

LiAl₅O₈-LiFe₅O₈ 합성과 결정구조 해석

조남웅, 김찬욱, 장세기*, 유광수**

포항산업과학연구원, 포항, 790-600

*POSCO기술연구소, 포항, 790-600

**서울시립대학교 재료공학과, 서울, 130-704

Crystal structure refinement and synthesis of LiAl₅O₈-LiFe₅O₈

N.W Cho, C.W. Kim, S. Chang* and K.S. Yoo**

RIST, Pohang 790-600, Korea

**POSCO, Pohang 790-600, Korea*

***Department of Materials Science and Engineering, Seoul City University, Seoul 130-704, Korea*

요 약 LiCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ 혼합물을 1620K에서 반응시켜 리튬전지의 음극재료로 응용이 가능한 스핀넬형 LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈를 합성하였다. XRD의 Rietveld 해석을 통하여 결정구조 해석을 하였다. 고용체의 공간군은 P4₃32(a=8.1293 Å)이고, 결정구조해석의 최종 Residual index는 약 5 % 정도이었다. 역 스핀넬구조에서 양이온 Al³⁺, Fe³⁺은 4-배위와 6-배위로 위치하고, Li⁺은 4b, 12d의 6-배위자리에 존재하였다.

Abstract The pseudo-spinel type solid solution, LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈ was prepared by reaction of LiCO₃, Al₂O₃ and Fe₂O₃ mixture at 1620K, which can be used for cathode material in lithium batteries. Its structure was investigated by Rietveld profile-analysis of XRD in detail. The space group of solid solution is P4₃32(a=8.1293 Å) and the final residual index of structure refinement was about 5 %. Cations Al³⁺ and Fe³⁺ are located at both tetra- and octahedral-coordination and Li⁺ ions are occupied in the octahedral 4b-, 12d-site of the inverse spinel.

1. 서 론

리튬 2차전지에 대한 음극재료로 응용이 가능한 Li-insertion 화합물로서 층상구조의 LiMO₂(M=V, Cr, Co, Ni)가 잘 알려져 있다. 최근 Li를 포함한 perovskite형 결정구조에서도 이온에 의한 전도성이 보고되고 있다 [1-5]. 또한 Li⁺이동도가 낮은 spinel구조에서도 리튬전지의 전극재료로 응용하려는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[6-15]. A [B₂]O₄의 일반식으로 표현되는 spinel(Fd3m) 구조의 A, B, O는 8a, 16d, 32e site에 점유하고 interstitial site로는 4-배위의 8b, 48f 와 6-배위의 16c site가 vacancy로 존재하는 결정구조를 갖는다. Li_xFe₃O₄, Li_xMn₃O₄, Li_{1+x}[Mn₂]O₄의 spinel에 있어서 lithiation된 Li⁺이온은 vacancy로 존재했던 6-배위자리인 보다 넓은 공간의 16c에 점유한다고 판단되고 있다. 전극재료로 일반적으로 연구되는 LiMn₂O₄는 전형적인 spinel 구조를 나타내며, Li⁺가 4-배위(8a)에 점유하며, Li⁺이 insertion되면 6-배위(16c)자리에도 분포하여 8a에 점유하는 Li⁺와 정전하적으로 반발력을 갖는다[16,17]. Li⁺이 insertion 된 Li_{1+x}[Mn₂]O₄ (1>x>0.08) 에서도 spinel 구조는 유지되고, Li site와 vacancy를 Li⁺가 이동하는 이온전도를 가능케 한다[18, 19]. LiFe₅O₈은 상온의 α-, β-상과 고온의 γ-, δ-상이 존재한다. 이들중 α-, β-상은 inverse spinel형 구조를 취하며, α-상은 공간군 Fd3m에서 6-배위자리에 Li⁺와 Fe³⁺가 무질서적으로(disordering) 점유하는 구조이며, β-상에 있어서는 Li⁺와 Fe³⁺가 1 : 3 비율로 점유하여 질서적으로(ordering) 점유되어 P4₃32 (P4₃32)의 공간군을 갖는 구조로 알려져 있다. E. R. Rao 등에 의하면 LiAl₅O₈는 order-상과 disordert-상의 결정구조를 갖으

며, 저온에서 Li⁺와 Al³⁺은 6-배위자리에 1 : 3 의 비율로 ordering하여 inverse spinel 구조하지만 고온에서는 Li⁺의 확산으로 인하여 order-disorder 전이가 일어난다고 보고하고 있다[20]. L.A. de Picciotto 등은 673K에서 LiFe₅O₈에 2개의 Li⁺을 insertion 하여 전기화학적으로 Li-Al/LiCl,KCl/LiFe₅O₈을 구성하여 음극재료로 사용하려는 시도를 하였다[21]. 그러나 전지반응에서 단위격자당 2개의 Fe가 추출되어 Li과 Fe가 6배위자리에 무질서하게 분포하는 rocksalt 상의 Li₂Fe₃O₈으로 상전이하여 전극재료로서의 안정성에 문제점을 발생하고 있다고 밝혔다. 이와 같이 각각의 LiAl₅O₈과 LiFe₅O₈은 Li⁺의 전기전도도를 나타내지만 열적, 전지반응적으로 결정상이 불안정하여 반복적인 2차전지로서의 응용이 곤란하다. 본 연구에서는 두 화합물의 고용체를 합성하여 전극재료 응용전에 그들의 결정상의 안정성을 조사하였다.

2. 실험방법

LiAl₅O₈-LiFe₅O₈ 합성은 출발원료로 LiCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃를 사용하여, 그것의 몰비가 2 : 5 : 5로 되도록 평량하였다. 혼합은 지르콘니아 불밀내에서 아세톤을 사용하여 1일 동안 습식혼합하였다. 혼합분말을 직경 Ø30 mm, 두께 3 mm 정도로 pellet 화하고 1027 K에서 하소하였다. 다시 분쇄하여 지름 12 mm, 두께 2 mm의 약 0.5 g 정도로 pellet 하고 1627 K에서 1.5 시간 동안 알루미늄 도가니 내에서 혼합분말을 채우고 내부에서 소결반응시켰다. 전기로의 전원을 차단하여 1323 K까지 서냉하여 1일 동안 열처리하였다. TEM으로 조직관찰과 <100>, <111>

<110> 방향에서 회절 pattern을 촬영하고, EDAX로 조성원소를 확인하였다. 합성된 분말의 동정은 분말 XRD를 사용하였다. 결정 구조해석은 합성된 분말시료를 agate 유발내에서 약 1시간정도 분쇄하여 10 μm 이하로 미분쇄하여 시편으로 사용하였다. X-선 회절각도는 RIGAKU사의 RINT 2000으로 측정하였다. X-선 발생을 위한 전압과 전류는 50 KV, 300mA로 하고, Cu-K α (1.5414 Å)의 X-선원으로 회절 pattern을 얻었다. X-선 주사의 step scan으로 0.02°의 간격으로 회절각도를 측정하였다. 측정된 data의 peak index, 격자정수, 공간군 등은 cell program으로 정밀화하였고, 관측된 회절 pattern의 Rietveld profile-analysis는 Izumi가 개발한 RIETAN프로그램으로써 Mac Quadra 700 PC를 사용하여 해석하였다. 분말 X-선에 의한 결정구조해석시 측정된 회절각도 값과 model 구조에 의한 계산값의 일치의 정도를 나타내는 Residual index는 다음과 같은 계산의 결과로 얻어졌다.

$R_{wp} = \{ \sum w_i [y_i - f_i(x)]^2 / \sum w_i y_i^2 \}^{1/2}$: Weighted pattern R-factor

$R_p = \sum |y_i - f_i(x)| / \sum y_i$: Pattern R-factor

$R_t = \sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}| / \sum I_o^{1/2}$: Integrated intensity R-factor

$S = R_{wp} / R_e$ ($R_e = [(N-P) / \sum w_i y_i]^{1/2}$): Goodness of fit

여기서, w_i 는 weighting factor, y_i 와 $f_i(x)$ 은 i 번째 회절각의 측정강도와 계산강도, I_o 와 I_c 은 적분강도의 측정치와 계산치, N 은 측정 data의 수, P 는 계산에 사용한 parameter의 수를 나타낸다. 계산과정에서는 zero-point와 background parameter, asymmetry parameter를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{LiAl}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_8$ 의 합성

본 연구의 실험에서 서술한 열처리 조건으로 합성한 결과 각각의 LiAl_5O_8 과 LiFe_5O_8 상은 존재하지 않는 단일상의 고용체를 합성할 수 있는 것을 SEM, TEM, XRD로 확인할 수 있었다. LiAl_5O_8 과 LiFe_5O_8 은 1453 K 이상에서는 완전고용체를 이루지만 그이하의 온도에서는 spinodal 분해하여 두개의 spinel로 존재하는 것으로 알려져 있었다. E. R. Rao는 열처리 과정에 따른 LiAl_5O_8 의 결정구조상을 조사하여, 1453 K 전후로 열처리 과정을 달리하면 결정의 상이 spinel 6-배위자리에 양이온의 order 혹은 disorder 변화하는 것을 발견하였다[20]. 그의 결과에 의하면 spinodal 분해온도(1473 K) 이하 혹은 근방의 LiAl_5O_8 을 급냉하면 ordering spinel 구조를, 그 이상의 온도에서 급냉한 경우에는 disordering spinel 구조를 취한다. 또한 급냉 온도에 따라서 실온에서의 격자정수가 다르고, 이것은 고온에서 급냉의 경우 Li^+ 가 vacancy site에 보다 많이 존재하여 격자정수 7.92 Å 정도로 커지다고 해석하고 있다. M. Schieber도 LiFe_5O_8 에 관하여 열처리 변화에 따른 상변화를 조사하였는데, 그의 결과에서도 1473 K 이상의 온도에서 급냉한 시편에 있어서는 E.R. Rao와 같은 결과로 disordering된 β - LiFe_5O_8 가 형성된다고 보고하고 있다. 그러나 1373 K에서 급냉과 서냉에 따라 각각 α -상과 γ -상($a=6.025$ Å, $b=7.534$ Å)으로 생성된 결정상을 달리하고 있다. 또한 고온에서 실온으로 급냉한 β -상을 1023 K 이하에서 수 일 동안 열처리하면 부분적으로 α -상이 형성되나, 완전히 ordering하지 않고 β 상이 공존한다고 보고하고 있다. 따

라서 이러한 중간적 상 혹은 γ -LiFe₅O₈의 국부적 존재는 LiAl_{2.5}O₈-LiFe₅O₈의 spinel 분해에서 작은 에너지로도 상의 분리를 유도할 수 있음을 암시한다. 본 연구에서의 합성조건으로 1627 K(1.5 h)에서 소결반응 후, 1323 K(1d) 열처리한 시편에 있어서는 두 개의 spinel 상으로 분리되지 않고, 상온에서 고용체의 LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈인 것을 1~6개월 사이의 동일한 XRD pattern으로 확인할 수 있었다. 이것은 고온(1627 K) 소결반응에서는 고용체, 즉 하나의 β -LiFe₅O₈와 같은 구조의 disordering된 spinel 구조를 취하나, 이것을 1323 K로 로내에서 냉각하였으므로 γ -LiFe₅O₈과 같은 제2상의 생성없이 ordering spinel 구조로 유도되며, 여기에서 1일 동안 열처리함으로써 완전히 ordering spinel 고용체를 형성한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 상기 고온의 β -LiFe₅O₈에서 실온까지 급냉한 시편의 경우에는 양이온의 disordering 정도 및 vacancy site에 점유할 확률이 높고, 비교적 낮은 온도(1023 K 이하)에서의 열처리는 ordering 배열하기에는 부족한 온도인 반면, 본 합성법에서는 1573 K → 1323 K의 온도변화의 정도가 작고, 높은 온도에서 열처리함으로써 상의 안정상이 높아진 것으로 판단된다.

3.2. TEM에 의한 조직관찰

본 실험의 열처리과정을 경과한 생성물의 TEM 조직 사진과 EDAX의 분석은 Fig. 1, 2에 나타내었다. 표면과 단면관찰에서 유사한 형상으로 등방적인 조직이 관찰되었고 단일상의 미세조직 형상을 관찰할 수 있었다. Pellet의 표면과 단면의 EDAX 조성분석에 있어서는 Al : Fe의 몰비가 약 49.7 : 50.3으로 관측되었다. TEM에 의한 회절 spot은

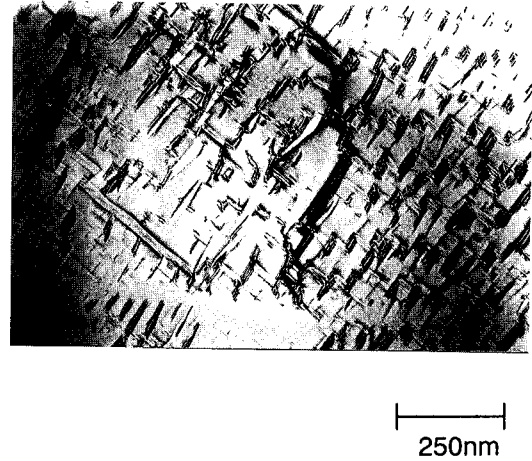


Fig. 1. Bright field TEM micrograph of LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈.

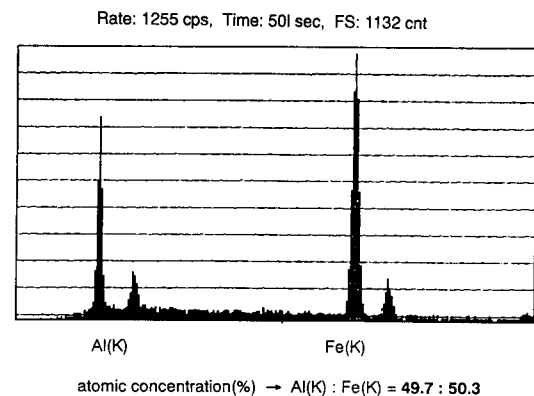


Fig. 2. EDAX spectra of LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈.

단일 pattern으로 결정면 지수를 붙일 수 있었다(Fig. 3). LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈는 TEM 회절 pattern에서 cubic 상으로 관찰되고 reciprocal lattice의 primitive cell로부터 격자정수가 약 8.14 Å로 관측되었다. 입사빔이 <001>인 (a) pattern에서 a*-, b*-방향으로 4₃ 대칭이의 {001}, {003}의 강도가 약한 회절 spot은 전자현미경의 중복회절(double diffraction)에 의한 것으로 X-선 회절에서는 관측되지 않는다. <111>과 <110>방향에 있어서는 3, 2(M)의 대칭성을 나타내었으며, 제2

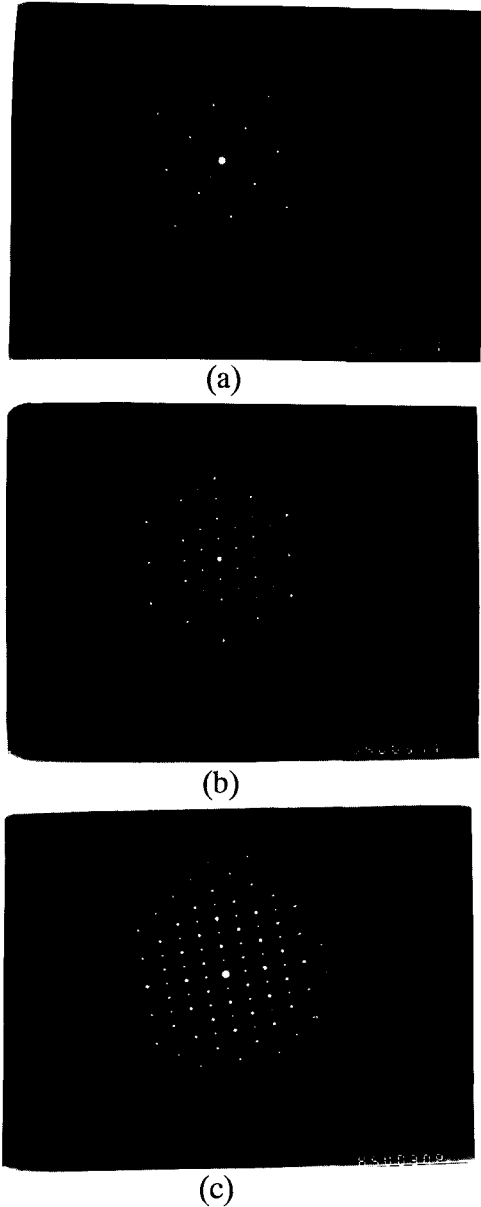


Fig. 3. Diffraction patterns on (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 111 \rangle$ and (c) $\langle 110 \rangle$, respectively.

상에 의한 spot의 분열 등은 보여지지 않았다.

3.3. 분말 XRD에 의한 결정구조해석

본 실험에서 합성한 시료로 측정된 XRD 회절에 의한 peak indexing과 기존 보고된 ordering LiAl_5O_8 , α -, β - LiFe_5O_8 의 값을 Table 1에 나타내었다. 합성된 시료의 XRD pattern에 있어서도 peak의 분리는 발견하지 못하여, 각각의 LiAl_5O_8 과 LiFe_5O_8 의 spinel 구조에 의한 pattern이 아니고 LiAl_5O_8 - LiFe_5O_8 고용체 spinel 구조의 단일상임을 알 수 있었다. 본 실험에서 합성한 시료의 격자정수는 XRD의 $2\theta=30^\circ$ 이상의 회절 peak 사용하여 최소 2승법으로 계산한 결과 $a=8.1293\text{\AA}$ 의 값으로 ordering LiAl_5O_8 과 β - LiFe_5O_8 격자정수의 사이값을 얻었다. $\text{LiAl}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_8$ 의 회절 pattern은 α - LiFe_5O_8 혹은 ordering LiAl_5O_8 같이 $P4_332(P4_332)$ 로 indexing이 가능하였다. 반사지수 (110)의 회절 peak를 나타내었는데, 이것은 양이온(Li^+ , Al^{3+} , Fe^{3+})의 배열이 ordering된 구조를 하고 있음을 의미한다. 따라서 $\text{LiAl}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_8$ 은 상온에서 inverse spinel형 구조로 Li^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} 는 6-배위자리에 질서적으로(ordering) 점유하는 $P4_332$ 의 공간군을 갖으며, 이것은 본 실험의 TEM의 회절 pattern 결과와도 일치한다.

본 실험에서 합성된 $\text{LiAl}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_8$ 분말을 다시 미분쇄하여 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 미분말을 제조하고, 이것을 시료로 사용하여 Rietveld 법으로 보다 정밀한 결정구조를 조사하였다. 이것의 결과를 도식적 나타낸 것이 Fig. 4이며, 측정된 X-선 회절강도(위 점선), 결정구조 해석후의 계산된 회절강도(위 실선) 및 두값의 편차(아래 실선) 등을 나타내고 있다. Rietveld profile 계산시 결정상이 SEM에서 관측된 것처럼 등방적 결정상이므로 preferred-orientation parameter는 보정하지 않았다. 계산에 사용한 공간군은 전자현미경 및 XRD peak indexing에서 확인하였듯이

Table 1
X-ray peak indexing for spinel compounds LiM₅O₈ (M=Al_{0.5}Fe_{0.5}, Fe, Al)

	LiAl ₅ O ₈ -LiFe ₅ O ₈	α -LiFe ₅ O ₈	β -LiFe ₅ O ₈	ordered LiAl ₅ O ₈
	P4 ₃ 32	P4 ₃ 32	Fd3m	P4 ₃ 32
	a=8.1293	a=8.331	a=8.333	a=7.921
hkl	d, I/I ₀	d, I/I ₀	d, I/I ₀	d, I/I ₀
110	5.7564 9	5.887 11		
111	4.6941 8	4.778 3	4.841 3	4.570
210	3.6359 13	3.735 19		
211	3.3192 9	3.751 14		
220	2.8745 36	2.945 14	2.961 44	2.80 40
311	2.4515 100	2.514 100	2.527 100	2.392 100
222	2.3470 0.4	2.420 2		2.285 19
400	2.0326 26	2.084 44	2.087 44	1.981 69
422	1.6596 12	1.703 14	1.703 14	1.618 6
333	1.5652 26	1.605 61	1.605 44	
440	1.4373 50	1.474 22	1.458 61	1.473 50
620	1.2847 5	1.318 13		
533	1.2401 6	1.273 22	1.273 22	

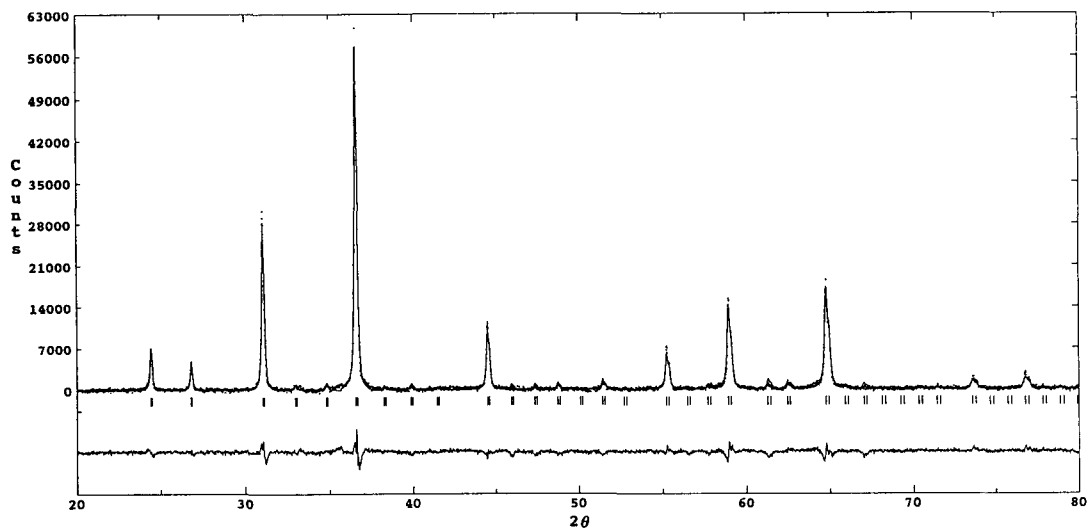


Fig. 4. X-ray Rietveld refinement of LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈ (Cu-K α). The solid line is the best-fit profile and points superimposed on it are raw data. The difference between the observed and the calculated intensities is plotted at the bottom of the diagram.

Table 2

Atomic positions and site occupations of crystal structure refinement

Site occupation : $(Al_{0.5}Fe_{0.5})_{8c}[(Li_{0.957}Al_{0.0215}Fe_{0.0215})_{4b}(Al_{0.493}Fe_{0.493}Li_{0.014})_{12d}]O_{32}$

M1($Al_{0.5}Fe_{0.5}$)-8c site : $[(x,x,x),(-x+1/2, -x,x+1/2),(x+1/4,x+3/4,-x+3/4),(-x,1/4,-x+1/4)] \times (y,z,x)$

M2($Li_{0.957}Al_{0.0215}Fe_{0.0215}$)-4b site : $[(5/8, 5/8, 5/8), (7/8, 3/8, 1/8)] \times (y, z, x)$

M3($Al_{0.493}Fe_{0.493}Li_{0.014}$)-12d site : $[(1/8,y,-y+1/4),(3/8,-y,-y+3/4),(7/8,y+1/2,y+1/4),(5/8,-y+1/2,y+3/4)] \times (z, x, y) \times (y, z, x)$

O1-8c site : $[(x,x,x),(-x+1/2, -x,x+1/2),(x+1/4, x+3/4, -x+3/4), (-x,1/4, -x+1/4)] \times (y,z,x)$

O2-24e site : $[(x,y,z),(-x+1/2, -y, z+1/2), (-x, y+1/2,-z+1/2), (x+1/2, -y+1/2, -z), (y+1/4, x+3/4, -z+3/4), (-y+1/4, -x+1/4, -z+1/4), (y+3/4, -x+3/4, z+1/4), (-y+3/4, x+1/4, z+3/4)] \times (z, x, y) \times (y, z, x)$

P4₃32를 사용하였다. 전형적인 A_{8a}(B₂)_{16d}(O₄)_{32e} spinel Fd3m가 P4₃32로 대칭성이 낮아지면 Fd3m에서의 8a(0, 0, 0), 16d(1/8, 3/8, 8/7), 32e(1/8, 1/8, 1/8) site가 Table 2에 나타난 것처럼 P4₃32에서는 8c(x, x, x), 12d(1/8, y, -y+1/4) + 4b(5/8, 5/8, 5/8), 24e(x, y, z) + 8c(x, x, x)로 site가 분열될 수 있다. LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈의 결정구조 refinement에서는 양이온(Li⁺, Al³⁺, Fe³⁺)을 8c, 4b, 12d site, O를 8c, 24e site에 점유시키어 계산하였다. 각 원자의 site 점유율에 있어서는 8c site에 Al_{0.5}Fe_{0.5}(이하 M1으로 표기)원자를, 4b에 Li_{0.957}Al_{0.0215}Fe_{0.0215}(이하 M2)를, 12d에 Al_{0.493}Fe_{0.493}Li_{0.014}(M3)가 점유하는 것으로 계산할 때 낮은 Residual index를 나타내었다. 이것은 양이온에 있어서 일정비율로 site 점유하는 ordering inverse spinel 구조를 취하는 것을 의미한다. 상기 기술한 공간군, 격자정수, site 점유 및 점유율 등의 parameter로 사용하여 Rietveld 방법으로 결정구조를 refinement한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 결과에 의하면 spinel cubic의 coner(0, 0, 0)와 면심(1/2, 1/2, 1/2)

Table 3

Refined atomic parameters from the profile fitting of the X-ray diffraction pattern

- Fractional coordinate(x, x, x) in 8c(Al_{0.5}Fe_{0.5})
x = -0.0032
- Fractional coordinate(x, y, z) in 4b(Li_{0.975}Al_{0.0215}Fe_{0.215})
x = 0.3926, y = -0.1186, z = 0.125
- Fractional coordinate(x, x, x) in 8c(O)
x = 0.4095
- Fractional coordinate(x, y, z) in 24e(O)
x = 0.1279, y = 0.1334, z = 0.3878
- R-factors and standard deviation of parameters
R_{WP} = 2.24 %
R_P = 2.85 %
R_F = 5.08 %
S = 2.03

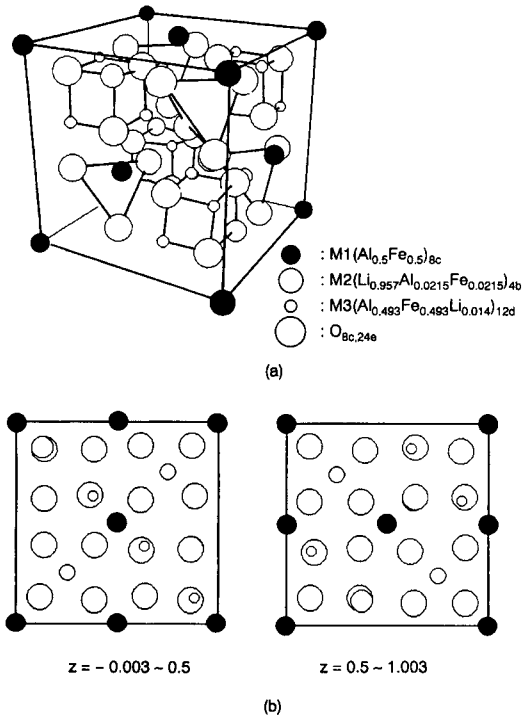


Fig. 5. (a) Crystal structure of LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈ solid solution, (b) plane of the unit cell projection on a plane perpendicular to the z-axis.

2)의 위치에서 x-, y-, z-방향으로 0.0025만큼 이동된 자리에 M1원자의 중심위치가 존재한다. 4-배위인 M1과 6-배위인 M3는 양이온으로 인접하여 위치하므로 서로의 반발력으로 인하여 Fd3m→P4₃32 공간군으로 변화시키는 원인이 된다. M2와 M3는 각각 다른 위치의 6-배위자리인 4b(5/8, 5/8, 5/8), 12d(0.3686, -0.1186, 0.125)에 점유하여 ordering 구조를 취한다. Li⁺, Fe³⁺, Al³⁺의 Shannon 이온 반경에 의하면 각각 0.590, 0.550, 0.535으로 Li⁺의 점유율 기여도가 커서 평균 이온반경이 큰 M2는 Fd3m spinel의 6-배위자리(5/8, 5/8, 5/8)에 정위치하고, 이 보다 작은 M3는 6-배위의 정위치에

서 x-, y-, z-방향중 두방향으로 0.0063 이 탈된 자리에 원자의 중심위치가 존재한다. 이와 같은 결과를 Fig. 5에 도식적으로 나타내었다. 따라서 LiAl_{2.5}LiFe_{2.5}O₈ spinel 구조에서 Li⁺ 도전에 있어서 외부에서 insertion된 Li⁺은 Fd3m의 8b, 48f, 16c에 해당하는 P4₃32의 vacancy site에 insertion되는 것이 가능하고, 보다 안정한 M2와 M3 site를 점유하여 이루어질 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

출발원료 LiCO₃ : Al₂O₃ : Fe₂O₃가 2 : 5 : 5인 혼합물을 1627 K(1.5 h)에서 소결반응시킨후, 1323 K까지 서냉하고 1일 동안 열처리하여, 단일상 LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈를 합성할 수 있었다.

LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈는 TEM 회절 pattern에서 <001> 방향으로 4₃ 대칭이, <111>과 <110>방향에 있어서는 3, 2(M)의 대칭성을 나타내고, 제2상에 의한 spot 분열 등은 보여지지 않았다.

LiAl_{2.5}Fe_{2.5}O₈을 P4₃32 공간군에서 8c site에 M1(Al_{0.5}Fe_{0.5})원자를, 4b에 M2(Li_{0.957}Al_{0.0215}Fe_{0.0215})를, 12d에 M3(Al_{0.493}Fe_{0.493}Li_{0.014})원자가 점유하는 것으로 계산할 때 Residual index가 약 5 % 정도로 가장 낮은 값을 나타내어, 6-배위자리에 양이온이 ordering하는 결정구조로 해석되었다.

참 고 문 헌

- [1] L. Latie, G. Villeneuve, D. Conte and G.L. Flem, J. Solid State Chem. 51 (1984) 293.

- [2] J. Brous, I. Frakuchen and E. Banks, *Acta Cryst.* 6 (1953) 67.
- [3] P.V. Patil and S. Chincholkar, *Current Science* 39 (1970) 348.
- [4] A.M. Varaprasad, A.L. Shashi Mohan, D.K. Chakrabaty and A.B. Biswas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 465.
- [5] L.L. Kochergina, N.B. Khakhin, N.V. Protnikov and K.I. Petrov, *Zh. Neorg. Khim.* 29 (1984) 879.
- [6] M.M. Thackeray, W.I.F. David and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 785.
- [7] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 61.
- [8] M.M. Thackeray, S.D. Baker, K.T. Adendorff and J.B. Goodenough, *Solid state ionics* 17 (1985) 175.
- [9] A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 1375.
- [10] D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak and A. Santoro, *Solid state ionics* 9 and 10 (1983) 413.
- [11] L.A. de Picciotto and M.M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 1409.
- [12] M.M. Thackeray and J. Coetzer, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 591.
- [13] N.A. Godshall, I.D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Electrochem. soc.* 131 (1984) 543.
- [14] M. Eisenberg, *Proc. 28th Power Sources Symposium, Atlantic City, New Jersey, June (1978) 155.*
- [15] M. Eisenberg, *Electrochim. Acta.* 26 (1981) 955.
- [16] M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D.C. Lies, R. Bittihn and D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 363.
- [17] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 461.
- [18] T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 769.
- [19] J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochemical. Soc.* 138 (1991) 2859.
- [20] E.N. Rao and J. Ghose, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 55.
- [21] L.A. de Picciotto and M.M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 583.