

열전지용 FeS₂ 박막전극의 전기화학적 특성

임채남^a

국방과학연구소 제4기술연구본부 4부

Electrochemical Properties of FeS₂ Thin Film Electrodes for Thermal Batteries

Chae-Nam Im^a

The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received February 2, 2017; Revised March 14, 2017; Accepted March 16, 2017)

Abstract: Powder compaction technology is widely used to prepare thermal battery components. This method, however, is limited by the size, thickness, and geometry of the battery components. This limitation leads to excessive cell capacity, overweight, and higher cost of the pellets, which decreases the specific capacities and delays the activation time of thermal batteries. FeS₂ thin-film cathodes were fabricated by tape-casting technology and analyzed by SEM and EDS in this paper. The residual organic binder of the FeS₂ thin-film cathodes decreased with the temperature of the heat treatment, which improved the specific capacity because of the lower resistance. Specific capacities of the FeS₂ thin-film cathodes decreased because of the higher residual binder and the restrictive reaction of active materials with molten salts as the thickness increased. FeS₂ thin-film cathodes showed much higher specific capacity (1,212.2 As/g) than pellet cathodes (860.7 As/g) at the optimal heat-treatment temperature (230°C).

Keywords: Thermal battery, FeS₂ thin film cathodes, Heat-treatment, Tape casting, Specific capacity

1. 서론

열전지는 분말성형법으로 제조된 펠릿형의 양극(FeS₂), 전해질(LiCl-KCl 또는 LiF-LiCl-LiBr), 음극(LiSi 또는 LiAl) 및 열원(Fe/KClO₄)으로 구성된 단위전지가 적층된 구조를 갖는다. 이러한 열전지는 고온(500°C)에서 작동하므로 전해질의 이온전도도가 높고, 전기화학적 반응 속도가 빠르기 때문에 출력 특성이 우수하다. 또한, 상온에서는 비활성 상태로 유지되다가 열원의 점화에 의해서 전해질이 용융됨으로써 비로소 작동되기 때문에 자가방전이 거의 없고, 구조적 안정성, 신뢰성 및 장기

보관성이 우수하다. 이러한 특성으로 인하여 열전지는 유도무기 및 우주 발사체 전원으로 주로 사용되고 있다 [1,2].

현재 열전지는 용량 및 출력을 증가시키고, 다양한 형상뿐만 아니라 가격을 낮추기 위한 연구가 수행되고 있지만, 근본적으로 펠릿형 전극으로는 이러한 요구 조건들을 충족시키는데 한계가 있다. 고가의 대용량 프레스를 사용하는 펠릿형 전극은 0.25 mm 이하의 두께(그림 1)와 150 mm 이상의 직경은 제작할 수 없기 때문에 취급 가능한 기계적 강도를 갖기 위해서는 요구되는 용량을 초과하여 두껍게 제작해야만 한다. 따라서 전지의 무게와 부피를 증가시킬 뿐만 아니라 비용이 상승되고, 열전지의 활성화 시간을 지연시키게 된다 [3-5].

최근에는 기존의 펠릿형 전극이 갖는 문제점을 해결하기 위하여 플라즈마 스프레이, 증착 및 테이프 캐스팅 등과 같은 방법으로 대면적의 박막전극을 제조하기 위

a, Corresponding author; cni@add.re.kr

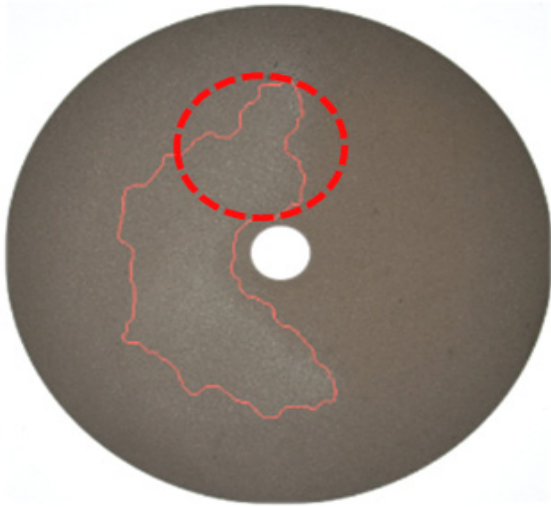


Fig. 1. Conventional FeS₂ cathode pellets thinner than 0.25 mm thickness.

해 많은 연구가 수행되고 있지만, 아직까지는 우수한 특성을 갖는 FeS₂ 박막 양극을 제조할 수 있는 새로운 방법이 발표되지 않고 있다 [3-7].

본 연구에서는 유기바인더를 사용하여 테이프캐스팅 방법으로 대면적의 FeS₂ 박막 양극을 제조하여 전극 두께 및 열처리 조건에 따른 물리적 특성, 미세구조 및 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막양극 제조

일반적으로 박막전극을 제조하기 위해서는 평균입자 크기가 10 μm 이하인 분말을 사용하는 것으로 알려져 있다. 그러나 FeS₂ 분말을 볼밀링하여 평균입자 크기가 1 μm 이하가 되면 FeS₂ 분말의 열적 안정성이 저하되어 열전지 작동온도에서 열분해로 인하여 용량이 감소된다고 보고되고 있다 [8,9]. 따라서, 양극 활물질은 -325 mesh에서 입도분류 후 평균입자가 30.0 μm인 FeS₂ (Linyi 사, 순도 99% 이상) 분말을 사용하였다. 그림 2는 본 실험에서 사용한 FeS₂ 입자크기분포를 나타낸 것으로 평균 입자크기가 30 μm임을 알 수 있다. FeS₂ 분말과의 화학적 반응이 없는 에탄올과 톨루엔을 혼합한 용매에 가소제와 폴리비닐부티랄(PVB, polyvinyl butyral)

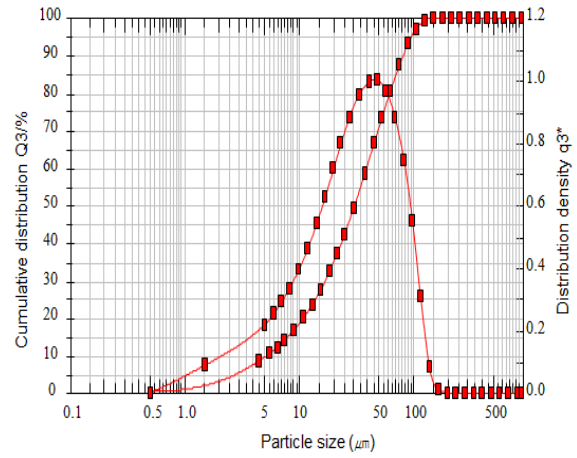


Fig. 2. Particle size distribution of FeS₂ powder.

Table 1. The properties of organic binder.

Polymer type	PVB
Solvents	Toluene/Ethanol
Binder solids	22.4%
PVB : plasticizer ratio	1.7:1
Viscosity	450 cps

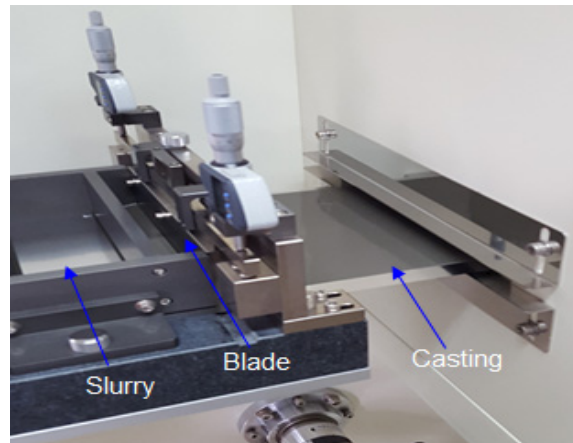


Fig. 3. The fabrication of FeS₂ thin film cathode sheets by tape casting.

이 용해된 유기바인더(B-73305 Resins, FERRO Co.)를 사용하였다(표 1).

박막 제조를 위한 슬러리는 FeS₂ 분말 100 g과 유기바인더 30%(FeS₂ 분말 기준)를 적정량 혼합하여 진공분위기에서 작동되는 원심혼합기(ARV-310, Thinky Co.)를



Fig. 4. FeS₂ thin film cathode sheets with about 180 μm thickness and 230 mm in width.

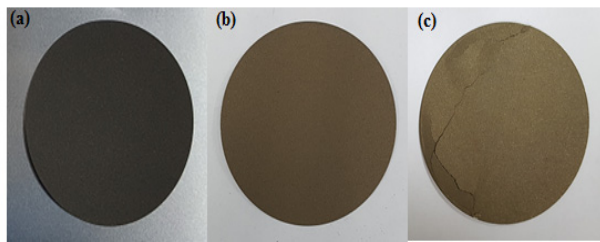


Fig. 5. FeS₂ thin film cathodes punched in 56.2 mm; (a) without heat treatment, (b) with heat treatment at 230°C, and (c) with heat treatment at 300°C.

이용하여 1,500 rpm으로 2분씩 3회 반복하여 균일하게 혼합하였다. 슬러리의 점도는 점도계(DV-2T Viscometer, Brookfield Co.) 측정시 3,500~5,000 cps 범위를 유지하였다. 그림 3과 같은 테이프캐스팅 장치를 이용하여 슬러리를 50 μm 두께의 스테인레스강 기판위에 다양한 두께로 캐스팅 하였다.

캐스팅 후에는 80°C에서 30분 동안 건조과정을 거쳐서 두께 180 μm , 폭 230 mm의 FeS₂ 박막 양극 시트(그림 4)를 제작하였고, 직경 56.2 mm로 펀칭하여 FeS₂ 박막 양극(그림 5)을 제조하였다. FeS₂ 박막 양극에 포함된 유기 바인더를 제거하기 위해서 150°C, 200°C, 230°C, 및 300°C에서 2시간동안 공기분위기에서 열처리 하였다(표 2). 그림 5(a)와 (b)에 나타난 것처럼 230°C까지는 열처리 후 FeS₂ 박막 양극의 표면에 어떤 결함도 발생하지 않았으며, 취급이 가능할 정도의 기계적 강도(0.065 kfg 이상)도 유지하였다. 그러나 300°C에서 열처리 한 경우에는 크랙 발생으로 인하여 취급이 불가능하였다.

Table 2. The conditions of heat treatment for FeS₂ thin film cathodes.

Sample	Temperature(°C)	Heating rate	Holding time
B80	80		-
B150	150		2 hr
B200	200	10°C/min	150°C, 1 hr 200°C, 2 hr
B230	230		150°C, 1 hr 230°C, 2 hr
B300	300		150°C, 1 hr 300°C, 2 hr

2.2 미세구조 분석 및 성능시험

열처리 전·후 FeS₂ 박막 양극의 미세구조는 SEM (scanning electrons microscopy, Philips)으로 분석 하였으며, EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 로 원소 분석을 수행하였다. FeS₂ 박막 양극의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 FeS₂ 박막 양극, 박막 양극에 대해 2배 이상의 전기화학적 당량을 갖는 펄릿형 음극(LiSi+LiCl-KCl, 630 μm) 및 전해질(LiCl-LiBr-LiF+MgO, 440 μm)로 구성된 단위전지(직경 : 56.2 mm)를 제작하였다. 또한, 기존의 펄릿형 양극과의 전기화학적 특성을 비교하기 위하여 펄릿형 양극(FeS₂+LiCl-KCl, 400 μm), 펄릿형 음극(LiSi+LiCl-KCl, 800 μm) 및 전해질(LiCl-LiBr-LiF+MgO, 440 μm)로 구성된 단위전지도 제작하였다. 이렇게 조립된 단위전지는 그림 6의 유

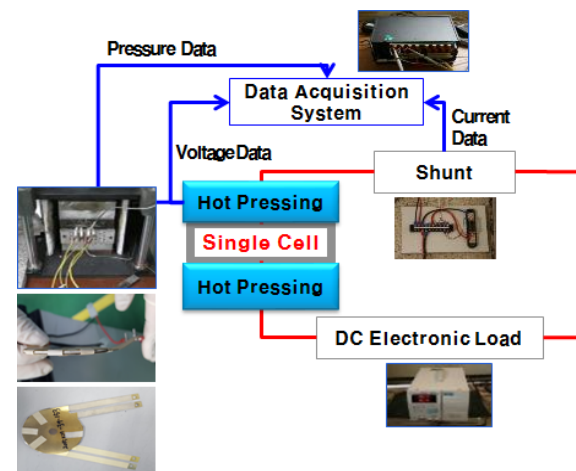


Fig. 6. Discharge test system of single cell.

압식 단위전지 방전시험기를 사용하여 방전시험을 실시하였다. 방전시험은 단위전지를 시험 장치에 장착한 후 500°C에서 고체 전해질이 충분히 용융되도록 약 2분간 유지한 후 실시하였다. 방전전류는 전자부하를 사용하였으며, 전압 및 전류는 Daq 900모델을 사용하여 실시간 측정을 실시하였다. 측정시 데이터 저장은 초당 100포인트로 계측을 실시하였다. 단위전지 방전은 10 A로 4.5초간, 0 A에서 0.5초 주기로 연속적으로 반복하는 펄스 전류를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

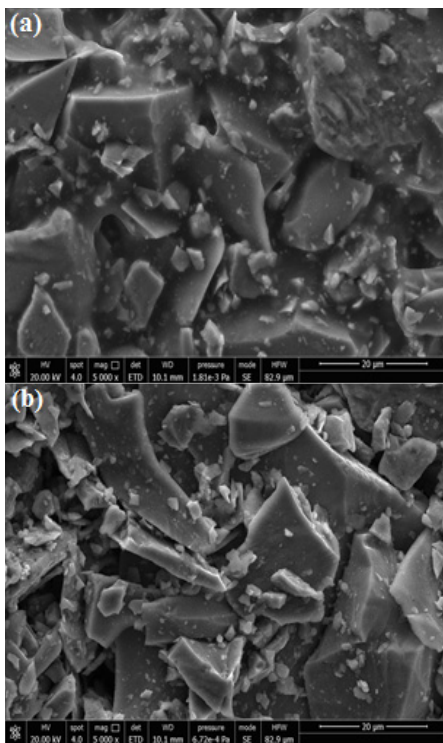


Fig. 7. SEM images of FeS₂ thin film cathodes. (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at 230°C.

그림 7 및 그림 8은 열처리 전 FeS₂ 박막 양극과 230°C에서 열처리한 FeS₂ 박막 양극의 미세구조와 원소 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 7(a)에서는 FeS₂ 입자들 사이에 유기바인더가 존재하는 것을 볼 수 있

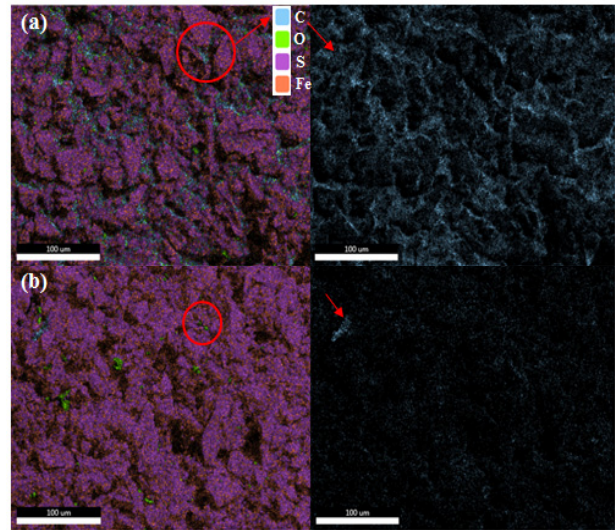


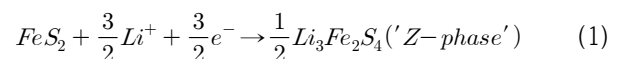
Fig. 8. EDS image mapping of FeS₂ thin film cathodes. (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at 230°C.

으며, 230°C에서 열처리한 그림 7(b)에서는 입자들 사이에 잔류바인더가 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다. EDS 분석결과를 보면, 그림 8(a)에서는 유기바인더의 성분인 다량의 탄소(C)가 존재하나, 230°C에서 열처리한 그림 8(b)에서는 탄소가 거의 존재하지 않는 수준으로 급격히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 그림 7과 그림 8로부터 열처리 후에는 잔류바인더가 급격히 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 300°C에서 열처리한 FeS₂ 박막 양극에서 크랙이 발생하고, 취급이 불가능한 것은 잔류바인더가 거의 존재하지 않아서 입자간 결합력이 없기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 잔류바인더를 최소화하면서 적절한 기계적 강도를 갖는 열처리 조건을 선정하는 것이 필요하다.

3.2 전기화학적 특성평가

FeS₂의 전기화학적 반응은 아래와 같은 반응을 거치며, 첫 번째 방전 단계에서는 1 mol의 FeS₂가 1.5 mol의 리튬과 반응하여 Z-phase(Li₃Fe₂S₄)으로 변환되는 반응이며, 전기화학적 비용량은 1.206 As/g로 알려져 있다 [10].

Step 1 :



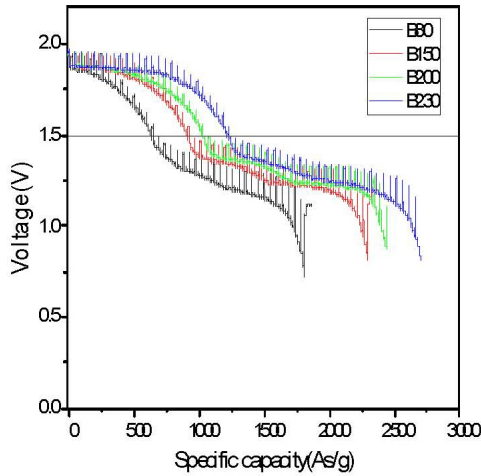
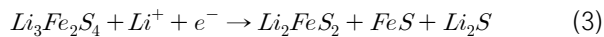
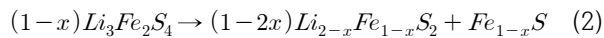


Fig. 9. Discharge performances of single cells with FeS₂ thin film cathodes heat-treated at different temperatures.

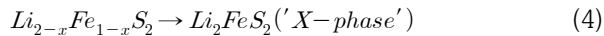
Table 3. Specific capacities of FeS₂ thin film cathodes heated at different temperatures with cut-off voltage of 1.5 V.

	B80	B150	B200	B230
As/g	618.1	897.9	1,016.9	1,212.2

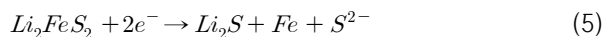
Step 2 :



Step 3 :



Step 4 :



일반적으로 열전지는 방전 전압이 가장 높은 FeS₂에서 Z-phase로 반응되는 1단계를 기준으로 활물질량을 선정하지만, 사용전압 범위에 따라 Step 3의 X-phase (Li₂FeS₂) 반응까지도 사용하는 것으로 알려져 있다 [10,11]. 본 연구에서는 전류밀도에 따라 Z-phase의 폐회로 전압이 다르기 때문에 1.5 V (cut-off)를 기준으로 단위전지 성능을 비교하였으며, 비용량은 단위전지의 방전용량을 양극의 중량으로 나누어 계산하였다.

FeS₂ 박막 양극의 열처리 온도에 따른 방전시험 결과를 그림 9와 표 3에 나타내었다. 열처리 전 FeS₂ 박

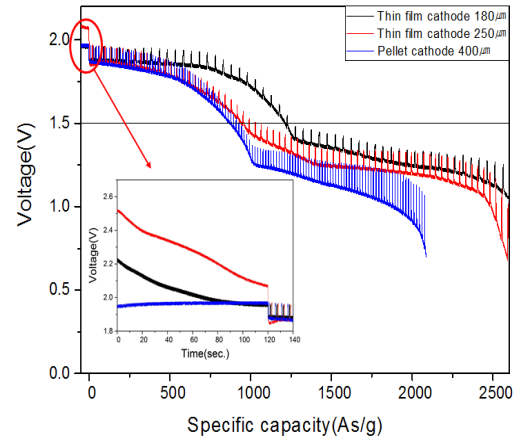


Fig. 10. Discharge performances of single cells with FeS₂ thin film cathodes and pellet cathodes.

Table 4. Electrochemical performance of the single cells with FeS₂ thin film cathodes and pellet cathodes.

	Thin film cathodes (thickness, μm)		Pellet (400 μm)
	180	250	
Specific capacity (As/g)	1,212.2	957.2	860.7
OCV(V)	1.96	2.06	1.96

막 양극의 비용량은 618.1 As/g이고, 150°C, 200°C 및 230°C에서 열처리한 경우에는 각각 897.9, 1,016.9 및 1,212.2 As/g인 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 열처리 전 FeS₂ 박막 양극에 비해서 열처리 한 FeS₂ 박막 양극의 방전성능이 향상되며, 열처리 온도가 증가할수록 활물질의 이용률이 증가되어 방전성능이 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가할수록 비전도체인 유기바인더가 많이 제거되고, 전극에 잔류하는 바인더의 양이 적어짐에 따라 저항으로 작용하는 요인이 감소됨으로써 FeS₂의 이용률이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이 결과는 그림 7 및 그림 8의 SEM 및 EDS 분석 결과와도 일치한다. 300°C에서 열처리한 경우에는 크랙 발생으로 인하여 취급이 불가능하기 때문에 230°C에서 열처리하는 것이 최적의 열처리 조건인 것으로 판단된다.

그림 10과 표 4는 230°C에서 열처리한 180 μm FeS₂ 박막 양극(이하, 180T FeS₂ 양극), 250 μm FeS₂ 박막 양극(이하, 250T FeS₂ 양극) 및 400 μm 펠릿 양극(이하, 펠릿 양극)의 방전성능을 나타낸 것이다. 그림 10

에서 180T FeS₂ 양극의 방전 성능이 펠릿형 양극보다 매우 우수한 것을 알 수 있다. 일반적으로 펠릿 양극은 성형성과 기계적 강도를 높이기 위해서 반드시 공용염을 첨가시키며, 첨가된 공용염은 방전시 전극내 이온전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. FeS₂ 박막 양극은 공용염을 포함하고 있지 않지만, 펠릿 양극보다 비용량이 상당히 큰 것은 방전시 공용염 전해질이 용융되면서 모세관 현상에 의해 얇은 FeS₂ 박막 양극 내부까지 완전히 스며들어 전극 전체가 방전이 가능하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 FeS₂ 박막 양극의 두께가 두꺼워질수록 용융된 전해질이 전극 내부로 스며들 수 있는 양이 제한될 뿐만 아니라 두께에 의한 저항 증가에 의해서 비용량은 감소할 것으로 추측되며, 180T FeS₂ 양극에 비해서 250T FeS₂ 양극의 비용량이 크게 감소하는 원인으로 해석할 수 있다. 펠릿 양극은 공용염을 포함하고 있어서 전극의 이온전도도가 박막에 비해서 상대적으로 크지만, 두께에 의한 영향으로 저항은 오히려 커지며, 모든 활물질이 완전히 반응에 참여할 수 없기 때문에 180T 양극에 비해서 비용량이 아주 적은 것으로 판단된다. 이 결과로부터 FeS₂ 박막 양극도 두께가 증가할수록 비용량이 감소하기 때문에 적절한 두께 선정이 아주 중요하다는 것을 알 수 있다.

그림 10에서 초기 OCV (open circuit voltage : 개방 회로 전압)를 보면, 180T FeS₂ 양극은 2.2 V에서 시작하여 90초 후에 1.96 V로 안정해지지만, 250T FeS₂ 양극은 2.5 V에서 감소하여 120초 후에도 2.06 V로 안정화 되는 구간이 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 일반적으로 전극활물질에 불순물이 존재하거나 FeS₂ 표면이 산화되었을 경우 초기 전압상승이 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이는 Li₂O나 Li₂S를 첨가하여 억제할 수 있는 것으로 알려져 있다 [11,12]. 펠릿 양극은 초기 전압상승을 억제시키기 위해 Li₂O를 1.5 wt%. 첨가하여 제작되었기 때문에 OCV가 초기부터 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. FeS₂ 박막 양극의 경우 열처리 과정에서 유기바인더가 제거되지만 잔류하는 바인더가 전극활물질의 불순물로 작용할 수 있기 때문에 초기 OCV가 높아지고, 두꺼울수록 잔류 바인더의 양이 많아져 더 높은 OCV가 나타나며, 안정화 되는 시간이 길어지는 것으로 추측된다. FeS₂ 박막 양극의 초기 OCV 거동에 대해서는 추후 Li₂O를 첨가하여 명확히 규명할 필요가 있는 것으로 판단된다.

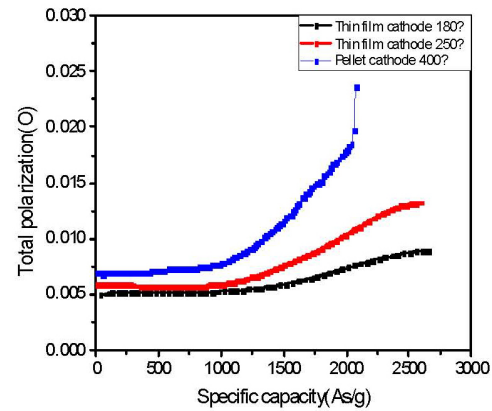


Fig. 11. Total polarizations of single cells with FeS₂ thin film cathodes and pellet cathodes.

그림 11에 Fujiwara 등 [13]이 발표한 아래 수식 (6)을 사용해 그림 10의 방전시험 결과를 바탕으로 단위전지의 총 저항을 계산한 결과를 나타내었다.

$$R_t = (V_{oc} - V_{cc}) / I \quad (6)$$

R_t : 총저항(total polarization, Ω)

V_{oc} : 개방회로전압(open circuit voltage, V)

V_{cc} : 폐회로전압(close circuit voltage, V)

I : 방전전류(A)

여기서, V_{oc} 는 전류를 인가하지 않고 25 ms 후 전압을 이용하였으며, V_{cc} 는 전류를 인가하고 25 ms 후 전압을 사용하였다.

그림 11에서 두께가 가장 얇은 180T FeS₂ 양극의 총 저항이 250T FeS₂ 양극 및 펠릿 양극보다 방전 초기 뿐만 아니라 말기에도 가장 적은 것을 알 수 있다. 250T FeS₂ 양극의 총 저항이 180T FeS₂ 양극의 총 저항보다 높은 것은 전극이 두껍기 때문에 방전시 용융된 전해질이 전극 내부로 스며들 수 있는 양이 제한될 뿐만 아니라 잔류 바인더의 양도 많기 때문인 것으로 판단된다. 펠릿 양극은 공용염을 포함하고 있지만, 상대적으로 전극의 두께가 아주 두껍기 때문에 박막 FeS₂ 양극에 비해서 큰 저항을 나타내는 것으로 판단된다. 또한, 펠릿 양극의 방전 말기에 큰 저항은 방전이 진행되면서 전극에 포함되어 있는 공용염(LiCl-KCl)의 KCl이 전극 내에 석출되는 것에 기인되는 것으로 알려져 있다 [14-16].

4. 결론

본 연구에서는 유기바인더를 사용하여 테이프 캐스팅 방법으로 열전지용 FeS_2 박막 양극을 제작하여 미세조직을 관찰하고, 전기화학적 특성을 분석하였다. 제작된 FeS_2 박막 양극에 존재하는 비전도체인 유기바인더는 열처리 온도 증가에 따라 감소하였으며, 결과적으로 저항이 감소됨으로써 전기화학적 성능이 향상되었다. 또한, FeS_2 박막 양극의 두께가 두꺼워질수록 잔류 바인더 양이 많아지게 되고, 용융염과 활물질의 반응이 제한될 수 있기 때문에 전극의 비용량이 감소하는 경향을 보였다. 기계적 강도를 고려한 최적 열처리 온도 (230°C)에서 FeS_2 박막 양극의 비용량($1.212.2 \text{ As/g}$)은 기존의 펠릿형 양극(860.7 As/g) 보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 이러한 연구 결과들은 초소형 및 고출력 열전지용 박막 FeS_2 양극 제조에 아주 유용하게 적용될 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Y. S. Choi, H. R. Yu, and H. W. Cheong, *J. Power Sources*, **276**, 102 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.103>]
- [2] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **161**, 1443 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [3] 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).
- [4] A. G. Gevorkyan, R. Cohen, and O. Raz, *Proc. 47th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Orlando, USA, 2016) p. 90.
- [5] D. Harney, *Proc. 44th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Las Vegas, USA, 2010) p. 669.
- [6] J. Reinig, *Proc. 45th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Las Vegas, USA, 2012) p. 627.
- [7] T. Leviatan, S. Cohen, I. Eliel, G. E. Shter, A. Cohen, V. Beilin, and G. S. Grader, *Proc. 45th Power Sources Conference* (Power Sources Conference, Las Vegas, USA, 2012) p. 635.
- [8] Y. S. Choi, H. R. Yu, H. W. Cheong, S. B. Cho, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 161 (2014).
- [9] J. P. Pemsler, R.K.F. Lam, J. K. Litchfield, S. Dallek, B. F. Larrick, and B. C. Beard, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1 (1990).
- [10] P. Masset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **177**, 509 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>]
- [11] P. Masset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **178**, 456 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>]
- [12] H. W. Cheong, S. H. Kang, J. M. Kim, and S. B. Cho, *J. Ceramic Processing Research*, **13**, Special 2, 198 (2012).
- [13] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Power Sources*, **196**, 4012 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.032>]
- [14] D. Bernardi, E. M. Pawlikowski, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2922 (1987).
- [15] D. Bernardi and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1309 (1987).
- [16] Z. Tomczuk, B. Tani, N. C. Otto, M. F. Roche, and D. R. Vissers, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 925 (1982).