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

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000266616

2018년 2월
석사학위논문

물리적 성질 향상을 위한 가교 가능한 고분자화 된 이온성 액체의 합성

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 준 범

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

물리적 성질 향상을 위한 가교 가능한 고분자화 된 이온성 액체의 합성

Synthesis of cross-linkable poly(ionic liquid) to improve physical properties

2018년 2월 23일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 준 범

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

물리적 성질 향상을 위한 가교 가능한 고분자화 된 이온성 액체의 합성

지 도 교 수 이 정 수

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2 0 1 7 년 1 0 월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 준 범

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김준범의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이중헌 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이재욱 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이정수 (인)

2 0 1 7 년 1 1 월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Contents

List of Tables ····· **III**

List of Figures ····· **IV**

ABSTRACT ····· **V**

제 1장. 서론 ····· **1**

1.1. 연구 배경 ····· 1

1.2. 에너지 저장 장치 ····· 6

1.2.1. 리튬 이온 배터리 ····· 6

1.2.2. 슈퍼 커패시터 ····· 8

1.3. 에너지 저장 장치의 구조와 원리 ····· 9

1.3.1. 리튬 이온 배터리 ····· 9

1.3.2. 슈퍼 커패시터 ····· 9

1.4. 에너지 저장 장치의 구성요소에 대한 연구 동향 ····· 12

1.4.1. 양극 ····· 12

1.4.2. 음극 ····· 14

1.4.3. 전해질 ····· 16

1.4.4. 분리막 ····· 17

1.4.5. 바인더 ····· 18

1.5. 이온성 액체 ····· 19

1.6. 연구 목적 ····· 21

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2장. 전자빔 조사를 통한 이온성 액체의 물리적 성질 향상 ····· 22

2.1. 서론 ····· 22

2.2. 실험 ····· 25

2.2.1. 실험 재료 ····· 25

2.2.2. 실험 방법 ····· 25

2.2.3. 샘플 분석 ····· 28

2.3. 실험결과 및 토의 ····· 29

2.3.1. ^{1}H-NMR analysis ····· 29

2.3.2. FT-IR spectrum ····· 32

2.3.3. Gel content analysis ····· 34

2.3.4. DSC analysis ····· 36

2.4. 결론 ····· 38

제 3장. Silanol reaction을 통한 이온성 액체의 물리적 성질 향상 ····· 39

3.1. 서론 ····· 39

3.2. 실험 ····· 42

3.2.1. 실험 재료 ····· 42

3.2.2. 실험 방법 ····· 42

3.2.3. 샘플 분석 ····· 45

3.3. 실험결과 및 토의 ····· 46

3.3.1. ^{1}H-NMR analysis ····· 46

3.3.2. FT-IR spectrum ····· 50

3.3.3. Gel content ····· 52

3.3.4. CV analysis ····· 54

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. 결론 ····· 56

제 4장. 요약 ····· 57

References ····· 58

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Chapter 1

Table 1.1. Energy storage systems ····· 5

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Chapter 1

Figure 1.1. Correlation between energy use and GDP per capita ····· 3

Figure 1.2. Mean value of expected future supply of global fossil fuel resources ····· 4

Figure 1.3. Demand for lithium-ion batteries ····· 7

Figure 1.4. Operation of a Li-ion battery during (A) Discharging and (B) Charging ····· 10

Figure 1.5. Operation of supercapacitor during (A) Discharging and (B) Charging ····· 11

Figure 1.6. Crystal structure of three spinel li-insertion compounds used as cathode ····· 14

Figure 1.7. Various carbon structures ····· 15

Figure 1.8. Typical cations and anions of ionic liquids ····· 20

Chapter 2

Figure 2.1. Structure of electron-beam device ····· 24

Figure 2.2. Schematic illustration of the experimental ····· 27

Figure 2.3. ^{1}H-NMR data of (A) 1-Vinylimidazole and (B) Allyl bromide ····· 30

Figure 2.4. ^{1}H-NMR data of (A) Polyvinylimidazole, (B) PVAm and (C) PVAm-10 ····· 31

Figure 2.5. FT-IR spectrum of (A) PVAm and (B) PVAm-10 ····· 33

Figure 2.6. Gel content of C-PVAm and C-PVAm-10 ····· 35

Figure 2.7. DSC analysis of C-PVAm ····· 37

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter 3

Figure 3.1. Silanol reaction ····· 41

Figure 3.2. Schematic illustration of the experimental ····· 44

Figure 3.3. ^{1}H-NMR data of (A) 1-Vinylimidazole, (B) Bromoethane, (C) (3-Chloropr -opyl) triethoxysilane and (D) VEm ····· 48

Figure 3.4. ^{1}H-NMR data of (A) PVEm-Co-Vm and (B) PVEm-Co-VPTEm ····· 49

Figure 3.5. FT-IR spectrum of (A) 5:5 ratio, (B) 6:4 ratio and (C) 7:3 ratio (Ratio X : Y = PVEm : VPTEm) ····· 51

Figure 3.6. Gel content of C-PVEm-Co-VPTEm (5:5, 6:4, 7:3) ····· 53

Figure 3.7. CV data of (A) PVDF binder and (B) Poly (ionic liquid) binder, (C) CV efficiency data ····· 55

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Synthesis of cross-linkable poly(ionic liquid) to improve physical properties

Kim, Jun-Bum

Advisor: Prof. Jung-Soo Lee, Ph.D.

Department of Chemical Engineering

Graduate School of Chosun University

We are living with various electrical devices. Also in future society, various electric devices will become an essential element in our life. Therefore, researches related to electric devices are attracting much attention. One of the areas of the greatest interest in relation to electrical devices is the batteries that allow the use of electrical devices. For this reason, various components of the battery are being studied to increase the stability, efficiency and capacity of the battery. Research on the electrodes, electrolytes, and membranes, which are components of the battery, has been carried out variously. However there is a lack of studies on a binder that can affect the performance of the battery with a small amount. The most commonly used binder is polyvinylidene difluoride (PVDF) binder. The PVDF binder is nonconductive and exhibit performance degradation due to the swelling effect. Thus, a new material that replaces the existing PVDF binder is required for the improvement of physical properties.

An ionic liquid refers to a substance that can not form a crystal due to the asymmetry of the positive and negative ion sizes and is present as a liquid at room temperature. These ionic liquids have been utilized in various fields such as solvent,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

electric, electronic, energy and environmental fields based on advantages, for example low vapor pressure, excellent thermal and mechanical stability and low viscosity. Ionic liquids are used as electrolytes in the field of electricity and electronics. We further seek to utilize it as a binder by polymerizing the ionic liquid and improve its physical properties.

In this study, two methods that improve the physical properties of ionic liquids were employed to E-beam irradiation and Silanol reaction followed by cross-linking. Prior to confirming the improvement in physical properties, ^{1}H-NMR was conducted to confirm successfully synthesized poly(ionic liquid). After E-beam irradiation and thermal treatment, chemical changes of poly(ionic liquid) were analyzed by FT-IR. After cross-linking, improvement in physical stability was confirmed by DSC and Gel content analyzed. Cross-linked poly(ionic liquid) in CV analysis had exhibited the excellent electrochemical performance. As a result of this study, poly(ionic liquid) were successfully synthesized and improved the physical properties. Thus, new binders show possibility as promising binder in energy storage devices.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 1장. 서론

1.1. 연구의 배경

과학과 기술의 끊임없는 발전은 우리의 삶을 크게 변화 시켰다. 끝없는 발전의 결과 우리는 불, 물 이외에 전력이라는 에너지를 주로 사용하게 되었다. 우리는 전력이라는 에너지를 통해서 다양한 전자 기기들을 가동 시킬 수 있었고 이러한 기기들은 우리의 삶을 쉽고 편리하도록 도움을 줬다. 그러나 우리를 이롭게 해주는 전력의 이면에는 무분별한 산림자원 파괴와 과다한 화석연료 사용 등 지구의 기후 변화를 초래하는 환경 문제의 대가가 따르고 있다. 그럼에도 불구하고 우리는 화석연료의 사용을 무작정 제한 할 수 없다. 에너지 소비는 인류의 발전에 기여를 했다. 이것은 아래의 Figure 1.1.과 같이 에너지 사용과 GDP 사이의 밀접한 관계가 형성되는 것을 통해 알 수 있다.[1] 그렇기 때문에 화석연료 사용의 제한은 경제 성장에 해를 끼칠 수 있다.

이와 같이 화석 연료의 사용은 경제 성장과 밀접하게 연관되어 있으며 화석연료는 에너지를 얻기 위한 가장 쉬운 방법으로 Figure 1.2.와 같이 전통적인 방법과 비전통적인 방법을 통해 앞으로도 많은 양의 화석연료 공급이 이어질 전망이다.[2]

앞서 언급한 것처럼 환경 문제가 따름에도 불구하고 앞으로도 많은 양의 화석연료가 공급되고 사용 하게 될 것이다. 그렇기 때문에 화석 연료의 사용을 줄이고자 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 다양한 에너지원에 대한 연구가 진행 되고 있다. 그러나 기존의 에너지원을 대체 할 수 있는 연구도 중요하지만 생산된 에너지의 효율적인 사용과 전력의 안정적인 공급을 위한 에너지 저장장치(ESS)의 연구도 중요하다.

현재 ESS는 사용되는 에너지의 형태에 따라서 기계, 열, 전기, 전기화학, 화학에너지 저장 장치로 분류 할 수 있다.[3] 각 분류에 따라 다양한 종류의 ESS가 있으며 표 1.1.은 이런 ESS들의 특징을 보여준다.[4-10]

표 1.1.의 다양한 ESS들은 주변 환경과 사용 목적에 따라 선택을 받게 된다. 이런 다양한 ESS들 중 전기화학 저장장치와 전기 저장장치는 다른 저장장치에 비해

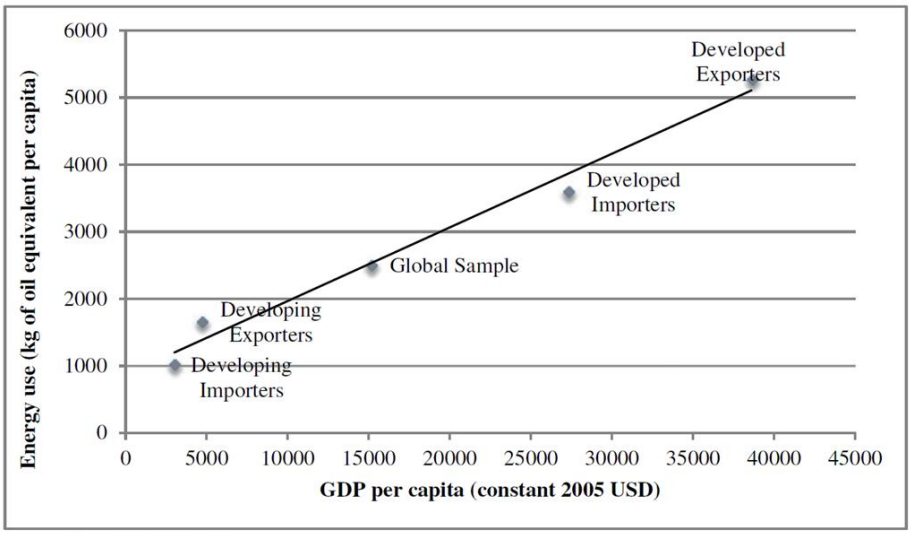
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

서 우수한 성능을 보여주며 환경의 제약을 적게 받기 때문에 가장 각광 받는 기술로 꼽힌다. 현재 연구되고 있는 전기, 전기화학 저장장치로는 납축전지, 리튬 이온 배터리, NaS 전지, NaNiCl 전지, 슈퍼커패시터 등 다양한 저장장치들이 연구되고 있다. 그러나 이런 저장장치들 중 리튬 이온 배터리와 슈퍼 커패시터가 가장 많은 관심을 받기 때문에 우리도 여기에 초점을 맞추고 연구를 진행했다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Source: World Bank (2015)

Figure 1.1. Correlation between energy use and GDP per capita

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

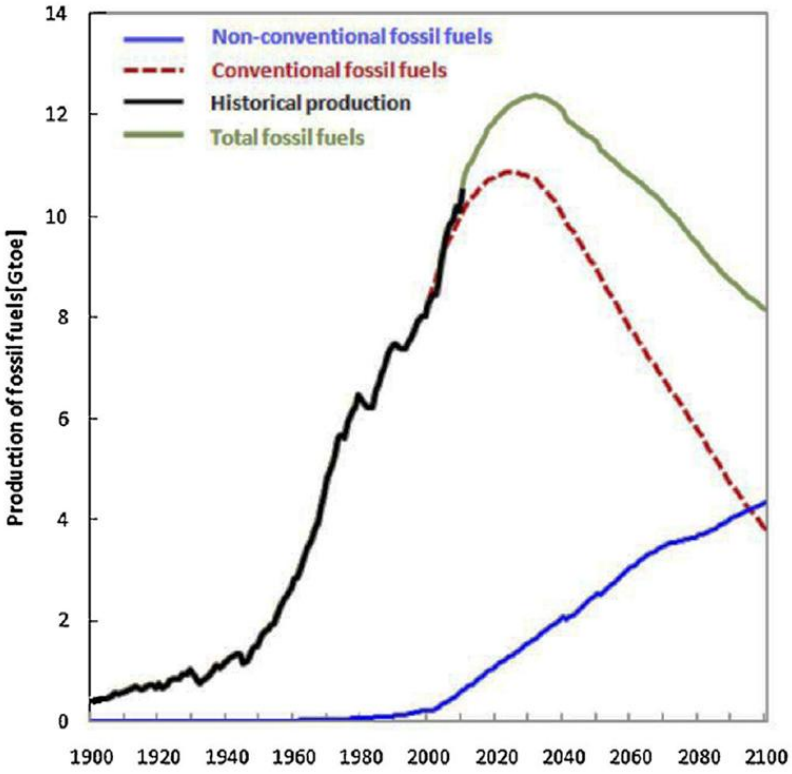


Figure 1.2. Mean value of expected future supply of global fossil fuel resources [2]

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 1.1. Energy storage systems

Type of storage	Energy efficiency (%)	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)	life (cycles or years)	Discharge at rated capacity (hours)	Response time (s)	Self discharge
Pumped hydro	70 - 80	0.3	-	20 - 60 years	1 - 24+	10	Negligible
CAES	40 - 50	10 - 30	-	20 - 40 years	1 - 24+	360	Low
TES	75	-	-	30 years	-	>10 s of minutes	-
SMES	90	10 - 75	-	>100,000	2.7×10^{-7} - 0.0022	0.01	10% - 15%
Flywheel (steel)	85 - 95	5 - 30	1000	>20,000	2.7×10^{-7} - 0.25	0.1	Very high
Super capacitor	80 - 95	2 - 5	800 - 2000	10 years	2.7×10^{-7} - 1	0.01	5% - 20%
Lead-acid	65 - 80	20 - 35	25	200 - 2000	0.0027 - 2+	<1/4 cycle	Low
Ni-Cd	60 - 90	40 - 60	140 - 180	500 - 2500	0.0027 - 2+	<1/4 cycle	0.2% - 0.3%
Li-MH	50 - 80	60 - 80	220	<3000			High
Li-ion	70 - 85	100 - 200	360	500 – 10,000	0.017 - 2+	<1/4 cycle	1% - 5%
NaS	70 - 89	120	120	2000 - 3000	0.0027 - 2+	<1/4 cycle	-
Hydrogen	50	100 - 150	-	-	-	360	Low
Fuel cell	-	-	-	>1000	0.0027 - 24+	<1/4 cycle	-

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.2. 에너지 저장 장치

1.2.1 리튬 이온 배터리

리튬 이온 배터리는 이차 전지의 한 종류로 충전과 방전 과정에서 리튬 이온이 이동하여 전기를 생성하는 배터리이다. 리튬 이온 배터리는 휴대용 전자 제품이 개발되고 확산되던 1970년대 후반에서 1980년대 초반에 미국 Exxon사에서 최초로 제작했다.[11] 당시 필요한 배터리는 큰 용량의 충전식 배터리 또는 크기가 작아진 배터리였기에 리튬 이온 배터리는 이를 충족시키는 선택이었다. 그러나 초기의 리튬 이온 배터리는 낮은 안정성으로 인해 상용화가 되지 못했다.[12] 이후 용량과 안정성을 높이기 위한 많은 실험 끝에 1991년 Sony에 의해 최초의 상업적 리튬 이온 배터리가 출시되었다.[13]

리튬 이온 배터리는 출시 이후 가볍고 낮은 메모리 효과와 높은 에너지밀도, 낮은 자가 방전율을 장점으로 휴대폰이나 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 핵심 부품으로 사용되고 있다.[14] 이러한 리튬 이온 배터리는 앞서 말한 장점들을 토대로 휴대용 전자기기 이외에도 전기 자동차산업의 큰 관심을 받고 있다[15-19]. 아래의 그림 1.3.을 보면 리튬 이온 전지의 수요가 증가하고 있으며 앞으로도 수요는 증가할 것이라는 것을 예상 할 수 있다.[20]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

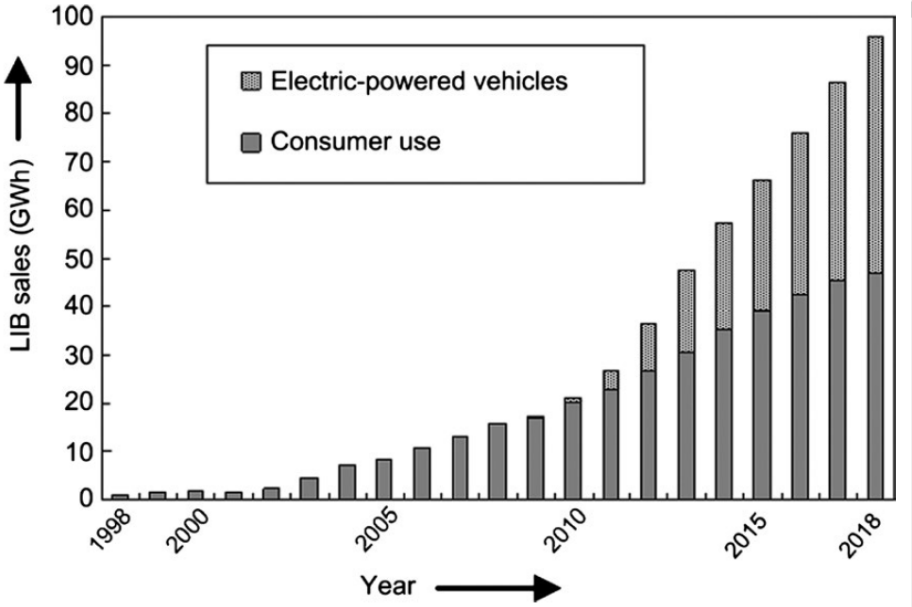


Figure 1.3. Demand for lithium-ion batteries [20]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.2.2 슈퍼 커패시터

슈퍼 커패시터는 축전용량이 큰 커패시터로 다시 말해 초고용량 커패시터를 뜻한다. 이런 슈퍼 커패시터는 1957년 H.I. Becker에 의해 제안되었다. 그러나 초기에는 두 전극을 전해질 용기에 담아야하며 장치가 상업화 된 적이 없었기 때문에 많은 관심을 끌지는 못했다. 이후 Sohio와 NEC의 많은 연구 끝에 슈퍼 커패시터가 출시되었다.[21]

이렇게 개발 된 슈퍼 커패시터는 고출력, 긴 수명을 특징으로 컴퓨터 메모리 백업용이나 냉간 시동 등 소형 분야에 사용되었다. 그러나 휴대용 전자기기의 발전과 electric vehicle (EV) 및 hybrid electric vehicle (HEV) 등이 개발됨에 따라 많은 활용 분야가 생기게 되었다.

슈퍼 커패시터는 저장 메커니즘이나 셀 구성에 따라 크게 전기 이중층 커패시터 (EDLC), pseudo capacitor 그리고 hybrid capacitor로 나눠진다. EDLC는 높은 비표면적을 갖는 다공성 물질을 활물질로 사용하여 큰 정전용량을 갖게 한다. pseudo capacitor는 전도성 폴리머나 금속 산화물 기반의 전극을 사용한다. 이러한 물질들은 EDLC와 비교하여 훨씬 높은 전기 용량을 저장할 수 있게 한다. 그러나 산화 환원 반응에서 기계적 변화를 일으켜 기계적 안정성이 떨어지게 된다. 마지막으로 hybrid capacitor는 EDLC와 pseudo capacitor가 합쳐진 커패시터이다. hybrid capacitor는 EDLC와 pseudo capacitor의 중간정도의 성능을 보여준다.[22]

앞서 언급한 바와 같이 슈퍼 커패시터는 높은 전력, 긴 사이클 등의 장점을 가지고 있다. 그렇기 때문에 휴대폰, 카메라와 같은 가전제품의 백업용 전원이나 고출력 제품의 보조전원으로 활용되고 있다. 이외에도 급속 충전이 가능하다는 점을 토대로 리튬이온 배터리와 같이 EV와 HEV 분야 등에도 활용되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.3. 에너지 저장 장치의 구조와 원리

1.3.1 리튬 이온 배터리

리튬 이온 배터리는 Sony에서 상업화한 이후 다양한 재료들이 연구가 되었지만 기본적인 구조는 초기와 동일하다. 우리가 시중에서 구할 수 있는 리튬 이온 배터리는 크게 전극, 분리막, 전해질로 구성되어있다. 여기에서 전극은 양극과 음극으로 나누어지며 양극과 음극은 각각 활물질, 도전제, 바인더로 이루어져있다.

전체적인 구조는 두 전극(양극과 음극)이 분리막에 의해 서로 분리 되어 있으며 두 전극 간에 이온전달이 가능하도록 셀 안에 전해질이 들어있는 구조이다.

리튬 이온 배터리의 원리는 Figure 1.4.와 같다. 배터리가 충전 될 때에는 전자는 외부 회로를 타고 양극에서 음극으로 이동한다. 이 과정이 일어나는 동안 리튬 이온은 전해질을 통해 양극에서 음극으로 이동한다. 결과적으로 음극에 리튬 이온이 저장되게 되면서 충전이 된다. 방전은 이 과정이 반대로 나타난다.[23-24]

1.3.2 슈퍼 커패시터

슈퍼 커패시터의 기본적인 구조는 리튬 이온 배터리와 동일하다. 두 개의 전극과 분리막, 전해질로 구성되어 있으며 분리막은 두 전극 사이에 위치하고 있다. 빈 공간은 전해질로 채워져 있으며 전해질은 두 전극사이의 통로 역할을 한다.[25]

슈퍼 커패시터의 원리는 Figure 1.5.와 같다. 보이는 것처럼 활성탄 표면에 전하가 물리적으로 흡착, 탈착 하며 에너지가 충전, 방전되는 형태이다. 그렇기 때문에 순간적으로 많은 에너지를 저장한 뒤 높은 전류를 순간적으로 공급하거나 연속적으로 공급할 수 있다.[26]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

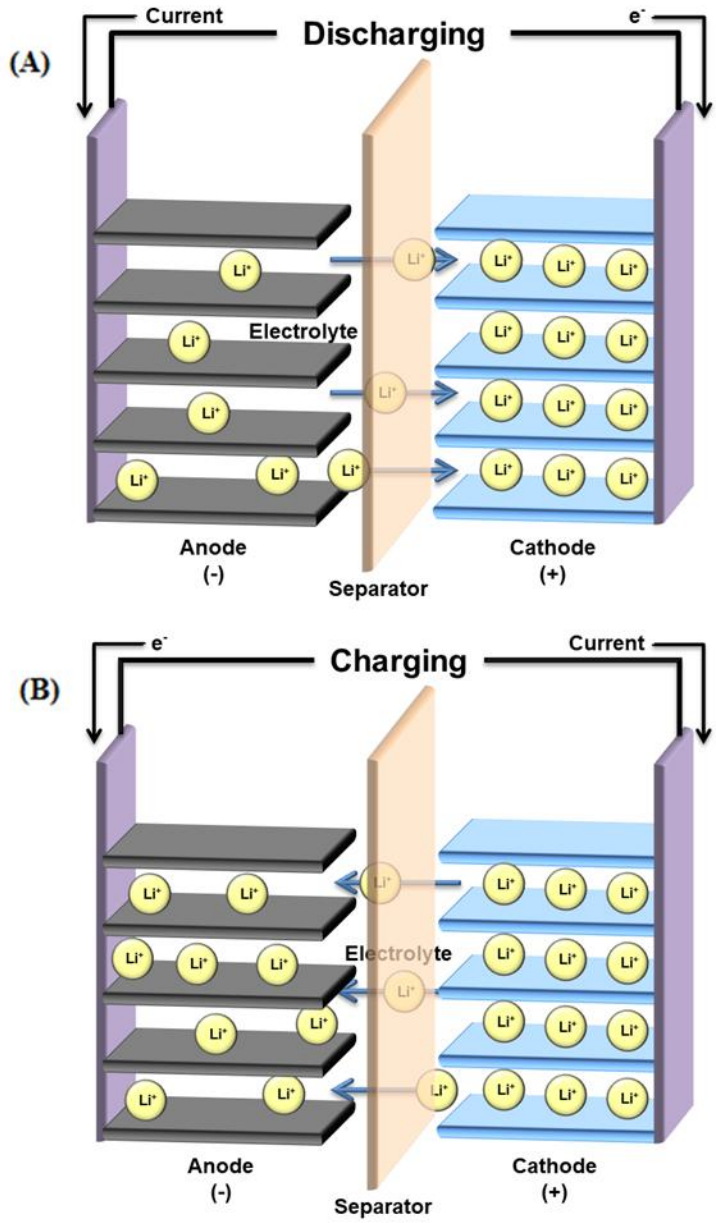


Figure 1.4. Operation of a lithium-ion battery during (A) Discharging and (B) Charging

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

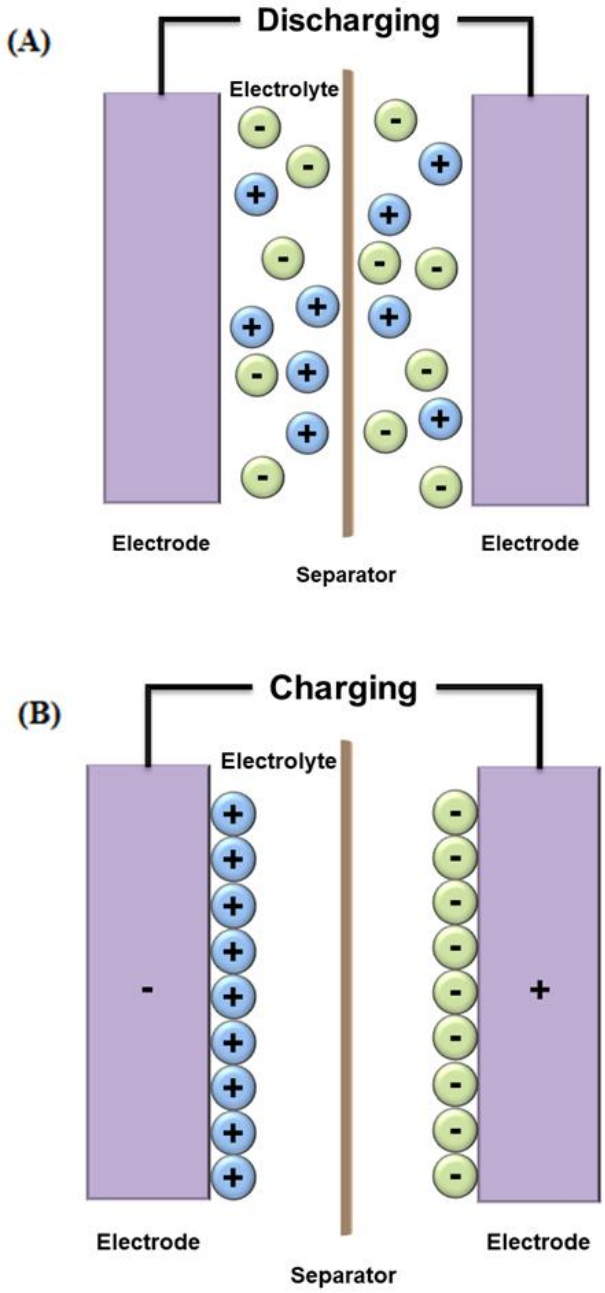


Figure 1.5. Operation of super capacitor during (A) Discharging and (B) Charging

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.4. 에너지 저장장치의 구성요소에 대한 연구 동향

1.4.1 양극

전극의 한 부분인 양극은 저장된 에너지가 셀 작동 전압에 비례하기 때문에 고전압의 양극 재료가 필요하다. 그러나 고전압의 양극 재료는 전해질의 안정성을 떨어뜨리기 때문에 사용에 제한이 되고 있다. 이러한 특성을 감안하여 현재 양극의 재료로 $LiCoO_2$와 $LiFePO_4$가 가장 널리 사용 되고 있다. 이런 양극 재료들은 무기물로 결정 종류에 따라 layer와 spinel, olivine으로 나눌 수 있다(Figure 1.6.). 각각의 재료들의 특징은 다음과 같다:[27]

첫 번째로 Layer은 층상구조로 금속산화물과 리튬 이온이 층층이 배열된 상태이다. 대표적으로 $LiCoO_2$이 사용되고 있다. $LiCoO_2$은 대기 중에 안정적이고 쉽게 제조 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 사용할 수 있는 용량이 낮고 재료가 고비용이라는 단점을 가지고 있다.[28-30]

두 번째는 금속 산화물과 리튬이온이 한 번씩 교대로 배열된 spinel구조이다. 대표적으로 $LiMn_2O_4$이 있다. $LiMn_2O_4$은 $LiCoO_2$과 비교하여 안정하고 저비용이며 사이클 수명이 우수하다는 장점이 있다. 그렇지만 $LiMn_2O_4$은 용량이 낮다는 단점이 있다.[31-32]

마지막으로 olivine구조인 $LiFePO_4$이 있다. $LiFePO_4$은 전자와 이온전도성을 향상시키기 위해 이온에 의한 도핑과 탄소에 의한 코팅을 통해 개발되었다.[33-34] 그 결과 $LiFePO_4$은 $LiCoO_2$과 유사한 특정용량을 갖으며 매우 안정한 원자 구조를 갖기 때문에 60°C 이상의 온도에서도 충·방전이 가능하게 되었다. $LiFePO_4$은 개발 초기 단계에서 전기 전도도가 낮아서 특정용량이 낮았지만 나노 입자의 도입과 함께 특정용량을 높일 수 있었다.[35] 이와 같이 나노 입자를 통해 단점을 보완 할 수 있었지만 제조하는 방법이 복잡해지면서 고비용이라는 단점을 가지게 되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

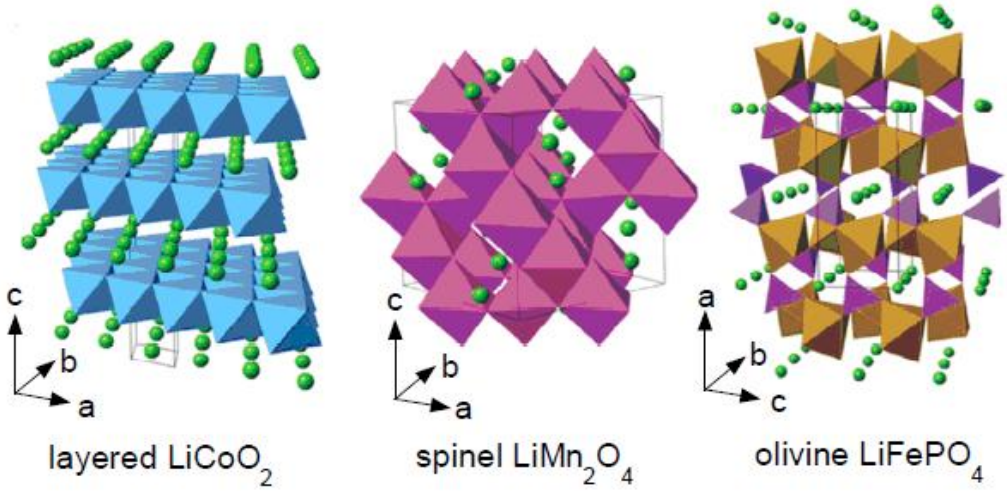


Figure 1.6. Crystal structure of three spinel li-insertion compounds used as cathode [27]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.4.2 음극

음극은 열적, 기계적으로 안정해야 하며 리튬이온을 잘 저장 할 수 있어야 한다. 현재 가장 상용화 되어 있는 음극 소재는 탄소계열의 소재이다. 다양한 탄소계열의 소재 중 많이 사용되는 Graphite는 층상 구조로 되어 있어 리튬 이온의 이동을 쉽게 한다는 장점을 가지고 있다.[36] 그러나 Graphite에 대한 꾸준한 연구 끝에 이론적 용량인 372 mAh/g에 근접하게 되었고 저온에서는 리튬이온이 탄소 전극 표면을 금속화시키기 때문에 안정성이 떨어지게 된다는 문제점을 가지고 있다.[37-38] 그렇기 때문에 기존의 Graphite를 대체하기 위해 Figure 1.7.의 탄소기반 물질들이 연구되고 있다.

Figure 1.7.에 보이는 것처럼 탄소기반 물질에는 Fullerene, Carbon nano tube, Graphene이 있다.[39] 이 중 1차 구조인 Carbon nano tube와 2차 구조인 Graphene은 다른 형태의 탄소소재 보다 이론적인 용량이 2배가 되며 실제로 음극에 사용한 결과 용량이 50%가량 증가하는 것을 알 수 있다.[40] 이와 같이 탄소는 음극의 주 재료로 많은 관심을 받고 있고 연구되고 있다. 그러나 앞서 언급한 것처럼 탄소 기반의 음극은 용량에 한계가 있기 때문에 탄소소재 이외에도 금속산화물들이 음극소재로 연구되고 있다.[41-44]

일반적으로 금속산화물들은 전도성이 좋지 않기 때문에 기존에는 관심을 받지 못했다. 그러나 적절한 나노 사이즈의 금속산화물은 배터리의 음극 소재로 유망한 특성을 보여준다.[45] 현재 연구되고 있는 금속산화물에는 Si, Ge, Sn, Mn, Fe, Co등이 있다. Si, Ge, Sn등의 금속산화물들은 리튬과 allying-dealloying mechanism을 통해 특정 용량을 제공할 수 있다. 그러나 메커니즘 과정에서 부피의 팽창과 수축의 반복으로 인해 안정적인 사이클링이 불가능하다는 단점이 있다. 앞서 언급한 allying-dealloying mechanism 이외에도 금속산화물들을 사용하는 conversion mechanism이 있다. conversion mechanism은 Mn, Fe, Co등의 금속산화물들을 이용한다. 이런 금속산화물들은 이론적인 용량이 비교적으로 높다는 장점이 있다. 하지만 전도성이 떨어지기 때문에 지속적인 연구가 필요하다.[46]

이와 같이 탄소가 아니더라도 다양한 금속산화물들이 연구가 되고 있다. 이외에도 금속산화물과 탄소를 결합하여 기존의 탄소 음극과 금속산화물 보다 우수한 용

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

량과 우수한 사이클 안정성을 보유 할 수 있도록 다양하게 연구 되고 있다.[47-49]

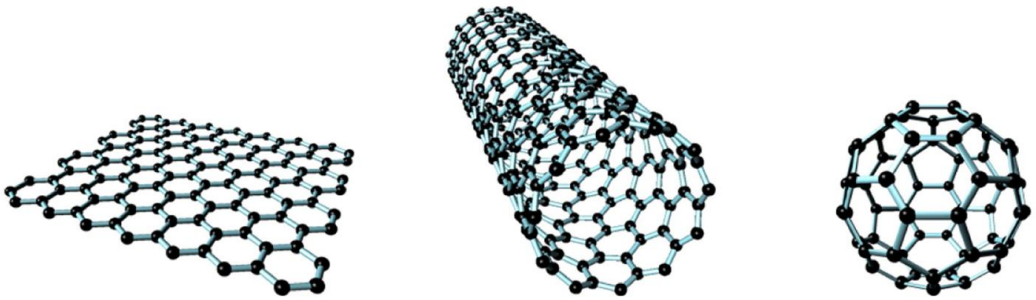


Figure 1.7. Various carbon structures [39]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.4.3 전해질

전해질은 음극과 양극을 이어주는 통로 역할을 한다. 그렇기 때문에 전극에서 일어나는 산화, 환원 환경에 잘 적응해야 하고 쉽게 분해되지 않으며 일정 전압 범위에서 견딜 수 있어야 한다.[14]

전해질의 종류는 크게 액체 전해질, 고체 전해질, 이온성 액체로 분류 된다. 이 중 액체 전해질은 리튬 염이 유기용매에 용해된 상태이다. 그래서 전해질 용매는 염을 충분한 농도로 녹일 수 있어야하고, 전극과 분리막에 대해서 충분한 습윤성을 갖아야하며 넓은 온도 범위에서 액체 상태로 존재해야한다. 이를 만족하는 유기용매는 dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate등이 있으며 이런 용매들이 주로 사용되고 있다. 이어서 액체 전해질에 사용되는 염은 전극의 산화, 환원 분해에 대해서 안정해야하며, 전지 작동 중에 열적으로 안정해야한다. 이를 만족하는 리튬 염은 $LiPF_6$와 $LiBF_4$로 리튬 이온 배터리에 주로 사용되고 있다.[50] 이외에도 저장 장치의 효율을 높이기 위해서 전해질 첨가제에 관한 연구도 진행되고 있다.[51]

액체 전해질 이외에도 고체 고분자 전해질이라 부르는 물질이 있다. 이것들은 중합체와 염 또는 산의 복합체이다.[52] 고체 전해질을 사용하게 되면 액체 전해질에 비해 누설 가능성이 적어지고 고체 상태의 구조를 갖기에 셀이 강화되며 충격에도 강해지기 때문에 안정성이 향상되게 되는 장점이 생기게 된다. 그러나 낮은 온도에서 전도도가 매우 떨어지기 때문에 사용에 제한이 된다.[50]

마지막으로 기존의 전해질은 대체할 물질로 많은 관심을 받고 있는 이온성 액체이다. 이온성 액체는 높은 열 안정성과 높은 산화 저항성, 불연성 등의 장점을 토대로 전해질로 사용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 이온성 액체만을 전해질로 사용할 경우 전류밀도가 낮은 단점이 있기 때문에 이온성 액체를 첨가제로 사용하는 연구도 진행되고 있다.[53]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.4.4 분리막

분리막 역시 앞서 말한 재료들과 같이 리튬이온 배터리의 필수 요소 중 하나이다. 분리막은 리튬이온 배터리가 아니더라도 커패시터나 다양한 종류의 배터리에 사용된다. 일반적으로 분리막은 양극과 음극의 직접적인 접촉을 막기 위해서 사용된다. 그러나 완전히 차단을 시키는 것이 아닌 리튬 이온이 분리막을 투과 할 수 있어야한다. 또한 통과하는 과정에서 리튬 이온이 낮은 저항으로 전도가 되도록 해야 한다. 그렇기 때문에 분리막은 화학적으로 안정해야하고 전극재료의 문제로 인한 천공을 버틸 수 있도록 기계적인 강도도 우수해야한다.[54]

현재 이와 같은 점들을 토대로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 미세 다공성 막이나 유기 분리막이 사용되고 있다. 이중 분리막으로 미세 다공성 막을 사용하게 되면 열 폭주로 인한 배터리를 차단 할 수 있으며 퓨즈와 같은 기능을 하게 된다.[50]

이런 분리막들은 고온에서 열수축이 심하고 물리적으로 불안정하기 때문에 전지의 안전성이 떨어지는 주 원인이 되기도 한다. 그래서 분리막에 코팅을 하여 효율을 높이는 방법도 연구 되었다. 유기 및 실리카 코팅을 하여 기존의 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 융점 보다 높은 융점온도를 버틸 수 있게 하면서 저장 장치의 안전성을 높이는 연구도 진행되고 있다.[55]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.4.5 바인더

전극 구성요소의 한 부분인 바인더는 일반적으로 기판에 전극과 활물질이 잘 붙을 수 있도록 접착제의 역할을 한다. 그러나 접착제의 역할 이외에도 전극 안정성과 용량 손실이 바인더 특성에 크게 좌우된다는 사실이 최근에 밝혀졌다.[56] 이를 통해서 바인더는 저장장치의 성능에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

사실 바인더는 충·방전이 반복되는 과정에서 전해질에 직접적으로 노출되기 때문에 화학적, 기계적으로 안정해야한다. 그렇기 때문에 이러한 점들을 토대로 가장 많이 사용되는 바인더는 PVDF 바인더이다. PVDF 바인더는 일정 횟수의 사이클 동안 화학적, 기계적으로 우수한 성능을 보여준다. 그렇지만 PVDF 바인더에 사용에 대해서 아무런 문제가 없는 것은 아니다. PVDF는 물에 용해되지 않기 때문에 N-methyl-2-pyrolidone (NMP)과 같은 독성의 유기 용매를 필요로 한다. NMP는 값이 비싸고 인화성이며, 휘발성이기 때문에 환경오염을 일으키고 공정의 전체 생산 비용을 증가시킨다.[57] 또한 PVDF 바인더는 사이클이 반복되면서 특유의 Swelling effect가 나타나게 되고 배터리의 성능 저하를 야기하게 된다. 이외에도 PVDF는 전도성이 아니기 때문에 전극 표면과 전해질 사이의 리튬 이온 교환을 방해한다.[58]

그렇기 때문에 일각에서는 PVDF 바인더를 교체하기 위해서 styrene–butadiene rubber (SBR)나 sodium carboxymethyl cellulose (CMC)와 같은 수용성 바인더에 대한 연구를 진행하고 있다.[59]

그러나 바인더는 리튬 이온 배터리의 다른 재료들에 비해서 부재료이기 때문에 많은 연구가 진행되고 있지 않다. 그럼에도 불구하고 바인더는 다른 재료들에 비해 소량 사용되면서 성능을 크게 개선시킬 가능성이 있기 때문에 우리는 기존의 PVDF 바인더를 대체할 수 있는 새로운 바인더에 대해서 연구를 하려고 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.5. 이온성 액체

우리가 리튬 이온 배터리의 바인더로 적용하게 될 대상은 이온성 액체이다. 일반적으로 이온성 액체는 이온으로 구성된 액체를 뜻한다. 그러나 기존의 이온성 액체는 용융염을 포함하였기 때문에 이를 구분하기 위해 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재해야한다는 용융점이 제안되었다.[60]

최초의 이온성 액체는 1914년 Walden에 의해서 제조 된 ethyl ammonium nitrate이다.[61] 이 ethyl ammonium nitrate은 ethylamine을 농축 된 HNO_3로 중화시키면서 생성되었다. 이온성 액체의 최초 발견 이후 1951년 Hurley와 Wier은 alkyl pyridinium chloride와 $AlCl_3$을 혼합하여 2세대 이온성 액체를 보고했다. 그러나 2세대 이온성 액체는 대부분 수분 존재 하에 안정하지 못했으며 pH를 조절하기 힘들다는 단점이 있었다.[62] 그렇기 때문에 이온성 액체는 큰 관심을 끌지 못했다. 이후 시간이 흘러 1992년 Wilkes와 Zaworotko는 imidazolium과 tertrafluoroborate를 기반으로 습기와 대기 중에서 안정적인 이온성 액체를 제조했다. 그 결과 이온성 액체는 학계와 산업계에서 뜨거운 관심을 받게 되었다.[63]

이온성 액체는 양이온과 음이온의 크기 비대칭성으로 인해 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하게 되는 물질을 뜻 한다. 이러한 이온성 액체는 다양한 종류의 음이온과 양이온이 존재하고 있다(Figure1.8.).[64-65] 다양한 이온성 액체들 중에 주로 사용되는 양이온은 imidazolium, pyridinium, tetraalkyl ammonium등이 있다. 그리고 음이온 역시 다양한 종류의 음이온이 존재하다. 음이온은 무기음이온과 유기 음이온으로 나눠지는데 대표적인 무기음이온은 polyosometalates, hexafluorophosphates등이 있으며 유기 음이온으로는 acetate ion과 TFSI가 있다.

앞서 언급한 바와 같이 이온성 액체의 음이온은 무기음이온과 유기음이온으로 나뉘게 되고 각각의 음이온들은 다른 특성을 띄게 된다. 결과적으로 이온성 액체는 음이온의 종류에 따라 화학적, 물리적으로 다양한 특성을 나타낸다. 그렇기 때문에 우리는 목적에 따라 이온성 액체를 조합하여 사용 할 수 있다. 그래서 이온성 액체는 디자인 재료라고도 불린다.[66-68] 이런 이온성 액체는 낮은 증기압과 물질에 대한 높은 용해도의 특징을 기초로 하여 다양한 분야에서 용매로써 사용 되고 있다. 이외에도 이온성 액체는 전기적 안정성이 높으며 전기화학적 범위가 넓고 이온전

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

도도 또한 우수하기 때문에 촉매, 분리, 전기화학분야 등에 응용되기도 한다.

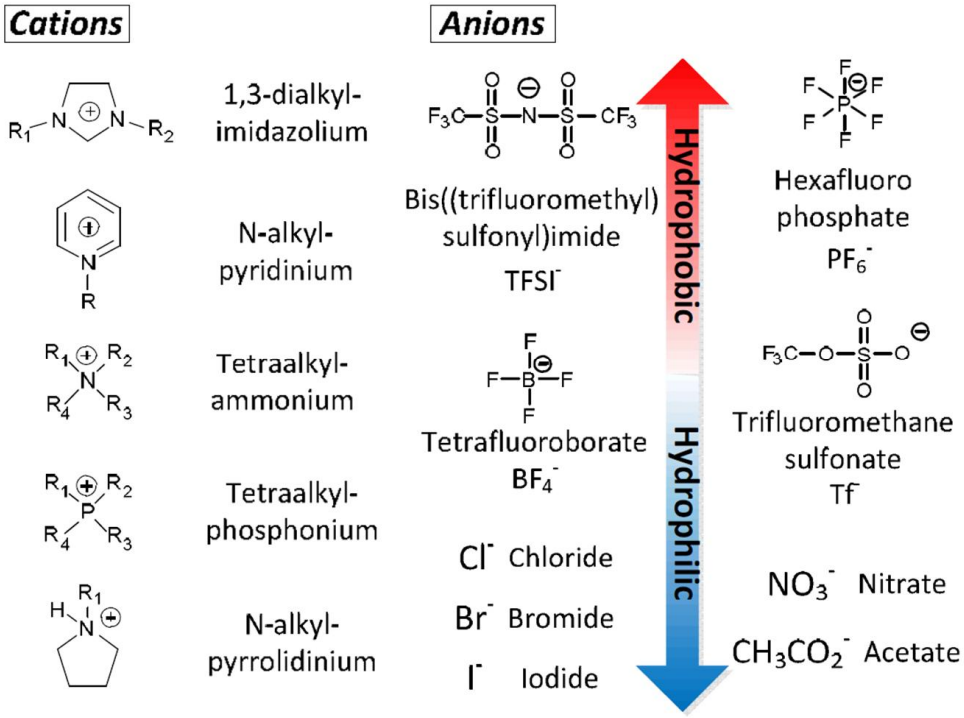


Figure 1.8. Typical cations and anions of ionic liquids [65]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1.6. 연구 목적

앞서 언급한 바와 같이 에너지 저장 장치의 효율을 높이기 위해 구성요소들에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러나 소량이 사용되면서 효율에 크게 영향을 미칠 수 있는 바인더에 대한 연구는 부족하다. 또한 기존의 바인더인 PVDF는 사용 후 후처리 문제를 비롯하여 부도체라는 특징, 충·방전과정에서의 Swelling effect등의 에너지 저장 장치의 바인더로써 치명적인 문제점을 가지고 있다. 그렇기 때문에 우리는 PVDF 바인더를 대신할 새로운 바인더를 디자인 하려고 한다.

이 연구에서 PVDF 바인더를 대체할 새로운 바인더를 이온성 액체를 통해 디자인하려고 한다. 이온성 액체는 전기화학적 안정성과 낮은 증기압력 등의 장점들을 토대로 에너지 저장 장치의 전해질로 많은 관심을 받았다. 그러나 이온성 액체를 바인더로 사용하려 했을 때 이온성 액체는 전해질에 용해되기 때문에 활물질을 고정시켜야 하는 바인더로는 부적합했다. 그래서 우리는 이온성 액체의 물성을 높이기 위해 고분자화를 진행하려고 한다.

우선 이온성 액체를 개시제 중합반응과 SN_2 치환 반응을 통해 고분자화를 진행한다. 이후 전자빔 조사와 Silanol reaction을 사용한 가교 반응을 통해 이온성 액체의 물성을 향상 시키고 에너지 저장 장치의 바인더로써 적용이 가능한지에 대한 연구를 진행한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2장. 전자빔 조사를 통한 이온성 액체의 물리적 성질 향상

2.1. 서론

화석연료가 고갈됨에 따라 전지, 연료 전지, 슈퍼 커패시터 등 에너지 저장 장치들의 중요도가 증가되고 있으며 이에 따라 에너지 저장 장치들의 성능을 향상시키기 위해서 다양한 연구들이 진행되고 있다. 대부분의 에너지 저장 장치들의 성능은 주요 구성요소인 전극, 전해질, 분리막에 대한 영향을 많이 받지만 이에 못지않게 바인더 역시 저장장치의 성능에 큰 영향을 미친다. 그러나 현재 사용되고 있는 바인더는 많은 문제점이 있다. 현재사용 되는 바인더는 PVDF 바인더이다. 이 PVDF 바인더는 부도체이고 swelling effect가 나타나기 때문에 저장 장치의 성능 저하의 원인이 된다. 그렇기 때문에 기존의 PVDF 바인더를 대체할 새로운 바인더가 개발되어야 한다. 그래서 우리는 이온성 액체를 기반으로 한 새로운 바인더를 합성하려 한다.

일반적으로 이온성 액체는 전기적 안정성이 높으며 전기화학적 범위가 넓고 이온전도도 또한 우수하기 때문에 에너지 저장 장치의 전해질이나 첨가제로 사용되고 있다. 그러나 이런 이온성 액체를 바인더로 적용하기에는 물리적인 특성이 떨어지기 때문에 불가능하다. 그래서 이 연구에서는 물리적인 특성을 향상시키기 위한 방법을 제안한다.

고분자의 특성을 향상시키기 위해서는 cross-linking[69-70]과 composite, blend 등 많은 혁신적인 기술이 있다.[71-72] 이런 기술 중 blend는 사용하는데 제한적이며 혼합 후 상 분리나 기계적 성질이 떨어지는 단점이 있다. composite의 경우 재료의 비용이 고가이며 높은 불량률을 보이기 때문에 여기에서는 cross-linking을 사용 했다. cross-linking은 열 및 기계적 안정성을 향상시킬 수 있는 간단하고 효율적인 방법으로 강도와 인장, 내열성을 향상시키기 때문에 많이 사용되고 있다.

우리는 이온성 액체의 물성을 향상시키는 방법 중 하나로 전자빔 조사를 통한

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

cross-linking을 선택했다. 전자빔 조사는 고 에너지의 방사선을 사용하여 다양한 목적으로 대상을 처리하는 방법이다.

전자빔 조사는 1980년대 미국의 RDI사가 전자빔가속기를 개발하고부터 전자빔 조사 기술이 보급화 되었다. 이런 전자빔의 구조는 Figure 2.1과 같다. 그림에 보이는 것처럼 전자빔은 전자총에서 발생 된 전자를 고주파 가속 관에서 순차적으로 가속하여 높은 에너지를 얻게 된다.[73]

이와 같은 전자빔 에너지를 사용하면 물질의 구조를 바꿀 수도 있고 유해한 미생물들을 사멸시키거나 특정한 화학 반응을 일으킬 수 있다. 또한 전자빔 조사는 처리에 따른 온도변화가 적고 폐기물이 없으며 보다 안전하기 때문에 재료, 멸균, 환경 분야 등에 다양하게 적용된다.

우리는 앞서 언급한 대로 전자빔 조사를 통해 이온성 액체 샘플을 가교 시켜 물성을 향상시키려고 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

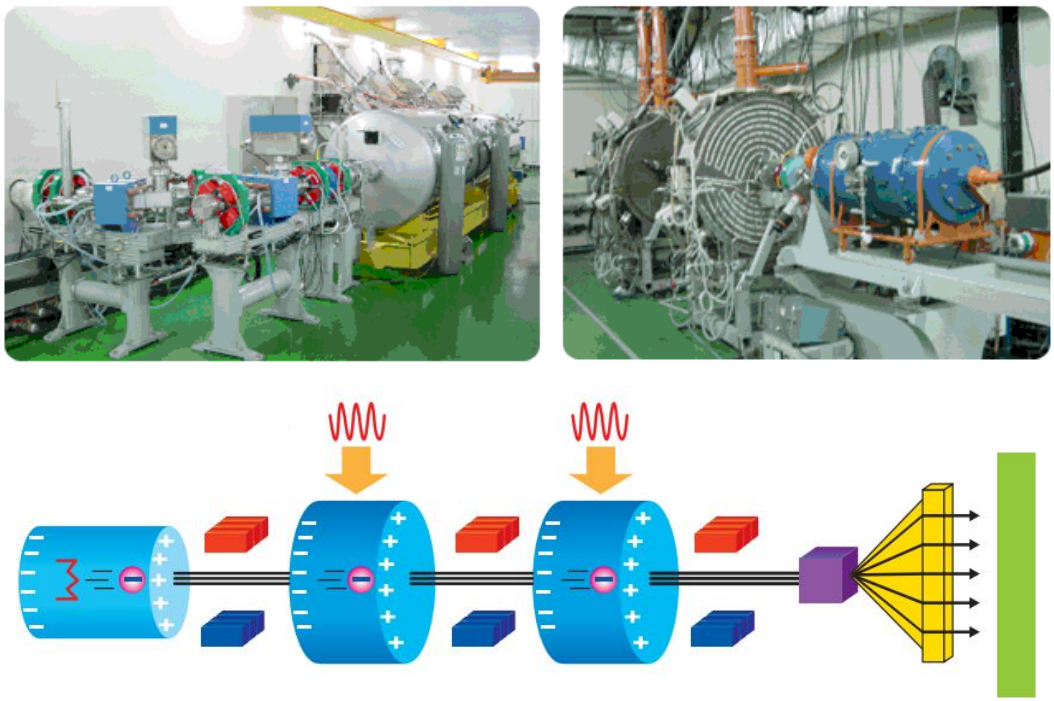


Figure 2.1. Structure of electron beam device

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. 실험

2.2.1. 실험 재료

1-Vinylimidazole (Alfa Aesar, 98%), Allyl bromide (Sigma-Aldrich, 99%), 4,4'-Azo-bis (cyanovaleric acid) grade), Tetrahydrofuran (Duksan, extra pure grade), Diethyl ether (Duksan, extra pure grade), PTFE membrane filter (Advantec, 0.5 um), Methanol (Duksan, extra pure grade)

2.2.2. 실험 방법

실험 방법에 대한 전체적인 개략도는 다음 Figure2.2.과 같다. monomer인 1-Vinylimidazole을 라디칼 중합하여 Poly vinylimidazole을 합성했다. 합성된 Poly vinylimidazole에 가교제 역할을 할 Allyl bromide를 일정비율 (Poly vinylimidazole : Allyl bromide = 0.05M : 0.057M)로 SN_2을 통해 합성시켰다. 이 과정에서 추후 가교율 비교를 위해 Allyl bromide의 비율(wt%기준, 100%와 10%)을 조절하여 합성을 진행했다. 이렇게 합성이 된 두 가지 샘플은 전자빔을 통해 가교를 진행했다.

Poly vinylimidazole 합성

Poly vinylimidazloe은 1-Vinylimidazole (Alfa Aesar, 98%)의 라디칼 중합을 통해 합성했다. 둥근 플라스크에 1-Vinylimidazole과 2%의 4,4'-Azo-bis (cyanovaleric acid) (Sigma-Aldrich, 98%), 증류수를 넣는다. 이후 플라스크 내부를 질소 분위기로 만들어주고 65 ^{o}C에서 48 hr동안 충분히 반응시켰다. 반응이 끝난 뒤, Tetrahydrofuran (Duksan, extra pure grade)에 침전시켜 수득했다. 이렇게 수득한 Poly vinylimidazole은 40 ^{o}C의 진공에서 하룻밤동안 건조시킨다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (PVAm) 합성

Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (PVAm)은 합성 된 Poly vinylimidazole과 Allyl bromide의 SN_2을 통해 합성했다. 둥근 플라스크에 Poly vinylimidazole과 Allyl bromide, Methanol을 넣고 40 ^oC에서 48 hr동안 반응시켰다. 반응이 끝난 뒤, Diethyl ether (Duksan, extra pure grade)에 침전시켰다. 침전 된 PVAm은 PTFE membrane filter (Advantec, 0.5 um)를 사용하여 수득했다. 이렇게 수득한 PVAm은 40 ^oC의 진공에서 하룻밤동안 건조시킨다.

Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (10 wt%) (PVAm-10) 합성

Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (10wt%) (PVAm-10)은 PVAm의 합성과정에 사용된 Allyl bromide의 10 %만 사용 하여 합성하였다. 이외의 다른 과정은 PVAm과 동일하다.

Cross-linked Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (C-PVAm) 제작

제작된 PVAm을 Methanol에 5 wt% 비율로 용해시킨다. PVAm 용액은 weight dish에 1 mL씩 넣은 뒤 40 ^oC에서 6 hr 동안 건조시킨다. 건조 된 샘플은 진공오븐으로 옮기고 40 ^oC의 진공에서 6 hr 동안 다시 건조시킨다. 이 과정을 거치면 얇은 막으로 된 필름이 형성된다. 이렇게 만들어진 필름은 질소포장을 시킨 다음 전자빔을 통해 kGy(10, 20, 50, 100, 200, 500)에 따라 가교를 진행하여 Cross-linked Poly (1-vinyl-3-allylimidazolium, Br^-) (C-PVAm)을 제작했다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

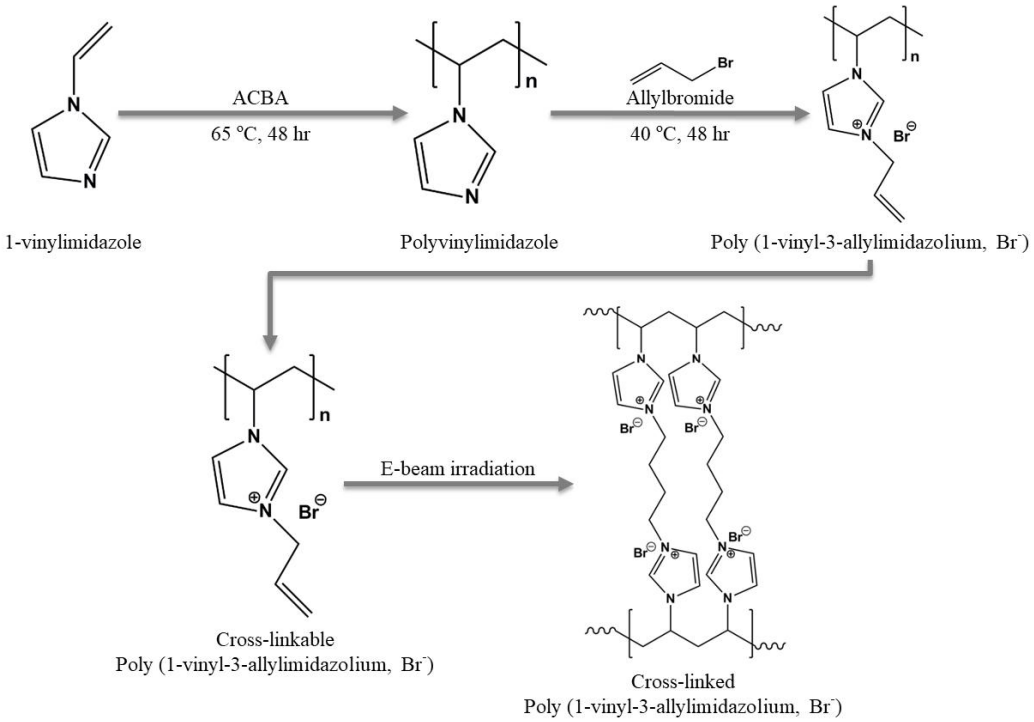


Figure 2.2. Schematic illustration of the experimental

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2 샘플 분석

PVAm과 PVAm-10의 합성이 잘 진행되었는지 확인하기 위해서 각 합성 단계마다 ^{1}H-NMR 분석을 실시하였다. ^{1}H-NMR 분석은 샘플에 따라 각각 D_2O와 DMSO를 사용하여 분석 하였다.

다음으로 kGy에 따른 PVAm과 PVAm-10 필름의 화학적 변화를 확인하기 위해서 전자빔 조사 전 후에 대한 FT-IR을 분석하였다.

전자빔 조사 처리 이후 샘플의 Gel content를 확인하기 위해 약포지에 C-PVAm과 C-PVAm-10 필름을 집어넣고 용매추출법을 사용하여 녹여낸 다음 Gel content를 분석했다.

마지막으로 전자빔 조사 처리 후의 C-PVAm과 C-PVAm-10 필름에 대한 열적 특성을 확인하기 위해서 Differential scanning calorimetry (DSC) 분석을 실시하였다. DSC 분석은 -30 ^{o}C ~ 200 ^{o}C의 범위에서 10 ^{o}C/min의 온도 상승을 통해 측정했다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3. 실험결과 및 토의

2.3.1 ^{1}H-NMR analysis

올바른 고분자의 합성과정을 확인하기 위해 초기 monomer들과 각 과정에서 합성된 polymer들의 ^{1}H-NMR 분석을 실시하였다. 그 결과 monomer들의 ^{1}H-NMR 분석은 Figure 2.3.과 같다.

Figure 2.3.의 (a)는 1-Vinylimidazole의 ^{1}H-NMR 데이터이다. 1-Vinylimidazole은 solvent (D_2O) 픽을 제외하고 각각 4.5, 5, 6.5, 6.7, 7, 7.5 ppm에서 6개의 피크가 나타났다. 이어서 (b)는 Allyl bromide의 ^{1}H-NMR 데이터이다. Allyl bromide는 2.5 ppm의 solvent (DMSO) 픽과 3.3 ppm의 물 픽을 제외하고 각각 4, 5, 5.5, 6 ppm에서 4개의 피크가 형성되는 것을 확인했다. 이 데이터들을 통해 우리의 monomer들이 문제가 없다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2.4.에서는 monomer들을 이용해서 합성한 polymer들의 ^{1}H-NMR 데이터들이 정리되어 있다. (a)는 1-Vinylimidazole의 중합을 통해 합성한 Poly vinylimidazole의 ^{1}H-NMR 데이터이다. 1-Vinylimidazole과 비교하여 polymer가 되면서 픽들이 broad해진 것을 확인했다. 이어서 Figure 2.4.의 (b)와 (c)는 Poly vinylimidazole과 Allyl bromide가 합성 된 PVAm과 PVAm-10의 ^{1}H-NMR 데이터이다.

먼저 PVAm의 ^{1}H-NMR 데이터인 (b)를 보면 중합체의 backbone과 관련된 1.2, 2.5, 7.5, 9 ppm의 4개의 픽을 확인 할 수 있다. 또한 Allyl bromide의 작용기와 관련된 픽 역시 4.8, 5.5, 6 ppm에서 확인 할 수 있다. 이러한 픽들은 PVAm의 특정 스펙트럼으로 우리가 합성한 PVAm이 올바르게 합성되었다는 것을 확인시켜준다.

그에 반해서 PVAm-10의 ^{1}H-NMR 데이터인 (c)를 보면 backbone의 픽이 Poly vinylimidazole과 PVAm의 중간정도로 어중간하게 형성 된 것을 확인 할 수 있다. 또한 g, f, h+i의 작용기 관련 된 픽들이 거의 형성 되지 못한 것도 확인 할 수 있다. 이것은 작용기인 Allyl bromide가 10% 밖에 사용이 되지 않았기 때문에 조금 밖에 합성이 되지 못했다고 추정 할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

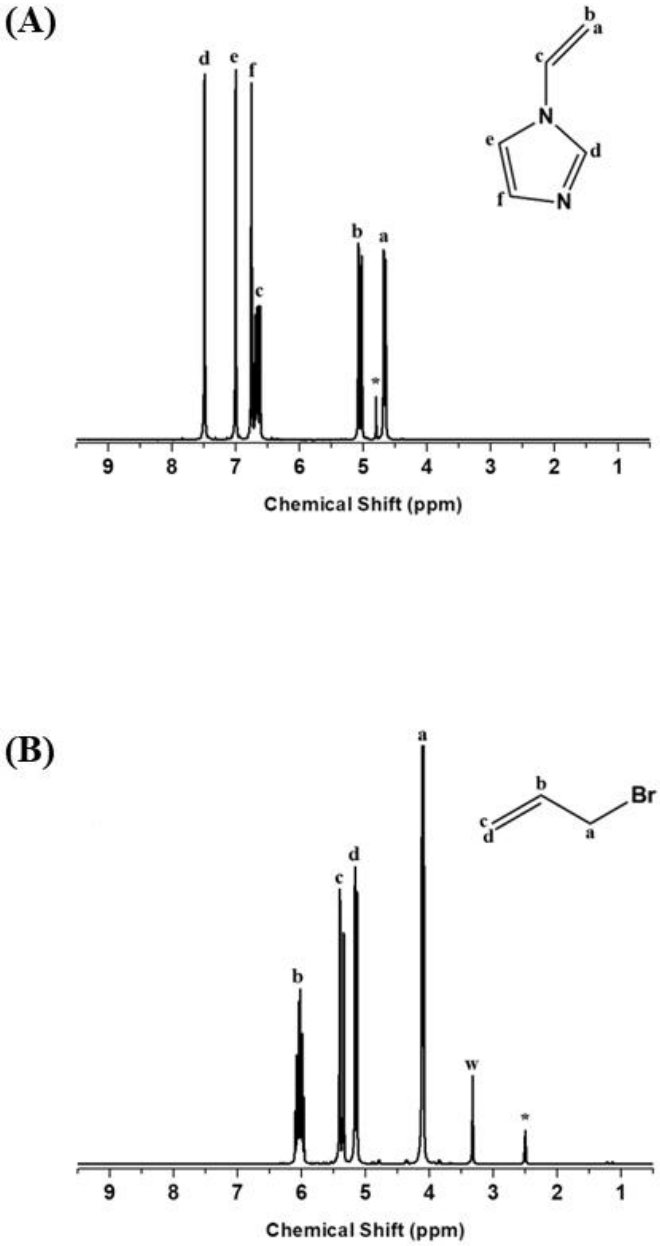


Figure 2.3. ^{1}H-NMR data of (A) 1-Vinylimidazole and (B) Allyl bromide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

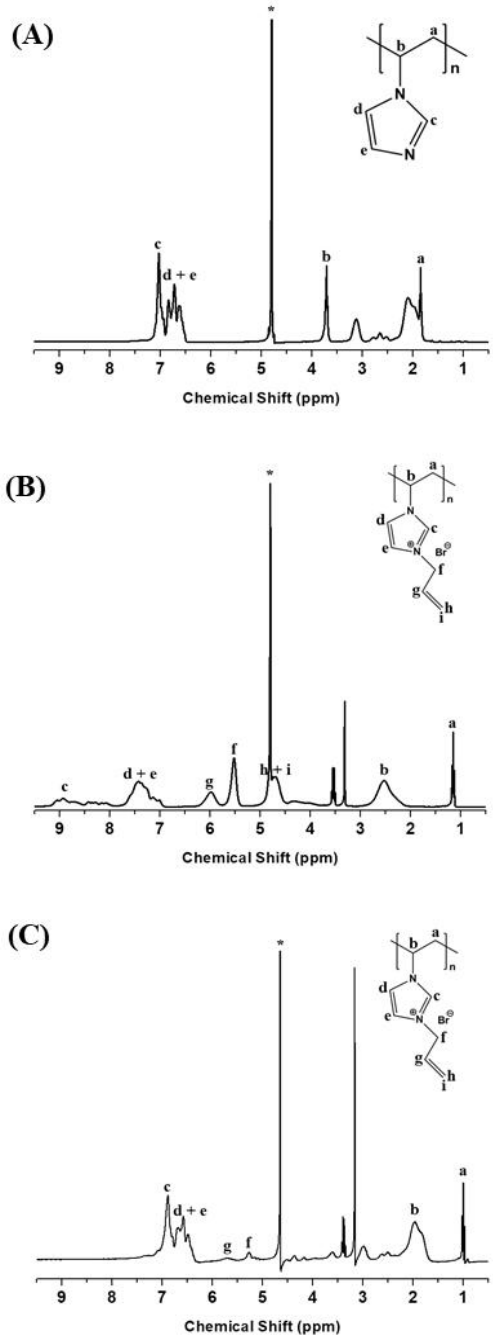


Figure 2.4. ^{1}H-NMR data of (A) Poly vinylimidazole, (B) PVAm and (C) PVAm-10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3.2 FT-IR spectrum

FT-IR spectrum 분석은 전자빔 조사량에 따른 가교 전과 후의 화학적 변화를 확인하기 위해서 실시하였다.

Figure 2.5.의 (a)와 (b)는 방사선량에 따른 PVAm과 PVAm-10 필름의 화학적 변화를 보여준다. 화학적 변화를 관찰하기 전 PVAm의 FT-IR spectrum인 (a)를 보면 PVAm의 구조에 대해서 다시 확인할 수 있다. 우선 이미다졸 고리의 C-H가 3066 cm^{-1}에서 나타났으며, 2942 cm^{-1}에서 CH_3의 C-H와 1643 cm^{-1}에서 C=C가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이외에도 이미다졸 고리의 C-C와 C-N이 1550 cm^{-1}에서 관찰되었고, backbone의 C-H와 이미다졸 고리의 C-H가 각각 1423 cm^{-1}과 1178 cm^{-1}에서 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이렇게 관찰이 되는 픽들은 PVAm의 특징적인 픽들이다. 이 픽들은 Figure 2.5.의 (b)에도 어느 정도 형성되어 있는 것으로 관찰 된다. 하지만 1643 cm^{-1}과 1550 cm^{-1}의 픽들은 (a)와 비교하여 현저히 적게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 픽들은 Allyl bromide를 통해서 나타나는 픽들로 ^{1}H-NMR 데이터와 동일한 해석을 제공한다.

이어서 PVAm의 특징적인 픽들을 제외하고 방사선량에 따른 화학적인 변화도 관찰 할 수 있다. Figure 2.5.의 (a)와 (b)에서 방사선량이 증가함에 따라 2942 cm^{-1}의 CH_3 그룹의 픽이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이 것을 통해 PVAm의 C=C가 깨지면서 가교가 진행된다는 것을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

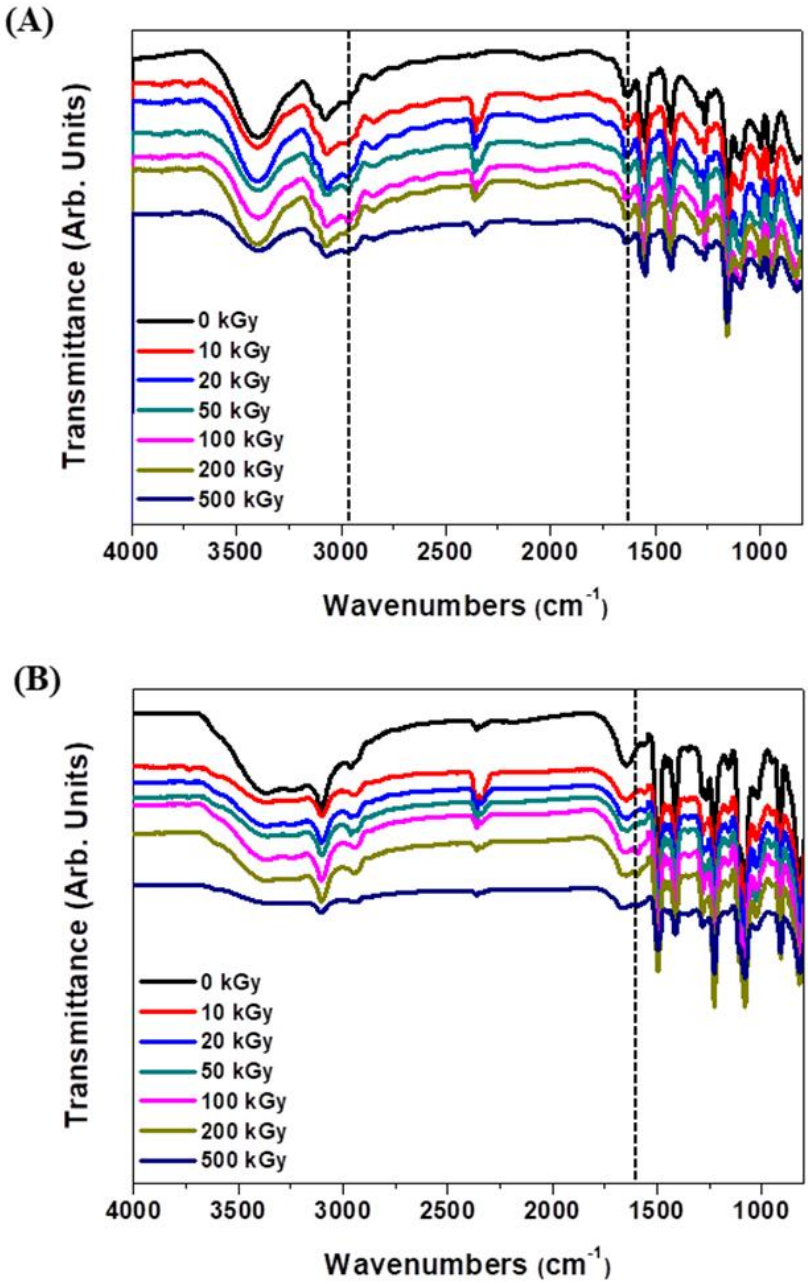


Figure 2.5. FT-IR spectrum of (A) PVAm and (B) PVAm-10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3.3 Gel content analysis

우리는 전자빔 조사를 통해 C-PVAm을 제작했다. 그리고 제작된 C-PVAm의 Gel content를 확인하기 위해서 용매추출법을 사용하여 분석했다.

Gel conent를 분석하기 위해서 다음의 식을 사용하였다.

$$\frac{M_2}{M_1} \times 100 = Gel\,content(\%)$$

여기에서 M_1과 M_2는 C-PVAm을 Methanol에 침지하기 전과 후의 질량을 나타낸다.

Gel content 분석 결과는 Figure 2.6.에 나타나있다. Figure 2.6.을 보면 10 kGy의 C-PVAm이 약 33%의 Gel content를 보여주는 것을 확인 할 수 있다. 이후 방사선량이 증가하면서 200 kGy까지 Gel content가 85%로 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 C-PVAm-10에서도 동일하게 나타난다. 그러나 약간의 차이가 발생하게 된다. C-PVAm은 200 kGy에서 최고점에 도달하게 되고 Gel content가 500 kGy까지 유지되는 반면에 C-PVAm-10은 500 kGy가 되어서야 최고점에 도달하게 된다. 이러한 현상 역시 C-PVAm-10의 작용기가 부족해서 나타나는 현상이다. 그렇지만 결과적으로 이 데이터를 통해 전자빔 조사 결과 샘플이 가교되어 불용성으로 변한다는 것을 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

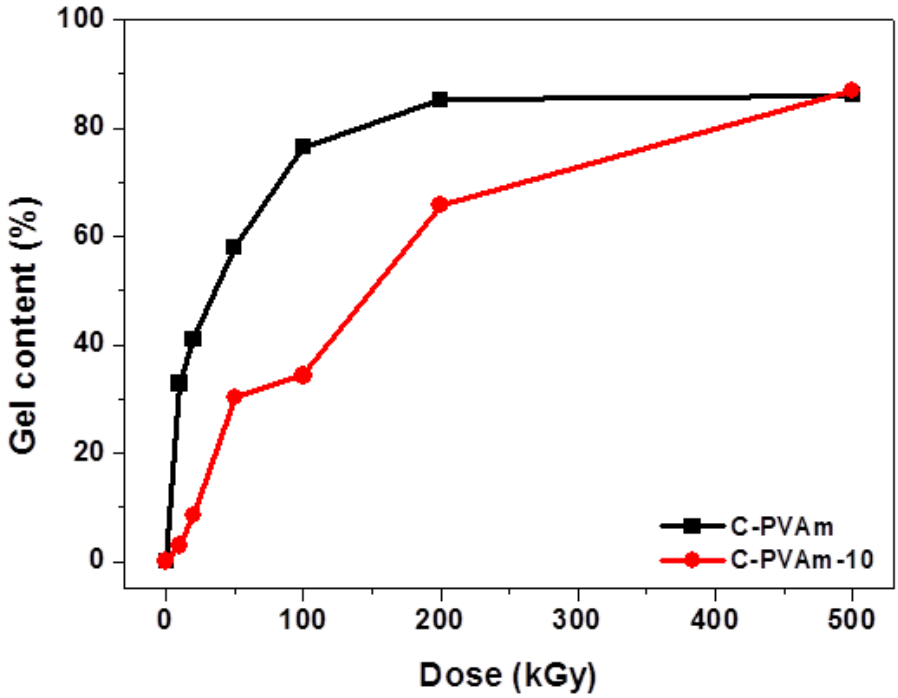


Figure 2.6. Gel content of C-PVAm and C-PVAm-10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3.4 DSC analysis

제작 된 C-PVAm의 열적 특성을 확인하기 위해서 DSC 분석을 실시했다. 그 결과는 Figure 2.7.과 같다. 방사선량이 10 kGy일 때는 약 50 ^{o}C에서 glass transition temperature (Tg) 가 관찰 되었다. 이후 방사선량이 증가함에 따라서 Tg도 꾸준히 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 결과적으로 방사선량이 500 kGy일 때 약 70 ^{o}C에서 Tg가 관찰 되는 것을 확인 할 수 있다. 이 데이터를 통해서 방사선량이 증가함에 따라 C-PVAm의 가교도가 높아졌고 이것으로 인해서 Tg의 온도가 증가했다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 전자빔 조사를 통해서 열적 안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인 할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

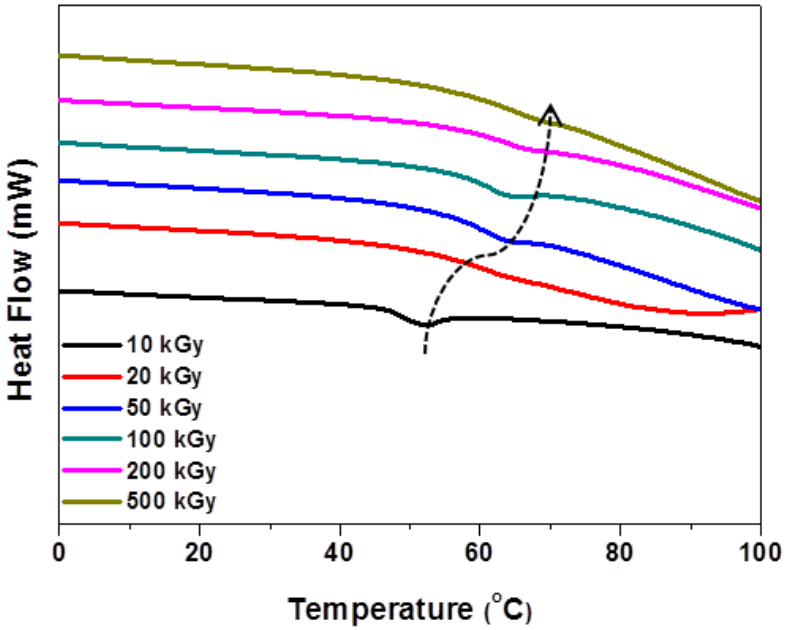


Figure 2.7. DSC analysis of C-PVAm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.4. 결론

이 연구에서는 이온성 액체를 바인더로 사용하기 위해서 이온성 액체의 물성을 높일 수 있는 방법을 제안했다. 그 방법은 이온성 액체를 고분자화 한 뒤 전자빔 조사를 통해 가교를 진행하는 것이다. 실험과정에서 각 polymer들의 ^{1}H-NMR과 FT-IR 분석을 통해 올바른 합성과 전자빔 조사로 인한 화학적 변화를 확인했다. 또한 제조 된 C-PVAm의 용해도를 확인하기 위해 Gel content를 관찰하였고 DSC 분석을 통해 가교로 열적특성이 개선되는 것을 확인했다.

결과적으로 이 연구에서 앞선 분석들을 토대로 이온성 액체의 물성을 향상시키는데 성공했다. 그뿐 아니라 제작된 PVAm의 경우 Allyl bromide의 비율을 조절하여 리튬 이온배터리의 바인더나 다른 에너지 장치의 바인더로써 응용이 가능할 것이 예상된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 3장. Silanol reaction을 통한 이온성 액체의 물리적 성질 향상

3.1. 서론

전 세계적으로 전력의 수요는 지속적으로 증가가 예상된다. 이와 더불어 환경오염을 줄이기 위해 재생 에너지와 에너지 저장장치에 대한 수요도 더욱 증가할 것으로 전망된다. 다양한 에너지 저장장치 중 전기화학 저장장치와 전기 저장장치는 다른 저장장치에 비해 환경의 영향을 적게 받으며 우수한 성능을 보여준다. 그렇기 때문에 이 같은 에너지 저장장치의 성능을 향상시키기 위한 연구들이 진행되고 있다.

대부분의 전기, 전기화학 저장장치는 전극과 전해질, 분리막으로 구성되어 있으며 저장장치의 성능을 높이기 위해서 각 구성요소에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 전극의 한 부분인 바인더는 사용되는 양에 비해 저장장치의 성능에 큰 영향을 미치지만 다른 구성요소들에 비해 연구가 많이 진행되지 않았다. 그러므로 에너지 저장장치에 적용 가능한 바인더를 설계한다.

이 연구에서 이온성 액체 기반의 새로운 바인더를 디자인한다. 그러나 이온성 액체는 전해질에 용해되기 때문에 바인더로써는 부적합하다. 그래서 우리는 이온성 액체를 고분자화 하기 위해 Silanol reaction을 사용한다.

Silanol (Si-OH)은 우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 모래의 주 성분인 실리카의 표면에 존재 하고 있다. 이런 Silanol은 실리카 표면 개질의 기본 도구이며 실리카의 표면을 처리함에 있어 화학적 결정이나 표면 전하 및 반응성에 크게 영향을 미칠 수 있기 때문에 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 또한 실리카 표면의 Silanol은 특유의 Silanol reaction을 나타내게 되는데 이 반응은 Figure 3.1.과 같다.

실리카 표면의 Silanol들은 일반적으로 Dynamic equilibrium상태를 유지하지만 주변 환경의 온도나 습도, pH에 영향을 크게 받는다. 또한 Silanol은 Silanol reaction을 통해 다양한 화학종들과 화학적 결합을 형성 할 수 있기 때문에 많은 관심을 받는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 우리는 이 점을 토대로 고분자화 된 이온성 액체를 Silanol reaction을 통한 가교를 진행하여 물리적 특성을 향상시키며 이외에도 cross-linking에 무기물이 첨가되면서 composite한 특성을 함께 보여주기 때문에 열적, 기계적 안정성의 향상도 기대할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

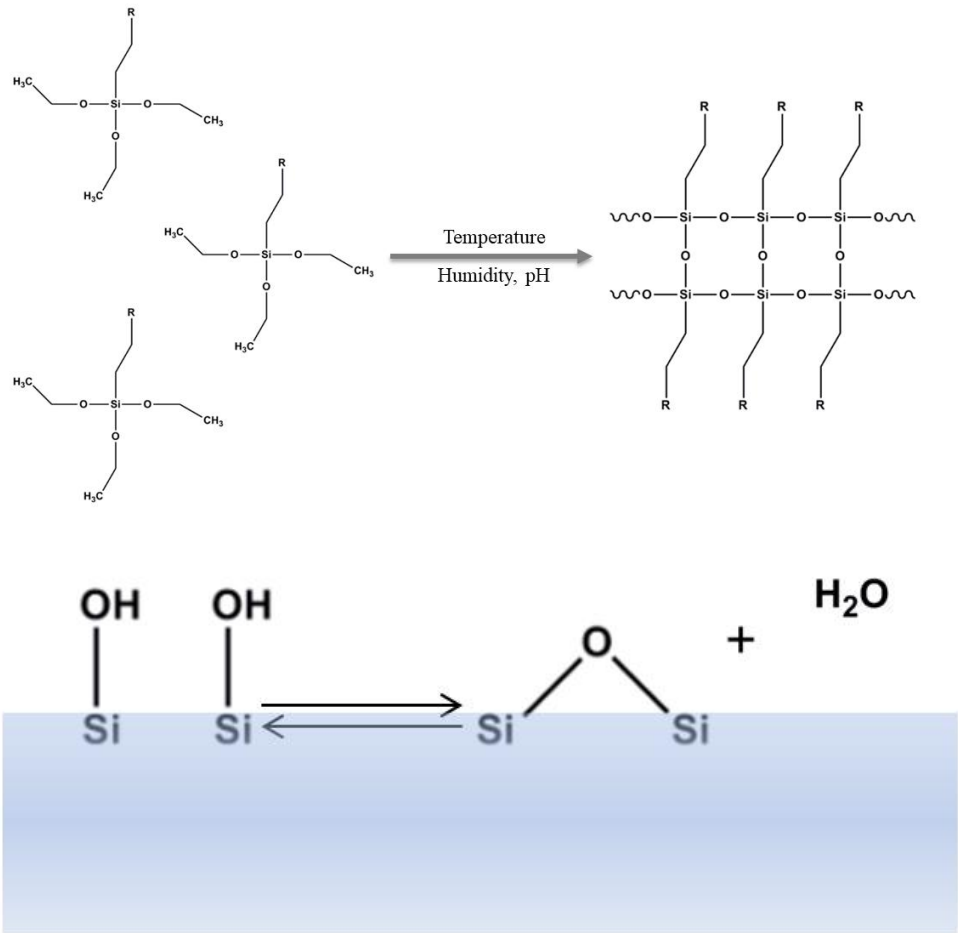


Figure 3.1. Silanol reaction

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. 실험

3.2.1 실험 재료

1-Vinylimidazole (Alfa Aesar, 98%), Bromoethane (Sigma-Aldrich, 98%), Diethyl ether (Duksan, extra pure grade), PTFE membrane filter (Advantec, 0.5 um), 2,2'-Azo-bis(isobutyronitrile) (Junsei, guaranteed reagent), Ethanol (Duksan, 99.9%), (3-Chloropropyl) triethoxysilane (Sigma-Aldrich, 95%), Methanol (Duksan, extra pure grade)

3.2.2 실험 방법

실험 방법에 대한 전체적인 개략도는 다음 Figure 3.2.과 같다. monomer인 1-Vinylimidazole과 Bromoethane을 SN_2 반응을 통해 합성시킨다. 그 다음 합성된 1-Vinyl-3-ethylimidazolium, Br^-를 1-Vinylimidazole과 각각 다른 비율(7:3, 6:4, 5:5 wt%)로 중합한다. 마지막으로 중합이 된 폴리머에 가교제 역할을 할 (3-Chloro propyl) triethoxysilane을 합성한 뒤 각기 다른 온도(80, 100, 120, 140, 160 ^oC)에서 가교를 진행한다.

1-Vinyl-3-ethylimidazolium, Br^- (VEm) 합성

1-Vinyl-3-ethylimidazolium, Br^- (VEm)은 1-Vinylimidazole (Alfa Aesar, 98%)과 Bromoethane (Sigma-Aldrich, 98%)의 SN_2 반응을 통해 합성했다. 둥근 플라스크에 1-Vinylimidazole과 Bromoethane, Methanol을 넣고 40 ^oC에서 24 hr동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, Diethyl ether (Duksan, extra pure grade)에 침전시켰다. 침전 된 VEm은 PTFE membrane filter (Advantec, 0.5 um)를 사용하여 수득했다. 이렇게 수득한 VEm은 상온에서 진공으로 하룻밤 동안 건조시켰다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium, Br^-)-Co-(vinylimidazole) (PVEm-Co-Vm) 합성

Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium, Br^-)-Co-(vinylimidazole) (PVEm-Co-Vm)은 VEm과 1-Vinylimidazole의 자유 라디칼 중합을 통해 합성했다. 둥근 플라스크에 VEm과 1-Vinylimidazole, 그리고 monomer의 총량에 대한 2%의 2,2'-Azo-bis(isobutyronitrile) (Junsei, guaranteed reagent)를 Ethanol (Duksan, 99.9%)과 함께 넣는다. 이후 플라스크 내부를 질소 분위기로 만들어 주고 65 ^oC에서 48 hr동안 반응시킨다. 반응이 끝난 후, Diethyl ether에 침전시켰다. 침전 된 PVEm-Co-PVm은 PTFE membrane filter를 사용하여 수득했다. 이렇게 수득한 PVEm-Co-Vm은 상온에서 진공으로 하룻밤 동안 건조시켰다.

Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium)-Co-(1-vinyl-3-propyltriethoxysilidazolium) (PVEm-Co-VPTEm) 합성

Poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium)-Co-(1-vinyl-3-propyltriethoxysilidazolium) (PVEm-co-VPTEm)은 PVEm-Co-Vm과 (3-Chloropropyl) triethoxysilane (Sigma-Aldrich, 95%)의 SN_2 반응을 통해 합성했다. 둥근 플라스크에 PVEm-Co-Vm과 (3-Chloro propyl) triethoxysilane, Ethanol을 넣고 75 ^oC에서 72 hr 동안 충분히 반응시킨다. 반응이 끝난 후, Diethyl ether에 침전시켰다. 침전 된 PVEm-Co-VPTEm은 PTFE membrane filter를 사용하여 수득했다. 이렇게 수득한 PVEm-Co-VPTEm은 상온에서 진공으로 하룻밤 동안 건조시켰다.

Cross-linked Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium)-Co-(1-vinyl-3-propyltriethoxysilida zolium) (C-PVEm-Co-VPTEm) 제작

제작된 PVEm-Co-VPTEm을 Methanol에 5 wt% 비율로 용해한다. PVEm-Co-VPTEm용액은 weight dish에 1 mL 씩 넣은 뒤 40 ^oC에서 6 hr 동안 건조시킨다. 건조 된 샘플은 얇은 막의 필름 형태로 생성된다. 이렇게 만들어진 필름을 각각, 80, 100, 120, 140, 160 ^oC의 진공 오븐에서 1 hr 동안 건조시키며 가교를 진행하여 Cross-linked Poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium)-Co-(1-vinyl-3-propyltriethoxysilidazolium) (C-PVEm-Co-VPTEm)을 제작했다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

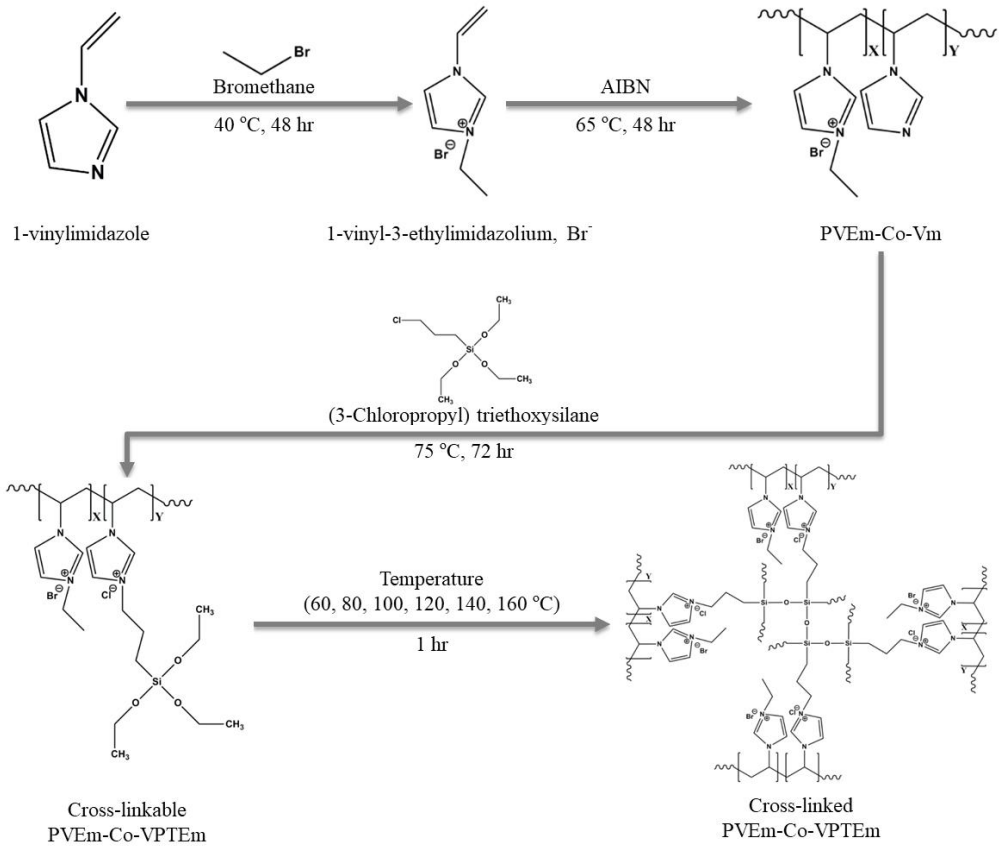


Figure 3.2. Schematic illustration of the experimental

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2.2 샘플 분석

PVEm-Co-VPTEm의 합성이 잘 진행되었는지 확인하기 위해서 각 합성 단계마다 ^{1}H-NMR 분석을 실시하였다. ^{1}H-NMR 분석은 샘플에 따라 각각 D_2O와 DMSO를 사용하여 분석했다.

다음으로 열처리에 따른 PVEm-Co-VPTEm의 화학적 변화를 확인하기 위해서 가교 전 후에 대한 FT-IR 분석을 실시하였다.

열처리 이후 Gel content를 확인하기 위해서 지퍼 백에 C-PVEm-Co-VPTEm를 집어넣고 용매추출법을 사용하여 녹여낸 다음 Gel content를 분석했다.

제작한 C-PVEm-Co-VPTEm의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 Scan rate(2, 5, 10, 20, 50, 100 mV/s)에 따른 Cyclic voltammetry (CV)측정을 실시하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. 실험결과 및 토의

3.3.1 ^{1}H-NMR analysis

올바른 고분자의 합성과정을 확인하기 위해 초기 monomer들과 각 과정에서 합성된 polymer들의 ^{1}H-NMR 분석을 실시하였다. 그 결과 monomer들의 ^{1}H-NMR 분석은 Figure 3.3.과 같다.

Figure 3.3.의 (a)는 1-Vinylimidazole의 ^{1}H-NMR 데이터이다. 1-Vinylimidazole은 solvent (D_2O) 픽을 제외하고 각각 4.5, 5, 6.5, 6.7, 7, 7.5 ppm에서 6개의 피크가 나타났다. 이어서 (b)는 Bromoethane의 ^{1}H-NMR 데이터이다. Bromoethane은 2.5 ppm의 solvent (DMSO) 픽과 3.3 ppm의 물 픽을 제외하고 각각 1.7과 3.5 ppm에서 2개의 픽이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 다음으로 (c)는 (3-Chloro propyl) triethoxysilane의 ^{1}H-NMR 데이터이다. (3-Chloropropyl) triethoxysilane은 2.5 ppm의 solvent (DMSO) 픽과 3.3 ppm의 물 픽을 제외하고 각각 0.6, 1.2, 1.8, 3.6, 3.8 ppm에서 5개의 픽이 관찰되었다. 이 monomer들은 합성하기 전 순수한 물질들로 실험에 사용되기전 문제가 없다는 것을 확인시켜주는 데이터이다. 마지막으로 (d)는 1-Vinyl imidazole과 Bromoethane이 합성 된 VEm의 ^{1}H-NMR 데이터이다. 각 픽들은 solvent (DMSO)와 물 픽을 제외하고 1.4, 4.2, 5.4, 5.9, 7.4, 8, 8.3, 9.6 ppm의 8개 픽이 관찰되었다. 이 픽들을 통해 우리가 합성하려는 polymer의 기초가 되는 VEm이 잘 합성된 것을 확인 할 수 있다.

Figure 3.3.이 기본이 되는 monomer들의 ^{1}H-NMR 데이터라면 Figure 2.4.는 우리가 합성한 polymer들의 ^{1}H-NMR데이터이다. 여기에서 Figure 3.4.의 (a)를 보면 중합이 된 부분의 픽들이 1.2, 1.4, 2.3, 2.7 ppm에 형성된 것을 확인 할 수 있다. 이어서 이미다졸 고리와 관련된 픽들이 6.5 ppm 이후에 나타나는 것을 관찰 할 수 있으며 마지막으로 2와 4 ppm에서 Bromoethane 작용기의 픽을 관찰 할 수 있다. 결과적으로 이 데이터들을 통합하면 PVEm-Co-Vm샘플이 제대로 합성이 되었다는 것을 알 수 있다.

Figure 3.4.의 (b)는 PVEm-Co-Vm에 (3-Chloropropyl) triethoxysilane이 합성 된 PVEm-Co-VPTEm의 ^{1}H-NMR데이터이다. 전반적인 픽들이 PVEm-Co-Vm와 동일하지

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

만 0.6, 1.1, 1.7, 3.6, 3.8 ppm의 픽들이 추가로 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이 픽들은 (3-Chloropropyl) triethoxysilane에 의해서 형성된 픽으로 PVEm-Co-VPTEm의 합성이 성공적으로 이루어졌다는 것을 보여주는 데이터이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

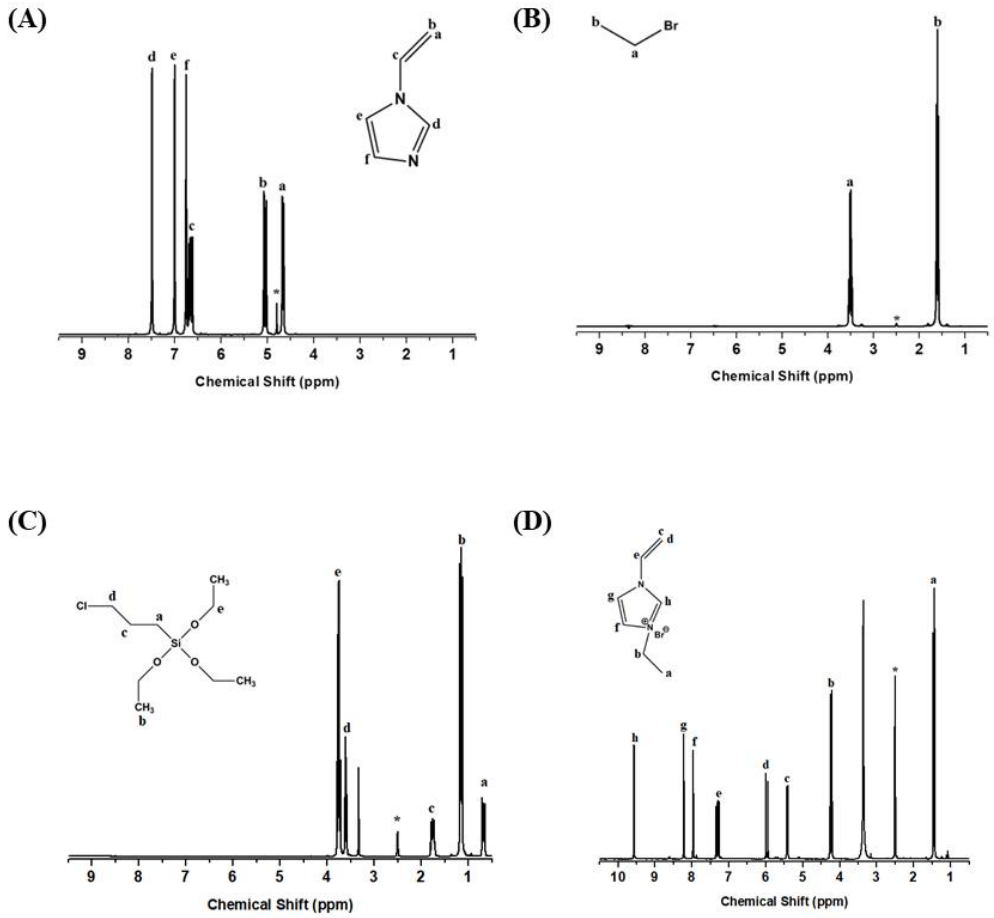


Figure 3.3. ^{1}H-NMR data of (A) 1-Vinylimidazole, (B) Bromoethane, (C) (3-Chl -oropropyl) triethoxysilane and (D) VEm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

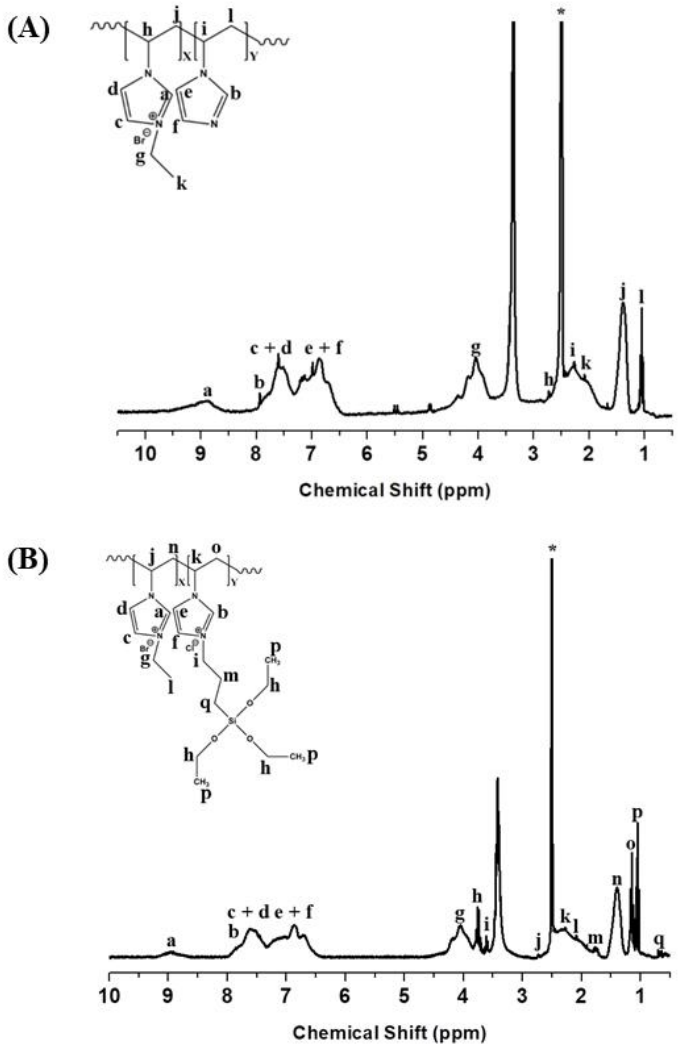


Figure 3.4. ^{1}H-NMR data of (A) PVEm-Co-Vm and (B) PVEm-Co-VPTEm

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.2 FT-IR spectrum

FT-IR spectrum 분석은 온도 변화에 따른 가교 전과 후의 화학적 변화를 확인하기 위해서 실시하였다.

Figure 3.5.는 온도 증가에 따른 PVEm-Co-VPTEm필름의 화학적 변화를 보여준다. 화학적 변화를 관찰하기 전 PVEm-Co-VPTEm에 관한 IR spectrum을 보면 이미다졸의 C-H stretch가 3079 cm^{-1}에서 나타나며 1552 cm^{-1}에서 C=C stretch가 나타나는 것을 확인할 수 있고 1494 cm^{-1}의 ring stretch를 통해 이미다졸이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이외에도 1415 cm^{-1}에서 C-H의 backbone이 관찰된다. 추가적으로 작용기에 관한 부분으로는 bromoethane과 silane의 CH_2-CH_3가 2974 cm^{-1}에서 나타나고 silane의 Si-CH_2와 Si-O-C가 1228 cm^{-1}과 1084 cm^{-1}에서 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이 픽들은 PVEm-Co-VPTEm의 특징적인 픽들이다. 이 픽들은 Figure 3.5.의 (a)와 (b), (c) 모두에서 나타난다.

이어서 온도가 증가함에 따라 PVEm-Co-VPTEm의 화학적인 변화도 관찰 할 수 있다. PVEm-Co-VPTEm의 silane 부분은 온도가 증가함에 따라 Si-O-C에서 Si-O-Si로 구조적인 변화가 생기게 된다. 그 결과는 Figure 3.5.에서 확인 할 수 있다. 대표적으로 (a)를 보면 온도가 증가하면서 2974 cm^{-1}의 CH_2-CH_3가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 Si-O-C가 분해된다는 것을 추측할 수 있다. 그러나 Si-O-C 픽인 1084 cm^{-1}는 변화가 없는데 Si-O-C가 Si-O-Si로 가교가 되면서 변화가 없는 것으로 나타난다. 이를 통해 온도가 증가하면서 PVEm-Co-VPTEm의 가교가 진행된다는 확인 할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

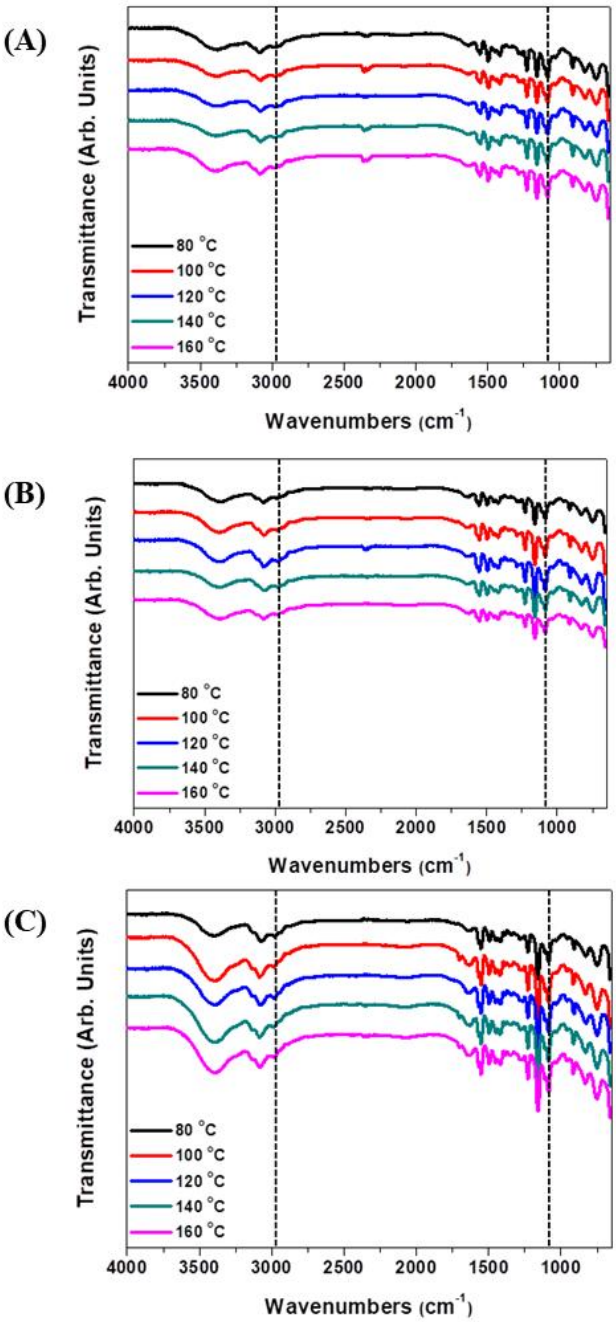


Figure 3.5. FT-IR spectrum of (A) 5:5 ratio, (B) 6:4 ratio and (C) 7:3 ratio (ratio X : Y= PVEm : VPTEm)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.3 Gel content analysis

우리는 열처리를 통해 3가지 비율의 C-PVEm-Co-VPTEm을 제작했다. 그리고 제작 된 C-PVEm-Co-VPTEm의 Gel content를 확인하기 위해서 용매 추출법을 사용하여 분석했다.

Gel content를 분석하기 위해서 다음의 식을 사용했다.

$$\frac{M_2}{M_1} \times 100 = Gelcontent(\%)$$

여기에서 M_1과 M_2는 C-PVEm-Co-VPTEm을 Methanol에 침지하기 전과 후의 질량을 나타낸다.

Gel content 분석 결과는 Figure 3.6.에 나타나있다. Figure 3.6.을 보면 다른 비율의 C-PVEm-Co-VPTEm와 달리 5:5 비율의 C-PVEm-Co-VPTEm이 80 ^{o}C의 열처리에서 약 11%의 Gel content를 보여주는 것을 확인 할 수 있다. 이후 열처리 온도가 증가함에 따라 160 ^{o}C까지 Gel content도 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해서 열처리를 하게 되면 Silanol reaction을 통해 샘플이 서로 가교되어 불용성이 된다는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 6:4비율과 7:3비율은 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 가교도가 증가하지만 합성단계에서 (3-Chloropropyl) triethoxysilane이 제대로 합성 되지 못한다는 것을 다시 한 번 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

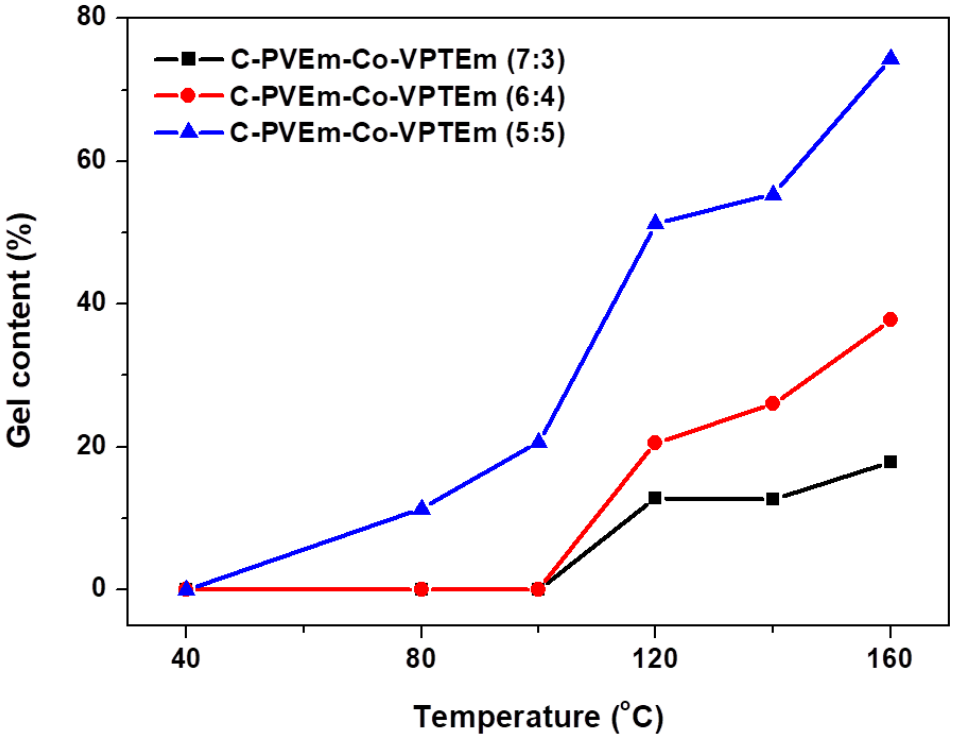


Figure 3.6. Gel content of C-PVEm-Co-VPTEm (5:5, 6:4, 7:3)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.4 CV analysis

앞서 분석된 자료들을 토대로 가장 우수했던 5:5 비율의 C-PVEm-Co-VPTEm 샘플에 대한 전기화학 안정성을 확인하기 위해 CV 분석을 실시하였다.

Figure 3.7.의 (a)와 (b)는 PVDF 바인더와 Poly (ionic liquid) 바인더를 사용한 전극의 CV 데이터이다(활물질과 도전제는 동일하게 Carbon black을 사용했고 전해질은 1M H_2SO_4를 사용 했다.). 이 데이터를 통해 Scan rate에 따른 특정 용량을 구할 수 있다. Scan rate에 따른 용량들을 통해 (c)의 CV efficiency data를 얻을 수 있다.

그 결과는 다음과 같다. 데이터를 보면 Scan rate가 증가함에 따라 용량이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 일반적으로 Scan rate가 증가하면 충분한 충전이 이루어지지 못하기 때문이 용량의 감소는 당연하게 나타난다. 하지만 기존의 PVDF binder와 PVEm-Co-VPTEm binder를 비교 했을 때 100 mV/s에서 약 20%정도의 용량 차이가 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 PVDF binder는 이온전도도가 없어서 이온의 이동을 방해했고 그 결과 매우 낮은 효율을 보여줬다고 추정 된다. 그에 반해서 PVEm-Co-VPTEm binder는 이온전도도를 나타내기 때문에 PVDF binder 보다 우수한 분석결과를 보여준다고 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

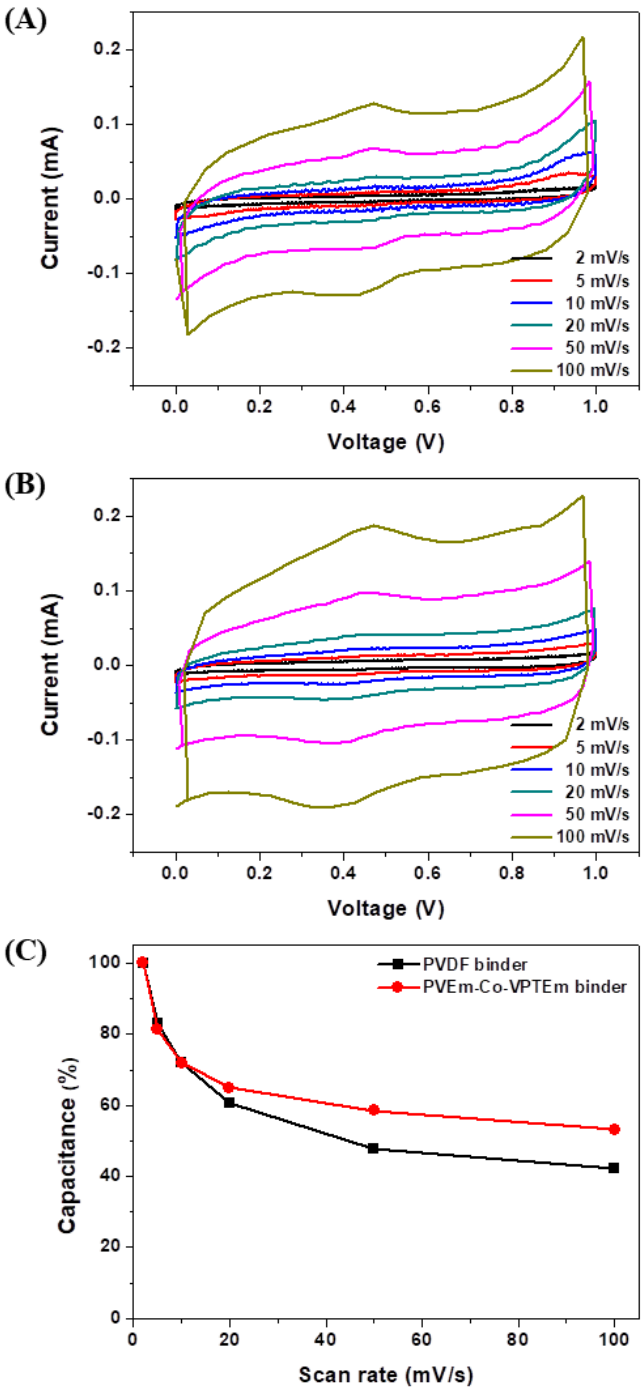


Figure 3.7. CV data of (A) PVDF binder and (B) Poly (ionic liquid) binder, (C) CV efficiency data

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. 결론

이 연구에서는 이온성 액체를 바인더로 사용하기 위한 한 가지 방법으로 Silanol reaction을 사용했다. Silanol reaction은 실험과정에서 각 polymer들의 ^{1}H-NMR과 FT-IR 분석을 통해 올바른 합성과 온도 변화에 대한 샘플의 화학적 변화를 확인했다. 또한 제조 된 C-PVAm의 용해도를 확인하기 위해 Gel content를 확인했고 바인더로 사용했을 때의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 Cyclic voltammetry (CV)를 실시하였다. 그 결과 온도가 증가함에 따라 가교도 역시 약 75 %까지 증가하는 것을 확인했고 이로 인해 물성이 향상 된 것을 알 수 있었다. 또한 CV분석에서 기존의 바인더인 PVDF 바인더와 비교하여 높은 scan rate에서 더 우수한 특정용량을 갖는 것을 확인했다.

결과적으로 이 연구에서 앞선 분석들을 토대로 이온성 액체의 물성을 향상시키는데 성공 했다. 그뿐 아니라 CV 분석 결과 우리의 PVEm-Co-VPTEm 바인더는 이온 전도성을 통해 기존 바인더 보다 우수한 특정 용량을 갖는다는 것을 확인 했다. 이러한 결과들을 토대로 우리의 PVEm-Co-VPTEm 바인더는 기존의 바인더를 대체하여 다양한 에너지 저장장치의 바인더로써 사용 가능할 것이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4장. 요약

우리는 이온성 액체의 물성을 향상시키기 위한 두 가지 방법에 대해서 설명했다. 첫 번째는 전자빔 조사를 통한 가교법이고 두 번째는 Silanol reaction을 사용한 가교법이다. 우리는 고분자의 구조를 파악하기 위해서 각각 ^{1}H-NMR 분석을 실시했고 전자빔 조사와 온도 변화에 따른 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해서 FT-IR 분석을 실시했다. 분석 결과 우리의 Poly(ionic liquid)는 올바르게 합성되었으며 우리가 원하는 화학적 변화를 보여줬다.

또한 각 장의 Gel content를 통해 물성이 향상 되며 용해도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이외에도 2장에서는 DSC 분석을 통해 Tg가 증가하며 기계적 안정성이 향상되는 것을 확인 했고 3장에서는 CV 분석을 통해 기존의 PVDF 바인더보다 전기화학적 성능이 향상되는 것을 확인했다.

이러한 특성들을 토대로 우리의 Poly(ionic liquid)는 일반 Ionic liquid 보다 물성이 향상되는 것을 확인 할 수 있었다. 더 나아가 CV 분석결과 바인더로 사용할 경우 특정용량이 향상되는 것을 확인 할 수 있었다. 그렇기 때문에 에너지 저장 장치의 기존 바인더인 PVDF 바인더를 대체할 새로운 바인더로써 활용이 기대된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

References

[1] Asafu-Adjaye, J.; Byrne, D.; Alvarez, M., Economic growth, fossil fuel and non-fossil consumption: A Pooled Mean Group analysis using proxies for capital. Energy Economics 2016, 60 (Supplement C), 345-356.

[2] Wang, J.; Feng, L.; Tang, X.; Bentley, Y.; Höök, M., The implications of fossil fuel supply constraints on climate change projections: A supply-side analysis. Futures 2017, 86 (Supplement C), 58-72.

[3] Guney, M. S.; Tepe, Y., Classification and assessment of energy storage systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017, 75 (Supplement C), 1187-1197.

[4] Arif, M. T.; Oo, A. M. T.; Ali, A. B. M. S.; Shafiullah, G. M., Significance of Storage on Solar Photovoltaic System¡ªA Residential Load Case Study in Australia. Smart Grid and Renewable Energy 2013, Vol.04No.02, 14.

[5] Vazquez, S.; Lukic, S. M.; Galvan, E.; Franquelo, L.; Carrasco, J. M., Energy Storage Systems for Transport and Grid Applications. 2011; Vol. 57, p 3881-3895.

[6] Arif, M. T.; Oo, A. M. T.; Ali, A. B. M. S., Estimation of Energy Storage and Its Feasibility Analysis. In Energy Storage - Technologies and Applications, Zobaa, A. F., Ed. InTech: Rijeka, 2013; p Ch. 02.

[7] Rahman, F.; Rehman, S.; Abdul-Majeed, M. A., Overview of energy storage systems for storing electricity from renewable energy sources in Saudi Arabia. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, 16 (1), 274-283.

[8] Beaudin, M.; Zareipour, H.; Schellenberglabe, A.; Rosehart, W., Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review. Energy for Sustainable Development 2010, 14 (4), 302-314.

[9] Díaz-González, F.; Sumper, A.; Gomis-Bellmunt, O.; Villafáfila-Robles, R., A review of energy storage technologies for wind power applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, 16 (4), 2154-2171.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[10] Hadjipaschalis, I.; Poullikkas, A.; Efthimiou, V., Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009, 13 (6), 1513-1522.

[11] Whittingham, M. S., Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. Science 1976, 192 (4244), 1126.

[12] Scrosati, B., History of lithium batteries. 2011; Vol. 15.

[13] Shimotake, H., Progress in Batteries and Solar Cells. JEC Press: 1990.

[14] Deng, D., Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. Energy Science & Engineering 2015, 3 (5), 385-418.

[15] Diouf, B.; Pode, R., Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. Renewable Energy 2015, 76 (Supplement C), 375-380.

[16] Narins, T. P., The battery business: Lithium availability and the growth of the global electric car industry. The Extractive Industries and Society 2017, 4 (2), 321-328.

[17] Frenzel, B.; Kurzweil, P.; Rönnebeck, H., Electromobility concept for racing cars based on lithium-ion batteries and supercapacitors. Journal of Power Sources 2011, 196 (12), 5364-5376.

[18] Warner, J., 7 - Lithium-Ion Battery Packs for EVs A2 - Pistoia, Gianfranco. In Lithium-Ion Batteries, Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 127-150.

[19] Orecchini, F.; Santiangeli, A.; Dell'Era, A., 10 - EVs and HEVs Using Lithium-Ion Batteries A2 - Pistoia, Gianfranco. In Lithium-Ion Batteries, Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 205-248.

[20] Yoshino, A., The Birth of the Lithium-Ion Battery. Angewandte Chemie International Edition 2012, 51 (24), 5798-5800.

[21] History of technology, Batteries+Energy, 2007, 61-78.

[22] Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors. Journal of Power Sources 2006, 157 (1), 11-27.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[23] Endo, M.; Kim, C.; Nishimura, K.; Fujino, T.; Miyashita, K., Recent development of carbon materials for Li ion batteries. Carbon 2000, 38 (2), 183-197.

[24] Helbig, C.; Bradshaw, A. M.; Wietschel, L.; Thorenz, A.; Tuma, A., Supply risks associated with lithium-ion battery materials. Journal of Cleaner Production 2017.

[25] Gonzalez, A.; Goikolea, E,; Barrena, J. A,; Mysyk, R, Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Review 2016, 58(Supplement C), 1189-1206.

[26] Li Li Zhang,; X. S. Zhao,; Carbon-based materials as supercapacitor electrodes; Chemical Society Reviews. 2009, 38, 2520-2531.

[27] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries, Inorganics 2014, 2, 132–-154.

[28] Delmas, C.; Saadoune, I. Electrochemical and physical properties of LixNi1−yCoyO2 phases. Solid State Ion. 1992, 53–56, 370–375.

[29] Rougier, A.; Saadoune, I.; Gravereau, P.; Willmann, P.; Delmas, C. Effect of cobalt substitution on cationic distribution in Li electrode materials. Solid State Ion. 1996, 90, 83–90.

[30] Julien, C.; El-Farh, L.; Rangan, S.; Massot, S. Synthesis of $LiNi_1-yCo_yO_2$ cathode materials prepared by a citric acid-assisted sol-gel method for lithium batteries. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1999, 15, 63–72.

[31] L. L. Zhang, J. J. Chen, S. Cheng, and H. F. Xiang, Enhanced electrochemical performances of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ cathode materials by coating $LiAlO_2$ for lithium-ion batteries, Ceramics International. 2016, 42, 1870–-1878.

[32] X. Yao, Z. Su, and L. Yin, Preparation and electrochemical properties of layered $LiNi_{0.5}Co_{0.45}$ $Fe_{0.05}O_2$compounds for lithium ion batteries, Ceramics International. 2015, 41, 12782–12787.

[33] Chung, S. Y., J. T. Bloking, and Y. M. Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. Nature Materials. 2002, 1(2), 123–128.

[34] Meethong, N, Y. H. Kao, S. A. Speakman, Y. M. Chiang. Aliovalent Substitutions

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

in Olivine Lithium Iron Phosphate and Impact on Structure and Properties. Advanced Functional Materials. 2009, 19, 1060–1070.

[35] Wang, J. J., and X. L. Sun. Understanding and recent development of carbon coating on $LiFePO_4$ cathode materials for lithium-ion batteries. Energy & Environmental Science. 2012, 5, 5163–5185.

[36] Megahed, S., and B. Scrosati. Lithium-ion rechargeable batteries. Journal of Power Sources. 1994, 51, 79–104.

[37] Deng, D., and J. Y. Lee. Meso-oblate Spheroids of Thermal-Stabile Linker-Free Aggregates with Size-Tunable Subunits for Reversible Lithium Storage. ACS Applied Materials & Interface. 2013, 6, 1173–1179.

[38] Winter, M., J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. Advanced Materials. 1998. 10, 725–763.

[39] Siaw Fui Kiew, Lik Voon Kiew, Hong Boon Lee, Toyoko Imae and Lip Yong Chung. Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarries: A review. Jouranl of Controlled Release. 2016. 226, 217-228.

[40] Griffiths, G. Gwyn, Review of developments in lithium secondary battery technology. Underwater Technology. 2016. 33, 153-163.

[41] Zheng, T., J. S. Xue, and J. R. Dahn. Lithium insertion in hydrogen-containing carbonaceous materials. Chemistry of Materials. 1996. 8, 389–393.

[42] Dahn, J. R., T. Zheng, Y. H. Liu, and J. S. Xue. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. Science. 1995. 270, 590–593.

[43] Wang, Y., H. C. Zeng, and J. Y. Lee. Highly reversible lithium storage in porous SnO_2 nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. Advanced Materials. 2006. 18, 645–649.

[44] Kumar, T. P., R. Ramesh, Y. Y. Lin, and G. T. K. Fey. Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries. Electrochemistry Communications. 2004. 6, 520–525.

[45] Charette, K., J. Zhu, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, and D. Deng. Gram-scale syn-

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

thesis of high-temperature (900°C) stable anatase TiO2 nanostructures assembled by tunable building subunits for safer lithium ion batteries. RSC Advances. 2014. 4, 2557–2562.

[46] Liu, F., S. Song, D. Xue, and H. Zhang. Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials. Nanoscale Research Letters. 2012. 7, 149.

[47] Zhou, W., K. Tang, S. Zeng, and Y. Qi. Room temperature synthesis of rod-like $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition. Nanotechnology. 2008. 19, 065602.

[48] Hu, X., J. C. Yu, J. Gong, Q. Li, and G. Li. α-Fe_2O_3 Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties. Advanced Materials. 2007. 19, 2324–2329.

[49] Liu, J., Y. Li, H. Fan, Z. Zhu, J. Jiang, R. Ding, et al. Iron oxide-based nanotube arrays derived from sacrificial template-accelerated hydrolysis: large-area design and reversible lithium storage. Chemistry of Materials. 2009. 22, 212–217.

[50] Marcinek, M.; Syzdek, J; Marczewski, M.; piszcz, M.; Niedzicki, L; Kalita, M.; Plewa-Marczewska, A.; Bitner, A.; Wieczorek, P.; Trzeciak, T.; Kasprzyk, M.; P.Lezak; Zukowska, Zukowsak, Z.; Zalewska, A.; Wieczorek, W., Electrolytes for Li-ion transport-Review. Solid State Ionics 2015, 276 (Supplement C), 107-126.

[51] Zhao, W.; Ji, Y.; Zhang, Z.; Lin, M.; Wu, Z.; Zheng, X.; Li, Q.; Yang, Y., Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries. Current Opinion in Electrochemistry 2017.

[52] J.S. Syzdek, C.A.C. Sequeira, D. Santos (Eds.), Polymer Electrolytes: Fundamentals and applications, Woodhead Publishing Ltd, Oxford (2010)

[53] Guerfi A, Dontigny M, Charest P, Petitclerc M, Lagace M, Vijh A and Zaghib K. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. Journal of Power Sources. 2010. 195, 845–852.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[54] Zhang, S. S., A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. Journal of Power Sources. 2007. 164 (1), 351-364.

[55] Yoo SH and Kim CK. Enhancement of the meltdown temperature of a lithium-ion battery separator via a nanocomposite coating. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2009. 48, 9936–9941.

[56] Yang, Z.; Choi, D.; Kerist, S.; Rosso, K. M.; Wang, D.; Zhang, J.; Graff, G.; Liu, J., Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides; A review. Journal of Power Sources. 2009. 192 (2), 588-598.

[57] Mancini, M.; Nobili, F.; Tossici, R.; Marassi, R., Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO2 and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder. Electrochimica Acta. 2012, 85 (Supplement C), 566-571.

[58] J. Lee, K. Sakaushi, M. Antonietti, J. Yuan. Poly(ionic liquid) binders as Li conducting mediators for enhanced electrochemical performance. RSC Advances. 2015. 5, 85517-85522.

[59] H. Buqa , M. Holzapfel , F. Krumeich , C. Veit , P. Novak. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 2006. 161, 617.

[60] J. E. Mrtyn, R. S. Lenneth. Ionic liquid; Green solvent for the future. Pure and Applied Chemistry. 2000, 72, 1391-1398.

[61] Walden, P. Ueber die Molekulargrö.sse und Elektrische Leitfä.higkeit Einiger Geschmolzenen Salze. Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg, Ser. 6 1914, 8 (6), 405–422.

[62] Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A. Ionic Liquids at Electrified Interfaces. Chemical Reviews. 2014, 114, 2978–3036.

[63] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1992, 13, 965–967.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[64] J. Fuller, A. C. Breda, and R.T. Carlin, Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes. Journal of the Electrochemical Society. 1997. 144 (4), 67-70.

[65] Yun-Sheng Ye, John Rick and Bing-Joe Hwang. Ionic liquid polymer electrolytes. Journal of Materials Chemistry A. 2013, 1, 2719-2743.

[66] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke. Green processing using ionic liquids and CO_2. Nature. 1999. 399, 28-29.

[67] R. D. Rogers, A. E. Visser, J. H. Davis, C. A. Koveal, D. L. Dubois, P. Scovazzo and R. D. Noble, AIChe, Spring National Meeting. 2002.

[68] P. Wasserscheid, T. Welton. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH. 2008.

[69] J. Yuan, S. Prescher, K. Sakaushi, and M. Antonietti. Novel polyvinylimidazolium nanoparticles as high performance binders for lithium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A. 2015, 3, 7229-7234.

[70] P. Snedden, A.I. Cooper, K. Scott, and N. Winterton. Cross-linked polymer-ionic liquid composite Materials. Macromolecules. 2003. 36, 4549-4556.

[71] F. Ide and A. Hasegawa. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. Journal of Applied Polymer Science. 1974. 18, 963-974.

[72] G. Tillet, B. Boutevin, and B. Ameduri. Chemical reactions of polymer cross-linking and post-crosslinking at room and medium temperature. Progress in Polymer Science. 2011. 36, 191-217.

[73] Masayuki Kashiwagi and Yasuhisa hoshi. Electron beam Processing System and Its Application, Sei Technical Review. 2012. 75, 47-54.

Collection @ chosun