

# 열전지 성능 시뮬레이션을 위한 기초 모델에 대한 연구

A Study on the Basic Model for Simulating Performance of Thermal-Batteries

지 현 진\*

Ji, Hyun-Jin

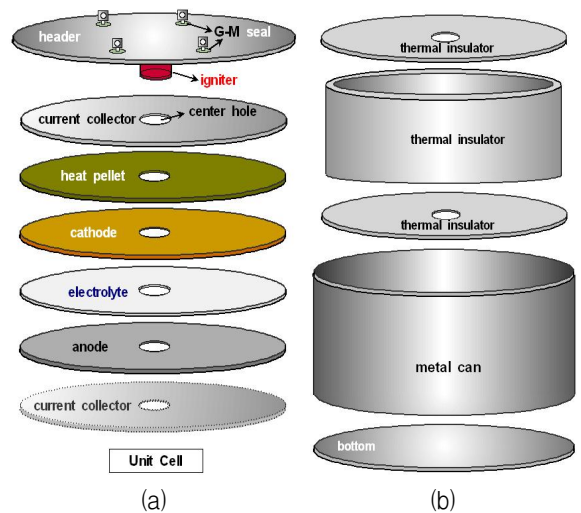
## ABSTRACT

This paper describes the basic model and simulation results of thermal battery. Voltage and thermal analysis is a critical part of thermal-battery design because of the need to maintain the inner temperature above the electrolyte melting point. Traditionally, battery design has depended on an empirical approach, in which prototype batteries are outfitted with thermocouples and the design of subsequent batteries is refined accordingly. We have developed the basic model that allows the design engineer to configure or modify a battery, quickly conduct a thermal analysis, and efficiently review the results. Based on performance tests, the thermal-battery model was established and the effect of design parameters on battery performance was analyzed.

주요기술용어(주제어) : Thermal-Battery(열전지), Modeling(모델링), Insulation(단열재), Thermal Analysis(열해석)

## 1. 서론

열전지(thermal battery)란 상온에서 이온전도도가 없는 고상 무기염 전해질(inorganic salt electrolyte)을 화학열원을 이용하여 즉각적으로 액체로 녹여 높은 이온전도성을 가지게 만들고 동시에 전지가 작동되어 비교적 짧은 시간에 높은 출력을 제공하는 1차 비축전지(primary battery)를 말한다(그림 1). 상온에서 열전지의 전해질이 이온전도성이 없는 고체로 존재하기 때문에 자가방전(self-discharge)이 없어 우수한 장기 보관 특성을 지니고 있으며, 구조가 간단하여 신뢰성이 탁월하고, 사용온도 범위가 넓다.



[그림 1] 열전지의 구조 (a) 헤더와 단위전지 (b) 단열재와 케이스

† 2007년 10월 18일 접수~2007년 12월 14일 게재승인

\* 국방과학연구소(ADD)

주저자 이메일 : grgnmachine@add.re.kr

최근에 들어서 새로운 양극 및 음극의 개발, 낮은 용융점을 가지는 전해질 개발, 고효율의 단열재 개발 등을 통해 수십분~2시간 정도까지 사용가능한 열전지가 개발되고 있으며, 이러한 개발을 통해 기존에 군용으로 널리 사용되었던 비축전지인 Li/SOCl<sub>2</sub>를 빠르게 대체하고 있다. 이러한 다양한 요구조건에 충족하기 위해 ASB와 같은 열전지 회사에서는 자체적으로 개발된 모델을<sup>[1~3]</sup> 이용하여 열전지 설계에 응용하고 있다.

본 논문에서는 Li(Si)/LiCl-LiBr-LiF/FeS<sub>2</sub>의 전극 시스템을 가지는 열전지를 제작하고, 다양한 방전시험을 바탕으로 열전지에 대한 기본적인 데이터를 획득한 후, 열전지 기초 모델을 확립하여 방전시험 결과와 비교해 보았다. 또한 이를 바탕으로 전류밀도, 단열재의 열전도율, 단열재의 두께, 양극의 무게와 같은 변수들이 열전지에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

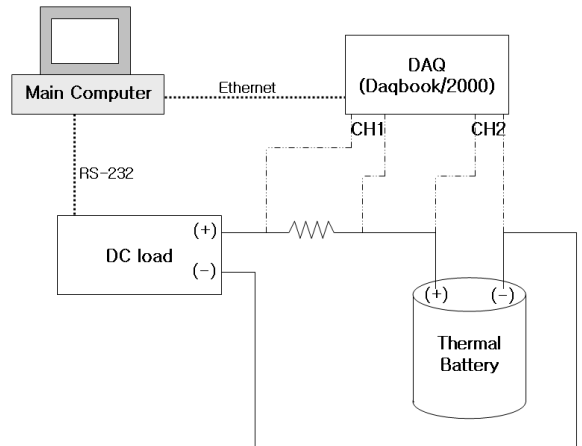
## 2. 열전지 방전 실험

열전지의 단위전지는 표 1과 같은 기본 재료를 바탕으로 하여 외경 56mm, 내경 8mm인 몰드(mold)를 이용하여 프레스로 성형하여 제작하였다. 단위전지 17개를 직렬 적층한 후 단열재로 적층전지를 감싸 내부 온도가 유지되도록 하였다. 마지막으로 스테인리스 금속으로 제작된 케이스로 마무리하여 열전지가 외부 환경의 영향으로 부터 차단되도록 하였다.

완성된 열전지는 그림 2와 같이 구성된 실험 장치에서 주어진 전류 조건(10A/20A 사각펄스파, 0.4ms 10A/0.1ms 20A)의 조건에서 방전시험을 실시하였다.

[표 1] 열전지 구성 재료

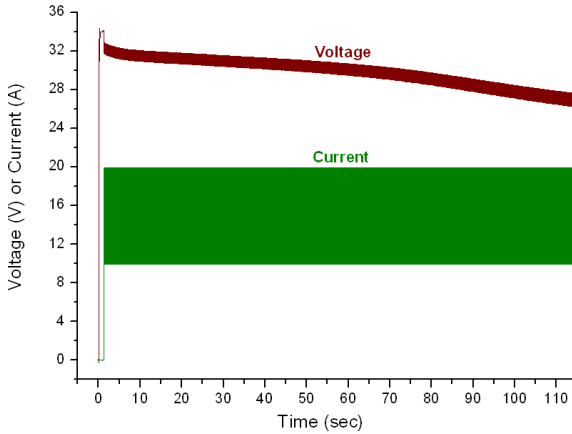
구분	재료
음극	44 wt.%Li / 56 wt.% Si + 전해질
양극	FeS <sub>2</sub> + 전해질 + Li <sub>2</sub> O
전해질	LiCl-LiBr-LiF + MgO
발열재	Fe/KClO <sub>4</sub>



[그림 2] 열전지 시험 장치 개략도

이때, 전자부하장치(SL-600, Unicon)는 열전지에 직렬로 연결하고, 다기능 데이터 수집장치(Daqbook/2000, IO tech Inc.)의 측정단자는 열전지의 정확한 전압을 측정하기 위해서 열전지의 음/양극 터미널에 최대한 가깝게 연결하였다. 또한 전자부하장치에서 표시되는 전류값을 그대로 사용하기 보다는 전선에 흐르는 전류를 정확하게 계측하기 위해서 전류 셉트(current shunt)를 열전지에 직렬로 연결한 후 셉트 사이의 전압을 측정하여 전류값을 획득하였다. 전자부하장치와 데이터 수집장치는 각각 RS-232와 이더넷(ethernet)케이블로 컴퓨터와 연결되어 통신을 하였다. 시험전 컴퓨터를 통해 인가전류의 프로파일을 전자부하장치에 입력하였고, 열전지 작동과 동시에 전압과 전류를 계측하였다.

그림 3은 10A와 20A의 사각 펄스 파형을 열전지에 인가하였을 경우 열전지의 전압의 변화를 보여주고 있다. 초기의 열전지는 전해질이 고체상태를 유지하고 있기 때문에 전위차가 없으나, 점화기(igniter)가 작동하는 순간 열전지내의 발열재가 전해질을 녹여 전지로서 작동하는 것을 확인할 수 있다. 열전지의 동작 직후 1~2초 사이에는 전류가 흐르지 않았기 때문에 34V의 개방회로전압(open circuit voltage)을 보여주고 있으며 2초 후에는 인가 전류의 변화에 따라서 내부저항에 의한 전압 강하량만큼 출력전압이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 시간에 따라 전압이 감소하는 것은 양극과 음극의 상이 변화함에 따라서 개방회로



[그림 3] 열전지 방전 시험 결과(0.414A/cm<sup>2</sup> 및 0.829A/cm<sup>2</sup> 펄스 전류, 50ms 펄스시간)

전압이 감소하기 때문이다. 이 부분에 대해서는 열전지의 개방회로전압 모델 부분에서 자세하게 다루고자 한다.

### 3. 열전지 기초 모델

#### 가. 개방회로전압

개방회로전압은 전지의 화학반응에서 얻어지는 최대 에너지는 Gibbs 자유 에너지(gibbs free energy)의 변화인 ΔG와 관계가 있다.

$$nFE_0 = -\Delta G \tag{1}$$

n : 몰수

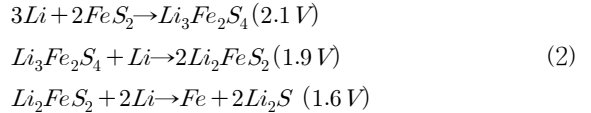
F : 패러데이 상수(96485 C/mol)

E : 전압

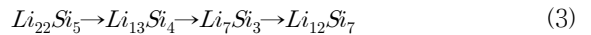
식 (1)에서 얻어지는 E<sub>0</sub>는 평형상태, 즉 전류가 흐르지 않는 상태에서의 표준 가역 전지 전압(standard reversible cell potential)이다. 이 값은 열전지가 표준상태에서 있을 때의 가역적 전지 전압을 말한다. 그러나 가역적 전압은 반응물과 생성물의 농도에 의해서 변화될 수도 있다.

순수한 Li/FeS<sub>2</sub> 전극 시스템의 전형적인 방전 화학은 식 (2)와 같이 3가지로 나뉘어 진행되는데 각 단계

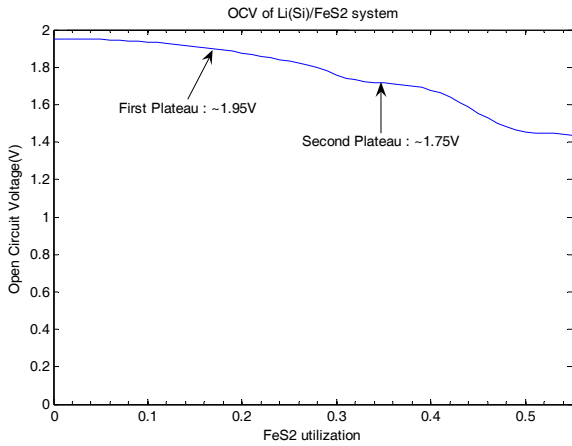
별로 개방회로전압이 달라지는 것을 볼 수 있다. 보통 열전지를 설계할 때는 첫 번째 양극 단계까지를 이용하여 동작 중에 작동 전압의 변화를 최대한 없도록 한다.



보통 순수한 Li를 열전지 음극으로 사용하기 힘들기 때문에 더 낮은 개방회로전압을 감수하더라도 다른 재료와 혼합하여 사용한다. 최근까지 α, β LiAl 합금 형태의 음극을 사용하였으나 미국에서는 Li를 상대적으로 많이 함유하여 높은 전압과 전력을 보여주는 Li(Si) 형태의 음극이 사용된다. 본 연구에서 사용된 음극은 44wt.% Li과 56wt.% Si를 혼합하여 사용하였으며, 이때 시간에 따른 음극의 조성 변화는 식 (3)과 같다<sup>[4]</sup>.



D. Bernardi 등<sup>[5]</sup>에 의하면 FeS<sub>2</sub>의 이용률이 30~35%근처에서 첫 번째 평탄전압에서 두 번째 평탄전압으로의 변화가 생긴다. 특히 44wt.% Li(Si)의 경우 순수한 Li를 사용했을 경우보다 개방회로전압이 약 150mV정도 낮아진다. 원론적으로 개방회로전압은 FeS<sub>2</sub>의 이용률뿐만 아니라 전기화학반응이 일어나는 온도 및 반응물의 몰농도에 따라 달라질 수 있다. 하지만 상변화에 의한 개방회로 전압에 비해 그 영향이 미비하다. 따라서 본 연구에서 사용된 Li(Si)/FeS<sub>2</sub> 전극 시스템의 개방회로 전압은 그림 4와 같이 FeS<sub>2</sub>의 이용률에 따라서 간략하게 나타낼 수 있다. 단위전지의 개방회로 전압은 초기에는 1.95V를 유지하다가 FeS<sub>2</sub>의 이용률이 30%근방에서 약 1.75V로 떨어지고 50%이상에서는 1.45V근처까지 떨어지는 것을 볼 수 있다. 보통 열전지를 제작할 때는 전압의 큰 변화 때문에 FeS<sub>2</sub>의 이용률이 40~50%이상까지는 사용하지 않도록 설계하기 때문에 본 연구에서는 FeS<sub>2</sub> 이용률 50% 이후에 대한 개방회로전압에 대해서는 고려하지 않았다.



[그림 4] Li(Si)/FeS<sub>2</sub> 열전지의 FeS<sub>2</sub> 이용률에 따른 개방회로전압 변화

나. 분극(polarization)

대부분의 전지에서 작용하는 전체 분극은 식 (4)와 같이 활성화분극(activation loss), 내부저항분극(ohmic loss), 농도차 분극(concentration loss)의 3가지 합으로 표현될 수 있다.

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (4)$$

$\eta_{total}$  : 전체 분극의 합[V]

$\eta_{act}$  : 활성화 분극[V]

$\eta_{ohm}$  : 내부저항 분극[V]

$\eta_{conc}$  : 농도차 분극[V]

이러한 각각의 저항은 교류 임피던스 측정법(electrochemical Impedance Spectroscopy), Interrupt 법 등의 다양한 방법을 통해 측정이 가능하나 정확하게 분리된 저항값을 얻기는 어렵다. 따라서 저항값들을 분리해서 생각하기 보다는 가장 간단한 전류-전압 측정법을 통해 전체 저항값을 구해 사용하는 것이 편리하다. 이때 내부저항의 값은 전극 및 전해질의 저항성분 값뿐만 아니라 열전지에 열을 공급하는 발열재의 저항값도 포함되어 있다.

$$R_{total}(\Omega cm^2) = \frac{\Delta V}{\Delta i} \quad (5)$$

$R_{total}$  : 전체저항

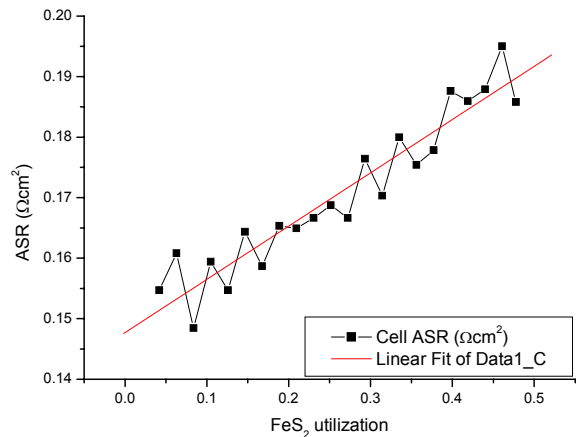
$\Delta V$  : 전압변화[V]

$\Delta i$  : 전류변화[A/cm<sup>2</sup>]

따라서 식 (5)을 바탕으로 그림 3의 데이터를 이용하여 열전지의 단위전지의 전체 저항값을 구할 수 있었다. 그 결과 그림 5와 같이 양극의 이용률에 따라서 전체 저항값이 선형적으로 변화하는 것을 확인할 수 있었고, 1차 함수로 피팅(curve fitting)을 하면 식 (6)과 같이 표현할 수 있다.

$$R_{total}(\Omega cm^2) = 0.1477 + 0.08802 \times U_{FeS_2} \quad (6)$$

$U_{FeS_2}$  : FeS<sub>2</sub>의 이용률



[그림 5] FeS<sub>2</sub> 사용량에 대한 전체저항 변화

다. 작동전압(operation voltage)

열전지의 작동전압은 식 (7)과 같이 표현할 수 있다.

$$V_{bat} = V_{ocv} - i \times R_{total} \quad (7)$$

$V_{bat}$  : 열전지 작동 전압[V]

$V_{ocv}$  : 개방회로전압[V]

$i$  : 전류밀도[A/cm<sup>2</sup>]

$R$  : 전체저항[Rcm<sup>2</sup>]

이때  $V_{ocv}$ 는 개방회로전압으로서 그림 4에서와 같이 열역학적 데이터를 이용할 수 있다. 또한 R은 단전지의 전체 저항을 의미하며 식 6과 같이 1차 함수

로 표현할 수 있다. 따라서 단전지의 작동 전압은 인가된 전류밀도와 전지 동작 시간에 따른 양극의 이용률의 함수로 표현될 수 있다.

라. 열전지 내부온도

열전지의 열해석을 위해서는 ①엔트로피 냉각(entropy cooling) ②측면에서의 열손실(lateral heat loss) ③줄가열(joule heating) 등의 효과를 고려할 수 있다. 이때 상하부에서의 열손실은 측면에 비해 미미하므로 고려하지 않았다. 본 연구에서는 위의 3가지 내용을 바탕으로 열전지의 전반적인 내부 온도의 변화를 확인하였다.

1) 엔트로피 냉각

전기화학반응에서 엔트로피의 변화  $\Delta S$ 가 0보다 크면  $|\Delta G| > |\Delta H|$ 를 의미하고, 가역적으로 얻을 수 있는 최대 전기적 에너지는 반응 엔탈피  $\Delta H$  보다  $T\Delta S$ 만큼 크다.  $T\Delta S$ 양은 전지 및 그 주변으로부터 빼앗은 에너지양이 된다. 이러한 경우 온도의 감소에 따라서 단위전지의 기전력이 감소한다. 즉, 반응이 진행되는 동안 반응 엔탈피뿐만 아니라, 추가적으로 주변으로 빼앗은 열량도 함께 전기적 에너지로 변환될 수 있으므로 열전지의 운전 조건이 아무리 단열조건(adiabatic)조건이라고 하더라도 전기화학 반응에 의해서 전지의 온도가 점차 감소될 수 있다. 엔트로피 냉각에 의한 효과는 식 (8)과 같이 기전력과 온도와 관계로 나타낼 수 있다<sup>[6]</sup>.

$$q_{rev} = \left[ -T \left( \frac{\partial V_{emf}}{\partial T} \right) \right] \quad (8)$$

$q_{rev}$  : 엔트로피 냉각량 [J/C]

$T$  : 열전지 온도[K]

$V_{emf}$  : 기전력[V]

따라서 엔트로피 냉각에 의한 Li(Si)/FeS<sub>2</sub> 전극시스템 열전지의 온도 변화는 식 (9)와 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta T_{entropic} = - \frac{i(A/cm^2) \times q_{rev}(J/C) \times \Delta t(s)}{C(J/cm^2.K)} \quad (9)$$

$\Delta T_{entropic}$  : 엔트로피 냉각에 의한 온도변화[K]

$\Delta t$  : 시간 변화[sec]

$C$  : 열용량[J/cm<sup>2</sup>·K]

2) 측면에서의 열손실

열전지는 외부에 대한 열손실을 최대한으로 줄이기 위해서 열원을 포함한 전극과 전해질이 단열재로 쌓여 있다. 열원에 의해 전지 내부에서 발생한 열은 상대적으로 표면적이 넓은 전지 측면으로 손실된다고 가정한다면, 단열재를 포함한 열전지에서의 열손실량은 식 (10)과 같이 표현할 수 있다.

$$q_{lateral}(W/m) = -2\pi k \frac{T_i - T_e}{\ln(r_e/r_i)} \quad (10)$$

$q_{lateral}$  : 측면에서의 열손실량[W/m]

$T_i$  : 열전지 내부온도[K]

$T_e$  : 열전지 외부표면온도[K]

$r_e$  : 단열재 외경[m]

$r_i$  : 단열재 내경[m]

따라서 열전지 측면 열손실에 의한 내부 온도변화는 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta T_{lateral} = - \frac{q_{lateral}(W/m) \times \Delta t(s)}{\rho(g/cm^3) \times SH(J/g.K) \times A(cm^2)} \quad (11)$$

$\Delta T_{lateral}$  : 측면 열손실에 의한 온도변화

$\rho$  : 밀도[g/cm<sup>3</sup>]

SH : 비열[J/g·K]

A : 면적[cm<sup>2</sup>]

3) 줄가열에 의한 열생성

앞서 기술한바와 같이 열전지에서는 다양한 분극들은 전체저항의 합으로 바꿔 생각할 수 있다. 이러한 내부저항은 열전지에 전류가 흐를 때, 열발생의 원인이 된다. 즉 전체 단전지의 저항값을  $R_{total}$ 이라고 한다면, 내부저항에 의한 열생성량은 식 (12)와 같이 표현될 수 있다.

$$q_{joule}(W/cm^2) = i^2 \times R_{total} \quad (12)$$

$q_{joule}$  : 줄가열에 의한 열발생량[W/cm<sup>2</sup>]

따라서 내부저항에 의한 온도변화는 식 (13)과 같다.

$$\Delta T_{joule} = \frac{q_{joule} (W/cm^2) \times \Delta t(s)}{C(J/cm^2.K)} \quad (13)$$

#### 4) 열전지 온도 변화

열전지는 전기용량이 아무리 많이 남아 있더라도 열전지의 내부온도가 낮아 전해질이 액체에서 고체로 상변화하게 되면 전해질의 이온전도성이 없어져 더 이상 전지로서 동작할 수 없다. 따라서 열전지의 내부온도는 전지의 사용 가능시간을 결정짓는 중요한 변수 중에 하나이다. 앞서 언급한 3가지 효과를 고려하면 작동시간에 따른 열전지의 온도 변화를 식 (14) 과 같이 표현할 수 있다.

$$T_{battery} = T_{t=t_0} + \Delta T_{entropic} + \Delta T_{lateral} + \Delta T_{joule} \quad (14)$$

즉, 열전지 내부 온도 변화는 초기 열전지 온도에서 엔트로피 냉각, 측면에서의 열손실, 줄가열에 의한 열생성 효과를 고려하면 된다. 이때 열전지 내부의 초기 온도는 사용된 발열재의 양과 발열재의 단위질량당 발열량을 통해 구할 수 있다. 지금까지의 관계식을 통해 열전지 전극 및 발열재의 재료가 동일하다고 가정한다면, 열전지 내부 온도는 발열재량에 따른 초기 작동 온도, 인가된 전류밀도, 측면 단열재의 종류 및 두께 등에 따라 변화될 수 있다는 것을 유추할 수 있다.

#### 5) FeS<sub>2</sub> 이용률 계산

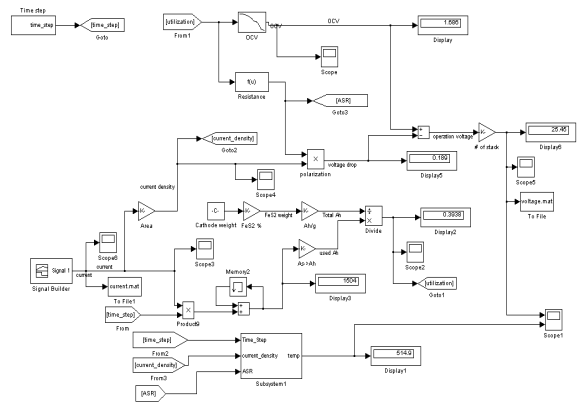
그림 3과 그림 4에서 보았듯이 개방회로전압 및 열전지의 전체저항은 FeS<sub>2</sub>의 함수로 표현된다. 따라서 시간에 따른 FeS<sub>2</sub>의 이용률을 계산하는 것이 중요하다. FeS<sub>2</sub>의 이용률은 다양한 방법으로 계산이 가능하나, 본 연구에서는 단전지의 양극에 사용된 FeS<sub>2</sub>의 총량을 통해 구할 수 있는 이론적 용량값에 대한 실제로 사용되는 용량값의 비를 이용하여 계산하였다. FeS<sub>2</sub>이 이론적 용량값은 0.401Ah/g이기 때문에 FeS<sub>2</sub>의 이용률은 식 (15)와 같이 계산될 수 있다.

$$U_{FeS_2} = \frac{i(A/cm^2) \times \Delta t(s)}{0.401Ah/g \times m_{cath}(g) \times FeS_2\ content(0.735)} \quad (15)$$

m<sub>cath</sub> : 투입된 양극질량(g)

### 4. 시뮬레이션 결과

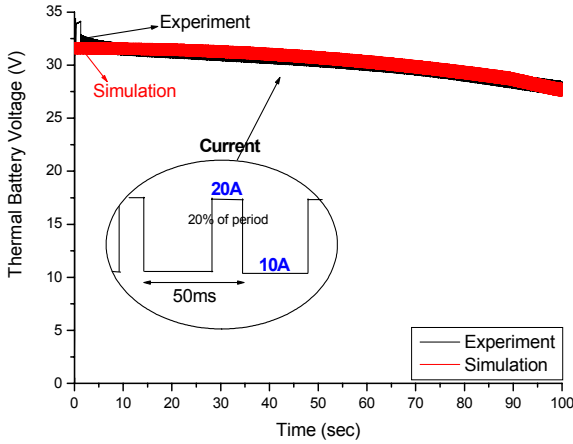
앞서 설명한 열전지에 대한 기초 모델과 실험 데이터를 바탕으로 열전지에 대한 시뮬레이션을 수행하였다. 작동 시간에 대해 인가전류량을 변화시키고 그에 따른 열전지의 전압 및 내부 온도의 변화를 확인하기 위해서 그림 6과 같이 동적해석 전용 프로그램인 매트랩/시뮬링크(Matlab/Simulink)를 사용하였다.



[그림 6] 열전지 모델의 블록 다이어그램(Matlab/Simulink)

#### 가. 10A/20A 전류 펄스 파형에 대한 전압 특성

그림 7은 10A/20A(0.414A/cm<sup>2</sup>/0.829A/cm<sup>2</sup>)의 사각 펄스전류를 열전지에 인가하였을 경우 출력 전압의 응답 특성을 나타낸 것이다. 열전지의 점화기(igniter)의 작동직후 즉시 전류를 인가하지 않아 1~2초 동안 개방회로전압(~34V)이 나타났기 때문에 작동 초기 부분에서 시뮬레이션의 출력전압이 실험데이터보다 1.5~2V 정도 높게 나타났다. 그러나 전류가 인가된 시간부터 100초(FeS<sub>2</sub>이용률 0.314)까지는 실험데이터와 시뮬레이션 결과가 대부분 일치하는 것을 확인할 수 있다. 또한 실제 계측 데이터를 통해 단전지의 전

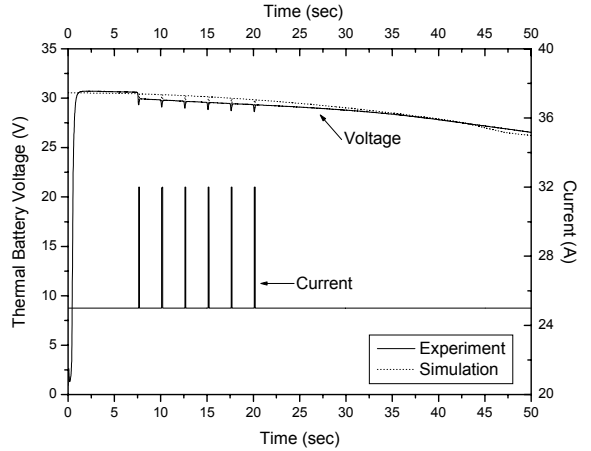


[그림 7] 실험데이터와 시뮬레이션 결과 비교 - 열전지 전압-전류( $0.414\text{A}/\text{cm}^2$  및  $0.829\text{A}/\text{cm}^2$  펄스 전류, 50ms 펄스시간)

체 저항값을 유추하여 사용하여 있기 때문에 인가전류의 변화에 따른 전압의 변화량은 실험데이터와 시뮬레이션 값이 유사한 것을 확인할 수 있었다.

나. 고전류밀도 방전에 대한 전압 특성

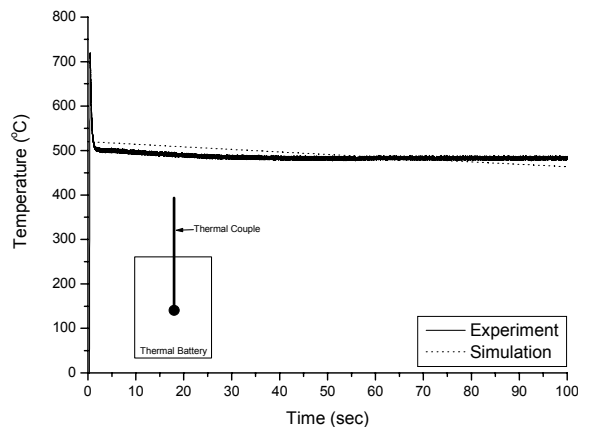
그림 8은 10A/20A의 펄스파형 대신 25A의 높은 전류값( $1.036\text{A}/\text{cm}^2$ )을 인가하였을 경우 열전지 전압특성을 나타낸 그래프이다. 특히 열전지 작동 이후 7.5초, 10초, 12.5초, 15초, 17.5초, 20초 부근에서 25A보다 더 높은 전류인 32A( $1.32\text{A}/\text{cm}^2$ )를 6번 인가하였다. 이 경우 역시 작동 후 1초까지는 점화기 작동이후의 시간지연으로 인해 전압의 차이가 있었으나 전지의 작동이 안정화된 이후부터 50초( $\text{FeS}_2$ 이용률 0.328)까지는 실험데이터와 시뮬레이션의 결과값이 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 특히 32A( $1.32\text{A}/\text{cm}^2$ )의 고전류가 인가되었을 때, 상대적으로 시뮬레이션의 전압값이 실험데이터보다 다소 높게 나타나고 있지만, 전류 증가에 따른 전압 감소폭은 실험데이터와 일치하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통해 열전지의 전체 저항값은 인가전류에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 유추할 수 있었다. 또한 그림 7과 그림 8을 통해 열전지의 개방회로전압 및 전체저항 특성이  $\text{FeS}_2$ 의 이용률(열전지 사용시간)에 대한 함수로 표현이 가능하다는 것을 재확인 할 수 있다.



[그림 8] 실험데이터와 시뮬레이션 결과 비교 - 열전지 전압-전류(기본 전류  $1.036\text{A}/\text{cm}^2$ , 7.5초, 10초, 12.5초, 15초, 17.5초, 20초에  $1.32\text{A}/\text{cm}^2$  펄스전류)

다. 10A/20A 전류 펄스 파형에 대한 온도 특성

그림 9는 10A/20A( $0.414\text{A}/\text{cm}^2/0.829\text{A}/\text{cm}^2$ )의 펄스 형태의 전류가 인가되었을 때의 열전지 중심부의 온도변화를 나타내고 있다. 실험에서 온도계는 열전지 중심부인 8번째 단전지의 전류집전체(current collector)에 스팟용접(spot welding)을 하여 장착하였다. 실험 초기에 열전지의 중심부의 온도가  $725^\circ\text{C}$  근처까지 상



[그림 9] 실험데이터와 시뮬레이션 결과 비교 - 열전지 내부온도( $0.414\text{A}/\text{cm}^2$  및  $0.829\text{A}/\text{cm}^2$  펄스 전류, 50ms 펄스시간)

승하였다가 다시 500℃ 근방으로 감소하는데, 이는 초기 점화기 작동으로 생긴 불꽃과 점화된 발열재의 열공급의 의해 순간적으로 온도가 상승했기 때문이다. 이후 열공급을 마쳤을 때의 열전지 온도는 약 500℃로 안정화되는 것을 볼 수 있다.

열전지 작동 이후, 열전지 중심부의 온도는 시간에 따라 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 시뮬레이션의 결과를 통해서도 확인할 수 있었다. 그러나 표 2에서 볼 수 있듯이 열전지 중심부의 온도 기울기는 시뮬레이션 결과가 실험데이터보다 더 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 열전지의 100초 후의 온도 역시 시뮬레이션의 결과가 더 낮게 나왔다. 앞서 기술한바와 같이 열전지 내부온도에 영향을 미치는 요소가 엔트로피 냉각, 줄가열에 의한 열생성, 측면에서의 열손실이라고 가정하였을 때, 엔트로피 냉각의 경우 전극재료가 결정이 되면 그 값은 열역학적으로 고정되어있고, 줄에 의한 열 역시 인가전류가 같다면 일정하다고 할 수 있기 때문에 열전지 내부온도에 중요한 변수는 측면에 사용되는 단열재라 볼 수 있다. 따라서 표 2와 같이 열전지 내부의 온도에 대해 실험 값과 시뮬레이션의 결과가 차이나는 이유는 단열재의 열전도율이나 두께가 실제로 열전지를 제조했을 때와 시뮬레이션의 입력값이 약간 차이가 있기 때문이라 판단되었다.

[표 2] 온도감소 기울기 및 100초 후의 열전지 내부 온도 비교

	기울기	100s 후의 온도(℃)
실험	-0.17639	484.85
시뮬레이션	-0.56355	463.64

라. 열전지 변수들에 의한 전압 및 온도 특성

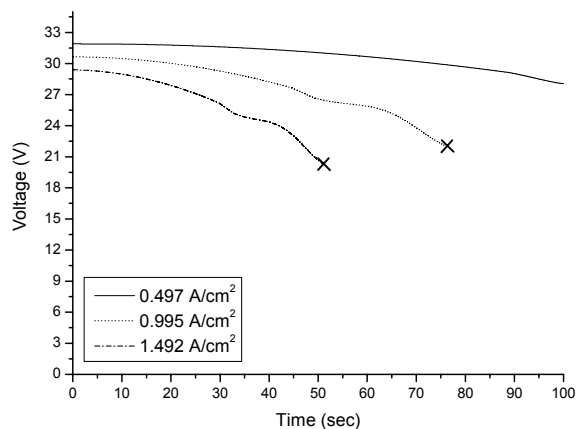
열전지의 설계 변수들이 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해서 중요 변수의 변화에 대한 열전지의 전압 혹은 온도의 변화에 대해서 알아보았다. 기본적인 열전지 치수와 작동조건은 표 3을 기초로 하였으며, 그 중 전류밀도, 단열재 열전도율 및 두께, 양극재료의 양에 대하여 파라미터 연구를 수행하였다.

[표 3] 열전지 시뮬레이션 조건

구 분	값
단위 전지의 외경(cm)	5.6
단위 전지의 내경(cm)	0.8
전류 밀도(A/cm <sup>2</sup> )	0.497
케이스까지의 외경(cm)	6.5
단열재의 두께(cm)	0.45
단열재 열전달 계수(W/m·K)	0.12
발열재에 의한 초기 온도(℃)	520
양극재료의 양(g)	3.6
적층 전지 수(ea)	17

1) 전류밀도

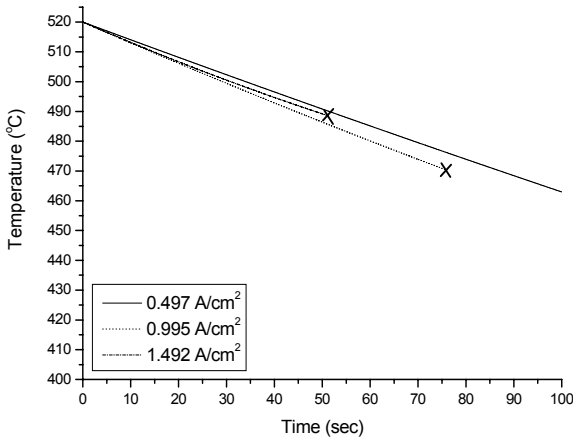
그림 10은 전류밀도가 0.497A/cm<sup>2</sup>, 0.995A/cm<sup>2</sup>, 1.492 A/cm<sup>2</sup>로 변화할 때 열전지 작동전압을 나타내는 그래프로서 열전지의 전류밀도가 높아질수록 전압은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 내부저항은 일정하다고 가정했기 때문에 전류의 증가값 만큼 전압강하도 비례하여 증가하기 때문이다. 또한 전류밀도가 증가할수록 시간에 따른 FeS<sub>2</sub>의 이용률 역시 비례하여 커지기 때문에 열전지의 사용시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다.



[그림 10] 시뮬레이션 결과 - 전류밀도에 따른 열전지 전압특성. I=0.497A/cm<sup>2</sup>, 0.995A/cm<sup>2</sup>, 1.492A/cm<sup>2</sup>



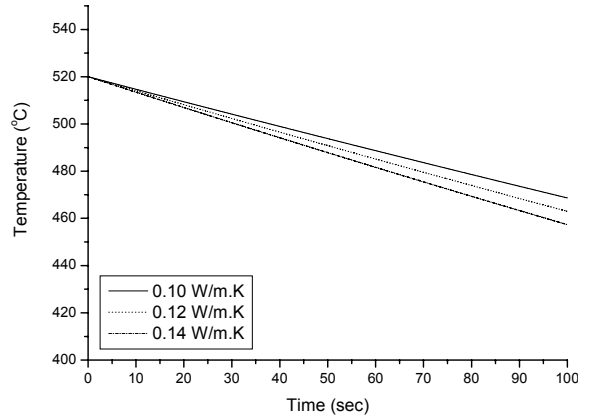
그림 11은 그림 10과 동일한 조건에서 열전지 중심부의 온도를 나타낸 그래프로서 전류밀도가 증가할수록 온도 기울기가 증가하다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 앞서 설명하였듯이 전류밀도가 온도에 영향을 미치는 부분은 엔트로피 냉각과 줄가열에 의한 열생성이다. 즉 전류밀도가 증가할수록 엔트로피 냉각에 의한 온도 감소폭이 증가함과 동시에  $I^2R$ 에 의한 온도 증가폭도 증가한다. 따라서 어느 정도의 전류밀도까지는 엔트로피 냉각에 의한 온도감소가 우세하다가 그 이후에는  $I^2R$ 에 의한 온도 증가가 엔트로피 냉각에 의한 온도 하강보다 우세하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 볼 때, 열전지의 온도 측면에서는 고전류밀도로 방전이 유리하다고 볼 수 있으나, 전압강하가 증가하고 사용시간이 단축된다는 단점이 있으므로 열전지 설계 시 적절한 전류밀도 선정이 필요하다.



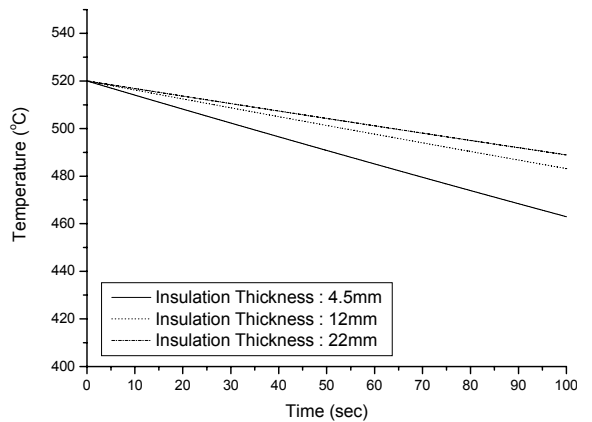
[그림 11] 전류밀도에 따른 내부온도의 변화,  $I=0.497 \text{ A/cm}^2, 0.995 \text{ A/cm}^2, 1.492 \text{ A/cm}^2$

### 2) 단열재의 열전도율과 두께

그림 12는 단열재의 열전도율에 따른 열전지의 온도변화를 보여주고 있다. 단열재의 열전도율이 낮을수록 시간에 대한 온도 하강 기울기가 줄어들어 100초후의 열전지 중심부 온도가 상대적으로 높아지는 것을 볼 수 있다. 그림 13은 단열재의 두께 변화에 따른 열전지 중심부 온도 변화를 보여주고 있다. 열전도율이  $0.12 \text{ W/m.K}$ 로 동일한 단열재라고 하더라도,



[그림 12] 단열재의 열전도율에 따른 내부온도의 변화,  $k=0.1 \text{ W/m.K}, 0.12 \text{ W/m.K}, 0.14 \text{ W/m.K}$

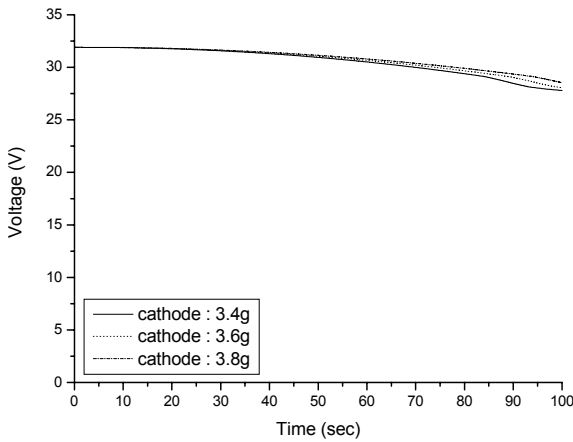


[그림 13] 단열재 두께에 따른 내부온도의 변화,  $t=4.5 \text{ mm}, 12 \text{ mm}$  and  $22 \text{ mm}$

그 두께가 증가하면 보온효과는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 단열재의 특성 및 두께가 열전지 내부온도에 미치는 효과는 시간이 길면 길수록 크게 나타날 것이라 예상할 수 있다. 따라서 장시간(1~2시간) 운전되는 열전지를 개발하기 하기 위해서는 응용점이 낮은 전해질 연구와 함께 고성능의 단열재 개발이 함께 이뤄져야하는 것을 알 수 있다.

### 3) 양극재료의 양

그림 14는 양극재료의 양에 따른 열전지의 전압 변화를 나타내고 있다. 양극재료의 양은  $\text{FeS}_2$ 의 이용률



[그림 14] 양극투입량에 따른 열전지 전압 특성.  
m=3.4g, 3.6g and 3.8g

을 결정짓는 변수이므로 열전지의 작동시간과도 정비례한다. 따라서 양극재료의 양이 증가할수록 열전지의 시간에 따른 전압이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 양극의 상변화 시간을 늦춰주는 효과 때문이라고 볼 수 있다.

#### 4. 결론

지금까지 열전지의 기초 모델 및 시뮬레이션을 통한 개략적인 열전지 설계에 대해서 알아보았다. 열전지는 Li(Si)/LiCl-LiBr-LiF/FeS<sub>2</sub>의 전극시스템을 가지는 단전지를 적층하여 제작되었으며 다양한 방전시험을 통해 성능 및 시뮬레이션을 위한 기초데이터를 획득하였다. 시뮬레이션 결과 본 연구에서 제시된 열전지 모델은 실제 열전지 시스템의 전압 및 내부온도를 잘 모사하고 있다고 판단되었다. 특히 단열재의 특성이 열전지 내부 온도에 미치는 영향이 상대적으로

로 크기 때문에 추후 개발되는 장시간 사용을 위한 열전지를 위해서는 단열재에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 제시된 열전지 모델을 이용하여 열전지 초기 설계시 전극의 면적, 작동전압, 열전지 사용시간 등의 중요 변수에 대해 기본적인 데이터를 제시할 수 있을 것이라 판단되었다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Schoeffert, "Thermal Batteries Electro-Thermal Modeling : The Semi-Lumped-Parameter Model "Ether"", Aerospace Energetic Equipment, Avignon, France, 2002.
- [2] S. Schoeffert, "'Ether" : A semi Lumped-Parameter Model for Thermal Batteries Electro-Thermal Modeling", the 40th Power Sources Conference, Cherry Hill, USA, 2002.
- [3] D. M. Bush and R. L. Hughes, "Thermal Model of a Thermal Battery", SAND-79-0834, 1979.
- [4] David Linden and Thomas B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2001.
- [5] Dawn Bernardi and John Newman, "Mathematical Modeling of Lithium(alloy), Iron Disulfide Cells", Journal of the electrochemical society, Vol. 134, No. 6, pp. 1309~1317, 1987.
- [6] Serge Schoeffert, "Thermal batteries modeling, self-discharge and self-heating", Journal of power source, Vol. 142, pp. 361~369, 2005.