

# 용매로써 물을 사용한 Sol-Gel법에 의해 제조된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 정극 활물질의 전기화학적 특성

논문  
12-3-6

## Electrochemical Property of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cathode Active Material Prepared by Sol-gel Method in Water

정인성\*, 구합본\*

(In-Seong Jeong\*, Hal-Bon Gu\*)

### Abstract

We describe the electrochemical properties of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by sol-gel process in water. The process yields inorganic oxides with good phase purity and well-controlled stoichiometry. The phase-pure crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  was prepared by calcining the appropriate precursors at  $800^\circ\text{C}$  for several hours. The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared in the present study exhibited the single phase of spinel based on cubic. In TG-DTA analysis, unheated precursor showed the mass loss and the onset of only one distinct process at  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  when heated from  $100^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$ . While the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  calcined at  $800^\circ\text{C}$  revealed stability by  $900^\circ\text{C}$  without phase change. The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  appeared reversible redox behavior at  $3.0\text{V} \sim 4.5\text{V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}'$ . In the case of calcination at  $800^\circ\text{C}$  for 24 hour, the charge and discharge capacity was about  $130\text{mAh/g}$  and  $120\text{mAh/g}$  at first cycle, and after 50 cycle about  $95\text{mAh/g}$ ,  $90\text{mAh/g}$ , respectively with cycle stability.

**Key Words(중요용어)** :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sol-gel, spinel, charge and discharge capacity, cycle stability

### 1. 서 론

최근, 정보화 기술이 급속히 발달하고 레저용 기구들이 널리 보급됨에 따라 핸드폰이나 캠코더, 노트북 등 간편하고, 이동하면서 이용할 수 있는 소형화되고 경량화된 휴대용 기기들의 사용이 급속히 늘어나고 있다. 따라서, 이러한 기기들의 전원으로 알맞는 고성능 전지를 필요로 하게 되었다. 현재, 이러한 요구에 적합한 전지가 리튬 2차 전지이다. 기존에 사용되왔던 납 축전지나 Ni-Cd 전지는 에너지 밀도가 낮고, 자기 방전율이 크다는 등의 단점을 갖는 것에 반해, 리튬 2차 전지는 에너지 밀도가 높고, 자기 방전율이 낮으며 충방전 효율 등이 우수

하다는 장점을 가지고 있다<sup>1, 2)</sup>. 리튬 2차 전지의 정극 활물질로 사용되는 물질중에,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 자원이 풍부하여 가격이 싸다는 잇점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다<sup>3, 4)</sup>. 기존의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 제조는 고상 반응법이 많이 이용되어 왔으나, 이 방법으로 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질은 출발 물질의 혼합과정에서 균일한 혼합이 이루어지지 않아 반응성이 좋지 않고, 열처리 후의 입자들의 크기가 고르지 못하다는 단점이 있어, Park<sup>5)</sup>나 Liu<sup>6)</sup> 등을 비롯한 많은 연구자들은 sol-gel법을 이용하여 고상반응법의 단점을 보완하는 연구를 행하였다. sol-gel법은 출발 물질을 용매에 녹여 점차 점도를 높여가면서 분말을 얻어내거나 박막을 제조하므로 출발 물질의 균일한 혼합을 이룰 수 있고, 입자의 크기를 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 기존의 sol-gel법은 주로 출발 물질의 용매로써 유기물을 사용하기 때문에 주위의 환경에 따라서 민감한 반응을 나타내고, 용매를 보관하는 데에 많은 어려움을 주고 있다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 물을 용매로 사

\* : 전남대학교 전기공학과 및 RRC  
(광주시 북구 용봉동 300번지, Fax : 062-530-0077  
E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)  
1999년 1월 4일 접수, 1999년 2월 24일 심사완료  
(’98 추계학술회의에서 우수논문으로 추천됨)

용하면, 주위의 수분 변화에 영향을 받지 않고, 보관상에 문제가 없으며, 다른 용매에 비하여 가격이 싸고, 특별한 장치가 필요없다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해 균일한 precursor(전조, sol-gel법에 의해 얻어진 열처리전의 분말 상태)를 얻어 이 물질의 열적 안정성을 분석하고, precursor의 열처리 시간의 변화에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하여, 정극 활물질의 구조 분석, 열처리 후의 열적 안정성, 순환전위전류 및 충방전 시험을 통하여, 제조된 정극 활물질의 전기화학적 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 시료제조 및 실험방법

### 2-1. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 물을 용매로 이용하여, 용매에  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 용해시킨 뒤, 열을 가하면서 citric acid를 첨가하여 sol을 만들고, 서서히 용매를 증발시키며 gel상태를 만든 후, 미세한 분말을 얻었다. 이러한 과정을 통하여 얻어진 미세한 분말은  $150^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 진공 건조한 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 6, 12, 18, 24, 30, 36시간 동안 열처리하였다. 열처리된 각각의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이 때 분말의 입자경은  $44\mu\text{m}$  이하였다.

### 2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 sp-270 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 가로 세로 각 2cm의 Al foil에 도포하고, 10시간 동안  $100^\circ\text{C}$ 로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M  $\text{LiClO}_4$  전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 측정 조건

으로 주사범위(=2 $\theta$ )는  $5^\circ \sim 80^\circ$ 였고, 주사 속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1$  (1.5405Å)선을 이용하였다.

### 2-4. 열분석 시험

Sol-gel법에 의하여 얻어진 열처리 전의 precursor 분말과 precursor의 열처리에 의하여 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 열적 안정성을 분석하기 위하여 Redcroford사의 STA-1640을 이용하여 열적 안정성 시험을 행하였다. 이 때 측정 온도 범위는  $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 였고, 온도 상승 속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

### 2-5. 전기화학적 특성 실험

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li cell}$ 에 대해 4.5V ~ 3.0V 범위에서  $30\mu\text{V}/\text{s}$ 로 순환전위전류 특성 시험을 행하였고, 또한 같은 기종의 IM6를 이용하여 AC Impedance를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 10mHz ~ 2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다. 그리고, 4.3V ~ 3V 범위에서  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리 시간 변화에 따라 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 패턴의 결과이다. 이 온도에서 제조된 정극 활물질은 cubic 형상 피크 이외의 어떤 피크도 나타나지 않으므로 cubic 형상을 기초로한 spinel 구조가 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서 제조된 모든 정극 활물질들은 가역적인 전기화학적 특성을 보일 것으로 판단된다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있으며, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때 Li와 Mn 양이온이 본래의 자리에 규칙적으로 배치되어 있어 충방전 특성이 우수하다고 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 그림 1의 X-선 회절패턴에서 (111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면  $800^\circ\text{C}$  24시간 열처리한 경우가 0.39로서 0.37에 근접한 값을 나타내고 있다. 그리고, (400)피크가 나타나는 위치나 격자 상수가 열처리 시간에 따라 점점 증가하다가 24시간 이상이 되면서 다시 감소하는 것이 보여진다.

이러한 분석들에 의해 800℃에서 24시간 열처리하여 제조된 정극 활물질의 전기화학적 특성이 다른 물질에 비해 우수할 것으로 예상된다.

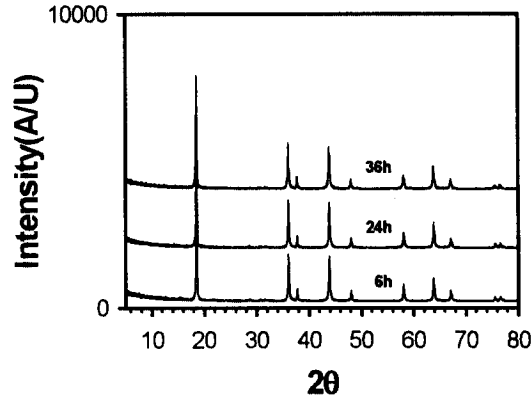


그림 1.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  분말의 X-선 회절 분석.  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder.

3-2.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 열적 안정성 분석

그림 2는 본 연구에서 물을 이용한 sol-gel법으로 제조된 열처리 전의 precursor에 대하여 열적

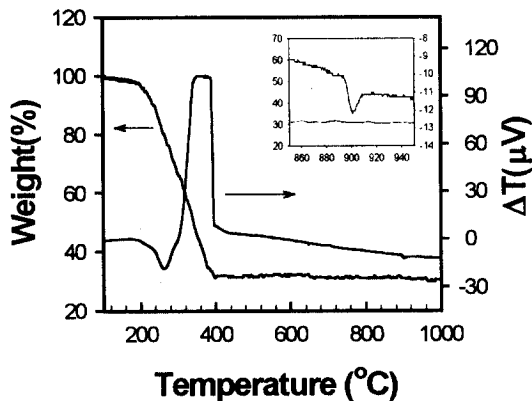


그림 2. 열처리 전의 precursor의 열적 안정성 분석.  
Fig. 2. Thermogravimetric-Differential thermal analysis of unheated-precursor.

안정성을 조사하기 위하여 Thermogravimetric-Differential thermal analysis(TG-DTA) 분석을 행한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서, 200℃부근에서 부터 400℃ 부근까지 질량 감소가 크게 일어나고 있으며, 흡열 발열 피크가 크게 생겨나고 있다. 이것은 sol-gel 과정중에 사용되었던 citric acid가 이 온도에서 증발하고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 생성되는 반응이 일어나고 있는 것을 나타내는 것으로써, 고상반응법으로 제조되는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질은 여러 단계의 반응 과정을 거치는 것에 비해, 본 연구의 sol-gel법에 의해 제조되는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 1단계의 단순한 과정을 통하여 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 900℃ 정도에서 보이는 질량 감소와 발열피크는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  모체 표면으로부터 산소와 리튬 이온이 증발하기 때문으로 보고 되고 있다<sup>8)</sup>. 이 그림을 통하여, 물을 이용한 sol-gel법에 의해 제조되는 단일 형상 spinel 구조는 고상반응법에 비하여 낮은 온도에서 단순한 반응과정에 의해 생성되는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 본 연구에서 물을 이용한 sol-gel법으로 제조된 precursor를 800℃ 24시간동안 열처리하여 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 열적 안정성을 조사하기 위하여 TG-DTA분석을 행한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면, 100℃에서 900℃부근까지는 질량 감소나 흡열 발열 피크가 전혀 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 열처리 과정을 통하여 이미 안정된 spinel 구조가 잘 형성되어

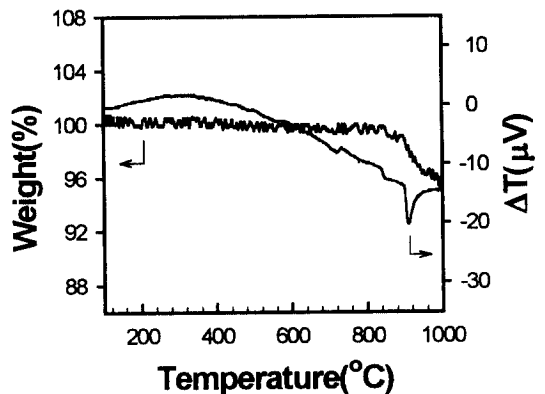


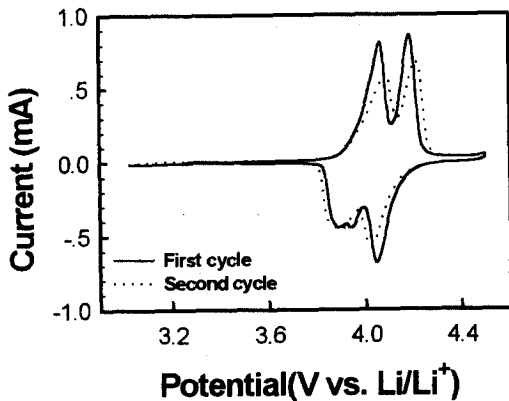
그림 3. 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 열적 안정성 분석.  
Fig. 3. Thermogravimetric-Differential thermal analysis of calcined  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

이 온도 영역에서 구조적 변화가 전혀 없음을 나타낸다.  $910^\circ\text{C}$  부근에서 나타나는 질량 감소와 발열 피크는 그림 2에서 보았던 것처럼  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  모체 표면으로부터 산소와 리튬 이온이  $\text{Li}_2\text{O}$  형태로 증발하면서 spinel 구조에서 tetragonal 구조로 구조적 변화가 일어나면서 발생하는 반응 피크이다. 따라서,  $800^\circ\text{C}$ 로 제조한 정극 활물질들은 열처리 후에 열적으로 안정한 구조를 갖음을 확인할 수 있었다.

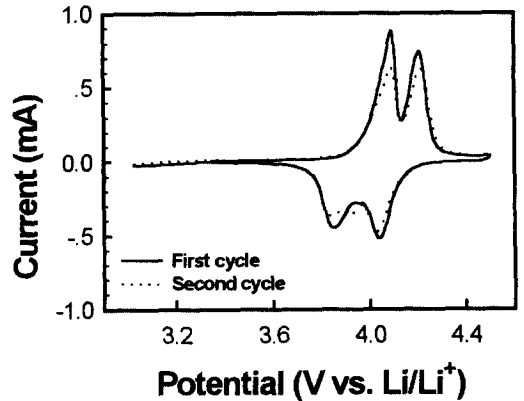
### 3-3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ Cell의 순환전위전류 특성

그림 4 (a), (b), (c)는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell의 순환전위전류 곡선을 나타내고 있다. 그림 4에 보여지는 모든 순환전위전류 곡선들은  $3.0\sim 4.5\text{V}$ 의 범위에서 각각 두 개의 산화 환원 피크가 보여지는데, 이것은 기존의 연구자들<sup>9)</sup> 또는 고상반응법<sup>7)</sup>으로 제조한 정극 활물질의 순환전위전류 특성 실험 결과와 일치하는 것으로 이 범위에서 순환전위전류 특성이 가역적임을 나타내고 있다. 그림 (a)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질로 제조한 정극으로 측정된 순환전위전류 곡선인데, 싸이클이 진행되는 동안 각각 두 개의 산화 환원 피크가 보여진다. 첫 번째 싸이클에서는  $4.0\text{V}$ 와  $4.2\text{V}$ 부근에서 산화 피크가 보여지지만, 두 번째 싸이클에서는 산화 피크가 고 전위쪽으로 약간 이동하는 것을 알 수 있다. 산화 피크에 대응되는 환원 피크는  $4.0\text{V}$ 와  $3.9\text{V}$ 부근에서 나타나고 있는데, 이 환원 피크도 산화 피크와 같이 두 번째 싸이클에서 약간 이동하며, 산화 피크와는 반대로 저 전위쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 산화

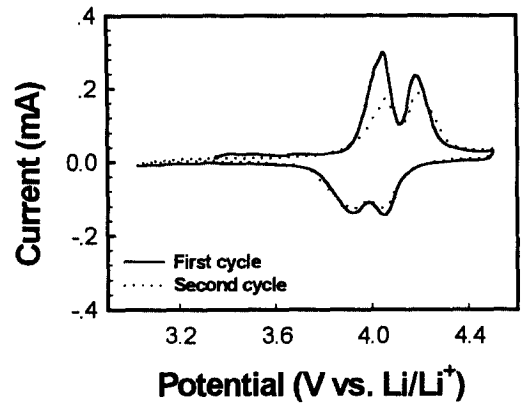
피크는 고 전위쪽으로, 환원 피크는 저 전위쪽으로 이동하는 현상은 싸이클이 진행함에 따라 셀의 내부 저항이 증가하고 분극 현상이 커지기 때문으로 생각된다(그림 5 참조). 그림 (b)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리된 정극 활물질의 순환전위전류 곡선인데, 각각 두 개의 산화 환원 피크가 나타나지만,  $800^\circ\text{C}$ 에서 6시간 열처리하여 제조한 정극 활물질



(a)



(b)



(c)

그림 4.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 순환전위전류 특성.

- (a)  $800^\circ\text{C}$  6시간 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- (b)  $800^\circ\text{C}$  24시간 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- (c)  $800^\circ\text{C}$  36시간 열처리된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Fig. 4. Cyclic Voltammety of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

- (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 6hr.
- (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 24hr.
- (c)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 36hr.

에 비하여 사이클이 진행되는 동안 산화 환원피크의 전기량의 감소폭이 적고, 산화 환원 피크의 위치도 거의 이동하지 않아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 X-선 회절 분석과 일치하는 것으로 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 특성이 우수할 것이라는 예상을 뒷받침하고 있다. 그림 (c)는 800℃에서 36시간 열처리하여 제조된 정극 활물질인데, 산화 환원 피크의 형태나 위치는 앞에서 보였던 그림들과 거의 비슷하였다. 그렇지만, 사이클 진행동안 전기량이 다른 정극 활물질에 비해 극히 작고, 첫 번째 산화 피크에 비하여 두 번째 산화 피크의 전기량이 크게 감소하는 것으로 보아 충방전 용량이 작을 것으로 예상된다.

그림 5는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell의 AC impedance를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 초기에는 100Ω 정도의 임피던스 값을 나타내다가 첫 번째와 두 번째 사이클 후에는 130Ω, 170Ω이며, 30 사이클까지, 사이클 증가와 함께 임피던스 값이 증가하지만, 30 사이클 이후에는 약 600Ω 정도에서 안정화 되었다. 이것은 순환전위전류 특성이나 충방전 특성에도 영향을 미치게 되어, 순환전위전류의 전기량이 감소하고, 충방전 용량이 감소하게 된다(그림 4, 그림 6 참조).

3-4.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  Cell의 충방전 특성

그림 6 (a), (b)는 800℃의 온도에서 시간 변화 조건에 의하여 제조된 정극 활물질들의 충방전 특

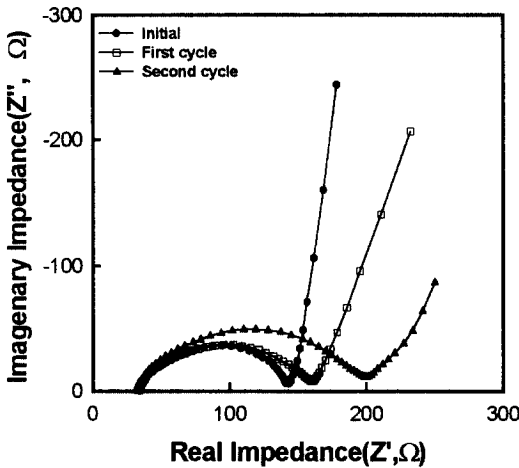
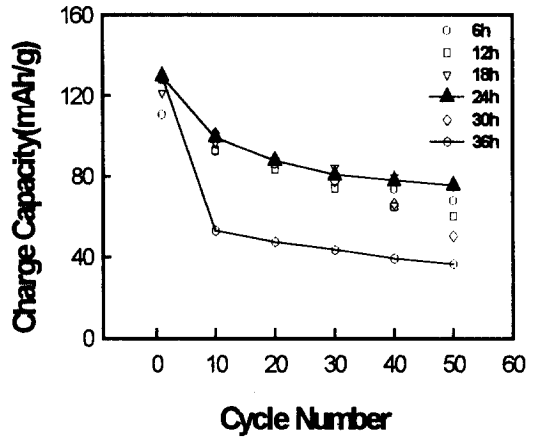
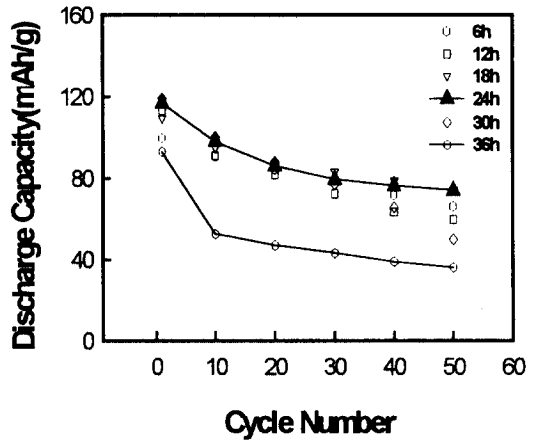


그림 5.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell의 AC 임피던스 분석.  
Fig. 5. AC impedance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cell.

성을 알아보기 위하여 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 정극들은 열처리 시간의 변화에 따라 충방전 특성이 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 800℃에서 24시간 열처리하여 제조한 정극활물질로 이루어진 정극이 첫 번째



(a)



(b)

그림 6.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 충방전 용량.  
(a) 충전 용량 (b) 방전 용량  
Fig. 6. Charge/discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared at 800℃.  
(a) charge capacity (b) discharge capacity

용매로써 물을 사용한 Sol-Gel법에 의해 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 전기화학적 특성.....정인성, 구할본

사이클에서 충전, 방전 용량이 각각 130, 120mAh/g 정도를 나타내고, 50사이클 후에는 각각 95, 90mAh/g 정도로 안정화되었다. 또한, 800℃에서 24시간 열처리하여 제조한 정극 활물질이 다른 정극 활물질에 비하여 우수한 사이클 안정성을 보였다. 이는 X-선 회절이나 순환전위전류 측정에서 예측되었던 것과 일치하며, spinel 구조가 잘 형성되고 구조 내에서 Li 또는 Mn 양이온들의 혼합 정도와 규칙성이 다른 정극 활물질보다 우수하기 때문으로 생각된다. 그림에 나타난 정극 활물질들은 열처리 시간이 증가함에 따라 충방전 용량이 증가하는 경향을 보이다가 24시간 이후 다시 용량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 800℃ 36시간 열처리하여 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 이루어진 정극은 첫 번째 사이클 이후 급격한 용량 감소를 나타내고 있다. 이는 Li 또는 Mn 양이온들의 혼합 정도와 규칙성이 좋지 않아 충방전에 기여하는  $\text{Li}^+$ 의 양이 감소하였기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하고 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에서 물을 용매로 이용한 sol-gel법은 리튬 이온 전지용  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질을 제조하는 우수한 합성방법임을 확인하였다.
2. X-선 회절 분석 결과, 물을 용매로 이용한 sol-gel법에 의해 제조한 정극 활물질은 cubic 구조에 기초한 spinel 구조가 잘 형성되었다. 그리고, 800℃ 24시간 열처리한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질은 (111)/(311) 피크비가 0.39로 전기화학적 특성이 가장 안정적이었다.
3. 열처리 전의 precursor와 열처리한 후의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 활물질의 열적 안정성을 분석한 결과, 열처리 전의 precursor는 200 ~ 400℃ 부근에서 물질의 질량 변화와 흡열 발열 피크가 보여 1단계의 단순한 반응 과정에 의하여 정극 활물질이 생성 되는 것을 확인하였고, 800℃로 열처리한 정극 활 물질은 spinel 구조가 잘 형성되어 900℃까지 구조적으로 안정하였다.
4. 순환전위전류법에서는 800℃에서 24시간 열처리한 정극 활물질이 사이클에 따른 전기량의 감소가 적고, 산화 환원 피크의 위치가 거의 변화하지 않으며 안정된 사이클 특성을 보였다.

5. 충방전 시험에서는 800℃에서 24시간 열처리한 정극 활물질의 충방전 용량이 50cycle 후에 90mAh/g 정도로 다른 물질에 비하여 우수하고, 사이클 안정성도 좋았다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 전남대학교 고품질 전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음(과제번호 : 98-기-5).

#### 참 고 문 헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "LiCoO<sub>2</sub>(0 ≤ x ≤ 1) : A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density," Mat. Res. Bull., Vol. 15, pp. 783-789, 1980.
2. B. V. Ratnakumar, G. Nagasubramanian, S. Di Stefano and C. P. Bankston, "Kinetics of Intercalation of Lithium into NbSe<sub>3</sub> and TiS<sub>2</sub> Cathode," J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 6, pp. 1513-1521, 1992.
3. J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney and F. X. Hart, "5 Volt Plateau in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films," J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, pp. L149-L151, 1995.
4. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinels," J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, pp. 459-465, 1998.
5. Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. T. Chung, W. S. Um, M. H. Kim, H. G. Kim, "Fabrication of LiMnO Thin Film by Sol-gel Method for Cathode Materials of Microbattery," J. Power Sources. Vol. 76, pp. 41-47, 1998.
6. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMnO Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3,

- pp. 879-884, 1996.
7. 정인성, 구할본, "리튬 이온 전지용  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극의 X-선 회절 분석과 충방전 용량과의 관계", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp. 347-350, 1998.
  8. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto,

D. W. Dees and D. R. Vissers, "The Thermal Stability of Lithium-Manganese-Oxide Spinel Phases," *Mat. Res. Bull.*, Vol. 31, No. 2, pp. 133-140, 1996.