

# LiFePO<sub>4</sub>에서의 Fe<sup>+2</sup> 초미세 상호 작용 연구

문승제\*, 최강룡, 김철성  
국민대학교

## 1. 서론

최근 초 고유가로 인해 Hybrid 자동차의 필요성이 현실화 되면서 새로운 2차전지 양극 물질에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이중 가장 유력한 후보 물질이 LiFePO<sub>4</sub> 이다. 낮은 가격, 친환경적 측면등 많은 장점에도 불구하고 낮은 conductivity를 가지는데, 이를 개선하기위해 C 코팅, Mn,Ni,Co 치환, 미량의 Fe<sub>2</sub>P 첨가등[1,2,3,4,5] 연구가 활발히 이루어지고 있지만 보다 근본적인 해결책이 필요한 시점이다. 2차전지의 용량은 산화물내의 산화.환원 전위에 의해 결정되는데, 주기율표내에서 원자가 증가에 따라 증가하고, 동일 족일 경우 원자가가 증가함에 따라 감소한다. 8면체에 위치한 전이금속의 이온배치가 결정장에 의하여 <sup>5</sup>E<sub>g</sub>와 <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> 2개의 준위로 갈라지는데, 두 준위에 위치한 전자의 분포에 따라 양극물질의 화학적 안정성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 LiFePO<sub>4</sub> 내의 Fe<sup>+2</sup>의 전하상태를 규명하기위해 뫼스바우어 분광법을 이용하여 이온의 초미세자기장, 전기사중극자 분열치의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 X-선 회절실험을 통해 결정구조를 분석 하였다.

## 2. 실험방법

LiFePO<sub>4</sub> 시료는 진공 중에서 직접 합성방법으로 만들었다. 고 순도의 Li,Fe,P 분말을 적정당량비로 혼합한 후 석영관 내에 봉입하고 700 °C에서 24시간 유지하였으며 실내온도까지 서서히 냉각하여 열처리 하였다.

합성된 시료의 결정구조 확인을 위하여 CuKα 선을 사용하는 Phillips 사의 X'pert(pw1827) 모델을 이용하여 X-선 회절 실험을 수행하였으며 결정학적 특성 분석을 위해 Rietveld 분석법을 이용하여 분석하였다. 뫼스바우어 분광실험은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기를 이용하였다. 뫼스바우어 분광실험시 선원은 RITVERC 회사제품의 Rh금속에 확산시킨 40mCi 의 <sup>57</sup>Co 단일 선을 사용하였고 방사 선원은 실온 상태를 유지하며 측정하였다.

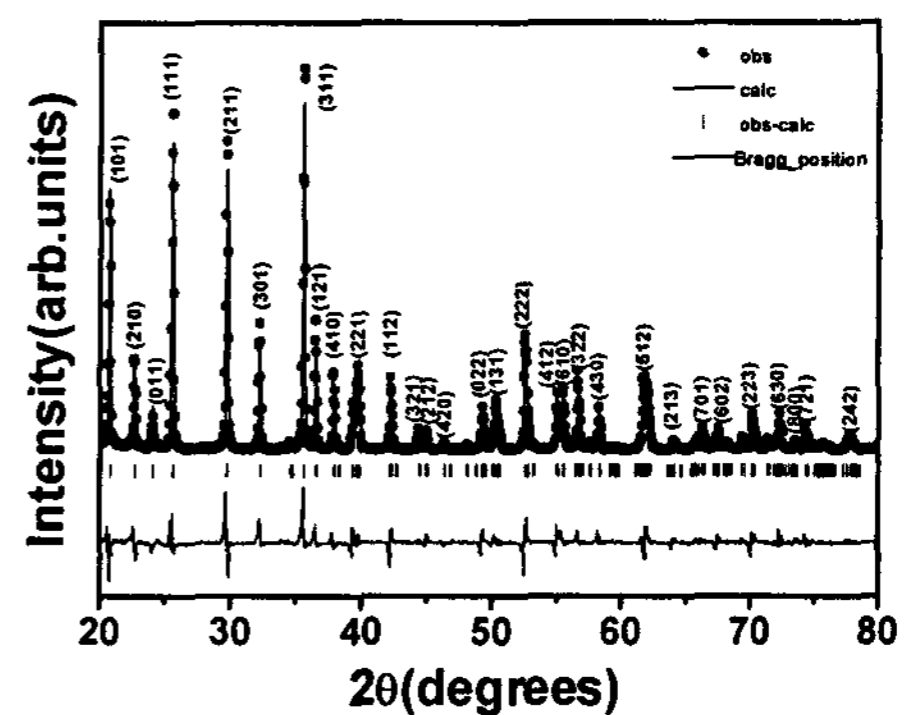


Fig. 1. Refined X-ray diffraction patterns of the LiFePO<sub>4</sub> sample at RT.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1 은 LiFePO<sub>4</sub> 분말 시료의 X-선 회절도이다. X-선 회절도에 대한 분석을 위하여 Rietveld 방법에 의한 Fullprof 분석프로그램을 이용 하였다. 분석결과 결정구조는 공간 그룹이 Pnma인 orthorhombic 구조로 격자상수는  $a_0=10.329\text{\AA}$ ,  $b_0=6.006\text{\AA}$ ,  $c_0=4.698\text{\AA}$  이었다.

시료의 미세적인 자기적 특성 연구를 위하여 뫼스바우어 분광실험을 4.2 K부터 상온 구간에 걸쳐 수

행하였다. 대표적인 몇 가지 뫼스바우어 스펙트럼을 Fig. 2 에 제시하였다. Néel온도( $T_N=51\text{K}$ ) 아래에서는 전기사중극자 분열로 인하여 각 선의 세기와 위치가 매우 심한 변화를 보이는데, 이는 일반적인 자연 철의 6개선의 뫼스바우어 공명 흡수선과는 전혀 다른 모습이다. 8개의 공명흡수선에 대한 분석을 위하여 전기사중극자 상호작용을 섭동 항으로 두지 않고 전기사중극자 상호작용과 자기이중극자 상호작용의 세기를 동시에 고려한 분석법을 이용하였다. 4.2 K에서의 초미세 자기장(hyperfine magnetic field :  $H_{\text{hf}}$ )는 135 kOe이었으며, 4.2 K와 상온에서의 이성질체 이동치(isomer shift :  $\delta$ )는 1.25, 1.10 mm/s이었다. 이는 Fe의 이온상태가  $\text{Fe}^{+2}$ (ferrous)인 것으로 결론 내릴 수 있다. 저온에서부터 상온까지 큰 전기 사중극자 분열값(electric quadrupole splitting :  $\Delta E_Q$ )을 가지는데, 이는 결정장 이론에 적용 하여 해석하였다.  $\text{Fe}^{+2}$  이온의 기저상태  $^5D$ 가 입방성 결정장에 의해  $^5T_{2g}$ 와  $^5E_{2g}$  두 준위로 갈라지고 이로 인한 축퇴가 지속 되는 것으로 해석된다.

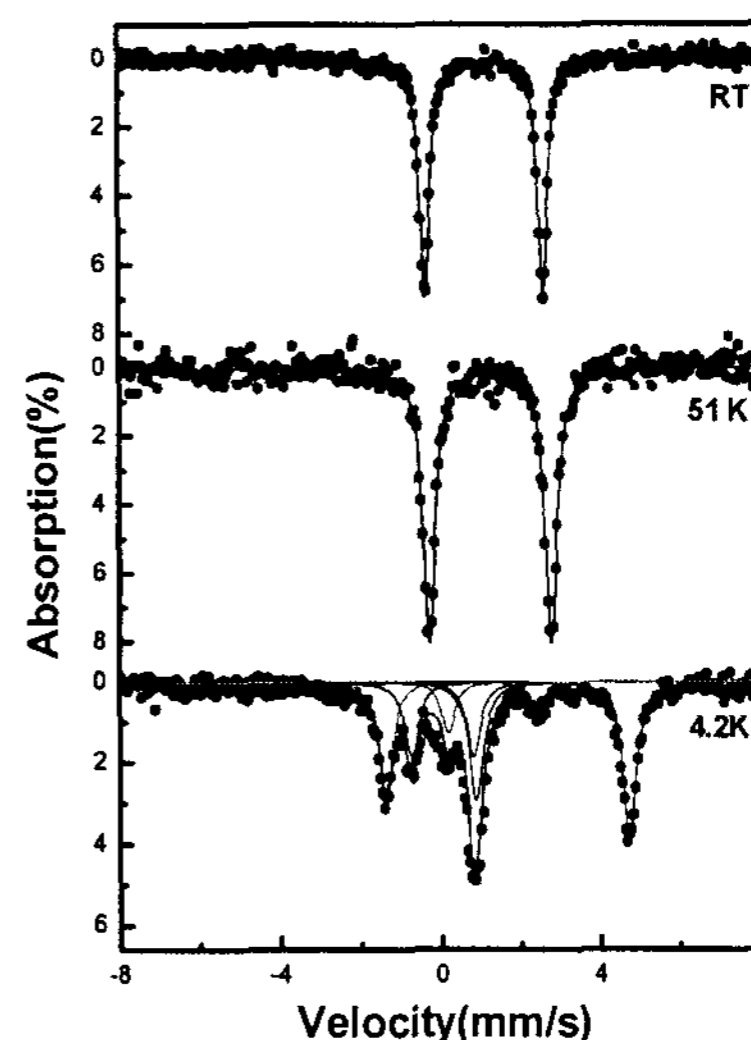


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\text{LiFePO}_4$  at 4.2 K and RT.

#### 4. 결론

Olivin- $\text{LiFePO}_4$  의 단일상을 합성하였고, 이를 Reitveld 정련법을 이용한 결정학적 구조를 분석하였다. x-선 분석결과, 결정구조는  $Pnma$ 인 orthohombic 구조로 격자상수는  $a_0=10.329 \text{ \AA}$ ,  $b_0=6.006 \text{ \AA}$ ,  $c_0=4.698 \text{ \AA}$  결정되었다. 뫼스바우어 분석을 통해 커다란 전기 사중극자 상호작용의 기여로 인한 8-line의 공명 흡수선이 관측되었다. Fe 이온의 이성질체 이동치 분석 결과  $\text{Fe}^{+2}$ 로 결정되었다.

#### 5. 참고문헌

- [1] A. Yamada, H. Koizumi, S-I Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Nature, 5, 357 (2006).
- [2] C. Delacourt, P. Polzot, J-M Tarascon, C. Masquelier. Nature, 4, 254 (2005).
- [3] S-Y Chung, J. T. Bloking, Y-M Chiang, Nature, 1, 123 (2002).
- [4] M. C. Tucker, M. M. Doeff, T. J. Richardson, R. Finones, J.Cairns, J. A. Reimer, J. Am. Chem. Soc., 124, 3832 (2002).
- [5] T. Maxisch, G. Ceder, Phys. Rev. B, 73, 174112 (2006).