

리튬전지의 폭발 위험성평가

권경옥 · 김영근 · 마진수
전주대학교 소방안전공학과

Safety Evaluation for the risk of explosion on Lithium Batteries

Kwon, Kyungok · Kim, Yeongeun · Ma, Jin Soo
Department of Fire Safety Engineering, Jeonju University

요 약

전지는 고에너지 밀도 제품으로 화학에너지를 전환시켜 전기에너지를 운반하는 것이다. 본 실험에서는 리튬 이온전지의 열적 안정성의 위험을 평가하기 위하여 리튬이온 전해액을 Differential Scanning Calorimeter(DSC)와 modified closed pressure vessel test(MCPVT)로 분석하였다. 실험 결과 리튬전지는 다른 전지보다 위험하며, 전지를 잘못 사용하면 열적 반응성은 연소성 물질인 전해질을 포함하고 이것이 열을 발생시켜 폭발하거나 화재가 발생할 수 있음을 제시하였다

Keyword : Lithium;Thermal reactivity;Hazard

1. 서 론

이차전지란 축전지를 말하고, 축전지라고 하면 연축연지와 같은 무거운 전지를 예상하지만 전기를 반복하여 충전·방전하여 사용하는 전지는 모두 축전지이다. 이차전지는 4종류로 분류할 수 있는데, 나켈카드늄전지, 니켈수소전지 등 값이 비교적 저렴한 알칼리계이차전지와 리튬이온전지, 금속리튬전지, 리튬이온폴리머전지 등 리튬이차전지와 자동차용전원 등 연축전지, 그리고 전력저장용 등 대형이차전지가 있다(표1).

리튬이차전지는 소형경량, 고전압, 대용량이라는 특징을 갖고 휴대전화와 비디오카메라, 노트북용 전원으로서 급속히 보급되고 있고, 금후는 전지자동차용 전원 등에서의 응용이 기대되고 있다. 그러나 리튬이온 2차전지는 조건에 의하여 발화·폭발¹⁾⁻³⁾을 일으키는 잠재위험성을 가지며 금후의 대형화(전지자동차용 배터리 등)에 대한 과제를 갖고 있다. 현재 시장에 나와 있는 소형 리튬이온 이차전지는 이와 같은 발화·폭발을 방지하기 위하여 여러 가지의 안전대책을 강구하고 있고 그 사용에 표1의 위험성은 할 수 있는데 까지 경감되어 있다. 그러나 리튬이차전지의 발화·폭발 위험성을 본질적인 원인은 아직 충분히 해명되고 있지 않다. 따라서 근본적인 안전대책이 기대되고 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시약

시약은 Lithium perchlorate anhydrous (LiClO₄, 칸토화학, ACS 급, 97.0% assay)

과 Propylene Carbonate(LiClO₄, 칸도화학, ACS 급, 98.0% assay)을 사용하였다. 용액은 각각 5%(wt)와 10%(wt)의 농도로 측정하였다.

2.2 실험기기 및 실험방법

DSC(Differential scanning calorimetry)

DSC (DSC 8230 리가구)를 사용하여 Lithium perchlorate의 열분해를 측정하였다. 2 mg의 시료를 스테인레스스틸 셀에 넣어 측정하였고, 열속은 10 K/min으로 하여 실온에서 400℃까지 측정하였다. 보정시료로서는 알루미늄을 같은 양으로 사용하였다.

MCPVT(Modified closed pressure vessel test)

MCPVT 측정은 Fig.1의 변형 제작된 형태의 MCPVT를 이용하여 측정하였다. MCPVT는 온도와 압력을 측정할 수 있는 대규모 스케일의 DTA시스템으로서 용기 겉덜개에 3개의 연결구가 있는데, 하나는 30 mm의 모세관 튜브로서 1 MHz의 스트레인형 센서로 압력을 측정하기 위한 것이고, 두번째 연결구는 온도를 측정용 K-type의 온도센서를 장치하고, 세번째 연결구는 공기 배출용 압력과열판(Ni-Mo 합금, 450 ℃에서 활성 압력 35 MPa)으로 시료의 촉매효과가 일어나지 않도록 강철용기 내에 유리관 시료용기를 사용하였다. 온도계는 유리덜개 보호장치를 장착하였고, 압력용기의 부피는 $6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 로 하였다. 압력용기에 온도센서, 압력센서와 시료를 장치한 후에 디지털 프로그램으로 가열 조건을 제어할 수 있는 전기로에 넣었다. 0.2 kHz의 속도로 시료채취 데이터가 기록될 수 있도록 하였고 최대 압력 상승률 $(dp/dt)_{\max}$ 는 압력-시간 곡선의 일차 미분의 두지점으로 부터 구했다. 용액의 시료의 0.8 g로 하였으며 가열 증가율은 10 K/min을 적용하였다.

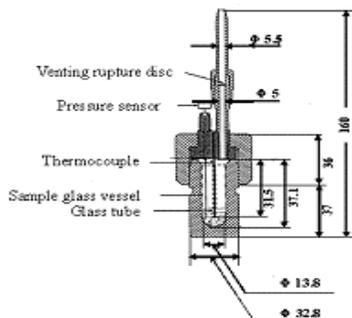


그림 1. MCPVT(소형압력용기시험기)

3. 결과 및 논의

리튬전지를 이용한 하이브리드 자동차는 국제 유가가 급등하면서 친환경 자동차 시장은 2007년에만 2배로 성장하여 이에 따른 리튬전지의 사용도 증가할 것으로 기대된다. 각국의 환경 규제 강화는 리튬전지 친환경자동차 개발을 가속화하는 요인으로 EU는 2012년부터 생산되는 자동차의 평균 이산화탄소 배출량을 130g/km로 제한하고 미국은 2012년부터 자동차 제조업체들에 대해 전체 자동차 판매량에서 무공해 자동차 비중을 12% 이상 유지하도록 의무화할 계획으로 있다. 무공해 차량(ZEV·ero Emission Vehicle)을 생산하고 친환경적으로 운영하는 것이 세계적 자동차산업의 미래의 목표이다. 그러나 우선 되는 것이 리튬전지의 안정성이 문제이다. 표1에 주요 충전지의 비교를 실었다.

표1. 주요 충전지의 비교

종류	니켈카드늄전지		니켈 수산화전지	리튬이온이차전지
전압	1.2V 전전지의 대체(1회당 비용이 싸게 됨.)			3.7 V
에너지 밀도	중량	소(60전후)	중(80전후)	대(155전후)
	체적	200전후	200전후	200전후
충방전 특성	급속충전	1.5V, 11 _t 에서 약 100분충전완료	1.5V, 11 _t 에서 약 100분충전완료	4.2V, 11 _t 에서 약 70분충전완료
	과충전	과충전에 약함	과충전에 강함	과충전에 약함
	과방전	과방전에 강함	과방전에 약함	과방전에 강함
	사이클수명	500	500~2000	300~500(~600)
	충방전효과	70%전후	60%전후	95%전후
	메모리효과	메모리효과 현저	메모리효과 있음	메모리효과 없음
	대전류방전	내부저항(소)→대전류방전(대)	내부저항(소)→대전류방전(대)	고전압·소전력방전(대)
보존 특성	자기방전 (20℃)	자기방전 있음	자기방전이 적은것도있음	자기방전이 거의 없음
		1%/일	0.07~1%/일	0.17%/일
	만충전보존	열화가 크다.	열화가 적은것도 있다.	열화가 매우 크다.
제한	-	밀폐공간에서 사용불가	충방전감시용의 보호회로가 필요.	
안전성	카드늄 포함	과열 등 위험성이 약간있음.	과열등 위험성과, 열화하여 팽창할 수 있고, 단락시 급격과열위험이 있고, 충격에 대한 보호도 필요함.	

※ 전지를 아는 방법⁴⁾. p97, 경극일수 저, 기술평론사, 2010.

리튬이온 전지는 표2와 같이 향후의 사용성을 중심으로 안정성 확보가 필요하다.

표2. 리튬이온전지의 사용을 위한 위험성 확보 필요성.

구분	리튬이온전지	리튬전지폭발	전지의 전해질
안전성	리튬전지 수명	리튬전지 내구성	폭발위험성평가
제품	하이브리드자동차	노트북전지	축전지

고체리튬 (Li)과 물과의 반응성은 $2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2 (g)$ 으로 여기서 발생하는 $H_2 (g)$ 는 점화원이 있어야 발화한다. 그리고 다른 알칼리 금속에 비하여 천천히 물과 반응한다. 가수분해 시 생기는 열은 리튬에 의하여 흡수되고 리튬은 물과 반응하는 동안 고체상태를 유지한다. 전자배치는 $1s^2 2s^1$ (3개의 전자)으로 Li^+ 이온이란 2S 전자 궤도상에 존재하던 전자를 잃어버림으로써 전자가 부족한 상태에 있는 Li원자를 말한다. 리튬(Li)금속의 특징은 주기율표상에서 수소, 헬륨다음에 위치하는 금속으로서, 가장 가벼운 금속이다. 이런 이유로 인하여 전지에 사용시 361 mAh/g, 2062 mAh/l의 전하량을 갖게 된다. 그림 2는 DSC 결과를 보여준다.

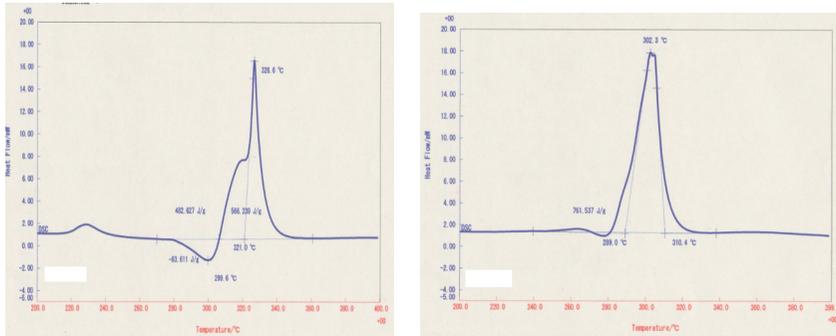


그림 2. Results of the DSC for 5% (좌), 10% (우) electrolyte.

그림 2에서는 반응이 250°C에서 시작되는 것을 보여주고, 이것은 MCPVT에서 압력의 상승이 시작되는 온도와 일치하는 것으로 나타났다. 그림 3은 MCPVT로 측정된 결과로 온도의 상승에 따른 압력의 변화를 보여준다. 배터리가 파열되는 경우에는 260°C에서 300°C사이에서 최대압력을 나타낸다. 리튬이온액의 화학반응의 열발생을 통한 활성화는 셀을 자발적으로 가열되게 하여 폭발에 이르게 할 수 있다.

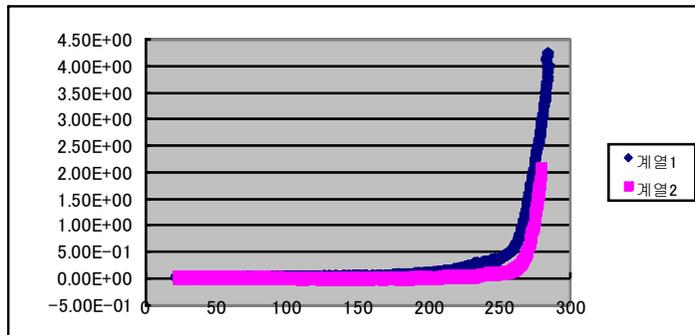


그림 3. Results of the MCPVT for 5%(계열2) and 10%(계열1) electrolyte. (x:온도, Y:압력, kgf/cm²)

4. 결론

리튬배터리 전해질의 반응성을 DSC와 MCPVT로 측정하였다. DSC와 MCPVT에서 나타나는 피크에서 알 수 있듯이 250°C 보다 낮은 온도에서 반응이 시작되는 것으로 나타났다. 결과로서 리튬배터리의 반응성은 위험하며 배터리가 충격으로 부서지거나 잘라졌을 때는 원래의 위험성 보다 크게 될 수 있다는 것을 보여주었다.

참고문헌

1. Kyungok Kwon and Yeongeun Kim, Analysis of recent accidents and regulating activities for the hazardous materials in Korea, KIGAS Vol. 15, No 1, February, 2010.
2. 권경욱, 바이오디젤연료의 위험성 평가, 한국화재소방학회지, Vol 22, No 5, pp. 79-82 (2008)

3. Kyungok Kwon, Dongwon Lee, Yusaku Iwata and Hiroshi Koseki, Flash point of n-Decanol, Journal of Loss Prevention, Vol 21, No 4, pp. 478-480 (2008)
4. Sanyo Lithium Batteries, URL <http://sanyo.co.jp/energy>
4. 전지를 아는 방법. p97, 경극일수 저, 기술평론사, 2010.