

상변화 물질을 이용한 열전지 단열성능 향상에 관한 연구

이재인^{*,1)} · 하상현¹⁾ · 김기열¹⁾ · 정해원¹⁾ · 조성백¹⁾

¹⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Enhancement of Thermal Insulation Performance with Phase Change Material for Thermal Batteries

Jaemin Lee^{*,1)} · Sang-hyeon Ha¹⁾ · Kiyoul Kim¹⁾ · Haewon Cheong¹⁾ · Sungbaek Cho¹⁾

¹⁾ The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 25 November 2015 / Revised 5 April 2016 / Accepted 8 July 2016)

ABSTRACT

Thermal batteries are primary reserve power sources, which are activated upon the melting of eutectic electrolytes by the ignition of heat sources. Therefore, sufficient thermal insulation is absolutely needed for the stable operation of thermal batteries. Currently, excessive amount of heat sources is being used to compensate the heat loss in the cell stack along with the insertion of metal plates and thermal insulators to reserve heat at the both ends of cell stack. However, there is a possibility that the excessive heat flows into the cell stack, causing a thermal runaway at the early stage of discharge. At the same time, the internal temperature of thermal batteries cannot be maintained above the battery operating temperature at the later stage of discharge because of the insufficient insulation. Therefore, the effects of Phase Changing Material(PCM) plates were demonstrated in this study, which can replace the metal and insulating plates, to improve the thermal insulation performance and safety of thermal batteries.

Key Words : Thermal Battery(열전지), Thermal Insulation Performance(단열성능), PCM(상변화물질), Latent Heat(용융잠열)

1. 서론

열전지(thermal battery)는 평소 비활성 상태로 비축 후 필요시 열적으로 활성화되는 1차전지로 내부 화약 열원을 발화시켜 고체상태의 전해질을 녹여서 작동시

키는 전지이다^{1,2)}. 열전지는 자가방전(self-discharge)률이 매우 작아 10년 이상의 장기간을 유지보수 없이 보관할 수 있으며, 보관 및 작동온도 범위가 다른 전지에 비해 넓어서 유도무기, 어뢰, 우주발사체 등의 전원용으로 널리 사용되고 있다^{1,2)}. 열전지의 기본 성능은 음극, 양극, 전해질 등의 다양한 요소들에 의해 결정되지만, 열전지의 특성상 작동 후 전해질을 액체상태로 유지시키기 위해 내부를 고온으로 유지시켜주는

* Corresponding author, E-mail: leeji@add.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

단열성능이 매우 중요하다. 하지만, 작동시간동안 열전지의 내부온도를 전해질의 녹는점인 300-450 °C 이상으로 안정적으로 유지시키기는 쉽지 않다^[3]. 일반적으로 열전지 상·하 단열부에 과량의 열원을 적층하여 초기 온도를 1000 °C 가까이 과도하게 상승시킨 후, 열원 주변에 적층된 다수의 단열재 및 금속판을 이용하여 온도를 유지하는 방법이 사용되어 왔다^[4]. 하지만 이와 같은 방법은 작동초반 상·하 단열부의 과도한 열이 전지 적층부로 순간적으로 유입되어 열전지의 열폭주(thermal runaway)를 유발할 수 있고 작동 후반에 부족한 열용량으로 인해 내부 온도가 급속하게 떨어지는 한계가 있다. 본 논문에서는 상·하 단열부에 상변화 물질을 적용하여 열전지 내부온도를 보다 안전하고 오래 유지할 수 있는 단열방법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 설계 및 시뮬레이션

단열설계에 있어 상변화 물질은 기존 단열부에 존재하는 금속판과 같이 열을 흡수 및 유지하는 역할을 한다^[8]. 따라서 기본적으로 기존 열전지 단열부에 존재하는 금속판 대신에 상변화 물질을 대체하여 새로운 단열구조를 설계하였다. 상변화 물질은 65 wt.%의 LiCl-LiF 공용염과 용융된 공용염을 고정하기 위한 바인더로 35 wt.%의 MgO 분말을 혼합하여 제작하였다.

Table 1에 기존 열전지와 상변화물질을 적용한 열전지의 적층구조가 나타나 있다. 열전지의 단열재로는 Moorgan社의 K-shield BF paper를 사용하였고, 금속판으로는 SUS304 플레이트를, 열원으로는 Fe-KClO₄ 펠렛, 양극은 FeS₂ 펠렛, 음극은 Li(Si) 합금 펠렛, 전해질은 LiF-LiCl-LiBr 공용염 펠렛이 사용되었다^[9].

기존 단열구조의 경우 열원에서 발생하는 열을 금속판이 즉시 흡수한 후 방출하게 되는데, 금속판의 경우 온도유지구간이 없기 때문에 온도변화가 상대적으로 빠르게 발생하게 된다. 반면 상변화 물질을 이용한 단열구조의 경우 열원에서 발생하는 열의 대부분을 상변화 물질이 흡수하게 되는데 LiCl-LiF의 녹는점인 485 °C에서 상변화시 용융잠열 구간이 존재하여 온도변화가 급격하지 않고 다량의 열을 용융잠열로 흡수하게 된다. 따라서 기존 단열구조 대비 온도상승 폭을 감소시킬 수 있다. 또한 열 방출 시에도 금속판과 달리 상변화 구간이 존재하여 온도가 선형적으로 내려가지 않

고 일정시간 열전지 동작온도를 유지하면서 흡수하였던 용융잠열을 방출하게 된다. 따라서 단열부의 온도를 기존 단열구조보다 더 오래 유지할 수 있다. 이때 열원 사이에 들어 있는 금속판은 열원 자체의 온도가 너무 급속하게 변하지 않게 하는 역할을 한다.

Table 1. Schematic of the stacking layers for the conventional and PCM thermal batteries

기존 단열구조			상변화 물질을 이용한 단열구조		
순서	부품	수량	순서	부품	수량
1	단열재	6	1	단열재	6
2	금속판	5	2	상변화물질	1
			3	열원	3
3	열원	4	4	금속판	1
4	금속판	5	5	열원	3
5	단열재	5	6	상변화물질	1
			7	단열재	1
6	금속판	4	8	금속판	4
전지적층부					

단열부의 설계 후, 열전지 내부온도를 확인하기 위하여 열 및 유체의 동특성 분석에 널리 사용되는 Fluent를 이용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 시뮬레이션 시 필요한 열전지 각 부품의 열용량, 열전도도, 열량 등은 측정을 통하여 얻은 값을 사용하였으며, 상변화 물질의 녹는점, 용융잠열은 문헌 값을 이용하였다. 시뮬레이션은 실제 열전지 방전 과정을 모사하여 수행하였으며, 작동 후 2000초 동안 각 부품별 온도변화를 분석하였다. 이때 사용한 각 물성치는 Table 2의 값을 사용하였다.

Table 2. Parameters of components for simulation

순서	부품	비열 (J/kg·K)	열전도도 (W/m·K)	용융잠열 (J/g)
1	단열재	979.7	0.08	-
2	금속판	690.8	21.646	-
3	열원	745.3	21.855	-
4	상변화물질	870	1.016	484

2.2 내부온도 모사실험

기존 단열구조와 상변화 물질을 적용한 단열구조의 성능비교를 위해서 Fig. 1과 같은 시험장치를 제작하였다.

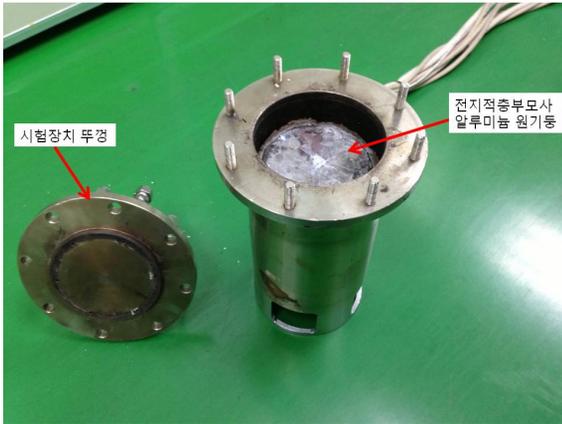


Fig. 1. Experimental devices for the measuring of internal temperature variations of the thermal batteries

Table 3. Position of Thermal Couple(TC)

기존 단열구조			상변화 물질을 이용한 단열구조		
순서	부품	온도 센서	순서	부품	온도 센서
1	단열재	-	1	단열재	-
2	금속판	TC1	2	상변화물질	TC1
3	열원	TC2	3	열원	TC2
4	금속판	TC3	4	금속판	-
5	단열재	-	5	열원	-
6	금속판	-	6	상변화물질	TC3
7	전지 적층부	TC4	7	단열재	-
			8	금속판	-
			9	전지 적층부	TC4

원통 형상의 외부 케이스는 열전지와 동일하며 내부에는 전지 적층부를 모사하기 위해 전지 적층부와 동일한 열용량을 갖는 알루미늄 원기둥 더미가 있다. 더미 내부에는 더미의 온도를 열전지 동작온도로 상승시키기 위한 카트리지 히터 4개가 삽입되어 있으며 더미

는 단열재로 감싸져 있다. 디스크 형상의 시험장치 뚜껑에는 온도 계측 및 착화기용 구멍이 6개 뚫려 있으며 뚜껑아래에는 온도측정용 열전대가 삽입된 단열부가 적층된다. 시험은 카트리지 히터를 사용하여 내부 더미의 온도를 열전지 동작 온도(450 °C)로 상승시킨 후 열전지 단열부가 적층되어 있는 뚜껑을 시험장치에 장착한다. 그 후 외부전원장치를 통해 단열부에 적층되어 있는 열원을 점화시키고 더미 내부의 히터전원을 차단한 후 4개의 온도센서를 이용하여 열전지 내부의 온도변화를 측정하였다. 이때 온도센서의 위치는 Table 3과 같다.

2.3 방전시험

기존 열전지와 상변화 물질을 적용한 열전지의 방전 성능 비교시험을 수행하였다. 열전지의 단열성능 향상을 명확하게 확인하기 위하여 저온(-32 °C)에서 저장한 열전지의 방전성능을 비교하였다. 시험은 열전지를 저온(-32 °C)의 챔버에서 10시간 이상 저장하여 열전지 내부온도를 시험온도로 조정 한 후, 챔버에서 꺼내고 5분 이내에 열전지를 동작시킨 후 방전성능을 확인하였다. 이때, 두 열전지는 직렬 17셀의 동일한 셀과 활물질 양을 가지며, 유일한 차이는 한 전지는 기존 단열구조를, 다른 전지는 상변화 물질을 적용한 단열구조를 갖는다는 것이다. 방전은 Agilent N2001 전자부하기를 사용하여 수행하였으며, 평균 3C의 방전률로 수행하였고, 식 (1)을 이용한 열전지 내부저항 변화를 통해 내부온도 변화양상을 예상하기 위하여 펄스프로파일을 사용하였다^[10]. 펄스프로파일의 한구간은 96 %의 3C, 2 %의 0C, 2 %의 6C 구성된다.

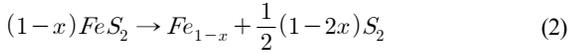
$$R_{in} = \frac{\nabla V}{\nabla I} \quad (1)$$

3. 결과 및 토의

3.1 시뮬레이션 결과

Fluent를 이용하여 열전지 단열부의 온도변화를 시뮬레이션 한 결과는 Fig. 2와 같다. 기존 단열구조의 경우 다수의 내부 열원의 순간적인 점화에 의하여 작동 초기 금속판의 온도가 877 °C까지 상승함을 알 수 있다. 이는 열전지 양극재료인 FeS₂의 분해온도인 580 °C를 훨씬 상회하는 온도이다. 따라서 상당히 높은 단열

부의 초기 온도가 열전지 셀에 전달되어 아래와 같은 양극의 분해를 유발할 수 있으며, 이때 발생하는 S₂ 가스에 의하여 음극 활물질의 성능저하도 발생하게 된다.



또한 이러한 반응은 발열반응으로서 내부온도의 지속적인 증가를 유발하게 되며, 심할 경우 열전지의 열폭주가 발생하여 열전지의 파열을 초래하게 된다. 초기에 급격하게 상승한 단열부의 내부 온도는 열전지 외부와 열전지 적층부로 열을 빼앗기면서 지속적으로 하강하여 작동 말기에는 오히려 열전지 동작온도보다 낮아지게 된다. 이는 더 이상 단열부로서 동작하지 않음을 의미하며, 열전지의 방전성능을 저하시키게 된다.

반면, 상변화 물질을 적용한 열전지의 경우, 단열부의 초기 온도가 592 °C로 기존대비 약 300 °C 가량 감소하였다. 이는 초기에 단열부에서 발생하는 과한 열량을 상변화 물질의 용융 잠열로 흡수하기 때문이다. 이와 같은 단열부의 초기 온도 저하를 통하여 초기에 발생하는 열전지 적층부의 손상을 방지하고 열전지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 Fig. 2에서와 같이 상변화 물질의 상변화 구간을 뚜렷하게 확인 할 수 있으며, 이것은 단열부의 온도저하를 일정시간 연기시켜 방전 후반부에 기존구조 대비 약 100 °C 이상 높은 온도를 유지할 수 있게 한다. 이는 곧 기존구조 대비 열전지의 방전성능 향상을 의미한다.

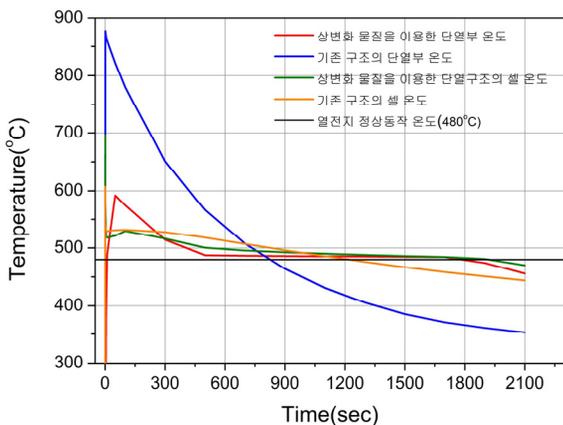


Fig. 2. Simulation results on the temperature of insulation part for the conventional and PCM-applied structures

이와 같은 상변화 물질 적용에 의한 효과는 각 구조의 셀 온도를 비교해보면 더욱 뚜렷이 알 수 있다. 작동초기에는 기존 구조의 셀 온도가 상변화 물질을 적용한 구조의 셀 온도보다 계속 높게 유지되지만 약 1000초 부근에서 두 온도는 역전이 되게 된다. 또한 기존 구조의 경우 온도가 일정한 속도로 하강하여 약 1200초에서 정상동작 온도 밑으로 떨어지지만, 상변화 물질을 적용한 단열구조의 경우 열전지 동작온도에서 상변화에 의해 장시간 온도가 유지되면서 1900초에서 정상 동작 온도 밑으로 떨어지는 것을 볼 수 있다.

3.2 내부온도 모사실험 결과

기존 단열구조의 내부온도 변화 실험 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 과란선은 단열부(TC3)의 온도변화를 나타내고, 녹색선은 전지적층부(TC4)의 온도변화를 나타낸다. 단열부의 온도가 동작 후 21초 후에 최고온도 843 °C까지 급격하게 상승하였다. 이와 같이 높은 단열부의 열은 전지적층부로 전달되어 동작 후 35초경에 전지적층부의 최고 온도가 661 °C가 되었다. 또한 전지적층부의 온도는 12초부터 118초까지 무려 108초 동안 580 °C 이상으로 유지되었다. 이와 같은 현상은 식 (2)와 같은 양극의 분해 및 음극과 S₂ 가스의 반응이 발생할 수 있는 온도로 활물질의 분해를 야기하고, 심할 경우 열폭주에 의해 열전지의 고장을 유발할 수 있다. 또한, 단열부의 초기 최고온도는 843 °C로 매우 높지만 열전지 외부 및 전지적층부로 열을 빼앗기면서 지속적으로 온도가 하강하게 되고, 결국 448초경에 단열부와 전지적층부간의 온도가 역전되게 된다. 따라서 기존 구조의 경우 448초 까지만 열전지 단열부로서 역할을 수행하게 되며, 이는 장기구동 열전지용으로 충분치 않은 시간이다.

상변화 물질을 적용한 단열구조의 내부온도 변화 실험 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 검정선은 단열부(TC3)의 온도변화를 나타내고, 붉은선은 전지적층부(TC4)의 온도변화를 나타낸다. 단열부의 온도는 작동 후 46초경에 682 °C의 최고온도가 되었다. 이는 기존 단열구조 대비 161 °C 가량 내려간 온도로 셀스택에 미치는 영향이 미미한 수준이다. 이를 반영하듯이 셀스택의 최고온도는 작동 후 56초 경에 586 °C로 이는 기존구조 대비 75 °C 정도 내려간 온도이며 양극의 분해온도에 6 °C 높은 온도이다. 또한 580 °C를 넘은 기간은 32초에서 76초까지로 44초 동안이며, 이는 기존 구조의 108초의 40 % 수준이다.

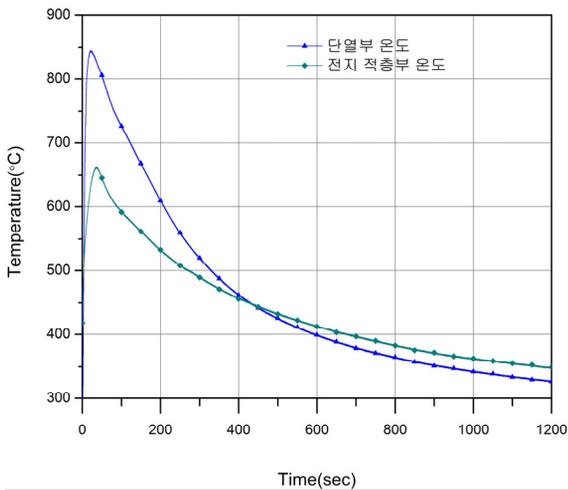


Fig. 3. The inner temperature variation of the conventional thermal battery

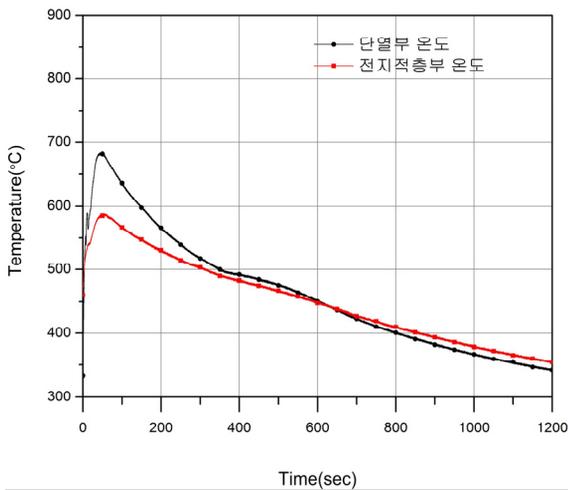


Fig. 4. The inner temperature variation of the PCM thermal battery

이와 같은 현상은 앞서 시뮬레이션에서 확인하였듯이, 상변화 물질이 고체에서 액체로 상이 바뀌면서 용융잠열로 단열부의 과도한 열량을 흡수하였기 때문이다. 이러한 실험 결과를 통하여 상변화 물질을 이용한 단열구조의 적용을 통하여 열전지의 작동초기 안전성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 4에서와 같이 350초부터 530초까지 단열부의 온도감소 속도가 줄어드는 상변화물질의 상변화 구간이 뚜렷하게 나타났다. 이와 같은 온도하강의 지연에 의해 단열

부의 온도는 무려 635초 동안 전지적층부의 온도보다 높게 유지되어 단열부로서 역할을 할 수 있다. 이는 기존단열구조에 비해 약 1.5배 이상 길어진 시간으로 상변화물질을 이용한 단열부의 적용을 통하여 열전지의 단열성능을 크게 향상시킬 수 있음을 의미한다. 하지만 시뮬레이션 결과 대비 실험 결과에서 단열부의 최고 온도가 약 100 °C 상승하고 온도 유지시간 역시 시뮬레이션 결과 대비 짧음을 알 수 있다. 이러한 원인은 시뮬레이션은 순수한 LiCl-LiF의 물성치를 사용하여 수행하였지만, 실제 실험에서는 LiCl-LiF에 바인더로 MgO를 혼합하였으며, 시뮬레이션시 열전지 외부로 방출되는 열량이 정확하게 고려되지 않았기 때문으로 판단된다.

3.3 방전시험 결과

저온에서 두 열전지를 방전한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 파란선이 기존 열전지를 나타내고, 붉은색이 상변화물질을 이용한 열전지를 나타낸다.

방전 초반에는 기존 열전지가 상변화 물질을 이용한 열전지에 비하여 약 0.2 V 정도 높은 전압을 갖는다. 또한 이를 반영하듯이 내부 저항 역시 상변화 물질을 이용한 열전지가 기존 열전지에 비하여 약 0.02 ~ 0.05 Ω(12~25 %) 정도 높다. 일반적으로 열전지 내부온도가 높을수록 내부저항은 낮아지고, 폐회로 전압 역시 IR 전압강하 값이 줄어들어 높아지게 되기 때문에, 방전 초기에 기존 열전지의 내부온도가 상변화 공용염을 이용한 열전지의 내부온도보다 높음을 알 수 있다. 이는 시뮬레이션과 실험을 통하여 확인하였듯이 기존 열전지의 경우 방전초기 단열부에서 발생하는 과량의 열이 셀스택으로 유입되는 반면, 상변화 공용염을 이용한 열전지의 경우 과량의 열을 상변화 공용염의 용융잠열로 흡수하여 전지적층부로 유입을 방지하기 때문이다. 기존 열전지와 같이 방전초기 전지적층부로 주입되는 과도한 열은 양극의 분해 및 음극의 기생반응을 유발하게 되어 활물질을 저감시키고 열전지의 성능저하를 유발하게 된다. 이는 Fig. 5에서와 같이 상변화 공용염을 이용한 열전지의 경우 1st plateau가 15.68 As/g까지 지속되는 반면, 기존 열전지의 경우 14.26 As/g까지 밖에 유지되지 않는 것을 통하여 확인할 수 있다.

방전초기에 보다 낮게 유지되던 상변화 공용염을 이용한 열전지의 전압은 12.63 As/g에서 기존 열전지를 역전하게 된다. 또한 이를 반영하듯이 방전초기에는 보다 높게 유지되던 상변화 공용염을 이용한 열전

지 내부저항 역시 13.69 As/g에서 기존 열전지 내부저항보다 낮아지게 된다. 이를 통하여 방전 초기에 보다 낮은 내부온도를 갖는 상변화 공용염을 이용한 열전지가 상변화 공용염의 용융잠열 방출로 인하여 내부온도를 보다 오래 유지할 수 있고, 12.63 ~ 13.69 As/g 부근에서 기존 열전지의 내부온도보다 높은 내부온도를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에서와 같이 2차 반응에 의한 2nd plateau가 뚜렷히 확인되는 상변화 공용염을 이용한 열전지와는 달리, 기존 열전지의 경우 낮은 내부온도에 의하여 2차 반응이 거의 발생하지 않고 2nd plateau가 없이 전압이 지속적으로 떨어짐을 볼 수 있다.

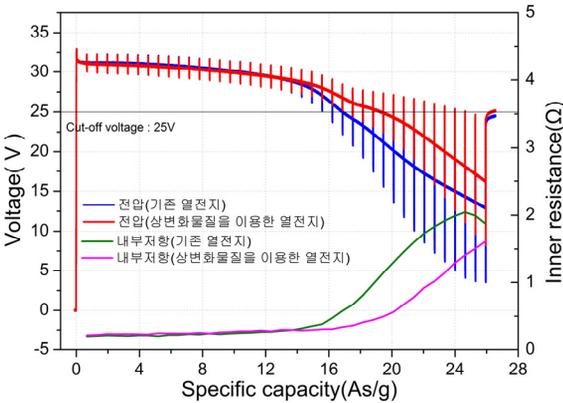


Fig. 5. Voltage and inner resistance profile of the conventional and the PCM thermal batteries

이와 같이 PCM 단열구조의 적용을 통하여 방전 초기 활물질 분해를 방지하고, 단열성능을 향상시켜 25 V cut off 전압 기준으로 16.87 As/g의 방전성능을 갖는 기존 열전지에 비하여, 상변화 공용염을 이용한 열전지는 19.3 As/g로 약 14.4 % 방전성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

이번 연구에서 열전지의 단열부에 상변화 물질의 적용을 통하여 열전지의 단열성능, 안정성, 그리고 에너지밀도를 향상시킬 수 있음을 보았다. 기존의 금속 판을 대신할 상변화 물질은 LiCl-LiF 공용염과 MgO 바인더의 혼합을 통하여 제작하였다. 시뮬레이션을 통

하여 상변화 물질을 이용한 단열부의 단열성능 및 안정성이 기존 단열구조에 비하여 우수함을 확인하였으며, 이와 같은 시뮬레이션 결과는 열전지 내부온도 모사실험을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 최종적으로 저온(-32 °C) 저장된 기존 및 상변화 공용염을 이용한 열전지의 방전시험을 통하여 상변화 공용염을 이용한 열전지가 성능 및 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다. 상변화 공용염 열전지의 1st plateau는 기존구조 대비 1.42 As/g 만큼 오래 유지되었으며, 25 V cut off 전압 기준으로 전지용량도 16.87 As/g의 기존 열전지 대비 2.42As/g, 약 14.4 % 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과들로 상변화 공용염을 이용한 단열기술이 열전지의 안정성, 작동시간, 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

References

- [1] R. A. Guidotti, P. Masset, "Thermally Activated Battery Technology: Part I : An Overview," Journal of Power Sources, Vol. 161, pp. 1443-1449, 2006.
- [2] David Linden, Thomas B. Reddy, "Handbook of Batteries 3rd Edition," McGraw-Hill, USA, p. 21.1, 2002.
- [3] P. J. Masset, R. A. Guidotti, "Thermally Activated Battery Technology: Part II: Molten Salt Electrolytes," Journal of Power Sources, Vol. 164, pp. 397-414, 2007.
- [4] R. Schieck, A. Hartmann, S. Fiechter, R. Konenkamp, H. Wetzel, "Electrical Properties of Natural and Synthetic Pyrite(FeS₂) Crystals," Journal of Material Research, Vol. 5, Issue 7, pp. 1567-1572, 1990.
- [5] Y. Hong, B. Fegley Jr, "The Kinetics and Mechanism of Pyrite Thermal Decomposition," Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische chemie, Vol. 101, Issue 12, pp. 1870-1881, 1997.
- [6] J. P. Pemsler, R. K. F. Lam, J. K. Litchfield, S. Dallek, B. F. Larrick, B. C. Beard, "Discharge Behavior and Thermal Stability of Synthetic FeS₂ Cathode Material," Journal of Electrochemical Society, Vol. 137, Issue 1, pp. 1-7, 1990.
- [7] P. J. Masset, R. A. Guidotti, "Thermally Activated Battery Technology: Part IIIa: FeS₂ Cathode Material,"

- Journal of Power Sources, Vol. 177, pp. 595-609, 2008.
- [8] H. Mehling, L. F. Cabeza, "Heat and Cold Storage with PCM; An up to Date Introduction into Basics and Applications," Springer, USA, p. 11, 2008.
- [9] R. A. Guidotti, P. J. Masset, "Thermally Activated Battery Technology: PartIV: Anode Material," Journal of Power Sources, Vol. 183, pp. 388-398, 2008.
- [10] S. Fujiwara, M. Inaba, A. Tasaka, "New Molten Salt Systems for High Temperature Molten Salt Batteries: Ternary and Quaternary Molten Salt Systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr," Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 4012-4018, 2011.