

Olivine 구조의 양극물질에 transition metal(Fe, Mn, Ni)을 치환함으로써 나타나는 자기적 특성

최현경^{1*}, 김문환¹, 김성백², 한은주³, 김삼진¹, 김철성¹

¹국민대학교 물리학과

²건양대학교 기초교육학부

³수원대학교 물리학과

1. 서론

LiFePO₄ 양극물질은 높은 작동전압과 충/방전 용량을 가지고 있으나 리튬 이온의 삽입(insertion)/탈리(extraction)시 1차원적인 이온 통로와 결정 구조로 인하여 낮은 전도성을 지니고 있다. 이를 해결하기 위하여 transition metal (Fe, Mn, Ni) 물질을 치환하여 그 특성을 향상시키고자 하는 많은 연구가 이루어지고 있다.[1] 본 연구에서는 LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}PO₄ 양극물질이 저온에서 스핀 궤도 결합에 의해 발현되는 특이한 자기적 성질을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

올리빈 구조를 가지는 LiMPO₄ 양극물질에 M=Fe, Mn, Ni를 치환하여 LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}PO₄ 물질을 직접합성 방법으로 제조하였다. Li₂CO₃, NH₄H₂PO₄, FeC₂O₄ · 2H₂O, MnO, NiO를 출발 물질로 하여, 혼합된 시료를 300도에서 4시간 동안 아르곤 분위기에서 하소하였다. 하소된 시료를 pellet으로 제작 후 700도에서 10시간 동안 아르곤 분위기에서 소결하였다. Cu-Kα 선에 의한 X-선 회절 실험을 통하여 시료의 결정학적 특성을 확인하였으며, 4.2 K에서 295 K의 온도 구간에서 진동시료 자화율과 피스바우어 분광 실험을 통하여 본 양극물질의 자기적 특성을 확인하였다.

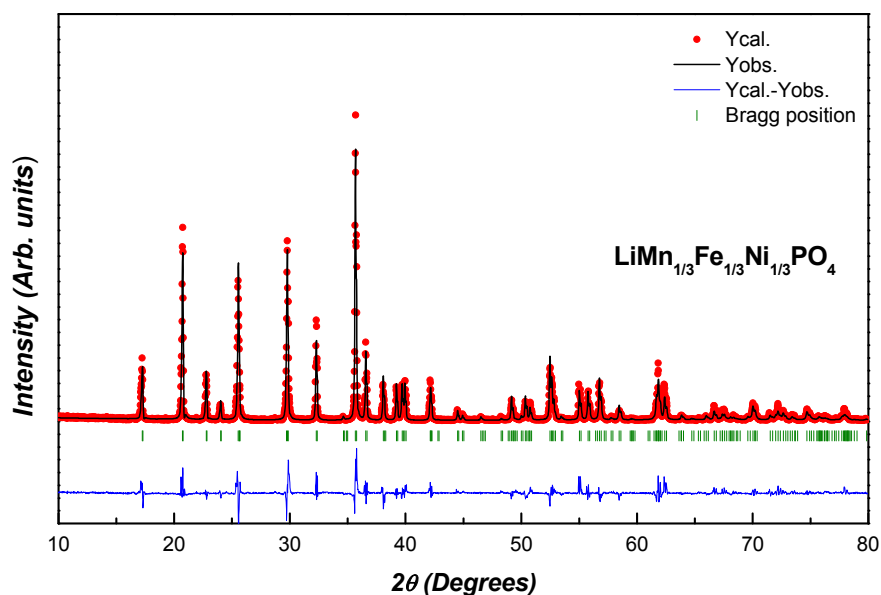


Fig. 1. The refined x-ray diffraction patterns of LiFMn_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3}PO₄ at 295K.

3. 실험결과 및 고찰

올리빈 구조의 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{PO}_4$ 양극물질을 X-선 회절 실험한 결과, 그림 1과 같이 orthorhombic 구조의 $Pnma$ 공간그룹을 갖는 것으로 확인되었으며, 격자 상수는 $a_0 = 10.2768$, $b_0 = 5.9943$, $c_0 = 4.7101 \text{ \AA}$ and $V = 290.1546 \text{ \AA}^3$ 으로 분석되었다. 4.2 K에서 295 K에서 진동시료형 자화율 실험과 뫼스바우어 분광 실험을 측정한 결과, 해당 양극물질의 널 온도는 34 K로 결정되었으며, 널 온도 이하에서는 반강자성체 거동을 보이는 것으로 확인되었다. 4.2 K에서의 뫼스바우어 스펙트라를 분석한 결과, 초미세 자기장(Hyperfine field)은 118.95 kOe, 전기 4중극자 분열치(Electric quadrupole splitting)은 2.79 mm/s, 이성질체 이동치(isomer shift)는 1.21 mm/s로 확인되었으며, Fe 이온은 모든 온도 구간에서 Fe^{2+} 상태임을 확인하였다. 또한, 초미세 자기장과 전기장 기울기 텐서가 이루는 θ 와 φ 는 0° , 비대칭인자 $\eta = 0.84$, 전기 4중극자와 자기 2중극자의 상호작용의 비 $R = 3.46$ 으로 분석되었다.

4. 참고문헌

- [1] H. Li, Y. Chen, L. Chen, H. Jiang, Y. Wang, H. Wang, G. Li, Y. Li, and Y. Yuan, *Electrochim. Acta*, **143**, 407 (2014).
- [2] K. Wang, A. Ottmann, J. Zhang, H.-P. Meyer, and R. Klingeler, *J. Mater. Res.* **30**, 914 (2015).