# 리튬이차전지용 전해질/첨가제 분자 시뮬레이션 연구

Molecular Simulation Study on Electrolytes/Additives for Lithium-ion Battery

손준수ㆍ이동규ㆍ이지윤ㆍ이태경 │ Junsu Son · Dong Gyu Lee · Ji Yoon Lee · Tae Kyung Lee

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University (GNU), 501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea E-mail: tklee8865@qnu.ac.kr

#### 1. 서론

현대 산업과 일상 생활에서의 에너지 저장 기술에 대한 높은 수요와 함께 전기자동차, 휴대용 장비 등 다양한 응용분야에서 핵심 역할을 수행하는 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도, 경량성, 재사용 가능성 등의 장점으로 관심이 더욱 증가하고 있다. 리튬이차전지의 핵심 구성 중 하나인 전해질은 양극과 음극을 연결하며, 리튬 이온의 이동을 조절하며 전지 내에서의 전하 이동을 돕는 역할을 하며 배터리 내부의 전기 전달을 허용한다. 이러한 기본적인 구성은 리튬이차전지가 고에너지 및 고성능 응용에 적합하게 만들어주지만, 동시에 몇 가지 고려해야 할 문제점이 있다.<sup>1-3</sup>

리튬이차전지의 주요 문제점 중 하나는 반복되는 충·방전 과정에 따른 성능 감소와 수명 단축이다. 이로 인해 전력 밀도 감소, 충전 효율 저하, 그리고 발생하는 열 및 화학적 변화로 인한 안전 문제가 발생한다.<sup>3,4</sup> 따라서, 안정성, 효율성, 수명에 영향을 미치는 핵심 구성 요소인 전해질과 전해질 첨가제의 역할을 명확히 이해하고, 조절하는 것이 더 안전하고 효율적인 리튬이차전지 개발에 있어 중요하다. 특히, 이러한 연구에 있어서 실험적 접근만으로의 한계가 있기에, 분자 시뮬레이션을 활용하는 연구들이 증가하고 있다.<sup>5</sup>

분자 시뮬레이션은 원자/분자 수준에서의 물질의 구조와 특성을 모사할 수 있는 도구로 리튬이차전지의 전해질/첨가제의 연구에 있어서 중요한 역할을 담당하고 있다. 분자 시뮬레이션을 활용하여 실험적인 접근으로 얻기 어려운 물성과 특성을 예측하고, 최적의 조건을 찾아내는데 기여할 수 있다. 충·방전 과정에서 발생하는 열, 화학적 상호작용, 안정성 등을 분자 시뮬레이션으로 사전에 예측하고, 최적의 소재 및 구조를 탐색하는데 활용되기에 리튬이차전지 연구 분야에서 분자 시뮬레이션은 많은 관심을 받고 있다.<sup>6</sup> 따라서, 본 특집에서는 리튬이차전지의 전해질 및 전해질 첨가제에 대한 분자 시뮬레이션 연구에 대해 소개하고자 한다.



## 2. 본론

#### 2.1 멀티스케일 시뮬레이션

리튬이차전지는 원자/분자 수준에서 이온 수송 또는 전해질/ 첨가제 및 전극 표면 간의 복잡한 상호작용을 포함하여 미시적 수준에서부터 거시적 수준으로 이루어지기 때문에 시스템 내 다중 규모에서 발생하는 현상을 통합하여 이해하는 것이 중요하다. 그림 1과 같이 시뮬레이션 방법론들은 모사하고자 하는 시·공간적 규모에 따라 다양하게 존재하는데, 이러한 여러 방법론들을 통합하여 접근하는 멀티스케일 시뮬레이션을 통해 시스템 전체의 거동을 더 잘 이해하고 예측할 수 있다. 본 특집에서는 리튬이차전지의 전해질/첨가제 연구에 대표적으로 적용되는 시뮬레이션 방법론인 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)과 분자 동역학(molecular dynamics, MD)에 대해 먼저 알아보고자 한다.

밀도 범함수 이론은 물질이나 분자 내부의 전자 구조를 양자 역학을 기반으로 계산하기 위한 이론으로 전자의 존재 확률을 밀도 함수 개념으로 나타낸다. 밀도 범함수 이론은 실험적 데이터 없이 슈뢰딩거 방정식과 양자 역학 법칙으로부터 유도된 식을 이용하는 제일원리 방법에 속한다. 전자와 원자핵 사이 상호작용을 고려하여 물질의 특성을 전자단위까지 계산하기에 다른 시뮬레이션 방법에 비하여 높은 신뢰성을 가지지만, 많은 계산량이 요구되어 적은 원자수 및 짧은 시간규모에만 적용될 수 있다. 밀도 범함수 이론 계산을 통해 원자, 분자 수준에서의 오비탈, 전하 분포, 화학 흡착, 결합 에너지 및 반응 메커니즘을 예측할 수 있어 리튬이차전지 내 전해질/첨가제의 화학적 특성 및 안정성을 예측하는데 용이하다.

분자 동역학 시뮬레이션은 밀도 범함수 이론 계산과 달리 전자 구조를 계산하지 않기에 더 큰 규모의 시스템에서 원자 혹은 분자의 거동을 모사할 수 있다. 분자 동역학은 고전 역학



그림 1. 다양한 시·공간적 규모에 따른 시뮬레이션 방법론.

기반의 뉴턴 운동 방정식을 수치적으로 풀어냄으로써 분자의 물리적 거동 및 상호작용을 분석하기 위한 이론으로 시간에 따른 원자의 위치 및 운동량을 추적하는 시뮬레이션 방법론이다. 운동 방정식을 풀어내기 위해서는 원자 혹은 분자 간의 상호작용 포텐셜이 필요하다. 분자 동역학 시뮬레이션에서는 다양한 상호작용 포텐셜들을 매개변수화한 힘장(force field) 개념이 가장 중요하게 작용되는데, 시스템에서 힘장의 정확도와 적합성이 분자 동역학 시뮬레이션의 중요한 변수가 된다. 또한 분자 동역학에서는 주기 경계 조건(periodic boundary condition) 도입을 통해 물질의 벌크 특성을 구현하고, 거시적인 현상의 물성을 예측할 수 있다. 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 방사형 분포 함수 및 리튬 이온에 대한 전해질/첨가제의 배위수를 계산하여 전해질의 용매화 구조를 분석할 수 있으며 리튬과 전해질/첨가제의 상호작용 및 물리적 거동을 이해할 수 있다.

#### 2.2 전해질/첨가제의 산화·환원 안정성

리튬 금속 배터리에서 통상적인 유기 용매는 리튬 금속 음극과 불안정한 상호작용으로 전해질이 고갈되어 배터리의 용량과 장기 사이클 성능을 저하할 뿐만 아니라 안전성에도 영향을 준다.<sup>3</sup> 따라서, 분자 시뮬레이션을 활용하여 전해질/ 첨가제의 산화·환원 분해 경향성을 확인해 안정적인 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)과 양극 전해질 계면(cathode electrolyte interphase, CEI) 형성을 유도하는 것이 중요하다. 밀도 범함수 이론 계산을 통해 용매/첨가제의 분자 오비탈 에너지 준위와 전극과 전해질 간의 흡착 에너지를 분석하여 전해질의 산화·환원 안정성과 SEI/CEI의 구성 성분을 예측할 수 있다. 높은 최고 점유 분자 궤도함수(highest occupied molecular orbital, HOMO) 에너지 준위를 가지는 전해질/첨가제일수록 충전 시, 양극에서 전해질의 산화 경향성이 높고, 낮은 최저 비점유 분자 궤도 함수(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 에너지 준위를 갖는 전해질/첨가제일수록 충전 시, 음극에서 전해질의 환원 경향성이 높다고 할 수 있다. 따라서, 전해질 용매는 넓은 HOMO-LUMO 간격을 가지는 것이 바람직하고, 첨가제는 전해질보다 먼저 분해되어 SEI/CEI를 형성할 수 있도록 전극에 대한 낮은 흡착 에너지와 높은 HOMO 에너지 준위, 낮은 LUMO 에너지 준위를 가지게 하는 것이 중요하다.<sup>7,8</sup>

Kim et al.는<sup>9</sup> 밀도 범함수 이론 계산을 활용하여 용매와 전해질 간의 분자 오비탈과 흡착 에너지를 조사하였다(그림 2a,b). 해당 연구에서 낮은 LUMO 에너지 준위를 가지는 첨가제를 도입하여 SEI 형성에 기여할 뿐만 아니라 산화된 첨가제의 높은 HOMO 에너지 준위를 통해 CEI 형성에도 기여할 것이라고 예측하였다. 뿐만 아니라, 리튬 금속 전극 표면과 전해질 분자간 흡착 에너지 계산을 통해 설계된 첨가제가 낮은 LUMO를 가질 뿐만 아니라 다른 전해질 용매에 비해 리튬 금속 표면에 대해 강한 흡착 세기를 가져 우선적으로 SEI 형성에 기여할 것으로 예측하였다.

Kim et al.는<sup>10</sup> 고전압 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>) 양극의 안정적인 작동을 위하여 밀도 범함수 이론 계산을 활용하여 분자 오비탈과 산화 분해 메커니즘을 조사하였다. Ethyl butyrate(EB) 용매가 diethyl carbonate(DEC) 용매보다 높은 HOMO 에너지 준위를 가져 높은 산화 경향성을 보였다. 하지만, 산화 분해 메커니즘에서 EB 전해질이 DEC 전해질에 비해 이산화탄소 가스를 형성하는 반응이 열역학적으로 불안정해 분해 시에도 배터리의 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 뿐만 아니라, 높은 산화 안정성과 이온 전도성을 가지는 lithium hexafluorophosphate(LiPF<sub>6</sub>)는 가수 분해 반응 시, 산 화합물을 생성한다. 1,3,6-hexanetricarbonitrile (HTCN) 첨가제가 PF5를 안정화하고, tris(trimethylsilyl) phosphite(TMSP) 첨가제가 HF를 제거하는 것이 열역학적으로 선호됨을 반응 메커니즘 계산을 통하여 확인하였다(그림 2c). 위와 같이 전해질/첨가제의 산화·환원 경향성을 판단 하여 배터리의 성능과 안정성을 향상하기 위해 밀도 범함수 이론 계산을 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 11-14

#### 2.3 리튬 이온의 용매화 구조 분석

리튬이차전지에서 배터리 성능 향상을 위해 음극 표면에서 안정적인 SEI 층을 형성하는 것은 중요하다. 이를 위해서 전해질의 물성을 조절하여 SEI의 전구체 역할을 하는 리튬 이온의 용매화 구조에서 음이온이 지배적으로 배위하도록 유도하는 것이 핵심 과제이다.<sup>15,16</sup> 이를 위해 전산 모사를 통한 용매화 구조 분석 방법은 리튬 이온과의 배위수 뿐만 아니라 전해질과 리튬 이온과의 결합 길이, 결합 각도 등을 함께 예측할 수 있어 중요하다.<sup>17</sup> 뿐만 아니라, 분자 동역학 시뮬레이션은 전해질내 용매화 구조를 묘사하기 위한 큰 규모의 계산을 수행할 수 있고 온도에 대한 효과를 반영할 수 있어 저온 구동 가능한 배터리용 전해질 설계를 위해 리튬 이온의 용매화 구조와 용매화 자유 에너지를 계산하여 배터리의 안정성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Ravikumar et al.는<sup>18</sup> 음이온이 지배하는 리튬 이온의 용매화 구조를 형성하기 위해 전해질 내 리튞 염의 농도를 올릴 때 음이온이 주로 배위함을 확인했다. Holoubek et al.는<sup>19</sup> 용매화 구조에 배위하지 않는 희석제를 사용하여 국소 농도가 증가할 때 용매화 구조 내 높은 음이온 농도를 가질 수 있음을 확인했다. Zhang et al.는<sup>20</sup> 전해질의 용해력을 조절하여 상대적으로 음이온이 배위하도록 유도할 수 있음을 확인하였다. Kim et al.는<sup>9</sup> 기존 희석제와 달리 전해질에 부분적으로 약하게 배위하는 1.2-bis(1.1.2.2-tetrafluoroethoxy)ethane (TFEE)를 도입하였고 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 리튬 이온의 용매화 구조를 분석하였다. 방사형 분포 함수 계산을 통해 온도에 따른 전해질의 배위수와 리튬 이온의 용매화 자유 에너지를 계산하였다(그림 3a-d). TFEE가 도입될 때 상온과 저온에서 DME(dimethoxyethane) 용매의 배위수를 낮추고, FSI(bis(fluorosulfonyl)imide) 음이온의 배위수를 향상시켰음을 확인하였고, 배터리의 장기 사이클 성능이 향상되었다. 뿐만 아니라, 리튬 이온의 용매화 자유 에너지를



그림 2. 전해질/첨가제에 대한 (a) 분자 오비탈 계산, (b) 리튬 금속 표면과의 흡착 에너지 계산,<sup>9</sup> (c) 반응 메커니즘 계산 결과.<sup>10</sup>

계산하여 저온에서 TFEE 도입 시 빠른 탈용매화가 일어남을 예측하여 부분적으로 약하게 배위하는 전해질이 리튬 이온의 용매화 구조에 영향이 있음을 확인하였다. Xu et al.에서도<sup>21</sup> 분자 시뮬레이션을 통해 리튬 이온의 용매화 구조를 조사하여 부분적으로 약하게 배위하는 전해질을 통해 용매화 구조를 조절할 수 있음을 확인하였고, 저온 성능을 향상시켰다. 이에 더하여, 용매화 구조를 조절하기 위해 전해질의 물성과 용해력 간의 상관관계를 찾기 위한 descriptor 후보로서 유전 상수, 쌍극자 모멘트, 공여체 수를 활용하는 연구가 진행되고 있다. 신규 전해질 소재 설계를 위해서는 정확한 descriptor 개발이 선행적으로 이루어져야 하므로 필수 과제 중 하나로 많은 주목을 받고 있다. Chen et al 은<sup>22</sup> 실험과 분자 시뮬레이션을 활용해 다양한 물성과 용매화 구조의 상관관계를 찾아내었다. 공용매의 공여체 수가 리튬 염의 종류와 관계없이 용매화 구조에 영향을 준다는 것을 확인하였다. Liu et al.는<sup>23</sup> 높은 공여체 수를 갖는 리튞 염을 추가한 전해질 시스템이 하나의 리튞 염을 가진 전해질 시스템보다 음이온이 우선적으로 배위함을 확인하였다(그림 3e,f). 또한 Zhou et al.는<sup>24</sup> 낮은 LUMO 에너지 준위와 용매에 비해 높은 공여체 수를 갖는 첨가제가 리튞과 배위할 수 있음을 확인하였다. 이렇듯 전해질의 물성과 용해력간의 상관관계를 찾아 이를 토대로 전해질의 용매화 구조를 조절하여 안정적인 SEI를 구축해 배터리의 성능과 안정성을 향상시키는 것이 중요하다. 25-28

통한 시스템 전체의 거동 이해, 밀도 범함수 이론 계산 및 분자 동역학 시뮬레이션을 활용한 전해질의 물리화학적 특성 예측, 그리고 리튬 이온의 용매화 구조 분석 등에 대한 다양한 연구를 소개하였다. 이러한 연구들은 리튬이차전지의 안정성, 효율성, 수명 개선을 위해 분자 시뮬레이션 기술이 중요한 역할을 한다는 것을 강조하고 있다.

시뮬레이션 연구를 살펴보았다. 멀티스케일 시뮬레이션을

특히, 전해질/첨가제의 산화·환원 안정성을 높이기 위한 밀도 범함수 이론 계산 및 분자 동역학 시뮬레이션은 안전성 측면에서의 중요한 기여를 제공하고 있음을 확인할 수 있다. 하지만, 여전히 기존 전해질과 전해질 첨가제의 안정성에 대한 더 많은 연구가 필요하며, 그 해결책으로 안정성이 우수하며 접근이 쉬운 특성을 가진 고체 고분자 전해질에도 병렬적인 연구가 필요하기에 분자 시뮬레이션을 통해 안전성과 효율성을 예측하고, 최적화하는데 활용될 것으로 기대된다.

### 참고문헌

- D. Hubble, D. E. Brown, Y. Zhao, C. Fang, J. Lau, B. D. McCloskey, and G. Liu, *Energy Environ Sci.*, 15, 550 (2022).
- 2. Y.-K. Liu, C.-Z. Zhao, J. Du, X.-Q. Zhang, A.-B. Chen, and Q. Zhang, *Small*, **19**, 2205315 (2023).
- X. Gao, Y.-N. Zhou, D. Han, J. Zhou, D. Zhou, W. Tang, and J. B. Goodenough, *Joule*, 4, 1864 (2020).
- T. Ma, Y. Ni, Q. Wang, J. Xiao, Z. Huang, Z. Tao, and J. Chen, Energy Storage Mater., 52, 69 (2022).
- S. Park, S. Y. Jeong, T. K. Lee, M. W. Park, H. Y. Lim, J. Sung, J. Cho, S. K. Kwak, S. Y. Hong, and N.-S. Choi, *Nat. Commun.*,



그림 3. (a) 낮은 농도 전해질, (b) 부분적으로 약하게 배위하는 전해질내 리튬 이온의 용매화 구조, (c) 리튬 이온의 용매화 자유 에너지(-20 ℃ 및 25 ℃), (d) DME, FSI의 리튬 이온과의 배위수(-20 ℃ 및 25 ℃),<sup>9</sup> (e-f) 높은 공여체 수의 리튬 염을 첨가하지 않은/첨가한 전해질의 방사형 분포 함수.<sup>23</sup>

# 3. 결론

본 특집을 통해 전해질 및 전해질 첨가제에 대한 분자

**12**, 838 (2021).

- D. Miranda, R. Gonçalves, S. Wuttke, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, *Adv. Energy Mater.*, 13, 2203874 (2023).
- W. Zhang, S. Zhang, L. Fan, L. Gao, X. Kong, S. Li, J. Li, X. Hong, and Y. Lu, *ACS Energy Lett.*, 4, 644 (2019).
- S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, *Carbon*, **105**, 52 (2016).
- 9. S. Kim, J.-A. Lee, T. K. Lee, K. Baek, J. Kim, B. Kim, J. H. Byun, H.-W. Lee, S. J. Kang, J.-A. Choi, S.-Y. Lee, M.-H. Choi, J.-H. Lee, and N.-S. Choi, *Energy Environ. Sci.*, 16, 5108 (2023).
- S. Kim, J.-A. Lee, D. G. Lee, J. Son, T. H. Bae, T. K. Lee, and N.-S. Choi, *ACS Energy Lett.*, 9, 262 (2023).
- S. Kim, S. O. Park, M.-Y. Lee, J.-A. Lee, I. Kristanto, T. K. Lee, D. Hwang, J. Kim, T.-U. Wi, H.-W. Lee, S. K. Kwak, and N.-S. Choi, *Energy Storage Mater.*, 45, 1 (2022).
- S. Wang, Q. Sun, Q. Zhang, C. Li, C. Xu, Y. Ma, X. Shi, H. Zhang, D. Song, and L. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2204036 (2023).
- 13. J.-G. Han, J. B. Lee, A. Cha, T. K. Lee, W. Cho, S. Chae, S. J. Kang, S. K. Kwak, J. Cho, S. Y. Hong, and N.-S. Choi, *Energy Environ Sci.*, **11**, 1552 (2018).
- L. Benitez and J. M. Seminario, J. Phys. Chem. C, 120, 17978 (2016).
- H. Cheng, Q. Sun, L. Li, Y. Zou, Y. Wang, T. Cai, F. Zhao, G. Liu, Z. Ma, W. Wahyudi, Q. Li, and J. Ming, *ACS Energy Lett.*, 7, 490 (2022).
- 16. B. Wen, Z. Deng, P.-C. Tsai, Z. W. Lebens-Higgins, L. F. J. Piper, S. P. Ong, and Y.-M. Chiang, *Nat. Energy*, 5, 578 (2020).

- N. Yao, X. Chen, Z.-H. Fu, and Q. Zhang, *Chem. Rev.*, **122**, 10970 (2022).
- B. Ravikumar, M. Mynam, and B. Rai, J. Phys. Chem. C, 122, 8173 (2018).
- J. Holoubek, K. Kim, Y. Yin, Z. Wu, H. Liu, M. Li, A. Chen, H. Gao, G. Cai, T. A. Pascal, P. Liu, and Z. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **15**, 1647 (2022).
- 20. J. Zhang, Q. Li, Y. Zeng, Z. Tang, D. Sun, D. Huang, Y. Tang, and H. Wang, ACS Energy Lett., 8, 1752 (2023).
- T. Ma, Y. Ni, Q. Wang, W. Zhang, S. Jin, S. Zheng, X. Yang, Y. Hou, Z. Tao, and J. Chen, *Angew. Chem.*, **134**, e202207927 (2022).
- 22. J. Chen, H. Zhang, M. Fang, C. Ke, S. Liu, and J. Wang, ACS Energy Lett., 8, 1723 (2023).
- 23. S. Liu, C. Shu, Y. Yan, L. Ren, D. Du, T. Zeng, X. Wen, H. Xu, C. Zhao, X. Wang, G. Tian, and Y. Zeng, *Chem Eng. J.*, 450, 138369 (2022).
- 24. P. Zhou, Y. Xia, W.-H. Hou, S. Yan, H.-Y. Zhou, W. Zhang, Y. Lu, P. Wang, and K. Liu, *Nano Lett.*, **22**, 5936 (2022).
- Z. Hao, G. Li, Y. Lu, Y. Cai, G. Yang, and J. Chen, *Nano Res.*, 16, 12647 (2023).
- 26. C.-B. Jin, N. Yao, Y. Xiao, J. Xie, Z. Li, X. Chen, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, *Adv. Mater.*, **35**, 2208340 (2023).
- J. Xu, J. Zhang, T. P. Pollard, Q. Li, S. Tan, S. Hou, H. Wan, F. Chen, H. He, E. Hu, K. Xu, X.-Q. Yang, O. Borodin, and C. Wang, *Nature*, **614**, 694 (2023).
- 28. P. Zhou, W. Hou, Y. Xia, Y. Ou, H. –Y. Zhou, W. Zhang, Y. Lu, X. Song, F. Liu, Q. Cao, H. Liu, S. Yan, and K. Liu, *ACS Nano*, **17**, 17169 (2023).