

외부자기장에서의 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극물질 자기적 특성 연구

김희승*, 이인규, 한은주¹, 김삼진, 김철성

국민대학교 물리학과, 136-702

¹수원대학교 물리학과, 445-743

1. 서론

요즘 차세대 에너지소재로 각광받는 리튬이차전지 양극물질 연구가 활발히 진행 중이다. 양극물질 연구에는 높은 작동전압, 충방전용량뿐만 아니라 열적안정도, 친환경적 측면 등이 고려되어야 한다. 리튬이차전지 양극물질 중 nasicon 구조로 알려진 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 물질은 작동전압 2.8 V, 이론용량 128.2 mAh/g으로 olivine 구조 LiFePO_4 보다 전기화학적특성은 조금 낮으나 열적 안정성이 우수하기 때문에 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 물질의 외부자기장 하에서 초전도 양자간섭계 (SQUID)와 뫼스바우어 분광법에 의한 미세적인 자기특성에 관한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 시료는 직접합성법(solid state reaction)으로 제조하였다. 출발물질로 Li_2CO_3 (99.99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.999%), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) 가 사용되었으며, 당량 비에 맞춰 계산 후 시료를 혼합하여 마노에서 1시간동안 분쇄하였다. 혼합한 시료를 300°C에서 4시간동안 아르곤 분위기에서 하소하였고, 하소한 시료를 pellet ($5000\text{N}/\text{m}^2$)으로 제작 후 900°C에서 8시간동안 아르곤 분위기에서 소결하였다. Cu-K α 선에 의한 X-선 회절 실험(XRD)을 통해 시료의 결정학적 특성을 확인하였고, 외부자기장 5T를 인가하여 다양한 온도구간 4.2 ~ 40 K에서 초전도 양자간섭계와 뫼스바우어 분광기를 이용하여 자기적 특성 변화를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

결정구조를 분석하기 위해 Fullprof 컴퓨터 분석프로그램을 이용하여 Rietveld 정련법으로 분석한 결과 $P2_1/n$ 의 공간군을 갖는 monoclinic 구조임을 확인하였고, 격자상수 $a_0 = 8.570 \text{ \AA}$, $b_0 = 12.014 \text{ \AA}$, $c_0 = 8.616 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.511^\circ$, 부피는 $V = 887.116 \text{ \AA}^3$ 로 분석되었다.

자기적 특성을 확인하기 위해 측정된 초전도 양자간섭계 실험에서 5 T의 자장을 인가하여 온도별 자화곡선은 4.2 K에서 온도가 증가함에 따라 자화 값이 감소하다가 13 K에서 최솟값을 보이고, 온도가 증가함에 따라 자화 값이 증가하다 28 K에서 최댓값을 보였으며 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 모습을 보였다. 이는 5 T의 외부자장을 가한 뫼스바우어 온도별 데이터와 일치함을 확인하였다. 뫼스바우어 분석결과 최솟값의 자화율을 보인 13 K에서 1,6과 2,5의 흡수율이 같아졌고, 2,5라인의 면적이 온도가 증가함에 따라 감소하여 28 K에서는 완전히 사라지는 모습을 보였다.

참고문헌

- [1] H. S. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **113**, 17E117 (2013).
- [2] Y. H. Li, W. C. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **109**, 07A505 (2011)

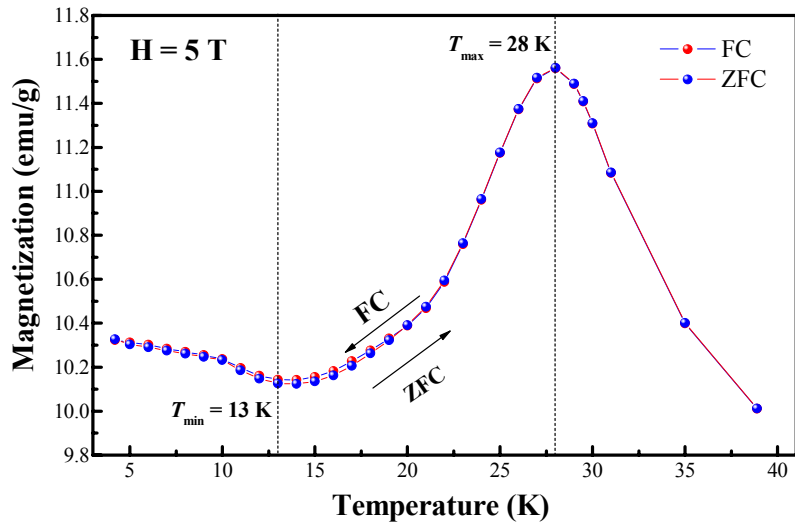


Figure 1. Temperature dependence of magnetization curves under 5 T between 4.2 and 295 K.

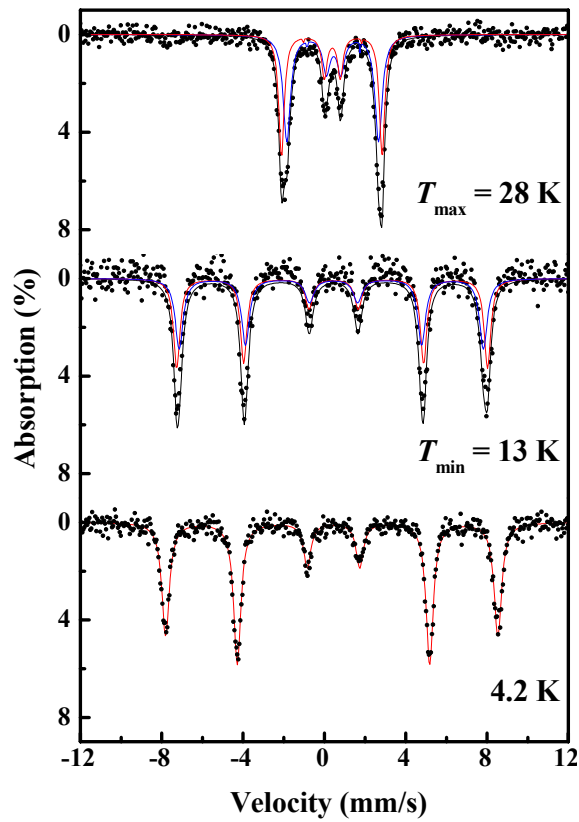


Figure 2. Mössbauer spectra of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ under external field of 5 T at various temperatures.