

고상법으로 합성된 리튬이온 이차전지용 음극물질로서 전이금속 피로인산화물의 전기화학적 특성

홍민영 · 안상조 · 류지현*

한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2020년 8월 18일 접수 : 2020년 9월 18일 수정 : 2020년 10월 5일 채택)

Electrochemical Characteristics of Transition Metal Pyrophosphate as Negative Electrode Materials through Solid-state Reaction

Min Young Hong, Sang-Jo An, and Ji Heon Ryu*

Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received August 18, 2020 : Revised September 18, 2020 : Accepted October 5, 2020)

초 록

리튬이온 이차전지용 음극 활물질 중 전환반응을 거치는 전이금속 산화물은 높은 용량을 지니고 있으나, 아직 해결되어야 하는 여러 문제점을 지니고 있다. 본 연구에서는 새로운 음극 활물질로써 망간 피로인산화물($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 및 니켈 피로인산화물($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$)과 이를 포함하는 탄소 복합물질을 고상법으로 간단하게 합성하였다. 망간 피로인산화물 및 니켈 피로인산화물의 초기 가역용량은 각각 333 및 340 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었으며, 탄소와 복합재료를 구성하면 각각 433 및 387 mAh g^{-1} 로 가역용량이 증가하였을 뿐만 아니라 초기효율도 약 10% 정도 향상되었다. 망간 피로인산화물과 탄소와의 복합재료를 구성한 활물질이 가장 높은 초기용량과 효율을 지니며, 사이클 성능도 가장 우수하였다. 다중 음이온을 포함하는 망간 피로인산화물은 망간 산화물인 MnO 와 비교하였을 때, 음이온의 질량이 크기 때문에 무게당 용량은 낮았지만, 전압곡선이 기울기를 지니는 형태를 나타내면서 충전(lithiation)전압은 0.51에서 0.57 V (vs. Li/Li^+)로 높아지고, 방전(delithiation)전압은 1.15에서 1.01 V (vs. Li/Li^+)로 낮아졌다. 따라서, 충전과 방전에서의 전압차이가 0.64에서 0.44 V로 크게 감소하므로 전지의 전압효율이 개선되며, 방전과정에서 음극전위가 낮아지게 되어 완전전지의 작동전압을 높일 수 있다.

Abstract : Transition metal oxide, which undergoes a conversion reaction in the negative electrode material for a lithium-ion batteries, has a high specific capacity, but still has several critical problems. In this study, manganese pyrophosphate ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), nickel pyrophosphate ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$), and carbon composite materials with pyrophosphates as novel negative electrode materials instead of transition metal oxide, are synthesized through simple solid-state reaction. The initial reversible capacity of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ are 333 and 340 mAh g^{-1} , and when the composite materials are composed with carbon, the reversible capacity increases to 433 and 387 mAh g^{-1} , respectively. The initial Coulombic efficiency is also improved by about 10%. The $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and carbon composite material has the highest initial capacity and efficiency, and has the best cycle performance. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ containing polyanion, has a lower specific capacity due to the large mass of polyanion compared to MnO (manganese oxide).

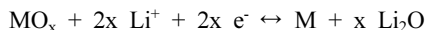
*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

However, since $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ shows a voltage curve with a slope, the charging (lithiation) voltage increases from 0.51 to 0.57 V (vs. Li/Li^+), and the discharge (delithiation) voltage decreases from 1.15 to 1.01 V (vs. Li/Li^+). Therefore, the voltage efficiency of the cell is improved because the voltage difference between charging and discharging is greatly reduced from 0.64 to 0.44 V, and the operating voltage of the full cell increases because the negative electrode potential is lowered during the discharging process.

Keywords : Lithium-Ion Batteries, Manganese Pyrophosphate, Nickel Pyrophosphate, Voltage Efficiency

1. 서 론

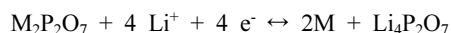
리튬이온 이차전지용 음극 활물질로는 흑연을 포함하는 탄소계 재료가 널리 이용되어 왔다.^{1,2)} 하지만 이차전지의 시장이 성장하고, 사용자들의 요구가 증가하게 되면서 더욱 고용량의 음극 활물질의 개발이 필요하게 되어 왔다.^{2,3)} 이러한 새로운 비탄소계의 음극 활물질 중에서 고용량의 구현이 가능한 재료 중 하나가 전환반응을 기반으로 하는 전이금속 산화물이라 할 수 있다.^{4,5)} 전이금속으로 구성된 산화물인 MO_x 는 리튬과 반응하여 나노크기의 금속 클러스터와 Li_2O 를 형성하면서 리튬이온과 전하를 저장하게 되며, 매우 큰 용량을 발현할 수 있게 된다.^{4,5)}



여기서 M은 전이금속으로 대표적으로는 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 있으며, 이외에도 다양한 전이금속에서 반응이 가능하다.⁴⁾ 이러한 전이금속 산화물 음극은 높은 용량을 가지는 반면에, 해결되어야 하는 심각한 문제점들을 아직까지 가지고 있다.^{5,6)} 이러한 문제점은, 높은 방전(delithiation)전압으로 인한 완전 전압이 낮아지는 에너지 손실, 충전과 방전에서 전압차이로 인한 낮은 전압효율(voltage efficiency), 낮은 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency), 충방전 중의 부피변화 등이 대표적이다.⁶⁾ 이러한 전이금속 산화물의 특성을 개선하기 위하여 다양한 연구들이 진행되어 왔으며, 특히 전이금속 산화물에서 음이온을 대체하여 다른 화합물을 구성함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있는 가능성들이 제시되어 왔다.⁷⁻¹¹⁾

본 연구에서는 전이금속 산화물에서 음이온을 다중 음이온(polyanion)인 인산화물(phosphate)로 변경하여, 충방전 중의 부피변화를 완화시키는 동시에 전이금속과의 결합력의 차이를 통하여 전압차이도 개선시키고자 하였다.⁹⁻¹⁷⁾ 전이금속 인산화물은 결합하는 음이온의 종류에 따라서 PO_4^{3-} 음이온과 결합하는 인산화물(phosphate), $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 음이온과 결합하는 피로인산화물(pyrophosphate), PO_3^- 음이온과 결합하는 메타인산화

물(metaphosphate)의 형성이 가능하다. 본 연구에서는 합성이 용이한 피로인산화물을 음극재로 사용하고자 하였다. 이러한 물질 중에서 양극재로 많이 사용되어 온 LiFePO_4 인산화물을 음극으로 적용하고자 하는 연구들이 진행되어 왔고, 피로인산화물 중 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 은 용매열 합성법(solvothermal synthesis)을 통하여 합성되어 사이클 수명이 매우 부족하였지만 리튬이온 이차전지용 음극으로 사용할 수 있음이 보고된 바 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 전이금속이 +2가로 존재하는 망간 피로인산화물인 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과 니켈 피로인산화물인 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 선정하여, 간단하고 저비용으로 준비가 가능한 고상반응(solid-state reaction)을 적용하여 합성하였다.¹⁸⁻¹⁹⁾ 이와 동시에 피로인산화물의 전자 전도성을 향상시켜서 성능을 향상시키고자 수크로스(sucrose)를 탄소 전구체로 함께 투입하여 탄소 복합재료도 함께 합성하여 리튬이온 이차전지용 음극 활물질로의 가능성을 파악하고자 하였다. 전이금속 피로인산화물이 전이금속 산화물과 같이 전환반응이 진행된다면 아래와 같은 반응을 겪게 될 것이다.

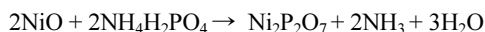


산화물에 비하여 음이온의 질량이 증가하게 되어 무게당 용량(specific capacity)은 다소 감소하겠지만, 부피 변화 및 반응전압 측면에서의 장점을 기대할 수 있을 것이다.¹²⁻¹⁷⁾ Mn^{2+} 를 포함하는 화합물을 기준으로 MnO 와 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과 비교하여 보면, MnO 는 756 mAh g^{-1} ($4,051 \text{ mAh cm}^{-3}$)의 이론용량을 가지는데 비하여 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 378 mAh g^{-1} ($1,408 \text{ mAh cm}^{-3}$)으로 MnO 의 절반 정도의 용량으로 기존 흑연과 유사한 무게당 용량을 지니고 있으나, 기존의 흑연소재와 비교하여 이론상의 부피당 용량은 818 mAh cm^{-3} 보다 70% 이상 높은 용량이 가능하기 때문에 그 가능성은 기대할 수 있을 것이다. 또한, 다중 음이온 화합물인 피로인산화물은 산화물 보다 전이금속과 음이온 사이의 결합의 세기가 약화되므로 충전과 방전 시에 발생하는 전압 차이가 감소하여 전압효율을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. 그리고, 방전 중의 충전 후의 부피팽창

을 비교하면 Mn과 Li₂O를 형성하는 MnO는 계산상으로 69.2%의 부피가 증가하지만, Mn과 Li₄P₂O₇을 형성하는 Mn₂P₂O₇는 계산상으로 32.8%가 증가하므로 MnO보다 장점을 기대해 볼 수 있을 것이다.

2. 실험

피로인산화물을 합성하기 위하여 고상법을 사용하였다. 먼저 MnO₂, NiO, NH₄H₂PO₄를 화학식량에 맞추어 각각 칭량한 후 알루미늄으로 구성된 용기에 알루미늄 불 및 에탄올과 함께 담은 후에 350 rpm으로 1 시간 동안 고속 블밀러를 이용하여 분쇄 및 혼합을 진행하였다. 혼합된 시료는 공기 중에서 700°C에서 12 시간 동안 열처리하였으며 승온 및 감온속도는 5°C/min를 적용하였다. 아래와 같은 반응을 통하여 전이금속 피로인산화물이 합성될 것으로 예상되었다.



그리고 전이금속 피로인산화물과 탄소의 복합재료를 합성하기 위하여 탄소의 전구체로 수크로스(sucrose)를 사용하였다. 각각의 원료의 혼합 시에 수크로스를 최종 M₂P₂O₇ (M은 Mn 또는 Ni)질량에 대하여 30질량%에 해당하는 양을 투입하였다. 각 원료와 수크로스를 함께 앞과 동일한 조건에서 블밀링한 후에 혼합된 시료는 탄소 복합재료로 합성하기 위하여 비활성 분위기인 Ar 분위기에서 700°C에서 12 시간 동안 열처리하였으며 승온 및 감온속도는 5°C/min로 동일하게 적용하였다.

합성된 각각의 원료는 입자형상을 확인하기 위하여 Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) 분석을 JEOL사 JSM-6700F 장비를 통하여 수행하였으며, 합성된 시료의 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)을 Bruker사의 D8 Advance 장비를 이용하여 측정하였다.

전극제조 과정은 합성한 Mn₂P₂O₇ 및 Ni₂P₂O₇ 분말, 또는 탄소 복합재료인 활물질을 도전체인 carbon black (Super P), 바인더인 PVdF (polyvinylidene fluoride, KF1100)와 8:1:1의 무게비로 칭량한 후에 용매인 NMP (N-methyl pyrrolidinone)와 함께 믹서에 넣고 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 만들어진 슬러리를 집전체인 Cu foil 위에 위치시킨 후에 baker blade를 이용하여 코팅하고 이를 120°C에서 약 10분간 건조시킨 후 롤프레스를 사용하여 압착하여 전극을 제조하였다. 이를 직경 11 mm의 펀치를 사용하여

절단한 후에 120°C에서 8시간 이상 진공건조한 후에 글러브박스에 넣어서 전지를 조립하였다. 전기화학 테스트를 위하여 2032 형태의 코인셀(coin cell, Hoshen Co. Japan)을 이용하여 반쪽전지를 제작하였고, 상대전극으로는 0.3 mm 두께의 리튬 포일(Li foil)을 사용하였다. 분리막은 polypropylene (PP)으로 제조된 Celgard사의 C2400을 사용하였으며, 전해액은 1.3 M LiPF₆를 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethylmethyl carbonate)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 녹여서 구성하였다.

전지의 평가는 전지조립 후에 상온에서 10시간 안정화 과정을 거친 후 원아테크 사의 WBCS3000 충방전기(cycler)를 진행하였다. 사이클 수명평가는 25°C에서 25 mA g⁻¹의 전류로 0~2.5 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에서 충방전 실험을 통하여 진행되었다.^{10,12,17)}

3. 결과 및 고찰

고상법을 이용하여 합성된 Mn₂P₂O₇ 및 Ni₂P₂O₇ 분말에 대한 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Mn과 Ni를 사용하는 피로인산화물은 모두 공기 중 700°C에서 고상법으로 간단히 합성되었다. 전이금속 피로인산화물은 X선 회절분석결과로 Mn₂P₂O₇ (JCPDS 29-0891) 및 Ni₂P₂O₇ (JCPDS 74-1604)로 피크가 잘 일치하며 모두 잘 합성된 것을 확인하였다. 동시에 고상법을 이용하여 합성한 피로인산화물/탄소 복합재료인 Mn₂P₂O₇-carbon 및 Ni₂P₂O₇-carbon 분말에 대한 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 비활성인 Ar 분위기 하에서 탄소와 함께 열처리되는 과정에서 Mn₂P₂O₇-carbon의 경우에는 특별한 불순물

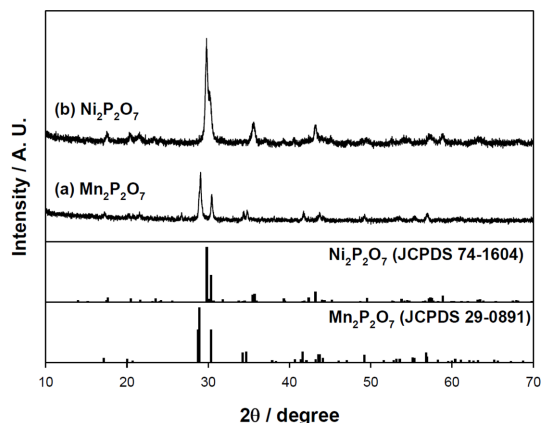


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Mn₂P₂O₇ and (b) Ni₂P₂O₇ powders prepared by solid-state synthesis.

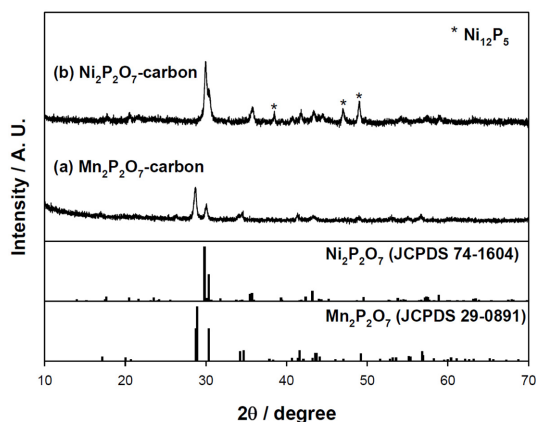


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon composite and (b) $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon composite powders prepared by solid-state synthesis.

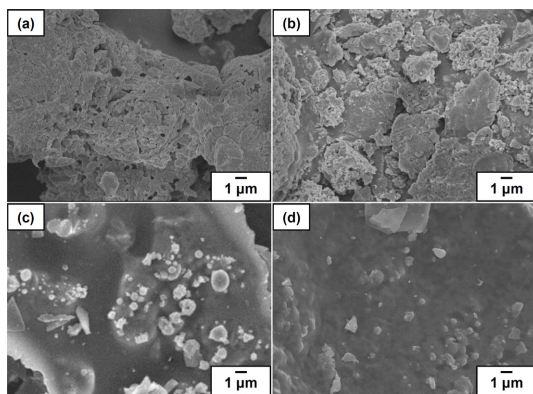


Fig. 3. SEM images of (a) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon composite, and (d) $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon composite powders.

의 피크는 관찰되지 않았으나, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon의 경우에는 Ni_{12}P_5 (JCPDS 22-1190)가 일부 불순물로 포함되었다. 결과를 함께 나타내지 않았으나 열처리 온도를 800°C 이상으로 높이면 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 모두 사라지고 Ni_3P 로 환원되기 때문에 700°C 가 열처리 가능한 최대 온도로 판단되었다. Fig. 3에는 합성된 피로인산화물 및 탄소 복합재료의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 피로인산화물 분말의 경우에는 고상법으로 합성되어 불규칙한 형태의 형상을 지니고 있었으며, 수 마이크로 크기의 입자들이 뭉쳐져 있었다. 탄소 복합재료의 경우 서브 마이크로 크기의 입자들이 탄소와 함께 뭉쳐져서 수십 마이크로 크기의 큰 입자로 뭉쳐진 형태를 지니고 있었다. 이와 같이 Mn과

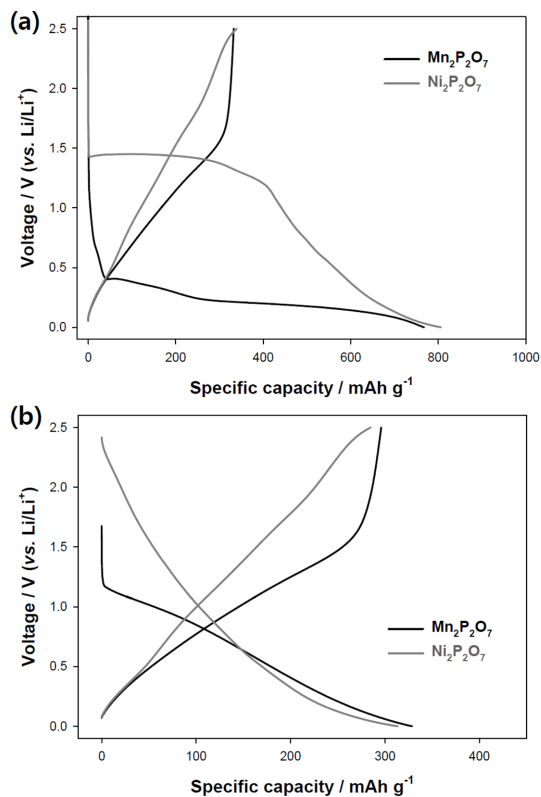


Fig. 4. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles from $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Li}/\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ half-cells at (a) first cycle and (b) second cycle.

Ni를 포함하는 전이금속 피로인산화물 및 탄소 복합재료는 모두 간단한 고상법 공정으로 준비할 수 있었다.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 분말을 활물질로 사용하여 제조한 반쪽전지의 첫 번째 사이클 및 두 번째 사이클의 전압곡선의 Fig. 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 동일한 메커니즘을 통하여 리튬을 저장하기 때문에 충전(lithiation) 및 방전(delithiation)에서 거의 동등한 용량을 나타내었다. 첫 번째 충전에서 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 은 4개의 Li^+ 및 전자와 반응하여 금속 M과 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 으로 전환반응을 거치는 것으로 가정하게 되면, 이론적으로는 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 은 각각 378 및 368 mAh g^{-1} 의 용량을 나타낼 수 있다. 반쪽전지 실험결과에 의하면 첫 사이클에서 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 은 767 mAh g^{-1} 의 충전용량 및 333 mAh g^{-1} 의 방전용량을 나타내어 이론용량의 88%로 이론용량에 근접하는 값을 나타내었으나, 초기 쿨롱효율은 43.3%로 매우 낮았다. 그리고 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 은 첫 사이클에

서 806 mAh g^{-1} 의 충전용량 및 340 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 나타내어 이론용량의 92%를 나타내었으며, 초기 쿨롱효율은 마찬가지로 42.1%의 매우 낮은 값을 나타내었다. 첫 충전에서 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 0.5 V (vs. Li/Li^+) 이하의 전압에서 평탄부(plateau)를 나타내며 반응이 진행되었으나, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 이 보다 크게 높은 1.4 V (vs. Li/Li^+) 부근에서 평탄부를 나타내며 반응이 진행되다가 감소하는 형태를 나타내었다. 반면에 방전과정에서는 평탄부가 없이 기울기를 지니며 완만한 형태의 전압곡선을 나타내었다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 0 V (vs. Li/Li^+)부터 1.7 V (vs. Li/Li^+)까지 용량을 나타내어 낮은 평균 방전전압을 가지는 반면에 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 0 V (vs. Li/Li^+)부터 2.5 V (vs. Li/Li^+)까지 계속 기울기를 지니며 용량을 나타내어 평균 방전전압이 높은 값을 지니고 있다. 이는 Ni이 가지고 있는 양성자의 수가 Mn보다 많기 때문에 궤도함수의 에너지가 좀 더 낮기 때문인 것으로, Ni^{2+} 의 표준 환원전위가 Mn^{2+} 보다 높은 것으로도 설명될 수 있는 결과이다. Fig. 4(b)에 나타난 두 번째 사이클의 전압곡선의 경우에는 첫 사이클과는 다르게 충전과정에서부터 평탄부가 발생하지 않고 완만한 기울기를 지닌 형태로 반응이 진행되며, 방전에서도 같은 형태로 진행된다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 가 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 보다 전반적으로 낮은 전압에서 반응이 발생하는 특성은 유지되며 충전과 방전이 모두 기울기를 지니는 형태로 진행됨에 따라 충전과 방전 시의 반응전압 차이로 인한 손실이 감소하는 특성을 지니게 되며, 충전심도에 따라 전압의 변화가 일정하기 때문에 충전심도(state-of-charge)의 측정이 편리하게 되므로 잔존용량 예측에 유리한 특성을 지니게 된다.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 를 합성 시에 수크로스를 사용하여 탄소와의 복합체로 얻어진 분말을 활물질로 사용하여 제조한 반쪽전지의 첫 번째 사이클 및 두 번째 사이클의 전압곡선의 Fig. 5의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 전반적인 전압곡선의 형태는 앞의 결과와 매우 유사하였지만, 탄소와의 복합체로 형성함으로써 활물질의 용량이 증가하였다. 이는 탄소로 인하여 전자의 전달이 용이하게 되며, 피로인산화물의 입자성장이 감소하게 된 부분도 있으며, 동시에 저온에서 탄화된 비정질 탄소의 용량도 기여하기 때문으로 판단된다. 망간 피로인산화물과 탄소의 복합체인 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon는 813 mAh g^{-1} 의 충전용량 및 433 mAh g^{-1} 의 방전용량을 나타내었으며, 초기 쿨롱효율은 53.2%로 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 보다 10%가 향상되었으나 여전히 낮은 수치를 나타내었다. 그리고 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon는 첫 사이클에서 755 mAh g^{-1} 의 충전용량 및 387 mAh g^{-1} 의 개선된 방전용량을 나타내었으며, 초기

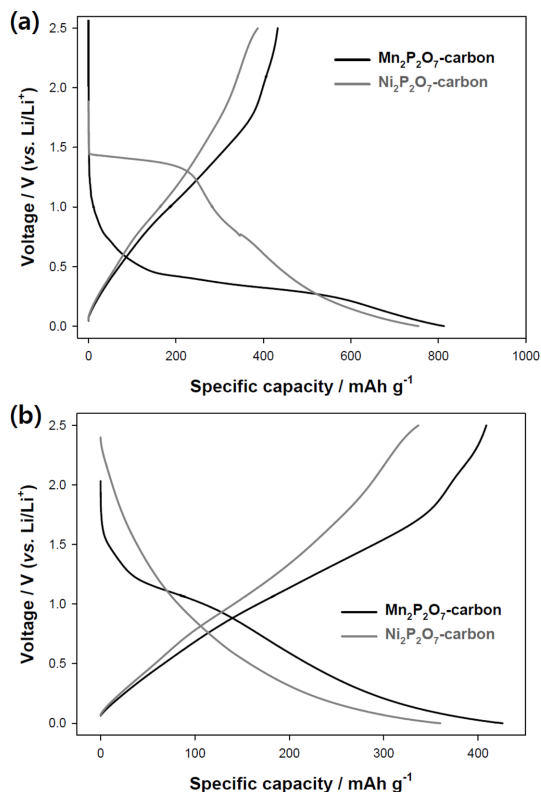


Fig. 5. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles from $\text{Li/Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon and $\text{Li/Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon half-cells at (a) first cycle and (b) second cycle.

쿨롱효율은 51.3%로 9.2%가 향상되었다. 전압곡선의 형태는 Fig. 4에서의 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 결과와 큰 차이는 없었으나, 수크로스가 700°C 에서 탄화되어 저온소성 탄소의 특성이 함께 나타나면서 높은 전압에서 용량이 추가적으로 추가적인 용량의 발현이 관찰되었다.

이와 같이 합성된 시료들에 대한 사이클의 진행에 따른 용량유지와 쿨롱효율의 변화를 Fig. 6의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 초기용량은 탄소와의 복합체로 형성한 경우가 높게 나타났으며, 전반적인 사이클 수명은 초기 5사이클 정도에서 용량의 감소가 비교적 높게 나타났다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon는 가장 높은 초기용량을 가지고 있었으나 지속적으로 용량이 감소하여 40 사이클에서 267 mAh g^{-1} 의 용량으로 초기용량의 62% 정도를 유지하고 있었다. 사이클 수명의 개선을 위해서는 전극설계 및 탄소가 균일하게 배치된 복합체 등을 구현할 수 있도록 추가적인 개발이 필요할 것이다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 40 사이클에서 초기용량

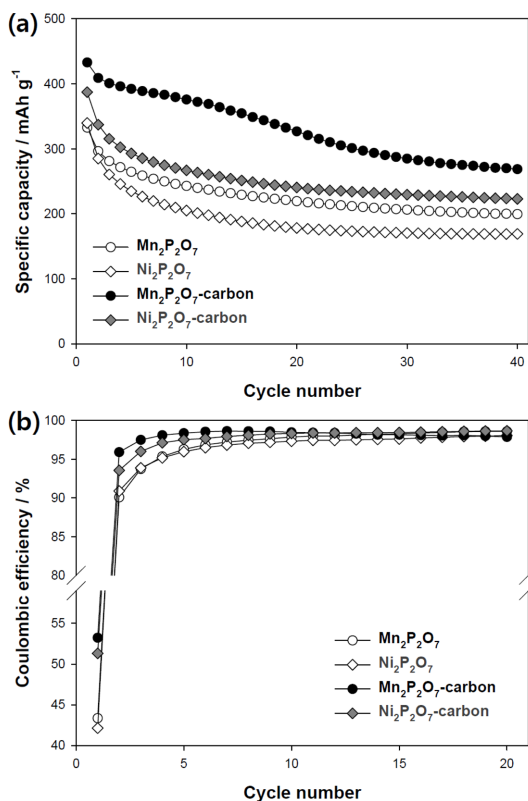


Fig. 6. Cycle performances and Coulombic efficiencies from (a) $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Li}/\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon, and (d) $\text{Li}/\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon half-cells.

대비 60%와 50%의 용량을 유지하고 있었으며, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon는 58%의 용량을 유지하고 있어 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 가 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 보다 반응전압이 낮은 장점뿐만 아니라 사이클 수명에서도 상대적으로 양호하였으며, 탄소와의 복합재료를 형성하는 것이 두 경우에서 모두 초기용량의 향상 및 사이클 성능에서도 소폭 개선을 얻을 수 있었다. 그리고 앞서 언급한 바와 같이 전환 반응 기반의 음극물질이기 때문에 초기효율이 40% 초반으로 매우 낮은 단점을 지니고 있으며, 탄소 복합재료의 경우에는 초기효율이 50% 초반으로 10% 정도의 개선을 가져올 수 있었다. 이후 사이클에서도 탄소 복합재료가 전반적으로 높은 효율을 나타내었다.

Fig. 7에는 본 연구에서 합성한 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon, 그리고 MnO 분말을 동일한 조건에서 반쪽전지를 제조하여 충방전을 진행한 실험에서 두 번째 사이클의 전압곡선을 함께 도시한 결과이다. MnO 의 경우에는 화학식량이 작기 때문에 피로인산화물 보다 높은 570 mAh g^{-1} 의 방전용량을 나타내는 장

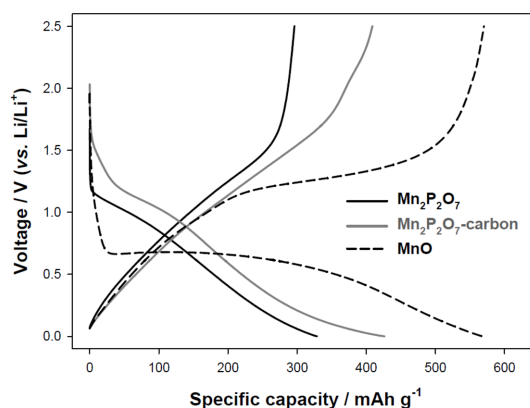


Fig. 7. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles at second from the $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon, and Li/MnO half-cells.

점이 있지만, 그림에서 볼 수 있듯이 두 번째 사이클 임에도 불구하고 충전과 방전에서 평탄부를 나타내면서 반응이 진행되기 때문에 충전과 방전 사이의 전압 차이가 큰 단점을 지니고 있다. MnO 의 경우 충전과정의 평균전압은 0.51 V (vs. Li/Li^+)이며, 방전과정의 평균전압은 1.15 V (vs. Li/Li^+)으로 나타나게 되어 0.64 V의 전압차이를 가지고 있었으나, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 충전과정의 평균전압은 0.57 V (vs. Li/Li^+)로 먼저 반응이 진행되며, 방전과정의 평균전압은 1.01 V (vs. Li/Li^+)으로 낮게 나타나게 되어 셀 전압을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 전압차이도 0.44 V로 MnO 의 경우보다 0.2 V의 향상을 가져올 수 있었다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -carbon는 저온소성 탄소의 효과로 인하여 반응전압이 조금씩 높아지게 되어 충전과정의 평균전압은 0.60 V (vs. Li/Li^+)이며, 방전과정의 평균전압은 1.16 V (vs. Li/Li^+)으로 나타나게 되어 0.56 V의 전압차이를 나타내어 MnO 보다는 개선되었지만 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 에는 미치지 못하는 결과를 나타내었지만, 이는 탄소의 함량을 최적화하면 개선의 여지가 있을 것으로 판단된다. 이와 같이 충전과 방전에서의 평균전압의 차이가 감소하여야 전지의 사용 시의 전압효율(voltage efficiency)이 증가되므로, 에너지 효율(energy efficiency)을 향상시킬 수 있다. 만일 양극의 전압이 4 V (vs. Li/Li^+)로 고정되어 있다고 가정하며, MnO 의 경우 81.7%의 전압효율을 지니지만, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 는 87.2%로 5.5%가 높은 효율을 지니게 되어 큰 장점이 될 수 있다. 이는 전환반응을 기반으로 하는 전극물질에서 나타나는 주요한 문제점 중 하나인 낮은 전압효율을 다중 음이온(polyanion)계 화합물의 사용을 통하여 개선할 수 있음을 보여주는 중요한 결과가 될 것이다.

4. 결 론

고상법을 통하여 전이금속 피로인산화물인 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 공기 중에서 손쉽게 합성할 수 있었다. 또한, 수크로스를 함께 사용하여 비활성 분위기에서 열처리를 진행함으로써 전이금속 피로인산화물과 탄소와의 복합재료도 합성할 수 있었다.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 초기 가역용량은 각각 333 및 340 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었으며, 탄소와 복합 재료를 구성한 경우 각각 433 및 387 mAh g^{-1} 로 증가된 용량을 발현하였을 뿐만 아니라 초기효율도 약 10% 정도 향상되었다. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 와 탄소의 복합재료로 구성된 활물질이 가장 높은 초기용량 및 효율을 지니며, 사이클에 따른 용량 유지율도 가장 우수한 특성을 나타내었다.

다중 음이온을 포함하는 피로인산화물인 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과 산화물인 MnO 를 비교하게 되면, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 가 음이온의 질량이 크기 때문에 용량은 낮지만, 전압곡선이 기울기를 지니는 형태를 지니면서 충전전압(lithiation)은 0.51에서 0.57 V (vs. Li/Li^+)로 높아지고, 방전전압(delithiation)은 1.15에서 1.01 V (vs. Li/Li^+)로 낮아지게 된다. 따라서, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 를 음극으로 사용하면 MnO 에 대비하여 충전과 방전에서의 전압차이가 0.64에서 0.44 V로 크게 감소하므로 전압효율이 개선되며, 방전과정에서 음극전위가 낮아지게 되어 완전지의 작동전압을 높일 수 있는 장점을 지니게 된다.

Acknowledgments

이 논문은 2019학년도 한국산업기술대학교 연구년 지원에 의하여 연구되었으며, 또한 이 논문은 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0002007, 2020년 산업혁신인재성장지원사업) 및 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2019R1F1A1058642)을 받아 수행된 연구임.

References

1. J.B. Goodenough and Y. Kim, 'Challenges for Rechargeable Li Batteries', *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2009).
2. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase', *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
3. Z.-L. Xu, X. Liu, Y. Luo, L. Zhou, and J.-K. Kim, 'Nanosilicon anodes for high performance rechargeable batteries', *Prog. Mater. Sci.*, **90**, 1 (2017).
4. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, 'Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries', *Nature*, **407**, 496 (2000).
5. Y. Lu, L. Yu, and X. W. Lou, 'Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries', *Chem.*, **4**, 972 (2018).
6. A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, 'A critical review-promises and barriers of conversion electrodes for Li-ion batteries', *J. Solid State Electrochem.*, **21**, 1907 (2017).
7. Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J.-M. Tarascon, and L. Aymard, 'Metal hydrides for lithium-ion batteries', *Nat. Mater.*, **7**, 916 (2008).
8. A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W.v. Schalkwijk, 'Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices', *Nat. Mater.*, **4**, 366 (2005).
9. M.J. Aragón, B. León, C.P. Vicente, and J.L. Tirado, 'A new form of manganese carbonate for the negative electrode of lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **196**, 2863 (2011).
10. S. Wang, X. Jiang, G. Du, Z. Guo, J. Jang, and S.-J. Kim, 'Solvothermal synthesis of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and its application in lithium-ion battery', *Mater. Lett.*, **65**, 3265 (2011).
11. H. Pang, Z. Yan, W. Wang, Y. Wei, X. Li, J. Li, J. Chen, J. Zhang, and H. Zheng, 'Template-free Controlled Fabrication of $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Micro-Nanostructures and Study of Their Electrochemical Properties', *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 12340 (2012).
12. M.M. Ren, Z. Zhou, and X.P. Gao, 'LiVOPO₄ as an anode material for lithium ion batteries', *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 209 (2010).
13. T.-G. Kim, J.-G. Lee, D. Son, S. Jin, M.G. Kim, and B. Park, 'Reaction mechanisms of tridymite iron phosphate with lithium ions in the low-voltage range', *Electrochim. Acta*, **53**, 1843 (2007).
14. N. Kalaiselvi, C.-H. Doh, C.-W. Park, S.-I. Moon, and M.-S. Yun, 'A novel approach to exploit LiFePO₄ compound as an ambient temperature high capacity anode material for rechargeable lithium batteries', *Electrochem. Commun.*, **6**, 1110 (2004).
15. N. Jayaprakash, and N. Kalaiselvi, 'On the electrochemical behavior of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ [$\text{M} = \text{Cu, Sn}$; $x = 0.02$] anodes - An approach to enhance the anode performance of LiFePO₄ material', *Electrochem. Commun.*, **9**, 620 (2007).
16. C.Y. Ouyang, S.Q. Shi, Q. Fang, and M.S. Lei, 'Li_{1+x}FePO₄ ($0 \leq x \leq 3$) as anode material for lithium ion batteries: From ab initio studies', *J. Power Sources*, **175**, 891 (2008).
17. V. Aravindan, K. Karthikeyan, S. Amares, H.S. Kim, D.R. Chang, and Y.S. Lee, 'A novel approach to employ Li₂MnSiO₄ as anode active material for lithium batteries', *Ionics*, **17**, 3 (2011).
18. Z.W. Xiao, G.R. Hu, Z.D. Peng, K. Du, and X.G. Gao, 'Solid state synthesis and characterization of iron(II)

- pyrophosphate $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ', *Chin. Chem. Lett.*, **18**, 1523 (2007).
19. M. Sutapun, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, W.C. Vittayakorn, P. Seeharaj, and N. Vittayakorn, 'Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ Ceramics', *Adv. Mat. Res.*, **802**, 12 (2013).