

리튬이온 배터리의 열폭주 이상징후 감지를 위한 측정 변수 특성 분석

임병주¹ · 조성훈¹ · 이가람^{1,2} · 최석민¹ · 박창대^{1,2,†}

¹한국기계연구원 에너지기계연구본부, ²과학기술연합대학원대학교 플랜트기계공학과

Characteristics Analysis of Measurement Variables for Detecting Anomaly Signs of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries

BYUNG-JU LIM¹, SUNG-HOON CHO¹, GA-RAM LEE^{1,2}, SEOK-MIN CHOI¹, CHANG-DAE PARK^{1,2,†}

¹Energy Systems Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34103, Korea

²Department of Plant System and Machinery, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

†Corresponding author :
parkcdae@kimm.re.kr

Received 16 December, 2021

Revised 3 January, 2022

Accepted 27 January, 2022

Abstract >> To detect anomaly signs of thermal runaway in advance, this study analyzed the signals from various sensors installed in lithium-ion batteries. The thermal runaway mechanism was analyzed, and measurement variables for anomalies of a battery cell were surface temperature, strain, and gas concentration. The changes and characteristics of three variables during the thermal runaway process were analyzed under the abuse environment: the overheat and the overcharge. In experiment, the thermal runaway of the battery proceeded in the initial developing stage, the outgassing stage, and the ignition stage. Analysis from the measured data indicated that the suitable variable to detect all stages of thermal runaway is the surface temperature of the battery, and surface strain is alternative.

Key words : Thermal runaway(열폭주), Lithium ion battery(리튬이온 전지), Anomaly sign(이상징후), Overcharge(과방전), Overheat(과열), Pre-detection(사전감지)

1. 서론

리튬이온 배터리는 전기 자동차, 휴대용 전자 장비 및 에너지저장시스템과 같은 산업 분야에서 에너지 공급 및 저장을 위한 핵심 부품으로 널리 사용된다¹⁾. 따라서 배터리의 시장가치와 함께 성능 향상에

대한 요구가 증가하고 있다. 배터리 제조사는 시장의 요구에 맞게 저장 밀도를 높인 제품의 개발에 주력하고 있는데 이는 안전을 위협하는 요인으로도 작용한다²⁾.

리튬이온 배터리의 대표적인 사고는 열폭주(thermal runaway)로서 배터리 내부 물질들의 전기화학적 부

반응 때문에 발생하는 연쇄 발열 반응을 뜻한다. 이 때 발생하는 연기, 화염, 폭발 등은 전기 자동차와 같이 배터리가 장착된 시스템에 사고와 인명피해를 유발한다³⁾. 열폭주 발생 시 배터리에 저장된 에너지가 일시적으로 방출되기 때문에 배터리 온도는 수초 내 400°C 이상으로 상승하게 된다. 이 때 배터리에서 가스가 분출되며 전소되기 전까지 소화가 불가능한 상태에 도달한다⁴⁾.

이러한 배터리의 안전 문제를 해결하기 위해 열폭주의 원리와 현상을 이해하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. Ren 등⁵⁾은 양극(cathode) 또는 음극(anode)과 전해액(electrolyte) 사이의 전기화학적 부반응이 많은 양의 열에너지를 방출하고 이로 인해 열폭주가 발생한다고 하였다. 그들은 많은 화학적 부반응들로 인해 열폭주가 촉발된다는 것을 밝혔다. 열폭주 시 온도에 따른 내부물질의 화학적 반응과 이에 따른 영향에 대한 연구들이 수행되었다. 이들 연구에 따르면 배터리 온도가 70-90°C에 도달하면 고체전해질막(solid electrolyte interface)의 분해로 자체 발열이 시작⁶⁾되고, 이로 인해 온도가 상승하면 양극 활물질과 전해액 사이⁷⁾ 또는 바인더(binder) 사이⁸⁾의 반응이 뒤따른다. 양극 활물질도 배터리 온도가 높을수록 분해되어 산소를 발생시키는데 방출된 산소는 전해질을 산화시키거나⁹⁾, 심지어 양극 활물질과 반응¹⁰⁾하여 배터리 온도를 더 높인다. 화학 반응에서 방출되는 가스화된 용매와 H₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ 등은 가연성 가스이므로, 만일 발화원이 존재할 경우 이 가스는 고온에서 연소하며 결국 화재 및 폭발을 일으킨다¹¹⁾.

기존 연구에서는 열폭주 발생 원인과 그 메커니즘을 밝혀냈다. 하지만 배터리의 안전한 사용을 위해서는 열폭주를 억제하여 사고를 방지하는 기술이 개발되어야 한다. 이를 위해서는 앞의 연구들로부터 밝혀진 메커니즘과 그것에 대한 분석을 토대로 열폭주 징후를 사전에 감지할 수 있는 연구가 필요하다. 열폭주 과정에서 배터리는 전압 및 전류 이상, 온도상승, 가스 배출 현상을 유발하기 때문에¹²⁾, 이러한 환경변수들의 변화를 모니터링하고 배터리의 상태를

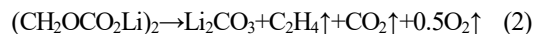
추정할 수 있다면 열폭주를 사전에 감지하여 더 큰 사고를 방지할 수 있다.

본 연구에서는 리튬이온 배터리의 열폭주 메커니즘 분석을 통해 이상징후를 계측하는 적정 환경변수를 도출한다. 그리고 열폭주 실험을 통해 각 계측 변수들의 변화를 분석하여 이상징후 감지에 대한 유용성과 각 변수별 특성을 파악하고자 한다. 이를 위해 배터리 시편에 사고 환경을 인가하여 정상 상태부터 열폭주까지 과정에서 다양한 환경변수를 계측하고 분석하였다.

2. 열폭주 메커니즘과 계측 변수

열폭주 현상은 고전류, 과충전, 고온 등의 환경에서 전해질이 연료로서 작용되어 양극 활물질로부터 방출되는 산소와 화학반응을 통해 열에너지를 발생한다. 본 장에서는 이 과정을 상세히 분석하여 열폭주 시 이상징후를 나타내는 변수를 분석하고자 한다.

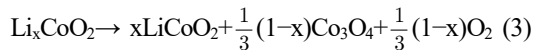
열폭주는 과열이나 물리적 파손으로 내부 온도가 상승하면서 양극의 고체전해질막이 분해되면서 시작한다. 리튬이온 배터리 생산 후 최초 충전을 하게 되면 리튬이온이 음극으로 이동하는데 이때 음극 전해액 내의 첨가제와 화학적 부반응을 하여 생긴 전극 계면의 30-50 nm 얇은 고체막을 고체전해질막이라한다. 이 막은 배터리의 수명과 성능을 결정하는 중요한 요소이다. 고체전해질막은 주로 안정 물질(LiF, Li₂CO₃)과 준안정 물질(polymers, ROCO₂Li, [CH₂OCO₂Li]₂, ROLi)로 구성되는데, 준안정 물질은 식 (1), (2)와 같이 90-120°C에서 열이 발생하면서 분해되고 CO₂, O₂, 가연성 탄화수소를 방출한다¹³⁾.



여기서 R은 -CH₃, -C₂H₅와 같은 알킬 그룹을 의미한다. 고체전해질막은 상대적으로 낮은 온도인 69°C에서 분해되는데 이 때 막이 뚫리면 전해액이 음극의 탄소와 반응하여 열이 발생한다. 이 현상은 과전

류, 과충전 또는 고온 환경에 의해서도 발생한다¹⁴⁾. 고체전해질막의 분해로 인한 온도 상승으로 층간 삽입된 리튬과 전해액의 유기용액인 C₃H₄O₃, C₄H₆O₃, C₃H₆O₃ 등이 서로 화학 반응을 일으켜 열에너지와 함께 가연성 탄화수소 가스인 CH₄, C₂H₆, CH₃OH 등을 발생시킨다. 이 반응은 일반적으로 100°C에서 발생하기 시작하지만 전해액 종류에 따라 68°C에서 발생하기도 한다¹⁵⁾. 이 때 발생된 가스는 셀의 내부 압력을 증가시킨다. 여기서 전해액에서 발생된 가스들이 발화점을 초과하더라도 셀 내에 산소가 부족하기 때문에 발화되지는 않는다. 130°C 부근에서는 폴리머 재질의 분리막이 녹아 내부단락을 일으킨다¹⁶⁾.

한편, 전해액 내 화학물질의 변화로 인해 결국 양극 금속산화물(LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, LiNiO₂)의 화학적 불균형을 초래하고, 이는 금속산화물의 부반응을 일으켜 산소를 발생시킨다. 예를 들어 LiCoO₂는 식 (3)과 같이 분해 후 산소를 생성한다.



이 산소는 내부 가스와 반응하여 발화되는데 양극 금속산화물의 질량당 발열량이 전해액의 발열보다 더 크기 때문에 더 많은 열에너지를 발생시킨다¹⁷⁾. 결국 유기전해용액의 산화, 고체전해질막 분해로 생성되는 산소, 양극의 산소발생 반응(oxygen evolution reaction)은 열 발생률의 빠른 증가와 함께 많은 양의 가스 혼합물 및 증기의 방출을 초래한다.

음극의 고체전해질막이 붕괴되면 리튬화된 음극 물질은 다시 분해된다. 고체전해질막 분해 후에도 열을 지속적으로 방출하며 전해질의 존재 하에 약 210°C 까지 2차 발열피크에 도달한다¹⁸⁾. 전해액은 200°C 이상의 환경에서 전극과 반응하고 동시에 스스로 분해된다¹⁹⁾. 전해액은 알킬카보네이트(alkyl carbonate)가 포함되어 있는데 이는 가연성이 있어 배터리의 오용환경에서 화재 또는 폭발의 원인이 된다. 고온에서 전해액이 분해되는 상황이 되면 뜨거운 가스에 의해 배터리의 내압은 배터리의 외피를 파괴할 정도로 상승한다. 그리고 파손된 부분을 통해 가스가 대

기로 방출하면 연소된다.

위에서 언급한 반응들은 열폭주 시 온도에 따라 순차적으로 발생하지 않으며, 각 반응에 서로 영향을 주면서 산발적으로 발생하기 때문에 하나의 일관된 메커니즘을 내세우기는 어렵다. 하지만 이러한 메커니즘의 이해를 통해 열폭주 시 결과적으로 나타나는 환경변화 요소를 도출할 수 있다.

열폭주로 인해 배터리의 환경변수 중 가장 뚜렷한 변화는 온도이다. 모든 배터리의 화학반응은 발열반응이기 때문에 각 반응별 온도 상승률은 다르지만 지속적으로 상승하게 된다. 화학반응의 결과물로 온도뿐만 아니라 가스도 방출된다. 대표적인 가스로는 가연성 탄화수소 가스(에탄올, 메탄올 등), 휘발성 유기화합물(volatilic organic compounds, VOC), 일산화탄소(CO) 등이 있다. 또 이러한 가스 방출은 배터리의 내부 압력 상승을 초래하기 때문에 표면의 형상 변화 및 손상을 유발한다.

따라서 본 연구에서는 열폭주의 진행을 추적하는 환경변수로 배터리 표면온도, 배터리의 표면 변형률, 가스 농도로 선정하였다.

3. 실험

3.1 대상 시편

본 연구에 사용된 시편은 Soundon New Energy Technology사(Hunan, China)에서 제작된 자동차용 NMC (lithium nickel manganese cobalt oxide)형 리튬이온

Table 1. Pouch cell specification

Contents	Specification
Type	NMC lithium polymer battery
Size (mm)	194 (length)×91 (width)×8.4 (thickness)
Capacity (mAh)	17,500
Nominal voltage (Vdc)	3.65
Charge/discharge end voltage (Vdc)	4.2/3.0

배터리 셀이다. 해당 배터리 셀의 사양을 Table 1에 정리하였다. 셀 모양은 파우치형이며 용량은 17.5 Ah이다.

3.2 계측 센서

열폭주 시 이상징후 감지를 위해 배터리 표면 온도, 표면 변형률, 방출 가스 등 총 3가지 계측 변수를 선정하였다. 각 변수의 측정을 위한 센서들의 사양을 Table 2에 정리하였다. 배터리 표면온도와 주변온도 측정을 위해 T-type 열전대와 열화상카메라를 이용하였으며, 변형률 측정은 스트레인게이지를 사용하였다. 열폭주 시 분출되는 가스 측정을 위해 CO, 가연성가스, VOC 농도를 측정할 수 있는 가스센서 3종을 사용하였다. 열화상카메라는 Flir사(Wilsonville, Oregon, USA), 스트레인게이지는 OMEGA사(Biel/Bienne, Switzerland), CO 및 가연성가스 센서는 Winsen Electronics Technology사(Zhengzhou, China), VOC 센서는 Ogam Technology사(Jangseong, Korea)의 제품을 사용하였다.

Fig. 1은 시편 및 각 센서들의 배치도를 나타낸다. 시편을 중심으로 방화벽을 설치하였다. 온도 센서는

셀의 상부 표면의 전극쪽, 중앙, 하단쪽에 3개(T_L , T_C , T_E)와 하부 표면 중앙에 1개(T_B)를 부착하였다. 과열 시험에서 셀의 하부 온도는 히터의 공급 온도 (T_H)로 간주하였다. 배터리 상부 표면 중앙에 스트레인게이지를 부착하였다. 가스 농도 측정을 위해 가연성가스 및 CO 센서를 방화벽 4군데에 설치하였고, VOC 센서는 그 중 한 곳만 설치하였다. Fig. 2는 구축된 시험장치와 설치된 시편 및 센서들의 모습을 나타낸다. 모든 센서들의 계측 및 저장 간격은 1초이다.

3.3 실험 방법

배터리의 이상 상태를 유발하고 열폭주를 일으키기 위해 과열 시험 및 과충전 시험을 수행하였다. 과열시험의 경우 시편 하부에 설치된 전기히터를 통해 열에너지가 배터리 내부로 전달되어 분리막을 손상시켜 이상 현상을 유도한다. 시험 전 셀을 충전종단 전압(charge end voltage)까지 충전하였다. 과열 시험 시 전기히터로부터 275 W의 일정한 열에너지를 셀에 공급하였다.

Table 2. Specification of sensors

Parameters	Type or specification	Model
Temperature	.Type: T-type thermocouple .Range: -270~370°C .Accuracy: $\pm 0.1^\circ\text{C}$	-
	.Thermal imaging camera .Range: -40~550°C .Resolution: 320×256 pixel .Accuracy: $\pm 5^\circ\text{C}$	A35
Strain	.Resistance: 350 Ω	SGD-2/3 50-DY13
Gas	CO .Range: 10-500 ppm	MQ-7B
	Flammable gas .Target: methane, propane .Range: 300-10,000 ppm	MQ-2
	VOC .Target: hydrogen, alcohol, toluene, tri-methylamine, acetaldehyde .Range: 0-1,450 ppm .Accuracy: $\pm 7\%$	GSAT11-P110

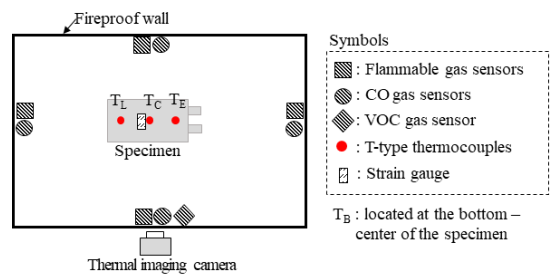


Fig. 1. Layout of specimen and sensors

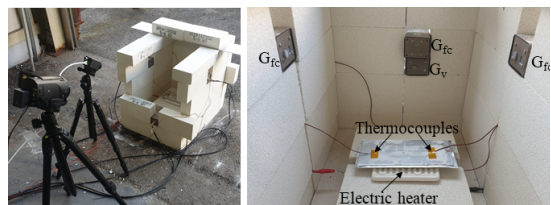


Fig. 2. Photos of test equipment, specimen and sensors

과충전 시험은 셀을 방전종단전압(discharge end voltage)까지 방전시킨 상태에서 시작하였다. 시험 시작 후 셀이 열폭주가 발생할 때까지 1 C로 충전하였다. 시험 중 10분 간격으로 10초간 충전을 멈추고 개방회로전압(open circuit voltage, OCV)을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 과열시험 결과

Fig. 3은 과열 시험 시 시간 경과에 따라 셀 표면의 온도 변화를 열화상 사진으로 나타낸 것이다. 시험 시작 부터 720초 까지는 셀의 하부 히터에 의해 표면 온도가 상승하는 모습을 볼 수 있다. 900초가 되면 과우치 셀 측면에서 가스가 분출되는 모습이 보이는데 좌측에서 나오는 가스량이 더 많았다. 이후 15초경과 시 셀 측면에서 화염이 분무되는데 셀 전체로 화염이 퍼지지는 않았다. 940초가 되면 셀 전체가 화염에 덮이게 되며, 약 30초 동안 타다가 꺼지는 것을 볼 수 있다. 970초는 셀이 연소된 직후이기 때문에 여전히 높은 온도를 유지하고 있다.

Fig. 4는 과열 시험 동안 셀의 온도와 개방회로전압의 변화를 나타내는 그래프이다. 앞의 열화상 사진

에서 제시했듯 940초에 연소가 시작된 후 셀의 표면 온도인 T_E 와 T_L 이 급격히 상승하였으며 약 30초 경과 후 최대 519°C까지 상승하였다가 다시 하강하였다. 셀이 발화되기 23초 전에 개방회로전압이 0 Vdc로 급격히 하락하였다. 셀 하부의 히터 온도(T_H)는 913초부터 급격히 증가하였는데 이는 셀의 열 발생률이 급격히 증가했다는 것을 의미한다. T_E 및 T_L 은 시험 초기부터 계속 증가하다가 발화에 감소하였다. Fig. 5에 이 구간을 확대하여 변형률 변화와 함께 그래프로 제시하였다. 온도 감소 구간은 708-940초 사이인데, Fig. 3의 900초일 때 열화상 사진에서 알 수 있듯 셀의 측면에서 가스가 분출되는 구간이다.

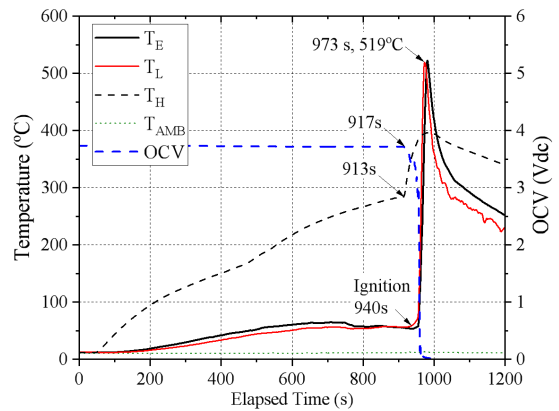


Fig. 4. Temperature and OCV profiles in overheat test

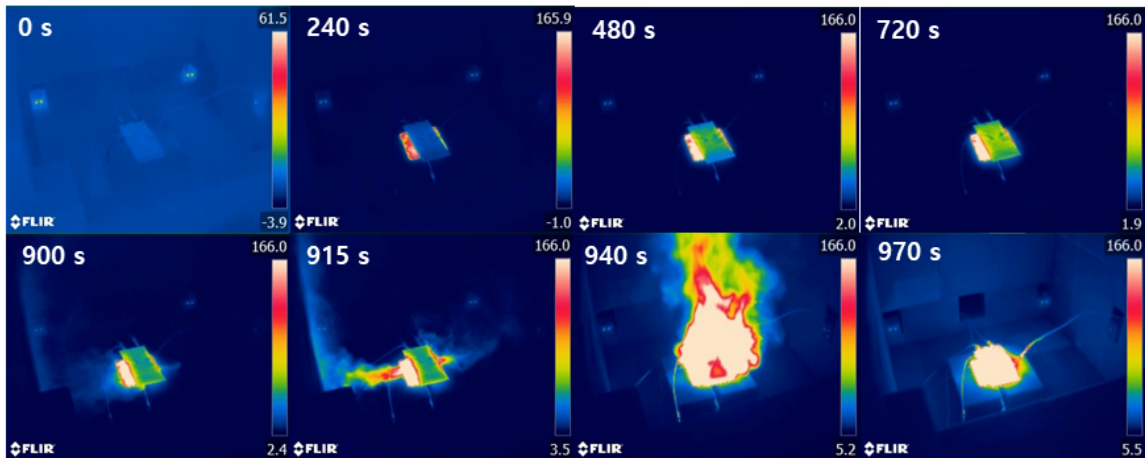


Fig. 3. Battery thermal imaging data in overheat test

900초 전에는 가스가 분출되는 모습을 육안으로 구분하기 어려웠지만 셀의 표면 온도 변화를 통해 가스 분출시기를 더 상세하게 알 수 있었다. 가스 분출에 대한 판단은 변형률 변화를 통해서도 알 수 있다. Fig. 5에서 보듯이 변형률과 온도의 변화는 매우 유사한 경향이다. 온도가 상승할 때 셀 내부의 화학 반응에 의해 발생된 가스에 의해 셀의 내압이 증가하면서 과우치가 서서히 부풀어 오르기 때문에 변형률도 증가한다. 반대로 가스가 방출되면 셀은 열에너지를 잃기 때문에 온도가 내려가고 셀의 내압이 줄어들기 때문에 변형률도 감소한다. 하지만 가스 분출에 의해 변형률 변화 값이 감소하는 시기는 온도와 서로 달랐다. 변형률은 온도보다 약 32초 늦게 감소하기 시작하였다. 940초에 셀 발화 후 변형률은 급격히

상승하였고 곧바로 센서가 불에 타서 파손되었다.

Fig. 6은 가스 농도 변화에 대한 결과 그래프이다. 그래프에서 FM은 탄화수소 가스, CO는 일산화탄소 가스 센서를 뜻한다. Fig. 1에서 시편을 중앙에 두고 4방향에 가스 센서를 위치하였는데 F, B, R, L은 설치 위치를 나타낸 것으로 각각, 앞쪽, 뒤쪽, 오른쪽, 왼쪽을 의미한다. 발화되기 20초 전에 FM 및 CO 값은 거의 동시에 급격히 증가하였다. 특히 CO의 경우 초기 농도 대비 최대 555%까지 상승하였다. VOC 농도는 발화되기 72초 전에 다른 계측 농도들보다 더 빨리 상승하였다. 또한 VOC 센서는 1개만 설치하였음에도 4개씩 설치한 FM 및 CO 센서보다 변화가 빠르고 상승 폭이 컸다. 가스 센서 위치별 특성을 살펴보면 셀의 뒤쪽에 위치한 센서(FM_B와 CO_B)가 변화의 폭이 가장 컸다. 이것은 셀 뒤쪽으로 더 많은 가스가 분출되었다는 것을 뜻한다.

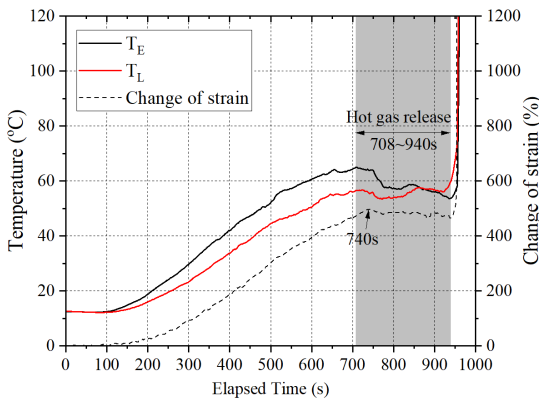


Fig. 5. Temperature and strain profiles in overheat test

4.2 과충전 시험 결과

Fig. 7은 과충전 시험 시 개방회로전압과 셀의 표면 온도를 비교한 그래프이다. 본 시험에서 셀의 발화는 5,651초에 발생하였다. 이 때 셀의 개방회로전압은 4.72 Vdc까지 상승하였다. 셀의 개방회로전압이 충전종단전압인 4.2 Vdc를 초과하였지만 표면 온도는 크게 변하지 않았다. 하지만 약 4.57 Vdc가 되었을 때부터 온도는 급격히 상승하였다. 시험 시작

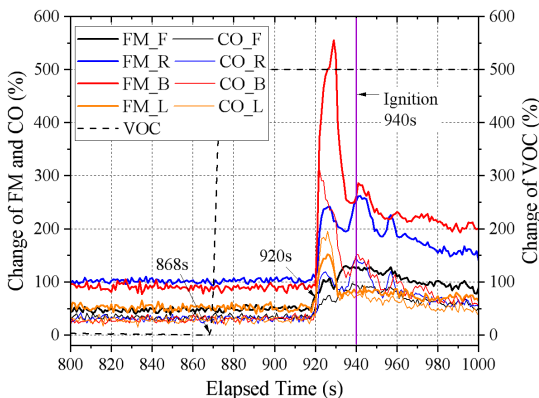


Fig. 6. Change of gas concentration in overheat test

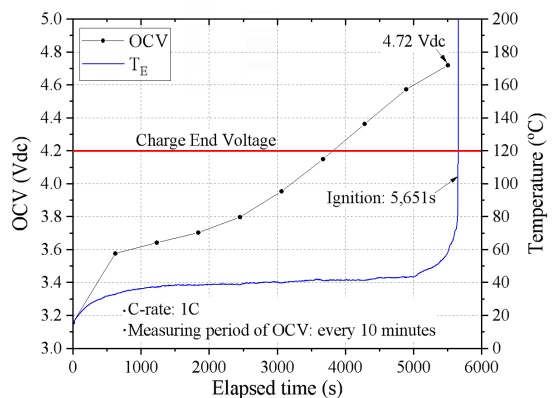


Fig. 7. OCV and temperature profiles in overcharge test

후 5,000초 까지 표면 온도 상승률은 0.72°C/min이었으나 5,000-5,651초에서는 2.56°C/min으로 14.8배 증가하였다. 한편, 본 시험에서는 가스가 분출하였음에도 온도 감소는 나타나지 않았다.

Fig. 8은 과충전 시험 시 온도와 strain 변화를 비교한 그래프이다. 발화 후 약 44초 경과 시 온도는 최대 632°C까지 상승하였다. 발화 시 배터리의 표면 온도는 측정위치에 상관없이 거의 동시에 급격히 상승하였다. 표면 온도의 경우 셀 전극 쪽의 온도(T_E)가 다른 위치보다 높았다. Strain 변화율은 계속 상승하다가 발화 466초 전인 5,185-5,434초 사이에 하락 후 다시 급격히 상승하였다. 이는 셀에서 가스 분출되어 내압 감소로 인해 strain도 감소하였지만, 발화 전 가스량이 급격히 증가하여 다시 내압증가로 인해 strain 역시 증가한 것으로 보인다. 하지만 가스가 분출되더라도 열손실이 열발생보다 적기 때문에 온도는 큰 변화 없이 지속적으로 상승한 것으로 보인다

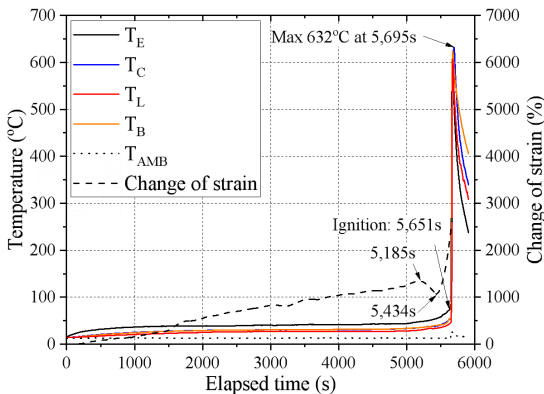


Fig. 8. Temperature and strain profiles in overcharge test

(Fig. 7). 가스 분출 후 발화가 시작되는 현상은 과열 시험의 경우와 유사하였다.

Fig. 9는 과충전 시험 시 가스 센서들의 농도변화 그래프를 나타낸다. VOC 농도는 다른 가스 농도보다 변화가 뚜렷하였지만 FM 및 CO 센서 보다 더 늦게 상승하였다. 5,617초에 시편 우측에 위치한 FM_R과 CO_R의 농도가 가장 빨리 상승하기 시작하였으며, 발화 후 농도의 변화도 가장 컸다. 이는 고온 시험 때와 달리 센서로부터 측정된 농도가 가스 분출의 방향에 따라 농도의 변화 크기가 서로 달랐음을 의미한다. 특이한 점은 FM 및 CO 센서의 경우 발화전 1차로 상승구간이 있었으며, 발화 후 2차로 급격히 상승하였다는 것이다.

Fig. 10은 셀이 발화하기 전후 열화상 사진을 보여준다. 발화전인 5,450초에는 셀의 양극의 주변 온도가 높게 나타났다. 그러나 육안으로 가스의 분출이 관찰되지는 않았다. 5,647초에는 양 극을 중심으로

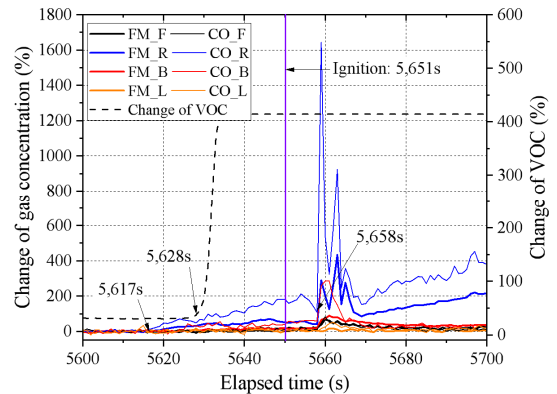


Fig. 9. Change of gas concentration in overcharge test

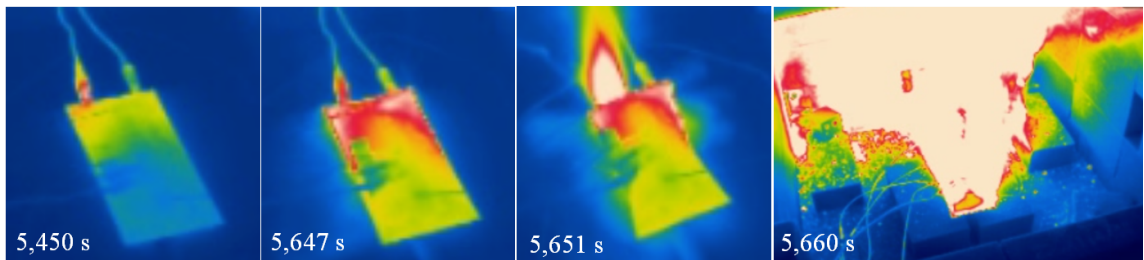


Fig. 10. Battery thermal imaging data in overcharge test

고온 영역이 더욱 확대되었으며, 셀의 좌우 측면에서 가스가 분출되었다. 그리고 발화 시작점인 5,651초에는 양극이 삽입되는 파우치 면이 찢어지면서 화염이 분출되었다. 발화 후 9초 경과 시 전극 방향에서 화염이 셀 전체로 번져 연소가 되는 것을 볼 수 있다. 또한 셀의 전극 방향 쪽으로 치우쳐 더 많은 화염이 분출되며, 뜨거운 이물질이 사방으로 튀어나가는 모습도 관찰되었다.

4.3 시험 결과 비교 분석

두 시험 모두 열폭주 단계를 크게 초기 상승 단계, 가스 방출 단계, 발화 단계로 구분 가능하다. 초기 상승단계는 온도가 지속적으로 상승하는 구간이며, 가스 방출 단계는 셀의 내압 증가로 파우치가 파손되면서 가스가 분출되고, 발화 단계에서는 셀과 가스가 발화 후 연소된다. 과열 시험과 과충전 시험에서 모두 셀의 열폭주가 발생하였으나 각 단계에서 얻은 측정 데이터들의 경향은 서로 달랐다. 이는 열폭주를 발생시킨 원인과 관계가 있으며, 그에 따라 열폭주의 주요 메커니즘이 달라지기 때문으로 판단된다. 과열 시험에서는 비교적 셀 전체 고르게 열을 전달하여 온도를 상승시켰기 때문에 Fig. 3의 열화상 사진에서 보는 바와 같이 셀 표면 온도가 비교적 고르지만, 과충전 시험에서는 전극 쪽의 온도 상승이 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 온도 분포를 통해 과열 시험에서는 전해액의 부반응과 분리막의 붕괴로 인한 내부 단락을 중심으로 열폭주가 진행되었으며, 과충전 시험에서는 양극의 고체전해질막 분해 및 과도하게 쌓인 리튬이온과 전해액과의 부반응을 위주로 열폭주가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 차이 때문에 가스 분출 후 연소 시 화염이 분출되는 모습도 서로 달랐다. 고온 시험에서는 좌우 측면이 터지면서 화염이 분출된 후 셀 전체로 퍼져나갔으며, 과충전 시험에서는 전극 방향의 파우치 접합부가 터지면서 화염이 분출되었다. 따라서 파우치 셀의 접합부위 중 온도가 높은 부위가 더 빨리 손상된다고 판단된다.

두 시험에서 가스 분출 시 이를 가장 빨리 감지한

시점은 고온 시험의 경우 발화 전 232초, 과충전 시험의 경우 466초 이다. 그리고 각 센서들끼리 측정 빠르기를 비교하면 과열 시험의 경우, 온도>변형률>VOC 농도>탄화수소 및 CO 농도이며, 과충전 시험은, 변형률>탄화수소 및 CO 농도>VOC 농도이다. 과충전 시험에서는 가스 분출 시 온도의 특정 변화는 없었다. 이러한 결과는 단일 계측 변수만으로 열폭주 진행을 감지하기 어렵다는 것을 의미한다. 열폭주 발생 원인별로 이상징후가 다르기 때문에 정확한 감지를 위해서는 측정 변수를 조합하여 판단해야 한다.

가연성 탄화수소와 CO 농도는 변화 모습이 거의 유사하였다. 따라서 이상징후를 예측하는 목적으로 이 두 가지 가스를 모두 측정할 필요는 없다. 다만 셀과의 위치에 따른 차이가 발생하기 때문에 가스의 발생 위치를 고려하여 개수를 정하는 것이 바람직하다. VOC 농도를 MF 및 CO 농도와 서로 비교했을 때 고온 시험에서는 측면에서 가스가 분출되었음에도 앞쪽에 설치한 VOC 농도가 더 빨리 변화하였으며, 과충전 시험에서는 셀 전극 방향에서 분출되었으며 같은 방향에 있는 MF 및 CO가 더 빨리 반응하였다.

한편, 열폭주 시 온도와 변형률은 모든 단계에서 지속적으로 변화하기 때문에 둘 중 한 가지는 반드시 모니터링해야 한다.

5. 결론

리튬이온 배터리의 열폭주 메커니즘의 분석을 통해 이상징후를 사전감지하기 위한 환경변수를 도출하였다. 과열 및 과충전 환경에서 열폭주 시 온도, 변형률, 가스 농도의 변화 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모든 열폭주 단계를 감지하기에 가장 적합한 변수는 표면 온도이며, 이 측정만으로 열폭주의 사전 감지가 가능할 것으로 판단된다. 그리고 표면 온도와 변형률과의 변화 경향이 유사하므로 서로 대체할 수 있다.

2) 열폭주 단계 중 초기 상승단계를 감지하기 위해서는 표면 온도 또는 변형률은 반드시 측정해야 한다.

3) 가스 분출 단계는 표면 온도, 변형률, 가스 농도를 통해 모두 감지가 가능하지만 감지 빠르기는 열폭주 발생 원인별로 다르기 때문에 2개 이상의 변수를 측정하는 것이 좋다.

본 연구를 통하여 열폭주의 사전감지 수단으로서 표면 온도나 변형률 측정이 적절함을 제시하였지만, 배터리 모듈 단위에서 온도 센서가 기 설치되어 있는 상황을 고려한다면 온도 측정이 유용한 수단으로 판단된다. 한편, 본 연구에서의 열폭주의 시점은 온도 기준으로 약 65°C로 보이지만, 실험조건, 배터리의 종류 및 사용 환경 등에 따라 본 기준점은 달라질 수 있으므로 반복 실험을 통한 추가 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 2020년도 산업자원통상부의 재원으로 에너지기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호: 20206900000020, 20203040010240).

References

1. J.K. Lee and G.C. Park, "Battery protection method using gas sensor monitoring device", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 32, No. 2, 2021, pp. 143–148. doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.2.143>.
2. C.H. Sim and H.S. Kim, "Basic investigation into the validity of thermal analysis of 18650 Li-ion battery pack using CFD Simulation", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 5, 2020, pp. 489–497. doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.5.489>.
3. Z. Liao, S. Zhang, K. Li, G. Zhang, and T.G. Habetler, "A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 436, 2019, pp. 226879, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226879>.
4. C. Xu, X. Feng, W. Huang, Y. Duan, T. Chen, S. Gao, L. Lu, F. Jiang, and M. Ouyang, "Internal temperature detection of thermal runaway in lithium-ion cells tested by extended-volume accelerating rate calorimetry", *J. Energy Storage*, Vol. 31, 2020, pp. 101670, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101670>.
5. D. Ren, X. Liu, X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, J. Li, and X. He, "Mode-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components", *Appl. Energy*, Vol. 228, 2018, pp. 633–644, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.126>.
6. X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, X. He, L. Lu, X. Han, M. Fang, and H. Peng, "Characterization of large format lithium ion battery exposed to extremely high temperature", *J. Power Sources*, Vol. 272, 2014, pp. 457–467, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.094>.
7. H. Yang, H. Bang, K. Amine, and J. Prakash, "Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for Li-Ion batteries during thermal runaway", *J. Electrochem. Soc*, Vol. 152, No. 1, 2005, pp. A73–A79, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1836126>.
8. J. ichi Yamaki, H. Takatsui, T. Kawamura, and M. Egashira, "Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells", *Solid State Ionics*, Vol. 148, No. 3, 2002, pp. 241–245, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00060-7).
9. I. Belharouak, D. Vissers, and K. Amine, "Thermal stability of the Li (Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}) O₂ cathode in the presence of cell components", *J. Electrochem. Soc*, Vol. 153, No. 11, 2006, pp. A2030–A2035, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2336994>.
10. T. Inoue and K. Mukai, "Roles of positive or negative electrodes in the thermal runaway of lithium-ion batteries: Accelerating rate calorimetry analyses with an all-inclusive microcell", *Electrochem. Commun*, Vol. 77, 2017, pp. 28–31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.008>.
11. P. Huang, Q. Wang, K. Li, P. Ping, and J. Sun, "The combustion behavior of large scale lithium titanate battery", *Sci. Rep*, Vol. 5, 2015, pp. 1–12, doi: <https://doi.org/10.1038/srep07788>.
12. R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, and X. Feng, "Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries", *Sci. Rep*, Vol. 6, 2016, pp. 1–9, doi: <https://doi.org/10.1038/srep30248>.
13. K. Xu, G. V. Zhuang, J. L. Allen, U. Lee, S. S. Zhang, P.N. Ross, and T.R. Jow, "Syntheses and characterization of lithium alkyl mono- and bicarbonates as components of surface films in Li-ion batteries", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 15, 2006, pp. 7708–7719, doi: <https://doi.org/10.1021/jp0601522>.
14. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *J. Power Sources*, Vol. 208, 2012, pp. 210–224, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038>.
15. R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *J. Power Sources*, Vol. 113, No. 1, 2003, pp. 81–100, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00488-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00488-3).
16. Q. Wang and J. Sun, "Enhancing the safety of lithium ion batteries by 4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate", *Mater. Lett*, Vol. 61, No. 16, 2007, pp. 3338–3340, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.060>.
17. J. Yamaki, Y. Baba, N. Katayama, H. Takatsuji, M. Egashira, and S. Okada, "Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode", *J. Power Sources*, Vol. 119–121, 2003, pp. 789–793. doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00254-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00254-4).
 18. Q. Wang, J. Sun, X. Yao, and C. Chen, "Thermal behavior of lithiated graphite with electrolyte in lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, 2006, pp. A329–A333, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2139955>.
 19. J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, and M. Schmidt, "The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions", *J. Power Sources*, Vol. 119–121, 2003, pp. 794–798, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00255-6).