리튬2차전지의 안전성평가방법 및 사례

[2001년 한국신뢰성학회]

2001년 6월 21일

문성인, 엄승욱

한국전기연구원

한국전기연구원
KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

목 차

- ❑ 리튬2차전지의 중요성 및 용도
- ❑ 리튬2차전지 관련 규격
- ❑ 안전성/오용 평가항목 및 방법
- ❑ 리튬2차전지의 평가절차
- ❑ Failure mode & Failure mechanism
- ❑ 안전성/오용평가 사례

한국전기연구원

리튬2차전지의 중요성

3대핵심부품중의 하나

• 2차전지는 인간의 심장에 비유되는 핵심부품

인간의 두뇌	인간의 심장	인간의 눈
반도체	2차전지	디스플레이

전 산업분야에 걸쳐 광범위하게 사용

• 모든 휴대용 작동기기의 에너지로 사용되는 국가적 기간산업
• 전기자동차 등에의 적용으로 환경공해 해결

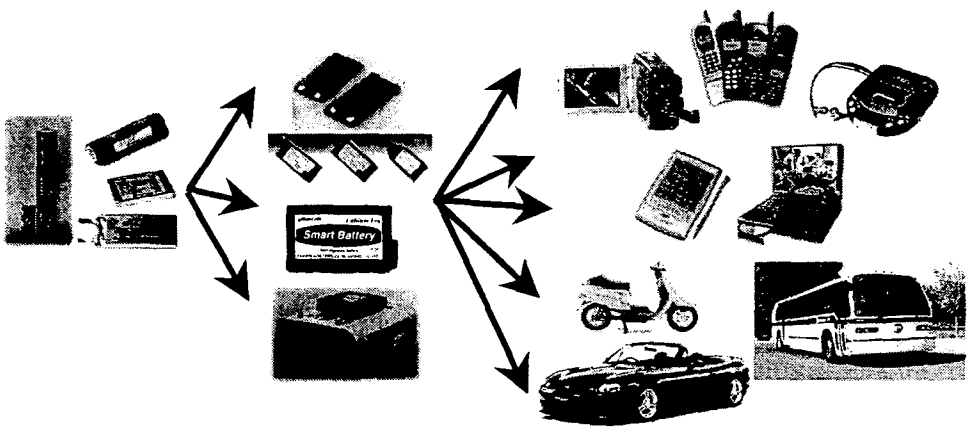
IT산업의 'Key Component'

• IMT2000등 정보통신산업의 발전속도를 좌우할 수 있는 핵심 component

한국전기연구원

리튬2차전지의 용도

부품 (Bare cell) | 중간제품 (Battery Pack) | 완제품 (휴대전자기기, 전기자동차 등)



한국전기연구원

리튬2차전지 관련규격

for consumer batteries

- ❑ IEC 61960-1 : Secondary lithium cells and batteries for portable applications
  - Part 1 : Secondary lithium cells
- ❑ IEC 61960-2 : Secondary lithium cells and batteries for portable applications
  - Part 2 : Secondary lithium batteries (Draft)
- ❑ UL 1642 : Lithium batteries
- ❑ UL 2054 : Household and commercial batteries
- ❑ JIS C 8711 : Secondary lithium cells for portable applications
- ❑ SBA G 1101 : Guidline for safety evaluation on secondary lithium cells
- ❑ KS (Draft) 1 : Secondary lithium cells for portable applications
- ❑ KS (Draft) 2 : Secondary lithium batteries for portable applications

for EV batteries

- ❑ SAE J 1798 : Recommended practice for performance rating of electric vehicle battery modules
- ❑ SAE J 2288 : Life cycle testing of electric vehicle battery modules
- ❑ SAE J 2464 : Electric vehicle battery abuse testing

평가항목 및 방법 1

Intended use simulation tests

평가항목	평가방법	평가기준	관련규격
Continuous charge	충전상태의 전지를 28일간 충전	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS
Over discharge/charge	~0V까지 과방전/12h 과충전 (30회 반복)	NL, NEL, NV, NE, NF	IEC 2
Shock	최소 75g, 최대 125~175g의 충격 (3ms)	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS, UL
Vibration	진폭 0.8mm, 주파수 10~55Hz 범위로 3방향 진동	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS, UL
High temp. storage	75℃ - 48h 또는 70℃ - 7h 보관	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS
Thermal shock	75℃, 48h → -20 ℃, 6h	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS
Temperature cycling	70℃, 4h → 20℃, 2h → -40℃, 4h → 20℃ (10회)	NL, NV, NE, NF	UL
Altitude simulation	11.6kPa, 6h	NL, NV, NE, NF	IEC 1&2, JIS, UL

· NL : No leakage · NEL : No visible evidence of electrolyte loss · NV : No venting · NE : No explosion · NF : No fire
· IEC 1 : IEC 61960-1 · IEC 2 : IEC 61960-2 (Draft) · JIS : JIS C 8711 · UL : UL 1642

평가항목 및 방법 2

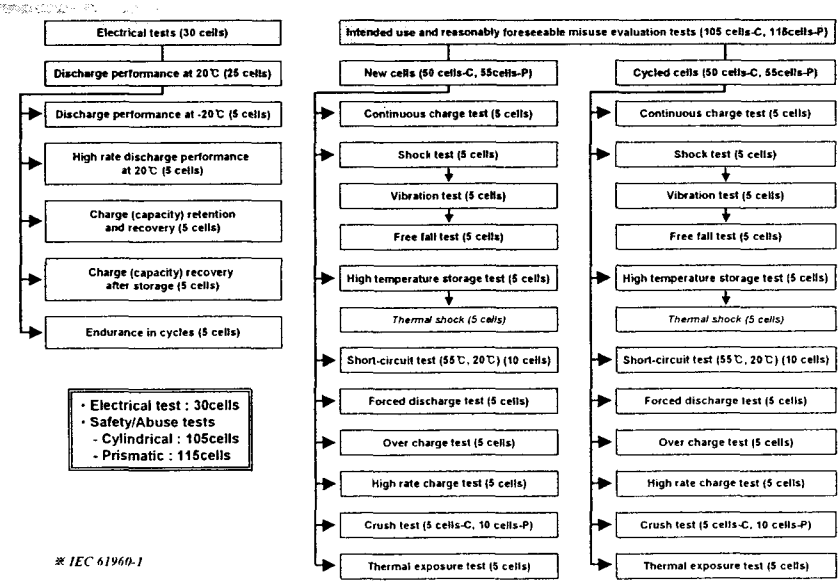
Reasonably foreseeable misuse simulation tests

평가항목	평가방법	평가기준	관련규격
Short circuit	50~100mΩ 의 저항에 단락 (20℃, 55 ℃)	NE, NF, 온도<150 ℃	IEC 1&2, JIS, UL
Forced discharge	0.2C rate 전류로 12.5h 동안 방전	NE, NF	IEC 1, JIS, UL
Overcharge	충전시간 : 2.5 x 전지용량 / 충전전류	NE, NF	IEC 1&2, JIS
Abnormal charging	충전시간 : 2.5 x 전지용량 / 3 x 충전전류 (역충전)	NE, NF	UL
High rate charge	허용전류의 3배 전류로 충전 (정전압 또는 정전류)	NE, NF	IEC 1, JIS
Crush	전지를 1140N 또는 13kN 으로 압착	NE, NF	IEC 1&2, JIS, UL
Impact	전지위에 8~15.8mm 직경의 둥근 봉을 놓고 60cm 높이에서 9kg 추를 낙하	NE, NF	JIS, UL
Thermal exposure	전지를 130℃ 오븐에 30~60분간 저장	NE, NF	IEC 1&2, JIS
Heating	전지를 150℃ 오븐에 10분간 저장	NE, NF	UL
Flaming particles	무명천과 0.91m 의 거리에서 전지를 버너로 가열	무명천 비발화	UL
Projectile	스크린 안에 전지를 두고 버너로 가열	파편의 스크린 비통과	UL

· NE : No explosion · NF : No fire · IEC 1 : IEC 61960-1 · IEC 2 : IEC 61960-2 (Draft) · JIS : JIS C 8711 · UL : UL 1642

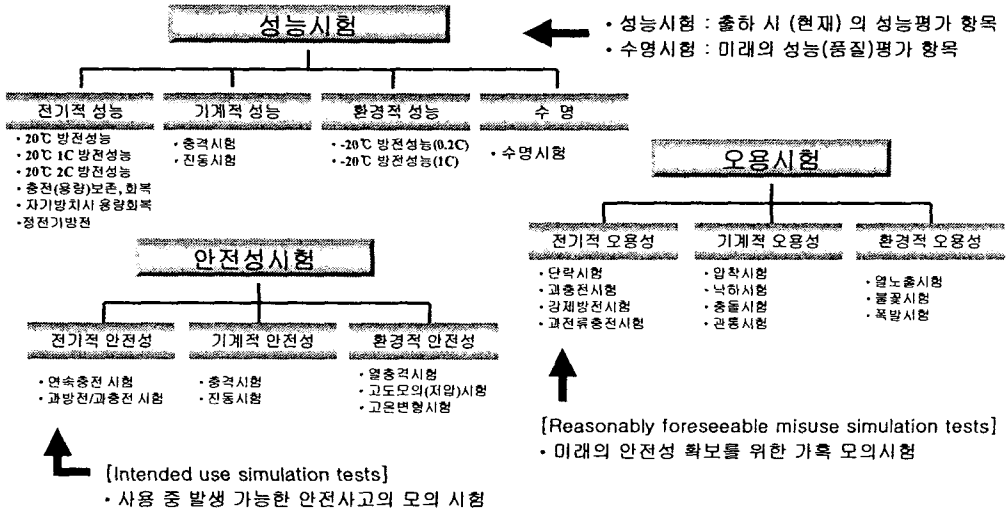
한국전기연구원

Number of samples and tests sequence

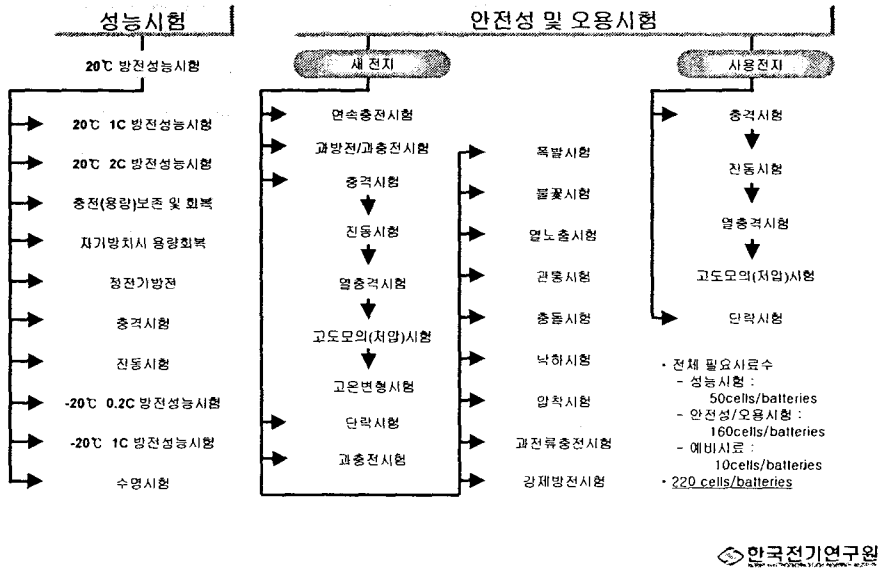


한국전기연구원

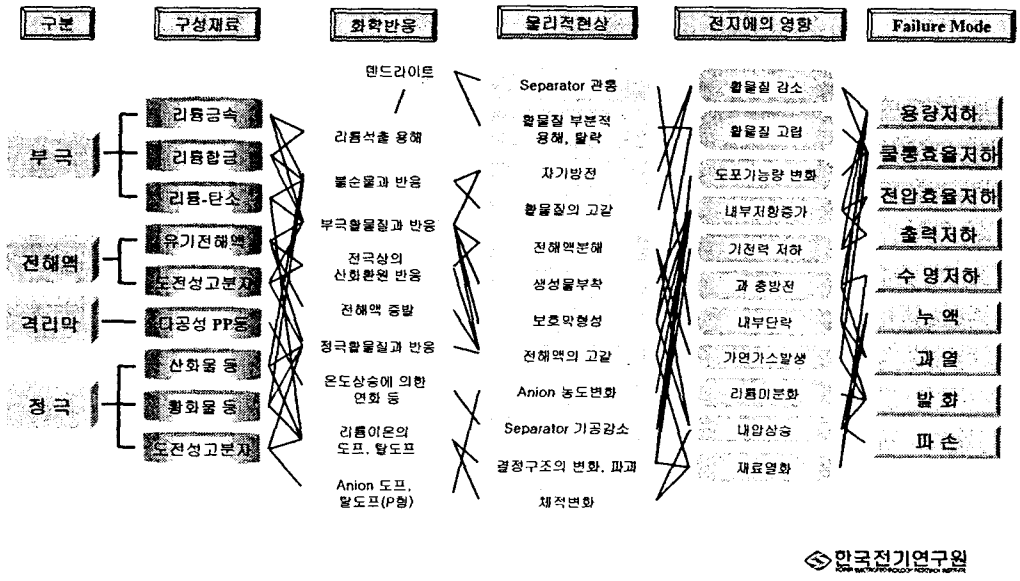
신뢰성평가 항목의 구성



신뢰성평가 항목



Failure mechanism & Failure mode



한국전기연구원

High Current Charge Test

모의상황

전지가 과전류에 노출되는 경우 (충전기 고장 등으로 인해) 를 모의한 시험으로

시험이 규정된 규격

1. IEC 61960-1
2. JIS C 8711 (SBA G 1101)

시험방법 1 (IEC 61960-1)

완전 방전된 전지를 제조자가 제시하는 전류의 3배까지만 충전전류를 제한한 상태로 충전 중지조건에 도달할 때까지 정전압충전

(기준 : No Explosion, No Fire)

시험방법 2 (JIS C 8711)

완전 방전된 전지를 제조자가 제시하는 전류의 3배로 정격용량의 100%까지 정전류 충전 (기준 : No Explosion, No Fire)

Failure mode

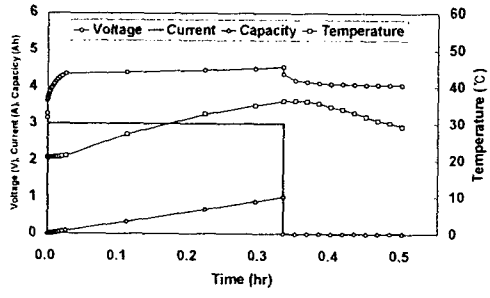
발연, 폭발, 발화

Failure mechanism

대전류 충전에 따른 Joule heating ($Q = i^2 \cdot R \cdot t$) 으로 인해 온도상승 → 전해액의 기화 → 발연, 폭발, 발화

Test 결과동향 (시험방법 2)

- 3C ~ 4.5C rate 의 충전 시 전지는안전한 상태로 충전될 수 있으며 전지온도는 약 35 ℃ ~ 90 ℃정도의 범위 안에서 상승
- 그러나, 5C 이상의 과전류로 충전하면 전지온도의 상승이 급격해 지며 발연되는 현상이 발생 (No explosion, No fire)



한국전기연구원

Overcharge Test

모의상황

전지의 충전전압이 제어되지 않을 경우 (충전기 고장 등으로 인해)를 모의한 시험

시험이 규정된 규격

1. IEC 61960-1, IEC 61960-2 (Draft)
2. UL, JIS

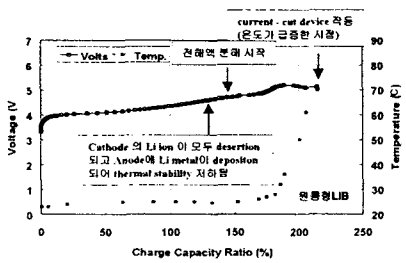
시험방법 (IEC 61960-1)

완전 방전된 전지를 제조자가 제시하는 전류로 충전

(충전시간 = $2.5C_5 / I_{cc}$)

Failure mode — 폭발, 발화

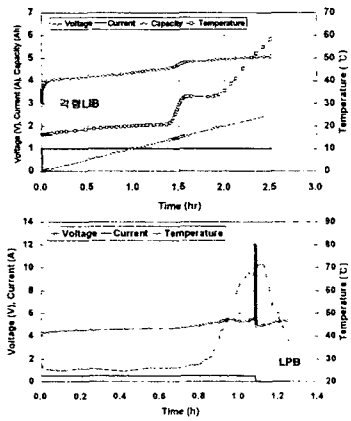
Failure mechanism — 내압 및 온도상승 → 폭발, 발화의 가능성



Test 결과 동향

과충전시험의 종료 Mode (원통형 리튬이온전지를 제외)

1. 전압상승 (또는 내압상승)이 억제되어 시간에 의한 종료
2. 순간적인 전압의 급상승으로 충방전기의 상한 전압에 의해 종료



한국전기연구원

Short-circuit Test

모의상황

전지의 오사용에 의한 전지의 '+', '−'단자가 외부회로를 통하여 전기적으로 단락 됨 → 온도의 급격한 상승으로 인한 폭발 및 발화의 가능성

시험이 규정된 규격

1. IEC 61960-1, IEC 61960-2 (Draft)
2. UL 1642, UL 2054
3. JIS C 8711 (SBA G 1101)
4. SAE J 2464 (EV용 또는 HEV 전지의 시험항목으로 규정)

시험방법 (SBA G 1101)

만충전된 전지의 단자간을 50mΩ 이하의 저항에 연결하여 전지전압이 0.1V이하로 내려가고, 전지표면온도가 시험시작 시의 온도차와 10℃ 이하로 떨어질 때까지 단락

(기준 : No Explosion, No Fire, Temp. < 150℃)

Test 결과동향

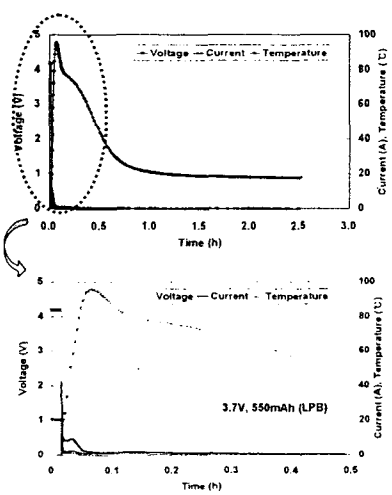
- 단락 시 방전되는 전류 (단락전류)는 순간적으로 40~60C rate 정도 이며, 전지의 온도는 100℃ 이내로 상승
  (단락전류의 크기는 시험 전지의 내부저항에 따라 변하며, 시험장치의 회로저항은 10mΩ 정도 임)
- 안전상의 특이 현상은 관찰되지 않음

Failure mode

발연, 폭발, 발화

Failure mechanism

대전류 방전에 따른 Joule heating ($Q = i^2 \cdot R \cdot t$) 으로 인해 온도상승 → 전해액의 기화 → 발연, 폭발, 발화



한국전기연구원

Nail Penetration Test

현상 및 결과

전지가 외부의 기계적인 원인에 의해 관통될 경우 전지내부의 '+', '-'단자의 직접적인 접촉에 의해 전기적으로 내부단락 됨 → 폭발 및 발화의 가능성

내부단락의 원인

1. 외부로부터의 기계적 관통 (나무못장 시 못에 의한 관통)
2. 제조공정 중의 원인
   (작은 전도체 조각이 jelly roll안에 갇힐 경우, Winding 시 separator의 정렬불량 또는 부분적으로 접할 경우)

* 내부단락 가능성은 외부의 전자회로나, 내부의 기계적 장치 등으로 방지할 수 없음
* Anode위에 Li metal이 deposition 되면 (과충전, 용량 unbalance 등) thermal stability의 감소로 위험성은 더욱 커짐

시험이 규정된 규격

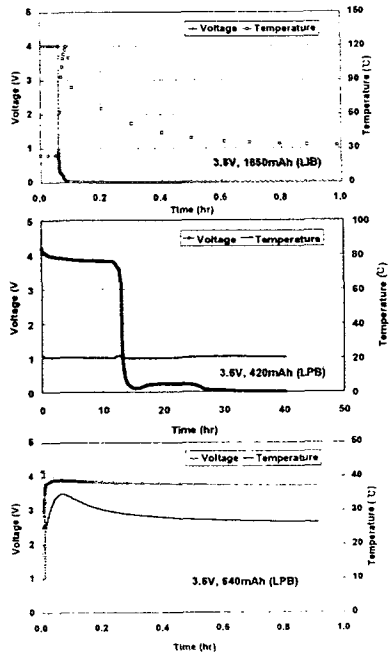
1. SBA G 1101 (→ JIS 규격이 제정되면서 사라짐)
2. SAE J 2464 (EV용 또는 HEV 전지의 시험항목으로 규정)

시험방법 (SBA G 1101)

만충전된 전지를 전극면과 수직방향으로 직경 2.5 ~ 5mm의 침으로 6시간 이상 관통 시켜 단락 (기준 : No Explosion, No Fire)

Test 결과동향

- 초기 (~'96) 리튬이온전지 (18650)의 경우 관통되면서 spark에 의한 발연현상이 발견
- 안전성 개선과 함께 spark발생과 발연현상이 사라졌으며 전지온도만 증가
- 리튬폴리머전지의 개발과 함께 관통 시 급격히 방전되는 현상 (LiB cell은 100%)이 낮은 빈도로 감소하였으며, 수 십 시간~수 백 시간에 걸쳐 서서히 방전되는 현상이 관찰 됨 (외부로부터 관통되는 침이 폴리머에 의하여 코팅되어 전극간의 직접적인 접촉을 방해하는 것으로 판단 됨)



한국전기연구원

Thermal Storage Tests

현상 및 결과

전지가 극단적으로 고온환경에 놓일 경우 separator가 녹음에 따라 '+', '-' 단자의 직접접촉 (내부단락) 등에 의한 발열로 폭발, 발화의 가능성이 있음

시험이 규정된 규격

1. IEC 61960-1, JIS (Thermal exposure test)
2. UL (Heating test)

시험방법 1 (Thermal exposure test, IEC 61960-1)

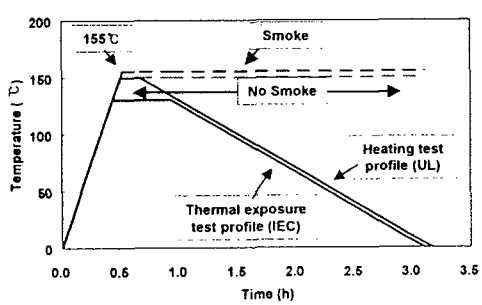
만충전된 전지를 오븐 안에 두고 5℃/min 의 속도로 130℃ 까지 승온한 후 130℃에서 30분간 저장 (기준 : No Explosion, No Fire)

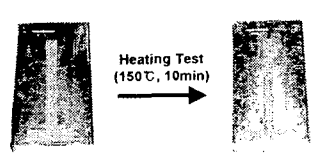
시험방법 2 (Heating test, UL 1642)

만충전된 전지를 오븐 안에 두고 5℃/min 의 속도로 150℃ 까지 승온한 후 150℃에서 10분간 저장 (기준 : No Explosion, No Fire)

Test 결과 동향

1. 각형 리튬이온전지를 150℃, 10min 저장한 경우 내압상승에 의한 외형변형이 약간 발생함
2. 폴리머전지의 경우 초기 (~'98)의 전지는 내압상승에 의한 외형변화가 심했으나 (sealing 부위 파손) → 최근의 전지는 변형이 거의 일어나지 않음





한국전기연구원