

고온 작동형 전지의 전해질 및 전극내 첨가염 변화에 따른 전기화학적 특성 연구

Electrochemical Properties on High Temperature Operating Battery by Electrolyte and Salts in Electrodes

최 유 송* 하 상 현* 조 성 백*
Yu-Song Choi Sang-Hyun Ha Sung-Baek Cho

Abstract

Thermally activated batteries have good stability, reliability and long shelf life. Due to these characteristics and operational mechanism, thermal batteries are usually applied to military power sources. Especially, Li/FeS₂ thermal batteries, which are used mostly in these days, use LiCl-KCl and LiBr-LiCl-LiF as electrolytes.

The electrochemistry of thermal batteries have been researched for long time, however, electrochemical study using impedance spectroscopy was not published so much. Through this research, microscopic electrochemical research was investigated with electrochemical impedance spectroscopy(E.I.S). Electrolyte effects on Li/FeS₂ thermal battery was researched changing electrolytes, LiCl-KCl and LiBr-LiCl-LiF. Additionally, the salts, which are added to electrolytes, effects on thermal battery were researched. It is expected that the impedance spectroscopy analysis is applicable to not only thermal battery electrochemical study effectively, but also, thermal battery developments.

Keywords : Thermal Battery(열전지), Impedance(임피던스), LiSi, FeS₂

1. 서론

열전지는 상온에서는 작동을 하지 않다가 필요한 시점에 착화기를 이용해 전해질을 용융시켜 고온에서 작동하는 전지로서 구조적 안정성, 신뢰성 그리고 장기보관성이 우수한 전지이다. 열전지의 이러한 신뢰성 및 장기보관성등의 장점으로 인해 군의 유도무기등의

전원으로 많이 사용되고 있다. 현재 열전지로 가장 많이 사용되고 있는 것은 음극재료로 Li과 Si을 합금화한 LiSi가 양극재료로는 FeS₂를 사용하고 있다. 전해질로는 LiCl-KCl과 all-Li으로 알려진 LiBr-LiCl-LiF(이하 all-Li)가 주로 사용되고 있다.

Fig. 1에 열전지의 구성 및 작동원리가 나타나 있다. 전해질로 사용되는 염은 종류가 다양하고 용융온도도 염의 종류에 따라 다르다. 일반적으로 많이 사용되는 all-Li는 용융온도가 436℃이며, LiCl-KCl은 352℃이다. all-Li는 LiCl-KCl에 비해 이온전도도가 높은 것으로 보고되고 있다^[1]. 하지만 all-Li의 경우 고온에서 자가방

† 2011년 5월 11일 접수~2011년 7월 8일 게재승인

* 국방과학연구소(ADD)

책임저자 : 최유송(yusong@add.re.kr)

전 및 all-Li에 포함된 불소가 세라믹소재의 열전지부품인 단열재와 부가반응을 일으키는 단점이 있어 사용 조건에 특성에 맞는 전해질 선택이 필요하다. 전극에 첨가되는 전해질염은 전극의 고온안정성, 가공성 및 전기화학적 특성향상을 위해 첨가한다고 알려져 있으나, 열전지의 전기화학특성에 미치는 영향에 대해서는 알려진 바가 없다. 열전지에 대한 전기화학적 특성 연구는 오래 전부터 진행되어 오고 있지만, 전해질 및 전극내 염에 대한 연구와 임피던스를 이용한 연구결과는 거의 발표되지 않고 있다²⁻⁴⁾.

본 연구에서는 LiSi/FeS₂ 열전지의 전극, 전해질 및 계면에서 일어나는 미시적인 전기화학 특성을 임피던스를 사용해 연구하고자 하였다. 전해질변경에 따른 임피던스 특성을 분석하고자 전해질을 LiCl-KCl과 all-Li으로 변경시켜 임피던스 분석 연구를 수행하였으며 LiSi/FeS₂ 열전지의 전극에 첨가되는 염으로 LiCl-KCl과 all-Li를 사용해임피던스 특성변화를 조사하였다.

의 FeS₂을 사용하였으며, 음극으로는 Li-Si 합금을 사용했다. 전해질로는 all-Li과 LiCl-KCl 두 종류를 사용했다. 전극내 첨가염으로 전해질로 사용되는 all-Li과 LiCl-KCl을 사용하였다. 전극에 첨가된 염과 전해질 변화에 따른 열전지의 전기화학적으로 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 Table 2와 같이 단위전지 시편을 만들어 교류 임피던스 분석을 수행하였다.

Table 1. 사용된 열전지 극판의 재료 및 두께

구분	펠릿 두께 (mm)	재료
양극(Cathode)	0.7	FeS ₂
전해질(Electrolyte)	0.9	All-Li(LiF-LiBr-LiCl), LiCl-KCl
음극(Anode)	0.9	Li-Si alloy

Table 2. 사용된 열전지내 극판내 첨가염 및 전해질

No	양극 첨가염	음극첨가염	전해질	비고
1	All-Li	All-Li	All-Li	AAA
2	All-Li	All-Li	LiCl-KCl	AAL
3	LiCl-KCl	LiCl-KCl	All-Li	LLA
4	LiCl-KCl	LiCl-KCl	LiCl-KCl	LLL

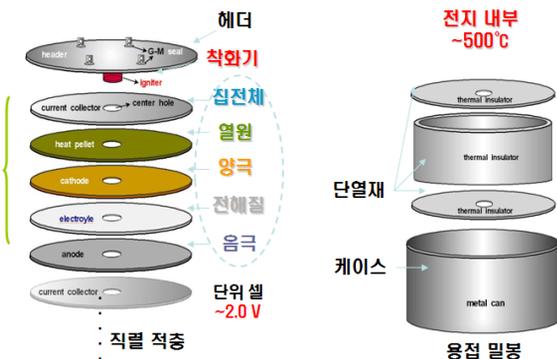


Fig. 1. 열전지 구성 및 작동원리

2. 실험

본 연구에서 사용된 전극재료 및 제원이 Table 1과 2에 나타나 있다. 본 연구에서 사용된 양극은 EMD사

Fig. 2의 임피던스(EG&G 273A) 측정장비를 사용해 단위전지 임피던스 분석을 수행하였다. 임피던스 측정은 22℃로 유지되는 무습실(노점온도 -45℃) 내에서 측정하였으며, 단위전지는 온도 및 압력조절이 가능한 Fig. 3의 단위전지 측정장비를 이용해 분석을 수행하였다. 온도는 400℃, 450℃, 500℃ 세 온도 조건에서 측정을 수행하였다. 단위전지 임피던스시 양극을 워킹 (working electrode)으로 음극을 레퍼런스(reference) 및 카운터(counter electrode)로 연결하였다. 임피던스 측정 전 임피던스 측정장비는 보정을 완료 후 측정을 실시하였다. 교류 임피던스 측정은 100kHz에서 0.1Hz 범위에서 10mV(peak to peak ac)교류 시그널을 가해 측정을 수행하였다.

단위전지는 측정온도로 세팅된 단위전지 측정장치에 넣고 2분간 측정전극의 온도가 안정화되도록 유지후 임피던스 측정을 실시하였다.



Fig. 2. 임피던스 측정장비(EG&G 273A)



Fig. 3. 단위전지 시험장치

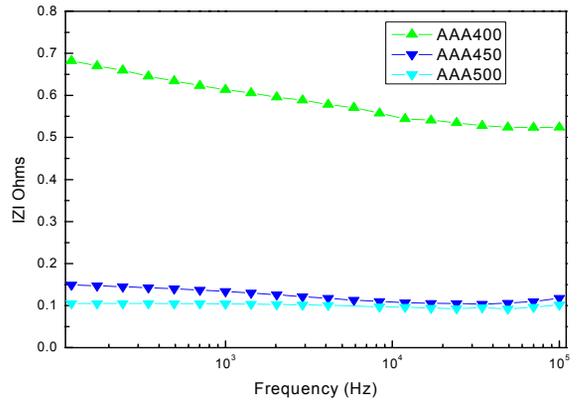


Fig. 4. AAA 단위전지의 온도변화에 따른 bode plot

Fig. 5에 AAL 단위전지의 400°C에서 500°C까지 온도증가에 따른 Bode 그래프가 나타나 있다. 전해질의 저항을 나타내는 4×10^4 Hz 부근에서 전해질 저항은 온도증가에 따라 Fig. 4의 전해질이 All-Li일 때 보다 온도증가에 따른 감소가 낮다. 이는 LiCl-KCl의 용융점이 352°C로 시험온도에서는 이미 전해질이 녹아있는 상태이므로 온도증가에 따른 전해질의 이온전도도 증가에 기인한 것으로 사료된다. 전해질 저항을 나타내는 4×10^4 Hz 부근에서는 특이하게 450°C에서 가장 낮은 저항을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

가. 온도변화에 따른 임피던스 변화

Fig. 4에 AAA 단위전지의 400°C, 450°C, 500°C 온도증가에 따른 Bode 그래프가 나타나 있다. 온도가 400°C에서 450°C로 증가함에 따라서 저항의 급격한 감소가 나타난다. 이는 전해질 및 전극에 함유된 all-Li의 용융점이 436°C로 400°C에서는 아직 all-Li이 용융되지 않은 상태임으로 전도도가 낮아 저항이 높다. All-Li의 용융온도를 넘는 450°C에서는 400°C에 비해 저항이 급격히 줄어든다.

450°C에서 500°C로 증가함에 따라 전체적으로 저항은 다소 낮아지며, 이 결과는 all-Li의 온도 증가에 따른 전도도 증가에 대한 저항감소에 의한 것으로 사료된다. 500°C에서는 주파수 변화에 따른 저항변화가 거의 없이 전 주파수 영역에서 평탄한 저항변화를 보여주고 있다. 이결과는 전해질 및 전극계면에서의 저항이 거의 유사하다는 것으로 해석된다.

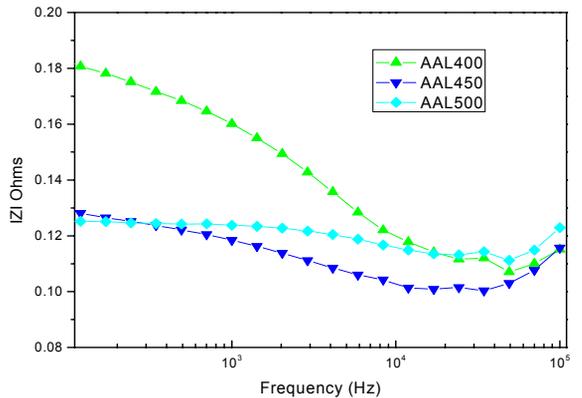


Fig. 5. AAL 단위전지의 온도변화에 따른 bode plot

AAL은 AAA에 비해 주파수 변화에 따른 저항변화가 뚜렷하게 나타난다. AAL의 400°C결과는 450°C 및 500°C에 비해 낮은 주파수영역에서 전극계면에서의 저항이 상당히 증가한다. 이는 AAA와 같이 전극에 첨가된 all-Li의 용점인 436°C이하인 400°C에서 측정하였으

므로 아직 all-Li이 녹지 않아 저항이 전극에서 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6에 LLA 단위전지의 400°C, 450°C 500°C 온도 증가에 따른 Bode 그래프가 나타나 있다. LLA 단위전지의 경우 온도가 증가함에 따라서 저항이 상당히 낮아진다.

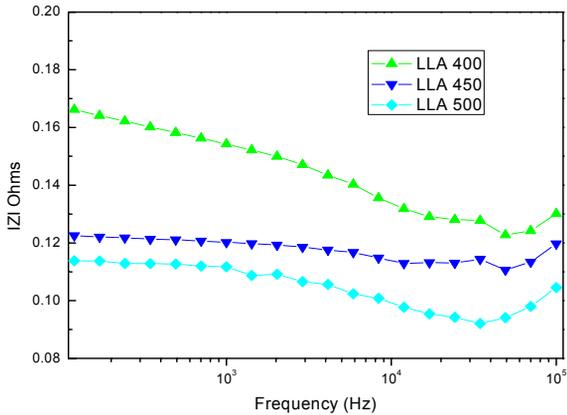


Fig. 6. LLA 단위전지의 온도변화에 따른 bode plot

LLA도 AAL과 유사하게 주파수 변화에 따른 저항변화가 나타난다. 저항이 가장 크게 나타나는 것은 LLA 400°C이다. LLA 400°C에서는 전해질 저항도 높으며 전극내 저항도 높게 나타나고 있다. LLA 450°C에서는 LLA400°C에 비해서 전극과 전해질의 저항이 낮아지며, 전극과 전해질의 저항이 유사하게 나타난다. LLA 500°C에서는 전극의 저항도 낮아지지만 전해질 저항이 전극쪽에 비해 더 낮은 저항을 보이고 있다. 그 이유는 온도가 높아지면서 전해질이 all-Li의 이온전도도가 LiCl-KCl에 비해 더욱더 높아지면서 나타난 결과로 사료된다.

LLA의 경우 400°C에서 측정된 저항값이 AAA의 400°C의 저항값들에 비해 상당히 낮게 나타났다. 즉, 전해질로 All-Li을 사용하고 전극에 첨가염으로 LiCl-KCl을 적용했을 때 전해질이 용융되지 않더라도 이온전도도가 상당히 높음을 알 수 있다.

Fig. 7에 LLL 단위전지의 400°C, 450°C 500°C 온도 증가에 따른 Bode 그래프가 나타나 있다. LLA 단위전지의 경우도 온도가 증가함에 따라서 저항이 낮아진다. LLL도 주파수 변화에 따른 저항변화가 나타난다. LLL은 온도변화에 따라 주파수 변화에 따른 저항변화가 유사하게 나타나고 있다.

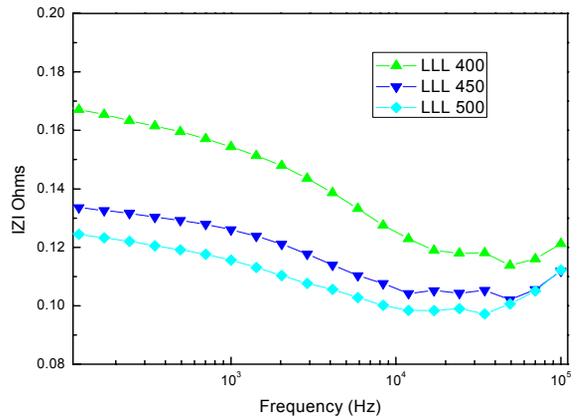


Fig. 7. LLL 단위전지의 온도변화에 따른 bode plot

나. 전해질 변화에 따른 임피던스 변화 분석

Fig. 8은 전극에 all-Li이 첨가되고 전해질이 all-Li과 LiCl-KCl 첨가되었을 경우 Bode 그래프를 나타내고 있다. 같은 온도조건에서 비교해 보면 전해질이 LiCl-KCl이 첨가되었을 때 보다 all-Li이 첨가되었을 때 저항이 낮게 나타난다.

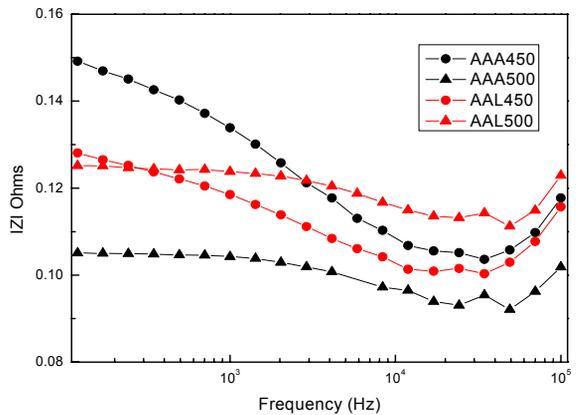


Fig. 8. 전극내 염으로 All-Li이 첨가되고 전해질이 All-Li과 LiCl-KCl일 때의 bode plot

Fig. 9에 전극에 LiCl-KCl이 첨가되고 전해질이 all-Li과 LiCl-KCl 첨가되었을 때 Bode 그래프를 나타냈다. 전해질쪽의 저항을 보면 전해질로 all-Li을 사용하고 전극에 LiCl-KCl을 첨가했을 경우 전해질 저항이 가장 낮게 나타났다. 반면 이 전극 및 전해질 조성에서 온도가 450°C일 경우 전해질의 저항이 가장 높게 나타났다.

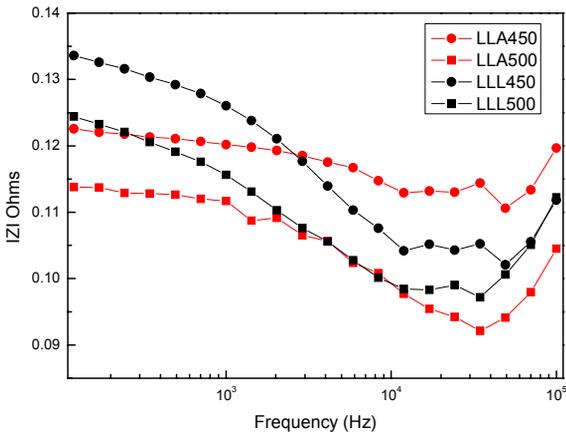


Fig. 9. 전극내 염으로 LiCl-KCl이 첨가되고 전해질이 All-Li과 LiCl-KCl일 때의 bode plot

다. 전극내 염 변화에 따른 임피던스 변화 분석

Fig. 10에 all-Li 전해질을 사용하고 전극내 염으로 LiCl-KCl과 all-Li을 첨가했을 때 Bode 그래프를 나타냈다. 전 주파수 영역에서 가장 낮은 저항은 AAA 500℃ 일때로 나타났다. 450℃에서는 LLA가 AAA일때보다 전해질 저항은 높으나 전극쪽의 저항은 낮은 것으로 나타났다.

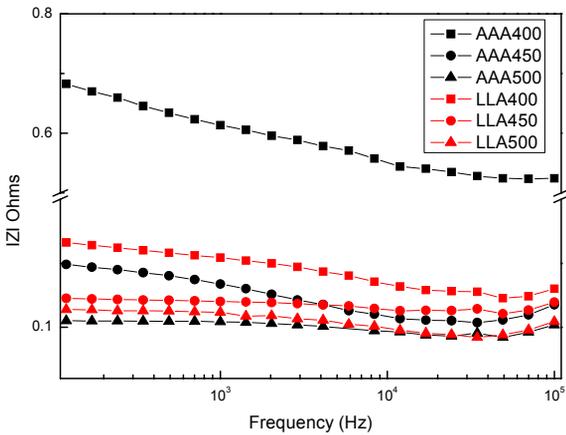


Fig. 10. All-Li 전해질과 전극내 염으로 LiCl-KCl과 All-Li을 첨가했을 때 Bode plot

전해질을 LiCl-KCl을 적용하고 전극내 염을 All-Li과 LiCl-KCl로 변화시켰을 경우 Bode 그래프를 Fig. 11에 나타냈다. 전체 영역에서 가장 낮은 저항을 타내고 있는 것은 LLL 500℃일 경우로 확인되었다. 전극내 염에

상관없이 전해질이 LiCl-KCl일 경우 400℃에서 저항값은 높게 나타났으며, 특히 AAL일 경우는 전극쪽의 저항이 가장 높은 것으로 나타났다. 전해질로 LiCl-KCl을 사용할 때 전극계면 저항은 all-Li을 전해질로 사용할 때에 비해 높게 나타난다.

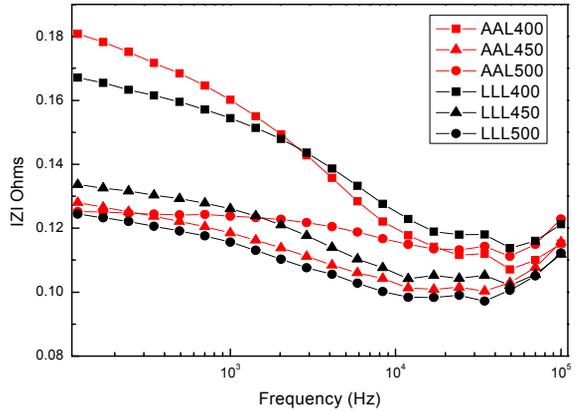


Fig. 11. LiCl-KCl 전해질과 전극내 염으로 LiCl-KCl과 All-Li을 첨가했을 때 Bode plot

라. 온도변화에 따른 Nyquist 특성변화

Fig. 12에 온도변화에 따른 AAA의 nyquist 그래프가 나타나 있다. Fig. 4에서 본 바와 같이 400℃에서 AAA의 전해질인 all-Li이 녹지 않기 때문에 전해질의 저항이 450℃와 500℃에 비해 상당히 높게 나타나고 있다. 또한, Warburg복합저항도 다른 온도에 비해 400℃에서 상당히 길게 나타나고 있다.

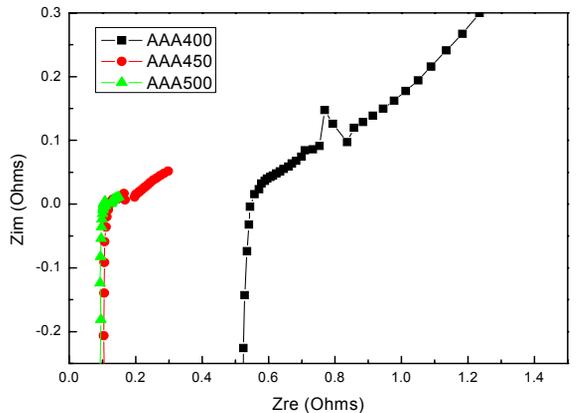


Fig. 12. AAA 단위전지의 온도변화에 따른 nyquist diagram

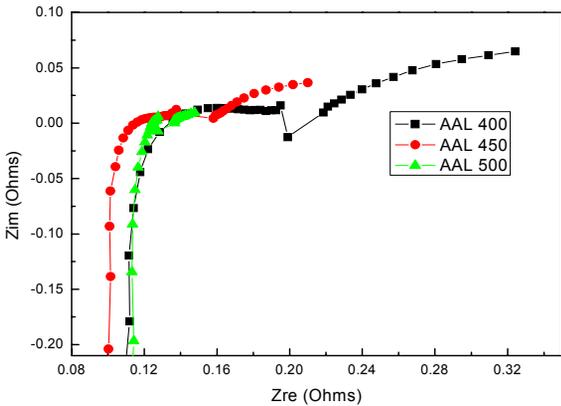


Fig. 13. AAL 단위전지의 온도변화에 따른 nyquist diagram

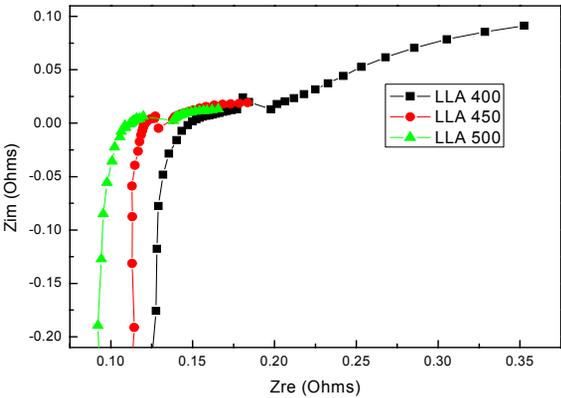


Fig. 14. LLA 단위전지의 온도변화에 따른 nyquist diagram

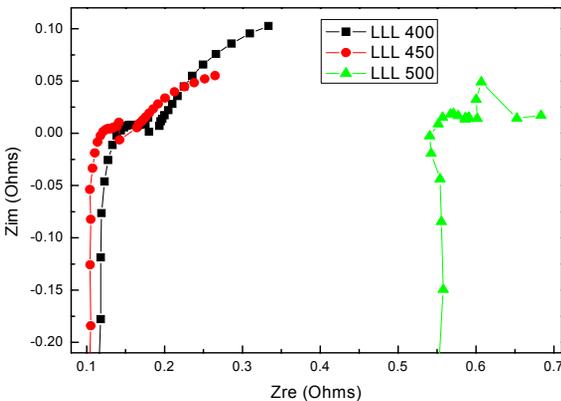


Fig. 15. LLL 단위전지의 온도변화에 따른 nyquist diagram

Fig. 13과 15에 온도변화에 따른 AAL, LLA 및 LLL의 nyquist 그래프가 나타나 있다. 이전에도 언급한 바와 같이 전해질의 경우 온도가 증가함에 따라서 저항이 감소하는 경향을 보이고 있다. Warburg복합저항도 온도가 낮아짐에 따라서 길고 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

마. 전해질 및 전극계면저항의 임피던스 변화

지금까지 임피던스 측정결과를 바탕으로 Fig. 16에 500°C에서의 임피던스 측정결과를 비교한 그래프가 나타나 있다. 전해질 저항의 경우 AAL이 가장 높으며 전극계면에서의 저항은 LLL이 가장 높게 나타났다. 전해질과 전극계면저항을 포함한 단위전지 저항은 LLL과 AAL가 유사하나 AAL이 가장 높은 것으로 나타났다. 결과적으로 저항이 낮은 열전지에서는 all-Li과 LiCl-KCl을 전해질과 전극내 염으로 사용해야 할 때 all-Li를 모두 사용하는 것이 가장 효과적일 것으로 사료된다.

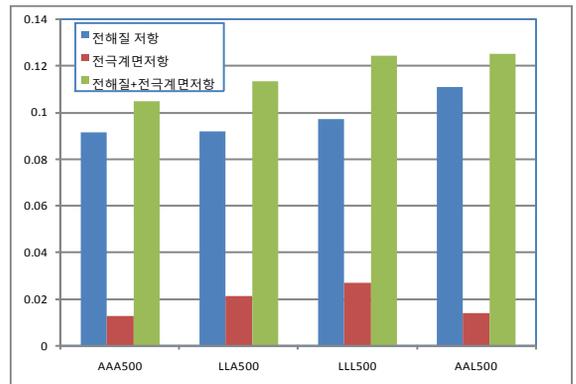


Fig. 16. 500°C에서의 전해질 및 전극계면저항

바. 열전지의 lumped-element 등가회로 모델링

임피던스 측정결과를 바탕으로 AAA 단위 열전지에 대한 lumped-element 전기회로를 구성하여 시뮬레이션을 수행하였다. Lumped-element 모델을 구성하기 위해서 저항과 캐패시턴스의 성분을 이용해 모델을 구성하였다. 몇 가지의 모델에 대해서 실험적으로 측정된 결과값과 비교하면서 여러차례의 시행착오를 통해서 열전지의 lumped-element 등가회로를 Fig. 17과 같이 구성하였다.

구성된 lumped-element에 대한 각각의 상수는 Zimplot 소프트웨어를 사용하여 수립될 때까지 분석을 실시하

여 분석을 실시하였다. 측정된 각 element들의 상수값이 Table 3에 나타나 있다.

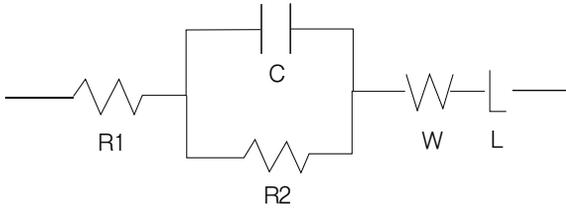


Fig. 17. 열전지 해석에 사용된 lumped-element 모델

Table 3. lumped-element 모델의 각 element 값

parameter	element 값
R1	1.368
C	28.66
R2	13.43
W	23.38
L	2.595

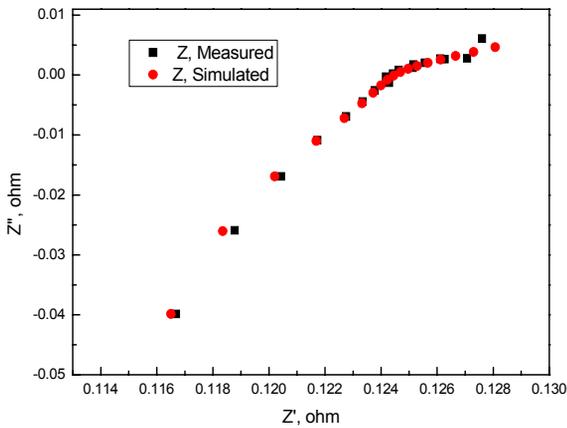


Fig. 18. 측정된 임피던스와 계산된 임피던스 비교결과

Table 3에 분석된 상수값을 이용해서 시뮬레이션한 impedance값과 실제 측정한 임피던스값을 비교한 결과가 Fig. 18에 나타나 있다. 측정값과 비교해서 시뮬레이션한 결과값과 일치함을 알 수 있다.

본 연구에서 실시한 lumped-element 등가회로는 비교적 단순화된 연구결과이지만, 이러한 기본적인 측정값들을 활용해 향후 열전지의 등가회로를 이용한 성능예측분야에 대해서 추가적인 연구를 진행할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 LiSi/FeS₂ 열전지의 전극, 전해질 및 계면에서 일어나는 미시적인 전기화학 특성을 교류 임피던스 측정 방법을 이용해 알아보려 하였다. 연구결과 500℃에서 전해질을 all-Li을 사용할 경우 LiCl-KCl에 비해 전반적으로 저항이 낮게 나타났으며, 전극계면 저항도 전극 첨가염을 all-Li을 사용할 때 가장 낮게 나타남을 확인하였다. 결론적으로 all-Li을 전해질과 전극내 염으로 첨가할 경우 고출력, 고에너지밀도 열전지로서 성능을 발휘할 수 있으리라 사료된다. 본 연구를 통해 교류 임피던스 분석을 통해 열전지의 전기화학 특성에 대한 미시적인 특성분석이 가능함을 확인하였다.

References

- [1] R. A. Guidotti and P. Masset, J. of Power Source 161, 2006.
- [2] 백운기, 박수문, 전기화학, 청문각, 2001.
- [3] P. Singh, R. A. Guidotti and D. Reisner, J. of Power Source 138, 2004.
- [4] P. Masset, A. Henry, and J-Y Poignet, J. of Power Source 160, 2006.