


다공성 철 분말을 이용한 열전지용 열원 적합성 연구

김지연, 윤현기, 임채남, 조장현 

국방과학연구소 국방소재/에너지기술센터

Study on the Suitability of Heat Source for Thermoelectric Cells Using Porous Iron Powder

Ji Youn Kim, Hyun Ki Yoon, Chae Nam Im, and Jang-Hyeon Cho

Defense Materials/Energy Technology Center, Agency of Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received March 23, 2022; Revised April 12, 2022; Accepted April 21, 2022)

Abstract: Thermal batteries are specialized as primary reserve batteries that operate when the internal heat source is ignited and the produced heat (450~550°C) melts the initially insulating salt into highly conductive eutectic electrolyte. The heat source is composed of Fe powder and $KClO_4$ with different mass ratios and is inserted in-between the cells (stacks) to allow homogeneous heat transfer and ensure complete melting of the electrolyte. An ideal heat source has following criteria to satisfy: sufficient mechanical durability for stacking, appropriate heat calories, ease of combustion by an igniter, stable combustion rate, and modest peak temperature. To satisfy the aforementioned requirements, Fe powder must have high surface area and porosity to increase the reaction rate. Herein, the hydrothermal and spray drying synthesis techniques for Fe powder samples are employed to investigate the physicochemical properties of Fe powder samples and their applicability as a heat source constituent. The direct comparison with the state-of-the-art Fe powder is made to confirm the validity of synthesized products. Finally, the actual batteries were made with the synthesized iron powder samples to examine their performances during the battery operation.

Keywords: Heat pellet, Porous iron powder, Thermal batteries, Hydrothermal method, Spray drying method

1. 서론

열전지는 전해질이 상온에서 고체상태이기 때문에 비활성으로 존재하다가, 활성화 신호에 의한 착화기 작동으로 열전지 내부 열원이 점화되어 열량을 공급함으로써 전해질을 액체상태로 용융시켜 전극을 활성화시키고 전극 물질들의 에너지가 방전되는 원리로 작동되는 비촉전지이다. 이러한 구조적 특성으로 인하여 안정성, 신뢰성, 및 장기 보관성

이 우수하여 군용 및 특수분야 전원으로 많이 사용되고 있다.

열전지의 전극들은 그림 1과 같이 리튬 계열의 합금(Li-Si 등)으로 구성된 음극(anode), 리튬을 포함하고 있는 공융염(eutectic salt, LiCl-KCl 혹은 LiCl-LiBr-LiF) 등으로 구성된 전해질(Electrolyte)과 FeS_2 (pyrite)가 주성분인 양극(cathode)으로 구성된다. 또한 열전지 전극들(양극-전해질-음극) 사이에는 열원(heat pellet)이 포함되어 열전지 작동 초기에 전해질을 용융시키고 열전지 방전 종료까지 용융점(450°C) 이상으로 내부 온도를 유지할 수 있도록 열량을 공급함으로써 성능 및 안전성을 결정짓는 중요한 역할을 수행하고 있다 [1].

✉ Jang-Hyeon Cho; vb6605di@gmail.com

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

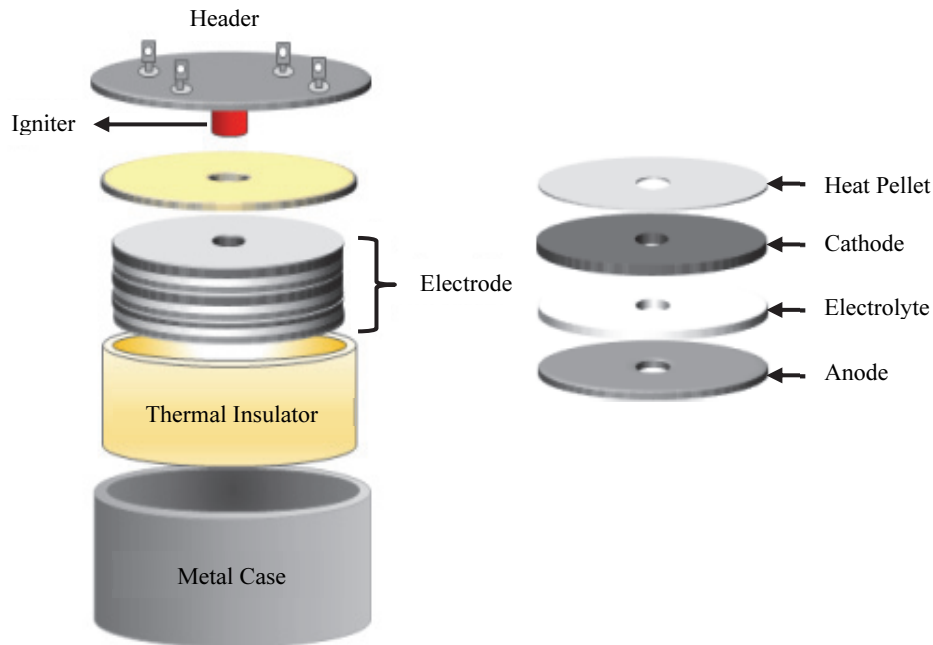


Fig. 1. Schematic of thermal battery.

열원은 연료재인 철(Fe) 분말과 산화제인 과염소산칼륨(KClO_4) 분말의 혼합물 형태로 설계되며, 혼합된 분말을 펠렛 형상으로 가압 성형하여 사용한다. 이때, 열원 분말은 제작을 위한 펠렛 성형성 및 강도를 유지할 수 있어야 한다. 이상적인 열원 펠렛은 열전지 운용 중 온도를 유지할 수 있는 안정적인 발열량을 갖도록 설계되어야 하며, 착화 신호에 대해 안정적인 점화 성능 및 연소 속도를 나타내야 하며, 연소 후에도 전기전도성 및 낮은 기계적 변형성 등이 요구된다. 특히, 일반적으로 구형의 형상을 갖는 철 분말과는 달리, 열원 재료에 사용되는 철 분말은 표면적을 증가시켜 산소와의 반응성을 높여 짧은 시간 내에 열전지를 활성화시키는 데 유리하기 때문에 고비표면적의 다공성 형상을 지녀야 한다 [2].

대부분의 금속 분말의 경우, 형상 제어를 위한 합성을 위해 액상 및 고상 공정을 이용하는 데 비해 철은 전·연성 물질로써 앞선 공정을 통해 다공성의 분말을 합성해 내는 것이 용이하지 않다. 특히 최근 철 분말 제조에 관한 연구는 분말의 미세화 및 구형 형태 제작에 초점이 맞춰 진행되고 있기 때문에 펠렛 형태로 성형되어야 하는 열원용으로 상용 분말을 이용하는 것은 한계를 가지게 된다. 구형 및 각형의 형상을 가지는 철 분말들은 비표면적 특성뿐 아니라, 분말 가압 성형을 통한 펠렛 성형성 부분에서 충전율 및 파괴강도 등 열원에서 요구하는 특성을 만족시키지 못한다. 그러므로 다공성 형상을 갖는 특수 철 분말 합성을 위하여

새로운 분말합성 기술이 요구되며 국내에서는 분무 열분해 공정을 이용한 연구가 진행되었다 [3]. 해당 공정은 분무 열분해 공정에 의해 철 화합물을 함유한 분무 용액으로부터 수 마이크로 크기의 입자들을 제조하고, 열처리와 환원 과정을 거쳐 산화 모양의 다공성 철 분말을 제조하는 방식이다 [4,5].

본 연구에서는 열전지용 열원으로 활용하기 위하여 분무 건조 공정(spray dry-ing)과 수열합성법(hydrothermal)으로 철 분말을 합성하고 환원 공정을 통하여 기존 철 분말과 동등한 산화 형상을 가지는지에 대하여 기초적인 특성 분석을 수행하였고 열원으로 적합성을 평가하고 열전지로 제작하여 온도에 따른 성능시험으로 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1 수열합성법을 이용한 철 분말 합성

대기 조건에서 산화가 발생하는 철 분말의 특성상 수열합성 방법으로 전구체를 합성하여 이를 비활성 가스 분위기에서 2단계 환원하는 방식으로 철 분말을 합성하였다 [6,7]. 산화철(FeOOH) 전구체를 얻기 위한 합성 절차는 다음과 같다. 27 g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mol, Kanto Chem. Co.)와 6.6 g의 Urea (0.5 mol, Junsei Chem. Co.), 100 ml

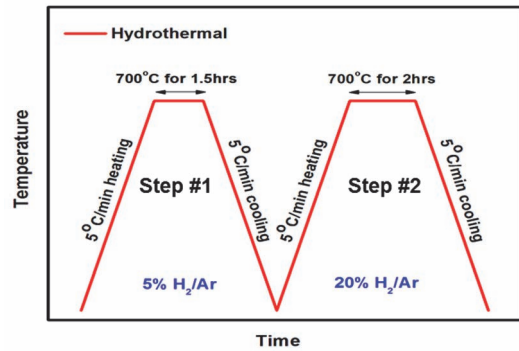
의 증류수를 3구 플라스크에 넣고 250 rpm의 속도로 40분 간 교반한다. 충분히 두 용제가 혼합된 이후, 3구 플라스크를 90°C로 가열한다. 이때, 승온 중 온도가 60°C에 도달할 때 Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 0.146 g (0.002 mol, Aldrich)을 첨가한 후 같은 속도로 혼합한다. 이때, 승온 중에 CTAB을 첨가하는 이유는 CTAB을 빠르게 용해시키기 위함이다. 온도가 90°C에 도달하면 24시간 동안 온도를 유지하며, 용액을 교반한다. 이후, 상온으로 냉각한 용액을 11,000 rpm 속도로 30분 동안 원심 분리한 후, 세척액의 이온전도도가 2 μC가 될 때까지 증류수로 세척한다. 마지막 세척에서는 에탄올을 사용한다. 용매와 분리된 FeOOH 전구체는 60°C에서 24시간 동안 건조한다.

위 과정을 통해 수득한 전구체는 석영관으로 이루어진 튜브로(tube-furnace)에 넣고 환원과정을 거친다. 침상형의 FeOOH는 순수한 철 분말로 환원되면서 입자의 크기 변화와 입자 간의 네킹(necking)이 발생하여 열전지에 적합한 산화형상의 다공성 철 분말을 획득할 수 있다. 환원 온도는 600°C 이상에서 모든 철 분말이 정상적으로 환원되었지만 입자의 크기가 짧았고 800°C 이상에서는 입자간의 뭉침이 심화되어 700°C를 환원 온도로 선정하였다. 한편, 고온에서 장시간 환원이 이루어지므로 안전을 고려하여 비활성 혼합 가스를 환원 가스로 사용하였다. 이때 혼합 가스에는 철 분말과의 반응성에 대비하여 질소 대신 아르곤(Ar) 가스를 사용하여 안정성을 확보하였다. 환원 과정은 그림 2(a)와 같이 2단계 열처리 과정을 거치며 환원이 이루어지는데, 1단계에서는 5°C·min⁻¹의 승온 속도로 700°C에 도달 후, 1.5시간 동안 5%의 H₂/Ar 가스를 흘려주고 같은 속도로 상온에 도달하게 한다. 2단계에서는 5°C·min⁻¹의 속도로 700°C에 도달하게 한 후, 2시간 동안 20%의 H₂/Ar 가스를 흘려주고 5°C·min⁻¹의 속도로 상온으로 충분히 냉각시킨 후, 튜브로에서 빼낸 철 분말은 금속 분말의 산화를 방지하기 위하여 Ar 가스 등의 비활성 분위기에서 보관한다. 1단계 환원에서는 낮은 수소 함량의 혼합 가스로 먼저 FeO와 Fe가 혼합된 상으로 만들고 2단계 환원에서 높은 수소 함량의 혼합 가스를 이용하여 나머지 부분을 환원시킴으로써 철 분말의 순도가 높아지고, 입자 성장 및 입자 간의 연결을 용이하게 해주었다. 따라서 2단계 환원법은 기존 높은 수소 함량의 1단계 환원법과 비교하여 침상형 FeOOH가 환원되면서 최적의 산화 형상을 만들어 줄 수 있었다 [6].

2.2 분무건조법을 이용한 철 분말 합성

분무건조법을 사용하여 다공성 분말을 합성하기 위하여 과립화 시작 원료로 1 μm 이하의 입자를 갖는 상용 산화철

(a)



(b)

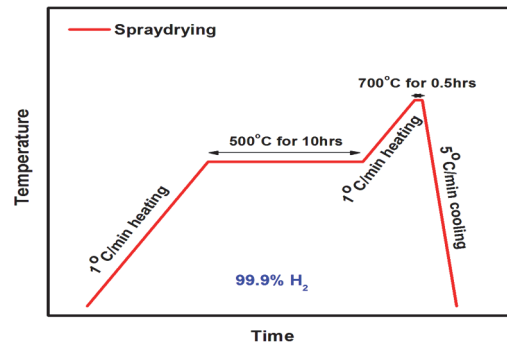


Fig. 2. Reduction procedure for precursor made by (a) hydrothermal method and (b) spray drying method.

(α-Fe₂O₃)인 SKM-6 (EG Co.)를 사용하였다. 슬러리는 SKM-6 20,000 g, 증류수 240 ml, 분산제로 사용한 polyethylene glycol (Kanto Chemical Co.) 13,200 g, 바인더로 PVA 500 (Daejung Chem. Co.) 340 g, 그리고 슬러리에 발생할 수 있는 유해 기포를 제거하기 위하여 첨가하는, Contrspum 300 (Zschimmer & Schwarz Co.) 20 g를 혼합하여 준비한다. 상기 물질들을 75 L 스테인리스 탱크에 넣고 교반속도를 300 rpm으로 하여 24시간 교반한다. 준비된 슬러리를 분무건조기에 넣고, 110°C의 온도에서 분무 속도를 11,000 rpm으로 하여 분무 건조를 진행하였다.

과립화된 철 분말은 입도 32 μm 이하로 체질(sieving)한 후, 99.9%의 수소 분위기로 환원이 가능한 전용 튜브로에서 1단계로 온도를 가변하면서 환원 열처리를 통해 수행하였다. 전구체에는 바인더가 혼합되어 있기 때문에 700°C에서만 환원하게 되면 입자 간의 뭉침이 심화되었다. 따라서 전구체에 섞여 있는 바인더 전소를 위해 온도는 그림 2(b)와 같이 1°C·min⁻¹의 속도로 500°C까지 서서히 승온시키고 10시간가량 지속하며 열처리를 하면서 바인더를 전소시키고, 같은 속도로 700°C까지 승온하여 30분간 환원 열처리

를 진행한 후에서 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 속도로 냉각시켜 분말을 수득하였다. 분무건조법으로 제작된 철 분말은 환원 공정에서 온도에 따른 입자의 크기는 변화하지 않고 입자 간에 응집되기 때문에 1단계 환원 방법만으로 수행하였다.

2.3 열원 특성 평가

열전지용 열원으로 제작하기에 앞서, 2.1 및 2.2절에서 환원된 철 분말들을 이용하여 전자주사현미경(SEM)을 통하여 형상을 확인하였다. 또한 제작된 분말의 비표면적 및 기공 부피 측정을 위하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석(BELSORP-mini-II)을 시행하였다.

위의 방법으로 분석된 철 분말은 열원 제작을 위하여 산화제 역할을 하는 KClO_4 분말과 혼합하여 열원 분말을 제작하였다. 철 분말은 환원 후 70°C , KClO_4 분말(Junsei, Japan)은 150°C 온도에서 각각 12시간 이상 진공 건조한 후, 철 분말과 KClO_4 분말을 84:16 중량비로 3차원 혼합기에서 72 rpm으로 10분 동안 혼합하였다. 이때 사용한 KClO_4 분말은 균질한 혼합을 위하여 $45\ \mu\text{m}$ 이하로 된 것을 채질하여 사용하였다. 상기 방법으로 혼합된 열원 분말은 bomb calorimeter (Parr 6100)을 통해 중량당 열량(calorific output)을 측정하였다. 또한 열전지에 적용하기 위하여 일축가압성형기로 $1,000\ \text{kgf cm}^{-2}$ 의 압력을 가하여 디스크 형태의 펠렛 형태의 열원을 제작하였다. 제작된 열원은 열전지 전극 중 하나로 적용하기 위해 파괴강도(breaking force)를 측정하였으며, 이는 push-pull gauge가 탑재된 수동 수직 하중 스탠드(SUNDOO SJY-500)를 이용하여 강도를 측정하였다. 또한 열원의 연소 성능평가는 레이저 점화기를 이용하여 출력(2 W 이내) 및 횟수(5회 이내)를 만족하는지 점화감도(ignition sensitivity)를 확인하고 열원 연소 시 K-type 열전대를 표면에 부착하여 최고 연소온도(peak temperature)를 측정하며 5 cm 거리에서 광다이오드를 이용하여 연소 속도(burn rate)를 측정하여 열원으로서의 성능을 확인하였다.

2.4 열전지 적용성 평가

합성된 열원을 열전지에 적용하여 고온과 저온 환경에서의 방전 시 안정성을 평가하였다. 이를 위해 2.3절에서 명기된 방식으로 제작한 열원 펠렛을 사용하였다. 제작한 양극은 평균입도 $98.6\ \mu\text{m}$, 순도 99% 이상의 FeS_2 (99.3%, Linyi사) 활물질 73.5 wt%와 공용염 LiCl (99.4%, Chemtall사)- KCl (>99%, Aldrich사) 25 wt%, 그리고 초기 전압 상승 억제제를 위한 Li_2O (>97%, Aldrich사) 1.5 wt%



Fig. 3. Thermal battery applied by the synthesized heat powders.

분말들을 혼합한 후, 펠렛 형태로 제작하였다. 음극은 Li (Si 분말(Li 44.53 wt%, GRINM사) 75 wt%와 LiCl-KCl 공용염 25 wt% 분말들을 혼합, 용융 및 분쇄하여 펠렛 형태로 제작하였다. 전해질은 LiF (>98%, Aldrich사)- LiCl (99.4%, Aldrich사)- LiBr (>99%, Aldrich사) 공용염 55 wt%와 MgO (>99%, Scora사) 45 wt% 분말들을 혼합, 용융 및 분쇄 후 전극 펠렛을 제작하였다. 이때 MgO 는 열전지 이후 전해질 용융으로 인한 누액 방지를 위하여 첨가하였다. 상기 방법으로 제작된 전극 세트는 집전체/열원/양극/전해질/음극의 순으로 요구 전압을 만족하기 위하여 17개를 직렬로 적층하였다. 전지 활성을 위한 착화기 및 단열재 등을 적층하여 그림 3과 같이 열전지로 제작하였다. 2.3절에서 제작된 열원을 포함하여 제작된 4조의 열전지는 2조씩 MIL-STD-810G 501.5 고온(63°C) 및 MIL-STD-810G 502.5 저온(-32°C) 시험방법을 준용하여 8시간 이상 각 시험 온도에 저장한 후, 꺼내어 4 A의 전류를 인가하여 방전을 실시하였다. 이때 방전은 Unicorn사의 E-load를 사용하였으며, 전압 및 전류는 Daq. 900을 사용하여 초당 100개 이상으로 실시간으로 계측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체에 따른 철 분말의 미세구조 특성

전구체 공정이 최종 환원되는 철 분말 외형에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 수열 합성법과 분무 건조법을 통하여 전구체의 합성 및 후처리 방법을 변화하며 철 분말을 제작하였다. 그림 4와 그림 5에 각각 수열 합성법과 분무 건조법을 통하여 제조된 전구체와 환원된 철 분말의 미세구조 사진을 도시하였다.

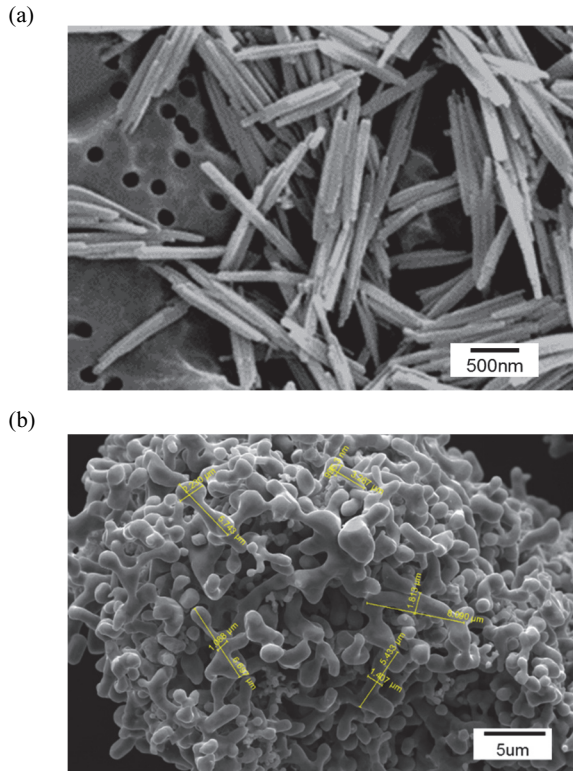


Fig. 4. Microstructure of (a) the precursor synthesized by the hydrothermal method and (b) the reduced Fe powder.

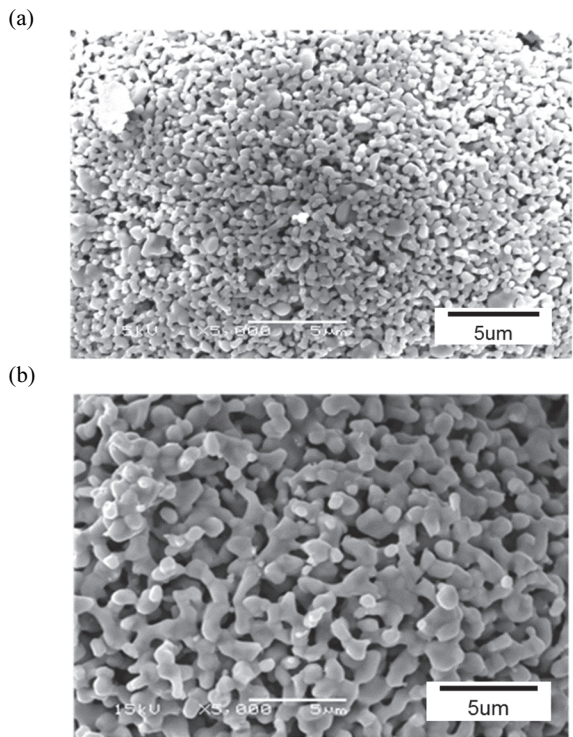


Fig. 5. Microstructure of (a) the precursor synthesized by the spray drying method and (b) the reduced Fe powder.

수열 합성법으로 제작된 전구체는 그림 4(a)와 같이 평균 길이 1 μm 을 나타내는 침상형 산화철(FeOOH) 형태로 얻어졌다. 이를 2.1절에 기술한 2단계 환원법을 통해 그림 4(b)와 같이 열처리를 진행하여 평균 길이 2~8 μm 에 직경 1~2 μm 를 나타내는 높은 비표면적의 산화 구조체 철 분말로 성장하였음을 확인하였다.

분무건조법으로 제작된 전구체는 그림 5(a)에서는 입자 크기가 1 μm 이하의 원료를 슬러리화하여 과립화(granulated)된 전구체를 보여주고 있으며, 환원한 철 분말의 경우 그림 5(b)와 같이 수열합성법에 의해 제작된 철 분말보다 많이 응집되어 평균 길이가 2~5 μm , 직경 1 μm 의 1차 분말의 형상을 갖는 것으로 관찰되었다. 분무건조법은 전구체 형상 자체가 침상이 아닌 응집된 과립형태로서 환원공정을 거쳐도 입자의 성장이 발생되기보다 입자 간의 연결이 강화되는 형상을 보여주었다.

기존 열전지용 열원으로 사용되는 철 분말은 직경방향 1 μm , 길이 방향으로는 3~8 μm 의 길이를 갖고 있는데 이러한 크기 조건에 더 부합하는 개발 분말은 수열합성법을 통한 분말이었다. 한편, 그림 4와 그림 5에서처럼 전구체의 형상과 환원 이후의 최종 분말의 형상을 비교해 보면, 수열합성법의 환원 공정 중에는 침상형의 전구체가 서로 응집되어 길이 및 횡방향으로 성장하여 산화 형상으로 나타났고, 분무건조법의 환원 공정에서는 과립화 전구체가 길이 및 횡방향 성장보다는 더 응집된 형상으로 확인되었다. 또한 그림 4(b) 및 그림 5(b) 상에 길이 자가 표시된 1차(primary) 입자뿐 아니라, 이들이 응집되어 뭉쳐 있는 2차(secondary) 입자를 비교해 보아도, 전구체 준비 공정에 따라 크기가 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 열전지에 사용되고 있는 상용 철 분말의 경우, 2차 입자가 40~60 μm (평균 35 μm)의 크기 분포로 존재한다. 수열합성법을 통한 전구체로 환원된 철 분말은 상용 철 분말과 유사한 크기의 2차 입자들이 분포하는 것에 반해, 분무합성법을 통한 철 분말은 주로 10~30 μm 의 작은 크기로 2차 입자가 분포했다.

그림 6(a)에서는 수열합성법으로 제작된 전구체를 2단계 환원하여 획득된 철 분말에 대하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction patterns, XRD)으로 철 분말에 대한 단일상을 확인하였고, 그림 6(b)의 에너지 분산 X선 분석(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 통하여 95% 이상의 순도를 확인하였다. 또한 그림 7(a)에서는 분무건조법으로 제작된 전구체를 환원하여 획득된 철 분말에 대하여 XRD로 정상적인 환원 결과를 확인하고, 그림 7(b)에서는 EDX로 93% 이상의 순도를 확인하였다. 수열합성법의 2단계 환원이 높은 순도의 철 분말을 획득할 수 있었지만 공정의 복잡함으로 인하여 대량 생산에는 어려울 것으로 판단된다.

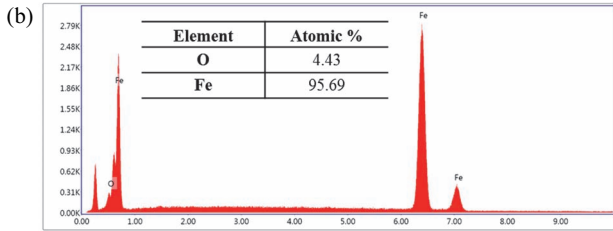
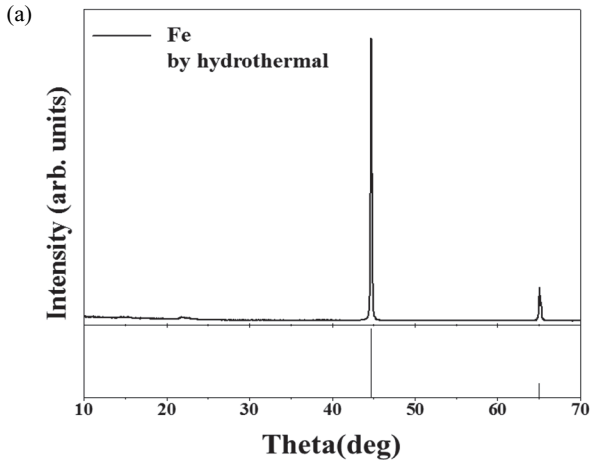


Fig. 6. Reduction result made by hydrothermal method (a) X-ray diffraction patterns and (b) energy dispersive X-ray spectroscopy.

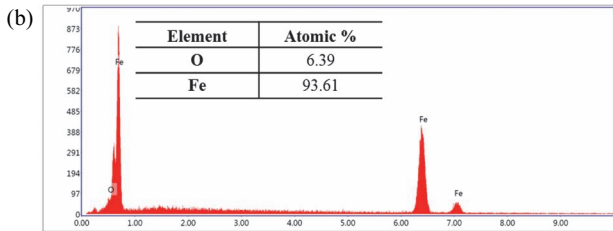
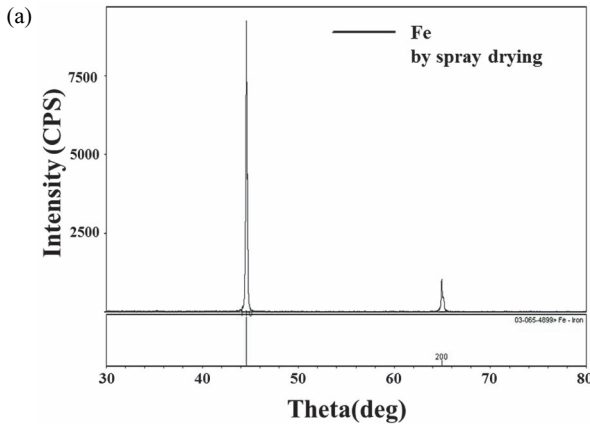


Fig. 7. Reduction result made by spray drying method (a) X-ray diffraction patterns and (b) energy dispersive X-ray spectroscopy.

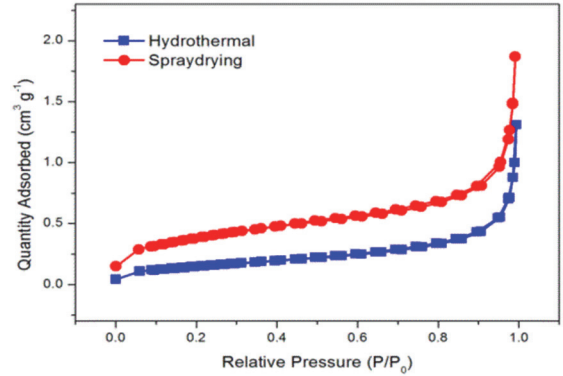


Fig. 8. Specific surface area of Fe powders synthesized in the hydrothermal and the spray drying method.

그림 8에서는 공정에 따른 철 분말의 비표면적을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 수열합성법 전구체를 통해 만들어진 철 분말의 비표면적은 $1.14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이고 상대적으로 작은 2차 입자를 갖는 분무공정법 전구체를 환원시킨 철 분말은 $0.60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 에 비표면적이 측정되었다. 또한 철 분말이 갖는 전체 기공 부피도 분무공정법 전구체를 이용한 철 분말은 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이지만 수열합성법 전구체를 이용한 철 분말은 $0.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 작게 측정되었다. 이와 같이 비표면적 및 기공 부피는 분말의 크기와 형상(morphology)의 영향이 많기 때문에, 분무공정 전구체로 환원된 철 분말이 상대적으로 매끈한 표면 형상을 가지고 1차 입자의 길이가 상대적으로 짧아서 반응할 수 있는 비표면적 값이 더 낮다고 판단된다. 이러한 결과를 토대로, 수열합성법 전구체를 이용한 철 분말이 산화제와 반응할 수 있는 면적과 공간을 더 많이 확보할 수 있기 때문에 더 빠른 연소 속도를 가지고 열전지의 활성화 시간 감소를 나타낼 것으로 예상된다.

3.2 전구체에 따른 열원 특성 분석

상기 방법으로 합성된 철 분말 2종과 기존 철 분말(H857사)을 2.3절의 방법으로 열원 펠렛으로 제작하여 열원 성능을 비교 분석하였다. 산화제로 쓰이는 KClO_4 와 철 분말을 각각 16 wt%, 84 wt% 비율로 혼합한 후, bomb calorimeter로 열량을 측정하였다. 측정된 열량은 기존 철 분말은 $297.87 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ 이고, 수열 합성법 전구체의 경우, $297.91 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ 이었으며, 분무 건조법 전구체의 경우, 평균 $297.22 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 측정되었다. 또한 최고 연소 온도는 기존 철 분말은 $1,028.8^\circ\text{C}$, 수열 합성법의 전구체를 사용한 경우 $996.5 \sim 1,023.5^\circ\text{C}$, 분무 건조법의 전구체를 사용한 경우 $909 \sim 1,023^\circ\text{C}$ 로 측정되었다. 수열 합성법 전구체로

환원된 분말이 분무 건조법의 경우에 비하여 최고 연소 온도가 좁은 범위로 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 입도 및 형상이 상대적으로 균질한 특성에 기인한 것이라 예상한다. 또한 열전지 내에 열원이 그림 9와 같이 직경 56 mm의 펠렛 형태로 적용되기 때문에 성형밀도와 파괴강도를 확인하는 것도 중요시된다. 수열합성법 전구체를 이용한 철 분말의 경우, 펠렛으로 제작 시 밀도가 3.34~3.39 g·cm⁻³, 분무 건조법 전구체로 환원된 철 분말로 제작된 펠렛의 경우, 3.25~3.32 g·cm⁻³의 밀도를 나타내었고, 파괴강도는 각각 0.422와 0.202 kgf로 측정되었다. 성형밀도와 파괴강도는 펠렛을 구성하는 분말의 크기와 관련이 있다고 알려진다 [2]. 같은 morphology의 분말로 펠렛을 구성하였을 때, 파괴강도는 분말의 크기와 비례하여 나타난다는 연구 결과가 보고된 바 있다. 3.1에서 고찰한 것과 같이, 길이의 차이가 나타나기는 했지만 두 공정 모두 유사한 산호 형상의 철 분말이 얻어졌고 이에 따라, 펠렛의 밀도와 파괴강도가 영향을 받았다고 판단된다. 수열합성법

전구체를 이용한 철 분말과, 분무건조법 전구체를 이용한 철 분말의 입도 분포는 각각 2~8 μm (평균 2.94 μm), 2~5 μm (평균 2.16 μm)의 1차 입자를 갖는다. 분말을 가압할 때 인접한 분말 간에 영긴 구조를 형성해야 밀도가 높은 펠렛을 제작할 수 있는데, 분무건조법 전구체를 환원한 철 분말의 경우, 상대적으로 짧은 길이와 매끈한 형상에 의해 조밀한 구조를 형성하기에 취약한 것으로 판단된다.

열전지 열원으로 적용하였을 때 가장 중요한 특성인, 연소 특성을 확인하기 위하여 1~2 W의 레이저를 열원 펠렛 끝에 조사하여 연소 속도를 측정하였다. 표 1에 나타난 연소 민감도는 열원 펠렛을 연소시키기 위해 인가한 레이저의 출력과 횟수를 나타낸 것이다. 수열합성법 전구체를 환원한 Fe 분말에 비해 분무건조법 전구체를 환원한 Fe 분말이 연소 신호에 민감하게 반응함을 알 수 있다. 이는 상대적으로 분말의 크기가 작기 때문에 나타나는 결과이다. 연소 속도의 경우, 수열 합성법 전구체로 환원된 Fe 분말로 제작한 열원(10.57~13.75 cm·s⁻¹)이 분무건조법 전구체로 환원된 Fe 분말의 열원 속도(10.07~12.51 cm·s⁻¹)에 비하여 높게 나타났다. 이는 분무건조법 전구체를 환원시킨 Fe 분말 BET 결과와 연결하여 입자 형상에 의해 상대적으로 작게 나타났던 반응면적이 연소 속도에 영향을 주었다고 사료된다. 하지만 두 분말의 연소 속도가 기존 열원의 연소 속도와 크게 다르지 않아, 두 종류의 분말 모두 열전지 적용이 가능하다고 판단하였다 [8].

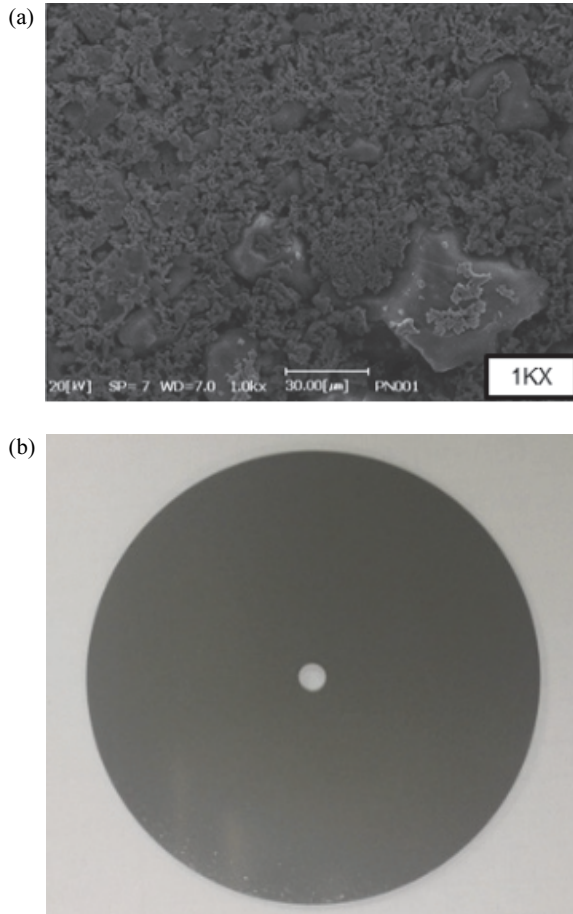


Fig. 9. (a) Heat powder and (b) heat pellet of thermal battery.

Table 1. Properties of heat powders made with various Fe precursor.

Fe source	Conventional	Synthesis method for precursor preparation	
		Hydrothermal	Spray drying
Calorific output (cal·g ⁻¹)	297.87	297.91	297.22
Burn rate (cm·s ⁻¹)	11.15	10.57~13.75	10.07~12.51
Ignition sensitivity (W/count)	2.0/1	1.7/3	1.0/2
Peak temperature (°C)	1,028.8	996.5~1,024.0	909.0~1,023.0
Bulk density (g·cm ⁻³)	3.30	3.34~3.43	3.34~3.37
Break strength (kgf)	0.396	0.422	0.202

3.3 열전지 적용성 평가

기존 철 분말(H857사)과 전구체 제조 방식에 따른 철 분말들을 적용한 열원을 일축 가압 방식으로 펠렛으로 성형하여 열전지를 각 두 조씩 제작하여, 고온(63°C)과 저온(-32°C) 환경조건에서 정상 작동 여부를 확인하였다. 열전지 열원의 적정 연소 속도는 안전상의 문제로 $13 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 이하로 규정하고 있고 열원의 연소 속도는 입자 크기에 따라 결정되기 때문에, 철 분말은 미분을 제외하고 2차 입자 크기 기준으로 1~45 μm 로 채질하여 열원으로 제작하였다. 제작된 열전지의 전극 규격은 표 2에 정리하였다.

각 온도 환경조건에서는 열전지를 8시간 이상 저장한 후 상온에 꺼내어 5분 이내에 방전시험을 실시하였다. 열전지 방전시험은 열원의 점화를 위한 착화신호를 인가하고 개회로전압(open circuit voltage, OCV)과 활성화 시간(열전지 활성화신호 인가 후, 개회로 전압에 도달하는 시간)을 측정하고 4초 이후에 방전 전류는 전극에 인가되는 전류밀도 $0.17 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 되도록 선정하고 4 A로 인가하여 차단(cut-off) 전압 23 V까지 도달되는 작동시간(방전전류 인가 후 차단 전압에 이르는 시간)을 측정하였다.

그림 10에서는 3가지 종류 철 분말을 이용한 열원에 따른 열전지의 온도 환경에 따른 방전 특적인 전압과 측면 온도 특성을 나타내었다. 서론에서 언급한 바와 같이 열전지 작동에서 열원은 열전지를 활성화시키기 위한 초기 열을 공급하고 열전지 전극이 보유한 에너지를 소모되는 작동시간 동안 필요한 열을 제공하는 기능을 한다. 이에 따라 철 분말의 영향으로 동일한 열원 중량 조건에서도 열전지의 활성화 시간 및 작동시간에 영향을 줄 수 있다. 저온(-32°C) 환경조건에서 방전시험 결과는 기존 철 분말을 적용한 열전지는 0.20초의 활성화 시간과 483초의 작동시간을, 수열합성법으로 제조된 철 분말을 적용한 열전지는 0.27초의 활성화 시간과 528초의 작동시간을, 분무건조법으로 제조된 철 분말을 적용한 열전지는 0.19초의 활성화 시간과 495초의 작동시간을 보여주었다. 고온(63°C) 환경조건에서 방전시험 결과는 기존 철 분말을 적용한 열전지는 0.16초의 활성화 시간과 671초의 작동시간을, 수열합성법으로 제조된 철 분말을 적용한 열전지는 0.018초의 활성화 시간과 680초의 작동시간을, 분무건조법으로 제조된 철 분말을 적용한 열전지는 0.19초의 활성화 시간과 691초의 작동시간을 보여주었다.

활성화 시간은 저온 조건과 고온 조건일 때와 다른 양상으로 나타남을 확인할 수 있다. Reinholz에 따르면 저온에서 점화하기 위해 열원은 주변의 냉각과 화염 전파 사이에서 경쟁을 통해 점화 민감도를 나타낸다고 알려져 있다 [9]. 따라서, 상대적으로 작은 미립자를 포함하고 있는 분무건조법에

Table 2. Specification of electrode.

Electrode	Weight (g)	Outer dia. (mm)	Inner dia. (mm)	Thickness (mm)
Cathode	3.60	55.93	8.42	0.54
Electrolyte	2.48	56.24	7.72	0.44
Anode	1.60	56.10	7.92	0.63
Heat pellet	5.65	56.18	6.00	0.73

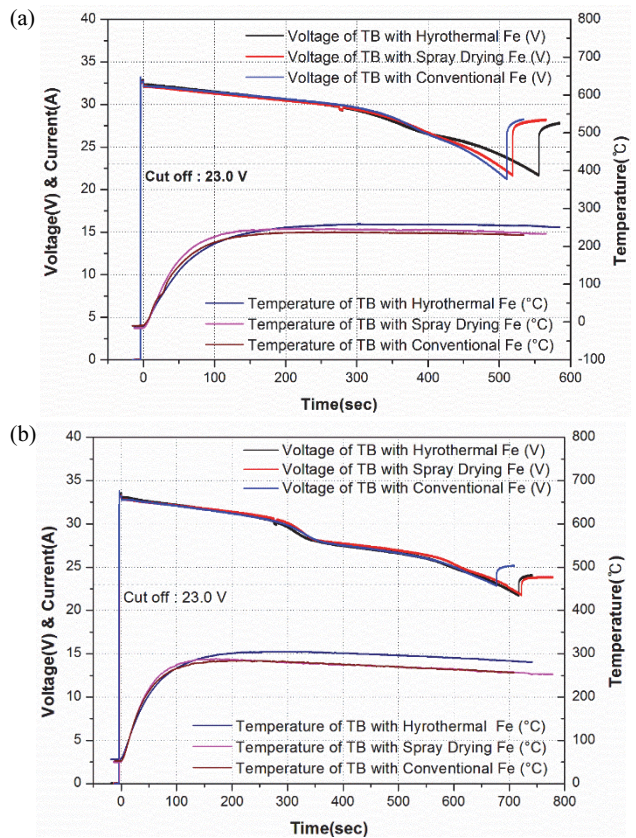


Fig. 10. Discharging performance of thermal batteries including heat pellets used the precursor synthesized in the hydrothermal and the spray drying methods (a) low temperature condition and (b) high temperature condition.

의한 열원이 더 빠른 연소가 이루어져서 짧은 활성화 시간을 가게 된다. 하지만 저온 조건에서 방전 후기에 전압 곡선을 보면, 수열합성법으로 합성된 열원을 적용한 경우가 상대적으로 완만한 전압 하강 특성을 보인다. 이는 작동시간 내내 지속적인 열을 공급하는 데에는 상대적으로 큰 1차 입자를 갖는 수열합성법에 의한 열원이 안정적인 열 분포를 형성하는 데에 유리하게 작용한 것이라 유추할 수 있다.

Table 3. Discharging results of thermal batteries with various temperature.

Thermal battery		OCV (V)	Activation time (sec)	Operational time (sec)	Peak temp. (°C)
Condition	Fe source				
Low temp. (-32°C)	Conventional	32.71	0.20	483	238
	Hydrothermal	32.74	0.27	528	259
	Spray drying	32.86	0.22	495	247
High temp. (63°C)	Conventional	33.26	0.16	671	285
	Hydrothermal	33.57	0.18	680	305
	Spray drying	33.25	0.19	691	288

4. 결론

본 논문에서는 수열합성법 및 분무건조법을 통하여 서로 다른 형상의 전구체를 가지는 철 분말의 특성을 분석하고 열원 및 열전지 적합성을 확인하였다. 제조 방법에 따라 전구체의 직경 및 길이 방향의 비율이 환원 후 철 분말의 형상에 가장 중요한 결정인자로 작용하였고, 환원 방법에 따라 순도가 달라져 열원 열량과 열전지의 개회로 전압 및 작동시간에 영향을 주었다. 철 분말의 2차 입자 크기가 작으면 열원의 연소 민감도와 열전지의 활성화 시간이 우수하지만 열원 펄릿 밀도 및 파괴강도가 낮게 나타났다. 또한 철 분말의 1차 입자 분포에 따라 열전지의 저온환경에서의 작동시간 특성도 다르게 나타났다. 본 논문에서 연구된 두 가지 방법의 철 분말은 기존 철 분말과 동등한 이상의 성능을 열전지 적용시험을 통하여 보여주었다. 특히, 수열합성법을 적용한 철 분말은 2단계 환원을 통하여 열량(cal/g)이 우수하여 저온 환경에서 운용되는 열전지에 적합하지만 공정 특성상 대량 생산이 어렵고, 분무건조법을 적용한 철 분말의 경우 열량은 낮지만 작아진 1차 입자 크기로 인하여 열전지의 급속 활성화가 가능하고 대량 생산에는 더 적합하다고 판단된다. 본 논문에서는 합성기법, 전구체에 따른 특성 분석 및 열원과 열전지로의 적용성 평가를 통하여 성능에 영향을 미치는 결정 인자들을 확인하였고 향후 열전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

ORCID

Jang-Hyeon Cho

<https://orcid.org/0000-0003-0832-6323>

감사의 글

본 연구는 방위사업청 핵심기술 연구개발 예산으로 수행되었다.

REFERENCES

- [1] R. A. Guidotti and P. Masset, *J. Power Sources*, **161**, 1443 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>]
- [2] R. A. Guidotti, J. Odinek, and F. W. Reinhardt, *J. Energ. Mater.*, **24**, 271 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1080/07370650600896566>]
- [3] H. Y. Koo, J. H. Kim, S. K. Hong, J. M. Han, Y. N. Ko, S. M. Lee, D. R. Ko, Y. C. Kang, S. H. Kang, and S. B. Cho, *Korean J. Mater. Res.*, **19**, 581 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2009.19.11.581>]
- [4] Y. C. Kang, S. K. Hong, J. M. Han, S. H. Kang, and H. W. Cheong, A Method of Preparation of Powdered Iron for Heating Material in Thermal Battery Using Spray Pyrolysis, (KR Patent No. 10-1041888) Korean Intellectual Property Office (2011). [DOI: <http://doi.org/10.8080/1020080088310>]
- [5] D. H. Jang and J. D. Cho, Manufacturing Method for Iron Powder, (KR Patent No. 10-2014-0058129) Korean Intellectual Property Office (2014). [DOI: <http://doi.org/10.8080/1020120124777>]
- [6] J. U. Rahman, H. J. Lee, N. V. Du, J. Y. Tak, D. S. Kim, M. H. Kim, H. K. Yoon, J. Y. Kim, Y. H. Jang, H. W. Cheong, and S. Lee, *Ceram. Int.*, **44**, 5359 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.156>]
- [7] P. Tailhades, V. Carles, and A. Rousset, Method of Preparing Metal Powders, Metal Powders Prepared in This Way and Compact That Include These Powders, (U.S. Patent No. 6,464,750 B1). U.S. Patent and Trademark Office (2002).
- [8] J. W. Reed, R. R. Walters, R. A. Guidotti, and A. K. Jacobson, *IEEE 35th International Power Sources Symposium* (IEEE, Cherry Hill, USA, 1992) p. 211. [DOI: <https://doi.org/10.1109/IPSS.1992.282041>]
- [9] E. L. Reinholz and D. E. Wesolowski, Manufacturing and Temperature Effects on Heat Pellet Ignition Sensitivity (Report No. SAND2014-2938C). Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, (2014).