

졸겔 합성에 의한 LiFeO₂ 분말의 Mössbauer 연구

안성용 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉3동 861-1

(2004년 4월 1일 받음, 2004년 4월 19일 최종수정본 받음)

α -LiFeO₂ 분말을 졸겔법을 이용하여 제조하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 x-선 회절분석기, Mössbauer 분광기 및 진동형시료자화율측정기를 이용하여 연구하였다. 600 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 열처리하여 제조한 시료는 α -LiFeO₂+LiFe₅O₈의 혼상으로 이루어졌으며 600 °C에서 3시간 동안 H₂(5 %)/Ar(Bal.) 혼합가스 분위기에서 열처리 한 시료는 α -LiFeO₂ 상임을 확인할 수 있었다. X-선 회절분석 결과 α -LiFeO₂ 분말은 cubic 구조를 가졌으며 이때 격자상수 $a=4.1930\pm 0.0005$ Å이었다. Mössbauer 스펙트럼 분석결과 α -LiFeO₂의 Néel 온도는 130 ± 3 K임을 알 수 있었다.

주제어 : sol-gel법, 피스바우어 분광기, LiFeO₂, LiFe₅O₈

I. 서 론

리튬(Li)과 철(Fe) 산화물인 LiFeO₂와 LiFe₅O₈에 대한 연구는 리튬이온전지의 cathode 물질로의 응용과 가넷(garnet: Y₃Fe₅O₁₂)을 대신하여 보다 저렴한 가격의 마이크로파 응용 부품 개발로 인하여 많은 연구가 이루어 지고 있다. 이들 Li-Fe-O계 물질의 전기적 특성은 많은 연구가 이루어 지고 있으나 자기적 성질에 관한 연구는 많이 부족한 실정이다[1-3].

LiFeO₂는 α -LiFeO₂, β -LiFeO₂, 및 γ -LiFeO₂의 3가지 결정구조를 가지고 있다. α -LiFeO₂ 구조는 면심 입방정(fcc cubic) 구조를 가지며 Li⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온이 팔면체 자리에 1:3의 비율로 규칙적으로 정렬되어 있으며 나머지 Fe³⁺ 이온이 사면체 자리에 위치하고 있다. β -LiFeO₂ 구조는 사방정(tetragonal) 구조를 가지며 Li⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온이 팔면체 자리에 무질서하게 배열되어 있다. α -LiFeO₂상이 β -LiFeO₂ 상으로의 전이는 약 755 °C에서 진행됨이 알려져 있다. γ -LiFeO₂ 구조는 β -LiFeO₂ 구조와 같은 사방정 구조를 가지나 격자상수 $a=4.050$ Å, $c=8.740$ Å으로 β -LiFeO₂의 격자상수 $a=2.886$ Å, $c=4.280$ Å보다 더 크다[4-6].

본 연구에서는 졸겔 제조법으로 LiFeO₂를 제조하여 Mössbauer 분광기를 통하여 Li⁺, Fe³⁺ 이온들의 site 분포도를 확인하였으며 x-선 회절법으로 결정구조를 확인하고 진동시료자화율측정기를 통하여 자기적 성질을 조사하였다.

II. 실험 방법

졸겔 제조법으로 LiFeO₂ 분말을 합성하기 위한 출발원료로서는 순도 99.99 %의 iron nitrate(Fe(NO₃)₃·9H₂O) 및 99.99

%의 lithium acetate(CH₃CO₂Li)를 사용하였으며, 용매로는 distilled water(H₂O), ethanol(CH₃CH₂OH) 및 acetic acid(CH₃COOH)을 1:8:1의 비율로 혼합하여 사용하였고 첨가제로는 ethylene glycol(HOCH₂CH₂OH)을 사용하였으며, 이때 stock solution의 몰 농도는 0.2 M로 선택하였다. 출발원료를 혼합한 용매를 60 °C에서 12시간 반응을 시켜 완전히 용해시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 ethylene glycol을 넣고 12시간 반응을 시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 진공 오븐에서 100 °C에서 일주일간 건조하여 초기 분말을 제조하였다. 건조한 분말을 600 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 열처리하여 시료 A를 제조하였고 건조한 분말을 600 °C에서 3시간 동안 H₂(5 %)/Ar(Bal.) 혼합가스 분위기에서 열처리 하여 시료 B를 제조하였다. 열처리한 분말의 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert PW 1827 x-선 회절분석기(CuK α)를 이용하여 x-선 회절도, 격자상수를 구하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등기속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 상온 상태의 40 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다. 진동시료자화율측정기(Lake shore 7300)를 사용하여 외부자기장을 10 kOe 인가하여 자기모우멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

졸겔 제조법으로 합성한 Li-Fe-O 분말시료의 x-선 회절 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Figure 1에서와 같이 공기중에서 열처리한 시료 A는 x-선 회절분석결과 24도 근방의 (101) peak과 44도 근방의 (200) peak의 intensity가 크게 나타났으며, 이는 tetragonal 구조의 γ -LiFeO₂상이 35도 근방의 (311) peak이 주 peak인 스피넬 페라이트 LiFe₅O₈상과 섞여 있음을 알 수 있었다. H₂(5 %)/Ar(Bal.) 혼합가스 분위기에서 제조된

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

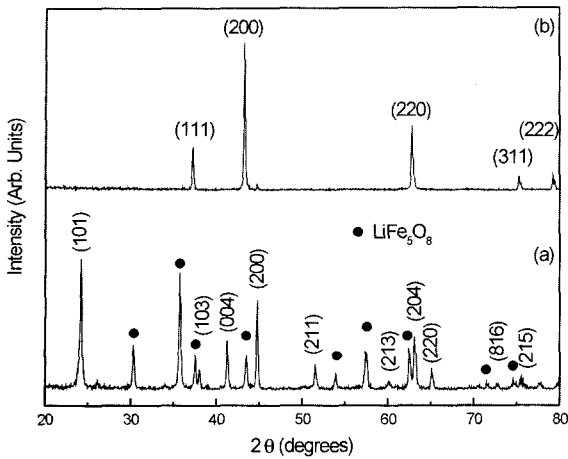


Fig. 1. XRD patterns of (a) sample A annealed at 600 °C, 3 h in air and (b) sample B annealed at 600 °C, 3h in H₂(5%)/Ar(Bal.) gas atmosphere.

시료 B는 cubic 구조의 α-LiFeO₂ 상임을 x-선 분석결과 확인 할 수 있었고, 격자상수의 결정을 위하여 Kα₂ stripping과 curve fitting을 통하여 정확한 회절각을 구한 후 Nelson-Reley 함수 (1/2[cos²θ/sinθ+cos²θ/θ])를 이용하였다. 이때 격자상수는 a=4.1930±0.0005 Å이었다. 시료 A의 경우 두 상이 혼재되어 있었으므로 정확한 격자상수를 구할 수 없었다. X-선 회절 결과에서 보듯이 열처리 과정의 가스 분위기에 따라서 생성된 상이 변화하였으며 단일상의 LiFeO₂ 분말을 합성하기 위해서는 H₂(5 %)/Ar(Bal.) 혼합가스 분위기에서 열처리 하는 것이 유용함을 알 수 있었다. 또한 α-LiFeO₂상이 β-LiFeO₂상으로의 전이는 약 755 °C에서 진행됨이 알려져 있으므로 600 °C에서 열처리한 시료의 경우 β-LiFeO₂상은 관측할 수 없었다.

X-선 회절 분석 결과 시료 A는 γ-LiFeO₂+LiFe₅O₈의 혼재된 상으로, 시료 B는 α-LiFeO₂로 분석되었으나 시료 A의 spinel peak이 Fe₃O₄ 혹은 γ-Fe₂O₃일 가능성도 여전히 남아 있다. Fe₃O₄와 γ-Fe₂O₃ 모두 spinel 구조를 가지나 Fe₃O₄의 경우 A-site에는 Fe³⁺이온이 B-site에는 Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온이 존재하며 상온에서의 초미세자기장 값은 H_B=462 kOe, H_A=491 kOe를 가진다[7]. γ-Fe₂O₃는 A-site와 B-site 모두 Fe³⁺ 이온을 가지며 초미세자기장 값은 H_B=495 kOe, H_A=440 kOe를 가진다[8]. 이를 확인하기 위하여 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 취하였다. 스피넬 페라이트 LiFe₅O₈는 Néel 온도가 약 908 K[9] 이므로 상온에서 2 set의 Mössbauer 공명흡수선을 나타낸다. 또한 가운데에 2 line의 사중극자분열값을 가지는 γ-LiFeO₂의 상이 존재하였으며 이 결과는 x-선 회절분석 결과와도 일치하는 것으로 공기중에서 열처리한 분말 시료는 LiFe₅O₈+γ-LiFeO₂의 혼상이며 γ-LiFeO₂의 Néel 온도는 상온 이하임을 알 수 있었다. 스피넬 상의 Mössbauer

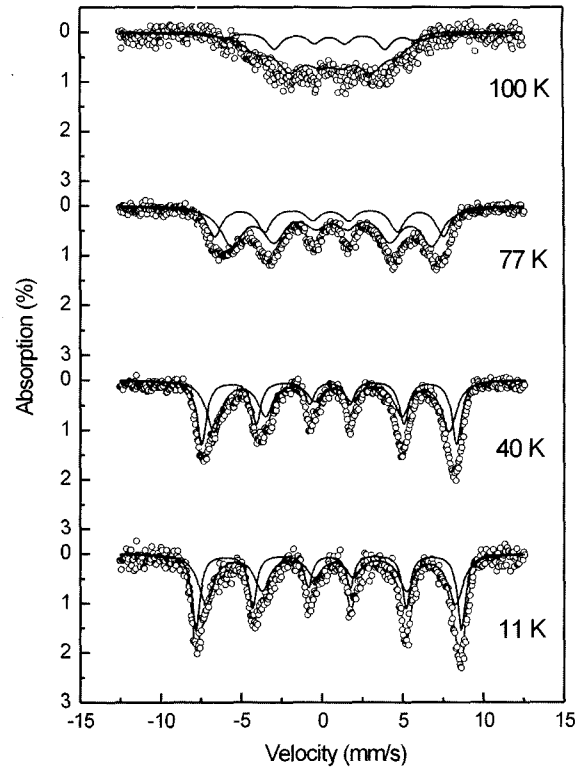


Fig. 2. Mössbauer spectra of α-LiFeO₂ at low temperatures.

분석결과 B-site의 초미세자기장 값은 H_B=506 kOe, A-site의 초미세자기장 값은 H_A=495 kOe의 값을 가졌는데 이것은 Barros 등이[10] 발표한 LiFe₅O₈의 초미세자기장 H_B=510 kOe, H_A=505 kOe보다 작은 값을 가지는 것이다. 이러한 작은 초미세자기장 값은 단일상이 아니므로 생기는 차이라고 생각된다. 이성질체이동값 분석결과 A-site와 B-site 모두 Fe³⁺ 이온 상태로 존재하고 있었으며 분석된 초미세자기장 값으로 보아 시료 A에서의 spinel 상은 LiFe₅O₈으로 결정하였다. 분석된 면적비는 LiFe₅O₈ 상이 46 %, γ-LiFeO₂ 상이 54 %의 비율로 존재함을 알 수 있었다.

시료 B의 Mössbauer 스펙트럼은 2 line의 사중극자분열값만을 가졌는데 이 또한 α-LiFeO₂의 Néel 온도가 상온 이하임을 나타내는 것이다. Mössbauer 분석결과 γ-LiFeO₂의 사중극자분열값은 0.17 mm/s였으며 이성질체이동값은 0.24 mm/s 값을 가졌다. 이는 γ-LiFeO₂의 Fe이온이 가지는 이온가는 Fe³⁺임을 보여주는 것이다. α-LiFeO₂의 Néel 온도와 저온에서의 자기적 특성을 조사하기 위하여 Mössbauer 스펙트럼을 11-290 K의 온도범위에서 취하였으며 대표적인 것들을 Fig. 2, 3과 분석결과를 Table I에 나타내었다. Néel 온도 이하의 온도에서는 2 set의 공명 흡수선으로 해석하였다. 100 K까지는 6 line의 공명 흡수선이 관측되었으나 그 이상의 온도에서는 6 line의 공명 흡수선이 소멸 하고 가운데 2 line의 스펙트럼만

Table I. Mössbauer parameters for α -LiFeO₂. H_{hf} is the magnetic hyperfine field in unit of kOe, E_Q the quadrupole splitting, δ the isomer shift relative to metallic iron at room temperature in unit of mm/s, and A/B the area ratio

Temperature (K)	H_{hf} (kOe)		E_Q (mm/s)		δ (mm/s)		A/B
	<i>B</i> -site	<i>A</i> -site	<i>B</i> -site	<i>A</i> -site	<i>B</i> -site	<i>A</i> -site	
11	512	481	-0.02	-0.11	0.42	0.62	1.22
77	442	386	-0.07	-0.02	0.42	0.62	1.78
290	-	-	0.18	0.34	0.20	0.45	1.50

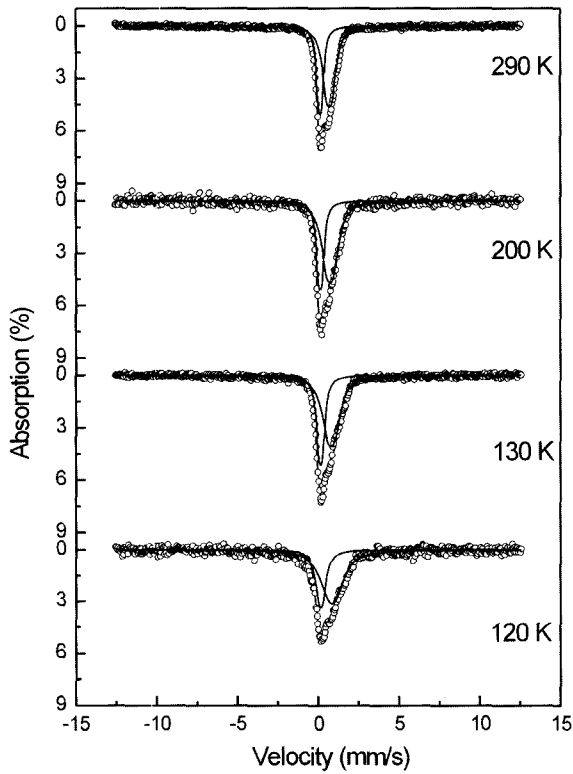


Fig. 3. Mössbauer spectra of LiFeO₂ at various temperatures.

관측되었다. α -LiFeO₂의 Néel 온도는 130 ± 3 K로 결정하였다. 측정온도가 11 K에서 증가할수록 초미세 자기장 값은 감소함을 알 수 있었으며 11 K에서의 *B*-site(octahedral)와 *A*-site(tetrahedral)의 초미세자기장값은 각각 512 kOe, 481 kOe, 사중극자분열값은 각각 -0.02 mm/s, -0.11 mm/s였다. 또한 이성질체이동값은 0.42 mm/s와 0.63 mm/s로 나타났는데 각 site의 철 이온이 Fe³⁺로 존재함을 알 수 있다. 본 연구에서는 이성질체 이동값이 0.8 mm/s보다 큰 값을 가질 때 Fe²⁺로 존재하고 그 이하의 값을 가질 때 모두 Fe³⁺로 존재한다고 가정하였다[11]. 이때 11 K에서의 *B*-site와 *A*-site의 면적비는 45%, 55%이었다.

Figure 4는 온도에 따른 *A*, *B*-site의 초미세자기장의 변화를 나타내 보이고 있다. 온도가 증가할수록 초미세 자기장값은 감소하였으며 Mössbauer 스펙트럼 분석결과에서 보듯이 100 K 이상에서 상자성으로 자성특성이 변함을 알 수 있었다.

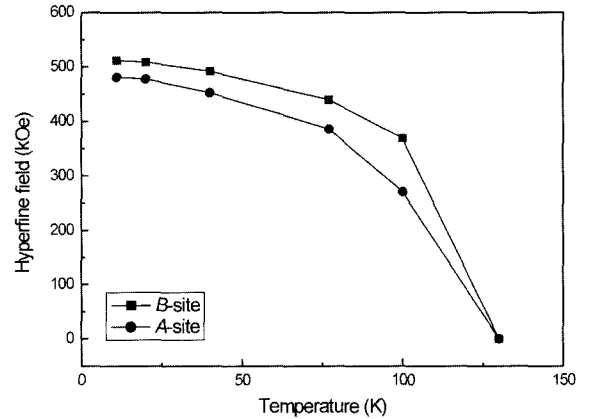


Fig. 4. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields in α -LiFeO₂.

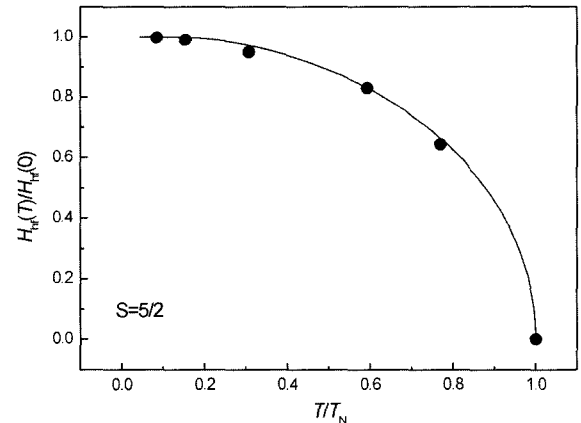


Fig. 5. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_N for α -LiFeO₂.

Figure 5는 α -LiFeO₂의 초미세자기장값의 평균값을 온도에 따른 변화로 Néel 온도 T_N 에 대한 환산된 온도 T/T_N 에서의 절대 영도에서의 초미세자기장 $H_{hf}(0)$ 에 대한 환산된 초미세 자기장 $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ 의 변화값을 나타내고 있다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험값이며 이에 대해 실선으로 표시된 것은 spin 값이 $S=5/2$ 인 Brillouin 이론곡선으로써 오차범위내에서 명확하게 잘 따르고 있다. 그러므로 α -LiFeO₂ 내의 Fe³⁺ 이온들은 $S=5/2$ 로 high spin 상태를 알 수 있었다.

Li-Fe-O계의 자기적 성질을 조사하기 위하여 VSM을 이용하여 최대 10 kOe의 외부자기장을 인가하였다. Figure 6에 시

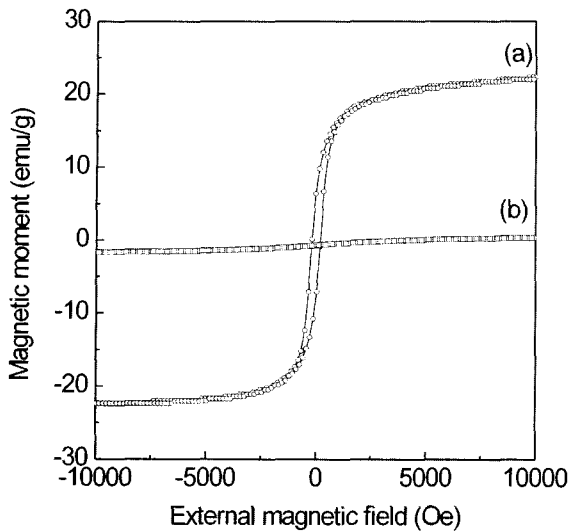


Fig. 6. Typical hysteresis loops of the (a) sample A and (b) sample B at room temperature.

료 A와 시료 B의 자기이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보듯이 시료 A는 상온에서 자기모우멘트를 가지는 LiFe_5O_8 로 인하여 상온에서 자기이력을 나타내었으며 이때 포화자화값은 22.3 emu/g으로 나타났으며 보자력은 195.3 Oe였다. 시료 B는 자기이력실험결과 상온에서 상자성으로 나타났다. 이는 Mössbauer 분광실험결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구를 통하여 졸겔법으로 제조된 Li-Fe-O 초기분말을 공기중에서 600 °C에서 3h 열처리하여 $\alpha\text{-LiFeO}_2 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$ 의 혼합된 상을 얻을 수 있었으며, $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}(\text{Bal.})$ 혼합가스 분위기에서 열처리 하여 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 상을 제조할 수 있었으며 600 °C에서의 열처리로 인하여 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 상은 합성되지 않았다. Mössbauer 분광실험 결과 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 와 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 모두 상온

이하에서 Néel 온도를 가짐을 알 수 있었고 상온에서는 모두 상자성을 띠었으며 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 의 경우 $T_N = 130 \pm 3$ K임을 알았다. $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 내의 Fe^{3+} 이온들은 $S=5/2$ 로 high spin 상태를 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] A. J. Pointon and R. C. Saull, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 157 (1969).
- [2] G. M. Argentina and P. D. Baba, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **22**, 652 (1974).
- [3] M. Tabuchi, K. Ado, H. Sakaebe, C. Masquelier, H. Kageyama, and O. Nakamura, *Solid State Ionics*, **79**, 220 (1995).
- [4] M. Schieber, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1363 (1964).
- [5] J. L. Dormann, A. Tomas, and M. Nogues, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **77**, 611 (1988).
- [6] V. Berbenni, A. Mariniand, and D. Capsoni, *Z. Naturforsch. (a)*, **53**, 997 (1998).
- [7] D. T. Margulies, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **75**, 6097 (1994).
- [8] I. Horio, X. Z. Zhou, and A. H. Morrish, *ICF 6 Proc.*, 1422 (1992).
- [9] W. H. V. Aulock, *Handbook of microwave ferrite materials*, (Academic Press, New York, 1965).
- [10] F. D. Barros, P. J. Viccaro, and J. O. Artman, *Phys. Lett.*, **27A**, 374 (1968).
- [11] 옥항남, *피스바우어분광학*, 대우학술총서 자연과학 6 (민음사, 서울, 1983).

Mössbauer studies of LiFeO₂ powders by sol-gel process

Sung Yong An and Chul Sung Kim*

Dept. of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 1 April 2004, in final form 19 April 2004)

α -LiFeO₂ powders have been prepared by a sol-gel method. The crystallographic and magnetic properties were characterized with a x-ray diffractometry, Mossbauer spectroscopy, and vibrating Samples magnetometry. The γ -LiFeO₂+LiFe₅O₈ phase is observed in the Samples annealed at 600 °C for 3h in air and α -LiFeO₂ phase is observed in the Samples annealed at 600 °C for 3 h in H₂(5%)/Ar(Bal.) gas atmosphere. The crystal structure of α -LiFeO₂ is found to be cubic with a lattice $a=4.193 \pm 0.0005$ Å. The Néel temperature of α -LiFeO₂ is found to be 130 ± 3 K.

Key words : sol-gel method, Mössbauer spectroscopy, LiFeO₂, LiFe₅O₈