

ESS용 리튬이온전지의 열폭주 방지용 오프가스 조기 검출 알고리즘에 관한 연구

황소연***, 한병길**, 최형석*, 이주광*, 노대석**

*(주)티팩토리, **한국기술교육대학교

e-mail:conishwang@gmail.com

A Study on the Early Detection Algorithm of Off-gas to Prevent Thermal runaway of Li-ion Battery for ESS

So-Yeon Hwang***, Byeong-Gil Han**, Hyung-Seok Choi*, Ju-Kwang Lee*, Dae-Seok Rho**

*TFactory Co., Ltd. *Korean University of Technology and Education

요약

최근, 에너지저장장치(energy storage system, ESS)의 화재 사고가 큰 이슈로 등장하여, 배터리 제조사들은 추가적인 보호 장치를 설치하여 배터리 화재를 사전에 방지하는 방안을 제시하고 있지만, 지속적으로 화재가 발생하고 있어 관련 업계에 큰 타격을 주고 있는 실정이다. 또한, 국외 ESS의 화재사고 분석 보고서에 의하면 배터리에서 발생하는 오프가스 검출을 통해 배터리 열폭주를 사전에 예방하거나 화재 확산을 방지할 수 있다고 주장하고 있으며, 국내에서도 배터리에 오프가스 및 열폭주를 조기 검출하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 ESS에 사용되는 리튬이온전지의 오프가스를 조기에 검출하여 열폭주를 방지하는 알고리즘을 제안하고, 오프가스 검출장치에 의하여 UL9540A에 기반한 리튬이온전지 과열 시험을 통해 제안한 열폭주 방지 알고리즘의 유효성을 검증한다.

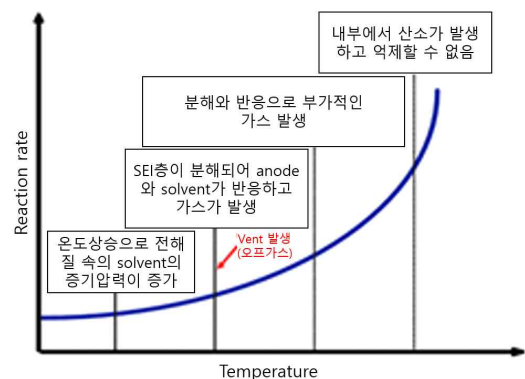
1. 서론

최근, 전기에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 화재사고가 큰 이슈이다. 2017년 8월에 발생한 고창 전력시험센터의 전기에너지저장장치의 화재를 시작으로 현재까지 총 31건의 화재사고가 발생하여 많은 재산피해가 보고되고 있다. 이러한 화재사고를 막기 위해 정부의 권고사항과 배터리 제조사의 자구책이 적용되었으나, 여전히 전기에너지저장장치의 화재사고가 발생하여 업계에 큰 타격을 주고 있다. 전기에너지저장장치의 화재는 리튬이온전지의 열폭주 때문에 피해가 커지며, 열폭주가 연쇄적으로 발생하게 되면 화재를 억제할 수 없는 것이 현실이다. 국외 전기에너지저장장치의 화재사고 분석 보고서에 따르면 배터리에서 발생하는 오프가스 검출을 통해 리튬이온전지의 열폭주를 예방할 수 있다고 주장하고 있으며, 이를 통해 전기에너지저장장치의 화재를 예방할 수 있다고 한다. 이에 본 논문에서는 리튬이온전지의 오프가스를 조기 검출할 수 있는 알고리즘을 연구하여 열폭주를 예방할 수 있는 방안을 제안하고자 한다. 이후 오프가스 검출 시험을 진행하여 제안한 알고리즘의 유효성을 검증하여 본 논문의 유용성을 확인한다.

2. 리튬이온전지의 오프가스 발생 메커니즘

2.1 오프가스 발생 특성 분석

오프가스는 리튬이온전지에서 발생하는 가연성의 증기와 기체이다. 리튬이온전지가 지속해서 열적, 전기적, 물리적 스트레스를 받게 되면 전지 내부의 온도가 상승하고 전해질(Electrolyte)이 기화되어 그림1과 같이 전지 내부 압력이 증가하게 된다.



[그림 1] 오프가스 및 열폭주 발생 단계

전지마다 벤트(Vent, 터져나옴)가 발생하는 위치가 있는데, 이는 구조적으로 리튬이온전지 내부 압력 증가 시 안전하게 압력을 배출하기 위함이다. 설계된 압력을 초과하게 되면 벤트가 발생하여 내부 기체가 전지 밖으로 빠져나오게 되는데 이를

오프가스(Off-gas)라고 부른다. 오프가스를 이루는 성분은 리튬이온전지 제조사, SOC, 스트레스 원인에 따라 달라진다.

2.2 오프가스 성분

오프가스 발생 이후에도 리튬이온전지에 지속해서 가해지면 전지 내부 온도 증가로 분리막이 녹기 시작하고, 결국 내부 단락이 일어나 열폭주가 발생한다. 또한, 오프가스 발생부터 열폭주까지 전해질 및 리튬이온전지 내부 물질이 고압/고열에 의해 분해되고 서로 반응하여 생기는 기체가 있고, 이것 역시 오프가스에 포함되며, 이러한 오프가스 성분을 나타내면 표 1과 같이 나타낼 수 있다. 리튬이온전지의 열폭주는 내부 에너지가 모두 소진될 때 까지 끊임없이 열과 산소를 만들어내므로, 일반적인 소화장비로는 소화시킬 수 없다.

[표 1] 오프가스 성분표

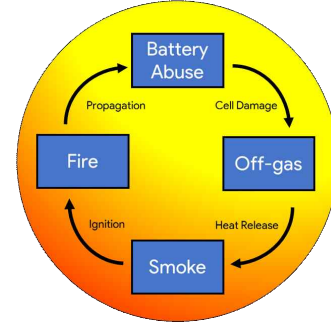
전해질 성분	분해/부반응 성분
Ethylene carbonate (EC)	CO
Diethyl carbonate (DEC)	H2
Ethyl Methyl carbonate (EMC)	CO2
Methyl Ethyl carbonate (MEC)	CH4
Dimethyl carbonate (DMC)	C2H4
Vinylene Carbonate (VC)	Other HCs
Propylene carbonate (PC)	
Methyl Butyrate (and other esters)	

3. 리튬이온전지의 열폭주 방지용 오프가스 초기 검출 알고리즘

3.1 열폭주 메커니즘

ESS 화재는 리튬이온전지의 단전지 1개의 열폭주로부터 발생하여 확산되는 것이며, 전지의 열폭주는 일정한 단계를 거쳐 발생하게 된다. 전지에 열적, 전기적 또는 기계적 충격이 가해지나 이것이 검출되고 제어되지 못하여 전지에 지속적인 충격이 가해지면 내부 온도가 상승하여 전해질이 끓어오르게 된다. 전해질이 기화되면 전지 내부 압력이 증가하게 되고 일정 단계를 지나면 벤트가 발생하여 내부의 기체, 오프가스가 배출된다. 원통형, 각형 리튬이온전지에서는 설계된 위치에서 벤트가 발생하고, 파우치 전지에서는 극판과 가까운 위치에서 벤트가 발생해 오프가스를 배출한다. 일정 시간 경과 후 전지 분리막이 손상되어 내부 단락이 진행되고, 열폭주에 임박한 근접한 상태가 된다. 이러한 스트레스가 지속되면 전지 내 분리막이 녹게 되고 내부단락이 발생하기 시작하는데 이때 다량의 연기를 배출하며 열폭주가 임박했음을 알리고, 이후 바로

점화가 되어 화재가 발생하는데 이것을 열폭주라 한다. 단전지 1개에서 발생한 열폭주는 인접셀로 열적 충격을 가해 화재를 전파시킨다.



[그림 2] 리튬이온전지 화재 단계

3.2 오프가스 검출 알고리즘

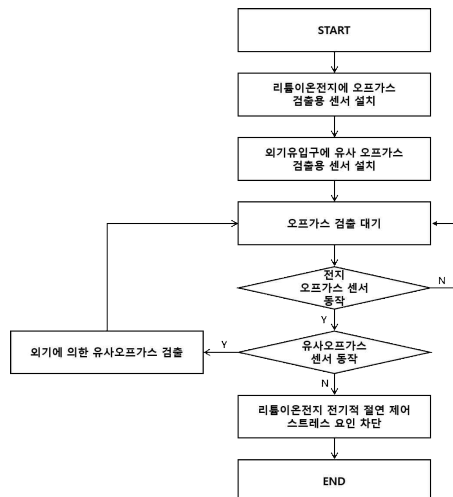
리튬이온전지의 화재 단계 중 오프가스 발생 단계에서 초기에 오프가스를 검출하고 전지의 스트레스 요인을 제거하면 열폭주를 방지할 수 있어, 다음과 같은 알고리즘을 제안한다.

[Step 1] 리튬이온전지의 오프가스를 검출할 수 있는 센서를 선정하여 전지에 설치한다.

[Step 2] 리튬이온전지에서 발생하지 않은 유사 오프가스 성분으로 인해 오검출이 발생할 수 있으므로, 외기가 들어올 수 있는 위치에 오프가스 검출 센서를 설치한다.

[Step 3] 오프가스를 검출 시 제어기에서는 유사 오프가스 검출 여부를 판단하고, 리튬이온전지에서 발생한 오프가스로 판단 시 제어장치를 통해 리튬이온전지를 전기적으로 절연상태로 만든다.

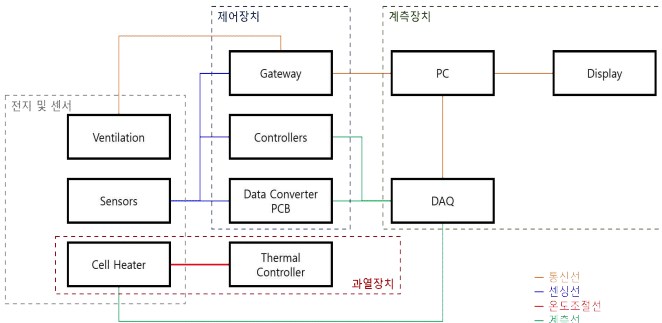
[Step 4] 유사 오프가스 검출로 판단 시 오프가스 발생으로 판단하지 않는다.



[그림 3] 오프가스 검출을 통한 열폭주 방지 알고리즘

4. 알고리즘 유효성 검증시험장치 구현

알고리즘의 유효성 검증을 위한 시험장치는 그림 4와 같이 리튬이온전지의 오프가스를 발생시키는 시험장치와 제어장치, 오프가스 검출 장치, 검출된 오프가스를 계측하는 장치로 구성된다. 이를 통해 리튬이온전지의 오프가스 발생을 위한 스트레스 시험을 진행하고 오프가스를 조기의 검출하여 열폭주가 발생하는지 여부를 확인하고자 한다.



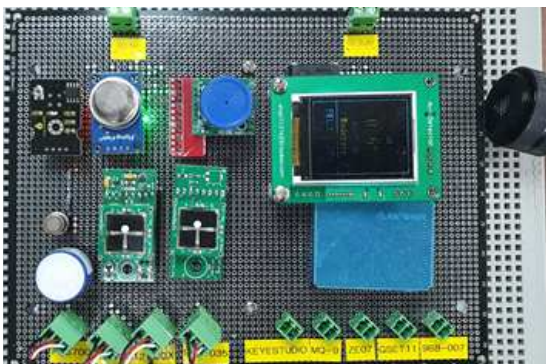
[그림 4] 알고리즘 유효성 검증 시험장치 구성도

4.1 오프가스 검출 장치 구성

앞서 표 1에서 언급한 오프가스 성분표를 통해 알 수 있듯이 오프가스는 복합가스로 상황에 따라 조기에 발생하는 성분이 다를 수 있다. 이에 따라 표 2와 같이 리튬이온전지 오프가스 검출 전용 센서를 비롯하여 일산화탄소, 알코올, 산소, 미세먼지, 복합연기 센서 등 다양한 가스 검출 센서를 선정하고, 그림 5와 같이 PCB 제작을 통해 하나의 장치로 통합 구성하여 오프가스를 검출 여부를 신호를 통해 외부로 출력한다.

[표 2] 오프가스 검출용 센서군

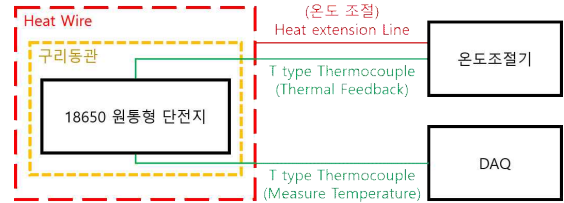
센서명	타겟 성분
PMS7003	미세먼지
LOX-02-S	산소
Keystudio Gas Sensor	복합연기
Li-ion Tamer	오프가스
ZE07-CO	일산화탄소
968-035	알코올



[그림 5] 오프가스 검출 장치 외형

4.2 리튬이온전지 과열 시험 장치 구성

리튬이온전지의 오프가스 발생 시험을 위해 UL9540A 시험 방법에 따라 외부 가열 시험 장치를 그림 6과 같이 구성한다. 또한, 원통형 전지를 고르게 가열하기 위해 구리 동관을 준비하고 Heat Cable로 동관을 감싸 온도조절기로 열을 전달한다.



[그림 6] 리튬이온전지 과열 시험 장치 구성도

4.3 계측장치 및 제어장치 구성

PC와 DAQ를 통해 센서데이터를 확인하고, 오프가스 검출을 확인한 후 제어장치를 통해 온도조절기 동작을 중지시켜 스트레스 요인을 제거하도록 구성한다.

5. 시험 결과 및 분석

5.1 시험 조건

오프가스 검출 장치와 시험용 리튬이온전지는 열폭주 시 안전성을 확보하기 위해 그림 7의 단전지 열폭주 시험 전용 챔버 내에 설치한다. 또한, 전용 챔버에는 배기 및 집진 설비가 구성되어 있어, 시험 간 발생할 수 있는 유해가스를 안전하게 처리하는 역할을 수행한다.



[그림 7] 챔버 내 시험 설비

사용된 리튬이온전지는 국내 리튬이온전지 제조업체의 SOC 100%의 3,300[mAh] 원통형 단전지를 선정하여 사용하고, UL9540A 시험 방법에 따라 원통형 리튬이온전지 표면을 분당 5°C 상승시키며, 벤트 발생 소리가 들린 뒤 설치된 센서 중 하나라도 오프가스를 검출할 시 리튬이온전지의 온도 상승을 멈추고 열폭주 발생 여부를 확인한다. 한편, 본 시험에서는 유사 오프가스가 없는 것으로 산정하여 진행하므로 유사 오프가

스 검출용 오프가스 검출 장치는 따로 설치하지 않는다.

사용 시 오프가스 조기 검출이 어려운 점을 확인하였다.

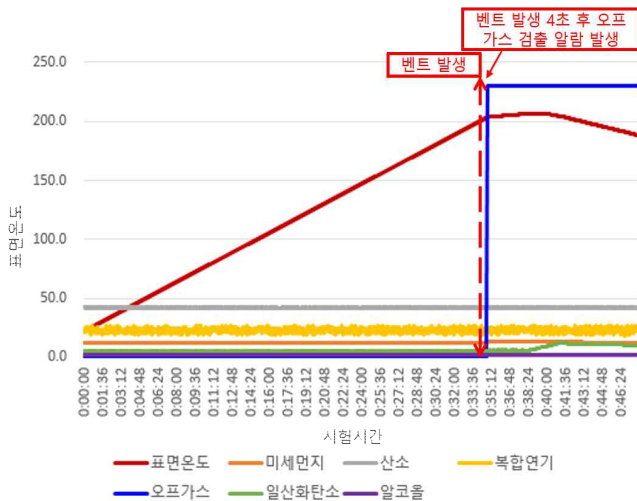
5.2 오프가스 검출 특성 분석

시험 시간 34분경 벤트가 발생함을 소리로 확인하여 표 3과 같이, 벤트 발생 4초 후 오프가스 검출 센서의 검출 알람이 동작해 전지 과열을 중단하고, 온도조절기 정지 이후에도 관성에 의해 표면온도가 조금 상승하지만, 39분경부터 전지 온도가 하락하기 시작하여 시험 시간 47분경 시험을 종료한다.

[표 3] 오프가스 성분표

시간	표면온도	이벤트
00:00:03	22.5°C	리튬이온전지 과열 시험 시작
00:34:44	202.9°C	벤트 소리 들림
00:34:48	203.4°C	오프가스 센서 알람 발생(과열 중지)
00:38:15	206.5°C	일산화탄소 센서 값 변동 발생
00:39:28	206.8°C	표면온도 하강 시작
00:47:53	188.4°C	리튬이온전지 과열 시험 종료

그 밖의 다른 센서는 큰 변동폭을 보이지 않으며, 그림 8에서 나타낸 바와 같이 녹색 일산화탄소 그래프가 벤트 발생 4분 후에 값이 변화한다. 또한, 벤트 초기에는 일산화탄소가 검출되지 않으며, 시간이 경과함에 따라 소량의 일산화탄소가 검출되는 것을 알 수 있다.



[그림 8] 알고리즘 유효성 검증 시험 결과 그래프

6. 결 론

본 논문에서는 전기에너지저장장치용의 화재 예방을 위해 리튬이온전지의 오프가스 조기 검출을 통한 열폭주 방지 알고리즘을 제안하고, 유효성 검증 시험을 진행하였다. 이에 대한 주요 연구를 요약하면 다음과 같다.

(1) 리튬이온전지의 오프가스를 조기 검출하기 위해서는 오프가스 전용 검출 센서를 사용해야 하고, 일산화탄소 센서를

(2) 오프가스 검출 후 리튬이온전지의 스트레스 요인을 제거할 경우, 리튬이온전지 내부 온도가 하락하며 열폭주가 발생하지 않는 것을 확인하였다.

(3) 리튬이온전지의 열폭주 방지용 오프가스 검출 알고리즘의 유효성이 있음을 검증하여, 본 논문의 유용성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구(No.20206910100090)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] UL9540A, "Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems - Part, 6.2: Determination of thermal runaway methodology",