

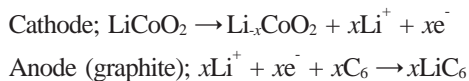


NEB 방법으로 본 Mo-S 이차전지 시스템

글 _ 이준근
KIST 명예연구원

1. 머리말

이차전지는 Fig. 1과 같이 음극에서 나온 이온이 전해질을 통해 양극 구조 속으로 들어갈 때 외부전선으로 흐르는 전자들로 방전되면서 전기를 흐르게 한다. 충전은 그 반대로 일어난다. 예로써 LiCoO₂의 충전 전지반응 (cell charging reaction)을 보면 양극에서는 전자가 빠져나가는 산화반응이, 음극에서는 그 빠져나간 전자가 다시 들어오는 환원반응이 각각 다음과 같이 일어난다.



즉, 이차전지는 화학반응 에너지를 전기 에너지로 바꾸는 에너지 전환기인 셈이다. 이 이차전지의 성능은 양극 재료 (cathode materials)에 주로 달려있고 가격도 양극 재료가 가장 고가이다. 따라서 양극재료에 대한 연구개발은 언제나 진행형이다.

양극재료는 다음 몇 가지 주요 특성을 갖추어야 한다:

- 구조가 Li⁺와 같은 확산이온 들어갔다 다시 빠져나오는 (intercalation 및 deintercalation) 과정을 반복할 수 있게 ‘열린 구조’ 이어야 하고, 그 구조 안에서 확산이 빨라 충전과 방전이 쉽게 일어나게 해야 함
- 확산이온 들어갔다 다시 빠져나올 때 발생하는 전압 (voltage)과 무게당 또는 부피당 전기용량 (elec-

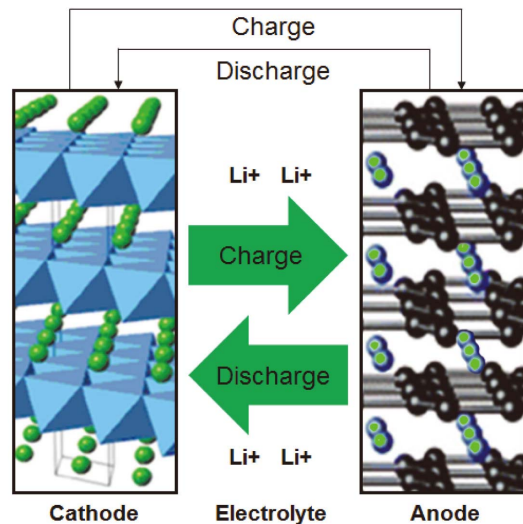


Fig. 1. Schematics of electro-chemical operation for a LiCoO₂ battery.

tric capacity)이 높아야 함

- 충전과 방전이 오래도록 반복되더라도 구조가 안정하게 유지되고 위험성이 없어야 함

이 조건들을 비교적 잘 만족하여 현재 널리 응용되고 있는 Li-이차전지들의 구조를 보면 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 세 구조 모두 Li⁺ 이온이 쉽게 확산할 수 있는 길들이 2D, 3D, 및 1D의 차원으로 잘 나있다. 즉, 대표적 양극재료에는 1980년대에 등장하여 지금까지도 사용되고 있는 층상구조의 LiCoO₂, 1986년에 등장한 spinel 구조의 LiMn₂O₄, 및 1997년에 등장한 olivine 구조의 LiMPO₄ 등이 주축을 이루고 있다.

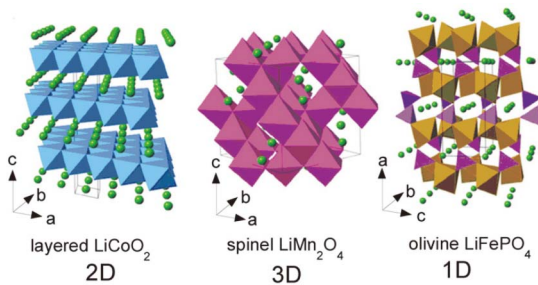


Fig. 2. Crystal structures of the three Li-batteries in which the Li^+ ions (small balls) are mobile through the 2D (layered), 3D (spinel), and 1D (olivine) cathode materials.¹⁾

전산모사의 면에서 볼 때, 이차전지 개발에서 기본적으로 가장 중요한 상의 안정성 (phase stability), 출력 전압 (voltage), 그리고 확산의 장벽 (diffusion barriers) 높이가 모두 VASP²⁾과 같은 DFT 방법³⁾으로 계산된다. 그리고 상의 안정성이 확인되고 출력 전압이 시스템의 구성 원자들로 어느 정도 결정된 다음에는 확산의 장벽이 가장 중요한 변수로 남는다. 이차전지는 주로 양극재료의 구조 속으로 드나드는 금속 이온의 확산 속도로 가장 중요한 특성인 충방전 성능이 결정된다. 이 때 금속 이온의 확산계수는 다음과 같이 Arrhenius 형으로 나타나는 것이 일반적이다:

$$D = D_0 \exp(-E_b/kT)$$

여기서 D 는 확산계수 (diffusion coefficient, m^2/sec), D_0 는 확산상수 (diffusion constant 또는 prefactor, m^2/sec), E_b 는 확산이 일어나는 데 넘어가야 할 최소의 에너지인 장벽 에너지 (barrier energy), k 는 Boltzmann 상수, 그리고 T 는 절대온도 (temperature, K)이다.

위 식에서 확산계수 D 는 D_0 에는 직선적으로 비례하지만, E_b , k , T 등에는 지수적으로 변한다. 따라서 온도가 일정하다면, 여러 이차전지 시스템들에서 금속 이온의 확산을 좌우하는 최대변수는 바로 장벽 에너지이다. 이차전지 시스템들에서 장벽 에너지만을 계산해서 서로 비교해도 그 시스템의 확산성능을 가늠할 수 있는 것이 바로 이 이유 때문이다. 이 장벽 에너지를 시뮬레이션으로 계산하는 방법론이 NEB (nudged elastic band) 방법⁴⁾인

데, 여기서는 현재까지 비교적 계산이 되지 않은 Mo-S 시스템을 대상으로 이 방법에 대한 계산 예와 참고 정보를 요약해 보기로 한다.

2. NEB 방법이란?

사막을 가로 지르는 낙타 대상은 가능하면 넘어가기 힘든 모래 언덕을 피해서 모래 언덕들 사이의 낮은 골짜기를 따라 전진한다. 에너지가 덜 들기 때문이다. 물론 골짜기를 따라 가더라도 언덕은 있기 때문에 이런 언덕들은 넘어가야 한다. 원자들도 마찬가지이다. 이차전지 시스템들에서 금속 이온들은 가장 낮은 퍼텐셜 에너지의 골짜기를 따라 가장 낮은 퍼텐셜 에너지의 언덕을 넘어 확산한다.

즉, Fig. 3과 같은 퍼텐셜 에너지 표면이 있을 때, 어떤 금속 이온이 처음 에너지가 낮은 (왼쪽 어두운 부분) 초기 위치 (initial position)에 있다고 가정하자. 이 금속 이온이 건너편에 있는 또 하나의 에너지가 낮은 (오른쪽 어두운 부분) 마지막 위치 (final position)까지 확산하는 데는 가장 지름길이 점선을 따라가는 길 (initial band)이다. 그러나 이 경로는 에너지가 높은 언덕 (점선상의 세 번째 점)을 넘어가야 함으로 바람직하지 못하다. 그보다는 실선으로 나타낸 낮은 에너지의 골짜기 경로를 따라 가는 것이 훨씬 바람직하다. 여기서 점선 경로에서 시작해서 실선 경로까지 화살표 방향으로 ‘아금아금’ 가는 것이 바로 NEB (nudged elastic band) 방법⁴⁾이다. 그리고 골짜기 경로에서 가장 높은 언덕 (saddle point)을 확인할 수 있는데, 이 언덕의 높이가 확산의 장벽 에너지 (barrier

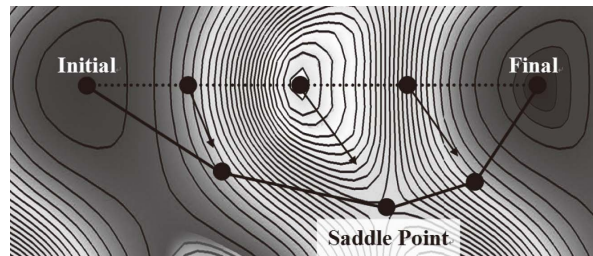


Fig. 3. Schematics of NEB (Nudged Elastic Band) method. (Image from June Gunn Lee, Computational Materials Science: An Introduction, Taylor and Francis Group, LLC, 280 pp, 2011.)



energy, E_b)이다.

이것을 $\text{Li}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 시스템을 대상으로 그 전산모사 과정을 설명하면 다음과 같다.

- Li 원자가 A 사이트 (site)에 있을 때 최저 에너지를 나타내는 원자들의 배치 (configuration 또는 image of configuration)를 계산함 (처음 상태1의 E1 및 CONTCAR1)
- Li 원자가 B 사이트에 있을 때 최저 에너지를 나타내는 원자들의 배치를 계산함 (나중 상태2의 E2 및 CONTCAR2)
- 처음 상태1과 나중 상태2를 잇는 중간 상태를 여러 개 (예로써 8 개) 직선적 (extrapolating atomic positions)으로 얻어 각각의 원자 배치들을 얻어 (상태1과 상태2를 포함하여 총 10 개의 원자 배치들, 00~09) 초기 밴드 (initial straight band)를 구성함
- 여기서 한 이미지가 바로 장벽 에너지를 나타내게 하려고 이미지 숫자를 홀수로 잡을 필요는 없음, 왜냐하면 짝수로 잡더라도 'climb'으로 한 이미지는 반드시 장벽 에너지를 나타내는 이미지가 되게 VTST가 프로그램 되어있음
- 오히려 컴퓨터의 코어 숫자가 이미지 숫자로 나누어질 수 있어야 됨
- 초기 밴드의 nudging; 사막을 가로지르는 대상이 모든 낙타들을 한 줄로 연결시켜 끌고 가듯이 밴드에 평행방향으로 적절한 힘 (fictitious spring force)이 작용하게 하고 밴드에 수직방향으로는 계산에서 나오는 원자간 퍼텐셜 에너지가 작용하게 하여 힘이 0이 되는 밴드 쪽으로 밴드를 '아금아금' 움직여 감 (damped MD algorithm, IBRION = 3)
- 총 10 개의 원자 배치들 가운데 하나는 NEB/climb 방법⁵⁾으로 밴드를 따라 가장 에너지가 큰 saddle point의 원자 배치가 되게 함

이 모든 과정은 무료로 배부되는 VTST 스크립트 (script)⁶⁾를 VASP source directory에 깔고 모든 *.F 파일들 (neb.F, dynmat.F, 등)을 실행 파일 (execution files)

로 바꾸면 손쉽게 해결할 수 있다. 다음은 NEB 방법을 돌릴 때 필요한 명령들과 파일들이다.

- 새로운 디렉터리를 만들고 처음 상태와 나중 상태의 디렉터리에서 각 CONTCAR를 복사하여 CONTCAR1 (처음 상태의 원자 배치)과 CONTCAR2 (나중 상태의 원자 배치)로 파일 이름을 바꿈
- VTST 명령으로 00 (initial image)부터 09 (final image)까지 총 10 개의 디렉터리를 만들고 각 디렉터리마다 해당 POSCAR 파일들을 넣음

```
$ ~/vtstscripts/nebmake.pl CONTCAR1 CONTCAR2 8
#####
OK, ALL SETUP HERE
FOR LATER ANALYSIS, PUT OUTCARs IN FOLDERS 00 and 09 !!!
```

- INCAR 파일에 NEB 방법의 계산임을 알리는 3 개의 flags를 추가 함

```
#####
...
IBRION = 3 # ionic relaxation by Damped MD for NEB run
EDIFFG = 0.05 # stopping force criteria (eV/Å)
IMAGES = 8 # no. of images excluding two endpoints
# no. of cores dividable by no. of images
# each group of nodes works on one image.
SPRING = -5.0 # spring force (eV/Å2) between images
LCLIMB = .TRUE. # turn on the climbing image algorithm
...
#####
```

- 디렉터리에 처음 상태의 디렉터리로부터 KPOINTS 파일과 POTCAR 파일을 복사함
- 00 디렉터리와 09 디렉터리에는 처음 상태와 나중 상태의 디렉터리에서 각 OUTCAR 파일을 추가로 복사함 (이 두 이미지의 에너지는 이미 계산되었으므로 OUTCAR에서 그대로 불러오기 위함임)

이제 NEB 방법의 계산을 시작할 모든 준비가 되었다. 이 때 반드시 확인해야 할 것은 각 OUTCAR에 나타난 이웃 원자간 거리 (neighbour distances)이다. 이 거리가



평균 원자간 거리보다 ~30% 이상 가까우면 원자간 강한 반발로 원자들이 멀리 튀어나가기 때문에 여러 메시지가 나오거나 계산이 돌아가지 않는다. 첫 밴드는 직선으로 만들어지기 때문에 가끔 이런 문제가 생긴다. 이때는 POSCAR에서 그 문제가 되는 원자를 찾아 수동으로 약간 옮겨주면 된다. 아니면 에러메시지가 나오지 않은 옆 이미지의 POSCAR를 그대로 복사해서 써도 된다. 그리고 중간 계산 결과의 확인은 다음과 같이 한다.

```
$ ~/vtstscripts/nebef.pl > neb.dat48 # NEB 방법 계산
이 48회 끝난 후의 경우
```

```
$ cat neb.dat48
```

```
#####
0  0.000000  0.000000  0.000000  0
1  0.808606  0.041576  -0.071578  1
2  1.615847  0.042559  0.004743  2
3  2.425759  0.019032  0.133116  3
4  3.236109  0.064338  -0.295469  4
5  4.051368  0.198261  -0.021847  5
6  4.482856  0.176686  0.132190  6
7  4.920306  0.093899  0.214403  7
8  5.361089  0.001930  0.189970  8
9  5.804366  -0.045503  0.000000  9
#####
```

여기서 첫 열부터의 숫자는 이미지 번호, 거리, 장벽 에너지, 어떤 한 원자에 미친 최대 힘 (the maximum force on any atom in the image), 그리고 이미지 번호를 각각 뜻한다. 따라서 현재까지의 계산 결과에 따르면 장벽 에너지의 위치는 초기상태의 Li 원자 지점에서 4.05 Å 떨어진 자리에 생기고, 그 때의 $E_b = 0.20$ eV이다. 그리고 VTST 스크립트에는 다른 여러 가지 결과 파일을 만들어 주는 스크립트도 있다.

```
$ ~/vtstscripts/nebresults.pl > neb-results.dat
```

```
$ ls
```

```
#####
... movie.vasp neb-results.dat movie.xyz spline.dat
```

```
exts.dat mep.eps nebef.dat ...
```

```
#####
```

3. 주요 고려사항들

계산의 정확성을 높이기 위해서는 무엇보다 먼저 ENCUT 값, k-points의 수, sigma 값 등이 일상적으로 하는 계산의 수렴테스트 (convergence test)를 거쳐 원하는 정확도를 만족하게끔 정해져야 한다. 또, 시스템이 자성을 띠다면 당연히 스핀도 고려한 조건에서 계산이 되어야 할 것이다. 이에 덧붙여 이차전지 시스템이라는 특수사정으로 다음 사항들도 고려되어야 한다.

3.1. 슈퍼셀 (Supercell)의 크기

이온의 확산을 다루기 위해서는 이차전지 시스템에서 확산 이온들이 차지할 수 있는 모든 자리들과 그 이온들의 대표적 확산경로들도 슈퍼셀에 다 나타날 수 있어야 한다. 따라서 LiMo_6S_8 로는 부족하고 Fig. 4와 5에 나타냈듯이 $\text{Li}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 은 되어야 한다.

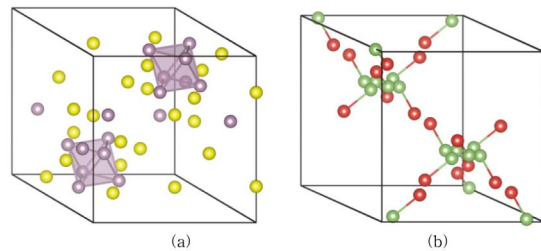


Fig. 4. (a) $(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ supercell (Mo6 are highlighted as octahedrons), (b) Two different insertion sites (red balls and green balls) for foreign cations.

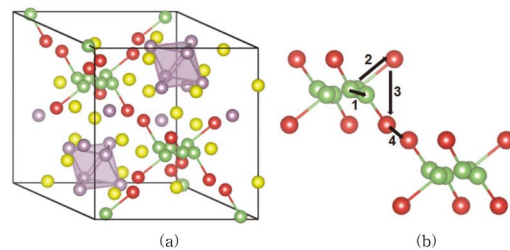


Fig. 5. (a) $M_{36}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ supercell (M; insertion site) (b) Four representative paths for 3D diffusion in $M_{36}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$.



즉, Fig. 4(b)에서 보면 $(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 수퍼셀에는 Li나 Mg와 같은 외부원자가 차지할 수 있는 총 36 개의 자리가 있다. 그 가운데 약 1 Å 거리로 가까이 있는 6 개의 자리를 inner-ring sites (그림에서 녹색 볼들)라 부르고, 그 바깥에 약 3 Å 거리로 있는 6 개의 자리를 outer-ring sites (그림에서 적색 볼들)라 부른다. 이렇게 들어갈 수 있는 자리가 많지만 자리마다 둘러싸고 있는 Mo 원자들 (reduction of a transition metal ion)과 S 원자들의 전자밀도 조절에 의한 지역적 전기중성도 (local electro-neutrality)가 지켜져야 하기 때문에, 넣을 수 있는 최대 원자수는 Mo_6S_8 당 전자수 4개로 제한된다. 즉, Li 원자를 넣는다면 $\text{Li}_{12}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 까지나 $\text{Mg}_6(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 까지만 가능하다는 얘기이다.

Fig. 5(b)에서 보면 $\text{M}_{36}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 시스템에서 대표적 확산경로는 모두 4 개다. 경로1은 in-inner-ring 확산을 나타내고, 경로 2는 inner-ring에서 outer-ring으로 가는 확산을 나타낸다. 그리고 경로 3은 outer-ring 내의 확산을 나타내고, 경로4는 한 outer-ring에서 이웃하는 outer-ring으로 가는 확산을 나타낸다. 따라서 $\text{M}_{36}(\text{Mo}_6\text{S}_8)_3$ 시스템은 3D 확산 이차전지 재료에 해당된다.

3.2. 수도퍼텐셜 (Pseudopotential)의 선택

이차전지 시스템에서는 양이온들과 음이온들이 서로 상당한 전자를 주고받는다. Table 1은 $\text{Li}_3\text{Mo}_{18}\text{S}_{24}$ 시스템의 Bader 분석결과인데, Li 원자들은 원자당 약 0.90e의 전자가, Mo 원자들은 원자당 약 0.97e의 전자가 S 원자들에게 넘어간 것을 알 수 있다. 반면에 S 원자들은 Li 원자들과 Mo 원자들로부터 전자를 받아 원자당 약

Table 1. Bader Analysis for $\text{Li}_3\text{Mo}_{18}\text{S}_{24}$ system

Atom	Valence charge	Charge transfer	Volume (Ang ³)	Distance (Ang)
Mo	13.0325	0.9675	13.6581	1.0814
Mo	13.0236	0.9764	13.6813	1.0900
Mo	13.0227	0.9773	13.7160	1.0665
...				
S	6.7956	-0.7956	23.1158	0.0367
S	6.8208	-0.8208	22.9329	0.0921
S	6.8994	-0.8994	22.7130	0.0662
...				
Li	2.1051	0.8949	4.3389	0.7530
Li	2.1052	0.8948	4.3425	0.7501
Li	2.1054	0.8946	4.3457	0.7515

0.80~0.90e의 전자가 넘어간 것을 알 수 있다.

따라서 일상적으로 쓰는 POTCAR는 단순히 원자가 전자 (valence electrons) 외에는 ‘frozen core’라고 가정하고 작성된 것이므로 적절치 못할 수가 있다. 이차전지 시스템의 정확한 계산을 위해서는 *_pv나 *_sv와 같이 p- 및 s-전자까지 원자가 전자로 고려하고 작성된 POTCAR를 쓰는 것이 바람직하다. 또 하나 Table 1에서 주목할 만한 것은 S 이온의 전자밀도가 넓게 분포되어 있다는 것인데, 이것이 국부적 전기중성도를 유지하면서 Li 이온과 전이 금속 Mo 이온의 ‘charge transfer’를 가능하게 하는 기본이 된다.

3.5. ‘U or no U?’

교환상관성 에너지의 계산에서 GGA (generalized gradient approximation) 방법이 일반적으로 정확하다. 그러나 전이금속들 (transition metals)의 d- 및 f-전자들은 예외적으로 강하게 반발하기 때문에 GGA만으로 계산한 교환상관성 에너지는 보정이 필요하다. 전자구조 계산에서 이 보정하는 파라미터 (parameter)가 U 값이고, 이 방법이 GGA+U 방법⁷⁾이다. 따라서 GGA+U 방법으로 계산을 하면 GGA 방법보다 전자간 반발이 더 고려된 것이므로 시스템의 에너지는 높아지고 밴드 갭은 넓어지며 결합에너지는 약해지고 격자상수는 늘어나며 벌크 계수 (bulk modulus)는 작아지는 것이 일반적이다. 그리고 전자 에너지의 최소화를 위한 뒤풀이 계산에서 U 파라미터에 따른 전자간 반발 에너지가 추가로 계산되어야 함으로 걸리는 시간은 약 1.5 배로 더 걸리는 것이 일반적

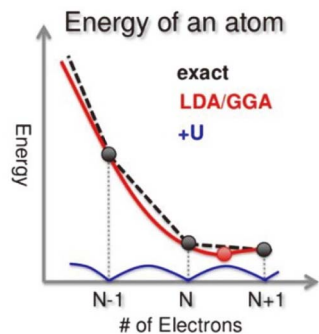


Fig. 6. Schematics for the background theory of +U method.⁸⁾



Table 2. U Parameters Computed by Ceder group⁹⁾

Element	VASP PAW pseudopotential	U (eV)	Element	VASP PAW pseudopotential	U (eV)
Ag	Ag 06Sep2000	1.5	Li	Li 17Jan2003	
Al	Al 04Jan2001		Mg	Mg 05Jan2001	
Ba	Ba_sv 06Sep2000		Mn	Mn 06Sep2000	3.9
B	B 06Sep2000		Mo	Mo_pv 08Apr2002	4.38
Be	Be 06Sep2000		Na	Na 08Apr2002	
Ca	Ca_sv 06Sep2000		Nb	Nb_pv 08Apr2002	1.5
Cd	Cd 06Sep2000		Ni	Ni 06Sep2000	6.0
Ce	Ce 28Sep2000		O	O 08Apr2002	
Co	Co 06Sep2000	3.4	Pb	Pb 08Apr2002	
Cr	Cr 06Sep2000	3.5	P	P 17Jan2003	
Cs	Cs_sv 08Apr2002		Rb	Rb_pv 06Sep2000	
Cu	Cu 05Jan2001	4.0	Se	Se 06Sep2000	
Fe	Fe 06Sep2000	4.0	Si	Si 05Jan2001	
Ge	Ge 05Jan2001		Sr	Sr_sv 07Sep2000	
Hf	Hf 20Jan2003		Ti	Ti 08Apr2002	
Hg	Hg 06Sep2000		U	U 06Sep2000	
K	K_sv 06Sep2000		V	V_pv 07Sep2000	3.1
La	La 06Sep2000		Zn	Zn 06Sep2000	
			Zr	Zr 08Apr2002	

이다.

U 값으로 GGA 교환상관성 에너지를 보정하는 것을 그림으로 나타내면 Fig. 6과 같다.⁸⁾ 즉, GGA에서 전자들의 자기 스스로의 작용 (self-interaction)이 다 제거되지 않는데, 이에 따르는 에너지를 보정해주는 것이 GGA+U 방법이다. 따라서 이 방법은 단단한 이론적 배경을 가지고 있다. 그러나 U 값의 결정은 두 가지 경험적 방법들을 쓴다. 하나는 U 값을 어떤 이는 실험적 특성값 (밴드 갭 에너지, 산화물 형성 에너지, 결정구조의 격자상수 등)에 맞게 맞추는 방법이고, 또 하나는 자기일치방법으로 어떤 시스템에서 여러 U 파라미터들을 써보고 가장 에너지가 낮게 나오는 U 파라미터로 정하는 방법이다. Table 2는 Ceder 그룹⁹⁾에서 계산한 U 파라미터들을 참고로 나타낸 것이다.

U를 써서 계산하느냐 U를 쓰지 않고 계산하느냐 실제로 돌려보고 결정하는 것이 좋다. 대부분의 이차전지 시스템은 전이금속을 포함하고 있기 때문에 U를 쓰는 것이 정석이다. 그러나 U를 썼을 때 계산되는 에너지 자체는 추가로 고려된 전자간 반발 에너지로 올라가지만 두 시스템 사이의 차이 (예로써 장벽 에너지 등)는 그대로인 경우도 있다. 따라서 한두 개의 사전계산으로 이런 점을 확인해 보고 U를 써서 계산하느냐 U를 쓰지 않고 계산

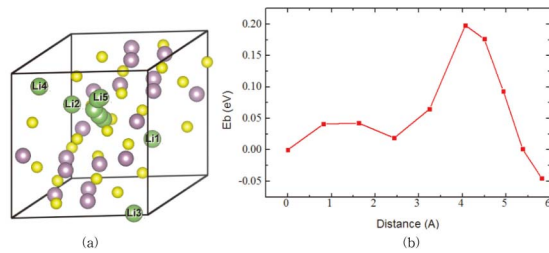


Fig. 7. (a) Trajectory of Li#5 ions through Path3, (b) Barrier energies of Li#5 ions through Path3 for the $Li_5(Mo_6S_8)_3$ system.

하느냐를 결정하는 것이 계산의 효율 면에서 현명한 방법이다.

4. NEB 방법의 예

Fig. 7. (a)는 NEB 방법의 한 예로 $Li_5(Mo_6S_8)_3$ 시스템에서 Li#5 이온이 Path3를 따라 확산할 때 그 궤적을 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 7. (b)는 Li#5 이온이 Path3를 따라 최저 에너지 경로로 확산할 때 그 장벽 에너지를 확산거리에 따라 나타낸 것이다. 이 그래프에서 보면 Li#5 이온은 출발점에서 약 4.1 Å 거리에서 장벽 에너지가 최대인 0.2 eV임을 알 수 있다. 즉, $Li_5(Mo_6S_8)_3$ 시스템에서 Li 이온의 확산은 비교적 쉽게 일어날 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.

같은 방법으로 다른 원자들 (Mg나 Al 등)에 대해 NEB 방법으로 장벽 에너지를 계산하여 서로 비교하면 실험에 앞서 확산의 빠르고 느림에 대한 이론적 정보가 얻어진다. 이와 같은 접근은 주기율표 상에서 무수히 많은 가능성들 가운데 먼저 어느 시스템부터 시작하는 것이 좋을지 미리 알려준다는 점에서 그 값어치가 크다. 물론 이차전지의 개발을 위해서는 다른 변수들 (Li 이온의 경우, 확산 특성은 좋으나 덴드라이트 (dendrite)를 생성한다는 결점을 나타내는 등)도 모두 고려해서 선택이 되어야 한다.



5. 맺는 말

지금까지 나타난 기존의 방법은 potential energy surface를 바탕으로 한 minima와 saddle points를 찾는 방법으로, entropic effects는 무시하였는데 고상 재료에서는 타당하지만 분자 시스템에서는 문제가 된다. Entropic effects를 고려하는 방법에는 대표적으로 두 방법을 사용한다.

- free-energy simulation techniques based on MD (molecular dynamics)를 사용하는 방법
- metadynamics를 사용하는 방법

감사의 글

저자는 Bader analysis를 위해 MedeA-VASP을 지원한 경원 엔지니어링사에 감사드린다.

참고문헌

1. C. M. Julien et al., "Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries," *Inorganics*, **2** [1], 132-54 (2014).
2. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
3. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev. A*, **140**:1133-38 (1965).
4. G. Henkelman and H. Jonsson, H., *J. Chem. Phys.*, **113**

- 9978-85 (2000).
5. G. Henkelman et al., "A Climbing Image Nudged Elastic band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy paths," *J. Chem. Phys.*, **113** 9901-04 (2000).
6. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/neb/>
7. J. Hubbard, "Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. The atomic Representation," *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **285**:542-60 (1965).
8. J. P. Perdew, "Density-functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev. B*, **33** [12], 8822-24 (1986).
9. G. Hautier et al., "Accuracy of Density Functional Theory in Predicting Formation Energies of Ternary Oxides from Binary Oxides and Its Implication on Phase Stability," *Phys. Rev. B*, **85**, 155208 (2012).

이준근



- 1996-2001 한국과학기술연구원 세라믹스연구부 부장/책임연구원
- 2001-2002 한국과학기술연구원 미래기술연구본부 본부장
- 2003-2005 한국과학기술연구원 Europe 연구소 소장
- 2006-2009 영남대 신소재공학부 객원교수
- 2006-현재 한국과학기술연구원 명예연구원