

The Origin of Capacity loss in 4V LiMn_2O_4 Cathode for Rechargeable Lithium Battery

Dong Hun Jang and Seung Mo Oh

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151-742 Korea

4V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 전지는 3V 전지에 비해 우수한 전지 특성을 보이나, 충방전을 거듭함에 따라 지속적인 용량감소가 발견된다. 이러한 용량감소의 원인으로는 1) 충전상태에서 전해질의 분해반응, 2) Disproportionation 반응에 의한 spinel oxide의 용해, 3) 방전 상태에서 Jahn-Teller Distortion에 의한 구조변화 등이 제안되었다. 본 연구에서는 4V $\text{Li}/\text{liquid electrolyte}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 전지에서 용량감소의 주원인이 무엇인가 규명하고자 하였다.

LiMn_2O_4 분말의 전구체는 citrate법으로 제조하였고, 600~800°C 범위에서 하소하여 분말을 합성하였다. 800°C에서 하소한 분말의 평균 망간산화수가 3.53으로 가장 작았으나 용량감소가 가장 적다른 사실로부터 Jahn-Teller Distortion이 용량감소의 주요 원인이 아니라고 결론지었다. Differential Pulse Polarography를 이용하여 전해질 내 Mn^{2+} 이온의 양을 측정함으로써 망간 산화물의 용해현상을 조사하였다. 많은 양의 Mn^{2+} 이온이 용해됨을 발견하였고 전체 용량감소 중 40% 이상이 전극물질의 용해에 기인함을 알 수 있었다. 전극물질이 용해되는 정도는 충전된 상태에서 가장 컸고, 도전제로 첨가된 acetylene black에서 전해액이 산화되며 이 산화된 화합물이 전극물질의 용해를 촉진함을 알 수 있었다. 리튬염에 따라서 $\text{LiBF}_4 < \text{LiAsF}_6 < \text{LiClO}_4 < \text{LiPF}_6$ 의 순서로 용해정도가 컸고, PC/DME 보다는 EC/DEC 용매를 사용할 때 전극물질의 용해정도가 적었다. 또한 소량의 Mg^{2+} 이온을 doping함에 따라 전극물질의 용해정도가 감소하였으며 그에 따라 cycleability도 향상되었다.