

진공튜브 속에서 분해하는 리튬암모니아 솔루션의 열전효율 향상

이정윤* · 김미애** · 심규철** · 김지범** · 전준현***,†

*동국대학교 정보통신공학과
100-715 서울특별시 중구 필동 3가 26
**동국대학교 융합에너지 신소재공학과
100-715 서울특별시 중구 필동 3가 26
(2012년 11월 27일 접수, 2013년 3월 7일 채택)

Thermoelectric Efficiency Improvement in Vacuum Tubes of Decomposing Liquid Lithium-Ammonia Solutions

Jungyoon Lee*, Miae Kim**, Kyuchol Shim**, Jibeom Kim** and Joonhyeon Jeon***,†

*Department of Information & Communications Engineering, Dongguk University, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

**Department of Energy and Advanced Material Engineering, Dongguk University, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

(Received 27 November 2012; accepted 7 March 2013)

요 약

순수한 리튬-암모니아(Li-NH_3) 솔루션의 생성은 진공 상태에서 가능하지만, 고효율 열전전력을 얻기 위한 안정적이고 신뢰성 있는 분해에 대한 문제가 아직 남아있다. 본 논문은 Li-NH_3 솔루션의 열전변환 효율을 향상시키기 위한 새로운 방법을 다루었다. 제안된 방법은 Li-NH_3 솔루션의 합성과 분해를 위해 ‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브를 사용하였다. 튜브 상부에는 기존 ‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브의 두 다리를 연결하는 기체의 이동통로가 있는데, 이는 고온부(Hot side)에서 분해가 진행될 때 NH_3 기화에 따른 양단의 내부압력 불균형을 방지하는 역할을 한다. 열전 실험 결과, ‘U’ 형태 튜브 속에서 솔루션 반응은 기존 ‘U’ 형태에 비해 매우 안정적이고 효율적으로 이루어졌으며, 결과적으로 열전변환 효율이 향상됨을 보였다. 또한, 제안 방식은 장시간에 걸친 고효율 열전 발전을 위해 튜브 속에서 합성과 분해가 순환되는 가역반응을 제공함이 입증되었다.

Abstract – Lithium-ammonia (Li-NH_3) solutions are possible to be successfully made under the vacuum condition but there still remains a problem of undergoing stable and reliable decomposition in vacuum for high-efficiency thermoelectric power generation. This paper describes a new method for improving the thermoelectric conversion efficiency of Li-NH_3 solutions in vacuum. The proposed method uses a ‘U’-shaped Pyrex vacuum tube for the preparation and decomposition of pure fluid Li-NH_3 solutions. The tube is shaped so that a gas passageway (‘U’) connecting both legs of the ‘U’ helps to balance pressure inside both ends of the tube (due to NH_3 gasification) during decomposition on the hot side. Thermoelectric experimental results show that solution reaction in the ‘U’-shaped tube proceeds more stably and efficiently than in the ‘U’-shaped tube, and consequently, thermoelectric conversion efficiency is improved. It is also proved that the proposed method can provide a reversible reaction, which can rotate between synthesis and decomposition in the tube, for deriving the long-time, high-efficiency thermoelectric power.

Key words: Lithium-Ammonia, Metal-Ammonia, Thermoelectric, Phase Transition, Solvated Electron

1. 서 론

메탈-암모니아(M-NH_3) 솔루션은 액화 암모니아(NH_3)에 알칼리 금속이나 알칼리 토금속을 합성한 물질로, 낮은 MPM (Mole Percent Metal)에서 용매화전자의 생산이 가능하며, 높은 MPM에서 용매화전자의 분해에 의해 자유전자를 방출한다. M-NH_3 솔루션은 기존에도 많은 연구가 진행되어 왔으며[1-15], 최근에 들어서 첨단 장비의

발달로 물질의 구조나 전자 분포, 전도성, 원자 간 거리 등의 측정에 성공했다[1-8]. 그럼에도 불구하고 이 솔루션에서의 열전 실험은 전기 전도 메커니즘이나 기타 필수적인 분석 사항들의 정확한 값을 알아내기 어려우며, 매우 제한된 환경에서 진행되고 있는 실정이다. 유체 리튬-암모니아(Li-NH_3)[6-9] 솔루션은 1954년 Dewald와 Lepoutre의 열전현상 발표[9] 이후 Arendt 등에 의해 많은 실험 결과가 있지만[10-15], 장시간 안정적이고 신뢰성 있는 열전반응을 유도하기 위해 기화에 따른 액화 암모니아의 손실에 대한 사항들은 고려되지 않았다. 이것은 용기 속 Li-NH_3 솔루션의 열전 반응을 유도하기 위한

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: memory@dongguk.edu

가열실험 시 NH_3 의 특성[16]에 따른 기화(팽창)와 함께 물질 분해 반응이 매우 급격하고 강렬하게 진행되며, 수 분 내에 열전력 발생이 즉시 종료되기 때문이다.

최근에 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 ‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브를 이용한 리튬-암모니아(Li-NH_3) 솔루션에 대한 열전 실험 결과들을 발표한 바 있다[14,15]. 진공 상태에서의 열전실험 결과, 1) 목표로 한 농도(MPM)의 순수한 유체 Li-NH_3 솔루션 합성, 2) NH_3 의 기화에 따른 액화 암모니아의 손실 방지 및 3) 물질의 오염(분해 과정 중 “Normal-conducting state”에서 “High-conducting regime”로의 급격한 반응)방지 등을 확인할 수가 있었다. 그럼에도 불구하고 ‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브는 고온부에서 용매화 전자로부터 자유전자를 방출하는 과정에서 급격한 NH_3 의 기화반응으로 인해 분해가 불규칙하고 불안정하여 열전변환 능력이 급격히 떨어지는 문제점이 발생하였고, 그 결과 열전 효율의 감소를 초래하였다. 이것은 밀폐된 ‘U’ 형태의 진공 튜브의 고온부에서 급격한 열전분해 반응으로 생성되는 NH_3 기화 때문에 진공 튜브의 저온부와와 내부 압력 불균형이 야기되었기 때문이다. 고온부 압력 증가의 결과, NH_3 기화 부피만큼 고온부 내의 솔루션은 반대편 저온부 쪽으로 밀리게 되고, 수 분 후에는 양단 사이에서 더 이상 열전력을 얻을 수 없을 정도로 압력의 불균형이 초래되었다. 이러한 이유로 안정적인 분해반응이 가능하고 신뢰성 높은 열전력을 얻을 수 있는 유체 Li-NH_3 솔루션을 위한 새로운 방법이 요구되었다.

본 논문의 목적은 Li-NH_3 솔루션의 안정적 열전 반응을 유도함으로써 열전 변환 효율을 향상시키기 위함이다. 제안된 방법은 솔루션의 안정적인 합성과 분해를 위해 내부를 진공상태로 만든 ‘Ψ’ 형태의 파이렉스 튜브를 사용한다. 새로운 관의 형태는 ‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브 두 다리 상단을 연결한 기체 이동 통로를 이용하여, 솔루션의 분해과정 중 NH_3 의 급격한 기화로 일어나는 고온부와 저온부 간의 압력 차이(불균형)를 막을 수 있도록 설계되었다. 제안된 방법의 유효성을 검증하기 위하여, 0.5~2.0 MPM을 갖는 Li-NH_3 솔루션들을 사용하였으며, 열전력은 -45 °C에서 -25 °C 온도 범위에서 측정하였다. 또한 각 열전 실험은 약 1시간 동안 수행되었으며, 정확한 열전데이터(전압, 전류, 온도)를 얻기 위하여 전 과정을 실시간으로 측정하였다. 실험결과 ‘Ψ’ 형태 튜브 속에서 솔루션 반응은 기존의 ‘U’ 형태에 비해 매우 안정적이고 효율적으로 이루어졌으며, 결과적으로 열전변환 효율이 향상됨을 알 수가 있었다. 유체 Li-NH_3 솔루션의 열전 실험을 위해 본 논문에서 제시한 새로운 접근은 향후

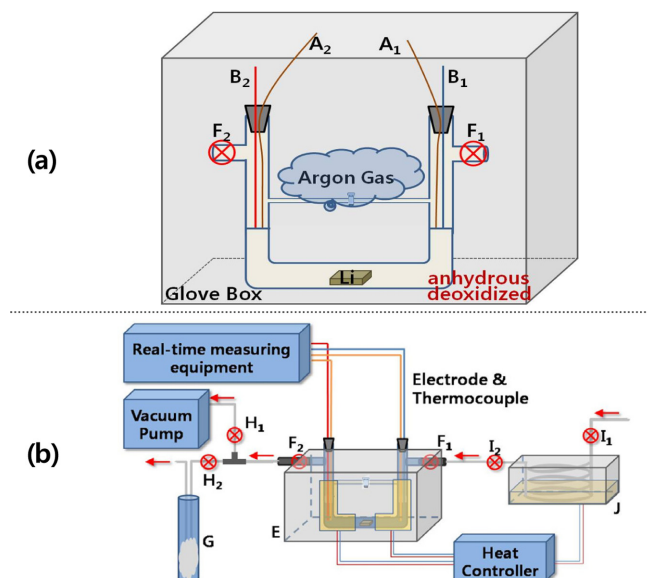


Fig. 2. Preparation and decomposition of pure Li-NH_3 solutions. (a) ‘Ψ’-shaped Pyrex tube and (b) overall thermoelectric experiment system: Injection of pure Lithium into the ‘Ψ’-shaped tube is carried out in the glove box with anhydrous and deoxidized inside. Both preparation and decomposition of the solutions is accomplished in the ‘Ψ’-shaped tube inside which a vacuum is recreated after the tube is connected to the experiment system.

M-NH_3 솔루션을 이용한 열전 전지의 개발에 매우 중요한 가능성을 부여할 것으로 사료된다.

2. 실험방법

순수 Li-NH_3 솔루션의 열전 실험을 위한 합성과 분해는 ‘Ψ’ 형태의 진공 튜브 속에서 진행되었으며, 위 제안 방식의 열전효율을 비교하기 위하여 ‘U’ 형태의 진공 튜브를 사용한[14]에서와 동일한 실험조건들이 적용되었다. Fig. 1은 열전실험에 사용된 ‘U’ 및 ‘Ψ’ 형태의 튜브들을 각각 나타낸 것이다. 여기서 전압, 전류, 온도들은 각 진공 튜브의 양단 끝 부분에 있는 열전대(Thermo couple : A_1 , A_2)와 전극(Electrode : B_1 , B_2)을 통하여 측정된다. 특히, Fig. 1의 (b)에서 기체의 이동통로 중앙에 있는 밸브 ‘C’는 통과하는 기체의 흐름을 제어하는

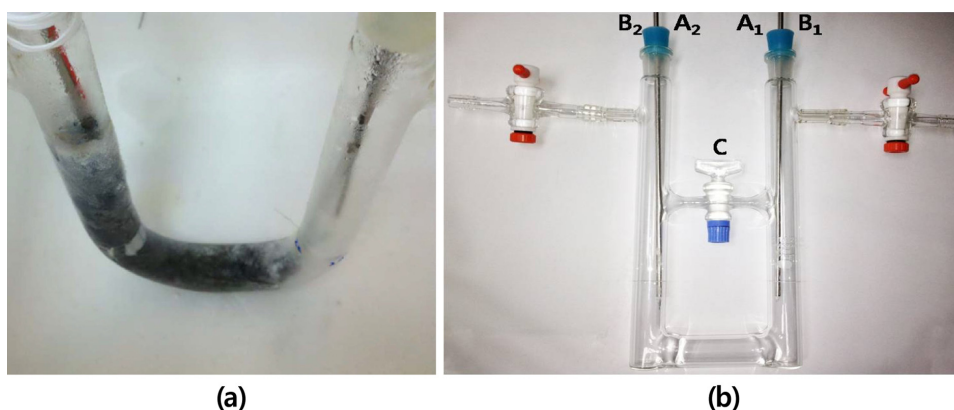


Fig. 1. (a) Previously used ‘U’-shaped pyrex tube.; (b) Newly proposed ‘Ψ’-shaped pyrex tube: (A_1 , A_2) is thermocouples (B_1 , B_2) is Electrodes and C is a gas passageway-control valve.

Table 1. Experimental system data associated with Figure 2

		Unit	Value	Remarks
‘U’-shaped tube	Diameter	mm	15	Pyrex
	Height	mm	240	
	Volume	ml	120	
	Gas passage Diameter	mm	2.0	
Electrode	Diameter	mm	0.40	Copper
	Resistance	Ω	0.14	
	Dipping length	mm	10.0	
Thermo-couple	Type	T type (copper & constantan)		
Vacuum Pump	Model	Kodivac, GHP-150 K		
	Spec.	181 l/min, 1.0×10 ⁻³ Torr		
Multi-meter	Model	Keithley, 2700		
	Spec.	Range: 100 nV-1000V/10 nA-3A, Temp.: -200~1820 °C		

데 사용된다. Fig. 2는 열전 실험 시스템의 전체적인 모습을 보여주며, 관련 장비 및 장치 규격들은 Table 1에 나타내었다. 진공 상태인 'U' 형태의 진공 튜브에서의 Li-NH₃ 솔루션의 준비 과정(즉, 공정)과 열전 실험 방법은 이미 발표된[14]와 [15]와 유사하며, 단지 좀 더 정밀하고 정확한 실험 장치들이 사용되었을 뿐이다. 이를 Fig. 2를 기반으로 요약하면 다음과 같다.

(1) 튜브 내 여러 오염 물질의 제거와 실험과정 중 습기로 인한 결로현상을 방지하기 위해 진공 펌프를 이용하여 튜브 내 압력이 0.001 Torr에 도달할 때까지 진공 상태로 만든다. (2) 진공 상태의 튜브를 아르곤 가스(99.999%)로 채워진 무수분/무산소 환경의 글로브박스(내부 압력 760 Torr) 내부로 이동시킨 후, Fig. 2의 (a)에서와 같이

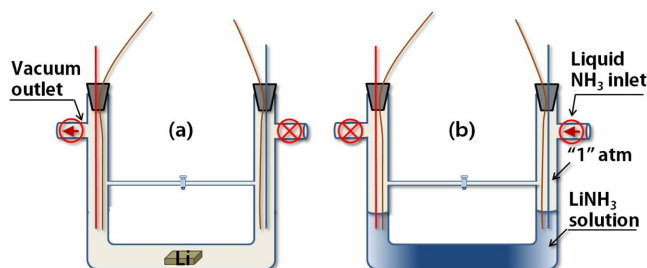


Fig. 3. Solution synthesis in the thermostatic container. (a) recreation of a vacuum to 0.001 Torr inside the tube with -45 °C by vacuum pump.; (b) injection of liquid ammonia into the tube containing a piece of lithium.

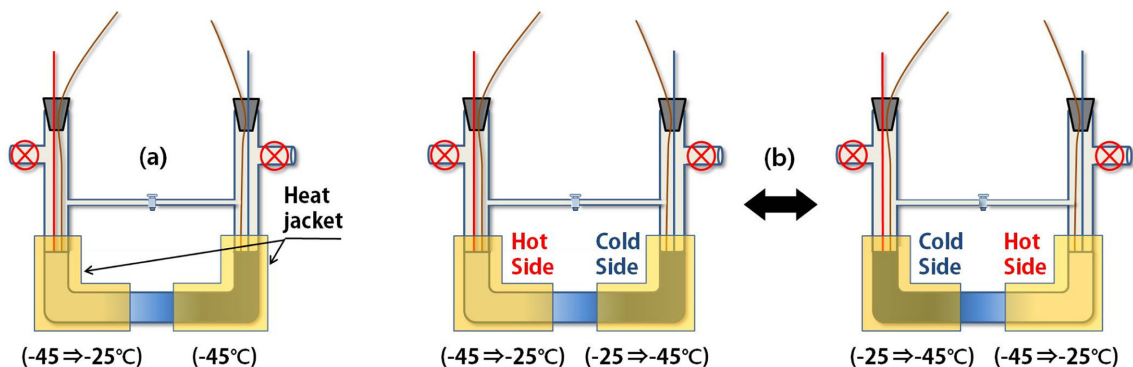


Fig. 4. Control of the two heat sources for (a) initial decomposition and (b) long-term decomposition (the high and the low temperature induces "a transition to the dilute density" and "a transition to the concentrated density" in both sides of the tube, respectively).

정제된 리튬(99.99%) 조각을 튜브 속에 넣는다. 이때 진공 상태였던 내부는 글로브박스 내부에 있던 아르곤 가스로 채워지게 된다. (3) 리튬 투입이 완료된 튜브를 봉합(closing)한 후 글로브박스 밖으로 이동시켜 Fig. 2의 (b)에서와 같이 열전실험 시스템에 연결한다. 이때 진공펌프와 연결된 'H₁-밸브'를 이용하여 아르곤 가스가 채워진 튜브 내부를 0.001 Torr의 진공상태로 다시 만든 후 온도를 -45 °C 까지 낮춘다(Fig. 3의 (a) 참조). 이 과정에서 튜브 내부의 가스 배기는 'F₂-밸브'를 통해 이루어지며, 연결된 'H₂-밸브'는 진공 튜브 내부로 외부 이물질의 유입을 방지하기 위해 실리콘 오일 트랩 (G)이 연결되어 있다. (4) 튜브 내부 온도가 -45 °C에 도달한 후, 'I₁-밸브'를 통해 기체 상태의 암모니아를 주입하면, 극저온 용기 (J)에 담긴 스테인리스 파이프를 거치며 액화암모니아 상태가 되어 'I₂-밸브'로 이동한다. (5) 마지막으로 'I₂-밸브'와 'F₁-밸브'를 통해 이 액화 암모니아를 진공 튜브에 50 ml 정량 주입한다(Fig. 3의 (b) 참조).

진공 상태의 'U'(또는 'U') 파이렉스 진공 튜브 내에 상기 공정을 통하여 원하는 농도로 합성된 Li-NH₃ 솔루션의 열전반응 실험은 다음과 같다. 먼저 'U'(또는 'U') 파이렉스 진공 튜브 내에 솔루션의 열전 반응이 유도되도록, 튜브 양단에 온도 차를 제공하는 두 개의 열원 조절 장치를 사용하였다. 이때 양단의 열원 및 극저온 용기(J)의 온도는 모두 온도 조절 장치에 의해 독립적으로 조절이 가능하도록 하였다(Fig. 4 참조). 열전실험 초기에 저온부는 솔루션 합성을 위한 온도인 -45 °C를 유지하였으며, 고온부는 -45 °C 에서 -25 °C로 가열하였다. 또한 장시간 동안 솔루션의 열전 반응을 연속적으로 유도하기 위하여 튜브양단의 고온부와 저온부는 주기적으로 전환(switching)되었다(Fig. 4의 (b) 참조).

이때 고온부의 온도범위는 -45 °C에서 -25 °C로 가열, 저온부는 -25 °C에서 -45 °C로 냉각되었으며, 양단의 온도는 열원 조절장치와 온도 센서를 통해 초당 0.02 °C 씩 고르게 증가 또는 감소되게끔 정확하게 제어하였다. 또한 튜브 양단의 온도차(ΔT)가 ± 20 °C(± 1 호)는 열원 전환에 따른 양단의 온도차)에 도달하면 자동으로 두 열원의 가열/냉각 기능이 서로 전환되도록 하였으며, 실시간 계측 시스템을 통해 열전력 데이터(전압, 전류, 온도)는 실시간으로 정확히 동시에 측정하였다[14,15].

3. 결과 및 토론

제안된 방법의 효율을 증명하기 위해서 농도 0.5/1.0/1.5/2.0 MPM의 순수한 유체(liquid) Li-NH₃ 솔루션들에 대해 'U'와 'U' 형태의 두

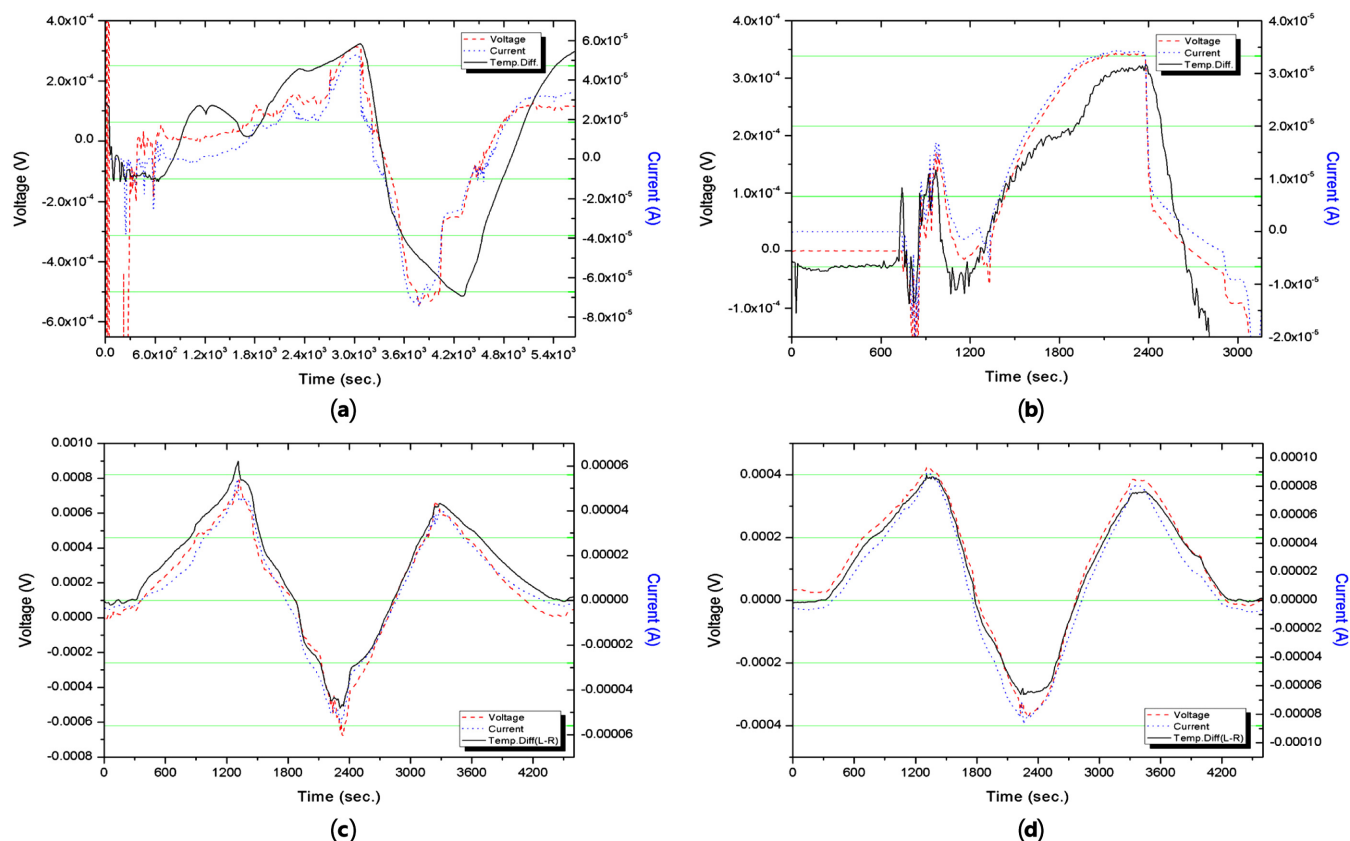


Fig. 5. Real-time thermoelectric characteristics due to temperature-difference variation. -'U'-shaped pyrex tube (a) 1.0 MPM, (b) 2.0 MPM, -'U'-shaped pyrex tube (c) 1.0 MPM, (d) 2.0 MPM.

Table 2. Concentration according to the average output voltage and current

MPM	‘U’-shaped pyrex tube		‘U’-shaped pyrex tube	
	measuring range : 1,300~3,300 sec.			
	Average Output Voltage(mV)	Average Output Current(mA)	Average Output Voltage(mV)	Average Output Current(mA)
0.5	0.543	0.008	0.684	0.011
1.0	0.282	0.016	0.325	0.023
1.5	0.195	0.022	0.217	0.036
2.0	0.183	0.027	0.194	0.041

Table 3. Average increase in voltage and current due to temperature changes ($\Delta T=1^{\circ}\text{C}$)

MPM	‘U’-shaped pyrex tube		‘U’-shaped pyrex tube	
	measuring range: 1,300~3,300 sec.			
	Average Voltage Increase ΔV (mV/°C)	Average Current Increase ΔI (mA/°C)	Average Voltage Increase ΔV (mV/°C)	Average Current Increase ΔI (mA/°C)
0.5	0.04315	0.00073	0.05938	0.00139
1.0	0.00736	0.00059	0.03396	0.00255
1.5	0.00576	0.00058	0.02931	0.00301
2.0	0.00992	0.00102	0.02085	0.00404

가지 튜브들을 사용하여 열전 실험들을 수행하였다. 각 MPM별 농도의 합성은 진공 튜브에 투입된 리튬 조각(각각 0.0699 g, 0.1404 g, 0.2116 g, 0.2836 g)에 액화 암모니아(liquid NH_3) 50 ml (34.16 g)를 주입함으로써 이루어졌으며, 열전 실험은 앞에서 언급된 바와 같이 튜브 양단의 열원 전환을 통하여 각 MPM별로 약 1시간 동안 수행되었다. 이때 튜브 양단의 온도차 범위는 $\Delta T=\pm 20^{\circ}\text{C}$ (: “-” 부호는 열원 전환에 의한 것임) 내에서 이루어졌으며, 열전실험 동안 외부

(실험실 내부) 온도와 습도는 각각 25°C 와 30% 이하를 유지하도록 하였다. 또한 각 MPM별로 약 1시간 동안 열전 실험 수행 중에 발생되는 열전 데이터(전류, 전압, 온도)는 실시간으로 측정되었다.

Fig. 5는 1.0과 2.0 MPM에 대한 'U'와 'U' 형태의 튜브 속에서 Li-NH_3 솔루션의 ΔT 에 대한 전압, 전류 값의 실시간 측정 결과를 나타낸 것으로 Table 2와 Table 3을 통하여 관련 실험 결과를 알 수 있다.

이를 통해 우리는 두 가지 튜브 모두 ΔT 의 증가/감소와 함께 전압, 전

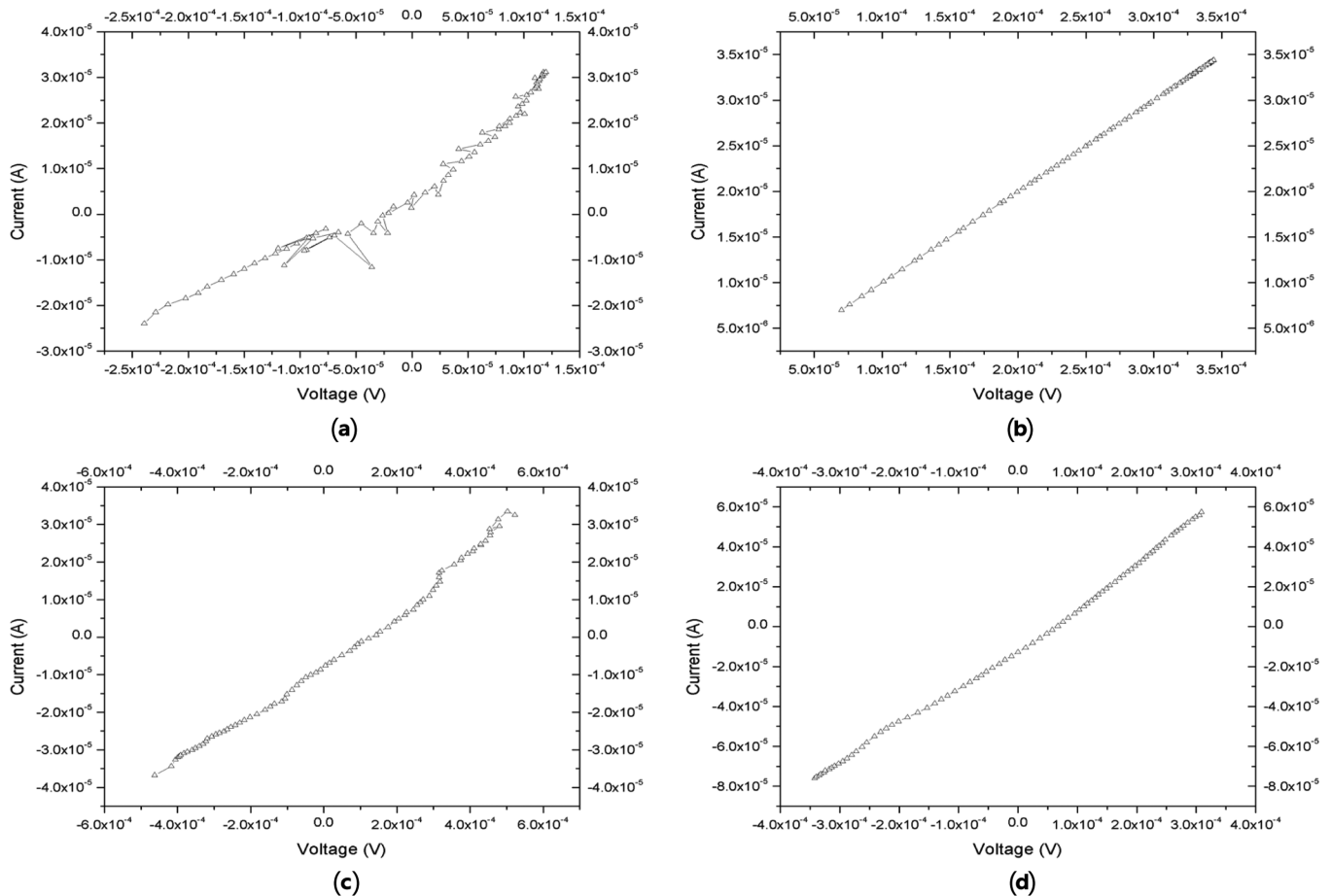


Fig. 6. The current vs voltage characteristics for each MPM of the linear region ($\Delta t=800$ sec.) in Fig. 5. -'U'-shaped pyrex tube (a) 1.0 MPM, (b) 2.0 MPM, -'U'-shaped pyrex tube (c) 1.0 MPM, (d) 2.0 MPM.

류도 동시에 증감이 이루어지는 것을 알 수가 있으며, 농도가 증가할수록 전압은 감소하며, 전류는 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 농도(MPM)가 증가할수록 용매화전자도 증가되며, 이로부터 발생하는 자유전자의 수가 증가하기 때문이다. 또한 진공 튜브 양단의 열원을 전환하여 ΔT 를 반대로(음수 값으로) 증가시킬 때, 전압과 전류 역시 온도 변화와 같은 방향(음의 방향)으로 함께 증가하는데, 이는 자유전자의 이동 방향이 반대로 바뀔 때 따라 전압과 전류 역시 극성이 변화하기 때문으로, 온도변화에 따른 전자의 이동을 설명할 수 있는 부분이라고 볼 수 있다.

무엇보다 중요한 것은, 'U' 형태의 진공 튜브에 비해 'U' 형태의 진공 튜브를 이용한 열전 반응은 MPM에 관계없이 매우 안정적이고 효율적임을 알 수가 있었으며, 'U' 형태의 진공 튜브의 경우 지속적인 열전 반응을 유도하는 것이 매우 어려운 것으로 나타났다. 특히 'U' 형태의 진공 튜브의 경우 1.5 MPM 이상에서 열전 효율이 크게 향상되었음을 알 수가 있다. 이것은 농도(MPM)가 증가할수록 용매화전자의 분해로 자유전자를 내어놓는 반응이 더욱 빠르고 활발하게 일어난다는 사실을 도출해 낼 수 있었다. Fig. 6은 Fig. 5의 열전 전압-전류 사이의 선형 관계를 나타낸 것으로, 기울기는 오차 한계범위에 있는 저항의 역수 값을 나타낸다. 또한 낮은 MPM에 비해 높은 MPM에서의 저항이 낮다는 사실을 통해서 유체 Li-NH_3 솔루션이 낮은 MPM에 비해 높은 MPM에서 금속에 더욱 가까운 성질을 갖고 있음을 알 수 있다.

'U' 형태의 진공 튜브를 사용한 안정된 열전 실험을 통해 나타난 또 하나의 중요한 사실은 양단의 온도차(ΔT)가 양단 솔루션의 농도 변화를 일으키고, 농도차이는 물질의 색상을 변화시키는데, 이는 진공 튜브의 고온부에서 저온부로 전자가 이동하기 때문이다. 다시 말하면 튜브 고온부의 솔루션 분해(용매화전자의 분해)에 따른 농도 감소는 "a phase transition to non-metal"을 유도하며, 전자의 이동에 따른 저온부에서의 농도 증가는 "a phase transition to metal"을 야기한다. 진공 튜브 양단의 온도차에 의한 이러한 "phase separation" 반응은 색깔의 변화로 알 수가 있으며, 이는 기존의 실험 논문과 동일한 결과를 통해 알 수 있다.

결과적으로, 진공상태인 'U' 형태의 실험용 튜브에서 합성한 유체 Li-NH_3 솔루션의 분해반응에서 양단의 온도를 기준으로 구분된 상대적 저온부는 합성된 초기 솔루션의 2배에 가까운 농도로 짙어지게 되며 상대적 고온부는 0.1 MPM 이하의 매우 묽은 상태의 솔루션으로 변하게 됨을 튜브 양단 물질의 색상을 통해 알 수 있었으며, 진공 튜브의 열원 전환을 통해 "phase transition to metal or non-metal" 순환에 따른 지속적이고 안정적인 가역반응을 제공할 수 있음을 알 수가 있었다.

4. 결 론

이 논문에서는 유체 Li-NH_3 솔루션의 고효율 열전 발전을 위하여,

‘U’ 형태의 파이렉스 진공 튜브를 이용한 열전 실험 방법이 제안되었다. 제안된 ‘U’ 형태의 파이렉스 튜브는 솔루션 열전 반응으로 나타나는 암모니아의 가스화에 따른 기존의 문제점을 해결하기 위하여 기존의 ‘U’ 형태의 튜브의 양 다리부분 상단에 기체 이동통로를 설치한 형태이다. ‘U’와 ‘U’ 형태의 진공 튜브를 사용한 0.5~2.0 MPM 농도의 순수한 유체 Li-NH₃ 솔루션 열전 실험 결과, ‘U’ 형태 튜브의 경우 열전 변환이 매우 안정적이고 효과적으로 이루어짐을 보였으며, 1.5 MPM 이상에서 열전 효율이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 또한 ‘U’ 형태의 튜브 양단의 열원을 전환하는 방법으로 고온부는 비금속 상태, 저온부는 금속 상태의 두 물질로 위상의 변화를 안정적이고 반복적으로 발생시킴으로써 고효율의 전력 발생이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 순수한 유체 Li-NH₃ 솔루션을 이용한 고효율 열전 발전에 있어서 본 논문에서 제안된 방법이 매우 효과적임을 증명하였고 두 물질 사이의 가역반응으로 지속적인 열전 발전이 가능함이 입증되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 지식경제 기술혁신사업(과제번호: 10043787) 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Hayama, S., Skipper, N. T., Wasse, J. C. and Thompson, H., “X-ray Diffraction Studies of Solutions of Lithium in Ammonia: The Structure of the Metal-nonmetal Transition,” *J. Chem. Phys.*, **116**, 2991-2996(2002).
- Wasse, J. C., Hayama, S., Masmanidis, S., Stebbings, S. L. and Skipper, N. T., “The Structure of Lithium-ammonia and Sodium-ammonia Solutions by Neutron Diffraction,” *J. Chem. Phys.*, **118**, 7486-7494(2003).
- Salter, T. E., Mikhailov, V. A., Evans, C. J. and Ellis, A. M., “Infrared Spectroscopy of Li(NH₃)_n Clusters for n=4-7,” *J. Chem. Phys.*, **125**, 034302(1-10)(2006).
- Salter, T. E. and Ellis, A. M., “Structures of Small Li(NH₃)_n and Li(NH₃)_n⁺ Clusters (n=1-5): Evidence from Combined Photoionization Efficiency Measurements and ab Initio Calculations,” *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4922-4926(2007).
- Chuev, G. N., Quémerais, P. and Crain, J., “Nature of the Metal-nonmetal Transition in Metal-ammonia Solutions. I. Solvated Electrons at Low Metal Concentrations,” *J. Chem. Phys.*, **127**, 244501(1-16)(2007).
- Lee, J. M. and Jhon, M. S., “Application of Liquid Theory to Sodium-Ammonia Solution,” *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **2**, 90-96(1981).
- Schulz, C. P., Gerber, A., Nitsch, C. and Hertel, I. V., “Spectroscopy of free Sodium-ammonia Clusters,” *Z. Phys. D.*, **20**, 65-67(1991).
- Almeida, T. S. and Cabral, B. J. C., “Ab Initio Approach to the Electronic Properties of Sodium-ammonia Clusters: Comparison with Ammonia Clusters,” *J. Chem. Phys.*, **132**, 094307(1-10)(2010).
- Dewald, J. F. and Lepoutre, G., “The Thermoelectric Properties of Metal-Ammonia Solutions. I. The Thermoelectric Power of Sodium and Potassium at -33°,” *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3369-3373 (1954).
- Arendt, P., “Dissipationless Electric Current Flow Through Decomposing Liquid Metal-ammonia Solutions Between Copper Electrodes,” *Electrochim. Acta*, **30**, 709-718(1985).
- Arendt, P., “Circulating Currents in Tubes of Decomposing Liquid Lithium-ammonia Solutions in the High-conducting State,” *Electrochim. Acta*, **31**, 445-449(1986).
- Arendt, P., “The Xerogel Made from Decomposing Liquid Metal-ammonia Solutions-A Solid Material Which Carries Current Densities of 10⁵ A cm² at Room Temperature,” *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 511-517(1988).
- Arendt, P., “Change in Electrical Conductivity of a Gel Made From Decomposing Liquid Metal-ammonia Solutions as the Gel Is Dried to a Xerogel,” *Solid State Commun.*, **74**, 559-565 (1990).
- Jeon, J. and Kim, J., “Thermoelectric Experiment of a Fluid Lithium-Ammonia Solution in a U-Shaped Pyrex Tube with Highly Pure Vacuum State,” *Adv. Sci. Lett.*, **8**, 550-554(2012).
- Park, H. Kim, J. and Jeon, J., “Experimental Study of Thermoelectric Material Using Lithium-Ammonia (Li(NH₃)_n) Solution,” *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 263-270(2011).
- Yurtseven, H. and Caglar, O., “A Linear Variation of the Thermal Expansivity with the Isothermal Compressibility for Ammonia Solid III Near the Melting Point,” *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 249-252(2010).