



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

박사학위 논문

리튬이온배터리 응용을 위한
Organosilicon 기반 전해질 합성 및
특성 분석에 관한 연구

조선대학교 대학원

화학과

고경국

리튬이온배터리 응용을 위한
Organosilicon 기반 전해질 합성 및
특성 분석에 관한 연구

**Synthesis and Characterization of Organosilicon based
Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application**

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

화 학 과

고 경 국

리튬이온배터리 응용을 위한
Organosilicon 기반 전해질 합성 및
특성 분석에 관한 연구

지도교수 손 흥 래

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함.

2021년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

고 경 국

고경국의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	이 종 대 (인)
위 원	조선대학교	교수	손 흥 래 (인)
위 원	조선대학교	교수	이 재 관 (인)
위 원	단국대학교	교수	김 용 민 (인)
위 원	충남대학교	교수	김 천 중 (인)

2022년 01월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	iv
LIST OF TABLE	v
LIST OF PICTURES	vi
LIST OF SCHEMES	vii
LIST OF FIGURES	ix

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

Abstract	1
1. Introduction.....	2
1.1 Lithium Ion Battery의 구성요소.....	7
1.1.1 Cathode (양극).....	7
1.1.2 Anode (음극).....	9
1.1.3 Separator (분리막).....	11
1.1.4 Electrolyte (전해질).....	14
1.2 Lithium Ion Battery 작동원리.....	17
1.3 Lithium Ion Battery의 폭발 과정 및 사례.....	19
1.3.1 Lithium Ion Battery 폭발 과정.....	19
1.3.2 Lithium Ion Battery 폭발 사고 사례 및 대책.....	22
1.4 Lithium Ion Battery 폭발 사고 방지 대책 및 Organosilicon 화합물 디자인.....	29
2. Experimental Section.....	32

2.1	Generals.....	32
2.2	Synthesis of Organosilicon.....	36
2.3	Electrolytes 제조.....	44
2.4	Coin cell 제조.....	45
2.5	Ion conductivity 분석.....	46
2.6	LSV(Linear Sweep Voltammetry) 분석	47
2.7	Coin cell 및 Pouch cell 용량유지율 분석.....	49
3.	Results and Discussion.....	53
3.1	Ion conductivity 특성 분석.....	53
3.2	LSV(Linear Sweep Voltammetry) 특성 분석.....	55
3.3	Coin cell 충·방전 용량유지율 특성 분석.....	57
3.4	Pouch cell 충·방전 용량유지율 특성 분석.....	62
3.5	Pouch cell 저온 충·방전 용량유지율 특성 분석.....	64
3.6	고온에서의 충·방전 Pouch cell 용량유지율 특성 분석.....	66
3.7	고온에서의 Pouch cell 폭발 시험.....	68
4.	Conclusion	70
5.	References	72
6.	Spectrum	75

Chapter 2. Piezochromism and Solvatochromism

Fluorescence Behavior of Benzene Derivatives

	Abstract	88
1.	Introduction.....	89
2.	Experimental Section.....	95
2.1	Generals.....	95
2.2	Synthesis of Benzene Derivatives.....	99
2.3	Characterization of Benzene Derivatives for Solvatochromism and Piezochromism.....	104
3.	Results and Discussion.....	108
3.1	UV-Vis absorption/Photoluminescence properties.....	108
3.2	Solvatochromism properties.....	110
3.3	Piezochromism properties 측정.....	115
4.	Conclusion.....	118
5.	References.....	119

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

π	Pi
mg	Milligram
ppm	Part per Million
LIB	Lithium ion battery
EMC	Ethyl methyl carbonate
DMC	Diethyl carbonate
DEC	Diethyl carbonate
EC	Ethylene carbonate
PC	Propylene carbonate
THF	Tetrahydrofuran
EA	Diethyl Ether
MC	Methylene Chloride
LiPF_6	Hexafluorophosphate
ESS	Energy storage system
SEI	Solid electrolyte interface/interphase
PL	Photoluminescence
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
nm	Nanometer

LIST OF TABLES

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

Table 1	Secondary Battery의 성능 지표
Table 2	Cathode의 종류 및 성능 지표
Table 3	Anode의 종류 및 장단점
Table 4	Separator의 물성 기준치와 종류 및 장단점
Table 5	건식막과 습식막의 차이점
Table 6	Lithium salt 종류 및 특성
Table 7	Carbonate 계열 전해질 용매 특성
Table 8	Linear Sweep Voltammetry 분석 조건
Table 9	Coin cell 충·방전 용량유지율 측정 분석 조건
Table 10	Organosilicon 화합물이 포함된 전해질 Ion conductivity
Table 11	Organosilicon 화합물이 포함된 전해질 Linear Sweep Voltammetry

Chapter 2. Piezochromism and Solvatochromism Fluorescence Behavior of Benzene Derivatives

Table 1	Chromism 종류에 따른 요인 및 응용
Table 2	UV-Vis spectrum, PL spectrum wavelength 측정

LIST OF Picture

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

- Picture 1 2010~2019년도 별 대한민국 에너지 소비량
- Picture 2 Battery의 종류
- Picture 3 Lithium Ion Battery의 적용사례
- Picture 4 Secondary Battery의 에너지 밀도
- Picture 5 Lithium Ion Battery의 폭발 사례
- Picture 6 ESS(Energy Storage System)의 폭발 사례
- Picture 7 분리막 제조 방법(미세다공성 고분자 멤브레인 건식막, 습식막)
- Picture 8 Carbonate 계열 전해질 용매의 종류
- Picture 9 Lithium Ion Battery 작동원리 모식도
- Picture 10 Lithium Ion Battery 단계별 폭발 과정
- Picture 11 Lithium Ion Battery 단계별 폭발 과정
- Picture 12 Lithium Ion Battery 폭발 사고 사례 및 현황
- Picture 13 삼성 갤럭시 노트7 폭발 원인 공식발표 자료
- Picture 14 국내 전기자동차 화재 건수 및 재산피해 자료
- Picture 15 ESS 장치 구성 및 화재 피해 자료

- Picture 16 전동 킷보드 화재 피해 건수
- Picture 17 전자담배 화재 피해 건수 및 사고 원인
- Picture 18 Organosilicon에 적용한 작용기에 대한 효과
- Picture 19 Organosilicon의 리튬이온과 결합

LIST OF SCHEMES

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

- Scheme 1 Lithium Ion Battery 산화-환원 반응식
- Scheme 2 Lithium Ion Battery의 과열로 인한 열 축적과 가스 누출 반응

LIST OF FIGURES

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

- | | |
|------------------|--|
| Figure 1 | Coin cell 제작 방법 |
| Figure 2 | 전해질 Ion conductivity 측정 |
| Figure 3 | 전해질 Linear Sweep Voltammetry 측정 |
| Figure 4 | Coin cell 및 Pouch cell 용량유지율 측정 |
| Figure 5 | 제조된 Pouch cell |
| Figure 6 | Organosilicon 1의 함량에 따른 Ion conductivity |
| Figure 7 | Organosilicon 1의 함량에 따른 전해질 Linear Sweep Voltammetry |
| Figure 8 | Organosilicon 5 wt% 이 포함되어진 coin cell 충·방전 용량유지율 |
| Figure 9 | Organosilicon 1의 함량과 충·방전 속도에 따른 충·방전 용량유지율 |
| Figure 10 | Organosilicon 1의 함량에 따른 저온 충·방전 용량유지율 |
| Figure 11 | Organosilicon 5 wt% 전해질이 포함된 Pouch cell 충·방전 용량유지율 시험성적서 |
| Figure 12 | Organosilicon 5 wt% 이 포함되어진 Pouch cell 저온 충·방전 용량유지율 |
| Figure 13 | Pouch cell 고온에서의 충·방전 용량유지율 시험성적서 |
| Figure 14 | 고온에서의 Pouch cell 폭발 시험성적서 |
| Figure 15 | ¹H-NMR spectra of 2-(Trimethylsilyl)acetonitrile |

- Figure 16 ^{13}C -NMR spectra of 2-(Trimethylsilyl)acetonitrile.
- Figure 17 ^1H -NMR spectra of 4-(Triethylsilyl)butanenitrile
- Figure 18 ^{13}C -NMR spectra of 4-(Chlorodimethylsilyl)butanenitrile
- Figure 19 ^1H NMR spectra of 4-(Fluorodimethylsilyl)butanenitrile
- Figure 20 ^{13}C NMR spectra of 4-(Fluorodimethylsilyl)butanenitrile
- Figure 21 ^1H NMR spectra of Diethylene glycol allyl methyl ether
- Figure 22 ^1H NMR spectra of Diethylene glycol allyl methyl ether
- Figure 23 ^1H NMR spectra of 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 24 ^{13}C NMR spectra of 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 25 ^1H NMR spectra of 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 26 ^1H NMR spectra of 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 27 ^1H NMR spectra of 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 28 ^1H NMR spectra of 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane
- Figure 28 ^1H NMR spectra of 12,12-Dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatrdecane)
- Figure 30 ^1H NMR spectra of 12,12-Dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatrdecane)
- Figure 31 ^1H NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silyl-1,3-dioxolan-2-one
- Figure 32 ^1H NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silyl-1,3-dioxolan-2-one

Chapter 2. Piezochromism and Solvatochromism Fluorescence Behavior of Benzene Derivatives

- Figure 1 Solvatochromism의 energy band diagram
- Figure 2 용매의 기초 특성

- Figure 3 용매의 극성에 따른 Solvatochromism 예시
- Figure 4 Piezochromism 발광 파장 변화 예시
- Figure 5 강한 압력으로 인한 분자 간 Interaction 변화 예시
- Figure 6 강한 압력으로 인한 band gap energy 변화 예시
- Figure 7 낮은 압력으로 인한 interaction 변화 예시
- Figure 8 압력 세기에 따른 Piezochromism 발광 파장 변화
- Figure 9 UV-Vis Spectrophotometer (UV-2401 PC, Shimazu)
- Figure 10 Fluorescence Spectrophotometer (F-7000FL, HITACHI)
- Figure 11 Photograph and principles of absolute PL quantum yields measurement system
- Figure 12 Ocean Optics S2000 spectrometer로 Light-Emitting diode
- Figure 13 UV-Vis spectrum (a) T2, T3, T4 (b) PC2, PC3, PC4 측정
- Figure 14 PL spectrum (a) T2, T3, T4 (b) PC2, PC3, PC4 측정
- Figure 15 T2, T3, T4 물질 용매에 따른 Solvatochromism PL spectrum 측정
- Figure 16 PC2, PC3, PC4 물질 용매에 따른 Solvatochromism PL spectrum 측정
- Figure 17 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 용매 변화에 따른 최대 발광 파장 이동 측정
- Figure 18 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 Absolute PL Quantum Yield 측정
- Figure 19 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 Solvatochromism 전후 사진
- Figure 20 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 용매별 발광 사진
- Figure 21 T2, T3, T4 물질 Piezochromism 전후 PL spectrum 측정
- Figure 22 PC2, PC3, PC4 물질 Piezochromism 전후 PL spectrum 측정

Figure 23 Piezochromism 전후 사진

ABSTRACT

Chapter 1. Synthesis and Characterization of Organosilicon based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Application

Koh Kyungkuk

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

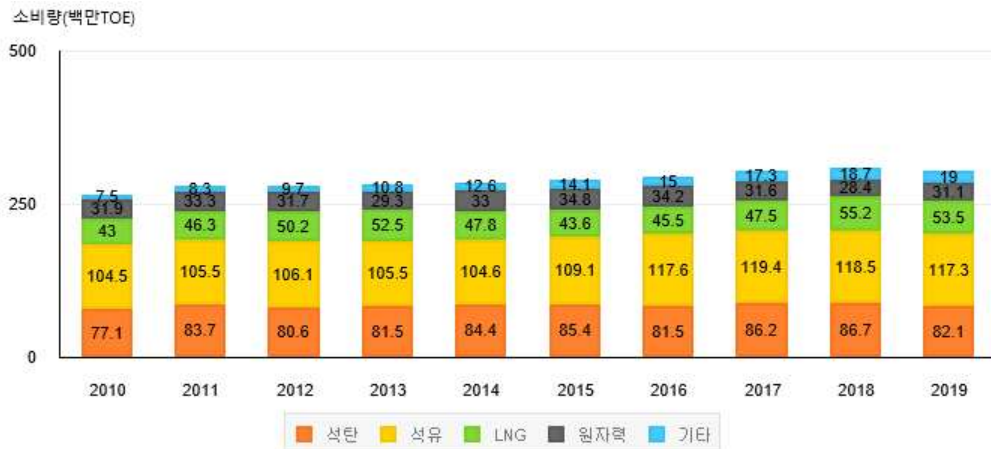
Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Lithium-ion batteries (LIB) as secondary rechargeable batteries are used in various electronic devices, such as mobile phones, portable computers and others. LIB as a renewable energy in electric vehicles and energy storage system (ESS) exhibits a potential application. However, to overcome the required performance for electric vehicles and ESS, the safety and energy density issues should be solved first. To solve these problems we designed and synthesized compounds. These compounds has many advantages for safe electrolytes in lithium-ion batteries. The advantages is high flash point, high conductivity at low-temperature, non-hydrolyzable and the cycling performance test of a full cell that utilized the compounds of functionized silane electrolyte solvents showed similar result as a reference cell in lithium-ion batteries. In order to improve the safety of energy storage devices, much effort has been devoted to developing safer electrolytes such as solid electrolytes and ionic liquids.

1. Introduction

현재 인류가 살아가는 데 가장 중요한 문제 중 하나는 인구의 증가와 과학기술의 발전으로 인해 에너지원 공급이 급격하게 필요해지고 있으며 자원고갈 및 지구 온난화를 비롯한 환경 문제가 이슈화되면서 화석연료를 대체할 에너지원의 개발과 생산 및 저장에 관한 개발 연구가 진행되고 있으며 특히 안전하고 효율적인 저장 장치에 개발 연구가 활발하게 진행 중이다. (Picture 1)^[1,2]



출처 : 에너지경제연구원 「에너지통계연보」

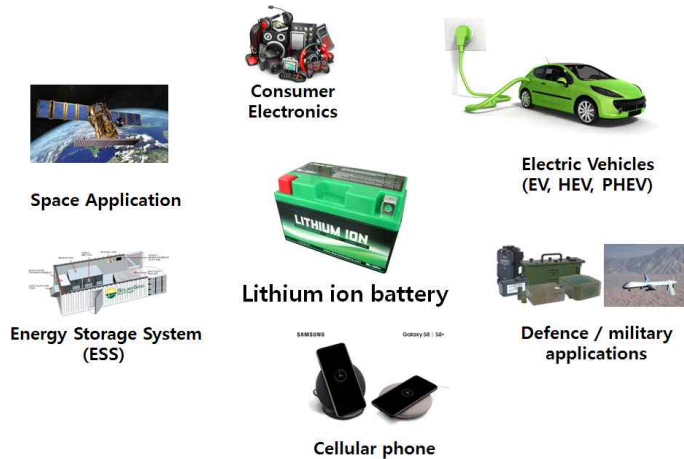
Picture 1. 2010~2019년도 별 대한민국 에너지 소비량

에너지 저장장치에는 크게 Primary battery(일차 전지), Secondary battery(이차 전지)로 나눌 수 있으며 Primary battery의 경우 대표적으로 Lithium battery, Alkaline battery, Carbone Zinc battery, Silver Zinc battery, Zinc air battery 등이 있으며 Secondary battery의 경우에는 대표적으로 Lead Acid battery, Ni-MH battery, Lithium Ion battery로 나눌 수 있다. (Picture 2)^[3] Primary battery와 Secondary battery의 가장 큰 차이점은 사용이 일회성인지 아니면 충전과 방전을 통해 지속적으로 사용 가능이 가장 큰 차이점으로 볼 수 있다. 그 중 충전과 방전이 가능한 Secondary battery(이차 전지)의 경우 우주 항공, 전기자동차(하이브리드 포함), 전자기기(노트북, 휴대전화 등), 가전기기,

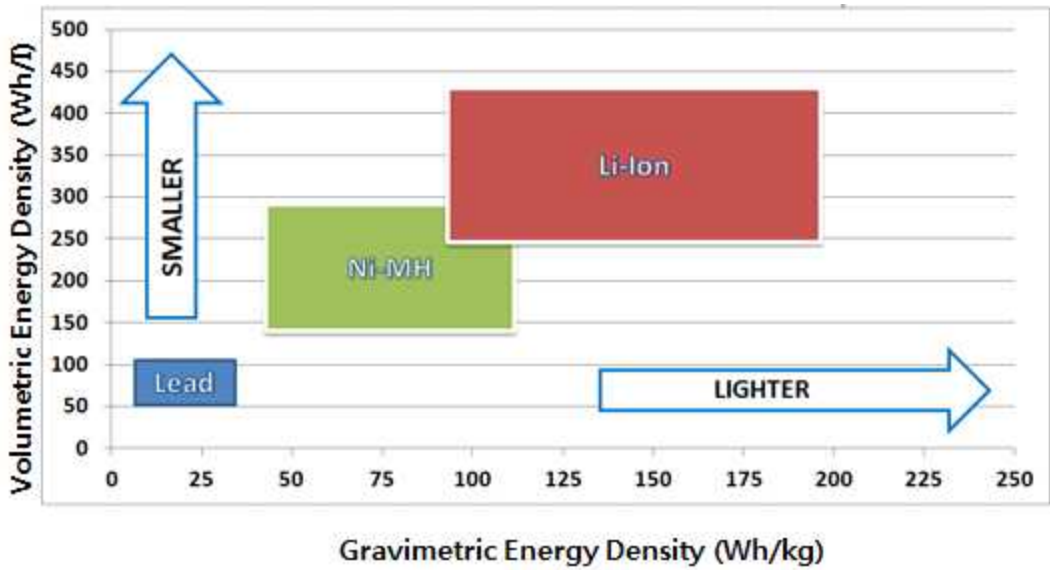
ESS(Energy Storage System), 드론 등 여러 분야에 사용되고 있으며(Picture 3) 그중에서 Lithium Ion Battery의 경우 다른 상용화 된 전지에 비해서 출력, 전압, 자가방전, 에너지 밀도 등 성능 지표(Picture 4,Table 1)에서 장점을 가지고 있어 Lithium Ion Battery의 소재 및 구성요소에 많은 연구가 활발히 진행중이다.^[4,5]



Picture 2. Battery의 종류



Picture 3. Lithium Ion Battery의 적용사례



Picture 4. Secondary Battery의 에너지 밀도

Nominal Voltage	2 V	1.2 V	3.7 V
Cycle Life (80% capacity)	500	500	1,000
Self Discharge (% per month at 25)	5 %	30 %	5 %
Power Density	180 W/Kg	1,000 W/Kg	2,000 W/Kg

Table 1. Secondary Battery의 성능 지표

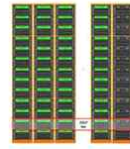
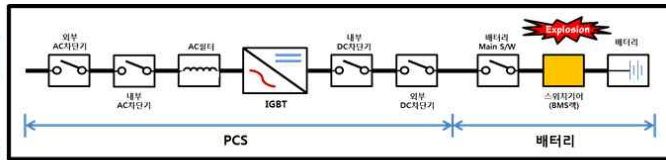
이러한 Lithium Ion Battery의 단점으로는 Battery의 안전성과 저온에서의 낮은 안정성이 있다. 예를 들어 2016년 갤럭시 노트 7의 폭발 사건, 테슬라 전기자동차 폭발 사건, ESS 폭발 등 여러 사례로 인해 Lithium Ion Battery의 안전성의 문제와 낮은 온도에서 Battery가 작동하지 않는 안정성의 단점이 존재한다. 이러한 단점을 해결하고자 우선적으로 Battery의 폭발 원인과 안전성 확보 및 저온에서 안정성 확보에 관한 연구를 진행하였고 이를 해결하기 위해서 실리콘 기반의 전해질 첨가제를 디자인하고 합성하여 Coin Cell에 적용하여 이온전도도, LSV (Linear Sweep Voltammetry), 충·방전 특성을 측정하여 분석하였고 이를 토대로 가장 높은 데이터를 가지는 조건에서 실생활에서 바로 적용이 가능한 Pouch Cell을 제작하여 충·방전 특성을 측정하고 논의하였다.



Picture 5. Lithium Ion Battery의 폭발 사례



ESS (Energy Storage System)



발화 원인

사업장	용도	용량	배터리 제조사	화재발생일	재산피해	사고 원인
고창 변전소	해상풍력 연계	17MWh	T	'17.8.2	15억원	온도상승(BMS오류 추정)
경산 변전소	주파수조정(FR)	12MWh	S	'18.5.2	23억원	BMS 오류
영암 풍력	풍력 연계	15MWh	S	'18.6.2	88억원	BMS 오류
군산 태양광	태양광 연계	19MWh	L	'18.6.15	9억원	조사중
해남 태양광	태양광 연계	3MWh	L	'18.7.12	5억원	조사중
가장 풍력	풍력 연계	9.6MWh	S	'18.7.21	30억원	BMS오류 가능성 높음
세종 아씨아제지	피크제어용	18MWh	S	'18.7.28	30억원	작업자 부주의 추정

출처 : 산업통상자원부

ESS 발화 비율 (2018.12 기준)

총 1253개 중 16개 1.2%

Picture 6. ESS(Energy Storage System)의 폭발 사례

1.1 Lithium Ion Battery의 구성요소

1.1.1 Cathode (양극)

양극은 전지가 사용(방전)과정에서 도선을 통해 받은 전자를 받아 양극활 물질의 환원 반응이 일어나며 환원 전극이라고 부른다. 반대로 충전 과정 동안은 전자를 잃고 다시 원래 상태로 활물질이 산화된다. 또한 양극의 전지에서 주된 역할은 배터리의 총용량과 작동 전압을 결정하는 역할을 한다. 양극의 종류로는 층상구조인 LCO, NCM, NCA와 스피넬 구조인 LMO 올리빈 구조인 LPF 구조로 나눌 수 있다. (Table 2) 층상 구조의 경우 리튬이온이 2차원으로 이동하는 방식이며 스피넬 구조와 올리빈 구조의 경우 리튬이온이 3차원으로 이동하는 차이점을 보인다. 2차 전지 초창기에는 LCO가 전지용량과 작동전압 수명이 길어 주로 사용되었지만, 2007년 이후 2차 전지의 원가 감소 및 안정성 향상을 위해 NCM으로 대체 되고 있는

Cathode

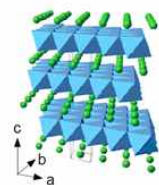
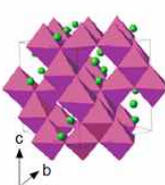
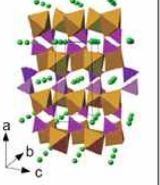
구조	LCO	NCM	NCA	LMO	LPF
분자식	LiCoO_2	$\text{Li}[\text{Ni,Co,Mn}]\text{O}_2$	$\text{Li}[\text{Ni,Co,Al}]\text{O}_2$	LiMn_2O_4	LiFePO_4
구조	층상 구조			스피넬 구조	올리빈 구조
					
전지용량	145 mAh/g	120 mAh/g	160 mAh/g	100 mAh/g	150 mAh/g
작동전압	3.7 V	3.6 V	3.6 V	4.0 V	3.2 V
용도	소형	소형, 중대형	중형	중대형	중대형
수명	높음	중간	높음	낮음	높음
가격	25~28 \$/Kg	20~23 \$/Kg	~21 \$/Kg	8~9 \$/Kg	~20 \$/Kg

Table 2. Cathode의 종류 및 성능 지표

추세이며, 특히나 ESS용, 전기차용 중대형 2차 전지로 사용되고 있는 상황이다. LMO의 경우 다른 양극 물질에 비해 전지용량이 낮기 때문에 NCM과 일정 비율로 혼합하여 적용되어지고는 있으나 2차 전지의 온도가 증가하면 용해되는 구조적 불안정성을 단점으로 지적되고 있다. LPF는 원가도 저렴하고 안정성과 수명이 좋으나 순도 부분과 전기전도도 개선을 위해 많이 연구 되어지고 있다.^[6,7]

1.1.2 Anode (음극)

음극은 전지가 사용(방전)과정에서 전극 물질이 전자를 잃고 산화 반응이 일어나며 산화 전극이라고 부른다. 반대로 충전 과정 동안은 전자를 얻고 다시 원래 상태로 환원 반응이 일어난다. 충전 과정에서는 음극의 표면에 전해질의 분해 반응이 나타난다. 이러한 현상은 전해질의 환원 전위가 리튬이온이 환원되는 전위에 비해 높아서 일어나는 현상이다. 이러한 전해질 분해 반응은 전극 표면에 Solid electrolyte interphase (SEI)를 생성되어 음극과 전해질 사이에서 반응에 필요한 전자의 이동을 억제하기 때문에 추가적인 전해질의 분해를 막을 수 있다. 음극의 종류로는 카본 소재, 금속 황화물, 금속산화물 그리고 금속인 실리콘으로 나누어져 있다. 그 이외에 단일 소재가 아닌 카본+실리콘, 카본 + SiO₂ 등 많은 콜라보 형태의 소재들도 연구개발이 이루어지고 있다. (표 3) 카본 소재의 경우 현재 Lithium Ion Battery에 상용화되어 사용하고 있으며 장점으로는 좋은 수명 특성이 장점이나 카본 소재의 특성상 총 용량이 372 mAh/g으로 한정되어 있어 최근에는 ESS, EV, 드론 등 사용되는 Battery가 고용량의 Battery를 필요로 하는 상황에서 총 용량이 낮은 것은 매우 큰 단점으로 부각되고 있다. 이러한 카본의 단점을 극복하고자 table 3과 같이 현재 여러 분야에서 연구가 진행되고 있으며 그 중 실리콘의 경우에는 실리콘 한 분자 당 4.4개의 리튬이온이 반응하여 Li₂₂Si₅ 형태로 저장되고 있고 카본 소재는 LiC₆ 형태로 저장되어 있다. 한 분자당 실리콘 소재가 이론적으로는 카본 소재보다 10배 이상(4200 mAh/g)의 용량을 가질 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 실리콘 소재가 고용량의 장점이 있는 반면 단점 또한 존재하는데 첫 번째로 카본 소재의 경우 충방전시 10%~20% 부피 팽창이 일어나는 반면에 실리콘 소재의 경우 4~5배에 달하는 큰 부피 팽창이 발생하게 된다. 특히 이러한 부피 팽창에 의해 음극에서 실리콘 결정이 깨지면서 탈리화 및 가루화가 되어 용량감소와 짧은 수명 특성을 가지게 된다. 두 번째 음극과 전해질, 전극 사이의 계면 상태 변화가 발생해 효율이 빠르게 감소하게 된다는 점이다. Battery 충전시 음극 팽창으로 인해 실리콘 입자가 깨질 경우 수많은 리튬 트랩이 발생하기 때문이다. 좀 더 자세히는 실리콘 입자 팽창 시 SEI(Solid Electrolyte Interphase)

층이 기계적 스트레스에 의해 쉽게 파괴되고 충·방전 동안 SEI 층의 파괴와 재생성 과정이 반복되면 실리콘 표면에 많은 양의 SEI 층이 형성되면서 입자 사이의 간격을 떨어뜨리기 때문에 입자 간 전기적 접촉이 약화되고 리튬 트랩 현상이 일어나게 된다.

Anode				
	음극 소재	용량(mAh/g)	장점	단점
금속	Si	~4200	고용량	큰 부피 변화 음극 탈리 및 가루화 짧은 수명 특성
	Sn	994		
금속황화물	SnS ₂	920	고용량	큰 비가역 용량
	α- MnS	800		
금속산화물	SiO _x	1500	기계적 안정성	낮은 전자 전도성
	SnO _x	875		
카본	MCMB (Meso Carbon Micro Beads)	372	좋은 수명 특성	낮은 용량
	Soft Carbon 저온열처리 탄소			
	Hard Carbon			

Table 3. Anode의 종류 및 장단점

이러한 실리콘 소재의 문제점을 해결하고자 여러 가지 방법으로 연구를 진행하고 있다. 대표적으로 실리콘을 실리콘 산화물(Oxide)로 감싸는 방법, 나노미터 크기의 실리콘 입자 표면을 탄소계 물질로 코팅하거나 배합하는 방법 그리고 나노미터 크기 실리콘을 합금과 급냉시켜 합금이 실리콘을 감싸게 만드는 방법 등 현재 많은 복합소재 쪽으로도 연구되고 있다.^[8,9]

1.1.3 Separator (분리막)

Separator



분리막의 특성 : 주요 물성 기준치

	단위	내용
두께	μm	10~25
기공크기	nm	10 ~ 500
기공도	%	30 ~ 60
통기도	sec/100mL	< 650
뚫림 강도	gf	> 350
인장강도	Mpa	~ 100

출처 : Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries

구분	미세다공성고분자 멤브레인 (microporous polymer membrane)	부직포형 매트 (Non-woven fabric mat)	무기질 분리막 (Inorganic Composite Separator)
성분	폴리올레핀 계열 (Polyethylene, Polypropylene)	고분자 섬유질 (폴리아미드, PTFE(Polytetrafluoroethylene), PVDF(Polyvinylidene difluoride))	폴리올레핀 계열 + 세라믹 고분자 섬유질 + 세라믹
장점	높은 이온 전도도, 균일한 기공형성	높은 이온전도도, 제조단가 낮음	높은 열안전성
단점	낮은 물리적 강도, 낮은 열 안전성	기공의 크기 조절이 힘들어 사용하기 어려움.	제조과정이 복잡함, 제조단가 높음 두께조정이 힘들.

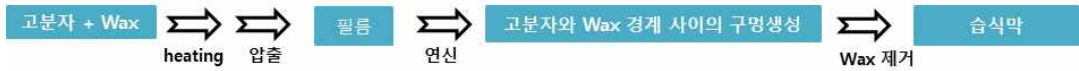
Table 4. Separator의 물성 기준치와 종류 및 장단점

분리막은 Lithium Ion Battery에서 전기화학적 반응에는 참여하지 않는 소재이지만 작동에 필요한 리튬이온의 이동 경로를 제공하며 분리막은 양극과 음극의 물리적 접촉을 막는 매우 중요한 역할을 지니고 있다. 이러한 역할은 Lithium Ion Battery의 충·방전 효율, 안정성 및 안전성 그리고 Lithium Ion Battery의 부피에 많은 영향을 미치는 소재이다. 분리막은 10 ~ 500 nm 사이의 기공 크기를 가지는 미세다공성 고분자막이다. 현재 Lithium Ion Battery에 상용화되어있는 분리막은 폴리올레핀 계열(Polyethylene, Polypropylene)로 이루어진 미세다공성 고분자 멤브레인(Microporous Polymer membrane) 이다. 미세다공성 고분자 멤브레인은 건식막 형태와 습식막 형태로 나누어져 있다.

건식막 제조 공정



습식막 제조 공정



Picture 7. 분리막 제조 방법(미세다공성 고분자 멤브레인 건식막, 습식막)

건식막의 제조공정은 그림 6과 같이 폴리올레핀계의 고분자를 용융한 뒤 1차 필름 형태로 만들고 연신 및 열고정으로 라멜라 구조 필름 생성 후 연신 작업을 통해 건식막을 제조되며 습식막의 경우 Polypropylene과 Wax를 섞어 용융한 뒤 압출하여 필름 형태로 제조 후 연신 작업으로 기공을 형성 시킨 뒤 Wax를 제거하여 습식막을 제조한다. 이러한 과정으로 제조 되어진 건식막의 장점은 제조공정이 단순하고 가격적인 면에서 저렴하고 전기적 특성이 좋다는 장점을 가지고 있으나 단점으로는 기공 사이즈가 불균일하고 습식막에 비해 물리적 강도가 낮은 단점을 가지고 있고 주로 전기자동차나 ESS등 중대형 Battery에 사용되고 있다. 습식막의 경우는 장점으로 기공이 균일하며 건식막에 비해 강도가 높은 장점을 가지고 있으나 단점으로 건식막에 비해 가격이 높고 내열 특성이 취약하며 전기적 특성이 낮은 단점을 가지고 있고 주로 휴대폰이나 노트북 등 소형 Battery에 사용되고 있다.(Table 5)

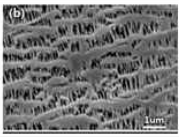
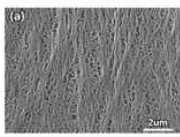
구분	건식막	습식막
구조 (SEM)		
수지	Polyethylene, Polypropylene	Polypropylene
두께	10 ~ 25 μm	10 ~ 25 μm
장점	전기적 특성이 좋음 (기공이 일정하며 나이온이 이동하기 유리함) 제조단가가 낮음	건식막에 비해 강도가 강함
단점	습식막에 비해 강도가 약함	건식막에 비해 전기적 특성이 낮음

Table 5. 건식막과 습식막의 차이점

미세다공성 고분자 멤브레인(건식막, 습식막)의 경우 우선적으로 열에 취약하고 물리적 강도가 약해 Lithium Ion Battery의 안전성에 대한 문제를 해결하고자 부직포형 매트와 무기질 분리막이 현재 연구가 진행되고 있다. 특히 무기질 분리막의 경우 열과 물리적 강도가 좋아 많은 연구가 진행되고 있으나 제조과정이 복잡하고 가격이 높고 분리막의 두께가 매우 두꺼워 이를 해결하는 연구가 진행되고 있다. [10,11]

1.1.4 Electrolyte (전해질)

전해질은 양극과 음극 사이로 리튬이온을 전달하는 이온 전도체 역할을 수행한다. 전자 전도성은 없으며 이온의 전도성만 가지고 있는 특징이 있다. 또한, 전해질은 일반적으로 리튬염과 용매로 이루어져 있다. 리튬염으로는 LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄ 등이 있다. 그중 가장 많이 사용되는 리튬염은 LiPF₆ 이며 LiPF₆는 가격이 저렴하며 이온전도도가 높고, Lithium Ion Battery에서 부반응을 잘 일으키지 않는 장점이 있지만 단점으로 미량의 수분에 의해 쉽게 가수분해 하여 HF 가스를 생성시키며 HF가스는 전해질 용액의 분해 반응을 촉진하고 Lithium Ion Battery를 부식시키는 단점이 있다.^[12,13]

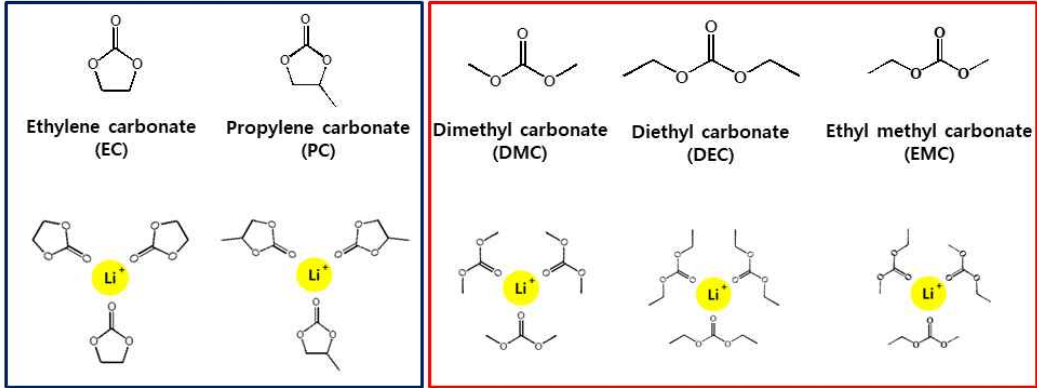
리튬 염(Lithium salt)

종류	분자량(MW)	녹는점(°C)	분해용도(°C)	이온전도도 (mS/cm)	
				in PC	in EC/DMC
LiPF ₆	151.9	200	80	5.8	10.7
LiBF ₄	93.9	293	100	3.4	4.9
LiAsF ₆	195.9	340	100	5.7	11.1
LiClO ₄	106.4	236	100	5.6	8.4

Table 6. Lithium salt 종류 및 특성

리튬 염의 해리를 도와주는 용매로는 대부분 Carbonate 계열이 주로 사용되고 있으며 종류로는 기본용매(고리형 카보네이트) EC, PC와 보조용매(선형 카보네이트) DMC, DEC, EMC 등이 있으며 기본용매와 보조용매를 혼합하여 사용한다.

용매 (Solvent)



Picture 8. Carbonate 계열 전해질 용매의 종류

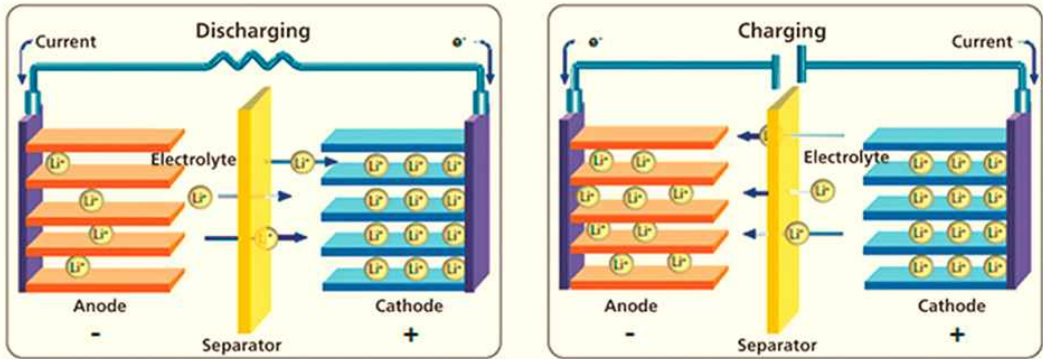
구분	용매	분자량 (MW)	녹는점 (°C)	끓는점 (°C)	인화점 (°C)	점도 (η)	유전율 (ε)
기본 용매	EC	88	36.4	248	143	1.90	89.8
	PC	102	-48.8	242	116	2.53	64.9
보조용매	DMC	90	4.6	91	16	0.59	3.1
	DEC	118	-43	126	25	0.75	2.8
	EMC	104	-53	107	23.9	0.65	3.0

Table 7. Carbonate 계열 전해질 용매 특성

기본용매(고리형 카보네이트)의 경우 높은 유전율을 가지고 있어 리튬 염을 녹여 양이온과 음이온으로 쉽게 분리를 시킬 수 있지만 점도가 높아 전해액 내에서 리튬이온의 빠른 이동을 시킬 수 없어서 점도가 낮은 보조용매(선형 카보네이트)를 혼합하여 사용한다. 조금 더 자세히 설명하면 리튬이온을 용해시키는 용매의 주요 특성은 이온 화합물을 분리시켜주는 값인 유전상수가 높아야 하고, 리튬의 이동을 위해 낮은 점도가 중요한 특성이거나 유전 상수가 높은 용매는 점도가 높아서 문제가 있고 점도가 낮은 용매는 유전율이 낮기 때문에 적절한 비율로 혼합하여 사용해야 최적의 이온전도도를 구현 할 수 있다. 그러나 현재 상용화 되어진 전해질의 용매들은 매우 낮은 인화점과 증기압 그리고 저온에서의 결정성을 가지고 있어 고온에 노출되거나 외·내부에서 충격을 받아 Lithium Ion Battery에 손상이 생겼을

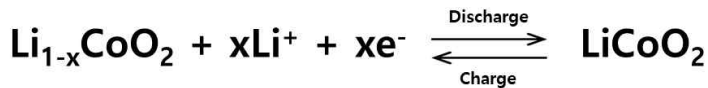
때 폭발이나 화재의 위험에 매우 취약하여 대형 화재의 원인이 되는 단점과 저온에서 Lithium Ion Battery가 작동이 안 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해소하고자 본 연구에서는 Organosilicon 화합물을 적용하여 고온에서 보다 안전한 전해질을 만들고 저온에서 작동 가능한 안전한 전해질을 적용하여 Lithium Ion Battery를 제작하고 특성을 분석하였다. [14,15]

1.2 Lithium Ion Battery 작동원리



Picture 9. Lithium Ion Battery 작동원리 모식도

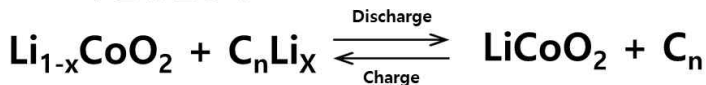
Cathode, 환원전극



Anode, 산화전극



Overall, 전체 반응식



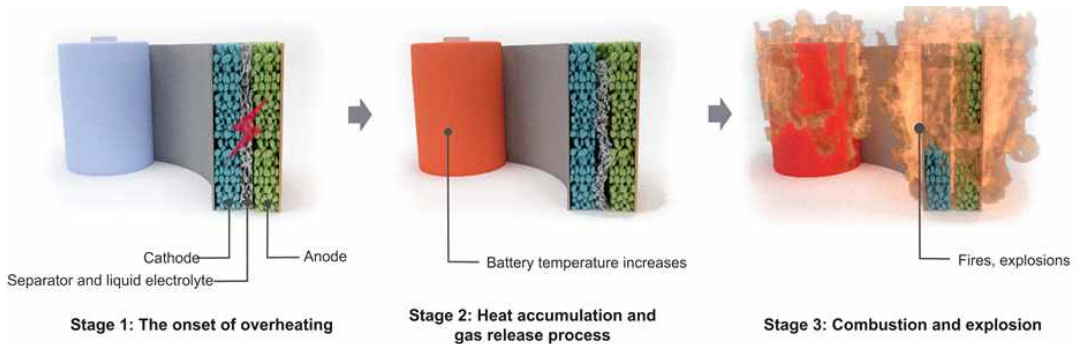
Scheme 1. Lithium Ion Battery 산화-환원 반응식

Lithium Ion Battery는 양극과 음극 물질의 산화-환원 반응으로 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 일종의 장치이다. 산화 환원 반응이란 반응물 사이에 전자 이동으로 일어나는 반응이다. 다시 말해 전자를 잃은 쪽이 산화이고 전자를 얻는 쪽을 환원이라고 한다. 이러한 산화·환원 반응에서 리튬이온과 분리된 전자가 도선을 따라 음극과 양극 사이를 이동하였을 때 전기가 발생된다. Lithium Ion Battery에서 충전(Charging)은 리튬이온에서 분리된 전자가 양극에서 음극으로 전해질을 통해 이동하면 충전(Charging) 과정이고 방전(Discharging)은 음극에서 양

극으로 전해질을 통해 이동하면 방전(Discharging)과정이 반복되면서 Lithium Ion Battery를 지속적으로 사용할 수 있다.^[16,17]

1.3 Lithium Ion Battery의 폭발 과정 및 사례

1.3.1 Lithium Ion Battery 폭발 과정

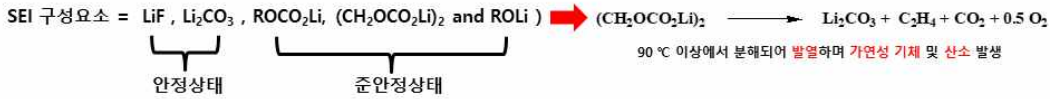


외부·내부 영향으로 인한 과열 → 열 축적과 가스 누출 과정 → 연소와 폭발

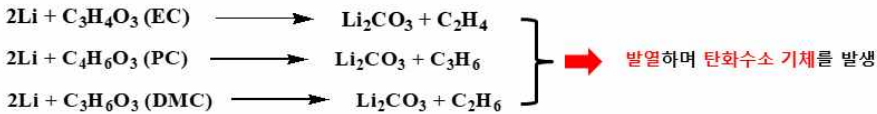
Picture 10. Lithium Ion Battery 단계별 폭발 과정

현재 사회에서 많은 분야에서 사용되는 Lithium Ion Battery의 폭발 사고는 매우 큰 사회적 이슈이다. 이러한 Lithium Ion Battery의 폭발 과정에 대해 알아보면 크게 3단계로 나누어 분류할 수 있다. 1단계는 외부·내부 영향으로 인한 과열 2단계는 열 축적과 가스 누출과정 마지막으로 3단계는 연소와 폭발 과정이다. 이러한 과정을 세부적으로 나누어 분석해보면 처음 1단계 외부·내부 영향으로 인한 과열의 경우 3가지 주된 영향이 있다. 첫 번째로 Lithium Ion Battery 고속 충전, 과충전 그리고 저온상태에서 형성되는 Dendrite로 인한 분리막이 손상으로 인한 과전류가 생성되고 과전류로 인해 발열이 생기는 효과가 나타난다. 두 번째로 Lithium Ion Battery 이가 높은 온도에 노출되거나 외부적 충격으로 과전류가 형성되고 과전류로 인해 발열이 생기는 효과가 나타난다. 마지막으로 Lithium Ion Battery의 제조 및 설계에서 잘못된 문제가 생겨 Lithium Ion Battery에서 과전류가 생겨 과전류로 인해 발열이 생기는 문제가 있다. 이러한 대표적인 3가지 이유로 Lithium Ion Battery에서 과열이 일어나게 되면 Lithium Ion Battery의 폭발 과정인 2단계 열 축적과 가스 누출과정이 일어나게 된다. 2단계인 열 축적과 가스 누출과정의 경우 4가지의 반응이 일어나게 된다.^[18]

- 발열 또는 물리적 침투에 의해 SEI 분해

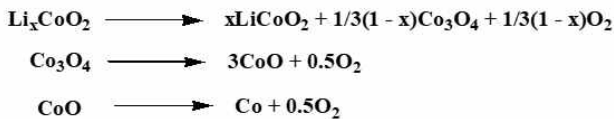


- 음극에서 리튬과 전해액(용매)의 화학적 반응



- 130 °C 이상에서 분리막 소재 (PE/PP)가 녹거나 수축 발생

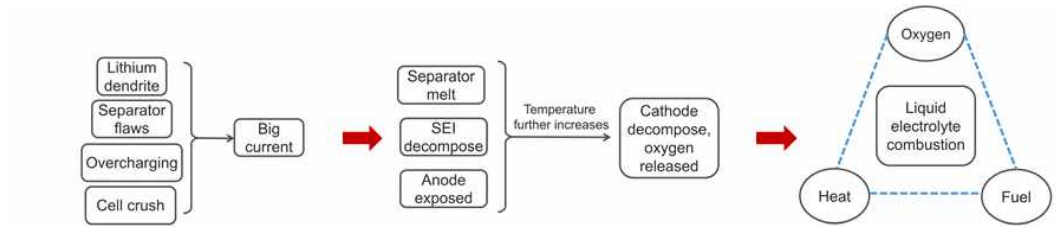
- 180 °C 이상 양극에서 LiCoO_2 가 분해 되어 온도와 압력 증가 한다.



Scheme 2. Lithium Ion Battery의 과열로 인한 열 축적과 가스 누출 반응

첫 번째로 음극에 생성되어진 SEI layer 구성 물질이 고온(90°C 이상)에서 분해가 되면서 발열하며 가연성 기체(탄화수소) 및 산소를 발생시켜 열과 가스가 누출되며 두 번째로 음극에서 고온에 노출되면 리튬과 전해질 용매의 화학적 반응이 일어나며 그 결과 발열과 탄화수소 기체를 발생 거쳐 열과 가스 누출이 일어난다. 세 번째 Lithium Ion Battery가 130°C 이상 온도가 올라가게 되면 양극과 음극을 물리적으로 막고 있는 분리막의 소재(PE, PP)가 녹거나 수축 현상이 발생하게 되고 양극과 음극이 물리적으로 접촉하게 되어 더욱 과전류가 형성되며 열축적이 계속 일어나게 된다. 마지막으로 양극에서 180°C 이상의 고온에 노출되면 Scheme 2. 와 같이 Li_xCoO_2 분해되어 열 축적과 산소 가스 누출 및 압력 증가 현상이 일어나게 된다. 2단계에서 축적되어진 열과 가스 누출(탄화수소 및 산소기체)이 되면서 3단계에서는 전해질 용매가 반응하면서 연소와 폭발이 일어나게 된다. 전해질 용매의 경우 카보네이트 전해액(EC + DMC)의 경우 20°C에서 36 mmHg로 물에 비해 ($\text{H}_2\text{O} = 17.535 \text{ mmHg } 20^\circ\text{C}$) 2배나 높은 증기압을 가지고 있으며 인화점이 25°C (1atm/ air)로 낮은 인화점으로 인해 연소와 폭발이 일어난다. 결과적으로 아래의

그림 11.으로 Lithium Ion Battery의 연소와 폭발 원인과 과정을 설명할 수 있다.



Picture 11. Lithium Ion Battery 단계별 폭발 과정

1.3.2 Lithium Ion Battery 폭발 사고 사례 및 대책



리튬이온 이차전지(배터리) 관련 화재 사고 현황

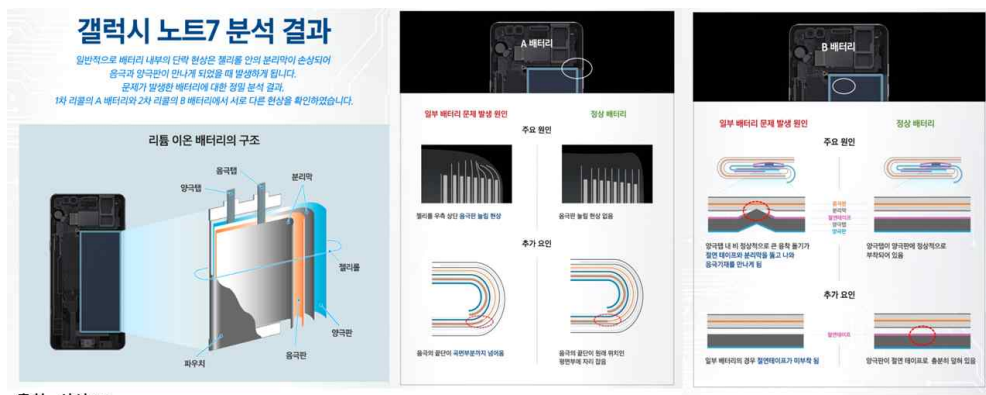
	최초 발생 시점 및 확인 건수	화재 원인으로 지목된 요인 및 대책
삼성전자 갤럭시 노트7 발화사건	2016년 8월~10월 (총 140건)	<ul style="list-style-type: none"> 삼성전자, 배터리셀 자체 결함 원인 결론 노트 7 판매중단 및 글로벌 리콜 이어 단종
에너지저장장치(ESS) 화재 사건	2017년 5월~2019년 12월 (총 29건)	<ul style="list-style-type: none"> 민관합동 ESS 화재사고 원인조사 위원회, 2019년 6월 △배터리 시스템 결함 △전기충격에 대한 보호체계 미흡 △운영환경관리 미흡 △통합관리체계 부재 등 4개 원인 결론 사업장 안전 관리 강화, ESS 충전율(SOC) 80~90%로 제한 등
코나EV 전기차 화재 사건	2018년 5월~2021년 1월 (총 15건)	<ul style="list-style-type: none"> 국토교통부-자동차안전연구원(KATRI), 2월 '배터리 셀 내부 정렬 불량(음극접점합)으로 화재 발생 가능성' 지목 현대차 배터리 전량 리콜 결정

Picture 12. Lithium Ion Battery 폭발 사고 사례 및 현황

위에서 Lithium Ion Battery의 폭발 과정에 대한 설명에 대한 보충자료로 현재 Lithium Ion Battery가 사용되고 있는 분야별 폭발 사고 사례를 제시하고 보도 되어진 폭발 원인을 정리하여 서술하였다.

1.3.2.1 삼성 갤럭시 노트7 폭발 사례

2016년 8월 24일에 갤럭시 노트7 충전 중 첫 폭발 사고가 발생하였고 2016년 8월 30일 두 번째와 세 번째 폭발 사고가 일어났으며 세 번째의 경우 충전하지 않는 상황에서 폭발이 일어났다는 점에서 심각한 문제가 제기되었다. 그 이후 계속 폭발 사고가 일어났고 FAA(미연방항공청)에서는 2016년 9월 8일 “기내에서 갤럭시 노트7을 켜거나 충전하지 말고 수화물로도 부치지도 말 것을 강하게 권고한다” 성명하였다. 이에 삼성전자는 전량 리콜을 진행하였으나 1차 리콜과 2차 리콜 후에도 전 세계적으로 폭발 사고가 일어나면서 2016년 10월 11일 갤럭시 노트7을 단종시키기로 결정하였다.

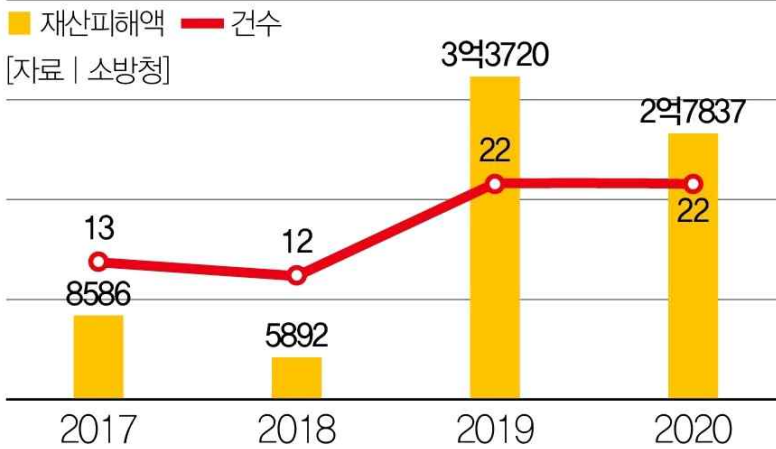


출처 : 삼성SDI
Picture 13. 삼성 갤럭시 노트7 폭발 원인 공식발표 자료

그 이후 삼성SDI에서는 2017년 1월 23일에 폭발 원인에 대하여 공식 발표하였다. 삼성SDI에서 폭발 원인은 A 제조사와 B 제조사의 원인이 다르며 A 제조사의 경우 배터리의 오른쪽 위 모서리 부분 음극판이 눌러 양극판과 접촉하여 합선을 일으켜 배터리가 과열되는 원인과 음극의 끝단이 곡면 부분까지 침범이 갤럭시 노트7의 폭발 원인이라고 발표하였고, B 제조사의 경우 양극탭 내 비정상적으로 큰 용착 돌기가 절연 테이프와 분리막을 뚫고 나와 음극기재와 접촉하거나 일부 배터리에서는 절연 테이프가 미부착 됐기 때문에 폭발 사고가 일어났다고 발표하였다.

1.3.2.2 전기 자동차 폭발 사례

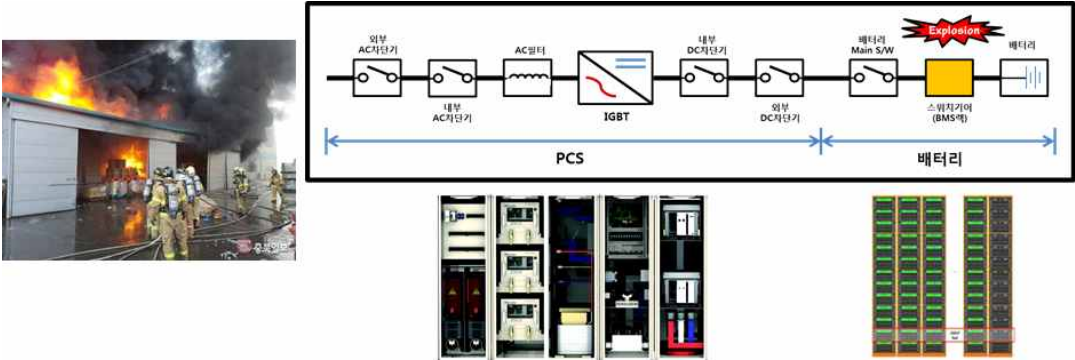
■ 최근 4년간 전기차 화재 현황 (단위: 건, 만원)



Picture 14. 국내 전기자동차 화재 건수 및 재산피해 자료

전기 자동차의 폭발의 경우 구체적으로 화재의 원인이 무엇인지 명확히 밝혀지지 않고 많은 요소들이 있지만 크게 3가지의 원인으로 나누어 분석할 수 있다. 첫 번째로는 덴드라이트의 형성으로 인해 분리막을 손상시켜 양극과 음극이 직접 접촉하게 되면 과전류가 형성되고 그로 인해 발열이 생겨나 가연성 기체, 산소 그리고 전해질 용매와 반응하여 Lithium Ion Battery가 폭발이 일어나는 경우와 두 번째로 Lithium Ion Battery의 잘못된 설계로 인한 과충전으로 인해 발열이 일어나고 분리막이 녹아 양극과 음극이 직접 접촉하게 되면 과전류가 형성되고 그로 인해 발열이 생겨나 가연성 기체, 산소 그리고 전해질 용매와 반응하여 Lithium Ion Battery가 폭발이 일어나는 경우가 있고 마지막으로 세 번째로는 차량 사고 또는 하부에 강한 충격으로 Lithium Ion Battery 내부가 손상되어 전해질 용매나 분리막이 손상되어 폭발이 일어날 수 있다.

1.3.2.3 ESS (Energy Storage System) 폭발 사례



사업장	용도	용량	배터리 제조사	화재발생일	재산피해	사고 원인
고창 변전소	해상풍력 연계	17MWh	T	'17.8.2	15억원	온도상승(BMS오류 추정)
경산 변전소	주파수조정(FR)	12MWh	S	'18.5.2	23억원	BMS 오류
영암 풍력	풍력 연계	15MWh	S	'18.6.2	88억원	BMS 오류
군산 태양광	태양광 연계	19MWh	L	'18.6.15	9억원	조사중
해남 태양광	태양광 연계	3MWh	L	'18.7.12	5억원	조사중
거창 풍력	풍력 연계	9.6MWh	S	'18.7.21	30억원	BMS오류 가능성 높음
세종 아세아제지	피크제어용	18MWh	S	'18.7.28	30억원	작업자 부주의 추정

ESS 발화 비율 (2018.12 기준)

총 1253개 중 16개 1.2%

Picture 15. ESS 장치 구성 및 화재 피해 자료

ESS(Energy Storage System)의 경우 대량의 Lithium Ion Battery가 연결되어 있어 폭발 시 매우 큰 화재로 번질 위험이 크며 2018년 기준 1253개 중 16개의 ESS (Energy Storage System) 장치가 폭발하였고 이는 1.2%의 높은 확률로 폭발하는 사고가 일어나면서 문제점으로 인식되고 있다. 이러한 폭발 사고는 명확하게 사고 원인을 규명하기는 어렵지만 크게 4가지 정도로 알려져 있다. 첫 번째 시공 불량 (부실시공)으로 결로·누수 현상이 화재의 원인이 될 수 있으며 두 번째로 ESS (Energy Storage System) 설치 작업자의 부주의로 인해 Lithium Ion Battery에 물리적 충격으로 인해 분리막 손상 시켜 양극과 음극이 직접 접촉하게 되면 과전류가 형성되고 그로 인해 발열이 생겨나 가연성 기체, 산소 그리고 전해질 용매와 반응하여 Lithium Ion Battery가 폭발이 일어나거나 세 번째로 필수 보호장치 누

락 예를 들어 갑작스럽게 유입되는 고압 전기로부터 ESS 설비를 보호하는 배터리와 전력 변환장치(PCS) 사이에 위치하는 서지 어레스터를 장착하지 않아 Lithium Ion Battery에 필요 이상 강한 전류가 흐를 때 제어가 되지 않아 발열하여 폭발로 이어지거나 마지막으로 Lithium Ion Battery에 전기가 과충전되거나 발열이 일어나면 사전에 파악해 각종 장치를 제어하거나 보호하는 역할을 하는 BMS(Battery Management System) 결함으로 과충전 상태를 유지하면서 발열하여 폭발이 일어나는 경우가 있다고 알려져 있다.

1.3.2.4 전동 킥보드 폭발 사례



Picture 16. 전동 킥보드 화재 피해 건수

현재 공유 전동 킥보드가 일상 생활화되면서 전동 킥보드의 폭발 사건이 늘어나고 있다. 이러한 전동 킥보드의 폭발 원인은 크게 4가지 정도로 알려져 있다. 첫째 과충전으로 인해 발열이 일어나고 분리막이 녹아 양극과 음극이 직접 접촉하게 되면 과전류가 형성되고 그로 인해 발열이 생겨나 가연성 기체, 산소 그리고 전해질 용매와 반응하여 Lithium Ion Battery가 폭발이 일어나는 경우, 두 번째 빛속 주행 후 충전으로 인한 합선으로 폭발이 일어나는 경우, 세 번째로 배터리 교체 중 배터리 손상으로 인해 합선되는 경우 마지막으로 사고나 주행 중 외부 충격으로 분리막이 손상되어 폭발이 일어난다고 알려져 있다.

1.3.2.5 전자담배 폭발 사례



Picture 17. 전자담배 화재 피해 건수 및 사고 원인

최근에 전자담배의 사용이 많아지면서 전자담배의 폭발 사고가 이어지고 있다. 이러한 폭발 사고는 크게 3가지 요인으로 알려져 있다. 첫 번째로 보호회로가 없는 제품을 사용하여 과전압과 과충전되어 폭발이 일어나며 두 번째로는 주머니에서 동전이나 열쇠가 충전용 전극과 만나 발열이 일어나 폭발이 일어나며 마지막으로 외부적 충격에 의해 Lithium Ion Battery가 손상되어 폭발이 일어난다고 알려져 있다.

1.4. Lithium Ion Battery 폭발 사고 방지 대책 및 Organosilicon 화합물 디자인

Lithium Ion Battery의 폭발 사고를 방지하기 위해서는 크게 3가지 분야에서 노력해야 한다. 첫 번째 보호회로가 없는 Lithium Ion Battery의 경우 상품화가 되지 않게 정부에서 규제하고 안전성 검사를 통해 인증된 Lithium Ion Battery만 상품화될 수 있게 하며 두 번째로 Lithium Ion Battery를 외부 충격에 보호하고 고온에 방치하지 않고 충전이 완료된 Lithium Ion Battery는 플러그를 제거하여 과충전이 일어나지 않게 사용자가 관리하는 안전교육을 실시하는 방법과 마지막으로 본 연구에서 진행한 Lithium Ion Battery의 전해질 용매가 고온에서 폭발이 일어나지 않게 하고 저온에서도 Dendrite를 생성되지 않게 하는 안전한 전해질 용매 개발과 저온에서도 결정화되지 않고 Lithium Ion Battery가 작동 가능한 전해질 용매를 합성하기 위해서 Organosilicon에 기능성 작용기들을 도입하여 디자인하였다.

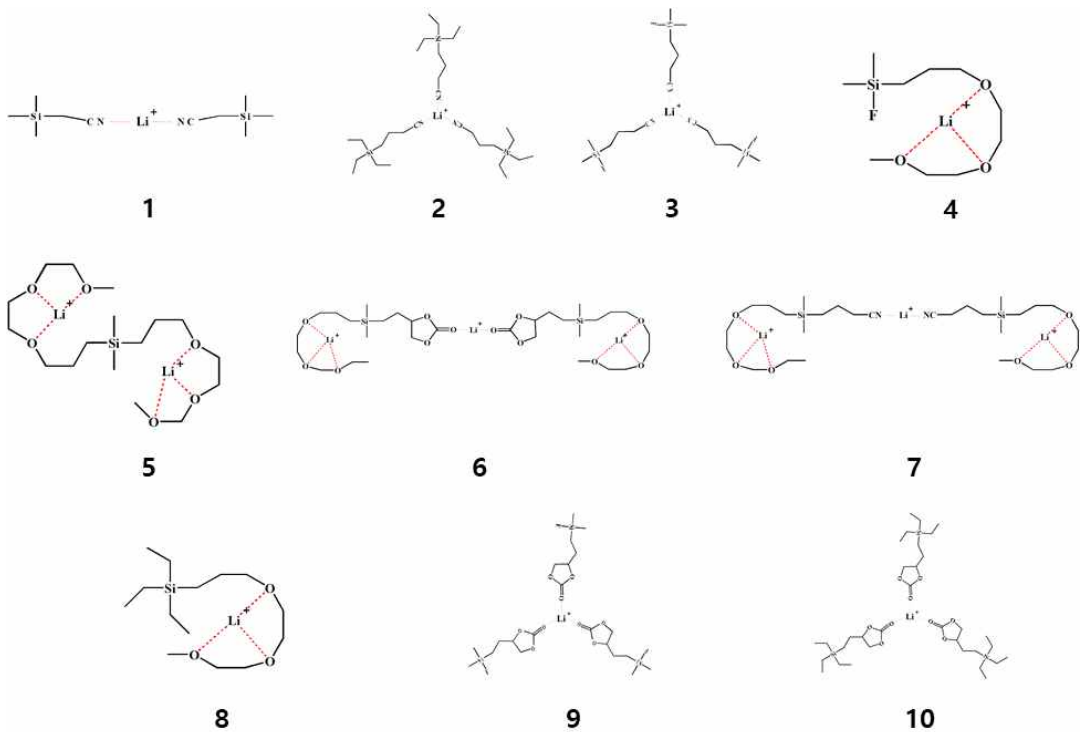
Organosilicon-based electrolytes

- 작용기로 Cyano, Fluorine, PEO, Cycle carbonate 를 적용함.



Picture 18. Organosilicon에 적용한 작용기에 대한 효과

첫 번째로 Cyano 그룹을 도입하므로 Organosilicon 가지는 난연성 기능과 Cyano 그룹의 높은 전도도 특성을 가지는 화합물을 디자인하고 합성하였다. 두 번째로 할로겐 원소인 -F를 도입하여 Lithium Ion Battery가 고온에 노출되었을 때 Si-F의 결합이 깨지면서 열을 흡수하는 흡열반응으로 온도를 낮출 수 있고 결합이 깨지면 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과로 폭발 사고를 방지할 수 있는 특성을 가지는 화합물을 디자인하고 합성하였다. 세 번째로 Poly(ethylene oxide)(PEO)를 적용하여 저온에서 전해질이 결정화되지 않게 하여 Dendrite 형성을 방해하고 저온에서도 작동이 가능한 특성을 가지는 화합물을 디자인하고 합성하였다. 마지막 네 번째로 Cycle carbonate를 적용하여 안전한 SEI (Solid-electrolyte interphase) layer 형성에 도움을 주어 높은 전도도 및 높은 충·방전 효율 특성을 가지는 화합물을 디자인하고 합성하였다. [19,20]



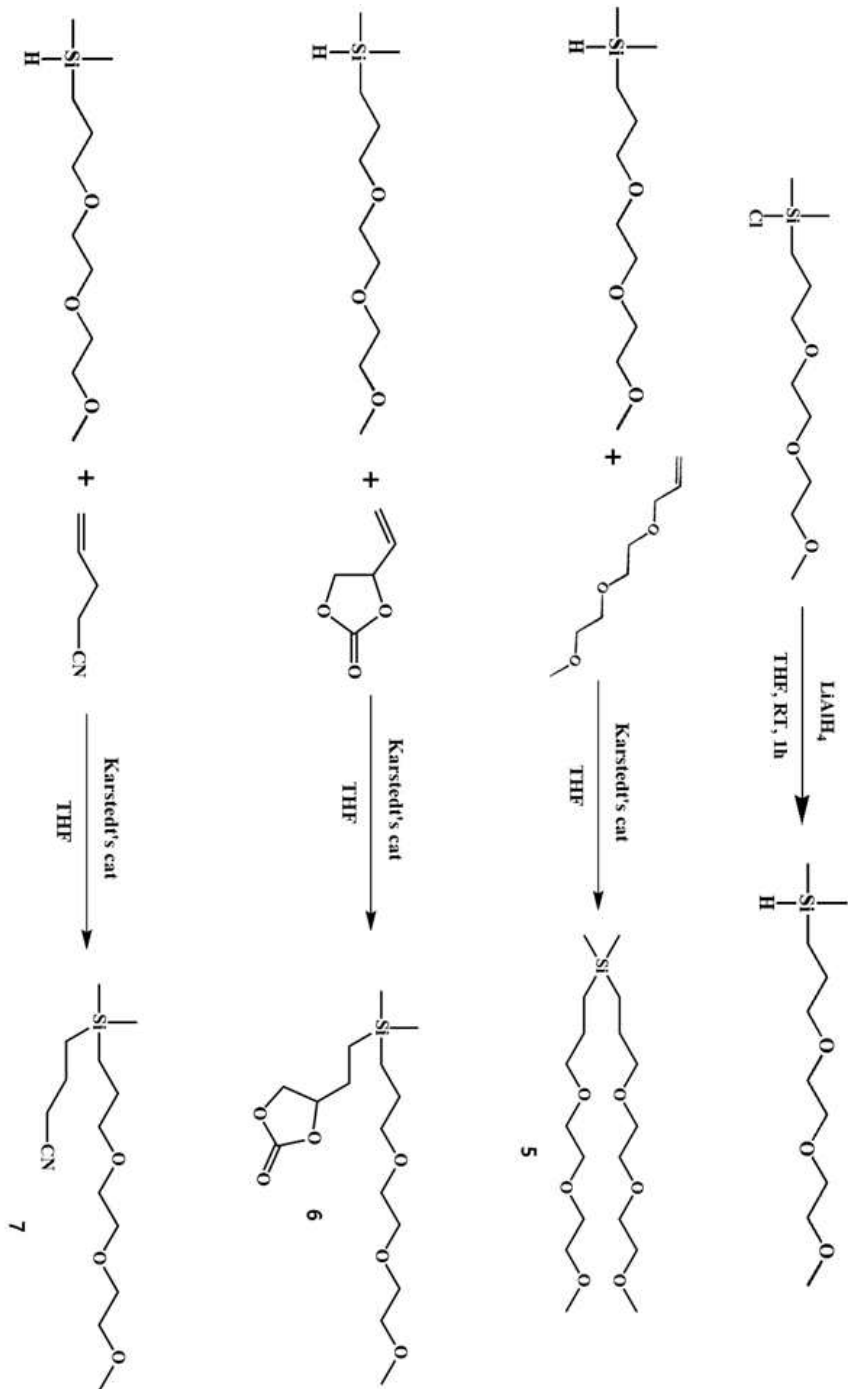
Picture 18. Organosilicon의 리튬이온과 결합

Organosilicon 전해질 특성을 알아보기 위해 이온전도도, LSV(Linear Sweep Voltammetry), 다양한 조건에서의 Coin Cell 충·방전 실험, Coin Cell과 Pouch cell의 저온 충·방전 실험, 고온에서 Pouch cell 폭발 시험을 통해 전해질로 Organosilicon이 적용되어진 Lithium Ion Battery와 상용화 되어진 전해질이 적용 되어진 Lithium Ion Battery를 각각의 특성을 분석하였다.

2. Experimental Section

2.1 Generals

본 실험의 합성은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하여 합성하였으며 모든 화합물 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. Chlorodimethylsilane, Chlorotrimethylsilane, Triethylsilane, Lithium aluminium hydride, Karstedt's Catalyst, Allyl bromide, Allyl Cyanide, Diethylene glycol monomethyl ether, 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, Chloroacetonitrile은 Sigma -Aldrich에서 구입하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다. HF (Hydrogen fluoride) J.T.Baker에서 구입하였고 THF (tetrahydrofuran), Chloroform, MC (Methylene chloride), EA(ethylene acetate)는 모두 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류시킨 후 무수상태로 사용하였다. 화합물의 NMR 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer ^1H -NMR, 300.1 MHz과 ^{13}C -NMR의 75 MHz를 이용하였다. Chloroform-d는 24h 동안 CaH_2 로 교반하여 잔여 수분을 제거하고 사용하였다. NMR peak 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. 전해질 제조에 필요한 리튬염은 LiPF_6 을 Sigma -Aldrich에 구매하여 사용하였고 EC(Ethylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate), DEC(Diethyl carbonate) 모두 Enchem사 제품을 사용하였다. Coin Cell 제조는 모두 glove box안에서 제조하였고 양극 LiCoO_2 음극은 Graphite 사용하였으며 각각 vacuum oven에서 100°C와 80°C의 온도에서 12시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 바인더 PVDF, CMC/SBR 도전재 Super-P 집전체 Al foil, Cu foil 분리막 PP(Polypropylene)를 사용하였다. Pouch cell의 경우 양극으로 NCM:Super-P:PVDF, 음극으로 흑연:Super-P:SBR/CMC, 분리막으로 Celgard(PP, 건식막)으로 제조하였으며 외부업체인 씨앤비에서 제작하였다. Ion conductivity 측정은 Conductivity meter(LAB 960, SI ANALYTICS) 장비와 Thermometer(TX1001, Yokogawa)를 이용하여 30°C ~ -30°C까지의 Ion conductivity를 측정하였다. Linear Sweep Voltammetry (LSV) 측정은 시험기기 (Parstar4000, AMETEK) 기준 전극으로 리튬 금속, 상대전극으로 백금와이어, 작업전극으로 백금 전극을 사용하였다.



2.2 Synthesis of Organosilicon

2.2.1 Synthesis of 2-(Trimethylsilyl)acetonitrile (1)

250 mL 2구 둥근바닥플라스크에 reflux 관을 설치하고 activated granular Mg (33 mmol, 0.80 g)과 magnetic stirring bar를 넣고 감압하면서 flame drying을 3 번 반복시킨다. 상온으로 유지 시킨 뒤에 용매(dry THF 21 mL 와 dry benzene 21 mL)와 chlorotrimethylsilane (33 mmol) 그리고 bromoacetonitrile (30 mmol, 2.0 mL)을 넣고 아르곤 하에서 24시간 환류 교반 시킨다. 상온으로 유지 시킨 후 AcONa/AcOH buffer용액으로 반응을 Quenching 시킨다. diethyl ether를 넣고 유기층을 취한 후 diethyl ether 와 buffer용액 그리고 NaHCO₃으로 Work up 한 뒤 다시 유기층을 모아 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거 후 G4 glass filter를 이용하여 filter 후 용매를 제거한다. Vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 2-(Trimethylsilyl)acetonitrile 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.74 (s, 2H), 0.23 (s, 9H), 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 121.88, 8.21, 9.82.

2.2.2 Synthesis of 4-(Triethylsilyl)butanenitrile (2)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 Allyl cyanide (0.15 mol, 10 g)과 magnetic stirring bar 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 한다. Karstedt' catalyst (0.13 mmol)를 넣는다. triethylsilane (0.13 mol, 15.76 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-(Triethylsilyl)butanenitrile 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.33 (t, 1H), 1.63 (m, 1H), 0.91 (t, 9H), 0.65 (m, 1H), 0.51 (m, 6H). 13C NMR (75 MHz,

CDCl₃) δ 119.9, 21.03, 20.66, 11.20, 6.70, 3.03.

2.2.3 Synthesis of 4-(Chlorodimethylsilyl)butanenitrile

250 mL 가지 달린 플라스크에 Allyl cyanide(0.12 mol, 8.05 g)와 magnetic stirring bar 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.1 mmol)를 넣는다. Dimethylchlorosilane (0.1 mol, 9.6 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-(Chlorodimethylsilyl)butanenitrile 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.40 (t, 2H), 1.78 (m, 2H), 0.96 (m, 2H), 0.42 (s, 6H).

2.2.4 Synthesis of 4-(Fluorodimethylsilyl)butanenitrile (3)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Isopropylalcohol 100 mL를 0°C로 유지하며 4-(Chlorodimethylsilyl)butanenitrile (0.039 mol, 6.30 g)를 넣고 30분간 교반 시킨다. Hydrogen fluoride (0.129 mol, 5.4 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 0°C 유지하며 4시간 동안 교반 시킨다. 상온에서 6시간 교반 시킨다. 용매 (Isopropylalcohol)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-(Fluorodimethylsilyl)butanenitrile 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.34 (t, 2H), 1.71 (m, 2H), 0.79 (m, 2H), 0.19 (d, 6H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 119.5, 20.11, 19.12, 15.78, -1.8.

2.2.5 Synthesis of Diethylene glycol allyl methyl ether

250 mL 2구 둥근바닥플라스크에 magnetic stirring bar와 dry THF 40 mL 그리고 diethylene glycol monomethyl ether (0.083 mol, 10 g)를 넣고 0°C 유지하며 교반 시킨다. 막자사발을 이용하여 KOH(0.166 mol, 9.2 g)을 천천히 넣으며 교반 시킨다. 아르곤 하에서 dropwise 판넬에 allyl bromide (0.107 mol, 13 g)과 THF 30 mL를 넣고 30분간 dropwise 시킨다. reflux관을 연결시켜 30시간 동안 환류교반 시킨다. 상온으로 온도를 유지시킨 다음 G4 glass filter를 이용하여 filter 후 용매를 제거한다. EA(Ethyl Acetate)와 증류수를 이용하여 work up을 진행하고 유기층을 취한 뒤 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거 후 G4 glass filter를 이용하여 filter 후 용매를 제거한다. Vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 Diethylene glycol allyl methyl ether 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.86 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 3.96 (d, J = 3Hz, 2H), 3.54 (m, 8H), 3.32(s, 3H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 134.82, 117.06, 72.18, 71.89, 70.61, 70.52, 69.37, 58.95.

2.2.6 Synthesis of 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrdecane

250 mL 가지 달린 둥근 플라스크에 Diethylene glycol allyl methyl ether (0.112 mol, 17.9 g)와 magnetic stirring bar 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.1 mmol)를 넣는다. dimethylchlorosilane (0.1 mol, 9.6 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 12-Chloro-12-methyl - 2,5,8-trioxa-12-silatrdecane 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인 하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 3.51 (m, 13H), 1.66 (m, 2H), 0.82 (m, 2H), 0.39 (s, 6H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 73.30, 71.95, 70.64, 70.54,

70.04, 59.00, 23.14, 15.10, 1.50.

2.2.7 Synthesis of 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (4)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Isopropylalcohol 100 mL를 0°C로 유지하며 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (0.0392 mol, 10 g)를 넣고 30분간 교반 시킨다. Hydrogen fluoride (0.1294 mol, 5.4g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 0°C 유지하며 4시간 동안 교반 시킨다. 상온에서 6시간 교반 시킨다. 용매 (Isopropylalcohol)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.58 (m, 8H), 3.42 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.35 (s, 3H), 1.64 (m, 2H), 0.66 (m, 2H), 0.18 (d, J = 9 Hz, 6H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 73.63, 72.01, 70.67, 70.57, 70.10, 59.07, 22.72, 12.63(d, J = 14.25 Hz), 1.53(d, J = 15Hz).

2.2.8 Synthesis of 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 THF 80 mL 그리고 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (0.0419 mol, 10 g) 넣고 10분간 교반한다. LiAlH₄ (0.0461 mol, 18.46 mL)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 1시간 동안 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거하고 EA(Ethyl Acetate)와 증류수를 이용하여 work up을 진행하고 유기층을 취한 뒤 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거 후 G4 glass filter를 이용하여 filter 후 용매를 제거한다. Vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: .78 (m, 1H), 3.53 (m, 8H),

3.36 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 3.30 (s, 3H), 1.55 (m, 2H) 0.50 (m, 2H), -0.01 (d, $J = 3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 73.82, 71.87, 70.59, 70.46, 69.94, 58.91, 24.29, 9.96, -4.70.

2.2.9 Synthesis of 12,12-Dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatridecane) (5)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Diethylene glycol allyl methyl ether (0.045 mol, 7.6 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (0.045 mol, 10 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 12,12-dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatridecane) $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.52 (m, 8H), 3.32 (m, 5H), 1.48 (m, 2H), 0.38 (m, 2H), -0.12 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 74.28, 71.85, 70.55, 70.43, 69.91, 58.90, 23.80, 10.74, -3.75.

2.2.10 Synthesis of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silyl-1,3-dioxolan-2-one (6)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Vinylethylene carbonate (0.045 mol, 5.13 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (0.045 mol, 10 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 5,5-dimethyl-9,12,15-Trioxa-5-silyl-1,3-Dioxolan-2-one $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.62 (m, 1H), 4.49 (t, 1H), 3.56 (m, 8H), 3.37 (m, 5H), 1.62 (m, 3H), 0.47 (m, 3H), -0.02(d, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 155.18, 78.64, 74.01, 71.85,

70.55, 68.83, 58.92, 28.06, 23.74, 23.23, 14.02, 10.58, 8.64, 0.09, -3.89.

2.2.11 Synthesis of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silahexadecanenitrile (7)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Allyl cyanide (0.045 mol, 3.02 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane (0.045 mol, 10 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 5,5-dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silahexadecanenitrile 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.52 (m, 8H), 3.33 (m, 5H), 2.27 (t, 1H), 1.51 (m, 3H), 0.58 (m, 1H), 0.41 (m, 2H), 0.07(d, 6H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 119.64, 74.00, 71.75, 70.34, 69.80, 58.79, 23.64, 23.13, 20.35, 14.59, 13.91, 10.55, -0.01, -3.95.

2.2.12 Synthesis of 12,12-Diethyl-2,5,8-trioxa-12-silatetradecane (8)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Diethylene glycol allyl methyl ether (0.045 mol, 7.6 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. triethylsilane (0.045 mol, 5.23 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 12,12-Diethyl-2,5,8-trioxa-12-silatetradecane 1H-NMR과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.53 (m, 8H), 3.34 (m, 5H), 1.51 (m, 2H), 0.85 (t, 9H), 0.44 (m, 8H). 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 74.55, 71.89, 70.61, 70.48, 69.95, 58.90, 23.80, 7.25, 6.90, 3.05.

2.2.13 Synthesis of 4-[2-(Chlorodimethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Vinylethylene carbonate (0.045 mol, 5.13 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. Dimethylchlorosilane (0.045 mol, 4.26 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-[2-(Chlorodimethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.14 Synthesis of 4-[2-(Fluoromethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one (9)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Isopropylalcohol 100 mL를 0°C로 유지하며 4-[2-(Chlorodimethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one(0.039 mol, 8.14 g)를 넣고 30분간 교반 시킨다. Hydrogen fluoride (0.1294 mol, 5.4g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 0°C 유지하며 4시간 동안 교반 시킨다. 상온에서 6시간 교반 시킨다. 용매(Isopropylalcohol)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-[2-(Fluoromethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 4.68 (m, 1H), 4.51 (t, 1H), 4.07 (t, 1H), 1.79 (m, 2H), 0.71 (m, 2H), 0.23 (d, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 155.20, 78.28, 68.90, 26.99, 10.54, -1.57, -1.77.

2.2.14 Synthesis of 4-[2-(Triethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one (10)

250 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크에 magnetic stirring bar와 Vinylethylene carbonate (0.045 mol, 5.13 g) 그리고 dry THF (100 mL)를 넣고 아르곤 하에서 10분간 교반 하고 Karstedt' catalyst (0.045 mmol)를 넣는다. triethylsilane (0.045 mol, 5.23 g)를 실린지를 이용하여 천천히 drop wise 시키고 24시간 상온에서 교반 시킨다. 용매(THF)를 제거 후 vacuum distillation 시켜 순수한 colorless oil product를 얻었다. 얻어진 4-[2-(Triethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.62 (m, 1H), 4.50 (t, 1H), 4.04 (t, 1H), 1.68 (m, 2H), 0.89 (t, 9H), 0.50 (m, 8H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 155.32, 78.89, 68.95, 28.11, 7.19, 4.91, 2.88.

2.3 Electrolytes 제조

Reference 전해질 제조는 glove box에서 1M LiPF₆ EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v) 의 비율로 제조하여 24시간 동안 교반하였고 Organosilicon 전해질의 경우 질량 %로 EC:DMC:DEC = 3:3:4(v/v)용액에 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의 Organosilicon 를 혼합하여 LiPF₆ 1M 용액을 제조하여 24시간 교반하여 사용하였다.

2.4 Coin cell 제조

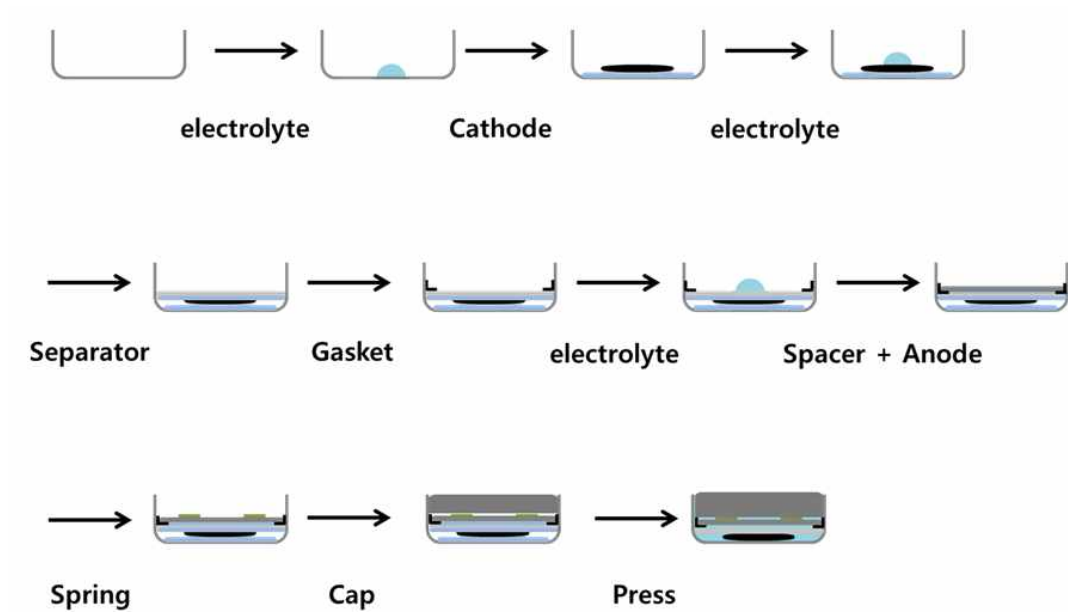


Figure 1. Coin cell 제작 방법

Coin cell 제조를 위해 glove box 안에서 Coin cell case에 제조된 electrolyte 를 0.04 g을 넣고 cathode를 case 중앙에 넣는다. 다시 electrolyte를 0.06 g을 넣고 separator를 넣고 그 위에 Gasket을 올린 뒤 electrolyte 0.06 g를 넣고 spacer+ anode 넣는다. spring을 올리고 cap을 올린 뒤에 압축기를 이용하여 압축하여 coin cell을 제조하였다. 제조된 셀은 안정화를 위해 8시간 동안 glove box 내에서 보관 후 에탄올로 세척 후 사용한다.

2.5 Ion conductivity 분석

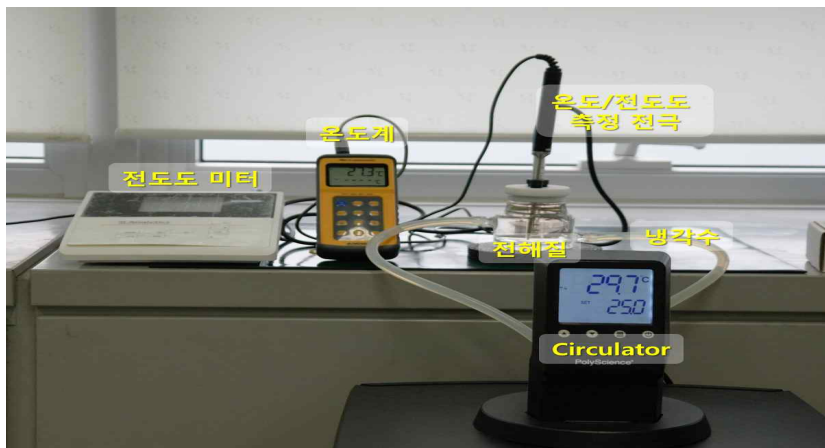


Figure 2. 전해질 Ion conductivity 측정

Glove box 안에서 제조된 전해질을 이용하여 Organosilicon 화합물 함량에 따른 상온에서의 Ion conductivity와 $30^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 까지의 Ion conductivity를 측정하였고 Thermometer (TX1001, Yokogawa)를 이용하여 측정 온도에서 30분가량 유지 시킨 후 측정하였다.

2.6 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 분석

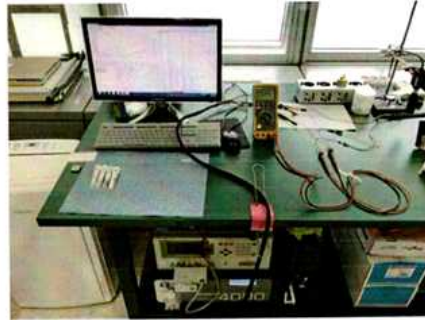
Organosilicon 소재에 따른 전기화학 안정성 평가를 위해 Glove box 안에서 제조된 전해질을 이용하여 Organosilicon 화합물 함량에 따른 Linear Sweep Voltammetry를 측정하였고 기준전극은 리튬금속 상대 전극은 백금와이어 작업 전극은 백금(Φ 2.0mm) 전극 간격은 10 mm 시험 온도는 25°C 전압 구간은 3 ~ 7 V 스캔속도는 10 mV/s 조건으로 측정 하였다.

3전극 셀 전극 구성		LSV 시험조건	
작업전극	백금 전극	전압구간	3 ~ 7 V
상대전극	백금 와이어		
기준전극	리튬 메탈	스캔속도	10 mV/s

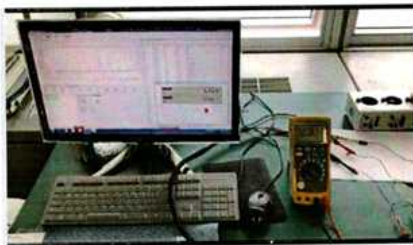
Table 8. Linear Sweep Voltammetry 분석 조건



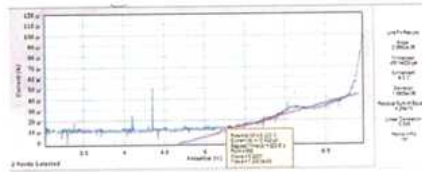
(a) 전해액, 전극 배치



(b) LSV 시험기기, 측정기기 배치



(c) 산화분해개시전압 측정



(d) Linear Sweep Voltammetry 법

Figure 3. 전해질 Linear Sweep Voltammetry 측정

2.7 Coin cell 및 Pouch cell 용량유지율 분석



Figure 4. Coin cell 및 Pouch cell 용량유지율 측정

2.7.1 Coin cell 충·방전 용량유지율 측정

본 실험에서는 상용화를 목적으로 충·방전 속도를 1C를 기준으로 하여 Organosilicon 1, 2, 6, 7, 10 전해질이 5 w% 포함되어진 coin cell의 충·방전 용량 유지율 측정을 위해 제작 되어진 coin cell를 아래 Table 8 조건으로 실험을 진행하였다.

	양극	음극		방식	정전류-정전압
전극물질	LiCoO ₂	Graphite	충전조건	정전압	4.2 V
바인더	PVDF	CMC/SBR		정전류	1 C(초기 5회 0.5C)
도전재	Super-P			충전 정지	0.01 C
집전체	Al foil	Cu foil	방전조건	방식	정전류 방전
				정전류	1 C(초기 5회 0.5C)
				방전 정지	2.5 V

Table 9. Coin cell 충·방전 용량유지율 측정 분석 조건

그 중 Organosilicon 1 화합물의 경우 기존 전해질과 매우 비슷한 충·방전 용량 유지율을 보여 Organosilicon 1이 5, 10, 15, 20% 함량별 충·방전 용량 유지율 100 cycle 측정 실험과 저온에서의 충·방전 용량유지율을 위해 30℃ ~ -30℃ ~ 30℃ 까지 15℃ 간격으로 6 cycle 씩 용량유지율 측정 실험을 하였다. 그중 가장 좋은 특성을 보인 Organosilicon 1 화합물의 함량별(5, 10, 15, 20%)을 가지는 전해질을 coin cell을 제작하여 충·방전 속도에 대한 충·방전 용량유지율 특성을 알아보기 위해 0.2C ~ 5C 까지 변화를 주어 충·방전 용량유지율 측정하였다.

2.7.2 Pouch cell 총·방전 용량유지를 측정



Figure 5. 제조된 Pouch cell

Pouch cell의 제조 조건은 용량 : 10 Ah, 치수 : L175 x W8 x H70, 양극 : NCM :Super-P:PDVF, 음극: 흑연:Super-P:SBR/CMC, 분리막 : Celgard, 전해질 1M LiPF6 in EC:DMC:DEC(3:3:4)+ Organosilicon 1이 5 w% 혼합 되어진 Pouch cell을 제작을 하였고 제작은 외부업체인 씨앤비에서 제작하였다. 제조 되어진 Pouch cell의 총·방전 효율 측정은 상온에서 총·방전 속도를 1C 조건으로 하여 100 cycle 의 총·방전 용량 유지율을 측정 실험과 총·방전 속도를 1C 조건으로 30℃ ~ -30℃ ~ 15℃ 까지 15℃ 간격으로 6 cycle씩 총·방전하여 용량 유지율을 측정하였다.

2.7.3 Pouch cell 고온 충·방전 용량유지율 측정

Pouch cell의 제조 조건은 용량 : 10 Ah, 치수 : L175 x W8 x H70, 양극 : NCM :Super-P:PDVF, 음극: 흑연:Super-P:SBR/CMC, 분리막 : Celgard, 전해질 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC(3:3:4)+ Organosilicon 10이 5 w% 혼합 되어진 Pouch cell을 제작 후 40℃의 고온 항온기에 Pouch cell을 3시간 동안 유지 시킨 후 충전조건 1C, cut off 4.1 V, 휴지 10분, 방전조건 1C, 2.7 V 휴지 10분을 300회 반복하여 1회 방전용량 대비 300회 방전용량의 비를 측정하였다.

2.7.4 Pouch cell 고온에서의 폭발 시험

pouch cell의 제조 조건은 용량 : 10 Ah, 치수 : L175 x W8 x H70, 양극 : NCM :Super-P:PDVF, 음극: 흑연:Super-P:SBR/CMC, 분리막 : Celgard, 전해질 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC(3:3:4)+ Organosilicon 10이 5 w% 혼합 되어진 Pouch cell을 제작 후 고온에서의 폭발성 시험을 위해서 실온 25℃의 온도에서 완전히 충전된 pouch cell을 5℃/min의 속도로 85℃까지 상승시킨 후 85℃로 3시간 동안 유지 시켰을 때 발화 및 폭발이 있는지 측정하였다.

3. Results and Discussion

3.1 Ion conductivity 특성 분석

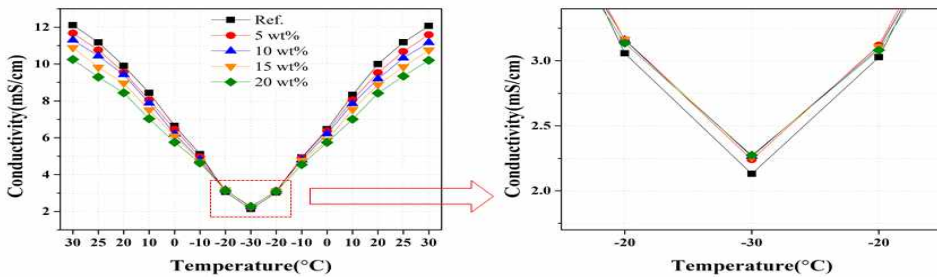
합성되어진 Organosilicon를 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon을 5 wt% 혼합하여 만들어진 전해질의 Ion conductivity를 30°C ~ -30°C 까지의 측정하였다.

온도 °C	30°C전도도(mS/cm)	20°C전도도(mS/cm)	-20°C전도도(mS/cm)	-30°C전도도(mS/cm)
Reference	10.16	8.71	2.87	2.08
1	10.06	8.63	3.19	2.22
2	9.85	8.32	3.01	2.19
3	9.62	8.25	2.97	2.25
4	9.42	8.45	3.13	2.26
5	9.12	7.89	2.93	2.10
6	9.05	7.86	2.91	2.14
7	9.21	8.03	2.94	2.18
8	9.57	8.21	2.97	2.25
9	9.49	8.43	3.32	2.33
10	9.46	8.25	2.98	2.13

Table 10. Organosilicon 화합물이 포함된 전해질 Ion conductivity

그 결과 30°C에서 reference(1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4)는 10.16 mS/cm의 값을 나타내었고 Organosilicon이 혼합되어진 전해질의 경우 reference 보다 모두 낮은 Ion conductivity를 가졌으나 -20°C 이후에서는 Organosilicon이 혼합되어진 전해질 모두가 reference보다 높은 Ion conductivity를 나타내는 현상을 보였다. 이러한 현상을 통해 Organosilicon이 혼합되어진 전해질의 경우 저온에서 높은 이온전도도를 나타내었다. 특히 Organosilicon 1의 경우 30°C에서도 reference와 비

슷한 값인 10.06 mS/cm의 특성을 보였다. Organosilicon 1의 경우 낮은 점도 특성으로 Li 이온의 이동성을 높이는 효과와 cyano 작용기의 효과인 높은 전도도가 같이 작용하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 이러한 결과로 Organosilicon 1의 특성을 더 알아보하고자 Organosilicon 1의 함량에 따른 Ion conductivity를 30°C ~ -30°C까지의 측정하였다.



단위: mS/cm

	30°C	25°C	0°C	-20°C	-30°C
Ref.	12.11	11.17	6.64	3.05	2.13
5 wt%	11.67	10.76	6.45	3.16	2.24
10 wt%	11.29	10.43	6.19	3.15	2.26
15 wt%	10.88	9.81	6.08	3.16	2.25
20 wt%	10.24	9.29	5.75	3.15	2.23

Figure 6. Organosilicon 1의 함량에 따른 Ion conductivity

그 결과 30°C에서 reference(1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4)는 12.11 mS/cm의 값을 나타내었고 Organosilicon 1이 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의 Ion conductivity는 각각 11.67, 11.29, 10.88, 10.24 mS/cm의 Ion conductivity를 나타내는 현상을 보였다. 또한 0°C ~ -20°C에서는 Organosilicon 1이 5 wt% 혼합되어진 전해질이 10 wt% ~ 20 wt% 혼합되어진 전해질에 비해 높은 Ion conductivity를 보임을 확인하였고 이상적인 Ion conductivity를 가지는 Organosilicon 1의 함량은 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4(v/v/v)+ Organosilicon 1(5 wt%)임을 확인하였다.

3.2 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 특성 분석

합성되어진 Organosilicon를 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon을 5 wt% 혼합하여 만들어진 전해질의 LSV(Linear Sweep Voltammetry)를 측정하였다.

산화분해 전압	1M LiPF ₆ in EC:DMC:DEC=3:3:4(v:v:v) +Organosilicon 5wt%
4.5 V	3, 4, 9
4.8 V	6, 7
5.0 V	10
5.3 V	1, 2
5.6 V	5, 8
6.5 V	Reference

Table 11. Organosilicon 화합물이 포함된 전해질 Linear Sweep Voltammetry

그 결과 reference(1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4)는 6.5 V의 산화분해 전압 특성을 나타내었고 Organosilicon 5 wt% 혼합되어진 전해질의 경우 4.5 ~ 5.6 V의 특성을 나타내었다. Lithium Ion Battery의 작동 전압이 4.3 V 이므로 보다 높은 산화분해 전압을 가지는 Organosilicon 5 wt% 혼합되어진 모든 전해질이 4.5 ~ 5.6 V을 가지고 있으므로 전기화학전 안정성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 특히 Organosilicon 10이 5 wt% 혼합되어진 전해질의 경우 5.23 V의 산화분해 전압을 가지고 있으며 Ion conductivity 또한 상온에서 reference와 비슷한 10.76 mS/cm 높은 값을 가지고 있어 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 함량에 따른 Linear Sweep Voltammetry를 측정하였다. 그 결과 5.23 V(5 wt%), 5.25 V(10 wt%), 5.31(15 wt%), 5.35(20 wt%)의 값을 나타나는 현상을 보였으나 함량이 높을수록 산화 피크

의 전류 값이 상승하는 경향을 나타내어 가장 이상적인 Linear Sweep Voltammetry
 값은 Organosilicon 1의 함량은 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC =
 3:3:4(v/v/v)+Organosilicon 1(5 wt%)임을 확인하였다.

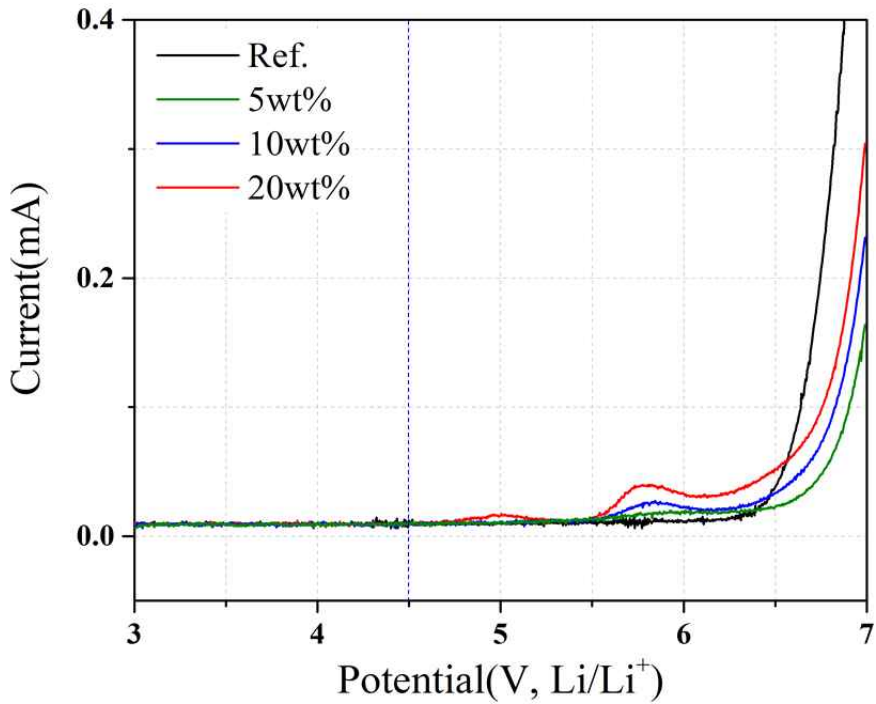


Figure 7. Organosilicon 1의 함량에 따른 전해질 Linear Sweep Voltammetry

3.3 Coin cell 충·방전 용량유지율 특성 분석

합성되어진 Organosilicon를 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Ion conductivity와 Linear Sweep Voltammetry의 특성이 좋은 Organosilicon(1, 2, 6, 7, 10) 5 wt% 혼합하여 coin cell을 제작하여 100 cycle 용량유지율을 측정하였다.

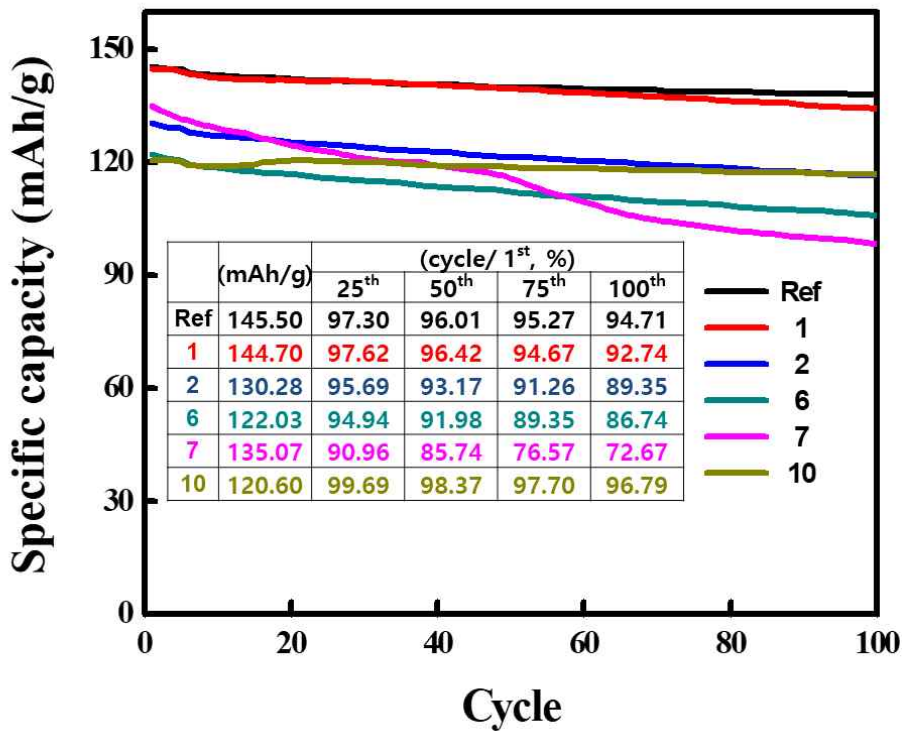
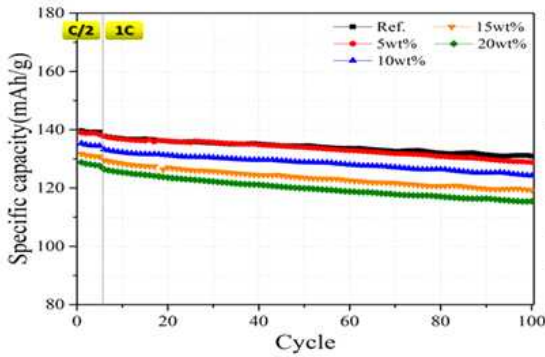


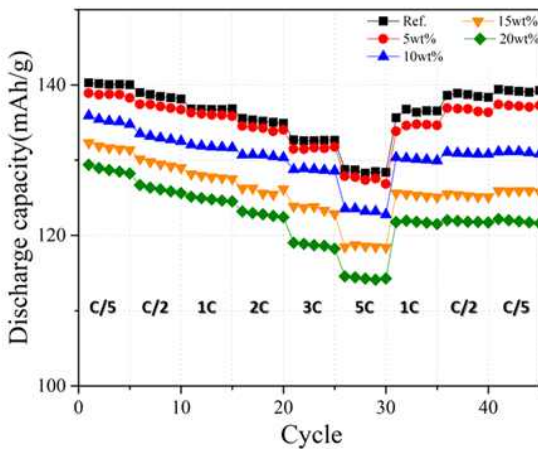
Figure 8. Organosilicon 5 wt% 이 포함되어진 coin cell 충·방전 용량유지율

그 결과 reference coin cell의 경우 초기용량이 145.50 mAh/g이고 100 cycle의 충·방전 용량유지율이 1 cycle에 비해 94.71%를 나타내었다. Organosilicon 10이 5

wt% 포함되어진 전해질이 포함되어있는 coin cell의 경우 초기용량이 144.70 mAh/g이고 100 cycle의 총·방전 용량유지율이 1 cycle에 비해 92.74%를 나타내었으며 Organosilicon 20이 5 wt% 포함되어진 전해질이 포함되어있는 coin cell의 경우 초기용량이 130.28 mAh/g이고 100 cycle의 총·방전 용량유지율이 1 cycle에 비해 89.35%, Organosilicon 60이 5 wt% 포함되어진 전해질이 포함되어있는 coin cell의 경우 초기용량이 122.03 mAh/g이고 100 cycle의 총·방전 용량유지율이 86.74%, Organosilicon 70이 5 wt% 포함되어진 전해질이 포함되어있는 coin cell의 경우 초기용량이 135.07 mAh/g이고 100 cycle의 총·방전 용량유지율이 72.67% 마지막으로 Organosilicon 10이 5 wt% 포함되어진 전해질이 포함되어있는 coin cell의 경우 초기용량이 120.60mAh/g이고 100 cycle의 총·방전 용량유지율이 96.79%를 확인하였다. 특히 Organosilicon 10이 5 wt% 포함되어진 경우 초기용량이 144.70 mAh/g, 100 cycle 총·방전 용량유지율이 92.74%로 reference 값과 초기용량이 0.8 mAh/g, 100 cycle 총·방전 용량유지율이 1.97% 낮은 값으로 거의 비슷한 성능을 보임을 확인하였고 Organosilicon 10의 경우 초기용량 120.60 mAh/g, 100 cycle 총·방전 용량유지율 96.79%으로 초기용량은 reference 값보다 24.9 mAh/g 정도로 낮은 성능을 나타내었지만 100 cycle의 총·방전 용량유지율은 reference coin cell보다 2.08% 높은 성능을 나타내었다. 위의 결과로 좋은 특성을 보인 Organosilicon 1의 함량과 총·방전 속도에 따른 용량유지율 특성을 측정하기 위하여 Organosilicon 1의 함량을 5 wt% ~ 20 wt% 까지 포함되어진 coin cell를 제조하였고 제조되어진 coin cell을 총·방전 속도 1C에서 100 cycle의 총·방전 용량유지율을 측정하고 각각 0.2C ~ 5C ~ 0.2C 조건으로 5cycle 씩 총 45 cycle의 총·방전 용량유지율을 측정하였다.



	초기용량 (mAh/g)	용량 유지율 (cycle/1st, %)			
		25th	50th	75th	100th
Ref,	139.6	97.3	96.3	95.2	93.8
5 wt%	138.9	97.6	96.4	94.7	92.7
10 wt%	135.3	96.5	95.2	93.4	91.8
15 wt%	131.7	95.7	93.8	91.9	90.5
20 wt%	128.8	95.4	93.1	91.2	89.6



	초기용량 (mAh/g)	C-rate 별 용량유지율(%)					
		C/5	C/2	1C	2C	3C	5C
Ref,	140.2	100	98	98	95	95	92
5 wt%	138.9	100	98	98	95	95	91
10 wt%	135.9	99	98	97	95	95	90
15 wt%	132.3	99	97	96	93	93	89
20 wt%	129.3	99	97	96	91	91	88

Figure 9. Organosilicon 1의 함량과 충·방전 속도에 따른 충·방전 용량유지율

Organosilicon 1의 함량에 따른 충·방전 용량유지율 측정 결과 reference coin cell과 Organosilicon 1이 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의 초기용량 결과 139.6, 138.9, 135.3, 131.7, 128.8 mAh/g의 결과와 100 cycle 충·방전 용량유지율이 93.8, 92.7, 91.8, 90.8, 89.6%를 나타냈으며 Organosilicon 1의 함량이 높아짐에 따라 초기용량과 충·방전 용량유지율이 낮아지는 경향을 확인하였다. 또한 Organosilicon 1의 함량과 충·방전 속도에 따른 충·방전 용량유지율 측정 결과 reference coin cell과 Organosilicon 1이 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의 초기용량 결과 140.2, 138.9, 135.9, 132.3, 129.3 mAh/g의 결과를 나타냈으며 충·

방전 속도를 0.2C ~ 5C ~ 0.2C 까지 변화에 따른 용량유지율을 측정해본 결과 Organosilicon 1의 함량과 총·방전 속도가 증가함에 따라 용량이 낮아지는 경향을 보였으며 특히 Organosilicon 10이 5 wt% coin cell의 경우 reference coin cell과 초기용량에서 1.3 mAh/g 차이와 총·방전 속도가 빠른 5C에서 1% 차이가 있지만 가장 이상적인 성능을 확인하였다. 또한 Organosilicon 10에 함량에 따른 coin cell 저온에서의 총·방전 용량유지율 특성을 알아보하고자 Organosilicon 1의 함량을 5 wt% ~ 20 wt% 까지 포함되어진 coin cell를 제조하였고 제조되어진 coin cell를 각각 15°C 간격으로 30°C ~ -30°C ~ 30°C 조건으로 6 cycle 씩 1C 속도로 총·방전 용량유지율을 측정하였다.

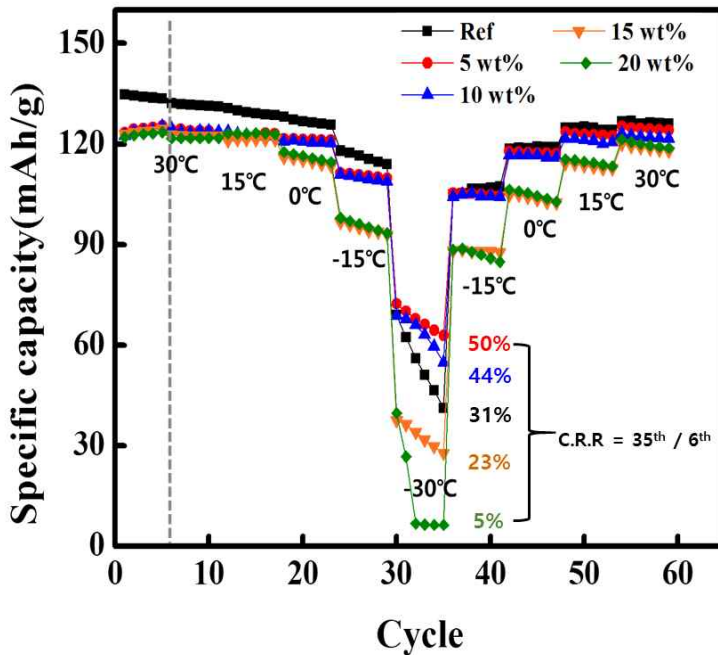


Figure 10. Organosilicon 1의 함량에 따른 저온 총·방전 용량유지율

측정 결과 30℃ ~ -15℃까지는 reference coin cell이 Organosilicon 10이 포함되어진 coin cell에 비해 낮은 초기용량을 가지고 있지만 -30℃에서 reference coin cell은 31%의 용량유지율을 가지고 있으며 Organosilicon 10이 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 포함되어진 coin cell의 경우 각각 50%, 44%, 23%, 5%의 용량유지율을 나타내었다. 이러한 결과를 통해서 Organosilicon 10이 5 wt%, 10 wt% 포함되어진 coin cell의 경우 -30℃에서 reference coin cell 보다 높은 용량유지율을 가지고 있음을 확인하였고 -30℃에서 충·방전 이후 -30℃ ~ 30℃까지의 reference coin cell 용량유지율을 보면 용량유지율의 성능이 30℃ ~ -30℃ 보다 떨어진 것을 볼 수 있다. 이러한 점을 통해 -30℃에서의 reference coin cell의 충·방전 중에 coin cell 내부에서 전해질이 결정화되면서 coin cell에 데미지를 주는 것으로 예상되며 그에 반해 Organosilicon 10이 5 wt%, 10 wt%가 포함되어진 coin cell의 경우 -30℃에서도 충·방전을 하여도 그 이후 용량유지율을 유지하는 것으로 보아 coin cell 내부에서 전해질이 결정화되지 않아 coin cell에 데미지를 주지 않는 것으로 예상된다. 저온 충·방전 용량유지율 측정 실험을 통해 Organosilicon 10이 5 wt% 포함되어진 coin cell이 가장 이상적인 저온 충·방전 용량유지율을 가지고 있으며 저온에 노출되어 충·방전 시 coin cell에 데미지를 주지 않는 결과를 나타내었다.

3.4 Pouch cell 충·방전 용량유지율 특성 분석

합성되어진 Organosilicon를 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Ion conductivity, Linear Sweep Voltammetry, coin cell 충·방전 용량유지율 특성이 좋은 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell을 씨앤비 회사에서 외주 제작하여 충·방전 속도 1C 조건으로 100 cycle의 충·방전 용량유지율 측정을 한국기계전기전자시험연구원에서 시험성적서의 의뢰하고 성적서를 받았다.

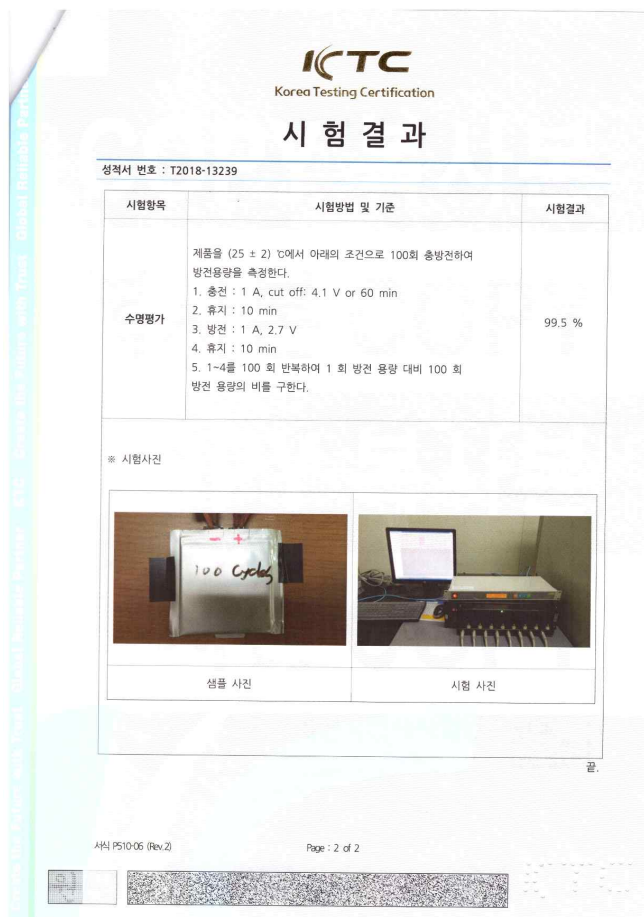


Figure 11. Organosilicon 5 wt% 전해질이 포함된 Pouch cell 충·방전 용량유지율 시험성적서

측정 결과 1 cycle 용량 대비 100 cycle 총·방전 이후 용량을 측정한 결과 99.5% 라는 용량유지율을 확인하였다. coin cell에 비하여 pouch cell이 높은 총·방전 용량유지율을 나타내었으며 그 이유는 coin cell의 제작 시 glove box에서 직접 제조하므로 소량 들어가는 전해질의 양이나 전극 위치 등 많은 변수에 의해서 문제가 발생하지만, pouch cell의 경우 자동화 공정으로 최대한의 변수 없이 제조되므로 높은 용량유지율 결과를 나타내었다.

3.5 Pouch cell 저온 충·방전 용량유지율 특성 분석

1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell을 씨앤비 회사에서 외주 제작하였고 저온에서의 충·방전 용량유지율을 특성을 측정하고자 제작한 Figure 4 장치를 이용하여 측정하였다.

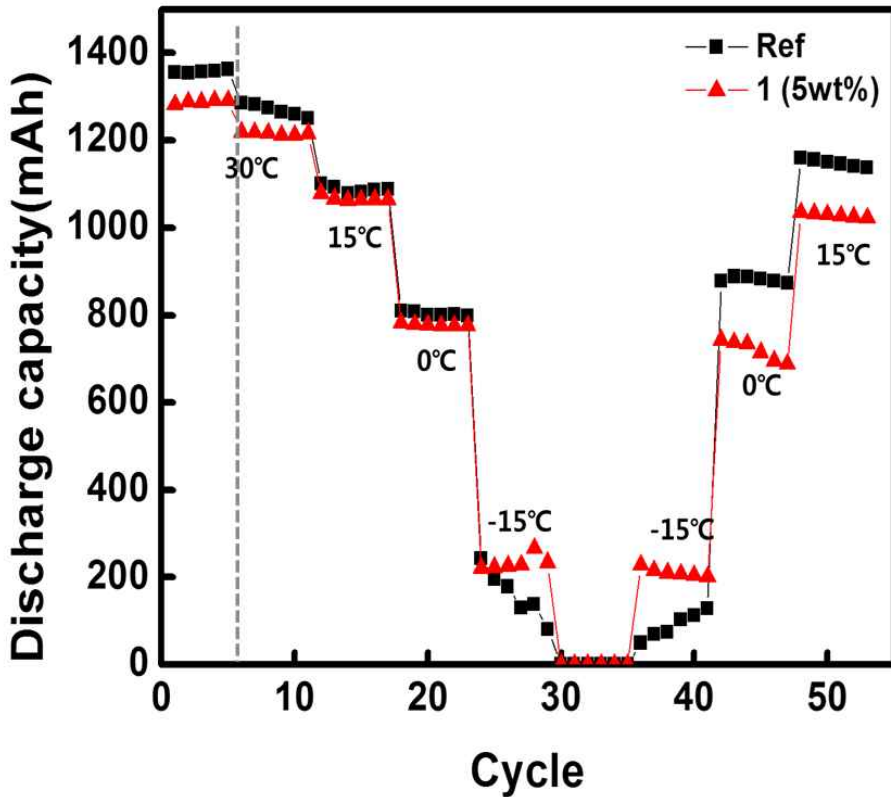


Figure 12. Organosilicon 5 wt% 이 포함되어진 Pouch cell 저온 충·방전 용량유지율

측정 결과 30°C ~ 0°C 까지는 reference pouch cell이 더 좋은 충·방전 용량유지율을 나타냈지만 -15°C에서 reference pouch cell의 경우 충·방전을 진행할수록 용량유지율이 급격히 줄어드는 경향을 보이고 있으나 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell의 경우 일정한 용량유지율을 나타내는 경향을 확인하였다. 또한 두 개의 Pouch cell 모두 -30°C로 유지되는 동안은 충·방전이 일어나지 않았고 다시 -15°C에서의 충·방전에서도 reference pouch cell의 경우 일정하게 충·방전용량 유지율이 나타나지 않았고 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell의 경우 일정하게 충·방전 용량유지율을 유지하는 것을 확인하였다. 이 결과로 0°C ~ -15°C에서의 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합되어진 pouch cell이 안정성 및 용량유지율 부분에서 좋은 성능을 나타냄을 확인하였다.

3.6 고온에서의 충·방전 Pouch cell 용량유지율 특성 분석

1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell에 고온에서의 충·방전 용량유지율 특성 분석을 위해 아래의 Figure 13의 조건으로 한국기계전기전자시험연구원에서 시험성적서를 의뢰하고 성적서를 받았다.

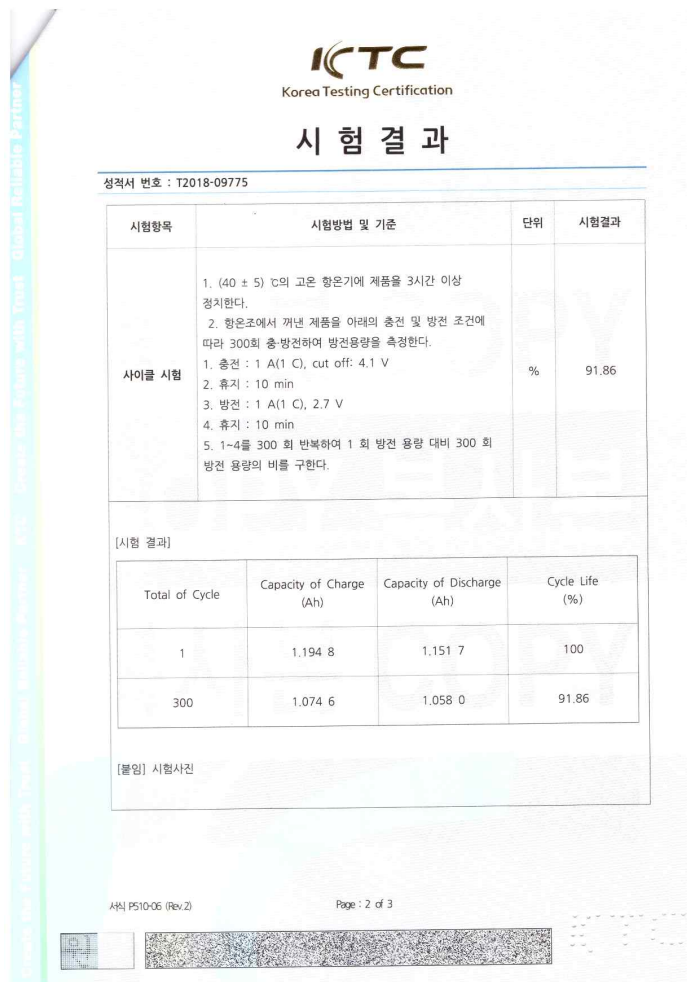


Figure 13. Pouch cell 고온에서의 충·방전 용량유지율 시험성적서

시험성적서 결과 초기용량이 1,151.7 mAh으로 나타났고 300 cycle 이후 용량이 1,058 mAh으로 91.86%의 충·방전 용량유지율을 나타내어 상용화에도 가능성을 확인하였다.

3.6 고온에서의 Pouch cell 폭발 시험

1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 1 화합물을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell을 고온에서 발화 및 폭발이 발생하는지를 아래 Figure 14의 조건으로 한국기계전기전자시험연구원에서 시험성적서를 의뢰하고 성적서를 받았다.

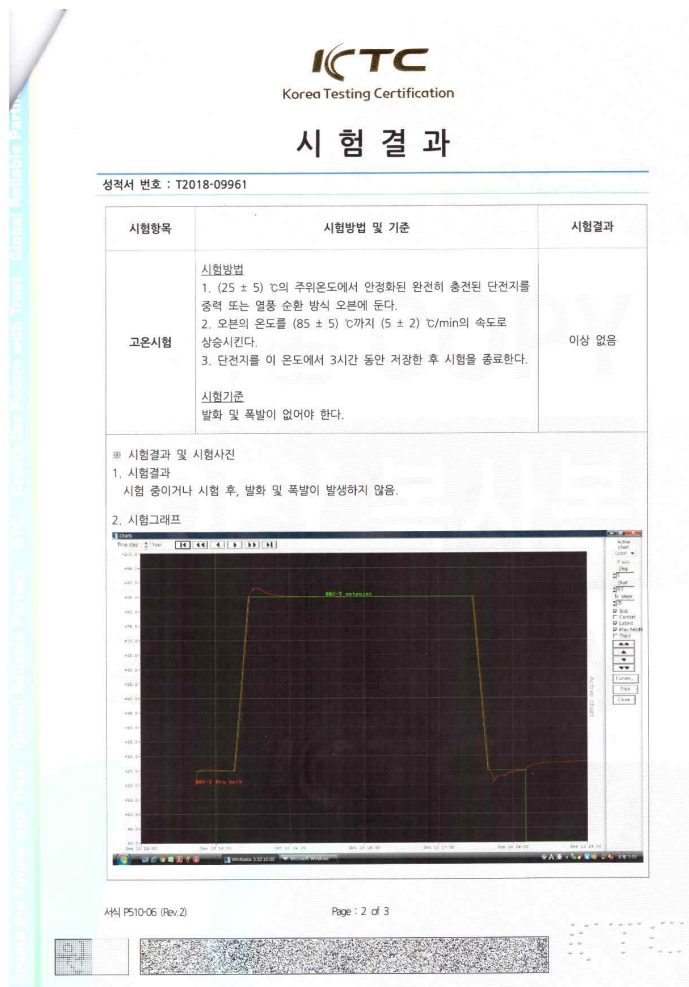


Figure 14. 고온에서의 Pouch cell 폭발 시험성적서

기존의 reference pouch cell의 경우 Figure 14와 같은 조건으로 85℃에서 3시간 동안 유지할 경우 pouch cell이 부풀어 오르면서 발화 및 폭발이 일어나는 현상을 보였다. Organosilicon 1을 5 wt% 혼합하여 만든 전해질을 포함한 Pouch cell의 시험 성적서 결과 85℃에서 3시간 동안 유지 시킨 뒤에도 Pouch cell에는 이상이 없음을 확인하였다. 이 결과로 인해 고온에서의 안전성의 경우 Organosilicon 1 포함되어진 전해질로 Lithium Ion Battery를 제작할 경우 고온에서의 안전성을 확보할 수 있음을 확인하였다.

4. Conclusion

본 실험에서는 Lithium Ion Battery의 고온에서의 안전성과 저온에서의 안정성 확보를 위하여 다양한 작용기(cyano, Fluorine, PE0, cycle carbonate) group을 가지는 Organosilicon 1 ~ 10을 합성하였다. 합성 되어진 Organosilicon 화합물의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon를 혼합하여 전해질을 제조 후 상온 및 저온에서의 Ion conductivity와 LSV(Linear Sweep Voltammetry)를 측정하였다. 그 결과 cyano group를 가진 Organosilicon 10이 가장 이상적인 전기화학적 특성을 가짐을 확인하였다. 그 이유는 낮은 점도와 이온전도도가 높은 cyano group를 가지고 있으며 Organosilicon 화합물이 가지고 있는 난연성 특성과 낮은 freezing point로 인해 이상적인 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다고 생각되어진다. 이러한 좋은 전기화학적 특성을 가지는 Organosilicon 1을 실제 Lithium Ion Battery에 적용하여 특성을 측정하기 위해 coin cell과 pouch cell을 제작하였고 coin cell의 충·방전 용량유지율의 특성을 측정하기 위해 glove box 안에서 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 화합물을 5 wt% 혼합되어진 전해질을 이용하여 coin cell를 제조하고 충·방전 속도 1C에서 100 cycle의 충·방전 용량유지율을 측정하였다. 충·방전 용량유지율 측정 결과도 Organosilicon 10이 가장 이상적인 특성을 보여 Organosilicon 1 함량(5~20 wt%)에 따른 100 cycle coin cell 충·방전 용량 유지율을 측정하였고 Organosilicon 1의 함량(5~20 wt%)과 충·방전 속도(0.2C~5C)에 따른 coin cell 충·방전 용량유지율도 측정하였다. 측정 결과 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 1 화합물이 5 wt% 혼합되어진 전해질이 가장 이상적인 특성을 가짐을 확인하였다. 위의 실험들을 통해 가장 이상적인 M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 3:3:4 (v/v/v)에 Organosilicon 화합물 5 wt% 혼합되어진 전해질을 씨앤비 회사에 전달하고 Pouch cell을 제작하였다. 제작되어진 Pouch cell의 특성을 알아보기 위해 상온에서 충·방전 속도 1C로 300 cycle 충·방전 용량유지율을 측정하여 99.5%의 높은 용량 유지율 특성을 확인하였고 고온 안전성과 저온 안정성 특성을 알아보고자 Pouch cell 저온 충·방전 용량 유지율 특성 분석, 고온에서

의 충·방전 Pouch cell 용량유지율 특성 분석, 고온에서의 Pouch cell 폭발 시험을 진행하였다. 그 결과 reference pouch cell에 비하여 Organosilicon 화합물 5 wt% 혼합되어진 전해질이 포함되어진 Pouch cell이 고온 안전성 특성과 저온에서의 안정성 특성이 높게 나타났으며 상온에서도 reference pouch cell과 거의 비슷한 성능을 나타냄을 확인하여 앞으로 고온 안전성과 저온 안정성을 가지는 Lithium Ion Battery의 전해질 용매 물질로서 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

5. References

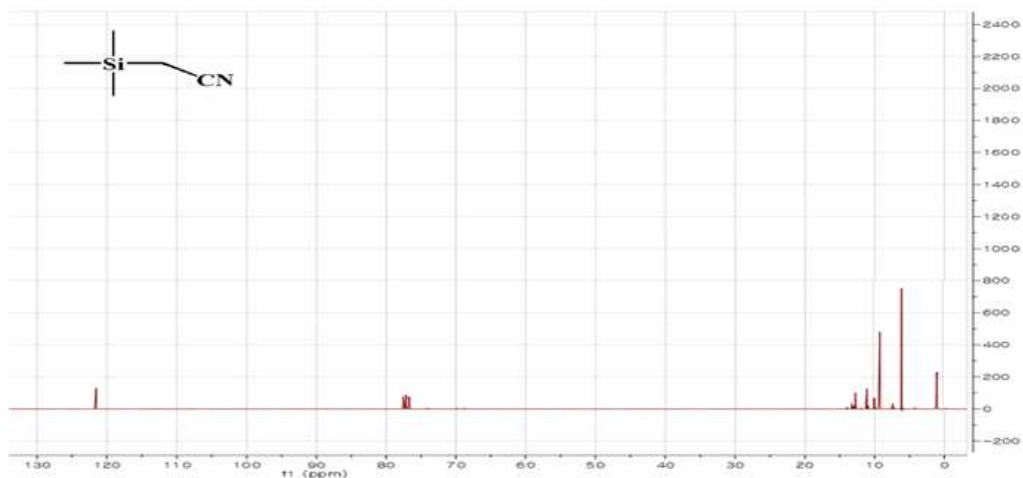
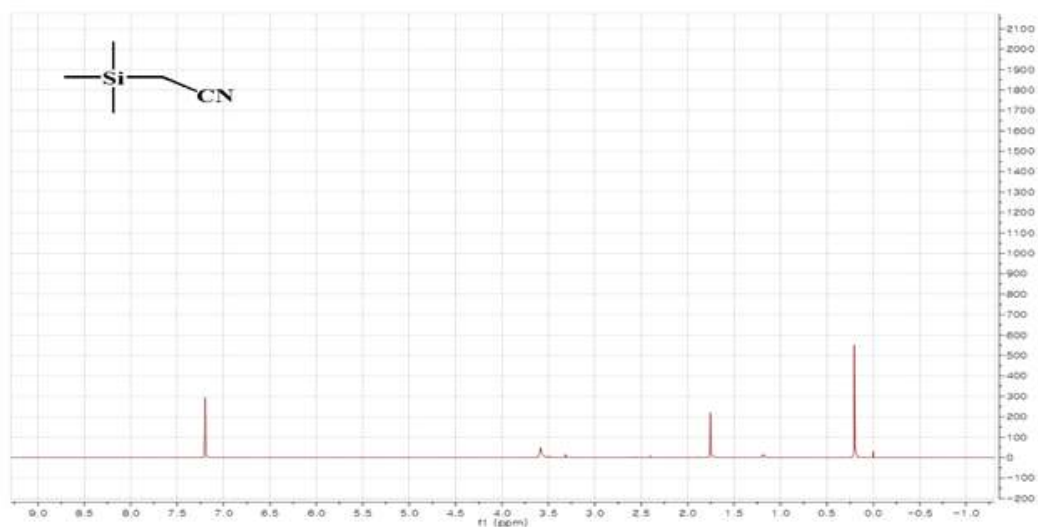
- [1] M. Arumugam, “An Outlook on Lithium Ion Battery Technology”, ACS Cent. Sci., Vol. 3, pp. 1063-1069, 2017.
- [2] Y. Akira, “The Birth of the Lithium-Ion Battery”, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 51, pp. 5798-5800. 2012.
- [3] R. Mogalahalli V, M. Alain, J.Christian M, P. Andrea, Z. Karim, “Brief History of Early Lithium-Battery Development” Materials, Vol. 13, pp. 1884-1892.
- [4] Z. Linjie, L. Bin, “Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium ion battery applications”, Energy Environ. Sci., Vol. 8, pp. 456-477, 2015.
- [5] R. Kingshuk, L. Tianyue, O. Satishchandra, R. Neil, “Hybrid perovskite-like iodobismuthates as low-cost and stable anode materials for lithium-ion battery applications”, J. Mater. Chem. A, Vol 9, pp. 2689-2693, 2021.
- [6] M. Arumugam, “A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry” Nat. Commun., Vol. 11, 1550-1558, 2020.
- [7] F. Xinming, H. Guorong, Z. Bao, O. Xing, Z.Jiafeng, Z. Wengao, J. Haiping, Z. Lianfeng, L. Peng, Y. Yong, “Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries”, Nano Energy, Vol. 70, 104450-104460, 2020.
- [8] L. Wenzhi, C. Charles de las, “A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material”, J. Power Sources, Vol. 208, pp. 74-85, 2012.
- [9] J. Yan, Z. Bin, L. Zhenda, L. Nian, Z. Jia, “Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery”, Adv. Energy Mater., Vol. 7, pp. 1700715-1700731, 2017.

- [10] L. Jian, L. Yanbo, Y. Wenxiu, R. Qian, L. Fangying, H. Zheng, “Lithium ion battery separator with high performance and high safety enabled by tri-layered SiO₂@PI/m-PE/SiO₂@PI nanofiber composite membrane, Vol. 396, pp. 265-275, 2018.
- [11] L. Hongyu, X. Jin, G. Baohua, H. Xiangming, “Effect of SiO₂ content on performance of polypropylene separator for lithium-ion batteries”, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 131, pp. 41156-41161, 2014.
- [12] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, “The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes”, Electrochem. Commun., Vol. 14, pp. 47-50, 2012.
- [13] S. Michael, G. Mara, K. Mario, S. Udo, B. Andreas, “Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media”, J. Phys. Chem. C, Vol. 122, pp. 8836-8842, 2018.
- [14] K.-C. Mollera, T. Hodala, W.K. Appel, M. Winter, J.O. Besenhard, “Fluorinated organic solvents in electrolytes for lithium ion cells”, J. Power Sources, Vol. 168, pp. 080501-080510, 2001.
- [15] Z. Zhengcheng, H. Libo, W. Huiming, W. Wei, K. Meiten, R. Paul C, C. Larry A, A. Khalil, “Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry”, Energy Environ. Sci., Vol. 6, 1806-1810, 2013.
- [16] H. Xuebing, O. Minggao, L. Languang, L. Jianqiu, Z. Yuejiu, L. Zhe, “A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification”, J. Power Sources, Vol. 251, pp. 38-54, 2014.
- [17] W. Qingsong, M. Binbin, S. Stanislav I., S. Jinhua, “A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies”, Prog. Energy Combust.

- Sci., Vol. 73, pp. 95-131, 2019.
- [18] L. Kai, L.Yayuan, L.Dingchang, P, Allen, C. Yi, “Materials for lithium-ion battery safety”, Sci. Adv., Vol. 4, pp. 9820-9830.
- [19] Z. Weimin, J. Yajuan, Z. Zhongru, L. Min, W. Zeli, Z. Xi, L. Qi, Y. Yong, “Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries”, Curr. Opin. Electrochem., Vol. 6, pp. 84-91, 2017.
- [20] W. Joshua J, H. Takumi, K. Hideyuki, T.Kazumasa, S. Graham, “Fluorocyanoesters as Additives for Lithium-Ion Battery Electrolytes”, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 12, 15893-15902, 2020.

6. Spectrum

6.1. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy



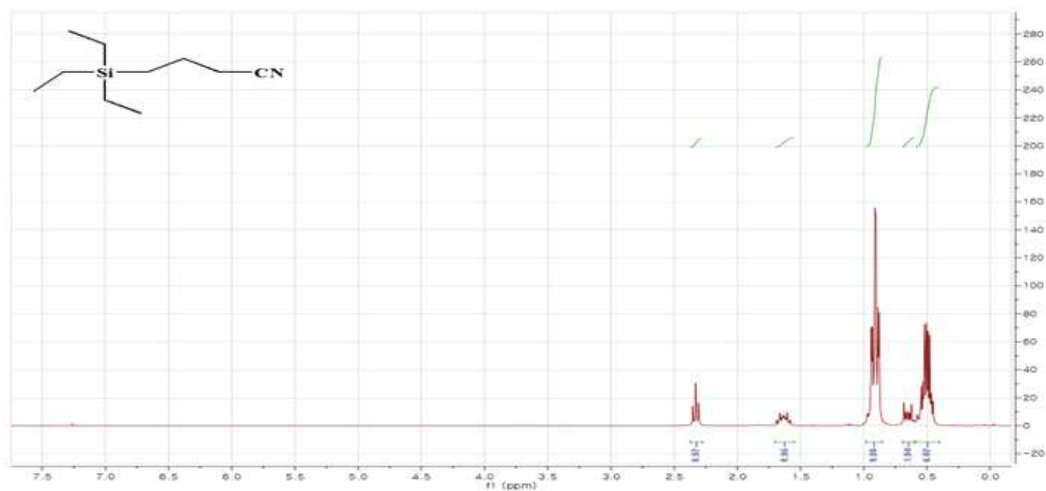


Figure 17. ^1H -NMR spectra of 4-(Triethylsilyl)butanenitrile.

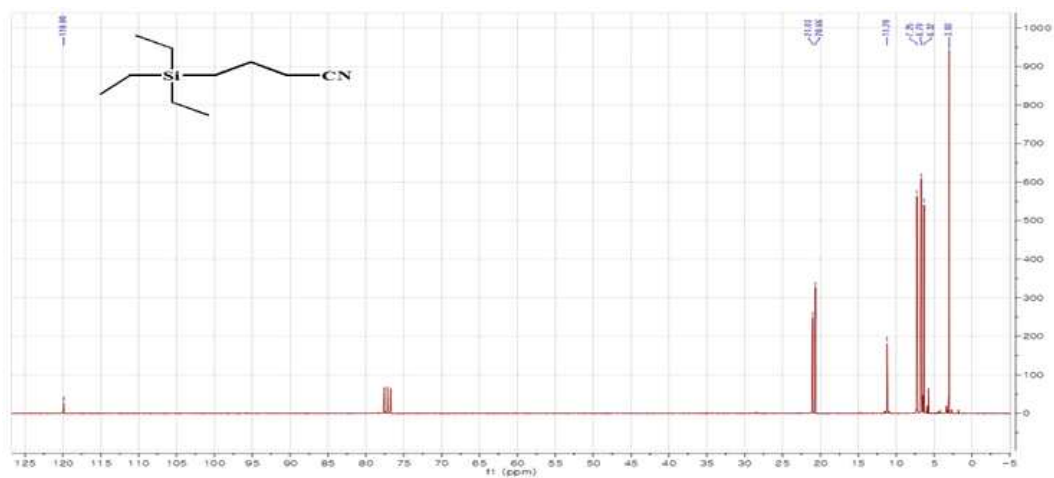
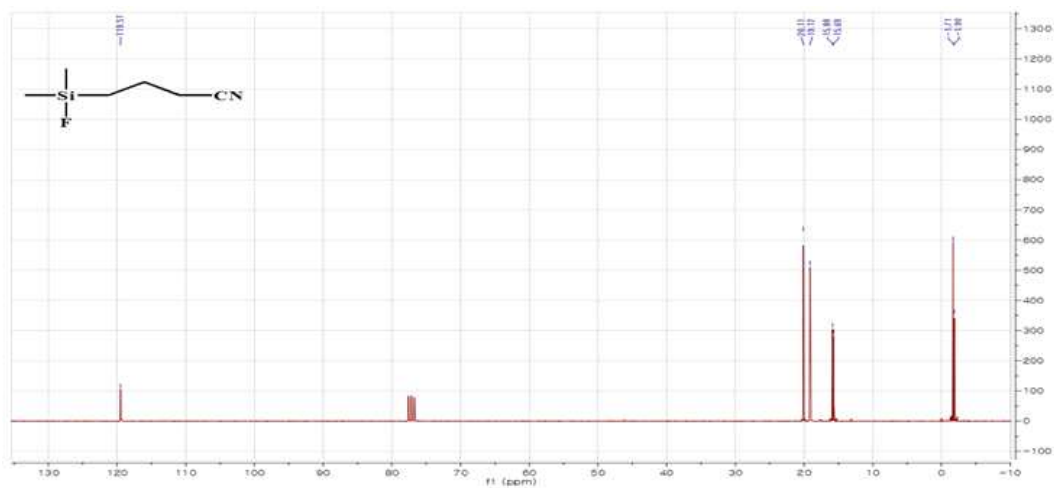
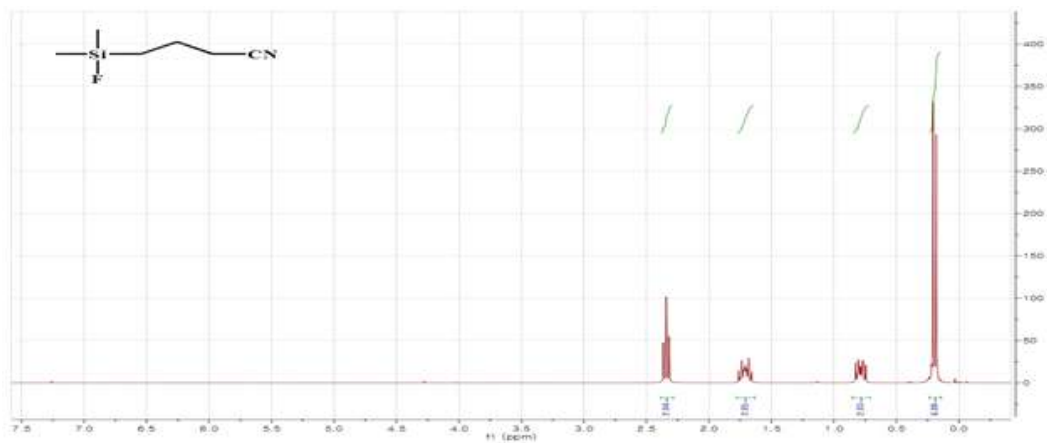


Figure 18. ^{13}C -NMR spectra of 4-(Chlorodimethylsilyl)butanenitrile.



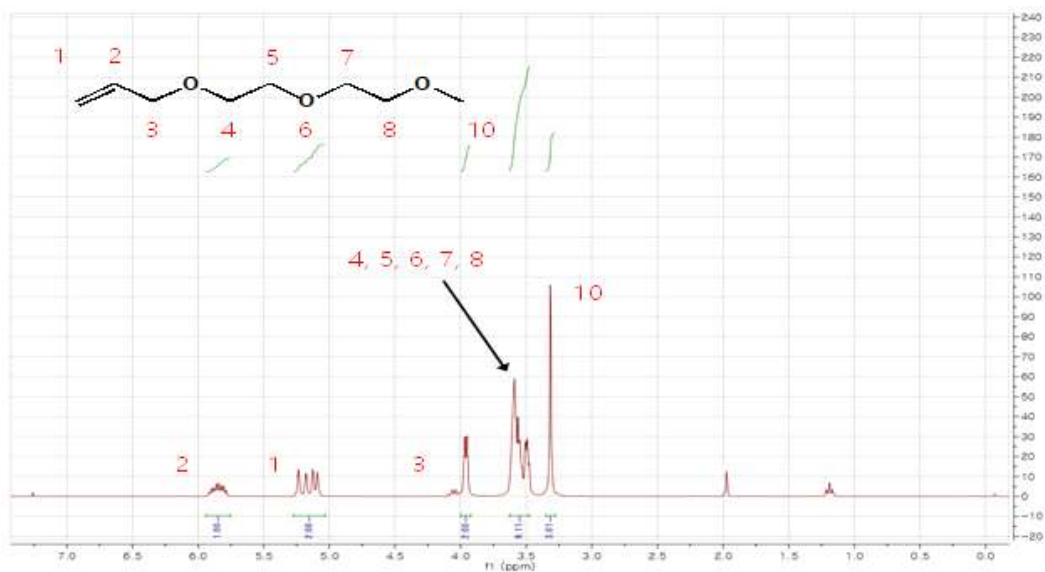


Figure 21. ^1H NMR spectra of Diethylene glycol allyl methyl ether.

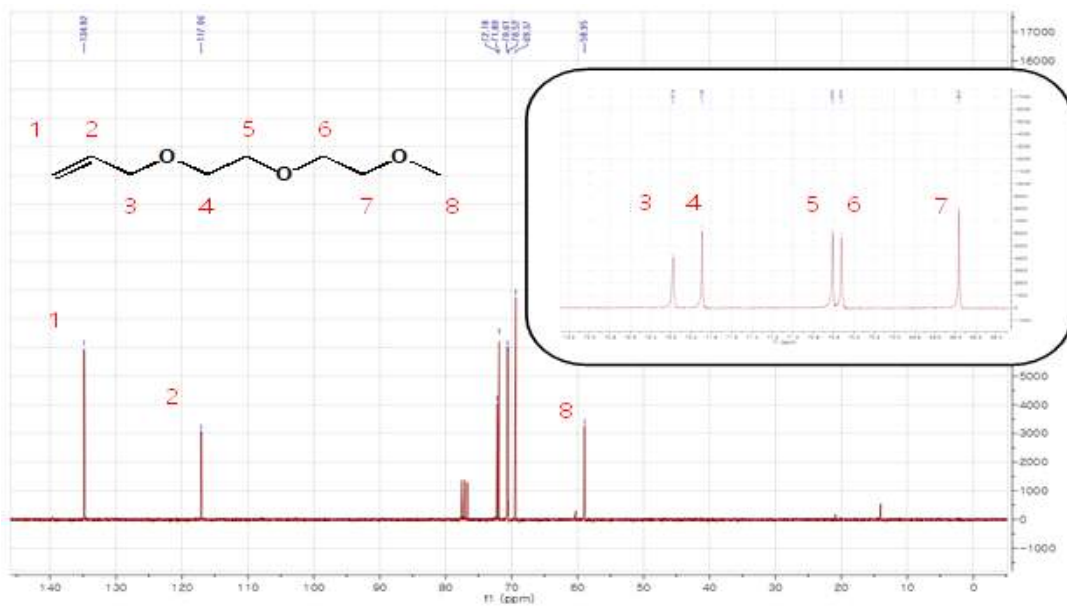


Figure 22. ^{13}C NMR spectra of Diethylene glycol allyl methyl ether.

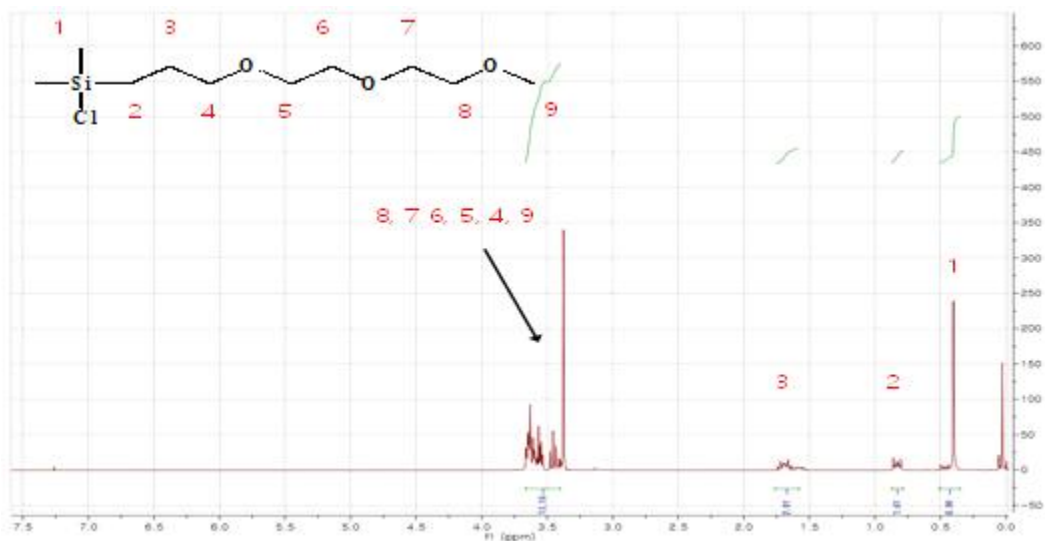


Figure 23. ^1H NMR spectra of 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrundecane.

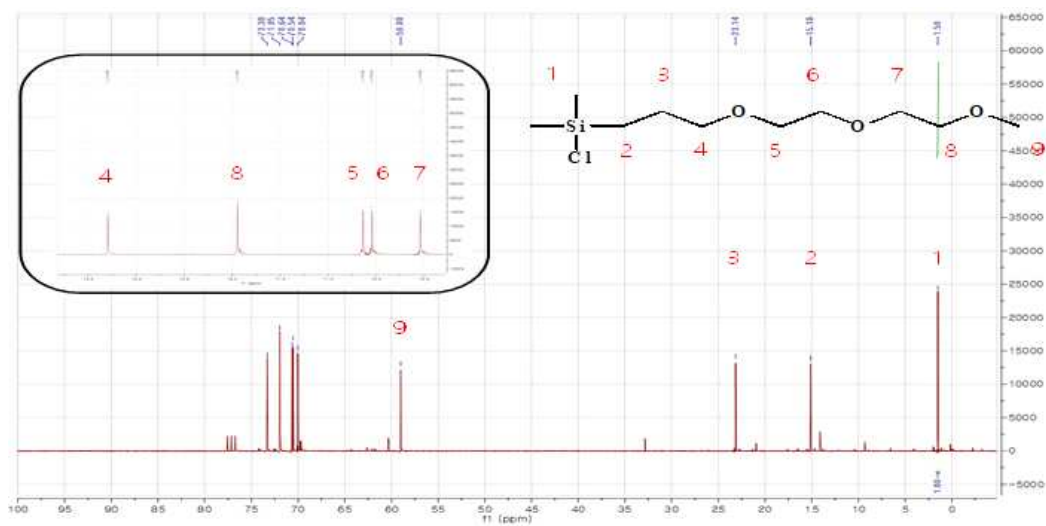


Figure 24. ^{13}C NMR spectra of 12-Chloro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatrundecane.

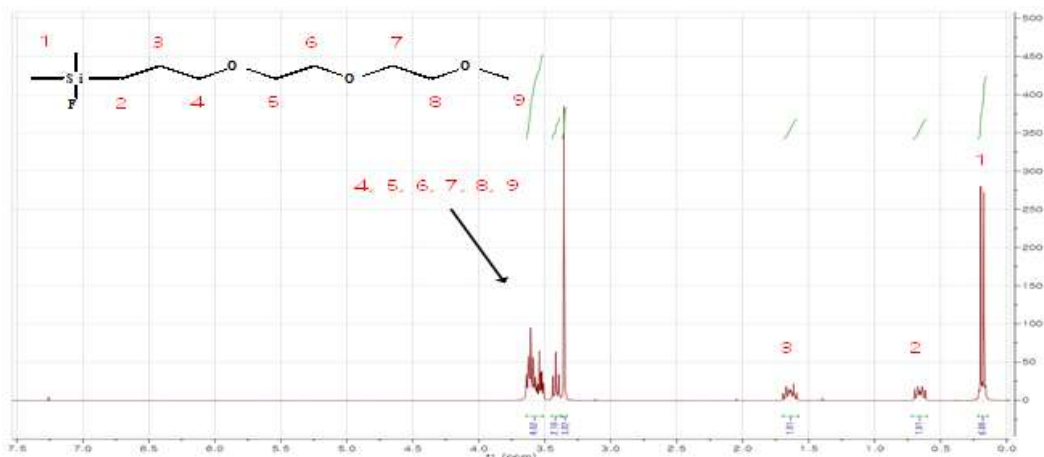


Figure 25. ^1H NMR spectra of 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane.

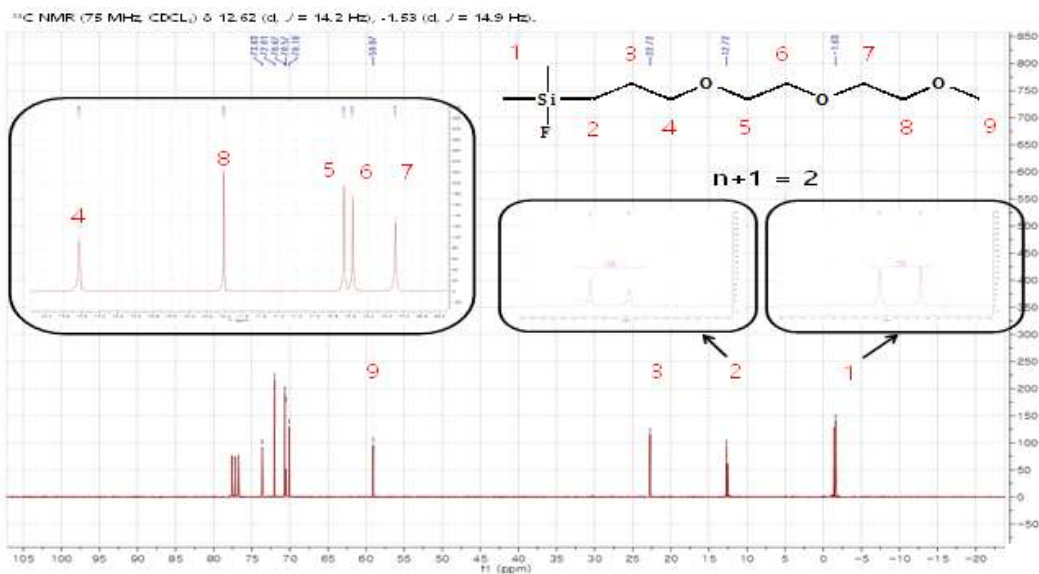


Figure 26. ^{13}C NMR spectra of 12-Fluoro-12-methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane.

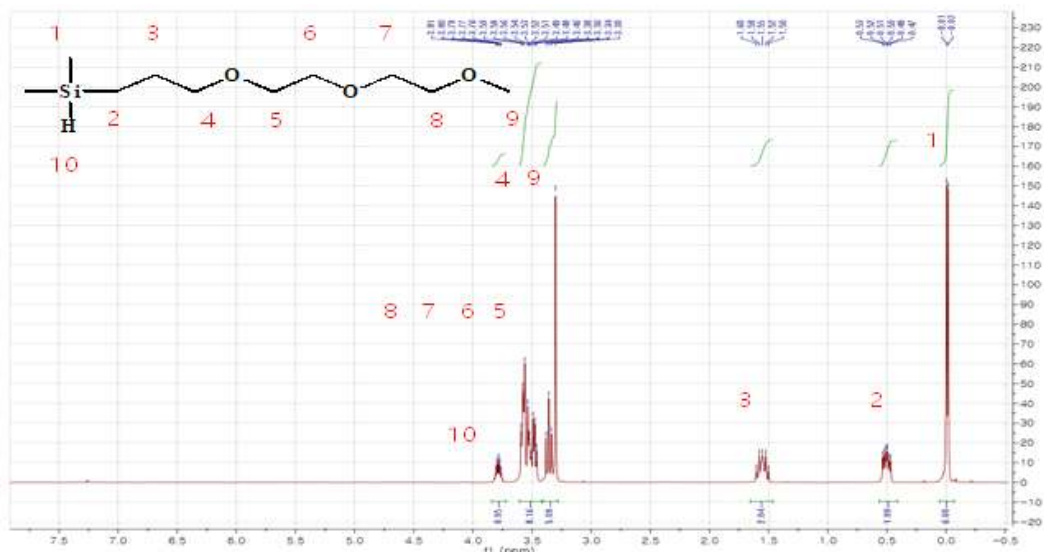


Figure 27. ^1H NMR spectra of 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane.

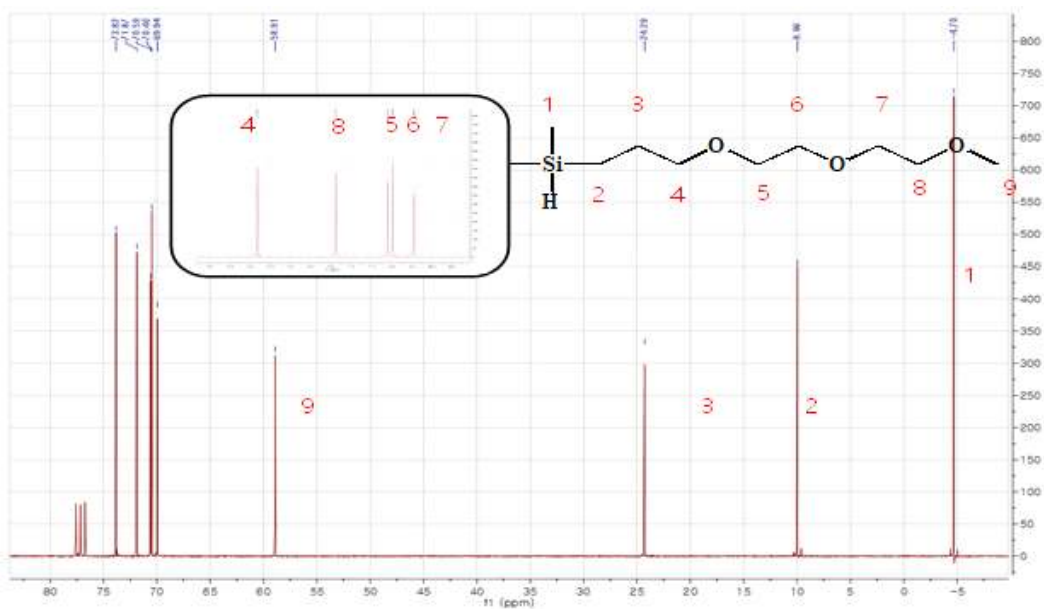


Figure 28. ^1H NMR spectra of 12-Methyl-2,5,8-trioxa-12-silatridecane.

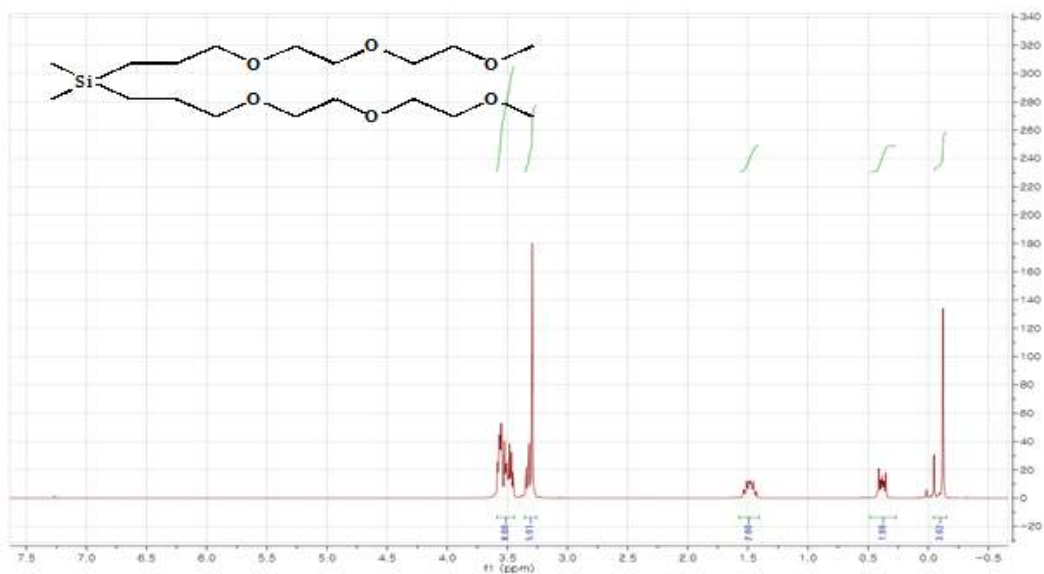


Figure 29. ^1H NMR spectra of 12,12-Dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatridecane).

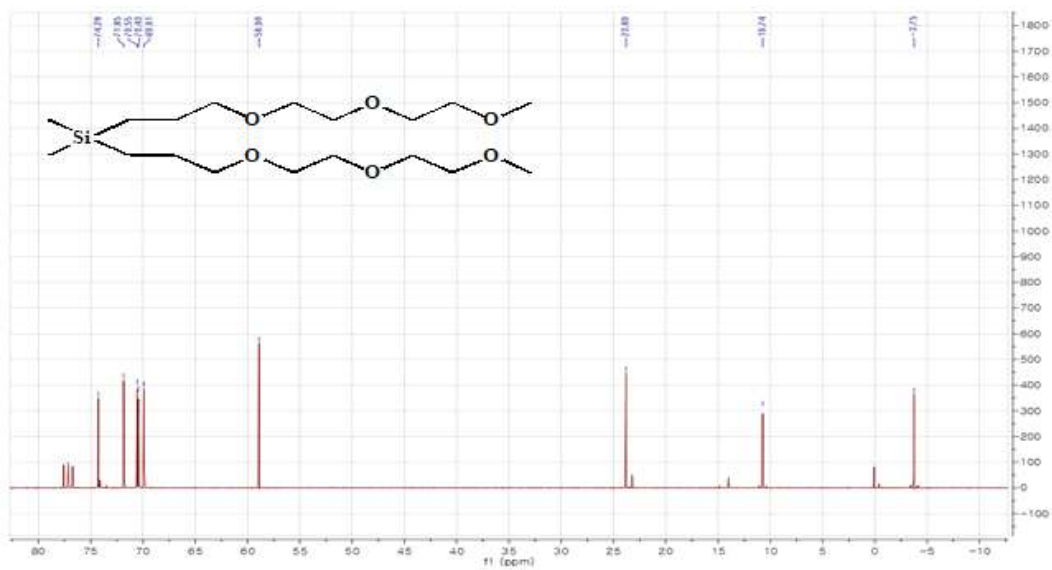


Figure 30. ^1H NMR spectra of 12,12-Dimethyl-2,5,8-di(trioxa-12-silatridecane).

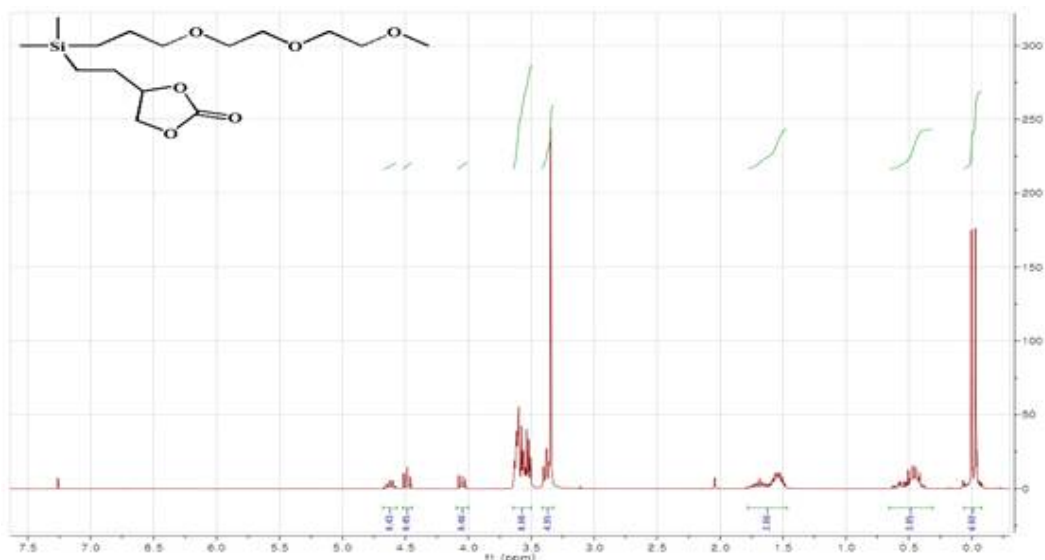


Figure 31. ^1H NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silyl-1,3-dioxolan-2-one.

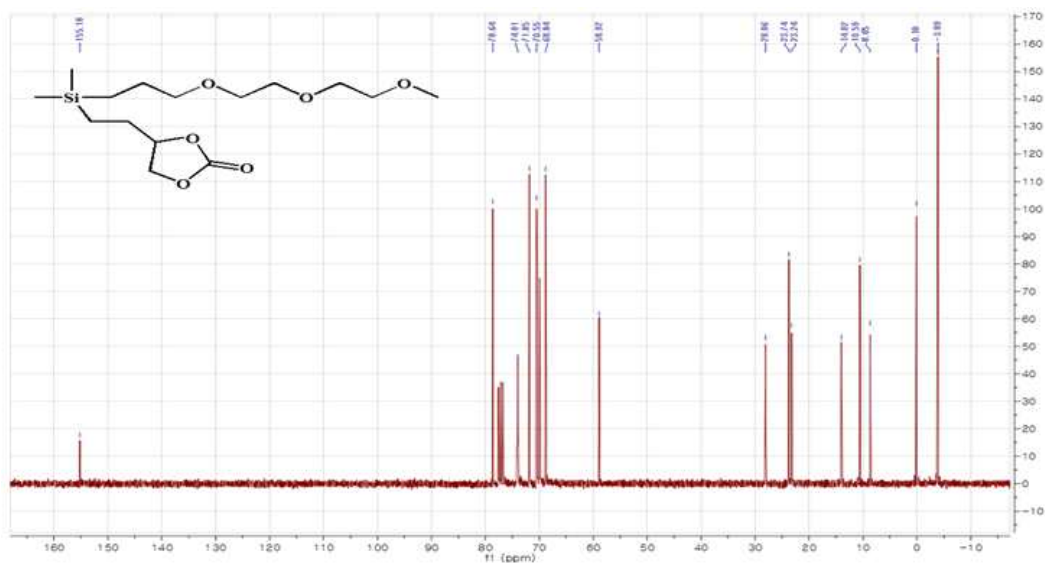


Figure 32. ^{13}C NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silyl-1,3-dioxolan-2-one.

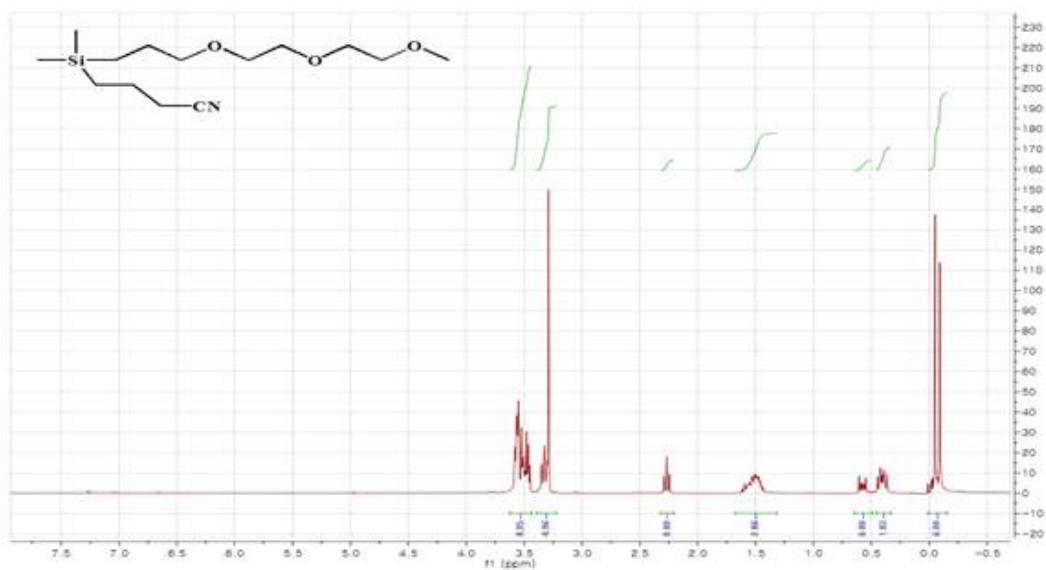


Figure 33. ^1H NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silahexadecanenitrile.

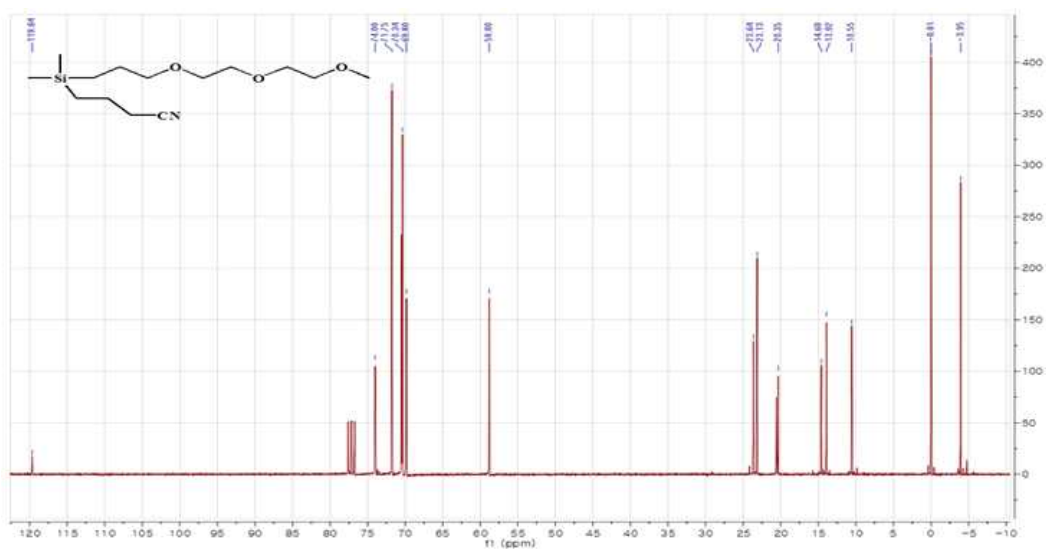


Figure 34. ^1H NMR spectra of 5,5-Dimethyl-9,12,15-trioxa-5-silahexadecanenitrile.

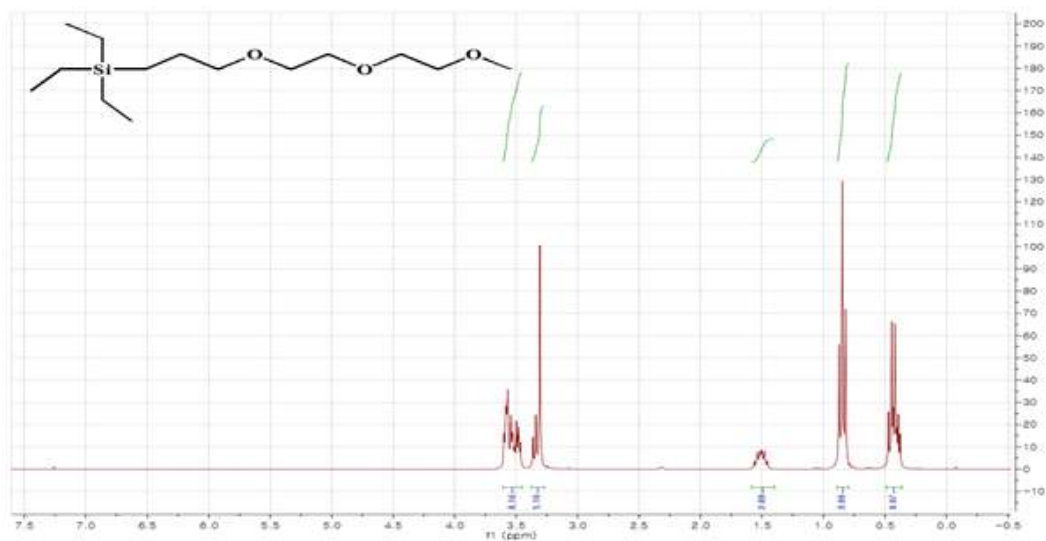


Figure 35. ^1H NMR spectra of 12,12-Diethyl-2,5,8-trioxa-12-silatetradecane.

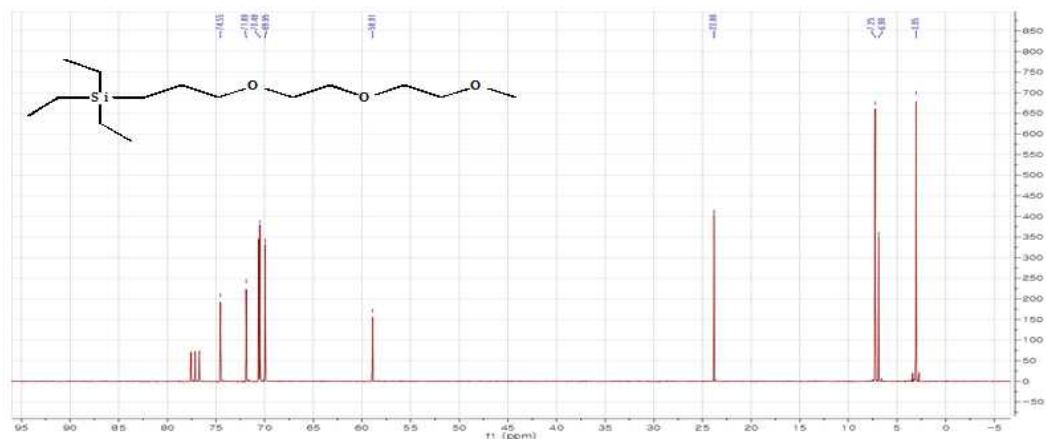


Figure 36. ^1H NMR spectra of 12,12-Diethyl-2,5,8-trioxa-12-silatetradecane.

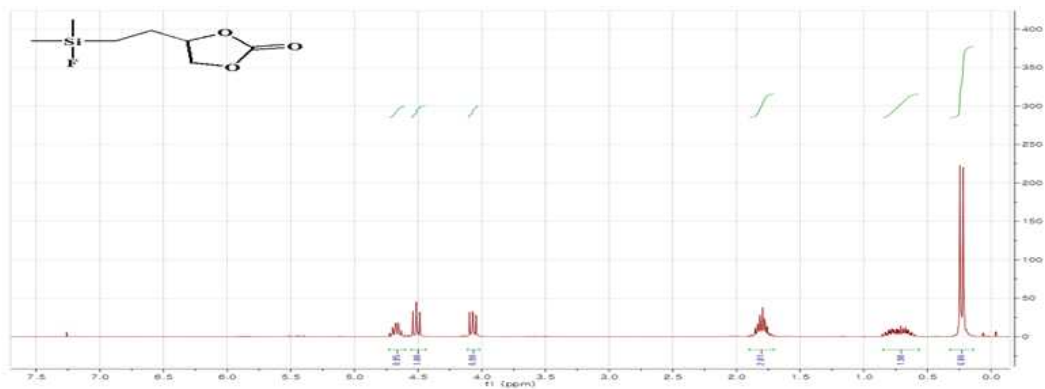


Figure 37. ^1H NMR spectra of 4-[2-(Fluoromethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one.

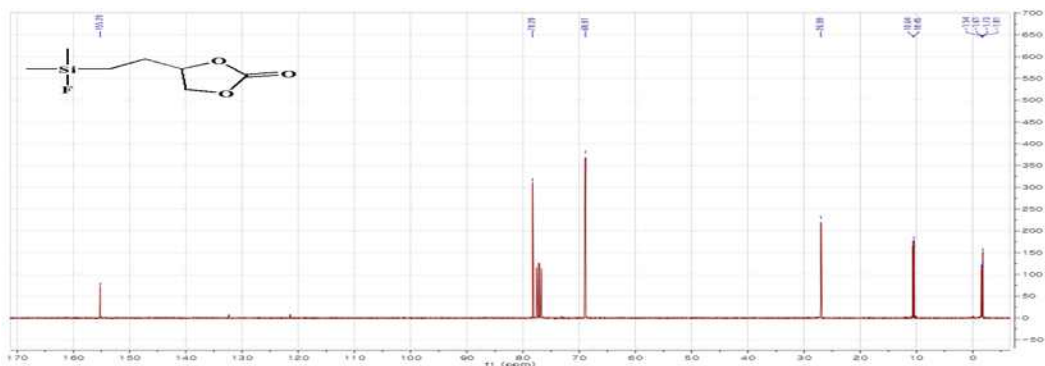


Figure 38. ^{13}C NMR spectra of 4-[2-(Fluoromethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one.

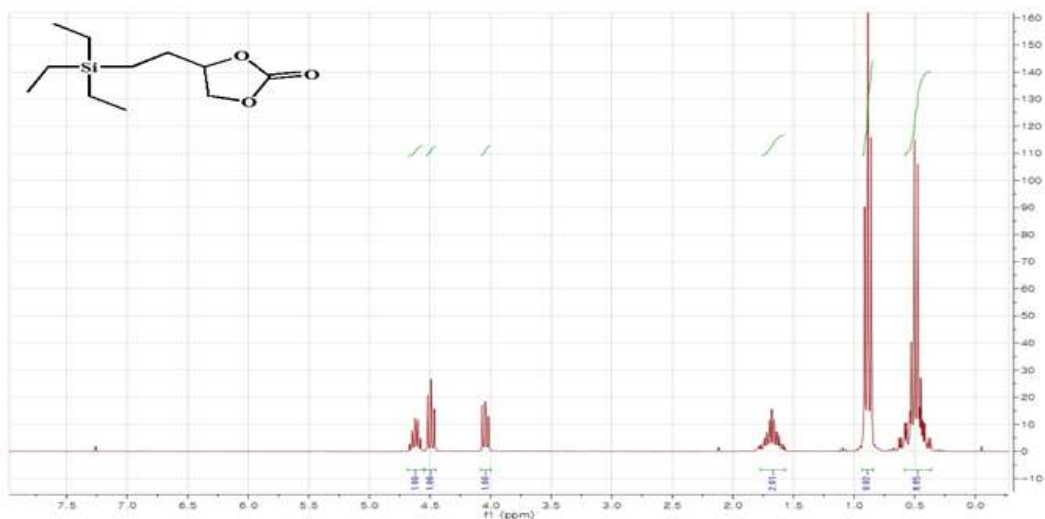


Figure 41. ^1H NMR spectra of 4-[2-(Triethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one.

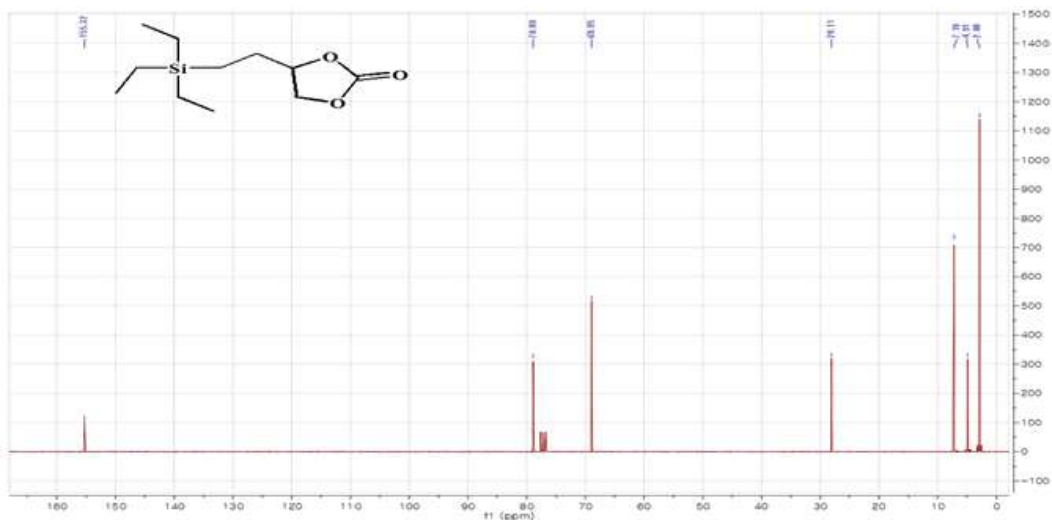


Figure 42. ^{13}C NMR spectra of 4-[2-(Triethylsilyl)ethyl]-1,3-dioxolan-2-one.

ABSTRACT

Chapter 2. Piezochromism and Solvatochromism Fluorescence Behavior of Benzene Derivatives

Koh Kyungkuk

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

In this research, we synthesized benzene derivatives and analyzed properties of Piezochromism and Solvatochromism. All the synthesized benzene derivatives have donor- π -donor structures, and we applied Triphenylamine and Phenylcarbazole with donor group. We synthesized with dimer, trimer and tetramer shapes. However, to overcome the required performance for electric vehicles and ESS, the safety and energy density issues should be solved first. All the synthesized benzene derivatives have properties of Piezochromism and Solvatochromism. In the case of Solvatochromism, we observed that as the number of donor groups increases, the wavelength shift of Photoluminescence gets longer due to polarity. In the case of Piezochromism, after we applied filter paper and pressure, we measured the changes of wavelength shift of Photoluminescence. As the results, we also observed that as the number of donor groups increases, the wavelength shift of photoluminescence affected the wavelength shift of solvatochromism, which got longer.

1. Introduction

최근에 다양한 요인에 따라 발광 파장이나 발광 세기를 바꿀 수 있는 유기화합물은 생산비용이 저렴하며 재활용이 간단해 큰 주목을 받고 있다.^[1] 발광 파장이나 발광 세기를 바꿀 수 있는 요인으로는 Thermochromism, Photochromism, Electrochromism, Vapochromism, Solvatochromism, Piezochromism 등 다양한 요인이 있다. [2] 이러한 종류의 분자들은 생물학적 이미지, 독성 금속 감지, 폭발물 감지 등에서 응용되고 있다.(Table 1)

Phenomena	Sitmulus	Applications
Photochromism	Light	Ophtalmic lenses, Novelty printing, Security printing, Cosmetics, Optical data storage, Memories and Switches, Sensors
Thermochromism	Heat	Thermochromic pigments, Temperature indicators and Thermometers, Security and Novelty printing
Electrochromism	Electrical current	Windows, Mirrors, Displays
Solvatochromism	Solvent polarity	Analysis, Sensors, Monitoring of polymers and polymerisation
Piezochromism	Pressure	Security printing, Pressure sensors

Table 1. Chromism 종류에 따른 요인 및 응용

그 중 Solvatochromism, Piezochromism의 경우 많은 연구가 되어지고 있다. Solvatochromism의 경우 용매 분자의 극성 정도에 따라 발광파장이 이동하는 현상을 의미한다. 이러한 Solvatochromism을 Eenergy bond로 설명하면 Figure 1으로 설명할 수 있다.

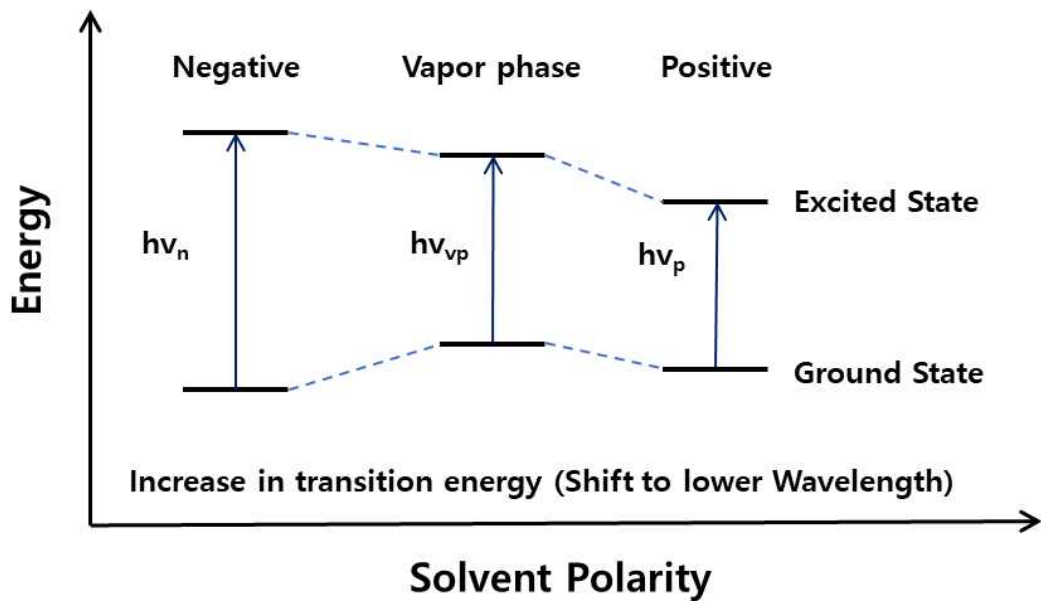


Figure 1. Solvatochromism의 energy band diagram

이러한 현상의 예시로 Figure 2를 보면 용매의 극성도가 높아질수록 ground state와 excited state의 band gap이 좁아지면서 발광 파장이 red shift하고 극성도가 낮아질수록 발광 파장이 blue shift 하는 현상을 볼 수 있다.^[2]

Solvent	B.P (°C)	M.P(°C)	Density	Solubility in H ₂ O(g/100g)	Relative polarity
Hexane	69	-95	0.655	0.0014	0.009
Toluene	110.6	-93	0.867	0.05	0.099
THF	66	-108.4	0.886	30	0.207
Chloroform	61.2	-63.5	1.498	0.8	0.259
Methylene chloride	39.8	-96.7	1.326	1.32	0.309
Acetone	56.2	-94.3	0.786	-	0.355
DMF	153	-61	0.944	-	0.386
H ₂ O	100	0	0.998	-	1

Low polarity ↑

↓ High polarity

Figure 2. 용매의 기초 특성

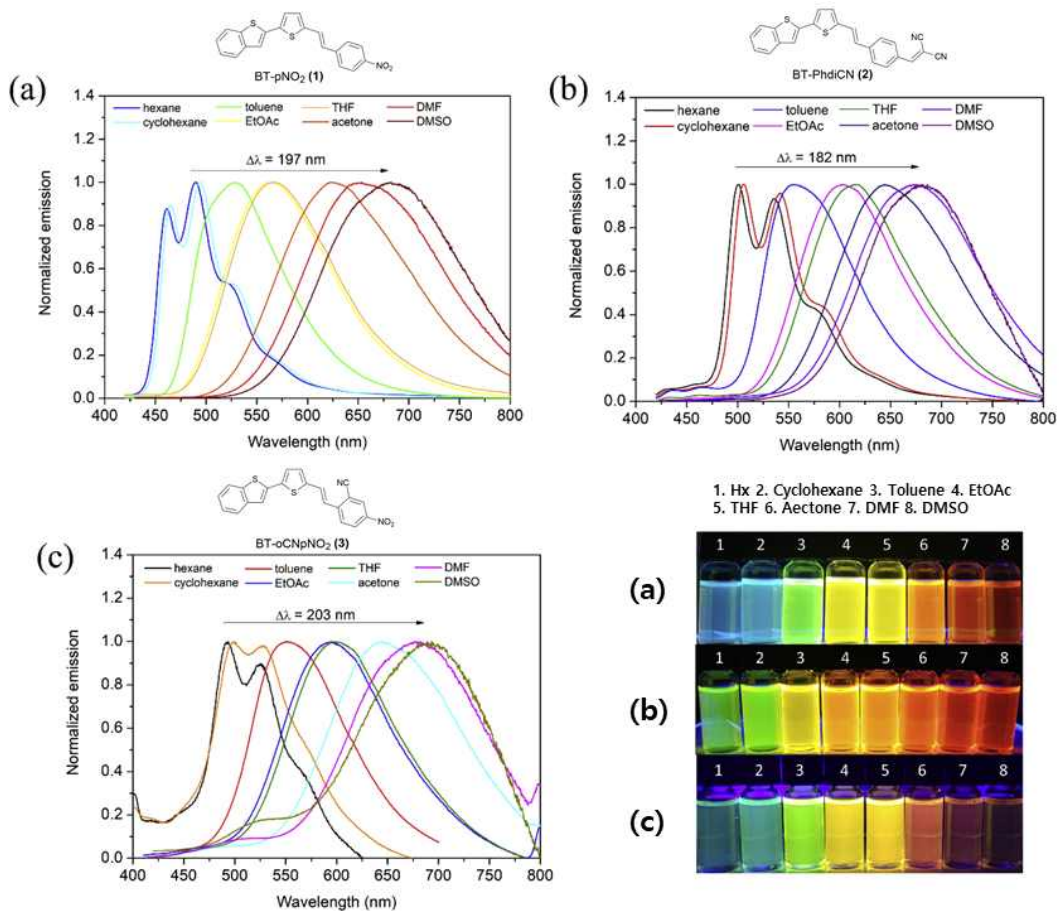


Figure 2. 용매의 극성에 따른 Solvatochromism 예시

Piezochromism의 경우 발광성을 가지고 있는 화합물이 압력과 같은 물리적 힘을 통하여 본래의 발광 파장이 바뀌는 현상을 의미한다. Piezochromism을 가지는 화합물은 한정적이며 2007년 Koji Araki 교수가 합성한 C6TPPY 화합물을 코팅하여 Figure 3 와 같이 압력을 가한 부분만 청색에서 청녹색으로 변하는 현상을 논문으로 발표하였으며 유기물로는 처음 게재되었다.^[3]

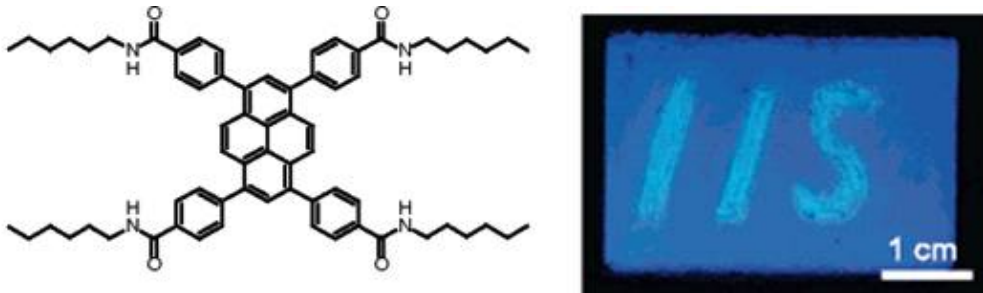


Figure 3. Piezochromism 발광 파장 변화 예시

Piezochromism 현상을 측정하기 위해서는 2가지의 방법으로 현상을 볼 수 있다. 일반적으로 crystalline solid 상태의 물질을 diamond anvil cell을 이용하여 GPa 급 이상의 압력을 주게 되면 강한 압력에 의해서 π -stacking이 일어나게 되어 π - π -interaction이 일어나 결과적으로 H-aggregation에서 J-aggregation으로 바뀌면서 energy bond gap이 줄어들어 발광 파장이 장파장으로 이동하게 된다.^[4,5]

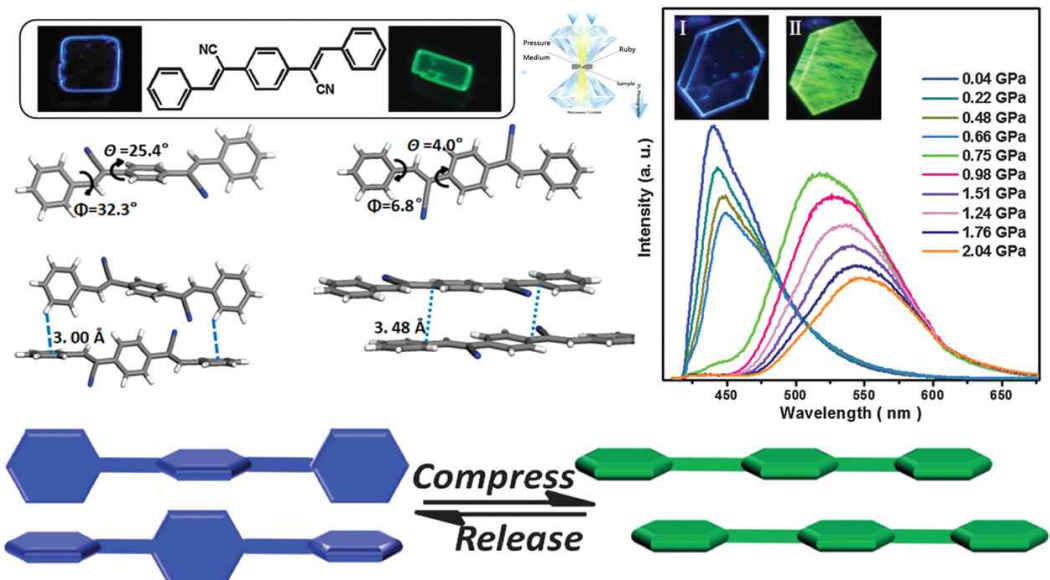


Figure 4. 강한 압력으로 인한 분자 간 Interaction 변화 예시

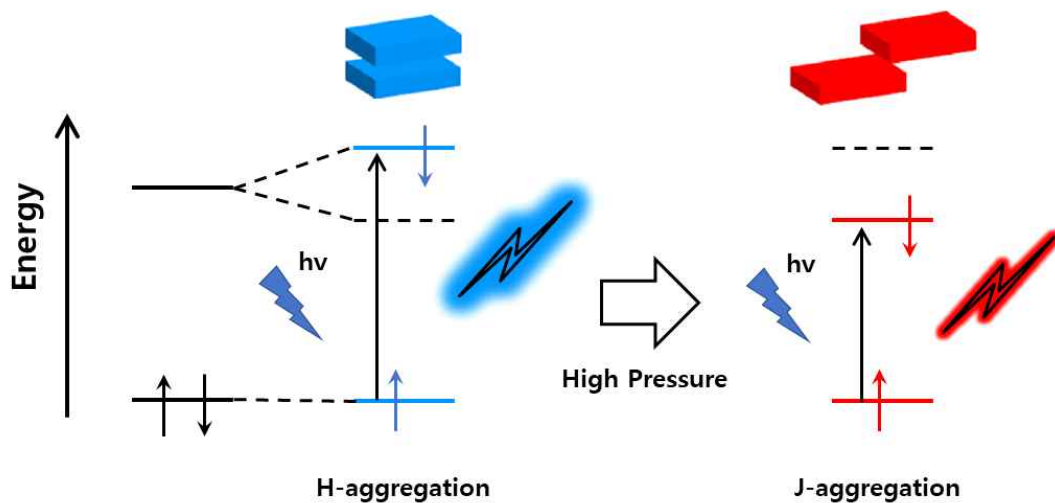


Figure 5. 강한 압력으로 인한 band gap energy 변화 예시

다음으로는 π - π -interaction이 일어날 수 있는 구조와 C-H \cdots π interaction이 동시에 일어날 수 있는 구조를 가지는 특정 분자가 loose 하게 π -stacking 된 경우 grinding 또는 MPa 정도의 압력을 가하여 π -stacking이 없어지고 C-H \cdots π interaction이 나타나게 되면 발광 파장이 장파장에서 장파장으로 이동하게 된다.

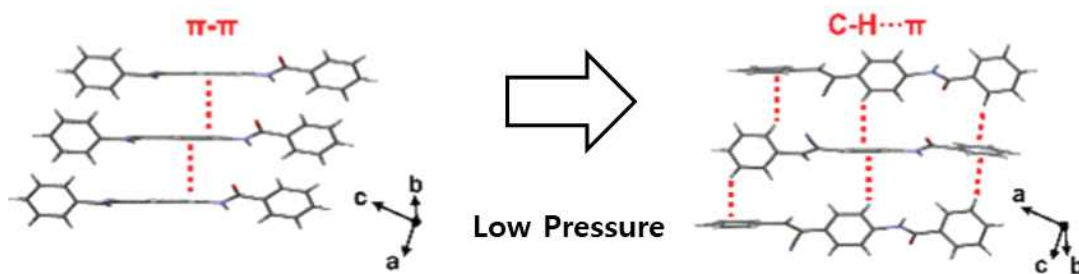


Figure 6. 낮은 압력으로 인한 interaction 변화 예시

이렇게 Piezochromism의 파장 변화는 2가지 형태를 가지고 있다. 우선 매우 강한 압력 Gpa 이상의 압력을 가해주면 분자간 π -stacking이 강해지면서 분자간의 사이가 더욱 좁아지게 되고 energy band gap이 좁아져 발광 파장이 장파장 쪽으로 발광하게 되며 다음으로 특정 조건의 분자에서는 낮은 압력 MPa 정도의 압력을 가하게 되면 오히려 π -stacking이 사라지게 되어 분자 간의 사이가 더 길어지게 되면서 발광 파장이 단파장 쪽으로 발광하게 된다. [5,6]

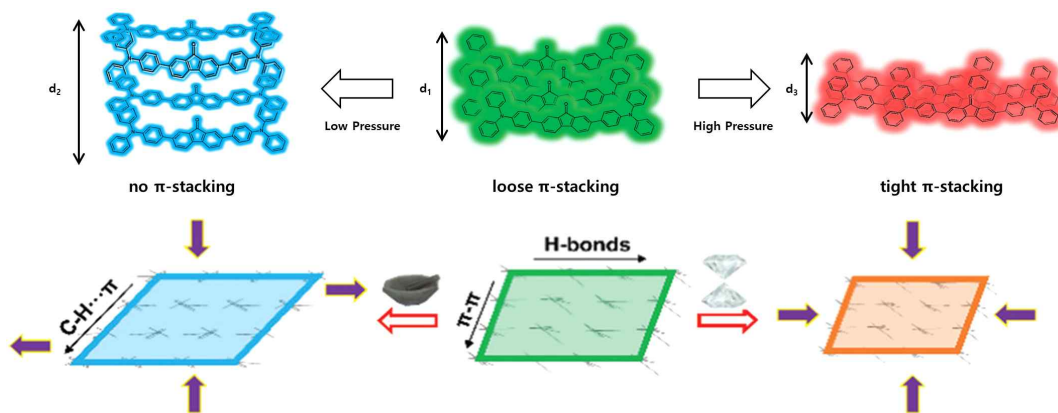


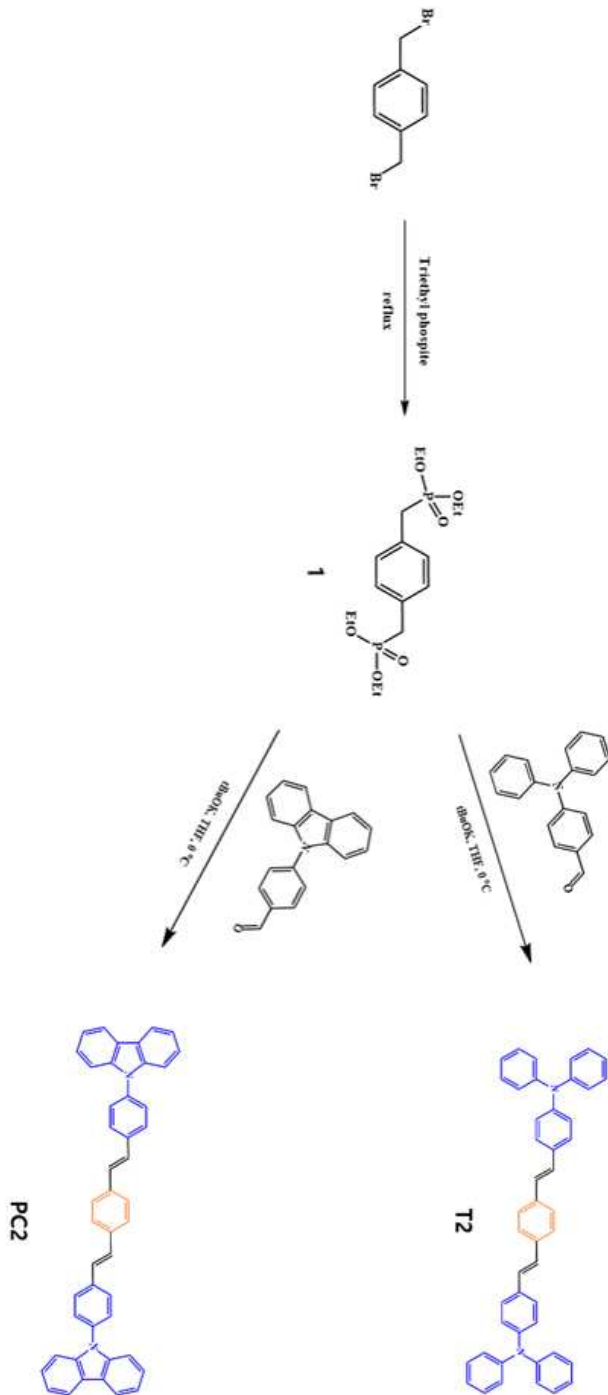
Figure 7. 압력 세기에 따른 Piezochromism 발광 파장 변화

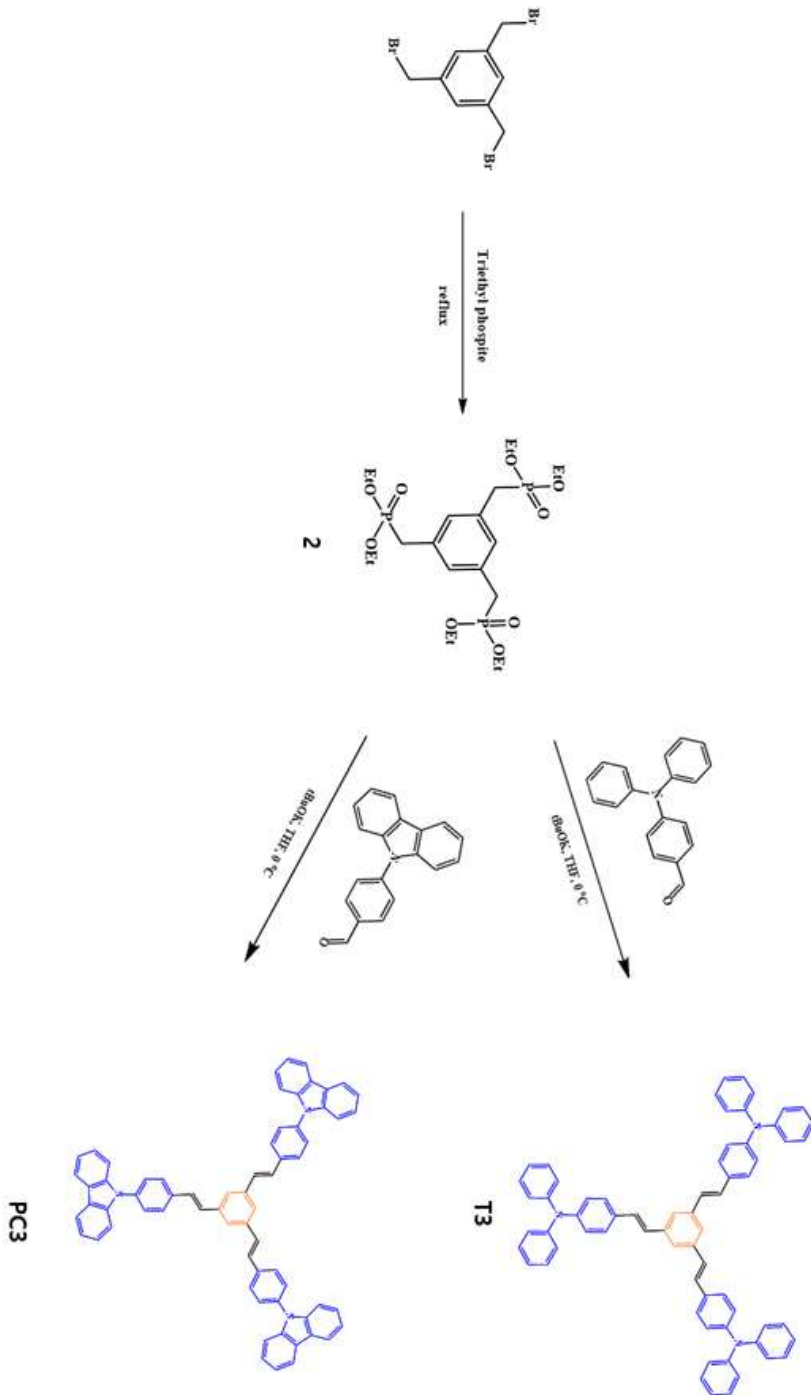
본 연구에서는 위에서 소개한 Solvatochromism, Piezochromism 특성을 동시에 가지고 있는 Donor- π -Donor 구조를 가지며 Benzene을 core로 하여 2개, 3개, 4개를 Donor group으로 Triphenylamine과 Phenylcarbazole을 적용하여 디자인하고 합성하였다. 우선 Solvatochromism 특성을 분석하고자 합성되어진 물질의 UV-Vis를 측정하였고 용매별 PL spectrum, 용매별 Quantum yield를 측정하였고 filter paper에 코팅하여 분사시켜 용매에 따른 발광 파장 이동을 확인하였다. Piezochromism 특성 분석의 경우 filter paper에 코팅하여 손가락으로 압력을 가해 발광파장변색을 확인하고 Ocean Optics장비를 이용하여 PL spectrum을 측정하였다.

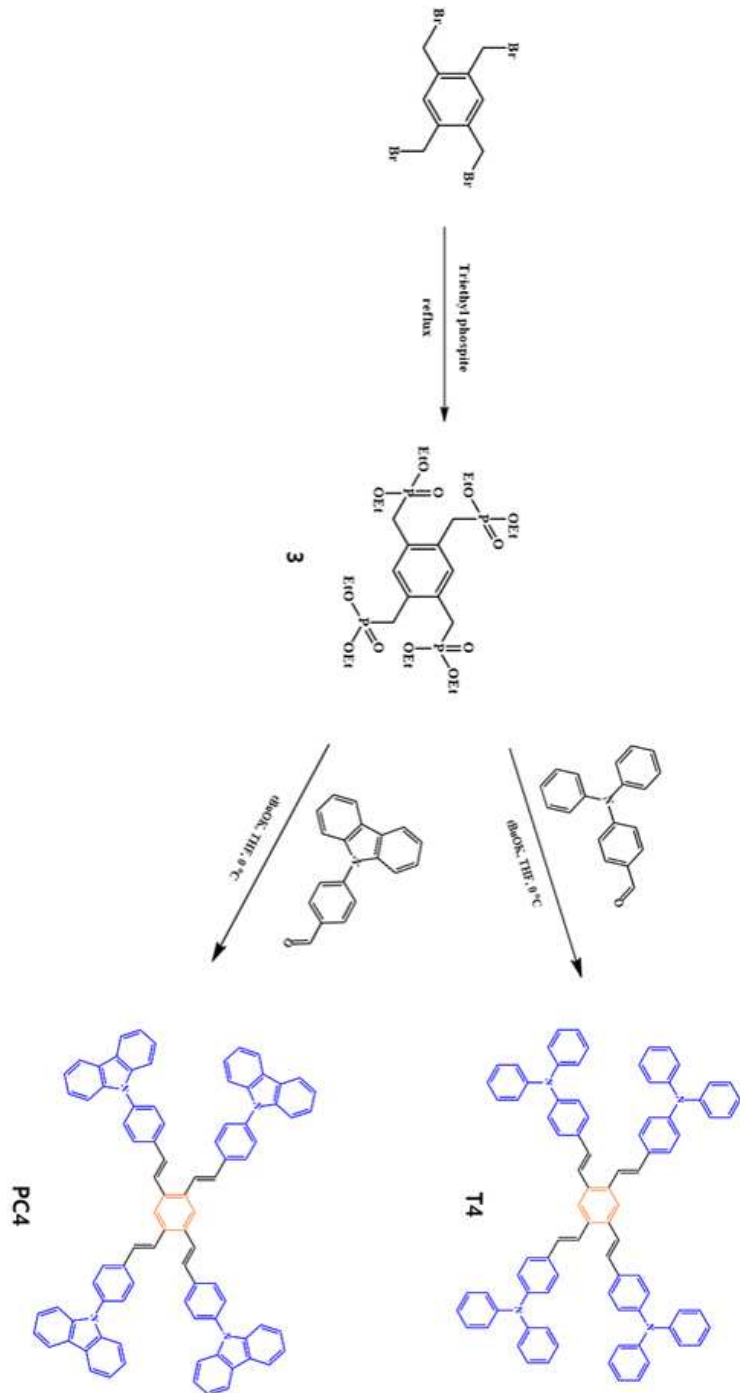
2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 이용하였으며 모든 화합물의 합성은 Ar 하에서 실험을 진행하였다. 1,4-Bis(bromomethyl)benzene, 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene, 1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzene, Triethyl phosphite, 4-(Diphenylamino)benzaldehyde, N-(4-Formylphenyl)carbazole, Potassium tert-butoxide, MgSO₄ 와 같은 모든 반응물들은 Aldrich에서 구입한 후, 추가적인 정제 없이 사용되었다. N-hexane, Toluene, Tetrahydrofuran (THF), Chloroform, Methylene chloride, Ethylene acetate (EA), Acetone, Dimethylformamide(DMF)은 OCI를 통해 구입하여 사용하였다. 광학 측정에 사용되는 용매인 Toluene, THF, N-hexane, Methylene chloride, N,N-dimethylformamide (DMF), Chloroform은 Fisher 화학회사에서 HPLC grade를 구입하여 추가적인 정제 없이 사용하였으며 NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz spectrometer (¹H NMR, 300.1 MHz and ¹³C NMR, 75 MHz)를 이용하여 얻었다. Chloroform-d는 CaH₂로 하루 동안 교반시키고, 감압 증류하고 P₂O₅로 넣은 후, 2시간 교반시켜 최종적으로 감압 증류하였다. 화학적 이동은 parts per million (ppm) 으로 보고하였으며, tetramethylsilane의 값을 0.00 ppm으로 기준하여 보고된다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)로 측정하였다. 용매에 녹아있는 벤젠 유도체 물질의 Photoluminescence (PL)측정은 fluorescence spectrophotometer F-7000 (F-7000FL, HITACHI)로 측정하였다. 절대 양자 효율을 측정하기 위해 Absolute PL Quantum Yield Spectrometer (C11347-01, HAMAMATSU PHOTONICS K.K.)를 이용하여 측정하였다. Filter paper에 코팅되어진 벤젠유도체 물질의 Photoluminescence (PL)측정은 Ocean Optics S2000 spectrometer(Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL, US)로 Light-Emitting diode λ_{max} = 400 nm에서 측정하였다. Solvatochromism, Piezochromism의 변색을 확인하기 위해 UV-lamp(365 nm)을 이용하여 사진을 촬영하였다.







2.2. Synthesis of Benzene Derivatives

2.2.1 Synthesis of 1,4-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (1)

250 mL 플라스크에 1,4-Bis(bromomethyl)benzene (12.0 g, 45.5 mmol)와 Triethyl phosphite (22.7 g, 137.0 mmol)을 넣고 아르곤 하에서 185°C로 6시간 동안 환류 교반시킨다. 상온으로 온도를 내리고 30분간 교반 후 vacuum distillation 시켜 Triethyl phosphite를 제거한 뒤에 Methylene chloride에 녹인 뒤 MgSO₄을 이용하여 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거한 후 n-hexane으로 세척하여 순수한 white crystalline solid를 얻었다. 얻어진 1,4-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.2 Synthesis of 1,4-Bis(4-diphenylaminostyryl)benzene (T2)

250 mL 플라스크에 1,4-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (6.0 g, 15.86 mmol)와 4-(Diphenylamino)benzaldehyde(9.54 g, 34.89 mmol)그리고 THF 90 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (7.12 g, 63.44 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:4)하여 순수한 yellow solid를 얻었다. 얻어진 1,4-Bis(4-diphenylaminostyryl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.3 Synthesis of 1,4-Bis(4-diphenyl-9H-carbazol-9-yl)benzene (PC2)

250 mL 플라스크에 1,4-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (6.0 g, 15.86 mmol)와 N-(4-Formylphenyl)carbazole(9.53 g, 34.89 mmol) 그리고 THF 90 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (7.12 g, 63.44 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:4)하여 순수한 bright yellow solid를 얻었다. 얻어진 1,4-Bis(4-diphenyl-9H-carbazol-9-yl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다

2.2.4 Synthesis of 1,3,5-Tris(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (2)

250 mL 플라스크에 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene (12.0 g, 33.62 mmol) 와 Triethyl phosphite(27.93 g, 168.1 mmol)을 넣고 아르곤 하에서 185°C로 12시간 동안 환류 교반시킨다. 상온으로 온도를 내리고 30분간 교반 후 vacuum distillation 시켜 Triethyl phosphite를 제거한 뒤에 Methylene chloride에 녹인 뒤 MgSO₄을 이용하여 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 완전히 제거한 후 순수한 white viscous oil을 얻었다. 얻어진 1,3,5-Tris(diethoxyphosphinylmethyl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.5 Synthesis of 4,4,4-[1,3,5-benzenetriyltri-(1E)-2,1-ethenediyl]tris[N,N-diphenyl]-Benzenamine (T3)

250 mL 플라스크에 1,3,5-Tris(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (6 g, 11.35 mmol)와 4-(Diphenylamino)benzaldehyde(10.23 g, 37.45 mmol) 그리고 THF 100 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (5.09 g, 45.4 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:3)하여 순수한 yellow solid를 얻었다. 얻어진 4,4,4-[1,3,5-benzenetriyltri-(1E)-2,1-ethenediyl]tris[N,N-diphenyl]-Benzenamine ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.6 Synthesis of 1,3,5-tri((E)-4-(9H-carbazol-9-yl)styryl)benzene (PC3)

250 mL 플라스크에 1,3,5-Tris(diethoxyphosphinylmethyl)benzene (6 g, 11.35 mmol)와 N-(4-Formylphenyl)carbazole(10.23 g, 37.45 mmol) 그리고 THF 100 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (5.09 g, 45.4 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride 층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:4)하여 순수한 white solid를 얻었다. 얻어진 1,3,5-tri((E)-4-(9H-carbazol-9-yl)styryl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.7 Synthesis of 1,2,4,5-Tetrakis(diethoxyphosphonomethyl)benzene (3)

250 mL 플라스크에 1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzene (12.0 g, 26.68 mmol) 와 Triethyl phosphite(29.25 g, 176.08 mmol)을 넣고 아르곤 하에서 185°C로 18 시간 동안 환류 교반시킨다. 상온으로 온도를 내리고 30분간 교반 후 vacuum distillation 시켜 Triethyl phosphite를 제거한 뒤에 Methylene chloride에 녹인 뒤 MgSO₄을 이용하여 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 완전히 제거한 후 순수한 white viscous oil을 얻었다. 얻어진 1,2,4,5-Tetrakis(diethoxyphosphonomethyl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.8 Synthesis of 4,4,4,4-(1,2,4,5-benzenetetrayltetra-2,1-ethenediyl)tetrakis[N,N-diphenyl]-Benzenamine (T4)

250 mL 플라스크에 1,2,4,5-Tetrakis(diethoxyphosphonomethyl)benzene(6 g, 8.84 mmol)와 4-(Diphenylamino)benzaldehyde(10.63 g, 38.89 mmol) 그리고 THF 100 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (7.93 g, 70.72 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:3)하여 순수한 yellow solid를 얻었다. 얻어진 4,4,4,4-(1,2,4,5-benzenetetrayltetra-2,1-ethenediyl)tetrakis[N,N-diphenyl]-Benzenamine ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.8 Synthesis of 1,2,4,5-tetrakis((E)-4-(9H-carbazol-9-yl)styryl)benzene (PC4)

250 mL 플라스크에 1,2,4,5-Tetrakis(diethoxyphosphonomethyl)benzene(6 g, 8.84 mmol)와 N-(4-Formylphenyl)carbazole(10.62 g, 38.89 mmol) 그리고 THF 100 mL를 넣고 0°C로 유지하면서 30분간 교반시킨다. tBuOK (5.09 g, 45.4 mmol)을 넣고 0°C로 유지하면서 1시간 동안 교반시킨다. 상온으로 유지하면서 12시간 동안 교반시킨다. 증류수를 넣어 반응을 종결시키고 THF를 제거시킨다. Methylene chloride 넣고 work up 후 Methylene chloride 층만 분리시킨다. 분리되어진 Methylene chloride층에 MgSO₄을 넣고 수분을 제거시킨다. Methylene chloride를 제거 후 column chromatography (MC:Hx = 1:4)하여 순수한 white solid를 얻었다. 얻어진 1,2,4,5-tetrakis((E)-4-(9H-carbazol-9-yl)styryl)benzene ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.3 Characterization of Benzene Derivatives for Solvatochromism and Piezochromism

2.3.1 UV-Vis absorption/Photoluminescence properties 측정 방법

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 기초광학적 특성을 조사하기 위해 UV-Vis absorption을 측정하기 위해서 UV-2401 PC, Shimadzu를 사용하였고 THF 용매에 각각의 벤젠유도체 화합물을 10ppm 농도로 측정하였다. Photoluminescence를 측정하기 위해서 F-7000FL, HITACHI를 사용하였고 THF용매에 각각의 벤젠유도체 화합물을 100ppm 농도로 측정하였다.



Figure 8. UV-Vis Spectrophotometer (UV-2401 PC, Shimadzu)



Figure 9. Fluorescence Spectrophotometer (F-7000FL, HITACHI)

2.3.2 Solvatochromism properties 측정 방법

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 Solvatochromism 특성을 측정하고자 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 용매(Hexane, Toluene, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylene chloride, Acetone, N,N-dimethylformamide)에 100ppm 농도로 녹여 샘플을 제작한 후 각각의 발광파장을 측정하였다. 또한 제작된 샘플을 이용하여 용매에 따른 절대 양자 효율을 측정하기 위해 Absolute PL Quantum Yield Spectrometer (C11347-01, HAMAMATSU PHOTONICS K.K.)를 이용하여 측정하였다.

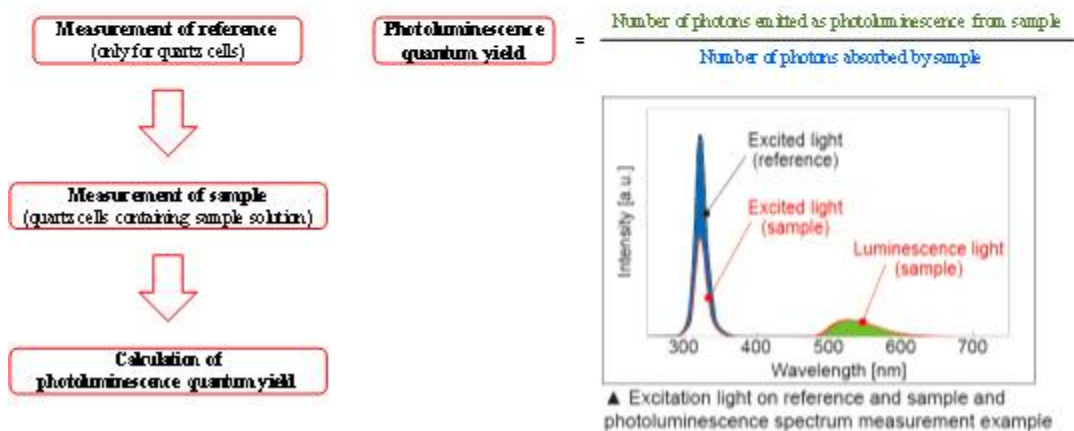


Figure 10. Photograph and principles of absolute PL quantum yields measurement system

또한, filter paper에 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 코팅하였고 코팅되어
진 filter paper에 Hexane, Toluene, Chloroform, Methylene chloride, Acetone,
N,N-dimethylformamide을 분사하여 Ocean Optics(λ_{\max} = LED 400nm)을 이용하여
PL spectrum 변화를 측정하였다.

2.3.3 Piezochromism properties 측정 방법

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 Piezochromism 특성을 측정하고자 filter paper에 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 코팅하였고 코팅되어진 filter paper에 0.98 MPa(일반 성인 남성 손가락 압력) 정도의 압력을 가하여 Ocean Optics (λ max = LED 400nm)을 이용하여 PL spectrum 변화를 측정하였다.



Figure 11. Ocean Optics S2000 spectrometer로 Light-Emitting diode

3. Results and Discussion

3.1 UV-Vis absorption/Photoluminescence properties

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 기초 광학 특성을 분석하기 위해 UV-Vis absorption과 Photoluminescence를 측정하였다. UV-Vis absorption 측정 시 각 물질의 농도를 10 ppm 농도로 맞추어 진행하였으며 Photoluminescence 측정을 위해 물질의 농도를 100 ppm으로 맞추어 PL spectrum 측정을 진행하였다.

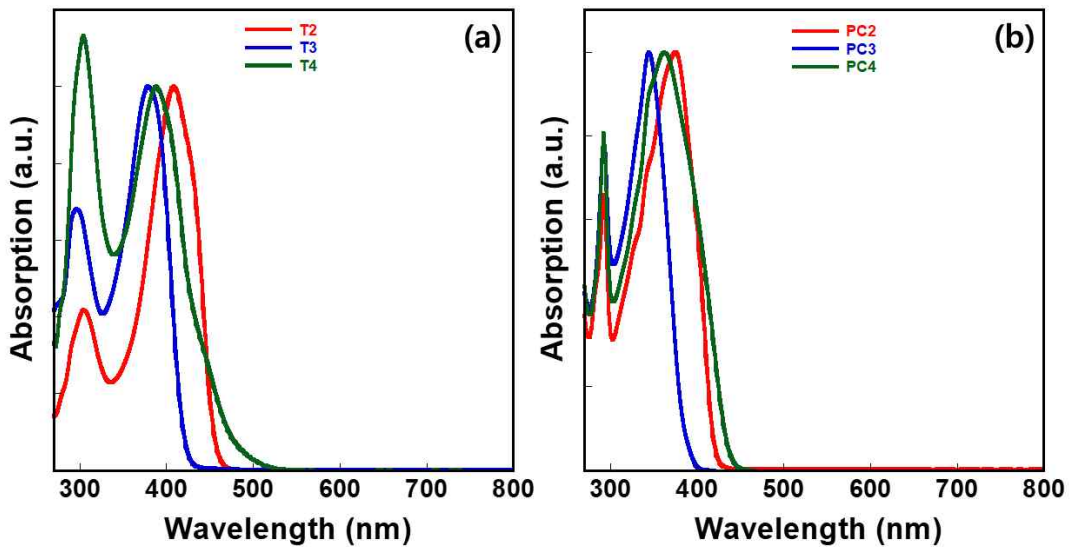


Figure 12. UV-Vis spectrum (a) T2, T3, T4 (b) PC2, PC3, PC4 측정

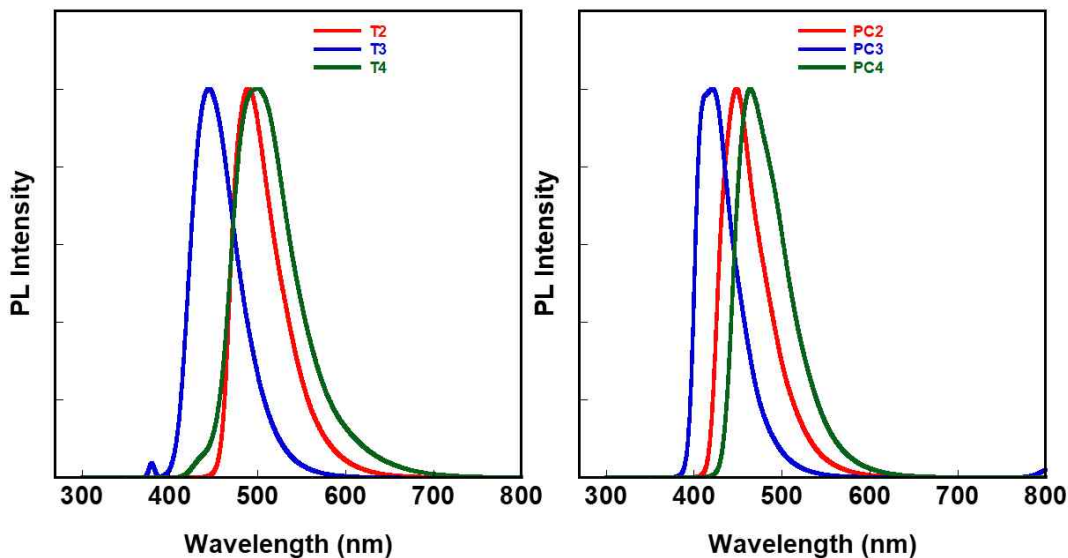


Figure 13. PL spectrum (a) T2, T3, T4 (b) PC2, PC3, PC4 측정

	T2	T3	T4	PC2	PC3	PC4
λ_{\max}	408 nm	378 nm	388 nm	374 nm	344 nm	362 nm
PL_{\max}	498 nm	444nm	509 nm	450 nm	416 nm	467 nm

Table 1. UV-Vis spectrum, PL spectrum wavelength 측정

측정 결과 T2, T3, T4 물질의 최대흡수 파장의 경우 각각 408, 378, 388 nm 파장을 가지고 있으며 최대 발광파장의 경우 498, 444, 509 nm로 측정되었고 PC2, PC3, PC4 물질의 최대흡수 파장의 경우 374, 344, 362 nm 파장을 가지고 있으며 최대발광파장의 경우 450, 416, 467 nm의 파장을 나타내었다. Triphenylamine 작용기를 포함하는 T 화합물들과 Phenylcarbazole 작용기를 포함하는 PC 화합물을 비교하였을 때 Triphenylamine을 가지고 있는 화합물들이 흡수파장 및 발광파장 모두 장파장의 영역을 가지는 결과를 나타내었다.

3.2 Solvatochromism properties

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 Solvatochromism 특성을 분석하고자 첫 번째로 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 용매(Hexane, Toluene, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylene chloride, Acetone, N,N-dimethylformamide)에 100ppm 농도로 녹여 PL spectrum을 측정하고 발광 파장 이동을 확인하였다.

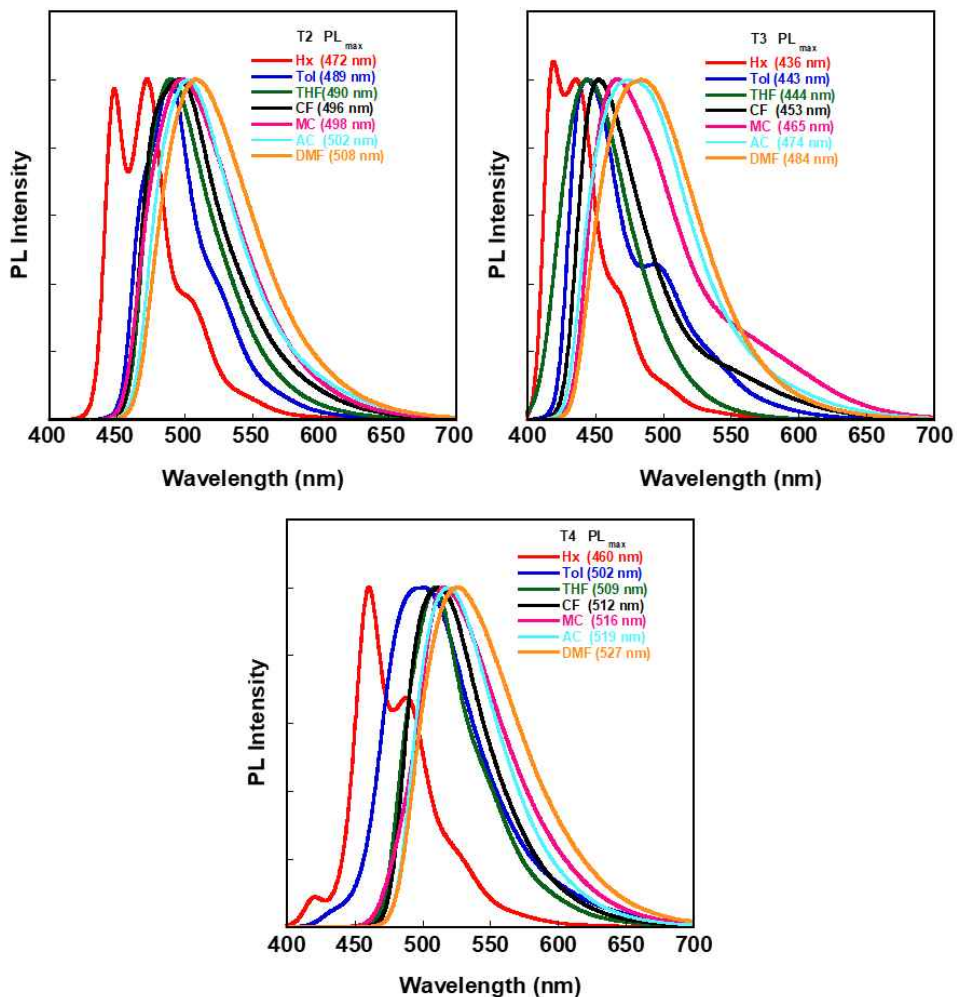


Figure 14. T2, T3, T4 물질 용매에 따른 Solvatochromism PL spectrum 측정

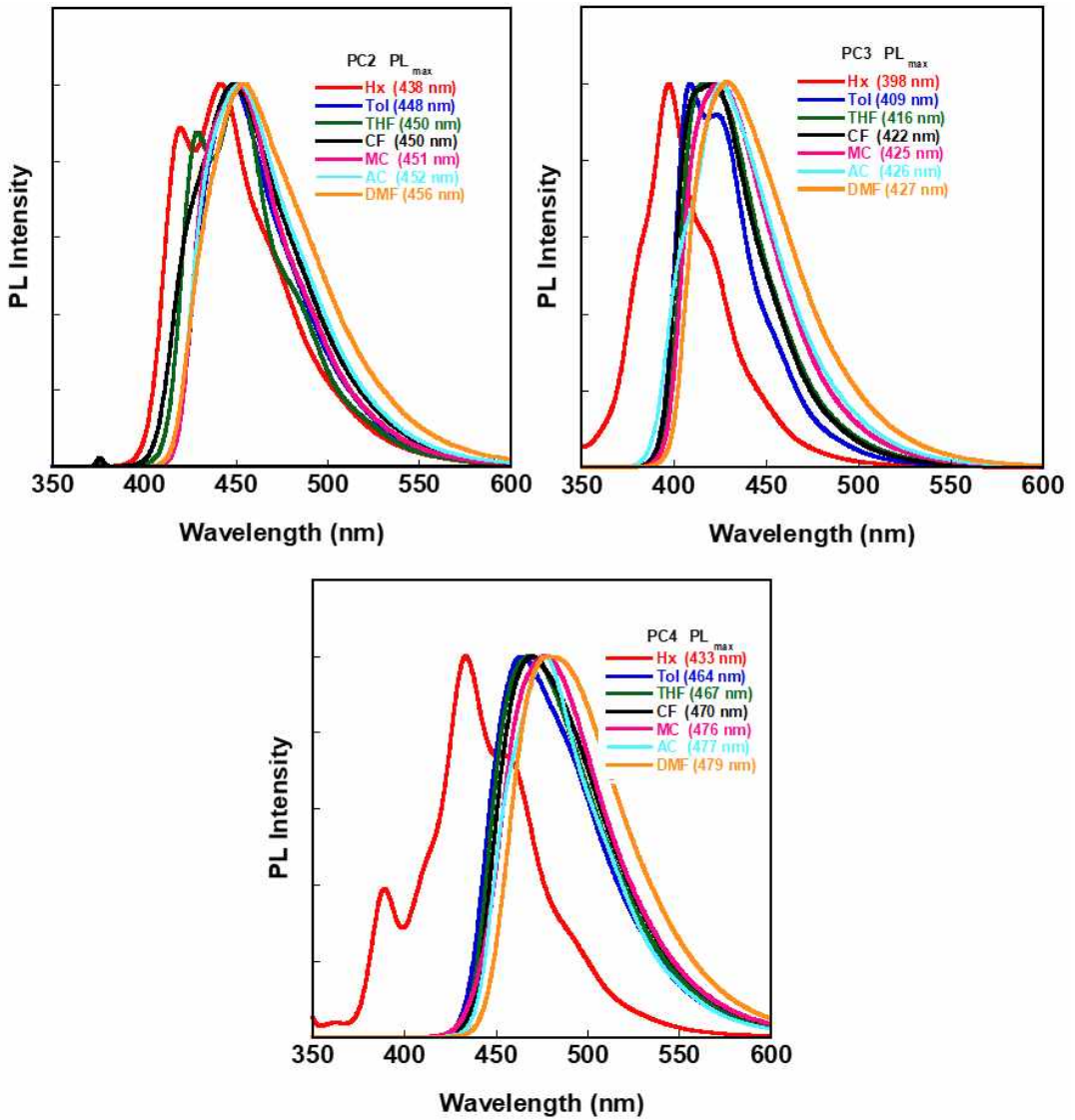


Figure 15. PC2, PC3, PC4 물질 용매에 따른 Solvatochromism PL spectrum 측정

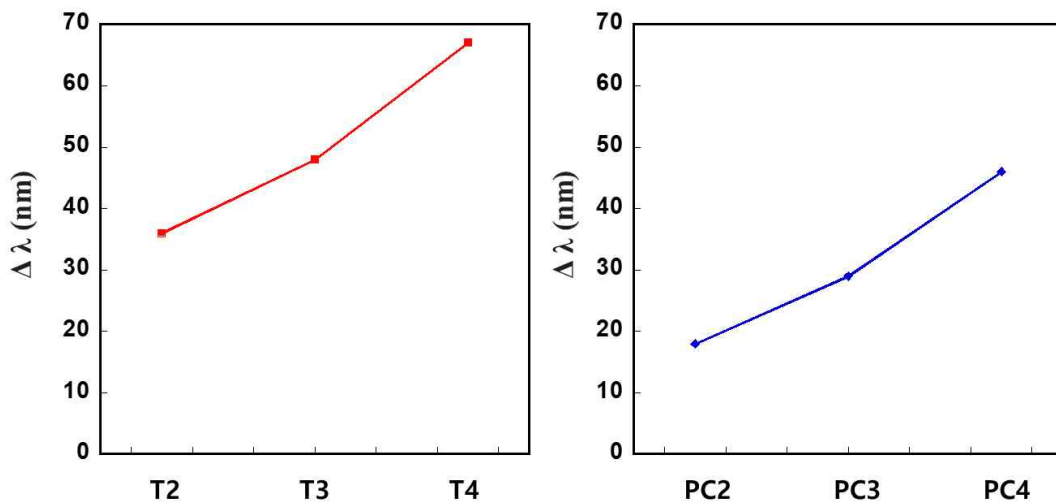


Figure 16. T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 용매 변화에 따른 최대 발광 파장 이동 측정

Low Polarity → High Polarity

Φ %	Hexane	Toluene	THF	CF	MC	AC	DMF
T2	50.6	67.4	76.6	60.2	72.4	72.8	78.3
T3	25.1	52.4	64.7	40.9	63.9	51.5	56.2
T4	15.5	58.6	70.3	43.3	46.9	42.2	62.4
PC2	65.5	73.3	82.7	81.0	91.4	59.2	84.0
PC3	13.1	54.1	56.0	59.4	66.2	43.5	70.3
PC4	24.0	60.7	62.1	57.3	55.0	36.1	62.5

Figure 17. T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 Absolute PL Quantum Yield 측정

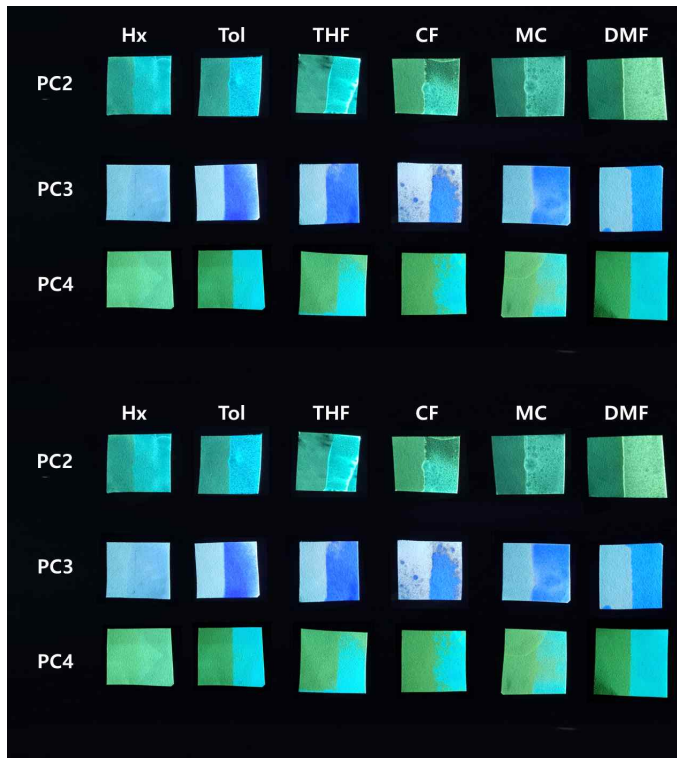


Figure 18. T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 Solvatochromism 전후 사진

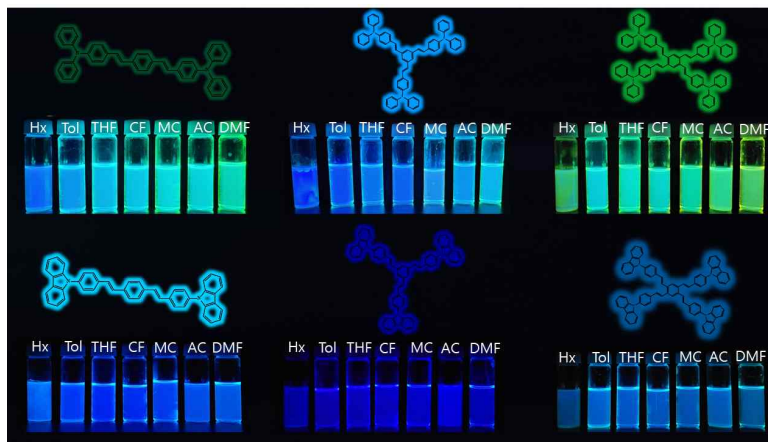


Figure 19. T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 용매별 발광 사진

측정 결과 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 모두 polarity가 낮은 용매에서는 단파장의 발광을 보였고 Polarity가 높은 용매에서는 장파장에서 발광하는 현상을 측정하였다. 이러한 현상은 Solvatochromism에서 나타나는 현상과 동일한 현상을 나타내고 있으며 절대양자효율에서도 위에서 설명한 Polarity가 높은 용매일수록 band gap이 좁아지면서 장파장으로 발광파장이 변하는 동시에 발광세기도 낮아지는 현상을 절대양자효율 측정을 통해 공통적으로 나타는 것을 확인하였다. Polarity 변화에 따른 T2, T3, T4의 최대 발광 파장의 변화량은 각각 36 nm, 48 nm, 67 nm 이며 Triphenylamine 작용기가 증가함에 따라 최대 발광 파장 이동이 커지는 현상을 확인하였고 PC2, PC3, PC4도 마찬가지로 Polarity 변화에 따른 최대 발광 파장의 변화량은 각각 18 nm, 29 nm, 46 nm이며 Phenylcarbazole 작용기가 증가함에 따라 최대 발광 파장 이동이 커지는 현상이 동일하게 나타나는 것을 확인하였다. 또한, T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4를 각각의 용매에 녹여 절대 양자 효율도 측정하였다.

3.2 Piezochromism properties 측정

합성되어진 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물의 Piezochromism 특성을 분석하고자 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 Tetrahydrofuran에 녹여 100ppm 용액을 만들어 filter paper에 코팅하고 상온에서 dry 시킨다. Dry 되어진 filter paper에 압력을 가하여 Ocean Optics($\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$)을 이용하여 발광 파장의 변화를 확인하였다.

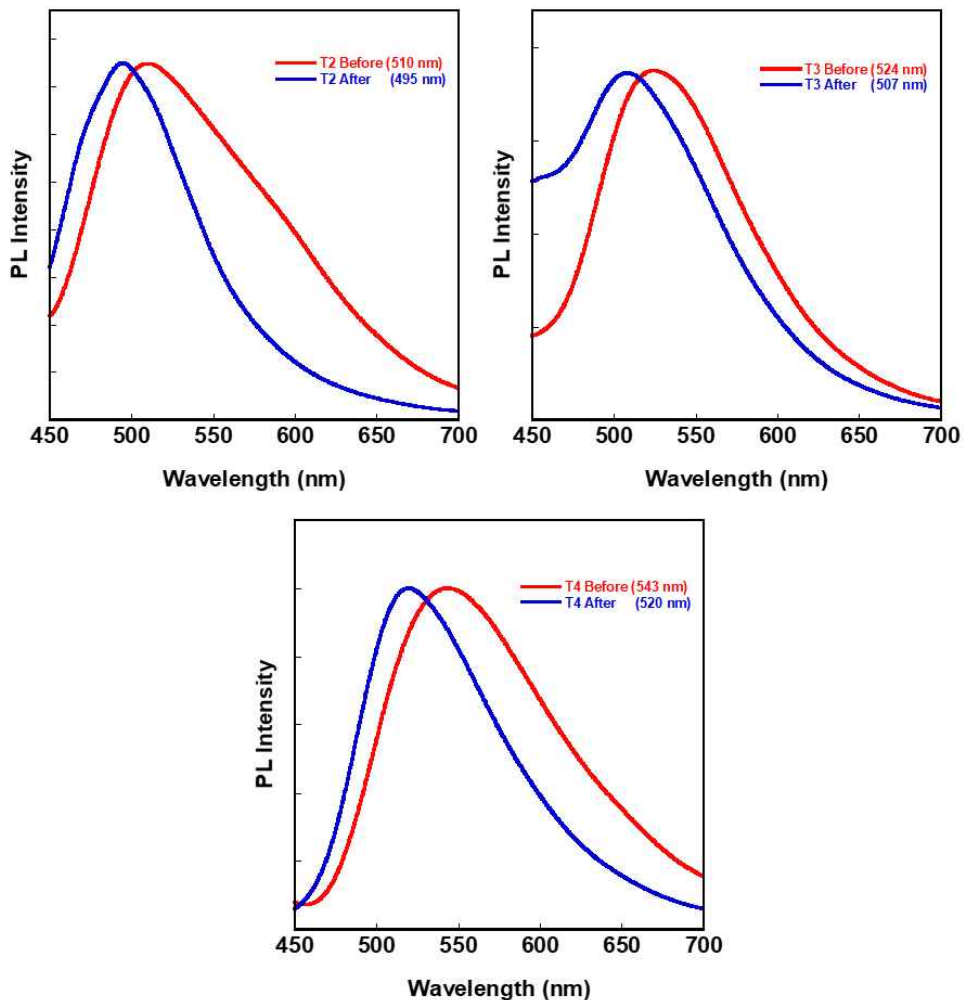


Figure 20. T2, T3, T4 물질 Piezochromism 전후 PL spectrum 측정

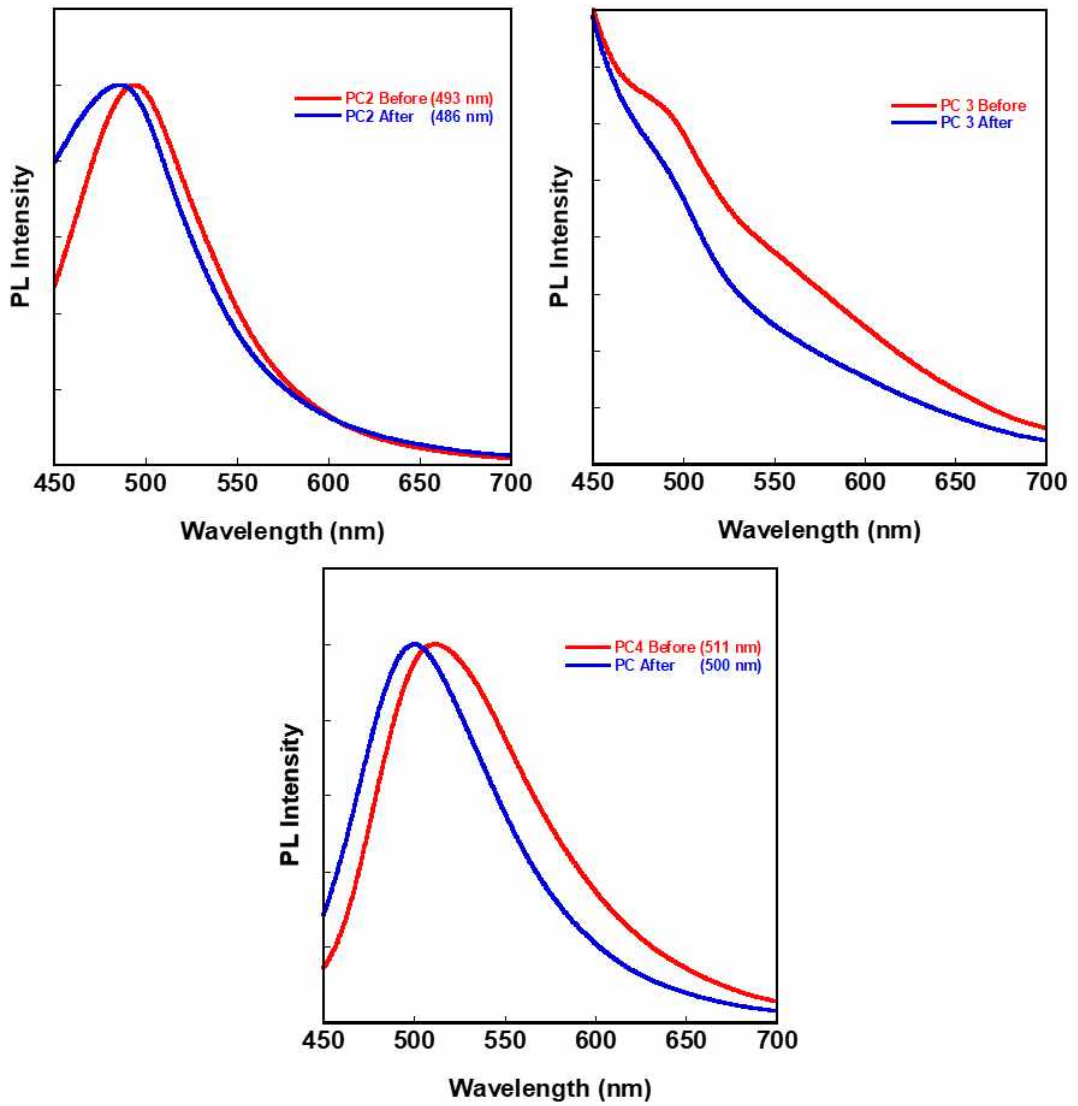


Figure 21. PC2, PC3, PC4 물질 Piezochromism 전후 PL spectrum 측정

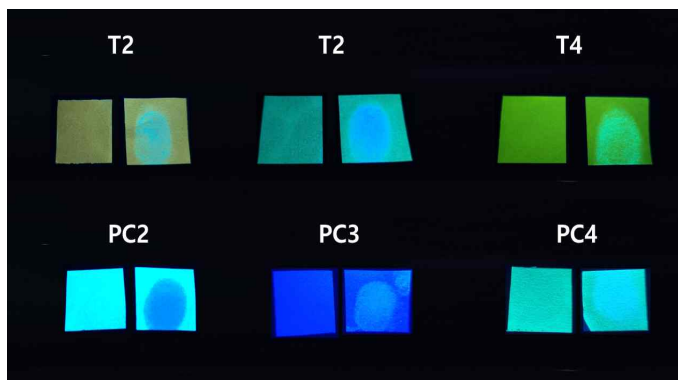


Figure 22. Piezochromism 전후 사진

측정 결과 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 중 PC3 물질을 제외하고 압력을 가했을 때 발광 파장이 단파장으로 이동한 것을 확인하였다. 위의 물질들의 경우 filter paper에 코팅하였을 때 loose 하게 π - π interaction 된 물질들이다. 코팅된 부분에 MPa 정도의 압력을 가했을 때 π -stacking이 깨지게 되면서 C-H $\cdots\pi$ interaction이 되는 구조를 가지게 되면서 발광 파장이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 3PC의 경우 Ocean Optics(λ max = 400 nm) 장비가 400nm 이하에서는 PL spectrum을 확인할 수 없어 측정이 안 되었지만 Piezochromism 전후 사진을 통해 발광 파장 변화가 있음을 확인하였다. Piezochromism 전후 T2, T3, T4 최대 발광 파장의 변화량은 각각 15 nm, 17 nm, 23 nm이며 Triphenylamine 작용기가 증가함에 따라 최대 발광 파장 이동이 커지는 현상을 확인하였고 PC2, PC4도 마찬가지로 Piezochromism 전후 변화에 따른 최대 발광 파장의 변화량은 각각 7 nm, 11 nm 이며 Phenylcarbazole 작용기가 증가함에 따라 최대발광파장 이동이 커지는 현상이 동일하게 나타나는 것을 확인하였다.

4. Conclusion

본 실험에는 benzene을 core로 하고 작용기로 triphenylamine 과 phenylcarbazole을 각각 dimer, trimer, tetramer 형태로 적용하여 Solvatochromism and Piezochromism이 동시에 일어나는 화합물(T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4)을 합성하였다. 합성된 화합물의 Solvatochromism 특성을 확인하고자 Hexane, Toluene, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylene chloride, Acetone, N,N-dimethylformamide에 100ppm 농도로 녹여 PL spectrum을 측정하였고 Polarity가 낮을수록 단파장에서 발광 파장을 보였고 Polarity 높을수록 장파장에서 발광 파장을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 Triphenylamine, Phenylcarbazole 작용기가 많을수록 polarity 가장 낮은 hexane와 DMF $\Delta\lambda$ 차이가 커지는 것을 확인하였고 T4에서 67 nm로 가장 큰 $\Delta\lambda$ 을 보였다. 그리고 각각의 용매에 따라 절대양자효율의 변화도 측정하였다. 다음으로 Piezochromism 특성을 확인하고자 T2, T3, T4, PC2, PC3, PC4 화합물을 filter paper에 코팅하여 MPa 정도의 압력(손가락 압력)을 가해서 발광변색 변화를 확인하였고 그 결과 T4에서 23 nm 로 가장 큰 $\Delta\lambda$ 을 보였다. Solvatochromism and Piezochromism 특성 모두 triphenylamine 작용기가 tetramer 형태로 되어있는 T4에서 가장 높은 특성을 보여주었다. 이러한 특성을 가지고 solvnet 센서나 압력센서로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

5. References

- [1] P. Anna, C. Yohan, E.-G. Abdelkrim. S. Bouchta, M. Jaroslaw, “Solvatochromic fluorophores based on thiophene derivatives for highly-precise water, alcohols and dangerous ions detection” *Dyes Pigment.*, Vol. 177, pp. 108300-108307.
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Chromism>
- [3] S. Yoshimitsu, M. Toshiki, Y. Isao, A. Koji, “Material Design for Piezochromic Luminescence: Hydrogen-Bond-Directed Assemblies of a Pyrene Derivative”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, pp. 1520-1521, 2007.
- [4] L. Aisen, X. Shuping, B. Changjiang, G. Yijia, C. Haining, X. Weiqing, “Piezochromic mechanism of organic crystals under hydrostatic pressure”, *Mater. Chem. Front.*, Vol. 5, pp. 2588-2606, 2021.
- [5] O. Derya, S. Sunil, P. Tuula T., H. Rosalie K., M. Adrian, F. Bronwyn, Vol. 175, pp. 576-584, 2021.
- [6] D. Zeyang, L. Tong, B. Changjiang, L. Bao, Z. Shi-Tong, X. Weiqing, J. Shimei, *Mater. Chem. Front.*, Vol. 6, pp. 86-93, 2021.