

배터리 전극 설계를 위한 응력-확산 완전연계 멀티스케일 해석기법

장성민¹ · 문장혁¹ · 조경재² · 조맹효^{1*}

¹서울대학교 기계항공공학부, ²University of Texas at Dallas

Stress-diffusion Full Coupled Multiscale Simulation Method for Battery Electrode Design

Seongmin Chang¹, Janghyuk Moon¹, Kyeongjae Cho² and Maenghyo Cho^{1*}

¹Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National Univ., Seoul, 151-742, Korea

²Department of Materials Science and Engineering and Department of Physic, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080, USA

Abstract

In this paper, we devise stress-diffusion full coupling multiscale analysis method for battery electrode simulation. In proposed method, the diffusive and mechanical properties of electrode material depend on Li concentration are estimated using density function theory(DFT) simulation. Then, stress-diffusion full coupling continuum formulation based on finite element method(FEM) is constructed with the diffusive and mechanical properties calculated from DFT simulation. Finally, silicon nanowire anode charge and discharge simulations are performed using the proposed method. Through numerical examples, the stress-diffusion full coupling method shows more reasonable results than previous one way continuum analysis.

Keywords : battery, electrode analysis multiscale, stress-diffusion coupling

1. 서 론

최근 리튬 이차전지는 에너지 저장장치로 다양한 분야에서 이용되고 있다(Tarascon and Armand, 2001). 또한 그 활용분야의 종류나 활용정도가 나날이 증가하고 있는 추세이다. 특히 휴대전화 등의 휴대기기부터 전기 자동차까지 활용분야가 넓어지고 있다. 이러한 활용분야의 확장에 의해 보다 안전하고 대용량의 이차전지에 대한 요구가 급격히 증가하고 있다.

이러한 이차전지는 크게 음극, 양극, 전해질로 3가지 요소로 구성되어 있다. 이 중 음극은 주로 탄소 기반의 흑연이 주로 사용된다. 최근 이론적 용량이 흑연(372mAh/g)에 비해 10배 가까이 큰 실리콘(3580mAh/g)을 음극재로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Chan, 2008). 하지만 실리콘을 음극재로 사용할 경우 충/방전을 반복적으로

수행하는 과정에서 충전용량의 저하 및 전극 파괴현상 등이 발생한다(Byun *et al.*, 2009). 이는 실리콘이 리튬을 받아 드리는 과정에서 300%이상의 부피팽창으로 인해 실리콘 전극 내에 불균일한 부피변형이 발생하기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 다양한 시도가 진행되고 있다(Peng *et al.*, 2010; Kang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2011).

이처럼 배터리 전극은 충/방전 시 화학적 반응에 의해 화학적 조성뿐만 아니라 기계적 변형 또한 발생하는 경우가 있다. 이로 인하여 원자나 분자단위에서 발생한 화학적 변형이 전체 전극이나 배터리에 영향을 주게 된다. 이러한 배터리의 거동을 정확히 해석하고 설계를 하기 위해서는 원자단위에서의 충/방전 시 화학적 변화와 이로 인해 발생하는 거시적인 변화를 모두 고려하는 해석이 필요하다. 특히 리튬원자의 농

* Corresponding author:

Tel: +82-2-880-1693; E-mail: mhcho@snu.ac.kr

Received October 28 2013; Revised November 19 2013;

Accepted November 20 2013

©2013 by Computational Structural Engineering Institute of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

도에 따라 전극의 화학적 조성이 변하고 이로 인해 변하는 확산 및 기계적 물성의 변화를 잘 고려해야 한다.

또한 이러한 리튬의 농도에 따라 화학적 구조가 변하고 이로 인해 부피변화가 발생하는데 이러한 부피변화가 일정하지 않을 때 전극에 응력이 발생하게 된다. 이러한 응력은 리튬 이온의 전극에 확산에 영향을 준다. 그리고 이러한 응력에 의한 리튬 농도의 분포변화는 다시 응력에 영향을 주게 된다. 이러한 응력과 확산의 양방향 연관성은 농도가 전극 외곽에서 불균일할 때 크게 나타나며 실제 전극 또한 불균일하게 전극과 전해질이 맞닿는 경우가 많다. 따라서 정확한 해석을 위해서는 응력과 확산의 정확한 연계해석이 필요하다. 이러한 멀티스케일 해석은 나노복합체의 다양한 물성해석 예측에 사용되고 있다(Shin *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2009).

본 논문에서는 위와 같은 멀티스케일 기법을 배터리 충/방전 해석에 적용하여 응력-확산 완전연계 멀티스케일 해석기법을 구성하였다. 먼저 양자역학 전산모사를 통하여 리튬 원자의 농도에 따른 확산계수 및 기계적 물성을 구하였다. 이를 고려하여 유한요소법을 기반으로 응력-확산 완전연계 연속체 해석기법을 구성하였다. 이러한 기법을 통하여 실리콘 나노와이어 전극에서 충/방전 해석을 수행하였다.

2. 양자역학 전산모사

실제 배터리 물질은 Fig. 1의 위쪽 사진과 같이 리튬농도에 따라서 분자구조가 변하게 된다. 따라서 이를 정확히 고려한 원자단위의 해석이 요구된다. 원자단위의 물질의 물성을 해석하는 기법에는 양자역학뿐만 아니라 분자동역학이 방법 또한 사용된다. 분자동역학은 양자역학에 비해 계산시간이 상대적으로 적게 걸려서 사용하는 용이한 점이 있다. 하지만 배터리와 같이 확산계수나 전기적 물성을 정확히 구하는데는 어려움이 크다. 따라서 본 논문에서는 양자역학 전산모사를 통하여 리튬의 농도에 따른 실리콘 전극의 확산 및 기계적 물성을 계산하였다.

양자역학 해석은 제일원리(the first principle)전산모사로 Local density approximation(LDA)을 사용한 projector augmented wave data sets을 이용하였다. 해석에서의 K-points는 Monk horst-Pack 격자를 통해 5×5×5, 7×7×7로 하였으며 conjugated gradient method를 통하여 셀의 구조를 구하였다.

실리콘 전극의 탄성계수는 셀에 특정 변형을 준 후 시스템의 전체에너지의 변화로부터 구했다. 전체에너지 E 는 점근적으로 표현하면 다음과 같다.

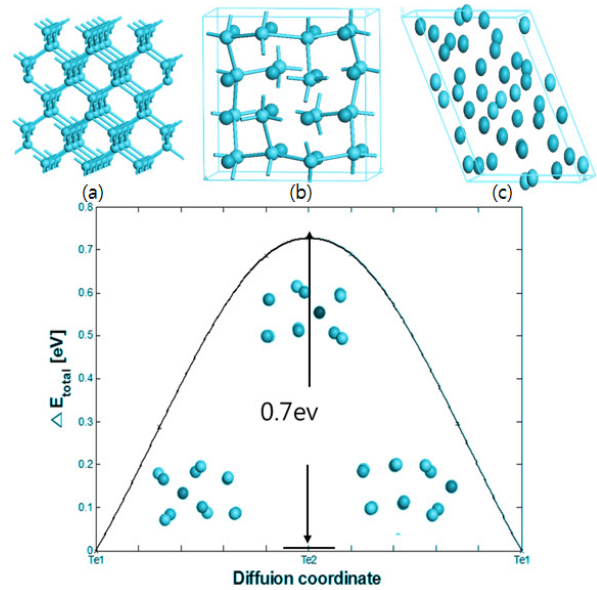


Fig. 1 Atomic structure of (a) Si, (b) LiSi, (c) Li₁₅Si₄ for DFT calculations and Li migration energy barrier in crystalline Si

$$E(V, \epsilon) = E_0(V) + V\sigma_{ij}\epsilon_{ij} + \frac{V}{2}C_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl} + O(\epsilon^3) \quad (1)$$

따라서 변형과 에너지 관계는 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 3V(C_{11} - C_{12})\epsilon_1^2 + O(\epsilon_1^3) \\ \Delta E_2 &= \frac{3}{2}(C_{11} + C_{12})\epsilon_1^2 + O(\epsilon_1^4) \\ \Delta E_3 &= 3VC_{44}\epsilon_6^2 + O(\epsilon_6^4) \end{aligned} \quad (2)$$

물질의 물성은 등방성 물질로 가정하였으며 위 식에서 구한 C_{11} , C_{12} , C_{44} 를 기반으로 Hill 모델(Chung and Buessem, 1968)을 사용하여 탄성계수, 전단계수 및 프외송비를 구하였다. 결정구조를 가진 물질의 분자 수준의 물성은 방향성을 가진 비등방성 물성을 보인다. 하지만 이러한 방향성은 임의 방향의 결정립의 조합으로 구성된 거시적 수준의 물성에서는 물성의 방향성이 크게 줄어든다. 따라서 연속체 모델에서는 등방성 물질을 가정하여서 물성을 예측하였다.

전극 물질의 확산계수는 양자역학 전산모사에서 직접적인 원자의 이동을 통하여 직관적으로 구하기에는 계산적 부담이 크다. 따라서 전극 물질의 확산계수는 Nudge Elastic Band method를 사용하여 리튬 원자의 확산경로를 예측하고, Fig. 1의 아래쪽 그림과 같이 각 경로에서의 energy barrier를 양자역학 전산모사로 계산하였다. 그리고 이 energy barrier를 기반으로 입자가 해당 경로로 이동할 확률을 정의한다. 이를 가

지고 kinetic monte carlo simulation을 통하여 전극 물질의 농도에 따른 확산계수를 계산하였다(Bloch1, 1994; Kresse and Furthmuller, 1996; Kang *et al.*, 2009).

3. 응력-확산 연계

위 원자수준의 해석을 통해 얻은 농도에 따른 확산 및 기계적 물성을 고려하여 전극 자체의 충/방전 시 리튬 농도분포와 이에 따른 응력발생을 해석하였다. 다양한 전극 형상에서의 해석을 위하여 응력-확산연계 해석은 유한요소 기반으로 구성하였다. 응력-확산연계 해석은 기본적으로 아래와 같은 확산 방정식과 기계적 평형방정식을 동시에 만족하여야 한다.

$$\nabla \cdot \sigma = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0 \tag{4}$$

c 는 리튬이온의 농도를 의미하면, J 는 리튬이온의 유동(flux)을 의미한다. 리튬이온의 원자 단위의 이동은 화학적 포텐셜의 기울기에 따라서 발생된다. 따라서 리튬이온의 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$v = -M\nabla\mu \tag{5}$$

M 은 리튬이온의 mobility를 뜻하며, μ 는 화학적 포텐셜을 뜻한다. 따라서 유동 J 는 다음과 같다.

$$J = cv = -Mc\nabla\mu \tag{6}$$

이상적인 고체인 경우 화학적 포텐션은 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln X - \Omega\sigma_h$$

$$\text{where } \sigma_h = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \tag{7}$$

μ_0 는 상수이며 R 은 기체상수, T 는 절대 온도, X 는 리튬의 몰분율을 뜻한다. 또한 Ω 은 분몰부피(partial molar volume)을 σ_h 는 등방응력을 의미한다. 식 (6), (7)를 통하여 유동의 확산은 식 (6), (7)에서 보듯이 온도와 농도 및 응력에 따라 변화하며 만약 내부온도 변화를 무시한다면 유동은 아래와 같이 구성된다.

$$J = -MRT \left(\nabla c - \frac{\Omega c}{RT} \nabla \sigma_h \right) \tag{8}$$

식 (8)의 첫부분은 농도의 기울기에 따른 유동을 나타내며 두 번째 부분은 응력에 의한 확산을 나타낸다. 이렇게 구성된 유동을 식 (4)에 대입하면 아래와 같이 응력효과를 고려한 확산 지배방정식을 구성할 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\nabla^2 c - \frac{\Omega}{RT} \nabla c \cdot \nabla \sigma_h - \frac{\Omega c}{RT} \nabla^2 \sigma_h \right) \tag{9}$$

이 때 제일 마지막 부분에서 응력의 2차 미분값이 요구된다. 본 논문에서는 이를 위하여 각 요소에서 구한 응력을 아래와 같이 2차 보간형태로 구성하였다.

$$\sigma_h(x, y, z) = a_1x^2 + a_2y^2 + a_3z^2 + a_4xy + a_5yz + a_6xz + a_7x + a_8y + a_9z + a_{10} \tag{10}$$

위 보간식을 통하여 식 (9)의 마지막 부분은 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\nabla^2 \sigma_h = \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial z^2} = 2(a_1 + a_2 + a_3) \tag{11}$$

연속체 관점에서는 리튬의 농도에 따른 전극의 부피변화는 온도차이로 인한 열팽창에 의해 발생하는 열응력과 유사하게 표현될 수 있다. 따라서 확산에 따른 변화를 고려한 응력과 변형률 관계식은 아래와 같이 구성할 수 있다.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E(c)} \left[(1 + \nu(c)) \sigma_{ij} - \nu \sigma_{kk} \delta_{ij} \right] + \frac{c - c_0}{3} \Omega \delta_{ij} \tag{12}$$

c 는 현재 농도를 c_0 는 전극 전체의 평균 농도를 나타낸다. 따라서 응력은 아래와 같이 표현되며 이를 식 (3)에 대입하면 기계적 평형방정식을 구할 수 있다.

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + (\lambda\varepsilon_{kk} - \beta(c - c_0))\delta_{ij}$$

$$\text{where } \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \lambda = \frac{2\nu\mu}{1-2\nu}, \beta = \frac{\Omega(3\lambda+2\mu)}{3} \tag{13}$$

4. 충/방전 해석결과 및 토의

위에서 언급한 멀티스케일 해석기법을 통하여 실리콘 나노 와이어 전극의 충/방전 해석을 수행하였다. 수치해석 모델은 Fig. 2처럼 2차원 단면 모델로 반지름 50nm이며, 충전 속도는 1시간에 1번의 충전이 완료되는 1C(cycle/hour)로 수

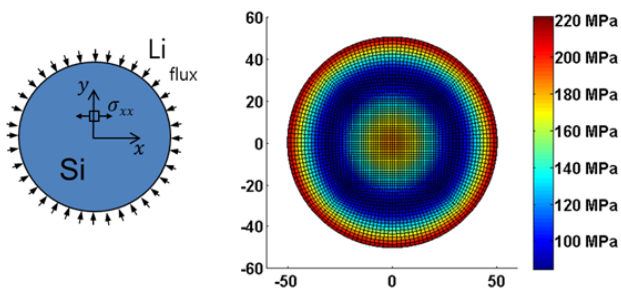


Fig. 2 simulation model figure and von Mises stress contour during charge simulation with uniform flux

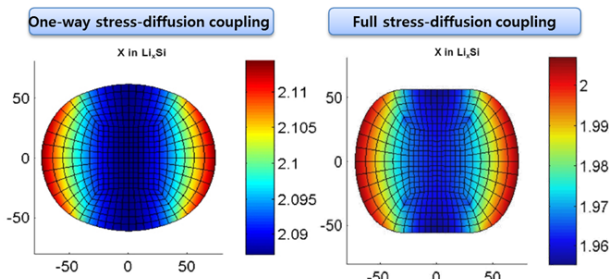


Fig. 3 Li concentration distribution and deformation during charge simulation with non-uniform flux

행하였다.

충전 시에는 전극 외곽의 농도가 높아서 상대적으로 큰 부피팽창이 발생한다. 따라서 전극 안쪽과 연속조건을 만족하기 위해서 압축력이 발생하며 반대로 전극 안쪽은 인장력이 발생한다. 방전 시에는 전극 안쪽이 반대로 응력이 발생한다. 이때의 응력의 크기는 Fig. 2와 같이 충전 시 전극의 외곽의 응력 크기가 더 크다.

서론에서 언급했듯이 실제 배터리 전극은 전해질과 불균일하게 구성되어 있어서 리튬이 균일하게 들어가지 않는 경우가 많이 발생한다. 따라서 리튬이 좌우 쪽에서만 들어올 경우 충/방전 전산모사를 수행하였다. 이 경우 Fig. 3과 같이 좌우의 농도가 높고 변형이 크게 발생한다. 이 때 본 논문에서 언급한 응력-확산 완전 연계로 해석을 수행했을 경우 아령 형태로 뚜렷하게 나타나며 응력에 의한 확산의 변화를 고려하지 않은 단방향 연계 해석결과와 차이를 보인다.

5. 결 론

본 연구에서는 배터리 전극의 충/방전 시 화학적 반응에 의해 변하는 원자단위의 변화를 고려한 리튬농도의 확산과 이에 따른 부피변화와 응력을 해석할 수 있는 멀티스케일 해석 기법을 고안하였다. 제안된 방법에서는 제일원리 전산 모사를 통해 리튬농도에 따른 기계적 물성과 확산계수의 변화를 계산하였으며, 유한요소 기반으로 기존의 확산에 의한 응

력 발생은 물론 응력에 의한 확산의 변화까지 모두 고려한 응력-확산 완전연계 연속체 해석을 구현하였다. 이를 통하여 실리콘 나노와이어 음극을 충/방전 전산모사를 수행하였으며 이를 통해 완전연계 해석의 필요성을 확인하였다. 이러한 멀티스케일 기법은 배터리 전극의 정확한 응력해석 및 이후 파괴 해석을 통해 충/방전 시 충전 용량감소 등의 실질적인 배터리 문제등에 많은 도움이 될 것이라 기대한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업의 일환으로 수행하였음(10041589, 에너지용 나노소재의 효율적 설계를 위한 웹기반 멀티스케일 시뮬레이션 플랫폼 개발).

참 고 문 헌

- Bloch, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method, *Physical Review B*, 50.
- Byon, S.M., Lee, J.H., Kim, S.R., Jang, Y.C., Na, D.H., Lee, J.B., Lee, G.T., Song, G.H., Lee, S.J. (2009) Finite Element Based Edge Crack Analysis of Silicon-Steel Sheet in Cold Rolling, *J. Comput Struct Eng.*, 22(6), pp.511~517.
- Chan, C.K., Peng, H.L., Liu, G., Mellwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y. (2008) High-Performance Lithium Battery Anodes using Silicon Nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 3, pp31~35.
- Chung, D.H., Buessem, W.R. (1968) Voigt-Reuss-Hill (Vrh) Approximation and Elastic Moduli of Polycrystalline ZnO TiO₂ (Rutile) and Alpha-Al₂O₃, *J. Appl Phys.*, 39.
- Kang, K., Lee, H.S., Han, D.W., Kim, G.S., Lee, D., Lee, G., Kang, Y.M., Jo, M.H. (2010) Maximum Li Storage in Si Nanowires for the High Capacity Three-Dimensional Li-ion Battery, *Appl. Phys. Lett.*, 96(5).
- Kang, K., Morgan, D., Ceder, G. (2009) First Principles Study of Li Diffusion in I-Li₂NiO₂ Structure, *Physical Review B*, 79.
- Kresse, G., Furthmuller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-wave Basis Set, *Physical Review B*, 54(16).
- Lee, S.W., McDowell, M.T., Choi, J.W., Cui, Y. (2011) Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by

Electrochemical Lithiation, *Nano Letters*, 11, pp.3034~3039.

Peng, B., Cheng, F.Y., Tao, Z.L., Chen, J. (2010) Lithium Transport at Silicon Thin Film: Barrier for High-rate Capability Anode, *J. Chem Phys.*, 133(5).

Shin, H., Yang, S., Yu, S., Chang, S., Cho, M. (2012) A Study on the Sequential Multiscale Homogenization Method to Predict the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites with Kapitza Thermal Resistance, *J. Comput Struct Eng.*, 25(4), pp.315~321.

Tarascon, J.M., Armand, M. (2001) Issues and

Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature*, 414, pp.359~367.

Yang, S., Yu, S., Cho, M. (2009) A Study on the Development of Multiscale Bridging Method Considering the Particle Size and Concentration Effect of Nanocomposites, *J. Comput Struct Eng.*, 22(4), pp.343~348.

Zhao, K., Wang, W.L., Gregoire, J., Pharr, M., Suo, Z., Vlassak, J.J., Kaxiras, E. (2011) Lithium-Assisted Plastic Deformation of Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries: A First-Principles Theoretical Study, *Nano Letters*, 11, pp.2962~2967.

요 지

본 논문에서는 배터리 전극 해석을 위한 응력-확산 완전 연계 멀티스케일 해석기법을 고안하였다. 제안된 방법에서는 먼저 리튬농도에 따른 확산계수 및 기계적 물성을 계산하였다. 이를 고려하여 확산에 의한 응력뿐만 아니라 응력에 의한 확산 거동 변화까지 모두 고려한 응력-확산 완전연계 연속체 모델을 유한요소 기반으로 구성하였다. 이를 통해 실리콘 나노와이어 음극의 충/방전 전산 모사를 수행하였다. 이러한 해석결과를 통하여 기존의 확산에 의한 응력 연속체 모델보다 더 실제와 가까운 해석결과를 제안된 방법이 보여줄 수 있음을 확인할 수 있었다.

핵심용어 : 배터리, 전극 해석, 멀티스케일, 응력-확산 연계