

Li-K 철산화물 system의 피스바우어 및 자기적 특성 연구

문승제^{1*}, 고태준¹, 김삼진¹, 심인보¹, 서정철², 김철성¹

¹국민대학교 물리학과

²원광대학교 반도체·광디스플레이학부

1. 서론

최근 LiFeO₂는 리튬 2차전지와 리튬-ion 전지에 응용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 LiFeO₂는 시료합성 온도 및 방법에 따라 cubic 구조(Fm3m), tetragonal 구조(I4₁/amd), monoclinic 구조로 합성된다. 특히 층으로 된 구조를 이루고 있는 α-cubic 구조는 cathode 응용에 더 적합하지만 층상구조를 가지는 LiFeO₂의 합성에서 LiFe₅O₈의 형성이 문제가 되고 있고, 이에 Li 자리에 알칼리 금속을 치환하여 이차상이 없는 층상구조를 만드는 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 Li 자리에 알칼리 금속인 칼륨 치환된 시료를 제조하여 결정구조 및 자기적 특성을 연구 하였다. X-선 회절기(XRD)를 통하여 결정학적 특성을 확인 하였으며, 온도별 거시자성 특성은 진동 시료 자화 측정장치(VSM)를 이용하여 연구 하였다. 또한 Mössbauer 분광기를 이용하여 4.2 K의 극 저온 영역에서 상온까지 초미세 자기장, 전기 사중극자 분열치, 이성질체 이동치의 온도의존성을 연구 하였다.

2. 실험방법

Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.05, 0.07, 0.10) 분말을 졸겔법으로 합성 하였으며, 출발 물질로서는 99.99 %의 Iron nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O), 99.99 %의 lithium acetate(CH₃COLi) 및 99%의 potassium acetate (C₂H₃O₃K)를 사용하였으며, 용매로는 증류수, 에탄올(CH₃CH₂OH) 및 아세트산(CH₃COOH)을 1:5:1의 비율로 혼합하여 사용하였고 첨가제로는 에틸렌 글리콜(HOCH₂CH₂OH)을 사용 하였으며, 이때 몰 농도는 0.2 M로 선택하였다. 혼합된 용매를 80 °C에서 12시간 반응을 시켜 완전히 용해시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 24시간 동안 반응을시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 오븐에서 110 °C에서 건조하여 초기분말을 제조 하였다. 건조한 분말을 650 °C에서 3시간 동안 열처리하여 시료를 제조 하였다. 제조된 Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.05, 0.07, 0.10)시료의 결정구조는 Cu-Kα 특성 선을 사용하는 x-선 회절장치를 이용하여 확인 하였으며, 미시적 자성 측정 및 Fe 이온들의 상태를 알아보기 위해 ⁵⁷Co 방사선원을 이용한 등가속도형 피스바우어 분광기를 사용하였다.

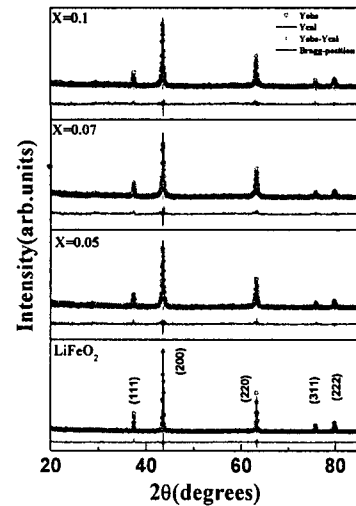


Fig. 1 XRD diffraction patterns of Li_{1-x}K_xFeO₂

3. 실험결과 및 고찰

상온에서 측정된 x-선 회절패턴을 Rietveld 분석 방법에 의하여 구조분석을 하였고, 다른 이차상은 존재하지 않았으며, x = 0.07에 대한 분석을 Fig. 1에 나타내었다. Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.05, 0.07, 0.10) 네 시료 모두 Fm3m의 공간 군을 갖는 Cubic 구조로 분석되었고, 칼륨 치환량이 증가함에 따라 격

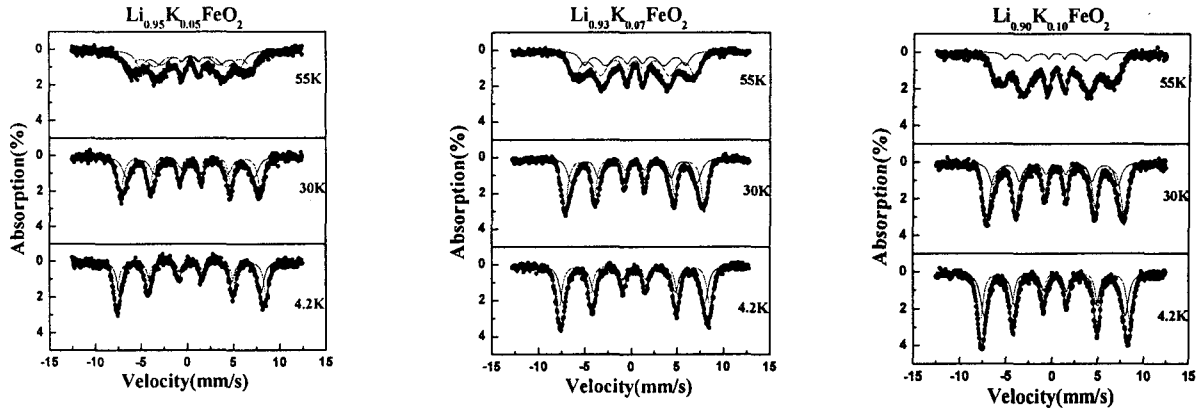


Fig. 2 Mössbauer spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_2$ various temperatures.

자상수(a_0)는 각각 4.1610, 4.1658, 4.1660, 4.1665 Å 으로 증가하였다. $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_2$ ($x=0.00, 0.05, 0.07, 0.10$) 의 미세적 자성 특성을 조사하기 위하여 피스바우어 스펙트럼을 4.2 K 에서 295 K 의 온도 범위에서 취하였다. 칼륨이 치환된 시료 모두 상온에서의 이성질체 이동치는 0.24 mm/s 로 Fe^{+3} 상태임을 알 수 있었고, 0.62 mm/s 에 해당하는 비교적 큰 사중극자 분열 값을 보였다. 저온 영역의 온도 에서 스펙트럼을 Fig. 2에 제시하였다. 칼륨을 치환함에 따라 Nil 온도는 90 K에서 110 K ($x=0.05, 0.07, 0.10$)으로 증가 하였으며, Nil 온도 이하의 온도에서는 2 set (바깥쪽 : I - site, 안쪽 : II - site) 의 공명흡수선으로 해석하였다. 55 K에서의 I - site, II-site의 면적 비는 칼륨이 치환됨에 따라 각각 54 %에서 88 %, 45 %에서 11 % 로 변화하다.

4. 참고논문

- [1] S. Y. An, I. B. Shim, C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 290-291, 1551 (2005).
- [2] M. Tabuchi, K. Ado, H. Sakaebe, C. Masquelier, Solid State Ionics, 79, 220-226, (1995).
- [3] M. Tabuchi, S. Tsutsui, C. Masquelier, R. Kanno, K. Ado, I. Matusbara, J. Solid State Ionics, 140, 159, (1998).
- [4] S. Ito, H. Kurosawa, K. Akashi, Y. Michiue, M. Watanabe, Solid State Ionics, 745, 86-88, (1996).