

고율 방전용 Li/SOCl₂ 전지의 카본 양극 개선에 관한 연구

최정자 · 조성백 · 박희숙

국방과학연구소

(1996년 9월 11일 접수)

Studies on Improved Carbon Cathode Performance in High Rate Li/SOCl₂ Cell

Jeong-Ja Choi, Sung-Baek Cho and Hee-Sook P. Kim

Agency for Defense Development

(Received September 11, 1996)

요 약

고율 방전용 Li/SOCl₂ 전지의 성능은 카본 양극에 의해 크게 영향을 받는다. 전지가 방전되는 동안 SOCl₂의 환원
은 다공성 카본 양극에서 일어나고 기공내에 방전반응 생성물-주로 LiCl이 석출된다. 이러한 현상으로 양극 표면
이 부동화되어 전지의 성능이 제한된다. 양극의 성능을 향상시키기 위해 양극의 표면밀도와 두께를 각각 변화시켜
양극 반쪽셀 정전류 방전실험(50 mA/cm²)을 행하였다. 실험 결과 0.04 g/cm², 두께 1.4 mm의 양극이 가장 좋은
특성을 보였다. 표면 밀도가 0.04 g/cm²로 일정하고 두께가 0.8 mm, 1.4 mm의 양극에서 분극현상은 두께가 두꺼
운 1.4 mm 양극에서 감소하였으며 방전경과시간과 방전용량(Ah/cm²)이 증가하였다. 두 양극에 대한 기공률 측정
결과 두께 1.4 mm 양극이 두께 0.8 mm 양극보다 전체 기공부피가 크고 전지성능과 연관되는 mesopore (0.05
μm~0.5 μm)와 macropore(>0.5 μm) 부피가 더 증가하였다. 방전 후 카본 양극의 표면분석 결과 등방결정과 판
상구조 집합체 형태의 LiCl과 소량의 S를 확인하였다.

ABSTRACT

The performance characteristics of high rate discharge Li/SOCl₂ cells are highly affected by carbon
cathode. During the cell discharge, SOCl₂ reduction takes place at the porous carbon cathode, resulting in
the precipitation of reaction products, mainly LiCl, within the pores of the substrate. This leads to eventual
passivation of the cathode surface and resulting cell failure. To improve the cathode performance, we ex-
amined discharge reactions of cathodes (half-cell, 50 mA/cm² constant current) with various surface density
and thickness. The carbon cathode with the optimum capacity for our application is surface density 0.04 g/
cm² and thickness 1.4 mm carbon. The carbon cathode with surface density 0.04 g/cm² and thickness 1.4
mm exhibits decreased polarization, increased discharge duration time and capacity (Ah/cm²) as compared
with that with surface density 0.04 g/cm² and thickness 0.8 mm. The porosities analyses on the two carbon
cathodes show that total pore volume of the carbon cathode with thickness 1.4 mm is larger than that with
thickness 0.8 mm. The increased volume of mesopores (0.05 μm~0.5 μm) and macropores (>0.5 μm) is ob-
served with the carbon cathode with thickness 1.4 mm as compared with that with thickness 0.8 mm, which
can be related with the observed capacity increase. We observed LiCl crystals, cubic crystallites and fused,
plate-like aggregates, and some elemental S as discharge products by EDS and XRD.

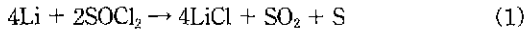
Key words : Li/SOCl₂ cell, Carbon cathode, Surface density, Thickness, Polarization, Pore volume

1. 서 론

리튬 전지 시스템은 높은 질량당 에너지 밀도(Wh/
kg)와 부피당 에너지 밀도(Wh/L)를 가지며 우수한 저

온특성, 긴 저장수명 등의 장점을 가지고 있다.¹⁾ 리튬의
에너지 밀도가 높은 것은 다른 금속에 비하여 표준 산화
전위(3.01 V)와 이론적 질량당 전기용량(3.86 Ah/g)이
높기 때문이다. 긴 저장수명은 리튬이 비수용액과 접촉

시 리튬 표면에 생성되는 부동피막(passivation film)에 기인한다. Li/SOCl₂전지는 리튬 음극, 다공성의 카본 양극, 격리막 및 전해액(SOCl₂)으로 구성되어 있다. 리튬 음극과 다공성 카본 양극사이에는 glass fiber 격리막이 놓이며 이때 일어나는 전기화학 반응은 다음과 같다.



실제 전지 시스템에서 리튬의 용량은 이론 용량보다 낮으며 그 이유는 저전류 밀도에서는 리튬 음극의 부식이 생기고 고전류 밀도에서는 기계적 부식(mechanical erosion)이 발생하기 때문이다.²⁾ 전해액인 SOCl₂는 실제 전기화학 반응에서 환원되는 활물질(catholyte)로서 사용되며 일반적으로 LiAlCl₄가 첨가되는데 LiAlCl₄는 Li⁺ 이온 운반을 촉진시켜 SOCl₂의 전도도를 증가시키는 역할을 한다. 이때 첨가되는 농도는 1.0에서 1.8 M이 적당하다고 알려져 있으며²⁾ 본 실험에서는 1.5 M을 첨가시켰다. 본 실험에서는 고율방전시 리튬극에 생성되는 LiCl을 효과적으로 제거하기 위하여 전해액에 AlCl₃(1.0 M)를 첨가하였다. Li-SOCl₂전지에서 카본 양극은 SOCl₂에 대한 도전 표면(conductive surface)을 제공하는 불활성 전극으로 비정질 카본(amorphous carbon)분말과 섬유질 성질을 갖는 PTFE(polytetrafluoroethylene) 바인더를 혼합하여 제조된다. 전지가 방전되는 동안 카본 양극의 기공 내에서 SOCl₂의 환원반응이 일어나고 반응생성물로 절연체인 LiCl이 기공에 침전되는데 이때 생기는 카본 양극 부동화(passivation)가 전지의 성능을 제한하는 요인으로 여겨지고 있다.³⁾ 일반적으로 카본의 용량을 증가시키는 방법으로 표면적의 변화, 카본 바인더량 조절, Pt, Cu 등과 같은 촉매 첨가 방법 등이 있다. 카본 양극 용량(capacity)은 양극의 기공률(porosity)에 영향을 받으며 양극의 카본양, 두께, packing density를 조절함으로써 양극의 성능을 개선할 수 있다고 사료된다.

본 연구의 목표는 고율 방전에서 양극의 성능을 향상시키는 것으로 양극의 표면밀도와 두께 변화에 따른 양극 반쪽셀(half cell) 정전류 방전실험에서의 특성을 관찰하였고 두께가 서로 다른 카본 양극의 분극 현상(polarization)과 기공률의 변화를 살펴보았다. 이 실험 결과를 다양한 전기적 성능을 요하는 전지 설계시 카본 양극 data base로 활용하면 최적의 카본 양극 사용으로 Li/SOCl₂전지의 장점인 부피당, 체적당 에너지 밀도를 극대화할 수 있다. 그리고 방전 반응 후 카본 양극의 표면을 SEM과 XRD를 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 50% compressed Shawinigan A-요업학회지

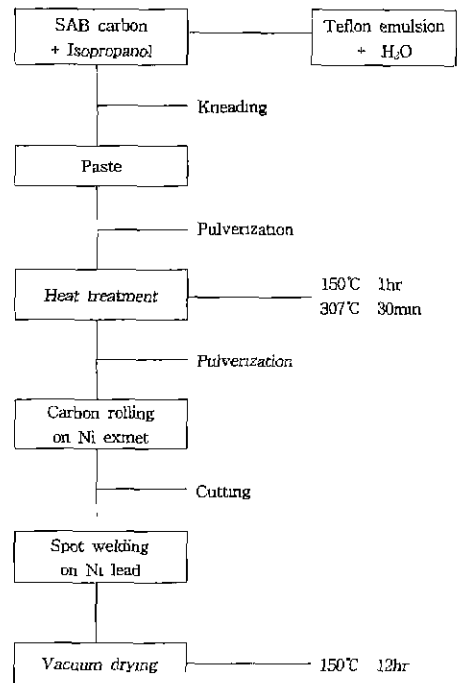


Fig. 1. Flow diagram of carbon cathode fabrication process.

cetylene Black(Chevron Chemical Co.)을 카본 양극으로 사용하였다. PTFE [poly (tetrafluoroethylene)] 함량을 고려하여(7 wt.%) 카본을 칭량한 후, isopropanol에 분산시키고 이 용액에 테프론 에멀전 수용액(60 wt.%)을 첨가한 뒤, 반죽하여 카본 페이스트를 만들었다. 카본 페이스트를 후드에서 24시간 자연 건조시키고 이를 분쇄하여 150°C에서 1시간, 그리고 307°C에서 30분간 건조기에서 열처리하였다. 열처리 후, 다시 분쇄하여 Ni exmet 위에 12×10 cm²의 틀을 놓고 원하는 양의 카본을 칭량하여 Ni exmet 양면에 같은 양의 카본을 균일하게 놓은 후 두께를 고려하여 rolling하였다. 이를 2.5×2.0 cm²의 크기로 절단하여 양극을 만들고 도전(lead wire) 연결을 위해 2.5×0.5 cm²의 크기로 양면의 카본을 제거한 후 그 부위에 Ni lead strip을 spot welding하였다. 사용 전 진공 건조기에서 150°C로 12시간 이상 건조시켰다. Fig. 1에 카본 양극의 제조과정을 나타내었다.

전해액은 SOCl₂(99.86%, Bayer)와 Li metal foil을 삼구 플라스크에 넣고 10~12시간 환류 시킨 후 증류하고 2.5 M의 AlCl₃(99.8%, Fluka)를 천천히 가한 뒤 완전히 녹을 때까지 교반하고 1.5 M의 LiCl(99.8%, Cyprus Foote Mineral Co.)을 첨가하였다. 이때 LiAlCl₄ 생성반응이 발열반응이므로 LiCl을 천천히 첨가

하였으며 12시간 이상 교반하여 제조하였다.

양극 반쪽셀은 Li대극(counter electrode), carbon 작용전극(working electrode), Li기준전극(reference electrode)으로 구성되었다. Li극에는 0.254 mm의 Li metal foil(99.95%, Cyprus Foote Mineral Co.) 혹은 0.75 mm의 Li metal foil(99.9%, Aldrich Co.)을 사용하였다. 작용전극과 대극의 크기는 1.5×2.5 cm²이며, 두 극의 사이에는 0.2 mm두께의 격리막을 두장 사용하여 분리시켰다. 표준전극의 크기는 1.0×2.0 cm², 전해액은 과량으로 10 ml를 주입하였으며 모든 작업은 상대습도가 2% 미만으로 유지되는 건조실(dry room)에서 행하였다.

정전류 방전실험에는 potentiostat/galvanostat(EG&G PARC model 273A)와 electrochemical analysis software 270을 사용하였다. 측정결과들은 시간에 대한 전압 변화로 표시되고 각 조건에서 2번 이상 실행하여 평균값을 취했다. 모든 방전 실험은 전해액 주입 10분 경과 후에 진행하였고 실온에서 행하였으며 방전시간은 1,200초로 고정하였다. 방전반응 생성물은 X-ray diffractometer(XRD, JEOL, JDX-8030)를 사용하여 분석하였고, 입자의 형태 및 구조는 scanning electron microscope(SEM, JEOL, JXA-840A)로 관찰하였다. 또한 카본 양극의 기공률(porosity) 측정은 mercury porosimeter(Micromeritics Co)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조조건에 따른 방전특성

본 실험에서는 예비실험을 통하여 선정된 표면밀도

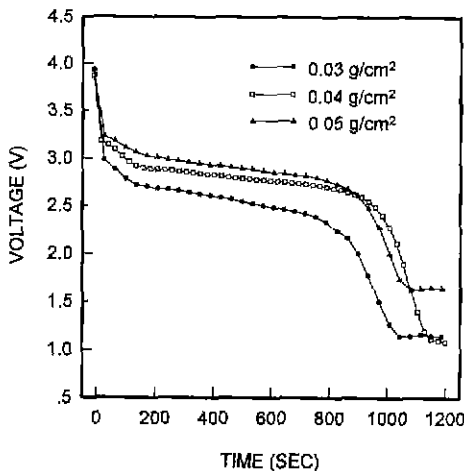


Fig. 2. Discharge characteristics of Li/SOCl₂ cells at 50 mA/cm² (thickness: 1.0 mm).

0.04 g/cm², 두께 1.0 mm인 카본 양극을 기준으로 하여 먼저 양극의 두께를 일정하게 한 후, 표면밀도를 변화시키고, 표면밀도를 일정하게 했을 때 두께변화에 따른 정전류 방전실험을 통해 제조 조건에 따른 방전특성을 조사하였다.

양극의 두께를 1.0 mm로 고정하고 표면밀도를 각각 0.03, 0.04, 0.05 g/cm²로 변화시켰을 때 전류밀도 50 mA/cm²에서의 정전류 방전실험을 행하였고 이들의 시간에 따른 전압의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 방전전압 곡선은 2단계로 감소하는 특성을 보이는데 전해액에 첨가된 AlCl₃와 음, 양극 활물질의 전기화학 반응으로 인한 2단계 방전전압 특성으로 알려져 있다.⁴⁾ 두께가 일정할 때 카본의 양이 많을수록 즉 표면밀도가 증가할수록 방전 전압의 현저한 증가는 보이지 않으며 용량(Ah) 면에서도 큰 차이가 없는데 이것은 동일한 두께에서 카본양이 증가하면 양극의 packing density가

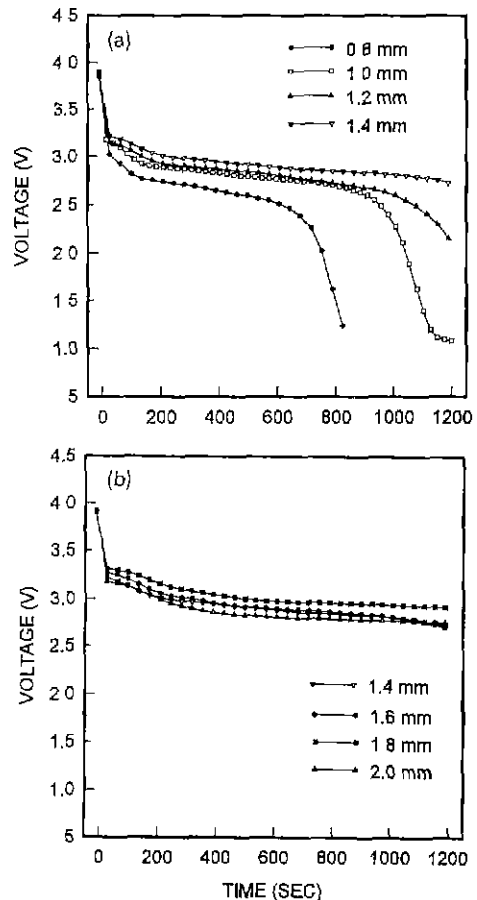


Fig. 3. Discharge characteristics of Li/SOCl₂ cells at 50 mA/cm² (surface density: 0.04 g/cm²).

증가하고, 양극이 더 조밀해져 카본의 양이 증가한 만큼 반응 site는 증가하지 않기 때문으로 사료된다.

양극의 표면밀도를 0.04 g/cm^2 로 고정하고 두께를 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 mm로 변화시켰다. 이들 반쪽 셀의 정전류 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 양극의 두께가 0.8 mm에서 1.8 mm로 증가할수록 방전전압과 용량이 증가하였고 두께가 2.0 mm일때는 방전전압이 감소하였다. 이러한 현상은 두께가 너무 두꺼워지면 전극의 형태를 유지하기 어렵고 Ni exmet와의 접착(adhesion)이 좋지 않기 때문으로 생각된다. 실제로 양극의 두께가 두꺼울수록 조그만 충격에도 카본이 부스러지는 것을 관찰하였고 본 시스템에서는 카본극의 integrity(Ni exmet와의 접착성과 전극 형태 유지)를 고려할 때 두께 1.4 mm이상은 전극으로서 부적합하다고 판단하였다. 이상의 실험결과를 통해 전압, 용량, 전극의 형태 등을 고려하여 전류밀도가 50 mA/cm^2 인 경우 두께 1.4 mm, 표면밀도 0.04 g/cm^2 가 카본양극의 최적 제조 조건임을 알 수 있었다.

3.2. 양극 두께에 따른 분극(polarization) 특성

양극의 두께에 따른 분극 특성을 조사하기 위해 카본 양극의 최적 제조 조건(표면밀도 : 0.04 g/cm^2 , 두께 : 1.4 mm)인 경우와 동일 표면밀도에서 두께가 가장 얇은 카본 양극(두께: 0.8 mm)을 선택하여 정전류 방전실험을 행하였다. 각각의 전류밀도는 10, 20, 30, 40, 50 mA/cm^2 이고 2번 이상 측정된 평균값을 취하였다.(전류밀도 1 mA/cm^2 에서는 1200초까지는 전압이 일정할 것으로 예상하고 420초까지만 방전시켰다.) Fig. 4와 5는 두께 0.8 mm, 1.4 mm인 양극의 전류밀도를 변화시킬

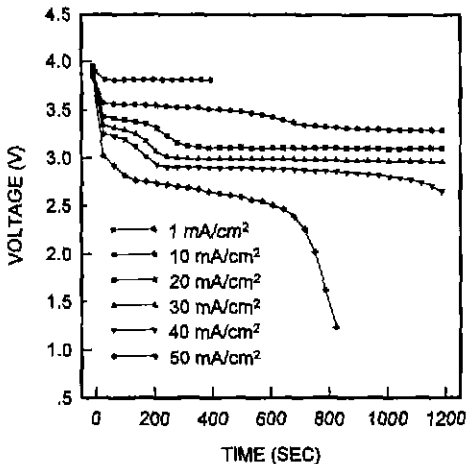


Fig. 4. Discharge characteristics of Li/SOCl₂ cells at various current densities(thickness : 0.8 mm).

때 시간에 대한 전압변화를 나타낸 것이다. 0.8 mm인 경우 AlCl₃에 의해 방전 반응 초기에 나타나는 첫 번째 평탄한 방전전압 특성은 방전 전류밀도가 낮을수록 그 효과가 오랫동안 지속됨을 볼 수 있고 전류밀도가 높을수록 짧아지며 방전전압이 감소함을 볼 수 있는데 40 mA/cm^2 에서 50 mA/cm^2 로 증가했을 때 감소폭이 크며 방전용량도 현저히 떨어짐을 볼 수 있다. 두께 1.4 mm인 경우도 0.8 mm시편과 마찬가지로 전류밀도가 커질수록 AlCl₃에 의한 방전반응 초기의 전압 증가 경과시간이 짧아지는 것을 볼 수 있으며 방전전압과 방전용량이 감소하지만 0.8 mm시편과는 달리 전류밀도 증가에 따라 방전전압의 급격한 감소는 없었다.

Fig. 6은 두 양극의 분극 특성을 나타낸 것으로 각각의

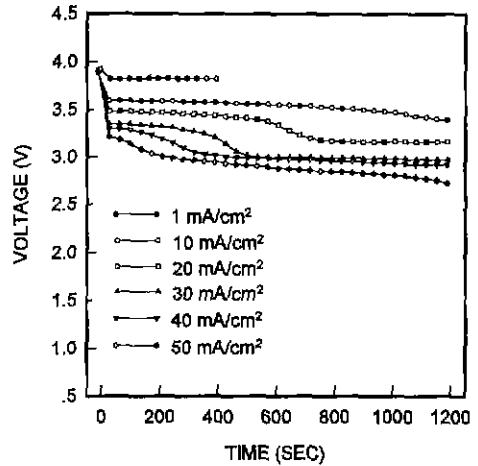


Fig. 5. Discharge characteristics of Li/SOCl₂ cells at various current densities(thickness : 1.4 mm).

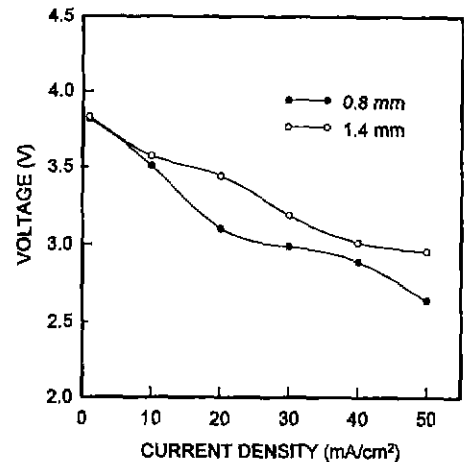


Fig. 6. Polarization characteristics of Li/SOCl₂ cells (surface density : 0.04 g/cm^2).

방전전압은 정전류 방전실험 시 400초 경과 후의 전압을 표시한 것이다. 분극현상은 두께 1.4 mm인 양극이 두께 0.8 mm보다 감소하였음을 볼 수 있다. Fig. 7은 종지전압을 2.6 V로 고정했을 때 전류밀도 변화에 따른 방전경과 시간을 나타낸 것이다. 카본 양극의 두께를 증가시킴으로써 방전경과시간이 증가되는 효과를 볼 수 있다. Fig. 8은 각각의 전류밀도에 대한 방전용량을 나타낸 것이다. 방전용량은 Fig. 7과 마찬가지로 종지전압을 2.6 V로 고정시켰을 때 방전경과시간에 전류를 곱하여 양극의 면적으로 나뉜 값이다. 각각의 방전용량은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하고 양극의 두께를 두껍게 함으로써 같은 전류밀도에서 증가하는 것을 볼 수 있다.

이상의 실험결과로부터 양극의 표면밀도를 일정하게

하고 두께를 조절함으로써 양극의 성능을 향상시킬 수 있는데 분극의 감소, 방전 경과시간, 방전용량 등을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 특히, Fig. 6, 7에서 두께 0.8 mm 카본 양극이 두께 1.4 mm보다 고율 방전 (50 mA/cm²)에서 분극현상이 증가하고 방전 경과시간의 감소폭이 더 큰 것은 고율 방전에서는 리튬에 인접한 카본 양극 표면에서 LiCl이 더 잘 생성되고 이때 같은 표면밀도에서 카본의 두께가 얇으면 양극의 packing density가 크고 상대적으로 기공크기가 작아 표면이 쉽게 막히게 되어 카본 양극 내부의 반응 자리(site)가 효율적으로 사용되지 못하기 때문이라고 사료된다.⁵⁾ 한편 30 mA/cm²이하의 전류밀도에서는 두께 0.8 mm 카본 양극도 좋은 특성을 보이는데 전지 설계에 따라 적합한 카본 양극을 선택하여 에너지 밀도를 극대화할 수 있리라 판단된다.

3.3. 양극 두께에 따른 기공률 특성

Li-SOCl₂ 전지의 방전특성에 양극의 기공부피가 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.⁶⁾ 기공률이 방전특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 표면밀도 0.04 g/cm², 두께가 0.8 mm, 1.4 mm인 카본 양극의 기공률을 측정하였다. Table 1은 두 양극의 기공부피와 표면적을 비교한 것이다. 기공의 크기에 따라 세 영역으로 구분하였는데 0.5 μm보다 큰 기공은 macropore, 0.05 μm에서 0.5 μm인 기공은 mesopore, 0.05 μm보다 작은 기공은 micropore라고 규정하였다.⁷⁾

Table 1에서 알 수 있듯이 1.4 mm 시편이 0.8 mm 시편에 비해 전체 기공부피와 표면적이 증가하였으며 두 시편을 비교할 때 기공부피가 micropore 영역에서는 거의 변화가 없으며 mesopore 영역에서는 0.2 ml/g의 증가를 보이고 macropore 영역에서는 두배이상 증가하였다. 이것은 micropore 기공부피는 카본의 고유특성으로 시편 제조공정인 rolling의 강도에 의한 변화가 없으며

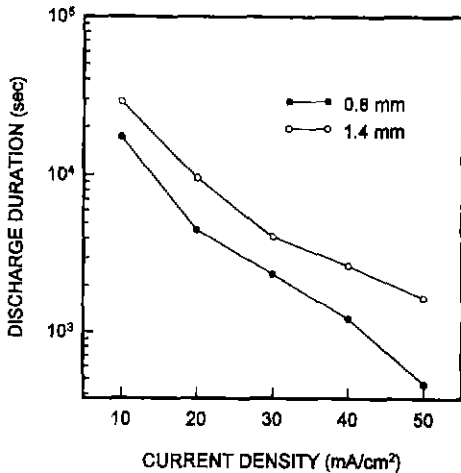


Fig. 7. Li/SOCl₂ cell discharge duration vs. current density.

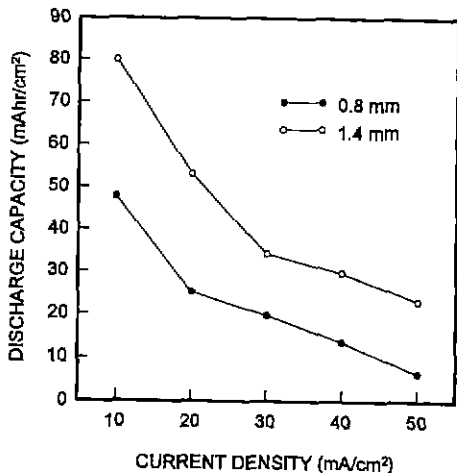


Fig. 8. Li/SOCl₂ cell discharge capacity vs. current density.

Table 1. Pore Volume and Surface Area of Carbon Cathodes.

cathode thickness	0.8 mm	1.4 mm
Pore volume (ml/g)		
total (%)	2.4729 (100)	4.2241 (100)
micropores	0.1511 (6)	0.1454 (3.4)
mesopores	1.1095 (45)	1.3222 (31.3)
macropores	1.2458 (49)	2.7565 (65.3)
surface area (m ² /g)		
total (%)	91.58 (100)	100.198 (100)
micropores	46.087 (50)	50.616 (51)
mesopores	43.713 (48)	46.518 (46)
macropores	1.780 (2)	3.064 (3)

기공이 커질수록 압착정도에 영향을 받아 양극의 두께가 두꺼운 경우는 macropore 기공부피가 현저히 증가하는 것으로 판단된다.

Bagotzky 등은 방전 생성물에 의해 다공성 탄소의 기공이 막히게(clogging)되는 현상은 큰 기공으로부터 작은 기공으로 점차적으로 진행되며 서로 다른 기공 내에서 방전반응 생성물인 LiCl의 과포화도(the degree of supersaturation)는 다음과 같은 Kelvin-type equation으로 결정된다고 보고하였다.^{8,9)}

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = 2\sigma V_s \cos \beta / rRT \quad (2)$$

여기서, C, C_0 : 기공반경이 $r, r=0$ 에서 LiCl의 평형농도
 σ : LiCl 결정의 표면장력
 V_s : 고체 LiCl의 몰 부피
 β : LiCl/기공벽/용액 세 상(three-phase)의 wetting angle
 r : 기공반경

위의 식 (2)로부터 기공반경 r 값이 감소함에 따라

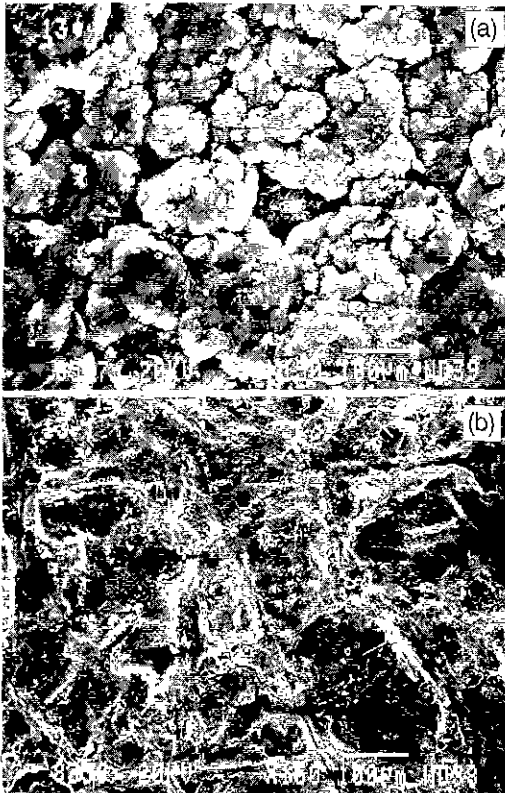


Fig. 9. Surface morphology of carbon cathode. : (a) before discharge (b) after discharge.

LiCl의 과포화도는 증가하고 이는 결국 큰 기공(LiCl의 과포화도가 낮음)에서 결정이 석출될 확률이 좁은 기공보다 높음을 의미한다. Danel 등은 micropore는 방전 시 기공이 반응생성물에 의해 쉽게 막혀버리기 때문에

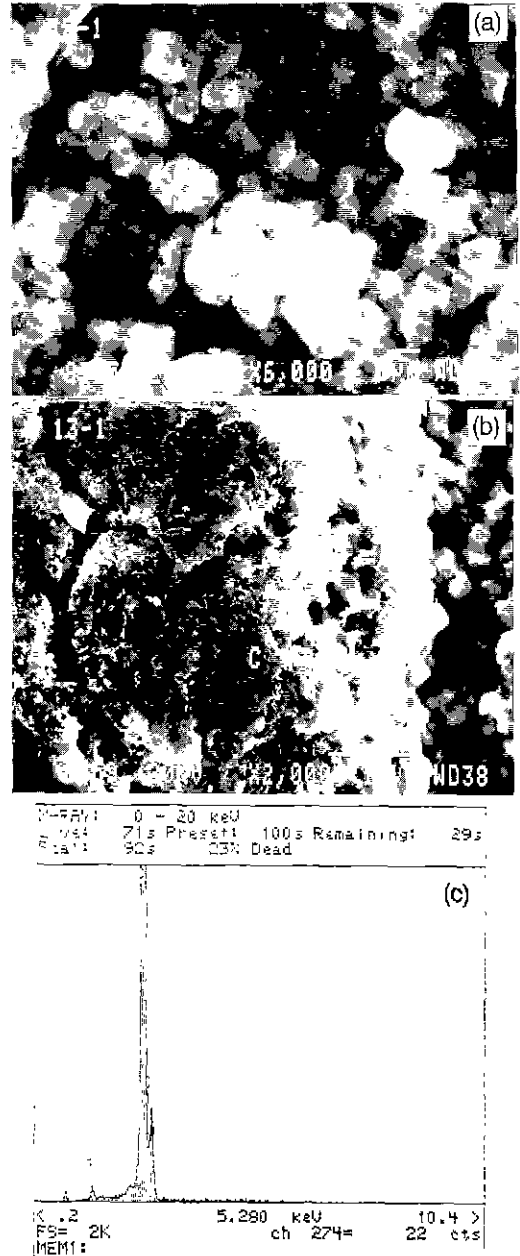


Fig. 10. SEM photographs and EDS analysis of carbon cathode surface after discharge. : (a) cubic crystalrites (b) mechanically restricted growth form (c) EDS spectrum of C.

방전용량에 중요한 역할을 하지 못하고 macropore는 표면적이 무시할 만큼 작아 전기화학 과정에 기여하지는 못하지만 electrolyte channel로서 작용하므로 방전 시 중요한 역할을 하며 다공성부피와 표면적에 영향을 미치는 mesopore가 방전용량을 좌우한다고 보고하였다.⁷⁾ 그러므로 이상적인 양극은 micropore가 적으며 mesopore와 macropore가 많아야 한다고 판단되며 본 실험에서도 두께 1.4 mm인 경우가 두께가 얇은 0.8 mm보다 mesopore와 macropore가 상대적으로 많이 존재하기 때문에 방전전압 및 방전용량이 큰 것으로 판단된다.

3.4. 미세구조

Fig. 9는 표면밀도 0.04 g/cm², 두께 1.4 mm인 카본 양극의 방전반응 전, 후의 표면을 관찰한 것이다. 방전 반응 전의 시편에서는 카본 표면에 많은 기공들이 존재하고 수십 μm이상의 기공들이 존재하는 것을 볼 수 있으며 방전반응 후의 시편에서는 기공들이 다른 물질들로 덮여 있음을 관찰할 수 있었다. 기공들을 덮고 있는 물질은 방전반응 시 석출된 LiCl결정이라 추측하였고 이를 확인하기 위하여 방전 반응 후의 시편의 배율을 증가시켜 관찰한 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 결정성장(crystallite growth) 형태는 두가지 인자, mass transport와 interfacial processes에 영향을 받는다고 보고되어 있다.¹⁰⁾ Fig. 10 (a)의 뚜렷한 등방결정(cubic crystallites)은 입자 크기가 1-2 μm으로 Szpak과 Driscoll에 의하면 free space와 농도구배(concentration gradients)가 없는 상태에서 일어나고 결정크기가 균일하여 전지의 local current density가 낮고 과포

화도가 상대적으로 일정할 때 일어나는 것이라고 가정하였다.^{10,11)} Fig. 10 (b)에서 안쪽의 등방결정 위에 판상구조 집합체(fused, plate-like aggregates) 층을 볼 수 있는데 이는 결정성장이 역학적인 압박 (mechanical constraints)에 의해 간섭되어짐을 의미하는 것으로 과포화(local supersaturation)와 농도구배에 의해 나타난다고 보고되었다.¹⁰⁾ 본 실험결과에서는 2가지 형태의 결정입자들이 모두 존재하는 것으로 보아 방전반응 초기에는 LiCl이 등방결정을 형성하고 방전반응이 진행됨에 따라 주위환경의 규제를 받아 판상구조 집합체를 형성한다고 사료된다. 이들에 대한 energy dispersive spectroscopy (EDS) 및 XRD 분석 결과 LiCl임을 확인하였고 특히 XRD 분석 시 반응생성물로 소량의 S도 관찰할 수 있었다. 분석결과는 Fig. 10 (c)와 Fig. 11에 나타내었다.

4. 결 론

Li/SOCl₂ 전지에서 카본 양극의 제조 조건과 전지 성능의 관계를 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다. 카본 양극의 표면밀도와 두께변화에 따른 50 mA/cm² 양극 반쪽셀 정전류 방전 실험 결과 표면밀도 0.04 g/cm², 두께 1.4 mm의 양극이 가장 좋은 특성을 보였다. 전지의 성능 평가인자인 방전경과시간과 방전용량이 증가한 이유는 전체 기공 부피가 크고 특히 전지 성능과 연관되는 mesopore와 macropore의 부피가 증가하였기 때문이라고 사료된다. 방전 반응 후 카본 양극의 미세구조 관찰결과 방전반응 생성물로 판상구조 집합체 형태의 LiCl과 소량의 S를 확인하였다. 방전 초기에는 LiCl이 등방결정을 형성하고 방전반응이 진행됨에 따라 주위환경의 규제를 받아 판상구조 집합체를 형성한다고 사료된다.

REFERENCES

1. D. Linden, "Lithium Cells," pp 11-1-11-90, in Handbook of Batteries and Fuel Cells. Ed by D. Linden, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
2. A. J. Hills and N. A. Hampson, "The Li/SOCl₂ Cell - a Review," *J Power Sources*, **24**, 253-271 (1988).
3. A. N. Dey and P. Bro, "Primary Li/SOCl₂ Cells III. The Effect of the Electrolyte and Electrode Variables on the Energy Density," pp 493-510 in Power Sources, Vol 6. Ed by D. H. Collins, Academic Press, London, 1977.
4. K. A. Klindinst and M. J. Domeniconi, "High Rate Discharge Characteristics of Li/SOCl₂ Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 539-544 (1980).

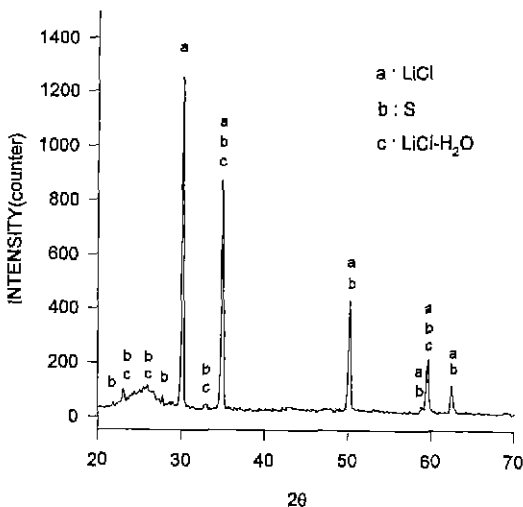


Fig. 11. XRD pattern of carbon cathode after discharge.

5. K. A. Klinedinst, "Cathode-Limited Li/SOCl₂ Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2507-2512 (1981).
6. K. A. Klinedinst, "Relationships between Carbon Black Cathode Material Characteristics and Lithium/Oxyhalide Cell Performance," *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2044-2050 (1985).
7. V. Danel, J. P. Descroix and A. Petit, "Cathode Manufacturing Processes for High-Rate Li/SOCl₂ Batteries," pp 136-145 in Proc. Symp. Lithium Batteries, Pub. 84-1, Ed. by A. N. Dey, 1984.
8. V. S. Bagotzky, V. E. Kazarinov, Y. M. Volkovich, L. S. Kanevsky, L. A. Beketayeva, "Microkinetic Study of Thionyl Chloride Reduction on Porous Carbon Electrodes," *J. Power Sources*, **26**, 427-433 (1989).
9. V. S. Bagotzky, Y. M. Volkovich, L. S. Kanevsky, A. M. Skundin, M. Broussely, P. Chenebault and T. Cailaud, "Changes to the Porous Structure of Carbon Cathodes during the Discharge of Li-SOCl₂ Cells," pp 359-372 in Power Sources 15, Ed by A. Attewell and T. Keily, Int. Power Sources Symp. Committee, England, 1995.
10. S. Szpak and J. R. Driscoll, "Investigation of Positive Electrode Characteristics in High Rate Li/SOCl₂ Cells," *J. Power Sources*, **10**, 343-354 (1983).
11. J. R. Driscoll and S. Szpak, "High Discharge Rate Li/SOCl₂ Battery: SEM and EDAX Examination of Cathode," pp 166-168 in Proc. 30th Int. Power Sources Symp., the Electrochem. Soc. Inc., Atlantic City, NJ, 1982.