

Li_{1-x}K_xFeO₂ 시료제조 및 자기적 특성 연구

문승제*, 강건욱, 김철성
국민대학교 물리학과

1. 서론

알칼리 금속과 철 화합물 (MFeO₂, M = Li, Na, K)은 알칼리 금속의 이온화 에너지를 이용한 2차 리튬 전지 내의 양극 물질로 많은 연구가 되고 있다 [1-2]. LiFeO₂는 양이온과 음이온의 정렬 및 열처리 온도에 따라 다양한 격자구조가 보고 되고 있다. α-LiFeO₂ 구조는 팔면체 자리에 양이온인 Li, Fe 가 무작위로 정렬 되면서 산소와 양이온이 Cubic close packing 되는 층상구조를 가지는 cubic구조(Fm3m)이며, 이는 α-NaFeO₂ 와 동일한 구조를 가진다. γ-LiFeO₂ 구조는 양이온이 격자 내 특정위치에 정렬이 되면서 대칭성이 감소하여 tetragonal 구조(I4₁/amd)에 해당한다. 이외에 tetragonal 구조에 해당하는 β*, β"유형과 monoclinic 구조에 해당하는 β"유형이 보고 되고 있다[3]. 특히 α유형은 층으로 된 구조를 이루고 있어 cathode 응용에 더 적합하지만 층상구조를 가지는LiFeO₂ 의 합성에서 LiFe₅O₈ 의 형성이 문제가 되고 있고, 이에 Li 자리에 알칼리 금속을 치환하여 이차상이 없는 층상구조를 만드는 연구가 이루어지고 있다. 이러한 구조적 특성에 따라 LiFeO₂ 는 다양한 자기 전이 온도를 보이고 있으며, α- LiFeO₂ 의 경우는 반자성 물질로서 자기전이 온도(T_N)가 90 K으로 보고 되고 있다. 본 연구에서는 LiFeO₂ 의 Li 자리에 이온화 에너지가 다른 칼륨을 치환하여 시료의 결정학적 구조 및 자기적 특성을 연구 하였다.

2. 실험방법

Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.07) 분말을 졸겔법으로 합성하였으며, 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 물 농도는 0.2 M 로 선택하였다. 혼합된 용매를 80 °C 에서 12시간 반응을 시켜 완전히 용해 시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 24시간 동안 반응을 시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 오븐에서 110 °C 에서 건조하여 초기분말을 제조 하였다. 건조한 분말을 650 °C 에서 3시간 동안 열처리하여 시료를 제조 하였다. 제조된 Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.07)시료의 결정구조는Cu-Kα 특성선을 사용하는 x-선 회절장치를 이용하여 확인 하였으며, 미시적 자성 측정 및 Fe 이온들의 상태를 알아보기 위해 ⁵⁷Co 방사선원을 이용한 등가속도형 뫼스bauer 분광기를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

상온에서 측정된 x-선 회절패턴을 Rietveld 분석 방법에 의하여 구조분석을 하였고, 다른 이차상은 존재하지 않았으며, x = 0.07 에 대한 분석을 Fig. 1 에 나타내었다. Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.07) 두 시료 모두 Fm3m 의 공간 군을 갖는 Cubic 구조로 분석되었고, 격자상수(a₀)는 각각 4.1610(5), 4.1658(5) Å 으로 칼륨 치환 시 증가하였다. Li_{1-x}K_xFeO₂ (x=0.00, 0.07) 의 미시적 자성 특성을 조사 하기 위하여 뫼스bauer 스펙트럼을 4.2 K 에서 295 K 의 온도 범위에서 취하였다. 두 시료 모두 상온에서의 이성질체 이동치는 0.24 mm/s 로 Fe⁺³ 상태임을 알 수 있었고, 0.61 mm/s 에 해당하는 비

교적 큰 사중극자 분열값을 보였다. Néel 온도 근처에서 스펙트럼을 Fig. 2에 제시하였다. 칼륨을 치환함에 따라 Néel 온도는 90 K에서 110 K으로 증가 하였다.

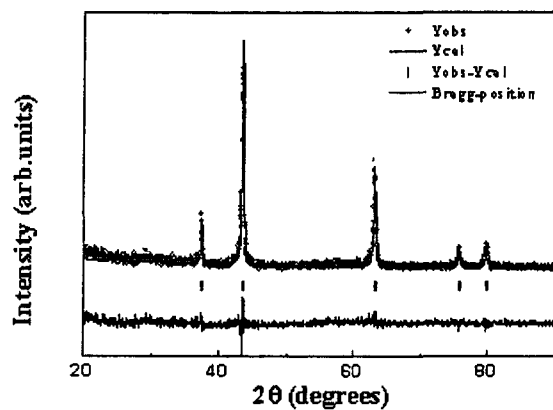


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of $\text{Li}_{0.93}\text{K}_{0.07}\text{FeO}_2$

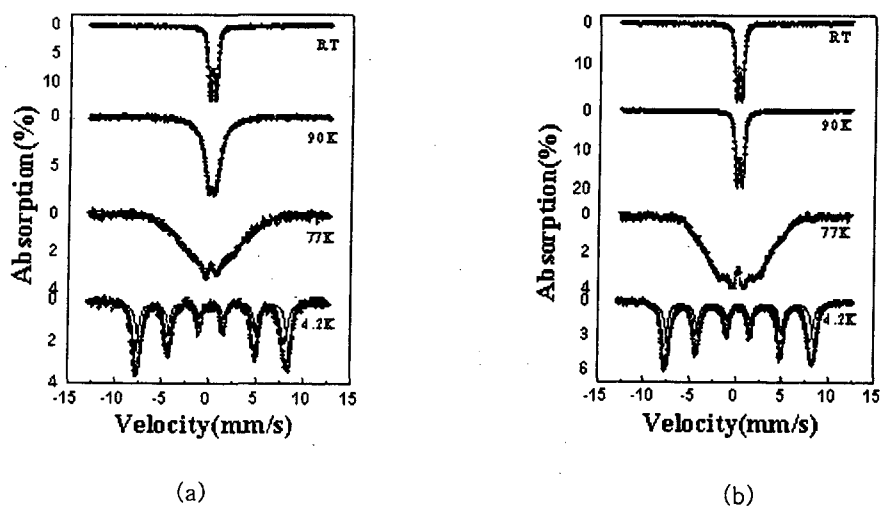


Fig. 2 Mössbauer spectra of (a) $\text{Li}_{0.93}\text{K}_{0.07}\text{FeO}_2$ and (b) LiFeO_2 near Néel temperature.

4. 참고논문

- [1] S. Ito, H. Kurosawa, K. Akashi, Y. Michiue, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **745**, 86-88, (1996).
- [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).