

가스 측정을 통한 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘에 관한 연구

유현상, 김지명, 한병길, 이후동, 노대석
한국기술교육대학교 전기공학과
e-mail:hsyu@koreatech.ac.kr

A Study on the Detection Algorithm of Venting and Thermal Runaway through Gas Measurements in Li-ion Battery

Hyeon-Sang Yu, Ji-Myung Kim, Byeong-Gill Han, Hu-Dong Lee, Dae-Seok Rho
Dept. of Electrical Engineering, Korea University of Technology and Education

요약

ESS의 화재사고를 막기 위해 정부의 권고사항과 배터리 제조사의 자구책이 적용되었지만 여전히 화재사고가 발생하여 업계에 큰 타격을 주고 있으며, 이러한 ESS의 화재사고를 방지하기 위한 방안으로써 리튬이온배터리의 오프가스 및 열폭주를 조기 검출하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편, 리튬이온배터리의 열폭주는 스트레스, 벤팅, 연기 발생, 열폭주의 단계로 진행되며, 벤팅 시 전해질 증기 및 반응가스를 외부로 배출하고 열폭주 시점에 근접할수록 분해 반응에 의해 작은 분자 구조를 갖는 가스를 발생한다. 따라서, 본 논문에서는 열폭주 단계별 발생하는 가스 특성을 고려하여, 오프가스 및 열폭주 발생가스 측정을 통한 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘을 제시한다. 이때, 리튬이온배터리의 열폭주 메커니즘에 따라 가스 발생의 선후 관계를 고려하고, 2개 이상의 가스를 측정함으로써 외부 가스 유입에 의한 오동작을 방지한다. 또한, 배터리 가열장치부 및 가스측정부로 구성된 가스 검출 시험장치를 구성하고, UL 9540A의 시험방법에 따라 파우치형, 각형, 원통형 배터리에 열폭주를 유도하여 가스측정 시험을 수행한다. 이를 바탕으로, 열폭주 단계별 발생가스 특성을 분석한 결과, 본 논문에서 제안한 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘의 유효성을 확인할 수 있었다.

1. 서론

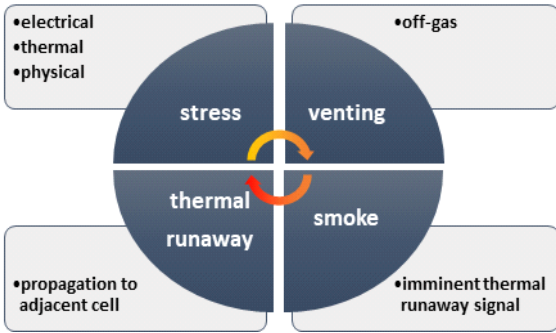
최근 정부의 3020정책에 따라 신재생에너지원과 함께 연계되는 에너지저장장치(energy storage system, ESS)의 용량도 급속히 증가하였지만, ESS의 화재사고가 2017년 8월 시작으로 지속적으로 발생하고 있는 실정이다. 이러한 ESS의 화재사고를 막기 위해 정부의 권고사항과 배터리 제조사의 자구책이 적용되었으나, 여전히 화재사고가 발생하여 업계에 큰 타격을 주고 있다. ESS의 화재는 리튬이온배터리의 열폭주(thermal runaway)로 인해 피해가 커지며, 열폭주가 연쇄적으로 발생하게 되면 일반적인 소화장치로 화재를 억제할 수 없는 것이 현실이다. 한편, 국외 ESS 화재사고 분석 보고서에 따르면, 배터리에서 발생하는 오프가스 검출을 통해 리튬이온배터리의 열폭주를 방지할 수 있고, 이를 통해 ESS의 화재를 예방할 수 있다고 한다. 따라서, 본 논문에서는 가스 측정을 통한 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주를 조기 검출하는 알고리즘을 제시한다. 또한, 배터리 가열장치부 및 가스측정부로 구성된 가스 검출 시험장치를 구성하고, UL 9540A의 시험방법에 따라 파우치형, 각형, 원통형 배터리에 열폭주

를 유도하여 가스측정 시험을 수행한다. 이를 바탕으로 열폭주 단계별 발생가스 특성을 분석한 결과, 본 논문에서 제안한 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘의 유효성을 확인할 수 있었다.

2. 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주 발생 메커니즘

리튬이온배터리의 열폭주가 발생하는 단계는 그림 1과 같이 ‘스트레스’, ‘벤팅’, ‘연기발생’, ‘열폭주’로 분류된다. ‘스트레스’ 단계에서는 배터리에 전기적, 열적, 물리적 외부 스트레스가 가해지거나, 품질 불량으로 인하여 배터리 내부의 온도가 상승한다. 온도 상승이 지속되면 전해질이 기화되어 배터리 내부 압력이 증가하고, 일정 압력 값을 초과하는 경우 ‘벤팅’ 단계로 진입한다. 이때, 배터리 표면의 특정 위치가 찢어지거나 터지며 전해질 증기를 비롯한 분해 및 반응가스를 배출하는데 이를 오프가스라 한다. ‘연기발생’ 단계는 벤팅 이후 배터리의 내부 온도가 증가하여 분리막이 녹아 다량의 연기가 발생하는 현상이며, 수초 이내에 열폭주 단계로 이어질 수 있다. ‘열폭주’는 내부 단락이 발생하여 고열에 의해 화재가 발

생하는 단계로, 내부 에너지가 모두 소진될 때까지 지속적으로 열과 산소를 생성하고, 인접한 배터리에 열적 충격을 가하여 화재를 확산시킨다.



[그림 1] 리튬이온배터리의 열폭주 단계

3. 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘

3.1 벤팅 및 열폭주 검출 방안

오프가스는 다양한 성분으로 이루어진 가스이며 구성 성분 중 일부는 구두약이나 접착제, 청소용 세정제 등 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 제품에도 포함되어 있어, 배터리 상태 판단 시 외부에서 유입된 가스를 오프가스로 혼동할 가능성이 있다. 이때, 운용 중인 ESS가 오프가스 검출 장치의 오동작으로 비상정지되는 경우 해당 기간동안 손실이 발생할 수 있어, 2개 이상의 가스를 측정하는 다중화(redundancy)를 통하여 해당 문제를 방지하고자 한다. 따라서, 국외에서 발표한 오프가스 및 열폭주 특성 보고서에 따라 에탄 및 CO 가스를 벤팅 검출 요소로 상정하여, 하나의 가스만 측정될 경우 외부 가스의 유입으로 간주하고, 두 가지 가스가 모두 검출될 경우 벤팅 발생으로 판단한다.

[표 1] Li-NMC 배터리의 오프가스 성분

가스 종류	SOC 50% 과열 시험의 가스 구성(%)	과충전 시험의 가스 구성(%)
CO	32.1	47.9
에탄	24.1	13.1
메탄	16.1	7.2
벤젠	11.3	24.0
에틸렌	9.6	4.8
톨루엔	5.5	3.0
HCl	0.7	-
메탄올	0.6	-

한편, ESS 화재 감지 장치의 오동작으로 냉각 및 화재 진압 시스템이 가동되는 경우, 물 또는 소화약제가 분사되어 ESS의 사용이 불가능해지며 감전 및 화재 등 추가적인 위험을 초래할 가능성이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 열

폭주 발생가스로 상정한 CO₂가 검출된 시점 이전에 오프가스가 발생되지 않은 경우 외부에서 가스가 유입된 것으로 간주한다. 상기의 내용을 정리하여 리튬이온배터리에서 발생하는 오프가스 및 열폭주 발생가스와 외부에서 유입된 가스를 구분하기 위한 경우의 수를 나타내면 표 2와 같다.

[표 2] 가스 검출에 따른 배터리 상태 판단

에탄 가스	CO 가스	CO ₂ 가스	배터리 상태
미검출	미검출	미검출	정상 동작
미검출	미검출	검출	외부 가스 유입
미검출	검출	미검출	외부 가스 유입
미검출	검출	검출	외부 가스 유입
검출	미검출	미검출	외부 가스 유입
검출	미검출	검출	외부 가스 유입
검출	검출	미검출	벤팅 발생
검출	검출	검출	열폭주 발생

3.2 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘

3.1절에서 제시한 벤팅 및 열폭주 검출 방안을 바탕으로, 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주를 검출하기 위한 알고리즘을 구체적으로 나타내면 다음과 같다.

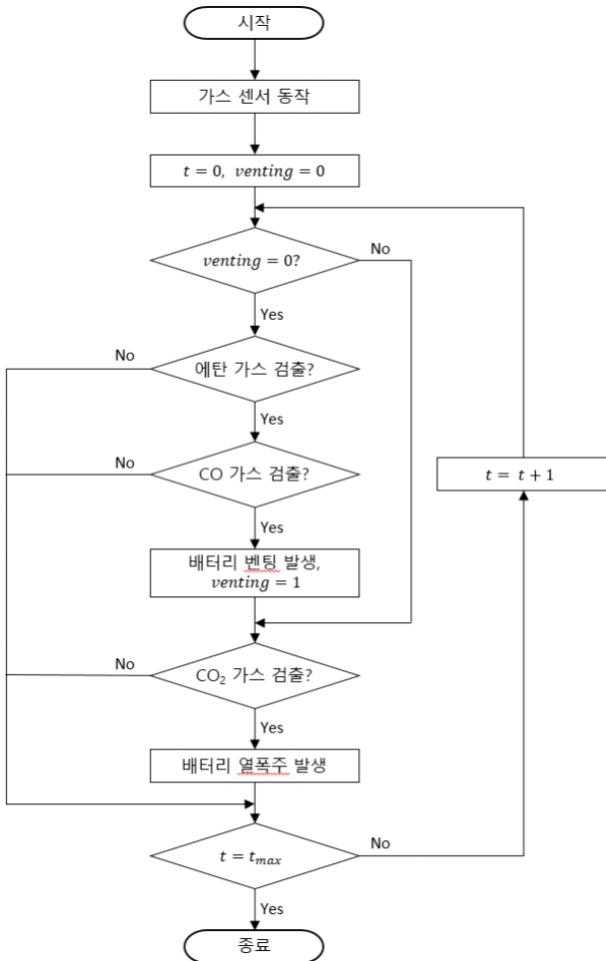
[Step 1] 에탄, CO, CO₂ 가스 센서를 동작하여 가스를 검출한다.

[Step 2] 에탄 가스가 센서에 의해 검출되는 경우, 배터리 벤팅이 발생했을 가능성이 있는 것으로 판단하여 [Step 3]로 이동한다. 만약, 검출되지 않는 경우, [Step 1]로 이동한다.

[Step 3] CO 가스가 센서에 의해 검출되는 경우, 배터리 벤팅이 발생한 것으로 판단하여 벤팅 발생 시간을 기록하고 [Step 4]로 이동한다. 만약, 검출되지 않는 경우, 외부 가스의 유입으로 판단하여 [Step 1]로 이동한다.

[Step 4] CO₂ 가스가 센서에 의해 검출되는 경우, 배터리 열폭주가 발생한 것으로 판단하여 열폭주 발생 시간을 기록하고 알고리즘을 종료한다. 만약, 검출되지 않는 경우, 벤팅 후 열폭주 단계로 진입하지 않은 것으로 판단하여 해당 과정을 반복한다.

따라서, 상기의 알고리즘을 플로우차트로 나타내면 그림 2와 같다.



[그림 2] 리튬이온배터리 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘

4. 시험 결과 및 분석

4.1 시험 조건

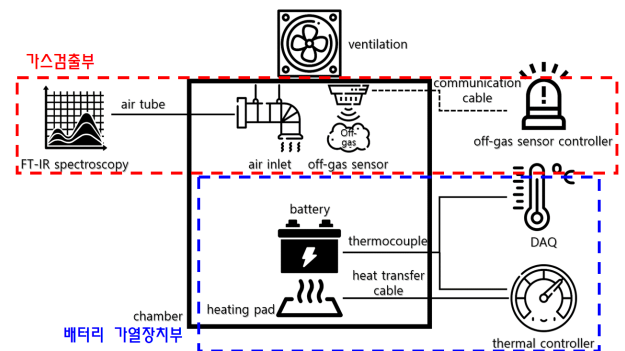
배터리 형태에 따른 오프가스 및 열폭주 발생가스의 특성을 확인하기 위한 시험 조건은 표 3과 같다. 여기서, 시험 1은 파우치형 배터리, 시험 2는 각형 배터리, 시험 3은 원통형 배터리를 사용하고, 각각의 배터리는 100%의 충전상태(state of charge, SOC)로 시험한다. 또한, 배터리의 열폭주를 발생시키기 위해 UL 9540A 6절의 시험방법에 따라 배터리 외부 온도가 분당 4~7°C 상승하도록 가열하며, 최초 벤팅 시점과 열폭주 발생 시점을 기록하고 해당 기간동안 발생한 가스를 분석한다.

[표 3] 시험 조건

항목	시험 1	시험 2	시험 3
배터리 형태	파우치형	각형	원통형
SOC	100%	100%	100%
배터리 용량	94 Ah	63 Ah	3.6 Ah
스트레스 요인	외부 가열(UL 9540A 참고)		
측정 가스	아세틸렌, 프로판, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 메탄, CO, CO ₂ , 에틸렌, 사이안화수소, HF, NF ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂ , SiF ₄ ,		

4.2 오프가스 및 열폭주 발생가스용 검출장치 구현

리튬이온배터리 오프가스 및 열폭주 발생가스를 측정하기 위한 시험장치는 그림 3과 같이 챔버, 배터리 가열장치부, 가스검출부로 구성된다. 여기서, 챔버는 배터리의 열폭주를 고려하여 프레임에 강철 금속으로 견고하게 제작하고, 전면 도어에 강화 유리 재질의 투명창을 설치하여 내부 상황을 확인한다. 또한, 챔버 내부 하단에는 리튬이온배터리 및 가열장치를 고정할 수 있는 선반과 바이스 장치를 구성하고, 상단에는 오프가스 검출 센서 및 가스 흡입부를 설치할 수 있는 선반과 브라켓을 설치한다. 한편, 배터리 가열장치부는 가열패드, 열선, 온도제어기로 구성되며, 리튬이온배터리 양면에 가열패드를 고정하고 열선으로 연결된 온도제어기를 제어하여 배터리를 가열한다. 또한, 가스검출부는 가스노즐, 가스분석장비, 오프가스 검출센서, 오프가스 검출 컨트롤러로 구성되며, 발생한 가스는 챔버 상단에 설치한 가스노즐을 통해 가스분석장비에 전달되고, 오프가스 검출센서는 벤팅이 발생한 시점에 오프가스 검출 컨트롤러에 신호를 전달하여 알람을 발생하고 검출 데이터를 HIM(human interface machine)에 저장한다.



[그림 3] 오프가스 및 열폭주 발생가스용 검출 시험장치 구성

4.3 오프가스 및 열폭주 발생가스 특성

가스분석장비의 설정에 따라 각각의 배터리에서 발생한 오프가스 및 열폭주 발생가스 17종을 측정하고, 배터리 벤팅부터 열폭주 사이에 발생한 가스를 순간최대농도 순으로 나타내면 표 4와 같다. 이때, 원통형 배터리보다 용량이 큰 파우치형 및 각형 배터리에서 주요 가스의 농도가 상대적으로 높게 측정되며, 높은 농도의 에탄, CO, CO₂ 가스가 3종의 배터리에서 공통적으로 발생된다. 또한, 에탄, CO, CO₂ 가스의 시간별 농도 변화는 그림 4와 같으며, 그림 4의 (a)는 벤팅 시점을 나타내고 그림 4의 (b)는 열폭주 시점을 표시한다. 여기서, CO 가스의 경우 벤팅 이후 열폭주 시점까지 점차 증가하고, 에탄 가스의 경우 열폭주 이후 점차 감소함을 알 수 있다. 한편, CO₂ 가스의 경우 벤팅 시 측정되지 않으며, 열폭주 시점에서 급격히 증가하여 다른 가스에 비해 압도적으로 높은 농도로 발생한다.

[표 4] 배터리 형태에 따른 오프가스 성분 비교

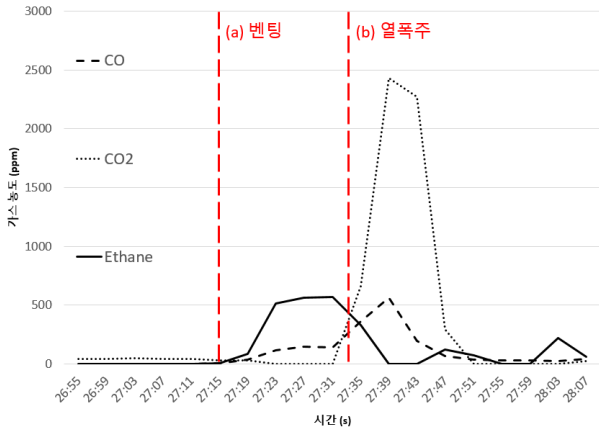
발생농도 순위	파우치형	각형	원통형
1	에탄 (569.17 ppm)	에탄 (629.30 ppm)	에탄 (200.59 ppm)
2	CO (143.48 ppm)	SO ₂ (441.97 ppm)	C ₃ H ₈ (108.76 ppm)
3	에틸렌 (130.27 ppm)	CO (268.69 ppm)	CO (53.19 ppm)
4	NO (116.36 ppm)	CO ₂ (208.22 ppm)	NF ₃ (17.46 ppm)
5	C ₃ H ₈ (44.56 ppm)	NO (169.95 ppm)	CH ₄ (11.48 ppm)

5. 결 론

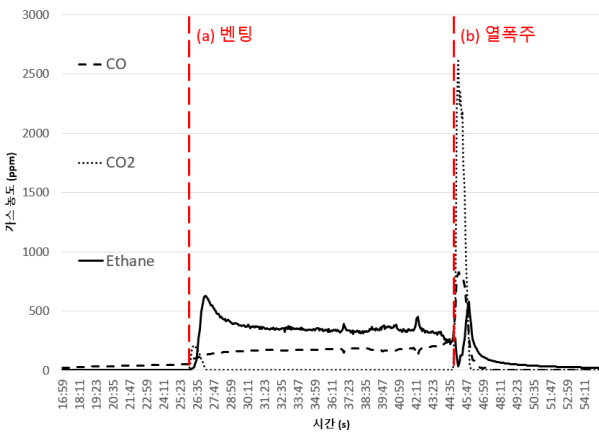
본 논문에서는 오프가스 및 열폭주 발생가스 측정을 통한 리튬이온배터리의 벤팅 및 열폭주를 조기 검출하는 알고리즘을 제시한다. 즉, 국외에서 발표한 오프가스 및 열폭주 특성 보고서에 따라, 에탄 및 CO 가스로 벤팅 여부를 판단하며, 이후 추가적으로 CO₂ 가스가 검출되면 열폭주로 판정한다. 또한, 배터리 형태에 따른 오프가스 및 열폭주 발생가스의 특성을 분석하기 위하여, 배터리 가열장치부 및 가스측정부로 구성된 가스 검출 시험장치를 구성하고, UL 9540A의 시험방법에 따라 파우치형, 각형, 원통형 배터리에 열폭주를 유도하여 가스측정 시험을 수행한다. 이를 바탕으로 열폭주 단계별 발생가스 특성을 분석한 결과, 본 논문에서 제안한 벤팅 및 열폭주 검출 알고리즘의 유효성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

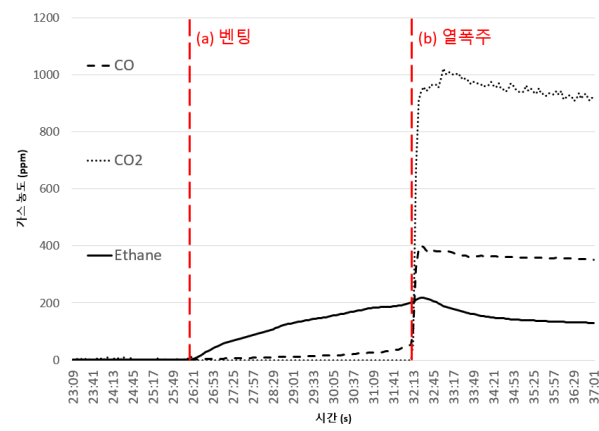
본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구(No.20214910100010)와 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(P0008458, 2022년 산업혁신인재성장지원사업)로서, 관계 부처에게 감사드립니다.



(a) 파우치형 배터리



(b) 각형 배터리



(c) 원통형 배터리

[그림 4] 배터리 형태에 따른 오프가스 및 열폭주 발생가스 특성

참고문헌

- [1] 황소연, “ESS용 리튬이온전지의 오프가스 검출 특성에 관한 연구”, 2022년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집
- [2] DNV-GL, “Technical Reference for Li-ion Battery Explosion Risk and Fire Suppression”, 2019.