

72.5 Ah NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 표면온도 상승률이 열폭주 발생시간에 미치는 영향 분석

이흥수*† · 홍성호** · 이준혁*** · 박문우***

Analysis of Effect of Surface Temperature Rise Rate of 72.5 Ah NCM Pouch-type Lithium-ion Battery on Thermal Runaway Trigger Time

Heung-Su Lee*† · Sung-Ho Hong** · Joon-Hyuk Lee*** · Moon Woo Park***

†Corresponding Author

Heung-Su Lee
Tel : +82-31-887-6672
E-mail : litium@naver.com

Received : August 30, 2021
Revised : October 9, 2021
Accepted : October 20, 2021

Abstract : With the convergence of the information and communication technologies, a new age of technological civilization has arrived. This is the age of intelligent revolution, known as the 4th industrial revolution. The 4th industrial revolution is based on technological innovations, such as robots, big data analysis, artificial intelligence, and unmanned transportation facilities. This revolution would interconnect all the people, things, and economy, and hence will lead to the expansion of the industry. A high-density, high-capacity energy technology is required to maintain this interconnection. As a next-generation energy source, lithium-ion batteries are in the spotlight today. However, lithium-ion batteries can cause thermal runaway and fire because of electrical, thermal, and mechanical abuse. In this study, thermal runaway was induced in 72.5 Ah NCM pouch-type lithium-ion batteries because of thermal abuse. The surface of the pouch-type lithium-ion batteries was heated by the hot plate heating method, and the effect of the rate of increase in the surface temperature on the thermal runaway trigger time was analyzed using Minitab 19, a statistical analysis program. The correlation analysis results confirmed that there existed a strong negative relationship between each variable, while the regression analysis demonstrated that the thermal runaway trigger time of lithium-ion batteries can be predicted from the rate of increase in their surface temperature.

Key Words : lithium-ion battery, thermal runaway, surface temperature rise rate, correlation analysis, regression analysis

Copyright©2021 by The Korean Society of Safety All right reserved.

1. 서론

리튬이온배터리(LIB)는 4차 산업혁명이라는 초연결 기반의 지능화 혁명 시대에는 없어서는 안될 주역으로 거듭나고 있다. 과거에는 휴대폰 및 노트북 등 휴대용 전자 제품에서 주로 사용되었지만, 4차 산업혁명 시대가 도래함에 따라 로봇, 드론, 인공지능, 빅데이터 시설, 무인 운송시설, 나노기술 등 지능화 기술이 필요한

고성능 배터리 수요처로 그 사용범위가 확대되고 있다. 이처럼 미래 산업이 발달하고 친환경화라는 글로벌 트렌드 속에서 리튬이온배터리 등의 이차전지 산업은 지속 성장할 것으로 전망되고 있다¹⁾.

하지만 리튬이온배터리는 고밀도 에너지 제품으로서 전기적 오용, 열적 오용, 기계적 오용, 내부 단락 및 사용환경 등에 의해 열폭주(TR; Thermal runaway)가 발생할 수 있으며²⁾, 화재로 이어져 대형 사고를 유발하기

*한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 융합방재연구센터 차장 (Fire Insurers Laboratories of Korea, Korean Fire Protection Association)

**한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 융합방재연구센터 센터장 (Fire Insurers Laboratories of Korea, Korean Fire Protection Association)

***한국화재보험협회 부설 방재시험연구원 융합방재연구센터 과장 (Fire Insurers Laboratories of Korea, Korean Fire Protection Association)

도 한다. 특히 여름철과 같이 고온의 환경조건에서는 외부 충격이나 전기적 오용 등의 이상 상황이 없더라도 온도 상승에 의한 열폭주 현상이 발생할 수 있다. 이러한 문제를 인지하고 외부 가열 등 고온조건에서 리튬이온배터리의 열폭주 특성 및 화재 위험성과 관련된 다양한 연구가 수행되고 있다.

리튬이온배터리의 표면온도 상승률이나 온도변화에 관련하여 열폭주를 실험하거나 분석한 연구로서 Xuning Feng 등³⁾은 가속 칼로리미터를 이용하여 리튬이온배터리의 열폭주 특성을 실험하며, 열폭주 시 배터리의 표면온도 온도특성을 분석하였다. 온도특성을 분석하기 위해 내부 발열의 시작온도, 열폭주 발생온도 및 열폭주 최대온도의 3개 단계로 나누었으며, 각 단계의 온도를 숙지할 경우 향후 연구자들이 배터리의 온도변화 확인을 통해 열폭주를 예측하는데 도움을 받을 수 있다고 하였다. Haodong Chen 등⁴⁾은 수학 모델을 이용하여 다양한 주위온도 조건에서 열폭주 시간을 예측하였으며, 수치해석을 통해 주위온도가 높을수록 열폭주 시간이 단축됨을 확인하였다. Tangqin Wu 등⁵⁾은 외부가열 조건에서 동일 온도로 배터리의 SOC를 변화시키며 열폭주를 비교하였다. 실험결과 배터리의 SOC가 증가함에 따라 열폭주 시간이 단축되는 결과를 도출하였다. Can-Young Jhu 등⁶⁾은 VSP2 단열 열량계를 이용하여 18650 원통형 배터리의 열폭주 위험성을 연구하였다. 충전상태의 배터리가 충전되지 않은 배터리보다 더 위험하며, 내부 단락으로 인해 화재 및 폭발이 발생함을 확인하였다. 아울러 열폭주를 예방하기 위해서는 온도 제어가 중요하다고 제시하였다. 이와 같이 리튬이온배터리의 주위온도 또는 SOC를 변화시키거나 자체 발열에 의한 표면온도 상승률과 관련된 연구가 주로 수행되었으며, 리튬이온배터리의 표면온도 상승률을 변화시키며 열폭주를 유도하는 실험연구는 아직 부족한 실정이다.

리튬이온배터리는 고온 조건일수록 열폭주 위험성이 증가한다는 사실은 여러 사고사례 및 선행 연구 등을 통해 널리 알려져 있다. 하지만 리튬이온배터리의 표면온도 상승률이 열폭주 발생시간에 미치는 영향 정도에 대해서는 아직까지 연구된 바가 없다. 리튬이온배터리와 관련하여 사고예방 활동을 하거나 화재 폭발조사 업무에 종사하는 이들에게는 이러한 분석 자료가 예방 및 조사결과에 대한 근거 마련에 도움이 될 것이다. 또한 리튬이온배터리의 열폭주와 관련된 연구를 수행하는 연구자는 선행 연구결과를 통해 동종의 리튬이온배터리 열폭주 시간 등을 예측하여 실험을 계획하고 안전절차 등을 수립하는데 적용할 수

있을 것이다.

본 연구에서는 리튬이온배터리의 표면온도 상승률을 변화시켜 열폭주를 유도하기 위해 리튬이온배터리가 외부 열원인 전기열판 의한 가열조건에서 인위적으로 열폭주되는 상황을 구현하였다. 표면온도 상승률을 변화시켜 각 조건에 따른 리튬이온배터리의 열폭주 발생시간을 측정하고 결과를 분석하고자 하였다. 실험 결과에 대해 상관분석 및 회귀분석을 통해 리튬이온배터리의 표면온도 상승률 변화가 열폭주 발생시간에 미치는 영향을 확인해 보고자 하였다. 실험 및 분석결과는 리튬이온배터리의 열폭주 및 화재 위험성 연구 등에 적용 가능하며, 다양한 안전활동에도 참고자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 파우치형 리튬이온배터리의 구조 및 원리

2.1 구조

파우치형 리튬이온배터리는 양극재, 음극재, 전해질 및 분리막의 4가지 요소로 구성된다. 파우치 내부의 양극과 음극에서 산화 환원반응이 발생하며 두 전극 사이에 분리막이 위치하여 전기적 단락을 방지한다. 양극과 음극의 두 전극 사이에서 리튬 이온이 통할 수 있도록 전해액이 파우치 내부에 채워져 있다⁷⁾. Fig. 1은 파우치형 리튬이온배터리의 구조를 보여주고 있다.

리튬이온배터리의 양극재로는 LCO(LiCoO₂), LMO(LiMn₂O₄), NCA(Li(Ni,Co,Al)O₂), NCM(Li(Ni,Co,Mn)O₂), LFP(LiFePO₄) 등이 있으며, 음극재로는 흑연이 널리 사용되고 있다⁸⁾. 전해질로는 유기용제에 리튬염을 용해한 액체 전해질을 사용하고 있고, 분리막은 양극과 음극을 물리적으로 분리하는 다공막 구조로서 PE(Polyethylene) 또는 PP(Polypropylene) 등을 사용한다⁹⁾.

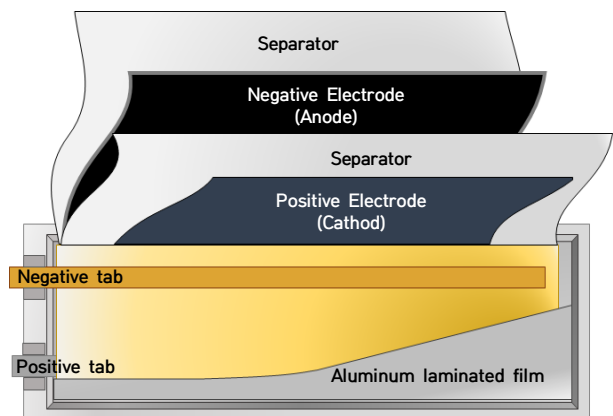


Fig. 1. Pouch type lithium-ion battery structure.

2.2 원리

Fig. 2는 리튬이온배터리의 충·방전 원리를 보여주고 있다. 이러한 원리는 산화환원반응으로 설명할 수 있는데, 방전 중에는 음극의 산화반응으로 발생한 리튬이온(Li^+) 및 전자(e^-)가 전해질과 전로를 따라 양극으로 이동하고, 양극에서는 환원반응이 일어난다. 이때 전류는 이와는 반대방향인 양극에서 음극으로 이동한다. 충전 과정에는 방전과는 반대로 산화반응이 양극에서 발생하며, 이때 발생한 리튬이온(Li^+) 및 전자(e^-)는 음극으로 이동한다.

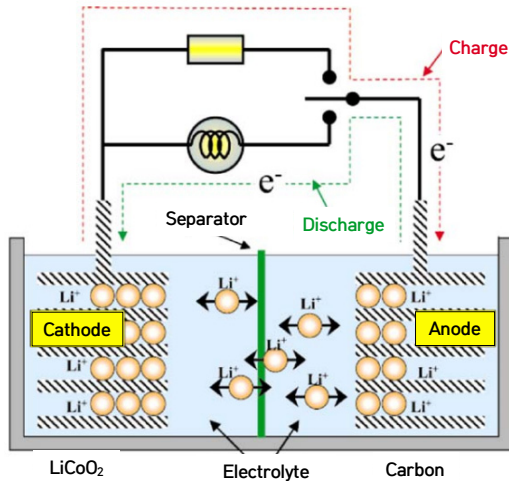


Fig. 2. Schematic of the principle of lithium-ion battery¹⁰⁾.

리튬이온배터리의 충전 중에는 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하면서 전해질 내의 첨가제와 화학적 부반응을 하게 되어 음극 계면에 얇은 고체 막이 형성되는데 이를 SEI(Solid electrolyte interphase)라고 한다. SEI는 추가 전해질 분해를 방지하고 지속적인 전기화학 반응을 보장하기 위해 리튬이온을 통과시키고 전자를 차단하는 기능을 한다. 일반적으로 SEI는 충전된 전극을 부식으로부터 보호하는 한편, 전해질 화합물을 추가 환원으로부터 보호하는 기능도 가지고 있다¹¹⁾.

3. 열폭주 메커니즘

3.1 열적 오용에 의한 열폭주 메커니즘

리튬이온배터리는 점화원으로 작용할 수 있는 전기 에너지와 가연물로 작용할 수 있는 전해액 등으로 구성되어 있다. 가열 등 외부 열원에 의해 리튬이온배터리의 온도가 상승하여 고온 조건이 될 경우에는 SEI층의 분해, 양극-전해액 반응 및 전해액의 분해 등으로 인한 가스 압력 상승 및 음극 파괴와 같은 일련의 내부

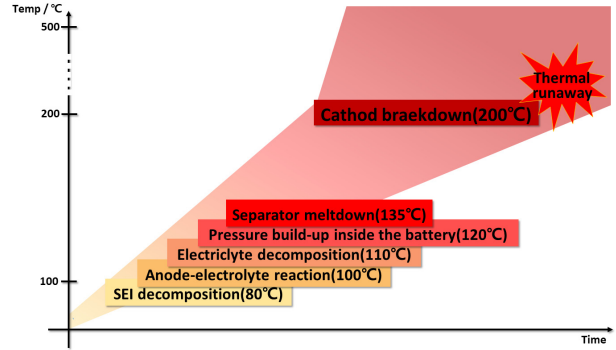


Fig. 3. A chain of reaction after heating a lithium-ion battery.

사고가 발생하며, 과열로 인한 분리막의 용융으로 인해 내부 단락을 유발하게 된다. 결국 이러한 과정은 내부 온도를 급상승시키며 열폭주를 야기하게 된다. 열폭주가 발생하기 전에는 배터리 내부에서 발생한 가스가 벤트를 통해 방출되며, 내부 단락에 의해 발생한 스파크 등에 의해 이러한 가연성 혼합가스를 착화시키며 화염을 동반한 열폭주가 발생하게 된다¹²⁾. Fig. 3은 외부 열원에 의한 가열시 리튬이온배터리 내부에서 발생하는 연쇄 반응을 보여주고 있다.

3.2 열적 오용에 의한 열폭주 시 외부 영향인자

리튬이온배터리가 외부 열원에 의해 가열될 경우에는 내부 분리막이 위치하는 지점에서 전해액의 분해, 분리막의 용융 및 내부 단락 등 일련의 사고발생으로 열폭주가 발생한다. 이러한 반응은 리튬이온배터리 내부로 전달된 열에 의해 발생하는 것이며, 밀폐된 조건의 리튬이온배터리의 열폭주 발생을 지연시키거나 촉진시킬 수 있는 영향인자는 기계적 오용에 해당하는 압력조건을 제외하면 주위온도가 가장 큰 영향인자로 작용할 것이다. 정상상태에서 주위온도가 리튬이온배터리 내부의 온도변화에 미치는 영향 정도를 확인해 보기 위해 주위온도에 따라 외부 열원에 의한 배터리 가열시 내부 분리막이 위치하는 지점의 온도차이를 예측해 보고자 하였다. 리튬이온배터리를 가열하는 열원은 배터리 표면을 가열하기 때문에 리튬이온배터리의 표면온도를 T_1 이라하고 리튬이온배터리의 파우치와 분리막이 접하는 부분의 온도를 T_2 , 주위온도를 T_a 라고 할 경우 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다¹³⁾.

$$kA \frac{T_1 - T_2}{L} = hA(T_2 - T_a) \quad (3.1)$$

여기서, k 는 열전도도($W/m \cdot ^\circ C$), A 는 리튬이온배터리의 단면적(m^2), L 은 리튬이온배터리 파우치의 두께

(m), h 는 대류열전달계수($W/m^2\text{ }^\circ\text{C}$)를 나타낸다.

식(3.1)을 T_2 에 대해 정리하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$T_2 = \frac{k \cdot T_1 + L \cdot h \cdot T_a}{k + L \cdot h} \quad (3.2)$$

T_2 는 분리막의 용융 및 전해액의 열분해에 직접적으로 영향을 미치는 온도이며, 이 부분의 온도가 주위온도에 따라 어떻게 변화하는지 식(3.2)를 이용하여 산출해 보았다. 산출조건으로서 전해액의 대류열전달계수를 알아야 하지만 전해액의 열전달계수는 제품마다 다르기 때문에 대부분의 액체를 포괄하는 100~600 $W/m^2\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위¹⁴⁾로 열전달계수를 선정하였다. 알루미늄 파우치의 열전도도는 알루미늄의 열전도도인 237 $W/m \cdot ^\circ\text{C}$ 로 정하였고¹⁵⁾, 주위온도의 최대 최소값은 최근 5년간 국내 겨울철 평균기온(1.28 $^\circ\text{C}$) 및 여름철 평균기온(24.56 $^\circ\text{C}$)¹⁶⁾ 수준인 0 $^\circ\text{C}$ 에서 25 $^\circ\text{C}$ 범위로 하였다. 이때 T_1 은 음극재가 파괴되는 온도인 200 $^\circ\text{C}$ 로 하였으며, 파우치와 분리막이 접촉하는 지점의 L 은 파우치형 리튬이온배터리의 두께가 0.01 m 내외인 점을 고려하여 0.002 m로 계산하였다. Table 1은 주위온도에 따른 T_2 의 온도변화를 보여주고 있다.

Table 1. Change of T_2 according to ambient temperature

T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_a ($^\circ\text{C}$)	h ($W/m^2\text{ }^\circ\text{C}$)	k ($W/m \cdot ^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)
200	0	100	237	199.83
200	25	100	237	199.85
200	0	600	237	198.99
200	25	600	237	199.12

Table 1에서 T_2 는 열전달계수 및 주위온도에 의해 영향을 받는 것으로 나타났지만 열전달계수가 100 h ($W/m^2\text{ }^\circ\text{C}$)인 조건에서는 T_2 의 온도차가 0.02 $^\circ\text{C}$, 열전달계수가 600 h ($W/m^2\text{ }^\circ\text{C}$)인 조건에서는 T_2 의 온도차가 0.13 $^\circ\text{C}$ 로 산출되어 이들 변수가 열폭주 발생을 지연시키거나 촉진하는데에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 결과적으로 외부 열원에 의해 리튬이온배터리가 가열되는 상황에서는 열원의 온도에 의해 열폭주가 지배됨을 알 수 있었다.

4. 실험

4.1 실험장치

리튬이온배터리의 외부 열원에 의한 열폭주를 야기하기 위한 실험장치를 구성하였다. 리튬이온배터리의 열

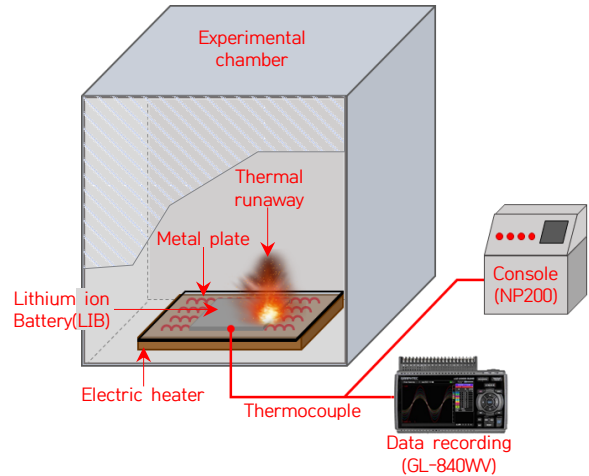


Fig. 4. Experimental setup.

폭주 실험은 화재 및 연소확대 등의 사고를 예방하기 위하여 실험챔버 내에서 진행하였다. 열폭주에 사용된 리튬이온배터리는 72.5 Ah, NCM계 파우치형 셀(300 × 90 × 10)이며 에너지저장시설 등에 널리 사용되고 있는 제품이다. 외부 열원으로 전기히터(220 V, 4.8 kW, 220 × 340 × 20) 및 금속판(300 × 400 × 3)을 사용하였으며, 가열 중 온도를 측정하기 위한 센서는 K-type(0.254 mm) 열전대로서 각 실험마다 금속판 및 리튬이온배터리의 가열부 표면에 부착하였다.

표면온도 상승률을 조정하고 설정하기 위하여 온도 제어기(NP200)를 설치하였으며, 열판의 표면에 부착된 열전대로부터 온도신호를 받아 리튬이온배터리의 표면온도 상승률을 조정하였다. 열판과 리튬이온배터리는 서로 접촉되어 있기 때문에 각 개체의 표면온도 상승률은 동일하다. 리튬이온배터리 표면온도의 실시간 온도변화를 측정하고 기록하기 위하여 데이터 수집기(GL840-WV)를 사용하였다. 샘플링 속도는 최대 1/ms이며, 최대 200개 채널을 동시에 감시할 수 있다. Fig. 4는 실험장치의 구성을 보여주고 있다.

4.2 실험방법

리튬이온배터리를 열폭주 시키기 위한 방법은 가열, 과충전 및 관통 등을 비롯하여 다수의 방법이 있다¹⁷⁾. 본 논문에서는 리튬이온배터리의 표면온도를 상승시켜 열폭주를 유도하고자 하였기 때문에 가열에 의한 열폭주 방법 중에 전기히터를 사용한 열판가열 방식을 채택하였다. 리튬이온배터리는 충전상태(SOC; State of charge)에 따라 열폭주 발생온도 및 최대온도 등이 변화될 수 있다. 일반적으로 리튬이온배터리의 SOC가 클수록 열폭주 정도가 크며¹⁸⁻¹⁹⁾ 열폭주 강도가 가장 큰 결과를 유도하기 위해 리튬이온배터리의 SOC는 100%

Table 2. Surface temperature rise rate per unit time

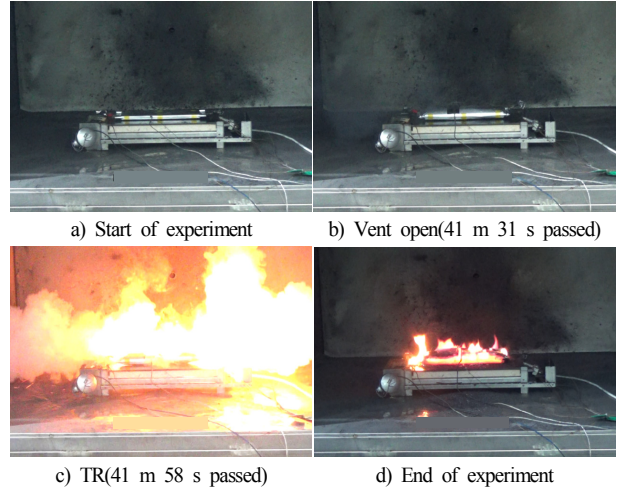
Variable	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temp. rate ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)		5.9	6.7	6.8	7.3	7.4	9.7	10.0	10.7	11.6

가 되도록 하였다. 먼저 리튬이온배터리의 크기를 포용할 수 있는 규격의 전기히터를 실험챔버 내에 설치하고 열전달 매체로서 금속판을 전기히터 상부에 올려 놓아 전기히터에 전원이 투입되면 금속판이 열판으로 전환될 수 있도록 설정하였다. 금속판 상부에는 파우치형 리튬이온배터리를 위치시키고, 금속판과 접촉하는 리튬이온배터리 및 금속판 표면에는 열전대를 부착하여 실시간 온도변화를 측정하고 표면온도 상승률을 제어할 수 있도록 하였다. 열전대를 부착하기 위한 물질로서 내열 성능이 우수한 캡톤 테이프를 사용하였다. 금속판 표면에 부착된 열전대는 온도제어 목적이기 때문에 실시간 온도변화는 기록되지 않는다.

실험은 단위 시간당(min) 표면온도 상승률을 변화시키는 방식으로 9회 실시하였다. 표면온도 상승률은 온도제어기를 통해 $6\sim 11^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 1°C 의 간격으로 상승률을 높이고자 하였으나, 실험에 사용된 온도제어기는 최고 온도 목표 값과 현재 온도의 차를 온도상승률로 나눈 시간 값을 제어기에 입력하여 온도상승률을 제어하는 방식이다. 이에 따라 계산된 시간값이 소숫점 이하까지 나올 경우에는 분단위로 제어할 수 있는 온도제어기 특성상 정확한 출력으로 온도상승률을 제어할 수 없는 단점이 있다. 따라서 보다 정확한 데이터인 실측 온도상승률을 분석하여 표면온도 상승률이 열폭주 발생시간에 미치는 영향을 정량적으로 산출해 보고자 하였다. Table 2는 단위 시간당 표면온도 상승률을 보여주고 있다.

4.3 실험결과

Fig. 5는 열폭주 실험상황을 보여주고 있다. 열판에 의해 리튬이온배터리가 가열됨에 따라 약 41분 31초 후 벤트가 개방되었으며, 오프가스(Offgas)가 방출되었다. 41분 58초 경과 시점에 화염을 동반한 열폭주가 발생함을 확인할 수 있다. 이후 전해질 등의 가연물이 소모됨에 따라 화염은 더 이상 성장하지 않고 작아졌으며, 전해질이 전소될 때까지 화염이 지속되다가 자연 소화되었다. 9회의 실험은 모두 동일한 방식으로 진행되었으며, 열폭주와 함께 화염이 발생하였다. Fig. 3은 표면온도 상승률이 $5.9^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 인 조건에서의 열폭주 발생 실험상황이다.

**Fig. 5.** Thermal runaway experiment situation.

동일 규격의 리튬이온배터리에 대하여 9회의 열폭주 실험을 수행하여 각 실험마다 열폭주 발생시간이 다르다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 표면온도 상승률 변화에 따른 실시간 온도변화를 보여주는 그래프이다. 온도는 리튬이온배터리 표면에 부착된 열전대에 의해 측정된 값으로서 열폭주 발생 전의 온도상승 패턴에서 일부 변곡구간이 발생함을 확인할 수 있다. 이것은 열전대를 고정하기 위해 사용된 캡톤 테이프가 열전달을 방해하는 저항체로 작용했기 때문으로 판단된다. 각 그래프에서 온도변화가 수직으로 급상승하는 패턴의 시점이 열폭주가 발생하는 지점이며, 각 실험에서 표면온도 상승률이 높아질수록 열폭주 발생시간이 가속된다는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 적색 점선은 표면온도 상승률에 따른 열폭주 발생온도의 변화 추세를 나타내고 있다. 리튬이온배터리의 표면온도 상승률이 올라갈수록 열폭주 시간은 단축되고 열폭주 발생온도가 상승함을 확인할 수 있다.

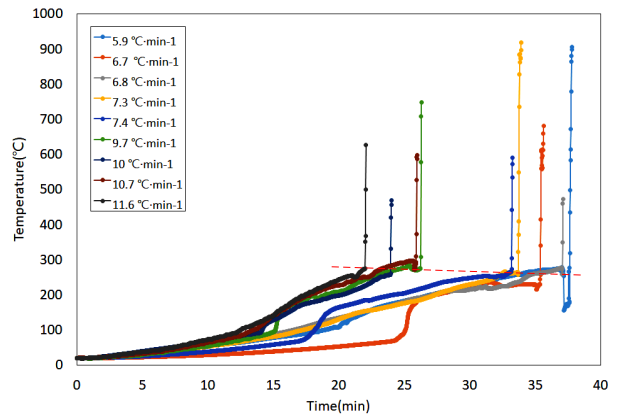
**Fig. 6.** Thermal runaway trigger time according to surface temperature rise rate.

Table 3. Thermal runaway(TR) trigger time according to surface temperature rise rate

No.	Temp. rate(°C · min ⁻¹)	TR trigger time(min)
1	5.9	41.97
2	6.7	35.40
3	6.8	37.05
4	7.3	33.68
5	7.4	33.18
6	9.7	26.24
7	10.0	23.97
8	10.7	25.71
9	11.6	22.01

Fig. 6의 결과들을 표면온도 상승률과 열폭주 발생 시간으로 정리하면 독립변수인 표면온도 상승률에 따른 종속변수인 열폭주 시간과의 관계를 확인하기 용이하다. Table 3은 표면온도 상승률과 열폭주 발생시간을 정리하여 보여주고 있다.

Table 3에서 2번 및 3번 실험과 8번 및 9번 실험의 경우에는 표면온도 상승률이 높은 경우보다 낮은 조건에서 열폭주 발생시간이 빠르게 측정되었다. 열폭주가 발생한 리튬이온배터리를 분해하여 원인을 파악하는 것은 사실상 불가능한 일이다. 다만 리튬이온배터리는 제조물로서 파우치, 전해액, 양극재, 음극재 및 분리막 등으로 구성된다. 이러한 구성품은 동일 사양의 제품이라고 할지라도 제조, 유통, 보관, 충전 또는 실험과정에서 육안으로 확인할 수 없는 이상이 발생할 수도 있다. 리튬이온배터리 전체가 아닌 표본만으로는 이상감에 대한 정의를 세우기 어렵기 때문에 3번 및 8번 실험과 같이 예상을 벗어난 결과값도 영향분석을 위한 데이터로 활용하고자 하였다.

5. 영향분석

5.1 상관분석

72.5 Ah NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 표면온도 상승률과 열폭주 발생시간의 연속형 변수 간의 선형관계의 정도를 정량화하기 위하여 Pearson 상관계수를 산출하고자 하였다²⁰. 실험의 결과만으로는 정성적인 관계만 짐작할 수 있는 상태이기 때문에 상관분석을 통해 이들 변수 간의 관계 강도를 정량적으로 구하고자 하였다. 상관분석은 통계분석 프로그램인 Minitab 19를 이용하였다. Table 3의 실험결과를 바탕으로 상관분석을 수행하여, 산점 행렬도에서 변수 사이의 관계를 조사하고 상관계수를 산출하였다. Fig. 7은 상관분석 결과를 나타내고 있다.

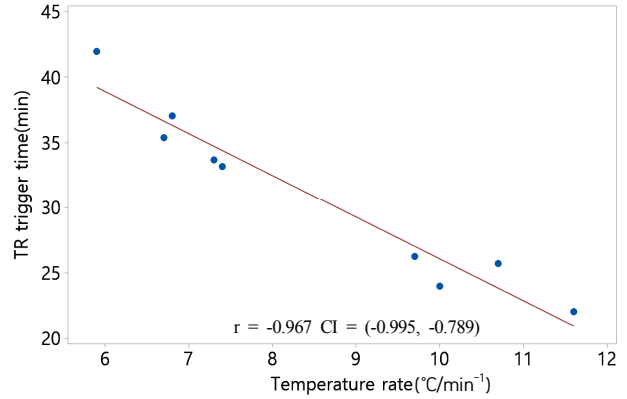


Fig. 7. Correlation analysis result.

Fig. 7의 산점도 행렬에서 표면온도 상승률이 증가할수록 실험값이 선에 근접하며 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이것은 각 변수 사이에는 음의 관계가 있음을 의미한다. Fig. 7의 하단에는 독립변수인 표면온도 상승률과 종속변수인 열폭주 시간 사이의 Pearson 상관계수 r값의 산출 결과가 표시되어 있다. 상관계수 값의 범위는 -1부터 +1까지이며, 계수의 절대값이 클수록 변수 사이의 강한 관계가 있다는 것을 나타낸다. Pearson 상관계수 r 값은 -0.967로 산출되었기 때문에 강한 음의 관계에 있다고 해석할 수 있으며, 상관계수가 -0.995와 -0.789 사이에 있다고 95% 확신할 수 있었다²¹. 여기서 유의확률인 p값은 0.001보다 작게 산출되어 두 변수간에는 통계적으로 유의한 상관관계가 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

5.2 회귀분석

상관분석으로는 두 변수간의 선형적 증가 및 감소와 관련된 상호 관계만을 확인할 수 있는 한계가 있다. 따라서 독립변수인 표면온도 상승률이 종속변수인 열폭주 시간에 미치는 영향을 정량화하고 예측하기 위하여 회귀분석을 수행하였다. 일반적으로 온도와 반응속도와의 관계를 나타내기 위한 회귀분석 방법으로서 지수함수형의 아레니우스 모형이 널리 사용되고 있다²². 따라서 표면온도 상승률이 열폭주 시간에 미치는 영향에 대하여 통계적으로 예측하기 위해 지수함수형 회귀분석을 수행하였다. 회귀분석에 사용된 소프트웨어는 Minitab 19 버전의 통계분석 프로그램이며, 이를 이용하여 표면온도 상승률별 열폭주 시간의 변화패턴을 지수함수로 나타내었다. 회귀분석을 통해 도출된 회귀식의 기본형태는 식(5.1)과 같다.

$$TR\ Time = a \cdot e^{-b \cdot Temp.rate} \quad (5.1)$$

여기서, $TR\ Time$ 은 열폭주 시간(min), a 및 b 는 상수, $Temp.\ rate$ 은 표면온도 상승률($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)을 의미한다.

먼저 식(5.1)의 기본형을 이용하여 도출된 표면온도 상승률별 변화에 대한 회귀식은 식(5.2)와 같다.

$$TR\ Time = 76.8469 \cdot e^{-0.109927 \cdot Temp.\ rate} \quad (5.2)$$

식(5.2)의 회귀식에서 리튬이온배터리의 표면온도 상승률이 열폭주 발생시간을 얼마나 설명해 주는지를 평가하기 위한 척도로서 결정계수인 R^2 을 산출하였다. 결정계수의 값이 1에 근접할수록 설명력이 높다고 할 수 있으며, 결정계수는 0.9567로 산출되어 회귀분석 결과가 설명력이 높은 것으로 나타났다²³⁾. Fig. 8은 식(5.2)의 회귀식으로 그래프로 표현한 것이다.

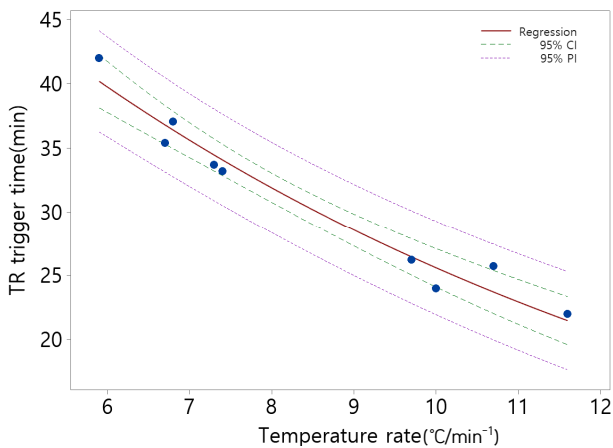


Fig. 8. Regression analysis result.

Fig. 8에서 회귀분석 결과는 실선으로 표시되고 있으며, 선 주변으로 각 실험결과에 해당하는 점들이 근접해 있는 것을 확인할 수 있다. 회귀분석 결과 식(5.1)의 각 상수에 대하여 95% 신뢰구간(95% CI)을 추정하였다. 상수 a 는 95% 신뢰수준에서 신뢰 상한값은 90.6845, 신뢰 하한값은 65.2304로 나타났으며, 상수 b 는 95% 신뢰수준에서 신뢰 상한값은 0.1312, 신뢰 하한값은 0.0894로 산출되었다. 일부 이탈된 값은 회귀분석을 통해 도출된 95% 예측구간(95% PI)에 위치하였다.

6. 고찰

72.5 Ah의 NCM계 파우치형 리튬이온배터리는 표면온도의 상승률이 증가할수록 열폭주 발생시간이 감소함을 상관분석을 통해 확인하였으며, 회귀분석을 이용하여 각 변수간의 관계를 예측할 수 있도록 함수로 표현하였다.

Table 4. Prediction of thermal runaway trigger time according to surface temperature rise rate of 72.5 Ah NCM pouch-type lithium-ion battery

Temp. rate ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	Regression result	Time prediction(min)	
	Regression	95% CI lower limit	95% CI upper limit
1	49.51	45.62	53.66
2	44.35	41.72	47.10
3	39.74	38.15	41.27
4	35.60	34.89	36.20

국내에서 리튬이온배터리의 열폭주 시험에서 널리 사용되는 기준인 KC 62619(산업용 리튬이차전지 안전기준) 및 UL 9540A(에너지저장시설에서 배터리 열폭주 화재전파 평가를 위한 시험방법)에는 주위온도가 $25 \pm 5^{\circ}C$ 인 조건에서 각각 $5 \pm 2^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 및 $4 \sim 7^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 의 속도²⁴⁻²⁵⁾로 배터리의 온도를 상승시키는 것으로 되어있다. 이들 기준에서 제시한 온도 상승률에 따른 피실험체인 리튬이온배터리에 대하여 열폭주 발생시간을 예측해 보았다.

Table 4는 회귀분석을 통해 도출된 식(5.2)를 통해 72.5 Ah의 NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 표면온도 상승률별 열폭주 발생시간을 산출한 결과이다. KC 62619 및 UL 9540A에서 제시한 온도상승률을 모두 포함할 수 있도록 온도상승률은 $4 \sim 7^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 구간으로 설정하였다.

리튬이온배터리의 열폭주는 고온 조건에서 열폭주가 발생할 수 있으며, 표면온도 상승률이 증가할수록 열폭주 발생시간이 줄어든다는 것을 확인할 수 있었다. 리튬이온배터리의 열폭주 발생시간은 가열방식²⁶⁾, 배터리의 온도상승 속도, 형태, 용량 및 SOC(State of charge)¹⁹⁾ 등에 의해 달라질 수 있다. 본 연구에서 사용된 리튬이온배터리는 72.5 Ah의 파우치형이며, SOC 100인 조건에서 열판가열 방식으로 실험하여 열폭주 발생시간을 측정하였다. 따라서 이에 해당하지 않는 실험조건 및 제품에 대한 영향을 분석하기에는 분명한 한계가 존재한다. 향후 이러한 한계를 보완할 수 있는 추가적인 연구가 필요하며, 리튬이온배터리의 열폭주 예방을 위해 이와 유사한 연구가 지속적으로 수행되어야 할 것이다.

7. 결론

72.5 Ah NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 표면온도 상승률이 열폭주 발생시간에 미치는 영향을 분석하기 위하여 열판가열 방식으로 열폭주 실험을 수행하였

으며, 실험결과 값에 대하여 통계분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 72.5 Ah NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 표면 온도 상승률과 열폭주 발생시간 사이의 관련성을 수치적으로 분석하기 위해 상관분석을 수행하였다. 상관계수 r 값이 -0.967으로 산출되어 이들 변수 간에는 강한 음의 관계에 있음을 알 수 있었다.

2. 독립변수인 표면온도 상승률이 종속변수인 열폭주 시간에 미치는 영향에 대한 회귀식으로 식(5.2)를 제시하였으며, 결정계수는 0.9567로 산출되어 회귀분석 결과가 설명력이 높은 것으로 나타났다.

3. 회귀분석으로 도출된 식(5.2)를 통해 72.5 Ah의 NCM계 파우치형 리튬이온배터리는 표면온도를 $4\sim 7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 속도로 상승시킬 경우 49.51~35.60분 사이에 열폭주가 발생하는 것으로 예측되었다.

4. 72.5 Ah의 NCM계 파우치형 리튬이온배터리의 열폭주 발생시간을 95% 신뢰수준으로 구간추정할 경우 열폭주는 표면온도 상승률이 $4\sim 7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 일 때 53.66~34.89분의 구간에서 발생하는 것으로 추정되었다.

Acknowledgement: This study was supported by research grant from National Fire Agency ESS-hydrogen facilities fire safety technology R&D project(“Project No.-20011568”).

본 연구는 소방청 ESS·수소시설화재 안전기술 연구개발사업(“과제번호-20011568”)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- 1) J. Y. You, “Secondary Battery”, KISTEP, p. 11, 2020.
- 2) M. Ghiji, V. Novozhilov, K. Moinuddin, P. Joseph, I. Burch, B. Suendermann and G. Gamble, “A Review of Lithium-Ion Battery Fire Suppression”, *Energies*, MDPI, Open Access Journal, Vol. 13, No. 19, pp. 5-6, 2020.
- 3) X. Feng, S. Zheng, D. Ren, X. H. L. Wang, X. Liu, M. Li and M. Ouyang, “Key Characteristics for Thermal Runaway of Li-ion Batteries”, *Energy Procedia*, Vol. 158, pp. 4686-4689, 2018.
- 4) H. Chen, E. Jonathan, H. Buston, J. Gill, D. Howard, C. Rhiannon, E. Williams, E. Read, A. Abaza, B. Cooper and J. X. Wen, “A Simplified Mathematical Model for Heating-induced Thermal Runaway of Lithium-ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 168, No. 1, pp. 4-37, 2021.
- 5) T. Wu, H. Chen, Q. Wang and J. Sun, “Comparison Analysis on the Thermal Runaway of Lithium-ion Battery under Two Heating Mode”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 344, pp. 3-19, 2017.
- 6) C. Jhu, Y. Wang, C. Shu, J. Chang and H. Wu, “Thermal Explosion Hazards on 18650 Lithium Ion Batteries with a VSP2 Adiabatic Calorimeter”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, pp. 102-107, 2011.
- 7) S. Yoo, C. Hong, K. T. Chong and N. Seul, “Analysis of Pouch Performance to Ensure Impact Safety of Lithium-Ion Battery”, *Energies*, Vol. 12, No. 15, p. 2, 2019.
- 8) S. Yoo, C. Hong, K. T. Chong and N. Seul, “Analysis of Pouch Performance to Ensure Impact Safety of Lithium-Ion Battery”, *Energies*, Vol. 12, No. 15, p. 2, 2019.
- 9) J. H. Lee, “Lithium-Ion Battery”, KIRS, pp. 8-9, 2020.
- 10) Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun and C. Chen, “Thermal Runaway Caused Fire and Explosion of Lithium Ion Battery”, *Journal of Power Sources*, Vol. 208, p. 211, 2012.
- 11) H. Kim, “Material Technologies for Large-scale Lithium-ion Battery”, Korea Battery Industry Association, 239-268, 2013.
- 12) P. V. Chombo and Y. Laonual, “A Review of Safety Strategies of a Li-ion Battery”, *Journal of Power Sources*, Vol. 478, p. 2-3, 2020.
- 13) S. Y. You, K. H. Kim, B. C. Kim, C. N. Kim, J. B. Lee and H. H. Choi, “Heat and Mass Transfer 4th edition”, McGraw-Hill, pp. 136-140, 2012.
- 14) K. S. N. Raju, “Fluid Mechanics, Heat Transfer, and Mass Transfer”, Wiley, pp. 269-270, 2011.
- 15) T. M. Tritt, “Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications”, Kluwer Academic, p. 28, 2004.
- 16) e-national index, <www.index.go.kr/potal/main/Each Dtl PageDetail.do?idx_cd=1400>(09. Sep. 2021)
- 17) KC 62619, “Safety Requirements for Secondary Lithium Cells and Batteries, for use in Industrial Applications”, KATS, pp. 24, 2019.
- 18) T. Wu, H. Chen, Q. Wang and J. Sun, “Comparison Analysis on the Thermal Runaway of Lithium-ion Battery under Two Heating Modes”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 344, pp. 5-11, 2017.
- 19) H. Li, H. Chen, G. Zhong, Y. Wang and Q. Wang, “Experimental Study on Thermal Runaway Risk of 18650 Lithium Ion Battery under Side-heating Condition”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol.

- 61, pp. 5-9, 2019.
- 20) I. M. Yang, K. T. Oh, C. B. You and I. K. Hwang, "Design and Analysis of Experiments", Minyoungsa, pp. 210-212, 2015.
- 21) D. Selvamuthu and D. Das, "Introduction to Statistical Methods, Design of Experiments and Statistical Quality Control", Springer, pp. 193-205, 2018.
- 22) R. G. Duggleby, "Regression Analysis of Nonlinear Arrhenius Plot: An Empirical Model and Computer Program", Computers in Biology and Medicine, Vol. 14, No. 4, p. 1, 1984.
- 23) R. B. Darlington and A. F. Hayes, "Regression Analysis and Linear models", The Guilford Press, pp. 75-78, 2017.
- 24) KC 62619, "Safety Requirements for Secondary Lithium Cells and Batteries, for use in Industrial Applications", KATS, pp. 13-14, 2019.
- 25) UL 9540A, "Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems", Underwriters Laboratories Inc., pp. 15-17, 2019.
- 26) Z. Wang, H. Yang, Y. Li, G. Wang and J. Wang, "Thermal Runaway and Fire Behaviors of Large-scale Lithium Ion Batteries with Different Heating Methods", Journal of Hazardous Materials, Vol. 379, pp. 5-12, 2019.