

Density Functional Theory Calculations of Intercalated Lithium in MoS₂ bulk

심서현

숙명여자대학교 나노물리학과, 서울특별시 140-742, 대한민국

Email: shshim906@gmail.com

MoS₂ bulk에 Lithium을 intercalate했을 때 가장 안정한 위치와 그 위치에서의 결합에너지에 대한 분석을 진행하였다. 이를 위해 Density Functional Theory를 기반으로 한 계산을 실행하였으며 MoS₂ bulk 내의 여러 위치에서의 에너지를 구하여 Li이 가장 안정하게 흡착되는 비율과 Li 원자가 안정한 흡착 위치를 계산했다. 그 결과 Li 원자가 1/4 monolayer을 형성할 때 가장 안정하며 그 때 Li 원자는 Hollow site에 결합한다는 결론을 얻었다.

1. Introduction

이황화몰리브덴 (Molybdenum disulfide, MoS₂)은 Graphene과 유사하게 층 구조를 가진 전이금속 디칼코게나이드 (transition metal dichalcogenide)로 수침탈황(hydro-desulfurization) 효소에서 반도체의 재료에 이르기까지 다양하게 응용되고 있는 물질이다. 그 중 MoS₂를 리튬이온전지(Lithium ion battery, LIB)의 전극으로 사용하려는 연구는 예전부터 많이 진행되었고 MoS₂의 Cathode로서의 가능성 [1]과 Anode로서의 가능성 [2] 모두 긍정적인 평가를 받고 있다.

스마트폰을 비롯한 전자 기기에 많이 사용되고있는 리튬이온전지는 가벼운 무게에 비해 높은 에너지 밀도를 보이는 것이 특징이다. 최근 그린에너지 사업에 대한 관심이 높아지면서 이러한 리튬이온전지는 전기자동차 등에 쓰이는 에너지 저장장치의 유력한 후보로 떠오르고 있다 [3].

이에 최근 MoS₂를 이용한 리튬이온전지의 효율을 높이기 위해 Li 이온을 MoS₂ Monolayer에 Li 원자를 흡착시키는 연구

가 많이 진행되고 있다. 반면 MoS₂ bulk에 Li 원자를 흡착시키는 연구는 상대적으로 적다.

이 연구에서는 리튬이온전지에서 MoS₂가 전극으로 사용될 때 Li이온이 가장 많이, 안정하게 들어갈 수 있는 위치를 계산하고자 한다.

2. Computational Methods

Li 이온이 MoS₂ bulk 내에서 가장 안정한 위치를 찾기 위해 EDISON 사이트에서 Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA)를 이용하여 Density Functional Theory (DFT)을 기반으로 한 ab initio 계산을 실행하는 프로그램인 LCAODFT Lab 시뮬레이터를 이용했다 [4]. 전자와 전자 사이의 상호작용은 Perdew, Burke, Ernzerhof의 Generalized Gradient Approximation (GGA) [5], 이온과 전자 사이의 상호작용은 Troullier, Martins의 pseudopotential [6]을 사용하였다. k-points grid는 (1x1) primitive unit cell의 경우 8x8x2, (2x2x1) supercell의 경우 4x4x2

를 사용하였고 MoS₂의 lattice constant는 실험값인 a=3.15Å, c=12.3Å 를 사용했다 [7]. (1x1) primitive cell에는 2 개의 Mo 원자와 4 개의 S 원자가 들어갔고 supercell에는 8 개의 Mo 원자와 16 개의 S 원자가 들어갔다.

3. Result and Discussion

(1x1) primitive cell 내에서 Li이 안정적으로 흡착될 위치로 P, H, S가 있다 (Fig. 1). 그리고 (2x2) supercell에서 Li이 안정적으로 흡착될 수 있는 위치로는 H, S, M이 있다(Fig. 2). Li 원자 당 결합에너지 (binding energy) E^b_{Li}를 계산하기 위해서 다음 공식을 사용했다.

$$E_{Li}^b = (E_{MoS_2} + n\mu_{Li} - E_{total})/n$$

여기에서 μ_{Li} 는 Li 원자의 화학적 포텐셜이고 E_{MoS₂} 은 MoS₂ bulk 가 가장 안정할 때의 에너지이다. n 은 Li 원자의 개수, E_{total} 는 Li intercalated MoS₂ bulk 의 전체 에너지이다.

Table 1 (1x1) MoS₂ bulk unit cell과 (2x2) MoS₂ bulk supercell에서의 각 위치 별 E^b_{Li} 값 (단위: eV).

MoS ₂ Structure		1x1 E ^b _{Li}	2x2 E ^b _{Li}
0		0	0
1 Li	P	0.55	.
	H	0.47	0.72
2 Li	P _b P _b	-0.79	.
	P _b P _t	0.26	.
	M M or S S	-1.09	-0.04
	M S	.	-0.01
	H _{b1} H _{b2}	.	0.62
	H _{b1} H _{t1}	.	0.56
	H _{b2} H _{t1}	0.17	0.53

표 1 에 나타난 계산 결과에서 볼 수 있듯이 (1x1) cell 에 Li 원자 하나를 흡착시킬 때는 P 위치에서 가장 안정하고, 두 개를 흡착시킬 때는 P_b 와 P_t 에 각각 Li 원자를 하나씩 흡착시켰을 때 가장 안정했다. 한편 (2x2) supercell 에 Li 원자 하나를 흡착시킬 때는 H 위치가 가장 안정하고, 2 개를 흡착시킬 때는 MoS₂ 층을 사이에 두고 H_t 와 H_{b2} 위치에 각각 Li 을 흡착시켰을 때가 가장 안정했다. 어떤 경우에서든 M 이나 S 위치에 Li 원자를 흡착시킨 경우는 상대적으로 불안정한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 MoS₂ Monolayer 에 Li 원자를 흡착시킨 최근의 연구 결과와 대비되는 것이어서 매우 흥미롭다. 최근 보고에 의하면 MoS₂ Monolayer 에 Li 원자 하나를 흡착시킬 경우 M 위치에 붙이는 것이, 그리고 두 개를 흡착시킬 경우 MoS₂ 층을 사이에 두고 같은 M 위치에 붙이는 것이 가장 안정한 것으로 알려졌다 [8].

이렇게 Li 흡착의 안정한 위치가 M 과 H 로 달라지는 것은 한 층의 MoS₂ 만 존재하는 Monolayer 의 경우 흡착된 Li 원자로 인해 MoS₂ 의 구조가 변형되는 것을 맞은편의 Li 원자가 상쇄시키면서 구조가 안정되기 때문에 M 위치가 안정한 반면, MoS₂ Monolayer 와 달리 MoS₂ bulk 에서는 MoS₂ 층이 위에 존재하면서 위층의 원자들이 힘을 작용하기 때문에 일어나는 현상이라고 추측할 수 있다. Bulk 구조에서 M 위치 위로는 S 원자가 자리하면서 원자간 사이의 거리가

짧아지므로 그 사이에 Li 원자가 흡착되려면 상대적으로 원자간 사이의 거리가 넓은 H 위치보다 더 많은 에너지가 필요할 것으로 예상된다.

H 위치에 Li 원자들이 흡착된다고 할 때 H_{b1} 과 H_{b2} 에 흡착되는 것이 가장 안정한 이유는 다른 H 위치에 Li 원자를 흡착시킨 경우보다 더 많은 결합이 생기기 때문이라고 추측된다. Fig. 4 에서 (b), (e), (f)를 비교해보면 S 원자와의 결합만이 존재하는 (e), (f)와는 달리 (b)는 Li 원자끼리의 결합을 통해 더 안정한 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

결과적으로 Li 원자를 intercalate 할 때 가장 안정한 비율은 Li 원자들이 MoS_2 사이에서 H 위치에 흡착되어서 1/4 monolayer 을 형성할 때이며 P 위치에 흡착되어 1 monolayer 을 형성할 때는 비교적 덜 안정했다.

4. Conclusion

이 연구에서 우리는 DFT 계산을 통해 MoS_2 bulk 구조 안에 intercalate 되는 Li 원자의 가장 안정적인 비율과 그 때의 원자배열을 찾을 수 있었다. MoS_2 층 사이에 흡착되는 Li 원자는 1/4 monolayer 을 형성했을 때 가장 안정했으며 이 때 Li 원자는 H 위치에 흡착되었다. Li 원자가 1/2monolayer 을 형성하는 경우에도 Li 원자는 H 위치에 흡착 되었으나 1 monolayer 을 형성할 때는 이례적으로 P 위치에서 가장 안정했다. 그러나 P 위치에 Li 원자가 흡착될 경우에는 Fig. 3 (a)와 같이 MoS_2 의 구조가 변형되므로 실질적으로 응용될

때에는 어려움이 있을 것으로 예상된다. 따라서 가장 많은 Li 원자들이 비교적 안정적으로 흡착되는 경우는 MoS_2 층상 구조 내에서 1/2 monolayer 을 형성하는 경우이고 Li 원자의 비율은 조금 낮아지더라도 가장 안정적인 구조를 형성하는 경우는 Li 원자들이 1/4 monolayer 을 형성할 때이다. 두 경우 모두 Li 원자의 가장 안정한 위치는 H 위치였다.

따라서 가장 안정적으로 Li 원자가 MoS_2 구조 내에 흡착되려면 각 원자가 H 위치에 흡착되고 1/4 monolayer 을 형성해야 한다고 결론 내릴 수 있다.

5. Acknowledgement

연구 주제 선정에 많은 도움을 주신 김한철 교수님과 김미영 교수님, 논문 작성에 조언해주신 현정민 선배님께 감사드립니다. 또한 SIESTA 계산이 가능하도록 프로그램을 제공해 주신 EDISON 관계자분들 및 LCAODFT 프로그램 개발자분께 감사드립니다.

6. References

- [1] Y. Miki, D. Nakazato, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Power Sources* **54** (2), 508 (1995).
- [2] J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu, P. Koech, J. Liu and J. P. Lemmon, *Chem. Mater.* **22** (16), 4522 (2010).
- [3] D. J Kim, and J. W. Choi, *물리학과 첨단기술* **21**, 15 (2012).
- [4] <http://nano.edison.re.kr>.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**,

1993 (1992).

[7] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **84**, 155413 (2011)

[8] H. J. Chen, J. Huang, X. L. Lei, M. S. Wu, G. Liu,

C. Y. Ouyang, and B. Xu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 2196 (2013).

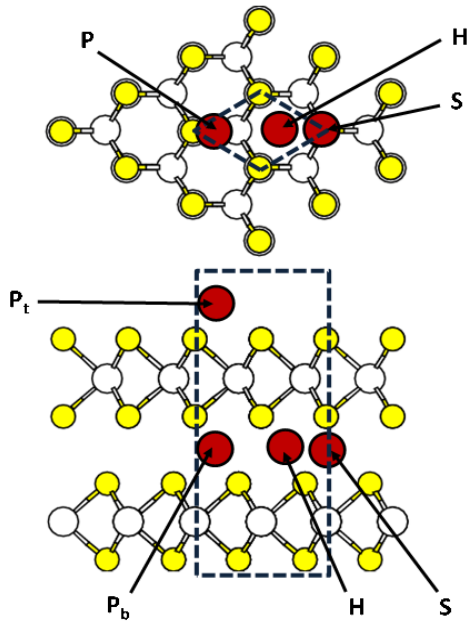


Figure 1. (1x1) MoS₂ unit cell 구조를 위에서 본 모양과 옆에서 본 모양. 노란색은 황 (S), 흰색은 몰리브덴 (Mo)을 나타낸다. 빨간색은 리튬 (Li) 원자가 붙을 자리를 표시한다. 점선은 1x1 primitive unit cell을 나타낸다. P는 primitive cell의 Inversion symmetry의 중심이며 서로 다른 층의 같은 위치는 알파벳 첨자(b, t)로 구분한다.

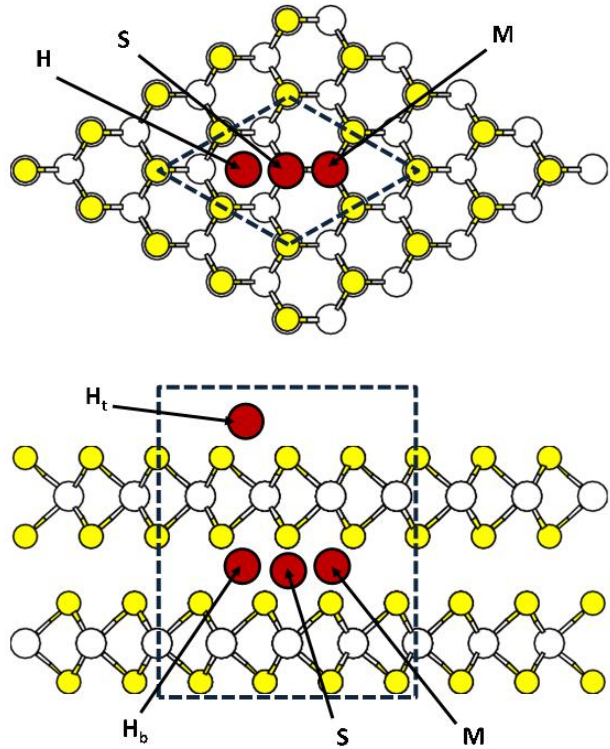


Figure 2. (2x2) MoS₂ unit cell 구조를 위에서 본 모양과 옆에서 본 모양. 점선은 2x2 supercell을 나타낸다. H는 Hollow site에 위치한다. 서로 다른 층의 H 위치는 알파벳 첨자(b, t)로 구분하고 같은 층의 서로 다른 H 위치는 숫자 첨자(1, 2)로 구분한다. Top view 상으로 Mo 위치의 아래를 M이라 하고 S 원자의 아래를 S라

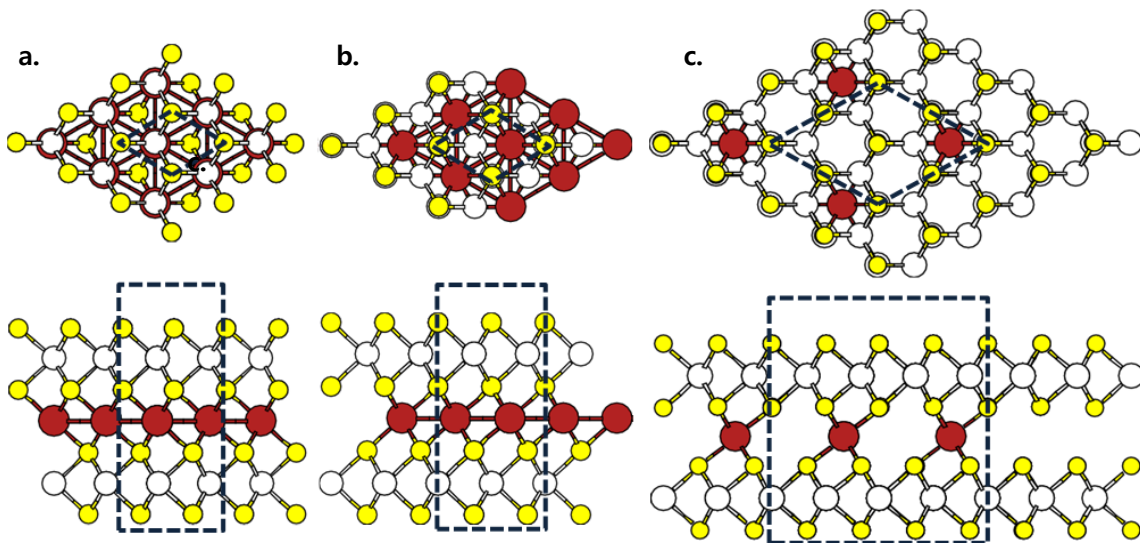


Figure 3. (1x1) MoS₂ bulk unit cell과 (2x2) MoS₂ bulk supercell에 Li 원자 하나를 흡착시킨 구조. (a), (b)의 점선은 primitive unit cell을 나타내고 (c)의 점선은 (2x2) supercell을 나타낸다. (a)는 primitive cell에서 Li 원자 하나를 P 위치에 흡착시켰고 (b)는 H 위치에 흡착시켰다. (c)는 supercell 내부에 Li 원자 하나를 H 위치에 넣은 모양이다.

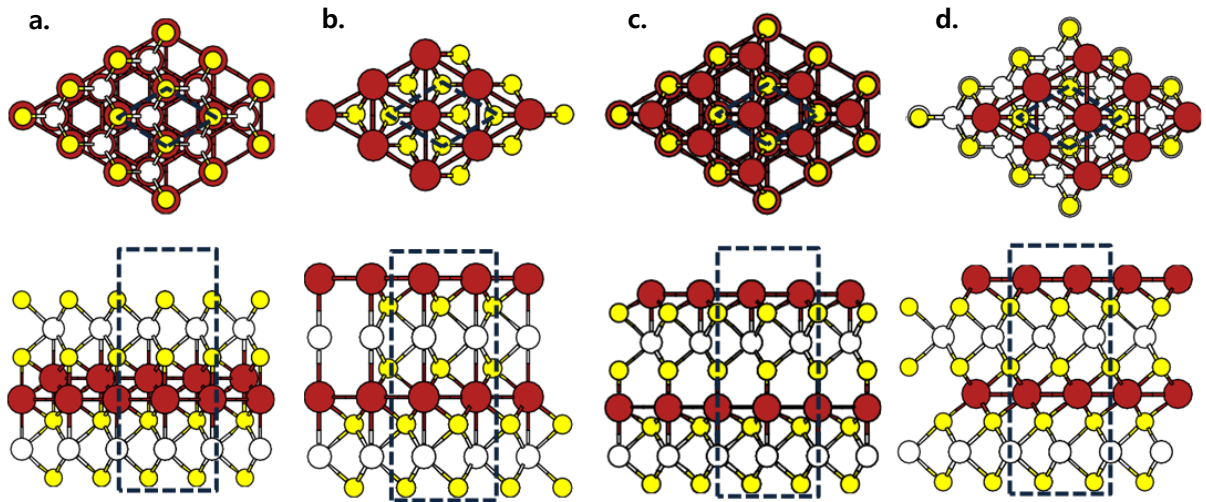


Figure 4. (1x1) MoS₂ bulk unit cell에 Li 원자 두 개를 흡착시킨 구조. 점선은 primitive unit cell을 나타낸다. (a)는 Li 원자 두 개를 모두 P_b 위치에 흡착시켰고 (b)는 하나는 P_v, 하나는 P_b 위치에 각각 흡착시켰다. (c)는 M_b M_t 위치에 흡착시킨 것이며 (d)는 H_b H_t에 흡착시킨 모양이다.

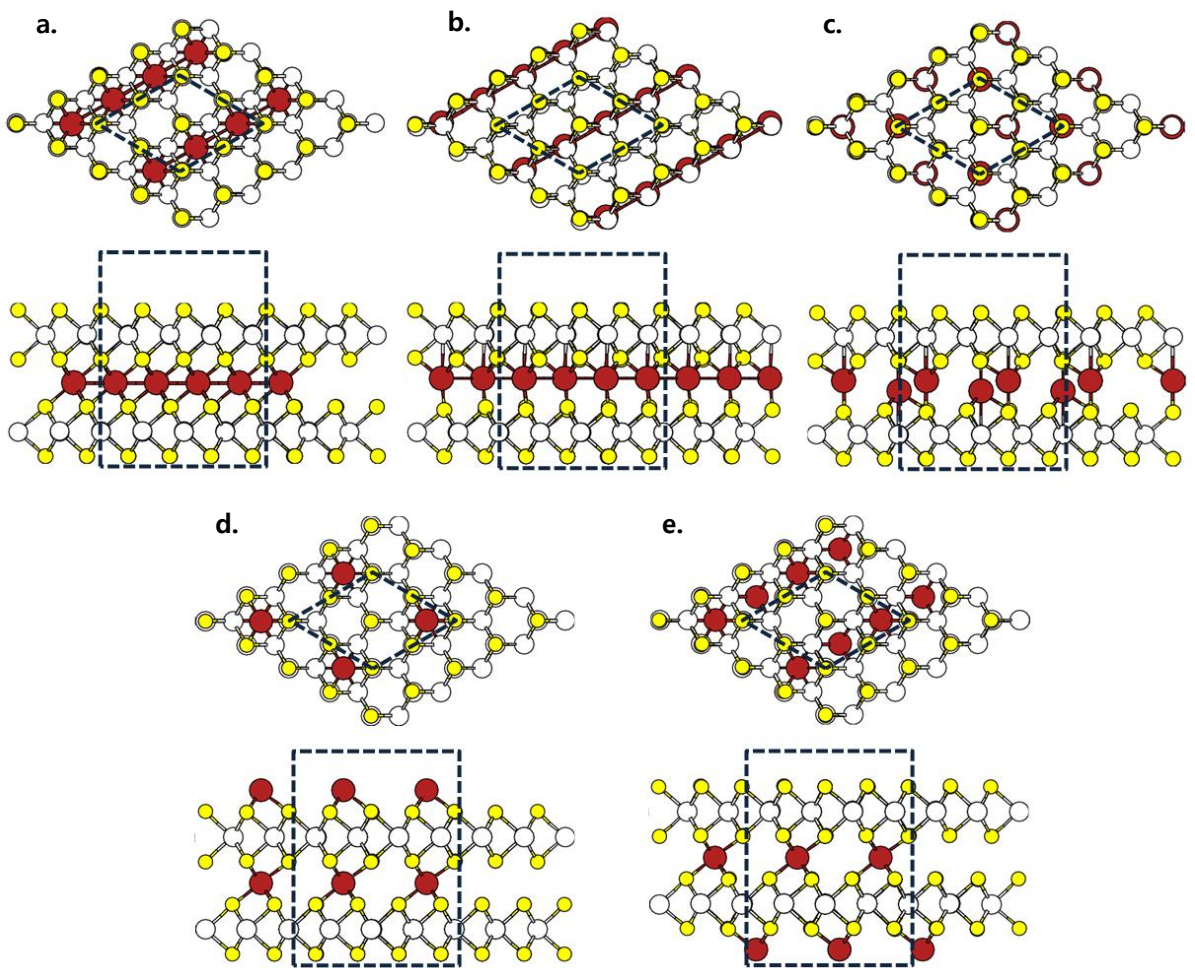


Figure 5. (2x2) MoS₂ bulk supercell에 Li 원자 두 개를 흡착시킨 구조. 점선은 2x2 super cell을 표시한 것이다. (a)는 Li 원자 두 개를 H₁, H₂ 위치에 흡착시켰고 (b)는 S₁, S₂ 위치에 각각 흡착시켰다. (c)는 M, S 위치에 흡착시킨 것이며 (d)는 H_{b1}와 H_{t1}, (e)는 H_{b1}와 H_{t2}에 흡착시킨 모양이다.