

리튬 함량 및 단위 셀 압력이 열전지용 리튬 음극의 방전 성능에 미치는 영향

임채남, 안태영, 유혜련, 하상현, 여재성, 조장현, 윤현기 

국방과학연구소 제4기술연구본부 4부

Effect of Lithium Contents and Applied Pressure on Discharge Characteristics of Single Cell with Lithium Anode for Thermal Batteries

Chae-Nam Im, Tae-Young Ahn, Hye-Ryeon Yu, Sang Hyeon Ha, Jae Seong Yeo, Jang-Hyeon Cho, and Hyun-Ki Yoon

Agency for Defense Development, The 4th R&D Institute-4, Daejeon 34186, Korea

(Received September 9, 2018; Revised October 24, 2018; Accepted November 5, 2018)

Abstract: Lithium anodes (13, 15, 17, and 20 wt% Li) were fabricated by mixing molten lithium and iron powder, which was used as a binder to hold the molten lithium, at about 500°C (discharge temp.). In this study, the effect of applied pressure and lithium content on the discharge properties of a thermal battery's single cell was investigated. A single cell using a Li anode with a lithium content of less than 15 wt% presented reliable performance without any abrupt voltage drop resulting from molten lithium leakage under an applied pressure of less than 6 kgf/cm². Furthermore, it was confirmed that even when the solid electrolyte is thinner, the Li anode of the single cell normally discharges well without a deterioration in performance. The Li anode of the single cell presented a significantly improved open-circuit voltage of 2.06 V, compared to that of a Li-Si anode (1.93 V). The cut-off voltage and specific capacity were 1.83 V and 1,380 As g⁻¹ (Li anode), and 1.72 V and 1,364 As g⁻¹ (Li-Si anode). Additionally, the Li anode exhibited a stable and flat discharge curve until 1.83 V because of the absence of phase change phenomena of Li metal and a subsequent rapid voltage drop below 1.83 V due to the complete depletion of Li at the end state of discharge. On the other hand, the voltage of the Li-Si anode cell decreased in steps, 1.93 V → 1.72 V (Li₁₃Si₄ → Li₇Si₃) → 1.65 V (Li₇Si₃ → Li₁₂Si₇), according to the Li-Si phase changes during the discharge reaction. The energy density of the Li anode cell was 807.1 Wh l⁻¹, which was about 50% higher than that of the Li-Si cell (522.2 Wh l⁻¹).

Keywords: Iron powder, Applied pressure, Li anode, Li-Si anode, Single cell

1. 서론

열전지는 상온에서 비활성 상태로 유지되다가 열원

(heat source)의 점화에 의해서 수 초 이내에 고체 전해질이 용융됨으로써 활성화(activation)화되는 비축형 1차전지이다. 따라서 보관 중 자가방전이 거의 없으므로, 성능 감소 없이 10년 이상 저장이 가능하다. 또한 진동, 충격, 저온, 고온에 견딜 수 있는 구조적 안정성, 신뢰성 등으로 인하여 열전지는 유도무기 및 우주 발사체 전원으로 주로 사용되고 있다 [1,2]. 지금까지 열전지의 음극은 Li-Si 합금, 양극은 FeS₂ (pyrite) 그

✉ Hyun-Ki Yoon; hkyoonadd@gmail.com

Copyright ©2019 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.

리고 고체 전해질 성분으로는 LiF-LiCl-LiBr의 공융염 (eutectic salt)이 주로 사용되고 있으며, 이러한 재료 들은 분말성형법을 통하여 펠릿형 디스크(disc) 전극 형상으로 제작된다 [3]. 그동안 국내뿐만 아니라 미국 (EPT사), 프랑스(ASB사) 등에서 열전지의 용량 및 출력을 증가시키기 위한 대용량화 연구가 시도되었지만, 펠릿형 전극으로는 대면적화, 고출력 방전 등의 요구 조건들을 충족시키는 데 한계가 있음을 확인하였다 [4,5]. 특히 음극으로 사용되는 Li-Si 합금 재료는 성형 이후의 낮은 밀도(1.0 g/cc)로 인해 음극 두께를 줄이는 데 한계가 존재한다. 따라서 열전지 조립, 제작 등에 필요한 기계적 강도를 유지하기 위해서는 필요한 용량(치수)보다 더 두껍게 과잉 설계 제작하여야만 된다. 그러나 Li-Si 합금이 아닌 순수리튬을 음극으로 사용할 경우, 이론용량 및 출력 특성이 우수할 뿐만 아니라 펠릿 성형이 불필요하여 제작공정이 자유롭다. 이러한 장점에도 불구하고 리튬 금속의 낮은 용융점(180°C)으로 인하여 열전지 방전온도(약 500°C)에서 용융 리튬의 누액으로 인한 단락 현상이 발생할 수 있다 [6]. 이러한 누액 문제를 해결하기 위해, 미국의 Catalytic Research Corporation (CRC)에서는 높은 비표면적의 철 분말을 바인더로 활용한 리튬 음극 제조 방법을 제시하였다 [7,8]. 이는 혼합 과정에서 용융리튬이 모세관 현상에 의해 철 분말에 흡착되어 전극 형상이 유지되는 것을 이용한 것이다. 반면 이스라엘의 Rafael에서는 리튬 음극 제조 시, 리튬 질화 현상을 억제하기 위해 소량의 알루미늄을 철 분말에 첨가하여 혼합하는 방법을 제시하였다 [9]. 이 외에도 프랑스의 ASB사는 리튬 음극을 적용한 고출력·대용량 열전지를 제작하여 Li-Si 음극 열전지와 성능 비교한 결과를 발표하였다 [10,11]. 열전지 작동온도(500~550°C)인 고온에서 누액 없는 리튬 음극의 안정적인 방전을 위해서는 철 분말의 함유량(wt%)을 증가시키는 것이 바람직하다. 하지만 철 분말이 증가하면 음극의 리튬 용량이 줄어들게 되고, 결국 전지의 비용량이 감소하므로 리튬 함량을 적절하게 조절하여 최적의 리튬 음극을 설계하는 것이 매우 중요하다.

열전지는 양극-전해질-음극-집전체-열원으로 구성된 단위 셀들을 직렬로 적층하여 다층(cell-stack)으로 제작되기 때문에 이 과정에서 적절한 가압력이 필요하다. 이러한 가압력은 전극 간 계면저항을 줄여줄 수 있지만, 열전지 작동 중 용융된 리튬 누액으로 인해 전극 간 단락을 유발할 수 있기 때문에 가압력에 따른 리튬 음극의 전기화학적 특성 및 안전성 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 리튬(13, 15, 17, 20 wt%)과 철 분말을 혼합하여 직경 90 mm의 리튬 음극 및 단위 셀을 제작하고, 가압력에 따른 리튬 음극의 방전특성을 분석하였다. 또한 방전시험 중에 리튬 누액에 인한 전극의 단락을 방지하고 안전성을 향상시키기 위하여 전해질 두께에 따른 리튬 음극의 방전성능을 확인하였다. 최종적으로, 현재 Li-Si 음극을 적용한 단위 셀과 리튬 음극 단위 셀을 제작하여 전기화학적 성능을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극 제조

음극은 수분 및 산소 농도가 1 ppm 이하인 글로브 박스에서 순도 99.95% 이상의 리튬과 평균 입도 15 μm 이하, 순도 99% 이상의 철 분말을 혼합하여 리튬 전극(리튬 함량: 13, 15, 17, 20 wt%)을 제조하였다. 제조공정은 300 cc의 stainless steel 컵에 리튬호일을 투입하고 350°C에서 150 rpm으로 20분 동안 교반(mixing)한 후 철 분말을 투입하는 방법으로 진행하였다. 리튬에 비해 상대적으로 높은 철 분말의 표면장력으로 인하여 교반이 쉽게 되지 않는다. 따라서 기계적 교반에 의한 혼합이 잘 이루어지도록 완전 용융된 리튬에 철 분말을 5회 이상 분할 투입하였고, 철 분말 투입 후에는 150~200 rpm 조건에서 약 15~20분간 교반을 반복적으로 실시하였다. 리튬-철 분말 혼합 공정이 완료되면, 300°C로 가열된 흑연 몰드에 혼합물을 적정량 덜어낸 후 프레스로 가압하여 잉곳 형태로 제작하였다. 제작된 잉곳을 리튬 함량별 두께에 맞게 압연하고, 타발하여 표 1과 같이 리튬 중량이 1.14 g이 포함되도록 리튬 음극을 만들었다. 제조한 리튬 음극의 방전 시, 용융 리튬 누액을 방지하기 위하여 expanded metal 메쉬를 리튬 음극 바닥 면에 점착시키고, 니켈

Table 1. The properties of as-fabricated Li anode.

Lithium		Li anode		
Contents (%)	Volume ratio (%)	Weight (g)	Thickness (mm)	Density (g/cm ³)
13	68.7	8.7	0.51	2.7
15	72.2	7.6	0.49	2.5
17	75.1	6.7	0.47	2.3
20	78.6	5.7	0.45	2.0

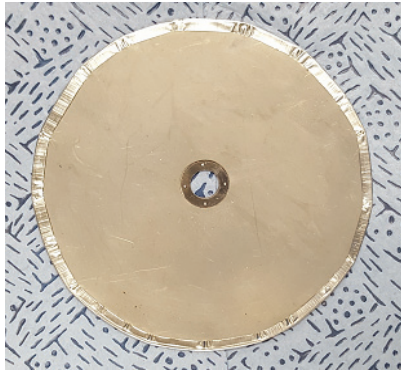


Fig. 1. The photograph of $\Phi 90$ mm Li anode.

(Ni) 컵에 넣어 직경 90 mm로 조립하였다 (그림 1).

양극은 평균입도 $98.6 \mu\text{m}$, 순도 99% 이상의 FeS_2 73.5 wt%, 공용염(LiCl-KCl) 25 wt%, Li_2O (순도 97% 이상, Aldrich, 미국) 1.5 wt%를 혼합한 후, 가압하여 직경 90 mm의 펠릿 형태로 제작하였다. 여기서 Li_2O 는 양극(FeS_2)의 환원반응 지연으로 인한 전극 셀의 초기 전압상승을 억제하기 위해 사용하였다. 양극 펠릿은 리튬 음극과 Li-Si 음극의 리튬 함량 대비 전기화학적 당량이 충분하도록 FeS_2 양극을 제작하였다. 전해질은 LiF-LiCl-LiF 공용염과 방전 시 전해질의 용융으로 인한 누액을 방지하기 위한 MgO (순도 99% 이상, Scora, 미국) 바인더를 55:45 wt%로 혼합하고, 가압하여 직경 90 mm의 펠릿 형태로 제작하였다. 전해질 부피 감소의 영향에 따른 성능 확인 및 안전성 확보를 위하여 두께가 서로 다른 3종(0.60, 0.73 및 0.85 mm)의 전해질을 제작하였다.

2.2 미세구조 분석 및 성능 시험

리튬과 철 분말 혼합에 따른 리튬 음극 미세구조를 분석하기 위하여 방전시험 전후 리튬 음극의 표면을 SEM (scanning electron microscopy, Philips)으로 관찰하였다. 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 리튬 음극과 양극, 전해질 및 집전체로 이루어진 단위 셀을 제작하였다 (그림 2). 제작된 단위 셀은 방전시험기에 장착되어 있는 고온/가압 프레스에 삽입한 후, 500°C 에서 고체 전해질이 충분히 용융되도록 약 2 분간 유지한 후 방전시험을 수행하였다. 방전시험 중 데이터는 초당 100개를 계측하였다. 단위 셀 압력에 따른 리튬 음극(13, 15, 17, 20 wt%)의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여, 단위면적당 3, 4, 6, 10 kgf/cm^2

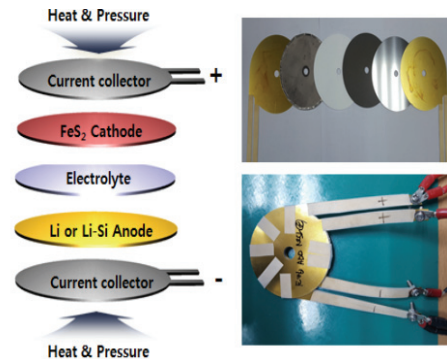


Fig. 2. Single cell test assembly.

로 프레스 압력을 인가하고, $0.3 \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 방전시험을 실시하였다 [12]. 리튬 음극과 Li-Si 음극의 전기화학적 특성을 비교하기 위한 단위 셀 시험은 20 A [10초]와 0 A [5초] 주기로 연속 펄스방전으로 실시하였다. 시편 제작 및 단위 셀 방전시험은 수분과의 반응을 최소화하기 위해 상대습도가 3% 미만인 드라이 룸에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 리튬 음극의 미세구조 분석

3.1.1 철 분말 미세구조

리튬 음극을 혼합하기 전 철 분말의 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)의 저배율($\times 1,000$)에서는 작은 입자와 큰 입자들이 불규칙하게 혼합되어 있는

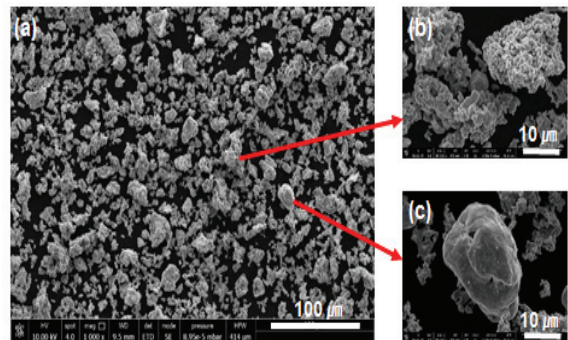


Fig. 3. SEM image (a) Fe powder ($\times 1,000$), (b) Fe particles ($\times 10,000$), and (c) Fe single particle ($\times 10,000$).

것을 볼 수 있다. 이들 입자의 구성을 확대하면 크게 두 종류로 관찰되었다. 2 μm 이하의 작은 입자들이 뭉쳐서 군집을 형성함으로써 큰 입자로 된 것(그림 3(b))과 철 분말 입자 하나가 10 μm 이상의 타원 형태로 만들어진 것이다 (그림 3(b)).

3.1.2 리튬 음극 미세구조

함량별(13, 15, 17, 20 wt%) 리튬과 철 분말을 혼합하여 리튬 음극을 제작하고 그 표면에 대한 SEM 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 혼합된 철 분말의 형상과 리튬 음극의 구조를 명확히 구분하기 위하여 BSE (back scattered electron)로 관찰하였다. 상대적으로 밝은 부분이 철 분말이고, 나머지 어두운 부분이 리튬이 존재하는 영역이다.

그림 4의 13, 15 및 17 wt% 리튬 음극 관찰 결과, 작은 입자와 큰 입자들이 불규칙하게 분포되어 혼합되어 있는 철 분말 형상을 확인할 수 있다. 350°C의 고온 교반 공정을 통하여 리튬과 철 분말의 표면 에너지 차이에도 불구하고 혼합이 균일하게 이루어졌음을 알 수 있다. 그림 4의 저배율(a,c,e) 및 고배율(b,d,f) 미세구조를 보면 작은 철 분말 입자들이 불규칙하게 분

포되어 있으며, 큰 입자들은 그림 3에 비해 상당히 줄어든 것을 알 수 있다. 그림 3(b)와 같은 작은 철 입자들의 군집으로 만들어진 큰 철 분말 입자들은 리튬과의 혼합과정에서 임펠러에 의한 전단 응력 때문에 분쇄, 분산된 것으로 판단된다. 리튬 함량이 적을수록 철 분말 입자가 조밀하게 분포하므로, 단위 셀 방전시험 중에 철 분말에 의한 용융리튬의 누액 방지 효과가 향상되어 전지의 안전성 및 전기화학적 특성 향상에 기여할 것으로 판단된다. 철 분말 입자 크기, 입자 형상 및 비표면적이 리튬 음극에 미치는 영향에 대해서는 추가 연구를 진행하여 확인할 필요가 있다. 또한, 그림 4에서 리튬 함량이 감소하고, 철 분말 함량이 증가할수록 리튬 음극의 밀도가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 CRC사에서 발표한 Fe 함량이 증가함에 따라 비용량이 감소하는 단점과 연관 지어 설명할 수 있다. 전극의 밀도 증가는 리튬 누액으로 인한 단락을 방지하여 안전성을 증가시키지만, 반대로 리튬의 함량을 떨어뜨려 비에너지가 감소하는 단점이 있다. 따라서 최소한의 철 분말 함량으로 안전한 방전 성능을 나타내는 리튬과 철 분말의 최적 비율을 찾아내는 것이 중요하다.

3.2 단위 셀 압력에 따른 리튬 음극의 방전 특성

단위 셀 가압력에 따른 리튬 음극의 방전특성 결과를 그림 5에서부터 그림 9까지 나타내었다. 열전지의 방전 시험에서 전압은 개회로전압(open circuit voltage, OCV)과 폐회로전압(closed circuit voltage, CCV)으로 구분된다. 개회로전압은 근본적으로 음극 및 양극재료가 가지는 깃스에너지 차이에 의한 것으로써 아래와 같은 식으로 계산이 된다.

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ} / nF \quad (1)$$

폐회로 전압은 전류 인가 후 나타나는 전압으로 전류밀도에 따라 전압특성이 변화하며, 식 (2)와 같은 관계를 가진다.

$$E' = E^{\circ} - IR \quad (2)$$

그림 5의 13 wt% 리튬 음극과 그림 6의 15 wt% 리튬 음극을 적용한 단위 셀 방전 결과, 매우 유사한 특성을 나타내고 있다. 3~6 kgf/cm²의 압력 조건에서는 고체 전해질이 용융되는 OCV 구간을 포함하여 방전

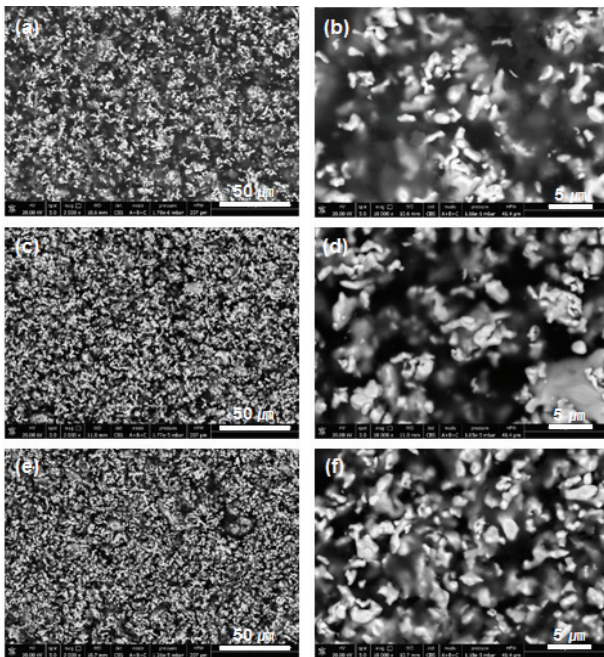


Fig. 4. SEM image of Li anode (a,b) Li 17 wt%, (c,d) Li 15 wt%, and (e,f) Li 13 wt% (bright area: Fe, dark area: lithium).

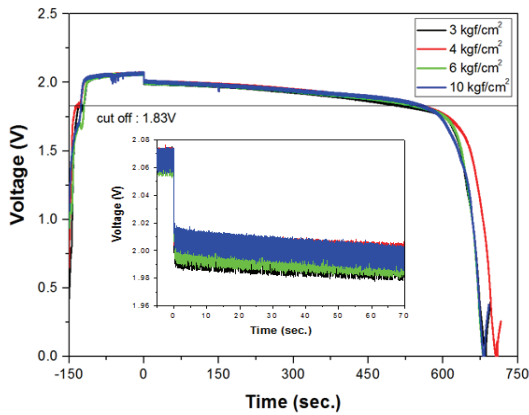


Fig. 5. Discharge performance of Li anode (Li 13 wt%) single cell by applied pressure.

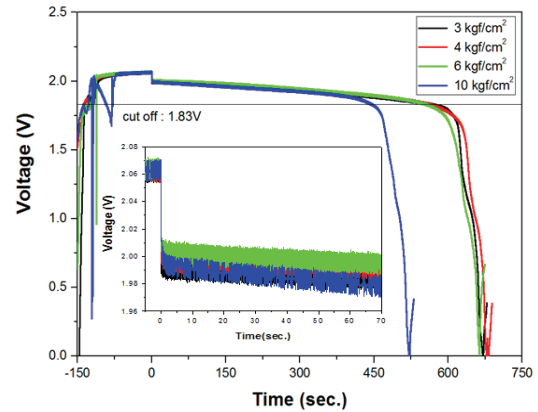


Fig. 7. Discharge performance of Li anode (Li 17 wt%) single cell by applied pressure.

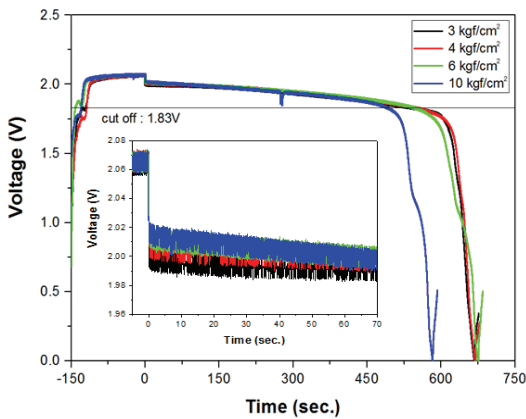


Fig. 6. Discharge performance of Li anode (Li 15 wt%) single cell by applied pressure.

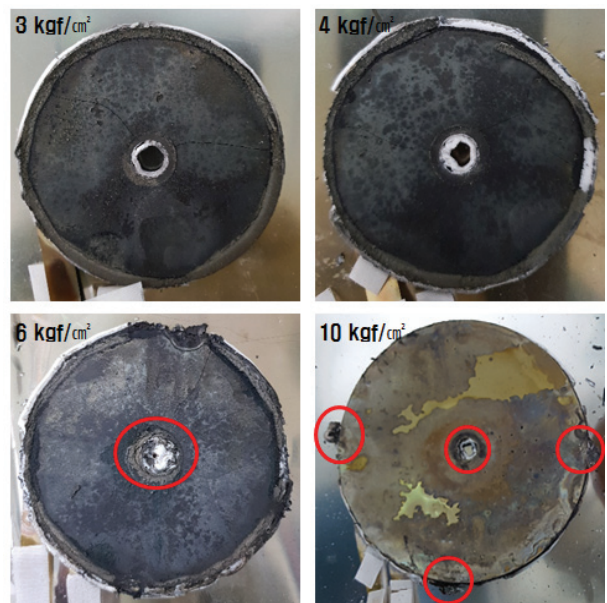


Fig. 8. Li anode (Li 17 wt%) single cell after the discharge test by applied pressure (red circles: short spot).

완료 시점까지 리튬의 누액 없이 정상 작동하였다. 그러나 10 kgf/cm²에서는 OCV 구간 및 방전 중 리튬 누액으로 단락이 발생하여 전압 하락 구간이 나타남을 확인할 수 있다. 특히 15 wt% 리튬 음극을 적용한 단락된 단위 셀의 작동시간은 정상 방전된 단위 셀에 비해 약 100초 정도 단축됨을 알 수 있는데, 이는 방전 중 용융된 리튬이 양극과 접촉하여 단락을 발생시켰을 뿐만 아니라 일부는 컵 외부로 손실되었기 때문에 작동시간이 단축되었다고 판단된다.

또한 전류 인가 시점에 압력에 따른 초기 전압 차이를 보면 가압력이 증가할수록 계면저항이 줄어들고, 이로 인해 음극에서 양극으로 리튬 이온이 빠르게 이동함으로써 전압 하락이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

그림 7의 17 wt% 리튬 음극을 적용한 단위 셀 방전

특성을 보면, 3 및 4 kgf/cm²에서는 OCV 구간을 포함하여 정상적으로 방전되었으나, 압력이 증가된 6 및 10 kgf/cm²에서는 OCV 구간에서 리튬 누액으로 인한 단락이 발생하여 0.5 V 이하로 전압이 하락하였다. 그림 8에서처럼 단위 셀에 가하는 압력이 증가하면서 중앙 내경과 컵 외곽으로 리튬이 누액되어 단락이 발생하였음을 확인할 수 있다. 특히 10 kgf/cm²에서는 15 wt% 리튬 음극과 유사한 특성을 보이는데, 그림 8처럼 리튬이 양극과 직접 접촉하여 단락을 유발시켰을

뿐만 아니라 리튬의 일부가 외부로 흘러나와 손실되면서 작동시간이 약 100초 정도 짧아졌다고 판단된다. 리튬 함량이 높은 리튬 음극에서는 철 분말의 절대량이 부족하고, 외부 가압력이 높을 경우 철 분말이 용융리튬을 지지하지 못하여 리튬이 누액되는 것으로 판단된다. 방전전류 인가 시에 초기 전압은 압력이 증가할수록 전극 간 계면저항이 낮아짐으로 인하여 전압 하락 폭이 적음을 확인할 수 있다. 다만, 압력이 가장 높은 10 kgf/cm²에서 전압 하락이 가장 크고, 작동 중에도 다른 압력과 전압이 동일하지 않는 것은 그림 8에서처럼 방전 중 적은 양이지만 지속적으로 리튬이 누액되었기 때문으로 사료된다.

20 wt% 리튬 음극을 적용한 단위 셀 방전특성은 앞선 13~17 wt% 리튬 음극을 적용한 단위 셀과는 다른 경향성을 보였다. 그림 9의 방전시험 결과를 보면, 3 kgf/cm²에서 방전 중에 컵 외곽으로 리튬 누액이 발생하였으며, 4 kgf/cm²에서는 압력이 인가되는 시점에서 리튬 누액으로 인한 화재 발생하였다, 따라서 그 이상의 가압력 시험은 안전상 수행하지 않았다.

가압력에 따른 리튬 음극의 단위 셀 시험 결과를 종합하면, 압력이 증가할수록 철 분말의 지지체 역할이 현저히 저하되고, 리튬 누액량 증가에 따른 리튬 음극의 변형 등으로 인해 단락이 발생한다고 판단된다. 특히 리튬 함량이 높은 리튬 음극에서 압력 증가는 전지 작동에 치명적인 악영향을 초래한다고 볼 수 있다. 따라서 리튬 함량 15 wt% 이하의 리튬 음극을 제작하고, 적층 시 셀에 가해지는 가압력이 6 kgf/cm² 이하로 설정하여 열전지를 조립해야 리튬 누액에 대한 단락을 예방할 수 있을 것으로 사료된다.

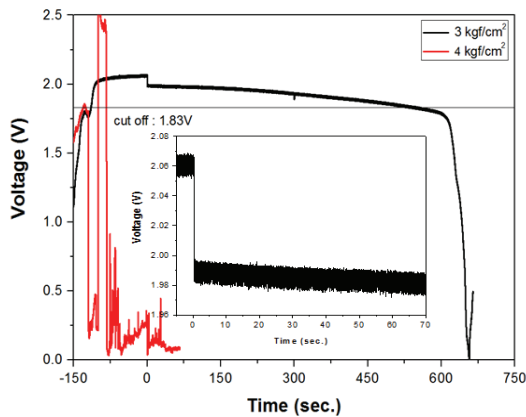


Fig. 9. Discharge performance of Li anode (Li 20 wt%) single cell by applied pressure.

3.3 전해질 두께별 방전 특성

열전지 작동은 고체 전해질 내의 용융염이 녹으면서 시작되고 이 과정에서 용융된 공용염으로 인하여 두께 변형이 발생한다. 전해질 펠릿은 LiF-LiCl-LiBr 공용염 분말을 이용하여 성형되기 때문에 20% 이상의 기공을 가진다. 공용염이 용융되면서 유동성이 증가되어 전극 내부의 기공으로 이동하게 되며, 인가된 가압력에 따라 15%까지 전해질의 두께가 감소하게 된다. 이는 양극과 음극 사이에서 리튬 이온의 전달뿐만 아니라 용융된 리튬까지 전해질을 통과시킴으로써 양극에 용융리튬이 직접 접촉할 수 있다. 이는 전극 내부 단락을 일으켜 전지의 안전성에 악영향을 초래할 수 있다. 따라서 용융 리튬의 누액으로 인한 전극의 단락을 방지하고 안전성을 증가시키기 위하여 가압력에 따른 전해질의 적정 두께를 찾는 것이 필요하다. 전해질 두께에 따른 13 wt% 리튬 음극의 방전성능을 평가하여 그 결과를 그림 10 및 표 2에 나타내었다. 열전지 적층 압력을 고려하여 방전시험은 6 kgf/cm²에서 진행되었으며, 3종의 전해질을 적용한 단위 셀 모두 OCV 구간에

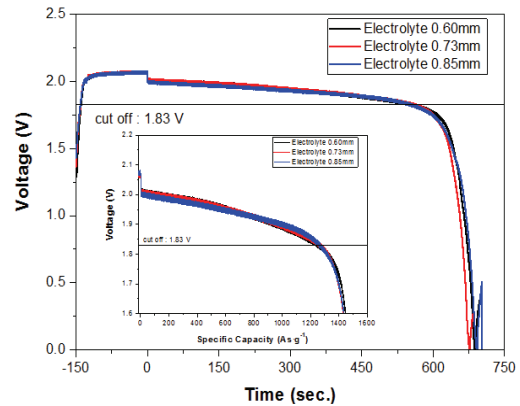


Fig. 10. Discharge performance of Li anode (Li 13 wt%) single cell with different thickness electrolytes.

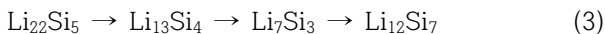
Table 2. Electrochemical performance of Li anode (Li 13 wt%) single cell with different electrolytes.

Electrolyte thickness (mm)	OCV (V)	Cut-off		
		Voltage (V)	Time (s)	Specific capacity (Asg ⁻¹)
0.60	2.06	1.83	550	1,255
0.73	2.06	1.83	556	1,261
0.85	2.06	1.83	550	1,263

서 용융 리튬의 누액으로 인한 전압 강하가 없고 동일 방전전류에서 전압, 작동시간 및 비에너지가 동일함을 알 수 있었다. 이는 선정된 가압력 조건하에서는 전해질의 두께가 감소되더라도 리튬의 누액으로 인한 단위 셀 성능 저하가 크게 없음을 의미한다. 다만, 0.85 mm 전해질에서 방전전류 인가 시 초기 전압이 다른 2종의 전해질에 비해 0.005 V 하락한 이유는 전해질 두께가 증가하면서 리튬 이온의 이동 시간이 느려졌기 때문으로 판단된다. 그림 10의 방전성능 결과에 따라 가압력에 따른 최적의 전해질의 두께 선정을 통하여 열전지의 부피를 감소시키면서 동등한 성능을 구현할 수 있다. 이로 인해 궁극적으로는 전지의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.4 리튬 음극 및 Li-Si 음극의 단위 셀 방전 특성

리튬 음극과 Li-Si 음극을 적용한 단위 셀 방전특성 결과를 그림 11 및 표 3에 나타내었다. Guidotti 등 [13]이 발표한 연구결과에 따르면 열전지는 전기전도도가 좋고, 내부저항이 낮은 1 mol의 FeS₂가 1.5 mol의 리튬과 반응하여 Li₃Fe₂S₄ (Z-phase)로 변환되는 구간까지만 주로 사용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 음극에 대한 영향을 비교 평가하기 위하여 리튬 1.5 mol 대비 FeS₂ 양극이 1 mol 이상이 되도록 설계하였다. 수식 (3)에서는 Li-Si 음극의 방전 시 다단계에 걸친 상변화를 나타내는데 일반적으로 Li-Si 음극은 안정적인 전압구간인 Li₁₃Si₄ → Li₇Si₃ 단계를 사용한다. 이때 1,747 As g⁻¹의 비용량을 가진다.



FeS₂의 몰비를 1 mol 이상으로 양극을 설계하면, 리튬 음극의 전기화학 반응은 리튬이 부족하여 전류를 뽑지 못할 경우 전압이 급격하게 하락하는 구간(first phase)이 나타난다. 이 구간에서의 비용량은 리튬 함량에 따라 식 (4)와 같이 계산되고, 리튬 함량이 13 wt%일 경우 비용량은 1,807 As g⁻¹이다.

$$\text{리튬 음극 비용량(As g}^{-1}\text{)} = 139.05 \times \text{Li wt\%} \quad (4)$$

본 연구에서는 안정적인 전원공급이 가능한 구간에서의 성능을 확인하기 위하여, 전압이 급격하게 감소하는 구간을 기준으로 cut-off (first phase에서 second phase로의 전환점) 전압을 설정하여 단위 셀 성능을 비

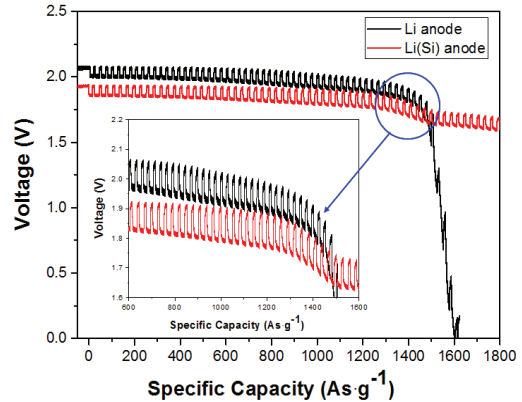


Fig. 11. Discharge performance of single cell with Li anode (Li 13 wt%) and Li-Si anode at pulse current.

Table 3. Discharge results of Li anode and Li-Si anode single cell at the first phase (cut-off).

	Thic. (mm)	OCV (V)	First phase (cut-off)		
			Voltage (V)	Specific capacity (As g ⁻¹)	Energy density (Wh l ⁻¹)
Li anode	0.46	2.07	1.83	1,380	807.1
Li-Si anode	1.3	1.93	1.72	1,364	522.2

교하였으며, 비용량은 단위 셀의 방전용량을 리튬 및 Li-Si의 중량으로 나누어 계산하였다. 그림 11에서 Li-Si 음극을 적용한 단위 셀의 OCV는 1.93 V를 가지고 1.72 V (1,364 As g⁻¹)까지는 Li₁₃Si₄를 이용한 first phase로 방전되고, 이후에는 Li₇Si₃을 이용한 second phase로 방전된다. 이때 전압감소는 리튬 함량에 비해 전기화학적 당량이 충분한 FeS₂ 양극을 사용하였기에 Li-Si의 상변화에 기인한다고 판단된다. 반면 리튬 음극의 OCV는 2.07 V로 Li-Si 음극의 1.93 V에 비해 약 0.1 V 이상 높게 나타나며, 1.83 V까지 전압이 서서히 감소하다가 이후 전압이 급격하게 감소함을 알 수 있다. 이는 방전을 통하여 리튬 음극에서의 리튬이 모두 FeS₂ 양극으로 이동함으로써, 다시 말해, 음극 내의 리튬이 모두 소모되어 발생하는 것으로 판단된다. 리튬 음극은 Li-Si 음극과는 달리 상변화 현상이 없기 때문에 단위 셀 방전 중에 상변화에 의한 전압감소 현상이 나타나지 않는다. 따라서 음극의 리튬이 고갈되는 구간까지 안정적인 전압특성을 보여주는 장점이 있다. 표 3을 참조하면, cut-off 구간에서 Li-Si 음극의 비용량은 1,364 As g⁻¹, 이용률은 78%이다. 리튬 음극의

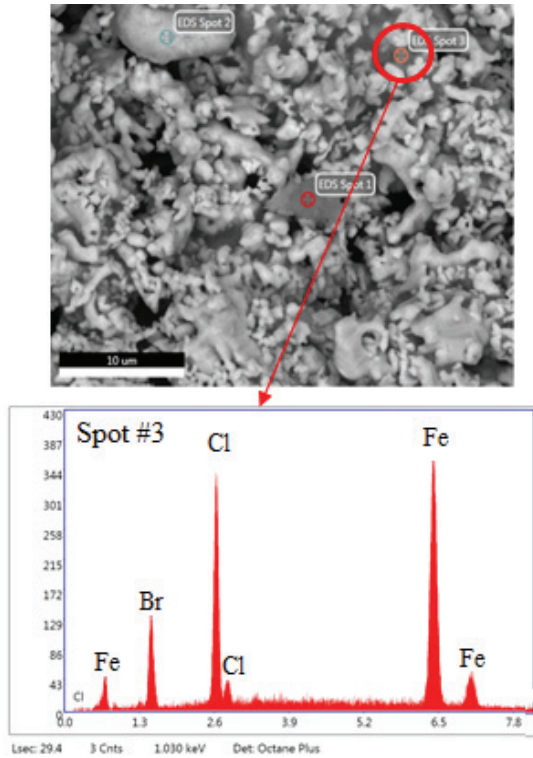


Fig. 12. SEM image and EDS analysis of 13 wt% Li anode after the discharge test.

비용량은 $1,380 \text{ As g}^{-1}$, 이용률은 76%이다. 고체 전해질이 충분히 용융되는 OCV 구간에서 자가 방전에 의한 리튬 손실을 감안하면 88%의 이용률은 리튬 음극의 최적 이용률이라고 볼 수 있다. 또한, 표 3에서 보는 바와 같이 리튬 음극을 적용한 단위 셀의 에너지 밀도는 807.1 Wh l^{-1} 로 Li-Si 음극 단위 셀의 522.2 Wh l^{-1} 에 비해 약 50% 우수함을 알 수 있다. 이는 Li-Si 음극이 리튬 음극과 유사한 성능을 가지기 위해서는 약 3배 정도 두껍게 제작되어야 하며, 이는 궁극적으로 열전지의 출력 특성뿐만 아니라 에너지 밀도를 저하시키는 요인이 된다.

리튬 음극 내의 철 분말 형상 및 리튬 잔존 여부를 확인하기 위해, 그림 12에 리튬 음극 적용 단위 셀의 방전시험 후 미세구조 및 성분분석 결과를 나타내었다. SEM 사진을 살펴보면, 방전 전(그림 4)의 리튬 음극 미세구조와는 많이 다름을 확인할 수 있다. 방전 후에는 미세구조에서 철 분말들이 뭉치는 현상이 나타나는데 이는 방전 중에 철 분말 사이에 존재하였던 리튬이 모두 양극인 FeS_2 쪽으로 이동하여 방전되었음을 보여주는 것이다. 그림 12의 SEM 사진에서 상대적으로 검게 보이는 입

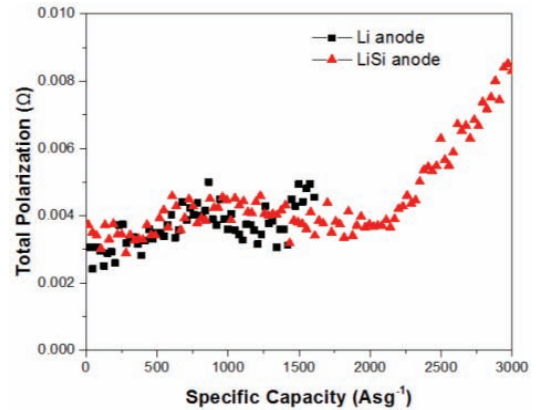


Fig. 13. Total polarization of single cell with Li anode (Li 13 wt%) and Li-Si anode.

자들에서 브롬(Br), 염소(Cl)가 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 통해 확인되었다. 이는 방전 중에 전해질(LiF-LiCl-LiBr) 성분 중 Cl, Br 성분이 이온 상태로 음극 쪽으로 이동함으로써 나타난 결과로 판단된다.

그림 11의 방전시험 결과를 바탕으로 Fujiwara 등 [14]이 발표한 아래 수식 (5)을 사용해 단위 셀의 총저항을 계산한 결과를 그림 13에 나타내었다.

$$R_t = (V_{oc} - V_{cc}) / I \quad (5)$$

R_t : 총저항(total polarization, Ω)

V_{oc} : 개회로전압(open circuit voltage, V)

V_{cc} : 폐회로전압(close circuit voltage, V)

I : 방전전류(A)

그림 13에서 나타난 바와 같이 리튬 음극과 Li-Si 음극을 사용한 단위 셀의 내부저항은 방전 초기에서 first phase 종료($1,364 \text{ As g}^{-1}$)까지 2~4 m Ω 정도의 일정한 저항을 나타내며, 이후에 급격하게 증가하는 경향을 보여 준다. Masset 및 Fujiwara 등이 Li-Si/ FeS_2 열전지의 작동 중 발생하는 내부저항은 양극 FeS_2 의 저항이 상당 부분 차지한다고 발표하였다 [15,16]. 이것은 FeS_2 가 상 변화되는 Z-phase ($\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$) 및 X-phase (Li_2FeS_2) 구간에서 전기전도도가 낮아져 내부저항이 급격하게 증가하여야 하는데, 본 실험 결과에서 리튬 음극과 Li-Si 음극의 내부저항이 유사한 것은 FeS_2 의 충분한 전기화학적 당량으로 전극을 제작하였기 때문인 것으로 판단된다. 방전 말기 저항 증가는 리튬 활물질이 모두 소

모되었을 뿐만 아니라 전극 제조 시 첨가하였던 공용 염인 LiCl-KCl에서 KCl이 전극 내 석출되는 나타나는 현상 때문인 것으로 알려져 있다 [17,18].

4. 결론

본 연구에서는 리튬 함량 변화에 따른 리튬 음극을 제작하였고, 이를 활용하여 단위 셀 방전 시험 중 가압력에 따른 리튬 음극의 전기화학적 특성을 확인하였다. 또한, 전해질 두께에 따른 단위 셀 성능과 기존의 Li-Si 음극과의 성능을 비교하였다.

함량별(13, 15, 17, 20 wt%) 리튬 음극을 적용한 단위 셀 방전시험 결과, 리튬 함량 및 가압력이 증가할수록 철 분말의 지지체 역할 수행 능력이 현저히 저하되고 리튬의 누액량이 증가할 뿐만 아니라 리튬 음극의 변형 등으로 인한 단락이 발생하였다. 리튬 함량 15 wt% 이하의 리튬 음극을 제작하고, 적층 압력을 6 kgf/cm² 이하로 설정하여 열전지를 조립해야 리튬 누액에 의한 단락을 예방할 수 있을 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 설정된 가압력 조건하에서 전해질 두께에 따른 13 wt% 리튬 음극의 방전시험을 통하여 전해질의 두께가 0.85 mm에서 0.6 mm로 감소되더라도 리튬의 누액으로 인한 전극의 단락 및 단위 셀 성능 저하 없이 안정적으로 방전 가능함을 확인하였다. Li-Si 음극과 리튬 음극을 적용한 단위 셀 성능시험 결과에서, 리튬 음극을 사용한 단위 셀은 방전 중에 2.07 V에서 1.83 V까지 안정적인 방전특성을 나타내는 반면 Li-Si 음극을 사용한 단위 셀은 방전시간 중에 Li-Si 상변화로 인해 1.93 V → 1.72 V → 1.65 V로 전압이 단계적으로 낮아짐을 알 수 있었다. 또한, 리튬 음극의 두께가 Li-Si 음극에 비해 3배 정도가 얇음에도 불구하고 출력특성 및 에너지 밀도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 연구 결과들을 토대로 추후에 직경 90 mm 리튬 음극을 적용하여 열전지를 제작하고, 저온 및 고온에서 성능시험을 수행한 후 Li-Si 음극 열전지와 비교할 예정이다. 또한 추가적으로, 응력에 따른 리튬 음극에서 리튬의 유동 및 철 분말의 형상 변형에 따른 전지 성능특성 연구를 진행할 예정이다.

REFERENCES

- [1] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **161**, 1443 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [2] Y. Choi, H. R. Yu, H. Cheong, S. Cho, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 161 (2014). DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2013.1123>
- [3] C. N. Im, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 318 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.5.318>]
- [4] D. E. Reiser, T. D. Xiao, H. Ye, J. Dai, R. A. Guidotti, and F. W. Reinhard, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 279 (1999).
- [5] D. Harney, *Proc. 44th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Las Vegas, USA, 2010) p. 669.
- [6] R. A. Guidotti and P. J. Masset, *J. Power Sources*, **183**, 388 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.090>]
- [7] G. C. Bowser and J. R. Moser, US Patent 3,930,888 (1976).
- [8] D. E. Harney, US Patent 4,221,849 (1980).
- [9] D. Machodo, S. Golan, I. Londner, and E. Jacobsohn, US Patent 7,354,678 (2008).
- [10] J. D. Briscoe, E. Durliat, F. Salver-Disma, and I. Stewart, *Proc. 42th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, USA, 2006) p. 117.
- [11] A. J. Clark, C. Thaler, I. Stewart, and J. Reid, *Proc. 39th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Cherry Hill, USA 2000) p. 21.1-21.22.
- [12] V. Klason and C. M. Lamb, *Handbook of Batteries, 3rd edn.*, ed. by D. Linden, T. B. Reddy (McGraw Hill, New York, 2002) p. 1.
- [13] P. J. Masset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **177**, 595 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>]
- [14] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Power Sources*, **196**, 4012 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>]
- [15] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Power Sources*, **195**, 7691 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.032>]
- [16] P. Masset, S. Schoeffert, J. Y. Poinso, and J. C. Pognet, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A405 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1850861>]
- [17] D. Bernardi and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1309 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2100664>]
- [18] D. Bernardi, E. M. Pawlikowski, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2922 (1988). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2095464>]

ORCID

Hyun-Ki Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-4317-5711>