

Olivine 구조의 Li 이온 양극물질의 중성자 회절 연구

권우준^{1*}, 김희승¹, 김민선¹, 김문환¹, 최정훈¹, 김성백², 김철성¹

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

²건양대학교, ACE 센터, 충남 320-711

1. 서론

리튬이차전지는 작동 전압 및 에너지 밀도가 높을 뿐 아니라 오래 사용할 수 있어 기기의 다양화와 복합화에 따른 복잡한 요구조건을 충족시킬 수 있는 우수한 특성을 지니고 있다. 이와 같은 리튬이차전지 기술의 지속적인 발전과 더불어 기술의 혁신을 위해서는 리튬이차전지 전반에 대한 근본적이고 체계적인 이해가 필수적이다[1,2]. 올리빈 구조의 리튬인산화물(LiMPO₄, M = Fe, Co, Ni, Mn)은 Li ion battery의 양극활 물질로서, 친환경적이며 우수한 충방전 특성으로 각광받고 있다. 인가 자장에 따라 전기적인 분극이 변하는 자기전기효과(Magnetoelectric effect; ME effect)를 가지고 있어 활발한 연구가 진행되고 있다[3-5].

2. 실험방법

LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ 분말 시료를 직접합성법에 의하여 제조하였다. 출발시료로는 Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O, MnCO₃, NH₄H₂PO₄를 사용하였다. 정확한 당량비로 계산한 시료를 금속이온의 산화를 방지하기 위하여 Ar 가스 분위기에서 350 °C로 3 시간동안 하소(Calcination)를 하였다. 하소를 한 후 시료를 유압 압축기를 통하여 5000 N/cm²의 압력으로 압축하여 석영관에 넣고 10⁻⁸Torr의 진공으로 봉합한 후에 2 °C/분으로 700 °C까지 승온하여 10 시간동안 열처리 하여 시료의 단일상을 제조하는데 성공하였다. ICP발광분석실험(ICP-AES)을 하여 제조한 시료의 각 이온들의 당량비를 확인 한 후, 온도에 따른 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 HRPD(High-Resolution Powder neutron Diffraction) 실험을 하였고, 뫼스바우어 스펙트럼은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원으로 측정하여 시료의 미시적인 상호작용에 대하여 연구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

HRPD(High-Resolution Powder neutron Diffraction) 실험을 하여 온도에 따른 LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ 시료의 결정구조를 Rietveld 정련법으로 분석하였으며, 분석결과 모든 온도에서 시료의 결정구조는 공간그룹이 *Pnma* 인 orthorhombic 구조로 분석되었다. 온도가 감소함에 따라 시료의 격자상수들은 선형적으로 감소하였으며 낮은 온도($T_N = 45$ K) 이하에서의 HRPD pattern들은 반강자성 스핀 배열로 인한 초격자선이 나타났고 Fig. 1에 나타내었다. 또한 LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ 시료의 unit cell은 각각 4 개의 LiO₆, FeO₆(MnO₆), PO₄ 단위 구조로 분석되었다. 특히 Fe²⁺(Mn²⁺) 이온은 6 개의 O²⁻ 이온들과 비대칭적인 팔면체 구조로 분석되었고, 온도가 변화함에 따라 이온간 거리도 계속 변화하였다. LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ 시료의 FeO₆ 팔면체 구조에서 Fe²⁺ 이온의 초미세 상호작용을 확인하기 위하여 뫼스바우어 분광실험을 하였다. 낮은 온도 이하에서 Fe 이온의 강한 결정장에 의한 전기 4중극자 상호작용과 자기 2중극자 상호작용이 동시에 존재하여 8 개의 흡수선이 나타나는 것을 확인하였다.

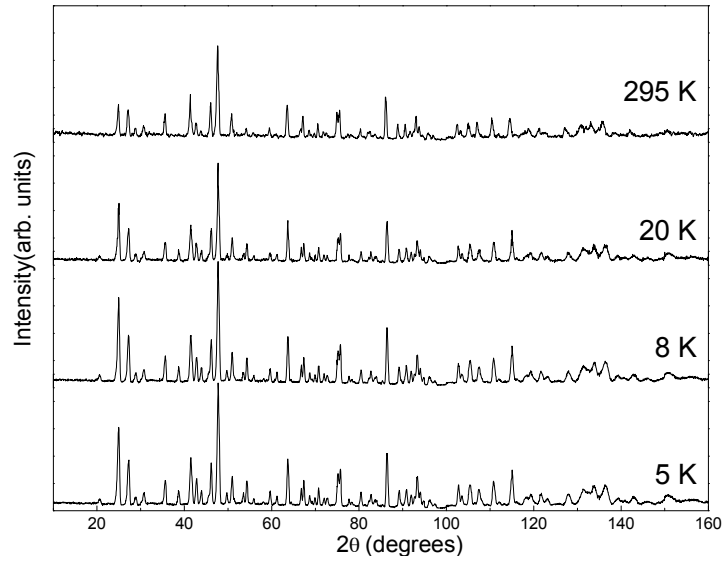


Fig. 1. HRPD patterns of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ at various temperatures.

4. 참고문헌

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).
- [2] W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **78**, 184429 (2008).
- [3] W. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, and C. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 242505 (2010).
- [4] J. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **73**, 024410 (2006).
- [5] Bas B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and Fiebig, *Phys. Rev Lett.* **101**, 157202 (2008).