

NCM622과 LFP 리튬이온 배터리의 주변 온도와 셀 크기에 따른 열폭주 현상에 대한 수치해석적 연구

Numerical Study on Thermal Runaway by Temperatures and Appearance Sizes in NCM622 and LFP Cylindrical Lithium-ion Batteries

김우영(Woo-Young Kim), 김남진(Nam-Jin Kim)*[†]

제주대학교 기계공학과 석사과정, *제주대학교 기계공학과 교수

Graduate student, Department of Mechanical Engineering, Jeju National University, Jeju 63294, Korea

*Professor, Department of Mechanical Engineering, Jeju National University, Jeju 63294, Korea

Abstract

As accidents with thermal runaway (TR) of lithium-ion batteries occur sporadically, the safety concern is the main obstacle that hinders the large-scale applications of lithium ion batteries. In most accidents, the TR of a single cell occurred first, and then dissipated the heat to the surroundings and triggered the TR of adjacent cells, resulting in TR propagation. Therefore, it is important to understand the mechanism of TR propagation and determine the key parameters during TR propagation in a battery pack. In this study, we performed a numerical analysis on the thermal runaway phenomenon by cathode active materials and appearance sizes in cylindrical lithium-ion batteries using a two-dimensional analysis model. The model results showed that the TR propagation of 21700 type cells (21 mm diameter, 70 mm height) occurs more rapidly than 46800 type cells (46 mm diameter, 80 mm height) and the LFP cell has higher thermal safety than the NCM cell. Especially, we found that the effect of the separator on the occurrence of TR is negligible.

Key words: ESS(에너지저장장치), Battery(배터리), NCM(니켈코발트망간), LFP(리튬인산철), Thermal runaway(열폭주)

[†]Corresponding author

E-mail: jnkim@jejunu.ac.kr

접수일: 2021년 10월 24일; 심사일: 1차:2021년 11월 15일, 2차:2021년 11월 23일; 채택일: 2021년 11월 24일

기호 설명

- A : 전해질 붕괴빈도율 [1/s]
- C : 반응물질의 무차원 농도
- C_{sei} : 리튬함유 준안전성 종의 무차원 양
- C_{neg} : 탄소 내 삽입된 리튬의 무차원 양
- C_e : 전해질의 무차원 농도
- C_p : 정압비열 [J/(kg·K)]
- E_a : 반응계수 [J/mol]
- H : 단위 질량당 반응엔탈피[J/kg]
- h : 대류열전달계수 [W/(m²·K)]

k	: 열전도도 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
L	: 배터리 길이 [m]
Q	: 단위 부피당 발열량 [W/m^3]
R	: 반응속도 [1/s]
t	: 시간 [s]
t_{sei}	: 리튬에 의해 반응하는 층 두께의 무차원 양
T	: 온도 [$^{\circ}\text{C}$]
Ra	: 레이일리 무차원수
W	: 단위 부피당 반응물질의 질량 [kg]
W_c	: 젤리롤의 부피별 탄소 함량 [g/m^3]
W_p	: 젤리롤의 부피별 양극활물질 함량 [g/m^3]
W_e	: 젤리롤의 부피별 전해질 함량 [g/m^3]
α	: 전환율
μ	: 점성계수 [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$]

1. 서 론

2015년 유엔 기후변화회의에서 파리 협정이 체결된 이후 전 세계적으로 지구온난화에 대응하기 위한 환경규제가 강화되는 추세이며, 이러한 분위기 속에서 신재생에너지에 대한 관심은 날로 높아지고 있다. 그러나 재생에너지 발전 비중이 늘어남에 따라 출력제한 횟수가 증가하고 있다. 이에 에너지 수요와 공급의 균형을 맞추기 위해서 에너지저장장치(ESS)를 포함하는 섹터커플링 기술개발이 이루어지고 있다. 섹터커플링 시스템이란 가변성이 있는 재생에너지전력을 다른 형태의 에너지로 변환하여 사용·저장하고, 발전, 난방 및 수송부문을 연결하는 시스템을 의미하며, Power-to-Heat/Cooling, Power-to-Mobility, Power-to-Gas/Liquids 등이 있고, ‘Power-to-X’로 나타낼 수 있다. 특히, 섹터커플링의 핵심요소로 ESS가 쓰이고 있으며, 현재 ESS로 가장 많이 쓰이고 있는 것이 리튬이온 배터리이다.

리튬이온 배터리는 Fig. 1과 같이 양극, 음극, 전해액, 분리막으로 구성되어 있다. 음극의 주요 소재는 흑연이며, 리튬 전자를 저장하고 있다가 외부 회로가 연결되면 도선을 통해 전자를 흐르게 하는 역할을 한다. 분리막은 배터리의 양극과 음극 사이의 물리적 접촉을 방지하여 단락(short)이 일어나지 않도록 하는 역할을 한다. 전해액은 액체 유기화합물로 양극과 음극 사이에서 리튬 양이온의 이동을 가능하게 해주는 매개체 역할을 한다. 배터리 생산 후 최초 충전 시 리튬 양이온이 양극에서 음극으로 넘어가면서 전해액 내의 첨가물과 부반응을 일으켜 전해질과 음극 사이에 만들어진 얇은 막을 SEI(Solid Electrolyte Interface)층이라고 한다. SEI층은 양극에도 형성되지만, 상대적으로 음극에 많이 형성된다. 이는 전해액이 음극의 전자와 반응하지 못하도록 분리막과 같은 역할을 한다고 할 수 있다. 그러므로 얇게 형성된 SEI층은 배터리 효율 향상에 도움을 주지만 SEI층이 두꺼워지면 배터리 내부 저항(Internal resistance)의 증가, 리튬 양이온의 감소, 배터리의 열화가 발생하여 안정성을 저해할 수도 있다.[1] 리튬은 매우 불안정한 물질이지만 산화물과 결합 시 안정적으로 변하기 때문에 리튬과 산소가 결합한 리튬산화물이 양극에 들어간다. 또한, 리튬산화물에 금속성분을 조합한 것을 양극활물질이라 하며 조합된 금속의 종류와 비율에 따라 서로 다른 특성을 지닌 배터리가 만들어지게 된다.

현재 가장 많이 사용되는 양극 활물질은 니켈(Ni), 망간(Mn), 코발트(Co)이다. 니켈은 고용량, 망간과 코발트는 안전성을 향상시키는 역할을 한다.[2] 리튬이온 배터리는 충·방전시 전자와 원자 이온이 산화·환원 반응을 일으켜 운동에너지가 증가하고 화학적 에너지가 전기적 에너지로 변환되면서 비가역 열과 가역 열

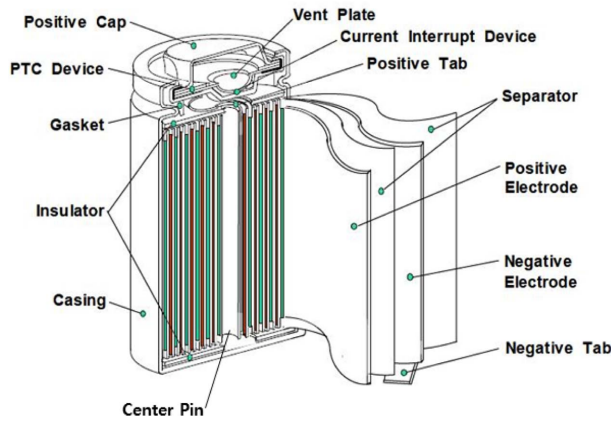


Fig. 1. Structure of cylindrical lithium ion battery

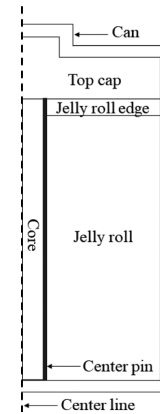


Fig. 2. Schematic of model geometry

이 발생하게 된다. 리튬이온 배터리는 특성상 충격과 열에 약한 성질이 있어서 장시간 고온에 노출되면 배터리의 수명이 짧아지고, 열의 방출은 선형적으로 증가하게 된다. 이때 열제어가 불가능한 경우를 열폭주 (TR, Thermal Runway) 현상이라고 하며 화재사고가 발생할 위험성이 매우 높아지게 된다. 이러한 안전성을 이유로 배터리 열폭주에 대한 많은 연구가 진행되어오고 있으며 리튬인산철(LFP) 배터리도 재조명되고 있다. LFP 배터리는 NCM계열의 배터리보다 에너지밀도가 작은 단점이 있지만 안전성이 좋은 장점을 갖고 있기 때문에 국내외 배터리 제조사들도 LFP 배터리의 개발을 고려하기 시작하였다.

Al Hallaj et al.[3]는 열폭주에 대한 1차원 모델을 개발하여 셀이 열폭주과정에 진입하는 조건을 규명하였고, Botte et al.[4]는 에너지평형식을 제시하여 음극의 화학반응이 정상조건에서 무시될 수 있음을 설명하였다. Pesaran et al.[5]와 Bharathan et al.[6]은 3차원 배터리 해석 모델을 제시하였지만 열폭주 현상은 고려하지 않았다. Kim et al.[7]은 열폭주에 대한 NCO계열 리튬이온 배터리의 영향에 대한 3차원 모델을 제시하였지만 분리막의 영향은 고려하지 않았고 자연대류 열전달계수를 상수화시켰다. Feng et al.[8]은 음극과 전해질의 반응도 열폭주를 촉발할 수 있다고 발표하였고, Yamauchi et al.[9]는 단락 시뮬레이션을 위한 접근방식을 설명하였다. Spotnitz et al.[10]는 하나의 셀이 열폭주과정에 진입할 때 팩의 안정성을 예측하기 위한 접근방식을 설명하였고, Hatchard et al.[11,12]는 리튬이온 배터리의 오픈 테스트 결과를 이용하여 셀의 크기 및 전극재료의 반응을 예측할 수 있는 모델을 개발하여 복사열전달의 중요성을 제시하였다. Wang et al.[13]은 배터리의 내부 열전달실험을 통하여 니켈함량이 많을수록 내부온도가 높음을 관찰하였다. 국내에서도 최근 리튬이온전지에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 지난해 Hong et al.[14]는 파우치형, 원통형 배터리에 대해 실제 발화 시험을 통해 전지 외관 유형별 발화 및 열폭주에 관한 연구를 수행하였다. Na et al.[15]은 리튬이온전지에 사용되는 LMO, LCO 등의 다양한 양극활물질에 대해 분석을 하고 도핑을 통한 성능향상에 대한 연구를 수행하였다. 그러나 현재까지 수행되어 온 배터리에 대한 연구는 대부분 NCM양극재가 주를 이루고 있으며, LFP에 대한 연구는 미미한 것으로 알려져 있다. 또한 기존의 연구는 단일 셀에 대해 단일 조건을 가정한 열해석이 주를 이뤘으며, 본 연구에서는 단일 셀의 용량 및 화학적 조성과 주변 온도에 따른 다양한 조건을 기반으로 하여 케이스 스터디를 진행하였다. 이러한 연구동향들을 반영하여 본 연구에서는 2차원 모델을 활용하여 Wang et al.[13]이 도출한 NCM 계열 배터리의 실험 물성치, Peng and Jiang[16]이 제시한 LFP 물성치, 유동상태에 따른 자연대류 열전달계수 변화, 분리막 반응을 포함하여 배터리 주변의 온도 및 크기 변화가 NCM622과 LFP 배터리의 열폭주에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

2. 이론 해석[7,12]

리튬이온 배터리의 총 발열량은 SEI층 분해열, 음극과 전해액의 반응열, 양극과 전해액의 반응열, 전해액의 분해열, 분리막의 상변화 잠열의 합이 된다.

$$Q = Q_{sei} + Q_{ne} + Q_{pe} + Q_{ele} + Q_{sep} \quad (1)$$

여기서, 각 항의 계산에 사용된 물성치는 Kim et al.[7]과 Wang et al.[13]이 제시한 NCM 배터리의 열폭주 실험에서 얻은 결과를 사용하였고, 이를 Table 1에 정리하였다.

2.1 SEI층 분해반응식

SEI층은 음극으로 이동한 리튬이온과 전해액 내의 첨가제와 리튬이온이 서로 반응하여 생성된 고체막으로, 약 70℃ 이상부터 발열반응을 보이면서 분해되고 다음과 같이 표현된다.

$$Q_{sei} = H_{sei} W_c R_{sei} \quad (2)$$

$$R_{sei} = A_{sei} \exp \left[-\frac{E_{a,sei}}{RT} \right] c_{sei}^{m_{sei}} \quad (3)$$

$$\frac{dc_{sei}}{dt} = -R_{sei} \quad (4)$$

2.2 음극물질 또는 양극물질과 전해액의 반응식

음극에 삽입된 리튬과 전해질은 약 120℃ 이상부터 발열반응이 일어나고, 산화된 상태에서 양극물질이 분해되거나 전해질과 반응하여 발열반응을 일으키며 산소를 방출한다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.

$$Q_{ne} = H_{ne} W_c R_{ne} \quad (5)$$

$$\frac{dt_{sei}}{dt} = R_{ne} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{neg}}{dt} = -R_{ne} \quad (7)$$

$$R_{ne} = -A_{ne} \exp \left[-\frac{t_{sei}}{t_{sei0}} \right] c_{neg}^{m_{ne,n}} \exp \left[-\frac{E_{a,ne}}{RT} \right] \quad (8)$$

$$Q_{pe} = H_{pe} W_p R_{pe} \quad (9)$$

$$\frac{da}{dt} = R_{pe} \quad (10)$$

$$R_{pe} = A_{pe} a^{m_{pe,p1}} (1-a)^{m_{pe,p2}} \exp \left[-\frac{E_{a,pe}}{RT} \right] \quad (11)$$

2.3 전해액의 분해반응 및 분리막의 상변화 잠열

전해액은 약 200℃ 이상에서부터 발열반응이 일어나면서 분해되며, 이는 다음의 식으로 표현된다.

Table 1. Physical and kinetic parameters used for abuse simulations [7,13,16]

Symbol	Description	Value
A_{sei}	SEI-decomposition frequency factor	1.667E15 [1/s]
A_{ne}	Negative-solvent frequency factor	2.5E13 [1/s]
$A_{pe,NCM622}$	Positive-solvent frequency factor	4.5783E9 [1/s]
$A_{pe,LFP}$	Positive-solvent frequency factor	2E8 [1/s]
A_e	Electrolyte decomposition frequency factor	5.14E25 [1/s]
A_{sep}	separator decomposition frequency factor	1.5E30 [1/s]
$E_{a,sei}$	SEI-decomposition activation energy	1.3508E5 [J/mol]
$E_{a,ne}$	Negative-solvent activation energy	13508E5 [J/mol]
$E_{a,pe,NCM622}$	Positive-solvent activation energy	98417 [J/mol]
$E_{a,pe,LFP}$	Positive-solvent activation energy	1.03E5 [J/mol]
$E_{a,e}$	Electrolyte decomposition activation energy	2.74E5 [J/mol]
$E_{a,sep}$	separator decomposition activation energy	2.58E5 [J/mol]
c_{sei0}	Initial value of c_{sei}	0.15
c_{neg0}	Initial value of c_{neg}	0.75
α_0	Initial value of α	0.04
c_{e0}	Initial value of c_e	1
c_{sep0}	Initial value of c_{sep}	1
m_{sei}	Reaction order	1
$m_{ne,n}$	Reaction order for c_{neg}	1
$m_{pe,p1}$	Reaction order for α	1
$m_{pe,p2}$	Reaction order for $(1-\alpha)$	1
m_e	Reaction order for c_e	1
t_{sei0}	Initial value of t_{sei}	0.033
H_{sei}	SEI-decomposition heat release	257 [J/g]
H_{ne}	Negative-solvent heat release	1714 [J/g]
$H_{pe,NCM622}$	Positive-solvent heat release	8.7938E5 [J/kg]
$H_{pe,LFP}$	Positive-solvent heat release	1.927E5 [J/kg]
H_{ele}	Electrolyte decomposition heat release	155 [J/g]
H_{sep}	separator decomposition heat release	-190 [J/g]
W_c	Specific carbon content	6.104E5 [g/m ³]
W_p	Specific positive active content	1.221E6 [g/m ³]
W_e	Specific electrolyte content	4.069E5 [g/m ³]
W_{sep}	Specific separator content	1.104E5 [g/m ³]
ρ_{NCM622}	Specific volume of LIB	2331.3 [kg/m ³]
ρ_{LFP}	Specific volume of LIB	1885 [kg/m ³]
$C_{P,NCM622}$	Total heat capacity of LIB	1071.9 [J/(kg·K)]
$C_{P,LFP}$	Total heat capacity of LIB	1260 [J/(kg·K)]
$k_{1,NCM622}$	Thermal conductivity in z direction	1.21 [W/(m·K)]
$k_{1,LFP}$	Thermal conductivity in z direction	0.84 [W/(m·K)]
k_{2_NCM622}	Thermal conductivity in xy direction	20.98 [W/(m·K)]
k_{2_LFP}	Thermal conductivity in xy direction	15.3 [W/(m·K)]

$$Q_{ele} = H_e W_e R_e \quad (12)$$

$$\frac{dc_e}{dt} = -R_e \quad (13)$$

$$R_e = A_e \exp \left[-\frac{E_{a,e}}{RT} \right] c_e^{m_e} \quad (14)$$

또한 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같이 절연특성이 뛰어난 고분자소재를 사용한다. 열로 인해 분해되면 고체에서 액체로 상변화 하며 전해액으로 녹아 들어간다. 따라서 분리막은 흡열과정으로 잠열효과를 고려해 주면 된다. 본 연구에서는 Feng et al.[19, 20]이 실험값을 기초로 예측한 -190 [J/g]을 사용하였다.

2.4 원통형 배터리 표면 대류열전달계수

배터리 표면에서 온도차에 의한 자연대류현상이 발생하게 되는데, Kim et al.[7]은 $h=7.17$ W/(m²·K)로 상수로 가정하고 계산하였으나, 본 연구에서는 Ra 수 변화에 따른 Churchill and Chu[17]가 제시한 식을 사용하였다.

$$N_L = 0.68 + \frac{0.67Ra_L^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0.492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right]^{4/9}} \quad \text{if } Ra_L \leq 10^9 \quad (15)$$

$$N_L = \left\{ 0.825 + \frac{0.387Ra_L^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad \text{if } Ra_L > 10^9 \quad (16)$$

2.5 계산 방법 및 가정

본 연구에서 사용된 2차원 원통형 배터리의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. Gang and Kim[21]이 Hatchard et al.[12]과 Kim et al.[7]이 제시한 모델의 결과를 비교한 후 정확성을 검증한 2차원 모델을 사용하여 계산하였으며 중심축으로 회전시킨 3차원 배터리의 단위 체적당 열량으로 데이터를 정리하고, 계산의 간결성을 위해서 다음과 같은 가정을 하였다. 1) 양극 내 활물질, 도전재, 바인더의 부피비율은 일정하다. 2) 전해액과 첨가제는 동일하며 충전량은 셀 크기에 비례한다. 3) 음극재의 용량은 오로지 셀 크기에만 의존한다. 4) 원통형 배터리 중심축의 지름은 셀 크기와 무관하게 동일하나, 배터리 크기에 비례하여 젤리롤이 감기는 수는 증가한다. 5) 분해된 전해액에서의 가스 발생과 내부 단락은 무시한다. 6) 기타 조건은 UL2054/Sec23, UL1642/Sec17, IEC62133:4.3.5 등 배터리 테스트 국제 규격 조건으로 가정하였다.

3. 계산 결과 및 분석

3.1 배터리 주변 온도변화에 따른 열폭주

3.1.1 21700-NCM622 배터리 열폭주

본 실험은 21700(지름 21mm, 높이 70mm)-NCM622 배터리 주변 온도변화에 따른 영향을 계산하였으며

내부의 온도와 시간 당 온도상승율, 발열량을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 약 8분 경과 후 셀의 온도가 70℃를 넘어감에 따라 SEI층의 분해가 일어날 수 있으므로 양극과 음극의 쇼트로 인한 화재의 위험성을 갖고 있음을 예측할 수 있다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 결과를 이용하여 열폭주의 기준점인 Xuning et al.[18]이 제시한 열폭주 시작점 계산식인 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 를 계산하여 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 약 127분 경과 후 최대온도와 발열량은 각각 593℃와 $6.049 \times 10^{12} \text{ W/m}^3$ 로 나타났다. 또한 Fig. 3(d)에서 볼 수 있듯이 SEI층이 빠르게 먼저 반응한 후 음극, 양극의 반응이 진행되면서 온도가 올라간다. 따라서 전해질에서의 발열반응이 일어나는 동시에 열폭주가 발생한다는 것을 알 수 있다.

3.1.2 46800-NCM622 배터리 열폭주

본 실험에서는 크기가 46800(지름 46mm, 높이 80mm)-NCM622 배터리 주변 온도변화에 따라 배터리 내부의 온도와 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간, 발열량, 최초 열폭주가 발생한 주변온도 조건에서 배터리 구성요소의 발열량을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 주변온도 110℃에서 약 120분 후 최초 열폭주가 발생하였고 최고온도와 최대 발열량은 각각 약 683℃와 $1.936 \times 10^{14} \text{ W/m}^3$ 로 나타났다. 이 결과는 Fig. 3의 결과와 비교하면 약 13%와 97% 상승한 수치이다. 이는 비슷한 시간과 같은 온도에서 최초 열폭주가 일어났으나 최고온도와 최대 발열량은 높아진 것을 확인할 수 있는데 크기가 증가한 만큼 내부 구성요소의 양이 늘어났기 때문으로 해석할 수 있다. 크기가 커진 만큼 외부 열에 대한 저항성이 상승하여 Fig. 4(d)에서 볼 수 있듯이 앞선 경우와 다르게 SEI층의 발열반응이 약간은 완만하게 이루어진 것을 확인할 수 있다.

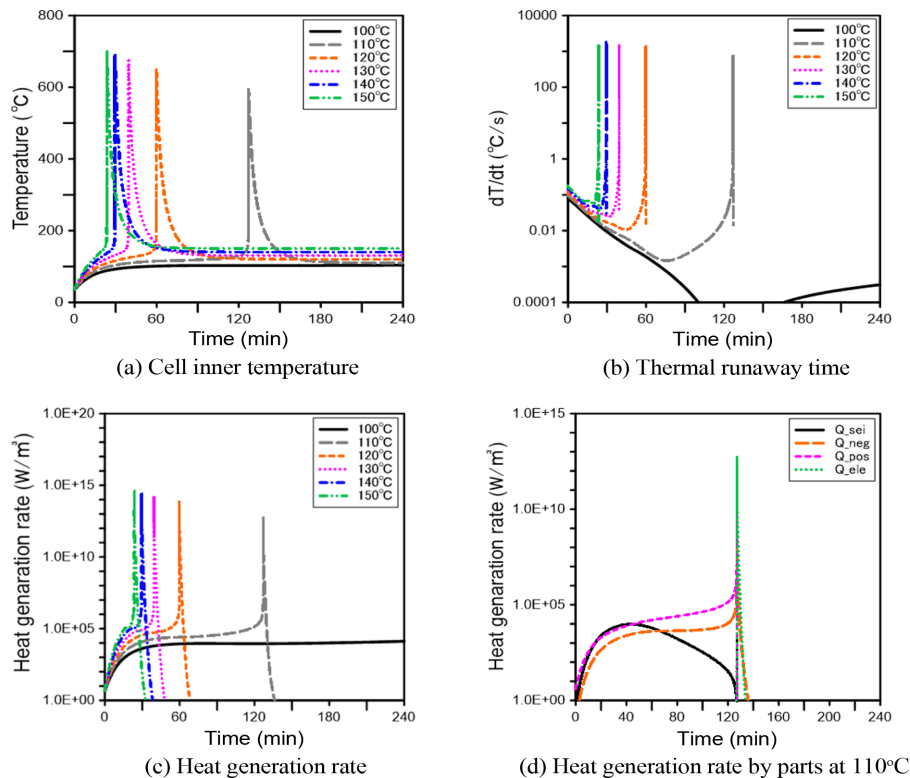


Fig. 3. 21700-NCM622 battery

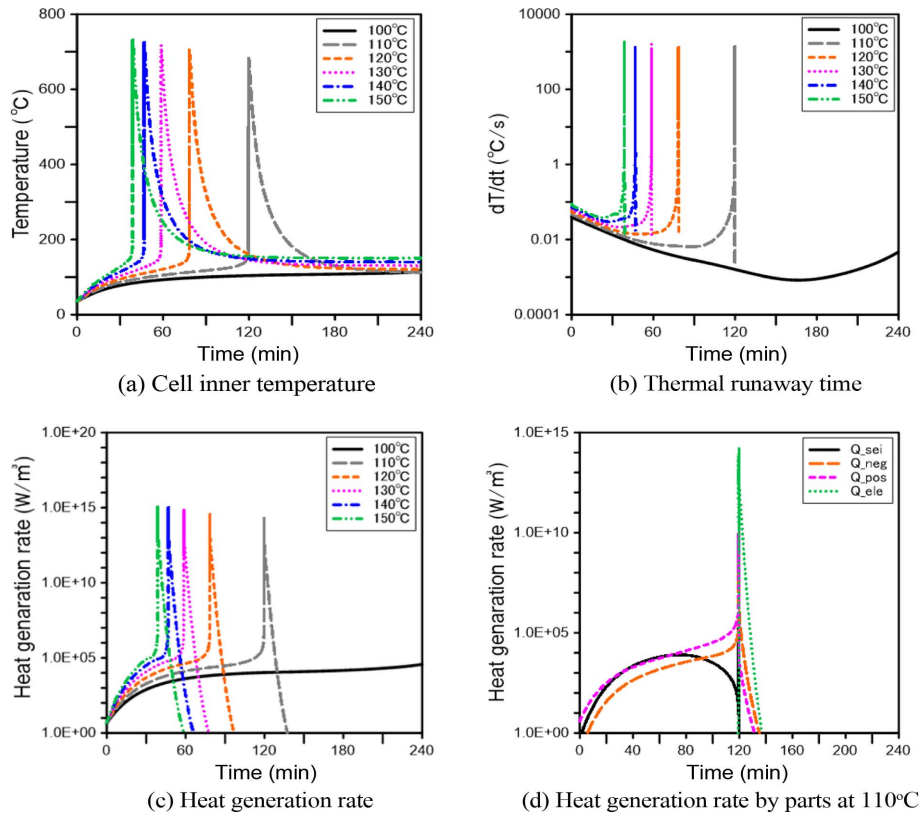


Fig. 4. 46800-NCM622 battery

3.1.3 21700-LFP 배터리 열폭주

Fig. 5는 21700-LFP 배터리의 주변 온도변화가 배터리에 미치는 영향에 대해 주변온도, $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에 최초 도달 시간, 발열량 값을 계산하여 표현한 것이다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 주변온도가 210°C 인 조건에서 약 19분 후 최초 열폭주가 일어난 것을 볼 수 있고 최고온도는 약 336°C , 최대 발열량은 $5.661 \times 10^6 \text{ W/m}^3$ 이었다. 크기가 같은 21700-NCM622 배터리보다 100°C 높은 온도에서 최초 열폭주가 일어났음에도 최고온도는 약 257°C 만큼 낮으며, 최대 발열량은 $6.049 \times 10^{12} \text{ W/m}^3$ 이나 낮은 것을 확인할 수 있다. NCM622 보다 높은 온도에서 열폭주가 발생하고 발열량 또한 현저히 낮다는 것은 Fig. 5(d)에 보이는 것처럼 LFP 배터리에서는 양극재의 발열량이 NCM622배터리에 비해 적게 나타나고 있어 LFP배터리가 NCM622 배터리에 비해 열적으로 안정함을 확인할 수 있다.

3.1.4 46800-LFP 배터리 열폭주

마지막으로 46800-LFP 배터리에서 주변 온도변화에 따른 내부 온도와 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간과 발열량을 Fig. 6에 표시하였다. 그림에 표시하였듯이 48분 후 190°C 에서 최초 열폭주가 일어났을 때 최고온도와 최대발열량은 각각 약 327°C 와 $3.055 \times 10^6 \text{ W/m}^3$ 이며 같은 크기인 46800-NCM622과 비교하면 최고온도는 약 356°C , 최대 발열량은 $1.935 \times 10^{12} \text{ W/m}^3$ 이나 낮게 나타난다. Fig. 6(d)에서 나타나 있듯 SEI 층 발열반응, 음극 및 양극 반응, 전해질 반응이 21700-LFP 배터리와 같은 양상으로 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한, 21700-LFP 배터리 열폭주 주변온도 조건 보다 20°C 낮은 190°C 에서 열폭주가 발생하였지만 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간이 약 48분으로 21700-LFP 배터리의 약 19분 보다 29분 정도 늦게 발

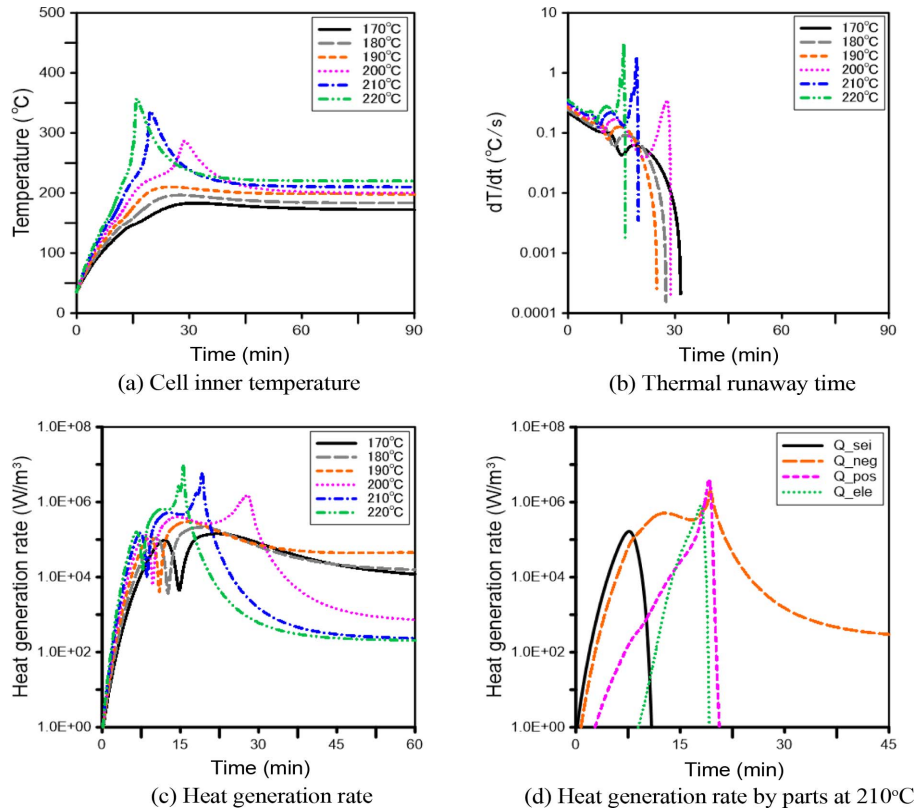


Fig. 5. 21700-LFP battery

생하였다. 이는 낮은 온도 조건에서도 장시간 노출시키면 열폭주로 이어질 수 있다는 것을 보여준다.

3.2 배터리 용량변화에 따른 NCM622과 LFP 배터리의 안정성 비교

배터리에서 열폭주가 발생하게 되면 화재로 이어질 수 있기 때문에 화재발생 시 대피와 화재진압에 필요한 골든타임으로 약 5분을 권고하고 있다.[22] SEI층은 약 70°C에서 발열반응으로 분해되기 때문에 배터리가 고온에 노출될 때 가장 먼저 반응한다. 따라서 SEI층의 분해 온도인 70°C가 도달한 시점에서 5분 경과 시 열폭주가 일어나는 온도를 계산하여 Fig. 7~8에 표시하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 21700-NCM622 배터리가 가장 낮은 온도인 250°C 조건에서 열폭주가 발생하였으며 최대온도는 739°C로 나타났다. 또한 Fig. 8에서는 21700-NCM622 배터리를 제외한 나머지 배터리의 열폭주 시간과 온도를 표시하였으며, 이때 주변온도, 셀 내부의 최대온도, 최대 발열량을 Table 2에 정리하였다. 표의 결과로부터 알 수 있듯이 열폭주 발생시간은 동일하므로 열폭주 온도는 46800-LFP, 46800-NCM622, 21700-LFP, 21700-NCM622 배터리 순으로 높으나, 최대 상승온도와 발열량은 21700-LFP, 46800-LFP, 21700-NCM622, 46800-NCM622 배터리 순으로 낮았다. 따라서 NCM622보다는 LFP 양극재의 배터리가 열적 안정성이 높다는 것을 다시 확인할 수 있었다.

3.3 주위 온도변화에 따른 열폭주 발생시간 비교

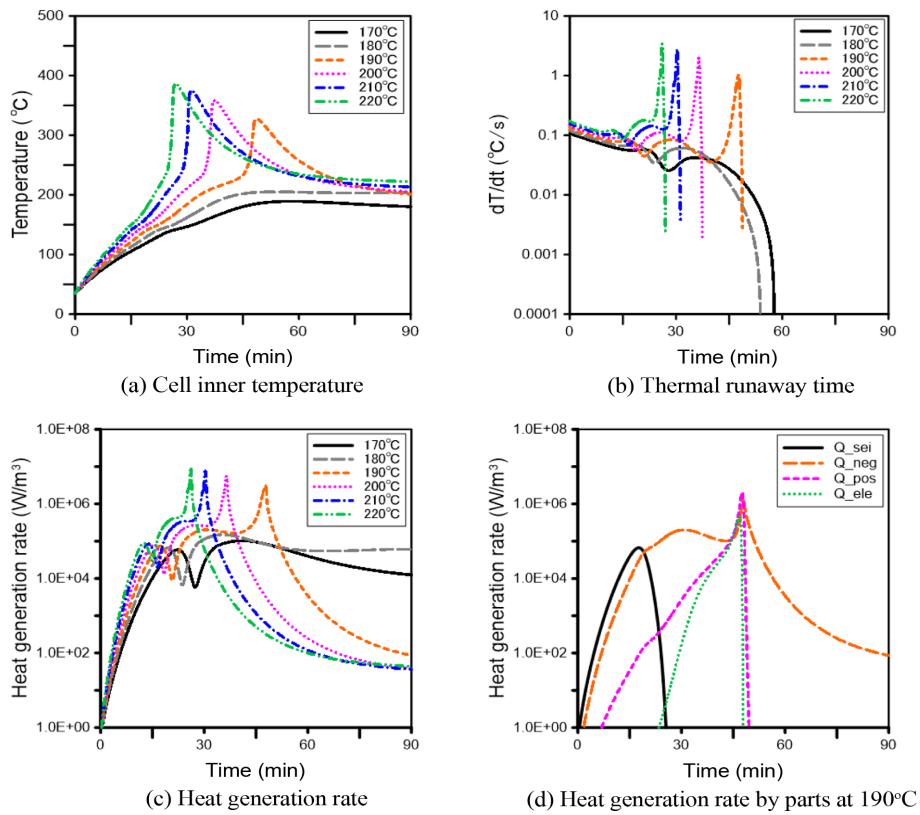


Fig. 6. 46800-LFP battery

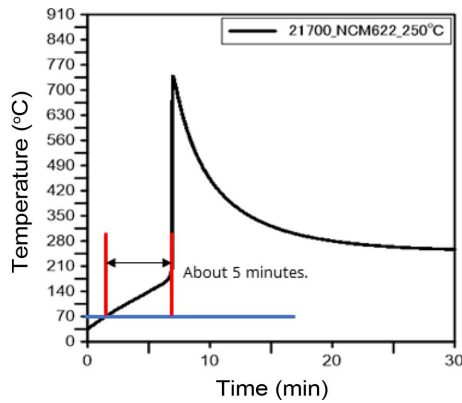


Fig. 7. Thermal runaway of 21700-NCM622 at 250°C

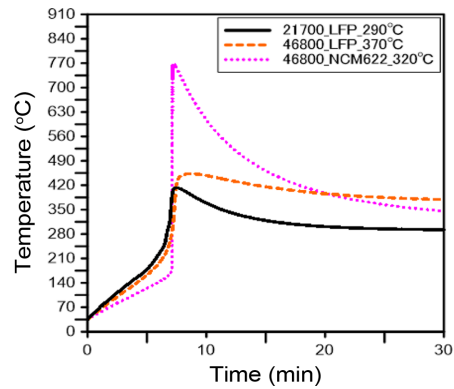
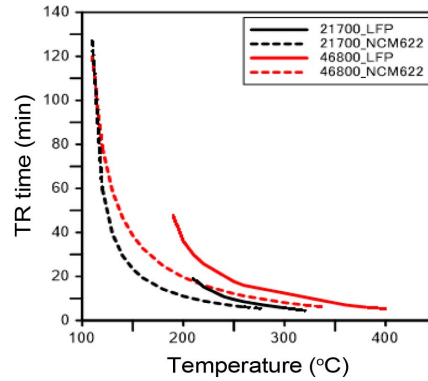


Fig. 8. Comparison of thermal runaway after 5 minutes

이차전지가 리튬이온 배터리로 대체되면서 고출력, 고용량, 저비용이 가장 큰 과제였다면 최근의 리튬이온 배터리에서는 열적 안정성이라고 할 수 있다. 21700-NCM622과 46800-NCM622 배터리는 110°C에서 최초로 열폭주가 일어나게 되고, 21700-LFP, 46800-LFP 배터리는 각각 210°C와 190°C에서 최초 열폭주가 일어난다. 이는 NCM622 배터리의 양극활물질이 LFP 배터리에 비해 고밀도, 고출력의 성능을 갖고 있는 대신 안정성이 떨어지기 때문에 낮은 온도에서도 열폭주로 이어진다고 볼 수 있다. Fig. 9는 배터리 주변온

Table 2. Comparison on thermal runaway according to battery types

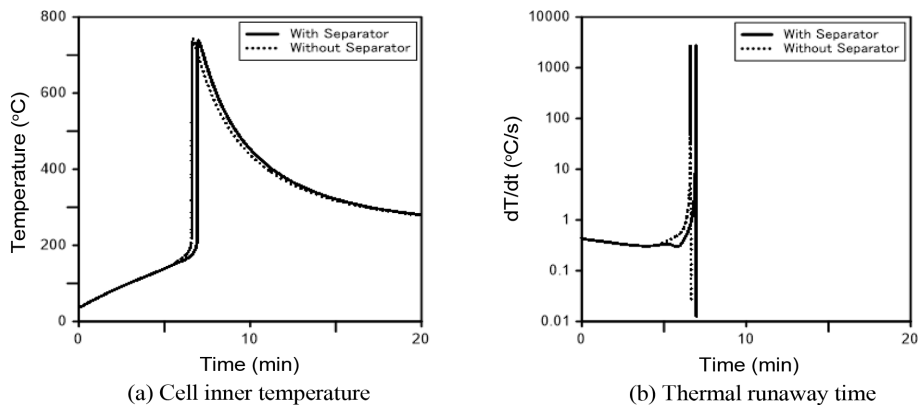
Battery type	21700-NCM622	46800-NCM622	21700-LFP	46800-LFP
Ambient temperature(°C)	250	320	290	370
Maximum temperature of TR(°C)	739	770	413	453
Maximum heat generated(W/m ³)	1.995×10^{15}	1.103×10^{16}	2.643×10^7	2.109×10^7

**Fig. 9.** Comparison of Thermal runaway times according to temperature

도 값을 100~400℃로 변화시킬 경우 21700-NCM622, 46800-NCM622, 21700-LFP, 46800-LFP 배터리의 열폭주 발생시간을 표시한 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 NCM622 배터리는 크기와 관계없이 주변온도 조건이 100~150℃ 사이에서 열폭주 시간이 급격히 빨라지는 것을 확인할 수 있다. 또한 주변온도가 160℃ 이상의 값에 대해서 21700-NCM622 배터리는 결정계수(R-squared)가 0.998906인 식 (17)과 46800-NCM622 배터리에서는 결정계수(R-squared)가 0.999829인 식 (18)을 구할 수 있었다. 21700-LFP 배터리와 46800-LFP 배터리는 210℃ 이상의 값에 대해서 각각 식 (17)과 식 (18)의 T값에 (T-50)을 대입하여 계산하면 각각 약 88%와 92%의 정확도로 열폭주 시간을 예측할 수 있다.

$$TR\ time(\min) = 2508717.437 \times T^{-2.325} \quad (17)$$

$$TR\ time(\min) = 2420116.259 \times T^{-2.211} \quad (18)$$

**Fig. 10.** Effect of the battery separator

3.4 배터리 해석 시 분리막의 영향

주변온도 250℃에서 21700-NCM622 배터리 해석 시 분리막의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에 표시하였듯이 최초 열폭주 시간은 분리막을 고려하였을 때와 고려하지 않았을 때 약 6분 40초와 6분20초로 약 5% 늦어졌고, 이 때 최대온도는 약 738℃와 742℃로 0.5% 높아졌다. 또한 최초 열폭주가 일어나는 배터리 내부온도는 분리막을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우 모두 약 180℃로 동일함을 알 수 있었다. 따라서 배터리 열폭주 시 분리막의 영향은 크지 않다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 NCM622과 LFP 리튬이온 배터리의 주변 온도와 셀 크기에 따른 열폭주 현상을 알아보고자 2차원 모델을 활용하여 수치해석적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) NCM622 배터리가 SEI층의 분해반응이 활발히 일어나며, 같은 조건의 LFP 배터리보다 보다 약 90℃ 정도 낮은 온도에서 최초 열폭주가 일어나는 것을 파악할 수 있었다. 따라서 NCM622 배터리보다 LFP 배터리가 외부온도 변화에 대하여 좀 더 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 배터리 열폭주 시 SEI층, 분리막, 음극-전해질, 양극-전해질, 전해질의 순서로 반응이 일어남을 확인했다. 이 중에서 분리막은 고체에서 액체로 상변화 하며 잠열효과로 인한 흡열반응이 일어남을 확인했으나, 분리막의 유무는 열폭주 시 큰 영향을 주지 못한다는 것을 확인했다. 이는 고용량의 리튬이온 배터리는 음극, 양극재에 비해 분리막이 차지하는 비중이 작기 때문에 분리막 흡열반응이 열폭주 시 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

(3) NCM622 배터리에서 46800 배터리가 21700 배터리에 비하여 부피가 큰 만큼 열적 허용치가 크기 때문에 동일한 주변온도 조건에서도 열폭주 발생시간이 늦어져 비교적 안정성이 높다고 말할 수 있으나, 부피만큼 구성물질의 양도 약 82% 만큼 늘어났기 때문에 열폭주 시 평균적으로 최대온도는 약 25℃, 최대열량은 4.656×10^{15} W/m³만큼 커진 것을 확인할 수가 있었다.

(4) 배터리 주변온도가 100~150℃ 에서는 주변온도가 올라감에 따라 배터리 셀의 열폭주에 도달하는 시간이 급격하게 줄어들다가 160℃ 이후가 되면 상대적으로 주변 온도에 크게 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

References

1. C. Jung, 2008, Electrochemical absorption effect of BF₄ anion salt on SEI layer formation, Solid State Ionics, Vol. 179, pp. 1717-1720.
2. Li, H., Duan, Q., Zhao, C., Huang, Z., and Wang, Q., 2019a. Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode. J. of Hazardous Materials, No. 375, pp. 241-254.
3. Al Hallaj, S., Maleki, H., Hong, J. S., and Selman, J. R., 1999, Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries, J. of Power Sources. Vol. 83, No. 1-2, pp. 1-8.
4. Botte G. G., Johnson, B. A., and White, R. E., 1999, Influence of some design variables on the thermal behavior of a lithium-ion cell, J. of the Electrochemical Society, Vol. 146, No. 3, pp. 914-923.
5. Pesaran, A., Bharathan, D., Kim, G. H., Vlahinos, A., and Duong, T., 2005, Improving battery design with electro-thermal modeling, Proceedings of the 21st Electric Vehicle Symposium, Monte Carlo, Monaco.
6. Bharathan, D., Pesaran, A., Kim, G. H., and Vlahinos, A., 2005, Electro-Thermal Modeling to Improve Battery Design, Proceedings of the IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference IEEE, Chicago, IL, USA.
7. Kim, G. H., Pesaran, A., and Spotnitz, R., 2007, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells,

- Journal of Power Sources, Vol. 170, pp. 476-489.
8. Feng, X., He, X., Ouyang, M., Lu, L., Wu, P., Kulp, C., Prasser, S., 2015b. Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ large format lithium ion battery. Appl. Energy, Vol. 154, pp. 74-91.
 9. Yamauchi, T., Mizushima, K., Satoh, Y., and Yamada, S., 2004, Development of a simulator for both property and safety of a lithium secondary battery, J. of Power Sources, Vol. 136, pp. 99-107.
 10. Spotnitz, R. M., Weaver, J., Yeduvaka, G., Doughty, D. H., and Roth, E. P., 2007, Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs, J. of Power Sources, Vol. 163, pp. 1080-1086.
 11. Hatchard, T. D., MacNeil, D. D., Stevens, D. A., Christensen, L., and Dahn, J. R., 2000, Importance of Heat Transfer by Radiation in LiIon Batteries during Thermal Abuse, Electrochem. Solid-State Lett. Vol. 3, pp. 305-308.
 12. Hatchard, T. D., MacNeil, D. D., Basu, A., and Dahn, J. R., 2001, Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells, J. of The Electrochemical Society, Vol. 148, No. 7, pp. A755-A761.
 13. Wang, H., Dua, Z., Ruib, X., Wang, S., Jin, C., He, L., Zhang, F., Wang, Q., and Feng, X., 2020, A comparative analysis on thermal runaway behavior of Li (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}) O₂ battery with different nickel contents at cell and module level, J. of Hazardous Materials, Vol. 393, pp. 122-361.
 14. Hong, S. H., Jang, W. B., Park, M. W. and Oh, K. Y., 2020, An Experimental Study on the Fire and Thermal Runaway Characteristics according to Shape type of Lithium ion Battery, Korean J. hazardous Materials, Vol. 8, No. 2, pp. 55-60.
 15. Na, S. M., Park, H. G., Kim, S. W., Cho, H. H. and Park, G. J. 2020, Research Trends of Cathode Materials for Next Generation Lithium Ion Battery, J. of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 23, No. 1, pp. 3-17.
 16. Peng, P. and Jiang, F., 2016, Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: A numerical study, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 103, pp. 1008-1016
 17. Churchill, S. W. and Chu, H. H. S., 1975, Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate, I. J. of Heat Mass Transfer, Vol. 18, No. 11, pp. 1323-1329.
 18. Feng, X., Zheng, S., Ren, D., He, X., Wang, L., Cui, H., Liu, X., Jin, C., Zhang, F., Xu, C., Hsu, H., Gao, S., Chen, T., Li, Y., Wang, T., Wang, H., Li, M., and Ouyang, M., 2019, Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database, J. of Applied Energy, Vol. 246, pp. 53-64.
 19. Feng, X., He, X., Ouyang, M., Lu, L., Wu, L., Kulp, C., and Prasser, S., 2015, Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ large format lithium ion battery, Appl. Energy, Vol. 154, pp. 74-91.
 20. Feng, X., He, X., Ouyang, M., Wang, L., Lu, L., Ren, D., and Santhanagopalan, S., 2018, A Coupled Electrochemical-Thermal Failure Model for Predicting the Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Batteries, J. the Electrochemical Society, Vol. 165, pp. 3748-3765.
 21. Gang, M. B. and Kim, N. J., 2021, Numerical analysis on thermal runaway by cathode active materials in lithium-ion batteries, Transactions of the KSGEE, Vol. 17, No. 2, pp. 1-10
 22. Hwang, E. H., Choi, J. H., and Choi, D. M., 2018, A Study on the Effective Methods of Securing the Golden Time of Fire Engine Move Out, J. Korean Soc. Hazard Mitig., Vol. 18, pp. 119-126.