

# 제일 원리 분자 동역학을 이용한 최적의 리튬 이온 전도도를 갖는 전도체 설계에 관한 연구

오경배\*  
재료공학부, 서울대학교, 151-742 서울특별시 관악구 관악로 1  
E-mail: naokb1@gmail.com

본 연구에서는 제일 원리 분자 동역학(AIMD, ab-initio Molecular Dynamics) 방법을 이용하여 다양한 크기의 황화 이온 격자 구조에서 리튬 이온의 이온 전도도에 대하여 연구했다. 주어진 격자 구조내에 리튬 이온의 양이 증가할수록 확산도(D, diffusivity)는 감소하는 경향을 보였지만, 리튬 이온의 농도는 증가 하기 때문에 특정한 농도에서 이온 전도도는 최댓값을 나타냈다. 또한 격자 구조의 부피를 증가 시킬 경우에 리튬 이온의 농도는 감소 하지만, 확산도가 증가하여 전체적인 이온 전도도는 증가하는 것을 확인하였다. 본 연구 결과는 격자 구조내 이온의 이동에 대한 이해를 높이고 보다 효과적인 새로운 이온 전도체 개발에 도움이 될것이다.

## INTRODUCTION

화석 연료의 매장량은 제한 되어있고, 에너지 사용이 지속적으로 증가하는 상황에서, 미래의 에너지 문제에 대한 해결 방안 중 하나는 풍력 에너지나 태양 에너지 같은 대체 에너지 자원을 사용하는 것이다. 하지만, 이러한 대체 에너지 자원은 발생하는 시점을 조절할 수 없기 때문에 그 에너지가 발생할 때 저장했다가 필요할 때 사용할 수 있게 해주는 에너지 저장 변환 장치가 필요하다. 리튬 이온 전지는 다른 에너지 저장 변환 장치에 비해 높은 에너지 밀도를 갖기 때문에 많은 연구가 진행 되고 있다.[1]

현재 휴대폰, 카메라, 노트북 등과 같은 소형 장치에 주로 사용되고 있는 리튬 이온 전지의 사용 용량(에너지 저장 용량)을 늘리기 위하여는 보다 높은 안전성이 확보 되어야한다. 하지만, 현재 상용화 되어있는 배터리의 전해질로는 가연성이 있는 유기 액체 전해질이 사용되고 있다. 이러한 상황에서 가연성을 갖는 유기 액체 전해질을 불연성을 갖는 무기 고체 전해질로 대체하는 전고체 전지(All solid-state battery)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

전고체 전지는 전지를 이루는 모든 구성 요소가 무기물로 되어있기 때문에 불에 타지 않아 안전하다. 또한, 고전압을 위한 단일 전지의 직렬 연결시에 기존의 액체 전해질을 사용할 경우 각각의 양극-전해질-음극의 전지들을 독립적으로 포장해주어야 하는 것과 달리 전지의 모든 구성 요소가 고체로 되어있기 때문에 단순히 양극-전해질-음극의 순서로 연결만 해주면 되어 높은 에너지 밀도를 가질 수 있으며 포장 비용도 감소되어 경제적이다.

한편, 올바른 전지 구동을 위해서는 전해질은 높은 이온 전도도를 가져야한다. 전해질에서 리튬 이온의 이동이 원활하지 않을 경우 전지 내부 저항이 증가하여 전지 성능을 감소시킨다. 그러나, 현재까지 보고된 무기 고체 전해질 중 유기 액체 전해질 수준의 이온 전도도( $\sim 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>)를 보이는 물질은 매우 적다. 때문에 안전성을 갖춘 전고체 전지 연구에 있어 높은 이온 전도도를 갖는 무기 고체 전해질의 개발은 필수적이다.

이와 관련하여, 최근 높은 리튬 이온 전도도를 위한 근본적인 조건에 대한 연구가 보고 되었다.[2] 이 연구의 저자는 제일 원리 계산을 이용하여 BCC, FCC, HCP의 음이온 격자구조에서 격자

구조의 부피를 바꿔가며 리튬 이온 전도의 활성화 에너지를 계산하였다.[2] 연구 결과에 따르면, 음이온의 격자 BCC의 구조를 갖는 경우, 모든 리튬 이온의 자리가 사면체 구조를 갖게 되고 이온 전도가 사면체 자리에서 사면체 자리로 직접 일어나기 때문에 이온 전도의 활성화 에너지가 낮으며, 보다 높은 이온 전도도를 보이는 많은 이온 전도체들이 BCC 음이온 격자 구조를 갖는다고 주장하고 있다.[2] 하지만, 위 연구에서는 격자 구조내에 하나의 리튬 이온만 존재하는 상황을 가정했다는 점, 실제 이온 전도도에 영향을 주는 다양한 요인 중 이온 전도의 활성화 에너지에 대해서만 고려했다는 점에서 한계점을 갖고 있다.

실제로 구조내 리튬 이온의 전도도는 리튬 이온의 수에도 크게 영향을 받는다. 예를들면, 가넷(Garnet) 구조에서 리튬 이온의 농도에 따라 리튬 이온의 전도도가 크게 바뀌는 현상이 보고되어 왔다.[3] 같은 Space group Ia-3d를 갖는 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 경우 이온전도도가  $\sim 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> 인데 반해 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 경우는  $\sim 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> 으로 약 100배정도 높다.[3]

따라서, 본 연구에서는 주어진 격자 구조내에 리튬 이온의 수를 변화시켜 가며 이온 전도도를 계산 해봄으로써 이온 전도도에 리튬 이온의 농도가 어떠한 영향을 주는지 알아볼 것이다. 추가적으로, 고정된 리튬 농도에서 격자 구조의 부피의 변화가 이온 전도도에 어떠한 영향을 주는지도 알아볼 것이다.

## CALCULATION DETAILS

모든 계산은 밀도범함수이론(DFT, Density-Functional Theory)를 기반으로 계산되었으며, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) spin-polarized generalized-gradient approximation (GGA) functional을 사용하였다.[4] 이온과 원자가전자(valence electron)의 상호작용은 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)에 포함된 projector augmented wave (PAW) 방식을 사용하였다.[5][6] 분자 동역학 시뮬레이션의 계산 비용을 고려하여 평면파를 묘사하는 에너지는 황 원자의 최댓값인 258.7 eV로 계산하였고 k-point는 gamma-point에서만 계산하였다.

격자 구조의 형태는 다양한 조건 속에서도 리튬 이온이 사면체 자리에만 안정한 BCC 구조를 택하였고, 이온의 종류로는 배터리의 고체 전해질로

연구가 되고 있는 리튬과 황을 선택하였다.[2] BCC 격자 구조의 크기는 하나의 황화 이온당 35, 40, 45 Å<sup>3</sup>이 되게 만들었으며, 분자 동역학 시뮬레이션을 위해 실제 계산에 사용된 구조는 주기 경계 조건에 의한 이온 자신과의 상호작용을 줄이기 위해 하나의 정육면체 크기의 2x2x3 supercell을 만들어서 사용하였다. 그 결과 구조 내에 황화 이온의 수는 24개가 된다. 다음으로, 총 144개의 리튬 이온 자리에서 원하는 리튬 이온 수를 가진 배열을 고르는 방법은 Python Materials Genomics (pymatgen) code를 이용하여 이상적인 산화수(Li<sup>+</sup>, S<sup>2-</sup>)를 기준으로 가장 정전기적 에너지가 높은 자리부터 차례로 제거하는 방법을 사용했다.[7][8] 계산 과정에서 리튬의 수가 바뀌더라도 리튬 이온과 황화 이온의 산화수가 유지될 수 있도록 계산 시스템의 전자수를 고정 시켰다.

분자 동역학 시뮬레이션에서 뉴턴 식(Newton's equation)을 처리할 때는 VASP에 포함된 Verlet algorithm을 사용하였다. 시뮬레이션 중 시간 간격은 2 fs로 정하였다. 분자 동역학 시뮬레이션은 먼저 100 K에서 볼츠만 분포를 통해 초기 속도를 부여하고, 1000 K까지 micro-canonical ensemble에서 2 ps에 걸쳐 시스템의 온도를 높여준 후, 그 온도를 NVT ensemble에서 Nosé thermostat을 이용하여 5 ps 동안 온도를 유지했다. 마지막으로 확산도(D, diffusivity)를 계산하기 위한 계산을 mean square distance (msd)가 수렴할 때까지 20~40 ps 동안 진행하였다. 상온(300K)과 같은 낮은 온도에서는 리튬 이온의 이동을 확인하기 위해서는 많은 시간이 걸리고 그 결과 계산 비용이 높아지기 때문에 본 연구에서의 시뮬레이션은 1000 K에서 진행하였다.

확산도(D)는 Eq. 1을 통해 msd의 시간 t에 대한 기울기를 이용하여 계산한다.

$$D = \frac{msd(t)}{2dt} \quad \text{Eq. 1}$$

Eq. 1에서 d는 확산이 일어나는 차원에 관련된 항으로 본 연구에서 사용된 구조는 3차원 확산이 일어나기 때문에 d = 3으로 계산 한다. 다음으로 msd를 계산할 때에는 시뮬레이션 시간 t에 대해서 총 N개의 리튬 이온에 대해 Eq. 2를 이용하여 계산 한다.

$$msd(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0)|^2 \rangle \quad \text{Eq. 2}$$

마지막으로 이온 전도도( $\sigma$ , ionic conductivity)의 계산에는 Eq. 1을 통해 계산된 D에 대하여 Eq. 3에 표현된 Nernst-Einstein equation을 사용한다.

$$\sigma = \frac{cz^2 e^2}{k_B T} D \quad \text{Eq. 3}$$

Eq. 3에서 c는 전도에 참여하는 이온의 농도, z는 전도 이온의 산화수, e는 전자의 전하량이다.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1에 격자의 부피가 하나의 S당 40 Å<sup>3</sup>일 때 리튬 이온의 수를 바꿔가며 msd를 시간에 따라 도시하였다. 그래프의 캡션은 전체 구조내에 리튬 이온의 숫자를 나타내고 있으며, **CALCULATION DETAILS**에서 언급된 것과 같이 구조내 황화 이온의 수는 24개 이므로 화학양론적(stoichiometry) 리튬 이온의 수는 48개가 된다. 본 연구에서 이온 전도도에 미치는 리튬 이온의 농도의 영향을 보기 위해서 격자 구조의 부피를 하나의 S당 40 Å<sup>3</sup>으로 고정하고 리튬 이온의 수를 3~60개까지 변화 시키며 계산을 진행했다.

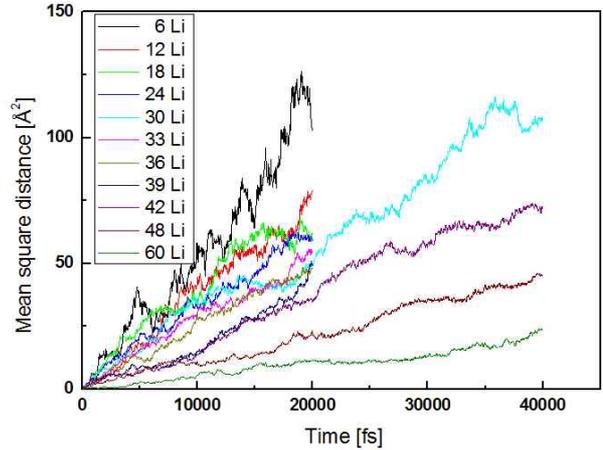


Fig. 1 구조내 리튬 이온의 수에 따른 msd vs. t 그래프 (격자의 부피 S당 40 Å<sup>3</sup>)

Eq. 1과 Fig. 1의 msd vs. t의 그래프의 기울기를 통해 각 경우에 해당하는 D값을 계산했고 그 결과를 Fig. 2에 빨간색 점으로 나타내었다. 동시에 파란색 점으로 구조내에 리튬 이온의 농도를 계산하여 함께 나타내었다.

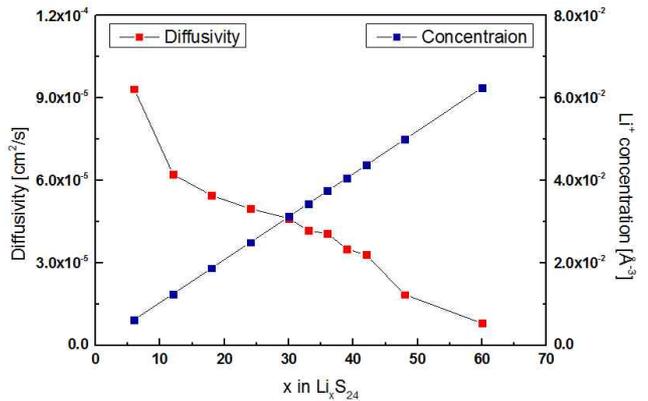


Fig. 2 리튬 이온 수 변화에 따른 확산도(D, diffusivity)와 리튬 이온 농도(Li<sup>+</sup> concentration)

Fig. 2를 통해 구조 내에 리튬 이온의 수가 많을수록 각 리튬 이온의 확산도는 감소하는 경향을 보임을 확인 할 수 있다. 이는 리튬 이온이 자신의 자리에서 근처의 자리로 뒹뒹기(hopping)를 시도할 때, 그 자리가 비어있어 뒹뒹기에 의한 유효한 전하 이동이 일어날 확률이 구조내 리튬 이

## 제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

온이 많을수록 감소하기 때문으로 생각할 수 있다. 하지만, 구조내에 리튬이 많을수록 정확히 선형적으로 리튬 이온의 농도는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2에 빨간색 점으로 표현된 리튬 이온의 확산도와 파란색 점으로 표현된 리튬 이온의 농도의 결과를 Eq. 3에 대입하면 리튬 이온의 이온 전도도를 계산할 수 있다. 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

Fig. 3의 결과를 보면, 구조 내에 리튬 이온의 량이 특정 수치를 가질 때 이온전도도는 최댓값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. Eq. 3에서 이온 전도도는 확산도와 이온의 농도의 곱으로 계산됨을 확인할 수 있다.

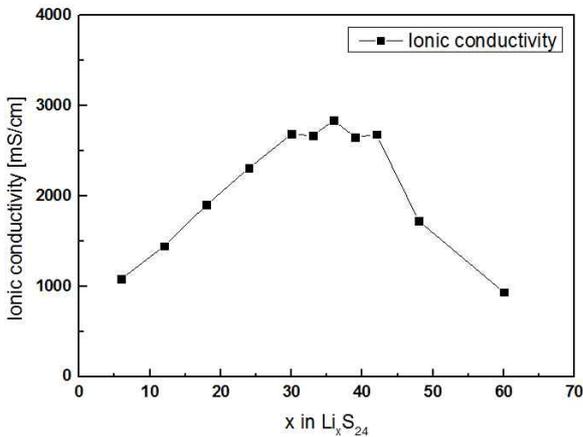


Fig. 3 리튬 이온 수 변화에 따른 이온 전도도

Fig. 2의 결과를 보면 구조내의 리튬 이온의 수가 증가될 때, 리튬 이온의 농도는 증가하지만, 확산도는 감소하는 것을 확인할 수 있고, 그 결과 Fig. 3에 나타나진 것 처럼 특정한 리튬 이온의 농도에서 이온 전도도는 최댓값을 갖는 것을 이해할 수 있다. 달리 말하면, 특정한 구조가 주어졌을 때 이온의 전도도가 최댓값을 갖는 특정한 리튬 이온의 농도가 존재한다는 것이고, 만약 우리가 특정한 구조에 대해서 이 최적 농도에 대한 정보를 알아낼 수 있다면 주어진 구조에서 최대의 이온 전도도를 발현 시킬 수 있다고 생각할 수 있다.

다음으로, 격자의 부피 변화에 따른 이온 전도도 변화에 대해 알아보기 위해, 구조 내의 리튬 이온의 수를 33, 36, 39, 42개로 고정하고 격자 구조의 부피를 35, 40, 45 Å<sup>3</sup>으로 바꿔가며 계산을 진행해 보았다. Fig. 4에 부피 변화에 따른 msd vs. t 그래프를 도시하였다. 시각적으로 부피 변화에 따른 효과가 잘 보이게 하기 위해 리튬 이온이 36개인 경우만을 대표적으로 나타내었다.

마찬가지로, Fig. 4와 같은 msd vs. t 그래프에서의 기울기와 Eq. 1을 통해 리튬 이온의 확산도를 계산했다. 리튬 이온의 농도가 36개인 경우뿐 아니라 33, 39, 42개인 경우에 대해서 부피 변화에

따른 확산도를 Fig. 5에 나타내었다.

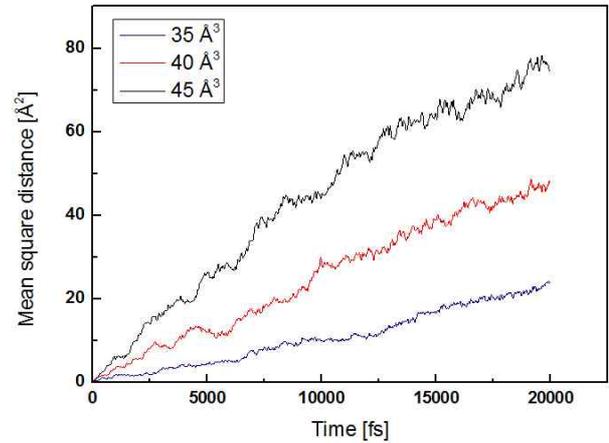


Fig. 4 부피 변화에 따른 리튬 이온의 msd vs. t 그래프 (구조내 리튬 이온의 수 36개인 경우)

Fig. 5를 통해, 모든 경우에 있어서 부피가 증가할 때 확산도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 리튬 이온의 뿔뿔기의 활성화 에너지가 격자 이온의 부피가 증가함에 따라 증가했기 때문으로 이해할 수 있다.[2]

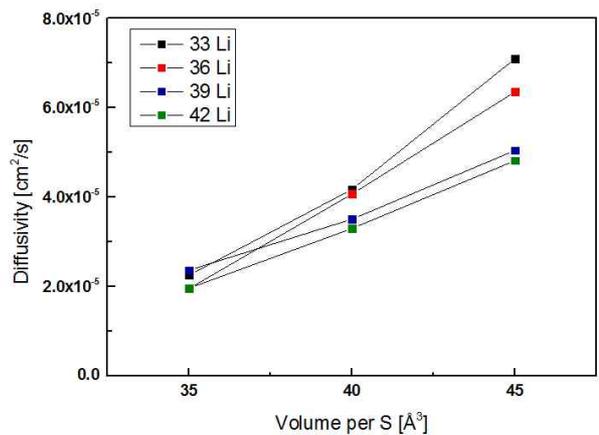


Fig. 5 부피 변화에 따른 리튬 이온의 확산도

부피 변화에 따라 구조내 리튬 이온의 농도 또한 변하게 될 것이다. 각 격자(구조내 리튬 이온의 수) 리튬 이온의 농도를 Fig. 6에 나타내었다.

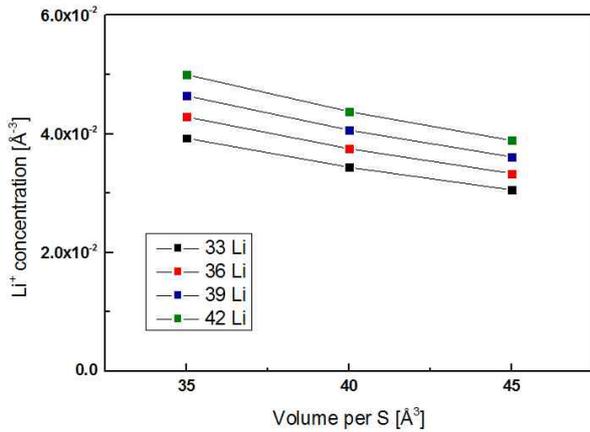


Fig. 6 부피 변화에 따른 리튬 이온의 농도

자명한 결과지만 부피가 증가할수록 정확히 반비례하여 이온의 농도는 감소한다. 이제 Fig. 5의 정보와 Fig. 6의 정보를 Eq. 3에 대입하면 각 경우에 대한 이온 전도도를 계산할 수 있다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

모든 경우에 있어서 부피가 증가할 때 이온 전도도는 증가하는 경향을 보였다. 부피가 증가할 때 리튬 이온의 농도는 감소하지만, 확산도의 증가가 더 큰 영향을 주었다고 볼 수 있다.

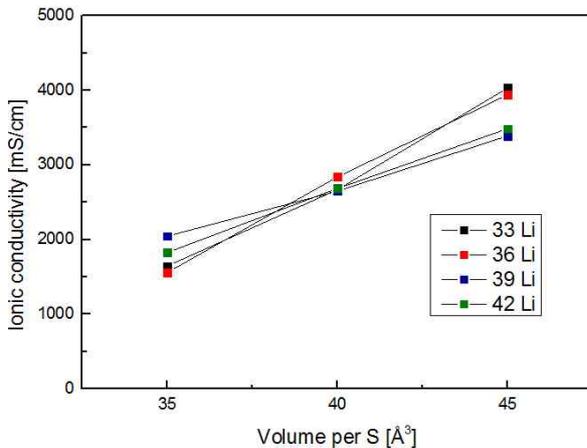


Fig. 7 부피 변화에 따른 리튬 이온 전도도

하지만, 본 연구에서는 관측이 되지 못했더라도 이온 전도도를 결정하는 두 요인이 부피 변화에 따른 증감의 경향성이 다르다는 것은 명백히 특정 부피에서 최적의 이온 전도도를 갖는 지점이 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

높은 이온 전도도를 갖는 이온 전도체를 개발하

는 방법 중 대표적으로 많이 연구 되는 방법 중에 하나는 기존에 이온 전도도가 높은 것으로 알려진 구조에서 약간의 도핑을 하거나 완전히 다른 원자로 격자 구조를 대체하는 방법이 있다.[9][10] 이러한 방법의 목적은 구조내 리튬 이온의 수를 변화시키거나 격자 구조의 부피를 변화시켜 더 높은 이온 전도도를 갖는 전도체를 개발하기 위함이다.

본 연구를 통해서 특정 격자 구조에는 최적의 이온 전도도를 갖는 리튬 이온의 수와 부피가 존재하는 것을 확인하였다. 연구를 좀 더 확장하여 특정 구조가 주어졌을 때, 이 최적의 이온의 수와 부피를 계산해 낼 수 있는 방법을 개발한다면, 더 높은 이온 전도도를 갖는 전도체 개발을 좀 더 효율적이고 정확하게 할 수 있을것이라 생각된다.

연구 확장 단계에 있어서 고려해야 될 부분들은 여러가지가 있을 수 있다. 먼저, 실제 대부분의 전도 이온과 격자를 구성하는 음이온 이외에도 다른 이온들이 구조내에 포함되어있는데 그 이온들에 의한 효과를 어떻게 고려할 것인가. 그리고 본 연구에서는 음이온의 위치를 고정했지만, 실제로 전도 이온의 이동은 주변 구조의 뒤틀림 현상을 동반하는데, 그 영향력을 어떻게 고려할 것인가 등이 있을 수 있겠다.

## SUMMARY & CONCLUSION

본 연구에서는 이상적인 BCC 구조를 갖는 황화 이온 격자구조와 리튬 이온을 전도 이온으로 갖는 시스템에서 제일 원리 분자 동역학을 이용해 리튬 이온의 전도 현상을 관찰하였다. 고정된 부피를 갖는 격자 구조내에 리튬 이온의 수가 증가할 때 리튬 이온의 농도는 증가하지만, 확산도가 감소하여 특정 리튬 이온의 수에서 이온 전도도가 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 리튬 이온의 수를 고정하고 격자 구조의 부피를 증가할 때, 리튬 이온의 농도는 감소하지만 확산도가 증가하는 것을 확인하였으며, 본 연구에서는 확인하지 못했지만 특정 격자 부피에서 이온 전도도가 최댓값을 가질 것을 예상할 수 있었다.

결과적으로, 본 연구를 통해 주어진 격자 구조에서 최적의 이온 전도도를 갖는 부피와 리튬 이온의 수가 존재하는 사실을 확인할 수 있었다. 본 연구를 확장하여 특정 구조가 주어졌을 때, 최적의 이온 전도도를 갖는 부피와 리튬의 수에 대한 정보를 알 수 있는 방법을 개발한다면, 전도체 개발의 효율성을 급격히 증가시킬 수 있을것을 판단된다.

## ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035302)

REFERENCES

- augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)
- [1] J.-M. Tarascon *et al.*, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **414**, 359 (2001)
- [2] Y. Wang *et al.*, Design principles for solid-state lithium superionic conductors, *Nat. Mater.* **14**, 1026 (2015)
- [3] V. Thangadurai *et al.*, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4714 (2014)
- [4] J. P. Perdew *et al.*, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996)
- [5] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)
- [6] G. Kresse *et al.*, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)
- [7] P. Ewald, Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921)
- [8] S. P. Ong *et al.*, Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis, *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013)
- [9] S. P. Ong *et al.*, Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the  $\text{Li}_{10\pm1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$  (M = Ge, Si, Sn, Al or P, and X = O, S or Se) family of superionic conductors, *Energy Environ. Sci.* **6**, 148 (2013)
- [10] Z. Zhu *et al.*, Role of  $\text{Na}^+$  Interstitials and Dopants in Enhancing the  $\text{Na}^+$  Conductivity of the Cubic  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  Superionic Conductor, *Chem. Mater.* **27(24)**, 8318 (2015)