

이중이온축전지양극재료 TFSI흑연층간화합물의 전기화학적성질

리은송, 유철준

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다. 새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

현시기 새 재료개발사업을 힘있게 밀고나가는것은 나라의 과학기술을 세계선진수준에 올려세우고 과학기술강국을 건설하기 위한 중요한 요구로 나선다. 논문에서는 이중이온축전지의 새로운 양극재료로 개발된 TFSI음이온이 삽입된 흑연층간화합물의 전기화학적성질을 제1원리적으로 계산하고 물성물림새를 새롭게 해명하였다.

1. 계산모형과 계산방법

최근에 알카리이온축전지에 대한 연구가 심화되면서 흑연을 양극과 음극으로 동시에 리용하는 이중이온축전지가 새롭게 개발되었다.[1, 2] 이 축전지에서는 충방전과정에 금속 양이온과 유기음이온이 흑연에 동시에 삽입된다. 이때 음극에서는 일반적인 알카리이온축전지에서처럼 칼리움양이온이 흑연에 삽입되면서 칼리움흑연층간화합물이 형성되고 양극에서는 TFSI음이온이 삽입되면서 TFSI흑연층간화합물이 형성된다.[2, 3]

논문에서는 이중이온축전지의 양극으로 리용되는 TFSI흑연층간화합물의 전기화학적성질에 대한 밀도범함수계산을 진행하였다. 계산은 의포텐셜평면파방법으로 진행하였으며 초유연포텐셜을 리용하는 Quantum ESPRESSO프로그램을 리용하였다. 초유연의포텐셜발생에서 원자들의 값전자배치를 보면 탄소원자 $2s^22p^2$, 질소원자 $2s^22p^3$, 산소원자 $2s^22p^4$, 류황원자 $3s^23p^4$, 불소원자 $2s^22p^5$ 이다. 값전자들사이의 교환-상관호상작용은 GGA근사에서 PBE범함수로 취급하였으며 흑연층사이의 약한 반 데르 발스호상작용을 고려하기 위하여 vdW-DF2범함수를 리용하였다. 평면파토평발생을 위한 절단에너지는 각각 파동함수에 대하여 40Ry, 전자밀도에 대하여 400Ry로 설정하였다.

고립된 TFSI분자는 이웃영상점들사이의 인위적인 호상작용을 막을수 있도록 길이가 충분히 긴 1.7nm의 살창상수를 가지는 립방초세포를 리용하여 모형화하였다. 이 고립된 분자에 대하여 브릴루앵구역의 Γ 점만을 리용하였다. 1계단흑연층간화합물 TFSI- C_n 을 모형화하기 위하여 탄소원자의 수 n 이 18, 24, 32, 40, 50, 60, 72인 (3×3) , (4×3) , (4×4) , (5×4) , (5×5) , (6×5) , (6×6) 세포들을 리용하였다. 이때 AA형으로 쌓아진 흑연에서 그라펜막들사이에 1개의 TFSI분자가 삽입된다. 브릴루앵구역표본화를 위한 특수 k 점들은 원자완화에 대하여 $(3 \times 3 \times 3)$ 과 $(3 \times 3 \times 5)$ Monkhorst-Pack그물을 리용하여 구성하였으며 상태밀도계산에

대하여서는 보다 조밀한 $(8 \times 8 \times 8)$ 과 $(8 \times 8 \times 10)$ 그물들을 리용하였다.

양극에서 전극전압은 화합물의 전에너지들을 리용하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$V = - \frac{x_i E_{(\text{TFSI}_{x_i} - \text{C}_{60})} - x_j E_{(\text{TFSI}_{x_j} - \text{C}_{60})} - (x_i - x_j) E_{(\text{TFSI})}}{(x_i - x_j)e}$$

여기서 출발화합물로서 형성에너지가 정수로 되는 $n=60$ 인 중간화합물을 리용하였으며 $x_i=60/n$ 이고 e 는 전자의 전하이다.

2. 계 산 결 과

론문에서는 양극에서의 전극전압, 양극에서 음이온의 이동에 대한 활성화에너지와 전자전도와 같은 대표적인 전기화학적성질들을 고찰하였다.

먼저 전극전압을 계산하였다. 그림 1에 충전이 진행되는 경우 즉 그래펜막에서 탄소 원자의 수가 늘어나는 경우 비용량에 따르는 전극전압계단을 보여주었다.

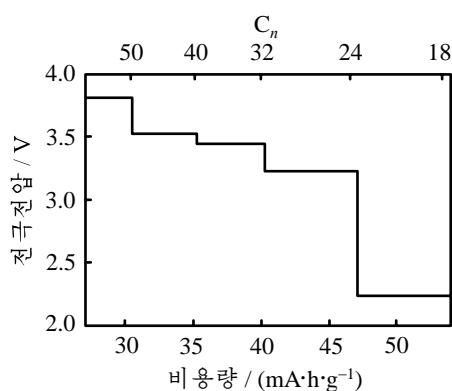


그림 1. 탄소원자수와 비용량에 따르는 전극전압계단

그림으로부터 탄소원자의 수가 줄어드는데 따라 즉 그래펜막의 세포크기가 줄어드는데 따라 비용량이 $30.4\text{mAh/g}(\text{C}_{50})$ 에서 $54.0\text{mAh/g}(\text{C}_{18})$ 로 증가하며 전압은 3.81V 로부터 2.23V 로 된다는것을 알수 있다. 이것은 실험결과와 잘 일치하며 따라서 논문에서 제기한 계산모형이 정확하다는것을 알수 있다.

그래펜막사이에 형성되는 공간내부에서 음이온의 이동도는 흑연에 기초한 전극의 반응속도와 동작안정성을 결정한다. 이로부터 논문에서는 TFSI- C_{50} 화합물에서 음이온이동의 활성화에너지와 이동경로를 CI-NEB방법을 적용하여 결정하였다. 이때 이동경로는 1개의 탄소6각형을 통과하는 가능한 통로를 따라 설정되었다.

그림 2에서는 그래펜막사이공간에서 TFSI분자의 이동에 대한 활성화에너지를 보여주었다.

활성화에너지는 약 35meV 로 계산되었다. 이것은 알카리양이온이동($0.2 \sim 0.4\text{eV}$)이나 알카리금속-용매분자이동($0.1 \sim 0.6\text{eV}$)과 대비해볼 때 매우 낮으며 따라서 TFSI분자가 아주 긴 확산길이를 가지고 거의 자유롭게 이동한다는것을 알수 있다. 이로부터 흑연이중이온충전지에서 충전시간이 매우 짧으며 동작수명이 아주 길다는것을 알수 있다. 그러나 삽입의 첫단계에서 반 데르 발스인력을 이겨내면서 그래펜막사이의 내부층거리를 충분히 넓히는데 보다 높은 활성화에너지가 요구될수 있다.

전자전도성 역시 충전지의 성능을 결정하는 중요한 속성이다. TFSI음이온이 흑연의 그래펜층사이에 삽입되면 전자를 방출하며 방출된 전자는 흑연중간화합물을 통하여 집전극으로 이동한다. 그러므로 TFSI- C_n 합성물은 다른 전극재료와 같은 전자전도체로 되어야 한다.

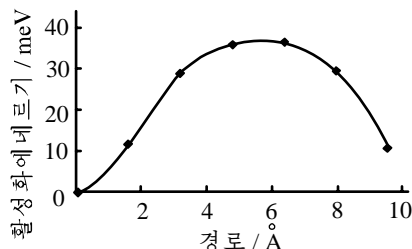


그림 2. 그래펜막사이공간에서 TFSI분자의 이동에 대한 활성화에너지

재료의 전자전도성은 전자상태밀도분석을 통하여 정성적으로 판단할수 있다. 흑연은 그라펜층에서 p_z 전자상태가 페르미준위우에 놓여있는것으로 하여 좋은 층상전도성을 가지며 층사이에서는 s , p_x , p_y 상태가 페르미준위로부터 멀리 떨어져있는것으로 하여 전자전도성을 가지지 않는다. 삽입되는 TFSI분자의 농도가 늘어나는데 따라 그라펜의 비점유상태들은 페르미준위로부터 점점 더 멀어지며 이로부터 전자전도성이 낮아진다.

마지막으로 전하분석을 진행하였다. TFSI분자가 흑연에 삽입될 때 그라펜층의 띠브딘 전하는 흑연에서 3.962e로부터 흑연충간화합물에서 3.936e(C₅₀)~3.902e(C₁₈)로 감소하며 따라서 전자를 내준다. 반대로 TFSI분자의 전하는 고립된 상태에서 5.973e로부터 흑연충간화합물에서 6.036e로 증가하며 따라서 전자받개의 역할을 한다. TFSI분자내에서는 류황원자의 전하만이 삽입에 대해 감소하고 다른 원자들의 전하는 증가하며 이것은 류황원자들도 전자를 내준다는것을 보여준다.

맺 는 말

1) TFSI흑연충간화합물을 양극으로 리용하는 이중이온축전지에서 충전과정에 따르는 전극전압계단을 계산하고 실험과 일치하게 3.81~2.23V의 값을 가진다는것을 밝혔다.

2) TFSI음이온이 흑연의 그라펜층사이에서 이동할 때 최적이동경로를 확정하고 활성화에너치가 최고 35meV로서 매우 낮은 값을 가지며 따라서 충전시간이 매우 짧다는것을 밝혔다.

3) 전자상태밀도계산을 통하여 TFSI흑연충간화합물들이 층사이의 전자전도성을 가지며 TFSI농도가 클수록 전자전도성이 낮아진다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

[1] K. C. Ri et al.; Journal of Power Sources, 324, 758, 2016.

[2] K. Beltrop et al.; Energy Environ. Sci., 10, DOI: 10.1039/c7ee01535f., 2017.

[3] G. N. Li et al.; Chem. Commun., 53, 1805, 2017.

주제107(2018)년 6월 5일 원고접수

Electrochemical Properties of TFSI Intercalated Graphite, Cathode Material for Dual Ion Battery

Ri Un Song, Yu Chol Jun

We have calculated the electrode voltage step attendant upon the charge process in dual ion battery which TFSI intercalated graphite was used as cathode and found the voltage steps from 3.81V to 2.23V in agreement with the experiment. Then we have determined the optimized path when TFSI anion migrates inside the space between graphene sheet and found that activation energy is very low, at most 35meV, and therefore suggested charging time is very short.

Key words: electrode voltage step, optimized path, activation energy