

## 나트륨이온축전지음극재료 $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$ 의 전극전압특성

김예중, 최성혁

정애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

지구온난화와 화석연료의 고갈과 같은 인류가 직면하고있는 심각한 문제들을 해결하기 위한 전세계적인 노력이 더 적극화되고있는 가운데 태양에너지나 풍력과 같은 재생가능한 자연에너지를 대규모적으로 개발리용하고 전기자동차를 널리 도입하기 위한 연구들이 활발히 벌어지고있으며 이를 위한 대규모축전지체제로서 나트륨이온축전지기술이 세계적인 주목을 끌고있다. 여기서 중요한것은 에너지밀도와 전력밀도가 높은 고성능전극재료들을 개발하는것이다.[1]

흑연은 리튬이온축전지에서 비용량이 300mA h/g정도로서 음극재료로 널리 리용되고있지만 나트륨이온축전지에서는 비용량이 40mA h/g정도밖에 되지 않는다. 이로부터 여러가지 화합물들을 음극재료로 리용하기 위한 연구가 진행되고있는 가운데 이산화티탄이나 티탄산나트륨을 음극재료로 리용하기 위한 실험 및 리론연구[2]가 진행되고있다. 최근에 수열합성법으로 합성된  $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ 재료를 나트륨이온축전지음극재료로 리용하기 위한 연구가 진행되어 이 재료가 170mA h/g의 상대적으로 높은 비용량을 가진다는것이 실험적으로 밝혀졌다.[3] 그러나 이 재료의 전기화학적특성에 대한 리론연구는 진행되지 못하고있다.

본문에서는 Na이온이동통로를 가진  $\text{NaTi}_4\text{O}_8$ 재료로부터 유도된  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$ ( $x=0 \sim 3$ ,  $M=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )을 나트륨이온축전지음극재료로 리용하는 경우 재료의 전극전압특성에 대한 제1원리적연구를 진행하였다.

우선 Quantum Espresso프로그램으로 일반화된 그라디언트근사(GGA)를 리용한 교환상관범함수들인 PBE, PBESOL을 가지고  $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$  ( $x=0.75, 0$ )에 대한 결정구조최적화를 진행하였다.  $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$ 은 그림 1에서 보여준바와 같이  $c2m$ 의 공간군구조를 가진다. 실험적으로 결정된  $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 의 살창상수[4]와  $\text{Na}_{0.75}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 의 구조최적화결과,  $c2m$  공간군구조를 가진  $\text{TiO}_2$ 에 대한 실험결과[5]와 구조최적화결과들을 비교하였다.(표)

표에서 보는바와 같이 PBE, PBESOL교환상관범함수를 리용한 구조최적화결과들은 상대오차가 각각 2.1, 0.8%미만으로서 실험결과와 잘 일치하며 PBESOL범함수를 리용한 경우 보다 정확한 결과를 준다. 이로부터 본문에서 리용한 계산방법과 파라메터들이 이 재료의 모의에 적합하다는것을 알수 있다.  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $x=0 \sim 3$ ,  $M=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )에 대한 전극특성모의에서는 PBESOL범함수를 리용하였다.

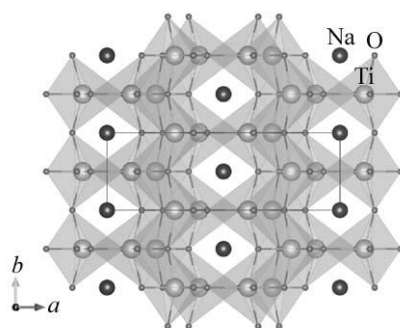


그림 1.  $\text{NaTi}_4\text{O}_8$ 결정의 다면체적구조

표. 구조최적화계산으로부터 얻어진  $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8(x=0.75, 0)$ 의 실험상수와 실험값의 비교

$\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\circ)$
$\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ (실험)	12.146	3.862	6.451	106.850
PBESOL( $x=0.75$ )	12.144	3.828	6.504	107.496
PBE( $x=0.75$ )	12.259	3.815	6.589	107.100
$\text{TiO}_2(c2m)$ (실험)	12.179	3.741	6.525	107.054
PBESOL( $x=0$ )	12.155	3.737	6.534	106.925
PBE( $x=0$ )	12.259	3.757	6.616	106.927

다음으로 각이한 나트륨함량의  $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8(x=0 \sim 3)$ 구조모형들에 대한 구조최적화를 진행하여 얻어진 전에너지로부터 다음의 식을 리용하여 전극전압을 평가하였다.

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

여기서  $x_i, x_j$ 는 Na의 함량,  $E_{x_i}, E_{x_j}$ 는 그 함량을 가진 모형의 전에너지값,  $E_{\text{Na}}$ 는 체심립방구조를 가진 금속Na결정 즉 표준전극(금속Na)에서 1개의 Na원자가 가지는 에너지값이다.

4개의 Ti중 1개를 Fe, Mn으로 치환한 구조모형들을 작성하여 나트륨함량에 따르는  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $x=0 \sim 3, M=\text{Mn, Fe}$ )모형의 전에너지값으로부터 전극전압을 평가하여 그림 2에 보여주었다.

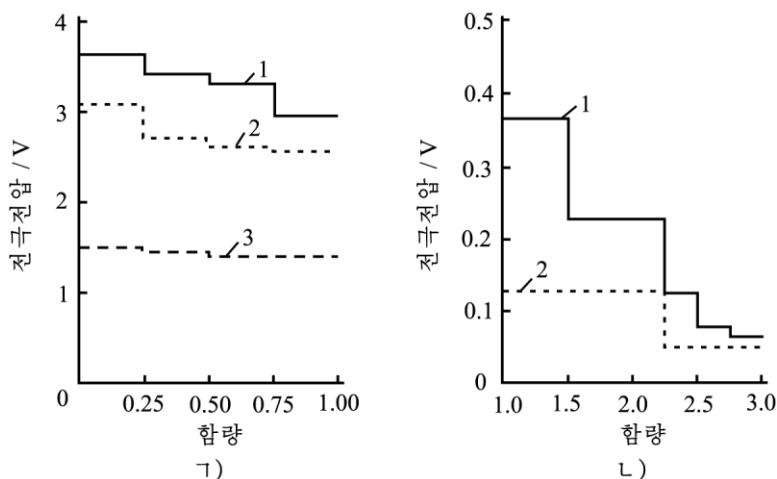


그림 2. 나트륨함량에 따르는 전극전압

1-3은 각각  $\text{Na}_x\text{FeTi}_3\text{O}_8, \text{Na}_x\text{MnTi}_3\text{O}_8, \text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$ 인 경우

그림 2의 1)에서는  $x=0 \sim 1$ 인 경우의 전극전압값을 보여주었다. 보는바와 같이  $M=\text{Ti, Mn, Fe}$ 인 경우 각각 전극전압이 1.39~1.49V, 2.56~3.07V, 2.94~3.62V로서 서로 차이난다. 특히  $M=\text{Ti}$ 인 경우에는 전극전압값이 낮은것으로 하여 음극재료로 리용할수 있지만  $M=\text{Mn, Fe}$ 인 경우에는 전극전압값이 3V정도로서 높기때문에 음극재료로 리용할수 없다. 이처럼 전극전압이 차이나는것은 나트륨함량이  $x=0 \sim 1$ 사이에서 변할 때 산화환원중심이 서로 차이어나기때문이다. 즉 일부 Ti를 Fe, Mn으로 치환하는 경우 바로 치환된 Fe, Mn원자들이 산

산화환원중심으로 된다.

치환된 원자들은 Na함량이 1~3사이에서 변할 때에도 그림 2의 1)에서 보는바와 같이 전극전압에 영향을 미치게 된다.  $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$ 의 경우 이 구간에서 전극전압은 부의 값으로 된다. 이것은 나트륨을 이 재료에 삽입하면 금속나트륨으로 존재하는 경우보다 더 불안정해지며 따라서 음극재료로 리용할수 없다는것을 보여준다. 그러나 Ti의 일부를 Mn, Fe로 치환한 경우 전극전압은 0.05 ~ 0.13V, 0.06 ~ 0.37V의 값을 가지게 된다. 이로부터  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $x=1\sim3$ ,  $M=\text{Mn, Fe}$ )을 나트륨이온충전지의 음극재료로 리용할수 있다는 결론을 얻는다. 결국 이온이동통로를 가지고있지만 전기화학적활성이 없거나 약한 재료들에서 산화환원중심으로 되는 원소들을 치환하는 방법으로 전극전압특성을 개선할수 있다.

## 맺 는 말

Na이온이동통로를 가진  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $x=0\sim3$ ,  $M=\text{Ti, Mn, Fe}$ )모형들에 대한 제1원리계산을 진행하여 전극전압특성을 고찰하고 일부 Ti를 Mn, Fe로 치환하는 경우  $x=1\sim3$ 일 때 재료의 전극전압특성이 개선되며 그것을 나트륨이온충전지의 음극재료로 리용할수 있다는것을 이론적으로 밝혔다.

## 참 고 문 헌

- [1] L. P. Wang et al.; J. Mater. Chem., A3, 9353, 2015.
- [2] M. S. Balogun et al.; Carbon, 98, 162, 2016.
- [3] J. Hou et al.; RSC Adv., 5, 44313, 2015.
- [4] J. Crnko; Metalurgija, 2, 67, 2002.
- [5] L. Wu et al.; J. Electrochem. Soc., 162, A3052, 2015.

주제 109(2020)년 12월 5일 원고접수

## Electrode Voltage Properties of $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$ for Sodium Ion Battery Anode Material

*Kim Ye Jung, Choe Song Hyok*

By doing first principles calculations, we have estimated the electrode voltage of  $\text{Na}_x\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $x=0\sim3$ ,  $M=\text{Ti, Mn, Fe}$ ) for SIB anode application, then verified that  $\text{Na}_x\text{FeTi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Na}_x\text{MnTi}_3\text{O}_8$  ( $x=1\sim3$ ) exhibit electrode voltages of 0.3, 0.1V respectively, thus suitable for SIB anode material.

Keywords: first principles, sodium ion battery, electrode voltage