

Modeling for Materials of Lithium Ion Battery

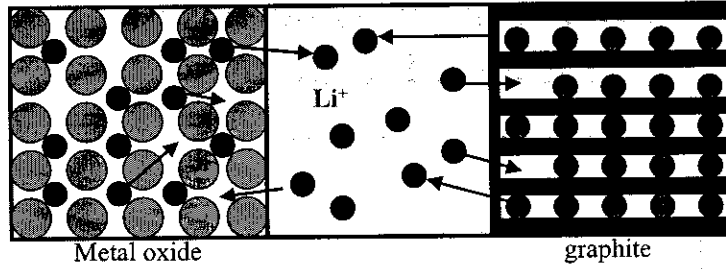
홍 승 도

송실대학교 분자설계연구센터

서 론

- 리튬이온전지의 양극, 음극, 전해질을 개발할 때 모든 연구를 실험에만 의존할 경우에 비해서, 분자 레벨의 컴퓨터 모델링 방법을 적절하게 사용하여 연구개발에 소요되는 시간과 비용을 상당히 줄일 수 있음.
- 양극, 음극, 전해질에서 일어나는 분자 레벨의 현상에 대해 수행한 계산결과로부터, 각 재료들에 대한 분자 레벨의 이해를 통해 새로운 시각으로 접근할 수 있음.
- 실용적인 계산 모델의 개발을 통해 각 재료의 개발에 효율적으로 기여할 수 있음.

리튬 2차 전지 개략도



Cathode	Electrolyte	Anode
Li_xMO_2 , Sulfur 등 (M=Co, Ni, Mn 등)	LiX/유기용매 고분자 전해질	Li_xC_6 등

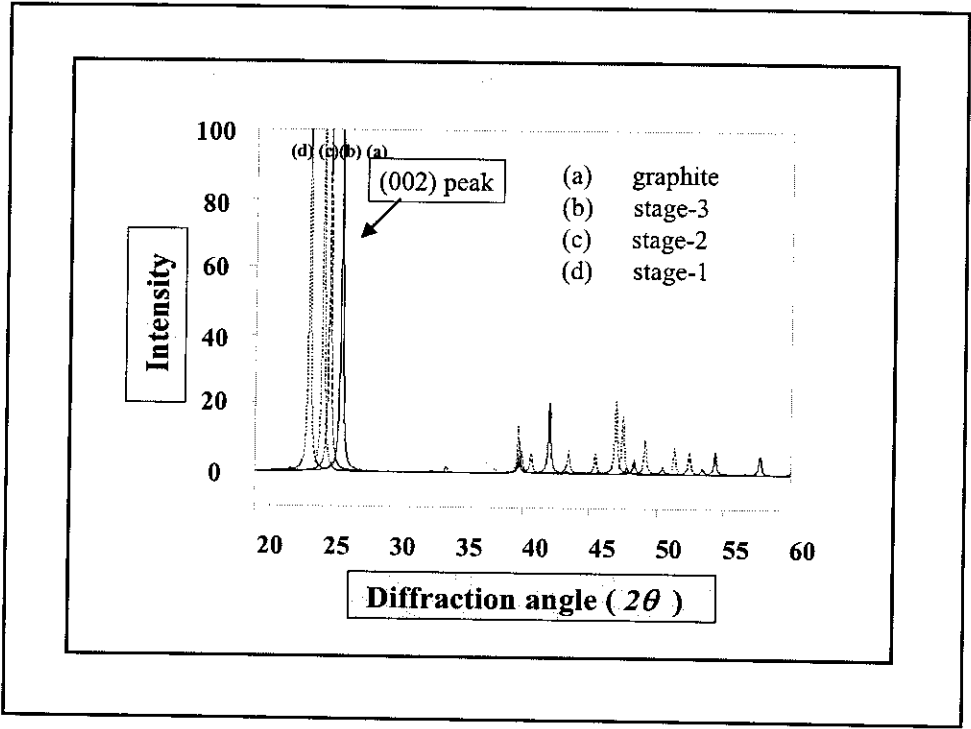
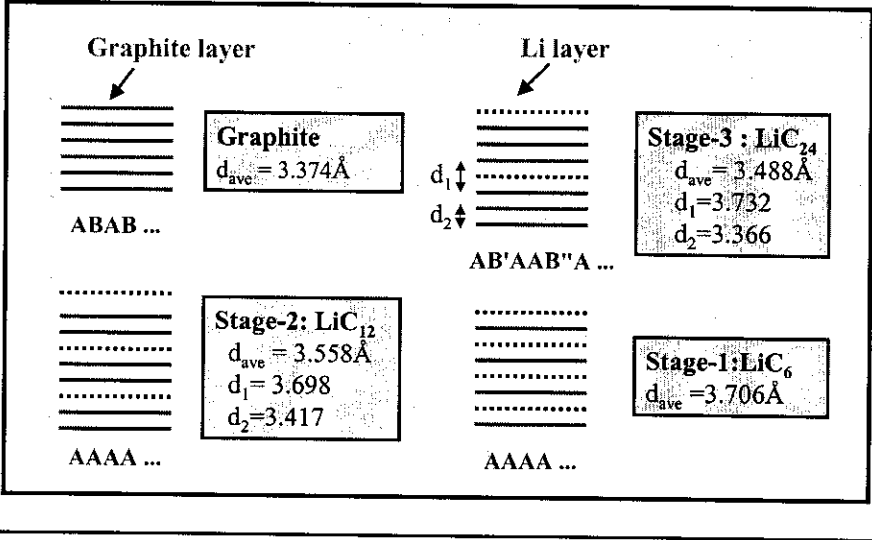
Voltage의 계산

- Voltage는 cathode 내에서의 Li의 chemical potential에 관련됨.

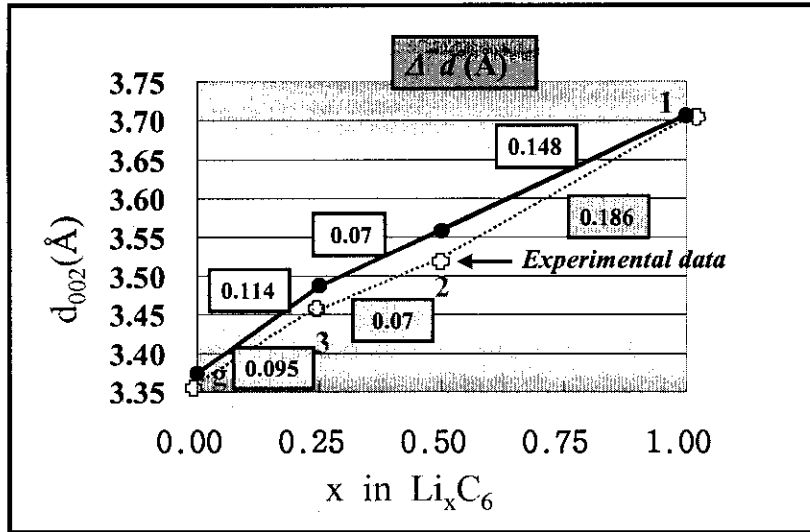
$$V(x) = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{anode}}}{zF}$$

- Li의 경우: $z=1$
- F: Faraday's constant
- μ_{Li} : Li의 chemical potential.
- First-principles (*ab initio*) calculation을 통해 voltage의 계산이 가능함.
 - 실제 적용은 원자의 수가 적은 계에 국한됨.

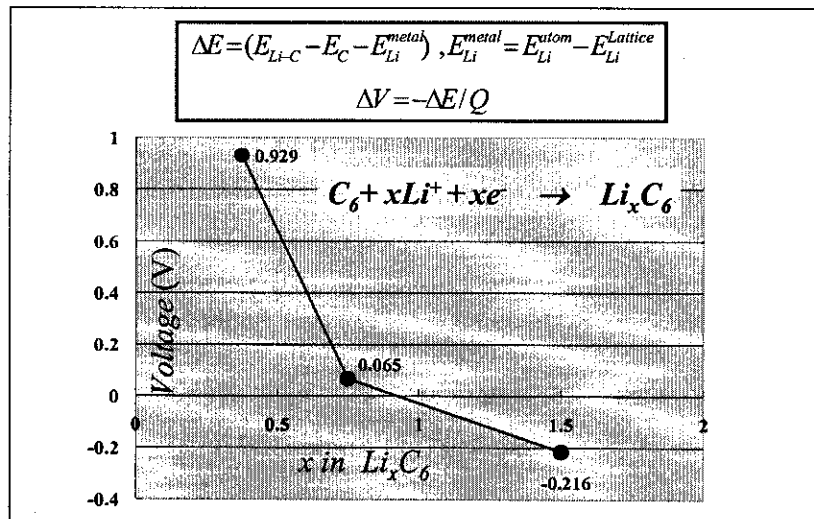
Li Intercalation에 따른 흑연 음극에서의 Stage 형성 및 흑연의 구조적 변화



Stage-n에 따른 흑연층 간격 변화



흑연에 Li의 Intercalation에 따른 전압의 변화 (흑연 음극의 Li 수용 용량)



양극 계산에 사용된 힘장

포텐셜
에너지
함수

$$E = E_{el} + E_{vdW} + E_{\theta}$$

$$E_{el} = 332.06 \left(\frac{Q_i Q_j}{\epsilon r_{ij}} \right)$$

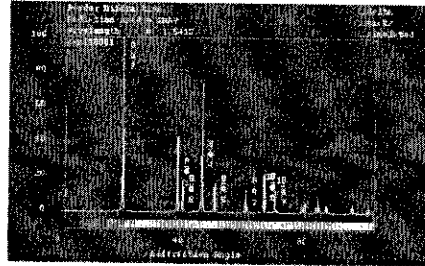
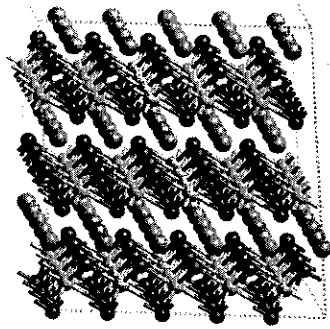
$$-E_{vdW} = D_{ij} \left\{ -2 \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right\}$$

$$x_{ij} = (x_i x_j)^{1/2}, \quad D_{ij} = (D_i D_j)^{1/2}$$

원자의
점전하

원 소	산 화 수 + 3	산 화 수 + 4
L i	0.5 +	
O	0.65 -	0.5 -
N i	0.8 +	1.0 +
C o	0.8 +	1.0 +

Li_{1.0}NiO₂의 Minimum Energy 구조와 Simulated XRD pattern

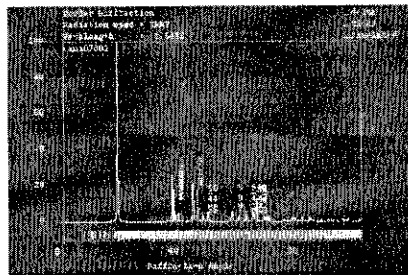
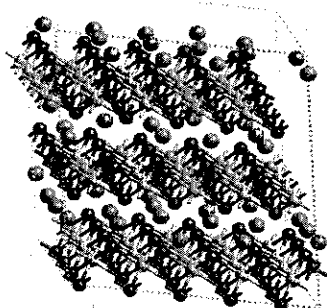


Rhombohedral:

계산값: $a=2.88\text{\AA}$, $c=14.19\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

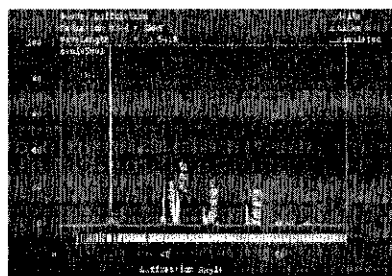
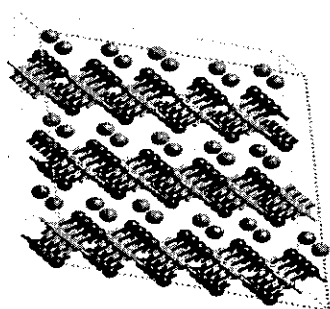
실험값: $a=2.88\text{\AA}$, $c=14.19\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Li_{0.7}NiO₂의 Minimum Energy 구조와 Simulated XRD pattern



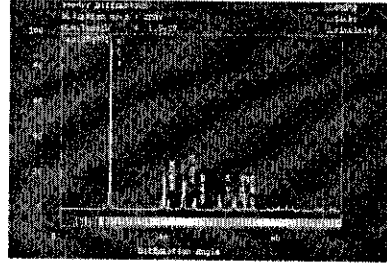
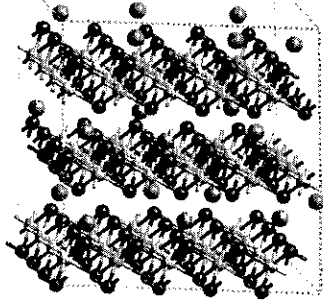
Monoclinic으로 Phase Transition이 일어남
 계산값: $a = 2.85\text{\AA}$, $c = 14.64\text{\AA}$, $\alpha = 88^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Li_{0.5}NiO₂의 Minimum Energy 구조와 Simulated XRD pattern



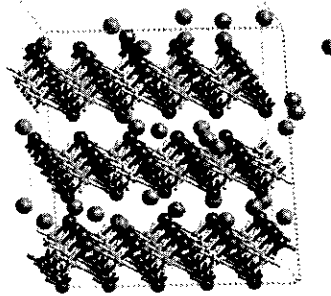
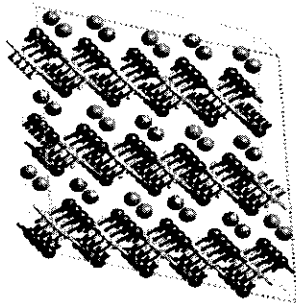
Monoclinic 상태를 유지
 계산값(Min): $a = 2.82\text{\AA}$, $c = 15.80\text{\AA}$, $\beta = 105^\circ$
 계산값(MD): $a = 2.79\text{\AA}$, $c = 15.28\text{\AA}$, $\beta = 93^\circ$
 실험값: $a = 2.82\text{\AA}$, $c = 15.24\text{\AA}$, $\beta = 109^\circ$

Li_{0.3}NiO₂의 Minimum Energy 구조와 Simulated XRD pattern



다시 Rhombohedral로 Phase transition이 일어남
 계산값: $a=2.84\text{\AA}$, $c=15.03\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Li_{0.5}CoO₂의 Minimum Energy 구조와 MD Simulation 에서의 Snapshot



Minimization Energy Structure

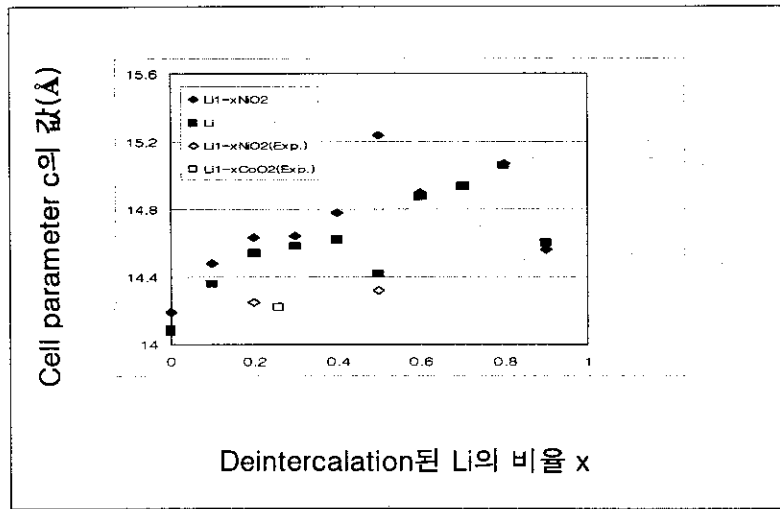
MD Snapshot

계산값: $a=2.79\text{\AA}$, $c=15.71\text{\AA}$, $\beta=105^\circ$ 계산값: $a=2.79\text{\AA}$, $c=14.97\text{\AA}$, $\beta=94^\circ$

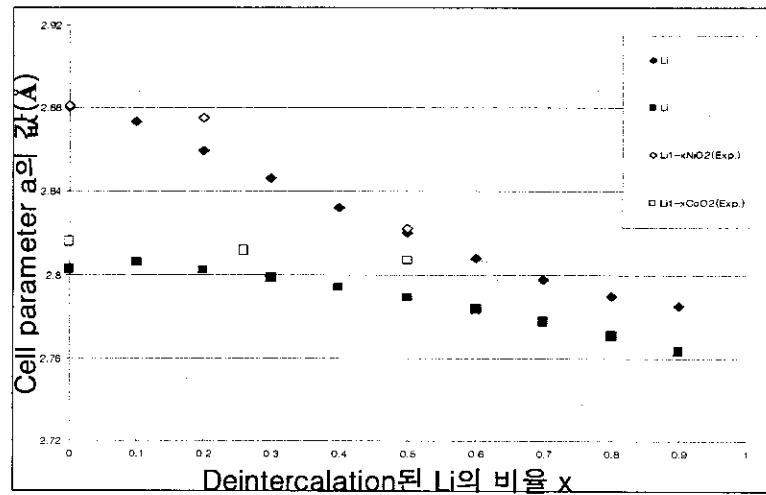
실험값: $a=2.81\text{\AA}$, $c=14.42\text{\AA}$, $\beta=91^\circ$

Minimization Energy와 MD Energy 값의 차이는 Unit Cell당 0.011 kcal/mol에 불과하며 MD의 snapshot 구조는 Rhombohedral에 가까운 것을 알 수 있다.

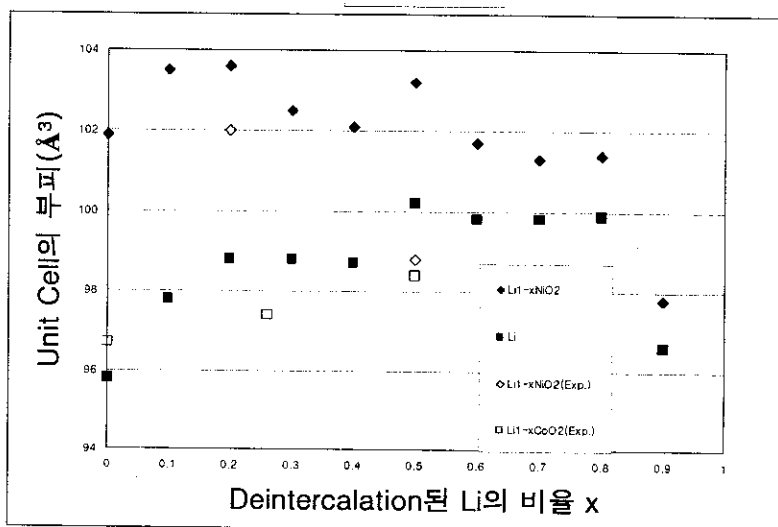
Li의 Deintercalation에 따른 셀 상수 c의 변화



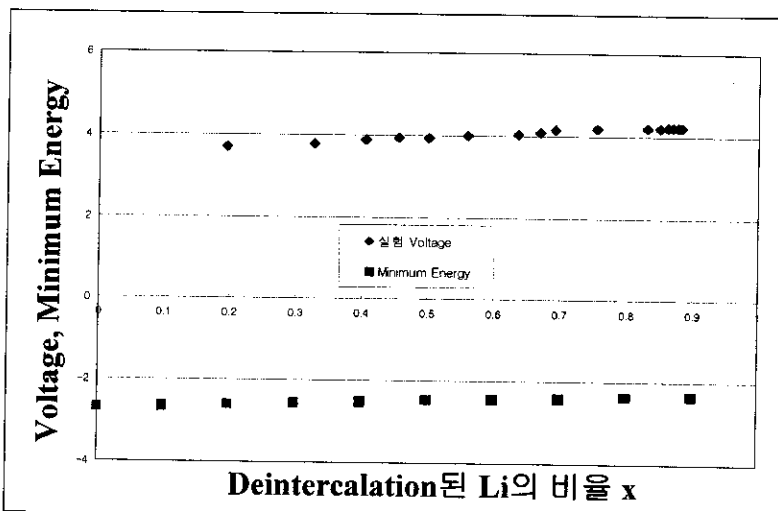
Li의 Deintercalation에 따른 셀 상수 a의 변화



Li의 Deintercalation에 따른 Unit cell의 부피 변화



Li_{1-x}NiO₂에서 x의 변화에 따른 Minimum Energy 및 Voltage의 변화



양극물질의 계산과 실험의 비교

- Voltage
 - Li_xNiO_2 에 대한 실험으로 얻어진 평균 Voltage: ~ 4.0 V
 - First-principles calculation의 결과: ~ 4.3 V
 - Force Field를 사용하여 얻은 Energy로부터의 결과: ~ 5.0 V
 - 여러 원소들이 소량으로 첨가될 경우 first-principles calculation으로는 계산하기 어려움.
 - Force Field를 사용한 계산은 실험적 Voltage Profile과 좋은 Correlation을 보이므로 Scaling하여 사용할 수 있음.
- Unit Cell당 Volume
 - $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 에 대한 실험으로 얻어진 Volume: 98.8 \AA^3
 - First-principles calculation의 결과: 102.8 \AA^3
 - Force Field를 사용하여 얻은 결과: 103.2 \AA^3

LIB, LIPB, LPB 전해질

- 리튬염: LiPF_6 , LiClO_4 등.
- Polymer: PEO, PAN, PMMA, PVC, P(VdF-co-HFP) 등.
- 유기계 용매: EC, PC, DMC, DEC, EMC, 2MeTHF, γ -BL 등
- 유기용매 전해질의 구조와 Li 이온의 전도도
- 고분자 전해질의 구조와 Li 이온의 전도도
- 고분자 매트릭스와 유기용매 전해질의 친화력과 Li 이온의 전도도