

## 유전체 이완 분광법의 원리 및 이를 이용한 전해액 미시구조 연구

구본협 · 황순욱 · 이호춘\*

대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2019년 5월 10일 접수 : 2019년 5월 20일 수정 : 2019년 5월 21일 채택)

### Basic theory of Dielectric Relaxation Spectroscopy and Studies of Electrolyte Structure

Bonhyeop Koo, Sunwook Hwang, and Hochun Lee\*

Energy Science and Engineering, DGIST

(Received May 10, 2019 : Revised May 20, 2019 : Accepted May 21, 2019)

#### 초 록

전해질의 미시 구조분석을 위해서는 이온-이온 및 이온-용매 상호작용을 이해하는 것이 매우 중요하다. 이 총설은 유전체 이완 분광법(Dielectric relaxation spectroscopy)의 기본 원리와, 이를 이용한 전해질 구조 연구 사례를 소개하고자 한다. 유전체 이완 분광법은 임피던스법의 일종으로서, 수십 GHz 수준의 높은 주파수 영역에 걸쳐 전해질의 유전 특성을 측정한다. 이를 통해, 유전체 이완 분광법은 전해질 내 존재하는 다양한 극성 화학 종, 즉, 쌍극자 모멘트(Dipole moment)를 갖는 자유 용매(Free solvent) 및 이온쌍(Ion pair)의 종류와 농도에 대한 정보를 제공한다. 유전체 이완 분광법이 제공하는 정보는 기존 분석 기법(적외선 분광법(Infrared), 라만 분광법(Raman) 및 핵자기 공명 분광법(Nuclear magnetic resonance) 등)이 제공하는 정보들과 상호보완적 관계에 있으며, 이러한 종합적 분석을 통해 전해질 구조에 관한 깊은 이해가 가능하다.

**Abstract :** To examine the solution structure of electrolytes, it is very important to understand ion-ion and ion-solvent interactions. In this review, we introduce the basic principle of dielectric relaxation spectroscopy (DRS) and studies of electrolyte structure. DRS is a type of impedance method, which measures the dielectric properties of electrolytes over a high frequency domain at levels of tens of GHz. Therefore, DRS provides information on the different polar chemical species present in the electrolyte, including the type and concentration of free solvents and ion pairs with dipole moments. The information of DRS is complementary to the information of conventional analytical techniques (Infrared/Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), etc.) and thus enables a broad understanding of electrolyte structure.

**Keywords :** Electrolyte, Dielectric Relaxation Spectroscopy, Ion Pair

#### 1. 서 론

전해질 내의 이온-이온 및 이온-용매의 상호작용은

전해질의 물리화학 특성을 결정하며, 이는 전기화학 소자의 성능을 결정한다.<sup>1,2)</sup> 그러나 전해질의 복잡한 미시 구조를 이해하는 것은 매우 지난한 작업인데, 그 이유는 적절한 분석법과 관련 이론의 부재 때문이다. 본 총설은 전해질의 구조 분석을 위한 분석 도구로서 유

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

전체 이완 분광법(Dielectric relaxation spectroscopy, 이하 DRS)을 소개한다. 이온-이온 및 이온-용매의 상호작용은 일반적으로 특정 이온을 주변의 다른 이온이나 용매가 경쟁적으로 상호작용하는 형태로 이루어진다. 특히, 특정 이온의 용매화 수(Solvation number, 수용액의 경우 Hydration number)는 용액구조를 이해하는 특징적 지표이다.<sup>3)</sup> 아울러, 이온-이온간 상호작용의 결과, 다양한 이온쌍들이 존재한다.<sup>4)</sup> 이 비대칭 구조의 이온쌍들과 특정 이온에 상호작용하지 않은 자유 용매(Free solvent) 분자들은 쌍극자 모멘트를 가지는데, DRS는 쌍극자 모멘트를 가지는 화학 종들에 감응한다. 따라서 DRS를 통해 자유 용매와 이온쌍의 종류와 농도에 대한 정보를 얻을 수 있다.

## 2. 본 론

### 2.1 DRS의 기초 원리

#### 2.1.1 유전체 이론

유전체는 외부 전기장이 가해졌을 때, 에너지를 저장할 수 있는 능력을 가진 물질이다. 축전기(Capacitor)의 두 전극 사이에 전압이 인가되었을 때, 두 전극 사이에 존재하는 유전체는 양전하와 음전하의 중심이 분리된다. 즉, 외부 전기장이 유전체 분자의 쌍극자 모멘트를 정렬시키는데, 이때 전하의 분리에 의해 두 극판에 서로 반대 부호의 표면 전하가 생성된다. 이 표면 전하는 가해진 외부 전기장과 반대 방향을 띠며, 더 약한 세기를 가지는 전기장을 형성한다. 그 결과, 두 전극에 인가된 외부 전기장의 세기는 약해진다. 이와 같이 유전체가 축전기에 대전된 전하 일부를 상쇄시키면서 축전기의 저장용량을 증가시킨다. 이때 유전체가 없는 경우 대비, 전기 용량 증가 비율을 유전 상수로 정의한다. 즉, 유전체가 존재할 때 전기용량이  $k$ 배 증가한다면, 이 경우 유전상수는  $k$ 가 된다.

먼저, Fig. 1은 축전기를 직류 전원에 연결한 회로이고, 유전체가 있을 때의 전기용량( $C$ )은 아래와 같은 관계를 가진다.

$$C = C_0 \epsilon_s \quad (1)$$

여기서  $C_0$ 는 유전체가 없을 때의 저장용량,  $\epsilon_s$ 는 유전 상수(Dielectric constant 혹은 Static permittivity)이다. 축전기에 교류전원을 연결하였을 때, 등가회로는 Fig. 2와 같이 축전기와 도전도(Conductance)의 병렬연결로 가정할 수 있다. 이때 전체 전류는 축전기의 충전전류( $I_c$ )와 도전도의 손실 전류( $I_l$ )로 구분된다. 손실 전류는 특정 주파수 이상의 외부 전기장 중, 유전체에 충전되

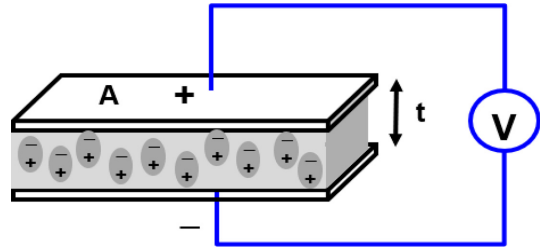


Fig. 1. Parallel plate capacitor with direct current (DC) voltage source.

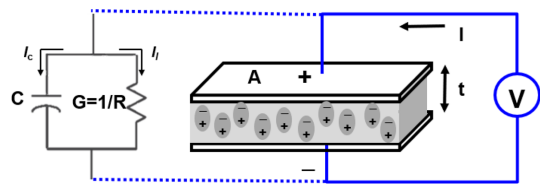


Fig. 2. Parallel plate capacitor with alternating current (AC) voltage source.

지 못하고 손실되는 부분이다. 이 경우, 전체 전류( $I$ )는 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\begin{aligned} I &= I_c + I_l = V(j\omega C_0 \epsilon'(v) + \omega C_0 \epsilon''(v)) \\ &= V(j\omega C_0)(\epsilon'(v) - j\epsilon''(v)) = V(j\omega C_0) \hat{\epsilon}(v) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\hat{\epsilon}(v) = \epsilon'(v) - j\epsilon''(v) \quad (3)$$

여기서  $\hat{\epsilon}(v)$ 는 복소 유전율(Complex permittivity)이며, 이는 실수부( $\epsilon'(v)$ )와 허수부( $\epsilon''(v)$ )로 구성된다.  $\epsilon'(v)$ 는 Permittivity,  $\epsilon''(v)$ 는 Dielectric loss이며, 각기 외부 전기장에 의해 유입된 에너지 중에서 유전체의 의해 저장되는 부분과 유실되는 부분을 나타낸다.

#### 2.1.2 유전 기작

유전체가 가지는 유전 기작은 전자, 원자, 쌍극자, 및 이온 분극화의 네 가지 기작을 통해 구성된다. 하지만 외부 전기장 주파수가 증가함에 따라, 분극화 속도가 느린 기작은 더 이상  $\epsilon'(v)$ 에 기여하지 못하게 된다(Fig. 3). 손실 인자, 즉,  $\epsilon''(v)$ 는 특정 기작이  $\epsilon'(v)$ 에 기여하지 못하며 발생하는 에너지 손실을 의미한다.  $\epsilon''(v)$ 는 각 기작에 의한 에너지 손실이 일어나는 특정 주파수에서 최대값을 보이며, 이에 해당하는 주파수를 컷오프(cut-off) 주파수( $f_c$ )라 한다. 각 기작에 해당하는 최대값의 크기와 컷오프 주파수는 물질에 따라 고유한 값을 갖는다. 컷오프 주파수는 이완

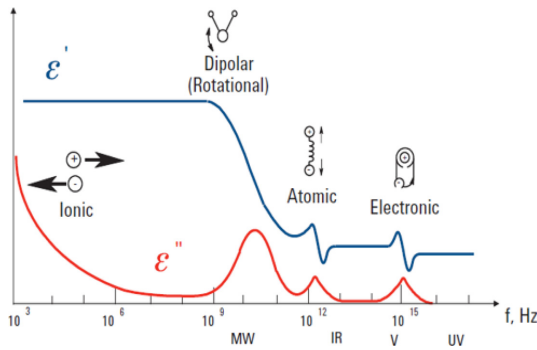


Fig. 3. Frequency response of dielectric mechanisms.

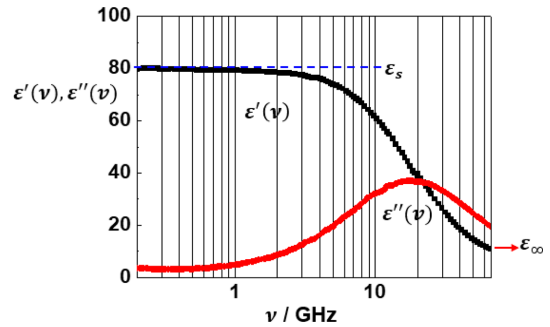


Fig. 5. Permittivity,  $\epsilon'(\nu)$  spectra and dielectric loss,  $\epsilon''(\nu)$  spectra of water at 25°C.

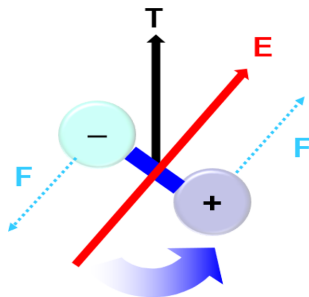


Fig. 4. Dipole rotation in electric field.

시간( $\tau$ )과 역수 관계를 가지며, 이완 시간은 해당 분자의 유동성에 대한 척도로서, 쌍극자 모멘트를 갖는 분자가 전기장에 의해 정렬된 이후 다시 평형상태로 돌아가는데 걸리는 시간이다. 바꾸어 말하면, 해당 분자가 전기장에 의해 배향되기까지 걸리는 시간이다.

$$\tau = \frac{1}{\omega_c} = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (4)$$

특히, DRS는 쌍극자 회전 분극화(Orientation dipolar polarization) 관련 정보를 제공한다. 분자는 전자를 공유하는 원자들의 결합으로 이루어지며, 분자 내 전자 배열에 따라 전하 편재화가 유발되어, 영구 쌍극자 모멘트(Permanent dipole moment)를 가질 수 있다. 이 영구 쌍극자 모멘트를 가진 분자에 외부 전기장이 가해지면, 전기장 방향에 따라 회전/정렬하게 되고, 결과적으로 쌍극자 회전 분극이 발생한다(Fig. 4). 전기장 변화 속도가 빠르지 않은 경우, 쌍극자 모멘트가 일정 방향으로 배향한 상태가 유지되고, 유전체로서 에너지 저장에 기여한다. 전기장의 방향이 바뀌어도 반대 방향으로의 유전체 분극이 발생하기 때문에, 여전히 에너지 저장에 기여할 수 있다.

그러나 만약 교류 전압의 주파수가 너무 높아서, 쌍극자 회전 속도가 전기장의 변화를 따라가지 못하는 경우, 쌍극자는 분극 상태에 도달하지 못하며, 에너지 저장에 기여할 수 없게 된다. 따라서 DRS 스펙트럼을 관찰했을 때, 쌍극자 회전이 전기장 변화 속도를 따라가지 못하기 시작하는 주파수부터 에너지 저장과 관련된  $\epsilon'(\nu)$ 가 감소하고, 손실 인자  $\epsilon''(\nu)$ 의 값이 증가하게 된다. Fig. 3을 참고하면, 특정영역에서  $\epsilon'(\nu)$ 가 감소하고,  $\epsilon''(\nu)$ 의 값이 증가 후 곧바로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

### 2.1.3 복소 유전율

DRS는 시간에 의존하는 약한 세기의 전기장으로 전해질 내 영구적인 쌍극자를 측정한다.<sup>5-7)</sup> 측정결과, 종합 유전율( $\hat{\eta}(\nu)$ )을 얻을 수 있고, 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{\eta}(\nu) = \hat{\epsilon}(\nu) + i\kappa / (2\pi\nu\epsilon_0) \quad (5)$$

여기서  $\epsilon_0$ 는 진공 유전율,  $\kappa$ 는 이온 전도도,  $\nu$ 는 주파수를 나타낸다. 유전체 분극 효과만 고려된 복소 유전율( $\hat{\epsilon}(\nu)$ )을 얻기 위해서는 측정된 종합 유전율에서 전극 표면에서 일어나는 분극 효과를 나타내는  $i\kappa / 2\pi\nu\epsilon_0$ 를 제거해 주어야 한다.

실제 DRS 스펙트럼을 얻으면, Fig. 5처럼  $\epsilon'(\nu)$  값이 유전상수( $\epsilon_s = \lim_{\nu \rightarrow 0} \epsilon'(\nu)$ )에서 무한 주파수 극한( $\epsilon_\infty = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \epsilon'(\nu)$ )으로 감소하는 형태를 보인다.<sup>8)</sup> 이때  $\epsilon'(\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \epsilon_\infty$ 는 주파수가 0으로 근접함에 따라 일정한 유전상수( $\epsilon_s$ ) 값으로 수렴한다.

Fig. 6은 0.1 M  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  수용액의 DRS 측정 결과이다. Fig. 5와 달리, 주파수가 0에 수렴할 때,  $\epsilon'(\nu)$ 이  $\epsilon_s$ 로 일정하게 유지되지 않고, 다소 증가하는 양상을 보이는데, 이는 이온쌍의 이온 분극화 기작에

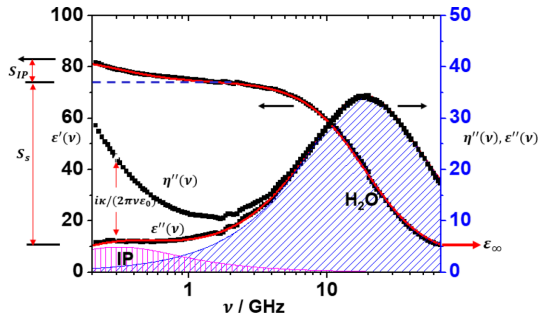


Fig. 6. Total permittivity,  $\eta''(\nu)$ , permittivity,  $\epsilon'(\nu)$  spectra, and dielectric loss,  $\epsilon''(\nu)$  spectra of 0.1 M  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  at 25°C. The slashed areas show the contributions of the ion pair (IP) and free water molecule relaxation process to  $\epsilon''(\nu)$ .

의한  $\epsilon'(\nu)$ 의 증가 때문이다.  $S_s$ 와  $S_{IP}$ 는 각각 용매 및 이온쌍에 의한 유전 세기(Dielectric strength)로서 각 화학종이  $\epsilon'(\nu)$ 에 기여하는 정도를 나타낸다. Fig. 6의  $\epsilon'(\nu)$  그래프를 통해, 주파수 증가에 따라 먼저 이온쌍에 의해  $\epsilon'(\nu)$ 가 감소하고, 다음으로 용매인 물 분자에 의해  $\epsilon'(\nu)$ 가 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서  $\epsilon''(\nu)$ 의 스펙트럼을 이것에 기여한 두 화학종인 물과 이온쌍으로 나누어 나타냈다.

#### 2.1.4 DRS 스펙트럼 해석을 위한 수학적 모델

DRS 스펙트럼을 해석할 때, 개개의  $\hat{\epsilon}(\nu)$  요소를 분명하게 분석하는 것이 쉽지 않고, 분석된 요소들을 그것의 원인이 되는 동적인 과정에 올바르게 연결시키는 것이 어렵다. 따라서, 관찰된 스펙트럼을 적절한 수학적 모델로 표현하는 것, 즉  $\epsilon'(\nu)$ 와  $\epsilon''(\nu)$ 를 알맞게 근사하는 과정이 필요하다.<sup>5)</sup>

전해질 용액에 대해  $\hat{\epsilon}(\nu)$ 는 일반적으로 다음의 식과 같이  $n$ 개의 화학종들의 기여로 구분할 수 있다.

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n S_i \tilde{F}_i(\nu) \quad (6)$$

여기서  $\tilde{F}_i(\nu)$ 는 Band shape function,  $S_i$ 는  $i$  화학종의 유전 세기이다. 전해질 용액의 전형적 이완 과정에 대해서,  $\tilde{F}_i(\nu)$ 는 아래의 Havriliak-Negami equation으로 표현될 수 있다.

$$\tilde{F}_i(\nu) = [1 - (i2\pi\nu\tau_i)^{1-\alpha_i}]^{-\beta_i} \quad (7)$$

$((0 \leq \alpha_i < 1, 0 < \beta_i \leq 1))$

여기서  $\tau_i$ 는  $i$  화학종의 이완시간이다. 특별히  $\tilde{F}_i(\nu) = [1 - (i2\pi\nu\tau_i)^{1-\alpha_i}]^{-\beta_i}$ 에서  $\alpha_i$ 와  $\beta_i$ 가 각각 0

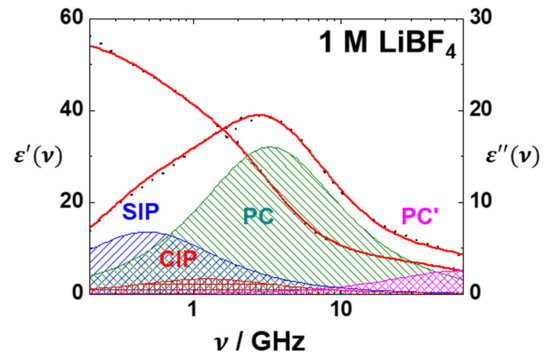


Fig. 7. Permittivity,  $\epsilon'(\nu)$ , and dielectric loss,  $\epsilon''(\nu)$  of 1 M  $\text{LiBF}_4$ -PC compared with the spectrum calculated with Debye equation. The slashed areas show the contributions of the SIP, CIP and free PC solvents (PC and PC') relaxation process to  $\epsilon''(\nu)$ .

과 1의 값을 가질 때,  $\tilde{F}_i(\nu) = [1 - (i2\pi\nu\tau_i)]^{-1}$  형태의 Debye equation이 된다.<sup>5-7)</sup>

쌍극자 재배열로부터 발생하는 이완에 대해  $S_i$ 는 다음과 같은 Cavell equation으로 나타낼 수 있다.<sup>9)</sup>

$$S_i = \frac{\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{N_A}{k_B T \epsilon_0} c_i \mu_{i,eff}^2 \quad (8)$$

여기서  $\mu_{i,eff}$ 는 유효 쌍극자 모멘트,  $k_B$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 온도,  $N_A$ 는 아보가드로 수,  $c_i$ 는  $i$  화학종의 농도를 나타낸다. DRS 스펙트럼을 수학적 모델로 근사하면,  $S_i$ 값을 얻을 수 있고, 이 값과 Cavell equation을 사용하여 해당 화학종의 농도를 얻을 수 있다.

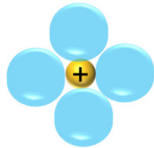
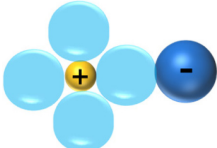
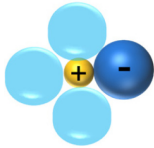
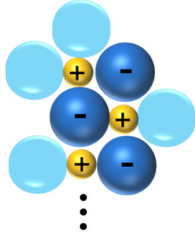
일반적으로 전해질을 DRS로 측정하면, Fig. 6 혹은 Fig. 7과 같이 여러 화학종의 신호가 한번에 나타난다. 따라서 DRS 스펙트럼을 구분하여 분석하기 위해서는 기존 문헌에 대한 조사와 위의 수식들을 적용할 수 있는 소프트웨어가 필수적이다. 기존 문헌을 참고하면, 전해질 내 존재 가능성이 있는 특정 화학종의 종류와 그 컷오프 주파수 정보를 얻을 수 있다. 이런 정보를 토대로, DRS 스펙트럼을 수식적으로 근사하면 정확한 신호 구분이 가능하다. 다른 방법으로, 농도가 다른 여러 전해질들의 DRS 스펙트럼을 종합적으로 분석하여 특정 화학종 구분이 가능하다.

## 2.2 DRS의 적용

### 2.2.1 비수계(non-aqueous) 전해질

리튬이온 배터리 성능의 한계 극복을 위해, 전해질 내의 이온 거동에 영향을 주는 이온-이온, 이온-용매 상호작용을 이해하는 것이 중요하다.<sup>10-13)</sup> 이러한 상호

**Table 1. Possible ionic species in non-aqueous system, and their activity for Raman spectroscopy and DRS.**

Names	Free ion	SIP	CIP	AGG
				
Active Techniques	Raman	Raman & DRS	Raman & DRS	Raman

SIP: Solvent-shared ion pair, CIP: Contact ion pair, AGG: Agglomerate

작용의 이해를 위해, 전해질 내 존재하는 이온종에 대한 정량분석은 필수적이다. 이온쌍은 양이온과 음이온이 서로 근접해 있는 독특한 화학종이다. Table 1에서 비수계 전해질 내 존재할 수 있는 이온종들과, 그것들이 라만 분광법 혹은 DRS에 검출되는지 여부를 정리하였다. 자유 이온(Free ions)은 음이온이 양이온의 이차 용매 껍질(Secondary solvation shell) 바깥에 위치한 것이고, 용매 공유 이온쌍(Solvent-shared ion pair, SIP)은 음이온이 양이온의 이차 용매 껍질에 있는 것이다. 또한, 접촉 이온쌍(Contact ion pair, CIP)은 음이온이 양이온과 직접 접촉을 형성하면서 양이온의 일차 껍질(First solvation shell)에 존재하는 것이고, Agglomerate는 복수개의 접촉 이온쌍으로 이루어진 것이다. 여러 가지 이온 종들 가운데, 쌍극자 모멘트를 가진 이온쌍 구조들은  $\epsilon'(\nu)$  에 기여할 수 있고, DRS 스펙트럼에서 이것들을 확인할 수 있다. 따라서 DRS 분석을 통하여 주요 이온쌍 구조에 관한 정확한 정보를 얻을 수 있다.<sup>8,14)</sup>

일례로, 최근 본 연구실은 라만 분광법과 DRS를 함께 사용하여,  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$ 와  $\text{LiBF}_4\text{-PC}$  용액에서 염의 농도별로 주 화학 종을 분석하였다.<sup>15)</sup> 라만 분광법을 사용하면 라만 Active한 이온종들이 식별된다. 하지만, 라만 분광법을 통한 이온 종 분석은 음이온의 주변 환경이 비슷한 이온 종간의 구분이 명확하지 않은 한계가 있다. 그래서 라만 분광법을 통해 식별된 이온종들 중에 쌍극자 모멘트를 가지는 이온종들(용매 공유 이온쌍, 접촉 이온쌍)을 DRS로 구분하였다(Fig 7). 결과적으로 이 두 가지 측정법들의 상보적 관계를 이용하여 라만 분광법에서 구분되지 못한 이온종 중의 일부를 DRS로 이온쌍만 구분하였고 각 이온종들의 정확한 농도를 구하는 정량적 분석을 하였다. 이를 통해 각 이온종과 농도에 대한 정보를 정확히 알 수 있다.

또 다른 DRS 연구사례는 Acetonitrile 용액 내의 이온쌍에 대한 것이다.<sup>16,17)</sup> 다양한 농도의 LiBr, NaI,

$\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ 이 Acetonitrile 용매 내에서 용매 공유 이온쌍과 접촉 이온쌍의 형태로 존재하는 농도를 분석하였고, 이온쌍 형성의 반응 속도 상수(rate constants)를 도출하였다.<sup>16)</sup> 그리고 Acetonitrile 용매 내에서  $\text{ClO}_4^-$  음이온과 네 가지 양이온( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )에 대해, 이온쌍의 결합상수(standard association constant)를 분석하여 염의 회합(salt association)이  $\text{NaClO}_4$ 에서 가장 적고  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 에서 가장 많음을 확인하였다. 이때 결합상수는 두 화학종이 분리되는 화학반응의 평형상수인 해리 상수의 역수이다. 또한, 적외선 분광법으로 얻은 이온종 정보와 DRS 분석 결과의 상보적 해석을 통해, 이온쌍 농도를 정량하였다. 그리고 네 가지 양이온의 용매화 수를 도출하였다.<sup>17)</sup> 또 다른 사례로, N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매에서  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 를 사용한 전해질에 대한 연구이다.<sup>18)</sup> 각 전해질 내에서 양이온의 용매화 수를 농도에 따라 확인하였고, 이온쌍 분석을 통해 회합상수가  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3 < \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 < \text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  의 순서로 증가하는 경향을 보고하였다. 또 다른 연구에서는  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  세 가지 용질과 DMF, N,N-dimethylacetamide(DMA) 두 가지 용매에 대해 DRS 분석을 하였다.<sup>19)</sup> 모든 전해질에서 용매 공유 이온쌍이 상대적으로 우세하였고, 접촉 이온쌍은 오로지  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  전해질에서만 관찰되었다. 또한, 각 양이온의 용매화 수가 도출되었고, DMA의 용매화 수가 DMF 대비 더 크며,  $\text{LiClO}_4$ 의 용매화 수가 다른 용질 대비 더 큰 것으로 확인되었다. 결합상수는 접촉 이온쌍이 존재하는  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 에서 가장 큰 것으로 분석되었다.

**2.2.2 수계(aqueous) 전해질**

비수계 전해질 뿐 아니라 수계 전해질에서 이온 간 상호작용에 관한 정보를 얻기 위해 DRS를 사용할 수 있다. 특히, DRS는 수계 전해질에서 실험적으로 용매

화 수를 도출할 수 있는 유일한 방법으로서, 수계 전해질 분야에서 높은 응용 가능성을 가진다. 수계 전해질에서 DRS의 응용사례 중에는 DRS를 사용하여 수화된 양성자에 미치는 양이온의 독특한 영향을 보여주고, 그 원인을 분석한 연구가 이루어 졌다.<sup>20)</sup> 순수한 산 수용액에서 양성자는 확연한 강한 구조 효과 (Structuring effect)를 나타낸다고 보고되었다. 즉, 양성자가 Grotthuss mechanism을 통해 주변의 여러 물 분자들과 상호작용함으로써, 수화에 참여하는 유효 물 분자 수를 증가시키는 효과를 가져오는 것으로 보고되었다.<sup>21,22)</sup> 그러나 반대로 양성자가 다른 염들과 함께 용해되어 있는 상황에서는 이 효과가 감소하였는데, 이는 높은 전하의 양이온이 Coulomb 반발을 통해 양성자의 이동을 제한하여, 양성자의 상호작용 범위를 위축시키기 때문으로 설명되었다.<sup>20)</sup>

또한, MgSO<sub>4</sub> 용액내의 이온종들을 DRS와 라만 분광법의 상보적 관계를 이용하여 해석하였다.<sup>23)</sup> 그리고, 분석 결과를 토대로 triple ion pair의 구조와 고농도에서 존재 가능성을 제시하였다. 그리고 Mg<sup>2+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 각각의 용매화 수를 도출하였다. 다른 사례는, Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NaC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 수계 전해액에 대한 연구이다.<sup>24)</sup> 다양한 용질의 농도에서 DRS 스펙트럼 분석을 통해 전해액 내의 이온쌍을 분석하였고, 아울러 용매화 수를 결정하였다. 한편, 여러 형태의 접촉 이온쌍의 존재 가능성 때문에 접촉 이온쌍의 구조에 따라 다른 회합상수를 확인하였다.

### 3. 결 론

DRS는 기본적으로 전해질 내, 극성을 띠는 용매와 이온의 상호작용 정도와, 이온쌍 구조의 종류, 이온쌍의 농도에 관한 정보들을 제공해줄 수 있다. 이를 통해 전해질 내, 화학종들의 양상과 거동에 대한 기본정보를 얻을 수 있다. 한편, 위의 사례들에서 보듯이 리튬이온 배터리에 주로 사용되는 Carbonate, Ether계의 전해질과 고농도 수계 전해질에 대한 DRS 연구가 많이 부족하다. 그리고 DRS가 가진 한계점들이 존재한다. 먼저 DRS 장비 구성의 어려움으로 인해, 소수 그룹에 의해서만 활용되어 왔다는 문제가 있다. 최근 상용 장비들이 출시되어 있지만, 개별 연구실에서 선택 구매하기에는 부담스러운 가격이다. 아울러, 앞서 언급된 바와 같이, DRS 단독으로는 이온종에 대한 완벽한 정보를 줄 수 없으며, 다른 방법들과 함께 사용되어야 한다. 그리고 임피던스 분석법과 유사하게, DRS의 측정과 결과 해석에도 오랜 경험과 노하우가 요구된다. 따라서 DRS는 기존 분석 기법(적외선 분광법, 라만 분광법 및 핵자기 공명 분광법 등)들과 함께

사용될 때, 기존 장비로 얻어내기 힘들었던 정보 제공이 가능한 강력한 도구가 될 것이다.

### 감사의 글

이 연구는 한국연구재단 중견연구자 사업(NRF-2017R1A2B4004470)의 지원으로 수행하였습니다.

### 인용 문헌

1. J. O. M. Bockris, A. K. Reddy and M. Gamboa-Aldeco, "Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area", Plenum Press, New York (1998).
2. J. M. Barthel, H. Krienke and W. Kunz, "Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects", Springer, New York (1998).
3. R. Buchner, G. T. Hefter and P. M. May, 'Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions', *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1-9 (1999).
4. F. H. Stillinger Jr and R. Lovett, 'Ion-Pair Theory of Concentrated Electrolytes. I. Basic Concepts', *J. Chem. Phys.*, **48**, 3858-3868 (1968).
5. C. Böttcher, "Theory of Electric Polarization. Vol. 1: Dielectric in Static Fields", Elsevier, New York (1973).
6. Von C. F. J. Bottcher and P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization. Vol. 11. Dielectrics in Time-Dependent Fields", Oxford, New York (1978).
7. A. Schonhals and F. Kremer, "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Berlin (2012).
8. R. Buchner and G. Hefter, 'Interactions and Dynamics in Electrolyte Solutions by Dielectric Spectroscopy', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8984-8999 (2009).
9. E. Cavell, P. Knight and M. Sheikh, 'Dielectric Relaxation in Non Aqueous Solutions. Part 2.—Solutions of Tri (n-Butyl) Ammonium Picrate and Iodide in Polar Solvents', *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **67**, 2225-2233 (1971).
10. Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama and A. Yamada, 'Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries', *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2014).
11. K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko and M. Watanabe, 'Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme-Lithium Salt Equimolar Complexes', *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121-13129 (2011).
12. T. Doi, Y. Shimizu, M. Hashinokuchi and M. Inaba, 'LiBF<sub>4</sub>-Based Concentrated Electrolyte Solutions for Suppression of Electrolyte Decomposition and Rapid Lithium-Ion Transfer at LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/Electrolyte Interface', *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2211-A2215 (2016).

13. T. Doi, R. Masuhara, M. Hashinokuchi, Y. Shimizu and M. Inaba, 'Concentrated LiPF<sub>6</sub>/PC Electrolyte Solutions for 5-V LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Positive Electrode in Lithium-Ion Batteries', *Electrochim. Acta*, **209**, 219-224 (2016).
14. R. Buchner, G. Hefter, P. M. May and P. Sipos, 'Dielectric Relaxation of Dilute Aqueous NaOH, NaAl(OH)<sub>4</sub>, and NaB(OH)<sub>4</sub>', *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11186-11190 (1999).
15. S. Hwang, D.-H. Kim, J. H. Shin, J. E. Jang, K. H. Ahn, C. Lee and H. Lee, 'Ionic Conduction and Solution Structure in LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> Propylene Carbonate Electrolytes', *J. Phys. Chem. C*, **122**, 19438-19446 (2018).
16. J. Barthel, M. Kleebauer and R. Buchner, 'Dielectric Relaxation of Electrolyte Solutions in Acetonitrile', *J. Solution Chem.*, **24**, 1-17 (1995).
17. P. Eberspächer, E. Wismeth, R. Buchner and J. Barthel, 'Ion Association of Alkaline and Alkaline-Earth Metal Perchlorates in Acetonitrile', *J. Mol. Liq.*, **129**, 3-12 (2006).
18. A. Płaczek, G. Hefter, H. M. Rahman and R. Buchner, 'Dielectric Relaxation Study of the Ion Solvation and Association of NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Mg(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in N, N-Dimethylformamide', *J. Phys. Chem. B*, **115**, 2234-2242 (2011).
19. B. Wurm, M. Münsterer, J. Richardi, R. Buchner and J. Barthel, 'Ion Association and Solvation of Perchlorate Salts in N, N-Dimethylformamide and N, N-Dimethylacetamide: A Dielectric Relaxation Study', *J. Mol. Liq.*, **119**, 97-106 (2005).
20. N. Ottosson, J. Hunger and H. J. Bakker, 'Effect of Cations on the Hydrated Proton', *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12808-12811 (2014).
21. N. Agmon, 'The Grotthuss Mechanism', *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456-462 (1995).
22. S. Cukierman, 'Et tu, Grotthuss! and Other Unfinished Stories', *Biochim. Biophys. Acta*, **1757**, 876-885 (2006).
23. R. Buchner, T. Chen and G. Hefter, 'Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO<sub>4</sub>(aq)', *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2365-2375 (2004).
24. A. Tromans, P. M. May, G. Hefter, T. Sato and R. Buchner, 'Ion Pairing and Solvent Relaxation Processes in Aqueous Solutions of Sodium Malonate and Sodium Succinate', *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13789-13795 (2004).