



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](#)

碩士學位論文

전기자동차용 원통형 리튬이온 배터리의
열폭주에 대한 수치해석적 연구

濟州大學校 大學院

機械工學科

金 祐 永

2022年 2月



전기자동차용 원통형 리튬이온 배터리의 열폭주에 대한 수치해석적 연구

指導教授 金 南 鎮

金 祐 永

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2021年 12月

金祐永의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 玄 明 澤



委 員 金 南 鎮



委 員 朴 潤 鐵



濟州大學校 大學院

2021年 12月

Numerical analysis on thermal runaway in cylindrical lithium-ion batteries for electric vehicles

Woo-Young Kim

(Supervised by professor Nam-Jin Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science

2021. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Nam-jin Kim, Prof. of Mechanical Engineering

Myung-Taek Hyun

Nam-Jin Kim

Youn-Cheol Park

Myung Taek Hyun
Nam Jin Kim
Youn C. Park

.....
2021. 12.

Date

Department of Mechanical Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	v
SUMMARY	vi
Nomenclature	viii
I. 서론	1
1.1 연구의 배경 및 필요성	1
1.2 연구의 목적	7
II. 이론적 배경	8
2.1 일차전지와 이차전지	8
2.2 리튬이온 배터리의 구조와 원리	9
2.3 리튬이온 배터리의 종류	12
2.4 리튬이온 배터리의 열폭주	17
III. 해석 방법	19
3.1 이론 해석	19
3.1.1 리튬이온 배터리 총 발열량	19
3.1.2 SEI층 분해반응식	19
3.1.3 음극물질 또는 양극물질과 전해질의 반응식	20
3.1.4 전해액의 분해반응식	20
3.1.5 분리막의 상변화 잠열	21
3.1.6 배터리 표면 대류열전달계수	21

3.2 계산 방법 및 가정	24
IV. 계산 결과 및 분석	26
4.1 21700 배터리의 양극활물질 종류에 따른 열폭주	26
4.1.1 LFP 배터리 열폭주	26
4.1.2 NCM111 배터리 열폭주	26
4.1.3 NCM523 배터리 열폭주	31
4.1.4 NCM622 배터리 열폭주	31
4.2 46800 배터리의 양극활물질 종류에 따른 열폭주	36
4.2.1 LFP 배터리 열폭주	36
4.2.2 NCM111 배터리 열폭주	36
4.2.3 NCM523 배터리 열폭주	41
4.2.4 NCM622 배터리 열폭주	41
4.3 열폭주 지연시간을 고려한 배터리의 안전성 비교	47
4.4 주변온도 250℃ 조건일 때의 열폭주 비교	49
4.5 배터리 해석 시 분리막의 영향	51
V. 결론	53
참고문헌	56
감사의 글	

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Plan to supply EV and FCEV in Korea	2
Fig. 2. European Union plans to regulate CO ₂ emissions.	3
Fig. 3. Global market share by maker battery for EV	5
Fig. 4. Market share of LFP battery for EV	5
Fig. 5. electric vehicle fire accidents in Korea	6
Fig. 6. Energy density on the type of secondary battery	9
Fig. 7. The internal structure of the secondary battery.	11
Fig. 8. Type of secondary battery on the shape.	15
Fig. 9. The internal structure of the secondary battery.	18
Fig. 10. Schematic of model geometry.	25
Fig. 11. 21700-LFP battery	27
Fig. 12. 21700-NCM111 battery.	29
Fig. 13. 21700-NCM523 battery	32

Fig. 14. 21700-NCM622 battery	34
Fig. 15. 46800-LFP battery	37
Fig. 16. 46800-NCM111 battery	39
Fig. 17. 46800-NCM523 battery	42
Fig. 18. 46800-NCM622 battery	44
Fig. 19. Thermal runaway of 21700-NCM622 at 250°C	47
Fig. 20. Effect of the battery separator	51

LIST OF TABLES

Table 1. Annual sales target of EV and FCEV in Korea	2
Table 2. Top 20 best-selling brands ranked by average CO ₂ emissions	4
Table 3. Type of secondary battery on the cathode active material.	13
Table 4. Physical and kinetic parameters used for abuse simulations	22
Table 5. Comparison on first thermal runaway by simulation cases.	46
Table 6. Comparison on thermal runaway according at TRtime on 5 minute	48
Table 7. Comparison on thermal runaway according at 250°C	50

SUMMARY

Recently, climate change has been mentioned as a serious problem, which is mainly attributed to human use of fossil fuels. Therefore, movements for carbon neutrality are becoming more active around the world, and Korea is also announcing its goal of realizing a carbon-neutral society by 2050 and preparing specific realization measures.

In order to cope with climate change, major countries around the world regulate carbon dioxide emissions, and in particular, the EU imposes fines on all new vehicles sold in Europe if they fail to meet their carbon dioxide emission targets. As the existing internal combustion engine vehicles cannot satisfy the regulations, eco-friendly vehicles, including electric vehicles, have become a must, not an option. However, as it is confirmed that the cause of the fire that has recently occurred in electric vehicles is due to the NCM battery, the safety of the LFP battery is drawing attention again.

This research aims to numerically analyze and compare the thermal runaway of lithium-ion batteries widely used in electric vehicles depending on the cathode electrode active material and size, and to find out the stability of NCM batteries and LFP batteries.

As a result of comparing the thermal runaway phenomenon of the cylindrical NCM battery and the LFP battery through the simulation, it was confirmed that the NCM622 battery with a high nickel ratio in the NCM battery very first thermal runaway occurred at 110°C, and at this time, the time to reach the thermal runaway was extended. In addition, even if it leads

to thermal runaway, the maximum temperature of the LFP battery is relatively low due to the low increase in internal temperature. Thus, if the positive electrode active material is highly reactive, to a low temperature for a long time, thermal runaway could occur, so it could be verified that the stability of the NCM622 battery is the lowest than the LFP battery.

Currently, battery safety is the biggest issue in electric vehicles, and accordingly, automobile manufacturers are expected to use LFP batteries in the entry model and NCM batteries in the advanced model. NCM batteries with high energy density but relatively low safety and LFP batteries with small energy density but excellent safety are dividing the electric vehicle battery market. Thus, improving the energy density of LFP battery and improving the safety of NCM battery remains a major challenge, and also, research and development are being actively conducted.

Nomenclature

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/(m ² ·K)]
k	열전도도 [W/(m·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 [°C]
Ra	레이리 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 [N·s/m ³]

I.서론

1.1 연구의 배경 및 필요성

산업혁명 이후에 지구의 평균 온도는 매년 상승하여 1℃ 이상 상승한 상태이다. 온도가 상승한 이유로는 여러 가지 자연적인 현상도 있지만, 그 외에도 인간의 화석연료 사용으로 인하여 발생하는 이산화탄소와 같은 온실가스 배출을 주원인으로 보고 있다. 이러한 온실가스는 태양 복사열을 흡수, 반사하며 생명체가 살기 적당하게 지구의 온도를 적정하게 유지하는 역할을 하고 있다. 하지만 너무 과도하게 배출되게 된다면 지구의 온도가 올라가는 지구온난화 현상이 발생하고 이 때문에 홍수나 가뭄, 이상 기온 등의 기후 변화가 발생하게 된다. 이러한 이유로 최근 전 세계적으로 ‘탄소 중립사회 실현’이라는 화두가 모든 국가의 큰 이슈로 떠오르고 있다. 우리나라도 예외 없이 ‘2050년 탄소중립’ 사회를 구현하겠다는 목표를 발표하고, 각 분야별로 구체적인 실현 방안을 마련하고 있다.

탄소 중립이란 어떤 단위에서 배출하는 이산화탄소와 같은 온실가스량이 흡수·제거되는 온실가스량과 같아져 대기중의 온실가스 농도가 더 이상 증가하지 않는 것을 말한다. 총 배출량에서 흡수·제거되는 배출량을 제거한 순 배출량이 ‘0’이 된다는 넷-제로(Net-Zero)와 같은 의미다. 2015년 기후변화당사국총회(UNFCCC)에서 체결된 파리협약에서는 21세기 말까지 지구 평균기온 상승을 2℃보다 낮은 수준으로 유지하기로 하고, 1.5℃ 이하로 제한하기 위해 노력할 것을 결정했다. 그리고 당사국들에게 2050년까지의 온실가스 감축목표가 담긴 장기 저탄소 개발전략 수립을 요구했다.

현재 전 세계 차량의 큰 비중을 차지하는 내연기관 자동차에서 배출하는 이산화탄소로 인해 탄소제로 실현이 어려운 실정이다. 때문에 향후에는 친환경 자동차에 대한 요구가 더욱 높아질 것으로 예상 된다. 유럽 정부에서도 제시된 넷-제

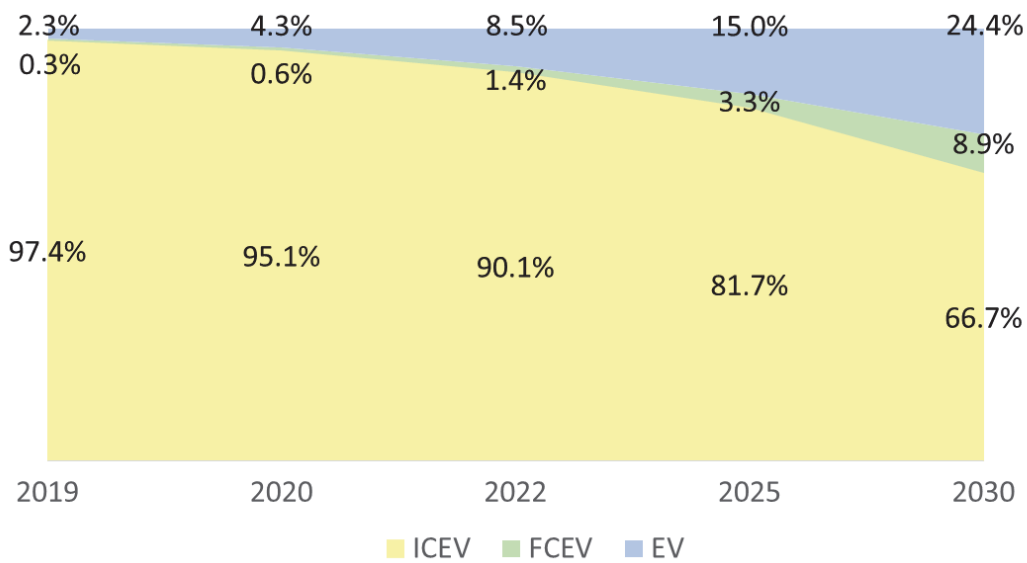


Fig. 1. Plan to supply EV and FCEV in Korea

Table 1. Annual sales target of EV and FCEV in Korea

	2019	2020	2022	2025	2030	Total
EV	42,000	78,000	153,000	270,000	440,000	3,000,000
FCEV	6,000	10,000	25,000	60,000	160,000	850,000

로 전략 중 하나로 깨끗하고 안전한 이동수단인 전기자동차, 수소자동차 등의 보급을 통해 수송의 탈탄소화를 도모하라고 제시하고 있다. 따라서 우리나라에서도 Fig. 1과 Table 1에 나타난 것과 같이 2030년 전기차 연간판매목표는 44만대, 수소연료전지차는 16만대를 목표로 하여 전기차는 24.4%, 수소연료전지차는 8.9%의 보급을 목표로 하고 있다.

세계 주요 국가들이 기후 변화에 대응하여 연비 및 온실가스(이산화탄소) 배출 규제를 점차 강화하고 있는 추세이며, 특히 규제가 강력한 EU에서는 유럽 내 모

든 신규 판매 차량에 대해 이산화탄소 배출 목표를 지키지 않으면 벌금을 부과하도록 법적으로 규정하였다. EU에서 규제한 2019년 이산화탄소 배출목표 기준은 130g/km였으나, 2021년 현재에는 95g/km로 시행중에 있으며 이는 Fig. 2에서 나타나 있듯이 더욱 강하게 규제할 예정이며 1g/km 초과 시 마다 95유로의 벌금을 판매 차량 대수만큼 부과하고 있다. Table 2에서처럼 대부분의 자동차 제조사에서는 기존 내연기관 차량만으로는 규제를 만족하기 매우 어렵게 되었으며, 때문에 친환경차량은 선택이 아니라 필수요건이 되어가고 있다. 이로써 각 자동차 제조사에서는 순수하게 배터리만을 사용하는 전기자동차(Electric Vehicle), 내연기관과 모터를 함께 사용하는 하이브리드(Hybrid Electric Vehicle) 및 플러그인하이브리드(Plug Hybrid Electric Vehicle), 수소를 이용하여 전기를 생산함과 동시에 모터를 구동하는 수소연료전지자동차(Fuel Cell Electric Vehicle) 등의 친환경자동차를 생산, 판매하여 전체 평균 이산화탄소 배출량을 줄여야 하는 실정이다.

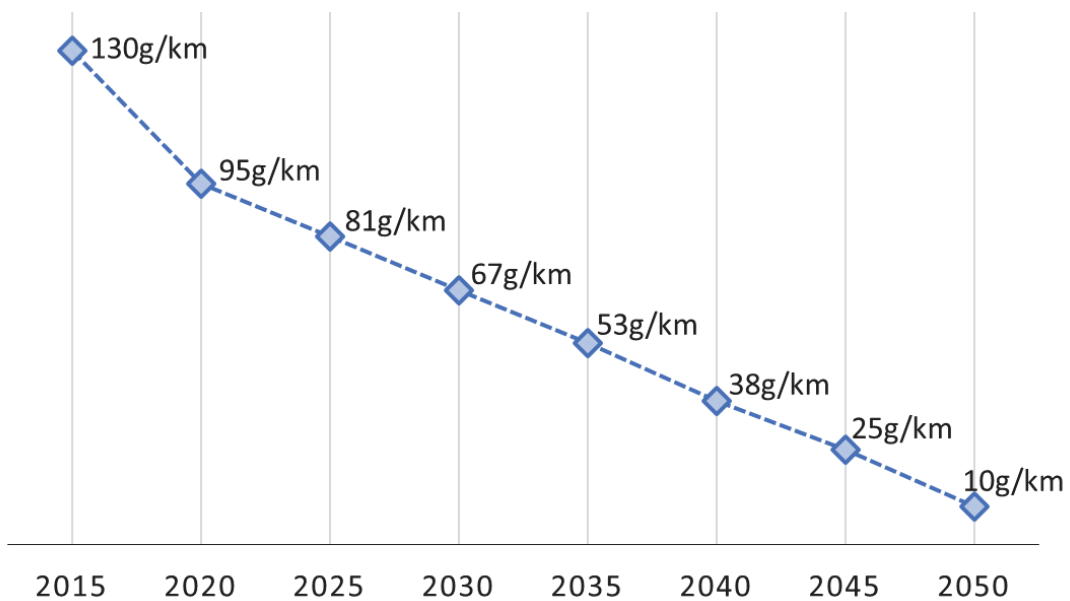


Fig. 2. European Union plans to regulate CO₂ emissions.

Table 2. Top 20 best-selling brands ranked by average CO₂ emissions

Rank	Brand	2019 year CO ₂ emissions (g/km)
1	Toyata	97.5
2	Citroen	106.4
3	Peugeot	108.2
4	Renault	113.3
5	Nissan	115.4
6	Skoda	118.1
7	Seat	118.1
8	Suzuki	120.6
9	Volkswagen	121.2
10	Kia	121.8
11	Fiat	123.7
12	Opel/Vhall	124.9
13	Dacia	125.6
14	Hyundai	126.5
15	Ford	128.5
16	Bmw	129.0
17	Audi	130.3
18	Volvo	133.8
19	Mazda	135.4
20	Mercedes	140.9

이러한 친환경차량들은 필수적으로 모터를 사용하게 되는데 모터를 구동하기 위한 전력을 제공하는 것이 고전압 배터리이며 과거의 일부 하이브리드 자동차에서는 니켈-수소 배터리를 사용한 적도 있었으나 현재는 거의 모든 차량에서 리튬이온 배터리를 사용하고 있다. 리튬이온 배터리는 다른 이차전지에 비해 셀

당 전압이 높아 효율이 좋고 에너지 밀도가 크기 때문에 한정된 공간 안에 최대한 많은 배터리를 확보해야 하는 친환경자동차에 널리 쓰이고 있다. 리튬이온 배터리는 양극활물질의 종류에 따라 분류되고 있으며, 현재 친환경자동차에 가장 많이 쓰이는 것은 LFP(LiFePO₄)와 NCM(Nickel-Cobalt-Mangan)계열의 리튬이온 배터리이다. Fig. 5는 전기자동차 배터리 제조사별 시장 점유율을 보여주고 있으며 Fig. 3은 LFP배터리의 시장 점유율을 나타내고 있다. Fig. 4에서 보이듯 LFP배터리의 점유율은 대부분 중국인 것으로 나타나 있다.

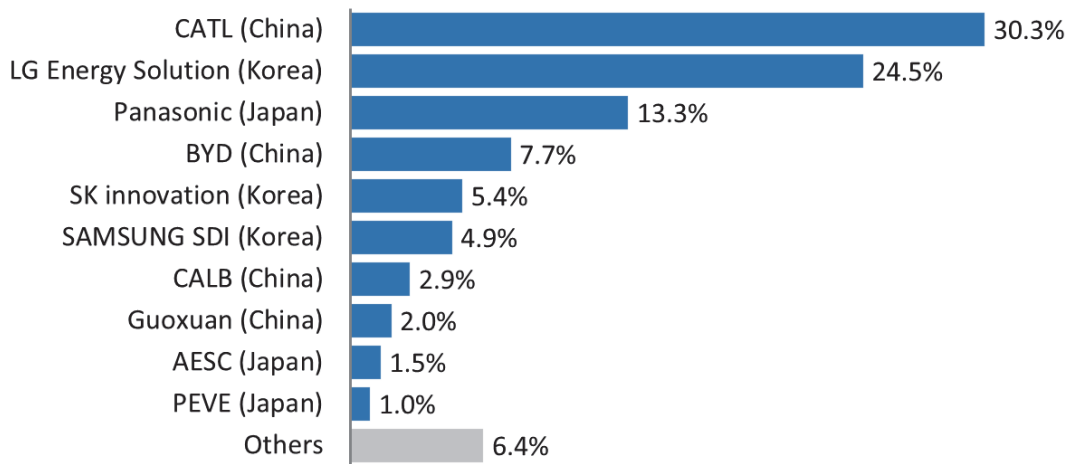


Fig. 3. Global market share by maker battery for EV

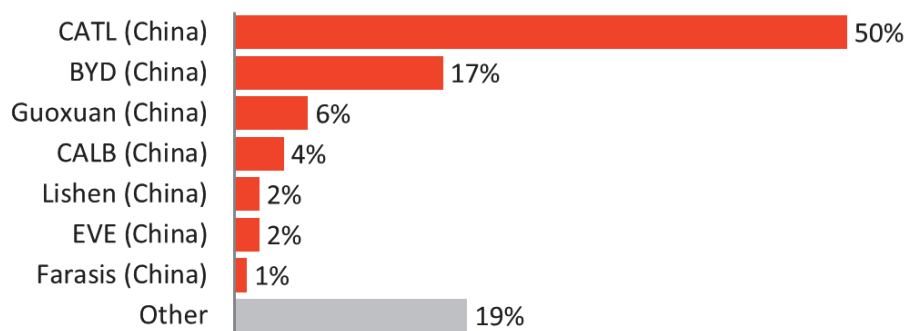


Fig. 4. Market share of LFP battery for EV

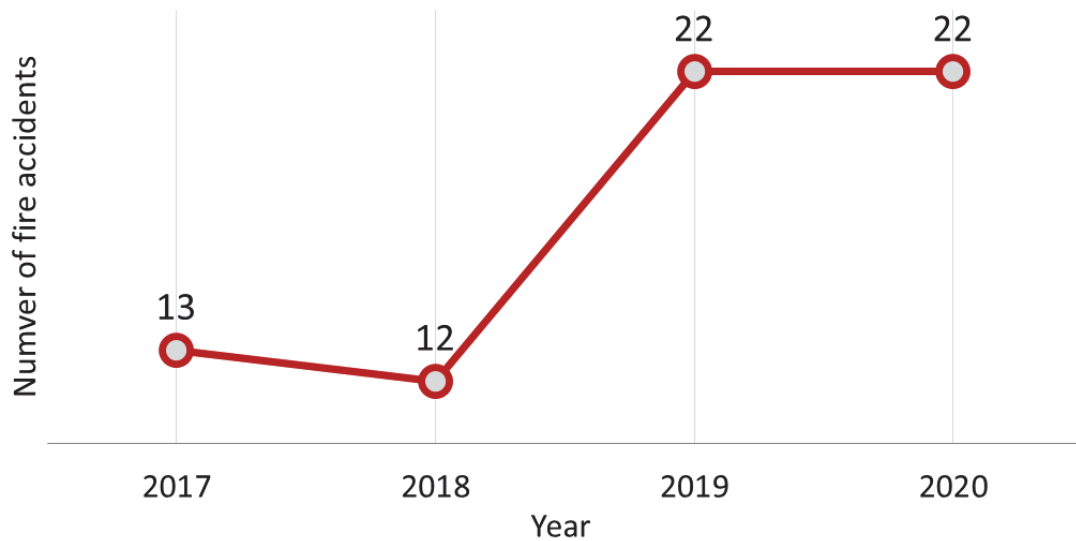


Fig. 5. Electric vehicle fire accidents in Korea

LFP 배터리는 NCM 계열 배터리에 비해 전압과 에너지 밀도가 낮아 1회 충전 시 주행거리 확보는 힘들지만, 안전성이 뛰어나 최근 전기자동차 배터리로 각광 받고 있다. 더불어 원자재의 수급과 가격경쟁력 확보로 인해 자동차 제조사들도 엔트리급의 모델에는 LFP 배터리를 탑재하는 모델을 개발중에 있다.

최근 국내에서는 NCM 계열의 배터리를 사용한 전기자동차에서 화재가 빈번하게 발생하고 있어 안전성 측면에서 LFP 배터리에 비해 상대적으로 떨어지는 단점이 있다. 2017년부터 2020년 11월까지 국내에서 발생한 전기자동차 관련 화재는 Fig. 5에서 나타나 있듯 총 69건에 달하고 있다. 소방청이 조사한 화재 발생 원인을 살펴보면 전체 화재 사고의 약 58%가 전기적 요인이며 이 중 상당수가 차량 하부에 설치된 고전압 배터리팩의 내부 원인으로 추정되고 있다. 또한 전기자동차 배터리에서 발생한 화재는 다수의 배터리 셀에 연속적으로 전파되어 화재 규모가 커질 경우가 많으며, 400V 이상의 고전압이 흘러 물리적인 대응도 힘들기 때문에 화재 진압에 큰 어려움을 겪고 있다. 하지만 NCM 계열의 배터리에서도 니켈, 코발트, 망간의 혼합 비율에 따라 출력, 안전성, 용량, 가격 등이 결정되기 때문에 NCM 계열의 배터리의 안전성 향상을 위한 연구는 지속적으로 필요한 실정이다.

1.2 연구의 목적

리튬이온 배터리에 대해서 많은 학자들의 연구가 진행되었다. Al Hallaj et al.⁽¹⁾는 열폭주에 관한 1차원 모델을 개발하여 배터리 셀이 열폭주로 진입하는 조건을 밝혀내었고, Botte et al.⁽²⁾는 에너지평형식을 제시하여 음극의 반응이 정상적인 조건에서는 무시될 수 있음이 설명되었다. Pesaran et al.⁽³⁾과 Bharathan et al.⁽⁴⁾은 열폭주 현상을 고려하지 않은 3차원 배터리를 해석 모델을 제시하였다. Kim et al.⁽⁵⁾은 분리막의 영향은 고려되지 않았지만 자연대류 열전달계수를 상수화시킨 NCO 리튬이온 배터리 열폭주에 대한 3차원 모델을 제시하였으며, Feng et al.⁽⁶⁾은 음극과 전해질 사이의 반응도 열폭주로 이어질 수 있다고 발표하였다. Hatchard et al.^(7,8)는 오픈 테스트를 수행하여 리튬이온 배터리의 셀의 크기와 전극재료의 반응을 예측하는 모델을 개발하였으며 이를 통해 복사열전달의 중요성을 설명하였다. Wang et al.⁽⁹⁾은 배터리 내부 열전달실험을 수행하여 니켈비율이 높아질수록 내부온도가 높아짐을 관찰하였다. 국내에서도 최근 리튬이온 배터리에 대해 활발하게 연구가 수행되고 있으며 Hong et al.⁽¹⁰⁾는 여러 형태의 배터리에 대해 실제 발화 실험을 통해 배터리 형태별 발화 및 열폭주에 관한 연구를 수행하였고, Na et al.⁽¹¹⁾은 리튬이온 배터리에 사용되는 LCO, LMO 등의 양극활물질에 대한 분석과 도핑을 통한 배터리 성능향상에 연구를 수행하였다.

그러나 현재까지의 LFP 배터리에 대한 연구는 비교적 미미한 상황이며 단일 조건을 가정한 단일 셀에 대한 열해석이 대부분이다. 따라서 본 연구에서는 주변 온도에 따른 단일 셀의 크기 및 화학적 조성의 다양한 조건을 기반으로 한 연구를 목표로 수행하였다. 수치해석을 위한 모델 수립에는 기존 2차원 모델을 활용하여 Wang et al.⁽⁹⁾이 도출한 NCM 배터리에 대한 실험 물성치, Peng and Jiang⁽¹²⁾이 제시한 LFP 배터리에 대한 물성치, 유동상태에 따라 변화하는 자연대류 열전달계수를 활용하였고 이를 통해 분리막 반응을 포함한 원통형 배터리의 주변온도와 크기에 따라 LFP 배터리 및 NCM111, NCM523, NCM622 배터리의 열폭주에 미치는 영향에 대하여 분석해 보았다.

II. 이론적 배경

2.1 일차전지와 이차전지

이탈리아 대학교의 생물학 교수였던 루이지 갈바니는 개구리를 해부하다가 죽은 개구리 뒷다리에 해부용 나이프와 같은 금속이 닿았을 때 꿈틀거리는 것을 목격했다. 개구리의 다리에 어떤 자극을 받으면 전기가 흘러 근육이 움직인다고 확신하고 이러한 에너지를 ‘동물전기’라고 이름지으며 발표했다. 하지만 이를 본 이탈리아의 알레산드로 볼타는 동물전기에 의문을 품고 그 오류를 증명하는 과정에서 전기가 발생하는 원리를 발견하게 되면서 인류최초의 일차전지인 볼타 전지가 탄생하게 되었다. 이후 현재에는 망간, 알카라인 등의 일차전지가 사용중이고 한번 방전하고 나면 충전이 불가능하다는 특징이 있다.

이차전지는 ‘Secondary battery’ 이라고 불리며 이는 최초 이차전지가 탄생했을 당시 일차전지(Primary battery)를 사용하여 충전을 해서 사용해야 했기 때문이다. 이차전지는 방전 후에도 외부에서 전기를 공급하면 다시 충전이 되어 반복적으로 사용이 가능하며 대표적인 예로는 납축전지가 있다. 납축전지는 저렴하면서도 안전성이 뛰어나기 때문에 지금도 내연기관 자동차에서 엔진 시동을 위한 에너지 저장장치로 널리 사용되고 있으나 중량이 크고 부피가 커 에너지 밀도가 작다는 것이 단점이다. 이러한 납축전지의 단점으로 인하여 소형화가 힘들기 때문에 이를 개선하기 위해서 니켈-카드뮴, 니켈-수소 배터리가 개발되었다. 납축전지에 비해 에너지밀도가 높은 니켈-수소 배터리는 초창기의 하이브리드 자동차나 전기자동차의 배터리로 사용되기도 하였으나 완전히 방전하고 완전히 충전하지 않으면 용량이 줄어드는 ‘메모리 효과’가 치명적인 단점이다. 이러한 ‘메모리 효과’를 개선한 배터리가 현재 거의 모든 전기자동차에 사용되고 있는 리튬이온 배터리이다. 셀 당 전압이 4V 정도로 납축전지 2V, 니켈-수소 1.2V에 비해 높아 Fig. 6에 보이는 것처럼 효율이 뛰어나고 에너지 밀도가 더욱더 높아져 공간이 한정적인 하이브리드 및 전기자동차에 많이 쓰이고 있다.

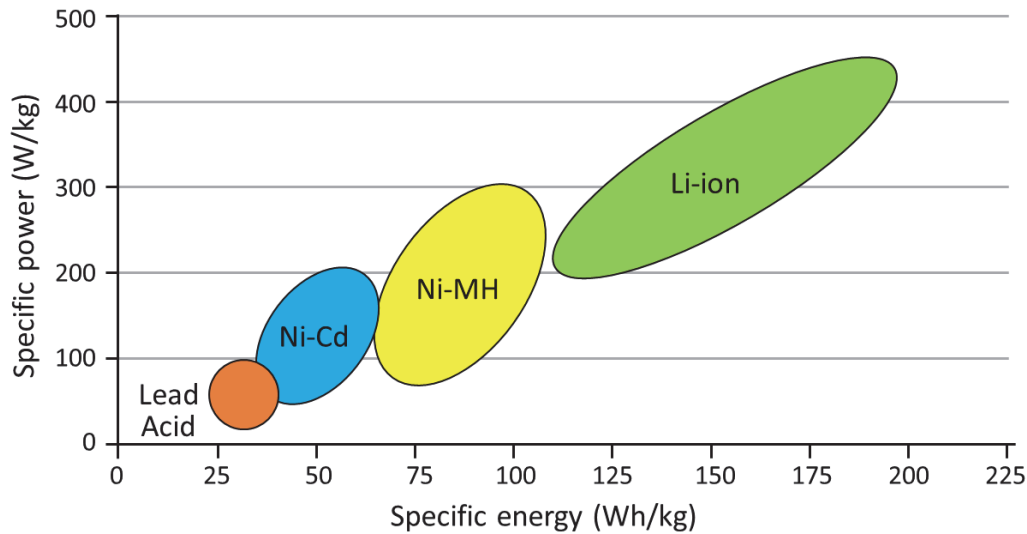


Fig. 6. Energy density on the type of secondary battery⁽²²⁾

2.2 리튬이온 배터리의 구조와 원리

리튬이온 배터리는 Fig. 7에 나타나 있듯이 양극, 음극, 분리막, 전해액으로 크게 4가지 요소로 구성되어 있다. 양극은 방전 시 전자를 받아 환원이 일어나는 부분으로 일반적으로 (+)극 이라고 지칭되며 배터리 성능은 양극의 종류에 따라 달라지기 때문에 활발한 연구 개발이 이루어지고 있는 분야이다. 양극을 차지하는 대부분의 물질은 리튬이지만 순수한 리튬은 반응성이 매우 뛰어나 불안정하기 때문에 리튬과 산소가 결합한 형태인 리튬산화물이 양극의 물질로 사용되고 있다. 실제 배터리의 전극반응에 관여하는 리튬산화물과 같은 물질을 양극활물질이라 하며 리튬산화물이 양극활물질로 사용하는 것을 리튬이온 배터리라고 통칭하는 것이다. 양극에는 양극의 틀을 구성하는 얇은 알루미늄 기재에 활물질과 도전체 바인더가 섞인 합체가 입혀져 있으며, 도전체는 리튬산화물의 전도성을 높이고 바인더는 알루미늄에 활물질과 도전체가 잘 부착될 수 있도록 한다. 이렇게 구성된 양극은 배터리의 특성과 성능을 결정하는 중요한 역할을 하게 된다.

음극은 방전 시에 산화반응이 일어나는 부분으로 (-)극 이라고 지칭되며 음극은 양극에서 이동한 리튬이온을 가역적으로 흡수 혹은 방출하는 역할이므로 전자의 공급원이 되는 전극이라는 뜻으로 연료전극이라고도 불린다. 즉, 배터리가

충전상태라는 것은 리튬이온이 음극에 존재하고 있는 것이며, 방전이라는 것은 양극과 음극을 도선으로 연결하였을 때 전자가 도선을 타고 이동하며 전기를 발생시키고 리튬이온은 전해액을 통해 다시 양극쪽으로 이동하는 것을 말한다. 음극은 양극과 마찬가지로 음극 기재에 활물질, 도전제, 바인더가 입혀진 형태이며 음극 기재로는 구리를 사용하고 음극활물질은 안정성을 높이기 위하여 흑연이 주로 사용되고 있다.

전해질은 이온의 이동이 일어나는 매개체로서 리튬이온 배터리에서 전자는 도선을 통해 이동하게 되며 배터리 내부에서 리튬이온은 전해질을 통해 이동하게 된다. 전해질은 리튬이온의 이동이 원활하도록 이온 전도도가 높은 물질이 사용되며 염, 용매, 첨가제로 구성되어 있다. 첨가제는 특정한 목적을 위하여 소량 첨가하는 물질이며 염은 리튬이온이 이동할 수 있도록 하고 용매는 염을 용해시키기 위해 유기용매가 사용되고 있다. 유기용매를 사용함으로써 인해 배터리 열폭주 시 화재로 이어질 가능성이 높아지게 된다. 이렇게 구성된 전해질의 성능에 따라 리튬이온이 이동하는 정도가 달라지기 때문에 전해액의 이온전도도가 높을수록 배터리의 성능이 좋아지게 된다. 그렇기 때문에 비교적 이온전도도가 높은 액체 전해질이 주로 사용되고 있다.

분리막은 말 그대로 양극과 음극 사이에 존재하는 얇은 막으로서 양극과 음극이 물리적으로 접촉하지 않도록 막아주며 미세하게 뚫린 수많은 구멍을 통하여 리튬이온만 이동할 수 있도록 한다. 만약 분리막이 없다면 양극과 음극이 접촉하여 직접 전자를 교환하게 되는 전기반응이 일어나 열만 발생하게 되므로 도선을 통하여 전자를 이동시켜야 하는 배터리 본연의 역할을 수행하지 못하게 된다. 분리막은 유기용매인 전해질에 녹지 않아야 하고 일정 수준의 충격에도 견딜 수 있는 물리적, 화학적 조건을 모두 만족해야 한다. 주로 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE)과 같은 합성수지로 제작되며 분리막의 두께가 두꺼워지면 배터리의 부피도 늘어나게 되므로 얇게 만드는 것이 유리해지게 된다. 하지만, 분리막이 너무 얇아지게 되면 안전성에 문제가 발생하게 되므로 현재는 분리막에 세라믹을 코팅하는 등 여러 방식을 사용하고 있다.

마지막으로 리튬이온 배터리 구성요소에는 속하지 않지만 중요한 요소인 SEI(Solid electrolyte interphase)층이 배터리 내부에 형성되어 있다. 초기 생산 상태의 리튬이온 배터리 셀에 충전을 진행하게 되면 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하면서 전해질 내의 첨가제와 화학적 부반응이 일어나 음극 계면 앞쪽에 얇은 고체 막이 형성되게 되는데 이것을 SEI 라고 한다. SEI층의 전자전도도는 무시할 정도로 낮아 사실상 분리막과 같은 역할을 한다고 볼 수 있다. 배터리 셀 내부에 분리막 같은 물질이 하나 더 생긴다는 것은 배터리 안정성에 있어 긍정적인 효과를 낸다고 볼 수 있다. 하지만 SEI가 과도하게 형성되면 분리막의 역할이 아닌 저항성분으로 작동할 뿐만 아니라 리튬이온과의 부반응으로 형성되는 것이기에 설계 용량보다 낮아져 용량 손실이 일어나게 된다. 그렇기 때문에 배터리 생산 시 첨가제의 일부에 SEI가 생기도록 유도하는 첨가제를 포함하여 일부러 SEI를 만들어 주는 동시에 SEI가 일정 수준 이상으로 생기지 않도록 하는 억제제도 포함되어 있다. 이는 SEI는 배터리 셀에 있어 필요 악이므로 적절하게 형성될 수 있도록 하는 것이 배터리 제조사의 핵심기술 중 하나가 되고 있다.

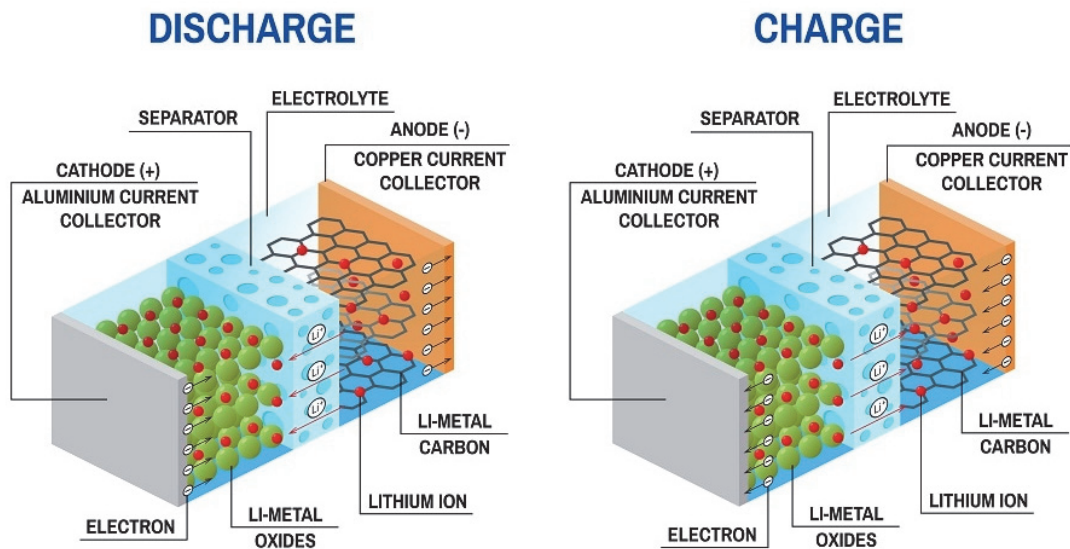


Fig. 7. Internal structure of lithium-ion battery⁽²³⁾

2.3 리튬이온 배터리의 종류

리튬이온 배터리의 종류는 양극활물질의 종류에 따라 나뉘지게 되며 이에 따라 배터리의 특성이 달라지게 된다. Table 3은 리튬이온 배터리 중 보편적으로 사용되고 있는 종류 5가지이다.

초기 리튬이온 배터리에서는 주로 합성이 쉬운 LCO를 주로 사용하였다. 에너지 밀도가 높고 수명이 길지만 코발트만으로 양극재를 구성하고 있으므로 가격과 매장량 등의 문제로 인해 대용량의 배터리가 필요한 전기자동차에는 다소 부적절한 종류로 인식되고 있다. 또한 충전과 방전이 진행됨에 따라 화학적인 부반응이 일어나 효율이 최대 50% 감소되는 것도 치명적인 단점으로 지적되고 있다. 이에 따라 코발트를 대신하기 위하여 니켈, 망간, 알루미늄 등의 금속을 적절한 비율로 혼합하여 사용하는 방법을 개발하고 있다.

NCM 배터리는 NCA 배터리와 비슷한 삼원계 배터리이며 그 중 NCM 배터리는 가격이 비싼 코발트 대신에 다른 물질로 대체하게 되는데 삼원계 배터리에서 가장 대표적인 니켈은 가장 쉽게 산화가 가능하기에 배터리의 용량을 높일 수가 있으나 산소와의 결합력이 떨어지기 때문에 비교적 구조 붕괴가 쉽게 일어날 수 있어 안전성에서 취약한 점이 있다. 그 대신 코발트의 양을 줄이는 것이기 때문에 가격 경쟁력에서 우위를 점할 수가 있으며 망간은 산화가 되지 않아 배터리 구조의 안정성을 높이는 역할이다. NCA 배터리는 알루미늄을 사용하여 출력을 높인 것이 커다란 장점이지만 NCM과 마찬가지로 니켈의 함량이 높다. 때문에 에너지 밀도가 높고 순간적으로 강한 에너지를 발생시키는 대신 그만큼 불안정하다는 것이 단점이다.

이러한 대체 양극재들의 특성을 고려하여 에너지 밀도도 높고 가격 경쟁력도 갖출 수 있는 전기자동차용 양극활물질을 개발하고 있다. 보통 전기자동차의 1회 충전 주행거리를 늘리기 위해서 니켈의 함량을 높이면서 안전성을 갖추기 위한 NCM 계열의 배터리를 개발하여 적용중에 있으며 그 종류로는 NCM111,

NCM523, NCM622 배터리 등이 대표적이고 니켈 함량을 더욱더 높여 ‘하이니켈 배터리’ 라 일컬어지는 NCM811, NCM9½½ 배터리를 개발 중에 있다.

LFP 배터리는 앞서 설명한 배터리들에 비해 상대적으로 에너지 밀도가 낮고 전압이 낮다는 특징으로 전기자동차 배터리 시장에서 중국외에는 잘 사용하지 않는 배터리였었다. 하지만 최근 NCM 계열의 배터리를 적용한 전기자동차에서 화재가 일어나는 이슈들로 인하여 전기자동차 배터리에 대한 안전성이 재고되고 있어 다시 한 번 떠오르고 있는 배터리이다. 그동안에 LFP 배터리는 중국에서만

Table 3. Type of lithium-ion battery on the cathode active material.

	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP
Molecular formula	LiCoO ₂	Li [Ni,Co,Mn] O ₂	Li [Ni,Co,Al] O ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Structure	Layered	Layered	Layered	Spinel	Olivine
Capacity	145mAh/g	120~240 mAh/g	160~240 mAh/g	100mAh/g	150mAh/g
Voltage	3.7V	3.6V~	3.6V~	4.0V	3.2V
Safety	High	Inverse proportional to nikel content	Low	Low	High
Life cycle	High	Middle	High	Low	High
Usage	Small	Small, middle and large	Middle	Middle and Large	Middle and Large

주로 생산되어 오고 있었지만 차츰 국내 배터리 제조사에서도 LFP 배터리를 생산하려는 움직임이 보이고 있다. NCM 배터리의 안전성을 높이려는 기술 개발에 맞서 LFP 배터리의 에너지 밀도를 높이려는 기술 개발이 맞부딪치고 있으며 LFP 배터리를 사용하는 전기자동차에서는 Cell-to-pack, 즉 배터리를 모듈화 하지 않고 배터리셀 전부를 거대한 하나의 팩으로 구성하여 모듈화에 낭비되는 부피를 줄이는 기술로 진화하고 있다. 하지만 친환경적인 측면에서 전기자동차의 배터리는 충전과 방전을 진행함에 따라 그 성능이 점점 줄어들어 들 수 밖에 없게 된다. 전기자동차 폐배터리를 이용하여 리사이클링을 하고자 할 때 LFP 배터리가 NCM 계열의 배터리와 비교하였을 때 환원되는 금속의 종류와 양이 현저히 적은 단점도 존재하기 때문에 LFP 배터리와 NCM 계열의 배터리의 경쟁 구도는 한동안 지속 될 것으로 보인다.

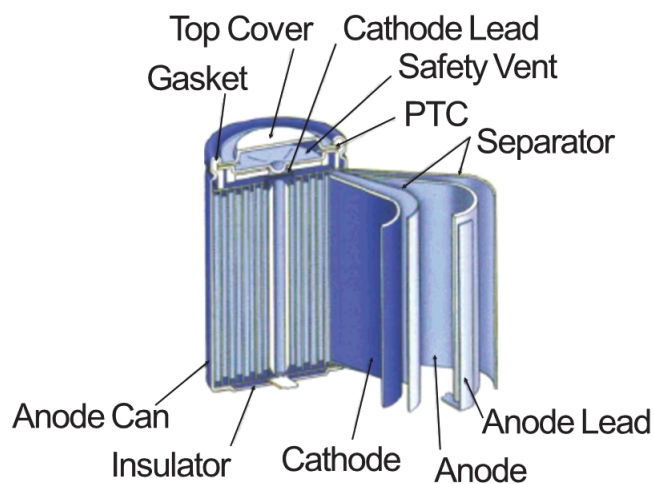
또한 리튬이온 배터리는 현재 적용되는 곳에 따라 여러 가지 형태로 만들어지고 있으며 Fig. 8에 나타난 형태에 따른 종류로도 나뉘 볼 수가 있다. 리튬이온 배터리 형태는 크게 원통형 배터리, 각형 배터리 파우치형 배터리로 분류 할 수 있다. 배터리 형태에 따라 동일한 종류의 배터리를 사용하더라도 단위부피당 배터리 용량이 달라질 수 있어 효율이나 열관리 등과 같은 여러 가지 지표가 변할 수 있다.

원통형 셀은 리튬이온 배터리 중 가장 기본이 되는 형태로 실생활에서 사용하는 건전지와 가장 비슷한 형태이다. 대부분의 배터리 제조사가 원통형 셀을 생산 중에 있으며 18650, 21700, 30700, 46800 등의 표준화된 규격이 있으므로 범용으로 사용하기 좋은 장점이 있다. 금속케이스로 이루어져 있어 안정적이므로 지속적인 수요가 있으며 생산비용이 낮은 장점을 가지고 있다. 하지만 원통형 셀을 직·병렬로 연결하기 위하여 모듈 또는 팩으로 구성될 경우에는 각 셀 사이의 빈공간이 발생 되어 단위부피당 에너지 밀도가 낮아지게 되나 반대로 냉각 효율을 높일 수 있는 장점도 함께 가지고 있다.

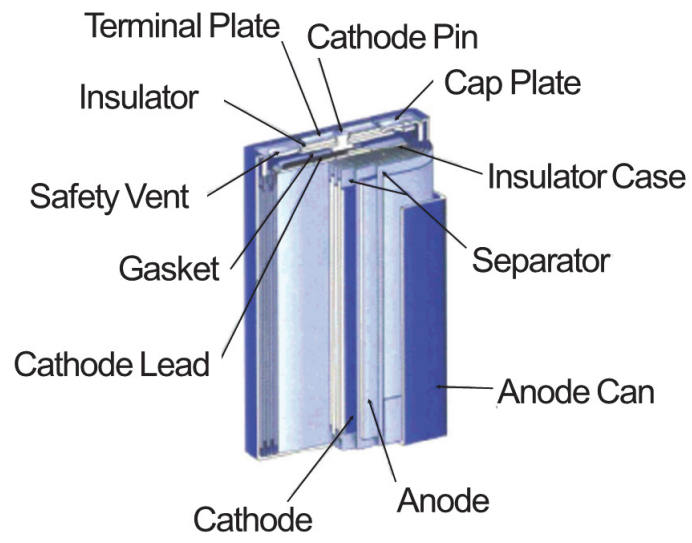
각형 셀은 납작한 형태의 금속케이스 안에 전극을 말아넣어 만든 것이며 용도와 목적에 맞는 다양한 크기와 두께로 제작할 수 있고 생산원가가 낮다는 장점

이 있다. 외부케이스를 알루미늄과 같은 금속을 사용하기 때문에 높은 내구성이 큰 장점이나 배터리에서 발생하는 열을 방출하기 어려운 단점이 있어 배터리 냉각 설계에 어려움이 발생한다. 배터리 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 내부의 전극에 변형이 일어나게 되고 이로 인하여 전극이 뒤틀리게 되는 현상이 발생하여 안전상의 문제가 나타날 수 있다.

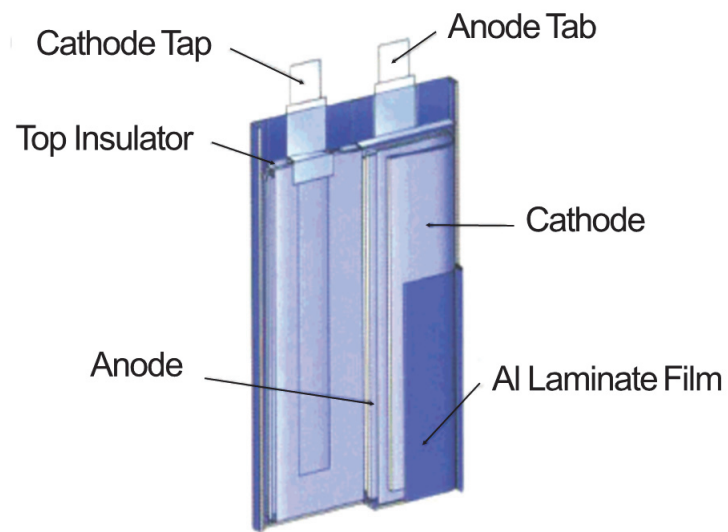
과우치형 셀은 다른 배터리 형태와는 다르게 케이스에 금속과 같은 재료를 사용하지 않고 전극을 평면 형태로 쌓아올려 과우치로 밀봉한 형태이다. 단위 부피당 에너지 밀도가 높으며 각형 셀과 마찬가지로 사용 목적에 따라 원하는 크기와 모양으로 제작할 수 있어 설계 자유도가 높아지게 된다. 즉, 한정되어 있는 공간 안에서 최대한의 배터리 용량을 확보하는 것이 가능해지기 때문에 전기자동차와 ESS와 같은 에너지저장장치에 널리 사용되고 있다. 또한 과우치 셀 사이의 공간이 크지 않아도 냉각 효과가 좋기 때문에 효과적인 냉각시스템을 구축하는데 유리한 배터리 형태이다. 하지만 다른 배터리 형태에 비하여 더 많은 공정을 거쳐야하기 때문에 생산비용이 상승하게 되며 외부 충격에도 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이 때문에 외부의 충격으로부터 보호가 가능한 모듈이나 팩으로 구성하여 사용하는 용도로 각광받고 있는 배터리 형태이다.



(a) Cylindrical battery



(b) Prismatic battery



(c) Pouch type battery

Fig. 8. Type of lithium-ion battery on the shape⁽²⁴⁾

2.4 리튬이온 배터리의 열폭주

배터리 열폭주(Thermal runaway) 현상이란 전기화학적 셀이 통제할 수 없는 방식으로 자기 스스로 가열하여 온도를 상승시키는 사건으로 정의하고 있으며 배터리 셀이 방출할 수 있는 열보다 높은 속도로 열을 생성할 때 발생하고 가스 생성, 화재 및 폭발을 유도한다고 언급하였다.⁽¹³⁾ 다시 말하자면, 열폭주는 온도 변화가 그 온도 변화를 더욱 가속시키는 방향으로 환경을 변화시키는 상태라고 할 수 있다.

배터리의 기계적인 내부 결함, 외부 충격, 관통 등에 의해 분리막이 손상되면 양극과 음극이 직접 접촉하게 되며 이 경우에도 배터리의 양극, 음극이 단락되어 충전된 에너지를 방출하게 된다. 때문에 순식간에 많은 열이 발생하게 되고 열에 의해 전해액이 분해되고 연소되어 열폭주로 발전하게 된다. 또한 전기적으로 볼 때 음극과 양극을 손상시키는 과충전이나 음극 표면에 리튬 금속이 나뭇가지 모양으로 둘러붙는 덴드라이트가 생기는 과방전 등으로도 배터리 열폭주가 발생할 수 있다.

앞서 언급한 원인뿐만 아니라 어떠한 원인으로 배터리의 온도가 상승하게 되면 Fig. 9에 나타나 있듯이 SEI층의 분해, 분리막의 용해, 양극 및 음극과 전해질의 반응, 전해질의 분해 등이 순차적으로 진행된다. 일반적으로 배터리 내부온도가 60~80°C가 되면 SEI층이 분해되기 시작하면서 열폭주로 진행되게 되므로,^(14,15) 리튬이온 배터리의 일반적인 사용온도는 60°C 이하로 권장되고 있다. 분리막이 용해되면 내부 단락에 의해서 배터리의 전기에너지가 즉시 방출하게 되므로 전해질이 연소하는 열폭주로 이어지게 된다. 이러한 리튬이온 배터리에 사용되고 있는 리튬은 이온화 경향이 큰 금속으로 이차전지에 혁명을 가능하게 하였으나 기본적으로 반응성이 큰 불안정한 물질이다. 이러한 이유로 리튬이온 배터리의 열폭주 및 화재 발생 시 화재를 진압하기 위해 물을 뿌리면 반응성이 높은 리튬과 물이 반응할 수도 있으며, 배터리 내부 물질이 분해되며 산소가 발생하기 때문에 화재 진압에 어려움을 겪고 있다. 열폭주로 인하여 화재가 발생하면

인접한 배터리셀에도 영향을 미치기 때문에 화재 초기가 아니면 화재를 진압할 수 있는 방법이 거의 없어 리튬이온 배터리를 탑재한 전기자동차의 경우 전소로 이어지는 경우가 많다.

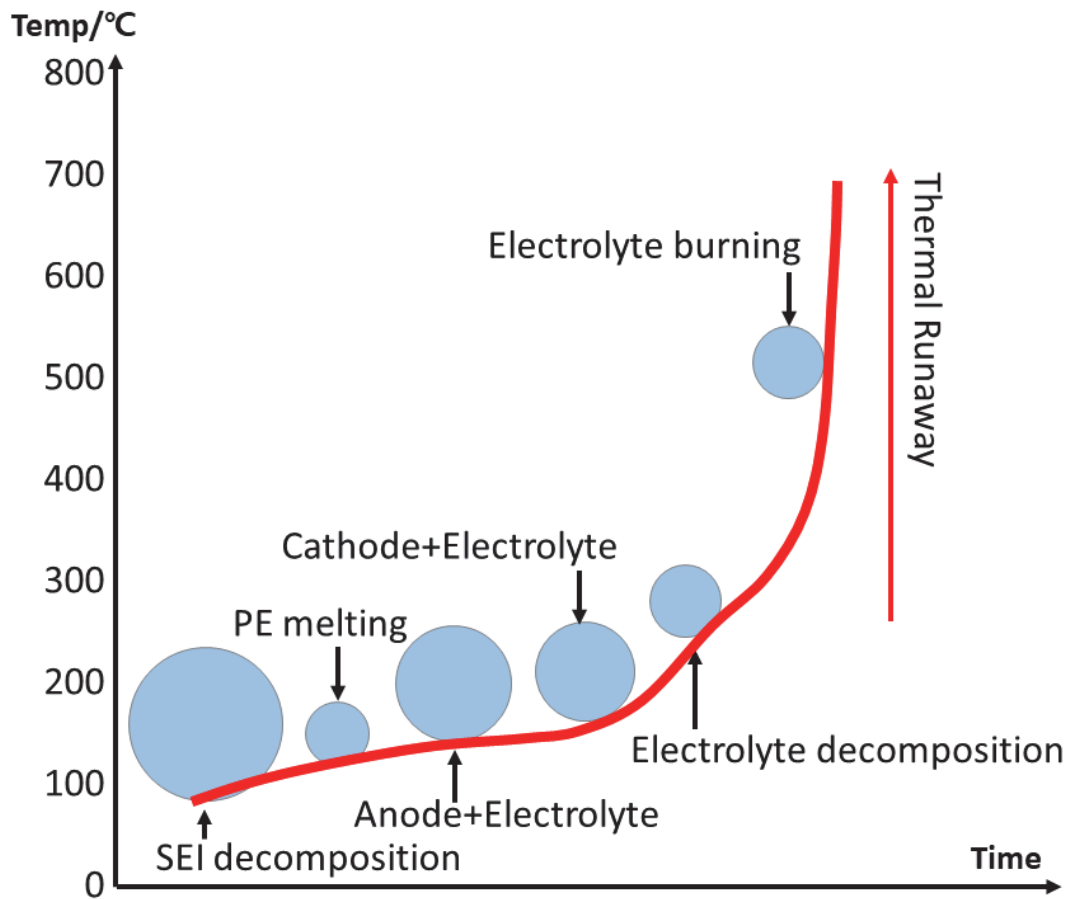


Fig. 9. Decomposition in case of thermal runaway of lithium-ion batteries⁽²⁾

III. 해석 방법

3.1 이론 해석

3.1.1 리튬이온 배터리 총 발열량

배터리 내부의 총 발열량은 SEI층 분해열, 음극과 전해액 사이의 반응열, 양극과 전해액 사이의 반응열, 전해액의 분해열, 분리막 상변화 시 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.⁽⁵⁾과 Wang et al.⁽⁹⁾이 제시한 NCM 배터리의 열폭주실험에서 얻은 결과와 Feng et al.⁽¹²⁾이 실험값을 기초로 예측한 값을 사용하였고, 이를 Table 4에 정리하였다.

3.1.2 SEI층 분해반응식

SEI층은 리튬이온이 음극으로 이동 시 전해액 내의 첨가제와 리튬이온이 서로 반응하여 생성되는 얇은 고체막으로, 약 70°C 이상에서부터 발열반응을 보이며 분해되고 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

3.1.3 음극물질 및 양극물질과 전해액의 반응식

배터리 내부의 전해액은 음극에 삽입된 리튬과 약 120℃ 이상에서부터 발열반응이 일어나게 되며 양극에서는 산화된 상태의 양극활물질이 분해되거나 전해액과 반응을 일으켜 발열반응이 나타나며 산소를 방출한다. 이에 대한 반응식은 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

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

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

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

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

3.1.4 전해액의 분해반응식

전해액은 약 200℃ 이상에서부터 발열반응이 일어나기 시작하면서 분해되며, 이는 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

3.1.5 분리막의 상변화 잠열

분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등 절연특성이 뛰어난 고분자소재를 사용하며 열로 인하여 분해되면 고체에서 액체 상태로 변하며 전해액으로 녹아 들어간다. 따라서 본 연구에서는 분리막은 흡열과정으로 인한 잠열효과를 고려하여 Feng et al.^(16,17)이 실험한 값을 기초로 예측한 -190 [J/g]을 사용하였다.

3.1.6 배터리 표면 대류열전달계수

배터리 표면에서는 온도 차이에 의해서 자연대류현상이 발생하게 되며 본 연구에서는 Ra 수 변화에 따른 Churchill and Chu⁽¹⁸⁾가 제시한 식을 사용하였다.

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

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

Table 4. Physical and kinetic parameters used for abuse simulations

Symbol	Description	Value
A_{sei}	SEI-decomposition frequency factor	1.667E15 [1/s]
A_{ne}	Negative-solvent frequency factor	2.5E13 [1/s]
$A_{pe,LFP}$	Positive-solvent frequency factor	2E8 [1/s]
$A_{pe,NCM111}$	Positive-solvent frequency factor	4.5783E9 [1/s]
$A_{pe,NCM523}$	Positive-solvent frequency factor	4.5783E9 [1/s]
$A_{pe,NCM622}$	Positive-solvent frequency factor	4.5783E9 [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]
$E_{a,pe,NCM111}$	Positive-solvent activation energy	1.1482E5 [J/mol]
$E_{a,pe,NCM523}$	Positive-solvent activation energy	1.0421E5 [J/mol]
$E_{a,pe,NCM622}$	Positive-solvent activation energy	98417 [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]
$H_{pe,LFP}$	Positive-solvent heat release	1.927E5 [J/kg]
$H_{pe,NCM111}$	Positive-solvent heat release	7.8669E5 [J/kg]
$H_{pe,NCM523}$	Positive-solvent heat release	8.1877E5 [J/kg]
$H_{pe,NCM622}$	Positive-solvent heat release	8.7938E5 [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_{LFP}	Specific volume of LIB	1885 [kg/m ³]
ρ_{NCM111}	Specific volume of LIB	2249.4 [kg/m ³]
ρ_{NCM523}	Specific volume of LIB	2268.3 [kg/m ³]
ρ_{NCM622}	Specific volume of LIB	2331.3 [kg/m ³]
$C_{P,LFP}$	Total heat capacity of LIB	1260 [J/(kg·K)]
$C_{P,NCM111}$	Total heat capacity of LIB	1100 [J/(kg·K)]
$C_{P,NCM523}$	Total heat capacity of LIB	1103.7 [J/(kg·K)]
$C_{P,NCM622}$	Total heat capacity of LIB	1071.9 [J/(kg·K)]
$k_{1,LFP}$	Thermal conductivity in z direction	0.84 [W/(m·K)]
$k_{1,NCM111}$	Thermal conductivity in z direction	0.84 [W/(m·K)]
$k_{1,NCM523}$	Thermal conductivity in z direction	0.91 [W/(m·K)]
$k_{1,NCM622}$	Thermal conductivity in z direction	1.21 [W/(m·K)]
$k_{2,LFP}$	Thermal conductivity in xy direction	15.3 [W/(m·K)]
$k_{2,NCM111}$	Thermal conductivity in xy direction	15.3 [W/(m·K)]
$k_{2,NCM523}$	Thermal conductivity in xy direction	25 [W/(m·K)]
$k_{2,NCM622}$	Thermal conductivity in xy direction	20.98 [W/(m·K)]

3.2 계산 방법 및 가정

본 연구에서는 최근 다시 각광받고 있는 LFP 배터리와 NCM111, NCM523, NCM622 배터리의 주변온도에 따라 열폭주가 일어나는 현상을 수치해석적으로 분석, 비교해 보고자 한다. 이를 통하여 양극활물질 종류에 따른 원통형 리튬이온 배터리의 안전성에 대해 예측해 보고자 한다. 또한 동일한 양극활물질의 조건에서 배터리 크기 변화가 안전성에 얼마만큼의 영향을 주는지에 대해서도 알아보고자 한다.

실제 리튬이온 배터리를 이용하여 실험을 진행할 시 여러 가지 안전상의 이유로 어려움이 발생하여 본 연구에서는 Gang and Kim⁽¹⁹⁾에 의해서 증명된 2차원 모델을 사용한 시뮬레이션을 진행하였다. 2차원 모델을 활용하여 분리막 반응을 포함한 원통형 배터리의 주변온도와 크기에 따라 LFP 배터리 및 NCM 계열의 배터리 열폭주에 미치는 영향에 대하여 알아보하고자 한다.

본 연구에서는 Fig. 10에 나타낸 2차원 원통형 배터리의 형상을 시뮬레이션 모델로 사용하여 계산하였으며 중심축을 기준으로 회전시킨 3차원 배터리를 단위 체적당 열량으로 데이터를 정리하였고 계산의 간결성을 위해 다음과 같이 가정을 하였다.

- (1) 양극 내부의 활물질, 도전제 및 바인더의 부피비율은 일정하다.
- (2) 전해액과 첨가제는 동일하고 충전량은 셀 크기에 비례한다.
- (3) 음극재의 용량은 오직 셀 크기에만 의존한다.
- (4) 젤리롤이 감기는 수는 배터리 크기에 비례하여 증가하나 배터리 중심축의 지름은 셀 크기와 무관하다.
- (5) 배터리의 내부 단락과 전해액 분해 시 가스 발생은 무시한다.
- (6) 기타 조건은 배터리 테스트 국제 규격 조건인 IEC62133:4.3.5, UL2054/Sec23, UL1642/Sec17 등으로 가정하였다.

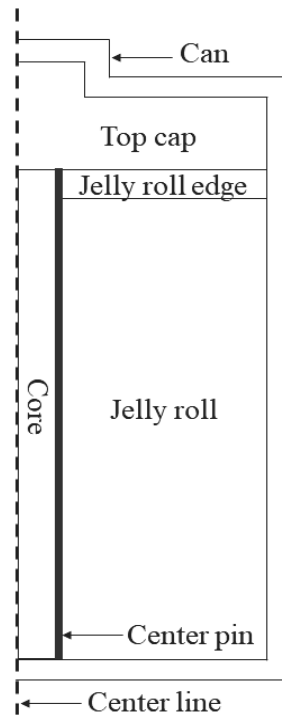


Fig. 10. Schematic of model geometry.

IV. 계산 결과 및 분석

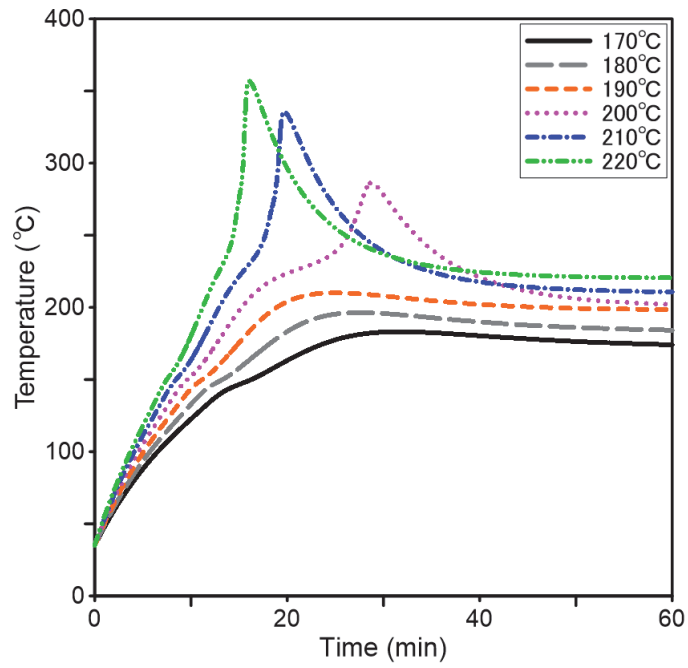
4.1 21700 배터리의 양극활물질 종류에 따른 열폭주

4.1.1 LFP 배터리 열폭주

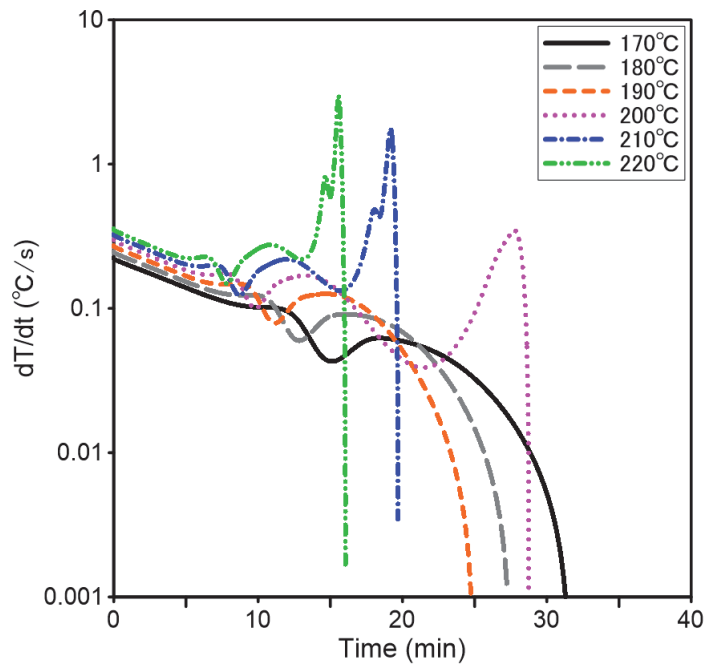
본 실험은 21700(지름 21mm, 높이 70mm)-LFP 배터리의 주변 온도변화에 따른 내부온도, Xuning et al.⁽²⁰⁾이 제시한 열폭주 시작점 계산식인 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$, 열량값을 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(b)에서 볼 수 있듯이 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 인 조건에 만족하는 주변온도는 210°C 이며 약 19분 후 최초 열폭주가 일어난 것을 Fig. 11(a)에 나타내었다. 이때 최고온도는 약 336°C , 최대 발열량은 $5.661 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^3$ 이며 이 때 Fig. 11(d)에서 볼 수 있듯이 약 2분 경과 후 셀의 내부온도가 약 70°C 에 도달하게 된다. 이때부터 SEI층의 분해가 시작되고 내부에서 발열이 시작하는 것을 알 수 있으며 그 이후 음극, 양극의 반응이 진행되고 온도가 상승함에 따라 전해질의 분해반응도 일어나는 것을 알 수 있다.

4.1.2 NCM111 배터리 열폭주

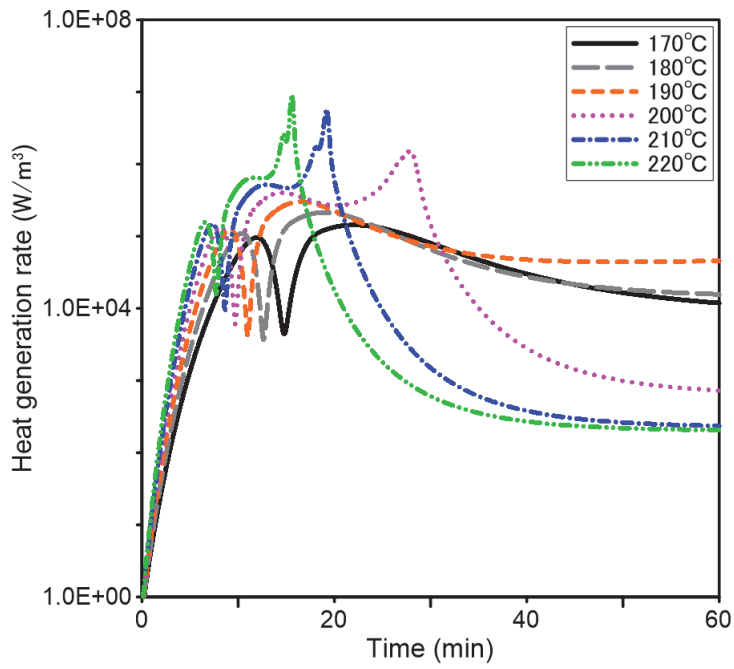
21700-NCM111 배터리에서 주변 온도변화에 따른 내부 온도와 $dT/dt > 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간과 발열량을 Fig. 12에 표시하였다. Fig. 12(a), (b)에서 볼 수 있듯이 주변온도 180°C 조건에서 약 48분 후 최초 열폭주가 일어났음을 알 수 있다. 이 때 최고온도와 최대 발열량은 각각 약 603°C 와 $5.519 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 이며 같은 크기인 21700-LFP과 비교하면 최고온도는 약 267°C , 최대 발열량은 $5.519 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 높게 나타난다. 열폭주 발생 온도가 180°C 로 이전보다 30°C 나 낮기 때문에 Fig. 12(d)에서 나타난 것처럼 SEI층의 분해 속도가 21700-LFP 배터리 보다 약 3분 늦게 최고점에 이르게 된다. 하지만 음극과 양극의 발열로 인하여 내부온도가 상승하게 되고 마지막에 전해질이 분해되며 열폭주로 이어지게 된다. 또한 21700-LFP배터리와는 다르게 전해질의 분해열이 최대열량의 대부분을 차지하게 되는 것을 볼 수 있다.



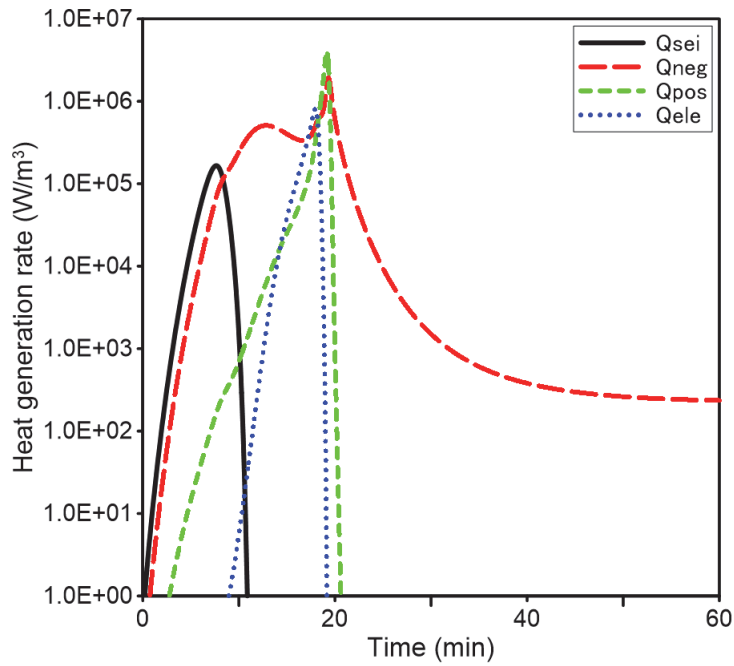
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time

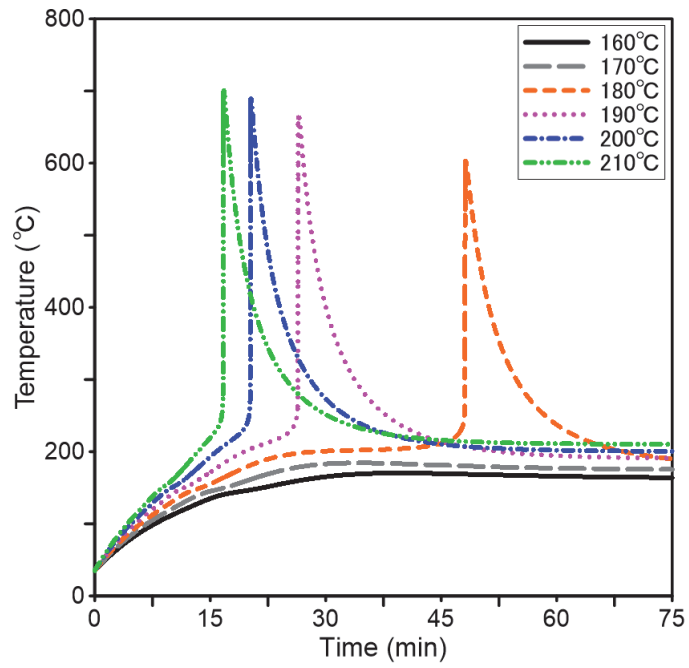


(c) Heat generation rate

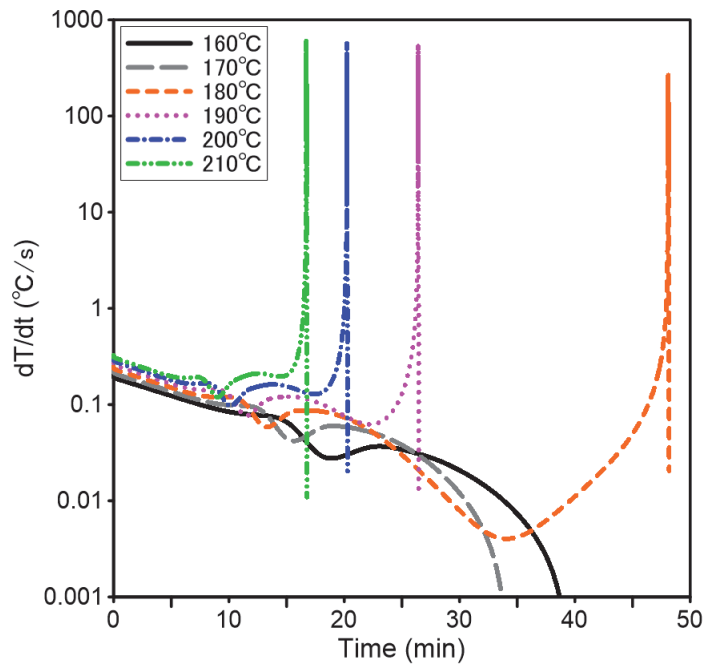


(d) Heat generation rate by parts at 210°C

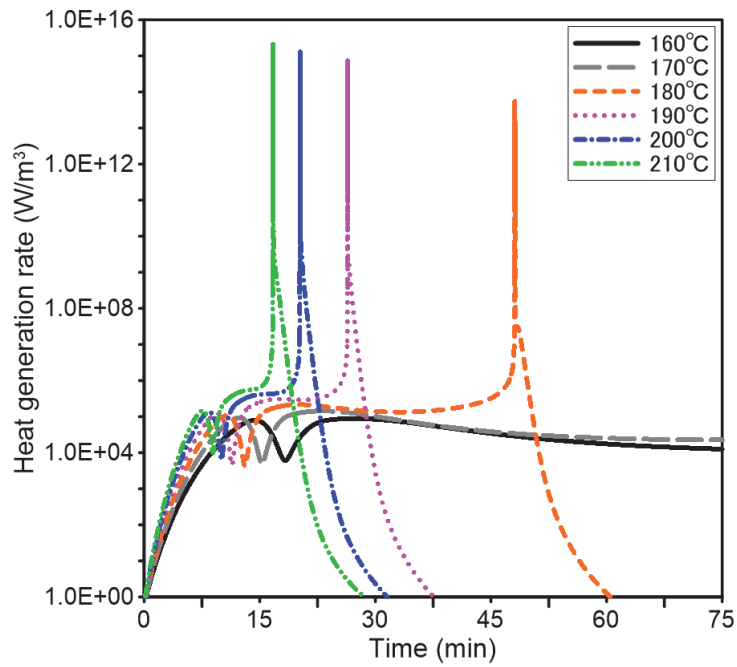
Fig. 11. 21700-LFP battery



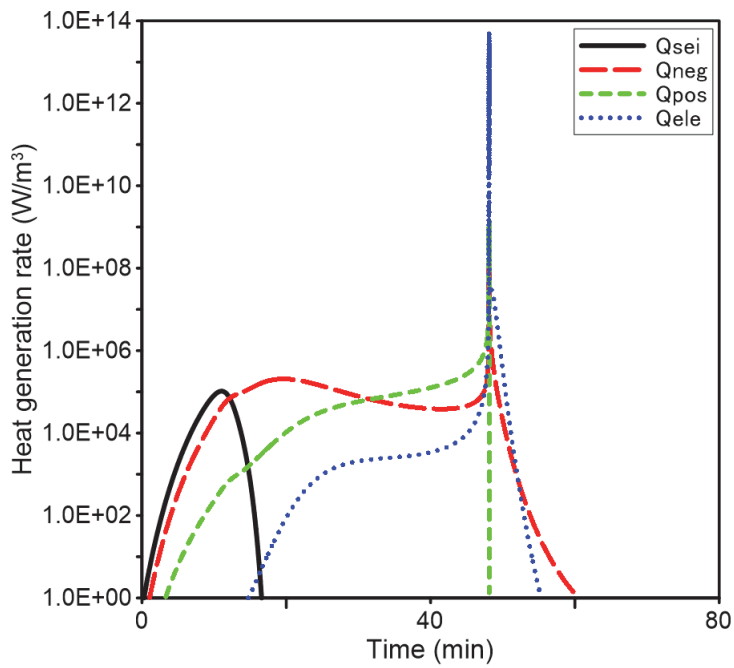
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time



(c) Heat generation rate



(d) Heat generation rate by parts at 180°C

Fig. 12. 21700-NCM111 battery

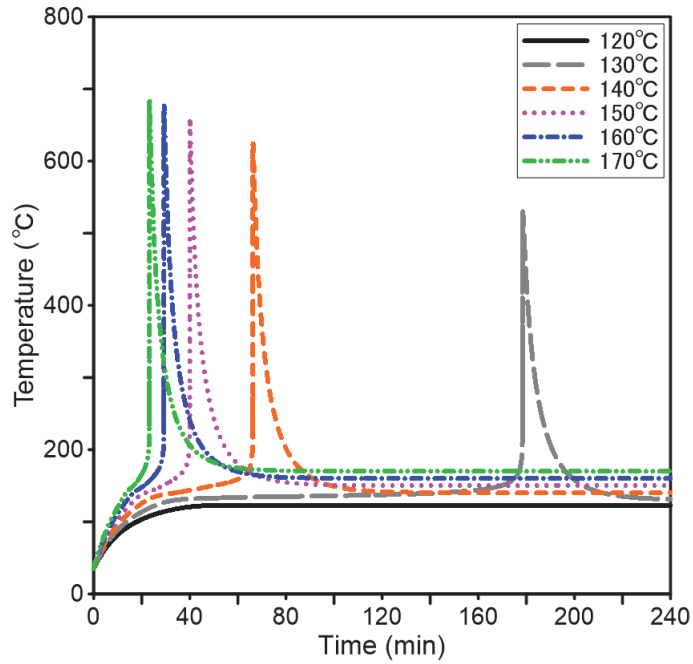
4.1.3 NCM523 배터리 열폭주

Fig. 13는 21700-NCM523 배터리의 주변 온도변화가 배터리에 미치는 영향에 대해 주변온도, $dT/dt > 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 에 최초 도달 시간, 발열량 값을 계산하여 나타내었다. Fig. 13(a), (b)에서 볼 수 있듯이 주변온도가 130°C 인 조건에서 약 178분 후 최초 열폭주가 일어난 것을 볼 수 있고 최고온도는 약 530°C , 최대 발열량은 $3.305 \times 10^{11} \text{ W}/\text{m}^3$ 이었다. 21700-LFP와 비교하였을 때 최대온도는 약 203°C , 최대 발열량은 $3.305 \times 10^{11} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 높으나 21700-NCM111 배터리보다는 최대온도는 73°C , 최대 발열량도 $5.486 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 낮게 나타났다. Fig. 13(d)에서 나타나 있듯 앞서 서술한 경우들과는 다르게 열폭주가 발생하기까지의 시간이 길어진 것을 볼 수 있으며, SEI층의 최대 발열량도 낮을 뿐만 아니라 도달시간도 약 26분 정도로 늘어났다. 이는 주변온도가 낮을수록 내부 구성요소에 전달되는 열이 적어지기 때문에 열폭주로 이어지기 위해서는 긴 시간 동안 노출되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 또한 열폭주 도달 시간이 길어지면 반대로 내부에서 발생한 열이 외부로 방출되는 시간도 길어진다는 것이므로 최대온도와 최대 발열량도 낮아질 수 있다는 것을 알 수가 있었다.

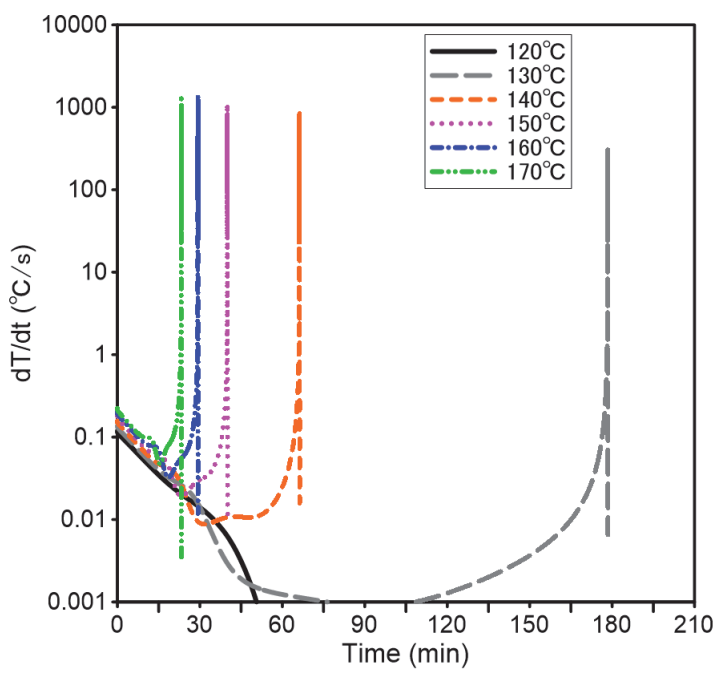
4.1.4 NCM622 배터리 열폭주

21700-NCM622 배터리에서 주변 온도변화에 따른 내부 온도와 $dT/dt > 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간과 발열량을 Fig. 14에 표시하였다. 약 127분 후 110°C 에서 최초 열폭주가 일어났을 때 최고온도와 최대 발열량은 각각 약 594°C 와 $6.049 \times 10^{12} \text{ W}/\text{m}^3$ 이다. 21700-LFP, 21700-NCM523 배터리와 비교한 최대온도와 최대발열량은 각각 약 258°C , $6.049 \times 10^{12} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 높고 약 64°C , $5.718 \times 10^{12} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 높게 나타났다. 하지만 21700-NCM111 배터리와 비교하면 최대온도는 9°C , 최대 발열량은 $4.914 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 낮게 나타났다. 앞서 설명한 21700-NCM523 배터리의 경우와 마찬가지로 열폭주가 발생하는 시점이 늦어질수록 방열 시간이 길어지면서 최대온도와 최대 발열량에도 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 14(d)에서 보이듯이 낮은 주변온도의 영향으로 인해 SEI층의 발열곡선은 완만하게 상승하여 최고점이 가장 늦은 약 44분 후에 도달하는 것을 알 수 있으며 최대발열량도 $9.407 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 로 가장 낮게 나타났다.

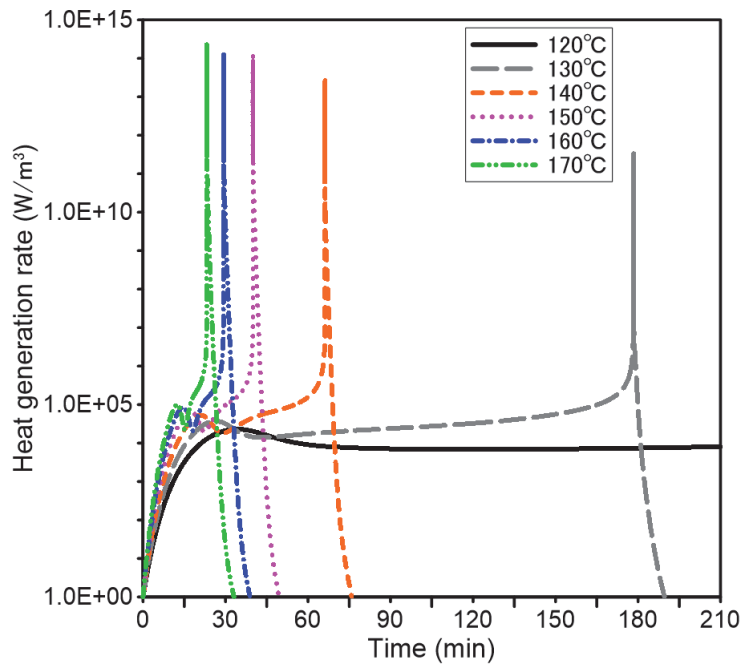
그러나 니켈의 함유량이 많은 양극활물질의 영향으로 양극의 반응이 일찍이 시작하는 것을 볼 수 있으며 이러한 반응들의 영향으로 낮은 온도에서도 열폭주로 이어지는 결과가 나타나는 것으로 사료된다.



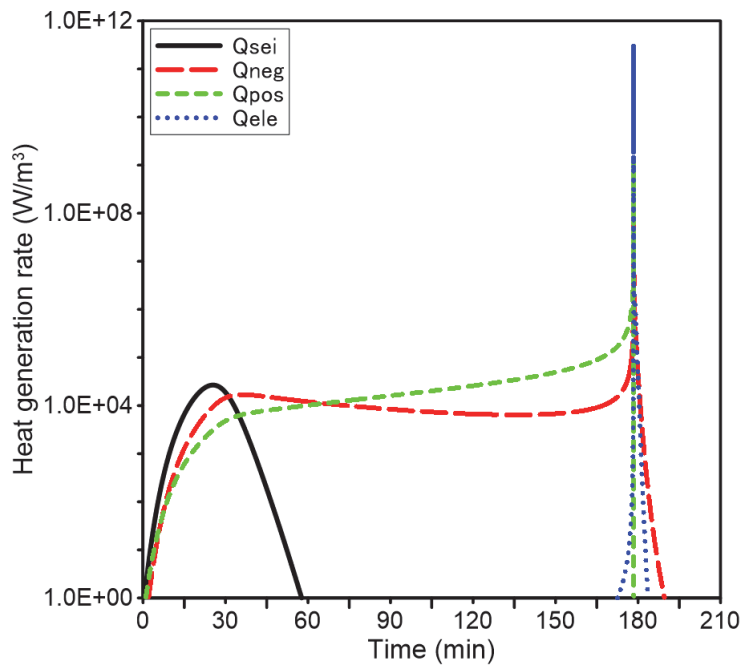
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time

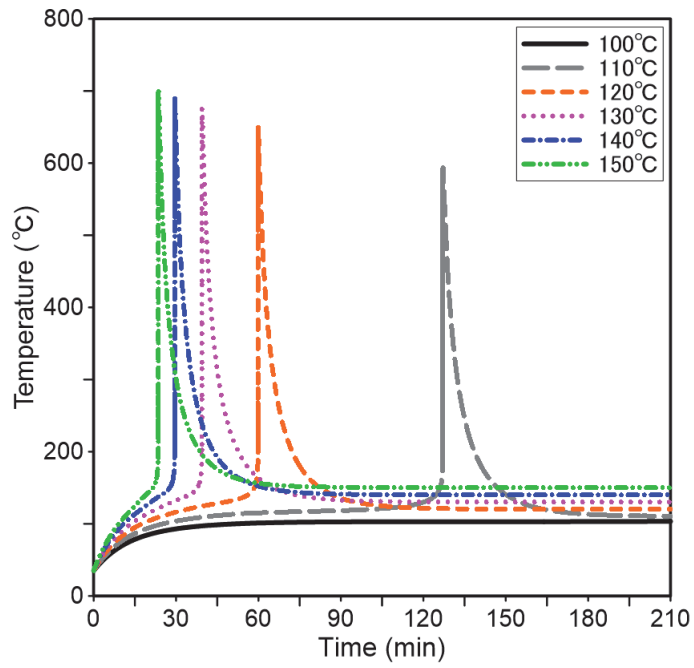


(c) Heat generation rate

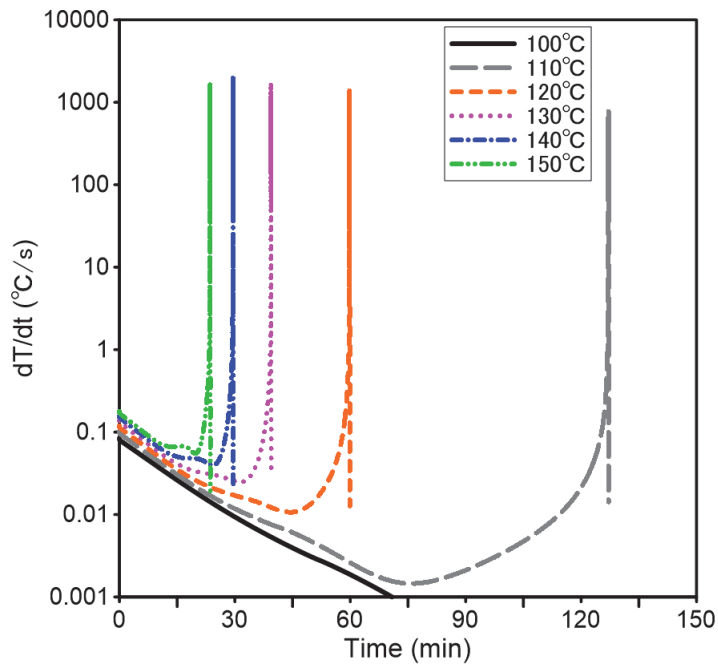


(d) Heat generation rate by parts at 130°C

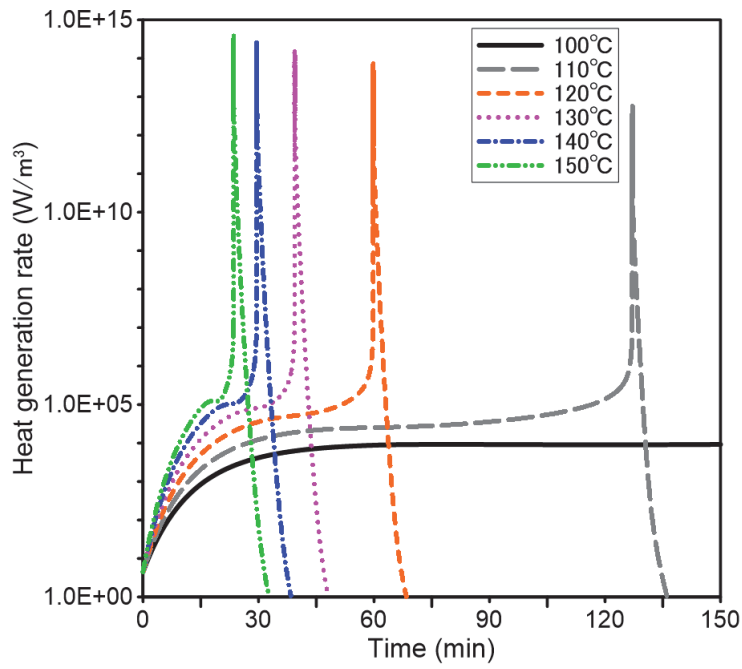
Fig. 13. 21700-NCM523 battery



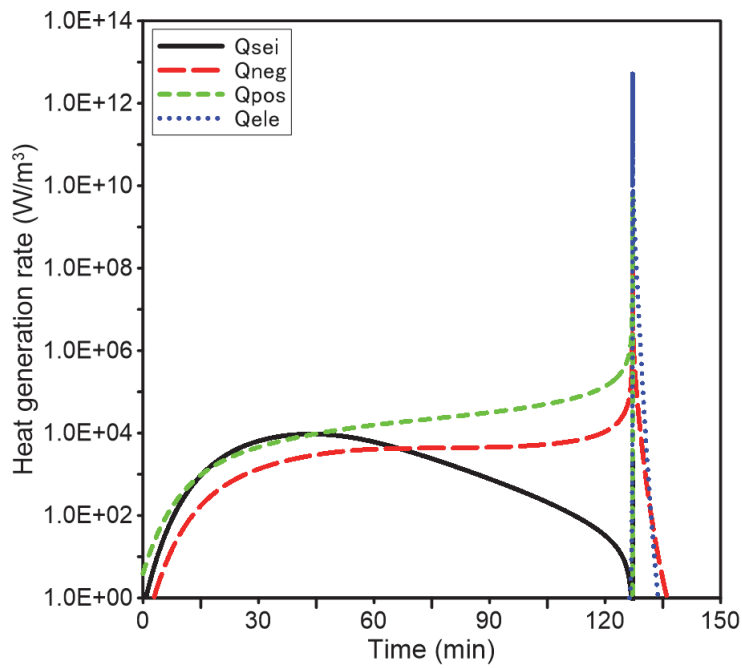
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time



(c) Heat generation rate



(d) Heat generation rate by parts at 110°C

Fig. 14. 21700-NCM622 battery

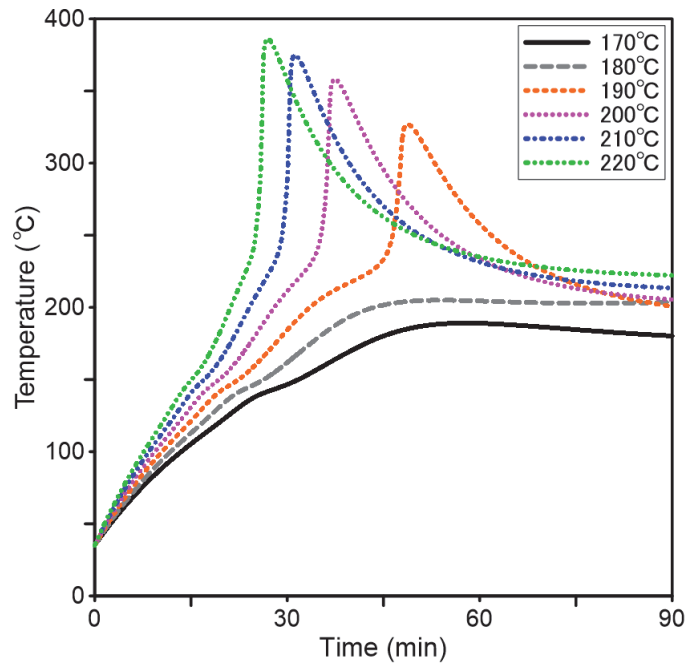
4.2 46800 배터리의 양극활물질 종류에 따른 열폭주

4.2.1 LFP 배터리 열폭주

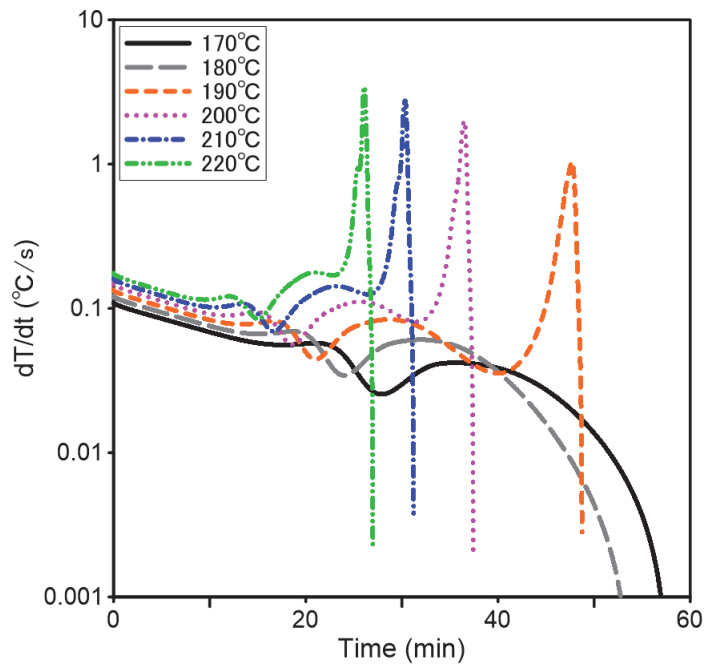
본 실험에서는 46800(지름 46mm, 높이 80mm)-LFP 배터리의 주변 온도변화가 배터리에 미치는 영향에 대해 주변온도, $dT/dt > 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 에 최초 도달 시간, 발열량 값을 계산하여 Fig. 15에 표시하였다. Fig. 15(a), (b)에서 볼 수 있듯이 주변온도가 190°C 인 조건에서 약 48분 후 최초 열폭주가 일어난 것을 볼 수 있고 최고온도는 약 327°C , 최대 발열량은 $3.055 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^3$ 이다. 21700-LFP 배터리보다 20°C 낮은 온도에서 최초 열폭주가 일어나며 최고온도는 약 9°C 만큼 낮고 최대 발열량은 $2.606 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 낮은 것을 확인할 수 있다. 배터리의 크기가 늘어나면서 열적 허용치가 커져 Fig. 15(d)에 나타난 바와 같이 SEI층의 열량이 21700-LFP보다 낮고 늦은 시점에서 최대 열량이 나타난 것을 볼 수 있다. 주변온도가 낮아 배터리 내부의 구성요소가 늦게 반응하게 되면 같은 종류의 배터리이지만 열폭주에 도달하는 시간이 길어지게 되고 결국에는 최대온도와 열량이 낮아진다는 것을 알 수 있다. 또한 21700-LFP 배터리의 경우와 같이 양극활물질의 반응성이 낮아 충분한 온도 상승으로 이어지지 못하기 때문에 전해질의 반응 열량이 낮아져 총 열량이 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

4.2.2 NCM111 배터리 열폭주

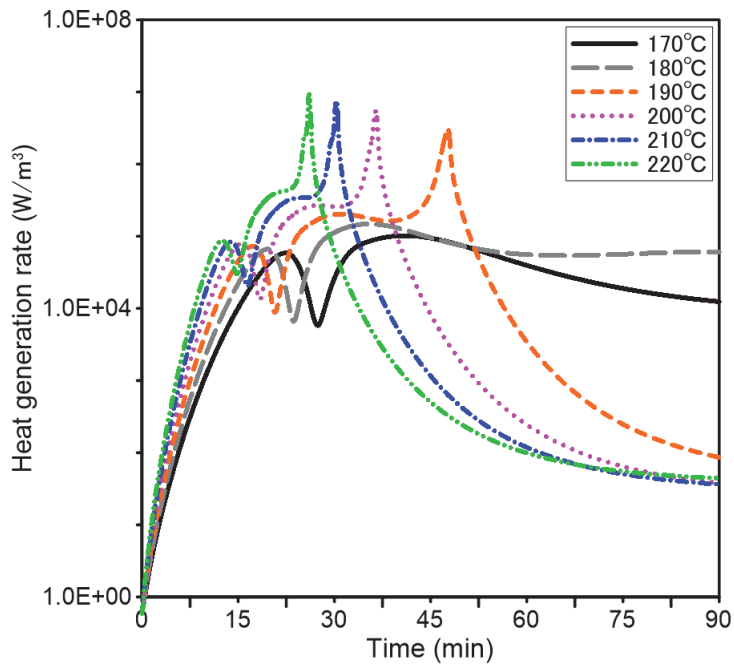
46800-NCM111 배터리에서 주변 온도변화에 따른 내부 온도와 $dT/dt > 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 시간과 발열량을 Fig. 16에 나타내었으며 그림에 표시하였듯이 74분 후 170°C 에서 최초 열폭주가 일어났을 때 최고온도와 최대발열량은 각각 약 670°C 와 $5.981 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 이다. 크기가 다른 21700-NCM111과 비교하면 열폭주 시 주변온도는 10°C 낮고 최고온도와 약 67°C , 최대 발열량은 $4.626 \times 10^{12} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 높게 나타난다. Fig.12(d)와 Fig. 16(d)을 비교해보면 SEI층 발열반응, 음극 및 양극 반응, 전해질 반응이 거의 비슷한 양상으로 진행되는 것을 볼 수 있으며 열폭주까지의 도달 시간이 증가함을 알 수 있다. 이는 배터리의 크기가 커져 열적인 허용치가 높아졌기 때문에 외부의 열이 내부로 흡열되는데 까지 시간이 걸려 열폭주에 도달하는 시간이 증가한 것으로 사료된다.



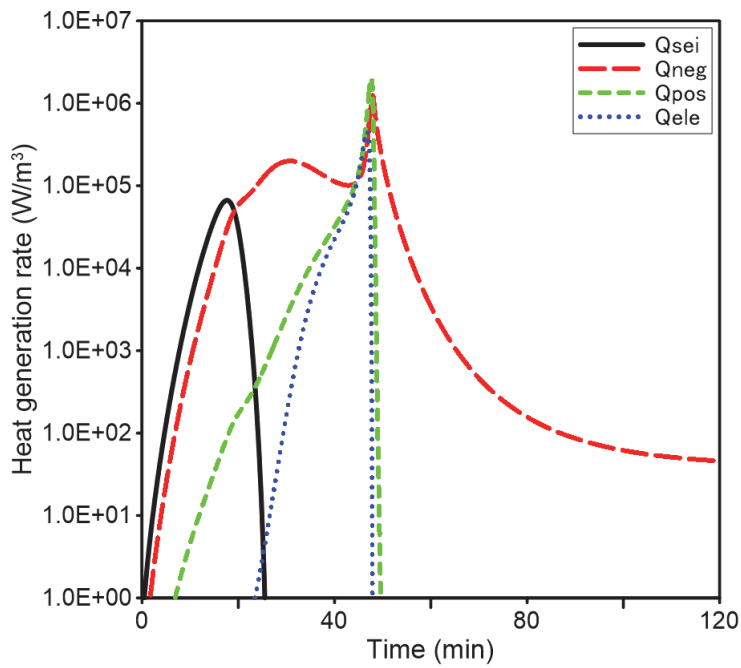
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time

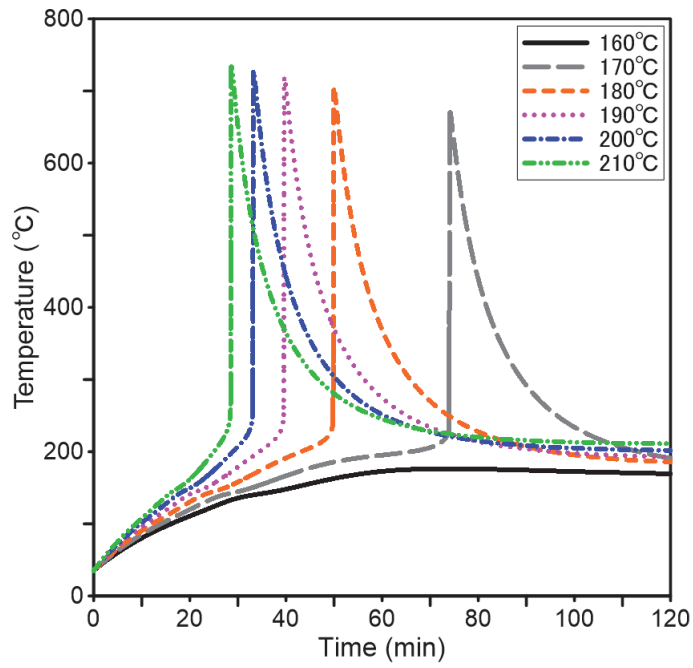


(c) Heat generation rate

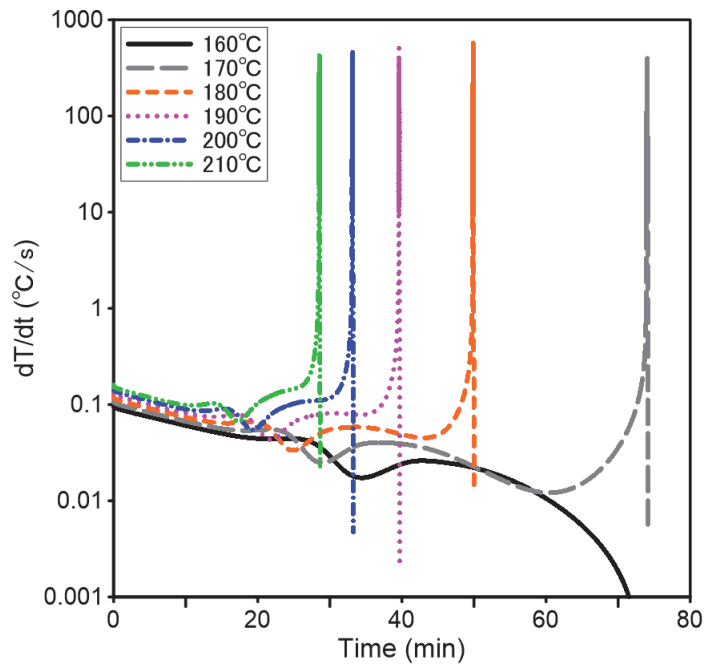


(d) Heat generation rate by parts at 190°C

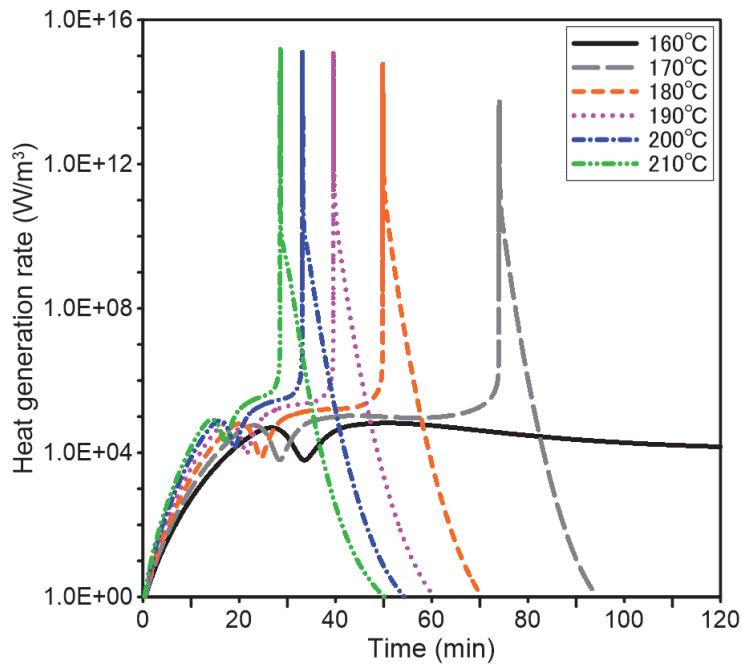
Fig. 15. 46800-LFP battery



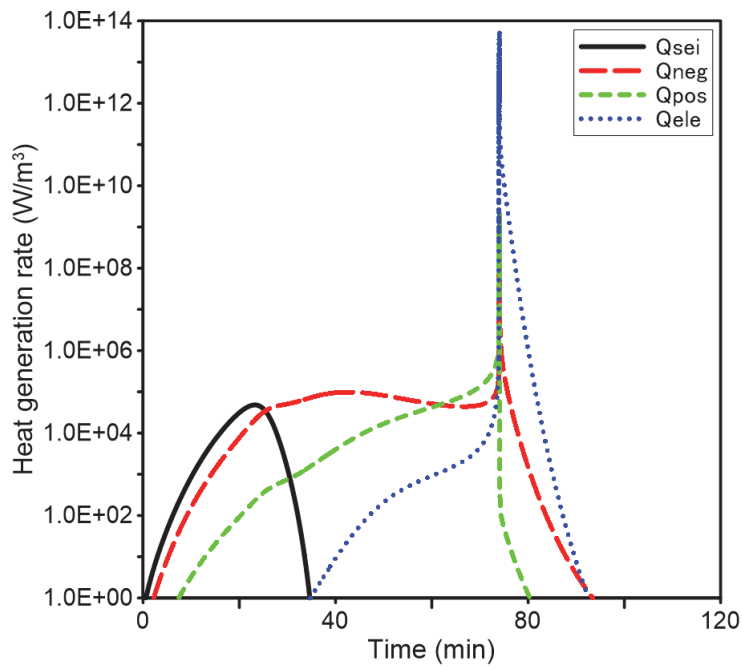
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time



(c) Heat generation rate



(d) Heat generation rate by parts at 170°C

Fig. 16. 46800-NCM111 battery

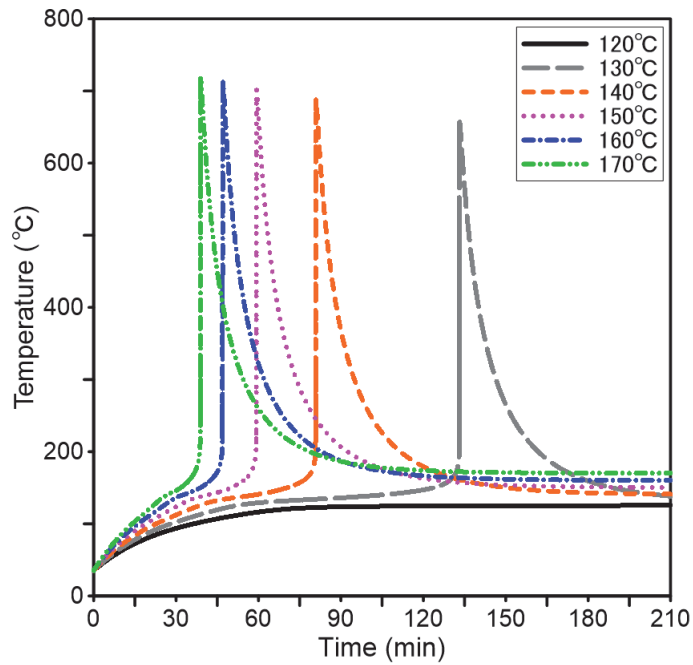
4.2.3 NCM523 배터리 열폭주

46800-NCM523 배터리 주변 온도변화에 따른 영향을 계산하였으며 내부의 온도와 시간 당 온도상승율, 총 발열량을 Fig. 17에 나타내었다. Fig. 17(b)에서 볼 수 있듯이 $dT/dt > 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 에 최초로 도달한 주변온도 조건과 시간은 각각 약 130°C 와 133분이다. Fig. 17(a)에서 볼 수 있듯 최고 온도는 약 657°C 이며 최대 발열량은 Fig. 20(c)에서 $6.022 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 21700-NCM523 배터리와 비교하여 보면 최초 열폭주의 주변온도 조건은 130°C 로 동일하지만 최대온도는 약 127°C 만큼 상승하였으며 최대 발열량은 $5.989 \times 10^{13} \text{ W}/\text{m}^3$ 만큼 더 높아진 것으로 나타났다. 앞서 설명한 LFP와 NCM111 배터리는 SEI층과 음극이 반응한 후에 양극이 반응하는 반면 상대적으로 니켈이 비율이 높은 NCM523 배터리는 음극의 반응과 거의 동시에 이루어지는 것을 Fig. 13(d)와 Fig. 17(d)에서 확인해 볼 수 있었다. 21700-NCM523 배터리와 비교하여 양극활물질의 양이 늘어난 만큼 반응이 더 활발하게 일어나게 되어 최대온도와 최대 발열량도 상승하였으며 열폭주 도달 시간도 45분 가량 단축된 것을 확인할 수 있다.

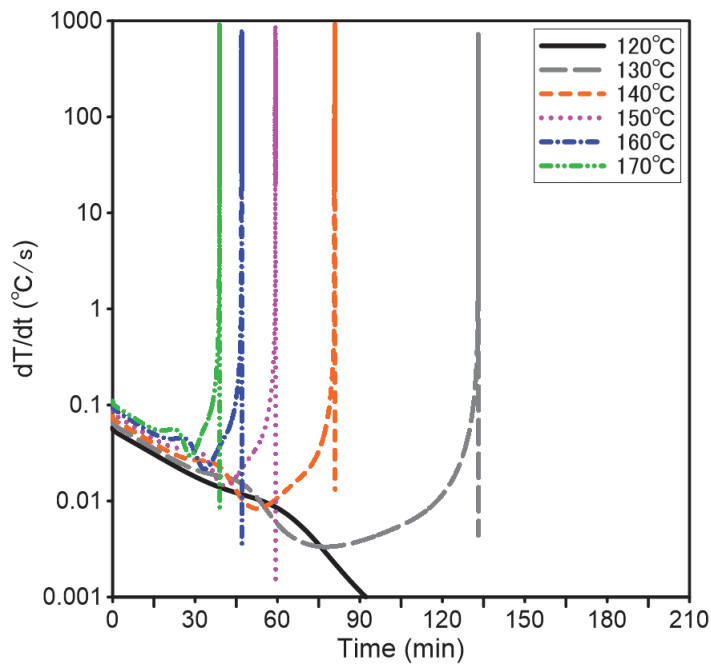
4.2.4 NCM622 배터리 열폭주

마지막으로 46800-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. 18에 나타내었다. 그림에서 나타나 있듯 주변온도 조건이 110°C 일 때 약 120분 후 최초 열폭주가 발생하였고 최고 온도와 최대 발열량은 각각 약 683°C 와 $1.936 \times 10^{14} \text{ W}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이 결과는 21700-NCM622 배터리의 결과와 비교하여 최대온도, 최대발열량 수치가 각각 약 89°C , $1.875 \times 10^{14} \text{ W}/\text{m}^3$ 상승한 것을 알 수 있다. 크기만 다른 21700-NCM622 배터리와 동일한 주변온도인 110°C 에서 최초 열폭주가 나타났으며 발생시간도 약 7분 정도 더 빠르다는 것을 알 수 있다. Fig. 14(d)와 Fig. 18(d)를 비교하여 보면 SEI층의 발열은 21700-NCM622 배터리가 46800-NCM622 배터리보다 조금 더 빠르게 상승하고 있어 이에 따라 음극과 양극의 열량이 초기에 함께 상승하고 있음을 알 수 있다. 하지만 그 이후부터는 46800-NCM622 배터리의 양극과 음극 반응이 빠르게 상승하는데 이는 배터리 크기가 커진 만큼 내부 구성 물질

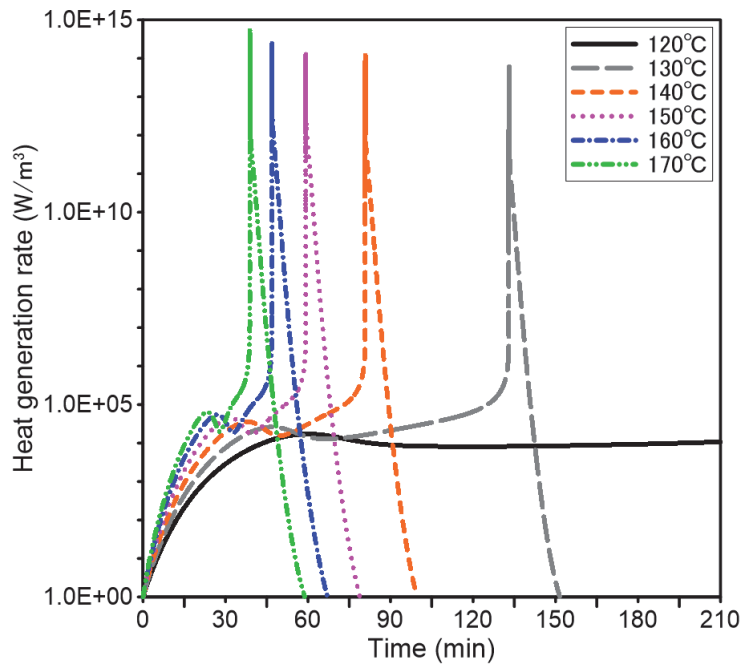
의 양이 늘어났기 때문에 사료된다.



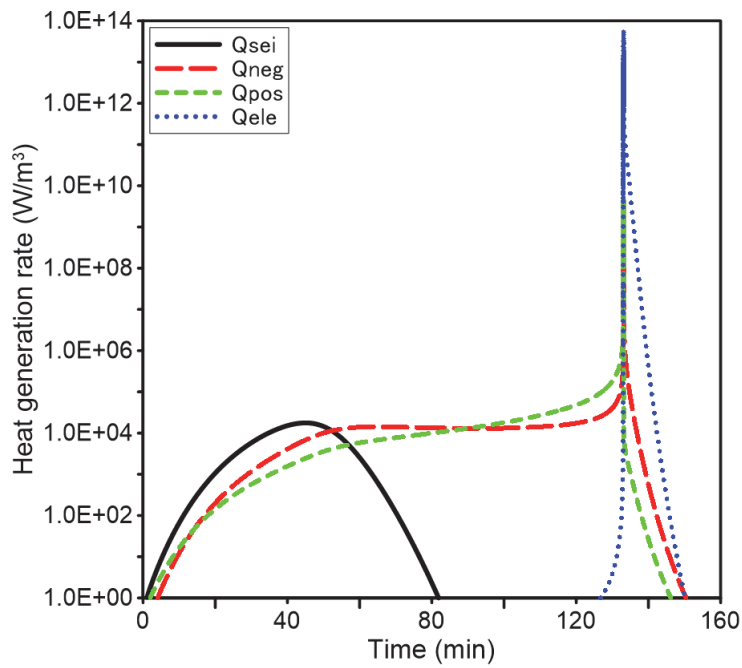
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time

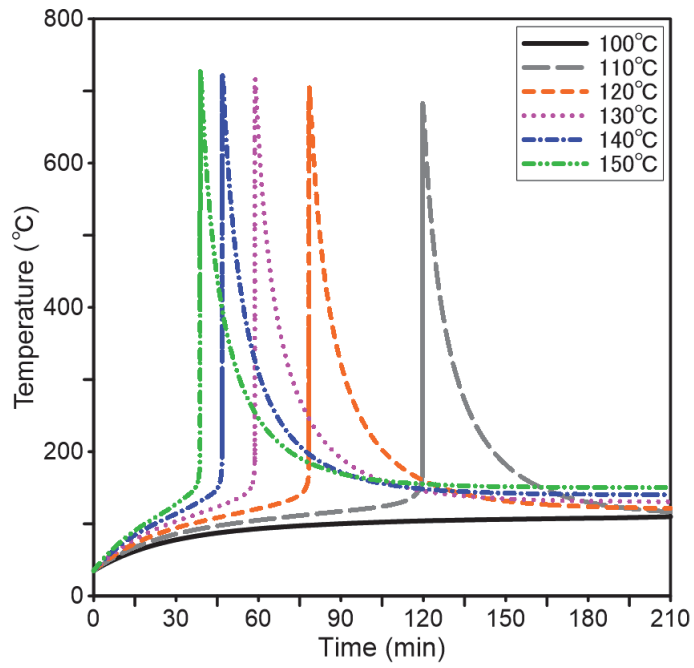


(c) Heat generation rate

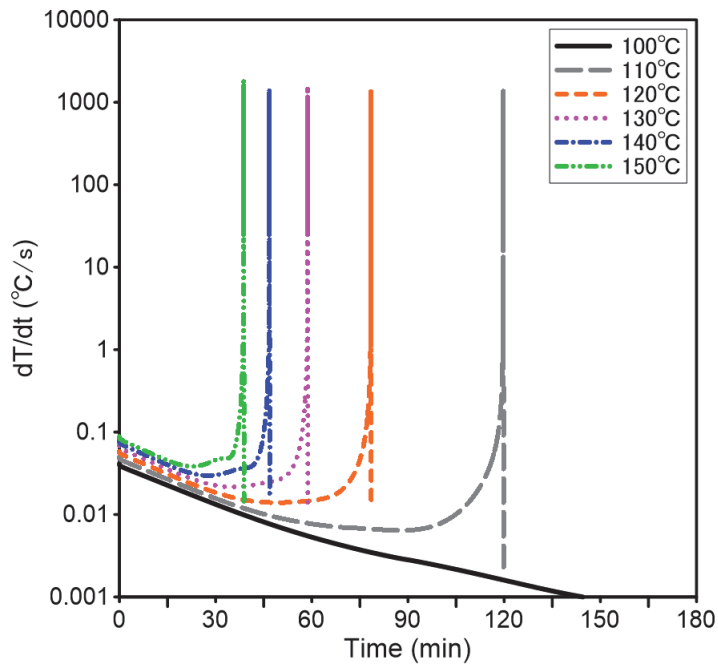


(d) Heat generation rate by parts at 130°C

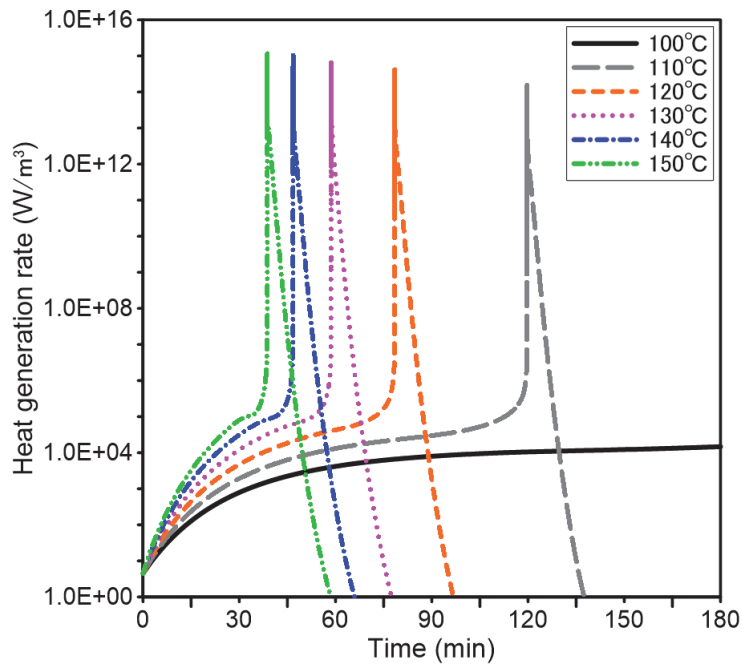
Fig. 17. 46800-NCM523 battery



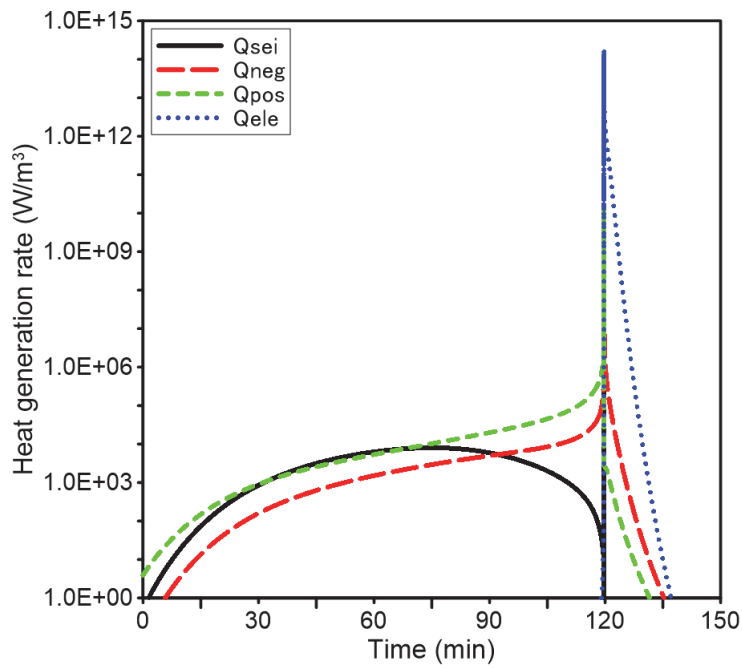
(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time



(c) Heat generation rate



(d) Heat generation rate by parts at 110°C

Fig. 18. 46800-NCM622 battery

앞서 설명한 리튬이온 배터리 양극활물질 종류 및 크기에 따른 배터리 열폭주에 대한 내용을 Table 5에 정리하였다.

Table 5. comparison on first thermal runaway by simulation cases.

Battery type		Ambient temperature(°C)	TR time (min)	Maximum temperature(°C)	Maximum heat generation rate
21700	LFP	210	19	336	5.661×10^6 W/m ³
	NCM111	180	48	603	5.519×10^{13} W/m ³
	NCM523	130	178	530	3.305×10^{11} W/m ³
	NCM622	110	127	594	6.049×10^{12} W/m ³
46800	LFP	190	48	327	3.055×10^6 W/m ³
	NCM111	170	74	670	5.981×10^{13} W/m ³
	NCM523	130	133	657	6.022×10^{13} W/m ³
	NCM622	110	120	683	1.936×10^{14} W/m ³

4.3 열폭주 지연시간을 고려한 배터리의 안전성 비교

리튬이온 배터리에서 열폭주가 발생한다는 것은 화재로 이어질 수 있으므로 열폭주에 일어났을 때 대피할 수 있는 시간이 필요하다. 화재발생 시 대피와 화재진압을 위한 골든타임으로 약 5분을 권고하고 있으며,⁽²¹⁾ 이에 따라 안전을 위한 열폭주 지연시간을 약 5분으로 설정하였다. 배터리가 고온에 노출될 때 SEI층은 약 70°C에서 발열반응이 시작되기 때문에 가장 먼저 반응하게 된다. 따라서 배터리 내부 온도가 SEI층의 분해 시작 온도인 70°C를 시점으로 하여 그 시점부터 5분경과 시 열폭주가 발생하게 되는 주변온도 조건을 계산 후 Table 6에 정리하였다. 표의 결과로부터 알 수 있듯이 21700-NCM622 배터리가 가장 낮은 250°C 조건에서 열폭주가 발생하였으며 최대온도가 739°C로 나타났음을 Fig. 19에 명시하였다.

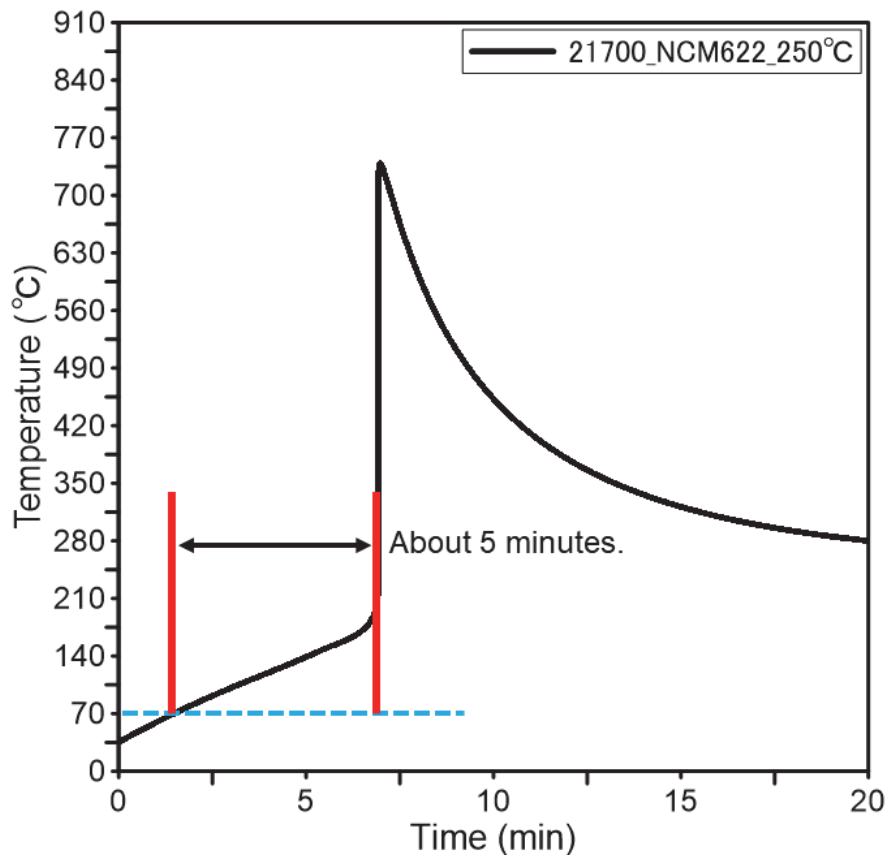


Fig. 19. Thermal runaway of 21700-NCM622 at 250°C

Table 6. comparison on thermal runaway according at TRtime on 5 minute

Battery type		Ambient temperature(°C)	Maximum temperature of TR(°C)
21700	LFP	290	412
	NCM111	300	737
	NCM523	280	729
	NCM622	250	738
46800	LFP	370	453
	NCM111	380	765
	NCM523	350	754
	NCM622	320	770

Table 6에서 나타낸 것처럼 70°C에서 열폭주까지 걸리는 시간을 약 5분 정도로 고정하고 크기별 LFP, NCM111, NCM523, NCM622 배터리를 비교하였을 때 LFP배터리를 제외한 NCM 계열의 배터리를 비교하면 니켈의 함량이 낮을수록 높은 온도에서 열폭주가 일어나므로 상대적으로 안전하다는 것을 알 수 있다. 이때 46800-NCM111 배터리가 가장 높은 주변온도에서 열폭주가 일어나게 되므로 가장 안전한 것으로 보이나 최대온도 46800-LFP 배터리가 더 낮은 것을 볼 수 있으며 따라서 46800-LFP 배터리와 46800-NCM622 배터리는 어느쪽이 더 안전한지 비교하기에 어려움이 따른다. 또, 배터리의 크기가 21700와 46800인 경우에는 평균적으로 약 75°C 낮은 온도에서 열폭주가 발생하는 21700 배터리가 안전

성이 떨어진다는 것을 알 수 있다.

4.4 주변온도 250℃ 조건일 때의 열폭주 비교

앞서 설정한 열폭주 지연시간 5분을 기준으로 열폭주가 발생하게 되는 가장 낮은 주변온도 250℃ 조건에서 각각 크기와 양극활물질이 다른 배터리에 대해서 열폭주 도달시간과 최대온도를 비교한 데이터를 Table 7에 정리하였다. LFP와 NCM111의 열폭주 도달시간이 거의 비슷하게 나타나 NCM111 배터리도 LFP 배터리와 비슷한 수준의 열적 안전성이 있다고 해석될 수 있으나 최대온도를 비교해 보면 평균적으로 약 320℃의 온도차이가 나고 있으며 이는 Table 6에서 나타나 있는 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

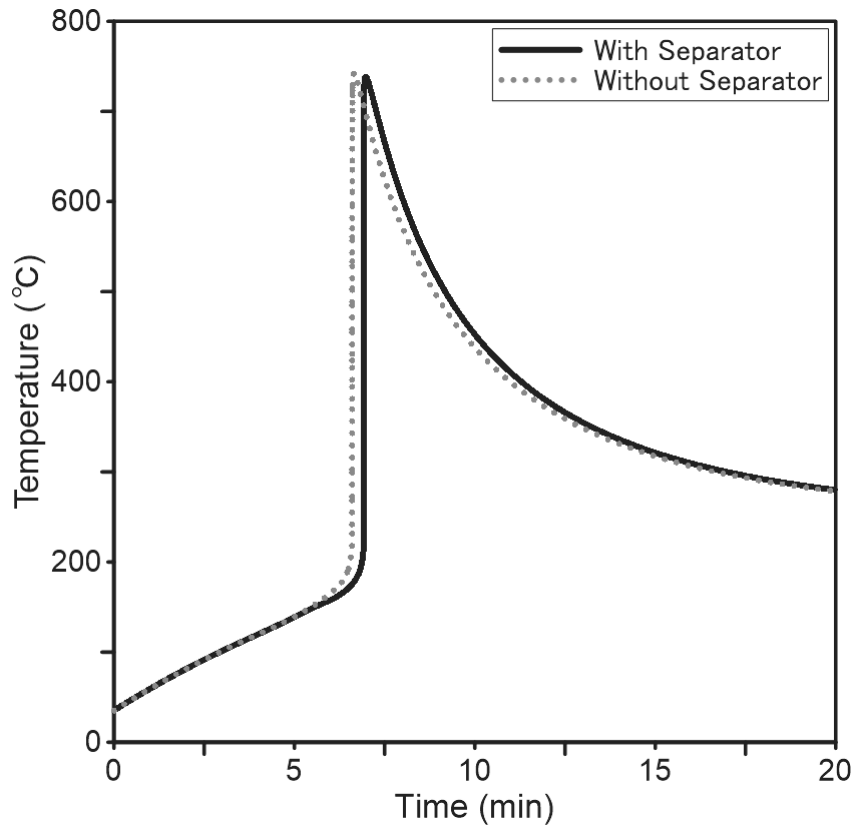
또한 LFP배터리를 제외한 NCM 계열의 배터리를 비교하여 보면 니켈의 함유량이 적을수록 열폭주 발생 시간이 늦춰지고 있으며 배터리 크기에 대해서 비교해보면 배터리의 크기가 큰 경우가 열폭주 발생시간이 느리다는 것을 볼 수 있다. NCM 계열 배터리의 크기에 따른 열폭주 시 최대온도를 비교하였을 때 21700-NCM111과 46800-NCM111은 28℃, 21700-NCM523과 46800-NCM523은 25℃, 21700-NCM622과 46800-NCM622은 32℃로 평균 약 28℃ 정도 차이가 나며 이는 크기가 커진 만큼 내부 구성물질의 양이 늘어났기 때문인 것으로 사료된다.

Table 7. Comparison on thermal runaway according at 250℃

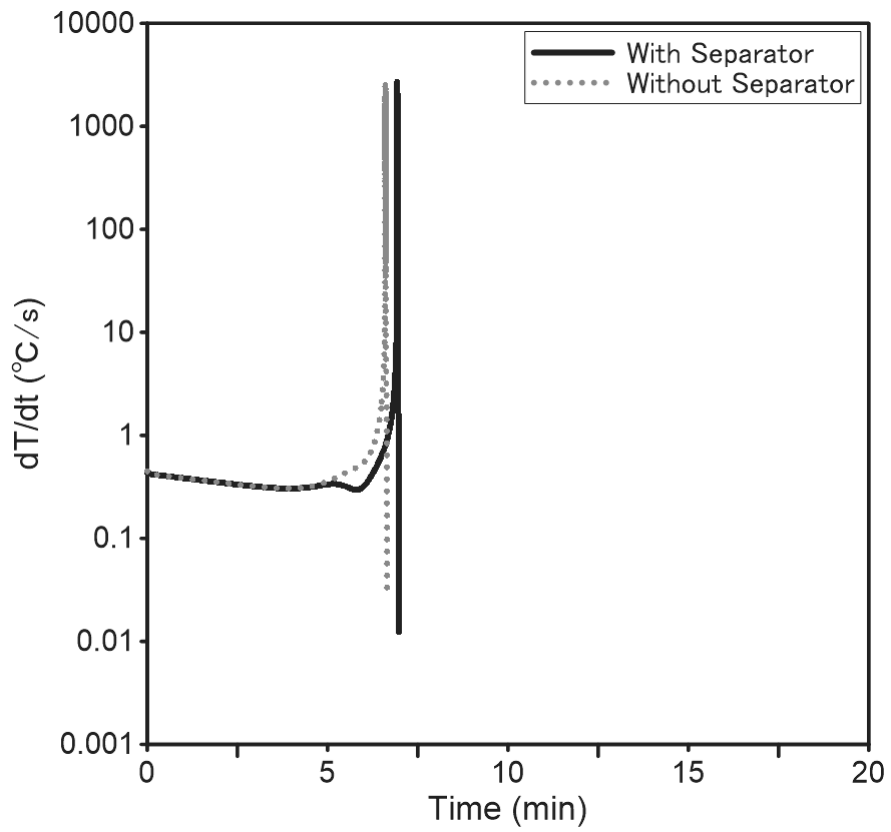
Battery type		Thermal runaway time (min)	Maximum temperature of TR(℃)
21700	LFP	09:34	389
	NCM111	09:38	723
	NCM523	07:59	722
	NCM622	06:41	738
46800	LFP	17:38	408
	NCM111	17:47	749
	NCM523	14:43	746
	NCM622	12:07	762

4.5 배터리 해석 시 분리막의 영향

주변온도 250°C 조건에서 21700-NCM622 배터리에 대하여 분리막의 해석 유무에 따른 영향을 Fig. 20에 나타내었다. Fig. 20(a)에 나타나 있듯이 최초 열폭주 도달시간은 분리막을 고려하였을 때 약 6분 40초, 고려하지 않았을 때 6분 20초, 최대온도는 약 738°C와 742°C로 나타났다. 분리막을 고려하였을 때 열폭주 도달시간은 약 5% 늘어났으며, 최대온도는 0.5% 하강하였다. 따라서 배터리 열폭주 시 분리막은 열폭주 도달시간에만 약간의 영향을 미쳤을 뿐 최대온도에 대한 영향은 미미한 수준이라는 것을 알 수 있었다.



(a) Cell inner temperature



(b) Thermal runaway time

Fig. 20. Effect of the battery separator

V. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 배터리 중 LFP 배터리와 NCM111, NCM523, NCM622 배터리에 대해서 주변 온도와 셀 크기에 따른 열폭주 현상을 알아보고자 2차원 모델을 이용하여 수치해석적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) NCM 계열의 배터리 중 니켈의 비율이 높을수록 보다 낮은 주변온도 조건에서 최초 열폭주가 발생하였으며 이 때 열폭주에 도달하는 시간이 길어지는 것을 알 수 있었다. 또한 열폭주에 도달하는 시간이 길어질수록 최대온도와 최대 발열량은 낮아지는 경향을 볼 수 있었다. 이는 니켈 비율이 높은 NCM 계열의 배터리가 양극활물질의 반응성이 높기 때문에 낮은 온도에서도 열폭주로 진행되는 것으로 확인할 수 있었다. 하지만 주변온도 조건이 낮다는 점은 내부에서 발생한 열이 외부로 방출되었기 때문에 열폭주에 도달하는 시간이 길어지는 원인으로도 작용하는 것으로 사료된다. NCM 계열의 배터리에서 니켈의 비율이 높아질수록 이러한 경향이 두드러질 것으로 예측된다.

(2) NCM 계열의 배터리는 열폭주 시 발생하는 열량의 대부분이 전해질의 반응열이 차지하고 있는 것에 반하여 LFP 배터리는 음극과 양극의 반응열이 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 이는 전해질 반응열의 값이 내부온도에 지배적인 함수로 계산되기 때문으로 LFP 배터리에서는 양극과 음극의 반응열이 크지 않음으로 인해 온도의 상승이 작아 전해질의 반응열이 낮게 나타나는 것으로 보인다. 따라서 LFP 배터리가 NCM 계열의 배터리에 비해 좀 더 안전할 것으로 사료된다.

(3) 배터리 크기에 따른 최초 열폭주 비교 시 LFP 배터리와 NCM111 배터리는 크기가 증가함에 따라 최초 열폭주 시 주변온도 조건은 평균적으로 약 15°C 만

크 낮아졌지만 열폭주 도달시간은 평균적으로 약 27.5분 길어졌다는 것을 볼 수 있다. 이는 배터리 내부 구성물질의 양이 증가하면서 보다 낮은 온도에서도 긴 시간동안 고온에서 노출되면 열폭주가 일어날 수 있다는 것을 확인하였다. 하지만 NCM523 배터리와 NCM622 배터리는 크기가 증가했음에도 최초 열폭주 주변 온도 조건은 동일하고 열폭주 도달시간도 짧아졌다는 것이 관찰되었다. 이 때 크기가 작은 배터리의 SEI층 분해가 빠르게 발생하며 온도가 증가하지만 충분한 온도 상승으로 이어지지 못하여 다른 물질들이 서서히 반응하는 반면 크기가 큰 배터리의 경우 SEI층의 분해 속도는 느리지만 후에 양이 많기 때문에 온도 상승이 충분히 이루어져 다른 물질들이 반응이 빠르게 나타나 열폭주에 도달하는 시간이 빨라진 것으로 사료된다. 따라서 니켈의 비율이 높은 NCM523 배터리와 NCM622 배터리의 크기 증가는 안정성이 더 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

(4) 배터리 열폭주 지연시간 5분을 기준으로 하여 실험을 수행하였을 때 NCM 계열의 배터리에서 니켈의 비율이 높고, 크기가 작을수록 낮은 주변온도 조건에서 열폭주가 발생하고 최대온도가 높아지게 된다. LFP 배터리와 NCM111 배터리의 경우 NCM111 배터리가 약 10℃ 만큼 높은 온도에서 열폭주가 발생하게 되어 안전하다고 볼 수 있지만 LFP 배터리가 최대온도는 낮게 나타나므로 어느 쪽이 더 안전한지 판단하기에는 어려움이 있다. 하지만 다량의 셀로 구성되는 배터리팩에서는 최대온도가 높은 것이 열폭주에 의한 화재 발생 시 확산속도에 악영향을 미칠 것으로 예상된다.

(5) 250℃의 동일한 주변온도 조건에서 NCM111, LFP, NCM523, NCM622 배터리 순서로 열폭주 도달시간이 짧아지게 되어 안전성이 떨어진다고 할 수 있다. 또 LFP 배터리가 NCM111 배터리보다 평균적으로 약 6.5초 빠르게 나타났기 때문에 안전성이 떨어지는 것으로 볼 수 있으나 최대온도는 평균적으로 약 337.5℃ 만큼 낮게 나타나고 있다. 앞에 언급한 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있기 때문에 어느쪽이 더 안전한지 판단하기에는 어려움이 있다. 크기가 21700에서 46800으로 증가함에 따라 열폭주 도달시간은 늘어나게 되어 안전성은 증가하는

것으로 보인다. 이는 비교적 높은 250℃ 주변온도 조건에서는 내부 반응열 보다 외부의 의한 열이 열폭주에 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 보이며 이는 양극 활물질의 반응성 및 크기의 감소가 안전성에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

(6) 분리막은 고체에서 액체로 상태가 변화함에 따라 잠열효과로 인한 흡열반응이 일어나는 것을 알 수 있었으나 분리막의 유무는 열폭주 해석 시 큰 영향을 받지 않는다는 것을 확인했다. 이는 고용량의 리튬이온 배터리는 양극 및 음극 전해액과 같은 다른 구성물질에 비하여 차지하는 비중이 작기 때문인 것으로 사료된다.

실제 배터리팩 사용 시에는 어떠한 원인으로 배터리 주변의 온도가 상승하여 배터리 단일 셀의 열폭주로 인하여 화재로 이어지게 될 것이다. 이 때 주변온도 조건이 가장 낮고 짧은 시간에 열폭주가 발생하는 46800-NCM622 배터리가 안전성이 가장 떨어지고 이와 반대로 21700-LFP 배터리는 가장 안전할 것으로 보인다. 하지만 열폭주가 발생하여 화재로 이어지게 된다고 하면 이 때의 주변온도 조건은 처음 열폭주가 발생한 배터리 셀의 온도가 되며 이 때 실험을 수행한 어떠한 배터리의 경우에도 모두 250℃ 이상의 온도로 상승하므로 21700-NCM622 배터리가 가장 안전하지 않을 것이며 이와 반대로 46800-LFP 배터리가 가장 안전할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 단일 배터리 셀로 시뮬레이션을 진행하였으나 실제로는 단일 배터리 셀보다 모듈 혹은 팩으로 구성하여 사용하는 경우가 많을 것이다. 따라서 향후에는 단일 배터리 셀 뿐만 아니라 실제 사용 환경에 좀 더 근접한 배터리 모듈 및 팩 단위의 연구를 진행해 보고자 한다.

참 고 문 헌

1. 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. *AIP Advances*, Vol. 8,
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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 LiNixCoyMnzO2 large format lithium ion battery. *Appl. Energy*, Vol. 154, pp. 74 - 91.

7. Hatchard, T. D., MacNeil, D. D., Stevens, D. A., Christensen, L., and Dahn, J. R., 2000, Importance of Heat Transfer by Radiation in Li-Ion Batteries during Thermal Abuse, *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol. 3, pp. 305-308.
8. 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.
9. 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 (NixCoyMnz) O2 battery with different nickel contents at cell and module level, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 393, pp. 122-361.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Park, M. W., Jang, W. B., Hong, S. H. and Choi, D. M., 2020, Characteristics of Thermal Runaway Generation of Pouch-type Lithium-ion Batteries by Overcharging, *Korean Institute of Fire Science*

and Engineering, Vol. 34, No. 6, pp. 8-13.

14. Chenxi, Z., Huigen, Y. and Hong, L., 2021, Enabling the thermal stability of solid electrolyte interphase in Li-ion battery, *InfoMat*, Vol. 3, pp. 648-661
15. Xu, X. M., Li, R. Z., Zhao, L., Hu, D. H. and Wang, J., 2018, Probing the thermal runaway triggering process within a lithium-ion battery cell with local heating, *AIP Advances*, Vol. 8, 105323
16. 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_xCo_yMn_zO₂ large format lithium ion battery, *Appl. Energy*, Vol. 154, pp. 74-91.
17. 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.
18. 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.
19. 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
20. 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.

21. 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.

22. CALCE and the University of Maryland. 2017. "CALCE battery research group - introduction".
<https://web.calce.umd.edu/batteries/overview.html>.

23. AZO Materials, "How Thin Film Batteries Work". 2018.
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15815>.

24. Martin, W. and Ralph, J. B., 2004, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, Chemica Reviews, Vol. 104, pp. 4245~4269.

감사의 글

적지 않은 나이에 어렵게 입학하여 아무것도 몰랐던 저를 지도하며 물심양면 도와주신 김남진 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 늦은 저녁에도 흔쾌히 시간 내서 함께 얘기하고 고민해주신 것 잊지 않겠습니다.

학교에서 밤늦게까지 도시락을 먹으면서 도와주신 일은 지금 생각해도 너무나 죄송하고 감사하게 생각하고 있습니다.

대학원 생활에 있어 항상 옆에서 든든하게 조언과 격려를 해주신 강명보 선배님, 힘들 때마다 저녁 늦게까지 함께 자기 일처럼 걱정해주셔서 감사했습니다. 또, 옆에서 함께 고민해준 김민균 후배와 고민혁 후배에게도 감사의 말을 전합니다. 그리고 먼 곳에서도 항상 걱정해주시고 도와주시던 고요한 박사님, 전화로나 마 전해주셨던 그 말은 잊지 못할 것 같습니다. 다시 한번 감사합니다.

석사학위 논문 심사를 맡아주신 현명택 교수님, 박윤철 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

이 모든 결과의 시작을 만들어 주신 이봉길 교수님께 너무나 감사합니다. 교육이라는 것에 대해 아무것도 몰랐던 저를 이끌어주시고 항상 어려울 때마다 고민을 들어주셔서 감사합니다. 방향이 정해지지 못했던 저의 인생이 이렇게 달라지게 된 것은 교수님 덕택입니다. 이 은혜는 잊지 않고 계속 갚아가도록 하겠습니다.

함께 어려운 시간을 보낸 만큼 특히나 저를 많이 챙겨주셨던 홍상범 교수님께도 감사의 말과 “교수님, 이제야 끝냈습니다.” 라는 말씀도 함께 전합니다. 또 제가 어려울 때나 힘들 때 언제나 버팀목이 되어주시는 홍성찬 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 또 선배로서 많은 조언해주신 문종철 교수님께도 감사하다는 말 전합니다.

마지막으로, 항상 먼저 생각해야 했지만 이런저런 핑계로 늘 뒷전으로 밀려났던 우리 가족, 아버지와 동생에게도 이 짧은 글로나마 미안하고 감사하고 사랑한다는 말 전하고 싶습니다.

더 많은 분들께 감사하다는 말씀드려야 하지만 그러지 못한 점은 죄송하게 생각합니다. 제 주변의 모든 분들이 다 행복하고 좋은 일만 있기를 바랍니다. 저 또한 앞으로는 받는 것보다 주는 것이 많을 수 있도록 열심히 나아가겠습니다.