



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](#)

채 정 현 교수 지도  
석사학위 청구논문

Zn-Br Redox Flow Battery에  
이용되는 착제 및 전해액에  
관한 연구

2017

성신여자대학교 대학원  
화학과  
정 다 영

Zn-Br Redox Flow Battery에  
이용되는 착제 및 전해액에  
관한 연구

채 정 현 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2017년 5월

성신여자대학교 대학원


화학과


정 다 영

# 인 준 서

정다영의 석사학위 논문으로 인준함

2017년 5월

심사위원장.....  (서명 또는 인)

심사위원.....  (서명 또는 인)

심사위원.....  (서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

## 논문개요

에너지 저장 장치의 한 종류인 Redox Flow Battery (RFB)는 2차전지이다. RFB는 전지 내에서 사용되는 전해액에 포함되는 두 가지 화학종의 산화·환원 반응에 의해서 전자를 주고 받으며 에너지를 저장하고 방출한다. RFB는 사용되는 화학종에 따라 여러 종류로 나뉘게 되며 그 중에서 Zn (zinc)와 Br (bromide)가 들어간 전지를 Zn-Br 배터리라고 칭한다.

Zn-Br 배터리가 충전 될 때에  $\text{Br}^-$ 가 산화되어  $\text{Br}_2$  (bromine)이 발생한다.  $\text{Br}_2$ 은 끓는점이 낮아 유독한 증기 발생의 우려가 있으며 배터리 내의 전해액에 대해 낮은 용해도를 갖는다. 또한 가장 큰 문제점은 배터리 내의 분리막을 통과하여 음극 (anode)에서 Zn와 산화·환원 반응을 하여 자기방전 (self-discharge)을 유발하기도 한다. 이에 따라  $\text{Br}_2$ 과 결합할 수 있는 착제 (complexing agent)를 전해액에 첨가한다.

Zn-Br RFB에서 이용하는 착제는 4차 암모늄 브로마이드(QBr)의 구조인데, 전해액 내에서 착제는 여러 개의  $\text{Br}_2$ 분자와 complex를 이루어 polybromide의 형태를 이룬다.  $\text{Br}^-$ 나  $\text{I}^-$  (iodide)와 같은 할로젠화물 (halide)은 polyhalide의 구조를 이루는 특성을 지니기 때문에 이에 대한

연구가 많이 알려져 있다. 그 중에서도 특히 polyiodide의 연구는 학계에서도 활발히 발표되고 있지만 상대적으로 polybromide에 대한 연구는 저조한 편이다.

본 연구에서는 Raman 분광법을 이용하여 Zn-Br 배터리의 전해액에서 생성되는 polybromide의 complex에 대해 연구하였다. 착제를 포함한 전해액에 착제 농도를 기준으로  $\text{Br}_2$ 을 당량별로 주입하여 생성된 polybromide를 Raman 분광법으로 분석하였다. 그 결과  $\text{Br}_3^-$  (tribromide)는 약  $160 \text{ cm}^{-1}$ 에서 봉우리가 나타나며  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 해당 봉우리의 세기는 점차 줄어들었다. 또한  $\text{Br}_5^-$  (pentabromide)와  $\text{Br}_7^-$  (heptabromide)는 각각 명확하게 구별되지 않고  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아짐에 따라  $\text{Br}_5^-$ 에 해당하는 약  $253 \text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $\text{Br}_7^-$ 에 해당하는 약  $270 \text{ cm}^{-1}$ 까지의 범위 내에서 봉우리가 점차 옮겨지는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 는 각각 단독으로 존재하기 보다 두 polybromide가 함께 존재하고 있다고 예측된다.

# 목 차

논문개요

List of Figures

List of Tables

I. 서 론	1
II. 결과 및 고찰	9
1. 유층의 Raman 분광 분석법	9
(1) MEPBr 0.1 M	13
(2) MEPBr 0.3 M	18
(3) MEPBr 0.5 M	20
(4) MEMBr 0.1 M	26
(5) EPyBr 0.1 M	29
(6) EImBr 0.1 M	35
(7) TMEABr 0.1 M	38
2. 유층의 양상	41
(1) MEPBr 0.1 M	43
(2) MEPBr 0.3 M	45
(3) MEPBr 0.5 M	46

(4) MEMBr 0.1 M	47
(5) EPyBr 0.1 M	48
(6) EMImBr 0.1 M	49
(7) TMEABr 0.1 M	50
<b>III. 결 론</b>	51
<b>IV. 실 험</b>	54
1. 실험기기 및 시약	54
2. 실험방법	55
(1) 착제의 합성	55
(2) Raman 분광법	59
1) MEPBr 0.1 M	60
2) MEPBr 0.3 M	61
3) MEPBr 0.5 M	62
4) MEMBr 0.1 M	63
5) EPyBr 0.1 M	64
6) EMImBr 0.1 M	66
7) TMEABr 0.1 M	67
<b>Reference</b>	68

Abstract.....	73
Appendix.....	76

## List of Figures

Figure 1. RFB의 구성도	1
Figure 2. Zn-Br RFB fuel cell의 구성도	2
Figure 3. 알려진 착제들의 구조	4
Figure 4. Raman 분광기의 외관	6
Figure 5. 전하연결검출기(CCD)가 장착된 Raman 분광기 구조	7
Figure 6. Tetraethylammonium bromide에 $\text{Br}_2$ 기체를 당량별로 반응시킨 후의 모습	9
Figure 7. Tetraethylammonium bromide에 $\text{Br}_2$ 기체를 당량별로 반응시켜 얻은 Raman 스펙트럼	10
Figure 8. (a) MEPBr 0.1 M에 $\text{Br}_2$ (0.5 ~ 6.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼	13
(b) (a)의 $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio	14
(c) (a)의 확대부분	15
(d) $\text{Br}_2$ (7.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼	16
Figure 9. $\text{pBr}_2$ (MEPBr 0.1 M에 대비하여 $\text{Br}_2$ 을 주입한 후 생성된 유층 내의 $\text{Br}_2$ 의 농도의 역수의 대수)가 평형한 당량의 범위	17
Figure 10. (a) MEPBr 0.3 M에 $\text{Br}_2$ (0.3 ~ 4.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼	18
(b) (a)의 $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio	19
(c) (a)의 확대부분	20

(d) Br <sub>2</sub> (5.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼·····	21
Figure 11. (a) MEPBr 0.5 M에 Br <sub>2</sub> (0.1 ~ 4.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼·····	22
(b) (a)의 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> 의 Raman Intensity ratio·····	23
(c) (a)의 확대부분·····	24
(d) Br <sub>2</sub> (5.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼·····	25
Figure 12. (a) MEMBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> (1.0 ~ 9.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼·····	26
(b) (a)의 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> 의 Raman Intensity ratio·····	27
(c) (a)의 확대부분·····	28
Figure 13. (a) EPyBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> (0.5 ~ 17.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼·····	29
(b) (a)의 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> 의 Raman Intensity ratio·····	30
(c) (a)의 확대부분 (0.5 ~ 6.0 eq.)·····	31
(d) (a)의 확대부분 (6.5 ~ 11.5 eq.)·····	32
(e) (a)의 확대부분 (12.0 ~ 17.0 eq.)·····	33
Figure 14. Br <sub>2</sub> 의 Raman 스펙트럼·····	34
Figure 15. (a) EMImBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> (0.5 ~ 10.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼·····	35
(b) (a)의 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> 의 Raman Intensity ratio·····	36
(c) (a)의 확대부분·····	37

Figure 16. (a) TMEABr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> (1.0 ~ 6.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼·····	38
(b) (a)의 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> 의 Raman Intensity ratio·····	39
(c) (a)의 확대부분·····	40
Figure 17. MEMBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> (0.5 eq.) 주입함; 유층이 생성되지 않음·····	42
Figure 18. Br <sub>2</sub> 을 주입한 후 유층이 고체가 될 때의 양상·····	42
Figure 19. MEPBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 2.5 eq.·····	43
(b) 5.0 eq.·····	43
(c) 7.0 eq. (고체 유층의 양상)·····	43
Figure 20. MEPBr 0.3 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 0.5 eq.·····	45
(b) 3.5 eq.·····	45
(c) 5.0 eq. (고체 유층의 양상)·····	45
Figure 21. MEPBr 0.5 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 1.0 eq.·····	46
(b) 4.0 eq.·····	46
(c) 5.0 eq. (고체 유층의 양상)·····	46
Figure 22. MEMBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 2.0 eq.·····	47
(b) 5.0 eq.·····	47
Figure 23. EPyBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 3.0 eq.·····	48

(b) 15.0 eq.·····	48
Figure 24. EMImBr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 0.5 eq.·····	49
(b) 9.0 eq.·····	49
Figure 25. TMEABr 0.1 M에 Br <sub>2</sub> 을 주입하여 생성된 유층의 양상	
(a) 1.0 eq.·····	50
(b) 6.0 eq.·····	50
Figure 26. <sup>1</sup> H NMR spectrum of MEPBr·····	76
Figure 27. <sup>13</sup> C NMR spectrum of MEPBr·····	76
Figure 28. <sup>1</sup> H NMR spectrum of MEMBr·····	77
Figure 29. <sup>13</sup> C NMR spectrum of MEMBr·····	77
Figure 30. <sup>1</sup> H NMR spectrum of EPyBr·····	78
Figure 31. <sup>13</sup> C NMR spectrum of EPyBr·····	78
Figure 32. <sup>1</sup> H NMR spectrum of EMImBr·····	79
Figure 33. <sup>13</sup> C NMR spectrum of EMImBr·····	79
Figure 34. <sup>1</sup> H NMR spectrum of TMEABr·····	80
Figure 35. <sup>13</sup> C NMR spectrum of TMEABr·····	80

## List of Tables

Table 1. Tetraethylammonium bromide에 complex된 $\text{Br}_2$ 분자에 대한 NAA의 실험 결과와 예상 수치·····	11
Table 2. MEPBr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 에 따라 생성된 유층의 부피(mL)	44
Table 3. 착제별 유층이 액체 상태로 남아있는 $\text{Br}_2$ 의 최대 당량과 그 때의 $\text{Br}_2$ 주입량(mL)·····	53
Table 4. MEPBr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	60
Table 5. MEPBr 0.3 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	61
Table 6. MEPBr 0.5 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	62
Table 7. MEMBr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	63
Table 8. EPyBr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	65
Table 9. EMImBr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	66
Table 10. TMEABr 0.1 M에 주입한 $\text{Br}_2$ 의 당량별 부피(mL)·····	67

\

## List of Schemes

Scheme 1. Zn-Br RFB의 충·방전 반응식.....	3
------------------------------------	---

# I. 서 론

에너지 저장 장치 (Energy Storage System; ESS)의 한 종류인 Redox Flow Battery (RFB)는 이차전지이다.<sup>1,2</sup> 이차전지는 한번 쓰고 버리는 일차전지와는 달리 충전하여 재사용 할 수 있는 전지이다. RFB 또한 충·방전을 통해 에너지를 지속적으로 사용한다. RFB는 크게 fuel cell, pump, electrolyte tank로 구성되어 있다 (Figure 1).

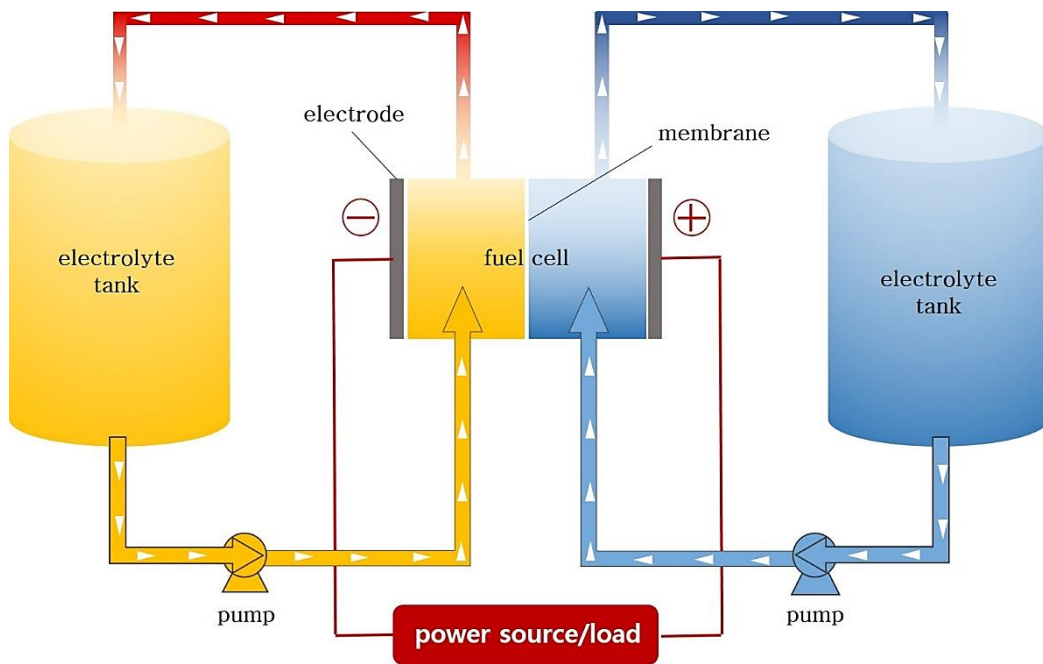


Figure 1. RFB의 구성도

먼저 electrolyte tank에 저장되어 있는 전해액 (electrolyte)이 pump를 통해 fuel cell로 흘러 들어간다. 전지 (cell)는 양극 (positive electrode; cathode), 음극 (negative electrode; anode), 분리막 (membrane)으로 구성되어 있다. 전지로 유입된 전해액들이 각 전극에서 산화·환원 반응을 하며 전기에너지의 저장과 방출을 일으키고 다시 순환하여 electrolyte tank로 흐른다. 이러한 RFB는 전지 내에서 사용되는 전해액에 포함되는 두 가지 화학종의 산화·환원 반응에 의해서 전자를 주고 받으며 에너지를 저장하고 방출한다.<sup>3</sup> 사용되는 화학 종에 따라 다양한 종류의 RFB가 존재하며 그 중에서 Zn (zinc)와 Br (bromide)가 들어간 전지를 Zn-Br RFB라 칭한다 (Figure 2).

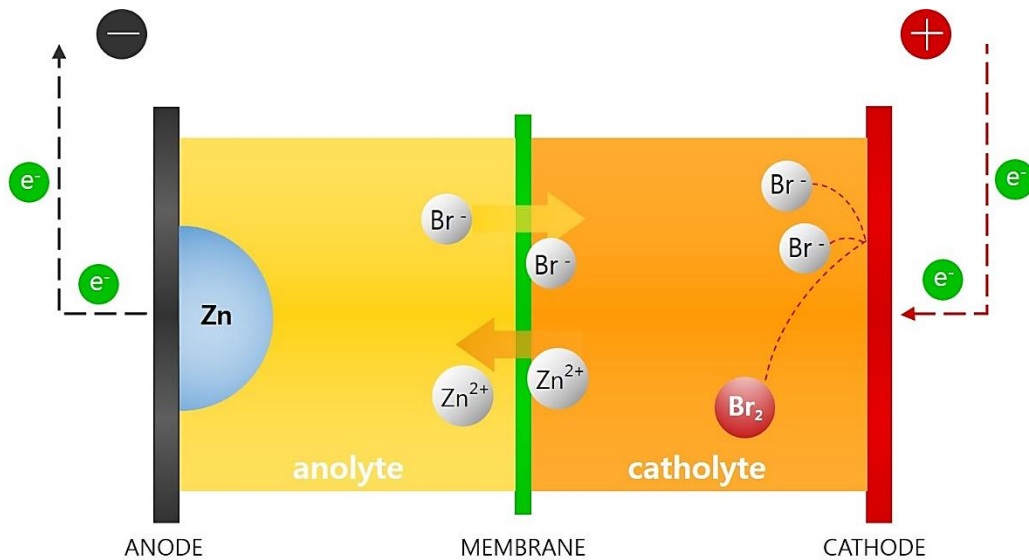
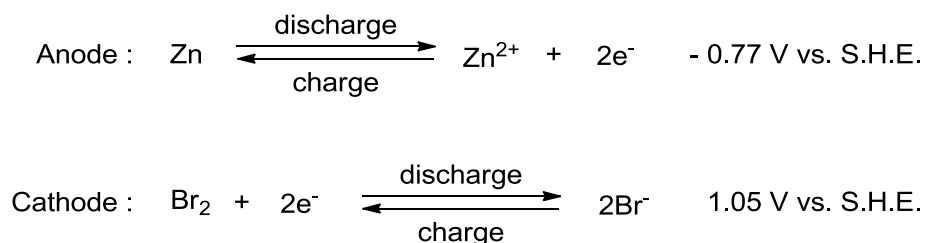


Figure 2. Zn-Br RFB fuel cell의 구성도

Zn-Br RFB는 1970년대 중반부터 개발되기 시작하여 3 kWh, 10 kWh, 20 kWh로 점차 그 크기를 늘려갔다.<sup>4</sup> 1990년도 일본 후쿠오카의 규슈 Electric Power Company에서는 4 MWh의 Zn-Br RFB system이 만들어졌으며, 현재는 ZBB Energy Corporation, RedFlow Ltd, Premium Power Ltd 등의 기업에서 활발한 개발을 진행 중이다.<sup>3</sup> 상업적으로 꾸준히 발전해나가고 있는 Zn-Br RFB는 다음과 같은 장점이 있다. 가장 큰 장점은 화학 종들의 용해도가 높아 65 ~ 75 Wh/kg이라는 높은 에너지 밀도를 가짐으로써 대용량화에 용이하다는 점이다.<sup>5,6</sup> 또한 1.82 V의 높은 cell voltage, 80%에 달하는 에너지 효율, 배터리 내의 전해액을 구성하는 ZnBr<sub>2</sub>와 ZnCl<sub>2</sub>의 낮은 단가 때문에 다른 RFB들에 비하여 월등히 좋은 이점들을 가지고 있다.<sup>5, 6, 28-30</sup>

하지만 이러한 이점들에도 불구하고 Zn-Br RFB의 가장 큰 단점은 자기방전(self-discharge)율이 높다는 것이다.<sup>7,8</sup> Zn-Br RFB는 충전 시 음극에서 Zn<sup>2+</sup>가 Zn로 환원됨과 동시에 양극에서 2Br<sup>-</sup>가 Br<sub>2</sub>로 산화된다. 반대로 방전 시 음극에서 Zn가 Zn<sup>2+</sup>로 산화됨과 동시에 양극에서 Br<sub>2</sub>가 2Br<sup>-</sup>로 환원된다 (Scheme 1).



Scheme 1. Zn-Br RFB의 충·방전 반응식

하지만 Zn-Br RFB가 충전 할 때에 발생하는 Br<sub>2</sub>은 전해액에 용해되지만 낮은 끓는점과 낮은 용해도를 갖기 때문에 유독한 증기 발생의 우려가 있다. 또한 생성된 Br<sub>2</sub>은 배터리 내의 분리막을 통과하여 음극에서 Zn와 산화·환원 반응을 하여 자기방전을 유발하기도 한다. 이를 방지하기 위해 Br<sub>2</sub>을 잡아줄 수 있는 착제 (complexing agents)를 전해액에 첨가하여 전지 운용의 안정도를 높여준다.<sup>4, 9, 10</sup>

Zn-Br RFB에서 이용하는 착제는 4차 암모늄 브로마이드 (QBr; R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>)의 구조를 가진다. 일반적으로 알려져 있는 대표적인 착제는 *N*-methyl-*N*-ethyl-pyrrolidinium bromide (MEPBr)가 있으며 이에 추가하여 *N*-methyl-*N*-ethyl-morpholinium bromide (MEMBr), *N*-ethyl-*N*-propylpyrrolidinium bromide (EPPBr), 2-methyl-*N*-ethylpyridinium bromide (2-MEPyBr) 등도 존재한다 (Figure 3).<sup>4, 9-14</sup>

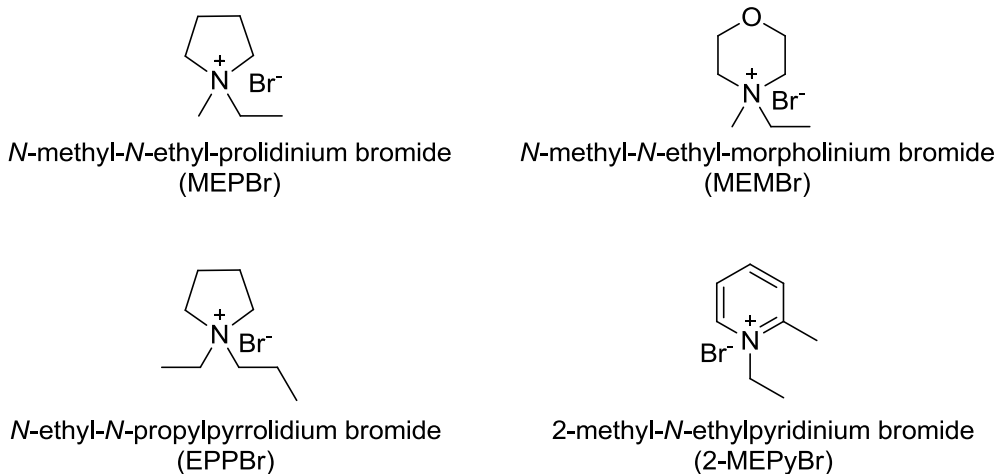


Figure 3. 알려진 착제들의 구조

전해액 내에서 착제는 여러 개의  $\text{Br}_2$  분자와 complex를 이루어 polybromide의 형태를 이룬다.  $\text{Cl}^-$  (chloride),  $\text{Br}^-$  (bromide) 혹은  $\text{I}^-$  (iodide)와 같은 할로젠화물 (halide;  $\text{X}^-$ )은 Lewis base의 역할을 하고 할로젠 분자 (halogen;  $\text{X}_2$ )는 Lewis acid의 역할을 하여 polyhalide의 구조를 이루는 특성을 지니기 때문에 이에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다.<sup>15</sup> 그 중에서도 특히 polyiodide의 경우는 사슬로 이어지는  $\text{I}^-$ 의 강한 성향으로 인해 학계에서도 활발한 연구가 발표되고 있다. 하지만  $\text{Br}^-$ 는 사슬로 이어지는 성향이 덜 하여 상대적으로 연구가 부진하다. 또한 polymeric anion의 형태를 갖기 위해 일반적으로 단독 polybromide가 아닌 Se (selenium), Sb (stibium), Pt (platinum) 등의 다른 원소들과 함께 결합한 형태로 보고되는 추세이다.<sup>17,18</sup> 실제로 polybromide는 탄소 나노 튜브의 변형, 수 처리, 배터리 그리고 alkene의 선택적인 bromination과 같은 합성 화학 등 다방면에서 중요하게 이용되고 있음에도 불구하고 이에 대한 연구는 저조한 편이다.<sup>19-21</sup> 이에 본 연구에서는 Raman 분광법을 이용하여 Zn-Br RFB 내의 전해액에서 형성되는 polybromide complex에 대한 연구를 하였다 (Figure 4).



Figure 4. Raman 분광기의 외관

Raman 분광법은 가시광선이나 적외선의 단색 복사선 레이저 광원을 시료에 조사하여 산란 복사선의 스펙트럼을 분광기로 측정함으로써 분자를 파악하는 분석법이다. 대표적으로 무기화학에서 배위 화합물의 조성, 구조 및 안정도에 관련된 연구에 쓰인다. 할로젠과 할로젠화 착물들,  $\text{VO}_4^{3-}$  혹은  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 와 같은 금속-산소 결합 분자들의 분석에 이용된다.<sup>22, 23</sup>

Raman 분광기는 크게 광원, 조사장치, 분광계로 구성되어있다. 광원은 레이저 광원을 사용하여 Raman 산란을 만들어 적절한 신호대잡음비 (S/N)를 얻을 수 있도록 한다. 시료들은 일반적으로 모세관이나 유리관을 이용하여 측정한다. 분광계는 Fourier 변환 Raman 분광계 (Fourier-transform Raman spectrometer; FT-Raman) 혹은

전하연결검출기 (CCD)를 기본으로 하는 다중채널 기기를 이용한다 (Figure 5).<sup>22,23</sup>

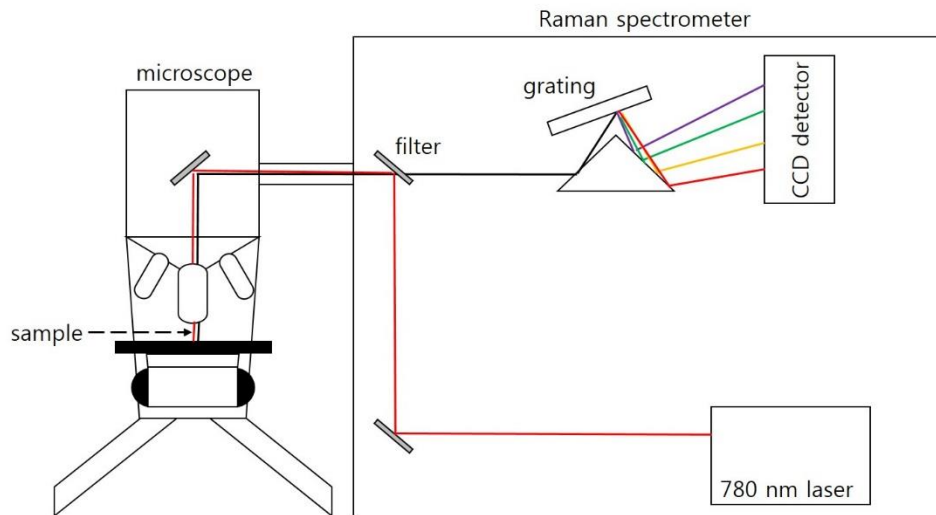


Figure 5. 전하연결검출기 (CCD)가 장착된 Raman 분광기 구조

Raman 분광법은 양자화된 진동에너지 준위 사이에서의 변화에 의한 것이라는 점에서 적외선흡수분광법(IR)과 비슷하지만 서로 메커니즘이 다르다.<sup>22, 23</sup> 적외선흡수분광법은 분자의 진동이 이와 관련된 쌍극자나 전하분포의 변화가 있어야 한다. 반면 Raman 산란은 분자의 결합주위에 분포된 전자의 순간적 비틀림에 의해 분자에 유도 쌍극자가 만들어지며 이는 이완과 재방출을 통해 소멸된다. 이러한 차이로 인해 적외선 흡수분광법에만 활성인 작용기가 존재하고 반대로 Raman 산란에만 활성인 작용기가 존재한다. 그렇기 때문에 이 둘은 서로 상호보완적인

관계를 이룬다.<sup>22, 23</sup>

적외선흡수분광법에 비해 Raman 분광법이 유용한 점은 물의 방해를 받지 않기 때문에 수용액 상태의 시료도 분석이 가능하다는 것이다. 또한 염화나트륨 등을 사용해야 하는 적외선흡수분광법과 달리 유리나 석영용기를 사용할 수 있어 편리하다. 때문에 최근에는 무기화학뿐 만 아니라 생체조직의 세포 내외의 생화학적, 형태학적 정보 분석의 연구에도 다양하게 쓰이는 추세이다.<sup>22, 23</sup>

본 연구에서는 착제 (QBr)를 포함한 전해액에 착제 농도를 기준으로  $\text{Br}_2$ 을 당량별로 주입하였고 생성된 polybromide를 Raman 분광법으로 분석하였다. polybromide를 전기화학 실험을 함께 진행하였고 그 결과가 Raman 분광법 결과와 일치함을 확인하였다. 또한 배터리 구동 시와 유사한 조성으로 전해액을 만들어 각각의 충·방전율에 따른 전해액 내의 polybromide 유기층의 양상을 살펴보았다.

## II. 결과 및 고찰

### 1. 유층의 Raman 분광 분석법

본 연구에서 수행한 Raman 분광법을 통한 유층의 polybromide 분석은 2010년도에 발표된 문헌 'Raman Spectroscopic Investigation of Tetraethylammonium Polybromides'의 고체 sample 연구를 참고하였다.<sup>31</sup> 문헌에서는 액체 상태의 Br<sub>2</sub>에서 발생하는 Br<sub>2</sub> 기체를 Tetraethylammonium bromide (Et<sub>4</sub>NBr)에 당량별(1.0 ~ 5.0 eq.)로 반응시켰다 (Figure 6).



Figure 6. Tetraethylammonium bromide에 Br<sub>2</sub> 기체를 당량별로 반응시킨 후의 모습<sup>31</sup>

참고자료에서는  $\text{Br}_2$  기체에 노출되어 색이 변한 Tetraethylammonium polybromide를 Raman 분광기로 측정하여 각  $\text{Br}_2$ 의 당량에 대한 스펙트럼을 분석하였다 (Figure 7). 또한 NAA (Neutron Activation Analysis)를 측정한 결과를 순이론적 계산을 통해 polybromide의 구조를 예측하였다 (Table 1). 이들을 종합한 결과,  $\text{Br}_2$ 을 1.0 eq. 흡착시켰을 때에  $\text{Br}_3^-$  (tribromide)가 보여지며  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 polybromide에 complex 되어있는  $\text{Br}_2$ 의 분자가 증가하여 5.0 eq. 가 되었을 때에는  $\text{Br}_9^-$ 가 나타난다고 기술하였다.

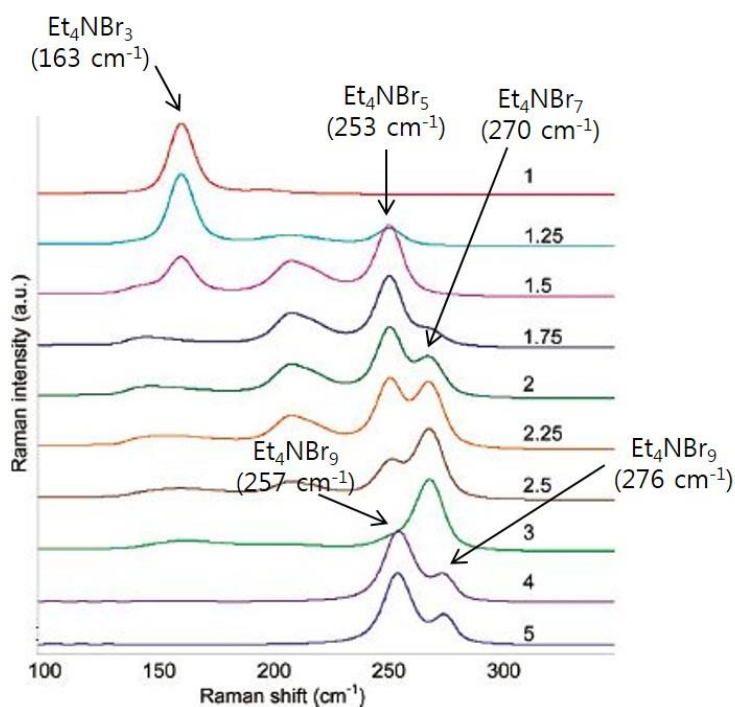


Figure 7. Tetraethylammonium bromide에  $\text{Br}_2$  기체를 당량별로 반응시켜 얻은 Raman 스펙트럼<sup>31</sup>

Table 1. Tetraethylammonium bromide에 complex된 Br<sub>2</sub> 분자에 대한 NAA의 실험 결과와 예상 수치<sup>31</sup>

Br <sub>2</sub> /(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NBr molar ratio	Br wt % (by NAA)	<i>x</i> in (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NBr <sub><i>x</i></sub>	
		expected	NAA results
1.00	65.6 ± 1.5	3.0	3.10 (2.91–3.32)
1.25	67.3 ± 1.5	3.5	3.35 (3.13–3.59)
1.50	70.7 ± 1.5	4.0	3.93 (3.66–4.23)
1.75	72.6 ± 1.5	4.5	4.31 (4.01–4.66)
2.00	72.8 ± 1.5	5.0	4.36 (4.04–4.71)
2.25	74.4 ± 1.5	5.5	4.73 (4.38–5.13)
2.50	78.5 ± 1.5	6.0	5.95 (5.45–6.52)
3.00	81.0 ± 1.5	7.0	6.94 (6.32–7.68)
4.00	83.0 ± 2.0	9.0	7.95 (6.94–9.23)

본 연구에서는 모체 아민의 구조에 따라 다양한 착제의 종류를 구별 짓고 이를 대표하는 각각의 착제를 선별하여 실험을 진행하였다. 대표적인 착제들로서 pyrrole 계열의 MEPBr, morpholine 계열의 MEMBr, pyridine 계열의 1-Ethylpyridin-1-ium bromide (EPyBr), imidazole 계열의 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide (EMImBr), 고리를 형성하고 있지 않은 사슬 구조의 *N,N,N*-Trimethylethan-aminium bromide (TMEABr)를 사용하였다.

각 착제에 대해 착제 농도를 기준으로 하여 Br<sub>2</sub>을 당량별로 주입하였다. 0.5 M 황산 용액에 농도별로 착제를 녹인후 이 수용액에 Br<sub>2</sub>을 일정 당량씩 주입하였다. 약 20 시간 상온에서 교반하여 바닥에 유층이 생성되었을 때에 이를 원심분리하여 유층을 얻어 Raman spectrum을 측정하였다.

수용액에 녹아 있는 착체의 농도가 같다고 할지라도  $\text{Br}_2$ 을 주입하였을 때에 각 착체의 모체 구조에 따라 액체의 상태로 유층이 생기는  $\text{Br}_2$  당량의 범위가 상이했다. 일반적으로  $\text{Br}_2$ 의 농도가 매우 낮으면 유층 자체가 생성되지 않았으며 높은  $\text{Br}_2$ 의 농도에서는 유층이 고체로 생성되었다. 본 연구에서는 액체 또는 고체 상태로 생성된 유층의 polybromide를 780 nm 파장의 레이저를 사용하여 Raman을 측정하였다. Raman을 측정한 후 도출한 그래프에는  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$  (pentabromide),  $\text{Br}_7^-$  (heptabromide),  $\text{Br}_9^-$  (nonabromide)의 봉우리가 나타났다.<sup>24</sup> polybromide는  $\text{R}_4\text{N}^+$ 에 해당하는 4차 암모늄 이온의 구조에 따라 보이는 Raman shift값에 약간의 차이를 보인다.<sup>25</sup> 본 연구의 실험에서 사용한 4차 암모늄 이온의 구조들의 경우에는  $\text{Br}_3^-$ 는 약  $160\text{ cm}^{-1}$ 에서 봉우리가 나타나며  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 해당 봉우리의 세기는 점차 줄어들어 봉우리가 거의 사라졌다. 또한  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 는 각각 명확하게 구별되지 않고 주입된  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아짐에 따라  $\text{Br}_5^-$ 에 해당하는 약  $253\text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $\text{Br}_7^-$ 에 해당하는 약  $270\text{ cm}^{-1}$ 까지의 범위 내에서 봉우리가 점차 옮겨지는 것을 볼 수 있었다. 이는  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 는 각각  $\text{Br}_2$ 의 당량에 따라 단독 형태로 존재하기 보다 두 polybromide가 함께 존재하고 있다고 생각된다. 또한 유층이 고체가 되면  $\text{Br}_9^-$ 가 보였다. 이는 약  $254\text{ cm}^{-1}$ 와  $282\text{ cm}^{-1}$ 에서 봉우리가 두 개로 갈라짐을 보이고 약  $174\text{ cm}^{-1}$ 에서 세기가 약하게 넓은 폭의 봉우리가 함께 보였다.

(1) MEPBr 0.1 M

pyrrole 계열의 MEPBr는 착제 0.1 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 0.5 ~ 6.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 액체의 유층을 Raman으로 측정 한 결과,  $159.58 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 8a). 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 세기가 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 6.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

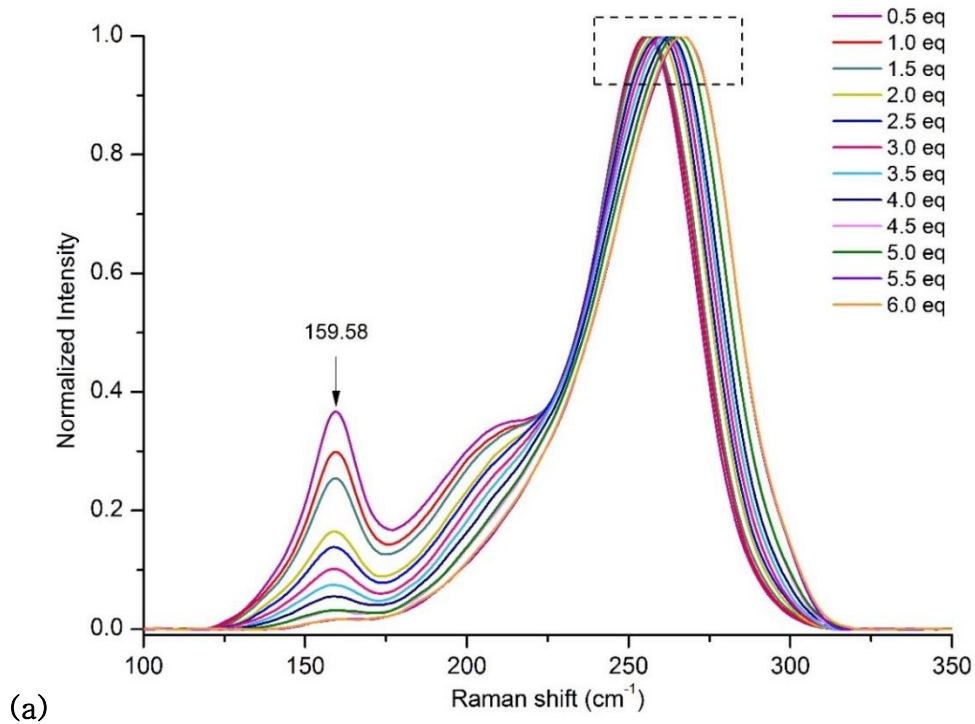
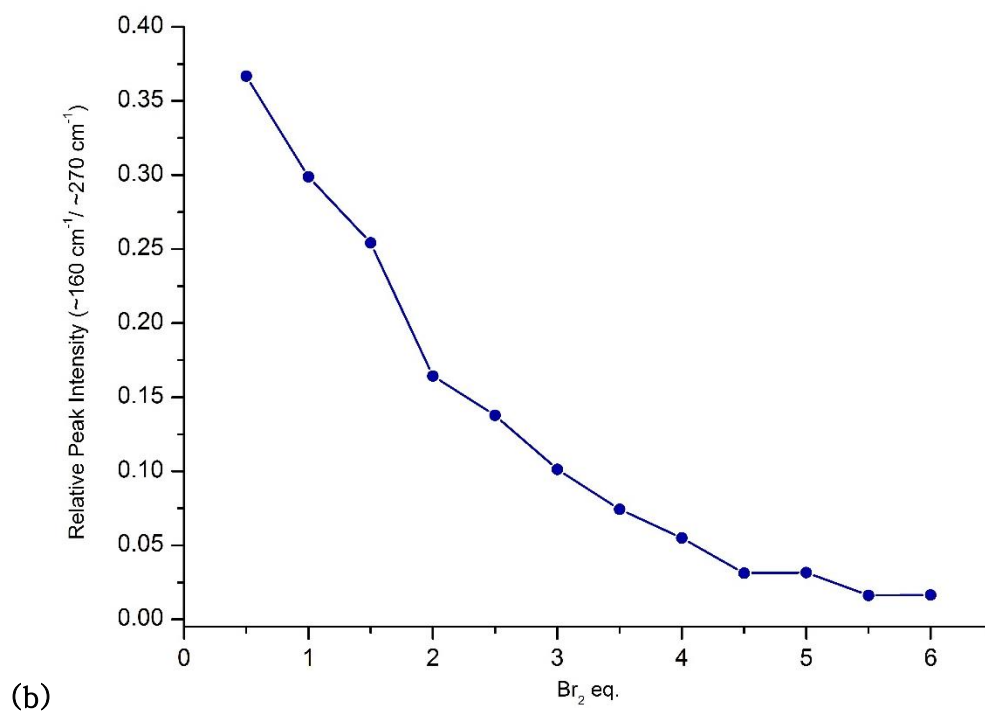
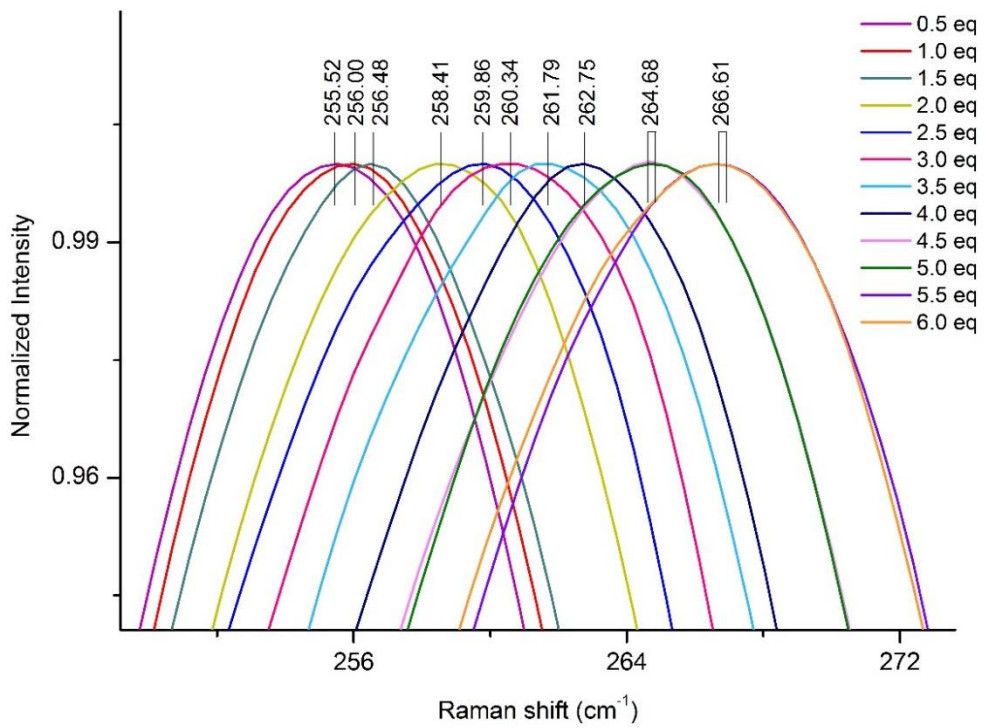


Figure 8. (a) MEPBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$  (0.5 ~ 6.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분 (d)  $\text{Br}_2$  (7.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 8b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다.

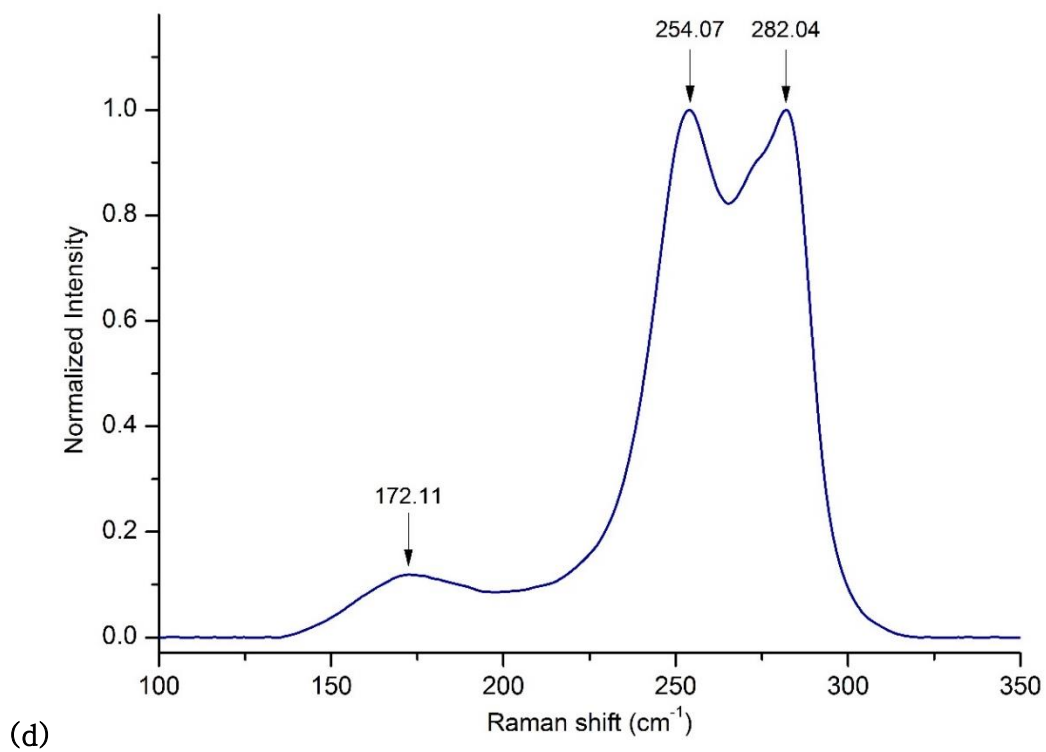


또한  $\text{Br}_2$ 이 0.5 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $255.52 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 6.0 eq. 에서인  $266.61 \text{ cm}^{-1}$  까지 순차적으로 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 8c).



(c)

Br<sub>2</sub>을 7.0 eq. 첨가하였을 때는 유층이 고체가 되었는데 이를 Raman으로 측정해보면 약 253 ~ 270 cm<sup>-1</sup>에서 하나로 나타났던 봉우리가 두 개로 갈라져 보였다 (Figure 8d). 각각 254.07 cm<sup>-1</sup>과 282.04 cm<sup>-1</sup>로 갈라진 두 개의 봉우리는 Br<sub>9</sub><sup>-</sup>임을 나타내며 동시에 172.11 cm<sup>-1</sup>에서 약하게 넓은 폭의 봉우리가 함께 나타났다.



Raman 분광 결과를 뒷받침하기 위해 액체 상태로 생성된 유층은 전기화학 실험을 함께 진행하였다 (Figure 9). 각  $\text{Br}_2$  당량에 해당하는 전류를 steady state current 식에 대입하여 유층 내의  $\text{Br}_2$ 의 농도를 구하여 평형을 이루는 범위들을 발견하였다. MEPBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입한 후 생성된 유층 내의  $\text{Br}_2$ 의 농도의 역수의 대수를  $\text{pBr}_2$ 라 칭하고 이를  $\text{Br}_2$  당량에 따라 나타낸 그래프에서 두 개의 평형구간을 볼 수 있었다. 1.211 인  $\text{pK}_{\text{eq}1}$ 은 2.0 ~ 3.5 eq. 에서 나타나며  $\text{Br}_3^-$ 와  $\text{Br}_5^-$ 가 함께 존재하는 것으로 보인다. 또한 0.994 인  $\text{pK}_{\text{eq}2}$ 은 4.5 ~ 6.0 eq. 에서 나타나며  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하는 것으로 보인다.

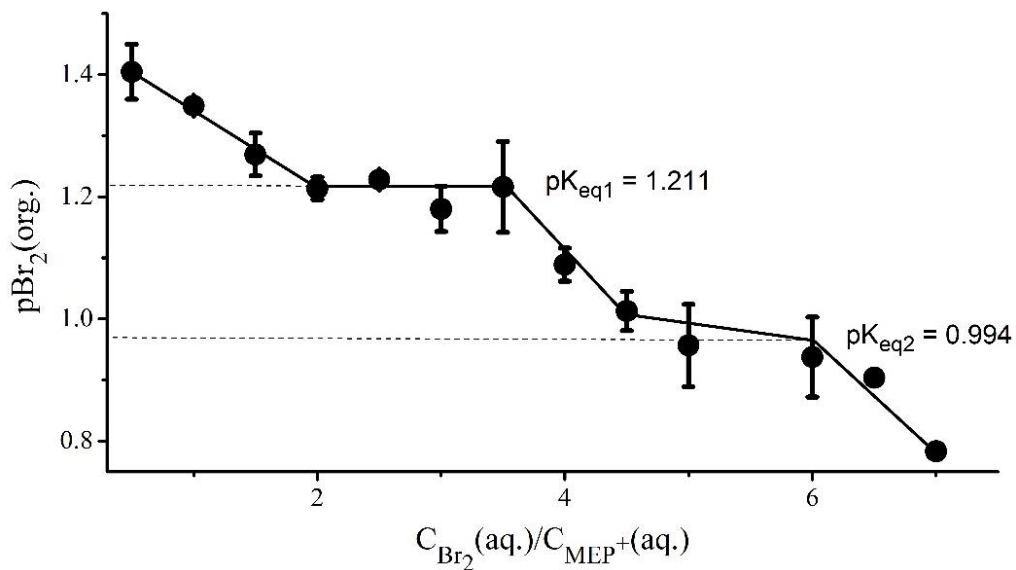


Figure 9.  $\text{pBr}_2$  (MEPBr 0.1 M에 대비하여  $\text{Br}_2$ 을 주입한 후 생성된 유층 내의  $\text{Br}_2$ 의 농도의 역수의 대수)가 평형한 당량의 범위 (본 실험은 공동연구자 김현정이 수행하였음)

## (2) MEPBr 0.3 M

착제 MEPBr 0.3 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 0.3 ~ 4.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정한 결과,  $160.55 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 10a). 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 4.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

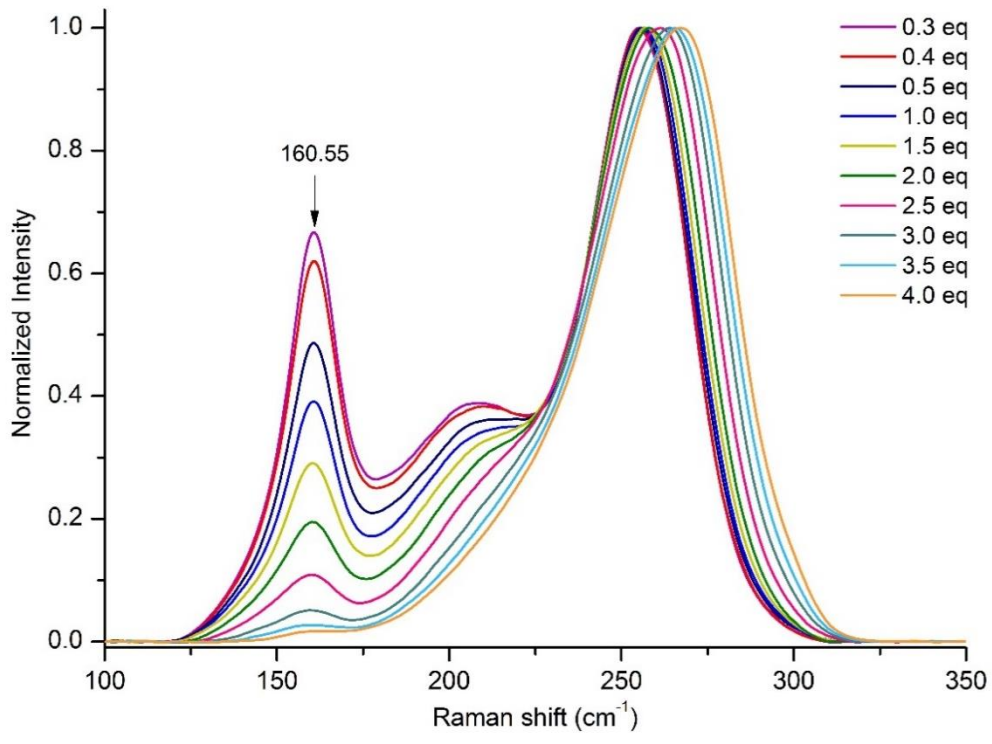
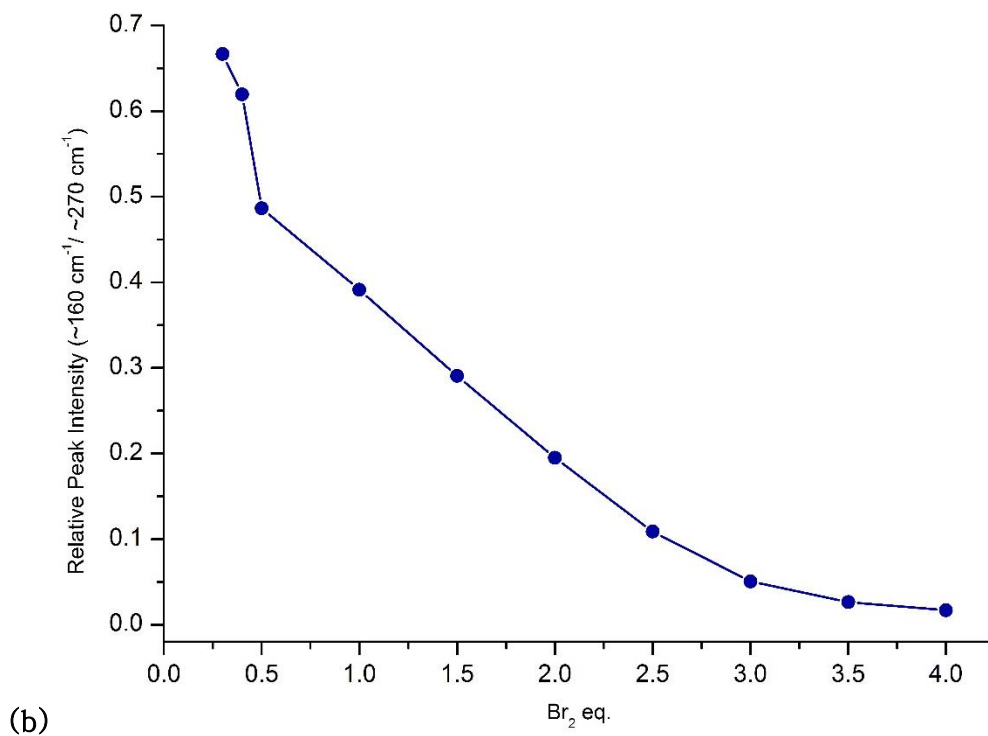
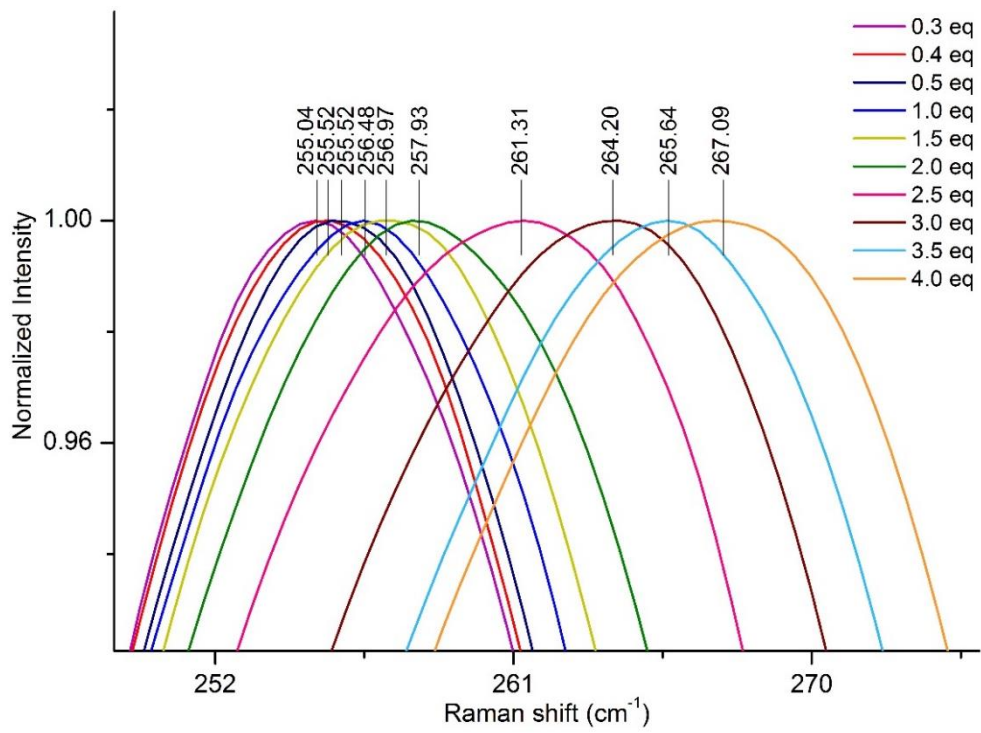


Figure 10. (a) MEPBr 0.3 M에  $\text{Br}_2$  (0.3 ~ 4.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분 (d)  $\text{Br}_2$  (5.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 10b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다.

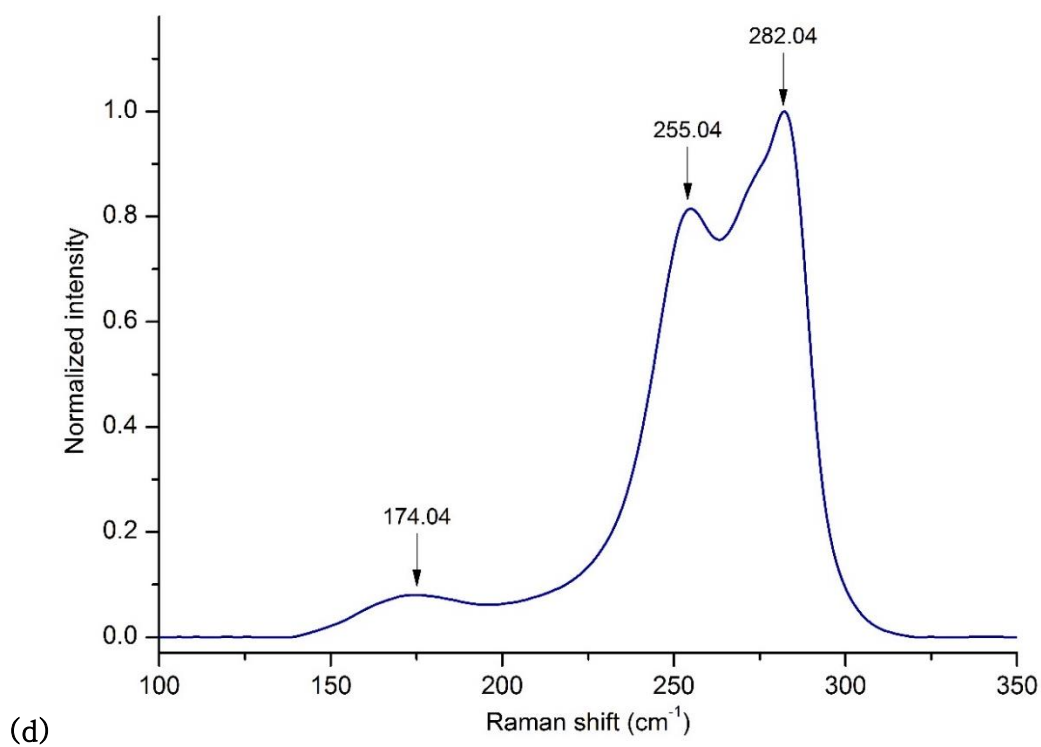


또한  $\text{Br}_2$ 이 0.3 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $255.04 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 4.0 eq. 에서는  $267.09 \text{ cm}^{-1}$  까지 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 10c).



(c)

Br<sub>2</sub>을 5.0 eq. 첨가하였을 때는 유층이 고체가 되었는데 이를 Raman으로 측정해보면 약 253 ~ 270 cm<sup>-1</sup>에서 하나로 나타났던 봉우리가 두 개로 갈라져 보였다 (Figure 10d). 각각 255.04 cm<sup>-1</sup>과 282.04 cm<sup>-1</sup>로 갈라진 두 개의 봉우리는 Br<sub>9</sub><sup>-</sup>임을 나타내며 동시에 174.04 cm<sup>-1</sup>에서 약하게 넓은 폭의 봉우리가 함께 나타났다.



### (3) MEPBr 0.5 M

착제 MEPBr 0.5 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 0.1 ~ 4.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정한 결과,  $160.06 \text{ cm}^{-1}$  에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 11a). 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 4.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다. 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 0.1 ~ 0.2 eq. 일 때에는  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 의 봉우리의 세기를 1.0으로 기준한 것보다  $\text{Br}_3^-$ 의 봉우리의 세기가 더 크게 나타났다.

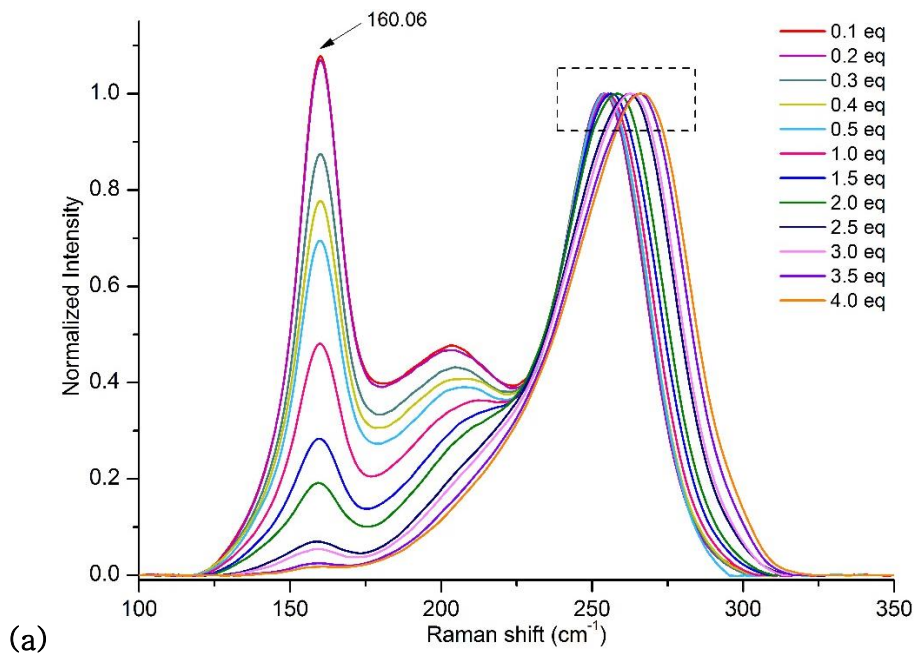
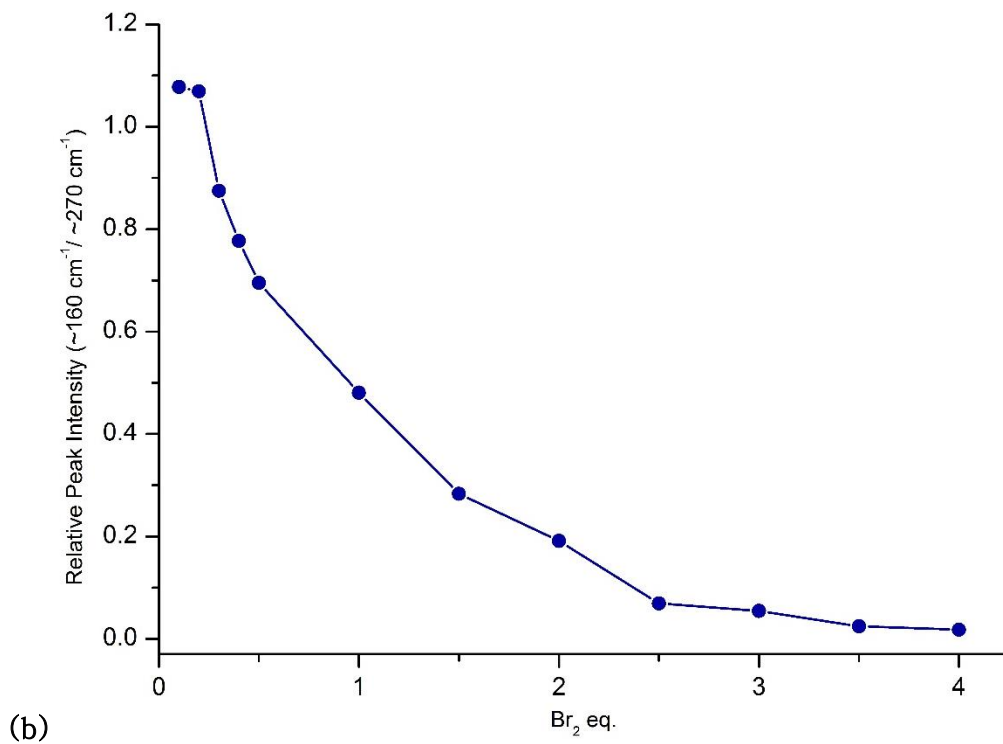
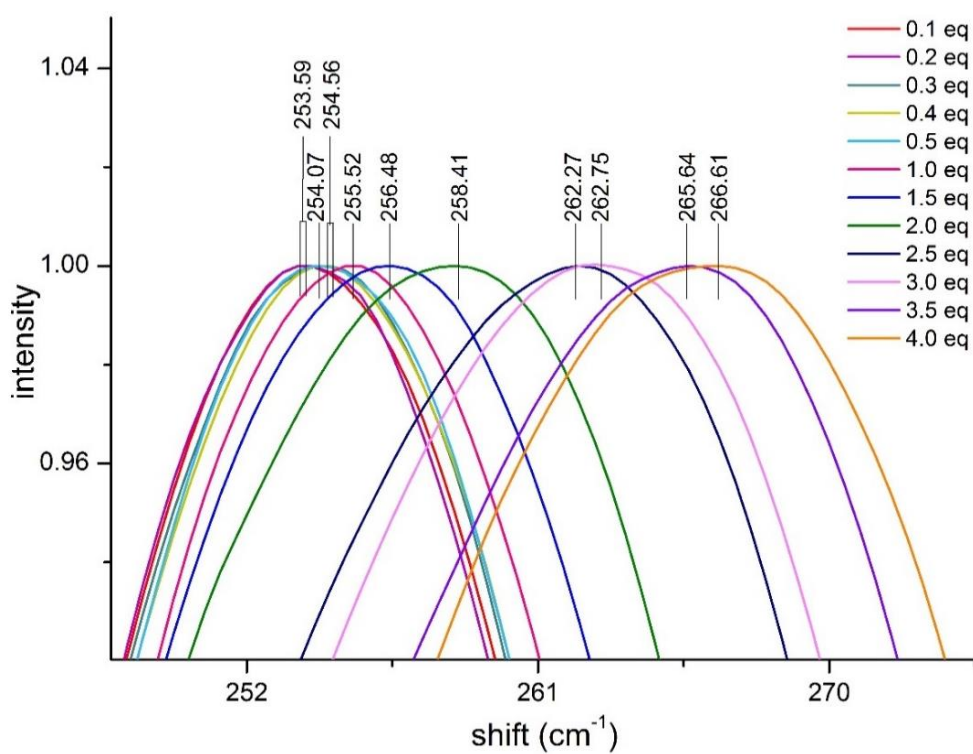


Figure 11. (a) MEPBr 0.5 M에  $\text{Br}_2$  (0.1 ~ 4.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분 (d)  $\text{Br}_2$  (5.0 eq.) 주입 후 생성된 고체의 Raman 스펙트럼

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 11b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 0.1 eq. 와 0.2 eq. 는 기준 붕우리의 Raman Intensity보다 크다.

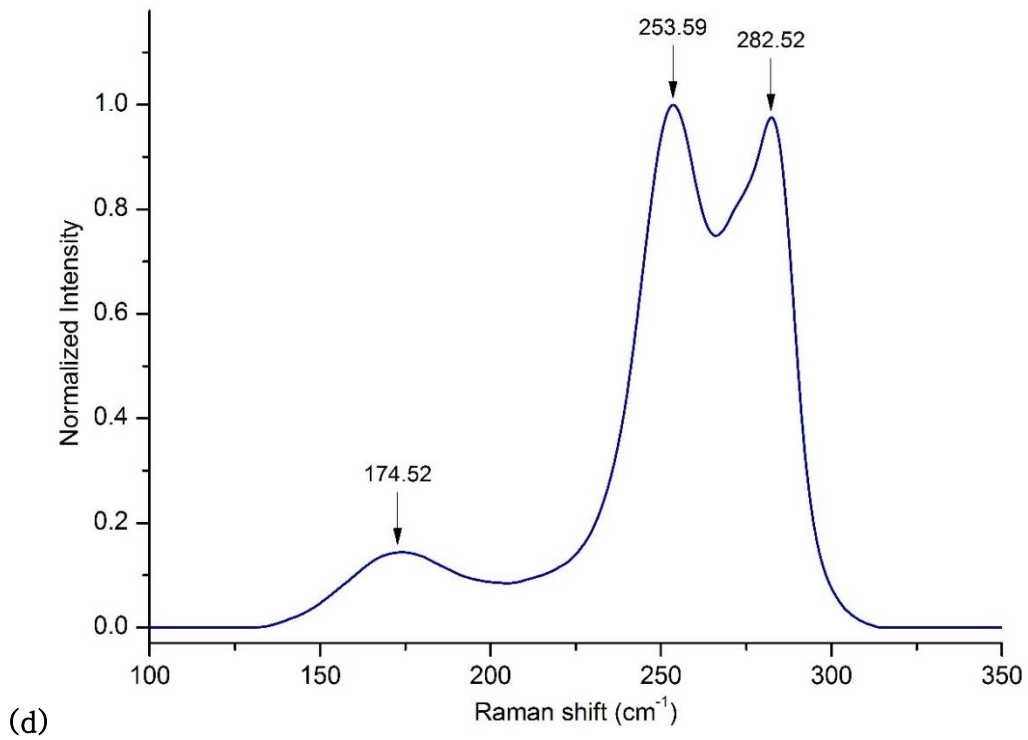


또한  $\text{Br}_2$ 이 0.1 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $253.59 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 4.0 eq. 에서는  $266.61 \text{ cm}^{-1}$  까지 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 11c).



(c)

Br<sub>2</sub>을 5.0 eq. 첨가하였을 때는 유충이 고체가 되었는데 이를 Raman으로 측정해보면 약 253 ~ 270 cm<sup>-1</sup>에서 하나로 나타났던 봉우리가 두 개로 갈라져 보였다 (Figure 11d). 각각 253.59 cm<sup>-1</sup>과 282.52 cm<sup>-1</sup>로 갈라진 두 개의 봉우리는 Br<sub>9</sub><sup>-</sup>임을 나타내며 동시에 174.52 cm<sup>-1</sup>에서 약하게 넓은 폭의 봉우리가 함께 나타났다.



#### (4) MEMBr 0.1 M

morpholine 계열의 MEMBr는 착제 0.1 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 1.0 ~ 9.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정한 결과,  $160.54 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 12a).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 9.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

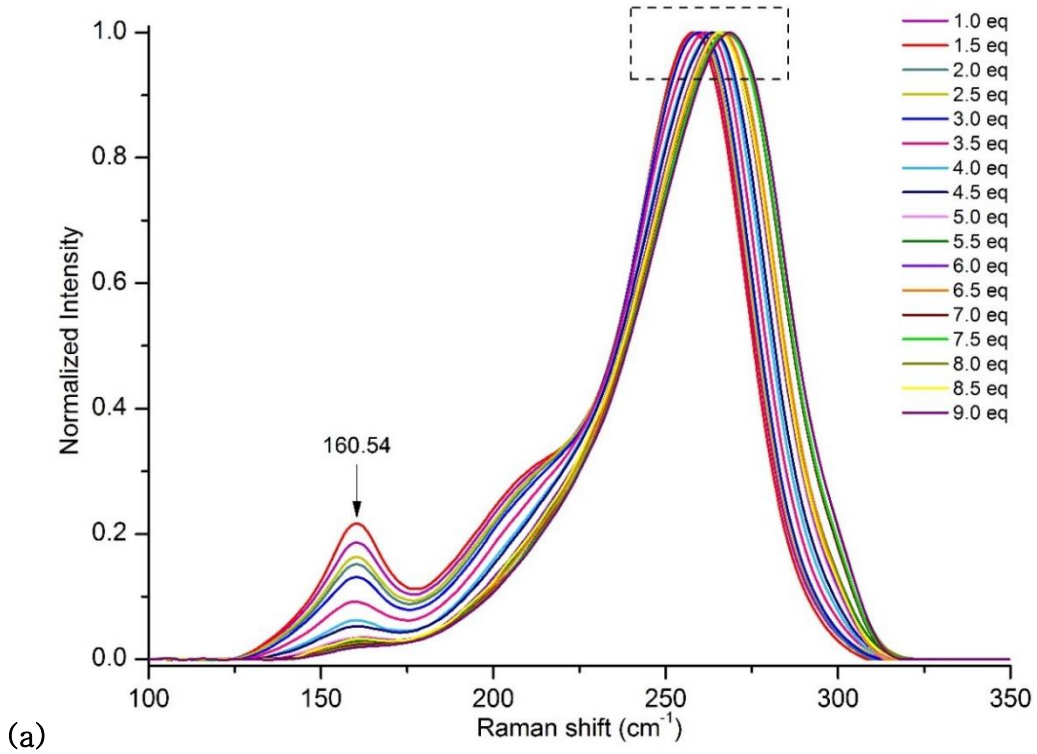
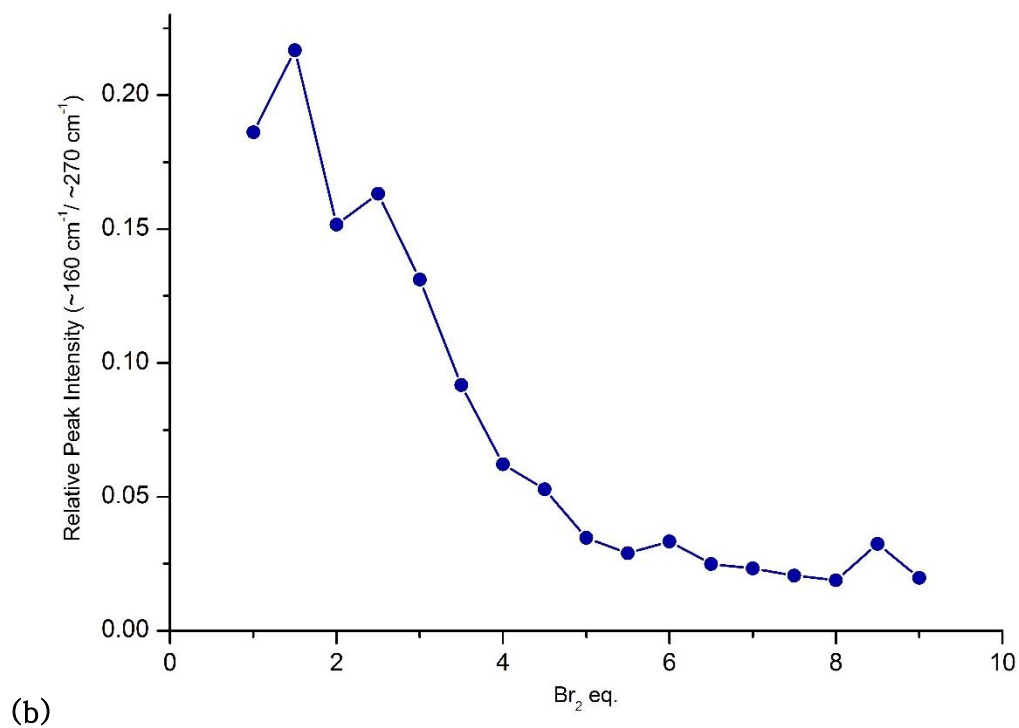
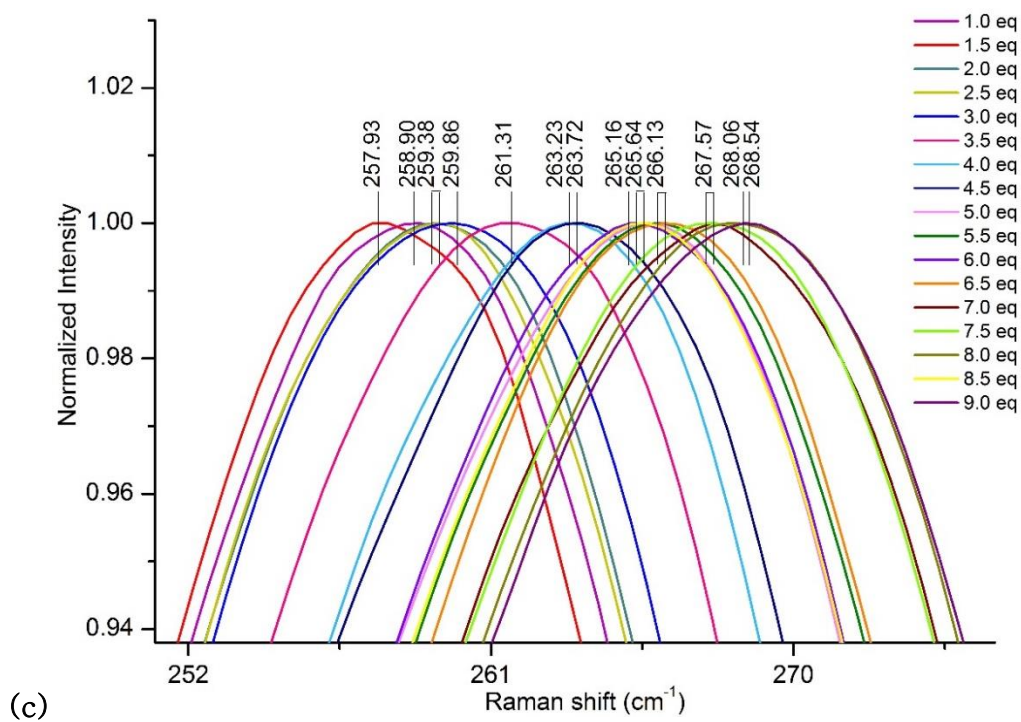


Figure 12. (a) MEMBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$  (1.0 ~ 9.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 봉우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 봉우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 12b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다.



또한  $\text{Br}_2$ 이 1.5 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $257.93 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 9.0 eq. 에서는  $268.54 \text{ cm}^{-1}$ 까지 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 12c).



(5) EPyBr 0.1 M

pyridine 계열의 EPyBr는 착제 0.1 M 대비 Br<sub>2</sub>의 당량이 0.5 ~ 17.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정 한 결과, 160.54 cm<sup>-1</sup>에서 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 13a). 또한 Br<sub>2</sub>의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 최대 Br<sub>2</sub> 당량인 17.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

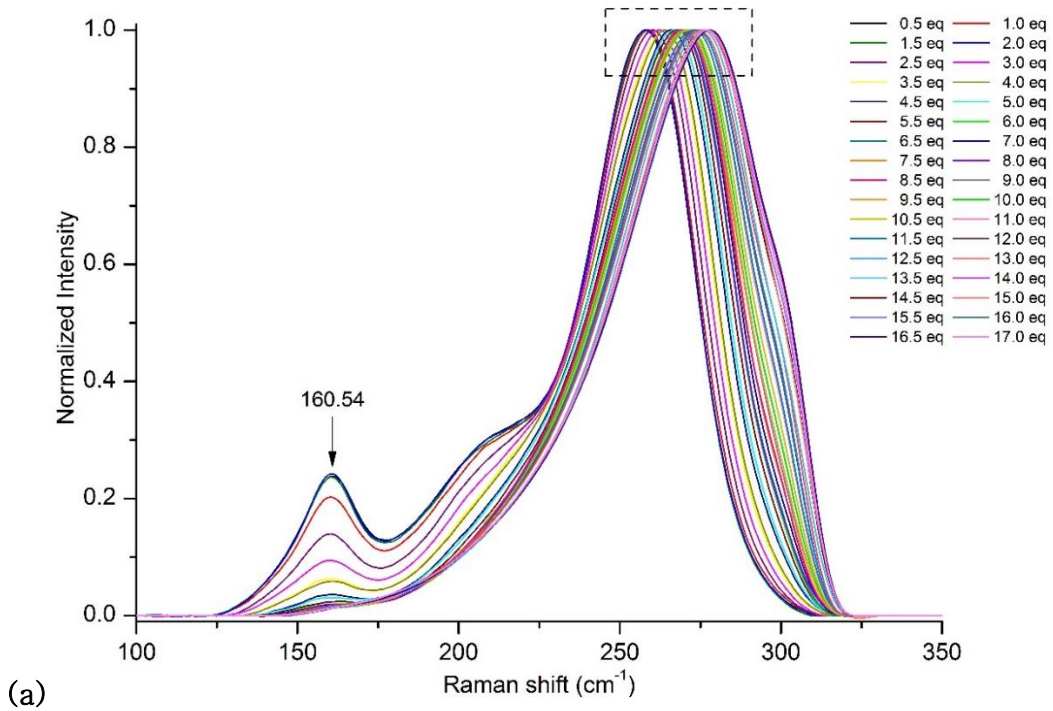
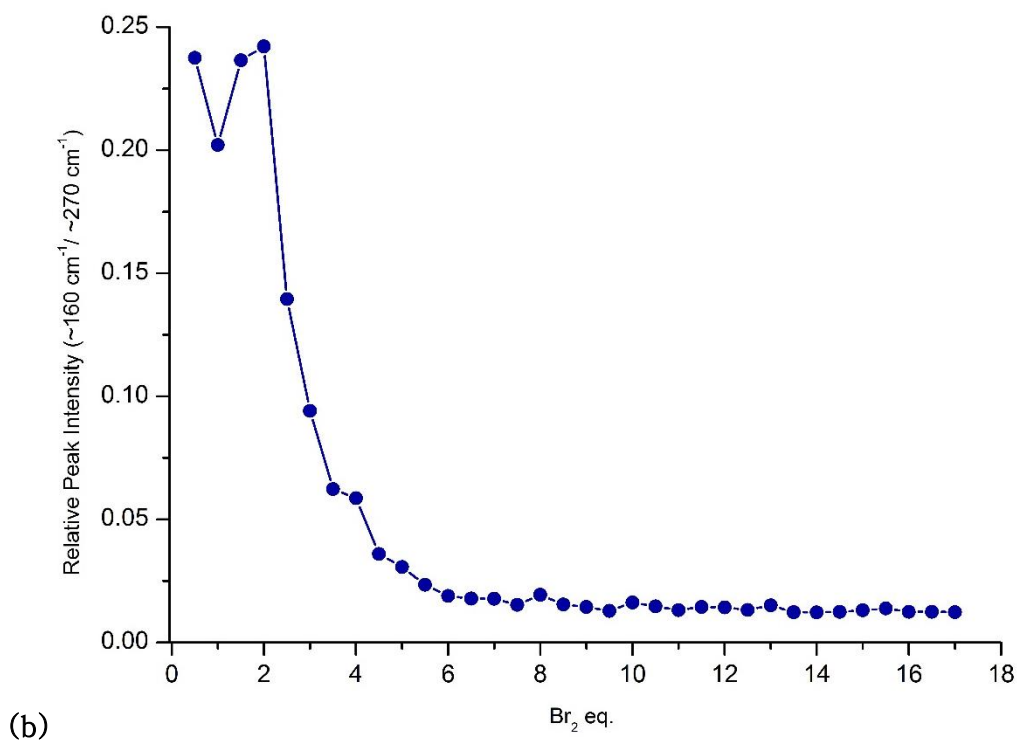
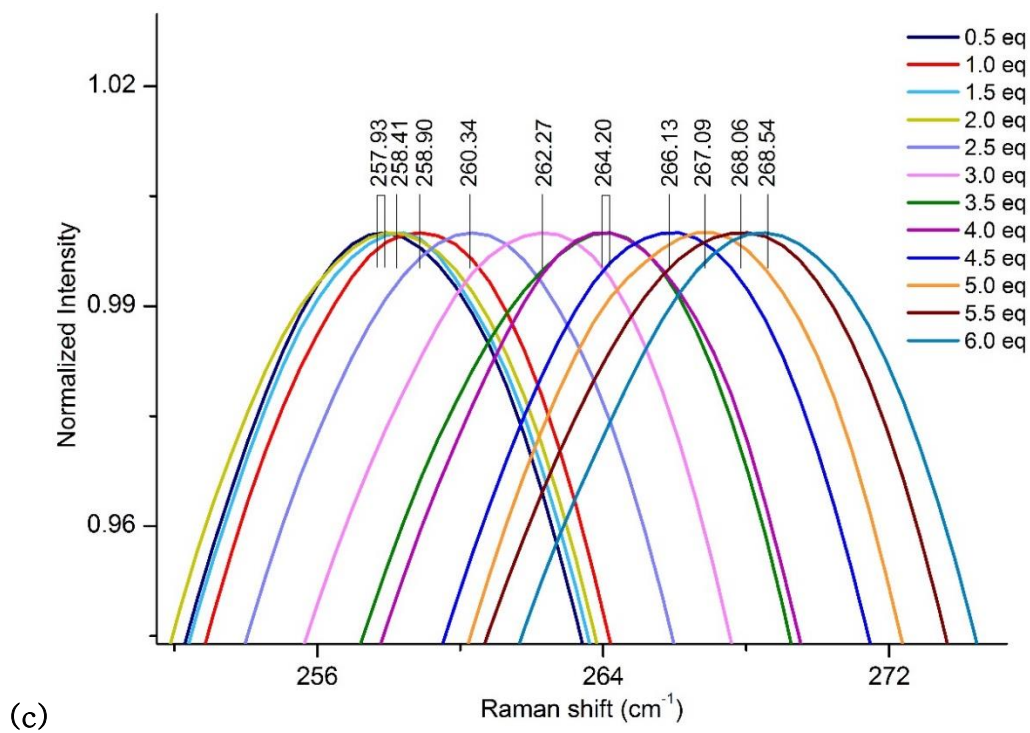


Figure 13. (a) EPyBr 0.1 M에 Br<sub>2</sub> (0.5 ~ 17.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분 (0.5 ~ 6.0 eq.) (d) (a)의 확대부분 (6.5 ~ 11.5 eq.) (e) (a)의 확대부분 (12.0 ~ 17.0 eq.)

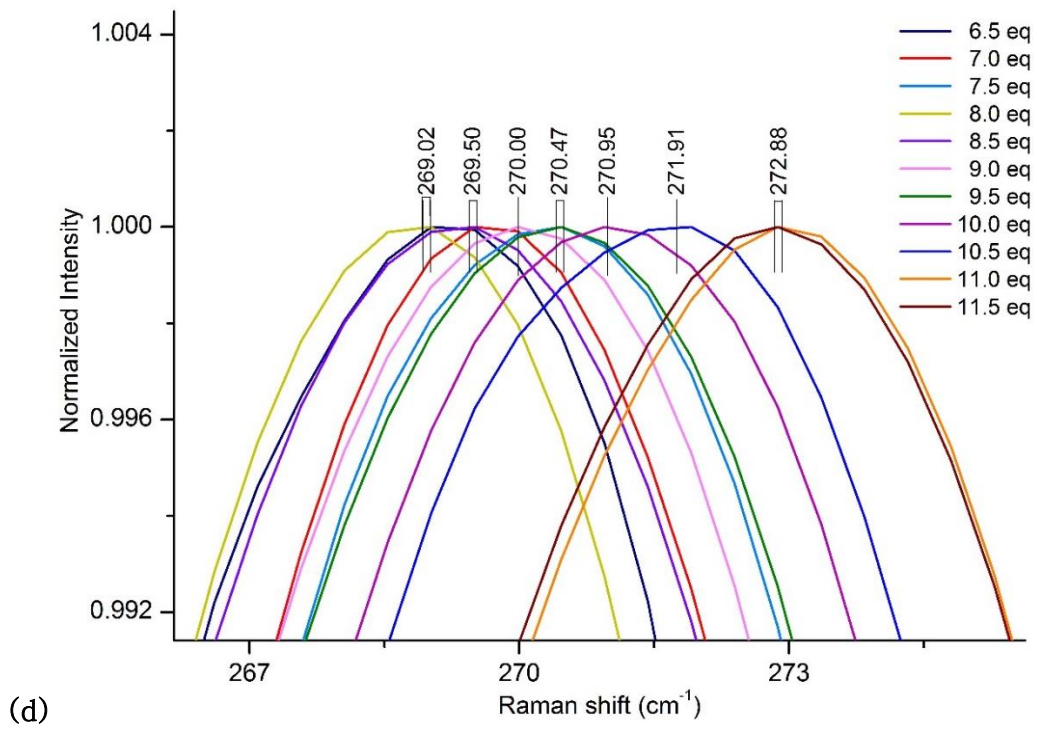
Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 13b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 2.0 ~ 6.0 eq. 에서는 급격하게 감소하지만 6.0 ~ 17.0 eq. 에서는 거의 비슷한 값을 가진다.



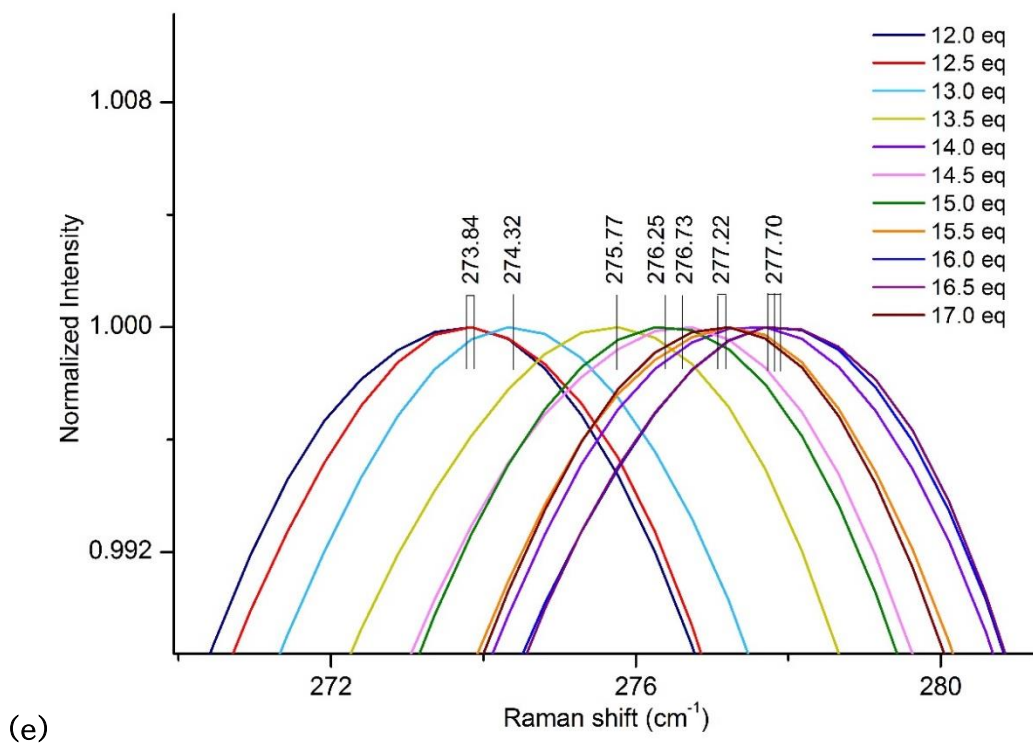
또한  $\text{Br}_2$ 이 0.5 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $257.93 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 17.0 eq. 에서는  $272.88 \text{ cm}^{-1}$ 까지 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 13c-e).



Br<sub>2</sub>이 일정 당량 이상이 되었을 때 유층이 고체가 되는 다른 착제들과 다르게 EPyBr의 경우에는 모든 당량에서 유층이 액체 상태로 존재했다. 첨가된 착제의 양에 대비하여 Br<sub>2</sub>이 과포화 되어있기 때문에 착제와 polybromide를 형성하지 못하고 남은 Br<sub>2</sub>이 기체 형태로 발생하는 것이 관찰되었다. Br<sub>2</sub>의 당량이 9.0 eq. 일 때부터 기체가 보이며 270.00 cm<sup>-1</sup> 이상에서 봉우리 값이 나타났다.



Br<sub>2</sub>의 당량이 14.0 ~ 17.0 eq. 의 범위에서는 용액 내에 녹아있는 착제에 대비하였을 때 Br<sub>2</sub>이 과포화 되어있다. 따라서 봉우리의 위치가 일정하게 이동하는 스펙트럼 결과를 보이지 않았다 (Figure 13e).



착제에 대비하여  $\text{Br}_2$ 이 과포화 상태로 남아있기 시작하는 9.0 eq. 이상의 Raman 스펙트럼에서는 약  $310.00 \text{ cm}^{-1}$  부근에 겹쳐서 보이는 또 다른 봉우리가 있다 (Figure 13a). 착제와 결합하여 polybromide를 형성하지 못하고 남아 있는  $\text{Br}_2$ 이  $309.04 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는데 (Figure 14), 이것이  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 의 봉우리와 겹쳐서 나타나는 것으로 생각된다.

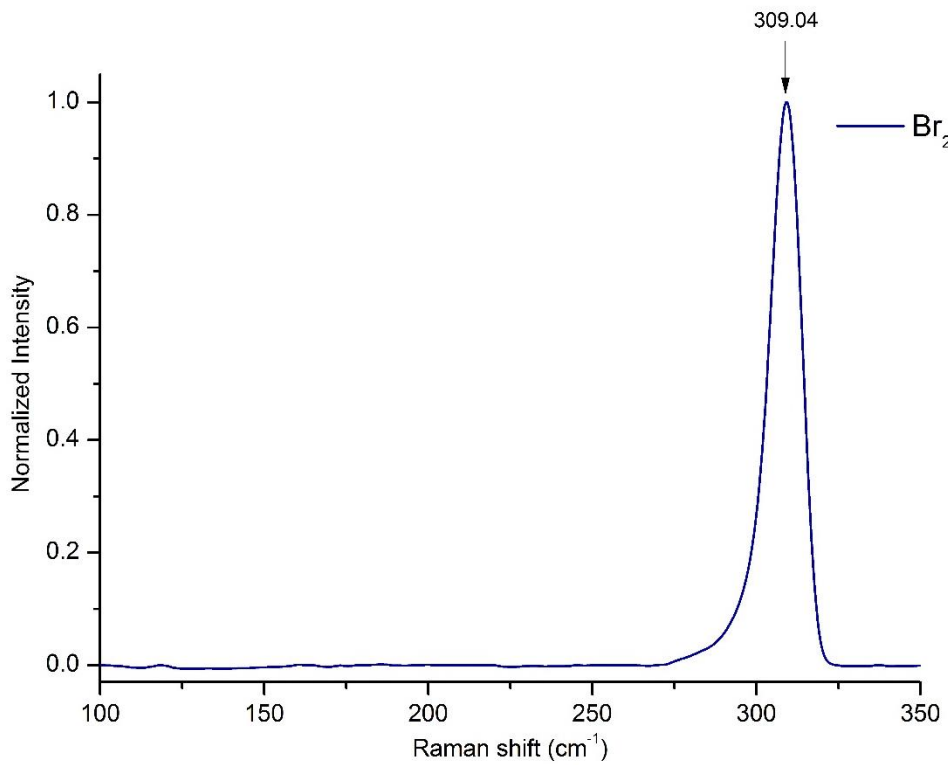


Figure 14.  $\text{Br}_2$ 의 Raman 스펙트럼

### (6) EMImBr 0.1 M

imidazole 계열의 EMImBr는 착제 0.1 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 0.5 ~ 10.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정한 결과,  $159.10 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 15a). 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 10.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

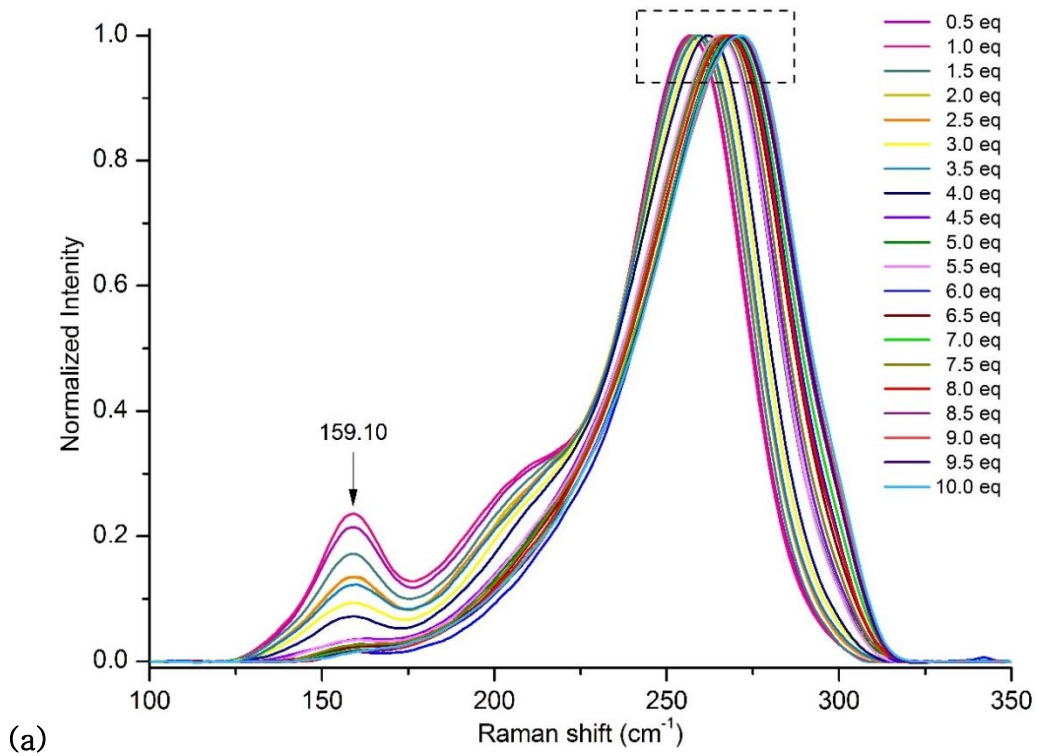
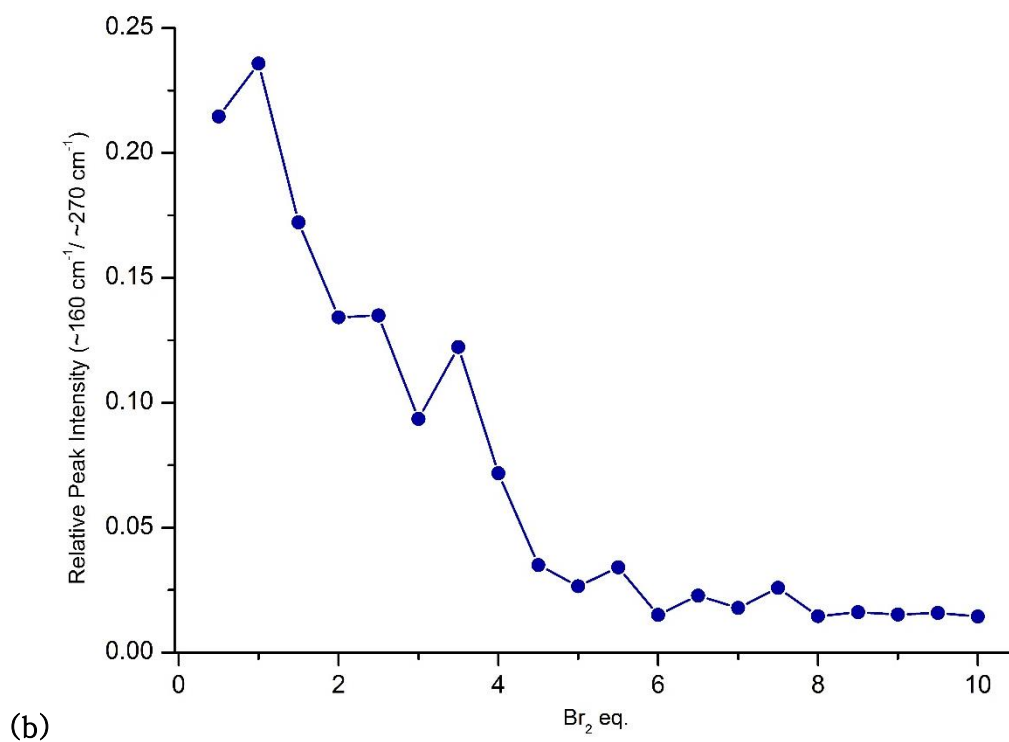
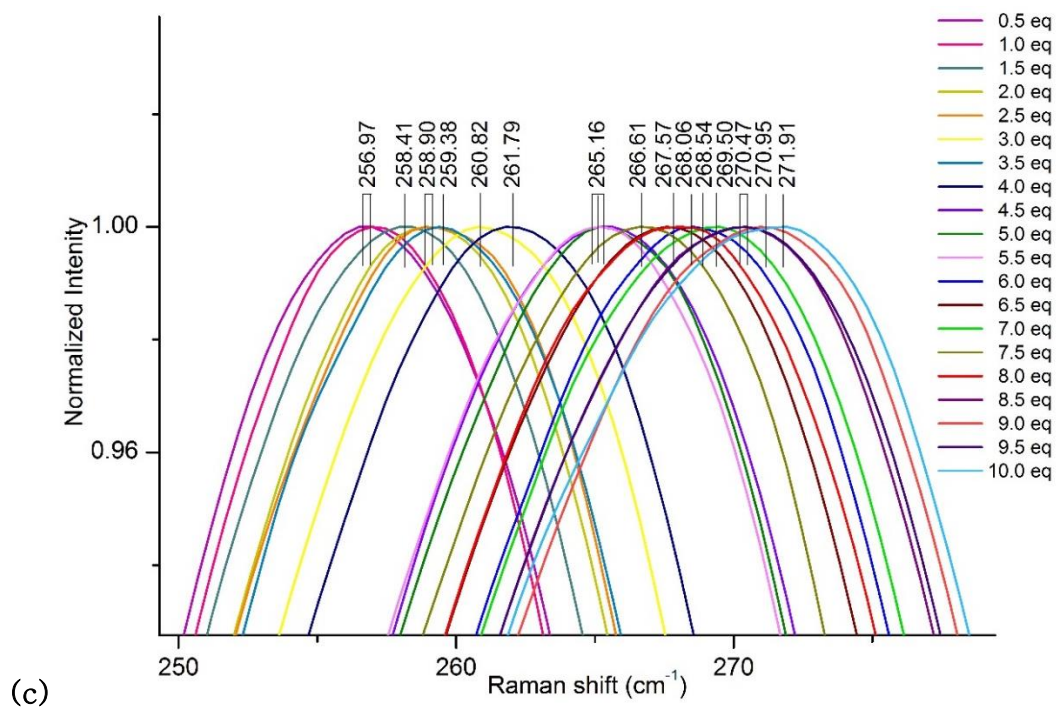


Figure 15. (a) EMImBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$  (0.5 ~ 10.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 15b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다.



또한 0.5 eq. 에서 나타난  $256.97\text{ cm}^{-1}$  봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 10.0 eq. 에서는  $271.91\text{ cm}^{-1}$ 까지 순차적으로 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 생각된다 (Figure 15c).



(7) TMEABr 0.1 M

고리를 형성하고 있지 않은 사슬 구조 계열의 TMEABr는 착제 0.1 M 대비  $\text{Br}_2$ 의 당량이 1.0 ~ 6.0 eq. 일 때의 범위에서 유층이 액체로 생성되기 시작하였다. 이 유층을 Raman으로 측정한 결과,  $159.10 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Br}_3^-$ 에 해당하는 봉우리가 보였다 (Figure 16a). 또한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 점차 줄어들어 유층이 액체로 생성되는 최대 당량인 6.0 eq. 에서는 봉우리가 거의 사라졌다.

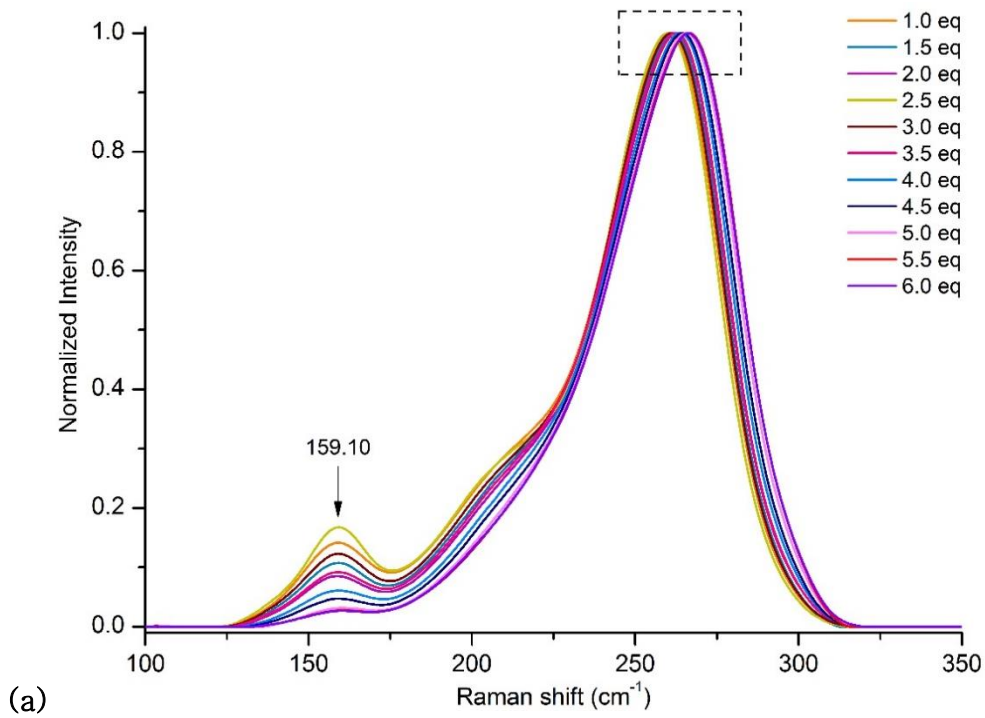
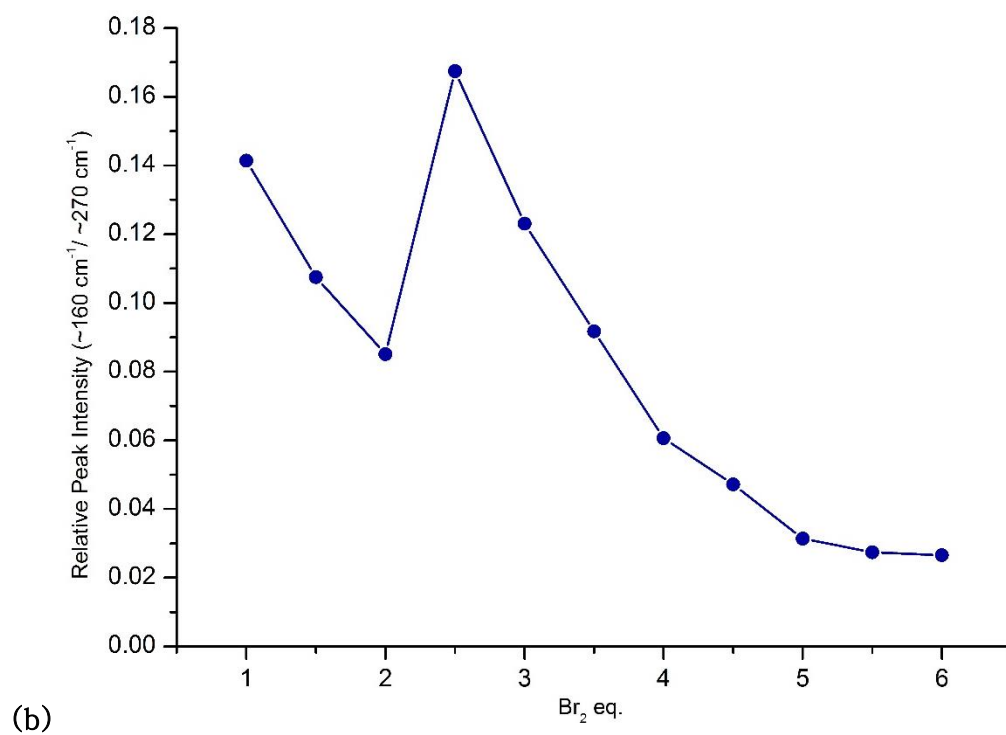
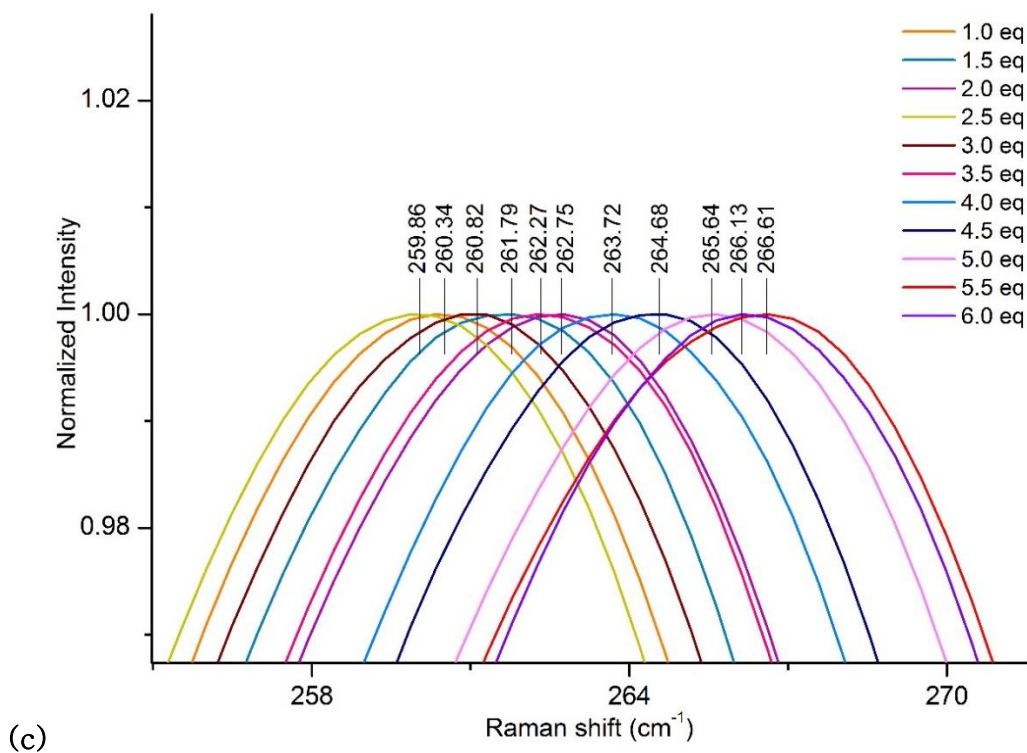


Figure 16. (a) TMEABr 0.1 M에  $\text{Br}_2$  (1.0 ~ 6.0 eq.)을 주입한 후 생성된 유층의 Raman 스펙트럼 (b) (a)의  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity ratio (c) (a)의 확대부분

Raman 스펙트럼 결과에서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 이 함께 존재하는 붕우리의 Raman Intensity를 1.0으로 기준한 후, 이에 대비하여 나타나는  $\text{Br}_3^-$ 의 붕우리의 Raman Intensity를  $\text{Br}_2$  당량에 대해 나타낸 그래프이다 (Figure 16b).  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록  $\text{Br}_3^-$ 의 Raman Intensity가 줄어드는 것을 볼 수 있다.



또한  $\text{Br}_2$ 이 1.0 eq. 첨가되었을 때에 나타난  $259.86 \text{ cm}^{-1}$ 봉우리의 위치가 점차 이동하여  $\text{Br}_2$ 의 당량이 최대인 6.0 eq. 에서는  $266.61 \text{ cm}^{-1}$  까지 이동하였다. 따라서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 가 함께 존재하고 있다고 추정된다 (Figure 16c).



## 2. 유층의 양상

각 착제에 대해 착제 농도를 기준으로 하여  $\text{Br}_2$ 을 당량별로 주입하였다. 0.5 M 황산 용액에 농도 별로 착제를 녹인후 이 수용액에  $\text{Br}_2$ 을 일정 당량씩 주입하였다. 약 20 시간 상온에서 교반하여 유층이 생성되었을 때에 이를 원심분리하여 유층을 얻었다.

$\text{Br}_2$ 을 주입한 용액을 살펴보면 모든 착제에서 같은 양상이 나타났다. 용액을 흔들면 전체적으로 수층과 유층이 서로 잘 섞이는 듯 하면서도 금방 분리되기도 하였다.  $\text{Br}_2$ 을 주입하였음에도 유층이 생기지 않는 용액은 투명한 초록색을 띤다 (Figure 17).

$\text{Br}_2$ 을 주입한 용액의 수층의 경우, 주입한  $\text{Br}_2$ 의 당량이 낮을 때에는 붉은색과 초록색이 섞인 양상을 띄며 주입한  $\text{Br}_2$  당량이 높아질수록 검붉은 갈색의 불투명한 양상을 보였다.

$\text{Br}_2$ 을 주입한 용액의 유층의 경우에는 주입된  $\text{Br}_2$ 의 양이 많아질수록 그 양이 점차 증가하였다. 또한 EPyBr를 제외한 모든 착제에서 주입된  $\text{Br}_2$ 이 일정 당량 이상이 되면 유층이 고체가 되었다 (Figure 18). 액체 상태의 유층은 유상의 성질이 강하여 플라스크 내의 기벽에 남아있는 경향을 보였다. 고체 상태의 유층은 물리적인 힘을 가하면 부서지기는 하지만 고체의 형태를 갖출 수 있을 정도로 딱딱했다.

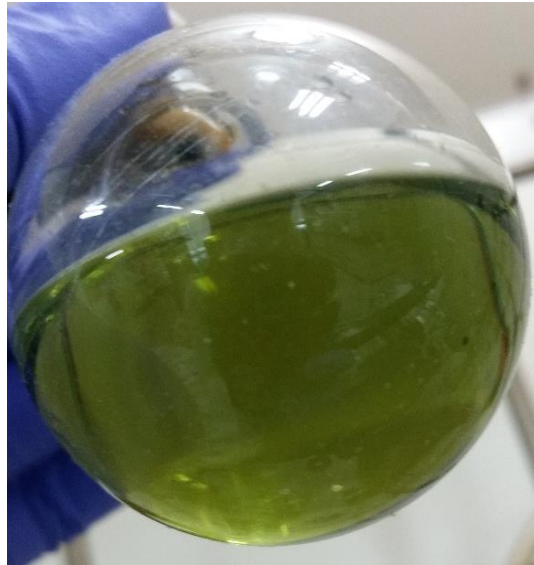


Figure 17. MEMBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$  (0.5 eq.) 주입함; 유층이 생성되지 않음



Figure 18.  $\text{Br}_2$ 을 주입한 후 유층이 고체가 될 때의 양상

(1) MEPBr 0.1 M

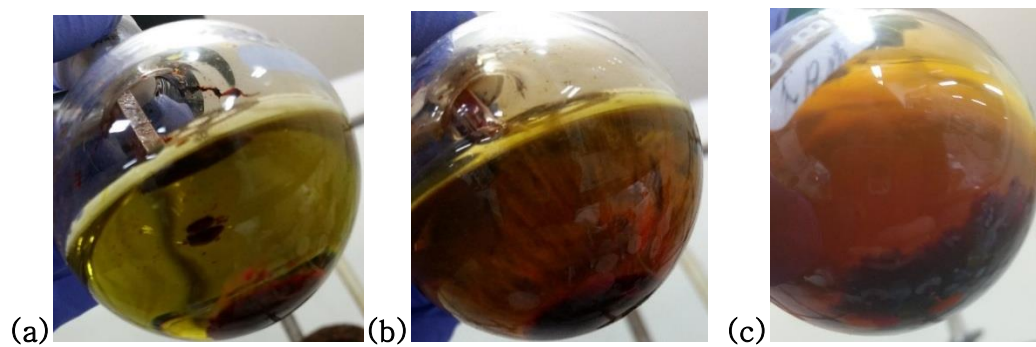


Figure 19. MEPBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 2.5 eq. (b) 5.0 eq. (c) 7.0 eq. (고체 유층의 양상)

Br<sub>2</sub>을 주입한 후 교반하여 생성된 유층은 Br<sub>2</sub>의 주입량이 많아질수록 생성되는 양이 증가하였다 (Table 2).

Table 2. MEPBr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>에 따라 생성된 유층의 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)	Org. (mL)
1	0.5	0.052	0.025
2	1.0	0.103	0.100
3	1.5	0.155	0.200
4	2.0	0.206	0.300
5	2.5	0.258	0.400
6	3.0	0.309	0.400
7	3.5	0.361	0.400
8	4.0	0.413	0.400
9	4.5	0.465	0.500
10	5.0	0.516	0.500
11	5.5	0.567	0.500
12	6.0	0.619	0.600

(2) MEPBr 0.3 M

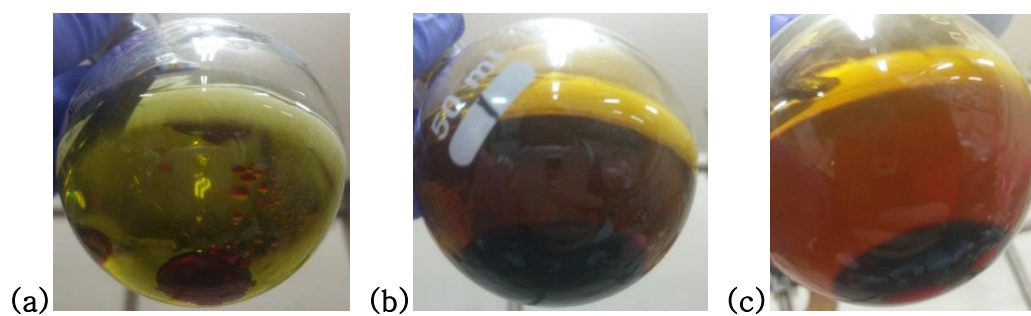


Figure 20. MEPBr 0.3 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 0.5 eq. (b) 3.5 eq. (c) 5.0 eq. (고체 유층의 양상)

(3) MEPBr 0.5 M

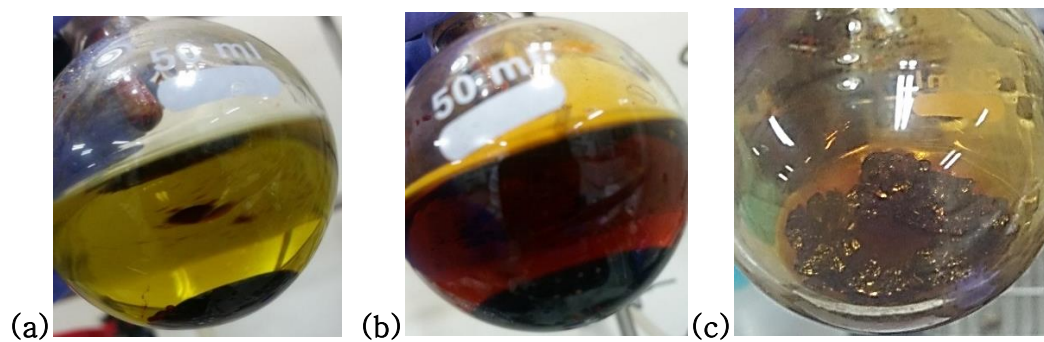


Figure 21. MEPBr 0.5 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 1.0 eq. (b) 4.0 eq. (c) 5.0 eq. (고체 유층의 양상)

(4) MEMBr 0.1 M

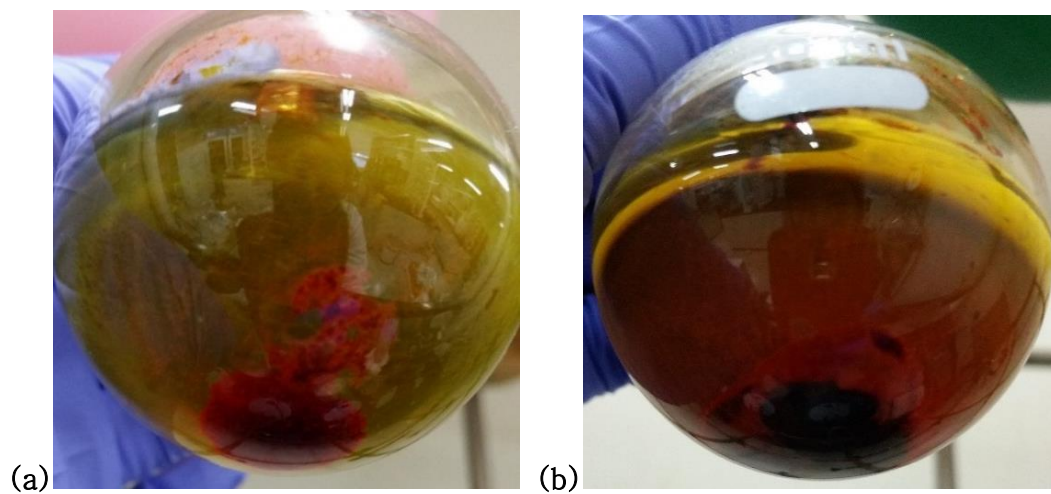


Figure 22. MEMBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 2.0 eq. (b) 5.0 eq.

(5) EPyBr 0.1 M

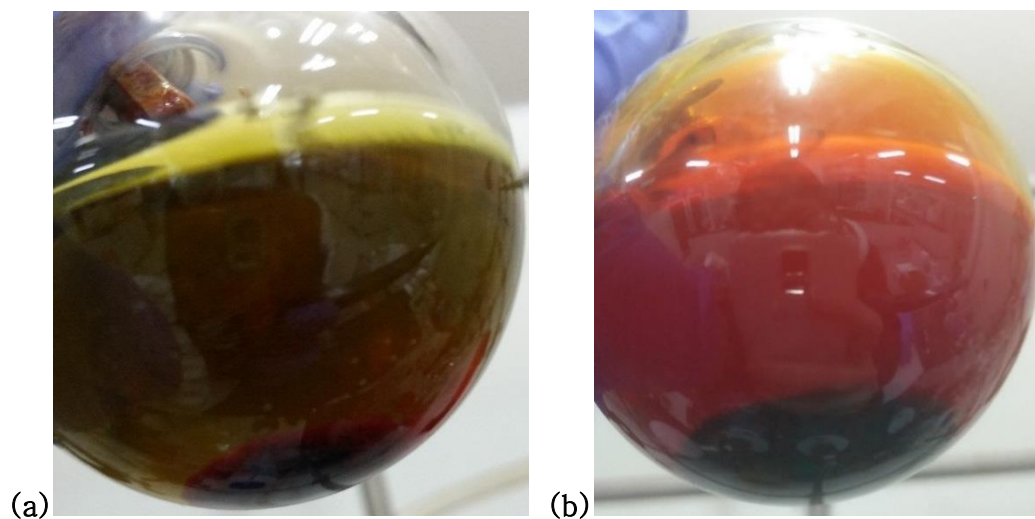


Figure 23. EPyBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 3.0 eq. (b) 15.0 eq.

용액에 첨가된 EPyBr의 양에 대비하여 과포화 상태가 될 만큼  $\text{Br}_2$ 이 주입되면 착제와 polybromide를 형성하지 못하고 남은  $\text{Br}_2$ 이 기체 형태로 발생하는 것이 관찰되었다 (Figure 23b).

(6) EMImBr 0.1 M

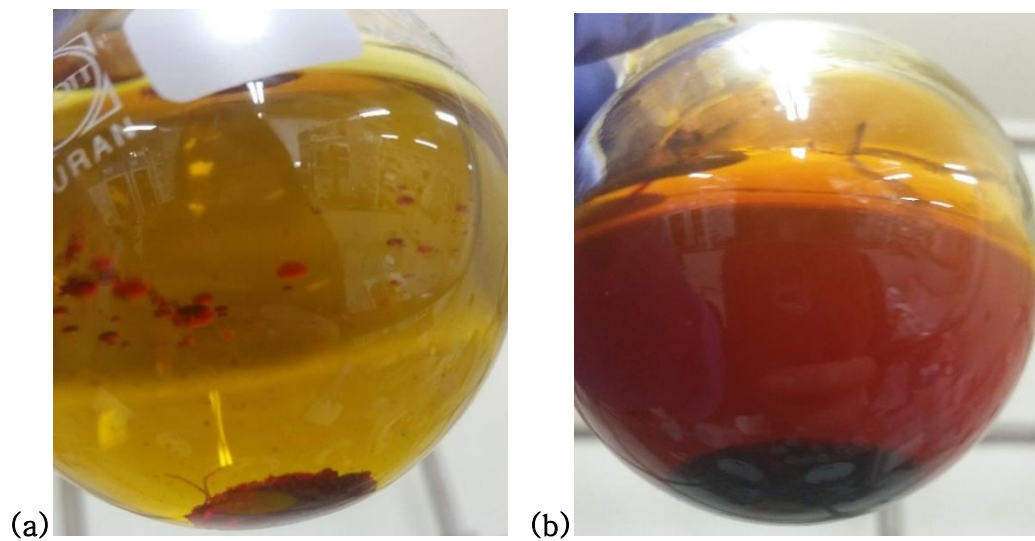


Figure 24. EMImBr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 0.5 eq. (b) 9.0 eq.

(7) TMEABr 0.1 M

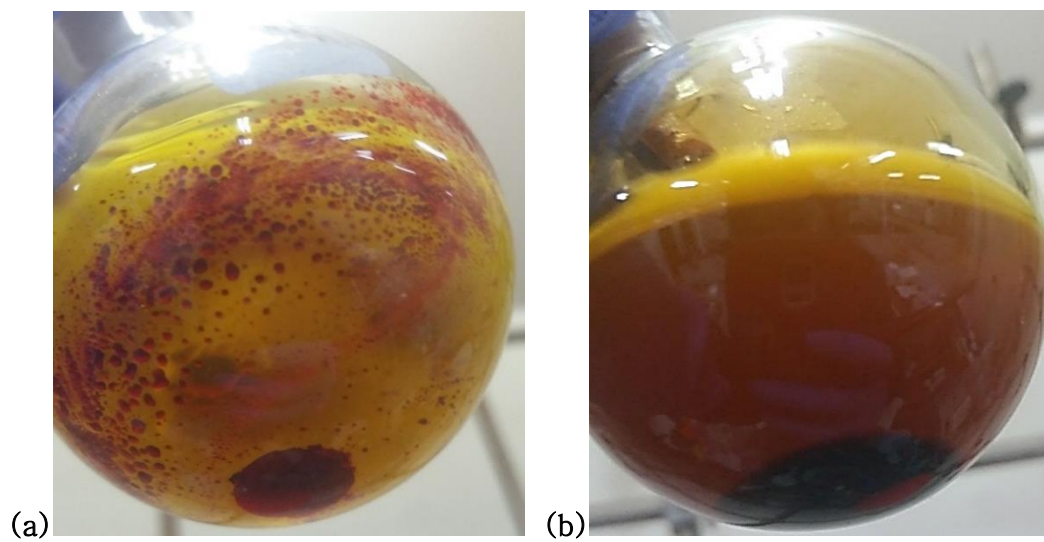


Figure 25. TMEABr 0.1 M에  $\text{Br}_2$ 을 주입하여 생성된 유층의 양상

(a) 1.0 eq. (b) 6.0 eq.

### Ⅲ. 결 론

에너지 저장 장치의 한 종류인 Redox Flow Battery는 이차전지이다. 이러한 RFB는 전지 내에서 사용되는 전해액에 포함되는 두 가지 화학종의 산화·환원 반응에 의해서 전자를 주고 받으며 에너지를 저장하고 방출한다. 쓰이는 화학종에 따라 다양한 종류의 RFB가 존재하며 그 중에서 Zn와 Br이 들어간 전지를 Zn-Br RFB라 칭한다. 이의 가장 큰 단점은 충전될 때에  $\text{Br}^-$ 가 산화되어  $\text{Br}_2$ 이 생성되며 이것이 배터리 내의 분리막을 통과하여 Zn와의 산화·환원 반응을 통해 자기방전을 유발한다. 이를 해결하기 위해 배터리의 전해액에 4차 암모늄 브로마이드의 구조를 가지는 착제를 전해액에 첨가한다. 첨가한 착제는  $\text{Br}_2$ 과 결합하여 polybromide를 형성한다.

본 연구에서는 할로젠화물의 구조를 파악하는 데에 이용되는 Raman 분광법을 이용하여 polybromide complex 구조를 파악하였다. 착제를 포함한 전해액에 착제 농도를 기준으로  $\text{Br}_2$ 을 당량 별로 주입하였고 이에 따라 생성되는 유층을 분석하였다. 착제는 크게 모체 구조에 따라 pyrrole 계열, morpholine 계열, pyridine 계열, imidazole 계열, 고리를 형성하고 있지 않은 사슬 구조로 분류하여 이를 대표하는 착제 한가지씩을 선별하여 진행하였다. 0.5 M 황산 용액에 농도 별로 착제를

녹인후 이 수용액에 착제 농도를 기준으로 하여  $\text{Br}_2$ 을 일정 당량씩 주입하였다. 약 20 시간 상온에서 교반하여 바닥에 유층이 생성되었을 때에 이를 원심분리하여 유층을 얻었다. 착제의 모체인 4차 암모늄 이온의 구조에 따라 액체 상태의 유층이 생기는 당량의 범위가 상이했다. 주입된  $\text{Br}_2$ 의 당량이 매우 낮을 때에는  $\text{Br}_2$ 을 주입하여도 유층이 생기지 않았고 매우 높은 당량에서는 생성된 유층이 고체가 되는 양상을 보였다. 본 실험에서는 액체 또는 고체 상태의 유층을 이용하였다.

액체 상태의 유층이 생성되는 당량의 범위는 각기 달랐지만 (Table 3) Raman 분광법의 결과는 흡사하게 나타났다. 일반적으로  $\text{Br}_3^-$ 는 약  $160\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며 주입된  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아질수록 해당 봉우리의 세기는 점차 줄어들었다. 또한  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 는 각각 명확하게 구별되기 보다는  $\text{Br}_2$ 의 당량이 높아짐에 따라  $\text{Br}_5^-$ 에 해당하는 약  $253\text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $\text{Br}_7^-$ 에 해당하는 약  $270\text{ cm}^{-1}$ 까지의 범위 내에서 봉우리가 점차 옮겨지는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해서  $\text{Br}_5^-$ 와  $\text{Br}_7^-$ 는 단독 형태로 존재하기 보다 두 polybromide가 함께 존재하는 것으로 생각된다.

EPyBr 0.1 M의 경우에는 유층이 고체가 되지 않고 모든 당량에서 액체로 존재했다. 첨가된 착제의 양에 대비하여  $\text{Br}_2$ 이 과포화 되어있기 때문에 착제와 polybromide를 형성하지 못하고 남은  $\text{Br}_2$ 이 기체 형태로 발생하는 것이 관찰되었다.  $\text{Br}_2$ 의 당량이 9.0 eq. 일 때부터 기체가 보이며  $270.00\text{ cm}^{-1}$ 이상으로 봉우리가 이동했다.

MEPBr 0.1 M의 경우에는 액체 상태의 유층에 대해 전극 실험도 함께 진행하였다. 각각의 Br<sub>2</sub> 당량에 해당하는 전류를 steady state current 식에 대입하여 유층 내의 Br<sub>2</sub>의 농도를 구하여 평형을 이루는 범위들을 발견하였다. 2.0 ~ 3.5 eq. 에서 나타나는 pK<sub>eq1</sub>은 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>와 Br<sub>5</sub><sup>-</sup>가 함께 존재하는 구간이며 pK<sub>eq2</sub>은 4.5 ~ 6.0 eq. 에서 나타나며 Br<sub>5</sub><sup>-</sup>와 Br<sub>7</sub><sup>-</sup>가 함께 존재한다.

Table 3. 착제별 유층이 액체 상태로 남아있는 Br<sub>2</sub>의 최대 당량과 그 때의 Br<sub>2</sub> 주입량(mL)

Entry	QBr & molarity	Br <sub>2</sub> (eq.)	Org. (mL)
1	MEPBr 0.1 M	6.0	0.619
2	MEPBr 0.3 M	4.0	1.237
3	MEPBr 0.5 M	4.0	2.063
4	MEMBr 0.1 M	9.0	0.931
5*	EPyBr 0.1 M	9.0	0.931
6	EMImBr 0.1 M	10.0	1.035
7	TMEABr 0.1 M	6.0	0.619

( \* EPyBr의 경우는 유층이 고체가 되지 않기 때문에 Br<sub>2</sub> 기체가 발생하기 시작하는 당량임.)

## IV. 실험

### 1. 실험기기 및 시약

#### (1) 실험기기

$^1\text{H}$  NMR 스펙트럼은 Varian-500 (500 MHz  $^1\text{H}$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 Varian-400 (100 MHz  $^{13}\text{C}$ ) 분광계로부터 얻어졌다. NMR 용매로는 DMSO- $d_6$ 를 사용하였다. chemical shift는 표준물질인 tetramethylsilane (TMS)으로부터 ppm단위로 기록하였으며 데이터는 chemical shift multiplicity (s-singlet, d-doublet, t-triplet, m-multiplet), coupling constant (Hz), integration의 순으로 기록하였다. High Performers Liquid Chromatography (HPLC)는 Hewlett Packard Series 1100 모델이며, column은 Poroshell 120 HILIC (2.1 x 100 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ )을 사용하였다. 질량분석기 (MS)는 Agilent Technologies 6130 모델을 사용하여 electrospray ionization (ESI) 방법에 의해 얻어졌으며 m/z로 기록되었다. 생성물의 순도는  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS로 확인하였다. Raman spectrometer는 Thermo scientific DXR Raman Microscope 모델을 사용하였으며 780 nm의 Laser와 High-resolution Grating을 조건으로 하였다.

## (2) 시약

반응에 사용된 대부분의 시약은 Sigma-Aldrich, TCI, Junsei, SAMCHUN에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으며 증류수는 3차 증류수를 사용하였다.

## 2. 실험방법

### (1) 착제의 합성

*N*-methyl-*N*-ethyl-pyrrolidinium bromide (MEPBr)



100 mL 둥근 바닥 플라스크에 1-methylpyrrolidine (10.63 mL, 100 mmol), bromoethane (8.9 mL, 120 mmol), ethyl acetate (20 mL)를 넣었다. 상온에서 6 시간 동안 교반했다. 감압 여과를 통해 생성된 고체를 ethyl acetate로 여러 번 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 완전히 말려 제거하여 하얀색 고체 (18.6 g, 96%)를 얻었다.<sup>26</sup>

MS (EI)  $m/z = 114$  ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  3.52 – 3.35 (m, 6H), 2.97 (d,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 2.07 (dd,  $J = 5.3, 4.0$  Hz, 4H), 1.31 – 1.24 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  63.26, 58.63, 47.31, 21.49, 9.40.

*N*-methyl-*N*-ethyl-morpholinium bromide (MEMBr)



100 mL 둥근 바닥 플라스크에 4-methylmorpholine (17.5 mL, 160 mmol), bromoethane (23.5 mL, 320 mmol), ethyl acetate (20 mL)를 넣었다. 환류냉각기를 연결하고 40 °C에서 72 시간 동안 교반했다. 감압 여과를 통해 생성된 고체를 ethyl acetate로 여러 번 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 완전히 말려 제거하여 하얀색 고체 (24.3 g, 72.3%)를 얻었다.<sup>27</sup>

MS (EI)  $m/z = 130$  ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{dms}\text{-}d_6$ )  $\delta$  3.92 (t,  $J = 9.1$  Hz, 4H), 3.52 (dd,  $J = 14.6, 7.3$  Hz, 2H), 3.44 – 3.36 (m, 4H), 3.10 (d,  $J = 5.9$  Hz, 3H), 1.25 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{dms}\text{-}d_6$ )  $\delta$  60.25, 59.70, 58.84, 45.79, 7.37.

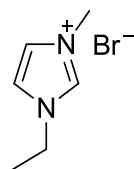
1-Ethylpyridin-1-ium bromide



100 mL 둥근 바닥 플라스크에 Pyridine (40.3 mL, 0.50 mol), bromoethane (74 mL, 1.0 mol), ethyl acetate (40 mL)를 넣었다. 환류냉각기를 연결하고 30 °C에서 72 시간 동안 교반했다. 감압 여과를 통해 생성된 고체를 ethyl acetate로 여러 번 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 완전히 말려 제거하여 하얀색 고체 (59 g, 62.8%)를 얻었다.<sup>12</sup>

MS (EI)  $m/z = 108 (M^+)$ . <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, dms $o-d_6$ )  $\delta$  9.13 (s, 2H), 8.61 (tdd,  $J = 4.3, 2.9, 1.4$  Hz, 1H), 8.17 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 4.65 (qd,  $J = 7.3, 3.7$  Hz, 2H), 1.55 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, dms $o-d_6$ )  $\delta$  145.86, 145.02, 128.49, 56.64, 16.87.

#### 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide

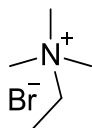


[CAS 65039-08-9]

100 mL 둥근 바닥 플라스크에 1-methylimidazole (24 mL, 300 mmol), bromoethane (30 mL, 400 mmol), ethyl acetate (20 mL)를 넣었다. 상온에서 72 시간 동안 교반했다. 감압 여과를 통해 생성된 고체를 ethyl acetate로 여러 번 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 완전히 말려 제거하여 하얀색 고체 (56 g, 98%)를 얻었다.

MS (EI)  $m/z = 111$  ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  9.16 (s, 1H), 7.81 – 7.78 (m, 1H), 7.72 – 7.69 (m, 1H), 4.20 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.46 – 1.37 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  136.71, 123.94, 122.40, 44.53, 36.19, 15.64.

*N,N,N*-Trimethylethanaminium bromide



100 mL 둥근 바닥 플라스크에 trimethylamine (28 % in water; 50 mL, 215 mmol), bromoethane (35 mL, 322.5 mmol), ethyl acetate (50 mL)를 넣었다. 상온에서 72 시간 동안 교반했다. 분별깔때기로 수층을 분리하여 감압 하에서 물을 제거했다. 감압 여과를 통해 생성된 고체를 ethyl acetate로 여러 번 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 완전히 말려 제거하여 하얀색 고체 (34.6 g, 95.8%)를 얻었다.

MS (EI)  $m/z = 88$  ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  3.42 – 3.26 (m, 2H), 3.02 (d,  $J = 2.3$  Hz, 9H), 1.33 – 1.18 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{dms}\text{o}-d_6$ )  $\delta$  61.06, 51.93, 8.61.

## (2) Raman 분광법

### General Procedure

50 mL 둥근 바닥 플라스크에 0.5 M 황산 용액 20 mL와 착제를 넣고 고무마개로 입구를 막았다. 플라스크를 교반기 위에 고정시킨 후 주사기에  $\text{Br}_2$ 을 채워 플라스크 안의 용액 내에 주입했다. 고무마개에 아르곤(Ar) 풍선을 꼽고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 반응이 끝난 후 원심분리를 하여 수층과 유층을 분리했다. Capillary tube에 분리한 유층을 넣고 양끝을 막아 slide에 고정시켜 Raman sample을 만들었다.

### 1) MEPBr 0.1 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 MEPBr 388 mg (2 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제의 농도에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 4).

Table 4. MEPBr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	0.5	0.052
2	1.0	0.103
3	1.5	0.155
4	2.0	0.206
5	2.5	0.258
6	3.0	0.309
7	3.5	0.361
8	4.0	0.413
9	4.5	0.465
10	5.0	0.516
11	5.5	0.567
12	6.0	0.619

## 2) MEPBr 0.3 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 MEPBr 1.164 g (6 mmol)을 넣는다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제의 농도에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 5).

Table 5. MEPBr 0.3 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	0.3	0.093
2	0.4	0.124
3	0.5	0.155
4	1.0	0.309
5	1.5	0.465
6	2.0	0.619
7	2.5	0.775
8	3.0	0.929
9	3.5	1.083
10	4.0	1.237

### 3) MEPBr 0.5 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 MEPBr 1.94 g (10 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제의 농도에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 6).

Table 6. MEPBr 0.5 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	0.1	0.052
2	0.2	0.103
3	0.3	0.155
4	0.4	0.206
5	0.5	0.258
6	1.0	0.516
7	1.5	0.773
8	2.0	1.031
9	2.5	1.289
10	3.0	1.547
11	3.5	1.805
12	4.0	2.063

#### 4) MEMBr 0.1 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 MEMBr 420 mg (2 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 7).

Table 7. MEMBr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)	Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	1.0	0.103	10	5.5	0.567
2	1.5	0.155	11	6.0	0.619
3	2.0	0.206	12	6.5	0.671
4	2.5	0.258	13	7.0	0.723
5	3.0	0.309	14	7.5	0.775
6	3.5	0.361	15	8.0	0.827
7	4.0	0.413	16	8.5	0.879
8	4.5	0.465	17	9.0	0.931
9	5.0	0.516			

#### 5) EPyBr 0.1 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 EPyBr 376 mg (2 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제의 농도에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 8).

Table 8. EPyBr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)	Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	0.5	0.052	18	9.0	0.931
2	1.0	0.103	19	9.5	0.983
3	1.5	0.155	20	10.0	1.035
4	2.0	0.206	21	10.5	1.087
5	2.5	0.258	22	11.0	1.139
6	3.0	0.309	23	11.5	1.191
7	3.5	0.361	24	12.0	1.243
8	4.0	0.413	25	12.5	1.295
9	4.5	0.465	26	13.0	1.347
10	5.0	0.516	27	13.5	1.399
11	5.5	0.567	28	14.0	1.451
12	6.0	0.619	29	14.5	1.503
13	6.5	0.671	30	15.0	1.555
14	7.0	0.723	31	15.5	1.607
15	7.5	0.775	32	16.0	1.659
16	8.0	0.827	33	16.5	1.711
17	8.5	0.879	34	17.0	1.763

## 6) EMImBr 0.1 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 EMImBr 382 mg (2 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제의 농도에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 9).

Table 9. EMImBr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)	Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	0.5	0.052	11	5.5	0.567
2	1.0	0.103	12	6.0	0.619
3	1.5	0.155	13	6.5	0.671
4	2.0	0.206	14	7.0	0.723
5	2.5	0.258	15	7.5	0.775
6	3.0	0.309	16	8.0	0.827
7	3.5	0.361	17	8.5	0.879
8	4.0	0.413	18	9.0	0.931
9	4.5	0.465	19	9.5	0.983
10	5.0	0.516	20	10.0	1.035

## 7) TMEABr 0.1 M

General procedure와 같은 방법으로 0.5 M 황산 용액 20 mL에 착제 TMEABr 336 mg (2 mmol)을 넣었다. Br<sub>2</sub>을 주입하고 약 20 시간 정도 상온에서 교반했다. 착제에 대비한 Br<sub>2</sub>의 당량별 주입량은 다음과 같았다 (Table 10).

Table 10. TMEABr 0.1 M에 주입한 Br<sub>2</sub>의 당량별 부피 (mL)

Entry	Br <sub>2</sub> (eq.)	Br <sub>2</sub> (mL)
1	1.0	0.103
2	1.5	0.155
3	2.0	0.206
4	2.5	0.258
5	3.0	0.309
6	3.5	0.361
7	4.0	0.413
8	4.5	0.465
9	5.0	0.516
10	5.5	0.567
11	6.0	0.619

## Reference

1. T. Shigematsu, Redox flow battery for energy storage, *SEI Technical Review*, **2011**, *73*, 4–13.
2. C. Ponce de León; A. Frías–Ferrer; J. González–García; DA. Szánto; FC. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, *Journal of Power Sources*, **2006**, *160*, 716–32.
3. P. Leung; X. Li; C. Ponce de León; C. T. Leonard Berlouis; J. Low; C. W. Frank, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10125–10156.
4. T. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw–Hill Pub: **2002**.
5. R. Clarke; B. Dougherty; S. Mohanta; S. Harrison, Exploration of aqueous zinc–hydrogen peroxide batteries, *Joint International Meeting 206th Meeting of the Electrochemical Society/2004 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan*, **2004**.
6. D. Pavlov; G. Papazov; M. Gerganska, Battery energy storage systems. The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Regional Office for Science and Technology for Europe, *Technical Report*, **1991**, *7*.

7. BZ. Magnes; E. Lancry; I. Ben-David; R. Elazari; M. Freiberg, *Bromine Based Rechargeable Batteries: The Chemistry and the Electrochemistry*, **2014**.
8. G. Poon; A. Parasuraman; T. M. Lim; M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of N-ethyl-N-methyl-morpholinium bromide and N-ethyl-N-methyl-pyrrolidinium bromide as bromine complexing agents in vanadium bromide redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2013**, *107*, 388-396.
9. D. J. Eustace, Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 528-532.
10. C. Ponce de León; F. C. Walsh, *Zinc/bromine redox flow batteries*, ECPS00856, **2009**.
11. E. Lancry; B. Z. Magnes; I. Ben-David; M. Freiberg, New bromine complexing agents for bromide based batteries, *ECS Transactions*, **2013**, *53* (7), 107-115.
12. B. Magnes; D. I. Ben; E. L. M. Bergstein-Freiberg; N. Zer-Zion, *Processes for preparing 1-alkyl-3-alkyl-pyridinium bromide and uses thereof as additives in electrochemical cells*. WO 2014122621 A1 20140814, **2014**.
13. A. Phillip; Eidler; J. L. Peter, *Zinc-bromine battery with non-*

- flowing electrolyte*. U.S Patent 5,591,638 A, **1995**.
14. K. Cedzynska, Properties of modified electrolyte for zinc–bromine cells, *Electrochimica Acta*, **1995**, *40* (8), 971–976
15. M. C. Aragoni; M. Arca; F. A. Devillanova; F. Isaia; V. Lippolis; A. Mancini; L. Pala; A. M. Z. Slawin; J. D. Woollins, First example of an infinite polybromide 2D–network, *Chem. Commun.* **2003**, 2226–2227.
16. M. Berkei; J. F. Bickley; B. T. Heaton; A. Steiner, Polymeric anionic networks using dibromine as a crosslinker; the preparation and crystal structure of  $[(C_4H_9)_4N]_2[Pt_2Br_{10}] \cdot (Br_2)_7$  and  $[(C_4H_9)_4N]_2[PtBr_4Cl_2] \cdot (Br_2)_6$ , *Chem. Commun.* **2002**, 2180.
17. V. Janickis, and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of a Mixed, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 188.
18. S. Hauge; K. Marøy, SYNTHESSES AND CRYSTAL STRUCTURES OF PHENYLTRIMETHYLAMMONIUM SALTS OF HEXABROMOSELENATE (IV),  $C_6H_5(CH_3)_3N_2SeBr_6$ , AND CATENA–POLY (DI–MU–BROMOBISTETRABROMOTELLURATE (IV))–MU–BROMINE,  $C_6H_5(CH_3)_3N_2NSe_2Br_{10}Br_2N$ , *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*.

19. D. Sung; N. Park; W. Park; S. Hong, Ultraprecise microreproduction of a three-dimensional artistic sculpture by multipath scanning method in two-photon photopolymerization, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*.
20. P. Singh; B. Jonshagen, Zinc bromine battery for energy storage, *J. Power Sources*, **1991**, *35*, 405–410.
21. M. F. Ruasse; G. Lo Moro; B. Galland; R. Bianchini; C. Chiappe; G. Bellucci, Preassociation, free-ion, and ion-pair pathways in the electrophilic bromination of substituted cis- and trans-stilbenes in protic solvents, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12492–12502.
22. 기기분석 교재연구회, *대학기기분석*, 자유아카데미: **2001**; 379–395.
23. 박기채 외 7인, *기기분석의 이해*, 사이플러스: **2008**, 437–450.
24. X. Chen; M. A. Rickard; W. Hull Jr. John; C. Zheng; A. Leugers; P. Simoncic, Raman spectroscopic investigation of tetraethylammonium polybromides, *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (19), 8684–8689.
25. A. Schnittke; H. Stegemann; H. Fuellbier; J. J. Gabrusenoks, Raman spectroscopic investigation of polybromide-containing functional polymers, *Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 627–631.
26. F. Gu; H. Dong; Y. Li; Z. Sun; F. Yan, Base stable pyrrolidinium

- cations for alkaline anion exchange membrane applications, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 6740–6747.
27. C. Chiappe; C. S. Pomelli; S. Rajamani, Influence of structural variations in cationic and anionic moieties on the polarity of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115* (31), 9653–9661.
28. H. J. Lee; D. W. Kim; J. W. Yang, Estimation of State-of-Charge for Zinc–Bromine Flow Batteries by In Situ Raman Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, **2017**, *164* (4), A754–A759.
29. L. Zhang; H. Zhang; Q. Lai; X. Li; Y. Cheng, Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density, *J. Power Sources*, **2013**, *227*, 41–47.
30. L. Zhang; Q. Lai; J. Zhang; H. Zhang, A High-Energy-Density Redox Flow Battery based on Zinc/Polyhalide Chemistry, *ChemSusChem*, **2012**, *5* (5), 867 – 869.
31. X. Chen; M. A. Rickard; J. W. HullJr.; C. Zheng; A. Leugers; P. Simoncic, Raman spectroscopic investigation of tetraethyl ammonium polybromides, *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (19), 8684–8689.

# Abstract

## A study on the complexes of quaternary ammonium bromide and bromine in the electrolytes of Zn–Br battery

Da young Jung

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin University

Redox flow battery (RFB) is a secondary battery for energy storage. RFB stores and releases energy by exchanging electrons from the oxidation–reduction reaction of two chemical materials in the electrolytes of the battery. There are several kinds of RFBs which are composed of two chemical materials in the electrolytes of the battery. Zn–Br battery has zinc and bromine as active chemical materials.

Bromine ( $\text{Br}_2$ ) is generated from the oxidation of bromide ( $\text{Br}^-$ ) when Zn-Br battery is charged, and is dissolved in the electrolytes. However, due to the low boiling point and the low water solubility of bromine, toxic bromine can be vaporized. Moreover, bromine dissolved in the electrolyte can cross-over the membrane to react with zinc electrode causing self-discharge. For these reasons, quaternary ammonium bromides (QBr) which can complex with bromine are added into the electrolytes.

The complexing agents (QBr) capture bromine molecules in the electrolyte to form quaternary ammonium polybromides ( $\text{QBr}_x$ ). It is known that halides such as bromide and iodide tend to form polyhalides. A large number of studies on polyhalides, especially polyiodides, have been published while studies on polybromides are rarely reported.

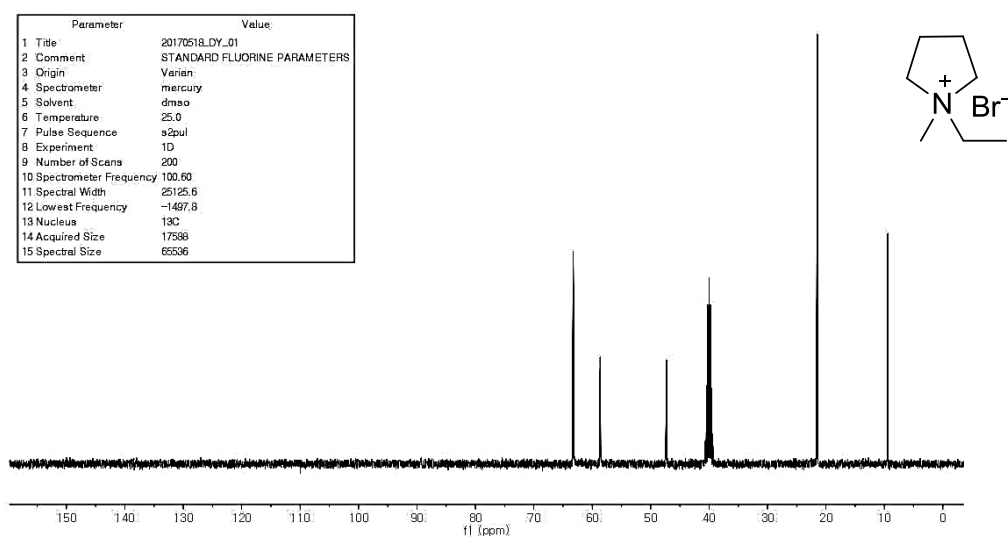
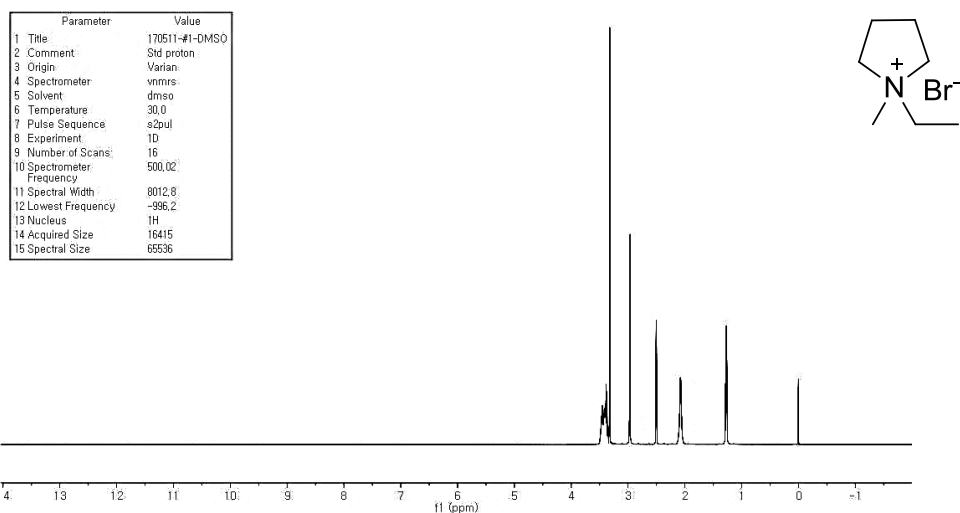
In this thesis, the ammonium polybromides generated from QBr and bromine molecules in the electrolytes of the Zn-Br battery are studied by using Raman spectrometer. QBr of 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at different concentration was treated with various equivalents of bromines. As a results, organic phase of ammonium polybromide ( $\text{QBr}_x$ ) was produced. Subsequently, it was separated and analyzed by Raman spectrometer. Electrochemical test was carried out on this organic phase.

In Raman spectra, the peak for tribromide was observed at  $160\text{ cm}^{-1}$

and it became smaller and finally disappeared as more equivalents of bromine was added. The peaks of pentabromide and heptabromide were indistinguishable from each other. They appeared from  $253\text{ cm}^{-1}$  to  $270\text{ cm}^{-1}$  as a single peak moving towards longer wavenumber ( $270\text{ cm}^{-1}$ ) as the amount of added bromine increased. It seems that pentabromide and heptabromide exist together in the organic phase. This was further supported by electrochemical test of the organic phase. In addition, the electrolytes at different SOC (State of Charge) were prepared and the resulting aqueous and organic phases were visually examined.

# Appendix

## I. 착제의 합성



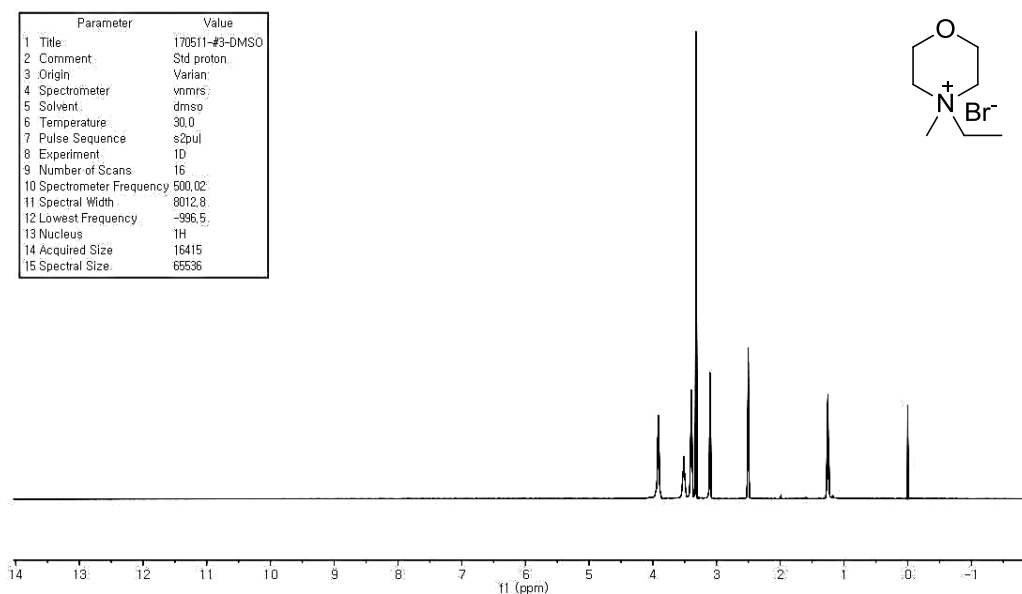


Figure 28. <sup>1</sup>H NMR spectrum of MEMBr

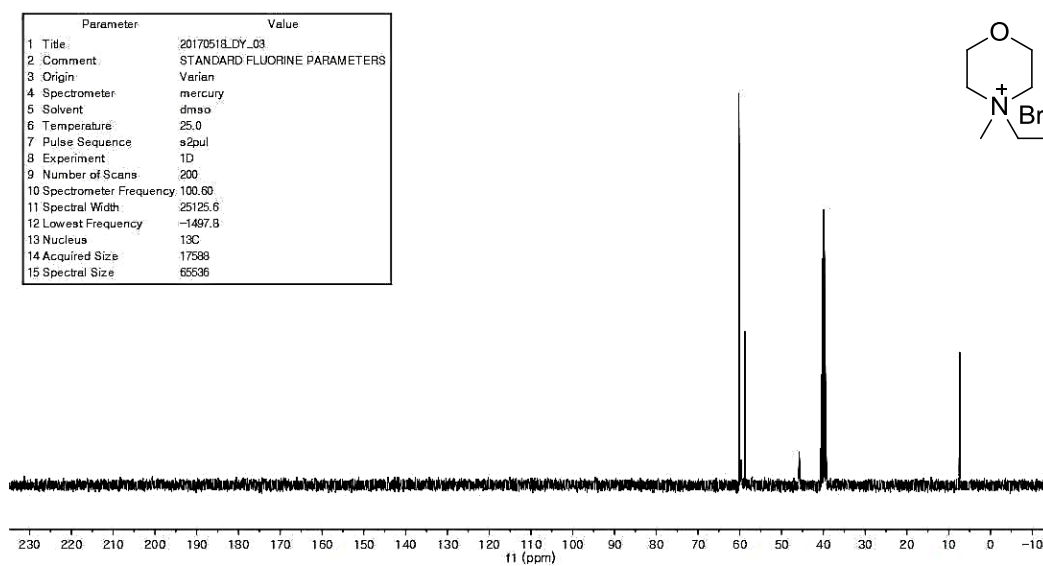


Figure 29. <sup>13</sup>C NMR spectrum of MEMBr

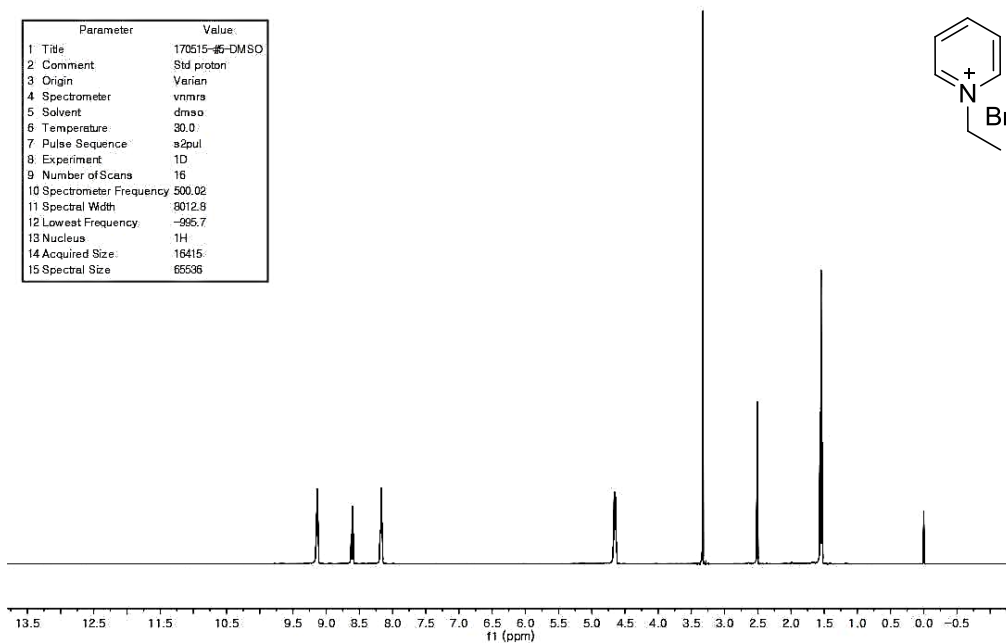


Figure 30.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of EPyBr

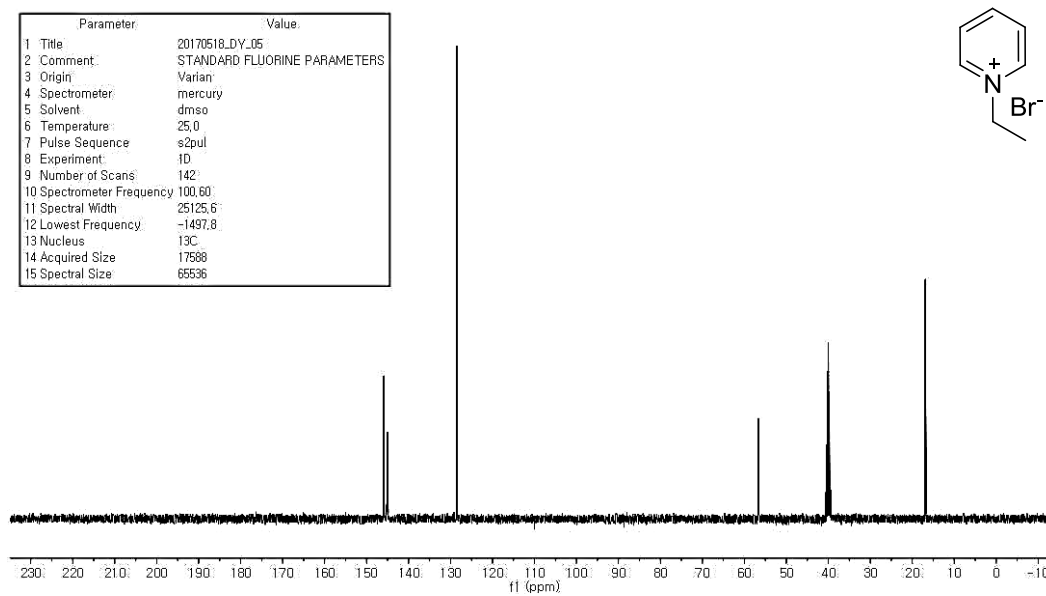


Figure 31.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of EPyBr

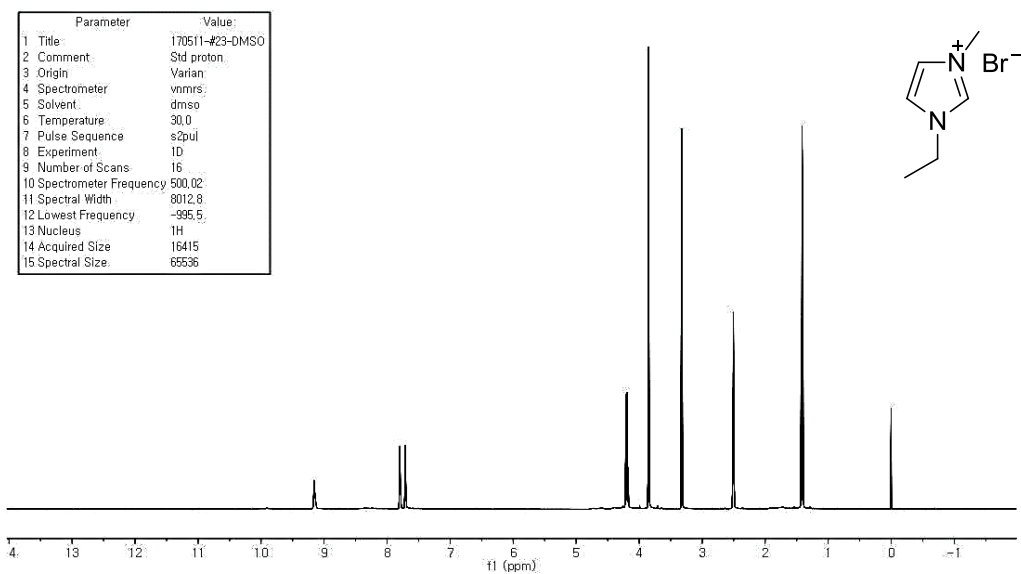


Figure 32.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of EMImBr

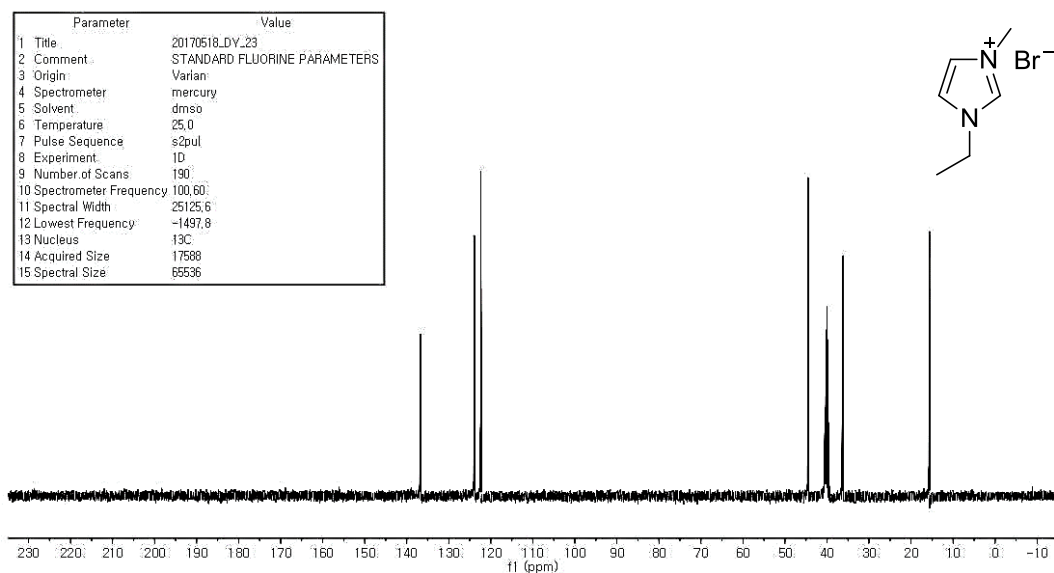


Figure 33.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of EMImBr

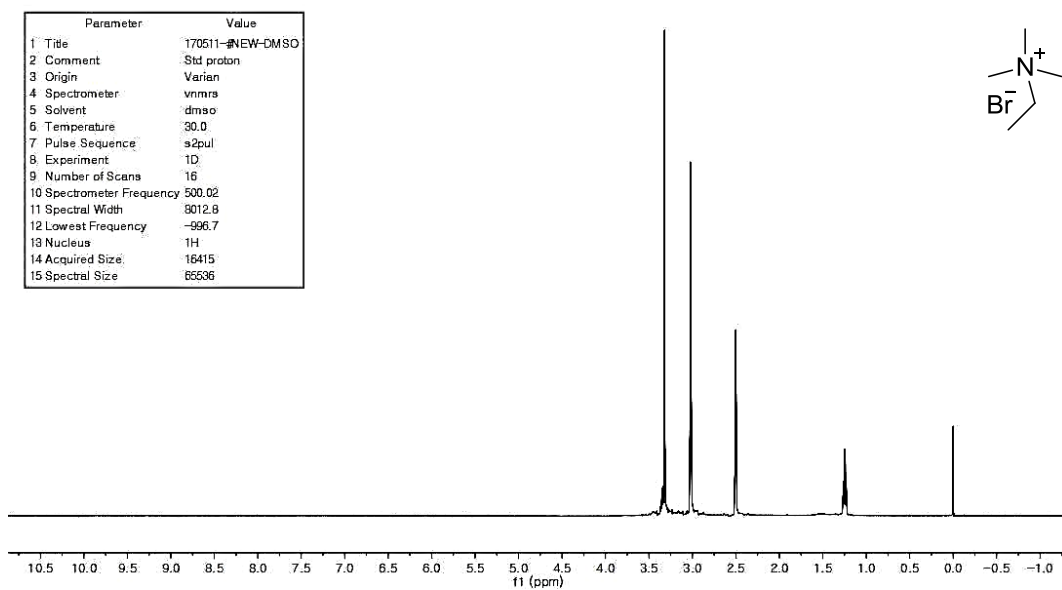


Figure 34.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of TMEABr

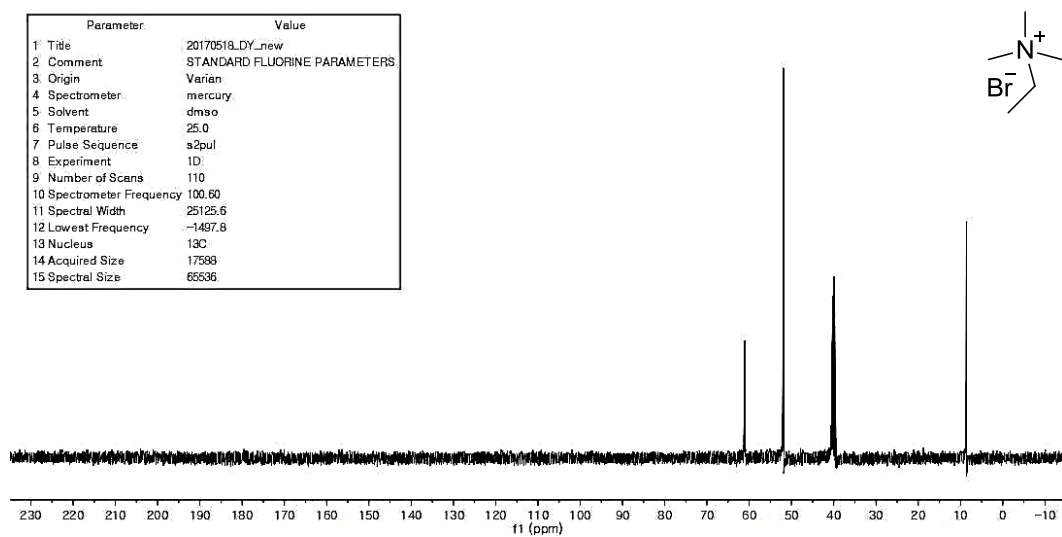


Figure 35.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of TMEABr