

## 양극 활물질의 입도에 따른 열전지 출력 특성 연구

이정민<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 국방과학연구소, 4기술연구본부 3부

### Effect of Particle Size of Cathode Materials on Discharge Properties of Thermal Batteries

Jungmin Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> The 4<sup>th</sup> R&D Institute - 3, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 18, 2014; Revised May 22, 2014; Accepted May 24, 2014)

**Abstract:** Thermal batteries are used for military power sources that require robustness and long storage life such as missiles and torpedoes. FeS<sub>2</sub> powder is currently used for cathode materials because of its high specific energy density, environmental non-toxicity and low cost. However, large particle size of conventional FeS<sub>2</sub> has been deterred its possible application for higher power thermal batteries. In order to improve the power density, high energy ball milling of FeS<sub>2</sub> has been introduced to crush the micron-sized FeS<sub>2</sub>. Discharge characteristics of the single cells fabricated with nano-materials and conventional FeS<sub>2</sub> powder were evaluated.

**Keywords:** Thermal battery, FeS<sub>2</sub>, High energy ball milling, Discharge characteristic

#### 1. 서론

화학열원 (pyrotechnic heat source)으로 활성화되는 단발성 열전지 (thermal battery)는 장시간 보관하여도 성능의 저하가 없는 대표적인 비축전지(reserve battery)이며 이로 인하여 현재 유도무기의 전원으로 널리 채택되고 있다 [1-7]. 단전지 (single cell)는 음극과 양극, 그리고 그 사이의 고체 전해질로 구성된다. 양극재료로서 FeS<sub>2</sub>는 광물 (pyrite)로부터 추출이 용이하여 값이 저렴하고 방전 특성이 우수하기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있다. 최근 M. Au 및

Y. Shao-Horn는 나노 및 마이크로 양극분말에 따른 Li/FeS<sub>2</sub> 단전지의 방전 특성에 미치는 영향을 연구하였다 [8,9]. 이러한 연구들은 나노사이즈 양극분말이 가지는 높은 비표면적 및 그에 따른 전기화학적 반응면적 증대를 기본 원리로 하고 있다. 따라서 이번 연구에서는 FeS<sub>2</sub> 양극분말의 입도에 따른 방전성능을 확인하고자 하였다. 입도 분류는 다양한 크기를 가지는 체를 이용하였으며 분쇄는 고에너지 볼 밀링을 이용하였다.

#### 2. 실험 방법

Li(Si), LiF-LiCl-LiBr, FeS<sub>2</sub>를 각각 음극, 전해질 및 양극의 주요 재료로 사용하였다. 각 전극용 분말의 제조는 혼합, 용융 및 분쇄의 순서로 하였으며, 양

a. Corresponding author; jungmn.lee@gmail.com

Copyright ©2014 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.

극 분말에는 MgO 및 Li<sub>2</sub>O 분말을 혼합하여 주었다. 양극 분말의 입도에 따른 단전지 방전 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 다음과 같은 순서로 실험을 진행하였다. 첫째, FeS<sub>2</sub>에 전해질을 혼합하고 난 양극 분말의 6종 입도 분류, 둘째, 전해질을 혼합하기 전 원재료 FeS<sub>2</sub> 분말의 6종 입도 분류, 셋째, 원재료 FeS<sub>2</sub> 분말을 고에너지 볼 밀링한 나노분말을 적용한 경우로 나누어 실험을 진행하였다. 이와 같이 양극 분말만 달리한 단전지를 시험의 재현성 확인을 위하여 각각 5개씩 제조하였다. 음극, 전해질 및 양극에 사용되는 분말들을 각각 제조 후에 20, 17, 40 ton·f의 하중으로 펠렛을 성형하였다. XRD을 이용하여 양극분말들의 상 분석을 실시하였으며, SEM을 이용하여 분말 및 펠렛 단면의 형상을 분석하였다. 분말의 비표면적은 BET로 측정하였다. 레이저입도 분석기 (Particle Size Analyzer, HELOS)를 이용하여 양극분말의 입도를 분석하였다. 황 함량 분석기 (Sulfur Analyzer, LECO)를 이용하여 양극분말에 함유되어 있는 황의 함량을 분석하였다. TGA를 이용하여 분말의 열적 특성을 분석하였다. 위의 방법으로 제작된 단전지를 이용하여 하중 250 kg·f, 온도 500°C 조건으로 단전지 방전을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

양극 원료분말 FeS<sub>2</sub>에 염 및 MgO, Li<sub>2</sub>O 등을 혼합하여 준 후 용융 및 분쇄시키는 방법으로 양극분말을 제조하였다. 그림 1에 양극분말 공정 전 후 XRD 분석 결과 및 미세구조 분석 결과를 나타내었다.

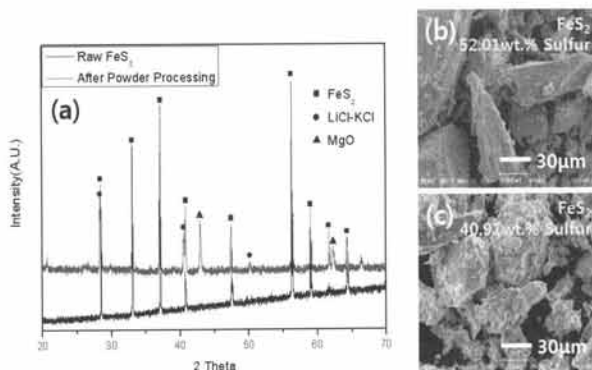


Fig. 1. (a) XRD, (b-c) SEM results of raw FeS<sub>2</sub> and powder processed cathode powders.

그림 1(a)와 같이 염 공정을 통해서 양극분말에 LiCl-KCl(전해질) 및 MgO 분말이 혼합되는 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 1(b,c)의 결과를 통해서 염 공정을 하여주면 첨가된 전해질이 활물질인 FeS<sub>2</sub> 분말 표면에 균일하게 코팅이 되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 코팅의 효과로 인하여 양극펠렛의 성형 강도 향상 및 열적 안정성 향상을 확인한 바 있다 [2].

#### 3.1 염 공정 후 입도 분류 6종

위와 같은 방법으로 만들어진 양극분말을 다양한 크기를 가지는 체 (sieve)로 6종의 입도 분류를 실시하였다. 입도 분류에 사용된 체는 100, 140, 200, 270, 325를 사용하였다. 체의 번호가 클수록 체가 촘촘히 되어있어 체를 통과한 분말의 사이즈가 작은 것을 의미한다. 입도 분류한 양극분말은 +100, -100+140, -140+200, -200+270, -270+325, -325의 총 6종으로 구분하였다. 위의 표기에서 +는 사이즈가 큰 것을 의미하고 -는 작은 것을 의미한다. 예를 들어 +100은 100인 체보다 분말의 사이즈가 큰 것을 의미하고, -100+140은 100인 체보다 분말의 사이즈는 작고 140인 체보다 분말의 사이즈가 큰 것을 의미하며, -325는 325인 체도 통과하는 분말의 사이즈가 가장 작은 것을 의미한다. 그림 2에 염 공정 후 입도 분류 6종 양극분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다.

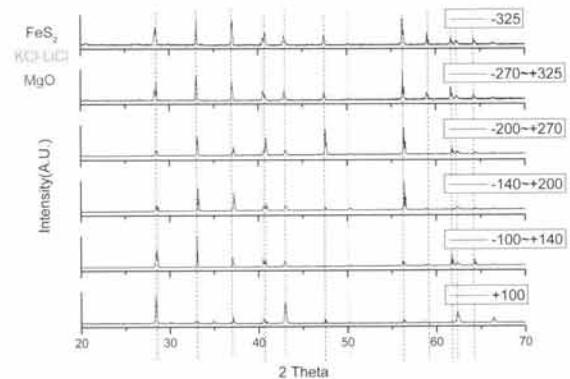


Fig. 2. XRD analysis of cathode powders produced by different sieve size.

그림 2의 결과를 통하여 입도 분류한 양극분말 안에 파란색 점선-FeS<sub>2</sub>, 연두색 점선-LiCl-KCl 및 붉은색 점선-MgO 등의 상 (phases)이 모두 포함되어

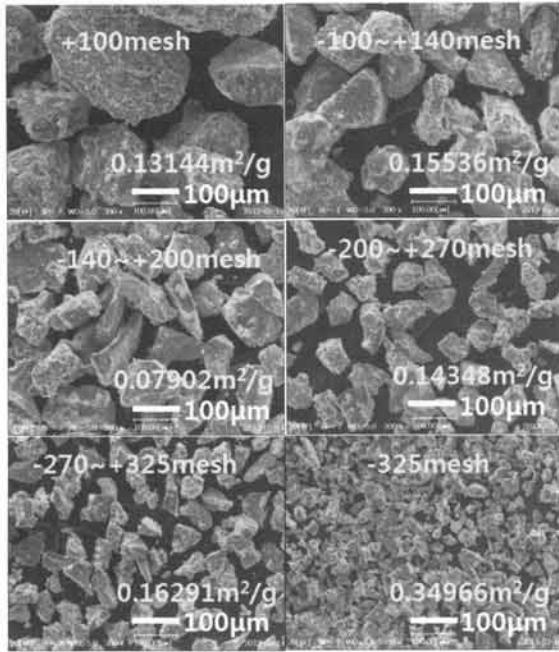


Fig. 3. SEM and BET analysis of the cathode powders produced by different sieve size.

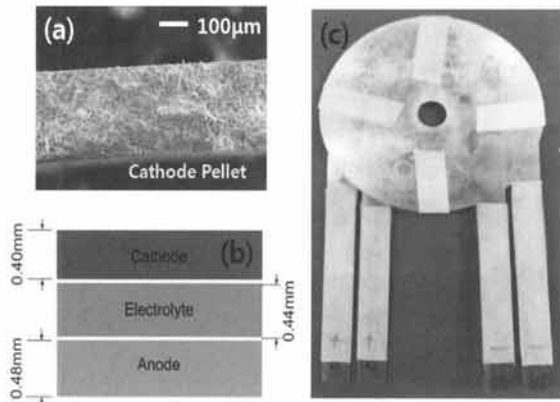


Fig. 4. (a) Cross section of cathode pellet, (b) structure of single cell, and (c) real image of single cell.

있는 것을 확인할 수 있었다. 특이할 만한 사실로는 각 상이 가지는 피크들의 강도 비율 (intensity ratio) 이 입도 분류 6종 분말에 따라서 서로 다르다는 것이다. 이는 입도 분류 6종 분말에 따라서  $FeS_2$  및  $LiCl-KCl$  등의 함량 차이가 생겼다는 것을 의미한다. 이는 염 공정 후  $FeS_2$ ,  $LiCl-KCl$  및  $MgO$  등이 혼합되어 있는 분말들의 입도 분류하는 과정에서 함유된

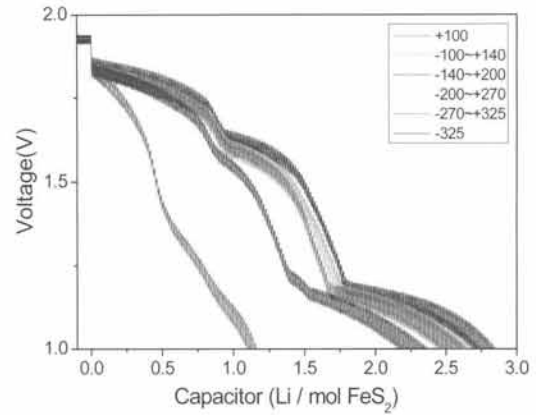


Fig. 5. Discharge characteristics of single cells with cathode powders produced by different sieve size.

재료들이 균일한 비율로 분류되지 않았다는 것을 의미한다. 그림 3에 염 공정 후 입도 분류 6종 양극분말의 SEM 미세구조 사진 및 BET 비표면적 측정 결과를 나타내었다.

그림 3에서 염 공정 후 입도 분류 6종 양극분말의 크기가 체의 번호가 클수록 작아지는 것을 확인할 수 있다. 분말 미세구조 사진을 보면 +100 분말의 경우에는 입자의 크기가 200 µm 이상, -100+140 분말은 100 µm 이상, -140+200 분말은 100 µm 정도, -200+270 분말은 100 µm 이하, -270+325 분말은 50 µm 이상, -325 분말은 50 µm 이하 정도인 것을 확인할 수 있다. 전체적으로 보아 입도 분류 6종 분말은 10 µm ~ 200 µm까지를 아우르는 입도를 가지는 것을 확인할 수 있다. BET 비표면적 측정 결과를 보면 입도 분류 양극분말의 비표면적이 +325까지는 유사하지만 -325 분말에서는 2배~3배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 가장 미세한 -325 분말의 경우에 비표면적이 가장 크기 때문인 것으로 보인다.

그림 4에 양극 펠릿 단면 및 단전지 실물 사진을 나타내었다. 그림 4(a)의 양극분말을 40 ton·f의 하중으로 성형한 양극 펠릿의 단면을 보면 특별한 크랙이 없이 성형이 잘된 것을 확인할 수 있다. 이번 연구에서는 단전지 방전시험의 재현성 확인을 위하여 각 입도 분류 6종 양극분말을 적용한 것마다 5개의 단전지를 제작하였다.

그림 5에 염 공정 후 입도 분류 6종 양극분말을 적용한 단전지의 방전 결과 (discharge characteristics) 를 나타내었다.

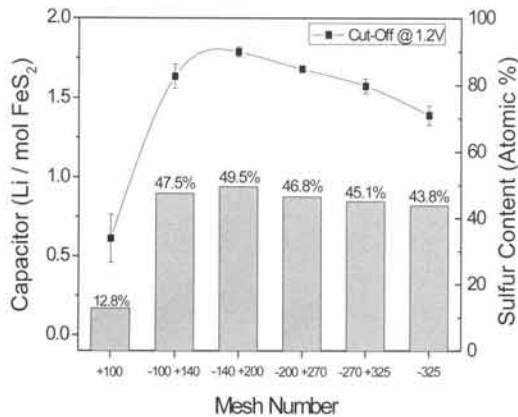


Fig. 6. Sulfur contents of cathode powders and discharge capacitors of single cells.

그림 5의 방전 결과는 염 공정 후 6종 입도 분류하여 적용한 단전지를 각 5회씩 측정하여 얻어진 결과로써 그 방전실험의 재현성을 확인한 것이다. +100, -100+140, -140+200으로 갈수록 방전성능이 좋아지는 것을 확인하였으나 -200+270, -270+325, -325로 갈수록 방전성능은 다시 나빠졌다. 양극분말의 입자 사이는 +100에서 -325 분말로 갈수록 작아지는 것을 확인하였음에도 불구하고 방전성능은 입도가 작아지면서 좋아지는 경향은 나타나지 않았다. 위와 같은 현상의 원인을 분석하기 위하여 입도 분류 6종 양극분말 별 황 함량 분석을 실시하였다. 순도를 고려하여 계산한 FeS<sub>2</sub>의 이론 황 함량 (theoretical sulfur content, atomic percentage)은 52.38 wt.%으로 계산이 되는데 실제 측정된 원재료 FeS<sub>2</sub>의 황 함량 (experimental sulfur content, atomic percentage)은 52.01 wt.%이었다. 따라서 황 함량 분석의 정확도는 99% 이상인 것을 확인할 수 있었다.

그림 6에 염 공정 후 6종 입도 분류한 양극분말의 황 함량과 단전지 방전용량을 같이 나타내었다. 그림 6의 방전용량은 1.2 V에 도달하는 시간을 기준으로 계산된 것이다. 위의 결과를 보면 6종 입도 분류 양극분말을 적용한 단전지의 방전성능이 양극분말의 황 함량과 밀접한 관계를 가진다는 것을 알 수 있다. 즉, +100, -100+140, -140+200으로 갈수록 양극분말의 황 함량이 증가하고 그에 따라서 단전지의 방전용량이 증가함을 알 수 있는데 이는 입도 분류 양극분말 안에 FeS<sub>2</sub> 활물질의 양이 증가하기 때문인 것이다. 또한, -200+270, -270+325, -325로 갈수록 황 함량이 감소하게 되는데 이에 따라서 단전지의 방전용량이

줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과가 나온 이유로는 FeS<sub>2</sub>, LiCl-KCl, MgO 등이 혼합되어 있는 양극분말의 염 공정 후 입도 분류 과정에서 서로 다른 분말들이 균일하게 입도 분류가 되지 않기 때문인 것으로 보인다. 이는, FeS<sub>2</sub>, LiCl-KCl, MgO 등의 원재료 크기, 밀도 및 표면 거칠기 등이 다르기 때문에 일어나는 것으로 보이며 특히 LiCl-KCl과 같은 염은 염 공정 후에 FeS<sub>2</sub> 표면에 코팅되어 있어 입도 분류 시에 먼저 체에서 걸러질 가능성도 있다.

### 3.2 염 공정 전 입도 분류 6종

염 공정 전 입도 분류는 원료 FeS<sub>2</sub> 분말을 염 공정을 하기 전에 미리 입도 분류를 해놓는 것을 의미한다. 이는 위에서처럼 염 공정 후 입도 분류 시에 활물질과 염의 고른 입도 분류가 어렵기 때문에 수행한 것이다.

그림 7에 염 공정 전 입도 분류한 6종 양극분말의 SEM 결과를 나타내었다.

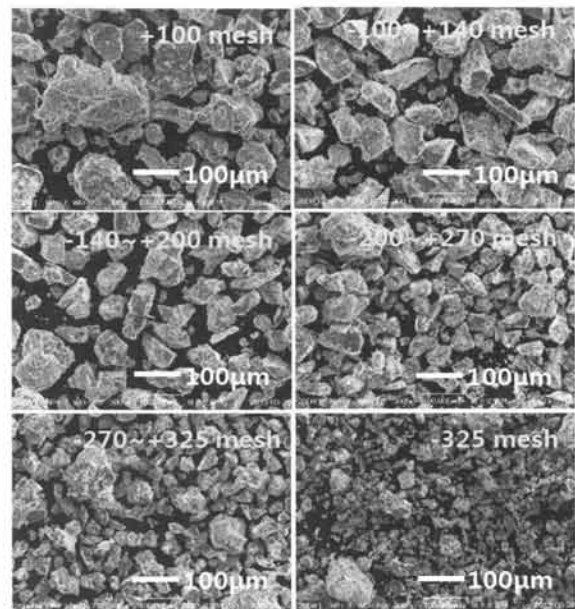


Fig. 7. SEM results of cathode powders produced by different sieve size.

그림 7을 보면 염 공정 전 입도 분류 6종 양극분말의 경우에도 체의 번호가 클수록 양극분말의 사이가 작은 것을 알 수 있다.

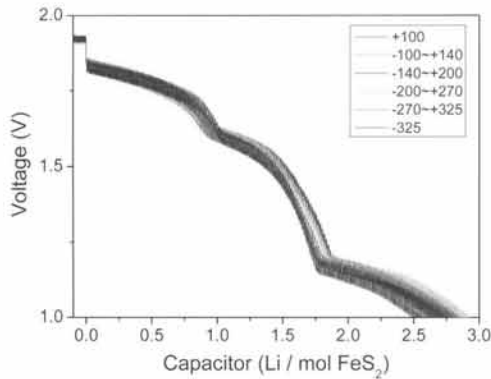


Fig. 8. Discharge characteristics of single cells with cathode powders produced by different sieve size.

이는 시작 원재료 FeS<sub>2</sub> 분말의 입도가 작으면 염 공정을 거친 후의 양극분말 역시 작게 제조가 된다는 것을 의미한다. 염 공정의 혼합, 용융 및 분쇄 과정을 거치더라도 시작 상태의 원재료 FeS<sub>2</sub> 분말의 입도가 작으면 최종 양극분말도 작은 것을 확인할 수 있다.

그림 8에 위의 염 공정 전 입도 분류 6종을 적용한 단전지의 방전 결과를 나타내었다. 그림 8의 방전 결과는 염 공정 전 6종 입도 분류 하여 적용한 단전지를 각 5회씩 측정하여 얻어진 결과로써 그 방전 실험의 재현성을 확인한 것이다. 여기서 특이할 만한 사실로는 입도에 따른 방전성능의 차이를 확인할 수 없었다는 점이다. 이를 통하여 SEM 미세구조에서 나타나는 염 공정 전 6종 입도 분류 분말의 입도 차이가 방전 성능에는 영향을 미치지 못한다는 점을 확인할 수 있다. 염 공정 전 6종 입도 분류하여 얻어진 양극분말의 활물질 차이 여부를 확인하기 위해서 황 함량 분석을 실시하였다.

그림 9에 염 공정 전 6종 입도 분류한 양극분말의 황 함량과 단전지 방전용량을 같이 나타내었다. 그림 9의 방전용량은 1.2 V에 도달하는 시간을 기준으로 계산된 것이다. 위의 결과를 보면 6종 입도 분류 양극분말의 황 함량 차이가 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 즉, 입도 분류 6종 양극분말의 황 함량은 최소 +100일 때 50.45%이고, 최대 -270+325일 때 56.2%인 것을 확인할 수 있다.

이는 염 공정 전 입도 분류 방법은 활물질과 염의 함량을 일정하게 조절하여 주는데 가능한 방법이었음을 알려준다.

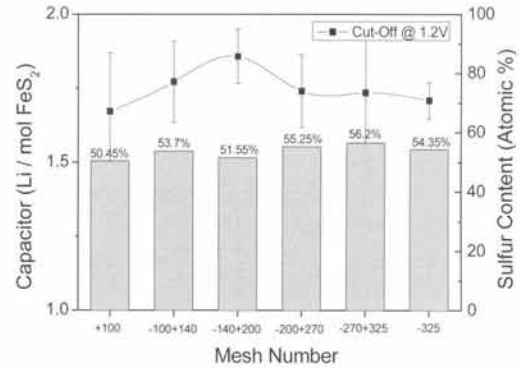


Fig. 9. Sulfur contents of cathode powders and discharge capacitors of single cells.

또한, 방전용량은 5회 방전 시 측정값의 평균이 서로의 표준편차 이내에 들어가는 것을 알 수 있다. 이는 염 공정 전 6종 입도 분류 양극분말을 적용한 단전지들에서 방전성능의 차이가 없다는 것을 의미한다. 결론적으로 염 공정 전 입도 분류 방법을 통해서 활물질과 염의 함량을 일정하게 조절하는 데에는 성공하였으나, 입도 분류 방법으로 얻어진 양극분말의 사이즈 차이 (+100~-325 구간, 10 μm~200 μm 정도 범위)에서는 양극분말의 입도가 방전성능에 미치는 영향을 확인하지는 못하였다.

### 3.3 고에너지 볼 밀링 적용 나노양극분말

고에너지 볼 밀링 (high energy ball milling)은 입자를 기계적으로 분쇄시켜 주는 방법 중에 하나이다. 고에너지 볼 밀링은 용기 내에 초경 볼 및 분말을 넣어준 후 용기의 공전 및 자전을 동시에 시켜주는 방법을 사용한다. 용기가 공전을 하게 되면 아래 식 (1)과 같은 구심력 (centripetal force)을 받게 된다.

$$F = mv^2/r \tag{1}$$

위의 식에서 F : 용기가 받는 구심력, m : 용기의 질량, v : 용기의 공전 속도, r : 용기의 공전 반경을 의미한다. 고에너지 볼 밀링은 용기의 공전 속도, 분쇄 시간, 볼의 종류, 볼의 사이즈, 볼과 분말의 무게 비등과 같은 변수에 의해서 볼 밀링의 성능이 좌우된다.

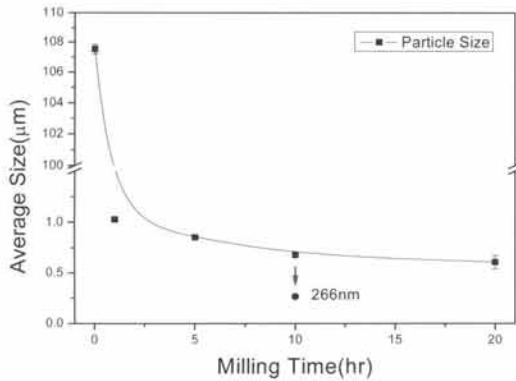


Fig. 10. Particle size analysis of cathode powers produced by high energy ball milling.

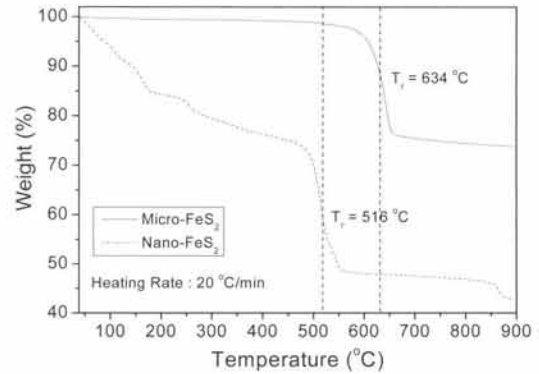


Fig. 12. TGA analysis of micro and nano-FeS<sub>2</sub> cathode powders.

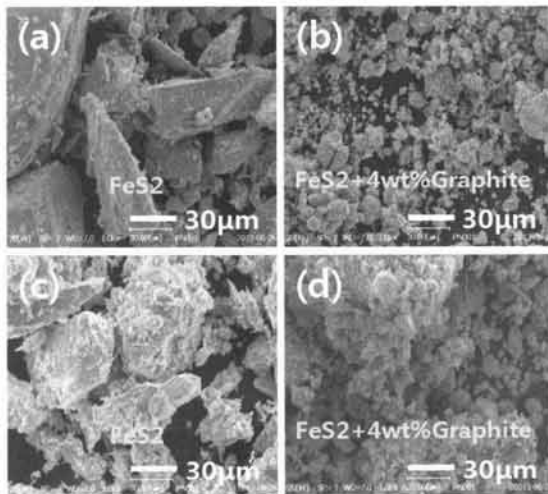


Fig. 11. Raw FeS<sub>2</sub> (a-c) and FeS<sub>2</sub>+Graphite nano composite powders (b-d) produced by high energy ball milling, before (a-b), after (c-d) powder processing.

그림 10에 고에너지 볼 밀링하여 얻어진 FeS<sub>2</sub> 양극분말의 분쇄 시간에 따른 입도를 나타내었다. 그림 10의 평균 입도 분석 결과는 고에너지 볼 밀링을 습식(■) 및 건식(●) 방법으로 진행한 것이다. 습식 시에는 FeS<sub>2</sub> 분말에 에탄올을 매개체 (media)로 첨가하여 실험하였으며 건식은 FeS<sub>2</sub> 분말에 소량의 흑연 (graphite)을 매개체로 첨가하여 주었다. 흑연의 첨가 목적은 고에너지 밀링 시 윤활제 및 전도성 첨가제로서의 역할을 위한 것이다. 그림 10의 결과를 통해서 습식 밀링 시에는 밀링 시간에 따라서 FeS<sub>2</sub> 분말의

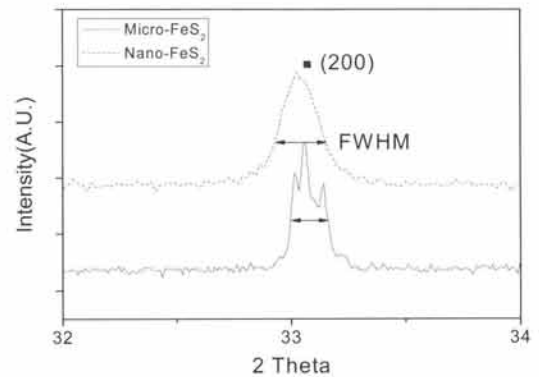


Fig. 13. XRD analysis of micro and nano-FeS<sub>2</sub> powders.

입도가 100 μm→0.5 μm까지 분쇄됨을 확인할 수 있었다. 또한 분쇄의 효과는 분쇄 초기에는 크다가 시간이 지나면서 점차 큰 차이가 나타나지 않는 것 (saturation)을 확인하였다. 그에 비해 건식 밀링의 경우에는 10시간 밀링한 경우 그 분말의 입도가 200 nm 정도까지 분쇄가 일어나게 되는 것을 확인하였다. 이는 건식 밀링의 경우에 분말이 받는 에너지가 상대적으로 커서 분쇄가 더욱 효과적으로 일어났기 때문인 것으로 보인다.

그림 11에 고에너지 건식 밀링 및 염 공정 전 후의 FeS<sub>2</sub> 및 FeS<sub>2</sub>+Graphite 나노복합분말의 미세구조 사진을 나타내었다. 그림 11(a,c)는 고에너지 밀링 전의 분말을 염 공정 전 후 사진 결과이며, 그림 11(b,d)는 고에너지 밀링 후의 분말을 염 공정 전 후 사진 결과이다. 고에너지 밀링을 통하여 미세한 분말들이 생긴 것과 또한, 이러한 미세한 분말들의 응집 (agglomeration)

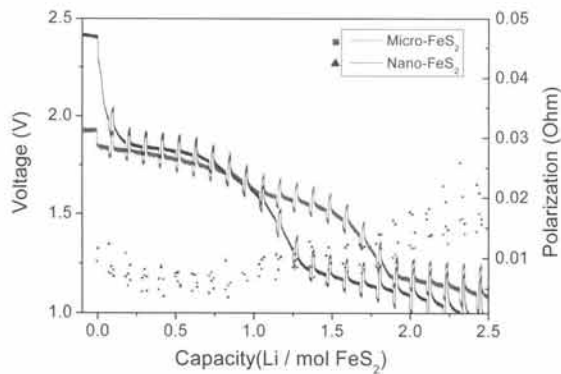


Fig. 14. Discharge characteristics and polarizations of single cells produced by micro and nano-FeS<sub>2</sub> cathode powders.

이 많이 되어있는 것을 확인할 수 있다.

그림 12에 고에너지 밀링 전 후 FeS<sub>2</sub> 양극분말의 열분석 결과를 나타내었다. 그림 12의 적색 실선은 고에너지 밀링 전의 마이크로 단위의 FeS<sub>2</sub> 분말이며, 청색 점선은 서브 마이크론 (sub-micron, 200 nm) 단위의 FeS<sub>2</sub>+Graphite 나노복합분말이다. 원재료 FeS<sub>2</sub> 분말의 경우 승온 초기에는 안정적인 상태를 보이다가 열 분해 (thermal decomposition)가 일어나는 시점 600°C이 되면 급격하게 무게가 감소한다. 이는 FeS<sub>2</sub>→FeS+1/2S<sub>2</sub>로 상이 분해하는 반응이 일어나기 때문이다. 이와는 반대로 고에너지 분쇄한 나노 복합분말의 경우에는 승온 초기에서부터 분말의 무게감소가 일어나기 시작할 뿐더러 최종 열분해 온도 역시 원재료 분말에 비해서 100°C 이상 감소 (634°C→516°C) 하였다. 이에 대한 해석으로서 초기에 온도가 서서히 감소하는 이유로는 고에너지 밀링 후 나노복합분말에 흡착되어 있는 수분이나 표면 산화물과 같은 불순물 등이 날아가기 때문인 것으로 보이며 최종 열분해 온도가 낮아진 것은 고에너지 밀링 시 재료가 높은 에너지를 받으면서 상이 불안정 (phase-unstability)해졌기 때문인 것으로 보인다.

그림 13에 고에너지 밀링 전 후 FeS<sub>2</sub> 분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 밀링 전 후에 결정립 (crystalline size)의 크기를 분석하기 위해서 쉬어러 방정식 (Scherrer equation)을 이용하였다. 아래 식 (2)에 Scherrer equation을 나타내었다.

$$\tau = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

식 (2)에서  $\beta$ 는 반가폭 (FWHM, full width half maximum)을 의미하는데, 그림 13에서와 같이 XRD 회절면 (200)에 최대 회절피크의 절반에 해당하는 영역의 길이에 해당한다. 위의 식을 적용하여 계산한 고에너지 밀링 전 후에 해당하는 결정립 크기는 각각 55.23 nm, 39.45 nm이었다. 이는 고에너지 밀링을 통하여 (200)에 해당하는 결정립의 크기가 감소 (crystalline size reduction)되었음을 의한다. 따라서 고에너지 밀링은 분말의 입경을 감소시킬 뿐만 아니라 결정립의 크기도 감소시키게 되는 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열분석 결과에서처럼 고에너지 밀링한 나노분말의 열분해 온도가 상대적으로 낮은 것은 입자에 많은 에너지가 가해져 재료가 가지는 상태가 불안정 (unstable)해졌기 때문인 것으로 보인다.

그림 14에 고에너지 밀링 전 후 양극분말을 적용한 단전지의 방전 결과를 나타내었다. 그림 14에 적색은 100  $\mu$ m FeS<sub>2</sub> 분말을 적용하여 제작한 단전지의 방전 결과이며, 청색은 200 nm FeS<sub>2</sub>+Graphite 나노복합분말을 적용하여 제작한 단전지의 방전 결과이다. 두 단전지 모두 같은 양의 활물질을 사용하였다. 마이크로 단위의 양극분말을 적용한 단전지의 경우와 나노 단위의 양극분말을 적용한 단전지의 방전 결과를 비교하여 보면 다음과 같은 해석이 가능하다. 우선, 전류를 인가하기 전 무 부하 전압 (open circuit voltage)이 마이크로-FeS<sub>2</sub> 단전지 (1.9 V)에 비해 나노-FeS<sub>2</sub> 단전지 (2.4 V)의 경우가 더욱 높다. 또한 방전용량이 1.0 eq. Li/mol FeS<sub>2</sub>에 도달하기 전에서는 나노-FeS<sub>2</sub> 단전지의 전위가 마이크로-FeS<sub>2</sub>에 비해 더욱 높다가 1.0 eq. Li/mol FeS<sub>2</sub> 이후에서 부터는 나노-FeS<sub>2</sub> 단전지의 전위가 급격하게 떨어지게 된다. 이는 나노단위의 단전지의 경우에 방전 초기에 분말의 사용률이 높아 전극분말의 표면에서 일어나는 전기화학적 반응이 마이크로 단위의 단전지에 비해 활발하게 일어나지만 사용 가능한 활물질의 양이 더욱 빨리 소모가 되기 때문인 것으로 보인다. 또한, 펄스 전류에 따른 전위 변화를 이용하여 내부저항을 계산하였으며 그 결과를 그림 14에 같이 나타내었다.

마이크로-FeS<sub>2</sub> 단전지의 내부저항은 네모(■)로 나타내었으며 나노-FeS<sub>2</sub> 단전지의 내부저항은 세모(▲)로 나타내었다. 내부저항 역시 나노-FeS<sub>2</sub> 단전지의 경우에 방전 초기 저항이 마이크로-FeS<sub>2</sub> 단전지에 비해 약간 낮다가 1.0 eq. Li/mol FeS<sub>2</sub> 이후에서 부터는 더욱 커지는 것을 확인하였다. 이는 나노-FeS<sub>2</sub> 분말의 빠른 전기 화학적 사용 및 상분해로 인한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

이번 연구에서는 양극분말의 입도에 따른 열전지용 단전지의 방전 특성을 분석하였다. 그 내용은 다음과 같다. 첫째, 다양한 크기를 가지는 체를 이용하여 양극분말을 입도 분류하였다. 체로 분류된 양극분말을 적용한 단전지는 입자의 크기에 따른 방전 특성의 변화가 없었다. 둘째, 고에너지 밀링을 이용하여 양극분말을 분쇄하여 얻은 나노분말을 적용한 단전지의 경우 마이크로 양극분말을 적용한 단전지에 비해 초기 방전 성능이 우수하였다. 그러나 초기 사용량 증대 및 불안정한 상으로 인하여 방전 중기 이후에는 전위가 급격하게 떨어지는 단점이 있음을 확인하였다. 결론적으로 이러한 나노 양극분말을 적용한 단전지는 단시간에 고출력을 요구하는 응용체계에 적용이 가능할 것이라 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] H. Cheong, S. Kang, J. Kim, and S. Cho, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 198 (2012).
- [2] H. Cheong, S. Ha, and Y. Choi, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 308 (2012).
- [3] D. Linden, *Handbook of Batteries*, 2nd ed., (McGraw-Hill, 1994).
- [4] R. A. Guidotti and P. Masset, *Journal of Power Sources*, 161, 1443 (2006).
- [5] P. Masset and R. Guidotti, *Journal of Power Sources*, 164, 397 (2007).
- [6] R. Guidotti and P. Masset, *Journal of Power Sources*, 183, 388 (2008).
- [7] P. Masset and R. Guidotti, *Journal of Power Sources*, 177, 595 (2008).
- [8] M. Au, *Journal of Power Sources*, 115, 360 (2003).
- [9] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, and Q. Horn, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A1499 (2002).