

이트리아 안정화 지르코니아 바인더에 의한 열전지 전기화학적 특성

김지연^a

국방과학연구소 제4기술연구본부

Electrochemical Properties of Ytria Stabilized Zirconia Binder for Thermal Batteries

Jiyoun Kim^a

The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received March 6, 2017; Revised March 22, 2017; Accepted March 23, 2017)

Abstract: Thermal batteries, reserve power source, is activated by melting of molten salt at the temperature range of 350~550°C. To immobile the molten state electrolyte when the thermal battery is activated, the binder must be added in electrolyte. Usually, molten salts include 30~40 wt% of MgO binder to ensure electrical insulation as well as safety. However, the conventional MgO binder tends to increase ionic conductive resistance and thus the inclusion of the binder increases the total impedance of the battery. This paper mainly focused on the study of yttria stabilized zirconia (YSZ) as an alternative binder for molten salt. The chemical stability between the molten salt and YSZ is measured by XRD and DSC. And the sufficient path for ionic conduction on molten salt could be confirmed by the enhanced wetting behavior and the enlarged pore size of YSZ. The electrochemical properties were analyzed using single cell tests so that it showed the outstanding performance than that using MgO binder.

Keywords: Thermal batteries, Electrolyte, Binder, Single cell

1. 서 론

열전지(thermal battery)는 군사용·항공우주산업 분야 전원으로 사용되는 대표적인 전원으로 상온에서는 전해질이 고체 상태로 비활성 상태로 저장되었다가, 열원의 연소 시 발생하는 열로써 고체 전해질이 용융상태의 공용염(molten eutectic salt)으로 변하며 활성화되는 특징을 갖는 전지이다. 열전지의 전극은 Li (Si)과 같은 리튬합금을 활물질로 사용하는 음극(anode)과 FeS₂와 같은 금속 황화합물을 활물질로 사용하는 양극(cathode), LiCl-LiF-LiBr (All-Li)과 같은 공용염을 사

용하는 전해질(electrolyte)로 구성된다. 열전지에 들어가는 전극들은 주로 분말상태의 원재료에 열처리 및 합성 공정을 거친 후에 냉간 압연성형을 통하여 그림 1과 같이 원형의 펠렛 형태로 제작된다.

특히 열전지의 전해질 재료는 일반적인 리튬전지와 달리, 공용염으로 구성된 혼합물로 전지가 활성화되는 온도 범위(>450°C)에서 용융되어 높은 이온전도도를 나타내며, 장기보관 및 고출력 특성을 나타낸다 [1-3]. 열전지는 열전지 내의 공용염을 이용하여 리튬이온을 전달하게 되는데, 용융된 액상의 공용염이 흘러내리면 양극과 음극 사이에서 단락(short-circuit)현상이 발생할 수 있기 때문에 이를 방지하기 위해 용융된 상태에서도, 공용염을 형태를 유지하고 지지해줄 바인더(binder)가 필요하다. 초기에는 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃) 등의 분말이 공용염과 혼합되어 지지체 역할을 하였으나, 용융된 공용염과의 화학적 반응이 발생하는 문제로 인하

a. Corresponding author; jykim0626@add.re.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 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.

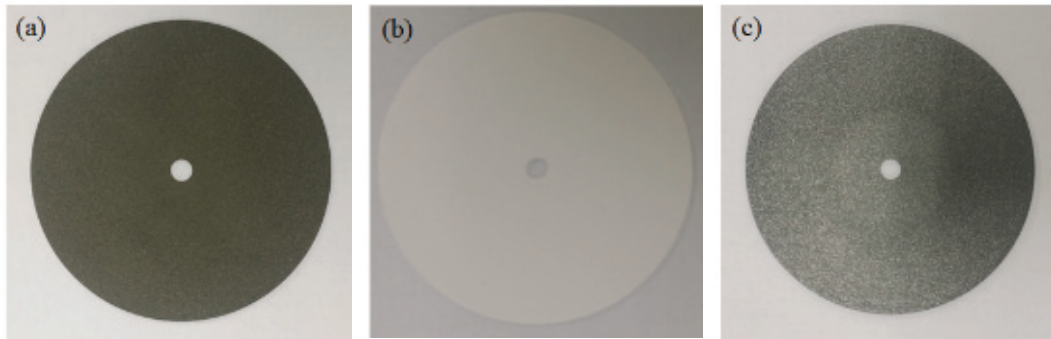


Fig. 1. Images of thermal battery electrode (a) Cathode, (b) electrolyte, and (c) anode.

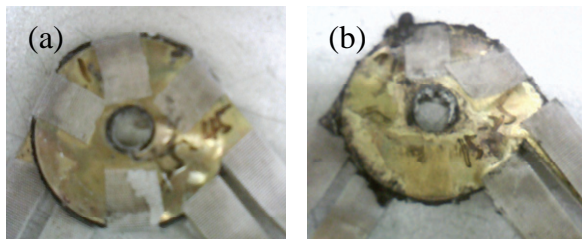


Fig. 2. Images of thermal single cell after discharge (a) electrolyte with 45 wt% MgO binder and (b) electrolyte with 25 wt% MgO binder.

여 그 사용이 금지되었고, 현재는 MgO 분말을 바인더로 사용하고 있다. MgO는 용융된 공용염과의 반응성이 낮아 안정적인 특성으로 적용되고 있지만, 공용염의 지지체로서의 역할을 수행하기 위해 45 wt% 이상의 과량의 바인더 첨가되어야 한다. 그림 2에서는 양극-전해질-음극으로 구성된 단위전지(single cell)을 제작하여 500°C 이상의 고온조건에서 방전시험을 수행한 후 단위 전지의 상태를 보여주고 있다. 그림 2(a)는 전해질에 45 wt% (33.36 vol%)의 MgO가 들어간 단위 전지로 고온 방전 이후에도 전해질의 누설이 확인되지 않지만, 전해질에 25 wt% (16.66 vol%)의 MgO가 들어간 단위 전지에서는 육안으로도 누설이 확인 되었다. 따라서 과량의 MgO 바인더는 전해질의 두께를 증가시키고 리튬이온전도 특성에 전기적 저항으로 작용하여 열전지 성능의 제한 요소가 될 수 있다.

본 연구에서는 MgO 물질을 대신하여 고온에서 안정하고 이온전도에 있어 전기화학적으로 촉매제 역할을 한다고 알려진 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)를 [4] 바인더 물질로 첨가하여 공용염과

의 특성을 분석하고 단위 전지 방전 실험을 통하여 열전지 전해질로서의 성능을 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1 물질 합성 및 전극 제조

바인더에 따른 열전지 단위 전지의 성능을 비교하기 위하여 양극, 전해질, 음극으로 구성된 단위 전지를 동일 공정으로 제작하였다. 양극 활물질(FeS_2)은 평균입도 $98.6 \mu\text{m}$ 의 순도 99% 이상(Linyi)사의 제품을 사용하였고, 음극 활물질은 순도 99% 이상(GRIMM사)의 Li(Si)를 사용하였다. All-Li을 공용염으로 사용하는 전해질은 순도 99% 이상의 LiF (Aldrich사), LiBr (Aldrich사)와 LiCl (Chemtall사)을 공용염으로 혼합하여 사용하였다. 분리막 재료로 사용된 MgO는 SCORA사의 분말을 사용하였으며, YSZ 분말은 TOSOH사의 TZ-8Y 분말을 사용하였다.

양극은 FeS_2 분말을 73.5 wt%, 공용염(LiCl-KCl) 25 wt% 및 초기 전압 상승을 억제하기 위한 LiO_2 (순도 99% 이상, Aldrich사)를 1.5 wt%를 혼합, 용융, 분쇄한 후 유압프레스로 가압하여 직경 약 55.93 mm의 펠렛 형태로 제작하였다. 음극은 Li(Si)분말을 75 wt%와 공용염(LiCl-KCl) 25 wt%로 혼합, 용융, 분쇄하여 직경 약 56.10 mm의 펠렛 형태로 가압제조 하였다.

전해질은 그림 3에 나타난 것과 같이 LiCl-LiBr-LiF 공용 상태로 제작한 후, 용융시 전해질 누액을 방지하는 바인더로 MgO와 YSZ를 공용염과 불밀기로 각각 혼합하였다. 이는 분말 상태의 공용염과 바인더 물질이 균질

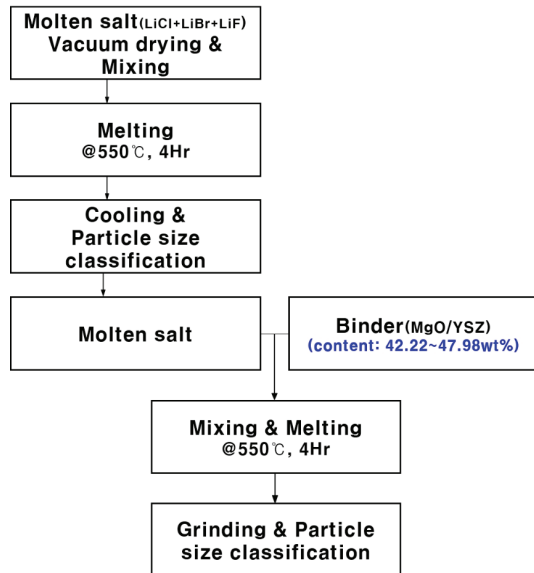


Fig. 3. Process of electrolyte materials.

하게 혼합하기 위함이며, 사용된 불밀 장비는 3차원 불밀기로 72 rpm의 속도로 1분 동안 혼합을 진행하였다. 혼합된 공용염과 바인더 분말은 550°C의 Ar 분위기에서 4시간 동안 열처리 되었고, 분쇄기로 분쇄하여 입도 분류를 실시하였다.

2.2 특성 분석 및 성능 평가

전해질(All-Li)과 바인더 물질로 사용된 MgO 및 YSZ 물질사이의 화학적 반응 안정성을 확인하기 위하여 X선 분석(XRD(D8 Discover with Vantac))을 측정하였다. 이때 공기 중의 수분과의 반응에 민감한 All-Li의 특성을 고려하여 고분자 소재의 필름을 접착한 채로 측정을 진행하였다. 또한 전해질로 사용 시, 공용염이 담지되는 바인더 물질의 내부 기공 부피 및 크기를 측정하고자, 바인더 물질인 MgO 및 YSZ의 BET 분석(BEL Japan Inc, BELSORP-max)을 실시하였다. 이때 수분 및 분석에 영향을 줄 수 있는 불순물을 제거하기 위하여 150°C에서 20시간 건조 후 실시하였다. Ar 분위기에서 바인더 물질에 따른 혼합 분말(공용염-바인더)의 녹는점 변화를 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC) 분석을 실시하였다. 또한 바인더 물질과 공용염 사이의 젖음성 특성을 비교하기 위하여 고온응력 접촉각 측정기(HKL-04-WASV, 한국기계)를 이용하여 상온에서 500°C까지

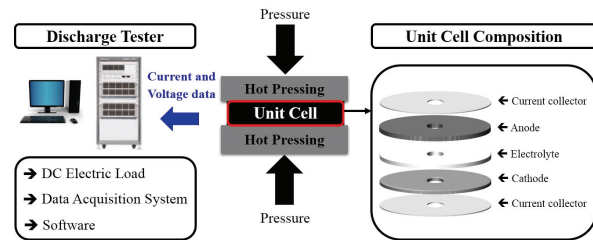


Fig. 4. Schematics of thermal single cell tester.

승온 시의 공용염의 형상을 측정하였다.

열전지의 전해질로 적용되었을 때의 특성을 비교 분석하기 위하여 제작된 전해질, 양극, 음극 및 집전체를 제작하여 같이 단위전지로 조립하였다. 조립된 단위전지는 자체 제작한 유압식 단위전지 방전시험기를 사용하여 방전실험을 실시하였다. 단위전지 방전시 방전 온도는 500°C로 고정하였다. 단위전지를 방전시험기에 장착하고 약 2분간 유지시켜 고체전해질이 충분히 용융되도록 한 후, 방전전류 프로파일을 입력하여 방전실험을 진행하였다. 방전은 Unicorn사의 E-load를 사용하였으며, 전압 및 전류는 Daque 900모델을 사용하여 실시간으로 데이터를 계측하였다. 측정 시 데이터 저장은 초당 100포인트로 계측하였으며, 방전은 0 A·cm⁻²에서 3.5초, 0.74 A·cm⁻²에서 3.5초, 1.47 A·cm⁻²에서 3.5초로 펄스를 주어 실시하였다. 또한 단위전지 시험을 실시하기 전과 후의 전해질 미세구조를 확인하고자 SEM (Jeol 사 JSM-5900)을 통하여 미세구조 형상을 분석하였다. 또한 방전 중 단위전지의 내부저항의 변화를 확인하기 위하여 아래의 식을 이용하였다.

$$R_t = \frac{(V_{oc} - V_{cc})}{I} \quad (1)$$

여기서, R_t , V_{oc} , V_{cc} , I 는 각각 내부저항, 개로전압, 폐로전압, 인가전류를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 특성 평가 및 분석

전해질에서의 공용염과 바인더 물질의 반응성은 혼합 상태에서 이차상(secondary phase) 생성여부를 확인하

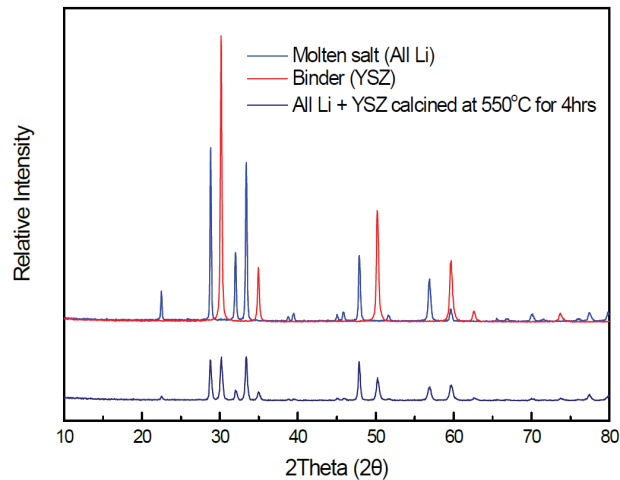


Fig. 5. XRD pattern of All-Li and YSZ mixture at 550°C for 4 hours.

고자 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. XRD peak 분석을 통하여 550°C 열처리 후 두 물질 간의 화학반응 여부를 확인하였다. 푸른색으로 나타난 공용염은 28.75°, 32.08°, 33.33°, 38.85°, 39.44°, 45.02°, 45.76°, 47.80° 및 56.81° 부근에서 고유한 피크를 나타내며, YSZ는 30.09°, 34.92°, 50.19° 및 59.69°에서 주요한 피크를 나타내었다. YSZ 바인더와 공용염인 All-Li 공용염은 550°C에서 열처리 후에도 별도의 2차상 생성이 없이, 상기의 피크를 갖으며 독립된 구조를 유지하고 있었다. 이를 통하여 열전지 작동 온도 범위 내에서 YSZ 물질과 공용염 사이의 화학적으로 안정하다고 판단하였다.

또한 전해질로 사용 시, 공용염이 담지되는 바인더 물질의 내부 기공 부피 및 크기를 측정하고자, 바인더 물질인 MgO 및 YSZ의 BET 분석을 실시하였고, 표 1에는 바인더 물질인 MgO 분말과 YSZ의 비표면적 및 기공특성을 분석한 결과를 나타내었다. MgO와 YSZ의 비표면적은 각각 19.57 m²·g⁻¹, 15.28 m²·g⁻¹으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 측정되었다. 반면, 총 기공 부피는 MgO는 0.1546 cm³·g⁻¹, YSZ의 경우 0.2376 cm³·g⁻¹로 측정되었다. 이는 공용염과 혼합하여 전해질로 제작되었을 때, 보다 많은 부피의 염을 바인더 물질에 담지할 수 있는 가능성을 보여주는 것이라고 판단된다. Ar 분위기에서 바인더 물질 변경에 따른 전해질의 녹는점 변화를 비교분석하기 위하여 혼합 분말로 DSC를 실시하였으며, 분석 결과는 그림 6에 나타내었다. 공용염(All-

Table 1. Surface area, total pore volume and diameter of MgO and YSZ.

Material	Surface area	Total pore size	Mean pore diameter
MgO	19.57 m ² /g	0.1546 cm ³ /g	31.62 nm
YSZ	15.28 m ² /g	0.2376 cm ³ /g	62.16 nm

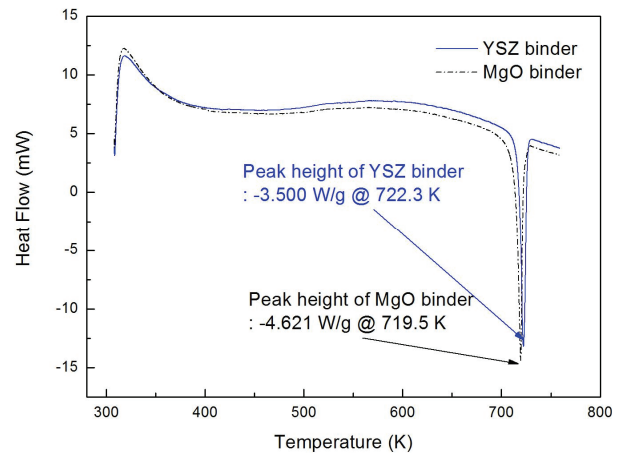


Fig. 6. DSC result of YSZ and MgO.

Li) 양의 대비하여 바인더 물질을 22 vol%로 혼합하였을 때, MgO를 바인더로 사용하였을 경우 445.38°C에서 전해질의 녹는점이 측정되었고 YSZ를 바인더로 사용한 경우 446.51°C에서 전해질 용융이 시작되었다. All-Li의 용융점이 430~444°C 범위에서 [3] 크게 벗어나지 않은 온도로 두 바인더물질의 경우 모두 오차범위 내에 해당하며 기존 전극 및 열원물질로 전지 정상작동이 가능함을 알 수 있다. 또한 공용염의 용융에 필요한 열도 YSZ를 바인더로 사용한 경우 1.621 W·g⁻¹ 가량 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 바인더 물질과 공용염 사이의 젖음성 특성을 비교하기 위하여 고온 응력 접촉각 측정기(HKL-04-WASV, 한국기계)를 이용하여 상온에서 500°C까지 승온 시의 공용염의 형상을 측정하였다. 바인더의 표면장력은 공용염에 대한 바인더 물질의 젖음각, 곧 바인더 물질의 모세관력에 영향을 미친다. 즉, 고상의 평판 위에서 액상의 마지막 접촉각에 의해 표면장력이 결정된다. 바인더로 사용되는 MgO 및 YSZ 전해질 펠렛의 경우, 접촉각은 공용염과의 이루는 접촉각으로 볼 수 있

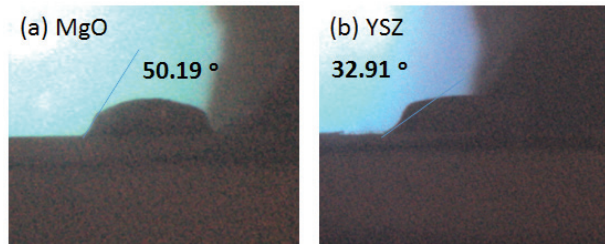


Fig. 7. Images of wetting characteristics of molten salt (a) on MgO substrate and (b) on YSZ substrate in N₂ condition.

다. 고상-증기 표면 장력인 γ_{SV} 와 액상-고상 증기 표면 장력인 γ_{SL} 사이의 상호작용에 의해 영향을 받는다. 액상-증기 표면장력인 γ_{LV} 는 액상과 증기상의 상호작용을 반영한다. 전체 상호작용은 의 Young's 방정식에 의해 식 (2)와 같이 정의된다.

$$\gamma_{LV} \cos(\phi) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

작은 접촉각(ϕ)일수록 공유염과 바인더 사이의 표면장력이 작으며, 이는 젖음성이 우수함을 의미한다. 열전지가 작동 온도 범위 이상으로 과열될 경우, 열전지 내부의 감소한 표면장력에 의하여 공유염은 바인더에서 대량 흘러내리는 현상이 발생할 수 있다. 이는 양극과 음극 사이의 전해질이 분리막의 역할을 수행하지 못하는 것을 의미하며, 이는 단락 및 열폭주(thermal-runaway) 현상으로 연결되어 열전지를 파열시키게 된다. 바인더 물질과 공유염 사이의 젖음성이 우수하여 용융된 전해질이 고정되어야만 안정적인 열전지의 정상작동이 가능하다 [5,6].

본 연구에서 사용한 바인더 분말로 성형한 YSZ과 MgO를 제작하여 고온에서 소결한 후 공유염 분말의 젖음성을 관찰하였다. P.Masset 연구진이 발표한 공유염 (All-Li)의 녹는점 범위인 430°C 이상의 온도에서 460°C 까지 [3] 젖음각을 측정하고 그림 7에 나타내었다. YSZ 펠렛 위에서 All Li을 용융시킨 경우, 465°C 부근에서 32.91°의 매우 작은 젖음각을 나타내었다. 이는 기존 바인더인 MgO 펠렛 위의 All Li의 경우, 468°C 부근에서 50.19°의 젖음각을 나타낸 것에 비하여 상대적으로 작은 값이었다. 이는 용융된 3성분계의 공유염(All Li)이 MgO 보다 YSZ에 대한 젖음성이 상대적으로 좋다는 것을 의미한다. YSZ를 전해질용 바인더로 적용하였을 때 용융된 리튬염을 효과적으로 잡아주어 열전지 내에서 리튬염이 누액되지 않도록 해주는 특성을 나타낸다고

Table 2. Size Information of Electrodes for Single Cells.

Electrode	Weight (g)	Thickness (mm)	Note
Cathode	3.60	0.54	
Electrolyte	2.50	0.44	MgO binder
	2.50	0.37	YSZ binder
Anode	1.60	0.63	

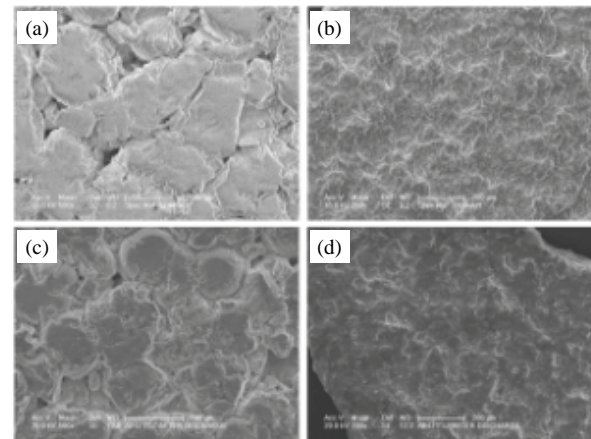


Fig. 8. Microstructure of electrolyte with MgO binder (a) before discharge, (b) after discharge, and electrolyte with YSZ (c) before discharge, and (d) after discharge.

예상할 수 있다.

MgO와 YSZ의 원재료 분말의 밀도($d_{MgO}=3.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d_{YSZ}=6.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)를 보정한 후, 바인더로의 특성비교를 하기 위하여 동일한 22.0 vol% 기준으로 전해질을 제작하였다. 각각의 전해질은 공유염 표면에 바인더 물질이 균일하게 분포되어 분말이 제작되었으며 표 2와 같은 크기로 성형되었다. 열전지가 작동하는 실제 온도인 500°C에서 3분 이상 전해질이 충분히 용융시킨 이후 급 냉한 후 그림 8과 같이 미세구조를 분석하였다. 방전 후에도 바인더 물질을 골격으로 하여 공유염이 균일하게 담지되어 있음을 관찰 할 수 있다. 이는 기존 물질인 MgO와 마찬가지로 YSZ 물질도 용융점 이상의 온도에서 공유염을 효과적으로 잡아주는 작용을 하였다고 판단된다.

그림 9에서는 동일한 양극 및 음극을 가지고 MgO 바인더 적용 전해질을 이용한 단위 전지와 YSZ 바인더 적용 전해질을 이용한 단위 전지의 방전시험 결과를 보여 주고 있다. 시험 온도에서 가열된 공유염은 용융되고 이와 동시에 전지특성을 발현하기 시작하였다. 방전 시험

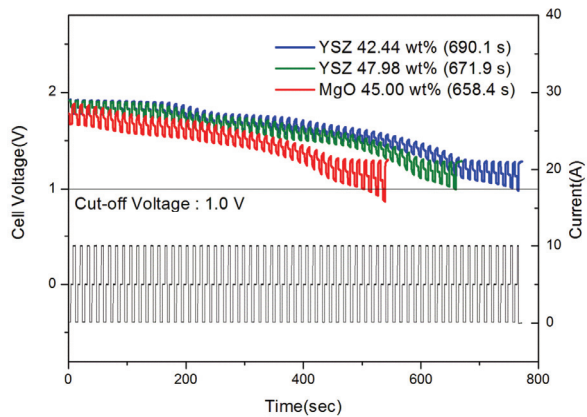


Fig. 9. Comparison of performance of single cells having MgO or YSZ binder.

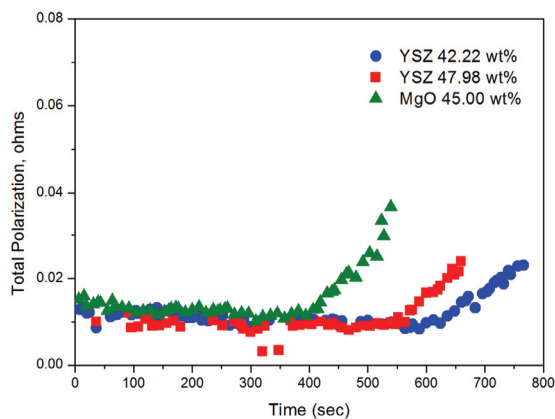


Fig. 10. Comparison of total polarization of single cells having MgO or YSZ binder.

중 전해질의 누액현상은 관찰되지 않았고, 사용한 바인더 물질의 양에 따라 비교적 동등 혹은 유사 수준의 출력특성을 나타내었다. 하지만, 기존 MgO (33.36 vol%, 45.00 wt%)보다 적은 20.77 vol% (42.22 wt%)의 YSZ가 혼합된 단위 전지의 경우, 작동 시간이 기존 전지에 비하여 약 5% 증가한 작동시간을 나타내었다. 또한 그림 10에 나타난 바와 같이, YSZ 바인더를 사용한 경우, 전지 활성화에서 방전 종료 시점까지 단위 전지에서 발생하는 내부 저항의 범위가 상대적으로 적게 측정되었다. 이는 공용염과 바인더 사이의 낮은 젖음각으로 인해 보다 치밀하게 담지된 공용염이 리튬 이온의 이동경로를 충분히 확보하여 전해질의 저항을 감소시켰기 때문이라고 판단된다 [8]. 또한 전해질의 바인더 양이 감소할수록 내부 저

항도 감소한다는 기존 열전지 전해질 연구결과와 일치하였다 [9,10]. 단전지 방전시험을 통해, 기존 바인더 물질보다 적은 양의 YSZ를 바인더로 공용염의 누액을 차단할 수 있는 전해질 바인더에 대한 적용가능성을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 열전지용 전해질의 주요 물질인 리튬 공용염을 담지하기 위한 바인더를 기존 MgO에서 고온에서 안정적인 YSZ로 대체하여 특성을 분석하고 적용가능성을 검증하였다. 공용염과 대체 바인더 물질을 혼합 후 고온(500°C) 열처리 후 XRD 및 DSC를 분석한 결과, 공용염과 바인더 물질 사이는 화학적으로 안정하며, 공용염의 용융온도에 큰 영향을 주지 않음을 검증하였다. 공용염이 용융되는 온도에서 낮은 접촉각을 나타내어 이온전도에 보다 충분한 이동경로를 제공할 수 있는 담지특성을 확인하였다. 또한 YSZ를 바인더로 갖는 전해질을 제작하여 방전시험을 실시하여 이에 따른 내부 저항 감소 및 작동 시간 향상 효과를 확인하였다.

본 연구 결과로부터, 보다 적은 함량으로 기존 바인더보다 효과적으로 공용염을 담지하는 YSZ의 바인더로서의 가능성을 확인하였다. YSZ를 열전지 적용할 경우, 작동 온도에서 전해질의 누액으로 인한 열폭주 현상을 원천적으로 차단할 수 있는 전해질 구현이 가능할 것으로 예상되며, 내부 저항 감소로 인한 출력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] D. Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells 1st Edition* (McGraw Hill Higher Education, New York, 1984) p. 40.
- [2] D. Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells 1st Edition* (McGraw Hill Higher Education, New York, 1984) p. 12.
- [3] P. Matsset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **164**, 397 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>]
- [4] B. A. Hassel and A. J. Burffraaf, *Appl. Phys. A.*, **49**, 33 (1989). [DOI: <http://doi.org/10.1007/BF00615462>]
- [5] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd

- Edition* (John Wiley and Sons, NewYork, 1976) p. 333-371.
- [6] A. W. Kingery, H. L. Bowen, and D. R. Uhmman, *Introduction to Ceramics, 2nd Edition* (John and Wily and Sons, New York, 1976) p. 333-371.
- [7] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Power Sources*, **196**, 4012 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>]
- [8] K. Lim and H. Cheong, *J. Korean Ceram. Soc.*, **46**, 648. (2009). [DOI: <http://doi.org.10.4191/kcers.2009.46.6.648>]
- [9] P. Matsset, *Ph. D. Thesis, Development of low melting point molten salt electrolytes for thermally activated batteries*, National Polytechnic Institute of Grenoble, Grenoble (2002).
- [10] J. Sangster and A. D. Pelton, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 509 (1987). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.555803>]