

4V Li/Li_xMn₂O₄ 전지에서 전극물질의 용해와 용량감소에 미치는 도전재의 영향

장동훈, 오승모

서울대학교 공업화학과

4 V Li/Li_xMn₂O₄ 전지에서 충방전 도중 전극활물질의 용해와 이로 인한 Mn-depleted oxide와 도전재 사이의 접촉저항의 증가가 용량감소의 주된 원인임을 알았다. 전극활물질의 용해는, 도전재로 사용되는 carbon 표면에서 산화된 solvent가 spinel oxide와 반응하여 일어나기 때문에 carbon의 표면적과 양 그리고 carbon의 종류에 크게 영향을 받는다.

LiMn₂O₄ 분말의 전구체는 citrate 법으로 제조하였고, 600℃에서 4시간 동안 하소하여 분말을 합성하였다. 전해질내의 Mn²⁺ 이온의 양은 differential pulse polarography로 측정하였다. Super S Black(Ensagri, 38m²/g), Acetylene black(Gulf Oil, 64m²/g), Vulcan XC-72(Cabot, 180m²/g), Ketjen Black(AKZO, 750m²/g)을 사용하여 표면적에 따른 망간의 용해와 cyclability에 대해 조사하였다. Carbon의 표면적이 증가할수록 전해질 산화전류도 증가하였으며, 양극(cathode)에 일정전압(4.2V vs. Li/Li⁺)을 인가하였을 때 망간의 용해는 전해질 산화전류가 클수록 크게 나타났다. 망간의 용해로 인하여 발생하는 전극저항의 변화를 Ac impedance spectroscopy로 조사하였다. 접촉저항과 전하전달저항은 carbon의 표면적이 클수록 작게 나타났으며 이것은 활물질과 도전재 그리고 전해질이 만나는 삼상계면의 면적이 도전재의 표면적이 클수록 크기 때문인 것으로 생각된다. 용량감소는 망간의 용해(도전재의 표면적이 증가할수록 증가)와 이로 인한 전극저항의 증가(도전재의 표면적이 증가할수록 감소)가 주된 원인이므로 도전재의 종류와 함량에 대해서는 최적화를 해야 한다. PC/DME 1M LiClO₄를 전해질로 사용하였을 경우에는 Ketjen black을 composite cathode의 15-20%(w/o) 첨가하였을 때 가장 좋은 cyclability를 보였다.