한국정밀공학회지 제 37 권 제 11 호 pp. 849-853 November 2020 / 849
J. Korean Soc. Precis. Eng., Vol. 37, No. 11, pp. 849-853 http://doi.org/10.7736/JKSPE.020.045
ISSN 1225-9071 (Print) / 2287-8769 (Online)

CF_x 첨가량에 따른 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 리튬일차전지의 방전 성능

Discharge Performances of Li-MnO_2/CF_x Hybrid Lithium Primary Batteries with Different CF_x Contents

소혜미[1], 나몽아[1], 배윤경[1], 이진영[1], 현승민[1,#]
Hye-Mi So[1], Mengya Luo[1], Yunkyeong Bae[1], Jin-Young Lee[1], and Seungmin Hyun[1,#]

1 한국기계연구원 제조장비연구소 나노융합장비연구부 (Nano-Convergence Manufacturing Systems Research Division, Institute of Manufacturing Systems, Korea Institute of Machinery and Materials)
Corresponding Author / E-mail: hyun@kimm.re.kr, TEL: +82-42-868-7981
ORCID: 0000-0002-7286-9026

KEYWORDS: Lithium primary battery (리튬일차전지), Electrolytic manganese oxide (전해이산화망간), Carbon monofluoride (불화탄소), Discharge capacity (방전용량)

Lithium primary cells have the advantages of stable operating voltage, high energy density, long storage life, low discharge rate, and wide operating temperature range. Although not as reusable as lithium ion batteries, lithium primary batteries have been used in various fields, such as medical, environmental, and military, which require a small amount of current for a lengthy period or combined safety. In this study, MnO_2/CF_x hybrid primary batteries comprising manganese dioxide and carbon fluoride (CF_x), the main cathode materials of lithium primary battery, were fabricated and their discharge performance was measured. The discharge curve of the Li-MnO_2/CF_x cells was classified into the MnO_2 phase and the CF_x phase at low C-Rate. As the ratio of CF_x increases, the discharge capacity of the battery increases, but the rate characteristics decreases. Considering all parameters such as capacity, rate capability, and temperature, the optimum amount of CF_x doping was 70%. The mixing ratio of CF_x/MnO_2 hybrid cathode can remarkably control the electrochemical performances and this kind of mixing ratio is expected to improve the electrochemical performances.

Manuscript received: April 10, 2020 / Revised: August 3, 2020 / Accepted: August 31, 2020

1. 서론

리튬 이온 배터리 기술에 대한 주된 관심은 이차전지에 집중되고 있지만, 리튬이차전지에 비해 2배 이상의 에너지 및 전력 밀도를 갖는 리튬일차전지는 여전히 전자제품, 의료용 임플란트, 환경, 군용품 등에서 절실히 요구된다. 대표적인 리튬일차전지인 리튬-이산화망간(Li-MnO_2)전지는 고전압에서 작동 가능하고, 상대적으로 높은 전류 방전 속도, 안정적인 작동 전압, 낮은 자체 방전 속도 및 풍부한 이산화망간 매장량으로 인해 저렴한 가격으로 광범위한 응용 분야에서 활용된다.

그럼에도 불구하고 Li-MnO_2 전지의 이론 비에너지는 1,005 Wh/kg으로 Li-CF_x 전지(이론 비에너지 2,180 Wh/kg)에 비해 현저히 낮다.[1] Li-CF_x 전지의 양극 재료인 CF_x는 편평한 방전 전위, 높은 에너지 밀도, 넓은 사용 범위 등 고유한 장점을 가지지만,[2] C-F 결합의 강한 공유 특성으로 인해 전도성이 매우 낮으며, 방전 후 초기 전압 지연이 심하고 속도가 느려 고전력엔 적합하지 않다. 또한 표면 에너지가 낮으며, 전해질에 대한 투과성이 낮아 CF_x가 전극으로 사용될 때 분극화되기 쉽다. 분극의 존재는 에너지의 일부를 소비하고 열의 형태로 방출되어 Li-CF_x 전지의 성능을 저하시킨다.[3,4] 따라서 두 일차전지의 단점을 보완한 고성능 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지 연구가 활발히 진행중이다.[5-10]

따라서 본 연구는 황산산성망간 용액을 전기분해하여 얻은 전해이산화망간(EMD)과 CF_x를 이용하여 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지를 제조하고 CF_x 첨가량에 따른 Li-MnO_2/CF_x 전지의 용량 변화를 확인하였다. 또한 방전 속도에 따른 하이브리드

Copyright © The Korean Society for Precision Engineering
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전지의 성능을 측정함으로써, 고용량 고율의 하이브리드 전지를 위한 MnO_2와 CF_x의 조합 비율을 찾아내고, 각 비율 전지의 고온 안정성을 평가하기 위해 온도 변화에 따른 방전 성능을 평가하였다. 각 전지의 전기화학 특성을 비교하기 위해 정전류식 간헐적 적정 테크닉(Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT) 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 양극 제작

MnO_2 (Electrolytic Manganese Dioxide, EMD, 93%, Xiangtan Electrochemical Scientific LTD)와 CF_x (Graphite, Fluorinated, Polymer, x-1.1 Sigma-Aldrich Co.)은 별도의 전처리 없이 사용하였다. 전지의 양극은 활물질과 도전제(Carbon Black) 및 바인더(PVdF)가 각각 8 : 1 : 1의 무게 비율로 구성된다. 충분히 혼합된 슬러리를 Bar Coater를 이용하여 Al Foil 위에 동일한 로딩레벨(1.3 mg/cm^2)로 도포하였다. 용매로 사용된 NMP를 제거하기 위해 코팅된 전극 Foil을 120°C의 온도로 20시간 진공 건조하였다. 전극의 박리 현상을 방지하고 전극 평탄도를 높이기 위해 건조 이후 Roll Press 공정을 수행하였다. 연구에 사용된 양극 재료는 CF_x 첨가량에 따라 5가지 종류로, 각각 MnO_2 : CF_x = 10 : 0(무게비, MC_0), MnO_2 : CF_x = 7 : 3(MC_3), MnO_2 : CF_x = 5 : 5(MC_5), MnO_2 : CF_x = 3 : 7(MC_7), MnO_2 : CF_x = 0 : 10(MC_10)으로 표시하였다.

2.2 코인 셀 조립

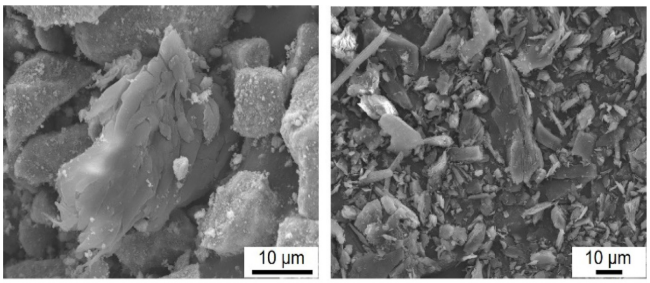
완성된 양극 Foil을 직경 14 mm의 원형으로 펀칭하고, Li 금속을 음극으로 하는 2032 Type Coin Cell을 조립하였다. Celgard 2400(두께 25 μm, Porosity 41%) 및 1.2 M $LiPF_6$ in EC/EMC 3 : 7(wt%)을 각각 분리막과 전해질로 사용하였다. 모든 실험 과정은 수분이 거의 없는 Dry Room에서 수행되었다.

2.3 전기화학 성능 측정

C-Rate (0.1C, 0.2C, 0.4C, 0.8C, 1C, 2C, 4C)을 달리한 Coin-Cell의 방전 특성은 WBCS3000(WonATech, Korea)충 방전기를 사용하여 CC (Constant Current) 모드로 실온에서 측정하였다. 모든 전지의 방전 종료 전압은 1.5 V로 고정하였다. 또한 1.2C 속도로 방전하면서 온도별 용량을 측정하였다. 정전류식 간헐적 적정 테크닉 분석은 0.1 C-Rate의 전류 인가와 휴식을 각각 10분씩 반복하면서 측정하였다.

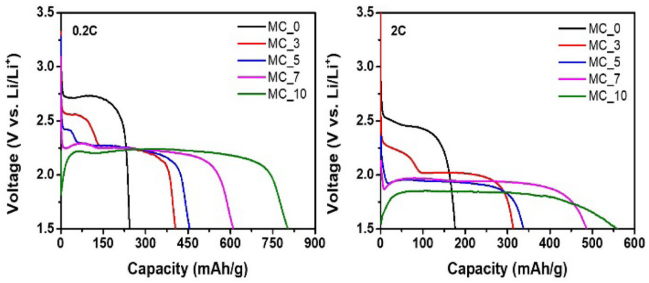
3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 EMD 분말과 CF_x의 전자현미경 사진이다. MnO_2 분말은 20 μm 내외의 크기를 갖는 불규칙



(a) MnO_2 (b) CF_x

Fig. 1 SEM images of MnO_2 and CF_x powder



(a) 0.2C (b) 2C

Fig. 2 Electrochemical performance of the coin cell. Galvanostatic discharge curves at 0.2C and 2C

다면체를 나타내는 반면, CF_x 분말은 대략 10 μm의 크기의 층상 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 MC_0, MC_3, MC_5, MC_7, MC_10 5가지 비율의 양극 재료로 제조한 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지의 0.2C 및 2C에서의 방전 곡선이다. 전지의 방전용량은 CF_x 첨가량에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)를 통해 CF_x가 포함되지 않은 Li-MnO_2 (MC_0) 전지의 방전용량은 240 mAh/g에 불과하지만, 70%의 CF_x가 첨가된 전지(MC_7)의 용량은 610 mAh/g에 달했다. CF_x만으로 구성된 전지(MC_10)의 용량은 800 mAh/g로 CF_x량이 많아짐에 따라 용량이 커지지만 반응 전압이 2.7에서 2.2 V로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 두 물질이 조합된 MC_3, MC_5는 방전 과정에서 MnO_2 플래토와 CF_x 플래토가 모두 관찰되다가 CF_x량이 많아질수록 MnO_2 플래토가 사라짐을 알 수 있다. 따라서 전체 방전 과정에서 MnO_2와 CF_x는 독립적으로 방전되고 서로 간섭하지 않으므로, 동일한 속도로 방전할 때 MnO_2 첨가량이 많을수록 방전 전압이 높고 방전 구간이 길지만, CF_x 첨가량이 늘수록 MnO_2 플래토가 줄어들고 CF_x 플래토와 비슷해짐을 확인할 수 있다. 또한, 방전 속도가 증가하면 전지의 방전 전압과 용량이 감소함을 확인할 수 있다(Fig. 2(b)). 특히 MC_10의 반응 플래토가 크게 낮아져 율 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 5가지 비율의 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지의 방전율별 방전용량 곡선이다. 모든 하이브리드 전지에서 방전속도가 빨라질수록 플래토가 낮아지고 방전용량이 급격히 저하됨을 확인할 수 있다. Fig. 3(f)는 각 전지의 방전율에 따른 용량 감소를

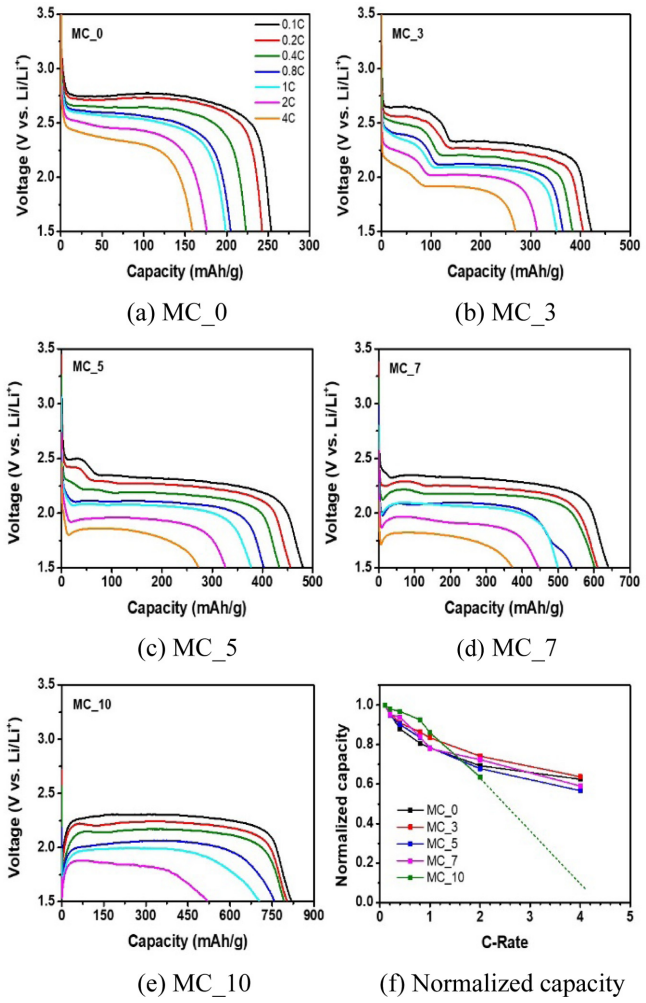


Fig. 3 Discharge performance at different discharge rates of (a) MC_0, (b) MC_3, (c) MC_5, (d) MC_7, (e) MC_10 cell and (f) Normalized capacity of Li-MnO_2/CF_x hybrid batteries at different current densities

나타낸다. 특히 CF_x의 함량이 증가할수록 용량 감소가 줄어드는 경향을 보인다. 그러나 특별히 MC_10의 경우, 2C까지만 방전용량이 측정되고 그 이상의 율 속에서는 용량이 발현되지 않음을 확인하였다. 이는 널리 알려진, Li-CF_x 전지의 낮은 고율 특성과 일치하는 결과이다.[11]

Fig. 4는 5가지 비율의 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지의 온도별 방전용량 곡선이다. 1.2C의 전류에서 방전시킨 모든 전지는 온도가 증가함에 따라 방전용량이 증가함을 알 수 있다. 이는 온도 상승에 따른 전극의 활성도가 높아지는 것으로, 기존에 알려진 바와 같이 Li 일차 전지의 고온 안정성이 뛰어남을 확인할 수 있다.

0.1C-Rate에 해당하는 일정한 전류로 10분 간격으로 방전과 휴식을 번갈아가며 측정한 각 전극의 방전 동안의 GITT 곡선 및 확산 계수(D_{Li})는 Fig. 5와 같다. 전극 내에서 리튬 이온의 이동이 Fick의 확산 제2법칙[12]에 따른다면, 확산 계수는 전극의 두께와 평형 전위의 변화, 전류 펄스 동안 전위의 변화에 의해

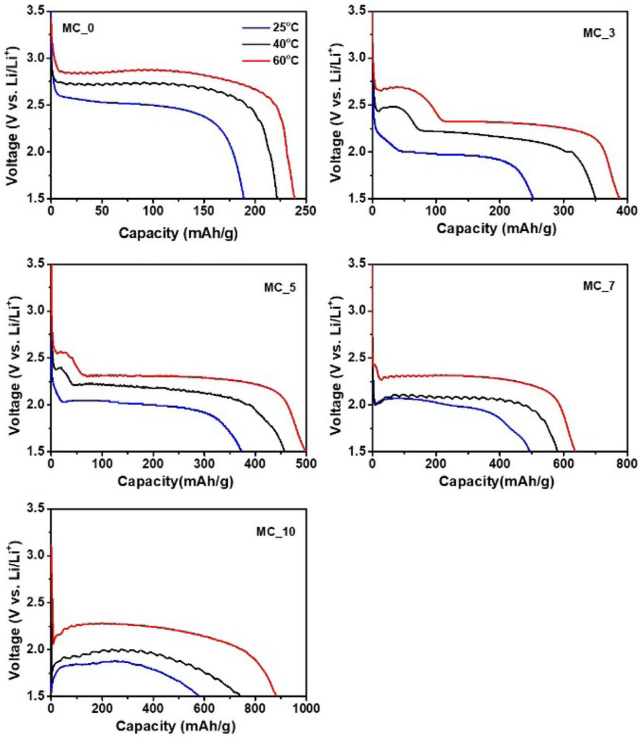


Fig. 4 Discharge performance of Li-MnO_2/CF_x hybrid batteries at different temperatures (1.2C)

구할 수 있다. 비록 이런 가정을 통해 간소화 한 확산 계수 방정식은 주로 단상(Single Phase) 재료에 유효하므로,[13] 본 연구에서처럼 이종의 물질이 혼합된 양극의 경우에도 이 식을 그대로 적용하는 것은 정확하지 않을 수 있다.

따라서 MnO_2와 CF_x 방전이 독립적으로 일어나며 그 방전 구간 내에서 단상이라는 가정하에, 각 방전 플래토 구간에서 구한 리튬 확산 계수를 Fig. 5(f)에 도시하였다. 이렇게 얻은 리튬 확산 계수는 전극 간의 절대적 비교는 불가능하지만 상대적 비교는 가능할 것으로 여겨진다. MC_0의 평균 리튬 확산 계수는 약 4.13×10^{-10} cm^2s^{-1}로 MC_10(3.48×10^{-11} cm^2s^{-1})에 비해 대략 10배 정도 큰 값을 가진다. 그러나 두 물질의 방전 구간이 나뉘는 전극(MC_3, 5, 7)의 경우, 평균값으로 비교하는 것은 무의미하므로 각 방전 구간별로 나누어 봤을 때 방전 구간별 평균 리튬 확산 계수 또한 CF_x의 방전 구간에서보다 MnO_2의 방전 구간에서 상대적으로 큰 값을 보인다.

4. 결론

MnO_2와 CF_x을 조합하여 고용량, 고율 특성의 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지를 제조하였다. Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 일차 전지는 MnO_2 및 CF_x가 서로 간섭하지 않고 독립적인 방전 과정을 거침을 확인하였다. 저율에서는 MnO_2와 CF_x의 비율에 따라 각 물질의 플래토가 관찰되었지만, CF_x의 비율이 높은 전지는

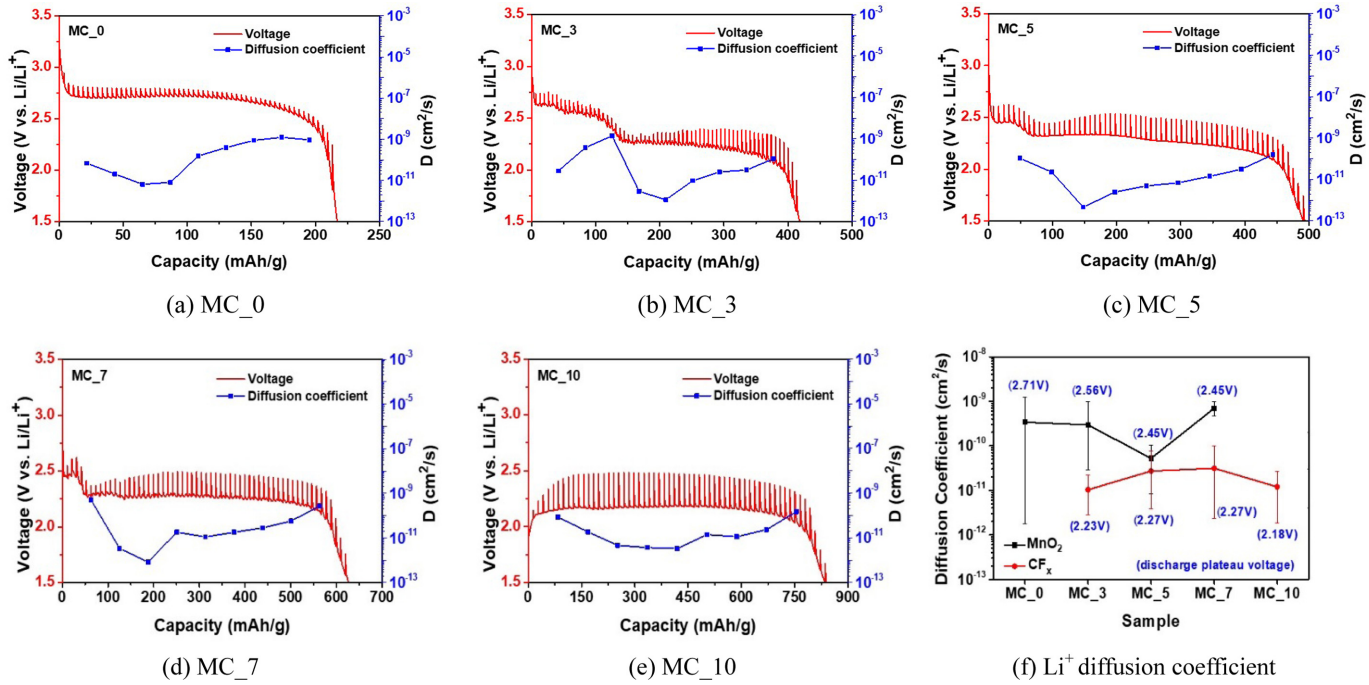


Fig. 5 Discharge GITT curves and Li ion diffusion coefficients of (a) MC_0, (b) MC_3, (c) MC_5, (d) MC_7, (e) MC_10 cell at 0.1 C and (f) Average Li ion coefficient for each discharge plateaus of samples. The values in parentheses are discharge voltage

고율로 갈수록 MnO_2보다는 주로 CF_x에 의한 플래토가 관찰되었다.

MnO_2에 첨가한 CF_x의 비율이 증가할수록, 온도가 올라갈수록 전지의 방전용량이 증가하므로 일정량의 CF_x와 방전 온도는 용량 증가의 한 요인임을 분명히 알 수 있었다. 비록 비용량은 CF_x 100%만으로 구성된 전지가 가장 큰 값을 가질지라도 그의 율 특성이 현저히 감소하므로, 비용량, 방전속도 특성, 온도와 같은 파라미터를 고려한다면 CF_x의 최적 도핑량은 70% 무게비로 결정된다. 70%의 CF_x가 포함된 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지는 0.1C 속도에서 640 mAh/g의 방전 비용량, 2.3 V의 평탄전위값을 나타내었다. 이 방전 비용량 값은 순수한 Li-MnO_2 전지의 약 2.5배에 해당한다.

MnO_2 전극의 평균 리튬 확산 계수는 CF_x 전극의 값보다 큰 값을 가지는 반면, CF_x의 함량에 따라 리튬 확산 계수의 변화는 미미함을 GITT 분석을 통해 확인하였다.

MnO_2와 CF_x의 혼합을 통해 Li-MnO_2/CF_x 하이브리드 전지의 전기화학적 성능을 자유롭게 조절할 수 있으며, 이는 사용 환경 및 용도에 적합한 하이브리드 전지의 구현에 많은 도움을 줄 것으로 예상된다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM) funding (No. NK224C).

REFERENCES

1. Chen, D., Wang, X. H., Meng, X. l., and Chen, X. M., "Process for Preparing Cathode MnO_2 with Additive CF_x," Chinese Journal of Power Sources, Vol., No. 6, pp. 973-975, 2013.
2. Zhang, Q., Takeuchi, K. J., Takeuchi, E. S., and Marschilok, A. C., "Progress Towards High-Power Li/CF_x Batteries: Electrode Architectures Using Carbon Nanotubes with CF_x," Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 17, No. 35, pp. 22504-22518, 2015.
3. Niu, C., Chen, X., Wang, X., and Meng, X., "Study on Discharge Heating of Li/(MnO_2+CF_x) Batteries," Chinese Journal of Power Sources, Vol. 39, pp. 1832-1834, 2015.
4. Zhang, S. S., Foster, D., Wolfenstine, J., and Read, J., "Electrochemical Characteristic and Discharge Mechanism of a Primary Li/CF_x Cell," Journal of Power Sources, Vol. 187, No. 1, pp. 233-237, 2009.
5. Kozawa, A., "Lithium- MnO_2 Cells Containing CF_x or C_2F in the Cathode," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134, No. 4, pp. 780-782, 1987.
6. Marple, J., "Performance Characteristics of Li/MnO_2-CF_x Hybrid Cathode Jellyroll Cells," Journal of Power Sources, Vol. 19, No. 4, pp. 325-335, 1987.
7. McMenamin, J. C., Muntasser, Z. M., Stewart, A. H., Batac, D. M., Gonzalez, A. D., et al., "High Capacity Li/CF_x: Li/MnO_2 Hybrid Batteries for Military Applications," Proc. of

the 45th Power Sources Conference, pp. 73-74, 2012.

8. Wang, X. and Manna, M., "Half-Size xx90 Battery with Li-CF_x/MnO_2 Hybrid Chemistry," Proc. of the 45th Power Sources Conference, pp. 79-82, 2012.
9. Li, Y. and Feng, W., "The Tunable Electrochemical Performances of Carbon Fluorides/Manganese Dioxide Hybrid Cathodes by Their Arrangements," Journal of Power Sources, Vol. 274, pp. 1292-1299, 2015.
10. Jones, J. P., Jones, S. C., Krause, F. C., Pasalic, J., Smart, M. C., et al., "Additive Effects on Li‖CF_x and Li‖CF_x-MnO_2 Primary Cells at Low Temperature," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 164, No. 13, pp. A3109-A3116, 2017.
11. Li, Y., Chen, Y., Feng, W., Ding, F., and Liu, X., "The Improved Discharge Performance of Li/CF_x Batteries by Using Multi-Walled Carbon Nanotubes as Conductive Additive," Journal of Power Sources, Vol. 196, No. 4, pp. 2246-2250, 2011.
12. Wen, C. J., Boukamp, B., Huggins, R. A., and Weppner, W., "Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl"," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 126, No. 12, pp. 2258-2266, 1979.
13. Zhu, Y. and Wang, C., "Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes," The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, No. 6, pp. 2830-2841, 2010.

Hye-Mi So
Senior researcher in the Department of Nano-mechanics, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM). Areas of interest are the performance evaluation of Li primary cells and fabrication/characterization of nanodevices.
E-mail: hmso@kimm.re.kr

Mengya Luo
Mengya Luo received her M.S. in Materials Science and Engineering, Chungnam National University in 2020. Her research interest is Li-ion batteries.
E-mail: 286135339@qq.com

Yunkyeong Bae
Yunkyeong Bae received her M.S. in Nano-science and Engineering, Inje University in 2019. Her research interest is soft actuators and batteries.
E-mail: yunkyeong94@kimm.re.kr

Jin-Young Lee
Senior researcher in the Department of Nano-mechanics, KIMM. His research interest is Li secondary batteries.
E-mail: ljycj12@kimm.re.kr

Seungmin Hyun
Principal researcher in the Department of Nano-mechanics, KIMM. His research interest is Li-ion batteries.
E-mail: hyun@kimm.re.kr