

## 의사이성분계, $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ 와 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 에서의 $\text{LiCrO}_2$ 고용체 형성과 결합구조

정영서\* · 오근호 · 김호기\*

한양대학교 무기재료과

\*한국과학기술원 재료공학과

(1987년 3월 19일 접수)

---

### Solid Solution and Defect Structure of $\text{LiCrO}_2$ in the Pseudo-binary Systems: $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$

Young Sir Chung\*, K. K. Orr and Ho Gi Kim\*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

\*Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received March 19, 1988)

#### 요 약

$\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  4 성분계에서, rocksalt 와 같은 구조를 갖는  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  와 spinel 구조를 갖는  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  를 end-members 로한 복합 2 성분계에서의  $\text{LiCrO}_2$  의 고용체 형성과 결합구조를 X-ray 회절분석방법으로 연구하였다.  $\text{LiCrO}_2$  는 ordered rocksalt (space group:  $R\bar{3}m$ ) 구조로써 알려져 있는데 본 연구에서  $\text{LiCrO}_2$  order-disorder 상전이가 일어나고 있음이 관찰되었고 disordered  $\text{LiCrO}_2$  결정의 unit cell 이 설정되었다.  $(\text{Li, Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$  계에서는 넓은 범위에서  $\text{LiCrO}_2$  고용체가 형성되었다. 그러나  $(\text{Li, Mg})(\text{Cr, Al})\text{O}_4$  계의 경우  $\text{LiCrO}_2$  고용체 형성이 매우 미약하였다. 이러한 결과에 대한 분석들을 금속양이온의 상대적인 크기와 화학결합특성의 관점에서 고찰하였다.

#### ABSTRACT

In the system of  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , the crystalline solid solution of  $\text{LiCrO}_2$  along the pseudo-binary join between rocksalt structure ( $\text{LiCrO}_2$ ) and spinel structure ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  or  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) have been investigated by x-ray diffraction techniques. In this study, order-disorder phase transition of  $\text{LiCrO}_2$  was observed and the unit cell of the disordered  $\text{LiCrO}_2$  structure has been established. It has been found that  $\text{LiCrO}_2$  makes a solid solution over a wide range with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , while not with  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . This difference was explained as being due to the ability of oxygen lattice distortion which depended on the relative sizes and chemical bonding characteristics of the substituted ions.

## 1. 서 론

$\text{LiMO}_2$  화합물 ( $M = \text{III A}$ 족원소) 들의 Polymorphism 은 Marezio와 Remeika 등에 의해 발표되었다.<sup>(1-3)</sup> 그들은  $\text{LiMO}_2$  화합물은  $\text{NaCl}$  과 같은 구조를 가지려는 공통적인 경향을 갖는다는 결과를 알아내었다<sup>(1)</sup>.  $\text{LiMO}_2$  화합물에서  $M$  이 전이금속으로 이루어진 경우에는 넓은 범위의 자기적 특성을 나타내고 있으며<sup>(4,5)</sup> 구조적인 관점과 물리적 성질의 측면에서 많은 연구가 진행되어왔다.<sup>(4-7)</sup> Tauber 등은<sup>(4)</sup>  $\text{LiCrO}_2$ - $\text{LiFeO}_2$  ( $\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ) 계에서 ( $\text{LiCrO}_2$ : ordered rocksalt 구조,  $\text{LiFeO}_2$ : Disordered Rocksalt 구조)  $\text{Fe}^{3+}$  이온을  $\text{Cr}^{3+}$  이온으로 연속하여 치환하면 이들금속 이온들은 octahedral sites 에 통계적으로 분포하고 치환량이 일정 범위를 넘으면 모든 금속이온들이 cubic 상에서 (111) 면에 평행하게 서로 교차하는 층을 형성하며 배열한다. 이때의 결정 symmetry 는 rhombohedral 로 되며 금속이온 층은  $c$  축에 수직으로 놓이게 된다. Delmas 등은<sup>(8)</sup>  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Li, Na, K}$ ) 화합물에서 모든 금속이온들이 octahedral sites 를 점유하며 ordered rocksalt 구조를 갖는다고 발표하였다.

본 연구에서는  $\text{LiCrO}_2$  와  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  가 형성하는 의사이성분계 ( $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) 에서의  $\text{LiCrO}_2$  고용체 형성과 그 결합구조에 대하여 고찰하였다. 고용체 형성에 있어서 end-member 들간의 결정구조 관계는 매우 중요한 인자로서 작용하는데, 이것은 산소이온이 형성하는 음이온의 sublattice 차이에 기인한다. 따라서 산소이온의 격자변형

능력과 그 정도는 서로다른 구조들이 고용체를 형성하는데 있어서 큰 의미를 갖는다. 그리고 금속양이온이 산소이온과 갖는 독특한 화학결합의 특성등도 또다른 인자로서 작용할 수 있을것이다. 본 논문에서는 X-선 회절분석, SEM, EDAX 등을 이용하여  $\text{LiCrO}_2$  고용체 형성을 조사하고 금속양이온들의 분포와 배위에 따른 화학결합 관계로부터 고용체의 형성과 결합구조에 대하여 논하였다. 그리고  $\text{LiCrO}_2$  의 ordered 구조와 disordered 구조에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

$\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (그림 1.(a)) 에서  $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  line 에서 형성되는  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  line 의  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , 그리고  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  line 의  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  를 본 계의 end-member 로 택하였다(그림 1.(b)). 여기서  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  계는 완전한 고용체를 형성한다고 발표되었으므로<sup>(9,10)</sup>, 본 연구에서는  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  와  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  계에 대하여 10 mole % 씩 조성분에 대한 조성을 변화시키면서 조사하였다. 시약은 일본 Jusei 사 제품을 사용하였으며 조성분은  $10^{-4}$  g 까지 정확히 평량한후 마노유발에서 아세톤을 첨가하여 습식으로 충분히 혼합분쇄한 후, 백금도가니에 담아  $800^\circ\text{C}$  에서 2 시간동안 하소하였다. 하소된 시편은 같은 방법으로 습식 분쇄한후 dry press 를 이용하여 disc 형으로 성형하였다. disc 시편들은 조성에 따라  $1200^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$  의 온도에서 1 ~ 6 시간 동안 유지시킨후  $1200^\circ\text{C}$  까지 전기로 내에서 서냉하여 다시  $1200^\circ\text{C}$

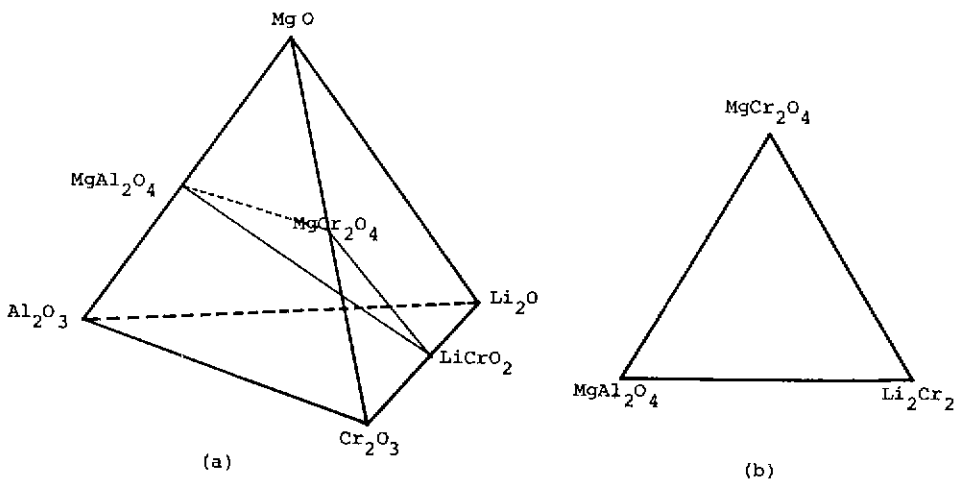


Fig. 1. System of (a)  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and (b) pseudo-binary system.

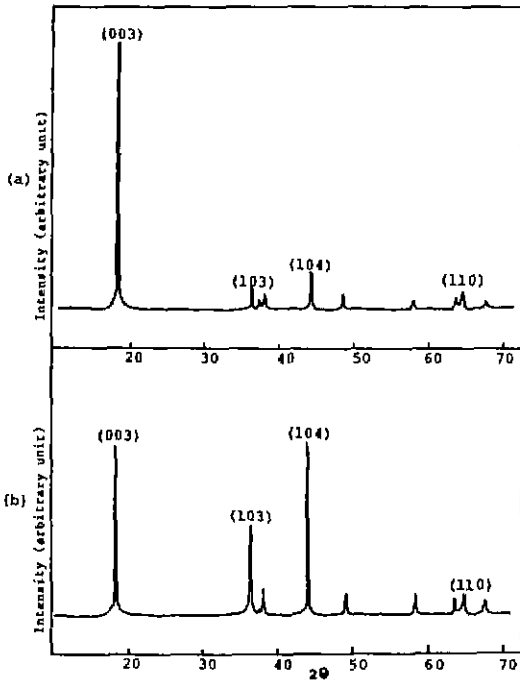


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiCrO}_2$  at (a)  $1100^\circ\text{C}$  and (b)  $1150^\circ\text{C}$ .

$^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 유지된후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 공기급냉 하였다. 특히  $\text{LiCrO}_2$ 는  $1000^\circ\text{C}$ 부터  $1200^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$  간격으로 최고 온도로 하여 3시간씩 유지한후 각각의 온도에서 공기급냉 하였다. 이들 공기급냉된 시편들은 Philips 사 X-선 회절기를 이용하여 상을 조사하고 각 상에 대한 격자상수를 구하였다. 몇몇 시편들에 대해서는 SEM과 EDAX를 이용하여 미세구조를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\text{LiCrO}_2$ 는 ordered rocksalt 결정구조(space group:  $R\bar{3}m$ )를 갖는다.<sup>(4,5)</sup> Tauber 등<sup>(4)</sup>은  $\text{LiCrO}_2$ 가  $1100^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 order-disorder 상전이가 있을 것이라고 언급을 했지만 구체적인 내용에 대해서는 아직 발표되지 않았다. 본 연구에서는  $\text{LiCrO}_2$ 의 order-disorder 상전이가 일어나고 있음이 관찰되었다. 그림 2는  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$ 에서 합성된 후 각각의 온도에서 공기급냉된  $\text{LiCrO}_2$  시편들에 대한 X-선 회절분석 결과를 보여주고있다.  $1100^\circ\text{C}$ 에서 합성된 결과(그림 2. (a))는 Tauber 등<sup>(4)</sup>에 의해 확인된 ordered  $\text{LiCrO}_2$  결정에 대한 X-ray 회절 분석 결과와 같으며 그림 3

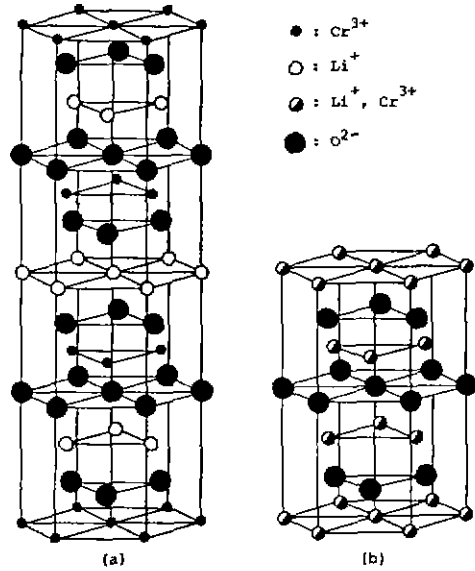


Fig. 3. Unit cell of  $\text{LiCrO}_2$  structure, (a) ordered ( $1100^\circ\text{C}$ ) and (b) disordered ( $1150^\circ\text{C}$ ).

(a)의 단위격자 ( $a = 2.902 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.42 \text{ \AA}$ )를 갖는 결정구조이다.  $c$ 축에 수직으로  $\text{Cr}^{3+}$  층(A),  $\text{O}^{2-}$  층(B)  $\text{Li}^+$  층(C),  $\text{O}^{2-}$  층(B),  $\text{Cr}^{3+}$  층(A) ..... 으로 ABCB AB ..... 층들이 연속하여 배열된다. 여기서  $\text{Cr}^{3+}$  층으로 구성된 (003)면의 diffraction intensity ( $I/I_0$ )는 100을 나타내며 그외의 다른면들에 대한 Intensity들과 비교할때 큰 차이를 나타낸다. 이것은  $\text{Cr}^{3+}$ 가 이 구조내에 포함된 다른 이온들 즉,  $\text{Li}^+$ 와  $\text{O}^{2-}$ 에 비해 scattering factor의 값이 월등히 크기 때문이다. 그러나  $1150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 합성된 시편에 대한 X-ray diffraction의 결과는 (그림 2 (b))  $1100^\circ\text{C}$ 의 결과와 매우 다르게 나타난다. 대표적으로 (003)면과 (104)면의 intensity 변화를 살펴보면 (003)면의 intensity는  $1100^\circ\text{C}$ 에서 합성된 경우 100을 나타내고  $1150^\circ\text{C}$ 의 경우 97을 갖는다. 반면에 (104)면의 intensity 변화는  $1100^\circ\text{C}$ 에서는 14였으나  $1150^\circ\text{C}$ 의 경우 100으로 나타났다. 이것은  $1100^\circ\text{C}$  이하에서 나타난  $\text{LiCrO}_2$  ordered 구조가 갖는 단일  $\text{Cr}^{3+}$  층 (003) 및 다른층에서 구성성분의 큰 변화가 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 즉, 그림 2 (a)의 XRD data에 의해 설정된  $\text{LiCrO}_2$ 의 단위격자(그림 3 (a))에서 고찰할때 결정구조내에 포함된 원소들 가운데 scattering factor가 가장 큰  $\text{Cr}^{3+}$ 성분의 재배열(rearrangement)이 일어난다면 일차적으로 XRD intensity의 변화로 나타날 것

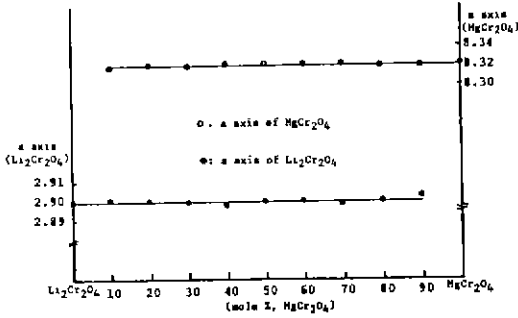


Fig. 4. The variation of lattice parameter for 'a' axis of  $\text{LiCrO}_2$  and  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  phases in the  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  system.

이다. 온도가 높아지면서 계의 free energy는  $\text{entropy} - T\Delta S$ , 의 효과가 지배적으로 작용하게 되는데, 결정에서 order-disorder 상전이는 음이온 sublattice의 변화 없이 양이온들이 재배열 함으로써 일어난다. 그림 3(a)의  $\text{LiCrO}_2$  구조에서  $\text{Cr}^{3+}$  ion들과  $\text{Li}^+$  이온들 간에 불규칙적인 교환에 의한 disordering이 일어나면 단일  $\text{Cr}^{3+}$  면(003)은  $\text{Li}^+$  이온과 혼합된 층으로 된다. 이때  $\text{Li}^+$  이온은 scattering factor가 매우 낮기 때문에 (003) 면의 intensity는 낮아지고 상대적으로 (104) 면의 intensity는 증가하게 된다. 즉, ordered  $\text{LiCrO}_2$ 의 (003)면이 갖는 높은  $|F_{hkl}|^2$  값이  $1150^\circ\text{C}$ 에서는 disordered 구조로 변화되어 단일  $\text{Cr}^{3+}$  층이 소멸하여  $\text{Cr}^{3+}$ 와  $\text{Li}^+$  성분의 혼합 층을 형성하기 때문에 상대적인  $|F_{hkl}|^2$  값은 작아진다. 따라서 disordered  $\text{LiCrO}_2$  결정의 단위격자(unit cell)은 그림 3(b)로 ( $a = 2.899 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.23 \text{ \AA}$ )로 다시 설정될 수 있으며 symmetry는 변화되지 않고 space group:  $R\bar{3}m$ 을 유지한다. 이 disordered  $\text{LiCrO}_2$  구조에서는 모든 금속 양이온들이 octahedral sites 내에 불규칙적으로 배열하면서 (104) 면의 intensity ( $I/I_0$ )가 100을 갖는 것으로 생각된다. 이상의 고찰로부터  $\text{LiCrO}_2$ 는  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 order-disorder 상전이가 일어나고 있음을 확인할 수 있으나 disordered  $\text{LiCrO}_2$  구조에 대한 정확한 구조분석과 전이온도, 그리고 전이속도 등에 대해서는 좀더 보완되어야 할 여지를 남기고 있다.

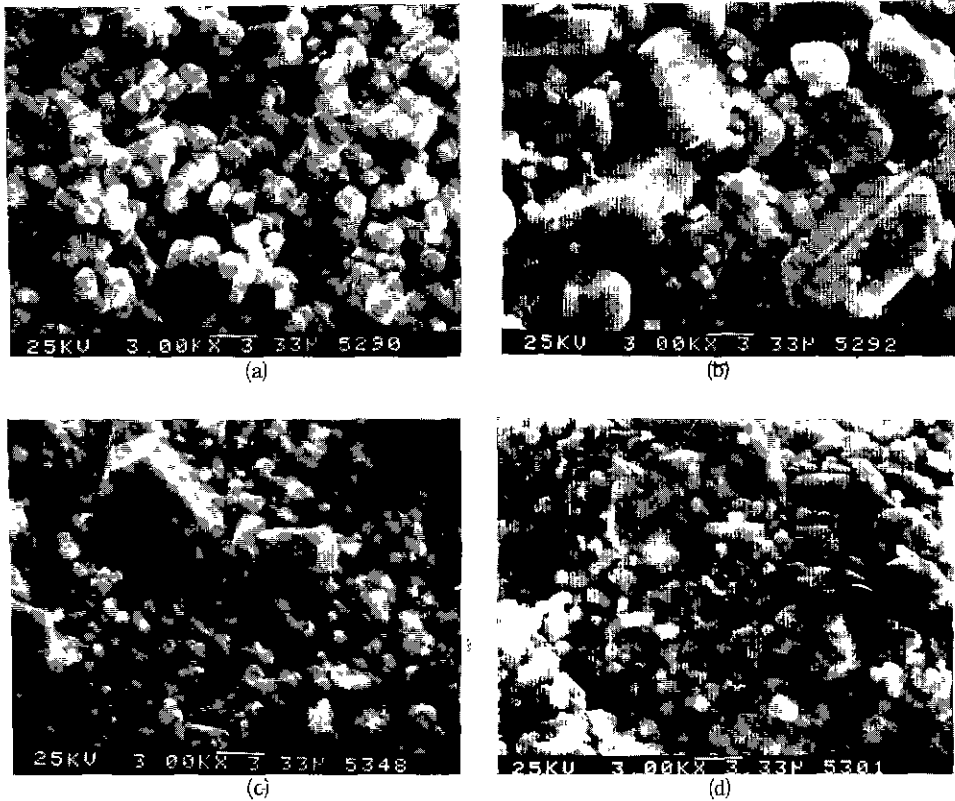
3.1.  $\text{LiCrO}_2$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  계에서의  $\text{LiCrO}_2$  고용체

본 계는  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 의 화학조성 관점에서 1가의  $\text{Li}^+$  이온 두개가 2가의  $\text{Mg}^{2+}$  이온으로 치환될 때 생성할 수 있는 ( $\text{Mg}^{2+} + \text{O} \xrightarrow{\text{LiCr}_2\text{O}_4} \text{MgLi} + \text{V}'_{\text{Li}} + \text{O}_\circ$ )  $\text{LiCrO}_2$  고용체 형성에 관한 것이다.

그림 4는  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  계에서의 격자상수 변

화관계를 나타내고 있다. 전 영역에서  $\text{LiCrO}_2$ 와  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 의 상이 공존하고 있으며 자 상의 격자상수의 변화가 거의 일어나지 않고 있음을 볼 수 있다. 따라서  $\text{LiCrO}_2$  구조내에  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{V}'_{\text{Li}}$ 의 치환 정도는 무시될 수 있으며, 전반적으로  $(\text{Li}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 의  $\text{LiCrO}_2$  고용체는 형성되지 않는다. 이것은  $\text{Cr}^{3+}$ 이온이 결정내에 존재하는 octahedral 자리들의 반을 점유하면서, 배위하고 있는 산소이온과 강한 ligand를 형성하므로써 산소이온이 형성하는 sublattice framework을 고정시켜 결과적으로 크기가 다른 이온을 수용하기 위해 요구되는 산소이온의 이동(displacement)을 방해하기 때문에 생각된다.  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 octahedral 자리에서  $\text{dz}^2$ 와  $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ 의 전자궤도들이 산소이온의 p 궤도와  $\text{d}^2\text{sp}^3$  결합을 형성하면서 부분적인 공유결합과 이온결합을 이루면서 안정화된다.<sup>(11)</sup> 특히  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 octahedral 자리에서 Jahn-Teller distortion을 일으키지 않고<sup>(12)</sup> 모든 전이금속들중 안정화 energy가 가장 크다.<sup>(13)</sup> 큰  $\text{Mg}^{2+}$  이온 ( $0.65 \text{ \AA}$ )이 작은 Li 이온 ( $0.60 \text{ \AA}$ )<sup>(14)</sup> 자리에 수용되기 위해서는 산소이온 sublattice의 변형에 의한 양이온 자리의 크기조절이 요구된다. 그러나 주변에 분포된  $\text{Cr}^{3+}$  이온들이 산소이온과 강한 ligand를 형성하며 규칙적인 octahedron 균형(symmetry)을 유지하므로써 산소이온의 위치이동을 방지하기 때문에 양이온 자리의 크기 조절이 어려워질 수 있고 따라서 큰  $\text{Mg}^{2+}$  이온이  $\text{LiCrO}_2$ 내에 고용되지 않는 것으로 생각된다.

그림 5는 본 계의 몇몇 조성에 대해 SEM으로 분석한 미세구조를 보여주고 있다. 그림 5(a)는 순수한  $\text{LiCrO}_2$  조성에 대한 미세구조를 나타내는 것으로써 유사한 모양을 갖는 입자들이 균질하게 분포하고 있다. 반면에 그림 5(b)는  $80(\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4) 20(\text{MgCr}_2\text{O}_4)$  (mole %) 조성에 대한 것으로 X-ray 회절분석결과  $\text{LiCrO}_2$ 와 spinel phases가 공존하고 있는 조성이다. 사진에서 보는 바와 같이 입자들의 양극화 현상을 뚜렷히 보여주고 있다. 앞 부분에서 언급된바에 따르면 Mg 성분은  $\text{LiCrO}_2$  구조내에 고용되기 어렵기 때문에 이들 작은 입자와 큰 입자들에 대한 Mg 성분조사는 입자들의 상을 확인하는데 결정적인 증거가 될 수 있다. 그림 6은 그림 5의 (b)에서 작은 입자와 큰 입자에 대해 Mg와 Cr 성분을 EDAX를 이용하여 정량분석한 결과이다. 작은 입자에서는 다소의 Mg 성분이 검출되고 있으나 (그림 6(a)), 큰 입자에 대한 결과는 (그림 6(b)) Mg 성분이 거의 검출되지 않는다. 따라서 작은 입자는  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  spinel 상을 나타내고 큰 입자는  $\text{LiCrO}_2$  상을 갖는 것으로써 볼 수 있다. 그림



**Fig. 5.** Scanning electron micrographs of the sintered specimens in  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$  join: (a)  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (b) 0.8 ( $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) 0.2 ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), (c) 0.4 ( $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) 0.6 ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), (d) 0.2 ( $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) 0.8 ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ )-mole ratio.

5 (c) 는 spinel 이 많은 조성 [40 ( $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) 60 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) -mole %] 으로서 그림 5 (b) 와 비교할 때 spinel phase 를 나타내는 작은 입자의 양이 크게 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이상의 SEM과 EDAX 를 이용한 미세구조의 분석은 X-선 회절 분석에서 나타난 상에 대한 결과를 보강해 준다.

3.2.  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  계에서의  $\text{LiCrO}_2$  고용체  
본 계는 2개의 1가 이온이 ( $2\text{Li}^+$ ) 2가 이온( $\text{Mg}^{2+}$ ) 으로서, 동시에  $\text{Cr}^{3+}$  이온이  $\text{Al}^{3+}$  이온으로 치환 ( $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4, \text{MgLi}_1 + \text{V}'_{\text{Li}} + 2\text{Al}^+_{\text{Cr}} + 4\text{O}^{\times}_6$ ) 반응으로 예상되는  $\text{LiCrO}_2$  고용체에 대한 것이다.

X-ray 분석결과  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  계에서는  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$  계와는 달리 매우 넓은 범위에 걸쳐  $\text{LiCrO}_2$  고용체를 형성하였다. (그림 7). 이러한 결과에 대한 원인을 lattice distortion 관점에서 고찰하면 다음의 차이를 볼 수 있다. 앞에서 언급된  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$  계에서는 작은  $\text{Li}^+$  이온 자리에 큰  $\text{Mg}^{2+}$  이온을 수용

하기 위해서 site 팽창을 위한 Lattice distortion 이 요구된다. 그러나 양적으로 고정되어 있는  $\text{Cr}^{3+}$  이온들은 주변의 산소이온들과 localized hybridization 에 의한 강한  $d^2sp^3$  ligand 를 형성하면서 산소이온 sublattice 의 변형을 저지할 수 있기 때문에  $\text{Li}^+$  이온 자리의 확장이 방해되고 결과적으로 큰  $\text{Mg}^{2+}$  이온은  $\text{LiCrO}_2$  결정내에 고용되기 어려운 것으로 생각되었다. 그러나  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  계에서는  $\text{Li}^+$  이온과  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 양이 상대적인 조성에 따라 변한다. 이때  $\text{Cr}^{3+}$  이온이  $\text{Al}^{3+}$  이온으로 치환되므로써 이웃하고 있는  $\text{Li}^+$  이온 자리의 변형에 큰 영향을 미칠 수 있다. 즉, 큰  $\text{Cr}^{3+}$  이온이 작은  $\text{Al}^{3+}$  이온으로 치환될 때 이온들 간의 상대적인 크기차이는 주변의 산소이온들의 이동 (displacement) 을 유도하므로써 이웃하는  $\text{Li}^+$  이온 site 크기의 변형을 일으킬 수 있다. 그리고 화학결합적 특성에 대한 관점에서 산소이온과 강한 공유결합을 형성하는  $\text{Cr}^{3+}$  이온 결정격자내에서 조성에 따라 부분적으로 제

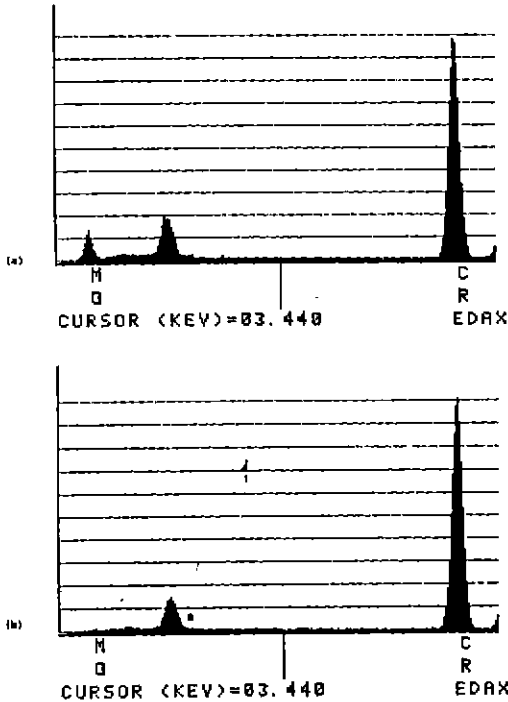


Fig. 6. EDAX result of (a) small particles and (b) large particles in Fig. 5.

거 되므로써 산소이온의 위치이동을 보다 용이할 수 있다. 따라서 전체적으로 양이온 자리의 크기를 조절하여 큰  $Mg^{2+}$  이온이  $LiCrO_2$  구조내에 고용될 수 있는 것으로 생각된다. 결과적으로 이러한 과정들은  $Li_2Cr_2O_4$ - $MgAl_2O_4$  계에서  $LiCrO_2$  고용체가 넓은 범위에 걸쳐 형성될 수 있는 것으로 여겨진다. 이때  $LiCrO_2$  고용체는 양이온 vacancy를 포함한 결합구조를 형성하는 것으로 여겨진다- $(Li_{2-x}Mg_xV_{Li})_2(Cr_{2-2x}Al_{2x})O_4$ .  $LiCrO_2$  고용체들의 격자상수 변화는 다음의 2가지 측면에서 고찰할 수 있다. 일차적으로 큰  $Mg^{2+}$  이온이 작은  $Li^+$  이온을 치환하므로써 일어나는 양이온 자리의 확장에 따른 격자상수의 증가와, 둘째로, 작은  $Al^{3+}$  이온이 큰  $Cr^{3+}$  이온을 치환하므로써 격자상수의 감소를 유도할 수 있다. 셋째로, lithium vacancy ( $V_{Li}$ )의 형성도 격자상수의 감소에 영향을 미칠 수 있다.<sup>(19)</sup> 이들의 결과는 그림 7에서 나타난  $LiCrO_2$  고용체의 격자상수 변화를 통하여 고찰할 수 있다.  $0.9Li_2Cr_2O_4$  조성에서 형성된  $LiCrO_2$  고용체의 격자상수 값은 순수한  $LiCrO_2$ 에 대한 값보다 증가했다. 이것은  $Mg^{2+}$  이온의 치환에 의한 격자팽창 정도가  $Al^{3+}$  이온의 치환과 ( $Al_{Cr}$ )  $Li^+$  vacancy ( $V_{Li}$ ) 형성에 따른 격자수축

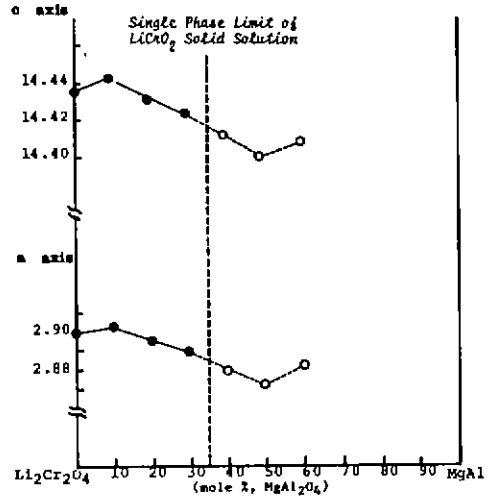


Fig. 7. Variation of lattice parameters of  $LiCrO_2$  solution in  $Li_2Cr_2O_4$ - $MgAl_2O_4$  join.

의 정도를 증가하기 때문에 일어나는 일시적인 결과로 생각된다. 그러나  $MgAl_2O_4$ 의 치환량이 증가함에 따라 수축효과를 유도하는 결합( $Al_{Cr}$ ,  $V_{Li}$ )의 증가속도는 팽창효과를 주는 결합( $Mg_{Li}$ )의 증가속도를 훨씬 증가하기 때문에 조성이 일정범위( $\sim 0.8Li_2Cr_2O_4$ )를 초과하면서 수축정도는 팽창정도를 증가하여 전체적으로 단위격자의 크기는 감소하고 치환량이 증가할 수록 감소정도는 계속될 것으로 예상되는데 그림 7에서 이러한 결과를 나타내주고 있다.

#### 4. 결 론

구조가 다른 end-member를 갖는 복합산화물의 의사 이성분계,  $(Li, Mg)Cr_2O_4$ 와  $(Li, Mg)(Cr, Al)_2O_4$ 에서의  $LiCrO_2$ 의 고용체 형성과 그 기구에 대하여 고찰하였다. rocksalt 구조의  $LiCrO_2$ 와 spinel 구조의  $MgCr_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ 를 end-member로 택할 때  $LiCrO_2$ 의 고용체 형성과 그 범위는 산소격자의 변형(distortion) 능력과 깊이 연관되어 있는 것으로 판단된다.

$Li_2Cr_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ 계에서는 전 영역에서 octahedral 양이온 자리의 1/2을 점유하고 있는  $Cr^{3+}$ 이온이 주변의 산소이온들과 localized hybridization에 의한 강한 ligand를 형성하면서 산소이온을 고정시키는 효과를 가져오기 때문에 주변의 양이온 자리의 크기 조절을 방해할 수 있다. 따라서 다소 큰  $Mg^{2+}$  이온을

수용할 수 있는 자리를  $\text{LiCrO}_2$  구조내에 형성하기 곤란하기 때문에  $\text{Mg}^{2+}$  이온이  $\text{LiCrO}_2$  내에 고용되지 못하는 것으로 생각되며,  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  계의 경우 작은이온과 큰 이온들이 동시에 치환되므로써,  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{O}^{2-} \xrightarrow{\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4} \text{MgLi} + \text{V}'_{\text{Li}} + 2\text{AlCr} + 4\text{O}_0$ , 넓은 범위의  $\text{LiCrO}_2$  고용체를 형성할 수 있는 것으로 고찰되었다. 또한  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 치환( $\text{AlCr}$ )은 결정격자내의 ligand를 제거하는 효과를 갖기 때문에 산소이온의 이동(displacement)을 용이하게 하는 것도  $\text{LiCrO}_2$  고용체 형성에 중요한 인자로서 취급될 수 있는 것으로 생각된다.

$\text{LiCrO}_2$ 는  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$  사이에서 order-disorder에 의한 상전이가 일어나고 있음이 관찰되었고 disordered  $\text{LiCrO}_2$  결정의 단위격자가 재설정 되었다.

### REFERENCES

1. M. Marezio and J.P. Remeica, "Polymorphism of  $\text{LiMO}_2$  Compounds and High-Pressure Single Crystal Synthesis of  $\text{LiBO}_2$ " *J. Chem. Phys.* **44**, 3348 (1966)
2. M. Marezio and J. P. Remeica, "High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha\text{-LiAlO}_2$ " *J. Chem. Phys.* **44**, 143, (1966)
3. M. Marezio and J.P. Remeica, "High-Pressure Phase of  $\text{LiGaO}_2$ " *J. Phys. Chem. Solid*, **26**, 1277 (1965)
4. A. Tauber, W.M. Moller, and E. Banks "Magnetic Ordering in  $\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ " *J. Solid State Chem.* **4**, 138 (1972).
5. J.C. Anderson, S.K. Dey, and V. Halpern "The Magnetic Susceptibilities of  $\text{LiFeO}_2$ " *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1555, (1965)
6. M. Brune and F. De Bergevin "Structure De La Phase GII Du Ferrite De Lithium  $\text{LiFeO}_2$ : Example D'Antiphase Periodique" *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 163 (1968).
7. D.E. Cox, G. Shirane, P.A. Flinn, S.L. Rubby and W.J. Takei, "Neutron Diffraction and Mossbauer Study of Ordered and Disordered  $\text{LiFeO}_2$ ", *Phys. Rev.* **132**, 1547, (1963)
8. C. Delmas, F. Menil, G.L. Flem, C. Fouassier, et P. Hagennuller, "Etude Comparative Des Proprieties Magnetiques Des Oxydes Lamellaires  $\text{ACrO}_2$  (A = Li, Na, K) - I" *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 51 (1978).
9. C. Greskovich and V.S. Stubican, "Coherent Precipitation in the System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 42 (1968).
10. J.C. Vickerman "Magnetic Properties of Chromium Ions in Oxide Matrices" *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 665 (1971).
11. J.B. Goodenough and A.L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange due to the Covalent Forces in Spinel" *Phys. Rev.*, **98**, 391 (1955)
12. J.D. Dunitz and L.E. Orgel "Electronic Properties of Transition Metal Oxides", *J. Phys. Chem. Solido*, **3**, 20, (1957).
13. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" pp492, Oxford University Press (1975).
14. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" pp518, Cornell University Press, (1972).
15. A. Julg "Crystals as Giant Molecules", pp96 Springer-Verlag, (1978).