



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

리튬이온 배터리의 화재특성과  
정량적 위험성 평가



김 신 우

공 학 박 사 학 위 논 문

리튬이온 배터리의 화재특성과  
정량적 위험성 평가

지도교수 이 의 주

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2024년 2월

국립부경대학교 대학원

안 전 공 학 과

김 신 우

김신우의 공학박사 학위논문을 인준함.

2024년 2월 16일



위원장 공학박사 오창보 (인)

위원 공학박사 이창준 (인)

위원 공학박사 이치영 (인)

위원 공학박사 전준호 (인)

위원 공학박사 이의주 (인)

# 목 차

Abstract .....	vii
<b>1. 서 론</b> .....	1
1.1 연구 배경 .....	1
1.2 연구의 목적 .....	4
1.3 배경 이론 .....	8
1.3.1 리튬이온 배터리의 구성 .....	8
1.3.2 리튬이온 배터리의 화재 .....	17
1.3.3 기존 연구와 화재현상 .....	19
<b>2. 실험 연구</b> .....	27
2.1 발열량 및 연소특성과 위험성평가 .....	27
2.1.1 실험방법 및 조건 .....	28
2.1.2 연구결과 및 고찰 .....	31
2.2 복사열량 및 용량에 따른 연소특성과 위험성평가 .....	46
2.2.1 연구방법 및 조건 .....	47
2.2.1.1 콘칼로리미터 .....	47
2.2.1.2 연기밀도 .....	48
2.2.2 실험결과 및 고찰 .....	51
2.2.2.1 콘칼로리미터 .....	51

2.2.2.2 연기밀도 .....	62
2.3 가속 율 열량계 .....	66
2.3.1 실험방법 및 조건 .....	66
2.3.2 결과 및 고찰 .....	71
2.3.2.1 배터리 화재의 발열과 반응 .....	71
2.3.2.1 ARC 실험결과 및 고찰 .....	72
<b>3. 모델링 연구</b> .....	<b>86</b>
3.1 배터리 화재 열폭주 모사 .....	86
3.1.1 방법 및 조건 .....	87
3.1.2 연료 모사 .....	87
3.1.3 충전율 효과 모사 .....	89
3.1.4 반응 기구 검증 .....	90
3.2 결과 및 고찰 .....	95
<b>4. 결론</b> .....	<b>108</b>
<b>참고문헌</b> .....	<b>113</b>

## Figures

<b>Fig. 1</b> Schematic diagram of smart grid system. ....	3
<b>Fig. 2</b> Schematic diagram of the operation process of lithium-ion battery. ....	10

<b>Fig. 3</b> Example plot of lithium-ion battery's voltage from charge to discharge. .....	16
<b>Fig. 4</b> Schematics diagram of the lab-scale cone calorimeter and experimental apparatus for measuring combustion properties. ....	29
<b>Fig. 5</b> Fire modes during battery fire test. ....	33
<b>Fig. 6</b> Gas concentrations during battery fire test. ....	35
<b>Fig. 7</b> Mass loss rate during battery fire test. ....	37
<b>Fig. 8</b> Heat release rates during battery fire test. ....	39
<b>Fig. 9</b> Particle density during battery fire tests. ....	41
<b>Fig. 10</b> ARHEs and the maximum values for during battery fire test. ....	44
<b>Fig. 11</b> Schematic diagram of experiment apparatus about smoke generate and determination of optical density by a single-chamber. ....	50
<b>Fig. 12</b> Example of cone calorimetry experimental using lithium ion battery; Heat release rates of the 0% SOC and 2900 mAh during a fire. ....	54
<b>Fig. 13</b> Mole fractions of O <sub>2</sub> , CO and CO <sub>2</sub> as a function of time during a battery fire for the 0% SOC and 2900 mAh battery. ....	57
<b>Fig. 14</b> Plots of heat release per mass in cone calorimeter experiments .....	58
<b>Fig. 15</b> The average rate of heat emissions (ARHEs) and the maximum values at different state of charge during a battery fire experimental. ....	61
<b>Fig. 16</b> Smoke densities when LIBs of different SOC are on fire. ....	64
<b>Fig. 17</b> Schematics of accelerating rate calorimeter equipment. ....	68

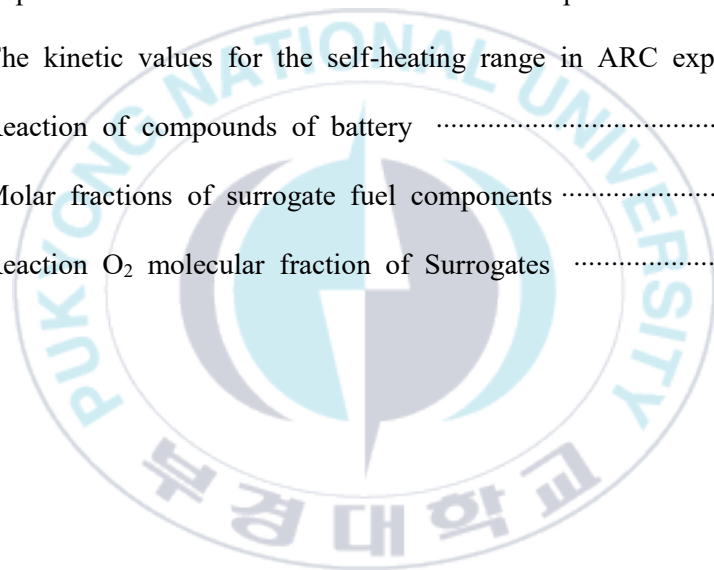
<b>Fig. 18</b> Picture of Samples (a) samples of before the experimental, (b) no-explosion case in the experimental results (c) explosion case in the experimental results. ....	70
<b>Fig. 19</b> Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 0%. ....	73
<b>Fig. 20</b> Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 50%. ....	75
<b>Fig. 21</b> Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 100%. ....	78
<b>Fig. 22</b> Plots of temperature rate verses temperature at various SOCs. ....	79
<b>Fig. 23</b> Plots of $\ln(dT/dt)$ versus $1000/T$ at capacity 2600mAh (a) SOC 50%, (b) SOC 100% ; liner line were used to estimate the value of $E_a$ and $A$ for each self-heating region. ....	83
<b>Fig. 24</b> Plots of $\ln(dT/dt)$ versus $1000/T$ at capacity 3500mAh (a) SOC 50%, (b) SOC 100% ; liner line were used to estimate the value of $E_a$ and $A$ for each self-heating region. ....	84
<b>Fig. 25</b> Comparison of auto-ignition time of hydrogen mixture composite between experimental and calculated values. ....	92
<b>Fig. 26</b> Comparison of auto-ignition time of methane mixture composite between experimental and calculated values. ....	93
<b>Fig. 27</b> Temperature and pressure of surrogate 1 according to various oxygen	

contents. Solid and hallow symbols indicate temperature and pressure, respectively. ....	96
<b>Fig. 28</b> Mole fractions of various products of surrogate 1 in O <sub>2,high</sub> condition. · .....	98
<b>Fig. 29</b> Temperature and pressure of surrogate 2 according to various oxygen contents. Solid and hallow symbols indicate temperature and pressure, respectively. ....	100
<b>Fig. 30</b> Temperature and pressure of surrogate 3 according to various oxygen contents. Solid and hallow symbols indicate temperature and pressure, respectively. ....	102
<b>Fig. 31</b> Plots of pressure versus temperature for various fuels; pressures and temperatures are maximum value in calculated time range. ....	105

## Tables

<b>Table 1</b> Energy storage system fire incident reporting history .....	7
<b>Table 2</b> Research and objectives in thesis .....	26
<b>Table 3</b> Various parameter related to the explosion; Peak to peak time of HRR, maximum mass drop and MARHE according to SOC .....	43
<b>Table 4</b> Capacities and SOC of the LIBs used in the experiments .....	47

<b>Table 5</b> Capacities and SOCs of the LIBs used in the smoke chamber experiments .....	49
<b>Table 6</b> Combustion properties obtained from battery fire tests .....	53
<b>Table 7</b> Combustion properties obtained from battery fire tests .....	53
<b>Table 8</b> CO concentrations obtained from battery fire tests .....	56
<b>Table 9</b> Batteries charge rate and capacity used in ARC experiments .....	69
<b>Table 10</b> Representative results of value about ARC experiments .....	77
<b>Table 11</b> The kinetic values for the self-heating range in ARC experiments ·	82
<b>Table 12</b> Reaction of compounds of battery .....	88
<b>Table 13</b> Molar fractions of surrogate fuel components .....	89
<b>Table 14</b> Reaction O <sub>2</sub> molecular fraction of Surrogates .....	90



# Fire characteristics and quantitative risk assessment of lithium-ion batteries

Sin Woo Kim

Department of Safety Engineering, Graduate School

Pukyong National University

## Abstract

Recently, the use of secondary lithium-ion batteries (LIBs) has significantly increased. These batteries serve to power mobile machines and store energy produced on a small scale. However, given the rapid improvements in energy density, energy per volume, lifespan, and reliability of recharging, such batteries have been increasingly employed in drones, electric vehicles, industrial wireless electric machines, and electronic communication systems. An energy storage system (ESS) is required, along with a smart grid that optimizes energy efficiency. As distributed energy storage technology is essential, LIBs are increasingly utilized due to their applicability and versatility. While LIBs offer many advantages, they exhibit safety problems, with the most serious being fire. Unlike general fires, secondary battery fires pose a high risk of transition due to the rapid explosions associated with battery material

and structure. Thermal runaway, caused by both thermal and physical factors, is the most common type of fire. Therefore, evaluating and eliminating instabilities such as fires are crucial when seeking to expand eco-friendly power sources and renewable energy.

In this study, we investigated the fire characteristics of LIBs and assessed the risk of fire based on the LIB capacity and state of charge (SOC). The effects of capacity and SOC on fire characteristics were clarified by measuring the concentrations of various gases, pressures, temperatures, and HRRs during LIB fires in cone calorimeters. Smoke yields were derived using a smoke density chamber. Additionally, this study introduced and confirmed an index of overall battery fire risk, including explosion. The characteristics of the spontaneous exothermic reaction and thermal runaway phenomenon at each temperature of an LIB battery were investigated using an accelerating rate calorimeter. The batteries used in the experiments were standard 18650 cylindrical batteries with a capacity of 2600, 3500 mAh, and they were tested at three different state-of-charge (SOC) levels: 0%, 50%, and 100%. The type of heat generated by each experimental condition was classified into four stages, and the existence and temperature rise characteristics of each stage were investigated according to the SOC. Furthermore, this study encompasses information regarding ARC experiments and employs the HWS experimental method to discern the heat generation reactions occurring at each temperature. Moreover, it delves into identifying the onset temperature and magnitude of thermal runaway

phenomena. Such research data aids in understanding the thermal runaway characteristics of batteries, thereby providing clarity on their limits and contributing to safer usage. Lastly, this study suggests the effect of charge states and the modeling method of surrogate fuels for battery thermal runaway. Three surrogate fuels were selected based on the components of the battery, and a method of increasing the oxygen concentration was adapted to model the effect that occurs when the charge states of battery fire increase. As a result, temperatures and pressures increased in all cases. This method suggests that the explosion caused by battery thermal runaway can be simulated. These results can be used to understand the characteristics of battery fires and are expected to be useful in calculating the size of fire prevention facilities required for battery use and storage.

# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구 배경

인류는 오랫동안 화석연료를 통해 에너지를 공급하여 산업, 난방, 교통수단을 위한 에너지로 사용하고 있다. 특히 산업혁명 이후 화석연료의 사용량이 급격하게 증가하고 그에 따라 이산화탄소의 생성량 또한 급격하게 증가하였다. 이산화탄소의 증가로 인해 발생하는 문제는 오래전부터 예견되었고 그에 따라 전 세계가 협력하여 기후변화와 해수면 상승을 막기 위해 1992년 리우데자네이루에서의 지구정상회의, 1997년 교토 의정서, 2021년 파리 기후협약 등을 거쳐 온난화 가스의 배출을 제한하고 연구, 관측, 교육 등을 통해 온난화 가스 배출의 감축을 위한 노력을 약속하였다. 수년 전까지 우리 일상생활에 직접적인 변화와 영향을 미치지 않았지만, 이산화탄소와 같은 온실가스의 증가로 인해 지구온난화와 기후변화가 급격하게 나타났고 그 현상이 우리 생활에 직접적으로 다가오며 최근 지구온난화와 기후변화에 대한 관심이 높아졌다. 또한, 전 지구적으로 발생하고 있는 기후변화는 인류가 직면한 큰 문제로 여겨진다. 따라서, 국제사회는 에너지 공급수단을 바꿔 화석연료의 사용을 줄이고 친환경 에너지를 사용함으로써 이산화탄소와 같은 온실가스의 생산을 줄여 지구온난화의 가속을 멈추기 위해 노력을 하고 있다.

이러한 노력으로는 친환경 에너지를 통한 발전, 오염물 배출 관리, 에너지 사용효율 증가 등이 있다. 친환경 에너지를 통한 발전으로 태양열, 태양광, 수력, 풍력, 지열, 원자력 발전 등 다양한 방법이 있고 환경에 따라 적합한 방법을 사용하고 있다. 오염물 배출의 관리로는 내연기관을 사용하는 자동차를 전기자동차(electric vehicle, EV)로 교체함으로써 비록 화석연료를 사용하더라도 화력발전소 같은 높은 효율의 연소 시스템을 사용하고 중앙 집중된 오염물 관리로 매연, 질소산화물, 이산화탄소 등의 배출을 관리하고 있다. 에너지 사용효율을 증가시키기 위해 주로 이차전지와 같은 에너지 저장시스템(energy storage system, ESS)을 이용한다. 태양열, 태양광, 수력, 풍력과 같은 친환경 발전 시스템은 에너지 생산이 지속적이지 않다는 단점이 있다. 또한, 원자력과 화력 발전 등은 한번 가동한 발전소의 에너지 생산은 연속적으로 발생하기 때문에 에너지 수요가 낮은 저녁 시간의 경우 많은 양의 에너지가 잉여 에너지로 버려지게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위해 배터리(battery)와 같은 에너지 저장시스템과 information & communications technology (ICT)를 결합하여 전력의 수요와 공급을 효율적으로 분배하는 시스템을 고안하였고 그것을 스마트그리드(smart grid system) 시스템이라고 한다. 이러한 스마트 그리드 시스템의 계약도를 Figure 1에 나타내었다. 이처럼 효율적인 에너지 사용을 위해 ESS, EV 등과 같은 곳에서 배터리가 대량으로 사용되면서 사용량이 급격하게 증가하였을 뿐만 아니라 이차전지는 우리 생활 속에 자주 사용되는 핸드폰, 랩탑, 블루투스 이어폰, 개인용 이동장치 등 많은 곳에서 사용되어 사용처가 빠르게 증가하였고 현재는 생활 곳곳에 다양한 배터리를 사용하고 있다.

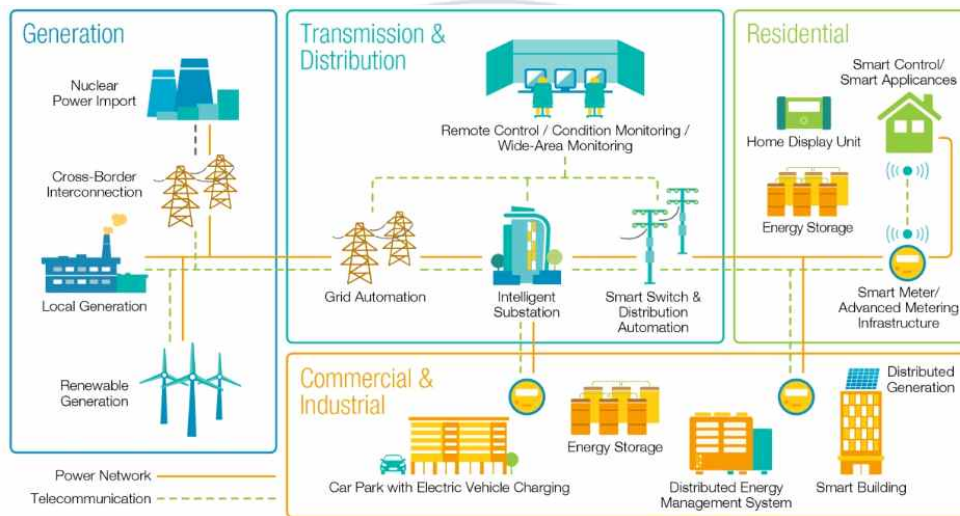


Figure 1 Schematic diagram of smart grid system.

## 1.2 연구 목적

이러한 배터리의 사용량과 사용처가 급격하게 증가하면서 배터리로 인한 화재사고가 증가하고 있다. 화재는 초기진화에 실패하면 빠르게 확산하여 큰 피해가 발생하기 때문에 초기진화와 적절한 화재방지 시스템의 구축이 중요하다. 하지만 배터리는 그 형태가 다양할 뿐만 아니라 용량과 용도에 따라 그 규모가 크게 달라진다. 배터리를 대량으로 사용하는 장치로 ESS, 항공기, EV, 개인용 이동장치 등이 있고 소량으로 사용하는 스마트폰, 이어폰, 랜턴이 있으며 ESS와 같이 설치형으로 사용하기도 하며 EV처럼 이동형으로 사용하기도 한다. 배터리 형태에 따른 분류로는 원통형의 18650, 2170, 파우치형, 각형 등이 있으며 그 형태가 다양하여 대형, 소형, 휴대용 등 사용처에 따라 적절하게 사용할 수 있다. 하지만 이러한 다양성으로 인해 화재사고 시 그 규모나 피해가 매우 다양하게 발생한다.

예를 들어 항공기에서 발생하는 배터리 화재는 곧바로 인명피해로 이어질 가능성이 높다. 항공기의 화물 등에 섞여 있는 배터리는 이상 상태를 파악하기 어려워 화재확대를 막기 위한 골든타임이 지난 후에 발견되는 경우가 많고 항공기의 협소한 공간 등으로 대피나 활주로에 착륙등 빠르고 신속한 대응이 어려워 큰 피해가 발생할 수 있다. 2010년 UPS 항공 006편의 추락 원인은 화물칸에서 시작된 리튬이온배터리(lithium-ion battery, LIB) 화재로 지목되며, 국내 2011년 아시아나항공 991기는 인천에서 출발하여 원인 불명의 화재가 발생하여 승무원이 사망한 비행기 추락사고가 있었던

데 화물칸에 있는 리튬이온배터리로 인해 발생한 사고추정 된다. 이 사고로 승무원 7명이 전원 사망하고 비행기 1대가 손실되었다. 또한, 787 드림라이너는 2013년, 2015년 등 배터리 화재로 인해 일본, 런던, 보스턴 등에서 배터리 화재사고로 인해 비행기를 운항하지 못한 일도 있다.

ESS의 경우 배터리를 대량으로 사용하여 화재 발생 시 소화가 어려워 전소되는 경우가 많다. 전소된 시설을 화재조사를 하더라도 시설 훼손이 너무 심하여 원인 미상으로 종결되는 경우가 많으며 사용자의 물적 피해가 심각하다. 국내 ESS 화재 사고의 현황을 2017년부터 2019년까지의 사례를 Table 1에 나타내었다. 사고 사례와 사용 목적 또한 발전전력 저장용, 스마트그리드 활용 등 그 범위가 다양하고 특정 제조사가 아닌 다수의 제조사에서 문제가 발생하는 것을 알 수 있다. 또한, 화재들의 피해 추정치는 평균 약 18억원으로 그 피해액이 매우 크다.

휴대용 장치에 사용하는 배터리 화재의 경우는 대표적으로 2016년 국내 갤럭시 노트7의 폭발사고가 있다. 이러한 휴대용기기의 위험성은 사용자의 신체와 가깝게 접촉하고 있는 경우 곧바로 인명피해로 이어진다는 점이며 이러한 기기들은 휴대성을 갖추기 위해 소화, 화재방지를 위한 시설, 장치를 충분히 갖추지 못한다. 국내 사고 사례에서도 2016년 충북대 내의 학생의 바지 주머니에서 핸드폰이 폭발하는 사례가 있으며, 그 외 노키아, 모토로라사 등의 핸드폰 또한 폭발하여 부상, 사망하는 등 사고 사례는 다양하다.

최근 개인용 이동장치, 전기자동차 화재 등이 미디어에 노출되면서 사용

자들의 불만과 불안함이 커지고 있다. 하지만 배터리 화재 중 미디어에 노출되지 않은 화재의 수를 고려하면 실제 사고 수는 훨씬 많을 것이다. 이러한 사고들은 배터리를 이용한 친환경 정책의 입지를 불안하게 할 뿐만 아니라 배터리는 생활 속에서 밀접하게 사용하는 만큼 화재, 폭발 시 인명, 재산피해가 발생한다. 따라서 이러한 배터리의 충전율과 용량에 따른 발열량, 연기밀도, 화재 곡선 등과 같은 화재 특징을 파악함으로써 적절한 위험성평가를 통해 안전한 배터리 사용을 위한 조건과 화재대응의 기초자료로 활용하기 위해 본 연구를 수행하였다.



Table 1 Energy storage system fire incident reporting history

No.	Date	ESS Utilization	Damage (100 million won)	Manufacturer
1	2017-08-02	Wind power generator connect	15	A
2	2018-05-02	Frequency adjust	23	B
3	2018-06-02	Wind power generator connect	88	B
4	2018-06-15	Solar power generator connect	9	C
5	2018-07-12	Solar power generator connect	4.5	C
6	2018-07-21	Wind power generator connect	30	B
7	2018-07-28	Peak control	30	B
8	2018-09-01	Solar power generator connect	3	C
9	2018-09-07	Solar power generator connect	0.6	B
10	2018-09-14	Solar power generator connect	1.2	D
11	2018-10-18	Frequency adjust	10	B
12	2018-11-12	Solar power generator connect	7	C
13	2018-11-12	Solar power generator connect	1.5	C
14	2018-11-22	Solar power generator connect	4	C
15	2018-11-22	Solar power generator connect	8	C
16	2018-12-17	Peak control	41	C
17	2018-12-22	Solar power generator connect	18	C
18	2019-01-14	Peak control	6.5	C
19	2019-01-14	Solar power generator connect	18	E
20	2019-01-15	Solar power generator connect	10.9	C
21	2019-01-21	Peak control	48	B

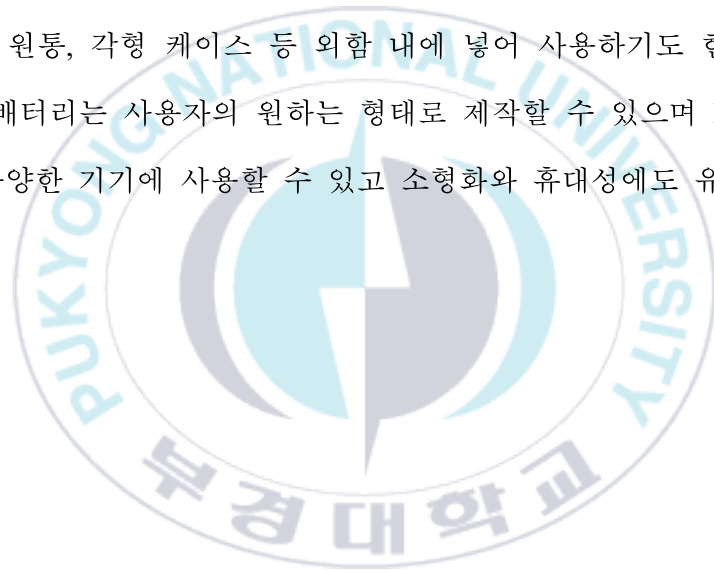
## 1.3 배경 이론

### 1.3.1 리튬이온 배터리의 구성

이차전지 중 리튬이온배터리는 양극재를 구성하는 물질에 리튬이 포함된 물질을 사용하는 경우 '리튬이온배터리'라고 명명하고 있다. 리튬이온배터리의 4대 구성물질은 양극재(cathode), 음극재(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)이 있다. 리튬이온배터리의 양극재는 배터리의 성능과 성질을 크게 좌우하는 물질로 '양극활물질'이라고도 하며 영문으로 'Cathode'라고 명명한다. 양극과 음극은 절대적이지 않고 상대적으로 나타나는데 이러한 이유는 Cathode의 정의가 '전자를 얻는 쪽', '환원하는 극'을 양극으로 정의하기 때문이다. 따라서 배터리를 사용, 방전하는 상황인지 충전하는 상황인지에 따라 배터리는 양극과 음극이 바뀌게 된다. 이러한 특징으로 리튬이온배터리는 리튬이 포함되어있는 쪽을 양극(cathode)으로 명칭하고 있다. 그 외에 배터리를 처음 사용할 경우 생성되는 solid electrolyte interphase (SEI)가 있다. 이것은 양극재와 음극재의 표면에 생성되는 얇은 막으로 생성될 때는 배터리의 용량을 감소시키지만, 이후의 사용에서 리튬의 이탈과 손상을 방지해주는 막으로 배터리의 중요한 구성요소로 손꼽힌다.

리튬이온 배터리의 작동원리의 계략도를 Figure 2에 나타내었다. 배터리는 양극활물질-전해질-분리막-전해질-음극활물질의 순서로 결합 되어있다. 충전되어있는 상태의 배터리는 음극에 리튬이온을 저장하고 있으며 음극과

양극의 전위차가 있는 상태이다. 회로가 연결되면 음극에 있는 전자가 전위차에 의해 음극에서 양극으로 움직인다. 리튬이온은 회로를 따라 이동하지 못하고 분리막을 통과해 양극으로 이동한다. 전류는 전자의 반대 방향으로 움직여 양극에서 음극으로 전류가 흐르게 된다. 이러한 구성을 가진 배터리는 기본적으로 얇은 두께로 조립되어 외장의 형태나 크기, 용도, 용량에 따라 겹치거나 말아서 포장되면서 배터리의 형태가 결정된다. 리튬이온 배터리 팩의 외장마감을 파우치로 마감하여 파우치형 배터리로 사용하기도 하며 원통, 각형 케이스 등 외함 내에 넣어 사용하기도 한다. 이러한 리튬이온 배터리는 사용자의 원하는 형태로 제작할 수 있으며 EV, 핸드폰, 랜턴 등 다양한 기기에 사용할 수 있고 소형화와 휴대성에도 유리하다.



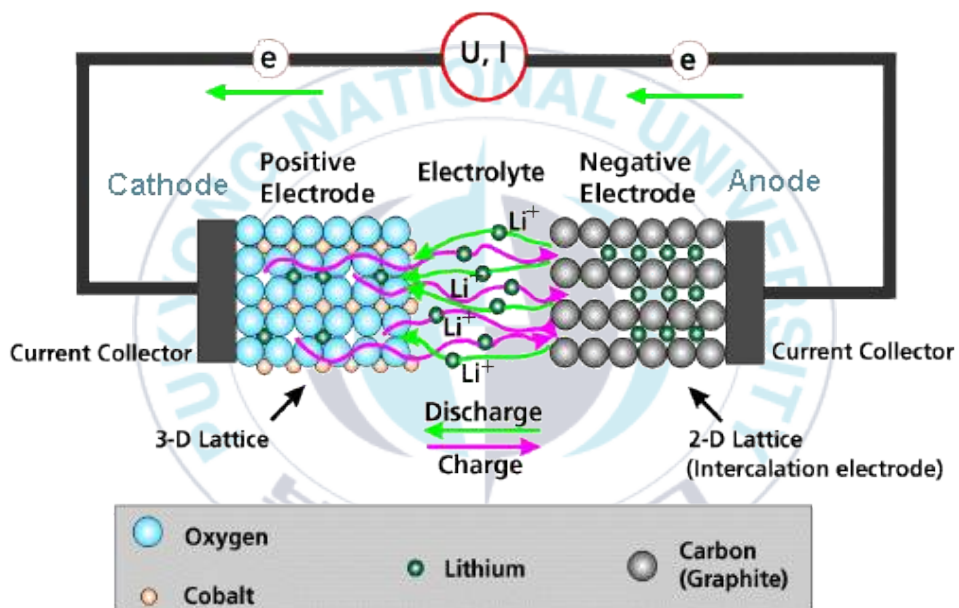


Figure 2 Schematic diagram of the operation process of lithium-ion battery.

양극재는 리튬과 함께 사용하는 물질의 종류에 따라 성질이 크게 변하고 리튬 외에 Co, Mn, Al, Fe 등이 산소와 함께 사용하며 배터리의 경제성, 안정성, 에너지밀도 등이 크게 변한다. 예를 들어 리튬-코발트 배터리 (Lithium-Cobalt-Oxygen, LCO)는 리튬산화코발트를 양극재로 사용한다. LCO의 코발트는 배터리의 안정성을 높여주기 때문에 높은 안정성을 가지고 있지만, 원재료인 코발트의 높은 가격으로 인해 생산단가가 높다는 단점이 있다. Nickel-Cobalt-Manganese (NCM), Nickel-Cobalt-Aluminum (NCA) 배터리는 ‘삼원계 배터리’라고도 하며 양극재에 리튬과 함께 Ni, Co, Mn 또는 Ni, Co, Al 등을 사용한 리튬이온 배터리다. NCM 배터리는 LCO 배터리의 생산단가를 낮추고 Ni, Co, Mn 등의 혼합비율에 따라 안정성과 용량 등이 변하는 특징이 있다<sup>(1,2)</sup>. 이러한 비율들의 예시로 NCM622는 Ni 60%, Co 20%, Mn 20%로 혼합한 것을 의미한다. 삼원계 배터리의 특징으로는 Ni의 비율이 높아지면 배터리의 용량이 커지지만 열 안정성이 낮아지는데 Ni의 비율을 높인 NCM811,  $9\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  등은 하이-니켈이라고 명명하기도 한다<sup>(3)</sup>. Co, Mn는 배터리의 안정성을 증가시키며 Al의 경우 전기전도도가 높아 배터리의 출력을 증가시킨다. 또한, Lithium-iron-phosphate (LFP) 배터리는 리튬과 P (Phosphorus), Fe (Ferrum)를 함께 양극재로 사용한 배터리로 저렴한 인산철을 사용하고 화재 안정성이 높다는 장점이 있지만 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다. 이렇게 안정한 이유는 인이 산소와의 결합력이 크기 때문인데 배터리에 고온이 가해지는 등 이상이 발생하더라도 산소와 인의 결합력이 매우 강하기 때문에 산소를 잘 방출하지 않고 열폭주로 이어지지 않는

다는 안정성으로 나타난다.

양극재에 리튬을 사용하는 이유는 리튬의 이온화경향도 때문인데 금속의 이온화경향도 중 리튬의 이온경향도가 가장 높다. 이온화경향도는 금속이 이온화되려는 경향을 나타낸 순서이고 이것의 순서는 표준환원전위와 같다. 표준환원전위는 수소 이온이 전자를 얻어 수소기체가 될 때 필요한 에너지를 0 V라고 지정한 값이고 여기에 다른 금속이 연결되었을 때 양의 값이 나타나면 그 금속이 전자를 얻으려는 성질이 큰 것이고, 음의 값이 나타나면 수소보다 전자를 얻으려는 성질이 작은 것이다. 배터리에 사용된 두 금속의 표준환원전위의 차를 통해 배터리의 이론전압을 구할 수 있다. 리튬의 전위는 약 -3.0 V로 가장 낮은 환원전위를 가지고 있고 금속 중 가장 전자를 잃기 쉬운 성질을 가지고 있기 때문에 이차전지에서 리튬을 많이 사용한다.

리튬이온 배터리의 음극재는 일반적으로 흑연을 사용한다. 흑연은 천연 흑연과 인공흑연을 사용하며 흑연은 많은 리튬을 저장할 수 있으며, 수명이 길고 구조적으로 안정할 뿐만 아니라 전자와의 반응성도 낮고 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 흑연과 유사한 성질을 가진 실리콘(Silicone, Si)이 최근 음극재로 주목받고 있기도 하다. 실리콘을 사용할 경우 충전속도를 높이고 흑연은 탄소 원자 6개당 리튬이온 1개를 저장할 수 있지만, Si는 리튬이온과 결합해 원자 5개로 22개의 리튬 원자를 저장할 수 있는 장점이 있다. 하지만 충, 방전이 반복될 경우 부피가 쉽게 팽창되는 단점이 발생하여 그래핀과 Si를 결합하여 음극재로 사용하는 등 다양한 연구가 진행 중

이다<sup>(4,5)</sup>.

전해질은 일반적으로 리튬-염, 유기용매, 첨가제로 구성되어 있다. 리튬-염은 리튬이온이 이동할 수 있는 통로의 역할을 하고 용매에 쉽게 용해되어 이온들이 이동하기 용이해야 한다<sup>(6,7)</sup>. 일반적으로 사용하는 리튬염은 대표적으로 LiPF<sub>6</sub> 가 있다. LiPF<sub>6</sub>에 포함된 F (Fluorine)는 화재 시 발생하는 수소와 결합하여 HF(Hydrogen Fluoride)로 결합하게 된다<sup>(8)</sup>. HF는 독성가스로 화재진압 시 유의할 요소로 지목되지만, LiPF<sub>6</sub>의 P, F의 대체물질을 찾는 것이 어렵다. 유기용매는 점도, 유전율, 용매의 용융, 기화점, 화학 반응성 등을 고려하여 사용한다. 일반적으로 Ethylene Carbonate (EC) , Propylene Carbonate (PC), Ethyl Acetate (EA) 등과 같은 고리형 구조의 유기용매와 Dimethyl Carbonate (DMC), Diethyl Carbonate (DEC), Ethyl Methyl Carbonate (EMC)와 같은 사슬형 구조의 유기용매를 섞어서 사용하게 된다. 첨가제는 특정한 목적을 위해 소량 첨가하는 물질로 양극이나 음극의 표면을 보호하거나 수명향상, 발열감소, 저항감소등 배터리의 사용하는 목적에 따라 첨가물의 종류와 양이 변하는 것으로 알려져 있다. 하지만 이러한 전해액의 비율, 첨가물 등이 핵심 기술로 알려져 정확한 조성을 알 수 없다. 이러한 전해질은 배터리 화재에서 주요 발열량을 내는 물질로 알려져 있을 뿐만 아니라 배터리의 발열에 의해 기화될 경우 배터리팩을 팽창시켜 손상될 위험이 있기 때문에 이러한 물질들을 배터리의 전해질로 사용할 경우 끓는점, 인화점 등을 고려하여 선정해야한다<sup>(9-11)</sup>.

배터리의 분리막은 배터리의 양극과 음극을 만나지 않게 나눠주는 절연

소재의 얇은 막이다. 분리막은 다공성 폴리머로 기공을 통해 리튬이온이 이동하게 된다. 분리막이 손상될 경우 내부에서 단락이 발생하여 고온이 발생하고 이것은 화재로 이어지는 경우가 많다. 따라서 분리막의 안정성은 배터리의 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 폴리머 소재의 분리막은 배터리의 작동 등에서 발생하는 열에 노출되며 화재 안정성에 큰 인자로 작용하기 때문에 녹는점, 안정성이 매우 중요하다. 상업적으로 사용되고 있는 분리막의 소재는 Polyethylene (PE), PolyPropylene (PP)이 있으며 녹는점은 PE 약 130 °C, PP 160 °C로 나타난다<sup>(11)</sup>. 이러한 분리막은 단일소재로 사용되기 보다는 두 소재를 혼합하여 사용하는데 PE-PP 또는 PE-PP-PE로 구성된다. 이러한 이유는 고온에 노출 시 분리막의 PE가 먼저 녹아내리면서 PP의 기공을 막게 되고 리튬이온의 이동을 막고 전자의 이동을 차단시켜 섯다운을 유도한다. 세라믹 등을 사용하여 분리막을 강화하기도 하는데 이런 경우 녹는점은 약 200 °C 까지 올라가기도 한다<sup>(11)</sup>.

배터리의 안전한 사용을 위해서는 배터리가 적절한 온도에서 작동하기 위해 냉각, 보온을 해주는 온도 조절 시스템과 적절한 작동범위를 설정하는 Battery management system (BMS) 또한 필요하다. 배터리는 일반적으로 상온, 상압 상태에서 높은 효율을 보이며 온도가 증가할 경우 배터리의 내부저항이 올라가 전력효율이 감소한다<sup>(12)</sup>. 또한 배터리의 작동온도가 너무 낮을 경우 내부의 화학반응이 느려져 생성할 수 있는 전력량이 줄어든다. 따라서 배터리를 적절한 온도에서 작동시키기 위해 온도관리 시스템이 필요하며 이러한 장치의 예시로 전기자동차에 적용된 히트펌프시스템이 있다. 배터리가 적절한 작동 전압을 갖게 하기위해 BMS가 설정된 회로를 부

착하여 사용한다. 리튬이온 배터리는 만충, 방전상태와 같은 배터리의 충전 상태를 확인하기 위해 전압을 지표로 사용한다. 배터리의 충, 방전 전압 곡선 그래프를 Figure 3에 나타내었다. 배터리는 충전상태에서는 표준전압보다 전압이 높지만 사용함에 따라 전압이 감소하고 이후 급격하게 전압이 감소하게 된다. 리튬이온 배터리는 전압이 0V가 되는 완전방전 될 경우 재사용이 불가능하거나 수명이 급격하게 감소한다. 따라서 전압을 기반으로 BMS에 설정된 사용 전압 범위 내에서 작동하게 설정되어 충, 방전을 반복하여 사용한다. BMS를 통해 설정된 배터리의 100% 충전상태를 만충전압, 0%를 종지전압이라고 하며 충전상태를 state of charge (SOC)라고 한다. 배터리를 과도하게 사용할 경우 수명, 용량이 줄어드는 이유는 배터리의 구조에서 발생하는 이유인데 양극재는 층상, 스피넬 (Spinel), 올리빈 (Olivine) 구조의 형태가 있다<sup>(13,14)</sup>. 양극재에 리튬과 함께 사용되는 Co, Mn, Al, Fe 와 같은 전이금속들은 산소와 함께 리튬을 저장하는 공간을 만든다. 공간의 형태는 층상, 스피넬, 올리빈 형태가 있으며 스피넬과 올리빈은 광물의 이름이고 각 광물의 결정형태의 이름을 따서 명명되었다. 배터리를 과도하게 사용하여 리튬이온이 결정구조에서 너무 많이 빠져나가게 되면 양극재 결정 구조가 무너지면서 리튬이 저장되던 공간이 파괴되고 더 이상 배터리를 사용할 수 없게 된다. 이러한 이유로 양극재의 소재에 따라 결정 구조와 저장용량, 안정성, 전압 등이 달라진다. 양극재 결정 구조에서 리튬이 빠져나가는 용이성과 구조의 안정성에 따라 배터리의 전압과 실용량이 달라지기도 한다. 따라서 BMS를 설정할 때에는 이러한 양극재의 특징들을 고려하여 설정해야 한다.

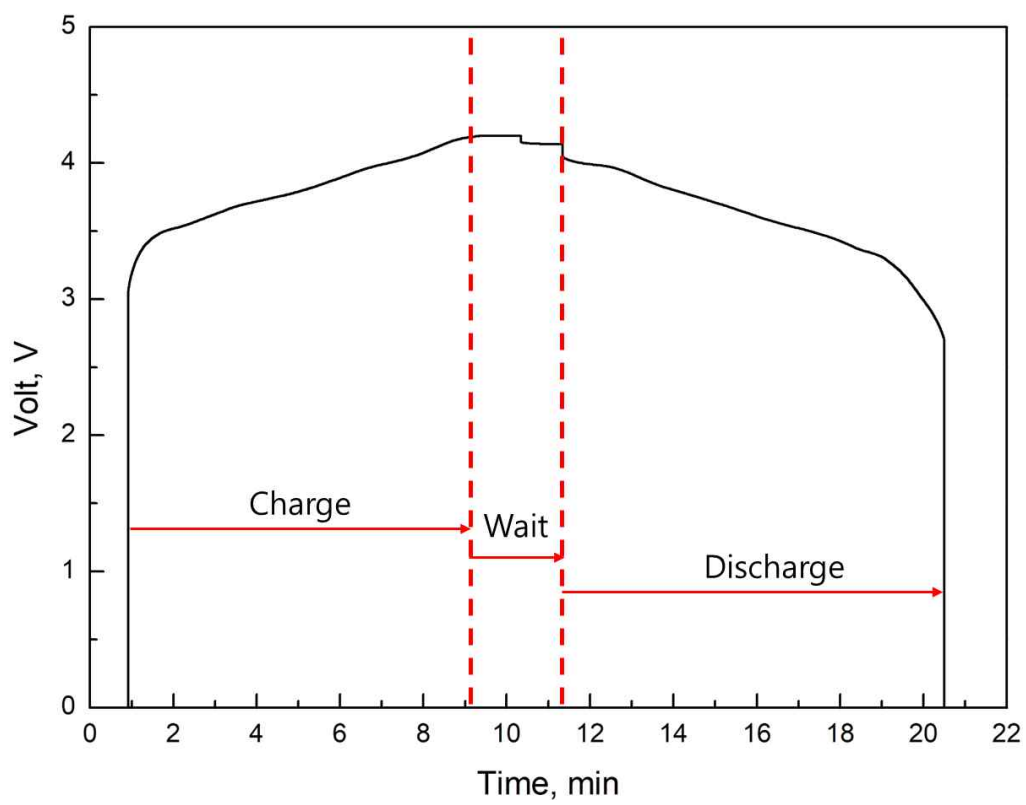


Figure 3 Example plot of lithium ion battery's voltage from charge to discharge.

### 1.3.2 리튬이온 배터리 화재

리튬이온 배터리화재는 일반화재와는 다른 특징을 보여준다. 일반화재의 경우 화재형태는 성장기, 최성기, 감쇠기 등으로 나타난다<sup>(15)</sup>. 일반적인 화재의 경우 초기 화재가 성장기에 급격하게 성장하여 최성기에서 꾸준히 발열량을 유지하고 발열량이 서서히 감소하는 부분을 감쇠기라고 한다. 하지만 배터리 화재의 경우 이러한 화재와는 매우 다른 특징을 보여주는데 배터리 내부에 산소를 포함하고 있으며 화재 시 내부의 산소가 분출된다는 특징과 함께 폭발하는 등 격렬한 반응을 포함하고 있다. 또한, 리튬이온 배터리 화재의 경우 ‘열폭주’라는 특징을 가지고 있다<sup>(16)</sup>. 열폭주 현상은 아레니우스식을 기반으로 내부에서 발생한 열로 인해 스스로 반응속도가 빨라져 지수함수의 형태로 나타나는 자발적인 발열 현상이다. 이러한 열폭주가 발생하는 원인은 배터리 내부에서 생성되는 열이 배출하는 열보다 클 경우 나타나며 배터리의 형태, 소재에 따라 그 크기와 생성경계가 달라진다.

열폭주가 발생한 배터리는 내부의 분리막이 손상되면서 전류는 더 이상 흐르지 않게 되며 열폭주의 열로 인해 대부분 전소한다. 배터리의 열폭주를 막기 위해서는 냉각을 통해 배터리의 반응속도를 낮추는게 중요하다. 배터리 화재를 이산화탄소, 분말 등을 이용한 질식소화는 내부에서 지속적으로 발생, 분출하는 고온의 가연물에 의해 재발화되는 경우가 많다. 화재가 발생한 배터리는 외함 중 가장 약한 부위가 파손되고 그 부위를 통해 내부에서부터 고온의 가연물들이 분출된다. 이러한 형태는 제트 화염으로 나타나며 제트형태로 분출되는 가연물의 운동량에 의해 이산화탄소, 소화

분말 등 소화약제가 배터리 내부로 침투하기 어렵다. 이러한 이유로 작은 틈으로 침투하기 쉬운 액체이면서 냉각할 수 있는 물을 이용한다. 특히 지속적으로 배터리 내부로 물을 밀어 넣기 위해 배터리를 수조에 침수 시키는 형태로 소화, 냉각하는 것이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다.

이러한 열폭주가 발생하는 이유는 다양한데 배터리 내부 이물질 혼입, 접촉불량과 같은 생산과정에서 발생하는 불량품을 제외하면 과열, 과충전, 과전류, 외함의 파괴, 덴드라이트(dendrite) 등 다양한 원인이 있다. 과열은 외부의 화재 등으로 인해 배터리가 가열되어 내부에서 분리막이 손상, 전해질의 기화, 양극재의 산소방출 등으로 인해 열이 발생하여 화재로 이어진다. 과충전과 과전류는 충, 방전 시 BMS의 오류, 파손, 부재 등으로 인해 배터리의 열폭주가 발생한다. 외함의 파괴는 외력에 의해 배터리의 외함이 파괴되어 내부 분리막이 파손되면서 내부에서 발생하는 단락으로 인해 열이 발생하고 열폭주로 이어지며, 덴드라이트는 배터리의 충, 방전이 지속되면서 배터리 내부에서 석출과 해리가 반복되며 나뭇가지 형태로 양극재가 날카로운 형태로 뻗어 나오는데 이러한 형태를 덴드라이트라고 하며 덴드라이트가 성장하여 분리막을 찢으면서 내부단락을 발생시킨다. 이처럼 다양한 형태의 화재원인이 있지만 앞서 말한 바와 같이 초기에 진압하지 못한 배터리 화재는 소화가 어려워 대부분 전소하는 경우가 많고 전소한 배터리는 화재원인을 파악하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 소방설계의 기초자료로 활용하기 위해 일반화재와는 비교되는 배터리 화재의 특징과 열폭주의 거동을 파악하여 배터리의 안전한 사용과 소방설계에 기여하고자 수행하였다.

### 1.3.3 기존연구와 화재현상

이러한 배터리의 안전을 확인하고 연구하기 위해 여러 가지 방법이 있는데 배터리의 안정성을 평가하기 위한 국제 시험과 연구의 목적으로 배터리의 물성과 특성을 실험이 있다. 국제 시험방법으로는 UL1642, SAE J2464, FreedomCAR 남용 시험방법, UN Manual of Tests and Criteria, UN R100, GB/T 31485 등이 있다. 실험으로는 콘칼로리미터(cone calorimeter), 가속 열량계 (accelerating rate calorimeter, ARC), 관통실험, 과충전, 수치해석을 이용한 방법 등이 있다. 이러한 연구는 크게 기계적 남용(mechanical abuse), 전기적 남용(electrical abuse), 열적 남용(thermal abuse)으로 구분된다<sup>(17-20)</sup>.

국제 시험 방법 중 UL 1642는 배터리의 개발과 유통의 초창기 만들어진 시험방법으로 1985년 초판이 발행되었다. 이후 조금씩 개정되었지만 UL 1642는 이차전지 뿐만아니라 일차전지를 포함하고 있으며 화재 노출, 불꽃, 관통, 폭발, 가열, 저압, 파괴, 충격, 습도, 전기충격, 진동, 낙하 등 넓은 범위의 시험항목을 포함하고 있으며 이후의 만들어지는 실험방법들의 기초가 되었다. SAE J2464는 1999년 제안되었지만, 당시의 에너지저장장치와 현재의 에너지저장장치에는 변화가 있고 좀 더 적절한 평가를 위해 2010년 개정되어 배터리의 안전과 성능비교 평가를 일부 수정하였으며 배터리를 저온 같은 가혹조건에서의 반응을 평가한다. FreedomCAR의 시험방법은 미국 Sandia National Laboratories (SNL) 과 미국 에너지부의 FreedomCAR와

United States Advanced Battery Consortium (USABC) 의 협력으로 만들어진 시험방법으로 배터리를 남용, 오용하였을 경우 배터리의 내부와 외부에서 발생하는 정보를 얻는 것을 목적으로 한다. 남용조건은 실제 상황을 시뮬레이션 한 것이며, 하이브리드자동차, 전기자동차, ESS를 포함하고 있다. 또한 커패시터와 같은 다른 에너지 저장기술에 대한 지침을 포함하고 있다. FreedomCAR의 시험방법은 society of automotive engineers (SAE) 에서 만든 시험방법을 개선한 것으로 알려져 있다. UN에서 지정한 배터리 안전에 관한 시험방법도 있는데, 이것은 위험한 물건들의 운송, 운반에 기본이 되는 시험방법으로 해당 문서에는 배터리를 제외한 다양한 제품들의 시험방법을 포함하고 있으며 UN Manual of Tests and Criteria 38.3항에 배터리 시험방법이 명시되어있다. 또한, 여기에는 배터리를 가스, 산화성 고체 등과 같이 폭발할 수 있는 위험물로 지정한 것을 확인할 수 있다.

대표적인 기계적 남용의 대표적인 실험으로는 못 관통(nail penetration) 실험이 있다<sup>(21)</sup>. 배터리에 못을 관통시킴으로 외함, 양극재, 분리막, 음극재를 파괴하여 발생하는 가스와 발열 등을 확인하는 실험으로 나타난다. 못이 셀을 통과하면서 생겨나는 전류의 경로로 인해 내부에서 단락이 발생한다. 단락에서 발생하는 줄열은 주위로 퍼져나가 배터리 구성요소들의 반응을 유발하고 전해액과 전극은 안전밸브와 관통 부위로부터 제트 화염을 분출한다. Mao 등은 배터리에 위치에 따라 관통시켜 나타나는 열폭주를 관찰하였다. 충전율, 관통위치, 깊이, 속도를 변수로 두어 사용하였으며 배터리 중앙을 관통할 때 가장 열폭주가 빠르게 일어났고 열폭주는 233 °C에서 발생하였다<sup>(22)</sup>. Hatchard 등은 ‘스마트 네일’을 개발하여 못이 관통하는 지

점에서 발생하는 온도와 전압등을 측정하였다. 해당 못을 통해 화학물질 개발등에 기여하고자 하였으며 18650 배터리 관통실험을 통해 ‘스마트 네일’의 성능을 검증하여 얇은 관통에서 배터리 외함의 온도와 유가장 유사한 측정값이 나타났다<sup>(23)</sup>. KIM 등은 세라믹으로 코팅된 분리막을 사용하여 못 관통시험을 진행하였다. 못 관통시험의 3가지 모드를 제시하였고 충전을 100%에서 열폭주가 발생하였으나 50, 0%에서는 화재나 폭발등이 발생하지 않았다. Kim 연구에서는 배터리를 직접 제작하여 사용하였으며 배터리의 제작방법이 자세히 기술되어 있다<sup>(24)</sup>.

전기적 남용으로는 전압, 전류, 충전을 변수로 배터리의 손상을 발생시키며 덴드라이트의 생성에 관한 실험을 포함한다. Ohsaki 등은 LCO 배터리의 과충전을 통해 발생하는 열폭주에 관한 연구를 진행하였다. 배터리에 사용된 소재는 양극재로 LCO, 음극재는 흑연, 전해질로 EC-EMC의 혼합물을 사용하였다. 양극재와 음극재 각각에서 발생하는 가스를 포집하여 CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 발생하는 것을 확인하였으며 X-ray diffraction (XRD) 분석과 함께 과충전으로 인해 발생하는 구조의 변화를 나타내었다<sup>(25)</sup>. Jiana Ye 등은 충전방식과 충전속도에 따라 나타나는 과충전의 위험을 연구하였다. ARC 실험을 통해 발열반응을 확인하였으며 과충전으로 인해 매우 낮은 온도에서부터 발열반응이 발생하였다. 사용한 배터리는 각형 배터리를 사용하였으며 충전방식에 따라 폭발위험이 다르게 나타났다. 또한, 열폭주를 방지하기 위해 전압의 변곡점을 경계로 2분 내에 냉각이 필요하다는 결과를 나타냈다.

열적 남용의 대표적인 실험으로 콘칼로리미터 실험이 있다. 배터리의 화재 안전을 연구하기 위한 실험의 방법으로 가장 대표적인 실험으로 발열량을 측정한다. 발열량측정은 화재에서 가장 기본적인 물성치로 소방시설의 규모, 방식을 선정할 때 고려하는 기초적이며 중요한 물성치이다. 콘칼로리미터 실험 외에도 발열량측정은 산소소모법을 널리 이용한다. 실험장치는 여러 가지가 있지만, 가연물이 산소소모량에 따라 발열량을 일정하게 낸다는 같은 원리를 이용한다. 규격실험 방법으로는 ISO 5660, ASTM E 1354, BS476 등이 있다. 배터리 화재는 일반가연물과는 다르게 배터리의 충전율, 용량, 형태, 재료에 따라 그 크기가 다르게 나타나며 내부에서 발생하는 산소와 폭발 등 화재 경향성이 다르게 나타나 그 특성을 파악하기 어렵다<sup>(26-28)</sup>. Park은 콘칼로리미터를 이용해 리튬이온 배터리의 발열량과 발생하는 가스를 측정하였다. 발열량은 산소소모법을 이용하여 충전에 따른 발열량을 측정하였다. 3500mAh 18650 배터리를 사용하여 콘히터의 조사 열량은 30kW를 사용하였으며 KS F 5660-1의 실험방법을 사용하였다. 하지만 1개 배터리셀을 사용하였으며 질량감소당 발열량을 함께 측정하였으나 폭발등으로 인해 충격력이 로드셀에 가해지는 문제 등이 있었다. 최대 열방출률은 4.26 kW, 총 열방출률은 117.35kJ이 나타났으며 일산화탄소 보정의 효과가 크게 나타나지 않는 것으로 확인하였다<sup>(29)</sup>. Chen et al은 산소소모법을 이용한 발열량측정과 함께 폭발압력을 측정하였으며 셀의 개수를 1, 4, 9, 16, 25개의 배터리 묶어 실험하였다. 사용한 배터리는 LCO 배터리로 18650의 원통형 모델을 사용하였다. 변수로는 충전율, 배터리의 개수, 가열 부위를 사용하였으며 가열 부위는 배터리를 수평, 수직 형태로 설치하여 가열

부위에 변화를 주었다. 100% SOC 1개 셀에서 압력은 100.8 kPa과 64.3 kPa 이 발생하였으며 25개 묶음 실험에서는 101 kPa과 60.4 kPa로 나타났다. 해당 연구에서의 결과는 폭발시간이 늦게 발생할수록 폭발압력이 증가하는 것으로 나타났다<sup>(30)</sup>. 배터리의 위험도를 평가하기 위해서 산소소모법을 이용한 발열량측정이 상대적으로 높은 정확도를 나타내지만, 배터리 자체에서 발생하는 고열로 인해 화재가 전파되는 위험 또한 발생한다. 하지만 산소소모법을 이용한 발열량측정법은 배터리 자체의 온도를 측정하지 않기 때문에 전도로 발생하는 위험을 평가하지 못한다. 따라서 이러한 점을 보완해주기 위해 Liu 등은 copper slug battery calorimetry (CSBC)를 제시하였다. CSBC는 원통형 구리 중심에서 배터리를 폭발시켜 발생하는 열을 구리의 열용량과 열전달률을 이용해 발열량을 평가하는 방법이다. 배터리는 ESS, 전기자동차 등 대용량으로 사용될 경우 주변 배터리가 많다는 점에서 CSBC를 이용한 화재평가는 유용하며 화재 현상이 충전율에 따라 폭발의 여부, 배터리의 온도, 열폭주의 유무 등이 변한다는 점에서 다양한 방법의 위험성평가가 필요하다<sup>(19)</sup>.

현재까지 배터리 화재에서 발생하는 일반적인 현상에 관해서는 열폭주에 관한 연구로 Semenov의 열폭주 그래프를 통해 열폭주의 정의와 발생원인을 설명하고 있다<sup>(16)</sup>. 배터리의 고온에 의한 반응은 SEI의 붕괴, 음극과 전해질의 반응, 양극의 산소 분리, 산소와 전해질 반응, 분리막 손상, 내부 단락, 등이 있다. 열에 의해 발생하는 반응들로 SEI 층의 파괴로 69 °C부터 SEI층의 분해가 시작되어 SEI층의  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$  가  $\text{LiCO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  등으로 분해된다<sup>(31)</sup>. 음극재에서 리튬이 방출되고 높아진 리튬 농도로 인해 활성화

에너지가 감소하고 반응열은 증가한다. 이러한 반응은 전해질의 종류에 따라서 다르게 나타날 수 있지만 가장 먼저 발열반응이 나타나는 것은 SEI층의 붕괴로 인해 발생한다. 방출된 리튬이온은 대부분의 전해질과 반응하여  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$  등으로 반응하여 가연성 기체를 생성한다. 이후 온도가 상승하여 분리막을 손상시킨다. 분리막은 PE의 경우 135 °C, PP의 경우 166 °C에서 녹는다<sup>(11)</sup>. 일부 세라믹 코팅된 분리막의 경우 200 °C까지 구조적 안정성을 띄기도 하지만 온도가 더 높아질 경우 분리막이 수축하여 음극과 양극이 접촉하여 내부단락이 발생한다<sup>(11)</sup>. 내부단락은 열폭주의 중요한 유도 요인이며 열폭주시 방출되는 전기에너지는 배터리에 저장된 전기 에너지에 비례하게 나타난다. 양극에서 방출된 산소는 음극과 반응하여 274 °C에서 많은 열을 발생시킨다<sup>(32,33)</sup>.

양극은 온도가 상승하면 분해되어 산소를 방출하기 시작하고 LCO의 경우 150 °C<sup>(33)</sup>, NCM의 경우 220 °C, LFP의 경우 300 °C에서 산소가 방출되는 것으로 알려져 있다<sup>(34)</sup>. 양극재의 열 반응성은  $LCO > NCA > NCM > LMO > LFP$  순으로 나타난다<sup>(2,34-39)</sup>. LCO 배터리의 경우 220 ~ 250 °C 범위에서 발열반응이 나타났으며 230 °C에서 산소방출이 발생한다. NCA의 경우 160 °C부터 발열반응을 시작하여 200 °C에서 산소방출이 발생하였다. NCM의 경우 혼합비율에 따라 다르게 나타나는데 175 °C ~ 199 °C로 혼합비율에 따라 발열 시작온도가 변한다. NCM 배터리의 양극재는 층상 구조에서 고온에 의해 스피넬 구조로 바뀌게 되고 이때 니켈과 함께 산소가 방출된다.  $Ni^{4+}$ 와 같은 양이온 수가 양극재의 열안정성을 떨어뜨리는 가장 중요한 요소로 작용할 뿐만 아니라  $Ni^{4+}$ 가  $Ni^{2+}$ 로 환원되면서 양극에서 산소

가 추가로 방출된다. LMO 배터리의 경우 225 ~ 400 °C에서 발열반응이 발생하며 150 ~ 300 °C에서 발열한다는 연구도 있다<sup>(40)</sup>. 특히 LMO 배터리의 경우 3개의 발열피크가 나타나는 특징이 있으며 발열 시작온도는 89 °C 정도로 알려져 있다. LFP 배터리의 경우 산소를 거의 방출하지 않기 때문에 가장 안정하다고 알려져 있다. LFP 배터리는 190 °C ~ 285 °C 에서 발열반응이 발생한다고 알려져 있다.

배터리는 양극재, 음극재, 전해질의 종류뿐만 아니라 용량과 그 형태가 매우 다양하다. 따라서 모든 경우의 실험을 수행하기 어렵고 폭발적인 반응으로 인해 실험의 재연성을 확보하기 어렵기 때문에 시뮬레이션을 이용해 배터리를 모델링하려는 노력 또한 이루어지고 있다. 배터리 화재 모델링에 관한 연구로는 오븐 노출 실험 등이 1차원<sup>(41)</sup>, 3차원<sup>(42)</sup>에서 예측모델을 사용하여 재현되었고, Esho 등은 열폭주 발생 온도에 관한 모델링 연구를 수행하였다<sup>(42)</sup>. Esho의 연구에서 열폭주는 배터리 온도에 따른 열의 발생, 셀 내부의 열전도도, 셀 표면으로의 열 발산등으로 이루어진 열의 균형에 의해 열폭주가 발생하며 아레니우스식의 형태를 가진 방정식을 제시하여 열폭주 온도를 예측하였다. Anderson 등은 편미분 방정식을 해석하는 다중 물리현상 해석 소프트웨어인 COMSOL을 사용하여 리튬이온 배터리의 열폭주와 화재확산을 모델링 하였으며<sup>(43)</sup>, Feng 등은 열평형 방정식을 기반으로 3차원 열폭주 모델링을 수행하여 배터리 화재를 모사하였다<sup>(44)</sup>. Ko가 배터리의 충전 시 전해질 등이 이온화된다는 점에 착안하여 반응물에 수소를 첨가하는 방법으로 충전을 효과를 단순화하여 모델링을 시도하였지만, 그 효과가 크게 나타나지는 않았다<sup>(45)</sup>. 이처럼 리튬이온 배터리의

화재특성을 다양한 방법으로 연구하고 있지만 다양한 배터리의 종류로 인해 각기 다른 발열량, 폭발 시점, 배출가스 등과 같은 화재특징이 나타나 정량적인 위험성 평가의 기준, 방안이 논의되지 않을 뿐만 아니라, KS R ISO 18243<sup>(46)</sup>에서는 배터리의 화재 위험성을 폭발의 유/무와 같은 정성적인 평가로 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 배터리에서 측정되는 물리량을 기반으로 정량적인 위험성 평가를 수행하고자 하며 수행한 연구와 목적을 Table 2을 통해 나타내었다.

Table 2 Research and objectives in thesis

Research	Objective
Cone Calorimeter	Heat release according state-of-charge
	Heat release according capacity
Accelerating Rate Calorimeter	Thermal runaway onset temperature and characteristic
Numerical analysis	Thermal runaway Modeling using Surrogates

## 제 2 장 실험 연구

### 2.1. 발열량 및 연소특성과 위험성평가

배터리화재의 특성을 파악하기 위해 본 연구에서는 콘칼로리미터를 이용한 발열량 측정실험을 수행하였다. 발열량은 화재의 가장 기본적이고 소방설계에 있어 중요한 물성치이며 외부복사에 의해 자연점화를 유도하는 콘칼로리미터는 실제 화재에 노출된 배터리와 유사한 조건으로 외부 복사열에 노출된 배터리의 화재특성을 파악하는데 적합하다. 정상 사용범위 내의 충전율을 변수로 나타나는 배터리의 연소특성을 파악하였다. 콘칼로리미터의 기본적인 원리는 탄화수소계열의 가연물에서 발생하는 순연소열은 연소하는데 소모되는 산소의 양에 비례한다는 점에 기초를 두고 있다. 콘칼로리미터는 외부에서 조사하는 복사열을 이용해 가연물을 점화시키는데 이러한 조건은 배터리의 실제 화재조건과 유사하다. 소방설계에 있어서 가장 기본적이고 중요한 물성치인 발열량을 실제화재 조건과 유사한 환경에서 측정한다는 점에서 소방설계에 필요한 실험이다. 본 연구에서는 리튬이온 배터리의 화재나 폭발의 경우 배터리의 충전상태에 따른 화재특성과 위험성을 산정하기 위해 기초적인 실험을 수행하였다. 콘 칼로리미터를 이용

하여 배터리화재가 일어나는 단계에 대한 특성을 고찰하였고, 배터리의 충전상태인 SOC를 변수로 하여 열방출률 측정 실험을 수행하여 충전의 영향을 실험하였다. 이러한 결과로부터 배터리 화재 중 폭발성을 평가할 수 있는 파라미터를 선정하여 이에 관한 정당성을 확인하여 궁극적인 배터리 화재의 안전성을 평가할 수 있는 지표 산정을 검토하였다.

### 2.1.1. 실험방법 및 조건

본 연구에서는 리튬이온 배터리의 충전상태에 따른 연소특성을 알아보기 위하여 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행하였다. 배터리는 보호회로가 장착된 삼성 원통형 표준배터리 (INR 18650-35E)를 사용하였으며, 직경과 길이는 각각 18.55mm, 69mm이다. 배터리 용량은 3500 mAh이고, 양극활물질로 NCM을 그리고 음극활물질로는 흑연을 사용한다. 리튬이온 배터리의 충전상태에 따른 연소특성을 파악하기 위하여 충전상태를 100 %, 50 %, 0 %로 설정하여 실험을 수행하였다. 배터리의 충전율을 결정하기 위해서 배터리가 완전히 충전되었을 때의 전압을 100 %, 배터리의 방전 종지 전압(discharge final voltage)을 0 %로 정하였으며, 충전에너지는 전력인  $P = V^2/R$ 에 비례할 것으로 가정하여 전압을 측정하여 전력량을 계산하여 결정하였다.

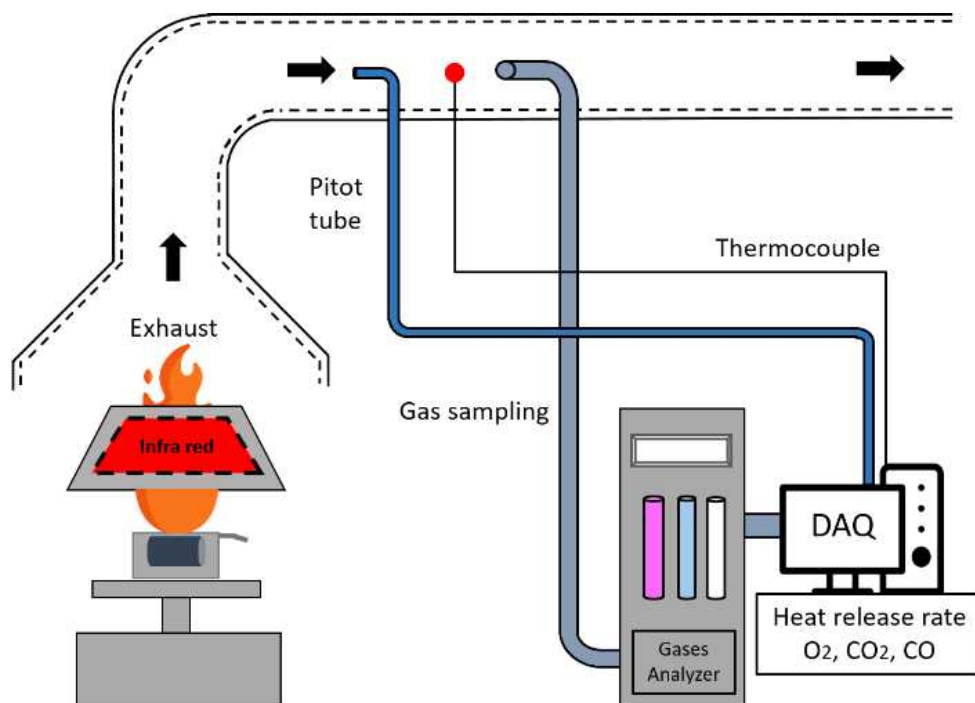


Figure 4 Schematics diagram of the lab-scale cone calorimeter and experimental apparatus for measuring combustion properties.

전체적인 콘칼로리미터 실험은 열방출률에 대한 한국산업규격인 KS F ISO 5660-1을 따라 수행하였으며, 사용한 콘 칼로리미터 실험장치의 개략도는 Figure 4와 같다. 연소성능시험규격에 따라 배터리를 54 mm의 높이를 가지며 크기가 111 mm × 111 mm에 94 mm × 94 mm의 개구부를 가지는 스테인리스강 재질의 시험체 고정틀에 고정하였다. 이때 배터리는 가열하면 부풀어 오르거나 변형될 위험이 있기에 굵기가 0.8 mm인 금속 와이어를 이용하여 제작한 20 mm의 간격을 가지는 100 mm × 100 mm 크기의 와이어 그리드를 사용해 시험체 고정틀 중앙에 고정하였다. 후드와 연결된 덕트 내부에는 배터리가 연소하면서 배출하는 가스의 농도를 측정하기 위하여 포집관(sampling tube)을 설치하였으며 피토 튜브(pitot tube)를 이용하여 얻어진 동압을 이용하여 유속을 계산하였다. 이 때 가스계측기에서 측정되는 농도의 지연시간은 약 35초이고 시간에 따른 농도데이터에 보정하였다. 또한, 로드셀(load cell)을 통하여 배터리가 연소하는 시간 동안의 질량 변화를 관찰하였다.

배터리 점화는 후드에 부착된 콘 히터를 통해 복사열전달에 의해 가열하는데, 실험에서 히터의 열량은 모두 30 kW로 동일하며, 자연점화 상태를 유도하기 위해 점화기(ignitor)는 제거하였다. 후드를 통해 덕트로 배출되는 유량은 24 standard liter per minute (SLPM)로 설정하였으며, 산소와 CO, CO<sub>2</sub>가 샘플링 라인을 통해 각 가스분석기 도달하는 지연시간은 모두 20초로 동일하여 이 지연시간을 보정하였다. 콘칼로리미터에서의 열량측정은 탄화수소계열의 연료의 산소 소모율을 기본으로 산정되는데, 산소의 연소열(heat of combustion)로서 값은 13.1 MJ/kg이다. 배터리의 구성물질 중 전

해액, 분리막, 음극재는 탄화수소계열로 이루어져 있어 배터리의 구성은 대부분 탄화수소계열로 이루어져 있다고 할 수 있지만, 양극재의 경우 금속을 포함하고 있고, 배터리에서 발생하는 산소로 인해 발열량측정의 오차가 발생할 수 있다. 또한, 실제 연소에서는 불완전연소가 항상 존재하므로 본 연구에서는 시험규격(KS F ISO 5660-1)<sup>(26)</sup>에서와 같이 일산화탄소 등의 농도를 측정하여 보정하였다.

### 2.1.2. 연구결과 및 고찰

리튬이온 배터리의 시간에 따른 화재 모드 중 대표적인 SOC 50%의 경우를 Figure 5에 나타내었다. 콘칼로미터 후드 내부의 복사 히터로부터 가열된 리튬이온 배터리는 초기에 가연성 증기와 같은 연기가 발생하다가 304초에 첫 번째 연소구간이 관찰된다. 20초 정도 형성된 화염은 점차 소멸한다. 이후 351초에 큰 폭발과 함께 두 번째 연소현상이 관찰되고, 이후 421초에 완전히 연소한 것으로 관찰된다. 두 번째의 연소현상은 콘칼로미터 시험장치 전 영역에서 한꺼번에 활발히 타는 연소구간으로서 폭발이 있기 전 20초 정도에 배터리 시편에서 가연성 증기가 누출되어 시험공간에 가득 차 있는 상태에서 점화가 발생하여 압력을 동반한 연소가 발생하였다고 판단된다. 폭발성 연소 이후에는 급격히 화재가 쇠퇴하여 배터리의 잔류 연료에 대해서 연소가 천천히 발생하는 것으로 확인되었다. 이상과 같은 배터리 화재의 관찰을 통해 2단계의 연소특성이 혼합되어 있는데 기존의 확산화염과 같은 특성인 1차 연소와 부분 예혼합화염과 같은 폭발성이

있는 2차 연소로 구성된다고 할 수 있다.

SOC 100%의 리튬이온 배터리 화재모드는 76초에서 화염이 관찰된 후 212초에 첫 번째 연소구간이 관찰되었으며 약 30초 후인 245초에 폭발과 함께 두 번째 연소구간이 시작되어었다. 전체적 연소형태는 SOC 50%의 경우와 유사하지만, 반응 피크의 시간이 좀 더 일찍 나타나고 두 번째 폭발이 상대적으로 강하며 화염의 밝기도 증가함을 관찰할 수 있었다. SOC 0% 화재모드에서는 247초에 첫 번째 연소구간이 관찰된 후 327초부터 연기가 발생하다가 491초에 연기가 점화되면서 두 번째 연소구간이 관찰되었다. SOC 100%와 50% 비해서 연소 최대점 시간이 지연되었고, 두 번째 연소 중 폭발과 같은 강력한 반응은 관찰되지 않았다.

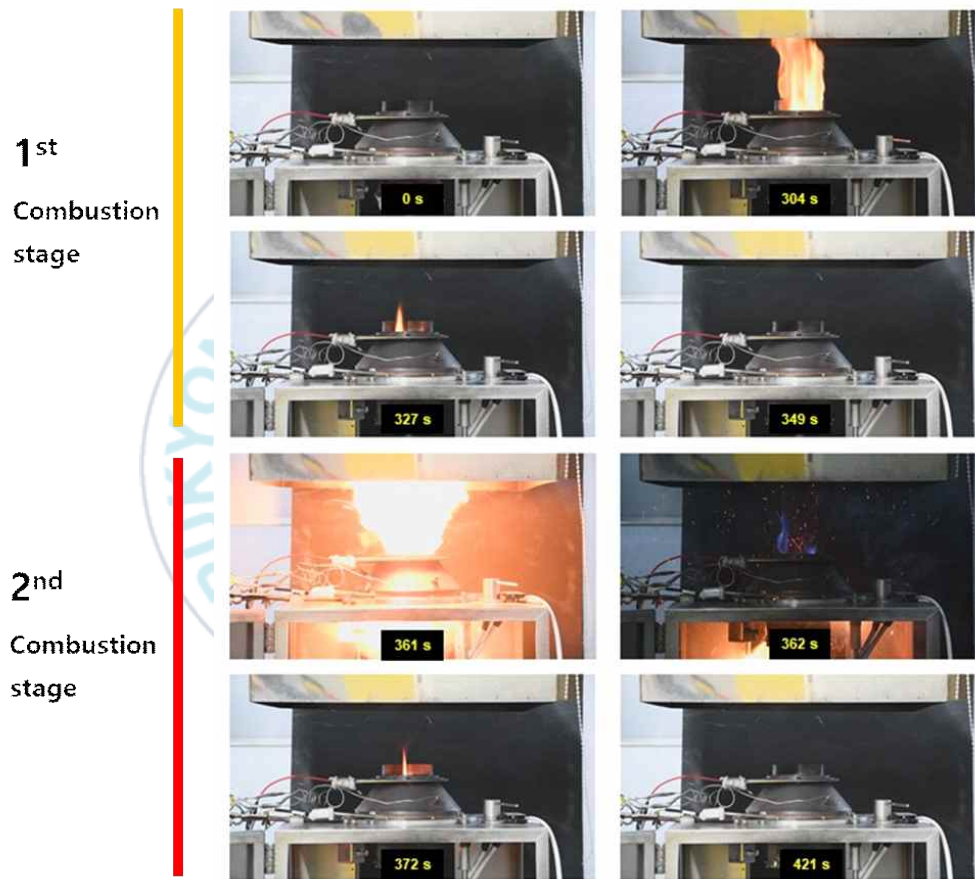


Figure 5 Fire modes during battery fire test.

SOC 50%의 리튬이온 배터리 화재 중 시간에 따른 산소 및 일산화탄소와 이산화탄소의 농도를 Figure 6에 도시하였다. 이때 CO의 농도는 CO<sub>2</sub>의 농도와 비교하였을 때 그 크기가 매우 작아 10배 증가시켜 나타내었다. 일반적인 탄화수소 가연성 물질의 경우에는 모든 산화제가 주위공기의 산소 소모에 기인하므로 산소농도의 결과가 대략적인 산화반응의 정도를 나타낸다고 할 수 있다. 하지만, 리튬이온 배터리와 같이 다양한 전해질 등 복잡한 구성물질로 이루어진 가연물의 경우에는 리튬산화물의 연소과정에서 산소가 자체적으로 생성되어 반응에 참여할 수 있으므로 전적으로 산화반응의 결과로 보는데 더 큰 오차가 존재할 수 있다. 시간에 따른 산소농도의 결과는 2개의 피크를 가진 형태를 보이는데 이는 Figure. 6에서 관찰된 현상과 일치한다. 하지만 산소농도 그림은 보다 정확한 발화시점과 같은 연소구간의 개시 시간을 유추할 수 있는데, 첫 번째 연소구간의 개시 시간은 289초이고 약 57초 이후에 2번째 연소구간을 보인다. 이산화탄소 및 일산화탄소 농도 피크는 모두 산소에 비해 수 초 정도 지연되었지만 최고치가 나타난 지점은 CO와 CO<sub>2</sub>가 일치하였다. 또한, 첫 번째 피크 보다는 두 번째 피크에서 전체적인 농도의 크기 뿐 아니라 CO/CO<sub>2</sub> 비율이 큼을 확인할 수 있다. 이 비율을 불완전 연소의 경향성으로 보면 첫 번째 연소과정에서 쉽게 산화되는 물질이 반응하였거나 연소 조건이 보다 이론당량비 (stoichiometry)에 가깝게 산화제와 잘 혼합되어 있음을 알 수 있다. 이러한 CO와 CO<sub>2</sub>의 전체적인 농도특성은 SOC 100%와 0%에서도 유사하게 관찰되었다.

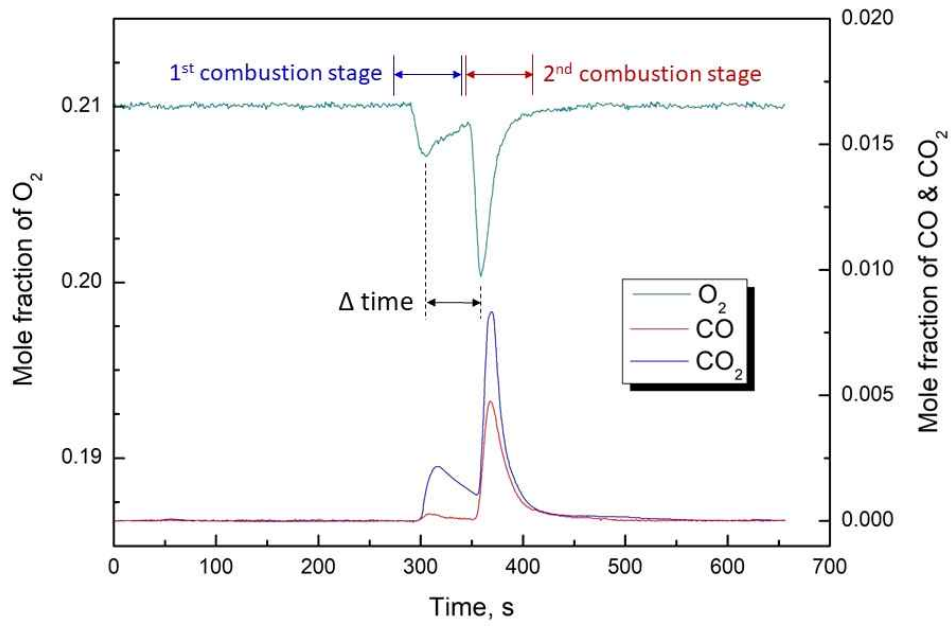


Figure 6 Gas concentrations during battery fire test.

Figure 7는 SOC 50%의 리튬이온 배터리가 연소하면서 로드셀을 통해 측정되는 배터리의 질량 변화를 나타낸 결과이다. 초기를 제외하면 모든 시간에서 질량의 감소가 발생함을 알 수 있는데, 이로부터 콘칼로리미터에 부착되어있는 히터의 복사 열전달에 의해 화염의 유무와 상관없이 배터리의 질량감소가 지속적으로 발생함을 확인할 수 있었다. 하지만 시간에 따른 질량감소율은 배터리의 연소과정에 따라 크게 달라진다. 가열 초기에는 완만한 질량감소가 발생하지만 250초 이후에 감소율이 좀 더 커지고 310초에는 매우 급격한 감소율을 나타내는 데 순간적으로 폭발하면서 발생한 압력에 의해서 오버슈트(overshoot)가 함께 관찰되었다. 배터리 화재 중 시간에 따른 질량감소인 Figure7과 열방출율 그래프인 Figure 8을 비교하면 피크 값의 시간 차이를 확인할 수 있다. 이러한 시간 지연은 배터리 화재에서 가연물질의 누출 및 혼합 그리고 점화시간에 기인한다. 즉, 1단계 연소 구간은 250초 이후 누출된 가연물질이 어느 순간 점화되어 생성되고, 2단계 연소구간은 1단계 연소과정 직후 누출된 많은 양의 가연물질이 주위 공기와 혼합과정을 거친 후 약 50초 후 점화되어 가장 큰 화염과 열방출률을 나타낸다고 할 수 있다.

SOC 100%의 리튬이온 배터리 화재 시 질량변화는 전체적으로 SOC 50%의 경우와 유사하지만 질량감소가 좀 더 일찍 나타나고 두 번째 질량감소가 보다 커짐을 확인하였다. 하지만 SOC 0% 배터리의 화재에서는 급격한 질량감소가 관찰되지 않는다.

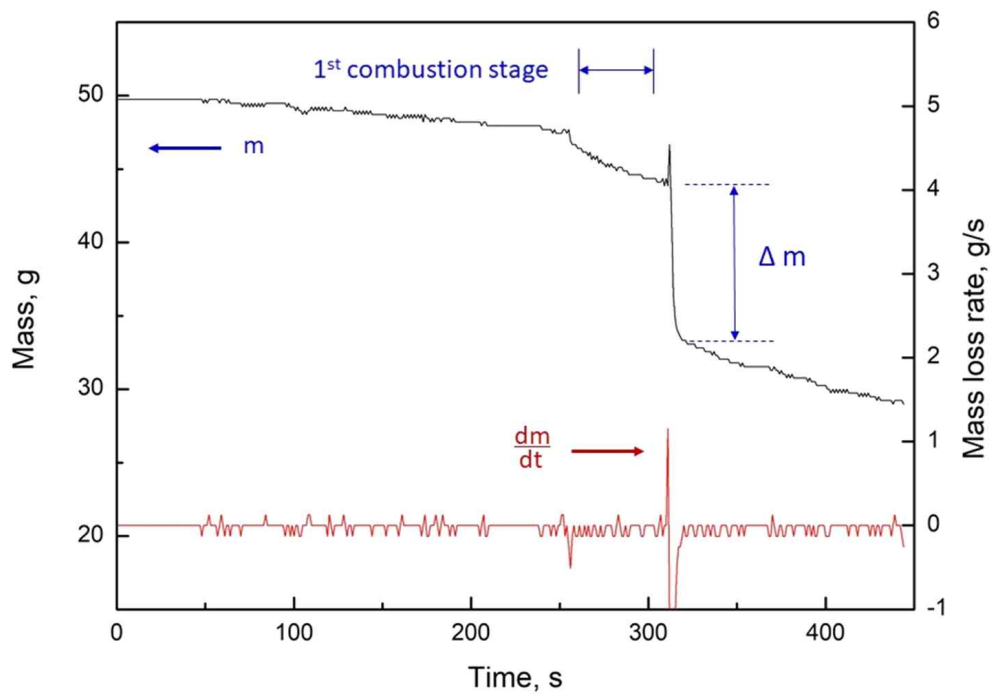


Figure 7 Mass loss rate during battery fire test.

소비한 산소 농도와 일산화탄소의 농도로 불안전연소에 대해 보정하여 산정한 열방출률을 Figure 8에 도시하였다. 전체적인 열방출률의 형상과 최대 열방출률의 값 등을 비교해보면 Figure 6의 산소소모율과 거의 일치하는 형태를 보이므로, 열방출률에 대한 불안전연소의 영향은 매우 미미함을 확인할 수 있다. 최대 열방출률은 SOC 100%, 50% 그리고 0%에서 각각 50.4 kW, 4.26 kW, 그리고 2.31 kW를 나타내었고, 같은 배터리 용량에서 충전율이 높을수록 최대 열방출률은 크게 증가함을 알 수 있었다. 이 열방출률 측정 실험결과는 기존 연구에서의 값보다 더 큰 값을 나타냈는데, 이는 리튬이온 배터리의 양극에 사용되는 활물질이 차이에 의해 배터리의 에너지 밀도가 상승하였기 때문으로 보인다. 배터리 SOC에 따른 HRR의 특성은 최대값 이외에도 두 피크 간 시간에서 명확히 나타난다. 이 시간은 앞의 그래프의 산소농도의 피크 사이 시간과 같은데 큰 배터리 충전율에서 보다 짧은 peak to peak 시간을 얻을 수 있었고, 폭발 현상이 없는 완전 방전된 SOC 0%에서는 그 시간이 매우 긴 것을 확인할 수 있었다. 또한 배터리 가열에 의해 가연성 물질의 누출이 시작되고 반응이 시작되는 점화 지연 시간은 SOC에 따라 큰 경향성을 볼 수 없었다.

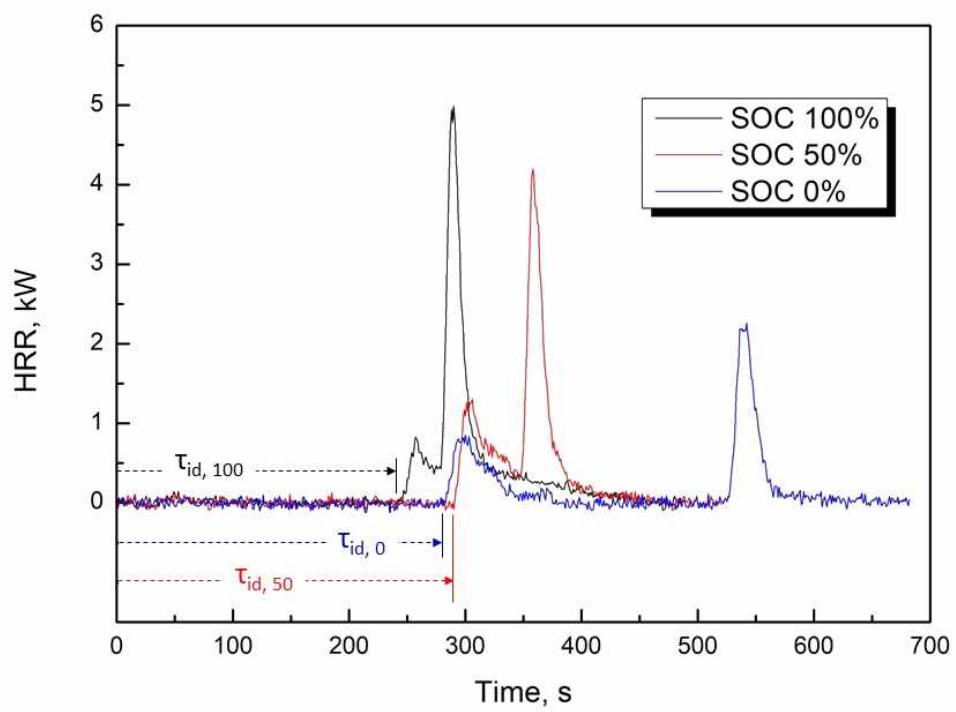


Figure 8 Heat release rates during battery fire test.

산소 소모율을 통한 HRR 산정 이외에 화재 중 지속적으로 감소되는 배터리 질량이 모두 에너지로 변환된다고 가정한다면, 배터리 구성물질의 평균적인 에너지의 규정과 측정된 질량 감소율로부터 시간에 따른 에너지 방출율을 식 (1)과 같이 산정할 수 있다.

$$\dot{q} = \chi \dot{m}_{fuel} \Delta H_c \quad (1)$$

식 (1)에서  $\chi$ 는 열효율을 나타내며  $\dot{m}_{fuel}$ 은 시료의 질량변화율이고,  $\Delta H_c$ 는 시료의 연소열로 본 연구에서는 기존논문과 같이 리튬이온 배터리가 가지는 bulk 연소열로 6.2 MJ/kg을 사용하였으며  $\chi$ 는 0.78을 사용하였다.<sup>(47)</sup> 질량감소율에 의해 산정된 HRR은 Fig. 4의 질량감소율과 유사하기 때문에 상대적으로 짧은 반응시간과 매우 큰 최대HRR을 나타낸다. 앞의 SOC 50%에서 질량감소율 계산된 최대 열방출율은 약 25 kW이고, 산소소모율로 산정한 최대 HRR인 4.1 kW에 비해 매우 큰 값을 보인다. 이러한 최대 HRR 특성은 배터리의 모든 질량감소 물질이 반응에 참여한다는 가정 때문으로 판단되고, 짧은 반응시간은 혼합시간과 화학반응 시간을 고려하지 않았기 때문이다.

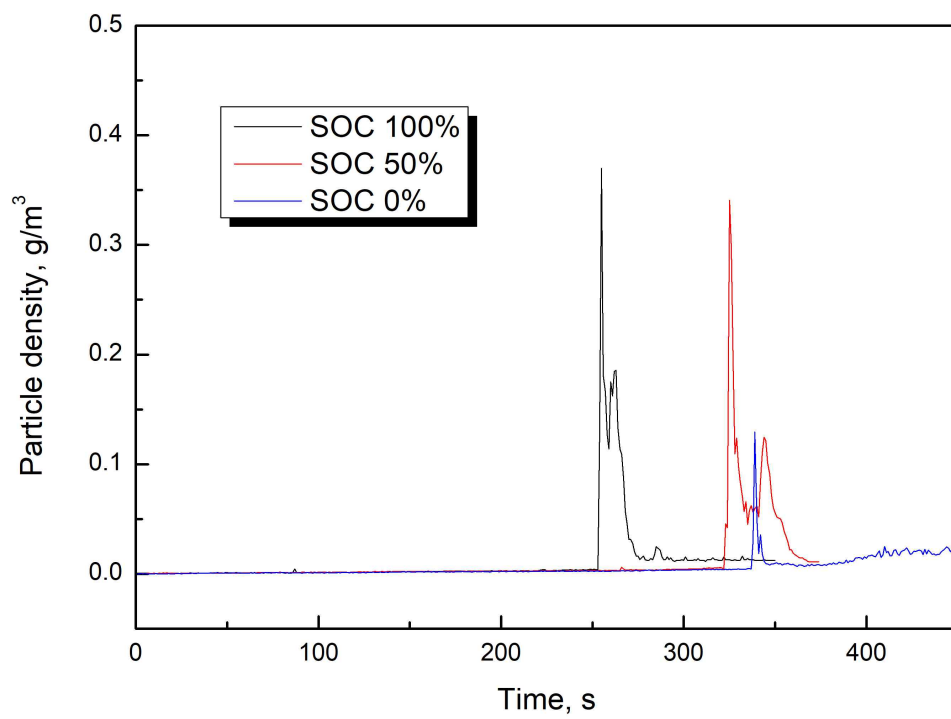


Figure 9 Particle density during battery fire tests.

광 감쇄법(laser extinction method)을 이용하여 리튬이온 배터리 화재 중 후류의 입자농도를 측정하였다. 광 감쇄율로부터 농도를 산정하기 위해서 사용한 specific extinction coefficient 는 매연 입자에 대한 값인 10.3을 이용하였고, 그 결과는 Figure 9와 같다. 모든 SOC 결과에서 입자농도는 두 개의 피크가 발견되었고 첫 번째 피크가 가장 높은 농도를 나타내었다. 입자가 감지되는 시점은 질량감소율이 최저가 되는 시간 바로 이후 또는 첫 번째 HRR 피크 이후 시점으로 발견되어 진다. 또한, 입자농도 커브의 두 번째 피크 시점은 CO가 처음 감지되는 지점과 HRR 피크 사이의 시점과 일치하는 경향성을 얻을 수 있었다. 따라서 이상의 결과로부터 광 감쇄법으로 감지된 농도분포의 첫 번째 피크는 배터리 화재에서 누출된 타지 않은 물질과 일부 연소 후 매연이 함께 검출되었고, 두 번째 피크는 주로 매연에 의해서 발생하였다고 판단된다.

콘칼로리미터를 이용한 리튬이온 배터리의 조사한 화재에서 경험적으로 SOC가 클수록 더 큰 폭발성을 가진다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 특성은 여러 가지 측정을 통해 정량화할 수 있었는데 대표적으로 두 개의 피크가 발견되는 산소농도 또는 HRR의 그래프에서 피크 간의 시간이 짧을수록, 가열 중 배터리 질량의 감소가 급격히 발생할수록 그리고 더 짧은 점화지연시간에서 폭발성이 커졌다. 정성적으로는 폭발 시 발생하는 소리의 레벨이나 비디오 영상에서의 화염의 휘도를 통해 확인할 수 있었다. 배터리 화재에서 폭발성과 연관된 파라미터를 찾기 위해 열방출률과 최대 열방출 간의 시간에 주목하였고, 측정 오차의 영향을 최소화하고 교통 등의 분야에서 화재 위험 수준을 나타내는 척도인 MARHE (maximum average

rate of heat emission)을 도입하였는데<sup>(26)</sup>, 다음의 식 (2)의 ARHE(average rate of heat emission)의 최대값을 선택하여 결정할 수 있다.

$$ARHE(t_n) = \frac{\sum_2^n (t_n - t_{n-1}) \times \frac{q_n + q_{n-1}}{2}}{t_n - t_0} \quad (2)$$

여기서  $t_n$ 과  $q_n$ 은 각각  $n$ 번째 데이터의 시간과 열방출율을 의미한다. 3 가지 SOC 조건에서 시험된 배터리 화재 물성치를 Table 3에 정리하였고, 콘칼로리미터를 통해 산정한 열방출율 데이터를 통해 Figure 10에 ARHE와 MARHE를 도시하였다. Table 3의  $\Delta$  time 값은 발열량 피크 값간의 시간차 이이며,  $\Delta$  mass 는 질량 변화량,  $\tau_{id}$  는 점화지연시간, MARHE는 ARHE 값의 최대 값,  $time_{MARHE}$  는 MARHE 값이 나타난 시간을 의미한다.

Table 3 Various parameter related to the explosion; Peak to peak time of HRR, maximum mass drop and MARHE according to SOC

SOC (%)	$\Delta$ time (s)	$\Delta$ mass (g)	$\tau_{id}$ (s)	MARHE (kW)	$time_{MARHE}$ (s)
100	33	17.0	249	0.32	353
50	52	10.3	291	0.28	388
0	242	N/A	285	0.12	571

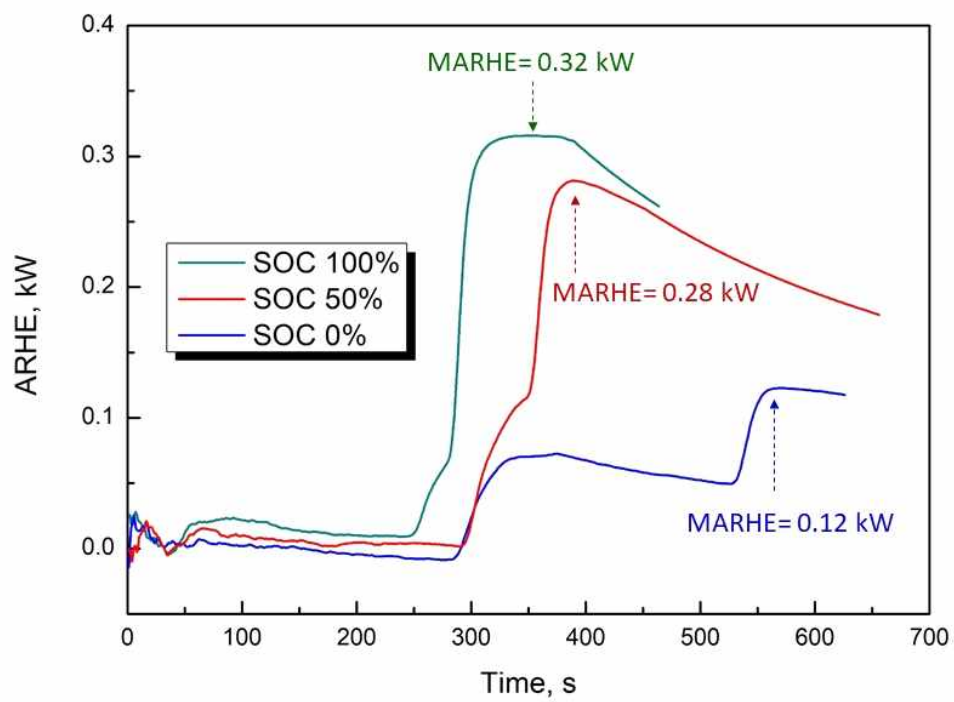


Figure 10 ARHEs and the maximum values for during battery fire test.

ARHE 값은 HRR과 같이 크게 두 시간대에서 급격히 증가 경향성이 보이고, 최대값인 MARHE는 지수가 가지는 적분 특성에 의해 두 번째 HRR 피크 이후에 나타난다. 예상과 같이 SOC가 증가할수록 더 큰 MARHE가 관찰되는데 이는 전체 HRR, HRR 피크 간 시간차이 그리고 점화지연시간과 관련있기 때문이다. 이러한 결과가 리튬이온 배터리의 폭발성을 예측하는데 있어 매우 효과적인 파라미터로 사용할 수 있음을 확인하였고, 단일 셀 이외에도 클러스터 되어있는 패키지에도 폭발성을 평가하는 변수로 사용될 수 있음이 기대된다.

1) 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행한 결과에서 두 번째 연소구간을 갖는 것을 알 수 있었다. 이때 초기 연소구간은 배터리의 외부 및 일부 가연가스가 연소한 것으로 최고 열방출율이 크지 않았다.

2) 2번째 연소구간은 폭발이 있기 전에 가연성 증기가 누출되어 시험공간에 가득 차 있는 상태에서 점화가 발생하여 압력을 동반한 연소가 발생하는 부분 예혼합화염의 특성이 존재한다.

3) 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행한 결과에서 두 번째 연소구간을 갖는 것을 알 수 있었다. 이때 초기 연소구간은 배터리의 외부 및 일부 가연가스가 연소한 것으로 충전상태와 무관하게 열방출률이 나 배출되는 가스 농도에서 큰 차이를 발견할 수 없었다.

4) 두 번째 연소구간은 배터리의 충전상태가 높을수록 빨리 나타나며 높은 열방출률 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 충전상태에 따라 열방출

률과 질량감소를 측정 한 결과 SOC가 높아질수록 두 연소구간의 간격이 짧아지고 압력을 수반한 폭발성이 강해짐을 확인하였다.

5) 폭발성을 포함한 리튬이온 배터리의 화재의 위험성을 종합적으로 결정할 수 있는 파라미터를 산정하였으며 배터리화재의 정량적 평가의 지표로 사용할 수 있을 것으로 보인다.

## 2.2. 복사열량 및 용량에 따른 연소특성과 위험성평가

본 연구에서는 리튬이온 배터리의 충전상태 뿐만 아니라 용량과 복사열량에 따른 연소특성을 알아보기 위하여 콘칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행하였다. 또한, 연기 밀도 챔버를 사용하여 연기 수율을 확인하였다. 화재에서 발생하는 연기(soot)은 많은 복사열을 발생시켜 구획화재에서 플래시오버를 발생시킨다. 또한, 피난자의 시야를 차단하여 비상구와 같은 탈출경로를 찾지 못하게 할 뿐만 아니라 흡입 시 호흡곤란을 야기시켜 인명피해를 발생시킨다. 폭발을 포함한 전반적인 배터리 화재의 위험도를 평가하기 위해 MARHE 값을 사용하여 용량에 따른 위험성 평가도 적절하게 반영할 수 있는지 확인하였다.

## 2.2.1 연구 방법 및 조건

### 2.2.1.1 콘칼로리미터

실험에 사용된 배터리는 보호회로가 장착된 삼성 원통형 표준배터리로서 직경과 길이는 각각 18.55 mm, 69 mm이고, 양극활물질로 NCM을 그리고 음극활물질로는 흑연을 사용한다. Table 4와 같이 3500, 2900, 2600 mAh의 3가지 용량의 배터리를 사용하였고, 리튬이온 배터리의 충전상태에 따른 연소특성을 파악하기 위하여 2600 mAh 배터리의 충전상태를 50%, 30%, 0%로 설정하여 실험을 수행하였다. 충전율은  $P=V^2/R$  식을 적분해 배터리의 충전율을 산출하였다. 전체적인 콘칼로리미터 실험은 열방출률에 대한 산업규격인 KS F ISO 5660-1을 따라 수행하였으며, 복사열량은 25kW를 사용하였다. 그 외의 시료준비, 실험장치와 같은 실험방법은 2.2.1절에서 설명한 바와 같다. 가스 분석기는 Servomax 4100 모델을 사용하였으며 열전대는 K-type을 사용하였다.

Table 4 Capacities and SOC of the LIBs used in the experiments

Case	Capacity (mAh)	SOC (%)
1	2600	50
2	2600	30
3	2600	0
4	2900	0
5	3500	0

### 2.2.1.2 연기밀도

기본적인 연기밀도 실험에 사용된 장치와 실험방법은 ISO 5659-2를 따라 수행하였다. 시료는 양극재를 NCM으로 사용한 삼원계이며 용량은 2600mAh, 각 실험에 사용한 배터리 셀의 갯수는 1셀 이다. 변수로는 충전율로 50% 30% 0%를 사용하였으며 실험조건을 Table 5에 나타내었다. ISO 5659-2 실험은 수평가열시험으로 히터의 형태는 콘칼로리미터와 유사하며 복사열량은 25kW와 점화를 위한 파일럿 버너를 사용한다. 단 본 연구에서는 콘칼로리미터 실험과 유사한 조건으로 실험하기 위해 파일럿 버너를 제거하여 수행하였다. 시험대의 크기는 75mm × 75mm 이며 시험편은 알루미늄 호일 시트로 감싸며 뒷면을 포함하도록 하며 불필요한 주름이 생기지 않도록 주의한다. 호일은 시험편 지지대의 바닥에 용융되는 재료의 손실을 최소화하는 방식으로 접어야한다. ISO 5659-2 버너는 콘칼로리미터와 유사한 형태의 수평가열 버너로 시험편이 복사열에 노출되는 크기는 65mm × 65mm이며 시료의 측면 조사열을 고려하지 않는다. 따라서 배터리의 측면에서 조사되는 복사열을 줄이기 위해 콘칼로리미터 실험과 마찬가지로 세라믹을 단열재를 사용하여 측면 조사열을 막았다. 실험시간은 900초로 제한하였으며 실험장치의 개략도를 Figure 11 에 나타내었다. 연기밀도의 크기는 0.914m × 0.914m × 0.610m 로 챔버의 부피는 0.51m<sup>3</sup> 이다. 연기밀도 실험장치는 밀폐형 구조이기 때문에 연소에서 제한된 산소량을 가지며 안전플레이트가 설치되어 폭발이나 과도한 압력이 발생할 경우 내부의 안전판이 작동하며 가스와 연기가 빠져나갈 경우 실험을 중지한다.

Table 5 Capacities and SOC of the LIBs used in the smoke chamber experiments

Case	State of charge (%)	Capacity (mAh)	Radiation (kW)	Cell number
1	50	2600	25	1
2	30	2600		
3	0	2600		



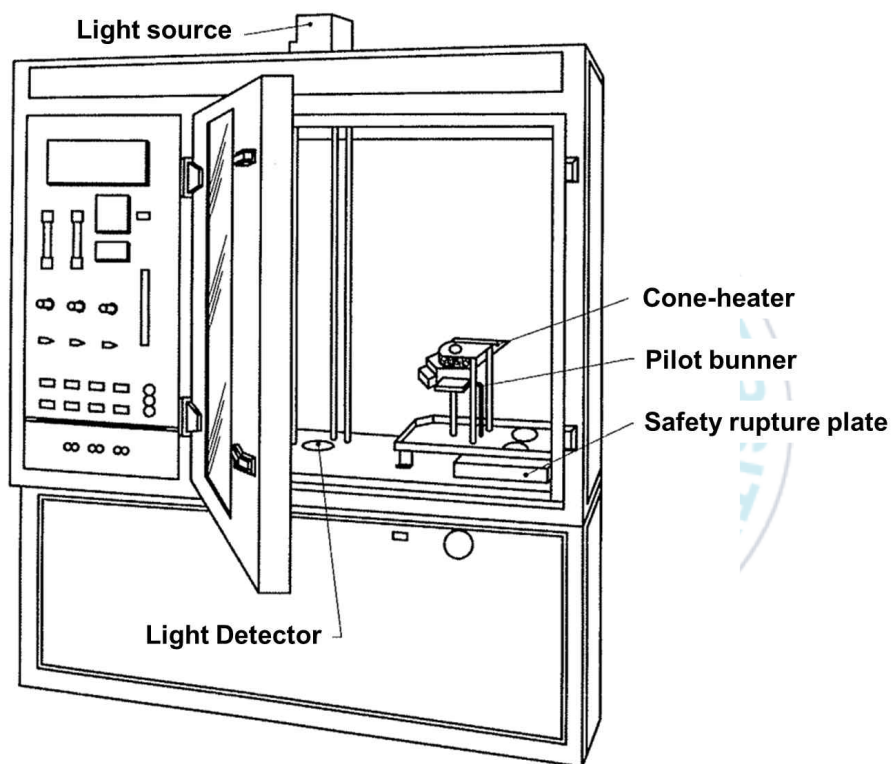


Figure 11 Schematic diagram of experiment apparatus about smoke generate and determination of optical density by a single-chamber.<sup>(48)</sup>

## 2.2.2 실험 결과 및 고찰

### 2.2.2.1 콘칼로리미터

실험결과의 대부분의 그래프의 형태는 Figure 12와 같이 점화지연-첫 번째 발열 피크 - 발열피크 간의 지연 - 두 번째 발열 피크의 형태로 나타났으며 충전율이 증가함에 따라 두 번째 발열피크 값이 나타난 연소현상이 격렬한 반응을 보였다. 실험 결과값을 Table 6와 Table 7에 나타내었다. Table 6의  $\tau_d$ 는 배터리 실험이 시작 한뒤 첫 번째 발열피크 값이 나타날 때까지의 시간으로 점화지연시간이다.  $\Delta H_{1peak}$ 은 실험 시작 후 나타난 첫 번째 발열피크 값중 최대 값이며,  $\Delta t_{peak}$  는 배터리 연소에서 나타난 발열그래프 중 첫 번째 발열피크와 두 번째 발열 피크 간의 시간으로 peak to peak time이다.  $\Delta H_{2peak}$ 는 두 번째로 나타난 발열피크 값 중 최대값이다. Table 7의  $\Delta m$ 은 실험이 끝난 후에 측정된 총 질량변화량이며,  $\Delta P_{1,peak}$  값은  $\Delta H_{1peak}$ 이 발생하였을 때 발생한 압력변화량,  $\Delta P_{2,peak}$ 는  $\Delta H_{2peak}$ 가 발생하였을 때 발생한 압력변화량, THR(Total heat release)은 총발열량을 의미한다.

시료의 용량은 같고 충전율을 변수로 준 실험군인 Case1, 2, 3의 발열량을 비교하였을 때  $\tau_d$ 는 SOC가 증가함에 따라 그 값이 길어졌다. 하지만 그 값의 변화량이 크지 않기 때문에 상대적으로 일정하게 나타났다고 볼 수 있다. 첫 번째 발열량 피크  $\Delta H_{1peak}$ 은 배터리 내부의 압력으로 인해 외함의 파손과 함께 폭발, 압력방출 현상이 나타났다. 배터리 화재는  $\Delta H_{1peak}$ 과 같이 첫 번째 발열피크가 발생하였을 때는 내부 분리막의 파손으로 인해 내

부 단락이 발생과 함께 급격한 온도상승이 발생한다. 이후 가연성가스의 생성으로 내부 압력이 상승하고 외함의 파괴와 함께 가연성가스가 외부로 방출된다. 방출된 가스들은 외부 산소와 빠르게 혼합되고 고온에 의해 연소되면서 부분예혼합화염의 형태로 연소된다. 발열피크  $\Delta H_{1peak}$ 은 충전율이 비례하지 않았으며 상대적으로 발열량은 줄어드는 것으로 볼 수 있지만 연소실험의 넓은 변화량을 고려하였을 때 일정하다고 볼 수 있다.  $\Delta t_{peak}$ 의 경우 충전율이 증가함에 따라 급격하게 줄어들었으며  $\Delta t_{peak}$  후에 두 번째 폭발인  $\Delta H_{2peak}$ 가 나타났다. 두 번째 폭발 값의 피크  $\Delta H_{2peak}$ 는 충전율이 증가함에 따라 그 크기가 급격하게 커졌다. 50% 충전율의 Case 1은 약 1.6 kW가 나타났지만 30 %의 Case 2의 경우 0.53 kW, 0 %의 Case 3의 경우 두 번째 피크가 나타나지 않았다.  $\Delta P_{1,peak}$ 는 충전율이 증가함에 따라 작아지는 것으로 나타났으며,  $\Delta P_{2,peak}$ 는 급격하게 증가하는 특징을 보였다.

용량의 변화에 따른 비교 실험군인 Case 3, 4, 5의 경우 연소 그래프는 2개의 피크 값을 가진 그래프로 나타났다. 하지만 많은 값에서 용량과 비례하는 경향성은 나타나지 않았다. 점화 지연시간인  $\tau_d$ 의 경우 Case 4가 가장 짧게 나타났으며 Case 3과 Case 5의  $\tau_d$ 값은 크게 차이하지 않았다.  $\Delta H_{1peak}$ 의 크기는 용량이 증가함에 따라 값이 작아졌으며  $\Delta t_{peak}$  값은 용량이 증가함에 따라 그 시간이 짧아졌다. 이러한 불규칙한 경향은 시료로 사용한 배터리의 용량이 단순히 셀의 양을 늘림이 아니라 양극재를 다른 것을 사용함으로 인해 배터리의 연소특성이 변한 것으로 보인다. 그중 양극재의 니켈의 함량을 늘린 것으로 보인다.

Table 6 Combustion properties obtained from battery fire tests

Case	$\tau_d$ (s)	$\Delta H_{1,peak}$ (kW)	$\Delta t_{peak}$ (s)	$\Delta H_{2,peak}$ (kW)
1	232	0.858	64	1.596
2	224	0.867	218	0.528
3	256	0.983	N/A	N/A
4	138	0.568	462	1.365
5	236	0.33	204	1.072

Table 7 Combustion properties obtained from battery fire tests

Case	$\Delta m$ (g)	$\Delta P_{1,peak}$ (Pa)	$\Delta P_{2,peak}$ (Pa)	THR (kJ)
1	7.45	17.5	53.0	100.7
2	8.03	28.7	7.9	102.5
3	9.60	29.7	N/A	131.7
4	8.18	21.9	30.0	112.2
5	7.47	7.5	22.8	93.7

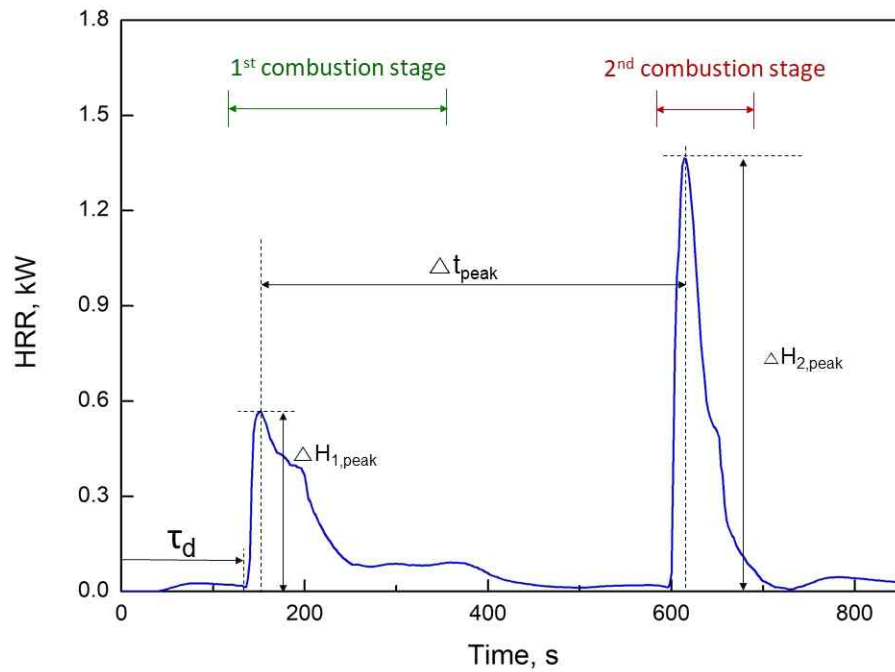


Figure 12 Example of cone calorimetry experimental using lithium ion battery; Heat release rates of the 0% SOC and 2900 mAh during a fire.

Figure 13는 콘칼로리미터 실험에서 특정된 가스에 대한 그래프의 예시이다. T1은  $\Delta H_{1peak}$ 이 발생하기 이전의 실험 초기의 시점, T2는  $\Delta H_{1peak}$ 이 발생하였을 때의 시점, T3는  $\Delta H_{1peak}$ 과  $\Delta H_{2peak}$ 사이의 중간점, T4는  $\Delta H_{2peak}$ 가 발생하기 직전, T5는  $\Delta H_{2peak}$ 가 발생한 시점이다. Table 8는 각 시점에서의 일산화탄소를 나타낸 표이다. T1에서 발생하는 산화는 대부분 배터리의 외피에서 발생하는 연소로 나타나는 CO이다. T2에서 발생하는  $\Delta H_{1peak}$ 은 SOC가 증가함에 따라 CO가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 배터리의 용량이 증가함에 따라 CO가 증가하는데 Case 1과 Case 5의 발열량은 크게 차이 난다. 이러한 이유는 Case 5에서 발생하는 CO는 니켈 함량이 높은 양극재를 사용하였고 이로 인해 열 안정성이 낮아지고 내부에서 발생하는 산소의 양이 증가하였다. 내부에서 발생된 산소는 곧바로 전해질과 산화반응이 발생하여 CO로 나타난 것으로 보인다.  $\Delta P_{2,peak}$ 는 배터리의 열폭주로 인해 발생하는 폭발로 배터리의 열안정성이 낮을수록 증가하는 경향으로 나타났다. 충전율이 증가함에 따라  $\Delta P_{2,peak}$  값이 증가하였고 Case3과 같이 충전율이 매우 낮은 조건에서는 폭발하지 않고 안정인 연소가 이어지면서  $\Delta P_{2,peak}$ 가 발생하지 않았다. Case 5 6 과 같이 높은 용량을 가진 배터리에서는 충전율이 매우 낮은상태임에도 열폭주로 인한 폭발이 발생하였다. Figure 14는 단위 질량감소 당 발열량의 값을 나타낸 것이다. Table 7의 THR 값과  $\Delta m$ 의 값을 이용하였으며 13.32kJ/g 으로 나타났다. Case 1,2,3,4,5 모든 실험경우에서 외함의 큰 손상이 없었기 때문에 질량감소는 배터리 내부물질의 기화로 볼 수 있다. 문헌조사에 의하면 EC-DMC를 5:5로 혼합한 전해질의 발열량이 13.13~13.63kJ/g 으로 나타나는 것으로 보아

배터리의 발열량의 대부분은 전해질에서 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 양극재의 종류와 충전율에 따라 폭발 또는 연소반응의 크기와 시점이 변하는 것을 확인하였다.

Table 8 CO concentrations obtained from battery fire tests.

Case	CO (ppm)				
	T1	T2	T3	T4	T5
1	0.9	0.2	36.9	29.1	90.8
2	0	0	17.8	13.6	21.4
3	0	0	26.5	3	5.8
4	0.4	0	17.0	4.7	36.5
5	0.8	0.1	14.9	5.7	41.0



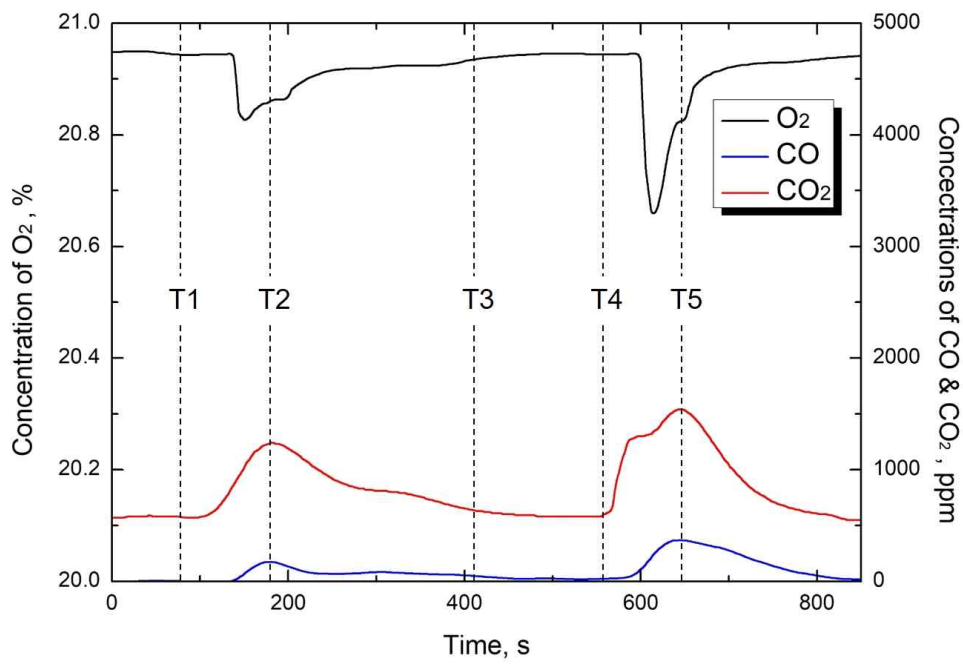


Figure 13 Mole fractions of O<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> as a function of time during a battery fire for the 0% SOC and 2900 mAh battery.

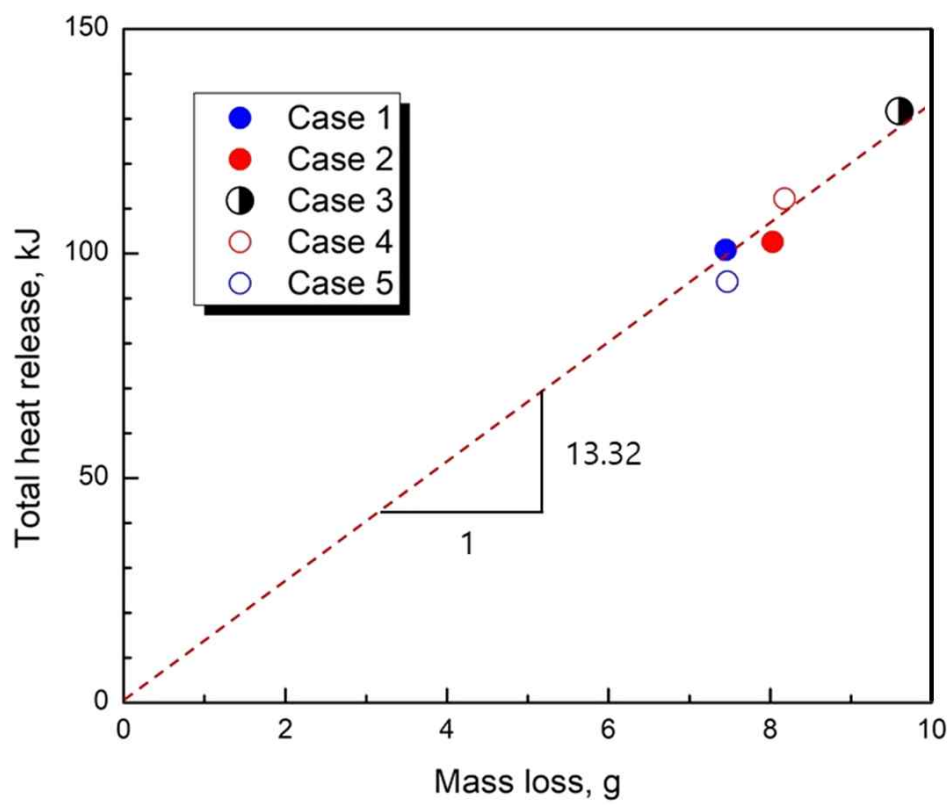


Figure 14 Plots of heat release per mass in cone calorimeter experiments

배터리의 연소반응의 크기와 발생시점은 배터리의 안전성을 평가에 있어서 매우 중요하다. 배터리의 폭발성은 배터리의 압력변화로 인해 주변 구조물을 파괴할 수 있으며, 발열량은 화재의 전파에 큰 영향을 미친다. 반응이 발생하는 시점은 사용자의 대피시간, 화재를 진압할 수 있는 시간을 결정하기 때문에 배터리의 안전성을 판단함에 있어 중요한 인자로 작용한다. 이러한 요소들을 반영하여 배터리의 안정성과 폭발성을 하나의 지수(index number)로 나타내기 위해 최대평균열방출률 MARHE를 사용하였다. MARHE는 ARHE값의 최대값으로 구성식은 2.1.2절의 식(2)와 같다. Figure 5는 각 발열량을 ARHE으로 나타낸 그래프이며 최대값인 MARHE를 그래프에 함께 표시하였다. 철도차량기술기준에서는 MARHE 값을 기준으로 화재성장 및 발열량에 대한 위험성을 평가하는 지수이다<sup>(49)</sup>. 일반적인 화재에서는 최대발열량, 총 발열량, 연소범위, 점화온도 등을 기준으로 위험성을 판단하지만 배터리 화재는 열폭주로 인해 급격한 발열량이 발생하며 열폭주가 일어난 이후 폭발이 발생해 진소를 막기 어렵다는 특징이 있다. 따라서 배터리 화재에서 점화지연시간은 초기 냉각, 소화, 대피시간등으로 활용할 수 있기 때문에 화재 이후 열폭주가 발생하기까지의 시간이 매우 중요한 요소이다. 이러한 요소를 MARHE 가 충전을 뿐만 아니라 배터리의 용량이 다른 경우라도 매우 적절하게 반영해준다. 최대발열량을 기준으로 배터리의 위험도를 나열할 경우 1, 4, 5, 3, 2의 순서가 되지만 이러한 기준은 배터리의 2차 폭발이 언제 발생하는지에 관한 지표는 포함되어 있지 않기 때문에 적절하지 않으며, 총발열량을 기준으로 하면 3, 4, 2, 1, 5의 순으로 나타난다. 이러한 평가기준은 배터리의 폭발성뿐만 아니라 점화지연시간의

요소를 전혀 고려하지 못한다. MARHE 값을 기준으로 위험성을 나열해 보면, 1, 2, 4, 5, 3 순으로 나타나며 배터리의 용량이 다르더라도 발열량과, 폭발시간을 반영하여 보다 적절한 위험성 평가의 지표로 사용할 수 있음을 보여준다.



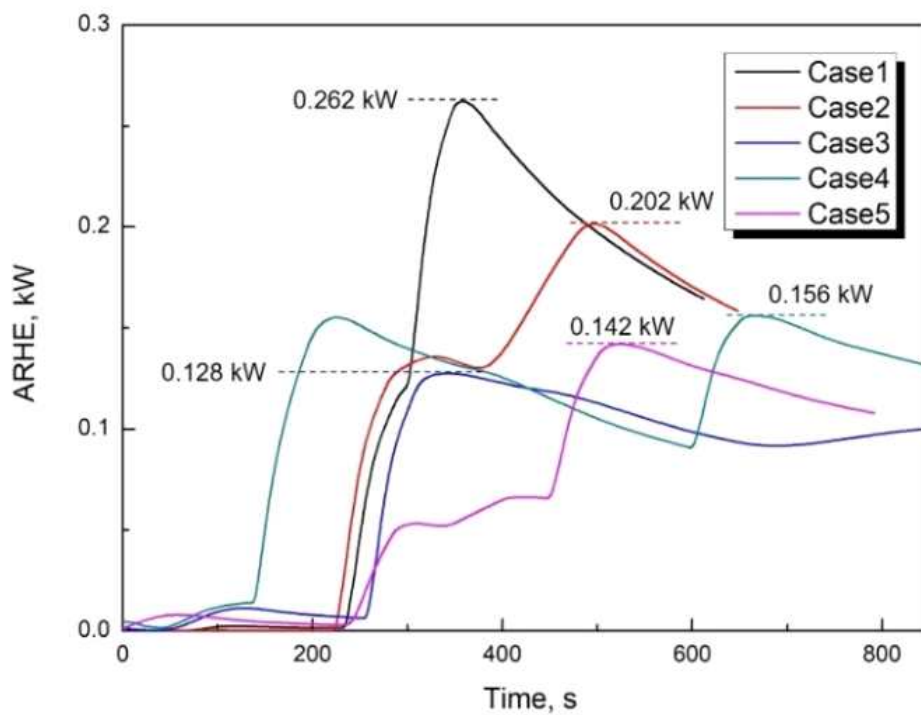


Figure 15 The average rate of heat emissions (ARHEs) and the maximum values at different state of charge during a battery fire experimental.

### 2.2.2.2 연기밀도

연기밀도의 투과율(flux transmittance) T 식 (3)을 이용해 나타내며 특정광학밀도(specific optical density)  $D_s$ 는 식 (4) 이다. I는 현재의 광도, 실험 전 광도  $I_0$ , G는 연기밀도 챔버의 형상적 특성으로 챔버의 부피를 시험편 노출면적과 광선 경로길이의 곱으로 나누어 계산( $G=V/AL$ )하며 본 연구에서는 132를 사용하였다.<sup>(48)</sup>

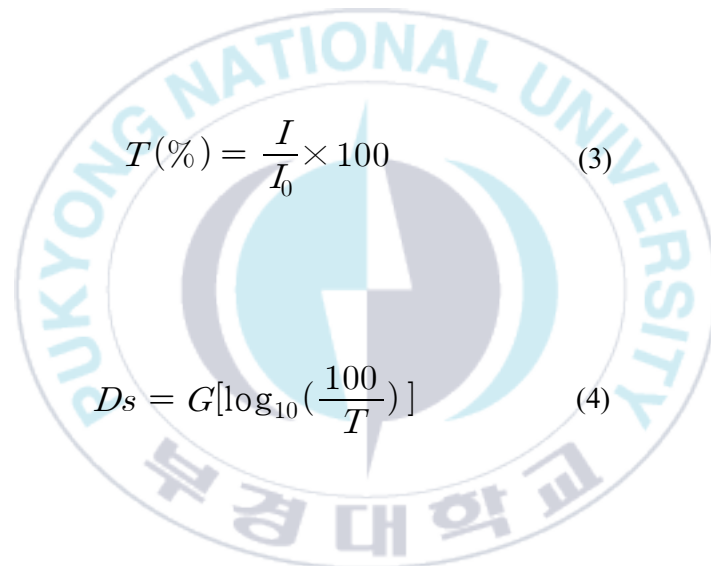

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3)$$
$$D_s = G \left[ \log_{10} \left( \frac{100}{T} \right) \right] \quad (4)$$

Figure 16은 특정광학밀도로 나타낸 연기밀도 그래프이다. 실험 시작 후 모든 조건에서 약 400초 전후에서 연소가 발생하여 연기밀도가 상승하였다. 또한, SOC에 따라 그 증가속도가 빠르게 증가하였으며 2차 연소에서 한번 더 발화하는 특징이 산소가 매우 제한된 공간에서도 발생하였다는 것은 배터리에서 산소가 방출되면서 나타나는 특징으로 나타났다. Case 1은 SOC 50% 경우로 400초에서 가스방출과 함께 1차 반응이 발생하였다. 또한, 470초에서 열폭주로 인한 폭발이 발생하면서 연기밀도상승 기울기가

변하였다. 이때 열폭주에서 발생한 폭발로 인해 실험장치의 안전 파열판이 작동하였으며 시간이 지남에 따라 연기밀도가 급격하게 감소하였다. 이러한 이유로 Case 1의 실험결과는 실제 연기밀도보다 다소 낮게 측정되었으며, 연기밀도 실험기의 특성으로 그 정확성을 높이기 어려웠다. 1차 반응 이후 열폭주까지의 시간은 약 70초로 나왔는데 이 값은 콘칼로리미터 실험에서 나타난 64초와 비교할 때 매우 근사한 값이 나타났다. 최대 Ds 269.2이며 이때의 광 투과율은 0.91% 이다. Case 2는 SOC 30%의 시료로 400초에서 1차 반응 이후 연기밀도가 꾸준히 상승한 뒤 600초 부근에서 2차 반응이 발생하면서 연기밀도 상승 기울기가 변하였으며 최대 Ds는 139.9이며 이때의 투과율은 8.71% 이다. Case 2의 2차 반응 또한 콘칼로리미터 실험에서 나타난 시간인 216초와 근사하게 나타났다. Case 3는 SOC 0%로 400초 부근에서 1차 연소반응이 발생하였으며, 2차 연소반응은 발생하지 않았다. 최대 Ds는 72.9으로 나타났으며 광 투과율은 28.0%이다. 충전량이 증가함에 따라 연기의 생성량이 빠르게 증가하였으며 콘칼로리미터 실험과 유사하게 1차 연소반응은 충전율에 관계없이 거의 비슷한 시간에 발생하였다. 1차 반응 이후 2차 반응이 발생한 시간 또한 콘칼로리미터에서 측정한  $\Delta t_{peak}$ 의 값과 매우 근접하게 측정되었다.

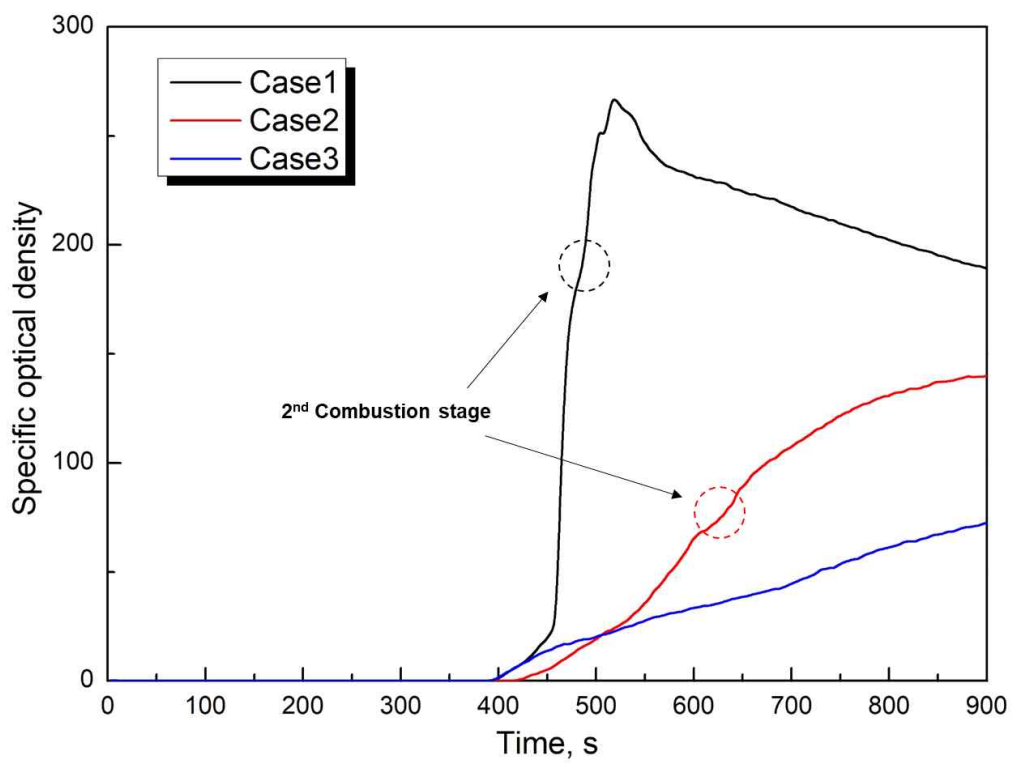


Figure 16 Smoke densities when LIBs of different SOC's are on fire.

1) 기존 연구와는 다른 용량의 배터리와 복사열을 이용해 콘칼로리미터 실험을 수행하였다. 배터리의 폭발의 발열량과 폭발까지의 지연시간은 배터리의 화재에 대한 안전성을 평가할 때 중요한 요소이며 이러한 점을 고려하여 MARHE 를 통해 배터리의 안전성을 평가할 수 있었다. 충전을 뿐만 아니라 용량, 발열곡선의 특징이 다르더라도 정량적으로 위험성을 비교할 수 있음을 확인하였다. 따라서 최대발열량, 총 발열량, 점화온도와 같은 화재지수를 사용한 안전성평가 보다 MARHE 값을 사용 하는 것이 적절해 보인다.

2) 열안정성이 낮은 양극재일 경우 충전율이 낮더라도 2차 폭발이 발생하였다. 총 발열량은 질량감소에 비례하여 13.32kJ/g으로 일정하게 나타났으며 배터리의 전해질로 사용되는 EC-DMC를 혼합한 전해질의 발열량이 13.13~13.63kJ/g 으로 배터리 화재의 대부분의 열량은 전해질에서 발생하는 것으로 나타났다. 배터리의 강한 폭발은 2번째 연소 단계에서 발생하였다. 특히 SOC가 증가함에 따라 폭발이 강해졌다.

3) 배터리의 충전율에 따른 연기밀도를 측정하였다. 배터리 화재의 첫 번째 피크에서 다량의 연기가 발생하였다. 충전율이 낮은 배터리에서는 연기가 일정하게 발생하였으며 충전율이 증가함에 따라 연소반응과 함께 두 번째 피크에서 연기발생량이 증가하여 빛 투과율의 감소폭이 커졌다.

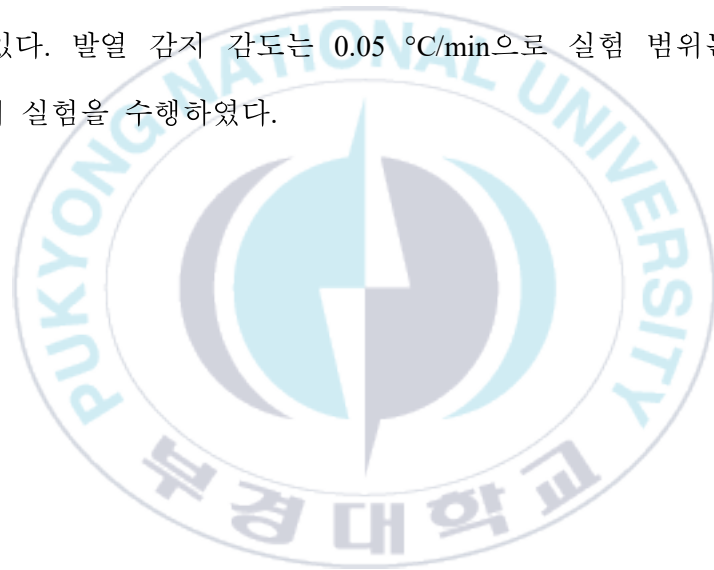
## 2.3 가속 율 열량계 (Accelerating rate calorimeter)

열폭주 현상과 같은 배터리의 온도별 반응을 확인하기 위해 0, 50, 100 % SOC 등 3 가지 충전율의 리튬이온 배터리를 가속 율 열량계에서 실험하였다. 충전율에 따른 폭발성과 열폭주 온도를 확인하였으며, 각 배터리 온도에서 온도상승률을 측정하여 배터리의 연소반응 특성을 알아보았다. 또한, 여러 방면으로 시도되고 있는 배터리 화재의 모사를 위한 기초자료를 확보하기 위해 반응차수를 1차로 가정하여 SOC에 따른 배터리의 활성화 에너지를 예측하고 비교하였다.

### 2.3.1 실험방법 및 조건

리튬이온 배터리의 화재 현상 중 열폭주 현상의 특징을 파악하기 위해 가속 율 열량계를 사용하였다. 가속 율 열량계 실험은 각 온도에서의 발열 반응을 확인하여 열폭주가 발생하는 온도와 각 온도에서의 발열의 여부 및 크기를 확인하는데 적합한 실험으로서 장치 개략도를 Figure 17에 나타내었다. 가속 율 열량계에서 온도를 증가시키는 방법은 여러 가지가 있지만 HWS(Heating-wait-search) 방식이 가장 기본적이다. HWS는 가열-대기-탐지로 각 단계의 온도에서 발생하는 발열을 탐지하여 해당 온도에서의 반응을 확인하는 실험으로서 각 온도에서 시료의 발열 여부를 확인 후 발열이 없으면 다음 단계의 온도로 진행하여 발열 여부 확인을 반복한다. 본 연구의 ARC 실험은 주어진 온도에서 HWS 단계 당 대기시간을 30분으로 설정하

였다. 따라서 반응여부를 결정하는 상승 온도의 스케일을 작게하면 총실험 시간이 매우 증가하고, 반대로 상승온도 스케일을 크게 하면 열폭주 발생 시점을 판단할 때 정확성이 떨어지게 된다. 따라서 본 연구에서는 정확성을 확보하면서 적절한 실험시간을 확보하기 위해 온도의 크기를 5 °C로 설정하였다. 배터리 셀 측면에 열전대를 부착하여 온도변화를 확인하였다. 본 실험은 단열상태로 가정할 수 있으며, 온도상승을 위한 스케일이 약 5 °C이며 서서히 가열되는 특징 때문에 시료 전체의 온도는 일정하다고 가정할 수 있다. 발열 감지 감도는 0.05 °C/min으로 실험 범위는 상온에서 300 °C까지 실험을 수행하였다.



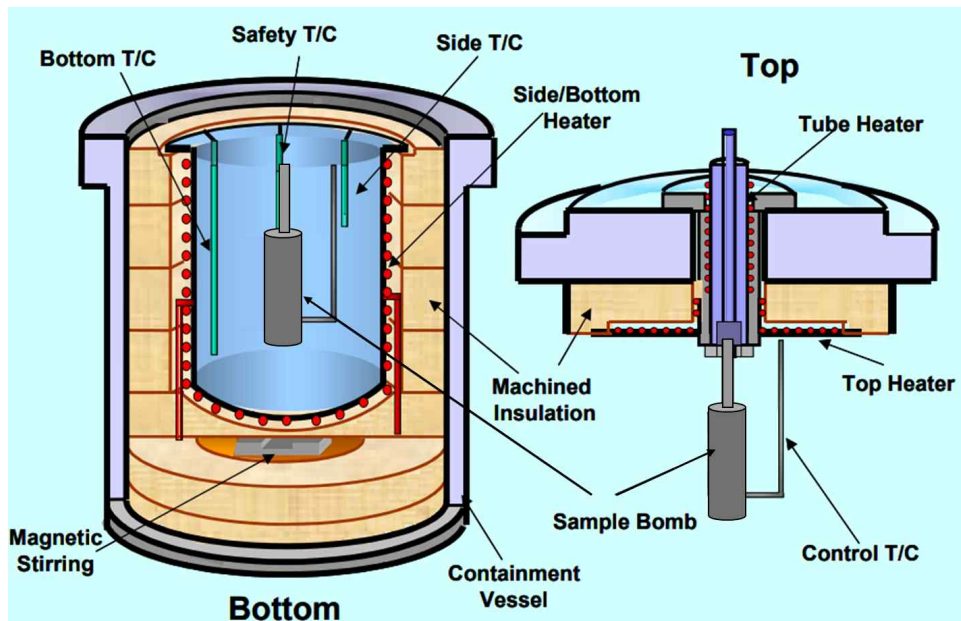


Figure 17 Schematics of accelerating rate calorimeter equipment.

배터리의 형태는 18650 배터리를 사용하였으며, 실험에 사용된 배터리의 양극재는 NCM으로 삼원계 배터리를 사용하였다. 배터리 열폭주 현상은 과충전 등 여러 가지 원인으로 발생할 수 있는데, 실제적으로는 고온 분위기에서 발생한다고 하는 것이 가장 일반적인 화재원인 또는 조건으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 과충전에 의한 열폭주 보다는 ARC를 통해 강제적으로 주위환경의 온도를 변화시켜 고온환경에 따른 정상적인 배터리의 열폭주 및 화재폭발을 연구하였다. 이 때 정상적으로 작동하는 배터리의 조건은 여러 가지가 있지만 화재에 큰 영향을 미치는 배터리 인자가 충전율이었고, 따라서 이 배터리의 충전환경을 완전충전, 중지전압에서의 완전방전 그리고 그 사이의 평균적인 충전상태를 고려하여 ARC 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 배터리의 조건은 Table 9과 같이 용량은 2600, 3500 mAh, SOC는 0 %, 50 %, 100 %이다. 실험에 사용한 배터리는 만충전압이 약 4.2 V이며, 50%의 경우 약 3.7 V를 나타내며 0%는 BMS를 통해 제어되는 중지 전압은 3.0 V이다. 시료로 사용된 배터리의 평균 중량은 46 g이다. Figure 18에 ARC 실험 전 배터리와 폭발의 유무에 따른 실험 후 배터리 형상 사진을 나타내었다.

Table 9 Batteries charge rate and capacity used in ARC experiments

Case	State of charge (%)	Capacity (mAh)
1	0	2600
2	50	2600
3	100	2600
4	0	3500
5	50	3500
6	100	3500



Figure 18 Picture of Samples (a) samples of before the experimental, (b) no-explosion case in the experimental results (c) explosion case in the experimental results.

## 2.3.2. 결과 및 고찰

### 2.3.2.1 배터리 화재의 발열과 반응

본 연구에서는 온도 및 온도 상승률 결과를 보다 명확히 구분하고 물리적인 의미를 제공하기 위해 기존 배터리 화재연구 결과와 본 실험의 특징적인 온도상승률을 이용하여 배터리 화재를 크게 4단계로 구분하였다. Stage 1에서는 가열되면서 SEI의 손상이 시작되어 양극재의 리튬금속 이온들이 전해질과 반응하는 단계이다<sup>(31)</sup>. SEI의 손상으로 발생하는 열량은 적지만 넓은 온도 범위에 걸쳐서 발생한다. SEI의 손상이 발생할 경우, SEI를 재생성하기 위해 리튬이 석출되고 그로 인해 배터리 용량이 감소하는 현상이 발생한다. 이것은 배터리의 state of health (SOH)를 낮추는 역할을 하게 되기도 한다. SEI가 손상되는 과정에서 소량의 열이 발생 되지만 본 실험에서는 확인되지 않았다. Stage 2부터 가스방출과 함께 내부의 분리막이 용융되면서 흡열반응으로 온도가 낮아진 가스가 방출되고 가스방출 직후 분리막의 용융으로 인해 작은 단락이 발생하여 발열반응이 진행된다<sup>(32)</sup>. 이후 먼저 양극재와 전해질이 반응하기 시작하면서 발열반응이 나타난다. Stage 3에서는 분리막이 완전히 파괴되고, 전해질의 기화가 발생한다<sup>(33)</sup>. Stage 4에서는 양극재에서 방출된 산소와 음극재가 반응하면서 온도가 급격하게 올라간다<sup>(33)</sup>. SOC에 따라 산소의 발생량이 다르며 부분 예혼합화염 등으로 전파하며 폭발 등이 발생하게 된다. 따라서, Stage 4의 발열 곡선을 통해 산소 발생의 온도와 그 양을 정성적으로 추정할 수 있다. 발열량 측정의 산소 소모법을 이용한 발열량의 측정이 가장 적절한 방법이지만 자체

적으로 발생한 산소의 양은 고려하지 못하는 특징이 있고, 산소 소모법은 배터리 자체의 가열과 주변 배터리로의 열에너지 전파를 평가하기는 적절하지 않은 방법이기 때문에 배터리 화재의 특징이나 위험성을 기술하기 위해선 가속 율 열량계 실험이 반드시 동반되어야 한다.

### 2.3.2.2 ARC 실험결과 및 고찰

Figure 19는 열폭주가 발생하지 않은 대표적인 결과로 Case 1의 실험 결과이며 시간에 따른 온도변화 및 온도상승률을 함께 도시하였다. 가열과 함께 Stage 1에서의 SEI가 붕괴하는 단계가 발생한다. 이후 가스방출이 발생하였는데, 분리막의 손상과 내부에서 단락이 발생하였으며 분리막의 손상에서 흡열반응이 나타나 상대적으로 낮은 온도의 가스가 분출되면서 온도가 낮아졌다. 배터리의 충전율은 0 %이지만, 3.0 V 정도의 전압을 가지고 있으므로 내부에서 단락이 발생하고 그로 인한 발열이 발생한 것으로 보인다. 이후 추가적인 발열반응은 나타나지 않았다. 이후 큰 발열반응 없이 HWS 가 진행되어 200 °C에서 약간의 발열이 발생하였는데 200 °C 양극재에서 산소방출이 발생된 것으로 보인다. 양극재에서 발생한 산소는 고온으로 유도될 경우 음극재와 반응하여 고온을 방출한다. 하지만 가열속도가 매우 느려 생성된 산소가 내부에 남아있지 않고 대부분 손상된 외함을 통해 빠져나가 음극재와의 반응에 큰 참여를 하지 못한 것으로 보인다.

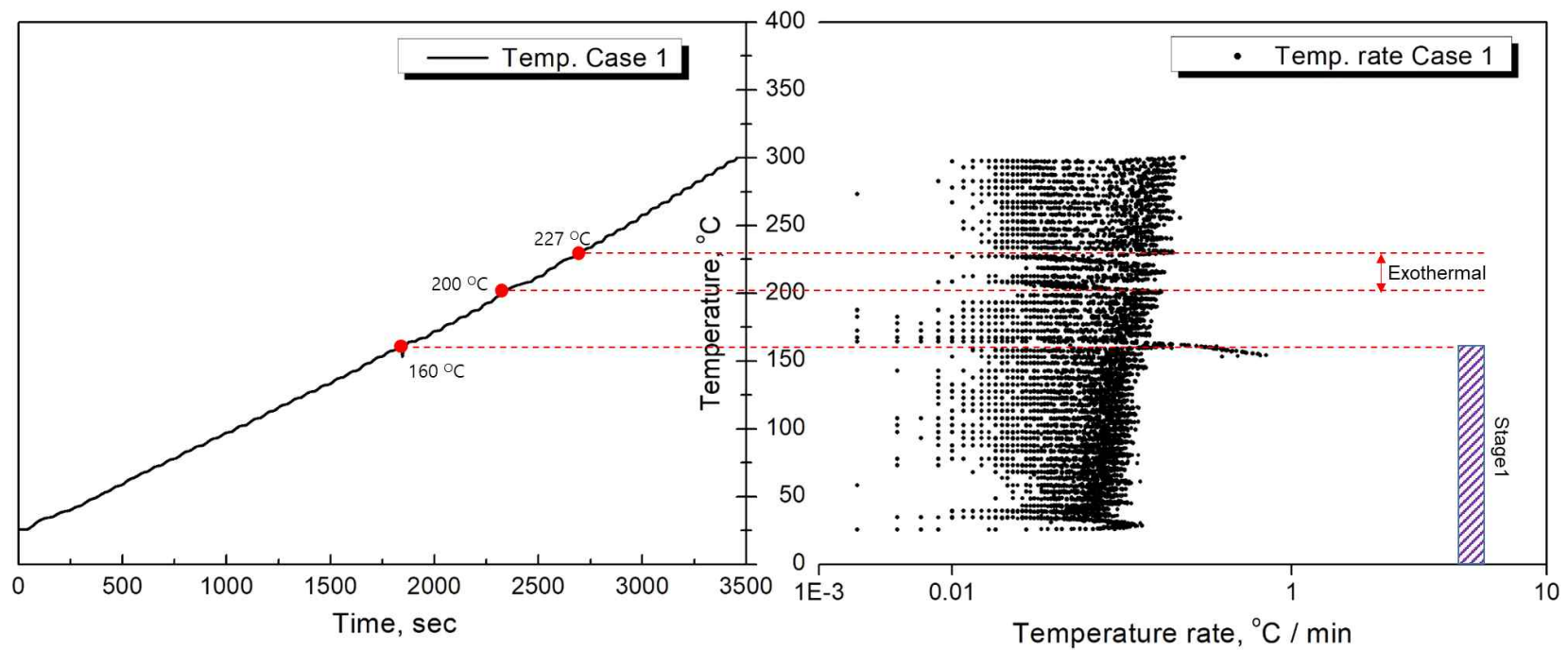


Figure 19 Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 0%.

Figure 20은 Case 2 의 실험결과로 열폭주가 발생하였으나 그 크기가 크지 않아 열폭주가 중단된 경우의 대표적인 실험결과이다. Stage 1은 SOC 0%와 같은 형태로 발생하였으며 가스방출 발생 온도 역시 157 °C로 SOC 0%와 큰 차이가 없었다. 하지만 Stage 2에서 나타나는 가스방출 이후 발열 반응을 확인할 수 있었다. 발열량이 많지 않아 큰 온도상승을 확인하지 못하였고 다음 발열반응이 발생하는 온도에 도달하지 못하여 HWS가 진행되었다. 이후 210 °C에서 양극재에서 산소가 방출되면서 Stage 3가 발생하였으나 그 크기가 크지 않아 Stage4로 이어지지 못하였다. 이러한 특성은 온도상승률의 변화에 대한 그래프에서 확인할 수 있다. 이후 Stage 4가 발생할 수 있는 270 °C에 도달하였으나 음극재와 반응할 산소가 거의 남아있지 않은 이유로 큰 발열이 나타나지 않았다.

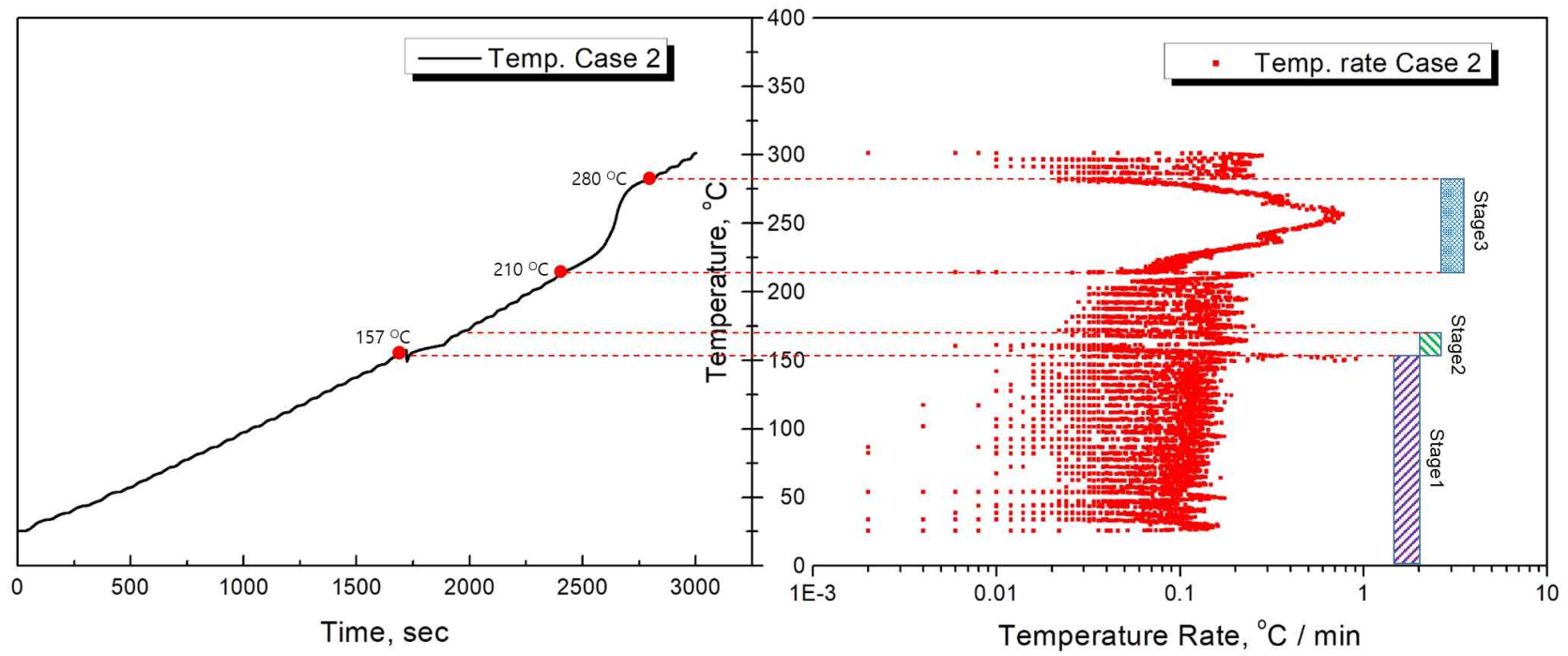


Figure 20 Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 50%.

Figure 21은 열폭주로 곧 곧바로 이어지는 대표적인 ARC 그래프이며 SOC 100 % 의 경우인 Case 3의 실험 결과이다. 낮은 SOC의 실험결과들과 달리 Stage 1은 상대적으로 낮은 온도인 133 °C까지 나타났다. Stage 2에서 가스방출이 발생하였으며 발생 직후 내부 단락으로 자발적인 발열반응이 시작되어 열폭주가 발생하였다. 양극재에서 산소가 발생과 함께 발열반응이 나타나는 단계인 Stage 3가 발생한 온도로 182 °C로 나타났으며 Stage 3에서 발생한 산소가 202 °C에서 음극재와 반응하면서 급격한 온도상승과 함께 열폭주가 발생하였다. 이 과정에서 시료의 외함이 파괴되면서 전해질과 같은 물질들이 열원과 분리되면서 반응시간이 충분하지 못하였을 뿐만 아니라 배터리에 부착한 열전대가 분리된 것으로 보인다. SOC 100%의 Stage 4는 배터리의 열폭주 과정에서도 온도상승률이 단계별로 변하는 것을 확인할 수 있는데 이것은 열폭주 과정에서 내부 물질의 반응하는 단계로 보이며 배터리의 구성물질의 특징으로 인해 발생한 것으로 보인다. 이러한 단계는 SOC 50%의 경우에서도 동일하게 관찰할 수 있는데, 충전율에 따라 그 크기가 변하는 것을 확인할 수 있다. 실험에서 얻은 여러 결과 값들을 Table 10에 나타내었다. 여기서  $T_{ONSET}$  은 발열반응이 시작되는 온도이며 본 실험에서는 배터리 자체에서 가스 방출이 발생한 온도와 같다. 또한,  $T_{TR}$  과  $(dT/dt)_{max}$  는 각각 열폭주가 발생한 온도와 단위 시간당 온도변화의 최댓값을 의미하고, Explosion은 최종적으로 배터리 폭발(Explosion) 여부를 나타낸 것이다. SOC 50%까지는 가스방출이 발생하는 온도인  $T_{ONSET}$  의 온도가 크게 바뀌지 않는 모습과 폭발이 일어나지 않고 배터리 외함의 가스방출이 발생한 곳을 통해 내부의 물질들이 모두 기화되어 같은 질량감

소가 나타난 것으로 보인다. Case 3는 폭발과 함께 큰 질량감소가 발생하였다. Figure 22는 열폭주가 발생한 실험결과들의 온도상승률의 실험결과를 비교한 그래프이다. 배터리의 용량에 따라 그 특징이 나타났다. 배터리의 용량이 같을 경우 온도상승 횟수와 그 발열량 크기의 경향성이 유사하게 나타났으며, 충전율이 높아질 경우 온도상승의 크기가 커지는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 배터리의 구성물질이 다른 이유로 발열반응이 발생하는 온도와 종류가 달라지는 것으로 보인다. 또한 배터리의 용량이 커질수록 열안정성이 떨어지는 것으로 나타났는데 양극재에 니켈의 함량이 높아지는 것이 원인으로 보인다.

Table 10 Representative results of value about ARC experiments

Case	SOC (%)	T <sub>ONSET</sub> (°C)	T <sub>TR</sub> (°C)	(dT/dt) <sub>max</sub> (°C/min)	Mass Loss (g)	Explosion
1	0	160	-	0.75	4	X
2	50	157	210	0.91	4	X
3	100	133	202	1239.96	6	O
4	0	156	-	0.837	4.5	X
5	50	136	184	6273.31	8.5	O
6	100	127	162	4424.76	10.5	O

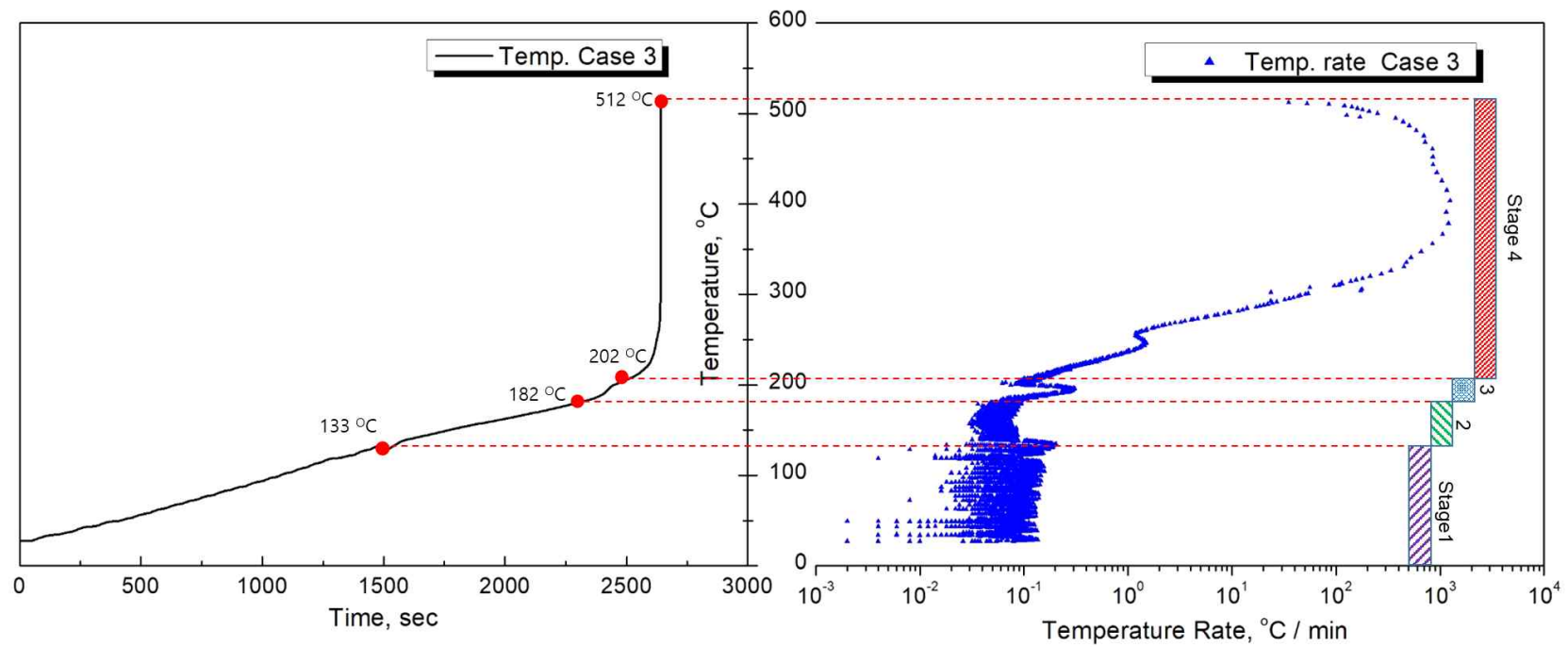


Figure 21 Plots of temperature verses time and temperature versus temperature rate at SOC 100%.

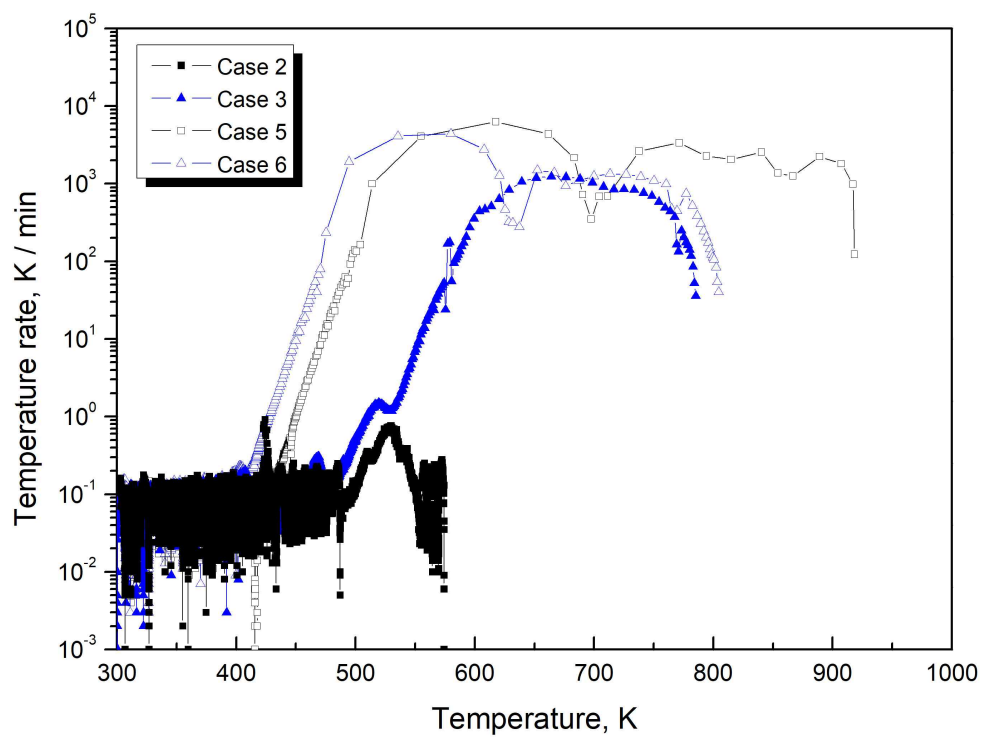


Figure 22 Plots of temperature rate verses temperature at various SOCs.

Figure 22에 나타난 자발적 온도상승의 기울기는 1차 반응을 고려하면 활성화에너지와 충돌빈도인자를 간단하게 유추하는데 사용할 수 있다. 즉, 리튬이온 배터리의 열폭주 단계에서 온도상승은 단일조건에서의 자기발열에 의한 온도변화,  $\Delta T_{ad}$  를 의미하고, 온도상승에 걸리는 시간은 배터리의 화학반응시간(Chemical time),  $t_{chem}$  으로서 사용할 수 있다. 화학반응시간은 반응 상수(Rate constant)의 역수로 표현할 수 있으므로 식 (5)과 같이 온도상승에 대한 식을 얻을 수 있다. 여기서  $A$ 는 빈도 인자(Frequency factor),  $E_a$ 는 활성화 에너지,  $k_b$ 는 볼츠만상수이다.

$$\frac{dT}{dt} \sim \frac{\Delta T_{ad}}{t_{chem}} \sim \frac{\Delta T_{ad}}{1/k} \sim \Delta T_{ad} \times A \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (5)$$

배터리의 화학반응에 대한 중요 파라미터를 결정하기 위해서 식 (5)의 양변에 자연로그를 취하여 얻은 식 (6)에서 절대온도에 대한 역수의 기울기로서 활성화에너지를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) \approx \ln(A \Delta T_{ad}) - \frac{E_a}{k_b T} \quad (6)$$

식 (6)와 같은 방법으로 중요 반응 파라미터를 얻기 위해 배터리의 열폭주 단계의 로그 스케일 온도변화를 Figure 7에 도시하였으며, 얻어진 결과 값을 Table 11에 정리하였다. Figure 7에 도시한 선형 회귀분석 결과의 기울기는  $-E_a/(1000 \times k_b)$ 을 의미하여 활성화에너지 값을 구하는데 이용할 수 있다. Case 2,3 에서 온도구간에 따라 확연히 다른 두 개의 반응 기울기가 관찰되며, Case 5, 6 경우 하나의 반응 기울기가 관찰되었다. 반응의 기울기가 변화함에 따라 Reaction 1과 Reaction 2로 구분하여 나타내었다. 선형 변화를 가정하여 최소자승법(least square method)으로 분석하였을 때 Case2의 Reaction 1과 Reaction 2의 R2 값은 각각 0.94, 0.91이며, Case3의 Reaction 1과 Reaction 2의 R2 값은 각각 0.98, 0.99로 높은 R2 결과를 나타내고 Case 5와 6의 R2 값은 각각 0.98, 0.99로 충분히 신뢰할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다. Figure 23(a)에서와 같이 Case 2의 경우 낮은 온도의 열폭주 초기 구간에서는 온도상승 기울기 값이 20.9 K으로 빠른 반응속도를 나타내지만, 온도가 상승한 Reaction 1 구간에서 17.8 K으로 다소 낮아진 값을 보인다. 또한, Figure 23(b)의 Case 3 실험결과에서는 활성화 에너지를 의미하는 온도상승률의 기울기가 낮은 온도의 초기 구간에서는 16.46 K로 50% SOC 배터리에 비해 낮게 측정되었고, 높은 온도인 Reaction 1 구간에서는 26.98 K으로 매우 큰 값을 보였다. Figure 24(a)의 Case 5의 Reaction의 기울기는 22.18로 나타났으며, Figure 24(b)의 Case 6의 활성화에너지를 나타내는 기울기는 22.18로 나타났다. 온도에 따른 반응단계인 Reaction 1과 Reaction 2의 온도변화률의 경향성이 SOC에 따라 다르게 나타나는 이유는 주어진 온도에서 배터리에서 배출되는 여러 물질의 성분과 조성이 다르

기 때문에 판단되며 배터리 온도에 따른 배출가스를 조사한 기존연구에서 보면 SOC에 따라 다양한 탄화수소 가스의 조성이 크게 차이 날 뿐 아니라 반응에 중요한 산화제인 산소의 생성 또한 SOC가 커질수록 높은 농도를 나타내었다. 따라서 배터리의 SOC가 커질수록 열폭주 과정에서 높은 온도의 반응구간인 Reaction 1에서 반응 온도 또한 높아 매우 빠른 반응속도를 보이며 폭발에 이른다고 할 수 있다. 배터리의 용량에 따라 활성화 에너지가 변하는 구간 다르게 나타났다. 이러한 특징은 앞서 이야기한 배터리의 양극재가 다른 것이 주요 원인으로 보인다. 또한 Case 3의 650 K과 Case 4의 700K에서 온도상승이 한번 더 발생한 것을 통해 음극재가 반응에 참여한 것을 확인할 수 있지만 빠르게 상승하는 온도로 인해 명확한 기울기를 나타내기 어려웠다. Table 11에는 얻어진 실험결과에 대해서 실제 반응 파라미터인 활성화에너지와 온도상승으로 변형된 빈도인자를 최종 제시하였지만, 이 값들은 반응차수를 알 수 없는 등의 불확실성이 크기 때문에 자세한 화학반응식을 통한 수치해석의 기초 자료로서 정성적 평가에 활용 수 있을 것으로 판단된다.

Table 11 The kinetic values for the self-heating range in ARC experiments

Case	Reaction 1		Reaction 2		Explosion
	$E_a$ (eV)	$\ln A \Delta T_{ad}$ (K·min-1)	$E_a$ (eV)	$\ln A \Delta T_{ad}$ (K·min-1)	
2	1.53	33.33	1.80	39.78	X
3	2.33	50.96	1.42	32.20	O
5	1.91	49.20	-		O
6	1.65	44.90	-		O

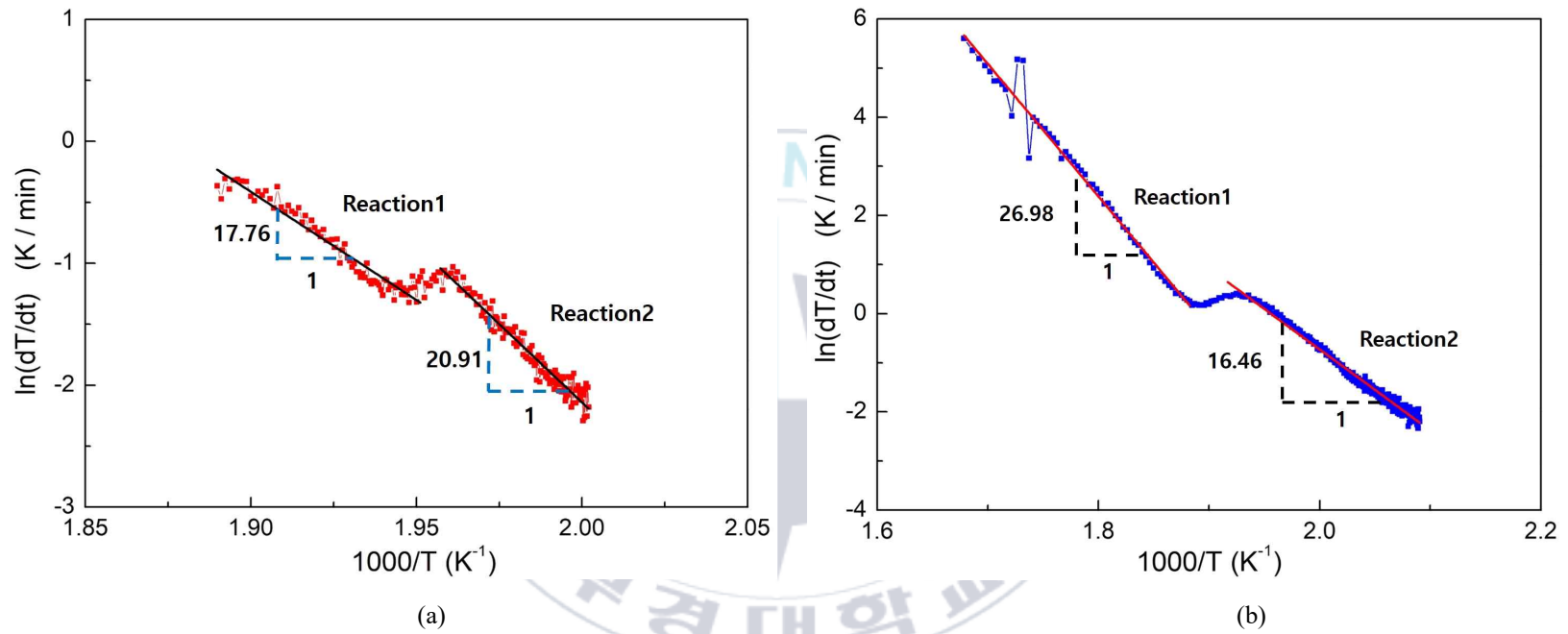
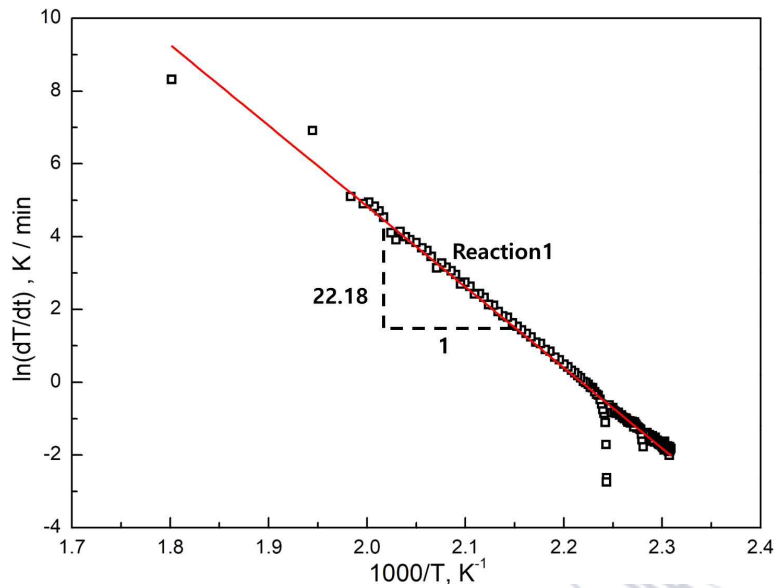
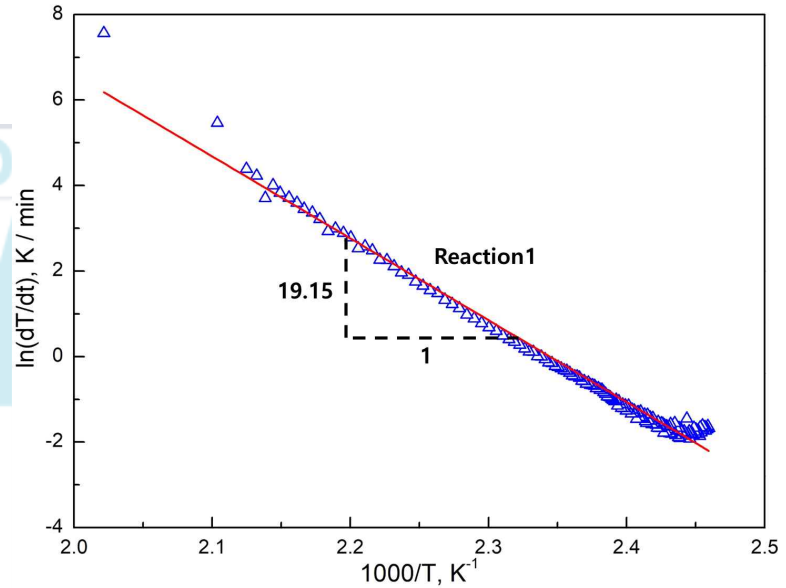


Figure 23 Plots of  $\ln(dT/dt)$  versus  $1000/T$  at capacity 2600mAh (a) SOC 50%, (b) SOC 100% ; liner line were used to estimate the value of  $E_a$  and  $A$  for each self-heating region.



(a)



(b)

Figure 24 Plots of  $\ln(dT/dt)$  versus  $1000/T$  at capacity 3500mAh (a) SOC 50%, (b) SOC 100% ; liner line were used to estimate the value of  $E_a$  and  $A$  for each self-heating region.

1) 가속 율 열량계를 통해 배터리의 열폭주를 포함한 발열반응이 나타나는 단계를 파악하였으며 그 단계를 구분하였다. 배터리는 충전율에 따라 열 안정성이 변하기 때문에 온도증가를 기준으로 반응을 파악하는 것이 적절하였다. Stage 1은 가열부터 가스방출이 발생할 때까지, Stage 2는 내부 단락으로 인해 발생하는 발열, Stage 3는 양극재가 반응하며 발생하는 산소와 발열, Stage 4는 양극재에서 발생한 산소가 음극재와 반응하여 큰 발열을 내는 단계이다. 배터리 용량의 변화에 따라 발열 패턴이 다르게 나타났는데 배터리의 양극재가 다른 것이 원인으로 보인다.

2) 배터리의 온도상승 기울기를 통해 배터리의 자발적 발열반응에 대한 활성화 에너지를 간략화하여 유추하였다. 2600mAh 배터리는 2개의 기울기로 나뉘어 나타났으며 3500mAh 배터리는 하나의 기울기로 나타났다. 온도에 따른 두 반응단계에서 온도변화율의 경향성이 SOC에 따라 다르게 나타나는 이유는 주어진 온도에서 배터리에서 배출되는 여러 물질의 성분과 조성이 다르기 때문으로 판단된다. 배터리 온도에 따른 배출가스를 조사한 이전 연구에서도 SOC에 따라 다양한 탄화수소가스의 조성이 크게 차이 날 뿐 아니라 반응에 중요한 산화제인 산소의 생성 또한 SOC가 커질수록 높은 농도를 나타내었다. 따라서 배터리의 가 커질수록 열폭주과정에서 높은 온도의 반응구간에서 매우 빠른 반응속도를 보이며 폭발에 이른다고 할 수 있다. 이러한 연구결과는 온도상승률의 기울기를 통한 활성화 에너지를 유추할 수 있게 하여 화학반응기구를 통한 배터리 화재 수치해석연구에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 제 3 장 모델링 연구

### 3.1 배터리 화재 열폭주 모사

배터리를 구성하는 소재와 크기는 매우 다양하다. 따라서 모든 경우의 실험을 수행하기 어렵기 때문에 수치해석을 통해 배터리 화재를 모델링 하는 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 배터리 화재를 모사하는 방법을 제시하기 위해 CHEMKIN의 PSR(perfectly stirred reactor)<sup>(50)</sup>을 이용한 수치 해석을 수행하였다. PSR은 화학종의 세부 반응기구와 에너지방정식 등을 이용하여 반응용기 내의 물질들의 반응을 해석할 수 있다. 반응과정의 형태와 입력조건을 적절히 선정해야 모델에 대한 적절한 결과를 얻을 수 있기 때문에 상황의 모델링과 입력조건 설정이 중요하다. 하지만 산업에서 사용하는 복잡한 물질들은 세부 반응식이 알려지지 않은 경우가 많다. 이러한 이유로, 배터리 소재에서 발생하는 물질로 알려진 화학종들 중 주로 발생하는 물질들을 선정하여 배터리 화재의 모사연료(surrogates)로 사용하였으며, 배터리 충전율의 효과를 모사하기 위해 산소량을 조정하였다. 배터리 내부에서 발생하는 반응을 이해하고 배터리 화재 모델링 방법으로서 본 연구의 방식을 제시하고자 한다.

### 3.1.1 방법 및 조건

본 연구에서는 이러한 배터리 내부에서 발생하는 열폭주 현상을 PSR을 통해 모사하였고, CHEMKIN-Pro에서 포함되어있는 C<sub>2</sub>\_NO<sub>x</sub> 반응기구를 사용하였다. 이 반응기구는 Naik 등에<sup>(51)</sup> 의해 가솔린 등 여러 가지 물질이 혼합된 연료의 산화를 모사하기 위한 개발된 반응기구를 기반으로, 수소, 메탄, 에탄 등의 산화 반응기구를 추가하였으며 NO<sub>x</sub>의 생성은 GRI 3.0을 이용하였다. C<sub>2</sub>\_NO<sub>x</sub>의 기초가 된 반응기구는 혼합연료를 모사하기 위한 반응기구인 만큼 본 연구에서도 적합하게 사용할 수 있을 것으로 보이며, 이후 배터리 화재등에서 생성되는 질소산화물과 같은 화재 오염물연구에 대한 확장성을 고려하여 선택하였다. C<sub>2</sub>\_NO<sub>x</sub> 반응기구는 수소, 메탄, 에탄 등의 산화반응을 넓은 온도와 압력 범위에서 사용할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 탄화수소의 산화 반응을 설명하는 99개의 화학종과 693개의 기본반응식을 포함하여 가역반응으로 구성되어 있다. 연구에 사용한 지배방정식으로는 가스 에너지방정식과 화학종 방정식이 있다. 반응에 사용된 반응용기는 정적 조건의 밀폐 균일 반응기(closed homogeneous reactor)를 사용하였다. 0-차원으로 부피와 관계없이 균일혼합되어 있으며 열 손실은 없는 것으로 가정하였다. 반응용기의 초기온도와 압력은 반응기구의 특성과 모사 상황을 고려하여 800K, 1 atm로 설정하였다.

### 3.1.2 연료 모사

본 연구에서는 배터리 화재 가연물을 모사하기 위해 배터리에 사용되는 물질의 반응을 문헌 조사를 통해 확인하였고, 그 대표적 반응을 Table 12에 나타내었다. 하지만, 이 반응들의 존재는 실제 제조된 배터리 종류에 따라 다를 뿐 아니라 그 범위가 다양하여 가연물의 양과 조성을 신뢰하기 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 Table 12의 반응을 참고하여 대표성을 가지는 물질을 기반으로 3 가지의 모사연료를 선정하였다. 먼저 전해질로 사용되는 EC와 DMC의 분해로 발생되는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 1:1의 비율 혼합하여 Surrogate 1을 선정하였다. CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>가 발생한다는 연구를 참고하여 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 1:1:1:1로 섞은 경우를 Surrogate 2로 선정하였다. 배터리 화재의 연구 중 수소농도의 감지를 강조하거나, 방출가스에서 높은 수소농도가 측정된 연구 등을 고려하여 고농도의 H<sub>2</sub>가 포함된 모사 연료의 효과를 확인하고자 하여 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>를 1:1:1:7로 섞은 경우를 Surrogate 3로 선정하였다. 이와 같이 최종 결정된 모사연료의 조성을 Table 13에 나타내었다<sup>(52,53)</sup>.

Table 12 Reaction of compounds of battery <sup>(54-57)</sup>

Reactants	Products
(CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub>
2Li + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (EC)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2Li + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (DMC)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3O <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O
2Li + 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	LiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OLi + 2CO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> + 2Li + 2e <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2CH <sub>4</sub>
2CO <sub>2</sub> + 2Li + 2e <sup>-</sup>	LiCO <sub>3</sub> + CO

Table 13 Molar fractions of surrogate fuel components.

Species	Surrogate 1 (Mole fraction)	Surrogate 2 (Mole fraction)	Surrogate 3 (Mole fraction)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.5	0.25	0.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5	0.25	0.1
H <sub>2</sub>	0	0.25	0.7
CH <sub>4</sub>	0	0.25	0.1

### 3.1.3 충전율 효과모사

배터리 화재에서 충전율에 따라 나타나는 효과를 모사하기 위해 배터리의 충전율에 따라 산화된 리튬과 방출되는 산소의 양이 증가한다는 점을 고려하여 모사연료에 산소를 추가하는 방식으로 충전율의 증가를 모사하였다. 본 연구의 모델링은 점화된 상황을 모사하려 하므로 연료의 조성 중 점화온도가 가장 높은 물질인 수소의 점화온도를 고려하여 충분히 연소 가능한 온도인 800K으로 선정하였다. 모사연료의 조성이 변함에 따라 점화가 발생하는 산소의 농도가 달라지기 때문에 점화가 일어나는 산소의 농도가 연료에 따라 다르게 나타났다. 따라서 해당 모사연료에 점화가 일어나는 산소농도를  $O_{2,crit}$ 로 하여, 그 농도를 기준으로 더 낮은 충전량의 상황을 모사한  $O_{2,low}$ , 더 높은 충전량의 상황을 모사한  $O_{2,high}$ 로 하여 생성물질과 온도, 압력과 같은 결과값의 경향성을 비교하였다. 점화의 판단기준은 온도 변화량 300K으로 설정하였으며  $O_{2,crit}$ 을 기준으로 전후 농도에서의 경향성을 파악하고자 선정한  $O_{2,low}$ ,  $O_{2,high}$ 의 산소농도를 Table 14에 나타내었다. 추가로 산소의 농도를 매우 낮게 설정하여 산소와의 반응이 일어나지 않는

경우(non-reactive)를 추가하여 충전량이 높은 조건과 비교할 수 있도록 나타내었다.

Table 14 Reaction O<sub>2</sub> molecular fraction of Surrogates

Case	Surrogate 1	Surrogate 2	Surrogate 3
Non-Reactive	3%	1%	1%
O <sub>2,low</sub>	7%	3%	2%
O <sub>2,crit</sub>	11%	7%	4%
O <sub>2,high</sub>	15%	11%	6%

### 3.1.4 반응기구 검증

배터리 화재를 모사하기 전, 선정된 반응기구의 적합성을 확인하기 위해 C<sub>2</sub>\_NO<sub>x</sub> 반응기구를 이용해 계산한 점화지연시간과 실험 데이터를 비교하였다. 모사연료에 사용된 연료 중 수소와 메탄을 대상으로 하였으며, 수소와 메탄의 점화지연시간의 실험값은 이전 실험연구를 통해 확인하였다. Figure 1은 수소와 공기를 완전혼합 당량비로 혼합하여 상압(1 atm)의 조건에서 수소의 점화지연시간을 나타낸 것이고, Figure 2는 CH<sub>4</sub>, 산소, 질소를 0.0525 : 0.2098 : 0.7377의 비로 혼합한 혼합기의 약 0.81 atm에서의 점화지연시간을 나타낸 것이다. 자연점화과정에서 점화시간의 결정은 수소의 경우 OH 값의 피크가 나타나는 시간, CH<sub>4</sub>의 경우 CH 값의 피크가 나타나는 시간으로 설정하였다. 사용된 C<sub>2</sub>\_NO<sub>x</sub> 반응기구가 자연점화온도 예측을

주된 목적으로 개발된 반응기구는 아니지만, Figure 1과 2에서 보듯 수소와 메탄에 대해 자연점화시간에 대한 실험값과의 자연점화 시간을 계산한 계산값의 경향성 확인하였으며 C<sub>2</sub>NO<sub>x</sub> 반응기구가 본 수치해석에 적합하다고 판단하였다.



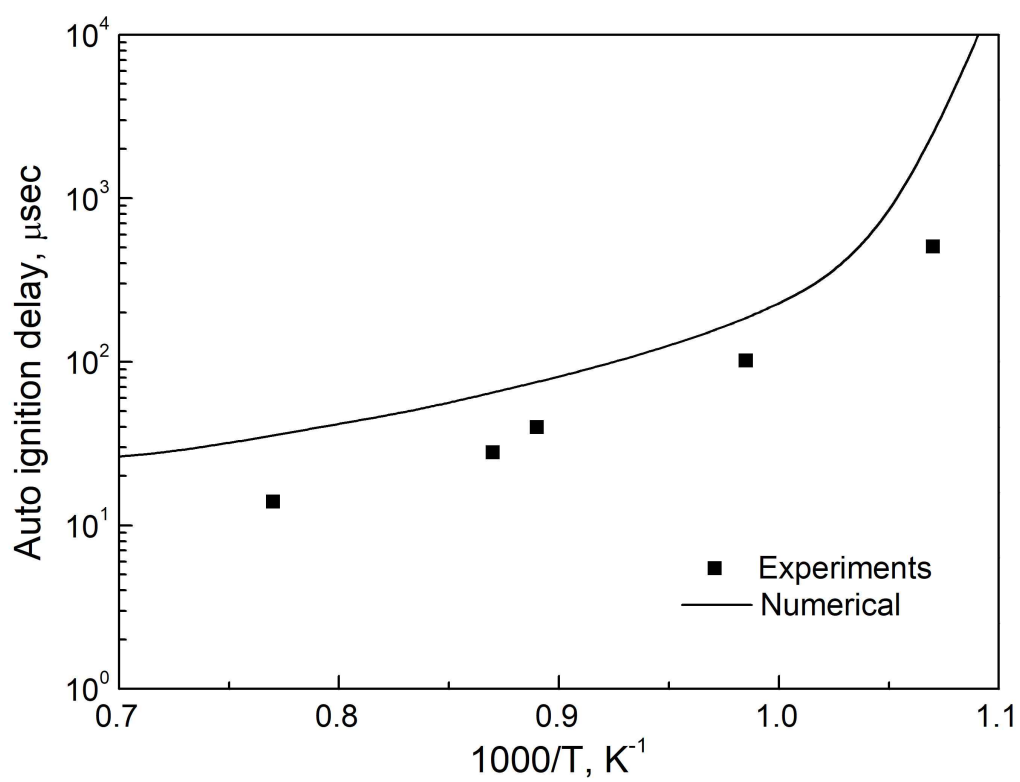


Figure 25 Comparison of auto-ignition time of hydrogen mixture composite between experimental and calculated values.

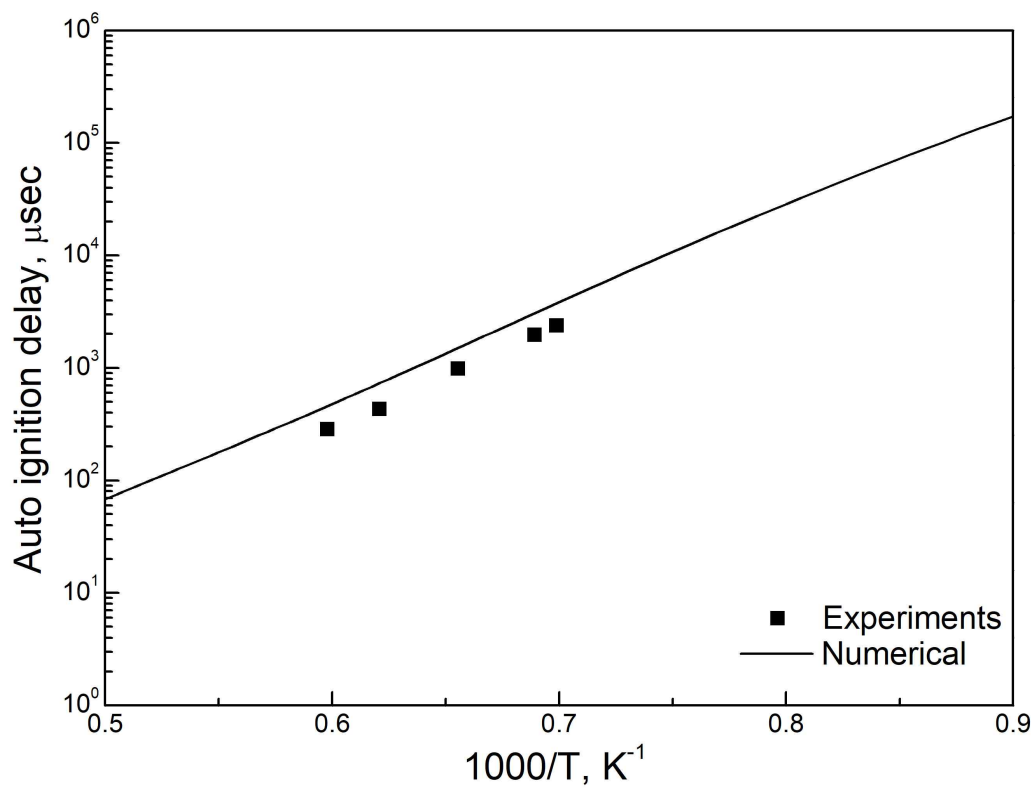


Figure 26 Comparison of auto-ignition time of methane mixture composite between experimental and calculated values.

리튬이온 배터리 화재를 대표하는 전해액 모사연료 반응기구를 점화지연 시간으로 검증하였고, 이 반응기구를 이용하여 배터리 충전을 효과를 산소 농도 변화로 상사시켜 리튬이온 배터리 화재의 반응특성을 3가지 모사연료에 대해서 계산하여 그 결과를 고찰하였다.



## 3.2 결과 및 고찰

Figure 27는 수치해석을 통해 나타난 Surrogate 1의 산소농도에 따른 온도와 압력의 그래프이다. Surrogate 1은  $C_2H_6$ 와  $C_2H_4$ 를 1:1로 혼합한 모사연료이다. Surrogate 1의 자연점화가 처음 일어나는 산소농도( $O_{2,crit}$ )는 11%로 최대온도는 1100K으로 나타났지만 이후 급격히 온도가 감소하여 1020K으로 접근하였다. 또한  $O_{2,high}$  조건에서는 최대온도 1230K에서 1100K으로 온도 감소가 크게 나타났고, 이러한 온도감소 반응은 최대온도가 높을수록 급격하게 나타났다. 이때 온도가 감소하는 구간에서 압력은 감소하지 않고 다소 증가하였는데,  $O_{2,crit}$  산소농도 11%에서의 최대 압력은 1.59 atm으로 나타났으며,  $O_{2,high}$  조건에서는 1.88 atm으로 나타났다. 이와 같은 Surrogate 1 모사연료 반응에서 온도의 급격한 감소, 압력 상승 등과 같은 특징은  $C_2H_6$ 가  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  등으로 열분해 되는 과정에서 발생하는 것으로 보인다. 이러한 결과를 뒷받침 해주는 자료로 Surrogate 1의  $O_{2,high}$  조건에서 화학종들의 몰분율 변화에 대한 그래프를 Figure 28에 나타냈다.

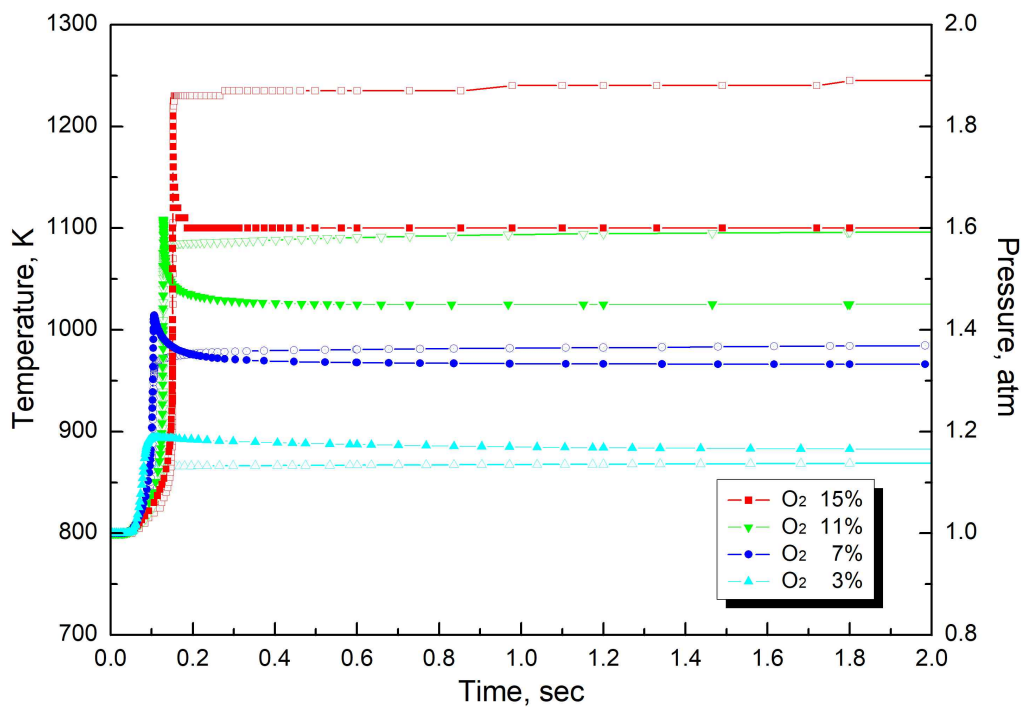
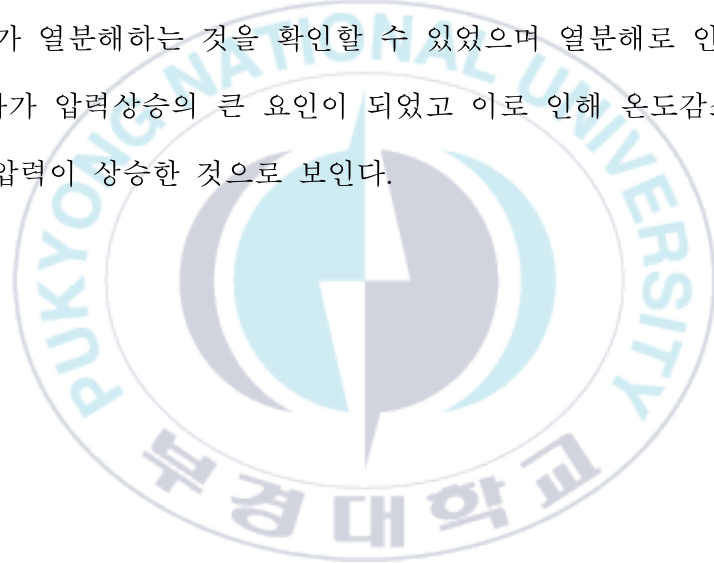


Figure 27 Temperature and pressure of surrogate 1 according to various oxygen contents. Solid and hollow symbols indicate temperature and pressure, respectively.

Figure 28은 시간에 따른 화학종들의 몰분율과 온도 그래프를 나타낸 것이다. 약 0.15 s에서 점화가 발생하여 최대온도에 도달한 직후 온도감소가 발생하였다. 화학종들의 몰분율 변화는 점화가 발생하면서  $C_2H_6$ 의 급격한 감소가 나타났으며,  $CH_4$ ,  $H_2$  는 증가하였다. 반응 초기에  $C_2H_6$ 와  $C_2H_4$ 가 산소와 반응하여 농도가 감소하지만  $C_2H_4$ 의 농도는 다시 증가하였다.  $CH_4$ 와  $H_2$ 의 농도가 증가하여 반응용기 내의 기체 분자 수가 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이러한 결과는  $C_2H_6$ 가 고온 환경일수록 크게 나타났다. 따라서  $C_2H_6$ 가 열분해하는 것을 확인할 수 있었으며 열분해로 인한 기체 분자 수 증가가 압력상승의 큰 요인이 되었고 이로 인해 온도감소가 발생하였음에도 압력이 상승한 것으로 보인다.



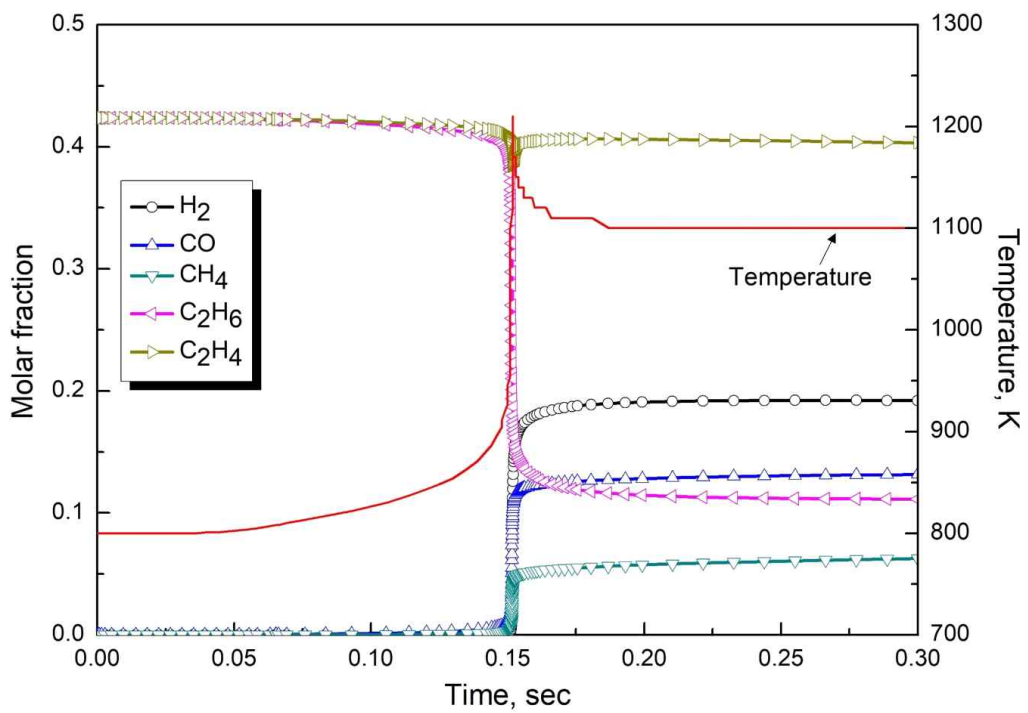


Figure 28 Mole fractions of various products of surrogate 1 in O<sub>2,high</sub> condition.

Figure 29는 Surrogate 2의 산소농도별 온도와 압력을 도시한 것이다. Surrogate 2는 배터리의 구성물질 중 Surrogate 1에서 사용한 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>와 함께 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 1:1:1:1로 혼합한 모사연료이다. 점화가 발생하는 최소점화산소 농도인 O<sub>2</sub>\_Critical은 7%로 Surrogate 1에 비해 낮으며, 이때의 압력은 1.5 atm 으로 나타났다. 점화 지연시간은 약 0.38 sec로 나타났으며 Surrogate 1과 마찬가지로 온도감소가 나타났다. 산소농도 11%인 O<sub>2</sub>\_High에서의 최대온도 1197K, 압력은 1.78 atm으로 나타났다. 이러한 값을 Surrogate 1과 비교할 경우 같은 산소농도를 기준으로 Surrogate 2가 최대 온도와 압력이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 수소의 농도에 따라 크게 변하는 것으로 보인다. 같은 산소 농도에서 수소의 농도가 높아짐에 따라 당량비 1에 가까워지기 때문에 화염온도는 상승하는 것으로 보인다. 또한 점화지연시간이 길어지며 연소범위가 증가하는 것으로 나타났다.

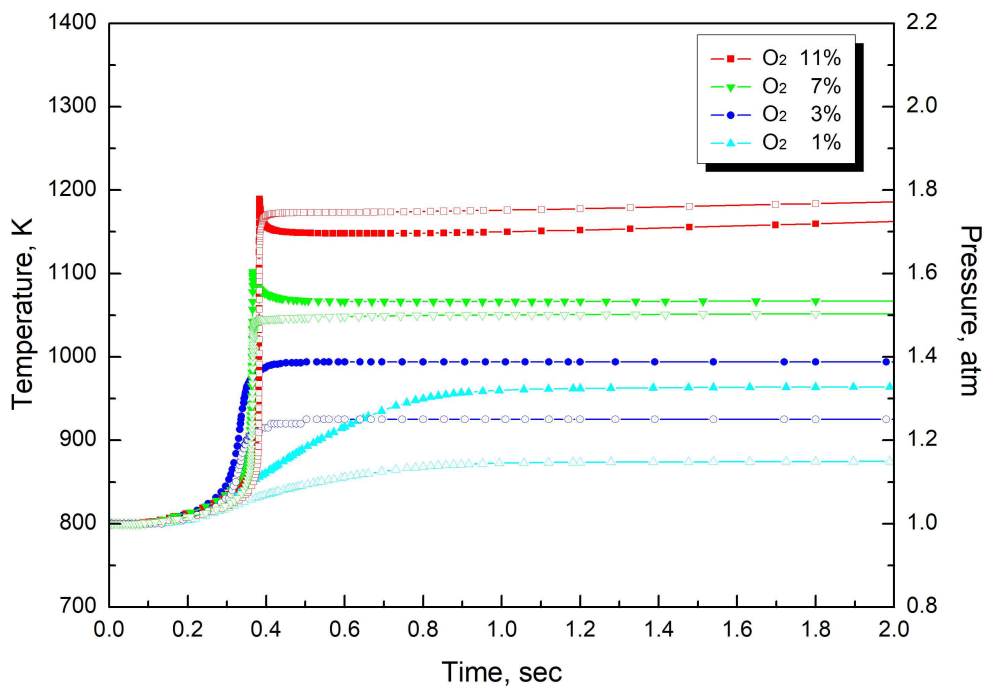


Figure 29 Temperature and pressure of surrogate 2 according to various oxygen contents. Solid and hallow symbols indicate temperature and pressure respectively.

Figure 30은 Surrogate 3의 산소농도별 시간에 따른 온도와 압력을 도시한 것이다. 점화가 발생하는 최소 농도인  $O_2\_Critical$ 은 4%로 나타나 Surrogate 3의 연소범위가 매우 넓은 것을 알 수 있으며,  $O_2\_Critical$ 에서의 점화 지연 시간은 약 1 sec, 온도는 1100K, 압력은 1.66 atm으로 나타났다. Surrogate 3는  $O_2\_High$  조건에서 온도가 지속해서 상승하는 결과를 나타냈다.  $C_2H_6$ 로 인해 나타나는 특징은 최대온도 이후 온도감소를 발생시켰으며, 압력상승의 주요한 원인으로 나타났다. 반면에  $H_2$ 는 모사연료의 주요한 화염 온도 상승과 연소범위를 증가시켰다.



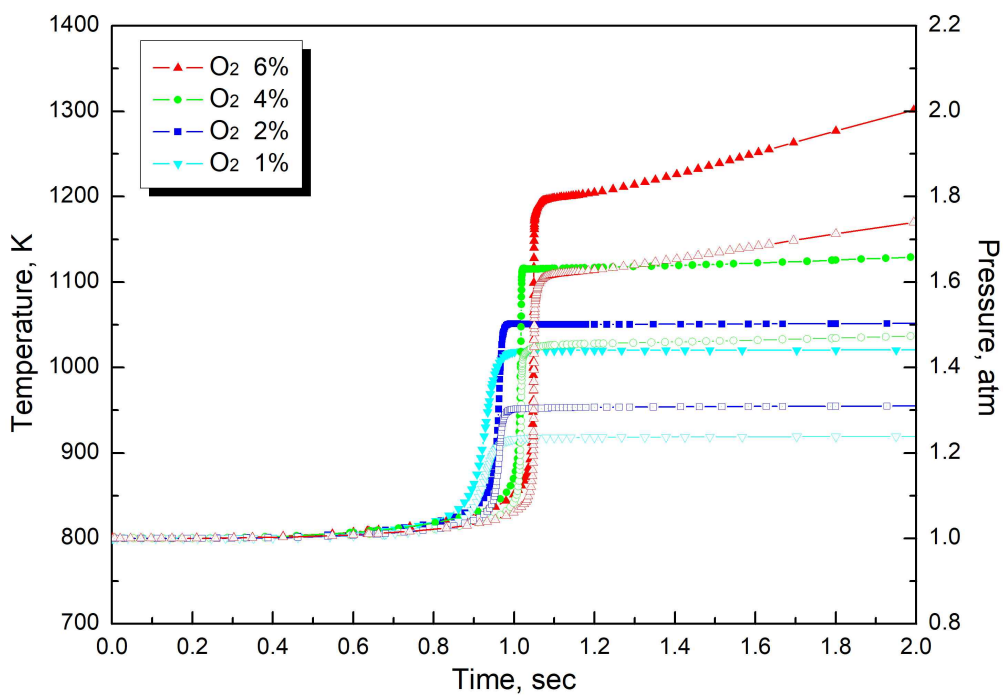


Figure 30 Temperature and pressure of surrogate 3 according to various oxygen contents. Solid and hallow symbols indicate temperature and pressure, respectively.

이러한 수치해석의 결과를 종합적으로 분석하였을 때 모든 연료에서 산소가 증가함에 따라 온도와 압력이 상승하였다. 모사연료의 구성물질인  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  중 산소와 가장 활발하게 반응한 물질은  $\text{C}_2\text{H}_6$ 로 나타났다.  $\text{C}_2\text{H}_6$ 은 높은 산소농도로 인해 발생한 고온 환경에서  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  등으로 분해되었으며 반응용기 내의 기체 몰수를 증가시켰고, 이것은 빠른 압력상승으로 나타났다. 각 모사연료들의 결과 중 산소농도에 따라 최고온도와 그 온도에서의 온도상승에 따른 압력변화의 크기를 Figure 7에 나타내어 비교하였다. 모든 모사연료에서 산소농도의 증가는 최대온도의 증가를 가져왔고, 이러한 특성은 혼합기가 연료과잉 상태에서의 반응이기 때문이다. 하지만 그 기울기에 있어서는 모사연료에 따라 큰 차이가 있다. Surrogate 3은 다른 모사연료에 비해 산소농도가 증가함에 따라 최대온도 변화율이 매우 큰 결과를 보이는데 이러한 특성은 수소를 주성분으로 사용한 Surrogate 3에서 산소의 증가는 이론 당량비로 만들기 때문이다. Figure 31에서는 또한 초기온도로부터 반응온도 변화에 대한 압력변동을 도시하였는데, 이 물리량은 이상기체 상태방정식으로 생각하면 전체적으로 반응에서의 최대 기체 몰 수의 변화를 의미할 수 있다. 모든 모사연료에서 산소농도가 커지면 온도변화에 따른 압력변동이 커져 생성 기체의 양이 증가함을 확인할 수 있다. 하지만 Surrogate 3에서는 산소농도가 증가함에 따라 기체 몰수는 크게 변하지 않았는데, 이 특성 또한 높은 산소 농도의 반응에서는 수소의 영향성이 크게 나타나기 때문으로 이해할 수 있다. 이상과 같은 3가지 모사연료는 온도나 압력에 대한 차이는 존재하지만 SOC에 따른 화재 및 폭발 특성을 잘 나타낸다고 할 수 있다. 이러한 모사연료의 반

응특성은  $C_2H_6$ 와  $H_2$ 의 농도에 따라 결정되어 각각 배터리 화재에서 압력 증가로 인한 물리적 폭발 요인과 연소범위 확대로 인한 화학적 폭발의 요인으로 나타날 것으로 보인다. 하지만 이 중에서 배터리의 전해액을 모델링하는데 있어 가장 적합한 모사연료 조성은 Surrogate 3과 같이 수소의 비율이 높은 연료라고 판단된다. 이 연구에서는 SOC의 효과를 배터리 화재 중 내부에서 생성되는 산소의 양에 기초하였는데, 실험적 연구에 의하면 자발적 생성된 산소의 물분율은 그리 크지 않고 대부분 탄화수소 물질로 알려져 있다. 따라서 가능한 한 작은 양의 산소에 점화가 발생하는 연료조성이 보다 현실적이기 때문이다. 물론 이 연구결과에 의하면  $C_2H_6$  또한 반응 중에  $H_2$ 를 생성하고 있지만, 점화를 위해서는 여전히 높은 산소 농도가 필요하기 때문이다.

본 연구에 사용한 모사연료는 특정 실험을 대상으로 모델링되지 않았으며 정성적으로 비교하거나 하나의 경우의 수로 보는 것이 적절하다. 반응기구 또한 배터리 화재를 목적으로 개발, 연구되지 않은 반응기구로 모델링의 정확성을 논하기 어려우며 실험값과의 비교 또한 어려워 연구의 한계가 명확하다. 하지만 이전의 연구에서 시도한 배터리의 충전율을 모사하기 위한 방법으로 수소, 이온화 연료를 추가하는 것<sup>(45)</sup>에 비해 온도상승이 명확하기 때문에 열폭주 상태를 모사하는데 적절한 방법을 보인 연구이며 배터리에서 발생하는 물질들을 비교하여 혼합기의 위험성을 예측하여 위험성을 예측하거나 낮추는 방향성을 확인할 수 있을 것으로 보인다.

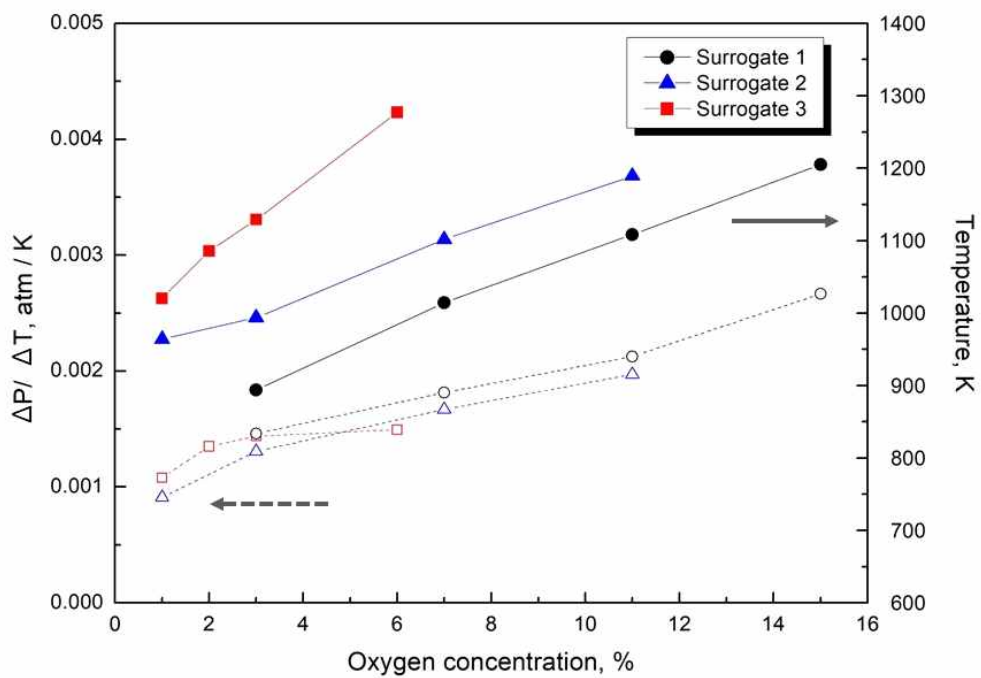


Figure 31 Plots of pressure versus temperature for various fuels ; pressures and temperatures are maximum value in calculated time range.

1) 배터리 화재를 모사하기 위해 모사 연료를 설정하고 충전율의 효과를 위해 산소를 첨가하여 수치해석을 수행하였다. 사용한 지배방정식은 가스 에너지방정식, 화학종 방정식을 이용하였다. 기존연구를 통해 배터리의 소재에서 발생하는 가연물과 가스포집 실험의 결과를 기초로 조성을 달리한 모사연료 3가지를 설정하여, 배터리 화재에서 나타낼 수 있는 효과를 비교하였다. Surrogate 1은  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ 의 비율을 1:1로 하였으며 Surrogate 2는  $CH_4$ 와  $H_2$ 를 추가하여 균등하게 혼합하였으며, Surrogate 3는 1:1:1:7로 설정하여 수소 배출이 매우 높은 배터리 전해질액을 모사하였다.

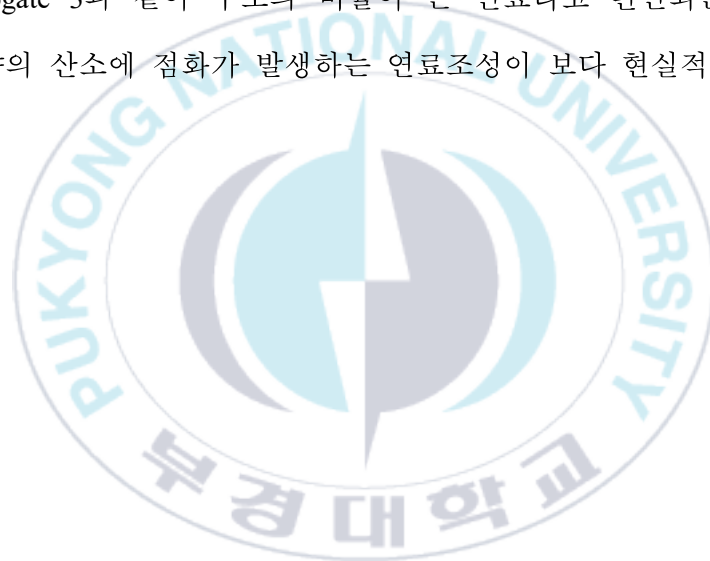
2) Surrogate 1과 Surrogate 2의  $C_2H_6$  농도를 비교하여  $C_2H_6$ 가 모사연료의 특성을 결정하는 큰 요인임을 알 수 있었다. Surrogate 1과 Surrogate 2는 점화 후 온도감소가 발생하였는데 최고온도가 높을수록 온도감소 또한 크게 나타났다.  $C_2H_6$ 의 농도가 높을수록 온도감소 폭이 커지는 이유는  $C_2H_6$ 의 열분해로 인해  $H_2$ 와  $CH_4$ 가 생성되는 과정에서 열에너지를 사용하는 것으로 나타났다. 모사연료와 산소의 결합으로는 대부분 CO가 생성되었는데, 이것은 매우 낮은 산소농도로 인한 불완전연소로 이해할 수 있다.

3) Surrogate 3의 수치해석을 통해  $H_2$ 의 농도가 모사연료의 연소특성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다. 고농도의  $H_2$ 는 점화가 발생하는 최소산소농도를 낮아지게 하여 연소범위를 넓게 하고 점화지연시간을 증가시켰으며 화염온도를 증가시켰다.

4)  $C_2H_6$ 는 열분해로 인해 기체 몰수의 증가로 압력증가의 주요한 원인으로 나타나 물리적 폭발을 야기하는 주요한 원인으로 나타났으며,  $H_2$ 는 화

염온도를 상승시키고 연소범위를 넓게 하여 화학적 폭발의 주요한 원인으로 나타났다. 이러한 특징은 배터리의 폭발을 방지하기 위한 안전설계에 있어서 주요한 인자로 사용될 수 있을 것으로 보인다.

5) 사용한 3가지 모사연료는 반응 후 온도나 압력에 대한 차이는 존재하지만 SOC에 따른 화재 및 폭발 특성을 잘 나타낸다고 할 수 있다. 하지만 이 중에서 배터리의 전해액을 모델링하는데 있어 가장 적합한 모사연료 조성은 Surrogate 3과 같이 수소의 비율이 큰 연료라고 판단되는데, 가능한 작은 양의 산소에 점화가 발생하는 연료조성이 보다 현실적이기 때문이다.



## 제 4 장 결 론

본 연구에서는 리튬이온 배터리의 화재에서 발생하는 특성을 파악하여 소방설계의 기초자료를 확보하고 및 적절한 위험성 평가의 방안을 제시하기 위해 18650 NCM 배터리의 발열량 측정과 연소 특성을 파악하기 위한 콘칼로리미터 실험, 연기 밀도 실험, 열폭주의 특성을 위한 가속 율 열량계 실험, 열폭주 모사를 위한 모델링등 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행한 결과에서 두 번의 연소구간을 갖는 것을 알 수 있었다. 이때 초기 연소구간은 배터리의 외부 및 일부 가연가스가 연소한 것으로 최고 열방출율이 크지 않았다. 하지만 두 번째 연소구간은 폭발이 있기 전에 가연성 증기가 누출되어 시험 공간에 가득 차 있는 상태에서 점화가 발생하여 압력을 동반한 연소가 발생하는 부분 예혼합화염의 특성이 존재한다.

2) 콘 칼로리미터를 이용하여 열방출률 측정 실험을 수행한 결과에서 두 번의 연소구간을 갖는 것을 알 수 있었다. 이때 초기 연소구간은 배터리의 외부 및 일부 가연가스가 연소한 것으로 충전상태와 무관하게 열방출률이 나 배출되는 가스 농도에서 큰 차이를 발견할 수 없었다. 하지만 두 번째 연소구간은 배터리의 충전상태가 높을수록 빨리 나타나며 높은 열방출률 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 충전상태에 따라 열방출률과 질량감소

를 측정 한 결과 SOC가 높아질수록 두 연소구간의 간격이 짧아지고 압력을 수반한 폭발성이 강해짐을 확인하였다. 이 결과로부터 폭발성을 포함한 리튬이온 배터리의 화재의 위험성을 종합적으로 결정할 수 있는 파라미터를 산정하였다.

3) 기존 연구와는 다른 용량의 배터리와 복사열을 이용해 콘칼로리미터 실험을 수행하였다. 배터리의 폭발의 발열량과 폭발까지의 지연시간은 배터리의 화재에 대한 안전성을 평가할 때 중요한 요소이며 이러한 점을 고려하여 MARHE 를 통해 배터리의 안전성을 평가할 수 있었다. 또한 충전을 뿐만 아니라 용량, 발열곡선의 특징이 다르더라도 정량적으로 위험성을 비교할 수 있음을 확인하였다. 따라서 최대발열량, 총 발열량, 점화온도와 같은 화재지수를 사용한 안전성평가 보다 MARHE 값을 사용 하는 것이 적절해 보인다.

4) 열안정성이 낮은 양극재를 사용할 경우 충전율이 낮더라도 2차 폭발이 발생하였다. 총 발열량은 질량감소에 비례하여 13.32kJ/g으로 일정하게 나타났으며 배터리의 전해질로 사용되는 EC-DMC를 혼합한 전해질의 발열량이 13.13~13.63kJ/g 으로 배터리 화재의 대부분의 열량은 전해질에서 발생하는 것으로 나타났다. 배터리의 강한 폭발은 2번째 연소 단계에서 발생하였다. 특히 SOC가 증가함에 따라 폭발이 강해졌다.

5) 배터리의 충전율에 따른 연기밀도를 측정하였다. 배터리 화재의 첫 번째 피크에서 다량의 연기가 발생하였다. 충전율이 낮은 배터리에서는 연기가 일정하게 발생되었으며 충전율이 증가함에 따라 연소반응과 함께 두 번

째 피크에서 연기발생량이 증가하여 빛 투과율의 감소폭이 커졌다.

6) 충전율에 따라 열폭주의 여부가 결정되었으며 SOC의 증가에 따라 열폭주를 하지 않는 경우 열폭주가 발생하였으나 폭발하지 않은 경우 열폭주가 발생하여 폭발한 경우 등 크게 3가지의 현상학적 온도상승 그래프를 확인할 수 있었다.

7) 가속 율 열량계를 통해 배터리의 열폭주를 포함한 발열반응이 나타나는 단계를 파악하였으며 그 단계를 구분하였다. 배터리는 충전율에 따라 열 안정성이 변하기 때문에 온도증가를 기준으로 반응을 파악하는 것이 적절하였다. Stage 1은 가열부터 가스방출이 발생할 때까지, Stage 2는 내부 단락으로 인해 발생하는 발열, Stage 3는 양극재가 반응하며 발생하는 산소와 발열, Stage 4는 양극재에서 발생한 산소가 음극재와 반응하여 큰 발열을 내는 단계이다. 배터리 용량의 변화에 따라 발열 패턴이 다르게 나타났는데 배터리의 양극재가 다른 것이 원인으로 보인다.

8) 배터리의 온도상승 기울기를 통해 배터리의 자발적 발열반응에 대한 활성화 에너지를 간략화하여 유추하였다. 2600mAh 배터리는 2개의 기울기로 나뉘어 나타났으며 3500mAh 배터리는 하나의 기울기로 나타났다. 온도에 따른 두 반응단계에서 온도변화율의 경향성이 SOC에 따라 다르게 나타나는 이유는 주어진 온도에서 배터리에서 배출되는 여러 물질의 성분과 조성이 다르기 때문으로 판단된다 배터리 온도에 따른 배출가스를 조사한 이전 연구에서도 SOC에 따라 다양한 탄화수소가스의 조성이 크게 차이 날 뿐 아니라 반응에 중요한 산화제인 산소의 생성 또한 SOC가 커질수록 높

은 농도를 나타내었다. 따라서 배터리의 가 커질수록 열폭주과정에서 높은 온도의 반응구간에서 매우 빠른 반응속도를 보이며 폭발에 이른다고 할 수 있다 이러한 연구결과는 온도상승률의 기울기를 통한 활성화 에너지를 유추할 수 있게 하여 화학반응기구를 통한 배터리 화재 수치해석연구에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

9) 배터리 화재를 모사하기 위해 모사 연료를 설정하고 충전율의 효과를 위해 산소를 첨가하여 수치해석을 수행하였다. 사용한 지배방정식은 가스 에너지방정식, 화학종 방정식을 이용하였다. 기존연구를 통해 배터리의 소재에서 발생하는 가연물과 가스포집 실험의 결과를 기초로 조성을 달리한 모사연료 3가지를 설정하여, 배터리 화재에서 나타낼 수 있는 효과를 비교하였다. Surrogate 1은  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ 의 비율을 1:1로 하였으며 Surrogate 2는  $CH_4$ 와  $H_2$ 를 추가하여 균등하게 혼합하였으며, Surrogate 3는 1:1:1:7로 설정하여 수소 배출이 매우 높은 배터리 전해질액을 모사하였다.

10) Surrogate 1과 Surrogate 2의  $C_2H_6$  농도를 비교하여  $C_2H_6$ 가 모사연료의 특성을 결정하는 큰 요인임을 알 수 있었다. Surrogate 1과 Surrogate 2는 점화 후 온도감소가 발생하였는데 최고온도가 높을수록 온도감소 또한 크게 나타났다.  $C_2H_6$ 의 농도가 높을수록 온도감소 폭이 커지는 이유는  $C_2H_6$ 의 열분해로 인해  $H_2$ 와  $CH_4$ 가 생성되는 과정에서 열에너지를 사용하는 것으로 나타났다. 모사연료와 산소의 결합으로는 대부분 CO가 생성되었는데, 이것은 매우 낮은 산소농도로 인한 불완전연소로 이해할 수 있다.

11) Surrogate 3의 수치해석을 통해  $H_2$ 의 농도가 모사연료의 연소특성에

미치는 영향을 확인할 수 있었다. 고농도의  $H_2$ 는 점화가 발생하는 최소산소농도를 낮아지게 하여 연소범위를 넓게 하고 점화지연시간을 증가시켰으며 화염온도를 증가시켰다.

12)  $C_2H_6$ 는 열분해로 인해 기체 몰수의 증가로 압력증가의 주요한 원인으로 나타나 물리적 폭발을 야기하는 주요한 원인으로 나타났으며,  $H_2$ 는 화염온도를 상승시키고 연소범위를 넓게 하여 화학적 폭발의 주요한 원인으로 나타났다. 이러한 특징은 배터리의 폭발을 방지하기 위한 안전설계에 있어서 주요한 인자로 사용될 수 있을 것으로 보인다.

13) 사용한 3가지 모사연료는 반응 후 온도나 압력에 대한 차이는 존재하지만 SOC에 따른 화재 및 폭발 특성을 잘 나타낸다고 할 수 있다. 하지만 이 중에서 배터리의 전해액을 모델링하는데 있어 가장 적합한 모사연료 조성은 Surrogate 3과 같이 수소의 비율이 큰 연료라고 판단되는데, 가능한 작은 양의 산소에 점화가 발생하는 연료조성이 보다 현실적이기 때문이다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Ohzuku and M. Yoshinari, "Layered lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : a possible alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for advanced lithium-ion batteries." Chemistry letters Vol. 30, No.8, pp. 744-745 (2001).
- 2) J. Gong, Q. Wang, and J. Sun. "Thermal analysis of nickel cobalt lithium manganese with varying nickel content used for lithium ion batteries." Thermochimica Acta Vol. 655, No.10, pp. 176-180 (2017).
- 3) H. J Noh, S. J. Youn, C. S. Yoon, and Y. K. Sun, "Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x= 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries." Journal of power sources Vol. 233, No. 1, pp. 121-130 (2013).
- 4) Q. Xu, J. K. Sun, and Y. G. Guo, "Facile synthesis of blocky  $\text{SiO}_x/\text{C}$  with graphite like structure for high performance lithium ion battery anodes." Advanced Functional Materials Vol. 28 No. 8 p.1705235 (2018).
- 5) A. Yamano, M. Morishita, M. Yanagida and T. Sakai, "High-capacity Li-ion batteries using SiO-Si composite anode and Li-rich layered o

- xide cathode: cell design and its safety evaluation." *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 162, No. 9, pp. A1730–A1737 (2015).
- 6) M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant and M. Anouti, "Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF<sub>6</sub> electrolytes for electrochemical storage." *Journal of Power Sources* Vol. 196, No. 22, p. 9743–9750 (2011).
- 7) F. Li, Y. Gong, G. Jia, Q. Wang, Z. Peng, W. Fan and B. Bai, "A novel dual-salts of LiTFSI and LiODFB in LiFePO<sub>4</sub>-based batteries for suppressing aluminum corrosion and improving cycling stability." *Journal of Power Sources* Vol. 295, No.1, pp. 47–54 (2015).
- 8) F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist and B. E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires." *Scientific reports* 7, p.10018 (2017).
- 9) Y. Fu, S. Lu, L. Shi, X. Cheng and H. Zhang, "Combustion characteristics of electrolyte pool fires for lithium ion batteries." *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 163, No. 9, p.A2022 (2016).
- 10) G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J. P. Bertrand and G. Marlair. "In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries." *Physical*

- chemistry chemical physics Vol. 15, No. 23, pp. 9145–9155 (2013).
- 11) C. J. Orendorff, "The role of separators in lithium-ion cell safety." The Electrochemical society interface Vol. 21, No. 2, p. 61 (2012).
- 12) C. Shi, P. Zhang, L. Chen, P. Yang and J. Zhao, "Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries." Journal of Power Sources Vol. 270, No. 15, pp. 547–553 (2014).
- 13) C.Y. H. Cho, D. H. Jang, J. B. Yoon, H. C. Kim, T. K. Ahn, K. W. Nam, Y. E. Sung, W. S. Kim et al. "Thermal stability of charged  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode for Li-ion batteries investigated by synchrotron based in situ X-ray diffraction." Journal of alloys and compounds Vol. 562, No. 15, pp. 219–223 (2013).
- 14) K. Zaghbi, J. Dube, A. Dallaire, K. Galoustove, A. Guerfi, M. Ramanathan, A. Benmayza, J. Prakash et al. "Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  olivine cathode for Li-ion batteries." Journal of Power Sources Vol. 219, No. 1 pp. 36–44 (2012).
- 15) B. I. Choi, Y. S. Han, and M. B. Kim. "Heat release rate measurements of residential combustibles using oxygen consumption method."

- Fire Science and Engineering Vol. 22, No. 2 pp. 104-107 (2008).
- 16) N. N. Semenov, "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity: Volume 1" Vol. 1. Elsevier (2013).
  - 17) D. H. Doughty and C. C. Chris, "FreedomCAR: electrical energy storage system abuse test manual for electric and hybrid electric vehicle applications. No. SAND2005-3123." Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 2006.
  - 18) D. H. Doughty "SAE J2464 "EV & HEV rechargeable energy storage system (RESS) safety and abuse testing procedure"." SAE Int (2010).
  - 19) X. Liu, S. I. Stolarov, M. Denlinger, A. Masias and K. Snyder, "Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery." Journal of Power Sources Vol. 280, No. 15, pp. 516-525 (2015).
  - 20) X. Feng, M. Fang, X. He, M. Ouyang, L. Lu, H. Wang and M. Zhang "Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry." Journal of power sources Vol. 255, No. 1, pp. 294-301 (2014).
  - 21) R. Zhao, J. Liu, and J. Gu, "A comprehensive study on Li-ion battery

- y nail penetrations and the possible solutions." *Energy* Vol. 123, No. 15, pp. 392-401 (2017).
- 22) B. Mao, H. Chen, Z. Cui, T. Wo and Q. Wnag. "Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration." *International Journal of Heat and Mass Transfer* Vol. 122, July, pp. 1103-1115 (2018).
- 23) T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A, Basu and J. R. Dahn, "Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells." *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 148, No. 7, p.A755 (2001).
- 24) C. S Kim, J. S. Yoo, K. M. Jeong, K. Kim and C. W. Yi, "Investigation on internal short circuits of lithium polymer batteries with a ceramic-coated separator during nail penetration." *Journal of Power Sources* Vol. 289, No. 1, pp. 41-49 (2015).
- 25) T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino and A, Satoh, "Overcharge reaction of lithium-ion batteries." *Journal of power sources* Vol. 146, No. 1-2, pp. 97-100 (2005).
- 26) ISO 5660-1, Reaction to fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate.
- 27) ASTM E 1354 - 021 "Standard Test Method for Heat and Visible

Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption calorimeter".

- 28) BS476 : PART 20 Fire test on building material and structures, BS I.
- 29) S. K. Park, S. W. Kim and E. J. Lee, "Experimental Study on Fire Characteristics of Lithium-ion Battery using Cone Calorimeter." Fire Science and Engineering Vol. 35, No. 3, pp. 1-6 (2021).
- 30) M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen and J. Wang "Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures." Applied Thermal Engineering Vol. 125, No.1, pp.1061-1074 (2017).
- 31) Q. Wang, L. Jiang, Y. Yu, and J. H. Sun "Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect." Nano Energy Vol. 55, No. 1, pp. 93-114 (2019).
- 32) H. Zhang, M. Y. Zhou, C. E. Lin and B. K. Zhu, "Progress in polymeric separators for lithium ion batteries." RSC advances Vol. 5 No. 109, pp. 89848-89860 (2015).
- 33) X. Liu, D. Ren, H. Hsu, X. Feng, G. L. Xu, M. Zhuang, H. Gao, L. Lu et al. "Thermal runaway of lithium-ion batteries without internal short circuit." Joule Vol. 2, No. 10, pp. 2047-2064 (2018).

- 34) S. K. Martha, O. Haik, E. Zinigrad, I. Exnar, T. Drezen, J. H. Miner and D. Aurbach, "On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries." *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 158, No. 10, p. A1115 (2011).
- 35) Ph. Biensan, B. Simon, J. P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet and F. Perton, "On safety of lithium-ion cells." *Journal of Power Sources* Vol. 81-82, pp. 906-912 (1999).
- 36) Y. Wang, J. Jiang, and J. R. Dahn. "The reactivity of delithiated Li (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>) O<sub>2</sub>, Li (Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>) O<sub>2</sub> or LiCoO<sub>2</sub> with non-aqueous electrolyte." *Electrochemistry Communications* Vol. 9, No. 10, pp. 2534-2540 (2007).
- 37) Y. Huang, Y. C. Lin, D. M. Jenkins, N. A. Chernova, Y. Chung, B. Radhakrishnan, I. H. Chu J. Fang et al., "Thermal stability and reactivity of cathode materials for Li-ion batteries." *Acs Applied Materials & Interfaces* Vol. 8, No. 11, pp. 7013-7021 (2016).
- 38) Z. Zhang, D. Fouchard, and J. R. Rea, "Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells." *Journal of power sources* Vol. 70, No. 1, pp. 16-20 (1998).
- 39) Q. Wang,, J. Sun, and C. Chen , "Thermal stability of delithiated Li

- Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with electrolyte for lithium-ion batteries." *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 154, No.4, p.A263 (2007).
- 40) S. M. Bak, H. Enyuan, Z. Yongning, Y. Xiqian, "Structural Changes and Thermal Stability of Charged Li<sub>Nix</sub>MnyCozO<sub>2</sub> Cathode Materials Studied by Combined In Situ Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy." (2014).
- 41) G. H. Kim, A. Pesaran, and R. Spotnitz, "A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells." *Journal of power sources* Vol. 170, No.2, pp. 476-489 (2007).
- 42) I. Esho, K. Shah, and A. Jain, "Measurements and modeling to determine the critical temperature for preventing thermal runaway in Li-ion cells." *Applied Thermal Engineering* Vol. 145, No.25, pp. 287-294 (2018).
- 43) J. Anderson, F. Larsson, P. Andersson and B. E. Mellander, "Thermal modeling of fire propagation in lithium-ion batteries." *Proceedings of The 24th International Technical Conference on the Enhanced Safety of Vehicles (ESV)*, Gothenburg, Sweden. (2015).
- 44) X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, J. Li, and X. He, "A 3D thermal runaway propagation model for a large format lithium ion battery module."

- Energy Vol. 115, No. 1, pp. 194-208 (2016).
- 45) H. J. Ko and E. J. Lee. "Combustion Characteristics and the Modeling of Ionized Methane for Battery Fires." *Fire Science and Engineering* Vol. 33, No. 1, pp.23-29 (2019).
- 46) KS R ISO 18243, 전기 모페드 및 모터사이클 — 리튬이온 배터리 시스템의 시험 제원 및 안전 요구사항 (2017).
- 47) G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J. P. Bertradrn and G. Marlair, "In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries." *Physical chemistry chemical physics* Vol. 15 No. 23, pp. 9145-9155 (2013).
- 48) ISO 5659-2, Smoke generation Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test (2017).
- 49) EN 45545-2 (2013). Fire protection of railway vehicles - Part 2: Requirement for fire behaviors of materials and components.
- 50) CHEMKIN-PRO, 19.0; Reaction Design: San Diego, CA, (2018).
- 51) C. V. Naik, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. Sjöberg, J. E. Dec, J. Orme, H. J. Curran and J. M. Simmie, "Detailed Chemical Kinetic Modeling of Surrogate Fuels for Gasoline and Application to an HCCI Engine.", Society of Automotive Engineers, SAE 2005-01-3741 (2005).

- 5).
- 52) A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler et al., "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", Rsc Advances, Vol. 4, pp. 3633-3642 (2014).
- 53) V. Somandepalli, K. Marr and Q. Horn, "Quantification of combustion hazards of thermal runaway failures in lithium-ion batteries.", SAE International Journal of Alternative Powertrains Vol. 3 No. 1 pp. 98-104 (2014).
- 54) M. N. Richard and J. R. Dahn. "Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental.", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 146, No. 6, pp. 2068 (1999).
- 55) L. Zhao, I. Watanabe, T. Doi, S. Okada and J. Yamaki, "TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries.", Journal of power sources, Vol. 161, pp. 1275-1280 (2006).
- 56) H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama and M. Terasaki, "Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells d

- uring initial charging.", *Journal of Power Sources*, Vol. 68, pp. 311-315 (1997).
- 57) A. D. Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci and J. M. Tarascon, "Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, pp. 472 (1998).
- 58) C. J. Jachimowski, "An Analytical Study of the Hydrogen-air Reaction Mechanism with Application to Scramjet Combustion", NASA Technical paper 2791 (1988).
- 59) E. L. Petersen, J. M. Hall, S. D. Smith, and J. D. Vries, "Ignition of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures." *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*. Vol. 4725. (2005).