

## 3차원 전고체 전극 구조체 형성, 분석 및 성능 예측 기술 동향

박주남 · 진다희 · 김도환 · 배경택 · 이강택\*\* · 이용민\*

대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2019년 11월 17일 접수 : 2019년 11월 21일 수정 : 2019년 11월 21일 채택)

## A Review on 3D Structure Formation, Analysis and Performance Prediction Technique for All-solid-state Electrode and Battery

Joonam Park, Dahee Jin, Dohwan Kim, Kyung Taek Bae, Kang Taek Lee\*\*, and Yong Min Lee\*

Department of Energy Science and Engineering,  
Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

(Received November 17, 2019 : Revised November 21, 2019 : Accepted November 21, 2019)

### 초 록

고에너지밀도 대용량 리튬이온전지를 채용한 전기자동차 및 에너지저장시스템에서 발생하고 있는 발화사고로 인해, 고안전성 전고체 리튬이차전지(All-solid-state Lithium Secondary Battery, ALSB)에 대한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 하지만, 단순히 액체 전해질을 고체 전해질로만 바꾸는 것이 아니라, 이로 인해 수반되는 전극 및 전지 설계와 해석이 크게 달라진다는 점에서 해결해야 될 이슈들이 산재해 있다. 특히, 전지는 전극 설계에 따라 그 성능이 굉장히 상이함에도 불구하고, 실질적인 전고체 전지 실험 구현의 어려움으로 전고체 전극(All-solid-state Electrode, ASSE) 설계에 따른 성능 차이를 체계적으로 비교 분석하여 최적화하는 연구는 매우 제한적이다. 이를 극복하기 위한 방안으로, 가상의 3차원 전고체 전극 구조체를 형성하고, 형성된 구조체를 바탕으로 다양한 성능 결정 파라미터를 도출하며, 더불어 분석 전극을 포함한 전지의 성능까지 예측할 수 있는 기술을 개발하는 연구가 주목을 받기 시작했다. 본 총설에서는 3차원 전고체 전극 구조체 형성부터 전고체 리튬이차전지의 성능을 예측하는 기술까지 각각의 기술들이 갖고 있는 장단점을 폭넓게 다룰 것이며, 나아가 본 기술이 나아갈 최종적인 목표까지 간략히 기술하고자 한다.

**Abstract :** Lithium-ion battery (LiB) with high energy density and efficiency has been utilized for the electric vehicle (EV) and energy storage system (ESS) as well as portable devices. However, as explosion accidents have frequently happened till lately, all-solid-state lithium secondary battery (ALSB) began to get in a spotlight because it can secure a very high safety and energy density by substituting flammable organic liquid electrolyte to nonflammable inorganic solid electrolyte. In spite of ALSB's certain merits, it has shown much poorer performance of cells than one of LiB due to some challenges, which have been small or never dealt with in the LiB system. Hence, although plenty of studies made progress to solve them, an approach about design of all-solid-state electrode (ASSE) has been limited on account of difficulty of ALSB's experiments. That is why the virtual 3D structure of an all-solid-state electrode has to be built

\*E-mail: yongmin.lee@dgist.ac.kr (Y.M. Lee)

\*\*E-mail: ktleee@dgist.ac.kr (K.T. Lee)

and used for the prediction of cell performance. In this study, we elucidate how to form the 3D ASSE structure and what to be needed for the simulation of characteristics on ALSB. Furthermore, the ultimate orientation of 3D modeling and simulation for the study of ALSB are briefly suggested.

**Keywords :** All-Solid-State Lithium Secondary Battery, All-Solid-State Electrode, 3D Structure, Performance Parameter, Modeling And Simulation

## 1. 서 론

리튬이온전지(Lithium-ion Battery)는 높은 에너지밀도 및 전환효율 뿐 만 아니라 낮은 자가 방전특성을 기반으로 이차전지를 적용해야 하는 대부분의 소형 디바이스(Device)에 채택되고 있으며, 최근 고용량 에너지를 저장하여 운영되어야 하는 전기자동차(Electric Vehicle, EV)와 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS)에도 적극 활용되고 있다.<sup>1-6)</sup> 또한, 리튬이온전지의 에너지 고집적화를 위한 지속적인 기술 개발을 통해 달성 가능한 이론적 에너지밀도 값에 근접하고 있다. 하지만, 이와 같은 연구 개발 방향은 사용 가능한 전지의 절대 에너지량을 높이는 반면 전지의 폭발 및 화재 안전성은 상대적으로 저하될 수밖에 없다. 특히, 소형 디바이스에 적용되는 단전지 또는 소수의 직병렬 전지시스템과는 달리 수 백에서 수 천개의 전지들이 서로 연결되어 있는 모듈(Module) 및 팩

(Pack)을 포함하고 있는 중대형 디바이스는 수 많은 단전지들이 내재되어 있기에 문제 발생 확률이 높아질 뿐만 아니라 화재로 이어질 시 연소에 필요한 가연물도 비례 증가하고, 더불어 추가적인 연쇄 폭발을 유도하여 큰 사고로 이어질 수밖에 없다. 심지어, 최근 국내외적으로 꾸준히 발생하고 있는 리튬이온전지를 포함한 전기자동차 및 에너지저장장치의 폭발 화재사고들은 해당 디바이스의 상용화 또는 범용화 관점에서 반드시 해결되어야 한다. 이를 해결할 수 있는 차세대 전지 시스템 중 하나가 전고체 리튬이차전지(All-solid-state Lithium Secondary Battery, ALSB)이다. 전고체 리튬이차전지는 전지 내부의 고분자 분리막을 제거하고 기존 유기계 액체 전해질을 무기계 산화물 또는 황화물기반의 고체 전해질로 대체한 시스템으로써, 높은 구조적 안전성 확보로 내부 단락(Internal Short) 발생률을 줄여 폭발 사고를 억제할 수 있으며, 가연성 탄화수소물을 불연성 물질로 대체하여 화재 발

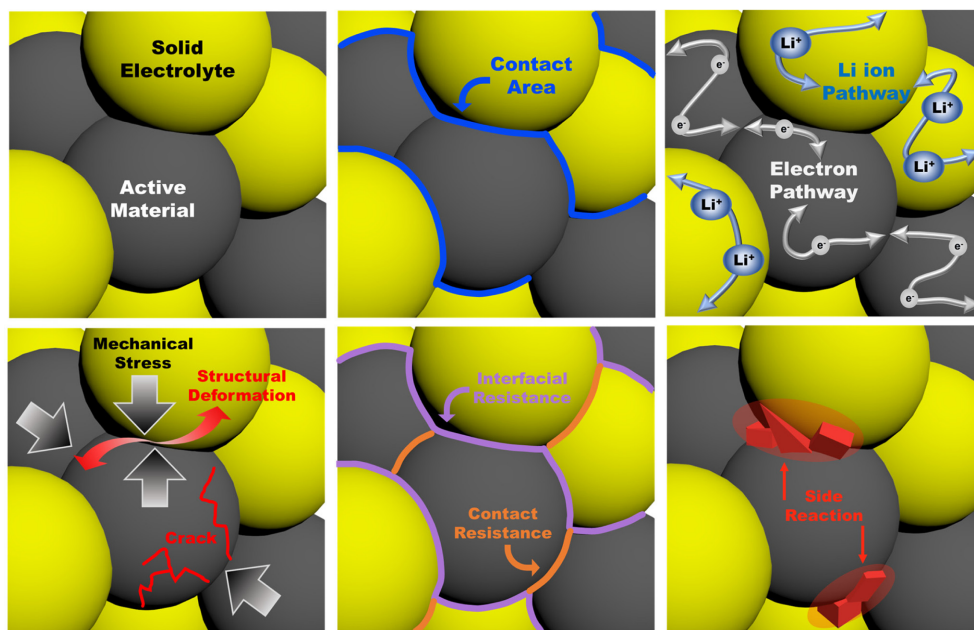


Fig. 1. Degradation causes in the all-solid-state electrode

생을 최소화하는 것이 가능하다. 또한, 단전지 내부에 직렬 셀 스택킹(Serial Cell Stacking) 설계가 가능하고 고온 노출 특성에 자유롭기 때문에 전지 간 이격 거리를 좁혀 고에너지밀도형 전지 팩을 제작할 수 있다.<sup>7-10</sup> 이와 같은 이점에도 불구하고, 열등한 전기화학적 성능 구현으로 기존 리튬이온전지와 경쟁하기에는 아직 해결해야 할 난제가 많은 전지시스템이다.

전고체 리튬이차전지의 전기화학적 성능에 악영향을 미칠 수 있는 요인은 수 없이 많이 보고되고 있으나, 결과적으로는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 1) 활물질과 고체전해질 사이의 접촉 면적 증대, 2) 전극 내 전하 이동 경로 연결성 확보, 3) 기계적 스트레스에 따른 전극 소재 및 구조 형태 변형 최소화, 4) 전극 소재 입자 간에서의 접촉 또는 계면 저항 감소, 5) 전극 소재 표면에서의 부반응 산물 형성을 억제하는 연구 방향으로 귀결된다.<sup>7,10-12</sup> 앞선 연구 중 활물질/고체전해질 접촉 면적, 전극 전기전도도, 전극 내 기계적 스트레스는 신소재를 개발하여 적용하지 않더라도, 전고체 전극(All-solid-state Electrode, ASSE) 설계에 따라 충분히 최적화될 수 있는 성능 결정 인자임에도 불구하고, 오직 전고체 리튬이차전지 실험만을 위해 질과 양이 동시에 보장되는 전극 소재를 지속적으로 확보하기 어려울 뿐만 아니라 이를 다각도로 분석하고 평가하기 위한 장비가 제한적이기에, 사실상 다양한 전극 설계 조건에 따라 실험적으로 값을 측정하여 전지 성능과 함께 비교 분석하는 연구는 쉬운 일이 아니다. 이와 같은 어려움을 줄일 수 있는 방법 중 하나가 바로 컴퓨터로 전극 또는 전지를 모델링(Modeling)하고 시뮬레이션(Simulation)것이다. 특히, 컴퓨터 하드웨어의 지속적인 발전과 해석 소프트웨어의 고도화로 실제 전극을 3차원 디지털 트윈(Digital Twin)화하고 해석하여 기존 실험을 통해 확인하기 어려운 현상 또는 정량 불가능한 수치를 계산할 수 있을 뿐만 아니라, 실험 결과 해석으로는 도달하기 어려운 통찰을 도와 새로운 연구 개발 방향까지도 제시할 수 있다. 본 논문에서는 디지털 트윈 기술을 이용하여 가상의 3차원 전고체 전극 구조체를 형성하고, 이로부터 다양한 성능 결정 파라미터(Performance Parameter)를 계산 및 분석하며, 나아가 해당 분석 전극을 포함한 전고체 리튬이차전지의 성능까지 예측할 수 있는 보고된 연구들을 정리 기술한다.

## 2. 본 론

### 2.1 디지털 트윈 기술 기반의 3차원 전고체 전극 구조체 형성 방법

디지털 트윈 기술이란 현실세계에서의 사물을 가상

공간에 실물과 동일한 물체로 만들어 시뮬레이션을 진행하는 기술을 말한다.<sup>13,14</sup> 일반적으로는, 전극을 모델링시 해석 효율을 높이기 위해 1차원 또는 2차원 구조로 기존의 차원을 낮추거나 3차원으로 진행하더라도 직육면체의 도메인(Domain)에 평균 파라미터 값을 부여하여 시뮬레이션하는 경우가 대부분이다.<sup>15-18</sup> 이와 같은 해석 방법은 적은 계산량으로 전기화학적 성능, 나아가 전극 및 전해질 또는 분리막 층이 쌓이는 방향으로의 시간 해석에 따른 종속 변수를 예측할 수 있으나, 전극 내 국부적으로 발생 가능하며 실제 전지 성능에 큰 영향을 미칠 수 있는 문제들을 확인하거나 정량화하는 것은 불가능하다. 특히, 전고체 전극 내 고체전해질은 기존의 액체전해질과 역학적 성질이 완전히 상이하기 때문에 전지 성능에 영향을 미칠 수 있는 인자들이 더욱 다양하면서 복잡할 수 밖에 없다. 심지어, 고체전해질간에도 밀도, 변형률, 전도도 등 전극 설계 시 고려되는 다양한 핵심 파라미터들이 모두 상이하기에 효율적이면서도 신뢰성 있는 시뮬레이션을 위해서라도 디지털 트윈화된 3차원 전고체 전극 모델링은 더욱이 필수적이다.

실제 전극을 3차원 디지털 트윈화하는 기술은 측정 이미지 기반의 3차원 구조체 재형성(3D Reconstruction) 기술과 CAD(Computer Aided Design) 소프트웨어를 활용한 3차원 구조체 형성 기술로 나누어진다. 3차원 구조체 재형성 기술은 어떠한 측정 또는 분석 장비를 활용하여 양질의 이미지를 확보할 수 있는지가 핵심이다. Fig. 2는 측정하고자 하는 샘플(Sample)과 확보 가능한 복셀(Voxel) 크기에 따른 측정 범위 및 대표 장비를 정리한 그래프이다. 여기서, 복셀은 구조체의 3차원 화소를 의미하며, 크기가 작으면 작을수록 3차원 구조체는 더욱 정교하게 그려질 수 있다. 하지만, 복셀 크기와 해석량은 반비례 관계이기 때문에 적절한 복셀 크기를 선정하는 것이 매우 중요하다. 전고체 전극은 수십 나노(Nano)를 갖는 도전체부터 수십 마이크로(Micro)의 활물질 입자 및 바인더 더미를 포함할 뿐만 아니라 고체전해질 종류에 따라 수백 나노에서 수십 마이크로의 입자까지 크기와 형태가 다양하기 때문에 수십 나노보다 작은 크기의 복셀로 3차원 구조체를 구성하는 것이 가장 바람직하다. 즉, 고분해능 나노스케일 3D X-ray Microscope 또는 FIB-SEM(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope)을 사용하는 것이 적절하며, 비파괴 분석을 하기 위해서는 샘플 관통 측정이 가능한 X-ray를 활용하는 것이 바람직하다. 하지만, X-ray 기반 분석 방식은 측정 전극 내 소재 간의 크기 및 투과율의 차이가 크지 않다면 각각의 소재를 구분하기가 어려운 단점이 있기에, 보다 정교한 전극 내 모폴로지

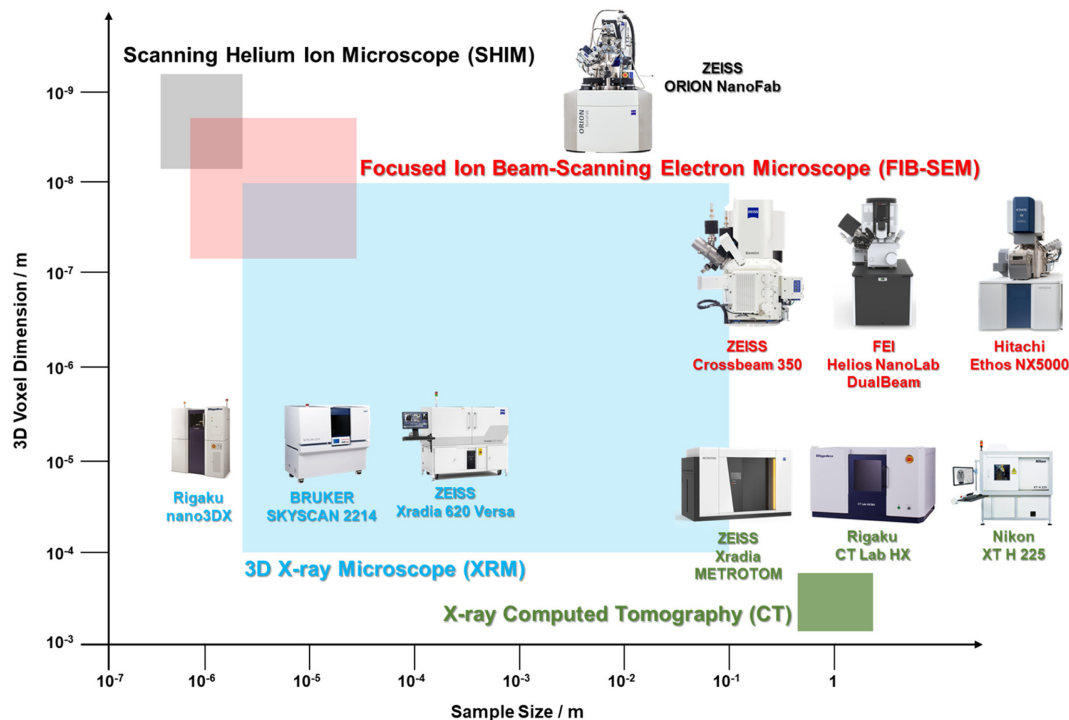


Fig. 2. Analysis equipment list for tomography or 3D image

(Morphology) 특성을 포함한 이미지를 얻기 위해서 FIB-SEM을 통한 이미지 확보 연구가 더욱 많이 진행된 상황이다.<sup>19-21)</sup> Fig. 3a는 구조체 재형성용 FIB-SEM 토모그래피(Tomography) 이미지를 확보하기 위해 전처리된  $\text{LiNbO}_3\text{-LiCoO}_2(\text{LCO})$  양극 활물질과 황화물계 고체전해질인  $\text{L}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}(\text{LPSI})$ 을 포함하는 전고체 전극의 SEM 이미지이다. 이 후, FIB으로 측면을 도려내고, SEM으로 이미지를 찍어내는 반복 과정을 통해 수 백에서 많게는 수 천장의 이미지를 얻어낸다. 그 다음, 모든 이미지를 필터링(Filtering)하고, 구조체 재형성 소프트웨어를 활용하여 3차원 구조체를 재형성하게 되며, Fig. 3b와 같은 3차원 전극 구조체를 확보할 수 있다.<sup>19)</sup> Fig. 3c는  $\text{LiNbO}_3\text{-LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2(\text{NCM622})$  및  $(\text{Li}_2\text{S})_8\text{-(P}_2\text{S}_5)_2\text{-(Ni}_3\text{S}_2)(\text{LPN 821})$ 와 더불어 Ethyl acrylate 고분자 바인더 및 탄소 도전재를 추가한 전극을 앞선 방식과 동일한 과정으로 3차원 구조체 재형성한 결과이며, 각 상을 분리하여 다양한 구조적 분석을 진행하였다.<sup>20)</sup> 여기서 한가지 주목할 점으로, 고분자 바인더와 탄소 도전재는 탄소가 주 원소이기 때문에 SEM 이미지 내에서 명암 차이를 뚜렷하게 만들어 낼 수 없으며, 각 소재를 구분해서 3차원 구조체로 형성하기도 어렵다. 이를 해결하기 위해서, 분해능이

높은 EDX (Energy Dispersed X-ray Spectroscopy) 또는 일차 및 후방산란전자를 더 세밀하게 분류 및 구분할 수 있는 고정밀 디텍터(Detector) 개발 및 활용되어야 할 것이다.

반면, 3차원 구조체 형성 기술은 실제 측정 이미지가 아닌 전극 소재 및 설계 인자를 수치화하고, 이를 CAD 소프트웨어로 구현해내는 기술을 일컫는다. 이 기술의 경우, 측정 이미지 확보 절차가 없으므로 연구자원을 절약할 수 있으며, 다양한 전극 설계 조건을 즉시 반영하여 3차원 전극 구조체를 확보할 수 있다. Fig. 4a는  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2(\text{NCM811})$  양극 활물질의 입자 크기를 증가시킴에 따라 형성된 3차원 전고체 전극 구조체 및 전도성 클러스터(Cluster)에 기여하는 입자를 시각화 하였으며, 더불어  $\text{Li}_3\text{PS}_4(\text{LPS})$  황화물계 고체전해질 입자의 크기 및 활물질/고체전해질 함량에 따른 구조적 파라미터 변화 특성도 분석하였다.<sup>22)</sup> Fig. 4b는 흑연(Graphite) 음극 활물질,  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5(\text{LSTP})$  산화물계 고체전해질, Styrene-butadiene rubber(SBR)/Carboxymethyl cellulose(CMC) 고분자 바인더를 포함한 3차원 전극 구조체이며, 고체전해질의 함량이 충분하지 않을 시 이온전도 연결 특성이 감소하여 성능이 구현될 수 없음을 구조적으로

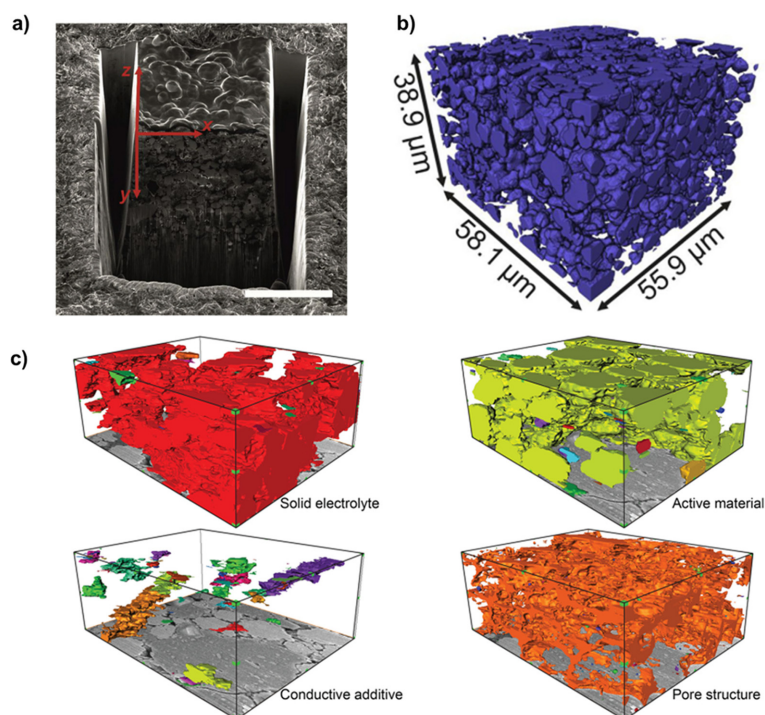


Fig. 3. a) Sample SEM image after preparation for FIB-SEM tomography (Journal of Power Sources, 396 (2018) 363-370), b) reconstructed 3D LiCoO<sub>2</sub> structure (Journal of Power Sources, 396 (2018) 363-370), c) 3D-reconstructed images of the all-solid-state electrode showing the connectivity of each component (ACS Applied Materials & Interfaces, 10 (2018) 23740-23747)

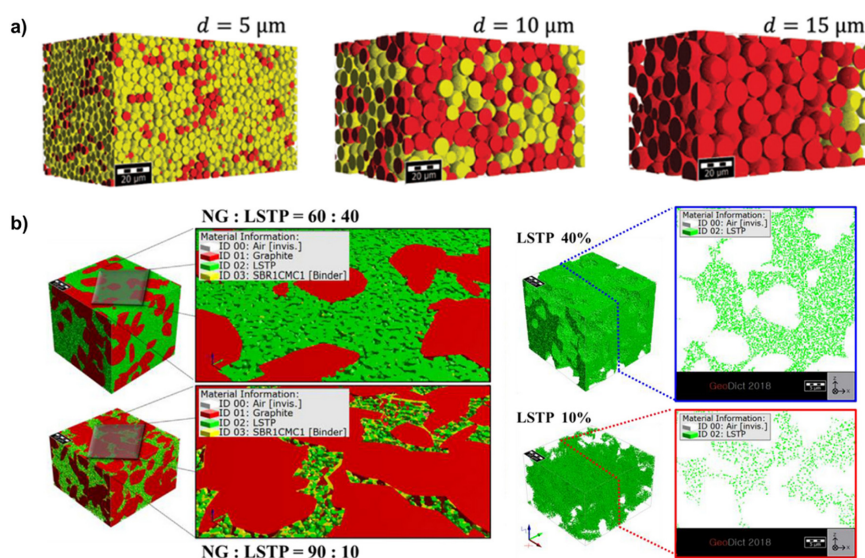


Fig. 4. a) Electronic clusters (Yellow) and unconnected particles (Red) on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 3D electrode structures with different diameters of particle (5, 10, and 15 μm) (The Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019) 1626-1634) b) 3D structure of all-solid-state electrodes with Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40 and 10% together with their tomography images (Energy Storage Materials, 19 (2019) 124-129)



설명하였다.<sup>11)</sup> 하지만, 전극 내 바인더 및 도전재 수직 분포, 바인더와 전극 소재 간의 접촉각, 활물질 및 고체 전해질의 비등방성(Anisotropy) 등, 전극의 실제 제조 조건에 따라 상이하게 달라질 수 있는 변수들을 최소한의 실험 결과 없이 모사하기 힘들며, 3차원 구조체를 형성시키는 프로세스(Process)가 일반화되어 있지 않기에 작업자에 기술 숙도에 따라 상이하게 형성될 수도 있다는 단점이 있다. 상기 두 기술의 특징이 명확하기에, 앞선 기술의 장점만을 포함한 융합 기술 개발 또는 새로운 3차원 구조체 형성 방법을 모색하는 것도 중요한 연구 중 하나가 될 것이다.

## 2.2 3차원 전고체 전극 구조체 기반 성능 결정 파라미터 도출

앞서 서술한 디지털 트윈 기술을 활용하여 3차원 전고체 전극 구조체를 형성하였다면, 다음은 이 구조체로부터 전지 성능과 직결되어 있는 파라미터를 도출하는 작업이다. 전극 설계에 따라 상이한 성능 결정 파라미터는 유효 전도도(Effective Conductivity,  $\sigma_{eff}$ ) 및 활물질과 고체 전해질 간 접촉 면적(Contact Area,  $A$ )이다. 유효 전도도란 전극 내 전도성 물질의 부피율(Volume Fraction,  $\epsilon$ )과 물질 간 연결 굴곡도(Tortuosity,  $\tau$ )를 고려하여 전극으로부터 실제 발현 가능한 전하 전도 특성을 의미하는 것으로(식 (1)),<sup>11)</sup> 전자의 움직임을 수치화한 유효 전기전도도(Effective Electric Conductivity)와 이온의 이동(Migration)에 의한 흐름을 수치화한 유효 이온전도도(Effective Ionic Conductivity)의 값을 높이는 것이 전극 성능을 높이는 데 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 일반적인 산화물 및 황화물계 고체 전해질은 양이온 이동 특성이 지배적인 단일이온 전도체(Single-ion Conductor)이기에, 유효 이온전도도 값이 전고체 전극 성능에 미치는 영향력은 더욱 클 수밖에 없다.

$$\sigma_{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} \sigma \quad (1)$$

Fig. 5는 3차원 전극 구조체 상에서 전도 특성을 계산하는 식을 모식화 한 그림으로, 지배방정식(Governing Equation)으로는 옴의 법칙(Ohm's law)의 연속방정식(Continuity Equation), 그리고 동축에서 서로 마주보고 있는 면에서의 1V의 전압차가 일정하게 유지된다는 가정하에서 디리클레 경계조건(Dirichlet Boundary Condition)이 고려되었다. 이를 통해 도출된 해석 결과로부터 전류 밀도 및 전하 분포 특성을 3차원으로 분석하여, 보다 적절한 전극 설계 안을 발굴하는 것이 가능하다. 하지만, 입자 및 격자 간 전도 특성, 계면에서 발생하는 공간 전하층(Space Charge

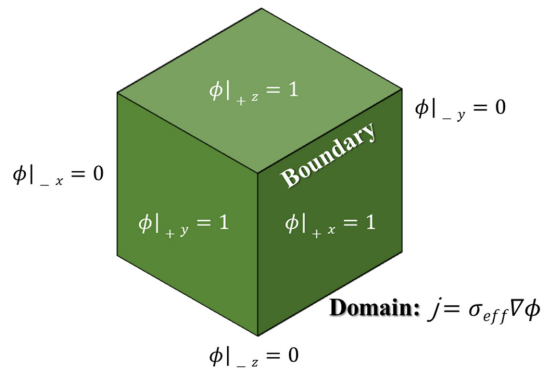


Fig. 5. Ohm's law equation and Dirichlet boundary condition with a difference of 1V

Layer), 표면에 형성된 부반응물 등의 부수적인 현상들을 3차원 전극 구조체 상에 반영하여 해석하는 기술까지는 미 개척되어 있기에 보다 정확한 전도 특성 예측을 위해서는 개발이 필수적인 상황이다.

활물질과 고체 전해질 간 접촉 면적은 전기화학반응이 발생할 수 있는 2차원 공간의 넓이이므로 굉장히 중요한 성능 결정 파라미터임에도 불구하고, 사실상을 실험적으로 정확하게 정량화 하는 것이 불가능할 뿐만 아니라 활물질과 고체 전해질의 형태, 크기, 함량, 방향성 등에 따른 변수이기에 수치 변화 경향성을 단순 예측하는 것은 더욱이 어렵다. 이와 같은 경우가 3차원 구조체 해석이 정말 유용하게 활용될 수 대표적인 예이며, 계산 프로세스는 아주 간단하다. 3차원 전극 구조체 내 활물질과 고체 전해질을 서로 다른 물체로 구분한 뒤, 서로 다른 두 물체 간 접촉하고 있는 모든 복셀의 면의 개수를 셈하고, 이를 복셀 면의 면적으로 환산하면 쉽게 얻을 수 있으며, 복셀의 크기가 작을수록 실제 값과 근사한 계산이 가능하다. 하지만, 접촉 면적 값은 크기 성질이기에 때문에 해석에 사용된 3차원 구조체의 부피 또는 해당 물질의 함량 자체가 다른 전극 구조체들 간 내부 접촉 면적 특성을 상대 비교할 수 없는 문제가 발생한다. 이를 해결할 수 있는 세기 성질의 파라미터가 바로 비(比)접촉 면적(Specific Contact Area,  $a_s$ )이며, 해당 물질의 부피( $V$ )당 접촉 면적이 얼마나 형성될 수 있는가를 나타낸다(식 (2)).<sup>11)</sup>

$$a_s = \frac{A}{V} \quad (2)$$

응용 연구로, 동일한 방식으로 3상 점 접촉(Point Contact) 및 접촉선(Contact Line)까지도 계산할 수 있기에 연료 전지(Fuel Cell) 또는 리튬-공기 전지(Li-

Air Battery) 내 전고체 전극 연구에도 충분히 활용될 수 있다.

### 2.3 전고체 리튬이차전지의 모델링 및 시뮬레이션

일반적인 리튬이온전지의 성능을 예측하기 위한 다양한 해석 모델이 있지만, 그 중에서도 뉴만(Newman)의 P2D 모델(Pseudo-Two-Dimensional Model)은 전지 운영에 따른 내부 현상 변화를 수치적으로 확인할 수 있을 뿐만 아니라 전기화학적 성능까지 적은 계산량으로 예측할 수 있다.<sup>14,15,23-25</sup> P2D 모델을 활용하여 전고체 리튬이차전지를 모델링할 때, 기존의 유기계 액체 전해질과의 가장 큰 차이점으로 산화물 및 황화물 고체 전해질은 단일이온 전도체라는 점이며, 이는 리튬 양이온 운반율(Cation Transference Number,  $t_+$ )가 “1”에 가깝다는 것을 의미한다.<sup>9,26</sup> 다른 의미로는 고체 전해질 내부에서의 농도 구배 형성이 거의 발생하지 않거나 없다는 것이고, 따라서 확산(Diffusion)에 의한 이온 전달 현상도 매우 미미하다. 식 (3)은 대류(Convection) 현상을 제외한 선형 전하 균형 방정식을 나타낸 것이다. 좌변은 전류 밀도 값을 의미하며, 패러데이상수(Faraday's Constant)로 환산하면 시간 당 움직인 전하의 양으로 환산할 수 있다. 우변의 왼쪽 식은 전위 차에 의해 움직인 전하의 양을, 오른쪽 식은 농도차에 의해 움직인 전하의 양을 계산한다. 식에 근거하여, 양이온 운반율을 “1”로 가정하면, 식 (4)와 같이 간소화되어 영동에 의한 전하 이동 현상만을 반영하여 계산할 수 있다. 또한, 식 (5)은 농도를 계산하는 일반적인 전해질의 물질 균형 방정식이지만, 양이온 운반율이 “1”로 가정되면 식 (6)으로 오직 경계조건에만 의존하는 식으로 변형된다.

$$j = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{2\kappa RT(1-t_+)}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C} \right) \frac{\partial \ln C}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$j = -\left( \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{a_j}{F} \left( \frac{n}{z} - \frac{nt_+}{z} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

Fig. 6은 음극(흑연), 양극(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LMO), 분리막(Polyethylene), 전해질(1M LiPF<sub>6</sub> in Ethylene Carbonate : Dimethyl Carbonate = 1 : 2, v:v)의 가장 기본적인 특성만을 반영하여 개발한 P2D 모델을 1C 기준으로 30분 방전, 10분 휴지기, 다시 30분

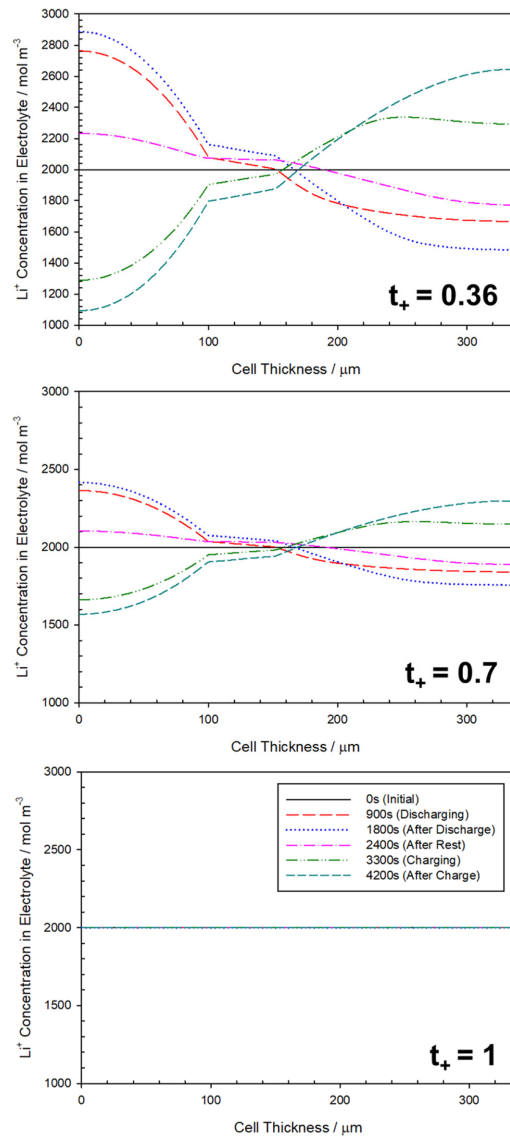


Fig. 6. Li ion concentration results on operating time condition as a function of cation transference number (0.36, 0.7, and 1)

충전하는 과정 동안에 양이온 운반율(0.36, 0.7, 1)에 따른 전해질 내부 리튬이온 농도 변화를 확인한 결과이다. “0.36”은 카보네이트계 액체 전해질의 일반적인 양이온 운반율 값이며, “0.7”까지 증가함에 따라 전해질 내 리튬이온 농도 변화율이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 결국 “1”에서는 전지가 운영되더라도 리튬이온의 농도차가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 기존의 리튬이온전지 해석에 활용

된 P2D 모델에 양이온 운반율만 “1”로 반영하면 전고체 리튬이온전지 해석이 충분히 가능함을 의미한다. 물론, P2D 모델 외에도 해석 구조체의 차원을 높여 적용한 P3D 및 P4D 모델링도 충분히 가능하다. 하지만, 수도(Pseudo) 모델의 특징은 하나의 차원을 구조체에서 나타내지 않고 해석하기에 계산 속도에서 유리한 반면, 도메인에 평균 파라미터 값을 적용해야 하는 단점이 있다. 즉, 정확하게는 디지털 트윈화된 전극 구조체의 전기화학적 성능을 확인하는 것은 아니라는 점이며, 이는 전지 운영 동안 전고체 전극 내에서 국부적으로 발생할 수 있는 문제를 해석할 수 없음을 의미한다. 최종적으로, 보다 심도 있는 고찰을 위한 시뮬레이션 결과를 도출하기 위해서는 전기화학 모델도 디지털트윈화 하는 과정이 필요하며, 최근 몇몇 연구 그룹에서 모델 개발 및 시뮬레이션 결과를 보고하고 있으나, 보다 정확한 경계조건을 부여하고 지배 방정식과 함께 이를 빠르게 계산할 수 있는 효율적인 솔버(Solver)를 개발 적용해야 하는 문제는 여전히 남아있다.<sup>21,27)</sup>

### 3. 결 론

전고체 전극에서의 발생하는 성능 열화 원인들을 정리 제시하는 것을 시작으로, 디지털 트윈 기반의 3차원 전고체 전극 구조체 형성을 위한 3차원 구조체 재형성 기술과 CAD 소프트웨어를 활용한 3차원 구조체 형성 기술의 장단점을 비교 서술하였다. 또한, 형성된 3차원 전고체 구조체로부터 확인해야 하는 성능 결정 파라미터(유효 전도도 및 비접촉면적)를 제시함과 동시에 계산 방식을 정리 기술하였다. 마지막으로, 뉴만 모델을 기반으로 전고체 리튬이차전지를 해석하기 위한 수치 계산 방법식과 필수 파라미터 설정 조건을 설명했다. 하지만, 전고체 전극 및 전지 내에서 국부적으로 발생할 수 있는 문제까지 해석하기 위해서는 전기화학적 모델도 디지털 트윈화되어야 할 것이다.

### Acknowledgments

This research was supported by the Technology Development Program to Solve Climate Changes of the National Research Foundation (NRF) funded by the Ministry of Science & ICT (NRF-2017M1A2A2044493) and by the DGIST R&D Program of the Ministry of Science, MIST and Future Planning (19-01-HRHR-02). We are also very thankful for the support from the DGIST Supercomputing and Bigdata Center.

### Nomenclature

Parameters	Explanation	Values
$a_s$	Specific contact area	$\text{m}^{-1}$
$A$	Contact area	$\text{m}^2$
$C$	Concentration	$\text{mol m}^{-3}$
$D$	Diffusion coefficient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$F$	Faraday constant	$96485 \text{ C mol}^{-1}$
$f$	Fugacity	
$j$	Current density on the electrode	$\text{A m}^{-2}$
$n$	Number of electrons participating in the reaction	
$R$	Ideal gas constant	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$T$	Temperature	$\text{K}$
$V$	Volume	$\text{m}^3$
$t_+$	Cation transference number	
$z$	Ionic charge	
$\varepsilon$	Volume fraction	
$\kappa$	Ionic conductivity	$\text{S m}^{-1}$
$\sigma$	Conductivity	$\text{S m}^{-1}$
$\sigma_{\text{eff}}$	Effective conductivity	$\text{S m}^{-1}$
$\tau$	Tortuosity	
$\phi$	Potential	$\text{V}$

### References

1. R. V. Noorden, ‘The rechargeable revolution: A better battery’ *Nature News*, **507**, 26-28 (2014).
2. Y. Ding, Zachary P. Cano, A. Yu, Jun Lu, Z. Chen, ‘Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives’ *Electrochemical Energy Reviews*, **2**, 1-28 (2019).
3. S. P. Sasikala, G. H. Jeong, T. Yun, S. O. Kim, ‘A perspective on R&D status of energy storage systems in South Korea’ *Energy Storage Materials*, **23**, 154-158 (2019).
4. S. Byun, J. Park, W. A. Appiah, M. H. Ryou, Y. M. Lee, ‘The effects of humidity on the self-discharge properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2/\text{graphite}$  and  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$  lithium-ion batteries during storage’ *RSC Advances*, **7**, 10915-10921 (2016).
5. D. Jin, D. Song, A. Friesen, Y. M. Lee, M. H. Ryou, ‘Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic fillers in  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathodes for improving high-voltage cycling and rate capability performance’ *Electrochimica Acta*, **259**, 578-586 (2018).
6. K. Kim, S. Byun, J. Choi, S. Hong, M. H. Ryou, Y. M. Lee, ‘Elucidating the Polymeric Binder Distribution within Lithium-Ion Battery Electrodes Using SAICAS’ *ChemPhysChem*, **19**, 1627-1634 (2018).
7. Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, ‘Promises, Challenges, and Recent Progress of



- Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries' *Advanced Materials*, **30**, 1705702-1705729 (2018).
8. Z. Schnell, T. Gunther, T. Knoche, C. Vieider, L. Kohler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, G. Reinhart, 'All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production' *Journal of Power Sources*, **382**, 160-175 (2018).
  9. S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, X. Yao, 'Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application' *Energy Storage Materials*, **14**, 58-74 (2018).
  10. K. H. Park, Q. Bai, D. H. Kim, D. Y. Oh, Y. Zhu, Y. Mo, Y. S. Jung, 'Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries' *Advanced Energy Materials*, **8**, 1800035-1800059 (2018).
  11. J. Park, D. Kim, W. A. Appiah, J. Song, K. T. Bae, K. T. Lee, J. Oh, J. Y. Kim, Y.-G. Lee, M. H. Ryou, Y. M. Lee, 'Electrode design methodology for all-solid-state batteries: 3D structural analysis and performance prediction' *Energy Storage Materials*, **19**, 124-129 (2019).
  12. J. Kasemchainan, P. G. Bruce, 'All-Solid-State Batteries and their Remaining Challenges' *Johnson Matthey Technology Review*, **62**(2), 177-180 (2018).
  13. F. Tao, F. Sui, A. Liu, Q. Qi, M. Zhang, B. Song, Z. Guo, S. C.-T. Lu, A. T. C. Nee, 'Digital twin-driven product design framework' *International Journal of Production Research*, **57**(12), 3935-3953 (2019).
  14. P. Hehenberger, D. Bradley 'Mechatronic Futures: Challenges and Solutions for Mechatronic Systems and their Designers' *Springer* (2016).
  15. M. Doyle, J. Newman, 'Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells' *Journal of Electrochemical Society*, **143**(6), 1890-1903 (1996).
  16. J. Park, W. A. Appiah, S. Byun, D. Jin, M. H. Ryou, Y. M. Lee, 'Semi-empirical long-term cycle life model coupled with an electrolyte depletion function for large-format graphite/LiFePO<sub>4</sub> lithium-ion batteries' *Journal of Power Sources*, **365**, 257-265 (2017).
  17. M. Guo, G.-H. Kim, R. E. White, 'A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery' *Journal of Power Sources*, **240**, 80-94 (2013).
  18. J. Park, D. Kim, D. Jin, C. Phatak, K. Y. Cho, Y.-G. Lee, S. Hong, M. H. Ryou, Y. M. Lee, 'Size effects of micro-pattern on lithium metal surface on the electrochemical performance of lithium metal secondary batteries' *Journal of Power Sources*, **408**, 136-142 (2018).
  19. D. Hlushkou, A. E. Reising, N. Kaiser, S. Spinnenberger, S. Schlabach, Y. Kato, E. Roling, U. Tallarek, 'The influence of void space on ion transport in a composite cathode for all-solid-state batteries' *Journal of Power Sources*, **396**, 363-370 (2018).
  20. S. Choi, M. Jeon, J. Ahn, W. D. Jung, S. M. Choi, J.-S. Kim, J. Lim, Y.-J. Jang, H.-G. Jung, J.-H. Lee, B.-I. Sang, H. Kim, 'Quantitative Analysis of Microstructures and Reaction Interfaces on Composite Cathodes in All-Solid-State Batteries Using a Three-Dimensional Reconstruction Technique' *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 23740-23747 (2018).
  21. Y. Ito, S. Yamakawa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, 'Effects of the microstructure of solid-electrolyte-coated LiCoO<sub>2</sub> on its discharge properties in all-solid-state lithium batteries' *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 10658-10668 (2017).
  22. A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Janek, 'Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries' *Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 1626-1634 (2019).
  23. A. Jokar, B. Rajabloo, M. Desilets, M. Lacroix, 'Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries' *Journal of Power Sources*, **327**, 44-55 (2016).
  24. W. A. Appiah, J. Park, S. Song, S. Byun, M. H. Ryou, Y. M. Lee, 'Design optimization of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/graphite lithium-ion cells based on simulation and experimental data' *Journal of Power Sources*, **319**, 147-158 (2016).
  25. S. Yang, N. Kim, E. Kim, M. Lim, J. Park, J. Song, S. Park, W. A. Appiah, M. H. Ryou, Y. M. Lee 'A Review on Electrochemical Model for Predicting the Performance of Lithium Secondary Battery' *Journal of Korean Electrochemical Society*, **22**(1), 43-52 (2019).
  26. Y. J. Nam, D. Y. Oh, S. H. Jung, Y. S. Jung, 'Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes' *Journal of Power Sources*, **375**, 93-101 (2018).
  27. M. Finsterbusch, T. Danner, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, O. Guillon, 'High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling' *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 22329-22339 (2018).