

용융염 코팅이 열지에 미치는 영향

임채남¹, 이정민¹, 강승호¹, 정해원^{1,a}

¹ 국방과학연구소 4기술연구본부 3부

Effect of Molten Salt Coating on Heat Papers

Chae-Nam Im¹, Jungmin Lee¹, Seung-Ho Kang¹, and Hae-Won Cheong^{1,a}

¹ The 4th R&D Institute - 3, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received May 12, 2014; Revised July 15, 2014; Accepted July 18, 2014)

Abstract: Thermal batteries are primary reserve batteries that use inorganic salt as electrolytes which are inactive at room temperature. The two principal heat sources that have been used in thermal batteries are heat paper and heat pellets. As soon as the heat paper, which is ignited by the initiator, in turn ignites the heat pellets, all the solid electrolytes are melted into excellent ionic conductors. However, the high combustion temperature by heat papers in thermal batteries causes thermal decomposition at the cathode, eventually leading to a thermal runaway. In this paper, we have attempted to prepare Zr/BaCrO₄ heat papers coated with KCl molten salt. We have also investigated the effect of a molten salt coating on the heat papers through the thermal characteristics such as calorimetric value, combustion temperature and burning rate. The calorimetric value and combustion temperature of heat papers were reduced with an increase in the molten salt coating. As a result, the molten salt coating on heat papers greatly reduced risk of a thermal runaway and improved the stability of thermal batteries.

Keywords: Thermal battery, Thermal runaway, Heat paper, Molten salt coating, Thermal characteristics

1. 서 론

상온에서 이온전도성이 없는 고상 무기염 전해질 (inorganic salt electrolytes)을 화약 열원 (pyrotechnic heat source) 방식으로 짧은 시간에 용융시킴으로써 활성화되는 열전지는 음극 (anode), 용융염 전해질 (molten salt electrolyte), 양극 (cathode), 열판 (heat pellet) 및 열지 (heat paper, fuse strip) 등으로 구성 되어 있다.

열전지의 고체 전해질을 용융시키기 위한 열 공급 원으로 사용되는 대표적인 발열물질은 Fe/KClO₄와 Zr/BaCrO₄이며, 열지는 주로 Zr/BaCrO₄를 사용하고 있다. 열전지는 외부에서 인가되는 활성화 신호에 의한 착화기 (igniter or electric match)에 의해 열지가 순간적으로 연소되며, 연소 시에 생성된 열에너지는 열원을 점화시키고, 발생된 열에 의해 고체 전해질이 녹으면서 기전력을 발생시켜 전지로서 작동하게 된다. 하지만, 열지의 연소 온도가 특정 온도 이상으로 상승하게 되면 열지와 접촉하고 있는 전지 적층부의 온도가 분해온도 이상으로 상승하게 되어 양극 (FeS₂)의 분해, 음극 (LiSi)의 용융, 국부적인 과열 현상 등이 발생하여 전지 성능이 저하되고, 심할 경우 열 폭주 (thermal runaway) 현상을 유발할 수 있다고

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

알려져 있다 [1-3].

본 논문에서는 열전지 작동 초기에 착화기에 의해 열지가 연소될 때, 열지 내부에서 발생하는 열에너지를 용융염 (molten salt)이 필요로 하는 열을 용융염으로 흡수하여 연소 온도를 조절함으로써, 전지적층부의 순간적인 과열을 막아 활물질 분해에 미치는 악영향을 방지하고, 열전지의 신뢰성을 향상시키고자 하였다.

초지 공정 (paper-making process)을 이용하여 만들어진 열지에 염화 칼륨 (potassium chloride, KCl)을 코팅하여 염 코팅 열지를 제조하였다. 그리고 염 코팅 전·후 열지의 성분 분석 및 연소 온도, 발열량 등의 열적 특성 평가를 통하여 염 코팅이 열지에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 실험에서 파이로테크닉스 재료로 사용한 연료 (fuel)는 지르코늄 (Zr, Sejong Materials Co., Korea)이며 물성은 표 1과 같다. Zr은 공기 중에 쉽게 점화되는 민감한 특성을 가지고 있어, 수분이 30% 이상 포함된 상태로 보관하여 사용하였다. 산화제 (oxidizer)는 크롬산 바륨 ($BaCrO_4$, barium chromate, Samchun Chemical Co., Korea)을 입도 분류하여 사용하였다. 파이로테크닉 재료의 지지체로는 유리섬유 (Belcotex® GF, LAUSCHA Fiber International Co., Germany)를 사용하였다. 유리섬유와 파이로테크닉스의 결합력을 증가시키기 위해 응집제는 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide, Hansol Chemical Co., Korea)를 사용하였다. 용융염은 염화 칼륨 (KCl, potassium chloride, sigma-Aldrich Co., LLC)을 증류수와 혼합하여 사용하였으며, 물성은 표 2에 제시한 바와 같다.

Table 1. Characteristics of Zr powder.

Type	Particle size (μm)	Purity (%)	Water Contents (%)
Powder	1~2	92.5	30

Table 2. Characteristics of KCl.

Type	Particle size (μm)	Melting Point ($^{\circ}C$)	Density (g/cm^3)
Powder	200	770	1.98

2.2 Zr/ $BaCrO_4$ 혼합분말 제조

열지 제조에 앞서 1차적으로 Zr/ $BaCrO_4$ 혼합분말을 제조하여야 한다. 먼저 입자 크기가 수 μm ~ 수백 μm 로 랜덤하게 섞여 있는 $BaCrO_4$ powder를 24시간 150 rpm/min으로 밀링한 후 270-mesh sieve를 통과시켜 평균 입자 크기가 1~2 μm 인 분말을 얻었다. 그림 1에 $BaCrO_4$ powder의 입자크기 분석 결과를 나타내었다. Zr powder는 안전성을 확보하기 위하여 수분이 함유된 슬러리 형태로 계량하였으며, $BaCrO_4$ powder와 혼합하여 Waring Blender (HGBSS, Waring Commercial Co. Ltd.,)에서 적정량의 물과 함께 16,500 rpm으로 2분 간 2회 혼합 교반하여 Zr/ $BaCrO_4$ 초지용 혼합액을 제조하였다.

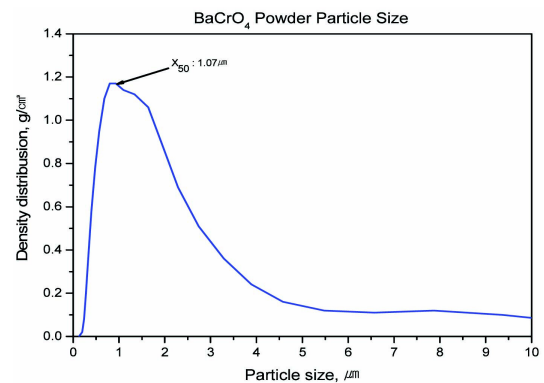


Fig 1. Particle size analysis of $BaCrO_4$ powder after ball milling.

2.3 열지 제조

전 항에서 준비된 Zr/ $BaCrO_4$ 혼합액과 지지체인 유리섬유를 와링블렌더에 투입하고 16,500 rpm으로 2분 간 2회 혼합 교반을 실시하여 슬러리를 제조하였다. 이 후 슬러리는 기계 교반을 위해 교반 탱크로 이송하였으며, 유리섬유와 Zr/ $BaCrO_4$ 의 상호 결합력으로 인한 응집력을 향상시키고자 폴리아크릴아미드를 첨가한 후에 약품의 반응을 위해 500 rpm으로 약 1~5분 간 교반하였다. 교반된 슬러리를 그림 2의 페이퍼 제조 장치인 수초지기로 이송시켜 열지 sheet를 제조하였다.

이후, 염 (KCl) 34 g을 증류수 200 ml와 혼합하여 용액을 만든 다음, 혼합된 용액을 열지 표면에 1회

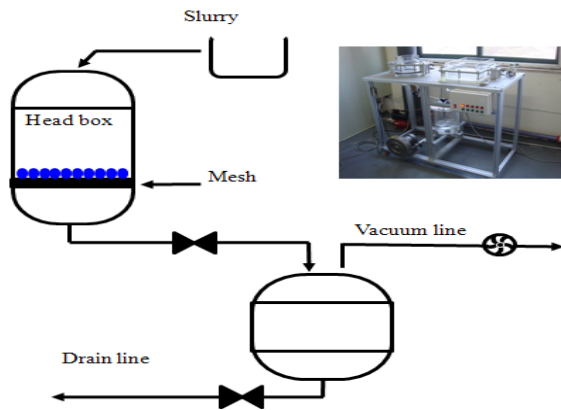


Fig. 2. Schematic diagram for fabrication of heat papers.

Table 3. The characteristics of heat papers coated with KCl.

Sample	Weight(g)		KCl contents (%)	Thickness(mm)	
	Before	After		Before	After
0	15.84	-	0	-	0.47
1	16.02	16.72	4.2	0.48	0.50
2	16.13	17.60	8.4	0.48	0.52
4	16.80	18.86	10.9	0.51	0.57

분무하고, 기포를 방지하기 위해 상온에서 1시간 자연 건조시킨 후 70°C에서 8시간 건조하였다. 동일한 방법으로 염 코팅을 2회, 4회 각각 진행하였으며, 제조된 열지의 염 코팅 전·후 특성을 표 3에 제시하였다.

2.4 분석

제조된 염 코팅 열지에 대해서 Philips사 SEM을 사용해 미세구조를 관찰하였다. 또한 XRD (X-ray diffraction)을 통해 염 코팅 전·후 열지를 비교 분석하였다. 열지로서 요구되는 열적 특성중 발열량은 bomb calorimeter (Bomb Calorimeter PARR 6100, Parr Instrument Co.)를 사용하여 아르곤 분위기에서 측정하였다. 연소 온도 및 연소 속도는 자체적으로 제작한 그림 3의 측정 장치로 시험을 진행하였으며, 계측 및 기록은 DAQ System, 오실로스코프 (Oscilloscope MSO-8104A, Agilent Technologies Co.) 및 전원공급기 (Power Supply, HC-2330AD, Hung Chang Co., Korea)를 사용하였다. 점화감도는 CO₂ 레이저

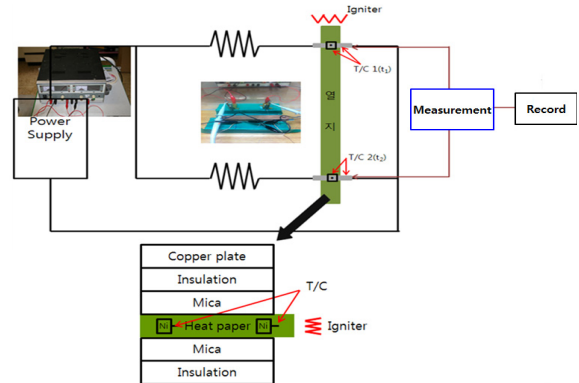


Fig. 3. The combustion temperature and burning rate test apparatus.

장치 (Lasun-25, Medsun Co., Korea)를 사용하였으며, 점화장치의 최소 분해능인 1 W/10 ms의 주사출력에서 점화 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 관찰

그림 4는 염 코팅 전·후 열지의 미세구조를 관찰하기 위한 SEM 사진이다. 그림 4의 (a)는 염 코팅 전 열지의 표면을 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Zr/BaCrO₄는 powder 형태로 응집되어 있거나 또는 유리섬유와 결합되어 고르게 분포되고 있음을 알 수 있다.

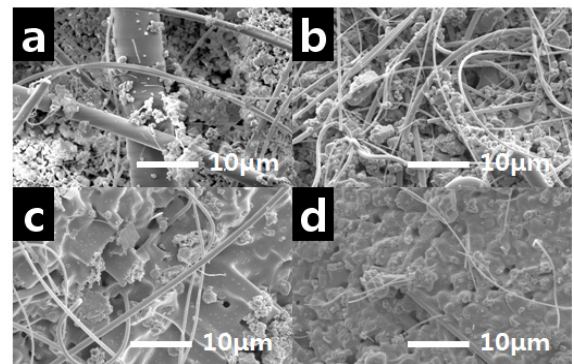


Fig. 4. SEM micrograph of heat papers before and after KCl coating, (a) before, (b) 1st coating, (c) 2nd coating, and (d) 4th coating.

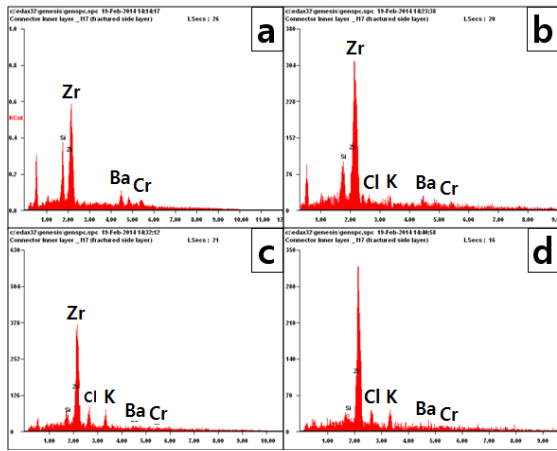


Fig. 5. EDS analysis on the whole heat paper area before and after KCl coating, (a) before, (b) 1st coating, (c) 2nd coating, and (d) 4th coating.

그림 4(b)는 염 코팅 1회 열지의 표면을 관찰한 것으로, Zr/BaCrO₄와 유리섬유의 결합은 확인할 수 있으나 첨가된 염을 직접적으로 확인할 수 없다. 1차적으로 그림 5의 EDS를 통해 염의 유무를 분석한 결과 (b)에서 알 수 있듯이 K 및 Cl 피크가 관찰되었으며, 2차적으로 XRD 분석을 통해 확인하였다. 그림 4의 염 코팅 2회 열지인 (c)와 4회 열지인 (d)에서는 Zr/BaCrO₄ 상과 층상의 용융염 상이 포함된 이차상(second phases)이 분말 형태로 분산되어 있는 것이 뚜렷하게 나타나고 있다. 또한, 그림 5의 (c)와 (d)의 EDS에서 염의 유무를 분석한 결과 K와 Cl 피크가 나타남을 확인하였다.

3.2 XRD 분석 결과

염 코팅 전·후 열지의 XRD 측정결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)의 염 코팅 전 열지에 대한 XRD 결과에서 대부분의 피크가 Zr/BaCrO₄에 의한 것임을 알 수 있다. (b)의 염 코팅 1회 열지에 대한 XRD 측정결과 (a)에서 나타나지 않았던 28.3°, 50.2°, 66.4°에서 염의 특징피크가 나타남을 볼 수 있다. (c)의 염 코팅 2회 열지에 대한 XRD 측정결과 그림 (b)에 비해 50.2°, 66.4°의 염 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다. (d)의 염 코팅 4회 열지에 대한 XRD 측정결과 염의 특징피크인 28.3°, 50.2°, 66.4°에서 (b)와 (c)에서보다 피크가 증가하여 뚜렷이 확인됨을 알 수

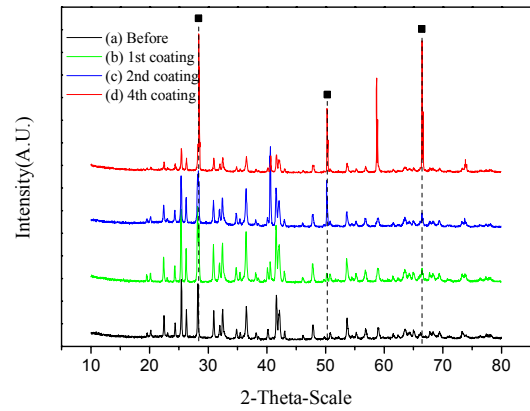


Fig. 6. Diffraction pattern of heat papers before and after KCl coating.

있다. SEM 측정으로 확인되지 않았던 염의 첨가여부를 XRD 분석을 통해서 확인할 수 있었다.

3.3 발열량

봄베열량계를 이용하여 염 코팅 전·후 열지의 발열량을 각각 4회씩 측정하여 표 4에 제시하였고, 평균값 및 표준편차를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 염 코팅 전 열지의 열량 평균값은 424.4 cal/g로 가장 높게 나타내고 있으며, 염 코팅 1회 열지는 414.7 cal/g이고, 염 코팅 2회 열지는 385.6 cal/g이며, 염 코팅 4회 열지는 323.5 cal/g로 가장 낮은 열량을 나타내고 있다. 염 코팅 횟수가 증가함에 따라 열량이 감소하는 경향성이 뚜렷함을 알 수 있다. Zr/BaCrO₄의 산화 반응으로 열지가 연소될 때 열지 내부 열에너지를 염의 상변화 시 필요로 하는 용융잠열로 흡수하여 열량을 감소시킨다고 볼 수 있다 [4,5].

Table 4. The calorimetric value of heat papers before and after KCl coating.

Sample	Calorimetric Value (Cal/g)				
	1	2	3	4	Ave.
Before	437.5	425.6	423.2	411.3	424.4
1 st coating	419.0	416.4	413.2	410.3	414.7
2 nd coating	401.0	389.5	380.8	371.2	385.6
4 th coating	318.1	326.1	324.3	325.5	323.5

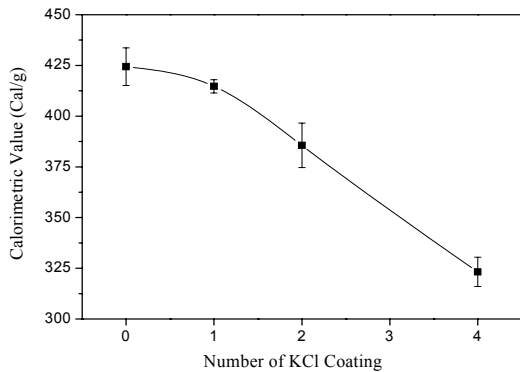


Fig. 7. Specific calorimetric value of heat papers with the number of KCl coating.

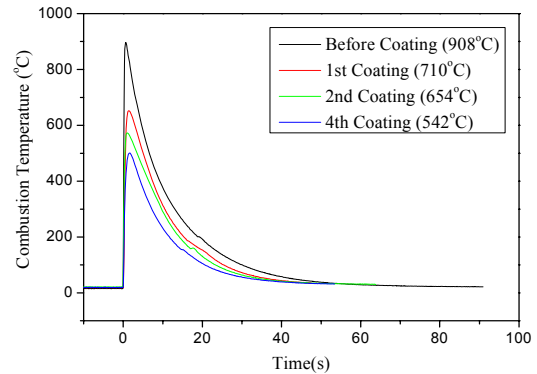


Fig. 8. Combustion temperatures of heat papers with the different number of KCl coating.

3.4 연소 온도/연소 속도

열지의 연소 온도/연소 속도는 자체적으로 제작한 그림 3의 측정 장치를 사용하여 시험을 진행하였다. 시험방법은 단열재 및 절연재 위에 열지를 놓고, 열지 위에 약 5 cm 간격으로 주석과 열전대 (T/C, thermocouple)를 올린 다음 단열재 및 절연재를 적층하고, 구리판으로 적당한 하중 (240 g)을 가하여 움직이지 않도록 고정하였다. Power supply를 연결하여 전류를 흘려주고, 오실로스코프 및 DAQ system으로 데이터를 계측하였다. 착화기를 사용하여 열지를 점화시키면 열전대를 통해 연소 속도가 계측되며, 동시에 양쪽 주석이 끊어지는 시간을 측정하여 연소 속도 값을 산출할 수 있다. 염 코팅 전·후 열지에 대해 각각 4회씩 측정하여 표 5에 정리하였으며, 그림 8에 연소 온도 결과를 그래프로 나타내었다. KCl 염의 코팅 횟수가 증가함에 따라 열지의 연소 온도가 감소함을 확인할 수 있다.

Table 5. The combustion temperature of heat papers before and after KCl coating.

Sample	Combustion Temperature(°C)				
	1	2	3	4	Ave.
Before	950.8	939.3	939.0	803.2	908.1
1 st coating	737.9	722.0	702.9	677.8	710.2
2 nd coating	701.4	652.1	649.3	614.1	654.2
4 th coating	573.3	548.0	530.6	514.4	541.6

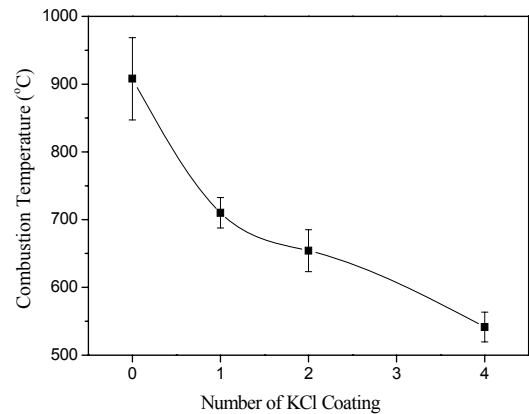


Fig. 9. Combustion temperatures of heat papers with the different number of KCl coating.

그림 9에는 염 코팅 횟수에 따른 열지 연소 온도의 평균값 및 표준편차를 나타내었다. 그림으로부터 코팅 전 열지의 연소 온도는 908°C이며, 염 1회 코팅 열지는 710°C, 염 2, 4회 코팅 열지는 각각 654°C, 542°C로 염 코팅 횟수가 증가할수록 연소 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 앞서 설명한바와 같이, Zr/BaCrO₄의 산화반응 시에 발생하는 열에너지를 염이 일정량 흡수하는 냉각재 염 (salt-coolant)으로서의 역할을 수행하여 연소 온도를 감소시킨다고 판단된다.

그림 10에 열지의 연소 온도 측정 시 오실로스코프의 시간에 따른 전위 곡선을 나타내었다. 열지 연소 시 양쪽 끝에 연결되어 있는 T/C1 및 T/C2가 끊어지면서 발생하는 전위의 시간 차이를 측정하여 연소

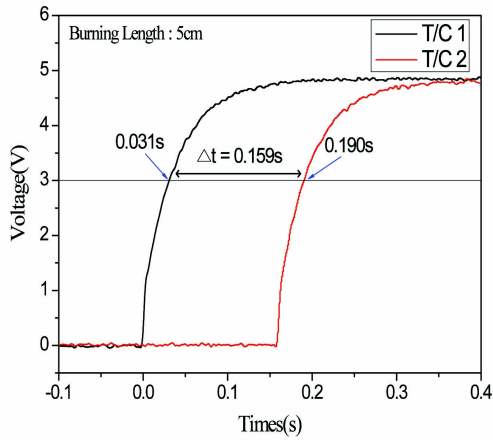


Fig. 10. Voltage-time curves of oscilloscope during the burning of heat paper.

Table 6. The burning rate of heat papers before and after KCl coating.

Sample	Burning Rate(cm/s)				Ave.
	1	2	3	4	
Before	59.5	43.9	40.3	40.3	46.0
1 st coating	26.6	25.4	21.2	20.6	23.5
2 nd coating	25.0	19.8	19.6	19.6	21.0
4 th coating	23.6	19.0	19.0	19.5	20.3

시간을 측정할 수 있다. 연소 온도와 동일하게 염 코팅 전·후 열지에 대해 각각 4회씩 측정하여 표 6에 제시하였고, 그림 11에 열지의 연소 속도 측정 평균 값 및 표준편차 결과를 그래프로 나타내었다. 염 코팅 전 열지의 연소 속도는 46.0 cm/s로 가장 높으며, 염 코팅 1회는 23.5 cm/s, 염 코팅 2회는 21.0 cm/s, 염 코팅 4회는 20.3 cm/s로 염 코팅 1회, 2회, 4회 열지에서는 유사한 경향성을 보였다. 일반적으로 활성화 에너지가 적고 반응열이 높으며, 연소 온도 상승이 연소 속도에 영향을 미친다고 알려져 있다. 이외에도, 비표면적의 증가와 연료 및 산화제의 균일한 혼합이 연소 속도에 영향을 미친다고 보고되어 지고 있다 [6,7]. 열지 연소반응은 Zr/BaCrO₄의 산화반응에 의한 것이며, 산화반응 시에 발생하는 열에너지가 염에 의해 일정량 흡수됨으로써, 열지의 반응열이 감소하여 연소 온도가 낮아지기 때문에 이와 상관관계에 있는 연소 속도 또한 감소된다고 볼 수 있다. 또한,

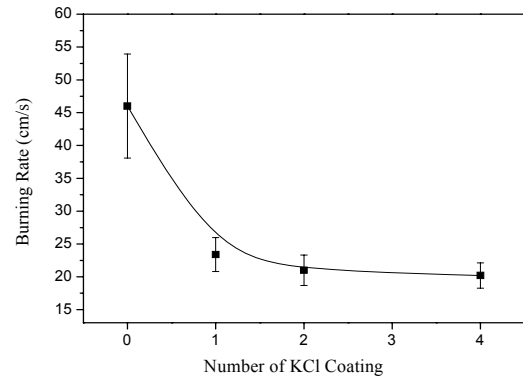


Fig. 11. Burning rate of heat papers of heat papers with different number of KCl coating.

염 코팅 전 열지는 연소 시에 대기 중에 산소가 유입되어 Zr/BaCrO₄+O₂의 반응으로 연소 속도에 영향을 미친다고 판단된다. 염 코팅 후에는 용융염이 열지 표면에 피막을 형성하여 내부로 유입되는 산소를 차단함으로써 Zr/BaCO₄+KCl의 반응으로만 이루어진다고 판단된다. 따라서, 염 코팅 전·후 열지의 연소 속도 편차는 크게 나타나며, 염 코팅 1, 2, 4회 열지에서는 연소 속도에 거의 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

3.5 점화 감도

Zr/BaCrO₄는 정전기에 매우 민감하며 낮은 에너지의 전기 불꽃 (electric spark)에 의해서도 점화된다. 따라서, 레이저 출력을 이용하는 방법 또는 furnace에 열지를 투입한 후 온도 조건별에 따라 점화성능을 측정하는 방법 등을 활용하여 시험을 진행한다고 보고되어지고 있다 [8]. 본 연구에서는 점화감도 측정을 위해 가장 간단한 방법으로 CO₂ 레이저 출력을 사용하였다.

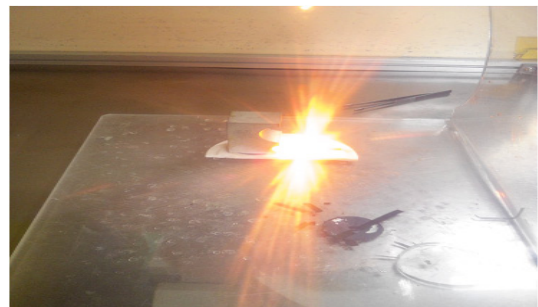


Fig. 12. Ignition sensitivity photographs of heat papers.

Table 7. Ignition sensitivity of heat papers.

Sample	Laser Output	Ignition Sensitivity		
		First	Second	Third
Before	1 W 10 ms	Instantaneous		
1 st coating	1 W 10 ms	Instantaneous		
2 nd coating	1 W 10 ms	Instantaneous		
4 th coating	1 W 10 ms	Instantaneous		

그림 12는 점화감도 성능 시험에서 열지가 착화기에 의해 점화되는 모습이다. 레이저 주사출력은 최소 분해능인 1 W 10 ms(0.0024 cal/g)로 선정하였으며, 염 코팅 전·후 시료의 점화 특성을 측정하여 그 결과를 표 7에 정리하였다.

표 7에서 보는 바와 같이, 1 W 10 ms의 최소 출력에 시료 모두 즉시 점화되는 것을 볼 때, 염 코팅이 연소 온도/연소 속도 및 발열량 등에 영향을 주지만 열지의 민감성 부분에서는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 초지 공정을 적용하여 만든 열지 표면에 염을 코팅하여 열지를 제조하였다. 제조된 열지의 염 코팅 전·후 성분 분석 및 연소 온도, 연소 속도, 발열량, 점화 감도 등의 특성 평가를 수행하여 염 코팅이 열지에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 염 코팅이 증가할수록 Zr/BaCrO₄ 상과 층상의 용융염 상이 포함된 이차상이 분말 형태로 고르게 분포되어 있음을 SEM으로 확인하였다. 또한, SEM으로 확인할 수 없었던 염 코팅 1회 열지에 대해서는 EDS 및 XRD 분석을 통해 염 코팅 유무를 확인하였다.

(2) Zr/BaCrO₄의 산화반응으로 열지가 연소될 때 열지 내부 열에너지를 염의 상변화 시 필요로 하는 용융염으로 흡수함으로써 발열량 및 연소 온도를 감소시켰다.

(3) 염 코팅 전 열지는 연소 시에 대기 중에 산소가 열지 내부로 유입되어 연소 속도에 영향을 미치며, 염 코팅 후에는 용융염이 열지 표면에 피막을 형성하여 내부로 유입되는 산소를 차단함으로써 염 코팅 횟수가 증가하여도 연소 속도에는 영향을 미치지 않았다.

따라서, 용융염이 고체에서 액체로 상변화시 필요로 하는 용융염으로 흡수하여 발열량 및 연소 온도를 감소시킴으로써, 열전지 초기 작동 시에 열지에 의해 전지적층부 내부가 특정 온도 이상으로 상승하는 것을 막아 전극이 분해되는 악영향을 방지하여 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

REFERENCES

- [1] H. W. Cheong, S. H. Kang, J. M. Kim, and S. B. Cho, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 198 (2012).
- [2] R. A. Guidotti and P. Masset, *Journal of Power Sources*, **161**, 1443 (2006).
- [3] H. W. Papenguth, D. E. Wesolowski, and S. K. Showalter, *Proc. of 44th Power Sources Conference*, 521 (2010).
- [4] P. Masset and R. A. Guidotti, *Journal of Power Sources*, **164**, 397 (2007).
- [5] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, and H. Mehling, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 251 (2003).
- [6] B. Berger, *Chimia*, **58**, 363 (2004).
- [7] B. Berger, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **30**, 27 (2005).
- [8] T. Kuwahara and C. Tohara, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**, 284 (2002).