

# Olivine-LiNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub> 물질의 자기적 특성 연구

## A Study on the Magnetic Properties of Olivine-LiNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>

이찬혁, 이인규, 명보라, 현성욱, 김우철\*, 심인보, 김철성  
 국민대학교 물리학과, 서울 136-702  
 E-mail: cskim@kookmin.ac.kr

키워드 : 올리빈; 피스바우어; 양극활물질 / Olivine; Mossbauer; Cathode material

### 1. 서론

현재 차세대 이차전지 양극 활물질로 연구가 활발하게 진행되고 있는 Olivine 구조의 LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Ni, Mn, Co) 물질[1,2]은 구조적 안정성으로 폭발 위험이 없고, 수명이 길다는 장점을 가지고 있다. 그렇지만 이론적인 전기용량보다 낮은 전기용량[3]으로 실용화에 어려움을 겪고 있다. 이를 해결하기 위해 LiMPO<sub>4</sub> 물질의 자기적 특성의 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 LiNiPO<sub>4</sub> 물질을 제조하여, 자기적 특성을 연구하고 결정학적 특성을 분석하였다. 미량의 <sup>57</sup>Fe를 Ni 자리에 치환하여, Mössbauer 분광 측정을 통해 미시적인 자기적 거동을 관찰하였고, 초전도 양자간섭소자(SQUID) 측정을 통하여 온도에 따른 자기적 특성을 측정하였다. 또한 시료의 결정학적 특성을 분석하기 위해 X선 회절 분석법을 사용하였다.

### 2. 실험방법

LiNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub> 시료 합성은 고순도의 출발 물질을 사용하여 solid-state 방법으로 합성하였다. Lithium carbonate (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Ammonium dihydrogen phosphate (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), Nickel(II) oxide (NiO) 와 동위원소 <sup>57</sup>Fe를 균일하게 섞어준 뒤, 석영관에 진공 봉합하여 최종 열처리를 거쳐 분말 형태의 LiNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub> 시료를 제조하였다.

합성된 시료의 결정학적 특성 분석을 위하여 상온에서 Cu-Kα (λ=1.5406Å) X-선을 이용한 회절 분석을 실시하였다. 온도에 따른 자기적 특성변화 분석을 위하여 초전도 양자간섭소자(SQUID) 측정을 4.2 K에서 상온까지 수행하였다. 또한 미시적인 자기적 거동을 관찰하기 위하여 4.2 K에서 상온까지 Mössbauer 분광 실험을 수행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

X-선 회절 강도 결과 분석을 위하여, Fullprof 프로그램을 이용하여 Rietveld 방법으로 분석하였고, 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. Solid-state 방법을 통하여 합성된 LiNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub> 시료는 공간군 Pnma인 사방정계의 단일 상으로 분석되었으며, 격자 상수는 a<sub>0</sub> = 10.041 Å, b<sub>0</sub> = 5.862 Å, c<sub>0</sub> = 4.681 Å로 분석되었다.

초전도 양자간섭소자(SQUID) 자화율 측정은 100 Oe 의 인가 자장 하에서 온도에 따른 magnetization을 관찰하였고, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시료는 22 K에서 Néel 온도를 갖는 반강자성 물질로 분석되었다. 일반적인 반강자성 물질이 Néel 온도 이하에서

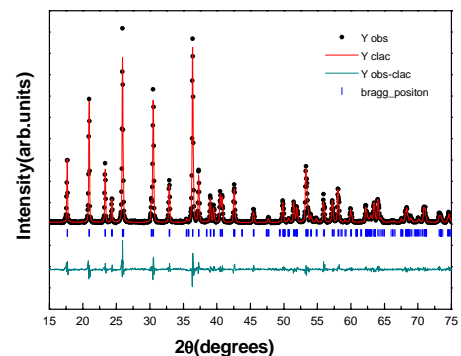


Fig. 1. X-선 회절 분석 결과

magnetization이 감소하는 것에 비하여, 9.4 K 이하에서 magnetization 값이 증가하고, ZFC 곡선과 FC 곡선의 분리가 일어나는 자기적 특성을 관찰할 수 있었다.

Mössbauer 분광 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 8개의 공명 흡수선이 임의의 위치에서 중첩된 모습이 관찰되며, 이에 따라 전기 사중극자와 자기 이중극자의 상호 작용을 동시에 고려한 분석법을 사용하였다. 4.2 K에서 2.82 mm/s의 전기 사중극자 분열 값이 측정되었다. 22 K Mössbauer 스펙트럼은 두 개의 공명 흡수선으로 나타나며, 초전도 양자간섭소자(SQUID) 자화율 측정 결과의 Néel 온도와 일치하였다. Ni 자리에 치환된  $^{57}\text{Fe}$ 의 이성질체 이동 값은 1.197 mm/s 으로 분석되며, 이를 통해 시료 내에서  $\text{Fe}^{2+}$ 로 존재하는 것을 알 수 있다.

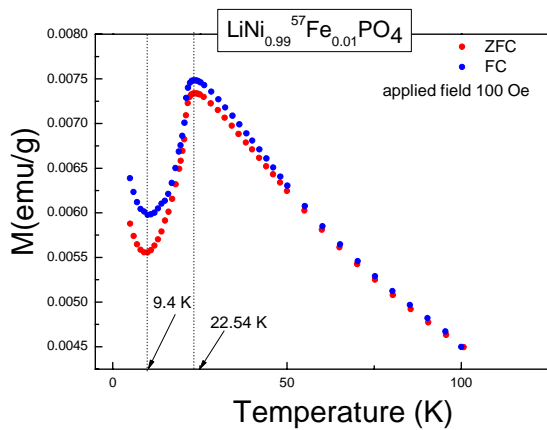


Fig. 2. 초전도 양자간섭소자(SQUID) 측정 결과

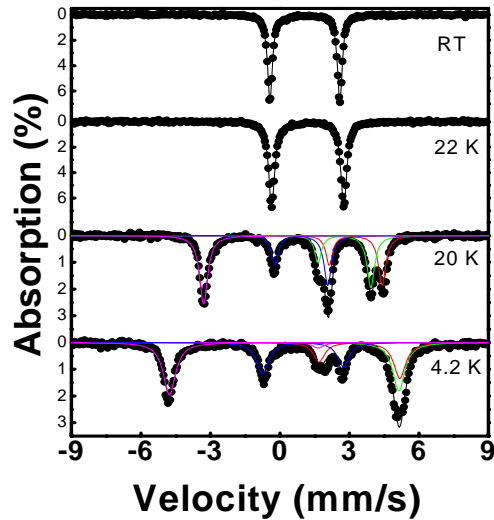


Fig. 3. Mössbauer 분광 측정 결과

#### 4. 참고문헌

- [1] Sung-Yoon Chung, Jason T. Bloking, and Yet-Ming Chiang, *Nat. Mat.* **1**, 123 (2002).
- [2] Craig A. J. Fisher, Veluz M. Hart Prieto, and M. Saiful Islam, *Chem. Mater.* **20**, 5907 (2008).
- [3] R. Ruffo<sup>1</sup>, R. A. Huggins, C. M. Mari, M. Piana, and W. Weppner, *Ionic* **11**, 213 (2005).