[Research Paper]

ESS 리튬배터리의 과충전 및 외부수열에 따른 화재위험성에 관한 실험적 연구

김시국[†] · 최수길^{*} · 진세영^{*} · 방석성^{**}

호서대학교 소방방재학과 교수, ^{*}호서대학교 소방방재학과 대학원생, ^{**}천안동남소방서 소방장

An Experimental Study on Fire Risks Due to Overcharge and External Heat of ESS Lithium Battery

Si-Kuk Kim[†] · Su-Gil Choi^{*} · Se-Young Jin^{*} · Suck-Sung Bang^{**}

Professor, Dept. of Fire and Disaster Protection Engineering, Hoseo Univ.,

^{*}Graduate Student, Dept. of Fire and Disaster Protection Engineering, Hoseo Univ.,

^{**}Fire Lieutenant, Cheonan Dongnam Fire Station

(Received May 29, 2019; Revised June 19, 2019; Accepted June 19, 2019)

요 약

본 논문은 ESS 리튬배터리의 과충전 및 외부수열에 따른 화재위험성에 관한 실험적 연구이다. 과충전 실험결과 벤트 발생 후 가연성 가스 및 연기가 서서히 증가되다 착화가 발생했고, 충전된 에너지가 한순간에 급격히 방출되면서 화염분출 및 불티를 동반한 폭발적인 연소형태가 나타났다. 반면, 외부수열 실험결과 벤트 발생 후 엄청난 양의 가연성 가스 및 연기가 다량 배출되다 착화되어, 방출된 에너지로 인해 충전된 에너지양 자체가 급격히 감소되어 화염발생 후 과충전과 비교했을 때 소극적인 연소형태가 나타났다. 소손특성 분석결과 육안 및 X-ray 검사를 통해 과충전과 외부수열(외부화염)의 차이점을 찾을 수 있었다. 즉, 과충전의 경우 내부 극판이 완전히 파괴되어 부서지고, 극판에서 천공이 관찰되었으나, 외부수열의 경우 내부 전극판의 소손정도가 심하지 않고 형태를 유지하고 있었다.

ABSTRACT

The present article relates to an experimental study on fire risks due to overcharge and external heat of ESS lithium battery. According to the experimental results of overcharge, ignition occurred as combustible gas and smoke was slowly increased after occurrence of venting, and an explosive combustion form accompanied by flame eruption and sparks was displayed as charged energy is rapidly discharged in an instant. On the other hand, according to the experimental results of external heat, as a tremendous amount of combustible gas and smoke was ignited following being discharged after occurrence of vent, the charged energy itself was rapidly reduced due to the discharged energy so that a passive combustion form was observed when compared with overcharge after occurrence of flames. According the analysis results of fire damage characteristics, differences between external heat (External flame) could be found through visual and X-ray inspections. Namely, while inside electrode plate was completely destroyed and perforation of the electrode plate was observed in the case of overcharge, fire damage of the electrode plate was not severe maintaining the form in the case of external heat.

Keywords : ESS lithium battery, Fire risks, Overcharge, External heat, Fire damage characteristics

1. 서 론

화석연료의 고갈 및 온실가스 배출량 증가 등으로 인해 정부에서는 「신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진 법(약칭: 신재생에너지법)」을 2017년 9월 22일부터 시행함

으로써 태양광 발전 등 신재생에너지 발전에 대한 투자를 확대하고 있다. 신재생에너지 발전은 다른 발전에 비해 에너지원이 고갈될 가능성이 적고, 환경 친화적인 에너지로 온실가스의 배출을 크게 줄일 수 있기 때문에 전국적으로 신재생에너지 발전설비가 급속히 증가하고 있는 추세이다.

[†] Corresponding Author, E-Mail: kimsikuk@hoseo.edu. TEL: +82-41-540-5736, FAX: +82-41-540-5738

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

Figure 1. ESS fire case.

이러한 신재생에너지는 생성된 에너지를 저장할 수 있는 시스템이 필요하며, 이를 Energy storage system (ESS)이라 한다. ESS는 생산된 에너지를 저장했다가 전력이 필요할 때 공급하여 전력 사용 효율을 향상시키는 시스템으로 신재생 에너지 발전설비와 더불어 그 수요가 급격히 증가되고 있는 추세이다⁽¹⁾. ESS는 에너지모니터링시스템(Energy monitoring system, EMS), 전력관리시스템(Power management system, PMS), 전력조절시스템(Power conditioning system, PCS), 배터리관리시스템(Battery management system, BMS), 배터리로 구성되며, 주파수조정, 신재생에너지연계, 수요반응, 비상발전 등에 활용함으로써 전력피크의 억제, 전력품질향상 및 전력수급 위기에 대응하는 용도로 사용되고 있다^(2,3). ESS는 한정된 공간에 많은 에너지를 저장해야 하는 특성으로 인해 필연적으로 많은 양의 배터리들이 밀집되어 배치되는데, 이러한 특성으로 인해 ESS 화재가 발생할 경우 배터리의 연쇄 폭발로 큰 피해가 나타나고 있다. 소방청 국가화재정보센터⁽⁴⁾의 화재통계를 분석해보면 최근 1년 6개월(2017년 8월~2019년 1월)간 총 21건(태양광발전소 12건, 풍력발전소 3건, 피크저감 4건, 주파수조정 2건)의 ESS 화재가 발생했고, 화재 시 열량이 높아 2~6시간까지 연소하면서 재산피해액 총 296억, 부상 1명이 발생함으로써 ESS 배터리의 화재위험성이 부각되고 있는 실정이다. ESS 화재를 방지하기 위해서는 정확한 화재원인규명을 통해 화재예방대책이 마련되어야 하지만, 총 21건의 화재 중 원인규명율은 23.8%(기타 3건, 전기적 1건, 기계적 1건)에 불과하며, 76.2%(원인미상 9건, 조사 중 7건)는 현재 원인규명이 되지 않은 상태이다. 이에 따라 ESS에 일반적으로 사용되는 ESS용 리튬배터리의 화재위험성에 대한 실험적인 검증을 통해 위험성을 확인하고, 대책 마련이 필요하지만, 현재까지 ESS용 리튬배터리에 대한 연구는 미비하다. 즉, Park 등⁽³⁾, Shin 등⁽⁵⁾, Kim과 Kim⁽⁶⁾ 등이 ESS에 대한 연구를 진행하였지만, 대부분 사례연구로 ESS용 리튬배터리의 실제 위험성 측정 부분은 배제된 상태이다.

따라서 본 논문에서는 현재 ESS 저장장치로 사용되는 리튬배터리를 대상으로 과충전실험 및 외부수열실험을 진행하여 화재위험성을 확인하였고, 리튬배터리 분리막의 녹는점을 분석하기 위해 Differential scanning calorimeter (DSC)와 화재감식을 위한 착안점을 도출하기 위해 3D 비파괴검사장비(X-ray)를 이용하였다. 추가적으로 ESS 리튬배터리

의 과충전에 의한 열폭주 현상을 방지하기 위한 대책을 제안하기 위해 보호회로를 구성하여 실험을 진행하였다.

2. ESS 리튬배터리 화재사례

Figure 1은 2018년 11월 12일 16시 30분경 충남 천안시에 위치한 태양광 발전소에서 발생한 ESS 화재사례로써 산중턱 울타리 안쪽에 위치한 ESS 보관용 컨테이너(ESS실)에서 연기와 불꽃을 산불감시요원이 목격하여 신고한 화재이다. ESS 시공업체 직원에 의하면 배터리 EMS all data 상 8번 랙(Rack)에 과충전 전력제한 고장(Over charge power limit fault) 신호가 발생하여 PCS 차단기 off 명령이 동작된 점으로 보아 과충전에 의한 화재 개연성이 있었으나, ESS실이 전소되고 내부 리튬배터리 및 설비가 심하게 소훼되어 정확한 화재원인을 규명하지 못하였다. 본 화재의 연소확대 사유를 살펴보면 한정된 공간에 에너지 밀도가 높은 리튬배터리가 모듈(Module) 단위가 아닌 랙(Rack) 단위로 밀집되게 배치되어 연소확대가 빠르게 전개되었고, 소화수가 랙을 통과 하더라도 모듈 내부의 리튬배터리까지 침투가 어려워 일반 컨테이너 화재보다 완진 시간이 상당히 길게 소요되면서, 결국 ESS실이 전소되었다. ESS실 전소로 인해 고가의 리튬배터리들이 모두 소실되어 재산피해가 억단위로 발생하였고, 유관기관 합동감식을 진행하였으나, ESS 리튬배터리의 화재감식 연구기법 자료부족, 육안감식 한계, 모듈단위가 아닌 랙 단위 데이터 취득으로 인한 정보 한계, ESS실 내부 CCTV 미설치, ESS실 연소취약성 등으로 과충전에 의한 화재 개연성은 배제할 수 없었지만, 화재원인에 대한 명확한 규명은 이루어지지 못했다.

3. 실험

일반적으로 리튬배터리의 화재원인은 과충전, 내부단락 및 외부단락 그리고 외부수열에 의한 열 충격 등에 의해 발생한다. 보호회로가 정상작동 할 경우 과충전 및 외부단락에 대한 보호가 가능하여 화재를 방지할 수 있지만, 내부단락 및 외부수열에 의한 열 충격은 보호회로와 상관없이 화재로 이어질 수 있다⁽⁶⁾. 이에 본 연구에서도 기 진행된 휴대폰 배터리의 폭발 및 화재 위험성 연구⁽⁷⁾ 논문을 참고

Table 1. ESS Battery Specifications

Item	Feature	
Rated Voltage	3.7 V	P = 233 Wh
Rated Capacity	63 Ah	
Standard Charge Current	18.9 A (3.15 A Cut Off)	
Charging End Voltage	4.2 V	
Standard Discharge Current	18.9 A	
Discharge End Voltage	3.0 V	
Size	306 × 100 × 16 mm

(a) ESS lithium battery

(b) Aluminum case

Figure 2. Photograph of ESS battery.

하여, 상기 모든 조건에 대해 실험을 진행하려고 했으나, 기존 휴대폰 배터리와는 위험성 자체가 비교되지 않으며, 내부단락 및 외부단락의 경우 실험의 위험성이 매우 높고 재현이 어렵기 때문에, 현재 ESS 리튬배터리의 화재원인으로 주목받고 있는 전기적요인인 과충전과 외부수열에 의한 열 충격에 대해서만 실험을 진행하였다. 또한, 실험은 위험성을 고려하여 야외에서 진행하였고, 2월 중순부터 3월 중순까지 약 2개월간 실험을 진행하여, 각 실험 별 5회 진행 후 위험성이 가장 높은 데이터를 중심으로 분석을 실시하였다.

3.1 실험시료

본 연구에 사용된 실험시료는 국내 ESS에 대표적으로 사용되는 O사의 리튬이온배터리(이하 리튬배터리)로 실제 ESS 리튬배터리 화재가 발생된 충남 천안시 태양광 발전소에서 사용된 동일한 리튬배터리이다. Table 1 및 Figure 2는 실험시료인 ESS 리튬배터리의 사양 및 사진을 나타낸 것으로 정격전압 3.7 V, 정격용량 63 Ah (233 Wh), 기본충전전류 18.9 A, 충전종지전압 4.2 V (SOC 100%)의 특징을 가지고 있다. 추가적으로 리튬배터리의 방열 및 모듈 고정을 위한 알루미늄 케이스를 별도로 가지고 있지만, 리튬배터리 자체적인 보호회로는 전무한 상태이다. 또한, O사의 ESS 리튬배터리는 파우치 형태로 외부가 알루미늄 필름으로 마감되어 있으며, 내부는 기존 스마트폰에 사용되는 리튬배터리와 유사하게 전극판과 분리막 그리고 전해질로 구성된 일체형 구조의 배터리이다. 일반적으로 스마트폰에 사용되는 리튬배터리의 정격용량이 약 3 Ah 정도일 때, ESS 리튬배터리 1개의 용량이 21배(63 Ah) 정도 높으며, 그만큼 화재위험성이 커진다는 것을 의미한다. 본 실험에

서도 실험의 안전성을 확보하기 위해 야외에서 실험을 진행하되 노출된 실험을 배제하고 강판(내부 단열재 마감)으로 기 제작된 ISO 9705 (Room corner test) 2/5 축소모형 (0.98 × 1.46 × 0.98 m) 챔버(이하 실험챔버)를 이용하여 진행하였다. 또한, ESS의 일반적인 구성은 리튬배터리 수십 개를 모아 하나의 모듈(Module) 단위로 만들고, 이 모듈을 쌓은 랙(Rack) 단위로 구성되지만, 모듈 및 랙 단위의 화재 실험은 매우 위험하기 때문에 최소 단위인 리튬배터리만을 대상으로 실험을 진행하였다. 이는 실제 ESS 화재 시 최초 발화가 최소 단위인 리튬배터리로부터 시작되어 모듈에서 랙 단위로 화재가 확산되고 있기 때문에 단일 리튬배터리만을 대상으로 실험을 실시하였다. 실험 전 모든 실험시료들은 위험성이 가장 높은 상태에서 측정하기 위하여 4.2 V (SOC 100%)로 완충전하여 실험에 사용하였다.

3.2 과충전 실험

기존 언론보도자료 및 화재사례 분석결과 ESS 리튬배터리의 화재원인을 대부분 과충전으로 추론하고 있으며, 과충전 등 이상전압 발생 시 ESS 리튬배터리의 보호기능을 담당하는 BMS 등이 제 기능을 하지 못해 발생하고 있는 것으로 추정하고 있다. 또한, 기존의 모듈단위로 부착되어 과전류 및 과전압을 제한하는 BMS의 경우 안전인증 항목이 존재하지 않았고^(8,9), 최근 들어 ESS 리튬배터리 화재가 급증하면서 관련 규정들이 제정되고 있다. 이에 본 실험에서도 ESS 리튬배터리의 모듈단위 보호회로인 BMS가 설계 오류 및 물리적충격 등에 의해 고장 난 이상상태를 가정하여 실험을 진행하였다.

Figure 3은 과충전 실험의 사진을 나타낸 것이다. 리튬배

(a) Equipment installation

(b) Fix lithium battery

(c) Oscilloscope & DC power supply

Figure 3. Photograph of overcharge experiment.

(a) Film heater & lithium battery

(b) Fix lithium battery

(c) Slidacs

Figure 4. Photograph of external heat experiment.

터리는 실제 천안 태양광 발전소 화재상황과 동일하게 알루미늄케이스를 결합하여 사용하였고, 화재 시 열폭주에 의한 화염의 급격한 분출을 방지하기 위해 실험챔버 내에 바이스로 하단부를 단단히 고정시켜 사고를 미연에 방지하였다. 열전대는 리튬배터리 앞면(T1) 및 뒷면(T2), 알루미늄케이스 앞면(T3) 및 뒷면(T4) 중앙표면에 각각 1개씩 총 4개소에 설치하였고, 데이터수집장치(SmartDAC + GP20, Yokogawa Co., Japan)를 이용하여 열적특성을 관찰하였다. 직류전원공급장치(DSP-020-150HD, IDRC Co., Taiwan)를 이용하여 8 V의 과전압을 인가하였는데, 이는 완충전된 리튬배터리와 동일한 4.2 V 전압을 인가할 경우 전위차가 없기 때문에 더 이상 충전이 되지 않기 때문이다. 또한, 충전되는 전압과 더불어 충전전류가 높아야 과충전에 의한 위험성을 확인할 수 있기 때문에 실험시간 및 안전성 등을 고려하여 기존 리튬배터리의 완충전 전압보다 약 2배 높은 8 V로 과충전 시켰으며, 이때 인가된 전류는 약 110 A이다. 과충전 인가 시간은 리튬배터리의 스웰링(Swelling) 현상 후 벤트(Vent)가 열려 가연성 증기(전해액)가 방출되면 전원을 차단시켰고, 전류프로브(CP150, Lecroy Co., USA)와 오실로스코프(Wavesurfer 64Xs-A, Lecroy Co., USA)를 이용하여 과충전에 따른 과형변화를 측정하였다. 추가적으로 열화상카메라(Testo 890, Testo Co., Germany)와 캠코더를 이용하여 과충전에 따른 열적특성 및 위험성을 관찰하였다.

3.3 외부수열 실험

본 실험은 전기적 원인이 아닌 외부수열에 의한 ESS 리튬배터리의 화재위험성을 확인하기 위해 진행하였다. 즉, 밀폐된 ESS실 내부에서 다른 요인에 의해 1차적으로 화재가 발생한 후 2차적으로 화염 또는 고온의 복사열에 노출

되어 리튬배터리 화재가 일어나는 상황을 가정하였다. 또한, ESS 리튬배터리의 화재감식기법에서도 현재 전기적인 과충전과 외부수열에 의한 명확한 감식기법이 제시되지 않았기 때문에 본 실험을 통해 차이점을 확인하고자 하였다.

Figure 4는 외부수열 실험의 사진을 나타낸 것이다. 외부수열의 열원은 UL 9450A⁽¹⁰⁾ 규정을 참고하여 Flexible film heater (이하 필름히터)를 이용하였다. 필름히터의 규격은 리튬배터리 크기와 동일하게 하여 한쪽 표면 전체에 수열을 인가하려 하였으나, 제작여건이 불가능하여 본 실험당시 구매 가능한 필름히터(170 × 60 mm, AC용)로 진행하였다. 필름히터를 리튬배터리 앞면 정중앙에 부착하고, 과충전 실험과 동일하게 알루미늄케이스로 결합 후 바이스로 고정하였다. 열전대는 리튬배터리와 필름히터 표면사이(T1)와 리튬배터리 뒷면(T2) 중앙표면, 알루미늄케이스 앞면(T3) 및 뒷면(T4) 중앙표면에 각각 1개씩 총 4개소에 설치하여 열적특성을 관찰하였다. 필름히터의 인가전압은 실험 시 주변 온도로 인한 열손실 및 실험의 재현성 등을 고려하여 슬라이다스를 이용하여 AC 300 V로 고정하였고, 인가 시간은 과충전과 동일하게 스웰링 후 벤트가 열려 가연성 증기가 방출되면 전원을 차단시켰다. 또한, 열화상카메라와 캠코더를 이용하여 외부수열에 따른 열적특성 및 위험성을 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 과충전 실험결과

Figure 5는 ESS 리튬배터리의 과충전 실험결과를 나타낸 것이다. 실험시작 919 s (T1: 43.1 °C, T2: 54.0 °C, T3: 35.6 °C, T4: 44.9 °C)에 과충전에 의한 리튬배터리의 내부온도 상승으로 내부압력이 증가되면서 눈에 띄는 리튬배터리의

Figure 5. Results of overcharge experiment.

부풀음 현상인 스웰링이 발생하였다. 그 후 지속적인 리튬 배터리의 온도상승 및 압력증가로 962 s (T1: 66.3 °C, T2: 64.8 °C, T3: 38.3 °C, T4: 44.9 °C)에 리튬배터리의 가장 약한 곳인 상부 알루미늄 필름마감 접합부에서 ‘펑’하는 소리와 함께 벤트가 발생하면서 내부온도 상승으로 기화된 전해액이 분출되기 시작하였고, 공기 중에 있는 산소와 결합을 하면서 가연성 분위기 형성과 함께 연기발생량이 증가

하였다. 이때, Figure 5(d)에서 보는 바와 같이 직류전원공 급장치의 전류를 차단하였지만, 리튬배터리의 지속적인 온도상승이 발생하였다. 이와 같은 원인은 과충전에 의해 무수히 많은 전하들이 채워지면서 압력증가로 인한 급격한 내부열화로 리튬 전극표면에서 비정상적인 상태의 수지상 결정(Dendrite)이 형성되고, 이 수지상 결정이 급격히 증식되면서 양극과 음극의 접촉을 차단하는 분리막을 관통하게

Figure 6. Results of external heat experiment.

되면서 전류가 흐르게 되어 리튬배터리 내부 양극과 음극이 단락상태^(11,12)로 진행되어 급격한 열 상승을 동반한 열폭주(Thermal runaway) 현상이 나타나 급격한 온도상승에 기인한 것으로 생각된다. 벤트 발생 후 67 s 뒤인 1029 s (T1: 180.5 °C, T2: 190.1 °C, T3: 106.6 °C, T4: 160.7 °C)에 리튬배터리의 열폭주 현상에 의해 급격히 상승된 열에너지가 주변에 형성된 가연성 분위기의 가스를 착화시키면서 화염과 함께 불티를 동반한 폭발적인 연소가 나타났다. 이

때, 발생한 화염은 마치 로켓 추진체와 같이 과충된 에너지들이 동시에 분출되듯 굉음과 함께 화염이 폭발적으로 분출되었고, 열화상카메라 측정결과 최대온도 807.9 °C까지 측정되었다. 그 후 실험챔버 내부 전체가 화염으로 덮였고, 약 120 s 동안 연소 후 소감상태로 접어들었다.

4.2 외부수열 실험결과

Figure 6은 ESS 리튬배터리의 외부수열 실험결과를 나타

(a) No. 1 sample

(a) No. 2 sample

Figure 7. DSC results graph of ESS lithium battery.

Table 2. Melting Point of Separator

Division		Specific Heat (J/g)	Melting Starts (°C)	Melting Point (°C)
No.1 Sample	1 st Heating	139.3	124.84	166.65
	2 nd Heating	36.69	125.18	162.68
No.2 Sample	1 st Heating	140.9	119.59	166.50
	2 nd Heating	36.29	114.29	162.35

난 것이다. 실험시작 1647 s (T1: 250.6 °C, T2: 77.2 °C, T3: 194.9 °C, T4: 65.1 °C)에 외부수열에 의한 스웰링 현상이 발생하였다. 그 후 외부수열로 인한 지속적인 리튬배터리의 온도상승 및 압력증가로 2185 s (T1: 343.0 °C, T2: 70.1 °C, T3: 210.0 °C, T4: 62.0 °C)에 리튬배터리의 가장 약한 곳인 상부 알루미늄 필름마감 접합부에서 1차 벤트가 발생하면서 내부온도 상승으로 기화된 전해액이 분출되기 시작하였다. 1차 벤트발생 후 174 s 뒤인 2359 s (T1: 398.7 °C, T2: 67.3 °C, T3: 211.7 °C, T4: 56.5 °C)에 하부 알루미늄 필름마감 접합부에서 ‘펑’하는 소리와 함께 2차 벤트가 발생했고, 가연성 가스 및 다량의 연기가 급격히 분출되면서 폭발직전까지 실험챔버를 가득 메웠다. 2차 벤트 발생과 동시에 필름히터의 전원을 차단하였지만, 리튬배터리의 지속적인 온도상승이 발생하였는데, 이는 고온의 외부수열에 지속적으로 노출된 리튬배터리의 내부 분리막이 이미 용융되어 녹아내리면서 내부 단락상태⁽¹²⁾로 이어져 급격한 열상승을 동반한 열폭주(Thermal runaway) 현상이 나타난 것으로 생각된다. 2차 벤트 발생 후 46 s (1차 벤트발생 후 220 s) 뒤인 2405 s (T1: 408.4 °C, T2: 87.5 °C, T3: 225.7 °C, T4: 122.5 °C)에 리튬배터리의 열폭주 현상에 의해 급격히 상승된 열에너지가 주변에 형성된 가연성 분위기를 순간적으로 착화시키면서 화염을 동반한 연소가 발생하였지만, 과충전과 비교했을 때 그 위력은 상당히 감소되어 있었다. 이는 과충전의 경우 충전된 에너지가 상대적으로 높고, 충전된 에너지가 한순간에 급격히 방출되면서 폭발적인 연소

형태를 띤 반면, 외부수열의 경우 화염이 일어나기 전 엄청난 양의 가연성 가스 및 연기가 다량 배출되어 충전된 에너지가 자체가 급격히 감소되었기 때문에 화염발생 후 과충전과 비교했을 때 소극적인 연소가 이루어진 것으로 생각된다. 외부수열 실험의 경우 착화 후 약 142 s 동안 연소 후 소강상태로 접어들었으며, 열화상카메라 측정결과 최대 온도 575.5 °C까지 측정되었으나, 이는 과충전 실험에서의 최대온도보다 232.4 °C 낮게 측정되었다.

4.3 ESS 리튬배터리 분리막 녹는점 측정

추가적으로 ESS 리튬배터리 화재에 영향을 미치는 분리막의 파괴 및 손상되는 시점을 파악하기 위해 DSC 실험을 통한 분리막의 녹는점을 측정하였다. 일반적으로 분리막은 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌을 사용하지만, 리튬배터리마다 분리막의 녹는점에 차이가 있을 수 있기 때문에 리튬배터리의 외피 제거 후 분리막을 추출하여 시료를 밀봉시킨 후 한국기술교육대에 DSC 분석을 의뢰하였다. Figure 7 및 Table 2는 ESS 리튬배터리 분리막의 DSC 실험결과를 나타낸 것으로 동일 분리막 시료 2개에 대해 각각 2회 실험을 진행하였다. 각 시료별 1차 가열과 2차 가열 그래프 형태가 다른 이유는 시료가 한번 녹으면서 시료의 형태가동을 위해 가해졌던 열 이력들이 제거되기 때문에 두 개의 그래프가 같은 시료이지만 형태의 차이가 나타난 것이다. 실험결과 모두 첫 번째 가열 후 두 번째 가열시 비열(Specific heat)의 차이가 약 100 J/g이상 큰 것으로 보아 열

Figure 8. Comparison of burnout characteristics.

이 축적되어 안정화되지 않은 분리막은 작은 열로도 다시 녹는점에 도달할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 분리막의 녹는점은 열 이력이 제거되기 전 1차 가열에서 평균 166.58 °C 정도이고, 열 이력이 제거 후 2차 가열에서 평균 162.52 °C로 큰 차이가 나타나지 않았으며, 본 시료의 분리막 평균 녹는점은 164.55 °C로 측정되었다.

4.4 ESS 리튬배터리 소손특성 비교 및 화재감식 착안점

Figure 8은 ESS 리튬배터리의 소손특성을 비교한 것으로 과충전 및 외부수열 실험에 의해 소손된 시료 및 추가적으로 실험챔버 내에 화염을 발생시키고 리튬배터리를 직접 투입하여 외부화염 그대로 노출되어 소손된 시료로도 같이 분석하였다. 본 실험에 사용된 리튬배터리의 경우 분리막의 녹는점을 분석하기 위해 리튬배터리 외피 제거 작업을 해 본 결과 48개의 전극판을 가지고 있는 형태이다. 과충전에 의해 소손된 리튬배터리의 경우 전극판의 형태를 알 수 없을 정도로 모두 파쇄된 형태로 소손되었고, 극판에서 큰 천공(Hole)들이 관찰되었다. 이는 과충전 실험결과에서 보듯 폭발적인 연소로 인해 전극판이 모두 부서지고, 파괴되면서 화염을 동반한 불티 및 파편 등이 많이 분출되었고, 폭발 위력 또한 외부수열보다 높게 나타난 것으로 생각된다. 반면, 외부수열 및 외부화염에 의해 소손된 리튬배터리의 경우 분리막은 녹아내려 관찰되지 않았지만, 48개의 전극판은 소손정도가 심하지 않으며 형태를 유지하고 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 9는 중앙소방과학연구

실에 의뢰를 통해 3D 비파괴검사장비(X-ray)를 이용한 소손특성을 관찰한 것이다. X-ray 검사에서도 과충전의 경우 내부 극판이 파쇄된 형태 및 점처럼 융착(Fusing)된 형태가 관찰되었으나, 외부수열 및 외부화염에서는 내부 극판이 형태를 유지하고 있는 것 외에 별다른 특이점을 관찰할 수 없었다.

Table 3은 본 실험결과를 바탕으로 ESS 리튬배터리의 화재감식 착안점을 제안한 것이다. 극판 감식에 있어서 내부 천공, 극판의 파괴 및 부서짐 그리고 X-ray 측정을 통해 파쇄 및 융착 등이 관찰된다면 과충전에 의한 화재이기 때문에 외부수열 및 외부화염과는 구분이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 현장 및 ESS실 내부의 CCTV 확인을 통해 연기 발생량 및 화염세기 등을 분석한다면, 과충전에 의한 화재인지 외부수열 등에 의한 화재인지 분석이 가능할 것으로 생각된다.

4.5 ESS 리튬배터리 과충전에 의한 열폭주 방지 실험

상기 실험결과를 바탕으로 과충전에 대한 안전대책을 제안해 보고자 추가적인 실험을 진행하였다. 본 연구에 사용된 ESS 리튬배터리의 경우 에너지를 저장하는 가장 중요한 구성요소임에도 BMS 등에 의존한 체 리튬배터리 자체의 개별적인 보호회로를 지니고 있지 않았다. 이는 BMS 오류 발생 시 과충전 등 이상전압으로부터 리튬배터리를 보호할 수 없는 것을 의미하기 때문에 자체적인 보호회로를 지닌 리튬배터리의 개발이 필요할 것으로 판단된다. 즉,

Figure 9. Comparison of burnout characteristics using X-ray.

Table 3. The Point Aimed at Fire Investigation of ESS Lithium Battery

Division	Electrode Plate		Smoke Emission	Flame Strength
	Visual	X-ray		
Overcharge	Hole, Damaged (Destruction & Break)	Shredded, Fusing	Little	High (Explosive Flame Jet)
External Heat & Flame	Shape Preserved	Shape Preserved	Much	Low

ESS를 구성하는 최소단위인 리튬배터리부터 안전성이 먼저 확보된 후 페일세이프(Fail safe) 방식으로 부가장치인 BMS 등이 장착되는 것이 ESS 리튬배터리의 화재를 방지할 수 있는 최선의 방안으로 생각된다. 과충전에 의한 화재를 방지하기 위해서는 열폭주가 발생하기 이전에 과충전 전류를 차단하고 온도상승이 발생한 리튬배터리를 냉각시켜 연소를 차단하는 방법이 필요하다. 이에 따라 현재 국내에서도 ESS 리튬배터리의 화재안전을 위해 정부적인 대책이 마련되고 있으며, 대표적으로 ESS실 불연격벽설치, 모듈내부의 배터리 연소확대방지를 위한 내화충진재 개발, UL 9450A에 규정하는 실화재실험, 전용 소화약제 개발 등 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 절에서는 과충전에 의한 리튬배터리의 온도상승을 온도센서가 감지하고 설정된 온도이상 상승하면 과충전 전류를 차단하고 리튬배터리에 부착된 냉각소자(펄티에소자)에 의해 리튬배터리의 열폭주 현상을 방지하는 방법을 고안하였다. Figure 10은 ESS 리튬배터리의 과충전에 의한 열폭주를 방지하기 위해 임시로 구성한 보호회로 및 장치를 나타낸 것이다. 리튬배터리에 부착된 열전대를 통해 온도 컨트롤러에서 실시간 온도를 측정하게 되고, 설정온도 미만에서는 MC1이 동작하여 리튬배터리가 과충전 상태가 되고, 설정온도 이상이 되면 MC1이 차단되고, MC2가 동작하여 리튬배터리의 냉각을 위해 부착한 펄티에소자(4개 사용)에 전원이 공급되면서 냉각상태가 지속되도록 구성하였다. 이때, 설정온도는 40 °C로 하였는데, 이는 과충전 실험

결과를 바탕으로 최초 이상 징후인 스웰링 현상이 발생하는 리튬배터리 표면온도(T1: 43.1 °C)를 기준으로 하여 설정하였다. 또한, 초기 S/W를 1회 On-off 시켜야지만 MC1이 동작되도록 하였는데, 이는 냉각에 의해 설정온도 미만으로 온도가 다시 내려갔을 때 MC1이 재 동작되는 것을 방지하기 위한 것으로 배터리의 온도상승은 이미 이상상태가 발생한 징후이기 때문에 관리자가 확인 후 조치하기 전까지 다시 구동되지 않도록 설정한 것이다.

Figure 11은 실험결과를 나타낸 것이다. 과충전에 의한 온도상승이 발생하다 920 s에 설정온도인 40 °C에 도달되면서 Figure 11(a)에서 보는 바와 같이 MC1이 차단되면서 리튬배터리 과충전용 직류전원장치의 전류공급이 중단되고, 이와 동시에 Figure 11(b)에서 보는 바와 같이 MC2가 작동되면서 펄티에소자에 전원이 공급되어 지속적인 냉각으로 다시 안전 상태로 접어들고 리튬배터리의 열폭주 현상이 방지되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과 ESS 리튬배터리의 화재위험성을 방지하기 위해서는 적절한 소화시스템을 개발하는 것도 중요하지만, 랙 및 모듈을 통과하여 리튬배터리까지 소화약제가 침투하기가 어려운 구조를 감안한다면, 최소한의 안전장치로 각 리튬배터리의 개별온도를 측정하고 냉각소자 및 수냉식장치 등을 모듈내부에 설치하여 지속적인 냉각을 통해 열폭주를 사전에 방지한다면 과충전에 의한 화재의 위험성을 최소화 할 수 있을 것으로 생각된다.

(a) Schematic diagram

(b) Peltier device

(c) With peltier device

(d) Experimental equipment

Figure 10. Experiment of thermal runaway prevention.

(a) Waveform

(b) Temperature graph

Figure 11. Experimental results of thermal runaway prevention.

5. 결 론

본 논문은 ESS 리튬배터리의 과충전 및 외부수열에 따른 화재위험성에 관한 실험적 연구로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 과충전의 경우 벤트가 발생하고 가연성 가스 및 연기 발생량이 서서히 증가되다 전기적 이상상태로 발생한 수지상 결정(Dendrite)에 의한 내부단락으로 열폭주(Thermal runaway) 현상이 발생되면서, 가연성 분위기에 일순간 착화되고, 동시에 과충전된 에너지가 한순간에 급격히 방출되

면서 화염분출 및 불티를 동반한 폭발적인 연소형태가 나타났다. 반면, 외부수열의 경우 벤트가 발생하고 화염이 일어나기 전까지 엄청난 양의 가연성 가스 및 연기가 다량 배출되다가 장시간 고온의 외부수열에 의해 분리막이 녹으면서 내부단락으로 인한 열폭주 현상이 발생되면서 가연성 분위기에 착화되지만, 가연성 가스가 다량 방출된 후 착화되었기 때문에 충전된 에너지양 자체가 급격히 감소되어 화염발생 후 과충전과 비교했을 때 소극적인 연소가 일어났다.

2) 과충전과 외부수열에 의한 소손특성 분석결과 육안

상 과충전의 경우 내부 전극판이 완전히 파괴되어 부서지고 극판에서 천공이 관찰되었으나, 외부수열 및 외부화염의 경우 내부 전극판의 소손정도가 심하지 않고 형태를 유지하고 있었다. X-ray 검사에서도 과충전의 경우 내부 극판이 파쇄된 형태 및 점처럼 융착(Fusing)된 형태가 관찰되었으나, 외부수열 및 외부화염의 경우 내부 극판이 형태를 유지하고 있어 과충전과 외부수열의 차이점을 확인할 수 있었다.

이상과 같은 결과 ESS 리튬배터리의 경우 기존 휴대폰 등에 사용되는 리튬배터리 화재와는 비교가 되지 않을 정도로 화재위험성이 매우 높은 것을 확인할 수 있었으며, 본 실험에서는 단일 ESS 리튬배터리만을 사용하였지만, 모듈 단위 및 랙단위로 화재가 확대될 경우 그 위험성은 상상을 초월할 것으로 판단된다. 또한, 현재까지 ESS 리튬배터리의 화재감식기법이 부족하였지만, 본 연구를 통해 재현한 ESS 리튬배터리의 연기발생량과 화염세기 등의 연소특성과 극판 파괴 등의 소손특성을 분석한다면 과충전과 외부수열에 의한 화재감식도 가능할 것으로 생각된다. 하지만, 본 연구의 결과는 본 실험조건에서 나타난 결과로, 실제 사용조건에서의 화재와는 차이가 발생할 수 있기 때문에 실제 사용조건에서의 세부적인 연구 및 지속적인 검증이 필요하다.

끝으로 ESS에 대한 화재위험성이 높아지고 있는 만큼 ESS를 구성하는 최소단위인 리튬배터리부터 안전성이 먼저 확보된 후 페일세이프 방식으로 부가장치인 BMS 등이 장착되는 것이 ESS 리튬배터리의 화재를 방지할 수 있는 최선의 방안으로 생각된다.

References

1. Y. S. Yoon, J. H. Choi, Y. L. Choi, Y. T. Shin and J. B. Kim, "A Study on the Economic Analysis Method of Energy Storage System", Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering, Vol. 19, No. 3, pp. 596-606 (2015).
2. K. Y. Lim, "Economic Analysis Through the Case Study of BEMS Connected with PV Power Generation and ESS", Master's Thesis, Yonsei University, p. 8 (2018).
3. K. M. Park, J. H. Kim, J. Y. Park and S. B. Bang, "A Study on the Fire Risk of ESS through Fire Status and Field Investigation", Fire Science and Engineering, Vol. 32, No. 6, pp. 91-99 (2018).
4. National Fire Agency 119, "National Fire Data System" <https://www.nfds.go.kr/> (2017-2019).
5. S. K. Shin, H. B. Park and J. H. Choi, "A Study on Actual Survey and Establishment of Related Standards for Responding to ESS Fire", Proceedings of 2018 Autumn Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp. 109-110 (2018).
6. H. S. Kim and S. Y. Kim, "A Basic Study on the Prevention and Response of ESS Fire", Proceedings of 2018 Autumn Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp. 209-210 (2018).
7. H. S. Lee and S. K. Kim, "Experimental Study on the Explosion and Fire Risks of Mobile Phone Batteries", Fire Science and Engineering, Vol. 30, No. 4, pp. 111-120 (2016).
8. <http://www.elenews.co.kr/news/articleView.html?idxno=13525> (2018).
9. http://pdf.electimes.com/201808/20_3460_2.pdf (2018).
10. UL 9540A, "Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems" (2016).
11. J. Y. Song and C. S. Huh, "Proposal Protection Algorithm of Dendritic Lithium for Battery Second Use ESS", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 31, No. 6, pp. 422-426 (2018).
12. S. Cummings and J. K. Lee, "ESS Fire Prevention Method by OFF-gas early detection", http://tfactory.kr/user_files/tfactory/sub3/Off-%EA%B0%80%EC%8A%A4%EC%A1%B0%EA%B8%B0%EA%B2%80%EC%B6%9C%EC%97%90%EC%9D%98%ED%95%9CESS%ED%99%94%EC%9E%AC%EC%98%88%EB%B0%A9%EB%B0%A9%EC%95%88.pdf (2019).