

Li/MnO₂ 전지(CR15400) 양극 활물질의 물리·화학적 성질과 전지의 성능 I. 저온 특성에 관하여

김유미[†] · 민형식 · 방부길 · 이진복

한국표준과학연구원 화학방사선연구부 전기화학그룹
(1994년 9월 10일 접수, 1994년 12월 9일 채택)

The Effect of the Physico-chemical Properties of MnO₂ on the Performances of Li/MnO₂ Cell(CR15400)

I. Low Temperature Performances

Youmee Kim[†], Hyung Sik Min, Bu Kil Bang and Jin Bok Lee

Electrochemistry Group, KRISS, Taejeon 305-340, Korea
(Received 10 September 1994; accepted 9 December 1994)

요 약

Li/MnO₂ 전지(CR15400) 설계의 최적화를 위한 과정으로 양극 활물질과 전해액에 대하여 시험하였다. 리튬 전지용 이산화망간은 제조 방법에 따라 EMD와 CMD로 대별되고 있기 때문에 EMD와 CMD 중에서 각각 한 가지의 시료를 선택하여 시험한 결과 EMD는 실온에서 용량이 우수하였으며, CMD는 저온 고율 방전 조건에서 탁월한 성능을 보였다. 이와 같은 전지 성능의 차이를 이산화망간의 물리·화학적 성질과 관련시켜 설명하였으며, 저온 고율 방전 특성이 우수하면서도 용량을 만족시키는 전지를 제조하기 위하여 EMD와 CMD를 혼합한 양극활물질을 사용한 결과 원하는 성능을 얻을 수 있었다. 전지의 저온 특성 향상의 방법으로 전해액의 리튬염 농도를 변화시켜 보았으며 성능 향상을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 제조한 양극을 사용하여 조립한 CR15400 전지는 전자동 카메라의 전원으로 사용할 수 있는 성능을 가지고 있음을 확인하였다.

Abstract—In the process optimization of CR15400 Li/MnO₂ cell the effects of cathode active material and electrolyte have been investigated. A sample each of typical EMD(Electrolytic Manganese Dioxide) and CMD (Chemical Manganese Dioxide) were chosen to be tested. It was found that cells with EMD was superior in the capacity at room temperature, while the one with CMD gave better performance at high rate or low temperature discharge. These results were explained in terms of physicochemical properties of manganese dioxide. Mixtures of EMD and CMD were used in a successful attempt to obtain good rate capability and low temperature characteristics without losing capacity. For improvement of low temperature performance, the concentration of Li salt in the electrolyte was changed with good result. The CR15400 cells made using the improved cathode prepared in this work met the performance requirement for the power source of all automatic cameras.

1. 서 론

리튬 전지는 현재 많은 종류의 전자 기기에 전원으로 사용되고 있다. 그 중에서도 전자동 카메라는 카메라 내부에 후레쉬가 장착되어 있고, 카메라의 구동에 필요한 모든 동력이 전지에 의해 공급되기 때문에 단시간에 큰 전류를 공급할 수 있어야 하며 동시에 방전 용량이 커야만 한다. 전자동 카메라의 전원인 2CR5 전지 package 내부에는 2개의 CR15400 단전지가 직렬로 연결되어 있다. CR15400 전지란 원통형 Li/MnO₂ 1차 전지로, 직경 15 mm 높이 40 mm의 크기이며 내부는 고율 방전에 적합한 inside-out 구조로 설계되어 있다. 전지의 부피는 전지를 사용하는 장비의 설계를 바꾸지 않는 한 변화시킬 수 없다. 따라서 고율 방전 특성이 우수하며 방전 용량이 큰 리튬 1차 전지의 설계를 위해서는 전극, 특히 양극 물질의 충전 밀도가 높아서 충분한 질량의 활물질을 전지 내부에 채워넣을 수 있어야 하며 동시에 고율 방전 능력이 탁월한 양극 물질과 조성을 선택하여야 한다.

Li/MnO₂ 전지의 방전 반응은 insertion 반응으로, 양극 반응은 이산화망간의 결정 내부에 리튬 이온이 확산되어 들어가는 mechanism으로 설명되고 있으며, 확산 속도는 이산화망간의 물리·화학적 성질, 즉, 결정 구조, vacancy, defect, 입도, BET 표면적, 밀도, 불순물 등에 영향을 받는다는 것이 알려져 있다. 또한 전지 활성이 좋은 이산화망간은 수분을 약 4-10% 정도 함유하고 있다. 수분은 음극 활물질인 금속 리튬의 물과의 반응성 때문에 완전히 제거해야 하지만, 수분 제거의 조건에 따라 앞의 물리·화학적 성질이 변화될 수 있기 때문에 활물질 선택 및 전처리 과정에서 매우 중요하게 다루어져 왔다[1, 2].

리튬 1차 전지용 양극 활물질로 사용되는 이산화망간은 EMD(전해이산화망간)와 CMD(화학 합성된 이산화망간)의 두 종류로 나뉘어지고 있다. EMD와 CMD는 제조 방법이 다르기 때문에 물리·화학적 성질이 다르고, 방전 특성도 차이가 많은 것으로 알려져 있다[3, 4].

본 연구에서는 EMD와 CMD로 전극을 제조하여 방전 특성을 살펴보고 저온특성을 향상시키면서 동시에 전지의 nominal capacity를 확보할 수 있는 방법을 제안하고 EMD와 CMD의 저온 방전 특성이 다른 이유를 설명하고자 한다. Li/MnO₂ 전지의 저온 성능은 전극의 morphology, 전해액의 종류[5, 6] 등에 의해서도 영향을 받는다. 전극의 morphology는 전극의 조성에 의해 주로 결정되므로 전극 조성을 일정하게 하여 전극의 morphology에 의한 영향을 최소화 한 다음, 이산화망간의 특

성에 의한 성능 변화를 비교할 수 있도록 하였다. 전해액의 영향을 확인하기 위하여 전해액 중의 리튬염의 농도를 변화시켜 시험하였다. 또한 이와 같은 실험으로부터 CR15400 전지 설계를 최적화하는 과정과 본 연구실에서 개발된 전지의 방전 성능을 비교하고자 한다.

2. 실험

2-1. 이산화망간의 전처리 및 특성 조사

양극 활물질인 이산화망간으로 EMD(Electrolytic Manganese Dioxide)는 Japan Metal Co.(TFH-YA, Japan)의 제품, CMD(Chemical Manganese Dioxide)는 Sedema사(Belgium)의 Faradizer WSLi, 그리고 EMD와 CMD의 혼합물은 JMC와 WSLi를 질량비로 50 : 50이 되도록 평량하여 V-blender로 5시간 혼합한 것이었다. 이산화망간은 300°C로 유지되는 convection oven(Heraeus, Germany)에서 공기 분위기로 8시간 또는 20시간 동안 열처리하여 사용하였다. X-선 회절분석기(Rikaku Geigerflex D9C, Target; Cu, Japan; 이하 XRD로 표기)를 이용하여 전처리 전후 결정 구조의 변화를 비교하였다. 열분석 방법(TGA, DSC; Dupont, USA)을 이용하여 각 시료의 열처리 효과, 수분의 존재, nonstoichiometry 등을 비교하였다. 결정 구조와 열분석 결과의 해석을 위하여 비교 물질로 IC no. 6 MnO₂(International Battery Material Sample No. 6, IBA sample office)를 사용하였다.

2-2. 전극의 제조

2-2-1. 리튬 전극 제조

리튬 전극은 두께 10 mil인 금속 리튬 박막(Foot Mineral Co., USA)을 절단하여 annealed stainless steel tab을 spot 용접하여 제조하였다. 전극의 tab부분에 단락을 막기 위하여 접착 테이프를 붙인 다음 두께 1 mil인 microporous polypropylene(Celgard 2500, Celanese Co., USA) 격리막에 넣은 다음 열융착시켜 준비하였다.

2-2-2. 양극의 제조 및 물리적 특성 분석

열처리한 이산화망간과 조절제로 carbon(Ketjen EC, Armac Co., USA), graphite(Lonza KS15, Lonza, Switzerland), 결합제로 Teflon 수용액(Teflon emulsion, Dupont, Japan)을 혼합하여 반죽 형태로 만든 다음, 일정한 양으로 나누어 집전체(annealed stainless steel expanded metal grid: 두께 3 mil, Tsujinaka, Japan)에 로울러를 사용하여 도포하고, 300°C의 convection oven(Heraeus, Germany)에서 3시간 동안 소성시켰다. 소성된 극판은 로울러를 사용하여 두께를 조절한 뒤 니켈 tab을

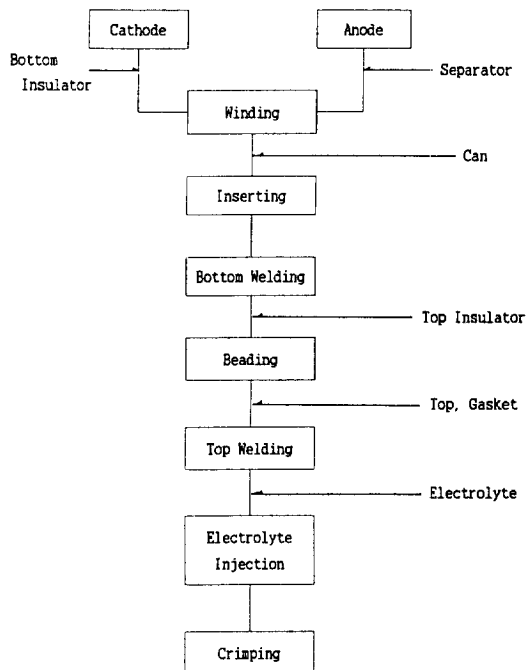


Fig. 1. Schematic diagram of CR15400 assembly process.

spot 용접하여 130°C의 진공 oven(Heraeus, Germany)에서 30시간 이상 건조시켜 조립시 사용하였다. 전극의 물리적 특성의 확인에는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; Akashi Model DS-130, Japan; 이하 SEM으로 표기)을 이용한 morphology 분석 방법이 사용되었다.

2-2-3. 전지의 조립 및 성능 시험

본 실험에서 제조한 CR15400 전지는 양극제한조건, 즉, 전지의 성능이 MnO_2 양극에 의해 결정되도록 설계되어 있다. 리튬 음극은 금속 리튬을 사용하기 때문에 이론 용량이 높고 전기전도도가 우수하여 방전 용량이나 rate capability 등 모든 면에서 양극에 비하여 우수하기 때문이다.

전지의 조립은 Dry room(Harris Environmental Systems, USA)에서 Fig. 1의 순서로 진행되었다. 앞의 방법으로 준비한 양극과 음극을 winding machine을 사용하여 winding하고 양극 집전체를 can에 용접하고 beading한 후 top을 음극 집전체에 용접하였다(inside-out structure). 전해액으로 1M 또는 0.8M LiClO_4 PC/DME/THF(1:1:1, V/V/V; Propylene Carbonate, 1,2-Dimethoxyethane, Tetrahydrofuran; Mitsubishi Petrochemical Co., Japan)을 주입하여 기계적으로 밀봉(crimping)하였다. 조립된 전지는 실온에서 3일간 방치한

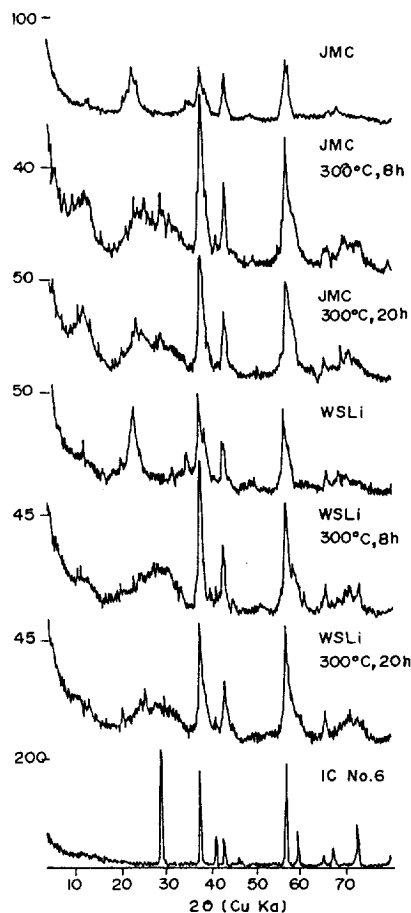


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of manganese dioxides.

후 fresh cell 시험을 하였다.

실험조건은 Cannon Autoboy 전자동 카메라의 사용 조건[7]을 기초로 하여 일본의 전지 회사들(Sanyo, Matsushita, Hitachi)이 작성한 규격을 적용한 것으로서, 3A로 0.5초 동안(본 실험에서는 장비의 특성상 1초 동안 방전후 0.5초에서의 전압강하를 확인하였음) 전지를 방전할 때 전지 전압 강하의 정도(규격: 1.9 V/cell 이상, 실온)를 확인하는 것, 200 Ω 정저항 방전 시험(규격: cut off voltage 2.0 V/cell까지 95시간 이상 진행, 실온), 그리고 1.2 A, 3초 방전, 7초 정지의 패턴을 반복하는 펄스 시험(규격: cut off voltage 1.3 V/cell까지 950 사이클 이상 진행, 실온) 등이 있다. 본 시험에서는 위의 세가지 조건에 대해 모두 시험하였으며, 저온에서의 고율 방전 특성 비교를 위하여 펄스 시험은 0°C, -20°C에서도 실시하였다. 3A와 1.2 A 펄스 시험의 경우는 Imace사의 충방전 시험기, 정저항 시험에는 Maccor 충

방전 시험기(USA)를, 저온 시험에는 앞의 성능시험기 이외에 환경시험기(Heraeus, Germany)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이산화망간의 물리·화학적 특성

MnO₂는 흡수성이 강한 물질이며 MnO₂, 특히 전지의 활물질로 사용되는 MnO₂는 결정 내부에 강한 결합력을 가진 수분을 많이 함유하고 있어서 300°C 이상의 고온으로 장시간 열처리하지 않을 경우 리튬 전지에는 사용할 수 없다. 그러나 수분 제거를 위하여 고온에서 열처리를 할 때 MnO₂ 중의 수분과 산소가 동시에 제거되어 활물질로서의 활성에 영향을 미치는 결정도를 변화시키게 되며 불활성 물질의 함량을 높이는 결과를 초래하게 되므로, 열처리 조건과 열처리 후의 활물질의 특성에 대한 분석은 전지 개발 연구의 초기 단계에서 가장 중요한 작업이라 할 수 있다.

Fig. 2는 본 실험에 사용된 이산화망간들의 열처리 전, 후 결정 구조의 변화를 β -MnO₂(IC no. 6)와 비교한 X-선 회절 스펙트럼이다. 열처리 전 시료들은 γ -MnO₂의 특성 피크들을 보여주고 있다. 특히 4.00 Å ($2\theta=22^\circ$) 위치에는 γ (110)면에 의한 회절에 해당되는 폭이 넓은 피크가 있으나 열처리 후에는 피크의 위치가 β (110)면에 의한 3.11 Å ($2\theta=28.7^\circ$)으로 이동됨을 알 수 있다. 열처리된 시료들의 XRD 결과를 β -MnO₂의 XRD와 비교하면 폭이 넓은 3.11 Å의 피크와 함께 β -MnO₂의 고유한 피크들을 가지고 있음을 확인할 수 있다. β (110) 피크의 폭이 증가된 이유는 MnO₂ 결정 내부에 γ 형의 이산화망간이 혼합되어 있기 때문으로 보여진다[8]. Fig. 2에는 열처리 시간에 따른 결정 구조의 변화도 보이고 있다. JMC와 WSLi를 300°C에서 8시간, 20시간 열처리하여 비교하였으나 차이가 없음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 300°C에서 열처리된 이산화망간은 γ - β 형 결정 구조를 가지고 있으며, 본 실험에서 검토한 열처리 조건에서는 온도가 같으면 열처리 시간에 따른 결정 구조의 변화는 크지 않음을 확인하였다.

Fig. 3(a), 3(b)와 Fig. 4에는 열처리 전, 후 JMC와 WSLi의 TGA, DSC결과를 β -MnO₂의 경우와 비교하여 나타내었다. Fig. 3(a)의 TGA 결과에서 열처리 전의 JMC와 WSLi는 실온으로부터 약 580°C, 즉, MnO₂로부터 Mn₂O₃로의 상전이 온도까지 승온되는 동안 JMC는 350°C 부근에서, WSLi는 220°C와 350°C 부근에서 경사도가 변화되는 것을 특징으로 계속 완만한 경사도를 보이며 질량이 감소되고 있으나 β -MnO₂는 620°C 부근의 상전이 온도까지 질량의 변화가 없음을 알 수 있다. 열처리 후의

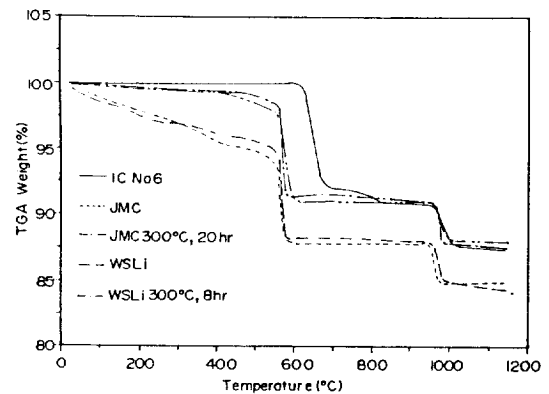


Fig. 3(a). TGA analysis of manganese dioxides.

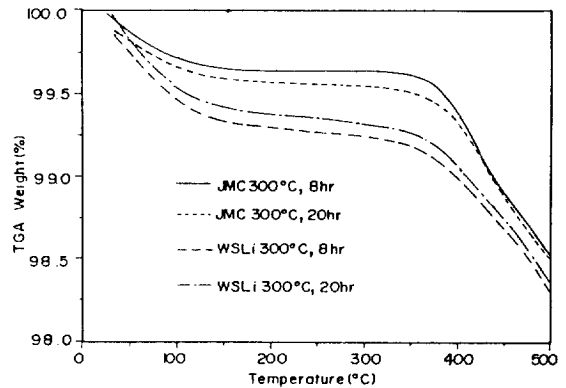


Fig. 3(b). TGA analysis of heat treated manganese dioxides.

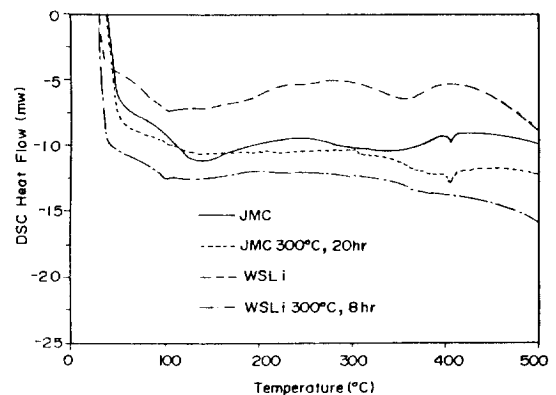


Fig. 4. DSC analysis of manganese dioxides.

JMC는 370°C까지는 변화가 없고 370°C 이후 완만한 질량 감소를 보인다. 370°C 이후의 질량 감소 부분은 β -MnO₂에서는 관찰되지 않는 것으로써 JMC가 non-

Table 1. Performances of CR15400 cells

Test cond.	Cathode wt. (g)	200 Ω disch. (h)	3A 0.5 sec pulse (V)	1.2 A 3 sec on/7 sec off pulse(cycle)			
				Room temp.	0°C	-20°C	
						1 M LiClO ₄	0.8 M LiClO ₄
MnO ₂							
JMC	8.3	107	2.26	1160	630	0	210
J/W	7.8	100	2.49	1130	770	310	421
WSLi	7.3	85	2.53	1100	900	500	-

stoichiometric 화합물임을 보여주는 것이라 하겠다[9]. MnO₂로부터 Mn₂O₃로의 상전이 온도 역시 열처리 여의하여 영향을 받음을 볼 수 있다. 이산화망간, 열처리한 이산화망간, β -MnO₂의 순서로 온도가 높아지고 있다. 이는 시료 내의 결합의 함량에 의한 상전이 온도의 차이라고 볼 수 있을 것이나 이것만으로 전지 활물질로의 활성을 비교할 수 있을지에 대해서는 연구해 보아야 할 것이다. Fig. 3(b)는 열처리 시간에 따른 영향을 비교한 것이나 XRD의 경우와 마찬가지로 큰 변화는 없었다.

Fig. 4의 DSC 결과는 열처리 전 이산화망간의 수분 결합 강도를 간접적으로 시사하고 있다. JMC의 경우 140°C와 350°C 부근에서 흡열 반응에 의한 피크가 형성되어 있음을 볼 수 있고, WSLi의 경우 100°C와 370°C 부근에 피크가 존재한다. 열처리 후에는 피크들이 상대적으로 작아짐을 확인할 수 있다. 표면의 수분이 감소하였음을 확인할 수 있음과 동시에 350°C 부근의 반응이 거의 제거되었음을 알 수 있다. Yoshimori 등[10]에 의하면 MnO₂에는 100-130°C에서 1-2시간 열처리하면 제거되는 결정의 표면에 흡착되어 있는 수분(adsorbed water or free water)과 200-300°C 열처리로 제거되는 occluded water, 600°C에서 열처리하면 제거할 수 있는 결정 내의 microscopic 또는 submicroscopic capillary, canals 등에 존재하는 수분 등 결합력이 다른 여러 종류의 수분이 존재하고 있다. 또한 γ -MnO₂ 구조는 150°C까지는 안정하나 그 이상의 온도에서는 β -MnO₂ 구조로 변환되기 시작하며 400°C 이상에서는 β -MnO₂도 분해되기 시작하여 500°C에는 Mn₂O₃로 완전히 분해된다. 본 실험에서 100°C와 140°C에서 제거되는 수분은 표면에 흡착된 것으로, 350°C에서 제거되는 수분은 occluded water로 생각할 수 있다. 이상의 결과를 stoichiometric compound인 β -MnO₂의 결과와 비교하면 본 실험의 조건으로 열처리된 JMC는 결정 내에 free water는 가지고 있지 않으나 nonstoichiometric compound이며, 이는 XRD 결과와 잘 일치하고 있다.

3-2. 이산화망간의 특성과 전지 성능과의 관계

Table 1에는 JMC와 WSLi, 두가지 이산화망간을 혼합한 것(J/W로 표기)을 양극활물질로 사용하여 제조한

원통형 Li/MnO₂ 전지의 3 A, 0.5초 방전 특성, nominal capacity와 1.2 A 펄스 특성을 비교하였다. 3 A, 0.5초 펄스시의 전압은 JMC를 사용했을 때 최저 2.26 V를 기록하고 있다. 규격은 1.9 V이므로 모든 시료가 규격을 만족시키고 있음을 확인할 수 있다. 시료별 전압 강하 정도를 비교하면, WSLi, J/W, JMC의 순서로 WSLi의 내부 저항이 가장 작음을 확인할 수 있다. 실온에서 200 Ω 정저항 방전된 CR15400전지의 nominal capacity는 전지 규격상 1300 mAh(95시간) 이상이어야 하지만, 시험 결과 JMC는 1350-1450 mAh로 규격을 만족시키나 WSLi는 1200-1300 mAh로 규격에 미치지 못함을 알 수 있었다. 실온에서의 nominal capacity의 차는 Table 1의 평균 양극 질량으로부터 설명될 수 있다. JMC를 사용한 전극의 경우와 WSLi를 사용한 전극의 경우 전극의 질량차가 약 1 g으로 이는 이론 용량(방전 효율 100%)으로 환산할 경우 약 250 mAh에 해당된다. WSLi가 활물질 이용률이 높지만 nominal capacity가 낮은 이유는 전극의 활물질 충전 밀도가 낮아서 전극 내에 활물질량이 작기 때문이다. WSLi를 사용한 전극의 충전 밀도가 작은 이유는 WSLi의 입도와 'actual particle density'[11]의 차이로 설명될 수 있다. WSLi의 입도는 중앙값이 25 μ m로 JMC의 입도와 유사하나 5 μ m 미만의 입자는 거의 없다. JMC 분말을 충전하면 큰 입자들 사이에 미세한 입자들이 채워질 수 있음에 비하여 WSLi에서는 그런 효과를 기대할 수 없다. Graphite를 pycnometric fluid로 사용하여 측정한 particle density[11]를 비교할 때 EMD는 제조회사와 무관하게 3.4-3.5 g/cm³, CMD는 2.6-3.1 g/cm³ 정도이다. CMD는 EMD에 비하여 particle density가 작기 때문에 본 실험에 사용된 WSLi 전극의 질량이 JMC의 80-85% 수준을 넘지 못함을 알 수 있다.

1.2 A 3초 펄스 시험 결과를 비교하면 1 M LiClO₄/PC-DME-THF 전해액을 사용했을 경우, 실온에서는 JMC, J/W, WSLi 모두 950 사이클 이상으로 충분히 규격을 만족시키지만, 0°C에서는 JMC의 경우 600 사이클 정도, J/W는 750 사이클 정도, WSLi는 900 사이클, -20°C에서는 JMC의 경우 거의 작동하지 못하는데 반하여 J/W는 300 사이클, WSLi는 500 사이클의 방전 성능을

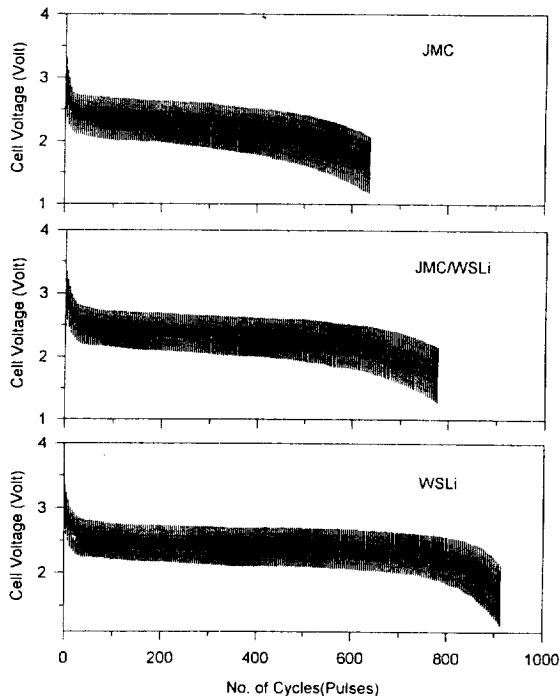


Fig. 5. Pulse discharge characteristics of KRIS CR15400 at 0°C.

Load: 1.2 A 3 sec on/7 sec off.

보여준다. -20°C에서의 규격은 300 사이클 이상이므로 JMC만을 사용하여 전지를 제조할 경우 저온 펄스 조건에서는 사용할 수 없게 된다. 0.8 M LiClO₄/PC-DME-THF 전해액을 사용했을 경우는 JMC는 200 사이클로 큰 성능 향상을 볼 수 있으나 규격에는 미달이고, J/W는 420 사이클로 역시 성능 향상을 확인할 수 있었다. WSLi는 같은 경향을 보여 줄 것으로 예상된다.

Fig. 5에는 0°C, 1.2 A 펄스 특성을 비교하고 있다. 펄스의 폭을 비교하면 JMC, J/W, WSLi의 순서로 감소되고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 3 A 0.5초 펄스 결과로부터 예상과 일치되는 것이다. 펄스의 폭은 개로 전압의 상태와 방전시의 전압과의 차이를 보여주는 것으로, 펄스의 폭이 크다는 것은 전지의 내부 저항이 커서 고율 방전시 활물질의 이용률이 나빠짐을 의미한다. 전지의 내부 저항은 전지의 구조와 전극의 조성에 의해 영향을 받지만 주로 전극 활물질의 insertion 반응의 속도에 의해 결정된다. 본 시험에서 제조된 Li/MnO₂ 1차 전지는 양극제한조건으로 설계되어 있으며, 양극의 크기와 조성은 거의 같기 때문에 전지의 성능은 양극 활물질의 insertion 반응 속도에 의해 주로 영향을 받게 될 것이다. 양극 활물질, 즉, 이산화망간의 insertion

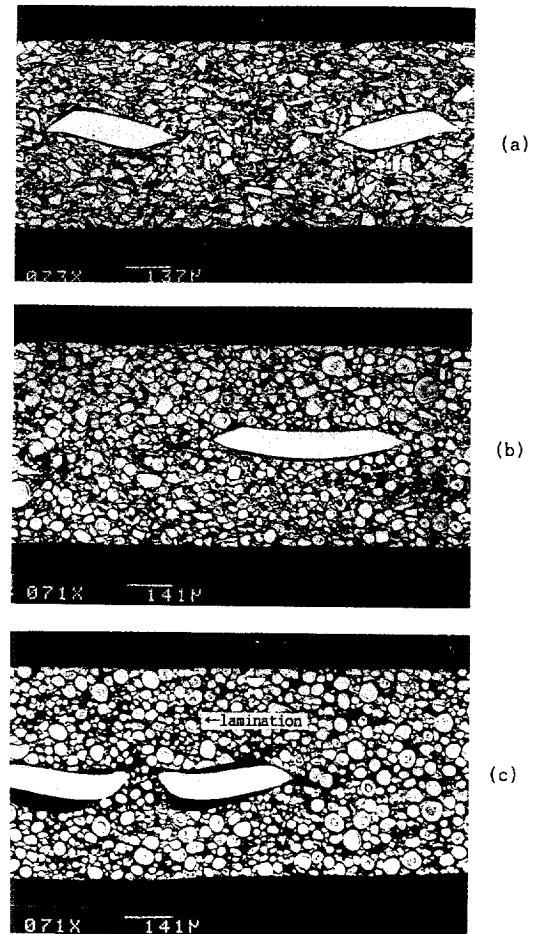


Fig. 6. SEM photographs of manganese dioxide electrodes.

(a) JMC, (b) JMC/WSLi, (c) WSLi

반응의 속도는 이산화망간의 물리·화학적 특성에 의해 결정된다. Ikeda 등[12]은 γ - β 형의 결정 구조를 가진 이산화망간의 방전 특성이 가장 우수함을 발표하였으며 그 이유는 결정의 nonstoichiometry, defect 등이 solid state diffusion에 중요하기 때문이라는 설명이었다. Ilchev, N. 등[3]은 EMD와 CMD의 여러 종류를 비교한 실험에서 전극의 성능이 이산화망간의 BET 표면적에 비례함을 설명하고 있으며, 김 등[13]은 전기화학적 활성이 없는 β -MnO₂도 미분화하면 저율 방전 특성을 살릴 수 있음을 발표한 바 있다. 이산화망간의 여러 특성들 중에서 결정구조, 표면적, 입도 등이 가장 중요하게 취급되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 JMC와 WSLi 두 종류의 이산화망간은 BET 표면적[14]은 30-40 m²/g로 비슷하고, 입도는 WSLi에 큰 입자들의

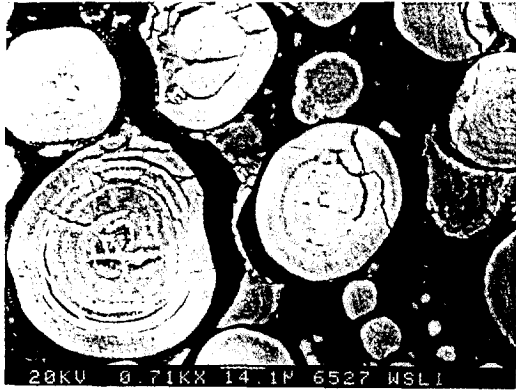


Fig. 7. SEM photograph of WSLi manganese dioxide in electrode.

함량이 크며, 결정 구조는 모두 $\gamma\beta$ 형이다. 결정 구조에 대해서는 좀 더 심층적인 분석이 있어야 하겠으나, 현재의 특성 비교를 본 실험의 방전 시험 결과와 비교하여 볼 때 저온, 고율 방전의 경우 단순히 활물질의 BET 표면적이나 입도만을 고려해서는 설명이 어려움을 알 수 있다.

Fig. 6에는 전극 단면의 SEM사진을 보이고 있다. JMC와 WSLi는 입자의 모양이 다르다. JMC는 암석을 파쇄한 것처럼 보이나 WSLi는 대체적으로 구형의 입자들로 구성되어 있다. 입도를 비교하면 JMC에는 $10\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자들이 많이 있으나 WSLi에는 $10\mu\text{m}$ 이하의 입자들은 많지 않고 직경 $50\mu\text{m}$ 에서 $70\mu\text{m}$ 정도의 큰 입자들이 많이 보인다. 또한, 전극의 충전 밀도를 상대 비교할 수 있다. JMC, J/W, WSLi의 순서로 단위 부피당 이산화망간의 함량이 감소되고 있음을 볼 수 있으며, 전극의 두께가 증가하고 있음도 확인할 수 있다. WSLi의 경우 화살 표시된 부분에서는 활물질의 층상 분리(lamination)가 진행되었음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 양극 조성은 전극 단위 면적당 $5\text{ton}/\text{cm}^2$ 이상의 압력으로 성형하면 층상 분리가 일어남을 여러번의 실험에서 확인한 바 있다. WSLi 전극의 층상 분리는 전극의 두께 조절이 어려운 전극임을 반증하는 것이라 할 수 있다. J/W의 경우에는 층상 분리의 흔적을 볼 수 없으나, 전극 물질의 충전 밀도를 높이기 위하여 무리하게 calendering하여 WSLi 입자의 균열과 함께 가끔 JMC 입자의 균열을 볼 수 있다. 입자의 단면 구조는 JMC의 경우 입자 내의 밀도 변화를 볼 수 없으나 Fig. 7의 SEM 사진을 보면 WSLi는 양극의 단면을 보고 있는 것처럼 층상을 이루고 밀도의 변화가 반복되고 있다. WSLi 입자는 크기만 밀도가 다른 부분들이 층상으로 존재하고 있기 때문에 이산화망간 입자의 중심

까지 확산되어가는 리튬의 이동 거리가 상대적으로 감소되어, 실질적으로 입자의 미분화와 유사한 효과를 가져올 수 있을 것으로 예상된다. SEM 결과로부터 WSLi를 사용한 전지의 저온 고율 방전 특성이 뛰어난 이유를 설명할 수 있다. 전지의 내부 저항이 전극 활물질의 insertion 반응의 속도에 의해 결정되는 것은 알려진 사실이지만, 리튬의 확산 속도가 같을 경우에도 확산 거리가 짧으면 고율 방전 이용률이 높아질 수 있을 것이기 때문이다.

4. 결 론

본 실험에서 제조된 Li/MnO₂ 전지(CR15400)는 전자동 카메라의 전원으로 사용될 수 있는 성능을 보유하고 있다. 본 연구에서는 이산화망간을 열처리하여 사용하였으며, 열처리한 이산화망간의 결정 구조는 $\gamma\beta$ 형이었다. 결정 내부에 free water는 존재하지 않으며, nonstoichiometric 화합물이다. JMC를 사용한 전극은 부피당 에너지 밀도는 높지만 저온 방전 성능이 나빠며 WSLi를 사용한 전극은 저온 특성과 고율 방전 성능은 우수하나 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다. JMC와 WSLi를 혼합하여 사용하면 전지의 용량과 저온 고율 방전 성능을 만족하는 전지를 제조할 수 있다. WSLi를 사용한 전극의 우수한 저온 고율 방전 특성은 표면적이나 입도, 결정구조의 차이에 의해서가 아니라, 양극 형태의 입자 구조에 기인하는 것으로 보인다. 전해액 중 리튬염의 농도를 줄이면 저온 방전 성능이 향상되는 것을 알 수 있었으며, 실온 특성에 영향을 주지 않는 범위에서 리튬염의 농도를 조절하는 것도 전지의 성능 향상에 도움을 줄 것이다.

감 사

본 연구의 수행에 많은 조언과 제안을 해주신 강홍렬 박사님께 저자 일동은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Voinov, M.: *Electrochimica Acta*, **26**, 1373(1981).
2. Ohzuku, T., Tari, I. and Hirai, T.: *Electrochimica Acta*, **26**, 1423(1981).
3. Ilchev, N. and Banov, B.: *J. Power Sources*, **35**, 175 (1991).
4. Ilchev, N.: *J. Power Sources*, **27**, 261(1989).
5. Downarowicz, J., Kwasnik, J., Purol, H., Krugiolka, U., Szczesniak, B., Beltowska-Brzezinska, M. and Dutkiewicz, E.: Proc. of Symp. on "Electrode Ma-

- terials and Processes for Energy Conversion and Storage", Vol. 87-12, p421, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ(1987).
6. Yunchang, D., Guanguang, X. and Jianguo, C.: *J. Power Sources*, **34**, 189(1991).
 7. Ikeda, H. and Furukawa, N.: Proc. of Symp. on "Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries," Vol. 88-6, p8, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ(1988).
 8. "Handbook of Manganese Dioxides Battery Grade", p177, Glover, D., Schumm, B. and Kozawa, A., editors, The International Battery Material Association, USA(1989).
 9. Ohzuku, T., Tari, I. and Hirai, T.: *Electrochimica Acta*, **27**, 1049(1982).
 10. Yoshimori, T., Kato, M., Nippashi, K. and Murayama, J.: "Proceedings of the Manganese Dioxide Symposium", Vol. 2, Tokyo 1980, Schumm, B. Jr., Joseph, H. M. and Kozawa, A., editors, p369, I. C. Sample Office, Cleveland(1981).
 11. Davis, S., Dolle, A. and Moreau, E.: Internal literature from Sedema div. de Sedacem. S. A., B.P.9-B-7333 Tertre, Belgium, "Graphite as a Pycnometric Fluid for Measuring the Density of Porous Powders"(1988).
 12. Ikeda, H., Saito, T. and Tamura, H.: "Proceedings of the Manganese Dioxide Symposium", Vol. 1, Cleveland 1975, Kozawa, A. and Brodd, R. J., editors, p384, I. C. Sample Office, Cleveland(1975).
 13. 김유미, 방부길, 민형식, 강홍렬 : 화학공학, **28**, 720 (1990).
 14. Anderson, T. N. and Moody, R. G.: JEC Battery Newsletter, Glover, D., Schumm, B. Jr, Kozawa, A., editors, No.1, p68, ITE-JEC Press Inc., Brunswick, OH(1994).