

GNP 방법에 의한 Thermal Battery용 양극 재료 CaCrO_4 분말 합성 및 $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ 전지계의 전기 화학적인 특성 평가

이현주* · 김영석 · 김선재 · 이창규 · 김흥희 · 김길무*

*충남대학교 재료공학과
한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀
(2000년 12월 9일 접수)

Synthesis of CaCrO_4 Powders for the Cathode Material of Thermal Battery by GNP and Electrochemical Properties of $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ Thermal Battery System

Hyun-Ju Lee*, Young-Suk Kim, Sun-Jae Kim, Chang Kyu Rhee, Whung Whoe Kim and Gil-Moo Kim*

*Department of Materials Science and Engineering, Chungnam Univ., Taejon, 305-764, Korea
Advanced Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong, 305-600, Korea
(Received December 9, 2000)

초 록

$\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ 열 전지계의 양극재료로서 BCT(Body-Centered Tetragonal) 결정구조를 갖는 CaCrO_4 분말을 GNP로 합성하고, SEM, TEM, XRD를 이용하여 그 미세구조를 분석하였다. GNP 공정에 의한 CaCrO_4 분말은 단일상으로 0.5 μm 이하의 입자 크기를 가지며 균일하게 분포한 반면, 기존의 분말 혼합법은 높은 하소 온도 및 장시간의 하소 조건을 필요하므로 미세한 분말 합성이 어렵고 pellet 형태로 만들었을 때 GNP 분말에 비해 비표면적이 현저하게 작기 때문에 전극 재료로써 유리하지 못하다. $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ 계의 전기 화학적인 특성을 평가해 본 결과 전지셀을 $\text{Ca/DEB(LiCl-KCl+CaCrO}_4+\text{SiO}_2)$ 와 같은 DEB 형태로 만들었을 때 600°C의 온도에서 2.0 V 이상(<100 mA/cm^2)의 안정한 전압이 5분 이상 유지되었다. 그러나 3층 전극 셀($\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$)에서는 동일한 온도에서 2.0 V 이상(<100 mA/cm^2)의 전압이 7분 이상 유지되었으나 불안정한 전압 변동 및 낮은 peak voltage로 인해 DEB 셀의 전지 특성이 더 우수한 것으로 생각된다. 양극 재료의 제조 방법의 관점에서 볼 때, 동일한 DEB(Depolarizer : Electrolyte : Binder=25 : 70 : 5 wt%) 조성의 셀 구성시, GNP 분말은 분말 혼합법에 의한 분말보다 반응 표면적이 훨씬 크기 때문에 GNP 양극 활 물질의 DEB 셀에서의 전지 수명이 더 길었다.

ABSTRACT

The CaCrO_4 powders with BCT(Body-Centered Tetragonal) crystal structure as the cathode material of $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ of thermal battery system were synthesized by GNP and their microstructures were analyzed using scanning electron microscope, transmission electron microscope, and X-ray diffractometer. The CaCrO_4 powders produced by GNP were distributed uniformly with 0.5 μm of size of one phase, while the CaCrO_4 powders produced by present technology(mechanical method) could not be appropriate as an electrode material because of their small surface area due to high temperature and long time for calcination. The results of electrochemical properties of $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ system were following: when the cell was composed of DEB type in the forms of $\text{Ca/DEB(LiCl-KCl+CaCrO}_4+\text{SiO}_2)$, the voltage above 2.0 V(<100 mA/cm^2) was maintained stably for 5 min at 600°C. But in the 3 layer pellet type cell($\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$), the voltage above 2.0 V(<100 mA/cm^2) was maintained for 7 min at the same temperature with intermittent cell short(noise) and lower peak voltage. Therefore, DEB type cell is considered to be superior to 3 layer pellet type cell in battery characteristics. In view of manufacturing process for a cathode material, DEB cell with GNP cathodic active material has long battery life, because CaCrO_4 powders produced by GNP have larger reaction surface area than powders by mechanical method have, when the DEB cell was composed of equal amount of composition(25 wt% of depolarizer: 70 wt% of electrolyte: 5 wt% of binder).

Key words : CaCrO_4 , GNP, Mechanical method, DEB, 3 layer pellet type cell

1. 서 론

이므로 평상시에는 작동되지 않다가 열에 의해 전해질이 용융되면 양극과 음극에서의 전기 화학 반응에 의해 전지가 열 전지는 전해질이 상온에서는 이온 전도성이 없는 고체 · 활성화되는 단위소자이며, 군사용 · 항공우주산업 분야 및

위급시 비상 전원으로 사용되는 1차 전지이다. 1940년대에 발명되어 초기에는 유도 무기 체제와 같은 군사용 무기로 널리 사용되었으나 최근에는 비상시 전기 공급을 위한 전원으로 개발되어 일부 상용화가 이루어졌으며, 현재 미국을 비롯한 여러 선진국에서는 전지 성능 향상을 위한 다양한 조립 기술이 현저하게 발달되어있다.¹⁾ 그러나 우리나라의 경우 2차 전지에 비해 열 활성화 전지 같은 특수 1차 전지에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄계는 현재 많이 사용되고 있는 Li/LiCl-KCl/FeS₂계와 더불어 대표적인 열 전지 계라고 할 수 있다. Li 전지계의 경우 방전 수명이 길고 전류 및 에너지 밀도가 크기 때문에 장시간동안 고출력을 요하는 전지 제품에는 유용하지만, Li 금속은 공기중에서 산화되기 쉽고 흡습성이 커서 보관이 까다롭고 위험하다. 또한 FeS₂ 양극 물질은 Li에 대한 전위가 약 1.6 V로 낮고 전지 작동 온도(450~600°C)에서 열적으로 안정하지 못하므로 온도의 제약이 있다. 반면, 2.5 V 이상의 높은 초기 전압과 셀 구조가 비교적 간단한 Ca 전지계에서 음극 물질인 Ca은 산화·환원 전위가 높고 단순한 환경만 피하면 과도한 산화를 방지할 수 있으므로 다루기가 쉽고 제작 단가가 저렴하여 경제적이다,²⁾ 양극의 CaCrO₄ 분말은 최근 다성분 산화물 분말 제조에 적용되고 있는 GNP(Glycine Nitrate Process) 방법을 사용하여 손쉽게 제조할 수 있다. 산화제(oxidizer)와 연료(fuel)의 산화 및 환원의 원자가수를 이용한 수학적 계산을 통해 글리신과 금속 질산염의 화학 양론비율을 조절하는 GNP 공정은 분말 합성 후에도 분말 조성의 변화가 거의 없으므로 단일 상의 CaCrO₄ 분말을 쉽게 얻을 수 있다.³⁻¹⁰⁾ 따라서 높은 하소 온도와 장시간이 소요되는 기존의 분말 혼합 공정보다는 미세한 분말 합성이 가능한 GNP 방법으로 비표면적이 큰 전극 재료를 제조함으로써 전지 특성이 더 우수할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구는 자발적인 연소 합성법(GNP)을 이용하여 양극의 CaCrO₄ 미세 분말을 합성하고, 기존 공정(분말 혼합법)으로 얻은 분말과의 특성 비교를 통해 전극 재료로서의 적합성을 평가하고, 이를 Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄ 전지계에 적용하여 전기 화학적인 특성을 평가함으로써 열 활성화 전지 제작의 기반 기술을 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 전극 재료

Ca granules를 Ar 분위기에서 용융(m.p 838°C)시켜 직경 10 mm의 봉 형태로 가공한 다음 두께를 2.5 mm로 절단한 후 압연하여(Φ: 15, t: 1 mm) 음극으로 사용하였다. 실험에 사용된 전해질은 용점이 비교적 낮은 LiCl-KCl 공융 혼합물이며, LiCl과 KCl 분말을 공정 비율(58:42 mol%)로 혼합하여 장시간동안 milling한 후, 450°C에서 용융시킨

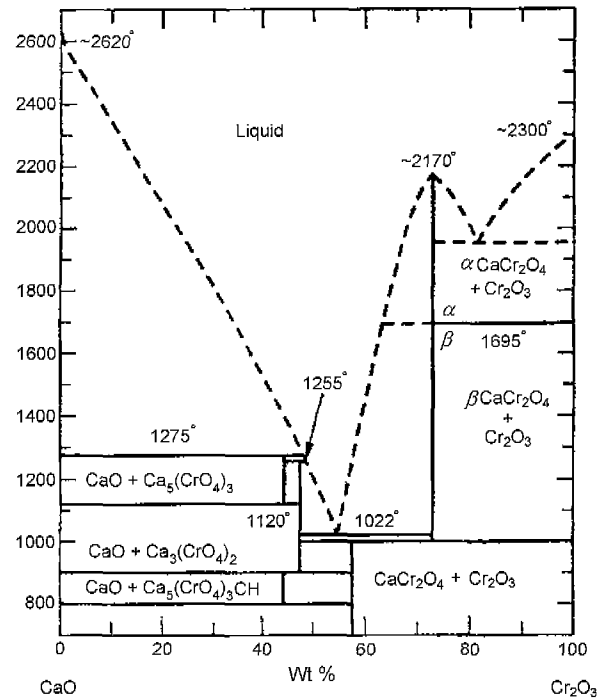


Fig. 1. Phase diagram of CaO-Cr₂O₃ system.

다음 냉각시켜 분말로 만들었다. 양극은 분말 혼합법(mechanical mixing method)과 GNP(glycine nitrate process)를 이용하여 각각 제조하였다. Fig. 1을 보면 단일 조성의 높은 하소 온도에서 단일상의 CaCrO₄가 형성되므로, 분말 혼합법의 경우 900°C 이상의 높은 하소 온도에서 단일상의 분말이 형성될 때까지 하소 시간을 달리하여 하소 과정을 반복해야된다. 한편, GNP 방법은 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O(금속 질산염) 및 NH₂CH₂COOH(글리신)이 각각 oxidizer와 fuel로 사용되었으며, 이들의 산화 및 환원 원자가수를 이용하여 글리신과 금속 질산염의 화학양론비율을 정확히 계산하였다. GNP 분말은 non-equilibrium phase 생성물이므로 CaCrO₄ 단일상이 존재하는 조성 범위를 알기 위해 Cr-nitrate의 조성을 1 mole로 놓고, Ca의 조성(0.74~1.22 mole)을 다양하게 변화시켰다. 연소 반응은 금속 질산염과 연료가 물 속에서 분해되고, 물이 완전히 증발할 때까지 열을 가하여 질산염과 글리신이 타면서 자발적인 연소가 시작되도록 하였다. 연소된 반응 생성물들을 충분히 milling한 후, 탄소 잔여물을 제거하기 위해 공기 중에서 650°C, 2시간 동안 하소(calcination)하였다. CaCrO₄ 분말의 결정성은 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 분석하였고, 분말의 형태는 SEM(scanning electron microscope)과 TEM(transmission electron microscope)을 사용하여 관찰하였으며, 분말의 비표면적은 BET 방법으로 측정하였다. 두 가지 방법에 의해 제조된 양극 분말은 전극 재료로서의 적합성을 확인하기 위해 성형 후 900°C 이상에서 소결하였으며, 소결체의 미세조직은 SEM으로 관찰하였다.

2.2. $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ 전지계에서의 전극 반응

$\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$ 전지계의 전기 화학 특성 평가는 반쪽 전지 측정을 위한 시스템(potentiostat)과 정전류 장치(galvanostat), 음극과 양극의 부식을 이용해 전기 화학 반응을 알 수 있는 시스템(galvanic corrosion)을 이용하였다. 작동전극의 전위를 변화시켜 이때 흐르는 전류를 측정하는 동전위 실험(potentiodynamic test)은 평형전위를 구하는데 많이 사용되고 있는 방법이다. 실험에서 작동 전극의 전위는 기준 전극의 전위를 기준으로 상대적인 전위 값으로 나타나는데 본 연구에서는 구한 분극 곡선을 이용하여 전지의 양극과 음극의 평형전위를 구하여 작동 전압을 예측하고자 하였다. 본 실험은 고온에서 행해지는 이유로, 수용액에서 사용되는 전위를 이미 알고 있는 기준전극은 사용을 하지 못하고 백금선을 기준전극으로 하여 각각의 전극재료의 평형 전위 차이만을 측정하여 작동전압을 예측하였다.

전지 구성시 효율을 비교하기 위하여 전해질과 양극을 따로 분리시킨 3층 전극(음극/전해질/양극)셀 및 전해질과 양극을 균일하게 혼합시킨 DEB(음극/DEB-Depolarizer Electrolyte Binder)형태의 단일셀을 구성하여 실험하였다. 3층 전극 셀은 $\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4/\text{Ni}$ 을 원통형 몰드에 넣고 압축시켜 셀 형태로 제작하였다. 이때 양극은 GNP 방법으로 제조한 CaCrO_4 분말 소결체를 사용하였다. 셀의 양 쪽 끝을 도선으로 연결하여 600°C 의 온도에서 galvanostat 실험을 수행하였고, 이때 방전 전류 밀도는 45 mA/cm^2 , 90 mA/cm^2 , 150 mA/cm^2 로 하였다. 한편 DEB 셀은 CaCrO_4 (depolarizer), LiCl-KCl (electrolyte) 및 SiO_2 분말을 균일하게 혼합하여 셀 형태로 압축시켜 제작하였다. 최적의 DEB 혼합 비율은 양극과 음극의 부식 반응에 의해 이동한 총 전하량을 계산함으로써 결정할 수 있었다. DEB 셀의 경우 양극은 GNP 및 분말 혼합법에 의한 분말을 각각 사용하였다. 최적의 혼합 비율로 DEB 단일셀을 만든 후 위와 동일한 방전 전류 밀도에서 전압 특성을 비교하였다. 그리고 셀을 병렬로 각각 연결하였을 때의 전압 특성 및 전지 수명을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

Fig. 2는 분말 혼합법으로 단일 상의 CaCrO_4 분말을 만든 후의 XRD 회절패턴과 SEM 사진이다. XRD 분석을 통해 단일 상의 CaCrO_4 분말임을 확인하였고, image analyzer를 통해 입자 크기를 분석한 결과 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 정도의 불규칙한 입자 형상을 보였다. 이는 900°C 이상의 높은 온도와 장시간의 하소 조건 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3(a)은 GNP 연소 합성 반응 후 생성된 산화물을 SEM으로 관찰한 결과이다. 입자 크기는 육안으로 확인할 수 없을 정도로 매우 미세하며 기공 구조를 보이고 있는데

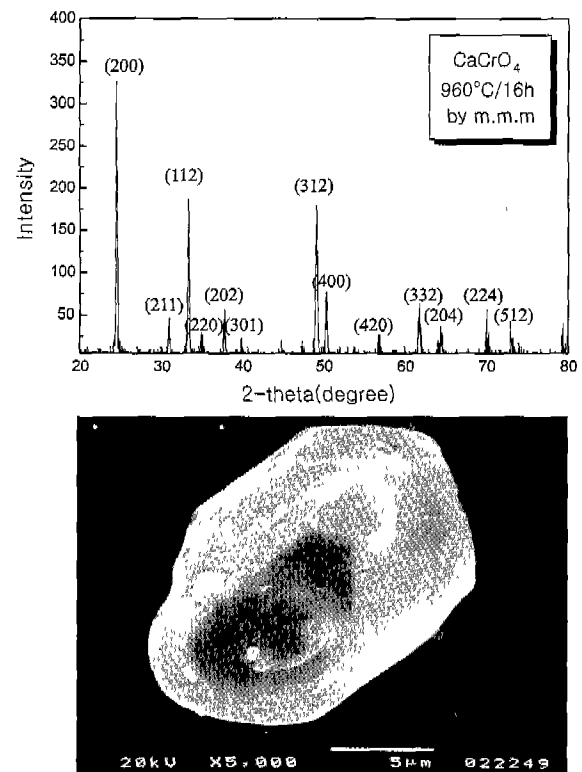


Fig. 2. (a) XRD pattern (b) SEM photograph of CaCrO_4 powder made by mechanical mixing method, after calcination at 960°C for 16 h.

이는 GNP 연소시 다량의 기체(H_2O , CO_2 , N_2) 방출을 수반하기 때문에 나타나는 현상으로 설명될 수 있다.⁷⁾ 생성된 산화물을 650°C 에서 2시간 하소한 후의 SEM 사진과 XRD 회절 패턴은 Fig. 3(b), Fig. 3(c)에 나타나 있다. JCPDS 카드를 통해 모든 peak는 CaCrO_4 의 단일 상임을 확인하였고 image analyzer와 TEM을 통해 분말 크기를 확인해 본 결과 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 매우 미세한 분말임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 CaCrO_4 미세 분말을 TEM으로 분석한 결과로, 분말의 결정 구조는 BCT 구조임이 확인되었다. 그리고 N_2 흡수에 따른 BET 측정 결과 650°C 에서 2시간 하소한 CaCrO_4 분말의 비표면적은 대략 $10\sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타났으며 이것으로부터 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 분말 크기를 예측할 수 있었다.

GNP 분말은 non-equilibrium phase 생성물이므로 단일 상이 존재하는 조성 범위를 찾을 필요가 있다. 먼저 Cr-nitrate의 조성을 1 mole로 고정하고 다양한 Ca-nitrate의 조성($0.74\sim 1.22 \text{ mole}$)에서 GNP 합성 분말 실험을 하고 난 뒤 650°C 에서 2시간 하소시킨 분말의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 단일 조성에서 단일 상의 분말을 얻을 수 있는 분말 혼합법과는 달리 GNP는 Ca-nitrate의 조성이 $0.9\sim 1 \text{ mole}$ 의 범위일 때 단일 상의 CaCrO_4 가 존재하였다.

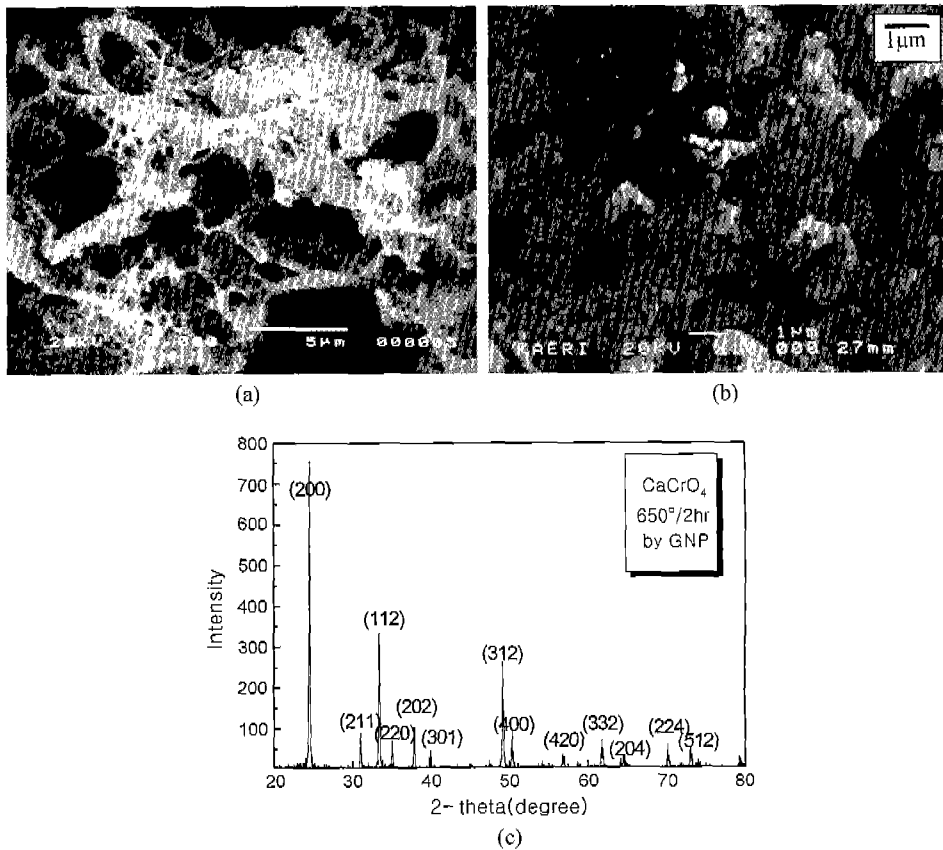


Fig. 3. (a)SEM photograph of CaCrO₄ oxide powders synthesized by GNP, before calcination. (b)SEM photograph, (c)XRD pattern of CaCrO₄ powders synthesized by GNP, after calcination at 650°C for 2 h.

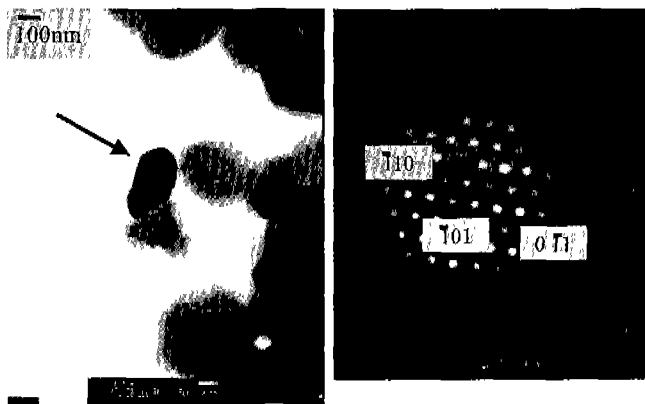


Fig. 4. (a) TEM image (b) SAD pattern of CaCrO₄ powders made by GNP, after calcination at 650°C for 2 h.

Fig. 6은 분말 혼합법에 의한 CaCrO₄ 분말을 PVA 바인더를 첨가하여 성형한 뒤 990°C에서 1, 2, 4, 8시간 동안 각각 소결하고 난 후 SEM 사진으로 관찰한 결과이다. 이때 소결 온도는 950°C 이상의 하소 온도와의 제 2상이 생성되는 온도를 고려하여 1000°C 이하의 온도에서 소결하였다. 소결 시간이 경과하여도 기공도가 60%이상이고 전혀 소결이 이루어지지 않으므로 전극 재료로 사용하기에는 적당하

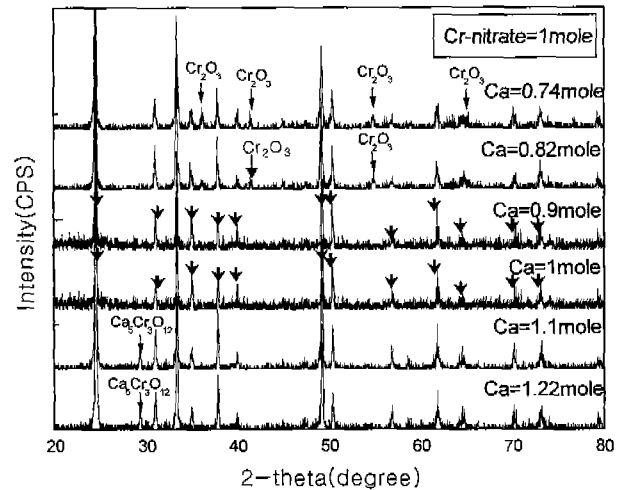


Fig. 5. XRD patterns of CaCrO₄ powders according to the various composition of Ca-nitrate(↓ : CaCrO₄).

지 않다고 판단된다. 반면, 바인더의 첨가 없이 성형하여 900°C에서 1, 1.5, 2, 4시간 소결한 GNP 분말의 경우 SEM 사진 결과(Fig. 7)를 보면, 소결 시간이 증가할수록 기공도는 40~35%로 감소하였고 입자 성장이 비교적 규칙적

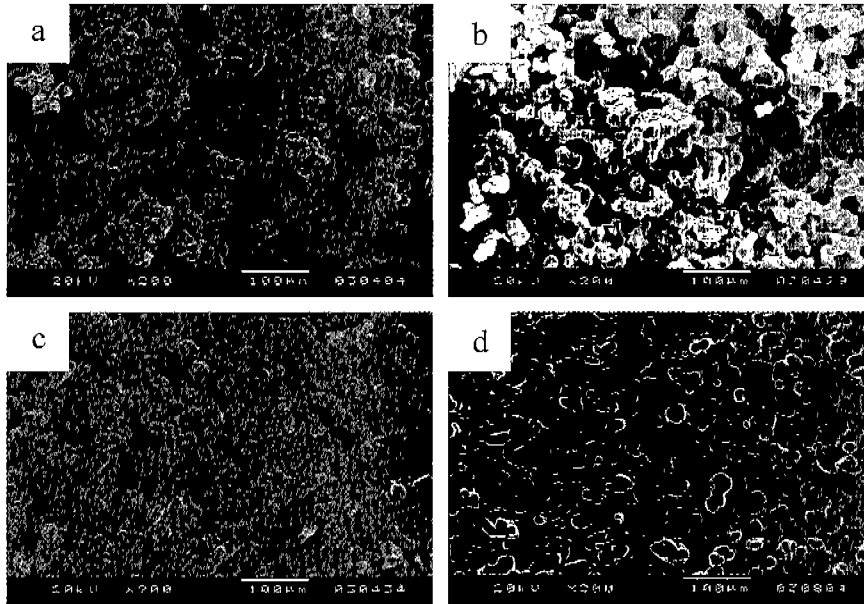


Fig. 6. Microstructures(× 200) of CaCrO₄ pellet made by mechanical mixing method, for (a) 1 h (b) 2 h (c) 4 h, (d) 8 h sintering at 990°C.

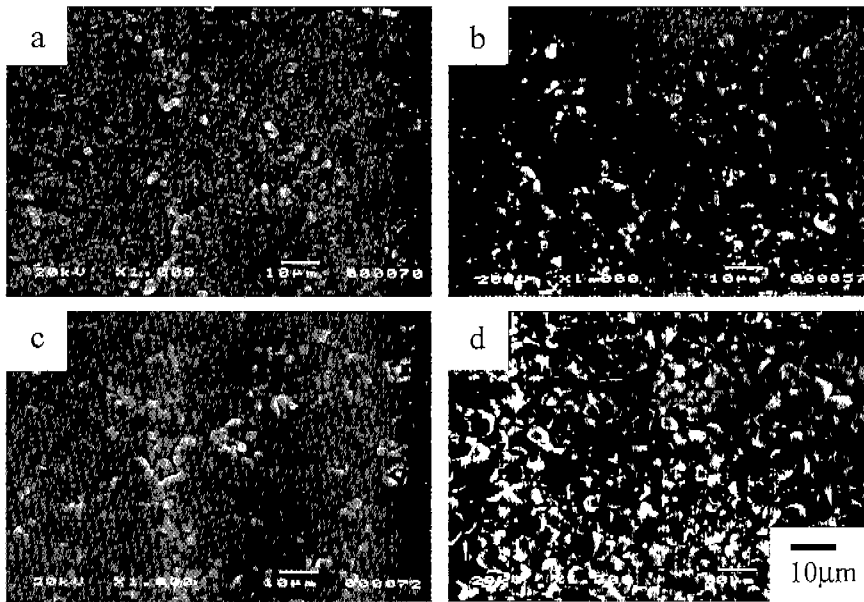


Fig. 7. Microstructures(× 1000) of CaCrO₄ pellet made by GNP, for (a) 1 h (b) 1.5 h (c) 2 h, (d) 4 h sintering at 900°C.

이므로 전극재료로서 적당한 기공도인 30~40%로 전극의 기공도 조절이 용이할 것으로 사료된다. 결과적으로 GNP 분말은 적절한 소결 온도에서 4시간 이내로 30~40%의 기공도 조절이 용이하여 펠렛 형태의 양극 제조는 물론 셀 제작시 보다 얇은 형태의 디스크 셀 제작이 가능할 것으로 판단되었다.

3.2. Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄ 전지계의 전기 화학 특성

3.2.1. 동전위 실험

Fig. 8(a)은 Ca 음극을 KCl과 LiCl로 이루어진 500°C 용융염 전해액에 넣고 분극 실험을 한 결과이며, 전위에 따른 산화·환원 전류밀도의 변화를 측정된 것이다. 전위는 -0.5 V 부근 및 -1.5 V 부근에서 평형을 보이고 있다. 각각의 전극물질에서의 전기화학반응을 살펴보면 아래와 같다.¹¹⁾



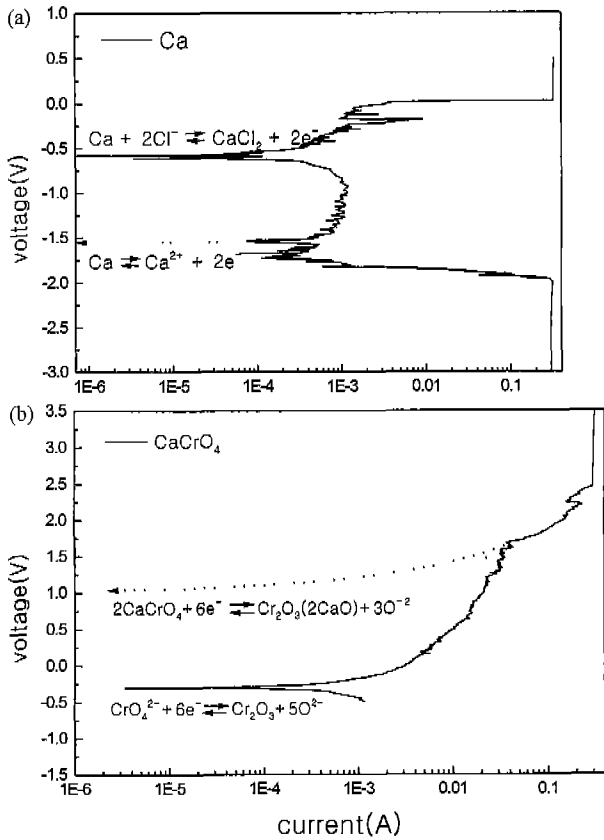
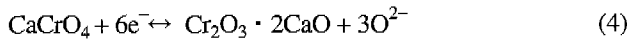


Fig. 8. Polarization curve of (a) anode material, Ca (b) cathode material, CaCrO₄.



-0.5 V 부근에서 보이는 평형은 반응 (1)을, -1.5 V 부근에서는 반응 (2)에 대한 평형 전위를 나타내는 것으로 추측되며, 그 사이에서는 반응 (1)의 환원 전류와 반응 (2)의 산화 전류가 부분 상쇄되어 일정한 전류를 나타내고 있다. Fig. 8(b)은 CaCrO₄ 양극을 같은 조성 및 같은 조건의 전해액에서 동전위 실험을 수행한 결과로 -0.25 V 부근에서 평형 전위가 나타나는데 이것은 반응 (3)에 대한 평형 전위로 생각되어진다. -0.25 V에서 양극 과전압을 일정한 속도로 변화시키면 전위와 전류가 거의 선형성을 나타내는 활성화 과전압 구간이 나타나고 +0.5 V 부근에서는 기울기가 다소 증가하여 산화 전류가 감소하는 구간이 나타난다. 양극 과전압을 더욱 증가시키면 +1.5 V 부근에서 전류가 급격히 증가한다. 이러한 현상은 +1.0 V 부근에서 평형전위를 갖는 반응 (4)가 있어서 반응 (3)의 양극 전류와 합쳐져서 나타나는 현상이며 앞에서 나타난 산화 전류의 감소는 반응 (3)의 산화 전류가 반응 (4)의 환원 전류에 의해 감소되어 나타나는 현상이다. Fig. 8로부터 각 반응에 대한 평형 전위

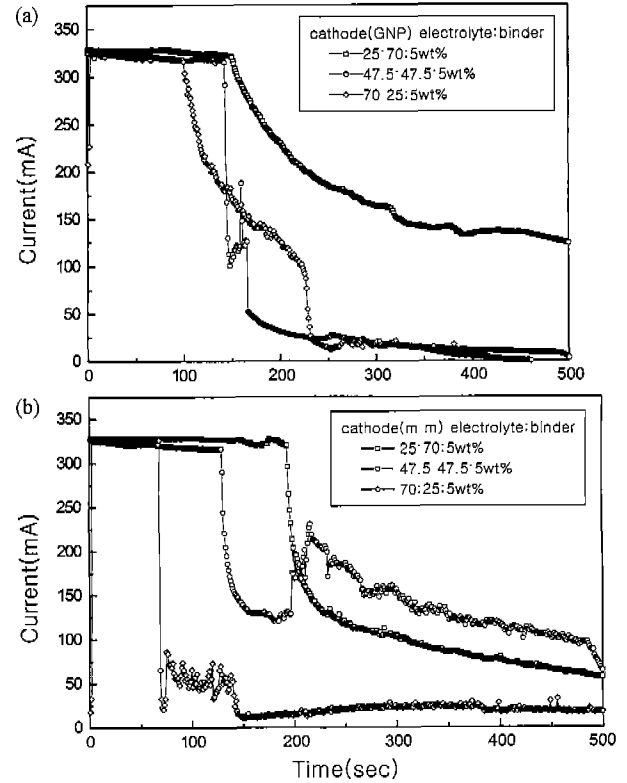


Fig. 9. The results of galvanic corrosion test according to the (a) weight percent of DEB (GNP), (b) weight percent of DEB (mechanical mixing method).

에 대해서 명확히 규명되지는 않았지만, Ca 음극의 산화 반응에 대한 평형 전위와 CaCrO₄ 양극의 환원 반응에 대한 평형 전위 차가 2.5 V임을 착안하여 셀의 실제 작동 전압 (2.2-2.5 V)과 일치함을 확인하였다.

3.2.2. Galvanic Corrosion test

Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄ 셀에서 전체 반응 속도를 결정짓는 율속반응단계(rate determining step)는 양극 반응이며, 이때 양극 반응 면적을 최대화하면 셀의 성능을 극대화시킬 수 있다. 양극의 반응 면적을 크게 할 수 있는 방법으로 전해질(LiCl-KCl)과 양극 활 물질(CaCrO₄)을 바인더(SiO₂)와 함께 섞어 DEB(Depolarizer Electrolyte Binder) 형태의 셀을 구성하는 방법이 있다.¹⁾ 이때 DEB 내의 전해질, 양극 활 물질, 바인더의 양을 최적화하기 위해서 이들의 무게 비율을 변화시키면서 galvanic corrosion test를 수행하였다. depolarizer, electrolyte, binder의 무게 비율을 각각 25:70:5 (wt%), 47.5:47.5:5 (wt%), 70:25:5 (wt%)로 하여 혼합하여 실험하였고, Fig. 9는 양극, 전해질, 바인더의 무게 비율에 따른 전류변화를 나타낸 그림이다. 이때의 양극은 GNP 방법에 의한 CaCrO₄ 분말(a)과 분말 혼합법에 의한 분말(b)을 각각 사용하였다. 양극 재료의 제조 방법에 따른 두 경우 모두 DEB 혼합 비율을 25:70:5 (wt%)로 하였을 때, 전해질의 양이 충분하여 양극에서 이온의 이동이 순조로워

안정적이고 높은 방전 전류 특성을 나타내다가 점점 감소하는 경향을 보였다. 그러나 양극 물질에 비해 전해질의 양이 상대적으로 적은 경우 양극 활 물질의 이동 및 전하의 이온에 의한 이동이 어렵기 때문에 방전 전류가 단시간에 급격히 떨어지는 결과를 보였다.

양극과 음극 사이에 이동한 총 전하량은 Fig. 9의 실험결과로부터 시간에 대한 적분을 통해 계산되어질 수 있으며 그 결과는 Fig. 10에 나타내었다. GNP 양극 활 물질의 경우 25:70:5(wt%)의 무게 비율에서 높은 전하량을 보이는 반면 분말 혼합법에 의한 CaCrO_4 양극 활 물질은 25:70:5(wt%)와 47.5:47.5:5(wt%)의 무게 비율에서 비교적 높은 전하량을 보이고 있으므로 동일한 조건의 DEB 셀 제작을 위해 25:70:5(wt%) 무게 비율을 최적의 혼합비율로 결정하였다.

3.2.3. 정전류 실험

Fig. 11은 전해질과 양극을 분리시킨 3층 전극 셀 구성으로 정전류 실험을 하였을 경우 방전 전류 밀도에 따른 셀의 전압 변화를 나타낸 그림이다. 45 mA/cm² 및 150 mA/cm²의 방전 전류 밀도에서 초기에 noise와 같은 전압 변동이 나타나는 이유는 양극이 전해질과 계면을 이루어 따로

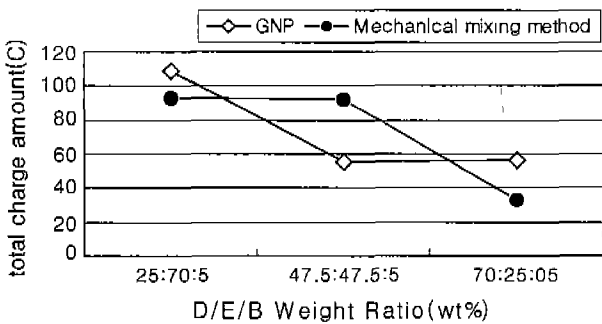


Fig. 10. Total charge amounts (Coulomb) according to the various depolarizer/electrolyte/binder weight percent (calculated from Fig. 9 (a), (b)).

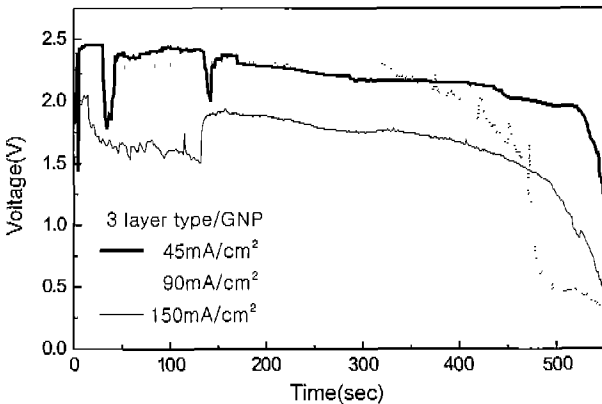


Fig. 11. The results of galvanostat test according to the discharge current densities in 3 layer pellet single cell.

존재할 때 계면에 액상의 CaLi_2 (m.p 230°C)가 형성되어 전류의 흐름을 방해함으로써 간헐적으로 셀 내부에 결점을 초래하기 때문인 것으로 생각된다.¹⁾ 그러나 90 mA/cm²의 방전 전류 밀도에서는 비교적 안정한 전압 특성을 보였다. 방전 전류 밀도가 증가할수록 전압이 감소하는 이유는 방전 전류 밀도가 커질수록 더 많은 반응표면적이 필요한데 다른 분극이 그만큼 커지기 때문이라고 생각되어지며, 따라서 3층 전극 셀로 전지를 구성할 경우에는 셀의 두께를 최대한 얇고 넓게 만들어 양극의 반응 면적을 아주 크게 할 필요가 있다.

Fig. 12는 DEB 셀에서 방전 전류 밀도를 45 mA/cm², 90 mA/cm², 150 mA/cm²로 변화시켰을 때 방전 전압 특성을 나타낸 결과이다. 방전 전류가 45 mA/cm² 및 90 mA/cm²일 경우 작동시간은 약 350초이고 셀 수명이 다할 때까지 높고 안정한 방전 전압 특성을 보이지만 방전 전류가 150 mA/cm²로 클 경우 작동 전압은 안정된 전압 특성을 보이지 않고 계속해서 감소하는 경향을 보였다. 높은 방전 전류를 유지할 경우 다량의 반응이 계면에서 일어나며 결과적으로 많은 방전 산물이 반응 표면적을 감소시키게 된다. 이러한 반응 표면적의 감소에 따른 분극이 지속적으로 증가하기 때문에 전압이 계속해서 감소하게 되며 방전 전류가 클 경우 그 영향은 더 크게 나타난다. 따라서 방전 전류를 셀 한 개에 45 mA/cm²에서 90 mA/cm² 정도만을 유지할 경우 높은 방전 전압과 안정된 전압특성을 얻을 수 있으리라고 생각된다. Fig. 11과 Fig. 12에서 보면 peak voltage의 차이가 있음을 알 수 있는데 이는 3층 전극 셀에서는 양극이 어느 정도의 두께를 가지기 때문에 전극 반응이 전극 전체에서 이루어지지 않는데 따른 전극 이용률의 감소와, 양극과 current collector 사이의 낮은 전자 이동도에 기인한 전압 강하 및 상대적으로 긴 이온의 평균주행거리로 인한 이온 전도에 따른 전압 강하가 크기 때문에, 반응 면적에 의한 분극 및 위에서 언급한 전압 강하의 영향이 적은 DEB 셀 보다는 peak voltage가 낮을 것으로 생각된다.

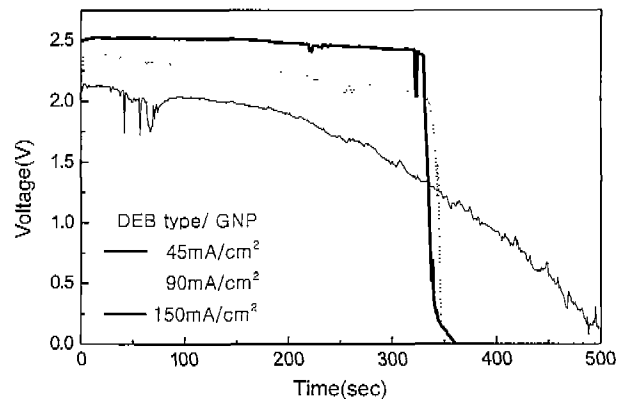


Fig. 12. The results of galvanostat test according to the discharge current densities in DEB (GNP) single cell.

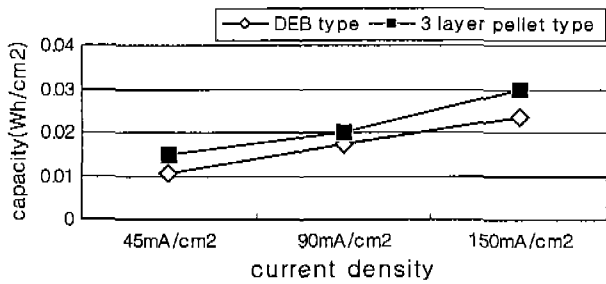


Fig. 13. Capacity changes according to the discharge current densities in 3 layer type cell and DEB type cell.

Fig. 13은 3층 전극 셀과 DEB 셀의 방전 전류밀도 변화에 따른 전지 용량을 나타낸 그림이다. 두 가지 형태 모두 방전 전류 밀도가 증가할수록 전지 용량이 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 1.5 cut-off voltage로 하였을 경우 방전 전류 밀도가 크게 증가하여도 평균 작동 전압의 차이가 크지 않기 때문에 전지 용량은 증가하게 된다. 그러나 방전 전류 밀도가 150 mA/cm²인 경우에는 전압 특성이 안정하지 못하고 평균 전압이 너무 낮기 때문에 큰 전지 용량에도 불구하고 사용이 곤란하다. 3층 전극 셀의 경우는 DEB 셀에 비해 상대적으로 전해질의 양이 풍부하기 때문에 1.5 cut-off voltage에서 작동 시간이 약 1.5배정도 증가하였고 이로 인해 전지 용량이 더 큰 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 11에서 알 수 있듯이 3층 전극 셀에서는 낮은 전압에서 작동 시간이 증가하였고, 또한 낮은 peak voltage 및 불안정한 전압 특성으로 볼 때 DEB 셀의 전지 특성이 더 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 14는 분말 혼합법의 CaCrO₄ 양극 재료를 이용한 DEB 셀의 정전류 실험 결과로 방전 전류 밀도는 45 mA/cm², 90 mA/cm², 150 mA/cm²로 일정하게 유지하였다. 낮은 전류 밀도에서는 방전 전압이 2.5 V 정도로 비교적 안정한 전압 특성을 나타내고 있지만 GNP 양극 재료의 DEB

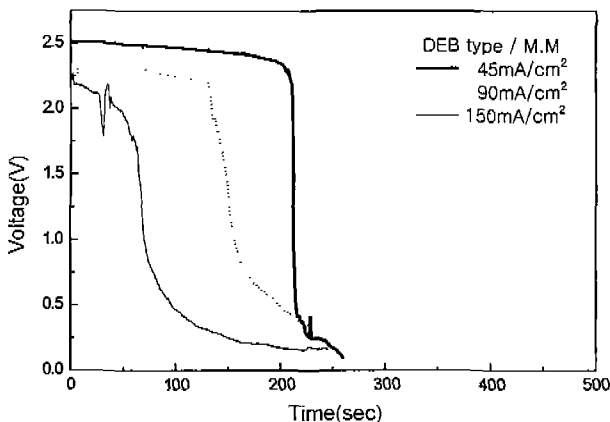


Fig. 14. The results of galvanostat test according to the discharge current densities in DEB (m.m.m) single cell.

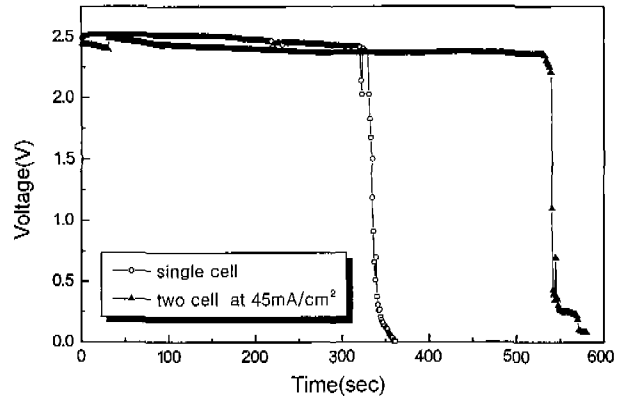


Fig. 15. The results of galvanostat test of single cell and two cell at 45 mA/cm² discharge current density in DEB cell.

셀(Fig. 12)보다는 작동 시간이 4분 이내로 더 짧았다. 이는 양극의 반응표면적의 차이에 기인하며, 분말 혼합법에 의한 양극의 경우 작은 반응 표면적을 보상하기 위한 부반응의 증가로 인하여 전극 표면의 열화가 빨리 진행되어 작동 시간이 감소하는 결과를 초래하는 것으로 생각되어진다. 높은 전류 밀도에서는 작동 시간이 훨씬 줄어든 것을 제외하고 GNP 양극 재료의 DEB 셀에서와 비슷한 경향을 보였다.

양극 재료 제조 방법에 따른 DEB 셀의 전지 용량은 동일한 전류 밀도(90 mA/cm²)에서 DEB(GNP) 셀의 경우 0.02 Wh/cm²로 계산될 수 있었으며, 이는 DEB(분말 혼합법) 셀의 전지 용량(0.01 Wh/cm²)보다 더 큰 것으로 나타났다.

마지막으로 Fig. 15는 DEB(GNP) 단일 셀과 두 개의 셀을 병렬로 연결하였을 경우의 정전류 실험 결과를 비교한 그림이다. 방전 전류밀도를 45 mA/cm²로 일정하게 유지하였을 때 단일셀의 경우 방전 전압이 2.5 V 정도로 매우 안정한 전압특성을 나타내었으며 작동시간은 325초 정도였다. 두 개의 셀을 병렬로 연결하였을 경우 방전전압은 약간 감소하였지만 큰 차이는 없었고 안정한 전압특성을 나타내었다. 그리고 작동시간에 있어서 두 개의 셀을 병렬 연결한 경우는 전극의 열화를 초래할 다른 부반응이 존재하지 않는다면 단일 셀인 경우에 비해 이론적으로 두 배 정도가 되어야 하는데 그림에서 보는 것처럼 작동 시간이 이상적이지는 않지만 안정한 전지 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 90년대에 도입된 새로운 분말 합성법(GNP)을 이용하여 전극 특성이 우수한 전극 재료를 제조할 수 있었고 전지의 소형화 및 경량화를 꾀할 수 있는 DEB pellet 기술을 응용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열 전지의 양극 CaCrO₄ 분말은 GNP 공정을 이용하여

여 단일 상으로 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 분말을 쉽게 얻을 수 있었으나, 기존의 분말 혼합법은 높은 하소 온도와 장시간을 필요로 하므로 미세한 분말 합성이 어려우며 또한 pellet 형태로 만들었을 때 GNP 분말에 비해 비표면적이 현저하게 작기 때문에 전극 재료로써 유리하지 못하다. 따라서 적절한 하소 온도에서 4시간 이내로 30~40%의 기공도 조절이 용이한 GNP 분말을 양극으로 하여 손쉽게 3층 전극 셀을 제작할 수 있었다.

2. 전지셀을 $\text{Ca/DEB(LiCl-KCl+CaCrO}_4\text{+SiO}_2\text{)}$ 와 같은 DEB 형태로 만들었을 때 600°C 의 고온에서 2.0 V 이상 ($<100 \text{ mA/cm}^2$)의 안정한 전압이 5분 이상 유지되었다. 그러나 3층 전극 셀($\text{Ca/LiCl-KCl/CaCrO}_4$)에서는 같은 온도에서 2.0 V 이상 ($<100 \text{ mA/cm}^2$)의 전압이 7분 이상 유지되었으나 불안정한 전압 변동 및 낮은 peak voltage로 인해 DEB 셀의 전지 특성이 더 우수한 것으로 생각된다.

3. 양극 재료의 제조 공정에 따른 결과는 다음과 같다 : 동일한 DEB(depolarizer : electrolyte : binder = 25 : 70 : 5 wt%) 조성으로 셀을 구성할 때, GNP 분말은 분말 혼합법에 의한 분말보다 반응 표면적이 훨씬 크기 때문에 GNP 양극 활 물질의 DEB 셀에서의 전지 수명이 더 길었다.

REFERENCES

1. I. Linden, D. Yalom and Harold B. Crawford, "Handbook of Batteries and Fuel Cells," *McGraw-Hill*, 40-1 (1984).
2. G. W. Heise and N. C. Cahoon, "The Primary Battery," *wiley, New York*, 2, 263 (1971).
3. S. B. Bhaduri, R. Radhakrishnan and D. Linch, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Alumina-zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15, 694-701 (1994).
4. S. R. Jain, K. C. Adiga and V. R. P. Vemeker, "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-oxidizer Mixtures," *Combust. Flame*, 40, 71-79 (1981).
5. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. L. Exarbo, "Glycine-nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, 10, 6-12 (1990).
6. L. A. Chick, G. D. Maupin, G. L. Graff, L. R. Pederson, D. E. McCready and J. L. Bates, "Redox Effects in Self-sustaining Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 249, 159-64 (1992).
7. S. J. Kim and C. H. Jung, "Synthesis of Ultrafine NiO/8YSZ Composite Powders," *J. Materials Synthesis and Processing*, 4(6), 405-11 (1996).
8. S. J. Kim, C. H. Jung and K. H. Kim, "Self-sustaining Combustion Process를 이용한 NiO/YSZ 초미세 복합 분말 제조," *한국요업학회지*, 33(4), 411-17 (1996).
9. J. D. Kim and J. W. Moon, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La, Sr)MnO₃ 분말의 제조," *한국요업학회지*, 34(10), 1003-08 (1997).
10. S. J. Kim and I. H. Kuk, "20 mol% Gd-doped 소결체 CeO₂ 전해질의 전기적 특성분석," *한국요업학회지*, 35(1), 97-105 (1998).
11. P. V. Dand *et. al.*, "Studies on the Ca-CaCrO₄ and Li-Al-FeS₂ Systems for Thermal Battery Application," *Power Sources*, 7, 501-518 (1978).