

ESS의 운용환경에 따른 리튬이온배터리의 열폭주에 관한 수학적 모델링에 관한 연구

유현상, 최성문, 김지명, 김윤호, 이나경, 노대석*
한국기술교육대학교

A Mathematical Modeling of Thermal Runaway in Li-ion Battery According to Operation Conditions of ESS

Hyun-Sang You, Sung-Moon Choi, Ji-Myung Kim,
Yun-Ho-Kim, Na-Kyung Lee, Dae-Seok Rho*
Korea University of Technology and Education

요약 최근, 정부의 녹색성장 및 탄소중립 정책에 따라, 대용량 ESS(energy storage system)의 보급이 급속히 확산되고 있지만, 2017년 8월에 발생한 ESS 화재를 시작으로 현재까지 총 50건의 화재사고가 발생하고 있는 실정이다. 한편, ESS는 수많은 리튬이온배터리의 직·병렬 조합으로 구성되고, 이 중 열화된 셀이 열적, 전기적 및 기계적 요인들에 의하여 온도가 상승하면, 내부 화학반응에 의한 추가 발열로 인해 열폭주가 발생할 가능성이 있다. 여기서, 리튬이온배터리의 내부 화학반응은 ESS의 운용환경에 따라 분해반응의 속도 및 발열에 차이가 있을 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 리튬이온배터리의 열폭주 발생 메커니즘을 제시하고, 열폭주에 대한 수학적 정식화를 기반으로 수치해석 상용 프로그램인 MATLAB/SIMULINK를 이용하여, 리튬이온배터리의 열폭주 평가 모델링을 제시한다. 이를 바탕으로, ESS의 운용환경을 고려한 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가한 결과, 배터리 온도상승률 및 대류 열전달계수가 증가함에 따라 배터리 내부 화학반응이 가속화되어 짧은 시간 내에 열폭주가 발생하며, 충·방전 C-rate가 높을수록 열폭주 발생이 다소 빨라짐을 알 수 있다. 또한, 온도상승률 및 대류 열전달계수가 C-rate보다 열폭주 발생시간에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract Recently, according to the government's green growth and carbon-neutral policy, the installation of large-capacity energy storage systems(ESS) is rapidly spreading, but a total of 50 ESS fire accidents have occurred that began in August 2017. ESS is composed of series-parallel connection with numerous Li-ion batteries, and when the temperature of deteriorated cell increases due to thermal, electrical and mechanical stress, thermal runaway can be occurred according to additional heat generated by an internal chemical reaction. Where, internal chemical reaction and heat generation in Li-ion battery have different characteristics depending on the operation conditions of ESS such as increase rate of temperature, convective heat transfer coefficient and C-rate of charging and discharging. Therefore, this paper presents a mechanism of thermal runaway in Li-ion battery and proposes an evaluation modeling and test device of thermal runaway based on the mathematical formularization using MATLAB/SIMULINK. From the simulation results based on the proposed mechanism and modeling according to operation conditions of ESS, it is confirmed that in the case of high increase rate of temperature and convective heat transfer coefficient, internal chemical reaction is rapidly occurred and occurrence time of thermal runaway is significantly shortened. And also, in the case of high C-rate of charging and discharging, occurrence time of thermal runaway is shortened. And also, the impact of increase rate of temperature and convective heat transfer coefficient are more critical than the C-rate of charging and discharging.

Keywords : ESS, Li-ion Battery, Thermal Runaway, Operation Conditions, Mathematical Formularization, MATLAB/SIMULINK.

이 논문은 2022년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 선행 융합연구사업(No.CPS22131-120)과 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(2022400000160, DC 그리드 에너지 혁신연구센터).

*Corresponding Author : Dae-Seok Rho(Korea University of Technology and Education)

email: dsrho@koreatech.ac.kr

Received October 10, 2023

Revised November 2, 2023

Accepted December 8, 2023

Published December 31, 2023

1. 서론

최근, 신재생에너지원의 출력 안정화, 수요자원 관리 및 주파수 조정 등 다양한 기능을 수행하기 위하여, ESS의 설치가 급격하게 증가하고 있다[1,2]. 하지만, 2017년 8월에 발생한 고창 전력시범센터의 ESS 화재를 시작으로 지속적인 화재사고가 발생하고 있는 실정이다. 한편, ESS용 리튬이온배터리 모듈은 다수의 셀들의 직·병렬 조합으로 구성되며, 이 중 열화된 셀의 온도가 열적, 전기적 및 기계적 요인들에 의해 상승하면, 주변 다른 정상 셀에게 악영향을 끼칠 수 있다. 또한, 셀의 온도가 지속적으로 상승하면, 내부 화학반응이 진행되어 추가 발열로 인해 열폭주가 발생하게 되어, ESS의 화재로 이어질 가능성이 있다[3-5].

따라서, 본 논문에서는 리튬이온배터리의 열폭주 발생 메커니즘을 제시하고, 열폭주에 대한 수학적 정식화를 기반으로 수치해석 상용 프로그램인 MATLAB/SIMULINK를 이용하여, 배터리 가열장치부, 화학반응에 의한 발열부, SEI(solid electrolyte interface)층 화학반응부, 음극-전해액 화학반응부, 양극-전해액 화학반응부, 전해액 화학반응부로 구성된 리튬이온배터리의 열폭주 평가 모델링을 제시한다. 또한, 챔버시스템부와 가열장치부로 구성된 리튬이온배터리 열폭주 시험장치를 구현하고, 이를 기반으로 실제 시험과 시뮬레이션의 열폭주 특성을 비교한다. 이를 바탕으로, ESS의 운용환경을 고려한 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가한 결과, 배터리 온도상승률 및 대류 열전달계수가 증가함에 따라 배터리 내부 화학반응이 가속화되어 짧은 시간 내에 열폭주가 발생할 수 있으며, 충·방전 C-rate가 높을수록 열폭주 발생이 다소 빨리 진행됨을 알 수 있다. 즉, 온도상승률 및 대류 열전달계수가 충·방전 C-rate보다 열폭주 발생시간에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한, 리튬이온배터리의 열폭주 시험 데이터와 모델링에 따른 열폭주 특성을 비교한 결과, 열폭주 발생시간은 28분 43초, 29분 19초이고, 최대온도는 798[°C], 749.8[°C]로 산정되어, 본 논문에서 제시한 모델링의 유효성을 확인할 수 있었다.

2. 리튬이온배터리의 열폭주 발생 메커니즘

리튬이온배터리는 Fig. 1과 같이 케이스, SEI층, 음극 및 양극, 전해액, 분리막으로 구성되며, 온도가 외부 스

트레스 등으로 인해 상승하면, 내부 화학반응이 SEI층, 음극, 양극, 전해액의 순서로 진행된다. 여기서, 배터리 온도가 70[°C]까지 상승하면, 리튬이온 및 음극 전해액 내의 첨가물에 의해 생성된 얇은 고체막인 SEI층이 분해되어 추가 발열이 발생한다. 또한, 화학반응에 의한 발열과 외부 스트레스에 의해 배터리 온도가 120[°C] 이상으로 상승하는 경우, 음극 내 리튬과 전해액 사이의 화학반응 및 발열반응이 진행된다. 그리고, 배터리의 온도가 170[°C] 이상이 되면, 양극과 전해액이 반응하거나 양극 자체가 분해되어 산소를 생성하고, 200[°C]에 도달하면 전해액이 가연성 기체로 분해된다. 상기의 화학반응이 지속적으로 진행된다면, 배터리의 온도가 급격히 상승하여 열폭주가 발생하게 된다[6,7].

한편, 리튬이온배터리의 내부 화학반응은 주변온도 및 충·방전율 등, ESS의 운용환경에 따라 달라질 수 있고, 이에 따라 상이한 열폭주 특성이 나타날 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 리튬이온배터리의 내부 화학반응에 대한 수학적 정식화를 기반으로, MATLAB/SIMULINK를 이용한 리튬이온배터리의 열폭주 평가 모델링을 제시하여, ESS의 운용환경에 따른 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가하고자 한다.

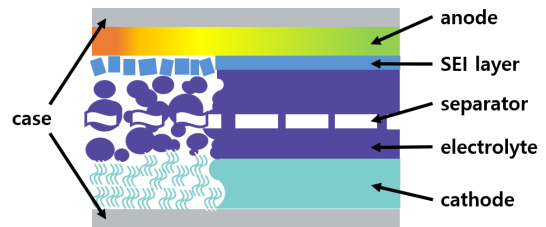


Fig. 1. Stage of chemical reaction in Li-ion battery

3. ESS용 리튬이온배터리에 대한 열폭주의 수학적 정식화와 모델링

3.1 리튬이온배터리의 열폭주에 대한 정식화

본 논문에서는 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가하기 위하여, 가열챔버에 의해 배터리 온도를 상승시키는 것으로 상정한다. 여기서, 가열챔버 내 대기에서 배터리로 전달되는 열유속은 뉴턴의 냉각법칙에 따라 Eq. (1)과 같이 대류 열전달계수, 가열 온도 및 배터리의 온도차에 의해 산정된다. 또한, 가열에 의한 배터리 온도변화량은 열유속, 양극 및 음극 집전체의 단면적, 부피 및 비열

등을 고려하여 Eq. (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q''(t) = h_{conv} \cdot (T_{heat} - T_{batt}(t)) \quad (1)$$

$$\Delta T_{batt,heat} = \int_0^t \frac{2 \cdot A \cdot q''(t)}{V \cdot \rho \cdot c_p} dt \quad (2)$$

Where, q'' : heat release rate, h_{conv} : convective heat transfer coefficient, T_{heat} : temperature of heat chamber, T_{batt} : temperature of battery, $\Delta T_{batt,heat}$: temperature variation of battery due to heat, A : cross-sectional area of current collector in battery, V : volume of current collector in battery, ρ : density of current collector in battery, c_p : specific heat capacity of current collector in battery

또한, 상기의 2장에서 제시한 열폭주 발생 메커니즘에 따라, 배터리의 온도가 화학반응 시작지점까지 상승하게 되면, SEI층 분해반응, 음극-전해액 반응, 양극-전해액 및 양극 분해반응, 전해액 분해반응이 순차적으로 진행된다. 여기서, 각각의 화학반응에 의한 반응열의 합은 Eq. (3)과 같고, 발열반응에 의한 배터리 온도변화량은 반응열, 배터리 집전체의 부피 및 비열 등을 고려하여 Eq. (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_{total}(t) = Q_{sei}(t) + Q_{ne}(t) + Q_{pe}(t) + Q_{ele}(t) \quad (3)$$

$$\Delta T_{batt,chem} = \int_0^t \frac{V \cdot Q_{total}(t)}{V \cdot \rho \cdot c_p} dt \quad (4)$$

Where, Q_{total} : total heat generated by the reaction, Q_{sei} : heat generated by the reaction of SEI decomposition, Q_{ne} : heat generated by negative-solvent reaction, Q_{pe} : heat generated by positive-solvent reaction, Q_{ele} : heat generated by the reaction of electrolyte decomposition, $\Delta T_{batt,chem}$: temperature variation of battery due to chemical reaction

여기서, SEI층 분해에 의한 반응열은 Eq. (5)와 같이 단위 질량당 SEI층 분해반응열, 단위 부피당 탄소함량, SEI층 분해반응 속도의 곱으로 산정된다. 또한, SEI층 분

해 반응속도는 아레니우스 식으로 유도된 고체 열분해의 1차원 확산반응식에 따라 Eq. (6), Eq. (7)과 같이 나타낼 수 있다[8,9].

$$Q_{sei}(t) = H_{sei} \cdot V_c \cdot R_{sei}(t) \quad (5)$$

$$R_{sei}(t) = A_{sei} \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,sei}}{R \cdot T}\right] \cdot C_{sei}(t) \quad (6)$$

$$\frac{dC_{sei}(t)}{dt} = -R_{sei}(t) \quad (7)$$

Where, H_{sei} : SEI decomposition heat release, V_c : volume-specific carbon content, R_{sei} : reaction rate of SEI, A_{sei} : frequency factor of SEI layer decomposition, $E_{a,sei}$: activation energy of SEI decomposition, R : gas constant, T : temperature, C_{sei} : dimensionless amount of lithium-containing meta-stable species in the SEI

한편, 음극-전해액 반응은 SEI층 분해반응과 동일한 1차원 확산반응이므로, 반응열은 Eq. (8)과 같이 산정되고 반응속도는 Eq. (9)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 화학반응이 진행됨에 따라 Eq. (10)과 같이 음극 내 리튬의 농도가 감소하고, SEI층이 형성되어 Eq. (11)과 같이 SEI층의 두께가 증가하게 된다.

$$Q_{ne}(t) = H_{ne} \cdot V_c \cdot R_{ne}(t) \quad (8)$$

$$R_{ne}(t) = -A_{ne} \cdot \exp\left[-\frac{t_{sei}(t)}{t_{sei0}}\right] \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,ne}}{R \cdot T}\right] \cdot C_{ne}(t) \quad (9)$$

$$\frac{dC_{ne}(t)}{dt} = -R_{ne}(t) \quad (10)$$

$$\frac{dt_{sei}(t)}{dt} = R_{ne}(t) \quad (11)$$

Where, H_{ne} : negative-solvent heat release, R_{ne} : reaction rate of negative-solvent, A_{ne} : frequency factor of negative-solvent, t_{sei} : thickness of SEI layer, t_{sei0} : initial value of t_{sei} , $E_{a,ne}$: activation energy of negative-solvent reaction, C_{ne} : dimensionless amount of lithium within the carbon

한편, 양극-전해액 및 양극 분해반응은 자기촉매에 의하여 발생하고, 이에 따른 반응열은 Eq. (12)와 같이 산정되며, 반응속도는 Eq. (13)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 화학반응이 진행됨에 따라 Eq. (14)와 같이 양극에서 발생하는 반응이 가속화된다.

$$Q_{pc}(t) = H_{pc} \cdot V_{pc} \cdot R_{pc}(t) \quad (12)$$

$$R_{pc}(t) = A_{pc} \cdot \alpha(t) \cdot (1 - \alpha(t)) \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,pc}}{R \cdot T}\right] \quad (13)$$

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = R_{pc}(t) \quad (14)$$

Where, H_{pc} : positive-solvent heat release, V_{pc} : volume-specific positive active content, R_{pc} : reaction rate of positive-solvent, A_{pc} : frequency factor of positive-solvent, α : degree of conversion, $E_{a,pc}$: activation energy of positive-solvent reaction

또한, 마지막 단계에서 발생하는 전해액 분해반응은 1차원적인 확산반응으로, 이에 따른 반응열은 Eq. (15)와 같이 산정되며, 반응속도는 각각 Eq. (16), Eq. (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_{ele}(t) = H_{ele} \cdot V_{ele} \cdot R_{ele}(t) \quad (15)$$

$$R_{ele}(t) = A_{ele} \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,ele}}{R \cdot T}\right] \cdot C_{ele}(t) \quad (16)$$

$$\frac{dC_{ele}(t)}{dt} = -R_{ele}(t) \quad (17)$$

Where, H_{ele} : electrolyte decomposition heat release, V_{ele} : volume-specific electrolyte content, R_{ele} : reaction rate of electrolyte, A_{ele} : frequency factor of electrolyte decomposition, $E_{a,ele}$: activation energy of electrolyte decomposition, C_{ele} : dimensionless concentration of electrolyte

3.2 MATLAB/SIMULINK를 이용한 리튬이온배터리의 열폭주 평가 모델링

상기의 3.1절에서 제시한 수학적 정식화를 바탕으로, 수치해석 상용 프로그램인 MATLAB/SIMULINK를 사용하여, 배터리 가열장치부를 모델링하면 Fig. 2와 같다.

여기서, Fig. 2(a)는 Eq. (1)에 따른 배터리에 전달되는 열유속 모델링을 나타내며, Fig. 2(b)는 Eq. (2)에 따라 가열에 의한 배터리 온도변화 모델링을 나타낸다.

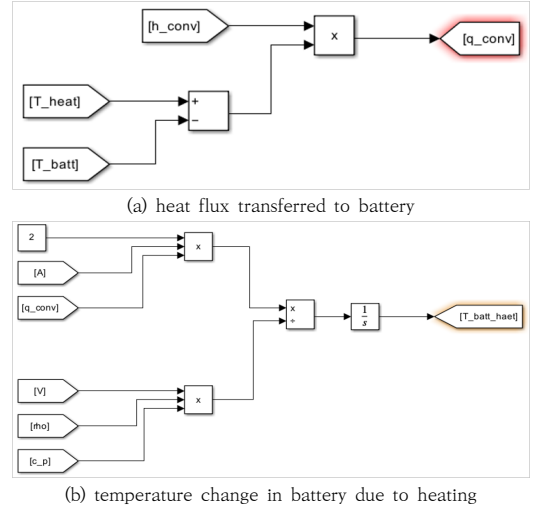


Fig. 2. Modeling of heating device for battery

또한, 배터리 내부 화학반응에 의한 발열부를 모델링하면 Fig. 3과 같다. 여기서, Fig. 3(a)는 Eq. (3)에 따른 내부 화학반응에 의한 전체 반응열의 모델링을 나타내며, Fig. 3(b)는 Eq. (4)에 따라 화학반응으로 발생된 발열에 의한 배터리 온도변화 모델링을 나타낸다.

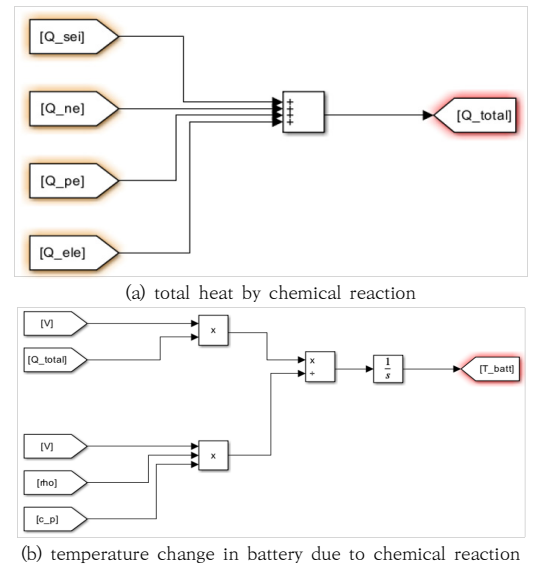


Fig. 3. Modeling of heating part by chemical reaction

한편, SEI층 화학반응부를 모델링하면 Fig. 4와 같다. 여기서, Fig. 4(a)는 Eq. (5)에 따른 SEI층 분해에 의한 반응열 모델링을 나타내며, Fig. 4(b)는 Eq. (6), Eq. (7)에 따라 SEI층의 분해 반응속도 모델링을 나타낸다.

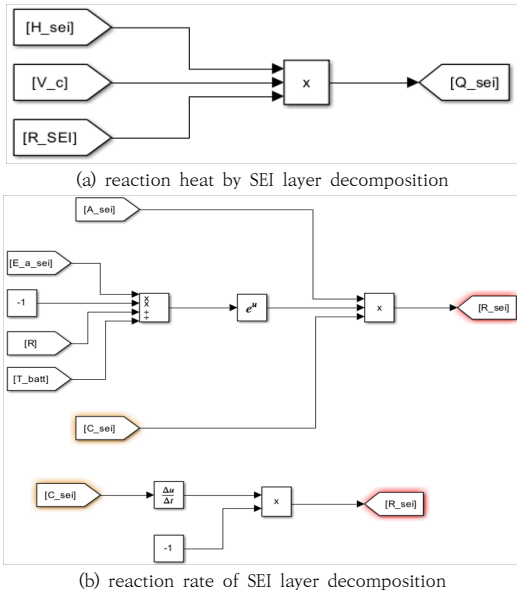
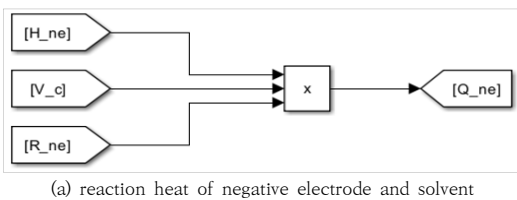


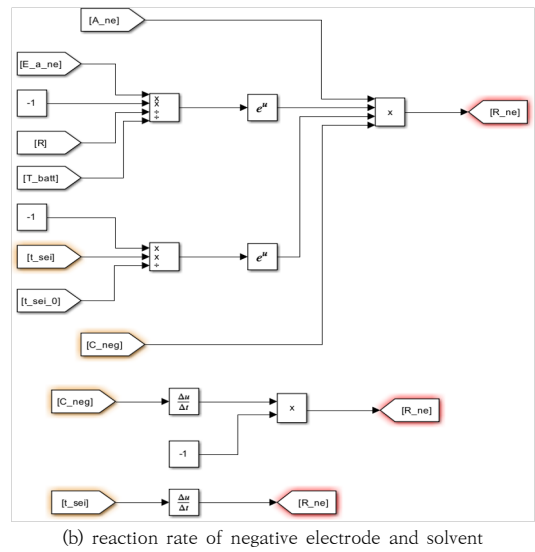
Fig. 4. Modeling of chemical reaction part at SEI layer

그리고 음극(양극)-전해액 화학반응부를 모델링하면 Fig. 5와 같다. 여기서, Fig. 5(a)는 Eq. (8)에 따른 음극-전해액 반응열 모델링을 나타내며, Fig. 5(b)는 Eq. (9)-Eq. (11)에 따라 음극-전해액 반응속도 모델링을 나타낸다. 또한, 양극-전해액부도 Eq. (12)-Eq. (14)에 따라 동일한 메커니즘으로 나타낼 수 있다.

마지막으로, 전해액 화학반응부를 모델링하면 Fig. 6과 같다. 여기서, Fig. 6(a)는 Eq. (15)에 따른 전해액 분해에 의한 반응열 모델링을 나타내며, Fig. 6(b)는 Eq. (16), Eq. (17)에 따라 전해액 분해 반응속도 모델링을 나타낸다.

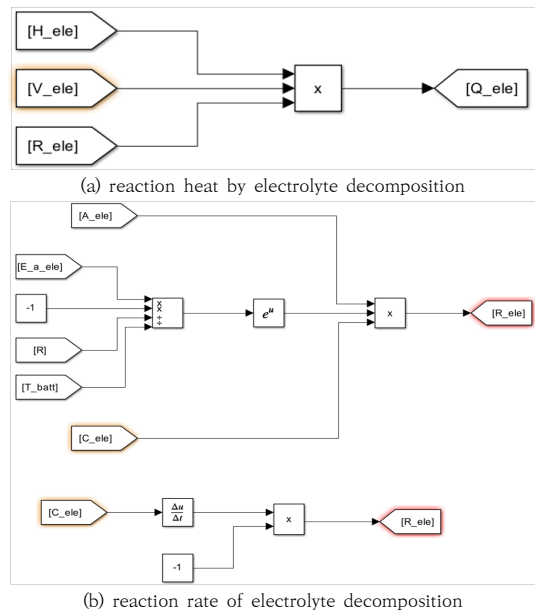


(a) reaction heat of negative electrode and solvent



(b) reaction rate of negative electrode and solvent

Fig. 5. Modeling of chemical reaction part at negative electrode and solvent



(b) reaction rate of electrolyte decomposition

Fig. 6. Modeling of chemical reaction part at electrolyte

4. 리튬이온배터리 열폭주 시험장치 구현

본 논문에서는 상기에서 제시한 열폭주 모델링의 유효성을 검증하기 위하여, 챔버시스템부와 가열장치부로 구

성된 리튬이온배터리 열폭주 시험장치를 구현하고, 외부 가열에 따른 열폭주 특성을 평가한다. 여기서, 챔버시스템부는 Fig. 7과 같이 배터리의 열폭주를 고려하여 프레임은 강철 금속으로 견고하게 제작하고, 내부 상황을 확인하기 위하여 전면 도어에 강화 유리와 폴리카보네이트 재질의 투명 창을 설치한다. 또한, 챔버의 도어는 3중 잠금장치를 장착하여 시험 중 열폭주로 인해 발생하는 폭발, 압력에 견딜 수 있도록 설계하고, 챔버 내부 하단에는 리튬이온배터리 및 가열장치를 고정할 수 있는 선반과 바이스 장치를 구성한다.

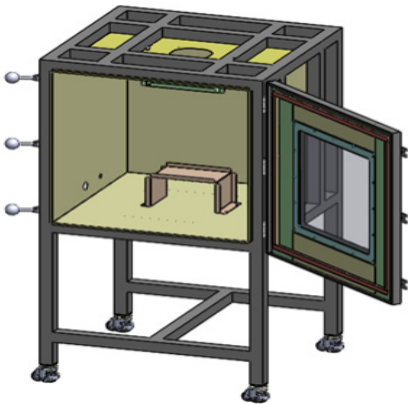
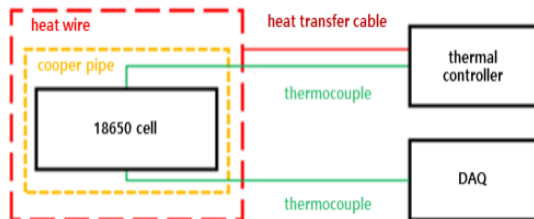


Fig. 7. Chamber system section

한편, 가열장치부는 Fig. 8과 같이 구리동관, 열선, 열전대, 온도 제어기로 구성된다. 여기서, Fig. 8(a)는 가열장치부의 구성도를 나타내는데, 원통형 리튬이온배터리를 균일하게 가열하기 위하여, Fig. 8(b)의 구리동관(copper pipe)에 배터리를 삽입하고, 열선(heat wire)으로 구리동관을 감싼 뒤 Fig. 8(c)의 온도제어기를 통해 가열한다. 한편, 온도제어기는 목표 온도와 달성 시간을 설정하는 RAMP 기능에 의하여 일정하게 배터리의 온도를 상승시키며, 배터리와 구리동관 사이에 설치된 열전대의 온도 피드백을 통해 정밀하게 제어한다[10].



(a) configuration of heating device



(b) copper pipe and heat wire



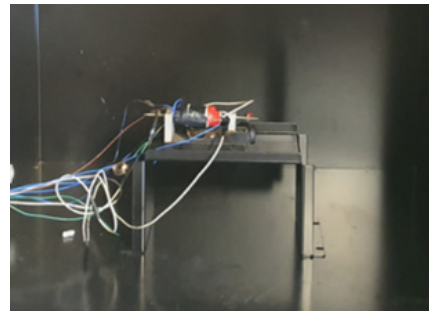
(c) temperature controller

Fig. 8. Heating device section for Li-ion battery

상기의 내용을 바탕으로 구현된 리튬이온배터리 열폭주 시험장치의 외관은 Fig. 9와 같다. 여기서, Fig. 9(a)는 챔버시스템부이며, Fig. 9(b)는 챔버 내부의 가열장치부와 배터리를 나타낸다. 또한, 가연성 가스로 인한 폭발을 방지하기 위하여, 배터리 열폭주 시험은 강제 배기와 방폭 및 소화시스템이 구축된 시험설비에서 수행한다.



(a) outline of the chamber system



(b) heating device

Fig. 9. Implementation of chamber system

5. 시뮬레이션 결과 및 분석

5.1 시뮬레이션 조건

ESS의 운용환경에 따른 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가하기 위하여, Table 1과 같이 시뮬레이션 조건을 상정한다. 여기서, 외부가열을 통한 배터리 온도상승률은 표면온도 기준으로 1, 3, 5, 7[°C/min]이며, 대류 열전달계수는 6, 15[W/m²·°C], 충·방전 C-rate는 0.5, 5[C]를 적용한다. 또한, 리튬이온배터리의 내부 파라미터는 18650 원통형 배터리의 물성을 고려하여 Table 2와 같이 상정한다[11].

Table 1. Simulation conditions

items	contents
increase rate of temperature [°C/min]	1, 3, 5, 7
convective heat transfer coefficient [W/(m ² ·°C)]	6, 15
C-rate of charging and discharging [C]	0.5, 5

Table 2. Internal parameters of Li-ion battery

symbols	items	values
R	gas constant	8.31
F	Faraday constant	96.485
H_{sei}	SEI decomposition heat release	2.6×10 ⁵
H_{ne}	negative-solvent heat release	1.7×10 ⁶
H_{pe}	positive-solvent heat release	7.9×10 ⁵
H_{ele}	electrolyte decomposition heat release	1.6×10 ⁵
V_c	volume-specific carbon content	1.7×10 ³
V_{pe}	volume-specific positive active content	1.3×10 ³
V_{ele}	volume-specific electrolyte content	5×10 ²
A_{sei}	frequency factor of SEI layer decomposition	1.7×10 ¹⁴
A_{ne}	frequency factor of negative-solvent	5.0×10 ¹²
A_{pe}	frequency factor of positive-solvent	2.3×10 ¹³
A_{ele}	frequency factor of electrolyte decomposition	5.1×10 ²⁴
$E_{a,sei}$	activation energy of SEI decomposition	1.4×10 ⁵
$E_{a,ne}$	activation energy of negative-solvent reaction	1.4×10 ⁵

$E_{a,pe}$	activation energy of positive-solvent reaction	1.5×10 ⁵
$E_{a,ele}$	activation energy of electrolyte decomposition	2.7×10 ⁵
C_{sei}	dimensionless amount of lithium-containing meta-stable species in the SEI	0.15
C_{ne}	dimensionless amount of lithium within the carbon	0.75
C_{ele}	dimensionless concentration of electrolyte	1
t_{sei0}	initial value of t_{sei}	0.033
α	degree of conversion	0.04

5.2 배터리 온도상승률에 따른 열폭주 특성

상기에서 제시한 열폭주 모델링의 유효성을 검증하기 위하여, 실제 리튬이온배터리의 열폭주 시험 데이터와 시뮬레이션 결과를 비교하여 나타내면 Fig. 10과 같다. 여기서, Fig. 10의 ①번 그래프는 히팅패드를 사용하여 배터리 온도를 분당 5[°C]로 상승시킨 가열시험의 열폭주 특성이며, Fig. 10의 ②번 그래프는 상기에서 제시한 모델링을 바탕으로 배터리 온도를 분당 5[°C]로 상승시킨 경우의 열폭주 특성을 나타낸다. 이 그림에서와 같이, 히팅패드 가열시험과 모델링에 의한 열폭주 발생시간은 각각 28분 43초, 29분 19초이며, 배터리의 최대온도는 각각 798[°C], 749.8[°C]로 산정되어, 실제 시험과 시뮬레이션의 결과가 유사함을 알 수 있다.

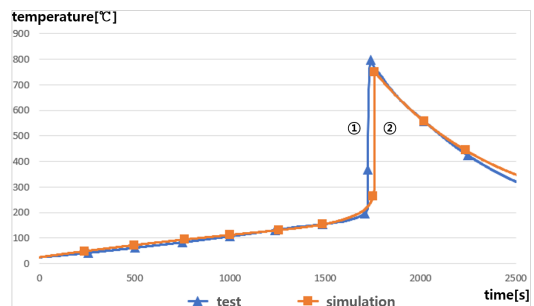
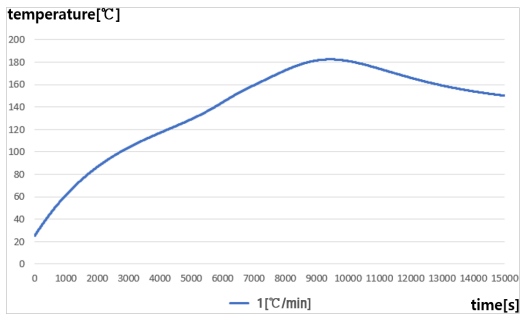


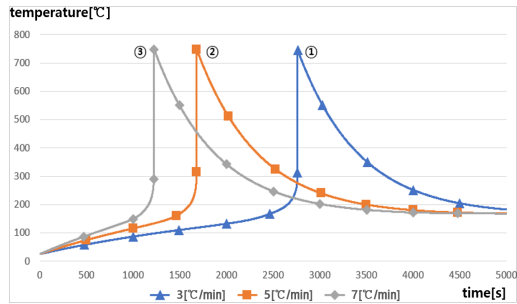
Fig. 10. Thermal runaway characteristics of test device and simulation

한편, 4.1절에서 제시한 시뮬레이션 조건을 바탕으로, 배터리 온도상승률에 따른 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 나타내면 Fig. 11과 같다. 여기서, Fig. 11(a)는 배터리의 온도를 분당 1[°C]씩 상승시킨 경우의 열폭주 특성을 나타내는데, 157분이 경과하면 182[°C]까지 상승하지만, 이후 온도가 감소하여 열폭주가 발생하지 않음을 알 수 있다. 또한, Fig. 10(b)는 온도상승률이 3, 5, 7[°C]

/min)인 경우의 열폭주 특성을 나타내는데, Fig. 11(b)의 ①번 그래프와 같이 배터리의 온도를 분당 3[°C]로 상승시킨 경우, 열폭주가 46분만에 발생함을 알 수 있다. 한편, Fig. 11(b)의 ②번, ③번 그래프는 온도상승이 각각 분당 5[°C]와 7[°C]인 경우이며, 열폭주는 각각 28분, 20분이 경과하면 발생함을 알 수 있다. 즉, 배터리의 온도상승률이 3[°C/min]와 7[°C/min]인 경우를 비교하면 열폭주 발생시간이 최대 26분 정도 빨라짐을 알 수 있다. 따라서, 배터리의 온도상승률이 증가함에 따라 배터리 내부 화학반응이 가속화되어 짧은 시간 내에 열폭주가 발생할 수 있음을 알 수 있다.



(a) 1[°C/min] of increase rate



(b) 3, 5, 7[°C/min] of increase rate

Fig. 11. Thermal runaway characteristics with the increase rate of temperature

5.3 대류 열전달계수에 따른 열폭주 특성

챔버의 가열온도가 일정한 경우에 대하여, 공기 중의 최소 대류 열전달계수(6[W/(m²·°C)])와 배터리 모듈 팬에 의한 강제 대류 계수(15[W/(m²·°C)])에 따른 열폭주 특성을 나타내면 Fig. 12와 같다. 여기서, Fig. 12의 ①번 그래프는 대류 열전달계수가 6[W/(m²·°C)]인 경우를 나타내는데, 배터리 온도는 분당 5[°C]로 상승하고, 열폭주는 29분에 발생함을 알 수 있다. 또한, Fig. 12의 ②번 그래프는 대류 열전달계수가 15[W/(m²·°C)]인 경우를

나타내는데, 배터리 온도는 분당 14.5[°C]로 상승하고, 열폭주는 11분에 발생함을 알 수 있다. 즉, 대류 열전달계수의 크기에 따라 분당 온도상승은 9.5[°C] 정도 증가하고, 열폭주 발생시간은 18분 정도 빨라짐을 알 수 있다. 따라서, 배터리 모듈 내부의 습도 및 환기조건에 따라 대류 열전달계수가 증가하면, 가열된 외부대기로 인해 배터리 온도가 급격하게 상승하여 열폭주가 단시간에 발생하며, 단일 셀에서 발생한 열폭주가 인접한 셀로 확산될 가능성이 증가함을 알 수 있다.

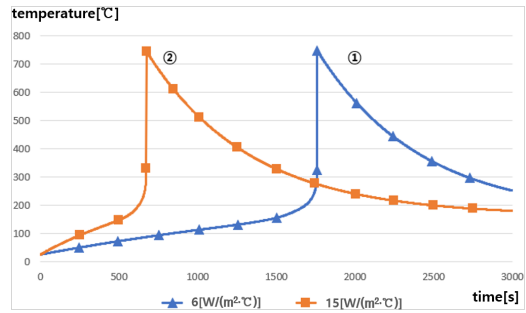


Fig. 12. Thermal runaway characteristics with the convective heat transfer coefficient

5.4 충·방전 C-rate에 따른 열폭주 특성

IEC 62619의 시험방법에서 제시하고 있는 0.5[C]와 이 값의 10배인 5[C]의 C-rate를 기준으로, 온도상승이 분당 5[°C]인 조건에서 충·방전 C-rate에 따른 배터리의 열폭주 특성을 나타내면 Fig. 13과 같다. 여기서, Fig. 13의 ①번 그래프는 충·방전 C-rate가 0.5[C]인 경우를 나타내는데, 열폭주 발생시간은 29분 20초로 산정된다. 또한, Fig. 13의 ②번 그래프는 충·방전 C-rate가 5[C]인 경우를 나타내는데, 열폭주 발생시간은 28분으로 산정된다. 즉, 충·방전 C-rate가 0.5[C]와 5[C]인 경우를 비교하면, 열폭주 발생시간이 최대 80초 정도 빨라짐을 알 수 있다.

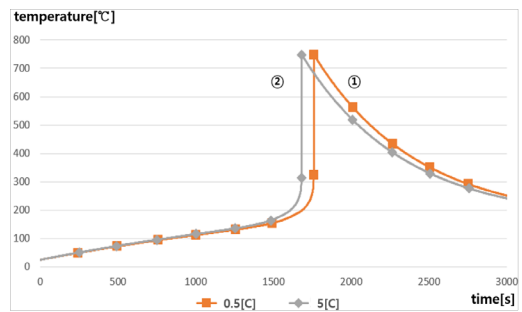


Fig. 13. Thermal runaway characteristics with C-rate of charging and discharging

5.5 종합분석

상기의 시뮬레이션 결과를 바탕으로, 배터리 온도상승률, 대류 열전달계수, 충·방전 C-rate에 따른 열폭주 발생시간을 종합적으로 비교·분석하면 Table 3과 같다. 따라서, 배터리의 온도상승률 및 대류 열전달계수가 충·방전 C-rate보다 열폭주 발생시간에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

Table 3. Occurrence time interval of thermal runaway with simulation conditions

simulation conditions		occurrence time interval of thermal runaway
increase rate of temperature [°C/min]	1	-
	3	46 min
	5	28 min
	7	20 min
convective heat transfer coefficient [W/(m ² ·°C)]	6	29 min
	15	11 min
C-rate of charging and discharging [C]	0.5	29 min 20 sec
	5	28 min

6. 결론

본 논문에서는 리튬이온배터리의 열폭주 발생 메커니즘을 제시하고, 열폭주에 대한 수학적 정식화를 기반으로 수치해석 상용 프로그램인 MATLAB/SIMULINK를 이용하여, 배터리 내부 화학반응에 의한 리튬이온배터리의 열폭주 평가 모델링을 수행하고, 리튬이온배터리 열폭주 시험장치를 구현한다. 이를 바탕으로 ESS의 운용환경에 따른 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 평가한다. 이에 대한 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 리튬이온배터리의 열폭주 시험 데이터와 본 논문에서 제시한 모델링에 따른 열폭주 특성을 비교·분석한 결과, 열폭주 발생시간 및 최대온도가 유사하여, 본 논문에서 제시한 모델링의 유효성을 확인할 수 있었다.
- (2) 배터리 온도상승률이 1[°C/min]인 경우 열폭주가 발생하지 않으며, 3, 5, 7[°C/min]인 경우 열폭주는 각각 46분, 28분, 20분이 경과하면 발생함을 알 수 있다. 따라서, 배터리의 온도상승률이 증가

함에 따라 배터리 내부 화학반응이 가속화되어 짧은 시간 내에 열폭주가 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

- (3) 챔버의 가열온도가 일정한 경우, 대류 열전달계수가 각각 6, 15[W/(m²·°C)]인 경우를 비교하면, 배터리 온도는 각각 분당 5[°C], 14.5[°C]로 상승하고, 열폭주 발생시간은 각각 29분, 11분으로 산정된다. 따라서, 배터리 모듈 내부의 습도 및 환기조건에 따라 대류 열전달계수가 증가하면, 가열된 외부대기로 인해 배터리 온도가 급격하게 상승하여 열폭주가 단시간에 발생함을 알 수 있었다.
- (4) 온도상승이 분당 5[°C]인 조건에서, 충·방전 C-rate가 각각 0.5[C], 5[C]인 경우를 비교하면, 열폭주 발생시간은 각각 29분 20초, 28분으로 산정된다. 따라서, 배터리의 온도상승률 및 대류 열전달계수가 충·방전 C-rate보다 열폭주 발생시간에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.
- (5) 향후, 본 연구에서 제시한 원통형 배터리뿐만 아니라, 파우치형, 각형 배터리의 열폭주 특성에 대하여 모델링과 시험을 수행할 예정이며, 다양한 온도상승과 충·방전 C-rate 조건에 따른 열폭주 특성을 확인하고자 한다.

References

- [1] S. Y. Lim, S. Y. Park, S. H. Yoo, "The Economic Effects of the New and Renewable Energies Sector", Journal of Energy Engineering, vol. 23, no. 4, pp. 31-40, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2014.23.4.031>
- [2] S. J. Park, S. M. Park, J. H. Lee, ESrelated PCS technology, The Korean Institute of Electrical Engineers, pp. 12-18, 2017.
- [3] K. M. Park, J. H. Kim, J. Y. Park, S. B. Bang, "A Study on the Fire Risk of ESS through Fire Status and Field Investigation", Fire Science and engineering, vol. 32, no. 6, pp. 91-99, 2018. DOI: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2018.32.6.091>
- [4] H. J. Jang, T. S. Song, J. Y. Kim, S. J. Kim, T. H. Jang "Study on Analysis of Fire Factor and Development Direction of Standard/safety Requirement to Keep Safety for Energy Storage System (ESS)", Journal of Standards, Certification and Safety, vol. 3, no. 9, pp.25-49, 2019. DOI: <https://doi.org/10.34139/ISCS.2019.9.3.25>
- [5] J. B. Jung, M. G. Lim, J. Y. Kim, D. S. Rho, "Characteristics of External Short-Circuit in Li-ion Battery Considering Operation and Environment

Factors”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, vol. 22, no. 8, pp. 663-672, 2021.

DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2021.22.8.663>

- [6] S. Y. Hwang, S. M. Choi, Shen Jian, H. S. Choi, D. S. Rh, “A Study on the Detection Algorithm of Off-gas to Prevent Thermal runaway of Li-ion Battery for ESS”, The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers, vol. 1, no. 12, pp.1787-1795, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2022.71.12.1787>
- [7] B. J. Lim, S. H. Choi, G. R. Lee, S. M. Choi, , C. D. Park, “Characteristics Analysis of Measurement Variables for Detecting Anomaly Signs of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, vol. 33, no. 1, pp.85-94, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2022.33.1.85>
- [8] Paul T. Coman, Eric C. Darcy, Christian T. Veje, and Ralph E. White, “Modelling Li-Ion Cell Thermal Runaway Triggered by an Internal Short Circuit Device Using an Efficiency Factor and Arrhenius Formulations”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, no. 4, pp. 587-593, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0341704jes>
- [9] D. D. MacNeil and J. R. Dahn, “Test of Reaction Kinetics Using Both Differential Scanning and Accelerating Rate Calorimetries As Applied to the Reaction of LiCoO₂ in Non-aqueous Electrolyte”, American Chemical Society, vol. 105, no. 18, pp. 4430-4439, 2001.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp001187i>
- [10] ANSI/CAN/UL 9540A “Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems”, 2019.
- [11] P. Peng, F. Jiang, “Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: A numerical study”, International Journal of Heat and Mass Transfer vol. 103, pp. 1008-1016, 2016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.07.088>

유 현 상(Hyun-Sang You)

[준회원]



- 2019년 8월 : 충남대학교 전기공학 (공학사)
- 2020년 7월 ~ 2022년 7월 : 한국 산업기술시험원 연구원
- 2022년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 전기공학과 석사과정 재학 중

<관심분야>

전기저장장치, 신재생에너지, 보호협조

최 성 문(Sung-Moon Choi)

[정회원]



- 2020년 2월 : 호원대학교 전기공학과 (공학사)
- 2022년 2월 : 한국기술교육대학교 전기공학과 (공학석사)
- 2022년 2월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 전기공학과 박사과정 재학 중

<관심분야>

배전계통 운용, ESS, 마이크로그리드, 신재생에너지

김 지 명(Ji-Myung Kim)

[정회원]



- 2020년 2월 : 한국기술교육대학교 전기공학과 (공학사)
- 2022년 2월 : 동대학원 전기공학과 (공학석사)
- 2022년 3월 ~ 현재 : 동대학원 전기공학과 박사과정 재학 중

<관심분야>

전력 및 배전계통, 신재생에너지, 전기저장장치

김 윤 호(Yun-Ho Kim)

[준회원]



- 2022년 8월 : 한국기술교육대학교 전기공학과 (공학사)
- 2022년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 전기공학과 석사과정 재학 중

<관심분야>

DC 배전계통 운용, 보호협조, 신재생에너지, ESS

이 나 경(Na-Kyung Lee)

[준회원]



- 2023년 2월 : 한국기술교육대학교 전기공학과 (공학사)
- 2023년 3월 ~ 현재 : 동대학원 전기공학과 석사과정 재학중

<관심분야>

마이크로그리드, DC 배전계통, 분산전원연계

노 대 석(Dae-Seok Rho)

[종신회원]



- 1985년 2월 : 고려대학교 전기공학과 (공학사)
- 1987년 2월 : 동대학원 전기공학과 (공학석사)
- 1997년 3월 : 일본 북해도대학교 대학원 전기공학과(공학박사)
- 1987년 3월 ~ 1998년 8월 : 한국 전기연구소 연구원/선임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 전기전자통신 공학부 교수

<관심분야>

전력/배전계통, 분산전원연계, 전력품질해석