분자동역학 시뮬레이션을 통한 고분자 전해질 연구

Molecular Dynamics Simulation Studies of Polymer Electrolytes

손창윤 | Chang Yun Son
Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology (POSTECH),
77 Cheongam-Ro, Nam-Gu, Pohang, Gyeongbuk 37673, Korea
E-mail: changyunson@postech.ac.kr

1. 서론

모바일 기기와 전기자동차를 필두로 산업 및 생활의 전 영역에 대한 디지털화와 인공지능 및 IT 기술과의 융복합을 특성으로 하는 4차 산업혁명은 급변하는 현대 과학기술계의 가장 중요한 화두 중의 하나이다. 이러한 전자 혁명(digital transformation)의 핵심에는 리튬이온 전지로 대표되는 고용량 고효율 에너지 저장장치의 발전이 있으며 상용화된 리튬 전지 이후의 차세대 이차전지 시장을 선도하기 위하여 세계 각국의 정부를 위시한 산·학·연의 연구 및 투자가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 기존의 리튬이온전지에 비해 에너지 밀도와 출력을 크게 향상시키기 위한 이차전지 개발 단계에서 전기차 화재/휴대전화기기 폭발 사고와 같은 안정성 문제가 대두되었으며, 이를 개선하기 위하여 전지 구성 내에서 발화성을 지니는 유기 용매에 기반한 전해질을 고분자 기반의 전해질로 치환함으로써 전지의 물리적/기계적 특성과 안정성을 향상시킬 수 있는 고분자 전해질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

극성 고분자 내에 이온성 화합물을 혼합하거나 또는 고분자 사슬에 직접 이온을 결합시킴으로써 전하이동을 가능하게 한 고분자 전해질은 전하를 띠지 않은 기존의 고분자와는 전혀 다른 물성을 나타내는 것이 발견되었다.[1,2] 이러한 새로운 물성과 고분자 전해질 내에서의 전기 전도도의 효과적인 제어를 위해서는 정전기적인 상호인력이 고분자의 물성과 이온 이동에 미치는 영향에 대한 근본적인 이해가 필수적이나 고분자 전해질의 특성들은 기존의 고분자 모델로는 설명하기 힘든 부분이 많았다.[3] 이에 따라 최근 정전기적인 상호작용에 대한 고려를 포함하여 고분자 전해질에 대한 새로운 이론적, 수치적 접근을 시도하는 연구들이 활발하게 이루어지고 있으며, 이를 통해 고분자 전해질 내에서 일어나는 다양한 상전이 및 이온 이동의 메커니즘에 대한 이해를 돕고 있다.[4,5]

본 총설에서는 컴퓨터 시뮬레이션을 활용하여 다양한 고분자 시스템에서 일어나는 열역학/동역학적 현상들에 대해 분자 수준에서의 이해를 도우며 새로운 고분자 전해질을 개발하기 위한 디자인 원리를 제공하는 분자동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션 연구의 최신 동향에 관해 소개하고자 한다. 먼저 초기의 MD를 활용한 고분자 연구에 대해 간략히 소개한 후, 정전기적 상호작용을 포함하는 고분자 시스템을 모사하기 위해 최근

Author

손창윤
2000-2005 서울대학교 화학과 (학사)
2009-2011 서울대학교 화학과 (석사)
2012-2017 위스콘신-매디슨대학교 화학과 (박사)
2017-2020 캘리포니아공과대학 화학공학과 (박사후연구원)
2020-현재 포항공과대학교 화학과 조교수

제시된 시뮬레이션 기법들과 이를 활용하여 고분자 전해질의 구조적/동역학적 특성의 이해에 기여한 사례들을 중점적으로 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 고전적인 고분자 분자동역학(MD) 연구

Kreme-Grest 모델로[6] 대표되는 초기의 고분자 MD 연구는 고분자를 일정한 크기를 가지는 입자(particle bead)와 각 입자를 연결하는 스프링으로 표현하여 사슬로 연결된 고분자의 특성을 모사하였다. 이 때 각각의 입자는 특정 고분자를 모사하기보다는 충분히 긴 사슬의 고분자가 지니는 보편적인(universal) 특성을 모사하기 위한 것으로 이해되어져 왔으며 이러한 입자-스프링 모델은 고분자 멜트의 엉킴 효과(entanglement effect)(그림 1b)를 비롯한 다양한 정적/동적 특성들에 대한 이해를 가능하게 하였다.

이러한 초기 고분자 모델의 성공에 힘입어 보다 다양한 고분자의 물성을 MD 시뮬레이션을 통해 연구하게 되었다. 특히 고분자의 보편적 특성 뿐 아니라 고분자를 구성하는 분자의 화학적 구조에 기반한 물성의 차이를 보다 사실적으로 모사하고자 하는 시도들이 생겨났는데, 크게 고분자에 존재하는 모든 원자를 하나의 입자로서 모사하는 원자 단위 모델(atomistic model)에 기반한 방법들과, 여러 원자를 하나의 입자로 매핑(mapping)하여 보다 큰 스케일의 시뮬레이션을 가능하게 하는 대단위화(coarse-grained, mesoscopic) 모델에 기반한 방법들로 나눌 수 있다(그림 1a).

2.2 원자 단위 고분자 모델을 이용한 이온 이동 메커니즘 연구

1973년 Fenton 등이 알칼리 금속염이 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 혼합되어 전도성 물질을 만들 수 있음을 보고한 이래[9] PEO-리튬염 혼합물에 대한 수많은 연구가 행해져 왔다. 초기의 고분자 전해질에 대한 MD 연구 또한 이러한

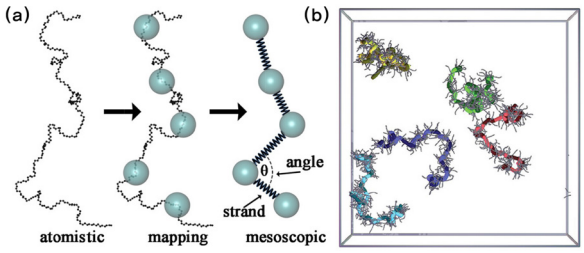

그림 1. (a) 260개의 탄소원자로 이루어진 실제 고분자의 원자 단위 모델을 다섯 개의 대단위화(coarse-grained) 입자(beads)로 매핑하는 도식도(N=52),[7] (b) Kremer-Grest 모델을 활용한 고분자 멜트의 시뮬레이션의 예시. 고분자의 엉킴 효과로 인하여 고분자 체인이 튜브형태의 경로에 한정되어서 움직이는 렙테이션(reptation) 거동을 성공적으로 모사하고 있다.[8]

PEO-리튬염 혼합물에 대해 집중적으로 이루어졌는데, 특히 Borodin과 Smith는 분극가능한(polarizable) 원자 단위 모델을 사용한 일련의 연구를 통해 PEO 고분자 내에서 Li 이온이 이동하는 메커니즘에 대해 이해하는 데에 크게 기여하였다.

원자 단위 모델은 시스템에 존재하는 모든 입자를 원자 수준으로 모사하기 때문에, 리튬 이온과 용매인 고분자 간의 결합 구조를 상세하게 관찰할 수 있다. 아래 그림 2에 표시된 바와 같이 Borodin과 Smith는 425 K의 고온에서 유동성상태로 있는 PEO/LiTFSI 혼합물에 대한 시뮬레이션을 통해 리튬 이온과 PEO 분자의 산소 원자들 사이에서 일어나는 다양한 배위결합 구조가 X-ray 결정구조를 통해 밝혀진 바와 매우 유사한 4-6 배위의 크라운 이써(crown ether)와 같은 구조를 갖는 것을 밝혀내었다.[10]

뿐만 아니라, 리튬 이온을 배위하고 있는 고분자의 구조적 변화(conformational change) 및 부분적 풀림(segmental relaxation)현상이 배위된 리튬 이온을 능동적으로 수송하거나 이온을 배위할 수 있는 배위위치(coordination site)의 연결성을 조절함으로써 전하 이동도를 변화시키는 현상을 관찰하였다. 이에 기반하여 (1) 이온의 고분자 사슬을 따른(intra-chain) 이동, (2) 이온의 고분자 구획 간(inter-segmental) 호핑, (3) 이온과 고분자 사슬의 공동이동(co-diffusion)의 세 가지 메커니즘에 의해 전하이동이 일어난다는 이론을 확립하였다(그림 3).

2.3 범용성 대단위화 모델을 이용한 고분자 전해질 연구

원자 단위 모델이 미시적인 스케일에서의 분자구조와 이

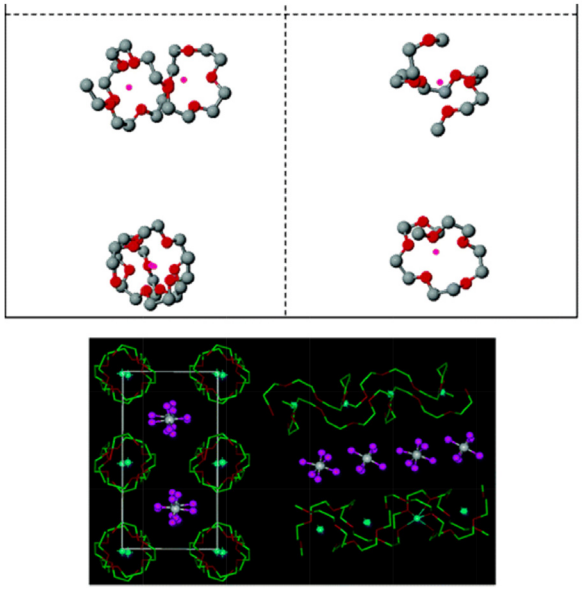

그림 2. PEO/LiTFSI의 배위결합 구조를 나타내는 시뮬레이션 스냅샷(위)과 X-ray 결정구조 및 회절실험 결과(아래).[10]

온 이동 메커니즘의 연구에는 강점을 가지지만, 그 계산의 복잡성으로 인하여 고분자 전해질에서의 마이크로 상분리 현상과 같이 보다 큰 시공간적 분해능이 요구되는 경우에 적합하지 않다. 이를 대신하기 위해 고분자의 분자적 특성을 단량체의 분자 크기, 전하의 배치, 단량체 간 또는 이온-단량체 간 상호작용의 특성과 같은 몇 가지 매개변수로 단순화시켜 모사하는 범용성 대단위화 모델을 사용한 MD 연구가 사용된다. 범용성 대단위화 모델은 작용기 내의 원자 단위 구성에 따라 변하는 개개의 고분자 화합물을 정확하게 모사하기보다는 새로운 고분자 전해질을 디자인하는 데에 있어 기본이 되는 분자적 특성과 고분자 물성의 정성적인 상관관계를 이해하는 데에 초점이 맞추어져 있다.

그림 4에 나타난 바와 같이 이러한 범용성 대단위화 모델에 기반한 MD 연구는 다음과 같은 다양한 고분자 전해질 시스템에 대해 성공적으로 적용되었다.[5] (1) 아이오노머/아이온엔 시스템에 있어 고분자 사슬에서 전하를 띤 작용기 간의 주기와 곁가지 사슬 주기를 변화시키면서 무정형 상태의 고분자 전해질이 나타내는 산란(scattering) 패턴과 구조

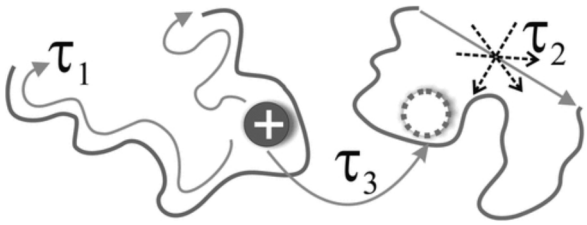

그림 3. 고분자 내에서의 세 가지 이온 이동 메커니즘과 이와 관련된 타임스케일의 도식도.[11]

인자(structure factor)에 미치는 영향의 예측, (2) PEO/LiTFSI 시스템과 같은 균일상 고분자 전해질 내에서의 이온 이동 메커니즘에 대해서 고분자의 극성 정도 및 이온쌍/이온클러스터의 생성이 전기전도도에 미치는 영향 분석, (3) 폴리아이온 전해질(polyelectrolyte)에서 염 및 폴리아이온의 농도와 폴리아이온의 길이 등에 의해 고분자의 구조 및 동역학적 특성 변화 관측 및 coacervate 형성 메커니즘 연구, (4) 공중합체 기반 고분자 전해질의 모폴로지와 정전기적 상호작용의 상관관계 및 나노미터 도메인에 갇힌 상태에서 이온 이동 메커니즘의 변화에 대한 고찰.

2.4 멀티스케일 모델 및 인공지능을 활용한 최근의 고분자 전해질 연구동향

최근 그래픽 처리장치(GPU)에 기반한 컴퓨팅 하드웨어 성능의 비약적인 발전과 고도로 병렬화된 MD 및 인공지능 알고리즘에 힘입어 기존의 원자 단위 모델과 범용성 대단위화 모델의 장점을 아우르는 멀티스케일 모델의 개발 및 이를 활용한 고분자 전해질의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 장에서는 특히 (1) 순수하게 높은 수준의 제일원리 계산에만 기반하여 실험데이터에 의존하지 않고도 고분자 전해질의 물성을 예측할 수 있는 멀티스케일 모델의 개발 및 활용사례, (2) 인공지능 알고리즘을 활용한 다양한 화학적 매개변수공간의 탐색을 통한 고분자 전해질 디자인 기법의 두 가지 영역에 대해 소개한다.

Son과 Yethiraj 및 공동저자들은 최근 일련의 논문을 통해 이온성액체와 PEO를 혼합한 고분자 전해질에서 나타나는 낮은 용매 임계온도(lower critical solution temperature,

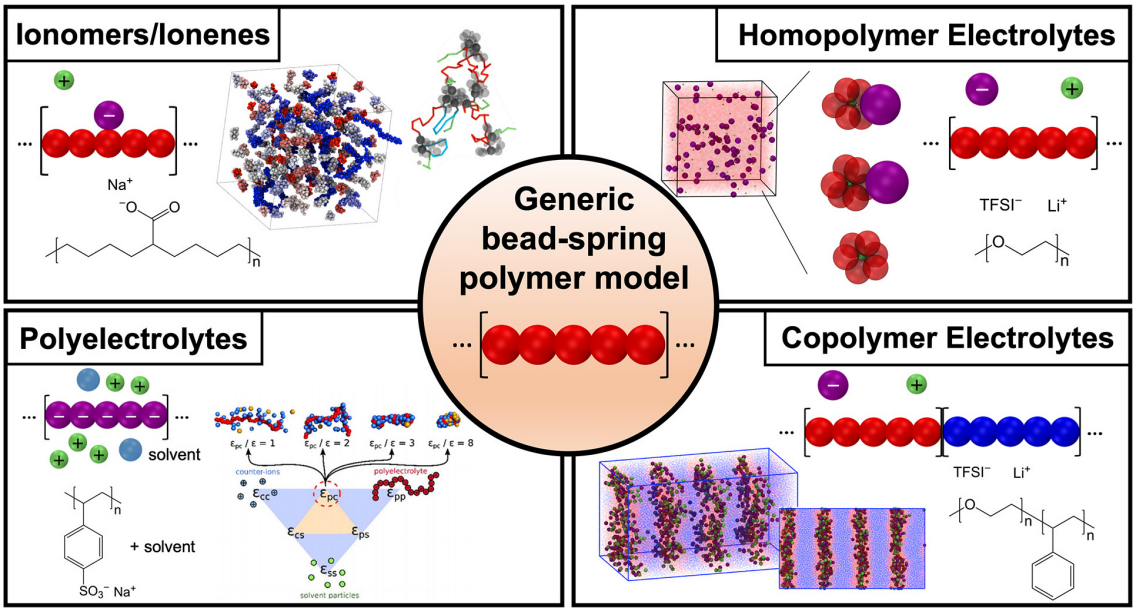

그림 4. 범용성 입자-스프링 타입의 대단위화 모델을 활용한 고분자 전해질 연구의 예.[5]

LCST) 현상과 같은 특이적 상전이 현상을 이해하기 위하여 예측능력이 뛰어난 제일원리기반 멀티스케일 모델을 개발하였다.[12,13] 특히 대칭적응 섭동이론(symmetry adapted perturbation theory, SAPT)에 기반한 제일원리 계산을 토대로 분극가능한 원자단위 모델과 고정전하의 연합원자 모델(그림 5a)을 개발함으로써 유기용매 및 이온성 액체 전해질을 비롯하여 다양한 고분자 전해질 시스템에 대한 연구를 가능하게 하였다.

특히 고정전하 연합원자 모델의 경우 수십 나노미터 크기의 시스템에 대해 수 마이크로초 이상의 시뮬레이션을 가능하게 함으로써, 기존의 원자단위 모델이 가진 시공간적 분해능의 한계를 극복하였으며, 동시에 원자 단위의 화학구조의 변화에 따른 고분자 전해질의 모폴로지, 구조, 동역학적 특성의 변화를 정확하게 예측함으로써 기존의 범용성 대단위화 모델이 지니지 못한 화학적 정확성을 지닌다. 이를 활용하여 이온성 액체 내에서 매우 느린 고분자의 구조 변화와 고분자 사슬에 따른 스케일링 법칙의 예측(그림 5b), 고분자 화학구조에 따른 LCST 온도 및 메커니즘의 변화에 대한 이해(그림 5c), 이온성 액체기반 단일이온 전도체(single ion conductor)에서 Frank-Kasper 구조체가 형성되는 메커니즘의 이해 등 많은 고분자 전해질 시스템의 이해를 돕는데 기여하였다.

한편, 전산과학 전반에 걸쳐 화두되는 다양한 인공지능 기법들을 도입하여 다양한 고분자 작용기와 사슬 구조 및 이온의 조합을 통해 만들어질 수 있는 수많은 고분자 전해질의 구조와 물성의 상관관계를 예측하고 이를 통하여 효율적으로 원하는 물성의 고분자 전해질을 디자인하고자 하는 다양한 기법들이 시도되고 있다.[15] 그림 6은 이러한 인공지

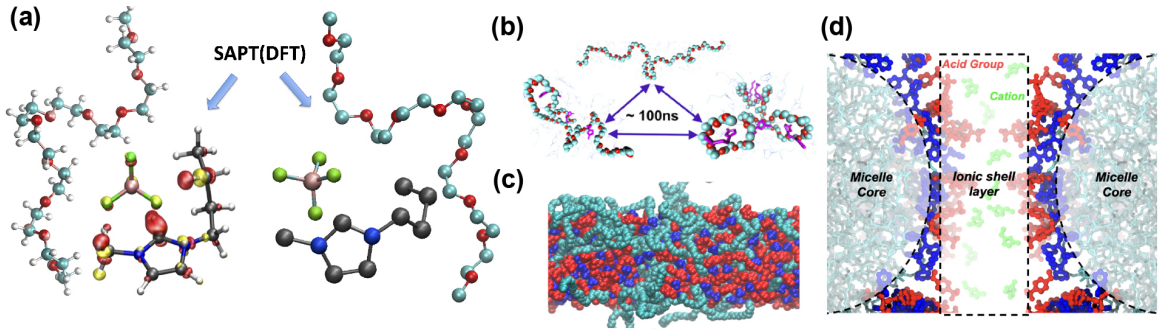

그림 5. 제일원리기반의 멀티스케일 모델인 SAPT-FF를 활용한 고분자 전해질의 MD 연구 예시: (a) 고분자와 이온성 액체 혼합물의 전산모사를 위한 분극가능한 원자 단위 모델(왼쪽)과 고정전하의 연합원자 모델(오른쪽)이 동일한 SAPT(DFT) 제일원리 계산에 기반하여 형성된다.[12] (b) 이온성 액체 내에서 장시간에 걸친 고분자의 형태 변화 및 스케일링 거동의 이해,[13] (c) 고분자/이온성 액체 혼합물의 상전이 현상의 예측, (d) 단일이온 전도체에서 Frank-Kasper 구조체 형성 메커니즘의 이해.[14]

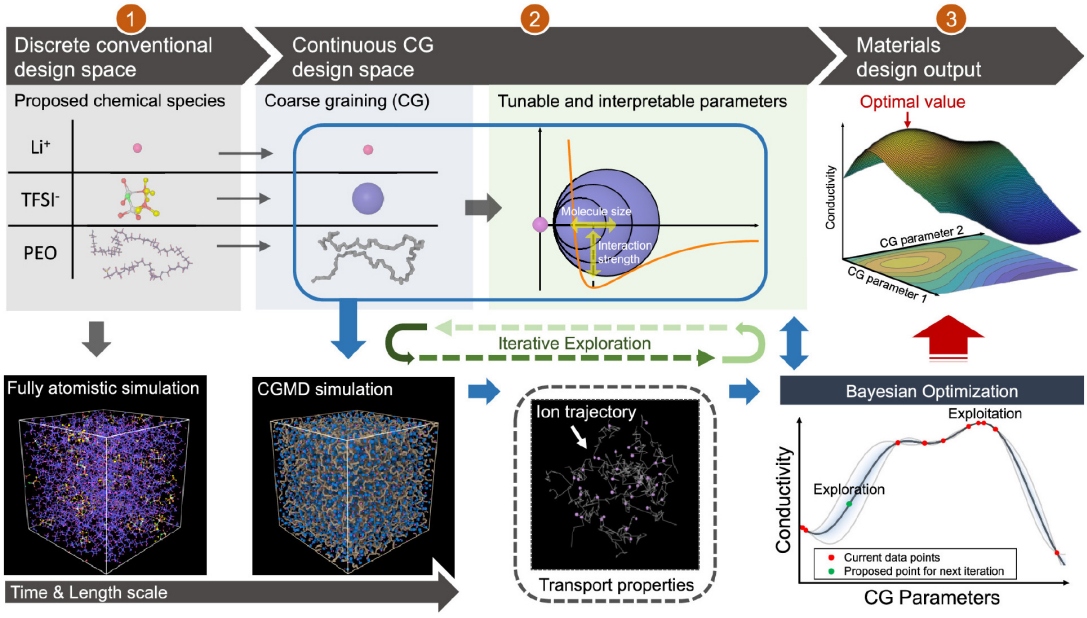

그림 6. 대단위화 모델과 베이지안 최적화 기법을 통합 활용한 CGMD-BO방식의 소재 디자인 기법의 도식도.[15]

능 기법을 활용한 고분자 전해질 디자인 방식의 개요를 보여주고 있다. 먼저 후보물질들의 화학구조로부터 출발하여 원자 단위 모델과 대단위화 모델을 수립한 후 각 시뮬레이션의 비교를 통해 소재 탐색에 사용될 대단위화 모델의 매개변수 영역을 매핑한다. 이후 베이지안 알고리즘에 기반하여 대단위화 모델의 매개변수를 반복학습을 통해 최적화 함으로써 전기 전도도 및 이온확산상수 등과 같은 물성이 원하는 소재의 특성에 근접한 소재 후보 물질을 찾을 수 있다.

3. 결론

컴퓨터와 인공지능 기법들의 급속한 발전과 보다 정확하고 소재의 물성에 대한 예측능력을 지닌 향상된 분자 모델들의 개발을 바탕으로 MD 시뮬레이션을 통한 고분자전해질 연구는 차세대 에너지 소재 개발의 핵심적인 부분으로 자리잡았다. 본 총설에서는 Kremer-Grest 모델로 대표되는 고전적 고분자 모델로부터 출발하여 원자 단위 및 대단위화 모델을 거쳐 현대의 멀티스케일 모델에 이르기까지 다양한 스케일의 모델을 활용한 MD 시뮬레이션 연구에 대하여 소개하였다. 이러한 시뮬레이션 연구들은 고분자 전해질 내에서 이온의 결합 구조 및 이온 이동 현상을 미시적인 수준에서 관찰함으로써 고분자 전해질에서 일반적인 이온 이동 메커니즘에 대한 이론을 확립할 수 있도록 하였으며, 더 나아가 고분자 전해질을 구성하는 단위체 분자 및 이온들의 화학적 구조로부터 소재의 물성을 정성적, 정량적으로 예측함으로써 고분자 전해질에 구조-물성 상호연관성에 대한 이해를 바탕으로 하는 새로운 고분자 소재의 개발을 가능하게 하고 있다. 이러한 시뮬레이션 연구와 고분자의 합성 및 물성 측정에 기반한 실험 연구의 긴밀한 연계를 통하여 향후 기존의 리튬이온 전지의 성능을 크게 뛰어넘는 새로운 고분자 전해질 기반의 에너지 소재가 개발될 것이 기대된다.

참고문헌

1. D. T. Hallinan Jr. and N. P. Balsara, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **43**, 503 (2013).
2. J. Chung, A. Khot, B. M. Savoie, and B. W. Boudouris, *ACS Macro Lett.*, **9**, 646 (2020).
3. C. Y. Son and Z.-G. Wang, *J. Chem. Phys.*, **153**, 100903 (2020).
4. V. Ganesan, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **4**, 280 (2019).
5. K.-H. Shen, M. Fan, and L. M. Hall, *Macromolecules*, **54**, 2031 (2021).
6. K. Kremer and G. Grest, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057 (1990).
7. A. P. Sgouros, G. Megariotis, and D. N. Theodorou, *Macromolecules*, **50**, 4524 (2017).
8. C. Svaneborg and R. Everaers, *Macromolecules*, **53**, 1917 (2017).
9. D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
10. O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, **39**, 1620 (2006).
11. A. Maitra and A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 227802 (2007).
12. C. Y. Son, J. G. McDaniel, J. R. Schmidt, Q. Cui, and A. Yethiraj, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 3560 (2016).
13. C. Y. Son, J. G. McDaniel, Q. Cui, and A. Yethiraj, *Macromolecules*, **51**, 5336 (2018).
14. J. Min, H. Y. Jung, S. Jeong, B. Lee, C. Y. Son, and M. J. Park, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, submitted for publication (2021).
15. Y. Wang, T. Xie, A. France-Lanord, A. Berkley, J. A. Johnson, Y. Shao-Horn, and J. C. Grossman, *Chem. Mater.*, **32**, 4144 (2020).