

격자 볼츠만법을 이용한 리튬이온전지의 전극내 전해액 함침현상에 관한 수치적 연구

이 상 건* · 전 동 협**†

* 서울대학교 기계항공공학부, ** 동국대학교 기계부품시스템공학과

Numerical Study of Electrolyte Wetting Phenomena in the Electrode of Lithium Ion Battery Using Lattice Boltzmann Method

Sang Gun Lee* and Dong Hyup Jeon**†

* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ.,

** Dept. of Mechanical System Engineering, Dongguk Univ.-Gyeongju

(Received December 30, 2013 ; Revised January 28, 2014 ; Accepted January 28, 2014)

Key Words: Lattice Boltzmann Method(격자볼츠만법), Lithium Ion Battery(리튬이온전지), Electrolyte Wetting(전해액 함침), Electrode Compression(전극압축)

초록: 리튬이온전지의 다공성 전극내에서 전해액 주입 후 발생하는 함침현상에 관하여 격자 볼츠만법을 이용하여 수치해석적으로 연구하였다. 다공성 전극은 전극 제조 중 압연공정을 거치므로 압축된 전극의 공극률과 두께변화가 발생하여 전해액 함침성에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 2 차원 격자 볼츠만법을 통하여 압축률에 따른 전해액 분포와 포화도 변화를 제시하였다. 압축된 전극에서의 전해액 침투경로의 변화는 기공의 두께방향 크기 감소에 기인하며, 따라서 전극의 함침성이 크게 감소하였음을 확인하였다.

Abstract: The electrolyte wetting phenomena in the electrode of lithium ion battery is studied numerically using a multiphase lattice Boltzmann method (LBM). When a porous electrode is compressed during roll-pressing process, the porosity and thickness of the compressed electrode are changed, which can affect its wettability. In this study, the change in electrolyte distribution and degree of saturation as a result of varying the compression ratio are investigated with two-dimensional LBM approach. We found that changes in the electrolyte transport path are caused by a reduction in through-plane pore size and result in a decrease in the wettability of the compressed electrode.

- 기호설명 -

Ca : 모세관수
 c_i : 격자 속도
 C_s : 격자 내 음속
 f : 분포함수
 F : 상호입자간 힘
 g : 중력
 G : 상호작용힘
 S_w : 전해액 포화도
 Δp : 압력차

t : 시간
 u : 속도
 V : 상호작용 포텐셜
 w : 가중함수

그리스문자
 μ : 점성계수
 ν : 동점성계수
 ρ : 밀도
 τ : 완화시간
 ψ : 밀도함수

† Corresponding Author, jeondh@dongguk.ac.kr
 © 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

첨자
 e : 전해액

eq	: 평형
f-f	: 액상-액상
f-s	: 액상-고상
σ	: 성분

1. 서 론

리튬이온전지(Lithium-ion batteries)는 1990년대 소니사(Sony Energytech)에 의해 상용화된 이후로, 긴 수명과 작고 가볍게 만들 수 있다는 장점으로 인하여 노트북, 휴대폰 등 휴대용 전자기기의 에너지원으로서 널리 이용되고 있으며, 높은 에너지 밀도, 고출력을 필요로 하는 전기자동차(EV) 및 하이브리드 자동차(HEV)의 에너지원으로 사용되어 차세대 에너지 저장장치로서 주목을 받고 있다.

리튬이온전지의 핵심 소재는 전극, 분리막, 전해질로 이들의 구성 방법에 따라 전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 리튬이온전지의 전극은 이온의 삽입·탈리가 가능한 다공성층 구조의 양극과 음극으로 이루어져 있다. 분리막은 미세 다공성 고분자막으로 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하고 절연체로서의 역할을 하며, 전해액은 충·방전 시 리튬이온이 두 전극을 이동하는 매개체로서의 역할을 수행한다.⁽¹⁾

전극 제조 공정에서 활물질로 코팅된 전극 집전체는 활물질과의 접착성 향상 및 설계용량을 높이기 위하여 압연공정(Roll-pressing process)을 거치게 된다. 이후 전극은 진공건조 공정을 통해 전극 내 수분, 잔류응력이 제거된다. 그 후 조립공정에서는 전극 사이에 분리막을 삽입, 와인딩(Winding)한 후, 테이프로 고정하여 젤리롤(Jelly-roll)을 생산한 다음 캔에 삽입한다. 삽입된 전극을 진공공정을 통해 내부의 압력을 대기압보다 낮게 유지시킨 뒤 전해액 주입공정을 통해 낮은 압력의 다공성 기공 사이로 전해액이 침투한다.

전해액이 다공성 전극내에 충분히 젖어 있는 경우 높은 전기용량을 얻을 수 있는 반면, 그렇지 않은 경우 불균일한 전기화학 반응으로 인하여 리튬이온전지의 성능을 저해하는 요인으로 작용하게 된다. 또한, 리튬 전이금속의 석출을 야기하여 안전성의 문제를 가져오게 되고, 성능 저하를 가속화하여 수명주기가 짧아지게 된다.

압연공정을 거친 다공성 전극의 물성변화와 전지의 성능에 미치는 영향이 여러 연구자를 통해 연구되었다. Kim 등⁽²⁾은 실험을 통해 압연공정 후 전극의 두께가 약 20% 감소하였음을 보였으며, 다공성 전극의 표면 밀도가 증가하고 작은 기공이

다수 생성되었음을 제시하였다. Cheon 등⁽³⁾은 압축된 전극의 경우 접착성, 응집성등과 같은 기계적 물성의 향상으로 시간에 따라 비교적 안정적인 방전용량을 유지함을 보였다. 한편, Yu 등⁽⁴⁾은 전지의 고용량화를 위해서는 두껍고 밀집도가 높은 전극이 필요하지만, 고출력환경에서 방전용량이 급격히 감소함을 보였다. 이는 고밀도 전극에서의 전해액 함침저하가 원인일 가능성이 높다.

이와 더불어 다공성 전극의 함침성을 향상시키기 위한 연구가 다수 진행되었다. Wu 등⁽⁵⁾은 전극 내 전해액의 침투, 확장은 점성과 표면장력에 의해 좌우되며, 표면장력의 증가로 인하여 전극의 함침성이 감소함을 실험적으로 보였다. Lee 등⁽⁶⁾은 격자 볼츠만법에 기반한 수치해석을 통해 전극 내 전해액 전달 현상을 규명하였고 물성(공극률, 접촉각, 입자 크기)변화에 따른 함침성과의 상관관계를 제시하였다. Zguris⁽⁷⁾와 Culpin⁽⁸⁾은 분리막의 함침성이 전극의 침투특성에 영향을 미치며 전지 설계에 있어 중요한 역할을 수행함을 보였다.

본 논문에서는 다공성 전극 내에서 전해액의 전달 현상에 대한 연구를 수행하기 위하여, 다상유동 모델인 Shan and Chen^(9,10) 모델을 적용한 격자 볼츠만법을 사용하여 마이크로채널 내의 유동을 전산모사하였다. 시간에 따른 전해액 분포를 제시하여 전극에서의 전해액 동적 거동 특성을 규명하였으며, 수분 포화도를 제시함으로써 함침성 평가를 하였다. 또한, 전극은 압연공정으로 인하여 기공이나 전극의 두께가 변화하므로 압연율에 따른 함침도 영향을 고찰하였다.

2. 격자 볼츠만법(LBM)

리튬이온전지의 다공성 전극내 미세 기공을 통한 전해액 함침 현상은 액상과 기상이 공존하는 마이크로 스케일의 이상유동(Two-phase flow) 전달 현상으로, 유체-고체간 계면에서 발생하는 모세관 현상이 주요 전달 메커니즘으로 작용한다.

격자 볼츠만법은 분자 동역학과 볼츠만 방정식을 기반으로 유도되었으며 마이크로 스케일에서의 유동 현상을 해석하기에 적합한 모델 중 하나로서 평가된다. 또한 다공성 매질과 같은 복잡한 구조의 유동해석과, 다성분 및 다상유동 해석에 능하다는 장점이 있다.^(11,12)

2.1 격자 볼츠만 방정식

격자 볼츠만법은 거시적인 보존 방정식(질량, 운동량, 에너지)을 푸는 기존의 CFD(Computational

Fluid Dynamics)와는 달리, 유체를 가상의 입자의 모임으로 간주함과 동시에 유체영역을 불연속 격자로 구성한다. 유체입자의 확률적 분포는 분포함수(Distribution function)로서 표현되며, 각 격자의 지정된 방향으로 움직이는 이동(Collision) 과정과 한 격자 점에 모인 분포함수들이 부딪히는 충돌(Collision) 과정을 통해 물리적 현상을 모사하게 된다.

본 연구에서는 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK) 충돌 연산자가 적용된 볼츠만 방정식을 사용하였으며, 다음과 같이 분포함수 f_i 를 사용하여 표현된다.

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i = -\frac{1}{\tau}(f_i - f_i^{eq}) \quad (1)$$

τ 는 완화시간으로 평형에 도달하는 속도를 조절하며 유체의 동점성 계수 ν 와 $\nu = C_s^2(\tau \Delta t/2)$ 의 관계를 가진다. \mathbf{c}_i 는 격자 내 미리 지정된 방향 중 i 방향 요소의 격자속도를 의미한다. 본 해석에서는 Fig. 1 과 같이 9 개의 방향을 가지는 2 차원 격자 모델인 D2Q9 모델을 사용하였다. 식 (1)에 D2Q9 모델을 적용하여 이산화하면 아래와 같다.

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau}[f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad (2)$$

여기서 Δt 는 격자 시간을 의미한다. $f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ 는 특정 위치에서 평형상태일 때의 평형분포함수이며 Maxwell-Boltzmann 분포함수를 테일러전개하면 다음과 같이 유도된다.

$$f_i^{eq} = \rho w_i \left(1 + \frac{c_{ia} u_a}{C_s^2} + \frac{Q_{iab} u_a u_b}{2C_s^4} \right) \quad (3)$$

$$Q_{iab} = c_{ia} c_{ib} - C_s^2 \delta_{ab} \quad (4)$$

C_s 는 격자 내 음속으로 $1/\sqrt{3}$ 의 값을 가지며, a 와 b 는 카테시안 좌표계를 대변한다. w_i 는 D2Q9 모델의 가중계수로서 다음과 같은 값을 갖는다.

$$w_i = \begin{cases} \frac{4}{9} & \text{for } i = 1 \\ \frac{1}{9} & \text{for } i = 2,3,4,5 \\ \frac{1}{36} & \text{for } i = 6,7,8,9 \end{cases} \quad (5)$$

격자 내 유체밀도와 운동량은 분포함수로부터 다음과 같이 표현된다.

$$\rho = \sum_{i=1}^9 f_i \quad (6)$$

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{i=1}^9 \mathbf{c}_i f_i \quad (7)$$

이와 같이 이산화된 격자 볼츠만법은 이동과정과 충돌과정의 두 과정을 매 시간 스텝마다 반복

함으로써 유체의 이동을 모사하게 된다.

본 연구의 전해액 동적 거동 해석을 위해 도입된 Shan and Chen 다상유동 모델은 서로 섞이지 않는 상간 경계면을 유지하기 위하여 상호작용 포텐셜 V 을 다음과 같이 정의하였다.

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{\sigma-\bar{\sigma}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{x}) \Psi_{\bar{\sigma}}(\mathbf{x}') \quad (8)$$

여기서 $\Psi_{\sigma}(\mathbf{x})$ 는 성분 σ 의 밀도가 상호작용에 미치는 영향을 나타내며, $G_{\sigma-\bar{\sigma}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 는 Green 함수로 각각 \mathbf{x} 와 \mathbf{x}' 에 위치한 성분 σ 와 성분 $\bar{\sigma}$ 의 상호작용을 나타낸다. V 로부터 위치 \mathbf{x} 의 성분이 위치 $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t$ 를 가지는 다른 성분과의 상호작용으로 인한 운동량 변화율은 다음과 같이 표현된다.

$$F_{f-f}(\mathbf{x}, t) = -G_{f-f} \Psi(\mathbf{x}, t) \sum_{i=1}^9 w_i \Psi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t) \mathbf{c}_i \quad (9)$$

$$F_{f-s}(\mathbf{x}, t) = -G_{f-s} \Psi(\mathbf{x}, t) \sum_{i=1}^9 w_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t) \mathbf{c}_i \quad (10)$$

식 (9)는 섞이지 않는 두 액상 유체 간의 상호작용을 나타내고 식 (10)은 유체와 고체벽면 사이의 상호작용을 나타낸다. 여기서 $s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t)$ 는 벽면함수로서 i 방향에 위치한 격자점의 상태를 판단하며 고체일 경우 1의 값을 액체일 경우 0의 값을 가진다.

2.2 해석영역 및 조건 설정

리튬이온전지의 전극 내 전해액 전달현상을 규명하기 위하여 2 차원 다공성 전극 구조를 Fig. 2와 같이 형상화하였다. 전극은 입자기반의 다공성 매질로 이루어져 있으며, 전해액은 다공성 전극과 분리막을 통하여 전극 내부로 침투한다. Fig. 2는 압축되기 전 수치해석 도메인으로, 길이 방향으로 1000 lu, 그리고 두께 방향으로 105 lu을 가지는 전극과 분리막이 고려되었다. 하단으로부터 두께

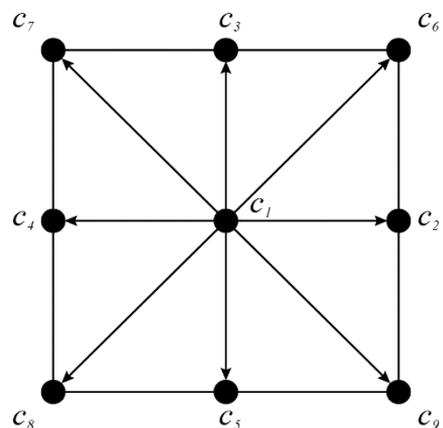


Fig. 1 Lattice structure of two-dimensional nine velocity (D2Q9) model

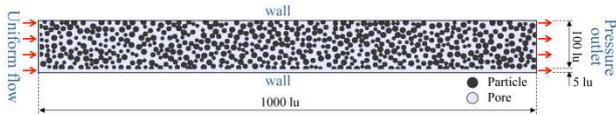


Fig. 2 Lattice structure of two-dimensional nine velocity (D2Q9) model

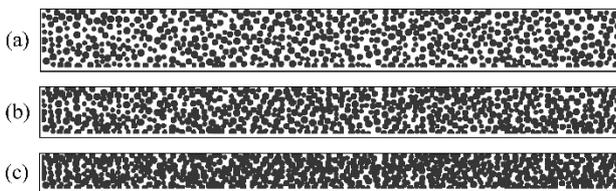


Fig. 3 Reconstruction of compressed electrodes when the compression ratios are (a) 0%, (b) 20% and (c) 40%

방향으로 5 lu까지는 분리막을, 이후 105 lu까지는 활물질과 기공으로 구성된 다공성 전극을 나타낸다. 여기서 격자 단위 1 lu는 1 μm 의 물리적 길이를 의미하며, 1000 \times 105 개의 격자가 사용되었다. 또한, 입자 기반의 다공성 매질을 구성하기 위하여 반지름 5-7 lu를 가지는 구형 활물질들이 무작위로 배치되었고, 40%의 공극률을 가지도록 형성하였다. 활물질과 분리막의 표면은 90°의 접촉각을 가지도록 조건이 설정되었다. 경계조건으로 활물질 및 벽면에 접촉 경계조건을 적용하였으며, Fig. 2와 같이 왼쪽 입구 경계를 통해서 균일한 속도(7.0×10^{-5} lu)의 전해액이 주입되고, 대기압 조건의 오른쪽 출구를 통해 빠져나가게 된다. 입구에서의 속도는 유동의 특성을 결정하는 무차원수인 레이놀즈수(Re)와 모세관수(Ca)로부터 결정되었으며, 본 연구에서 사용된 레이놀즈수와 모세관수는 각각 5.0×10^{-3} 와 8.33×10^{-6} 이다. 이는 모세관 현상에 의한 유동이 지배적인 포복흐름(Creeping flow) 영역으로, 본 모델이 다공성 매질 내 다상유동을 모사하기에 적합함을 알려준다.

압축된 전극에서의 함침성 변화를 고찰하기 위하여 압축률 20%와 40%를 가지는 압축된 전극을 Fig. 3과 같이 구현하였다. Fig. 3(a)은 압축되기 전 형상으로 공극률은 40%로 설정되었다. 두께 방향으로 압축하였으며, 20%와 40%의 두께감소율이 각각 적용되었다. 분리막을 제외한 다공성 전극만이 압축되어 각각 80 lu와 60 lu의 두께 방향길이를 가지게 된다. 동시에 압축률에 따라 입자의 두께 방향위치가 재배치 되었다. 음극의 경우 전극 압축시 활물질의 탄성변형이 발생할 수 있으나 본 연구에서는 압축이 진행 되더라도 활물질은 원형의 형상을 유지한다고 가정하였으며, 입자의 재배치에 따른 입자간 겹침현상을 허용하였다. 압축이

진행된 후, Fig. 3(b)와 (c)의 공극률은 각각 29.1%와 17.4%를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

전극내 전해액 함침 메커니즘을 파악하기 위하여 Fig. 3의 다공성 전극모델에 대하여 수치해석을 수행하였다. Fig. 4는 압축이 일어나지 않은 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 나타낸다. 각각의 결과는 최초 전해액 투입으로부터 5.0×10^3 lu, 1.0×10^6 lu, 5.0×10^6 lu, 1.0×10^7 lu, 3.0×10^7 lu, 6.0×10^7 lu의 격자시간이 지난 후의 결과를 보여준다. 여기서 격자시간 1 lu는 6.667×10^{-10} s 물리적 시간을 의미하며, 수렴에 도달하는 물리적 시간은 4.4×10^{-2} s이다. Fig. 3에서 검은색은 활물질입자를, 파란색은 전해액을, 그리고 밝은 회색은 공기를 나타낸다. Fig. 4(a)는 전해질 주입 직후의 전해액 분포를 나타내며, 주입구 주변에 전해액이 균일하게 분포하고 그 외 기공은 공기로 채워져 있음을 알 수 있다. 함침이 진행됨에 따라 전극 내에는 불균일한 전해액 분포가 나타나며, Fig. 4(b)를 통해 두 종류의 전해액 침투경로가 형성됨이 확인되었다. 하나는 비교적 높은 압력이 유지되는 입구로부터 다공성 전극으로 직접적으로 침투하는 경로이며, 다른 하나는 모세관압이 상대적으로 낮은 분리막을 통하여 전극내로 빠른 속도로 침투하는 경로이다. 다공성 전극 내로 침투하는 전해액의 침투속도를 비교하면, 분리막을 통한 전해액 침투가 더욱 용이함을 확인할 수 있다. 이는 일반적으로 분리막의 함침속도가 빠르다는 Culpin⁽⁸⁾의 결과와 일치한다. 이후, 전해액은 두 침투지류를 기점으로 확장하여 전극과 분리막을 채워나간다. Fig. 4(c)에서는 모세관압이 상대적으로 낮은 분리막이 전해액에 의해 비교적 이른 시간에 포화상태에 도달함과 동시에 분리막의 포화된 지류로부터 새로운 침투경로를 형성함을 확인할 수 있다. 또한, 입구로부터의 침투 경로는 점진적으로 성장을 지속하다 포화된 분리막과 병합된 지류를 형성하였다. 이후, 분리막으로부터 생성된 다수의 침투 경로들은 성장, 병합하여 또 다른 형태의 지류를 형성하였음이 Fig. 4(d)에서 확인되었다. 최초 침투로부터 약 8.0×10^6 lu가 지난 후, 새로이 생성되는 침투 경로는 보이지 않았으며 입구로부터의 침투경로와 분리막으로부터 전극으로의 침투경로로 이루어진 두 개의 큰 지류가 주변 기공들을 침투하면서 서서히 확장하였다. 이로부터 상당한 시간이 지난 후, Fig. 4(e)에서는 두 개의 지류의 확장속도가 눈에

띄게 감소하였고, 6.0×10^7 의 격자시간이 지난 Fig. 4(f)에서 전해액 함침이 완료되었다고 판정하였다.

본 연구결과에 따른 마이크로 스케일에서 다공성 전극에서의 전해액 함침현상은 세가지 종류의 힘의 상호작용으로 이루어짐을 알 수 있다. 즉, 입구로부터 유입된 전해액의 압력, 유체-고체 계면간의 모세관압, 그리고 기공에 자리잡은 공기의 저항력이 상호작용한다. 이로서 전극 내 전해액 함침 매커니즘은 입구를 통하여 유입된 전해액의 압력이 공기의 압력과 모세관압력을 이겨내고 기공을 통하여 전극 내로 침투하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 압축률 20% 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 나타낸다. 1.0×10^6 의 격자시간이 흐른 후, Fig. 5(b)에서는 Fig. 4(b)와 마찬가지로 입구와 분리막으로부터 확장의 기점이 되는 두 개의 침투 경로가 우선적으로 형성됨이 확인되었다. 반면 앞선 결과와 비교하여 침투영역에서 차이를 보였다. 입구에서 전극으로의 침투 경로는 좁은 포화 영역을 보였으며, 분리막으로부터의 침투경로는 보다 넓은 영역의 지류를 형성함이 확인되었다. 이는 전극이 압축됨에 따른 두께 방향의 기공 크기의 감소로 인하여 전극 내부로 침투하려는 전해액은 더욱 큰 모세관압과 대치되기 때문이다. 결과적으로, 분리막을 통해 침투하는 전해액 양이 상대적으로 증가하여 빠른 침투속도를 보이게 된다. 이와 같은 현상으로 Fig. 5(c)에서는 입구로부터의 침투경로가 거의 확장되지 못한 반면, 이른 시간에 포화된 분리막은 전극내부로의 새로운 침투경로를 형성하기 시작하였다. 함침이 진행됨에 따라, Fig. 5(d)에서는 분리막의 포화된 지류로부터

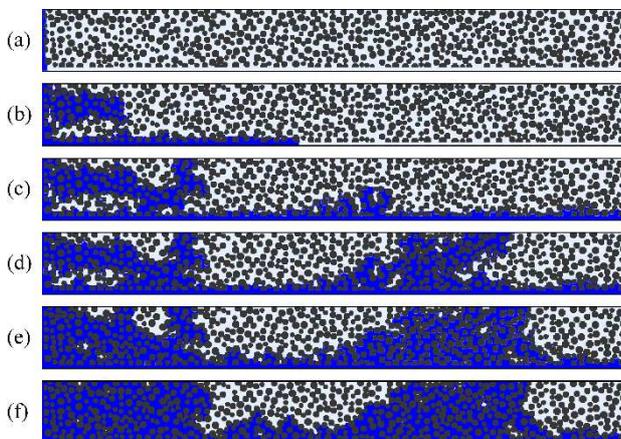


Fig. 4 Liquid electrolyte distribution in an uncompressed electrode at (a) 5.0×10^3 lattice time, (b) 1.0×10^6 lattice time, (c) 5.0×10^6 lattice time, (d) 1.0×10^7 lattice time, (e) 3.0×10^7 lattice time and (f) 6.0×10^7 lattice time

전극으로 지속적으로 새로운 침투경로를 확보하려는 모습이 관찰되었다. 이후, Fig. 5(e)에서는 입구로부터의 침투경로가 서서히 확장을 하다 분리막으로부터 침투된 지류와 병합하여 새로운 지류를 형성하였으며, 새로이 형성된 지류는 이후에도 점진적인 확장을 보여주었다. 더불어, 분리막으로부터 침투된 다수의 지류들은 주목할 만한 성장을 보였으며 함침이 완료될 때까지 지속하였다.

Fig. 6은 압축률 40% 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 보여준다. 40%의 높은 압축률로 기공의 두께방향 크기는 상당히 감소되었고, 다공성 전극 내에 다수의 고립된 기공이 형성되었다. 저항력으로 작용하는 길이방향 모세관압의 비약적인 증가로 인하여 전해액은 입구의 높은 압력

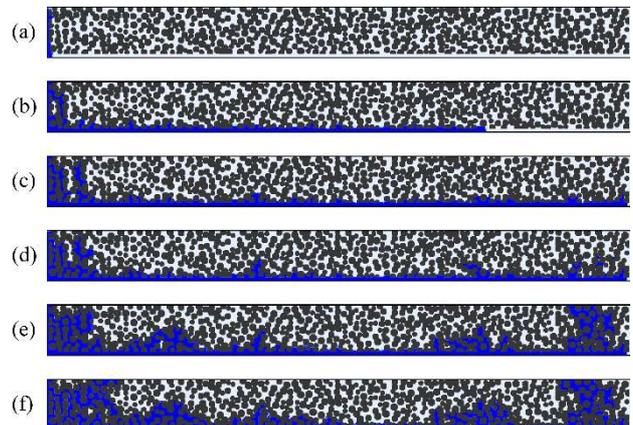


Fig. 5 Liquid electrolyte distribution in a 20% compressed electrode at (a) 5.0×10^3 lattice time, (b) 1.0×10^6 lattice time, (c) 5.0×10^6 lattice time, (d) 1.0×10^7 lattice time, (e) 3.0×10^7 lattice time and (f) 6.0×10^7 lattice time

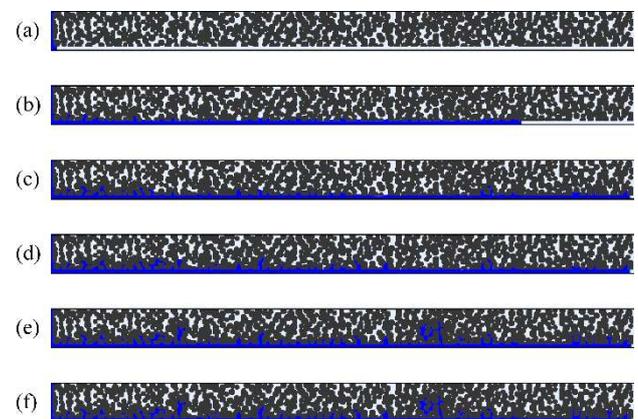


Fig. 6 Liquid electrolyte distribution in a 40% compressed electrode at (a) 5.0×10^3 lattice time, (b) 1.0×10^6 lattice time, (c) 5.0×10^6 lattice time, (d) 1.0×10^7 lattice time, (e) 3.0×10^7 lattice time and (f) 6.0×10^7 lattice time

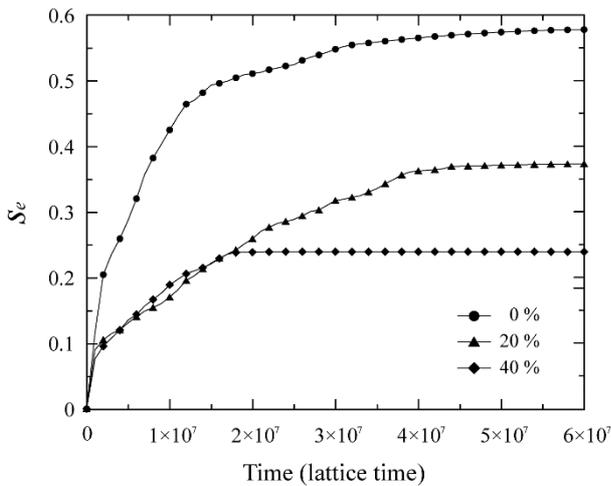


Fig. 7 Transient saturation profile of liquid electrolyte in the electrode with various compression ratios

에도 불구하고 전극 내로 침투하지 못한 채 분리막을 통해서만 침투가 진행됨이 Fig. 6(b)에서 확인되었다. 이후 Fig. 6(c)에서는 포화된 분리막의 지류로부터 전극 내로의 침투경로가 형성됨이 확인되었지만, 고립된 기공 및 길이방향으로의 제한된 침투경로로 인하여 비교적 이른 시간인 1.9×10^7 의 격자시간에 전해액 침투가 수렴하였다.

Fig. 7은 시간에 따른 전극 내 전해액의 포화도를 나타낸 그래프이다. 수렴 후의 전해액 포화도로부터 전극의 압축률이 증가할수록 전극 내 전해액 함침이 저하됨을 확인 할 수 있다. 압축이 일어나지 않은 전극에서는 입구로부터 전극으로 직접 침투하는 침투경로가 활발히 형성됨에 따라 초기에 급격한 기울기를 보이며 충분히 침투를 한 뒤 점점 느린 속도로 확장을 하다가 수렴에 도달하였다. 반면, 20% 압축된 전극의 경우 입구로부터의 침투 경로가 제한됨에 따라 초기의 포화도는 완만한 기울기를 보이지만 이후 분리막으로부터 전극 내로 다수의 침투경로가 형성, 확장됨에 따라 수렴까지 꾸준한 포화도를 보이며 성장을 지속해 나아갔다. 40% 압축된 전극의 경우에는 입구로부터의 침투 경로가 미형성됨에 따라 분리막으로부터 전극으로의 침투경로만이 전극 내 기공을 채우게 되며, 다수의 침투경로가 형성되었지만 높은 압축률에 따른 고립된 기공의 증가로 인하여 확장을 지속하지 못하고 비교적 일찍 수렴에 도달하는 경향을 보였다. 전극이 압축됨에 따라 전해액 포화도는 최대 60%의 감소율을 보였다. 이는 압축된 전극 내 기공크기의 감소로 인한 기공 내 모세관압과 고립된 기공의 공기 저항력이 증가가 주원인으로 작용한다. 또한 압축에 따른 전해액의 함

침 영역과 침투 경로의 변화로 인하여 함침 매커니즘이 변화하였음을 알 수 있었으며, 이는 함침이 완료 되기까지 수렴경향 및 시간에 영향을 미침을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 Shan and Chen 이 제시한 다상유동 격자 볼츠만법을 이용하여 전극의 압축율에 따른 전해액 전달현상에 대한 연구를 수행하였다. 상기 해석을 통하여 전극의 압축에 따른 전해액 포화도 변화를 정량적으로 제시하였으며, 이로부터 압연공정을 통한 전극압축이 전극 내 전해액 함침저하의 직접적인 원인을 제공함을 알 수 있었다. 또한, 전극의 압축에 따른 기공크기 감소와 고립된 기공의 증가는 다공성 전극 내 전해액 전달 매커니즘에 상당한 영향을 미침을 확인하였다. 압축에 따른 기공의 두께방향 크기 감소는 주입된 입구로부터 전극으로 침투하는 침투 지류의 확장을 제한하였다. 더불어, 일찍이 포화된 분리막으로부터 전극으로의 두께방향 침투 경로의 수는 유지되었으나 높은 압축률로 압축된 전극의 경우 고립된 다수의 기공으로 인하여 침투경로가 확장되지 못하고 빠른 시간에 수렴에 도달함을 보였다.

위 결과로부터 압축된 전극에서의 전해액 전달 매커니즘을 규명할 수 있었으며, 본 연구의 수치해석 결과는 연구 및 실제 상용되는 리튬이온전지의 다공성 전극의 함침성 향상에 중요한 자료로서 사용될 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2013 년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원과 (NRF-2013R1A1A2057761, NRF-2013R1A1A2A10008883) 2013 년 동국대학교 논문게재장려금 지원으로 이루어졌음.

참고문헌 (References)

- (1) Park, J. K., 2010, "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries," Hongrung Pub. Co., pp.181~205.
- (2) Kim, K.M., Jeon, W.S., Chung, I.J. and Chang, S.H., 1999, "Effect of Mixing Sequences on the Electrode Characteristics of Lithium-Ion Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, Vol. 83, pp. 108~113.
- (3) Cheon, S.E., Cho, J.H., Ko, K.S., Kwon, C.W., Chang, D.R., Kim, H.T. and Kim, S.W., 2002, "Structural Factors of Sulfur Cathodes with

- Poly(ethylene oxide) Binder for Performance of Rechargeable Lithium Sulfur Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, pp. A1437~A1441.
- (4) Yu, S., Chung, T., Song, M.S., Nam, J.H. and Cho, W.I., 2012, “Investigation of Design Parameter Effects on High Current Performance of Lithium-Ion Cells with LiFePO₄/Graphite Electrodes,” *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 42, pp. 443~453
- (5) Wu, M.-S., Liao, T.-L., Wang, Y.-Y. and Wan, C.-C., 2004, “Assessment of the Wettability of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 34, pp. 797~805.
- (6) Lee, S.G., Jeon, D.H, Kim, B.M., Kang, J.H. and Kim, C.J., 2013, “Lattice Boltzmann Simulation for Electrolyte Transport in Porous Electrode of Lithium Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160 pp. H258~H265.
- (7) Zguris, G.C., 2000, “Fluid-Transfer Properties of Recombinant Battery Separator Media,” *J. Power Sources*, Vol. 88, pp. 36~43.
- (8) Culpin, B., 1995, “Separator Design for Valve-Regulated Lead/Acid Batteries,” *J. Power Sources*, Vol. 53, pp. 127~135.
- (10) Shan, X. and Chen, H., 1993, “Lattice Boltzmann Model for Simulating Flows with Multiple Phases and Components,” *Phys. Rev. E*, Vol. 47, pp. 1815~1819.
- (11) Shan, X. and Chen, H., 1994, “Simulation of Nonideal Gases and Liquid-Gas Phase Transitions by the Lattice Boltzmann Equation,” *Phys. Rev. E*, Vol. 49 pp. 2941~2948.
- (12) Pan, C., Luo, L.-S and Miller, C.T., 2006, “An Evaluation of Lattice Boltzmann Schemes for Porous Medium Flow Simulation,” *Computers & Fluids*, Vol. 35, pp. 898~909.
- (13) Tabe, Y., Lee Y., Chikahisa, T. and Kozakai, M., 2009, “Numerical Simulation of Liquid Water and Gas Flow in a Channel and a Simplified Gas Diffusion Layer Model of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using the Lattice Boltzmann Method,” *J. Power Sources*, Vol. 193, pp. 24~31.