

나트륨과 디글림이 삽입된 흑연층간화합물의 구조적안정성과 전극전압, 결합특성에 대한 제1원리적연구

리성복, 리금철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

최근에 세계적으로 자원이 풍부한 나트륨을 리용하여 나트륨이온축전지를 개발하기 위한 연구가 활발해지고있다.

지난 시기 리튬이온축전지는 높은 전극전압과 충전용량을 가진것으로 하여 휴대용 전자제품의 전원으로 널리 리용되어왔으며 오늘날 전기자동차의 전원이거나 대용량무정전 전원장치의 축전지로도 리용되고있다.[1-3]

리튬이온축전지를 대신할수 있는 높은 성능을 가진 나트륨이온축전지를 개발하는데서 중요한것은 높은 구조적안정성과 양극재료와 음극재료, 전해질을 개발하는것이다.

본문에서는 나트륨이온축전지의 음극재료로서 흑연을 정하고 그것의 구조적안정성과 전극전압, 결합특성들에 대한 제1원리적연구를 진행하여 음극재료로서의 리용가능성을 확증하였다.

1. 나트륨과 디글림이 삽입된 흑연층간화합물의 구조적안정성평가

흑연은 리튬이온축전지의 음극재료로 널리 리용되어왔다. 리튬이온축전지의 음극재료로서 흑연이 아주 리상적인것은 그것의 물리적 및 전기화학적성질이 매우 좋고 2원계 흑연층간화합물(GIC)이 아주 안정하게 형성되기때문이다.[1]

나트륨이온축전지에서는 나트륨이온이 저절로 흑연층사이로 삽입되지 못한다. 그것은 알카리금속가운데서 이온반경이 중간정도크기인 나트륨이온이 흑연층과 불안정한 결합을 이루기때문이다. 그러므로 나트륨이온축전지에서는 나트륨이온과 함께 다른 종류의 유기분자나 원자를 흑연층사이에 공동삽입시키는 방법으로 나트륨이온을 흑연층사이로 드나들게 하면서 전하나르개로 리용할수 있다.

나트륨이온의 삽입특성은 전해질을 어떻게 선택하는가에 관계된다. 디글림을 전해질로 리용하면 나트륨이온과 디글림분자가 서로 결합하여 흑연층으로 삽입되어 안정한 3원계흑연층간화합물을 형성한다.[2] 즉 디글림을 전해질로 리용하면 나트륨이온의 삽입특성이 개선된다. 이때 3원계층간화합물에 의하여 흑연의 층상구조가 파괴될수 있다.

우리는 제1원리적방법으로 나트륨이온과 디글림분자가 함께 삽입된 흑연층을 구조

최적화하고 층간거리를 결정하여 나트륨이온축전지의 음극재료인 흑연의 안정성을 평가하였다.

탄소원자수가 18, 20, 24, 28, 32개인 C_{18} , C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{32} 의 탄소층사이에 나트륨이온과 디글림분자를 삽입한 초세포구조에서 구조최적화를 진행하였다. 구조최적화는 제1원리전자구조계산프로그램인 SIESTA를 리용하여 진행하였다.

탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 최적화된 구조는 그림 1과 같다.

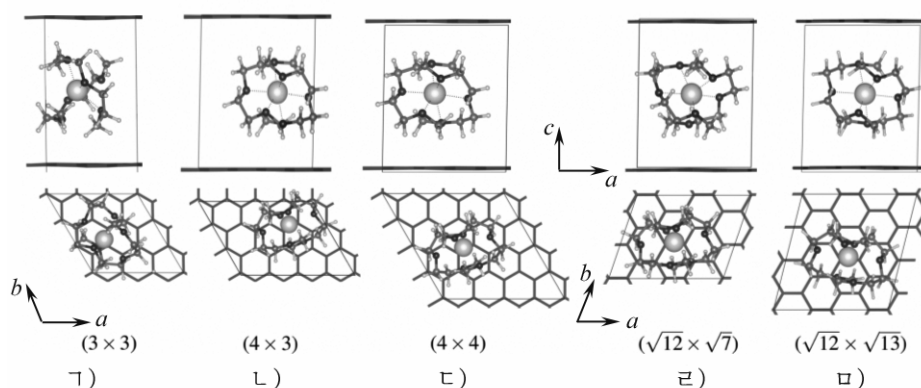


그림 1. 탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 최적화된 구조

Γ)–M)는 x 가 18, 24, 32, 20, 28인 경우,

웃그림은 측면투영구조, 아랫그림은 윗면투영구조

탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 최적화된 구조로부터 계산된 형성에너지는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 C_{18} 일 때 정의 형성에너지가 제일 크며 C_{32} 일 때 부의 형성에너지가 크다. 이것은 탄소원자수가 많아질수록 흑연층간화합물이 비교적 안정해진다는 것을 보여준다.

전극의 안정성은 그것이 충방전때 얼마나 팽창수축하는가에 의하여 결정된다. 따라서 흑연층간거리와 체적팽창률은 전극의 안정성을 평가하는 중요지표로 된다.

탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 층간거리와 체적팽창률은 표와 같다.

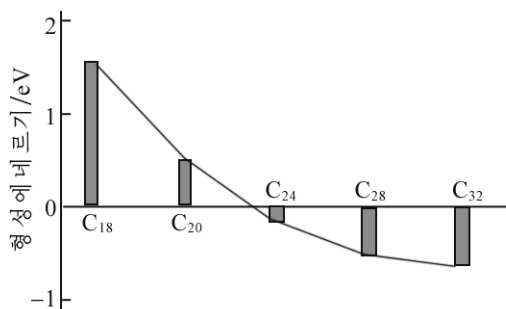


그림 2. 탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 형성에너지

표. 탄소원자수 x 에 따르는 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 층간거리와 체적팽창률

x	층간거리/nm	체적팽창률/%
18	1.052 454	61.039 477
20	1.028 169	55.748 780
24	1.028 544	53.492 440
28	1.051 145	53.252 443
32	1.046 510	52.874 400

표에서 보는바와 같이 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 흑연층간거리가 보통 1nm로서 흑연의 층간거리에 비하여 상대적으로 크며 $Na(diglyme)_2C_x$ 의 체적팽창률은 보통 60%이다. 그러므로 흑연층간결합이 파괴되며 흑연층의 구조는 충방전때 그래펜구조로 쉽게 넘어간다.

2. 디글림전해질속의 전극전압과 결합특성

제1원리적방법으로 계산한 디글림전해질속에서 탄소원자수에 따르는 흑연전극의 충전용량과 전극전압은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 흑연전극의 전압이 0~1V에 있으며 이것은 실험값[3]과 거의 일치한다. 이로부터 흑연은 나트륨이온축전지의 음극으로 리용될수 있다.

$\text{Na}(\text{diglyme})_2\text{C}_{20}$ 에서 흑연전극에 삽입된 나트륨이온과 디글림분자의 전자밀도차는 그림 4와 같다.

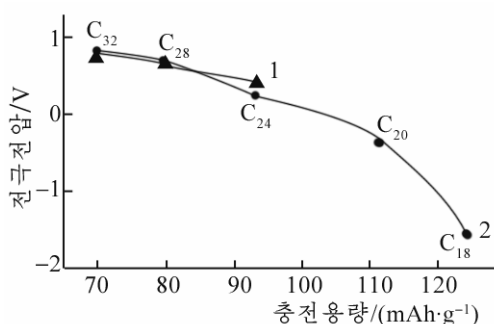


그림 3. 탄소원자수에 따르는 흑연전극의 충전용량과 전극전압
1-계산값, 2-실험값[3]

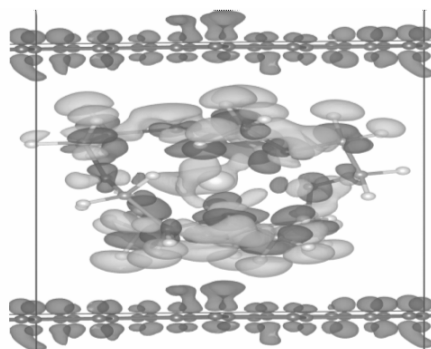


그림 4. $\text{Na}(\text{diglyme})_2\text{C}_{20}$ 에서 흑연전극에 삽입된 나트륨이온과 디글림분자의 전자밀도차

그림 4에서 보는바와 같이 나트륨이온이 디글림분자의 산소원자와 공유결합을 이룬다. 이로부터 흑연전극을 나트륨이온축전지의 음극으로 리용할수 있다는것을 확증할수 있다.

맺는 말

1) 제1원리적방법에 의하여 나트륨이온축전지의 음극재료로 주목되는 나트륨이온과 유기분자인 디글림분자가 삽입된 흑연층간화합물의 최적화된 구조로부터 층간거리가 1nm이고 체적팽창률이 60%로 된다는것을 계산하여 전극의 안정성을 검토하였다.

2) 나트륨이온과 디글림분자가 삽입된 흑연층간화합물에서 전극전압이 0~1V이며 나트륨이온이 디글림분자의 산소원자와 배위결합한다는것을 확증하였다.

참고 문헌

- [1] J. M. Tarascon et al.; Nature, 414, 359, 2001.
- [2] J. M. Tarascon et al.; Nature Chemistry, 2, 510, 2010.
- [3] I. Hasa et al.; Journal of Power Sources, 310, 26, 2016.

First Principles Study on Stability of Structure, Voltage and Properties of Bind for GIC which Sodium and Dyglyme Cointercalate

Ri Song Bok, Ri Kum Chol

We checked graphite as an anode for NIBs and investigated stability of structure, voltage and properties of bind, so that we confirmed utilization of graphite for the anode of NIBs by using first principles methods.

Key words: NIB, stability of structure, voltage