

ESS용 리튬이온전지의 열폭주 및 오프가스 검출 특성에 관한 연구

황소연*, 최형석*, 이주광*, 노대석**

티팩토리*, 한국기술교육대학교**

e-mail:conishwang@gmail.com

A Study on the Characteristics of Off-Gas Detection and Thermal Runaway of Li-ion Battery for ESS

So-Yeon Hwang*, Hyoung-Seok Choi*, Ju-Kwang Lee*, Dae-Seok Rho**

TFactory*, Korean University of Technology and Education**

요 약

최근, 신재생에너지원의 출력 안정화, 수요관리 및 주파수 조정 등 다양한 기능을 가지고 있는 전기에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 설치가 매년 증가하고 있으나 2017년 8월에 발생한 고창 전력시험센터의 ESS 화재로 시작으로 경산 변전소, 군산 태양광발전소 등 현재까지 총 29건의 화재사고가 발생하여 많은 재산피해가 보고되고 있다. SPD, IMD ARC 검출과 같은 전기적 안전장치가 도입되고 있지만, 명확한 원인분석이 이루어지고 있지 않아 지속해서 화재가 발생하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 ESS의 안전성 확보를 위하여 오프가스 검출이라는 화학적인 접근을 통해 리튬이온 배터리 ESS의 화재를 예방하는 방안을 제시하고자 한다. 즉, 열적 스트레스에 의한 열폭주 발생 시험을 수행하여 오프가스 발생을 확인하고, 오프가스 검출에 따른 비상정지 기능을 적용하여 열폭주 예방 방안 가능성을 확인한다. 시험 결과, 리튬이온전지 열폭주 이전에 오프가스가 발생하고, 오프가스 검출 이후 스트레스 요인 차단을 통해 열폭주가 발생하지 않아, 본 논문의 유용성을 확인할 수 있었다.

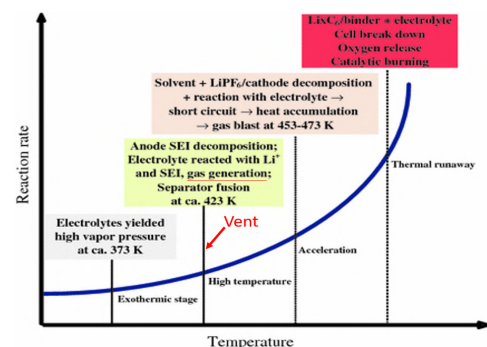
1. 서 론

최근, 신재생에너지원의 출력 안정화, 수요관리 및 주파수 조정 등 다양한 기능을 가지고 있는 전기에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 설치가 급격하게 증가되고 있다[1]. 2017년 8월에 발생한 고창 전력시험센터의 ESS 화재로 시작으로 경산 변전소의 F/R용 ESS, 군산 태양광발전연계용 ESS, 등 현재까지 총 29건의 화재사고가 발생하여 많은 재산피해가 보고되고 있다. 이러한 화재사고는 ESS의 용량이나 계절적 요인과 무관하게 발생하고 있어 화재원인을 정확하게 파악하고 안전성을 확보하기 위하여, 사고특성에 대한 분석이 요구되고 있다[2]. 화재사고의 원인이 명확히 밝혀지지 않는 상황에서 전기적 안전장치만으로는 여전히 화재위험이 높은 상황이며, 이에 본 논문에서는 ESS 화재사고를 발생시키는 리튬이온전지의 열폭주에 주목하여 화재사고 예방을 위해 화학적으로 접근한다. 리튬이온전지에 열적 스트레스를 가하여 열폭주 이전에 오프가스가 발생하는지 확인하고, 이후 스트레스 요인을 제거하여 열폭주가 발생하는지 여부를 확인하는 시험을 진행한다. 시험 결과 리튬이온전지의 오프가스 검출을 통해 열폭주를 방지할 수 있는 것을 확인하여 ESS 화재사고 예방을 위한 초석을 다지고자 한다.

2. 열폭주 메커니즘 및 오프가스 검출 방법

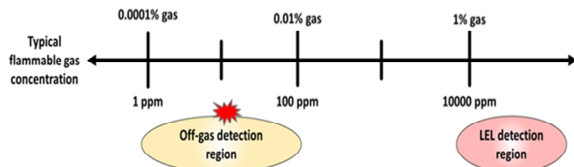
2.1 오프가스 발생 메커니즘 및 검출 방법

오프가스는 리튬이온전지에서 발생하는 가연성의 증기와 기체이다. 리튬이온전지가 지속해서 열적, 전기적, 물리적 스트레스를 받게 되면 전지 내부의 온도가 상승하고 전해질(Electrolyte)이 기화되어 전지 내부 압력이 증가하게 된다. 그림 1과 같이 전지 내부 압력이 일정 압력에 도달하게 되면 리튬이온전지 표면 중 가장 약한 부분으로 벤트(Vent, 터짐현상)가 발생하게 되고 이곳으로 증기와 기체가 빠져나오게 된다.



[그림 1] 오프가스 및 열폭주 발생 메커니즘

이러한 오프가스를 검출하기 위하여 익히 알려진 고감도의 공기 흡입식 연기감지기과 폭발 하한한계치(lower explosive limit, LEL) 검출기를 적용한 결과, 배터리 단 셀의 벤팅을 검출하지 못함을 알 수 있다. 공기흡입식 연기감지기 공기 흡입관을 통해 능동적으로 공기를 흡입하여 불순물을 걸러낸 후 빛을 조사하여 연기의 존재를 확인하는 방식인데, 벤팅 초기에는 전해질이 기화된 증기가 많이 배출되고 열분해가 진행되면서 연기로 판정할 수 있는 기체가 서서히 증가하기 때문에 열폭주가 발생한 이후에야 동작하게 된다. 또한 LEL 검출기는 타겟 가스의 농도가 최소 5,000 ppm 이상이 되어야 동작하기 때문에 벤팅을 검출할 수 없고 열폭주가 진행되어 충분한 가스 농도가 만족된 이후에 동작하게 된다. 배터리 단셀의 벤팅을 검출하기 위해서는 벤팅 초기에 많이 생성되는 증기(Electrolyte Solvent 성분)와 가스(CO , H_2 , CO_2 , CH_4 등)를 모두 검출할 수 있는 Nexceris社의 오프 가스 검출 센서(Li-ion Tamer)를 사용하여 실험한다.



	Off-gas monitoring	LEL monitoring
Detection Range	1~100 ppm	0.5~2% (5,000~20,000 ppm)
Implementation	Rack Level monitoring	Room Level monitoring
Target Compounds	LIB Electrolyte	Various Flammable compounds
Purpose	Diagnose Initial Off-gassing event	Diagnose accumulation of flammable compounds
Calibration	No	Yes

Lower Explosive Limit (폭발하한계)

[그림 2] 오프가스 센서와 LEL 모니터 비교

2.2 오프가스 성분

리튬이온전지는 제조사, 폼팩터(Form-factor) 등에 따라 내부 구성물질이 모두 다르지만, 전해질이라는 용매는 반드시 포함되게 된다. 이 전해질을 구성하는 물질 역시 다양하며 전해질이 기화되었을 때 어떤 성분이 먼저, 얼마만큼 발생할지는 정해진 것이 없다. 또한, 열폭주가 일어남에 따라 발생하는 분해/부반응 가스의 존재 역시 오프가스에 포함된다. 이것은 전해질 및 리튬이온전지 내부 물질이 고압/고열에 의해 분해되고 반응하여 생기는 기체들이다. 그림 3에서는 다양한 전해질 구성물질과 분해/부반응 가스 성분을 나타내고 있다. 오프가스를 검출하기 위해서는 이러한 전해질을 구성하는 모든 성분과 분해/부반응을 통해 만들어지는 가스 모두에 반응해야 하므로 단순히 한가지 물질에 반응하는 센서가 아니라 복합적으로 반응하는 센서를 사용해야만 한다.

Electrolyte Solvent	Decomposition / Side Reaction Products
- Ethylene carbonate (EC) - Diethyl carbonate (DEC) - Ethyl Methyl carbonate (EMC) - Methyl Ethyl carbonate (MEC) - Dimethyl carbonate (DMC) - Vinylene Carbonate (VC) - Propylene carbonate (PC) - Methyl Butyrate (and other esters)	CO H_2 CO_2 CH_4 C_2H_4 - Other HCs

[그림 3] 오프가스 성분표

2.3 열폭주 메커니즘

- 1단계: Battery Abuse(스트레스)

열적, 전기적, 기계적 충격이 가해지나 이것이 검출되고 제어되지 못하여 배터리셀에 지속적인 충격을 가함

- 2단계: 오프가스 발생

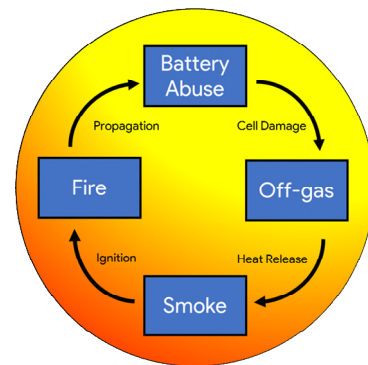
전해질이 끓어오르며 내부압력이 증가하고 일정 단계를 지나면 벤팅이 발생하여 가스가 나옴

- 3단계: 연기 발생

일정 시간 경과 후에 연기가 나오면서 열폭주가 임박했음

- 4단계: Fire 발생

연기가 발생하고 거의 동시에 점화가 되어 화재가 발생하고 인접 셀로 열적 충격을 가함



[그림 4] 리튬이온전지 화재 단계

3. 오프가스 검출 및 열폭주 시험방법 구현

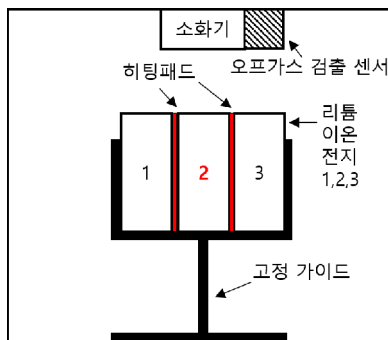
오프가스 검출 및 열폭주 시험은 리튬이온전지 외부에서 열을 가해 스트레스를 주는 시험을 하되 열을 가하는 방법을 각각 달리하여 진행한다. 최소 1회 이상은 미국 표준/시험기관인 UL의 리튬이온전지 단셀 시험과 같이 구성하여 신뢰성 및 정확성을 확보한다[3]. 시험은 안전이 확보되고 시험 간 발생하는 유독 가스를 집진(集塵)할 수 있는 공간에서 진행한다. 리튬이온전지 셀은 챔버(Chamber) 내에 열원을 인가할 수 있도록 단단히 고정하며 안전사고에 대비하여 소화 장비를 설치하고, 온도 및 오프

가스 센서 데이터 취득을 위한 측정 장치를 구성한다.

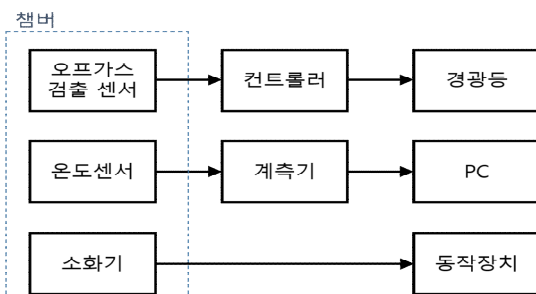
거하여 이후에 열폭주가 일어나는지 확인한다.

3.1 오프가스 검출시험장치 구성

오프가스 검출 시험의 목적은 리튬이온전지 셀에 열적 스트레스를 가하여 오프가스를 발생시키고 오프가스 전용 검출 센서를 통해 실제로 열폭주 이전에 오프가스가 발생하였는지 확인하는 것이다. 그림 5와 같이 UL9540A 시험방법에 맞춰 리튬이온전지 단셀 표면 양옆으로 히팅패드를 부착하여 셀에 직접 열을 전달한다. 측정 장비를 통해 PC에서 센서의 오프가스 검출 상태를 확인할 수 있게 하고, 시험 현장에서도 오프가스 발생 여부를 확인할 수 있도록 정보장치를 구성한다. 오프가스 검출 센서와 온도 데이터는 컨트롤러 및 계측기에서 측정하며 PC에서 누적 데이터를 저장한다. 오프가스 검출 센서 데이터를 취득한 컨트롤러는 경광등과 연결되어 오프가스 발생 시 현장에서도 상황을 파악할 수 있도록 가시적인 경보를 발생시킨다. (그림 6) 셀에서 오프가스가 발생하였을 경우 열적 스트레스 요인을 제거하고 열폭주가 발생하는지 확인한다.



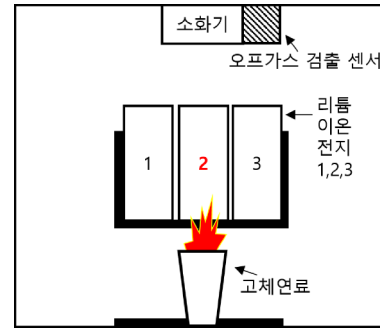
[그림 5] 오프가스 검출 시험 구성



[그림 6] 측정 장치 및 소화 구동장치 구성

3.2 열폭주 시험장치 구성

열폭주 시험의 목적은 리튬이온전지에 셀을 직접 화염에 노출시켜 셀 열폭주 상태 확인 및 전파(Propagation)를 확인하는 것이다. 가이드로 고정된 리튬이온전지 셀 옆에 고체연료를 점화시키고 셀의 상태를 확인한다. 앞서 오프가스 검출 시험과 마찬가지로, 열폭주 이전에 오프가스 발생이 되고 검출할 수 있는지 확인하고, 만약 오프가스가 발생하여 검출한다면 고체연료를 제



[그림 7] 열폭주 시험 구성

4. 시험 결과 및 분석

4.1 시험 조건

시험은 배터리 화재를 감당할 수 있는 실험실에서 실시한다. 챔버의 규격은 1m³(1m×1m×1m)이고 철판으로 제작된 형태로 상단에는 배기를 위한 연통이 있다. 모든 시험에는 SOC 50%의 각형 리튬이온전지 단셀을 사용한다.

4.2 오프가스 검출 특성

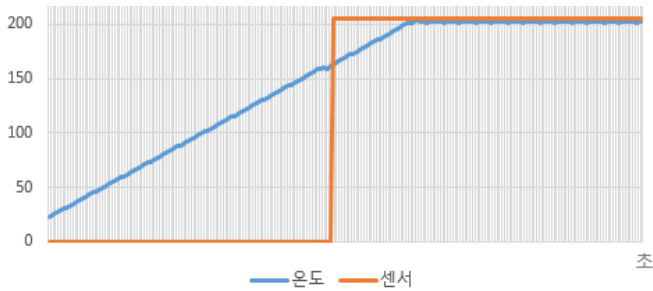
SOC 50%의 각형 리튬이온전지 셀 표면에 양옆으로 히팅패드 2개를 부착하고 분당 5~7℃ 온도를 상승시킨다. 셀 스웰링 현상으로 셀과 히팅패드 간 유격이 발생하지 않도록 가이드를 통해 셀과 히팅패드를 단단히 고정한다. 셀 표면 온도는 히팅패드 자체 피드백 온도센서를 통해 확인하고, 히팅패드의 최대 온도 설정은 200℃다.

항목	조건
리튬이온전지 종류	각형 리튬이온전지 단셀 3개
SOC	50%
열적 스트레스 요인	히팅패드 2개
상승 온도 폭	분당 5~7℃
최대 온도 설정	200℃

[표 1] 오프가스 검출 시험 조건

그림 7과 같이 셀 표면 온도가 160℃를 넘어서자 큰 소리와 함께 벤트가 발생하고, 7초 정도 후 오프가스 검출 센서가 오프가스를 감지하여 신호가 발생하는 것으로 오프가스가 검출된 것을 알 수 있다. 오프가스 검출 시 시스템에 연결된 점점 신호를 통해 경광등이 울리는 것도 그림 8을 통해 확인할 수 있다. 이후 히팅패드의 온도가 목표 온도인 200℃에 도달하여 한 시간 정도를 대기하였음에도 열폭주는 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉 오프가스가 발생한 이후 리튬이온전지

에 충분한 스트레스가 가해지지 않으면 열폭주가 발생하지 않는 것을 알 수 있다.



[그림 7] 히팅패드 2개 가열시험 온도 및 센서 그래프



[그림 8] 오프가스 검출 확인

4.3 열폭주 특성

SOC 50%의 각형 리튬이온전지 셀 앞에 고체연료(헵탄, C7H16)를 두고 점화하여 셀에 직접적인 화염으로 열적 스트레스를 인가한다. 고체연료의 성분이 오프가스를 구성하는 성분과 유사한 관계로 고체연료를 챔버에 넣자마자 오프가스 검출 알람이 발생하여, 오프가스 검출 센서 데이터 취득을 배제하고 시험을 계속해서 진행한다. 일정 시간 이후 벤트가 발생하여, 열폭주 이전에 오프가스가 발생한다는 것을 다시 한번 알 수 있다. 벤트 발생 시, 그림 9의 좌측처럼 고체연료의 불꽃이 진화되며 모두 꺼진 것을 알 수 있다. 벤트로 인한 챔버 내부압력이 큰 폭으로 상승한 것으로 보이며 챔버 내부의 산소를 연통을 통해 밖으로 모두 밀어낸 것으로 추측된다. 이후 고체연료를 다시 점화하여 열적 스트레스를 지속하고, 최종적으로 그림 10의 우측과 같이 열폭주가 발생하는 것을 확인할 수 있다.



[그림 9] 리튬이온전지 벤트 발생 및 열폭주

5. 결 론

본 논문에서는 UL 시험기준 및 화재 유사환경을 구성하여 리튬이온전지에서의 오프가스 및 열폭주 발생 시험환경을 구축한다. 이를 바탕으로 각각의 시험을 수행한 결과 리튬이온전지 열폭주 이전에 오프가스가 분명히 발생하고, 이후 충분한 스트레스를 인가하지 않는다면 열폭주가 발생하지 않는다는 것을 알 수 있어, 본 논문의 유용성을 확인하였다. 다만 사용된 리튬이온전지가 외부 스트레스에 강한 각형이기 때문에 열폭주를 구현하는 데 어려움이 있음을 알 수 있었다. 앞으로는 파우치형 리튬이온전지로 오프가스 및 열폭주 발생 시험을 진행하여 각형 셀과의 차이점을 확인하고 화재사고를 예방하는 데 어떠한 장단점이 있는지 확인하는 연구를 진행하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구(No.20191210301940)로서, 관계부처에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Eungsang Kim, "Standardization and technical standards for new renewable energy and ESS power converters", Fall Conference for Society A of KIEE(Korean Institute of Electrical Engineers), Journal of Power Electronics, pp.31-35, April, 2017
- [2] IEC 62933-2-1, "Electrical energy storage (EES) systems - Part 2-1: Unit parameters and testing methods - General specification", 2017
- [3] UL9540A, "Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems - Part, 6.2: Determination of thermal runaway methodology", 2018