

폴리스티렌 기반 유기 라디칼 공중합체의 합성과 전지특성

양의석 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2016년 10월 7일 접수 : 2016년 10월 31일 채택)

Synthesis of Organic Radical Copolymers Based on Polystyrene and Their Performance for Batteries

Eui-Seok Yang and Sang-Woog Ryu*

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763,
Republic of Korea

(Received October 7, 2016 : Accepted October 31, 2016)

초 록

본 실험에서는 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl methacrylate(TMA)와 합성된 스티렌 계열의 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-vinylbenzyl ether(TVBE)으로 구성된 단독 및 공중합체를 합성하였으며 산화반응을 이용하여 고분자 라디칼로 변환시켰다. 제조된 고분자 라디칼은 카본블랙, 바인더와 함께 혼합되어 알루미늄 극판에 코팅되었으며 코인셀로 구성되어 전지특성을 평가하였다. 그 결과, 폴리스티렌 기반의 중합체는 폴리메타크릴레이트 기반의 재료에 비해 낮은 산화반응성과 낮은 방전용량을 보여주었다. 하지만 60°C의 고온에서 실시된 방전실험에서는 폴리스티렌 기반에서 더욱 우수한 방전특성을 나타냈다. 또한 예상대로 고분자 라디칼로 구성된 전지에서 우수한 율특성을 확인할 수 있었다.

Abstract : In this study, homo and copolymers of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl methacrylate(TMA) and synthesized styrene derivative, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-vinylbenzyl ether(TVBE) were obtained by radical polymerization and oxidized to produce corresponding polymer radicals. The polymer radicals were mixed with carbon black, binders and coated onto Al current collector. The battery performance is then characterized by fabricating coin cells. As results, the polystyrene based organic radicals show lower oxidize efficiency and discharge capacity than methacrylate based one. However, the former shows better capacities from discharge experiments performed at 60°C which suggests a possible way to overcome the high temperature fade out of performance in usual organic radical batteries. Also as expected, an excellent C-rate performance is observed in all the cells consisted of organic polymer radicals.

Keywords : Polymer, Organic radical battery, Oxidize, Capacity, C-rate

1. 서 론

화학반응에서 활성전자를 갖는 라디칼은 높은 반응

성을 가지며 대체로 불안정한 상태에 있다. 하지만, 분자구조의 조절을 통해 라디칼의 안정성을 어느 정도 향상시킬 수 있는데, 트리페닐메틸라디칼[(C₆H₅)₃C·]이 대표적인 물질로 보고되고 있다.¹⁾ 라디칼 화합물이 이러한 안정성을 가질 수 있는 이유는 라디칼 주변에

*E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

전자를 밀어주는 전자 주개(electron donating) 그룹이 존재하고, 이로 인해 전자가 상대적으로 풍부해지기 때문이다. 또한 라디칼의 공명 및 비편재화(delocalization)가 가능한 구조에서는 추가적인 안정화 현상이 발생할 수 있다.²⁻⁵⁾ 이러한 측면에서 니트로록실 화합물은 안정성이 향상된 라디칼로서 개발되어 다양한 분야에 응용되고 있다. 특히 니트로록실 라디칼계 고분자 물질은 유기 라디칼 전지(organic radical battery, ORB)의 활물질로 활용되어 가능성을 충분히 입증하고 있다.⁶⁻⁹⁾

유기 라디칼 전지의 구동방식은 리튬이온의 이동을 이용하는 리튬전지와 달리 라디칼의 산화, 환원반응을 이용하기 때문에 빠른 충·방전 반응속도가 가능하다. 또한 전극이 고분자물질로 구성되어 유연성이 높고, 가격이 저렴하며, 다양한 고분자 설계가 가능한 장점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 하지만 니트로록실 라디칼계 고분자 물질은 자체의 전기전도성이 낮아 전극제조에 많은 양의 도전재를 함께 사용해야 하며 이는 용량감소의 원인이 되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 이를 해결하고 빠른 충·방전 속도를 확보하기 위해 전극두께의 조절에 관한 연구가 진행되었다.¹⁷⁾ 니트로록실 라디칼계 고분자를 활용한 유기 라디칼 전지의 또 다른 문제는 고온에서 용량특성이 급격히 감소하는 것과 고분자 자체의 열적특성이 약하다는 것이다.⁵⁾ 고분자의 열적특성은 분자 구조에 방향족을 도입하거나 강직한 사슬을 도입함으로써 향상될 수 있다. 하지만 동시에 고분자 기질의 유연성을 감소시키기 때문에 사용되는 목적에 따라 적절한 조성적 배합이 요구된다.

본 연구에서는 기존에 많이 연구된 메타크릴레이트 계열의 라디칼 고분자에 방향족인 스티렌 계열의 라디칼을 도입함으로써 열적특성 및 고온 용량특성을 평가하고자 하였다. 구체적으로 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 작용기를 가지는 스티렌 계열의 단량체를 합성하고 메타크릴레이트 계열의 단량체와 공중합시킴으로써 다양한 조성의 고분자를 합성하였다. 또한 과량의 산을 도입하여 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 작용기를 니트로록실 라디칼로 산화시켜 라디칼 작용기를 갖는 고분자를 제조하였다. 다음으로 니트로록실 라디칼계 고분자를 활용한 유기 라디칼 전지를 제조하고 수명특성 및 고율특성을 평가하였다.

2. 실험

스티렌계 단량체를 합성을 위해 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol(TEMPOL, 95.0%, TCI)과 4-chloromethyl styrene(CMS, 90.0%, TCI)를 사용하였으며 메타크릴레이트계 단량체인 2,2,6,6-tetramethyl-

4-piperidyl methacrylate(TMA, 98.0%, TCI)는 구매하여 중합하였다. 단량체 합성의 촉매로는 NaH(60% dispersion in mineral oil, Aldrich), 용매로는 증류시킨 건조 THF를 사용하였다.¹⁸⁾ 합성된 단량체의 추출 및 정제에 에테르(99%, Samchun)와 실리카 컬럼(0.063~0.200 mm, Merck)을 이용하였다. 고분자 중합은 건조 THF 중, 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN, 98.0%, Junsei)에 의해 개시되었으며 *n*-헥산(99%, Samchun)에 침전하였다. 중합된 고분자의 라디칼 치환은 디클로로메탄(99.8%, Daejung)을 용매로한 3-chloroperbenzoic acid(77.0%, Aldrich)의 첨가에 의해 진행되었다. 라디칼 치환반응의 표준물질로는 (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO, 99.9%, TCI)를 사용하였다. 또한 전극 제조를 위해 도전재로 카본블랙(Super P), 바인더로 폴리염화비닐리덴(PVdF, 534,000 g/mol, Aldrich), 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP, 99.5% Samchun)을 사용하였다. 스티렌계 단량체 합성방법은 다음과 같다. 먼저 적하깔때기(dropping funnel) 장치가 연결된 2구 플라스크에 TEMPOL 15 g(95.4 mmol)을 넣고 건조 THF 80 mL에 완전히 용해시킨 후, NaH를 2.4 g 넣고 질소 분위기 상태로 상온에서 3시간 이상 교반시킨다. 알루미늄 칼럼에 통과시킨 CMS 13.5 g(88.4 mmol)을 건조 THF 80 mL에 완전히 용해시킨 후, 적하깔때기 장치를 이용하여 2구 플라스크에 한 방울씩 떨어뜨려준 후, 24시간 동안 교반시킨다. 합성 후 에틸아세테이트 : *n*-헥산 (2 : 8 v/v) 용리액(eluent)으로 실리카 컬럼 크로마토그래피에 통과시켜 생성물을 분리한 뒤, 건조시켜 노란색 오일 형태의 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-vinylbenzyl ether(TVBE) 생성물을 82%의 수율로 얻었다. 고분자 합성반응은 다음과 같다. 중합을 위해 250 mL의 2구 플라스크에 단량체 5 g을 넣고 건조 THF 80 mL에 용해시킨 후, 질소 분위기 상태로 환류시켜 교반한다. 그리고 개시제인 AIBN 0.05 g을 건조 THF에 완전히 용해시키고 주사기를 이용하여 넣어준 다음 실리온 오일 배스(bath) 안에서 70°C, 24시간 동안 반응시켜 합성하였다. 합성이 끝난 뒤 후처리 과정을 통하여 흰색 파우더형태의 고체 고분자를 약 70%의 수율로 얻었다. 라디칼 전환반응은 다음과 같다. 적하깔때기 장치가 연결된 2구 플라스크에 고체 고분자 3 g을 넣고 디클로로메탄 50 mL에 완전히 용해시킨 후, 질소 분위기 상태로 교반한다. 산화제인 3-chloroperbenzoic acid 6.5 g(37.7 mmol)을 디클로로메탄 50 mL에 용해시키고 적하깔때기 장치를 이용하여 2구 플라스크에 한 방울씩 떨어뜨려준 뒤, 6시간 반응시켜준다. 다음으로 Na₂CO₃를 용해시킨 포화수용액으로 2~3회 가량 세척한 뒤, 유기층만 분리하여

MgSO₄로 수분을 완전히 제거하고 건조하여 붉은색의 고체 고분자 물질을 약 40%의 수율로 얻었다. 고분자 라디칼을 이용한 전극의 제조는 다음과 같다. 합성한 고분자 0.045 g, 카본블랙 0.09 g, PVdF 0.015 g[질량비(%) = 30:60:10]을 각각 넣어주고 약 3 mL의 NMP와 함께 충분히 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 알루미늄 집전체(0.02 mm) 위에 부어주고 어플리케이션을 이용하여 두께 90 µm로 캐스팅하고 80°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조 하였다. 이후 제조된 전극을 이용하여 CR 2016 코인셀로 제작하였다. 전지는 고분자 라디칼 양극과 리튬금속의 음극으로 구성되었으며 전해액으로는 EC/DEC(3/7, v/v), LiPF₆ 1M을 사용하였다. 각 단계에서 진행된 분석방법은 다음과 같다. 단량체 합성 과정에서 핵자기공명 분광계(¹H-NMR, Bruker DPX, 500 MHz) 측정을 통해 단량체의 구조 및 공중합체 조성비 비율을 계산하였다. 합성된 고분자의 열적 특성을 알아보기 위해 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC, Q20, 승온속도 20°C/min, 온도범위 -90~140°C)와 열 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA, 승온속도 : 20°C/min, N₂ 분위기)를 사용하여 측정하였다. 또한 고분자의 라디칼 전환율을 알아보기 위해 자외선 가시광선분광계(UV-vis spectroscopy, Perkin-Elmer Lambda 35, 300~1000 nm)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 합성된 고분자의 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC, JASCO HPLC 2000 series, 40°C, 1 mL/min, THF)를 이용하여 측정하였다. 전지의 충·방전 특성 평가는 배터리 충·방전기(Battery Cycler system, WBCS3000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 작용기를 가지는 스티렌 유도체(TVBE)의 합성 및 TMA와의 공중합, 산화반응에 대한 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 알코올과 할로겐화물의 S_N2 반응에 의한 에테르화는 일반적으로 잘 알려진 공정으로, 합성 후 투명한 노란색 오일 형태의 물질을 얻을 수 있었으며 ¹H-NMR분석을 통해 합성유무를 평가하였다. 구체적으로 합성에 사용된 CMS, TEMPOL과 함께 생성물의 ¹H-NMR결과를 Fig. 2에 함께 나타내었는데, 7.2 ppm에서 나타나는 CMS 벤젠고리 및 1.2 ppm에서 나타나는 TEMPOL 메틸기의 특성피크가 생성물에도 나타남을 볼 수 있다. 또한 CMS와 TEMPOL 특성피크의 수소 몰비를 이용하여 성분비를 계산한 결과, 정량적으로 1:1로 합성이 진행되었음을 확인할 수 있다. 다음으로 합성한 TVBE와 TMA 단량체를 활용한 다양한 조성의 공중

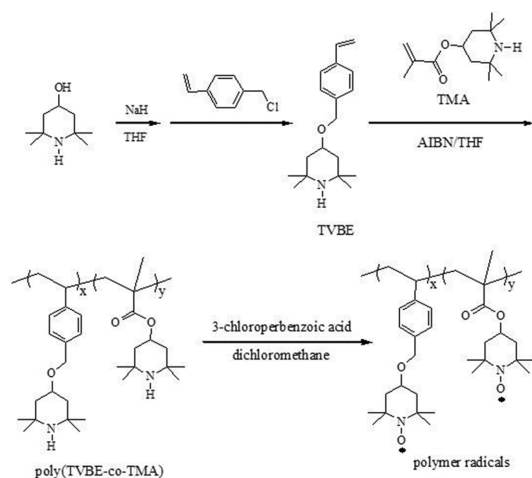


Fig. 1. Procedures for the synthesis of TVBE monomer, poly(TVBE-co-TMA) and its polymer radicals.

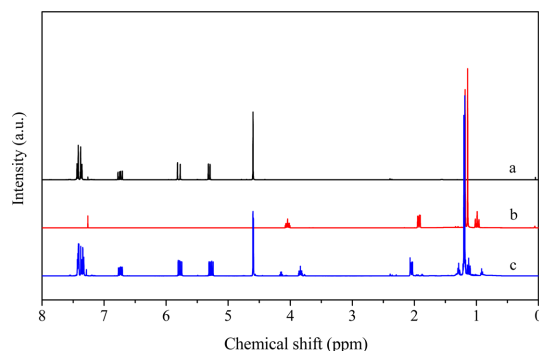


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of 4-chloromethyl styrene(a), 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol(b) and synthesized TVBE(c) in CDCl₃.

합체를 합성하였으며, 성분비를 확인하기 위해 ¹H-NMR을 측정, Fig. 3에 나타내었다. 예상대로 TVBE의 특징기인 O-CH<, -CH₂-O-, CH(aromatic) 그룹이 각각 3.8 ppm, 4.5 ppm, 6.2~7.3 ppm에서 나타났으며, TMA의 특징기인 O-CH<는 5.0 ppm에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 참고로 PR-1 샘플은 TMA의 단독중합체인 PTMA이고, PR-5 샘플은 TVBE의 단독중합체인 PTVBE 이다. 따라서 각각의 특징기가 조성에 따라 감소 혹은 증가함을 알 수 있는데, 이들 피크의 적분값을 비교함으로써 각 고분자의 공중합체 조성비를 계산할 수 있다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 다양한 공중합체 조성을 합성하기 위해 TMA와 TVBE의 계산 몰비는 100:1, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100로 조절되었으며, ¹H-NMR 계산 결과 각

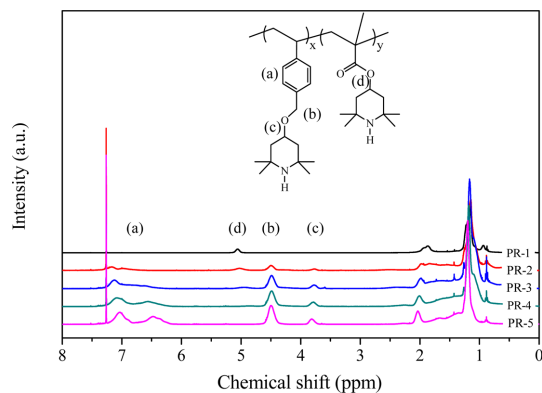


Fig. 3. ^1H -NMR spectra of synthesized poly(TVBE-co-TMA) measured in CDCl_3 .

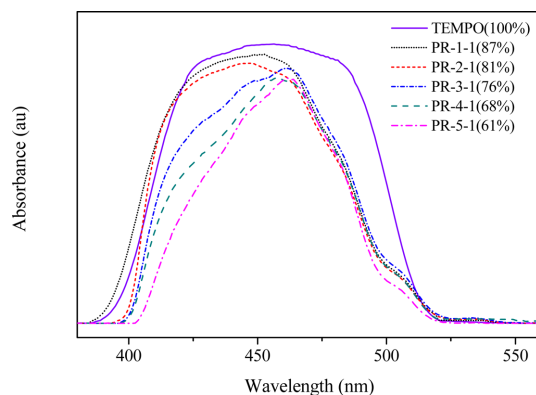


Fig. 4. UV-vis spectra of polymer radicals in 0.05 mM THF solution at 25°C .

Table 1. Compositions and Molecular Weights of Poly(TVBE-co-TMA)s

Run	Calculated				Observed		
	TMA		TVBE		mol% ^a		M _n ^b (g/mol)
	mol%	wt%	mol%	wt%	TMA	TVBE	
PR-1	100	100	0	0	100	0	26,500
PR-2	75	71	25	29	73	27	29,200
PR-3	50	45	50	55	43	57	22,800
PR-4	25	22	75	78	19	81	34,300
PR-5	0	0	100	100	0	100	48,500

^a Calculated by ^1H -NMR

^b Estimated by GPC using PS as standard samples at 40°C in THF

각 100:1, 73:27, 43:57, 19:81, 0:100으로 나타나, 도입된 단량체들의 성분비와 합성된 고분자내 이들의 성분비 사이에 큰 오차가 보이지 않는다. 이러한 결과는 스티렌과 메타크릴레이트기의 비슷한 라디칼 중합 경향성 때문으로 판단된다. 한편, 합성된 단독 혹은 공중합체의 분자량을 GPC로 측정하였으며 수평균 분자량은 22,800~48,500 g/mol 의 범위로 계산되었다.

다음으로 중합된 고분자를 용매에 용해시킨 후 산화시켜 라디칼 작용기를 갖는 고분자로 전환하였다. 구체적으로 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 작용기는 3-chloroperbenzoic acid와의 반응을 통해 TEMPO 그룹으로 산화되는데, 이를 확인하기 위하여 UV-vis spectroscopy를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 참고로 TEMPO의 니트로실 라디칼은 450 nm에서 흡광도를 나타내며, 본 연구에서 사용된 모든 고분자도 이 영역에서 피크를 나타내고 있다. 한편 니트로실 라디칼로의 전환율을 확인하기 위해 순도 99.9%의 TEMPO를 기준물질로 하여 측정된 흡광도 면적과, 같은 몰의 고분자시료 피크면적을 비교 분석하여 Fig. 4에 함께 나

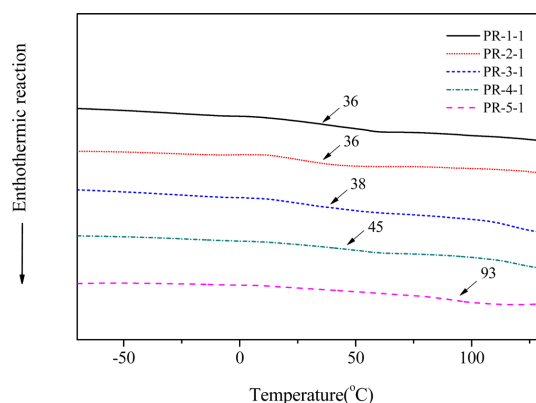


Fig. 5. DSC curves for polymer radicals at a scan rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

타내었다. 그 결과, 라디칼 전환율이 61~87%로 다양하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, TMA의 단독중합체인 PTMA(PR-1-1)에서 가장 높은 87%의 라디칼 전환율이 관찰되고 TVBE의 함량이 증가할수록 점차적으로 감소하여 PTVBE(PR-5-1)에서 가장 낮은 61%가 확인되었다. 이러한 결과는 TMA그룹이 산화 반응에 유리한 반면, TVBE에서는 라디칼로의 전환이 쉽지 않다는 것을 의미한다. 또한 반응에 사용한 TEMPOL의 순도가 95%로 낮은 것도 이유중의 하나라고 판단된다. 합성된 니트로실 라디칼 고분자의 유리전이온도(T_g)는 DSC를 통하여 측정되어 Fig. 5에 나타내었다. 메타크릴레이트 계열의 단독중합체인 PTMA(PR-1-1)의 T_g 는 약 36°C 에서 관찰되는데, PMMA[poly(methyl methacrylate)]가 105°C 로 보고되고 있는 상황에서 본 결과는 거대 가지에 의한 고분자 유연성의 증가로부터 그 원인을 찾을 수 있다. 이

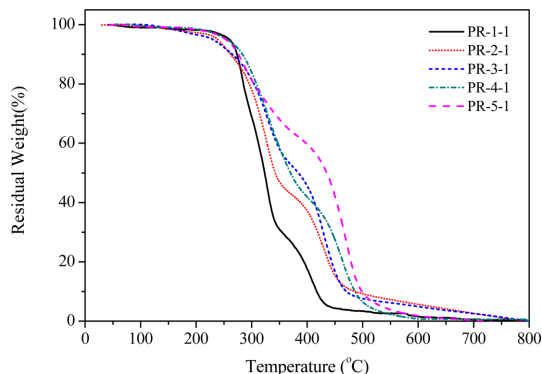


Fig. 6. TGA thermograms for polymer radicals in nitrogen atmosphere.

어서 스티렌계열의 함량이 증가할수록 T_g 가 서서히 증가하여 TVBE가 81 mol%에서는 45°C로 확인된다. 나아가 PTVBE(PR-5-1)에서는 일반적인 폴리스티렌과 유사한 93°C의 T_g 를 보여주고 있다. 결과적으로 공중합체에서 TVBE의 함량증가는 고분자의 T_g 증가로 연결된다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 6에 나타난 것처럼, 본 실험에서 합성한 고분자 라디칼은 200°C 까지도 분해되지 않고 안정한 상태를 보였으며, 대략 250°C에서부터 열분해를 일으킴을 알 수 있다. 그리고 약 350°C의 온도에서 PTMA(PR-1-1)가 약 70 wt%의 무게감소를 보여주는데 반해 TVBE가 첨가된 공중합체의 경우 평균 50%의 무게감소가 확인되어 열분해안정성이 증가됨을 알 수 있다. 특히 TVBE의 함량이 증가할수록 이러한 현상이 나타나는데 스티렌계 고분자 물질들의 경우 열적 안정성이 뛰어난 방향족이 포함되어기 때문에 해석된다.

다음으로 합성된 고분자를 활용한 유기 라디칼 전지를 제작하여 25°C, 3~4 V구간에서 1 C-rate로 배터리를 충·방전(CC, CV-charge)을 실시하여 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PTMA(PR-1-1)의 경우 초기에는 이론 용량인 111 mAh/g에 상응하지만 사이클 횟수가 증가할수록 서서히 감소하여 50회 사이클에서 80 mAh/g로 관찰되었다. 이러한 결과는 전기 전도성이 극히 낮은 고분자의 저항이 충·방전 진행을 통하여 조금씩 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 흥미롭게 스티렌계의 함량이 증가할수록 전체적으로 낮은 용량특성을 보여주고 있는데, TMA대비 TVBE의 분자량이 크고, 라디칼 전환율이 높지 않기 때문에 같은 두께로 코팅이 되어도 도입된 라디칼의 총량이 작다는데 이유가 있다. 그러한 점을 고려한다면 TVBE계열의 고분자 라디칼에서도 TMA계열과 유사한 용량특성을 보여준다고 볼 수 있다. 충·방전에 따른 전압의 변화는 안정적으로

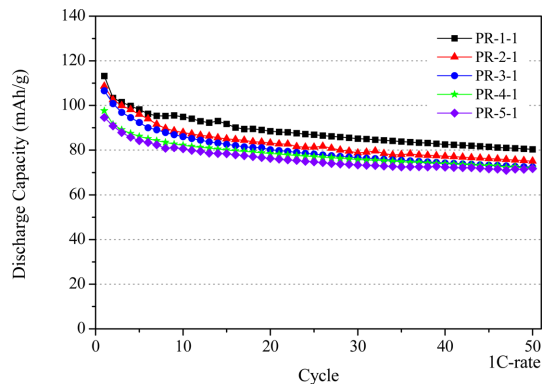


Fig. 7. Discharge capacities of organic radical batteries with cycling in Li/polymer radical half-cell using electrolytes consist of EC/DEC(3/7, v/v) and 1M LiPF₆.

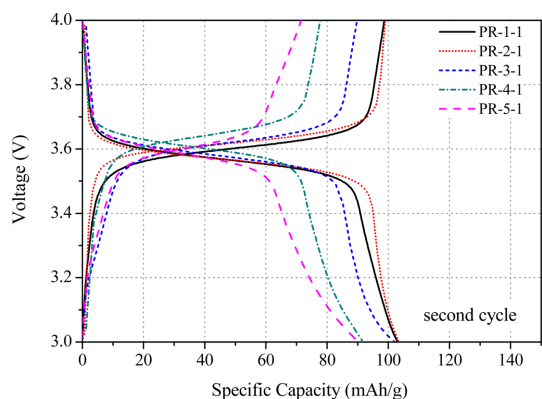


Fig. 8. Voltage profiles of Li/polymer radical half-cell at 25°C.

전자기기를 구동하는 측면에서 중요한 특성이다. 이러한 점을 고려하여, 제작된 유기 라디칼 전지의 충·방전(두 번째 사이클) 전압 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 결과적으로 방전전압의 안정성 측면에서 TMA 단독으로 중합된 PR-1-1, TVBE가 각각 27, 57 mol%로 도입된 PR-2-1, PR-3-1에서 우수한 전압유지 특성을 확인할 수 있다. 서론에서 언급되었지만 고온에서의 용량감소는 유기 라디칼 전지에서 해결해야 할 문제이다. 본 연구에서는 열적 특성이 개선된 스티렌계 고분자 라디칼을 도입함으로써 이를 해결하고자 하였다. 구체적으로 60°C의 고온에서 충·방전을 실시하여 용량특성을 평가하였으며 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 앞에서 언급하였지만 스티렌계(PR-5-1) 유기 라디칼 전지의 경우 메타크릴레이트계(PR-1-1)보다 활물질의 분자량이 크기 때문에 전극에 도입된 전체 라디

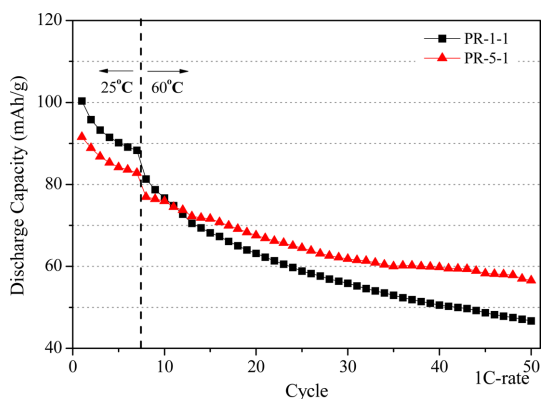


Fig. 9. Temperature dependence of cycling performance (3.0-4.0V) of a Li/polymer radical half-cell at the 1C rate.

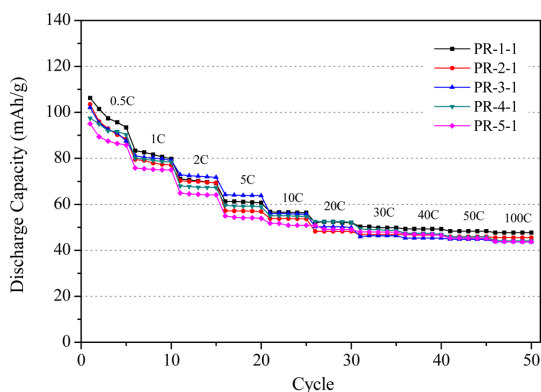


Fig. 10. Cycling performance of Li/polymer radical half-cell at 25°C.

칼의 총량이 작고, 결과적으로 낮은 25°C 용량을 보여 준다. 하지만 충·방전을 고온인 60°C에서 실시한 경우 사이클에 따라 용량이 감소하지만 메타크릴레이트계 보다 감소폭이 크지 않음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 방향족 도입에 따른 열분해안정성의 증가, T_g 향상에 기인한 분자움직임 감소 및 관련된 부반응의 억제에서 원인을 찾을 수 있을 것이다. 마지막으로 유기 라디칼 전지의 율특성을 평가하기 위해 다양한 C-rate 방전특성을 평가하였으며 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 구성된 전지를 이용하여 0.5C에서 100C까지 순차적으로 실험을 진행했기 때문에 앞선 Fig. 7에서 보았던 용량감소가 동일하게 진행된다. 따라서 초기 실험에서 나타나는 급속한 용량감소로부터 C-rate의 특성을 논하기에는 더 많은 실험이 필요하다. 하지만 용량이 안정화 되어있는 20C 이상에서 100C까지는 C-rate가 증가해도 용량의 차이가 크지 않음을 알 수 있

다. 이것은 본 실험에서 제조한 전지에서도 유기 라디칼의 고유특성인 우수한 고율특성이 그대로 발현된다는 것을 증명하는 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 작용기를 가지는 스티렌 계열의 단량체 TVBE를 합성하고 메타크릴레이트 계열의 단량체인 TMA 와 공중합하여 목표로하는 다양한 조성의 고분자가 합성 가능함을 보여주었다. 또한 산화반응을 이용하여 2,2,6,6-tetramethylpiperidine를 니트록실 라디칼로 전환한 결과, TVBE의 단독중합체에서 61%의 낮은 전환율을 관찰하였다. 또한 공중합체에서 방향족 TVBE의 도입은 전체 고분자 라디칼의 T_g 와 열분해 온도를 향상시킬 수 있음을 제시하였다. 유기 라디칼 전지특성 평가를 통해 TVBE가 포함된 전지에서 용량감소가 관찰되지만 큰 분자량에 기인한 것으로 판단되며 오히려 60°C 고온방전에서는 TMA 대비 우수한 특성을 보여주었다. 또한 20C에서 100C까지의 고율방전에도 용량감소가 크게 나타나지 않았으며, 유기 라디칼 전지의 우수한 율특성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

참고문헌

1. V. Dang, J. Wang, S. Feng, C. Buron, A. Villamena, G. Wang, P. Kuppasamy, "Synthesis and characterization of a perchlorotriphenylmethyl(trityl) triester radical: A potential sensor for superoxide and oxygen in biological systems", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **17**, 4062-4065 (2007).
2. H.C. Lin, C.C. Li, J.T. Lee, "Nitroxide polymer brushes grafted onto silica nanoparticles as cathodes for organic radical batteries", *Journal of Power Sources*, **196**, 8098 (2011).
3. L. Huiqiao, Z. Ying, X. Yongyao, "A study of nitroxide polyradical/activated carbon composite as the positive electrode material for electrochemical hybrid capacitor", *Electrochim. Acta*, **52**, 2153 (2007).
4. K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E. Cairns, "Al-laminated film packaged organic radical battery for high-power applications", *Journal of Power Sources*, **163**, 1110 (2007).
5. K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh,

- E. Cairns, "Cell properties for modified PTMA cathodes of organic radical batteries", *Journal of Power Sources*, **165**, 398 (2007).
6. K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, "Rechargeable batteries with organic radical cathodes", *Chemical Physics Letters*, **359**, 351 (2002).
7. K. Koshika, M. Kitajima, K. Oyaizu, H. Nishide, "A rechargeable battery based on hydrophilic radical polymer electrode and its green assessment", *Green Chemistry Letters and Reviews*, **2**, 169 (2009).
8. Y.Y. Cheng, C.C. Li, J.T. Lee, "Electrochemical behavior of organic radical polymer cathodes in organic radical batteries with *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid electrolytes", *Electrochim. Acta*, **66**, 332 (2012).
9. S.H. Lee, J.K. Kim, G. Cheruvally, J.W. Choi, J.H. Ahn, S. Chauhana, C.E. Son, "Electrochemical properties of new organic radical materials for lithium secondary batteries", *Journal of Power Sources*, **184**, 503 (2008).
10. S. Yoshihara, H. Katsuta, H. Isozumi, M. Kasai, K. Oyaizu, H. Nishide, "Designing current collector/composite electrode interfacial structure of organic radical battery", *Journal of Power Sources*, **196**, 7806 (2011).
11. J.K. Kim, G. Cheruvally, J.W. Choi, J.H. Ahn, S.H. Lee, D.S. Choi, C.E. Song, "Effect of radical polymer cathode thickness on the electrochemical performance of organic radical battery", *Solid State Ionics*, **178**, 1546 (2007).
12. K. Nakahara, S. Iwasa, J. Iriyama, Y. Morioka, M. Suguro, M. Satoh, E. Cairns, "Electrochemical and spectroscopic measurements for stable nitroxyl radicals", *Electrochim. Acta*, **52**, 921 (2006).
13. J.K. Kim, J.H. Ahn, G. Cheruvally, S. Chauhan, J.W. Choi, D.S. Kim, H.J. Ahn, S.H. Lee, C.E. Song, "Electrochemical Properties of Rechargeable Organic Radical Battery with PTMA Cathode", *Met. Mater. Int.*, **15**, 77 (2009).
14. S. Komaba, T. Tanaka, T. Ozeki, T. Taki, H. Watanabe, H. Tachikawa, "Fast redox of composite electrode of nitroxide radical polymer and carbon with polyacrylate binder", *Journal of Power Sources*, **195**, 6212 (2010).
15. H. Nishide, S. Iwasa, Y.J. Pua, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, "Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material", *Electrochim. Acta*, **50**, 827 (2004).
16. Y.H. Wang, M.K. Hung, C.H. Lin, H.C. Lin, J.T. Lee, "Patterned nitroxide polymer brushes for thin-film cathodes in organic radical batteries", *Chem. Commun.*, **47**, 1249 (2011).
17. P. Nesvadba, L. Bugnon, P. Maire, P. Novak, "Synthesis of A Novel Spirobisnitroxide Polymer and its Evaluation in an Organic Radical Battery", *Chem. Mater.*, **22**, 783 (2010).
18. T. Miyazawa, T. Endo, M. Okawara, "Synthesis and Polymerization of 4-O-Vinylbenzyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine", *Journal of Polymer Science*, **23**, 1527 (1985).