

Synthesis and high temperature properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel prepared by oxalate precipitation

S. H. Kim and B. W. Lee

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

(Received March 14, 2000)

Abstract Synthesis and high temperature phase stability of $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $y = 0, 1/9, 1/6$) spinel, both the excess lithium and cobalt added, have been studied. The spinel was prepared by oxalate precipitation method as the wet chemical process. Oxalate derived spinel was synthesized by heating of precipitates at temperature lower than 600°C . As a result of the TG-DTA and XRD analysis of prepared and quenched powders, it was found that reversible phase transitions started at temperatures T_1 , T_2 and T_3 . The transitions involved weight (oxygen) loss and gain during heating and cooling. The effects of Li excess and Co doping on the spinel lattice constant, phase stability and transition temperatures of the prepared powders are investigated. This study would provide important data for determining the spinel preparation process such as synthesis temperature and cooling speed.

Oxalate 침전법의 의한 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel의 합성 및 고온특성

김세호, 이병우

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

(2000년 3월 14일 접수)

요약 LiMn_2O_4 spinel에 Li 과량 및 Mn 대신 Co를 일부 치환시킨 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $y = 0, 1/9, 1/6$) spinel에 대한 합성온도 결정, 상의 생성 등 고온 상평형에 대해 연구하였다. 고온 합성에 따른 제 2상의 생성을 방지하기 위해 저온합성이 가능한 습식화학적 합성법중 하나인 oxalate 침전법을 사용하여 600°C 이하에서 단일상의 spinel로 합성하였다. 이렇게 합성된 분말에 대해 TG-DTA 분석 및 고온에서 급냉한 분말에 대한 XRD 분석을 통해 질량(산소)의 증감에 연관된 가역적인 상전이 온도인 T_1 , T_2 및 T_3 들을 확인하였으며, 첨가된 Li의 양과 치환된 Co의 양에 따른 격자상수, 상전이 온도의 변화, 고온상의 안정성 등에 대해 연구하였다. 본 연구를 통해 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel의 합성온도 및 냉각속도 등 합성과정 결정에 필요한 결과들을 얻을 수 있었다.

1. 서론

휴대용 통신 및 전자기기의 발달로 재충전이 가능한 Li 이차전지에 대한 수요가 크게 증가하고 있다. 이러한 Li 전지의 cathode 물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 및 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 등의 물질이 개발되어 사용되어 왔으나 최근 들어 LiMn_2O_4 spinel 계 cathode가 개발되어 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 Li-Mn계 전극은 합성시 분위기 조절이 필요하고 수일간의 장기간에 걸친 합성과정이 필요한 Li-Ni계나 Li-Co계 전극에 비해 합성하기 쉽고, 또한 상대적으로 낮은 가격과, 환경에 미치는 독성이 적으며, 고온 안정성 등도 뛰어난 장점 때문에 큰 기대를 모으고 있다[1]. 그러나

잘 알려진 바와 같이 반복 사용 시 용량(capacity, mAh/g)의 손실(fading)이 발생하는 것에 의해 그 응용이 제한 받고 있는 단점을 가지고 있다. 이러한 반복사용 시 나타나는 용량의 감소는 충방전 과정 시 Li^+ 이온의 출입으로 인한 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 전극(격자)의 구조적, 조성적 불안정성에 기인한다고 여겨지며, 이에 따른 전해액에 대한 cathode의 상당한 용해도 및 Jahn-Teller 효과로 인한 tetragonal distortion 등이 손실을 가져온다고 알려져 있다[2, 3]. 이와 같은 반복사용의 불안정성을 해소하기 위해, Li을 과량 첨가한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x > 0$) 조성의 spinel을 사용하거나, 전이 원소들을 일부 첨가하여 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M: Co, Ni, Fe 등)의 조성으로 성능을 향상시키려는 시도들이 이루어지고 있

다. Yoshio 등은[3-5] Li이 과량으로 첨가된 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x > 0$) 조성이 비록 초기 충방전 용량(initial capacity)의 감소는 있으나 반복 사용에 따른 용량의 손실은 줄어드는 결과를 발표하였다. Kowal 등은[6, 7] Ni, Co가 Mn에 일부 치환된 조성에서 치환량의 증가에 따라 역시 초기용량의 감소는 증가하였으나 반복사용에 따른 용량의 손실은 줄어드는 결과를 발표하였다.

이러한 충방전 용량에 미치는 Li 과량 및 전이원소의 첨가로 인한 영향은 아직까지 잘 밝혀져 있지 않으나 다음과 같이 해석되어진다[6].

- Li 과량 및 전이원소 첨가에 의한 cubic spinel의 격자 상수 감소, 즉 단위격자의 체적감소로 인해 Li의 출입 시 격자의 체적변화가 작아 구조적 안정화가 이루어짐.

- Li 과량 및 3가의 전이원소인 Ni 및 Co 첨가로 인해 Mn의 평균 원자가가 3.5 이상이 되어 전해액에 대한 용해도가 낮아지고 Jahn-Teller distortion이 낮아짐.

- 전이원소의 첨가로 인해 산소와의 평균 결합력이 높아져 구조적 안정이 달성됨.

그러나 이러한 Li 및 전이원소의 첨가가 항상 좋은 결과를 보여주지는 않고 있으며 사용한 원료의 종류(oxide, hydro-oxide, nitrate, 혹은 carbonate), 합성법 및 합성 조건(합성온도, 유지시간 및 냉각속도 등)에 따라 모두 다른 결과를 보이고 있다. 이는 단일상의 합성여부, 합성상의 결정성 및 합성온도인 고온에서의 상평형을 고려하지 않은 결과로, 이러한 고려 없이 임의로 합성조건을 결정하고 정확한 결정상 및 결정도를 고려하지 않고 충방전 특성만을 측정하였기 때문에 일관성 없는 결과들이 나왔다고 여겨진다. 따라서 충방전 물성을 증진시키기 위해서는 이러한 합성조건에 따른 상(phase)적 요소들에 대한 종합적인 이해가 무엇보다도 중요하다고 하겠다. 본 연구와 같은 Li 과량 및 전이원소인 Co를 첨가한 LiMn_2O_4 계 조성에 대한 고온 상평형에 대한 연구는, 이러한 반복되는 충방전에 안정한 Li 이차전지 cathode 제조에 있어서 필수적이면서도 기초적인 연구가 되리라 사료된다.

기계적인 분쇄와 혼합을 거치는 일반적인 고상합성법은 합성에 최소한 750°C 이상의 고온이 요구되고 혼합분말의 불균일성이 고온에서의 단일상 합성에까지 영향을 미칠 수 있으므로, 본 연구에서는 습식화학적 합성법 중 하나인 oxalate 침전법을 사용하여 분말을 합성하였다. Oxalate 침전법은 용액을 통한 혼합을 거침으로써, 고상합성법에선 이를 수 없는, 원자 혹은 분자 단위까지의 혼합이 이루어져 상대적으로 균일·규칙한 분말을 저온에서 합성할 수 있다. 이러한 습식화학적 합성법을 사용하여 저온에서 분말을 합성함으로써 제조과정에서 야기될 수 있는, 불균질한 혼합이나 불순물상의 생성 등, 결과에 영향을 미칠 수 있는 부수적인 효과들을 감소시킨 후 순수한 고온 상평형에

대한 결과를 얻을 수 있었다.

2. 실험 방법

출발 원료인 Li acetate(LiCH_3CO_2)와 Mn acetate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)를 용매인 에틸렌글리콜($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)에 용해시켜 각각 1 mol/l 용액을 만든 다음 원료용액으로 사용하였으며 원하는 조성비로 혼합·교반 한 후 이용하였다. Oxalate 형태의 침전을 얻기 위해, 아세트(CH_3COCH_3)에 용해시킨 oxalic acid($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 용액(1mol/l)을 교반하면서, 혼합된 원료용액을 서서히 가하여 침전을 유도하였다. 이때 oxalic acid는 각각 성분금속 총량의 3 mole 배로 조절하였고 반응온도는 80°C였다. 이렇게 하여 얻은 침전물은 일반적인 여과와 세척을 거치는 과정[8]을 따르지 않고, 그대로 150°C까지 서서히 가열하면서 반응 후 남은 용액 및 반응생성 유기물들을 증발시켜 침전분말을 얻었다. 건조된 분말은 1000°C까지 온도별로 열처리하였으며 각 온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. 고온에서 생성된 상을 확인하기 위해 급냉 실험도 수행하였으며, 각각 900°C와 1000°C에서 꺼낸 분말을 stainless 판에 부어 냉각시켰다.

150°C에서 얻은 분말은 승온 및 냉각 속도 10°C/min로 Thermal Gravimetric-Differential Thermal Analyser, TG-DTA(TA SDT 2960)를 이용하여 온도에 따른 중량 감소와 분해·합성 및 상전이에 대한 분석을 하였고, 각각 열처리 방법 및 온도별로 X선 회절분석(XRD, Rigaku D/MAX-2000, Cu-K α , scan speed 4°/min)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Oxalate법에 의한 습식분말합성

여과와 세척을 거치는 일반적인 oxalate 침전법에서는 거의 모든 금속-oxalates 침전물들이 용매나 세척제에 대해 어느 정도의 용해도를 가지고 있어, 원하는 조성의 침전을 얻기 위해서는, 반응완료 후 용액 중 침전이 이루어지지 않고 남아 있는 조성의 양을 계산하여 이를 고려한 과량의 원료를 미리 첨가하여야만 한다[8-10]. 본 연구에서는 여러 가능한 용매들에 대한 예비실험을 거쳐 가장 많은 침전을 얻을 수 있는 용매로 Li과 Mn acetate에 대해서는 에틸렌글리콜을, oxalic acid에 대한 용매로는 아세톤을 선택하여 사용하였다. 그럼에도, 참고문헌[8]에서와 같이, 이러한 용매들을 사용한 일반적인 oxalate 침전법에서는 LiMn_2O_4 spinel 조성을 가진 분말을 합성 시 Mn은 용액중에 총 0.6 % 잔류하였고 Li은 7.4 % 잔류하여 비교적 많은 양이

침전하지 않고 남아있었다. 따라서 의도하는 조성의 spinel을 합성하기 위해선 잔류량을 고려한 과량의 Li 및 Mn acetate 첨가가 필요하였다. 그러나 본 실험과 같이 여과와 세척을 거치지 않고 반응생성물을 직접 가열하여 용액과 휘발성 반응생성물을 제거하여 분말을 얻을 경우, 원료용액의 증발에 따라 용해도의 감소로 인한 완전한 침전이 이루어져, 원료용액의 조성이 합성된 분말의 조성과 같은 장점을 가지게 된다. 이때 발생할 수 있는 적은 양의 분별침전은 건조된 원료분말의 혼합과정을 통해 해소될 수 있었다.

Fig. 1은 침전 분말의 TG-DTA 결과로써, Fig. 1(a)는 여과와 세척과정을 거친 LiMn_2O_4 침전분말의 TG-DTA 결과로[8], TG 결과는 oxalate의 분해로 인한 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 까지의 급격한 중량감소를 보이고 있으며, 그 이상의 온도에서는 완만한 중량감소만을 나타내고 있다. DTA 결과는 300°C 부근부터 급격한 중량감소가 일어나는 500°C 에 걸쳐 완만한 합성반응이 일어나고 있음을 보여주고 있다. Fig. 1(b)는 본 연구에서 행한 여과와 세척과정 없이 증발만을 통해 얻은 LiMn_2O_4 분말에 대한 결과로, 역시 oxalate 및 잔류 유기물의 분해에 의한 큰 중량감소를 보이고 있으나, Fig. 1(a)와 다른 큰 발열반응을 보이며 이는 잔류유기물에 의한 일종의 연소합성 과정이 진행되었음을 나타내고 있다. 따라서 합성온도도 400°C 정도로 여과와 세척과정을 거칠 때보다 100°C 정도 낮아짐을 보이고 있다. 이러한 결과는 oxalate의 분해과정과 동시에 spinel

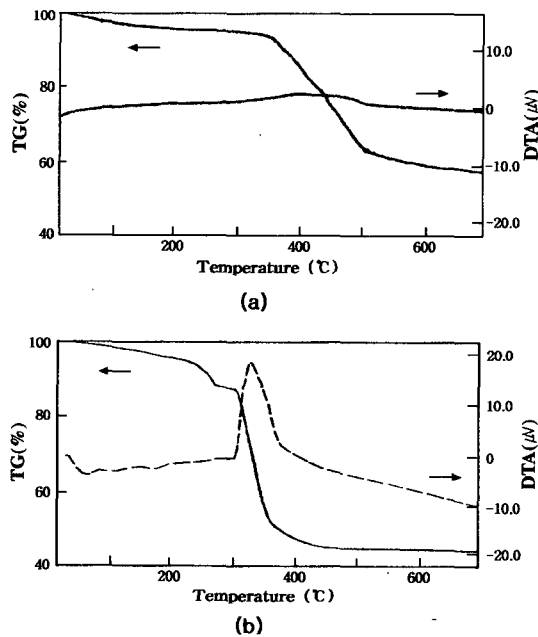


Fig. 1. TG-DTA curves of LiMn_2O_4 powders prepared by oxalate precipitation: (a) filtered and washed powder and (b) evaporated powder.

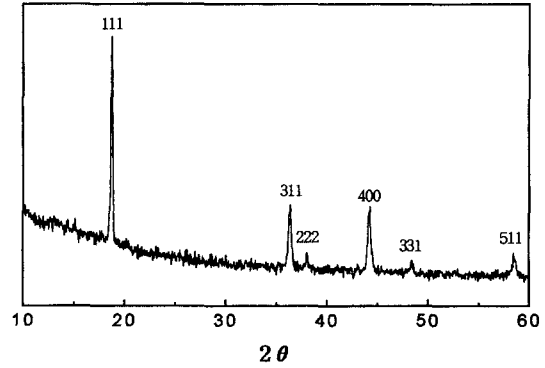


Fig. 2. XRD patterns of the LiMn_2O_4 powder prepared at 600°C . The Miller indices represent cubic spinel phase.

로의 합성과정이 진행됨을 보여주고 있으며, 750°C 이상에서 장시간에 걸쳐 열처리하는 산화물 혼합에 의한 고상합성으로는 이루기 어려운 저온에서 합성반응이 완료될 수 있음을 보여주고 있다. 증발과정을 통해 얻은 분말을 600°C 에서 1시간 열처리한 XRD 결과(Fig. 2)는 단일상의 잘 발달한 LiMn_2O_4 spinel의 결정 peak들을 보여주고 있다. 본 연구의 조성범위 안에서 Li와 Co의 첨가는 첨가량이 크지 않아 합성온도에 큰 영향을 미치지 않았다.

3.2. 합성분말의 고온 특성

Fig. 3은 600°C 에서 합성한 LiMn_2O_4 spinel 분말을 1050°C 까지의 승온과 냉각을 통해 얻은 TG-DTA 결과로, 승온과 냉각시 세 번의 불연속 감량을 보인다. 즉 승온시 780°C 부근에서 일차 불연속적인 감량(T_1)과 전반적인 흡열반응을, 다시 급격한 감량(T_2)을 보이며 이에 연관된 흡열 peak(933°C)을 나타내고 있고, 냉각시 불연속적인 질량증가(T_2)와 이에 연관된 발열 peak(900°C)을 보인다. TG를 이용한 Gao 등의[4, 5] 연구에 의하면 이러한 고온

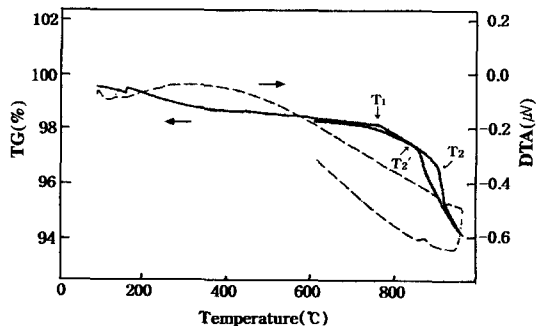


Fig. 3. TG-DTA heating and cooling curves of prepared LiMn_2O_4 powder.

에서의 전체적인 질량감소는 불순물 상들의 생성과 이에 연관된 산소의 휘발을 나타내며 냉각시 거의 동일한 질량의 증가는 이러한 반응이 가역적임을 발표하였다. 그러나 DTA를 사용하지 않고 TG만을 이용한 그들의 연구에서는 T_1 , T_2 , T_2 온도에서 일어나는 구체적인 상의 형성과 각 전이에 대한 구분을 하지 못하고 있다.

본 연구에서는 TG 및 DTA 분석과 T_1 과 T_2 온도 이상에서 급냉한 분말에 대한 XRD 분석을 통해 각각의 전이와 고온 상형성에 대한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 3의 TG-DTA 결과는 T_2 , T_2 에서의 전이가 각각, 산소의 전반적인 휘발(분해)과정인 흡열반응 중에 부가적으로 발생하는, 또 다른 상의 생성에 따른 흡열과 발열과정임을 보여준다. 이는 핵 생성과 성장과정이 필요한 전이로 일반적인 휘발반응인 T_1 에서의 전이와는 구분됨을 나타내 준다. T_2 , T_2 온도는 각각 한 전이의 superheating과 supercooling 온도이며 핵 생성과 성장이 필요한 이러한 1차전이(first order transition)의 특성상[11] $\Delta T = T_2 - T_2$ 가 작을수록 확산거리가 작고 전이가 쉽게 일어남을 의미하므로, ΔT 는 분말의 상 안정성 또는 균질성을 나타내는 척도가 될 수 있다.

T_1 과 T_2 온도 이상 가열한 분말을 급냉한 후 XRD 분석을 통해 고온 상 합성에 대해 알아보았다. Fig. 4는 각각 900°C, 1시간 열처리한 후 로냉한 분말(a)과 이 분말을 900°C에서 상온으로 급냉 시킨 분말(b) 및 이러한 급냉한 분말을 900°C로 재가열한 분말(c)의 XRD 결과를 보여주고 있다. 결과에서 알 수 있듯이 급냉 후 같은 온도로 다시 열처리하면 처음의 결과와 일치함((a)≃(c))을 보이고 있어 T_1 에서의 상전이가 질량의 증감에만 연관된 가역적인 전이임을 보여주고 있다. 또한 급냉한 분말(Fig. 4(b))에서 111, 222의 peak에는 변화가 없고 311, 400 peak들에서 좌우로 분리(splitting)되는 결과로 보아 T_1 이상에서 생성되는 가역적인 상은 tetragonal이며 산소부족형 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$

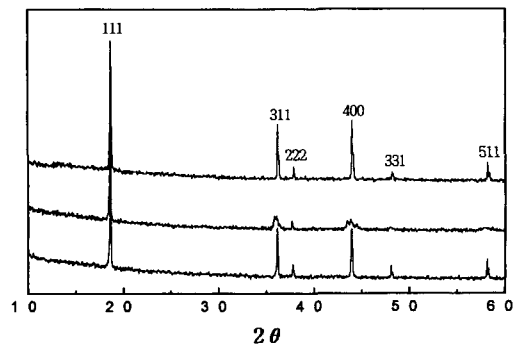


Fig. 4. XRD patterns of the LiMn_2O_4 powders: (a) prepared at 900°C, (b) quenched from 900°C and (c) reheated to 900°C. The Miller indices represent cubic spinel phase.

임을 알 수 있다. Fig. 4(a)와 (c)에서 보이는 331과 511 peak들의 분화는 $\sim 800^\circ\text{C}$ 이상 고온합성 시 일반적으로 생성되는 Li_2MnO_3 상[5]으로 열처리를 통해서 제거하기 힘든 상이며 충방전 특성의 저하를 일으킴으로 Li-Mn계의 spinel 합성시 800°C 이하의 합성을 통해 생성을 방지하여야 한다. Gao 등은[4, 5] 이 Li_2MnO_3 의 생성 반응을 T_1 이상에서의 주된 상형성 반응 및 산소증발의 원인으로 생각했다. 그러나 본 연구의 결과(3.3절)에서도 알 수 있듯이 T_1 온도는 조성에 따라 700°C 이하까지 낮아질 수 있으며 Li_2MnO_3 는 주로 800°C 이상에서 생성되는 고온 상이므로 T_1 이상에서 발생하는 주된 반응은 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 생성이라고 여겨진다. 비록 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 생성이 생각에 따라 가역적인 전이($\text{LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$)이나 이러한 가역반응은 산소의 격자 내 확산에 충분한 시간이 필요함으로 반드시 합성 후 서냉(slow cooling)을 통해서 산소 부족형 spinel의 생성을 방지해야 함을 알 수 있다.

Fig. 5는 각각 조성이 다른 분말을 1000°C에서 급냉한 후 측정된 XRD pattern을 보여주고 있으며, T_2 이상의 온도에서 생성되는 주된 상이 LiMnO_2 임을 알 수 있다. Mn을 Co로 치환한($x = 0.1$, $y = 1/6$) 분말인 Fig. 5(a)의 경우 LiMnO_2 상이 보이지 않으며, Fig. 4에서와 같은 tetragonal로의 분리만이 보여 T_2 이상에서 생성된 $\text{LiMn}(\text{Co})\text{O}_2$ 상이 급냉 도중 모두 상전이를 일으킨 결과를 보이고 있다. Fig. 5(b)와 (c)는 Co로 치환되지 않은 조성($x = 0.1$)으로 모두 LiMnO_2 peak들이 나타나 있으며, 고상반응을 통해 얻은 분말(c)에서 불순물 상인 LiMnO_2 peak의 강도가 가장 큰 결과는, spinel상의 안정성이 (a) > (b) > (c) 순임을 나타내고 있다. 즉 서냉에서 언급했듯이 Co의 첨가는 산소와의 결합력을 증대시켜 spinel 상의 안정을 가져오며, 고상합성 보다 본 연구에서 행한 oxalate법에 의한 분말이

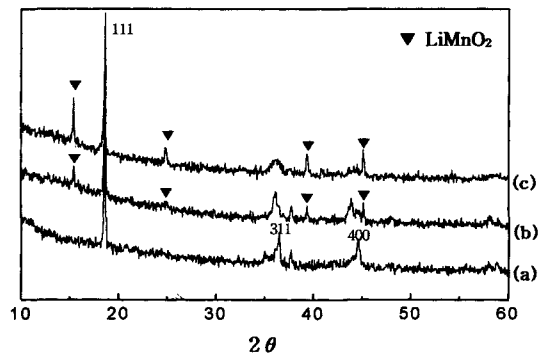


Fig. 5. XRD patterns of the $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_z\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ powders quenched from 1000°C: (a) $x = 0.1$, $y = 1/6$ and (b) $x = 0.1$, $y = 0$ for oxalate precipitates and (c) $x = 0.1$, $y = 0$ for solid state reaction powder. The Miller indices represent cubic spinel phase.

상적으로 안정함을 알 수 있다.

3.3. Li 및 Co 첨가의 영향

LiMn_2O_4 의 상 합성에 미치는 Co 첨가의 영향을 알아보기 위해 Li이 부족한 조성($x = -0.2$)에 Co를 첨가하여 600°C 에서 합성 한 후 XRD 분석(Fig. 6)을 하였다. LiMn_2O_4 조성에 Li이 부족하게 되면 Co가 첨가되지 않은 Fig. 6(a)의 결과에서 볼 수 있듯이 600°C 에서의 합성시 Mn의 과량으로 인해 Mn_2O_3 가 생성된다. 그러나 Mn에 대한 Co의 치환량이 증가하면 Mn/Co-산화물의 생성이 억제되게 되어 $y = 1/6$ 의 조성에선 단일상에 가까운 spinel peak들(Fig. 6(c))이 얻어진다. 이는 Co의 결합력이 Mn보다 높아 저온에서 spinel 구조를 안정화시키기 때문으로 여겨지며 Fig. 5에서도 확인 할 수 있었다. 이러한 구조의 안정화는 전술한 $\Delta T = T_2 - T_1$ 로도 알 수 있는데 Co가 첨가되지 않은 LiMn_2O_4 조성에서는 ΔT 가 33°C 정도이나 Co가 $y = 1/6$ 로 치환된 조성에서는 ΔT 가 10°C 로 낮아지는 결과에서도 유추 할 수 있다.

서론에서 언급하였듯이 격자상수 a 의 감소 또한 충방전 특성에 영향을 미치게 되며 Li 과량 및 Co의 치환량 조절을 통해 적절한 값을 결정하는 것이 중요하다. Fig. 7은 Co의 첨가에 따른 격자상수 a 의 변화와, Fig. 8은 일정한 Co의 치환량($y = 1/6$)에서 Li의 부족 및 과량에 따른 격자상수 a 의 변화를 보여주고 있다. 결과에서 알 수 있듯이 Li의 과량 및 Co의 첨가량 증가 모두 격자상수 a 의 감소를 일으킴을 알 수 있다.

Fig. 9는 $y = 1/6$ 조성에 대해 Li 첨가량에 따른 전이 온도 T_1 의 변화를 보여주고 있다. 순수한 LiMn_2O_4 의 결과와 비교해 보면 Co의 첨가는 물론 Li의 과량첨가 모두 T_1 온도의 급격한 감소를 일으키고 있으며 이로 인해 LiMn_2O_4 조성의 일반적인 고상합성 온도로 알려진 750°C 에서 Co의 치환량이 $y = 1/6$ 인 조성을 합성시 Li을 과량으로 첨가하지 않아도 이미 T_1 온도 이상에서 합성된 것임을 알 수 있다. 따라서 산소부족형 제 2상의 형성을 방지하기 위해서는 본 연구와 같은 저온합성법을 사용하되, 산소가 충분히 확산되어 들어갈 수 있는 각 합성방법에 적합한 서냉 조건을 결정하는 것이 필요함을 알 수 있다.

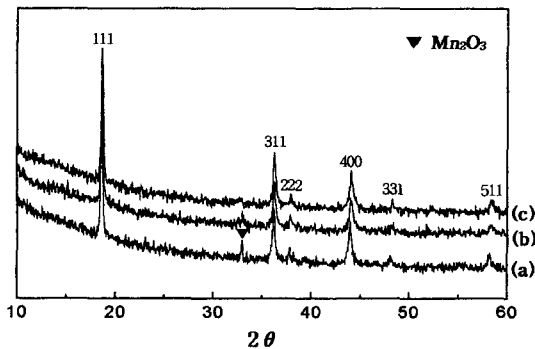


Fig. 6. XRD patterns of the $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x = -0.2$) powders for (a) $y = 0$, (b) $y = 1/9$ and (c) $y = 1/6$. The Miller indices represent cubic spinel phase.

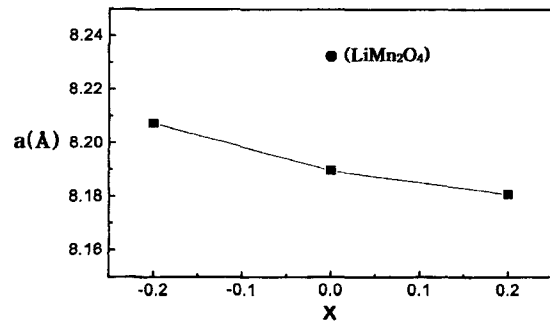


Fig. 8. Variation of the cubic lattice parameter a with x in $\text{Li}^{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 1/6$). (note the result of pure LiMn_2O_4 spinel).

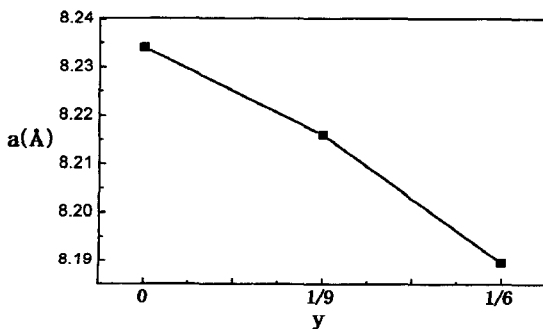


Fig. 7. Variation of the cubic lattice parameter a with y in $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.

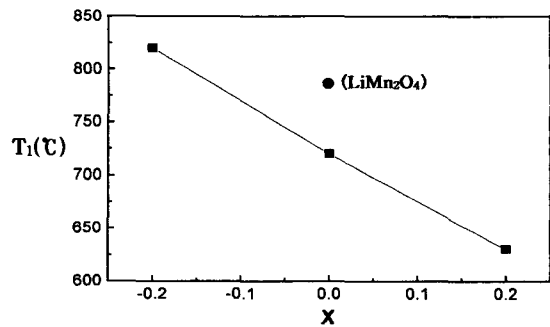


Fig. 9. Variation of the transition temperature T_1 with x in $\text{Li}^{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 1/6$) (note the result of pure LiMn_2O_4 spinel).

이상과 같은 결과를 통해 물성 증진을 위해 필요한 Li 과량 및 전이원소인 Co의 첨가 시, 첨가량의 적절한 조절을 통해 격자상수, 상전이 온도 및 상 안정성의 예측 및 조절을 할 수 있게 되었다.

4. 결 론

Oxalate법을 사용하여 600°C 이하에서 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $y = 0, 1/9, 1/6$) spinel 단일상을 합성하였으며, 합성된 분말에 대한 고온 상평형 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $y = 0, 1/9, 1/6$)에 대한 가열 및 냉각에 따라 T_1 , T_2 , T_2' 온도에서 질량의 증가에 연관된 가역적인 상전이가 관찰되었으며, 800°C 이상에선 Li_2MnO_3 상이 일부 생성되었다.

- 급냉 실험을 통해 T_1 온도 이상에서는 산소부족형 tetragonal 상과, T_2 온도 이상에서는 부가적인 LiMnO_2 상의 형성을 확인하였다.

- Li 과량 및 Co의 첨가량에 따라 격자상수 a 가 감소하였고, 상전이 온도인 T_1 도 급격히 감소하였으며 첨가량에 따라 일반적인 고상합성 온도인 750°C 이하로도 감소하였다.

- Co 첨가량에 따라 $\Delta T = T_2 - T_2'$ 값은 상당히 감소하였으며 이는 spinel 상의 안정성이 증가된 결과로 해석되어진다.

- Li 과량 및 전이원소인 Co가 첨가된 상적, 구조적으로 안정한 spinel을 얻기 위해서는 본 연구와 같은 저온합성법을 사용하던가, 고상합성법을 사용할 경우에는 800°C 이

하에서 합성한 후 서냉하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구과제(과제번호:97-0300-05-01-3) 연구비 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. Guyomard and J.M. Tarascon, Solid State Ionics 69 (1994) 222.
- [2] G. Pistoia, A. Antonini and D. Zane, Solid State Ionics 78 (1995) 115.
- [3] Y. Xia and M. Yoshio, J. Electrochem. Soc. 143(3) (1996) 825.
- [4] Y. Gao and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 143(1) (1996) 100.
- [5] Y. Gao and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 143(6) (1996) 1783.
- [6] W. Liu, K. Kowal and G.C. Farrington, J. Electrochem. Soc. 143(11) (1996) 3590.
- [7] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, J. Electrochem. Soc. 143(1) (1996) 178.
- [8] 이병우, 김세호, 한국요업학회지 36(7) (1999) 698.
- [9] T. Takahashi and K. Kuwabara 10 (1980) 291.
- [10] T.T. Fang and H.B. Lin, J. Am. Ceram. Soc. 72(10) (1989) 1899.
- [11] R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., 1972) p. 88.