

# 리튬이온 배터리의 위험과 손실예방

출처 S+S Report International 2011년 2월호  
번역 박효민 KFPA 중앙지부 사원

## 1. 머리말

배터리는 전기화학반응에 의해 전기에너지의 형태로 저장된 전하를 방출할 수 있는 화학에너지 저장장치이다. 사람들은 2000년 이상 전부터 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 것에 관심을 가져왔다. 오늘날 다양한 분야에서 여러 형태의 배터리가 사용되고 있다. 배터리의 음극, 양극, 전해질 등이 서로 다르고 또한 디자인과 전력, 크기에 따라서도 달라진다. 기본적으로 배터리는 두 가지 유형이 존재한다. 1차 전지는 재충전이 불가능하고 1회용인 반면, 축전지와 같은 2차 전지는 화학 에너지의 가역적 변환이 가능하며, 재충전이 가능하다.

## 2. 리튬 배터리

리튬 배터리는 전극에 리튬이 순수하게 사용되거나 또는 활성물질로 결합된 형태로 배터리 시스템의 일반적 용어이다. 리튬은 원소의 주기율표에서 가장 가벼운 금속(원자질량  $M=6.941 \text{ g/mol}$ ; 밀도  $0.53 \text{ g/cm}$ )이다. 리튬은 모든 금속 중 가장 높은 전기 화학 퍼텐셜을 가지고 있다. 높은 전기적 용량과 다른 음극 물질들과 결합하여 높은 셀 전압을 가지는 특성 때문에 리튬은 화학에너지 저장장치에서 이상적인 전극재료로 사용되고 있다.

### 가. 1차 리튬전지

1차 리튬전지에서 리튬금속은 음극에 사용되며, 양극물질과 전해질에 따라 여러 유형의 1차 전지로 구분된다. 1차 리튬전지의 양극재료는 이산화황, 염화티오닐, 이산화망간, 황화구리 등과 같은 유기 및 무기물질이 사용된다. 가장 폭넓게 사용되는 1차 리튬 배터리는 리튬-이산화망간 셀이며, 3.0V의 평균 전압을 가지고 손목시계, 소형계산기 등과 같은 소형 전자기기에 사용된다.

전해질은 일반적으로 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 아세토니트릴 등의 무기용매뿐만 아니라, 고체 전해질, 고분자 전해질이 사용된다. 또한 전도성을 증가시키기 위해  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SOCF}_2)_2$  와 같은 전도성 염이 전해질에 사용된다.

#### 나. 2차 리튬 전지

리튬금속의 뛰어난 전기화학적 특성 때문에 40년 전부터 리튬금속을 재충전이 가능한 셀 타입으로 변환하려는 연구가 시도되었다. 초기 2차 리튬 배터리의 가장 큰 문제점은 부분적으로 발생하는 누전과 이로 인한 위험성으로부터 배터리 내부의 화학반응을 통제하는 것이 불가능했다는 점이다. 또한 2차 전지로서 지속적인 충전과 방전 가능여부도 개발자에게는 주요한 과제였다. 리튬은 방전 과정에서 소모되어, 리튬금속으로 만든 전극은 용해되기 때문에 재충전 과정을 위한 전극의 기하학적 재구성은 더 이상 불가능했다. 이러한 측면에서 리튬금속 전극은 기술적 결함으로 인해 2차 전지로 적합하지 않았다.

최근 이러한 리튬금속 전극이 가지는 결함을 보완하여 개발된 것이 리튬이온 배터리이다. 리튬금속을 사용하는 대신 리튬 중간 화합물이 사용되었으며, 리튬이온이 층 구조인 양극과 음극 사이를 유기 전해액을 통해 이동함으로써 리튬금속의 안전성을 개선시켰다. 2차 리튬전지에 사용되는 전해질은 전도성 염이 용해된 PVDF, PVDF-HFP 뿐만 아니라 탄산 에틸렌, 탄산 디 에틸렌과 같은 유기 용매가 사용된다.

### 3. 리튬 배터리의 응용

리튬 배터리는 니켈-카드뮴, 알카라인 망간 등의 기존 배터리 시스템과 다른 새로운 기술이다. 리튬 배터리는 상용화 된지 얼마 안 지났지만, 기존 배터리를 대신하여 배터리 기기 분야에서 높은 성장률을 보이고 있다. 시장 분석 예측에 따르면 리튬 배터리의 수요는 2008년과 비교하여 2013년에는 2배가 될 것으로 전망하고 있다. 리튬 배터리의 장

점은 기존의 니켈 수소 합금 축전지 등의 화학적 에너지 저장장치와 비교하여 다른 전기화학적 특성을 갖는다는 점이다. 리튬 배터리는 일반적으로 3.6V의 높은 셀 전압을 가지며, 하나의 셀로 배터리를 디자인할 수 있게 되었다. 현대의 휴대전화는 대부분 리튬 배터리를 사용하고 있으며, 오직 하나의 셀로 구성되어 있다.

2차 리튬 이온 배터리는 기존의 축전지와 달리 반복적인 충·방전에 의한 배터리 용량 손실이 없으며, 충·방전 용량 비율이 최고 95%까지 달하는 등 높은 효율을 갖는다. 또한  $-40^{\circ}\text{C}\sim+70^{\circ}\text{C}$ 까지 넓은 온도 범위에서 사용될 수 있으며, 특히 저온에서의 높은 활동성과 10년 이상의 긴 수명은 다양한 응용분야에서 폭넓게 사용될 수 있게 되었다. 리튬 이온 배터리의 응용 분야는 전력의 관점에서 다음의 3가지 범주로 나뉜다.

#### 가. 소형 모바일 전자기기들

최초의 리튬 이온 배터리는 주로 소형 모바일 전자 기기에 사용하기 위해 생산되었다. 리튬 이온 배터리의 급성장은 휴대폰과 디지털 카메라, 노트북 부분에서의 세계적 확산에 중요한 역할을 했다. 리튬 이온 배터리를 사용하여 전자 기기의 무게가 감소되었으며, 장시간의 기기 사용이 가능해졌다.

#### 나. 중간 전력 범위에서의 배터리

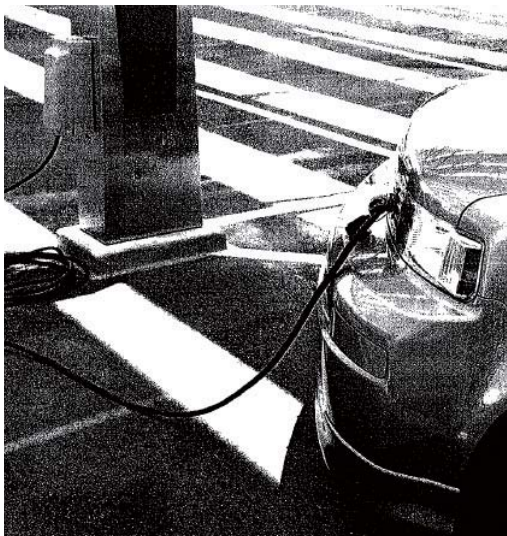
리튬 이온 배터리는 전기 자전거, 스쿠터, 잔디 깎기 기계, 지게차 등의 사용되는 등 이전보다 더 다양한 영역에서 사용되어지고 있다.

#### 다. 전기자동차를 위한 고 에너지 배터리

하이브리드 자동차, 전기자동차 등에서의 리튬 이온 배터리 사용은 폭발적인 발전이 이루어졌다.

2009년 독일 연방정부에 의해 채택된 전기 이동 기기에 대한 국가발전계획은 전기자동차의 시장 점유율을 높이는 것을 목표로 하고 있다.

기존 납축전지가 30Wh/kg의 에너지밀도를 갖는 반면, 리튬 이온 배터리는 120Wh/kg의 높은 에너지밀도를 가지며, 몇 백 밀리와트부터 몇 백 와트까지 이르는 에너지 저장능력을 갖고 있다. 높은 동력을 위한 몇 백 볼트의 높은 전력을 얻기 위해, 각 셀은 직렬과 병렬로 연결되어 사용된다.



#### 4. 리튬 배터리의 위험

사용자가 올바르게 리튬 배터리를 사용한다면

리튬 배터리는 비교적 안전한 장치라고 할 수 있다. 정교한 제작 기술과 배터리에 내장된 보호 메커니즘은 사용자들이 안전하게 배터리를 사용할 수 있도록 도와준다.

배터리는 많은 양의 에너지를 저장하고, 방전 과정을 통해서 화학적으로 저장된 에너지를 전기적 에너지로 변환한다는 것을 유념해야 한다. 만약에 기술적인 결함 또는 사용자의 잘못된 사용 습관으로 인해 전하의 방출이 가속화된다면, 화학적 에너지는 전기적 에너지가 아닌 열에너지로 방출된다. 방출된 열에너지는 화재로 이어지고, 재산 및 인명 등의 피해로 이어질 수 있다.

높은 에너지 밀도와 기술적 결함 가능성을 가진 2차 전지를 보호하기 위한 전기회로가 사용된다. 이러한 전기회로에는 가연성, 독성, 반응성 물질이 포함되어 있어 잠재적 위험성을 가지고 있다. 그러므로 리튬배터리가 설계된 조건 이외의 장소에서 보관되거나 작동된다면, 리튬배터리는 위험할 수 있다.

이러한 위험성은 사용자의 잘못된 사용과 취급 부주의로 인해 발생된다. 충격, 낙하, 눌림 등으로 인한 기계적인 손상, 과방전, 과충전, 단락으로 인한 전기적인 결함, 내부과열, 외부로부터 이차적 열 방출로 인한 전해질 누설, 화재현상, 폭발반응이 발생할 수 있다.

예를 들어, 리튬 배터리의 과충전은 양극 분해와 높은 발열 반응을 초래한다. 이것은 리튬 셀 내부에서 자체 반응을 일으켜 고온의 가스가 생성되고, 배터리 셀 내부 구성 물질이 외부로 누출된다.

위와 같은 잘못된 사용방법 이외에도, 리튬 셀의 구조적 결함은 또 다른 화재 위험을 야기한다. 예를 들어, 전극 내 금속 분자 또는 불순물과 같이 전극생산과정에서 발생된 결함은 배터리 장기

〈표〉 EUCAR(European Council for Automotive R&amp;D)에서 제정한 위험등급

위험 등급	잠재적 위험	UN 38.3 테스트
0	위험요소 없음	합격
1	안전장치가 장착됨	
2	결함, 손상	
3	누출 또는 전체 손실이 50% 미만인 경우	
4	방전 또는 전체 손실이 50% 초과된 경우	불합격
5	연기, 화염의 형성	
6	터짐	
7	폭발	

※ 위험등급은 배터리 셀 또는 배터리 외관에만 초점이 되었을 뿐, 전기적인 안전성은 포함되지 않았다.

간 사용한 후에 내부적인 전기적 단락을 야기할 수 있다.

배터리에 대한 위험 요소를 분류하기 위해서는, "위험등급"이 정의되어져 있다.

EUCAR(European Council for Automotive R&D)에서 규정한 위험등급은 〈표〉와 같다. 위험 0~4등급 제품은 UN 38.3 테스트를 통과된 것으로 간주되며, 위험 5~7등급 제품은 항공기 또는 선박으로 운반해서는 안 된다.

### 가. 전압

화재위험은 전기장치 및 전자부품에서 발생하는 화재위험뿐 아니라, 배터리 단자 사이의 고전압은 사람들에게 매우 위험하다. 응용프로그램에 따라서 배터리 시스템은 수백 볼트의 공칭전압을 갖기도 하며, 접촉이 일어나는 경우에 전기적 충격의 원인이 되기도 한다.

특히, 전기자동차와 관련된 사고 났을 때 어디서 전원이 꺼졌는지 또는 어떤 케이블에서 문제가 발생되었는지에 대한 원인을 쉽게 찾을 수 없다. 고전압 에너지 저장장치는 작은 발전소로 간주되는데, 하나의 스위치가 꺼졌다고 하더라도 전체를 총괄하는 메인 스위치는 쉽게 꺼지지 않는다. 그래서 고전압은 유지 보수하는 직원과 긴급서비스 요원이 주의해야 할 위험요소이다.

### 나. 전류

전기 자동차에 사용된 배터리 시스템은 단기간 동안에 수백 암페어의 전류를 공급한다. 전류로부터의 위험은 전기선로 차단에 의한 아크, 과부하 및 단락에 의해 발생된다. 이러한 종류의 모든 전기결함은 순간적으로 온도 증가 및 화재위험을 초래하는 원인이 된다. 과열로 인한 높은 전력은 알려진 대로 통제할 수 없는 '열 폭주(thermal runaway)' 현상을 초래한다.

또 하나의 중요한 측면은 접촉저항의 지속적인 증가는 과열의 결과를 초래한다는 것이다. 이것은 순차적인 온도 상승을 초래하며, 다른 부품의 접촉 저항을 증가시킨다. 이러한 연속적인 도미노 현상으로 높아진 온도는 분리막, 전극 등의 배터리 구성요소를 녹이며 화재로 이어질 수 있다.

### 다. 화재 시 배터리 구성 부품에 포함된 물질

리튬 배터리의 기본적인 위험은 리튬 금속의 사용으로부터 파생되는 위험 가능성에 있다. 리튬은 반응성이 높으며, 격렬한 자기촉매반응을 가지는 특성이 있다. 리튬은 181℃의 비교적 낮은 녹는점을 가지고 있으며, 녹은 리튬은 배터리의 통제 불가능 상태를 초래할 수 있다. 예를 들어, 기술적인 결함으로 인해 온도가 리튬금속의 녹는점 이상까지 상승된다면, 리튬과 전해질 사이에서 폭발반응



이 일어날 수 있다.

리튬과 관련된 또 다른 위험은 물과 접촉에 의해 발생한다. 이 경우에 물 분자(H<sub>2</sub>O)는 알칼리 금속의 강한 반응성으로 인해 각 원소로 분해가 되며, 수소가스가 형성된다. 수소-공기 혼합물의 폭발범위는 4~75vol.%로 발화 위험성이 높으며, 점화 에너지가 매우 낮은 정전기나 전기 스파크도 수소폭발의 점화원이 될 수가 있다.

물과의 접촉으로 인한 또 다른 위험은 전극 전위 및 배터리 단자 사이의 직류전류 때문에 발생된다. 전극 내부가 물에 접촉될 가능성이 거의 없다 하더라도, 배터리 단자 사이의 전압으로 인해 물이 생성될 수 있다. 이로 인해 수소가스가 발생되고 수소폭발로 이어지는 위험이 존재한다.

리튬 셀은 가스가 새지 않도록 봉인되고 있으며, 포함된 물질이 누출되지 않도록 만들어진다. 그러나 셀 표면의 기계적 손상 또는 화재로 인해 먼지, 가스, 액체 등의 독성 및 인화성 물질이 누출될 수 있다. 2차 전지에는 코발트, 니켈, 망간 등의 산화물이 사용되며, 화재 시 발생된 연기 속에는 산화물로부터 생성된 유해물질 및 독성 물질이 포함되어 있다. 코발트 화합물의 경우 25mg의 적은양이 피부에 노출되더라도 중앙, 심장, 신장이 손상될 수 있다. 니켈 화합물은 폐암, 상부 호흡기 기관 장애와 관련이 있다.

일반적으로 전해질은 가연성 유기용제의 혼합물로 구성되어 있으며, 누출 시 공기와 결합하여 폭발 혼합물을 형성할 수 있다. 전해질에 포함된 불소 또는 인은 화재 시 독성가스로 방출된다. 이러한 독성 가스는 사람에게 피부 및 호흡기 질환을 일으킬 수 있다.

### 라. 화재하중

리튬 배터리에 사용되는 원료 및 구성요소들은 높은 화재하중을 가지고 있으며, 화재 시 많은

열에너지를 방출한다. 또한 양극은 높은 온도에서 지속적으로 분해되면서, 열을 발생한다. 이 과정에서 산소가 방출되며, 산소는 다른 반응을 가속화시키는데 기여한다.

### 마. 기계적 손상

만약 배터리가 기계적 손상이 입었다면, 배터리는 내부 단락현상이 발생되고 화재로 이어질 위험성을 갖고 있다. 생산과정에서의 실수 및 낙하, 충돌 등과 같은 물리적 충격, 지나친 압력으로 인해 배터리 외관이 손상될 수 있다.

### 바. 보조 열응력

화재 시 발생하는 열복사로 인해 리튬 배터리 구성 부품들이 녹을 수 있으며, 이는 단락 현상으로 이어지고 화재를 초래할 수 있다.

### 사. 과충전

만약 2차 리튬 배터리가 과충전 상태이면, 리튬금속은 음극으로 이동하게 된다. 음극물질은 산화작용으로 안정성을 잃게 된다. 산화과정에서 온도가 급속도로 증가되어 화재로 이어지거나, 폭발적인 방전반응이 일어날 수 있다.

## 5. 보호 대책

모래 또는 분말 소화약제가 일반적인 금속화재용 소화약제로 사용된다. 그러나 이러한 약제들은 산소를 차단하여 소화시킬 뿐, 냉각효과가 없기 때문에 배터리 내부에서 방출된 열에너지를 효과적으로 진압할 수 없다. 또한 모래가 제거될 경우 산소가 다시 연소를 도와 격렬한 폭발 반응이 발생할 수도 있다. 그러므로 높은 열에너지를 방출하는 화재에서 모래와 분말 소화약제는 초기의 작은 화재에만 진압할 수 있다. 대체 소화

약제인 물은 화재 초기 단계에서 사용될 수 있다. 물의 효과적인 열 차단 능력은 열에너지를 방출하는 배터리 화재 소화약제로 어느 정도 적응성을 갖고 있으나, 소화약제인 물은 리튬금속과 반응하여 수소가스를 발생시키며, 이는 수소폭발 반응을 일으킬 수 있다. 그러므로 효과적인 손실방지를 위해 입증된 다른 보호대책 등을 리튬 배터리 화재에 적용해야 한다.

### 가. 구조적 대책

화재위험을 수반하는 물질로부터 생산시설과 저장장소를 보호하기 위해서 공간과 구조 분리는 효과적인 손실방지 대책으로 입증되었다. 이러한 점에서, 기본적으로 리튬 배터리를 다루고 저장하는 것은 내화구조에 의해 구획된 장소 또는 적절한 안전거리가 확보되는 곳에서 이루어져야 한다. 90분의 내화성능을 가진 방화벽으로 구획 및 20m의 안전거리 확보가 국제 표준으로 규정되어 있다.

리튬 배터리의 생산 및 저장 공간의 분리를 통한 화재 보호대책 이외에, 불연성 물질로 만든 카세트나 컨테이너를 이용한 제품의 배치, 혹은 개별 배터리의 캡슐화를 통하여 잠재적 위험을 줄일 수 있다.

만약 기술적으로 개별구역의 구조적 분리가 가능하지 않다면, 화재구역을 포함한 방화구획 및 안전거리 확보와 병행하여 기술적 보호조치를 보강하여 운영하여야 한다.

### 나. 조직적 대책

취급 부주의, 작동 오류, 기술적 결함 등에 의한 화재위험 때문에, 조직적 손실방지 대책은 특히 중요한 측면이다. 기본적으로 위험물질을 다루는 직원들의 교육과 구체적인 운영지침이 마련되어야 한다. 터미널 캡의 사용과 적절한 저장 공간의 선택은 히터와 태양열로부터 복사열을 차단시켜 배터리 터

미널 단락 방지 등의 사고를 예방할 수 있다.

### 다. 기술적 대책

제조, 생산, 저장 등의 리튬 셀을 취급하는 모든 장소에는 화재감시 시스템에 의해 감시되어야 한다. 화재감시시스템은 기기제어반에서 알람이 울릴 수 있도록 알람장치를 설치하고, 종합방재센터에 의해 감시되어야 한다.

### 라. 전기·전자 보호대책

다양한 종류의 전기적 위험으로 인해, 리튬 배터리는 전기 보호 수단으로 보호회로가 필요하다. 예를 들어 사용자의 취급 부주의 또는 기술적 결함으로 인해 2차 전지의 과 충전이 발생된다면, 2차 전지는 보호회로에 의해 자동적으로 차단될 것이다. 또한 배터리 각 부품들이 녹는 것을 방지하기 위해 셀 온도는 모니터링 되어야 한다. 보호회로는 충전과정에서 셀의 최고 전압을 제한하고, 방전에 의한 초과 전압 강하를 막아야 한다. 리튬 배터리는 전자, 전기적 문제와 관련이 있으며, 보호회로는 결함 없이 작동되어야 한다.

## 6. 맺음말

최신 리튬 배터리의 화재 예방대책은 대개 피상적인 경험에 근거한다. 따라서 리튬을 포함한 에너지 저장장치 위험성을 평가하고, 효과적인 손실방지를 위한 화재 예방대책을 추천하는 것은 매우 어렵다. 따라서 효과적인 화재 예방대책을 수립하기 위해서는 현장 상황과 동일하게 재현된 화재 시험이 필요하며, 이러한 화재 테스트로부터 얻어진 결과와 경험은 지침서 등으로 발간 배포되고, 위험 전문가들이 쉽게 접근하여 화재 예방 등에 적극적으로 활용할 수 있는 여건조성이 필요하다. ☞