에 pyrolusite 구조의 microdomain이 분포되어 있는 것이다. 시료 1과 EMD의 스펙트럼을 비교하면, EMD의  $\gamma(110)$ 면의 회절에 의한  $4.00 \text{ \AA}$ 의 위치의 피크가  $\beta(110)$ 면에 의한  $3.11 \text{ \AA}$ 의 피크 쪽으로 이동되었고,  $\gamma(110)$ 의 피크에 의해  $\beta(110)$  피크의 폭이 증가되었음을 확인할 수 있다. 즉, 시료 1은  $\gamma$ -형과  $\beta$ -형의 결정 구조가 공존하는  $\gamma \cdot \beta$ -형 결정 구조를 가지고 있으며, Fukuda[7]의 시험결과와도 잘 일치하고 있다. 시료 2, 3, 4, 5의 스펙트럼에는  $3.11, 2.10, 1.62 \text{ \AA}$ 의 시료 1과는 다른 위치에 피크가 나타나고 있다. 각각  $\beta(110), \beta(020), \beta(211)$ 면에 의한 것으로 결정 구조가  $\beta$ -형임을 알 수 있으나, 시료 4, 5의 경우 피크의 폭과 강도에 있어서 시료 2, 3과 차이가 있다. 이러한 차이점은 시료 4와 5의 원재료인 I.C. No.6  $\text{MnO}_2$ 는  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 를 열분해시켜 합성한 시약급의  $\text{MnO}_2$ 이며 건전지의 양극 활물질로는 전혀 활용이 없으나,

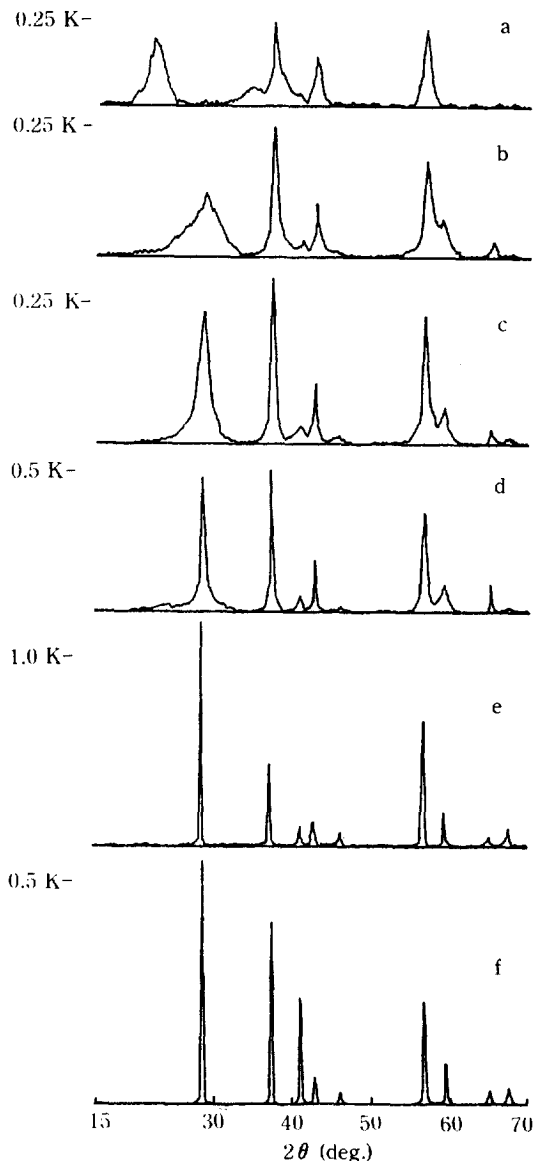


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of (a) EMD, (b) 300°C HT-EMD, (c) 450°C HT-EMD, (d) AD-EMD, (e) I.C.6, (f) AD-I.C.6.

결정 구조는 거의 완전한  $\beta$ -형이며 여러 종류의  $\text{MnO}_2$  중에서 가장 안정한 구조를 가진 시료로써 공급되는 것이기 때문에, Podhajecky[8] 등이 설명하는 strain에 의한 line broadening 현상이 거의 나타나지 않는 것으로 보인다.

Table 2에는 각 시료의 입도 분포를 비교하고 있다. 시료 1과 2는 입자의 직경이  $5 \mu\text{m}$ - $30 \mu\text{m}$ 의 범위에 있다. 열처리를 하지 않은 EMD의 입도 분포와 비교

Table 2. Particle size distribution of  $\text{MnO}_2$  samples

Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Relative intensity (%)					I.C.6	AD-I.C.6
	EMD	300°C HT-EMD	450°C HT-EMD	AD-EMD			
50-60	31					69	
40-50	42					92	
30-40	56					99	11
20-30	100	75	60			77	20
15-20	62	100	100			64	26
10-15	62	99	22			55	40
8-10	42	76	44			43	47
6-8	32	65	—	19		34	63
5-6	33	45	46	24		18	54
4-5	31	—	17	20		28	47
3-4	11	3	16	11		22	55
2-3	11	36	53	94		15	58
1.5-2	11	—	18	—		9	40
1.0-1.5	9	8	11	32		6	39
0.8-1.0	7	18	16	16		7	33
0.6-0.8	9	8	30	30		2	61
0.5-0.6	5	13	5	22		7	71
0.4-0.5		9	37	49		8	30
0.3-0.4		21	22	50		8	100
0.2-0.3				88			70
0.15-0.2				100			75
0.1-0.15				83			57

하면, 열처리를 함에 따라 큰 입자의 분포가 감소되었음을 알 수 있으며, 시료 1과 시료 2의 입도 분포로부터 열처리 온도가 높을수록 작은 입자들의 분포가 증가되는 경향을 볼 수 있다. 시료 3은 시료 1, 2와는 전혀 다른 분포를 보이고 있으며 입자의 대부분이 sub-micron의 범위에 존재하고 있었다. 시료 4는  $5\mu\text{m}$ - $60\mu\text{m}$  사이의 범위에서 주로 큰 입자들로 구성되어 있으며, 시료 5는  $0.1\mu\text{m}$ - $40\mu\text{m}$ 의 넓은 범위에 분산되어 있으나, 입자의 직경은 시료 4에 비해 감소되었음을 보였다.

Fig. 2(a)-(e)에는 EMD와 각 시료의 SEM 사진을 보이고 있다. 입도 분포와 입자의 모양을 비교할 수 있는데, EMD를 출발물질로 사용한 시료 1, 2, 3 중에서 시료 1-Fig. 2(b)-과 2-Fig. 2(c)-는 EMD-Fig. 2(a)-와 구별하기 힘들 정도이다. 이와 같은 결과는 열처리에 의해 결정 구조는 변화되지만, 입자의 모양 등 외견상의 특성은 유지되고 있음을 나타낸다. 시료 3-Fig. 2(d)-은 EMD와 비교할 때 입도와 모양이 완전히 다르다. Fig. 3은 시료 3을 고배율로 촬영한 것이다. Fig. 2(d)에서 한 입자로 보이던 것이 작은 입자들의 군집체였음이 확인되었으며, 작은 입자들의 직경은 particle size analyzer로 측정한 결과보다 작은 값을 가지고 있을 것으로

예상된다. 앞의 X-선 회절분석 결과와 Fig. 3을 함께 비교하면 EMD를 산처리할 경우 결정 구조와 입도 분포, 표면 특성 등이 함께 변화함을 알 수 있다. Fig. 2(e)와 (f)로부터, 시료 4와 5는 입도 분포가 다르지만 모양이 같은 입자들로 구성되어 있으며, EMD와는 전혀 다른 형태를 보인다. EMD가 결정성이 없어 보이는 것에 비해 육면체가 연결되어 있는 형태로 결정성이 우수함을 보여주고 있으며 표면에 거의 굴곡이 없는 것도 특징적이다. 시료 5는 시료 3과 동일한 방법으로 산처리를 하였으나 입도 분포에만 변화가 있을 뿐, 결정 구조나 입자의 모양에는 아무런 변화가 없었다. 또한 산처리의 반응 시간을 두 배로 증가시켰을 경우에도 결과는 동일하였다. 이것은 출발 물질의 결정 구조에 따라 산처리의 효과도 달라지기 때문인 것으로 추측되며, 수용성 전해액 중에서의 전기화학적 활성도와도 관계가 있을 것으로 예상된다.

Fig. 4에는 각 시료의  $0.2\text{mA}$ (전극의 직경:  $17\text{mm}$ ) 정전류 방전 곡선을 나타내었다. 시료 1, 2, 3과 시료 4, 5의 두 집단으로 나뉘어지는 특징을 보이고 있으며, 전처리 전의 출발 물질의 종류에 따라 방전 성능이 구분되고 있음을 알 수 있다. 시료 1과 2를 비교하면

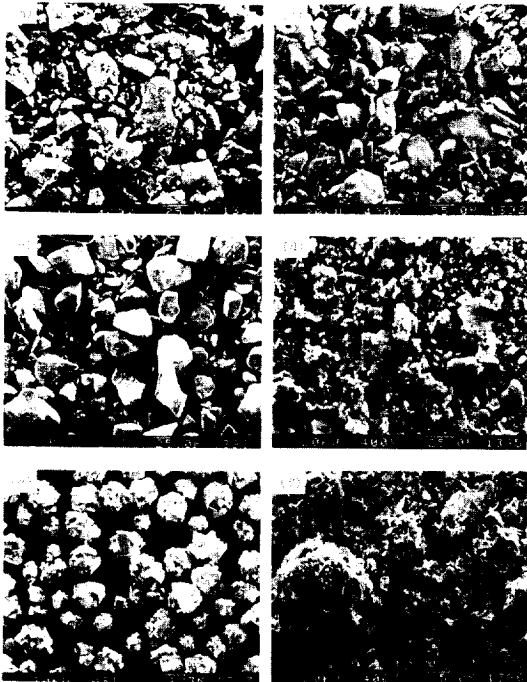


Fig. 2. EM photographs of (a) EMD, (b) 300°C HT-EMD, (c) 450°C HT-EMD, (d) AD-EMD, (e) I.C.6, (f) AD-I.C.6.

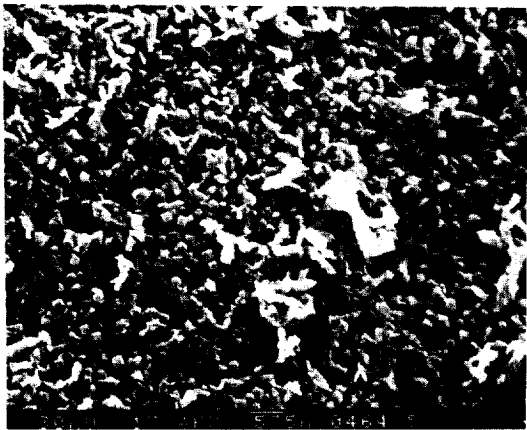


Fig. 3. SEM photograph of AD-EMD.

시료 1의 방전 전압이 높고, 방전 효율이 우수하다. 시료 1과 2는 결정 구조가 다르며, 입도 분포에도 약간의 차이는 있으나 평균치는 거의 같기 때문에 방전 전압과 방전 효율의 차이는 결정 구조의 측면에서 설명되어 야만 할 것이다. 시료 1과 2는 EMD를 열처리한 것이며, 열처리 후의 시료의 특성도 EMD 자체의 특성에 의해 결정될 것이다. Ruetschi[9]에 의하면 EMD에 함유되

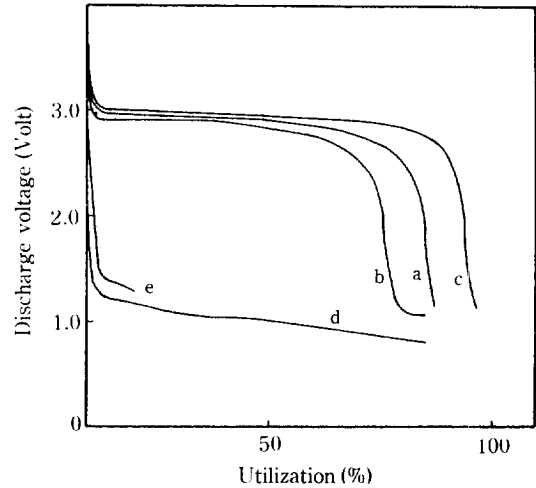


Fig. 4. Constant current discharge curves of (a) 300°C HT-EMD, (b) 450°C HT-EMD, (c) AD-EMD, (d) I.C.6, (e) AD-I.C.6. Current: 0.2 mA, Room temp.

어 있는 수분 중 일부는 결정 내부에 structural water의 형태로 존재하고 있기 때문에 100-200°C 정도의 온도로 건조시켜도 제거되지 않으며, 300°C 이상의 온도에서 열처리할 경우에 결정 구조 변화를 수반하면서 제거된다. Ikeda[1]는 결정 구조내의 수분이 제거되지 않은 상태로 리튬전지를 제조할 경우 전지의 성능이 저하되며, 300°C-450°C의 온도 범위에서 EMD를 열처리할 경우 결정 내부의 수분이 빠져나오면서  $\gamma \rightarrow \gamma \cdot \beta \rightarrow \beta$ 로 결정 구조의 전이가 일어나며, 결정 구조와 전지의 방전 성능과는 밀접한 관계가 있다고 하였다. 300°C에서 열처리한 시료 1의 결정 구조는  $\gamma \cdot \beta$ -형이었으며, 450°C에서 열처리한 시료 2의 결정 구조는  $\beta$ -형, 즉, pyrolusite형이었다.  $\gamma \cdot \beta$ -형의 결정 구조란 1×1 tunnel만 존재하는 pyrolusite 결정 구조에 1×2 tunnel이 존재하는 ramsdellite 결정 구조가 일부분 혼합되어 있는 것을 말한다. 리튬-이산화망간 전지의 방전 반응을  $\text{Li}^+$  이온을 guest로 하고  $\text{MnO}_2$ 를 host로 하는 insertion 반응이라고 할 때, 방전 성능은  $\text{Li}^+$  이온이 host인  $\text{MnO}_2$  입자의 내부로 확산되는 속도에 영향을 받게 되며, 확산 속도는  $\text{MnO}_2$ 의 결정 구조와 밀접한 관계를 가지게 될 것이다. Ajayi 등[10]에 의하면 Rutile 구조에서 알칼리 금속 양이온의 이동시 motional activation enthalpy 값이 가장 작은 경로는 tunnel을 따라 이동하는 intra-channel로써 enthalpy 값은 cross-channel의 경우에 비해 약 1/8 정도이다. 즉, 대부분의 양이온이 intra-channel을 통해 이동하게 된다고 이해할 수 있기

때문에 1×2 tunnel의 분포가 큰 시료 1의 결정 구조에서 Li<sup>+</sup> 이온이 이동하는 경우, 1×1 tunnel로만 이동해야 하는 시료 2에 비해 확산 속도가 빠를 것이다. 결국 시료 1과 2의 방전 성능의 차이는 결정 구조의 차이에 의한 확산 계수의 차이로 설명될 수 있을 것이다. 시료 3은 β-MnO<sub>2</sub>의 결정 구조를 가지고 있으나 γ·β-MnO<sub>2</sub>인 시료 1보다 방전 성능이 우수하다. Li<sup>+</sup> 이온의 확산 속도가 느리지만 방전 성능이 우수한 이유는 입도 분포 측정 결과로부터 설명될 수 있다. Atlung과 West[2]에 의하면 활물질의 입도는 전류 밀도와 입자 전체에 guest 이온이 이동되기 위해 필요한 시간, τs,에 영향을 미친다. 여기서 τs는 다음의 식(2)로 나타낼 수 있으며,

$$\tau s = \frac{r^2}{D_s} \quad (2)$$

τs 값이 작을수록 시료 입자의 반경이 작아지고 확산 계수 값이 커질수록 특정한 방전 전류 밀도에서의 방전 효율이 증가될 것임을 예상할 수 있다. 여기서 r은 활물질 입자의 반경을, Ds는 guest 이온이 고체내에서 이동되는 속도 상수를 나타낸다. 또한 활물질의 입도는 활물질의 표면적에도 영향을 미치게 된다. 여기서 시료의 표면적이란 apparent surface area, Sa, 를 지칭하는 것이다. Sa는 다음의 식(3)으로 나타낼 수 있으며, 입자의 반경이 작아질수록 표면적은 증가하게 된다.

$$Sa = \left[ \left( \frac{W}{d} \right) / \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right) \right] \times 4\pi r^2 = \frac{3W}{d} \cdot \frac{1}{r} \quad (3)$$

여기서 W는 활물질의 질량, d는 활물질의 밀도, π는 원주율, r은 활물질의 입자의 반경을 표시한다. 동일한 면적과 부피의 전극을 동일한 전류치로 방전시킬 경우 표면적이 큰 시료로 제조한 전극의 실제 전류 밀도는 표면적이 작은 시료에 비해 작을 것이다. 전류 밀도가 감소하면 전극의 분극(polarization) 효과도 감소하게 될 것이기 때문에 방전 전압이 높아지며, 동시에 방전 효율이 향상된다. 전류 밀도와 방전 전압과의 관계 이외에, 표면적은 방전 전압과 직접적인 관계가 있다. 표면적이 다른 두 시료로 제조한 전극을 동일한 방전 조건에서 동일한 방전 심도로 방전시킨 후 전극 표면에 존재하는 반응물과 생성물의 상대적 농도를 비교하면 표면적이 큰 경우에 표면에 남아있는 반응물의 양이 많을 것이다. 방전 전압은 전극 표면에 존재하는 전기화학적 활성이 있는 물질들에 의해 결정되는 것이며, 본 실험에서는 방전 생성물의 농도에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다. 즉, 시료 3이 시료 1에 비하여 확산

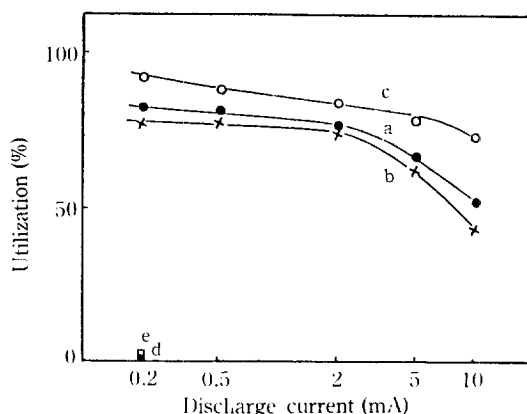


Fig. 5. Utilization of (a) 300°C HT-EMD, (b) 450°C HT-EMD, (c) AD-EMD, (d) LC.6, (e) AD-LC.6 at various discharge current.

계수가 작을 것임에도 불구하고 방전 성능이 우수한 이유는 미세한 입자들로 구성되어 있어서 다른 시료들에 비해 τs가 작고 total apparent surface area가 크기 때문이다. 시료 4와 5는 방전 효율이 1-2% 정도로 거의 전기화학적 활성이 없는 것으로 보인다. 시료 4의 경우는 완벽한 β-형의 결정 구조를 가지고 있으며 확산 계수 값이 작고 입자의 크기도 크기 때문에 방전 성능이 나쁜 것으로 보인다. 시료 5는 시료 4에 비해서 방전 효율이 2배로 향상되었으나, 다른 시료와 비교할 경우는 방전 성능에 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다. 이러한 차이는 작은 입자들의 분포가 증가되었지만, X-선 회절분석 시험결과에서 볼 수 있는 것처럼 격자 결함이 거의 없는 결정 구조를 유지하고 있기 때문에 생기는 것으로 보인다.

Fig. 5에는 여러 가지 전류치에서 방전 시험한 결과를 방전 효율을 기준으로 나타내었다. 0.2 mA 방전 시험에서 나타났던 특징들이 고율 방전시 두드러져 보임을 확인할 수 있다. 특히 입자의 직경이 작은 시료 3의 고율 방전 특성이 우수하며, 이는 표면적 증가에 따른 limiting current의 증가로 설명될 수 있을 것이다. 시료 1과 2는 방전 전류 밀도에 따른 방전 효율의 변화 경향이 유사하다. 즉, 고율 방전의 경우에도 시료 1과 2의 방전 효율 차이는 저율 방전에 비해 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 두 시료의 limiting current 값에 큰 차이가 없음을 나타내는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

이상의 실험결과로부터 리튬-이산화망간 전지의 양극

활물질인 이산화망간의 물리적 성질과 전지 방전 성능과의 관계를 고찰해 보면, 전처리 하기 전의 출발 물질의 특성에 의해 양극 활물질의 전기화학적 활성이 결정된다. 특히 출발 물질의 결정 구조와 격자 결합 등은 양극 방전 성능과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에, 완벽한  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 인 I.C. No.6 시료를 출발 물질로 한 경우 전처리 만으로는 급격한 방전 성능의 향상을 기대할 수 없다. 또한 EMD를 출발 물질로 사용한 시료들의 방전 성능을 비교한 결과로부터, 결정 구조 뿐만 아니라 입도 분포도 방전 성능과 긴밀한 관계를 가지고 있음을 알 수 있으며, sub-micron 정도의 직경을 가진 입자를 전극 물질로 사용할 경우 리튬전지의 고율 방전 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

## NOMENCLATURE

- $\tau_s$  : time constant for diffusion in insertion compound particle  
 $r$  : particle radius  
 $D_s$  : solid state diffusion coefficient  
 $S_a$  : total apparent surface area  
 $W$  : weight of sample  
 $d$  : density of the oxide

## REFERENCES

1. Ikeda, H., Saito, T. and Tamura, H.: "Proceedings of the Manganese Dioxide Symposium", Vol. 1, Cleveland 1975, A. Kozawa and R.J. Brodd, Editors, p. 384, I.C. Sample Office, Cleveland, OH (1975).
2. Atlung, S. and West, K.: *J. Power Sources*, **26**, 139 (1989).
3. Kao, Wen-Hong, Gross, Constance W. and Ekern, Ronald J.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1321 (1987).
4. Reynolds, J.E.: "Proceedings of the Manganese Dioxide Symposium", Vol. 1, Cleveland 1975, A. Kozawa and R.J. Brodd, Editors, p. 531, I.C. Sample Office, Cleveland, OH (1975).
5. Burns, R.G. and Burns, V.M.: *ibid.*, p. 306 (1975).
6. Giovanoli, R., Maurer, R. and Feitknecht, W.: *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1072 (1967).
7. Fukuda, M.: *National Tech. Report*, **4**, 321 (1958).
8. Podhájeký, P., Zábranský, Z., Novák, P., Dobiašová, Z., Černý, R. and Valvoda, V.: *Electrochimica Acta*, **35**, 245 (1990).
9. Ruetchi, P.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2737 (1984).
10. Ajayi, O.B., Nagel, L.E., Raistrick, I.D. and Huggins, R.A.: *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 167 (1976).