

사이클 및 오븐 시험방식에 의한 ESS용 리튬이온전지의 열폭주 특성에 관한 연구

최성문*, 황소연*, 한수희**, 김미영***, 노대석*

*한국기술교육대학교, **포항공과대학교, ***호원대학교

e-mail:moon9507@koreatech.ac.kr

A Study on Characteristics of Thermal Runaway for Lithium-Ion Battery in ESS by Cycling and Oven Test Methods

Sung-Moon Choi*, So-Yeon Hwang*, Soo-Hee Han**, Mi-Young Kim*** and Dae-Seok Rho*

*Korean University of Technology and Education, **Pohang University of Science and Technology,

***Howon University

요약

최근, 정부의 녹색성장 및 탄소중립 정책에 따라, 대용량 ESS(energy storage system)의 보급이 급속히 확산되고 있다. 그러나 2017년 8월에 발생한 고창 전력시험센터의 ESS 화재를 시작으로 경산 변전소의 F/R용 ESS, 군산 태양광 발전연계용 ESS, 등 현재까지 총 36건의 화재사고가 발생하여 많은 재산피해가 보고되고 있다. 여기서, ESS용 리튬이온전지는 수 많은 셀들의 직·병렬 조합으로 구성되고, 이 중 열화된 셀이 열적, 전기적 및 기계적 요인들에 의하여, 온도가 급격하게 상승하면 열폭주에 의한 화재가 발생할 가능성이 있다. 따라서, 본 논문에서는 ESS용 리튬이온전지에서 발생할 수 있는 열폭주 발생 메커니즘을 제시하고, 리튬이온전지의 열폭주에 대한 수학적 모델링을 기반으로, 상용 프로그램인 MATLAB S/W를 사용하여, 리튬이온전지의 사이클 및 오븐테스트에 대한 특성 모델링을 수행한다. 이를 바탕으로 시뮬레이션을 수행한 결과, 리튬이온전지의 충/방전 c-rate가 높을수록 열폭주에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었고, 오븐테스트의 경우, 리튬이온전지의 외부온도가 180°C이면 열폭주가 발생할 가능성이 있음을 알 수 있었다.

1. 서론

최근, 신재생에너지원의 출력 안정화, 수요관리 및 주파수 조정 등 다양한 기능을 가지고 있는 ESS(energy storage system)의 설치가 급격하게 증가되고 있다. 그러나, 2017년 8월에 발생한 고창 전력시험센터의 ESS 화재를 시작으로 경산 변전소의 F/R용 ESS, 군산 태양광발전연계용 ESS, 등 현재까지 총 36건의 화재사고가 발생하여 많은 재산피해가 보고되고 있다. ESS용 리튬이온전지는 수많은 셀들의 직·병렬 조합으로 구성되며, 이 중 1개의 셀이 열적, 전기적 및 기계적 요인들에 의하여 열화되어 제어되지 못하면 셀 내부 온도가 상승할 가능성이 있다. 또한, 온도가 급격하게 증가한 셀은 주위에 다른 정상 셀들에게 악영향을 미쳐 연쇄 발열반응을 통해 점화가 발생하는데 이를 열폭주라고 정의한다. 열폭주는 크게 SEI(solid electrolyte interface) 층 붕괴, anode-solvent 반응, 전해질 붕괴, 열 폭주 발생과 같이 4단계로 구분되고, 열폭주 발생 시 전지에 저장된 에너지가 일시적으로 방출되기 때문에 전지 온도는 수초 내 400°C 이상으로 상승한다. 이때 전지에서 가스가 분출되며 전소되기 전까지 소화가 불가

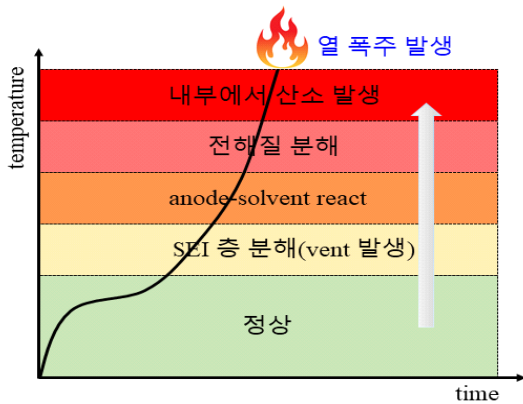
한 상태에 도달한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 논문에서는 ESS용 리튬이온전지에서 발생할 수 있는 열폭주 메커니즘을 분석하고 리튬이온전지의 열폭주를 수학적으로 모델링하여 상용 프로그램인 MATLAB S/W를 통해 사이클 테스트 및 오븐테스트에 따른 리튬이온전지의 열폭주 모델링을 제시한다. 이를 바탕으로 시뮬레이션을 수행한 결과, 리튬이온전지의 충/방전 c-rate가 높을수록 열폭주에 더 크게 영향을 끼침을 알 수 있고, shut-off 장치를 통해 사전에 열폭주를 차단하면 열폭주를 방지할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 오븐테스트의 경우, 리튬이온전지의 외부온도가 180°C이면 열폭주가 발생할 가능성이 있음을 알 수 있었다.

2. 리튬이온전지의 열폭주 발생 메커니즘

리튬이온전지의 열폭주의 단계는 그림 1과 같이 SEI 층 붕괴, anode-solvent 반응, 전해질 붕괴, 열 폭주 발생 단계를 통해 진행된다. 여기서, SEI 층 붕괴의 경우, 리튬이온전지의 온도가 70 ~ 90°C에 도달하게 되면 SEI의 분해로 전해질이 음극의 탄소와 반응하여 자체 발열이 시작되고 이로 인해 리튬

이온전지의 온도가 상승하게 된다. 또한, SEI 층의 분해로 인한 온도 상승으로 중간 삽입된 리튬과 전해액의 유기용액은 서로 화학 반응을 일으켜 열에너지와 함께 가연성 탄화수소 가스가 발생하여, 전지의 내부 압력을 증가시킨다. 이때 전해액에서 발생한 가스들이 발화점을 초과하더라도 전지 내부에 산소가 부족하므로 연소 되지 않으며, 130°C 부근에서 분리막이 녹아 산소가 발생하게 된다. 이후 리튬이온전지에 열폭주가 발생하여 전지의 충전된 에너지가 모두 소진될 때까지 끊임없이 열과 산소를 만들어내므로, 인접한 리튬이온전지로 열적 충격을 가해 화재를 전파한다.

이러한 리튬이온전지의 열폭주 특성을 분석하기 위하여, 본 논문에서는 리튬이온전지의 열폭주 특성을 수학적으로 정식화하고 이를 바탕으로 MATLAB S/W를 이용하여 사이클 및 오븐테스트와 같은 시험방식에 의한 열폭주 모델링을 수행하여 리튬이온전지의 열폭주 특성을 제시하고자 한다.



<그림 1> 리튬이온전지의 열폭주 단계

3. MATLAB S/W를 이용한 리튬이온전지의 열폭주 모델링

3.1 리튬이온전지의 열폭주에 대한 수학적 모델링
리튬이온전지의 열폭주 시 발생하는 총 발열량은 식 (1)과 같이 SEI (solid electrolyte interface) 층 분해열, 음극 및 양극과 전해액의 반응열, 전해액의 분해반응열의 합으로 산정된다[1].

$$Q_i = Q_{sei} + Q_n + Q_p + Q_{ele} \quad (1)$$

여기서, Q_i : 리튬이온전지의 총 발열량, Q_{sei} : SEI 층 분해열, Q_n : 음극과 전해액의 반응열, Q_p : 양극과 전해액의 반응열, Q_{ele} : 전해액의 분해반응열

또한, SEI층은 리튬이온전지 충전 시 음극으로 이동한 리튬이온과 음극 전해액 내의 첨가물이 서로 화학 반응을 일으켜 생성된 얇은 고체막이다. SEI 층은 약 70°C에서 분해되는데, 이때의 분해발열량을 나타내면 식(2), (3), (4)와 같다.

$$Q_{sei} = H_{sei} W_c R_{sei} \quad (2)$$

$$R_{sei} = A_{sei} \exp\left[-\frac{E_{a,sei}}{RT}\right] c_{sei}^{m_{sei}} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{sei}}{dt} = -R_{sei} \quad (4)$$

여기서, H_{sei} : 반응 열, W_c : 부피별 탄소 함량, R_{sei} : 반응 속도, A_{sei} : SEI 분해 주파수 계수, $E_{a,sei}$: 활성화 에너지 반응, R : 기체상수, T : 절대온도, C_{sei} : SEI의 무차원적인 리튬 함유 준 안정량, m_{sei} : C_{sei} 의 반응 차수

한편, SEI 층이 완전히 분해되어 음극 물질이 전해액과 접촉하게 되면, 음극의 존재하는 리튬이 전해액과 발열 반응하게 된다. 발열 반응은 약 120°C에서 시작되며 음극의 발열 반응 속도는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다. 또한, 이 반응 동안 생성된 열 반응은 식 (6), (7), (8)과 같다.

$$R_n = -A_n + \exp\left[-\frac{t_{sei}}{t_{sei0}}\right] c_{Ng}^{m_{n,n}} \exp\left[-\frac{E_{a,n}}{RT}\right] \quad (5)$$

$$Q_n = H_n W_c R_n \quad (6)$$

$$R_n = \frac{dt_{sei}}{dt} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Ng}}{dt} = -R_n \quad (8)$$

여기서, R_n : 음극의 발열 반응 속도, A_n : 음극 용매 주파수 계수, t_{sei} : SEI 층 두께, t_{sei0} : 리튬에 의해 반응하는 SEI 층 두께의 무차원 양, C_{Ng} : 탄소 내 삽입된 리튬의 무차원 양, $m_{n,n}$: C_{Ng} 의 반응 차수, $E_{a,n}$: 활성화 에너지 반응, H_n : 발열 반응열

한편, 양극은 전해액과 직접 반응하거나, 양극 자체가 발열 반응을 통해 분해될 수 있고, 170°C 이상에서 전해질과 반응할 수 있는 산소를 방출할 수 있으며, 이 반응을 방정식으로 나타내면 식 (9), (10), (11)과 같다.

$$R_p = A_p \alpha^{m_{p,p1}} (1 - \alpha)^{m_{p,p2}} \exp\left[-\frac{E_{a,p}}{RT}\right] \quad (9)$$

$$Q_p = H_p W_p R_p \quad (10)$$

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} \quad (11)$$

여기서, R_p : 양극의 발열 반응 속도, H_p : 발열 반응열, W_p : 음극의 부피별 활성 물질 함량, α : 전환률, $m_{p,p1}$: α 의 반응 차수

또한, 전해액은 200°C 이상에서 발열 반응을 통해 분해되고, 이 반응을 방정식으로 나타내면 식 (12), (13), (14)와 같다.

$$R_e = A_e \exp\left[-\frac{E_{a,e}}{RT}\right] C_e^{m_e} \quad (12)$$

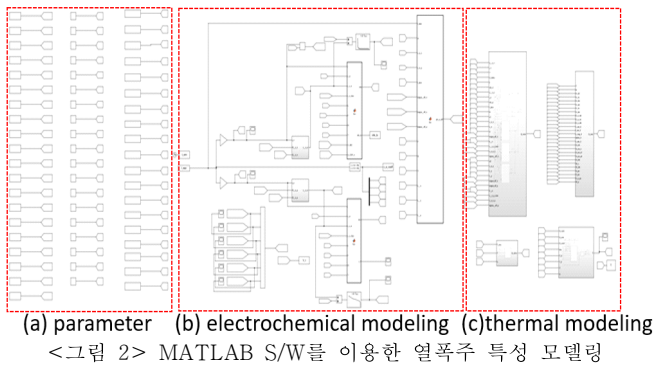
$$Q_{ele} = H_e W_e R_e \quad (13)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = -R_e \quad (14)$$

여기서, R_e : 전해질의 발열 반응 속도, A_e : 전해질 분해 주파수 계수, $E_{a,e}$: 전해질 분해 활성화 에너지, C_e : 전해질의 무차원 농도, m_e : C_e 의 반응 차수

3.2 리튬이온전지의 열폭주 모델링

ESS용 리튬이온전지에서 발생할 수 있는 열폭주 특성을 분석하기 위하여 상기에서 제시한 수학적 모델링을 바탕으로 상용 프로그램인 MATLAB S/W를 사용하여 리튬이온전지의 열폭주에 대한 모델링을 제시하면 그림 2와 같다. 여기서, 그림 2의 (a)는 리튬이온전지 열폭주 모델링에 사용되는 다양한 매개변수 파라미터를 나타내며, 그림 2의 (b)는 리튬이온전지의 전기화학적 모델링, 그림 2의 (c)는 리튬이온전지의 열적 모델링을 나타낸다.



4. 시뮬레이션 결과 및 분석

4.1 시뮬레이션 조건

ESS용 리튬이온전지에서 열폭주가 발생하는 경우, 리튬이온전지의 충/방전에 의한 사이클테스트 및 오븐테스트와 같

은 2개의 시뮬레이션을 수행하여 각각의 시험에 따라 리튬이온전지의 열폭주 특성을 제시하기 위하여, 리튬이온전지의 내부 물성을 고려하여 표 1과 같이 시뮬레이션 조건을 상정한다. 또한, 내부 파라미터의 경우, 열전달계수는 5W/(m²°C), 기체 상수는 8.31j/mol · k, 패러데이 상수는 96,485 c/mol 로 상정한다.

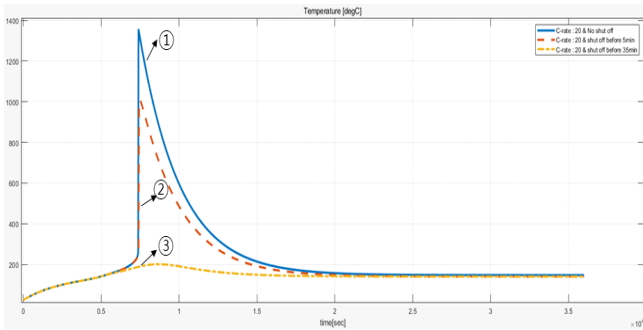
[표 1] 시뮬레이션 조건

기호	내용	값
H_{sei}	반응 열	2.57×10^6
H_n	음극 용매 반응열	1.714×10
H_{ele}	전해질 분해 방출열	155
A_{sei}	SEI 분해 주파수 계수	1.67×10^1
A_{nc}	음극 용매 주파수 계수	2.5×10^{13}
A_e	전해질 분해 주파수 계수	5.14×10^2
$E_{a,sei}$	SEI 분해 활성화 에너지	1.34×10^5
$E_{a,n}$	음극 용매 활성화 에너지	1.34×10^5
$E_{a,e}$	전해질 분해 활성화 에너지	2.74×10^5
C_{sei}	SEI의 무차원적인 리튬 함유 준안정량	0.15
C_{Ng}	탄소 내 삽입된 리튬의 무차원 양	0.75
α	전환률	0.44
C_e	전해질의 무차원 농도	1
m_{sei}	C_{sei} 의 반응 차수	1
m_e	C_e 의 반응 차수	1
t_{sei}	리튬에 의해 반응하는 층 두께의 무차원 양	0.033
W_c	젤리롤의 부피별 탄소 함량	1.39×10^3
W_e	젤리롤의 부피별 전해질 함량	5×10^2

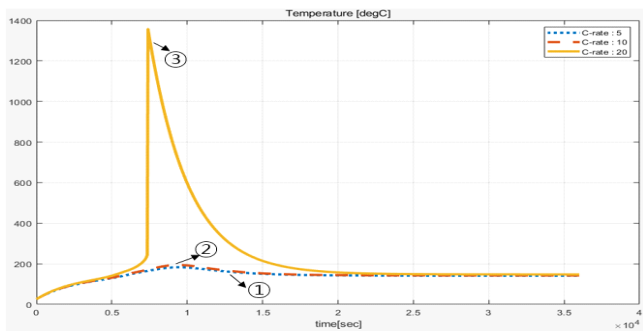
4.2 사이클테스트에 의한 리튬이온전지의 열폭주 특성

4.1절에서 제시한 시뮬레이션 조건을 바탕으로 리튬이온전지의 충/방전 c-rate 20 및 가열 온도를 100°C로 상정하여 리튬이온전지의 사이클테스트에 의한 열폭주 특성을 나타내면 그림 3과 같다. 여기서, 그림 3의 (1)은 리튬이온전지의 shut-off 장치가 고려되지 않아, 최대온도가 1,390°C까지 상승하고 4시간 이후부터 감소하여 140°C를 유지함을 알 수 있다. 또한, 그림 3의 (2)는 열폭주 발생 5분 전에 shut-off 장치를 사용하여 미리 차단하는 경우, 최대온도가 1,000°C까지 상승하고 4시간 이후부터 감소하여 140°C를 유지함을 알 수 있다. 한편, 그림 3의 (3)은 열폭주 발생 35분 전에 shut-off 장치를 사용하여 미리 차단하는 경우, 최대온도가 205°C까지 상승하고 4시간 이후부터 감소하여 140°C를 유지함을 알 수 있

다. 따라서, 충/방전 c-rate가 높을수록 열폭주에 더 크게 영향을 미침을 알 수 있고, shut-off 장치를 통해 사전에 차단하면 열폭주를 방지할 수 있음을 알 수 있다. 또한, c-rate에 따른 리튬이온전지의 열폭주 특성을 나타내면 그림 4와 같다. 여기서, 그림 4의 (1)은 c-rate가 5인 경우를 나타내며, 리튬이온전지의 온도는 최대 1,000°C까지 상승하고 4시간 이후부터 감소하여 180°C를 유지함을 알 수 있다. 또한, 그림 4의 (2)는 c-rate가 10인 경우를 나타내며, 리튬이온전지의 최대온도는 205°C까지 상승하고 4시간 이후부터 감소하여 180°C를 유지함을 알 수 있다. 한편, 그림 4의 (3)은 c-rate가 20인 경우를 나타내며, 리튬이온전지의 온도는 최대 1380°C까지 상승하고 4시간 이후 180°C를 유지함을 알 수 있어 c-rate가 클수록 리튬이온전지의 열폭주에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.



[그림 3] shut-off 장치에 의한 열폭주 특성

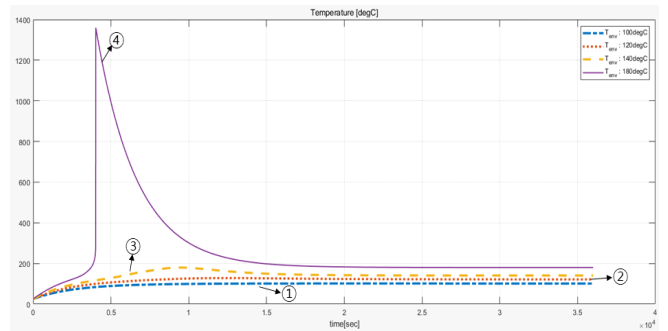


[그림 4] c-rate에 의한 열폭주 특성

4.3 오븐테스트에 의한 리튬이온전지의 열폭주 특성

4.2절에서 제시한 리튬이온전지의 사이클테스트와 동일한 조건에서 오븐테스트에 의한 리튬이온전지의 열폭주 특성을 분석하기 위해 주위 환경온도를 25°C로 상정하여 열폭주 특성을 나타내면 그림 5와 같다. 여기서, 그림 4의 (1)은 가열용 챔버의 온도가 100°C인 경우를 나타내며, 리튬이온전지의 최대온도가 60°C까지 상승하고 4시간 이후부터 50°C로 감소한다. 또한, 가열용 챔버의 온도가 120°C인 경우, 그림 4의 (2)와

같이 리튬이온전지의 최대온도가 100°C까지 상승하고 4시간 이후부터 80°C로 감소함을 알 수 있다. 한편, 가열용 챔버의 온도가 140°C인 경우, 그림 4의 (3)과 같이 리튬이온전지의 최대온도가 190°C까지 상승하고 4시간 이후부터 170°C로 감소하며, 가열용 챔버의 온도가 180°C인 경우, 그림 4의 (4)와 같이 리튬이온전지의 최대온도가 1390°C까지 상승하고 4시간 이후부터 190°C로 감소함을 알 수 있다. 따라서, 리튬이온전지의 외부온도가 180°C까지 상승하게 되면 열폭주가 발생할 가능성이 있음을 알 수 있다.



[그림 5] 오븐테스트에 의한 리튬이온전지 열폭주 특성

5. 결론

본 논문에서는 ESS용 리튬이온전지의 열폭주 특성을 분석하기 위하여, 리튬이온전지의 열폭주를 수학적 모델링하고 이를 바탕으로 MATLAB S/W를 사용하여 리튬이온전지의 열폭주 모델링을 제시한다. 이 모델링을 바탕으로 사이클테스트 및 오븐테스트에 의한 리튬이온전지의 열폭주 특성 시뮬레이션을 수행한 결과, 리튬이온전지의 충/방전 c-rate가 높을수록 열폭주에 더 큰 영향을 끼침을 알 수 있고, shut-off 장치를 통해 사전에 열폭주를 차단하면 열폭주를 방지할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 오븐테스트의 경우, 리튬이온전지의 외부온도가 180°C이면 열폭주가 발생할 가능성이 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구(No.20206910100090)로서, 관계부처에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 강명보, 김민균, 김남진, “원통형 리튬이온배터리의 열폭주에 대한 온도, 크기, 양극 활물질의 영향에 대한 수치해석적 연구”, 대한설비공학회 2021, Vol. 33, No. 12