

ESS용 리튬이온전지의 외부단락 시 보호소자 및 전처리 온도에 따른 안전성 평가

정재범^{*,**}, 임민규^{**}, 김두혁^{**}, 노대석^{*}

*한국기술교육대학교 전기공학과

**한국산업기술시험원

e-mail:ktlijb@koreatech.ac.kr

A Safety Assessment of External Short Circuit for ESS Li-ion Battery with Safety Device and Preprocessing Temperature

Jae-Beom Jung^{*,**}, Min-Gyu Lim^{**}, Doo-Hyuk Kim^{*}, Dae-Seok Rho^{*}

^{*}Dept. of Electric Engineering, Korea Tech University

^{**}Korea Testing Laboratory

요약

최근, 몇 년간 국내외에서 전기자동차(electric vehicle, EV)와 에너지저장장치(energy storage system, ESS)에 적용되는 중대형 이차전지의 수요가 급격하게 늘어나고 있고, 이에 따라 시장 규모도 기하급수적으로 증가하고 있다. 하지만, 최근 발생하고 있는 EV와 ESS용 이차전지의 화재는 배터리 시장에 부정적인 영향을 주고 있다. 특히, 2017년 8월부터 발생한 국내 ESS 화재는 2020년 10월 현재까지 총 29건으로 보고되고 있어, 중대형 이차전지의 안전성 검증을 강화하기 위한 체계적인 연구의 필요성이 대두되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 국내 중대형 이차전지에 사용되는 배터리 셀 중 범용으로 사용되는 NMC계열 각형 및 파우치형 전지를 대상으로 대표적인 안전성 시험 중 하나인 외부단락 시험을 수행하기 위한 사고모의 장치를 구현한다. 구현한 외부단락 시험용 사고모의 장치는 단락저항, 계측장치부, 제어장치부 등으로 구성되며, 다양한 시험조건에 따른 외부단락 특성을 분석할 수 있도록 구성한다. 이를 바탕으로 리튬이온전지의 형태, 전처리 온도, 보호소자에 따른 외부단락 시험을 수행한 결과, 보호소자에 따른 전류 및 차단 시간, 온도의 특성을 확인할 수 있어 본 논문의 유효성을 확인하였다.

1. 서 론

최근 수십 년 동안 이어진 리튬이온전지의 사용 범위 확장은 전기자동차, 에너지저장장치의 상용화를 이끌어내었다. 국내 EV 시장의 경우 2016년말 대비 2019년 9월에 700% 이상 급격히 증가하고 있고, ESS 시장 역시 2017년 대비 2018년에 380% 이상 증가하는 등 중대형 이차전지 시장은 가파른 증가 폭을 보이고 있다[1-2]. 이러한 상용화는 리튬이온전지 셀의 에너지밀도 증가에 따라 진행되고 있으며, 이에 따른 화재 위험성도 동시에 증가하고 있어 최근 중대형 이차전지의 화재가 다양하게 발생하고 있다. 코나 EV의 경우 국내 기준 12건의 화재가 발생하여, 국토교통부에서 제작결함에 따른 시정 조치(리콜)를 명령하였다. ESS의 경우 2017년 8월부터 2020년 10월 현재까지 총 29건의 화재가 발생하여 정부 주도 2차례 사고 조사를 진행되었으며, 이 과정에서 다양한 안전 대책이 적용되었으나 이후에도 화재가 발생하여 추가로 조사가 진행되고 있다. 이뿐만 아니라 국외에서도 EV와 ESS의 화재 사례가 지속적으로 발생이 보고되고 있으며, 이에 따라 리튬이온전지의 안전성 검증을 강화하고 체계적으로 연구해야 한다는 시장의 요구가 이어지고 있다.

정부 사고조사 결과 중 직류 측 단락 시험 내용에서 알 수 있다시피 보호소자는 단락 상황에서 발생하는 큰 단락전류를 막아 줄 수 있는 중대형 이차전지의 중요한 안전 요소이다.[3] 이에 따라 본 논문에서는 모듈 퓨즈가 적용된 모듈과 셀 퓨즈가 적용된 모듈의 단락 시험을 통해서 어떤 보호 체계가 단락 전류를 효과적으로 차단하는지 확인하고자 한다. 또한 ESS 사용 환경(온도)에 따른 단락 시 안전성을 확인하기 위해 단락 전 배터리의 전처리 온도를 다양하게 설정하여 진행 후 단락 시험을 진행하고자 한다.

2. ESS용 리튬이온전지의 외부단락 특성

2.1 리튬이온전지의 외부단락 특성 분석

외부단락(External Short Circuit)은 배터리의 외부로 나와 있는 양극과 음극을 외부저항을 통해 연결하는 시험으로, 화재 위험성이 높은 시험으로 알려져 있다. 단락경로가 형성되는 순간 전위차로 인한 높은 단락전류가 흐르게 되고, 셀 내부저항에 흐르는 높은 출(Joule)열이 발생하여 셀이 높은 온도에 도달하게 된다[2]. 높은 온도는 양극과 음극 사이의 분리막의 물리

적 변형을 일으키게 되고, 내부 양극과 음극이 만나는 내부단락(Internal Short Circuit)을 일으키는 등의 발열 반응이 일어나게 된다. 이를 통해, 배터리 셀이 열폭주(Thermal Runaway) 상태로 접어들게 되고 열전이(Thermal Propagation)을 거쳐 화재나 폭발로 이어지게 된다. 특히 SOC(State of Charge)가 높거나 단락 저항이 낮은 경우, 단락전류가 커지고 온도가 높아지게 된다. 하지만 외부 단락저항이 높다면, SOC에 따른 영향이 작아져 단락전류와 온도가 배터리의 위험성을 충분히 확인하기 어려울 수 있다. 따라서 신뢰도가 높은 장치를 이용하여 단락저항을 측정하고, 표준에 적합하게 설정하여 외부단락 시험을 수행할 필요성이 있다.

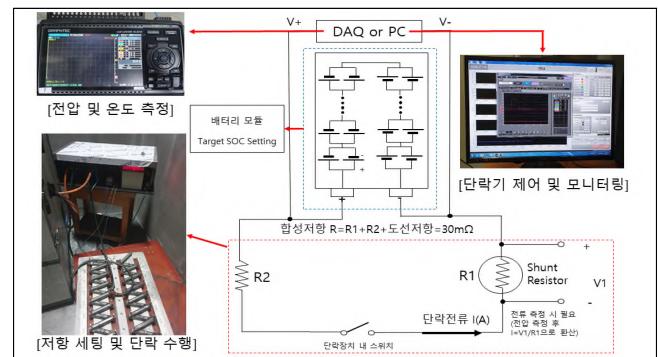
2.2 리튬이온전지의 외부단락 사고사례 분석

상기에서 설명한 리튬이온전지의 외부단락 사고 사례는 쉽게 찾아볼 수 있다. 실제 화재사고를 조사하고 발표한 『ESS 화재사고 원인조사 결과 보고서』 내 버스바 파손에 따른 배터리 랙 보호장치의 외함을 타격하는 2차 단락사고가 발생 후 화재에 대해 언급하고 있고, 수분·분진 시험에서 절연 성능 저하 후 화재가 발생한 메커니즘도 2차 지락에 의한 단락 사고로 추정된다. 더불어 코나 EV에서 초기 제조사에서 주장한 부동액 누출로 인한 화재 역시 절연 파괴로 인한 2선 지락/단락에 따라 단락회로가 형성되어 화재가 난 것으로 추정할 수 있다. 단락회로가 형성되어 큰 단락전류가 흐를 때 경로 내에 전류를 빠른 시간 내에 차단하는 보호소자가 있다면, 외부단락으로 인한 배터리 셀의 열폭주를 효과적으로 막을 수 있다.

3. 리튬이온전지 모듈의 외부단락 특성

3.1 외부단락 모의시험장치의 구성

외부단락시험에 사용되는 모듈은 크게 2가지 유형의 배터리 셀로 구성된다. 국내 중대형 Application에서 가장 널리 쓰이고 있는 양극활물질인 NMC계열의 배터리 중 각형과 파우치형 배터리를 구분하여 사용한다. 상기 2가지 유형의 배터리 셀은 국내 중대형이 차전지의 대부분을 차지하고, 사고 건수 역시 가장 많은 유형으로 테슬라가 사용하는 원통형 배터리와 형태와 양극활물질을 달리하고 있다. 외부단락시험을 위해 그림 1과 같이 시험 장치를 구성한다.



[그림 1] 모듈 외부단락 수행 보식도 및 장치

3.2 외부단락 시험조건

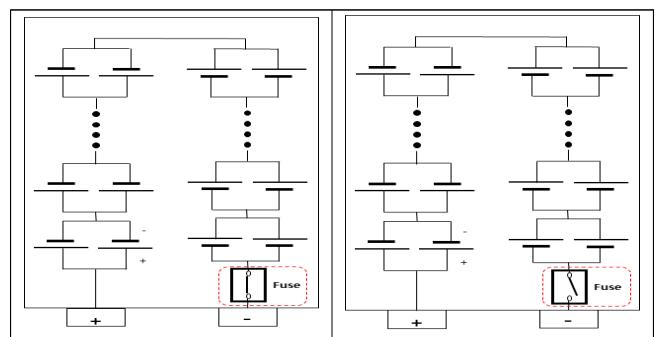
외부단락 시 사용하는 저항은 표 1을 참조하여 설정하였다. ESS용 배터리의 표준의 경우 UL1973을 제외한 대부분이 외부저항의 중심값을 $30\text{m}\Omega$ 으로 설정하고 있어, 본 시험에서도 동일하게 적용하고자 한다. 시험 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해 외부단락 시험에 사용된 계측기는 모두 공인시험교정기관에서 교정을 받고 유효기간 내의 장비를 사용한다. 더불어 외부단락시험 전 ‘방전과 충전’(이하 전처리)을 위해 사용되는 충·방전 설비와 환경온도를 제어하는 챔버 뿐만 아니라 외부저항을 측정하는 저항측정기 역시 공인교정을 받은 장비를 사용한다.

[표 1] ESS용 리튬이온전지 표준·규격 내 단락저항 기준

구분	표준·규격	단락저항
에너지 저장장치 (ESS)	KBIA-10104-03	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	KC 62619	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	IEC 62619	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	KS C IEC 62619	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	IEC 63056	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	KBIA10104-03	$(30 \pm 10)\text{m}\Omega$
	UL 1973	$20\text{m}\Omega$ 이하

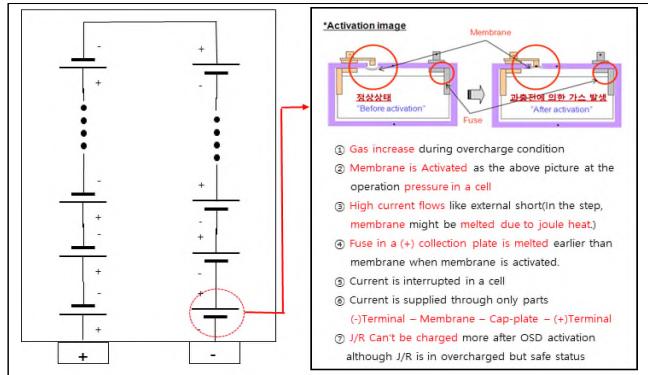
3.3 외부단락시험의 시험 시료 선정

모듈 퓨즈가 적용된 경우 그림 2와 같이 대전류 단의 보호소자가 동작하면서 전류를 차단하게 된다. 각 퓨즈의 사양에 따라 차단 시간 등이 결정되게 된다.



[그림 2] 모듈 퓨즈 적용 시 단락시험 중 보호소자 동작

일반적으로 모듈 내에서 병렬 구조로 셀이 구성된 경우 모듈 퓨즈를 사용하는 것이 바람직하다고 알려져 있다. 모듈 내에서 1개 셀의 직렬연결로 구성되는 경우 중 각형 배터리의 경우 OSD(Overcharge Safety Device)라고 하는 셀 퓨즈를 적용하게 된다.

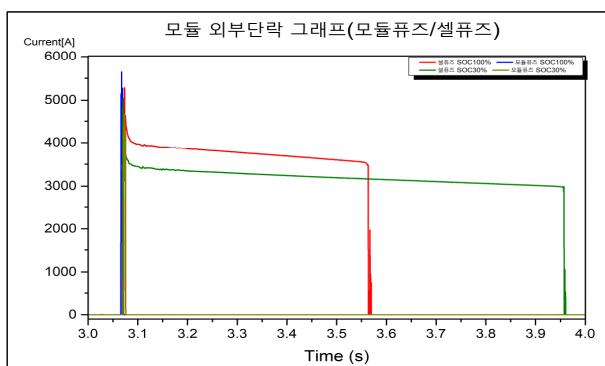


[그림 3] 셀 퓨즈 적용 시 단락시험 중 보호소자 동작

본 논문에서는 모듈 퓨즈가 설치된 파우치형 셀로 구성된 모듈과, 셀 퓨즈가 설치된 각형 셀로 구성된 모듈을 외부단락시험을 통하여 차단시간 등의 특성을 비교하고자 한다. 또한 SOC에 따라서 동일한 경향성을 보이는지 확인하기 위하여, SOC를 각각 30%, 100%로 설정하여 시험을 수행한다.

3.4 외부단락시험의 차단시간 및 전하량 특성

모듈퓨즈(14S2P)와 셀 퓨즈(16S1P)가 적용된 모듈을 각각 SOC에 따라 시험한 결과, 그림 4와 같이 모듈 퓨즈가 더욱 빠르게 작동하는 것을 확인할 수 있다. 해당 결과는 SOC 및 그에 따른 초기전압의 차이와 관계 없이 동일한 경향성을 띠고 있다.



[그림 4] 모듈 단락 시 전류(A)-시간(s) 그래프

해당 시험 결과를 표 2와 같으며, 배터리 셀에 인가되는 위해를 확인하기 위해 전류량(Ah)을 사용할 경우 숫자가 매우 작아, 전하량을 사용하여 나타낼 경우 1과 같이 근사하여 구할 수 있다.

$$\text{전하량 } Q = \int_0^t i(t) dt \quad (1)$$

시험 결과 2가지 타입의 모듈 모두 단락전류 인가 후 1초 이내에 보호소자가 동작하였고, 시험 후에 Vent를 비롯하여 화재나 폭발은 발생하지 않았다. 하지만 모듈 퓨즈가 셀 퓨즈에 비해 같은 SOC 기준 120배 이상 빠른 차단시간 특성을 보였으며, 단락 시 전하량의 경우에도 110배 이상 작은 것을 확인할 수 있다.

[표 2] 모듈 외부단락 결과

구분	초기전압(V)	차단시간(ms)	전하량(C)
모듈 퓨즈 (SOC 30%)	50.84	4.79	18.00
모듈 퓨즈 (SOC 100%)	59.31	3.84	16.51
셀 퓨즈 (SOC 30%)	61.00	888.63	2842.99
셀 퓨즈 (SOC 100%)	66.30	491.98	1850.75

4. 전처리 온도별 셀 외부단락 특성

4.1 외부단락 시험조건

현재 국내에 적용되는 ESS용 배터리 셀의 외부단락 시험 시 전처리 충전온도는 표 3과 같이 대부분 상온 ($25\pm5^\circ\text{C}$)으로 설정되어 있다. 하지만 소형 리튬이차전지 배터리 표준의 경우 대부분이 45도 이상의 고온 혹은 10도 이하의 저온에서 충전을 하도록 설정되어 있다. 통상 고온에서 충전이 이루어진다면 셀 내부에 가스가 생성되어 Swelling이 발생하고 내부 압력이 증가함에 따라, 배터리의 위해도가 높아진다고 알려져 있다. 더불어 저온에서 충전이 이루어진다면 음극 내부의 리튬이온 확산률이 감소해 리튬석출이 이루어져, 배터리의 위해도가 높아진다[6]. 이에 따라 본 논문에서는 다양한 온도(-10°C, 5°C, 25°C, 45°C)에서 충전 전 처리를 진행한 후 외부단락시험을 진행하여 그 결과를 관찰하도록 한다. 또한 국내 중대형 배터리 중 가장 널리 쓰이는 NMC계열 중 각형과 파우치형을 시료로 사용하여 시험을 수행한다.

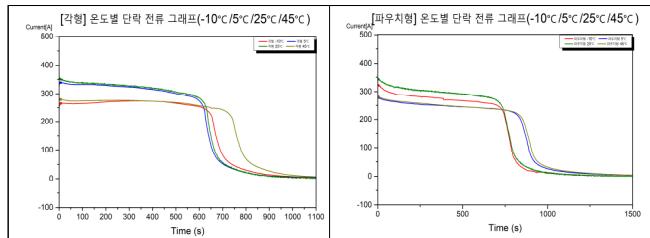
[표 3] 리튬이차전지 외부단락시험 시 표준별 전처리 온도 기준

구분	표준명(셀 기준)	상한온도	하한온도
소형	IEC62133-2	충전상한온도	충전하한온도
	KC 62133	45°C 이상	10°C 이하
	JIS C 8714	45°C 이상	10°C 이하
중대형 (ESS)	IEC62619	20°C	30°C
	KC 62619	20°C	30°C
	KBIA10104-03	20°C	30°C

4.2 외부단락 특성 분석

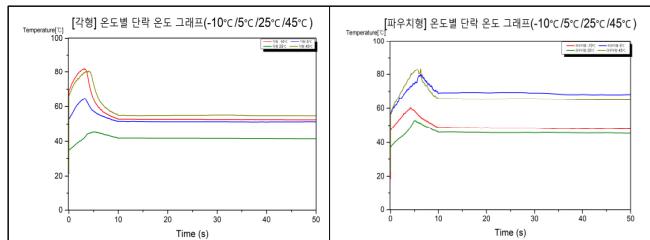
전처리 온도에 따른 전류 그래프는 그림 5와 같고, 각형과 파우치형 모두 25°C 전처리 시료가 다른 온도 전처리 시료에 비해 높은 평균 전류를 나타내고 있는

특성이 나타나, 내부 저항이 가장 낮다는 것을 확인할 수 있다. 반면 고온과 저온에서 전처리한 시료의 경우 앞서 설명한 이유로 내부저항이 25°C 전처리 시료에 비해 높아진 것을 확인할 수 있다.



[그림 5] 전처리 온도별 외부단락 시 전류-시간 그래프

또한, 전처리 온도에 따른 온도 그래프는 그림 6과 같다. 각형과 파우치형 모두 25°C 전처리 시료가 다른 온도 전처리 시료에 비해 낮은 온도 상승을 나타내고 있다. 이는 고온과 저온에서 전처리한 시료의 경우 전처리 과정에서 내부 저항이 상승하여 내부에 출(Joule)열이 발생함에 따라 25°C 전처리 시료에 비해 온도가 높아진 것을 확인할 수 있다.



[그림 6] 전처리 온도별 외부단락 시 온도-시간 그래프

한편 표 4는 상기 그래프의 초기전압, 최대전류, 최대온도를 나타낸다. 전처리 충전온도에 따라 저온으로 갈수록 물질의 확산률이 떨어지는 등 내부저항이 높아져 초기전압이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 최대전류에서는 큰 유의점이 없으나, 최대온도 측면에서는 상온에 비해 최대 36°C 이상 높은 온도를 나타내는 것으로 보아 배터리에 더욱 가혹한 조건임을 확인할 수 있다.

[표 4] 전처리 온도별 셀 외부단락 결과

구분	전처리 온도 (°C)	초기전압 (V)	최대전류 (A)	최대온도 (°C)
각형	-10	4.044	274.6	82.0
	5	4.078	341.8	64.7
	25	4.084	356.5	45.4
	45	4.082	313.7	80.3

파우치	-10	4.110	339.4	60.4
	5	4.150	283.2	79.9
	25	4.170	346.7	53.0
	45	4.176	297.3	83.6

5. 결 론

본 논문에서는 모듈 퓨즈와 셀 퓨즈를 적용한 모듈의 외부단락시험을 SOC별로 각각 진행한 결과, 2가지 타입 모두 SOC에 관계없이 단락전류 인가 후 1초 이내에 보호소자가 동작한 것을 확인할 수 있다. 그러나 모듈 퓨즈는 셀 퓨즈에 비해 단락전류를 120배 이상 빠르게 차단하여, 셀로 흐르는 전하량을 110배 이상 줄여 전기적 위해에 대해 차단 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

또한 전처리 온도별 셀 외부단락시험을 진행한 결과 전처리 충전온도에 따라 내부 저항이 상승하여 초기전압이 낮아지고, 최대 온도가 상온에서 진행하였을 때보다 최대 36°C 이상 높아지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 배터리의 사용온도를 상온으로 일정하게 유지하는 것이 외부단락 상황에서 안전성이 높다는 것을 확인할 수 있고, 더불어 현재 적용하고 있는 ESS용 리튬이차전지 표준에서 외부단락시험 전 전처리 온도를 소형 이차전지 표준과 같이 고온과 저온으로 설정하는 것이 배터리의 안전성을 보다 유의미하게 판단할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 'ESS 안전확보를 위한 실증기반의 안전성 평가지표 개발 및 시설기준 제시' 과제의 일환으로 진행된 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 정재범, “에너지저장장치(ESS)의 안전성 증대를 위한 화재사고 사례연구”, 대한전기학회, 6월, 2020년.
- [2] 정재범, “ESS용 리튬이온전지의 외부단락 시 SOC에 따른 안전성 평가에 관한 연구”, 산학기술학회, 7월, 2020년.
- [3] 민관합동 ESS 화재사고 원인조사 위원회, “ESS 화재사고 원인조사 결과”, 6월, 2019년.
- [4] 삼성SDI, “LIB 방폭 기준 완화 요청件”, 10월, 2014년
- [5] Qingsong Wang, “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery”, Journal of Power Sources 208(2012), pp. 210–224, March 2012
- [6] Exponent FA Associates, “Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment”, NFPA, July, 2011