

DV-X α 분자궤도법을 이용한 리튬이온 흡착제용 스피넬형 망간산화물의 전자상태에 관한 연구

김양수 · 정강섭*† · 이재천*

성균관대학교 기초과학연구소

*한국지질자원연구원 자원활용연구부

A Study on Electronic Structures of Spinel-Type Manganese Oxides for Lithium Ion Adsorbent using DV-X α Molecular Orbital Method

Yangsoo Kim, Kangsup Chung*† and Jaechun Lee*

Department of Physics, Institute of Basic Science, Sungkyunkwan University

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

(2002년 2월 20일 받음, 2002년 3월 29일 최종수정본 받음)

Abstract Discrete-variational(DV)-X α method was applied to investigate the electronic structures of spinel-type manganese oxide which is well known to the high performance adsorbent or cathode material for lithium ion. The results of DOS(density of states) and Mulliken population analysis showed that Li was nearly fully ionized and interactions between Mn and O were strong covalent bond. The effective charge of Li and Mn was +0.77 and +1.44 respectively and the overlap population between Mn and O was 0.252 in LiMn₂O₄. These results from DV-X α method were well coincided with the experimental result by XPS analysis and supported the feasibility of theoretical interpretation for the LiMn₂O₄ compound.

Key words : discrete variational-X α method, cluster calculation, spinel-type manganese oxide, Li-ion adsorbent

1. 서 론

리튬은 세라믹, 2차 전지재료, 냉매흡착제, 촉매, 의약품 등 매우 넓은 분야에 이용되고 있으며^{1~11)} 향후 대용량전지, 전기자동차등이 실용화된다면 그 수요는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 하지만 육상자원으로서의 리튬 양은 한정되어 있어 리튬의 자원확보는 장래의 에너지 공급을 생각할 때 매우 중요한 과제의 하나가 될 것으로 생각된다. 이와 같이 리튬의 안정적 공급을 위한 해결수단으로써 해수로부터 리튬이온을 채취하는 연구가 진행되고 있다. 기존의 리튬 흡착제 중 스피넬형 망간산화물은 선택성과 흡착능이 뛰어난 고성능 흡착제로 알려져 있는데 이 물질은 스피넬형 구조의 리튬망간산화물(LiMn₂O₄)을 합성한 뒤 이를 산처리함으로써 얻을 수 있다. 산처리 과정을 통하여 원래의 스피넬형 구조를 유지하면서 리튬을 용출시키게 되면 산처리 후의 망간산화물은 리튬이 들어 있던 4면체 자리에 원자구멍(atom-hole)이 생기게 되는데¹²⁾, 이 원자구멍은 용액에서 이온 선택 작용에 의해 알칼리 금속이온 중 이온반경이 가장 작은 리튬이온만이 4면체 자리의 원자구멍에 들어갈 수 있게 하고 나머지 다른 원소들은 들어갈 수 없도록 함으로써 스피넬형 망간산화물에서의 리튬이 높은 이온특성을 갖도록 하게 된다.

본 논문에서는 리튬이온 흡착제로 연구되고 있는 LiMn₂O₄ 화합물을 대상으로 리튬이온의 높은 선택성 및 흡착특성에 대한 이론적 규명과 함께 선택구조 모델을 구축하기 위해 λ -MnO₂와 LiMn₂O₄의 전자상태의 변화를 조사하였으며 또한 Mulliken¹³⁾이 제창한 중첩밀도(overlap population)를 계산하여 침입원자 및 모체와의 결합세기 및 화학결합에 대하여 고찰함으로써 LiMn₂O₄ 화합물하였다.

2. 계산 방법

본 연구에서는 비경험적 계산방법인 DV-X α 분자궤도법(discrete variational-X α molecular orbital method)^{14,15)}을 이용한 DV-SCAT 코드^{16,17)}를 사용하여 분자 궤도의 에너지를 산출하였다. DV-X α 분자궤도법은 분자궤도의 파동함수를 구성원자의 각 원자궤도에 대한 파동함수의 선형결합으로 표시하는 LCAO(linear combination of atomic orbital)법을 이용한다.

$$\phi_k = \sum_i c_{ik} \chi_i \quad (1)$$

여기서 χ_i 는 원자궤도의 파동함수, 계수 c_{ik} 는 기저 함수의 분자궤도에의 기여도의 크기이며 풀어야 할 계수이다. 이를 Hartree-Fock-Slater 방정식¹⁸⁾에 대입하여 전개하고 χ_i^*

† E-mail: ksc@kigam.re.kr

를 곱하여 적분하면 다음과 같은 방정식이 구하여 진다.

$$\sum_i (H_{ij} - \epsilon_k S_{jk}) C_k = 0 \quad (2)$$

H 및 S 는 $H_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) h(r_1) \chi_j(r_1) dv$, $S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j dv$, $h(r_1)$, ϵ_k 는 전자 궤도 에너지이다. 그러나 DV-X α 법에서는 위의 적분을

$$H_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h(r_k) \chi_j(r_k) \quad (3)$$

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (4)$$

와 같이 수치적분을 하기 위하여 변형한다. 여기서 r_k 는 공간에 있어서 k 번째 있는 샘플점 (sample point), ω 는 r_k 에서 주는 무게 값 (weight function)으로 함수 값의 변화가 큰 곳에서 많은 샘플점을 선택하도록 하고, 원자 중심으로 부터 동경방향으로 페르미 분포에 따르는 구 대칭 분포를 갖게 된다.

구성원자의 공유 결합성과 이온 결합성을 기술하기 위하여 Mulliken¹³⁾이 제창한 밀도 분석을 이용한다. 분자궤도 k 의 점유 전자 수를 f_k 라 하면

$$Q_{ij} = S_{ij} \sum_k f_k c_{ik} c_{jk} \quad (5)$$

Q_{ij} 는 원자궤도 i 와 j 와의 파동함수의 중첩영역에 있는 전자 밀도로 생각할 수 있으며 중첩 밀도라 부른다. 원자 A에 속하는 원자궤도 i 와 원자 B에 속하는 원자궤도 j 에 대해서 중첩밀도의 합을 더하면 결합 중첩밀도 (bond overlap population)로 A-B간의 공유결합성 세기의 척도가 된다. 또한 (5)식에서 Q_{ij} 의 j 에 대한 합

$$Q_i = \sum_j Q_{ij} \quad (6)$$

은 원자궤도 i 의 중첩밀도이며, 궤도 i 에 분배된 전자 수이다. 어떤 원자에 속한 궤도에 대해서 Q_i 의 합을 더하면, 그 원자에 속하는 유효 전자 수를 얻을 수 있고 원자번호와 유효 전자 수와의 차이에 해당하는 알짜전하 (net charge)는 이온성의 크기를 나타낸다.

본 계산에 사용된 스피넬형 망간산화물 계산의 결정 구조는 Fig. 1과 같으며, 일반식 $(Li)[Mn^{III}Mn^{IV}]O_4$ 로 나타내게 되며 (여기서 ()은 4면체 자리, []은 16d 8면체 자리를 나타냄), 리튬은 조밀충진한 산소 이온의 8a 4면체 자리를 점유하고, 3가, 4가로 이루어진 망간은 16d 8면체를 자리를 점유하게 된다. Fig. 2는 전자상태와 화학결합상태를 알아보기 위해 이용한 클러스터 모델을 나타낸다. 리튬이 들어 있지 않은 λ -MnO₂는 그림에 있는 원자수 대로 망간 19개와 산소 38개로 구성되어있으며 망간은 +4가, 산소는 -2가로 마델룽 장을 계산하였기 때문에 전체 클러스터는 (Mn₁₉O₃₈) 이 된다. 리튬이 들어간 경우에는 (b)와 같이 (Li₅Mn₁₂O₄₀)³³⁻의 클러스터를 선택하였다. 본 계산에서

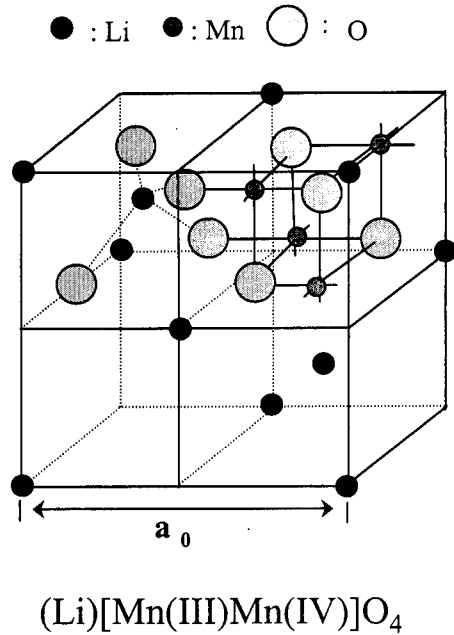


Fig. 1. The structures of Spinel-type Manganese Oxide

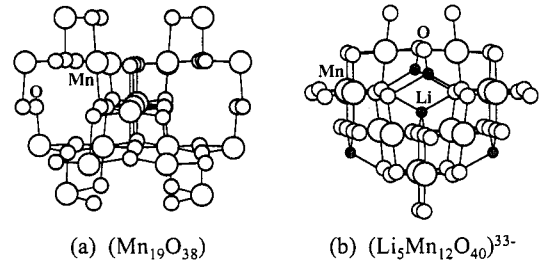


Fig. 2. Cluster models for (a) λ -MnO₂ and (b) LiMn₂O₄

사용한 격자상수는 λ -MnO₂는 $a = 8.04$ ¹⁹⁾이었으며 LiMn₂O₄는 $a = 8.24$ (20)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 λ -MnO₂의 클러스터 계산에서 구한 분자궤도 (MO)에 분포함수 가우스함수를 사용하여 구한 에너지에 따른 상태밀도 (Density of States)를 나타낸 그림으로 가전자 구조를 고찰할 수 있다. 에너지 준위는 페르미레벨 (E_f)을 0 eV로 설정하였으며 이 그림에서는 부분상태밀도 (Partial Density of States)를 각각의 원자궤도를 이용하여 가전자 상태를 해석하기 위하여 함께 도시하였다.

스피넬형 망간산화물의 전자상태를 통해 리튬 이온의 존재상태를 알아보기 전에, 리튬 원소가 들어있지 않은 순수한 λ -MnO₂의 전자상태를 알아보는 것이 중요한 것이다. Fig. 3(a)는 에너지에 따른 상태밀도를 나타낸 그림으로 가전자대는 에너지가 -18~-20 eV인 곳에 O-2s 밴드, 에너지가 -5~-2 eV인 곳에 주로 O-2p 밴드를 보여 준다. 그러나 O-2p 밴드에는 Mn 원자궤도가 다량 포함되어 있음을 확인할 수 있다. 페르미레벨 부근은 Mn-3d 밴드가

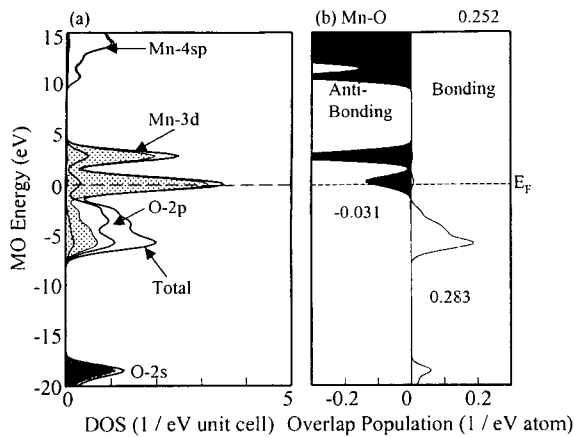


Fig. 3. Total and partial density of states and the overlap population diagram of λ - MnO_2

형성되어 있으며 여기에 O-2p 궤도 성분이 상당히 포함되어 있다. 위와 같이 Mn-3d 궤도 성분 및 O-2p 궤도 성분이 서로 강하게 중첩되어 있는 사실로부터 망간 원자와 산소 원자간의 강한 공유결합이 생길 것으로 예상된다. 결정중의 화학결합상태를 상세히 알아보기 위하여 각 분자궤도간의 중첩 밀도를 구하여 도시하면 Fig. 3(b)와 같다. 즉 가전자대에 있어서 결합에 기여한 것이 결합성의 세기를 의미하고 있다. 그림에서 왼쪽이 반결합 분포, 오른쪽이 결합분포이며 이들의 합이 유효 결합 중첩 밀도 (effective bond overlap population)로서 공유결합의 세기를 나타내게 되는데 한 원자궤도가 에너지 위치에 어느 정도의 영향을 주는가에 대하여 설명한다. Fig. 3(a)에서 망간-산소 간 상호작용을 보면 가전자대에 있는 O-2p와 Mn-3d 밴드는 결합적인 상호작용을 하고 있으며, 페르미 주변의 Mn-3d와 O-2p는 반결합적인 상호작용을 하는 것을 알 수 있다. λ - MnO_2 에서의 망간과 산소의 형식가수는 +4와 -2이었으나 Mulliken population 분석 결과 유효전하는 각각 망간이 +1.44, 산소가 0.77로 형식가수에 비해 크게 벗어나 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 망간-산소 원자간의 강한 공유결합적인 상호작용을 시사해 주고 있다. 점음궤도의 공유결합성을 나타내는 결합 중첩 밀도에 있어서 망간-산소간은 0.252 정도로 강하게 공유결합적인 상호작용을 하고 있음을 알 수 있다. 본 이론연구에서 얻어진 계산 결과의 검증에 위하여 자체 제작한 샘플에 대해 실제 XPS (X-ray photoemission spectroscopy) 분석을 통하여 얻어진 결과를 함께 비교하여 Fig. 4에 제시하였다. 그림에서와 같이 XPS 실험결과와 이론결과에서의 스펙트럼의 위치 및 형태가 서로 매우 비슷함을 알 수 있는데 이로써 본 이론결과의 타당성이 매우 높은 것으로 생각할 수 있다.

한편 본 논문에서는 리튬흡착제 개발에 따른 리튬이온의 선택성 및 선택구조 모델을 구축하기 위해 λ - MnO_2 와 LiMn_2O_4 의 전자상태의 변화를 고찰하고 있는데 전자상태의 변화를 설명하기 위하여 중요한 관점의 하나인 LiMn_2O_4 에서의 Li의 존재상태 즉 Li이 중성으로 존재하는가 +1가의 완전한 이온으로서 존재하는가에 대하여 고찰하는 것이

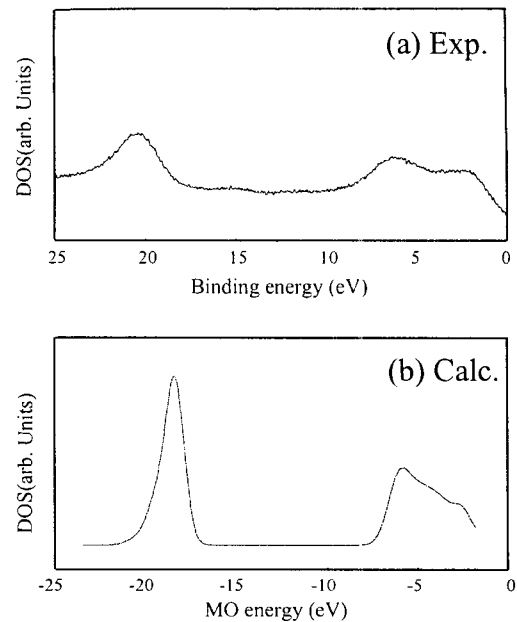


Fig. 4. Experimental X-ray photoemission spectrum(XPS) (a) and calculated density of states (b) for λ - MnO_2

필요하다.

Fig. 5(a)는 LiMn_2O_4 의 클러스터 모델을 가지고 계산한 DOS를 보여주고 있다. 가전자대는 주로 O-2s, 2p밴드로 이루어져 있고 그 바로 위에 주로 Mn-3d와 4sp 밴드로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 그러나 이들의 밴드 안에는 O-2sp 성분과 Mn-3d, 4sp 성분이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 한편 O-2p로 이루어진 밴드와 Mn-3d로 이루어진 밴드에는 각각 Mn-3d 성분과 O-2p 성분이 중첩되어 있음을 볼 수 있으며 이로써 망간-산소 원자간의 강한 상호작용을 예상할 수 있다. Li-2sp의 부분상태밀도를 보면, 가전자대의 O-2p 밴드에 거의 중첩되어 있지 않음을 알 수 있다. 또한 전도대의 높은 에너지 영역에 Li-2sp 성분이 분포하고 있음을 통해, LiMn_2O_4 에서의 리튬은 높은 이온성을 가지고 존재할 것으로 생각된다.

Fig. 5(b)는 리튬원자가 삽입되었을 때의 중첩 밀도를 보여 준다. 망간-산소간 공유 결합이 λ - MnO_2 보다 공유결합의 세기가 약간 감소를 하게 되는데 이것은 리튬의 첨가에 따라 격자상수가 약간 증가한 것에 기인한다. 또한 LiMn_2O_4 에서 리튬의 전하값이 +1이나 Mulliken population 분석결과 유효전하는 +0.77 정도로 이온성이 매우 높음을 알 수 있었다. 한편 리튬-산소간의 공유결합도 높은 이온성에도 불구하고 약간의 공유결합적인 상호작용을 하고 있음을 볼 수 있지만 망간-산소간의 상호작용에 비해 무시할 정도로 작은 것이 리튬이 침입한 다른 화합물과 매우 다른 결과를 보여주는 것이 흥미롭다.²¹⁾ 리튬 이온에 대한 강력한 흡착제는 리튬원자에 대한 높은 이온성을 요구하게 되는데, 이상과 같은 결과를 통해 스피넬형 망간산화물은 망간-산소간의 강한 공유결합적인 상호작용으로 호스트 재료의 안정성과 +0.77정도의 높은 리튬 이온성을 나타냄으로써 리튬이온흡착제 재료로서의 타당함을 보여 주었다.

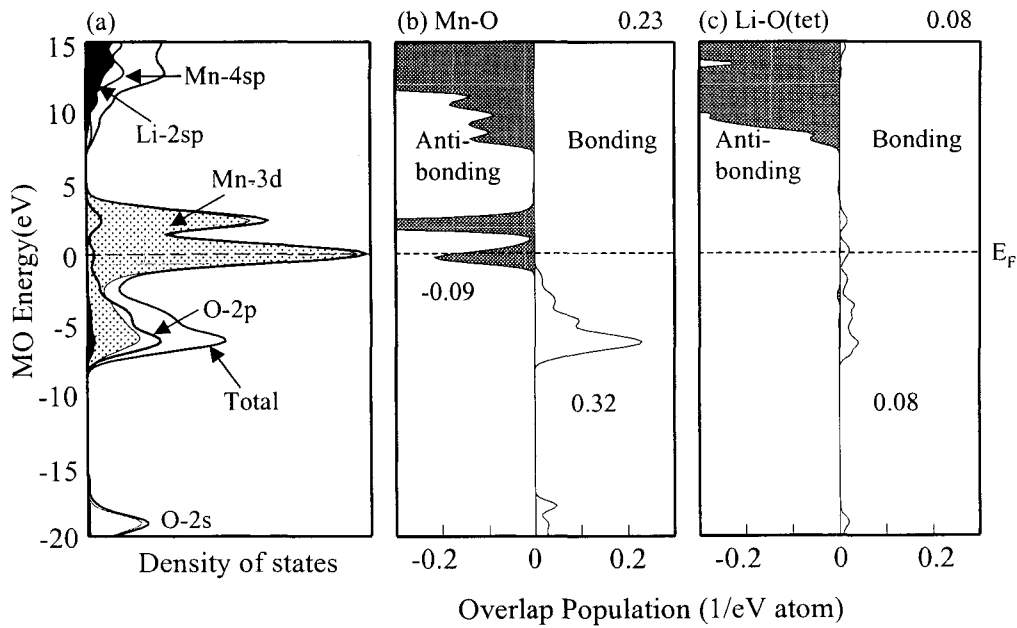


Fig. 5. Total and partial density of states (a) and the overlap population diagram of Mn-O (b) and Li-O (c) for LiMn_2O_4 .

4. 결 론

스피넬형 망간산화물중 $\lambda\text{-MnO}_2$ 와 LiMn_2O_4 에 있어서의 전자상태 및 화학결합상태를 DV-X α 분자궤도법을 사용하여 계산하였다. $(\text{Mn}_7\text{O}_{36})$ 및 $(\text{Li}_5\text{Mn}_{12}\text{O}_{40})^{33-}$ 을 클러스터 모델로 택하여 계산한 결과 Mulliken population 분석을 통한 알짜전하와 각 원자간의 공유결합적인 상호작용을 측정하는 중첩밀도가 전자 상태 계산에 광범위하게 사용될 수 있음을 보여 주었다. 또한, 본 연구를 통해 호스트 재료인 망간산화물에서 망간과 산소간은 강하게 공유결합적인 상호작용을 하고 있음을 알 수 있었으며, 리튬-산소간의 상호작용은 이온적인 상호작용을 하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 스피넬형 망간산화물은 망간-산소간의 강한 공유결합적인 상호작용에 의한 호스트 재료의 안정성과 +0.77정도의 높은 리튬 이온성을 갖는 것으로 리튬이온흡착제 재료로서 타당한 재료임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-050-D00010)에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G.V. Leonteva and L.G. Chikova, Jr. Appl. Chem. USSR. **61**, 734 (1988).
2. X.M. Shen and A.J. Clearfield, J. Solid State Chem. **64**, 270 (1986).
3. K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda and M. Abe, Langmuir. **5**, 150 (1989).

4. K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda and M. Abe, Langmuir. **6**, 289 (1990).
5. M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. De. Picciotto, W.I. F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. **19**, 179 (1984).
6. T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, J. Electrochem. Soc. **137**, 769 (1990).
7. H. Kanoh, K. Ooi, Y. Miyai and S. Katoh, Langmuir. **7**, 1841 (1991).
8. Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh and K. Ooi, Langmuir. **8**, 1861 (1992).
9. M.M. Thackeray, A.de. Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge, J. Electrochem. Soc. **139**, 363 (1992).
10. J.B. Goodenough, M.M. Thackeray, W.I.F. David and P. G. Bruce, Rev. Chim. Miner. **21**, 435 (1984).
11. B. Ammundsen, D.J. Jones, J. Roziere, H. Berg, R. Tellgren and J.O. Thomas, Chem. Mater. **10**, 1680 (1998).
12. R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai and K. Ooi, Chem. Mater. **12**, 3151 (2000).
13. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
14. D.E. Ellis, H. Adachi and F.W. Averill, Surf. Sci. **58**, 497 (1976).
15. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978).
16. Y.-S. Kim, W.-S. Shin and Y. -S. Kang, 처음배우는 전자 상태계산, 한림원 (1998)
17. Y.-S. Kim, M.-C. Chang and Y. -C. Jin, 양자재료화학

- 입문, 한림원 (1999)
18. J.C. Slater, *Phy. Rev.*, **81**, 385 (1951).
19. Y. Gao, M.N. Richard and J.R. Dahn, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4141 (1996).
20. T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990).
21. Y.-S. Kim, Y. Koyama, I. Tanaka and H. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6440 (1998).