

LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄의 자기적 특성 연구

고병욱*, 이진현, 조다애, 김철성

국민대학교 물리학과

1. 서론

이차전지 양극물질로 Olivine 계열의 리튬인산화물(LiMPO₄, M = 전이금속)에 관한 연구가 활발하다. 그 중 희소성이 매우 작고 무독성이며, 열적 안전성과 경제성이 뛰어난 Fe을 사용한 리튬인산철(LiFePO₄)이 여러 분야에서 사용되고 있다. 하지만 전이금속 Fe은 에너지 밀도가 작아 리튬인산철 이차전지는 다른 전이금속 이차전지에 비하여 작동전압이 낮다. 현재 이러한 단점을 극복하기 위해 철 이외의 다른 전이금속을 치환시키는 연구가 진행 중이다. 따라서 본 연구에서는 리튬인산철에 에너지밀도가 높은 전이금속인 Mn을 미량 치환한 LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄에 관한 자기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

LiFePO₄에 미량의 Mn이 치환된 LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄ 분말 시료는 직접 합성법으로 제작되었다. Li₂CO₃, MnCO₃, NH₄H₂PO₄, FeC₂O₄ · 2H₂O를 시작물질로 하여 당량비로 혼합 후 마노를 사용해 곱게 갈았다. 혼합된 시료를 Ar 가스 분위기에서 350 °C로 3시간 동안 하소(calcination)하고 하소한 시료를 유압 압축기를 이용하여 5000 N/cm²로 압축(pelleting), Ar 가스 분위기에서 700 °C로 10시간 동안 소결(sintering)하였다. 이렇게 제조한 시료를 XRD(X-ray diffractometer)를 사용, Rietveld 정련법을 이용한 Full Prof 프로그램을 통해 결정학적 구조를 분석하였으며, VSM(vibrating sample magnetometer)을 사용하여 온도에 따른 자화 변화를 측정하였다. 또한 Mössbauer 분광 실험을 통해 LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄ 분말 시료의 미세적인 자기적 특성을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD(X-ray diffractometer)를 사용하여 직접합성법으로 제조된 LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄ 분말 시료를 측정, Rietveld 정련법을 이용한 Full Prof 프로그램으로 분석결과 제조된 시료는 공간그룹이 Pnma였으며 orthorhombic 구조로 분석 되었다. VSM(vibrating sample magnetometer)을 사용한 온도에 따른 자화 변화를 측정한 결과 반강자성체에서 상자성체로 자기 상전이가 일어나는 Nil온도(T_N)를 확인하였다. 마지막으로 Mössbauer 분광 실험을 통해 상온에서의 전기 4중 극자 분열치(ΔE_Q)와 이성질체 이동치(δ)를 구했다. LiFe_{0.95}Mn_{0.05}FePO₄ 분말 시료의 $\Delta E_Q = 2.95$ mm/s, $\delta = 1.11$ mm/s로, 상온에서 Fe 이온은 Fe²⁺상태로 존재한다는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] A. Yamada, and C. Sai-Cheong, Journal of The Electrochemical Society, **148**, A960-A967 (2001)