creative commons
COMMONS DEED

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

dCollection

碩士學位論文

리튬 이차전지의 양극 활물질 종류에 따른 에너지밀도 및 열폭주 전파 분석에 대한 수치해석적 연구

濟州大學校 大學院

에너지工學科

姜 明 補

2021年 2月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

碩士學位論文

리튬 이차전지의 양극 활물질 종류에 따른 에너지밀도 및 열폭주 전파 분석에 대한 수치해석적 연구

濟州大學校 大學院

에너지工學科

姜 明 補

2021年 2月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

리튬 이차전지의 양극 활물질 종류에 따른 에너지밀도 및 열폭주 전파 분석에 대한 수치해석적 연구

指導敎授 **金 南 鎭**

姜 明 甫

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2020年 12月

姜明甫의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 朴 潤 鐵 (印)

委 員 金 南 鎭 (印)

委 員 千 院 基 (印)

濟州大學校 大學院

2020年 12月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Numerical analysis of energy density and thermal runaway propagation analysis according to the type of cathode active material of lithium secondary battery

Myung Bo Kang
(Supervised by professor Nam Jin Kim)

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

2020. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Nam Jin Kim, Prof. of Mechanical Engineering
Youn Cheol Park
Nam Jin Kim
Chun, Won Gee

2020. 12.
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

목 차

LIST OF FIGURES ····· iii
LIST OF TABLES ····· vi
SUMMARY ····· vii

I. 서 론 ····· 1

II. 이론적 배경 ····· 6

1. 리튬 이차전지의 원리 및 구조 ····· 6
1) 일차전지와 이차전지의 차이 ····· 6
2) 리튬 이차전지의 원리 ····· 6
3) 리튬 이차전지의 구조 ····· 7

2. 리튬 이차전지 양극 활물질의 종류 및 특성 ····· 10

3. 리튬 이차전지의 열폭주 현상 ····· 15

III. 해석 방법 ····· 22

1. 해석 대상 모델 분석(T사(社) 전기차 모델 A) ····· 22
1) 배터리 사양 ····· 22
2) Battery pack base plate 사양 ····· 24
3) Battery case base plate 설계 ····· 25
4) Cell to Pack technology ····· 26

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 배터리 에너지밀도 분석 ····· 27
1) 배터리 셀의 용량 ····· 28
2) 에너지 밀도 ····· 28
3) 배터리 팩의 용량 및 무게 ····· 28
4) LFP 배터리 종류 선정 ····· 29

3. 배터리 열폭주 전파 분석 ····· 32

IV. 해석 결과 및 토론 ····· 33

1. NCM, LFP 배터리 에너지 밀도 분석 결과 ····· 33

2. NCM, LFP 배터리 열폭주 전파 분석 결과 ····· 38

V. 결론 ····· 48

참고문헌 ····· 51

감사의 글

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Li-Ion battery market status and demand for xEV ····· 2

Fig. 2. Annual cumulative global electric vehicle-mounted battery cathode active material usage from 2014 ~ 2018 ····· 3

Fig. 3. A New battery chemistry will lead the stationary energy storage market by 2030 ····· 4

Fig. 4. Principle of Li-Ion battery ····· 7

Fig. 5. Structure of cylindrical lithium secondary battery ····· 8

Fig. 6. Structure of prismatic lithium secondary battery ····· 8

Fig. 7. Comparison of cylindrical battery cell size ····· 9

Fig. 8. Comparison of different battery chemistries : LCO, NCA, NMC ····· 12

Fig. 9. NCM cathode material composition diagram ····· 13

Fig. 10. Olivin structure(1D) of $LiFePO_4$ ····· 14

Fig. 11. Thermal diagraph of a reaction and heat loss from a vessel, at 3 ambient temperatures : A, B, C ····· 15

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 12. Thermal runaway process in Li-Ion battery cells ····· 16

Fig. 13. Internal short circuit: the most common feature of TR ····· 17

Fig. 14. Qualitative interpretation of the chain reactions during thermal runaway ····· 18

Fig. 15. The energy release diagram of Li-Ion battery ····· 18

Fig. 16. Propagation of Li-Ion battery thermal runaway ····· 19

Fig. 17. Battery pack : Arrangement of modules ····· 23

Fig. 18. Base plate and battery module size ····· 24

Fig. 19. Battery case base plate dimension ····· 25

Fig. 20. Patent of blade battery pack ····· 26

Fig. 21. LFP battery arrangement : Case 1 ····· 33

Fig. 22. LFP battery arrangement : Case 2 ····· 34

Fig. 23. LFP battery arrangement : Case 3 ····· 34

Fig. 24. LFP battery arrangement : Case 4 ····· 35

Fig. 25. Analysis of thermal runaway in units of cylindrical(18650) LFP battery cells according to internal temperature ····· 39

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 26. Cell surface and oven temperatures for oven set temperatures of (red) 220°C and (blue) 180°C ····· 40

Fig. 27. LCO battery thermal runaway comparison to verify the accuracy of simulation, (a) Reference, (b) Oventest simulation ····· 41

Fig. 28. Comparison of thermal runaway analysis between cylindrical(18650) LFP battery cells and NCM622(18650) battery cells at 180℃ ····· 42

Fig. 29. Thermal runaway analysis of prismatic LFP battery cell at 200℃ ··· 43

Fig. 30. Thermal runaway analysis of NCM622 battery module ····· 44

Fig. 31. Thermal runaway analysis of prismatic LFP battery module ····· 45

Fig. 32. Thermal runaway propagation over time of NCM, LFP battery ····· 46

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

LIST OF TABLES

Table 1. Global market share of Li-Ion battery for electric vehicles ····· 3

Table 2. Type and characteristics of positive active material ····· 11

Table 3. ESS fire accident status ····· 20

Table 4. Electric vehicle fire accident status ····· 21

Table 5. Classification by range of T company's electric vehicle model A ··· 22

Table 6. Quantity of battery cells according to range ····· 23

Table 7. Predicted specifications of LFP battery installed in model A ····· 27

Table 8. NCM811 battery specification ····· 29

Table 9. LFP Battery arrangement compare table ····· 36

Table 10. Specification comparison table of NCM and LFP battery ····· 37

Table 11. Time required to reach 70℃ of cylindrical LFP battery cell ····· 38

Table 12. Time required to maximum temperature of LFP battery ····· 40

Table 13. Thermal runaway propagation of NCM622 battery module ····· 44

Table 14. Thermal runaway propagation of Prismatic LFP battery module · 45

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

SUMMARY

While there are voices of concern from various points about the seriousness of recent climate change and ecosystem damage, a global crisis caused by Corona 19 is intertwined, and a change of perception is taking place in the existing industries. Developed countries have been oriented toward carbon neutrality (Net-Zero), which is spreading various green energy on the wave of the 4th industrial revolution.

As a part of the new energy business, research to convergence of new energy sources is continuously being attempted, while medium and large-size battery devices developing, interest in energy storage devices is rapidly increasing. In Korea, the Korean version of the Green New Deal is also being promoted, selecting green mobility as one of the key factors and spurring the spread, which is directly connected to the spread of lithium-ion batteries.

In this study, the NCM battery and LFP battery in the same battery pack space of T company's electric vehicle model A are configured optimally using 3D Modeling, and the energy density calculation according to the quantity is numerically analyzed. In addition, by using a fluid analysis program, a thermal runaway simulation for each battery cell and module unit was conducted, and data on stability were secured to predict future R&D directions in the Li-Ion battery industry.

When comparing the energy density of the NCM811(21700) battery and the LFP (3.2V, 120Ah) battery on the same platform of T company's electric vehicle model A, the efficiency of the NCM811 battery was predicted to be around 24% high.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

When comparing the thermal runaway phenomenon of the NCM622(18650) battery and the LFP(18650) battery through oven test simulation, the LFP battery did not show thermal runaway, whereas the NCM622 battery rose to 710℃ in 12 minutes. I could see the result. From this result, it was confirmed that the LFP battery has relatively very high stability compared to the same volume.

As a result of observing the thermal runaway propagation phenomenon by arranging 5cells (NCM622 and LFP battery), the thermal runaway propagation phenomenon was clearly observed in the case of the NCM622 battery, but thermal runaway phenomenon not occurred after the first cell in the case of the LFP battery, and it was confirmed that the temperature change was very slight from the third battery cell. These results suggest that LFP batteries are relatively safe compared to NCM batteries in terms of battery thermal runaway and propagation.

Currently, the ternary battery industry aims to commercialize High-Nickel cathode materials that reduce the use of cobalt and increase the proportion of nickel. In the LFP battery industry, C company, a battery manufacturer and T company, a electric vehicle manufacturer collaborate to conduct research and development to improve the energy density of LFP batteries In the middle.

Both batteries clearly have the advantages and disadvantages of using the positive active material. In the future, batteries that higher energy density, higher stability, and lower cost than today are expected to dominate the green new deal market.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 서론

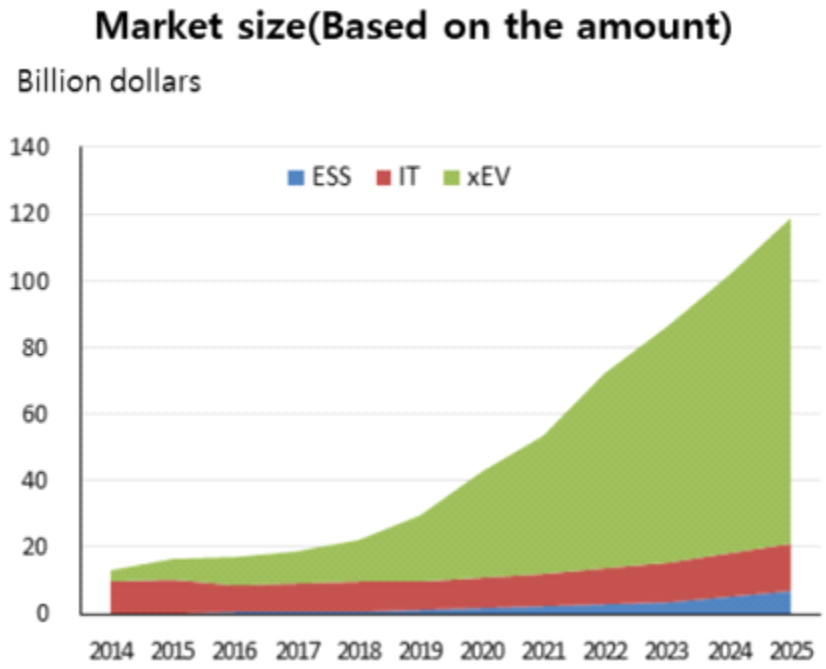
최근 기후 변화 및 생태계 훼손의 심각성에 대해 여러 방면에서 우려의 목소리가 나오는 동안에 코로나 19로 인한 세계적 위기가 맞물리며 기존 산업군에서도 인식의 변화가 생겨나고 있다. 주요 선진국들은 탄소중립(Net-Zero)을 지향하게 되었으며, 이는 4차 산업혁명의 물결을 타고 다양한 그린 에너지의 보급으로 시선을 돌리게 되었다.

에너지신사업의 일환으로 기존 및 신규 에너지원을 융합하고자 하는 연구가 지속적으로 시도되고 있으며, 중대형 전지기기가 발전하면서 에너지 저장 소자에 대한 관심이 급증하고 있다. 국내에서도 한국판 그린 뉴딜 정책을 추진하며 핵심 요소 중의 하나로 그린 모빌리티를 선정하고 보급에 박차를 가하고 있는데, 이는 리튬이온전지의 보급과도 직결 된다.

한번 방전되면 사용이 불가능한 일차전지와는 달리 충전하여 반복 사용이 가능한 이차전지는 다양한 산업군에서 많이 사용되고 있으며, 특히 리튬을 사용한 리튬 이차전지는 전기자동차에 필수적으로 가장 많이 사용되고 있다.

세계적으로 리튬 이차전지의 소형전지 수요는 휴대전화 시장 성장 둔화 등으로 증가율이 낮은 반면, xEV용은 전기자동차 보급 확대로 급성장을 전망하고 있다. SNE Research(2018a)는 xEV용 리튬 이차전지가 2017 ~ 2025년까지 연평균 금액 기준 45.7%, 용량 기준 34.0% 성장할 것으로 예상하고 있으며, IEA(2018)는 2017 ~ 2025년 중 연평균 용량 기준 약 22% 성장하고, 2025 ~ 2030년 다시 2배 성장할 것으로 전망하였다. [조윤상 et al, 2019]

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



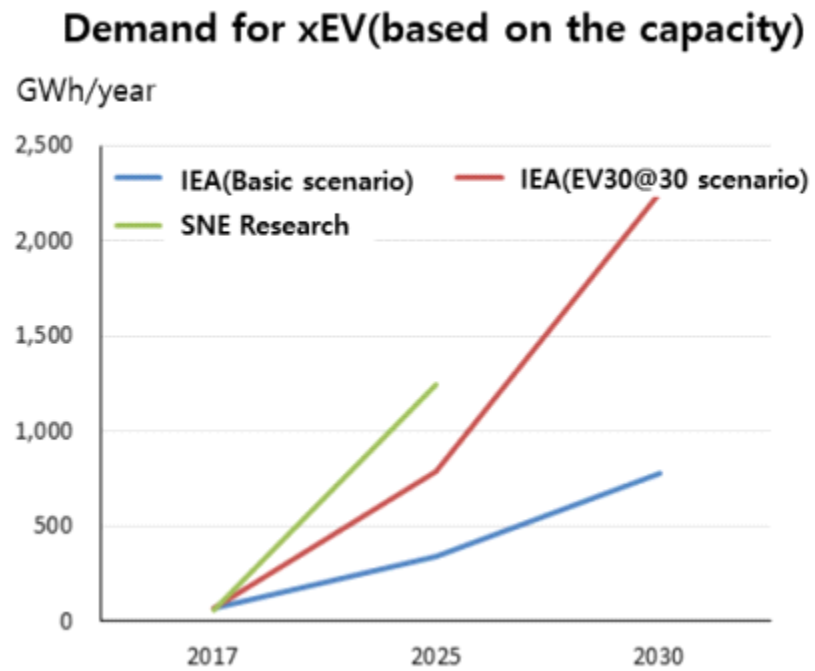


Fig. 1. Li-Ion battery market status and demand for xEV

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

현재 전기차 배터리 글로벌 시장은 한국을 중심으로 한 NCM 배터리와 중국의 LFP 배터리가 주류를 이루고 있다. NCM 배터리는 에너지 밀도가 높다는 장점이 있으며, LFP 배터리는 저렴한 단가와 안정성에 장점이 있다.

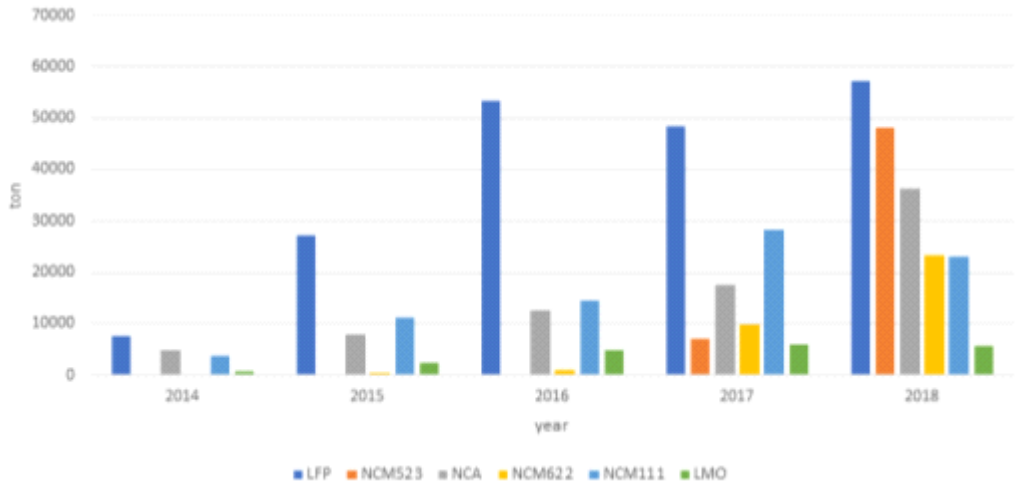


Fig. 2. Annual cumulative global electric vehicle-mounted battery cathode active material usage from 2014 ~ 2018

Table 1. Global market share of Li-Ion battery for electric vehicles

No.	Maker	World market share(%)	
		2020 year	2019 year
1	Panasonic	27.6	11.5
2	LG Chem	22.9	9.0
3	C사(社)	21.8	28.9
4	Ssmsung SDI	5.1	3.9
5	AESC	4.6	4.9
6	BYD	3.5	17.9
7	SK Innovation	2.8	1.2
8	Guoxuan	2.6	2.4
9	PEVE	2.3	2.1
10	EVE	0.9	1.9

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

에너지 전문 시장조사업체 Wood Mackenzie는 전 세계 배터리 시장에서 LFP 배터리가 차지하는 비중이 지난 2015년 10%에서 오는 2030년 30%로 3배 이상 성장할 것으로 전망했으며, 같은 기간 NCM 배터리는 70%에서 30%로 비중이 줄어들 것으로 전망했다. [Wood Mackenzie, 2020]

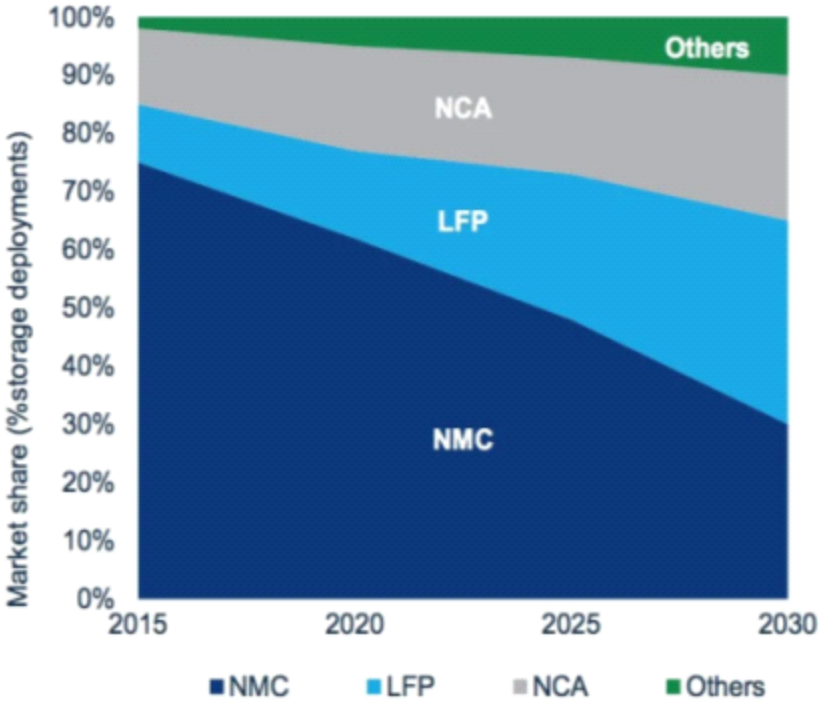


Fig. 3. A New battery chemistry will lead the stationary energy storage market by 2030

또한, Reuters 통신은 상하이 공장에서 제조하는 T사(社)의 전기차 모델 A에 기존에는 NCM811 배터리가 탑재되고 있으나, 올해 9월부터 중국 배터리 제조업체인 C사(社)에서 공급하는 LFP 배터리가 탑재할 것으로 보도했다. [Reuters Staff, 2020]

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

삼원계(NCM) 배터리에 집중하는 한국 산업계는 High-Nickel 양극재를 사용하여 에너지 밀도를 높이는데 목표를 두고 있으나, 중국 배터리 제조업체인 C사(社)의 경우에는 LFP 배터리에 집중하면서 Cell to pack과 같은 신기술을 개발하며 시장 확장을 목표로 하고 있다. 하지만, 두 종류의 배터리 간 일정 지표를 통한 성능 및 안정성 비교에 대한 연구는 아직까지 활발하게 진행되고 있지는 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 T사(社) 전기차 모델 A의 동일한 배터리팩 공간을 3D 모델링하여 NCM 배터리와 LFP 배터리의 최적 배치를 구성하고, 셀 수량에 따른 에너지 밀도 계산을 수치해석적으로 진행해 보고자 한다. 아울러 유체해석 프로그램을 활용하여 동일 부피를 설정하고 각 배터리의 셀과 모듈 단위별 열폭주 시뮬레이션을 진행, 안정성에 대한 데이터를 확보하여 향후 양극 활물질 종류에 따른 리튬 이차전지 분야의 연구개발 방향성을 전망해 보고자 한다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

II. 이론적 배경

1. 리튬 이차전지의 원리 및 구조

1) 일차전지와 이차전지의 차이

일차전지는 방전만 가능한 형태의 건전지로, 비가역적 과정만을 수행한다. 내부 자체적으로 전력을 생산하지만, 양극과 음극을 소진함으로써 수명을 다하게 되면 전지에 역방향의 전류를 흘려보내더라도 본래의 상태로 돌아가지 않는다.

이차전지는 축전지로도 불리며 외부의 전기 에너지를 저장해 두었다가 필요한 경우 전기 에너지를 공급하는 방식이다. 특히 리튬 이차전지는 모든 이차전지 중에서도 메모리 효과가 없으며, 자가 방전이 발생할 확률이 낮고 수명이 길어 가장 많이 사용된다. 메모리 효과란, 배터리를 완전 방전하지 않은 상태에서 충전을 반복하면 배터리의 충전 가능 용량이 감소하는 현상을 의미한다.

2) 리튬 이차전지의 원리

금속은 종류에 따라 전지의 전위(electrode potential)가 달라지는데, 각 금속은 전기 음성도를 가지고 있으며 전자를 쉽게 잃는 원소와 전자를 쉽게 얻는 원소를 양극과 음극으로 정하게 된다.

양극에서는 산화반응이 일어나며 다량의 전자를 배출하게 되고, 이 전자들은 분리막을 통해 이동하고 음극에서는 환원반응이 일어나면서 전자들이 달라붙게 된다. 이러한 과정에서 전자(e^-)가 도선을 따라 양극과 음극 사이를 이동하면서 전기가 발생한다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

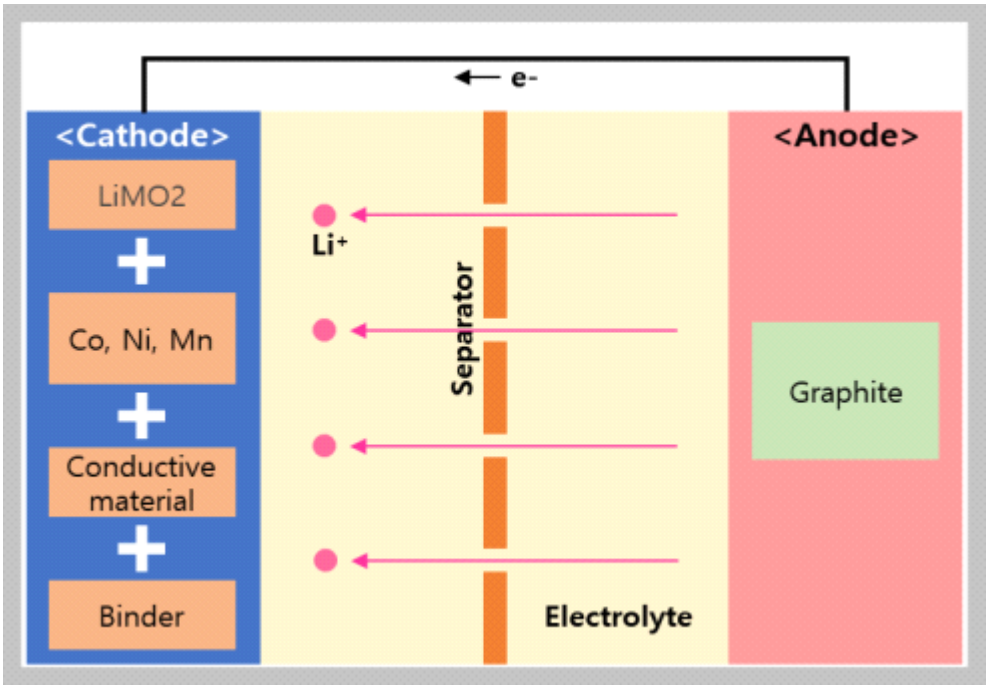


Fig. 4. Principle of Li-Ion battery

3) 리튬 이차전지의 구조

리튬 이차전지는 양극과 음극, 전해액, 분리막이라는 4가지 요소로 구성되어진다. 리튬 이차전지는 리튬의 화학적 반응으로 전기를 생산하는데, 이러한 리튬산화물이 들어가는 공간이 양극이 된다. 리튬산화물처럼 양극에서 실제 배터리 전극 반응에 관여하는 물질을 활물질이라고 한다.

양극은 리튬(Li)과 산소(O)가 만난 리튬산화물(Li+O)로 구성되며, 리튬이온의 근원으로 전지의 용량과 평균 전압을 결정하게 된다. 음극은 여러 소재가 있으나 최근 많이 사용되는 기본 소재는 천연 흑연이며, 리튬이온을 방출하면서 외부회로를 통해 전류를 흐르게 하는 역할을 한다. 분리막은 전지의 양극과 음극 사이에 위치하며, 상호간 물리적 접촉이 발생할 경우 온도가 매우 높게 올라가므로 이를 방지하는 역할을 한다. 전해액은 액체유기화합물로 이루어져 있으며, 양극과 음극 간 이온 이동을 가능하게 해주는 중간 매개체이다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

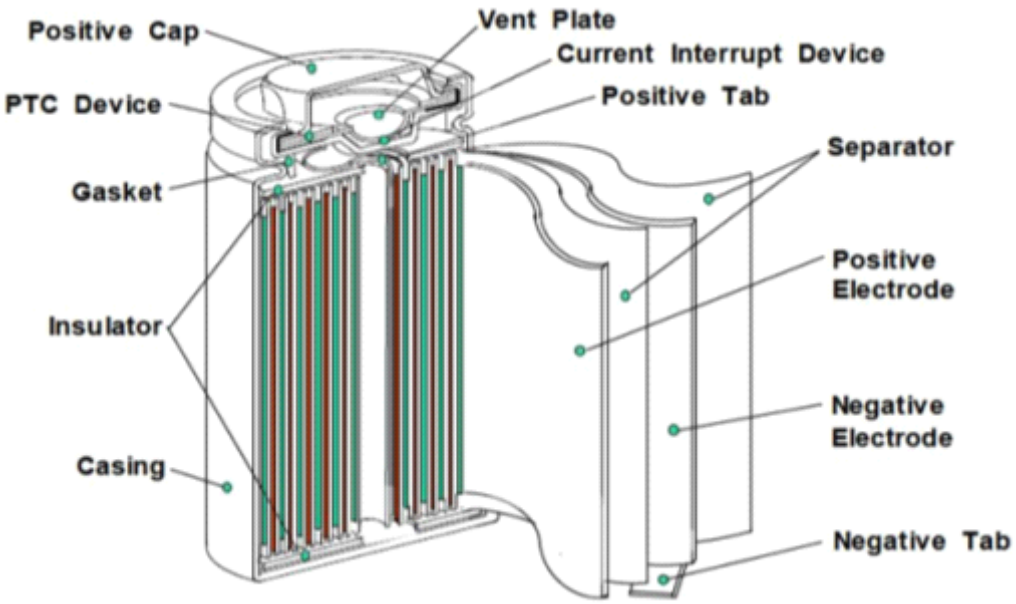


Fig. 5. Structure of cylindrical lithium secondary battery

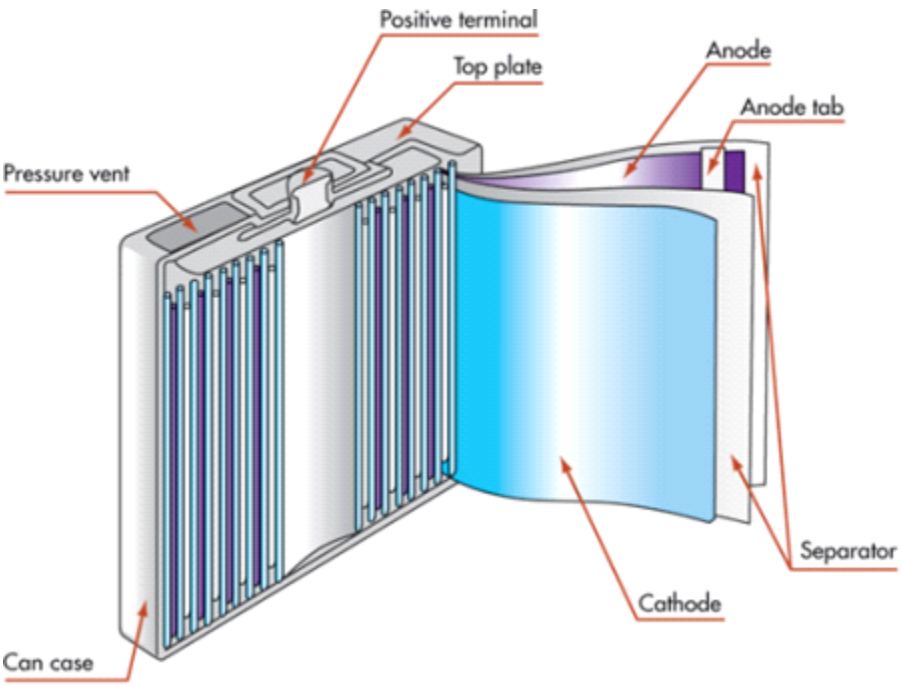


Fig. 6. Structure of prismatic lithium secondary battery

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

리튬 이차전지는 전지의 직경과 높이에 따라 서도 구분되는데, 일반적으로 18650 전지와 21700 전지로 나뉜다. 동일 소재 가정 시 21700 전지는 18650 전지에 비해 약 35%의 용량 증가를 보인다.

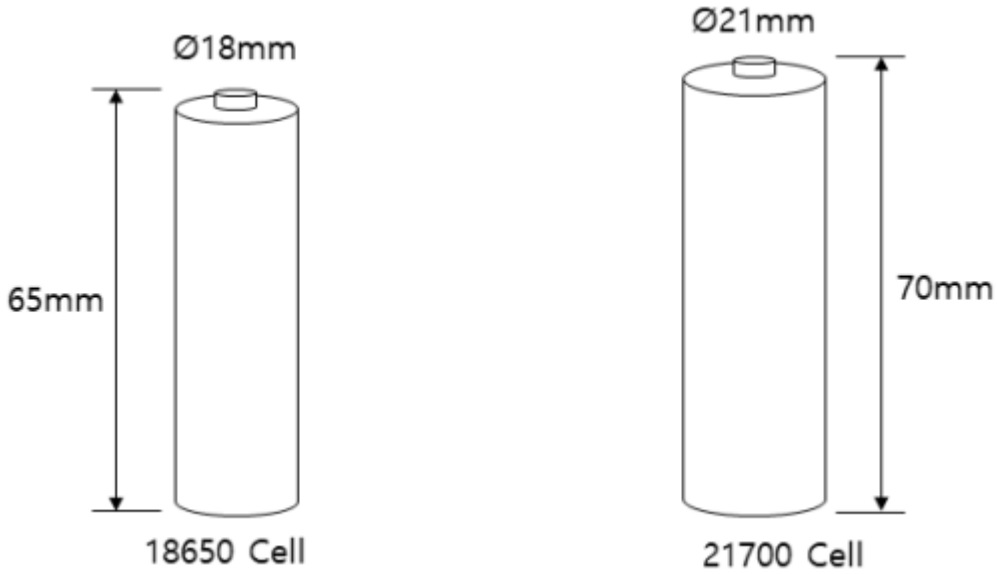


Fig. 7. Comparison of cylindrical battery cell size

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 리튬 이차전지 양극 활물질의 종류 및 특성

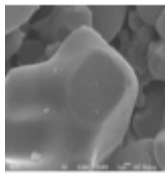
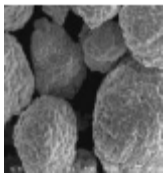
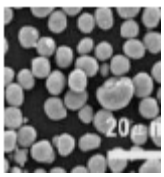
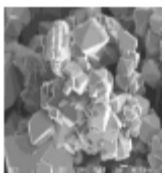
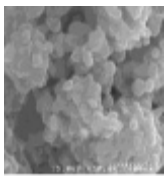
리튬은 반응성이 크기 때문에 전지 양극에서도 산화물 형태로 존재하는데, 리튬산화물처럼 양극에서 배터리 전극 반응에 관여하는 물질을 활물질이라고 한다. 어떠한 양극 활물질을 사용하느냐에 따라서 저장 가능한 전자의 수가 달라지므로, 이로 인해 배터리의 용량과 전압이 결정된다.

리튬과 산소에 다른 물질이 더해져 수없이 많은 리튬산화물이 탄생할 수 있지만, 오랜 연구 결과 현재 배터리로서 적합한 성능을 내는 활물질은 크게 5가지 종류로 나뉜다. 양극 활물질은 리튬과 금속성분의 조합으로 구성되는데, 이때 금속의 종류와 비율에 따라 서로 다른 특성을 지니게 된다.

니켈(Ni)은 고용량 특성, 망간(Mn)과 코발트(Co)는 안전성, 알루미늄(Al)은 출력 특성을 향상시키는 역할을 한다. 전기차 마다 요구하는 다양한 배터리 성능을 만족시키기 위해 이 소재들의 적절한 조합이 중요하다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 2. Type and characteristics of cathode active material

	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP
Molecular Formula	$LiCoO_2$	Li [Ni, Co, Mn] O_2	Li [Ni, Co, Al] O_2	$LiMnO_4$	$LiFePO_4$
Structure					
Capacity (mAh/g)	145	120~240	160~240	100	150
Voltage (V)	3.7	3.6~	3.6~	4.0	3.2
Safety	High	Inverse proportional to Ni content	Low	Low	So high
Life	High	Middle	High	Low	High
Difficulty	Easy	Somewhat difficult	Difficult	Somewhat difficult	Difficult
Usage	Small	Small, Middle, Large	Middle	Middle, Large	Middle, Large

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

LCO 배터리는 리튬산화코발트 계열 배터리로 아주 오래 전부터 리튬 이차 전지에 사용된 물질로 삼원계를 포함하여 현재 배터리 시장의 대부분을 차지하고 있다. 층상 구조를 가지고 있고 전류를 통하면 충전과 방전 과정에서 산화환원 가역반응을 하는 물질로, 공칭전압 3.7V에 정격 용량이 150mA/g 수준으로 에너지 밀도가 높다.

NCM 배터리는 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)을 활용한 삼원계 배터리이며 다른 활물질에 비해 에너지 밀도가 높아 대용량 배터리 제작에 적합하고 수천번 충방전이 가능하기 때문에 전기차 배터리에 많이 장착된다.

최근에는 니켈의 비중을 80%까지 높여 고에너지 밀도의 NCM 배터리를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. NCM 배터리 종류로는 NCM111, NCM523, NCM622, NCM811 등이 있으며 각 숫자는 니켈, 코발트, 망간의 순서대로 혼합 비율을 나타낸다.

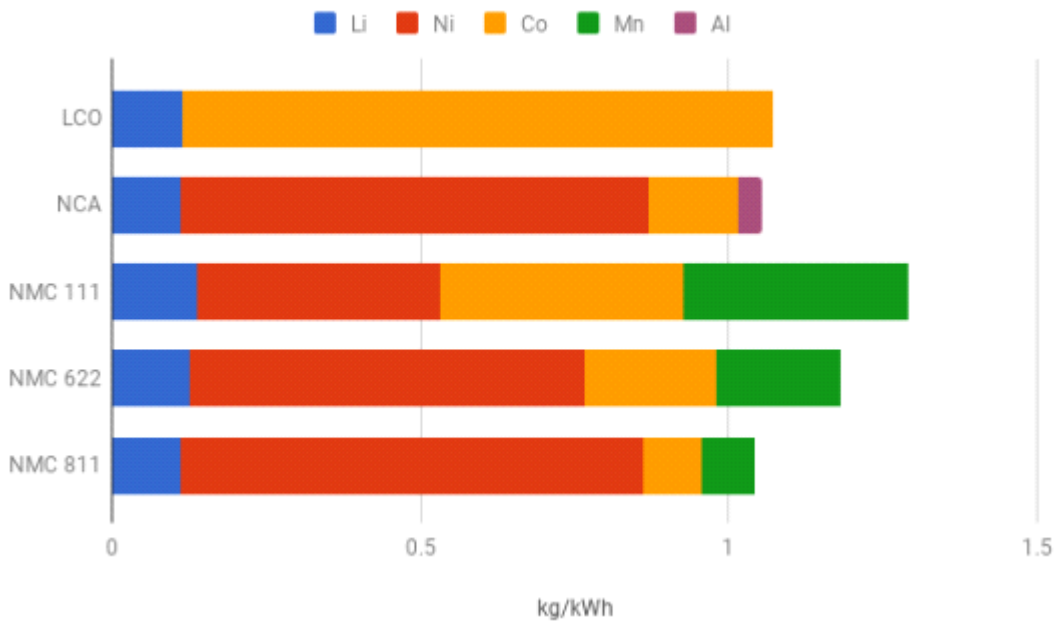


Fig. 8. Comparison of different battery chemistries : LCO, NCA, NMC

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

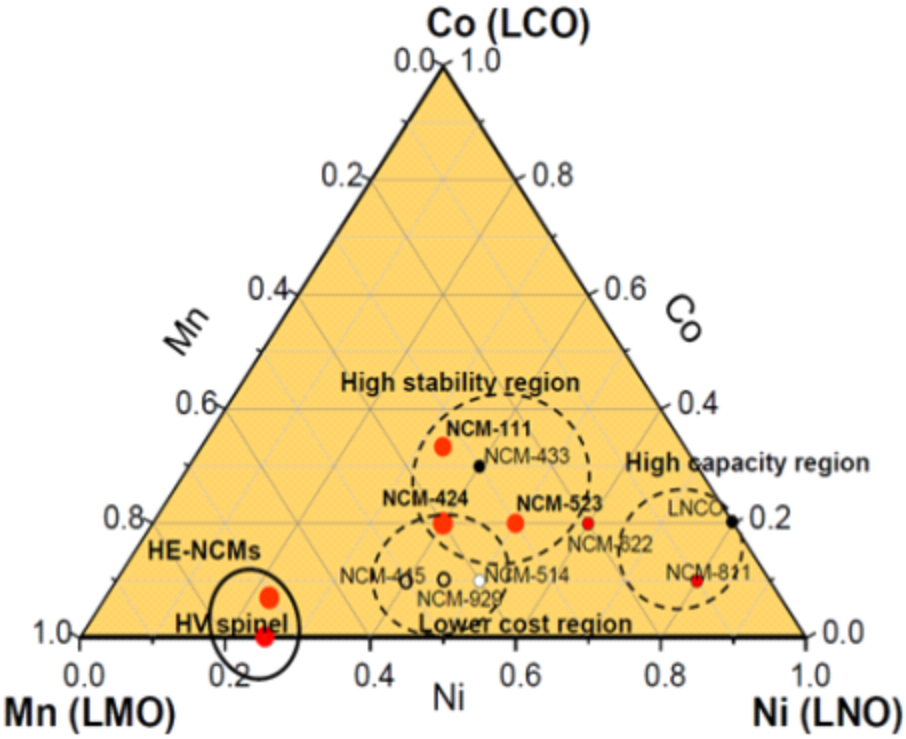


Fig. 9. NCM cathode material composition diagram

NCA 배터리는 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al)을 활용한 삼원계 배터리이며 대용량 배터리를 제작하는데 적합하나 충방전 가능 횟수가 수백번 정도에 불과해 소형 전지 시장에서 전동 공구용으로 많이 사용된다. 주로 원통형 배터리에 많이 탑재되며, NCM 배터리 다음으로 많이 사용되고 있다.

LMO 배터리는 코발트(Co)를 사용하지 않아 원재료 가격이 낮고 고효율의 충방전 특성을 갖고 있다. 하지만 충방전 사이클 초기에 급격한 용량 감소가 일어나고 또한 고온에서 용량 감소가 일어나며, 이는 충전 시 산소의 소실 또는 망간 용출이 일어나는 구조적 불안전성에 기인한다고 보고되고 있다.[강혜수 et al., 2020]

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

LFP 배터리는 인산철($FePO_4$)을 활용한 배터리이며 층상구조가 아닌 올리빈 구조를 하고 있어 매우 안정적이며 리튬 이온이 빠져 나가도 결정 구조가 연화되는 현상이 적어 수명이 아주 긴 것이 특징이다. 코발트 대신 철을 사용하기 때문에 매우 저렴하며 친환경성을 나타내어 최근 몇 년간 전기차에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 구조적 특성상 리튬 이온의 이동이 활발하지 못해 낮은 전기전도도를 나타내기에 리튬이온의 확산 경로에 대한 연구개발이 필요하다.

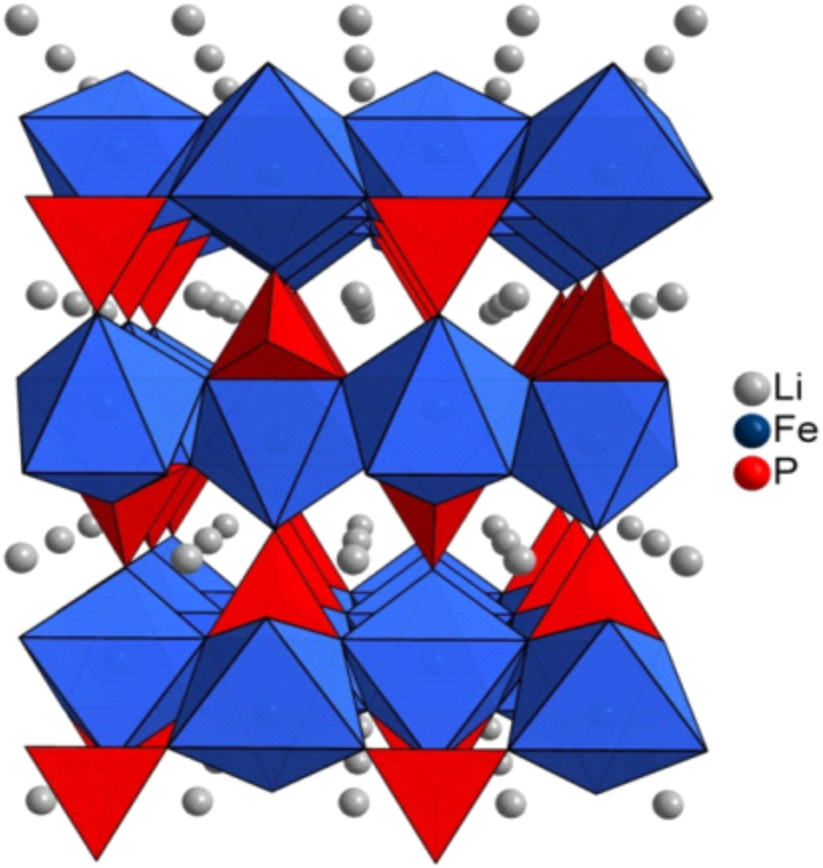


Fig. 10. Olivin structure(1D) of $LiFePO_4$

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. 리튬 이차전지의 열폭주 현상

리튬 이차전지의 온도는 발생한 열과 방출된 열의 균형으로 정해지는데, 열의 발생은 지수함수적으로 증가하는 반면, 열의 방출은 선형적으로 증가하며 이는 Semenov 그래프를 통해 리튬 이차전지의 열폭주를 이론적으로 분석해 볼 수 있다.

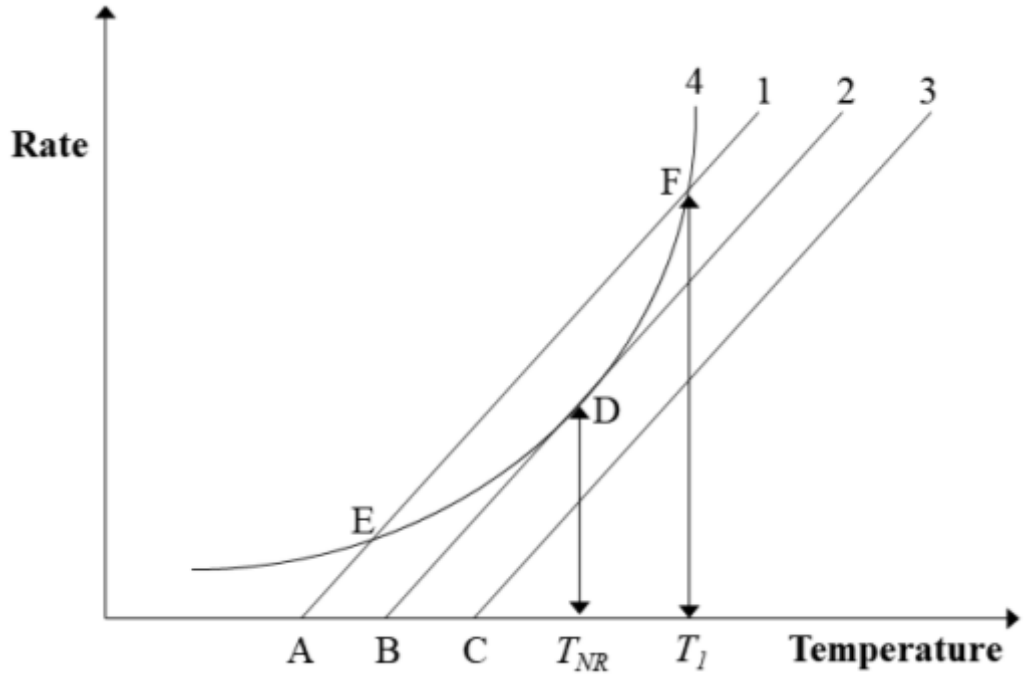


Fig. 11. Thermal diagraph of a reaction and heat loss from a vessel, at 3 ambient temperatures : A, B, C

곡선 4는 발열반응에 의한 열의 발생을 표시하고 있으며, 아레니우스 법칙을 따라 지수함수로 나타내었다.

직선 1, 2, 3은 열의 방출을 뉴튼의 냉각법칙에 따라 선형함수로 타내었으며 냉각온도 A, B, C로 분류하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

직선 1은 곡선 4와 E, F 지점에서 교차하며 두 지점 모두 등온 운영이 가능하고, T_1온도로 제어가 가능하다. 직선 2는 곡선 4와 D 지점에서 교차하며, 에너지의 생성과 제거가 동일하므로 이 지점을 임계점(T_{NR} : Temperature of No Return)이라 한다. 또한 임계평형온도인 B 온도를 자기 가속 분해 온도(SADT : Self - Accelerating Decomposition Temperature)라고도 한다. 직선 3은 곡선 4와 교차하는 지점이 없기 때문에, 어떠한 상황에서도 열제어가 불가능한 경우이다. [Qingsong Wang et al., 2005]

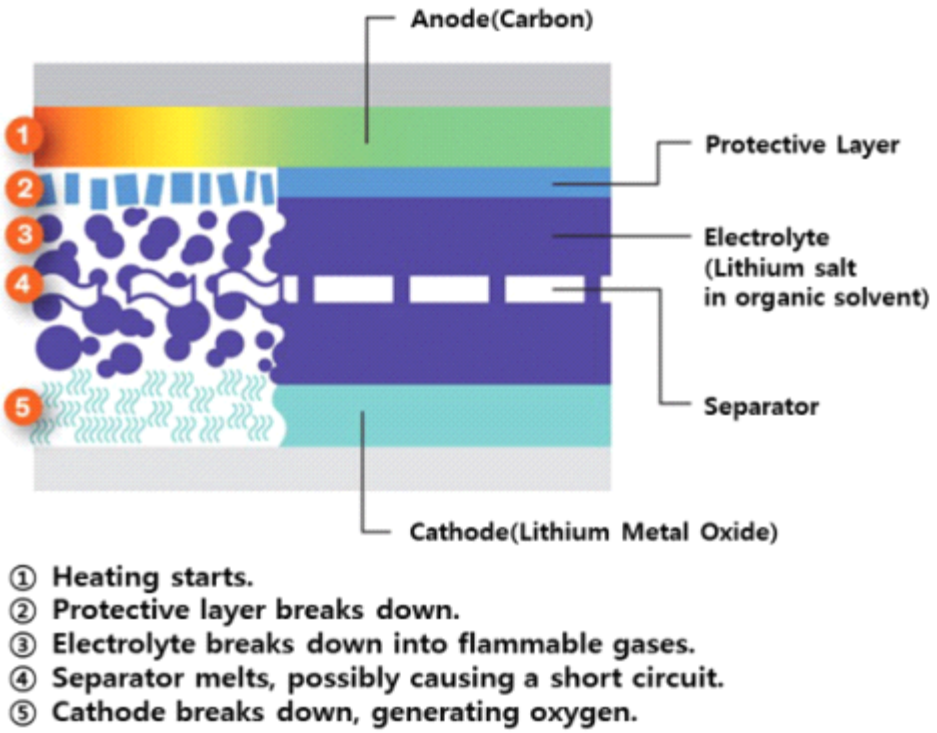


Fig. 12. Thermal runaway process in Li-Ion battery cells

실제 열폭주(thermal runway)는 양극과 음극 사이의 분리막 붕괴로부터 시작되며, 배터리 셀의 자기 발열로 인한 급격한 온도 상승을 의미한다. 분리막으로 주로 사용되는 폴리올레핀(Polyolefin) 계열의 고분자는 녹는점이 125~160 ℃로 고온에서 안정성이 취약한데, 배터리 용량의 증가를 위해 최근 분리막의 두께를 얇게 제작함에 따라 이러한 위험성은 증가하게 된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

분리막이 분해되면 양극과 음극이 직접 접촉되면서 내부에 충전된 에너지의 급격한 방출과 함께 유기 용매인 전해액이 열분해 되고, 이로 인해 인화성 가스가 발생한다. 이것을 off-gas라 한다. 가스 팽창으로 인해 압력이 일정 수준 이상으로 높아지면 배터리 셀 밖으로 가스와 전해액이 누출되면서 발화한다. [방재시험연구원, 2019]

배터리에서 화재가 시작된 후 화염이 진압된 뒤에도 일정 시간이 경과한 후 다시 불꽃을 내면서 연소가 시작되는 현상을 재발화라고 한다. 다량의 배터리 셀이 집합된 형태에서 화재가 발생한 경우에는 최초 발화된 배터리와 인접한 다른 배터리 셀이 전도열 또는 복사열에 의해 열적 손상을 받아 자체적인 전기 에너지로 인한 열폭주가 발생할 가능성이 높다.

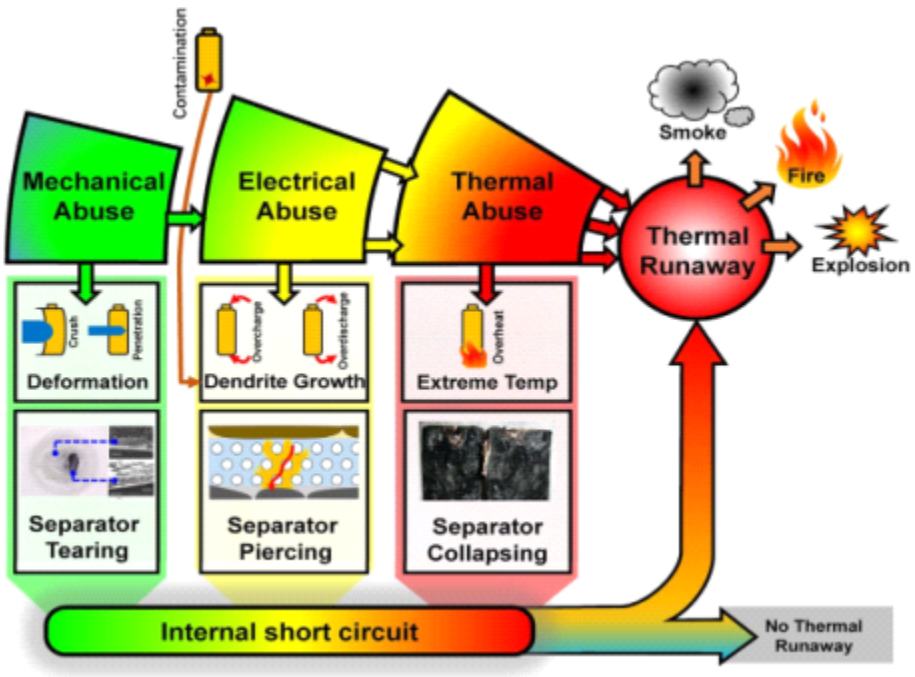


Fig. 13. Internal short circuit: the most common feature of thermal runaway

열폭주의 원인으로는 기계적인 충격으로 인한 분리막의 천공, 과충전 및 과방전과 같은 전기적 요인, 제품 자체의 결함 등이 있으며, 또한 배터리와 무관한 외부 화재로 인한 착화도 가능하다. [Jeong, Beomjin et al., 2019]

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

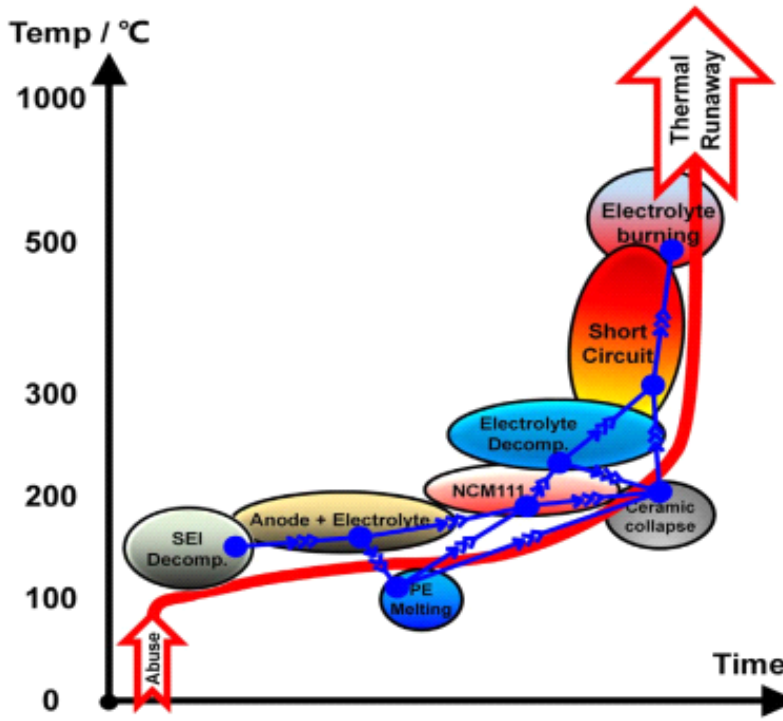


Fig. 14. Qualitative interpretation of the chain reactions during thermal runaway

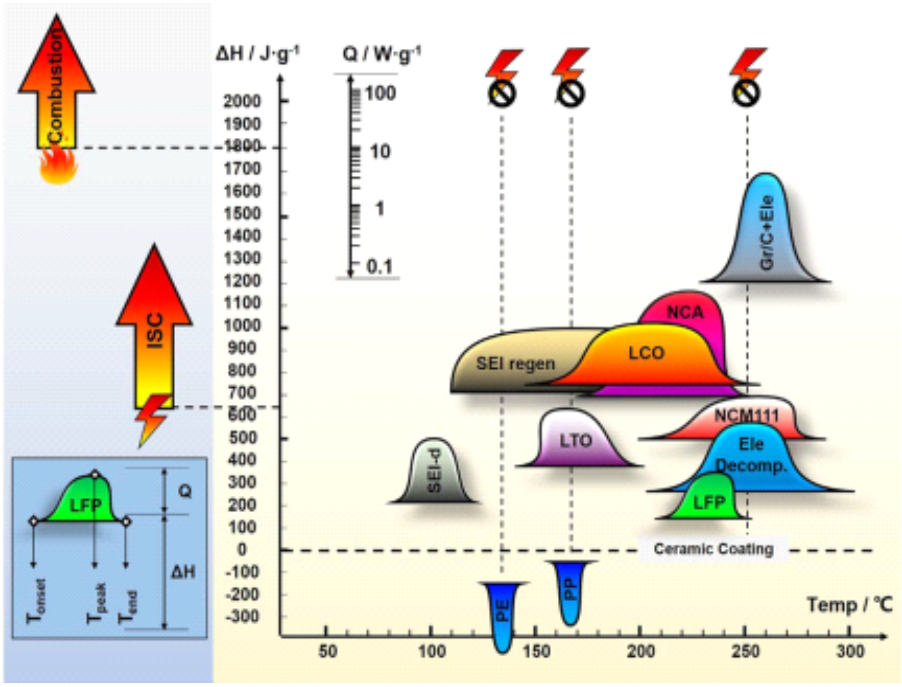


Fig. 15. The energy release diagram of Li-Ion battery

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

일반 소비자가 사용하는 배터리 셀은 그 수량이 많지 않아 쉽게 소화가 가능하지만, 리튬이온 배터리를 대량으로 취급하는 제조시설, 대규모 창고 또는 최근 급증하는 에너지저장시설(ESS)은 리튬이온 배터리의 화재 시 재발화의 위험성이 존재한다.

제조시설이나 물류창고, 에너지저장장치에서는 다량의 리튬이온 배터리가 연속적으로 존재 또는 배치되거나 포장, 보관되기 때문에 화재가 급격히 확산 될 수 있다. 특히, 폴리머 파우치 형의 경우 외부 하드 케이스가 없고 파우치는 얇고 터지기 쉬워서, 배터리를 다량 적재하면 하나의 배터리 셀에서 발화된 열폭주가 인접된 셀로 연속적으로 확산되기 쉽다. [방재시험연구원, 2019]

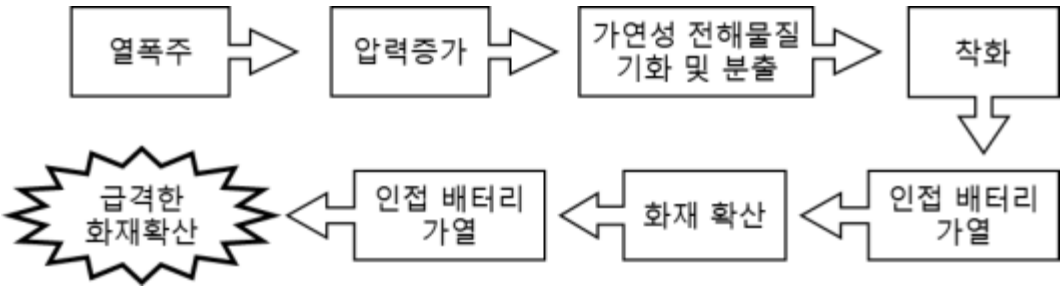


Fig. 16. Propagation of Li-Ion battery thermal runaway

국내에서도 2017년부터 2019년 1월까지 약 3년간 총 21건의 ESS 화재가 발생하였다. 21건의 화재조사 보고서에 의하면 리튬이온 배터리를 사용하는 에너지저장장치 설비에서 화재가 발생 시, 최성기에 이르면 진압이 어려워 대부분 전소하였다.

소방청에 따르면 2017년부터 2019년까지 전기차 화재사고 건수는 21건, 21건, 16건으로 집계되었으며 화재의 원인 여부에 대해서는 배터리 셀의 불량인지 BMS 설정 상 오류인지에 대해 진상 규명을 진행 중이다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 3. ESS fire accident status

No.	Capacity (MWh)	Usage	Installation terrain	Building form	Date
1	8.6	Frequency	Mountain	Container	18.05.02
2	14	Wind power	Mountain	Prefab panels	18.06.02
3	18.965	Photovoltaics	Waterfront	Prefab panels	18.06.15
4	2.99	Photovoltaics	Waterfront	Prefab panels	18.07.12
5	9.7	Wind power	Mountain	Prefab panels	18.07.21
6	18	Demand management	Factory	Prefab panels	18.07.28
7	5.989	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	18.09.01
8	6	Photovoltaics	Waterfront	Prefab panels	18.09.07
9	0.18	Photovoltaics	Commercial area	Concrete	18.09.14
10	17.7	Frequency	Factory	Container	18.10.18
11	3.66	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	18.11.12
12	1.22	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	18.11.12
13	4.16	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	18.11.21
14	1.331	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	18.11.21
15	9.316	Demand management	Mountain	Prefab panels	18.12.17
16	2.662	Photovoltaics	Mountain	Concrete	18.12.22
17	3.289	Demand management	Factory	Concrete	19.01.14
18	5.22	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	19.01.14
19	2.496	Photovoltaics	Mountain	Container	19.01.15
20	46.757	Demand management	Factory	Concrete	19.01.21
21	3.66	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	19.05.04
22	1.027	Photovoltaics	Mountain	Prefab panels	19.05.26

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 4. Electric vehicle fire accident status

No.	Maker	Model	Reason	Date
1	BMW	i3 Rex	Unknown	18.03.19
2	Tesla	Model S	External shock	18.05.08
3	Tesla	Model S	Battery	18.06.16
4	Hyundai	IONIQ EV	Unknown	18.08.01
5	Tesla	Model S	Unknown	19.02.08
6	Tesla	Model S	External shock	19.02.24
7	Tesla	Model S	Battery module	19.04.21
8	NIO	ES8	Unknown	19.04.22
9	Tesla	Model S	Unknown	19.05.13
10	Hyundai	KONA EV	External shock	19.05.21
11	Tesla	Model S	Short circuit	19.06.01
12	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.07.26
13	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.07.28
14	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.08.09
15	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.08.13
16	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.10.04
17	Hyundai	KONA EV	Unknown	19.10.17

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

III. 해석 방법

1. 해석 대상 모델 분석(T사(社) 전기차 모델 A)

1) 배터리 사양

T사(社)의 전기차 모델 A는 2017년 7월 출시되었으며 주행 가능 거리에 따라 크게 두 가지 모델로 구분 된다.

Table 5. Classification by range of T company's electric vehicle model A

	Standard Range	Long Range
Model A		
Range	352 km	446 km
Battery Q'ty	21700 battery 2,976 EA	21700 battery 4,416 EA

모델 A는 초기 NCA 배터리를 탑재하였으나, 2019년 9월부터 NCM811배터리로 교체되었다. NCM811 배터리는 니켈의 비율이 높은 만큼 에너지의 밀도가 다른 NCM 배터리에 비해 높다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

모델 A Standrad Range에는 총 2,976개의 NCM811(21700) 배터리가 탑재된다. 1개의 블록은 31개의 배터리로 이루어지며, 23개의 블록으로 구성 된 모듈 2개와 25개의 블록으로 구성된 모듈 2개, 총 4개의 모듈로 배터리 팩을 구성한다.

Table 6. Quantity of battery cells according to range

	Model A of T company	
	Standard Range	Long Range
Battery	NCM811(21700)	
1 Block	31 Battery Cell	46 Battery Cell
1 Module	23 Block × 2EA	23 Block × 2EA
	25 Block × 2EA	25 Block × 2EA
Total Cell Q'ty	2,976 Battery Cell	4,416 Battery Cell

모델 A에 탑재되는 배터리 모듈의 배열은 Fig. 17과 같다.

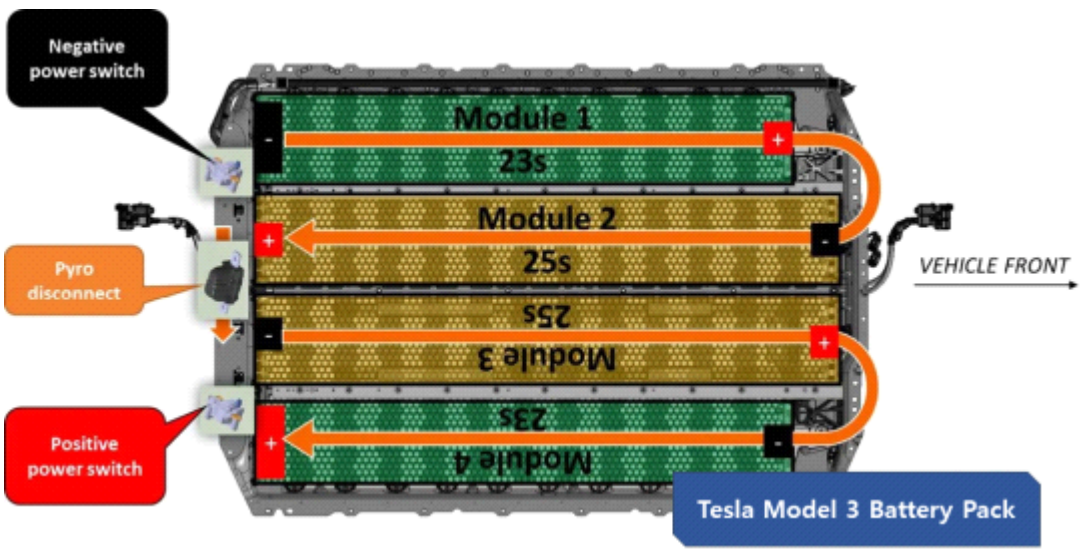


Fig. 17. Battery pack : Arrangement of modules

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2) Battery pack base plate 사양

T사(社)의 전기차 모델 A를 직접 분해한 영상 자료를 통해 Battery pack case plate의 크기와 모듈, 셀의 배치를 확인할 수 있었다. [EVTV, 2018]

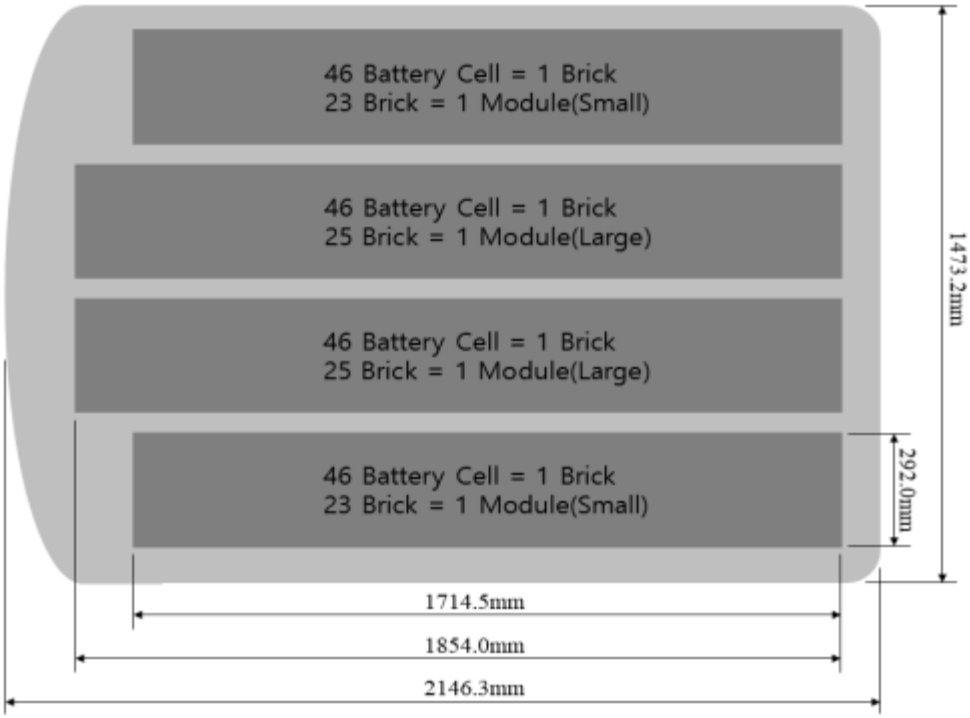


Fig. 18. Base plate and battery module size

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3) Battery case base plate 설계

모델 A의 Battery case base plate는 실제 Battery pack을 분해하여 측정한 수치인 2,146.3mm × 1,473.2mm를 기준으로 모델링하였으며, 높이는 배터리 모듈 높이인 90mm에 패키지 여유를 고려하여 100mm로 모델링하였다.

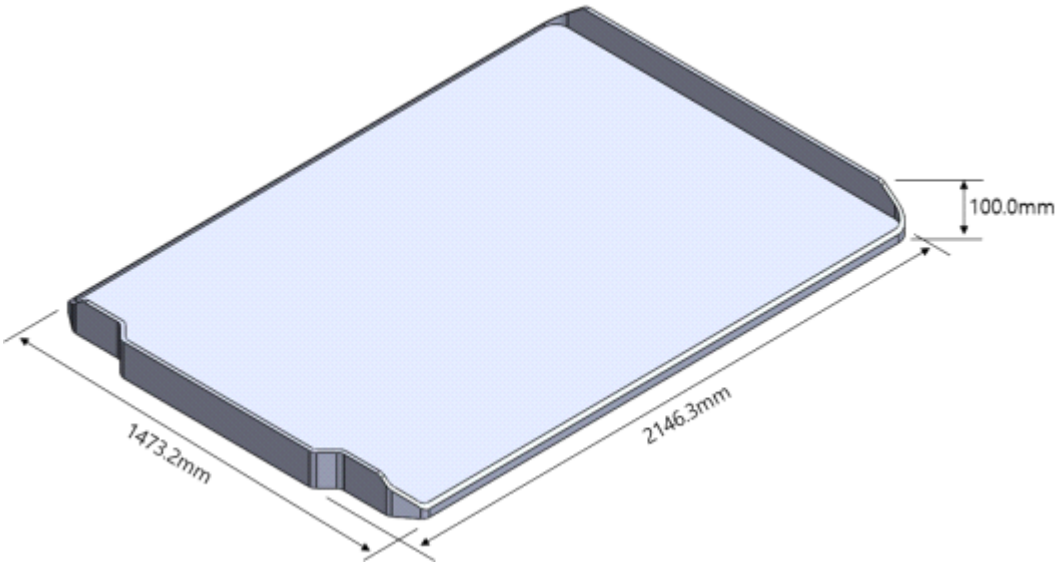


Fig. 19. Battery case base plate dimension

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4) Cell to Pack technology

지금까지 배터리 셀은 먼저 모듈에 넣은 다음 팩에 넣었으나, 배터리 제조업체C사(社)와 전기차 제조업체 T사(社)는 모듈을 제거하고 셀을 팩에 직접 배치하는 방안을 협업하여 개발 중이다. 이를 CTP(Cell to Pack) 기술이라고 하며, 에너지 밀도가 10 ~ 15% 증가하고 공간 활용도가 15 ~ 20% 향상 될 수 있을 것으로 예상하고 있다. 배터리 제조업체 B사(社)에서 적용중인 Blade battery pack 역시 유사한 내용의 기술이며, 본 연구에서도 이러한 최신 기술들을 감안하여 배터리의 배치를 진행하였다.

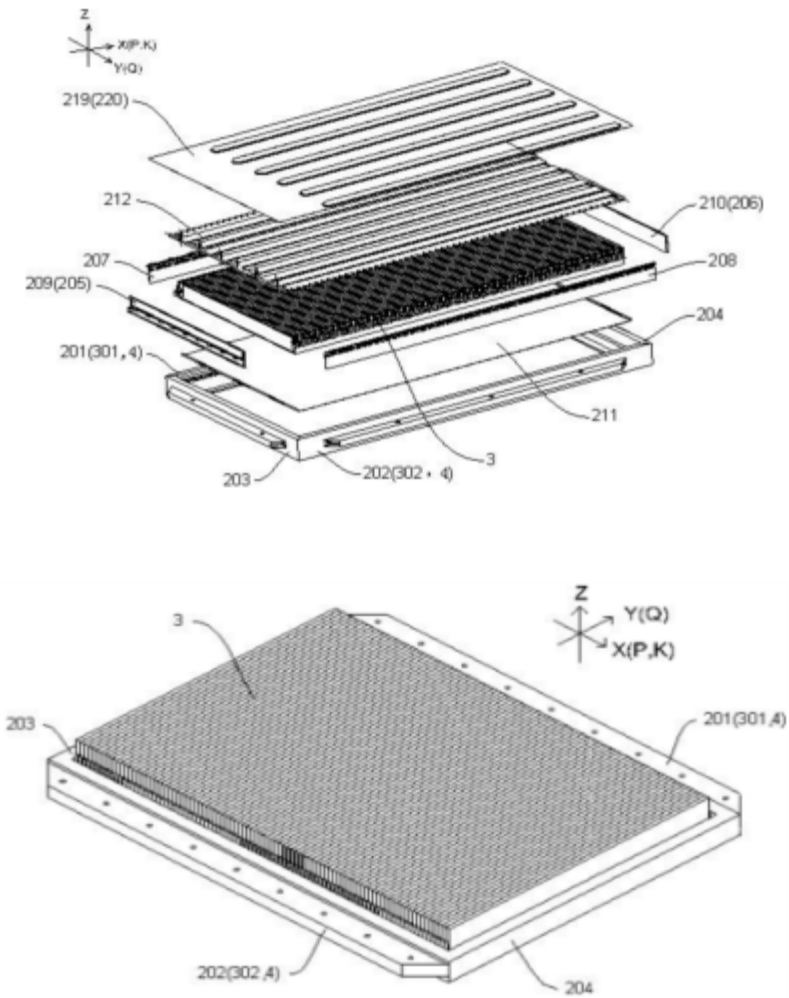


Fig. 20. Patent of blade battery pack

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 배터리 에너지밀도 분석

각 기관 및 매체에서 제공한 정보를 기반으로 T사(社)의 전기차 모델 A에 탑재 예정인 LFP 배터리팩의 에너지밀도를 수치해석적 연구를 통해 분석하였다.

Table 7. Predicted specifications of LFP battery installed in model A

		CATL	Samsung Securities	Overseas Media
Battery Cell	Dimension(mm)	166.0×168.8×48.3	-	-
	Electric Charge Q'ty(Ah)	120.0	120.0	120.0
	Nominal Voltage (V)	3.2	-	3.2
	Capacity (Wh)	384.0	-	-
	Weight (kg)	2.8.0	-	2.3
	Cell Q'ty (EA)	-	133	-
Battery Pack	Capacity (kWh)	-	62.0	55 ~ 56
	Weight (kg)	-	428.0	440.0
	Energy Density (Wh/kg)	-	145.0	-

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1) 배터리 셀의 용량

LFP 배터리 셀의 용량($C_{batt.}$)은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$C_{batt.}(Wh) = V \times Q_{elec.chg.}(Ah)$$
$$(V = Voltage, Q_{elec.chg.} = Quantity\ of\ electric\ charge) \quad (1)$$

2) 에너지 밀도

배터리 셀의 에너지 밀도(D_{Energy})는 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$D_{energy}(Wh/kg) = C_{batt.}(Wh) \times W_{batt.}(kg)$$
$$(W_{batt.} = Weight\ of\ battery\ cell) \quad (2)$$

3) 배터리 팩의 용량 및 무게

배터리 팩의 용량($C_{Batt.\ pack}$) 및 무게($W_{Batt.\ pack}$)는 식 (3)과 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$C_{batt.pack}(Wh) = C_{batt.}(Wh) \times Q_{batt.}(EA)$$
$$(Q_{batt.} = Quantity\ of\ battery\ cell) \quad (3)$$

$$W_{batt.pack}(kg) = W_{batt.}(kg) \times Q_{batt.}(EA)$$
$$(Q_{batt.} = Quantity\ of\ battery\ cell) \quad (4)$$

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4) LFP 배터리 종류 선정

T사(社) 전기차 모델 A에 탑재되는 LFP 배터리의 상세 사양은 아직까지 명확히 공개되지 않았으나, 중국 MIIT(Ministry of Industry and Information Technology)와 관련 매체에서 제공하는 정보들을 종합하여 볼 때 배터리 제조업체 C사(社)의 32.V / 120Ah / 2.3 ~ 2.8kg의 사양을 갖는 각형 LFP 배터리일 것으로 예측할 수 있다. 따라서 실제 C사(社)의 상용 배터리 제품 중 용량과 무게를 고려하여 2종류의 셀을 선정하였으며, 3D 모델링 후 배터리를 배치해 보았다.

Table 8. NCM811 battery specification

Type	A type	B type
Dimension (mm)	173.8 × 166.0 × 48.3	200.0 × 167.0 × 33.0
Capacity (Ah)	120	100
Voltage (V)	3.2	3.2
Weight (kg)	2.8	2.38

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. 배터리 열폭주 전파 분석

본 시뮬레이션은 양극활물질에 따른 부피 단위별 비교를 통해 NCM 배터리와 LFP 배터리의 열폭주 현상을 비교해보고, 이를 통해 실제 사용시 안정성을 예측해 보고자 하였다.

실제 전기용품안전기준에 따르면 산업용 리튬 이차전지의 안전성은 KC 62619에 의거 고온 시험을 실시하도록 되어있다. 해당 시험은 25±5℃의 주위온도에서 안정화된 완전히 충전된 단전지를 중력 또는 열풍 순환 방식 오븐에 두고, 오븐의 온도를 85±5℃까지 5±2℃/min의 속도로 상승시켜 3시간 후 시험을 종료하는 방식으로 진행된다.

본 연구에서는 양극활물질 종류별 배터리의 열폭주를 확인하는 것이 주목적이었기 때문에, 실물을 직접 시험하기에는 안정상 여러 요인에서 부적합하여 유체 해석 프로그램을 통해 시뮬레이션 테스트를 진행하였다.

현재 T사(社)의 전기차 모델 A는 상하이 공장에서 제조되는 차량에는 LFP 배터리를, 그 외 공장에서 제조되는 차량에는 NCM811(21700) 배터리를 탑재 진행 중이이기 때문에 열폭주 시뮬레이션의 비교군을 NCM811(21700)배터리로 선정하려 하였으나, 최근에 들어서야 활발한 연구가 진행중인 이유로 열해석 시뮬레이션을 위한 화학적 물성 정보를 찾기가 매우 어려웠다. 때문에 비교적 연구가 상당부분 진행 되었고 실제 사용 결과와 상당히 유사한 화학적 물성 정보를 획득할 수 있는 NCM622(18650) 배터리를 비교군으로 선정하였다.

열폭주 해석은 원통형(18650) LFP 배터리, NCM622(18650) 배터리와 원통형(18650) LFP 배터리 비교, 각형 LFP 배터리의 셀단위 열폭주, 각형 NCM622, LFP 배터리의 모듈단위 열폭주 총 4가지 케이스로 진행하였으며 보다 효율적인 시뮬레이션을 위해 배터리 셀 5개를 모듈로 설정하여 해석을 진행하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

열폭주 해석 시 총 반응열은 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$Q = Q_{sei} + Q_{ne} + Q_{pe} + Q_{ele} \tag{5}$$

열폭주 해석 시 SEI(Solid Electrolyte Interface, 고체 전해질 인터페이스) 분해 반응은 식 (6)를 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} R_{sei} &= A_{sei}\exp\left[-\frac{E_{a,sei}}{RT}\right]c_{sei}^{m_{sei}}, \\ Q_{sei} &= H_{sei}W_c R_{sei}, \\ \frac{dc_{sei}}{dt} &= -R_{sei} \end{aligned} \tag{6}$$

c_{sei}는 SEI에 있는 리튬을 함유한 준안정성 종의 무차원 양이다. R_{sei}, A_{sei}, E_a는 반응 매개 변수이다. H_{sei}는 비열 방출량이며 W_c는 젤리롤의 부피 별 탄소 함량이다.

열폭주 해석 시 음극과 전해액 반응은 식(7)을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} R_{ne} &= -A_{ne}\exp\left[-\frac{t_{sei}}{t_{sei0}}\right]c_{neg}^{m_{ne,n}}\exp\left[-\frac{E_{a,ne}}{RT}\right], \\ Q_{ne} &= H_{ne}W_c R_{ne}, \\ \frac{dc_{neg}}{dt} &= -R_{ne} \end{aligned} \tag{7}$$

c_{neg}는 탄소 내에 삽입된 리튬의 무차원 양이며, t_{sei}는 SEI에서 리튬의 양에 의해 반응하는 층 두께의 무차원 양이다. R_{ne}, A_{ne}, E_a는 반응 매개 변수이다. H_{ne}는 비열 방출량, W_c는 젤리롤의 부피별 탄소 함량이다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

열폭주 해석 시 양극과 전해액 반응은 식 (8)을 이용하여 계산하였다.

$$R_{pe} = A_{pe}\alpha^{m_{pe,p1}}(1-\alpha)^{m_{pe,p2}}\exp\left[-\frac{E_{a,pe}}{RT}\right],$$
$$Q_{pe} = H_{pe}W_c R_{pe}, \tag{8}$$
$$\frac{d\alpha}{dt} = R_{pe}$$

α는 변환 정도이며, Rpe, Ape, Ea는 반응 매개 변수이다. Hpe는 비열 방출량이며 Wp는 젤리롤의 부피 별 양극활물질 함량이다.

열폭주 해석 시 전해액 분해반응은 식 (9)을 이용하여 계산하였다.

$$R_e = A_e\exp\left[-\frac{E_{a,e}}{RT}\right]C_e^{m_e},$$
$$Q_{ele} = H_e W_e R_e, \tag{9}$$
$$\frac{dc_e}{dt} = -R_e$$

Ce는 전해질의 무차원 농도이고 Re, Ae, Ea는 반응 매개 변수이다. ke는 주파수 요소이며, He는 비열 방출량, We는 젤리롤의 부피 별 전해질 함량이다. [Gi-Heon Kim et. al, 2007]

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. 해석 결과 및 토론

1. NCM, LFP 배터리 에너지 밀도 분석 결과

Case 1에서는 앞서 선정하였던 C사(社)의 Type A LFP 배터리 셀을 수평으로 7개 × 10개 × 2층 배치하였다. Base plate 앞부분에서 16mm 정도 공간이 부족함을 확인하여 8개의 배터리 셀을 제외하였다. 내부에는 음극과 양극 연결 장치 및 절연체가 장착될 것을 감안하여 상하 40mm의 간격을 두었다.

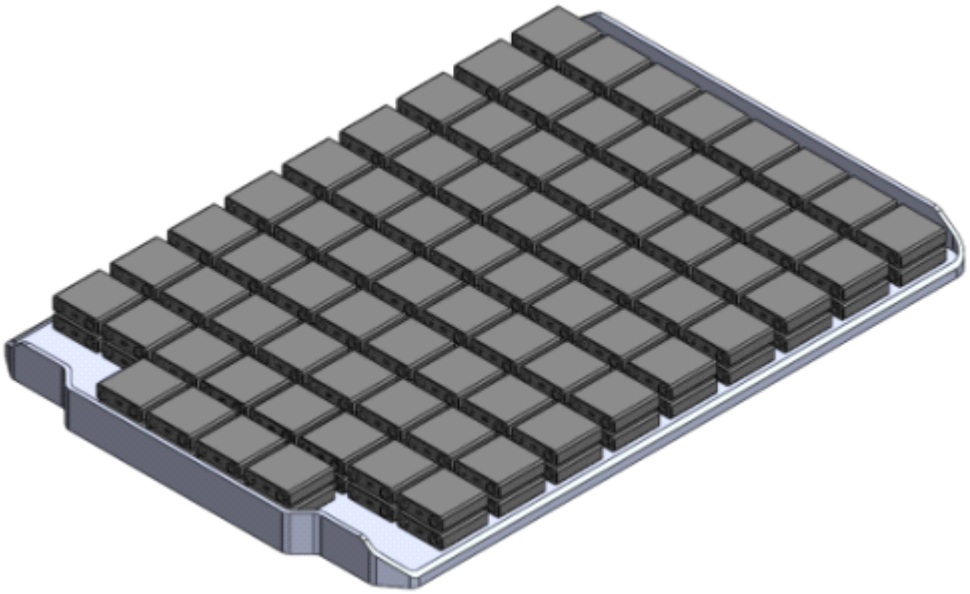


Fig. 21. LFP battery arrangement : Case 1

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Case 2에서는 Type A 배터리 셀을 수직으로 1층 배치하였다. 이 상태에서는 배터리 셀의 높이가 Base plate 높이보다 74mm가 높아 별도의 구조 변경 없이는 배치가 불가할 것으로 사료된다.

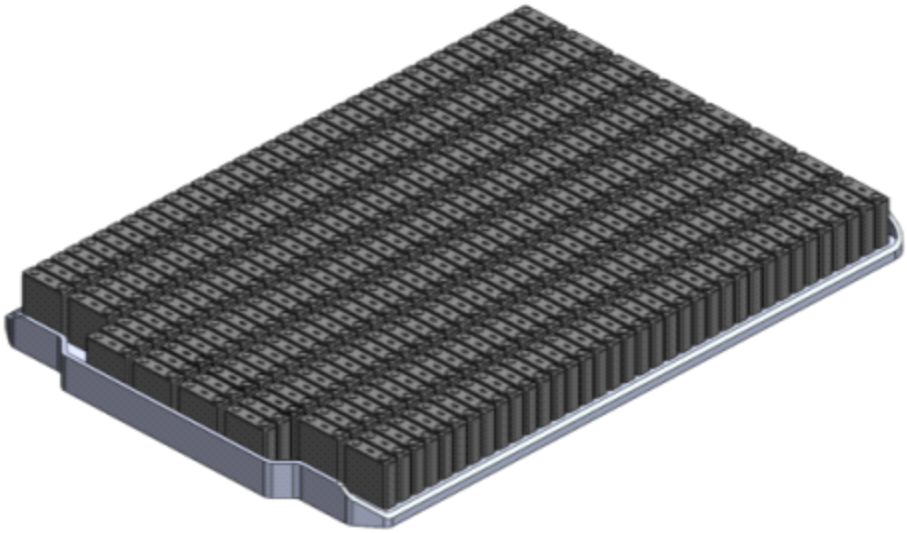


Fig. 22. LFP battery arrangement : Case 2

Case 3에서는 Type B 배터리 셀을 수평으로 8개 × 9개 × 3층 배치하였다. 상대적으로 배터리 셀의 두께가 얇아 보다 많은 셀을 탑재할 수 있었으나, 그에 비례하여 무게가 크게 증가하기 때문에 연비가 대폭 낮아질 것으로 사료된다.

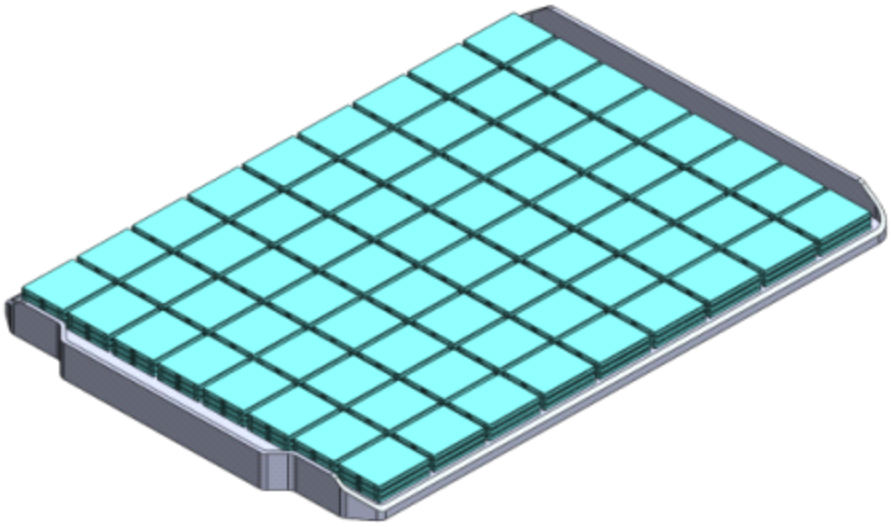


Fig. 23. LFP battery arrangement : Case 3

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Case 4에서는 Type B 배터리 셀을 Case 2와 같이 수평으로 배치하여 보았다. 이 상태 역시 배터리 셀의 높이가 Base plate 높이보다 102mm가 높아 차체 내부 프레임의 별도 구조 변경 없이는 배치가 불가할 것으로 사료된다.

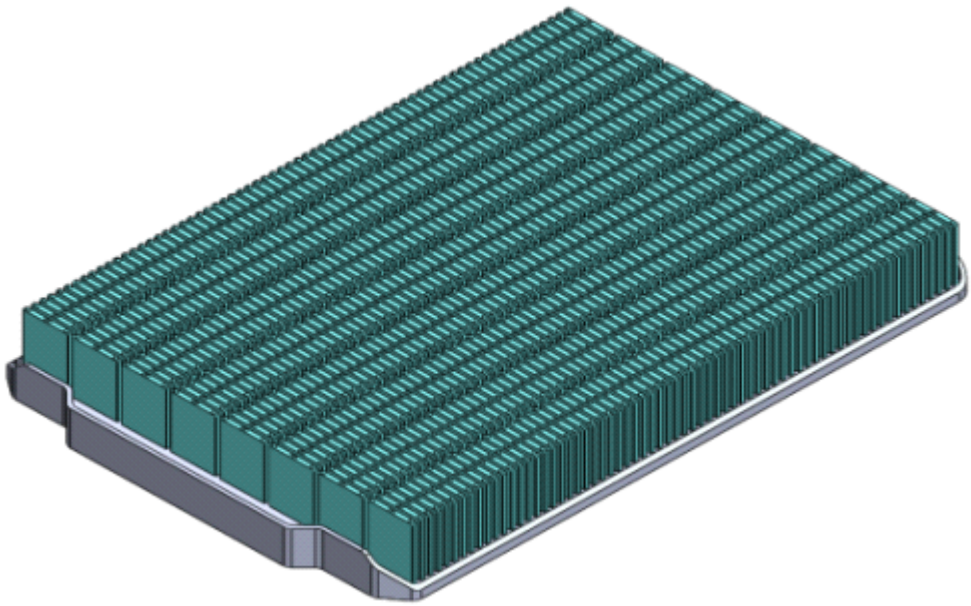


Fig. 24. LFP battery arrangement : Case 4

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

배터리 배치 시뮬레이션 결과, Case 2와 Case 4는 배터리의 높이가 팩의 높이보다 높아 탑재가 불가능한 것으로 확인되었다. Case 3의 경우 탑재는 가능하지만 배터리의 무게가 기존 대비 39%나 증가하게 되어 연비가 대폭 낮아지기 때문에 실제 탑재 가능성은 매우 희박할 것으로 사료된다.

Case 1의 경우 배터리 용량은 58.4kWh로 2020년 11월 중국 언론 매체에서 직접 측정한 56kWh와 4.1% 내외의 차이가 있었고 에너지 밀도는 MIIT에서 제공한 125wh/kg과 8.8% 내외의 차이가 있었다. 배터리 팩의 무게는 삼성증권에서 예측한 428kg과 0.6% 내외의 차이를 보이며 예측 정보들에 가장 근접한 수치들을 나타냄을 확인할 수 있었다.

Table 9. LFP Battery arrangement compare table

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Cell capacity(Ah)	120.0	120.0	100.0	100.0
Nominal Voltage(V)	3.2	3.2	3.2	3.2
Battery Cell Capacity(Wh)	384.0	384.0	320.0	320.0
Battery Cell Weight(kg)	2.8	2.8	2.4	2.4
Cell Q'ty(EA)	152	292	216	536
Battery pack Capacity(kWh)	58.4	112.1	69.1	171.5
Battery Pack Weight(kg)	425.6	877.6	574.1	1,335.7
Battery Pack Density(Wh/kg)	137.1	137.1	134.5	134.5

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

상기의 결과들을 종합하여 보면, NCM811(21700) 배터리 대비 LFP 배터리의 에너지 밀도는 약 33Wh/kg 낮고, 배터리 팩의 무게는 약 80kg 증가할 것으로 사료된다.

Table 10. Specification comparison table of NCM and LFP battery

		NCM811 (21700)	LFP
Battery Cell	Battery Cell Dimension(mm)	Ø21×70	166.0×168.8×48.3
	Electric Charge Q'ty(Ah)	4.8	120.0
	Nominal Voltage(V)	3.6	3.2
	Capacity(Wh)	512.0	384.0
	Weight(kg)	0.6	2.8
	Q'ty(EA)	3,696	152
Battery Pack	Capacity(kWh)	62.0	58.4
	Weight(kg)	345.0	425.6
	Energy Density(Wh/kg)	170.0	137.1

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. NCM, LFP 배터리의 열폭주 전파 분석 결과

1) 원통형 LFP, NCM 배터리 열폭주 비교

Fig. 26에서는 동일 부피에서 NCM, LFP 배터리 셀의 열폭주 현상을 비교해 보고자 LFP 배터리를 18650 원통형 셀로 설정하고 오븐테스트 시뮬레이션을 진행하였다.

내부온도 160℃, 180℃에서 25분 이후 급격한 온도의 변화는 일어나지 않았으며, 200℃에서는 10분 만에 180℃를 넘으며 뚜렷한 열폭주 현상을 확인할 수 있었다. 열폭주 반응시작 온도인 70℃까지 도달하는데 소요되는 시간과 최고 온도를 Table 14에 정리하였다.

Table 11. Time required to reach 70℃ of cylindrical LFP battery cell

Inside Temperature(℃)	160℃	180℃	200℃
Time(min)	2.9	2.4	1.9
Max. Temperature(℃)	170.3	195.9	246.8

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

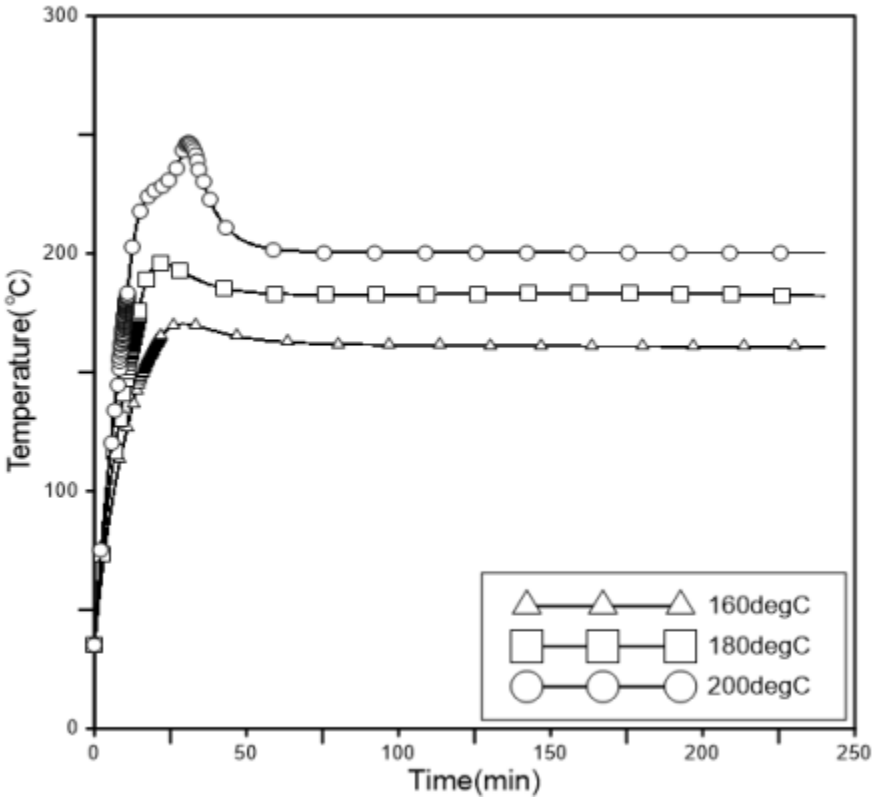


Fig. 25. Analysis of thermal runaway in units of cylindrical(18650) LFP battery cells according to internal temperature

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

원통형 LFP 배터리(18650)의 실제 열폭주 오븐테스트 결과를 시뮬레이션 결과와 비교해 봄으로써, 열해석에 사용된 방정식의 정확도를 검증하였다. 참고문헌에 의하면 음극 단자 열전대가 셀 표면과 직접 접촉하지 않아 실제 표면 온도를 기록하지 못하였기 때문에, 양극 단자 표면 온도를 기준으로 시뮬레이션과 비교한 결과 Fig. 29의 180℃ 실험 그래프 형상이 Fig. 26의 180℃ 시뮬레이션 그래프와 상당히 흡사함을 확인하였다. [Peter J. Bugryniec, et. al, 2018]

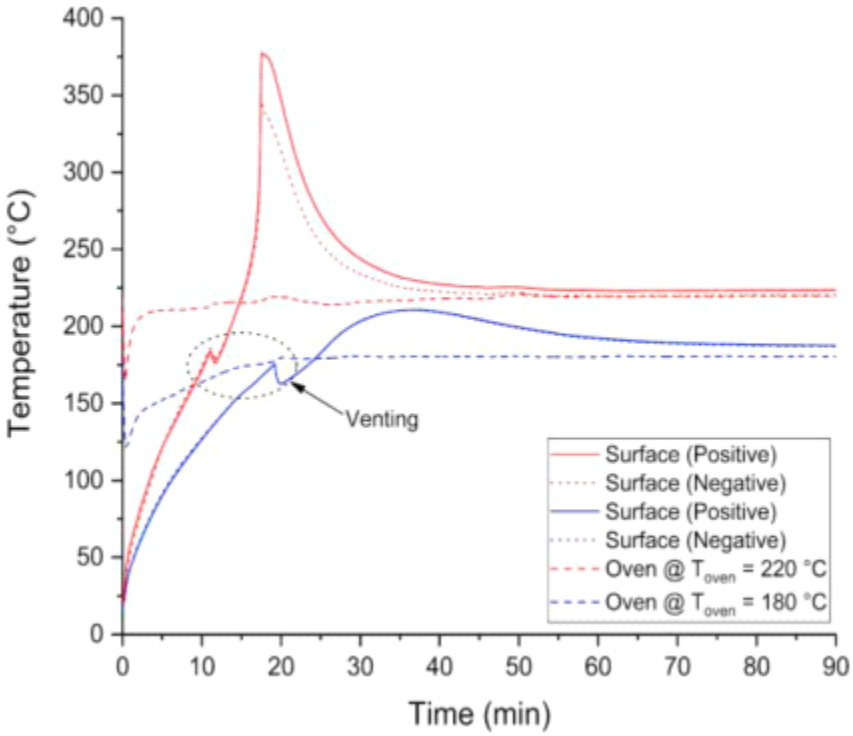


Fig. 26. Cell surface and oven temperatures for oven set temperatures of (red) 220°C and (blue) 180°C

Table 12. Time required to maximum temperature of LFP battery

Inside Temperature(℃)	Oventest Simulation	Oventest
Max. Temperature(℃)	195.9	211.0 or less
Time(min)(at 70℃)	22	30 ~ 35

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 28에서는 추가 검증을 위하여 참고문헌을 통해 원통형 LCO 배터리(18650) 열폭주 실험 결과를 시뮬레이션 결과와 비교하여 보았다. 이를 위해 기존 LFP 배터리를LCO 배터리의 화학적 물성치로 대체하였으며, 열해석 시뮬레이션에 사용하였던 식(5), 식(6), 식(7), 식(8), 식(9)는 동일하게 적용하였다. [Gi-Heon, Kim, et.. al, 2007]

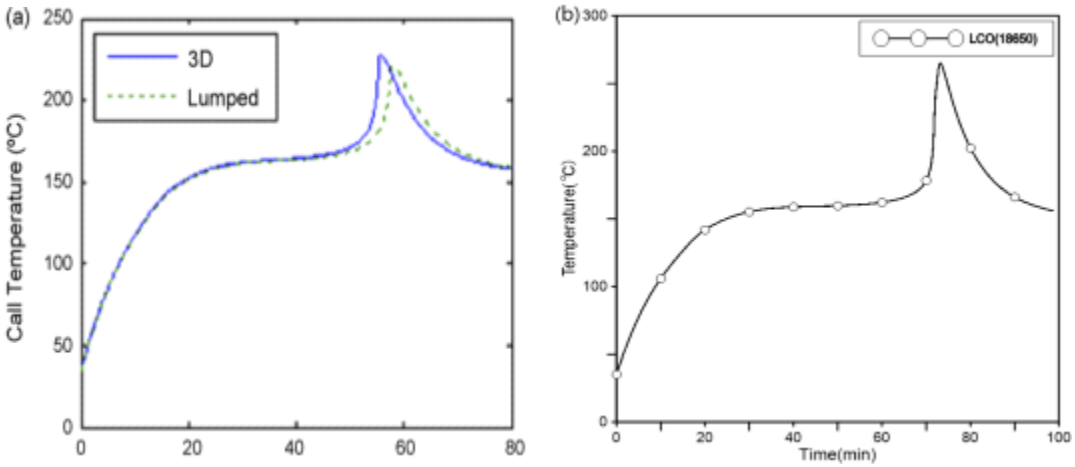


Fig. 27. LCO battery thermal runaway comparison to verify the accuracy of simulation, (a) Reference, (b) Oventest simulation

시뮬레이션은 참고문헌과 동일하게 150℃에서 오븐테스트를 진행하였으며, 55분 ~ 60분 경과 시 240℃~260℃ 사이에서 열폭주 현상을 보였다. 또한 Fig. 28에서 볼 수 있듯이 (a), (b)의 실험 결과가 매우 흡사함을 확인하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 29에서는 동일한 부피(18650)의 NCM622 배터리 셀과 LFP 배터리 셀의 열폭주 현상을 비교해 보았다. 내부 온도 180℃에서 NCM622 배터리는 12분 만에 710℃까지 온도가 상승하는 반면, LFP 배터리는 166℃로 열폭주 현상 없이 상대적으로 매우 안정한 상태임을 확인하였다.

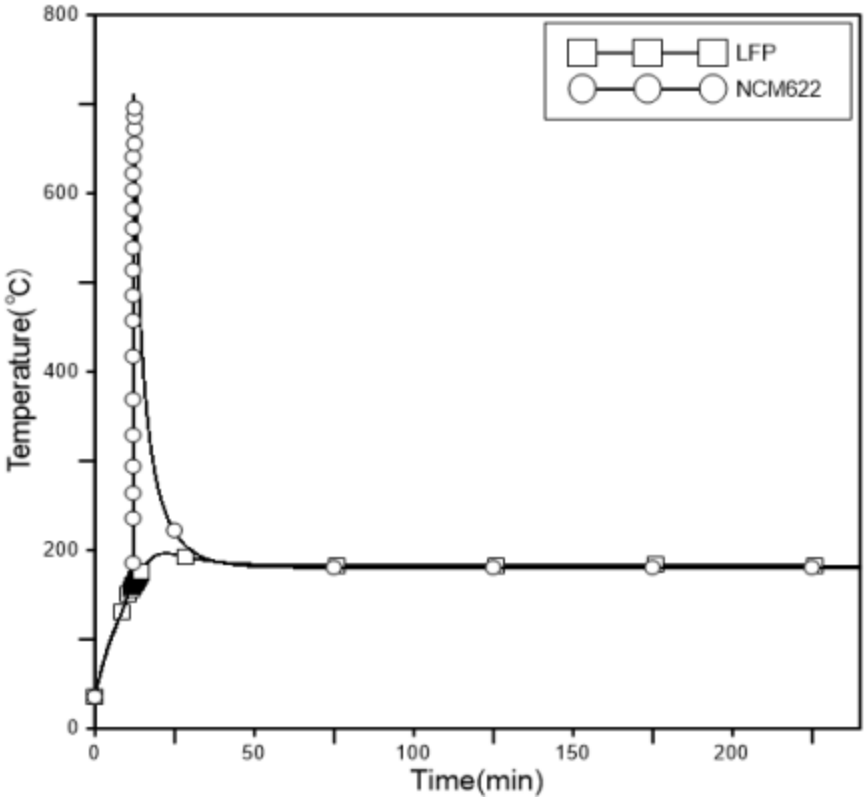


Fig. 28. Comparison of thermal runaway analysis between cylindrical(18650) LFP battery cells and NCM622(18650) battery cells at 180℃

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 30에서는 각형 LFP 배터리 셀의 열폭주 현상을 관찰하기 위해서 내부 온도를 200℃로 설정하여 열해석을 진행하였다. 그 결과 47분경 배터리 셀의 온도가 391℃까지 급격하게 상승하는 열폭주 현상을 확인하였고, 100분 이후에는 200 ~ 210℃의 온도를 유지하였다.

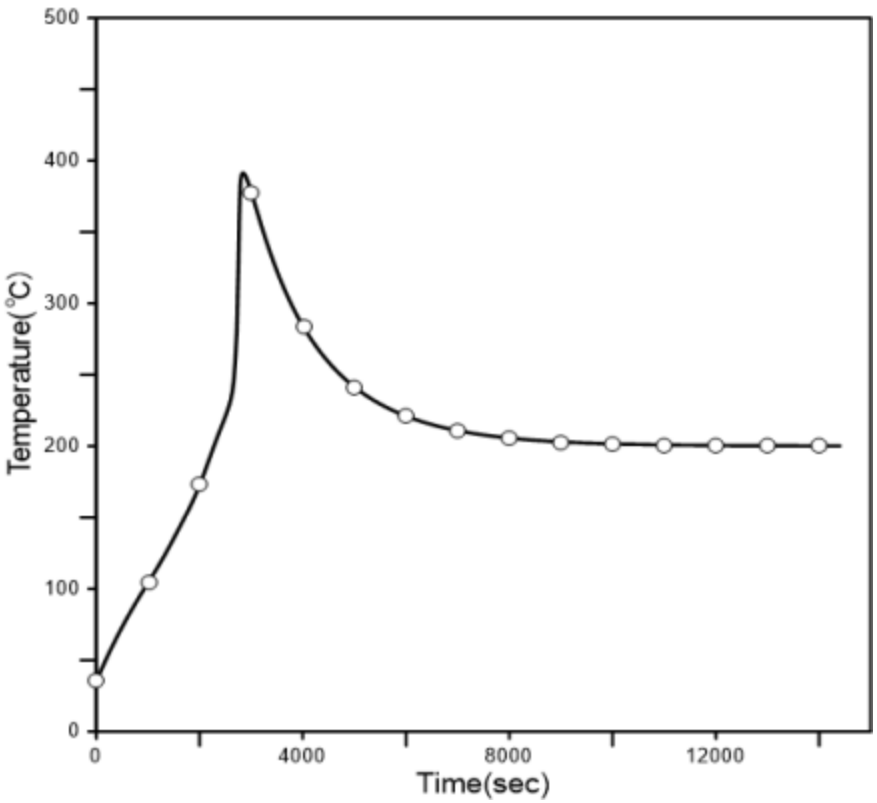


Fig. 29. Thermal runaway analysis of prismatic LFP battery cell at 200℃

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 31에서는 NCM622 배터리 모듈의 열폭주 전파 현상을 관찰하기 위해 Heating film에서 5,000W/mm^2 으로 열을 공급하여 지속적으로 온도가 상승하는 환경을 조성하였으며, 5개의 셀을 1mm 간격으로 배치하여 열폭주 전파효과를 관찰하였다. 그 결과 22분경 첫 번째 셀이 789℃에서 열폭주를 일으키기 시작하여 나머지 배터리 셀들에서도 짧은 시간 안에 열폭주 현상이 연쇄적으로 발생하는 것을 확인하였다.

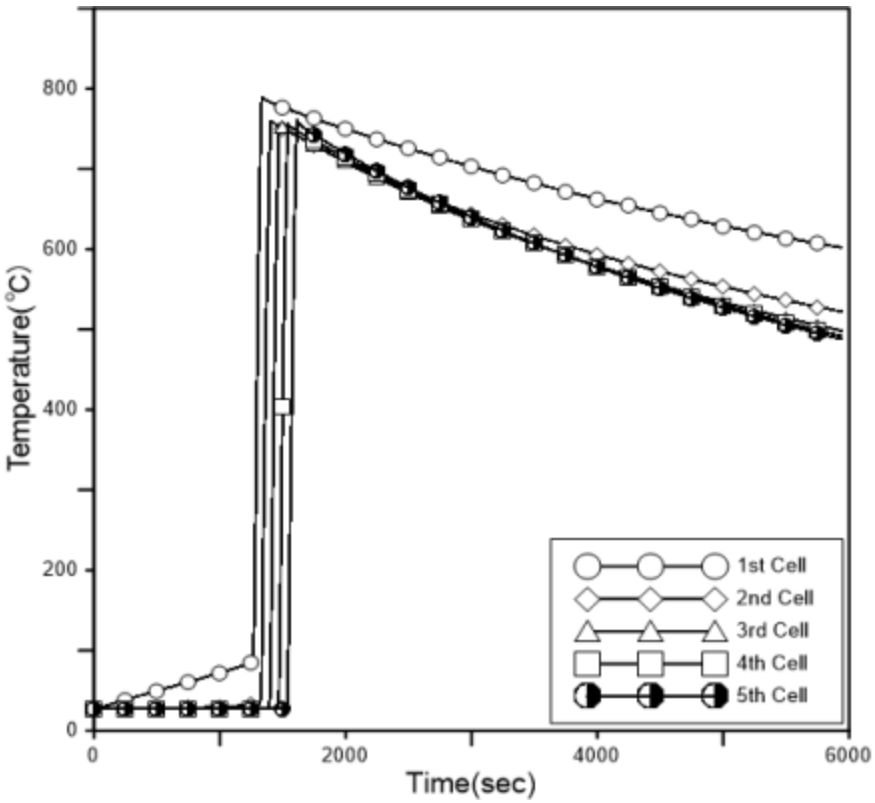


Fig. 30. Thermal runaway analysis of NCM622 battery module

Table 13. Thermal runaway propagation of NCM622 battery module

	1st Cell	2nd Cell	3rd Cell	4th Cell	5th Cell
Time (min)	22.3	23.4	24.5	25.7	27.0
Temperature (℃)	789.0	760.0	755.8	756.2	760.0

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 32에서는 각형 LFP 배터리 모듈의 열폭주 전파 현상을 관찰하기 위해 Fig. 31과 동일한 환경을 조성하여 열 전파효과를 관찰하였다. 결과적으로 첫 번째 배터리 셀 이후에는 200분이 경과하여도 뚜렷한 열폭주 전파 현상은 나타나지 않았으며, 세 번째 배터리 셀부터는 열 전파 현상도 40℃ 내외로 미미함을 확인하였다.

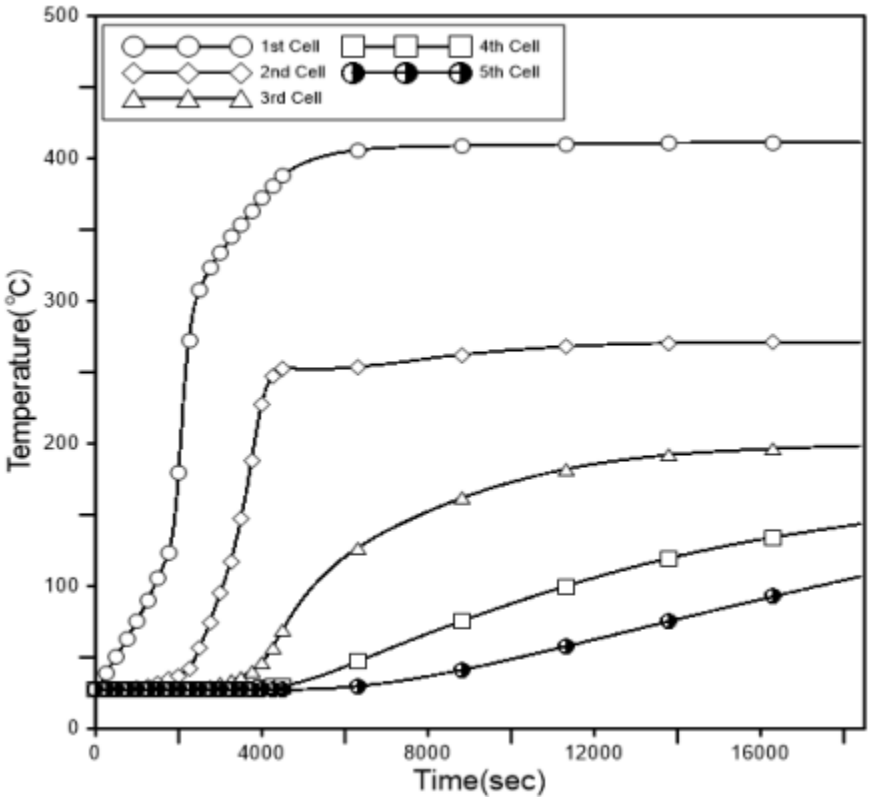


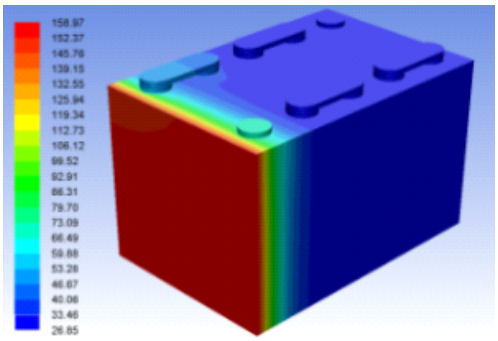
Fig. 31. Thermal runaway analysis of prismatic LFP battery module

Table 14. Thermal runaway propagation of Prismatic LFP battery module

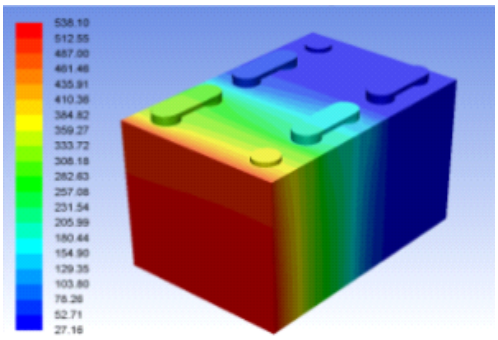
	1st Cell	2nd Cell	3rd Cell	4th Cell	5th Cell
Time (min)	61	116	231	231	231
Temperature (℃)	411.1	271.1	198.3	143.3	106.7

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

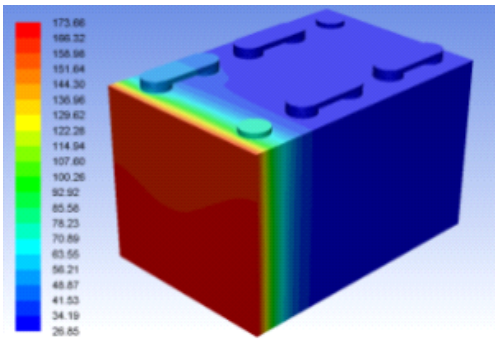
NCM622 배터리 모듈과 LFP 배터리 모듈의 열폭주 현상을 보다 가시적으로 확인하기 위해 표면 온도의 시간별 편차를 분석하였다. 전면의 히팅필름은 5,000W/mm2으로 열을 발산하기 시작하여 1,100초 경과시부터 100초 간격으로 표면 온도를 관측하였으며, 급격한 열폭주 전파 현상을 보이는 NCM622 모듈과는 대조적으로 전면부를 제외한 나머지 배터리 셀의 온도 변화가 거의 없는 LFP 배터리 모듈을 Fig. 33에서 확인할 수 있었다.



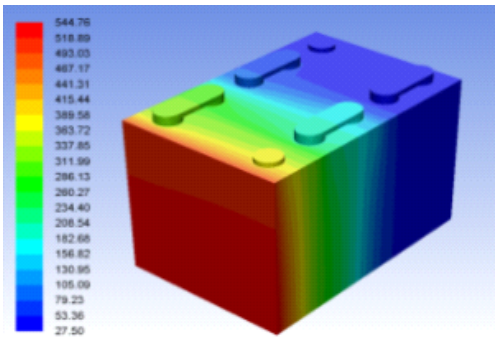
NCM battery at 1100 Sec



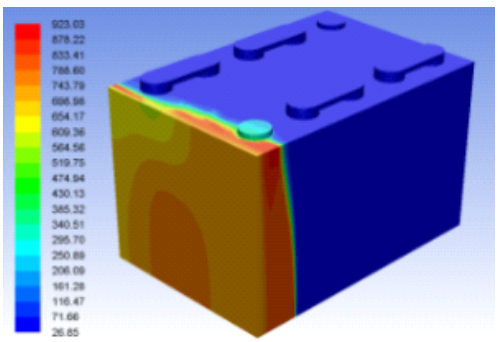
LFP battery at 1100 Sec



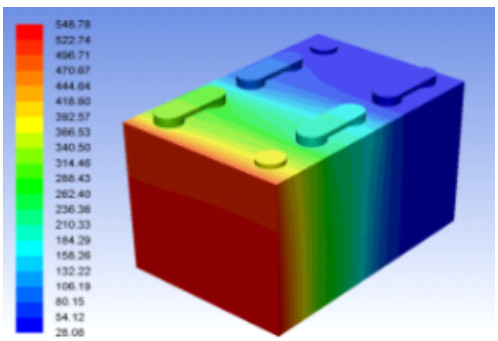
NCM battery at 1200 sec



LFP battery at 1200 sec

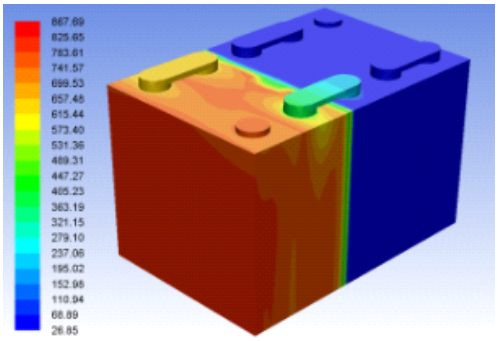


NCM battery at 1300 sec

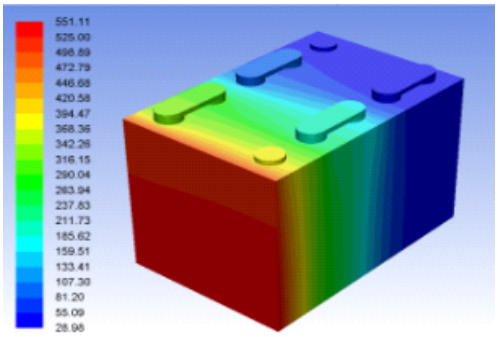


LFP battery at 1300 sec

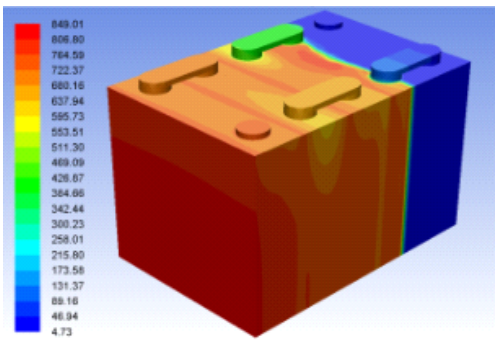
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



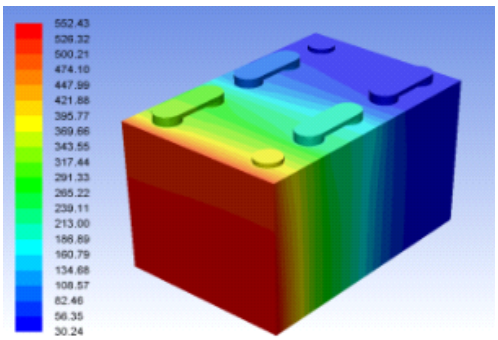
NCM battery at 1,400 Sec



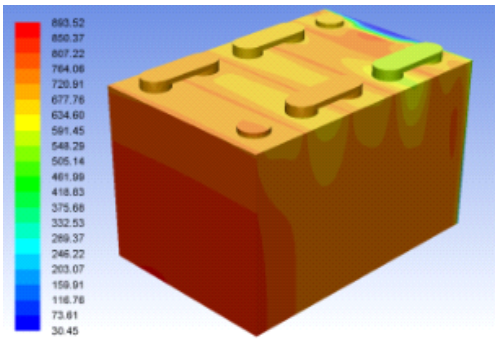
LFP battery at 1,400 Sec



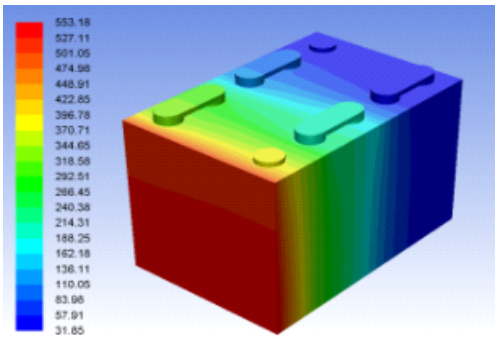
NCM battery at 1,500 sec



LFP battery at 1,500 sec



NCM battery at 1,600 sec



LFP battery at 1,600 sec

Fig. 32. Thermal runaway propagation over time of NCM, LFP battery Module

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

V. 결론

본 연구에서는 양극활물질에 따른 리튬 이차전지의 에너지밀도 및 열폭주 전파 현상을 분석하였다.

(1) NCM811(21700) 배터리와 LFP(3.2V, 120Ah)배터리의 에너지밀도를 T사(社)의 전기차 모델 A라는 동일 플랫폼에서 비교해 보았을 때, NCM811 배터리의 효율이 24% 내외로 높게 예측되었다. 이는 LFP 배터리에 포함된 철의 전자이동도가 낮고 리튬이온의 확산 속도가 낮으며, 동작 전압 역시 3.2V로 타 리튬이온 배터리에 비해 상대적으로 낮기 때문인 것으로 확인하였다.

최근에는 이러한 단점을 보완하기 위하여 LFP 입자 표면을 탄소층으로 코팅하여 전자이동도를 높이는 등의 기술 개발을 진행하고 있으며, CTP 기술의 효율이 현재보다 높아지게 되면 NCM 배터리와 LFP 배터리의 에너지밀도 차이는 크게 줄어들 것으로 사료된다.

(2) NCM622(18650) 배터리 셀과 LFP(18650) 배터리 셀의 열폭주 현상을 오븐테스트 시뮬레이션을 통해 비교해 보았을 때, LFP 배터리는 열폭주 현상을 보이지 않았던 반면 NCM622 배터리는 12분 만에 710℃까지 온도가 상승하는 결과를 볼 수 있었다. 이 결과를 통해 동일 부피 대비 LFP 배터리가 상대적으로 매우 높은 안정성을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

이는 LFP 배터리가 올리빈 구조를 형성하고 있어 층상구조를 갖는 NCM 배터리에 비해 격자 구조 안정성이 높고, 방전 시 리튬이온이 빠져나가도 결정 구조가 열화되는 현상이 적기 때문인 것으로 확인하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

(3) 각형 LFP 배터리 셀의 열폭주 및 전파 현상을 관측하기 위해 내부 온도를 200℃로 설정하고 오븐테스트 시뮬레이션을 실시한 결과, 47분경과 시 391℃에서 열폭주가 발생함을 알 수 있었다. 또한 참고문헌의 열폭주 시험 결과를 비교해 봄으로써 시뮬레이션 결과의 높은 정확도를 검증할 수 있었으며, 이를 기반으로 모듈 단위의 열폭주 시뮬레이션을 진행하였다.

(4) NCM622, LFP 배터리 셀을 5개씩 배치하여 열폭주 전파 현상을 관측한 결과, NCM622 배터리의 경우 열폭주 전파 현상이 뚜렷하게 나타났으나 LFP 배터리의 경우 첫 번째 셀 이후에는 열폭주 현상을 관찰할 수 없었다. 세 번째 배터리 셀부터는 온도의 변화가 매우 미미함을 확인하였으며, 이를 통해 배터리의 열폭주 전파 측면에서 LFP 배터리는 NCM 배터리에 비해 상대적으로 매우 안전하다고 사료된다.

본 연구에서 배터리 셀 5개를 모듈로 설정한 이유는, 열폭주 전파 현상을 관찰함에 있어 배터리를 팩 단위로 해석하기에는 시뮬레이션 진행 시 매우 큰 부하가 걸리게 되어 열해석 작업의 순환 효율이 매우 낮아져 이로 인해 다양한 케이스의 시뮬레이션이 불가했기 때문이었다. 하지만 향후 많은 데이터들이 축적되고 해석 방법의 효율성을 높이게 되면, 모듈의 크기를 확장하여 배터리 팩의 전반적인 열폭주 전파 현상을 관측해 보고자 한다.

서두에서 기술하였듯이 현재 리튬 이차전지 산업은 전기차 시장과 ESS 시장의 확대에 힘입어 급성장하는 과도기에 있다. 2000년대 초반까지는 일본이 시장을 주도하였으나, 한국과 중국 업체의 기술 성장으로 공급망이 다양화되면서 시장 주도권 확보를 위한 점유 경쟁이 과열되는 양상까지 관측되고 있다.

현재 삼원계 배터리 업계는 코발트의 사용을 줄이고 니켈의 비중을 높이는 High-Nickel 양극재의 상용화를 목표로 하고 있으며, 국내 배터리 제조업체 L사(社)는 알루미늄을 추가한 NCMA 배터리를, S사(社)는 니켈의 비중을 90%로 높인 NCM 배터리를 준비하고 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

LFP 배터리 업계는 중국이 주도하고 있으며 배터리 제조업체 C사(社)와 미국 전기차 제조업체 T사(社)가 협업하여 LFP 배터리의 에너지밀도를 향상시키는 연구개발을 진행중에 있다. 상대적으로 저렴한 단가와 높은 안정성을 기반으로 배터리의 생애 주기 비용을 대폭 절감하는데 목표를 두고 있다.

향후 T사(社) 전기차 모델 A의 경우 MIC(Made in China) 모델과 그 외의 모델은 각각 다른 배터리를 탑재하여 판매하게 된다. 원료 수급의 원활성에 따른 배터리의 원가, 안정성에 따른 구매자의 인식, 국가별 전기차 및 배터리 구매 지원 보조금, 배터리 탑재 기술의 발전 등 다양한 요소가 판매 단가와 연결되어진다. 전기차, ESS 시장이 급성장 할수록 가격 경쟁력은 매우 중요한 요소로 부각되고 있기 때문에, 상대적으로 가격이 저렴한 LFP 배터리의 경쟁력이 높아질 수밖에 없다.

두 가지 배터리 모두 양극 활물질의 활용에 따른 장단점을 뚜렷하게 갖고 있다. 미래에는 지금보다 높은 에너지밀도와 안정성, 낮은 단가 3가지 요소를 확보하는 리튬이온 배터리가 그린뉴딜 시장을 선점할 것으로 사료된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

참 고 문 헌

Beomjin Jeong et. al, A Study on the Hazard Categorization and Loss Prevention Standards of Lithium-ion Battery Manufacturing Occupancies, Journal of Korean Society of Hazard Mitigation Vol. 19, pp.251, 2019

Dong-Yo Shin, Hyo-Jin Ahn, Research Trends of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries used in Electric Vehicles, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute Vol 26, No.1, pp. 65-68, 2019

Gi-Heon Kima, Ahmad Pesaran, Robert Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, Journal of Power Cources Vol. 170, pp. 483, 2007

Haisu Kang et. al, Recent Research Trend in Electrodes of Lithium Ion Battery based on Computational Materials Science Approaches, Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 23, pp. 48-49, 2020

Janina Molenda, Marcin Molendal, Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO4 System, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, pp. 626, 2011

Kim Yeow, Marina Thelliez, Eugene Tan, 3D Thermal Analysis of Li-ion Battery Cells with Various Geometries and Cooling Conditions Using Abaqus, SIMULIA Community Conference, pp.2, 2012

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Peter J. Bugryniec, Dr Jonathan N. Davidson, Dr Solomon F. Brown, Assessment of thermal runaway in commercial lithium iron phosphate cells due to overheating in an oven test, Energy Procedia Vol. 151, pp.76-77, 2018

Qingsong Wang, Jinhua Sun, Guanquan Chu, Lithium Ion Battery Fire and Explosion, International Association for Fire Safety Science, pp.375-382, 2005

Shashank Arora, Selection of Thermal Management System for Modular Battery Packs of Electric Vehicles: A Review of Existing and Emerging Technologies, Journal of Power Source Vol. 400, pp. 9, 2018

Xuning Feng, Minggao Ouyang, Xiang Liu, Languang Lu, Yong Xia, Xiangming He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, Energy Storage Material 10, pp. 252-254, 2018

Michael Fetcenko, ANL Collaboration on NCM Cathode Materials, BASF, pp. 7, 2014

국가기술표준원, KC 62619 전기용품안전기준, pp. 13-16, 2017

김경수, 리튬이온 배터리의 열폭주에 의한 화재 및 폭발, KOSEN, pp. 2, 2012

김정현 et. al, 2019년, 한국 2차전지 벨류체인의 비상, 한화리서치, pp. 18, 2019

민관합동 ESS 화재사고 원인조사 위원회, ESS 화재사고 원인조사 결과, pp. 8, 2019

방재시험연구원, 에너지저장장치의 화재안전대책에 관한 연구, pp. 16-20, 2019

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

유종태, 이차전지, KISTEP 기술동향브리프, pp. 4-11, 2020

정원석, 원민석, 이차전지 3가지 마법의 가루(첨가제), 하이투자증권, pp. 17, 2020

조윤상 et al, 리튬 이차전지 시장 및 기술동향 분석과 대응 방향, KDB미래전략연구소 산업기술리서치센터, pp. 111, 2019

CleanTechnica. “CATL-Built Tesla Model 3 Battery Pack Will Use Prismatic Cells”. 2020.
https://cleantechnica.com/2020/02/19/catl-built-tesla-model-3-battery-pack-will-use-prismatic-cells.

EVTV. “Tesla Model 3 Battery Is Removed And Disassembled”. 2018.
https://insideevs.com/news/338452/new-tesla-model-3-battery-details-images-amp-video-released.

Electrek. “Tesla Model 3: Exclusive first look at Tesla’s new battery pack architecture”. 2017.
https://electrek.co/2017/08/24/tesla-model-3-exclusive-battery-pack-architecture.

Jalopink. “Why Tesla Is So Interested In 'Cell-To-Pack' Batteries”. 2020.
https://jalopnik.com/why-tesla-is-so-interested-in-cell-to-pack-batteries-1843463349.

Moneyball. “Following the trail of CATL’s “Tesla Module” Solution”. 2020.
https://medium.com/@moneyballr/following-the-trail-of-catls-tesla-module-solution-part-i-b718e5305904.

Reuters. “Tesla to roll out China-made Model 3 cars with cobalt-free LFP batteries: sources”. 2020.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

https://fr.reuters.com/article/us-tesla-china/tesla-to-roll-out-china-made-model-3-cars-with-cobalt-free-lfp-batteries-sources-idINKBN26L26S

Researchinterfaces. “What do we know about next-generation NMC 811 cathode?”. 2018.
https://researchinterfaces.com/know-next-generation-nmc-811-cathode.

Wood Mackenzie. “LFP to overtake NMC as dominant stationary storage chemistry by 2030”. 2020.
https://www.woodmac.com/press-releases/lfp-to-overtake-nmc-as-dominant-stationary-storage-chemistry-by-2030.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

며칠간 겨울비가 내리고 난 후, 바람이 몹시 매서워졌습니다. 연구실에서 두 번째 겨울을 맞이하며, 어느덧 석사 생활의 마침표를 찍으려 합니다.

김남진 교수님과의 인연이 이렇게 길어질 줄은, 누구도 예상하지 못했을 겁니다. 추운 새벽녘 안개와도 같이 뿌옇게 흐려져 버린 앞날의 미로에서 손을 내밀어 주신 그 순간은, 언제까지고 잊지 못할 것입니다. 감사합니다, 교수님.

학사 졸업 후 10년 만에 석사를 졸업하면서, 감회가 사뭇 남다릅니다. 늦은 시기에 연구실 생활을 하면서, 많은 분들의 도움을 받았습니다. 첫 연구원 생활의 동고동락을 함께 했던 박윤범 교수님, 인생을 살아가는데 많은 조언을 해주신 김영호 교수님, 물심양면으로 논문 집필을 도와주신 고요한 박사님, 연구실 생활의 노하우를 전해준 김우중, 양용우, 김영훈 동생, 궂은일들을 도맡아 해준 김민균 후배님까지 모두 감사할 따름입니다. 석사학위논문 심사위원을 맡아주신 천원기 교수님, 박윤철 교수님께도 다시 한 번 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

제가 내린 결정을 전적으로 믿고 지원해주신 부모님께도 끝없는 감사를 전합니다. 지금까지 제가 부모님께 받은 사랑의 반이나 돌려드릴 수 있을까요. 이제는 어엿한 가정의 가장으로 사회의 한 기둥을 받치고 있는 동생 명관아. 참으로 대견스럽다. 타지에 큰 딸을 보내고 노심초사 하시는 장인장모님, 모쪼록 걱정 끼쳐드리지 않도록 가정에 충실하겠습니다. 감사합니다.

끝으로, 인생의 반을 내 옆자리에서 지켜준 반려자 홍숙, 이제는 인생의 목표이자 행복의 지표가 되어버린 강다연, 강서연 두 딸들. 말로는 못다 표현할 만큼 가슴 속 무한한 사랑을 보냅니다.

좁은 면으로 인해 일일이 언급하지 못한 분들께는 죄송하다는 말씀과 함께 감사를 전합니다. 여태껏 살아온 시간보다 앞으로 살아가야 할 시간이 많기에, 이뤄놓은 것들 보다 해내야 할 일들이 많기에 석사를 마무리하며 마음을 새로이 다잡아 봅니다.

모두의 앞날에 빛나는 행복이 있기를 바랍니다. 감사합니다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY