

격자 볼츠만법을 이용한 리튬이온전지의 활물질 혼합비에 대한 함침성의 영향

전 동 협^{*†}

* 동국대학교 기계부품시스템공학과

Effect of Mixing Ratio of Active Material on the Wettability in Lithium-Ion Battery Using Lattice Boltzmann Method

Dong Hyup Jeon^{*†}

* Mechanical System Engineering, Dongguk Univ.-Gyeongju

(Received July 17, 2015 ; Revised October 30, 2015 ; Accepted December 5, 2015)

Key Words: Lithium-ion Battery(리튬이온전지), Lattice Boltzmann Method(격자볼츠만법), Wettability(함침성), Mixing Ratio(혼합비)

초록: 격자 볼츠만법을 이용하여 리튬이온전지의 전극 내 발생하는 전해액 함침 현상에 관하여 연구하였다. 최근 리튬이온전지는 용량 증가 및 에너지밀도 향상을 위하여 전극 설계시 활물질에 미세입자를 혼합하고 있어, 이로 인하여 전해액 함침성에 영향을 미치게 될 수 있다. 본 연구에서는 활물질 혼합율에 따른 전해액 분포와 포화도 변화를 알아보았다. 활물질 혼합비의 변화는 전극 내 전해액 함침 메커니즘에 영향을 주어, 전해액 함침속도와 함침도가 변화함을 확인하였다.

Abstract: The electrolyte wetting phenomena occurring in the electrode of lithium-ion battery was studied using lattice Boltzmann method (LBM). Recently, lithium-ion batteries are being mixed with small particles on the active material to increase the capacity and energy density during the electrode design stage. The change to the mixing ratio may influence the wettability of electrolyte. In this study, the changes in electrolyte distribution and saturation were investigated according to various mixing ratios of active material. We found that the variations in mixing ratio of active material affect the wetting mechanism, and result in changes to the wetting speed and wettability of electrolyte.

- 기호설명 -

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

V : 상호작용 포텐셜
 w : 가중함수

그리스문자
 μ : 점성계수
 ν : 동점성계수
 σ : 표면장력
 ρ : 밀도

하첨자
 e : 전해액
 $f-f$: 액상-액상
 $f-s$: 액상-고상

1. 서 론

리튬이온전지(lithium-ion batteries)는 산화·환원반응을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 또는 전기에너지를 화학에너지로 변환시키는 장치로서, 핵심 소재로는 양극(cathode)과 음극(anode)을 구성하는 전극(electrode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)이 있다. 전극은 이온의 삽입·탈리가 가능한 다공성층 구조로 이루어져 있고, 분리막은 미세 다공성 고분자막으로 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하고 절연체로서의 역할을 하며, 전해액은 충·방전 시 리튬이온이 두 전극을 이동하는 매개체로서의 역할을 수행한다.⁽¹⁾

리튬이온전지의 전극은 활물질 혼합(mixing), 전극코팅(coating), 압연(roll-pressing), 슬리팅(slitting)과 진공건조(vacuum drying) 공정을 통하여 생산된다. 이 후 조립공정에서는 권취(winding) 공정을 통하여 전극 사이에 분리막이 삽입된 젤리롤(jelly-roll)을 제조한 다음 캔에 삽입한다. 삽입된 젤리롤은 진공/가압 과정으로 구성된 전해액 주입공정을 통하여 다공성 전극의 기공 사이로 전해액이 침투한다. 전해액 침투는 모세관 압(capillary pressure)에 의하여 물질전달이 이루어지며, 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 가속화 하여 수명주기가 짧아지게 된다.

리튬이온전지의 전해액 함침에 관한 연구는 실험 또는 전산모사의 형태로 진행되었다. Wu 등⁽²⁾은 전극 내 전해액의 침투, 확장은 점성과 표면장력에 의해 좌우되며, 표면장력의 증가로 인하여 전극의 함침성이 감소함을 실험적으로 보였다. Zguris⁽³⁾와 Culpin⁽⁴⁾는 분리막이 전극의 함침특성에 영향을 미치며 전지 설계에 있어 중요한 역할을 수행함을 보였다. Lee 등⁽⁵⁾은 격자 볼츠만법을 이용하여 전극 내 전해액 함침 메커니즘을 규명하였고 물성(공극률, 접촉각, 입자 크기)변화에 따른 함침성과의 상관관계를 제시하였다. Lee and Jeon^(6,7)은 압연공정에 의한 압축된 전극에서의 물성변화와 활물질의 형상변화에 따른 전해액 함침성과의 상관관계를 수치적으로 연구하였다.

최근 리튬이온전지의 고성능화 및 고에너지 밀도의 요구에 의하여 전극밀도를 높여 설계하는 방

법이 시도되고 있다. 하지만 전극밀도가 너무 높을 경우 주액성과 같은 공정 특성뿐만 아니라 전해액 미함침에 의한 수명특성에 영향을 주므로 설계시 주의하여야 한다. 양극의 경우 전극밀도를 높이기 위하여 입자 사이즈가 작은 활물질을 첨가하여 전지의 용량을 늘리는 방법을 취하고 있으나 이에 따른 전해액 함침성에 대한 연구는 진행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 활물질 사이즈가 큰 입자와 작은 입자의 혼합비에 따른 다공성 전극 내에서 전해액의 전달 현상과 함침성에 대한 연구를 수행하였다. 다상유동 모델인 Shan and Chen^(8,9) 모델을 적용한 격자 볼츠만법(LBM)을 사용하여 마이크로 공극(micro-pore) 내의 유동을 전산모사하였다. 시간에 따른 전해액 분포를 제시하여 전극에서의 전해액 동적 거동 특성을 규명하였으며, 전해액 포화도를 제시함으로써 함침성 평가를 하였다.

2. 수치해석

LBM은 분자 동역학과 볼츠만 방정식을 기반으로 유도되었으며 마이크로 스케일에서의 유동 현상을 해석하기에 적합한 모델 중 하나로 평가받고 있다. 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. 따라서 다공성 매질과 같은 복잡한 구조의 유동해석에 장점이 있는 LBM이 리튬이온전지의 다공성 전극내 유동현상을 해석하는데 도입되었다.

2.1 LBM 방정식

LBM에서 유체입자의 확률적 분포는 분포 함수(distribution function)로서 표현되며, 각 격자의 지정된 방향으로 움직이는 이동(streaming) 과정과 격자 점에 모인 분포함수들이 부딪히는 충돌(collision) 과정을 통해 물리적 현상을 모사하게 된다. 본 연구에서는 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK) 충돌연산자가 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 조절

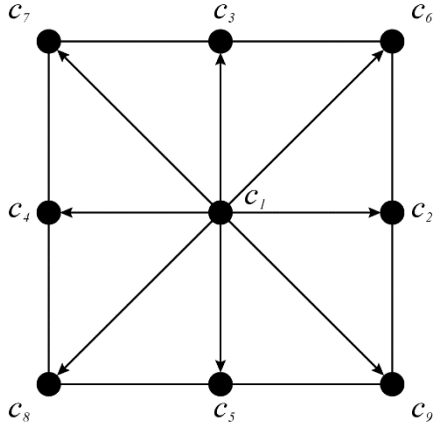


Fig. 1 Lattice structure of two-dimensional nine velocity (D2Q9) model

하며 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.

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

여기서 Δt 는 격자 시간을 의미한다. $f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ 는 특정 위치에서 평형상태일 때의 평형분포함수이며 Maxwell-Boltzmann 분포함수를 테일러 전개하면 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 $C_s = C/\sqrt{3}$ 의 값을 가진다. C 는 격자 길이에 대한 격자 시간의 비로 $C = \Delta x/\Delta t$ 의 관계를 가진다. a 와 b 는 카테시안 좌표계를 나타낸다. w_i 는 D2Q9 모델의 가중계수로서 다음과 같은 값을 갖는다.

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

본 연구에서는 Fig. 1 과 같이 D2Q9 모델을 사용하였으므로, 격자속도(discrete velocity) \mathbf{c}_i 는 다음과 같이 표현된다.

$$[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3, \mathbf{c}_4, \mathbf{c}_5, \mathbf{c}_6, \mathbf{c}_7, \mathbf{c}_8, \mathbf{c}_9] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

격자 내 유체밀도와 운동량은 분포함수로부터 다음과 같이 표현된다.

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

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{i=1}^9 \mathbf{c}_i f_i \quad (8)$$

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

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{\sigma-\bar{\sigma}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{x}) \Psi_{\bar{\sigma}}(\mathbf{x}) \quad (9)$$

여기서 $\Psi_{\sigma}(\mathbf{x})$ 는 성분 σ 의 밀도가 상호작용에 미치는 영향을 나타내며, $\psi(\rho) = \rho_0[1 - \exp(-\rho/\rho_0)]$ 의 관계를 갖는다. $G_{\sigma-\bar{\sigma}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 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.

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

$$F_{f-s}(\mathbf{x}, t) = -G_{f-s} \Psi(\mathbf{x}, t) \sum_{i=1}^9 w_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t) \mathbf{c}_i \quad (11)$$

식 (10)은 섞이지 않는 두 액상 유체 간의 상호작용을 나타내고 식 (11)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 기공(pore)과 분리막을 통하여 전극 내부로 침투한다. Fig. 2는 수치해석 도메인으로, 길이 방향으로 1000 lu, 그리

고 두께 방향으로 105 lu 을 가지는 전극과 분리막이 고려되었다. 하단으로부터 두께방향으로 5 lu 까지는 분리막을, 이후 105 lu 까지는 활물질과 기공으로 구성된 다공성 전극을 나타낸다. 여기서 격자 단위 1 lu 는 1 μm 의 물리적 길이를 의미하며, 1000 \times 105 개의 격자가 사용되었다. 또한, 입자 기반의 다공성 매질을 구성하기 위하여 구형 활물질들이 무작위로 배치되었고, 40%의 공극율을 가지도록 설정하였다. 활물질 표면은 90°의 접촉각을 가지도록 조건이 설정되었다. Zou and He⁽¹⁰⁾가 제시한 경계조건을 적용하였다. 따라서 활물질 및 위/아래 벽면에 Bounce back 경계조건을 적용하였으며, 왼쪽에는 균일한 속도 (1.0×10^4 lu)의 전해액이 주입되는 입구경계, 그리고 오른쪽에는 대기압 조건을 주어 출구경계를 설정하였다. 입구에서의 속도는 유동의 특성을 결정하는 무차원수인 레이놀즈 수 (Re) 와 모세관 수 (Ca)로부터 결정되었으며, 본 연구에서 사용된 레이놀즈수와 모세관 수는 각각 7.2×10^{-3} 와 1.19×10^{-5} 이다. 이는 모세관 현상에 의한 유동이 지배적인 포복흐름 (creeping flow)영역으로, 본 모델이 다공성 매질 내 다상유동을 모사하기에 적합함을 알려준다. 본 모델의 검증은 이전연구⁽⁶⁾에서 이루어졌으며 반복을 피하기 위하여 생략한다.

양극 내 활물질 사이즈가 큰 입자(P1)와 작은 입자(P2)의 혼합비에 따른 함침성 변화를 고찰하기 위하여 혼합비(P1:P2)가 100:0, 80:20, 60:40 을 가지는 전극을 Fig. 3 과 같이 구현하였다. P1 은 반지름 5-7 lu 를 가지는 구형 활물질들이, P2 는 반지름 1 lu 의 미세 활물질들이 무작위로 배치되었다. 공극률은 혼합비의 영향만을 고려하기 위하여 40% 로 고정하였다. 2 차원 해석을 적용하였으므로 실제현상과 근사하게 구현하기 위하여 입자의 재배

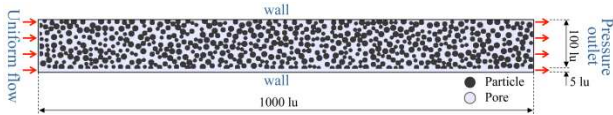


Fig. 2 Lattice structure of two-dimensional nine velocity (D2Q9) model

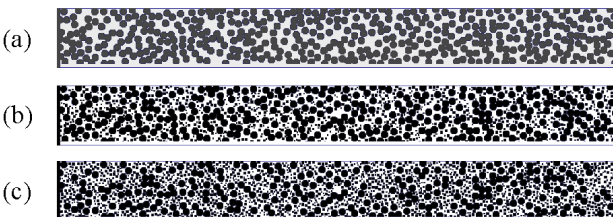


Fig. 3 Reconstruction of electrodes when the mixing ratio (P1:P2) is (a) 100:0, (b) 80:20 and (c) 60:40

치에 따른 큰 입자간 겹침현상(Overlapping)을 허용하였으며, P1:P2:공극률의 비는 일정하게 유지하였다. 본 모델은 CPU 3.10 GHz 의 리눅스 시스템 (Linux system)의 컴퓨터를 병렬처리(parallel processing)하여 해석을 수행하였으며, 1.2×10^8 lu 의 격자시간에 소요된 해석시간은 약 1260 hr 이다.

3. 결과 및 고찰

다공성 전극 내 마이크로 유동 및 전해액 함침 메커니즘을 파악하기 위하여 Fig. 3 의 전극모델에 대하여 LBM 을 이용한 수치해석을 각각 수행하였다. Fig. 4 는 혼합비가 100:0 인 (미세입자가 혼합되지 않은) 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 나타낸다. 각각의 결과는 최초 전해액 투입으로부터 1.0×10^7 lu, 2.0×10^7 lu, 4.0×10^7 lu, 6.0×10^7 lu, 8.0×10^7 lu, 1.0×10^8 lu, 1.2×10^8 lu 의 격자시간이 지난 후의 결과를 보여준다. 여기서 격자시간 1 lu 는 6.667×10^{-10} s 의 물리적 시간을 의미한다. 그림에서 회색은 활물질입자를, 붉은색은 전해액을, 그리고 흰색은 공기를 나타낸다. Fig. 4(a)는 전해질 주입이 이루어지고 1.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 모세관압이 상대적으로 낮은 분리막과 주입구 주변에 전해액이 균일하게 분포하고 일부는 분리막으로부터 지류(dominant path)가 형성되어 전극의 기공 사이로 전해액이

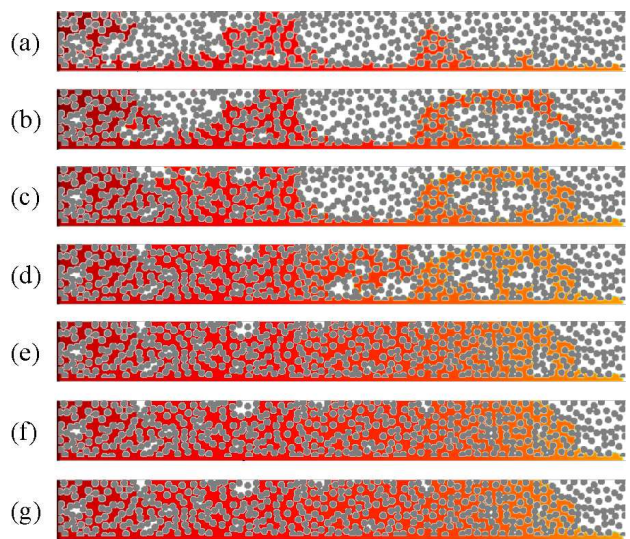


Fig. 4 Liquid electrolyte distribution in an electrode when the mixing ratio (P1:P2) is 100:0. (a) 1.0×10^7 lattice time, (b) 2.0×10^7 lattice time, (c) 4.0×10^7 lattice time, (d) 6.0×10^7 lattice time, (e) 8.0×10^7 lattice time, (f) 1.0×10^8 lattice time and (g) 1.2×10^8 lattice time

침투되어 있으며, 그 외 기공은 공기로 채워져 있다. Fig. 4(b)는 2.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 함침이 진행됨에 따라 전극 내에는 불균일한 전해액 분포가 나타나며, 분리막으로부터 형성된 지류가 성장하여 또 다른 지류와 병합하여 전해액 분포를 이루고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4(c)는 4.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 시간이 지남에 따라 공기로 채워져 있던 기공 사이로 전해액 침투가 이루어지며 주입구 주변의 기공은 대부분 전해액으로 채워져 있다. Fig. 4(d)는 6.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 기공 사이로 전해액 침투가 상당히 진전되어 대부분 전해액 침투가 이루어져 있다. 하지만 지류의 병합으로 인하여 전해액으로 둘러싸인 고립된 기공에서는 전해액 침투가 서서히 이루어지고 있는데 이는 기공을 차지하고 있는 공기의 저항력이 강하게 작용하고 있기 때문이다. Fig. 4(e)는 8.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 주입구로부터 멀리 떨어진 부분(그림에서 오른쪽)과 전해액으로 둘러싸여 고립된 기공을 제외하고는 대부분 전해액 침투가 이루어졌다. 전해액에 둘러싸인 기공에서는 공기의 저항력이 강하게 작용하여 전해액 함침이 매우 천천히 이루어진다. Figs. 4(f)와 (g)는 각각 1.0×10^8 lu 와 1.2×10^8 lu 의 시간이 지난 후 전극 내 전해액 분포를 나타낸다. 전해액 분포의 변화가 없어 전해액 함침이 완료되었다고 판정하였다. 전해액에 둘러싸인 일부 기공에서는 전해액 함침이 더 이상 이루어지지 않고 공기로 채워져 있는데 이는 모세관압 보다 공기의 저항력이 더 강하게 작용하고 있기 때문으로 사료된다. 따라서 전극 내 전해액 함침현상은 입구를 통하여 유입된 전해액의 압력이 기공 내 공기의 압력과 계면에서의 모세관압을 이겨내고 기공을 통하여 전극 내로 침투하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 5 는 혼합비가 80:20 인 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 나타낸다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이, 1.0×10^7 의 격자시간이 흐른 후 지류들은 입구주위에 먼저 발생하며 이에 따라 입구 주변부터 전해액 함침이 이루어지고 있다. 이는 Fig. 4(a)와는 상이한 결과로 혼입된 미세 입자가 입구에서 다양한 침투경로를 만들어 지류형성이 용이하게 유도한 것으로 판단된다. 따라서 혼합비가 80:20 인 전극에서는 전해액 함침이 입구 주변에서 먼저 이루어지고 입구에서 먼 곳으로 점차 확장되

어 가는 경향을 보인다. Fig. 4 와 마찬가지로 전해액으로 둘러싸여 공기가 빠져나가지 못하는 고립된 기공이 관찰되나, 앞선 결과와 비교하면 크기가 상당히 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 전해액 함침이 입구로부터 시작하여 입구 먼 곳으로 점진적으로 확장하기 때문에 공기가 기공을 통하여 빠져 나갈 수 있는 경로가 다양해졌기 때문이다. 따라서 낮아진 공기의 저항력이 전해액 함침을 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 8.0×10^7 lu 의 시간이 지난 후 전해액 분포의 변화가 없어 전해액 함침이 완료되었다고 판정하였다. 이는 앞선 결과보다 이른 시간에 전해액 함침이 완료된 결과로서 미세 입자의 소량 혼입은 전해액 함침속도를 증가시킬 수 있다고 유추할 수 있다.

Fig. 6 은 혼합비가 60:40 인 전극에서의 시간에 따른 전해액 분포변화를 나타낸다. 미세 입자의 다량 혼입으로 인하여 미세 공극이 다수 관찰되며, 다공성 전극 내에 다수의 고립된 기공이 형성되었다. 미세 공극에서의 공기 저항으로 인하여 분리막을 통한 지류가 쉽게 성장하지 못하고 입구로부터 성장한 지류와 병합하여 전해액 함침이 확인된다. Fig. 6(b)와 같이 일부 성장한 지류가 기공을 통하여 침투하기도 하지만 앞선 결과보다 느린 속도로 침투가 진행된다. 이는 다수 형성된 미세 공극에서의 높은 공기 저항으로 때문으로 판단된다. 이후 1.2×10^8 lu 의 시간이 지난 후 전해액 분포의 변화가 없어 전해액 함침이 완료되었다고

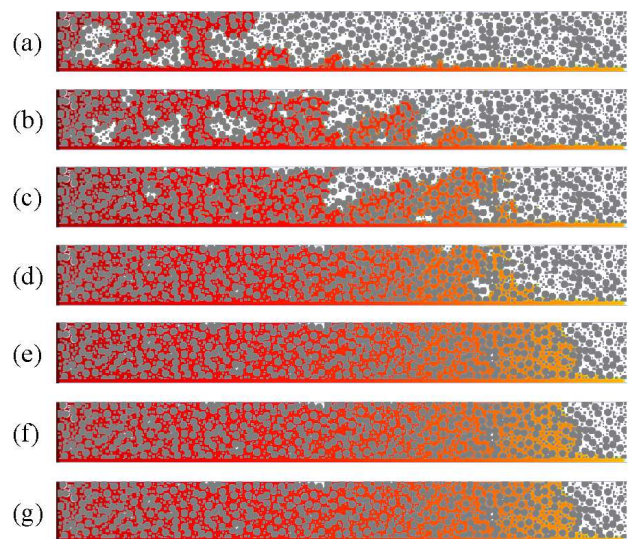


Fig. 5 Liquid electrolyte distribution in an electrode when the mixing ratio (P1:P2) is 80:20. (a) 1.0×10^7 lattice time, (b) 2.0×10^7 lattice time, (c) 4.0×10^7 lattice time, (d) 6.0×10^7 lattice time, (e) 8.0×10^7 lattice time, (f) 1.0×10^8 lattice time and (g) 1.2×10^8 lattice time

판정하였다. 이는 앞선 결과 보다 늦은 시간에 전해액 함침이 완료된 결과로서 미세 입자의 다량 혼입은 전해액 함침속도를 감소시킬 수 있음을 유추할 수 있다.

Fig. 7 는 시간에 따른 전극 내 전해액의 포화도를 나타낸 그래프이다. 전해액 포화도는 초기에 빠른 속도로 증가를 하다가 2.0×10^7 lu 부근에서 기울기가 완만해지고 이후 특정지점에서 수렴하는 양상을 보인다. 전해액 함침도는 혼합비가 80:20 인 경우가 혼합비가 100:0 인 경우보다 약간 높게 나타났으며 혼합비가 60:40 인 경우가 가장 낮게 나타났다. 혼합비가 100:0 인 경우 초기 함침속도

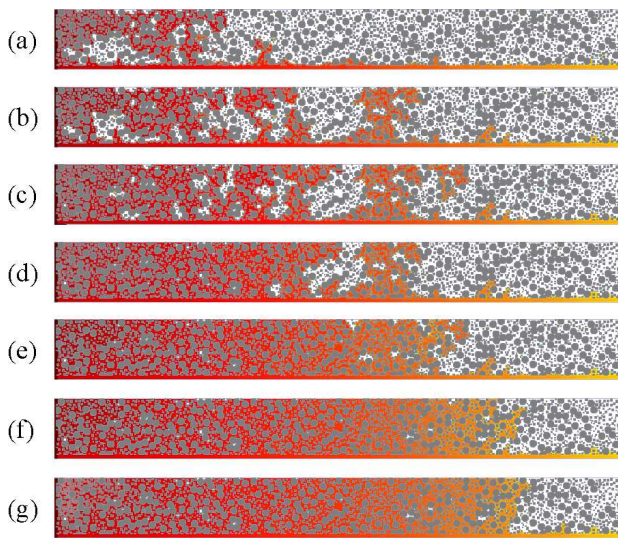


Fig. 6 Liquid electrolyte distribution in an electrode when the mixing ratio (P1:P2) is 60:40. (a) 1.0×10^7 lattice time, (b) 2.0×10^7 lattice time, (c) 4.0×10^7 lattice time, (d) 6.0×10^7 lattice time, (e) 8.0×10^7 lattice time, (f) 1.0×10^8 lattice time and (g) 1.2×10^8 lattice time

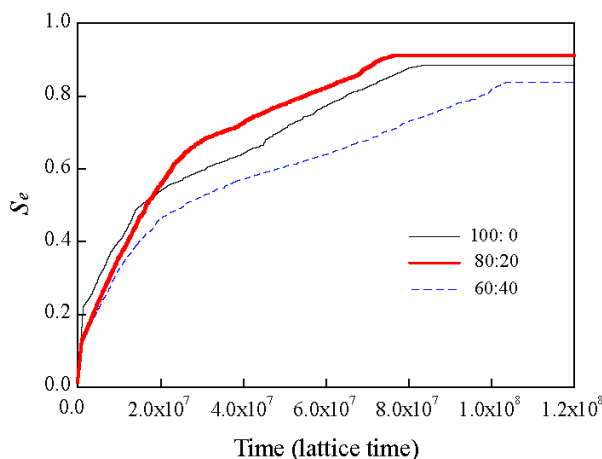


Fig. 7 Transient saturation profile of liquid electrolyte in the electrode with various compression ratios

가 빠르게 진행되었으나 2.0×10^7 lu 부근 이후 구간에서는 함침도가 천천히 진행되었다. 이는 상대적으로 낮은 공기저항으로 인하여 다양한 침투경로가 형성되어 초기에 급격한 기울기를 보이나 이 후 기공에 자리잡고 있던 공기가 미처 빠져 나오지 못하고 전해액으로 둘러 싸여 고립된 기공에서의 강한 저항력으로 작용하여 함침속도를 저하한 것으로 보인다. 혼합비가 60:40 인 경우 함침속도가 느리며 수렴 후의 함침도도 낮게 나타났다. 이는 미세 입자의 다수 혼입으로 인하여 미세 공극에서 높은 공기 저항이 형성되어 전해액의 침투를 방해한 것으로 판단된다. 따라서 혼합비의 변화는 전해액의 함침 속도와 경로에 변화를 일으켜 함침 메커니즘의 변화에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

LBM 을 이용하여 다공성 전극에서의 양극활물질 혼합비 변화에 따른 전해액 전달현상에 대한 연구를 수행하였다. 수치해석을 통하여 혼합비 변화에 따른 전해액 포화도와 시간에 따른 전해액 분포변화를 제시하였다. 본 결과로부터 미세 입자의 소량 혼입은 전해액 침투경로를 다양화 하여 기공으로의 전해액 침투를 용이하게 하나, 미세 입자의 다량 혼입의 경우 미세 공극에서의 높은 공기 저항으로 인하여 전해액 함침을 저하시킴을 알 수 있었다. 또한 미세 입자의 혼입이 없는 경우 지류의 빠른 성장과 병합으로 고립된 기공이 다수 발생하여 오히려 함침속도를 저하시키는 원인으로 작용함을 알 수 있었다.

위 결과로부터 혼합비 변화에 따라 전극에서의 전해액 전달 매커니즘을 규명할 수 있었다. 다만 2 차원 수치해석의 한계로 인하여 전해액 함침도가 실제와 다를 수 있어 검증이 필요하나, 현 기술수준상 전극 내 전해액 함침도를 측정할 수 있는 장치가 없는 기술적 한계로 실험적 확인은 향후 과제로 남긴다. 리튬이온전지의 함침성은 함침속도와 함침도에 주된 관심이 있다. 미세 입자의 적절한 혼입은 활물질 증가로 인한 용량 증가와 함침성 향상으로 인한 수명 향상 뿐만 아니라 함침속도의 증가에 따른 수일이 걸리는 에이징(Aging)기간을 단축시켜 생산성 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 2013 년 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A2057761)과 2013 년 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원

의 지원(20132020101750) 및 2015 년 동국대학교 DG 선진연구강화사업 지원으로 이루어졌음.

참고문헌 (References)

- (1) Park, J.K., 2010, "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries," Hongrung Pub. Co.
- (2) 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.
- (3) Zguris, G.C., 2000, "Fluid-Transfer Properties of Recombinant Battery Separator Media," *J. Power Sources*, Vol. 88, pp. 36~43.
- (4) Culpin, B., 1995, "Separator Design for Valve-Regulated Lead/Acid Batteries," *J. Power Sources*, Vol. 53, pp. 127~135.
- (5) 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.
- (6) Lee, S.G. and Jeon, D.H., 2014, "Numerical Study of Electrolyte Wetting Phenomena in the Electrode of Lithium Ion Battery Using Lattice Boltzmann Method," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B.*, Vol. 38, No 4, pp. 357~363.
- (7) Lee, S.G. and Jeon, D.H., 2014, "Effect of Electrode Compression on the Wettability of Lithium-Ion Batteries," *J. Power Sources*, Vol. 265, pp. 363~369.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) Zou, Q. and He, X., 1997, "On pressure and Velocity Boundary Conditions for the Lattice Boltzmann BGK Model," *Phys. Fluids*, Vol. 9, pp. 1591~1598.