

# 열전지용 황철석( $\text{FeS}_2$ ) 입자크기 변화에 따른 전기화학반응 메커니즘

박병준<sup>a</sup>

국방과학연구소 4기술연구본부

## Electrochemical Reaction Mechanism with Variation of Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) Particle Size for Thermal Battery

Byeong June Park<sup>a</sup>

The 4<sup>th</sup> R&D Institute, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received February 2, 2017; Revised March 6, 2017; Accepted March 6, 2017)

**Abstract:** Pulverized  $\text{FeS}_2$  (pyrite) gives different discharge test results with as-received  $\text{FeS}_2$  electrodes. The as-received  $\text{FeS}_2$  electrode shows three voltage plateaus during the discharge test. However, the ball-milled  $\text{FeS}_2$  electrode shows two voltage plateaus. To interpret this result, the effect of  $\text{FeS}_2$  particle size on electrochemical reactions is investigated by unit cell discharge tests, SEM and XRD. As a result, it is found that the transition reaction product ( $\text{Li}_2 + x\text{Fe} + x\text{S}_2$ ) of  $\text{FeS}_2$  explains the difference. The as-received  $\text{FeS}_2$  reacts according to three reaction steps ( $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2 + x\text{Fe}_1 + x\text{S}_2 \rightarrow \text{LiFe}_2\text{S}_4$ ). However, ball-milled  $\text{FeS}_2$  reacts without the  $\text{Li}_2 + x\text{Fe}_1 + x\text{S}_2$  stage. In this study, this result is explained by the difference in electrochemical reaction mechanism. The as-received  $\text{FeS}_2$  has a larger radius than the ball-milled  $\text{FeS}_2$ . Therefore, the lithium ion has to diffuse into the  $\text{FeS}_2$  unreacted core, and  $\text{Li}_2 + x\text{Fe}_1 + x\text{S}_2$ , the transition reaction product of as-received  $\text{FeS}_2$ , is formed during this stage.

**Keywords:** Pyrite, Thermal battery, Ball-milling, Electrochemical mechanism

### 1. 서론

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 음극

재료로는 Li(Si)이, 양극재료로는  $\text{FeS}_2$  (Pyrite), 전해질로는 LiCl-KCl과 LiCl-LiBr-LiF이 주로 사용되고 있다. 이러한 전극 재료들과 관련하여  $\text{FeS}_2$  양극의 분극특성에 관한 연구결과 [1,2], 플라즈마-스프레이법을 이용한 전극제조 등 제조기법에 따른 전기화학 특성연구결과 [3-5], Choi 등이 음극분야에서 기존 Li(Si)의 성능을 획기적으로 초과하는 리튬함침 메탈폼 음극에 대한 연구결과 [6] 등 다양한 연구결과들이 발표되었다. 하지만, 열전지용  $\text{FeS}_2$  입자의 미분화(pulverized)에 따른 정확한 반응 메커니즘 차이에 대한 연구결과는 아직 발표되지 않고 있다.

일반적으로 전극 활물질이 미분화 될 경우 전극 활물질간의 전기적 접촉이 개선되어 저항이 감소되고 전극의 효율(coulombic efficiency)이 높아지므로 용량

a. Corresponding author; [june89@add.re.kr](mailto:june89@add.re.kr)

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

증대가 가능한 것으로 알려져 있다. 때문에, 리튬 2차 전지에서 전극활물질을 나노화시켜 성능을 향상시키고자 연구가 많이 진행되고 있다. FeS<sub>2</sub>의 미분화에 따른 전기화학적 특성 연구가 발표되긴 하였으나, 대부분 리튬 2차전지용 전극에 대한 연구결과이다. 지금까지 발표된 열전지용 FeS<sub>2</sub>입자의 미분화에 대한 연구로는 Au [7]가 볼밀링법을 통해 FeS<sub>2</sub> 입자를 나노화시켜 400°C에서 전기적인 특성 변화에 대한 연구결과를 발표하였으나, 이는 실제 열전지 작동온도보다 낮은 온도에서 연구한 결과이다. Choi 등이 볼밀링법을 이용한 FeS<sub>2</sub>의 미분화시켜 실제 열전지 작동온도인 500°C 부근에서 미분화에 따른 FeS<sub>2</sub> 입자의 열안정성 및 물리적 특성에 대한 연구결과 [8] 및 미분화된 FeS<sub>2</sub> 전극이 450~500°C에서 전기화학적으로 어떠한 반응을 나타내는지에 대한 연구 결과를 보고하였다 [9,10]. 하지만, FeS<sub>2</sub>의 미분화시 미분화 전과 비교하였을 때 3단계 반응이 2단계로 전압특성의 차이가 발생하는 것에 대한 메커니즘과 관련한 연구 결과는 아직 보고되지 않았다.

본 연구에서는 이전 Choi 등 [9]의 FeS<sub>2</sub>입자 미분화에 따른 전압특성 차이를 보다 세부적으로 고찰하고자 하였다. 이를 위해, 기존 FeS<sub>2</sub>입자와 볼밀링 된 미분 FeS<sub>2</sub> 입자를 이용해 단위전지를 제작하고 각 단계반응별로 시편을 정전류방전기(galvanostat)를 이용해 방전시켜 시편을 제작한 후 각 시편에 대한 결정구조 및 미세구조를 비교분석을 XRD, SEM을 사용해 실시하였다. 결정구조 및 미세구조 비교분석결과를 바탕으로 미분화시 FeS<sub>2</sub>입자의 반응 메커니즘을 규명하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 전극제조

실험에 사용된 양극 활물질(FeS<sub>2</sub>)은 평균입도 98.6 μm의 순도 99% 이상(Linyi사)의 제품을 사용하였다. 음극 활물질은 순도 99% 이상(Grinm사)의 Li(Si)을 사용하였다. 전해질은 순도 99% 이상의 LiF-LiBr-LiCl (Aldrich사)을 공용염 조성으로 혼합, 용융 후 분쇄하여 사용하였다. 미분의 FeS<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위해 이전 발표된 연구결과에 발표된 대로 170시간 볼밀링을 수행하였다 [8,10].

양극펠렛은 평균 입도 98.4 μm인 FeS<sub>2</sub> 분말과 볼밀 처리된 평균 입도 1.46 μm FeS<sub>2</sub> 분말을 각각 사용해 제조하였다. 양극 제조 시 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 중량비로 55:45로 혼합하여 직경 약 35 mm로 유압프레스로 가압하여 제조하였다. 음극 펠렛은 Li(Si) 분말을 직경 약 35 mm로 가압성형하였다. 전극 제조 시 양극에 포함된 FeS<sub>2</sub>는 동일하게 0.7 g으로 제작하였으며, 전해질 및 음극도 동일한 중량으로 제조하였다.

### 2.2 실험 분석

열전지의 실제 방전과 최대한 동일한 상태로 특성을 확인하기 위하여 제작된 양극 펠렛과 음극, 전해질 및 집전체(current collector)를 사용하여 단위전지를 조립하였다. 세부적인 제조 방법은 이전 발표된 Choi 등의 연구결과를 따랐다 [9]. 볼밀링 전과 후의 FeS<sub>2</sub>의 각 단계별 반응 메커니즘을 분석하기 위해 제작된 단위전지를 열전지의 실제 작동온도인 500°C에서 약 250 kgf로 가압하였다. 그리고, 열전지의 전해질의 충분히 용융되어 이온전도가 가능하도록 약 2분간 유지시켰다. 2분 경과 후 정전류방전기(Solartron 1287)를 이용해 1 A로 그림 2에 나타난 각 시편의 전압 평간 구간까지 방전시켜 총 4개의 시편을 준비하였다. 준비된 FeS<sub>2</sub> 전극시편에 대한 SEM 및 XRD 분석을 실시하였다. SEM 분석은 Philips사 XL30FEG를 사용해 분석하였다. XRD는 Bruker사의 D8-advance모델 (radiation source Cu Kα (λ=1.54Å))을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 방전 특성분석

그림 1은 Guidotti 등이 연구 보고한 FeS<sub>2</sub>의 반응 단계를 나타낸 것이며, 각 단계별 반응식을 식(1)~(4)에 나타내었다 [11].

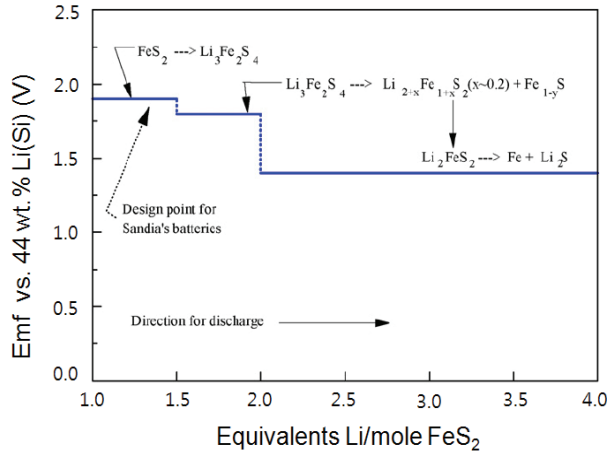
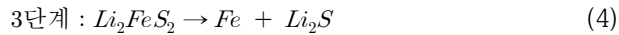
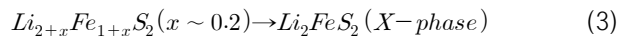
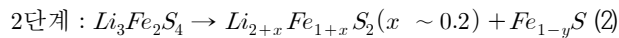
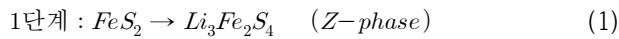


Fig. 1. Discharge sequence for  $\text{FeS}_2$  cathodes in thermal batteries [11].



열전지의 경우 첫 번째 반응 단계만을 주로 사용하는 것으로 알려져 있다 [11]. 이는 일반적인 열전지의 경우 여러 개의 단위전지를 적층하여 사용하기 때문에, 2, 3단계 반응으로 넘어갈 때 마다 전압의 낙폭이 적층된 단위전지의 개수만큼 곱해져서 나타나기 때문이다. 따라서 일정한 전압을 공급할 수 있는 첫 번째 반응 단계까지의 반응용량을 열전지 설계 시의 제한 조건으로 본다.

Choi 등의 이전 연구결과 [9]에서 일반적으로 열전지에 사용되는  $\text{FeS}_2$  분말의 전형적인 3단계 반응을 발표한 그림 2에 나타내었다. 그러나 볼밀링 후 기존  $\text{FeS}_2$  분말에서 나타난 두 번째 반응 단계의 전압평탄 구간인 1-2 반응 구간이 볼밀링 후 사라지는 것이 관찰되었다. 기존  $\text{FeS}_2$  양극의 단위전지 방전그래프를 보면 약 1.7 V 구간까지의 식 (1)의 반응구간과 이후 약 1.6 V 근처에서 두 번째 식 (2)와 (3)의 Z-phase와 X-phase로 변화되는 전이구간 그리고 마지막으로 약 1.1 V 근처에서 나타나는 식 (4)의 3단계 구간이다. 그러나 볼밀링된  $\text{FeS}_2$ 의 경우 볼밀링 전에 나타나는 두

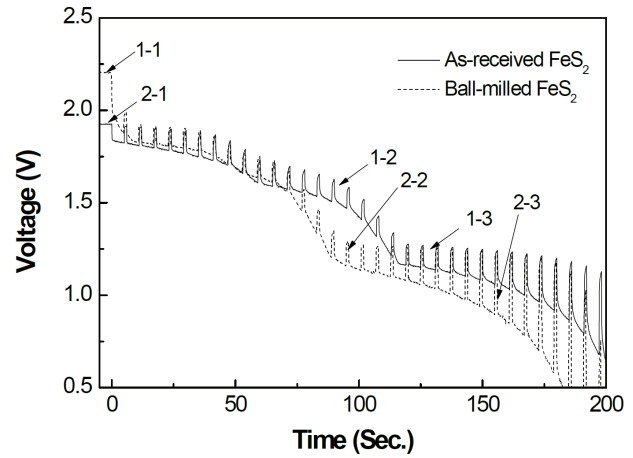


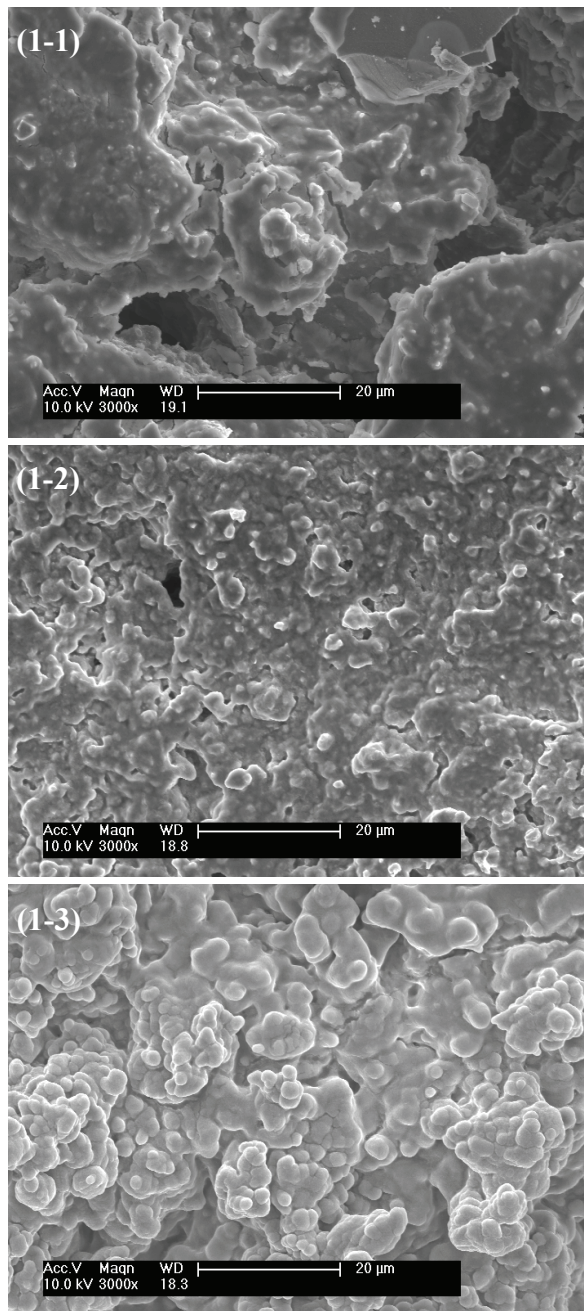
Fig. 2. Voltage change as a function of discharge time for before and after ball-milling of  $\text{FeS}_2$  at  $500^\circ\text{C}$  [9].

번째 식 (2)와 식 (3)의 Z와 X-phase의 전이구간이 뚜렷하게 보이지 않는다. 첫 번째 식 (1)의 Z-phase 반응 후 바로 식 (4)의 반응 단계로 반응이 진행되었다. Choi 등 [9]의 이전 연구결과에서 이러한 변화는 볼밀링된  $\text{FeS}_2$  표면에서 리튬의 반응속도가 빠르게 일어나기 때문에 볼밀링 전  $\text{FeS}_2$  입자에서 나타난 두 번째 반응이 줄어든 것으로 분석하였다. 보다 세부적인 연구를 위해 다음 장에서 각 단계별 시편에 대한 미세구조 분석 및 결정구조 분석을 SEM과 XRD를 이용해 실시하였다.

### 3.2 미세구조 분석

방전 단계별 기존  $\text{FeS}_2$  전극의 표면 SEM 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 (1-1)은 기존  $\text{FeS}_2$ 를 이용해 제조된 양극의 방전 전 미세구조를 나타내었다. Choi 등이 발표한 연구내용과 같이  $\text{FeS}_2$  양극에 첨가된 공용염(eutectic salt)인  $\text{LiCl-KCl}$ 이 고르게 표면에 도포되어 있다 [9]. 방전이 시간되면서 2단계 반응인 1-2까지 방전시킨 양극의 표면을 그림 3의 중간에서 확인할 수 있다. 반응 후 표면의 거친 면이 사라지고 작은 기공들이 형성된 것을 알 수 있다. 이는 제조과정 중  $\text{FeS}_2$  전극내에 첨가된  $\text{LiCl-KCl}$  ( $T_m=350^\circ\text{C}$ )이 방전온도인  $500^\circ\text{C}$ 에서 용융되어 전극활물질과 반응하면서  $\text{FeS}_2$  입자들 사이로 녹아들어가 형성된 것으로 사료된다. 기존  $\text{FeS}_2$  입자를 사용한 양극

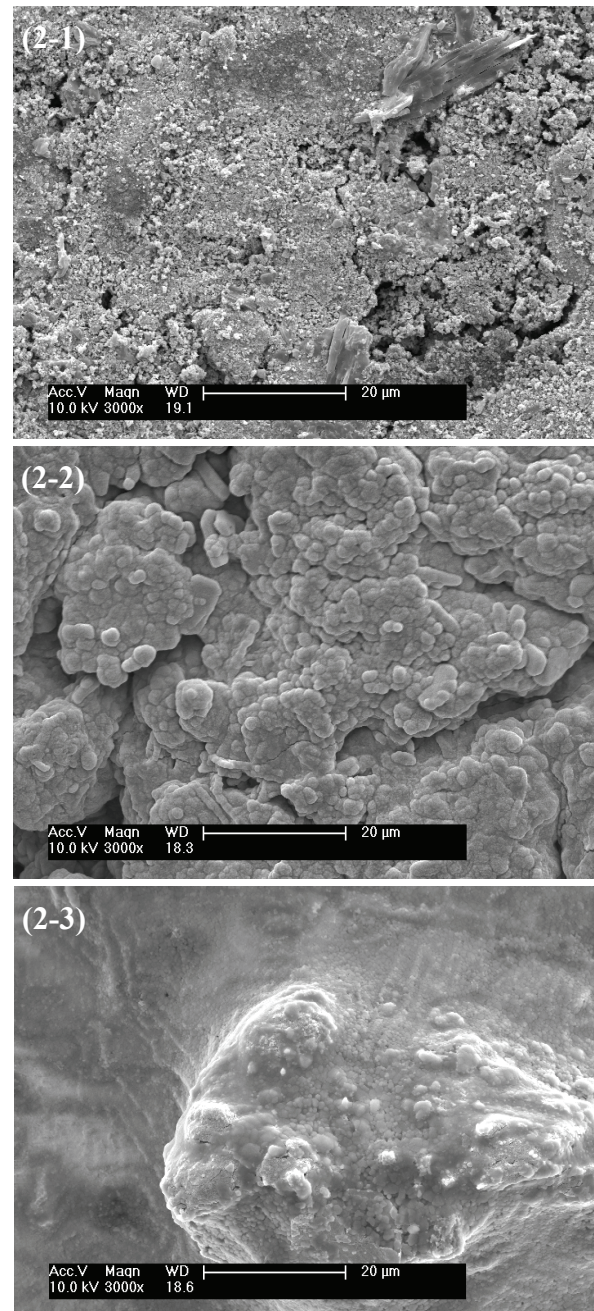




**Fig. 3.** Comparisons of morphological change at each phase without ball-milling on  $\text{FeS}_2$  at  $500^\circ\text{C}$  ( $\times 3,000$ ).

의 1~3 단계의 시편 SEM 사진에서  $\text{FeS}_2$  분말이 이전 반응상태와는 다르게 서로 뭉쳐져 마치 산호형태와 유사한 둥근 입자상이 나타났다.

볼밀링 후 미분화된  $\text{FeS}_2$ 의 방전 단계별 표면 SEM 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 볼밀링 후 방전 전



**Fig. 4.** Comparisons of morphological change at each phase after ball-milling of  $\text{FeS}_2$  at  $500^\circ\text{C}$  ( $\times 3,000$ ).

양극의 2-1 사진에서 미분화된  $\text{FeS}_2$  분말에 의해 기존  $\text{FeS}_2$  전극에 비해서 거칠어짐이 감소된 부드러운 표면을 나타낸다. 두 번째 평탄구간을 나타낸 2-2 시편의 SEM 결과에서 기존  $\text{FeS}_2$ 의 1-3 반응단계의  $\text{FeS}_2$  전극과 유사한 미세구조를 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

각 반응 단계의 미세구조를 비교분석 한 결과 1-3과 2-2의 방전단계에서의 미세구조가 거의 동일하였다. 미세구조 분석결과 1-3과 2-2는 미세구조상 유사한 상태인 것으로 사료되며, 1-2의 미세구조 및 2-3의 미세구조는 이와는 다른 상일 것으로 사료된다. 각 단계별 결정구조 분석을 XRD를 사용해 실시하였다.

### 3.3 결정구조 분석

그림 5에 볼밀링 전  $\text{FeS}_2$  양극의 각 단계별 시편에 대한 XRD 분석결과를 나타내었다. 방전 전 시편인 1-1의 경우 이전에서 살펴본 바와 같이 전형적인  $\text{FeS}_2$  회절패턴을 보이고 있으며 전극내에 첨가된  $\text{LiCl-KCl}$  피크가 나타난다 [9,10]. 반면 2번째 단계 1-2 시편의 경우 Z-phase 반응에 해당되는  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 의 피크와 일부 X-phase단계의  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  피크가 나타났다. 그림 5에서  $\text{FeS}_2$ 의 2단계 반응인 식 (2)와 식 (3)에서 중간 생성물인  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x \sim 0.2$ )의 피크가 관찰되지 않았다. 1-2의 회절패턴에서 JCPDS상의 나타난 회절패턴과 일치되는 않는 회절피크가 나타난다. 이런 회절 피크들이  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 에 의한 것인지는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 그림 5의 1-2 시편의 회절패턴에서 X-phase상과 Z-phase상이 동시에 관찰되고  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 피크가 나타나지 않은 것으로 판단하기에 1-2 시편은 2단계 반응, 즉, 식 (2)에 나타난 바와 같이  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 가 생성되면서 Z-phase로 반응 단계인 것으로 사료된다. 1-3 시편의 회절패턴을 살펴보면 X-phase인  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ 의 피크가 더욱 뚜렷하게 나타나고  $\text{FeS}_2$ 의 전기화학 최종반응 단계에서 나타나는  $\text{Li}_2\text{S}$  피크가 강하게 나타난다. 즉,  $\text{Li}_2\text{S}$  피크를 바탕으로 1-3 단계는 경우 식 (4)와 같이  $\text{FeS}_2$ 의 최종 반응 단계로 판단된다. 볼밀링 전 기존  $\text{FeS}_2$  양극의 단계별 시편의 XRD 분석결과  $\text{FeS}_2$  반응은 Guidotti등 [11]이 발표한 바와 같이 1-2단계 반응에서는 2단계인 Z-phase에서 X-phase로의 전이에 따른 전기화학 반응 그리고 1-3단계에서는 X-phase가 최종 전기화학 반응물인  $\text{Fe}$ 와  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 생성되는 반응 단계인 것으로 사료된다. 최종 반응 단계에서 나타나는  $\text{Fe}$  회절피크는  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 회절피크가 유사하게  $45^\circ$  및  $66^\circ$ 에서 관찰이 되는 것으로 알려져 있다. 그림 5의 1-3 회절피크에서  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 피크가 강하게 나타나 확인이 어려우나, 1-3의  $45^\circ$  및  $66^\circ$  부근에서 미세한 피크가 존재함으로  $\text{Fe}$ 가 일부 분석이 되었던 것으로 판단된다.

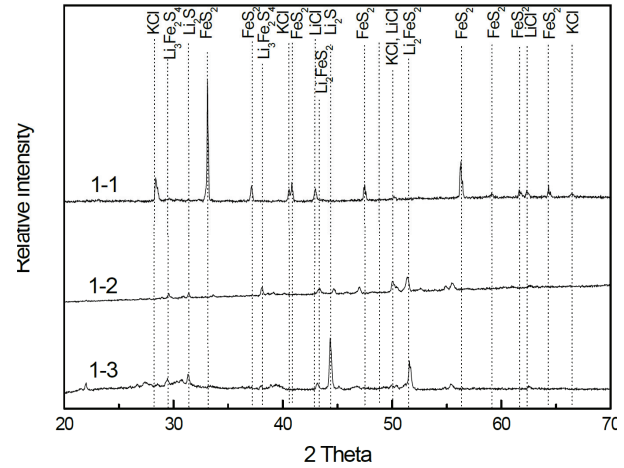


Fig. 5. XRD pattern of at each phase before ball-milling of  $\text{FeS}_2$  at  $500^\circ\text{C}$ .

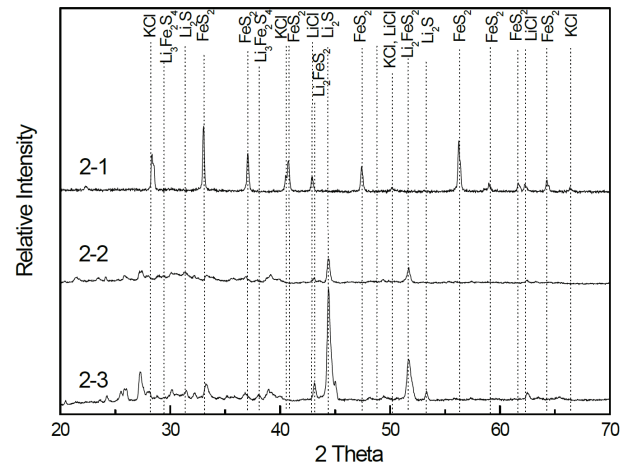
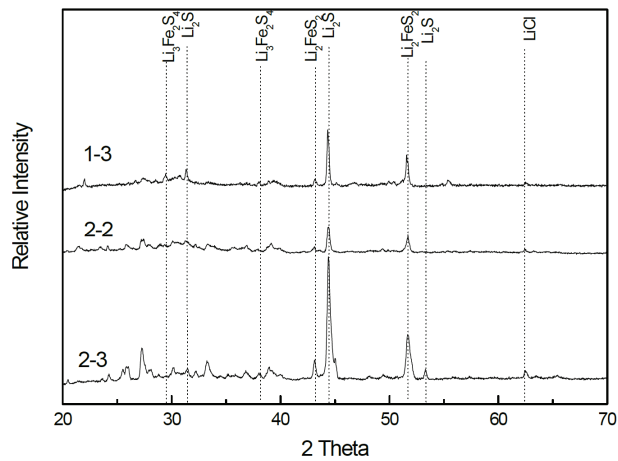


Fig. 6. XRD pattern of at each phase after ball-milling of  $\text{FeS}_2$  at  $500^\circ\text{C}$ .

볼밀링 후  $\text{FeS}_2$  양극에 대한 각 반응단계별 시편의 XRD 분석결과를 그림 6에 나타내었다. 반응 전 볼밀링된  $\text{FeS}_2$  양극에서 볼밀링 전  $\text{FeS}_2$  양극의 회절패턴과 마찬가지로 전형적인  $\text{FeS}_2$  피크와  $\text{LiCl-KCl}$  공용염에 의한 피크들이 관찰되고 있다. 볼밀링된  $\text{FeS}_2$  시편의 2-2 단계에서 볼밀링되지 않은  $\text{FeS}_2$  분말 양극의 1-3 단계 반응과 거의 유사한 회절패턴을 나타낸다. 2-2단계에서 Z-phase와 X-phase의 물질인  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 과  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  그리고 마지막 반응단계인  $\text{Li}_2\text{S}$ 에 의한 피크들이 모두 나타났다. 1-2단계에서  $\text{Li}_2\text{S}$ 에 의한 피크가 거의 없었던 것에 비교하면, 2-2단계에서는 이미 마지





**Fig. 7.** A comparison of XRD pattern, before and after ball-milling of FeS<sub>2</sub> at 500°C.

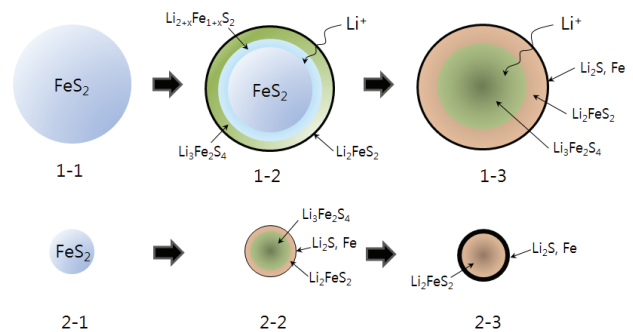
막 반응단계도 진행됨을 알 수 있다. 2-2에서 대부분의 FeS<sub>2</sub> 반응이 2단계 및 일부 3단계까지의 반응이 진행되었고 2-3 방전단계에서 마지막 3단계 반응만이 진행되므로 가장 큰 Li<sub>2</sub>S 회절피크가 나타난 것으로 사료된다. 이러한 부분은 Choi 등의 이전 연구결과 [8]에서 발표된 것과 같이, 볼밀에 의해 결정면에 전단응력(shear force)가 가해져 남은 잔류응력에 의해 해당 부분의 결정구조가 더 성장된 것으로 사료된다.

그림 2 그리고 그림 3, 4에서 전압특성 및 미세구조 분석을 통해 유사한 특성 나타낸 1-3과 2-2 회절패턴을 비교한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 볼밀링 전과 후 1-3 단계와 2-2 단계의 회절 패턴이 거의 유사한 형태를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 볼밀링된 시편의 마지막 단계인 2-3 시편의 회절패턴에서 FeS<sub>2</sub>의 마지막 반응단계에서 나타나는 Li<sub>2</sub>S의 회절피크들의 높고 강하게 관찰된다. 이는 결정구조 비교분석을 통해 볼밀링에 의해 미분화 될 경우 기존 FeS<sub>2</sub> 분말에서 관찰되는 2단계 리튬확산에 따른 식 (2)와 (3)의 전이구간이 없이 4의 반응으로 바로 진행되거나 순간적인 Li<sub>2+x</sub>Fe<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> 생성 후 반응이 진행되기 때문인 것으로 사료된다.

그림 7의 볼밀링된 FeS<sub>2</sub>의 XRD 분석결과를 통해 다음과 같은 반응 메커니즘으로 반응이 진행된 것으로 사료된다. 볼밀링된 FeS<sub>2</sub>는 입자크기가 평균 1.64 μm로 볼밀링 전 평균 98.4 μm FeS<sub>2</sub>에 비해 98%이상 감소하였다. 직경이 감소되면서 반응 시 리튬의 확산거리가 훨씬 줄어들고 따라서 FeS<sub>2</sub> 중심으로 리튬이 확산

되면서 생성될 것으로 추측되는 Li<sub>2+x</sub>Fe<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>로의 반응이 거의 없이 Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>이 FeS<sub>2</sub>가 생성되고 표면에서 생성된 Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>는 FeS<sub>2</sub> 표면에서 리튬과 반응하여 Li<sub>2</sub>S와 Fe로 반응이 진행되었을 것으로 사료된다.

### 3.4 반응 메커니즘 분석



**Fig. 8.** Electrochemical reaction mechanism comparison before and after ball-milling of FeS<sub>2</sub>.

일반적으로 FeS<sub>2</sub> (Pyrite)의 산화 또는 열분해 반응 시 입자표면에서부터 반응이 진행되어 미반응된 순수 FeS<sub>2</sub>가 존재하는 중심핵 경계까지 상이 완벽하게 분리되어 뚜렷한 경계를 이루는 것으로 알려져 있다 [12]. 또한, 이러한 상태에서 반응진행은 미반응된 FeS<sub>2</sub> 중심으로 반응물질들이 확산(diffusion)되면서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다 [13,14]. 이러한 반응 메커니즘은 Levenspiel이 제안하였으며 미반응 중심핵 모델(unreacted core model)로 알려져 있다 [15]. 즉 FeS<sub>2</sub>와 같은 입자가 반응 시 미반응된 FeS<sub>2</sub>가 존재하는 중심핵으로 중심핵 바깥의 생성물이 시간과 반응조건에 따라 내부로 확산(diffusion)되면서 반응이 일어나고 반응이 진행됨에 따라 미반응과 반응물의 경계가 FeS<sub>2</sub> 중심핵 내부로 이동하면서 반응이 진행되는 것을 나타낸 모델이다. Levenspiel 등이 제안한 모델은 일반적으로 FeS<sub>2</sub>의 열분해 및 산화과정에서 주로 발생되는 것으로 발표하였으나, 전기화학반응에서도 이 미반응 중심핵 모델을 따르는 것으로 사료된다.

Levenspiel 등이 제안한 미반응 중심핵 모델을 참고로 FeS<sub>2</sub>의 입자 크기가 변화함에 따른 반응 메커니즘을 그림 8에 나타내었다. 즉, 볼밀링된 FeS<sub>2</sub> 입자는 1.64 μm로 볼밀링되기 전 98.4 μm의 FeS<sub>2</sub>에 비해 직

경이 약 98% 감소되어 방전 시 기존의  $\text{FeS}_2$  입자에 비해 미반응 중심핵과 반응물의 경계가 내부로 이동하는 확산거리가 짧아 리튬과의 반응시간이 불밀링 전의  $\text{FeS}_2$  입자에 비해 상당히 짧을 것이다. 따라서 불밀링한  $\text{FeS}_2$ 의 방전 시 식 (2)와 같은 Z-phase와 X-phase로의 전이되는 구간에서  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x \sim 0.2$ ) 생성이 없거나 순간적으로 생성 후 곧바로 Z-phase에서 X-phase로 변화될 것으로 사료된다. 반면 입자가 큰 불밀링전의  $\text{FeS}_2$ 는 미반응 중심핵 모델에서 제안한 바와 같이 리튬이  $\text{FeS}_2$  내부로 확산되면서 반응 경계가 중심핵으로 이동할 것으로 판단된다. 이 과정에서 리튬의 느린 확산 및 반응속도로 인해 Z-phase와 X-phase의 전이단계인  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x \sim 0.2$ )가  $\text{FeS}_2$  입자의 표면과 미반응 중심핵 경계사이에 존재하고 이러한 반응메커니즘으로 인해 1-2와 같은 2번째 전압평탄 구간을 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

기존  $\text{FeS}_2$ 의 경우  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 로 변화되는 과정의 전압평탄구간이 나타난다. 반면 분쇄된  $\text{FeS}_2$  분말의 경우 방전 시 1단계 Z-phase 반응구간에서 X-phase 반응으로 전환되는 과정에서 이러한 중간 전압평탄구간이 발생하지 않았다. 본 연구에서는 이러한  $\text{FeS}_2$  입자 크기 변화에 따른 반응 메커니즘 차이를 규명하였다.  $\text{FeS}_2$  입자 크기 변화에 따른 반응메커니즘 변화는 SEM 및 XRD 분석 결과,  $\text{FeS}_2$  분해 반응 모델인 미반응 중심핵(unreacted core) 모델을 따르기 때문에 사료된다. 기존의  $\text{FeS}_2$ 는 상대적으로 큰  $\text{FeS}_2$  입자직경으로 인해 미반응 영역과 반응된 영역의 경계에서 Li 이온이 미반응된  $\text{FeS}_2$  중심핵 내부로 확산 이동하는 반응 시간이 길어진다. 이 과정에서 Z-phase와 X-phase의 전이단계 생성물인  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 가 반응 확산층 중간에 생성되고 이러한 반응에 의해 2번째 전압평탄 구간을 나타낸 것으로 사료된다. 반면, 불밀링된 미분  $\text{FeS}_2$ 는 방전 시 기존  $\text{FeS}_2$  입자에 비해 직경이 약 98% 감소한다. 98% 감소된 반응거리로 인해 리튬이 빨리 중심핵 내부로 빠르게 확산되면서 반응이 이루어져 불밀링 전  $\text{FeS}_2$ 에서 나타난  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 가 반

응물 생성 반응이 없이 전기화학 반응이 진행되기 때문으로 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 이에 대한 반응 메커니즘을 제시하였다.

#### REFERENCES

- [1] S. S. Wang and R. N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A405 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1850861>]
- [2] Z. Tomczuk, S. K. Preto, and M. F. Roche, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 760 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2127502>]
- [3] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **161**, 1443 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [4] R. A. Guidotti, F. W. Reinhardt, J. Dai, J. Roth, and D. E. Reisner, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **5**, 273 (2002).
- [5] D. E. Reisner, T. D. Xiao, H. Ye, J. Dai, R. A. Guidotti, and F. W. Reinhardt, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 279 (1999).
- [6] Y. S. Choi, H. R. Ryu, and H. W. Cheong, *J. Power Sources*, **276**, 102 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.103>]
- [7] M. Au, *J. Power Sources*, **115**, 360 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4)]
- [8] Y. S. Choi, H. R. Ryu, H. W. Cheong, S. B. Cho, and Y. S. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 72 (2014).
- [9] Y. S. Choi, H. R. Ryu, H. W. Cheong, S. B. Cho, and Y. S. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 161 (2014).
- [10] Y. S. Choi, S. B. Cho, and Y. S. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3584 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.052>]
- [11] R. A. Guidotti and P. J. Masset, *J. Power Sources*, **183**, 388 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.090>]
- [12] B. Fegley Jr., K. Ladders, A. H. Treiman, and G. Klinghofer, *Icarus*, **115**, 159 (1995).
- [13] Y. Hong and B. Fegley, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **101**, 1870 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19971011212>]
- [14] I. C. Hoare, J. H. Hurst, and I. W. Stuart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **84**, 3071 (1988). [DOI: <https://doi.org/10.1039/f19888403071>]
- [15] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering* (John Wiley & Sons, New York, 1998) p. 566.