

이차전지 양극물질 $\text{Li}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{PO}_4$ 의 자기적 특성 연구

권우준*, 김두환, 서휘, 이재승, 차재훈, 허민재, 김철성

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 136-702

1. 서론

리튬이차전지는 충전방전이 가능하고 에너지 밀도가 높은 장점으로 각광받고 있다. 1997년 A. K. Phadi와 J. B. Goodenough는 올리빈구조의 LiFePO_4 의 발표를 시작으로 올리빈 구조 양극물질의 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2]. Olivine 계열에 해당하는 리튬인산화물 (LiMPO_4 , M = Fe, Co, Ni, Mn) 물질은 양극물질 중에서 충전/방전 특성이 뛰어나고, 가격이 저렴하고 열적으로 안정적이기 때문에 현재 산업적으로도 많이 각광 받고 있는 물질이다[3-5]. 이와 같은 리튬이차전지 기술의 지속적인 발전과 더불어 기술의 혁신을 위해서는 리튬이차전지 전반에 대한 근본적이고 체계적인 이해가 필수적이다.

2. 실험방법

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 분말 시료는 직접합성법으로 제조하였다. Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 출발시료를 정확한 당량비로 계산하여 마노에 넣어 곱게 간 후, Ar 가스 분위기에서 350°C 로 3 시간동안 하소(Calcination)를 하였다. 하소를 한 후 시료를 유압 압축기를 통하여 5000 N/cm^2 의 압력으로 압축하여 석영관에 넣고 10^{-8} Torr 의 진공으로 봉합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 700°C 까지 승온하여 10 시간동안 열처리를 하여 단일상의 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 분말 시료를 제조하였다. $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 분말 시료를 Acetonitrile 용액 속에 첨가한 후 리튬 이온의 결핍을 유도하기 위해 NO_2BF_4 를 용액에 넣어 반응시켜 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 분말 시료를 제조하였다. 리튬 결핍에 따른 시료의 결정구조와 자기적 특성 변화를 확인하기 위하여 x-ray diffraction 측정과, 57Co 단일선원으로 뫼스바우어 스펙트럼을 측정하여 시료들의 미시적인 상호작용에 대하여 연구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 실험을 하여 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료와 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 결정구조를 Rietveld 정련법으로 분석하였으며, 분석결과 시료들은 공간그룹이 $Pnma$ 인 orthorhombic 구조로 분석되었고 Fig. 1에 나타내었다. $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 격자상수는 $a_0 = 10.390\text{ \AA}$, $b_0 = 6.052\text{ \AA}$, $c_0 = 4.717\text{ \AA}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 격자상수는 $a_0 = 10.131\text{ \AA}$, $b_0 = 5.963\text{ \AA}$, $c_0 = 4.798\text{ \AA}$ 으로 각각 분석하였다.

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료와 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 FeO_6 팔면체 구조에서 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 이온가 변화에 따른 초미세 상호작용을 확인하기 위하여 뫼스바우어 분광실험을 하였다. $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 이성질체 이동치(isomer shift) 값은 $\delta = 1.12\text{ mm/s}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료의 이성질체 이동치 값은 $\delta = 0.32\text{ mm/s}$ 으로 분석하여 Fe 이온이 각각 Fe^{2+} , Fe^{3+} 상태임을 분석하였다. 또한 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료와 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 시료는 널온도(Néel Temperature; T_N) 이하에서 Fe 이온의 강한 결정장에 의한 전기 4중극자 상호작용과 자기 2중극자 상호작용이 동시에 존재하여 8 개의 흡수선이 나타나는 것을 확인하였다.

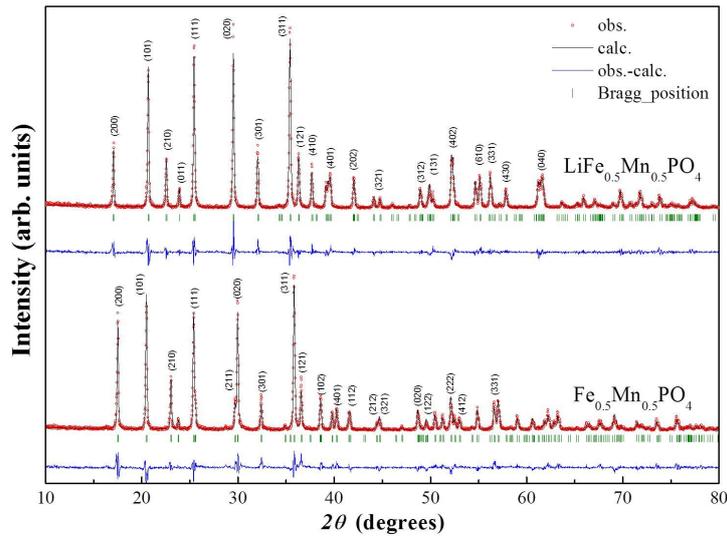


Fig. 1. The refined XRD patterns of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ and $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ at room temperature.

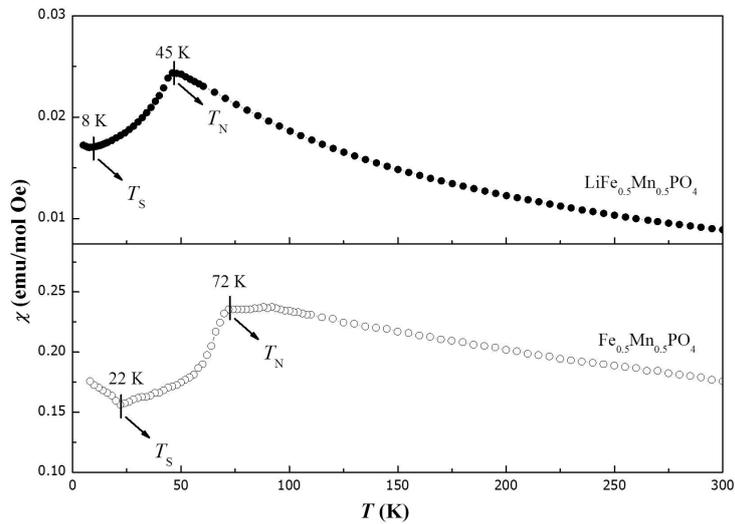


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ and $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ at various temperatures.

4. 참고문헌

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144, 1188 (1997).
- [2] W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* 78, 184429 (2008).
- [3] W. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, and C. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 96, 242505 (2010).
- [4] J. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* 73, 024410 (2006).
- [5] Bas B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and Fiebig, *Phys. Rev Lett.* 101, 157202 (2008).