

## 전이금속으로 치환된 Spinel형 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ( $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$ )의 구조 및 전기적 성질

형경우 · 김중헌 · 권태윤\*  
전주대학교 화학신소재학과  
\*전주대학교 자연과학연구소  
(1999년 5월 31일 접수)

## Electrical Properties and Structures of Spinel Type $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ( $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$ ) Doped with Transition Metal

Kyung Woo Hyung, Jung Heon Kim and Tae Yun Kwon\*

Department of Chem. & New Materials, Jeonju University, Jeonbuk 560-759, Korea

\*NSRI, Jeonju University Jeonbuk 560-759, Korea

(Received May 31, 1999)

### 초 록

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬 구조의 경우 전기적 특성은 구조적 안정성에 의해 결정되어지기 때문에 정량적인 반응 조건이 우선적으로 고려되어야 한다. 균일한 화합물을 얻기 위하여 낮은 온도에서도 화학양론적 조성의 화합물을 합성할 수 있는 Pechini-process가 선택되었으며 구조적 안정성에 미치는 합성조건과 전기화학적 특성에 관한 실험을 수행하였다. XRD 분석을 통해 치환하지 않은 것보다도 전이금속을 치환시킨 화합물에서 보다 작은 격자 상수를 갖는 것이 확인되었다. 또한 고온 영역과 저온 영역에서 나타나는 전기 전도도의 변화를 백금 사단자 전극을 이용하여 확인하여 보았으며 아울러 이때 음극 물질의 격자 상수는 흘려준 전하의 공급량에 따라 변화됨을 확인하였다.

### ABSTRACT

For  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  based spinel structures, the stoichiometric reaction conditions need be considered carefully because the electrical properties depend on the structural stability. In order to obtain the homogeneous compound, the Pechini process was chosen, which could obtain a stoichiometry phase even low temperatures and dependency of the synthetic condition on structural stability and electrochemical performance was investigated. X-ray diffraction studies showed that the compounds doped with transition metal have smaller lattice constants than those undoped. The dc conductivity was evaluated by a four probe method in the low and high temperature region respectively. The variations of basal spacings for the cathode were detected to be dependent on the extent of current flows (under dc).

**Key words :** Lithium rechargeable battery,  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ , Spinel structure, Conductivity, Pechini-process

### 1. 서 론

최근 휴대용 전자 기기가 점차로 소형화, 다양화, 경량화 되어가고 있으며, 그 수요 역시 증가함에 따라 휴대용 전지의 성능 또한 급격한 전자 기기 변화에 맞추어 발전되어야 하는 필요성을 갖게 되었다. 리튬 2차 전지는 음극물질로 리튬의 표준 전극전위보다 3~4 V 정도 높은 전위를 갖는 금속 산화물을 이용하고 있다. 이 중에서 스피넬 구조를 가지고 있는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  형태의 층상구조에 비해 부족한 용량을 갖지만 합성이 매우 용이하고 공기 중에서 안정하며 특히 방전의 경우 코발트에 비해 가격이 싸며 환경 친화적이라는

특징을 지니고 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 계가 이러한 장점을 지니는 것으로 밝혀진 반면 활동전위가 4 V 영역에서 초기 격자는 사면체 구조이나 층방정 과정에서 방간의 산화수가 3.5 V 이하로 떨어지면서 Jahn-Teller distortion으로 인해 사방정으로의 상 전이가 발생하는 것으로 보고 되어있다.<sup>1)</sup> 그 결과 구조적 불안정성과 용량의 감소를 가져오게 된다. 또한 합성과정에서 주어지는 산소양론조성, 첨가된 조성의 성질 그리고 열처리 조건 등은 정량적인 반응이 이루어지는데 매우 중요한 요소로 작용하며 용량 변화의 직접적인 원인이 된다.<sup>1,6)</sup> 한편  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 음극물질로 사용되는 물질중 상온에서  $1.4 \times 10^3 \text{ s cm}^{-1}$  정도의 가장 낮은 전도도를 갖기 때문에 graphite 또는 탄

소흑(carbon black)과 같은 활성 산화물을 혼합하여 이를 개선해야 하는데 혼합되어지는 양이 많아짐에 따라 전체적인 에너지 밀도가 감소하는 문제가 발생하여 최적화된 혼합비를 필요로 한다.<sup>6)</sup> 따라서 본 연구에서는 적절한 제조방법을 선택함으로써 정량적으로 반응 할 수 있는 조건을 만들어 단일상을 얻고자 하였다. 또한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $\text{Mn}^{3+}$  이온과  $\text{Mn}^{4+}$  이온이 혼합되어 존재한다.<sup>7)</sup> 이때 망간의 자리에  $\text{Mn}^{4+}$  이온과 동일한  $t_{2g}$  전자배열을 갖고 있으며 합성이 비교적 용이한  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^3$ )를 선택하여 치환시킴으로써 계 내의 일부 양이온의 산화수를 특성화 시켜 망간 산화수의 변화로 인한 상전이를 억제해 보고자 하였다. 즉 +3가 이온을 계 내부에 치환시킴으로써 상대적으로 망간이온의 산화수가 3.5 이하로 떨어지는 것을 억제해 보고자 함이다. 또한 전이금속의 치환을 통해 전기 전도도의 개선이 가능한지에 관해 검토해 보고자 하였다. 한편 전기 화학적 반응이 진행되는 동안 전체 전지에서 전극의 결정면간격이 변화된다는 보고는 있었으나 실제적으로 일어나는 특정 반쪽전지만의 구조변화에 관한 연구는 지금까지 보고된 바 없어 이를 위해 음극물질에 전류를 흘려 놓는 동안 나타날 수 있는 결정학적 특성을 연구 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료의 합성

#### 2.1.1 고상법

$\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  형태의 시편을 얻기 위해 건조기에서 충분히 건조시킨 시료를 각각  $y=0.25, 0.5, 0.75, 1$ 의 몰 비로 혼합한 뒤 메탄올을 섞어 1시간 동안 알루미늄 유발에서 갈아준 후  $400 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 펠렛을 제작하여  $5^\circ\text{C/min}$  속도로 승온시켜  $700^\circ\text{C}$  12시간동안 소결시켰고 다시 한번 갈아 만든 뒤 LINDBERG 전기로 내에서  $850^\circ\text{C}$  12시간동안 반응시켰다. 이때의 냉각속도는 단일상을 얻기 위하여  $5^\circ\text{C/min}$ 으로 천천히 냉각하였다.<sup>1)</sup>

#### 2.1.2. Pechini process

Citric acid와 ethylene glycol을 각각 1:4의 비율로  $90^\circ\text{C}$ 에서 분해시킨 후 고상법에서 얻은 것과 동일한 몰 비를 얻기 위하여 출발물질을 질산염 형태의 특정비로 혼합하고  $140^\circ\text{C}$ 에서 반응시켜 검은 gel 상태의 전구체를 얻었다.<sup>9)</sup> 이들을 오븐에서 건조시킨 뒤 꺼내어 가열 교반기에서 반응시켜 분말을 얻었다. 최종적으로 얻어진 검은색 성상의 분말은 알루미늄 유발에서 1시간동안 갈아준 후  $400 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력에서 펠렛을 만들었다. LINDBERG 전기로를 이용하여  $5^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 승온시켜  $700^\circ\text{C}$  12시간 동안 반응시켰다. 냉각속도는 고상법에서의 동일한 조건으로 Tarascon 등의 실험 방법과 같이  $5^\circ\text{C/min}$ 의 속

도로 천천히 냉각 하였다.<sup>2,3)</sup>

## 2.2. 시료의 분석방법

### 2.2.1. TG-DTA

본 실험에 사용된 열분석 장치는 PC9801로 제어되는 MAC SCIENCE사 TG-DTA 2000 model 이었으며, 대기분위기 하에서 수행하였다. 이는 전도도의 온도 의존성을 알아보는 과정에서 온도가 올라가는 동안 상변화가 일어나는지를 확인하고자 하였다. 이 때 사용된 표준물질은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 였고 시료 5 mg을 백금용기에 넣고 sampling time을 3.0초로 하여 상온에서부터  $900^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C/min}$ 의 조건으로 수행하였다.

### 2.2.2. X-선 분말 회절장치

합성된 산화물의 결정구조를 확인하기 위해 Mac SCIENCE사의 XRD를 사용하여 회절 분석을 수행하였다. Cu target  $K\alpha(\lambda=1.5418 \text{ \AA})$ 을 이용하였으며 35 kV-15 mA에서 Divergence slit, Scattering slit 그리고 receiving slit은 각각  $1.0 \text{ deg}$ ,  $1.0 \text{ deg}$ ,  $0.6 \text{ deg}$ 로 하였다.  $2\theta$ 의 범위는  $10^\circ\sim 80^\circ$ 까지  $10^\circ/\text{min}$  속도로 측정하였다.

### 2.2.3. 전기전도도 측정

백금 사단자 전극을 사용하여 전기 전도도를 측정하였다. 고온 영역의 경우  $130^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  범위에서 튜브 전기로를 이용하여  $5^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 승온 시켰으며 0.5 A의 전류를 흘려주며 측정하였다. 또한 저온영역의 경우, 액화 질소를 담은 용기 속에 음극시료를 조금씩 넣어가며 실온에서부터  $-5^\circ\text{C/min}$ 의 속도로  $-30^\circ\text{C}$ 까지의 저온 환경을 조성하였고 이때의 전기 전도도 역시 고온 영역과 동일한 방법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열분석 결과

전기 전도도의 온도 의존성을 알아보는 과정에서 승온 과정에서 상 변화가 일어나는지의 여부를 파악해 보고자 sampling time을 3.0초로 하여 상온에서부터  $900^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C/min}$ 의 조건으로 열 분석을 수행하였다. Pechini process로 합성한 시료에서 크롬의 치환비가 증가함에 따라 Fig 1에 도식해 놓은 것과 같이 질량감소가 약간 증가하는 것이 보이지만 이는 Cr의 증발로 인한 결과로  $700^\circ\text{C}$ 까지의 온도 범위 내에서는 계 내부에서 승온에 따른 상 변화와 질량의 감소는 발생하지 않음을 확인 할 수 있었다.

### 3.2. X-선 회절분석 결과

#### 3.2.1. 합성방법에 따른 결정의 구조적 특성

$\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  스핀넬 구조에서 Mn:Cr의 몰 비가 1:1인  $\text{LiMnCrO}_4$ 에 대하여 합성 방법을 Pechini process로

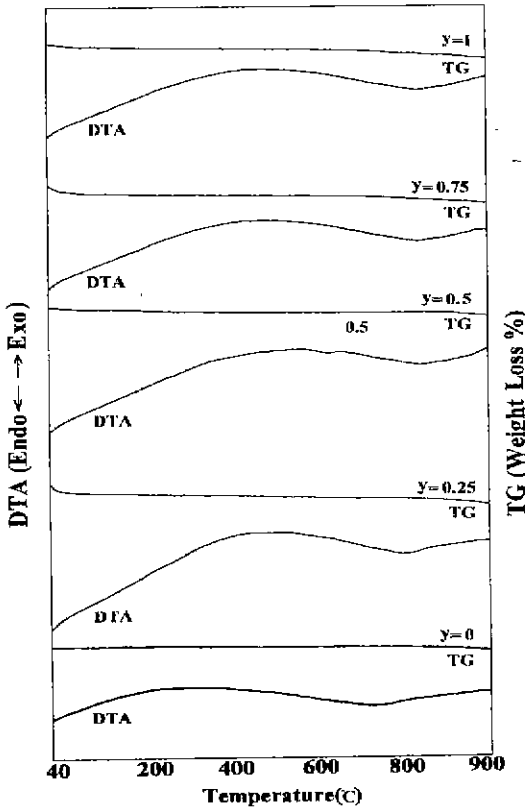


Fig. 1. Thermal analysis of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  ( $y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

특성화 한 후 합성이 완료된 시료를 XRD로 확인해 본 결과 Fig. 2에 나타난 것과 같이 현저한 차이를 보임을 알 수 있었다. 고상법과 Pechini process를 이용한 반응법 모두  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스핀넬 구조의 단일상을 보이기는 하지만 그림에 나타난 것처럼 고상법의 경우보다 Pechini process를 이용한 결과 훨씬 더 결정성이 양호한 XRD 결과를 얻을 수 있었다. 합성 온도 또한 고상법과 액상법의 온도조건을  $850^\circ\text{C}$ 와  $700^\circ\text{C}$ 로 달리 하였음에도 불구하고 Pechini process가 훨씬 양호한 결과를 보이고 있음을 볼 때 Li계 전극의 저온 합성이 가능함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 고상법의 경우 입자의 크기와 배열상태가 균일하지 못한 입자들이 반응에 참여함으로써 정량적이고 균일한 반응 조건을 제공하기가 어렵지만, Pechini process의 경우 에스테르화 반응을 통해 이온 크기 정도의 미세한 입자를 가지고 정량적으로 고르게 반응에 참여할 수 있는 조건을 제공해 주기 때문이다.<sup>10)</sup> 따라서 불순물이 나타나지 않고 16d, 16c octahedral site에 적극적인 치환이 이루어진 결과 양호한 XRD patterns를 얻을 수 있었다.<sup>11)</sup> 에스테르화 반응이 일어나는 기구를 잠시 살펴보면 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있으며 계

요업학회지

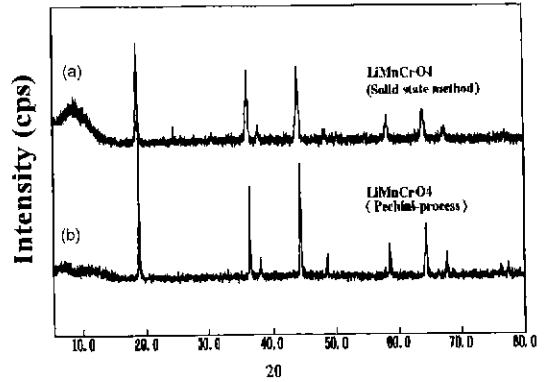


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for  $\text{LiMnCrO}_4$  prepared under different synthetic methods. (a) Conventional solid state method;  $850^\circ\text{C}$ , 12 h and (b) Pechini process;  $700^\circ\text{C}$ , 12 h.

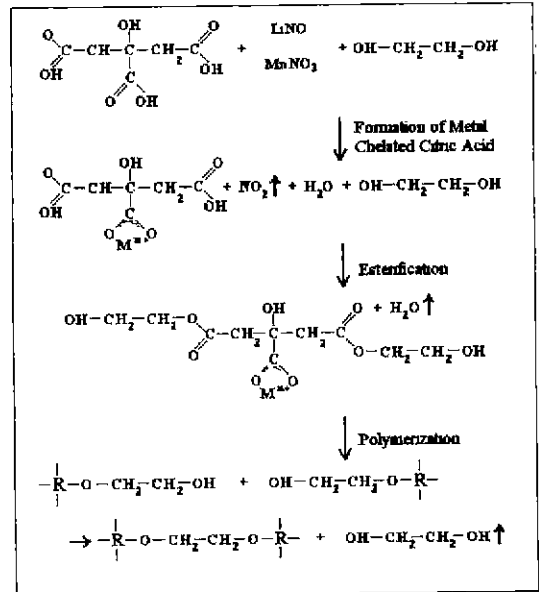


Fig. 3. Schematic illustration of the basic reactions involved in organic precursor preparation

내부에서 사슬 형태의 일정한 배열을 유지해주던 citric acid가 자체 발화되는 과정에서 발생하는 열에너지가 분자 하나 하나에 직접적으로 전달되어 반응성을 향상시킨다.<sup>10,12)</sup> 이러한 결과를 통해 온도나 반응시간이 반응성에 큰 영향을 미치지 않지만 그보다 합성방법에 따라 더욱 커다란 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며 이온반경이나 산소양분조성, 그리고 치환된 조성 등에 따라 결정성이 크게 달라지는 스핀넬계의 경우 Pechini process가 고상법 보다는 낮은 온도에서도 정량적인 합성 조건을 제공하는 매우 유리한 방법임을 확인할 수 있었다.

3.32 Cr의 치환에 따른 구조적 변화

기본적인 구조로 표현 할 수 있는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  단일상의 망간 자리에 0.25, 0.5, 0.75, 1의 몰비로  $\text{Cr}^{3+}$ 을 치환해 본 결과 역시  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 동일한 단일상을 얻을 수 있었다. 치환비가 0.25, 0.5까지는 양호한 결정성을 보이나 0.75 이상에서는 안정된 결과를 얻을 수 없었다. 이는 P. Arora의 결과와<sup>10)</sup> 일치하고 있다. 6배위 화합물인  $\text{Cr}^{3+}$ 는 75.5 pm의 이온크기를 갖는다. 그러나  $\text{Mn}^{3+}$ 는 고스핀(high spin state)일 경우 78.5 pm로써 저스핀 상태(low spin state)로 변화가 일어나면 72 pm로 오히려 이온 크기가 작아진다. 이러한 특성으로 인해 충방전 과정 중 발생하는 망간의 에너지 준위의 변화는 구조적 변화를 특징짓는 중요한 요소로 작용하게 된다. 리튬 이온이 입/출입(insertion/extraction)되는 과정에서 스핀넬 구조의 안정성은 무엇보다도 중요하다. 치환량이 한계를 넘어서면 안정되지 못한 상을 이룸으로써 더욱 쉽게 다른 구조로의 전이나 구조적 붕괴를 가져오게 된다.<sup>14)</sup> 본 실험을 통해 치환비가 증가함에 따라 격자 상수가 감소하는 경향을 그림 Fig. 4에서와 같이 볼 수 있다. Fig. 4에서와 같이 스핀넬 고유의(h 0 0) 피크들의  $2\theta$  값은 점차적으로

high angle로 이동하는데 이를 통해 격자 상수가 감소되어 지는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 격자상수의 감소는 Mn-O의 결합에너지 보다 Cr-O간의 결합에너지가 더 크게 작용하기 때문에 나타난다고 볼 수 있으나 전체적인 격자는 그대로 유지됨을 알 수 있었다.<sup>15)</sup>

3.2.3. 전류의 공급에 따른 구조적 변화

Full cell일 경우 충분한 양쪽 반응을 통해 원활한 Li의 입/출입이 가능하여 충방전 과정에서 tetragonal로의 상 변화가 쉽게 관찰이 되는 것이 이미 다양한 실험결과를 통해 알려져 있다. 그러나 전기량을 공급해 주었을 때 단지 음극물질 내부에서 발생하는 구조변화는 보고된 바 없으며 따라서 본 연구에서는 전하의 흐름에 따른 음극물질만의 구조변화를 검토 하였다.  $3.0 \times 10^3 \text{ sec}$  동안  $1.75 \times 10^2 \text{ F}$ 의 전기량을 공급하면서 치환량과 전하의 공급량에 따라 층간거리 변화를 관찰하여 그림 Fig. 5에 나타내었다. 망간과 산소이온간의 결합력만으로 이루어 지던 격자구조 내에 크롬의 점유율이 증가함에 따라 힘의 변동이 생기게 된다. 즉 계 내에 존재하는 이온들은 반발력과 인력을 사이에 두고 가장 안정한 상태를 유지하며 존재하는데, 망간보다 강한 산소와의 결합력을 갖는 크롬이 치환됨으로 더욱 큰 결합력이 제공되게 된다.<sup>16)</sup> Fig. 5에서 나타낸 것처럼 크롬의 치환비가 0.25와 0.5일 경우 공급해주는 전기량이 증가하면 도리어 층간거리가 증가하는 경향성을 보이나 0.75와 1의 경우는 도리어 층간거리가 감소하는 경향을 보이고 있다. 망간의 경우 고스핀 상태(high spin state)를 점유하는 초기 상태에선 78.5 pm로써 크롬보다 큰 크기를 갖지만 저스핀 상태(low spin state)로 에너지 준위가 변화하게 되면 72 pm로 도리어 작아진다. 본 연구에서 나타난 실험결과 공급

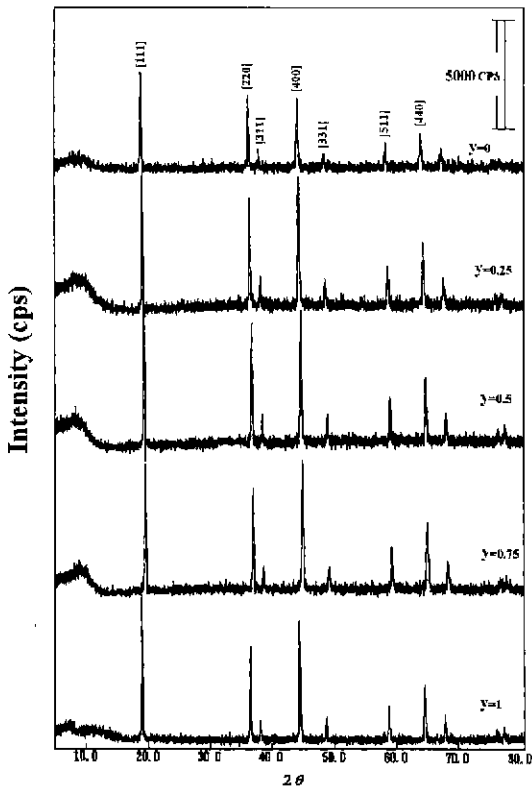


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  ( $y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

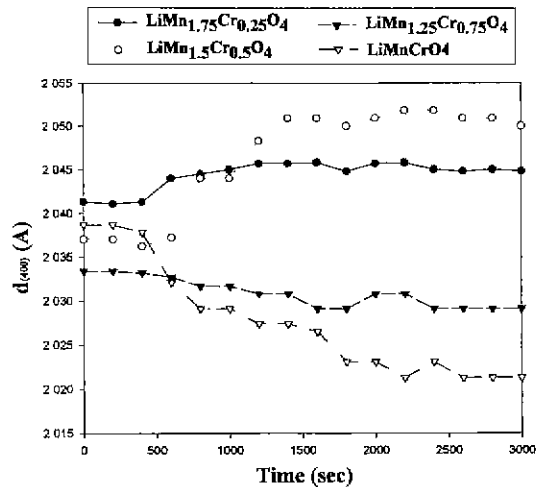


Fig. 5. Relationship between current and  $d$ -value of (400) for  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  (0.25: ●, 0.50: ○, 0.75: ▼, 1.00: ▽).

되어지는 전하량이 증가됨에 따라 망간의 에너지 준위의 변화가 나타난 것으로 생각된다. 또한 일정 시간이 흐른 후에는 d 값이 더 이상 변화되지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 즉 치환되어지는 크롬의 양이 많아짐으로 3가 이온의 점유율이 증가하게 되고 따라서 망간은 4가로 특성화 될 확률이 증가하게 된다. 따라서 산화로 인한 저스핀으로의 변화를 억제하는 것이 가능하며 망간보다 더욱 강한 산소와의 강한 결합력을 가지면서 보다 작은 크기를 갖는 크롬의 치환을 통해 d 값이 감소하는 결과를 얻게 되었다고 생각된다. 그러나 크롬의 치환량이 미량일 경우 저스핀으로의 이동이 용이하게 되어 Z out 방향으로의 증가로 인해 d 값이 증가하는 결과를 가져오게 된다. 즉 이러한 결과를 통해 3가를 지닌 물질의 적절한 치환을 통해 망간의 산화로 인한 구조적 붕괴를 억제 할 수 있을 것으로 예상되어진다. 또한 최적화 된 치환이 이루어진 X=0.25인 경우 전하를 흘려주기 전과 후의 d 값의 변화가 그리 크지 않게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 크롬의 치환에 따라 부피의 감소가 발생이 되긴 하나 본 실험에서 수행한 결과 다른 구조로의 전이를 가져오는 급격한 변화는 보이지 않았다. X=0.75와 1의 경우에는 전하를 흘려줌에 따라 층간거리가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 치환량의 변화는 구조변화를 가져오게 되고 이는 용량을 결정짓는 중요한 요소로 작용하게 된다.<sup>17)</sup> 또한 일정 시간이 흐른 후에는 d 값이 더 이상 변화되지 않는 것을 확인할 수 있었는데 이는 리튬이온의 전이로 수용될 수 있는 계 내부의 전하량이 한계에 도달했기 때문으로 생각이 된다. 전류를 공급하기 전의 초기 층간거리는 치환에 따라 감소하는 경향을 보여주게 되나 치환량이 1에 도달함으로써 도리어 0.25에 가깝게 층간거리가 증가하는 결과를 얻을 수 있었으며 이는 크롬에 의한 크기 효과로 생각해 볼 수 있다.

3.3. 전기 전도도 측정

3.3.1 고온 영역

100°C에서부터 700°C까지 온도를 올려가면서 사단자법을 이용하여 전기전도도를 측정한 결과 Fig. 6을 얻을 수 있었다. 크롬의 치환비가 0.25와 0.5까지는 거의 온도에 대한 의존성이 나타나지 않고 있으나 0.75, 1로 가면서 온도 의존성을 관찰할 수 있었다. 하지만 모든 계에서 치환 전 보다는 전기전도도가 증가(최고 10<sup>3</sup>배) 되어진 경향을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 치환을 통해 계 내부에서 리튬이온과 전하가 이동하기에 수월한 구조적 전기적 특징을 부여 한 것으로 생각 되어진다. 즉 Mn-O 사면체 자리에 치환된 전이금속의 강한 산소와의 결합력으로 인해 리튬 이온의 이동이 자유로와 지며 이러한 결과 리튬이온의 확산과 이에 따른 전하의 흐름 역시 증가

되어진다. 이러한 관점에서 볼 때 최적화 된 치환은 훨씬 개선된 전도도의 증가를 가져올 수 있는 것으로 생각된다. 물론 이와 같은 전도도의 증가는 음극물질에서만 나타나는 결과로 full cell 내에서의 전도도의 변화와 일치한다고는 볼 수 없으나 이러한 결과를 바탕으로 도전체의 첨가에 의존하지 않고도 계 내부의 전도도의 개선은 가능할 것으로 생각된다.

3.3.2. 저온 영역

Li 전지의 실용온도 범위를 고려하여 -30°C~21°C의 범위 내에서 냉각시켜가면서 실험을 수행한 결과, 고온영역과 마찬가지로 치환 비에 따른 전기 전도도의 변화를 확인할 수 있었다. 거의 모든 계에서 전도도가 증가함을

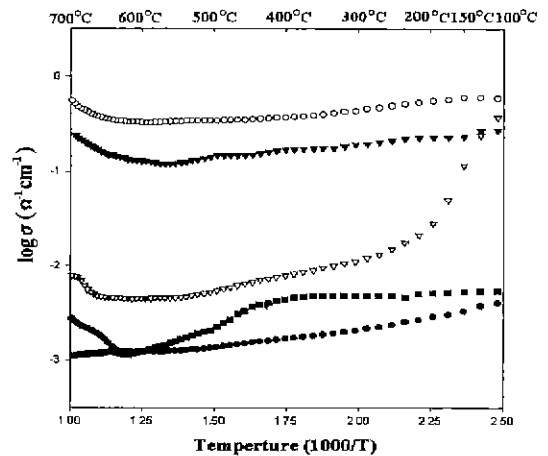


Fig. 6. Temperature dependency of conductivity for LiMn<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (y=0; ●, 0.25; ○, 0.50; ▼, 0.75; ▽, 1.00; ■) at high temperature region.

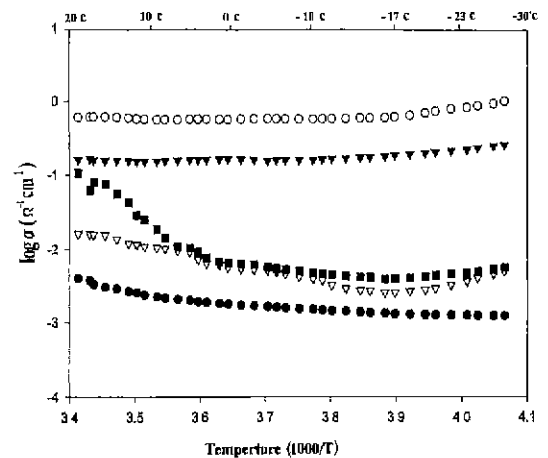


Fig. 7. Temperature dependency of conductivity for LiMn<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (y=0; ●, 0.25; ○, 0.50; ▼, 0.75; ▽, 1.00; ■) at low temperature region.

보이지만 치환비가 증가됨에 따라 급격한 전도도의 감소를 확인할 수 있었다. 특히 0.25, 0.5의 경우 훨씬 양호한 전도도의 개선을 가져올 수 있음이 확인되었다. 그러나 저온영역에서의 전도도의 온도 의존성은 거의 관찰되지 않았으나 0.75, 1로 갈수록 전도도가 감소하는 경향을 알 수 있었다. 특이할 만한 점은 치환비가 0.75일 때는 3°C 근처에서부터 전기 전도도가 증가하는 경향을 보이기 시작하고 고온 영역인 100°C부터 급격히 감소하기 시작하여 600°C에 이르러 정제되는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 기울기( $d \log \sigma / d(1/T)$ )가 변화되는 온도가 상온 근처에서 존재할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

기준에 사용되어져 왔던 고상법과는 달리 Pechini-process의 경우 더욱 정량적이고 균일한 반응을 일으킴으로써 고상법에서 요구되어지는 온도조건보다 훨씬 낮은 온도에서도 더욱 안정된 결정성을 얻을 수 있었다. 이는 에스테르화 반응에 의해 사슬형태로 이온들이 서로 결합되어있어 더욱 정량적인 반응을 가능하게 한 것으로 생각된다. 망간 자리에 치환된 크롬의 양에 따라 전기 전도도 및 전류를 흘려준 후 구조적 변화에 미치는 영향에 관해 조사한 결과, 몰비가 0.5 이하에서는 전기 전도도의 증가를 가져오지만 이보다 치환량이 많아지면 결정성 등 구조적 안정성이 떨어지는 것이 확인되었다. 전기 전도도의 온도 의존성을 확인하고자 고온과 저온 영역으로 나누어 실험한 결과 대부분 온도에 관계없이 일정한 경향을 보이고 있다. 그러나  $x=0.75$ 의 경우 저온에서 고온으로 가면서 현저한 증가를 보이다가 상온영역에서 다시 급격한 감소를 보이고 있음을 알 수 있었다. 또한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬 구조의 경우 다른 전이금속들의 치환을 통해 전도도의 개선( $10^3$ )을 가져올 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 전하의 흐름에 따른 음극물질만의 구조변화를 검토하기 위하여  $3.0 \times 10^3 \text{ sec}$  동안  $1.75 \times 10^{-2} \text{ F}$ 의 전기량을 공급하면서 충전거리 변화를 관찰한 결과 크롬의 치환비가 0.25의 경우 공급해 주는 전기량이 증감하면 도리어 충전거리가 증가하는 경향을 보이지만 0.75와 1의 경우는 도리어 충전거리가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 일정 시간 전류를 흘려주고 난 뒤에는  $d$  값이 더 이상 변화하지 않는 결과를 얻을 수 있었다.

#### REFERENCE

1 A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka, "Synthesis and Structural Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Elec-*

*trochem. Soc.*, **142**, 2149-2156 (1995).  
 2. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar and T. N. Bowmer, "Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effect on Li Insertion the Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Electrochem. Soc.*, **141**, 1421-1428 (1994).  
 3. J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatuci, F. K. Shokoohi and D. G. Guyomard, "The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  System Materials and Electrochemical Aspects," *J. of Power Sources.*, **54**, 103-108 (1995).  
 4. C. Liquan and J. Schoonman, "Polycrystalline, Glassy and Thin Films of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Solid State Ionics.*, **67**, 17-23 (1994).  
 5. Y. Goo and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-Ion Battery Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100-114 (1996).  
 6. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, "A New  $\text{MnO}_2$  Tunnel Related Phase as Host Lattice for Li Intercalation," *Solid State Ionics.*, **80**, 151-158 (1995).  
 7. P. Endres, B. Fuchs and S. Kemmler-Sack, "Influence of Processing on the Li : Mn Ratio in Spinel Phases of the System  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-8}$ ," *Solid State Ionics.*, **89**, 221-231 (1996).  
 8. J. Guan and M. Liu, "Transport properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Solid State Ionics.*, **110**, 21-28 (1998).  
 9. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3590-3596 (1996).  
 10. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879-884 (1996).  
 11. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phase  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) as the Cathode for Rechargeable Lithium Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178-182 (1996).  
 12. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3590-3596 (1996).  
 13. P. Arora, B. N. Popov and R. E. White, "Electrochemical Investigation of Cobalt-Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as Cathode Material for Lithium-Ion Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 807-815 (1998).  
 14. J. R. Dahn, T. Zheng and C. L. Thomas, "Structure and Electrochemistry of  $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for  $1.0 \leq x \leq 1.5$ ," *The Electrochemical Society.*, **145**, 851-859 (1998).  
 15. M. Wakihara, L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, "Chemical Diffusion Coefficients of Lithium in  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}$  and  $\text{Cr}$ )," *Solid State Ionics.*, **86-88**, 907-909 (1996).  
 16. R. Gundakaram, A. A. Rulraj, P. V. Vanitha and C. N. R.

- Rao, "Effect of Substitution of  $\text{Cr}^{3+}$  in Place of Mn in Rare-Earth Manganates on the Magnetism and Magnetoresistance: Role of Superexchange Interaction and Lattice Distortion in  $\text{LnMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ ," *J of Solid State Chem.* **127**, 354-358 (1996).
17. C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard and M. Tournoux, "Positive Electrode Materials with High Operation Voltage for Lithium Batteries:  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ )," *Solid State Ionics.*, **81**, 167-170 (1995).