

논문 2008-45SC-6-9

# 양극의 밀도 조절을 통한 리튬전지의 초기전압지연 개선

( Improvement on Voltage Delay with Variation on Carbon Cathode Forming Density )

임 만 규\*, 전 순 용\*\*

( Man-Kyu Lim and Soon-Yong Chun )

## 요 약

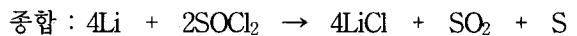
리튬 전지(Li/SOCl<sub>2</sub>)는 오랜기간 방치후 부하를 인가하였을 때 순간적으로 전압이 하강하여 정상적인 작동전압을 회복하는데 까지 일정 시간이 경과해야만 하는 단점이 있는데, 이를 리튬전지의 초기전압지연이라 한다. 리튬 전지에서 필연적으로 발생하는 초기전압지연으로 인해 장비를 즉시 사용할 수 없는 단점이 있으므로, 초기전압지연 시간을 단축하는 것은 Li/SOCl<sub>2</sub> 시스템에서 극복해야 할 근본적인 과제이다. 본 논문에서는 전해액에 첨가제를 투입하거나, 리튬 음극에 PVC를 도포하는 등의 직접적인 방법으로 리튬 표면에 염화리튬 성장을 억제하는 것이 아니라, 양극의 성형밀도를 조절하여 양극 내에서 이온의 이동을 원활하게 유도함으로써, 용액저항을 감소시켜 초기전압지연을 개선한 연구결과를 수행하였고, 특히 용액의 저항이 증가하는 저온에서 리튬전지의 초기전압지연 감소방안을 실험적 연구를 통해 개선하였다.

## Abstract

The operating voltage of Li/SOCl<sub>2</sub> battery decrease immediately when we give a load battery stored for long time. It is called voltage delay. We cannot rapidly operate equipment at emergence situation because the voltage delays. So we have to overcome voltage delay. We reported the results improved voltage delay in this paper through the control of the carbon cathode forming density. It is the classic method in order to control of voltage delay that is coating polymer in the lithium surface or put in the additive to electrolyte. If the carbon cathode forming density decreases, the operating voltage of battery becomes to increasing because solution resistance of battery reduce.

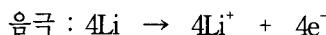
**Keywords :** 초기전압지연, Li/SOCl<sub>2</sub>, 양극의 성형밀도

## I. 서 론



### 1. 리튬전지의 구조 및 특징

리튬(Li)과 염화타이오닐(SOCl<sub>2</sub>)의 산화환원반응에 의해 전기에너지를 생성하는 리튬전지는 리튬을 음극으로, 전도성 카본을 양극으로 사용하며, 분극을 해소하기 위한 전해액으로 염화타이오닐(SOCl<sub>2</sub>) 용매에 리튬염화알루미늄(LiAlCl<sub>4</sub>)을 용해시킨 용액을 사용한다.



염화타이오닐은 전해액과 양극반응활물질로써의 기능을 동시에 수행한다.

리튬/염화타이오닐 전지는 지금까지 개발된 전지 시스템중에서 가장 높은 질량당 에너지 밀도와 가장 긴 저장 수명, 광범위한 사용가능 온도범위를 가지고 있어서 군 통신장비를 비롯한 높은 출력을 요구하는 전자장비의 전원으로 많이 적용하고 있다.(그림 1. 참조)

리튬의 에너지 밀도가 높은 것은 다른 금속에 비하여 표준 산화전위가 3.01V로 높고(알카리 전지의 음극인 아연의 표준 산화전위는 0.76V), 이론적 질량당 전기용량도 3.86Ah/g로 아연(0.82Ah/g)에 비하여 높기 때문이다. 그리고 긴 저장 수명은 리튬이 비수용성 용액인 전

\* 학생회원, \*\* 정회원, 동양대학교  
(Dongyang University)

접수일자: 2008년10월20일, 수정완료일: 2008년10월22일

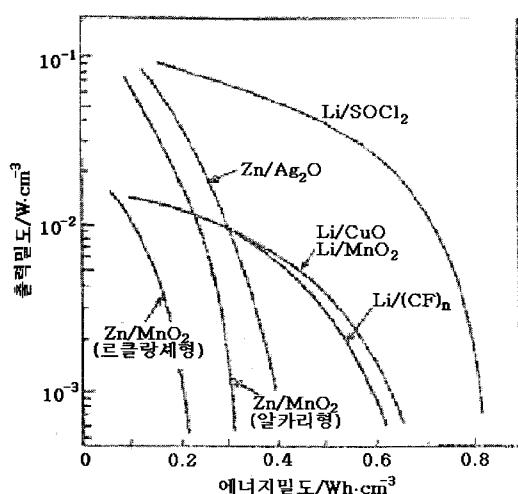


그림 1. 전기화학시스템의 에너지밀도 비교

Fig. 1. Energy density of Electrochemical system.

표 1. 리튬전지 및 알카리 망간전지 특성 비교

Table 1. The characteristic comparison between  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  and alkali-manganese battery.

구분	개로전압 (V)	에너지밀도 (Wh/kg)	동작온도 (°C)
$\text{Li}/\text{SOCl}_2$	3.6	468	-55~+85
알카리/망간	1.5	125	-20~+55

극활물질과 접촉 시 리튬 표면에 생성되는 부동태피막 (passivation film) 때문이며, 넓은 사용온도범위는 전해액의 용매로 사용되는 염화타이오닐의 어는점이 -104.5°C로 수용액인 알카리 전지의 전해액 보다 훨씬 낮기 때문이다.

이들의 전기적 특성은 표 1에 요약하였다.

## 2. 초기전압지연의 정의 및 원인

앞에서 언급한 것처럼 리튬/염화타이오닐 전지는 많

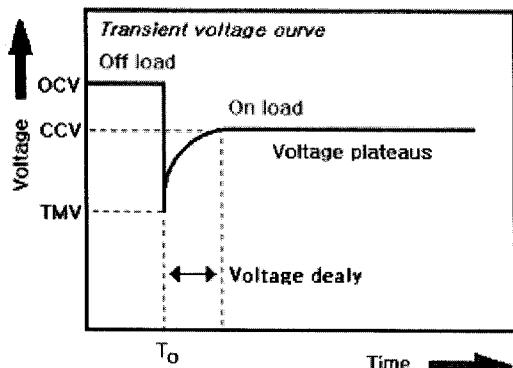


그림 2. 초기전압지연(voltage delay) 현상

Fig. 2. The phenomenon of voltage delay.

은 장점을 가지고 있으나, 부하를 인가하지 않은 상태에서 장기간 저장한 후에 부하를 인가하였을 때 순간적으로 전압이 하강하여 정상적인 작동전압을 회복하는데 까지 일정 시간이 경과해야만 하는 단점이 있는데, 이를 리튬전지의 초기전압지연(voltage delay)이라고 한다(그림 2. 참조).

본 연구에서는 양극인 전도성 카본의 밀도를 조절하여 초기전압지연을 개선한 결과에 대해서 고찰하였다.

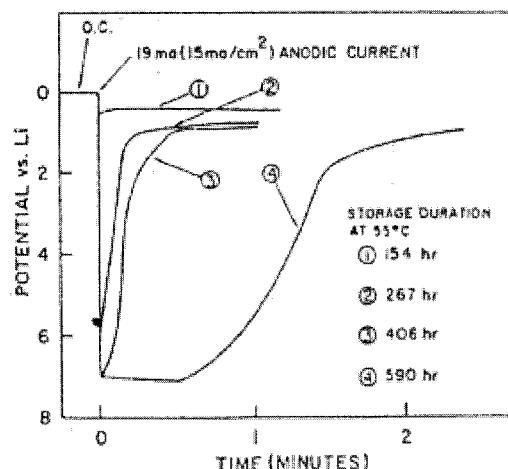
## II. 본 론

### 1. 초기전압지연의 원인

리튬 염화타이오닐 시스템의 기능을 저하시키는 제한요소로는 비전도성 이온성 결정인  $\text{LiCl}$ 이 카본 양극의 기공에 침적되어 저항체로 작용하는 양극 부동화(passivation)와 고전류 밀도에서 음극분해(anodic dissolution) 생성물이 리튬 음극의 기공에 축적되는 음극 부동화로 구분할 수 있다.

이중 초기전압지연은 음극의 부동화와 관련이 깊다.

리튬은 염화타이오닐과 접촉하여 리튬 전극 표면에  $\text{LiCl}$  필름을 생성하여 더 이상 리튬이 녹아나는 것을 방지한다. 이 필름은 전극이 전해액에 접촉하자마자 생성되며, 보관 기간이 길어질수록, 보관 온도가 높을수록 필름이 성장한다고 보고되었다.<sup>[1~2]</sup>(그림 3, 4, 5 참조)

그림 3. 1.8mole  $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$  전해액으로 제조한 리튬 염화타이오닐전지를 55°C에서 각각 154, 267, 406, 590시간 저장한 후 15mA/ $\text{cm}^2$ 의 전류로 방전했을 때 전압거동Fig. 3. The voltage delay exhibited by the Li specimens stored for 154, 267, 406, and 590h at 55°C in the 1.8M  $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$  on anodization at a current of 19mA.

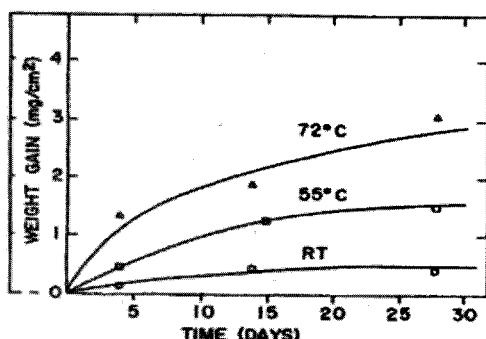


그림 4. 저장온도별 부동화 막 증가율

Fig. 4. The increasing rate of passivation film by the storing temperature.

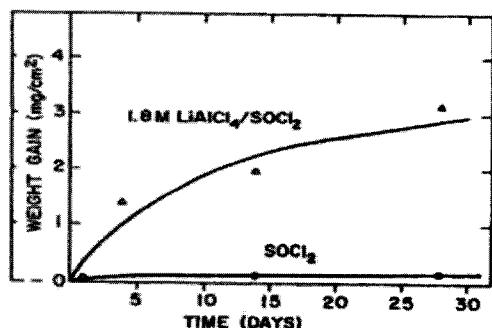


그림 5. 전해액농도별 부동화 막 증가율

Fig. 5. The increasing rate of passivation film by electrolyte concentration.

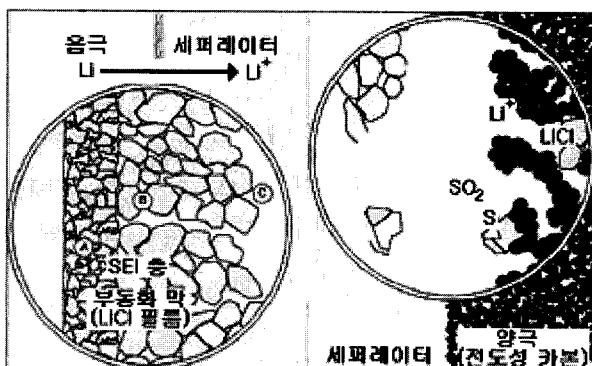


그림 6. 음 양극의 부동화 필름 ① 1차 생성필름 ② 2차 생성 다공성필름 ③ 전해액

Fig. 6. The passivation film of anode and cathode, ① first-generated film ② secondary-generated porous film ③ electrolyte.

펠리드(Peled) 등은 이 필름이 Solid Electrolyte Interface(SEI)로서 전극과 전해액 계면에 존재한다고 설명하였다.<sup>[3~4]</sup>

SEI는 본질적으로 비전도성 이온결정으로 전자의 운반에는 관여하지 않으나 Schottky lattice 결합 때문에 리튬이온( $\text{Li}^+$ ) 운반이 일어나게 되며, 이온의 이동과 확산 때문에 필름이 성장하게 된다.  $\text{LiCl}$  필름은 이중층으

로 구성되어 있으며, 첫 번째 층은 얇고 조밀한 필름으로 리튬 전극과 전해액이 접촉하는 순간 생성되며, 이후 시간이 지남에 따라 천천히 생성되는 다공성의  $\text{LiCl}$  층이 있다(그림 6. 참조).

리튬 염화타이오닐 전지의 초기전압지연은 음극에서 성장한 부동화막과 관련이 있는 것으로, 전기화학시스템에 전기적인 회로를 연결하면 음극의 산화에 의해 생성된 전자와 리튬이온( $\text{Li}^+$ )이 이동해야하는데 저장 중에 생성된 부동화 막이 리튬이온의 이동을 방해하는 저항으로, 즉 전지의 내부저항(internal resistance)으로 작용하여 전지의 작동전압을 하강시킨다.

$$\text{CCV} = \text{OCV} - i \times R_i$$

(CCV:작동전압, OCV:개로전압,  $R_i$ :내부저항)

또한, 리튬 전극과 전해액의 순도(purity)도 전압지연과 관련이 있다. 예를 들어 철이 전해액 중에 불순물로 존재하면  $\text{LiCl}$  부동화막 생성속도가 커져서 전압지연이 증가한다고 보고되었다.<sup>[5]</sup>

## 2. 초기전압지연의 개선방법

리튬 염화타이오닐 시스템의 고유한 특성인 초기전압지연을 개선하기 위한 많은 연구개발 활동이 진행되었으며, 몇 가지 사례를 다음에 기술하였다.

### 가. 불순물의 정제

드赖스콜(Driscoll) 등은 전해액을 리튬과 같이 71°C에서 보관하면 철, 구리, 염산, 수산화알루미늄 화합물 등의 불순물이 리튬과 반응하게 되어 전해액으로부터 불순물을 제거할 수 있고 이런 정제방법을 통해 전압지연이 감소된다고 보고하였다.<sup>[6]</sup>

### 나. 반응부산물(SO<sub>2</sub>)의 첨가

츄아(Chua)와 머즈(Merz) 등은 방전이 진행된 전지에서 전압지연이 감소하는 사실을 관찰하였는데 이것은 방전생성물인 SO<sub>2</sub>에서 기인한다고 관련지었고, 따라서 SO<sub>2</sub>를 5~10% 첨가하면 LiCl 부동화막을 질서 있게 성장하게 하므로 전압지연을 감소시킬 수 있다고 보고하였다.<sup>[7]</sup>

### 다. PVC의 첨가

PVC도 전압지연을 감소시킨다고 보고되었다.<sup>[5, 8]</sup> PVC는 리튬 표면의 코팅효과가 있어 LiCl 결정의 형태가 달라지면서 큰 기공과 터널을 형성하여 리튬이온

의 운반이 효과적으로 일어나게 된다. 이외에 cyanoacrylate도 효과가 있다고 보고되었지만, 그 원인은 규명되지 않았다.

### III. 초기전압지연 개선을 위한 실험과 고찰

지금까지는 리튬전극 표면을 직접 컨트롤하여 부동화 막의 성장을 억제하는 방식으로 초기전압지연을 개선하였으나 본 논문에서는 전압지연의 원인을 음극에서 양극으로 전환하였다.

리튬 타이오닐 전지의 가장 큰 특징인 장기저장성능은 리튬 표면에 생성된 부동화 막 때문이다. 따라서 리튬 염화타이오닐 시스템에서 부동화 막은 반드시 있어야 하며, 다만 전지를 사용하기 위하여 부하를 인가했을 때 순간적으로 부동화 막이 깨져서 리튬이온의 이동을 원활하게 할 필요가 있다.

리튬 염화타이오닐 전지는 음극인 리튬의 산화에 의해 생성된 전자와 리튬이온이 양극인 카본에 도달하여  $\text{SOCl}_2$ 를 환원하는 과정이 반복되면서 전기에너지를 생성하게 된다. 따라서 생성된 전자와 리튬이온이 저항을 최소화하여 신속하게 양극의 표면으로 이동해야만 한다. 이중 리튬이온은 전기적 확산을 통해서 양극으로 이동하게 되며, 전기적 확산을 위해 전해액 중에서 리튬이온을 비롯한 염화알루미늄( $\text{AlCl}_4^-$ )이온이 배열을 할 때 물리적인 충돌이 적어야 한다. 즉 이온의 움직임이 원활해야 한다. 그렇게 하기 위해서는 양극이 이온을 받아들일 수 있을 만큼 충분한 공간을 확보하여야만 하며, 이런 의미에서 양극의 리튬 전극에서 형성된 부동화 막을 깨트릴 수 있는 추진제 역할을 수행할 것이라 가정하였다. 즉, 리튬이온의 이동을 방해하는 가장 큰 원인으로 카본의 과도한 밀도에 주목하였으며, 따라서 성형밀도가 작은 양극을 가공하여 전지를 구성하였다.

#### 1. 실험 시료의 제조

양극은 50% compressed acetylene black을 애멸견 상태의 테프론 바인더 7%와 혼합하여 건조한 후 니켈의 그물망에 표 2의 두께별로 코팅하여 제조한 것을 진공에서 12시간 이상 건조하여 사용하였다. 음극은 99.9% 이상의 순도를 갖는 리튬 foil을 니켈 그물망에 압착하여 전극으로 사용하였다.

음·양극을 전기적으로 분리하기 위한 Separator는 H&V사에서 생산한 두께 0.28mm의 micro glass fiber

표 2. 주요부품 사양

Table 2. The specification of main material and parts.

	구분	실험시료	Reference
양극 (카본)	두께×폭×길이 (mm)	0.83×45×406	0.67×45×406
	중량(g)	4.8	4.8
	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	0.32	0.39
음극(리튬금속)	0.42×43×473		좌동
Separator	H&V BGL04013		좌동
전해액	1.25M $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$		좌동
실험전지 형태(IEC)	ER20(D형)		좌동

(모델명 : BGL04013)를 진공에서 12시간 이상 건조한 후 사용하였다.

전해액은 중류한  $\text{SOCl}_2$ 에 1.25mole의  $\text{AlCl}_3$ 를 먼저 넣고 교반하여 완전히 녹인 다음  $\text{LiCl}$ 을 10% 과량 투입하고 24시간 동안 교반한 후 리튬을 띄운 채로 다시 24시간 이상 교반하여 필터링한 용액을 사용하였다. 전해액 중에 남아있는 hydroxy(-OH)와  $\text{HCl}$ 은 FT-IR로 확인한 결과 각각 50ppm 미만임을 확인하였고.(표 2. 참조)

실험을 위한 모든 전지는 30°C에서 7일 이상 숙성하였다.

#### 2. 실험방법

리튬전지의 국방규격<sup>[9]</sup>의 기준에 따라 각각의 실험시료에 대하여 단위전지 기준 시 송신부하 1.625Ω으로 1분간, 수신부하 12.5Ω으로 9분간으로 반복하여 현재 국

#### 표 3. 실험항목 및 방법

Table 3. Experiment items and methods.

실험 항목	실험방법
I	전지 제조 후 사전 저장 없이 21±3°C에서 종지전압까지 방전
L	-29±2°C에서 16시간 동안 저장한 후, -29±2°C에서 종지전압까지 방전
H	54±2°C에서 16시간 동안 저장한 후, 54±2°C에서 종지전압까지 방전
IT	54°C에서 4주 동안 저장한 후, 21±3°C에서 종지전압까지 방전
LT	54°C에서 4주 동안 저장한 후, 다시 -29±2°C에서 16시간 동안 저장한 후, -29±2°C에서 종지전압까지 방전
HT	54°C에서 4주 동안 저장한 후, 다시 54±2°C에서 16시간 동안 저장한 후, 54±2°C에서 종지전압까지 방전

내서 사용 중인 무전기 전지에 대하여 초기전압지연과 방전지속시간을 측정하였다. 실험항목 및 실험방법을 표 3에 기록하였다.

### 3. 실험결과

#### 가. 초기전압지연

초기전압지연 시간은 각 환경조건에서 단위전지를

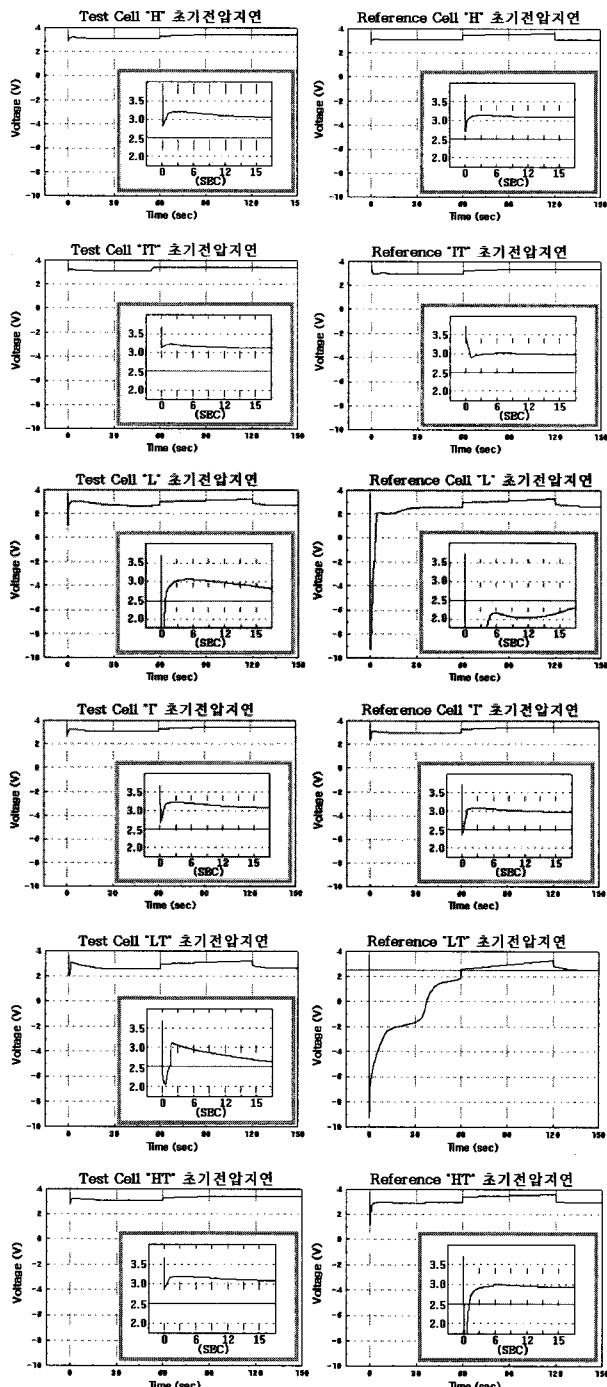


그림 7. 초기전압 지연 실험 결과

Fig. 7. The comparison of voltage delay experiment.

표 4. 각 실험조건 별 초기전압지연시간(sec)

Table 4. The voltage delay results by each experiment.

구분	실험시료	Reference
I	0	1초 이내
L	1초 이내	60초 이상
H	0	0
IT	0	0
LT	2초 이내	60초 이상
HT	0	1초

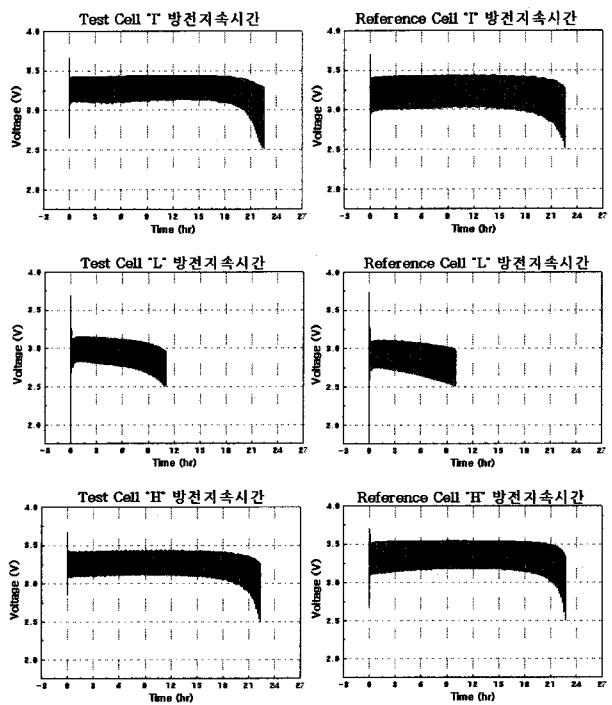
1.625Ω의 부하를 인가했을 때 리튬 염화타이오닐 전지의 통상적인 종지전압인 2.5V를 회복하는 시간을 기준으로 산출하였다. 본 실험의 결과는 그림 7과 같다.

그림 7에 알 수 있듯이 I, H, IT, LT 등 상온 및 고온에서는 유사한 전기적인 특성을 나타내지만 L 및 LT 등 저온에서는 현격한 차이가 있음을 확인할 수 있었다.(표 4. 참조)

#### 나. 방전지속시간

방전지속 시간은 각 저장 조건에서 단위전지를 1.625Ω으로 1분간, 12.5Ω으로 92분간 반복하여 방전하였을 때 종지전압 2.5V까지 도달하는 시간을 측정하였다.

그림 8에서 알 수 있듯이 방전지속 시간 역시 상온 및 고온에서는 유사한 측정값을 갖지만 고온에서 장기간 저장한 후에 저온에서 실험을 실시했을 경우(LT 시험) 방전지속이 상승함을 확인할 수 있었다(표 5. 참



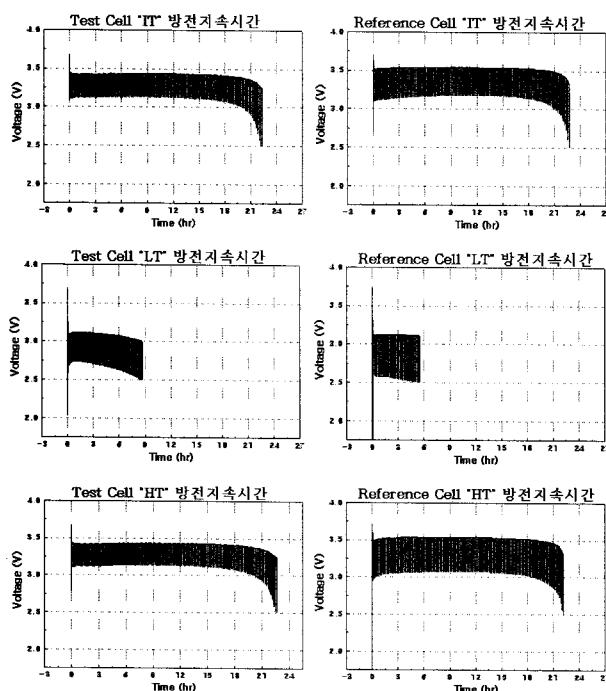


그림 8. 방전 지속 시간 실험 결과

Fig. 8. The result of the electric discharging time.

표 5. 각 실험조건 별 방전지속시간(Hr)

Table 5. The electric discharging time by each experiment.

구분	시험시료	Reference
I	22.4	22.6
L	10.8	10.0
H	22.6	22.6
IT	22.4	22.6
LT	8.8	5.5
HT	22.5	22.4

조). 이는 카본의 밀도를 감소시킬 경우 양극표면에서 이온의 움직임이 원활하여 내부저항이 감소함에 따라 작동전압이 상승하여 발생한 효과라고 판단된다.

#### IV. 결 론

초기전압지연은 전지에 부하를 인가했을 때 내부저항의 변화 때문에 전압이 일시적으로 하강했다가 정상적인 전압으로 다시 회복하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 것으로, 내부저항에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 음극(리튬) 표면에 형성되는 부동화막의 두께다. 부하를 인가했을 때 전압이 정상적인 수준으로 점점 회복하는 것은 음극표면 위에 생성된 부동화 막이 전기적인 충격에 의해 깨어지면서 산화된 리튬이온이 쉽게 리

튬 금속으로부터 빠져 나올 수 있기 때문에 전기적인 충격을 가할 때 부동화막이 쉽게 깨지도록 하기 위한 방법으로, 즉 초기전압지연을 개선하기 위한 방법으로 종래에는 음극에 PVC 등의 고분자화합물을 코팅하거나, 전해액에 첨가제를 투입하여 부동화막의 성장을 억제하는 방법을 이용하였다. 그러나 본 연구에서는 부하를 인가했을 때 양극이 생성된 이온을 쉽게 받아드릴 수 있도록 카본의 밀도를 낮춰 음극 표면에 리튬이온이 결핍되도록 유도함으로써 전기적인 불균형 때문에 음극의 부동화막이 쉽게 깨어질 수 있도록 양극을 제조하였다. 즉 양극이 음극 표면 위에 생성된 부동화막을 파괴하는 추진제 역할을 하는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다. 그 결과 초기전압지연이 효과적으로 개선되었으며, 특히 이온의 움직임이 멀어지는 저온에서는 획기적으로 초기전압지연이 감소하였다. 이는 탄소 양극표면에서 이온의 움직임이 원활하게 일어나서 내부저항이 감소하였기 때문인 것으로 해석되어진다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. J. Hills, N. A. Hampson and M. Hayes : J. Electroanal. Chem., 209 (1986) 351-360.
- [2] A. N. Dey : Electrochim. Acta, 21 (1976) 377-382.
- [3] E. Peled and H. Straze : J. Electrochim. Soc., 124 (1977) 1030-1035.
- [4] E. Peled : J. Electrochim. Soc., 126 (1979) 2047-2051.
- [5] J. W. Boyd : J. Electrochim. Soc., 134 (1987) 18-24.
- [6] J. R. Driscoll : U. S. Pat. 4,093,478 (1978).
- [7] D. L. Chua, W. C. Merz and W. S. Bishop : Proc. 27th Power Sources Symp., Atlantic City, NJ, The Electrochim. Soc. Inc. (1976) 33-37.
- [8] T. Kalnoki-Kis : U. S. Pat. 3,933,301 (1976); 4,277,545 (1981); 4,278,741 (1981).
- [9] 국방규격 KDS 6135-1026 (1993), KDS 6135-4008 (2004).

---

저자소개

---



임 만 규(학생회원)  
1984년 서울시립대학교  
전자공학 학사  
2008년 동양대학교  
전자제어공학 석사과정  
2008년 현재 국방기술품질원  
책임기술원

<주관심분야 : 통신, 특수전지, 신호처리>

전 순 용(정회원)  
대한전자공학회 논문지  
제44권 TC편 제 3호 참조