



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](#)

장 진 호 교수 지도

석사학위 청구논문

Voltammetric tribromide 적정에 의한
Quaternary Ammonium Polybromides
에서의 Polybromides 주 종 탐침

2019

성신여자대학교 대학원

화학과

김현정

Voltammetric tribromide 적정에 의한
Quaternary Ammonium Polybromides
에서의 Polybromides 주 종 탐침

장 진 호 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2018년 11월

성신여자대학교 대학원


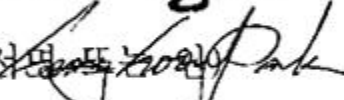

화학과

김현정

인 준 서

김현정의 석사학위 논문으로 인준함

2018년 11월

심사위원장... **채정현** (서명 )
심사위원 **박성순** (서명 )
심사위원 **장진호** (서명 )

성신여자대학교 대학원

논문개요

폴리브로마이드는 기초적, 응용적 관점에서 모두 중요한 연구의 대상이다. 과학 및 공학연구에서 자주 발견되는데, 대표적인 예로 Redox Flow Battery(RFBs)가 있다. Zn-Br Redox Flow Battery(Zn-Br RFBs)는 비교적 잘 알려진 RFBs이다. 양극에서 Zn^{2+}/Zn 의 전착/용해가, 음극에서는 Br^-/Br_2 의 산화/환원반응이 충전 과정에 일어난다. 이때 충전과정에서 전기화학적으로 만들어진 Br_2 가 배터리의 분리 막을 통과하는 cross over 현상이 일어날 수 있으며, 이로 인해 self-discharge 반응이 일어날 수 있다. cross over 현상을 방지하기 위해 전해질 용액에 Br_2 의 격리제로 QBr이 첨가된다. 용액에서 전기화학적으로 생성된 Br_2 은 QBr과 결합해 순차적으로 폴리브로미화물이 생성된다. ($QBr + Br_2 \rightarrow QBr_3^- + Br_2 \rightarrow QBr_5^- \cdots QBr_{2n+1}^-$)

본 연구에서는 이 QBr_{2n+1} -WMS의 분석을 위해 tribromide(Br_3^-)를 이용한 전기화학적 적정을 하였다. $CBr_2(aq)/CQ^+(aq)$ 의 비율에 따라 분석을 진행하였으며, QBr의 종류에 따라 QBr_3^- , QBr_5^- , QBr_7^- 등의 차수가 높은 폴리브로미화물이 생성되는 것을 확인하였다. 이를 토대로 $pK'_{eq(n)}$ 를 계산하였고, Q^+ 의

종류에 따라 Br_{2n+1}^- 의 최대 n 값이 차이가 나는 것을 확인하였다. Br_3^- 를 이용한 적정을 통하여 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서의 Br_{2n+1}^- 주 종을 알 수 있으며, 이는 앞으로 폴리브롬화물의 연구에 크게 도움이 될 것으로 기대된다.

목 차

논문개요

List of Figures

List of Tables

I . 서론	1
II . 결과 및 고찰	
1 . QBr_{2n+1} 의 전기화학적 산화 환원반응	3
2 . QBr_{2n+1} 의 Linear Sweep Voltammogram	
1) $MEPBr_{2n+1}$	14
2) $MEMBr_{2n+1}$	15
3) $EMIBr_{2n+1}$	16
4) $ETMABr_{2n+1}$	17
5) $EPyBr_{2n+1}$	18
3 . QBr_{2n+1} 의 pBr_3^- titration curve 및 Fractional Diagram	
1) $MEPBr_{2n+1}$	20
2) $MEMBr_{2n+1}$	21
3) $EPyBr_{2n+1}$	22

4) EMIBr _{2n+1}	· · · · ·	24
5) ETMABr _{2n+1}	· · · · ·	25
III . 결론	· · · · ·	26
IV . 실험		
1 . QBr _{2n+1} -WMS의 실험	· · · · ·	28
Reference	· · · · ·	30
Abstract	· · · · ·	35
Appendix		
1 . QBr _{2n+1} 의 합성	· · · · ·	38
2 . QBr _{2n+1} 의 Raman Spectrum		
1) MEPBr _{2n+1}	· · · · ·	45
2) MEMBr _{2n+1}	· · · · ·	46
3) EMIBr _{2n+1}	· · · · ·	47
4) ETMABr _{2n+1}	· · · · ·	48
5) EPyBr _{2n+1}	· · · · ·	49

List of Figures

Figure 1.	4
(a) $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq) = 3.5$ 으로 준비된 수용액 MEPBr _{2n+1} -WMS 의 Cyclic Voltammogram	
(b) 같은 MEPBr _{2n+1} -WMS에서 300초 동안 연속적으로 1.7V를 가한 후의 Linear Sweep Voltammogram	
Figure 2. 여러 $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq)$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEPBr _{2n+1} -WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).	7
Figure 3. MEPBr _{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr_3^- 적정 곡선	10
Figure 4. 여러 $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq)$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEMBr _{2n+1} -WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).	15
Figure 5. 여러 $CBr_2(aq)/CEMI^+(aq)$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEMIBr _{2n+1} -WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).	16

Figure 6. 여러 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CETMA}^+(\text{aq})$ 을 가진	17
0.5M 황산 수용액으로 제조한 ETMABr_{2n+1} -WMSs의	
Linear Sweep Voltammograms(LSVs).	
Figure 7. 여러 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CEPy}^+(\text{aq})$ 을 가진	18
0.5M 황산 수용액으로 제조한 EPyBr_{2n+1} -WMSs의	
Linear Sweep Voltammograms(LSVs).	
Figure 8.	
(a) MEPBr_{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr_3^- 적정 곡선	
(b) Br_3^- 적정곡선으로부터 계산된 MEPBr_{2n+1} -WMS에서	
MEPBr_{2n+1} 의 fractional diagram	20
(c) MEMBr_{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr_3^- 적정 곡선	
(d) Br_3^- 적정곡선으로부터 계산된 MEMBr_{2n+1} -WMS에서	
MEMBr_{2n+1} 의 fractional diagram	21
(e) EPyBr_{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr_3^- 적정 곡선	
(f) Br_3^- 적정곡선으로부터 계산된 EPyBr_{2n+1} -WMS에서	
EPyBr_{2n+1} 의 fractional diagram	23
(g) EMIBr_{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr_3^- 적정 곡선	
(h) Br_3^- 적정곡선으로부터 계산된 EMIBr_{2n+1} -WMS에서	
EMIBr_{2n+1} 의 fractional diagram	24

(i) ETMABr _{2n+1} -WMS에서 측정된 pBr ₃ ⁻ 적정 곡선	
(j) Br ₃ ⁻ 적정곡선으로부터 계산된 ETMABr _{2n+1} -WMS에서 ETMABr _{2n+1} 의 fractional diagram	25
Figure 9. Q ⁺ 의 종류에 따른 Br _{2n+1} ⁻ 의 최대 n값	26
Figure 10. 3전극을 이용한 전극 세팅	29
Figure 11.	
(a) 0.5M 황산 수용액에 QBr을 더하고 액체 Br ₂ 를 첨가함	39
(b) 혼합물을 20시간동안 아르곤 대기 하에서 교반함	40
(c) 교반 후 두 개의 층으로 분리됨 : 수용액 층(위)과 유기층(아래)	41
(d) 원심분리로 유기층을 분리함	42
(e) Eppendorf tube에 유기층을 모은다	43
Figure 12. 여러 CBr ₂ (aq)/CMEP ⁺ (aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEPBr _{2n+1} -WMSs의 Raman Spectrum(RSs)	45
Figure 13. 여러 CBr ₂ (aq)/CMEM ⁺ (aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEMBr _{2n+1} -WMSs의 Raman Spectrum(RSs)	46

- Figure 14. 여러 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CEMI}^+(\text{aq})$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EMIBr_{2n+1} -WMSs의 Raman Spectrum(RSs) **47**
- Figure 15. 여러 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CETMA}^+(\text{aq})$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 ETMABr_{2n+1} -WMSs의 Raman Spectrum(RSs) **48**
- Figure 16. 여러 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CEPy}^+(\text{aq})$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EPyBr_{2n+1} -WMSs의 Raman Spectrum(RSs) **49**

List of Table

- Table 1. 각기 다른 양이온 Q^+ 를 가진 QBr_{2n+1} -에서의 $K_{eq(n)}$. . . 11
- Table 2. Q^+ 가 다른 각각의 QBr_{2n+1} -WMS에서 고체화 이전의
 QBr_{2n+1} -WMS에서 가장 높은 $CBr_2(aq)/CQ^+$ 을 가진 LSV를
이용해서 구한 CBr^- 13

I. 서 론

폴리브로마이드(Br_{2n+1}^-)는 기초적 응용적 관점에서 모두 큰 연구의 대상이다. 과학 및 공학 연구에서 자주 발견되는데¹⁻⁷, 예를 들면 초분자 건축설계⁸, Redox Flow Battery(RFBs)^{9,10}, 염료 감응형 태양전지(DSSC)^{11,12}, 알켄의 선택적 브롬화^{13,14} 및 탄소 나노 튜브의 화학적 변형^{15,16} 등이 있다. 이러한 Br_{2n+1}^- 의 중요성에도 불구하고 구조적, 물리 화학적 및 전기화학적 특성은 Br_3^- 를 제외하고는 완전히 밝혀지지 않았으며, 폴리 요오드화물에 대한 연구는 많이 진행되었다.^{17,18}

4차 암모늄 폴리 브로마이드(QBr_{2n+1})를 함유하는 수용액으로부터 폴리브롬화물(Br_{2n+1}^-)의 형성은 Br^-/Br_2 산화 반응이 반쪽 전극 반응으로 사용되는 Redox Flow Battery(RFBs)에서 결정적이다.^{9,19-22} 예를 들어 Zn(Zinc)/Br(Bromide) RFB에서 양극에서는 Zn^{2+}/Zn 의 전착/용해, 음극에서는 Br^-/Br_2 의 산화/환원반응이 배터리의 충·방전 과정에서 발생한다. 이때 충전과정에서 전기화학적으로 만들어진 Br_2 가 배터리의 분리 막을 통과하는 cross over 현상이 일어날 수 있으며, 이로 인해 self-discharge 반응이 일어날 수 있다. 이는 양극에 전착된 Zn와 자연 반응하여 배터리의 전체 쿨롱 효율을 떨어트린다.¹⁹ 음극액으로부터 양극액으로의 Br_2 의 cross over를 방지하기 위해 QBr은

Br_2 의 격리제로서 전해질용액에 첨가된다.

용액에서 전기화학적으로 생성된 Br_2 는 QBr 와 결합해 폴리브롬화물 (Br_{2n+1}^-)을 형성한다.^{19,21-26} QBr_{2n+1} 의 종 분류와 관련해서 Mastragostino 와 Valcher 는 QBr 이 수용액에서 Br_2 와 반응하여 QBr_3^- 와 QBr_5^- 를 순차적으로 형성할 수 있음을 보여주었다.¹⁹ 또한 최근 연구에서 QBr_{2n+1} 에서 Br_5^- 의 형성 가능성도 보고했다.²⁷ Br_3^- 및 Br_5^- 에 더하여, 고차 폴리브롬화물(Br_{2n+1}^- , $n \geq 2$)이 QBr_{2n+1} 에 존재하는 것으로 생각 할 수 있다.

그러나 아직까지 연구된 바로는, QBr_{2n+1} 에서 Br_{2n+1}^- 의 종을 결정하기 위한 정확하고 정량적인 분석법은 아직 보고되지 않았다. 가장 관련성이 높은 방법은 X-ray crystallography 이어야 하지만,^{2,28} 하나의 Br_{2n+1}^- 결정을 만드는 것에 큰 어려움이 있다. 또한, raman 분광법은 Br_{2n+1}^- 를 결정하는 강력한 도구임이 입증되었다.^{27,29} 하지만 raman 분광법은 각 종의 정확한 식별과 Br_{2n+1}^- 혼합물의 종 분류에 한계가 있다. 크로마토그래피 및 mass 분광법과 같이 일반적으로 사용되는 분석법은 Br_{2n+1}^- 의 부식성으로 인해서 부적절하다.

한편 Pt와 같이 Br_{2n+1}^- 에 대한 불활성 물질을 전극으로 사용하기에 부식문제 없이 시스템 안에서 안정적인 측정이 가능한 전기화학적 분석법이 QBr_{2n+1} 의 종 분류를 결정하기 위한 적절한 분석법이 될 수 있다.

II. 결과 및 고찰

1 . QBr_{2n+1}의 전기화학적 산화 환원반응

QBr_{2n+1} 은 화학적으로 0.1M QBr을 포함한 0.5M 황산수용액에 각각 다른 양의 Br₂ 액체를 추가함으로써 만들어진다. 이때 Q⁺는 MEP, MEM, EPy, EMI, ETMA 를 모델 양이온으로 사용했다. 혼합물을 QBr_{2n+1} 형성이 평형에 도달하도록 20시간동안 교반 하였다. 그런 다음 용액을 원심 분리하여 수성 및 QBr_{2n+1}층을 분리한다. 플라스크의 위쪽은 수용액 층, QBr_{2n+1} 층은 플라스크의 아래쪽이다. 수용액 층으로부터 분리가 가능하지만, QBr_{2n+1} 상은약간의 물이 용해될 수 있기 때문에 어느 정도의 물을 함유한다. 따라서 분리된 QBr_{2n+1} 상을 QBr_{2n+1} water-mixed solution(QBr_{2n+1}-WMS)으로 기술한다. QBr_{2n+1}-WMS는 양이온 유형에 관계없이 밀도가 높고 갈색에 가깝다. 신중하게 QBr_{2n+1}-WMS를 채취하였고, 전기화학적으로 측정을 수행했다. Fig 1. (a) 에서는 Pt Ultra Micro Electrode(UME)에서 측정된 MEPBr_{2n+1}-WMS의 대표적인 Cyclic Voltammogram(CV)를 보여준다.

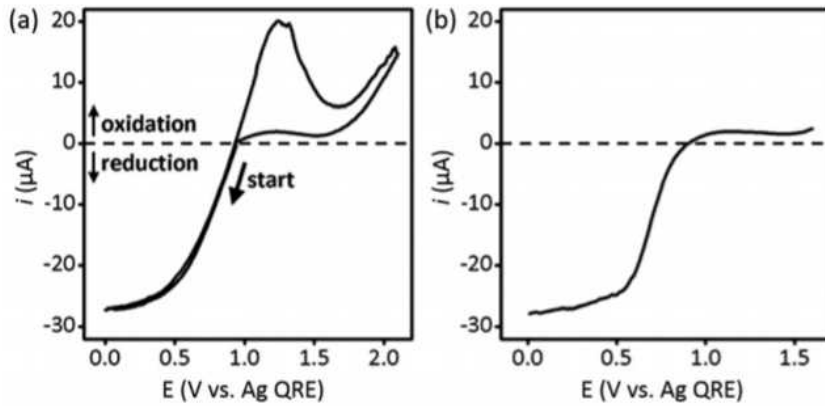
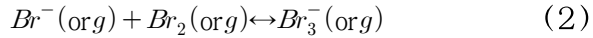
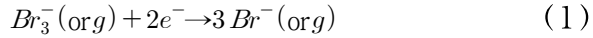


Figure 1. (a) $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq) = 3.5$ 으로 준비된 수용액 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS 의 Cyclic Voltammogram, (b) 같은 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS에서 300초 동안 연속적으로 1.7V를 가한 후의 Linear Sweep Voltammogram

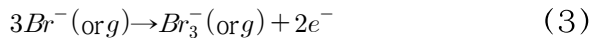
$MEPBr_{2n+1}$ -WMS는 3.5당량의 Br_2 를 첨가하여 0.1M $MEPBr$ 을 함유하는 0.5M 황산용액으로부터 제조되었으므로, 수용액에서 Br_2 와 MEP^+ 의 농도비, $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq)$ 는 3.5이다. 준비된 $MEPBr_{2n+1}$ 의 Open Circuit Potential (OCP)는 0.9V였고, 전위는 처음에는 0V로 음극성을 보였다. 잘 정의된 S선형의 환원그래프는 0.5V 에서 mass transfer가 제한된 정상상태를 보인다. 이때, Br_3^- 에서 Br^- 로 식1처럼 전기환원이 일어난다.



(org는 QBr_{2n+1}-WMS 층을 말한다)

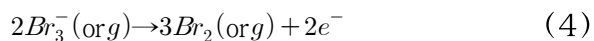
식2의 MEPBr_{2n+1}-WMS 에서의 Br₃⁻, Br₂, Br⁻ 의 평형에서 도출된 Br₃⁻의 stability constant 는 충분히 크다고 보고되었기에,^{19,20} MEPBr_{2n+1}-WMS 에서의 주 bromine 종은 Br₃⁻이다.

따라서 명백한 하나의 환원곡선에서 전기적 환원은 Br₃⁻ 에서 Br⁻ 라고 고려할 수 있고, Br₂ 와 관련된 환원곡선은 발견되지 않았다. Reverse 스캔에서 날카로운 산화피크는 1.2V 에서 관찰된다. 전위가 양극화됨에 따라서 current 는 증가하게 된다. Reverse 스캔의 첫 번째 산화피크는 MEPBr_{2n+1}-WMS 의 Br⁻에서 Br₃⁻ 로의 전기화학적 산화에 기인한다.



느린 스캔 속도에서의 UME의 Voltammetric curve 에서 날카로운 피크는 일반적으로 전극 표면에 강하게 흡착되는 화학종의 전기 화학적 산화 환원반응에 의해 유도된다.³¹ 본 연구의 경우 생성된 Br⁻는 전기화학적 산화과정에서 Pt UME 표면에 강하게 흡착되어 Br⁻의 산화에 의해 Fig. 1(a)의 첫 번째 급격한 산화피크가 발생했다. 2.0V 이상에서의 산화전류는 Br₃⁻ 의 Br₂ 로의 전기 화학적 산화에 의해 유도되었다. 이

는 다른 이온성 액체 또는 유기용매에서도 유사하게 관찰되었다.^{30,32,33}



다양한 $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq)$ 를 갖는 0.5M 황산용액으로부터 제조된 $QBr_{2n+1}-WMS$ 의 Voltammetric curve로부터 환원의 정확한 분석을 위해, Pt UME상에 잔류 흡착된 Br^- 를 산화시키기 위해 300초간 1.7V의 전위를 가한 후, Fig.1b와 같이 0.9V까지 선형적으로 스위핑하였다. 산화상태의 steady state current, $i_{ss,ox}$ 는 약 4uA의 전류가 흐르는데, 이는 Br^- 에서 Br_3^- 의 산화와 관련이 있다. 전위가 음으로 향하며 0.8V에 도달하면 환원전류가 흐르기 시작하고 0.5V에서 -25uA의 환원전류를 가지는 steady state에 도달하며, 이는 산화전류보다 거의 6배가 크다.

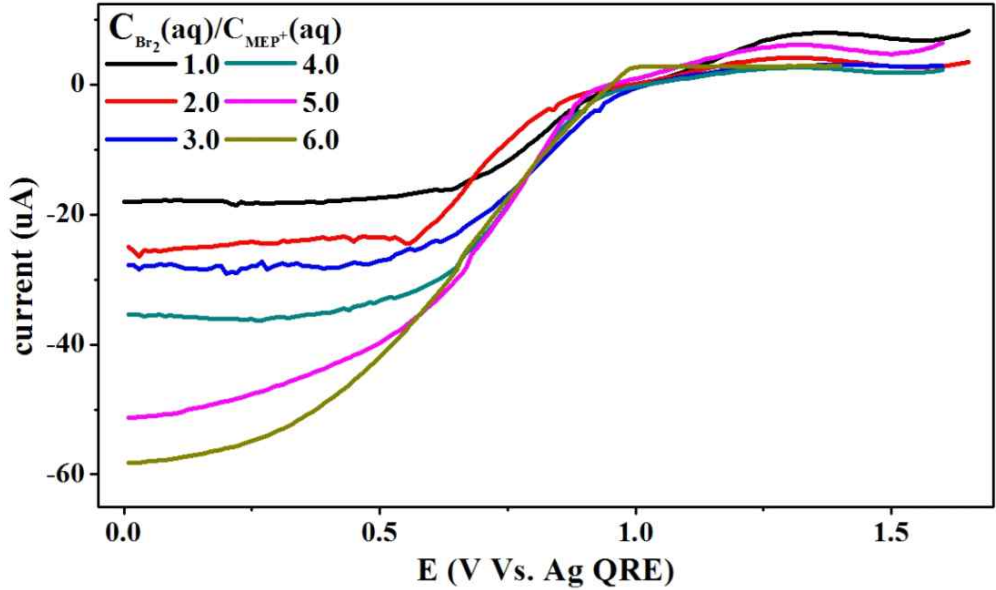


Figure 2. 여러 $C_{Br_2}(aq)/C_{MEP^+}(aq)$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 $MEPBr_{2n+1}$ -WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

또한 Fig.2 는 $C_{Br_2}(aq)/C_{MEP^+}(aq)$ 가 다양한 비율을 가진 0.5M 황산용액에서의 Br_2 와 $MEPBr$ 의 혼합물로 제조된 일련의 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS 에 대해 측정된 Linear Sweep Voltammogram 을 보여준다. $MEPBr_{2n+1}$ -WMS 내의 C_{Br_3} 은 식(5)을 통하여 구할 수 있다.

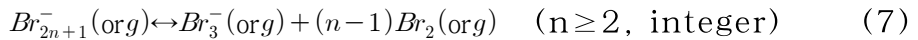
$$i_{ss,red} = 4n_c F C_{Br_3^-(org)} D_{Br_3^-(org)} a \quad (5)$$

n_e 는 전자 수 (Br_3^- 당 2개), F 는 Faraday constant, a 는 전극의 크기(사용된 Pt UME의 반지름, 5 μm), $D_{\text{Br}_3^-}$ 는($6.57 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) MEPBr $_{2n+1}$ -WMS의 Br_3^- 의 Diffusion coefficient이며 이는 식(6)의 Stokes-Einstein 방정식에 의해 계산되었다.

$$D_{\text{Br}_3^-(\text{org})} = \frac{K_B T}{6\pi\eta\gamma_{\text{Br}_3^-}} \quad (6)$$

K_B 는 Boltzmann constant, T 는 온도, $\gamma_{\text{Br}_3^-}$ 는 Br_3^- 의 직경(3.02 Å), 그리고 η 는 QBr $_{2n+1}$ -WMS의 점성도이다(약 0.011 Pa s). 환원 전류로부터 MEPBr $_{2n+1}$ -WMS에서의 $C_{\text{Br}_3^-}$ 는 110M로 추정되며, 이는 MEPBr $_{2n+1}$ 가 Br_3^- 로 구성된 응축된 상이고 혼합 용액 안에서 MEP^+ 가 Br_3^- 에 느슨하게 결합됨을 나타낸다. MEPBr $_{2n+1}$ -WMS에서의 $-\log C_{\text{Br}_3^-}$ 은 Fig.2의 LSV의 환원전위로부터 계산되며, $C_{\text{Br}_2(\text{aq})} / C_{\text{MEP}^+(\text{aq})}$ 에 대하여 나타냈고 이는 Fig.3(a)에 있는 적정곡선으로 이어진다. 이 적정곡선에서 $p_{\text{Br}_3^-}$ 는 $C_{\text{Br}_2(\text{aq})} / C_{\text{MEP}^+(\text{aq})}$ 의 값이 높을수록 감소했고, 더 중요한 점은 두개의 평형상태(선)를 보였다는 것이다.

식(7)의 QBr $_{2n+1}$ -WMS에서의 Br_{2n+1}^- 과 Br_3^- 의 평형 식에서, 평형상수 $K_{\text{eq}}(n)$ 은 식(8)처럼 유도될 수 있다



$$K_{eq(n)} = \frac{a_{Br_3^-(org)}(a_{Br_2(org)})^{(n-1)}}{a_{Br_{2n+1}^-(org)}} \quad (8)$$

$a_{Br_3^-(org)}$, $a_{Br_2(org)}$, $a_{Br_{2n+1}^-(org)}$ 는 $Br_3^-(org)$, $Br_2(org)$, $Br_{2n+1}^-(org)$ 각각의 활동도이다, 식(8)에서 식(9)을 유도할 수 있다.

$$-\log C_{Br_3^-(org)} \gamma_{Br_3^-(org)} = -\log K_{eq(n)} + \log \frac{(C_{Br_2(org)} \gamma_{Br_2(org)})^{(n-1)}}{C_{Br_{2n+1}^-(org)} \gamma_{Br_{2n+1}^-(org)}} \quad (9)$$

$\gamma_{Br_3^-(org)}$, $\gamma_{Br_2(org)}$, $\gamma_{Br_{2n+1}^-(org)}$ 는 각각의 $Br_3^-(org)$, $Br_2(org)$, $Br_{2n+1}^-(org)$ 각각의 활동도 계수이다. γ 는 Br 관련 종의 평균 활동 계수로 대체할 수 있다. 다양한 $C_{Br_2(aq)}/C_{Q^+(aq)}$ 에서 $Q_{Br_{2n+1}^-}$ -WMS의 평균 활동 계수가 유사하다고 할 때 식(9)은 다음과 같이 단순화 할 수 있다.

$$-\log C_{Br_3^-(org)} = -\log K'_{eq(n)} + \log \frac{(C_{Br_2(org)})^{(n-1)}}{C_{Br_{2n+1}^-(org)}} \quad (10)$$

$K'_{eq(n)}$ 은 수정된 평형상수이고, $K_{eq(n)}/\gamma^{\pm(n-1)}$ 이다. Fig. 3(a)에 있는 두개의 평형 상태에서의 $p_{Br_3^-}$ 는 buffer region 을 결과로 보여준다.

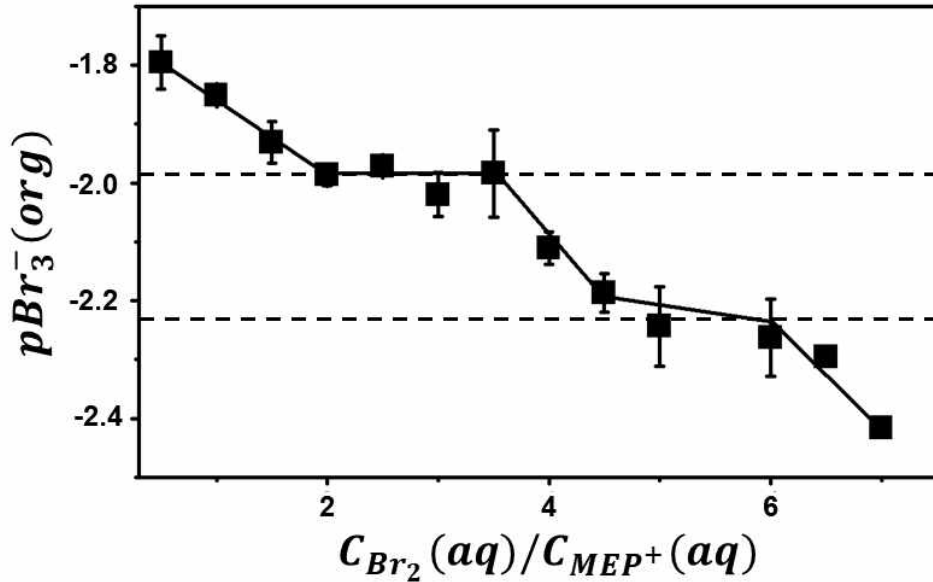


Figure 3. MEPBr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선

즉, 식(10)에서 $C_{Br_2(org)}^{(n-1)}/C_{Br_{2n+1}^{-(org)}} \approx 1$ 이다. 그러므로 순차적인 buffer region 에서의 pBr₃⁻(org)의 값은 MEPBr_{2n+1} - WMS에 서의 pK'eq(n)으로 고려될 수 있다.

Fig.3 에서 보이는 것과 같이, CBr₂(aq)/CMEP⁺(aq)가 0.5 에서 2 로 증가함에 따라 pBr₃⁻(org) 는 - 1.99에서 - 1.80로 감소한다. 그래서 pBr₃⁻의 처음 평형상태에 도달했을 때의 CBr₂(aq)/CMEP⁺(aq)는 3.5 이다. 따라서 CBr₂(aq) /CMEP⁺(aq) 가 더 증가함에 따라 pBr₃⁻(org)는 다시 감소하며 두 번째 평형상태에 도달했을 때 pBr₃⁻(org)는 - 2.19 이다. 이때 CBr₂(aq)

$/\text{CMEP}^+(\text{aq})$ 는 4.5 이다. 그 후에 $\text{pBr}_3^-(\text{org})$ 는 $\text{CBr}_2(\text{aq})$ $/\text{CMEP}^+(\text{aq})=7$ 까지 감소함을 관찰하였다. $\text{pBr}_3^-(\text{org})$ 의 측정이 $\text{CBr}_2(\text{aq})/\text{CMEP}^+(\text{aq})$ 이 7 이상은 불가능하다, MEPBr_{2n+1} 이 준비 과정에서 고체화가 되기 때문이다. 처음과 두 번째의 평형상태에서의 pBr_3^- 에서부터, $\text{MEPBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서 Br_5^- 와 Br_7^- 의 $\text{pK}'_{\text{eq}}(2)$ 와 $\text{pK}'_{\text{eq}}(3)$ 는 각각 - 1.99 와 - 2.24 로 추정된다.

Table 1. 각기 다른 양이온 Q^+ 를 가진 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서의 $\text{K}_{\text{eq}}(n)$

$K'_{\text{eq}}(n)$ in $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$	Q^+ in $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$				
	MEP^+	MEM^+	EPy^+	EMI^+	ETMA^+
$K'_{\text{eq}}(2)$	97.05	53.44	98.15	142.94	146.89
$K'_{\text{eq}}(3)$	175.39	97.05	186.04	210.62	182.73
$K'_{\text{eq}}(4)$		128.12	237.04	310.65	
$K'_{\text{eq}}(5)$			319.52		

Table. 1에서 각 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 의 $\text{K}'_{\text{eq}}(n)$ 을 볼 수 있다. $\text{K}'_{\text{eq}}(n)$ ($n=2, 3$)을 $\text{pBr}_3^-(\text{org})$ 적정곡선으로부터 결정한 후에, 평형에서의 Br_3^- , Br_5^- , Br_7^- 의 각 fractional diagram은 $\text{MEPBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서 추정되었고, 다음 식(11,12)에 따라 fractional diagram 에서 $\text{CBr}_2(\text{org})$ 의 함수로 그려진다.

$$f_{Br_3^-(org)} = 1 / (1 + \sum_{n=2}^{n=m} a) \quad (11)$$

$$f_{Br_{2n+a}^-(org)} = a / (1 + \sum_{n=2}^{n=m} a) \quad (n \geq 2, \text{ integer}) \quad (12)$$

a 는 $CBr_2(org)(n-1)/K'_{eq}(n)$ 이고, m 은 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS에서의 폴리브로마이드의 차수이다. $MEPBr_{2n+1}$ -WMS에서의 $CBr_2(org)$ 의 최대농도는 $CBr_2(aq)/CMEP^+(aq) = 7$ 로 준비된 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS에서 측정된 LSVs에서 14M로 추정되었으며 (Table.2), 이는 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS의 응고 전에 가장 높은 비율이다. 식(2)에서도 알 수 있듯이, $Br_3^-(org)$ 에서 해리된 $Br_2(org)$ 의 양은 $Br^-(org)$ 의 것과 같다고 볼 수 있으며, 따라서 식(5)에서 추정된바와 같이 $CBr_2(org) = CBr^-(org)$ 이다. (식(5)에서 $DBr^-(org) = 1.08 * 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이며 Br^- 당 $n_e = 2$)

Table 2. Q⁺가 다른 각각의 QBr_{2n+1}-WMS에서 고체화 이전의 QBr_{2n+1}-WMS에서 가장 높은 CBr₂(aq)/CQ⁺을 가진 LSV를 이용해서 구한 CBr⁻

$C_{Br_2}(aq)/C_{Q^+}(aq)$	$I_{ss,ox} (\mu A)$	$C_{Br^- (org)} (M)$
$C_{Br_2}(aq)/C_{MEP^+}(aq) = 6.0$	2.91	14
$C_{Br_2}(aq)/C_{MEM^+}(aq) = 9.0$	4.94	24
$C_{Br_2}(aq)/C_{EPy^+}(aq) = 17.0$	15.5	74
$C_{Br_2}(aq)/C_{EMI^+}(aq) = 11.0$	2.98	14
$C_{Br_2}(aq)/C_{ETMA^+}(aq) = 6.0$	8.66	42

위의 Table 2에서 QBr_{2n+1}-WMS에서 고체화 이전의 CBr₂(aq)/CQ⁺(aq)이 각각의 Q⁺에 따라 다름을 확인할 수 있으며, 그에 따른 I_{ss,ox}(μA), Br⁻(org)의 농도 또한 상이함을 알 수 있다.

2. QBr_{2n+1} 의 Linear Sweep Voltammogram

1) $MEPBr_{2n+1}$

0.5M 황산 수용액에 0.1M $MEPBr$, 각 당량별로 액체 Br_2 을 첨가하여 만든 $MEPBr_{2n+1}$ -WMS 의 LSVs. OCP 은 0.9V 로 거의 일정하며 음의 전위를 가질수록 steady state current 를 보여준다.

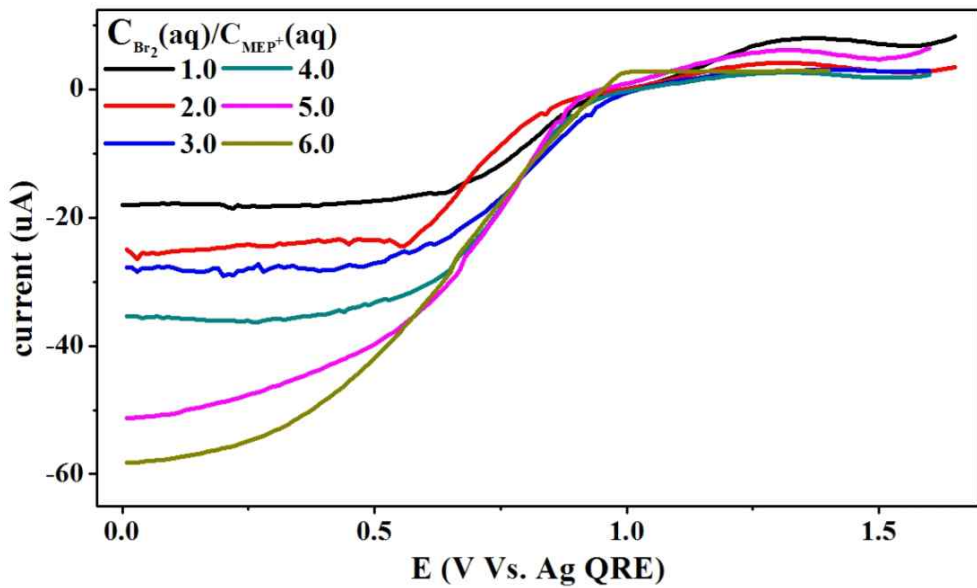


Figure 2. 여러 $C_{Br_2(aq)}/C_{MEP^+(aq)}$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 $MEPBr_{2n+1}$ -WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

2) MEMBr_{2n+1}

MEPBr_{2n+1}과 유사한 LSVs를 가지며, MEPBr 보다 높은 당량을 가지고 있어 높은 차수의 폴리 브롬화합물을 가진다.

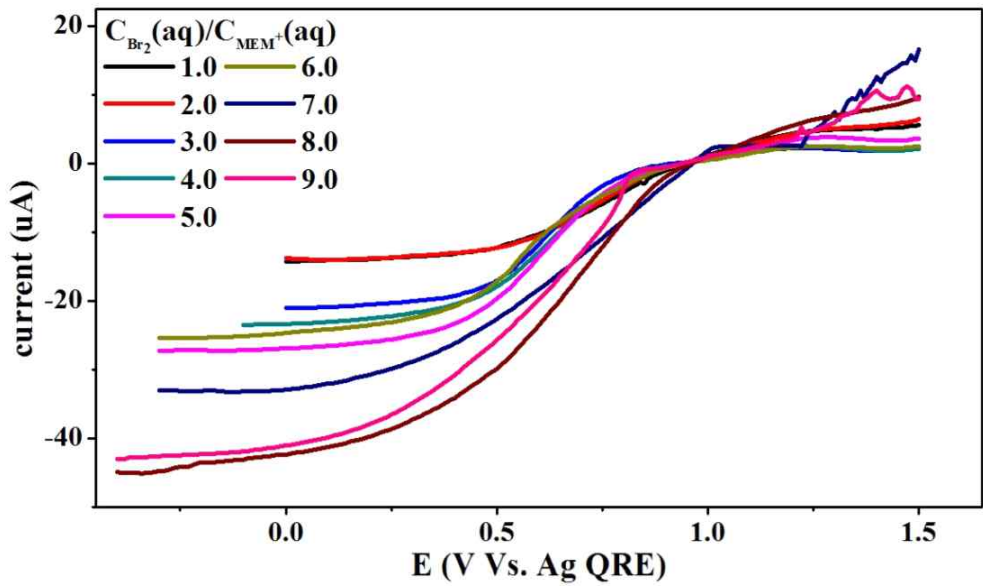


Figure 4. 여러 CBr₂(aq)/CMEM⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEMBr_{2n+1}-WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

3) EMIBr_{2n+1}

EPyBr 과 유사한 구조를 가진 비교적 극성을 띄는 화합물이다. LSV 에서도 알 수 있듯, $C_{Br_2}/C_{EMI^+} = 11$ 까지는 Br₂ 을 첨가해도 고체화가 일어나지 않는다.

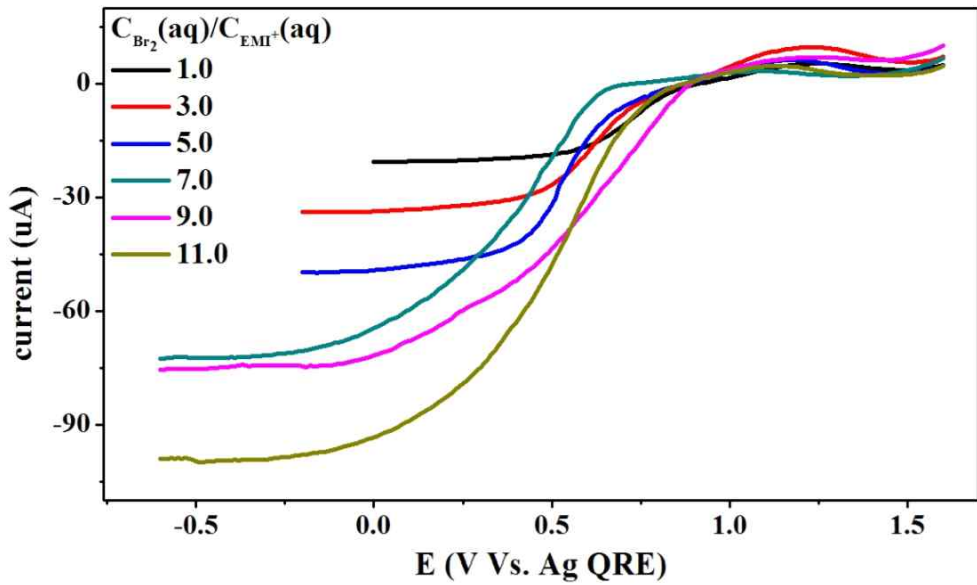


Figure 5. 여러 C_{Br_2}/C_{EMI^+} 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EMIBr_{2n+1}-WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

4) ETMABr_{2n+1}

ETMABr_{2n+1} 은 MEPBr, MEMBr 처럼 방향족 고리 화합물이 아닌 알킬 사슬형 착제이며, MEPBr_{2n+1} 과 유사한 LSVs 를 보여 준다. 그러나 MEPBr_{2n+1} 에 비해 같은 당량의 수용액이라도 더 고체화가 진행된다.

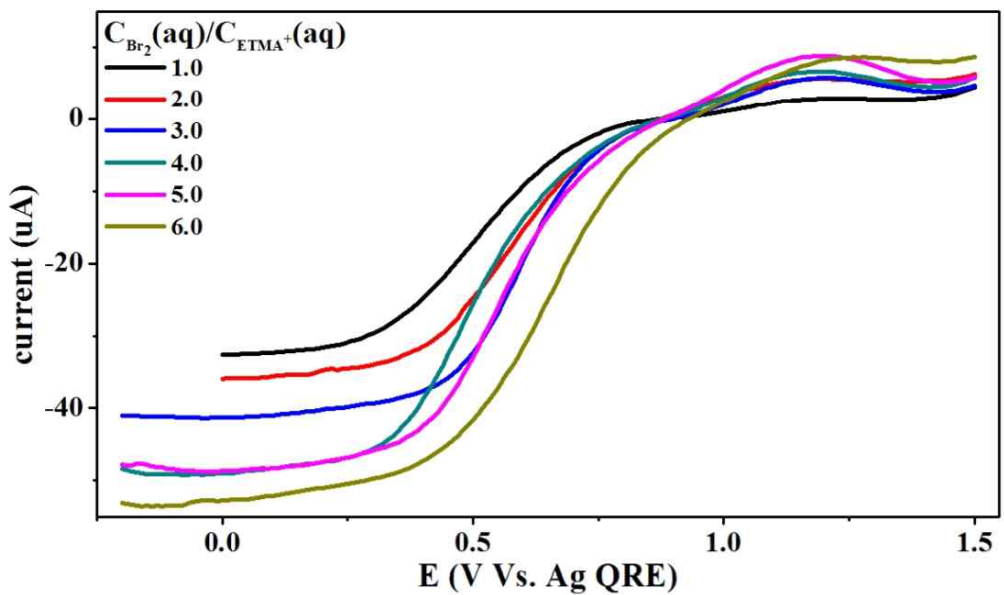


Figure 6. 여러 $C_{Br_2}(aq)/C_{ETMA^+}(aq)$ 을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 ETMABr_{2n+1}-WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

5) EPyBr_{2n+1}

가장 극성을 띄는 착제 종류이며, 본 연구에서 실행했던 것들 중 가장 고체화가 되지 않았다. CBr₂/CEPy⁺ = 17 이상에서도 고체화가 되지 않는다. 그 이상의 농도에서는 과도한 Br₂(l)의 첨가에 의한 안전상의 이유로 실험을 더 이상 진행하지 않았다.

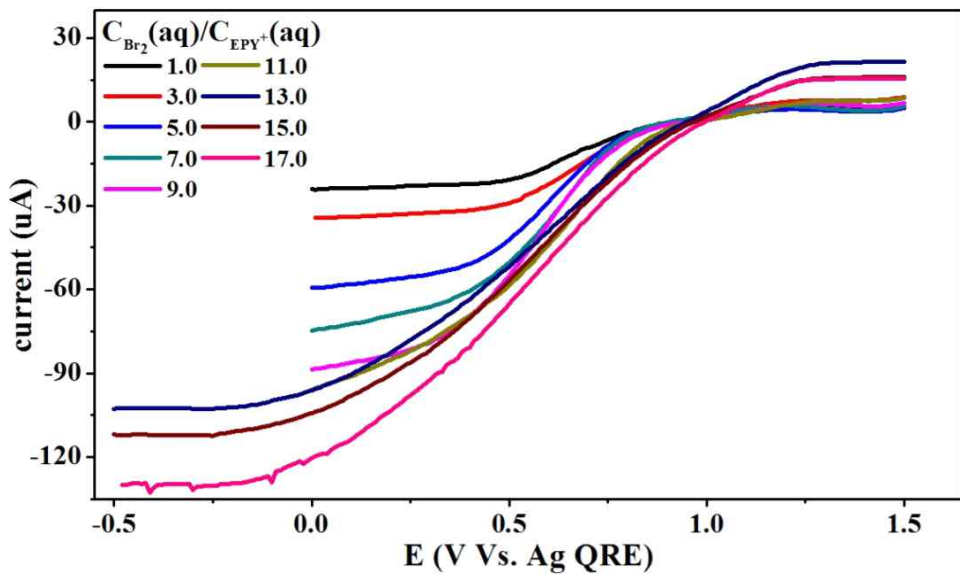


Figure 7. 여러 CBr₂(aq)/CEPy⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EPyBr_{2n+1}-WMSs의 Linear Sweep Voltammograms(LSVs).

3 . QBr_{2n+1}의 titration curve 및 Fractional Diagram

방향족 고리(EPyBr, EMIBr), 비 방향족 고리(MEMBr), 선형 알킬기(ETMABr)와 같은 Q⁺의 구조적 특징의 넓은 범위를 포괄하기 위해 몇 가지 다른 QBr_s 을 선택하였다. 이들 QBr_s 로 준비된 QBr_{2n+1}-WMS 의 pBr₃⁻(org) 적정곡선과 이와 관련된 fBr_{2n+1}⁻ 또한 Fig.8 (a)-(j)까지 나타내었다. 우리는 MEMBr_{2n+1}와 EMIBr_{2n+1} 모두에서 CBr₂(org)가 증가함에 따라 Br₉⁻가 존재한다는 것을 확인했고, MEPBr_{2n+1}, ETMABr_{2n+1} 모두에서 Br_{2n+1}⁻ 최대 차수는 Br₇⁻로 확인되었다.

1) MEPBr_{2n+1}

MEPBr_{2n+1}-WMS의 CBr₂(org)가 증가함에 따라, fBr₃⁻(org)는 극적으로 감소하고 fBr₇⁻는 급격하게 형성된다, 그리고 fBr₃⁻(org)와 fBr₇⁻(org)가 약 0.5가 될 때의 CBr₂(org) = 13M이다.

흥미롭게도 MEPBr_{2n+1}-WMS 의 fBr₅⁻(org)가 모든 CBr₂(org) 영역에서 0.1도 되지 않는 것을 보여준다.

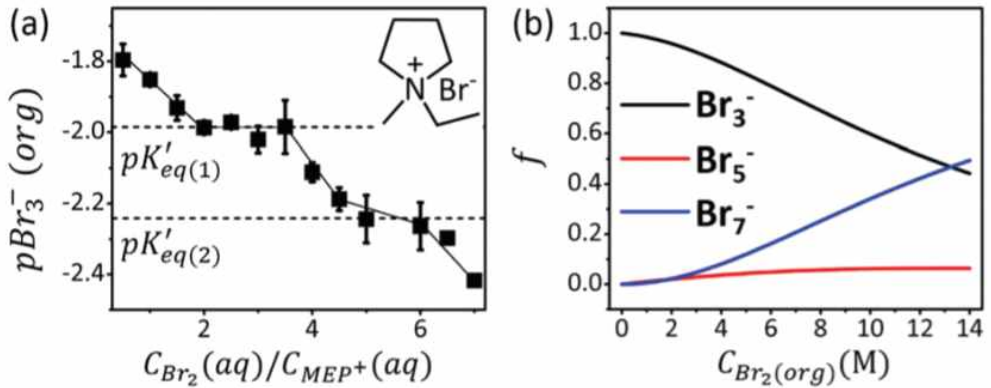


Figure 8. (a) MEPBr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선
 (b) Br₃⁻ 적정곡선으로부터 계산된 MEPBr_{2n+1}-WMS에서의 MEPBr_{2n+1}의 fractional diagram

2) MEMBr_{2n+1}

MEPBr_{2n+1}와 가장 유사한 구조를 가지고 있으나 더 극성을 띠고 있는 MEMBr_{2n+1}은 MEPBr_{2n+1}에 비하여 더 많은 buffer region을 지니며 더 높은 차수의 Br_{2n+1}⁻를 형성한다. 가장 높은 차수의 Br₉⁻와 Br₃⁻의 비율이 1:1이 되는 지점의 CBr₂(org)는 약 5M 이다.

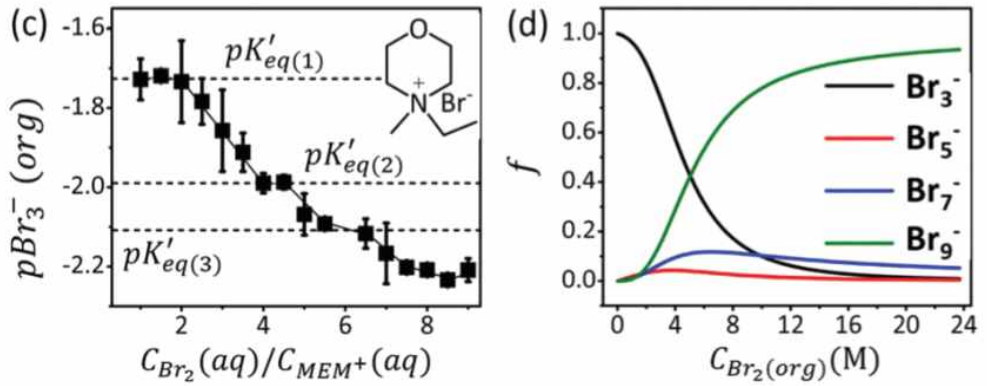


Figure 8. (c) MEMBr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선
 (d) Br₃⁻ 적정곡선으로부터 계산된 EMBr_{2n+1}-WMS에서의 MEMBr_{2n+1}의 fractional diagram

3) EPyBr_{2n+1}

Fig. 8(e) 와 8(f)에서 EPyBr_{2n+1}의 경우에서, 평형 상태의 낮은 정의로 인해 다른 QBr_{2n+1}-WMS에서 나온 것과 비교하여 fBr_{2n+1}⁻가 오히려 부정확하다고 여겨진다. 그럼에도 불구하고 EPyBr_{2n+1}-WMS의 Br_{2n+1}⁻는 QBr_{2n+1}-WMS와 같은 고유한 특징을 보여준다. 첫째, Br₁₁⁻도 EPyBr_{2n+1}-WMS에 존재하며, 우리 연구의 QBr_{2n+1}-WMS에서 가장 높은 Br_{2n+1}⁻이다. 둘째, Br_{2n+1}⁻는 EPyBr_{2n+1}-WMS를 제조할 때 EPyBr를 함유하는 산성 수용액에서 Br₂(l)이 17 당량 첨가할 때까지 고체화 되지 않았다. 과량의 Br₂(l)을 갖는 이러한 조건하에서, Br₁₁⁻보다 높은 차수를 가지는 폴리 브롬화합물은 형성되지 않았다. 오히려 Br₂(l)은 더 복잡한 착물 없이 EPyBr_{2n+1}-WMS에 용해되었으며, 이는 Fig.11의 Raman 연구에 의해 입증되었다.

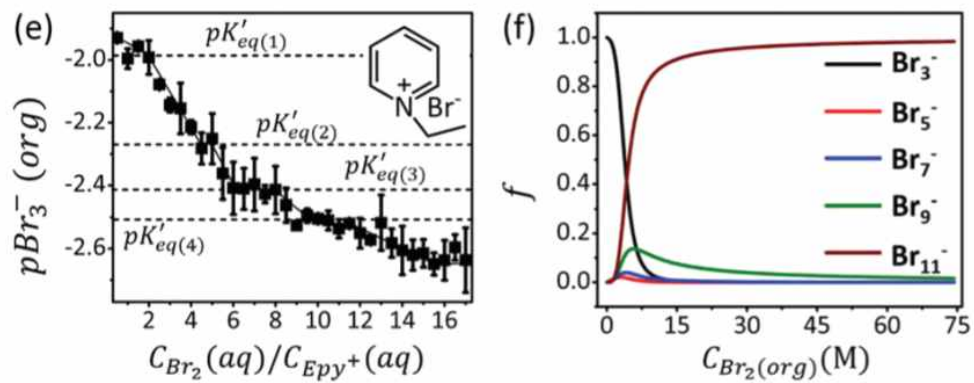


Figure 8. (e) EPyBr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선
 (f) Br₃⁻ 적정곡선으로부터 계산된 EPyBr_{2n+1}-WMS에서의 EPyBr_{2n+1}의 fractional diagram

4) EMIBr_{2n+1}

EMIBr_{2n+1} 는 MEMBr_{2n+1} 와 비슷한 경향을 가지며 가장 높은 차수의 폴리 브롬화물은 Br₉⁻이다. 가장 낮은 차수의 브롬화물과 높은 차수의 브롬화물이 1:1 비율이 되는 CBr₂(org)=9M 이며, 이는 MEMBr_{2n+1} 보다 높은 값을 알 수 있다. 이를 통해 EMIBr₉⁻이 MEMBr₉⁻ 보다 느리게 형성됨을 알 수 있다.

또한 EMI⁺ 는 MEM⁺ 에 비해 비극성 분자이며 더 많은 당량의 Br₂(l)를 용해시켜 느리게 고체화가 진행된다. EMIBr_{2n+1} 는 CBr₂(aq)/CEMI⁺(aq)=13 일 때 고체화가 된다.

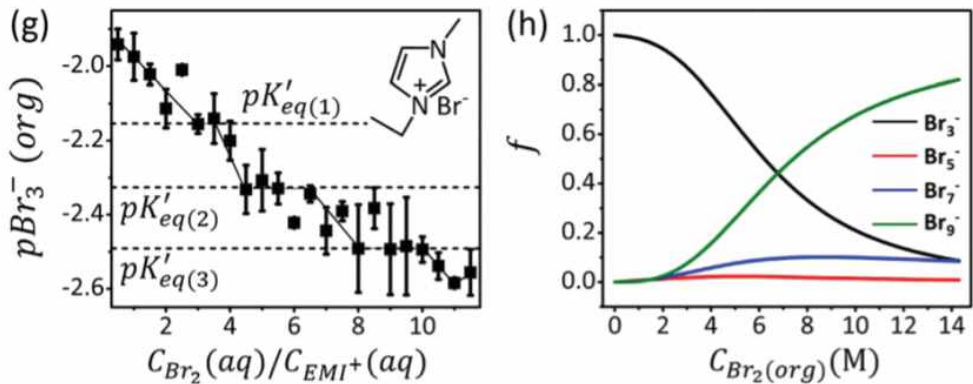


Figure 8. (g) EMIBr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선
 (h) Br₃⁻ 적정곡선으로부터 계산된 EMIBr_{2n+1}-WMS에서의 EMIBr_{2n+1}의 fractional diagram

5) ETMABr_{2n+1}

사슬형 구조의 ETMABr_{2n+1} 은 본 연구에서 실험했던 착제 중 가장 비극성이며 빠르게 고체화가 진행되었다. ETMABr₃⁻ 와 ETMABr₇⁻ 의 비율이 1:1이 되는 시점은 CBr₂(org)=14M 이며, 이는 MEPBr_{2n+1} 의 결과와 비슷하다.

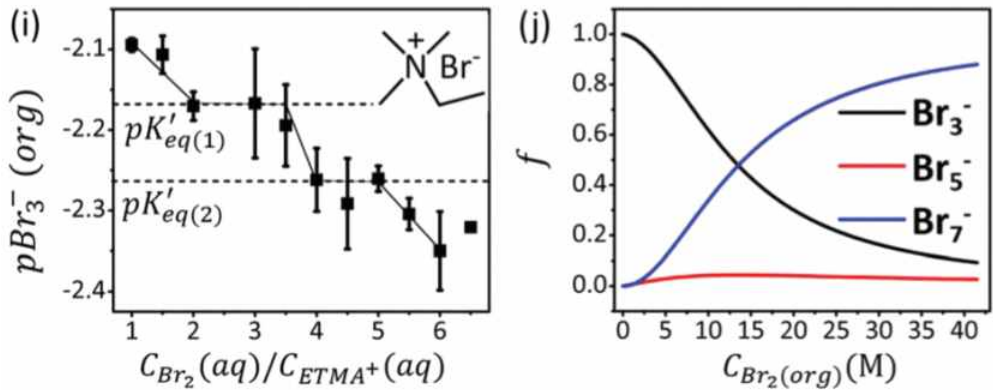


Figure 8. (i) ETMABr_{2n+1}-WMS에서 측정된 pBr₃⁻ 적정 곡선
 (j) Br₃⁻ 적정곡선으로부터 계산된 ETMABr_{2n+1}-WMS에서의 ETMABr_{2n+1}의 fractional diagram

III. 결 론

위의 분석결과로 가능한 poly bromides (Br_{2n+1}^-)중에서 지배적인 종은 Br_3^- 및 Br_{2n+1}^- 이며 QBr 시스템에서 허용되는 가장 높은 n 이 있음을 나타낸다. 또한, 중간 poly bromides는 첨가된 Br_2 의 임의의 주어진 농도에서 비교적 소량으로 존재한다.

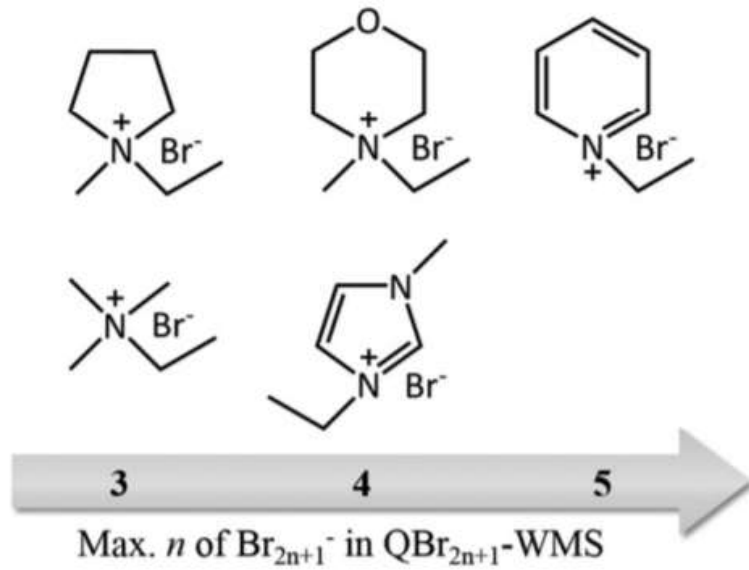


Figure 9. Q⁺의 종류에 따른 Br_{2n+1}^- 의 최대 n값

이 연구에서 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMSs}$ 의 최대 n 이 Fig. 9 에서와 같이 Q^+ 의 화학구조에 따라 달라짐을 발견했다. 일반적으로 높은 n 차수는 극성이 높은 QBr 에서 발견되었다.

MEPBr 과 ETMABr 과 같이 비극성 알킬 사슬을 갖는 QBr 가 사용될 때, 형성되는 가장 높은 폴리 브롬화물은 Br_7^- 이다. 사실, 우리는 이런(비극성) QBr 의 경우 더 많은 Br_2 가 첨가됨에 따라 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 의 초기 용액 단계가 응고되기 시작된다는 것을 관찰했다. 이는 부분적으로 수용액단계에서 적정 측정을 수행하고 고체를 분석할 수 없기 때문에, 비극성 Q^+ 가 있는 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서 n 의 수가 더 적음을 설명한다.

한편, MEMBr , EMIBr 및 EPyBr 과 같은 보다 극성인 QBr s로 형성된 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 는 과량의 Br_2 를 첨가해도 수용액상으로 계속 존재한다. 특히, $\text{EPyBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 는 17 당량의 Br_2 를 첨가해도 고체화 되지 않았다.

결론적으로 우리는 $\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ 에서 Br_{2n+1}^- 의 종 분류의 정량적 결정을 위한 voltammetric Br_3^- 적정을 보고했다. 이 연구에서 수행한 새로운 전기분석법이 폴리 브롬화물이 관련된 연구 문제, 예를 들어 Zn/Br RFB, 분석화학 및 합성 응용 분야에 중요한 영향을 미쳐야 한다고 생각한다.

IV. 실험

1. QBr_{2n+1} -WMS의 실험

합성한 QBr_{2n+1} -WMS를 이용하여 3전극 시스템 하에 cyclic voltammetric titration을 실행하였다. 사용한 기기는 일정전위기의 일종인 IVIUM compacstat (IVIUM technologies, Netherlands)을 사용했다. 작업 전극(Working Electrode, WE)으로는 Pt Ultra Micro Electrode(radius = $5\mu\text{m}$), 유사 기준 전극(Quasi Reference Electrode, QRE)로는 Ag wire, 상대 전극(Counter Electrode, CE)로는 Pt wire가 사용 되었다.

일반적인 3전극 실험에서 사용되는 전극과 다르게 Ag wire를 QRE로 선택하였는데, 이는 일반적으로 사용되는 Ag/AgCl RE를 이용하게 될 경우에 분리 막을 통과하여 QBr_{2n+1} -WMS에 유입되는 수분을 최소화하기 위함이다.

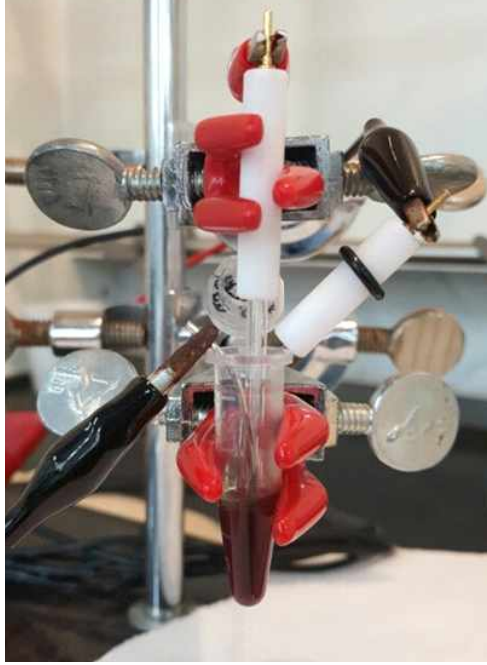


figure 10. 3 전극을 이용한 전극 세팅

Reference

1. H. Haller and S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *640*, 1281 - 1291.
2. M. Wolff, J. Meyer and C. Feldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4970 - 4973.
3. M. Wolff, A. Okrut and C. Feldmann, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11683 - 11694.
4. D. Hausmann and C. Feldmann, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 6141 - 6147.
5. H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin and S. Riedel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11528 - 11532.
6. H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin and S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, *638*, 553 - 558.
7. H. Haller, M. Hog, F. Scholz, H. Scherer, I. Krossing and S. Riedel, *Z. Natur. B. Chem.Sci.*, **2013**, *68*, 1103.
8. P. Metrangolo and G. Resnati, *Halogen bonding: fundamentals and applications*, *Springers*, **2008**.
9. G. L. Soloveichik, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 11533 - 11558.

10. Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon and J. Liu, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3577 - 3613.
11. O. Bagheri, H. Dehghani and M. Afrooz, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 86191 - 86198.
12. Z.-S. Wang, K. Sayama and H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 22449 - 22455.
13. M.-F. Ruasse, G. Lo Moro, B. Galland, R. Bianchini, C. Chiappe and G. Bellucci, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12492 - 12502.
14. G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe and R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 199 - 202.
15. D. Sung, N. Park, W. Park and S. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 093502.
16. L. Bingbing, C. Qiliang, Y. Miao, Z. Guangtian, C. Jan, W. Thomas and S. Bertil, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*, 11255.
17. P. H. Svensson and L. Kloo, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1649 - 1684.
18. P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri and E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *188*, 71 - 95.

19. M. Mastragostino and S. Valcher, *Electrochim. Acta*, **1983**, *28*, 501 - 505.
20. D. J. Eustace, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 528 - 532.
21. W. Kautek, A. Conradi, M. Sahre, C. Fabjan, J. Drobits, G. Bauer and P. Schuster, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 3211 - 3216.
22. W. Kautek, A. Conradi, C. Fabjan and G. Bauer, *Electrochim. Acta*, **2001**, *47*, 815 - 823.
23. S. Park, H. Kim, J. Chae and J. Chang, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 3922 - 3928.
24. S. Park, S. Shin, D. Jung, J. Chae and J. Chang, *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, *797*, 97 - 106.
25. S. Shin, D. Jung, J. Chae and J. Chang, *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, *802*, 123 - 130.
26. J. Hwang and J. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, H407 - H416.
27. M. E. Easton, A. J. Ward, B. Chan, L. Radom, A. F. Masters and T. Maschmeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 7251 - 7260.
28. M. E. Easton, A. J. Ward, T. Hudson, P. Turner, A. F.

- Masters and T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 2961 - 2965.
29. X. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, C. Zheng, A. Leugers and P. Simoncic, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8684 - 8689.
30. W. K. Behl, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*, 2305 - 2310.
31. J. Chang and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 311 - 320.
32. G. D. Allen, M. C. Buzzeo, C. Villagrán, C. Hardacre and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *575*, 311 - 320.
33. T. Iwasita and M. C. Giordano, *Electrochim. Acta*, **1969**, *14*, 1045 - 1059.
34. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832 - 2838, DOI: 10.1039/B801115J.
35. C. Chiappe, C. S. Pomelli and S. Rajamani, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 9653-9661.
36. B. Tong, Q.-S. Liu, Z.-C. Tan and U. Welz-Biermann,

- J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 3782-3787.
37. Y. Men, X. Du, J. Shen, L. Wang and Z. Liu, *Carbohydr. Polym.*, **2015**, *121*, 348-354.
38. Z. Q. Zheng, J. Wang, T. H. Wu and X. P. Zhou, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2007**, *349*, 1095-1101.
39. 정다영. (2017). “Zn-Br Redox Flow Battery에 이용되는 착제 및 전해액에 관한 연구”, 석사학위논문, 성신여자대학교, 서울, 대한민국

Abstract

Probing the main polybromides species of
Quaternary Ammonium Polybromides
by voltammetric tribromide titration.

Hyeon Jeong Kim
Department of Chemistry
Graduate School of
Sungshin University

Polybromide(Br_{2n+1}^-) is an important study of both basic and applied science. It is often found in scientific and engineering studies, for example Redox Flow Battery(RFBs). Zn-Br Redox Flow Battery(Zn-Br RFBs) are relatively well-known RFBs. The electrodeposition

/dissolution of Zn^{2+}/Zn on the anode, the oxidation /reduction reaction of Br^-/Br_2 on the cathode occur during the charge and discharge processes. At this time, the electrochemically produced Br_2 in charging process may cross over the separation membrane of the battery, which may cause a self-discharge reaction. QBr is added to the electrolyte solution as an isolator of Br_2 to prevent cross over reaction. Br_2 , Electrochemically generated in solution, is combined with QBr to produce polybromide in sequence ($QBr + Br_2 \rightarrow QBr_3^- + Br_2 \rightarrow QBr_5^- \cdots QBr_{2n+1}^-$).

In this study, electrochemical titration using tribromide (Br_3^-) was performed for the analysis of QBr_{2n+1} -WMS. The analysis was carried out according to the ratio of $CBr_2(aq)/CQ^+(aq)$. It was confirmed that polybromide having a high degree of QBr_3^- , QBr_5^- , QBr_7^- or the like was produced depending on the type of QBr_s. Based on this, $pK'_{eq(n)}$ was calculated and it was confirmed that the maximum n value of Br_{2n+1}^- differs depending on the type of Q^+ . Br_{2n+1} -WMS in

$\text{QBr}_{2n+1}\text{-WMS}$ is known through titration using Br_3^- , which is expected to greatly contribute to the study of polybromide in the future.

Appendix

1. QBr_{2n+1} 의 합성

QBr_{2n+1} 은 공동연구자인 정다영이 합성하고 유기화학연구실에서 제공하였다³⁹.

QBr_{2n+1} 은 화학적으로 0.1M QBr 을 포함한 0.5M 황산 수용액에 각기 다른 액체상태의 Br_2 을 추가함으로써 만든다.

이때 QBr 는 N-Methyl-N-ethyl pyrrolidinium bromide(MEPBr)²³, N-Methyl-N-ethyl-morpholinium bromide(MEMBr)³⁵, 1-Ethylpyridinium bromide (EPyBr)³⁶, 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide bromide (EMIBr)³⁷, Ethyltrimethyl ammonium bromide (ETMABr)³⁸ 이다.

QBr (2 mmol)을 0.5M 황산수용액 20mL에 각각의 당량별로 액체 Br_2 을 첨가한다. 혼합물을 상온에서 아르곤 대기 하에 20시간 교반한다. 그 후, 원심분리를 통하여 QBr_{2n+1} -WMS상과 수용액 상을 분리해낸다.



Figure 11. (a) 0.5M 황산 수용액에 QBr을 더하고 액체 Br₂를 첨가함.



Figure 11. (b) 혼합물을 20시간동안 아르곤 대기 하에서 교반함



Figure 11. (c) 교반 후 두 개의 층으로 분리됨; 수용액 층(위)과 유기층(아래)



Figure 11. (d) 원심분리로 유기층을 분리함



Figure 11. (e) Eppendorf tube에 유기층을 모은다.

2 . QBr_{2n+1} 의 Raman Spectrum

본 Raman Spectrum은 공동연구자인 정다영이 측정하였으며, 그 데이터를 활용 및 갈무리하여 적용하였다³⁹.

각 Spectrum 은 모두 데이터화 하여 normalize 된 그래프이며, 약 $170cm^{-1}$ 와 $250\sim 270cm^{-1}$ 에서 그 peak가 형성이 된다. $CBr_2(aq)/CQ^+(aq)$ 의 비율이 높아질수록 $170cm^{-1}$ 의 peak는 점점 감소하며 $250cm^{-1}$ 이상의 peak는 raman shift 가 일어난다. $200cm^{-1}$ 에서 peak가 생성되나, 이는 밝혀지지 않은 shift 로 첨가된 Br_2 의 농도가 높아짐에 따라 생성되는 것으로 보인다.

1) MEPBr_{2n+1}

MEPBr_{2n+1}은 170cm⁻¹ 부근에서 첫 번째 peak이 생성되나 각 CBr₂(aq)/CMEP⁺(aq) 비율이 높아질수록 peak의 크기가 작아지며, 이것은 MEPBr₃⁻의 비율이 감소함을 간접적으로 보여준다.

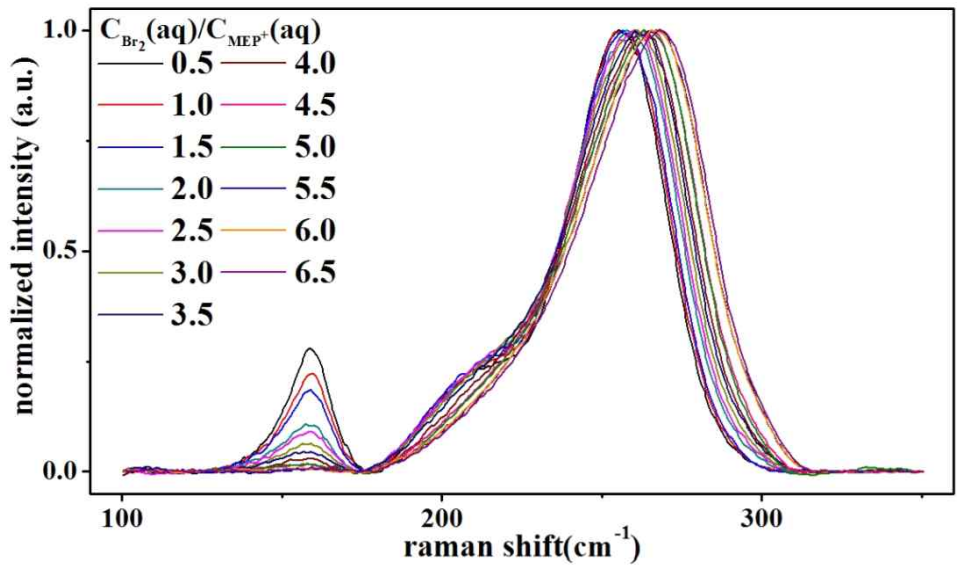


Figure 12. 여러 CBr₂(aq)/CMEP⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEPBr_{2n+1}-WMSs의 Raman Spectrum(RSs)

2) MEMBr_{2n+1}

MEPBr_{2n+1}와 같은 경향으로 CBr₂(aq)/C_{MEM}⁺(aq) 비율이 커질수록 MEMBr₃⁻ peak가 작아지며, 그 비율이 감소함을 보여준다.

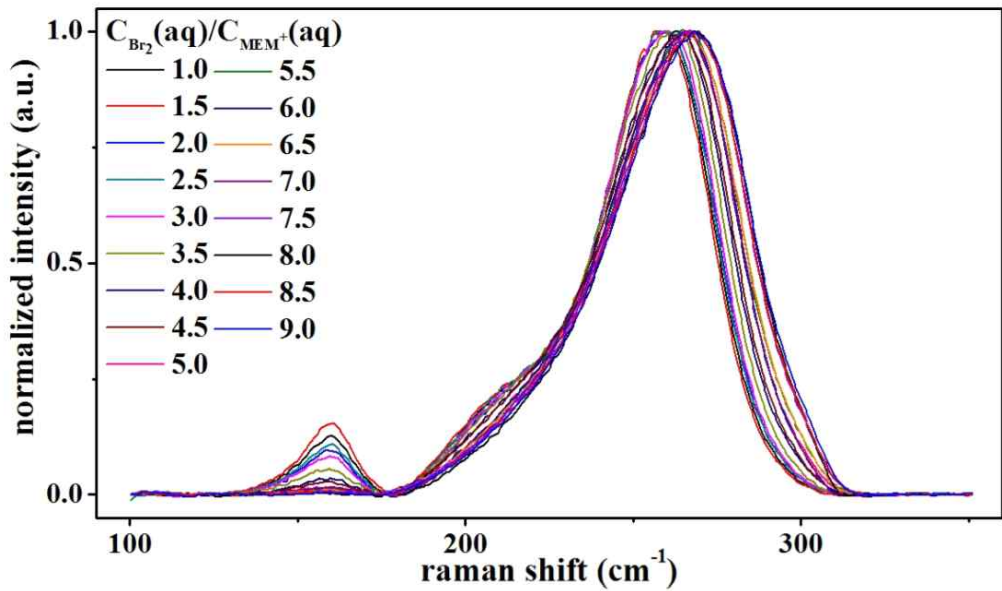


Figure 13. 여러 CBr₂(aq)/C_{MEM}⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 MEMBr_{2n+1}-WMSs의 Raman Spectrum(RSs)

3) EMIBr_{2n+1}

EMIBr_{2n+1} 또한 170cm⁻¹에서 peak이 점점 감소함을 볼 수 있다.

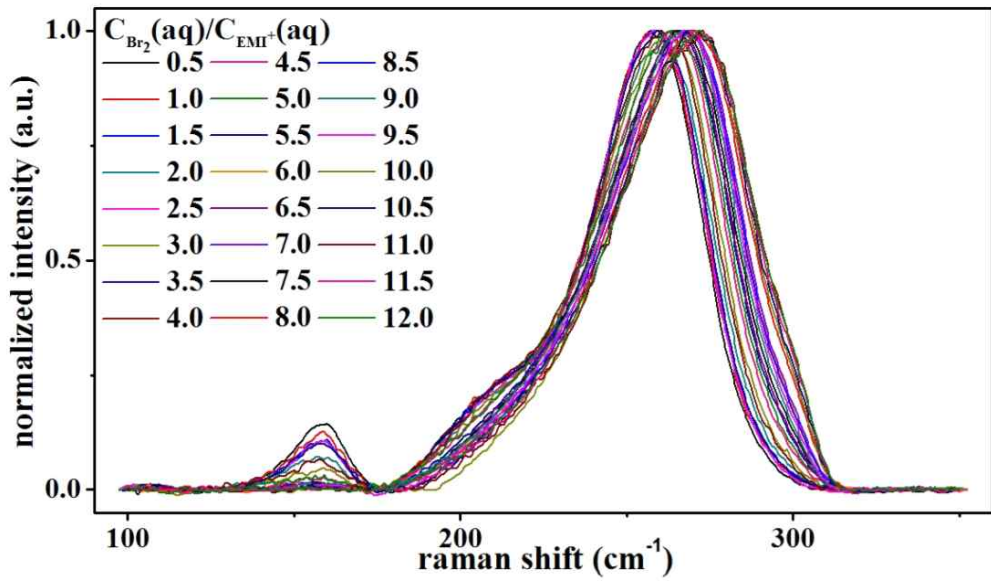


Figure 14. 여러 CBr₂(aq)/CEMI⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EMIBr_{2n+1}-WMSs의 Raman Spectrum(RSs)

4) ETMABr_{2n+1}

사슬형 구조의 ETMABr_{2n+1}은 다른 QBrS에 비해 260cm⁻¹ 부근의 peak 이 많이 shift 되지 않는다. 이는 ETMA⁺ 와 Br₂ 간의 interaction 이 다른 QBrS에 비해 적은 것을 나타낸다.

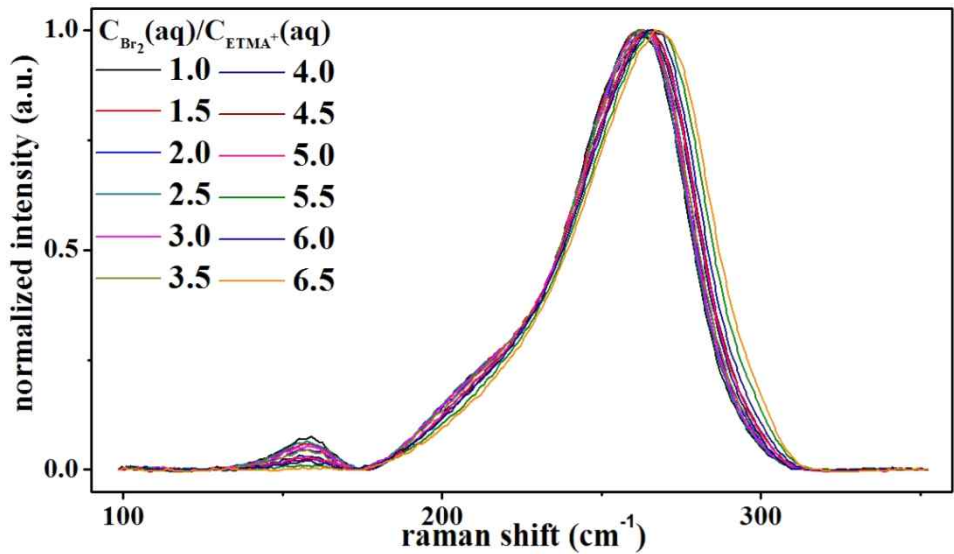


Figure 15. 여러 CBr₂(aq)/CETMA⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 ETMABr_{2n+1}-WMSs의 Raman Spectrum(RSs)

5) EPyBr_{2n+1}

CBr₂(aq)/CEPy⁺(aq) 가 13이 되면 Br₂에서 유래된 300cm⁻¹ 의 피크가 라만 스펙트럼에 나타나고, CBr₂(aq)/CEPy⁺(aq)가 커짐에 따라 강도가 증가한다. 이는 Br₂가 용해되고 EPyBr_{2n+1}-WMS에 그대로 존재하며 EPy⁺와 착화 없이 EPyBr_{2n+1}을 형성하는 것을 강력하게 뒷받침해준다.

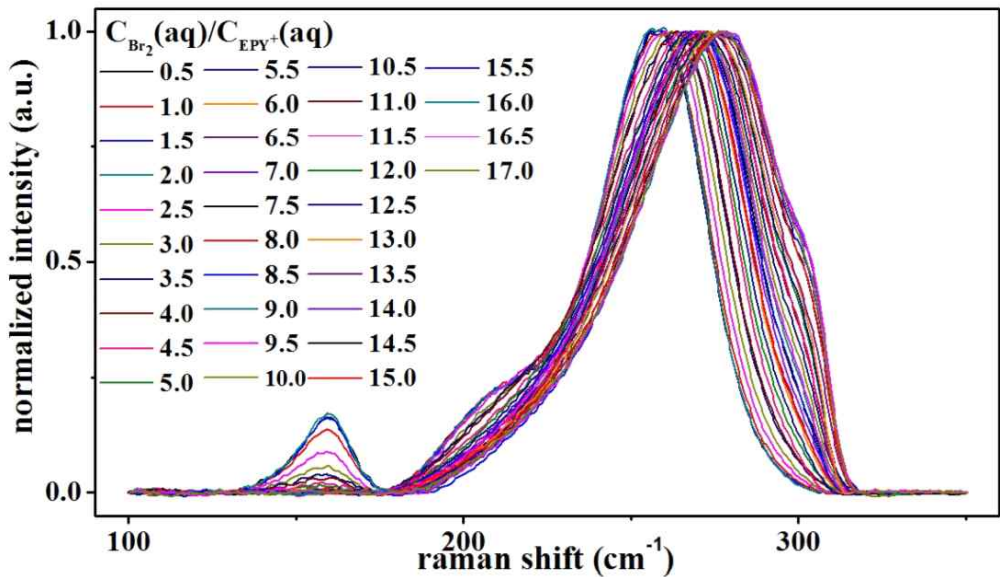


Figure 16. 여러 CBr₂(aq)/CEPy⁺(aq)을 가진 0.5M 황산 수용액으로 제조한 EPyBr_{2n+1}-WMSs의 Raman Spectrum(RSs)