

## 열전지의 전기화학적 특성에 미치는 황철석( $\text{FeS}_2$ ) 입자크기의 영향

최유송<sup>\*,\*\*</sup> · 유혜련<sup>\*</sup> · 정해원<sup>\*</sup> · 조성백<sup>\*</sup> · 이영석<sup>\*\*,†</sup>

\*국방과학연구소 국방신기술본부, \*\*충남대학교 바이오응용화학과  
(2013년 12월 27일 접수, 2014년 1월 27일 심사, 2014년 2월 7일 채택)

### Effects of Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) Particle Sizes on Electrochemical Characteristics of Thermal Batteries

Yusong Choi<sup>\*,\*\*</sup>, Hye-Ryeon Yu<sup>\*</sup>, Haewon Cheong<sup>\*</sup>, Sungbaek Cho<sup>\*</sup>, and Young-Seak Lee<sup>\*\*,†</sup>

\*Convergence Technology Research Directorate, Agency for Defense Development, Yuseong P.O.Box 35, Daejeon, 305-600, Korea

\*\*Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Republic of Korea

(Received December 27, 2013; Revised January 27, 2014; Accepted February 7, 2014)

본 연구에서는 열전지용 양극활물질로 사용되는  $\text{FeS}_2$  (Pyrite) 분말을 볼밀링법으로 분쇄하여 단위전지를 제작하고, 볼밀 전, 후 입자크기변화가 열전지의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 450 °C 시험결과, 분쇄된 1.46  $\mu\text{m}$   $\text{FeS}_2$  분말을 사용한 단위전지가 분쇄 전 98.4  $\mu\text{m}$ 의  $\text{FeS}_2$  분말을 사용한 단위전지에 비해서 전지용량이 크게 향상되었으며, 내부저항도 감소되었다. 이러한 결과는 볼밀로 인한 비표면적 증가의 영향으로 판단된다. 반면, 500 °C에서 방전시 1단계의 Z-phase 반응구간( $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ )에서 1.46  $\mu\text{m}$  분말을 사용한 단위전지 전압 및 저항특성이 우수하였지만, 2단계의 J-phase 반응( $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{LiFe}_2\text{S}_4$ )에서는 볼밀된 1.46  $\mu\text{m}$  분말을 사용한 전지의 전압이 감소하고, 전지 내부 저항도 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 500 °C 방전시 미분화된  $\text{FeS}_2$ 가 Z-phase 영역에서 방전반응과 동시에 열분해에 의한 자가방전( $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS}_{1.14}$  (pyrrhotite))이 일어나 볼밀 전 조대한(coarsen)  $\text{FeS}_2$  분말에 비해 용량이 감소하고 내부 저항도 증가되기 때문으로 사료된다.

In this study, effects of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) particle sizes on the electrochemical characteristics of thermal batteries are investigated using unit cells made of pulverized pyrite by ball-milling. At 450 °C unit cell discharge test, the electrochemical capacity of 1.46  $\mu\text{m}$  pyrite-cell largely increases compared to 98.4  $\mu\text{m}$  pyrite-cell, and their internal resistances also decrease. These results are attributed to the increase in the active reaction area of pyrite by ball milling. However, at 500 °C unit cell discharge test, a 1.46  $\mu\text{m}$  pyrite cell shows lower internal resistance than that of 98.4  $\mu\text{m}$  pyrite cell only at Z-phase region ( $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ). After that, a 1.46  $\mu\text{m}$  pyrite cell shows a decrease in the cell voltage and an rapid increase of the internal resistance in J-phase region ( $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{LiFe}_2\text{S}_4$ ) is observed compared to those of 98.4  $\mu\text{m}$  pyrite cell. It can be concluded that at the higher temperature, the thermally unstable pulverized pyrite is decomposed thermally as well as self discharged, simultaneously, which causes the higher resistance and lower capacity at 500 °C in J-phase than that of 98.4  $\mu\text{m}$  pyrite cell.

**Keywords:** pyrite, thermal battery, ball-milling, electrochemical property, thermal stability

### 1. 서 론

열전지는 상온에서는 전해질이 고체염 상태인 비활성 상태를 유지하며 작동을 하지 않다가 필요한 시점에 착화기를 이용해 열을 가함으로써 전해질을 용융시켜 고온에서 작동하는 전지로서 구조적 안정성, 신뢰성 그리고 장기 보관성이 우수한 전지이다. 이러한 열전지의 신뢰성 및 장기보관성 등의 장점으로 인해 특수분야 전원으로 많이 사용되고 있다. 대표적인 열전지 전극의 음극재료로는 Li (Si)이, 양극

재료로는  $\text{FeS}_2$  (Pyrite), 전해질로는 LiCl-KCl과 리튬 포함염(LiCl-LiBr-LiF(all-Li)) 공융염(eutectic salt)이 주로 사용되고 있다. 그러나 Li (Si)/ $\text{FeS}_2$  열전지는 작동 중 높은 내부저항을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 열전지의 부품 중 양극으로 사용되는  $\text{FeS}_2$ 의 저항이 상당 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다[1,2]. 양극의 저항을 감소시키기 위하여 새로운 전극재료 및 신개념 전극재료 제조기술을 중심으로 연구가 진행되고 있지만 새로운 전극재료나 공정 등은 기존에 주로 사용하고 있는  $\text{FeS}_2$  전극에 비하여 훨씬 고가이며 제조장비 비용 및 공정 변경 등 여러 어려움이 따르고 있다[3-5].

일반적으로 전극 물질의 입자크기가 미분화될 경우 전극활물질 간의 전기적 접촉이 개선되어 저항이 감소되고 전극의 이용률이 높아져 용량이 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반적인 전지에서는 전극활물질의 나노화에 따른 성능변화 연구가 많이 진행되고 있다.

† Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 305-764, Republic of Korea  
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

하지만, FeS<sub>2</sub>의 미분화에 따른 전기화학적 특성 연구는 리튬 이차전지용 전극에 대한 연구가 대부분이었다. 기 발표된 리튬전지용 FeS<sub>2</sub> 미분화에 따른 주요 연구결과는 주로 수십 또는 수백 μm의 FeS<sub>2</sub> 분말을 서브마이크로 또는 나노사이즈로 미분화시켜 전기화학적 특성변화를 연구한 것으로 주요 연구결과는 다음과 같다. Horn 등은 평균 FeS<sub>2</sub> 입자 크기가 10 μm 이상인 입자와 50 nm FeS<sub>2</sub> 입자에 대한 비교 연구를 수행하였으며, 그 결과 50 nm 입자의 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용하였을 때 성능이 더 우수하다는 결과를 발표하였다[6,7]. 이외에 Feng 등은 자연산 FeS<sub>2</sub>와 500 nm 입자의 FeS<sub>2</sub>의 전기화학적 거동을 연구한 결과를 발표하기도 하였다[8]. Ahn 등은 FeS<sub>2</sub>의 평균입자 크기 0.85 μm인 경우가 2.8과 0.6 μm 입자 크기일 때 보다 초기 방전 용량이 더 높음을 확인하였다[9].

하지만 열전지용 FeS<sub>2</sub> 미분화에 따른 연구는 Au[10]가 발표한 결과가 유일한 실정이며 이마저도 실제 열전지의 작동온도보다 낮은 400 °C에서 전기화학적 특성을 비교한 결과로써 실제 열전지 작동온도인 500 °C 부근에서의 미분화에 따른 성능 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 일반적인 열전지의 작동온도인 450~500 °C에서 열전지용 FeS<sub>2</sub> 입자 크기가 미분화될 경우 전기화학적 특성변화에 미치는 효과를 연구하고자 평균 입자크기가 98.4 μm인 FeS<sub>2</sub> 분말을 원료로 볼밀링법으로 1.46 μm인 미분분말을 제조한 후 단위전지를 제작하여 입자크기가 열전지의 전기화학적 특성변화에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 양극활물질 미세 분말화 및 전극제조

실험에 사용된 양극활물질(FeS<sub>2</sub>)은 평균입도 98.6 μm의 순도 99% 이상(Linyisa)의 제품을 사용하였고, 음극활물질은 순도 99% 이상(GRINM사)의 Li(Si)를 그리고 전해질은 순도 99% 이상의 LiF, LiBr, LiCl (Aldrich사)을 공용염으로 혼합해 제조하여 사용하였다. 미분의 FeS<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위해 이전 발표된 연구결과에 발표된 대로 170 h 볼밀을 수행하였다[11]. 볼밀에 사용된 장비는 테이블 볼밀이며, 사용된 볼은 지르코니아 볼로 지름이 각각 20, 10, 5 mm를 1 : 1 : 1 비율로 사용하였다. 분쇄시 FeS<sub>2</sub> 분말과 혼합된 볼을 1 : 1로 섞어 사용하였으며, 아르곤 분위기하에서 메탄올을 3000 cc 혼합하여 습식볼밀을 실시하였다. FeS<sub>2</sub>의 경우 건식볼밀을 실시할 경우 FeS<sub>2</sub> 분말이 볼밀과정에서 서로 뭉쳐지는 현상이 발생할 수 있어 습식볼밀로 분쇄를 실시하였다.

양극펠렛은 평균 98.4 μm인 FeS<sub>2</sub> 분말과 볼밀 처리된 평균 1.46 μm FeS<sub>2</sub> 분말을 각각 사용해 제조하였다. 양극 제조시 FeS<sub>2</sub> 분말을 73.5 wt%, 공용염(LiCl-KCl) 25 wt% 및 초기 전압상승을 억제하기 위해 Li<sub>2</sub>O (순도 99% 이상, Aldrich사) 1.5 wt%를 혼합한 후 유압프레스로 가압하여 직경 35 mm 펠렛 형태로 제조하였다. 전해질 펠렛은 LiCl-LiBr-LiF 공용염과 용융시 전해질 누액을 방지하는 바인더인 MgO (순도 99% 이상, Scora사)를 55:45로 혼합하여 직경 약 35 mm의 유압프레스로 가압하여 제조하였다. 음극 펠렛은 Li(Si) 분말을 직경 약 35 mm로 가압성형하였다. 전극 제조시 양극에 포함된 FeS<sub>2</sub>는 동일하게 0.7 g으로 제작하였으며, 전해질 및 음극도 동일한 중량으로 제조하였다.

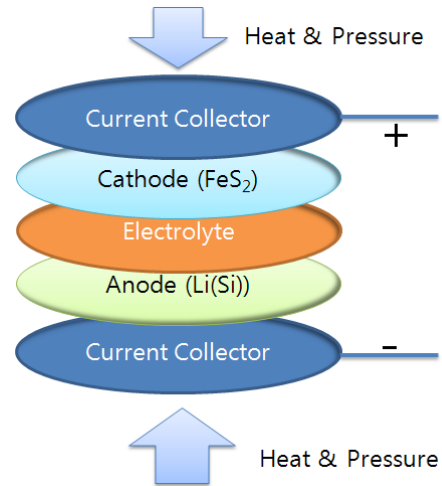


Figure 1. A unit cell test assembly.

Table 1. Surface Area and Particle Size Changes of Before and After Ball-milled FeS<sub>2</sub>

시편 종류	물성	비표면적 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	평균입자크기 (μm)
볼밀 전		0.35	98.6
볼밀 후		9.51	1.46

### 2.2. 실험 분석

볼밀 전과 170 h 볼밀 후 FeS<sub>2</sub> 분말의 비표면적 변화를 확인하기 위하여 BET분석(BEL Japan Inc, BELSORP-max)을 실시하였다. 이때 수분 및 분석에 영향을 주는 불순물을 제거하기 위하여 200 °C에서 3 h 건조 후 분석하였다. 볼밀 전, 후 특성비교 분석을 위해 기존 FeS<sub>2</sub> 분말과 볼밀 후 분말을 사용해 양극펠렛을 제작하였고, SEM (Jeol사 JSM-5900)을 통하여 그 파단면의 미분구조 분석을 실시하였다.

또한, 열전지로서의 전극 특성을 확인하기 위하여 제작된 양극 펠렛과 음극, 전해질 및 집전체를 사용하여 Figure 1과 같이 단위전지로 조립하였다. 이렇게 조립된 단위전지는 자체 제작한 유압식 단위전지 방전시험기를 사용하여 방전시험을 실시하였다. 단위전지 방전시 방전온도는 450과 500 °C에서 방전시험을 실시하였다. 시험시 단위전지를 방전시험기에 장착하고 약 2 min간 유지시켜 고체전해질이 충분히 용융되도록 하여 방전시험을 실시하였다. 방전은 Unicorn사의 E-load를 사용하였으며, 전압 및 전류는 Daque 9000 모델을 사용해 실시간 측정을 실시하였다. 측정시 데이터저장은 초당 100포인트로 계속하였다. 방전은 7.5A로 5 s, 0A로 1 s로 펄스를 주어 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미분구조

볼밀 전, 후 FeS<sub>2</sub> 분말을 이용해 양극 펠렛을 제작하고 그 파단면에 대한 SEM 분석결과를 Figure 2에 나타내었다. 전체적으로 볼밀 후 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 양극 펠렛의 단면이 볼밀전 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 양극 펠렛에 비해 더 거칠고 표면에 나타난 FeS<sub>2</sub> 분말의 크기도 상당히 작아짐을 확인할 수 있다. 또한, 볼밀 전, 후의 FeS<sub>2</sub> 미분화에 따른 비표면적 변화를 분석한 BET 측정결과를 Table 1에 나타내었다. 볼밀

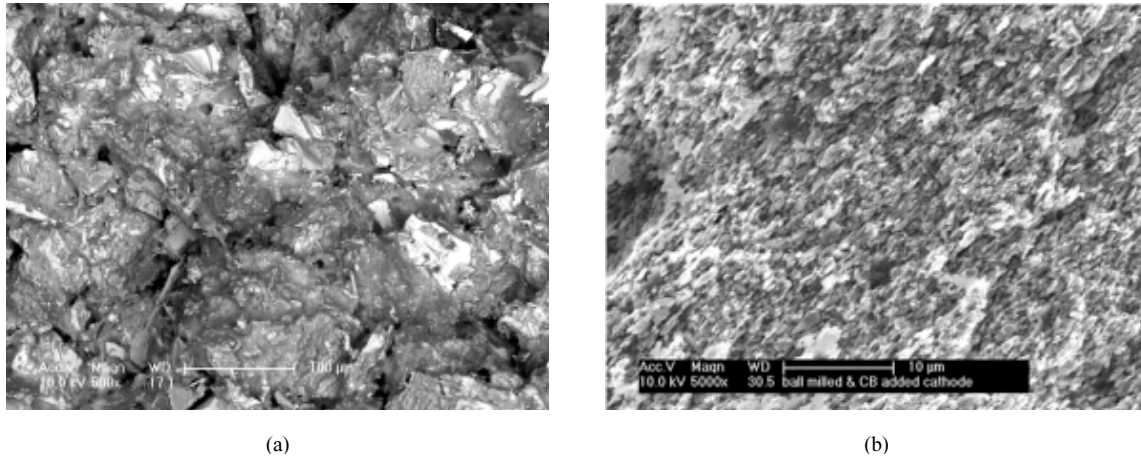


Figure 2. SEM image of as-received  $\text{FeS}_2$  cathode (a) and ball-milled  $\text{FeS}_2$  cathode (b).

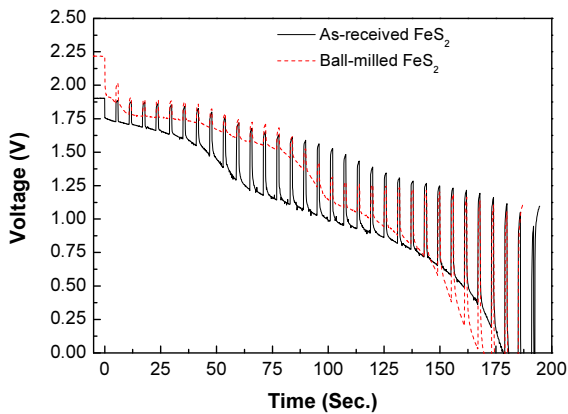


Figure 3. Unit cell discharge comparison for the before and after ball-milled  $\text{FeS}_2$  cathode-contained unit cell at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

전  $\text{FeS}_2$ 의 표면적은  $0.35\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 이었으나, 170 h 볼밀 후 상당히 증가하여  $9.51\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 으로 측정되었다. 볼밀전에 비해 170 h 볼밀후 비표면적이 약 27배 증가하였다. BET 결과를 바탕으로 같은 중량의  $\text{FeS}_2$  분말을 사용할 경우 볼밀한  $\text{FeS}_2$ 의 증대된 전극활물질 비표면적으로 인해 전류밀도 감소 등 단위전지 방전시 전기화학적 특성향상을 나타낼 수 있을 것이라 사료된다.

### 3.2. $450\text{ }^\circ\text{C}$ 단위전지 방전특성

$450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 단위전지 성능비교 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 볼밀전  $\text{FeS}_2$  분말과 볼밀 후  $\text{FeS}_2$  분말을 사용해 양극 펠렛을 제작하여  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 방전특성변화를 확인하였다. Franger 등이 발표한 연구결과에 따르면 전극의 비용량(specific capacity)은 전극활물질(active material)의 입자 크기에 크게 의존한다고 발표하였다 [12]. Zhang 등은 미분한  $\text{FeS}_2$  분말을 사용하였을 경우 수십  $\mu\text{m}$ 의  $\text{FeS}_2$  분말을 사용하였을 때에 비해 양극활물질의 비표면적이 증가하며, 이용률(utilization) 또한 높아지고,  $\text{FeS}_2$ 와 전해질의 계면에서 리튬 이온의 전달이 빨리 일어나 방전용량의 증가를 나타낼 수 있다고 발표하였다[13].

이전 BET 측정결과에서 볼밀후  $\text{FeS}_2$  분말의 비표면적이 약 27배

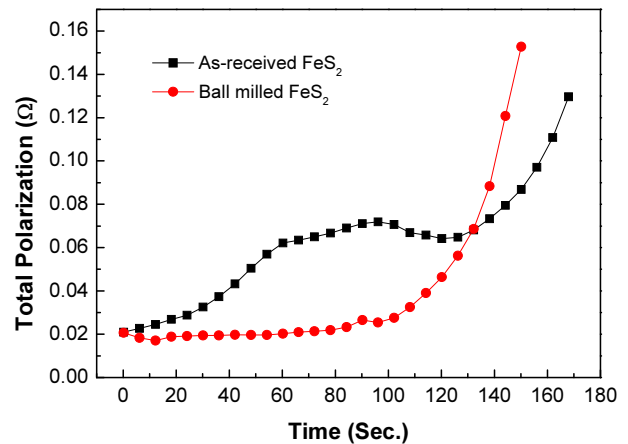


Figure 4. Total polarization comparison for the before and after ball-milled  $\text{FeS}_2$  cathode-contained unit cell at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

증가함을 확인하였다. 일반적으로 열전지는  $\text{FeS}_2$ 가  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  (Z-phase)로 반응되는 구간에서만 사용되는 것으로 알려져 있다. Figure 4에서 Z-phase 구간은 전압이 약 1.6 V까지 감소되는 구간이다. Figure 4에서 나타난 바와 같이 1.46  $\mu\text{m}$   $\text{FeS}_2$  분말을 사용할 경우 Z-phase 구간이 볼밀전 분말을 사용하였을 때와 비교해 약 2배 정도 길어짐을 확인하였다. 즉, 볼밀 후 볼밀전 98.6  $\mu\text{m}$ 에서 1.46  $\mu\text{m}$ 로 평균입자가 감소하면서 Zhang이 발표한 바와 같이 이용률 및 전기화학 특성이 우수하게 나타난 것으로 사료된다.

또한, OCV (open circuit voltage : 개방 회로 전압)상태에서 볼밀된  $\text{FeS}_2$  분말의 OCV가 약 2.20 V로 볼밀전  $\text{FeS}_2$  분말을 사용한 단위전지의 OCV인 1.93 V에 비해 높게 나타났다. 일반적으로 전극활물질에 불순물이 존재하거나  $\text{FeS}_2$ 가 산화되었을 경우 초기 공전압 상승(spike)이 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이는  $\text{Li}_2\text{O}$ 나  $\text{Li}_2\text{S}$ 를 첨가하여 억제할 수 있는 것으로 알려져 있다[14]. 본 연구에 사용된 양극들은 모두 이러한 전압상승을 억제시키기 위해  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 1.5 wt% 첨가하였다. 기 보고한 이전 실험 결과에서 볼밀 후 XRD 분석결과 불순물이나 특이한 상변화는 관찰되지 않았다[11]. 볼밀 한  $\text{FeS}_2$  분말의 초기 전압거동에 대해서는 추후 순환전압측정(cyclic voltametry) 연구를 통해 반응 메커니즘을 분석할 필요가 있을 것으로 판단된다.

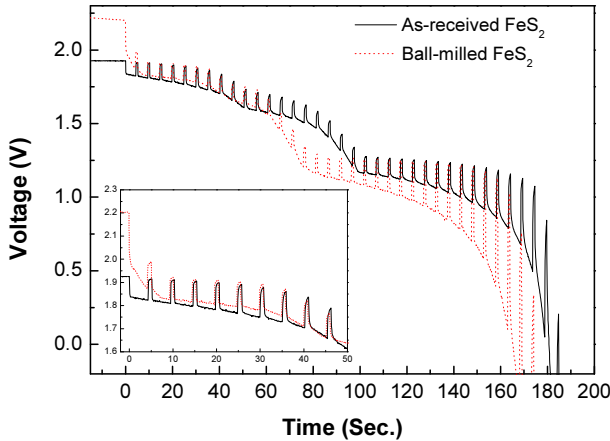


Figure 5. Unit cell discharge comparison for the before and after ball-milled FeS<sub>2</sub> cathode-contained unit cell at 500 °C.

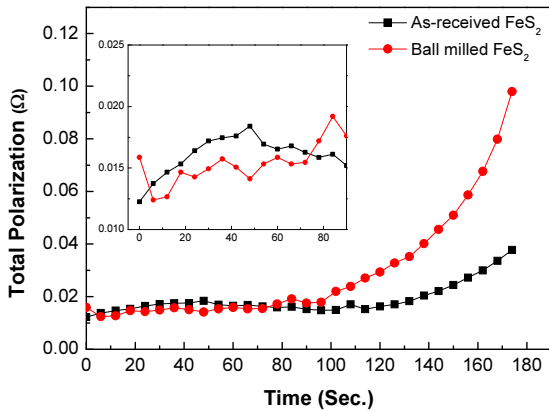


Figure 6. Total polarization comparison for the before and after ball-milled FeS<sub>2</sub> cathode-contained unit cell at 500 °C.

Figure 3의 단위전지 방전시험결과를 바탕으로 Fujiwara 등[15]이 발표한 아래 수식 (1)을 사용해 단위전지 총저항을 계산한 결과를 Figure 4에 나타내었다.

$$R_t = (V_{oc} - V_{cc}) / I \tag{1}$$

- 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)

방전 중의 V<sub>oc</sub>는 1초 전류를 인가하지 않았을 때의 최고전압을 이용하였으며, V<sub>cc</sub>전압은 전류를 가하여 전압이 가장 낮아졌을 때의 전압을 사용하였다.

Figure 4에서 나타난 바와 같이 불밀한 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 총저항은 방전 후 약 90 s까지 약 0.02 Ω 정도의 일정한 저항을 나타내는 반면 불밀전 FeS<sub>2</sub>를 사용한 단위전지의 총저항은 방전후 계속 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 저항의 증가는 방전이 진행되

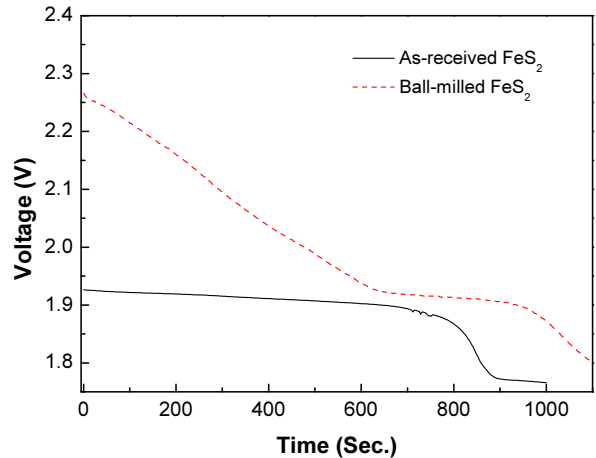


Figure 7. Open circuit voltage change as a function of time for the before and after ball-milled of FeS<sub>2</sub> at 500 °C.

면서 전도도가 낮은 Z-phase (Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)의 생성과 양극의 성형성 및 flooded 타입의 전극을 제조하기 위해 사용되는 공용염(eutectic salt)인 LiCl-KCl에서의 KCl의 전극내 석출에 의한 것으로 알려져 있다 [16]. 이는 불밀 전 FeS<sub>2</sub> 분말의 경우 평균 약 98.4μm의 큰 입자로 구성되어 방전 이후 FeS<sub>2</sub>가 음극 Li와 반응하여 표면에서 곧바로 저항이 높은 Z-phase로 변화되면서 저항을 지속적으로 높이고 결국 이용률을 낮추기 때문인 것으로 판단된다. 반면 불밀 후 FeS<sub>2</sub>는 평균 1.46 μm로 미분화되고 표면적이 불밀전에 비해 27배 증가되면서 전도도가 높은 FeS<sub>2</sub>의 이용률이 증가되고 결국 FeS<sub>2</sub> 분말에서 FeS<sub>2</sub>가 Z-phase로 변화되는 반응률이 낮기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.3. 500 °C 단위전지 방전특성

500 °C에서 불밀된 FeS<sub>2</sub> 분말과 불밀후 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지 방전시험결과를 Figure 5에 나타내었다. 불밀한 FeS<sub>2</sub> 분말을 적용한 단위전지의 전압은 약 2.20 V의 공칭전압을 보이며 방전이 시작되면서 전압은 서서히 감소하여 약 10 s 후 1.85 V까지 감소한다. 이후부터는 불밀전 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 전압감소와 유사하게 전압이 감소하는 경향을 보인다. 500 °C에서 실시한 단위전지 방전시험 결과 열전지에서 Z-phase까지 유지시간은 불밀전, 후 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 방전특성이 모두 유사하였다. 하지만 Z-phase 이후 방전결과는 불밀전 입자가 크고 거친 조대환(coarsen) FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 방전특성이 우수함을 알 수 있다.

Figure 6에서 나타난 바와 같이 불밀전 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 총저항은 Z-phase 구간에서 불밀한 FeS<sub>2</sub>를 사용한 단위전지에 비해 높음을 알 수 있다. 하지만 방전 70 s 후 불밀한 FeS<sub>2</sub> 단위전지의 저항이 불밀전 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지에 비해 높아지며 방전 종료까지 꾸준히 증가함을 확인할 수 있다. 이는 불밀한 FeS<sub>2</sub> 분자가 표면에서 리튬과 반응하는 속도가 불밀전 FeS<sub>2</sub> 분말에 비해 빠르게 진행되고 결국 저항이 높은 Z와 J-phase로 빠르게 변환되면서 이용률이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4. 불밀된 FeS2 전지의 자가방전(self-discharge) 특성

단위전지 방전결과에서 불밀한 FeS<sub>2</sub>와 불밀 전 FeS<sub>2</sub> 단위전지 성능은 방전온도에 따라 큰 차이가 발생됨을 확인하였다. 이러한 현상에

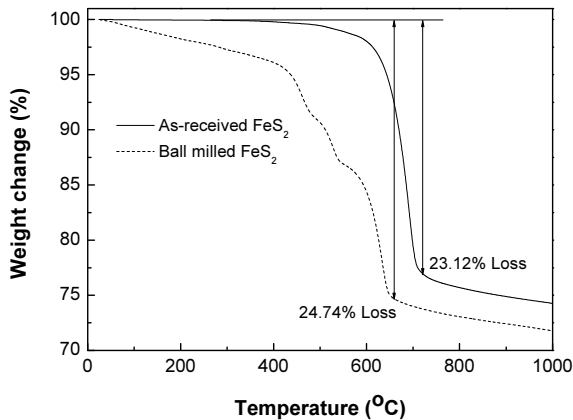


Figure 8. TGA curves of as-received (a) and ball-milled (b) FeS<sub>2</sub> powder[11].

대한 원인을 확인하기 위해 불밀전 FeS<sub>2</sub> 분말과 불밀한 FeS<sub>2</sub>의 단위 전지를 galvanostat를 이용해 500 °C OCV상태로 유지시켜 자가방전 특성을 분석하였다. 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. 방전시험결과 500 °C에서 불밀전 FeS<sub>2</sub>를 사용한 단위전지의 전압은 약 700 s까지 큰 변화가 없다가 700 s 이후 급격히 감소한다. 반면 불밀한 FeS<sub>2</sub>를 사용한 단위전지의 전압변화를 살펴보면 전압이 약 600 s까지 감소함을 확인할 수 있다. 600 s까지 감소 후 1.9 V 정도로 전압을 평탄하게 유지하다가 1000 s 이후 전압이 감소한다. 이 결과는 최 등[11]이 발표한 불밀 전, 후의 열안정성 연구결과와 연관 지어 설명할 수 있다.

이전 연구결과를 나타낸 Figure 8에서 불밀 된 FeS<sub>2</sub> 분말은 승온 되면서부터 서서히 분해가 진행되며 열전지 최적 작동온도인 500 °C 이하인 414 °C에서 약 4.19%의 중량이 감소하였다. 480 °C에서는 약 9.52%의 중량 감소가 있으며, 544 °C에서는 12.95%의 중량감소를 나타내었다. 따라서 불밀 처리된 FeS<sub>2</sub> 분말의 열안정성 분석결과를 통해 알 수 있듯이 불밀 된 FeS<sub>2</sub> 분말은 열전지 작동온도인 500 °C에서 상당한 분해가 자가 방전 현상(self-discharge)의 원인으로 되어 그 성능이 감소될 것으로 예측하였다[11].

불밀한 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 경우 아래식 (2)와 같은 FeS<sub>2</sub>의 분해로 인해서 전압이 초기부터 계속 감소한다.



Shoeffert 등은 연구결과에서 FeS<sub>2</sub>가 FeS<sub>1.14</sub> (pyrrhotite)로 열분해 될 경우 공칭전압이 지속적으로 감소하며 이는 자가방전효과를 나타낸다고 발표하였다[17]. 즉, 본 연구를 통해서 불밀한 FeS<sub>2</sub> 분말을 사용한 단위전지의 경우 500 °C에서 사용시 상당한 용량감소가 일어나며 이는 불밀한 분말의 열적 불안정성에 기인한 것임을 확인할 수 있다. 또한, Zhang 등은 입도분포가 좁은 1 μm 정도의 입자를 사용할 경우 비교적 활물질 입자의 패키징이 잘 되지 않을 수 있으며 이러한 것은 전기전도도의 감소를 가져올 수 있다고 발표하였다 [18]. 또한, 나노입자의 응집에 의한 불균질한 미분입자의 혼합은 활물질의 이용률을 불밀전 조대 입자의 경우보다 더 감소시킬 수 있다고 발표하였으나 본 연구에서 미분 FeS<sub>2</sub> 분말을 이용한 450과 500 °C 단위전지 방전시험결과 저항감소 및 방전특성 향상된 결과를 얻었으며, Zhang 이 언급한 응집이나 불균질한 현상에 의한 용량 감소효과는 일어나지 않은 것으로 사료된다.

본 연구에서 FeS<sub>2</sub> 입자를 1 μm 정도로 미분화시킬 경우 온도에 따라 전기화학특성이 상당히 차이가 남을 확인하였다. 특히 미분화된 FeS<sub>2</sub>는 450 °C에서 방전할 경우 500 °C에 비해 전기화학적 특성이 우수함을 확인하였다. 이러한 온도에 따른 방전특성 차이의 원인은 미분화후 FeS<sub>2</sub>의 낮은 열안정성으로 인한 자가방전 때문으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 평균 입자크기가 98.4 μm인 FeS<sub>2</sub> 분말을 원료로 사용하여 불밀링법으로 1.46 μm인 미분분말로 제조한 후 단위전지를 제작하여 입자크기가 전기화학적 특성변화에 미치는 영향을 고찰하였다. 1.46 μm의 미분분말로 제조된 단위전지의 450 °C에서의 방전특성은 98.4 μm의 FeS<sub>2</sub> 분말에 비해서 크게 향상되었으며, 전지 내부저항도 감소된 것을 알 수 있었다. 반면, 500 °C에서는 열분해에 의한 자가방전이 빠르게 진행되어 오히려 전체적인 방전성능이 감소하고, 전지 내부 저항도 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로는 FeS<sub>2</sub> 분말입자가 미분화되면 열적안정성 감소로 작동온도가 높을 경우 성능을 일부 감소시킬 수 있으나 450 °C 부근의 온도에서 열전지의 성능을 증대시킬 수 있어서 열전지의 안정성을 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. P. Masset, S. Schoeffert, J. Y. Poinso and J. C. Poignet, LiF-LiCl-LiI vs. LiF-LiBr-KBr as molten salt electrolyte in thermal batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)**, A405-A410 (2005).
2. 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).
3. R. A. Guidotti, and P. Masset, Thermally activated ("thermal") battery technology part I : An overview, *J. Power Sources*, **161(2)**, 1443-1449 (2006).
4. J. Barker and E. Kendrick, The electrochemical insertion and safety properties of the low-cost Li-ion active material, Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, **196(16)**, 6960-6963 (2011).
5. X. Wang, G. Wang, J. Chen, X. Zhu, J. Tian, C. Jiang, Y. Zhang, X. Liu, and R. Wang, Pyrite thin films prepared for thermal batteries via sulfuring electrodeposited iron sulfide films: Structure and physical properties, *Mater. Lett.*, **110**, 144-147 (2013).
6. Y. S. Horn, S. Osmialowski, and Q. C. Horn, Nano-FeS<sub>2</sub> for commercial Li/FeS<sub>2</sub> primary batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **149(11)**, A1499-A1502 (2002).
7. Y. S. Horn, and Q. C. Horn, Chemical, structural and electrochemical comparison of natural and synthetic FeS<sub>2</sub> pyrite in lithium cells, *Electrochim. Acta*, **46(17)**, 2613-2621 (2001).
8. X. Feng, X. He, W. Pu, C. Jiang, and C. Wan, Hydrothermal synthesis of FeS<sub>2</sub> for lithium batteries, *Ionics*, **13**, 375-377 (2007).
9. I. S. Ahn, D. W. Kim, D. K. Kang, and D. K. Park, The effects of the particle sized and active materials on the discharge properties of the Li/Fe(X)S<sub>2</sub> electrode, *Met. Mater. Int.*, **14(1)**, 65-70 (2008).
10. M. Au, Nanostructured thermal batteries with high power density, *J. Power Sources*, **115(2)**, 360-366 (2003).
11. Y. S. Choi, H. R. Yu, H. W. Cheong, S. B. Cho, and Y. S. Lee, Preparation and thermal stability of FeS<sub>2</sub> fine powder for thermal

- battery, *Appl. Chem. Eng.*, <http://dx.doi.org/10.14478/ace>.
12. S. Franger, F. L. Cras, C. Bourbon, and H. Rouault, Comparison between different  $\text{LiFePO}_4$  synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties, *J. Power Sources*, **119**, 252-257 (2003).
  13. D. Zhang, Y. J. Mai, J. Y. Xiang, X. H. Xia, Y. Q. Qiao, and J. P. Tu,  $\text{FeS}_2/\text{C}$  composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity, *J. Power Sources*, **217**, 229-235 (2012).
  14. P. J. Masset and R. A. Guidotti, Thermal activated("thermal") battery technology: Part IIIb. sulfur and oxide-based cathode materials, *J. Power Sources*, **178(1)**, 456-466 (2008).
  15. 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  $\text{LiF-LiCl}$ ,  $\text{LiF-LiBr}$ , and  $\text{LiCl-LiBr}$ , *J. Power Sources*, **196(8)**, 4012-4018 (2011).
  16. D. Bernardi, E. Pawlikowski, and J. Newman, A general energy balance for battery systems, *J. Electrochem. Soc.*, **132(1)**, 5-13 (1985).
  17. S. Schoeffert, Thermal batteries modeling, self-discharge, and self-heating, *J. Power Sources*, **142**, 361-369 (2005).
  18. D. Zhang, J. P. Tu, J. Y. Xiang, Y. Q. Qiao, X. H. Xia, X. L. Wang, and C. D. Gu, Influence of particle size on electrochemical performances of pyrite  $\text{FeS}_2$  for li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **56(27)**, 9980-9985 (2011).