

열전지의 열원 연소에 따른 전류집전체 열변형에 관한 연구

A Study on the Thermal Deformation of Current Collectors by Burning Heat Pellets in Thermal Batteries

지 현 진*

Hyunjin Ji

김 종 명*

Jongmyong Kim

김 영 철*

Youngchul Kim

조 성 백*

Sung-Baek Cho

Abstract

Thermal batteries are primary batteries that use molten salts as an electrolyte and employ an internal pyrotechnic source to heat the battery stack to operating temperatures, typically between 450 and 550 °C. The unit cell of thermal batteries consists of an anode, an electrolyte, a cathode, a heat pellet and a current collector. The heat source for such batteries is typically heat pellets based on Fe/KClO₄. The elevated temperature by combustion of heat pellet is supposed to cause a flatness non-uniformity, buckling, with a lateral extension diameter of current collector. This paper mainly focused on the combustion and buckling model of current collector to simulate the effect of heat source. Mechanical stresses in the current collector caused by thermal stress is a critical design consideration of thermal batteries because the internal short circuit could be occurred.

Keywords : Thermal Battery(열전지), Heat Pellet(열원), Thermal Deformation(열변형)

1. 서론

열전지(thermal battery)는 재충전이 불가능한 1차전지의 한 종류로서, 각종 유도무기에서 널리 사용되고 있는 비축형 전지이다. 열전지의 전해질은 평상 시 이온 전도도가 없는 고체상태로 존재하기 때문에 자가방전(self-discharge)이 없어 20년 이상 장기 보관이 가능하다^[1]. 열전지는 필요시 외부 신호에 의해 내부 착화기(igniter)가 점화되어 열원(heat pellet)을 연소시켜주면

고체전해질이 용융되어 이온전도도가 발생하게 된다. 이때부터 음극과 양극의 활물질(active material)이 전기 화학반응을 일으켜 1차 전지로서 역할을 수행한다. 현재 열전지에 주로 사용하고 있는 LiBr-LiCl-LiF 전해질은 용융점이 약 443 °C로서 열전지가 정상적인 전기화학반응을 유지하기 위해서는 열전지 내부의 온도가 전해질 용융점 이상으로 유지되어야만 한다^[2]. 따라서 열전지는 내부 열손실을 막기 위하여 상하부 및 측면부에 단열재로 둘러 싸여 있다.

열전지는 대체로 군사용으로 사용되기 때문에 빠른 활성화 시간을 요구한다. 열전지가 착화기 점화 후 단시간 내에 동작하기 위해서는 열원의 연소속도가 빨라야 할뿐만 아니라 고체 전해질도 열원의 연소열에

† 2012년 4월 25일 접수~2012년 7월 13일 게재승인

* 국방과학연구소 4기술연구본부 1부(ADD)

책임저자 : 지현진(grnmachine@add.re.kr)

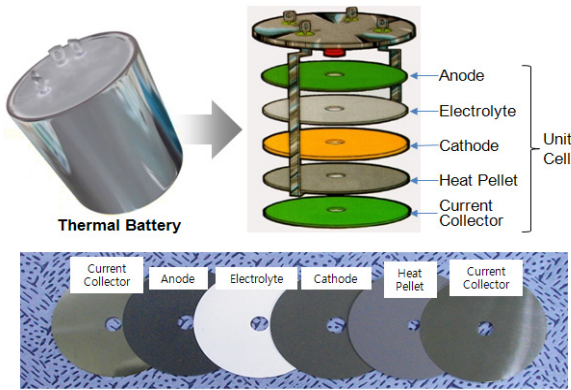


Fig. 1. 열전지 단위전지 구조

의해 급속하게 용융되어야 한다. 그러나 열원의 연소 속도가 지나치게 빠르면 열전지 초기 동작시 내부 온도가 급격하게 상승하여 양극 재료인 FeS_2 의 열분해(thermal decomposition) 온도 이상이 될 수 있다. FeS_2 가 열분해되면 황(sulfur)이 분출되어 음극인 $Li(Si)$ 의 리튬과 급격한 발열반응하게 된다. 이와 같은 발열반응은 황과 리튬의 화학반응을 더욱 가속시켜 주므로 열전지가 열폭주(thermal runaway) 현상으로 이어질 수 있다. 따라서 열전지용 열원의 연소속도는 10 cm/s 내외가 되도록 제조하고 있으며, 수치해석 및 시험평가를 통해 열전지의 내부온도가 양극의 열분해 온도를 넘지 않도록 열원의 투입량을 조절하고 있다^[3].

Fig. 1은 열전지 단위전지의 구조를 보여주고 있다. 열전지용 열원의 연소속도는 폭약이나 추진제에 비하여 상대적으로 느리지만, 열전지 내부에 존재하는 구조물에 열충격을 가하기에는 충분하다^[4]. 열전지의 양극, 음극, 전해질은 다공성 물질로서 원료 분말을 펠렛(pellet)타입으로 성형하여 사용한다. 펠렛에 존재하는 기공들은 열원이 연소하면서 발생하는 열충격에 대하여 완충작용을 할 수 있다. 이에 반해 열원 상부 혹은 하부에 위치하는 전류 집전체(current collector)는 스테인리스 스틸(stainless steel) 혹은 니켈(Nickel)과 같은 금속 재질을 사용하므로 열원의 연소열에 의해서 직접적인 열충격을 받아 열변형을 일으킬 수 있다(Fig. 2). 이와 같이 전류집전체의 열변형이 진행되면 다공성 재료로 성형되어 있는 전극과 전해질의 기계적 변형을 유발시켜 열전지의 내부 단락을 발생시킬 수 있다.

본 논문에서는 열전지 내부에서 발생하는 열변형 현상에 대한 이해를 위하여 전류집전체의 좌굴모델 및 열원의 연소모델을 바탕으로 열변형 모드에 대한 수치



Fig. 2. 열원연소에 따른 전류집전체의 변형

해석을 수행하였다. 이를 바탕으로 열원의 연소속도, 전류집전체의 두께, 반지름 등과 같은 설계 변수에 따른 열변형 형태 및 전기화학적 영향에 대해서 분석하고자 한다.

2. 좌굴모델과 연소모델

열전지용 전류집전체는 전기화학반응으로 발생하는 전자의 이동통로를 제공할 뿐만 아니라 열원에서 발생한 연소열을 저장하는 열저장체(heat reservoir) 역할도 수행한다. 전류집전체의 두께는 열전지 동작 중 내부온도를 장시간 유지할 수 있도록 수치해석을 통해 100~150 μm 정도를 가지도록 설계된다. 보통 전류집전체의 세장비(aspect ratio)는 400 이상이므로 표면에 수직인 방향으로의 열전달 속도는 원주방향이나 반지름 방향의 열전달의 속도에 비해서 상대적으로 빠르다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 표면에 수직 방향에서의 열전달 효과는 생략함으로써 2차원 해석을 1차원 해석으로 단순화시켰다.

전류집전체 중앙에 위치하는 구멍은 열전지 헤더(header) 상부에 장착된 착화기의 불꽃이 열전지 하부까지 전달되기 위한 통로로서 지름이 약 5 mm 이다. 보통 열전지 전극 면적은 50 mm 이상으로 제작되므로, 전체 전극면적 대비 구멍면적을 고려할 때 이에 대한 영향은 무시할 수 있었다. 따라서 실제 전류집전체에는 구멍이 존재하지만, 본 연구에서는 구멍이 없는 디스크로 고려하고 수치해석을 수행하였다. 또한

전류집전체의 재질은 균질하므로 온도 상승에 따른 각 요소별 길이 증가도 동일하다고 가정하였다.

열전지에서 ‘전류집전체-음극-전해질-양극-열원’이 단위전지로 구성되며, 사용자가 요구하는 전압범위를 만족하기 위하여 단위전지 수 십장이 적층된다. 그러나 본 연구에서는 전기화학반응에 의한 전압 및 전류의 특성보다는 열전지 초기 작동시 열원 연소에 따른 전류집전체의 열변형만 고려하면 된다. 따라서 수치 해석 범위는 단위전지 중 전류집전체와 열원으로 제한할 수 있다. 또한 열전지 내부는 단열재로 둘러싸여 있고, 전류집전체가 변형하는 구간도 동작 초기 후 1초 이내이므로, 수치해석의 경계조건은 모두 단열조건으로 생각할 수 있었다.

가. 전류집전체 좌굴 모델

1) 전류집전체 미소면적에 대한 해석

Fig. 3은 전류집전체의 미소면적에 대한 열변형 모델을 보여주고 있다. 전류집전체 중심에서 원주방향으로 거리를 r 이라고 하면 미소면적 dA_1 는 $2\pi r(dr)$ 이 되고, r 에서 dr 만큼 떨어진 dA_2 의 면적은 $2\pi(r+dr)(dr)$ 이라 할 수 있다. 이때 전류집전체의 두께는 t 라고 가정한다.

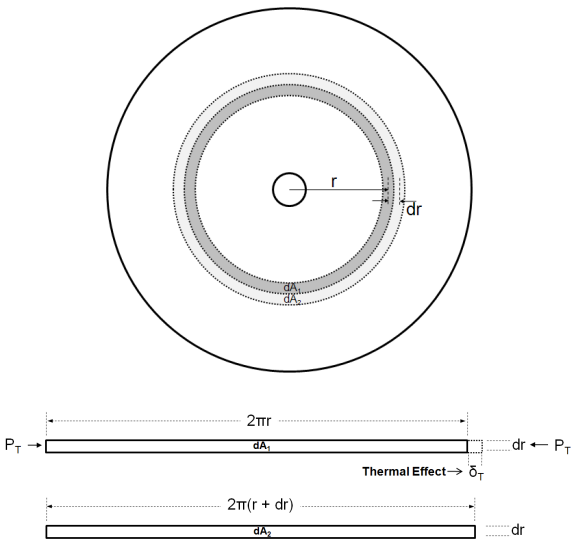


Fig. 3. 전류집전체 미소면적에 대한 열변형 모델

미소면적 dA_1 은 열원의 연소열에 의해 가열되어 ϵ_T 만큼의 열변형을 가진다. dA_1 의 길이는 $L=2\pi r$ 이기

때문에 열변형량 δ_T 는 식 (1)과 같이 표현될 수 있다. 이때 α 는 열팽창 계수, ΔT 는 온도차를 의미한다.

$$\delta_T = \epsilon_T L = \alpha (\Delta T) 2\pi r \tag{1}$$

열원의 연소속도는 약 100 mm/s로서 전류집전체 내에서의 열전달속도보다 빠르다. 또한 열원은 디스크 중앙에서 원주방향으로 연소되므로 미소시간 이후에 dA_2 의 평균온도는 dA_1 의 평균온도보다 낮다. 이와 같이 열원연소에 따른 전류집전체 미소면적의 온도 불균형은 dA_1 과 dA_2 의 열변형률에 차이를 발생시킨다. 즉 dA_1 가 연소열에 의해 δ_T 만큼 증가하더라도 그만큼 변형되지 않는 dA_2 에 의해 구속된다. 이것은 dA_1 를 ϵ_T 만큼 변형시키기 위하여 σ_T 만큼의 압축응력을 작용하였다고 생각할 수 있다. 따라서 열응력 σ_T 및 열하중 P_T 는 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\sigma_T = E\epsilon_T = E\alpha(\Delta T), \quad P_T = \sigma_T \times dr \times \delta_m \tag{2}$$

이때 E 는 탄성계수(modulus of elasticity), δ_m 은 전류집전체의 두께를 의미한다.

2) 전류집전체의 좌굴 모델

미소면적 dA_1 는 열응력 σ_T 에 의해서 변형을 일으킨다. 이때 dA_1 는 보의 처짐과 유사한 방법으로 접근하여 해석할 수 있다. dA_1 는 열하중 P_T 에 의하여 Fig. 4와 같이 변형이 발생하고, 이것을 굽힘모멘트에 관한 식으로 정리하면 식 (3)과 같이 2차 미분방정식으로 표현할 수 있다.

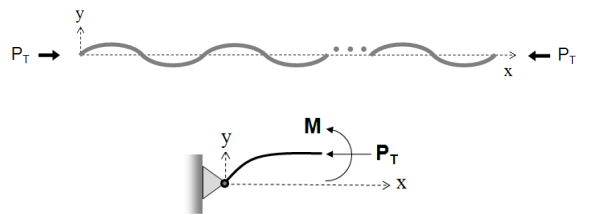


Fig. 4. 전류집전체의 좌굴 모델

$$EIv'' = M \tag{3}$$

이때 I 는 면적 관성모멘트, v 는 처짐량, M 은 단면

적에서의 굽힘 모멘트를 의미한다. Fig. 4에서 dA_1 의 절단면을 기준으로 작용하는 모멘트와 힘의 평형상태를 고려하면 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$M + Pv = 0 \text{ or } M = -Pv \quad (4)$$

식 (4)를 식 (3)에 대입하면 식 (5)와 같이 처짐량 v 에 관한 2차 미분방정식을 만들 수 있다.

$$EIv'' + Pv = 0 \quad (5)$$

이때 k 를 $\sqrt{P/(EI)}$ 라고 가정하면 식 (5)은 식 (6)과 같이 표현할 수 있으며, 방정식을 풀면 식 (7)과 같이 해를 구할 수 있다.

$$v'' + kv = 0, \quad k = \sqrt{P/(EI)} \quad (6)$$

$$v = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx \quad (7)$$

식 (7)의 해 중 존재하는 k 값은 전류집전체 dA_1 의 경계조건을 바탕으로 구할 수 있다. 실제로 dA_1 는 단 절되지 않는 디스크 형태로 존재하기 때문에 식 (8)과 같이 dA_1 양끝점에서의 처짐량과 기울기가 동일하다고 가정할 수 있다.

$$v(0) = v(L), \quad v'(0) = v'(L) \quad (8)$$

두 경계조건을 통해 연립방정식을 풀면 해는 식 (9)와 같이 kL 에 대한 변수로 표현할 수 있다. 연립방정식을 만족하기 위해서는 $\cos kL = 2$ 가 되거나 $\cos kL = 1$ 이 되어야 하는데, $\cos kL$ 는 수학적으로 2가 될 수 없다. 따라서 $\cos kL = 1$ 을 만족하기 위해서는 kL 값은 식 (10)와 같이 $2n\pi$ 가 되어야 한다.

$$\cos^2 kL + \cos kL - 2 = 0 \quad (9)$$

$$kL = 2n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

식 (10)을 식 (6)에 대입하면 열하중 P_T 에 대한 표현식 (11)을 구할 수 있다. 열하중 P_T 는 임계하중(critical load)이라고 생각할 수 있다.

$$P_T = \frac{4n^2 \pi^2 EI}{L^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

식 (11)에서 알 수 있듯이 열에 의한 임계하중의 크기는 n 의 제곱에 비례하고 좌굴모양에서의 반파형의 수는 n 과 같다.

3) 열원의 연소모델

열원의 연소 과정을 해석하기 위해 에너지 수지(energy balance) 미분방정식을 사용하였다. 열원의 경우 연소 과정이 고체 상태에서 이루어지며 주변 공간이 단열재나 다른 부품으로 채워져 있으므로 대류와 복사에 의한 열전달은 무시할 수 있다. 또한 열원이 두께가 얇은 디스크 형태이며 재료가 등방성이며 밀도가 균일하며 연소가 열원의 중심에서 방사방향으로 균등하게 진행되는 경우에는 일차원 해석이 가능하다. 이 밖에 주변이 단열 처리되어 있으므로 우리가 관심을 두는 초기 시간 동안에는 열손실이 없다고 가정할 수 있다. 이상과 같은 상황에서 에너지 수지 미분방정식은 Fig. 5의 원주 좌표계에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

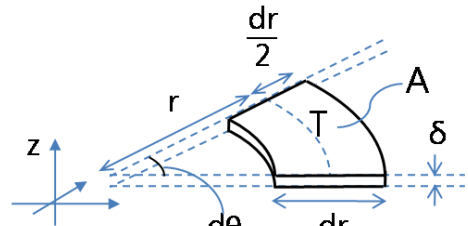


Fig. 5. 원주 좌표계에서 열원의 미소 볼륨 (T는 온도, A는 윗면의 면적)

$$\frac{\partial(\rho_h c_{ph} T)}{\partial t} = \frac{\kappa_h}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{q}'' \quad (12)$$

이 식에서 ρ_h, c_{ph}, κ_h 는 각각 열원의 밀도, 비열, 열전도도를 나타내고, \dot{q}'' 는 단위 부피당 열에너지 발생율을 의미한다. 열원에 이웃하는 전류집전체에 대해서는 식 (13)을 적용할 수 있다.

$$\frac{\partial(\rho_m c_{pm} T)}{\partial t} = \frac{\kappa_m}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (13)$$

이 식에서 ρ_m, c_{pm}, κ_m 는 각각 금속판의 밀도, 비열, 열전도도를 나타낸다.

전류집전체를 열원에 부착한 열원-금속 시스템의 경우 개별 구성체가 분담하는 열에너지량은 상이하나 전체적으로는 균형을 이룬다. 열원-금속 시스템에 대해서 Fig. 5의 미소 볼륨을 적용할 때, 금속 미소볼륨의 온도는 열원 미소볼륨의 온도와 같다고 가정해도 무리가 없다. 열원과 전류집전체의 두께가 각각 δ_h, δ_m 이고 미소 볼륨 윗면의 면적이 A 이면, 각각의 볼륨 크기는 $A\delta_h, A\delta_m$ 이 된다. 개별 구성체가 분담하는 에너지량은 식 (12) 및 식 (13)에 각각 $A\delta_h, A\delta_m$ 를 곱하여 얻을 수 있다. 구성체별 에너지를 성분별로 합하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial(\rho_h c_{ph} + \gamma \rho_m c_{pm})T}{\partial t} = \frac{(\kappa_h + \gamma \kappa_m)}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T}{\partial r}) + \dot{q}'' \quad (14)$$

이 식에서

$$\gamma = \frac{\delta_m}{\delta_h} \quad (15)$$

이고, 경계조건은 중심 및 원주에서 식 (16)과 같다.

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (16)$$

열원에서 점화는 방사방향으로 v 의 속도로 진행하며 점화된 곳은 τ 시간 동안 연소한다고 가정하면, 열원의 연소 거동은 폭이 $v\tau$ 인 도넛(donut) 형태의 연소 띠가 열원의 중앙에서 원주방향으로 v 의 속도로 진행하는 것으로 표현할 수 있다. 식으로 나타내면 시간 t 에서 열을 방출하는 지역은

$$vt - v\tau < r < vt \quad (17)$$

이며, 방출하는 열은

$$\dot{q}'' = \frac{\rho_h h_h}{\tau} \quad (18)$$

이 된다. 여기에서 h_h 는 열원 재료에 따라 결정되는

에너지 방출량으로 단위는 J/kg 이다. 열원 연소 모델 해석에 사용된 상수값은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 토의

Table 1은 열원의 연소모델 및 좌굴모델을 시뮬레이션하기 위하여 사용한 초기값 및 상수들이다. 열원은 연료인 84 % Fe가 산화제인 16 % KClO₄와 혼합(이후 84/16이라 표기)되어 반경 20 mm로 성형된다고 가정하였다. 84/16 열원의 연소열량은 평균 295.5 cal/g이며^[5], 열원은 0.2 sec 동안 연소를 지속한다고 가정하였다. 전류집전체의 반경은 열원의 반경과 동일하게 20 mm로 설정하였고, 재료는 STS 304로 생각하였다.

Table 1. 시뮬레이션을 위한 초기값 및 상수[6]

항 목	기준값	Case I	Case II	
열원	반경	20 mm	-	-
	두께	0.7 mm	-	1.05 mm
	종류	84 % Fe / 16 % KClO ₄	-	-
	연소속도	100 mm/s	150 mm/s	-
	연소유지시간	0.2 sec	-	-
	열전도율	22.0 W/m·K	-	-
	C_{VHC}	2050 kJ/m ³ ·K	-	-
전류 집전체	반경	20 mm	-	-
	두께	0.1 mm	-	0.15 mm
	종류	STS 304	-	-
	C_{VHC}	5450 kJ/m ³ ·K	-	-
	열전도율	21.0 W/m·K	-	-
	탄성계수	2×10 ¹¹ N/m ²	-	-
	열팽창계수	0.000017 °C	-	-
격자	격자수	100 개	-	-
온도	초기온도	20 °C	-	-

열원 및 전류집전체의 설계 변수에 대한 영향을 살펴보기 위하여 기개발된 열전지를 참고하여 시뮬레이션 기준값을 설정하였다. Table 1의 두 번째 열에서 확인할 수 있듯이 열원의 연소속도는 100 mm/s, 열원두께는 0.7 mm, 전류집전체 두께는 0.1 mm으로 고려하였다. 먼저 Case I에서는 열원의 연소속도에 대한 영향을 살펴보기 위하여 기준값 대비 50 % 증가된 150 mm/s를 연소속도로 적용하였다. Case II에서는 전류집전체의 두께 증가에 대한 효과를 분석하기 위하여 기준 대비 50 % 늘어난 0.15 mm를 전류집전체의 두께로 적용하였다. 그러나 Case II의 경우에는 전류집전체의 두께 증가에 따라 전체 열용량도 증가될 것을 고려하여 열원의 두께를 1.05 mm로 증가시켰다. 따라서 기준값과 Case I은 열용량 및 최고온도가 모두 동일하다고 생각할 수 있고, 기준값과 Case II의 경우에는 열용량은 상이하지만 열전지가 정적상태에 도달하였을 때, 열원연소에 따른 최고온도값은 동일하다고 생각할 수 있다.

가. 열원 연소속도에 의한 영향

Fig. 6은 기준값과 Case I에 대한 시뮬레이션 결과로서, 열원의 연소 속도에 따른 위치별 온도 변화에 대한 특성을 보여주고 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 연소속도가 100 mm/s 일 경우에는 0.1 초동안 10 mm만큼 연소가 진행되었고, 150 mm/s 일 경우에는 15 mm만큼 연소가 진행된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 초기상수로 제시된 연소속도가 모델에 반영되어 시뮬레이션이 수행되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기준값과 Case I의 경우, 단열조건에서 동일한 양의 열원이 투입되었으므로 정적상태(0.4 초 이후)에서 전류집전체의 최고온도가 약 1100 °C가 되었음을 알 수 있다.

그러나 0.1 초 간격으로 수행한 동적 해석 구간의 결과에서는 열원의 연소속도가 낮을수록 전류집전체의 위치별 온도 기울기가 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 즉 열원의 연소속도가 낮을수록 일정 거리만큼 떨어진 두 점에서의 전류집전체 온도차이는 더욱 커진다. 이것은 열원이 연소를 시작하면 일정시간 동안 연소가 지속되는 특성을 열원모델에 포함하였기 때문이다. 열원의 미소면적을 고려하였을 때 연료인 Fe가 모두 연소하는데는 일정 시간이 필요하다. 본 논문에서 사용한 열원모델에서는 열원의 미소면적이 연소를 시작한 이후에는 0.2 초 동안 계속하여 열량을 외부로

방출하도록 모델링 되어 있으므로 연소속도가 낮을수록 위치별 온도 기울기가 커진다. 이러한 연소유지시간의 효과는 특정위치에서의 온도변화에서도 확인할 수 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 $x = 0$ 인 위치에서 시간의 따른 온도변화를 살펴보면 0~0.2 초 구간에서는 전류집전체의 온도가 급격하게 상승하였다가 0.2 초 이후에는 온도 상승률이 현격히 감소되었다. 이것은 0~0.2 초 구간에는 열원의 연소열에 의해서 전류집전체의 온도가 상승하는 것이고, 0.2 초 이후에는 이웃하는 열원의 미소면적으로부터 열이 전달되어 온도가 상승하기 때문이다.

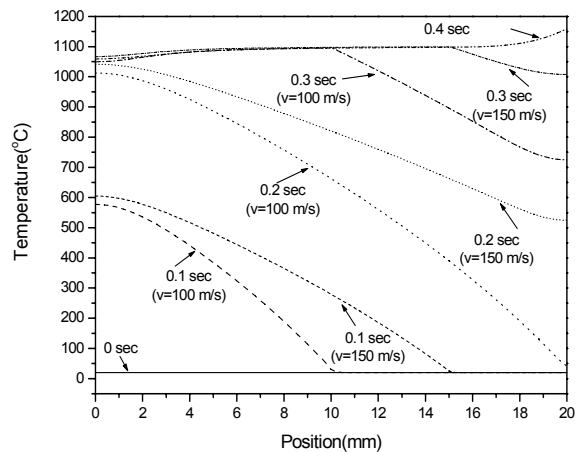


Fig. 6. 열원 연소 속도에 따른 위치별 온도 변화

결과적으로 시뮬레이션을 통해 1 mm의 간격에 대한 평균 온도차이를 분석하면 연소속도가 100 mm/s 일 경우에는 $\Delta T = 66$ °C, 연소속도가 150 mm/s 일 경우에는 $\Delta T = 39$ °C 임을 확인할 수 있다.

이러한 열원 연소속도에 따른 온도 기울기 차이는 전류집전체의 변형에도 영향을 줄 수 있다. Fig. 7은 열원 모델의 시뮬레이션 결과를 바탕으로 식 (11)를 이용하여 전류집전체 좌굴모양에서의 반파형의 수를 계산한 결과이다. 열원의 연소속도가 100 mm/s 일 경우, 전류집전체의 반파형 수는 반경 증가에 따라 최대 23개까지 증가하였으며, 연소속도가 150 mm/s 일 경우에는 최대 18개까지 증가하였다. 그러나 이러한 계산 결과가 실제 좌굴현상을 그대로 표현할 수 없다고 판단되었다. 왜냐하면 전류집전체의 좌굴해석 모델에서는 전류집전체의 온도에 따른 물성 변화를 고려하지 않았기 때문이다. 예를 들어 Fig. 6과 같이 열원이 연

소하게 되면 전류집전체의 최고온도는 약 1050~1100 °C 부근까지 급격히 상승하게 되므로 스테인리스 스틸은 연성과 전성이 좋아지는 연화플립(softening anneal) 현상이 발생할 수 있다. 따라서 열원의 마지막 연소시점인 최대반경에 도달하면 전류집전체는 이미 고온이므로 최대반경에서의 좌굴형태가 전체 전류집전체의 변형 형태를 결정시킨다고 생각할 수 있다.

나. 열원 두께에 의한 영향

전류집전체의 두께 증가에 대한 효과를 분석하기 위하여 기준 대비 50% 늘어난 0.15 mm를 전류집전체의

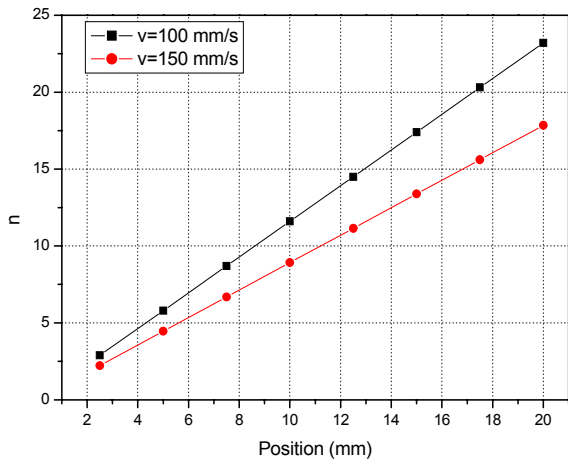


Fig. 7. 열원 연소 속도에 따른 위치별 반파형 수의 변화

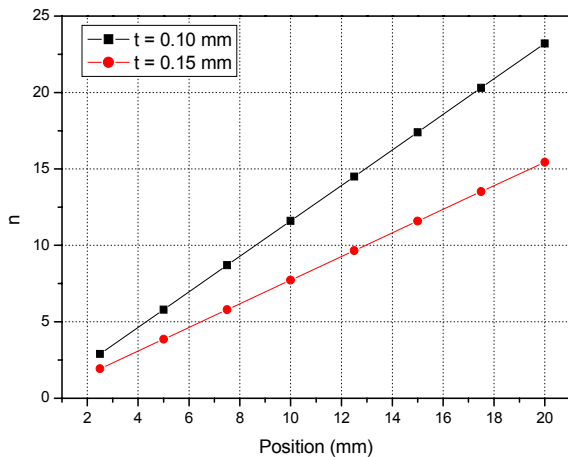


Fig. 8. 전류집전체의 두께에 따른 위치별 반파형 수의 변화

두께로 적용하여 해석을 수행하였다. 본 연구에서는 전류집전체의 두께 증가에 따라 전체 열용량도 증가될 것을 고려하여 열원의 두께를 1.05 mm로 증가시켰다. 따라서 비록 전류집전체의 두께가 증가하였지만 시간에 따른 위치별 온도변화는 연소속도가 100 mm/s인 경우(Fig. 6)와 동일하였다.

Fig. 8은 전류집전체의 두께에 따른 위치별 반파형 수의 변화를 보여주는 그래프로서, Fig. 7과 유사하게 반경이 증가할수록 반파형 수가 증가하는 경향성은 동일하였다. 또한 예상할 수 있듯이 전류집전체의 두께가 0.1 mm에서 0.15 mm로 증가함에 따라 반파형 수는 23개에서 15개로 감소하였다.

다. 해석 결과에 대한 토의

일반적으로 구조 설계에 있어서 구조물에 가해지는 하중이 가장 낮은 임계치에 도달할 때 좌굴이 발생하기 때문에 고차 모드(mode)의 좌굴 형상은 실제적인 관심대상이 아니다. 그러나 열전지의 경우 열하중에 의해 좌굴이 발생하더라도 전기화학적 동작에 있어서는 아무런 영향을 받지 않지만, 전류집전체의 변형된 모양에 따라 전해질이 누액되어 전기적인 단락이 발생할 수 있으므로 고차 모드의 좌굴 형태가 중요한 관심분야가 될 수 있다. 열전지 구조에서도 알 수 있듯이 열전지 작동에 있어서 전류집전체가 구조적으로 지지하는 역할은 없다.

본 연구에서 유도한 좌굴모델은 훅의 법칙(Hooke's law)을 사용하였고, 2차 도함수 ν'' 을 사용하였기 때문에 이상 기동에 대한 이론은 작은 처짐에 국한된다. 그러나 실제 실험결과에서는 육안으로 관찰될 정도의 큰 변형이 존재하였으며 스테인리스 스틸 역시 1000 °C 이상에서 응력을 받기 때문에 비탄성 좌굴로 생각해야 한다. 그러나 본 연구에서 제시한 이론적 해석 접근방법으로 전류집전체 및 열원의 설계 변수에 대한 좌굴의 경향성은 분명히 제시할 수 있었으므로 실제 열전지 설계에 충분히 활용할 수 있다고 사료된다.

4. 결론

본 논문에서는 열원 연소에 따른 전류집전체의 열변형에 대한 이론적 연구를 수행하기 위하여 열원 모델 및 좌굴 모델을 제시하였으며, 열원의 연소속도 및 전류집전체의 두께에 대한 영향을 분석하기 위하여

시뮬레이션을 수행하였다. 그 결과 열원의 연소속도가 느릴수록 온도 기울기가 증가하였으며 이에 따른 고차 모드의 좌굴이 발생하였다. 또한 전류집전체의 두께가 작을수록 고차 모드의 좌굴이 발생하였다.

열전지의 전류집전체가 고차 모드의 좌굴이 발생하면 다공성 재료로 성형되어 있는 전극과 전해질의 기계적 변형을 유발시켜 열전지의 내부 단락을 발생시킬 수 있다. 비록 본 연구에서 제시한 모델이 실제 전류집전체에서 발생하는 좌굴현상을 완벽하게 모사하는 할 수 없었지만, 전류집전체의 열변형을 최소화할 수 있는 열전지 설계에 많은 도움이 될 것이라 판단되었다.

향후에는 본 논문에서 제시한 모델과 실제 좌굴현상을 비교분석하기 위한 추가실험을 수행할 계획이다.

References

- [1] 지현진, “열전지 성능 시뮬레이션을 위한 기초 모델에 대한 연구”, 한국군사과학기술학회, 제11권 제1호, pp. 102~111, 2008.
- [2] Patrick Masset, Ronald A. Guidotti, “Thermal Activated(thermal) Battery Technology Part II. Molten Salt Electrolytes”, Journal of Power Source, Vol. 164, No. 1, pp. 397~414, 2007.
- [3] Patrick Masset, Ronald A. Guidotti, “Thermal Activated(thermal) Battery Technology Part IIIa : FeS₂ Cathode Material”, Journal of Power Source Vol. 177, No. 2, pp. 595~609, 2008.
- [4] Herbert Ellern, “Military and Civilian Pyrotechnics”, Chemical Publishing Company, Inc., 1968.
- [5] Roland A. Guidotti, Judy Odinek, Frederick W. Reinhardt, “Characterization of Fe/KClO₄ Heat Powders and Pellets”, Journal of Energetic Materials, Vol. 24, No. 4, pp. 271~305, 2006.
- [6] Donghee Kim, Hye-Mi Jung, Sukkee Um, “Theoretical Analysis of the Time-Dependent Temperature Evolution for Thermal Runaway Prevention in Multi-Layered LiCl-LiBr-LiF Thermal Batteries”, Journal of Korean Physical Society, Vol. 55, No. 6, pp. 2420~2426, 2009.