

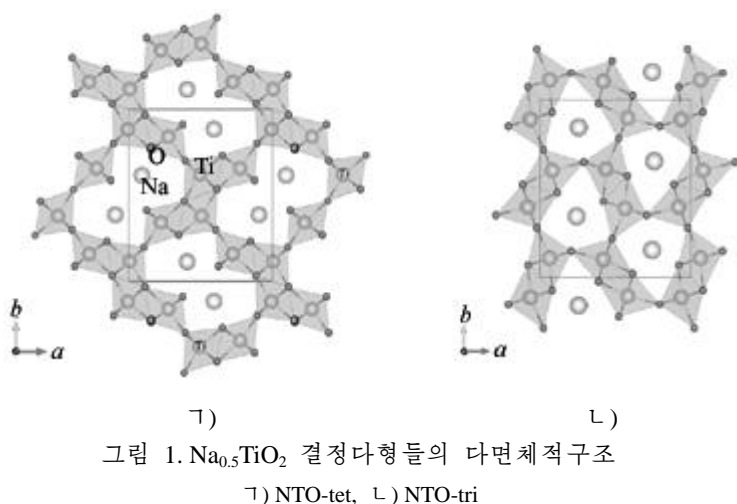
나트륨이온축전지에서 통로구조를 가진 Na_xTiO_2 결정다형들의 전극전압특성

최성혁, 최예경

태양에너지나 풍력과 같은 재생가능한 자연에너지를 대규모적으로 개발리용하고 전기자동차를 널리 도입하기 위해서는 원가가 높은 리튬이온축전지를 대신할수 있는 풍부한 원료원천에 기초하고 원가가 낮으면서도 성능이 높은 대규모전력저장체계를 개발하여야 한다. 이로부터 자원이 무진장한 나트륨에 기초한 나트륨이온축전지기술이 과학계의 관심을 모으고있으며 보다 성능높은 전극재료들을 개발하기 위한 연구[2]가 활발히 진행되고있다.

나트륨이온축전지음극재료로서 탄소재료를 리용하기 위한 연구들이 진행되었지만 리튬이온축전지음극재료로서 널리 리용되고있는 흑연은 나트륨이온에 대한 충전용량이 $\sim 40\text{mA h/g}$ 밖에 되지 못하며 조밀탄소와 같은 재료들도 충전효율이 낮고 수명이 길지 못한 결함들을 가지고있다.[1] 이로부터 나트륨이온삽입특성이 좋은 과도금속산화물들을 음극재료로 리용하기 위한 연구[2]가 진행되고있으며 그중에서도 환원포텐살이 낮은 Ti를 산화환원중심으로 하는 TiO_2 결정다형들이나 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 과 같은 티탄산나트륨재료를 나트륨이온축전지의 음극재료로 리용하기 위한 실험 및 이론연구들[3, 4]이 진행되었다. 하지만 *pnam* 공간군구조를 가진 Na_xTiO_2 ($x=0\sim 0.5$) 결정다형들을 음극재료로 리용하기 위한 연구가 진행되지 못하였다.

본문에서는 Na이온의 삽입과 이동에 유리한 넓은 통로구조를 가진 Na_xTiO_2 ($x=0\sim 0.5$) 결정다형들에 대한 제1원리계산을 진행하여 재료들의 나트륨이온축전지전극전압특성을 평가하였다.



우선 Quantum Espresso 프로그램을 리용하여 GGA교환상관범함수들인 PBE, PBESOL을 가지고 Na_xTiO_2 결정다형들(그림 1)에 대한 결정구조최적화를 진행하였다. 그림 1에서 보

는바와 같이 논문에서 고찰한 결정다형들은 *pnam* 공간군구조 ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)를 가지며 *c* 축방향으로 각각 4각형, 3각형모양의 1차원적인 넓은 통로구조를 가진다. 통로모양으로부터 Na_xTiO_2 결정다형들을 각각 NTO-tet, NTO-tri로 표시하였다. 표 1에 실험적으로 결정된 살창상수값[5, 6]과 구조최적화결과로부터 얻어진 살창상수값을 보여주었다.

표 1. 실험적으로 결정된 살창상수값과 구조최적화결과로부터 얻어진 살창상수값

Na_xTiO_2	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
NTO-tet($x=0.25$)(실험)	9.616	11.134	2.954	316.279
PBE	9.687	11.008	2.989	318.866
PBESOL	9.751	10.839	2.953	312.080
NTO-tri($x=0.25$)(실험)	9.139	10.719	2.956	289.572
PBE	9.092	10.771	2.976	291.402
PBESOL	8.990	10.639	2.943	281.468
NTO-tri($x=0.5$)(실험)	9.262	10.754	2.956	294.361
PBE	9.347	10.835	2.948	298.568
PBESOL	9.254	10.746	2.895	287.854

표 1에서 보는바와 같이 PBE범함수를 리용한 경우 살창상수값들은 실험값보다 커지고 PBESOL범함수를 리용한 경우에는 작아지는 경향성을 가진다. 실험값과의 최대상대오차를 보면 각각 1.18, 2.65%로서 PBE범함수를 리용한 경우 실험값과 더 잘 일치한다. 이로부터 NTO-tet, NTO-tri재료들의 전극전압평가에서는 PBE범함수를 리용하여 계산을 진행하였다.

다음으로 전극전압을 평가하기 위하여 $1 \times 1 \times 2$ 초세포를 리용하여 초세포에 들어있는 나트륨원자의 개수를 0~8개로 변화시키면서 각이한 나트륨함량의 Na_xTiO_2 ($x=0 \sim 0.5$) 구조모형들에 대한 구조최적화를 진행하였다.(표 2)

표 2. Na_xTiO_2 ($x=0 \sim 0.5$)의 살창상수값

x	NTO-tet				NTO-tri			
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 0	9.827	9.733	6.037	577.446	8.986	10.768	5.960	576.674
0.062 5	9.806	10.779	5.998	633.880	9.037	10.775	5.955	579.877
0.125 0	9.855	10.953	5.971	644.539	9.092	10.771	5.951	582.804
0.187 5	9.760	11.115	5.953	645.781	9.144	10.786	5.940	585.830
0.250 0	9.673	11.230	5.934	644.627	9.204	10.800	5.921	588.588
0.312 5	9.674	11.257	5.935	646.301	9.234	10.785	5.938	591.331
0.375 0	9.630	11.288	5.936	645.305	9.274	10.813	5.916	593.188
0.437 5	9.503	11.325	5.948	639.942	9.315	10.821	5.906	595.301
0.500 0	9.525	11.347	5.936	641.513	9.347	10.835	5.897	597.137

표 2에서 보는바와 같이 4각형모양의 통로구조를 가진 NTO-tet에서는 $x=0$ 인 경우 즉 Na가 전혀 없는 경우에 TiO_6 8면체들로 둘러막힌 통로가 *b*축방향에서 줄어들면서 단위포의 체적이 10% 정도 감소한다. 그러나 초세포에 Na가 1개만 들어가도 본래의 통로구조가 회복되며 여기에 Na가 추가적으로 삽입되어 $x=0.5$ (Na 8개 삽입)에 이를 때까지의 상대체적변화율이 2%미만으로서 구조는 크게 변하지 않게 된다. 한편 3각형모양의 통로구조를 가진

NTO-tri에서는 Na함량이 증가함에 따라 a , b 는 증가하고 c 는 감소하며 총체적으로 체적이 단조증가하고 상대체적변화율은 최대 3.5%로서 구조가 크게 변하지 않는다. 이로부터 논문에서 고찰한 재료들은 체적변화가 매우 작으므로 구조적안정성이 아주 높다는것을 알수 있다.

다음으로 구조최적화로부터 얻어진 전에너지 $E(\text{Na}_x\text{TiO}_2)$ 로부터 충방전과정에 얻어지는 중간상들을 결정하기 위하여 충방전마감상($x=0, 0.5$)을 기준으로 하여 다음과 같이 형성에너지 $E_f(\text{Na}_x\text{TiO}_2)$ 를 계산하였다.

$$E_f(\text{Na}_x\text{TiO}_2) = E(\text{Na}_x\text{TiO}_2) - \left(1 - \frac{x}{0.5}\right)E(\text{TiO}_2) - \frac{x}{0.5}E(\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_2) \quad (1)$$

그림 2에 각이한 Na함량에 따르는 모든 모형들의 형성에너지값들을 \times 로 보여주었다. 모든 모형들의 형성에너지를 포함하는 볼록포(점선으로 표시)를 구성하는 점들이 바로 충방전과정의 중간상들(□로 표시)로 된다.

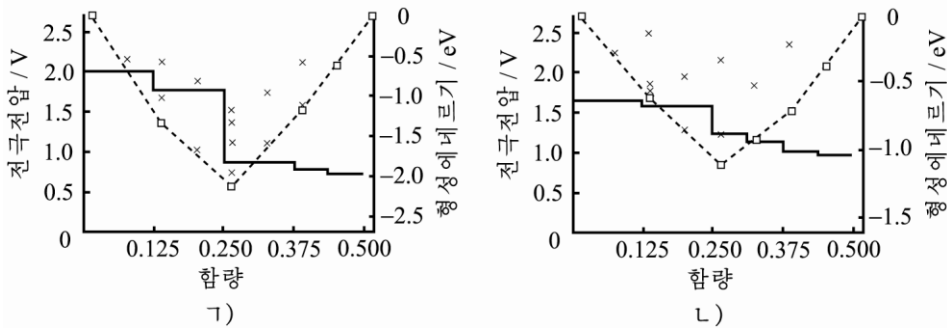


그림 2. 각이한 Na함량에 따르는 Na_xTiO_2 결정다형들의 형성에너지와 전극전압

ㄱ) NTO-tet, ㄴ) NTO-tri

형성에너지볼록포로부터 결정된 중간상들의 전에너지값으로부터 식 (2)를 리용하여 계산한 전극전압을 그림 2에 보여주었다.

$$V = \frac{E_{x_j} - E_{x_i} - (x_j - x_i)E_{\text{Na}}}{e(x_j - x_i)} \quad (2)$$

여기서 x_i, x_j 는 Na의 함량, E_{x_i}, E_{x_j} 는 그 함량을 가진 모형의 전에너지값, E_{Na} 는 체심립방구조를 가진 금속Na결정 즉 표준전극(금속Na)에서 1개의 Na원자가 가지는 에너지값이다. 그림 2의 ㄱ)에서 보는바와 같이 NTO-tet에서는 $x=0 \sim 0.25$ 와 $x=0.25 \sim 0.50$ 에서의 전극전압이 각각 $\sim 1.80, \sim 0.75\text{V}$ 로서 1V정도의 차이를 가진다. 한편 NTO-tri(그림 2의 ㄴ))에서는 전극전압이 전구간에서 $1.68 \sim 0.97\text{V}$ 로서 차이가 심하지 않다. 전구간에서 NTO-tet, NTO-tri재료들의 평균전압은 각각 1.35, 1.34V로서 비교적 낮다. 따라서 논문에서 고찰한 재료들을 나트륨이온축전지음극재료로 리용할수 있다.

맺는 말

넓은 통로구조를 가진 $\text{Na}_x\text{TiO}_2(x=0 \sim 0.5)$ 결정다형들에 대한 제1원리계산을 진행하여 4각형, 3각형모양의 통로구조를 가진 NTO-tet, NTO-tri재료들이 높은 구조적안정성을 가지며 Na금속표준전극에 대한 평균전극전압이 1.35V로서 나트륨이온축전지음극재료로 적합하다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] M. S. Balogun et al.; Carbon, 98, 162, 2016.
- [2] L. P. Wang et al.; J. Mater. Chem., A3, 9353, 2015.
- [3] L. Wu et al.; J. Electrochem. Soc., 162, A3052, 2015.
- [4] C. S. Ding et al.; J. Power Sources, 6, 10, 2017.
- [5] Y. Takahashi et al.; J. Solid State Chem., 180, 1020, 2007.
- [6] J. Akimoto et al.; J. Solid State Chem., 90, 92, 1991.

주체109(2020)년 12월 5일 원고접수

Electrode Voltage Properties of Na_xTiO_2 Polymorphs with Tunnel Structure in Sodium Ion Battery

Choe Song Hyok, Choe Ye Gyeong

We have done the first principles calculations on Na_xTiO_2 ($x=0\sim 0.5$) polymorphs with tunnel structure in order to elucidate that these materials exhibit high structural stability due to low change in volume and low electrode voltage of 1.35V, thus are suitable for sodium ion battery anode material.

Keywords: first principles, sodium ion battery, electrode voltage