열전지 양극용 FeS_2 분말의 성형성에 미치는 Li_2O 첨가 및 열처리의 효과

류성수 · 이원진 · 김성원 · 정해원^a · 조성백^a · 강승호^a · 이성민*

한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹팀, ^a국방과학연구소 국방신기술본부

Effects of Li_2O Addition and Heat-Treatment on Formability of FeS_2 Powder for Cathode of Thermal Battery

Sung-Soo Ryu, Won-Jin Lee, Seongwon Kim, Hae-Won Cheong^a,
Sung-Baek Cho^a, Seung-Ho Kang^a, and Sung-Min Lee*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^aAgency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 2, 2014; Revised June 10, 2014; Accepted June 18, 2014)

Abstract FeS_2 has been widely used for cathode materials in thermal battery because of its high stability and current capability at high operation temperature. Salts such as a LiCl-KCl were added as a binder for improving electrical performance and formability of FeS_2 cathode powder. In this study, the effects of the addition of Li_2O in LiCl-KCl binder on the formability of FeS_2 powder compact were investigated. With the increasing amount of Li_2O addition to LiCl-KCl binder salts, the strength of the pressed compacts increased considerably when the powder mixture were pre-heat-treated above 350°C . The heat-treatment resulted in promoting the coating coverage of FeS_2 particles by the salts as Li_2O was added. The observed coating as Li_2O addition might be attributed to the enhanced wettability of the salt rather than its reduced melting temperature. The high strength of compacts by the Li_2O addition and pre-heat-treatment could improve the formability of FeS_2 raw materials.

Keywords: Thermal Battery, Cathode, FeS_2 , Salts Binder, Formability

1. 서 론

열전지(thermal battery)는 1차전지의 일종으로서 넓은 작동온도 범위를 갖고 있고, 10년 이상 장기간 보관이 가능하며 짧은 활성화 시간을 갖는 특성으로 인하여 군사용으로 활용이 확대되고 있다. 이러한 열전지는 Li-Si 와 같은 리튬계 합금으로 구성된 anode와 FeS_2 로 구성된 cathode, 그리고 electrolyte(전해질)로 구성되어 있으며, 열전지의 가동을 위해 충분한 작동온도를 제공하여 주는 열원이 포함되어 있다[1-5]. 열전지로 사용되는 cathode는 안정적인 전지 동작을 위하여 Li 이온 전도성을 가지는 전해질염을 약 25 wt% 포함하여 제조된다. 전해질 염은 통상

LiCl-KCl 의 공융점의 조성으로 선택되는데 cathode내의 Li 이온의 전도를 돕는 전해질로서의 역할을 한다[1-3].

열전지 소재는 일반적으로 분말을 성형다이(compaction die)에서 압축성형하여 디스크 형태의 펠렛으로 제조한다. 열전지는 그림 1에서 보이듯이 바깥쪽의 전류수집판(current collector)사이에 매우 얇은 anode, 전해질, cathode를 적층하여 제조된다. 통상 두께 0.5 mm 전후, 직경 50 mm 이상으로 두께 대비 직경의 비(중횡비)가 100 이상의 얇은 성형체가 주로 사용된다. 이러한 성형체는 일반적인 성형다이를 사용하는 프레스로부터 탈형될 때 파손될 가능성이 매우 높다. 특히 cathode의 경우 열전지를 500°C 이상에서 동작시킬 때 입자크기가 작으면 내부저항이 크

*Corresponding Author : Sung-Min Lee, TEL: +82-31-645-1441, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: smlee@kicet.re.kr

Fig. 1. Schematic illustrations for thermal battery [6].

게 증가하는 문제가 있어 십 μm 이상의 평균 크기를 가지는 FeS_2 입자를 사용하여야 한다[6]. 따라서 cathode의 전체 두께가 약 500 μm 정도인 점을 감안하면 분말충진의 불균일 등 다양한 원인으로 성형체의 파손 위험이 매우 높음을 유추할 수 있다. 일반적으로 성형체의 파손은 성형과정에서 압력이 제거됨에 따라 발생하는 시험편의 길이변화 즉 스프링백과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다[7]. 특히 다양한 원인에 따른 위치에 따라 스프링백의 차이는 시험편에 응력을 발생시키고 시험편을 파손시키게 된다[7]. 이를 억제하기 위하여 시험편은 스프링백이 낮아야 할 뿐 아니라 충분한 강도를 가져야 하는데 분말성형체의 경우 강도는 분말사이의 결합력과 밀접한 관련이 있을 개연성이 높다.

본 연구에서는 분말 압축성형으로 제조되는 FeS_2 cathode의 성형성에 미치는 바인더 염의 조성과 열처리의 영향을 고찰하였다. 특히 cathode 분말의 주원료인 FeS_2 의 바인더로 사용되는 LiCl-KCl 공융염에 첨가된 Li_2O 의 함량의 영향을 고찰하였다. 먼저 Li_2O 가 첨가된 염을 FeS_2 와 혼합한 후 열처리를 한 분말의 형상을 관찰하였다. 또한 일반적인 압축성형으로 성형한 후 밀도, 스프링백, 압축강도와 같은 성형 특성을 조사하고 분말의 미세구조와의 상관성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 cathode의 원료로는 크게 FeS_2 ($d_{50}=14.3 \mu\text{m}$)와 LiCl-KCl의 공융조성의 염(salt)을 사용하였다.

LiCl-KCl 염을 제조하기 위하여 먼저 LiCl과 KCl 염을 공융조성인 58:42로 칭량하고 여기에 용융염의 지나친 흐름성을 억제하기 위하여 MgO (99.9%, Scora)분말을 첨가한 후 마노유발을 사용하여 혼합하고 450°C에서 3시간 Ar 분위기에서 용융하였다. 이때 Li_2O 의 함량을 추가로 전체 cathode 대비 1.5, 3.0 wt% 첨가되도록 분말을 별도로 혼합하고 용융하여 Li_2O 가 포함된 바인더 염을 제조하였다. 용융된 분말을 불밀을 이용하여 분쇄하고 100 메쉬의 체로 체가름하여 바인더 분말을 제조하였다. 제조된 LiCl-KCl 바인더염과 FeS_2 를 25:75 무게비로 불밀을 이용하여 혼합하여 cathode 분말을 준비하였다. 준비된 분말의 성형성을 350~450°C에서의 열처리 유무에 따라 평가하였다. 출발원료를 제조하는 모든 공정은 상대습도가 2% 이내로 조정되는 드라이룸내에서 진행되었다.

열전지 분말입자들의 성분 및 분포를 관찰하기 위하여 전계방출형 전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, Japan)으로 이미지를 관찰하였고, SEM-EDS(energy dispersive spectroscopy) 성분분석을 실시하였다. 일반적인 전자현미경(Topcon, SM-300, Japan)도 사용되었다. Cathode는 전도성이 있으므로 별도의 코팅 절차 없이 전자현미경에서 관찰될 수 있었다. 특히 cathode내의 바인더 염이 공기중의 수분과 반응하는 것을 방지하기 위하여 시험편의 샘플링을 상대습도가 10% 이내로 유지되는 별도의 드라이룸 내에서 실시하였고, 준비된 시험편을 시료통에 담고 공기를 제거한 뒤 밀봉하였다. 드라이룸 외부에서 밀봉된 시험편을 꺼내어 SEM 홀더에 장착하고 다시 진공을 확보하는데 10초 이내로 소요되었다. 또한 온도에 따른 분말 성형체의 수축을 측정하기 위하여 드라이룸에서 3000 kgf/cm^2 의 압력으로 cathode를 성형하고 이를 직경 5 mm, 길이 10 mm의 원통형 시험편으로 가공하였다. 이후 가공된 시험편을 딜라토미터(Linseis, L76, Germany)를 사용하여 온도에 따른 길이의 변화를 측정하였다.

제조된 분말을 직경 14 mm의 몰드에 2 g씩 넣고 각각 2500, 3000, 3500 kgf/cm^2 의 압력으로 가압한 후 15 초를 유지하고 압력을 제거하여 디스크 시험편을 제작하였다. 이때, 사용된 장비는 10 톤짜리 기계식 압축 강도 시험기였다. 성형한 시험편을 소수점 넷째 자리 저울로 정확하게 질량을 측정하고 마이크로미터를 사용하여 직경과 두께를 각각 $\pm 5 \mu\text{m}$ 정도의 정확도로 측정하여 성형체의 밀도 및 스프링백을 측정하였다. 스프링백 계산을 위한 기준으로 성형에 사용한 몰드의 내경을 이용하였으며, 아래의 식(1)에 의해 측정하였다.

$$\text{Spring-back (\%)} = (d-D)/D \times 100 \quad (1)$$

여기서 몰드의 내경 D 를 정확히 측정하기 위하여 3차원

측정기를 사용하였고 마이크로미터로 측정된 성형체의 직경을 d 로 나타내었다. 시험편의 상대적인 강도를 측정하기 위하여 압축강도 지그위에 디스크 시험편을 세로로 세우고 5 mm/min의 속도로 상부지그를 하강시켜 시험편의 파괴에 필요한 최대하중을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

LiCl-KCl 바인더염에 첨가된 Li_2O 가 FeS_2 분말의 입자 형상에 미치는 효과를 조사하였다. 그림 2는 Li_2O 가 0.0, 1.5, 3.0 wt% 첨가된 원료를 LiCl-KCl 의 공융점[8] 350°C 보다 훨씬 높아 바인더의 용융이 완전히 일어날 것으로 추정되는 450°C 에서 열처리하였을 경우 입자 형상의 변화를 보여주고 있다. Li_2O 가 첨가되지 않은 경우 FeS_2 입자의 각진 형태가 대부분 남아있고 바인더의 완전한 용융에도 불구하고 바인더와 FeS_2 입자사이의 융착이 거의 일어나지 않은 것을 보여준다(그림 2(a)). 이와 비교하여 바인

더에 Li_2O 가 1.5 wt% 첨가됨에 따라 FeS_2 와의 융착이 쉽게 관찰되었다. Li_2O 가 3.0 wt% 첨가되면 초기 FeS_2 입자의 형태를 구분하기 어려울 만큼 표면이 코팅된 것을 볼 수 있다. 이는 Li_2O 첨가에 따라 바인더 염에 의한 젖음성이 크게 향상된 것으로 보인다. 이러한 현상은 그림 2에서 보인 450°C 열처리조건에서 뿐만 아니라 이보다 낮은 $350, 375, 400, 425^\circ\text{C}$ 열처리 조건에서도 관찰되었다. 특히 공융점온도인 350°C 에서 열처리한 분말의 경우에도 그림 3에서와 같이 Li_2O 의 첨가에 따른 바인더염의 젖음성의 향상을 관찰할 수 있었다. 그러나 Li_2O 를 사용하지 않은 경우 열처리한 모든 온도에서 바인더에 의한 FeS_2 입자의 젖음성을 관찰할 수 없었다.

Li_2O 의 첨가 유무에 따른 젖음성이 바인더 용융온도를 크게 변화시켰는지를 확인하기 위하여 첨가유무에 따라 온도에 따른 변형을 dilatometer를 이용하여 측정하였다(그림 4). Li_2O 의 첨가에 상관없이 290°C 부근에서부터 급격히 수축이 일어나는 것이 관찰되었다. 이는 290°C 부근

Fig. 2. SEM micrographs of FeS_2 cathode powders after heat-treatment at 450°C with different Li_2O contents; (a) 0.0 wt%, (b) 1.5 wt% and (c) 3.0 wt%.

Fig. 3. SEM micrographs of FeS_2 cathode powders after heat-treatment at 350°C with different Li_2O contents; (a) 0.0 wt%, (b) 1.5 wt% and (c) 3.0 wt%.

에서 바인더의 연화가 급격히 일어남을 뜻하며 1.5 wt% 정도의 Li_2O 의 첨가로는 바인더의 소결성 혹은 관련된 용융성이 크게 바뀌지 않았다는 것을 의미한다. 따라서 Li_2O 의 첨가됨에 따라 용융온도가 크게 낮아졌다기 보다는 용융된 바인더의 FeS_2 입자에 대한 젖음성이 개선된 것으로 볼 수 있다. 이것은 Li_2O 의 첨가하지 않은 경우 열처리 온도가 350°C 에서 450°C 로 증가하여 바인더의 용융성이 충분히 주어졌음에도 불구하고 FeS_2 입자가 대부분 코팅되지 않았다는 사실과도 일치한다.

그림 5는 Li_2O 의 첨가량이 1.5 wt% 일 때 400°C 에서 열처리한 경우의 ED 결과를 보여주고 있다. 반사전자이미지 상에서 밝은 부분은 원자량이 무거운 원소를 포함한 FeS_2 이고 어두운 부분은 염에 해당된다. 일부 바인더 용융염에 코팅되지 않은 cathode 입자를 EDX로 성분분석하면 FeS_2 가 그대로 안정적으로 존재함을 보여준다. 또한 코팅된 부분의 성분분석 결과는 바인더에 포함된 Cl 을 주로 포함한 것을 보아 염이 산화되지 않고 FeS_2 입자를 코팅한 것으로 추정된다.

Li_2O 첨가와 열처리에 따른 FeS_2 입자 형상의 변화는 cathode의 성형성에 큰 영향을 주었다. 그림 6(a)는 3000

kgf/cm^2 의; 압력으로 성형한 성형체의 분말 열처리 온도에 따른 스프링백의 변화를 보여준다. 전체적으로 Li_2O 의 함량이 3.0 wt%인 경우 미세하게 스프링백이 줄어드는 것으로 볼 수 있으나 1.5 wt%의 첨가량인 경우에는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 성형체의 파괴하중은 그림 6(b)에서 보이듯이 Li_2O 의 함량에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 Li_2O 의 첨가가 스프링백 보다는 입자와 입자사이의 결합력을 크게 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

스프링백(spring back)은 성형과정 중 압력에 의한 치밀화 단계에서 축적된 탄성에너지가 압력이 제거될 때 성형체의 팽창으로 나타나는 현상이다[7]. 통상 성형에 사용하는 다이의 내경과 비교하여 성형된 시험편의 크기가 얼마나 증가하였는지를 측정하여 스프링백을 구하는데 일반적인 세라믹 분말 성형체의 경우 0.5-1.0% 정도의 값을 가지고 있고 원활한 성형을 위하여서는 0.7% 이하가 되는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[7]. Cathode의 경우 스프링백은 약 0.4% 전후로서 일반적인 세라믹분말과 비교하면 크기 않으나 두께와 비교하여 시험편의 직경이 약 100 배 즉 시험편의 종횡비가 약 100 정도로서 성형 후 파손의

Fig. 4. Dilatation of FeS₂ cathode powder compacts without (a) and with (b) 1.5 wt% Li₂O.

Fig. 5. EDX analysis of cathode powders with Li₂O of 1.5 wt%, which was heat-treated at 400°C.

Fig. 6. Variations of (a) springback and (b) compressive load for fracture as a function of heat-treatment temperature for FeS₂ cathode powder compacts with different Li₂O contents.

위험이 높다고 할 수 있다. 예를 들어 일반적인 소형 열전지의 크기인 직경 55 mm의 경우 0.4%의 스프링백은 탈형과정에서 직경방향으로 0.22 mm 정도의 팽창을 가져온다. 따라서 시험편이 성형몰드를 빠져나오는 시점이 위치별로 조금이라도 다르면 시험편의 굽힘이 발생할 가능성이 높고 인장응력이 발생하게 된다. 따라서 스프링백에 따른 시험편의 파손을 억제하려면 시험편의 강도가 높을수록 성형성이 높다는 것을 알 수 있다. 그림 6(b)에서 보듯이 Li₂O의 첨가는 스프링백보다는 시험편의 강도 증가에 매우 큰 영향을 준다. 따라서 Li₂O가 첨가될수록 성형성이 매우 높아진다고 할 수 있다.

성형밀도 또한 성형성에 영향을 줄 가능성이 있다. 그림 7은 Li₂O의 함량에 따라 성형압력에 따른 밀도의 변화를 보여주고 있다. Li₂O의 첨가량이 증가할수록 성형 후 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리에 따라 코팅된 염이 입자의 표면을 매우 불규칙하게 만들어 성형시

Fig. 7. Variations of densities of cathode as a function of compacting pressure from the powders with different Li_2O contents, which was heat-treated at 450°C .

충진을 방해하고 열처리에 따른 미분의 양이 감소되어 큰 입자사이의 공극을 효과적으로 채우지 못하였기 때문에 이해할 수 있다. 만약 분말의 표면상태가 동일하다면 밀도가 높을수록 성형체의 강도가 증가하는 것이 일반적이다. 그러나 cathode의 경우 Li_2O 가 첨가됨에 따라 성형 밀도가 감소하였음에도 그림 6(b)의 결과에서 보듯이 강도는 크게 증가하였다. 따라서 성형밀도가 감소하는 부정적 효과에도 불구하고 Li_2O 의 첨가가 FeS_2 분말의 표면을 효과적으로 코팅하고 성형과정에서 FeS_2 사이의 결합력을 크게 향상시켜 성형성을 향상시키는 역할을 함을 예상할 수 있다.

4. 결 론

열전지의 cathode의 성형성을 개선하기 위해 FeS_2 분말에 첨가되는 바인더 염의 조성변화와 열처리의 효과를 연구하였다. Li_2O 가 첨가된 LiCl-KCl 바인더염을 사용하는 경우 350°C 이상의 열처리 온도에서 FeS_2 입자 표면에 바인더 염이 코팅되는 것이 관찰되었다. 바인더 염에 의한 코팅은 열처리온도보다는 Li_2O 의 함량에 크게 의존하였다. Li_2O 의 함량에 따라 분말압축 성형된 cathode의 스프링백의 변화는 미미하였으나 강도는 크게 증가하였다. 강도의 증가는 바인더염의 젖음성이 Li_2O 에 의하여 크게 증가하고 압축성형과정중에 FeS_2 입자 사이의 결합력이 크게 증가한 것이 원인으로 판단되었다.

참고문헌

- [1] R. A. Guidotti and P. J. Masset: J. Power Sources, **161** (2006) 1443.
- [2] P. J. Masset and R. A. Guidotti: J. Power Sources, **177** (2008) 595.
- [3] R. A. Guidotti and P. J. Masset: J. Power Sources, **183** (2008) 388.
- [4] 정해원: 전기전자재료, **22** (2009) 24.
- [5] 정해원, 김종명, 조성백, 강승호, 지현진, 정광일, 박상희, 이성민: 재료마당, **19** (2006) 14.
- [6] 최유송, 유혜련, 정해원, 조성백, 이영석: Appl. Chem. Eng., **25** (2014) 161.
- [7] J. S. Reeds: Principle of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York (1995).
- [8] D. Linden: Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York (1994).