[Research Paper]

리튬 이온 배터리의 가스 발생 특성에 대한 연구

이준혁[†] · 홍성호^{*} · 이흥수^{**} · 박문우

한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 선임연구원, *한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 수석연구원,

**한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 책임연구원

Study on Gas-Generating Property of Lithium-Ion Batteries

Joon-Hyuk Lee[†] · Sung-Ho Hong^{*} · Heung-Su Lee^{**} · Moon-Woo Park

Researcher, Fire Insurers Laboratories of Korea,

*Principal Researcher, Fire Insurers Laboratories of Korea,

**Senior Researcher, Fire Insurers Laboratories of Korea

(Received August 31, 2021; Revised October 7, 2021; Accepted October 7, 2021)

요 약

리튬이온배터리 화재 및 폭발의 주요 원인 중 하나는 배터리에서 발생하는 가연성 가스이며, ESS와 같이 배터리 다수가 밀집된 경우 열폭주 및 화재 전이로 인한 위험성이 크다. 이에 따라 국내·외에서 리튬이온배터리의 가스 발생 및 열폭주 현상을 예측하고 예방하기 위한 연구가 다수 진행되고 있으나 아직 현재진행형인 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 리튬이온배터리 열폭주 전후에 발생하는 가스를 분석하여 열폭주로 인한 위험을 경감시킬 수 있는 기반을 마련하고자 한다. 발생 되는 가스의 종류 및 특성 등을 파악하여 열폭주 시 초기 감지에 의한 예방의 토대를 구축하는 것이다. 실험을 위해 리튬이온배터리를 외관별(원통형, 각형, 파우치형), 양극재별(NCM, NCA, LFP)로 구분하였고 가로, 세로, 높이가 각 1.5 m인 챔버 내에서 리튬이온배터리에 열적 이상 조건을 가하여 시간별로 발생하는 가스를 측정하였다. 가스 측정을 위해 FT-IR 분석장치를 사용하였으며, 별도의 수소 센서를 챔버 내에 설치하여 리튬이온전지의 시간별 가스 종류 및 측정량 변화를 분석하였다. 실험 결과, 모든 리튬이온배터리에서 CO₂와 CO가 가장 많이 발생 되었다. 열폭주 이후 각형 및 파우치형에서는 CO₂는 증가하고 CO가 감소하였으며, 원통형에서는 CO₂와 CO 모두 증가하였다. 독성가스인 HF와 폭발범위가 넓은 H₂ 또한 발생되었으며, 두 가스의 농도는 상호 간 반비례 관계를 나타냈다.

ABSTRACT

A main cause of fires and explosions in lithium-ion batteries is the generation of combustible gases by them, and when a large number of batteries are densely packed, like in an Energy Storage System, there is a high risk of thermal runaway and fire propagation. Currently, many studies are being conducted worldwide to predict and prevent the generation of combustible gases, and thermal runaway in lithium-ion batteries, but they are still in progress. Therefore, in this study, we analyzed the gases generated before and after thermal runaway in lithium ion batteries, to prepare a basis for reducing the risk of thermal runaway. We aimed to establish the basis for prevention by early detection in the event of thermal runaway, by understanding the type and characteristics of the generated gases. For the experiment, lithium ion batteries were classified in terms of appearance (cylindrical, prismatic, pouch type), and cathode materials (NCM, NCA, LFP). The gases generated was measured against time. An FT-IR analyzer was used for gas measurement, and a separate hydrogen sensor was installed in the chamber to analyze changes in the types of gas, and measure the mass of the lithium ion battery over time. In the experiment, CO₂ and CO were generated the most during thermal runaway in all lithium-ion batteries. Thereafter, CO₂ increased, and CO decreased in the prismatic and pouch types, and both CO₂ and CO increased in the cylindrical type. HF (a toxic gas), and H₂ having a wide explosive range, were also generated, and the concentrations of these gases were inversely proportional to each other.

Keywords : Lithium-ion battery, Thermal runaway, Gas, Hydrogen fluoride, Hydrogen

[†] Corresponding Author, TEL: +82-31-887-6675, FAX: +82-31-887-6670, E-Mail: jhlee@kfpa.or.kr

© 2021 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

1. 서 론

리튬이온배터리는 에너지저장장치(ESS)의 주요 구성품이고 전기자동차 및 휴대폰 배터리 등 다양한 용도로 널리 사용되고 있으며, 그 수요는 증가하는 추세이다. 리튬이온배터리는 에너지 이용 효율성 등 다양한 장점이 있으나, 최근 에너지저장장치(ESS) 및 전기 자동차 등에서 화재, 폭발 사고가 지속적으로 발생하고 있어 이슈가 되고 있다.

리튬이온배터리에 기계적 이상조건, 전기적 이상조건 및 열적 이상 조건이 발생하면 열폭주 현상이 발생한다. 열폭주 발생 시 발생에너지가 크기 때문에 이를 제어하기 매우 어려운 실정이다. 이러한 리튬이온배터리의 위험성을 경감하고자 안전대책 마련을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

리튬이온배터리의 열폭주 대응을 위한 첫 번째 단계는 열폭주 전에 발생하는 가스를 조기에 감지하는 것이다. 본 연구에서는 리튬이온배터리에서 발생하는 가스를 측정할 실험 결과를 분석하였다. 리튬이온배터리에서는 벤트 및 열폭주 발생 시 수소, 일산화탄소 및 메탄가스 등이 발생하였고 열폭주 시점에 순간적으로 다양한 가스들이 검출되었다. 실험을 위해 리튬이온전지를 외관별(원통형, 각형, 파우치형), 양극재별(NCM, NCA, LFP)로 구분하였고 일정한 크기의 챔버 내에서 리튬이온배터리에 열적 이상 조건을 가하여 시간별로 발생하는 가스를 측정하였다. 가스 측정을 위해 FT-IR 분석장치를 사용하였으며, 별도의 수소 센서를 챔버 내에 설치하여 리튬이온배터리의 가스 종류 및 양을 실시간으로 분석하였다.

실험 결과 리튬이온배터리에서 다양한 가스가 발생하였고, 열폭주 이후에는 다량의 이산화탄소 및 일산화탄소 등이 배출되었다. 실험 결과를 통하여 열폭주 시 리튬이온배터리에서 발생하는 가스 발생 특성에 대하여 분석하고, 이에 대한 위험경감 방안을 제시하여 화재 및 폭발 사고 대책에 대한 기반을 마련하고자 한다.

2. 리튬이온전지 특성

2.1 구성요소

리튬이온배터리는 충전 시 리튬이온을 제공하는 양극(cathod), 리튬이온을 저장하는 음극(anode), 양극과 음극에서 발생한 전자가 외부 회로를 통할 수 있도록 내부 단락을 방지하는 분리막(seperator), 리튬이온이 이동할 수 있는 공간과 환경을 제공하는 전해액(electrolyte) 등으로 구성된다⁽¹⁾.

분리막은 양극과 음극이 서로 섞이지 않도록 물리적으로 막아주는 역할뿐만 아니라, 전자가 전해액을 통해 직접 흐르지 않도록 하고, 내부의 미세한 구멍을 통해 원하는 이온만 이동할 수 있게 만든다. 분리막이 손상되면 배터리의 내부 단락으로 인하여 열폭주가 발생할 수 있다⁽²⁾. 따라서, 분리막은 배터리의 안전성을 결정 짓는 구성 요소라고 할 수 있다.

전해액은 리튬이온이 지나갈 수 있는 이동 통로 역할을

하는 염, 염을 용해 시키기 위해 사용되는 액체인 용매, 특정 목적을 위해 소량으로 첨가되는 물질인 첨가제로 구성되어 있다⁽³⁾.

2.2 열폭주

열폭주 메카니즘은 연쇄 반응으로 해석이 가능하며, 온도가 비정상적으로 상승하면 화학 반응이 순차적으로 일어나는 연쇄 반응을 형성하게 되는데, 이를 일컫는 heat-temperature-reaction (HTR) 루프는 연쇄 반응의 근본 원인이다^(4,6). 구체적으로, 비정상적인 발열은 리튬이온배터리의 온도를 상승시키고 SEI 분해와 같은 부반응을 시작한다. 부반응은 더 많은 열을 방출하여 HTR 루프를 형성한다. HTR 루프는 셀이 열폭주를 겪을 때까지 극도로 높은 온도에서 순환된다⁽⁴⁾.

해당 과정에서 SEI 분해, 양극과 전해질의 반응, PE (분리막 재료)의 용융, NCM 음극의 분해, 전해액의 분해 등이 순차적으로 진행된다⁽⁵⁾. 분리막의 세라믹 코팅이 파괴되면 대규모 내부 단락으로 인해 배터리의 전기 에너지가 순간적으로 방출되어 전해액이 연소 될 수 있는 열폭주가 발생한다⁽⁶⁾. 배터리의 음극 및 양극 재료는 열폭주 시 전해액과 반응하며, 전해액은 열폭주 동안 분해될 수 있다. 전해액 중의 LiPF₆ 염은 분해 반응으로 HF 등을 포함한 물질을 생성하게 된다⁽⁷⁾.

전해질의 양은 열폭주 동안 배터리의 열 생성에 영향을 줄 수 있으며, 이는 가스 발생과도 직결된 문제로 생각된다. Dahn 등⁽⁸⁾은 LMO/전해액의 경우, 전해액이 추가될수록 발열 또한 증가한다는 것을 발견했다.

단, 현재는 이러한 재료의 분석으로만 열폭주 거동을 예측할 수 없어 해당 기술의 개발이 시급한 상태이다. 관련 연구 및 기술 개발은 배터리 설계의 안전성 향상에 매우 중요한 요소로 작용 될 것이다.

2.3 이상 조건

열폭주를 발생시키기 위하여 리튬이온배터리에 인위적으로 가할 수 있는 대표적인 이상 조건으로는 과충전, 가열 등이 있다.

과충전은 통상 배터리에 일정 전류를 지속적으로 인가하는 방식으로 수행된다. State of charge (SOC) 130% 초과 시 용량 손실이 크고 이는 배터리 수명에 직결될 수 있으며, SOC 140%가 초과될 경우에는 열폭주가 발생할 수 있다⁽⁹⁾. 양극에 NCM+LMO, 음극에 graphite를 사용하는 리튬이온배터리의 과충전 시 피크 전압은 약 5.4 V 가량으로 확인되며, 해당 전압을 초과한 SOC에서 열폭주가 유발되었다⁽¹⁰⁾.

가열 방식으로는 배터리 1면 전체를 가열하는 열판가열 방식, 필름히터 등을 사용하여 일부분만 가열하는 국부가열 방식 등이 있으며, 열원은 외부 또는 내부에서 가할 수 있으나 외부에서 열판 등을 이용하여 가열하는 것이 일반적이다.

Figure 1. Experimental chamber with data measuring device.

과충전의 경우에는 배터리 내부에 과충전 보호회로가 설치되어 있거나 용량(Ah)이 큰 배터리의 경우 정격 충전 전류를 50% 이상으로 높여야 하는 부분 등이 존재하여, 열판 가열을 이용하여 열폭주를 유도하였으며 이때 발생되는 가스를 측정·분석하였다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험장치

본 연구에서는 열폭주를 유도하여 가스를 발생시키는 것이 목적으로, 과충전보다는 비교적 빠르고 확실하게 열폭주가 발생될 수 있도록 열판으로 가열하는 방식을 택하였다.

Figure 1과 같이 실험용 챔버를 제작하여 외부 조건에 영향을 받지 않도록 챔버 내부에서 실험을 실시하였다. 챔버의 가로, 세로, 높이를 각 1.5 m로 제작하였으며, 육안으로도 열폭주 확인이 가능하도록 관찰용 강화유리를 챔버 전면에 설치하였다.

가스 측정을 위하여 FT-IR 분석장치(Model: I1801-E, Detector: MCT) 및 수소 센서를 챔버 내에 설치하여 리튬이온배터리에서 발생되는 가스의 종류별 농도를 실시간으로 측정 및 분석하였다. FT-IR 분석장치는 ppm 단위로 농도가 측정되며, 수소 센서는 vol% 단위로 측정된다. 수소센서의 측정 범위는 0~4 vol%이다.

실험에 사용된 온도센서는 K-Type (0.254 mm) 열전대로 열폭주 시점 확인 등 분석이 가능하도록 실험 특성에 맞게 설치하였다. 각형 배터리는 벤트가 발생되는 배출변, 배터리 전면 및 측면에 열전대 3개를 부착하였고, 파우치형은 전면과 후면에 2개를 부착하였다. 원통형은 2열로 배치하여, 1열과 2열의 각 가운데 셀의 중앙부에 열전대를 부착하였다. 데이터 취득을 위해 데이터 수집기(GL840-WV)를 사

Table 1. Specification of Lithum-ion Batteries

No.	Cathod	Type	Capacity (Ah)	No. of Cells
1	NCM*	Prismatic	120	1
2		Pouch	63	1
3		Pouch	70	1
4		Pouch	30	1
5	NCA**	Cylindrical	3.3	10
6		Cylindrical	5	10
7		Cylindrical	2.5	10
8	LFP***	Pouch	20	1

*NCM : $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$

**NCA : $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$

***LFP : LiFePO_4

용하였으며, 열전대를 통하여 측정된 온도를 실시간으로 기록·저장하였다.

3.2 실험방법

실험을 위해 리튬이온배터리를 외관별(원통형, 각형, 파우치형), 양극재별(NCM, NCA, LFP)로 구분하여 실험을 진행하였다. 또한, 각 배터리의 용량은 모두 다른 제품으로 실험을 수행하였다.

시험체인 리튬이온배터리는 셀 단위로 실험을 수행하였다. 각형 및 파우치형 배터리는 실험 1회당 1개 셀로, 원통형 배터리는 실험 1회당 10개로 진행하였다.

NCM 계열 배터리는 각형으로 1회, 파우치형으로 3회, 원통형으로 1회 실험을 실시하였으며, NCA 계열 배터리는 원통형으로 2회 실험을 실시하였고, LFP 계열 배터리는 파우치형으로 1회 실험을 실시하여, 총 10회 실험이 실시되었다.

챔버 내부에서 열판 히터로 SOC 100% 상태의 리튬이온배터리에 열적 이상 조건을 가하여 열폭주 시 발생되는 가스를 실시간으로 측정하였다.

UL 9540A 기준에 따라 가스 측정을 위해 챔버 내 질소 주입으로 초기 산소농도를 1% 이하로 낮추어 실험을 수행하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 시료인 리튬이온배터리의 기본적인 사양을 정리한 것이다.

Figure 2과 같이 열판 위 셀을 올려놓은 상태에서 열판 히터를 이용하여 온도를 분당 4~7 °C 범위로 상승시켰으며, 열폭주 발생 시간은 셀 형태에 따라 다르게 나타났지만 모두 50 min 이내로 발생되었다.

4. 실험 결과 및 분석

벤트 발생 시간 및 열폭주 발생 시간은 양극재 및 셀 형태에 따라 다르게 나타났으며, 여기서 벤트 발생 시간(vent operating time)은 배터리 내부의 가스가 외부로 분출하였을

Figure 2. Pouch type battery cell on heating plate.

Table 2. Results of the Experiment

No.	Cathod	Type	Vent operating time	Time to TR*
1	NCM	Prismatic	40:13	40:20
2		Pouch	19:21	19:21
3		Pouch	21:12	21:12
4		Pouch	21:41	21:41
5		Cylindrical	43:06	43:06
6	NCA	Cylindrical	32:31	32:57
7		Cylindrical	38:27	38:27
8	LFP	Pouch	21:48	21:48

*TR : Thermal runaway

때의 시간을 측정한 것이다. NCM 계열의 경우, 파우치형에서 벤트 및 열폭주가 가장 먼저 발생하였으며, 원통형에서 벤트 및 열폭주가 가장 늦게 발생되었다.

양극재 종류와 관계없이 전반적으로 파우치형에서 열폭주가 가장 일찍 발생하고, 각형(prismatic)과 원통형(cylindrical)에서 열폭주가 늦게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 단, 파우치형은 한쪽 면 전체가 열판과 접촉하지만, 각형 및 원통형은 아랫면만 열판에 직접 닿는 형태로 수열 면적이 파우치형보다 적은 영향이 있을 것으로 보인다. 또한, 실험을 통하여 용량(Ah)과 벤트 및 열폭주 발생 시간과는 상관관계가 없음을 확인할 수 있었다.

Table 2는 리튬이온배터리의 가스 발생을 위한 열폭주 실험 결과이다. 이 표에서는 양극재별, 외관별로 벤트 발생 시간과 열폭주 발생 시간을 정리하였다.

파우치형 배터리는 벤트 발생과 거의 동시에 열폭주가 발생하였지만, 1차 실험인 각형 배터리와 7차 실험인 원통형 배터리에서는 벤트가 발생되고 일정 시간 이후에 열폭주가 발생 되었다. 1면을 모두 히팅하는 파우치형과는 달리 아래 면만 가열되는 각형과 원통형은 아랫면의 우선적인 온도 상승으로 인한 압력 분출 이후 개방된 부분을 통한 원활한 산소 공급 및 추가적인 열 전이 등의 영향으로 열폭주가 시간 차를 두고 활성화될 수 있는 가능성을 제기

Figure 3. Temperature changes at 3 points and hydrogen concentration change in chamber (1st).

Figure 4. Gas concentration changes in chamber (1st).

할 수 있다.

또한, 원통형의 경우에는 상대적으로 큰 용량에서 시간차가 발생되었는데, 이는 작은 용량보다 큰 용량에서 열폭주로의 전이가 어려울 수 있음을 생각해 볼 수 있다.

Figure 3은 1차 실험으로 NCM 계열의 각형 배터리의 열판 가열 시 발생된 온도 및 수소 농도의 변화를 나타낸 그래프이며, 왼쪽 그래프는 온도, 오른쪽 그래프는 수소 농도를 나타낸다. 온도를 측정하기 위한 열전대는 셀 전면, 측면, 상단의 배출변에 설치되었다.

실험 시작 후 약 2,400 s가 경과한 시점에 열폭주 이전에 배출변에서 벤트 가스를 분출하였다. 가스가 분출되고 약 7 s 후 열폭주가 발생되었다. 열폭주 발생 시 급격한 화염 발생과 함께 배출변의 온도는 급격하게 상승하여 약 540 °C까지 도달하였고, 이 지점에서 수소 농도 또한 급격하게 증가하여 약 3%에 도달하였다.

Figure 4는 1차 실험 시 FT-IR을 사용하여 챔버 내부에서 발생된 이산화탄소, 일산화탄소, 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 등 각종 가스 농도의 변화를 나타낸 그래프이다.

해당 실험뿐만 아니라, 기타 실험에서도 벤트 발생 시 이산화탄소 및 일산화탄소의 농도는 약 400 ppm 수준으로 측

Figure 5. Temperature changes at 2 points (4th).

Figure 7. Hydrogen concentration change (4th).

Figure 6. Venting and thermal runaway.

정되어 비슷한 수준을 나타내며, 이는 배터리 내부 과열 및 산소 공급 부족으로 인한 불완전 연소의 결과로 생각된다.

열폭주 이후의 일산화탄소의 농도는 감소하고 이산화탄소의 농도는 급격하게 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

이산화탄소 및 일산화탄소 외 기타 가스의 농도는 모두 150 ppm 미만 수준으로 나타났다. 열폭주 시 에틸렌은 약 130 ppm, 메탄은 약 100 ppm, 아세틸렌은 약 40 ppm 수준까지 도달했다가 다시 감소하였다. 기타 가스의 농도는 30 ppm 미만 수준이었다.

Figure 5는 NCM 계열 파우치형(30 Ah) 배터리를 열판 가열한 4차 실험 시 발생된 온도의 변화를 나타낸 그래프이다. 4차 실험에서는 약 1,300 s에서 열폭주가 발생되었으며, 2~3차 실험에서는 약 1,300 s 미만의 유사한 시간대에 열폭주가 발생되었다.

Figure 6은 실험 시 발생된 Off-gas와 열폭주를 각각 보여주고 있으며, 벤트와 열폭주가 시차를 두고 발생될 경우에는 (a)와 같이 먼저 가스를 분출하고, 이후에 (b)와 같이 열폭주가 발생된다.

NCM 계열 파우치형 배터리를 열판 가열한 2, 3, 4차(각 63, 70, 30 Ah) 실험에서 열폭주에 따른 셀 전면과 후면의 온도 변화는 각 실험별로 일부 시간 차는 발생하였지만 그 성상은 유사하게 나타났다. 셀의 온도는 일정하게 증가하다가 일정 시간 정체기를 거친 후 열폭주 시 온도가 급격

Figure 8. Gas concentration changes in chamber (4th).

하게 상승했다가 하강하는 특성을 나타냈다.

수소는 2~4차 실험에서 모두 4%를 나타냈으며, 4차 실험의 경우 Figure 5의 그래프와 같이 열폭주가 약 1,320 s부터 발생하였다. 열폭주 시 셀의 측면이 개방되면서 셀 내부에서 생성된 가스가 분출되었고, Figure 7과 같이 열폭주 시점인 약 1,320 s부터 급격하게 농도가 상승하여 1,330~1,534 s 구간에서 204 s동안 Peak 값(4%)을 나타냈다.

2~4차 실험을 제외한 기타 모든 실험에서 수소 발생량은 3% 이내로 해당 실험에서 수소 농도는 가장 높았다. 또한, 수소 측정 장치의 측정 최대 값이 4%로 실제로는 이보다 높을 것으로 예상된다.

1차 실험과 마찬가지로 2~4차 실험에서도 이산화탄소가 가장 많이 발생되었고, 일산화탄소가 뒤를 이었다. 단, 이산화탄소와 일산화탄소를 제외한 기타 가스 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 등의 Hydrocarbon 계열의 가스 조성비는 실험별로 일부 차이를 나타내었다.

Figure 8에서 열폭주 시 이산화탄소와 일산화탄소가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 열폭주 시점에 이산

Figure 9. Temperature changes at 2 points (5th).

Figure 10. Hydrogen and gas concentration changes in chamber (5th).

화탄소가 다량 배출되고 순간 감소하였다가 열폭주가 끝날 때까지 다시 꾸준히 증가하는 추세를 보였다. 일산화탄소는 열폭주 시점부터 꾸준히 감소하는 추세를 보였다.

Figure 9는 5차 실험 시 발생된 온도의 변화를 나타내고 있는데, 원통형 배터리 10개를 5개씩 2열로 정렬시키고 각 열의 가운데에 배치(5개 중 3번째)된 셀에 열전대를 부착하여 온도를 측정하였다. 열폭주는 앞선 실험들보다 늦게 발생하였는데, 앞서 설명한 것과 같이 가열 시 열판에 닿는 면적이 적은 영향이 있는 것으로 생각된다.

Figure 10은 5차 실험 시 발생된 수소 및 기타 가스에 대한 그래프이다. 열폭주 시 수소 및 기타 가스 농도가 현격히 증가하였는데, 원통형 배터리는 셀 별 수열 차이 등으로 인하여 10개의 셀이 한꺼번에 열폭주 되지 않고 시간 차를 두고 각각 발생된다.

일정 시간을 두고 연소를 하는 각형 및 파우치형 배터리와는 달리, 시간 차를 두고 각각 폭발하며 가스를 분출시키는 특성 때문에 챔버 내부의 가스 농도는 열폭주 동안 감소 없이 내내 증가하는 형태를 띠는 것으로 보인다. 원통형 배터리 10개 중 가장 처음 열폭주가 발생되어 가스가 본격

Figure 11. Hydrogen and gas concentration changes in chamber (7th).

적으로 배출되기 시작한 시간은 약 2,620 s이고, 2,647 s까지 지속적으로 증가한 이후 2,648 s부터 다시 감소하였다.

즉, 열폭주가 발생하고 27 s 동안은 이산화탄소, 일산화탄소 및 메탄을 등 5차 실험에서 발생한 가스 중 높은 비율을 차지하는 주요 가스가 모두 증가하는 추세를 보였다. 따라서, 일산화탄소 또한 첫 가스 벤트 이후 각 셀 별로 열폭주가 발생하여 10번째 열폭주 발생이 끝날 때까지 27 s 동안 챔버 내에 누적된 것으로 생각된다.

6~7차 실험 결과는 Figure 9의 5차 실험 시 온도 변화와 유사하게 나타났으며, 열폭주 발생 시간에만 일부 차이가 존재하였다. 6~7차 실험의 시료로 사용된 NCA 계열 원통형 배터리는 5차 실험의 시료로 사용된 NCM 계열 원통형 배터리보다 먼저 열폭주가 발생됨을 확인할 수 있었다. 여기서 양극재의 안정성과 열폭주 시간 간의 관계 또한 유추해볼 수 있다.

Figure 11은 NCA 계열 원통형(5 Ah) 배터리를 열판 가열한 7차 실험 시 발생된 수소 및 기타 가스에 대한 그래프이다. 이전 실험과 동일하게 열폭주와 동시에 수소 및 기타 가스 농도가 현저히 증가하였음을 확인할 수 있었으며, 수소 농도는 약 1.5%에 못 미쳤고 기타 가스의 농도는 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄을, 기타 순이었다.

Table 2의 실험 결과에서 8차 실험의 시료인 파우치형 LFP 계열의 열폭주는 1,308 s에 발생되었으며, 2차부터 4차 실험까지의 시료인 파우치형 NCM 계열보다 늦게 발생되었다. LFP 계열 배터리의 열폭주는 NCM 계열 배터리보다 적게는 7 s에서 많게는 147 s 가량 늦게 발생하였다. 이러한 실험 결과로 올리빈계 양극재인 LFP가 NCM보다 안정성을 나타내고 P=O 공유결합의 결합력 등 효과를 실험적으로 증명해볼 수 있었다.

5. HF와 H₂의 관계

HF는 열폭주 시 발생되는 전체 가스 발생량 중 차지하는 비율은 매우 적은 편이지만 리튬이온배터리에서 발생

Table 3. Results of the Experiment

No.	Cathod	Type	HF (ppm)	H ₂ (vol %)	Time to TR (s)
1	NCM	Pouch	3.299	4	21:41
2		Cylindrical	9.979	2.829	43:06
3	NCA	Cylindrical	14.557	1.404	38:27
4	LFP	Pouch	31.127	0.966	21:48

되는 대표적인 독성가스로 인체에 매우 치명적이다. 또한 H₂는 폭발 범위가 4~74%로 매우 넓어 발생 시 사고 위험성이 크다. 따라서, 이 두 가지 가스는 안전대책을 위하여 파악하여야 할 중요한 요소이다.

Table 3은 HF와 H₂ 가스를 동시에 측정한 4회의 실험 결과를 정리한 표이다. 기본적으로 NCM 계열의 배터리에서 HF의 발생량이 가장 적었고, NCA 계열의 배터리가 NCM 계열보다 HF 발생량이 더 많았으며, LFP 계열 배터리에서 HF 발생량이 가장 많은 것을 알 수 있었다. 또한, H₂ 발생량은 HF의 발생량과 반비례함을 확인할 수 있었다.

음극재의 binder에 사용되는 주요 물질 중 하나로 polyvinylidene fluoride (PVDF)가 있다. 온도 260 °C 이상 등 특정 조건에서, 탄소 음극에 리튬이온이 삽입된 상태로 PVDF (-CH₂-CF₂-)가 반응하게 되면 HF뿐만 아니라, H₂가 다음과 같이 발생 된다⁽¹¹⁾.

식(1)과 (2)와 같이 PVDF로부터 HF와 H₂가 발생되는데, HF 가스 발생이 많으면 수소 발생량이 적음을 위 화학식으로 유추해 볼 수 있다.

또한, 리튬이온이 PVDF의 반응에 관여할 경우, 식(2)와 같이 수소가 발생되므로 음극에 리튬이온이 많이 존재할수록, 즉, SOC가 높을수록 H₂가 많이 발생되고 HF는 적게 발생 될 가능성 또한 생각해 볼 수 있다.

Table 3의 HF와 H₂의 발생량을 살펴보면, 실제로도 반비례 관계에 있음을 직관적으로도 알 수 있으며, Pearson의 상관계수는 -0.886이 도출되어 강력한 음(-)의 상관이 있음을 통계적으로도 추론할 수 있었다. HF의 농도가 높을수록 H₂의 농도는 적어지며, 반대의 경우에도 마찬가지이다. 단, HF와 H₂의 농도의 단위에는 차이가 있지만 비례 관계는 일정하다.

6. 고 찰

본 연구에서는 모든 리튬이온배터리를 열판 히팅을 통하여 열폭주를 유도하였으나, 벤트와 열폭주가 동시에 발생되거나 벤트가 먼저 발생되더라도 열폭주와 시간 차가

거의 없어 열폭주 이전의 Off-gas 발생 감지는 어려웠다.

단, 각형 배터리의 경우에는 열폭주 이전에 가스가 먼저 분출되는 현상이 관찰되므로 배출변 직근에 가스를 감지할 수 있는 설비를 설치하면 열폭주를 조금이나마 신속하게 감지할 수 있는 하나의 방법이 될 것이라고 생각된다. 또한, 벤트 및 열폭주 발생 시 Hydrocarbon 계열의 가연성 가스가 발생되므로 전기적인 점화원을 제거할 수 있도록 사용처에는 방폭 설비가 요구된다.

본 연구에서 사용된 수소 센서의 상한은 4%로 제한되어 Table 3의 1차 실험 결과는 4% 이상일 것으로 추측되므로 정확한 값으로 파악하기는 어려우나, 4%를 초과하는 부분이 있더라도 반비례 관계를 벗어나지는 않을 것으로 생각된다.

따라서, 앞으로도 리튬이온배터리의 열폭주 및 가스 발생과 관련된 실험연구가 지속적으로 이루어져야 하며, 보다 정교한 실험연구로 데이터를 취득하고 분석하여 적합한 안전대책을 제시하여야 할 것이다. 아울러, 실험 결과로 확인된 리튬이온배터리의 가스 발생 특성은 화재 조기 감지 및 초기 대응 등에 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

7. 결 론

리튬이온배터리의 열폭주 실험을 통하여 셀에서 발생하는 가스의 특성에 대하여 분석하였다. 그 결과, 본 연구의 실험 조건에서 아래와 같은 특성을 나타냈다.

1) 양극재의 종류와는 관계없이, 외관 형태에 따라 파우치형에서 열폭주가 가장 먼저 발생되며, 각형과 원통형은 열폭주가 늦게 발생되었다. 열폭주 전후에 발생하는 온도 변화 성상은 모든 실험에서 유사하게 나타났다.

2) 모든 실험에서 이산화탄소가 가장 많이 발생하였으며, 일산화탄소가 뒤를 이었다. 열폭주 이후 이산화탄소는 증가, 일산화탄소는 감소 추세를 보이는데 이는 내부에서 불완전 연소 된 일산화탄소가 열폭주 시 한꺼번에 다량으로 배출되었다가 외부의 산소와 접하며 완전 연소로 전환되어 간 것으로 보인다.

3) 원통형의 경우에는 10개의 셀이 시간 차를 두고 열폭주를 일으켜, 챔버 내부의 이산화탄소와 일산화탄소 농도는 지속적으로 증가하는 추세를 보였다.

4) 양극재를 기준으로 HF가 많이 발생하는 순서는 LFP > NCA > NCM이며, H₂는 이와 반대의 순서로 많이 발생되었다.

5) HF와 H₂ 농도는 반비례 관계로 나타났으며, 이는 지속적으로 확인해나가야 할 부분이다.

후 기

본 연구는 소방청 ESS·수소시설화재 안전기술 연구개발사업(“과제번호-20011568”)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 관계 제위께 감사드립니다.

References

1. H. C. Lee, "Understanding and Evaluating the Performance and Safety of Lithium-Ion Batteries", The Institute of Electronics and Information Engineers, Vol. 34, pp. 20-29 (2007).
2. Q. Wang, B. Mao, S. I. Stoliarov and J. Sun, "A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 73, pp. 95-131 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.03.002>.
3. H. Kim, "Material Technologies for Large-scale Lithium-ion Battery", Korea Battery Industry Association, Dasom, pp. 239-268 (2013).
4. X. Feng, M. Fang, X. He, M. Ouyang, L. Lu, H. Wang and M. Zhang, "Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry", J. Power Sources, Vol. 255, pp. 294-301 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.005>.
5. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", J. Power Sources, Vol. 208, pp. 210-224 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038>.
6. X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia and X. He, "Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review", Energy Storage Materials, Vol. 10, pp. 246-267 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>.
7. J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser and S. Passerini, "Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives", ChemSusChem, Vol. 8, pp. 2154-2175 (2015). <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>.
8. J. Jiang and J. R. Dahn, "ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBoB EC/ DEC electrolytes", Electrochemistry Communications, Vol. 6, No. 1, pp. 39-43 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.011>.
9. F. Xu, H. He, Y. Liu, C. Dun, Y. Ren, Q. Liu, M. Wang and J. Xie, "Failure investigation of LiFePO_4 cells under overcharge conditions", ECS Trans., Vol. 41, No. 39, pp. 1-12 (2012).
10. M. Ouyang, D. Ren, L. Lu, J. Li, X. Feng, X. Han and G. Liu, "Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ composite cathode", J. Power Sources, Vol. 279, pp. 626-635 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.051>.
11. A. Du Pasquier, F. Dismas, T. Bowmer, A. Gozdz, G. Amatucci and J. M. Tarascon, "Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic li-ion batteries", J Electrochem Soc, Vol. 145, pp. 472-477 (1998).