

Oxalate 침전을 이용한 Li-과량 LiMn_2O_4 Spinel의 습식합성과 분말 특성

이병우 · 김세호
한국해양대학교 재료공학과
(1999년 3월 3일 접수)

Wet Chemical Preparation of Li-rich LiMn_2O_4 Spinel by Oxalate Precipitation

Byeong Woo Lee and Se Ho Kim

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea
(Received March 3, 1999)

초 록

습식화학적 합성법중 하나인 oxalate 침전법을 사용하여 Li-과량 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel 분말을 합성하였다. 침전물은 600°C 이하에서 spinel로 합성되었으며 FTIR 결과는 600°C 에서 얻은 분말이 고상합성의 최저온도인 750°C 에서 얻은 분말에 비해 합성의 완성도가 높음을 보였다. Oxalate 침전법으로 600°C 에서 합성된 분말은 $0.2 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자크기를 가졌으며, $11.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달하는 높은 비표면적 값을 보였다. 침전분말을 900°C 이상 열처리하면 제2상이 나타났으며 질량의 증감에 연관된 가역적인 상전이(T_1 , T_2 , T_2')도 관찰되었다. 이러한 oxalate 침전법을 사용하여 제2상이 발생하지 않는 600°C 이하의 저온에서 Li 이차전지 cathode로 응용시 요구되는 조성적, 물리적인 제반 특성이 우수한 분말을 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Li rich $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel powders were prepared by an oxalate precipitation of wet chemical methods at temperature lower than 600°C . The FTIR result showed that the powders prepared at 600°C had high degree of crystal quality comparing with the spinel powders prepared by solid state reaction at 750°C which was the lowest synthesis temperature of the solid state reaction method. The particle size of powders prepared by the oxalate precipitation at 600°C was smaller than $0.2 \mu\text{m}$ and the specific surface area was $11.01 \text{ m}^2/\text{g}$. A heat treatment over 900°C formed second phase in the precipitates. It was shown that there were phase transitions at temperatures T_1 , T_2 , and T_2' . The transitions involved weight loss and gain during heating and cooling. The low temperature synthesis below 600°C avoided the second phase formation and the prepared powders showed improved compositional and physical properties for secondary lithium battery applications.

Key words : Wet chemical preparation, Oxalate precipitation, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel, Low temperature synthesis

1. 서 론

습식화학적 분말합성법인 oxalate 침전법으로 Lithium 이차전지 cathode용 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel 분말을 합성하였으며, 합성과정과 그 분말 특성에 대해 연구하였다. Li 이차전지용 cathode의 문제점은 잘 알려진 바와 같이 반복 사용시 충방전 용량(capacity, mAh/g)의 감소로, 이는 합성과정 중 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 전극에 생성된 제2상 또는 충방전시 격자내 Li^+ 이온의 이동으로 인한 구조적, 조성적 불안정성에 기인한다. 따라서 이에 따른 전해액에 대한 cathode의 상당한 용해도 및 Jahn-Teller 효과의 발생으로 인한 tetragonal distortion 등이 반복 사용시

손실을 가져온다고 여겨진다.^{1,2)} 이와 같은 반복사용의 불안정성은 Li를 과량 첨가한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ 조성의 spinel을 사용하거나,^{2,3)} 전이원소들을 일부 첨가하여 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4(\text{M} : \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe} \text{ 등})$ 의 조성으로 구조를 안정화시켜 성능을 향상시키려는 시도들이^{4,5)} 이루어지고 있다. Yoshio 등³⁾은 Li이 초과로 첨가된 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ 조성이 비록 초기용량(initial capacity)의 감소는 있으나 반복 사용에 따른 용량의 손실(capacity fading)은 줄어드는 결과를 발표하였다. 또한 Gao 등³⁾은 Li의 첨가 한계가 $x=0.15$ 이며 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0<x<0.15)$ 인 조성에서 역시 초기용량의 감소는 있으나 고온 안정성이 뛰어나고 반복 사용에 따른 용량의 손실은 줄어드는 결과를 보였

다. 그러나 그들은 Li 초과량의 증가에 따라 x 의존적인 상전이가 발생하여, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ 가 일반적인 고상합성 온도인 750°C 이상에서 Li_2MnO_3 , 산소(O_2) 및 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 전이함을 보였다. 이러한 상전이를 방지하고 단일상의 Li 초과 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ spinel을 얻기 위해 '일단 750°C 이상에서 화학양론적인 LiMnO_4 spinel을 합성하고, 저온에서 분해하는 Li 염을 추가로 첨가한 후, 상전이가 발생하지 않는 600°C 에서 재 가열을 통해 단일상을 합성했다'고 발표하였다.

입경이 작은 즉 비표면적이 큰 분말은 충방전시 Li^+ 이온의 확산거리가 짧아져 충방전용량, 분극특성 등 충방전 특성이 향상된다는 결과도 발표되었다.²⁶⁾ 따라서 Li 이차전지의 cathode로써 응용하기 위해서는 입경의 성장도 작고 제2상의 생성도 적은 저온(-600°C 이하)에서 조성적으로 균일·균질한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ spinel 분말을 합성하는 것이 무엇보다도 중요하다고 여겨진다. Li와 Mn의 산화물과 염, 또는 염과 염을 혼합하여 가열하는 저온합성법도 발표²⁷⁾되었으나 역시 기계적인 분쇄와 혼합에 의하므로 반응성이 분말의 비표면적에 비례하는 등 방법상의 한계를 벗어나진 못하고 있다.

습식화학적 분말합성은 잘 알려져 있듯이 용액을 통한 혼합이므로, 기계적인 분쇄와 혼합을 거치는 고상합성법에서는 달성할 수 없는, 원자 혹은 분자 단위까지의 혼합이 이루어져 고상합성법보다 균일·균질한 분말이 합성될 수 있다. 또한 저온에서 단일상으로의 합성이 일어남으로써 입경이 작으며 고온합성시 나타날 수 있는 제2상의 출현 가능성도 적어진다는 등의 장점이 있다. 습식화학적 분말합성법은 크게 침전(precipitation)법, 증발(evaporation)법으로 나뉘며 다시 사용원료 및 공정에 따라 여러 가지 방법으로 나뉘게 된다. 본 연구에서는 습식화학적 분말합성법 중 oxalate 침전법을 사용하여 600°C 이하의 저온에서 단일상의 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel을 합성하였다. 일반적으로 oxalate 침전에 의한 분말합성은 수용액상에서 금속-oxalate의 pH에 따른 용해도 차이를 이용하는 것이다.^{8,9)} 그러나 Li, Mn oxalate는 수용액 및 pH 조절제로 주로 사용되는 NH_4OH 용액에서 용해도가 상당히 높기 때문에^{6,10)} 침전물을 얻기가 어려우므로, 예비실험을 통해 적당한 다른 용매들을 선택하여 합성하였다. 이러한 oxalate 형태의 침전을 이용한 습식합성법은 물론 일반적인 고상합성법으로도 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel 분말을 제조하였으며 온도에 따른 합성거동과 분말특성을 비교하였다.

아직까지 Li 이차전지용 cathode 합성에서는 활발히 연구되지 않은 oxalate 침전법을 사용하여 600°C 이하의 저온에서 Li 초과 단일상인 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel을 합성할 수 있었으며, 이러한 습식화학적 방법을 통한

단일상의 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x>0)$ spinel 합성과 고상합성법과의 비교연구를 통해 전극의 구조적·조성적 불균일의 해결 및 그로 인한 충방전 특성 개선 등 Li 이차전지의 전극개발에 필요한 기초자료들을 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

2.1. Oxalate 침전에 의한 분말합성

Oxalate 형태의 침전을 얻어 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel을 합성하기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 적합한 원료와 용매의 선택을 위해 Li와 Mn의 nitrate와 acetate 등을 에틸알코올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 아세톤(CH_3COCH_3), 에틸렌글리콜($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 등에 각각 녹이고 침전제인 oxalic acid($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 역시 같은 용매들을 사용하여 녹였다. 각각 제조된 원료용액과 침전제 용액을 반응시켜 침전을 얻었으며, 용매에 대한 적절한 용해도를 가지며 반응 후 가장 침전량이 많은 원료와 용매의 조합을 취하여 실험하였다.

Li acetate(LiCH_3CO_2)와 Mn acetate($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)를 에틸렌글리콜에 용해시켜 각각 1 mol/l 용액을 만든 다음 원료용액으로 사용하였으며 원하는 조성비로 혼합·교반 한 후 이용하였다. Oxalate 형태의 침전을 얻기 위해, 아세톤에 용해시킨 oxalic acid 용액(1 mol/l)을 교반하면서, 혼합된 원료용액을 서서히 가하여 침전을 유

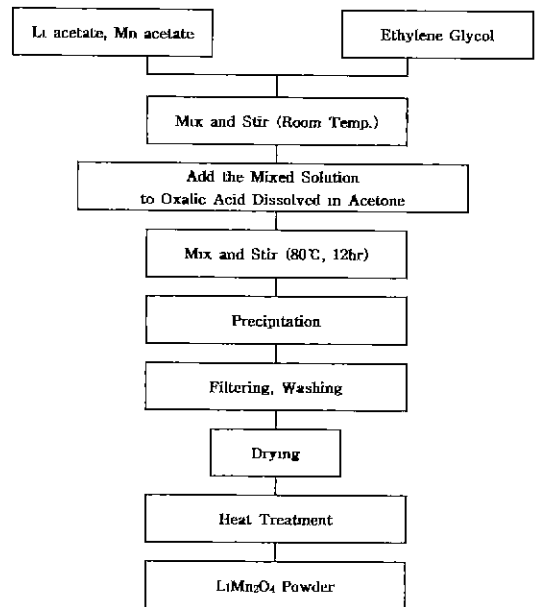


Fig. 1. Flow diagram for the oxalate precipitation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ powder.

도하였다. 이때 oxalic acid는 각각 성분금속 총량의 3배의 mole로 조절하였고 반응온도는 80°C였으며 밀폐된 용기내에서 계속 교반하면서 12시간동안 유지하였다. 이렇게 하여 얻은 침전물은 여과하여 아세트론으로 세척하였으며 150°C에서 건조하여 분말을 얻었다. 건조된 분말은 1000°C까지 온도별로 열처리하였으며 각 온도에서 30분간 유지 후 로냉하였다.

2.2. 고상합성법에 의한 분말합성

고상합성법은 일반적으로 알려진 방법을 사용하였다. 원료로 Li_2CO_3 와 MnO_2 를 사용하였고 마노유발에서 분쇄 혼합하였다. 상온에서부터 일반적인 합성온도로 알려진 750°C까지 온도별로 18시간 유지시켰으며, 800°C 이상 고온에서의 상형성을 관찰하기 위한 분말은 750°C에서 열처리한 분말을 다시 마노유발에서 분쇄 혼합하여 분말의 균질성을 높인 후 각 온도에서 역시 18시간 유지한 후 로냉하였다.

2.3. 분말특성 분석

용매에 녹여 만든 Li과 Mn의 acetate 용액은 원자흡광 분석기(AA, Shimadzu 6401)를 사용하여 Li과 Mn의 양을 정량하였으며, 침전 후 걸러진 용액에 대해서도 Li과 Mn의 잔류량에 대한 AA 분석을 수행하여 침전량을 계산하였다. 또한 각각의 방법으로 얻어진 분말에 대해서도 묽은 염산과 질산의 혼합용액에 녹인 후 AA를 사용하여 Li/Mn 비를 측정하였다. 침전분말과 분쇄·혼합된 고상분말은 승온 및 냉각 속도 10°C/min로 Thermal Gravimetric-Differential Thermal Analyser. TG-DTA(TA SDT 2960)를 이용하여 온도에 따른 중량감소와 분해·합성 및 상전이에 대한 분석을 하였고, 각각 열처리 온도별로 X선 회절분석(XRD, Rigaku D/MAX-2000, Cu-K α , scan speed 4°/min)과 FTIR(Shimadzu 8700)를 사용하여 분석하였다. SEM(JEOL, JSM-5410)으로 분말의 형상과 입경에 대해 관찰하였으며, 표면특성분석기(Micrometrics, ASAP 2010)를 사용하여 BET(Brunauer, Emmett, Teller)법으로, 합성된 분말의 비표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Oxalate 침전에 의한 습식분말합성

Li과 Mn의 경우 본 실험에서의 침전물(precipitate)인 oxalate를 포함한 기타 다른 염들이 용매인 수용액 및 알코올류, pH 조절제인 NH_4OH 등에 대한 용해도가 높기 때문에 일반적인 용매나 pH 조절제로는 침전물을 얻을 수 없으므로, 실험방법에서 제시한 예비실험을 통해 Li과 Mn acetate에 대한 용매로 에틸렌글리콜, oxalic

acid에 대한 용매로 아세톤을 선택하여 사용하였다. 일반적인 oxalate 침전법^{8,9)}에서의 같이, 가장 침전량이 많은 용매를 선택하여 얻은 침전에서도 조성에 맞게 Li과 Mn의 염을 첨가할 경우에 아직도 Li 및 Mn oxalate의 용해도가 높아 완전한 침전이 일어나지 않는다. 따라서 정확한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.07$) spinel 조성을 가진 분말을 합성하기 위해서는 Li 및 Mn oxalate의 침전량 측정이 필수적이다. AA 분석 결과 본 실험조건상에서 Mn은 용액중에 총 0.6% 잔류하므로 거의 대부분이 침전하였고, Li는 7.4% 잔류하여 비교적 많은 양이 침전하지 않고 용액 중에 남아있었다 따라서 의도하는 Li이 과량 첨가된 조성의 spinel을 합성하기 위해서는 잔류량을 고려한 과량의 Li-acetate 첨가가 필요하였다.

합성온도인 80°C에서 얻은 침전물은 연한 분홍색을 띠었으며 열처리온도 증가에 따라 짙은 갈색으로 변했다. 급격한 증발로 인한 장비의 오염을 방지하기 위해 150°C에서 12시간동안 건조한 적갈색 분말을 사용하여 TG-DTA 분석을 하였다. Fig. 2(a)는 이러한 침전물의 TG-DTA 결과로 TG 결과는 oxalate의 분해로 인한 300°C-500°C까지의 급격한 중량감소를 보이고 있으며, 그 이상의 온도에서는 완만한 중량감소만 나타내고 있다. DTA 결과는 300°C 부근부터 급격한 중량감소가 일어나는 500°C에 걸쳐 완만한 합성반응이 일어나고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 oxalate의 분해과정과 동시에 spinel이 합성됨을 보여주고 있으며 산화물 혼

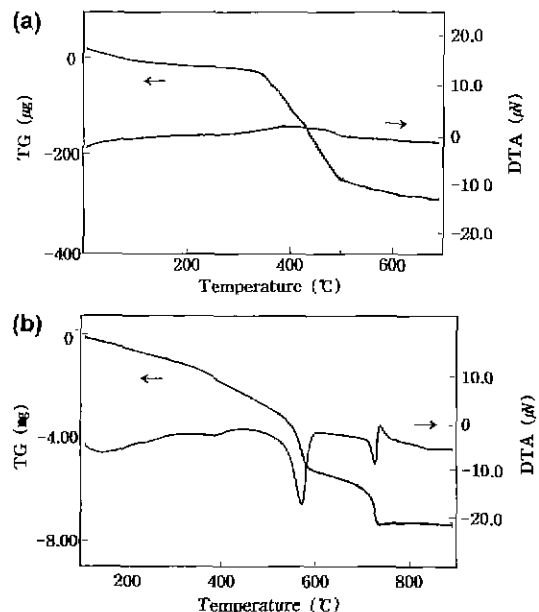


Fig. 2. TG-DTA curves of the powders prepared by (a) oxalate precipitation and (b) solid state reaction.

합에 의한 합성방법으로는 이루기 어려운 600°C 이하에서 합성반응이 완료되었음을 보여주고 있다. TG-DTA의

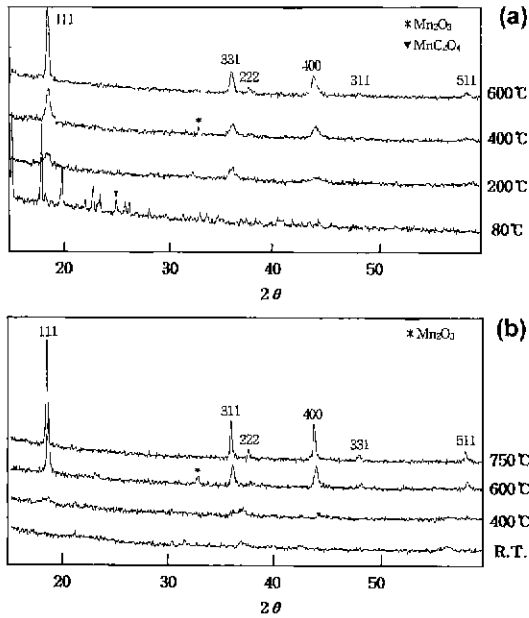


Fig. 3. XRD patterns of the powders treated at various temperatures; (a) Oxalate precipitation and (b) solid state reaction. (The Miller indices represent spinel phase).

특성 온도별로 열처리한 XRD 결과(Fig. 3(a))는 TG-DTA 결과를 잘 반영해주고 있다. 즉 80°C에서 건조한 분말의 XRD 결과는 분말합성시 부산물로 생성된 여러 유기물결정 peak들(유기물 특성상 낮은 2θ에서 나타나는)이 보이고, 대부분의 Li과 Mn의 oxalate는 비정질로 XRD상으로는 나타나지 않으나 일부 Mn oxalate는 결정화되어 약한 peak가 보이고 있다. 200°C에서 열처리한 분말에서는 이미 spinel결정 peak들이 보이고 있으며 400°C에서는 약한 Mn₂O₃ peak도 보이고 있다. 예상했듯이 600°C에서 열처리한 분말에서는 단일상의 spinel peak들만 나타난다. Fig. 4(a)는 침전물 및 각 온도별로 열처리한 분말의 FTIR 결과이다. 침전물(80°C)의 결과는 비정질의 단거리 결합양식(short range order)을 알아낼 수 있는 FTIR의 특성으로 인해 XRD 결과에선 나타나지 않았던 Li oxalate(Li₂C₂O₄)와 Mn oxalate(MnC₂O₄)가 침전되었음을 보여주고 있으며, 역시 침전과정에서 합성된 여러 유기부산물로 인해 복잡한 밴드들을 보인다. 200°C로 열처리된 분말에서는 미반응된 Li과 Mn의 oxalate 밴드들이 합쳐져 있으며, 이미 합성되기 시작하는 spinel peak가 613, 505 cm⁻¹ 부근에 넓은 밴드를 형성하고 있다. 400°C, 600°C로 열처리함에 따라 단일상의 LiMn₂O₄(Li 과량분은 생략) spinel 특성을 갖는 밴드(625, 520 cm⁻¹)들만이 보이고 있다. 대부분의 spinel 구조에서와 마찬가지로 LiMn₂O₄에선 두 개의 특성 밴드(~630 cm⁻¹(Li-O 진동)과 ~525 cm⁻¹(Mn-O 진동))가 나

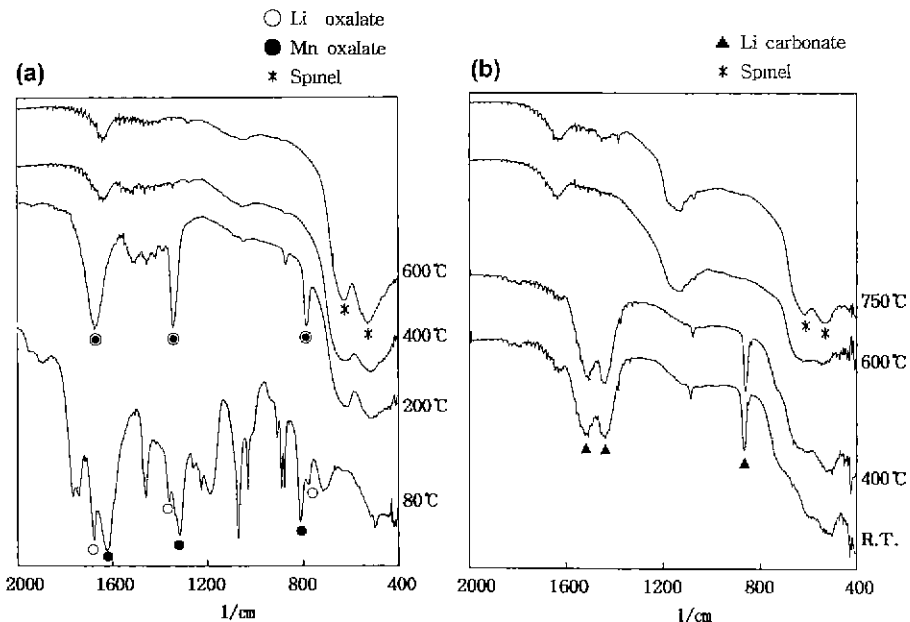
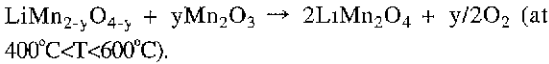
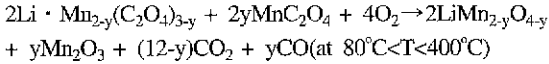
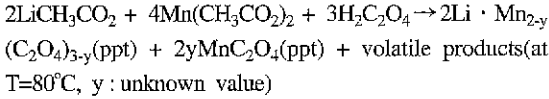


Fig. 4. FTIR transmittance spectra of the powders treated at various temperatures: (a) Oxalate precipitation and (b) solid state reaction

타나며 Li-O 상호작용보다 Mn-O 상호작용이 더 크므로 낮은 진동수인 $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 흡수가 더 크게 된다.¹²⁾

이상의 결과를 기초로한 대략적인 온도대별 합성반응(Li 과량분은 생략)은 다음과 같다.



이와 같이 넓은 온도범위에서 분해와 합성이 동시에 발생하므로 Fig 2(a)에서 보인 완만하고 넓은 DTA 곡선이 얻어진다고 여겨진다.

3.2. 고상합성법에 의한 분말합성

역시 Li이 과량 첨가된 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ spinel 조성을 합성하였다. 비정질 LiCO_3 와 MnO_2 를 사용하여 합성하였으며 정량적인 LiMn_2O_4 spinel을 합성하기 위해서는 다음의 반응이 진행되어야 한다.

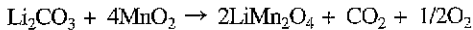


Fig. 2(b)의 TG-DTA 결과는 480°C 와 720°C 부근에서 큰 중량감소와 흡열반응을 보이고 있으며, Fig. 4(b)의 FTIR의 결과와 비교해 보면 480°C 부근의 큰 중량감소는 주로 Li carbonate 중의 CO_2 분해에 의한 것이며, 600°C 에서 이미 CO_2 의 분해 반응이 완료되므로 720°C 부근에서 발생하는 중량감소는 합성시 제거되어야 할 O_2 에 의한 결과로 여겨진다. FTIR 결과에서 원료 및 합성과정 중 생성되는 Mn 산화물 밴드들은 Li carbonate와 spinel 밴드들과 겹쳐서 구분하기 힘들게 된다. XRD 회절분석 결과(Fig. 3(b))는 비정질 원료의 영향으로 명확한 합성반응을 보여주고 있지는 않으나, 400°C 부근에서 약하지만 이미 spinel에 해당하는 peaks들이 보이기 시작하며, 600°C 에선 Mn_2O_3 와 spinel만이 관찰되며, 750°C 열처리한 분말에서는 spinel 단일상만이 관찰된다. 그러나 Fig. 4(b)의 750°C 에서 합성된 분말의 FTIR 결과는 oxalate 침전법의 600°C 에서 합성된 분말의 결과(Fig. 4(a))와 비교할 때 전술한 단일상 LiMn_2O_4 spinel의 특징인 '두 spinel 밴드 중 낮은 진동수인 $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 흡수가 더 큰 조건'을 제대로 만족하지 못하고 있어 불완전한 합성임을 알 수 있다. 따라서 FTIR 결과만을 고려하면 이러한 고상반응에서 적당한 합성온도는 일반적으로 알려진 750°C 보다 높아야 하겠다.

3.3. 합성분말의 고온 특성

Fig. 5는 각각의 방법으로 합성된 분말을 고온에서 열

처리한 후 측정된 XRD 결과를 보여주고 있다. XRD 결과의 (400)면으로 계산한 격자상수(a)의 값은, 각각 600°C 와 750°C 이상에서 합성한 oxalate 침전분말과 고상합성분말 모두 동일하게 8.234 \AA 이었고, 합성분말을 묽은 염산과 질산의 혼합용액에 녹인 후 측정된 AA 분석결과 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ 에 해당하였으며, 이는 격자상수 대 x와의 관계에 대한 연구들^{3,13)} 결과(a=8.234 이면 대략 $x \approx 0.07$ 정도에 해당)와도 일치하였다. Fig. 5(a)는 oxalate 침전법으로 합성된 분말에 대한 것으로 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.07)$ 조성의 cubic spinel이 900°C 이상의 열처리에 제2상이 생성되고 있음을 보여준다. 고상합성법의 결과인 Fig. 5(b)는 같은 조성에서 800°C 부터 제2상이 생성됨을 보여주고 있다. Pistoia 등¹⁴⁾은 $x > 0$ 이상에서 고온에선 단일상의 cubic spinel 합성이 힘들다고 보고하고 있으며, 이러한 다상(multiphase)의 출현이 x 및 열처리 온도와도 밀접한 연관이 있음을 보여주었다. 이미 합성된 LiMn_2O_4 spinel에 LiNO_3 를 첨가하여 600°C 에서 제 가열함으로써 $x > 0$ 인 단일상 spinel을 합성하였다는 연구결과¹⁵⁾도 있으므로 이러한 제2상을 억제하기 위해서는 800°C 이하의 저온합성이 무엇보다도 중요함을 알 수 있다. 이상의 결과는 750°C 이하에서는 합성반응이 불완전하며 800°C 이상에서는 제 2상이 형성되므로 근본적으로 고상합성법으로는 Li이 초과된 단일상의

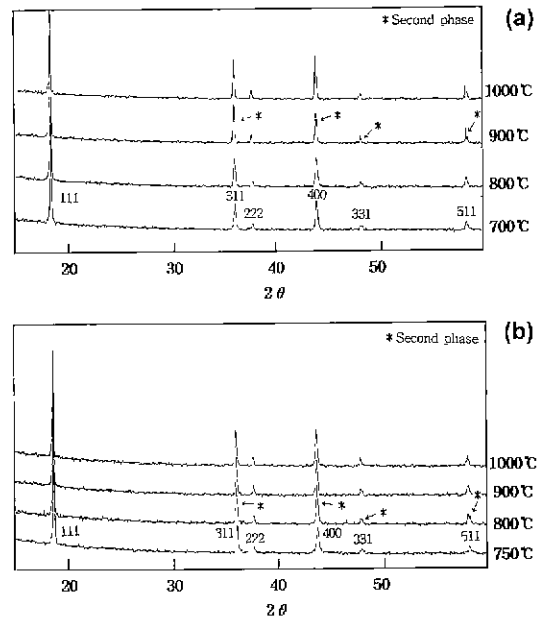


Fig. 5. XRD patterns of the powders treated at various temperatures, (a) Oxalate precipitation and (b) solid state reaction. (The Miller indices represent spinel phase).

Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(x>0) spinel을 만들기 어려움을 보여준다.

Li-Mn-O계의 고온합성에서 상온으로 냉각시 cubic spinel은 물론 서로 다른 여러 상들이 공존할 수 있다. 본 연구에서 인용한 거의 모든 참고 문헌들에서 서로 조금씩 다른 결과들을 발표하고 있으며, 이러한 이유는 합성방법, 사용원료, 열처리온도, 냉각속도 및 조성의 미세한 변화에도 각기 다른 종류의 다상이 생성되는 결과로 해석된다. Fig. 5에서 111, 222 peak에는 변화가 없고 311, 400, 331, 511 peak들에만 분리를 일으키는 결과로 보아 생성된 제2상은 비가역적인 tetragonal 상(defect spinel¹⁴)으로 추정된다.

본 연구에서 비가역적인 제2상은 물론 가역적인 tetragonal의 형성도 관찰되었다. Fig. 6은 각각 600°C (oxalate 침전법)와 750°C(고상합성법)에서 합성한 분말의 승온과 냉각과정에서 얻은 TG-DTA 결과로, 승온과 냉각시 두 가지 방법으로 합성된 분말 모두 세 번의 불연속 감량을 보인다 즉 승온시 780°C 부근에서 일차 불연속적인 감량(T₁)과 전반적인 흡열반응을, 다시 각각 933°C(Fig. 6(a))와 940°C(Fig. 6(b))에서 급격한 감량(T₂)을 보이며 이에 연관된 흡열 peak를 나타내고 있고, 냉각시 각각 900°C와 895°C에서 불연속적인 질량증가(T₂)와 이에 연관된 발열 peak를 보인다. TG를 이용한

Gao 등^{3,13}의 연구에 의하면 이러한 고온에서의 전체적인 질량감소는 산소의 휘발과 이에 연관된 산소부족형 tetragonal의 형성을 나타내며, 냉각시 거의 동일한 질량의 증가는 이러한 반응이 가역적(cubic⇌tetragonal)임을 보이고 있다. 그러나 T₂, T₂에서의 전이는 승온과 냉각시 흡열과 발열 peak를 보이며, 이는 핵생성과 성장과정이 필요한 전이(1차전이, first order transition)로¹⁵ 일반적인 분해반응인 T₁에서의 전이와는 구분되고, 승온시와는 다르게 냉각시에는 T₂의 전이 외에는 불연속적인 질량증가가 나타나지 않는다. 전술한 TG만을 이용한 가역적인 산소부족형 tetragonal 상의 형성에 대한 연구결과들^{3,13}은, T₁, T₂의 전이형태가 서로 다름을 보여주지 못하고 있다. Oxalate 침전물과 달리 고상반응으로 얻은 분말에서는 냉각시(10°C/min) 질량증가량이 감소량에 못 미치는 결과를 보여 분말합성시 천천히 냉각하지 않을 경우 산소부족형 spinel이 형성될 수 있음을 보여준다. 이러한 결과는 기계적인 혼합으로 얻은(고상합성) 분말의 큰 입경과 결과적인 확산거리의 증가 혹은 국부적인 조성의 불균형 가능성을 말해준다. 또한 핵생성과 성장이 필요한 T₂, T₂ 전이의 특성상 습식화학적 침전물에서

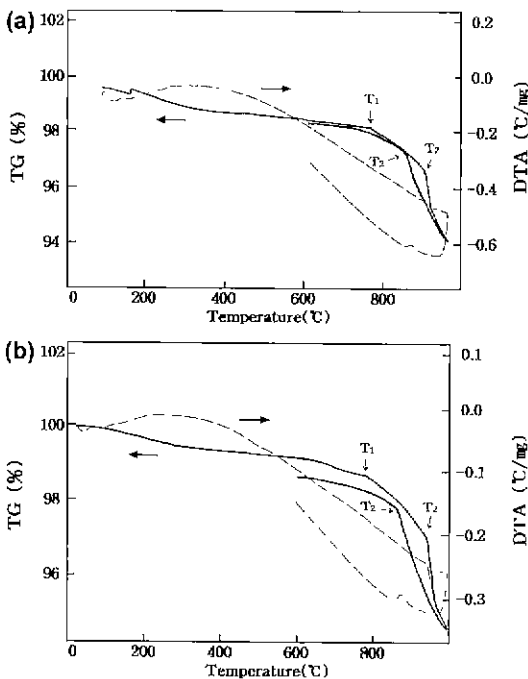


Fig. 6. TG-DTA curves of powders prepared at (a) 600°C by oxalate precipitation and (b) 750°C by solid state reaction.

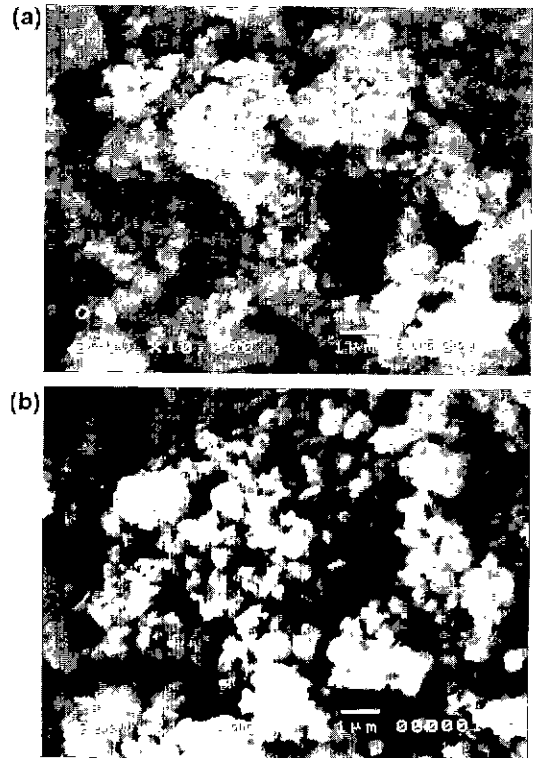


Fig. 7. SEM micrographs of powders prepared at (a) 600°C by oxalate precipitation and (b) 750°C by solid state reaction

T_2 가 낮고, $\Delta T = T_2 - T_1$ 가 작은 결과도 oxalate 침전에 의한 합성분말이 더 미세하고 균질하다는 또 하나의 증거가 된다. 승온, 냉각속도에 따른 T_1 , T_2 , T_3 전이를 포함한 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x > 0$) spinel의 고온상평형과 oxalate 침전법으로 합성된 분말의 충방전특성 등 전기화학적 특성결과들은 현재 준비중이다.

Fig. 7은 각각 600°C(oxalate 침전), 750°C(고상합성)으로 얻은 단일상 분말의 SEM 사진으로 두 경우 모두 submicron 크기의 1차입자를 보이고 있으나 oxalate 침전의 경우 0.2 μm 이하의 훨씬 미세한 입경을 가짐을 알 수 있다. 같은 분말들에 대한 BET 비표면적 측정 결과는 11.01 m^2/g (oxalate 침전), 2.07 m^2/g (고상합성)로 oxalate 침전으로 합성한 분말이 고상합성 분말에 비해 5배 이상의 비표면적을 보여 SEM 사진의 결과를 잘 대변해 주고 있으며, 일반적으로 1~2 m^2/g 이하인 고상합성 분말의 비표면적^{3,7)}이나, 고상합성법의 Li_2CO_3 대신에 LiNO_3 를 사용하여 비교적 저온인 600~700°C에서 합성된 분말이 갖는 대략 3~4 m^2/g 정도의 비표면적^{2,7)}에 비해서도 월등히 높은 결과를 나타내고 있다.

4. 결 론

습식화학적 합성법중 하나인 oxalate 침전법을 사용하여 Li이 초과된 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.07$) spinel을 합성하였으며 고상합성법과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Li과 Mn의 acetate를 에틸렌글리콜 용매에 용해시킨 용액을 oxalic acid를 아세톤에 용해시킨 용액에 반응시켜 oxalate 형태의 침전물을 얻었으며, 이러한 침전물은 600°C 이하에서 oxalate의 분해와 함께 spinel로 합성되었다. 600°C에서 얻은 분말은 고상합성의 최저온도인 750°C에서 얻은 분말에 비해 합성의 완성도가 높았으며 미세하면서 5배 이상의 높은 비표면적을 가지는 분말을 얻을 수 있었다. Li이 초과된 조성($x=0.07$)에서 고상합성 분말과 oxalate 침전분말은 각각 800°C, 900°C 이상 열처리하면 제2상이 나타났으며 질량의 증감과 연관된 가역적인 상전이(T_1 , T_2 , T_3)도 관찰되었다. 따라서 oxalate 침전법을 이용하여 제2상이 발생하지 않고 입경의 성장도 크지 않은 저온에서 Li 이차전지 cathode로 응용시 요구되는 높은 비표면적을 포함한 조성적, 물리적인 제반 특성이 우수한 분말을 합성할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호; 97-03-00-05-01-3) 지원에 의하여 수행되었으며 이에

감사 드립니다.

REFERENCES

1. G. Pistoia, A. Antonini and D. Zanc, "Synthesis of LiMnO_2 and Its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells." *Solid State Ionics*, **78**, 115-122 (1995).
2. Y. Xia and M. Yoshio, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 825-833 (1996).
3. Y. Gao and J. R. Dahn, "The High Temperature Phase Diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and Its Implications." *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1783-1788 (1996).
4. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase LiMn_2O_4 -Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3590-3596 (1996).
5. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phase $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 178-182 (1996).
6. P. Barboux, J. M. Tarascon and F. K. Shokoohi, "The Use of Acetate Precursors for the Low-Temperature Synthesis of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 Intercalation Compounds." *J. Solid State Chem.*, **94**, 185-196 (1991).
7. D. Guyomard and J. M. Tarascon, "The Carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ System," *Solid State Ionics*, **69**, 222-237 (1994).
8. T. Takahashi and K. Kuwabara, " β - Al_2O_3 Synthesis from $m\text{-Al}_2\text{O}_3$," *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 291-297 (1980).
9. T. T. Fang and H. B. Lin, "Factors Affecting the Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1899-1906 (1989).
10. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed. pp. B101-B102, CRC Press, 1983.
11. S. J. Wen, T. J. Richardson, L. Ma, K. A. Striebel, P. N. Ross and E. J. Cairns, "FTIR Spectroscopy of Metal Oxide Insertion Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), L136-L138 (1996).
12. N. Kumagai, T. Fujiwara, K. Tanno and T. Horiba, "Physical and Electrochemical Characterization of Quaternary Li-Mn-V-O Spinel as Positive Materials for Rechargeable Lithium Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 1007-1013 (1996).
13. Y. Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for Li-ion Battery Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 100-114 (1996).
14. M. M. Thackeray, "Manganese Oxides for Lithium Batteries," *Progress in Batteries & Battery Materials*, **14**, 1-86 (1995).
15. R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, 2nd Ed., pp. 88-140, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.