

배터리 전해질 유기용매인 EC(Ethylene Carbonate)의 연소특성치 측정

장유리 · 장유선 · 최재준 · †하동명*

세명대학교 소방방재공학과 대학원 석사과정, *세명대학교 보건안전학과 교수
(2023년 7월 26일 접수, 2023년 12월 5일 수정, 2023년 12월 8일 채택)

Measurement of Combustible Characteristics of EC(Ethylene Carbonate) for Battery Electrolyte Organic Solvent

Yu-Ri Jang · Yu-Seon Jang · Jae-Jun Choi · †Dong-Myeong Ha*

Dept. of Fire Disaster Prevention Engineering, Graduate School,
Semyung University, Jecheon 27136, Korea

*Dept. of Health and Safety, Semyung University, Jecheon 27136, Korea
(Received July 26, 2023; Revised December 5, 2023; Accepted December 8, 2023)

요약

리튬이온 2차전지는 현재 많은 수요와 공급이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 리튬이온전지의 전해질 유기용매로 사용되는 EC(Ethylene Carbonate)의 연소특성치 연구를 통해 이를 취급하는 공정의 안전성 확보를 목적으로 한다. 밀폐식 장치인 Setaflash와 Pensky-Martens에 의한 EC의 인화점은 141 °C와 143 °C, 개방식 장치인 Tag와 Cleveland는 각각 152 °C와 156 °C로 측정되었으며 AIT(Auto Ignition Temperature)는 420 °C로 측정되었다. Setaflash에서 측정된 인화점에 의한 LEL(Lower Explosive Limit)은 3.6 Vol.%로 계산되었다.

Abstract - Lithium-ion secondary batteries are currently in high demand and supply. The purpose of this study is to secure the safety of the process by studying the combustion characteristics of EC(Ethylene Carbonate), which is mainly used as an electrolyte organic solvent for lithium ion batteries. The flash points of the EC by using Setaflash and Pensky-Martens closed-cup testers were experimented at 141 °C and 143 °C, respectively. The flash points of the EC by Tag and Cleveland open cup testers were experimented at 152 °C and 156 °C, respectively. The AIT(Auto Ignition Temperature) of the EC was experimented at 420 °C. The LEL(Lower Explosive Limit) calculated by using lower flash point of Setaflash was calculated at 3.6 Vol.%.

Key words : lithium-ion batteries, ethylene carbonate, electrolyte organic solvent, autoignition temperature, lower explosive limit

1. 서론

리튬이온배터리는 3차 산업시대 이후 많은 수요와 공급이 이루어지고 있다. 특히 리튬이온 1차 전지의 장점을 살리면서 안정성을 향상시킨 리튬이온 2차 전지는 주로 휴대전화, 노트북 등 IT기기에

주로 사용되며, 사용량이 더욱 증가하고 있다[1].

최근에는 화석연료 사용으로 인한 환경오염을 방지하기 위해 하이브리드 및 전기자동차의 개발과 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 국내 전기자동차는 정부 정책에 따른 친환경 자동차 보급 확대로 2017년과 2021년을 비교하였을 때 10배 가까이 증가하였으며, 이에 따라 전기자동차 화재도 1건에서 23건으로 증가하였다[2].

리튬이온전지 전해질은 많은 양의 리튬이온을 해

†Corresponding author:hadm@semyung.ac.kr
Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

리시킬 수 있어야 하기 때문에 높은 이온 전도도를 가지는 카보네이트 용매를 사용한다[3]. 사용되는 카보네이트 계열의 전해질 유기용매는 안전성이 매우 열악하기 때문에 폭발 가능성이 크다.

전해질을 취급하는 공정의 안전을 위해서는 연소 특성치인 인화점, 폭발 상/하한계, 최소자연발화온도(Autoignition Temperature, AIT) 등의 연구가 반드시 필요하다[4].

본 연구에서는 유전율이 높아 리튬이온전지의 전해액으로 가장 널리 사용되는 고리형 카보네이트계 유기용매인 EC(Ethylene Carbonate)를 선정하였다. EC는 1,3-Dioxolan-2-One 혹은 Glycol Carbonate라고도 불리며 무취, 무색인 성질을 가지고 있다. 또한 의약품, 폴리머용제, 토양경화제, 고무화학 등에서 사용되며, 우수한 표면 피막을 형성하여 리튬이온전지의 전해질 유기용매로도 사용된다[5].

EC의 기존 연소특성치 신뢰도를 연구하기 위해서 인화점은 밀폐식인 Setaflash(ASTM D3278)와 Pensky-Martens(ASTM D93)를 사용하였고, 개방식은 Cleveland(ASTM D92)와 Tag(ASTM D1310)를 사용하였다. 실험에서 얻어진 인화점을 이용하여 폭발하한계를 계산하였다. 또한 ASTM E659-78장치를 사용하여 발화온도와 발화지연 시간을 측정하였다. 측정된 인화점과 AIT 그리고 계산된 폭발하한계를 기존의 문헌들과 비교하였다.

본 연구에서 제시된 실험값과 예측값의 데이터를 활용하여 이를 취급하는 공정의 안전을 확보하기를 기대하며, 다른 전해질 용액의 연소특성 연구에 도움을 주고자 한다.

II. EC의 위험성 및 연소 특성치 분석

EC는 제 4류위험물의 제3석유류로 지정수량은 2000L 이며, 증기밀도가 3.04로 공기보다 무거워 취급 시 주의가 필요하다. 화재시 물분무, 안개주수가 적절한 소화방식이며, 고압주수는 부적절하고 누출 사고로 인한 오염지역을 환기해야 한다[5].

연소특성치 분석을 위하여 기존 문헌들에서 제시된 EC의 연소특성치를 Table 1에 나타내었다.

문헌에서 제시된 EC의 인화점 중 가장 낮게 제시된 143 °C와 가장 높게 제시된 160 °C는 17 °C의 차이를 나타내고 있으며, 각 문헌값의 실험장치와 실험방법이 제시되어있지 않아 신뢰도가 부족하다고 판단된다. AIT와 폭발하한계는 인화점에 비해 참고 문헌이 적으며 제시된 문헌값들은 동일한 문헌에서 인용된 것으로 판단된다.

Table 1. Comparison of flash points, AITs and explosion limits of EC by several references

References	Flash Points (°C)	AITs (°C)	LELs-UELs (Vol.%)
Sigma[6]	143	465	3.6-16.1
NFPA[7]	150	465	3.6-16.1
Chemical Book[8]	160	465	3.6-16.1
Acros[9]	150	465	3.6-16.1
Alfa[10]	150	465	3.6-16.1
Guo[11]	160	465	-
KFI[12]	152	465	-
KOSHA[5]	143	-	-
Fisher Scientific[13]	150	-	-
Huntsman[14]	152	-	-
Stephson[15]	143.33(OC) 160(CC)	-	-
HAZ-MAP [16]	143	-	-
BenchChem [17]	143(OC)	-	-
Biosynth[18]	163.5	-	-
Echemi[19]	150	-	-
GFS[20]	143.3(OC)	-	-
Oakwood Products[21]	143(CC)	-	-

* C.C. : Closed-cup tester

* O.C. : Open cup tester

III. 실험 재료 및 측정 장치

3.1. 실험 재료

실험에서 사용된 EC는 TGI사(순도 99%)제품을 추가 정제 없이 사용하였다.

3.2. 인화점 측정

인화점은 밀폐식인 Setaflash와 Pensky-Martens를 사용하였고, 개방식은 Cleveland와 Tag를 사용하였다. 실험은 3회 연속 같은 값이 도출되었을 시 3회, 그렇지 않은 경우에는 5회 측정하여 3회 이상 동일한 값을 채택하였다[22]. 또한 실험장치를 Table 2에 제시하였다.

(1) Setaflash

Setaflash 밀폐식 실험장치의 인화점 측정방법은 ASTM D3278의 규정에 따라 다음과 같이 진행한다. 시험컵의 온도를 목표 인화점(예측 인화점보다 15 °C 낮은온도)으로 설정시킨 후 샘플을 주사기에 넣고 누출방지 입구를 통해 장치에 투입한다. 1분 타이머를 설정한 후 시험염의 크기를 4mm로 조정한다. 1분 경과 후 시험염을 1초 동안 접근시키고 불꽃이 발생하지 않으면 5 °C 간격마다 증가하며 시험염을 가한다. 불꽃이 발생하면 불꽃이 발생하기 이전의 온도부터 시작해 0.5 °C 씩 증가시켜 인화점을 찾는다.

(2) Pensky-Martens

Pensky-Martens 밀폐식 실험장치의 인화점 측정방법은 ASTM D93의 규정에 따라 다음과 같이 진행한다. 표본을 테스트 컵 내부의 표시까지 채우고 시험컵의 온도를 예상 인화점보다 18 °C 낮게 설정한다. 시험 불꽃에 불을 붙이고 직경 3.2~4.8 mm로 조정 후승온 속도를 5~6 °C 로 맞춘 후 교반장치를 90~120 ppm으로 돌린다. 시료의 온도가 1 °C 씩 상승할 때마다 시험염을 접촉시켜 불꽃이 나타나면 인화점으로 판단한다.

(3) Cleveland

Cleveland 개방식 실험장치의 인화점 측정방법은 ASTM D92의 규격을 따른다. 70 ml의 시약을 시험컵에 채우고 불꽃의 크기를 직경 3.2~4.8 mm로 설정한다. 온도를 분당 5~17 °C 증가하는 속도로 초기에 열을 가한 후 예상 인화점보다 28 °C 낮을 때 부터 5~6 °C /min으로 가열하고 2 °C 마다 불꽃을 낸다. 큰 불꽃이 나타나고 순간적으로 표면 전체에 퍼지면 인화점으로 간주한다.

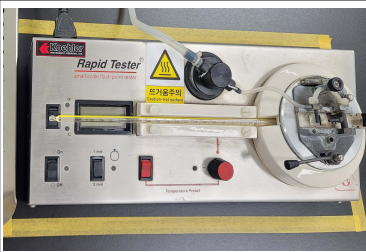
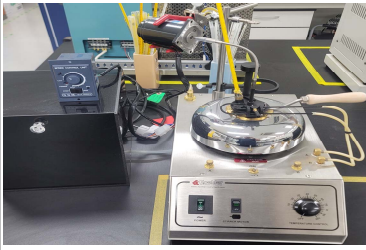
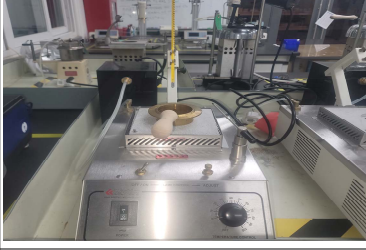

(4) Tag

Tag 개방식 실험장치의 인화점 측정방법은 ASTM D1310의 규격을 따른다. 시료 70 ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20 °C 낮은 온도부터 가열한다. 승온속도를 1 ± 0.25 °C/min이 되도록 조절하고 온도가 0.5 °C 증가할때마다 시험염을 액체표면에 1초동안 접근시킨다. 불꽃이 일어날 때 타이머를 이용하여 지속시간을 측정하고, 5초 미만일 경우 인화점으로 기록한다.

3.3. 발화지연시간과 발화온도 측정

AIT와 발화지연시간의 측정을 위해 ASTM E659-78 규정 및 장치를 사용하였으며 다음과 같이 진행한다. 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록 후 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다. 설정된 온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml

Table 2. Photographs of each flashpoint experimental device

experimental device	
Setaflash	
Pensky-Martens	
Cleveland	
Tag	

를 넣고 Timer를 작동한다. 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비발화로 간주하고, 발화가 일어나면 5 °C 씩 증가시키면서 발화 시간을 1초대까지 측정한다.

IV. 실험 결과 및 고찰

4.1. EC의 인화점과 폭발하한계의 계산

본 연구에서 Pensky-Martens에 의해 측정된 143 °C

는 Table 1에서 제시된 인화점 중 가장 낮은값과 동일하게 측정되었으며, 최근 널리 사용되고있는 Setaflash는 가장 낮게 제시된 기존 문헌값보다 2 °C 낮은 141 °C로 측정되었다. Cleveland와 Tag는 각각 152 °C와 156 °C로 측정되었다.

EC의 폭발하한계를 Antoine식과 상수를 사용하여 계산하였으며, 다음과 같다[23].

$$\log P^f = A - \frac{B}{(t + C)} \quad (1)$$

P^f 는 증기압, t 는 인화점(°C), 상수 A, B, C는 각각 7.801, 2245.013, 211.926이다.

본 실험의 하부인화점을 식 (1)에 대입하여 폭발하한계를 예측한 결과 Setaflash의 폭발하한계는 3.6 Vol.%, Pensky-Martens는 3.9 Vol.%로 계산되었으며 Cleveland와 Tag는 각각 5.6 Vol.%와 6.5 Vol.%로 계산되었다.

Setaflash에 의해 추산된 3.6 Vol.%와 Table 1에서 제시된 문헌값은 동일하였다.

본 연구에서 계산된 폭발하한계는 다른 인화성 물질의 폭발하한계 계산 및 연구에 활용 가능한 것으로 판단된다.

로 판단된다.

실험장치에 따른 측정된 인화점과 폭발하한계 계산결과를 Table 4에 나타내었다.

4.2. EC의 AIT와 활성화에너지의 계산

Table 1에서 제시된 AIT 465 °C를 근거로 EC의 AIT를 측정하였다. 95 °C 낮은 370 °C 부터 측정하였으나 발화하지 않아, 5 °C씩 상승시켜 측정한 결과 420 °C, 9.94 sec에서 최초로 발화되었다. 측정된 EC의 AIT 420 °C는 문헌값인 465 °C보다 45 °C 낮게 측정되었다. 따라서 기존 문헌보다 신뢰도가 높은 본 연구 결과를 활용하여 공정한 안전 자료로 적용가능하다고 본다.

AIT 모니터링 프로그램인 Temperature Monitoring System을 이용한 실험결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 420 °C 부터 발화되었음을 확인할 수 있다.

자연발화온도와 발화지연시간의 최적화된 식을 얻기 위해 Arrhenius 형태식을 사용하였다[24].

$$\ln \tau = -20.93 + 16011.5 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

식(2)을 $\log \tau$ 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 로 나타내면 다음과 같다.

$$\log \tau = -9.09 + 6953.72 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

여기서 τ 는 발화지연시간이고, T는 발화지연시간에서의 자연발화온도 [K]이다.

Table 3. Experimental flash points by using several testers

No.	Setaflash	Pensky-Martens	Cleveland	Tag
1	140	143	152	156
2	141	144	152	156
3	141	143	152	156
4	141	143	-	-
5	141	143	-	-

Table 4. Comparison of estimated explosion limits by experimental lower flash points for EC

Testers	Experimental(°C)	Estimated(Vol.%)
	Lower flash points	LEL by Lower flash points
Setaflash	141	3.6
Pensky-Martens	143	3.9
Cleveland	152	5.6
Tag	156	6.5

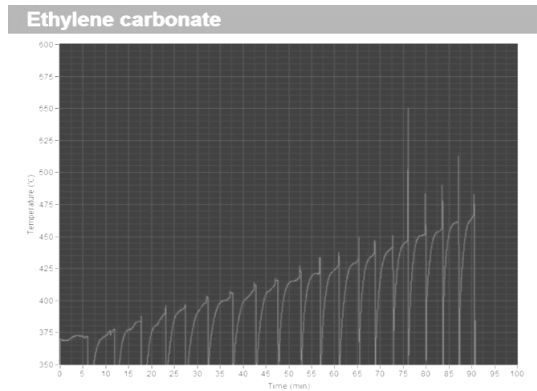


Fig. 1. A time history of the ignition temperature inside of the test flask during an experiment of EC.

Table 5. Result of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for EC

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{est.}[s]$ (Eq.3)
1	693.15	9.94	2.30	8.72
2	698.15	6.63	1.90	7.39
3	703.15	6.08	1.81	6.27
4	708.15	5.04	1.62	5.34
5	713.15	4.48	1.50	4.56
6	718.15	3.68	1.30	3.90
7	723.15	3.52	1.26	3.34
8	728.15	3.44	1.24	2.87
9	733.15	2.65	0.97	2.47
10	738.15	1.82	0.60	2.13
A.A.D.				0.40

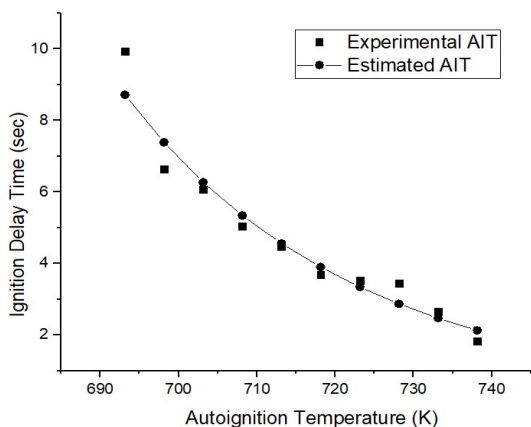


Fig. 2. Comparison between experimental and calculated ignition delay times of EC.

식 (3)에 의하여 계산된 발화지연시간을 실험값과 비교하여 Table 5에 나타내었으며, 실험값과 계산값의 차이를 Fig. 2에 나타내었다.

측정값과 계산값의 차이는 A.A.D. (Average Absolute Deviation)를 사용하였다[25].

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (4)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 계산된 발화지연시간,

$\tau_{exp.}$ 는 실험값, N은 자료수이다.

식 (4)에 의한 계산값과 실험값의 A.A.D.는 0.40 sec로 실험값과 계산값은 유사한 것으로 나타났다.

EC의 활성화에너지(E)는 Semenov식을 이용하였다[26].

$$\log \tau = B + \frac{52.55E}{T} \quad (5)$$

식 (3)을 식 (5)에 적용하여 계산된 활성화에너지는 132.33 KJ/mol로 계산되었다.

V. 결론

본 연구에서는 배터리 전해질 유기용매로 사용되고 있는 EC(Ethylene Carbonate)의 하부인화점, AIT를 측정하여 기존 제시된 자료들과 비교하였으며 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산하였다. 그리고 AIT와 발화지연시간을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 하부인화점을 측정한 결과, Setaflash에서는 141 °C, Pensky-Martens는 143 °C, Cleveland는 152 °C, Tag는 156 °C로 확인되었다. 기존 자료에 비해 Setaflash 인화점은 2 °C 낮게 측정되었다.

(2) Setaflash에서 얻은 인화점에 의해 계산된 폭발하한계는 3.6 Vol.%, Pensky-Martens는 3.9 Vol.%로 계산되었으며, Cleveland와 Tag는 각각 5.6 Vol.%와 6.5 Vol.%로 계산되었다. Setaflash 장치의 폭발하한계 3.6 Vol.%는 기존 문헌값과 동일하였다.

(3) 측정된 EC의 AIT 420 °C는 문헌값인 465 °C보다 45 °C 낮게 측정되었으며, Semenov식을 이용하여 계산된 EC의 활성화에너지는 132.33 KJ/mol이다.

(4) 본 연구에서 측정된 인화점, AIT 그리고 계산된 폭발하한계는 이를 취급하는 공정에서의 안전 확보에 활용되기를 기대한다.

REFERENCES

- [1] Ho, L. I., and Yoo, J. Y., "Technology Trends for Lithium-Ion Secondary Batteries", *The Processing of the Institute of Electrical Engineers*, 49(3), 21-25, (2000)
- [2] Ujnews, <http://ujnews.co.kr/news/>
- [3] Noh, Y. I., "Synthesis of Organosilicon-based electrolyte additives for highly stable Lithium-ion bat-

- teries”, master’s dissertation, Chosun University, (2018)
- [4] Ha, D. M., “The Measurement and Prediction of Fire and Explosion Properties of n-Nonane”, *Journal of the Korean Society of Safety*, 31(4), 42-48, (2016)
- [5] KOSHA, <https://msds.kosha.or.kr/MSDSInfo/>
- [6] Lenga, R. E., and Votoupal, K. L., *The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume 1 ~ III*, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
- [7] NFPA, *Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids*, NFPA 325M, National Fire Protection Assosiation, (1991)
- [8] Chemical book, <https://www.chemicalbook.com/>
- [9] Acros, <https://assets.thermofisher.com/>
- [10] Alfa, <https://assets.thermofisher.com/>
- [11] Guo, F., “Flammability Study on Electrolyte Components in Lithium-ion Batteries Using A Wick Combustion Method.”, (2019)
- [12] KFI, <https://hazmat.mpss.kfi.or.kr/>
- [13] Fisher Scientific, <https://www.fishersci.co.uk/>
- [14] Huntsman, <https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/>
- [15] Stephson, R. M., *Flash Points of Organic and Orgarnometallic Compounds*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., (1987)
- [16] Haz-Map, <https://haz-map.com/>
- [17] BenchChem, <https://www.benchchem.com/>
- [18] Biosynth, <https://www.biosynth.com/>
- [19] Echemi, <https://www.echemi.com/>
- [20] GFS, <https://www.gfschemicals.com/>
- [21] Oakwood Product , <https://www.oakwoodchemical.com/>
- [22] Ha, D. M., “Measurement and Prediction of Combustion Properties of di-n-Buthylamine”, *Journal of Energy Engineering*, 28(4), 42-47, (2019)
- [23] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, (1980)
- [24] Ma, H. J., Kim, J. H., Lee, S. J., and Kim, C. H., “A Study on Life Cycle Estimation of Battery Using Arrhenius Equation”, *KIEE*, 208-210, (2013)
- [25] Ha, D. M., “The Measurement and Prediction of the Combustible Properties of Propionic Anhydride”, *J. of the Korean Institute of Gas*, 20(3), 66-72, (2016)
- [26] Semenov, N. N., *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2*, Princeton University Press, Princeton, (1959)