[Research Paper]

과충전에 의한 파우치형 리튬이온전지의 열폭주 발생 특성에 관한 실험연구

박문우[†] · 장우빈^{*} · 홍성호^{*} · 최돈묵^{**}

한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 선임연구원, *한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 수석연구원,

**가천대학교 설비·소방공학과 교수

Characteristics of Thermal Runaway Generation of Pouch-type Lithium-ion Batteries by Overcharging

Moon-Woo Park[†] · Woo-Bin Jang^{*} · Sung-Ho Hong^{*} · Don-Mook Choi^{**}

Senior Researcher, Fire Insurers Laboratories of Korea,

*Principal Researcher, Fire Insurers Laboratories of Korea,

**Professor, Department of Building Equipment System & Fire Protection Engineering, Gachon University

(Received November 5, 2020; Revised November 28, 2020; Accepted December 3, 2020)

요 약

본 논문은 리튬이온전지의 열폭주 발생 실험을 통하여 열폭주 전조현상 및 특성을 분석한 것이다. 리튬이온전지의 열폭주를 발생시키기 위해 전기적인 이상 조건인 과충전을 적용하였다. 열폭주 발생 실험은 가로 × 세로 × 높이 각각 1.5 m인 실험챔버에서 수행하였고, 파우치형 리튬이온전지의 용량과 양극재의 종류 등을 분류하여 실험을 하였다. 실험결과 열폭주 이전 리튬이온전지에서 전압 및 온도에서 반복적인 특성을 보였고, 전압 및 온도 특성을 통하여 열폭주를 사전에 감지할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한 리튬이온전지의 셀 표면온도가 약 100 °C에서 일정기간 유지 후 열폭주 현상이 발생하였다. 리튬이온전지의 전압은 열폭주 이전에는 완만하게 상승하였으나 변곡점(V_{max}) 이후 전압이 하강하는 현상을 보였다. 전압은 일정 시간 하강한 이후에 급격히 상승하였고, 변곡점(V_{max}) 이전의 전압 상승률(V/min) 보다 높게 나타났다.

ABSTRACT

This study analyzes thermal runaway (TR) characteristics via experiments conducted on lithium-ion batteries. To generate the TR of lithium-ion batteries, overcharge was applied as an electrical abuse condition. The TR experiment was conducted in a chamber with the dimensions of 1.5 × 1.5 × 1.5 m by classifying the capacity of a pouch-type lithium-ion battery and cathode material employed. The experimental results demonstrated that the lithium-ion battery before TR exhibited repetitive voltage and temperature characteristics, and that TR could be detected in advance based on these characteristics. TR occurred after the cell surface temperature of the lithium ion battery was maintained at approximately 100 °C for a certain duration. The voltage of the lithium-ion battery gradually increased before TR; however, the voltage decreased after the inflection point (V_{max}) was crossed. Then, the voltage increased sharply after decreasing for a certain duration and was higher than the voltage increase rate (V/min) observed before the inflection point (V_{max}) was attained.

Keywords : Pouch-type, lithium-ion battery, Thermal runaway, Overcharge, Abuse condition

1. 서 론

최근 전세계적인 에너지 정책의 변화로 리튬이온전지의

사용이 증가하고 있다. 국내에서는 탈원전 정책으로 태양광 및 풍력 등 친환경 발전시스템을 통하여 생산된 전기를 리튬이온전지에 저장함으로써 에너지 사용에 효율성을 가

[†] Corresponding Author, TEL: +82-31-887-6674, FAX: +82-31-887-6671, E-Mail: mwpark@kfpa.or.kr

© 2020 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

져오고 있다.

리튬이온전지는 높은 에너지 밀도와 장기간 사용이 가능한 장점이 있어 전기자동차와 에너지저장장치(ESS)에 적용하고 있다. 리튬이온전지는 다양한 장점을 가지고 있으나, 화재 안전성에 대해서는 지속적인 논의가 요구되고 있다. 국내에서는 리튬이온전지를 사용하는 에너지저장장치(ESS)와 전기자동차에서 화재가 발생하였고, 각 제조업체에서는 화재에 대한 대응을 위해 다양한 대책들을 발표하였다. 리튬이온전지의 본질적인 화재위험으로는 열폭주 현상이 있으며, 열폭주로 인한 화재 발생 시 화재의 확산이 빠르고 폭발적으로 발생하여 화재를 인지하여도 신속한 대응이 어렵다. ESS 성능시험기준에 해당하는 UL 9540A에서는 배터리 열폭주 현상을 전기화학적 셀이 통제할 수 없는 방식으로 자기 스스로 가열하여 온도를 상승시키는 것으로 정의하고 있다⁽¹⁾. 또한, 열폭주로 인하여 가스생성, 화재 및 폭발을 유도한다고 언급되어 있다.

리튬이온전지 열폭주 발생 특성과 관련하여 국내외에서 다양한 연구가 수행되었으나, 열폭주 발생에 대한 실험 연구보다는 문헌 연구 및 모델링 개발에 국한되어 왔다^(2,3).

본 연구에서는 리튬이온전지의 열폭주 발생 특성을 실험을 통하여 분석하고, 열폭주 방지를 위한 객관적인 자료를 제시하고자 한다. 리튬이온전지의 열폭주를 발생시키는 이상 조건으로 기계적 원인, 전기적 원인, 열적원인 및 내부단락이 있다⁽⁴⁾. 본 연구에서는 전기적인 이상 조건 중 과충전상태를 가정하여 실험을 수행하였고 리튬이온전지의 열폭주 발생 특성에 대하여 고찰해보고자 한다.

2. 리튬이온전지 구성⁽⁵⁾

리튬이온전지의 열폭주 발생 특성을 분석하기 위해서는 기본적인 구성에 대하여 살펴볼 필요가 있다.

리튬이온전지의 작동 원리는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 활물질의 산화환원반응에 있다. 리튬이온전지를 구성하는 요소는 음극(Anode), 양극(Cathode), 전해질(Electrolyte), 분리막(Separator)이다⁽⁶⁾. Figure 1과 같이 양극과 음극을 오가며 전극반응에 관여하는 물질을 활물질(Active material)이라 하고, 두 전극사이에서 이온 전달을 가능케 하는 매개체 역할을 하는 것이 전해질이다. 양극과 음극 사이에서 전자는 걸러주고 이온만을 통과시키는 역할을 하는 것은 분리막이다.

음극재는 구리박막에 음극활물질을 도포하고, 양극재는 알루미늄박막에 합금계 양극활물질을 도포하여 만든다. 음극활물질은 탄소, 인조흑연, 천연흑연이 사용되며, 양극활물질은 주로 니켈, 크롬, 망간을 사용하는 삼원계 계열의 활물질이 가장 많이 사용된다. 리튬이온전지에서 양극과 음극을 오가며 직접 전기를 만들어내는 요소는 리튬이라는 활물질이다. 과거 리튬이온의 공급원은 음극재로 사용했던 리튬금속이었다. 하지만 잦은 화재 사고로 인해 음극재가

Figure 1. Schematic of the lithium-ion battery cell.

탄소계로 변경된 이후 리튬은 마치 양극과 음극을 오가며 전기를 만들어내는 전지로 바뀌었다. 리튬이온은 전해질을 통해 방전 시 양극에서 음극으로 이동하며, 충전 시에는 음극에서 양극으로 이동하며 일을 한다. 이때 전자는 도선을 통해 음극에서 양극으로 이동해 전류가 흐른다. 이온의 이동거리가 길수록 전지의 내부저항이 상승하기 때문에 저항을 최소화하기 위해서 두 전극사이의 거리를 최소화하고 양극에 카본블랙과 같은 전자전도도가 높은 물질을 코팅하기도 한다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

열폭주 발생 특성을 분석하기 위하여 실험용 챔버를 제작하였다. 챔버의 크기는 가로×세로×높이를 각각 1.5 m로 제작하였고, 육안으로 열폭주를 확인할 수 있도록 관찰용 강화유리를 챔버 전면에 설치하였다. 리튬이온전지의 온도 변화를 확인할 수 있도록 온도센서를 셀 표면에 Figure 2와 같이 부착하였다. 온도센서는 K-Type 열전대로 데이터 기록장치와 연결하여 설치하였다.

리튬이온전지 과충전을 위하여 최대 12 V, 60 A 용량의 전원공급장치(DC power supply)를 사용하였다.

3.2 실험시료

본 실험에 사용된 리튬이온전지는 외형이 파우치형으로 용량 및 양극재의 종류를 구분하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 시료를 분류한 것이다.

양극재의 종류로 인산철(LFP)과 삼원계(NCM)를 대표적으로 사용하고 있으며, 인산철 전지는 리튬이온전지 중에서 양극재가 인산철인 전지로 에너지 밀도가 삼원계 리튬이온전지에 비해 낮지만 폭발 및 발화위험성이 낮아 리튬이온전지 중에서 가장 안전한 전지로 알려져 있다⁽⁴⁾. 최근 국내의 리튬이온전지 제조사들은 출력 및 용량 등을 고려하여 삼원계(NCM) 양극재를 적용하고 있다. 본 연구에서는 리튬이온전지에 사용되는 대표적인 양극재인 LFP 계열

Figure 2. Installaion location for thermocouple.

Table 1. Specification of Lithium-ion Batteries

No.	Manufacturer	Cathode	Capacity (Ah)	SOC (%)***	Charging current (A)
1	A	NCM*	70	100	54
2		NCM	70		30
3		NCM	75		37.5
4		NCM	100		50
5	B	NCM	72.5	100	36.25
6	C	LFP**	20		10
7		LFP	20		20

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

**LFP : LiFePO_4

***SOC(%) : State of charge (%)

과 NCM 계열을 선정하였다. 또한, 용량이 다른 셀을 과충전하여 열폭주 발생 특성을 분석하였다.

3.3 실험시나리오

리튬이온전지의 화재안전성에 중요한 열쇠인 열폭주 현상은 다양한 이상 조건을 통하여 발생하게 된다. 본 연구에서는 대표적인 전기적 이상조건에 해당하는 과충전을 통하여 열폭주 발생 특성을 분석하였다. 리튬이온전지 State of charge (SOC) 100% 상태에서 충전을 지속하여 열폭주 현상을 유도하였다. 실험을 통해서 셀의 온도, 전압 변화 등 특성을 확인하였다. Table 1에 제시한 바와 같이 열폭주를 발생시키기 위해 리튬이온전지에 초기 전류 공급값을 설정하였다.

4. 실험결과 및 분석

Table 2는 과충전 실험의 결과를 정리한 표이다. 각 셀별 가스 배출변의 작동시간과 열폭주 시간의 차이를 나타냈다. 열폭주 이전 가스 배출변이 작동하였고 일정시간 경과 후 열폭주가 발생하였다. 3차~5차 실험에서 리튬이온전지에 정격충전전류의 50%를 각각 공급하였으며 용량과 초기 충전전류 값이 클수록 열폭주 현상이 빠르게 발생하였다.

Table 2. Results of the Experiment

No.	TR*	Vent operating time	Time to TR
1	○	00:22:42	00:40:40
2	×	00:28:36	-
3	○	00:59:46	01:09:14
4	○	00:44:58	00:57:28
5	○	01:04:55	01:11:30
6	×	00:31:38	-
7	○	00:13:19	00:19:49

*TR: Thermal Runaway

Figure 3. Temperature changes when charging 54 A (1st).

또한, 동일 시료로 실시한 1차와 2차, 6차와 7차 실험을 볼 때 초기 충전전류 값에 따라서 열폭주 발생 여부가 구분되었다. 과충전 실험결과 파우치형 리튬이온전지는 임계전류 이상을 공급해야 열폭주가 발생하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3는 1차 실험에서의 온도 변화를 나타낸 것이다. 리튬이온전지에 충전을 계속한 결과 실험 시작 약 1500 s가 경과한 시점에 셀 표면온도가 약 100 °C까지 상승하였다. 이후 셀 표면 온도는 약 100 °C로 약 800 s 이상 유지하였으며, 순간적으로 열폭주가 발생하였다. 실험결과 열폭주 발생 전 셀 표면온도는 약 100 °C로 일정시간 유지되는 것으로 나타났다.

Figure 4는 열폭주 장면을 나타낸 그림이다. 열폭주 시 순간적으로 화염이 발생하고 열폭주가 종료되면 리튬이온전지가 일반화재와 유사하게 연소하였다.

Figure 5는 2차 실험의 온도와 전압변화를 나타낸 그래프이다.

2차 실험의 시료는 1차 실험과 동일하고 충전전류를 1차 실험의 충전전류보다 24 A 낮추어 실험을 수행하였다.

약 1700 s가 경과한 시점에 전압이 순간적으로 상승하면서 가스 배출변이 개방되었다. 가스 배출변 개방 후 온도는

Figure 4. Thermal runaway.

Figure 5. Voltage and temperature changes when charging 30 A (2nd).

급속히 상승하다가 최고 온도인 약 95 °C 이후에는 지속적으로 하강하였다. 본 실험 조건에서는 과충전을 통한 열폭주는 발생하지 않았다. 1차 실험과 비교해 볼 때 온도가 100 °C 이상 상승하지 않았고, 최고점에 도달한 이후 일정 시간 유지되는 현상 또한 나타나지 않았다. 이러한 현상은 충전전류가 낮아짐에 따라서 리튬이온전지 내 전기적 이상 조건에 의한 열적 이상조건이 유도되지 않아 열폭주 현상이 발생하지 않은 것으로 판단된다⁽⁴⁾.

Figure 6은 3차 실험의 실험결과를 나타낸 것이다. 3차 실험에서는 리튬이온전지 정격충전전류의 50%로 과충전을 하였다.

리튬이온전지 충전 중 지속적인 온도상승이 발생하였다. 전압은 약 5 V까지 상승하다가 일정기간 하강하는 형태를 나타냈으며, 이후 순간적으로 전압이 급상승하였다. 전압 상승 이후 셀 표면온도가 약 100 °C까지 상승하였다. 일정 시간 온도 유지 이후 열폭주와 함께 급격한 온도상승이 발생하였다. 3차 실험결과 열폭주 이전 전압하강 및 전압 급상승 현상이 나타났고 리튬이온전지 셀 표면온도가 100 °C 부근에서 일정시간 유지되는 현상을 나타냈다. 3차 실험결과 초기 충전전류를 정격충전전류의 50% 이상으로 공급하면 열폭주가 발생하였다.

Figure 7은 4차 실험의 전압 및 온도변화를 나타낸 그래프이다. 정격충전전류의 50%로 열폭주 발생 시까지 리튬이온전지를 충전하였다.

Figure 6. Voltage and temperature changes when charging 37.5 A (3rd).

Figure 7. Voltage and temperature changes when charging 50 A (4th).

3차 실험과 동일한 형태로 전압상승 후 하강하는 현상을 보였다. 전압은 11 V까지 급격히 상승하였고, 이 시점의 셀 표면온도는 약 100 °C까지 상승하였다. 약 500 s 동안 셀 표면온도 유지 후 순간적으로 열폭주가 발생하였다. 4차 실험에서는 3차 실험과 유사한 형태의 전압과 온도 변화를 나타냈다.

Figure 8은 5차 실험의 전압과 온도 변화를 나타낸 그래프이다.

실험결과를 보면 3차 실험과 4차 실험에 비교하여 전압의 변화 특성이 더욱 뚜렷하게 나타났다. 전압이 지속적으로 상승하다가 약 5 V에서 하강하는 특성을 보였다. 이후 전압은 급격히 상승하였고 이때 온도는 약 100 °C에 도달하였다. 전압은 약 8 V까지 상승하였고 셀 표면온도는 약 100 °C를 유지하였다. 순간적으로 열폭주가 발생하였고 온도가 급속히 증가하는 것을 볼 수 있다. 5차 실험에서 열폭주 이전 열폭주를 예상할 수 있는 전압 및 온도 변화의 판

Figure 8. Voltage and temperature changes when charging 36.25 A (5th).

Figure 9. Voltage and temperature changes when charging 10 A (6th).

Figure 10. Voltage and temperature changes when charging 20 A (7th).

Table 3. Summary of Characteristics of Lithium-ion Battery before Thermal Runaway

No.	Voltage drop	Voltage rises rapidly	100 °C at cell surface	Temp. maintained	TR*
1	-	-	○	○	○
2	○	○	×	×	×
3	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○
6	○	○	×	×	×
7	○	○	○	○	○

*TR: Thermal runaway

복적인 특성을 보였다.

Figure 9는 6차 실험의 전압과 온도를 나타낸 결과이다.

충전 경과시간에 따라서 온도는 지속적으로 상승하였다. 전압은 약 5.5 V에서 순간적으로 하강하였고, 리튬이온전지의 가스 배출변 작동과 동시에 급격히 상승하였다. 셀 표면의 온도는 약 95 °C까지 상승하였으나, 더 이상 상승하지 않고 지속적으로 하강하였다. 셀에 충전을 계속하였으나 온도는 일정하게 유지되었고, 열폭주는 발생하지 않았다. 열폭주가 발생한 앞선 실험결과와 비교해 볼 때 전압의 변동은 유사한 경향으로 나타났으나, 셀 표면온도가 100 °C까지 도달하지 않는 차이점을 보였다. 6차 실험에서는 3차~5차 실험과 동일하게 정격충전전류의 50%로 충전하였으나 열폭주가 발생하지 않았다. 이는 앞선 연구에서 제시된 바와 같은 양극재가 LFP 계열인 경우 NCM 계열보다 폭발 및 발화위험에서 안전한 특성을 보였다⁽⁴⁾.

Figure 10은 7차 실험의 전압과 온도를 나타낸 그림이다.

실험 진행 초기에는 6차 실험과 유사한 전압 및 온도 변화를 나타냈다. 전압은 약 5.6 V까지 상승하다가 하강하는 형상을 보였다. 약 5 V까지 하강 후 급격한 전압 상승률을 보였으며, 온도가 함께 상승하는 것을 볼 수 있다.

셀 표면온도가 약 100 °C까지 상승 후 일정시간 유지하는 경향이 나타났고 순간적으로 열폭주 현상이 발생하였다. 본 실험에 사용된 리튬이온전지의 양극재는 LFP 계열로 열폭주가 발생하여도 화염이 발생하지 않았고 급격한 연기배출과 함께 온도가 약 300 °C까지 상승하였다. 양극재가 LFP 계열도 양극재가 NCM 계열인 경우와 동일하게 셀 표면온도가 100 °C에서 열폭주가 발생하였다.

Table 3은 과충전에 의한 이상조건을 적용하여 나타난 리튬이온전지의 열폭주 전 특성을 요약한 것이다. 열폭주 전 전압변동과 온도 상승이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 전압 변동으로 열폭주가 발생한다고 단정할 수는 없지만 하나의 전조 현상으로 볼 수 있다. 또한, 셀 표면온도가 100 °C까지 상승하고 일정시간 온도가 유지되면 열폭주 현상이 발생하였다.

5. 결론 및 고찰

리튬이온전지 과충전 실험을 통하여 셀의 열폭주 특성을 분석하였다. 그 결과 본 연구의 실험조건 하에서는 아래와 같은 열폭주 특성을 나타냈다.

- 1) 리튬이온전지는 양극재의 종류와 관계없이 셀 표면온도가 약 100 °C에서 열폭주 현상이 발생하였다. 실험 중 열폭주가 발생한 실험결과를 보면 셀 표면의 온도가 약 100 °C까지 상승한 것을 볼 수 있다.
- 2) 셀 표면온도가 100 °C까지 상승 후 일정시간 온도가 유지되었고, 이후 열폭주 현상이 발생하였다.
- 3) 리튬이온전지의 전압은 열폭주 이전에는 완만하게 상승하였으나 변곡점(Vmax) 이후 전압이 하강하는 현상을 보였다.
- 4) 전압이 일정시간 하강한 이후에는 급격히 전압이 상승하였고, 변곡점(Vmax) 이전의 전압 상승률(V/min) 보다 높게 나타났다.

앞으로도 이와 관련된 리튬이온전지의 열폭주와 관련한 실험연구가 지속적으로 이루어져야 하며, 실험에 근거한 데이터를 통하여 구체적인 안전대책 마련이 필요하다. 아울러, 실험 결과로 확인된 리튬이온전지의 열폭주 발생 특성은 열폭주 예방 및 소방시스템 설계에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 소방청 ESS·수소시설화재 안전기술 연구개발

사업(“과제번호-20011568”)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. ANSI/CAN/UL 9540A, “Test for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems” (2019).
2. S. R. Abada, M. T. Petit, A. D. Lecocq, G. Marlair, S. M. Valerie and F. C. Huet, “Combined Experimental and Modeling Approaches of the Thermal Runaway of Fresh and Aged Lithium-ion Batteries”, Journal of Power Source, Vol. 399, pp. 264-273 (2018).
3. H. J. Jang, T. S. Song, K. Y. Kim, S. J. Kim and T. H. Jang, “Study on Analysis of Fire Factor and Development Direction of Standard/Safety Requirement to Keep Safety for Energy Storage System (ESS)”, Society for Standards Certification and Safety, Vol. 9, pp. 25-49 (2019).
4. 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).
5. H. Kim, “A Study of the DC Ground Fault of a Lithium-ion Battery Affecting an ESS Fire”, Doctor’s Thesis, Seoul National University of Science & Technology (2020).
6. H. C. Lee, “Understand and Evaluation of the Performance and Safety of Lithium-Ion Batteries”, The Institute of Electronics and Information Engineers, Vol. 34, pp. 20-29 (2007).