

열전지 기술 현황과 전극재료 개발 동향

강승호^{1,2}, 박병준², 임채남², 조성백², 정해원^{2,a}, 이준신^{1,b}

¹ 성균관대학교 정보통신공학부

² 국방과학연구소 제4기술연구본부 4부

State of the Art and Research Trends on Electrode Materials of Thermal Batteries

Seung-Ho Kang^{1,2}, Byung-Jun Park², Chae-Nam Im², Sung-Baek Cho², Hae-Won Cheong^{2,a}, and Junsin Yi^{1,b}

¹ College of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

² The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 34188, Korea

(Received October 6, 2015; Revised November 9, 2015; Accepted November 13, 2015)

Abstract: Thermal batteries are heat-activated primary reserve power sources that use inorganic salt as electrolytes and specially designed to meet extremely long or environmentally severe storage requirements. They are primarily used to deliver high power for relatively short periods in such applications as fuzes, missiles, ordnance and other military applications. In this paper, we describe a general overview and research trends on electrode materials for thermal batteries.

Keywords: Reserve battery, Thermal battery, Electrode, Thermal stability, LAN

1. 서론

군용 전원으로 사용되는 대표적인 전지(battery)는 일반적으로 망간 전지, 알카리 망간 전지 등과 같은 일차전지(비충전용 전지)와 니켈-카드뮴 전지, 연축전지, 리튬이온 전지 등과 같이 충전을 통하여 재사용이 가능한 이차전지(충전용 전지)로 대별할 수 있다. 이 밖에 장기간 저장수명이 요구되는 특수 목적으로 사용되는 비축형 전지(reserve battery)가 있다. 비축형 전지는 전극과 전해질을 분리함으로써 일차전지의 최대 단점인 장기 저장 시의 성능 열화 및 용량감소 문제를

해결할 수 있는 대안으로서 제시되었다. 비축형 전지와 같은 군용 특수전지는 민수용 전지에 비하여 신뢰성이 높아야 하며, 사용온도 범위가 넓고, 우수한 내환경(진동, 충격, 가속도, 고도, abuse 시험 등) 특성을 만족하여야만 한다. 본 논문에서는 특수 목적에 부합하도록 설계된 비축형 전지의 한 종류인 열전지의 기술동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 비축형 전지

비축전지(reserve battery)는 전극과 전해질이 서로 분리되어 있거나 또는 비활성 상태로 장기간(10년 이상) 보관하였다가, 필요한 시점에 활성화시켜 즉시 전력을 얻을 수 있는 단발성 전지이다 [1,2].

a. Corresponding author; imchw@add.re.kr

b. Corresponding author; junsin@skku.edu

Table 1. Classification of reserve batteries by activation method.

Activation media	Electrolyte	Sea water	Heat
Electrodes (Anode/Cathode)	Zn/AgO	Mg/PbCl ₂	Ca/CaCrO ₄
	Li/SOCl ₂	Mg/AgCl	Li(Al)/FeS ₂
	Li/SO ₂	Al/AgO	Li(Si)/FeS ₂
Energy density (Wh/ℓ)	100~300	50~200	100
Operation temperature range	Medium	Narrow	Wide
Application	Missile, Artillery	Tropedoes, Sonobuoy	Missile, Artillery, Torpedoes, Sonobuoy

**Fig. 1.** High-power 1 kW Li/oxychloride reserve battery [1].

전지의 성능열화 및 자기 방전(self-discharge)이 원천적으로 차단된 상태로 장기간 저장하기 위하여 전극과 전해질을 분리하여 보관하거나, 상온의 밀봉상태에서 이온 전도성이 없는 고체 전해질을 사용하는 방법이 주로 사용되고 있다. 대표적인 비축전지로는 전해액활성 비축전지(electrolyte-activated reserve battery), 해수활성 비축전지(seawater-activated reserve battery), 열 활성화 비축전지(heat-activated reserve battery, thermal battery) 등이 있다 (표 1).

전해액활성 비축전지는 전해액과 전극이 분리되어 보관하다가 필요한 시점에 충격, 구심력 또는 가스발생기 등의 작동으로 전해액을 전극부로 주입하여 활성화시키는 전지로, 자기방전이 원천적으로 차단된다. 전해액활성 비축전지는 가스발생기 등 활성화에 필요한 별도의 활성화 기구가 필요하므로 열전지에 비하여 구조가 복잡하지만 비에너지(Wh/kg)는 상대적으로 높으며, 열전지에 비해 낮은 출력 밀도로 장시간 전원을 공급

하는 분야에 유리하다. 저출력, 저에너지 밀도 전원을 필요로 하는 대표적인 응용 분야인 소형 전자식신관(electronic fuze) 전원으로는, 주로 회전활성 방식(spin-activated type)의 Pb/PbO₂(음극/양극)와 Li/SOCl₂ 전지가 사용되어 왔다 [3]. 미사일, 어뢰 및 지뢰 등의 전원으로는, 고출력, 고에너지 밀도의 특성을 가진 Zn/AgO, Li/SOCl₂, Li/SO₂, Li/MnO₂ 등이 널리 채택되고 있다 [4,5].

어뢰 등의 추진 전원으로 사용되고 있는 해수 전지는 전해액을 별도로 보관하는 대신에 바닷물을 유입시켜 전해액으로 활성화되며, 기존의 Mg/PbCl₂, Mg/AgCl, Zn/AgO 전극시스템에서 최근 들어서는 에너지 밀도가 높은 Al/AgO으로 전환되고 있는 추세에 있다 [1].

2.2 열전지

열전지(thermal battery)는 화약 열원(pyrotechnic heat source)을 이용하여 상온에서는 이온 전도성이 없는 고상의 무기염 전해질(inorganic salt electrolyte)을 용융시킴으로써 비로소 전지로 작동된다. 전해액 활성화식 비축전지가 액상의 전해질을 전극부와 분리하여 보관하는 방식을 채택하는 것과는 달리, 열전지는 상온에서 이온 전도성이 없는 고체 전해질을 사용하여 성능의 열화 및 자가 방전(self discharge)을 차단하는 방식을 채택하고 있다. 이 고체 전해질은 밀봉된 상태의 상온 조건에서 이온 전도성 및 부식성이 거의 없으므로 성능의 열화 없이 장기간 보관이 가능하며, 동일한 전극 조립체 내에 위치하고 있어 전지의 구조와 제조공정이 단순하며 신뢰성이 탁월한 장점이 있다. 열전지 개발 초기에는 Ca/CaCrO₄ 또는 Mg/V₂O₅ 등의 전기화학적 시스템이 사용되어 왔으나, 전지 활성 상태에서 원치 않은 화학반응 발생, 환경오염 문제, 짧은 수명, 낮은 신뢰도 및 전류용량 등의 문제점으로 인하여 현재는 거의 사용되지 않고 있으며 [1,2], 현재는 리튬(Li) 기반의 Li(M)/FeS₂ 전극 시스템이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 비교적 짧은 시간에 높은 출력을 제공하는 열전지는 비출력(specific power)이 크고(그림 2), 보수유지가 불필요하며(maintenance free), 긴 저장 수명(long shelf life), 넓은 작동 온도(wide operation temperature) 및 높은 신뢰도(high reliability) 등의 장점으로 추진체(projectiles), 로켓(rockets), 어뢰(torpedoes), 미사일(missiles)용 전원 및 항공기(aircraft)의 비상 전원(emergency power sources) 등과 같은 다양한 특수 목적의 군사용 전원으로 널리 사용되고 있다 [2].

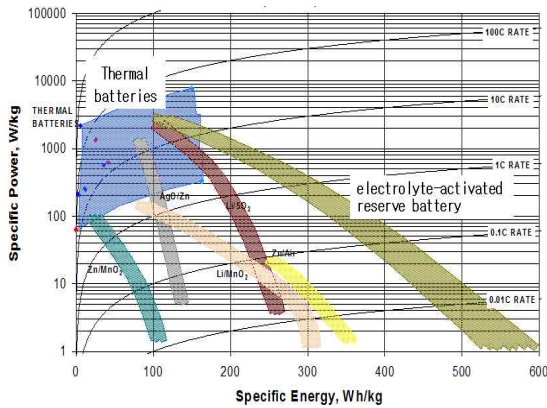


Fig. 2. Ragone chart for primary batteries (cell level).

3. 결과 및 고찰

3.1 열전지 기술동향

열전지는 그 사용 목적의 특수성으로 인하여 전 세계적으로 정부의 통제 하에서 극히 일부의 업체에서 제작하고 있다. 미국에서는 국방성(Department of Defense, DoD) 산하에 비축전지 소위원회(Reserve Battery Subcommittee of DoD)를 운영하며 비축전지의 원활한 공급이 이루어질 수 있도록 철저히 관리하고 있다. 미국의 대표적인 열전지 회사로 EPT (Eagle Picher Technologies, LLC)와 ENSER Corporation 등이 있고, 국가 연구기관으로는 Sandia National Laboratories, NSWC (Naval Surface Warfare Center), Argonne National Laboratories 등이 있다.

유럽의 대표적인 열전지 회사인 프랑스의 ASB (Aero Spatiale Battery)는 Aerospatiale Missiles와 SAFT가 열전지 관련 부서를 합병(1994년)하여 탄생하였다. 그 밖에 영국(스코틀랜드)의 MSB (Missiles & Space Batteries, 1996년 ASB에 합병), 이스라엘의 Rafael, 인도의 HBL Power Systems 등이 있고, 러시아(JSC. POZIT), 독일(DIEHL & Eagle Picher) 및 중국 등에서도 열전지 생산시설을 보유하고 있는 것으로 알려지고 있다. 국내에서는 국방과학연구소를 중심으로 2003년도에 본격적인 국내 개발에 착수하여 열전지 관련 기반기술을 확보하였으며, 출력 밀도(W/kg) 및 사용 시간과 에너지 밀도(Wh/l)를 증대시키기 위한 연구가 수행되고 있다.

Table 2. Thermal battery manufacturing companies.

Company	Nation	Electrochemical system
EPT (Eagle-Picher Technologies)	U.S.A.	Li(Si)/FeS ₂
ASB (Aerospatiale Battery)	France	Li(Al)/FeS ₂
MSB (Missiles & Space Batteries)	U.K.	LAN/FeS ₂
Rafael	Israel	Li(Al)/FeS ₂
ENSER Corporation	U.S.A.	Li(Si)/CoS ₂

3.2 열전지 작동원리 및 구조

대표적인 열전지의 내부 및 외부 구조를 그림 3에 나타내었다. 외부의 전기적 펄스가 가해지면 점화기(igniter)가 작동하고, 점화기에서 분사된 불꽃이 열원(Fe/KClO₄ heat pellet)을 점화시켜 발생한 열에 의해 고체 전해질이 용융되면서 기전력이 발생하게 된다. 이 모든 것이 수 초 이내에 진행되는데, 소형 열전지는 수백 ms 이하, 대형 열전지는 수 초 이상 소요되는 경우도 있다. 활성화된 열전지는 활물질이 소진되거나, 용융된 전해질이 응고되면 전지로서의 수명을 다하게 된다.

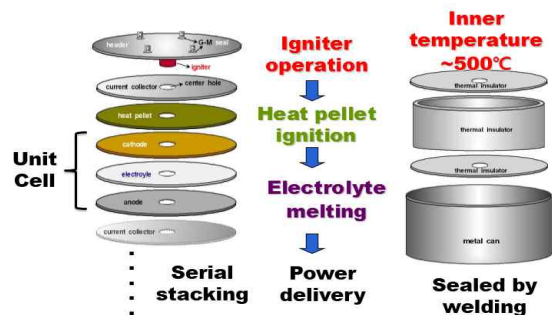


Fig. 3. Structure and operation mechanism for thermal batteries.

따라서 적정량의 활물질 설계, 전기화학 반응에 의한 내부 가스발생의 최소화 설계 및 최적의 열균형(heat balance) 설계가 매우 중요한 설계 인자로 작용한다. 열전지 내부를 작동 온도(약 500°C)로 유지하기 위해서 사용시간을 고려하여 단열성능이 우수한 단열재를 선택하고, 케이스는 반응성이 큰 전극 활물질이

외부와의 접촉하는 것을 차단하기 위해서 유리-금속 접합(glass-to-metal seal)과 용접으로 밀봉하여 제작된다.

3.3 열전지 전극재료

3.3.1 음극(Anode, 산화전극)

열전지 개발 초기에는 칼슘(Ca) 기반의 전극재료가 열전지용 음극으로 사용되었으나, 최근에는 방전성능이 우수한 Li/Si(44/56, wt.%) alloy, Li/Al(22/78, wt.%) alloy, Li/Fe(80/20, wt.%, LAN), Li-B(37/63, wt.%)의 음극재료가 가장 대표적으로 사용되고 있으며, Li-B(37/63)은 상대적으로 높은 가격으로 인하여 널리 사용되고 있지 않다 [1,6]. 리튬 금속은 열전지의 동작 온도에서 용융되기 때문에 다양한 방법으로 고정(immobilization)하여 단락(short circuit)을 방지하는 기술이 필요하며, 크게 합금(alloy) 방식과 다공성 matrix에 액상 리튬을 고정하는 방식으로 나뉘어진다.

Table 3. Characteristics of typical anode materials.

Anode material (wt.% of Li)	EMF (V)	M.P (°C)	Capacity (A·s/g)
Li(22)-Al	1.9	695	2,259
Li(44)-Si	2.0	740	1,747
LAN(20)	2.2	180	2,781

합금 방식의 전극 재료로는 유압프레스 성형으로 비교적 용이하게 제조할 수 있는 Li-Al과 Li-Si 등과 같은 Li 합금 기반의 음극 pellet이 널리 사용되고 있으며, 펠릿(pellet)의 성형성 및 강도를 향상시키기 위해 염(free electrolyte, ~25 wt.%)을 첨가하는 것이 일반적이다.

대용량 열전지의 경우에는 순수 리튬 음극(lithium anode, LAN)을 적용한 열전지를 채택하기도 하는데, Li 합금 전지에 비해 높은 개로 전압(open circuit voltage), 낮은 내부 저항, 높은 에너지 밀도 등의 장점을 가지고 있다 [1,2,6]. 열전지 작동 온도(약 500°C)에서 용융된 Li 금속을 잡아주기 위해 넓은 비표면적의 철(Fe) 분말을 용융 리튬의 지지체로 사용하며, 추가적인 집전체(Fe tray)와 메쉬(Ni mesh) 등을 포함하는 복잡한 구조 및 다단계 제조공정을 요구되는 단점이 있다.

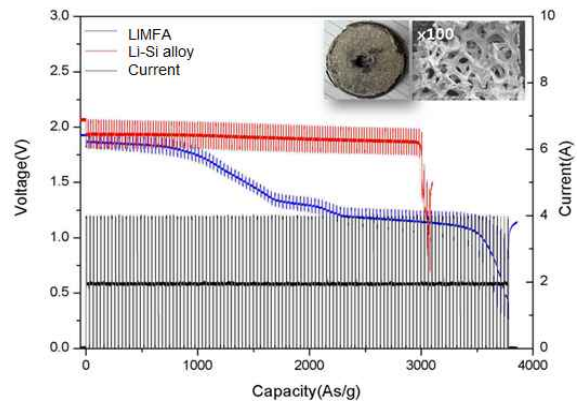


Fig. 4. Li impregnated metal foam anode [8].

프랑스의 ASB사에서는 최근 Li-Al 및 Li-Si 음극에 비하여 각각 29% 및 11% 이상의 중량을 감소하여 동일 용량으로 에너지 밀도가 급격히 향상된 ‘Super LAN’ 기술을 소개하였으며 [7], 국방과학연구소에서는 기존 Li합금 기반 음극에 비하여 성능이 월등한 LIMFA (Li impregnated metal foam anode) 기술을 적용한 음극 기술을 개발하였다 [8].

3.3.2 양극(Cathode, 환원전극)

양극 활물질로 사용되는 FeS_2 는 상온에서는 반도체이지만 고온에서는 전도성이 우수하고, 공기 중의 산소와 수분에 대한 안정성 및 저렴한 가격으로 인하여 가장 널리 사용되고 있다. FeS_2 는 전해질로 사용되는 용융염에서의 용해도가 낮아 자가 방전을 최소화할 수 있으며, 용융염 내의 용해도가 낮아 자가 방전을 감소시킬 수 있는 장점이 있다 [9].

FeS_2 분말은 주로 50~100 μm 정도의 조대한 입자를 사용하고 있고, 성형 특성 및 열적 안정성을 위하여 염(free electrolyte, ~35 wt.%)이 첨가된다. 양극에는 첨가된 염의 양이 많아서 ‘catholyte’ (=cathode + electrolyte)라고도 부르며, 용융염을 잡아주기 위해 MgO 또는 실리카 바인더를 첨가하기도 한다. FeS_2 는 550°C 이상에서의 온도에서는 본격적으로 분해반응이 시작되며, 여기서 발생한 황(S_2) 가스는 음극의 리튬과 반응하여 열을 발생한다 [10]. 발열(ΔH)로 인한 열전지 내부 온도의 상승으로 FeS_2 의 분해반응도 가속화되어 결국 열 폭주(thermal runaway) 현상을 유발하게 된다.

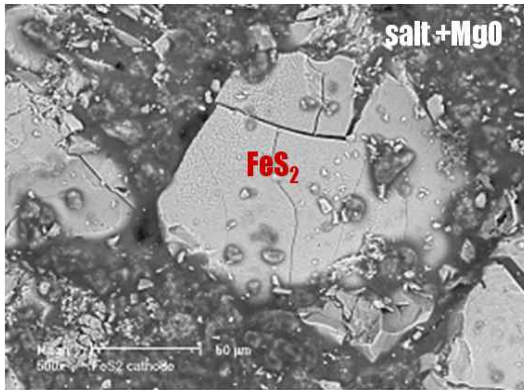


Fig. 5. Microstructure of FeS₂ cathode.

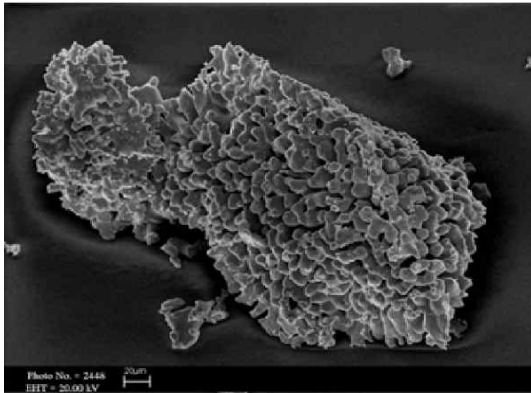


Fig. 6. SEM pictures of pyrite (FeS₂) decomposed under helium at 600°C [10].

양극 재료의 열적 안정성은 열전지 작동 신뢰성에 직결되는 문제이므로 최근에는 FeS₂에 비해 열적 안정성이 우수한 NiS₂ 및 CoS₂ 양극에 대한 연구가 수행되고 있으며 [11,12], 미세 양극 분말을 적용한 열전지 출력 밀도 향상에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다 [13,14]. 또한, 전류 집전체(STS304)에 플라즈마 스프레이 기법 또는 테이프 캐스팅 기법으로 박막형 전극을 제조하여 전극과 집전체 간 계면저항 감소를 통한 에너지 밀도를 증가시키고자하는 연구가 일부 수행되고 있다 [15,16].

3.3.3 전해질(Electrolyte)

분리막(separator)과 이온 전도체의 역할을 동시에 담당하는 열전지의 전해질은 상온에서는 부도체이지만

Table 4. Typical materials and their characteristics for electrolyte.

Electrolyte	Composition (wt.%)	M.P (°C)	Ionic conductivity (S/cm, _{@475°C})
LiF-LiCl-LiBr	9.6 : 22.0 : 68.4	436	3.21
LiCl-KCl	44.8 : 55.2	352	1.69
LiF-LiBr-KBr	0.8 : 56.0 : 43.2	312	1.75
LiF-LiCl-LiI	3.2 : 13.0 : 83.8	341	2.30*

* Measured at 375°C

가열되어 용융된 후에는 전도성이 매우 우수한 액체가 된다. 전해질은 용융 후에는 거의 물처럼 점도가 낮아지므로, 첨가되는 바인더(MgO)의 삼투압 작용을 이용하여 액상 전해질을 잡아주는 방법이 일반적으로 사용된다. LiCl-KCl 공용염이 가장 대표적인 열전지용 전해질 재료로서 사용되고 있으며, 짧은 시간 동안 고출력의 특성을 필요로 하는 경우에는 이온 전도도가 높은 삼성분계 공용염이 사용되고 있으며, LiCl-LiBr-LiF (all Li-ternary salt) 공용염이 대표적인 삼성분계 전해질로 채택되고 있다 [1,17].

장시간 작동을 필요로 하는 경우에는 용융점이 낮은 전해질 재료의 선택이 필수적이며, KBr-LiBr-LiCl, LiBr-KBr-LiF 및 CsBr-LiBr-KBr 등의 다양한 공용염에 대한 연구가 수행되어 왔다 [17,18]. CsBr 기반의 공용염은 이온 전도도가 낮은 것으로 알려져 있으며, LiF-LiBr-KBr 공용염이 가장 일반적인 저용점 전해질 재료로 사용되고 있다. 최근에는 요오드를 기반으로 하는 공용염이 매우 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있으나 [19,20], 요오드 기반의 공용염은 수분 등과 매우 민감하게 반응하므로 취급에 매우 주의해야 하는 단점이 있다.

전해질 펠릿은 혼합 전해질 분말을 가압 성형하여 디스크 형태의 펠릿으로 제작되고 있으며, 분말성형 방법으로 제조되는 전해질은 높은 종횡비(지름/두께)로 인하여 수율저하 및 취급성을 확보하기 어려운 단점이 있다. 취급에 용이한 충분한 강도를 확보하기 위해서는 0.5 mm 이상의 두께를 갖는 디스크로 성형이 되어야 하고, 이는 가용 열전지의 에너지 밀도를 감소시키는 요인이 된다 [17]. 또한, MgO분말 첨가 전해질 염의 경우에는 성형이 어렵고, 작동 시 누액량이 증가하는 문제가 있어 이를 보완하고 개선하기 위한 전해질 재료의 필요성이 증대되고 있다. 최근에는 MgO 분리막

을 대체하여 열전지 작동온도에서 전해질의 과도한 누액으로 인한 단락을 방지하고, 전해질의 저항을 줄이기 위하여 두께가 얇은 유리섬유 필터 및 세라믹 섬유를 분리막으로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다 [21-23]. 전해질 염을 다공성 프리폼에 함침하여 제조함에 따라 전해질이 누액되는 경우라 하더라도 음극과 양극의 집적적인 접촉을 물리적으로 차단할 수 있어 열전지의 안정성 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

열전지 기술은 출력 밀도 및 에너지 밀도의 증대와 전극 활물질의 열적 안정성 및 신뢰성 향상에 연구가 집중되어 왔으며, 최근에는 기술 발전에 힘입어 기존의 전해액 활성화식 비축전지의 응용 분야까지 그 응용분야가 확장되고 있는 추세에 있다. 전극 재료 부문에서는 기존의 팰릿형 전해질에 비하여 형상 및 크기의 자유도가 높고 얇은 두께에서도 작동 안정성 및 우수한 강도를 갖는 세라믹 분리막 및 열적 안정성이 우수한 새로운 양극 재료의 적용 등이 모색되고 있다.

다른 한편으로는 작동시간 및 에너지 밀도의 향상을 위하여 스프레이 공정 등을 적용한 박막형 고에너지 전극 및 저용점 전해질에 대한 연구가 활발히 추진되고 있다. 열전지 기술은 전략적으로 민감한 기술이므로 정부차원의 지속적인 지원이 필요한 분야이며, 국내 열전지 기술의 경쟁력을 확보하기 위해서는 신물질 전극 재료 및 전해질 기술, 부품기술 및 공정기술, 단전지 및 완성전지 시험평가 기술 등에 대한 지속적인 연구 개발이 필요할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of Batteries 3rd ed.* (McGraw-Hill, 2002)
- [2] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Pow. Sourc.*, **161**, 1443 (2006).
- [3] S. W. Yoon, J. T. Son, and J. S. Oh, *J. Pow. Sourc.*, **162**, 1421 (2006).
- [4] H.S.P. Kim, S. B. Cho, B. S. Koo, J. M. Kim, H. W. Cheong, E. J. Yoon, B. T. Ryu, S. J. Lee, B. J. Lim, and Y. O. Ko, *Key Eng. Materials*, **227**, 625 (2005).
- [5] M. Peabody, T. Griffin and K. Outt, *46th Annual Fuze Conference* (San Antonio, 2002)
- [6] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Pow. Sourc.*, **183**, 388 (2008).
- [7] E. Durliat, *Latest Technology Improvements in Thermal Batteries*, <http://www.asb-group.com>
- [8] Y. S. Choi, H. R. Yu, and H. W. Cheong, *J. Pow. Sourc.*, **276**, 102 (2015).
- [9] P. Masset and R. A. Guidotti, *J. Pow. Sourc.*, **177**, 595 (2008).
- [10] P. Masset, *Proc. of EUACHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*, 596 (2008).
- [11] P. Masset and R. A. Guidotti, *J. Pow. Sourc.*, **178**, 456 (2008).
- [12] R. A. Guidotti, P. J. Nigrey, F. W. Reinhardt, and J. G. Odinek, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 9.5 (2004).
- [13] R. A. Guidotti, P. J. Nigrey, F. W. Reinhardt, and J. G. Odinek, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 250 (2004).
- [14] M. Au, *J. Pow. Sourc.*, **115**, 360 (2003).
- [15] R. A. Guidotti, F. W. Reinhardt, J. Dai, T. D. Xiao, and D. Reisner, *American Institute of Aeronautics and Astronautics, Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC) 35th Intersociety*, **2** (Las Vegas, U.S.A., 2000) p. 976
- [16] J. K. Pugy, An Lang, E. Dayalan, and D. Harney, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 369 (2008).
- [17] P. Masset and R. A. Guidotti, *J. Pow. Sourc.*, **164**, 397 (2007).
- [18] R. A. Guidotti and F. R. Reinhardt, *19th International Power Sources Symposium* (Brighton, England, 1995)
- [19] P. Masset, S. Schoeffert, J. Y. Poinso, and J. C. Poigne, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A405 (2005).
- [20] P. Masset, *J. Pow. Sourc.*, **160**, 688 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.091>]
- [21] T. D. Kaun, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 12.1 (2004).
- [22] T. D. Kaun and M. C. Hash, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 291 (2000).
- [23] T. D. Kaun and B. Lundeen, A. Hebden, and C. Bowen, *Proc. of Pow. Sourc. Conf.*, 365 (2008).