

## FeS<sub>2</sub> 양극에 미치는 전도성 첨가제의 영향

### Effect of Conductive Additives on FeS<sub>2</sub> Cathode

최 유 송\*  
Yu-Song Choi

정 해 원\*  
Hae-Won Cheong

김 기 열\*  
Ki-Youl Kim

조 성 백\*  
Sung-Baek Cho

#### Abstract

Thermal batteries have excellent mechanical robustness, reliability, and long shelf life. Due to these characteristics as well as their unique activation mechanism, thermal batteries are widely adopted as military power sources. Li(Si)/FeS<sub>2</sub> thermal batteries, which are used mostly in these days, use LiCl-KCl and LiBr-LiCl-LiF as molten salt electrolyte. However, it is known that Li(Si)/FeS<sub>2</sub> thermal batteries have high internal resistance. Especially, FeS<sub>2</sub> cathode accounts for the greater part of internal resistance in unit cell. Many efforts have been put into to decrease the internal resistance of thermal batteries, which result in the development of new electrode material and new electrode manufacturing processes. But the applications of these new materials and processes are in some cases very expensive and need complicated additional processes. In this study, internal resistance study was conducted by adding carbon black and carbon nano-tube, which has high electron conductivity, into the FeS<sub>2</sub> cathode. As a results, it was found that the decrease of internal resistance of FeS<sub>2</sub> cathode by the addition of carbon black and carbon nano-tube.

Keywords : Thermal Battery, Carbon Black, CNT, FeS<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

열전지는 상온에서는 작동을 하지 않다가 필요한 시점에 착화기를 이용해 전해질을 용융시켜 고온에서 작동하는 전지로서 구조적 안정성, 신뢰성 그리고 장기보관성이 우수한 전지이다. 열전지의 이러한 신뢰성 및 장기보관성등의 장점으로 인해 유도무기등의 전원으로 많이 사용되고 있다. 대표적인 열전지 전극으로

음극재료로는 Li(Si)이, 양극재료로는 FeS<sub>2</sub>가 사용되고 있다. 전해질로는 LiCl-KCl과 용융염이 주로 사용되고 있다. 하지만, Li(Si)/FeS<sub>2</sub> 열전지는 작동 중 높은 내부 저항을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 열전지의 부품 중 양극으로 사용되는 FeS<sub>2</sub>의 저항이 상당 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>.

양극의 저항을 감소시키기 위하여 새로운 전극재료 및 신개념 전극재료 제조기술을 중심으로 연구가 진행되고 있지만 새로운 전극재료나 공정 등은 기존 FeS<sub>2</sub> 전극에 비해 고가이며 제조장비 비용 및 공정 변경 등 여러 어려움이 따르고 있다<sup>3~5)</sup>.

최근 들어 리튬전지 등에 전도성이 높은 CNT를 양

† 2012년 1월 2일 접수~2012년 2월 24일 게재승인

\* 국방과학연구소(ADD)

책임저자 : 최유송(yusong@add.re.kr)

극에 첨가시켜 내부저항감소를 통한 전지 성능향상에 대한 연구결과들이 보고된바 있다<sup>6~9)</sup>.

본 연구에서 열전지에 최초로 기존 FeS<sub>2</sub>에 전기전도성이 우수한 카본블랙과 탄소나노튜브를 첨가시켜 기존 FeS<sub>2</sub> 양극과 열전지의 방전특성 및 내부저항특성 변화에 대한 연구를 수행하였다.

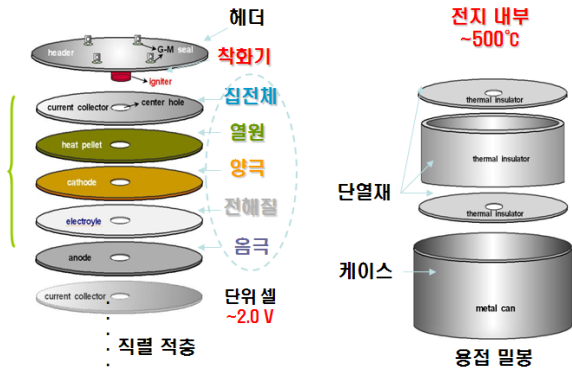


Fig. 1. Thermal battery components

## 2. 실험

### 가. 전극 제조

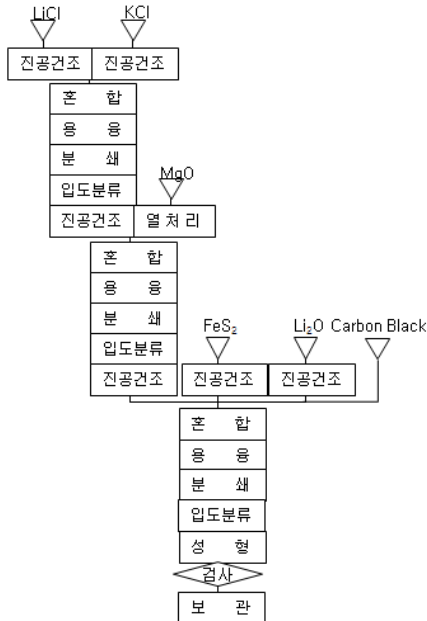


Fig. 2. Preparation process of FeS<sub>2</sub> electrode

본 연구에서 사용한 FeS<sub>2</sub> 양극 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다. FeS<sub>2</sub> 양극의 성형강도 및 열적 안정성을 향상하기 위하여 전해질 염으로 LiCl-KCl을 첨가하여 혼합, 용융, 분쇄 및 입도분류의 분말 제조공정을 거쳐서 공융염(Eutectic Salt)을 제조하였고, 여기에 LiCl-KCl의 바인더로 작용하는 MgO를 첨가하여 분말 제조공정을 거친 후에, 다시 FeS<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>O를 첨가하여 동일한 성형밀도로 가압성형하여 FeS<sub>2</sub> 양극 펠렛을 제조하였다. 카본블랙과 CNT는 FeS<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>O가 첨가되는 공정에서 입자상으로 첨가하여 혼합, 용융, 분쇄 및 입도분류의 분말 제조공정을 거쳐서 제작하였다.

첨가된 카본블랙은 전극재료로 많이 사용되고 있는 Super-P를 사용하였다. CNT는 다중벽 탄소나노튜브 (Multi Wall Carbon Nano-Tube, 한화나노텍)를 사용하였다. 카본블랙과 CNT는 각각 0.1 wt.%씩 양극에 첨가하였다.

### 나. 분석

제조된 FeS<sub>2</sub> 전극에 대해서 Philips사 SEM을 사용해 미세구조를 관찰하였다. XRD(X-Ray Diffraction) 분석은 기존 양극과 카본블랙과 CNT가 추가로 첨가된 양극을 비교분석하였다.



Fig. 3. Unit cell test apparatus

단전지 방전시험은 카본블랙이 첨가되지 않은 기존 양극과 카본블랙과 CNT가 첨가된 양극에 대해 Li(Si) 음극과 LiBr-LiCl-LiF 전해질 펠릿으로 된 단전지(Single Cell)를 제작하여 Fig. 3에 나타난 단전지 방전장치를

이용하여 시험을 실시하였다. 방전조건은 500 °C에서 부하(12.5 A)와 개회로(Open Circuit)가 반복되는 펄스 방전을 실시해 카본블랙과 CNT가 첨가된 양극과 첨가되지 않은 양극의 방전특성 및 내부저항을 측정하였다. 단전지의 양극, 음극의 활물질 및 전해질의 중량은 동일하게 제작하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 미세구조 관찰 결과

Fig. 4에 기존 카본블랙이 첨가되지 않은 FeS<sub>2</sub> 양극과 카본블랙, CNT가 첨가된 최종 성형된 FeS<sub>2</sub> 전극 펠렛 파단면의 SEM 분석결과를 나타내었다. 있다. 그림 (a)에서 보는 바와 같이 FeS<sub>2</sub> 입자들 사이와 표면에 LiCl-KCl 공용염이 고르게 분포되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4의 (b)의 카본블랙이 첨가된 양극의 SEM사진에서 카본블랙의 첨가에 의한 것으로 판단되는 변형된 판상구조의 재료가 존재하며 이 재료가 FeS<sub>2</sub>분말들 사이에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다.

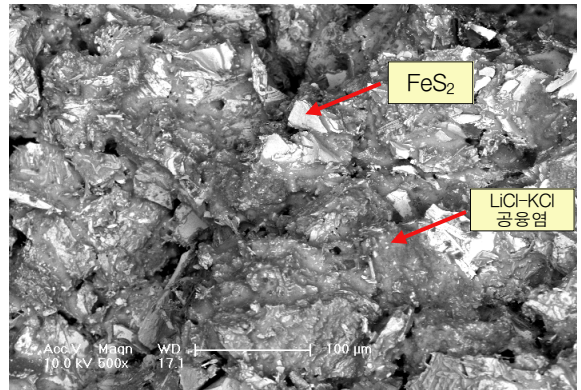
Fig. 4의 (c)의 CNT가 첨가된 양극의 SEM사진에서 첨가된 CNT를 직접적으로 확인할 수 없다. CNT의 유무는 XRD분석을 통해 확인하였다.

#### 나. XRD 분석 결과

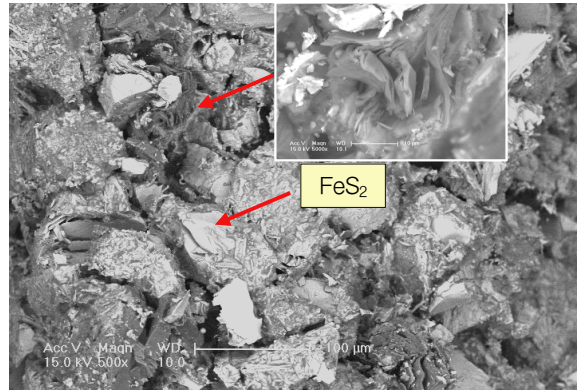
카본블랙이 첨가되지 않은 기존 양극과 카본블랙 및 CNT가 첨가된 양극의 XRD 측정결과가 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)의 기존 FeS<sub>2</sub> 양극에 대한 XRD 결과에서 대부분의 피크가 FeS<sub>2</sub> 분말(■)에 의한 것임을 알 수 있다. Fig. 5 (b)의 카본블랙을 첨가한 FeS<sub>2</sub> 양극의 XRD 측정결과 그림 (a)의 27°에서의 피크는 감소하고 36°에서의 피크가 나타나고 있다. Fig. 5 (c)의 기존 양극과 carbon black이 첨가된 양극의 XRD 측정결과 CNT의 특정피크인 26°(d = 002)에서 피크가 뚜렷이 확인됨을 알 수 있다<sup>19)</sup>. XRD를 결과를 통해서 SEM 측정을 통해서 확인되지 않았던 CNT의 첨가여부를 확인할 수 있었다.

#### 다. 단전지 방전시험결과

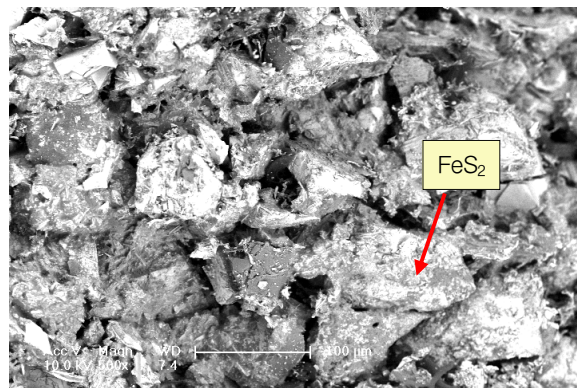
카본블랙이나 CNT가 첨가되지 않은 기존 양극과 카본블랙과 CNT가 첨가된 양극을 사용한 단전지 방전시험을 한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다.



(a) Conventional FeS<sub>2</sub> pellet



(b) FeS<sub>2</sub> pellet added with carbon black

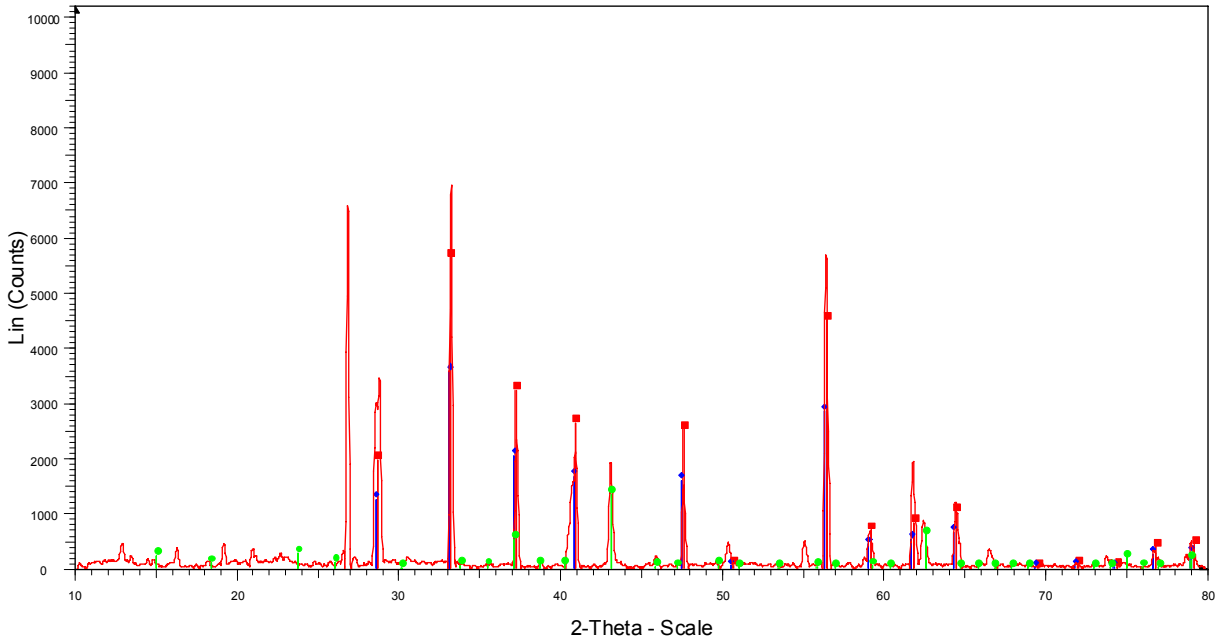


(c) FeS<sub>2</sub> pellet added with CNT

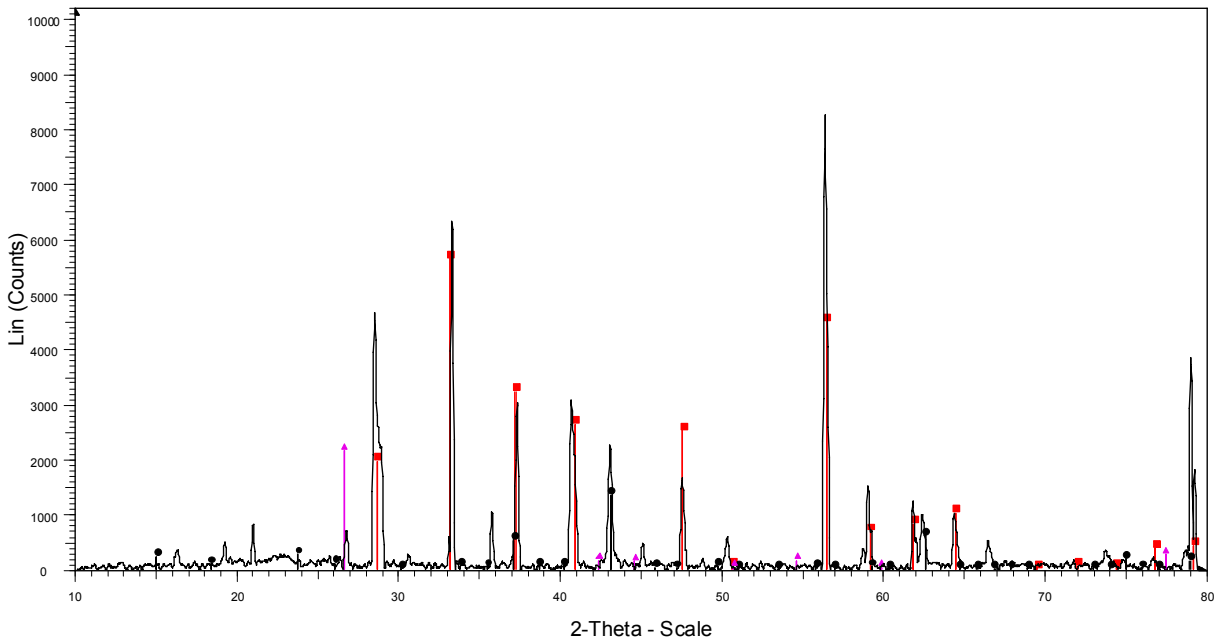
Fig. 4. SEM photograph of conventional FeS<sub>2</sub> pellet, FeS<sub>2</sub> pellets added with carbon black and CNT

FeS<sub>2</sub>는 방전이 진행됨에 따라서 다음과 다양한 상으로 변화하면서 전압 강하가 발생된다.

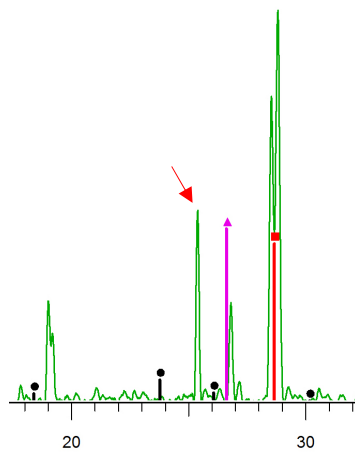
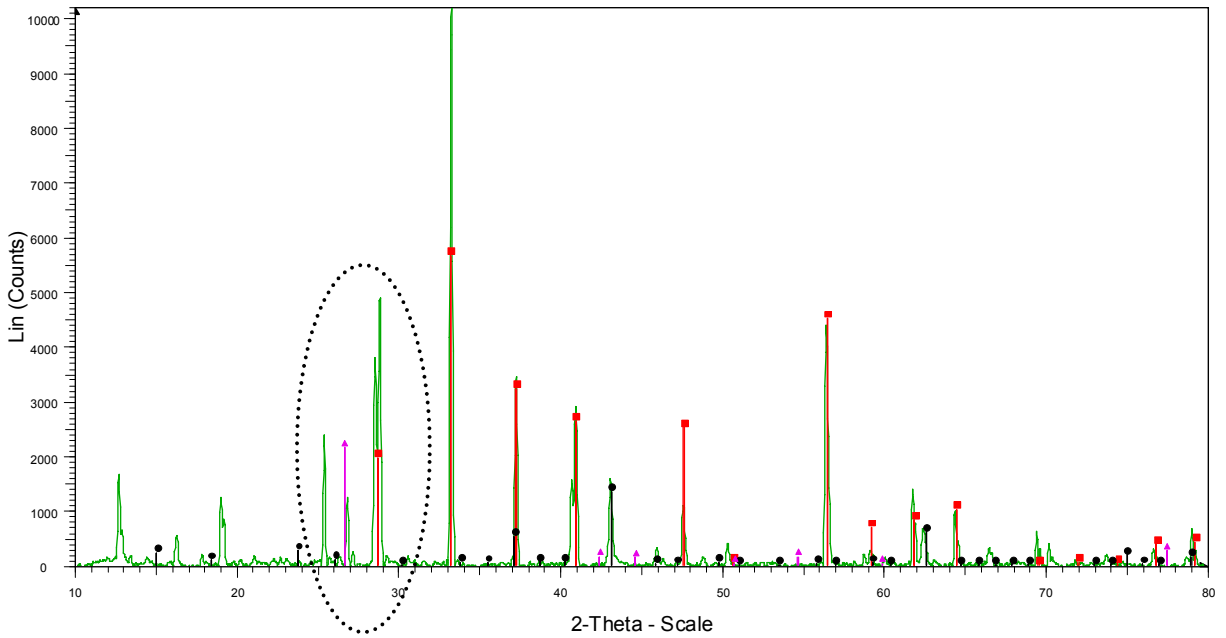
FeS<sub>2</sub> 양극에 미치는 전도성 첨가제의 영향



(a) Conventional FeS<sub>2</sub> pellet

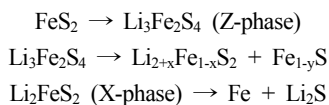


(b) FeS<sub>2</sub> pellet added with carbon black



(c) FeS<sub>2</sub> pellet added with CNT

Fig. 5. Diffraction pattern of conventional FeS<sub>2</sub> pellet, FeS<sub>2</sub> pellet added with carbon black and CNT



초기 OCV는 1.9 V였으나 12.5 A로 펄스방전이 시작되면서 방전중 전압은 카본블랙이 첨가된 양극의 전압이 카본블랙이 첨가되지 않은 양극보다 높음을 알 수

있다. 또한, CNT가 첨가된 양극을 사용한 단전지의 방전전압은 카본블랙에 비해 방전 전체 구간에서 높음을 알 수 있다.

방전이 시작되고 양극의 상변화에 따른 전압변화 구간이 계단형으로 나타나며 첫 번째 상에 의한 방전구간인 방전후 100초 구간과 그 이후의 상에 의한 방전구간에서 모두 기존 양극에 비해 카본블랙이나 CNT가

첨가된 단전지의 전압평탄(Plateau) 유지가 더 잘됨을 알 수 있다. CNT가 첨가된 단전지는 첫 번째 방전구간에서 전압평탄이 상당히 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 6의 방전중 개회로전압(OCV : Open Circuit Voltage)와 폐회로전압(CCV : Closed Circuit Voltage)의 차이를 이용해 아래의 수식으로 단전지 내 총저항( $R_t$  : Total Polarization)을 계산하였다.

$$R_t = (V_{OCV} - V_{CCV}) / I$$

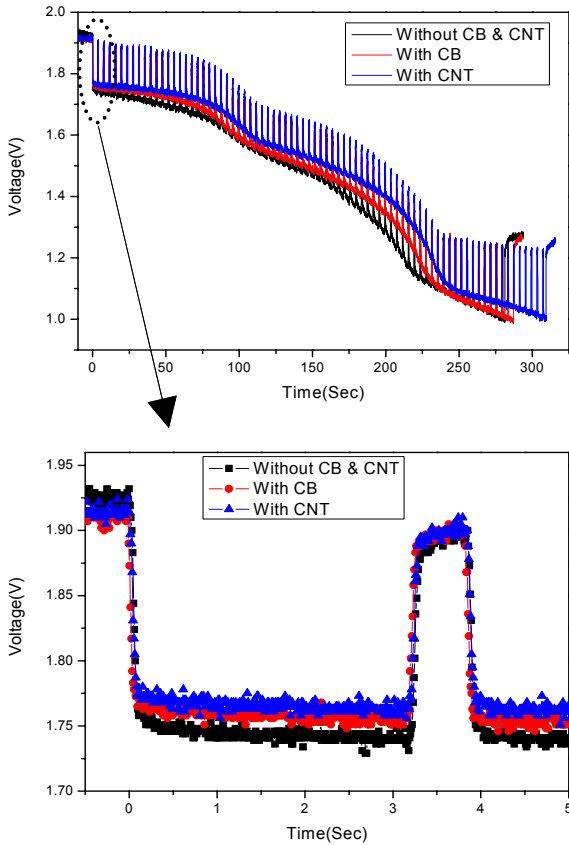


Fig. 6. Unit cell discharge result of conventional FeS<sub>2</sub> pellet, FeS<sub>2</sub> pellet added with carbon black and CNT

Fig. 7에 방전이 진행됨에 따라 카본블랙이 첨가되지 않은 양극과 카본블랙, CNT가 첨가된 양극의 단전지 저항분석결과가 나타나 있다. 카본블랙이 첨가된 양극의 저항은 방전이후 약 220초정도까지 카본블랙이 첨가되지 않은 단전지에 비해 전반적으로 낮으며 방전

후기 인 220초 이후에는 카본블랙이 첨가되지 않은 단전지와 저항이 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

CNT가 첨가된 양극의 저항은 방전이후 기존 양극을 사용한 단전지와 카본블랙이 첨가된 양극의 단전지에 비해 더 낮으며 방전중 낮은 저항은 계속 유지됨을 알 수 있다. 방전말기에 카본블랙이 기존양극을 사용한 단전지와 유사하게 총저항이 높아진 반면 CNT를 첨가한 양극의 단전지 저항은 방전말기에도 기존 및 카본블랙을 첨가한 양극의 단전지에 비해 저항이 계속 낮게 유지됨을 확인하였다.

Fig. 7의 총저항 분석을 통해서 열전지의 내부저항중 대부분을 차지하는 것으로 알려진 양극에 전기전도도가 우수한 카본블랙이나 CNT를 첨가함으로써 열전지의 저항이 상당히 낮아짐을 확인 할 수 있었다.

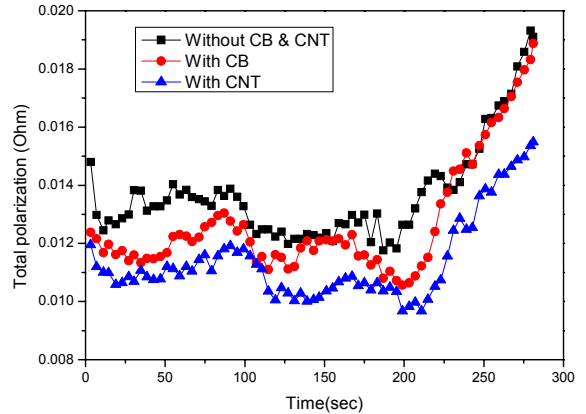


Fig. 7. Total polarization comparison of conventional FeS<sub>2</sub> pellet, FeS<sub>2</sub> pellet added with carbon black and CNT

#### 4. 결론

본 연구에서는 복잡한 공정이나 고가의 전극재료를 사용하는 대신 기존 FeS<sub>2</sub>에 전기전도성이 우수한 카본블랙과 CNT를 첨가시켜 전극의 내부저항을 감소시키고자 하였다. 기존 양극 제조공정에서 카본블랙과 CNT를 첨가한 결과, 기존 공정을 통해서도 비교적 용이하게 카본블랙이나 CNT가 고르게 잘 분포됨을 SEM 및 XRD 분석을 통해 확인하였다.

카본블랙과 CNT를 첨가한 양극의 내부 저항 및 방전특성을 단전지 방전시험을 통해 확인하였다. 단전지

방전시험결과 카본블랙이 첨가된 양극의 전압 등 방전 시간이 기존 양극에 비해 더 향상되었으며, CNT가 첨가된 양극은 카본블랙이 첨가된 양극에 비해 방전특성이 더 우수함을 확인하였다. 이러한 방전특성의 향상은 전도성이 우수한 카본블랙과 CNT 첨가를 통한 내부저항 감소에 기인한 것으로 판단된다.

## References

- [1] S. S. Wang, R. N. Seefurth, *Electrochemical Studies of FeS<sub>2</sub> Electrodes in Various Sulfide-Containing Molten Salts*, ECS.
- [2] E. J. Zeitner, Jr. and J. S. Dunning, *General Motors Research Publications*, GMF-2724, May 16, 1978.
- [3] R. A. Guidotti, F. W. Reinhardt, H. Ye, C. Strock, T. D. Xiao, D. E. Reisner, "Electrochemical Evaluation of Pyrite Films Prepared by Plasma Spraying", Fall, 1998 Meeting of The Electrochemical Society, Boston, MA, Nov. 1~6, 1998.
- [4] R. A. Guidotti, D. H. Doughty, T. D. Xiao, D. E. Reisner, "Use of Thermal Spray Electrodes in Electrochemical Devices", SD-6286/S-01011, August 14, 1998.
- [5] D. E. Reisner, T. D. Xiao, J. Dai, R. A. Guidotti, F. W. Reinhardt, "Thermal-Sprayed Thin Film Cathodes for Thermal Battery", *J. New Mater. for Electrochem. Syst.*, 2, 279, 1999.
- [6] X. Huang, X. Li, H. Wang, Z. Pan, M. Qu, Z. Yu, "Synthesis and Electrochemical Performance of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/Carbon/Carbon Nano-Tubes for Lithium Ion Battery", *Electrochimica Acta*, 55, pp. 7362~7366, 2010.
- [7] S. R. Sivakkumar, P. C. Howlett, B. W. Jensen, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, "Polyterthiophene/CNT Composite as a Cathode Material for Lithium Batteries Employing an Ionic Liquid Electrolyte", *Electrochimica Acta* 54, pp. 6844~6849, 2009.
- [8] W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. Luli, "CNT Enhanced Sulfur Composite Cathode Material for High Rate Lithium Battery", Accepted Manuscript, *Electrochemistry Communications*, 1, Feb. 2011.
- [9] Y. Luli, J. Yang, M. Jiang, "Synthesis and Characterization of Sb/CNT and Bi/CNT Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Materials Letters* 62, pp. 2092~2095, 2008.