

# 열전지용 리튬음극의 전기화학적 특성

임채남 · 윤현기 · 안태영 · 여재성 · 하상현 · 유혜련 · 백승수 · 조장현<sup>†</sup>

국방과학연구소 제4기술연구본부 4부  
(2018년 4월 30일 접수, 2018년 6월 21일 심사, 2018년 8월 21일 채택)

## Electrochemical Properties of Lithium Anode for Thermal Batteries

Chae-Nam Im, Hyun Ki Yoon, Tae-Young Ahn, Jae Seong Yeo, Sang Hyeon Ha,  
Hye-Ryeon Yu, Seungsu Baek, and Jang Hyeon Cho<sup>†</sup>

The 4th R&D Institute - 4, Agency for Defense Development, Yuseong P.O.Box 35, Daejeon 34060, Korea  
(Received April 30, 2018; Revised June 21, 2018; Accepted August 21, 2018)

### 초 록

최근 열전지는 우주 및 국방분야에서 활용하기 위하여 고출력 및 고에너지 밀도의 새로운 전극재료가 요구되는 실정이다. 본 논문에서는 성형성과 용량의 한계를 가지는 펠릿 타입의 리튬-실리콘 합금(Li(Si)) 음극을 대체하기 위하여 고밀도를 가지는 리튬음극을 제조하고, 단위전지 및 열전지의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. 리튬음극은 500 °C에서 안정적인 작동을 위하여 철 분말을 바인더로 사용하였고 리튬 중량별(17, 15, 13 wt%) 단위전지 성능 평가를 통해 리튬 13 wt%에서 안정적인 성능을 확인하였다. 또한 리튬음극을 사용한 단위전지의 개회로전압이 2.06 V로 Li(Si) 음극 개회로전압 1.93 V에 비해 약 0.1 V 이상 높게 나타났고, first phase에서 리튬음극의 비용량은 1,632 As · g<sup>-1</sup>로 Li(Si) 음극의 비용량 1,181 As · g<sup>-1</sup>에 비해 약 1.4배 정도 성능이 향상됨을 확인하였다. 리튬음극을 적용한 열전지를 상온 및 고온 성능시험 결과를 통하여 Li(Si) 음극 열전지에 비해 전압 및 작동시간 등이 탁월하며, 출력특성 및 에너지밀도가 획기적으로 향상됨을 확인하였다.

### Abstract

Recently, the current thermal battery technology needs new materials for electrodes in the power and energy density to meet various space and defense requirements. In this paper, to replace the pellet type Li(Si) anode having limitations of the formability and capacity, electrochemical properties of the lithium anode with high density for thermal batteries were investigated. The lithium anode (Li 17, 15, 13 wt%) was fabricated by mixing the molten lithium and iron powder used as a binder to hold the molten lithium at 500 °C. The single cell with 13 wt% lithium showed a stable performance. The 2.06 V (OCV) of the lithium anode was significantly improved compared to 1.93 V (OCV) of the Li(Si) anode. Specific capacities during the first phase of the lithium anode and Li(Si) were 1,632 and 1,181 As · g<sup>-1</sup>, respectively. As a result of the thermal battery performance test at both room and high temperatures, the voltage and operating time of lithium anode thermal batteries were superior to those of using Li(Si) anode thermal batteries. The power and energy densities of Li anode thermal batteries were also remarkably improved.

**Keywords:** thermal battery, electrochemical properties, Li anode, Li(Si) anode

## 1. 서 론

열전지는 상온에서 비활성 상태로 유지되다가 열원 접화를 통해 전해질이 용융되고 활성화되기 때문에 장기저장에 따른 자가방전이 거의 없고, 구조적 안정성 및 신뢰성 우수한 장점을 가지는 대표적인 군용전원으로 유도무기 및 우주 발사체 전원으로 주로 사용되고 있다 [1-3]. 최근 유도무기체계 고속화 및 장사정화 요구에 따라 탑재장비 및 구동장치 전원의 에너지원 고출력화, 고에너지화 및 고신뢰성화가

필요한 실정이다.

열전지는 분말성형법으로 제조된 펠릿형의 열원(Fe/KClO<sub>4</sub>), 양극(FeS<sub>2</sub>), 전해질(LiCl-KCl 또는 LiF-LiCl-LiBr) 및 음극(LiSi 또는 LiAl)으로 구성된 단위전지가 적층된 구조를 가지고 고온(500 °C)에서 작동되므로 전해질의 이온전도도가 높고, 전기화학적 반응속도가 빨라 출력 특성이 우수하다. 하지만 펠릿형 전극들은 분말을 상온에서 프레스로 성형하기 때문에 고에너지화를 위한 얇은 전극(< 0.25 mm) 및 직경이 큰 전극(> 150 mm)에 대한 제작이 제한적이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 분말성형시 용융염의 투입량 증가를 통한 펠릿의 성형성 향상이 가능하지만 전극활물질 양이 감소되기 때문에 요구 성능 이상으로 전극두께가 증가되는 단점을 가진다[4-6]. 특히 음극으로 사용되는 Li(Si) 합금은 1.0 g/cc의 낮은 밀도로 얇은 두께를 확보하기

<sup>†</sup> Corresponding Author: The 4th R&D Institute - 4, Agency for Defense Development, Yuseong P.O.Box 35, Daejeon 34060, Korea  
Tel: +82-42-821-3022 e-mail: jhcho4535@naver.com

Table 1. Properties of the Electrodes

Property	Electrode	Li anode	Li(Si) anode	FeS <sub>2</sub> cathode	Electrolyte
Total weight (g)		3.29	1.32	7.2	5.0
Li weight (g)		0.43 (Li 13 wt%)	0.43	-	-
Diameter (mm)		56.9	56.0	56.0	56.2
Thickness (mm)		0.52	0.52	1.1	0.9
Density (g/cc)		2.70	1.07	2.90	2.37

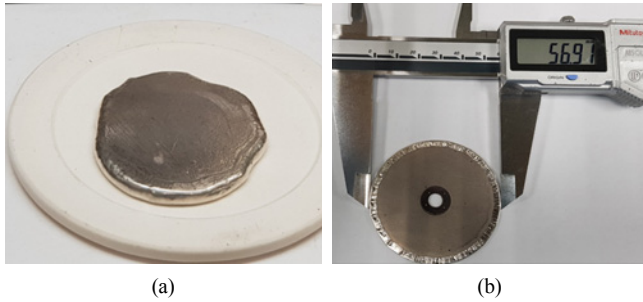


Figure 1. The photography of Li/Fe ingot (a) and Li anode (b).

어려워 전극의 직경을 증가시키기 때문에 전극성형의 큰 악영향을 발생시킨다. 따라서 고출력과 고에너지 밀도를 가지기 위하여 리튬-합금계의 음극을 대체하는 순수리튬을 사용하는 음극 연구가 수행되고 있다. 리튬음극은 리튬자체의 낮은 용융점(180 °C)으로 인하여 열전지 작동온도(500 °C)에서 용융되어 누액으로 인한 양극과의 단락을 발생시킬 수 있기 때문에 Catalytic Research Laboratory (CRL)에서는 열전지 작동온도에서 용융된 리튬을 잡아줄 수 있는 높은 비표면적 철 분말을 포함하는 리튬음극 제조 방법을 발표하였다. 순수 리튬을 사용할 경우 Li(Si), Li-Al에 비해 높은 기전력 및 낮은 내부저항으로 열전지의 출력 및 에너지밀도를 향상시키지만, 철 분말 함량이 증가함에 따라 비용량이 감소하는 단점이 있다고 알려져 있다[7-9]. 이외에 ASB Group의 Briscoe, Clark, Sweeney 등은 리튬음극을 적용하여 고출력·대용량 열전지를 제작하고 Li-Al 및 Li(Si) 열전지를 고전류 밀도와 고온에서 성능을 평가하고 비교한 결과를 발표하였다[10-12]. Choi 등은 용융된 리튬을 잡아주기 위한 지지체로 Ni 메탈폼을 선정하여 메탈폼에 리튬을 함침시켜 전극을 제조하고, 이에 따른 전기화학 특성에 대한 연구 결과를 발표하였다[13]. 이처럼, 순수리튬을 활용한 전극제조에 관한 연구는 CRL에서 발표한 결과가 유일한 상황으로 혼합 조성 및 방법에 대해 기술되지 않아서 리튬음극에서의 리튬 함량 및 공정에 대한 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 리튬 17, 15, 13 wt%를 철 분말과 혼합하여 리튬음극 및 단위전지를 제작하고 방전시험을 통하여 리튬의 함량에 따른 성능을 확인하였다. 또한, 리튬음극과 Li(Si) 음극의 단위전지를 제작하여 전기화학적 특성을 평가하고, 리튬음극 및 Li(Si) 음극을 적용한 열전지를 제작한 후 상온 및 고온에서 열전지로서의 성능을 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 리튬/철 분말 혼합 및 전극제조

실험에 사용된 리튬은 순도 99.9% 이상(Honjo Metal, 일본)의 제품을 사용하였고, 용융리튬 바인더인 철 분말은 평균입도 15 μm 이하, 순도 99% 이상(H857, 중국)을 사용하였다. 기존 펠릿용 음극활물질은 순도 99% 이상(Grimm, 중국)의 Li(Si)를 사용하였고, 양극활물질(FeS<sub>2</sub>)은 평균입도 98.6μm의 순도 99% 이상(LinYi, 중국)을 그리고 전해질은 순도 99% 이상의 LiF, LiBr, LiCl (Aldrich, 미국)를 공용염으로 혼합해 제조하여 사용하였다. 리튬음극을 제조하기 위해 리튬과 철 분말의 총 중량을 50 g으로 설정한 후, 리튬 함량을 17, 15, 13 wt% 각각 용융시켜 철 분말과 혼합하였다. 제조방법은 330 °C의 단열로에서 리튬 8.5 g (17 wt%)~6.5 g (13 wt%)을 100 cc stainless steel 304 컵에서 20 min 용융 및 교반(150 rpm/min)하여 리튬이 완전 용융되면 철 분말을 5회 분할 투입하였다. 철 분말 1회(8~9 g) 투입 후 150~200 rpm/min으로 약 15~20 min간 교반을 반복하였다. 철 분말의 상대적으로 높은 표면장력 및 비표면적으로 인하여 혼합이 원활하게 되지 않으므로 기계적 교반에 의한 혼합이 이루어지도록 분할 투입 및 충분한 시간을 유지하였다. 리튬/철 분말 혼합이 완료되면, 300 °C로 가열된 알루미늄 몰드 위에 리튬/철 분말 혼합물을 적정량 덜어낸 후 가압하여 잉곳을 제작하였다. 압착/롤링 및 타발 공정을 진행한 후에 Li 13 wt% 기준으로 두께 0.52 mm, 중량 3.3 g으로 리튬음극을 만들고 리튬 누액 방지를 위하여 Ni 메쉬와 함께 압착하고, 컵(Ni)에 넣어 직경 56.9 mm로 조립하였다(Figure 1). 기존 펠릿용 음극은 Li(Si) 75 wt%와 LiCl-KCl 공용염 25 wt%를 혼합하여 리튬음극의 리튬 중량과 동일하도록 직경 56 mm로 가압성형하였다. 양극은 FeS<sub>2</sub> 73.5 wt%, 공용염(LiCl-KCl) 25 wt% 및 초기 전압상승을 억제하기 위해 Li<sub>2</sub>O(순도 97% 이상, Aldrich, 미국) 1.5 wt%를 혼합한 후 유압프레스로 가압하여 직경 56 mm의 펠릿 형태로 제작하였다. 양극 펠릿은 리튬음극 및 Li(Si) 음극에 포함된 활물질인 리튬을 충분히 사용할 수 있도록 1.5배 이상의 전기화학적 당량을 갖도록 성형하였다. 전해질 펠릿은 LiF-LiCl-LiF 공용염과 용융시 전해질 누액을 방지하는 바인더인 MgO(순도 99% 이상, Scora, 미국)를 55 : 45로 혼합하여 직경 약 56 mm의 유압프레스로 가압하여 제작하였다. 본 실험으로 제조된 각각의 전극 특성을 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험분석

제작된 리튬음극은 SEM (scanning electrons microscopy, Philips)를 통하여 미세구조를 관찰하였고 리튬과 철 분말의 혼합 상태 및 밀도 등을 확인하였다.

또한, 열전지로서의 전기화학 특성을 확인하기 위하여 제작된 리튬음극 또는 Li(Si) 음극과 양극, 전해질 및 집전체를 사용하여 Figure 2

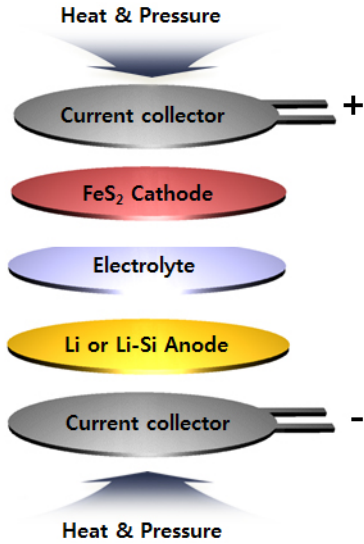


Figure 2. A single cell test assembly.



Figure 3. The design of  $\Phi 75 \times L165$  mm thermal battery (a) and  $\Phi 75 \times L130$  mm thermal battery (b).

와 같이 단위전지로 조립하였다. 이렇게 조립된 단위전지는 자체 제작한 유압식 단위전지 방전시험기를 사용하여 방전시험을 실시하였다. 시험 시 단위전지를 방전시험기에 장착한 후, 500 °C에서 250 kgf의 하중으로 고체 전해질이 충분히 용융되도록 약 2 min간 유지한 후 방전시험을 실시하였다. 단위전지 시험 중에 인가되는 500 °C는 열전지의 내부온도를 모사하였고, 250 kgf 하중은 실제 열전지 제작에서 인가되는 압력을 고려하여 설정하였다. 방전전류는 전자부하(Unicom)를 사용하였으며, 전압 및 전류는 DAQ-9000모듈을 사용하여 초당 100개로 실시간 측정하였다. 리튬의 누액 없는 최적의 리튬중량비 조건을 선정하기 위하여 리튬음극 함량별 단위전지 방전은 7.6 A (0.3 A/cm<sup>2</sup>) 정전류로 실시하여 방전특성을 분석하였다. 리튬음극과 Li(Si) 음극의 전기화학적 특성을 확인하기 위한 단위전지 시험은 7.6 A로 10 s, 0 A에서 5 s 주기로 연속적으로 반복하는 펄스 전류를 적용하여 성능 및 내부저항을 분석하였다. 분석에 사용된 모든 시편 및 단위전지 방전시험은 수분과의 반응을 차단하기 위해 상대습도가 3% 미만인 무습 환경에서 실시하였다.

리튬음극 및 Li(Si) 음극을 적용하여 열전지를 제작하였다. Figure 3과 같이 제작된 열전지 무게는 2.0 kg 이하, 직경 74 mm, 길이는 상온용 130 mm, 고온용 165 mm이다. 열전지 시험은 상온 및 고온(+ 63 °C)에서 Klasons 등[14]이 발표한 열전지 작동시간에 따른 전류밀도에 맞추어 7.6 A (0.3 A/cm<sup>2</sup>) 정전류 방전을 실시한 후 성능을 비교하였다.

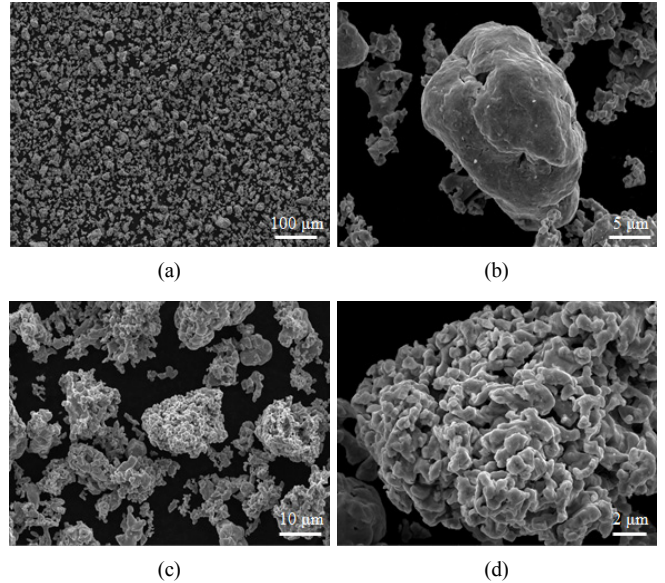


Figure 4. SEM image of Fe powder.

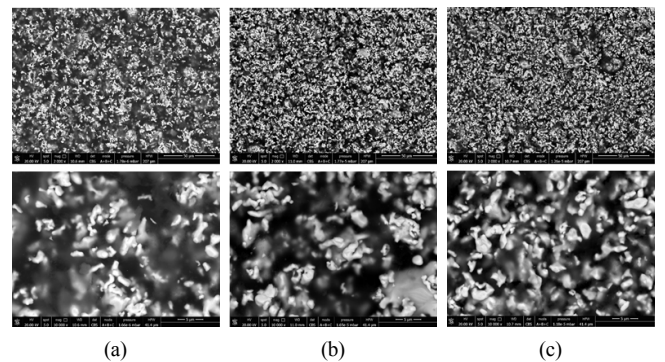


Figure 5. SEM image of Li (17 wt%) anode (a), Li 15 wt% (b), and Li 13 wt% (c).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 철 분말 미세구조 분석

철 분말이 혼합된 리튬음극의 미세구조와 비교 분석하기 위하여 리튬 혼합 전 철 분말의 미세구조를 관찰하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)의 저배율에서는 작은 입자와 큰 입자들이 불규칙하게 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다. 고배율인 Figure 4(b)에서처럼 큰 입자와 작은 입자도 존재하고, Figure 4(c) 및 4(d)에서처럼 2 μm 이하의 작은 입자들이 뭉쳐서 군집을 형성함으로써, 약 10 μm 이상의 큰 입자들을 만들고 있음을 알 수 있다. 또한, 하나의 입자는 길이가 긴 장축과 길이가 짧은 단축이 있는 형상으로 되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 철분말 구조는 큰 비표적 0.5 m<sup>2</sup>/g을 가지고 리튬이 용융되어도 충분히 누액을 방지하는 역할을 수행하게 된다.

#### 3.2. 리튬음극 미세구조 분석

리튬과 철 분말을 혼합시 리튬함량별(17, 15, 13 wt%) 리튬음극을 제작하고 그 표면에 대한 SEM 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. 혼합된 철 분말의 형상과 밀도를 보다 자세히 분석하기 위하여 BSE

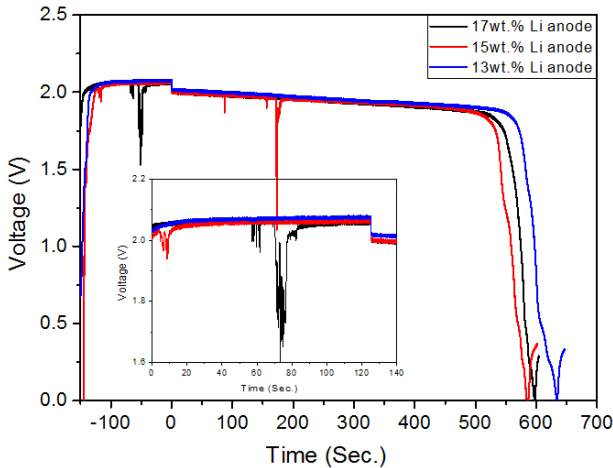


Figure 6. Single cell discharge performances of Li Anode by Li contents.

(backscattered electrons)로 관찰하였다. 상대적으로 밝은 부분이 철 분말이고 어두운 부분이 리튬이 존재하는 영역이다. 각 리튬음극의 저배율 관찰 결과 작은 입자와 큰 입자들이 불규칙하게 혼합되어 있는 Fe를 확인할 수 있지만, Fe 분말의 미세구조에 비해 큰 입자들의 분포가 확연하게 줄어든 것을 알 수 있다. 또한, 고배율 미세구조 관찰 결과에서도 작은 입자들이 불규칙하게 나열되어 있으며, 큰 입자는 많지 않음을 알 수 있다. 저배율에서 확인된 큰 입자는 Figure 4(b)에서처럼 하나의 입자이며 작은 입자들의 군집으로 만들어진 큰 입자들은 Li와 Fe의 혼합과정에서 전단 응력이 가해져 작은 입자들이 분리된 것으로 판단된다. 혼합과정에서 분리된 작은 입자들은 결과적으로 Fe의 입자의 크기를 감소시켜 비표면적을 더욱 증가하게 되어 단위전지 및 열전지 방전시험 중에 용융된 리튬이 누액 되지 않도록 효과적으로 잡아줌으로써, 전기화학적 안전성을 증가시키고 특성향상을 나타낼 수 있을 것이라 판단된다. 또한, Figure 5의 각 리튬음극의 미세구조에서 알 수 있듯이, 리튬 함량이 감소하고, Fe 함량이 증가할수록 리튬음극 내의 Fe 밀도가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 전극의 밀도 증가는 열전지 작동 시 고온에서 용융된 리튬이 누액 되어 전지가 단락되는 것을 방지하기 위하여 바람직하지만, 반대로 리튬의 함량이 적어지기 때문에 비에너지가 감소하는 단점이 있을 수 있다. 따라서 최소한의 Fe 함량으로 안전한 방전성능을 나타내는 최적의 Li : Fe 함량비를 찾아내는 것이 필요하다.

### 3.3. Li 함량별 단위전지 방전특성

리튬음극의 리튬함량별(Li 17, 15, 13 wt%) 단위전지 성능비교 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 알 수 있듯이 각 단위전지의 작동시간이 동일하도록 리튬음극 내 리튬 중량을 동일하게 제작하여 방전시험을 수행하였다. 단위전지 방전시험은 단위전지 17 wt% 리튬음극은 고체전해질에 용융되는 개회로전압(open circuit voltage, OCV) 구간에서 리튬 누액에 의한 단락이 발생하여 1.5 V 부근까지 전압이 하락한 후 방전전류인가 시에는 정상적으로 방전되었음을 알 수 있다. 15 wt% 리튬음극은 OCV 구간에서는 약 0.2 V의 전압 하락만 발생하여 정상적인 작동으로 보였으나 방전전류인가 후에 87, 156, 173 s 부근에서 전압 하락이 발생하였는데 이는 리튬의 누액에 의한 영향으로 판단된다. 반면 13 wt% 리튬음극은 OCV 구간에서도 전압 하락이 없으며 방전전류 인가 후에도 리튬의 누액 없이 정상적으로

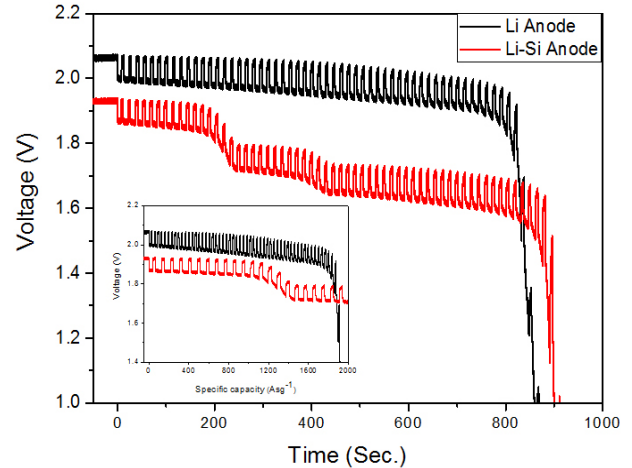


Figure 7. Single cell discharge comparison for Li anode and Li(Si) anode.

방전되었음을 알 수 있다. 리튬 함량에 따른 단위전지 방전시험 결과 13 wt%를 초과하는 경우의 리튬의 누액은 리튬음극에 가해지는 하중 250 kg에 의하여 리튬음극 내 Fe 분말이 정상적으로 지지체 역할을 수행하지 못해서 발생하는 것으로 판단된다.

### 3.4. 리튬음극과 Li(Si) 음극의 단위전지 방전특성

리튬음극과 Li(Si) 음극의 500 °C 단위전지 방전특성 결과를 Figure 7에 나타내었다. Guidotti 등이 발표한 연구결과에 따르면 열전지는 주로 전기전도도가 좋고, 내부저항이 낮은 0.67 mol의 FeS<sub>2</sub>가 1.0 mol의 리튬과 반응하여 Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Z-phase)로 변환되는 구간까지만 사용하며, 필요에 따라 전기전도도가 낮은 X-phase (Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>) 구간도 사용하는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 본 실험에서는 음극에 대한 영향을 비교 평가하기 위하여 리튬 1.0 mol 대비 FeS<sub>2</sub> 양극이 0.67 mol 이하가 되도록 설계하였다. 수식 (1)에서는 Li(Si) 음극의 방전시 상변화를 나타내고 있는데 Li(Si) 음극은 안정적으로 작동하는 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> → Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> 단계를 사용하였고 이때 1,747 As · g<sup>-1</sup>의 비용량을 가진다.

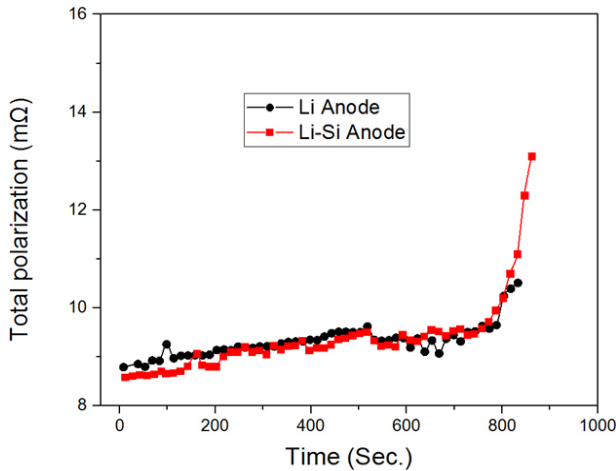


Figure 7에서 Li(Si) 음극은 OCV 1.93 V를 가지고 1.72 V (240 s)까지는 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>를 이용한 first phase로 작동하고, 1.65 V (432 s)까지는 Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>를 이용한 second phase로 작동한다. 이때 전압하락은 리튬함량에 비해 전기화학적 당량이 충분한 FeS<sub>2</sub> 양극을 사용하였기에, Li(Si)의 상변화에 기인한다고 판단된다. 반면 리튬음극의 OCV는 2.06 V로 Li(Si) 음극의 1.93 V에 비해 약 0.1 V 이상 높게 나타나며, 1.88 V까지 전압이 서서히 감소하다가 782 s 이후 전압이 급격하게 감소함을 알 수 있다. 이는 방전을 통하여 리튬음극에서의 리튬이 모두 양극으로 이동하기 때문에 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 Li(Si) 대비 리튬음극은 리튬음극에서의 상변화가 없기 때문에 작동 중의 전압하락이 발생하지 않아서 방전말기까지 안정적인 전압특성을 보여주는 장점을 가진다.

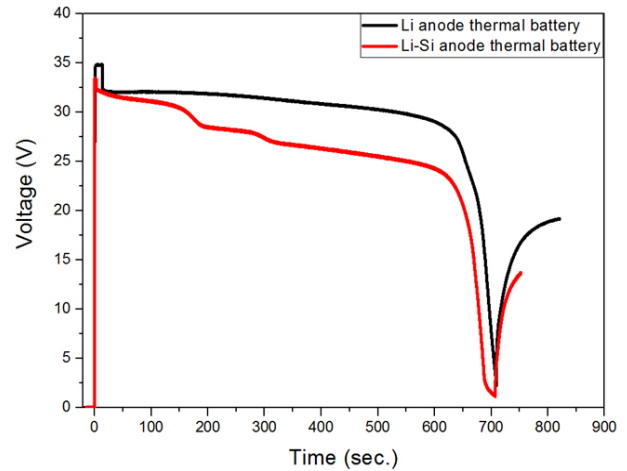
방전특성에서 안정적인 전압공급이 가능한 first phase 전압하락 구간을 기준으로 리튬음극의 비용량과 에너지밀도는 각각 1,632 As · g<sup>-1</sup> (이용률 90%), 356.5 Wh/l이며, Li(Si) 음극의 비용량과 에너지밀도는 각각 1,181 As · g<sup>-1</sup> (이용률 70%), 59.0 Wh/l로 리튬음극의 비용

**Table 2. Discharge Results of Li Anode and Li(Si) Anode Single Cells**

Electrode	Parameter	OCV (V)	First phase			
			Voltage (V)	Time (s)	Energy density (Wh/l)	Specific capacity (As · g <sup>-1</sup> )
Li anode		2.06	1.88	782.5	356.5	1,632
Li(Si) anode		1.93	1.83	181	59.0	1,181



**Figure 8. Total polarization comparison for Li anode and Li(Si) anode single cell.**



**Figure 9. Discharge performance of Li anode and Li(Si) anode thermal battery at room temperature.**

량 및 에너지밀도가 우수함을 알 수 있다(Table 2).

Figure 7의 단위전지 방전시험결과를 바탕으로 Fujiwara 등[16]이 발표한 아래 수식 (2)를 사용해 단위전지 내부저항을 계산한 결과를 Figure 8에 나타내었다.

$$R_t = (V_{oc} - V_{cc}) / I \tag{2}$$

- R<sub>t</sub> : 총저항(total polarization, Ω)
- V<sub>oc</sub> : 개회로전압(open circuit voltage, V)
- V<sub>cc</sub> : 폐회로전압(close circuit voltage, V)
- I : 방전전류(A)

여기서, V<sub>oc</sub>는 전류를 인가하지 않고 1 s 후 전압을 이용하였으며, V<sub>cc</sub>는 전류를 인가하고 9초 후(V<sub>oc</sub> 인가 1 s 전) 전압을 사용하였다.

Figure 8에서 나타난 바와 같이 리튬음극과 Li(Si) 음극을 사용한 단위전지의 내부저항은 방전 초기에서 약 800 s 부근까지 8~10 mΩ 정도의 일정한 저항을 나타내며, 800 s 이후에 급격하게 증가하는 경향을 나타낸다. Masset 및 Fujiwara 등이 Li(Si)/FeS<sub>2</sub> 열전지의 작동 중 발생하는 내부저항은 양극 FeS<sub>2</sub>의 저항이 상당부분 차지한다고 발표하였다[17,18]. 이것은 FeS<sub>2</sub>가 변환되는 Z-phase (Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 및 X-phase (Li<sub>5</sub>FeS<sub>2</sub>) 구간에서 전기전도도가 낮아져 내부저항이 급격하게 증가하여야 하는데, 본 실험결과에서 리튬음극과 Li(Si) 음극의 내부저항이 유사한 것은 FeS<sub>2</sub>의 충분한 전기화학적 당량으로 인한 것으로 판단된다. 방전 말기 저항 증가는 용융염 타입의 전극을 제조하기 위해 사용되는 공융염인 LiCl-KCl에서 KCl이 전극 내 석출되는 것과 각 전극에서 리튬 손실이 복합적으로 발생하기 때문으로 판단된다.

**3.5. 열전지 성능시험**

본 연구에서 사용된 리튬음극과 Li(Si) 음극의 단위전지 성능시험 결과를 통하여 전극의 안정성 및 성능을 확인하였고 이를 바탕으로 리튬음극과 Li(Si) 음극을 적용한 열전지를 상온 방전시험 결과를 Figure 9에 나타내었다. 상온 시험에 사용된 열전지는 17개의 단위전지가 적층되어 있으며 열전지의 작동시간을 보장할 수 있도록 단열재가 셀 스택을 감싸고 있는 구조로 제작하였다. Figure 9에 나타난 바와 같이, 리튬음극을 적용한 열전지의 OCV는 34.85 V로 Li(Si) 음극을 적용한 열전지의 33.0 V에 비해 단위전지 1개의 전압 수준인 약 1.85 V가 높음을 알 수 있다. 또한, 단위전지시험결과와 동일하게 리튬음극 열전지는 리튬이 완전히 손실되는 구간(first phase)까지 전압이 서서히 감소하다가 이 후 급격하게 전압이 하락하는 성능을 보여주었고, Li(Si) 음극 열전지는 Li(Si) 상변화에 따른 전압 하락 구간인 first phase (Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>) 및 second phase (Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>) 구간 모두 존재함을 확인할 수 있다. Table 3에 나타난 바와 같이 열전지에서 주로 사용하는 first phase 구간을 기준으로 리튬음극 열전지 전압은 31.3 V, 작동시간 640 s이며, Li(Si) 음극 열전지의 전압 범위는 30.6~28.5 V이며, 작동시간은 143~190 s로 리튬음극 열전지의 성능이 월등하게 높음을 알 수 있다. 또한, cut-off 전압(28 V)에서 리튬음극 열전지와 Li(Si) 음극 열전지의 에너지밀도는 각각 74.7, 58.2 Wh/l로 리튬음극 열전지의 에너지밀도가 획기적으로 증가함을 확인할 수 있다.

Figure 10에 리튬음극과 Li(Si) 음극을 적용한 열전지 고온(+ 63 °C) 방전시험 비교결과를 나타내었다. 고온시험에 사용된 열전지는 상온 시험에 비해 단위전지 적층수가 9개 증가한 26개의 단위전지가 적층되어 있고, 상온시험용 열전지와 동일하게 단열재가 셀 스택을 감싸는 구조로 되어 있으며, 상온시험용 열전지에 비해 약 35 mm 높이가 증가하였다. 리튬음극을 적용한 열전지의 OCV는 53.3 V로 Li(Si) 음극을 적용한 열전지의 51.1 V에 비해 단위전지 1개의 전압 수준인 약

Table 3. Discharge Results of Li Anode and Li(Si) Anode Thermal Batteries at Room and High Temperature

	Room temperature				High temperature (+ 63 °C)			
	OCV (V)	First phase		Energy density (Wh/l)*	OCV (V)	First phase		Energy density (Wh/l)**
		Voltage (V)	Time (s)			Voltage (V)	Time (s)	
Li anode thermal battery	34.85	31.3	640	74.7	53.3	45.1	670	95.3
Li(Si) anode thermal battery	33.0	30.6~28.5	143~190	58.2	51.1	47.5~44.0	130~177	71.9

\*cut off voltage of room temperature energy density: 25 V, \*\*cut off voltage of high temperature energy density: 38 V.

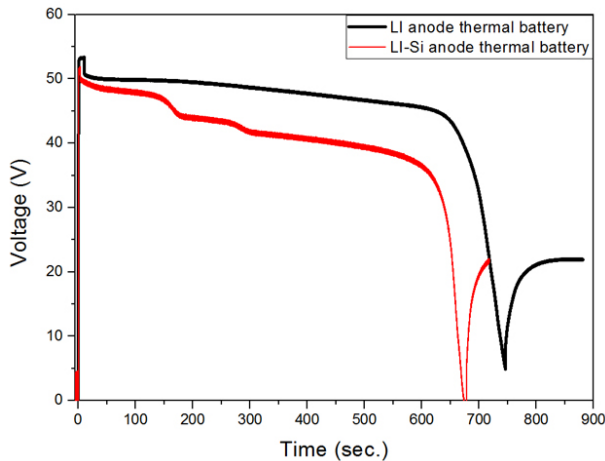


Figure 10. Discharge performance of Li anode and Li(Si) anode thermal battery at high temperature (+ 63 °C).

2.2 V가 높음을 알 수 있다. 열전지의 사용구간인 first phase를 기준으로 리튬음극 열전지의 전압은 45.1 V, 작동시간 670 s이며, Li(Si) 음극 열전지의 전압 범위는 47.5~44.0 V이며, 작동시간은 130~177 s로 상온 방전시험 결과와 유사하게 리튬음극 열전지의 성능이 월등하게 높음을 알 수 있다. 또한, cut-off 전압(38 V)에서 리튬음극 열전지와 Li(Si) 음극 열전지의 에너지밀도는 각각 95.3, 71.9 Wh/l로 리튬음극 열전지의 에너지밀도가 획기적으로 증가함을 나타내었다.

Li(Si) 음극을 적용하여 열전지를 설계하는 경우 리튬음극 열전지 대비 전극 중량 및 두께가 최소 3~5배 증가하여야 하고 이에 따라 FeS<sub>2</sub> 양극, 전해질 및 열원의 중량 및 두께뿐만 아니라 기타 부품이 증가하기 때문에 열전지의 부피가 증가하는 단점이 발생한다. 따라서 리튬음극 열전지가 Li(Si) 열전지에 비해 동일 부피에서 출력특성 및 에너지밀도를 획기적으로 증가시킬 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 순수리튬과 철 분말을 혼합하여 리튬음극을 제작하였고 리튬음극의 미세구조 분석 및 단위전지/열전지 적용을 통한 전기화학적 특성을 분석하였다. 리튬음극의 미세구조를 통하여 Li과 Fe의 혼합과정에서 전단 응력이 가해져 분리된 Fe의 입자들이 고비표면적을 가지고 고온에서 용융된 리튬을 효과적으로 잡아줄 수 있도록 균질하게 혼합되었음을 확인하였다. 리튬음극 함량별(17, 15, 13 wt%) 단위전지 특성평가에서는 리튬 13 wt%에서 누액 없이 안정적인 방전 성능을 나타내는 최적비율을 찾아내었다. 특히 리튬음극을 사용한 단위전지는 작동시간 중에 2.06 V에서 1.88 V까지 안정적인 방전특성을

나타내는 반면 Li(Si) 음극의 단위전지는 작동시간 중에 Li(Si)의 상변화에 따라서 1.93 V → 1.72 V → 1.65 V로 전압이 계단식으로 떨어짐을 확인하였다. 뿐만 아니라 리튬음극을 적용한 열전지를 제작하여 상온 및 고온 성능시험을 통하여 Li(Si) 음극을 적용한 열전지에 비해 전압과 작동시간이 탁월하며, 출력특성 및 에너지밀도가 획기적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 본 연구결과들을 토대로 향후 90 mm 및 130 mm 이상의 직경을 갖는 대용량 열전지 개발에 적용할 예정이다.

#### References

- R. A. Guidotti and P. Masset, Thermally activated ("thermal") battery technology. Part 1: An overview, *J. Power Sources*, **161**, 1443-1449 (2006).
- Y. S. Choi, S. B. Cho, and Y. S. Lee, Effect of the addition of carbon black and carbon nanotube to FeS<sub>2</sub> cathode on the electrochemical performance of thermal battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3584-3589 (2014).
- Y. S. Choi, H. R. Yu, H. W. Cheong, S. B. Cho, and Y. S. Lee, Effects of pyrite (FeS<sub>2</sub>) particle sizes on electrochemical characteristics of thermal batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 161-166 (2014).
- D. E. Reischer, T. D. Xiao, H. Ye, J. Dai, R. A. Guidotti, and F. W. Reinhardt, Thermal-sprayed thin film cathodes for thermal battery, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 279-282 (1999).
- A. G. Gevorgyan, R. Cohen, and O. Raz, Recent advances in thin film based thermal batteries, *47<sup>th</sup> Power Sources Conference*, 390-392, Orlando, FL, USA (2016).
- D. Harney, Thin film thermal batteries, *44<sup>th</sup> Power Sources Conference*, 669-671, Las Vegas, NV, USA (2010).
- R. A. Guidotti and P. Masset, Thermally activated ("thermal") battery technology. Part 4: Anode materials, *J. Power Sources*, **183**, 388-398 (2008).
- G. C. Bowser and J. R. Moser, Molten metal anode, US Patent 3,930,888 (1976).
- D. Machado, S. Golan, I. Londner, and E. Jacobsohn, Fe-Li-Al anode composite and thermal battery containing the same, US Patent 7,354,678 (2008).
- J. D. Briscoe, E. Durliat, F. Salver-Disma, and I. Stewart, Comparison of the different anode technologies used in thermal batteries, *42<sup>nd</sup> Power Sources Conference*, 117-120, Philadelphia, PA, USA (2006).
- A. J. Clark, C. Thaler, I. Stewart, and J. Reid, Advances in high-energy-density immobilized lithium anode thermal batteries, *39<sup>th</sup> Power Sources Conference*, June, Cherry Hill, USA (2000).
- J. R. Sweeney, I. Mckirdy, R. Comrie, and I. Stewart, Some advances in the application of thermal battery technology, *Aerospace Energetic Equipment Conference*, Avignon, France (2004).

13. Y. S. Choi, H. R. Yu, and H. W. Cheong, Electrochemical properties of a lithium-impregnated metal foam anode for thermal batteries, *J. Power Sources*, **276**, 102-104 (2015).
14. V. Klason and C. M. Lamb, Thermal batteries, in: D. Linden and T. B. Reddy (eds.), *Handbook of Batteries*, 21.1-21.22, McGraw-Hill, USA (2002).
15. P. Masset and R. A. Guidotti, Thermal activated (“thermal”) battery technology part IIIa: FeS<sub>2</sub> cathode material, *J. Power Sources*, **177**, 509-609 (2008).
16. S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, New molten salt systems for high temperature molten salt batteries: Ternary and quaternary molten salt systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr, *J. Power Sources*, **196**, 4012-4018 (2011).
17. P. Masset, S. Schoeffert, J. Y. Poinso, and J. C. Poinnet, LiF-LiCl-LiI vs. LiF-LiBr-KBr as molten salt electrolyte in thermal batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2), A405-A410 (2005).
18. S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, New molten salt systems for high-temperature molten salt batteries: LiF-LiCl-LiBr-based quaternary systems, *J. Power Sources*, **195**(22), 7691-7700 (2010).