

[Research Paper]

염수농도에 따른 휴대폰 배터리의 방전특성과 화재 위험성 분석

우진수 · 소수현^{*†}

삼성전자 환경안전그룹 사원, *경일대학교 소방방재학과 교수

Analysis of Discharge Characteristics and Fire Risk of Mobile Phone Batteries according to the Concentration of Salt Water

Jin-Su Woo · Soo-Hyun So^{*†}

Staff, Environment & Safety Group, Samsung Electronics,
^{*}Professor, Dept. of Fire Safety, Kyungil Univ.

(Received November 19, 2019; Revised February 11, 2020; Accepted February 11, 2020)

요 약

리튬-이온 배터리를 폐기하는 방법으로 흔히 사용되고 있는 염수를 이용한 방전 방법은 자칫 화재로 이어질 개연성이 있음에도 불구하고 배터리의 염수 방전 과정의 화재 위험성에 대한 연구는 많지 않다. 본 연구에서는 리튬-이온 배터리 중 휴대폰 배터리를 대상으로 하여 염수에 배터리를 담가 방전 시킬 때 방전특성과 발열에 의한 화재 발생 가능성을 확인하고자 염수농도와 배터리의 개수를 변화시킨 여러 조건에서 실험을 수행하였다. 각 조건에서 방전전압 및 배터리의 발열온도를 측정하여 방전 과정 및 발열에 의한 화재 위험성을 예측하였다. 실험 결과로는, 염수농도가 높을수록 휴대폰 배터리의 방전이 더 잘 되었으며, 발열온도 또한 높게 측정되었고, 염수에 침수된 배터리 1개의 발열온도보다 중첩된 배터리의 발열온도가 더 높게 측정되었다. 또한, 배터리의 가장 높은 발열이 발생하는 부분은 (+),(-)전극에서 발생하는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The process of discharging batteries using salt water, when used for the disposal of a lithium-ion (Li-ion) batteries, is likely to cause a fire. However, there is a dearth of studies in the literature on the risk of fire while discharging mobile phone batteries in salt water. In order to investigate the possibility of fire by elucidating the discharge characteristics and the generation of heat, we conducted experiments by varying the concentration of the salt water, number of overlapping batteries, and type of the mobile phone batteries used as experimental specimen. The discharging voltage and the temperature of the batteries were measured, and the fire risk was predicted by analyzing the data. The results of the experiment showed that the higher the salt water concentration, the greater the discharge value of the mobile phone battery and the higher the exothermic temperature. Moreover, the exothermic temperatures of the overlapping batteries were higher than that of the single battery submerged in salt water. The highest exothermic temperature points of the battery occurred at the positive and negative poles.

Keywords: Fire risk, Lithium-ion battery, Salt water, Discharging voltage, Generation of heat

1. 서 론

IT 산업의 발달로 인하여 사람들의 휴대폰, 노트북 등 다양한 휴대기기의 사용률이 높아지고 있는 추세이다. 제조업체들은 타 업체들과의 경쟁력 우위를 위해 고객들의 NEEDS를 충족시키기 위한 방법으로 기존에 출시된 제품

보다 더 얇고, 가벼운 제품들을 개발하고 있으며, 휴대기기를 장시간 사용 가능하도록 배터리 사용시간을 늘리기 위한 개발을 지속적으로 하고 있다. 기존 제품들 보다 얇고, 가벼워진 제품들은 제조업체에서 제품을 출시하기 전 구조설계의 안전성 검사 및 품질 검사 등의 과정을 실시하고 있지만, 업체들의 자체검사 중 발견되지 않은 문제점들이

[†] Corresponding Author, E-Mail: soohyunso@hanmail.net. TEL: +82-53-600-5406, FAX: +82-53-600-5419

© 2020 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

제품을 사용 중인 고객들의 안전사고로 이어지는 경우가 많이 발생하고 있다. 리튬-이온 배터리는 가연성 전해질을 포함하고, 에너지 밀도가 높아 고온 환경에 노출되면 스스로 가열하게 되는 특성이 있다. 리튬-이온 배터리가 다른 물체에 의해 찌히거나, 파손 시 배터리 내부 단락에 의해 폭발 및 열폭주 현상이 발생할 수도 있다^(1,4). 다양한 휴대폰 기기의 등장과 보급률이 증가됨에 따라 리튬-이온 배터리의 사용량이 기하급수적으로 증가하고 있다. 그에 따라 장기간 사용으로 인한 효율이 저하된 배터리와 대규모 공장에서의 불량 배터리, 배터리의 부푼 현상(스웰링)이 발생한 배터리를 폐기하는 방법으로 손쉽게 구할 수 있는 소금으로 염수를 만들어 배터리를 담가 방전시킨 후 버리는 방법을 많이 활용하고 있다. 2018년 국내의 휴대폰 제조업체에서 염수가 담긴 폐기함 내에 방전 중이던 휴대폰 배터리가 고온의 열 발생과 연기를 동반한 화재가 발생했었다. 이처럼 배터리가 방전 중인 염수의 온도 상승으로 인한 작업자의 화상 위험과 배터리의 단락 등으로 인하여 화재로 이어질 개연성이 있음에도 불구하고, 리튬-이온 배터리의 염수 방전 과정에서의 화재 위험성에 대한 연구는 거의 없다. 염수에 침수된 배터리와 관련된 논문 중 Choi (2011)는 생리식염수에 이동전화기를 담그고 배터리의 전압을 생리식염수에 담그기 전의 전압과 180 s 후의 배터리 전압을 비교한 실험을 하였다. 실험 결과, 배터리 전압 측정 시 큰 차이는 없다고 판단하였다⁽⁵⁾.

본 연구에서는 염수를 이용한 방전과정에서 휴대폰 배터리의 방전 특성을 알아보고, 배터리를 염수에서 방전시킬 때 우려되는 화재 위험성을 분석하여 휴대폰 배터리인 리튬-이온 배터리의 염수 내 방전 시 화재 발생 가능성을 확인하고자 하였다. 이런 연구 목적을 달성하기 위하여 염수농도와 배터리를 중첩시킨 개수 등을 변화시키는 다양한 조건에서 실험을 수행하였으며, 각 조건에서의 방전전압 및 배터리의 발열온도를 측정하였다. 그 결과로, 염수농도 변화에 따른 배터리의 방전특성과 발열온도를 비교하여 화재 위험 가능성을 확인하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 염수와 배터리의 방전관계

이온 결합성 물질인 소금은 염화 이온(Cl⁻)과 나트륨 이온(Na⁺)로 이루어져 있다. 또한, 염화나트륨은 염화 이온(Cl⁻)과 나트륨 이온(Na⁺)의 정전기적 인력에 의하여 결합되어 있어, 고체 상태에서 전기를 띤 입자가 존재한다. 염화나트륨을 물과 섞어 액체 상태인 염수로 만들면 구성 입자들이 액체 상태에서 움직일 수 있기 때문에 전류가 잘 흐른다. 이처럼, 액체에 어떤 물질을 녹였을 때, 액체에 해리되어 이온 상태로 존재하는 물질을 전해질이라고 하는데 염수에서는 염화나트륨이 전해질이다. 실험에서 리튬-이온 배터리를 염수에 담가 두면 배터리의 양극, 음극으로 전해

질인 염수에 의해 전류가 흐르면서 방전이 된다.

2.2 염수와 배터리의 열 발생관계

2.2.1 줄의 법칙(Joule's law)

도체에 전류가 흐르게 될 때, 발생하는 열인 줄열에 대해 발견한 법칙이다. 전류가 흐르면 열이 발생한다는 것에 주목하여 저항을 통과하는 전류가 발생시키는 열은 흘러준 전류의 제곱에 비례한다는 법칙을 발견하였다. 줄의 법칙(Joule's law) 공식은 다음 식(1)과 같이 정의된다.

$$Q = 0.24I^2Rt \tag{식(1)}$$

즉, 전류에 의하여 생기는 열량 Q는 전류의 세기 I의 제곱과, 도체의 전기저항 R과, 전류를 통한 시간 t에 비례한다. 배터리에서는 배터리 자체에 (+),(-) 극이 있고, 염수에서는 전기를 띤 입자인 양이온과 음이온으로 존재하기 때문에 수용액 속에서 입자들이 전하를 운반할 수 있기 때문에 전류가 흐른다. 따라서 염수에 담긴 배터리는 전류가 흐르고 발열이 일어나게 된다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 실험재료는 많은 전자기기에 사용되고 있는 리튬-이온 배터리 중 삼성 휴대폰에 사용되는 배터리를 대상으로 실험하였다. 또한 실험은 KS 표준안 KS C IEC-62133-2 (리튬 시스템)의 규격에 의거하여 제조 연월 6개월 이하의 제품을 사용하였고, 제조 연월이 같은 스마트폰용 리튬-이온 배터리로 진행하여 제조 연월의 차이에서 비롯될 수 있는 실험 오차를 최소화 하였다. 본 연구의 실험 재료로 사용된 배터리의 사진과 사양을 Figure 1과 Table 1에 각각 나타내었다.



Figure 1. Li-ion battery for mobile phone.

Table 1. Specification of Experimental Materials

Battery Type	Li-ion Battery
Battery Voltage	3.8 V
Charging Voltage	4.35 V
Cell Type	Prismatic
Pack Capacity	2,600 mAh



Figure 2. Method for measurement of salt water concentration.

3.2 실험장치 및 방법

3.2.1 실험장치

염수 내에서 휴대폰 배터리의 방전전압 변화와 발열온도를 측정하기 위하여 리튬-이온 배터리, 디지털 전압측정기(Digital volt meter), 열화상 카메라(Thermal imaging camera), 염도측정기(Salinity measurement instrument), 염화나트륨(Sodium chloride) 등을 활용하였다. 염수농도가 다른 3가지 조건에서 시간 경과에 따른 배터리의 방전전압을 측정하기 위해 디지털 전압측정기를 사용하였으며, 배터리의 표면온도는 열화상 카메라를 이용하여 측정하였다. 또한, 염도측정기를 이용하여 염수의 농도(wt%)를 조절하였으며, 염화나트륨(99.5%)을 물과 혼합하여 염수를 만들었다.

3.2.2 실험방법

본 실험에서는 폐기 작업 시 많이 사용되는 염수농도 5 wt%와 더 높은 농도인 10 wt%, 15 wt%의 염수로 실험을 진행하였다. 먼저, 500 ml의 플라스틱 용기에 물을 채운 다음, 염화나트륨을 넣어 녹인 후 염도측정기로 측정하여 염수를 준비하였다. 철제용기에 염수를 붓고, 전압측정기로 충전된 배터리의 초기전압을 침수시키기 전에 측정하였고, 염수에 방전 중인 배터리를 30분마다 꺼내어 전압 측정하였다. 발열온도 측정실험은 각각의 염수농도에 배터리를 침수시킨 후 배터리를 꺼내지 않고 지속적인 방전 과정에서의 발열 반응을 관찰하였다. 배터리는 정상적인 배터리와 배터리의 상부 커버, PCM보호회로를 제거한 배터리 두 가지 조건으로 실험을 진행하였다, Figure 2는 염도측정기를 이용하여 염수농도를 조절하는 과정이다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 배터리 방전전압 측정실험

4.1.1 염수농도에 따른 배터리 방전전압 측정

Figure 3과 같이 농도가 다른 염수에 배터리 6개를 A-F로 구분하여 침수시켜 염수농도에 따른 배터리의 방전전압의 차이를 비교하였다. 동일 제조업체의 배터리라 하더라도 제조과정 등에서 발생할 수 있는 배터리마다 다른 자체적 특성이 방전전압 결과에 영향을 줄 수 있는 가능성이 있어, 같



Figure 3. The battery submerged in salt water of different concentration (5 wt%, 10 wt%, 15 wt%).

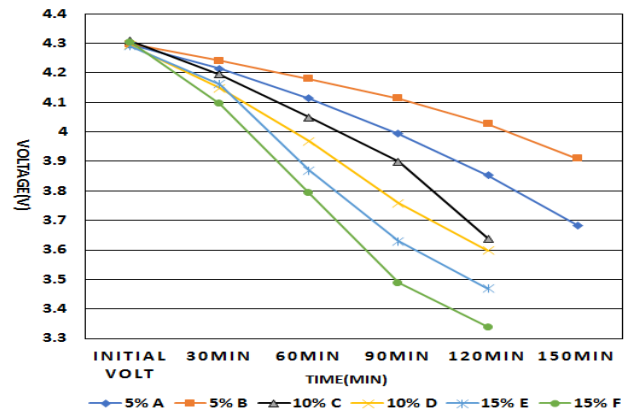


Figure 4. The measurement result of the discharge voltage (V) according to salt water concentration.

은 농도에 배터리를 2개씩 침수시켜 실험을 진행하였고, 측정된 방전전압 결과를 Figure 4에 나타내었다.

같은 농도의 염수에 침수시킨 배터리 2개의 방전전압은 배터리의 자체 특성에 의해 완전히 일치하지는 않았지만, 시간에 따른 방전 경향은 유사하다는 것을 알 수 있으며, 염수농도가 높을수록 더 급속하게 방전이 되는 것을 확인할 수 있다. 본 실험을 통하여 배터리는 염수농도가 높을수록 방전이 더 잘 진행되는 것을 알 수 있다.

Choi (2011)는 생리식염수(NaCl, 0.9%)에 180 s 동안 침수시킨 이동전화기의 배터리는 비교적 전압이 일정하다고 하였지만⁶⁾, 본 논문에서 150분 동안 배터리를 염수(5 wt%, 10 wt%, 15 wt%)에 침수시켜 실험을 진행한 결과, 전압이 일정하지 않고, 방전이 되는 것을 관찰할 수 있었다.

한편, 그래프에서 농도가 10 wt%, 15 wt%인 염수에서의 방전전압 측정이 120분까지만 표시되어 있는 것은 실험 시작 후, 약 120분가량 경과하면서 (+),(-) 전극의 부식과 용융 현상으로 전압 측정이 곤란했기 때문이다.

4.1.2 배터리 중첩에 따른 방전전압 측정

중첩에 따른 방전전압 측정 실험(배터리는 상단 커버, PCM보호회로를 제거)은 배터리 1개와 중첩된 배터리 2개를 비교한 실험을 진행하였다. 염수농도 5 wt%에 침수시켜 방전전압 측정실험을 하였고, Figure 5와 같이, 배터리 2개

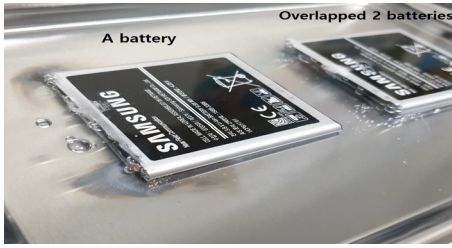


Figure 5. Experiments of battery's overlap.

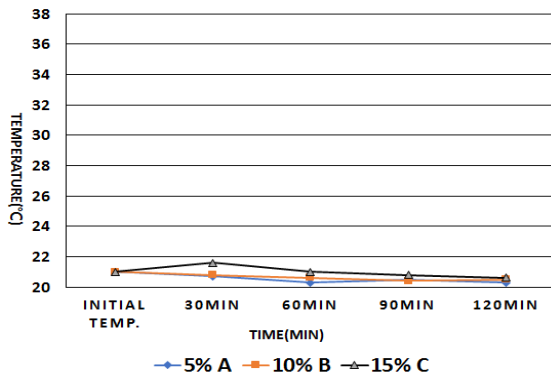


(a) Normal battery (b) Damaged battery

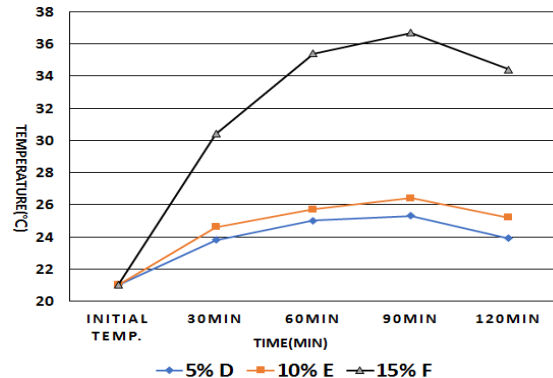
Figure 6. Materials for experiments.

Table 2. The Measurement Result of the Discharge Voltage (V) According to the Battery's Overlap

Salt Water Concentration	Battery	Initial Volt.	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min
5 wt% (Overlapped)	Top	4.316	4.275	4.245	4.213	4.181	4.151	4.119	4.077
	Bottom	4.305	4.265	4.235	4.206	4.169	4.124	4.074	4.02
5 wt%	A Battery	4.313	4.26	4.22	4.162	4.112	4.051	3.989	3.909



(a) The exothermic temperature of the normal battery



(b) The exothermic temperature of the damaged battery

Figure 7. Comparison of exothermic temperature according to battery damage.

를 같은 모양으로 포개어 실험을 진행하였다. 중첩된 배터리를 위, 아래로 구분해서 측정하여 중첩된 위치에 따라 방전전압의 차이가 발생하는지 알아보려고 하였다. 측정 결과 값은 Table 2와 같다. 배터리 중첩에 따른 방전전압 측정 결과를 살펴보면, 실험 진행 중 중첩된 배터리와 중첩되지 않은 1개의 배터리의 방전전압의 차이가 가장 큰 시간대는 210분에 측정되었다. 중첩된 배터리 중 위에 위치한 배터리가 전압이 가장 느리게 방전됐고, 배터리 1개의 전압이 가장 빨리 방전되었지만, 중첩된 배터리 두 개의 가장 큰 방전전압 차이의 값은 0.168 V였다. 앞서 진행했던 염수농도에 따른 배터리의 방전전압 측정실험(4.1.1)에서 염수농도 5 wt%에 침수된 A, B 배터리의 측정된 전압의 차이가 실험 시작 후 150분에 0.226 V였다. 배터리마다 방전 시에 조금씩 차이가 나는 것으로 판단되며, 4.1.1 실험에서의 농도 wt% 염수에 침수된 중첩되지 않은 A, B의 배터리의 전압 차이가 더 큰 것으로 보아, 배터리의 방전은 중첩으로 인한 영향이 없는 것으로 판단된다. 이 실험에서는 전압 측

정이 210분까지 가능했으며, 용융 현상과 (+),(-) 전극의 부식으로 인해 전압 측정이 불가능하였다.

4.2 배터리 발열온도 측정실험

4.2.1 단자훼손에 따른 배터리 발열온도 측정

Figure 6의 (a)는 완전충전을 시킨 정상적인 배터리이며, (b)는 완전충전 후 단자 부분의 상단 커버와 PCM보호회로를 제거하여 훼손을 가정한 배터리이다. 총 6개의 배터리를 사용하여 정상적인 배터리(A, B, C)와 훼손된 배터리(D, E, F)로 나누어 염수농도 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%에 침수시켜 열화상카메라로 시간 경과에 따른 발열온도를 측정하였다.

발열온도 측정실험 결과 Figure 7의 (a)를 살펴보면, 모든 정상적인 배터리의 발열온도 변화는 거의 나타나지 않았다. 배터리를 감싸고 있는 포장재의 밀폐로 인하여 염수가 배터리 내부로 침투가 어려워 발열반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 훼손을 가정한 배터리의 실험결과 Figure 7

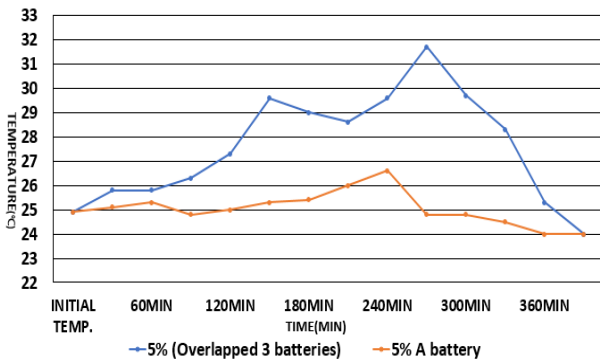


Figure 8. The measurement result of the exothermic temperature according to the battery's overlap.

의 (b)를 살펴보면, 15 wt%의 염수농도에 침수시킨 F 배터리가 가장 크게 발열이 되어 실험 시작 후 90분에 36.7 °C 까지 상승하여 초기온도보다 약 15 °C 이상 온도가 상승했다. 이번 실험으로 정상적인 배터리에서 발열이 발생되지 않는 것에 비해 훼손된 배터리는 발열이 크게 발생하고 시간이 경과하면서 배터리 전극에 용융 현상이 발생하는 것을 알 수 있었다.

4.2.2 배터리 중첩에 따른 발열온도 측정

제조업체에서 휴대폰 배터리를 대량으로 폐기시킬 때 대부분 수거함에서 배터리를 염수에 바로 쏟아 붓거나, 한꺼번에 침수시키는 경우가 많다. 이러한 경우 염수 내에서 많은 배터리들은 겹쳐진 상태로 방전이 이루어진다. 이런 과정에서 열의 축적이 발생하고 발화로 이어질 가능성을 예측하기 위하여 배터리의 중첩유무가 발열온도에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 실험은 배터리 폐기 시 많이 사용되는 농도인 5 wt% 염수가 담긴 철제용기 내에 1개의 배터리와 배터리 3개를 중첩시켜 각각 넣은 후 시간경과에 따른 발열온도를 측정 비교 하였다. 측정 결과는 Figure 8과 Table 3 및 Table 4에 나타내었고, 결과를 살펴보면, 배터리 3개를 중첩시켰을 때의 발열온도

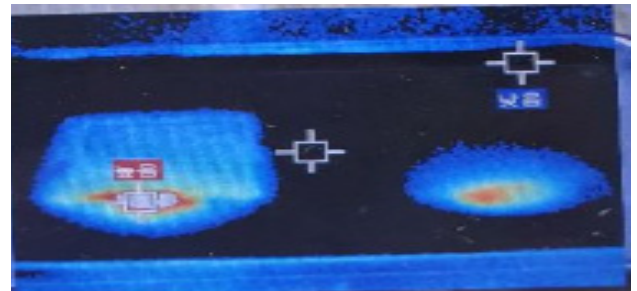


Figure 9. The maximum exothermic temperature point of Battery.

가 1개의 배터리보다 더 높게 측정되었다. 배터리 1개의 발열온도는 약 25 °C 정도의 온도를 유지하다가 실험 시작 후 240 min에 26.6 °C로 가장 큰 발열을 보였다. 반면, 중첩된 배터리 3개의 발열온도는 실험 시작 후 150 min까지 지속적으로 증가하다가 270 min에 최대 발열온도 31.7 °C까지 증가하였다. 이 시점에 1개 배터리와 중첩된 3개 배터리의 발열온도 차이가 약 7 °C 정도로 가장 크게 나타났으며, 평균 발열온도 차이도 약 2.6 °C정도 중첩된 3개 배터리에서 더 높은 발열온도가 발생하는 것을 알 수 있었다. 1개 배터리의 발열온도보다 중첩된 3개의 배터리의 발열온도가 높은 이유는 배터리 1개일 때보다 겹겹이 쌓여 중첩된 배터리에서 발생하는 열이 주위로 확산되는 시간이 더 지연된 것으로 예상되며, 발열 부위가 맞닿아 있어 열을 축적하는 것이 용이할 것이라고 판단된다. 이번 실험으로 염수 내에 중첩되어 침수된 배터리는 방전특성에 있어서는 중첩의 영향이 별로 없으나, 발열온도에 있어서는 열을 축적시키는 효과가 있음을 확인하였으며, 이것은 대량의 배터리가 사망으로 중첩되어 있는 조건이 된다면 발화 가능성도 있다고 예측할 수 있다.

4.2.3 염수 내 방전 중인 배터리 최대 발열부

염수 내 방전 중인 배터리의 발열온도 실험을 통하여 염수에 침수된 휴대폰 배터리는 (+),(-) 전극에서 발열이 가장 높게 발생하는 것을 알 수 있었다. Figure 9는 염수 내에서

Table 3. The Exothermic Temperature of 1 Battery

Initial Temp.	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
24.9 °C	25.1 °C	25.3 °C	24.8 °C	25 °C	25.3 °C	25.4 °C
210 min	240 min	270 min	300 min	330 min	360 min	390 min
26 °C	26.6 °C	24.8 °C	24.8 °C	24.5 °C	24 °C	24 °C

Table 4. The Exothermic Temperature of 3 Overlapped Batteries

Initial Temp.	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
24.9 °C	25.8 °C	25.8 °C	26.3 °C	27.3 °C	29.6 °C	29 °C
210 min	240 min	270 min	300 min	330 min	360 min	390 min
28.6 °C	29.6 °C	31.7 °C	29.7 °C	28.3 °C	25.3 °C	24 °C

방전 중인 배터리를 열화상 카메라로 측정한 사진이다. 배터리의 최대 발열 부분은 (+),(-) 전극 측에서 발생하는 것을 알 수 있었다. 염수농도 변화와 중첩유무 조건에서 배터리의 최대 발열 부분인 (+),(-) 전극과 배터리의 가장 낮은 발열 부분과의 온도는 10 ℃ 이상 차이가 나는 것을 관찰할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 휴대폰 배터리로 많이 사용되는 리튬-이온 배터리를 염수농도에 따른 방전특성과 염수 내 방전 시 발생하는 배터리의 발열온도에 관한 실험을 수행하여 방전 과정에서 발생할 수 있는 화재 위험성을 밝히고자 하였다. 본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

첫째, 염수를 활용한 리튬-이온 배터리 방전 시 염수농도가 높을수록 배터리의 방전 폭이 커져 완전방전에 도달하는 시간이 짧아진다.

둘째, 염수에 침수된 중첩된 배터리와 중첩되지 않은 배터리의 방전전압의 차이는 없었다. 따라서 염수를 활용하여 배터리를 방전 시킬 시, 염수에 충분히 배터리를 침수시키는 것이 중요하다. 폐기 용기 내의 염수 높이보다 배터리의 개수가 많아 염수에 제대로 침수되지 않으면 방전이 되지 않은 배터리 간의 외부 단락으로 인해 화재가 발생할 수 있다.

셋째, 배터리 1개를 염수에서 방전시킬 때에 비해 배터리를 중첩시켜 방전시킬 때 더 높은 발열이 발생하는 것을 확인하였다. 연구비의 한계로 인하여 수백 개, 수천 개의 배터리를 염수에 한꺼번에 폐기 시키는 제조업체와 같은

조건의 실험을 진행하지 못하였지만, 다량의 배터리가 중첩되어 방전되는 상황에서는 열의 축적으로 발열이 크게 발생하여 발화될 위험성이 내포되어 있음을 예측할 수 있었다.

References

1. B. J. Lee, G. J. Choi, S. H. Lee, Y. M. Jeong, Y. Park and D. U. Cho, "A Study on Explosion and Fire Risk of Lithium-Ion and Lithium-Polymer Battery", The Journal of Korean Institute of Communications and Information Sciences, Vol. 42, No. 4, pp. 855-863 (2017).
2. 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).
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. S. B. Sim, C. H. Lee and S. K. Kim, "Study on the Explosion and Fire Risks of Lithium Batteries Due to High Temperature and Short Circuit Current", Fire Science and Engineering, Vol. 30, No. 2, pp. 114-122 (2016).
5. C. S. Choi, "Study on the Analysis of Damage Patterns of Cellular Phone Batteries According to Energy Sources", Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 25, No. 5, pp. 21-26 (2011).