

열전지용(MS_2 , $M=Fe, Ni, Co$)계 양극의 전기화학적 특성 연구

이정민, 임채남, 윤현기, 정해원^a

국방과학연구소 4기술연구본부 4부

Effect of Cathode Materials (MS_2 , $M=Fe, Ni, Co$) on Electrochemical Properties of Thermal Batteries

Jungmin Lee, Chae-Nam Im, Hyun-Ki Yoon, and Hae-Won Cheong^a
 The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received July 5, 2017; Revised July 28, 2017; Accepted July 31, 2017)

Abstract: Thermal batteries are used in military power sources that require robustness and long storage life for applications in missiles and torpedoes. FeS_2 powder is currently used as a cathode material because of its high specific energy density, environmental non-toxicity, and low cost. MS_2 ($M = Fe, Ni, Co$) cathodes have been explored as novel candidates for thermal batteries in many studies; however, the discharge characteristics (1, 2, 3 plateau) of single cells in thermal batteries with different cathodes have not been elucidated in detail. In this study, we independently analyzed the discharge voltage and calculated the total polarizations of single cells using MS_2 cathodes. Based on the results of this study, we propose NiS_2 as a potential cathode material for use in thermal batteries.

Keywords: Thermal battery, MS_2 ($M=Fe, Ni, Co$) cathodes, Discharge voltage, Total polarization

1. 서론

화학열원(pyrotechnic heat source)으로 전해질이 용융되면서 순간적으로 활성화되는 단발성 열전지(thermal battery)는 장시간 보관하여도 성능의 저하가 없는 대표적인 비축전지(reserve battery)로서 현재 유도무기의 전원으로 널리 채택되고 있다 [1-7]. 열전지의 단전지(single cell)는 음극과 양극, 그리고 그 사이의 고체 전해질로 구성된다. 양극 재료로서 FeS_2 는 광물질인 황화철(pyrite)로부터 추출이 용이하여 값이 저렴하고, 방전특성이 우수하기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있다.

그렇지만 FeS_2 소재는 활물질의 방전과정에서 투입되는 활물질의 양에 비해 실제 전기화학적 반응에 참여하는 양이 낮다는 단점이 있다. 그렇기 때문에 실제로 양극 활물질은 이론적 활물질 사용량에 비해 많이 넣어주게 된다. 열전지용 양극에 대한 국내연구는 현재 국방과학연구소에서 다음과 같은 방향으로 활발하게 수행되고 있다. 첫째, 나노 활물질을 적용하여 전극물질의 비 용량 증대, 둘째, 성능이 우수한 신 양극 물질의 발굴 및 제조이다. 초기방전 성능이 우수한 나노복합전극에 대한 연구는 국방과학연구소 및 기타 타 기관의 연구자들에 의해 보고가 되고 있다 [8-10].

본 논문에서는 FeS_2 를 대체할만한 신 양극 재료를 발굴하고자 MS_2 ($M=Fe, Ni, Co$)를 적용하여 단전지를 제작하고 그것의 전기화학적 특성 연구를 수행하였다. FeS_2 의 대안으로써 황화물계 MS_2 양극을 열전지에 적용하는 연구는 기존에 발표되었으며 그 가능성을 확인할 수 있었다 [11]. 또한 FeS_2 에 NiS_2 를 혼합한 양극을 적용하게 되면 방전성능이 우수해 진다는 보고도

a. Corresponding author; hwcheong@add.re.kr

있었다 [12]. 현재까지 Li-Si 및 MS_2 활물질의 비에너지 용량(specific energy capacity)은 기존에 보고가 되고 있어 열전지의 설계에 활용될 수 있다 [6,11]. 그러나 NiS_2 와 CoS_2 같은 활물질은 FeS_2 와는 달리 자연에 존재하지 않기 때문에 합성을 해서 제조를 해야 하므로 그 가격이 상대적으로 비싸다는 단점이 있다. 본 연구에서는 음극활물질이 부족한 시스템(anode deficient system)으로 열전지를 설계하였다. 방전의 전체 반응은 음극활물질의 소진에 의하여 결정되게 하면서 양극 활물질 특성만이 열전지에 미치는 영향을 분석하였다. 그 결과 양극 활물질의 종류에 따른 단전지 방전 전위 및 내부저항 등의 영향을 확인할 수 있었다.

2. 실험 방법

Li-Si (Li : 44 ± 2 wt%, GRINM, purity > 99%), LiF (Aldrich, purity > 99%), LiCl (Roickwood, purity > 99.3%), LiBr (Aldrich, purity > 99%), FeS_2 (LinYi, purity > 99%), CoS_2 (Cerametek, purity > 99%), NiS_2 (Cerametek, purity > 99%)를 음극, 전해질 및 양극의 주요 재료로 사용하였다.

음극으로 사용되는 Li-Si은 순수 리튬(Li)에 비해서 에너지 밀도가 낮지만 일반적인 열전지의 작동온도 ($500^\circ C$) 근방에서는 순수 리튬이 액체로 존재하게 되어 전지의 안정성에 치명적이다. 그렇기 때문에 열전지에서는 높은 작동온도 구간에서도 고체로 안정하게 존재할 수 있는 리튬기반의 금속간 화합물(inter metallic compounds)을 개발하여 음극소재로 사용하고 있다. 최근 국방과학연구소에서는 액체리튬이 담지된 메탈폼 음극(Lithium-impregnated metal foam anode) 구조를 적용하여 열전지의 단위전지 에너지 밀도를 극대화 하는 데에 성공하였다는 연구결과를 보고하고 있다 [16]. 열전지의 전해질로 사용되는 LiCl-KCl, LiF-LiCl-LiBr 등과 같은 혼합물질은 어느 특정한 조성(eutectic point)에서 녹는점이 열전지의 작동온도 근방에 이르게 되며 또한 Li 이온의 전하이동도가 우수하다는 장점이 있어 사용되고 있다.

음극과 양극에는 LiCl-KCl 용융염을, 전해질에는 LiF-LiCl-LiBr 용융염을 사용하였으며, MS_2 의 경우 양극 활물질의 종류에 따른 영향만을 확인하고자 동일 중량의 용융염 및 활물질을 넣어주었다. 각 전극용 분말의 제조는 혼합(mixing), 용융(melting) 및 분쇄(crushing)의 순서로 하였다. 또한 MgO (Scora,

purity > 99.5%)는 용융염의 용해 시 흘러내림을 방지하기 위한 바인더의 역할을 위해서 넣어주었으며, Li_2O (Aldrich, purity > 97%)는 열전지의 방전초기에 FeS_2 활물질 표면에 존재하는 불순물($FeSO_4$, FeO)에 의한 전위의 불안정성 완화 및 전극의 전도도 향상을 위하여 혼합하여 주었다 [1]. 이와 같이 양극만 달리한 단전지를 시험의 재현성 확인을 위하여 각각 5개씩 제조하였다. 음극, 전해질 및 양극에 사용되는 분말은 제조 후에 각각 20, 17, 40 tonf의 하중으로 펠렛을 성형하였다. XRD을 이용하여 양극분말들의 상 분석을 실시하였으며, SEM을 이용하여 분말 및 펠렛 단면의 형상을 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 kgf, 온도 $500^\circ C$, 내부저항을 측정하기 위하여 5.5~7.5 A 1초 주기의 펄스전류 조건으로 단전지 방전을 실시하였다.

단전지 방전시험의 재현성 확인을 위하여 각 입도분류 6종 양극분말을 적용한 것 마다 5개의 단전지를 제작하였다. 전류의 인가 후 방전 시간에 따른 전위 값을 기본데이터로 하였으며 방전 시간(time)을 음극 활물질의 용량(A·s/g)으로 변환시켜 주었다.

3. 결과 및 고찰

양극 원료분말 FeS_2 에 LiCl-KCl 및 MgO, Li_2O 등을 혼합한 후 용융 및 분쇄시키는 방법으로 양극분말을 제조하였다. 그림 1에 양극분말 공정 전후 XRD 분석 결과 및 미세구조 분석 결과를 나타내었다.

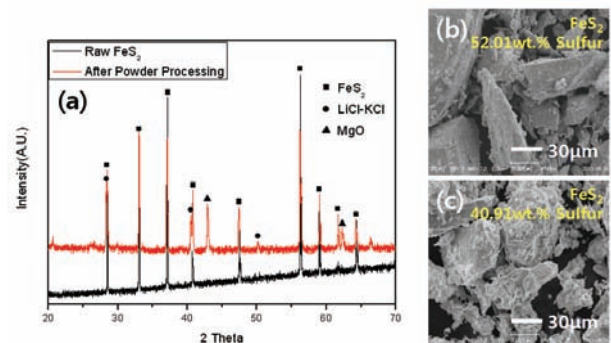
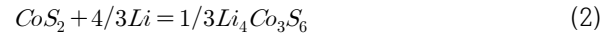


Fig. 1. (a) XRD and (b-c) SEM results of raw FeS_2 and powder processed cathode powders.

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 염이 활물질인 FeS₂ 분말 표면에 균일하게 코팅이 되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 염의 균일 코팅으로 양극펠릿의 성형 강도 및 열적안정성의 향상을 확인한 바 있다 [2]. 또한 그림 1(b)에 노란색으로 황 함량(sulfur content in weight percentage) 분석 결과를 나타내었다. 양극 분말을 제작하기 위해 포함된 염 및 바인더 등에 의하여 양극분말이 가지는 황의 함량비가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 분말의 순도를 고려한 FeS₂ 원료분말 황 함량비의 계산 값은 52.38 wt% 이고, 실제 실험값은 52.01 wt%로 측정되었다.

3.1 열전지 설계

그림 2에 양극 펠릿 단면 및 단전지 실물 사진을 나타내었다. 그림 2(a)의 양극분말을 40 tonf의 하중으로 성형한 양극 펠릿의 단면을 보면 균열 없이 성형이 잘된 것을 확인할 수 있다. 열전지의 방전은 크게 3가지 구간으로 구분되는 것으로 알려져 있다 [13]. 특히, 열전지의 방전 구간 중 주로 사용되는 제1구간(plateau 1)은 양극의 종류에 따라 다음의 3가지 전기화학 반응식으로 나타낼 수 있다.



음극 및 양극 3종이 제1구간에서 가지게 되는 비에너지 용량(specific energy capacity)은 각각 다음과 같다. Li (1,747 As·g⁻¹), FeS₂ (1,206 As·g⁻¹), CoS₂ (1,045 As·g⁻¹), NiS₂ (1,571 As·g⁻¹). 그러므로 음극 부족 시스템의 경우에 제1구간이 끝나고 제2구간으로 넘어가는 변곡점의 이론 에너지 용량은 1,747 As·g⁻¹이 되어야 한다.

그림 3에 양극 3종 재료의 열분해 특성을 분석하여 나타내었다. FeS₂의 경우 FeS₂ → FeS으로 상이 변화되는 열분해 온도(550°C)에 도달하기 전까지는 열적특성이 매우 안정적인 것을 알 수가 있다. 이는 황철석(pyrite)이 가지는 광물질의 특성이 열적으로 안정적이기 때문인 것으로 보인다. 이와는 반대로 자연에서 존재하지 않는 NiS₂ 및 CoS₂의 경우에는 상이 급격하게 변화되는 지점에 도달하기 전에도 몇 차례의 열분해 지점이 존재하는 것으로 나타난다. 이는 합성을 통해서 얻어지는 NiS₂ 및 CoS₂의 경우에 상의 불안정성 및 비화학양론적(non-stoichiometric) 상(MS_{2-x})이 여러 번 존재하기 때문인 것으로 보인다. 그렇지만 NiS₂ 및 CoS₂의 경우에 상이 최종분해(MS₂ → MS)되는 온도는 FeS₂에 비해서 약간 높은 것(~50°C)은 확인할 수 있었다.

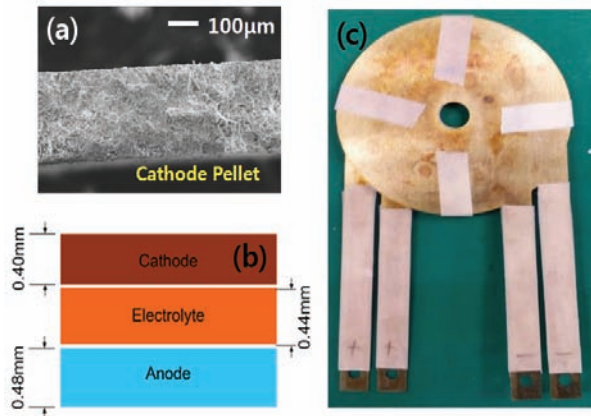


Fig. 2. (a) Cross section of cathode pellet, (b) structure of single cell, and (c) real image of single cell.

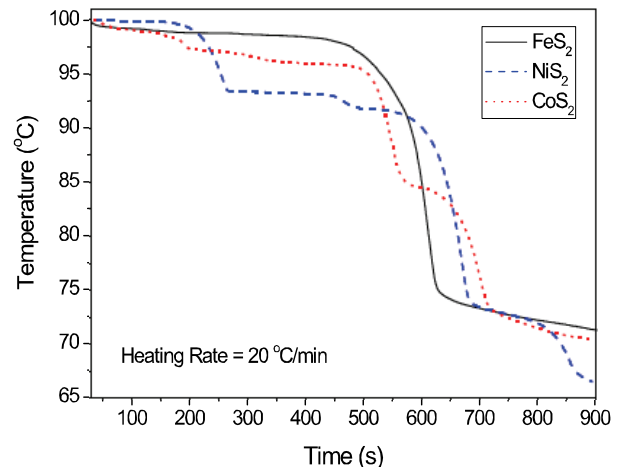


Fig. 3. TGA analysis of MS₂ (M=Fe, Ni, Co) powders.

3.2 FeS₂ 양극적용 단전지 성능평가

열전지는 필요시 즉각적으로 사용되며 또한 그 성능의 신뢰성(reliability)이 매우 중요한 것이 특징이다. 그러므로 같은 조건에서 제작된 전지의 경우에 그 성능평가가 재현성(reproducibility) 있게 수행되는 것은 매우 중요한 문제이다. 그림 4에 FeS₂ 양극을 사용하여 제작한 단전지의 성능평가 결과를 나타내었다. 제1구간의 방전을 지배하는 식 (1)의 생성물은 “Z-phase”으로 알려져 있는데 이는 FeS₂ 1몰에 Li 1.5몰의 전기 화학적 반응에 의하여 생성된다. 열전지의 방전시험에서 전압은 크게 보아 개회로전압(open circuit voltage, OCV)과 폐회로전압(closed circuit voltage, CCV)으로 구분된다. 개회로전압은 근본적으로 음극 및 양극 재료가 가지는 깃스에너지 차이에 의한 것으로서 일반적으로 아래와 같은 Nernst equation(네른스트 방정식)으로 계산이 된다.

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/nF \quad (4)$$

E. J. Cairns [14]는 Li-Si/LiCl-KCl/FeS₂ 시스템의 열전지에서 방전 단계에 따른 활성화 전위를 계산하여 제1곡선에서는 E=2.04 V, 제2곡선에서는 E=1.9 V, 제3곡선에서는 E=1.9~1.62 V인 것으로 보고 하였다. 그림 4에서의 OCV는 대략 1.91 V 정도로 측정되었는데 이론값과는 0.1V 정도의 차이가 나는 것으로 보인다.

제1구간에서 Li의 비에너지 용량은 1,747 As·g⁻¹으

로 알려져 있는데 그림 4의 제1구간이 끝나는 구간에서의 실제 실험 용량 값은 대략 1,580 As·g⁻¹인 것으로 측정되었다. 이론값에 비하여 실제 방전시의 실험 용량이 적은 것을 알 수 있다. 이를 통하여 Li-Si 화합물에서 제1구간 방전 동안 Li의 사용량이 100%가 되지 못했다는 것을 알 수 있다.

또한 총 6회 방전시험에서 그 결과가 상당히 재현성 있게 측정이 되었음을 알 수 있다. 이는 단전지 제작 및 특성평가의 수행이 성공적으로 이루어졌다는 것을 의미한다.

3.3 NiS₂ 양극적용 단전지 성능평가

앞의 조건과 일치한 상태에서 이번에는 FeS₂ 대신 NiS₂를 양극 재료로 사용하여 단전지의 제작 및 성능평가를 수행하였다. 그림 5에 NiS₂ 양극을 사용하여 제작한 단전지의 성능평가 결과를 나타내었다.

NiS₂를 적용한 단전지의 OCV는 1.89 V로 측정되었다. 이는 FeS₂의 경우보다 0.02 V 정도 작은 값으로써 NiS₂ 재료 자체가 가지는 활성화준위에 의한 것으로 판단된다. 제1구간이 끝나는 지점에서의 용량은 1,530 As·g⁻¹인 것으로 측정되었다. 이는 FeS₂의 경우보다는 작은 값으로써 NiS₂를 적용한 단전지의 경우 제1구간에서 Li의 사용량이 더 작아졌다는 것을 의미한다. 또한 제2구간에서 전압이 제1구간에서와 같이 완만하게 감소하였다. FeS₂를 적용한 단전지의 경우에서는 제2구간에서 전압이 급격하게 떨어졌으나 NiS₂를 적용한

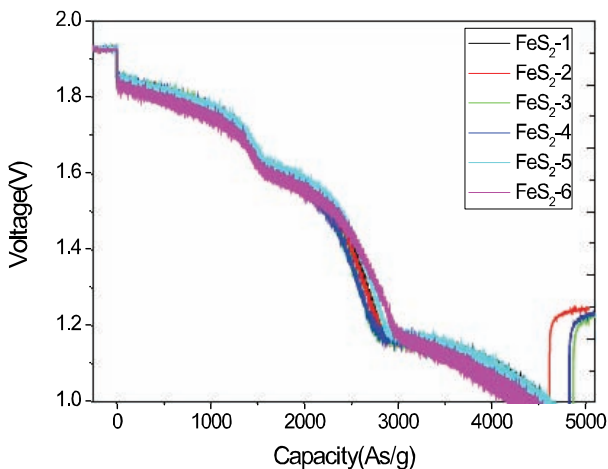


Fig. 4. Discharge characteristics of single cells with FeS₂ cathode.

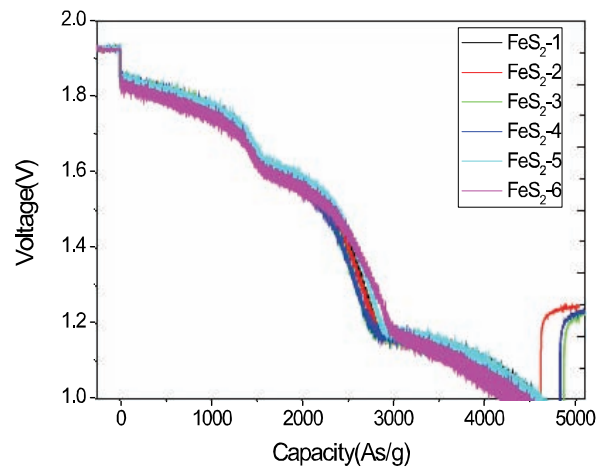


Fig. 5. Discharge characteristics of single cells with NiS₂ cathode.

단전지에서는 제2구간에서의 전압이 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

3.4 CoS₂ 양극적용 단전지 성능평가

CoS₂를 적용한 단전지의 OCV는 1.85 V로 측정되었다. 이는 FeS₂의 경우보다 0.06 V 정도 작은 값으로써 CoS₂ 재료 자체가 가지는 활성화준위에 의한 것으로 판단된다. 제1구간이 끝나는 지점에서의 용량은 1,525 As·g⁻¹인 것으로 측정되었다. 이는 FeS₂의 경우보다 작은 값으로써 CoS₂를 적용한 단전지의 경우 제1구간에서 Li의 사용량이 더 작아졌다는 것을 의미한다. 또한 제2구간에서 FeS₂를 적용한 단전지의 경우와 같이 전압이 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

3.5 MS₂ 양극적용 단전지 성능평가 비교

그림 7에 양극 3종을 적용한 단전지의 방전성능평가를 비교하여 나타내었다. FeS₂, CoS₂, NiS₂의 결과를 각각 검정색, 붉은색, 파란색으로 나타내었으며 총 내부저항을 네모(■), 동그라미(●), 세모(▲)으로 표기하였다.

Fujiwara [15]는 펄스전류 인가 시 내부저항을 아래의 식을 이용하여 측정하였다.

$$R_t = (V_{oc} - V_{cc}) / I \quad (5)$$

R_t는 전체저항(total polarization), V_{oc}는 개회로 전

압, V_{cc}는 폐회로전압, I는 인가전류이다. FeS₂, CoS₂, NiS₂를 적용한 단전지의 OCV는 각각 1.92 V, 1.85 V, 1.89 V로 측정되었다. 또한 CoS₂를 적용한 단전지의 경우에는 전류를 인가하기 전에 전위가 조금씩 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 자가 방전(self discharge)에 의한 것으로 보인다. 방전초기의 전위는 FeS₂의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으나 제2곡선에서 전위가 급격하게 떨어짐으로 인하여 제3곡선에서는 양극3종의 경우 모두 전위가 비슷하게 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 제1곡선이 끝나는 지점의 용량은 양극3종 모두 비슷한 것으로 확인되었다. 이는 음극부족시스템으로 설계된 전지의 경우 음극 활물질의 양에 따라서 제1곡선이 끝나는 시점에서의 방전용량이 결정되기 때문인 것으로 해석된다.

양극3종을 적용한 단전지의 방전 시 내부저항을 오른쪽에 표기하였다. 방전 초기에는 FeS₂를 적용한 단전지의 내부저항이 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 제1곡선 구간에서의 내부저항은 NiS₂ → CoS₂ → FeS₂의 순서로 그 크기가 크게 측정되었다. 이는 제1곡선에서 생성되는 Z-phase에 의한 것으로 해석된다. 제2곡선 구간에서는 CoS₂를 적용한 단전지의 내부저항이 가장 크게 측정되었다. 특히, 방전용량이 2,000 As·g⁻¹이 넘어서는 순간에 내부저항이 급격하게 증가하는 현상이 있음을 확인할 수 있었다. 방전 말기 제3곡선 구간에서의 내부저항은 FeS₂ → NiS₂ → CoS₂의 순서로 그 크기가 크게 측정되었다. 전체적으로 보아 NiS₂를 적용한 단전의 경우 내부저항이 가장 작은 것

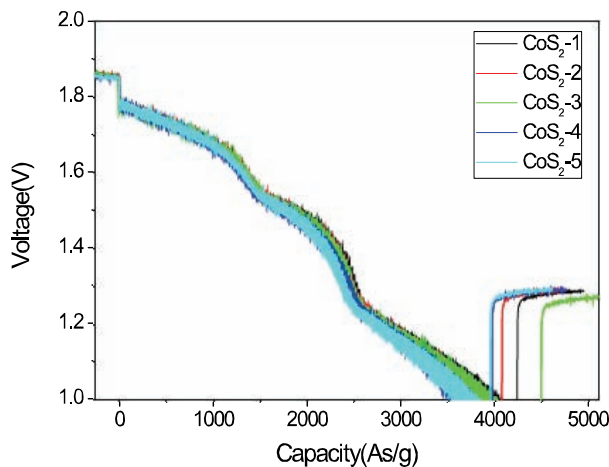


Fig. 6. Discharge characteristics of single cells with CoS₂ cathode.

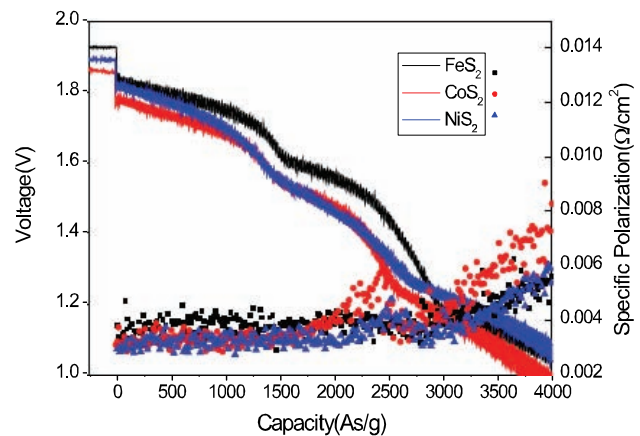


Fig. 7. Discharge characteristics of single cells with MS₂ cathodes. Left and right are voltage and specific polarization respectively.

을 확인할 수 있었다. 결론적으로 NiS₂ 양극 재료는 FeS₂와 비교하였을 때 성능의 차이가 크지 않아 FeS₂를 대체할 수 있는 후보물질로 판단된다.

4. 결론

이번 연구에서는 양극분말의 종류(MS₂, M=Fe, Co, Ni)에 따른 열전지용 단전지의 방전특성을 분석하였다. 양극 3종만 달리하여 열전지용 단전지를 음극 부족시스템으로 설계하였다. 그 결과 양극 재료의 열적특성, 활성화준위 특성에 따른 방전성능의 차이를 재현성 있게 확인할 수 있었다. 그 결과는 다음과 같다.

첫째, 개회로전압은 FeS₂를 적용한 단전지가 가장 높았으며 NiS₂, CoS₂의 순서로 낮아졌다. 둘째, 제1곡선에서 FeS₂를 적용한 단전지의 전위가 가장 높았으며 내부저항은 가장 낮았다. 셋째, 제2곡선에서 FeS₂ 및 CoS₂를 적용한 단전지의 전위가 급격하게 떨어지는 현상을 확인하였으나 NiS₂를 적용한 단전지는 완만하게 감소하였다. CoS₂의 경우 제2곡선이 끝나는 무렵 내부저항이 순간적으로 급격하게 증가하는 현상을 확인할 수 있었다. 넷째, 제3곡선에서 CoS₂를 적용한 단전지의 전위가 가장 낮았으며 내부저항은 가장 크게 증가하였다. 결론적으로 NiS₂를 적용한 단전지는 FeS₂를 적용한 단전지에 비해 성능의 차이가 크지 않은 것으로 보아 NiS₂는 FeS₂를 특성적 측면 및 응용적 측면 모두에서 대체할 수 있는 양극 재료로 평가되었다.

REFERENCES

- [1] H. Cheong, S. Kang, J. Kim, and S. Cho, *J. Ceram. Process. Res.*, **13**, 198 (2012).
- [2] H. Cheong, S. Ha, and Y. Choi, *J. Ceram. Process. Res.*, **13**, 308 (2012).
- [3] D. Linden, *Handbook of Batteries*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1985).
- [4] R. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **161**, 1443 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [5] P. Masset and R. Guidotti, *J. Power Sources*, **164**, 397 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>]
- [6] R. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **183**, 388 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.090>]
- [7] P. Masset and R. Guidotti, *J. Power Sources*, **177**, 595 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>]
- [8] 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)]
- [9] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, and Q. C. Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **149** A1499 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1513558>]
- [10] J. M. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 399 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.6.399>]
- [11] P. J. Masset and R. A. Guidotti, *J. Power Sources*, **178**, 456 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>]
- [12] G. Swift, C. Lamb, and J. Ferraro, **U. S. Patent 8652674 B2**, February, 2014.
- [13] Y. Choi, S. Cho, and Y. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3584 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.052>]
- [14] E. J. Cairns, *High-Temperature Lithium Batteries* (Wiley Interscience, New York, 1983).
- [15] S. Fujiwara, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Power Sources*, **196**, 4012 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>]
- [16] Y. Choi, H. R. Yu, and H. W. Cheong, *J. Power Sources*, **276**, 102 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.103>]