

열전지용 세라믹 분리막의 용융염 전해질 함침 특성

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

¹ 성균관대학교 정보통신공학부

² 국방과학연구소 제4기술연구본부 4부

Characteristics of Ceramic Separator Impregnated by Molten Salt for Thermal Batteries

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

¹ College of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 400-746, Korea

² The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 26, 2015; Revised June 5, 2015; Accepted June 8, 2015)

Abstract: Thermal batteries are primary power sources for military applications requiring high reliability, robustness and long storage life. Conventional electrodes for thermal batteries are prepared by compacting powder mixtures into pellets. Separator is composed of halide mixture, such as LiCl-KCl eutectic salt, blended with MgO to immobilize the molten salt. In order to increase the power density and energy density, the resistance of electrolyte should be reduced because the resistance of electrolyte is predominant in thermal batteries. In this study, wetting behaviors and impregnation weight of molten salts as well as the micro structures of ceramic felt were investigated to be applicable to thin electrolyte. Discharge performances of single cell with the ceramic separator impregnated by molten salt were evaluated also. Zirconia felt with high porosity and large pore outperformed alumina felt in wetting characteristics and molten salt impregnation as well as discharge performances. Based on the results of this study, ceramic felt separator impregnated with molten salt have revealed as an alternative of conventional thick MgO based separator with no conspicuous sign of thermal runaway by short circuit.

Keywords: Thermal battery, Electrolyte, Molten salt, Impregnation, Thermal runaway

1. 서론

열전지(thermal battery)는 유도무기용 전원 등으로 사용되는 대표적인 1차전지의 일종으로, 장시간 저장

하였다가 필요시에 즉각적으로 작동하여야만 하는 미사일과 어뢰 등과 같은 유도무기의 전원으로 주로 사용되고 있다. 대표적인 전극재료로는 Li(Si) 음극과 FeS₂ 양극이 사용되고 있으며, 전해질은 LiCl-KCl 공융염이 가장 널리 사용되고 있다. 전극 및 전해질은 분말을 가압 성형하여 디스크 형태의 펠릿으로 제작되고 있으며 [1], 분말성형 방법으로 제조되는 전해질은 높은 종횡비(지름/두께)로 인하여 수율저하 및 취급성을 확보하기 어려운 단점이 있다. 따라서 취급에 용이한 충분한 강도를 확보하기 위해서는 0.5 mm 이상의

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

b. Corresponding author; junsin@skku.edu

두께를 갖는 디스크로 성형이 되어야 하고, 이는 가용 열전지의 에너지 밀도를 감소시키는 요인이 된다 [2].

열전지 작동환경(약 500°C)에서 용융된 전해질의 누액을 방지하기 위한 바인더로써 약 35~45 wt.% MgO 분말이 바인더로 사용되고 있다 [1-3]. MgO 바인더는 과도한 전해질의 누액으로 인한 음극과 양극의 단락 및 열폭주(thermal runaway)을 방지하는 역할을 하지만, 열전지의 방전 성능을 저하시키는 원인이 된다. 이에 MgO 분리막을 대체하기 위하여 유리섬유 필터를 이용한 열전지용 전해질에 대한 연구가 일부 진행되었으나 [2], 열전지에 적용한 사례는 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 MgO 분리막을 대체할 분리막 소재로서 세라믹 펠트의 재질 및 전해질의 함침조건에 따른 용융함침 결과에 대하여 고찰하였다. 두 종류의 세라믹 펠트의 미세구조, 용융염의 젖음성 및 함침 조건에 따른 함침량에 대한 특성을 분석하였다. 또한 용융염을 함침한 세라믹 분리막의 단전지 적용 방전시험을 통하여 세라믹 분리판의 열전지 적용 가능성을 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1 공융염 분말 제조

본 연구에서는 현용 2성분계(LiCl-KCl) 공융조성의 염(salt)을 전해질로 사용하였으며, 공융염의 수분흡착 및 오염을 방지하기 위하여 상대습도 2% 이하의 무습실에서 모든 분말공정을 진행하였다. 먼저 LiCl과 KCl 염을 공융조성인 45:55의 비율로 칭량 후 3차원 혼합기를 이용하여 혼합하고, 550°C에서 4시간 동안 Ar분위기에서 용융하였다. 용융된 분말을 다시 불밀을 이용하여 분쇄하고, 체거름하여(-100~325 mesh) 공융염을 제조하였다. 공융염의 세라믹 섬유 함침을 위한 온도를 설정하기 위한 정확한 융점을 확인하기 위하여 제조된 공융염의 열분석(differential scanning calorimetry, DSC-131-EVO, SETARAM)을 수행하였다.

2.2 용융염 함침 전해질 제조

세라믹 분리판 재료로는 알루미늄 펠트(APA-3, Zirca Ceramics) 및 지르코니아 펠트(ZYF-50, Zirca Zirconia)의 두 종류의 세라믹 펠트(felt)를 사용하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope,

CX-1000S, Coxem)을 이용하여 전해질 함침 전 세라믹 섬유의 미세구조 형상을 분석하였으며, 제조사에서 제시한 물성, 실험 시편의 크기 및 용융염 함침 전의 무게를 측정하여 공융염의 함침을 위한 중량을 계산하였다. 공융염의 충분한 함침을 위하여 계산된 양의 110%를 세라믹 펠트 위에 올려놓은 후 전기로(Furnace, C-14P, SENES)에서 공융염의 용융함침을 수행하였으며, 전기로의 온도는 10°C/min의 승온속도로 설정하였다. 공융염의 충분한 함침을 위하여 450°C 및 550°C로 전로의 온도를 설정하였으며, 30분 동안 유지하여 용융염 함침 전해질을 제조하였다. 450°C에서 용융함침된 전해질은 급냉하여 제조되었으며, 550°C 조건에서는 자연냉각 방식으로 서냉하여 전해질을 제조하였다. 전해질 제조 후 전자현미경을 이용하여 용융함침 전해질의 단면, 함침의 균일성 및 치밀도를 확인하였다.

2.3 음극 및 양극 제조

제조된 용융염 함침 전해질을 적용한 단전지 방전시험을 위하여 Li(Si)/FeS₂ 기반의 단전지를 제작하였다. 양극의 원료로는 FeS₂(45~100 μm, 순도 98% 이상, LinYi)와 LiCl-KCl의 공융조성을 가지는 염(salt)을 사용하였다. 양극 펠릿은 73.5 wt.%의 FeS₂ 분말, 25 wt.%의 공융염 (LiCl-KCl) 및 1.5 wt.%의 Li₂O(~250 μm, 순도 97% 이상, Sigma-Aldrich)를 첨가하여 제조하였다. Li₂O는 각진 형태의 양극분말의 표면에 공융염을 고르게 도포함으로써 각진 형태의 양극분말 입자간 결합력을 향상시키며, 열전지 방전초기 과도상태에서의 전압 스파이크를 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [1,3,5].

음극 펠릿은 75 wt.%의 Li(Si) 분말(Beijing General Research Institute)과 25 wt.%의 공융염 (LiCl-KCl)을 일축 가압성형하여 제조하였으며, 디스크형상으로 성형된 음극 및 양극에 대한 물성은 아래의 표 1에 정리하였다.

Table 1. Physical properties of the electrode pellets.

Electrode	Anode	Cathode
Weight(g)	0.34	0.7
Outer diameter(mm)	30.6	30.6
Density (g/cm ³)	1.04	3.21
Compaction Pressure(ton/cm ²)	2.94	5.89

2.4 단전지 방전시험

용융염 함침 전해질 적용 단전지의 성능을 평가하기 위하여 전 항에서 제조된 전극 및 전해질을 집전체/음극/전해질/양극/집전체의 순으로 적층한 단전지를 제작하였다. 열전지 작동환경(500°C)을 모사하기 위하여 제작된 단전지 방전시험기를 이용하여 810 mA/cm²(0.5초) 및 1,110 mA/cm²(0.5초)의 연속적인 펄스전류를 인가하여 방전시험을 수행하였으며, 데이터 측정장치(DeqBook 2005, IOtech)를 이용하여 100 Hz의 샘플링 주기로 데이터를 취득하였다. 또한 방전 중 단전지의 내부저항의 변화를 계산하였다 [6].

$$R_t = \frac{(V_{oc} - V_{cr})}{I}$$

여기서, R_t , V_{oc} , V_{cr} , I 는 각각 내부저항, 개로전압, 폐로전압, 인가전류를 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공용염 젖음성

제조된 공용염의 정확한 용점을 확인하기 위하여 수행한 열분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 분석 결과, P. Masset [7] 및 J. Sangster [8] 등이 문헌에서 제시한 354°C(LiCl:KCl = 44.8:55.2)와 동일한 값으로 측정되었으며, 이는 의도한 공용염 조성의 전해질이 제조되었음을 의미한다.

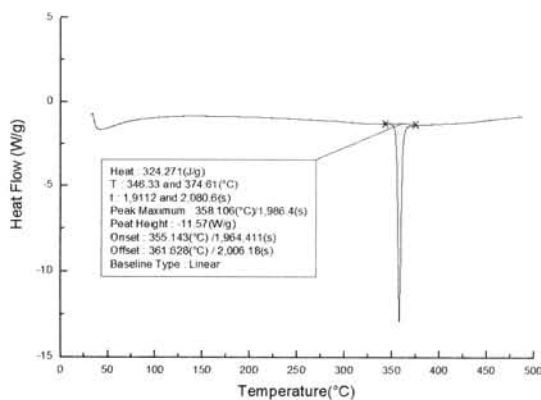


Fig. 1. DSC curve of eutectic salt(LiCl-KCl).

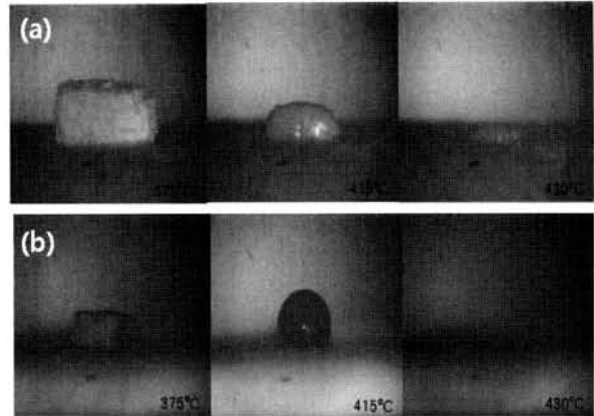


Fig. 2. Wetting characteristics of eutectic salt (LiCl-KCl) on ceramic pellet. (a) Al₂O₃ and (b) ZrO₂.

세라믹 펠트의 용융함침에 앞서, 본 연구에서 사용한 세라믹 펠트와 동일한 조성의 알루미늄 및 지르코니아 분말을 사용하여 성형한 펠릿을 고온에서 소결한 후 공용염 분말의 젖음성을 관찰하였다. 알루미늄 및 지르코니아 펠릿 모두 약 395°C 부근에서 공용염이 녹기 시작하여 약 430°C에서 충분한 공용염의 충분한 용융이 확인되었다 (그림 2).

3.2 세라믹 펠트의 공용염 담지 특성

분리막으로 사용되는 다공성 알루미늄 펠트(APA-3) 및 지르코니아 펠트(ZYF-50)의 단면 미세구조 사진을 그림 3 및 그림 4에 각각 나타내었다. 알루미늄 펠트는 미세직경의 섬유와 굵은 섬유들이 연속적으로 얽혀 겹친 형상을 띠고 있으며, 지르코니아 펠트는 약 10 μm 직경의 단일 굽기로 이루어진 섬유들이 연속되어 서로 겹친 형상을 띠고 있었다. 단면의 미세구조에서 알루미늄 펠트보다는 지르코니아 펠트가 높은 기공률 및 큰 기공을 형성하고 있으며, 전해질 분말의 용융함침 시 모세관력에 의해 연속적인 용융염의 함침경로가 형성될 것으로 판단되었다.

그림 5에 450°C에서 공용염을 용융함침한 후 급냉하여 제조한 알루미늄 펠트 전해질의 단면을 나타내었다. 급냉으로 인하여 펠트의 표면에서부터 용융염이 응고되었음이 관찰되며, 단면에서 관찰되는 일부 기공은 낮은 온도에서의 높은 용융염의 점도와 용융염이 세라믹 펠트의 표면에서부터 용융염이 응고되기 시작하면서 빠져나가지 한 기공이 잔류하였다.

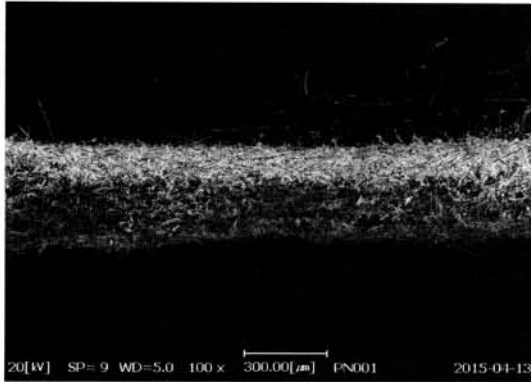


Fig. 3. Cross section of ceramic felt (APA-3).

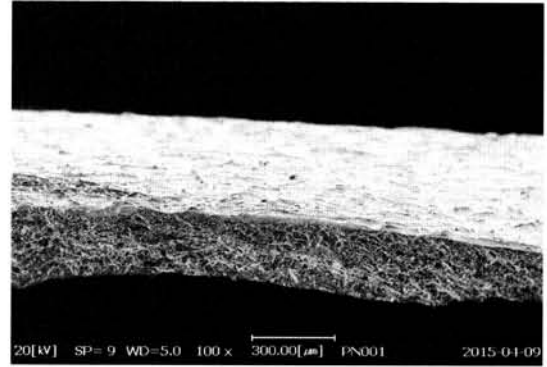


Fig. 5. Cross section of molten salt impregnated electrolyte (APA-3 @450°C).

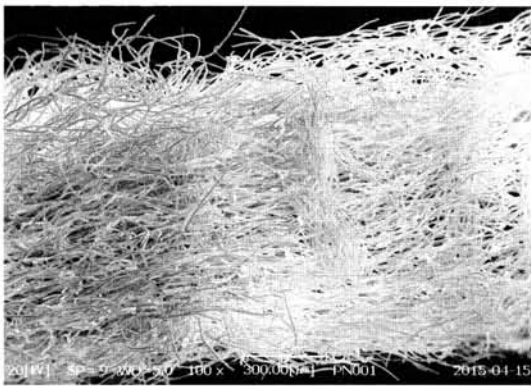


Fig. 4. Cross section of ceramic felt (ZYF-50).

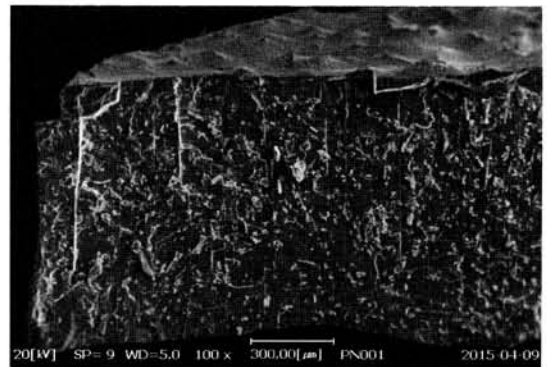


Fig. 6. Cross section of molten salt impregnated electrolyte (ZYF-50 @550°C).

그림 6에 550°C에서는 용융함침 후 서냉하여 제조된 지르코니아 펠트 전해질의 단면을 나타내었다. 지르코니아 펠트의 큰 기공 크기(그림 4)와 고온에서의 용융염의 낮은 점성으로 인하여 함침과정에서 용융된 염의 일부가 지르코니아 펠트의 기공을 통과하여 흘러내리는 현상이 관찰되었으며, 냉각 후 관찰한 단면에서는 세라믹 펠트의 기공 내에 용융염이 치밀하게 함침되었다.

함침 조건별로 공용염을 용융함침하여 제작한 전해질의 함침 전·후의 크기 및 중량을 측정하여 계산한 두께에 대한 수축률을 그림 7에 나타내었다. 함침 전 펠트의 두께와 비교하여 알루미나 펠트는 450°C에서 급냉 조건에서 13.1%의 수축하였으며, 550°C에서 서냉 조건에서는 4.4% 수축하였다. 지르코니아 펠트는 450°C 급냉 조건 및 550°C 자연냉각 조건에서 각각 27.1% 및 24.1% 수축하였다. 두 종류의 세라믹 펠트 모두 급냉조건에서 더 수축률이 높게 나타났으며, 급냉

조건에서는 표면으로부터의 용융염의 응고로 인하여 일부 기공이 잔류하였으며, 서냉 조건에서는 표면 및 기공 내부에 함침된 용융염이 동시에 응고되면서 균일하게 수축되었다.

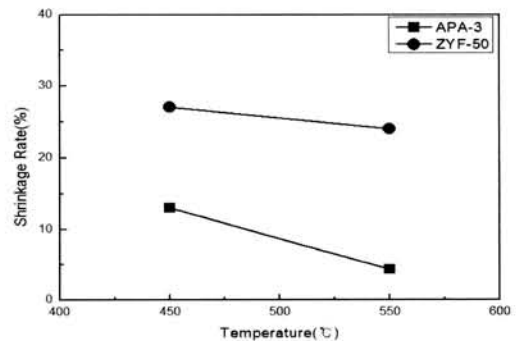


Fig. 7. Shrinkage Rate of salt impregnated electrolyte.

550°C에서 용융함침 후 자연냉각 조건으로 제작된 알루미늄 펠트 및 지르코니아 펠트의 기공률은 각각 81.3% 및 96.1%로 계산되었으며, 각 펠트의 기공률에 대한 용융염의 함침률은 각각 98.2% 및 88.9%로 계산되었다(표 2). 지르코니아 펠트의 경우, 펠트의 기공률 대비하여 함침률이 낮게 나타난 원인은 기공의 크기가 일정 크기 이상으로 커지면, 고온에서의 용융염의 낮은 점성으로 인하여 세라믹 펠트의 기공에 용융염이 담기지 못하고 흘러내리는 현상이 발생하기 때문이다.

Table 2. Loading rate molten salt in ceramic felt.

Felt	Alumina felt	Zirconia felt
Porosity (%)	81.3	96.1
Loading weight (g)	0.93	3.92
Loading rate(%)	98.2	88.9

3.3 단전지 방전시험

열전지 작동환경을 모사하기 위하여 단전지 방전시험기의 온도를 500°C로 설정하고 810 mA/cm²(0.5초) 및 1,110 mA/cm²(0.5초)의 연속적인 펄스전류를 부하로 인가하여 수행한 시험 결과를 그림 8에 나타내었다.

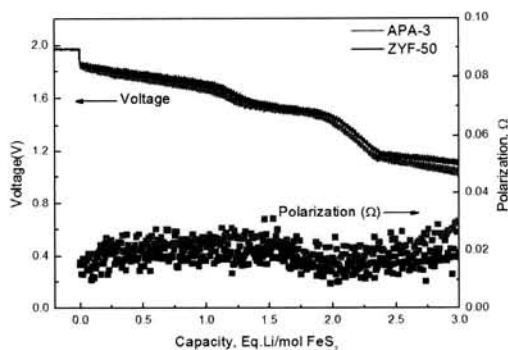


Fig. 8. Discharge performances of single cell with salt impregnated electrolytes.

방전시험 중 전해질의 누액현상은 관찰되지 않았으며, 용융염이 치밀하게 함침된 지르코니아 펠트(ZYF-50)를 적용한 단전지 방전 특성이 알루미늄 펠트(APA-3)를 적용한 단전지에 비하여 전압 및 내부저

항 특성이 더욱 우수하였다. 이는 치밀하게 함침된 용융염이 리튬이온의 이동경로를 충분히 확보하여 전해질의 저항이 감소하였기 때문이며, 전해질의 양이 감소할수록 전해질의 저항은 증가하는 팽릿형 전해질에 대한 기존의 연구 결과와 일치하는 결과이다 [2,4]. 단전지 방전시험 결과로부터 두께가 얇으면서 전해질의 누액으로 인한 열전지의 오작동을 원천적으로 차단할 수 있는 용융염이 함침된 세라믹 분리막의 열전지용 분리막 적용가능성을 검증하였다.

4. 결론

본 연구에서는 전해질의 두께 감소를 통한 열전지의 내부저항 감소를 위하여 두께가 얇은 세라믹 펠트에 용융염을 용융 함침하여 열전지용 분리막 적용 가능성을 검증하였다. 기공률이 높고, 기공의 크기가 큰 지르코니아 펠트가 용융염 담지특성이 우수하였으며, 용융함침 후 냉각은 서냉 조건에서 더욱 치밀한 함침 특성을 나타내었다. 특히 용융염의 냉각과정에서 높은 기공률로 인한 펠트의 수축률 높아서 얇은 두께의 전해질 제조를 통한 열전지의 에너지 밀도가 향상될 것으로 판단된다. 단전지 방전시험 결과에서도 용융염이 치밀하게 함침된 지르코니아 펠트를 적용한 전해질이 우수한 방전 특성을 나타내었다.

본 연구 결과로부터, 두께가 얇으면서도 열전지 작동 온도(550°C)에서 전해질의 누액으로 인한 열폭주를 원천적으로 차단할 수 있는 분리막에 대한 가능성을 확인하였으며, 열전지 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] R. A. Guidotti and P. Masset, *Journal of Power Sources*, **161**, 1443 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [2] R. A. Guidotti and F. W. Reinhardt, SAND2006-2244
- [3] H. Cheong, S. Kang, J. Kim, and S. Cho, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 198 (2012).
- [4] H. Cheong, S. Ha, and Y. Choi, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 308 (2012).
- [5] P. Masset and R. Guidotti, *Journal of Power Sources*, **183**, 388 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.090>]

- [6] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *Journal of Power Sources*, **196**, 4012 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>]
- [7] P. Masset, *Ph. D. Thesis, National Polytechnic Institute of Grenoble* (Grenoble, French, 2002)
- [8] J. Sangster and A. D. Pelton, *J. Chem. Ref. Data*, **12**, 174 (1987).