

열전지용 고에너지 밀도 리튬 음극 제조 및 이의 전기화학적 특성

임채남, 유혜련, 윤현기, 조장현 

국방과학연구소 국방소재/에너지기술센터

Preparation of High Energy Density Lithium Anode for Thermal Batteries and Electrochemical Properties Thereof

Chae-Nam Im, Hye-Ryeon Yu, HyunKi Yoon, and Jang-Hyeon Cho

Defense Materials/Energy Technology Center, Agency of Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received April 8, 2022; Revised April 25, 2022; Accepted May 2, 2022)

Abstract: In order to increase the electrochemical performance of thermal battery anode, LIFT anode having the same weight but a larger lithium content in electrodes was fabricated by mixing lithium, iron and titanium. By applying these electrodes, a single cell and a thermal battery were prepared, and the effect of LIFT anode on electrochemical performance was evaluated. The LIFT-applied single cell presented a better cell performance than LIFe-applied single cell at 500°C and 550°C. The discharge performance of LIFT-applied single cell, which included the operating time (787s), specific capacity (1,683 Asg⁻¹), and electrode utilization (80.7%), was improved collectively compared to the LIFe applied single cell (736s, 1,245 As g⁻¹, and 74.6%) at 500°C. As the discharge progressed, the internal resistance of LIFT anode decreased, because the lithium migration path was formed due to the presence of large titanium particles among iron particles. These results were analyzed in terms of the microstructure of electrode using SEM. Energy density of LIFT-applied single cell also increased by 10% to 142.1 Wh kg⁻¹ compared to that of LIFe-applied single cell (127.4 Wh kg⁻¹). In addition, the LIFT-applied single cell presented a stable discharge performance for 6,500s without a short circuit which could occur by molten lithium under an open circuit voltage condition with a high pressure (4 kgf cm⁻²). As observed in the high temperature thermal battery performance tests, the voltage and specific capacity of LIFT-applied thermal battery are superior to those of LIFe-applied thermal batteries, indicating that the energy density of LIFT-applied thermal batteries should remarkably increase.

Keywords: Lithium anode, Titanium powder, Thermal batteries, Electrochemical property

1. 서론

열전지는 상온에서 비활성 상태로 유지되다가 필요시 활성(activation)화로 인하여 작동되는 비축형 1차 전지이다.

✉ Jang-Hyeon Cho; vb6605di@gmail.com

Copyright ©2022 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.

이는 보관 중 자가 방전이 거의 없어 10년 이상 저장 후에도 사용이 가능하며, 구조적 안정성 및 신뢰성 등으로 인하여 유도무기 전원으로 주로 사용되고 있다 [1,2]. 이러한 열전지를 구성하는 전극(양극/전해질/음극/열원)들은 분말 성형법을 통하여 펠릿형 디스크(disc) 형상으로 제작된다 [3]. 특히, 음극용 Li-Si 합금 재료는 낮은 성형밀도(1.0 g cc⁻¹)로 인하여 열전지 제작 시 음극의 취급 용이성을 위해서는 필요 용량보다 두껍게 설계·제작해야 하는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 미국의 Catalytic

Research Corporation은 철 분말을 바인더로 활용한 리튬 음극 제조방법을 제시하였다 [4,5]. 최근 들어, 임 그룹은 국내 독자적으로 리튬-철 분말 혼합 음극을 제조하고, 리튬 음극의 전기화학적 특성 결과를 발표하였다 [6,7]. 열전지의 음극으로서 순수리튬을 사용할 경우 비용량 및 출력 특성이 향상되지만, 리튬의 낮은 용융점(180°C)으로 인하여 열전지 작동온도(약 500°C)에서 용융 리튬의 누액으로 인한 단락 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 열전지의 성능 및 안전성이 보장되는 조건에서 리튬 함량(13% 이하)을 사용하고 있다 [8]. 만약, 음극내 리튬의 함량을 증가시킬 경우, 음극의 무게를 감소시켜 비용량을 증가시킬 뿐만 아니라 열원의 중량을 감소시킬 수 있기 때문에 궁극적으로는 열전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 함량의 증가는 철 분말과의 혼합을 용이하게 하여 제조 공정 시간을 단축시킬 수 있다. 이러한 장점에도 불구하고, 현 시스템에서 리튬의 함량을 증가시키기에는 명확한 한계가 있다. 리튬 대비 부피가 약 14배 작은 철 분말을 사용하기 때문에 리튬의 1% 함량 증가는 전극 내 리튬의 부피를 획기적으로 상승시켜 리튬 누액으로 인한 안전성을 보장할 수 없다. 뿐만 아니라 혼합 공정에서는 철 분말 외에 리튬과 반응하지 않는다고 알려진 대부분의 금속들은 철 분말보다 무겁거나 가격이 비싸다는 문제점이 있다. 그럼에도 불구하고, 열전지의 에너지 밀도 증가뿐만 아니라 사용 범위의 확장을 위해서라도 리튬의 함량 증가 연구는 반드시 필요하다.

본 논문에서는 리튬의 함량을 증가시키기 위하여 철 분말에 비하여 낮은 밀도를 가지며, 리튬과 반응하지 않는 티타늄을 선정하였다 [9,10]. 리튬/철 전극(Li/Fe:LIFe)의 열전지 설계 시 반영되는 리튬의 중량 및 부피를 참고하여 [그림 1(a)], 전극 내 리튬의 부피는 동일하면서 전극의 중량이 감소할 수 있도록 그림 1(b)와 같이 설계한 후, 리튬, 철, 티타늄을 혼합하여 리튬 전극(Li/Fe/Ti:LIFT)을 제작하였다. 그림 1(b)과 같이 만들어지는 LIFT 전극은 LIFe 전극 대비 중량 감소 효과뿐만 아니라 티타늄으로 인한 전극의 기공 형성으로 전기화학적 특성이 개선된다고 판단된다. 열전지의 환경 조건을 고려하여 500°C 및 550°C에서 LIFT 전극을 적용한 단위 셀 방전성능을 확인하고, LIFe 전극과 전기화학적 성능을 비교하였다. 열전지가 가장 위험한 전류 인가되지 않는 무부하 조건에서 LIFT 전극을 적용한 단위 셀의 안전성을 확인하였다. 또한, LIFT 및 LIFe 전극을 적용한 열전지를 각각 제작하고, 고온에서 방전시험을 수행하여 성능을 비교하였다.

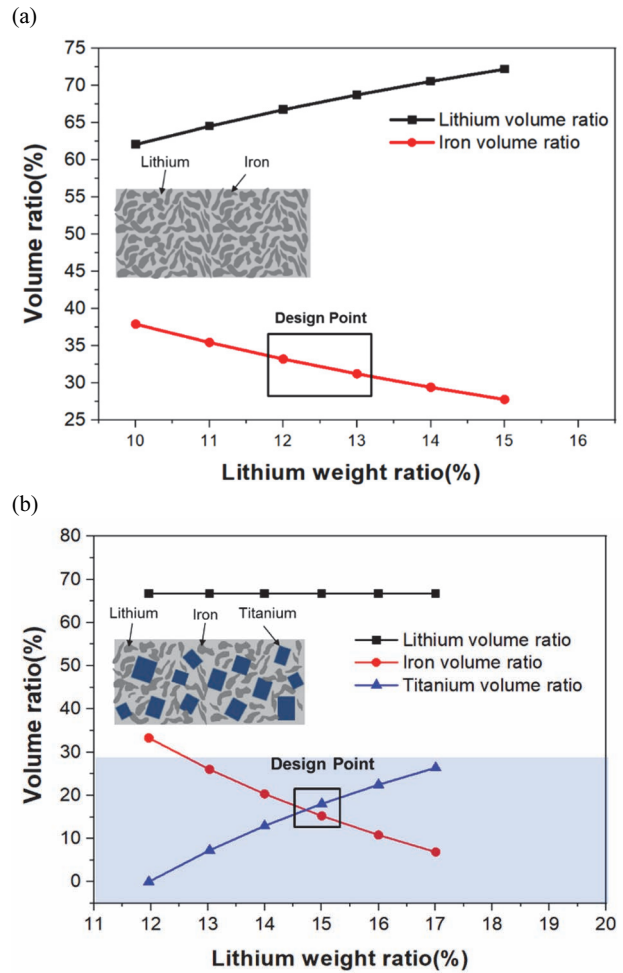


Fig. 1. (a) Li/Fe volume and weight design point of LIFe anode and (b) Li/Fe/Ti volume and weight design point of LIFT anode.

2. 실험 방법

2.1 전극 제조

열전지 음극의 비용량을 증가시키기 위하여 기존 LIFe 전극과 중량 및 부피는 동일하지만 리튬 함량을 증가시킨 LIFT 전극을 설계하여 제작하였고, 전극 설계 내용은 표 1에 나타내었다. LIFe 전극은 12 wt% 리튬(Li, 순도 99.9% 이상)과 88 wt% 철 분말(Fe, 순도 99% 이상, 평균입도 15 μm 이하)을 수분 및 산소 농도가 1 ppm 이하인 글로브박스에서 혼합하였다. 혼합 온도인 350°C 부근에서 리튬의 표면장력은 365.3 dynes cm⁻¹ (400°C)라고 알려져 있다. 리튬에 비해 상대적으로 높은 표면장력을 갖는 철 분말과 용융 리튬은 교반이 쉽지 않기에 물리적인 힘으로 교반을 진행하였다. 철 분말을 5회 이상 분할 투입하였고, 1회 투입

시 약 10분 정도의 교반하였다. LIFT 전극은 리튬 15 wt%, 철 분말 51 wt%, 티타늄 분말 34 wt% (Ti, 순도 99% 이상, 평균입도 25 μm 이하)를 혼합하였다. 철(이론 밀도: 7.87 g cm^{-3})에 비해 큰 부피를 가지고 있는 티타늄(이론 밀도: 4.53 g cm^{-3})을 철과 교차적으로 투입하여 혼합을 진행하였다. 혼합물의 과도한 점도 증가로 인한 악영향을 최소화시키고, 최종 투입 공정에서 철 분말이 첨가되도록 LIFe 전극 혼합의 부피비와 유사하게 티타늄분말을 교차 투입하였다. 혼합 완료 후, 흑연 몰드에 혼합물을 적정량 넣어 프레스로 가압하여 잉곳을 제작하였다. 제작된 잉곳은 0.68 mm 두께로 압연 및 타발하여 리튬 음극을 제조하였고, 리튬과의 반응성이 없는 Fe 컵에 넣어 조립하였다 (그림 2).

Table 1. The physical properties of Li anode.

Contents	Li anode	
	LIFe	LIFT
Li contents (%)	12	15
Li volume (%)	66.7	66.7
Thickness (mm)	0.68	0.68
Density (g/cm^2)	2.98	2.39

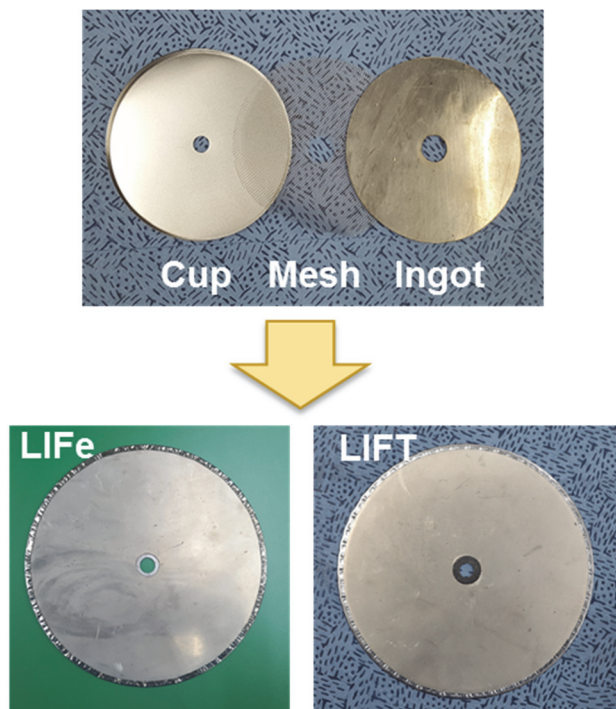


Fig. 2. The photography of LIFe and LIFT.

양극은 평균입도 98.6 μm , 순도 99% 이상의 FeS_2 65.5 wt%, 공용염(LiF-LiCl-LiBr/MgO) 32.5 wt%, Li_2O (순도 97% 이상, Aldrich, 미국) 2.0 wt%를 리튬 음극 대비 전기화학적 당량($\text{Li } 1.5 \text{ mol} / \text{FeS}_2 \text{ 1 mol}$)에 맞도록 혼합한 후, 가압하여 펠릿 형태로 제작하였다. Li_2O 는 양극(FeS_2)의 환원반응 지연으로 인한 전극 셀의 초기 전압 상승을 억제하기 위해 사용하였다. 전해질은 LiF-LiCl-LiBr 공용염과 방전 시 전해질의 용융으로 인한 누액을 방지하기 위한 MgO (순도 99% 이상, Scora, 미국) 바인더를 55:45 wt%로 혼합하고, 가압하여 펠릿 형태로 제작하였다.

2.2 분석 및 성능 시험

전극의 혼합 특성 및 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 방전시험 전·후 리튬 음극의 표면을 SEM (scanning electron microscopy, Philips)으로 관찰하였다. 열전지는 발열체인 열원(Fe/KClO_4)으로 인하여 작동 초기에 내부 온도가 500°C 부근까지 상승하므로 단위 셀의 범위를 열원까지 포함하여야 한다. 다만, 전극의 전기화학적 특성을 평가할 때 열전지의 내부를 동일하게 모사하기가 매우 제한적이다. 따라서, 열원을 제외한 단위 셀(음극, 양극, 전해질, stainless steel 집전체 및 계측 단자 집전체)을 그림 3과 같이 구성하여 500°C 이상 작동 가능한 프레스를 사용하여 방전시험을 실시하였다. 단위 셀은 방전시험기의 고온/가압 프레스에 삽입한 후, 고체전해질의 용융뿐만 아니라 리튬의 누액 특성을 확인하고자 주어진 온도조건에서 200초 동안 개회로전압(open circuit voltage, OCV) 구간을 유지하였다. 단위 셀에 적용되는 압력은 열전지 제작 시에 사용되는 압력과 유사하도록 4 kgf cm^{-2} 로 인가하였다 [8]. 내부 저항 계산이 용이하도록 OCV 구간이 포함된 연속 펄스(0.4 A cm^{-2} -60초, 0 A cm^{-2} -5초) 방전을 진행하였다. 또한 이러한 시편 제작 및 단위 셀 방전시험은 수분과의 반응을 최소화하기 위해 상대습도가 3% 미만인 드라이룸에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 리튬 음극 미세구조 분석

철 분말과 티타늄 분말 원재료와 제조된 LIFe 및 LIFT 전극의 미세구조를 그림 4에 나타내었다. 리튬 음극 내에서의 리튬과 금속 분말의 형상을 명확히 구분하기 위해 BSE (back scattered electron) 분석을 병행하였다.

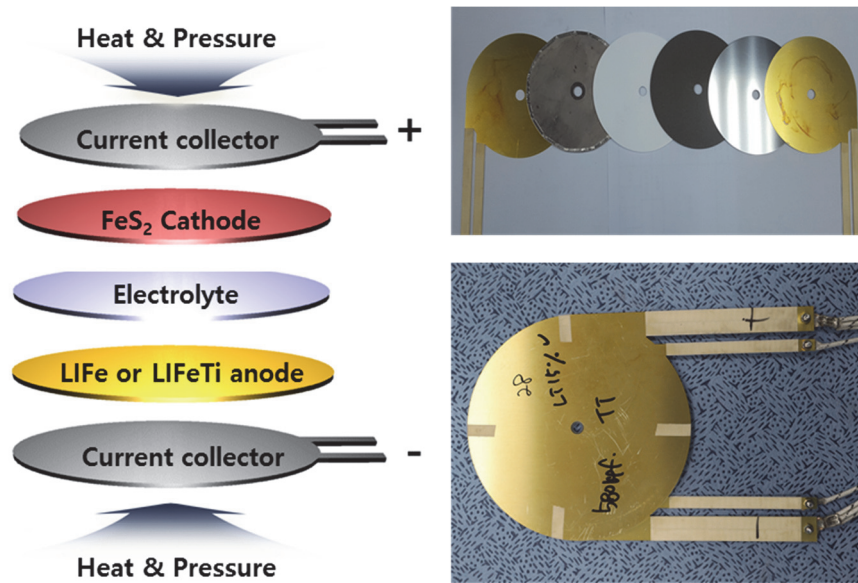


Fig. 3. Thermal single cell test assembly.

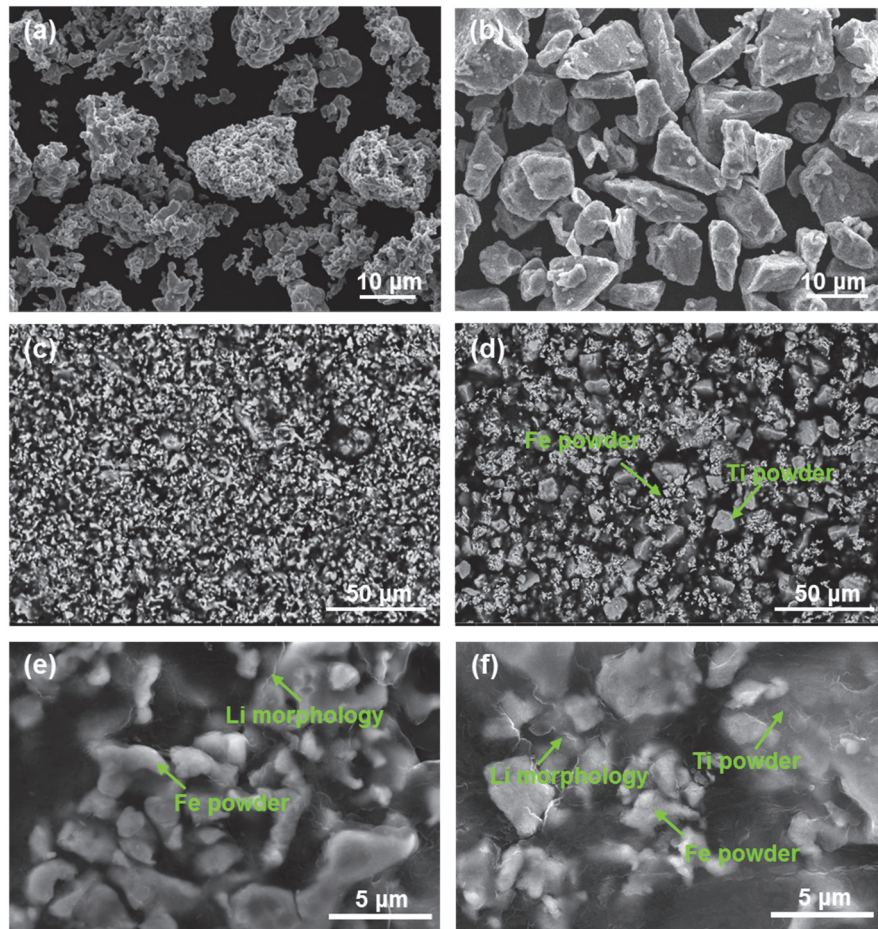


Fig. 4. (a) SEM image of Fe powder, (b) Ti powder, (c) BSE image of LFe anode, (d) LIFT anode (bright area: Fe, dark area: Li), (e) SEM image of LFe anode (lithium morphology), and (f) LIFT anode.

그림 4(a)의 철 분말은 2 μm 이하의 입자들이 뭉쳐 형성된 군집체 분말(약 10 μm)로 구성되어 있으며, 리튬과의 혼합 과정에서 뭉쳐 형성된 철 분말 군집체가 전단 응력에 의해 2 μm 이하로 와해되면서 그림 4(c)와 같이 크고 작은 철 분말 입자들이 불규칙하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 그림 4(e)에서 철 분말 사이에 균일하게 분포된 리튬 모폴로지가 확인됨에 따라 그림 4(c)의 공극들은 리튬으로 채워져 있다고 판단할 수 있다. 그림 4(f)를 보면, 그림 4(c)의 LIFT 전극의 공극은 리튬이 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 티타늄 분말은 전극의 중량 감소를 통한 에너지 밀도의 향상뿐만 아니라 그림 4(c)와 같이 형성된 리튬 음극에서 방전 중 리튬의 이동통로를 확보하고 성능을 개선하기 위하여 그림 4(b)처럼 10 μm 이상의 불규칙한 입자를 갖도록 하였다. 구형의 입자는 리튬과의 혼합시간이 단축되지만 방전 중 압력에 의한 리튬 누액 현상을 실험으로 확인한

후, 불규칙한 입자를 선정하였다. 그림 4(d) LIFT 전극의 미세구조에서 작은 입자의 철 분말에 대비 큰 입자를 가진 티타늄 분말이 명확하게 확인되며, LIFT 전극이 LIFe 전극 4(c)의 미세구조에 비해 상대적으로 많은 공극을 포함하고 있음을 알 수 있다. 앞서 언급한 공극은 전극 방전 시 리튬이 양극으로 이동하여 소모되기 때문에 남아 있는 분말 사이에 공간을 의미하며, 이러한 공극은 방전 전에 리튬이 채우고 있는 부분을 의미한다. 단위 셀 방전 시 LIFe 전극에 비하여 높은 공극률을 가지는 LIFT 전극의 리튬 이동통로가 확보되기에 저항 감소로 인한 성능 향상을 예측할 수 있다.

3.2 500°C 단위 셀 방전특성

LIFT 및 LIFe 전극을 적용한 500°C 단위 셀 방전시험 결과와 펄스구간의 내부저항을 그림 5와 표 2에 나타내었다.

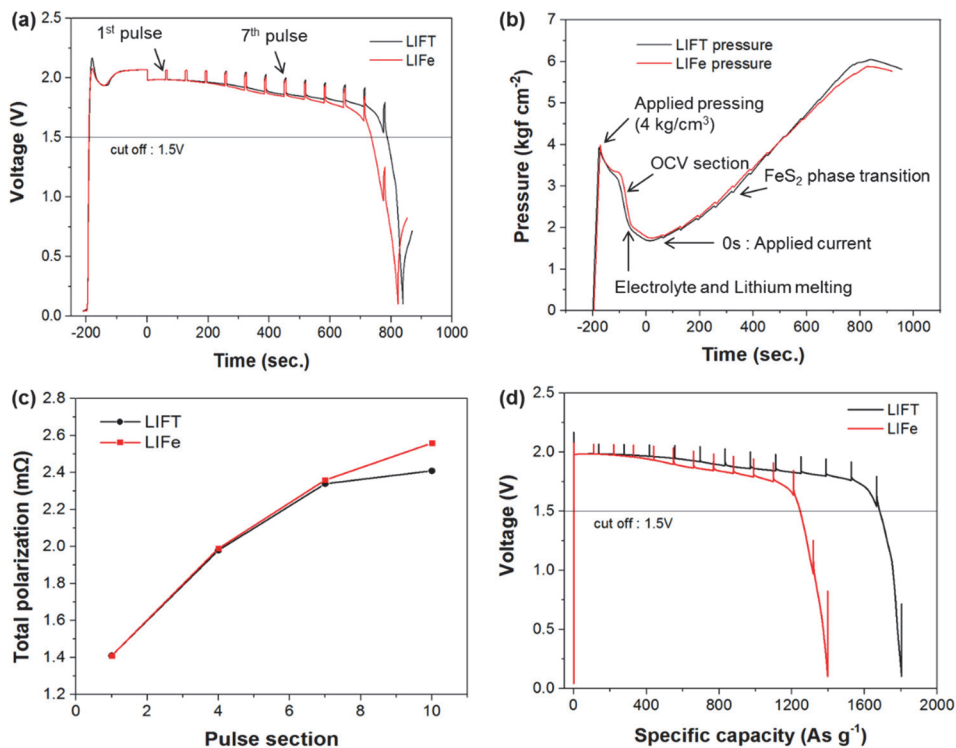


Fig. 5. Discharge performance of LIFT and LIFe anode single cell at 500°C (a) time graph, (b) pressure graph, (c) total polarization, and (d) specific capacity.

Table 2. The electrochemical performance of LIFT and LIFe electrode at 500°C.

Electrode	OCV (V)	Operation time (s)	Specific capacity (As g ⁻¹)	Single cell energy density (Wh kg ⁻¹)
LIFT	2.07	787	1,683	142.1
LIFe	2.07	736	1,245	127.4

그림 5(b)처럼 압력이 가해지면 그림 5(a)와 같이 전극의 전위가 발생하며, 최종 압력(4 kg cm⁻³)에 도달한 후 전해질 및 리튬이 용융되면서 약 1.7 kg cm⁻³까지 압력이 감소함을 확인할 수 있다. 이때, 단위 셀은 온도 상승 구간으로 전위가 낮아지면서 열전달이 완료되어 단위셀이 500°C에 이르면 OCV (2.07 V)를 회복하게 된다. 압력이 인가되는 약 200초 동안의 초기 거동 구간에서 단락으로 인한 급격한 전압 하락이 없으며, 전극 내 리튬 누액은 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 그림 5(b)에서처럼 전류가 인가되면 음극 내 리튬이 양극으로 이동하게 되면서 양극에서는 FeS₂의 상변화에 따라 압력이 지속적으로 증가하게 된다. 이는, 동일한 양의 리튬을 사용하여 전극을 제조하였기 때문에 최종 방전시간(0 V)은 유사하지만 각 전극의 저항 차이에 따라 방전 말기의 500초 이후부터는 전압 편차가 나타남을 확인할 수 있다. 이러한 전압 편차로 인하여 1.5 V (cut off)를 기준으로 LIFT 전극의 작동시간이 787 초로 LIFe의 736초보다 약 50 초 이상 증가함을 확인할 수 있다. 그림 5(a)의 단위 셀 방전시험 결과를 바탕으로 아래 식 (1)을 사용해 내부저항을 계산한 결과를 그림 5(c)에 나타내었다. 그림 5(c)에서도 각 전극의 초기 저항 1.4 mΩ으로 유사하지만, 방전말기 구간인 7번째 펄스구간부터 저항의 편차가 발생하며 이후 급격한 차이를 보임을 확인할 수 있다. LIFe 전극에 비해 상대적으로 공극률이 높은 LIFT 전극에서 방전 시간이 경과할수록 이온 이동이 원활하며 이에 따라 내부저항이 감소하면서 성능이 향상되므로 유추할 수 있다. 이는 방전 후 각 전극의 미세구조를 관찰한 그림 6에서도 설명할 수 있다. 그림 6(a) LIFe 전극은 방전 후 입자가 작은 철 분말들이 서로 응집되어 있으며, 그림 6(b)의 LIFT 전극에서는 방전 후 철 분말들이 서로 응집되지만 상대적으로 입자가 큰 티타늄 분말들이 응집된 철 분말들 사이에 존재하면서 공극을 형성함을 확인할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 방전이 진행될수록 공극률이 높은 LIFT 전극의 이온 이동이 원활함을 그림 6(b)를 통해 유추할 수 있다.

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

- R_t : 총저항(total polarization, Ω)
- V_{oc} : 개회로전압(open circuit voltage, V)
- V_{cc} : 폐회로전압(close circuit voltage, V)
- I : 방전전류(A)

Guidotti 등이 발표한 연구 결과에 따르면 열전지는 주로 전기전도도가 좋고, 내부저항이 낮은 1 mol의 FeS₂가 1.5 mol의 리튬과 반응하여 Li₃Fe₂S₄(Z-phase)로 변환되는 구간까지만 사용하는 것으로 알려져 있다 [11]. 본 실험

에서는 상변화가 없는 음극에 대한 영향만을 고려하여 리튬 부족으로 인한 방전이 종료되도록 리튬 1 mol 대비 FeS₂ 1 mol로 전극을 설계하였다. 이때, 12% 리튬을 포함하는 LiFe 전극의 이론 비용량은 1,668 As g⁻¹ (0 V 기준)이며, 15% 리튬의 LIFT 전극은 2,085 As g⁻¹ (0 V)의 이론 비용량을 가진다. 그림 5(a)의 방전시험 결과를 바탕으로 계산한 LIFT와 LIFe 전극의 비용량 결과를 그림 5(d)에 나타내었다. 표 2를 참조하면, 방전특성에서 안정적인 전압 공급이 가능한 1.5 V를 기준으로 LIFT 전극은 1,683 As g⁻¹ (이용률 80.7%)의 비용량을 나타내며, LIFe 전극의 1,245 As g⁻¹ (이용률 74.6%)에 비해 약 25% 성능 향상뿐만 아니라 내부저항 감소로 이용률도 우수함을 확인할 수 있다. 단위 셀 전체의 에너지 밀도에서도 LIFT 전극은 142.1 Wh kg⁻¹로 LIFe 전극 127.4 Wh kg⁻¹에 비해 약 10% 증가함을 알 수 있다.

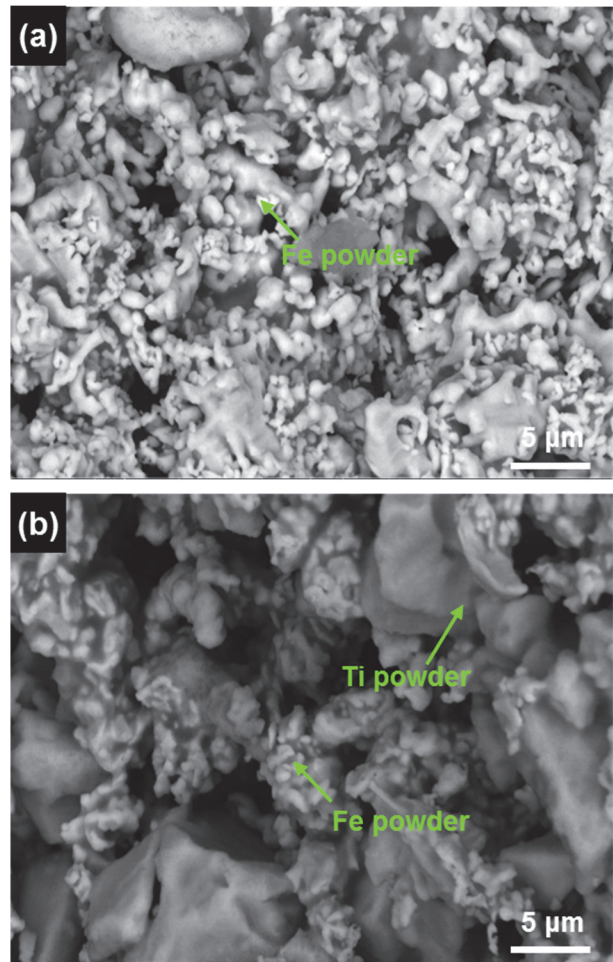


Fig. 6. SEM image of (a) LIFe anode and (b) LIFT anode after discharge.

3.3 550°C 단위 셀 방전 특성

각 전극을 적용한 550°C 단위 셀 방전시험 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)를 보면, 온도가 증가함에 따라 500°C OCV보다는 높은 2.08 V가 계속되었다 [7]. 그림 7(b)의 압력 변화를 보면, 최종압력 도달 후 압력 감소는 그림 5(b)의 500°C와 유사하지만, 전류가 인가되는 0초 시점에서 1.5 kgf cm⁻²로 온도 상승에 따라 500°C보다 압력 감소폭이 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 방전 종료 시점인 약 800초 부근에서 550°C의 압력은 5.2 kgf cm⁻²이며, 500°C 압력은 5.8 kgf cm⁻²으로 500°C에 비해 0.5 kgf cm⁻² 이상 낮은 값을 보였다. 온도가 상승에 따라 이온 이동이 원활해지면서 양극의 반응면적이 증가하고, 이와 반대로는 FeS₂의 분해로 인하여 작동시간이 단축되기 때문으로 판단된다. 그림 7(a)를 보면, LIFT 전극 방전 시험 시 압력이 인가되는 시점에서 압력 프레스 오류로 인한 미동작으로 인하여 0 V까지 전압이 하강함이 나타났다. OCV 조건으로 압력이 인가되는 200초 동안의 초기 거동 구간에서 단락으로 인한 리튬 누액은 발생하지 않았으며, 최종 방전

시간(0 V)은 800초로 동일하나 1.5 V를 기준으로는 LIFT의 작동시간이 762초로 LIFe의 724초 대비 약 40초 향상됨을 확인할 수 있다. 그림 7(c)의 각 전극의 내부저항을 보면 초기에는 1.1 mΩ으로 동일하지만, 방전말기 7번째 펄스 구간 이후 저항의 편차가 발생하기 시작함을 확인할 수 있다. 온도 증가에 의한 전압 상승뿐만 아니라 전해질의 이온전도도 증가로 그림 5(c)의 500°C의 내부저항보다는 방전 초기 0.2 mΩ 이상 감소하고 방전이 경과할수록 큰 폭으로 저항이 감소함을 확인할 수 있다. 그림 7(d)의 각 전극의 비용량 결과를 보면, LIFT는 1,634 As g⁻¹ (이용률 78.4%)로 LIFe 전극의 1,236 As g⁻¹ (이용률 74.1%)에 비해 증가함을 확인할 수 있다. 500°C 시험 결과에 비해 낮은 비용량과 작동시간 감소는 양극의 FeS₂가 500°C 이상에서 식 (2)와 같이 분해되면서 발생한 S⁻가 Li과 반응하여 Li₂S를 형성하면서 리튬의 활물질 양을 감소시켰기 때문으로 판단된다 [7,12].

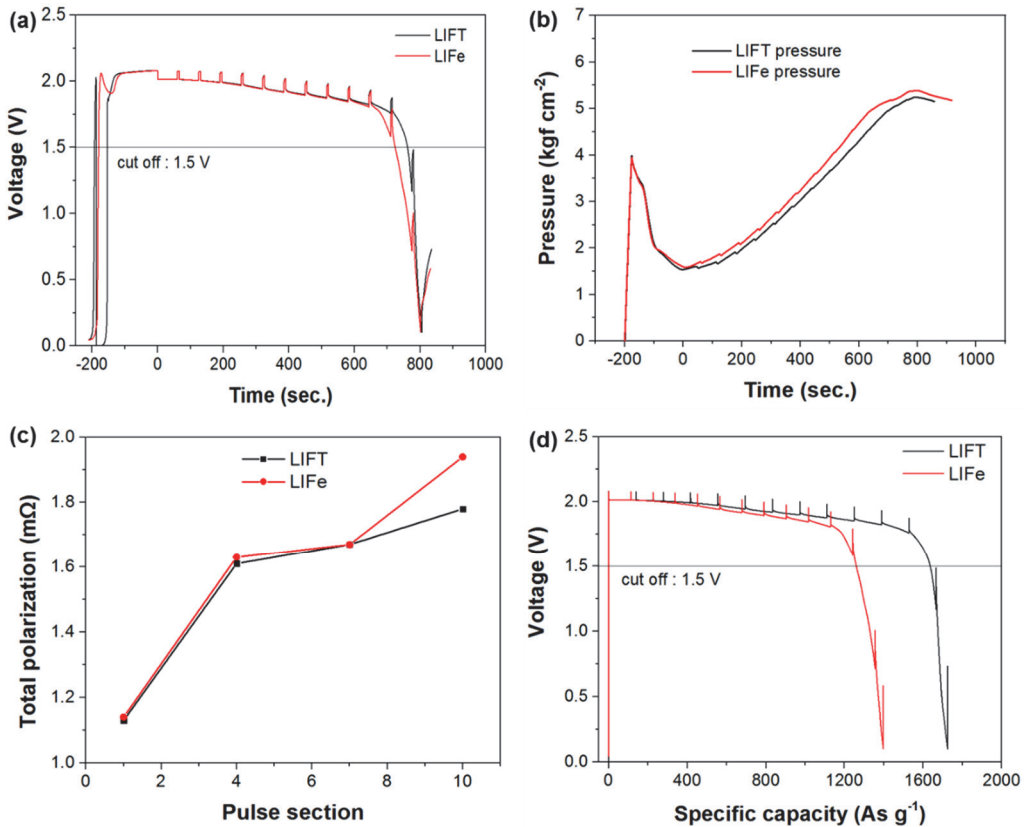
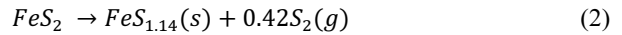


Fig. 7. Discharge performance of LIFT and LIFe anode single cell at 550°C, (a) time graph, (b) pressure graph, (c) total polarization, and (d) specific capacity.

3.4 LIFT의 OCV 특성

LIFT 전극의 500°C/550°C도 방전시험 결과에서 200초 동안 OCV 조건에서 리튬의 누액 없이 안정적으로 작동됨을 확인하였다. 열전지 OCV 상황에서 리튬의 누액은 단락을 유발하고 심할 경우 폭발을 초래하게 된다. 따라서, 위의 방전시험 결과를 재확인하고, 열전지의 안정성을 확인하기 위하여 500°C, 4 kgf cm⁻²의 OCV 조건에서 LIFT 전극의 실험을 진행하였고 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 압력이 인가되는 시점의 초기 전압 특성과 리튬이 용융된 후 나타나는 OCV 전압도 2.068 V로 500°C 시험 결과와 유사함을 알 수 있다. 5,000초까지 2.02 V를 나타내며, 5,300초부터 5,900초까지 전압이 서서히 감소하고, 5,900초 이후에 급격한 전압 강하가 시작됨을 확인할 수 있다. 5,900초 이후 전압 하락의 원인을 파악하고자, 6,200초에서 압력을 해제한 후, 재인가하였다. 압력 재인가 후에도 1.4 V에서 전압이 하락함을 볼 때, 5,300초 부근에서 전압 강하의 시작은 LIFT 전극의 리튬 고갈의 영향을 볼 수 있다.

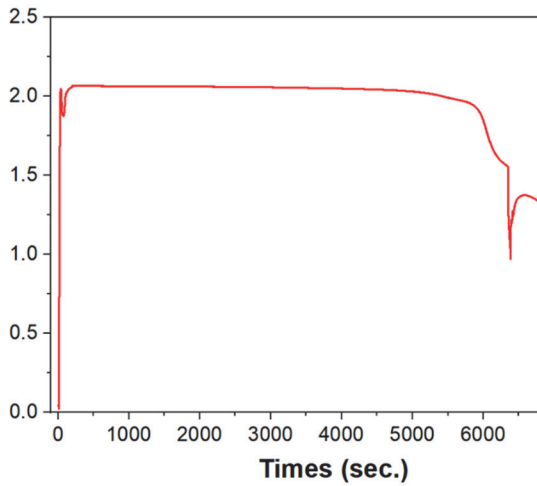


Fig. 8. Discharge performance of open-circuit voltage with LIFT single cell under 4 kgf cm⁻².

3.5 열전지 성능시험

본 실험에서 사용된 LIFT 전극의 단위 셀 성능시험 및 OCV 시험 결과를 통하여 전극의 성능과 안전성을 확인하였고, 이를 바탕으로 LIFT 전극과 LIFe 전극을 적용하여 각각 26셀을 적층한 후, 4 kgf cm⁻² 압력으로 열전지를 제작하였다. 열전지 환경온도 조건을 고려하여 63°C에서 24시간 저장 후 0.3 A cm⁻²의 전류밀도로 열전지 방전시험을 수행하였고, 그 결과를 그림 9 및 표 3에 나타내었다. 시험에

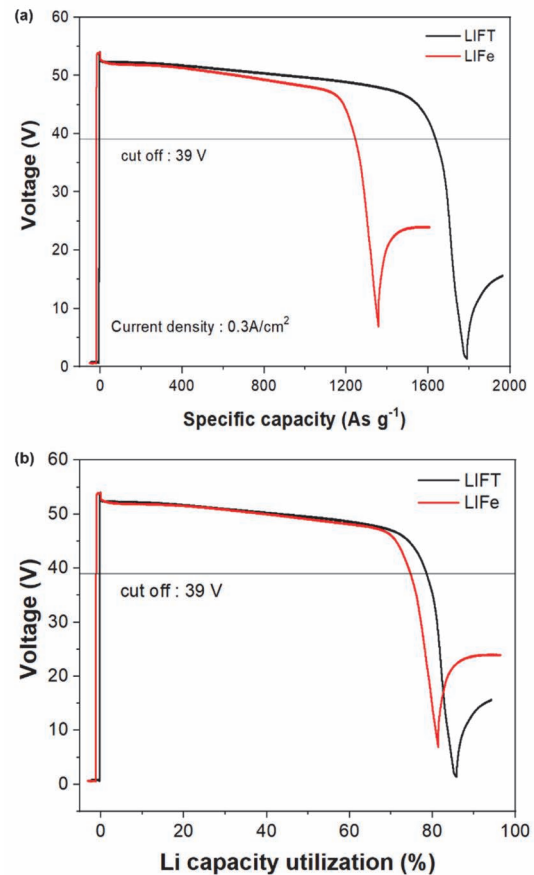


Fig. 9. Discharge performance of LIFT and LIFe anode thermal battery at 63°C.

Table 3. Discharge results of LIFT and LIFe thermal batteries at 63°C.

Thermal battery type	OCV (V)	Specific capacity (As g ⁻¹)	Li utilization (%)	Energy density (Wh kg ⁻¹)
LIFT	539	1,640	78.7	85.3
LIFe	53.9	1,243	74.5	80.2

* Cut off : 39 V

사용된 열전지는 작동시간을 보장하고, 리튬 누액 시 리튬이 흡수되어 안전성을 강화할 수 있도록 단열재가 단위 셀 스택을 감싸는 구조로 제작하였다. 그림 9(a)에 나타난 바와 같이, LIFT 전극 및 LiFe 전극을 적용한 열전지의 OCV는 53.9 V로 단위 셀로 환산하면 약 2.073 V로 측정되었다. 고온 방전시험임에도 불구하고, 전지의 OCV가 550°C 단위 셀 방전시험보다 낮은 원인은 전지 내부의 열원 초기 피크 온도가 낮고, 초기 OCV 구간이 짧아 설계된 열량이 반영되지 않았다고 판단된다. 두 종류의 전지 모두 전류가 인가되는 시점에 전압 하락 폭이 유사함을 보이고 전압의 특이사항이 없음을 볼 때, 리튬의 누액 없이 안정적으로 작동함을 알 수 있다. 또한, 전압이 서서히 감소하다가 리튬이 고갈되는 시점에서 전압이 급격하게 하락하는 현상도 단위 셀 시험결과와 유사함을 확인할 수 있다.

표 3에 나타낸 바와 같이, 39 V (cut off)를 기준으로 LIFT 전극 적용 열전지의 비용량은 1,640 As g⁻¹ (이용률 78.7%)으로 LiFe 전지의 1,243 As g⁻¹ (이용률 74.5%) 대비 약 20% 이상 증가함을 알 수 있다 [그림 9(b)]. 비용량 및 이용률을 볼 때, 시간이 경과되면서 내부 열이 증가하였고, 이에 따라 550°C 단위 셀 시험결과와 유사함을 확인할 수 있다. 전지 전압과 이용률의 차이는 앞서 설명한 바와 같이, 방전이 경과할수록 LIFT 전극의 공극률로 인하여 리튬의 원활한 이동통로를 형성하기 때문으로 추측된다. 또한, LIFT 전극 적용 열전지와 LiFe 전극 적용 열전지의 에너지 밀도는 각각 85.3 Wh kg⁻¹, 80.2 Wh kg⁻¹로 LIFT 전극을 적용한 열전지의 에너지 밀도가 증가함을 알 수 있다. LIFT 전극은 LiFe 전극 대비 동등한 안전성을 보장하면서, 더 많은 리튬을 함유하도록 제작할 수 있기에 전극의 중량을 감소시킬 뿐만 아니라 이로 인해 열원의 두께 및 중량도 일정 부분 감소시킬 수 있다. 이에 따라 LIFT 열전지의 방전말기의 출력특성과 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 열전지 음극의 성능 향상을 위하여 리튬, 철, 티타늄을 혼합하여 LIFT 전극을 제작하였고, 미세구조 분석, 단위 셀 성능평가 및 열전지 방전시험을 통한 전기화학 특성 분석하였다. 500°C 및 550°C에서 방전시험을 진행한 결과, LiFe 전극보다 상대적으로 공극률이 높은 LIFT 전극이 방전이 진행될수록 리튬의 이동을 원활하게 함으로써, 내부저항이 감소하고 성능이 향상됨을 미세구

조 분석을 통하여 확인하였다. 리튬의 누액 특성을 확인하기 위한 OCV 시험에서도 약 6,500초 이상 동안 리튬의 누액 없이 안정적으로 작동하였다. 이러한 특성으로 LIFT 전극의 비용량 및 에너지 밀도가 LiFe 전극에 비해 우수함을 확인할 수 있었다. 각 전극을 적용한 열전지 방전시험 결과에서도, 39 V (cut off)를 기준으로 LIFT 전지의 비용량 1,640 As g⁻¹, 에너지 밀도 85.3 Wh kg⁻¹로 LiFe 전지의 1,243 As g⁻¹, 80.2 Wh kg⁻¹에 비해 우수함을 확인하였다.

ORCID

Jang-Hyeon Cho

<https://orcid.org/0000-0003-0832-6323>

REFERENCES

- [1] Y. Choi, S. Cho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3584 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.052>]
- [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] D. E. Reiser, T. D. Xiao, H. Ye, J. Dai, R. A. Guidotti, and F. W. Reinhardt, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 279 (1999).
- [4] G. C. Borsier and J. R. Moser, Molten Metal Anode, US patent 3,930,888 (1976).
- [5] D. E. Harney, Iron-Lithium Anode for Thermal Batteries and Thermal Batteries Made Therefrom, US patent 4,221,849 (1979).
- [6] C. N. Im, H. K. Yoon, T. Y. Ahn, J. S. Yeo, S. H. Ha, H. R. Yu, S. S. Baek, and J. H. Cho, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 696 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2018.1048>]
- [7] C. N. Im, C. H. Choi, H. R. Yu, T. Y. Ahn, H. K. Yoon, J. S. Yeo, and J. H. Cho, *Batteries Supercaps*, **4**, 304 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202000211>]
- [8] C. N. Im, T. Y. Ahn, H. R. Yu, S. H. Ha, J. S. Yeo, J. H. Cho, and H. K. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 165 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.2.165>]
- [9] J. Wang, H. Wang, J. Xie, A. Yang, A. Pei, C. L. Wu, F. Shi, Y. Liu, D. Lin, Y. Gong, and Y. Gui, *Energy Storage Mater.*, **14**, 345 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.021>]
- [10] S. H. Wang, J. Yue, W. Dong, T. T. Zuo, J. Y. Li, X. Liu, X. D. Zhang, L. Liu, J. L. Shi, Y. X. Yin, and Y. G. Guo, *Nat. Commun.*, **10**, 4930 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12938-4>]
- [11] P. J. Masset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **177**, 595 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>]
- [12] D. Bernardi and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1309 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2100664>]