

KFeO₂ 분말의 제조 및 뫼스바우어 분광학 연구

문승제 · 심인보 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2007년 1월 15일 받음, 2007년 1월 30일 최종수정본 받음)

단일상의 KFeO₂ 분말을 ball-mill법을 이용하여 제조 하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 x-선 회절법, 중성자 회절 실험, 뫼스바우어 분광법으로 연구 하였다. x-선 및 중성자 회절실험 분석 결과 KFeO₂ 시료의 결정구조는 격자상수 $a_0 = 5.557 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.227 \text{ \AA}$, $c_0 = 15.890 \text{ \AA}$ 을 갖는 단일상의 orthorhombic구조로 분석 되었다. 또한 시간변화에 따른 KFeO₂의 강한 흡습성으로 인한 급격한 변화를 확인할 수 있었다. 뫼스바우어 스펙트럼 결과 1 set(6-line)으로 분석되었다. 극저온(4.2 K)과 상온에서의 초미세자기장(hyperfine field)은 각각 519, 489 kOe이었으며, 이성질체 이동치(isomer shift)는 0.19, 0.05 mm/s로 나타났다. KFeO₂의 스핀과 여기에 의한 $T/T_c < 0.7$ 이하의 초미세자기장 $H_{hf}(T)$ 의 변화는 $[H_{hf}(T) - H_{hf}(0)]/H_{hf}(0) = -0.16(T/T_c)^{3/2} - 0.25(T/T_c)^{5/2}$ 으로 얻어졌다.

주제어 : 뫼스바우어 분광학, ball-mill법, 알칼리 금속

I. 서 론

알칼리 금속과 철 화합물(MFeO₂, M = Li, Na, K)은 알칼리 금속의 이온화 에너지를 이용한 battery물질로 연구되고 있는데[1, 2], 최근에는 2차 전지로서의 응용 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다[3-5]. 이들 알칼리 철 화합물들 중에 KFeO₂는 철(Fe) 산화물중 독성이 적어 다각적인 응용이 가능하다. 그리고 철과, 칼륨의 낮은 가격은 산업적 측면의 이용에서 큰 장점이 아닐 수 없다. 한편 KFeO₂은 철산화물들 중 가장 높은 Néel 온도 $T_N(960 \pm 10 \text{ K})$ 값을 가지는 것으로 보고되고 있고, 특히 철 이온간의 결합이 반 평행상태의 결합각을 이루고 있는 것으로 알려져 있어 강한 반강자성(antiferromagnetic)특성을 나타내며 이에 관하여 학문적인 연구도 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 많은 장점에도 불구하고 KFeO₂에 관한 연구가 거의 없는데, 그 이유는 칼륨의 강한 이온화 경향으로 인해 공기 중에 있는 H₂O와 빠르게 반응하는 특성을 가지므로 대기에서 매우 불안정하기 때문이다.

이에 본 연구에서는 ball-mill법으로 단일상의 KFeO₂를 제조하여 x-선 회절기, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 결정구조 및 입자의 크기를 조사하였으며 뫼스바우어 분광기를 통하여 K⁺, Fe³⁺ 이온들의 site 분포도 및 자기적 성질을 조사하였다.

II. 실험 방법

Ball-mill 제조법으로 KFeO₂ 분말을 합성하기 위한 출발원

료는 순도 99.5%의 potassium carbonate(KCO₃) 및 99%의 iron oxide(Fe₂O₃)을 사용하였으며, 용질을 혼합하기 위해 증류수(H₂O)를 사용하였으며, 이때 사용한 용기와 ball은 각각 알루미늄(Al₂O₃)재질로 만들어진 것을 사용하였다. 출발원료를 혼합한 다음 증류수와 ball을 jar속에 적당한 부피(출발원료 : 증류수 : ball = 1 : 1 : 1)만큼 넣은 다음 350 rpm의 속도로 48시간 회전시켜서 혼합하였다. 혼합된 분말시료를 얻기 위해 스테인리스 재질의 고운체를 이용하여 ball을 걸러낸 후 건조용 유리 용기에 담아 120 °C 오븐에서 48시간 건조하였으며, 혼합분말의 균질성을 높이기 위해 옥 유발을 이용하여 다시 한번 혼합 하였다. 혼합된 분말은 고압의 프레스를 이용하여 알약모양으로 성형한 후 900 °C에서 2시간 1차열처리 하였고, 시료를 수거하여 유발을 이용하여 혼합한 후 프레스로 재차 성형 후 900 °C에서 20시간 동안 공기 중에서 열처리를 통해 KFeO₂ 시료를 최종 합성하였다. 대기 노출로 인한 시료 변질을 막기 위해 Ar 분위기의 글로브박스 속에서 모든 측정 시편을 준비하였다. 열처리한 분말의 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert PW 1827 x-선 회절분석기(CuK α)를 이용하여 x-선 회절도를 얻었으며 Winplot-R을 이용한 Rietveld법으로 격자상수, 결정 구조를 분석하였다. 또한, 열처리한 분말의 입자크기 및 균일도를 확인하기 위하여 SEM을 측정하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 40 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선을 사용하였다. 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1 인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD DS-202 displax 장치와 DMC-20 뫼스바우어 vacuum

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

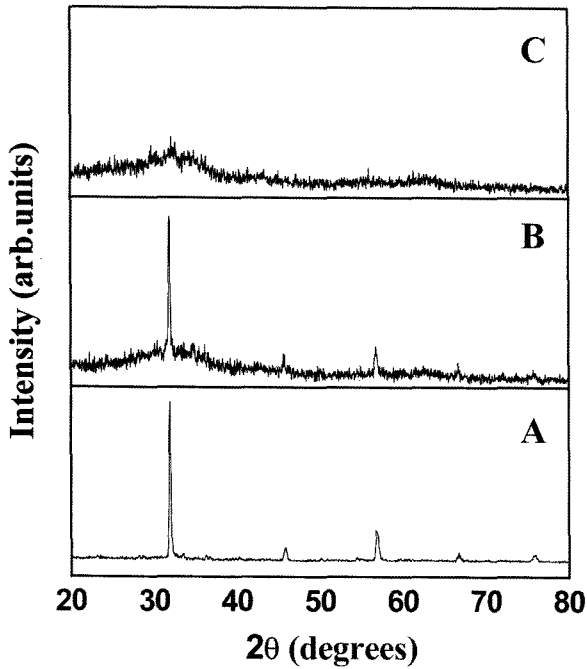


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of KFeO₂ at room temperature (A is pure KFeO₂, B leave for 25 min and C leave for 6 h in air).

shroud를 사용하였고, 시료의 열전달을 위해 냉매로 He gas를 순환시켰으며 1 psi압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore사 DRC-91C형)를 이용하여 0.05 K의 온도 오차의 정밀도와 10⁻⁶ torr 이상의 진공도를 유지하였다.

III. 실험결과 및 고찰

제조된 KFeO₂ 분말의 결정구조를 확인하기 위해 Cu-Kα₁선에 의한 x-선 회절도를 취하여 결정 peak의 위치를 확인하고 결정 상수에 대한 정보를 얻었으며, 결정상수는 오차를 줄이기 위해 최소제곱법에 의한 computer fitting을 이용하여 분석하였다.

Fig. 1은 KFeO₂ 시료를 합성 후 글로브박스에서 대기에

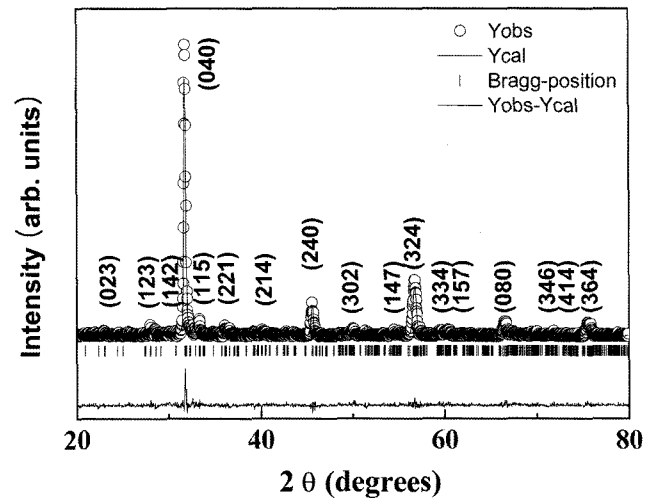


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of KFeO₂ at room temperature (Open circles represent the observed patterns, and continuous lines represent calculated and difference (obs-cal) patterns. Tick marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections).

노출시키지 않고 시편을 준비해 측정할 것과 이를 25분, 6시간 동안 공기 중에 노출 시킨 후 측정할 x-선 회절도이다. 그림에서 보이는 바와 같이 KFeO₂ 중 칼륨의 강한 흡습성과 이온화 경향으로 인해 공기 중 물분자(H₂O)와의 반응으로 2차상이 생성되는 것을 알 수 있으며, 반응식은



이다. Fig. 2는 KFeO₂ 시료의 대기노출에 따른 SEM 측정결과이다. 응집된 둥근 모양이 5 um의 크기를 가지며, 대기와 반응에 의해서 수 nm의 크기로 변화 하는 것을 알 수 있다.

2차상이 없는(공기중에 노출되지 않은) 단일상의 시료에 대한 x-선 회절도를 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 시료의 결정구조, 양이온 분포 등을 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의한 정련을 수행하였다. 분석시 Fullprof 프로그램을 이용하였다. 최종적으로 결정된 KFeO₂의 격자상수는 a₀ = 5.594 Å, b₀ = 11.247 Å, c₀ = 15.863 Å으로 분석되었다. 또한 KFeO₂

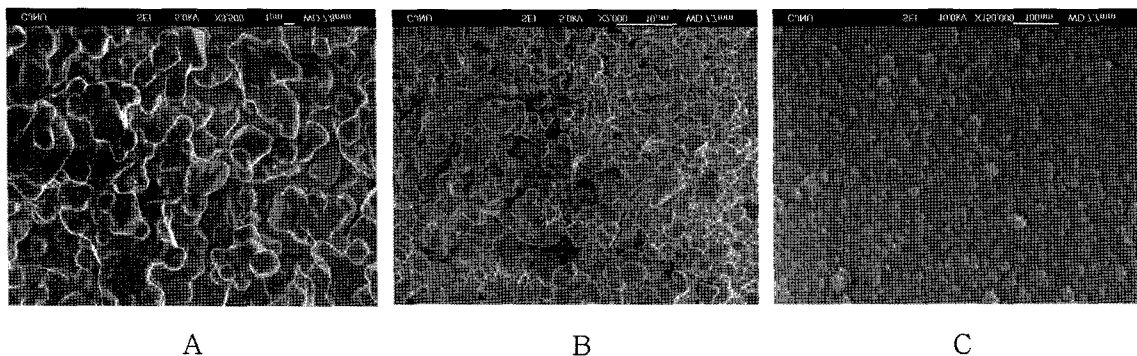


Fig. 2. SEM micrographs of KFeO₂ (A is pure KFeO₂, B leave for 25 min and C leave for 6 h in air).

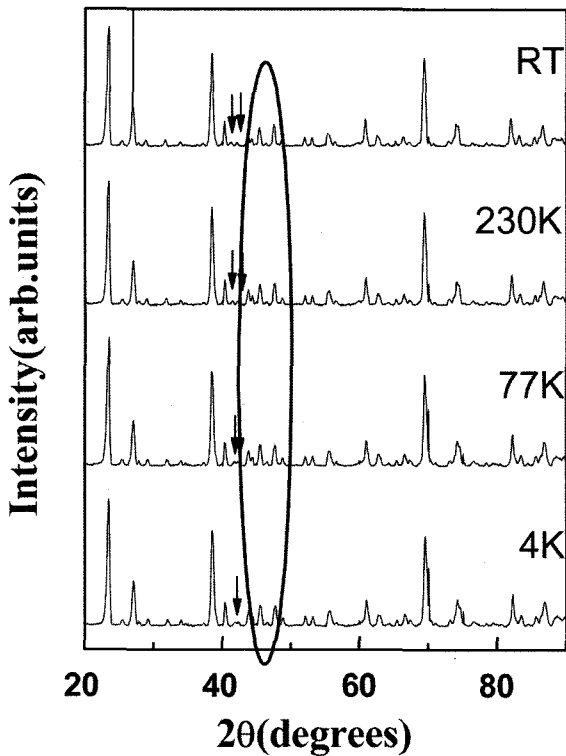


Fig. 4. Refined neutron diffraction patterns for KFeO₂.

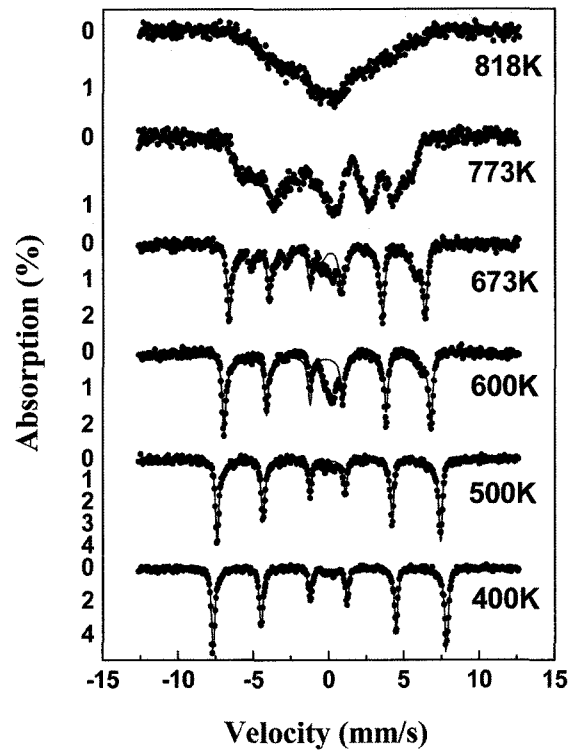


Fig. 6. Mössbauer spectra of KFeO₂ at 400 K to 818 K.

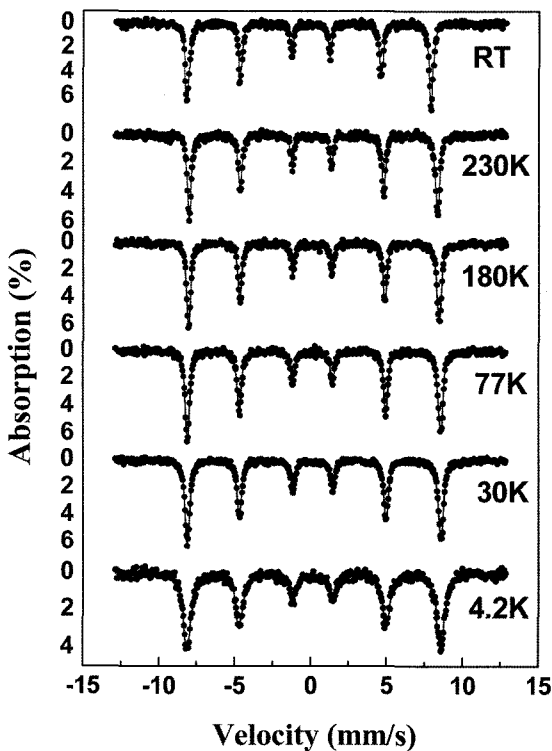


Fig. 5. Mössbauer spectra of KFeO₂ at 4.2 K to room temperature.

는 *Pbca*의 공간그룹을 갖는 orthorhombic 구조이며 *8c* site에 Fe 이온이 존재함을 알 수 있었고 KFeO₂ 이외의 어떠한

회절선도 보이지 않았으며 정련의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 잘 일치함을 보이고 있다.

Fig. 4는 KFeO₂의 온도변화에 따른 중성자 회절도를 나타내고 있다. 온도를 증가시키기에 따라 열진동에 의한 효과로 자기적 질서가 무너지며 40° 부근의 peak은 온도가 증가함에 따라서 점차 갈라지는 것을 볼 수 있었고, 또한 47° 부근의 peak의 경우 온도변화에 따른 자기 기여분감소로 인해서 강도가 줄어드는 것을 알 수 있었다. 극저온에서 상온까지 측정된 중성자 회절도가 미세한 변화만 확인되는 이유는 KFeO₂ 강한 반강자성 결합력 때문이라고 설명할 수 있다. 보다 명확한 Fe 이온상태를 분석하기 위해 포스바우어 분광실험을 4.2 K에서 818 K의 온도범위에서 취하였으며, Fig. 5와 6에 나타내었다.

측정된 포스바우어 스펙트럼은 Fe 이온이 존재 가능한 위치를 고려하여 1개의 set로 분석하였다. 그림에서 보듯이 4.2 K에서 500 K까지는 한 세트의 날카로운 6-line 패턴을, 그 이상의 온도에서는 다른 2차상이 혼재되어있음을 확인할 수 있었다. 앞에서의 x-선 회절 분석결과 KFeO₂ 격자 내에 두 개의 Fe 이온이 존재함을 확인 하였음에도 불구하고 1 set으로 분석되는 이유는 Fe 이온이 격자 내에서 주위 이온들에게 동등한 힘을 받는 것으로 해석할 수 있고, 이는 강한 반강자성 특성을 나타내는 원인이라고 말할 수 있다. 또한 10⁻⁴ torr의 진공도에서 실험을 했는데도 불구하고 500 K 이상에서의

Table I. Mössbauer parameters of KFeO₂ at various temperatures.

Temperature (K)	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)
4.2	519	0.046	0.19
30	519	0.045	0.19
77	517	0.025	0.17
130	517	0.037	0.16
180	512	0.040	0.14
230	508	0.045	0.11
RT	489	0.041	0.05

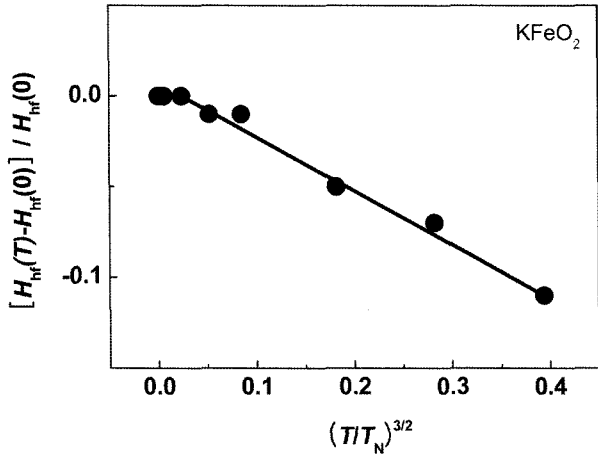


Fig. 7. Fractional change of the average magnetic hyperfine field, H_{hf} , as a function of $(T/T_N)^{3/2}$ for KFeO₂.

피스바우어 스펙트럼결과에서 보이는 이차상의 생성은 KFeO₂가 대기 중 H₂O와의 반응뿐만 아니라 열적인자에 의해서도 시료가 변형되는 것을 의미한다.

온도의 증가에 따른 초미세 자기장 H_{hf} , 전기사중극자 이동 값 E_Q , 이성질체 이동치 δ 를 Table I에 제시하였다. Table I의 결과에서 보면 4.2 K에서 이성질체 이동치는 $\delta_A = 0.19$ mm/s로, 이 값으로부터 Fe 이온의 전하상태는 Fe⁺³의 이온 값을 가지며 초미세 자기장 값을 고려할 때 Fe 이온이 +3의 high spin 상태로 존재 하는 것으로 분석 할 수 있다[8].

측정온도가 증가함에 따라 초미세자기장 값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 일반적인 초미세자기장의 온도에 따른 의존성으로 해석 할 수 있다.

Fig. 7은 spin wave theory에 의하여 KFeO₂의 $T/T_N < 0.7$ 범위내의 온도영역에서 평균 초미세자기장 값의 온도변화에 따른 변화를 절대영도에 대한 값에 대한 비로 나타내고 있다. 온도에 따른 초미세자기장 값은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 그 식은 다음과 같다[12].

$$\frac{H_{hf}(T) - H_{hf}(0)}{H_{hf}(0)} = -B_{3/2} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - C_{5/2} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} \quad (1)$$

여기서 T_N 은 Néel 온도이며 $H_{hf}(T)$ 는 온도 T에서의 초미세자

기장 값이고, $H_{hf}(0)$ 는 절대 영도에서의 초미세자기장 값이다. 초미세자기장 실험값에 (1)식을 최소제곱값으로 계산한 결과 KFeO₂의 경우 spin wave상수 $B_{3/2} = 0.16 \pm 0.05$, $C_{5/2} = 0.25 \pm 0.05$ 이었으며, 이 값은 결정성 자성물질인 α -Fe와 Ni의 0.11 및 0.12 보다 훨씬 큰 값을 가지는데 이는 장파장의 spin wave가 KFeO₂ 결정 내에서 더 잘 여기됨을 알 수 있다.

IV. 결 론

Ball-mill 법으로 제조된 KFeO₂ 분말을 공기중에서 900 °C에서 2시간 열처리 후, 시료를 회수하여 900 °C로 20시간의 2차열처리를 통하여 단일상인 KFeO₂ 시료를 제조하였다. potassium의 강한 흡습성과 이온화 경향으로 인해 모든 실험 준비는 Ar 분위기의 glove box 안에서 수행하였다. x-선 회절 분석 결과 결정구조는 *Pbca*의 공간그룹을 갖는 orthorhombic 구조이며 이때 격자 상수는 $a_0 = 5.594$ Å, $b_0 = 11.247$ Å, $c_0 = 15.863$ Å임을 알았다. 또한 양이온의 위치를 알 수 있었다. 피스바우어 스펙트럼은 4.2 K에서 818 K 까지 취하였다. 한 세트의 6-line 패턴으로 분석되었는데 이는 KFeO₂가 강한 반강자성 결합을 하고 있는 것으로 해석 할 수 있다. 4.2 K에서의 초미세자기장 값은 519 kOe, 이성질체이동 값은 0.19 mm/s로 Fe 이온의 전하 상태가 Fe⁺³가 임을 알았으며, Fe⁺³ 이온들은 $S = 5/2$ 로 high spin상태임을 확인하였고, 이때의 spin wave상수는 $B_{3/2} = 0.16 \pm 0.05$, $C_{5/2} = 0.25 \pm 0.05$ 로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업(21st Century Frontier R & D program), 수소에너지 사업단의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] K. Edstrom, S. Ito, and R. G. Delaplane, *JMMM*, **212**, 347 (2000).
- [2] S. Ito, et al., *Solid State Ionics*, **86**, 745 (1996).
- [3] M. Tabuchi, et al., *Solid State Ionics*, **79**, 220 (1995).
- [4] M. Tabuchi, et al., *Solid State Ionics*, **90**, 129 (1996).
- [5] S. Ito, Takahiro, Kazuo Akashi, *Solid State Ionics*, **113**, 23 (1998).
- [6] T. Klis, Y. Bando, and Takada, *J. Phys. Soc. Japan*, **29** (1970).
- [7] Z. Tomkowicz and A. Szytua, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1117 (1976).
- [8] 김철성, *새물리*, **50**, 53 (2005).
- [9] H. N. Ok, K. S. Baek, and C. S. Kim, *Phys., Rev. B*, **24**, 11, 6600 (1981).

Crystallographic and Magnetic Properties of KFeO_2

Seung Je Moon, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

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

(Received 15 January 2007, in final form 30 January 2007)

The crystallographic and magnetic properties of KFeO_2 powder prepared by ball-mill method, have been studied by x-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometer (VSM) measurements. The crystal structure of KFeO_2 powder at room temperature is determined to be an orthorhombic structure of $Pbca$ with its lattice constants $a_0 = 5.557 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.227 \text{ \AA}$, and $c_0 = 15.890 \text{ \AA}$ by Rietveld refinement. Mössbauer spectra of KFeO_2 were taken at various temperatures ranging from 4.2 to 818 K. The magnetic hyperfine field and isomer shift value at 4.2 K and RT were 519 kOe, 489 kOe and 0.19 mm/s, 0.05 mm/s respectively. The average hyperfine field $H_{hf}(T)$ of the KFeO_2 shows a temperature dependence of $[H_{hf}(T) - H_{hf}(0)]/H_{hf}(0) = -0.36 (T/T_N)^{5/2}$ for $T/T_N < 0.7$, indicative of spin-wave excitation.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, ball-mill method, alkali material