

Mg이 치환된 LiFePO₄의 자기 특성 연구

김민지*, 김삼진, 김철성
국민대학교 물리학과

1. 서론

현재 가장 많이 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활 물질인 LiFePO₄는 낮은 리튬 이온의 확산 속도와 높은 열전도율을 가지고 있으며, 이를 개선하기 위하여 이온반경이 작으면서 용점이 높은 Mg를 치환한 연구가 많이 이루어지고 있다.[1] 하지만 이를 위한 기본적인 물성 특성에 대한 연구가 미미한 실정이다. 이에 본 연구에서는 직접합성법으로 제조한 Mg-LiFePO₄ 시료의 결정학적 및 자기적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

Mg-LiFePO₄의 분말 시료를 직접합성법으로 제조하였다. 출발 물질로 lithium carbonate (Li₂CO₃), iron(II) oxalate dehydrate (FeC₂O₄ · 2H₂O), Magnesium Acetate tetrahydrate (CH₃COO)₂Mg · 4H₂O, ammonium dihydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄)를 사용 하였으며, 계산된 당량비로 혼합된 시료를 agate mortar에서 곱게 갈아준 뒤, Ar 가스 분위기에서 350 °C로 3 시간동안 하소 (Calcination) 를 하였다. 이 시료를 유압 압축기를 통하여 5000 N/cm²의 압력으로 압축하여 다시 마노에서 곱게 갈아준 뒤, 유압 압축기를 통하여 5000 N/cm²의 압력으로 압축한 후 700 °C에서 8 시간동안 열처리 하였다. Cu-K α 선을 사용하는 x-선 회절 실험(XRD)을 통해 시료의 결정학적 특성을 측정하였고, Rietveld 정련법을 이용한 full prof 프로그램을 통해 분석하였다. 진동 시료 자화율(VSM) 실험을 통하여 다양한 온도구간에서의 자화특성 변화를 측정하였다. 마지막으로 Mössbauer 분광 실험을 통하여 4.2 K부터 295 K까지의 Mg-LiFePO₄의 미시적인 자기적 특성을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

직접합성법으로 제조된 Mg-LiFePO₄시료를 x-선 회절(XRD) 실험 결과, Pnma의 공간군을 가지는 orthorhombic 구조로 분석되었다. 진동 시료 자화율(VSM) 실험 측정 결과, spin reorientation 현상이 일어나는 온도(T_S)와 상자성체에서 반강자성체로 상전이가 일어나는 नी온도(T_N)를 결정하였다. 이러한 시료의 spin reorientation 현상을 알아보기 위하여 Mössbauer 분광 실험을 4.2 K부터 295 K까지의 온도구간에서 진행 하였다. 4 × 4 Hamiltonian matrix를 대각선화 하여 분석한 결과, spin reorientation 현상을 확인하였던 온도 구간에서는 초미세 자기장 값과 전기 4중극자 분열치의 기울기의 변화를 확인 하였으며, 모든 온도 구간에서 Fe 이온이 Fe⁺² 상태인 것을 확인 하였다. 또한 नी온도 이하의 온도 구간에서는 뫼스bauer 스펙트럼이 8개의 비대칭 흡수선으로 관측되었다.

4. 참고문헌

[1] A Baran, S Mahlik, M Grinberg, P Cai, S I Kim and H J Seo, J. Phys. Condens. Matter