

[Research Paper]

콘칼로리미터를 이용한 리튬이온 배터리 화재특성 실험연구

박수경 · 김신우 · 이의주^{*†}

부경대학교 안전공학과 대학원생, *부경대학교 안전공학과 교수

Experimental Study on Fire Characteristics of Lithium-ion Battery using Cone Calorimeter

Soo-Gyeong Park · Sin-Woo Kim · Eui-Ju Lee^{*†}

Graduate Student, Dept. of Safety Engineering, Pukyong National Univ.,

*Professor, Dept. of Safety Engineering, Pukyong National Univ.

(Received April 27, 2021; Revised May 22, 2021; Accepted May 24, 2021)

요 약

리튬이온 배터리는 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 이차전지 중 가장 일반적이며 에너지저장시스템 뿐 아니라 자동차 전력원 등에도 널리 사용되고 있다. 그러나 리튬이온 배터리를 사용하는 시스템에서 사고가 발생하면 배터리 화재와 폭발을 통해 매우 큰 손실을 가져온다는 사실이 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 리튬이온 배터리 화재 특성을 규명하고 가장 중요한 대표 화재 물리량인 열방출율을 산정하기 위해 콘칼로리미터 실험을 수행하였다. 원통형 표준 배터리 화재의 특성은 크게 두 연소단계로 구성되는데, 초기 단계에서는 포장물질과 구성요소 사이의 리튬이 누출되어 연소하고 두 번째 연소단계에서는 열폭주에 의해 배터리의 전해질 대부분이 증발하여 연소한다. 두 번째 연소단계에서의 열방출율이 상대적으로 큰 값을 나타내고 매우 강한 폭발을 수반하기도 한다. 콘칼로리미터에서 산소 소모율로 측정된 열방출율은 질량감소율로 산정한 값보다 더 작은 최대값을 보이고 폭넓은 열방출 시간을 나타낸다.

ABSTRACT

The lithium-ion battery is the most popular type of secondary battery because of its high energy density. It has been widely used in mobile power and energy storage systems. However, several accidents can occur in systems using lithium-ion batteries, and most of the reported losses have resulted from battery fires and explosions. In this study, a cone calorimeter experiment was performed to investigate the fire characteristics of lithium-ion batteries and assess their heat release rate (HRR), which is the most representative property for fire events. Fires involving cylindrical standard batteries consist of two combustion stages. The first burning stage is due to the package material and intercalated lithium of the battery, and the second stage is attributed to the thermal runaway reactions of the electrolyte. The second combustion stage has a greater peak HRR than the first stage and is accompanied by a violent explosion. In a comparison of the HRRs with the oxygen consumption rate, the HRRs measured on the basis of the mass loss rate show higher maximum values and extremely narrow heat release times.

Keywords : Lithium-ion battery, Energy storage system, Battery fire, Heat release rate, Cone calorimeter

1. 서 론

대기오염 등의 다양한 환경문제를 발생시키는 화석연료의 사용을 제한하고 대체에너지로서 신재생에너지의 전환이 급격히 이루어지고 있다. 이와 같이 새로운 전력생산 시스템의 효율적인 사용과 함께 다양한 모바일 기기의 전력원으로서 에너지저장시스템(energy storage system, ESS)과 핵심 구성

요소인 이차전지의 사용이 급격히 증가하고 있다^(1,2). 특히 이차전지 중 리튬이온배터리는 에너지 저장 방법 중 중금속을 사용하지 않고 기억 효과가 없으며 에너지 밀도가 크다는 장점 때문에 가장 많이 상용화되어있다. 하지만 리튬이온배터리의 전해액은 충전상태에 따라 이온 상태로 존재하며, 전해액에 사용되는 리튬은 불안정한 원소로 공기 중의 수분 등과 만나 급격한 반응을 통해 폭발하기 쉬운 특

[†] Corresponding Author, TEL: +82-51-629-64712, FAX: +82-51-629-6463, E-Mail: ejlee@pknu.ac.kr

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

성이 있다. 따라서 현재 국내·외에서 급격히 증가되고 있는 ESS와 전기자동차 등의 모바일 동력원을 고려하면 리튬이온 배터리에서 발생하는 화재 및 폭발과 같은 안전문제의 해결이 시급한 실정이다⁽³⁾.

배터리 화재 및 폭발을 예측하고 방지하는데 있어 열방출율(heat release rate, HRR), 독성가스의 농도, 연기농도, 소화특성과 같이 안전과 관련된 여러 중요 물리량이 존재한다. 하지만 이중에서 가장 대표적인 물리량은 열방출율로서 다른 중요 물리량의 산정에 사용될 수 있다. 따라서 이차전지의 배터리 상용화와 함께 배터리 화재에서의 열방출을 예측이 이루어져 왔다⁽⁴⁻¹⁵⁾. 리튬이온 배터리의 열방출율은 주로 기존의 콘칼로리미터를 통해 실험적으로 측정되어 왔다. 가장 기본적인 표준 실린더형 배터리의 화재특성에 대해서는 다양한 충전율(state of charge)에 대해서 콘칼로리미터로 측정된 결과 충전율이 커질수록 최대 열방출율은 커지는 경향이 있었다. 또한 콘칼로리미터의 시편에 조사하는 히터의 복사열유속이 클수록 높은 최대 열방출율을 나타내어 실험조건의 의존성도 있음을 확인하였다⁽⁴⁻⁶⁾. 실제 배터리 셀과 유사한 구조적 형상과 열방출율의 관계에 대해서도 연구가 진행되었다⁽⁷⁻¹¹⁾. 다양한 배터리의 조합 및 배열과 원통형, 각형 그리고 파워치형 등 형태에 따른 연소 특성 결과에서는 겉보기 화재특성이 배터리 연소단계에 따라 크게 영향을 받아 점화시기, 초기폭발, 후기 연소영역에서 서로 다른 물리적 특성을 나타내었고, 연소 결과물인 질량감소율, 점화시간, 열방출율, 총 방출열(total heat release, THR), 열유속 모두 구조와 형태에 의존하는 결과를 얻었다. 또한, 배터리 화재 자체의 특성 뿐 아니라 연소 후 가스를 FTIR을 통해 측정하여 전체적인 독성을 평가하는 연구⁽¹²⁾와 열방출율을 측정하기 위해 콘칼로리미터 이외에 금속재질로 발열체를 감싼 후 비열을 통한 온도상승과 열전달 손실을 고려하여 측정하는 copper slug battery calorimetry (CSBC) 및 화학반응물질의 발열량을 측정하는 장비인 bomb calorimeter를 이용한 경우도 있었다⁽¹³⁻¹⁵⁾.

본 연구는 전체적인 리튬이온배터리 화재의 형태 및 특성을 파악하기 위해 수행되었으며, 여러 가지 화재 위험성 관련 물리량 중 가장 중요한 인자인 열방출율 산정을 위해 콘칼로리미터 실험을 수행하였다. 사용된 배터리는 표준형인 18650 배터리를 사용하였고 충전상태는 50%로 충전하였다. 배터리의 점화로부터 열폭주에 관한 화재발달 단계를 비디오 이미지를 통해 관찰하고 동기된 가스농도 측정과 질량변화를 통해 열방출율을 산정하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 리튬이온배터리의 충전상태에 따른 연소특성을 알아보기 위하여 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출율 측정 실험을 수행하였다. 배터리는 보호회로가 장착된 삼성 원통형 표준배터리(INR 18650-35E)를 사용하였으며, 직경과

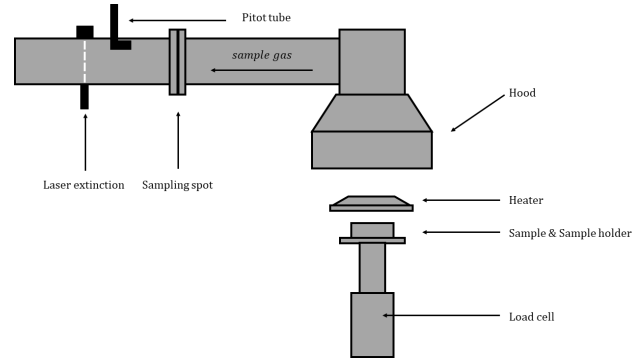


Figure 1. Schematics of experimental equipment for measuring heat release rate.

길이는 각각 18.55 mm, 69 mm이다. 배터리 용량은 3500 mAh 이고, 양극활물질로 lithium-nickel-cobalt-manganese (NCM)을 그리고 음극활물질로는 흑연을 사용한다. 리튬이온배터리의 충전상태에 따라 화재특성과 열방출율이 달라질 수 있으므로 본 연구에서는 충전상태를 50%로 설정하여 실험을 수행하였다. 배터리의 충전상태는 전압에 따라 결정하였는데, 배터리가 완전히 충전되었을 때의 전압을 100%, 배터리의 방전 중지 전압(discharge final voltage)을 0%로 정하였으며, 충전율이 50%일 때의 전압은 충전상태가 100%일 때의 전압과 0%일 때 전압의 평균값을 사용하여 계산하였다.

전체적인 콘칼로리미터 실험은 열방출률에 대한 한국산업규격인 KS F ISO 5660-1을 따라 수행하였으며⁽¹⁶⁾, 사용한 콘 칼로리미터 실험장치의 개략도는 Figure 1과 같다. 연소 성능시험규격에 따라 배터리를 54 mm의 높이를 가지며 크기가 111 mm × 111 mm에 94 mm × 94 mm의 개구부를 가지는 스테인리스강 재질의 시험체 고정틀에 고정하였다. 이때 배터리는 가열하면 부풀어 오르거나 변형될 위험이 있기에 굽기가 0.8 mm인 금속 와이어를 이용하여 제작한 20 mm의 간격을 가지는 100 mm × 100 mm 크기의 와이어 그리드를 사용해 시험체 고정틀 중앙에 고정하였다. 그리고 이 시험체 고정틀을 스테인리스강 재질의 깊이가 25 mm, 상부 개구부의 면적이 106 mm × 106 mm인 정사각형의 손잡이가 달린 시험체 홀더에 올려 삽입과 제거가 편리하도록 하였으며, 배터리가 가열되면서 히터에서 복사하는 열뿐만 아니라 주변이 열을 받아 배터리로 열전달이 일어날 수 있기 때문에 시험체 고정틀 바닥에 세라믹 울을 깔아주었으며 시험체 홀더 아래에는 석고보드를 사용하여 열전달을 차단하였다. 후드와 연결된 덕트 내부에는 배터리가 연소하면서 배출하는 가스의 농도를 측정하기 위하여 포집관(sampling tube)을 설치하였으며 피토 튜브(pitot tube)를 이용하여 얻어진 동압을 이용하여 유속을 계산하였다. 이 때 가스계측기에서 측정되는 농도의 지연시간은 약 35 s 이고 시간에 따른 농도데이터에 보정하였다. 또한, 로드셀(load cell)을 통하여 배터리가 연소하는 시간 동안의 질량변화를 관찰하였다.



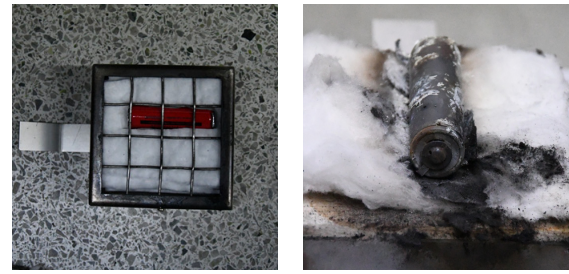
Figure 2. Fire modes during battery fire test.

$$\dot{q} = E(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2}) \quad (1)$$

콘칼로리미터에서의 열량측정은 산소 소모율을 기본으로 산정되는데 기본적으로는 식 (1)로서 열방출률을 구할 수 있다. 식에서 \dot{q} 은 열방출률을 의미하며 E 는 산소의 연소열(heat of combustion)로서 값은 13.1 MJ/kg이다. \dot{m}_{O_2} 는 산소유량을 나타내며 상첨자 0는 초기값을 의미한다. 식 (1)의 경우에는 완전연소를 가정하였지만, 실제 연소에서는 불완전연소가 항상 존재하므로 본 연구에서는 시험규격 (KS F ISO 5660-1)⁽⁴⁾에서와 같이 일산화탄소 등의 농도를 측정하여 보정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

리튬이온배터리의 시간에 따른 화재모드를 Figure 2에 나타내었다. 콘칼로리미터 후드에 내부에 부착되어 있는 복사히터로부터 열전달되어 가열된 리튬이온 배터리는 초기에 가연성 증기와 같은 연기가 발생하다가 304 s에 첫 번째 연소구간이 관찰된다. 20 s 정도 형성된 화염은 점차 소멸한다. 이후 351 s에 큰 폭발과 함께 두 번째 연소현상이 관찰되고, 이후 421 s에 완전히 연소한 것으로 관찰된다. 두 번째의 연소현상은 콘칼로리미터 시험구간 전 영역에서 한꺼번에 활발히 타는 연소구간으로서 폭발이 있기 전 20 s 정도에 배터리 시편에서 가연성 증기가 누출되어 시험공간에 가득 차 있는 상태에서 점화가 발생하여 압력을 동반한 연소가 발생하였다고 판단된다. 폭발성 연소 이후에는 급격



(a) before (b) after

Figure 3. Li-Ion Battery before and after fire test.

히 화재가 쇠퇴하여 배터리의 잔류 연료에 대해서 연소가 천천히 발생하는 것으로 확인되었다. 이상과 같은 배터리 화재의 관찰을 통해 2단계의 연소특성이 혼합되어 있는데 기존의 확산화염과 같은 특성인 1차 연소와 부분 예혼합화염과 같은 폭발성이 있는 2차 연소로 구성된다고 할 수 있다.

Figure 3(a)는 실험을 수행하기 전 시료인 리튬이온배터리가 시험체 고정틀, 금속 와이어, 시험체 홀더에 장착되어 있는 모습이며, Figure 3(b)는 화재반응이 종결된 후 고정틀에서 꺼낸 배터리의 모습을 나타나고 있다.

리튬이온배터리의 화재 중 시간에 따른 산소 및 일산화탄소와 이산화탄소의 농도를 Figure 4에 도시하였다. 이때 CO의 농도는 CO₂의 농도와 비교하였을 때 그 크기가 매우 작아 10배 증가시켜 나타내었다. 일반적인 탄화수소 가연성 물질의 경우에는 모든 산화제가 주위공기의 산소의 소모에 기인하므로 산소농도의 결과가 대략적인 산화반응의 정도를 나타낸다고 할 수 있다. 하지만, 리튬이온배터리와 같이 다양한 전해질 등 복잡한 구성 물질로 이루어진 가연물의 경우에는 리튬산화물 연소과정에서 산소가 자체적으로 생성되어 반응에 참여할 수 있으므로 전적으로 산화반응의 결과로 보는데 더 큰 오차가 존재할 수 있다. 시간에 따른 산소 농도의 결과는 2개의 피크를 가진 형태를 보이는데 이는 Figure 2에서 관찰된 현상과 일치한다. 하지만 산소농도 그림은 보다 정확한 발화시점과 같은 연소구간의 개시 시간을 유추할 수 있는데, 첫 번째 연소구간의 개시 시간은 289 s이고 약 57 s 이후에 2번째 연소구간을 보인다. 또한, 이산화탄소 및 일산화탄소 농도의 피크는 모두 산소에 비해 수 초 정도 지연되었지만 최고치가 나타난 지점은 CO와 CO₂가 일치하여 전체적인 산화반응이 전해질을 통해 발생한다는 사실을 확인할 수 있었다.

소비한 산소 농도와 일산화탄소의 농도로 불안전연소에 대해 보정하여 산정한 열방출률을 Figure 5에 도시하였다. 최대 열방출율과 총 열방출율은 4.26 kW와 117.35 kJ을 얻었고, 전체적인 형태는 Figure 4의 산소소모율과 거의 일치하는 형태를 보인다. 따라서 열방출율에 대한 불안전연소의 영향은 매우 미미함을 확인할 수 있다. 또한 본 연구에서 수행한 열방출률 측정 실험결과는 기존 연구^(4,6)에서의 값보다 더 큰 값을 나타냈는데, 이는 리튬이온배터리의 양

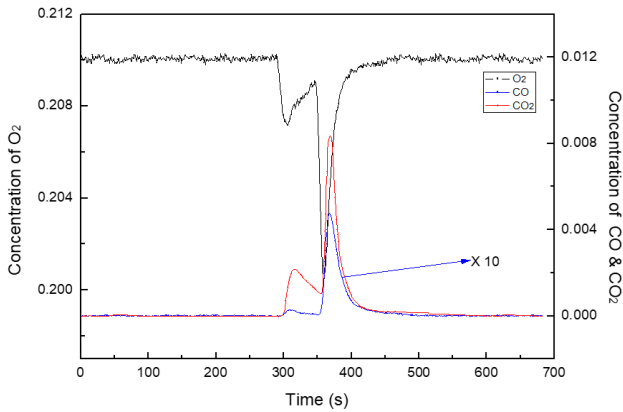


Figure 4. Gas concentrations during battery fire test.

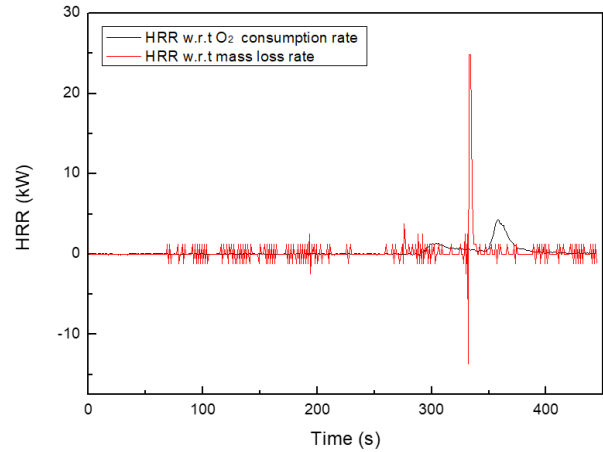


Figure 7. HRRs of mass loss rate & oxygen consumed during battery fire test.

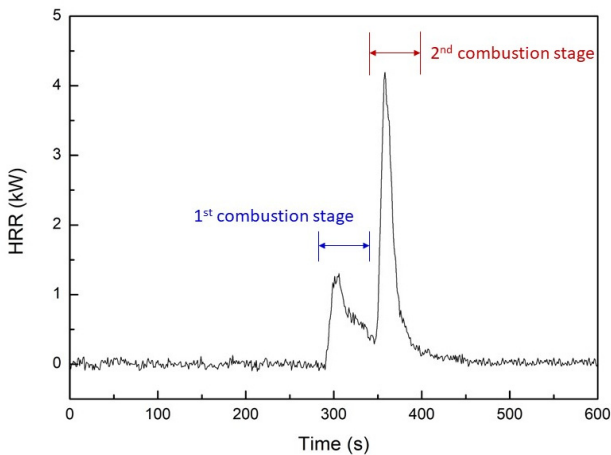


Figure 5. Heat release rates during battery fire test.

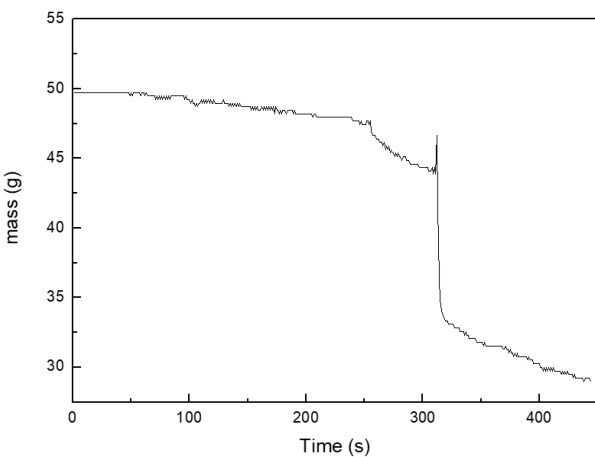


Figure 6. Mass loss rate during battery fire test.

극에 사용되는 활물질이 차이에 의해 배터리의 에너지 밀도가 상승하였기에 때문으로 판단되어진다.

Figure 6은 리튬이온배터리가 연소하면서 로드셀을 통해 측정되는 배터리의 질량 변화를 나타낸 결과이다. 초기를 제외하면 모든 시간에서 질량의 감소가 발생함을 알 수 있

는데, 이로부터 콘칼로리미터에 부착되어있는 히터의 복사 열전달에 의해서 화염의 유무와 상관없이 배터리의 질량감소가 지속적으로 발생함을 확인할 수 있었다. 하지만 시간에 따른 질량감소율은 배터리의 연소과정에 따라 크게 달라진다. 가열 초기에는 완만한 질량감소가 발생하지만 250 s 이후에 감소율이 좀 더 커지고 310 s에는 매우 급격한 감소율을 나타내는 데 순간적으로 폭발하면서 발생한 압력에 의해서 오버슈트(overshoot)가 함께 관찰되었다. 배터리 화재 중 시간에 따른 질량감소와 Figure 5의 열방출율을 비교하면 피크값에서 시간차이를 확인할 수 있다. 이러한 시간 지연은 배터리 화재에서 가연물질의 누출 및 혼합 그리고 점화시간에 기인한다. 즉, 1단계 연소구간은 250 s 이후 누출된 가연물질이 어느 순간 점화되어 생성되고, 2단계 연소구간은 1단계 연소과정 직후 누출된 많은 양의 가연물질이 주위공기와 혼합과정을 거친 후 약 50 s 후 점화되어 가장 큰 화염과 열방출율을 나타낸다고 할 수 있다.

지속적으로 감소되는 질량이 모두 에너지화 된다고 가정한다면, 배터리 구성물질의 평균적인 에너지를 규정하여 시간에 따른 에너지 방출율을 식 (2)와 같이 산정할 수 있다.

$$\dot{q} = \chi \dot{m}_{fuel} \Delta H_c \quad (2)$$

식 (2)에서 χ 는 열효율을 나타내며 \dot{m}_{fuel} 은 시료의 질량 변화율이고, ΔH_c 는 시료의 연소열로 본 연구에서는 리튬이온배터리가 가지는 연소열로 6.2 MJ/kg을 사용하였으며 χ 는 0.78을 사용하였다⁽¹⁷⁾. 질량 감소율로부터 산정된 에너지 방출율과 산소소모율에 의한 열방출율을 Figure 7에 함께 도시하였다. 그림에서 보듯이 질량감소율에 의한 에너지 방출율은 매우 좁은 폭을 가지고 있고 매우 큰 최대값을 보이고 있는데 이러한 특성은 모든 질량감소가 반응에 참여한다는 가정 때문으로 판단된다. 또한 빠른 시간에 피크 값을 보이는데 이는 화학반응 시간을 고려하지 않았기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 배터리의 화재나 폭발의 경우 배터리의 충전상태에 따른 화재특성과 위험성을 산정하기 위해 기초적인 실험을 수행하였다. 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행한 결과에서 두 번의 연소 구간을 갖는 것을 알 수 있었다. 이때 초기 연소구간은 배터리의 외부 및 일부 가연가스가 연소한 것으로 최고 열방출률이 크지 않았다. 하지만 두 번째 연소구간은 폭발이 있기 전에 가연성 증기가 누출되어 시험공간에 가득 차 있는 상태에서 점화가 발생하여 압력을 동반한 연소가 발생하는 부분 예혼합화염의 특성이 존재한다. 이 때 질량 감소율로부터 산정된 에너지 방출률과 산소소모율에 의한 열방출률을 산정할 수 있다. 질량감소율에 의한 에너지 방출률은 매우 좁은 폭을 가지고 있고 매우 큰 최대값을 보이고 있는데 이러한 특성은 모든 질량감소가 반응에 참여한다는 가정 때문으로 판단된다. 또한 빠른 시간에 피크 값을 보이는데 이는 화학반응 시간을 고려하지 않았기 때문이다. 이 실험 결과는 리튬이온배터리의 화재모드를 파악하고 위험성 산정에 있어 가장 중요한 대표 물리량인 열방출률을 비교 산정하여, 향후 배터리 화재의 방지 및 소화를 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었음.

References

1. P. Poizot and F. Dolhem, "Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 4, pp. 2003-2019 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0EE00731E>.
2. G. Zubi, R. D. Lopez, M. Carvalho and G. Pasaoglu, "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives", *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 89, pp. 292-308 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
3. J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, Vol. 414, pp. 359-367 (2001).
4. Y. Fu, S. Lu, K. Li, C. Liu, X. Cheng and H. Zhang, "An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter", *Journal of Power Sources*, Vol. 273, pp. 216-222 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.039>.
5. P. Ribiere, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle and G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 5, pp. 5271-5280 (2012). <https://doi.org/10.1039/c1ee02218k>.
6. D. Ouyang, J. Liu, M. Chen and J. Wang, "Investigation into the Fire Hazards of Lithium-Ion Batteries under Overcharging", *Appl. Sci.*, Vol. 7, No. 12, pp. 1314 (2017). <https://doi.org/10.3390/app7121314>.
7. F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Loren and B. E. Mellander, "Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests", *Journal of Power Sources*, Vol. 271, pp. 414-420 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.027>.
8. M. Chen, R. Yuen and J. Wang, "An experimental study about the effect of arrangement on the fire behaviors of lithium-ion batteries", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 129, pp. 181-188 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6158-y>.
9. F. Larsson, P. Andersson and B. E. Mellander, "Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles", *Proceedings of Third International Conference on Fire in Vehicles*, pp. 209-220 (2014).
10. M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen and J. Wang, "Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 125, pp. 1061-1074 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.131>.
11. M. Chen, et al., "Experimental Study on the Combustion Characteristics of Primary Lithium Batteries Fire", *Fire Technology*, Vol. 52, No. 2, pp. 365-385 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10694-014-0450-1>.
12. P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén and F. Larsson, "Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine toxic gases in fires with lithium-ion batteries", *Fire Mater.*, Vol. 40, No. 8, pp. 999-1015 (2016). <https://doi.org/10.1002/fam.2359>.
13. X. Liu, S. I. Stolarov, M. Denlinger, A. Masias and K. Snyder, "Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 280, pp. 516-525 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.125>.
14. X. Liua, Z. Wu, S. I. Stolarov, M. Denlinger, A. Masias and K. Snyder, "Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery : Impact of cathode composition", *Fire Safety Journal*, Vol. 85, pp. 10-22 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2016.08.001>.
15. R. N. Walters and R. E. Lyon, "Measuring Energy Release of Lithium-ion Battery Failure Using a Bomb Calorimeter", DOT/FAA/TC-15/40, FAA report (2016).
16. ISO 5660-1, Reaction to fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release

- rate(cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) (2015).
17. G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Ledodq, J. P. Bertrand and G. Marlair, “In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries”, *Physical chemistry chemical physics*, Vol. 15, pp. 9145-9155 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3cp51315g>.