

배터리 시스템 안전을 위한 이온화 연료의 연소 특성

고혁주 · 이의주[†]

부경대학교 안전공학과

(2018. 1. 26. 접수 / 2018. 2. 1. 수정 / 2018. 2. 7. 채택)

Combustion Characteristics of Ionized Fuels for Battery System Safety

Hyeok Ju Ko · Eui Ju Lee[†]

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received January 26, 2018 / Revised February 1, 2018 / Accepted February 7, 2018)

Abstract : Many electronic devices are powered by various rechargeable batteries such as lithium-ion recently, and occasionally the batteries undergo thermal runaway and cause fire, explosion, and other hazards. If a battery fire should occur in an electronic device of vehicle and aircraft cabin, it is important to quickly extinguish the fire and cool the batteries to minimize safety risks. Attempts to minimize these risks have been carried out by many researchers but the results have been still unsatisfied. Because most rechargeable batteries are operated on the ion state during charge and discharge of electricity and the combustion of ion state has big difference with normal combustion. Here we focused on the effect of ions including an electron during combustion process. The effects of an ionized fuel on the flame stability and the combustion products were experimentally investigated in the propane jet diffusion flames. The burner used in this experiment consisted of 7.5 mm diameter tube for fuel and the propane was ionized with the ionizer (SUNJE, SPN-11). The results show that the overall flame stability and shape such as flame length has no significant difference even in the higher ion concentration. However the fuel ionization affects to the pollutant emissions such as NO_x and soot. NO_x and CO emissions measured in post flame region decreased by fuel ionization, especially high fuel velocity, i.e. high ion density. TGA analysis and morphology of soot by TEM indicates that the fuel ionization makes soot to be matured.

Key Words : battery fires, diffusion jet flames, flame stability, ionization, NO_x, soot

1. 서론

현대 사회에서 모바일 기기의 활성화로 인하여 에너지 저장시스템이 널리 보급되어 사용되고 있고 대부분의 시스템은 다양한 특성을 가지는 배터리로서 구성되어 있다. 다양한 전기·전자 장치에 전력을 공급하는 배터리는 양극(+)과 음극(-) 물질의 산화 환원 반응으로 화학에너지가 전기에너지로 바뀌는 장치로서 일반적으로 1차 전지와 2차 전지로 분류된다. 1차 전지는 한번만 사용하는 전지로 수은전지, 망간전지, 알칼라인 전지, 리튬전지가 있고 2차 전지는 재충전해 여러 번 사용하는 전지로 니켈 카드뮴, 니켈수소, 납축전지, 리튬이온, 리튬 폴리머 등이 있다. 특히 리튬이온 배터리는 고용량을 요구하는 휴대폰, 태블릿, 디지털 카메라

등 소형 스카트기기의 발달과 함께 사용량이 크게 증가했고 향후 그 수요는 적용분야의 다양성 때문에 기하급수적으로 증가할 것으로 예상되고 있다. 리튬이온 배터리 자체가 고장을 일으킬 확률은 낮지만, 리튬이온 배터리 사용으로 일어난 몇몇 화재나 폭발 사고로 배터리 사용 안전에 대한 우려가 높아지고 있다. 또한 전기자동차와 같이 대용량의 배터리를 상용화하고 있는 현 시점에서 앞으로 예상되는 화재, 폭발과 같은 불안전성을 제거하는 일이 상용화에 있어서 가장 중요할 뿐 아니라 시급한 과제이다.

일반화재와 달리 배터리 화재는 급격한 반응의 폭발 등으로 쉽게 천이할 수 있는 큰 위험성을 가지고 있는데 이러한 원인은 배터리를 구성하고 있는 물질 및 구조에 기인한다. 배터리 중에서도 리튬이온 배터리는

[†] Corresponding Author : Eui Ju Lee, Tel : +82-51-629-6471, E-mail : ejlee@pknu.ac.kr
Department of Safety Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea

높은 전압을 형성하는 리튬염 전해액을 사용하는 이차 전지로서 일반적으로 양극(+), 음극(-), 분리막, 전해액과 용기로 구성된다. 양극물질은 코발트, 니켈, 망간, 티타늄 등 산화물에 리튬이온이 도핑된 물질로서 금속 산화물이다. 음극물질은 흑연 분말로 각각 알루미늄과 구리 박막에 코팅 후 건조해 전극판을 형성한다. 리튬이온 배터리는 수용성 전해액 대신 휘발성이 있는 유기성 전해액이 사용되는데 이 전해액이 반응성이 높아 일반적으로 휘발유보다 연소가 용이하다. 전지에서 충전과 방전은 Fig. 1과 같이 전자와 리튬이온이 양극과 음극 사이를 왕복하면서 이루어지는데, 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하는 것이 충전이고 방전은 리튬이온이 음극에서 양극으로 이동하는 것이다¹⁾. 이와 같은 배터리의 화재나 폭발 등의 특성을 이해하기 위해서는 일반적인 물질과 다른 특성이 존재하고, 가장 큰 특징은 물질이 전해질에서 이온화 되어있다는 특성이다. 따라서 다양한 양이온과 전자 등이 있는 이온화연료는 기존 연료와 어떤 반응의 차이가 존재하는지는 배터리 화재와 폭발을 이해하는데 있어서 매우 중요하다고 할 수 있어 연구가 수행되고 있다²⁻⁶⁾.

직류 아크나 유도결합 방전으로 연료나 산화제를 이온화하는 방식은 열 플라즈마(thermal plasma)를 형성시키는데 널리 사용되어 왔다. 열 플라즈마는 재래식 연소에 의한 화학적 반응으로 발생시킬 수 없는 초고온, 대열용량, 고속, 다량의 활성입자를 갖는다. 또한 시스템의 고온제어와 폭넓은 출력의 자유스러운 조정이 가능하고 빠른 열 및 물질 전달능력을 가지고 있으며 다양한 기체들이 열 유체로 쉽게 전환될 수 있어서, 한계에 다다른 기존 열 유체 발생기술을 대체하여 신속한 가공 및 공정처리로 효율적이며 환경면에서 깨끗한 초고온 열원으로 제공되어, 제조 및 나노소재 산업과 환경산업의 생산기반과 첨단설비에 핵심이 되는 열 유체로서 이용될 것을 기대하고 있다⁷⁾. 하지만 이 또한 전체적인 반응기구 및 생성물의 특성이 아직 밝혀지지 않아 사용에 제한이 되고 있다. 기존 연구결과에 의하면 전자기 에너지가 반응 화학에 제공하는 대략적인 기구를 제시하고 있지만 열적(ohmic) 가열에 의한 화염 온도 증가와 여과된 상태의 화학종, 이온, 전자의 증가의 효과를 서로 구분하기가 실험적으로 매우 힘들어 독립적인 영향을 설명하는 것이 불가능 하였고, 따라서 실제 이용측면에서 설계인자를 도출할 수 있는 조건별 기구는 아직 밝혀지지 않았으며, 다양한 오염물질의 생성 등에 대해서도 많은 부분이 불명확하다⁸⁾. 그러므로 이러한 전지가장학과 연소반응의 결합은 향후 큰 도전과제이며 더 많은 지식과 연구가 요구된다.

따라서 본 연구는 새로운 연구방법인 연료의 이온화를 통해 배터리스истেম의 화재 및 폭발의 현상을 이해하고 연소안정성(stability)을 향상시켜 직접적인 안전을 도모하고, 질산화합물이나 매연 등과 같은 대기오염물질의 생성정도를 밝혀 환경안전기술을 개발하는데 목적이 있다. 연료는 프로판을 이용하였으며 노즐 형태의 방전식 이온화장치를 사용하여 제트화염을 만들어 다양한 연소특성을 고려하였다. 이온화 연료의 특성으로서 시스템 안전과 관계되는 화염안정성과 환경 안전인자인 NOx, CO 그리고 매연의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 이온발생기(ionizer)를 이용한 이온화 연료의 연소 실험 계략도이다. 실험에 사용된 버너는 내경이 4.0 mm인 스테인리스강으로 제작 되었다. 연료 노즐은 튜브 벽으로부터 이온 흡수를 최소화하기 위해 가능한 짧게 설계하였다. 연료는 순도 99.9%의 상용 메탄과 프로판을 사용 하였으며, 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 제어하였다. MFC는 유량계로 보정하였으며 유량의 오차범위는 ±1% 미만이다. 화염을 촬영하고 분석하는 데에는 60 FPS의 캠코더(SONY, HXR-30N)를 사용하였다. 연료의 이온화는 이온발생기(SUNJE, SPN-11)를 사용하였다. 이온의 양은 이온측정기(SUNJE, SICA-2)를 통해 측정하였다. 연소에서 발생하는 생성 가스를 분석하기 위해 4각뿔 형태의 후드를 진공펌프와 연결해 생성 가스를 포집하였다. 가스분석기(Model : Servomex 4100c)를 사용하여 산소와 일산화탄소 및 NOx의 농도를 분석하였다. 진공 펌프를 통해 포집된 매연을 포집하여 투과전자현미경(transmission electron microscopy, Tem)을 사용하여 매연입자의 형상을 관찰하였고, 열 중량 분석(thermal gravity analysis, TGA)을 실시해 매연의 특성변화를 관찰하였다.

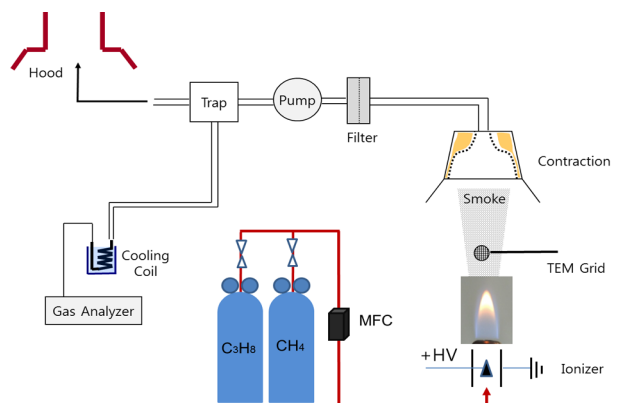


Fig. 1. Schematics of experimental setup.

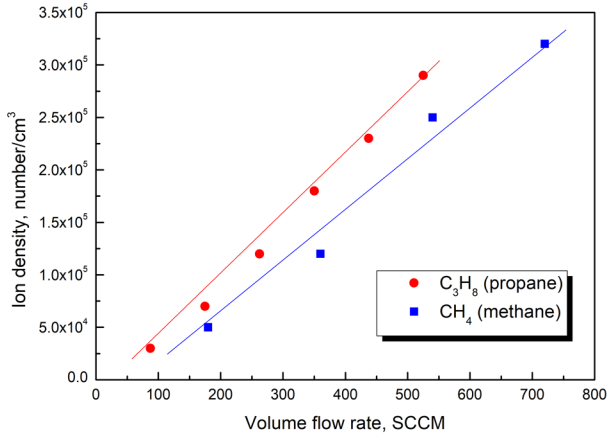


Fig. 2. Ion density with respect to fuel flow rate.

이온화된 연료의 연소특성을 조사하기 위해서는 먼저 Fig. 1의 이온발생기에서 생성된 이온의 양을 조사하였다. 본 연구에 사용된 실험방법에서는 제트의 유량에 따라 이온농도가 달라졌는데 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유량이 증가할수록 이온의 수밀도도 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 프로판의 이온화 정도를 다른 연료와 비교해 보기 위해 메탄의 경우와 비교하여 보았다. 메탄의 경우도 Fig. 2와 같이 선형적으로 증가하는데 밀도는 프로판의 결과에 비해 작음을 알 수 있다. 이러한 프로판의 상대적 이온화 경향은 이전 연구의 마이크로파의 흡수율과는 반대의 경향이 보이는데⁸⁾ 이는 기체연료들의 분자구조에 의해 기인한다고 판단된다.

3. 실험 결과 및 고찰

프로판 제트화염의 유량별 직접 화염사진을 Fig. 3에 나타내었다. 화염은 전체적으로 휘염의 특성을 보이고 있는데 이는 프로판의 탄소성분이 고온에서 매연입자가 형성되고 산화되는 것을 의미하고 있다. 유량이 90 sccm 이상으로 증가하면 화염의 모양이 안정해지지 않음을 볼 수 있고, 유량이 증가함에 따라 화염의 길이가 길어지는 것을 Fig. 4에서와 같이 확인할 수 있다. 같은 장치 및 실험조건에서 이온발생기를 작동시켜 양이온 및 전자를 만들고 화염의 길이 및 형상을 관찰하였다. 하지만 화염의 밝기, 폭 및 축방향 길이 등 화염형상 변화는 이온화 전후에 없었다. 따라서 본 연구에서 사용된 이온화 농도는 높은 이온화정도에서 발생하는 플라즈마 단계 이전일 뿐 아니라 겉보기 화염의 특성을 변화시키지 않는 상대적으로 낮은 농도임을 확인할 수 있었다.

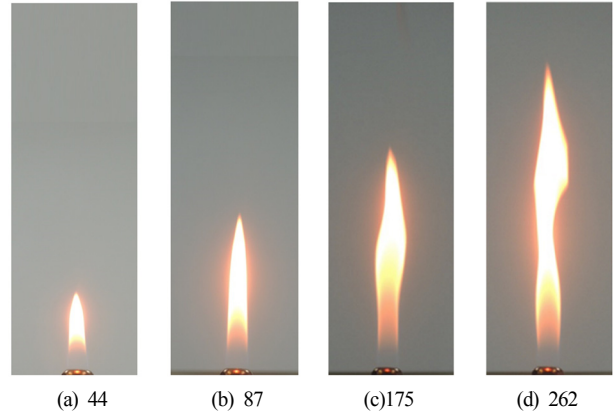


Fig. 3. Direct photos of propane as increasing fuel flow rate. The numbers indicate the flow rate (sccm) of propane.

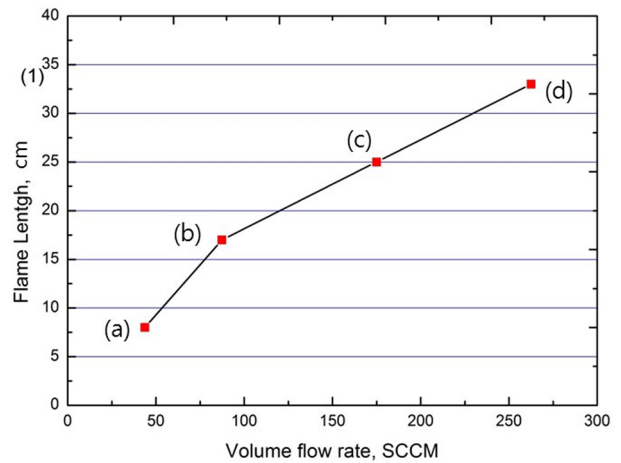


Fig. 4. Flame lengths of propane jet with respect to the fuel volume flow rates.

전체적인 화염의 겉보기 특성은 앞에서 살펴본 바와 같이 변화가 없었지만 다른 환경안전 지표인 연소생성물의 변화를 조사하였다. 먼저 제트화염의 후류(post flame region)에서 포집된 샘플의 가스분석을 통해 NOx와 CO 농도를 조사하였고 그 결과를 Fig. 5와 6에 각각 도시하였다. 이 그림에서 연소생성물의 농도는 15% 산소농도를 기준으로 환산하였다. 즉, Fig. 1과 같은 후드시스템을 이용한 포집에서는 실험조건별로 유입되는 주위 공기의 양이 모두 달라지므로 비교가 불가능하므로 가스분석기에서 측정된 산소농도로서 유입된 공기량을 추정하여 15% 산소농도로 환산하였다. 연료를 이온화한 경우 NOx 농도는 모든 유량범위에서 감소하고 CO의 경우 높은 유량에서 농도가 급격함 감소하였다. 농도 변화의 이유에 대해서는 향후 수치해석 등을 통해 밝혀질 수 있다고 판단되지만 오염물질 저감에 있어 연료 이온화의 영향을 알 수 있었다.

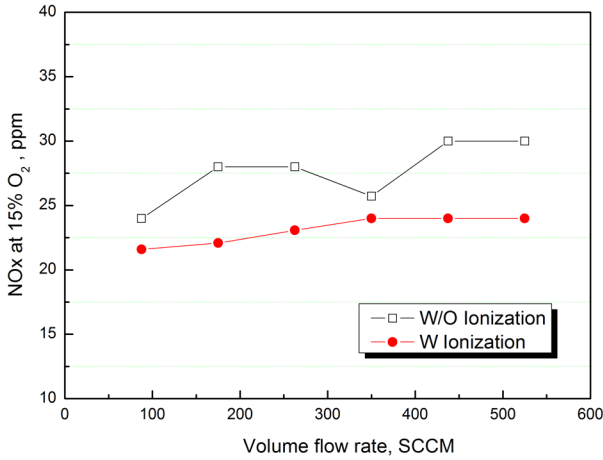


Fig. 5. The effect of propane ionization on NOx emission.

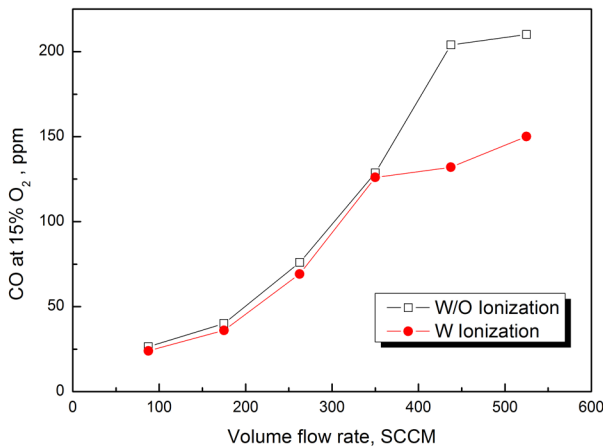


Fig. 6. The effect of propane ionization on CO emission.

일반적으로 탄화수소연료의 산화반응에서 CO의 발생은 불완전 연소의 결과물이다. 매우 중요한 환경오염 물질이면서 일산화탄소와 같이 다른 하나의 불완전 연소의 지표로서 사용되는 연소 생성물은 매연(soot)이다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 6에서 조사된 CO의 특성을 검토하고 배터리 같은 전기기기의 동작에 치명적인 물질인 매연의 생성과 특성을 조사하였다. Table 1 과 2에 순수 프로판과 이온화된 프로판의 매연생성을 중량법(gravimetric method)을 이용하여 측정된 결과를 나타내고 있다. 본 실험에서는 필터시스템에 퀴츠 필터를 이용하여 포집 전후의 무게를 측정하여 같은 시간 동안 발생된 매연의 총량을 측정하는 방식이다⁹⁾. 본 연구에서는 1분의 포집시간(sampling time)을 이용하였다. Table 1과 2에서와 같이 이온화연료의 매연량의 감소는 모든 유량에서 일관성 있게 확인된다. 또한 높은 유량에서 보다 높은 매연생성량의 차이가 발생하며 이러한 경향은 Fig. 6의 CO 농도의 경향과 정성적으로

Table 1. Soot Filter gravimetric before ionization

Volume flow rate (sccm)	Filter weight (g)	Sampled filter weight (g)	Collected Soot weight (mg)
350	0.0995	0.1004	0.9
438	0.1005	0.1014	0.9
525	0.1049	0.1061	1.2

Table 2. Soot Filter gravimetric after ionization

Volume flow rate (sccm)	Filter weight (g)	Sampled filter weight (g)	Collected Soot weight (mg)
350	0.0985	0.0992	0.7
438	0.1025	0.1029	0.4
525	0.0995	0.1001	0.6

일치함을 볼 수 있다.

앞에서 측정한 이온화연료의 매연의 발생량 변화와 함께 화학적 특성의 변화를 고찰하기 위해 포집된 매연샘플의 열중량분석(TGA)을 실시하고 그 결과를 분석하였다. TGA 분석을 위한 매연입자의 포집은 앞의 필터시스템으로는 충분한 양을 얻을 수 없어 차가운 표면을 이용한 열영동(thermophoretic) 방법으로 얻었다. Fig. 7과 8은 일반 프로판 화염과 이온화된 프로판 화염에서 포집한 매연을 분석한 결과이다. 분석결과로 얻은 매연 질량의 변화를 미분하여 매연 질량 변화율을 함께 나타내었다. 일반 및 이온화 연료의 결과를 비교하면 최대 매연 질량 감소가 발생하는 온도가 일반 프로판 연료의 경우 약 640°C이지만 이온화 프로판 매연의 경우에는 약 670°C로서 이온화 연료의 매연의 최대질량손실 온도가 약 30°C 더 높은 것을 확인 할 수 있다. 더 높은 온도에서 산화 된다는 것은 매연이 더 성장 또는 탄화가 진행됨을 의미하므로 연료의 이온화

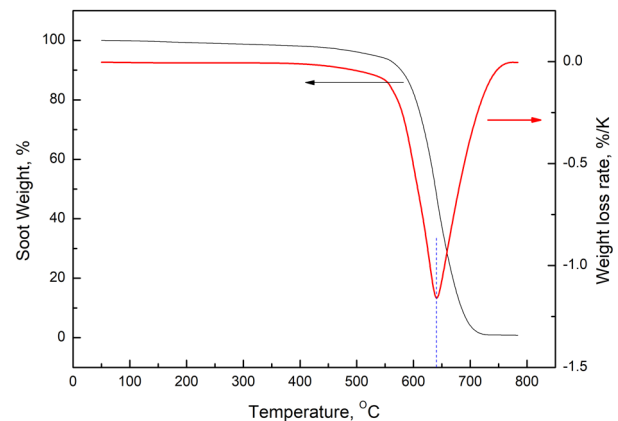


Fig. 7. TGA analysis of soot particle produced in the normal propane jet flames.

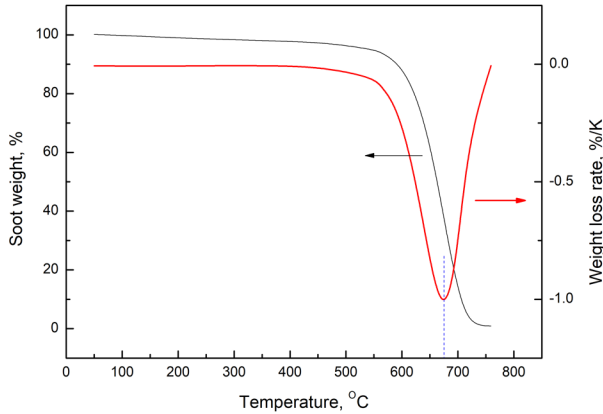


Fig. 8. TGA analysis of soot particle produced in the ionized propane jet flames.

가 매연의 성장을 촉진시킴을 알 수 있다.

Fig. 9는 화염 끝단 약 1 cm 위에서 포집한 매연입자의 이온화 전과 후의 형상을 TEM을 통해 비교한 사진이다. 포집위치와 연료의 유량 등 모든 조건은 같게 하였지만 사진 이미지는 TEM grid에서 매우 국소적인 부분만을 확대했으므로 입자의 직경이나 입자군의 형상을 제외한 정보는 의미가 없다^{10,11)}. 그림에서 확인할 수 있듯이 이온화 연료의 매연이 훨씬 정형화 되어있고 성숙된 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 앞의 TGA의 결과의 분석과도 일치하므로 연료의 이온화가 매연의 성장을 촉진시킨다는 것을 검증할 수 있다.

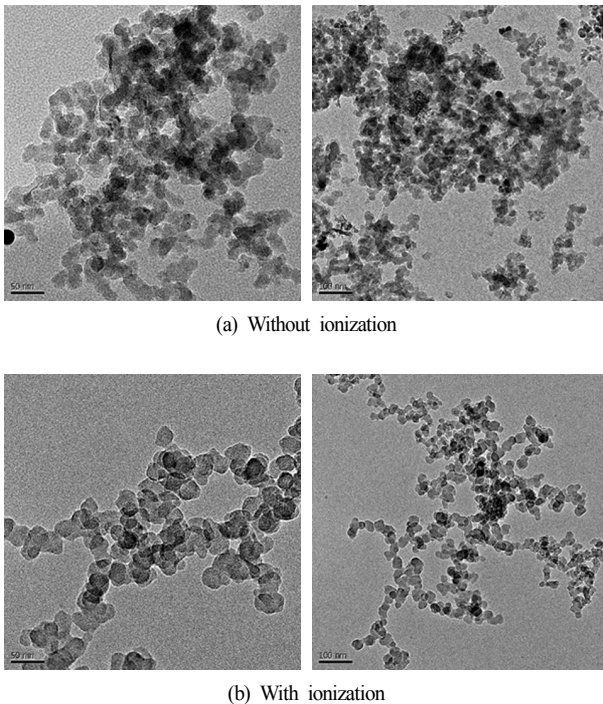


Fig. 9. The Tem images of sampled at propane jet flames.

4. 결론

배터리의 화재나 폭발 등의 특성을 이해하기 위해서는 전해질의 특징인 다양한 양이온과 전자 등이 있는 이온화연료의 반응정보가 요구되었고 기초적인 연구로서 제트화염을 통해 안정성 및 연소생성물 배출 특성을 연구하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 실험에 사용된 이온화 시스템은 유량이 증가할수록 이온의 수밀도도 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 다른 연료인 메탄의 경우도 수밀도가 선형적으로 증가하지만 프로판의 이온화 정도에 비해 작음을 알 수 있다.

2) 화염의 밝기, 폭 및 축방향 길이 등 화염형상 변화는 이온화 전후에 없었다. 따라서 본 연구에서 사용된 이온화 농도는 높은 이온화정도에서 발생하는 플라즈마 단계 이전일 뿐 아니라 겉보기 화염의 특성을 변화시키지 않는 상대적으로 낮은 농도임을 확인 할 수 있었다.

3) 이온화 연료의 CO와 NOx의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. CO와 같은 불완전연소의 결과물인 매연의 특성을 중량법(gravimetric method)을 이용하여 측정한 결과 이온화연료의 매연양의 감소를 확인하였고 이는 연료의 이온화가 반응을 보다 활성화 함을 알 수 있다.

4) 포집된 매연의 TGA 분석에서 이온화 연료의 경우 매연 최대질량손실 온도가 약 30°C 더 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 매연의 TEM 형상에서 이온화 연료의 매연이 훨씬 정형화 되어있고 성숙된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 모두 연료의 이온화가 매연의 성장을 촉진시킨다는 것을 의미한다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 수송기기 특화 조명 핵심기술개발 전문인력양성사업(과제번호: N0001363, 조선·해양플랜트·해양환경 LED융합조명 핵심기술개발 전문인력양성)으로 지원된 연구임. 또한 이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1D1A1B03036158)

References

1) D. Lisbona and T. Snee, "A Review of Hazards Associated with Primary Lithium and Lithium-ion Batteries", Process Safety and Environmental Protection, Vol. 89, Issue 6, pp. 434-442, 2011.

- 2) Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun and C. Chen, "Thermal Runaway Caused Fire and Explosion of Lithium Ion Battery", *Journal of Power Sources*, Vol.208, pp. 210-224, 2012.
- 3) N. S. Spinner, C. R. Field, M. H. Hammond, B. A. Williams, K. M. Myers, A. L. Lubrano and S. G. Tuttle, "Physical and Chemical Analysis of Lithium-ion Battery Cell-to-cell Failure Events Inside Custom Fire Chamber", *Journal of Power Sources*, Vol. 279, pp. 713-721, 2015.
- 4) M. M. Thackeray, C. Wolverton and E. D. Isaacs, "Electrical Energy Storage for Transportation-Approaching the Limits of and Going Beyond, Lithium-ion Batteries", *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, Issue 7, pp. 7854-7863, 2012.
- 5) M. E. Karp, "Flammability Limits of Lithium-ion Battery Thermal Runaway Vent Gas in Air and the Inerting Effects of Halon 1301", *Doctoral Dissertation, Rutgers University-Graduate School-New Brunswick*, 2016.
- 6) P. Huang, Q. Wang, K. Li, P. Ping and J. Sun, "The Combustion Behavior of Large Scale Lithium Titanate Battery", *Scientific Reports*, Vol. 5, 7788, 2015.
- 7) S. M. Starikovskaia, "Plasma Assisted Ignition and Combustion", *J. Phy. D : Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 265-299, 2006.
- 8) Y. H. Jeon and E. J. Lee, "Characteristics of the Microwave Induced Flames on the Stability and Pollutant Emissions", *J. Korean Soc. Saf.*, Vol. 29, No. 4, pp.23-27, 2014.
- 9) L. G. Blevins, R. A. Fletcher, B. A. Benner, E. B. Steel and G. W. Mulholland, "The Existence of Young Soot in the Exhaust of Inverse Diffusion Flames," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 29, pp. 2325-2333, 2002.
- 10) J. H. Ji and E. J. Lee, "The Effect of Carbon Dioxide as Additives on Soot Formation in Jet Diffusion Flames", *J. Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, Vol. 24, No. 6, pp.170-175, 2010.
- 11) J. H. Ji and E. J. Lee, "The Characteristics of Soot at the Post-Flame Region in Jet Diffusion Flames Added Carbon Dioxide", *J. Korean Soc. Saf.*, Vol. 25, No. 6, pp. 9-13, 2010.