

## 5-산소배위구조를 가진 $\text{TiO}_2$ 의 나트륨이온축전지 음극재료응용에 대한 제 1 원리적연구

최성혁, 리금철, 유철준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술부문에서는 새로운 원리에 기초한 에네르기전환기술과 에네르기저장기술에 대한 연구사업을 강화하여 나라의 전력공업을 첨단수준에 올려세우는데 적극 이바지하여야 합니다.》

날을 따라 늘어나고있는 에네르기에 대한 수요와 화석연료의 고갈, 심각한 환경오염으로 하여 오늘날 지속가능하며 친환경적인 자연에너지를 개발리용하기 위한 연구가 더욱더 심화되고있다. 태양에너거나 풍력에너지와 같이 공급이 지속적이지 못한 자연에너지를 리용하기 위해서는 에네르기의 생산과 소비사이의 균형을 보장하기 위한 에네르기저장체계가 결합되어야 하며 그것은 반드시 매장량이 풍부하고 친환경적이며 가장 중요하게는 원가가 낮은 자원에 기초하여야 한다.

오늘날 휴대용전자장치들에서 가장 널리 리용되고있는 리튬이온축전지는 원가가 높고 일련의 부족점을 가지고있다. 따라서 리튬에 의존하지 않는 원가가 낮으면서도 그 성능이 리튬이온축전지와 유사하거나 지어 우월한 새로운 비리튬축전지기술의 개발에 관심이 돌리고있다. 이러한 속에 자원이 무진장하며 리튬과 가장 유사한 나트륨을 리용한 나트륨이온축전지기술이 커다란 관심을 모으고있다.[1] 나트륨이온축전지를 상업화하는데서 나서는 가장 중요한 문제는 에네르기저장밀도가 높고 이온전도성이 좋은 음극 및 양극재료를 개발하는것이다.

본문에서는 고성능나트륨음극재료로 리용될수 있는 5-산소배위구조를 가진  $\text{TiO}_2$ 에 대한 제1원리적연구를 진행하였다.

이온축전지의 음극재료들은 금속나트륨표준전극에 대하여 비교적 낮은 전극전압과 높은 에네르기밀도를 가져야 하며 이온전도성이 좋을뿐만아니라 충방전과정에 비가역적인 변화 즉 화학적 및 구조적변화를 일으키지 말아야 한다.

$\text{TiO}_2$ 의 5-산소배위결정구조는 실험적으로 발견되지는 않았지만 최근 어느 한 연구집단이 리론적인 계산을 통하여  $\text{TiO}_2$ 이 가질수 있는 결정형이라고 밝힌 새로운 결정구조로서 그림 1에서 보는바와 같이 쌍3각프리즘형(Trigonal Biprismic, TB)다면체들로 이루어진 6각형고리가  $b$ 축을 따라 겹쌓여져 1차원통로형구조를 이룬다. 또한 통로의 직경이  $5.6 \sim 6.7 \text{ \AA}$ 으로서 통로공간이 매우 넓다.[2] 이러한 결정구조는 많은 나트륨이온을 저장할수 있는것과 동시에 나트륨이온의 높은 이동성을 보장할수 있다.

계산은 Quantum ESPRESSO 6.2에 있는 의포텐셜평면파방법을 리용하여 진행하였다. 초유연의포텐셜을 리용하여 이온전자호상작용을 고려하고 값전자들의 교환호상작용은 PBE 범함수를 리용하여 고려하였다.

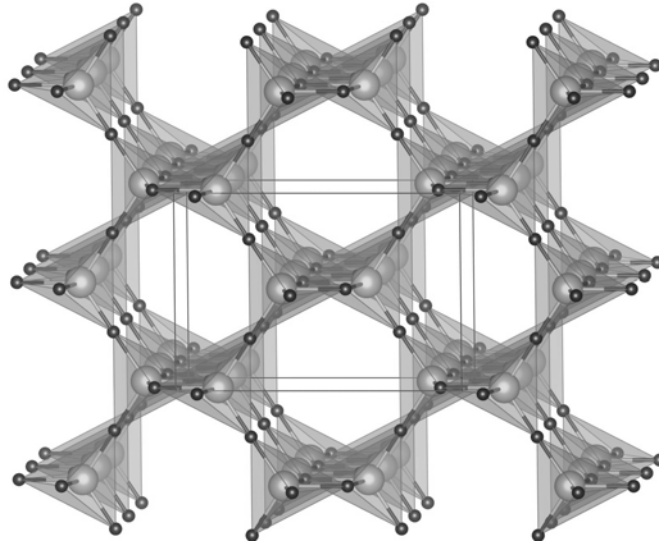


그림 1. 5-산소배위구조를 가진  $\text{TiO}_2$ 의 다면체적구조

우선  $\text{Na}_x\text{TiO}_2(x=0\sim 1)$ 에 대한 구조모형들을 작성하고 완전구조최적화를 진행하여 나트륨양이온이 삽입된 경우의 구조적안정성을 평가하였다. 표에 완전구조최적화결과 얻어진 실효상수, 상대체적변화률, 결합에너지와 형성에너지를 보여주었다. 결합에너지는 나트륨의 함량에 관계없이 모두 부의 값을 가지며 이것은 나트륨양이온이 결정구조속에 자발적으로 삽입된다는것을 보여준다. 또한 만충전상( $x=0$ )과 만방전상( $x=1$ )에 대하여 구한 형성에너지의 값은 크기가 0.1eV미만으로서 충방전과정에 구조적변화가 그리 심하지 않으며 따라서 비가역적인 구조의 상변환에 의한 용량감소는 없다는것을 알수 있다. 그리고 상대체적변화률은 3.5%미만으로서 나트륨이온의 삽입에 대하여 새로운 결정구조가 매우 안정하다는것을 보여준다. 즉 이 재료는  $\text{TiO}_2$  1개의 구조단위당 1개의 나트륨이온을 삽입할수 있으며 따라서  $\sim 335\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 의 높은 비전하용량을 가지게 된다.

표. 완전구조최적화결과 얻어진 실효상수, 상대체적변화률, 결합에너지, 형성에너지

$x$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$r_{\text{체적}}/\%$	$E_b/\text{eV}$	$E_f/\text{eV}$
0	11.963	3.771	8.860	—	—	—
0.125	11.978	3.812	8.831	0.58	-2.20	-0.06
0.250	11.820	3.821	9.005	1.46	-2.13	-0.10
0.375	11.852	3.907	8.853	2.26	-1.94	-0.08
0.500	11.506	3.920	9.161	3.08	-1.84	-0.06
0.675	11.219	3.923	9.377	2.96	-1.79	-0.04
0.750	11.021	3.936	9.539	3.23	-1.77	-0.03
0.875	10.879	3.945	9.648	3.28	-1.74	-0.01
1.000	10.763	3.956	9.742	3.48	-1.73	—

다음으로 여러가지 나트륨함량에 따른 전에너지계산값들을 리용하여 금속나트륨

기준전극에 대한 전극전압을 다음의 식에 의하여 평가하였다.[3]

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

여기서  $E_x$ ,  $E_{\text{Na}}$ 는 각각  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ , 금속나트륨의 전에너지값이며  $e$ 는 전기소량이다.

계산된 전극전압값을 그림 2에 보여주었다. 그림 2에서는 비교를 위하여 이 재료를 나트륨이온축전지음극재료로 리용하였을 때의 계산값(실선)과 리튬이온축전지음극재료로 리용하였을 때의 전극전압값(점선[2])을 함께 보여주었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 많은 전극재료들에서와 마찬가지로 나트륨이온축전지에서의 전극전압값은 리튬이온축전지의 전극전압값에 비해 낮다.[4] 그것은 나트륨의 산화환원포텐셜이 리튬에 비하여 낮은 것과 관련되며 또한 이 재료에서 나트륨이온과 리튬이온의 삽입위치가 차이나는 것과도 관련된다. 즉 나트륨이온은 6각형고리로 이루어진 통로공간속에 놓이며 리튬이온은 통로벽사이공간에 놓임으로써 산소음이온과 더 강하게 결합되어 높은 전극전압을 나타내게 된다.

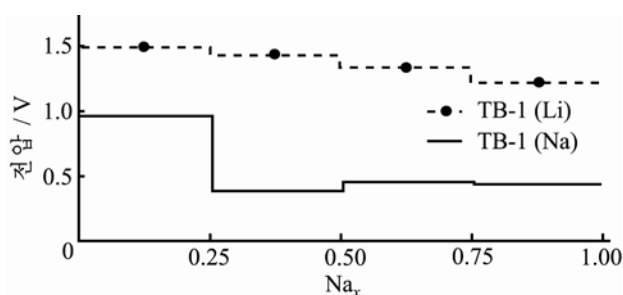


그림 2.  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ 의 전극전압

일반적으로 금속나트륨표준전극에 대한 전극전압이 낮으면 그것을 음극재료로 리용하였을 때 전지의 동작전압이 높아져 에너지밀도를 높일수 있다. 따라서 이 재료를 고성능나트륨이온축전지음극재료로 리용할수 있다.

마지막으로 논문에서는 이 재료에서 나트륨이온의 이온이동성을 평가하기 위하여 이동경로탐색방법인 NEB(Nudged Elastic Band)방법을 리용하여 이온이동에너지를 계산하였다. 계산결과  $x < 0.5$ 일 때에는 이온이동에너지가 0.3eV미만으로서 리튬이온축전지음극재료들에서의 이동에너지값보다 작은 값을 가지며  $x > 0.5$ 일 때에는 0.6eV미만으로서 여전히 좋은 이온이동성을 보여준다.[5] 따라서 이 재료는 높은 충방전속도를 가지게 된다.

## 맺는 말

5-산소배위구조를 가진  $\text{TiO}_2$ 재료의 나트륨이온축전지음극재료응용에 대한 제1원리적연구를 진행하였다. 결과 이 재료가 상대체적변화률이 4%미만으로서 구조적안정성이 매우 높으며  $\sim 335\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 의 높은 비전하밀도와 함께  $\sim 0.56\text{V}$ 의 낮은 전극전압을 가진다는것을 밝혔다. 또한 이온이동에너지계산을 통하여 이 재료가 높은 에너지밀도와 함께 빠른 이온이동성을 가진 고성능나트륨이온축전지음극재료로 리용될수 있다는것을 밝혔다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. Sawicki et al.; RSC Adv., 5, 53129, 2015.
- [2] S. Ma et al.; Appl. Energy Mater., 1, 22, 2018.
- [3] G. C. Ri et al.; J. Power Sources, 378, 375, 2018.
- [4] S. Ong et al.; Energy Environ. Sci., 4, 3680, 2011.
- [5] K. Nobuhara et al.; J. Power Sources, 243, 585, 2013.

주체108(2019)년 6월 5일 원고접수

### **First Principles Study on $\text{TiO}_2$ with Penta-Oxygen-Coordinated Crystal Structure as Sodium Ion Battery Anode Material**

*Choe Song Hyok, Ri Kum Chol and Yu Chol Jun*

We investigated the suitability of  $\text{TiO}_2$  with unprecedented penta-oxygen-coordinated crystal structure as sodium ion battery anode material by means of first principles calculation. The stability of this material upon  $\text{Na}^+$  intercalation was verified by calculating the binding energies, formation energies and relative volume change rate, which was under 4%. The calculation results on electrochemical performances of this material also reveal the suitability as SIB anode, which shows a high specific capacity of  $\sim 335\text{mAh/g}$ , low electrode voltage of  $\sim 0.56\text{V}$  and fast ionic mobility. In conclusion, it is confirmed that  $\text{TiO}_2$  with penta-oxygen-coordinated crystal structure is very promising for high performance SIB anode material.

Key words: sodium ion battery, first principles, anode