

리튬이온 배터리의 분리막 손상 요인별 방전펄스의 검출과 분석

임승현¹, 이경렬², 김남훈¹, 김동연¹, 길경석¹ 

¹ 한국해양대학교 전기전자공학과

² 한국수력원자력주식회사 품질보증처

Detection and Analysis of Discharge Pulses by Failure Mechanisms of the Separator inside Lithium-Ion Batteries

Seung-Hyun Lim¹, Gyeong-Yeol Lee², Nam-Hoon Kim¹, Dong-Eon Kim¹, and Gyung-Suk Kil¹

¹ Department of Electrical and Electronics Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

² Quality Assurance Department, Korea Hydro & Nuclear Power Co. Ltd., Gyeongju 38120, Korea

(Received June 2, 2021; Revised June 19, 2021; Accepted June 28, 2021)

Abstract: Lithium-ion batteries (LIBs) have become a main energy storage device in various applications, such as portable appliances, renewable energy facilities, and electric vehicles. However, the poor thermal stability of LIBs may cause explosion or fire. The thermal runaway is the result of a failure of the separator inside LIB. Damages like tearing, piercing, and collapsing of the separator were simulated in a mechanical, an electrical, and a thermal way, and small discharge pulses of a few mV were detected at the time of separator damages. From the experimental results, this paper provided a method that can identify the separator failure before thermal runaway in the aspect of a potential explosion and fire prevention measures.

Keywords: Lithium-ion battery (LIB), Explosion, Fire, Thermal runaway, Separator, Discharge pulse

1. 서론

리튬이온 배터리(LIB)는 에너지저장시스템(energy storage system, ESS)의 핵심 설비이다. LIB는 전 세계적으로 태양광발전소(solar farms)와 풍력발전소(wind turbine farms) 등과 같은 신재생에너지 발전설비부터 수요제어(demand control)용 ESS는 물론 전기자동차의 동력원으로 사용량이 급속도로 증가되면서 LIB에 의한 화재도 빈번하게 발생되고 있다 [1-6].

✉ Gyung-Suk Kil; kilgs@kmou.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

국내에는 2019년 6월 말 기준으로 표 1과 같이 총 1,490 개소(4,773 MWh)의 ESS 설비가 보급되어 있으며, 이 중 신재생에너지 연계 설비는 778개소(1,859 MWh)이고 수요제어용은 657개소(2,757 MWh)이다 [4]. ESS화재는 2017년 8월부터 2019년 5월 말까지 총 30건이 발생하였으며, 2018년에만 16건이 발생하였고 이로 인한 직간접적인 피해규모는 수천억 원에 이른다. 이들 ESS에서의 화재는 태양광, 풍력 및 수요 관리용 등 모든 용도에서 설치 중, 수리 중, 점검 중, 충전 중 및 충전 후 휴지 중 등 다양한 조건에서 발생하였고 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 73.3% (19건)가 충전 후 휴지 중에 발생한 것으로 분석되었다 [4]. 계속되는 ESS의 화재사고에도 불구하고 리튬이온 배터리의 수요는 폭발적으로 성장하고 있으며 2025년도 86.9 GWh와 2030년도 179.7 GWh로 연평균 26% 성장이 전망

Table 1. Status of ESS installation in Korea.

Division	Renewable energy		Peak reduction	Emergency	Total
	Solar power	Wind power			
Number (EA)	754	24	657	55	1,490
Capacity (MWh)	1,587	272	2,757	157	4,773

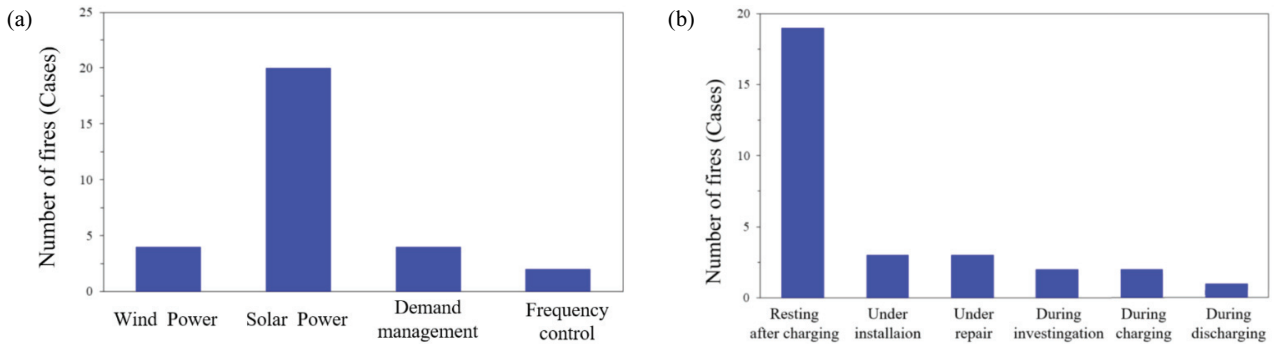


Fig. 1. Statistic analysis of ESS fire accidents. (a) Service purposes of ESS and (b) service conditions of ESS.

되고 있다[7].

한편, 전기자동차에 있어서는 H사의 생산라인에서 2018년 5월에 발생된 사고를 시작으로 2020년 10월까지 총 14건의 화재사고가 있었으며 [8] 시정조치 이후 2021년 1월에 1건의 화재가 더 발생하여 정부는 H사 전기자동차 등 3개 차종 26,699대에 리콜을 지시하였다 [7]. 이와 같이 리튬이온 배터리로 인한 화재가 빈번하게 발생되면서 원인 조사를 통해 제조공정 보완 및 배터리 관리시스템 (battery management system, BMS) 개선 및 설치 기준 신설 등 다양한 대책이 제시되고 있다 [9-11]. 그러나 이들 대책은 ESS의 충방전 전류 및 시간 등 표면적 관점에 국한된 것으로 운영자의 불안감을 해소하지 못하고 있는 실정이다 [12,13].

본 논문에서는 국내외 ESS 또는 LIB 화재 사례를 분석하여 LIB의 폭발이나 이로 인한 화재 발생 시 모두 LIB의 분리막(separator) 손상으로 열폭주(thermal runaway)에의 도달이 주요 원인을 알 수 있었다. 따라서 LIB의 분리막 손상 초기에 전기적 신호를 검출하여 열폭주가 진행되기 전에 LIB를 분리함으로써, 화재나 폭발을 예방할 수 있도록 분리막 손상을 전기적 신호로 검출할 수 있는 기술을 제안하였다.

2. 이론

2.1 리튬이온 배터리(LIB)

리튬이온 배터리는 그림 2와 같이 양극(cathode), 음극(anode), 전해액(electrolyte) 및 분리막(separator)의 4대 요소로 구성된다. 양극은 리튬 산화물의 활성 물질을 사용한 혼합제를 알루미늄 박막에 도포하고 음극은 흑연으로 된 활성 물질의 합제를 동박막에 입혀 제작한다.

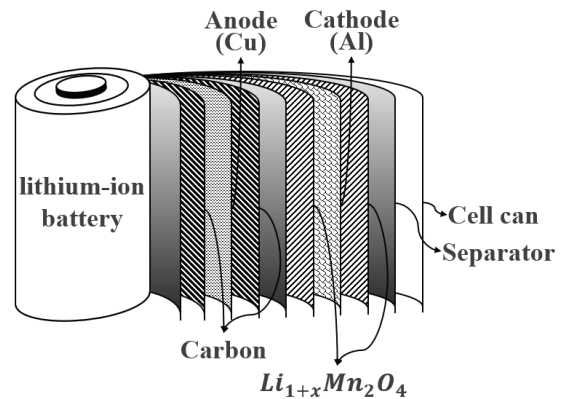


Fig. 2. Schematic diagram of lithium-ion batteries.

분리막은 양극과 음극 간의 물리적 분리와 충전과 방전 시 리튬이온이 이동하는 통로 역할을 하며 폴리에틸렌(PE) 또는 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 합성수지로서 전해액은 충전과 방전 시 리튬이온을 이동시키는 매개체 역할을 한다 [14]. 이와 같은 LIB 셀(cell) 20개 내외를 직렬 연결하여 하나의 모듈(module)을 구성하고 모듈 10~12개를 직렬 연결하여 하나의 팩(pack)으로 구성하여 사용한다. 상용의 LIB는 KS C IEC 62133-2과 같은 안전 기준에 만족하여 기계적, 전기적 및 열적 영향에 대해 견디도록 제작하여야 한다 [15].

2.2 발열 메커니즘

LIB의 폭발과 이로 인한 화재 원인은 그림 3과 같이 크게 외부 물리적 힘에 의한 기계적 요인, 과충·방전과 같은 전기적 요인 및 내외부의 열적 요인에 의한 분리막의 관통(piercing), 찢어짐(tearing) 그리고 붕괴(collapsing)로 구분할 수 있다. 상기 3가지 요인 중 하나로 분리막이 손상되면 양극과 음극의 국부적 단락이 발생하면서 방전량에 따라 LIB 온도를 상승시킨다. 이로 인한 자기 발열(self-heating)이 지속되면 열폭주에 진입하여 가스 분출과 폭발이 발생하고 화재로 이어진다. LIB가 열폭주에 도달하면 물 분사 또는 냉각 등의 방법으로 열폭주를 중단시킬 수 없기 때문에, LIB의 폭발이나 화재를 예방하기 위해서는 열폭주에 진입하기 전에 LIB의 분리막 손상을 초기에 검출하고 전기적으로 분리시켜 충방전을 정지하는 것이 중요하다 [5,6,13,14].

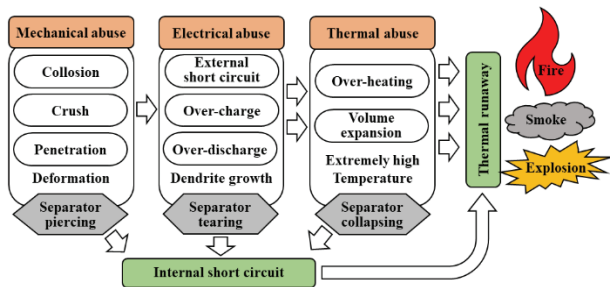


Fig. 3. Most common process of thermal runaway.

3. 실험 및 방법

LIB의 분리막 손상을 모의하고, 이때 발생하는 내부의 변화를 전기적으로 검출하기 위하여 그림 4와 같이 실험계를

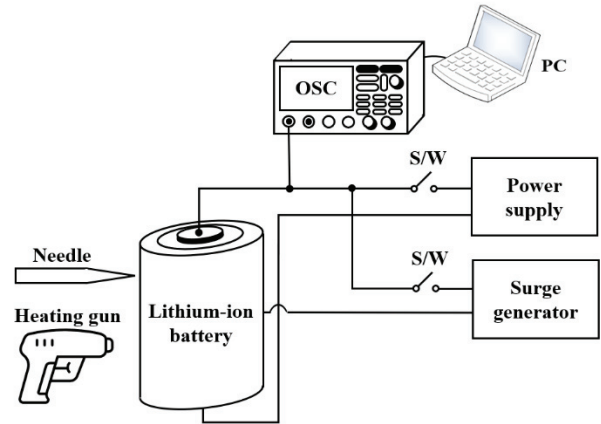


Fig. 4. Configuration of the experimental setup.

구성하였다. 실험 대상인 LIB는 정격 전압 3.9 V 및 정격 용량 4,100 mAh의 적층(stack)식 파우치형이며 충전기의 출력전압은 5 V 및 최대 전류는 500 mA로 설정하였다.

LIB의 분리막 손상은 그림 1(b)에 나타난 ESS 화재 발생 중 높은 비율을 차지하는 보관 중, 충전 후 휴지 중 및 운전 중과 그림 3에 나타난 기계적, 열적 및 전기적 요인에 대응하여 모의하였다.

LIB 외부의 기계적 충격은 곡률 반경 5 μm의 침전극을 천천히 삽입하는 침 관통(penetration)으로 실시하였으며 과충방전과 기타 열적 요인은 히팅건(heating gun)으로 국부적인 가열을 인가하였다. 추가적 방법으로 LIB 분리막의 전기적 충격에 의한 국소 손상을 만들기 위해 서지발생장치(surge generator)로 표준 뇌서지전압(1.2/50 μs)을 LIB 외함(cell can)과 양극 단자에 인가하였다. 이와 같은 기계적, 열적 및 전기적 요인에 의한 분리막 손상 실험은 LIB 단독 또는 충전상태에서 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 기계적 손상 모의

그림 4의 실험계에서 LIB를 충전 후 전기적으로 분리하여 보관 중에 제조결함이나 기계적 충격에 의한 분리막의 손상을 모의한 것으로 동일한 방법으로 삽입 위치를 변경하며 5회 반복하였다. 그림 5는 곡률 반경 5μm의 침전극을 LIB에 천천히 삽입하면서 분리막이 손상될 때 LIB 단자 전압과 방전 펄스를 나타낸 것이다. 침전극 삽입에 의해 분리막이 손상되면서 양극과 음극이 단락되는 순간에 그림 5(a)

및 (b)와 같이 최대 250 mV의 큰 방전 펄스가 관측되었다. 이는 손상된 분리막을 통해 전하가 이동하면서 발생한 것으로 수십 초 동안 방전 후 중단되었으며 전극 제거 후에는 방전 펄스가 검출되지 않았다.

5회 반복된 실험에서 침 전극 삽입 시마다 방전 펄스가 소멸될 때까지 20초 단위로 관측하였으며, LIB의 단자 전압은 그림 5(b)와 같이 충전 상태가 아니기 때문에 방전 시간이 길어짐에 따라 내부 전하가 소멸되어 초기 단자 전압 3.9 V에서 3.74 V로 감소하였다.

이와 같이 LIB가 전기적으로 분리된 상태에서 분리막이

국소적으로 손상 시 일시적으로 방전이 발생하지만, 이때의 방전 전류로 분리막의 손상을 확대시킬 수 없으므로 열폭주로 진행하지는 않을 것이다.

4.2 열적 손상 모의

그림 6(a)는 LIB가 전기적으로 분리된 상태 그리고 그림 6(b)는 충전 중 히팅건에 의해 분리막을 열적으로 손상시켰을 때 단자 전압과 방전 펄스를 나타낸 것이다. LIB가 전기적으로 분리 또는 충전 중과 관계없이 가열 시간이 경과

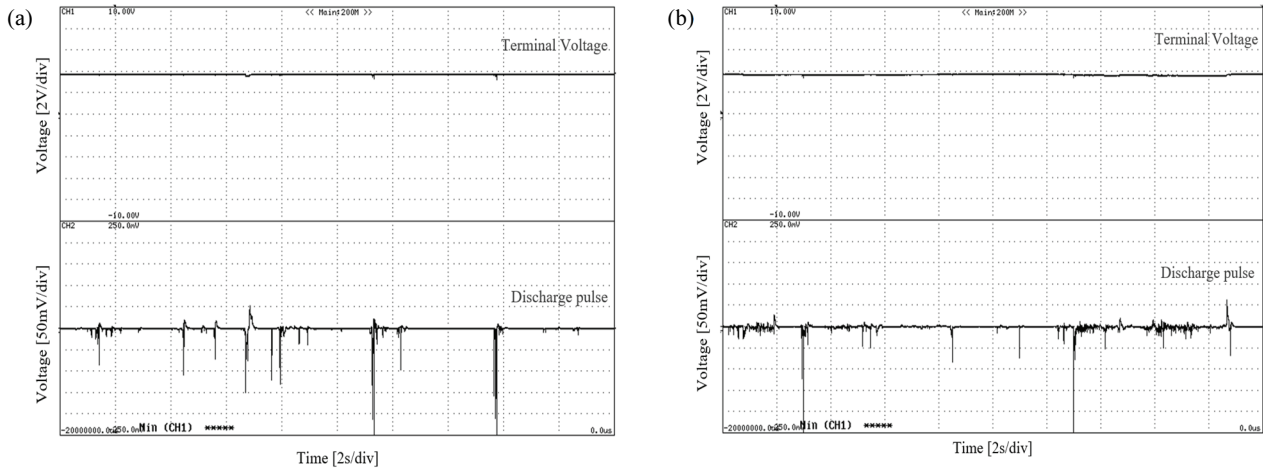


Fig. 5. Waveforms of terminal voltage and discharge pulses produced by a needle insertion under storage condition. (a) The 1st trial and (b) the 5th trial.

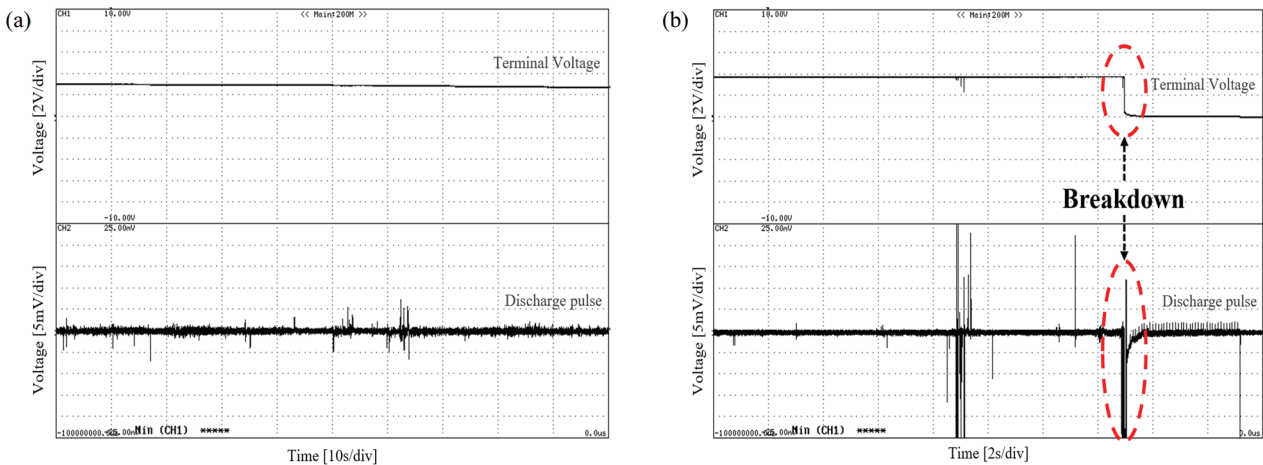


Fig. 6. Waveforms of terminal voltage and discharge pulses produced by a heating gun. (a) Under non-operation state and (b) under charging state.

함에 따라 방전 펄스의 크기와 펄스 수가 점차 증가하였다.

그림 5의 기계적으로 분리막 손상 시와는 달리 열적 손상 시에 방전 펄스의 크기는 수 mV로 매우 작게 나타났으며, 펄스 수는 크게 증가하였다. 이는 침전극에 의한 분리막 손상은 국소적 절연 파괴이지만 열적 손상은 그림 3에서 설명하는 바와 같이 고열에 의해 분리막이 넓은 면적에 걸쳐 열수축에 의한 절연파괴가 발생하기 때문이며, 그림 6(a)의 LIB가 전기적으로 분리 시에는 단자 전압이 10초당 60 mV의 비율로 빠르게 감소함을 알 수 있다. LIB가 충전 중일 때 단자 전압은 계속되는 내부 방전에도 불구하고 그림 6(b)와 같이 LIB가 완전히 손상되기 직전까지 3.9 V를 유지하고 있다.

충전 중 LIB는 그림 6(b)에 나타난 바와 같이 열적으로 완전히 파괴되기 직전에 수십 mV의 큰 방전 펄스가 나타

나고 양극이 완전 단락되면서 단자 전압도 0 V로 감소함을 알 수 있다. 이는 분리막의 자기 발열로 인한 절연내력 상실로 배터리 내부의 극판이 광범위하게 단락되어 다량의 전하가 일시에 방전되어 불꽃 방전을 동반한 가스 분출과 폭발을 일으킨 결과이다. LIB의 파괴 후 그림 6(b)의 Ch.2에 미소한 고주파 펄스가 관측되는데 이는 충전기에서 전파된 PWM 제어 신호이며 LIB의 특성과는 무관한 것이다.

4.3 서지 전압에 의한 손상 모의

LIB의 충전 중 서지(surge) 전압에 의해 내부 분리막의 국소적 손상을 유도하였다. 1.2/50 μ s, 2 kV의 서지 전압을 LIB의 cell-can과 양극(+) 단자에 분리막이 손상되어 방전 펄스가 검출될 때까지 그림 7(a)와 같이 10초 주기로 인가하였다. 반복적인 서지 전압 인가에 의해 최초로 분리막이 파괴 시 관측된 방전 펄스는 그림 7(b) 및 (c)와 같이 5 mV 이하의 작은 크기로 이는 분리막의 국소적 파괴 시 나타나는 현상이다. 본 실험에서 최초로 분리막이 손상될 때까지는 32회의 서지 전압을 인가하였으며, 그림 7(b)에서와 같이 최초 분리막 손상에서 2초 동안 수 개의 방전 펄스가 검출된 후 더 이상의 방전 펄스는 나타나지 않았다. 이후, 1회의 서지 전압 인가에 의해 그림 7(c)에서 알 수 있는 바와 같이 연속적인 방전 펄스가 관측되었다. 일정 시간 경과 후, 추가적인 서지 전압으로 LIB 내부로부터 큰 소음을 동반한 방전으로 부분적 폭발 현상이 발생하면서 LIB는 완전 소손되었다.

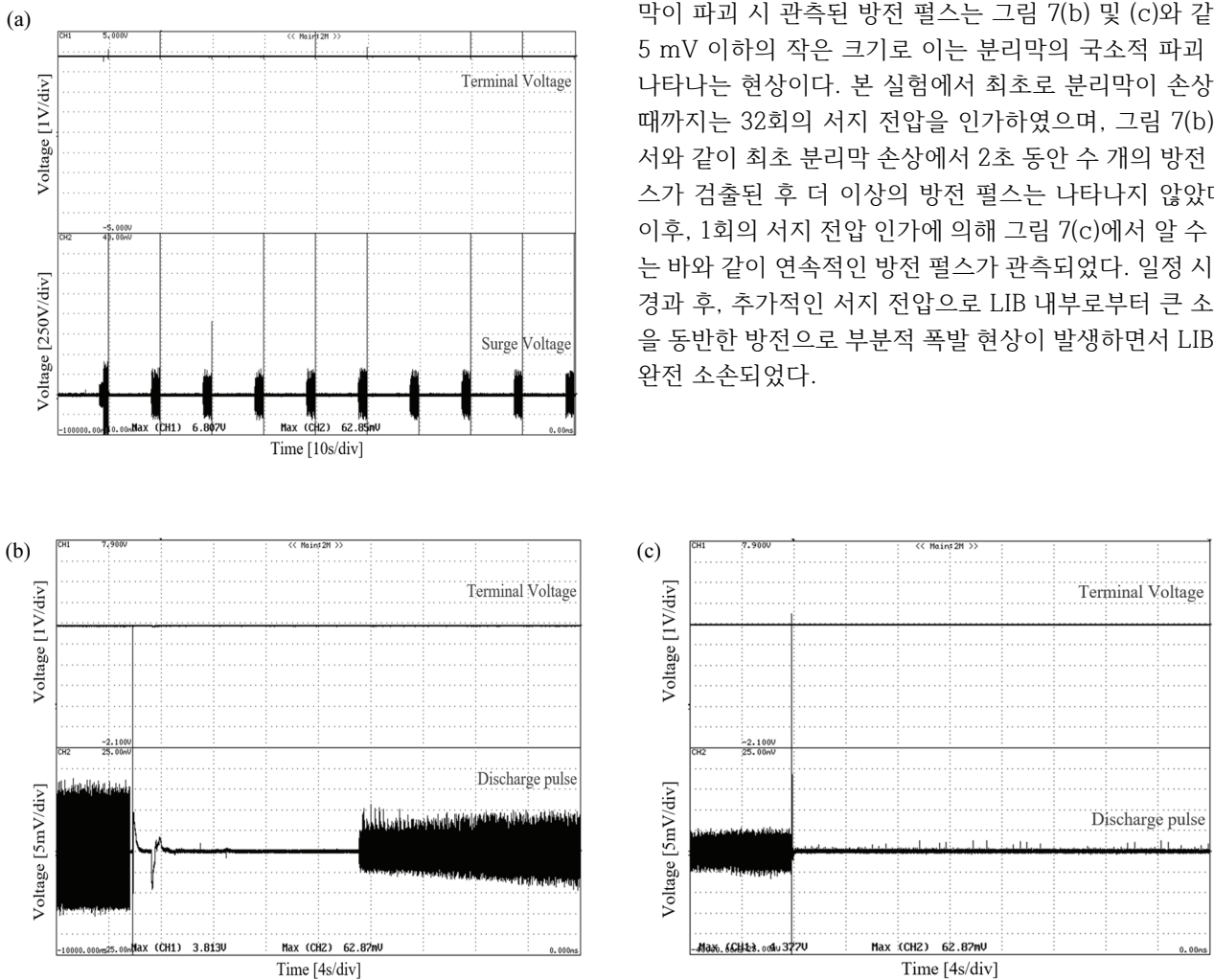


Fig. 7. Waveforms of surge voltages and discharge pulses produced by surge voltages(a) Repetitive surge voltages, (b) the 1st discharge pulses, and (c) continuous discharge pulses.

5. 결론

LIB의 분리막 손상 초기에 나타나는 현상을 전기적으로 검출하여 열폭주가 진행되기 전에 LIB를 분리하면 LIB로 인한 폭발이나 화재를 예방할 수 있으므로, 본 논문에서는 LIB를 기계적, 열적 및 전기적으로 손상을 모의하여 분리막 손상 시 나타나는 현상을 전기적으로 검출할 수 있었다.

기계적 손상은 곡률 반경 5 μm 의 침전극을 삽입하였으며 물리적으로 양극과 음극을 단락시키기 때문에, 이때 수백 mV의 방전 펄스를 검출할 수 있었다. 열적 손상은 과충방전에 의한 LIB의 온도 상승을 모의한 것으로 히팅건에 의해 외부에서 열을 가하였으며 분리막 손상 초기에 수 mV의 미소한 방전 펄스를 검출할 수 있었다. 또한, 전기적 손상은 분리막 내부에 국소적 손상을 만들기 위해 1.2 μs / 50 μs 서지 전압을 인가하였으며, 열적 손상 시와 마찬가지로 분리막 손상 초기에 수 mV의 미소한 방전 펄스를 검출할 수 있었다.

이와 같이 LIB는 운영 중 기계적, 열적 및 전기적 충격에 의해 분리막 손상 시 공통적으로 방전 펄스가 발생됨을 알 수 있었다. 외부의 기계적 충격으로 분리막이 단락되는 경우를 제외하고 열적 또는 전기적 충격으로 분리막 손상 시는 열폭주에 진입하는 데 상당 시간이 필요하므로 분리막 손상 초기에 이를 검출하여 열폭주에 진입하기 전에 LIB를 전기적으로 분리하면 LIB의 폭발이나 화재를 예방할 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Gyung-Suk Kil

<https://orcid.org/0000-0002-1672-2812>

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부(MOTIE) 및 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구입니다(No.20010965).

REFERENCES

- [1] Korea Midland Power Co., Ltd., <https://www.komipo.co.kr> (2020).
- [2] Korea Electric Vehicle Association, <https://www.keva.or.kr> (2021).
- [3] Korea Institute of Energy Reserch, <https://energium.kier.re.kr/> (2020).
- [4] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, and X. He, *Energy Storage Mater.*, **10**, 246 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>]
- [5] Q. Wang, B. Mao, S. I. Stoliarov, and J. Sun, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **73**, 95 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.03.002>]
- [6] Ministry of Trade, Industry and Energy, <http://www.motie.go.kr/> (2019).
- [7] SNE Research, <http://www.sneresearch.com/> (2021).
- [8] Korean Broadcasting System, <https://news.kbs.co.kr/> (2021).
- [9] Ministry of Land, Infrastructure and Transport, <http://www.molit.go.kr/> (2020).
- [10] M. Z. Kong, V. H. Nguyen, and H. B. Gu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 298 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.5.298>]
- [11] H. K. Lee and G. T. Kim, *Inst. Korean Electr. Electron. Eng.*, **23**, 580 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.7471/IKEEE.2019.18.3.298>]
- [12] S. H. Lee and M. K. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **18**, 298 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.7471/IKEEE.2014.18.3.298>]
- [13] J. Lamb, C. J. Orendorff, L.A.M. Steele, and S. W. Spangler, *J. Power Sources*, **283**, 517 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.081>]
- [14] J. Gao, S. Q. Shi, and H. Li, *Chin. Phys. B*, **25**, 018210 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018210>]
- [15] IEC 62133-2:2017, Secondary Cells and Batteries Containing Alkaline or Other Non-acid Electrolytes - Safety Requirements for Portable Sealed Secondary Lithium Cells, and for Batteries Made from Them, for Use in Portable Applications - Part 2: Lithium Systems (2017).