

전해질 이온이동 기작 기술을 위한 아레니우스 모델 및 VTF 모델 비교

김효섭¹ · 구본협² · 이호춘^{2*}

¹DGIST 기초학부

²DGIST 에너지공학전공

(2020년 7월 29일 접수 : 2020년 11월 16일 수정 : 2020년 11월 23일 채택)

Comparison of Arrhenius and VTF Description of Ion Transport Mechanism in the Electrolytes

Hyoseop Kim¹, Bonhyeop Koo², and Hochun Lee^{2*}

¹School of Undergraduate Studies, DGIST, Daegu 42988, South Korea

²Energy Science and Engineering, DGIST, Daegu 42988, South Korea

(Received July 29, 2020 : Revised November 16, 2020 : Accepted November 23, 2020)

초 록

전기화학 소자의 성능을 이해하는 데 있어서 전해질 내 이온 전도 기작을 이해하는 것은 매우 중요하다. 그러나 이론적/실험적 어려움으로 인해 아직 완벽한 전해질 내 이온 전도 기작 분석법은 정립되지 못했다. 대신 이온 전도 기작을 기술하기 위한 몇 가지 수학적 모델이 고안되었으며, 본 총설에서는 대표적인 사례인 아레니우스(Arrhenius) 모델과 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 모델을 소개한다. 일반적으로 이 두 모델은 이온 전도도, 확산 계수, 점도와 같은 이동 특성(transport properties)의 온도 의존성을 기술하는 데 사용되며, 주어진 전해질에 적합한 수학적 모델은 이동 물성의 로그 값과 온도의 역수가 이루는 그래프의 선형성을 통해 판별할 수 있다. 현재 많은 전해질 연구는 다양한 조성과 온도 범위에서 두 모델 중에서 더 적합한 모델을 선정하고, 이를 통해 이온 전도 기작 분석과 활성화 에너지를 도출한다. 향후 전해질 이동 특성을 더욱 정확하게 기술할 수 있는 모델의 개발이 필요하다.

Abstract : To understand the performance of the electrochemical device, the analysis of the mechanism of ionic conduction is important. However, due to the ionic interaction in the electrolyte and the complexity of the electrolyte structure, a clear analysis method of the ion conduction mechanism has not been proposed. Instead, a variety of mathematical models have been devised to explain the mechanism of ion conduction, and this review introduces the Arrhenius and Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) model. In general, the above two mathematical models are used to describe the temperature dependence of the transport properties of electrolytes such as ionic conductivity, diffusion coefficient, and viscosity, and a suitable model can be determined through the linearity of the graph consisting of the logarithm of the moving property and the reciprocal of the temperature. Currently, many electrolyte studies are evaluating the suitability of the above two models for electrolytes by varying the composition and temperature range, and the ion conduction mechanism analysis and activation energy calculation are in progress.

*E-mail: dukelee@dgist.ac.kr

However, since there are no models that can accurately describe the transport properties of electrolytes, new models and improvement of existing models are needed.

Keywords : Electrolyte, Ion Conductivity, Arrhenius Model, VTF Model, Glass Transition Temperature

1. 서 론

전해질 내 이온 전도 기작에 대한 분석은 한계 전류 밀도 및 방전 용량 비(rate capability)와 같은 전기화학 소자의 성능을 이해하는 데 있어 매우 중요하다.¹⁾ 이온 전도 기작은 외부 전기장에 대한 이온 종의 전도 양상을 나타내며, 전해질의 종류와 조성, 온도에 따라 다양한 기작이 존재한다. 이온 전도 기작은 이동 물성의 온도 의존성이 따르는 수학적 모델을 통해 간접적으로 알 수 있으며, 대표적인 수학적 모델로 아레니우스(Arrhenius) 모델과 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 모델이 존재한다.^{2,3)} 두 수학적 모델은 이온 전도 기작 분석 및 활성화 에너지 산출에 유용하여 최근 여러 전해질 연구에서 사용되고 있다. 그러나, 많은 노력에도 불구하고 전해질의 종류, 조성, 온도 범위에 따른 두 수학적 모델의 적용방법이 잘 정리되지 않았다.^{4,28)} 따라서 이 총설에서는 아레니우스 모델과 VTF 모델을 소개하고 최근 전해질 연구에 있어 두 모델의 적용 사례를 정리하고자 한다.

2. 본 론

2.1 전해질의 온도의존성과 관련한 수학적 모델

2.1.1 아레니우스 모델

아레니우스 모델은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g) 이하의 고분자 전해질 및 격자 구조 변화가 일어나는 온도 이하의 고체 전해질의 온도 특성을 기술하는 데 적절하며, 식(1)로 기술된다.^{5,13)}

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

여기서 k 는 속도 상수, A 는 계수를 의미하며, E_a 는 활성화 에너지, R 은 이상기체상수, T 는 온도이다. 한편, 이온 전도도와 관련한 아레니우스 모델은 식(2)와 같다.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

여기서 σ 는 전해질의 이온 전도도, σ_0 는 계수를 나타낸다. 일반적으로 아레니우스 모델은 전해질 내에서 이온 전달이 Hopping 기작을 따를 때 적용되며, 이는

이러한 전해질에서의 이온 전도도가 $e^{-E_a/RT}$ 에 비례하는 열적 Hopping 주파수(thermal hopping frequency)에 의존하기 때문이다.²⁾ 이때, Hopping 기작이란, 이온 전달 기작의 하나로서, Fig. 1에서 도시한 바와 같이 이온 자체가 용매의 빈 배위점을 통해 이동하는 전달 기작을 의미한다.¹⁾ 이러한 Hopping 기작은 T_g 이하의 고분자 전해질의 이온 전달과정에서 종종 관측된다.⁶⁾ 한편, 아레니우스 모델은 T_g 이상의 고분자 전해질 및 격자 구조 변화 온도 이상의 고체 전해질과 액체 전해질(수계, 비수계)에서는 적용될 수 없다.^{2,13)} 아레니우스 모델의 적합성은 측정된 $\log \sigma(T)$ 와 $1/T$ 로 Plot한 그래프의 선형성을 통해 판별되며, 위 전해질에서는 곡선 그래프가 나타난다. 따라서, 위 전해질에 대해서는 아레니우스 모델 대신, Williams-Landel-Ferry (WLF)와 VTF 모델이 사용되어야 한다.

2.1.2 VTF 모델

VTF 모델은 Fig. 2와 같이 이온 전도가 이온과 용매 분자 사이에 강한 상호작용에 기인한 용매 보조과정(solvent assistant movement)을 통해 진행될 때 적용된다.²⁾ 이 경우 용매 분자의 유동성이 이온 전도도를 결정하며,^{2,7)} 유동성은 이온 통로인 동시에 용매의 분절 운동(segmental motion)이 일어나는 전해질의 자유 체적(free volume)과 관련된다.^{2,7,8,9)} 따라서 VTF는 자유 체적에 대한 고려가 들어간 식(3)과 같이 표현된다.

$$\sigma = AT^n \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (3)$$

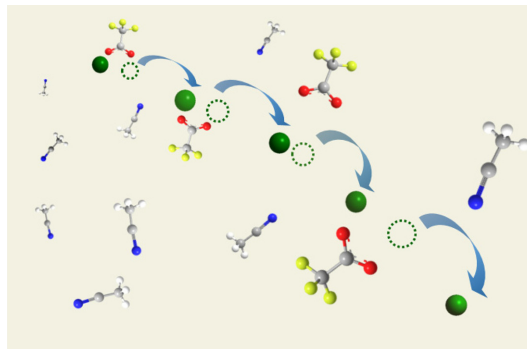


Fig. 1. A schematic of Hopping type ion transport.

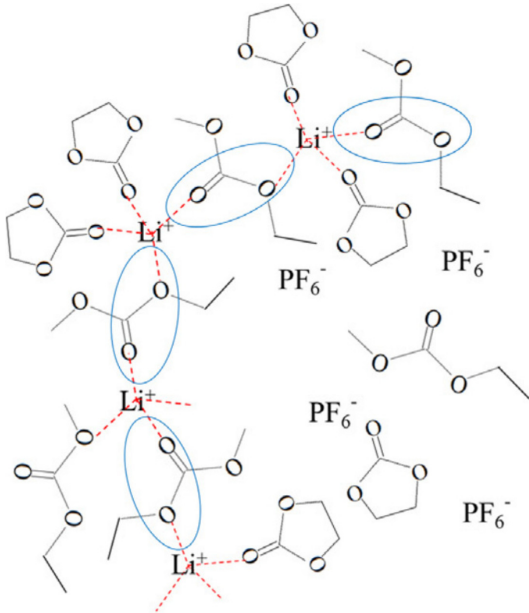


Fig. 2. Solvent assisted Li ion diffusion in LiPF₆/EC+EMC.²¹⁾

여기서 A는 전하 전달체의 밀도(charge carrier density)와 관련되며 전해질 내 이온 수와 관계된다.^{10,11)} B는 이온 전도의 활성화 에너지와 관련되며, 용매의 분절 운동에 필요한 에너지를 포함하므로 자유체적에 영향을 받는다.^{2,12)} T_0 는 용매 분자의 이완이 정지하는 온도이며, T_g 로 근사할 수 있다.²⁾ n은 경험적 매개인자(empirical fitting parameter)로서 -0.5와 0 사이의 값을 가진다.²¹⁾ VTF 모델의 적합성은 $\log(\sigma(T)T^{-n})$ 와 $1/(T - T_0)$ 로 Plot한 그래프의 선형성을 통해 알 수 있으며, T_0 는 그래프의 선형성을 위해 조정될 수 있으나, T_g 와 유사한 값이어야 한다. VTF의 적합성을 보이는 전해질로는 T_g 이상의 고분자 전해질과 격자 구조 변화 온도 이상의 고체 전해질 그리고 액체 전해질(수계, 비수계)이 있다.^{2,13)} 한편, VTF 모델의 각 인자의 물리적 의미가 명확히 정립되지 않았으며, 적용 물질에 따라 인자에 대한 식과 인자 사이 관계가 다를 수 있다. 많은 연구에서 B값은 E_a/k_B (k_B : 볼츠만 상수)로 기술되지만,^{10,11,21)} 한 가교된 고분자 전해질(crosslinked polymer electrolyte) 연구에서는 B값을 식(4)와 같이 나타내었다.¹⁴⁾

$$B = \frac{T_0 S_c^* \Delta \mu}{k \Delta C_p T} \quad (4)$$

여기서 S_c^* 와 $\Delta \mu$ 는 분절 운동 일어나기 위한 최소

엔트로피와 분절 운동을 위한 몰 활성화 에너지이며, ΔC_p 는 유리상에 대한 열용량 변화량이다. k 는 J·K⁻¹의 단위를 갖는 매개 인자이다.^{14,29)} 식(4)는 분절운동 에너지와 이온 전도 에너지 사이에 직접적인 상관관계를 보이며, 이를 통해 분절운동이 이온 전도에 미치는 영향을 파악하는 데 유용하다.^{14,29)} 다음으로 A 인자와 활성화에너지 사이의 여러 관계가 존재한다. 예를 들어, poly(ethylene glycol)(PEG) 고분자 전해질에서는 A 인자와 활성화 에너지 사이의 지수 관계가 실험적으로 관찰되었다.¹¹⁾ 하지만 EC와 PC를 함유한 고분자 전해질에서는 전체 전해질 내 액체 전해질의 비율이 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소하지만, A 값은 거의 일정하게 유지됨이 보고되었다.¹⁰⁾

2.1.3 WLF 모델

WLF 모델은 VTF 모델과 더불어 이온 전도 기작이 용매 보조를 통해 진행될 때 적용되며, WLF 모델과 관련한 식은 (5)와 같다.¹²⁾

$$\log_{10} \left[\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} \right] = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (5)$$

$$f_r = f_g + \alpha(T - T_g) \quad (6)$$

$$\log_{10} \sigma(T) = \log_{10} \sigma(T_g) + C_1 \left(1 - \frac{f_g}{f_r} \right) \quad (7)$$

여기서 f_g 과 f_r 는 각각 T_g 와 T 에서의 전해질 내의 자유체적 비, α 는 열 팽창 계수를 나타내며, 식(6)은 두 자유체적 비에 대한 관계식을 나타낸다. C_1 과 C_2 는 각

각 $\frac{B}{2.3(T_g - T_0)}$, $\frac{f_g}{\alpha}$ 로 C_2 에 해당하는 인자를 식(5)

에 대입한 후 식(6)를 통해 α 값을 소거하여 정리하면 식(7)과 같이 나타낼 수 있다. WLF 모델은 일반적으로 T_g 에서의 이온 전도도를 구할 수 없기에 T_g 를 비교적 낮은 온도의 기준 온도 T_i 로 대체한다.¹²⁾ WLF 모델은 VTF 모델과 달리 수식 적용을 위해 T_i 에서의 이온 전도도가 추가로 필요하다.^{12,30)} 또한, 그래프의 기울기를 통해 B값을 구할 수 없으며, B값 도출을 위해 C_1 , C_2 를 통한 추가적인 계산이 요구되므로 VTF 모델에 비해 번거롭다. 한편, 식(7)은 자유체적 비에 따른 이온 전도도의 형상을 명시적으로 파악할 수 있다는 장점을 지닌다.¹²⁾ 그러나 위 장점을 제외하고 WLF 모델은 VTF 모델과 비교해 효용성이 낮으며, 적용되는 전해질 분야(T_g 이상의 고분자, 고체 전해질 등)도 유사하다. 따라서 본 총설은 WLF 모델보다 VTF 모델에 초점을 맞추었다.

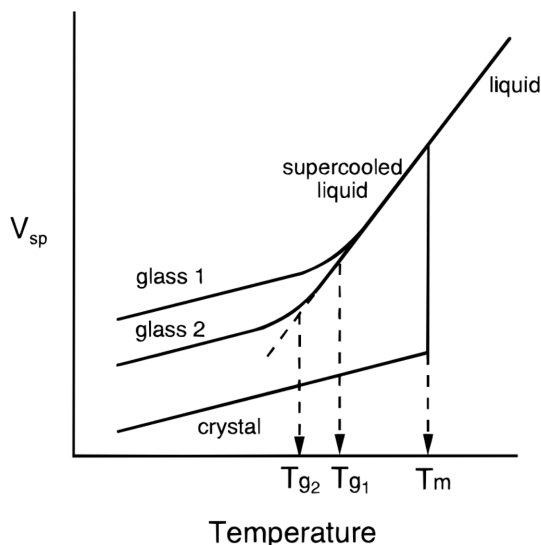


Fig. 3. Schematic representation of the specific volume as a function of temperature for a liquid which can both crystallize and form a glass.¹⁶⁾

2.1.4 유리전이온도, T_g

유리전이온도, T_g 는 VTF 모델의 중요 인자이며, 고분자 전해질에서 T_g 이하에서는 아레니우스 모델이, T_g 이상에서는 VTF 모델이 적용된다.^{2,3)} 또한, 대부분의 유기 전해질은 T_g 근처의 온도를 포함한 온도 범위에서 VTF 모델을 따르는 것으로 알려져 있다.^{2,3,15,19)} 따라서 T_g 의 이해는 적절한 수학적 모델 적용에 있어 중요한 역할을 한다. T_g 는 융점(T_m) 이하의 액체인 과냉액체(supercooled liquid)의 분자 움직임이 정지하는 온도로 정의되며, T_g 이하의 과냉액체를 유리(glass)라 한다. T_g 는 과냉액체와 유리의 역학적/열역학적 물성 차를 이용한 방법을 포함해 세 가지 방법으로 구할 수 있다. 첫째는 열 팽창 계수(thermal expansion coefficient, $[d(\ln V_{sp})/dT]_p$)를 이용한 방법이며, 여기서 V_{sp} 는 물질의 비체적을 나타낸다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 유리상의 열팽창 계수는 액체와 과냉액체의 그것에 비해 작다. 따라서 이를 통해 T_g 를 파악할 수 있다. 다만, 한 물질에서도 냉각속도에 따라 여러 T_g 가 존재할 수 있는데, 이는 온도를 낮추는 속도가 느릴수록, 초저온 액체상태를 더 낮은 온도까지 유지할 수 있기 때문이다. 하지만 냉각속도에 따른 T_g 의 변화는 3~5 K 정도에 불과하다.¹⁶⁾

두 번째 방법은 귀납적 접근으로서, T_g 근처에서 역학 특성의 유사성을 이용한다. T_g 근처에 여러 산화물과 액체 분자 그리고 무기물질은 10^{12-13} Pa·s의 점도 값을

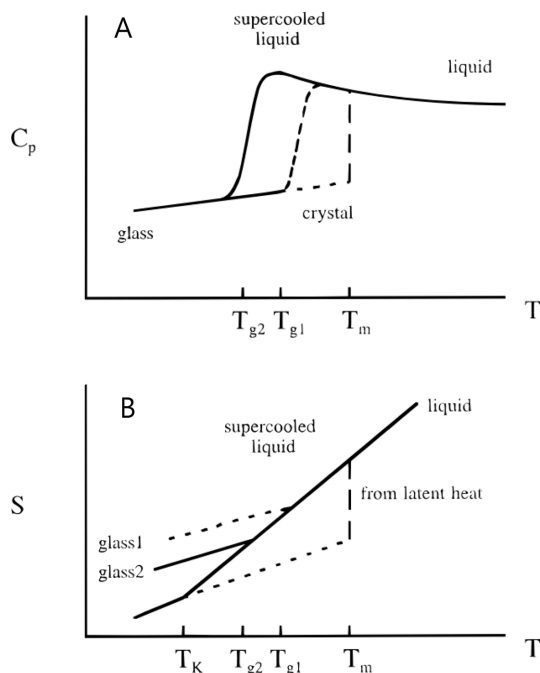


Fig. 4. A schematic diagram of the temperature dependence of (A) the specific heat, C_p , and (B) the specific entropy, s , of a crystal, liquid, supercooled liquid, and glass.¹⁶⁾

보였으며, 이 값은 T_g 를 찾는 데 사용될 수 있다.^{16,17,18)} 또한, T_g 근처에서 많은 물질의 분자 회전(molecular rotation) 시간이 $10 \sim 10^4$ s를 갖는다는 것이 보고되었고, 이 값 역시 T_g 를 찾는 데 적용될 수 있다.¹⁶⁾

세 번째는 엔트로피의 기울기 변화를 이용하는 방법이 있다. 이때의 엔트로피는 물질량과 조성이 고정된 단순 계의 엔트로피이며, 비열의 적분이 포함된 식(8)을 통해 구할 수 있다.

$$s(T_2) - s(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (8)$$

여기서 s 는 엔트로피, C_p 는 비열을 나타낸다. Fig. 4는 온도에 따른 비열(A), 엔트로피(B)를 나타낸다. Fig. 4B에서 엔트로피의 기울기가 T_g 를 기점으로 크게 변하는 것을 알 수 있으며, 이는 유리 상태에 비해 초저온 액체 혹은 액체의 비열이 훨씬 크기 때문이다. 따라서 엔트로피의 기울기가 급격히 감소하는 지점을 통해 T_g 를 파악할 수 있다. 한편, 유리화 되지 않은 상태로 초저온 액체의 온도가 낮아질 때, 융고 상태의 엔트로피 값과 같아지는 온도가 존재하며, 이를 Kauzmann 온도, T_k 라고 한다. T_k 는 유리 전이의 최저

온도로 간주되며, 0 K에서 엔트로피가 음의 값을 가지지 않기 위해 적어도 T_g 이상에서 유리전이가 이루어져야 한다.¹⁶⁾

2.2 각종 전해질 적용 사례

2.2.1 유기 전해질

많은 연구는 유기 전해질이 T_g 에 가까운 낮은 온도를 포함한 넓은 온도 범위(200~350 K)에서 VTF 모델을 따른다는 것을 보고하였다.^{2,3,15,19,21)} 대표적인 사례로 PC-LiBF₄ (LiBF₄: 0.08~1.18 mol/kg) 전해질 연구는 253~353 K 범위에서 전해질이 온도와 이온 전도도 사이에 VTF 모델을 따름을 보고하였다.¹⁵⁾ 다른 예시로 N,N-dimethyl formamide (DMF)-LiCF₃SO₃, tetraglyme (TG)-LiCF₃SO₃ 전해질 연구는 위와 유사한 253~353 K 온도 범위에서 다양한 염 농도에 대해 VTF 모델이 적용될 수 있음을 보였다.¹⁹⁾ 한편, 위 DMF-LiCF₃SO₃, TG-LiCF₃SO₃ 연구는 식(9)를 통해 VTF의 적용을 온도에 따른 용매의 유동성(ϕ)과 전하 전달체 수(n)로 해석하였으며, VTF 적용에 대한 이론적 접근을 시도하였다.

$$\sigma = \left(\frac{e^2}{6\pi r} \right) n \phi \quad (\phi = \eta^{-1}) \quad (9)$$

여기서 e 는 전자전하, r 은 확산 종의 반경 그리고 η 는 점도를 나타낸다. 온도에 따른 ϕ 의 양상에 대해 DMF 용매는 아레니우스적 거동을 보였으며, TG 용매는 비 아레니우스적 거동을 보였다. 하지만 두 용매 모두 이온 전도도의 VTF 거동을 보였으며, 이는 전하 전달체 수(n)가 이온 전도도의 VTF 거동에 중요한 역할을 함을 의미한다. 두 용매 모두 온도 증가에 따른 n 의 감소를 보였고, 이는 온도 증가에 따른 이온 회합(ionic association)의 증가와 이에 따른 전하 전달체 수의 감소로 설명되었다. 이 현상은 ϕ 가 아레니우스 모델을 따르는 DMF 용매에서 이온 전도도의 VTF 거동 원인을 설명하였다.¹⁹⁾

다음으로 유기 전해질의 VTF 모델 응용 사례로 (LiPF₆)_m-PC_{1-w}-DEC_w, (m : 0.2~2.4 mol/kg, w : 0~0.7 무게 분율) 유기 전해질 연구는 (-80)~60°C에서 VTF 모델을 사용해 활성화 에너지를 제시하였다. 활성화 에너지는 염의 농도와 PC 용매의 질량 분율에 따라 Fig. 5와 같은 양상을 보였으며, 저점도(낮은 m , 높은 w)에서 고점도(높은 m , 낮은 w)로 갈수록 활성화 에너지가 증가하는 양상을 보였다. 이는 활성화 에너지와 점도 사이의 연관성을 시사한다.²⁰⁾ 다음으로 EC-EMC(1:4)-LiPF₆ 전해질에 대한 CF₃COOR 보조 용매 관련 연구는 VTF의 n 인자가 0일 때, $\log \sigma$ 의 온도에 대한 미분을 식(10)과 같이 나타냈으며, T_0 값

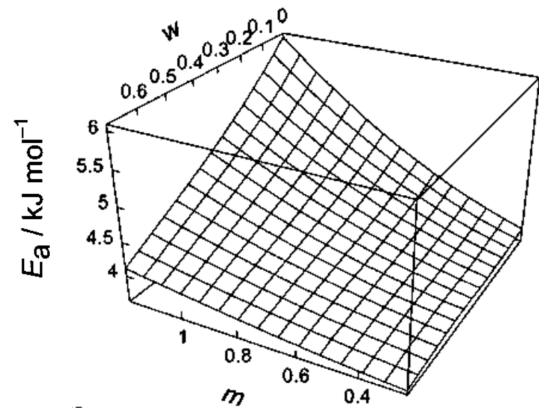


Fig. 5. Result of activation energy E_a with the VTF equation for (LiPF₆)_mPC_{1-w}DEC_w solution at different salt molalities m and solvent weight fraction.²⁰⁾

이 증가함에 따라 온도에 따른 이온 전도도의 변화 정도가 커짐을 보고하였다. 그리고 이를 통해 넓은 온도 범위에서 안정한 이온 전도도를 보이는 보조 용매를 보고하였다.

$$n \rightarrow 0 \quad \frac{d \log \sigma}{dT} = \frac{E_a}{2.303 R (T - T_0)^2} \quad (10)$$

이 연구는 보조 용매 분자의 탄소 사슬이 길어짐에 따라 T_0 값이 증가하는 것을 보였으며, 가장 짧은 탄소 사슬을 가지는 methyl trifluoroacetate(MTFA)가 다른 보조 용매에 비해 보다 낮은 온도에서도 안정한 전도도 값을 갖는다는 것을 보고하였다.²¹⁾

2.2.2 고분자 전해질 및 고체 전해질

고분자와 고체 전해질은 가소제 비율과 특정 온도를 기점으로 아레니우스와 VTF 모델이 달리 적용된다. 관련한 사례로, PVC(poly(vinyl chloride))-PMMA(poly(methyl methacrylate))-LiCF₃SO₃ 고분자 전해질 연구는 0°C 이상에서 가소제 비율 증가에 따라 아레니우스 모델과 VTF 모델의 적합성을 비교하였다. 낮은 가소제 비율에서는 아레니우스 모델이 적합하였으며, 이는 대부분의 이온이 고체와 유사한 PVC 풍부상(PVC-rich phase)을 통해 이동하기 때문이다. 한편, 높은 가소제 비율에서는 이온 이동이 액체와 유사한 가소제 풍부상(plasticizer-rich phase)을 통해 주로 이뤄지며, 이 영역에서의 이온 전도 기작이 영역 내 자유 체적에 의존하기 때문에 VTF식이 적합하다.^{22,23,24)} 다른 사례로 Cd_{0.75}PS₃A_{0.5}-(polyethylene oxide, (PEO)) [A=Li, Na, K, Cs] 고분자 전해질 연구는 225 K

이하에서, 알칼리 양이온에 관계없이 전해질이 아레니우스 모델을 따르는 것을 보였으며, 225 K 이상에서는 리튬, 나트륨 이온은 VTF 모델을 따르며 칼륨, 세슘 이온은 아레니우스 모델을 따르는 것을 보고하였다. 225 K 이하에서의 아레니우스 거동은 Hopping 기작을 통한 이온 이동으로 설명되었으며, 225 K 이상에서의 두 거동의 차이는 양이온의 크기에 따른 고분자와 양이온 사이의 배위 결합의 세기의 차로 해석되었다. 이온의 크기가 클수록 배위 결합의 세기가 작아지는 것이 보고되었으며, 이는 고분자의 분절 운동이 큰 양이온의 이동에 영향을 거의 미치지 않음을 의미한다. 따라서 배위결합의 세기가 상대적으로 강한 작은 양이온에서만 VTF 거동이 나타났다.²⁵⁾ 고체 전해질의 사례로 Perovskite 구조(ABO_3)를 가지는 $La_{2/3-x}Li_xTiO_3$ 연구가 있으며, $x=0.07$ 일 때, 400 K ($> T_g$) 이하와 이상에서 이온 전도도 데이터가 각각 아레니우스 모델과 VTF 모델을 따르는 것을 보고하였다. 400 K 이하에서 리튬 이온 이동이 인접한 빈-A site로의 Hopping을 통해 진행된다는 것으로 설명되었으며, 400 K 이상에서의 이온 전도가 단위 격자 내 TiO_6 팔면체의 기울(tilting)과 회전으로 인한 보조를 통해 이뤄짐을 통해 설명되었다.¹³⁾ 한편, 활성화에너지와 관련한 연구로 PVAc(poly(vinyl acetate))- $LiClO_4$ 가 포함된 고분자 전해질 연구는 VTF를 통해 가소제(plasticizer)인 DMF(*N,N*-dimethylformamide) 함량 증가에 따라 활성화 에너지가 감소함을 보고하였다.²⁶⁾ 이는 DMF의 낮은 점도가 전체 전해질의 점도를 감

소시키고 고분자 사슬 간의 유동성을 증가시켰기 때문이다. 분자 사슬 간의 유동성 증가는 감소하는 T_0 값을 통해 파악할 수 있다.^{26,27)}

2.3 VTF 모델 T_g 의 적합성 판별을 위한 보조지표

VTF 모델의 적합성은 $1/(T-T_0)$ 와 $\log \sigma(T)T''$ 가 이루는 그래프의 선형성 판별 이외에 IR과 ^{13}C -NMR 데이터를 통해 간접적으로 파악할 수 있다. 리튬 염이 삽입된 전해질에서 추가로 발생하는 IR 데이터의 넓은 Peak은 용매 분자와 리튬 이온의 강한 상호작용을 나타내며, ^{13}C -NMR 데이터를 통해 리튬 이온과 용매 분자 사이의 배위결합 형태 예측할 수 있다. 더불어 측정된 전해질의 IR과 NMR 데이터가 용매와 리튬 이온의 배위 상태와 비 배위 상태의 Peak 이외에 별도의 특별한 Peak을 보이지 않는다면, 배위 상태와 비 배위 상태 공간에서 리튬 이온의 이동이 빠르게 진행

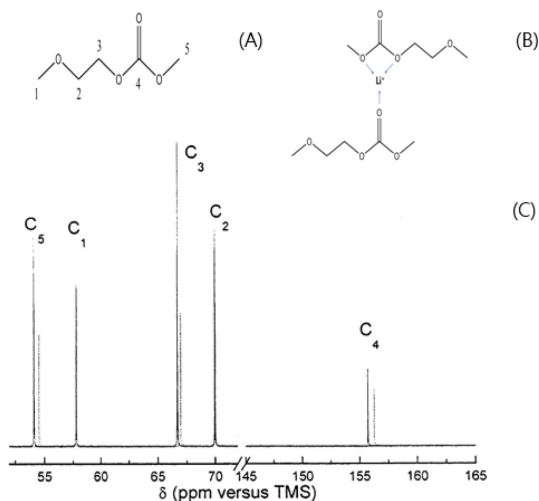


Fig. 6. A: Structural formula of MOEMC. B: Structure of complexation of Li^+ and MOEMC. C: ^{13}C NMR spectra of pure MOEMC solvent (solid line) and 1 M $LiPF_6$ -MOEMC solution (dash line).²⁾

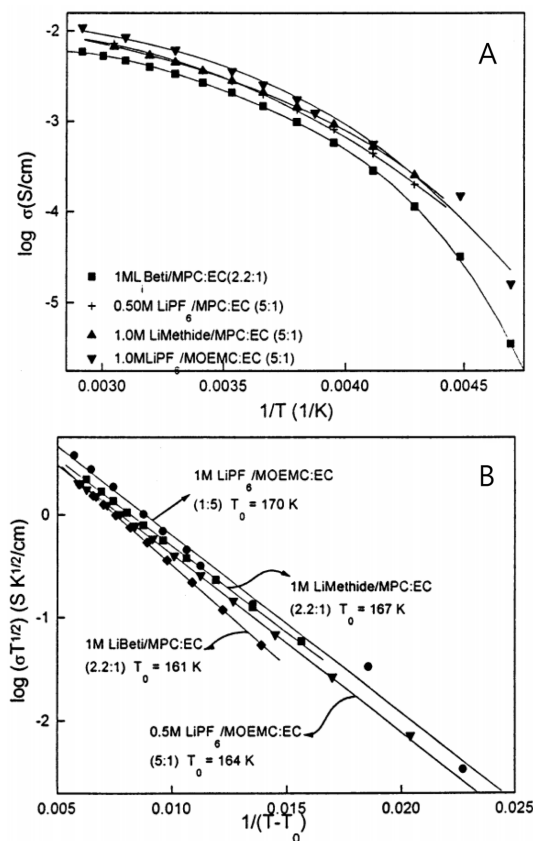


Fig. 7. A: Displays the Arrhenius conductivity-temperature plots for four electrolytes. B: Shows the plots of the conductivity-temperature data in the VTF coordinates.²⁾

되고 있음을 파악할 수 있다.^{2,3)} 용매 분자와 리튬 이온의 강한 상호작용과 리튬 이온의 빠른 이동은 용매 보조 기작을 지지하며, 이러한 특성을 보이는 전해질은 VTF 모델이 적용될 수 있다. 관련 사례로 2-methoxyethyl(methyl)carbonate(MOEMC) 용매와 LiPF₆ 염을 사용한 전해질 연구는 ¹³C-NMR 측정을 통해, LiPF₆ 첨가에 따라 MOEMC의 카보네이트기에 연결된 두 탄소(C₃, C₅)와 카보네이트 내부 탄소(C₄)의 화학적 이동(chemical shift)을 보고하였다. (Fig. 6(A)) 더불어 IR 측정은 1750 cm⁻¹ 부근의 Peak을 보였으며 이는 카보닐기와 리튬 이온 사이의 강한 상호작용의 결과이다. 두 측정 결과를 통해 위 연구는 리튬 이온과 카보네이트 분자 사이에 Fig. 6(B)와 같은 배위결합을 예측하였다. 또한 물 농도를 변화시키며 측정한 ¹³C-NMR Peak은 배위 상태와 비배위 상태 이외에 Peak을 보이지 않았으며(Fig. 6(C)), 이를 통해 MOEMC-LiPF₆ 전해질의 이온 전도 기작이 용매 보조를 통해 일어남을 보고하였다. 실제, 피팅을 진행하였을 때, 아레니우스 피팅(Fig. 7(A)) 보다 VTF 피팅(Fig. 7(B))이 상기 전해질에 더 적절함이 보고되었다.^{2,3)}

2.4 기타 수학 모델 사례

이상에서 기술한 바와 같이, 이동 물성의 온도 의존성을 파악하기 위해, 아레니우스 모델 혹은 WLF, VTF 모델을 사용할 수 있다. 하지만 VTF, WLF 모델의 인자들은 아직 물리적 의미가 정립되지 않았다. 따라서 전해질의 물성 분석을 위해 새로운 수학 모델이 필요하며, 아레니우스 모델과 같은 기존 모델을 적절히 변형하여, 실험에 맞는 근사식을 찾아야 한다. 예로 Petrowsky와 Frech는 유기 전해질에서의 비 아레니우스적 거동을 해석하기 위해 아레니우스 변형식을 사용하였다.⁵⁾ 그들은 비 아레니우스적 거동이 σ_0 의 온도와 유전 상수(dielectric constant, ϵ) 의존성에 기인한다고 가정한 다음의 아레니우스 변형식을 고안하였다.

$$\sigma(T_1, \epsilon) = \sigma_0(T_1, \epsilon)e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

유전 상수가 온도에 의존한다는 것은 잘 알려진 사실이며, σ_0 의 온도 의존성이 유전상수의 온도 의존성 부분에서 기인했다는 가정을 추가함으로써 식(12)와 같이 다시 쓸 수 있다. 한편, σ_0 는 기준 온도, T_r 에서의 전도도인 $\sigma(T_r, \epsilon)$ 로 나눠서 소거할 수 있으며, 소거한 식 양변에 로그를 취해 활성화 에너지를 도출할 수 있다.

$$\sigma(T, \epsilon) = \sigma_0[\epsilon(T)]e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

$$\ln\left[\frac{\sigma(T_1, \epsilon_1)}{\sigma_r(T_r, \epsilon_1)}\right] = -E_a/RT_1 + E_a/RT_r \quad (13)$$

이러한 새 모델은 실제 0.0055 M tetrabutylammonium trifluoromethane sulfonate(TbaTf) 염을 포함한 다양한 알콜 혹은 케톤 전해질에 적용되었다. 위 모델을 통해 각 전해질의 활성화 에너지를 도출하였으며, 활성화 에너지는 같은 작용기를 가지는 용매에서 비슷한 값을 보였다. 또한, 유전 상수와 σ_0 의 그래프가 보고되었으며, 각각의 작용기에 따라 하나의 곡선 형태의 그래프가 나타남을 보였다. 이는 용매 분자 이완으로 이온 이동이 일어남을 지지하며, 동시에 비 아레니우스적 거동이 유전 상수의 온도 의존에 기인하였음을 나타낸다.⁵⁾ 단, 위 수학적 모델은 전도도에 있어 전해질 내 이온쌍 형성으로 인한 효과를 고려하지 않는다. 따라서 이온쌍 형성이 어려운 염을 사용한 전해질 혹은 묽은 염 농도를 가진 전해질과 같은 제한적인 전해질에서만 쓰인다는 단점이 있다.⁵⁾

3. 결 론

전해질 물성의 온도 의존성을 기술하는 수학적 모델은 이온 전도의 활성화 에너지를 구하는 데 유용하다. 하지만, 전해질의 종류와 온도 범위에 따라 이온 전달 기작은 달라지며, 이에 따라 적용되는 수학적 모델이 다르다. 아레니우스 모델은 이온 이동이 T_g 이하의 고분자 전해질과 같이 Hopping 기작을 따르는 전해질에 적용된다. VTF 모델은 이온 이동이 용매 보조를 통해 일어날 때 적용되며, 유기 전해질, T_g 이상의 고분자 전해질에 적용된다. 고체 전해질은 위 사례에서 볼 수 있듯이 단위 격자의 구조 변화가 일어나는 T_g 이상의 특정 온도를 기점으로 아레니우스 모델과 VTF 모델을 달리 적용할 수 있다. 그러나 여러 전해질의 온도에 따른 이동 물성에 통용되는 명료한 모델이 확립되지 못했으며 유기 전해질 및 고분자 전해질의 여러 연구는 수학적 모델의 결과론적 접근법을 보였다. 더불어, VTF 모델에서 각 인자들의 물리적 의미가 정립되지 못했다. 따라서 수학적 모델 적용과 함께, IR 및 NMR과 같은 분석법을 통한 전해질 내 이온 이동에 대한 추가적인 분석이 필요하며, 전해질에 대한 보다 정확한 해석을 위해 더욱 정교한 새로운 수학 모델이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단 중견연구자 사업(NRF-020R1A2C1007504)의 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi and M. Watanabe, 'Direct Evidence for Li Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Sulfolane-Based Liquid Electrolytes', *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736-10745 (2018).
2. G. Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik and K. M. Abraham, '2-Methoxyethyl (methyl) Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries', *Electrochim. Acta.*, **45**, 3127-3139 (2000).
(Figure 6, 7) Reprinted from *Electrochim. Acta.*, **45**, G. Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik and K. M. Abraham, 2-Methoxyethyl (methyl) Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries, 3129-3130., Copyright (2020), with permission from Elsevier.
3. G. Y. Gu, R. Laura and K. M. Abraham, 'Conductivity-Temperature Behavior of Organic Electrolytes', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 486-489 (1999).
4. Y. Wu, "Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications" CRC Press, Florida (2015).
5. M. Petrowsky and R. Frech, 'Temperature Dependence of Ion Transport: The Compensated Arrhenius Equation', *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5996-6000 (2009).
6. R. Syed, D. L. Gavin and C. T. Moynihan, 'Functional Form of Arrhenius Equation for Electrical Conductivity of Glass', *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 129-130 (1982).
7. H. Yang, M. Huang, J. Wu, Z. Lan, S. Hao and J. Lin, 'The Polymer Gel Electrolyte Based on Poly(methyl methacrylate) and Its Application in Quasi-Solid-Dye-Sensitized Solar Cells', *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 38-42 (2008).
8. C. Wastlund, M. Schmidt, S. Schantz and F. H. J. Maurer, 'Free Volume, Mobility and Structural relaxations in Poly(Ethylene Oxide)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends', *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1286-1294 (1998).
9. Z. Ogumi, "Lithium Secondary Batteries", Ajin, Korea (2010).
10. Y. Kang, K. Cheong, K. Noh, C. Lee and D. Seung, 'A Study of Cross-Linked PEO Gel Polymer Electrolytes Using Bisphenol a Ethoxylate Diacrylate: Ionic Conductivity and Mechanical Properties', *J. Power. sources.*, **119-121**, 432-437 (2003).
11. K. M. Diederichsen, H. G. Buss and B. D. McCloskey, 'The Compensation Effect in the Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Equation for Polymer-Based Electrolytes', *Macromolecules.*, **50**, 3831-3840 (2017).
12. B. Wang, S. Q. Li and S. J. Wang, 'Correlation between the Segmental Motion and Ionic Conductivity of Poly(ether urethane)-LiClO₄ Complex Studied by Positron Spectroscopy', *Phys. Rev. B*, **56**, 11503-11507 (1997).
13. O. Bohnke, C. Bohnke and J. L. Fourquet, 'Mechanism of Ionic Conduction and Electrochemical Intercalation of Lithium into the Perovskite Lanthanum Lithium Titanate', *Solid. State. Ionics.*, **91**, 21-31 (1996).
14. S. S. Zhang and G. X. Wan, 'Single-Ion Conduction and Lithium Battery Application for Ionomeric Cross-Linking Polymer', *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 405-409 (1993).
15. P. M. Richardson, A. M. Voice and I. M. Ward, 'Pulsed-field Gradient NMR Self Diffusion and Ionic Conductivity Measurements for Liquid Electrolytes Containing LiBF₄ and Propylene Carbonate', *Electrochim. Acta.*, **130**, 606-618 (2014).
16. M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, 'Supercooled Liquids and Glasses', *J. Phys. Chem.*, **100**, 13200-13212 (1996).
(Figure 3, 4.) Reprinted with permission from (M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, 'Supercooled Liquids and Glasses', *J. Phys. Chem.*, **100**, 13200-13212 (1996)). Copyright (2020) American Chemical Society.
17. S. Sakka and J. D. Mackenzie, 'Relation Between Apparent Glass Transition Temperature and Liquidus Temperature for Inorganic Glasses', *J. Non. Cryst. Solids.*, **6**, 145-162 (1971).
18. J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta and G. C. Allan, 'Viscosity of Glass-Forming Liquids', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **106**, 19780-19784 (2009).
19. J. P. Southall, H. V. St. A. Hubbard, S. F. Johnston, V. Rogers, G. R. Davies, J. E. McIntyre and I. M. Ward, 'Ionic Conductivity and Viscosity Correlations in Liquid Electrolytes for Incorporation into PVDF Gel Electrolytes', *Solid. State. Ion.*, **85**, 51-60 (1996).
20. M. S. Ding and T. R. Jow, 'Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solution of LiPF₆', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 620-628 (2003).
(Figure 5.) M. S. Ding and T. R. Jow, 'Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solution of LiPF₆', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 620-628 (2003). © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.
21. W. Lu, K. Xie, Y. Pan, Z. Chen and C. Zheng, 'Effects of Carbon-Chain Length of Trifluoroacetate Co-Solvents for Lithium-Ion Battery Electrolytes Using at Low Temperature', *J. Fluor. Chem.*, **156**, 136-143 (2013).
(Figure 2.) Reprinted from *J. Fluor. Chem.*, **156**, W. Lu, K. Xie, Y. Pan, Z. Chen and C. Zheng, Effects of Carbon-Chain Length of Trifluoroacetate Co-Solvents for Lithium-Ion Battery Electrolytes Using at Low Temperature, 139., Copyright (2020), with permission from Elsevier.
22. H. J. Rhoo, H. T. Kim, J. K. Park and T. S. Hwang, 'Ionic Conduction in Plasticized PVC/PMMA Blend Polymer Electrolytes', *Electrochim. Acta.*, **42**, 1571-1579 (1997).
23. S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha and A. K. Arof, 'FTIR Studies of PVC/PMMA Blend Based Polymer Electrolytes', *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **66**, 1237-1242 (2007).

24. S. Surampudi, R. A. Marsh, Z. Ogumi and J. Prakash, "Lithium Batteries: Proceedings of the International Symposium", The Electrochemical Society, New Jersey (2000).
25. P. Jeevanandam, S. V. Vasudevan, 'Arrhenius and Non-Arrhenius Conductivities in Intercalated Polymer electrolytes', *J. Chem. Phys.*, **109**, 8109-8117 (1998).
26. R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, G. Hirankumar and M. S. Bhuvaneswari, 'Vibrational, Ac Impedance and Dielectric Spectroscopic Studies of Poly(vinylacetate)-*N,N*-Dimethylformamid-LiClO₄ Polymer Gel Electrolytes', *J. Power. Sources.*, **134**, 235-240 (2004).
27. Y. H. Choi and W. K. Lee, 'Effect of Plasticizer on Physical Properties of Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Emulsion', *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 459-463 (2009).
28. N. Binesh and S. V. Bhat, 'VTF to Arrhenius Crossover in Temperature Dependence of Conductivity in (PEG)_xNH₄ClO₄ Polymer Electrolyte', *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **36**, 1201-1209 (1997).
29. S. S. Zhang, Q. G. Liu and L. L. Yang, 'Single-Ionic Conductivity in Poly(Sodium 2-Methacryloyl 3-[(2-Methoxyl Oligo(Oxyethylene)]Propylsulfonate)', *J. Macromol. Sci.*, **31**, 543-553 (1994).
30. L. M. Carvalho, P. Guegan, H. Cheradame, and A. S. Gomes, 'Variation of the Mesh Size of PEO-Based Networks Filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF Type Conductivity Behavior', *Eur. Polym. J.*, **36**, 401-409 (2000).