

Ti/V양이온치환된 리탄산나트륨 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 에서 나트륨 이온전도도와 전자상태에 대한 제1원리적연구

황숙경, 유철준

최근에 자원이 부족하고 가격이 높은 리튬대신 나트륨을 리용하여 나트륨이온 축전지를 개발하고 대용량전력저장을 실현하기 위한 연구가 활발히 벌어지고있다. 논문에서는 제1원리계산을 통하여 나트륨이온축전지음극재료인 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NTO)에서 Ti/V치환이 나트륨이온전도도와 전자상태에 미치는 영향을 연구하였다.

1. Ti/V양이온치환된 NTO에서 나트륨이온전도도

제1원리계산은 초유연의포텐셜평면파프로그램인 Quantum ESPRESSO 6.2를 리용하여 진행하였다.[1] 값전자들과 이온핵들사이의 호상작용은 초유연의포텐셜을 리용하여 고려하였다. 이때 값전자배치는 Na: $2s^2 2p^6 3s^1$, Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, V: $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$ 이다. 값전자들사이의 교환-상관호상작용은 일반화된 그라디엔트근사(GGA)에서 PBE범함수를 리용하여 계산하였다. 리탄산나트륨화합물은 층상재료이므로 층들사이의 약한 반 데르왈스(vdW)호상작용을 반경험적그린함수 DFT-D2를 리용하여 고려하였다.[2] 또한 GGA+U 방법을 리용하여 파도금속원소들인 Ti와 V의 3d전자들사이의 강한 상관효과를 고려하였다. 여기서 유효호상작용 하버드파라미터는 Ti와 V에 대하여 다같이 $U_{\text{유효}}=3\text{eV}$ 로 설정하였다.[2]

4개 구조단위를 포함하는 초세포들을 구성하고 구조최적화를 진행하였다. 이때 평면 파절단에너지는 파동함수와 전자밀도에 대하여 각각 50, 500Ry로 설정하였으며 k점그물은 $2 \times 2 \times 2$ 로 설정하였다. 전자상태밀도(DOS)계산에서는 보다 조밀한 k점그물 $6 \times 6 \times 6$ 을 리용하였으며 이때 전자들의 스핀을 고려하면서 강자성배치를 적용하였다. 구조최적화에서는 매 원자에 작용하는 힘과 결정살창에 가해지는 압력이 각각 $0.02\text{eV}/\text{\AA}$, 0.05kbar 로 수렴할 때까지 계산을 진행하였다.

이온전도도계산은 탄성띠(NEB: Nudged Elastic Band)방법을 리용하여 진행하였다. 초기 이동경로는 결합값합(BVS: Bond Valence Sum)계산에 의하여 예측된 경로를 따라 설정하였다. NEB계산과정에 초세포는 구조최적화에 의하여 계산된 크기로 고정되었으며 띠에 가해지는 가상적인 힘이 $0.05\text{eV}/\text{\AA}$ 로 될 때까지 계산을 진행하였다. 나트륨이온이동경로에서 NEB영상점들의 수는 7 또는 13개이다.

그림 1에 $\text{Na}_{2.25}\text{M}_3\text{O}_7$ 에서 Na이온의 이동경로를 보여주었다. 이동경로는 (010)방향과 (100)방향에서 층상공간에 형성될수 있다. 이때 (010)방향경로는 계단이 없이 약간 구부러진 선으로 나타나며 (100)방향경로에는 계단이 있다. 이온전도도계산의 정확성을 높이기 위해 논문에서는 Na함량에 대하여 두가지 경우를 고찰하였는데 하나는 $\text{Na}_2\text{M}_3\text{O}_7$ 초세포에 1개의 Na이온이 삽입된 경우($\text{Na}_{2.25}\text{M}_3\text{O}_7$, 간단히 Na1로 표시)이고 다른 하나는 3개의 Na이온들이 삽입된 경우($\text{Na}_{2.75}\text{M}_3\text{O}_7$, Na3)이다. 그림 1에서는 $\text{Na}_{2.25}\text{M}_3\text{O}_7$ 의 경우에 Na이온의 이동경로와 구조를 보여준다. 나머지화합물들에 대하여 유사한 이동경로들이 형성

된다. 여기서 Na이온의 이동은 두가지 단계를 거쳐 이루어진다. 먼저 N_h 위치에 있는 Na이온이 N_1 위치의 빈 자리로 이동하고 다음 N_2 위치에 삽입된 Na이온이 N_h 위치의 빈 자리로 이동한다. 이것은 삽입된 Na이온의 순차적이동경로라고 말할수 있다.

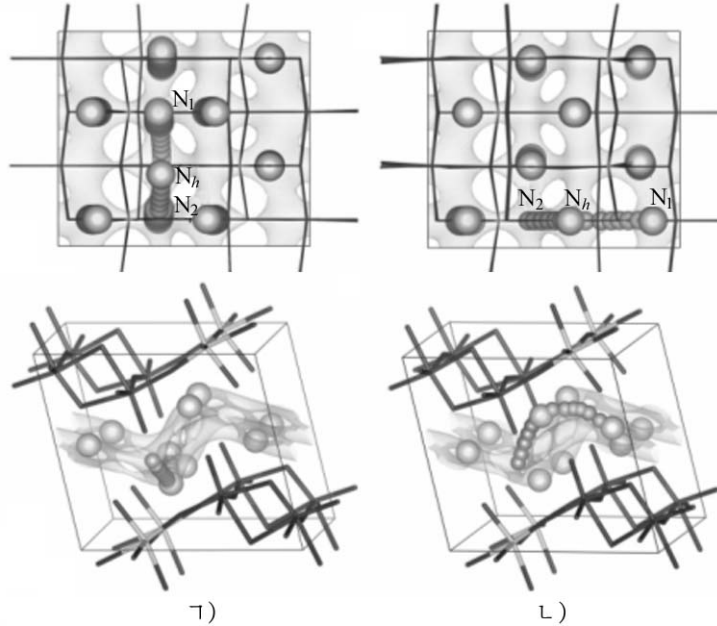


그림 1. $\text{Na}_{2.25}\text{M}_3\text{O}_7$ 에서 Na이온의 이동경로

Γ) (010)방향에서의 순차적인 이동, L) (100)방향에서의 동시적인 이동

한편 (100)방향에서는 계단-계단경로를 따라 2개의 Na이온들을 순차적으로 이동시켰지만 NEB모의에 의하면 그것들이 동시에 움직인다.(그림 1의 L)) 이것을 동시적인 이동방식이라고 부르는데 이것은 이미 양극재료 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 에서 제기된것이다.[4]

그림 2에 NEB방법으로 계산된 Na이온이동의 활성화에너지를 보여주었다. 활성화에너지 E_a 가 주어지면 Na이온의 확산계수를 식 $D = a^2 \nu \exp(-E_a / k_B T)$ 를 리용하여 계산할 수 있다. 여기서 $a \approx 4 \text{ \AA}$, $\nu \approx 10^{11} \text{ Hz}$, $k_B T = 0.026 \text{ eV}$ 이다.

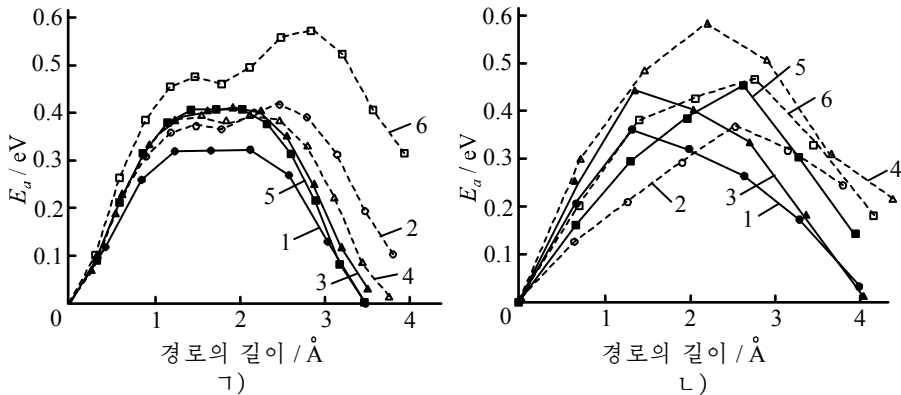


그림 2. NEB방법으로 계산된 Na이온이동의 활성화에너지

Γ) (010)방향에서 연속이동방식, L) (100)방향에서 동시이동방식; 1-6은 각각 NTO Na1, NTO Na3, NTV₁O Na1, NTV₁O Na3, NTV₂O Na1, NTV₂O Na3에 해당됨.

표에 Na이온이동의 활성화에너지와 확산계수를 보여주었다. NTO의 경우에 활성화에너지는 (010)순차방식과 (100)동시방식에서 0.325, 0.362eV로 계산되었으며 Na함량이 높은 경우에 활성화에너지가 약간 커지는데 이것은 실험값 0.39eV[5]와 아주 잘 맞는다.

Ti/V치환에 의하여 활성화에너지는 약간 증가한다. 이것은 NTO에서 Ti/V치환에 의하여 양이온-음이온호상작용이 강화된것과 관련된다. 그렇지만 모든 경우에 계산된 활성화에너지가 0.58eV이하인데 NTO에 대한 다른 실험자료(0.67eV)[5]와 비교해보면 그리 높은것은 아니다. 그러므로 Ti/V치환에 의하여 이온전도도가 약간 높아진다.

표. Na이온이동의 활성화에너지와 확산계수

화합물	(010)		(100)	
	E_a /eV	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	E_a /eV	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
NTO Na1	0.325	5.96×10^{-10}	0.362	1.44×10^{-10}
NTO Na3	0.418	1.67×10^{-11}	0.365	1.28×10^{-10}
NTV ₁ O Na1	0.411	2.18×10^{-11}	0.441	6.88×10^{-12}
NTV ₁ O Na3	0.393	4.36×10^{-11}	0.579	3.41×10^{-14}
NTV ₂ O Na1	0.408	2.45×10^{-11}	0.451	4.69×10^{-12}
NTV ₂ O Na3	0.574	4.13×10^{-14}	0.464	2.84×10^{-12}

2. Ti/V양이온치환된 NTO에서 전자상태

NTO는 금지띠너비가 3.73eV로서 전기절연체로 알려져있다. 그러므로 축전지나 콘덴서의 전극으로 리용하기에 불리하다.[3] Ti이온의 일부를 V이온으로 치환하는 경우에 전자전도가 어떻게 되겠는가? 이 물음에 대답하기 위하여 티탄산나트륨화합물들에서의 전자상태밀도(DOS)를 계산하였다.

그림 3에 Ti/V양이온치환된 티탄산나트륨화합물에서의 전자상태밀도를 보여주었다. 계산된 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 의 금지띠너비는 3.45eV로서 실험값 3.73eV에 매우 가깝다. 이것은 Ti와 V의 3d전자에 대하여 $U=3\text{eV}$ 로 설정한 GGA+U계산방법이 믿음성있는 전자구조계산이라는 것을 보여준다. NTO에서 페르미준위와 가까운 충만띠들은 O 2p전자들에 의하여 결정되며 전도띠들은 Ti 3d전자들에 의해 특징지어진다.

Ti/V치환에 의하여 금지띠너비가 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 NaTi_2VO_7 과 TiV_2O_7 의 DOS를 계산하였는데 각각 2.51, 2.26eV로서 V함량이 증가함에 따라 감소한다는 것을 알수 있다. 결국 Ti/V치환에 의하여 전극재료들의 전하이동특성이 개선된다고 말할 수 있다. Ti/V치환된 화합물들에서 값전자띠는 여전히 O 2p전자들에 의해 결정되며 전도띠는 V 3d전자들에 의해 결정된다.

출발물질들에 Na원자가 삽입될 때 페르미준위는 위로 이동하며 세가지 모형에서 모두 전도띠에 놓인다. 결과 재료는 전기절연성으로부터 금속성으로 변한다. 선행연구[4]에 의하면 이것은 삽입된 Na원자의 이온화와 관련되어있다. 페르미준위주위의 값전자띠들은 주로 NTO에서 Ti 3d스핀 우아래준위전자들과 O 2p전자들, NTVO들에서 V 3d스핀웃준위 전자들에 의해 형성된다. Na가 차있는 상태와 빈 상태들은 둘 다 페르미준위로부터 멀리 있고 삽입된 Na원자는 충분히 이온화되어 발생한 자유전자는 전도띠최소값주위의 Ti/V 3d와 O 2p상태들로 이동한다. 결과적으로 페르미준위는 앞으로 밀리며 혼입물형태의 띠들이 그 주변에 형성된다. 삽입된 Na원자의 양이 증가할 때 페르미준위아래에 채워진 띠들은 일반적으로 증가되며 충만띠와 전도띠사이의 간격은 좁아진다.

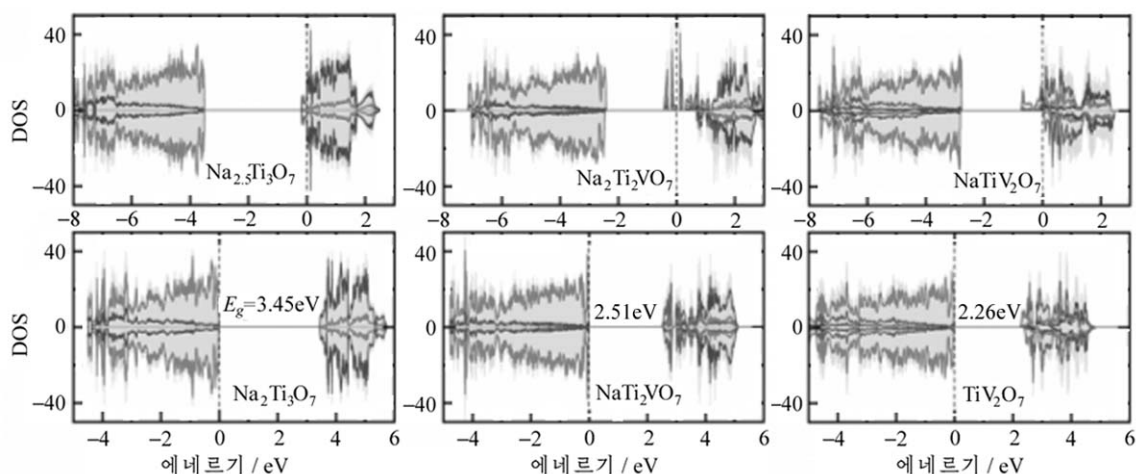


그림 3. Ti/V양이온치환된 티탄산나트륨화합물에서의 전자상태밀도

Na원자가 삽입되는 경우에 전자의 이동을 보기 위하여 전자밀도차를 계산하였다.

결과 전자밀도의 재분포가 삽입된 Na원자와 이웃한 Ti, V, O원자들주위에서 이루어진다는것이 밝혀졌다. 또한 Na와 V원자주위의 전자밀도는 감소하고 O와 Ti원자주위의 전자밀도는 증가한다는것을 알수 있다. $\text{Na}_2\text{M}_3\text{O}_7$ 의 형성에서 Na, Ti, V원자들은 산소원자에 2s, 3d전자들을 내주고 Na^+ , Ti^{4+} , V^{5+} , O^{2-} 들로 되며 Na원자의 삽입과정에 자유전자들은 금속이온들애로 이동하여 Na^+ , Ti^{3+} , V^{3+} 들로 된다. 이것은 Ti와 V원자들이 Na원자의 삽입/탈착과정에 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 과 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}$ 의 산화환원쌍으로 작용한다는것을 말해준다. 이러한 전자의 이동은 Ti/V치환이 이루어질 때 더 명백하게 나타나며 NTVO모형들에서 양이온과 음이온들사이의 강한 이온결합이 나타난다.

맺 는 말

Ti/V치환된 티탄산나트륨화합물 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 에서 나트륨이온전도도와 전자상태에 대한 제1원리계산을 진행하였다. Ti/V치환에 의하여 나트륨이온전도도가 약간 커지지만 전극특성에 크게 영향을 주지 않는다. 또한 Ti/V치환에 의하여 금지띠너비가 작아지며 따라서 전자이동특성이 개선된다.

참 고 문 헌

- [1] P. Giannozzi et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [2] S. Grimme; J. Comput. Chem., 27, 1787, 2006.
- [3] H. Pan et al.; Adv. Energy Mater., 3, 1186, 2013.
- [4] C. J. Yu et al.; Phys. Rev. Appl., 8, 024029, 2017.
- [5] M. Dynarowska et al.; Solid State Ionics., 301, 35, 2017.

First Principles Study on Na-ion Conductivity and Electronic State in Ti/V Cation-exchanged Sodium Titanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Hwang Suk Gyong, Yu Chol Jun

In this paper we performed the first principles calculation of Na-ion conductivity and electronic state of Ti/V exchanged sodium titanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. We revealed that Ti/V exchange can cause the slight decrease of Na-ion conductivity but not so much influence on electrode performance. We also found that the band gap decreases and thus the electron transport property can be enhanced by Ti/V exchange.

Keywords: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Na-ion conductivity