

ESS용 리튬이온전지의 열폭주 방지용 오프가스 검출장치 구현

황소연, 정재범, 박찬욱, 이명근, 노대석
한국기술교육대학교
e-mail:conishwang@gmail.com

Implementation of Off-gas Detection Device for Prevention of Thermal Runaway of Li-ion Battery

So-Yeon Hwang, Jae-Beom Jung, Chan-Wook Park, Myung-geun Lee, Dae-Seok Rho
Korea University of Technology and Education

요약

2017년 8월부터 시작된 에너지저장장치의 화재사고를 방지하기 위해, ‘충전을 제한’ 등 정부의 권고 사항이 적용되고 배터리 제조사들은 추가적인 보호 장치를 설치하여 배터리 화재를 방지하는 방안을 제시하고 있지만, 여전히 지속해서 화재가 발생하고 있어 관련 업계에 큰 타격을 주고 있다. 에너지저장장치의 화재는 리튬이온전지의 열폭주(thermal runaway) 때문에 피해가 커지며, 열폭주가 연쇄적으로 발생하게 되면 일반적인 소화장치로 화재를 억제할 수 없는 실정이다. 한편, 국외 ESS 화재사고 분석 보고서에 따르면, 배터리에서 발생하는 오프가스 검출을 통해 배터리 열폭주를 예방하거나 화재 확산을 방지할 수 있다고 보고되고 있으며, 국내에서도 배터리의 오프가스 및 열폭주를 조기 검출하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 ESS에 사용되는 리튬이온전지의 열폭주를 사전에 방지하기 위하여, 오프가스 검출 알고리즘을 제안하고 오프가스 검출장치, 제어 및 모니터링 장치, 보조시험장치로 구성된 오프가스 조기 검출장치를 구현한다. 이를 바탕으로 리튬이온전지 과열 시험을 수행한 결과, 본 논문에서 제안한 리튬이온전지 열폭주 방지용 오프가스 검출장치의 유효성을 확인하였다.

1. 서론

2017년부터 시작된 에너지저장장치(energy storage system, ESS)의 화재사고가 관련 산업계에 악영향을 끼치고 있다. 이러한 에너지저장장치의 화재사고를 막기 위해 정부의 권고사항과 배터리 제조사의 자구책이 적용되었으나, 여전히 에너지저장장치의 화재사고가 발생하여 업계에 큰 타격을 주고 있다. 에너지저장장치의 화재는 리튬이온전지의 열폭주(thermal runaway) 때문에 피해가 커지며, 열폭주가 연쇄적으로 발생하게 되면 일반적인 소화장치로 화재를 억제할 수 없는 것이 현실이다. 국외 에너지저장장치의 화재사고 분석 보고서에 따르면, 배터리에서 발생하는 오프가스 검출을 통해 리튬이온전지의 열폭주를 예방할 수 있다고 주장하고 있으며, 이를 통해 에너지저장장치의 화재를 예방할 수 있다고 한다. 이에 본 논문에서는 리튬이온전지의 오프가스 메커니즘을 분석하고, 이를 토대로 오프가스 검출 알고리즘 및 검출장치를 개발하여 ESS용 리튬이온전지의 열폭주를 예방하고자 한다. 이후 리튬이온전지 오프가스 검출시험을 진행하여 제안한 알고리즘의 유효성을 검증하고자 한다.

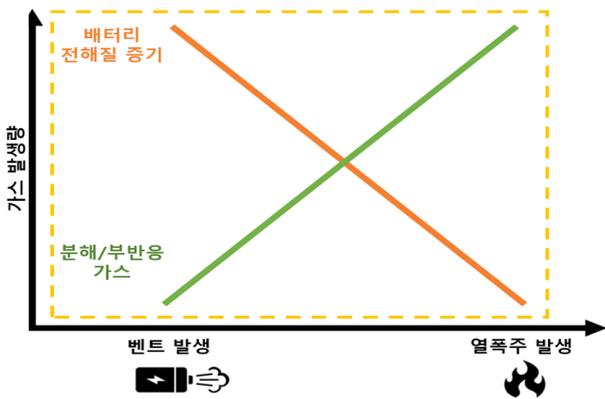
2. 리튬이온전지의 오프가스 발생 메커니즘

리튬이온전지의 열폭주가 발생하는 단계는 그림 1과 같이 ‘스트레스’, ‘벤팅’, ‘열폭주’로 분류된다. ‘스트레스’ 단계에서는 셀에 전기적, 열적, 물리적 외부 스트레스가 가해지거나, 품질 불량으로 인하여 셀 내부의 온도가 상승한다. 온도 상승이 지속되면 셀 내부 압력이 증가하고, 일정 압력 값을 초과하는 경우 ‘벤팅’ 단계로 진입한다. 이때, 전지 표면의 특정 위치가 찢어지거나 터지며 전해질 증기를 비롯한 가스를 배출하는데 이것을 오프가스라 한다. ‘열폭주’는 벤팅 발생 이후, 셀의 내부 온도가 증가하고 분리막이 녹아 내부 단락이 발생하여 화재가 발생하는 단계이다. 열폭주는 내부 에너지가 모두 소진될 때까지 끊임없이 열과 산소를 생성시키고 인접한 셀에 열적 충격을 화재를 전파한다.



[그림 1] 리튬배터리의 열폭주 단계

‘벤팅’ 단계에서 ‘열폭주’ 단계까지 발생하는 오프가스의 성분은, 리튬이온전지의 종류(LCO, NMC, LFP, 등)와 스트레스 조건, 환경 조건, SOC, 등에 따라 다르게 발생하며, 벤팅 발생 초기에는 그림 2와 같이 기화된 전해질 증기 성분으로 구성되고, 시간이 경과할수록 분해 및 반응가스 성분의 비율이 증가한다. 여기서, 분해가스는 전해질 성분의 분자식이 고온/고압에 의해 분리되어 새로운 가스로 생성되는 것이고, 반응 가스는 전해질 증기와 양극재 등이 고온/고압에 의해 반응하여 새로운 가스로 결합되는 것이다.

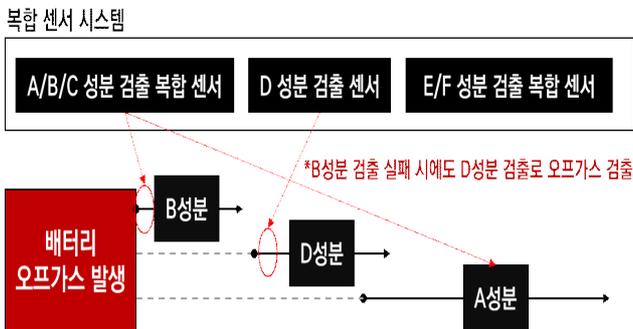


[그림 2] 오프가스 구성물질 변화 그래프

3. 리튬이온전지의 열폭주 방지용 오프가스 검출 알고리즘

3.1 리튬이온전지 오프가스 검출 방안

오프가스는 전해질 증기 및 분해/반응 가스 등 다양한 성분으로 구성된다. 이에, 그림 3과 같이 다양한 성분을 검출할 수 있는 복합적인 센서 시스템을 구성해야 한다. 이를 통해 벤팅 시 최초로 배출된 성분을 검출하지 못하더라도, 이어서 발생한 성분을 검출하여 오프가스를 판단할 수 있고, 특정 센서가 고장나거나 기능을 상실하더라도, 다른 센서를 통하여 오프가스를 빠르게 검출하고 판단할 수 있다.



[그림 3] 복합 센서의 오프가스 검출 방안

한편, 오프가스의 성분은 청소용액이나 구두약, 매연 등에도 포함될 수 있으며, 이러한 유사 오프가스는 센서시스템의 오검출을 일으킬 수 있다. 배터리를에서 외기가 유입될 수 있는 위치에 오프가스 검출 센서를 설치하여 유사 오프가스를 확인해야 한다. 표 1의 진리표와 같이, 외기유입구에 설치한 오프가스 검출 센서를 통해 유사 오프가스를 판단하여 오프가스 오검출을 방지할 수 있다.

[표 1] 오프가스 오검출 방지 방안

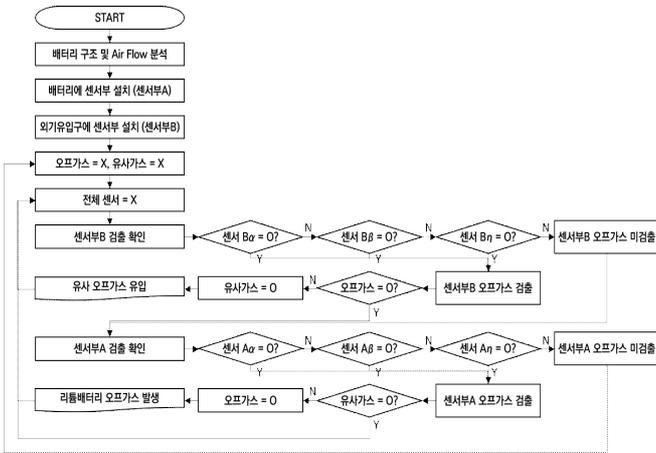
외기유입구 센서	리튬배터리 센서	시스템 상태
검출 X	검출 X	정상 상태
검출 X	검출 O	배터리 오프가스 발생
검출 O	검출 X	유사 오프가스 유입
검출 O	검출 O	센서 동작 순서에 따라 판단

3.2 리튬이온전지 오프가스 검출 알고리즘

제안한 오프가스 검출 방안을 바탕으로, 리튬이온전지의 오프가스를 정확하고 신속하게 검출 및 판단하기 위한 알고리즘을 구체적으로 제시하면 다음과 같다.

- [Step 1] 오프가스 성분을 검출할 수 있는 다양한 센서들로 복합 센서시스템(이하 센서부)을 구성한다. 이후 리튬이온배터리의 구조를 고려하여 센서부(이하 리튬배터리 센서부)를 설치하고, 외기가 들어올 수 있는 위치에도 센서부(이하 외기유입구 센서부)를 설치한다.
- [Step 2] 오프가스 및 유사가스 파라미터를 초기화한다. (오프가스=X, 유사가스=X)
- [Step 3] 전체 센서 감지상태를 초기화 한다. (전체센서=X)
- [Step 4] 외기유입구 센서부 센서들의 오프가스 검출 상태를 확인한다. 만약 센서들 중 하나라도 오프가스를 검출했을 경우 [Step 6]으로 이동한다. 모든 센서가 오프가스를 검출하지 못했을 경우 [Step 5]로 이동한다.
- [Step 5] 리튬배터리 센서부 센서들의 오프가스 검출 상태를 확인한다. 만약 센서들 중 하나라도 오프가스를 검출했을 경우 [Step 7]로 이동한다. 모든 센서가 오프가스를 검출하지 못했을 경우 [Step 2]로 이동한다.
- [Step 6] 오프가스=X 일 때, 유사가스=O 로 변경 후 [Step 3]으로 이동한다. 만약 오프가스=O 이면 [Step 5]로 이동한다.
- [Step 7] 유사가스=X 일 때, 오프가스=O 로 변경 후 [Step 3]으로 이동한다. 만약 유사가스=O 이면 바로 [Step 3]으로 이동한다.

상기의 알고리즘을 플로우차트로 나타내면 그림 4와 같다.



[그림 4] 리튬이온전지 열폭주 방지용 오프가스 검출 알고리즘

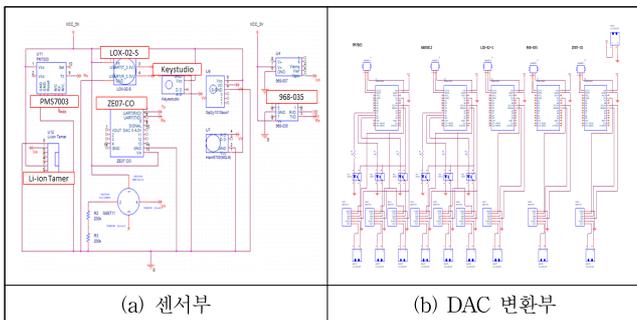
4. 리튬이온전지 오프가스 검출장치 구현

4.1 오프가스 검출장치

오프가스 검출장치는 그림 5와 같이 센서부와 DAC 변환부로 구성된다. 그림 5(a)의 센서부는 표 2과 같이 먼지와 산소, 연기, 오프가스, 일산화탄소, 알코올 센서로 구성된다. 일반적인 센서는 아날로그 출력값을 디지털변환 없이 사용하지만, 일부 센서는 그림 5(b)와 같이 아날로그 값으로 변환하는 DAC (digital to analog convert) 장치를 사용하여 측정한다.

[표 2] 오프가스 검출장치 구성 센서

타겟성분	센서명	측정범위
미세먼지	PMS7003	2.5um~10um
산소	LOX-02-S	0~25%
연기	Keystudio Gas Sensor	common smoke
오프가스	Li-ion Tamer	1ppm 이하 반응
일산화탄소	ZE07-CO	0~500ppm
알코올	968-035	0~800ppm

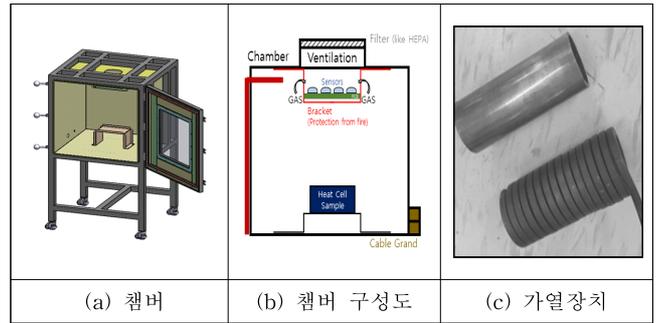


[그림 5] 오프가스 검출장치 회로도

4.2 보조시험장치

리튬이온전지 오프가스 및 열폭주 시험을 수행하기 위한 보조시험장치는 그림 6과 같이 챔버시스템과 가열장치로 구성

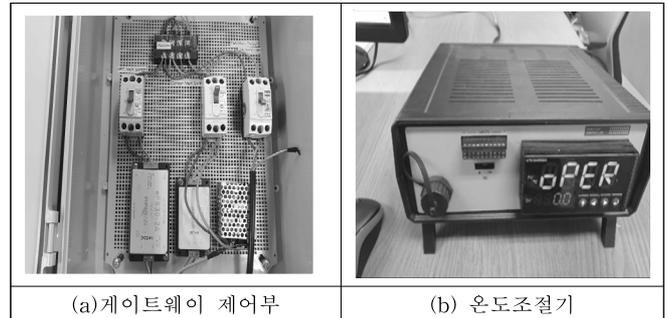
된다. 챔버시스템은 배터리 열폭주를 고려하여 강철로 견고하게 제작하고, 배기팬과 필터 등을 설치한다. 가열장치는 배터리에 열적 스트레스를 전달하기 위해 코일히터와 열선 등으로 구성된다.



[그림 6] 보조시험장치 구성

4.3 제어 및 모니터링 장치

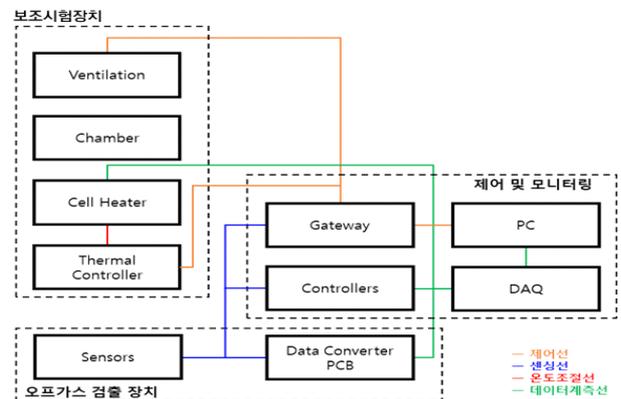
제어 및 모니터링 장치는 그림 7과 같이 게이트웨이 제어부와 온도조절기로 구성된다. 여기서, 게이트웨이 제어부는 전체 시스템의 전원을 관리하고 챔버시스템의 배기장치와 온도조절기의 전원을 제어하며, 온도조절기는 가열장치의 온도를 제어한다.



[그림 7] 제어 및 모니터링 장치 구성

4.4 전체 시스템 구성

리튬이온전지 오프가스 검출장치의 전체 시스템은 그림 8과 같이 구성된다.



[그림 8] 오프가스 검출장치 전체 구성도

5. 시험 결과 및 분석

5.1 시험조건

본 논문에서 제시한 알고리즘 및 검출장치의 특성을 확인하기 위하여, 시험조건을 나타내면 표 3과 같다. 여기서, 시험 1은 오프가스 검출 특성을 확인하기 위해 SOC 100%의 국내 리튬이온전지 제조사의 원통형 전지를 사용하고, UL9540A 6절 시험방법을 참고하여 전지 외부 온도를 분당 5~7°C 가열한다. 시험 2는 오동작 방지 특성을 확인하기 위해 유사 오프가스를 투입하는 시험으로, 유사 오프가스로는 디에틸카보네이트 (diethyl carbonate, DEC) 용액을 사용한다.

[표 3] 시험 조건

항목	시험 1	시험 2
리튬이온전지 시료	원통형 셀	DEC 용액
시료 파라미터	SOC 100%	99.5%
외부 스트레스 요인	외부 가열 (UL9540A 참고)	자연상태의 증기
외부 스트레스 파라미터	분당 5~7°C 상승	자연대류

5.2 오프가스 검출 특성분석

오프가스 검출 특성은 그림 9(a)와 같다. 시험 시작 후 34분경, 벤팅이 발생함을 소리로 확인하였고, 4초후 오프가스 센서의 검출 신호가 발생하였다. 이때, 셀 과열을 중지하였고, 수분 후 일산화탄소가 소량 검출된 것을 확인하였다. 과열을 중지한 후 일정시간이 지난 후에 셀 표면온도가 하강하였으며, 최종적으로 열폭주가 발생하지 않아 시험을 종료하였다. 한편, 그림 9(b)와 같이 미세먼지, 산소, 연기, 알코올 센서는 의미있는 출력의 변화가 생기지 않았다.



(a) 오프가스, 일산화탄소 검출 특성 그래프

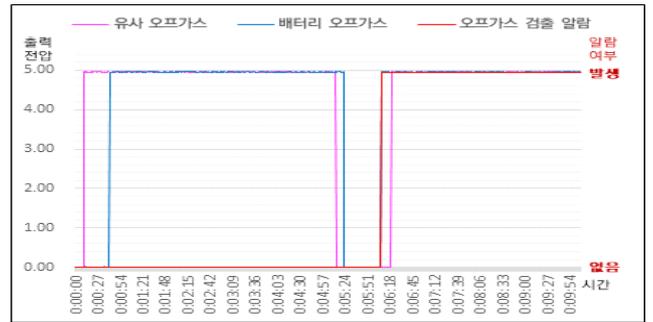


(b) 미세먼지, 산소, 연기, 알코올 검출 특성 그래프

[그림 9] 오프가스 검출 특성 그래프

5.3 오검출 방지 특성분석

오프가스 오 검출 방지 특성은 그림 10과 같다. 외기유입구 근처에 유사 오프가스 시료를 가져가자 유사오프가스 알람이 발생하였고, 수초 후 배터리 오프가스 알람이 발생하였지만 오프가스 검출 알람은 발생하지 않았다. 센서의 검출 상태를 초기화한 후, 리튬배터리 근처에 유사오프가스 시료를 투입한 결과 배터리 오프가스 알람이 발생하였고, 동시에 오프가스 검출 알람이 발생하였다.



[그림 10] 오프가스 오검출 방지 특성 그래프

6. 결 론

본 논문에서는 ESS 화재 예방을 위하여, 리튬이온전지의 오프가스 검출 알고리즘을 제안하고, 알고리즘이 반영된 오프가스 검출장치를 개발하였다. 이를 바탕으로 오프가스 검출 시험을 수행한 결과, 오프가스 검출을 확인하고 셀에 가해지는 스트레스 요인을 제거할 경우, 전지 온도가 하락하며 열폭주가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 또한, 오프가스 검출 시험에서 오프가스 검출 장치가 벤팅 발생 직후 바로 오프가스를 검출하였고, 유사 오프가스를 투입하여도 오프가스 알람이 발생하지 않았기에, 제안한 알고리즘 및 검출장치의 유용성을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] 산업통상자원부, “ESS 사고원인 조사결과 및 안전강화 대책 발표”, 보도자료, 2019.06.
- [2] Nexceris, LLC, “Off-gas detection for Lithium-ion Battery System”, Data Pack for NFPA855 Committee, July 11, 2018.
- [3] UL, “Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems”, UL9540A, 2018.01.