

리튬이온배터리 열폭주 조건에서 전해질 Dimethyl Carbonate(DMC) 반응 특성 분석

Investigating the Reaction Characteristics of Electrolyte Dimethyl Carbonate(DMC) under Thermal Runaway Conditions of Lithium-Ion Battery

전민규^{1*}, 이은송¹, 윤희식¹, 길상인¹, 박현욱¹

Min-Kyu Jeon^{1*}, Eun-Song Lee¹, Hong-Sik Yoon¹, Sang-In Keel¹, Hyun-Wook Park¹

〈Abstract〉

This study provides an investigating the electrolyte reaction characteristics during thermal runaway of a lithium-ion battery(LIB). Dimethyl carbonate(DMC) is known as the main substance that makes up the electrolyte. The mono-molecular decomposition characteristics of DMC were derived through numerical analysis. Cobalt oxide can release oxygen under high temperature conditions. Also, DMC is converted to CH₄, H₂, CO, and CO₂. Especially, it was found that the decomposition of the DMC begins at a temperature range of 340-350°C, which dramatically increases the internal pressure of the LIB. In the by-products gases, the molar ratio of CO and CO₂ changed according to the molecular structure of DMC and temperature conditions. The correlation of the [CO]/[CO₂] ratio according to the temperature during thermal runaway was derived, and the characteristics of the reaction temperature could be estimated using the molar ratio as an indicator. In addition, the oxidation and decomposition characteristics of DMC according to the residence time for each temperature were estimated. When DMC is exposed to low temperature for a long time, both oxidation and decomposition may occur. There is possibility of not only increasing the internal pressure of the LIB, but also promoting thermal runaway. In this study, internal environment of LIB was identified and the reaction characteristics between the active materials of the cathode and electrolyte were investigated.

Keywords : *Lithium-ion Battery, Thermal Runaway, Dimethyl Carbonate, Electrolyte, Battery Vent Gas (BVG)*

1* 교신저자, 한국기계연구원, 선임연구원
E-mail: mkjeon@kimm.re.kr

1 한국기계연구원 친환경에너지변환연구부

1* Eco-Friendly Energy Conversion Research Division, Korea
Institute of Machinery and Materials

1 Eco-Friendly Energy Conversion Research Division, Korea
Institute of Machinery and Materials

1. 서론

리튬이온배터리(lithium-ion battery, LIB)는 높은 에너지 밀도와 친환경 특성으로 활용되어 탄소 중립 이행을 위해 LIB 안전기술의 개발이 점점 더 중요해지고 있다. LIB의 수요가 증가함에 따라 기계적 충격, 열충격, 단락, 제조불량, 배터리 노후 등으로 인한 배터리 열폭주(thermal runaway, TR)의 많은 사례가 보고되고 있다[1,2]. 최근 연구에 따르면 리튬이온배터리 셀 열폭주 과정에서 다양한 인자와 함께 복잡한 반응이 동시에 진행된다. 아직까지 리튬이온배터리 열폭주의 원인에 대해 내부단락(internal short circuit), 전해질 반응 등 논쟁이 있지만 아직까지 배터리 열폭주 현상에 대한 특별한 한 가지 원인으로 결정하기 어려우며 양극재, 음극재, 전해질 등의 다양한 인자간 반응이 LIB의 열폭주 주요 원인으로 알려져 있다[3].

열폭주 메커니즘의 개시에 있어 양극재에서 발생하는 산소가 그 원인으로 추정되고 있다. 이를테면 리튬이온배터리의 손상에 의한 TR 메커니즘은 심각한 내부 단락 및 전압 강하 없이도 음극과 양극 사이의 chemical crosstalk reaction에 의해 진행된다는 연구가 보고되었다[3]. 약 231 °C에서 내부 단락 없이 배터리 TR이 발생할 수 있으며 따라서 음극과 양극 사이의 화학 반응에 따른 TR 메커니즘이 제안되었다. 충전된 양극에서 산소가 방출되고 약 276 °C에서 그 양이 최고조에 달하고 소량의 열이 발생할 수 있음을 발견되었다. 음극과 양극이 함께 섞였을 때 사실상 산소 방출 없이도 열 발생이 7 배 증가할 수 있다. 양극에서 방출된 산소와 함께 다량의 열 발생에 의해 리튬이온배터리의 열폭주 반응을 진행시키는 것으로 알려져 있다.

과거 연구에 따르면 전해질-양극재-음극재 간 반응에서 가장 큰 발열반응이 발생한다는 보고가 있었다. 특히 가연성 물질인 carbonate ester는

LIB의 전해질 용매로 사용되는 주요 성분이다[4,5,6]. Harris et al. 는 LIB에 사용되는 carbonate ester의 산화 화학반응에 대한 자세한 연구를 진행하였다[7]. LIB의 화재 안전성 측면에서 carbonate ester의 화학반응 및 메커니즘에 대한 이해가 필수적이다.

리튬이온배터리 내부 전해질은 carbonate ester 계열의 DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate) 등으로 사용되고 있다[8,9]. 배터리 제조사 마다 사용하는 전해질의 비율 및 전체 질량 대비 전해질의 차지하는 질량 비율이 제조사 및 생산 제품마다 다소 차이가 있다. Table 1에 나타난 바와 같이, 현재 상용 판매되는 18650 원통형 리튬이온배터리 내 전해질 함량(%)은 약 10-16 %이며 전해질 중 DMC의 구성비는 대략 50-70 % 정도로 차지하는 것으로 알려져 있다[9]. 전해질의 몰질량 및 밀도를 이용하여 원통형 배터리 내에서 전해질 부피를 계산해보면 대략 17 % 정도 차지하는 것으로 추정된다.

배터리 열폭주 현상은 매우 짧은 시간 동안 수많은 반응들이 동시에 진행되는 현상이며 이 열폭주 현상에 대해 모사, 실험, 해석 연구를 진행하는데 많은 어려움이 있다[10]. 특히 어려움 점은 동일한 제조사의 동일 배터리에 대한 열폭주 실험을 진행하더라도 동일한 결과가 재현되지 않는다는 것이다. 이러한 연구 한계를 해결하기 위해 외국 연구사례에서는 통계학적 관점에서 배터리 연구를 진

Table 1. Battery components [9]

Case	No. 1	No. 2	No. 3
양극재	LCO/NMC	NMC	LFP
음극재	Graphite	Graphite	Graphite
배터리 질량	44.3 g	43.0 g	38.8 g
전해질 질량	4.6 g	4.4 g	6.4 g
전해질 조성 (DMC:EMC:EC:PC)	6:2:1:0	7:1:1:1	4:2:3:1

행한 사례가 있지만 배터리 열폭주 실험연구에 대한 명확한 연구 방법 또는 이 현상을 정확히 구현한 연구 사례는 많지 않다[10].

특히 배터리 열폭주 현상이 진행됨에 있어 내부반응의 변화에 대해 깊이 있게 연구하는 것에 어려움이 많다[10,11]. 배터리 열폭주 연구에서는 재현성이 어려운 한계점이 있으며 특히 비정상상태(un-steady state)로 진행되는 배터리 열폭주 실험 재현성이 어렵고 정상상태에서 구현하는 데 많은 어려움이 존재하는 것이 주요 원인으로 지목되고 있다.

Carbonate ester는 리튬이온배터리 전해질 외에도 연료 첨가제 및 화석연료의 대체제와 같이 청정 에너지 측면에서 사용되는 매우 중요한 물질이다[12,13,14]. 디젤에 DMC 또는 DEC(diethyl carbonate)를 첨가하면 DMC 및 DEC의 산소 함량이 높기 때문에 입자상 물질 (particulate matters, PM) 배출 감소에 이점이 있다[13]. 특히 DMC는 탄소 간 C-C 직접 결합이 없이 중량 기준 53 %의 산소를 함유하고 있으며 무독성 및 부식성이 없는 장점으로 NO_x 배출에 영향을 미치지 않으면서도 PM 배출을 줄일 수 있어 디젤 연료에 첨가하기에 적합한 연료첨가제로 주목받고 있다[15,16]. 디젤 연료와 100 % 혼합이 가능하며 낮은 세탄수(35-36), 낮은 열량(15.78 MJ/kg), 높은 증발잠열(369 kJ/kg) 때문에 디젤 엔진에서 혼합 연료에 대한 연구도 진행되었다[17,18].

이와 더불어 전해질 DMC에 대하여 산화반응 실험 및 산화 특성을 관찰하고 반응 경로를 제한하는 연구 등 DMC 산화 메커니즘 규명에 관한 연구들이 진행되어 왔다[19,20,21]. 또한 이분자 반응에 대한 연구가 진행되어 왔으며[21,22,23], shock-tube에서 DMC에 대한 ignition delay time 등에 대한 연구들이 진행되었다[24].

본 연구의 목적은 리튬이온배터리 열손상 조건

에서 발생 가능한 DMC 전해질 반응에 대해 파악하는 것에 있다. DMC 전해질의 반응 모사를 수행하여 발생하는 배터리 벤트 가스(Battery Vent Gas, BVG) 조성에 대해 파악하고 리튬이온배터리 열폭주 시에 배터리 내부 환경을 모사하고 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시중에서 시판되는 리튬이온배터리 내에 포함된 전해질 DMC에 대한 원통형 18650 배터리 형상 조건에서 열손상 조건에서 수반되는 반응 특성을 이해하고 파악하고자 한다.

본 논문에서는 다음의 3가지 내용을 다루고 있다. 리튬이온배터리 열폭주 과정 중 1) 가장 직접적인 원인이 되는 열손상(thermal abuse) 조건에서 전해질의 많은 양을 차지하는 DMC 전해질의 단분자 분해반응 특성을 파악하며, 2) 코발트 산화물에서 방출되는 산소에 대한 DMC 전해질 산화반응을 확인하여 열 방출에 대한 특성을 파악한다. 3) 마지막으로 체류시간에 따른 DMC의 반응 특성을 도출하기 위해 체류시간에 따른 분해 및 산화반응을 모사한다. 본 연구는 열폭주 조건에서 리튬이온배터리 내부에서 다양한 요인 및 인자들이 복합적으로 진행되는 열폭주 과정 중의 DMC 분해 및 산화반응 메커니즘을 이해하고 이와 연관되는 다른 반응들에 대한 특성을 이해하는데 도움이 될 것으로 예상된다.

2. 연구 방법

2.1 화학 메커니즘 기구

본 연구에서는 S. Takahashi 연구팀이 최근 개발한 화학 메커니즘 모델을 이용하였다[25]. S. Takahashi 연구팀에서는 DEC 및 EMC 모델을 지속적으로 개발 및 수정 모델을 제시하고 있다. 특

히 EMC 전해질에 대한 분해 및 산화반응에 대한 화학 메커니즘 기구를 개발하고 발표하였다. 다양한 화학종 및 반응을 포함하고 있는 모델이 이용되었으며, 본 메커니즘 모델은 DMC, DEC 등을 포함하여 화학종 371개, 반응수는 2076개를 포함하고 있다. S. Takahashi 연구팀이 개발한 EMC 메커니즘은 측정된 화학종에 대하여 실험 경향을 잘 재현할 수 있는 화학 메커니즘 모델이다[25].

2.2 수치 해석 조건

수치해석 경계조건은 상용 18650 리튬이온배터리(Do = 18 mm, L = 65 mm)에서 DMC 전해질의 무산소 조건 및 산소 조건에서 반응 특성을 파악하고자 한다. DMC 상태는 가스상으로 간주하였으며 DMC의 부피 비율은 1.5 %로 가정하였다.

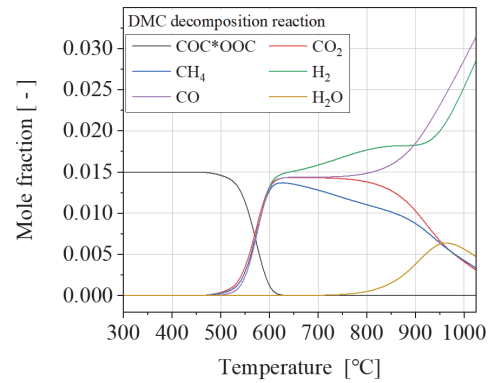
해석 소프트웨어로 Chemkin-Pro[26]를 이용하였으며 plug-flow reactor (PFR) 모델을 이용하였다. 경계 조건은 실제 리튬이온배터리 크기와 조건으로 결정하였다. 농도조건은 과거 화학 메커니즘 개발 연구에서의 조건과 유사한 농도조건을 구현하였으며 DMC 단분자 분해반응 해석은 DMC 및 질소만으로 해석하였다. 산화 코발트에서 방출되는 산소에 의한 DMC 산화반응을 구현하기 위하여 DMC 및 산소 간 산화반응 이론화학양론비에 해당하는 3배를 추가하여 계산하였다. 나머지 부피는 N₂로 밸런스로 결정하여 수치 해석을 진행하였다.

체류시간에 따른 DMC 전해질 반응을 구현하기 위하여 유속을 조절하여 동일 온도 조건에서 체류시간에 따른 DMC 전해질의 반응을 관찰하였다. 유속조건은 0.0065, 0.065, 0.65, 3.2, 6.5 cm/sec로 비교하였으며 체류시간으로 환산하면 각각 1000, 100, 10, 2, 1 sec에 해당된다.

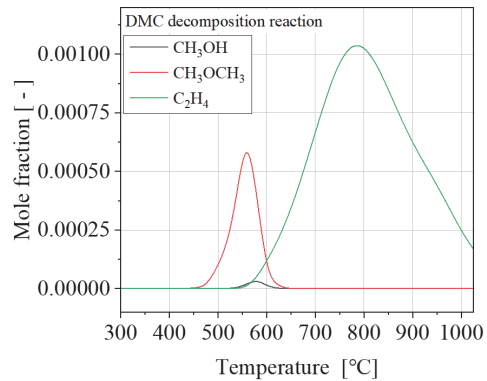
3. 수치 해석 결과

3.1 열손상 온도조건에서 DMC 단분자 분해 특성

배터리 내부 열폭주 과정에서 발생하는 가장 초기에는 배터리 양극 및 음극 사이의 분리막 손상에 따른 내부단락 현상이 발생할 수 있다. 내부 단락 발생에 따른 배터리 내부 온도 증가를 DMC



(a)

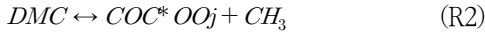
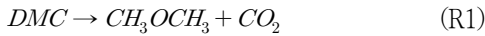


(b)

Fig. 1 Mole fraction of dimethyl carbonate (DMC) decomposed gases with temperature under a residence time of 1000 sec. (a) DMC, CO₂, CH₄, H₂, CO, H₂O and (b) CH₃OH, DME, C₂H₆, C₂H₄

물 분율 1.0을 가정하여 부수적인 가스 발생에 대하여 진행되는 지 파악할 수 있다.

Fig. 1에서 나타난 바와 같이 DMC (COC*OOC)의 분해반응은 반응식 (R1)의 메커니즘이 전개될 수 있다. 초기 반응은 350-550°C 온도 조건에서 아래의 반응으로 DMC는 분해되어 CH₄, H₂, CO, CO₂ 로 분해될 수 있다. 특히 이러한 분해된 가스들에 의하여 리튬이온배터리 내부의 순간 압력이 증가할 수 있을 것으로 예상된다. 열폭주 전 단분자 분해반응 주요 특징들은 CH₄, H₂, CO 가스들의 발생됨에 따라 가연성 탄화수소 가스들이 방출될 가능성이 매우 높다. CH₃OCH₃ (dimethyl ether, DME)는 대략 600 ppm, C₂H₄ 농도는 1200 ppm 수준으로 가스가 발생될 수 있다.



DMC의 CO₂는 단분자 해리 또는 수소 추출과 같은 모든 연료 소비 경로를 따라 몇 단계 내에 방출된다는 것을 알 수 있다. DMC의 주요 단분자 분해반응은 DMC → CH₃OCH₃ + CO₂ 으로 전개될 수 있다. 반응식 (R1)의 화학 메커니즘 경로에 의해 탄산염의 [-OC(=O)O-] 작용기는 DMC의 모든 소비 경로의 초기 단계에서 CO₂가 방출되기 때문에 CO₂ 생성을 더욱 촉진한다[14]. 탄산염이 공유하는 일반적인 부분은 [-OC(=O)O-]기이며 이 구조는 분해 및 연소 조건 모두에서 CO₂가 쉽게 형성될 수 있다. 따라서 DMC 전해질이 분해되어 CO₂ 분자가 직접 방출될 수 있다. 특히 반응식 (R2) (DMC ↔ COC*OOj + CH₃)에 대해 DMC의 단분자 분해반응 및 산화반응을 더 잘 이해하기 위해서는 DMC 전해질의 라디칼(COC*OOj) 반응을 이해하는 것이 중요하다.

DMC 두 번째 분해반응의 개시는 아래 반응식

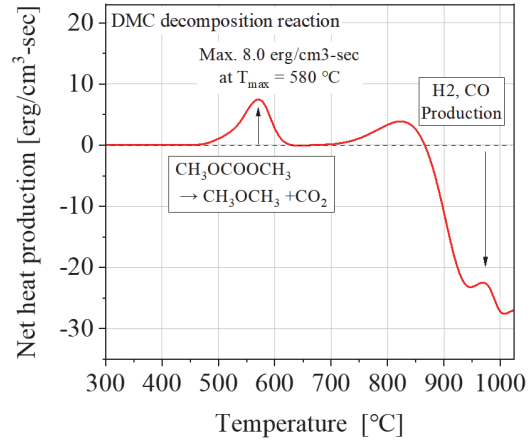
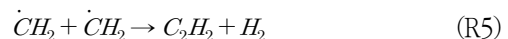
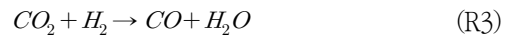


Fig. 2 Heat production characteristics with temperature during DMC decomposition process

(R3-R9)과 같이 기존 생성된 CH₄의 화학 전환 반응이 일어나는 동시에 C₂H₆, C₂H₄, H₂ 생성 반응이 진행될 수 있다[27]. Fig. 2에서 DMC의 분해반응 과정에서 발생하는 열량에 대해 나타내고 있다. 내부단락 과정에서 진행되는 초기에는 약한 발열반응을 나타내지만 850 °C 이상조건에서는 분해반응 과정은 모두 흡열반응으로 Fig. 2와 같이 판단될 수 있다. 낮은 온도 조건에서 발열반응이 우세하게 진행되며 높은 온도에서는 흡열반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 이러한 흡열반응은 CH₄ 및 CO₂가 감소되고 H₂ 및 CO가 발생되는 것으로 볼 때 가벼운 분자로 고온조건에서 전환이 이루어지는 것을 예상할 수 있다.



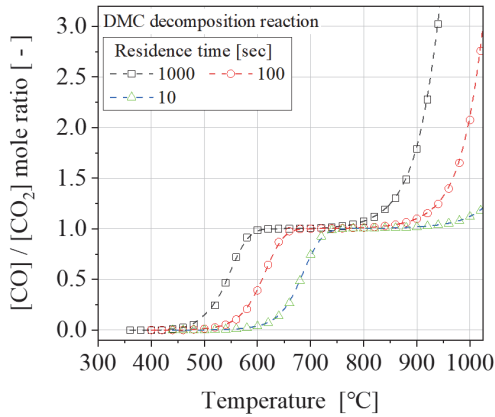


Fig. 3 Ratio of [CO]/[CO₂] with temperature during DMC decomposition process

Fig. 3에서는 온도 조건에 따른 [CO]/[CO₂] 농도 비를 나타내고 있다. 고온 조건에서 온도에 따른 [CO]/[CO₂] 농도 비율을 계산하면 측정되는 가스 농도 [CO]/[CO₂] 농도 비율로 리튬이온배터리 내 반응온도 특성을 추측할 수 있는 지표로 사용될 수 있다. 반응 1단계에 대해서는 DMC 전해질이 직접 참여하는 반응이며, 반대로 반응 2단계 (H₂ & CO production)는 DMC 전해질이 반응에 직접 참여하지 않는 것을 확인하였다.

3.2 산화 코발트 산소방출 조건에서 DMC 반응 특성

산화 코발트(Cobalt oxides)의 형태는 상온에서 950 °C 까지 4가지의 형태로 존재 가능한 것으로 알려져 있으며, 온도에 따른 산화 코발트의 산소 방출 특성으로 고온 조건에서 배터리 내부에서 산소가 방출될 조건을 가지게 된다. 이미 알려진 반응 조건에서 아래의 반응으로 산소가 방출되는 검증된 연구 결과가 있다[28]. 과거 연구 결과에 따르면, 산화 코발트의 산소 방출 반응은 반응식 (R10)과 같이 총 3개의 온도 구간에서 진행되는

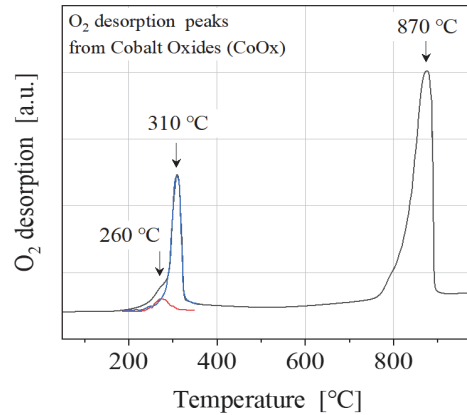
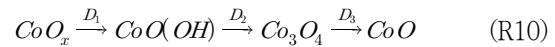


Fig. 4 Characteristics of cobalt oxide (CoOx) oxygen emission according to temperature [28]

것으로 알려져있다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이, D₁ 구간 260 °C, 반응 D₂ 구간 310 °C, 반응 D₃ 구간 870 °C 온도 3가지 영역에서 반응이 일어날 수 있다.



리튬이온배터리 열폭주 반응이 진행됨에 따라 금속산화물 내 포함되어있는 산소가 방출되면서 전해질과 반응이 진행되어 배터리 내 발열반응이 가속화되고 열폭주 반응을 촉진시킬 것으로 예상된다. 앞서 언급한 바와 같이, 산화 코발트에서 고농도의 산소가 방출될 수 있으며 DMC 전해질은 방출된 산소에 의하여 산화반응이 진행될 수 있다.

Fig. 5은 전해질 DMC와 산소간 화학양론비 (stoichiometric ratio)로 반응에 대한 결과를 나타내고 있다. 이미 초기에 DMC는 분해가 일어났는데 반응온도 360-460 °C 사이에서 대부분 DMC 산화반응이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 특히 360 °C 온도부근에서 DMC 산화반응이 시작되었음을 알 수 있다.

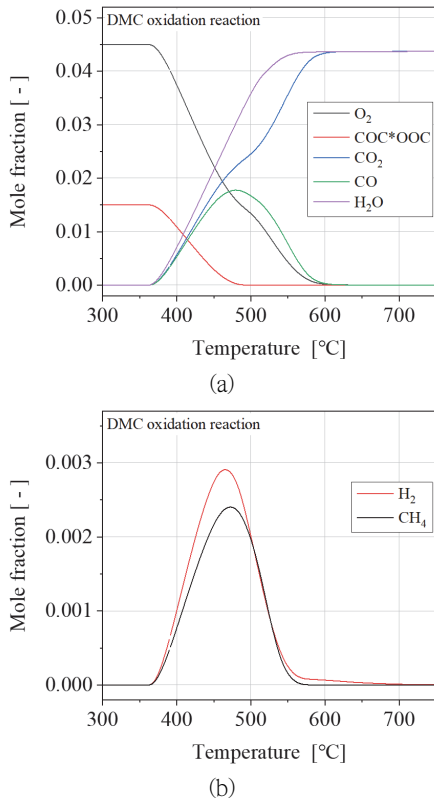


Fig. 5 Mole fraction of reaction gases during the dimethyl carbonate (DMC) oxidation reaction with temperature under a residence time of 1000 sec. (a) O₂, DMC, CO₂, CO, H₂O, and (b) H₂, CH₄

낮은 온도구간(360-460 °C)에 대하여 DMC + O₂ 반응이 진행되는 것으로 파악할 수 있다. 이에 대하여 착화온도에 대한 문제로 반응이 지연될 수 있으나 명확한 파악이 필요하다. 특히 산화 코발트의 산소방출 온도 기준(약 310 °C 부근)조건 이상에서 DMC 전해질은 분해가 안되는 것으로 알려져 있지만 대략 360 °C 이상 온도 조건에서는 DMC의 산화반응 개시가 가능하다. 한편, 높은 온도구간 (750-900 °C) 온도구간에 대하여 DMC 전해질은 이미 충분히 분해되어 아래 5가지 가스 H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O로 이미 분해가 완료되

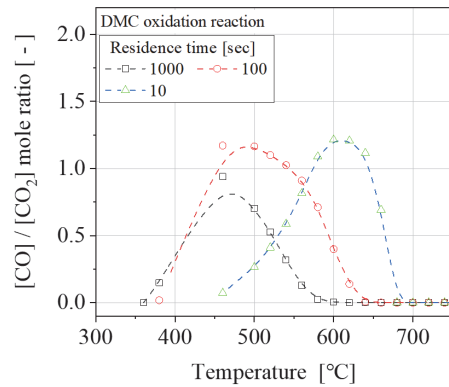


Fig. 6 [CO]/[CO₂] ratio with temperature during DMC oxidation reaction

었음을 알 수 있다.

Fig. 6과 같이, 반응 전체 관점에서 [CO]/[CO₂]의 농도비를 기준으로 반응이 2가지로 나뉘는 것을 확인할 수 있다. DMC의 산화반응 조건에서는 [CO]/[CO₂]의 농도비는 초기에는 1.0 가까이 유지되다가 다시 0.0으로 급격하게 낮아진다. 온도 증가에 따라 [CO]/[CO₂]의 농도비가 다시 1.0 이하로 내려갈 수 있다. 이는 DMC의 분자구조 특성 상, DMC 분해 시 by-product로 CO가 발생될 수 있다. DMC 분해에 의해 초기 생성된 CO는 잔여 O₂와의 산화반응으로 인해 CO₂로 전환되며 점차 CO의 농도가 감소되었다. 따라서 충분히 O₂가 공급되는 상황에서도 DMC의 산화반응으로 인하여 CO가 발생되며, 특히 CO의 양은 초기 DMC와 비슷한 양으로 발생될 수 있다.

DMC 산화의 주요반응은 H 및 OH 라디칼 산화반응과 분해반응이 있다. DMC 및 H (또는 O)에 의한 시작되는 반응(R11-R13)은 연료 분해 및 산화의 핵심 경로 중 하나이다[29].



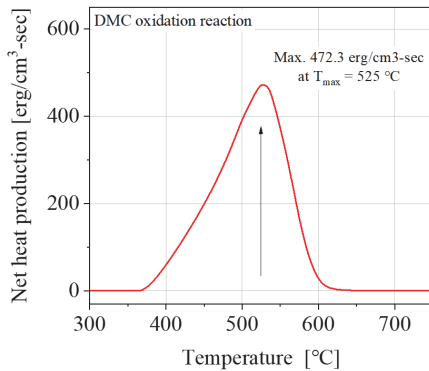


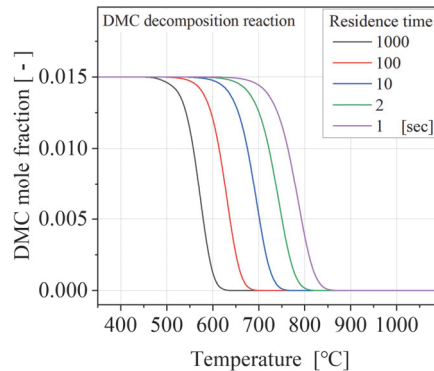
Fig. 7 Heat generation characteristics according to temperature during DMC oxidation process

이 경로에서 H₂과 CH₄은 중간생성물로서 소량 생성될 수 있다. 연료 분해 및 산화 메커니즘은 라디칼 반응이 필요로 하며, DMC에서 파생된 라디칼은 CH₃OC(=O)OCH₂ 및 CH₃OC(=O)O 등이 있는 것으로 알려져 있다[29].

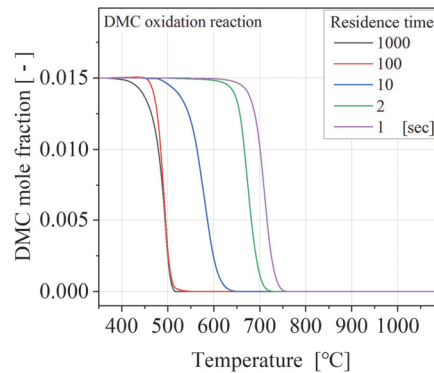
Fig. 7에서는 온도에 따른 DMC 전해질 산화반응에 의해 발생하는 발열량을 나타내고 있다. 최대 발열량을 비교해보면, DMC 전해질 산화반응에 의한 발열량(Fig. 7)은 DMC 단분자 분해반응에 의한 발열량(Fig. 2)에 비해 약 59.0 배 높은 발열량이 발생된다. 발열량만으로 볼 때 DMC의 분해반응 대비 DMC의 산화반응이 리튬이온배터리 내부 열폭주를 자극할 가능성 높을 것으로 예상된다.

3.3 체류시간에 따른 반응 특성

Fig. 8과 같이 각 반응에서의 체류시간에 따른 DMC 분해를 모사를 진행하였다. 모사에서는 앞서 진행하였던 DMC 분해 및 산화반응을 모사하였으며, 비교조건으로 반응 별로 체류시간을 1000, 100, 10, 2, 1 sec 으로 설정하였으며 반응기 길이에 대하여 유속조건으로 시간을 조절하였다. 1000 초는 16.7 분에 해당되는 시간으로 열폭주 발생에 충분



(a)



(b)

Fig. 8 Variation of DMC concentration by residence time with temperature increase. (a) DMC decomposition reaction and (b) DMC oxidation reaction (residence time: 1000, 100, 10, 2, 1 sec)

한 시간으로 판단될 수 있다.

DMC 산화반응은 분해반응에 비해 100 °C도 정도 낮은 온도에서 반응이 진행될 수 있다. DMC 발열반응에서 수반되는 결과들은 전해질의 분해 촉진으로 인하여 LIB 내부의 압력을 급격하게 증가시킬뿐만 아니라 온도 상승으로 인한 LIB 열폭주 가능성을 증가시킨다.

흥미로운 점은 비교적 낮은 고온영역이라 하더라도 장시간 노출되었을 경우 DMC의 산화반응, 분해반응 모두 반응개시가 가능하다는 점이다. 이는 체류시간 1 sec 및 1000 sec 두 가지 조건을

비교하였을 때 열폭주 개시온도는 200 °C 정도의 차이가 발생된다. 충분히 낮은 온도에서라도 지속적으로 열손상에 노출되면 DMC 산화반응의 개시가 가능하다.

4. 결론

본 연구에서는 리튬이온배터리 내부에서 진행되는 DMC 전해질의 화학반응 모사 및 메커니즘 해석연구를 진행하였다. DMC 반응 메커니즘[25]을 이용하여 배터리 내부에서 발생하는 DMC 전해질 분해 및 산화반응을 모사하였다.

배터리 내부 열폭주 과정 초기에는 배터리 양극 및 음극 사이의 분리막 손상에 따른 내부단락 현상이 발생할 수 있다. 이를 가정하여 배터리 내부 온도 증가에 따른 DMC 1.5% 농도조건을 가정하여 분해 특성을 모사하였다.

DMC의 분해 특성으로 DMC가 분해되면서 아래의 광역반응 메커니즘(global reaction mechanism)으로 전개될 수 있다. 특히 DMC의 주요 단분자 분해반응은 $DMC \rightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ 으로 전개될 수 있다. 따라서 DMC의 분해가 완료되는 지점에서 CH_3OCH_3 최고 농도가 나타났다. DMC의 분해에는 DMC가 갖고있는 $[-OC(=O)O-]$ 작용기에서 쉽게 CO_2 가 발생될 수 있으며, 고온 영역에선 기존 생성되어있는 CH_4 의 화학적 전환으로 C_2H_4 , H_2 등 생성 반응이 진행될 수 있었다.

DMC 전해질 산화반응에 대한 모사에서는 리튬이온배터리 내 양극재에서 고온환경에 따라 산소가 방출되며 이때 전해질과의 산화반응이 진행될 수 있다. DMC 및 H, O, OH 라디칼에 의한 반응에 의해 DMC 전해질의 산화반응 개시가 시작된다. 최대 발열량을 비교해볼 때 DMC 산화반응은 단분자 분해반응에 비해 열량이 59.0 배 정도

발열량이 높았다. 따라서 DMC의 단분자 분해반응에 따른 발열량보다 DMC 산화반응에 따른 발열량이 열폭주 triggering으로 작용할 가능성이 더 높다고 볼 수 있었다.

마지막으로 DMC 전해질의 체류시간에 따른 반응 특성에 관한 연구를 진행하였다. 반응영역에서의 체류시간에 따른 DMC 분해반응 모사를 진행하였다. DMC 산화반응은 분해반응에 비해 100 °C 정도 낮은 온도에서 반응이 진행될 수 있다. 이는 비교적 낮은 고온환경에서 장시간 노출되었을 경우 DMC의 산화반응, 분해반응 모두 반응개시가 가능하다는 것을 시사하고 있다.

그동안 리튬이온배터리 연구의 한계로써 배터리 내부 환경을 파악하고 비정상상태(un-steady state)의 반응 현상을 예측하기 어려운 한계가 있었다. 본 연구는 리튬이온배터리 내부의 반응 메커니즘을 이해하고 산화 코발트 및 전해질 간의 반응 특성을 이해하려고 하였다. 본 연구에서는 리튬이온배터리 내부 환경에 따른 DMC 전해질 반응을 이해하는 데 도움이 될 것으로 판단된다.

사 사

This work was supported by Korea Institute of Machinery & Materials project (NK239H) and by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2020R1C1C1012688).

참고문헌

- [1] D. Ouyang, M. Chen, Q. Huang, J. Weng, Z. Wang, J. Wang, Appl. Sci., 9, p. 2483, (2019).

- [2] L. Kong, C. Li, J. Jiang, M.G. Pecht, *Energies*, 11, p. 2191, (2018).
- [3] Liu, X., Ren, D., Hsu, H., Feng, X., Xu, G. L., Zhuang, M., ... & Ouyang, M. *Joule*, 2(10), 2047-2064, (2018).
- [4] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, *Fuel*, 87, pp. 2691-2697, (2008).
- [5] Q. Wang, B. Mao, S.I. Stoliarov, J. Sun, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 73, pp. 95-131, (2019).
- [6] G.G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J.-P. Bertrand, G. Marlair, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, pp. 9145-9155, (2013).
- [7] S.J. Harris, A. Timmons, W.J. Pitz, *J. Power Sources.*, 193, pp. 855-858, (2009).
- [8] Takahashi, Shintaro, et al. *Combustion and Flame*, 238, 111878, (2022).
- [9] Golubkov, A. W., Fuchs, D., Wagner, J., Wiltsche, H., Stangl, C., Fauler, G., ... & Hacker, V., *Rsc Advances*, 4(7), 3633-3642, (2014).
- [10] Feng, X., Zheng, S., Ren, D., He, X., Wang, L., Cui, H., ... & Ouyang, M., *Applied energy*, 246, 53-64, (2019).
- [11] Jeon, M., Lee, E., Park, H., Yoon, H., & Keel, S. *Batteries*, 8(10), 196, (2022).
- [12] C.S. Cheung, R. Zhu, Z. Huang, *Sci. Total Environ.*, 409, pp. 523-529, (2011).
- [13] M. Kozak, J. Merkisz, P. Bielaczyc, A. Szczotka, *SAE Tech. Pap.*, pp. 2009-2696, (2009).
- [14] Kanayama, K., Takahashi, S., Morikura, S., Nakamura, H., Tezuka, T., & Maruta, K., *Combustion and Flame*, 237, 111810, (2022).
- [15] Alexandrino, Katiuska, Maria U. Alzueta, and Henry J. Curran., *Combustion and Flame*, 188, 212-226, (2018).
- [16] Zhang, G. D., Liu, H., Xia, X. X., Zhang, W. G., & Fang, J. H., *Journal of Automobile Engineering*, 219(7), 897-903, (2005).
- [17] Cheung, C. S., Lee, S. C., Kwok, A., & Tung, C. W., *HKIE Transactions*, 12(3), 15-20, (2005).
- [18] Cheung, C. S., Zhu, R., & Huang, Z. *Science of the Total Environment*, 409(3), 523-529, (2011).
- [19] A. Sinha, M. Thomson, *Combust. Flame*, 136, pp. 548-556, (2004).
- [20] P.A. Glaude, W.J. Pitz, M.J. Thomson, *Proc. Combust. Inst.*, 30, pp. 1111-1118, (2005).
- [21] S. Peukert, R. Sivaramakrishnan, J. Michael, *J. Phys. Chem. A*, 117, pp. 3718-3728, (2013).
- [22] S. Peukert, R. Sivaramakrishnan, J. Michael, 8th U. S. National Combustion Meeting, Paper 070RK-0007, (2013).
- [23] M.E. Bardin, E.V. Ivanov, E.J. Nilsson, V.A. Vinokurov, A.A. Konnov, *Energy Fuels*, 27, pp. 5513-5517, (2013).
- [24] E. Hu, Y. Chen, Z. Zhang, L. Pan, Q. Li, Y. Cheng, Z. Huang, *Fuel*, 140, pp. 626-632, (2015).
- [25] Takahashi, S., Kanayama, K., Morikura, S., Nakamura, H., Tezuka, T., & Maruta, K., *Combustion and Flame*, 238, 111878, (2022).
- [26] Kee, R., Ruply, F., & Miller, J., Inc., San Diego, CA, 10, 5-0055585, (2008).
- [27] Jeon, M. K., & Kim, N. I., *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 13(6), 56, (2018).
- [28] Tang, C. W., Wang, C. B., & Chien, S. H., *Thermochimica Acta*, 473(1-2), 68-73, (2008).
- [29] Sun, W., Yang, B., Hansen, N., Westbrook, K. K., Zhang, F., Wang, G., ... & Law, C. K., *Combustion and Flame*, 164, 224-238, (2016).