

## 티타늄 산화물과 유화물의 전지 전압을 결정하는 요소에 대한 제일원리계산

김희진<sup>a</sup>, 문원진<sup>a</sup>, 김영민<sup>a</sup>, 배경서<sup>a</sup>, 윤재식<sup>a</sup>, 이영미<sup>a</sup>, 국진선<sup>b</sup>, 김양수<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>한국기초과학지원연구원 순천센터, <sup>b</sup>한려대학교 신소재공학과

### First Principles Study on Factors Determining Battery Voltages of $TiS_2$ and $TiO_2$

H. J. Kim<sup>a</sup>, W. J. Moon<sup>a</sup>, Y. M. Kim<sup>a</sup>, K. S. Bae<sup>a</sup>, J. S. Yoon<sup>a</sup>, Y. M. Lee<sup>a</sup>,  
 J. S. Gook<sup>b</sup>, Y. S. Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Korea Basic Science Institute, Suncheon Center, Jeonnam 540-742, Korea

<sup>b</sup>Dept. of Advanced Materials Eng., Hanlyo University, Jeonnam 545-704, Korea

(Received February 18, 2009 ; revised February 25, 2009 ; accepted February 27, 2009)

#### Abstract

Electronic structures and chemical bonding of Li-intercalated  $LiTiS_2$  and  $LiTiO_2$  were investigated by using discrete variational  $X\alpha$  method as a first-principles molecular-orbital method.  $\alpha$ - $NaFeO_2$  structure is the equilibrium structure for  $LiCoO_2$ , which is widely used as a commercial cathode material for lithium secondary battery. The study especially focused on the charge state of Li ions and the magnitude of covalency around Li ions. The average voltage of lithium intercalation was calculated using pseudopotential method and the average intercalation voltage of  $LiTiO_2$  was higher than that of  $LiTiS_2$ . It can be explained by the differences in Mulliken charge of lithium and the bond overlap population between the intercalated Li ions and anions in  $LiTiO_2$  as well as  $LiTiS_2$ . The Mulliken charge, which means the ionicity of Li atom, was approximately 0.12 in  $LiTiS_2$  and the bond overlap population (BOP) indicating the covalency between Ti and S was about 0.339. On the other hands, the Mulliken charge of lithium was about 0.79, which means that Li is fully ionized. The BOP, the covalency between Ti and O, was 0.181 in  $LiTiO_2$ . Because of high ionicity of Li and the weak covalency between Ti and the nearest anion,  $LiTiO_2$  has a higher intercalation voltage than that of  $LiTiS_2$ .

*Keywords:* Titanium oxide, Titanium chalcogenide, Lithium second batteries, First principles calculations, Electronic structure

## 1. 서 론

휴대폰, 노트북과 같은 전자 제품과 각종 에너지 저장 장치의 사용 증가로 리튬 이차 전지의 양극 물질에 대한 연구가 꾸준히 진행되어왔고, 그 결과 리튬 이온의 삽입, 탈리가 가능한 많은 물질들이 소개되었다.

1970년대에  $TiS_2$ 와  $MoS_2$  같은 천이금속 칼코게나이드가 양극 물질로 주목을 받았다.  $TiS_2$ 는 층상

구조를 가지고 있어 방전이 일어나는 동안 리튬 이온은 황(sulfur) 원자층 사이의 반데르발스 결합층으로 삽입되는데 이때  $Ti^{4+}$  이온이  $Ti^{3+}$ 로 환원되면서 전하의 균형을 이루게 된다. 충전되는 동안에는 정확히 반대의 과정이 이루어지게 되고, 리튬 이온이 황 원자층으로부터 빠져 나오면서  $Ti^{3+}$ 이온이  $Ti^{4+}$ 로 산화된다. 한편, 1980년대 Mizushima *et al.*<sup>1)</sup>가  $LiCoO_2$ 를 소개하였는데, 대부분의 천이금속 칼코게나이드가 금속 리튬에 대해 2 V 내외의 전압을 가지는 반면  $LiCoO_2$ 는 4 V의 높은 전압을 나타냈다. 그 후로 3d 천이금속 산화물을 전극으로 이용

\*Corresponding author. E-mail : kimyangsoo@kbsi.re.kr

하는 연구가 활발히 진행되었다<sup>2-4)</sup>.

한편  $\text{LiTiX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ )의 화학 결합에 대한 연구<sup>5)</sup>가 이루어졌음에도 불구하고, 천이금속 산화물이 천이금속 칼코게나이드보다 높은 전압을 나타내는 이유는 명확히 밝혀지지 않았다. 특성이 좋은 전극 물질을 개발하기 위해서는 이러한 물질들의 전자상태와 전기화학 특성에 대한 보다 근본적인 정보가 필요하게 된다.

$\text{LiTiS}_2$ 의 이론 계산은 반경험적인 tight-binding 모델을 이용해 McCanny<sup>6)</sup>에 의해 최초로 이루어졌다. 그는 리튬 이온이 삽입되는 동안  $\text{TiS}_2$ 의 전자상태는 간단한 rigid-band 모델로 해석이 가능하며, 이에 따르면 리튬 이온은 전하가 +1이 되기 위해 밴드 구조의 변화 없이  $\text{TiS}_2$  호스트에 전자를 모두 제공해야 한다고 설명하고 있다. 이후 Umrigar *et al.*<sup>7)</sup>은 LAPW(Linearized augmented plane wave) 방법을 이용해 보다 신뢰성 있는 결과를 발표하였다. 그는 리튬 이온의 삽입에 따른 전자상태 밀도 변화를 자세히 설명하였는데, 밴드 구조를 rigid-band 모델로 볼 수 없다는 결론을 얻었다. 그러나 그들의 계산은 McCanny 모델과 다르게 왜 리튬 이온이 완전히 이온화 되지 않는지를 설명하지 못하였고, 리튬이 삽입되는 동안 화학 결합이 바뀌는 것에 대한 설명도 이루어지지 않았다.

$\text{LiTiO}_2$ 의 존재가 이론과<sup>8-11)</sup> 추정 실험<sup>11-13)</sup>으로는 확인되고 있지만, 화학적인 합성<sup>14,15)</sup>을 이용해 제조하는 것은 몇몇 경우를 제외하고는 성공되지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 제일원리 계산법을 이용해 리튬이 삽입된  $\text{TiS}_2$ 와  $\text{TiO}_2$ 의 화학결합을 체계적으로 설명하는데 초점을 두었다. 이것은 전지 전압이 근접 음이온의 화학적인 상태와 이에 영향을 받는 천이금속과 음이온의 결합력에 좌우되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 천이금속 산화물과 칼코게나이드의 전자상태와 화학결합에 대해 분석하고 전지 전압에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 계산 방법

전지 전압을 이론적으로 계산하고 그 원리를 이

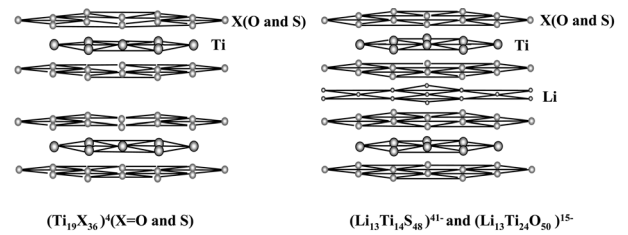


Fig. 1. Cluster models for calculating the electronic structures of  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiTiO}_2$  (a)  $(\text{Ti}_{19}\text{S}_{36})^{4+}$  for  $\text{TiS}_2$ , (b)  $(\text{Ti}_{19}\text{O}_{36})^{4+}$  for  $\text{TiO}_2$ , (c)  $(\text{Li}_{13}\text{Ti}_{14}\text{S}_{48})^{44-}$  for  $\text{LiTiS}_2$ , and (d)  $(\text{Li}_{13}\text{Ti}_{24}\text{O}_{50})^{15-}$  for  $\text{LiTiO}_2$ .

해하기 위해 두가지 제일원리 계산법을 이용하였다. 우선 에너지 계산을 위해 GGA(Generalized gradient approximation)를 이용한 범밀도함수론 프로그램인 VASP<sup>16)</sup>를 사용했는데, 이를 이용해 구조 최적화와 전지 전압의 정량적인 계산을 수행하였다. 구조 최적화를 통해 가장 낮은 에너지를 갖도록 계산한 격자상수와 원자간 거리를 표 1에 나타내었다. 그리고 DV- $X\alpha$ 법을 이용한 분자궤도 계산을 수행하여, 전자의 구조와 전지 전압에 미치는 영향에 대해 분석하였다. 이 방법은 Adachi와 Ellis에 의해 개발된 분자궤도 계산법으로<sup>17,18)</sup>, 이를 이용하면 전자의 상태밀도 및 결합성에 대해 원자 궤도 수준의 해석이 가능하다. 계산을 위해  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiTiO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 에 대한 클러스터 모델을 각각  $(\text{Li}_{13}\text{Ti}_{14}\text{S}_{48})^{44-}$ ,  $(\text{Li}_{13}\text{Ti}_{24}\text{O}_{50})^{15-}$ ,  $(\text{Ti}_{19}\text{S}_{36})^{4+}$ ,  $(\text{Ti}_{19}\text{O}_{36})^{4+}$ 으로 설정하였다(그림 1). 격자상수는 VASP를 통해 최적화한 값을 이용하였고, 클러스터 외부에 점전하를 두어 전체 전하를 0으로 만들었다.

## 3. 결과 및 고찰

$\text{TiS}_2$ 의 전자상태와 화학결합에 대해 논의하기 위해 앞서 언급한  $(\text{Ti}_{19}\text{S}_{36})^{4+}$  클러스터 모델을 사용하였다. 그림 2(a)는 계산을 통해 얻어진 상태밀도(DOS, density of states)이고, 각 원자 궤도에 대한 부분상태밀도(PDOS, partial density of states)도 함께 나타냈다. 그리고 페르미 레벨( $E_f$ )이 0이 되도록 에너지 축을 이동해 나타냈다. 가전자대는 -15~

Table 1. The calculated lattice parameters for  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiTiS}_2$  and  $\text{LiTiO}_2$

	Space group	Lattice constant (Å)		Interatomic distance (Å)	
		a	c	$d_{\text{Ti-O(S)}}$	$d_{\text{Li-O(S)}}$
$\text{LiTiS}_2$	$P-3m1$ (164)	3.433	6.177	2.467	2.559
$\text{TiS}_2$	$P-3m1$ (164)	3.378	5.968	2.424	
$\text{LiTiO}_2$	$R-3m$ (166)	2.893	14.752	2.053	2.095
$\text{TiO}_2$	$R-3m$ (166)	2.966	13.689	1.977	

-10 eV의 S-3s 밴드와 0~ -5 eV의 S-3p 밴드로 이루어져있으며, 여기에는 Ti의 원자 궤도 성분도 상당히 포함되어 있다. 0~ -5 eV의 S-3p 밴드에서는 3개의 v1, v2, v3 피크를 확인할 수 있다. 그리고 페르미 레벨 위쪽에 위치한 Ti-3d 밴드는 두개의 피크(c1과 c2)를 볼 수 있는데, 각각  $t_{2g}$ 와  $e_g$  밴드이다. 이 Ti-3d 밴드 또한 S-3p 궤도 성분을 많이 포함하고 있는 것을 볼 수 있다. 아래에서 설명하겠지만, 이러한 S-3p 궤도와 Ti-3d 궤도의 중첩은 S와 Ti원자가 강한 공유결합을 하게하는 원인이 된다. 가전자대가 주로 S-3s 밴드와 S-3p 밴드로 이루어져 있지만, Ti-3d 궤도와 Ti-4sp 궤도 또한 상당량 포함되어 있는데, 이 궤도들이 Ti와 S사이의 공유결합에 기여한다. v1 피크는 Ti-4sp 궤도와 S-3p 궤도의 결합, v2 피크는 Ti-3d 궤도와 S-3p 궤도의 결합, v3 피크는 S-3p 궤도의 비결합에 기인한다.

공유결합성에 대해 좀 더 알아보기 위해 유효중첩전하(Overlap population)를 상태밀도와 함께 그림 2(b)에 나타내었다. 유효중첩전하란 파동함수의 중첩영역에 있는 전자밀도로 정의되는데, 양의 값을 갖는 것은 각 궤도 사이에 결합을 의미하고, 음의 값을 갖는 반결합을 의미한다. 따라서 Ti와 S사이에는 가전자대의 결합성분으로 인해 강한 공유 결합이 형성되어 있음을 볼 수 있다.

그림 3(a)는  $TiO_2$ 의 상태밀도와 각 궤도들의 부분 상태밀도이다. 가전자대는 주로 O-2s 밴드와 O-2p

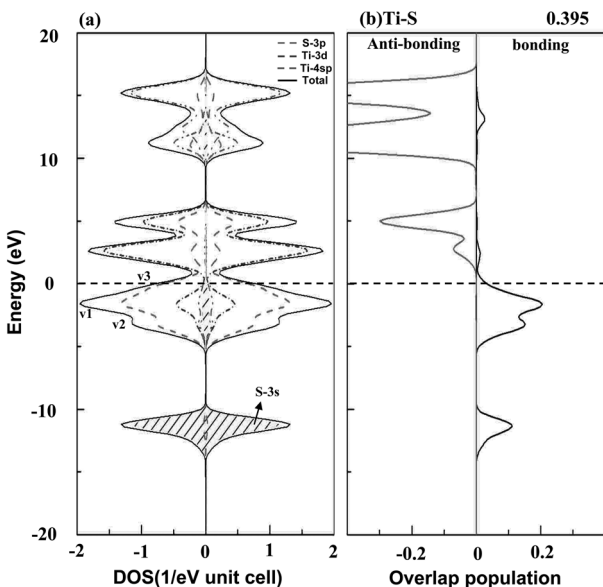


Fig. 2. (a) Total density of states for  $TiS_2$  and partial density of states (PDOS) for each atomic orbital. The energy scale was shifted to make the Fermi level ( $E_F$ ) zero. (b) Bond overlap population diagram between Ti and S in  $TiS_2$ .

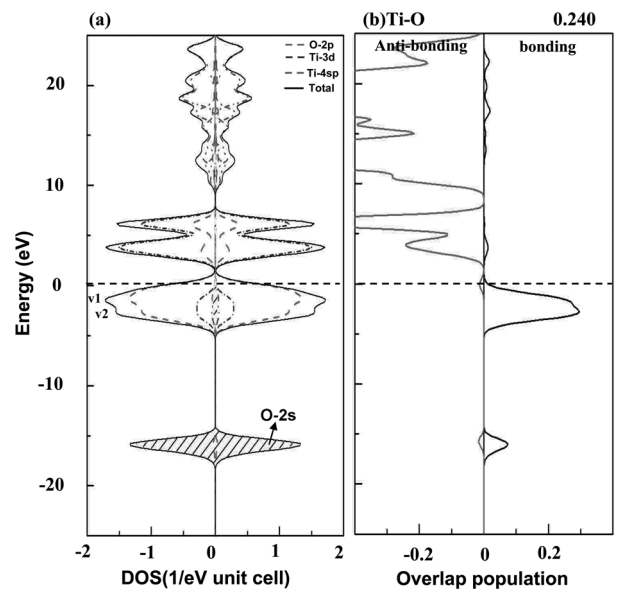


Fig. 3. (a) Total density of states for  $TiO_2$  and partial density of states (PDOS) for each atomic orbital. The energy scale was shifted to make the Fermi level ( $E_F$ ) zero. (b) Bond overlap population diagram between Ti and O in  $TiO_2$ .

밴드로 이루어져 있는데, O-2p 밴드를 보면 Ti-3d 궤도가 상당량 포함되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 Ti와 O 사이의 공유 결합 성분을 의미한다. Ti-3d 궤도는  $TiS_2$ 에서와 마찬가지로 페르미 레벨 근방에 주로 분포하고 있다. Ti-4sp 궤도는  $TiS_2$ 와 달리 대부분 페르미 레벨로부터 12 eV 위쪽에 위치하고 있다. Ti와 O의 공유결합성을 확인하기 위해 유효중첩전하를 그림 3(b)에 나타냈다.  $TiS_2$ 와는 다르게 페르미 레벨 부근에 반결합이 존재하는 것을 볼 수 있는데 이로 인해 유효중첩전하가 더 작아지고,  $TiS_2$ 에 비해 공유 결합성이 낮아지게 된다.

한편 리튬 원자가  $TiS_2$ 의 반데르발스 층으로 삽입될 때, Li-2sp 궤도는 S-3p 밴드와 중첩을 이루고, 이는 Li-S사이의 공유결합을 유발시켜 리튬이 완전히 이온화 되지 못하게 한다.  $LiTiS_2$ 와  $LiTiO_2$ 에서 리튬 원자의 이온성을 평가하기 위해 Mulliken의 전자밀도분석<sup>19)</sup>을 이용하였다. Mulliken 전자밀도

Table 2. Bond overlap population, net charge and average voltage (vs.  $Li/Li^+$ ) of  $TiS_2$ ,  $TiO_2$ ,  $LiTiS_2$ ,  $LiTiO_2$  obtained from Mulliken's population analysis

	Bond overlap population		Li net charge	Average voltage
	Ti-S(O)	Li-S(O)		
$LiTiS_2$	0.339	0.174	0.12	1.958 eV
$TiS_2$	0.395			
$LiTiO_2$	0.181	0.018	0.79	2.076 eV
$TiO_2$	0.24			

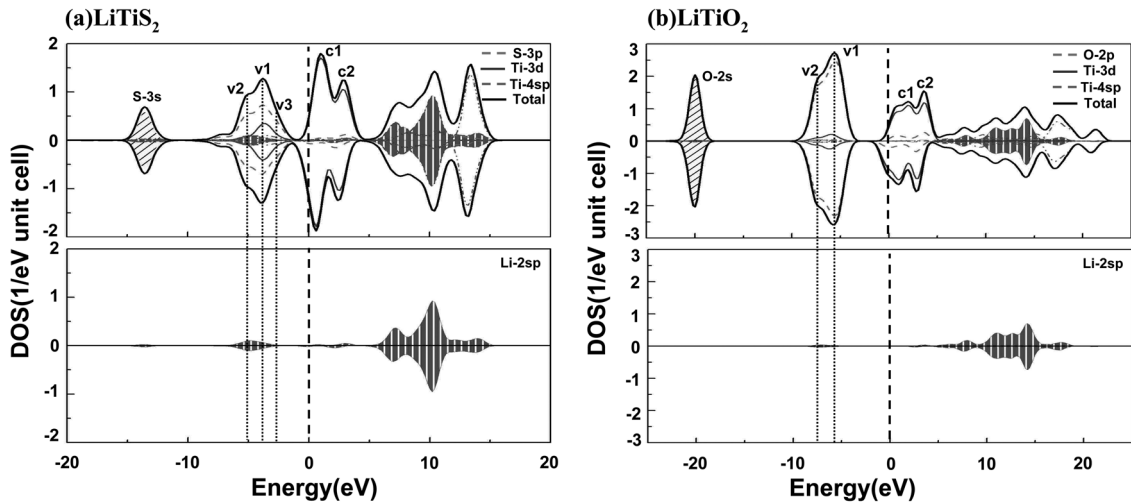


Fig. 4. (a) Total density of states for LiTiS<sub>2</sub> and its partial density of states for each atomic orbital. (b) Total density of states for LiTiO<sub>2</sub> and its partial density of states for each atomic orbital.

분석을 통해 얻은 공유결합전하, 유효전하, 그리고 VASP를 통해 얻은 평균 전압을 표 2에 정리하였다. LiTiS<sub>2</sub>와 LiTiO<sub>2</sub>에서 리튬의 유효전하는 각각 +0.12와 +0.79이다. 리튬의 형식전하 값인 +1과의 차이를 보이는 것은 리튬이 완전히 이온화되지 않고 공유 결합성을 함께 띄고 있기 때문이다. 이 유효전하 값으로부터 삽입된 리튬은 LiTiS<sub>2</sub>에서 LiTiO<sub>2</sub>에서보다 이온성이 낮고, 공유결합성이 높다는 것을 알 수 있다. 이처럼 리튬이 LiTiS<sub>2</sub>에서 더 높은 공유결합성을 보이는 이유는 Li-2sp 궤도가 가전자 대에 존재하는 것으로 설명할 수 있다.

그림 4(a)의 상태밀도 그래프를 보면 -5 eV 부근에서 Li-2sp 궤도가 존재해 S-3p 궤도와 결합을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 하지만 그림 4(b)의 LiTiO<sub>2</sub>의 경우 -8 eV 부근의 O-2p 궤도와 결합을 이루고 있는 Li-2sp 궤도 성분이 거의 존재하지 않는 것을 볼 수 있다.

Li이 첨가가 되었을 때 Ti-S의 유효중첩전하는 0.395에서 0.339로 감소했다(표 2). 이러한 유효중첩전하의 감소는 두가지 현상으로 설명할 수 있다. 하나는 S-3sp 밴드에 Ti-S 결합(BOP=0.339) 뿐만 아니라 동시에 Li-S 결합(BOP=0.174)도 존재해 Ti-S 결합에 영향을 주기 때문이고, 다른 하나는 LiTiS<sub>2</sub>에서 Ti-S결합 거리가 TiS<sub>2</sub>에서보다 멀기 때문이다(표 1).

LiTiO<sub>2</sub>는 Ti-O의 공유 결합(BOP= 0.181)에 비해, Li-O는 매우 약한 공유 결합(BOP= 0.018)을 하고 있음에도 리튬의 삽입으로 Ti-O의 유효중첩전하가 크게 감소하였다(표 2). 이는 삽입된 리튬으로부터 제공된 전자가 Ti-O 결합이 강한 반결합을 형성하고 있는 Ti-3d 궤도에 전자가 채워지기 때문이다.

LiTiS<sub>2</sub>와 LiTiO<sub>2</sub>의 평균 전압을 추정해보기 위해 다음의 식을 이용하였고<sup>20)</sup>, 그 결과는 표 2에 나타났다.

$$V_{ave} = \frac{E_{tot}[LiTiS(O)_2] - E_{tot}[TiS(O)_2] - E_{tot}[Li]}{e}$$

$E_{tot}$ 는 총 에너지이고,  $e$ 는 단위 전하량이다.

계산 결과 LiTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>의 평균 전압은 2.076 V로, LiTiS<sub>2</sub>/TiS<sub>2</sub>의 1.958 V보다 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 여기에서는 환원 반응 에너지가 높을 수록 평균 전압이 낮아지는 것에 주목할 필요가 있다. 리튬이 삽입된 물질에서 환원 반응 에너지는 천이금속과 주변 음이온 사이의 공유 결합 세기에 비례하기 때문에, 공유 결합성이 강한 물질은 평균 전압이 낮아지게 된다<sup>21)</sup>.

이러한 현상을 보여주는 예로, 음이온을 바꿔가며 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>의 화학포텐셜을 측정한 J. B. Goodenough의 실험이 있다<sup>22,23)</sup>. Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>의 환원 반응이 일어날 때 LiFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>), Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 Li/Li<sup>+</sup>에 대한 화학포텐셜은 각각 3.6 V, 3.4 V, 2.8 V였다. 이것은 Fe-PO<sub>4</sub> 결합이 Fe-SO<sub>4</sub> 결합보다 강한 공유결합을 하고 있기 때문이다.

Ti-S 결합은 Ti-O 결합보다 높은 공유 결합성을 보이고 있고, 이에 따라 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>의 환원 반응 에너지를 증가시키게 된다. 따라서 환원 반응 에너지가 높은 LiTiS<sub>2</sub>의 평균 전압이 LiTiO<sub>2</sub>보다 낮게 된다.

## 4. 결 론

리튬이 삽입된 TiX<sub>2</sub>(X=S, O) 화합물의 전자 구조와 화학 결합에 대한 DV-X $\alpha$ 법을 이용한 분자궤도

계산과 ab initio 프로그램인 VASP를 이용하여 수행하였다. Mulliken의 전자밀도분석을 통해 유효전하를 계산하여 공유결합성의 크기를 알아보았다. 그 결과 X의 종류에 따라, Li-X의 중첩 밀도와 화합물 안에서 리튬의 유효전하 값이 변하는 것을 확인하였다. 이러한 화학적 특성들은 평균 전압에 영향을 주는데, LiTiS<sub>2</sub>는 강한 공유 결합성 때문에 LiTiO<sub>2</sub>보다 낮은 평균 전압을 갖는 것을 확인하였다.

본 연구에서 우리는 티타늄 유화물과 산화물의 특성 차이를 전자상태와 화학 결합으로 설명할 수 있었다. 그리고 삽입된 리튬의 전자상태와 화학 결합이 유화물과 산화물 안에서 매우 다르다는 것을 보았다. 이를 통해 티타늄 산화물의 양극재료로서의 가능성을 확인할 수 있었고, 이러한 계산방법과 정보들은 리튬이온 이차전지를 이용한 에너지 저장 장치를 개발하는데 도움이 될 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
2. T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 201.
3. Y. A. Jeon, S. K. Kim, Y. S. Kim, D. H. Won, B. I. Kim, and K. S. No, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 667.
4. Y. A. Jeon, Y. S. Kim, S. K. Kim, and K. S. No, *Solid State Ionics*. 117 (2006) 2661.
5. Y. S. Kim, Y. Koyama, I. Tanaka, and H. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 6440.
6. J. V. McCanny, *J. Phys. C*, 12 (1979) 3263.
7. C. Umrigar, D. E. Ellis, D. S. Wang, H. Krakauer, and M. Posternak, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4935.
8. W. C. Mackrodt, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 428.
9. L. Benco, J. L. Barras, C. A. Daul, and E. Deiss, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 20.
10. M. V. Koudriachova, V. M. Harrison, and S. W. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1275.
11. A. Lecerf, *Ann. Chim.* 7 (1962) 519.
12. G. Shirance, S. J. Pickarty, and R. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids*, 12 (1960) 155.
13. M. V. Koudriachova, S. W. de Leeuw, and V. M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003) 150.
14. D. W. Murphy, M. Greenblatt, S. M. Zahurak, R. J. Cava, J. V. Waszczak, G. W. Hull, and R. S. Hutton, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 441.
15. D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak, and A. Santoro, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 413.
16. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54(11), 169 (1996).
17. D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, *Surf. Sci.*, 58 (1976) 491.
18. H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satok, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45 (1978) 875.
19. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833.
20. M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, 56(3) (1997) 1354.
21. J. B. Goodenough, *General Concepts in Lithium Ion Batteries - Fundamentals and Performance*, Wiley-VCM, Weinheim (1998).
22. C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 135 (1998) 228.
23. A. K. Padhi, V. Manivannan, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 145(5) (1998) 1518.