creative commons

COMMONS DEED

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

dCollection

공학석사 학위논문

비수계 흐름전지에서 활물질로 사용 가능한 카바졸의 산화환원 안정성 증진

Enhancement of Redox Stability of Carbazole for Non-aqueous Flow Batteries

2017 년 02 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

장 준 수

초 록

에너지 발전 산업의 대다수를 차지하고 있던 화석연료 및 원자력 발전 방식들의 다양한 문제점들에 의해, 재생 가능한 친환경적인 발전 방식에 대한 관심이 나날이 커지고 있다. 하지만 발전의 수요와 공급을 일치시키기 어려운 태생적인 단점들 때문에, 재생 가능한 친환경적인 발전 방식들을 실제로 도입하기 위하여, 발전 시의 잉여분의 전기 에너지가 발생할 경우 이를 저장한 뒤, 공급량이 부족할 때 꺼내어 쓰는 대형 배터리인 에너지 저장 시스템 (Energy Storage System, ESS)에 주목이 집중이 되고 있다.

에너지 저장 시스템이 필수적으로 요구하는 세 요소인 용량의 극대화, 가격의 절감, 연 단위의 장기간 사용 등을 고려할 때, 기존에 상용화된 전지 시스템들은 장기간 수명 등에서 단점을 지녀, 이를 극복하고자 산화환원 흐름전지(Redox Flow Batteries, RFB)를 에너지 저장 시스템에 접목하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다.

에너지 저장 시스템은 이론적으로 전극 및 활물질의 퇴화가 없어 장기간 사용이 가능하며, 전체 용량을 전해질의 농도 및 전해질을 저장하는 저장고의 크기 등을 조절하여 정할 수 있다는 특징을 지니지만, 현재까지 상용화 된 종래의 방식의 산화환원 흐름전지들은 그 부피당 에너지 밀도가 리튬이온 배터리 등에 비해 몹시 낮다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 이러한 낮은 에너지 밀도를 극복하기 위하여 기존의 산화환원 흐름전지 대신에 새로이 제안된 하이브리드 리튬 메탈 플로우 배터리(Hybrid Lithium Metal Flow Battery, HLMFB)에 적용될 경우 고 에너지밀도의 산화환원 흐름전지가 구성되리라 여겨지는 카바졸 유도체 물질을 선정하여, 이를 전지에 적용하기 위하여 전기화학적 산화-환원 반응의 안정성을 증진시키는 조성을 찾음과 동시에, 용량의 극대화를 달성하기 위하여 물질의 용해도가 최대가 되는 용매 조성을 찾는 방법 등의 전해질 최적화를 통하여 해당 물질을 산화환원 흐름전지에 적용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다.

주요어 : 산화환원 흐름전지, 활물질, 안정성, 용해도

학　번 : 2014-21530

List of Figures

Figure 1. Schematic diagram of RFB 5

Figure 2. Carbazole 10

Figure 3. Dimerization mechanisms of carbazole cation radical 10

Figure 4. 3-*N*,*N*-Dimethylamino-*N*-ethylcarbazole 10

Figure 5. Synthesis of DAEC 15

Figure 6. GC-MS data comparison before and after purification of Synthesized crude material 16

Figure 7. Assign of DAEC (a)^{1}H-NMR (b)GC-MS (c)DSC 17

Figure 8. Cell configuration (a) vial cell (b) coin cell 20

Figure 9. Redox reaction of AEC and DAEC in 1 *M* $LiBF_4$ in PC 24

Figure 10. Redox stability of (a) 2 electron transfer reaction (b) 1 electron transfer reaction 27

Figure 11. Comparison of peak current of ferrocene after the redox reaction of DAEC 29

Figure 12. (a) Stability of DAEC by salt anion change,
(b) Peak Current retention by salt anion change 33

Figure 13. Peak current retention of DAEC in each electrolyte composition 38

Figure 14. (a) voltage profile of DAEC (b) capacity retention of DAEC 40

Figure 15. Theoretical energy density of redox flow batteries 43

List of Tables

Table 1. Dipole moments and dielectric constant of solvent 36

Table 2. Solubility and theoretical energy density of DAEC in each electrolyte composition 37

Contents

초록 i

List of Figures iii

List of Tables iV

1. 서론 1

2. 문헌 연구 3

2.1. 산화환원 흐름전지 3

2.1.1. 전-바나듐계 산화환원 흐름전지 6

2.1.2. 하이브리드 산화환원 흐름전지 7

2.1.2.1. 아연-브로민 산화환원 흐름전지 7

2.1.2.2. 하이브리드 리튬 금속 산화환원 흐름전지 8

2.2. 카바졸 유도체 9

2.2.1. 카바졸의 이량화 메커니즘 및 방지책 9

2.2.2. 3-*N,N*-Dimethylamino-*N*-ethylcarbazole 11

3. 실험 방법 13

3.1. DAEC의 합성 13

3.2. 전기화학적 평가 18

3.2.1. 순환 전압-전류법 18

3.2.2. 전지 제작 및 충전-방전 19

4. 결과 및 고찰 21

4.1. DAEC의 산화환원 안정성 21

4.1.1. LiBF4 in PC 조성에서의 안정성 25

4.1.2. 염의 음이온에 따른 안정성 변화 30

4.1.2.1. 산화환원 안정성의 정량적인 비교 모델 30

4.1.2.2. 염의 음이온에 따른 산화환원 안정성 비교 31

4.2. DAEC의 용해도 34

4.3. DAEC의 충방전 거동 39

5. 결론 41

참고문헌 44

Abstract 46

1. 서론

종래의 에너지 공급의 대부분을 차지하고 있던 화석연료 기반의 발전 방식과 원자력 기반의 발전 방식은, 화석연료의 고갈 및 원자력이 지니는 태생적인 위험성 등의 다양한 문제점들로 인해 재고가 요구되고 있다. 이러한 관점에서, 환경 친화적이며 재생 가능한 녹색 에너지(Green Energy) 발전 방식에 대한 관심이 나날이 높아지고 있다. [1]

다양한 녹색 에너지 발전 방식들 중, 사업화가 가능할 그 중에서도 주목을 받고 있는 발전 방식은 태양 에너지 발전과 풍력 발전 등이 있으나, 자연 현상에 종속되어 발전한다는 이들의 태생적인 단점 때문에, 발전이 불가능 할 때에는 전기 에너지를 어떻게 공급해야 하는가가 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 이를 효과적으로 조절해주기 위해 등장한 것이 발전 시에 잉여분의 전기 에너지들을 저장한 뒤, 필요한 때에 꺼내어 쓰는 대형 배터리라고 할 수 있는 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)이다.

이런 에너지 저장 시스템에 사용할 수 있는 배터리로는 모바일 기기에서 많이 사용이 되고 있으며 최근에는 전기자동차 등으로 그 적용 범위를 넓혀가고 있는 리튬 이온전지(Lithium Ion Batteries, LIBs)가 대표적으로 존재하지만 대용량, 저가, 그리고 장기간 사용이 요구되는 에너지 저장 시스템의 모든 요소들을 만족시켜주지 못하여, 많은

연구자들은 새로운 에너지 저장 시스템에 사용하기 위하여 산화환원 흐름전지(Redox Flow Batteries, RFB)에 집중을 하고 있다. [2]

산화환원 흐름전지는 전기화학적으로 산화-환원하는 활물질(Active Material)이 녹아 있는 전해질(Electrolyte)을 흘려주며, 전지 스택에서 전기화학적 산화-환원을 통하여 전기 에너지를 활물질 안에 충전 및 방전 과정을 거친 뒤, 이를 다시 탱크에 저장하였다가 필요할 때 꺼내서 방전-충전을 하는 전지다. 허나, 이러한 산화환원 흐름전지의 경우에는 연구가 시작되고 있는 단계여서, 어떠한 활물질을 사용해야 많은 양의 에너지를 저장할 수 있는지, 어떠한 전해질을 사용해야 활물질이 반복적으로 산화-환원을 거쳐도 안정적으로 존재하는지에 대한 연구가 미흡한 단계이다. 또한, 현재 상용화가 되어 실제적으로 구동이 가능한 전-바나듐계 산화환원 흐름전지의 경우에는 에너지 밀도가 약 25 W h L^{-1} 정도로, 100 W h L^{-1} 급의 종래의 배터리들 (Lead-acid, Lithium ion/polymer)에 비하면 에너지 밀도적인 측면에서 개선해야 할 부분이 많이 남아 있다고 할 수 있다. [3]

본 연구에서는, 산화환원 흐름전지에서 양극 활물질로 사용할 경우 고에너지밀도의 산화환원 흐름전지를 구성할 수 있을 것이라 여겨지는 카바졸 유도체 물질을 선정하여, 이를 산화환원 흐름전지에 적용할 수 있도록 전기화학적 산화-환원 반응의 안정성을 증진시키는 염의 조성을 찾음과 동시에, 용량의 최대화를 달성하기 위하여 용해도를 최대한으로 가져가는 용매를 찾아, 산화환원 흐름전지에 적용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 문헌 연구

2.1. 산화환원 흐름전지

전기화학적인 산화-환원(Reduction-Oxidation, Redox)반응을 하는 활물질(Active material)을 전지 내부에서 펌프질을 통해 흘려주며(Flow), 전극에서의 산화-환원 반응을 통하여 에너지를 충전 및 방전하는 이차전지(Battery) 시스템인 산화환원 흐름전지전기화학 반응을 하는 전극으로 흘러 보내어 (Flow) 산화환원 흐름전지(Redox Flow Batteries, RFB)의 개형은 Figure 1과 같다.

이러한 산화환원 흐름전지에서 사용되는 활물질이 가져야만 하는 조건들로는 크게 다음의 3가지가 있다.[4]

1. 산화환원 전위

산화환원 전위는 전지의 에너지 밀도 및 출력을 결정하는 요소로 작용하며, 전체 전지의 전압 결정에도 영향을 끼치는 요소로 작용한다. 에너지 밀도를 높게 가져가기 위해 양극에서의 반쪽 전지의 반응과 음극에서의 반쪽 전지의 반응의 전압 차이가 최대화 되어야 하지만, 전해질의 전기화학적 안정창 안에서만 전지를 구동해야 하는 특성 또한 존재하므로 적절한 활물질을 선정하는 것이 산화환원 흐름전지 연구의 가장 중요한 테마라고 할 수 있다.

2. 수명특성

리튬 이온이 전극 내부로 삽입/탈리 되거나 혹은 전극과 합금 형태를 이루며 충방전이 진행되는 리튬이온 전지와는 달리, 산화환원 흐름전지는 전극의 표면에서 발생하는 활물질의 전기화학적 산화-환원 반응을 이용하여 충방전이 진행된다. 이 때 전극의 표면에서는 활물질의 전하전달반응만이 존재하므로 이론적으로 전극의 열화가 없는 조건에서 구동이 되기 때문에, 수 년에서 수십 년 사용하고자하는 에너지 저장 시스템에서 각광받는 전지 시스템이라고 할 수 있다. 장기 수명을 고려한다면, 전극뿐만이 아니라 활물질 또한 구동 전압 영역 내에서 최대한 안정하게 존재해야 하므로, 산화 및 환원이 된 후에 radical 등의 형태를 띄었을 때 그 화학적 안정성이 나쁘다면 활물질의 영구적인 퇴화로 이어져, 전체 용량은 계속적으로 감소하게 된다. 그렇기 때문에, 산화환원 흐름전지의 활물질에게 가장 크게 요구하는 조건은 산화환원 안정성이라고 할 수 있다.

3. 용해도

태생적으로 용량이 타 전지 시스템에 비해서 낮게 되지만, 최대한 용량을 높이기 위해서는 전해질에 활물질이 얼마나 많이 녹아 들어가는지가 좌우하게 된다. 산화환원 흐름전지 시스템에서의 부피당 용량은 다음과 같은 식으로 나타나게 된다.

$$Q = \text{Solubility} * F / 3600 \ [\text{A h L}^{-1}]$$

즉, 고 에너지 밀도의 전지를 설계하기 위해서는 용해도를 최대한 높여야 한다는 특징이 있다.

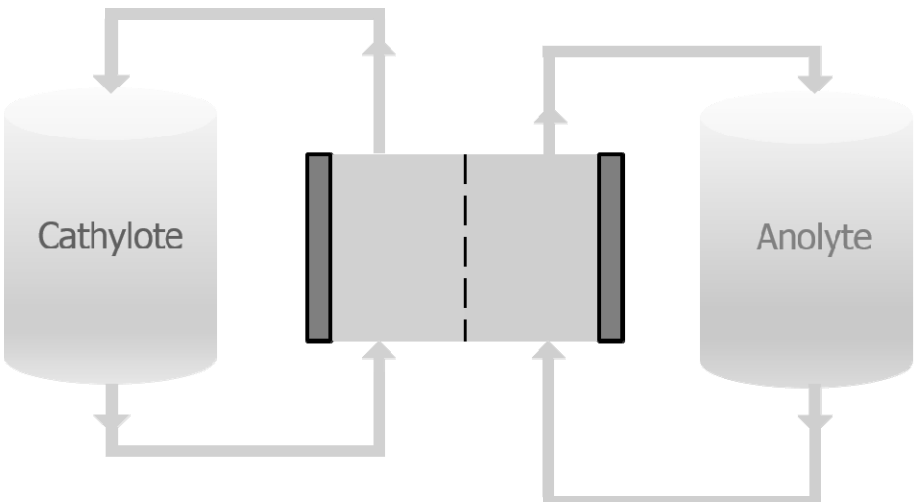


Figure 1. Schematic diagram of RFB

2.1.1. 전-바나듐계 산화환원 흐름전지

기존에 많은 연구가 진행이 되어 온 것은 전해질로서 물을 사용하는 수계 산화환원 흐름전지였으며, 그 중에는 이미 상용화가 진행이 되고 있는 시스템들도 존재한다. 물을 용매로 사용할 경우에는 물이 지니는 우수한 전도도 특성 및 점도 특성 등의 장점들을 지니지만, 태생적으로 지니는 전기화학적인 단점 또한 존재한다. 물이 전기화학적으로 안정하여, 산화되어 산소를 발생하거나 환원되어 수소를 발생하지 않는 전기화학적 안정창(Electrochemical stability window) 내에서 전압이 설정 되어야만 하는데, 물의 전기화학적 안정창은 어느 pH 조건에서든 1.23 V라는 낮은 수치를 지니게 된다. 이 때문에, 수계 산화환원 흐름전지의 경우에는 전압이라는 측면에서 태생적인 단점을 지니고 있다고 할 수 있다.

이러한 수계 산화환원 흐름전지에서 가장 유명하면서도 상용화가 많이 진행된 시스템은 전-바나듐계 산화환원 흐름전지(All-Vanadium Redox Flow Batteries, VRFB)다. [5] 전-바나듐계 산화환원 흐름전지는 양극 물질과 음극 물질 모두에서 바나듐계 물질을 사용하는 흐름 전지 시스템으로, $VOSO_4$를 고농도의 염산 및 황산 용액에 용해시킨 전해질을 양극과 음극 모두에 넣은 뒤, 양극에서는 산화를 시켜 V(IV)와 V(V)의 산화-환원 반응을 반쪽 전지로, 음극에서는 V(III)과 V(II)의 환원-산화 반응을 반쪽 전지로 사용하게 된다. 이 경우 바나듐계 활물질을 최대한 많이 용해시키기 위하여 강산 조건을

주게 되는데, 이 경우 에너지 밀도는 약 20 W h L^{-1} 이라고 알려져 있으며, 스택의 전극 및 분리막 등에서 상용화가 진행이 되어 있으므로 최적화가 진행이 된 시스템이지만 온도 변화에 따른 활물질의 석출 및 물을 용매로 사용하기 때문에 갖는 전압적인 측면에서의 단점 등이 존재한다.

2.1.2. 하이브리드 산화환원 흐름전지

하이브리드 산화환원 흐름전지의 경우에는 양극 및 음극 모두에 활물질을 녹인 전해질을 흘려 보내며 충전 및 방전을 진행하던 산화환원 흐름전지 시스템과는 다르게, 한 쪽에는 고체와 고체 이온의 반쪽 전지 반응을 사용하며 다른 한 쪽에는 종래의 산화환원 흐름전지 시스템과 유사하게 활물질을 녹인 전해질을 흘려 보내며 충전 및 방전을 진행하게 된다. 이러한 시스템의 장점으로는 에너지 밀도를 기존의 산화환원 흐름전지에 비해 더 크게 가져갈 수 있다는 특징이 존재한다. [6]

2.1.2.1. 아연-브로민 산화환원 흐름전지

아연-브로민 산화환원 흐름전지(Zn-Br Redox Flow Batteries)의 경우가 하이브리드 산화환원 흐름전지의 대표적인 예이다. [7] 이 시스템은 $ZnBr_2$를 녹인 전해질을 이용하는데, 아연 금속이온의 환원-산화 반응을 음극의 반쪽 반응으로, Br^-의 산화-환원 반응을 양극의

반쪽 반응으로 사용하게 된다. 이 때 환원된 아연 금속 이온은 음극에 deposition이 되었다가, 방전 시에 다시 산화되어 전해질로 녹아나오게 된다. 아연-브로민 산화환원 흐름전지의 경우에는 전-바나듐계 산화환원 흐름전지에 비해 에너지 밀도 및 셀 전압이 더 높다는 장점을 가지지만, 음극에서 금속 아연이 생겨났다 용출되는 dissolution/precipitation이 반복되어 전극의 표면이 일정하게 유지되지 않는다는 단점 등이 존재한다.

2.1.2.2. 하이브리드 리튬 금속 산화환원 흐름전지

하이브리드 산화환원 흐름전지들 중에서도 수계에서는 물이 태생적으로 지니는 좁은 전기화학적 안정창이라는 단점을 극복하기 위하여, 용매로 유기 용매를, 그리고 음극으로는 리튬을 사용하는 하이브리드 리튬 금속 산화환원 흐름전지 시스템이 존재한다. 이 때, 양극 물질로는 리튬 대비 3 ~ 4 V 사이의 영역대에서 산화 반응을 하는 물질을 사용하게 되는데, 음극이 리튬이기에 전체 셀 전압이 3 V 이상이 될 수 있어 셀 전압을 크게 가져갈 수 있다는 장점과, 양극 활물질의 용해도가 곧 용량으로 이어진다는 장점 등이 존재하게 된다. 이 시스템에서 사용하는 활물질의 필요 조건으로는 1. 전해질이 분해가 되지 않는 범위 내에서 가능한 한 고 전압 영역에서 산화환원 반응을 할 것 2. 산화된 이후에 안정성이 유지가 되어야 할 것 3. 용해도가 높아야 할 것 의 세 가지를 꼽을 수 있다. [8]

2.2. 카바졸 유도체

카바졸(Carbazole)은 Figure 2와 같이 두 개의 벤젠 고리 사이에 질소 원자를 지니고 있어, 질소의 비공유 전자쌍이 전기화학적 산화 반응에 참여하며 전자를 내줄 것으로 예상되며, 그 옆에 있는 벤젠 고리가 산화된 cation을 안정화 시켜줄 것으로 여겨지는 물질이다. 본 연구에서는 이 카바졸의 질소 위치에는 에틸기가, 질소의 para 위치에는 3차 아민이 치환된 3-*N,N*-Dimethylamino-*N*-ethylcarbazole을 선정하여, 산화환원 흐름전지의 양극 활물질로 사용하고자 하였다.

2.2.1. 카바졸의 이량화 메커니즘 및 방지책

카바졸이 전기화학적 산화반응을 하여 cation radical 형태를 띄게 되었을 때, 이 cation radical이 전해질 조성 내에서 안정하게 존재하며, 다시 전기화학적 환원 반응을 통하여 전자를 받아 본래의 카바졸 형태로 가역적으로 돌아갈 수 있다면 산화환원 흐름전지의 활물질로서 사용할 수 있다. 하지만 실제로는 전기화학적으로 산화가 가능한 조건이 되면 카바졸의 중심에 있는 질소가 전기화학 산화 반응의 산화환원 중심(Redox center)로 작동하여, 질소가 갖고 있는 비공유 전자쌍에서 전자가 전극으로 넘어가는 산화 반응이 진행된 후, 양 쪽에 있는 벤젠 고리는 공명 구조를 이루며 cation을 안정화 시켜주려 하지만, steric

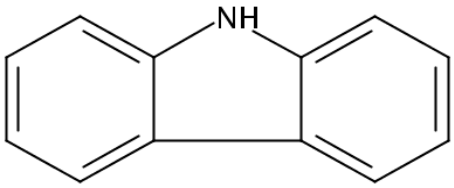


Figure 2. Carbazole

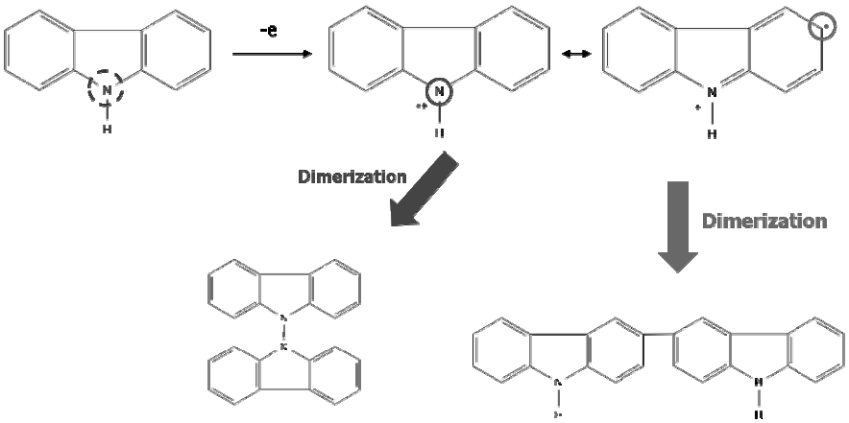


Figure 3. Dimerization mechanisms of carbazole cation radical

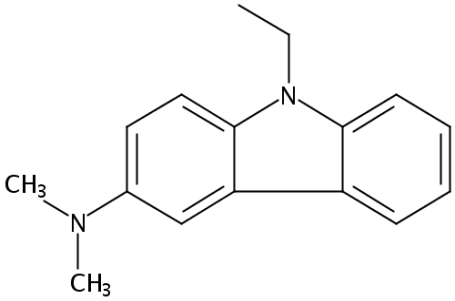


Figure 4. 3−*N,N*−Dimethylamino−*N*−ethylcarbazole

hindrance 등의 안정화 효과가 부족하여 질소 위치에서와 질소에 para 위치 두 곳에서 이량화가 진행이 된다. 이를 Figure 3으로 나타냈다.[9] 이러한 이량화는 카바졸의 영구적인 퇴화를 야기하며, 특히 3,3' -dicarbazyl의 이량화는 끊임없이 이어져 polymerization이 진행되어 전극 표면을 덮거나 고체 형태로 떨어질 수 있다는 문제점 등이 존재하므로, 이러한 이량화를 억제하기 위한 연구가 진행이 되어왔다. 허나 단순하게 외부에서 radical이 공격하지 못하도록 blocking을 할 경우에는 카바졸 cation radical의 안정성이 증가되지 않는다는 것 또한 연구를 통해 밝혀진 바가 있다.

2.2.2. 3-*N,N*-Dimethylamino-*N*-ethylcarbazole

3-*N,N*-Dimethylamino-*N*-ethylcarbazole(이하 DAEC)은 Figure 4에서 나타난 것과 같이, 카바졸이 본래 갖고 있는 질소에 수소 대신 에틸기가, 그 질소의 para 위치에 수소 대신 3차 아민이 치환되어 있는 물질이다. 이 경우 분자량은 카바졸에 비해 커지게 되지만 전체 분자 구조에서 대칭성이 깨져, 분자의 극성 자체는 카바졸에 비해 증가하게 된다. 또한 전기화학적으로 산화한 뒤 공명 구조를 나타낼 때 라디칼 양이온이 강한 Electron donating group인 아민의 영향을 받아 안정화가 될 것으로 여겨진다. 실제로 논문에는 $TEAClO_4$ 염이 녹아 있는 아세토나이트릴 전해질에서 전기화학 반응을 두 번 한다는 것이 알려져 있다. [10]

또한 보고된 순환 전압-전류도를 통해 전기화학적 산화-환원 반응을 각각 리튬 대비 3.4 V, 4.0 V 부근에서 할 것으로 여겨지므로, 고 전압-고 용량의 두 요소를 모두 만족할 것으로 예측되는 물질이다.

3. 실험 방법

3.1. DAEC의 합성

R. Borch가 제시한 Sodium cyanoborohydride($NaBH_3CN$) 을 사용하는 디메틸화법을 이용하여 합성을 진행하였다. 합성 순서는 다음과 같다. [11]

3-Amino-*N*-ethylcarbazole (이하 AEC) 1.05 g(5 mmol) 를 20 mL 아세토나이트릴(Acetonitrile) 용매에 녹인 후, 37 % Formaldehyde 용액을 4 mL(50 mmol) 추가한 뒤 10분간 교반을 진행하였다. 이후 $NaBH_3CN$ 0.95 g(15 mmol)을 넣어준 뒤 0.7 mL의 Glacial acetic acid를 10분에 걸쳐 넣어주고 24시간 교반을 진행하였으며, 추가적으로 0.5 mL의 Glacial acetic acid를 더하여 24시간 교반을 진행하여 디메틸화 반응을 완료하였다.

디메틸화 반응이 완료된 후에는 Diethyl ether 75mL을 부은 후 분리 깔때기에서 1 *N* KOH 20mL로 세 번, 소금물 20mL로 한 번 washing을 진행하고, 아스피레이터를 이용하여 용매를 제거하여 crude material을 얻었다. DAEC가 crude material 내에 존재하는지를 확인하기 위하여 Thin Layer Chromatography(TLC) 실험을 진행하였다. 디메틸화가 진행될 경우 시작 물질에 비해 DAEC가 더 non-polar할 것이라는 예측으로부터, 전개 용매로는 무극성 용매인

헥산과 극성 용매인 에틸 아세테이트의 (2:1=*v*/*v*) 를 사용하여 시작 물질인 3-Amino-*N*-ethylcarbazole 와의 이동도 비교를 하였다. 시작 물질에 비해 더 Rf 값이 더 큰 spot과 시작 물질 모두를 확인하였으며, 아민 stain agent인 ninhydrine을 이용하여 아민의 형태를 유지하고 있는 물질임을 확인하였다.

이 후 crude material 에서 DAEC만을 정제하기 위하여 Column Chromatography 실험을 진행하였다. Crude material을 헥산:에틸 아세테이트 (4:1=v/v) 용매에 녹인 후 중력을 이용해 실리카에 전개한 뒤, 헥산:에틸아세테이트 (4:1=v/v) 용액을 이용하여 DAEC만을 추출하였다. 이를 TLC를 통하여 한 개의 spot만이 발현되는 것을 확인한 후, GC-MS, ^{1}H-NMR, DSC 등의 실험을 통하여 순도 및 합성 성공의 여부를 확인하였다. 이를 Figure 7에 나타냈다.

Figure 7 (a)의 ^{1}H-NMR peak을 확인해보면 DMSO 용매를 이용하였을 때 demethylation 결과 3.0 ppm 부근에서 벤젠의 H의 여섯 배에 해당하는 peak이 발현되는 것을 통해 6개의 H가 동가의 위치에 붙어있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 7 (b)의 GC-MS에서 가장 dominant하게 나타나는 peak의 위치를 통하여 DAEC의 분자량이 예상했던 것과 같이 238.8 g mol^{-1}로 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, Figure 7 (c)의 DSC 측정 결과에서 예측되었던 녹는 점에서 단일 peak만이 발현되며 그 외에 특별히 다른 peak이 발현되지 않는 것을 통해 합성된 DAEC가 전기화학 측정을 할 수 있을 만큼의 순도가 확보되었다는 사실을 예측할 수 있었다.

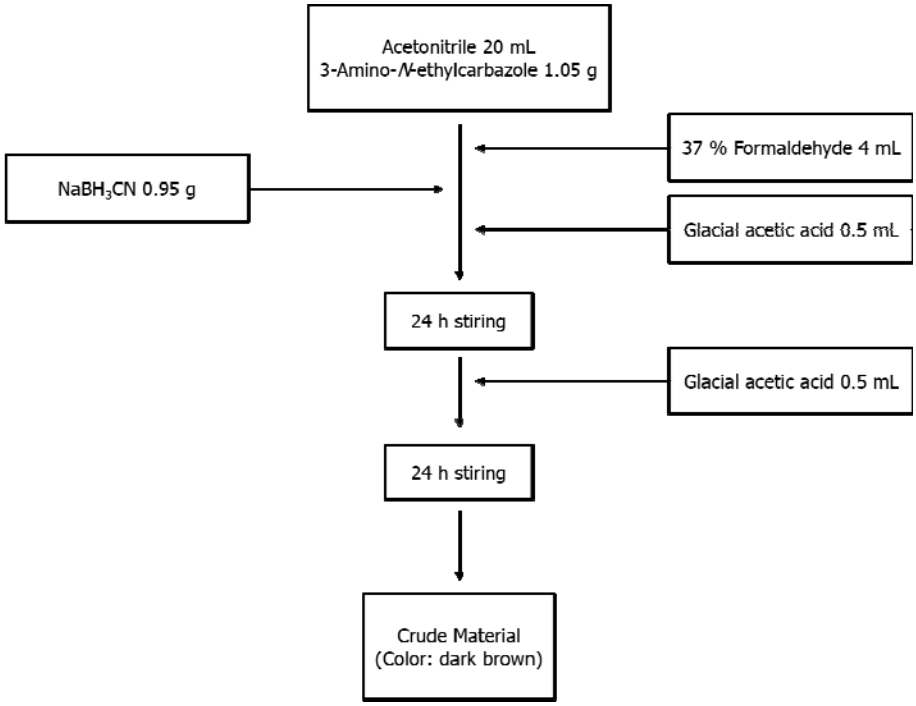


Figure 5. Synthesis of DAEC

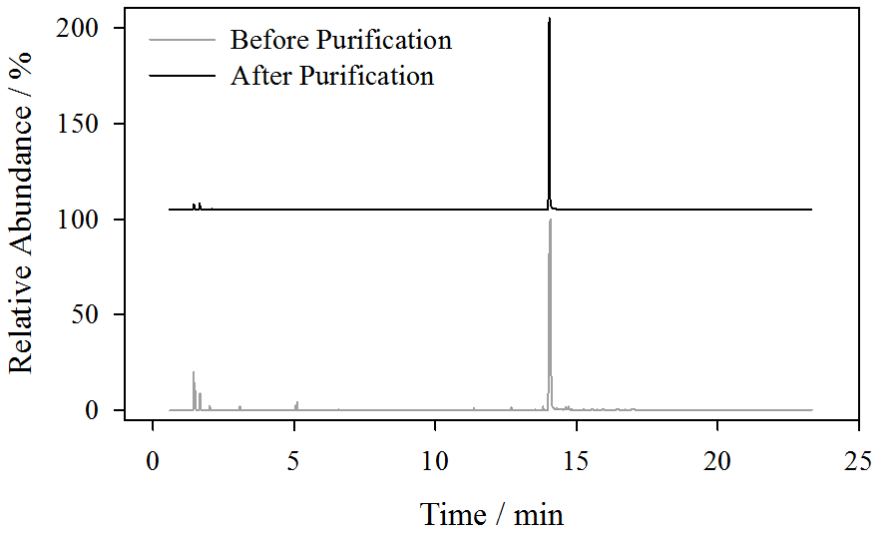


Figure 6. GC−MS data comparison before and after purification of synthesized crude material

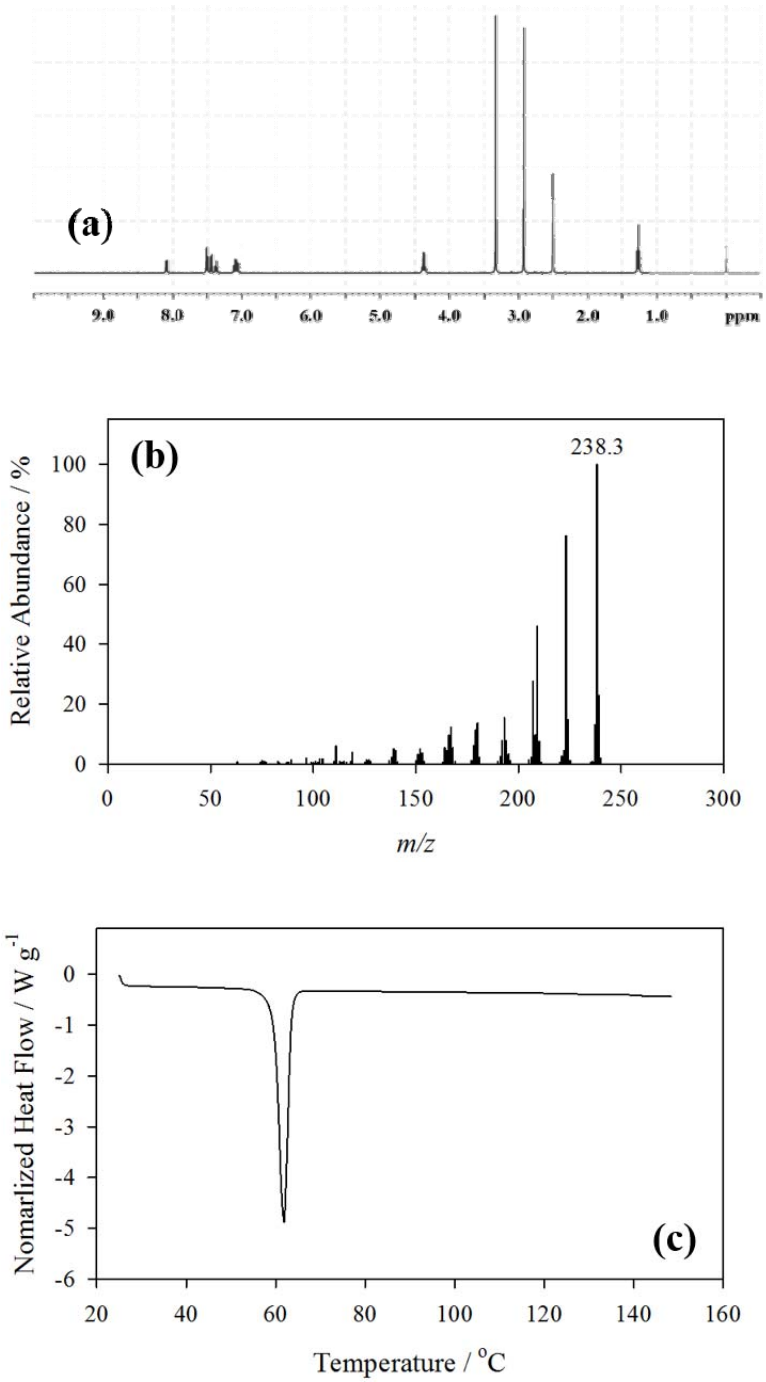


Figure 7. Assign of DAEC (a) ^{1}H-NMR (b) GC-MS (c) DSC

3.2. 전기화학적 평가

3.2.1. 순환 전압-전류법

산화환원 흐름전지에서 사용되기 위한 전기화학적인 특성이 어떻게 나타나는가를 확인하기 위하여 산화환원 흐름전지 연구자들이 활물질을 평가할 때 사용하는 전기화학적 평가 방법인 순환 전압-전류법을 이용하였다.

순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV)은 작동 전극의 전압을 일정한 속도로 변화시킬 때 나타나는 전류 값을 측정하는 방법인 전위 주사 실험(Potential Sweep Methods)의 한 종류로서, 시작 전압에서 최종 전압까지 도달한 후, 다시 시작 전압으로 되돌아오게 전압 변화를 조절하여 원하는 전기화학 반응에서의 전류와 그 반응의 역반응에서의 전류 모두를 측정하는 방법이다. 이 때 전기화학 반응에 영향을 끼칠 수 있는 migration과 convection을 무시하기 위하여 확인하고자 하는 물질의 양보다 과다한 양의 염을 전해질에 용해시키며, 온도 구배가 일어나지 않는 조건으로 실험을 진행하게 된다. 또한, 교반 조건을 주지 않아 용액 내부에서의 물질 전달은 오롯이 확산에만 의존하도록 조건을 정하여서, 전극에서의 전하 전달과 전해질 내에서의 물질 전달에 관련된 값들을 구할 수 있다는 특징을 지니기에 많은 방면에서 사용이 되고 있는 실험 방법이다.

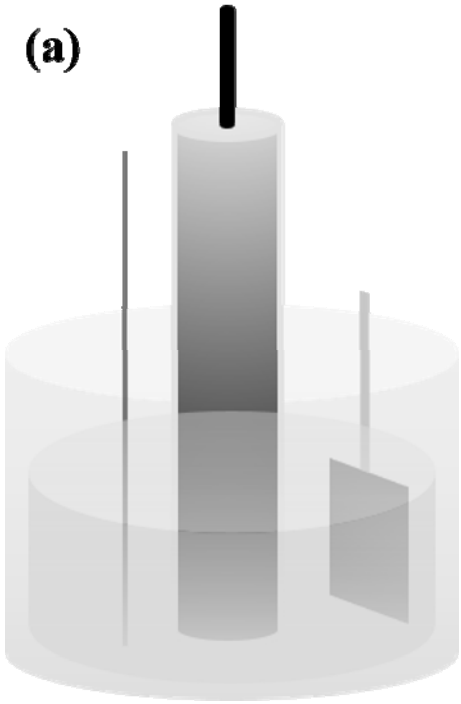
전기화학적인 반응이 전압 변화 영역 내에서 일어나게 될 경우, 순환 전압-전류도는 peak의 형태를 나타내게 된다. 이 때 peak의 전류값은 다음과 같은 식으로 나타나게 된다. [12]

$$i = (2.69 \times 10)n^{3/2}AD_{O}^{1/2}C_{O}^{*}v^{1/2}$$

순환 전압-전류법을 이용하기 위한 vial cell은 figure 8 (a)에 나타내었으며, 측정 기기로는 CHInstrument 를 사용하였다.

3.2.2 전지 제작 및 충전-방전

합성한 DAEC가 리튬 대극을 둔 상태에서 충-방전을 할 수 있는가를 확인하기 위하여 Figure 8 (b)에 나타낸 것과 같은 2032 coin cell 규격을 이용하여 셀 테스트를 진행하였다. 0.1 *M*의 활물질이 녹아 있는 1 *M* $LiPF_6$ in EC:PC (1:1=*v*/*v*) 전해질을 carbon felt에 24시간 함침시킨 전극을 작동 전극으로, 1 *M* $LiPF_6$ in EC:PC (1:1=*v*/*v*) 전해질을 24시간 함침시킨 Nafion 117을 분리막으로 사용하였으며, 전지의 충방전에는 원아테크 충방전기 WBCS 3000를 사용하였다. 전류 조건은 10 μA 정전류 충방전을 진행하였다.



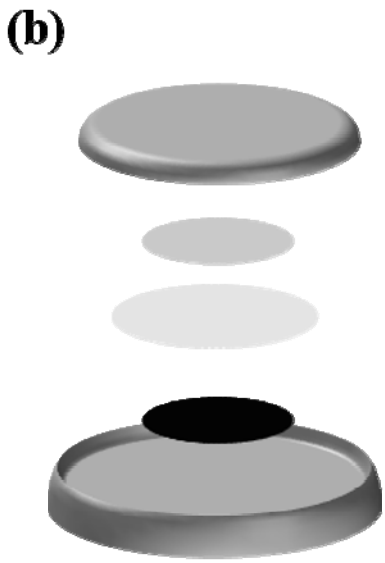


Figure 8. Cell figuration (a) vial cell (b) 2032 coin cell

4. 결과 및 고찰

전기화학 측정을 위하여 사용한 전해질 조성은 다음과 같은 사항들을 고려하여 선정하였다. 하이브리드 리튬 메탈 플로우 배터리 시스템에 적용하기 위하여 리튬 양이온을 사용하였으며, 음이온 염으로는 리튬이온 배터리에서도 사용이 되어 왔으며 열적 및 전기화학적 안정성이 높은 테트라플루오르보레이트 음이온(Tetrafluoroborate, BF_4^-)을 선정하였다. 용매는 넓은 전압 범위에서 안정적이며 휘발성이 낮은 극성 용매인 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate, PC)를 선정하였다. [13]

4.1. DAEC의 산화환원 안정성

DAEC가 아세토나이트릴 용매에 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트(Tetraethylammonium perchlorate, $TEAClO_4$)가 녹아 있는 조성에서 2전자 산화 및 환원 반응을 한다는 것은 이미 논문으로 보고가 되어 있었으나,[10] 하이브리드 리튬 금속 플로우 배터리 시스템에 적용하기 위한 전해질 조성 중에서의 전기화학 반응의 거동과, 또한 흐름전지에서 중요하게 요구되는 반복적인 산화환원 과정 중에서의 안정성에 대해서는 보고가 된 바가 없으므로, 이를 우선적으로 확인하고자 하였다.

합성 후 정제된 DAEC와 합성 전의 시작 물질인 AEC의 전기화학 거동을 비교하여 나타낸 순환 전압-전류도를 Figure 9로 나타냈다. AEC와 DAEC의 전기화학 거동을 비교 분석하면 다음과 같은 사실들을 확인할 수 있었다.

1. 합성의 여부와는 상관 없이 리튬 대비 3.4 V 부근에서 전기화학적 산화 반응이 확인된다. 유기분자의 구조 및 기 보고된 데이터들을 토대로, 카바졸 구조가 지니고 있는 질소 원자의 비공유전자쌍이 아닌, 이의 파라 위치에 존재하는 아민의 질소가 지니고 있는 비공유전자쌍이 전기화학 반응에 참여하여 전자를 내어주고 산화가 되는 반응이라는 사실을 알 수 있었다. 이 아민의 산화반응은 아민이 1차 아민일 때와 3차 아민일 때 산화환원반응 전압에 차이가 작게나마 존재하는데, 이는 수소에 비해 메틸기가 전자공여력(Electron Donating Power)가 미세하게나마 강하여, 3차 아민이 1차 아민에 비해 산화 되기가 어려워지므로 보여지는 현상이다.
2. 3.4 V(*vs.* Li/Li^+) 에서 더 높은 전압 영역까지 전압을 변경하면, 리튬 대비 4.0 V 부근에서 두 번째 전기화학적 산화 반응의 거동이 나타난다. 허나 1차 아민을 지니고 있는 AEC의 경우에는 전류가 최대 전류를 나타내고 감소하는 거동을 보이지 않고 전류의 크기가 계속하여 증가하는 현상이 측정된다. 이는 AEC의 두 번째 전기화학적 산화반응이 불안정하다는 것을 나타낸다. 이에 반해, 디메틸레이션 된 3차아민을 지니고 있는 DAEC의 경우에는

첫 번째 전기화학적 산화반응에서 나타났던 것처럼 최대 전류를 나타낸 후에 다시 전류가 감소하는 안정적인 산화반응의 거동을 나타내고 있다.

3. 두번째 산화 반응 이후 전압을 역방향으로 주사하였는데, 이 때 산화되어 양이온 또는 라디칼 양이온의 형태를 띄고 있는 물질이 외부 요소에 영향을 받지 않고 안정적으로 존재하다 환원이 된다면 정방향 주사에서의 거동과 유사하게 전류는 최대 전류를 나타낸 후 다시 감소하는 거동을 보이게 된다. 이를 고려하여 비교할 때, DAEC의 경우에는 두번째 산화반응의 역반응 및 첫번째 산화반응의 역반응 모두가 뚜렷하게 관찰이 되는 데에 반해, 1차 아민을 지니고 있는 AEC의 경우에는 산화반응에서의 최대 전류에 비해 그 크기가 몹시 작게 관찰됨에서, 1 *M* $LiBF_4$가 녹아있는 프로필렌 카보네이트 전해질에서, 3차 아민을 지니고 있는 DAEC가 안정적인 2번의 전기화학적 산화-환원 반응을 한다는 사실을 확인할 수 있었다.

또한, 상기한 전해질 조성에서 DAEC의 용해도는 1 *M*을 넘는 측정 결과로부터, DAEC는 예상했던 것과 같이 고 전압 및 고 용해도 물질로서, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 하이브리드 리튬메탈 흐름 전지에 적용하게 될 경우 이론 에너지 밀도가 200 W h L^{-1}를 넘을 수 있으리라는 사실 또한 확인할 수 있었다.

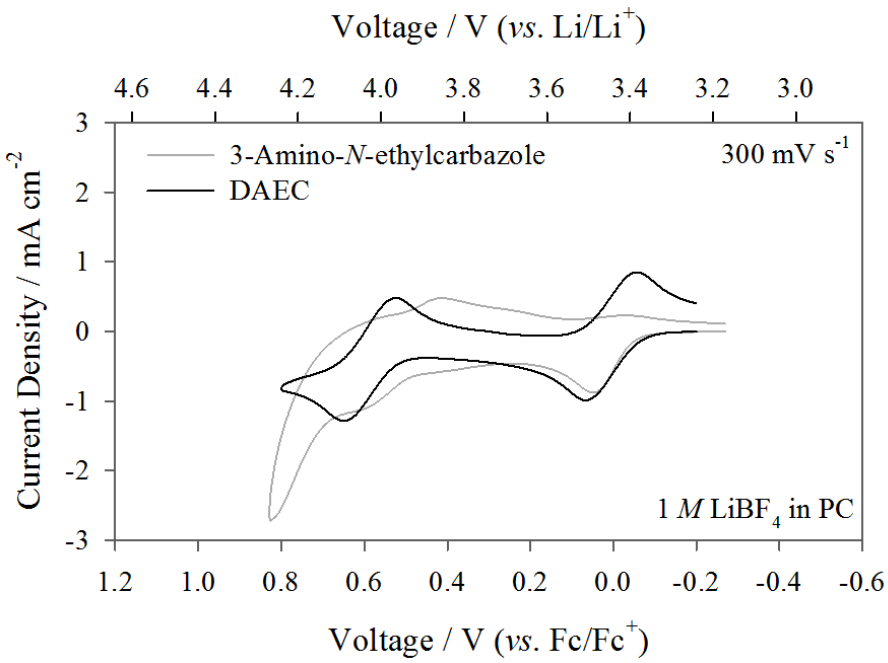


Figure 9. Redox reaction of AEC and DAEC in 1 *M* $LiBF_4$ in PC

4.1.1. $LiBF_4$ in PC 조성에서의 산화환원 안정성

DAEC가 리튬 대비 고전압 영역대 (3.44 V, 4.04 V)에서 안정적인 전기화학적 산화-환원 반응을 수행한다는 것을 확인하였으나, 충방전을 거듭해야 하는 이차전지에 사용되어야 하는 소재라는 측면을 고려할 때, 반복적인 산화환원 반응 중에서도 물질이 안정적으로 존재하는지를 확인해야 할 필요성이 존재하였다. 이에 따라, 상기한 전해질 조성인 1 M $LiBF_4$ in PC의 조성에서 반복적인 산화환원 안정성을 확인하기 위해 주사속도를 300 mV s^{-1}으로 고정한 조건에서 50번의 순환 전압-전류법을 반복 측정하였다. 이 실험에서 얻어진 순환 전압-전류도를 Figure 10 (a)에 나타내었다.

Figure 10 (a)에서 알 수 있는 사항은 다음과 같다.

1. 해당 전해질 조건에서 DAEC는 전기화학적 산화-환원 반응을 거듭하여도 두 번의 전기화학적 산화 및 환원 반응을 하는 거동에는 차이가 없음을 확인할 수 있다. 총 네 개의 최대 전류의 형태가 같은 전압에서 발현되는 것으로서, 물질이 반복적인 산화환원 반응 중에 다른 어떠한 전기화학적 활성을 띄는 물질로 변형되지는 않았다는 사실을 알 수 있다.
2. 각각의 전기화학 반응에서 발현되는 최대 전류의 크기가 감소하고 있다. 이는 Randles-sevcik 식에서 유도되는 순환 전압-전류도에서의 최대 전류의 식을 고려할 때, 활물질의 전극 부근에 있는 DAEC의 농도가 감소하고 있다는 사실을 알 수 있었다. [14]

예상치 못한 추가적인 반응이 어떠한 요인에 기인하여 발생했는지를 확인하기 위하여, 다음과 같은 실험들을 추가적으로 진행하였다.

첫 번째 실험은, 첫 번째 산화-환원 반응이 일어나는 3.44 V (*vs.* Li/Li^+)와 두 번째 산화-환원 반응이 일어나는 4.04 V (*vs.* Li/Li^+) 사이에 순환 전압-전류법의 최종 전압을 설정하여, 의도적으로 두 번째 산화-환원 반응을 배제하고, 첫 번째 산화-환원 반응에서의 안정성만을 확인하고자 하였다. 주사 속도는 300 mV s^{-1}으로 동일하게 설정하였으며, 50번의 사이클을 반복한 뒤 얻어진 순환 전압-전류도를 Figure 10 (b)로 나타냈다. 이 실험 결과, 3.44 V (*vs.* Li/Li^+)에서의 산화 반응 이후에 생겨나는 DAEC radical cation의 경우에는 안정적으로 존재하여, 반복적인 산화-환원 반응 중에도 다른 형태로 변하는 추가적인 반응을 하지 않아 여러 번의 사이클을 거쳐도 최대 전류 값이 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 즉, 이러한 불안정한 형태는 두 번째 산화반응인 4.04 V (*vs.* Li/Li^+)에서의 산화반응 이후에 생성된다는 사실을 확인할 수 있었다.

두 번째로, 4.04 V (*vs.* Li/Li^+)에서의 산화 이후의 DAEC dication이 전해질 조성 내의 어떠한 요소와 반응하여, 전극의 표면적을 감소시키는 어떠한 형태로 변화하는가를 확인하고자 추가적인 실험을 진행하였다.

만약 DAEC의 두 번째 산화환원 반응의 결과물이 전해질 내부의 요소와 추가적인 반응을 진행하여 전극의 면적을 감소시킨다면, Randles-sevcik 식에 의거하여 순환 전압-전류도의 개형 자체는 유사하게 그려지지만 그 최대 전류의 크기가 사이클을 반복할수록

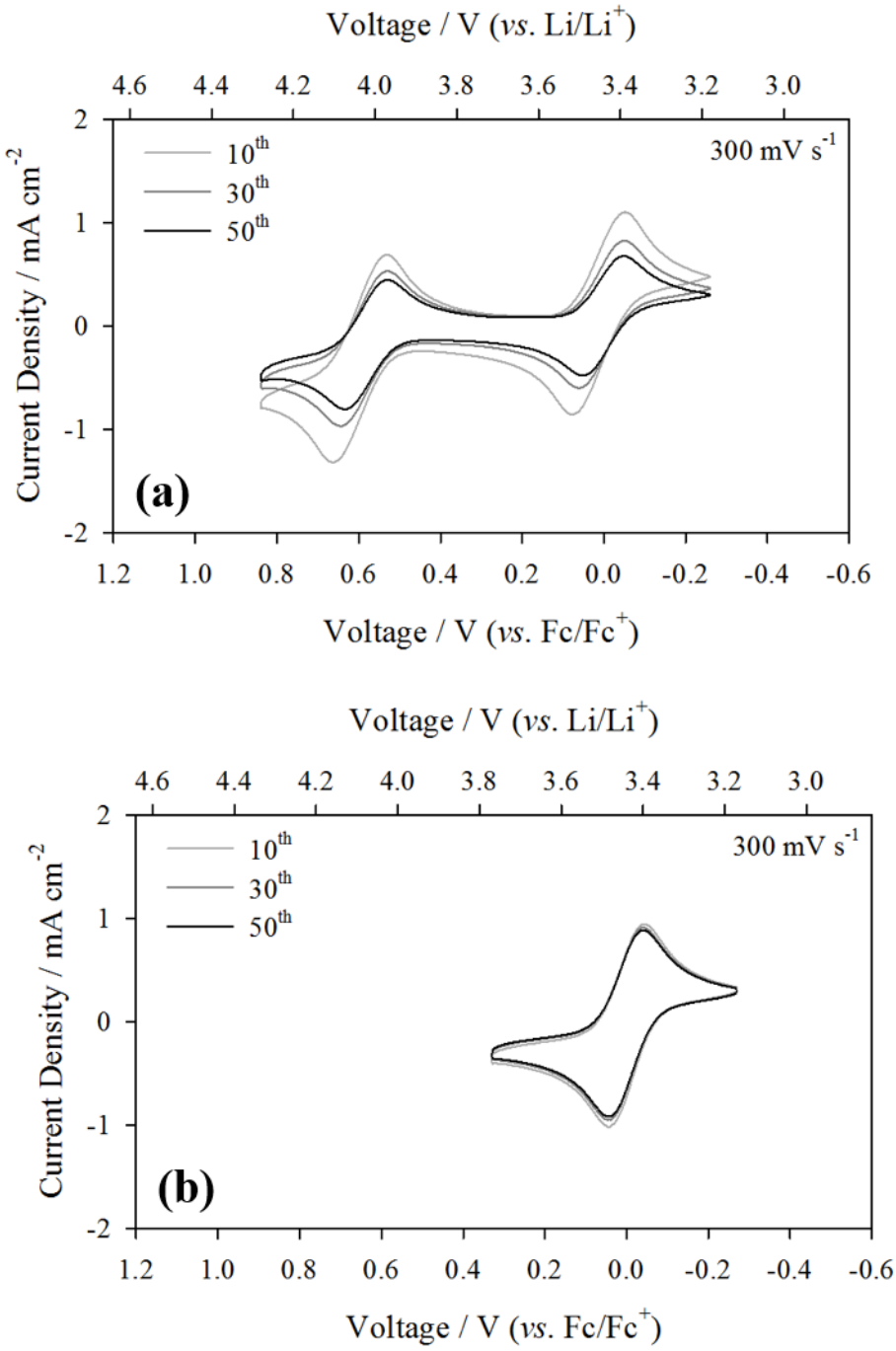


Figure 10. Redox stability of (a) of 2 electron transfer reaction,

(b) 1 electron transfer reaction

감소하는 추세를 보이게 된다는 사실에 착안하여, 대부분의 전해질 조성내에서 그 산화 전압이 일정하여 internal reference로 사용하는 물질인 페로센을 사용하여 전극 표면의 전기화학 활성을 띄는 면적을 확인하였다. [15]

동일한 glassy carbon 작동 전극을 DAEC가 녹아 있는 전해질 조성에서 반복적인 산화-환원 반응을 하기 전에, 10 mM 의 페로센이 녹아 있는 전해질에서 순환 전압-전류도를 얻었다. 이후에 전극을 DAEC가 녹아 있는 전해질에 담그고 DAEC의 반복적인 산화-환원 반응을 걸쳐 최대 전류가 사이클이 계속될수록 감소하는 것을 확인한 후에 다시 페로센이 녹아 있는 전해질에 담그고 페로센의 순환 전압-전류도를 구하였다. 이러한 DAEC의 반복 산화-환원 반응의 전 후의 페로센의 순환 전압-전류도를 비교한 것을 Figure 11로 나타내었다.

Figure 11에서 나타나듯, DAEC의 반복적인 산화환원 반응 이후에도 페로센의 최대 전류는 감소하지 않았다. 즉, DAEC가 4.04 V(vs.Li/Li^+) 이후에 변한 어떠한 미지의 형태가, 전극의 표면을 덮는 것은 아니며, 단순히 전기화학적으로 활성을 띄지 않는 어떠한 형태로 변한다고 추측할 수 있었다.

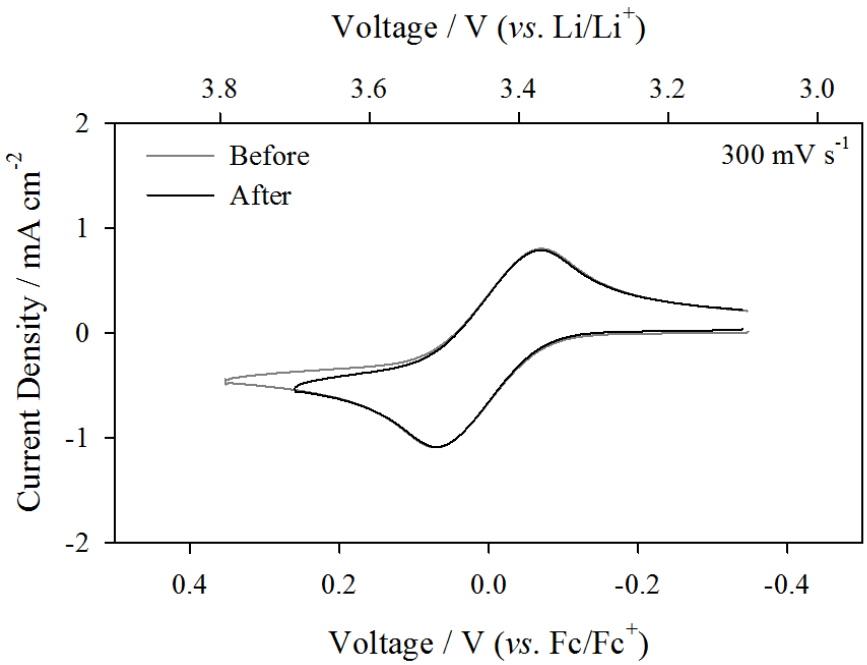


Figure 11. Comparison of peak current of ferrocene after the redox reaction of DAEC

4.1.2. 염의 음이온에 따른 안정성 변화

4.1.2.1. 산화환원 안정성의 정량적인 비교 모델

4.1.1 절에서 확인하였듯 $LiBF_4$ in PC 조성에서 DAEC의 2전자 산화반응 이후 발생하는 어떠한 추가적인 반응에 의해 일부 DAEC dication이 전기화학적으로 비활성의 형태로 변한다는 사실을 유추할 수 있었다. 이 때 반복적인 산화환원 반응 중에서의 안정성을 정량적으로 표현하기 위해, 300 mV s^{-1}의 주사속도에서 반복 순환 전압-전류법 측정을 한 뒤, 10번째 사이클에서의 최대 전류 대비 50번째 사이클에서의 최대 전류의 변화인 최대 전류 리텐션(Peak current retention)이라는 지표를 임의로 도입하였다. 최대 전류 리텐션이 1이라는 것은 10번째 사이클에서의 최대 전류의 크기와 50번째 사이클에서의 최대 전류의 크기가 일치하여, 반복적인 산화환원 반응 중에서도 물질이 안정적으로 존재한다는 것을 의미한다. 또한 물질의 반복적인 산화환원 반응의 안정성이 불안정할수록 그 값이 0에 수렴할 것이라는 점에서, 최대 전류 리텐션이라는 정량 수치가 반복 산화환원 안정성을 표현할 수 있으리라고 판단할 수 있었다.

$$\text{최대 전류 리텐션(Peak current retention)} = \frac{\text{50번째 사이클에서의 최대 전류}}{\text{10번째 사이클에서의 최대 전류}} \times 100\ [\%]$$

4.1.2.2. 염의 음이온에 따른 산화환원 안정성 비교

전해질 조성 중 양전하를 띄고 있는 DAEC dication과 추가적인 반응을 하여 redox inactive한 형태로 변화시킬 수 있는 요소들을 생각해 본다면, 다음의 네 가지 후보가 있다고 할 수 있다.

1. 리튬 양이온 염
2. 음이온 염
3. 용매
4. DAEC dication

이들 중 DAEC dication과 가장 유력하게 반응을 할 수 있으리라 여겨지는 것은 음전하를 띄고 있는 음이온 염이다.

본 연구에서 기본 조성으로 선정한 음이온인 BF_4^-는 거대 음이온으로, 열적 및 전기화학적 안정성이 우수하여 전기화학 실험에서 사용이 되어 온 음이온이다. 허나 이 BF_4^- 음이온을 사용하였을 때 DAEC의 반복 산화환원 안정성의 지표인 최대 전류 리텐션은 약 61퍼센트로, 불안정한 면모를 나타내었다.

이에 대해, 많은 배터리 및 전기화학 실험에서 음이온으로 사용이 되어 온 무기 거대음이온인 ClO_4^-와 PF_6^- 를 선정하여, 음이온의 변화에 따라 DAEC의 반복 산화환원 안정성이 어떻게 변화하는 가를 확인하고자 하였다. 각각의 경우에 대한 순환 전압-전류도와 최대 전류 리텐션을 다음의 Figure 12에 나타내었다.

실험 결과, DAEC의 반복 산화환원 안정성은 본 실험에서 사용한

음이온들 중에서는 PF_6^-를 사용하였을 때 79%로 가장 우수하게 나타났으며, 그 다음으로 65%를 나타낸 ClO_4^-, 마지막으로 최초에 기본 전해질 조성으로 선정하였던 BF_4^-가 61%로 나타났다.

이러한 음이온 염의 변화에 따른 DAEC의 안정성 변화의 원인은, 음이온 염의 Ionic association tendency에서 확인할 수 있었다. Ionic association tendency는 반대의 전하를 띄는 이온과의 화학 반응을 쉬이 하는가를 나타내는 경향성인데, 이러한 경향성은 이온의 사이즈 및 steric effects 등에 의해 결정된다. 이 Ionic association tendency는 본 연구에서 사용한 음이온 염들 중 BF_4^-가 가장 크게 나타났으며, 그 다음으로 ClO_4^-, PF_6^- 가 뒤를 이었다. 이는 최대 전류 리텐션을 통해 확인한 반복 산화환원 안정성의 안정한 순서에 반비례 하는 결과임을 통하여, Ionic association tendency가 낮은 음이온 염을 사용하게 될 경우 활물질의 반복 산화환원 안정성을 보다 개선시킬 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. [16]

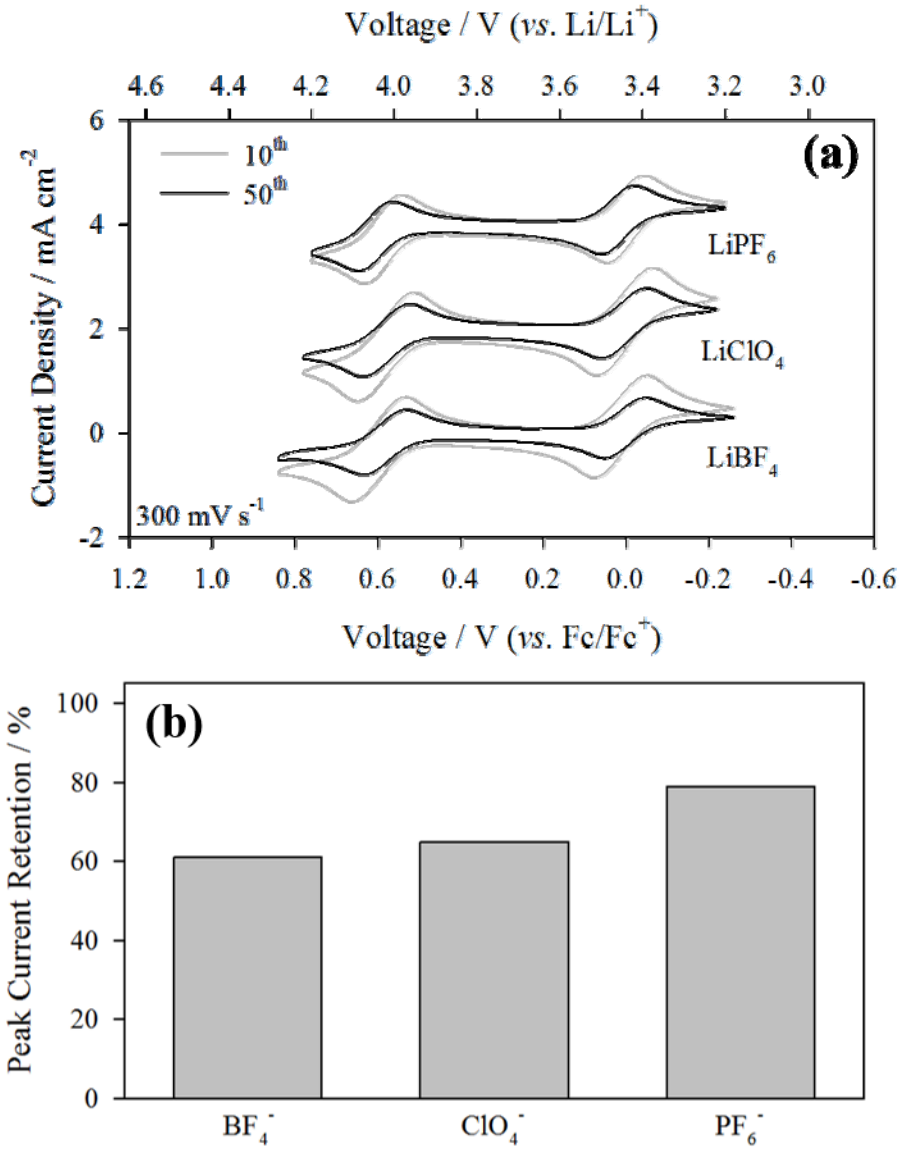


Figure 12. (a) Stability of DAEC by salt anion change,

(b) Peak Current retention by salt anion change

4.2. DAEC의 용해도

산화환원 흐름전지에서 활물질의 안정성 다음으로 중요하게 고려하는 요소는 용량이다. 산화환원 흐름전지에서 총 용량을 높이기 위해서는 전체 활물질의 양을 증가시키는 방법도 존재하지만, MW h 단위의 설비를 요구하는 에너지 저장 시스템에 적합하게 사용하기 위해서는 가능한 한 부피당 용량을 높여야 할 필요성이 존재한다. 이 때 활물질의 용해도는 부피당 용량과 비례 관계에 있으므로 활물질의 용해도는 가능한 한 큰 것이 좋다고 말할 수 있다. 실제로 많은 연구자들은 최대한 용해도가 높은 활물질들을 찾기 위하여 많은 연구를 진행하고 있는 상황이다.

본 연구에서 선정한 기본 전해질 조성은 전해질 안정창이 넓으며 휘발될 가능성이 낮은 PC였으며, 이 조성에서 DAEC는 1 M 이상의 용해도를 나타내는 것을 확인하였다. 극성 분자인 DAEC의 용해도를 증가시키는 전략으로서는 용매의 극성을 나타내는 지표인 유전 상수를 선택하였으며, 활물질의 안정성에 영향을 끼치지 않게 하기 위하여 유사한 carbonate 구조를 지니면서도 유전 상수가 다른 용매를 선정하여 각 용매의 경우에서 DAEC의 용해도가 어떻게 달라지는가를 확인하였다. 상기한 조건들을 고려한 결과, Ethylene carbonate (EC)와 Diethyl carbonate(DEC)를 추가적으로 선정하였다. 기존에 안정성 실험에서 사용하였던 PC와 이 두 용매의 특성들을 Table 1에 표기하였다. [17]

용해도 측정 실험은 우선 염으로는 1 *M* $LiPF_6$를 고정한 뒤, EC:PC(1:1=*v*/*v*), EC:DEC(1:1=*v*/*v*), PC:DEC(1:1=*v*/*v*)와 기존의 안정성 실험에서 사용하였던 PC 단일 용매의 총 네 조성에서 용해도를 측정하여 비교하였다. 이 때 나타나는 용해도와 이로 인해 계산되는 이론 에너지 밀도를 Table 2에 나타내었다.

또한, 용해도를 측정한 후, 추가적으로 용매의 변경이 활물질의 반복적인 산화환원 반응의 안정성에 영향을 끼쳤는지를 확인하기 위해 4.1.2 절에서 도입하였던 반복 산화환원 안정성의 정량 지표인 최대 전류 리텐션을 비교하여 Figure 13으로 나타내었다. 그 결과, DAEC의 산화환원 안정성은 이번 용해도 측정 실험에서 선정한 전해질 조성 내에서는 큰 변화가 없다는 사실을 확인할 수 있었다.

Solvent	Dipole moment [D]	Dielectric constants
PC	4.94	64.9
EC	4.9	95.3
DEC	0.94	2.82

Table 1. Dipole moment and dielectric constant of solvent

Solvent	Solubility [*M*]	Energy Density [W h L^{-1}]
PC	1.5	300
PC:DEC=1:1 (*v*/*v*)	1.0	200
EC:DEC=1:1 (*v*/*v*)	2.0	400
EC:PC=1:1 (*v*/*v*)	2.5	500

Table 2. Solubility and theoretical energy density of DAEC in each electrolyte composition

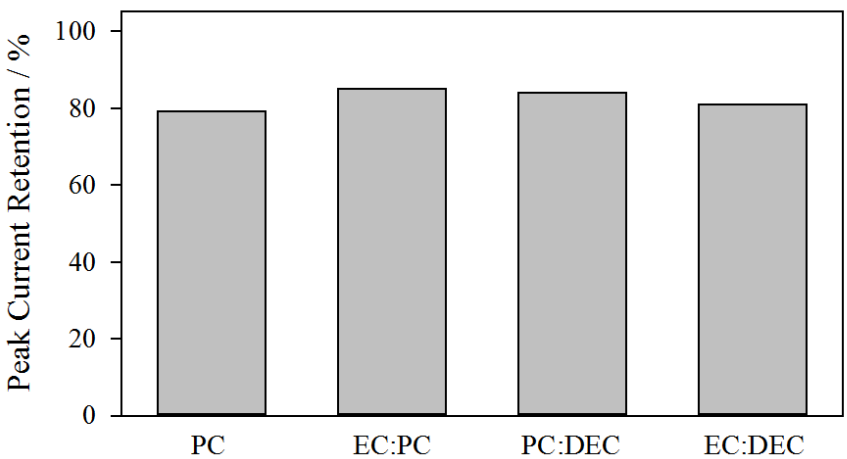


Figure 13. Peak current retention of DAEC in each electrolyte composition

4.3. DAEC의 충방전 거동

마지막으로, DAEC가 리튬 음극을 대극으로 사용할 때 충전 및 방전 거동을 수행할 수 있는가를 확인하기 위하여, 2032 코인셀에서 카본 펠트를 작동 전극으로 선정하여 충방전 거동을 확인하였다. 이 때 0.1 *M* 의 DAEC가 녹아 있는 1 *M* LiPF6 in EC:PC(1:1=*v*/*v*) 전해질을 작동 전극에 24시간 동안 함침시켰으며, 분리막으로는 Nafion 117을 선정하여 활물질이 녹아있지 않은 1 *M* LiPF6 in EC:PC(1:1=*v*/*v*) 전해질에 24시간 동안 함침시켰다.

충방전 실험을 진행한 결과, 과전압이 크게 발현되지만 이전자 산화 및 환원반응의 거동은 확인이 되었다. 이를 Figure 14로 나타내었다. 이 때 과전압이 크게 발현되는 이유는 분리막의 최적화가 되어 있지 않아서라고 추측된다. 또한 용량 리텐션이 어느 정도 수렴이 되는 것으로 보아, DAEC는 공정 및 전지의 최적화를 통하여 전기 에너지를 충전 및 방전할 수 있는 물질이라는 사실을 확인할 수 있었다. [18]

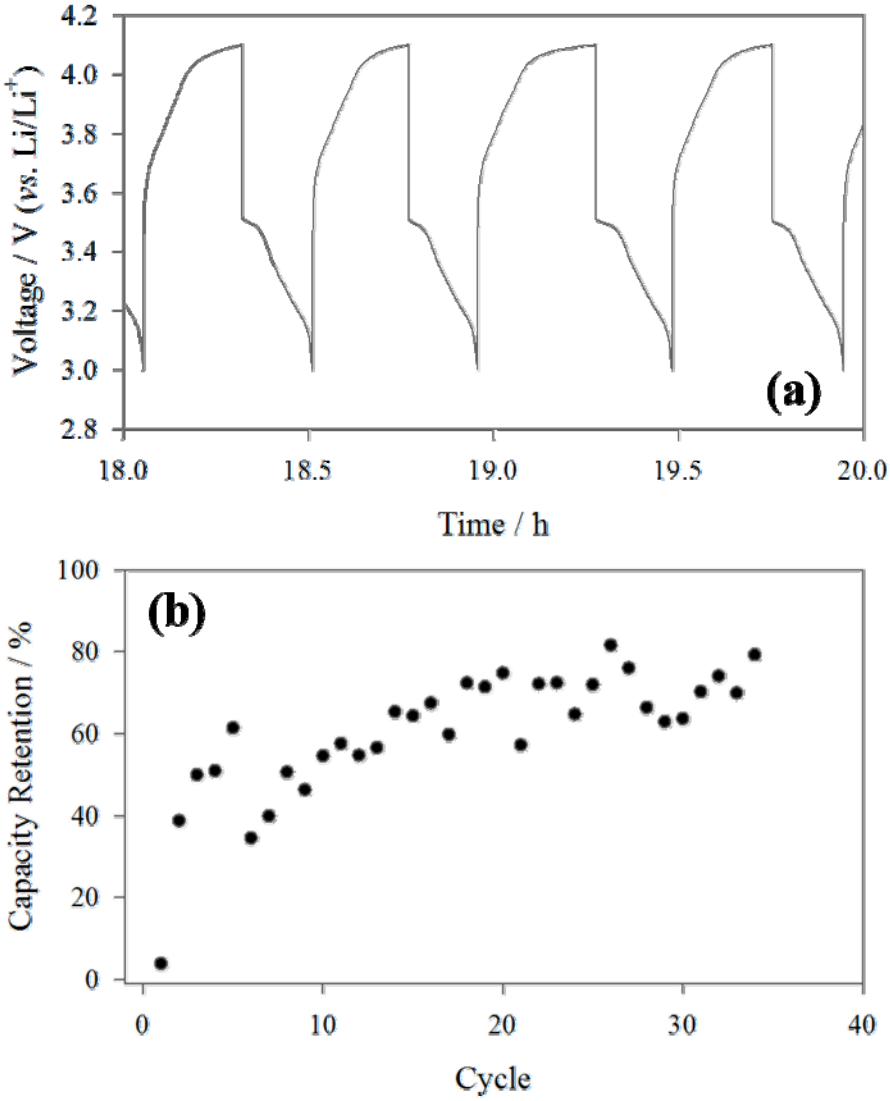


Figure 14. (a) voltage profile of DAEC (b) capacity retention of DAEC

5. 결론

본 연구에서는 비수계 산화환원 흐름전지에서 활물질로 사용 가능할 것이라고 여겨지는 3-*N,N*-Dimethyl-*N*-ethylcarbazole(DAEC)의 합성 및 전기화학적 성능 평가를 진행하며, 안정성 및 용해도를 최대한 증진시키기 위한 전해질 조성을 탐색하였다. DAEC의 3차 아민의 산화-환원 반응인 3.44 V (*vs.* Li/Li^+)에서의 1전자 반응은 BF_4^- 염 음이온이 녹아있는 조성에서도 반복 산화환원 안정성을 나타내었으나, 카바졸 구조가 지니고 있는 질소가 산화환원 중심으로 작용하는 4.04 V (*vs.* Li/Li^+) 에서의 2번째 산화-환원 반응까지 수행할 경우에는 반복적인 전기화학 산화환원반응의 안정성이 감소하는 것을 확인하였다. 2번째 전기화학적 산화반응을 수행한 DAEC dication이 전해질 내부의 요소와 추가적인 반응을 하여 전기화학적 비활성을 띄는 형태로 변화하였을 것으로 추측되므로, 전자 공여체로 작용할 수 있는 염의 음이온을 변경하여 DAEC의 반복 산화환원 안정성을 증가시킬 수 있는지를 확인하였다. 그 결과, BF_4^- 보다 Ionic association tendency가 더 약하여 양이온과 추가적인 반응을 하기 더 힘든 음이온 염을 사용하게 될 경우 DAEC의 반복 산화환원 안정성이 증가하는 것을 확인하였다. 본 연구에서 대조군으로 사용한 음이온 염들 중에서는 PF_6^- 가 가장 Ionic association tendency가 약했으며, 이 염을 사용하였을 때 DAEC의 안정도가 최대화 되는 것을 확인하였다.

또한 전지의 부피당 용량을 최대화하기 위해 고려해야 하는 용해도의 경우, 극성 분자인 DAEC를 최대한 많이 녹이기 위해 유전 상수가 높은 EC:PC(1:1=*v*/*v*) 전해질을 사용한 결과, 유전상수가 낮은 다른 카보네이트 계열 용매 조성들에 비해 용해도가 2.5 *M*로 최대화되는 것을 확인하였다.

마지막으로, 전지로서 이전자 산화환원 반응의 거동을 수행하는가를 확인하기 위하여 2032 코인셀에서 충방전 거동을 확인해본 결과, 과전압이 크게 걸리지만 이전자 산화환원 반응의 거동 자체는 발현되는 것을 확인하였다.

상기한 실험 및 분석 결과를 통하여, DAEC는 복잡하지 않은 방법을 통하여 합성이 가능하며, 하이브리드 리튬금속 흐름전지에 활물질로서 적용할 경우 최대 500 W h L^{-1}의 에너지 밀도를 나타낼 수 있는 고전압 및 고용량 유기 활물질이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. [19]

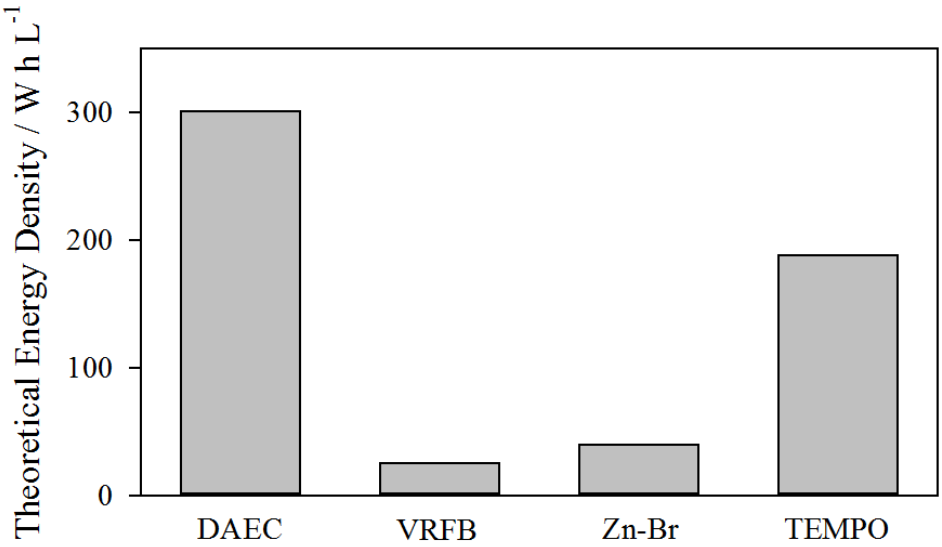


Figure 15. Theoretical energy density of redox flow batteries

참고 문헌

1. Cynthia A. Powell, Bryan D. Morreale, *MRS Bulletin*, **33**, 309-315 (2008)

2. Zhenguo Yang, Jianlu Zhang, Michael C.W.Kintenr-Metyer, Xiaochuan Lu, Daiwon Choi, John P. Lemmon, and Jun Liu, *Chem. Rev.*, **111**, 3577-3613 (2011)

3**.** A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Q. Liu, Y. Li, C. W. Monroe, and L. T. Thompson, *J. Power Sources*, **196**, 5742-5745 (2011).

4. Wei Wang, Qingtao Luo, Bin Li, Xiaoliang Wei, Liyu Li, Zhenguo Yang, *Adv. Func. Mater*., **23**, 970-986 (2013)

5. M. Skyllas-Kazacos, R. G. Robins, AU 575247 (1986)

6. Jan Winsberg, Tino Hagemann, Tobias Janoschka, Martin D. Hager, Ulrich S. Schubert, *Angew. Chem. Int. ed.*, **55**, 2-28 (2016)

7. Qinzhi Lai, Huamin Zhang, Xianfeng Li. Liqun Zhang, Yuanhui Cheng, *J. Power Sources*, **235**, 1-4 (2013)

8. Xialiang Wei, Wu Xu, Murugesan Vijayakumar, Lelia Cosimbescu, Tianbiao Liu, Vincent Sprenkle, Wei Wang, *Adv. Mater.*, **26**, 7649-7653 (2014)

9. James F. Ambrose, Robert F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1159-1164 (1968)

10. James F. Ambrose, Lawrence L. Carpenter, and Robert F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 876-894, (1975)

11. Richard F. Borch, Aviv I. Hassid, *J. Org. Chem.*, **37**, 1673-1674, (1972)

12. 오승모, 전기화학, 자유아카데미, 2014

13. Junyoung Mun, Myung-Jin Lee, Joung-Won Park, Duk-Jin Oh, Doo-Yeon Lee, and Seok-Gwang Doo, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**

A80-A82 (2012)

14. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods – Fundametals and Applications 2nd ed, Wiley (2001)

15. Robert R. Gagne, Carl A. Koval, George C. Lisensky, *Inorg. Chem.*, **19**, 2854-2855 (1980)

16. Wesley A. Henderson, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 13177-13183 (2006)

17. Kosuke Izutsu, Electrochemistry in Nonaqueous solutions, Wiley-VCH (2002)

18. Sung-Hee Shin, Sung-Hyun Yun, Seung-Hyeon Moon, *RSC Adv.*, **3**, 9095-9116 (2013)

19. Peter J. Hall, Euan J. Bain, *Energy Policy*, **36**, 4352-4355 (2008)

Abstract

Enhancement of Redox Stability of Carbazole for Non-aqueous Flow Batteries

Junsoo Jang

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Recently, interests about solar energy and wind power are growing due to depletion of fossil fuels, problems of nuclear power plants, global warming, *etc*. But these 'green energy' have the problem that can't generate the energy consistently. So, many researcher do the research about 'Energy Storage System', the large battery for electricity generation.

Redox flow battery, using the redox active materials in the electrolyte flew by pump, is attractive system for energy storage system, because of their life and cost. But there is still a lot of

research that must be solved.

In this study, a carbazole derivatives, which considered to have appropriate properties for RFB active material was selected. To confirm the possibility for application of this material in RFB system, find the salt composition that enhances the redox stability of material, and solvent composition that maximizes the solubility of material.

Keywords : Redox Flow Batteries, Active Material, Redox Stability, Solubility

Student Number : 2014-21530