

LiFePO₄/C-유사 감람석 결정구조에 대한 고압 X-선회절연구

High Pressure X-ray Diffraction Study of LiFePO₄/C-olivine-like Phase

황 길 찬(Gil-Chan Hwang) · 김 영 호(Young-Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environment Sciences and Research Institute of Natural Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 유사 올리빈 구조를 가지는 탄소코팅 합성 Li⁺Fe²⁺(PO₄)³⁻ 분말시료에 대한 상온-고압실험을 대칭 다이아몬드 앤빌기기를 이용하여 35.0 GPa까지 시행하였다. LiFePO₄의 압축 데이터를 이용하여 계산된 체적탄성률은 130.1 ± 10.3 GPa이다. 18 GPa 이상의 압력에서 d = 3.386 Å 위치에 새로운 피크가 관찰되고 35 GPa에서는 d = 2.854 Å에 또 다른 피크가 관찰되고 있으나 주 결정구조는 사방정계인 것으로 판단된다. 압력에 대한 단위 포 부피의 압축은 M1(Li⁺O₆)의 수축이 두드러지고 M2(Fe²⁺O₆)와 사면체(PO₄)의 수축은 상대적으로 작은 것으로 나타났다.

주요어 : LiFePO₄/C, 올리빈 유사구조, 대칭 다이아몬드 앤빌 기기, 체적탄성률

ABSTRACT : Synthetic carbon-coated olivine-like structured lithium iron phosphate (Li⁺Fe²⁺(PO₄)³⁻/C) powder composites were compressed up to 35.0 GPa in the symmetrical diamond anvil cell at room temperature. Bulk modulus of LiFePO₄/C was determined to be 130.1 ± 10.3 GPa. New peak appears at the d-spacing of 3.386 Å above 18 GPa, and another new one at 2.854 Å around 35 GPa. The crystallographic symmetry of the sample (i.e. orthorhombic) is apparently retained up to 35 GPa as no clear evidence for the phase transition into spinel structure has been observed. The pressure-induced volume change in the M1 site (Li⁺O₆) is more significant than those in M2(Fe²⁺O₆) and PO₄ tetrahedral sites.

Key words : LiFePO₄/C, olivine-like structure, symmetrical diamond anvil cell, bulk modulus

서 론

LiFePO₄의 광물명은 트리필라이트(triphylite, Li(Fe,Mn)PO₄)이며, (PO₄)³⁻의 음이온군이 양이온들과 결합되어 있는 인산염광물이다. 자연 상태에서는 보통 페그마타이트 광상에서 다양한 인산염광물과 동반하여 산출되고 있다(Klein and Hurlbut, 2002). 이에 비해 합성 LiFePO₄는 리튬 2차전지로 1991년

일본 소니(Sony)가 LiCoO₂를 상용화한 이후 Li⁺을 소재로 하는 배터리분야에서 가장 활발한 연구가 진행되고 있는 물질이다(Armstrong and Bruce, 1996; Tarascon and Armand, 2001; Choi *et al.*, 2003; Armand and Tarascon, 2008; Kim *et al.*, 2008).

합성 Li⁺Fe²⁺(PO₄)³⁻는 공간군 Pnma (62)이며 사방정계에 속하는 감람석(olivine)과 유사한 구조이다(그림 1). 결정구조의 구성은 감람석의 Si⁴⁺자리에

*Corresponding author: +82-55-772-1472, E-mail: yhkim@gnu.ac.kr

P^{5+} 가 사면체의 가운데에 대신 놓여서 (PO_4)를 형성하며, 사면체 꼭지점에는 M1과 M2인 2개의 팔면체가 결합하고 있다. 팔면체 M1은 Li^+O_6 이며, M2는 $Fe^{2+}O_6$ 로 구성되어 있다. $LiFePO_4$ 에 대한 구조 연구는 Streltsov *et al.* (1993), Anderson *et al.* (2000), Tang and Holzwarth (2003), Delacourt *et al.* (2005), Hwang *et al.* (2009) 등에 의해 시행되었으며, 고온-고압 실험은 Garcia-Moreno *et al.* (2001)에 의해 6.5 GPa, 1173 K에서 β' - $LiMPO_4$ (M = Fe, Ni)로의 유사 침정석(spinel-like) 구조로의 상전이하는 것으로 보고하였으나, 실험 조건은 현장상태(in situ)가 아닌 담금 상태(quench)이었다. Alvarez-Vega *et al.* (2006)은 8 GPa, 1273 K (담금 상태) 조건에서 $LiMAsO_4$ (M = Fe, Co, Ni)이 감람석 구조에서 침정석 구조로 상변이 하는 것을 관찰하였다. Amador *et al.* (2009)의 $LiCoPO_4$ 와 $LiCoAsO_4$ 의 감람석 구조에 대한 고압실험 결과 $LiCoAsO_4$ 는 0.4 GPa에서 유사 Na_2CrO_4 구조로 5.8 GPa(0K)에서 침정석 구조로 상변이 하며, 고온-고압에서 6 GPa/1173 K (담금 상태)에서는 침정석 구조인 것으로 밝혀졌다. $LiCoPO_4$ 의 경우, 4 GPa에서 Na_2CrO_4 로 22 GPa 이상에서 침정석 구조로 상변이하는 것으로 연구되었다.

지금까지 $LiFePO_4$ 에 대한 많은 연구가 수행되었으나 대부분 전기화학적 특성에 대한 연구이다. 이에 비해, 결정구조에 대한 연구는 현장 상태에서가 아닌 담금 상태에서 이루어졌으며, $LiFePO_4$ 에 대한 현장 상태의 압력 또는 압력-온도 하에서의 특성에 대한 연구는 아직까지 거의 연구가 되지 않은 상태이다. 이번 연구에서는 리튬 2차전지의 양극물질로 많은 연구가 되고 있는 나노 크기의 탄소를 코팅한 합성 $LiFePO_4/C$ (carbon coated lithium iron phosphate) 분말 시료에 대해 상온-고압 하에서의 구조적 특성을 파악하는데 목적을 두었다.

연구 방법

$LiFePO_4/C$ 분말시료는 고상 MA법(solid state mechanical activation method)을 이용하여 합성한 것이다. Aldrich사 순도 99%인 Li_2CO_3 , $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NH_4H_2PO_4$ 성분을 혼합하여 합성하였으며, 탄소 입자는 $LiFePO_4$ 입자 표면에 2~4 nm의 두께로 코팅된 형태이다. 본 시료의 합성 방법 및 물리화학적 특성에 대한 연구는 Kim *et al.* (2008)에 자세히 기술되어 있다. 본 압축실험에 이용된 $LiFePO_4/C$

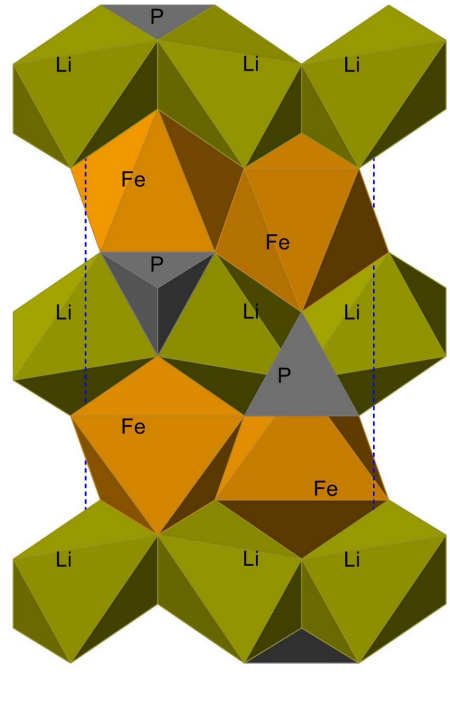


Fig. 1. Olivine-like $LiFePO_4/C$ structure, which composes with one tetragonal (PO_4) and two octahedra (M1 = LiO_6 and M2 = FeO_6). Dashed line is for the unit cell.

분말시료의 입자크기는 65~90 nm인 것으로 확인되었다(Hwang *et al.*, 2009).

X-선회절분석(상온 상압)

고압실험에 이용할 출발시료인 합성 $LiFePO_4$ 의 X-선회절 패턴을 SIEMENS D5005 고분해능 회절분석기기를 이용하여 분석하였다. 분말시료를 원형 형태의 플라스틱 시료홀더(직경 = 25 mm, 깊이 = 1.3 mm)에 장착하여 분당 30회 속도로 회전시키면서 측정하였다. X-선 회절 패턴은 40 kV/35 mA의 조건하에서 흑연 단색화 장치에 의한 $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)를 이용하여 스텝-스캔 방식으로 수집하였다. 분석범위 $15 \sim 120^\circ/2\theta$ 구간에서 주사 간격 $0.02^\circ/2\theta$, 주사 시간 10초로 각각 설정하여 회절 데이터를 얻었으며, Bruker-axs사의 분석프로그램인 Eva v.11을 이용하여 분석하였다. 출발시료의 X-선 회절 패턴이 PDF #83-2092와 일치하는 것을 확인하였으며, $LiFePO_4$ 성분 이외에 다른 불순물은

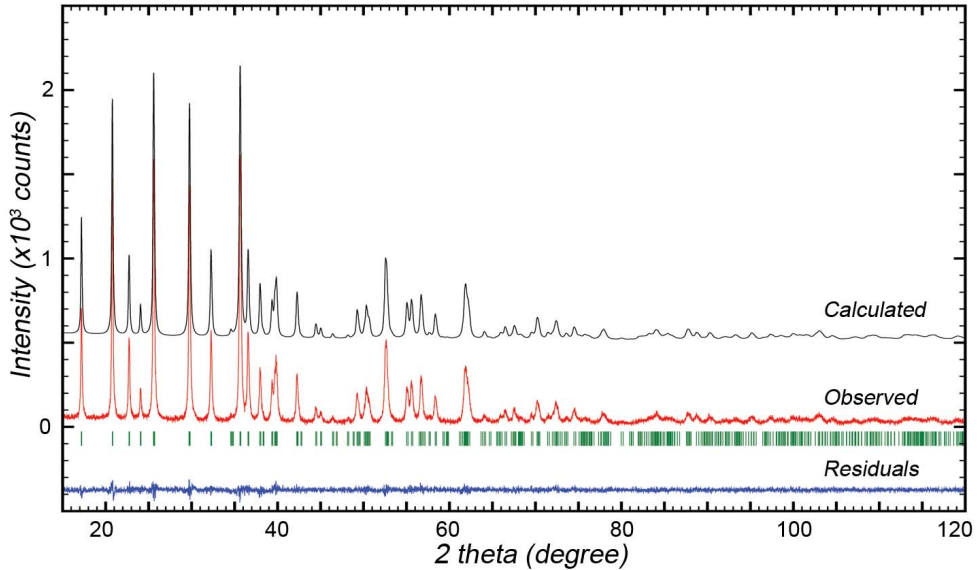


Fig. 2. Diffraction pattern of the LiFePO₄/C and Rietveld refinement result. Stick bars are bragg position. $R_p = 8.14\%$, $R_{wp} = 11.1\%$, $R_{exp} = 9.09\%$, $R_B = 3.88\%$, S (Goff, Goodness of fit) = 1.2. Unit-cell parameters are $a = 10.3229(3) \text{ \AA}$, $b = 6.0052(2) \text{ \AA}$, $c = 4.6939(1) \text{ \AA}$, and $V = 290.98(1) \text{ \AA}^3$.

존재하지 않는 것으로 밝혀졌다(그림 2 참조).

고압 X-선회절분석

고압 실험은 포항방사광연구소(Pohang Light Source, PLS)의 방사광(synchrotron radiation)을 이용하여 PLS 5A 빔라인(beam line)에서 실시하였다. 이곳에 설치된 방사광의 파장은 0.61992 \AA 이고 빔의 크기(beam size)는 원형의 콜리메이터(collimator)를 이용하여 직경 $50 \mu\text{m}$ 로 축소하여 조사하였다. X-선회절 데이터는 Mar345 검출기 이미지 판(image plate)을 이용하여 수집한 다음, 패턴에 대한 분석은 Fit2D 프로그램(www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/)을 이용하여 시행하였다. 압력은 대칭 다이아몬드 앤빌 기기(symmetric diamond anvil cell, S-DAC)를 이용하여 약 35 GPa 까지 가압하면서 LiFePO₄ 회절 패턴의 변화를 관찰하였다(그림 3). 개스킷(gasket)으로 이용한 금속판의 재질은 스테인리스 스틸 301 (stainless steel 301)이었으며, 개스킷 중앙에 친공한 시료방 직경의 크기는 $200 \mu\text{m}$ 이다. 압력은 약 $20 \mu\text{m}$ 크기의 구형 루비 입자에서 발생하는 형광파의 파장 변화값을 측정하여 결정하였다. 시료방 안의 정수압을 유지시켜주기 위

해 메탄올과 에탄올을 4:1 부피비로 혼합한 용액을 사용하였다. 고압실험에 대한 자세한 내용은 이미 발표된 논문을 참조할 수 있다(Kim *et al.*, 2009).

리트벨트 구조해석

합성 LiFePO₄에 대한 리트벨트(Rietveld, 1969) 구조분석은 Streltsov *et al.* (1993, ICSD #72545)에 의한 연구를 초기 구조모델로 사용하여 Fullprof-suite v2009 (Rodríguez-Carvajal, 2001; www.ill.eu/sites/fullprof/index.html) 프로그램으로 구조를 재해석하였다. 회절선 프로파일 계산은 pseudo-Voigt (Young and Wiles, 1982) 함수를 사용했다. 구조계산 과정은 기저선 설정 후 격자상수값을 먼저 결정하였고, 다음으로 시료의 편향성인자와 비대칭성인자를 고려하고, 결정성과 열등성을 고려하였으며, 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키며 계산인자의 수를 늘려가는 방식으로 이루어졌다. 비대칭성인자는 40° 까지 보정하였으며(Young, 1993; Rodríguez-Carvajal, 2001), 최종적으로 원자 위치를 결정하였다. 표 1에 1기압과 35 GPa 에서 LiFePO₄에 대한 리트벨트법을 이용하여 구조 분석을 한 결과가 나타나 있다. 1기압에

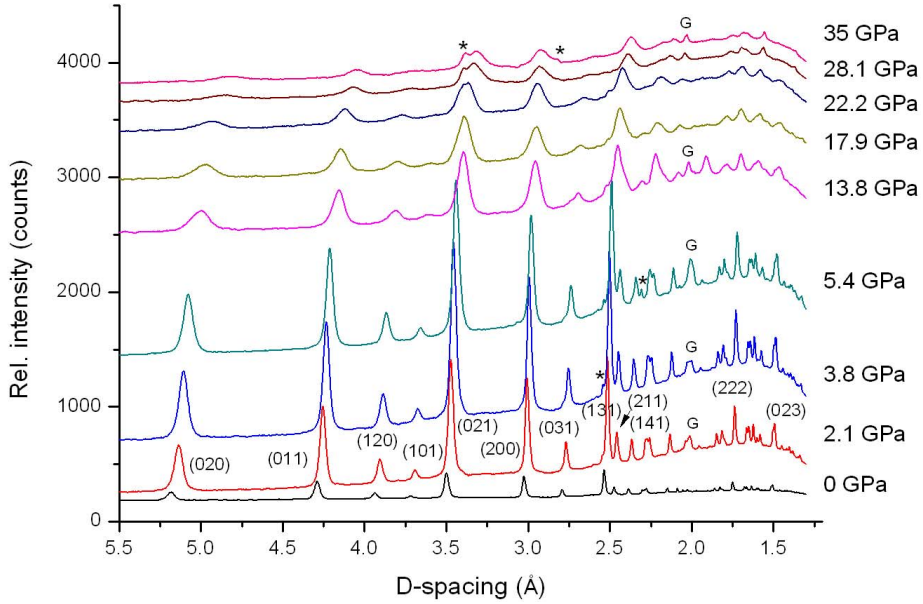


Fig. 3. A series of LiFePO₄ X-ray diffraction patterns at high pressures with Miller indexes. G is gasket peak and star marks for new peaks.

Table 1. Atomic positions of LiFePO₄/C determined by Rietveld structure refinement at 0.0 GPa (i.e., ambient pressure) and 35.0 GPa, respectively

Atom	Position	0.0 GPa			35.0 GPa		
		x	y	z	x	y	z
Li	4a	0	0	0	0	0	0
Fe	4c	0.2821(1)	0.25	0.9734(4)	0.274(5)	0.25	0.95(1)
P	4c	0.0951(2)	0.25	0.4187(5)	0.092(8)	0.25	0.48(2)
O1	4c	0.0922(6)	0.25	0.744(1)	0.03(1)	0.25	0.90(4)
O2	4c	0.4547(6)	0.25	0.211(1)	0.465(7)	0.25	0.19(1)
O3	8d	0.1626(5)	0.0477(7)	0.2844(7)	0.172(9)	0.05(1)	0.22(2)

* Data at 0 GPa is from Hwang *et al.* (2009).

서 시행한 구조분석 결과는 고압 하에서 구조분석을 할 때 구조인자의 초기값으로 사용하였다.

결과 및 토의

합성 Li⁺Fe²⁺(PO₄)³⁻(Z = 4)는 감람석과 유사한 구조로 사방정계에 속하며 공간군 Pnma를 보여주고 있다(그림 1). 그림 1에서 Li⁺가 위치하고 있는 8면체(즉, M1, LiO₆)는 일정 방향으로 늘어나 있는 형태인 반면, Fe²⁺가 위치하며 상대적으로 부피가 큰 M2(FeO₆) 8면체는 보다 더 변형되어 있는 것으로

밝혀졌다(Hwang *et al.*, 2009). PO₄ 사면체는 독립적으로 존재하며, 사면체 각 꼭지점에 2개의 팔면체 M1과 M2가 결합하고 있다. 출발시료에 대한 리트벨트 분석 결과가 그림 2와 이에 따른 원자간 거리 값이 표 3의 0 GPa (Cu-K_α)에 나타나 있다. 이에 더하여 동일한 시료를 S-DAC에 장착한 다음, 얻은 X-선 회절데이터를 이용하여 시행한 리트벨트분석 결과가 표 3의 0 GPa (in DAC)에 주어졌다. 두 데이터를 비교해 보면, M1의 경우 O1-Li-O1, O2-Li-O2의 길이가 다소 증가하고, O3-Li-O3의 길이는 줄어들며, M2의 경우는 Fe-O1, Fe-O2 길이는 줄어

Table 2. Unit-cell parameter variations with pressures

P (GPa)	a(Å)	a/a ₀	b (Å)	b/b ₀	c (Å)	c/c ₀	V(Å ³)	V/V ₀	D(g/cm ³)
0.0	10.381	1.000	6.046	1.000	4.713	1.000	295.81	1.000	3.543
2.1	10.297	0.992	6.014	0.995	4.680	0.993	289.80	0.980	3.616
3.8	10.240	0.986	5.988	0.990	4.656	0.988	286.02	0.967	3.671
5.4	10.189	0.982	5.971	0.988	4.638	0.984	282.12	0.954	3.714
8.0	10.118	0.975	5.952	0.984	4.622	0.981	278.35	0.941	3.765
13.8	10.004	0.964	5.922	0.979	4.565	0.969	269.53	0.911	3.875
17.9	9.950	0.958	5.911	0.978	4.560	0.968	267.82	0.905	3.907
22.2	9.895	0.953	5.883	0.973	4.535	0.962	259.90	0.879	3.969
28.1	9.726	0.937	5.854	0.968	4.477	0.950	250.92	0.848	4.111
35.0	9.548	0.920	5.811	0.961	4.421	0.938	244.53	0.827	4.272

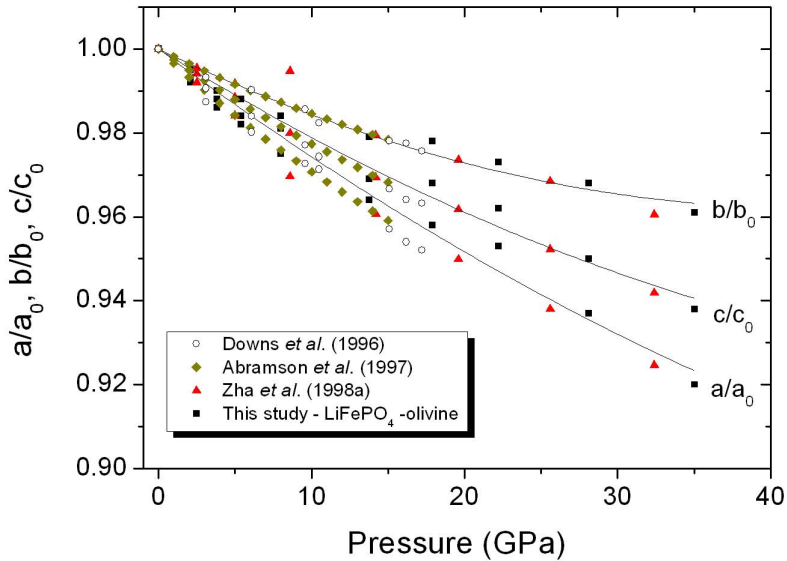


Fig. 4. Unit cell parameter variations under high pressure. Fit curves are from this study (LiFePO₄-olivine phase). Downs *et al.* (1996) - synthetic single-crystal forsterite, Mg₂SiO₄. Abramson *et al.* (1997) - San Carlos olivine, (Mg_{1.77}Fe_{0.215}Ca_{0.002}Ni_{0.006}Mn_{0.002})SiO₄. Zha *et al.* (1998a) - San Carlos olivine, (Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄.

드는 것으로, O3-Fe-O3의 경우 길이 변화가 서로 다를 수 있다. P⁵⁺ 사면체의 경우에도 길이의 변화가 나타나는데, 이는 시료가 DAC 안으로 장착하는 과정에서 기기의 조작에 의해 이미 압력을 받고 있는 상태에 있다는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 압력 상태에서 구조분석을 하기 위해 초기값을 설정하는데, 0 GPa (in DAC) 데이터는 배제하고 0 GPa (Cu-K_α) 값을 이용하였다(표 2, 그림 3).

그림 3은 고압에서 얻은 X-선회절 패턴을 압력의 증가에 따라 도시한 것이다. 0 GPa에서 얻은 회절

패턴은 (020), (011), (120), (101), (021), (200), (031), (131) 이외에 많은 회절 피크가 나타나고 있으며 d-값이 약 2.04 Å 되는 곳에 개스킷으로 의심되는 회절 피크가 관찰되고 있다. 이러한 의혹을 제거하기 위해 동일한 실험을 반복하였으나, 이 위치에 의혹의 회절 피크가 계속하여 나타났으며, 추후 진행된 가압실험에서 고압의 회절 패턴에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

압력에 따른 단위 포의 격자상수, 부피 및 밀도의 변화가 표 2에 나타나 있다. 격자상수의 압력에 따

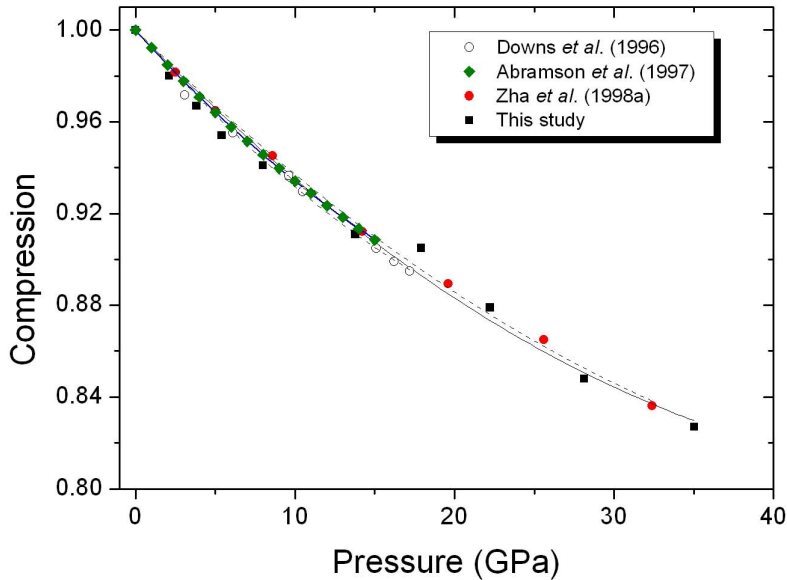


Fig. 5. Compression of the LiFePO₄ based on the Table 2. Symbols are the same as the ones in Fig. 4.

른 변화 정도는 a축-c축-b축의 순으로 변화폭이 큰 것으로 나타났다(표 2, 그림 4). 이러한 격자상수 각각 압축성의 차이가 발생하는 경향은 Zha *et al.* (1998a)의 α -(Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄ 감람석 구조에 대한 결과와 유사함을 알 수 있다. 부피의 변화 역시 격자상수와 마찬가지로, Mg-단성분 감람석인 포스테라이트(forsterite)의 결과(Downs *et al.*, 1996), 산칼로스 감람석(San Carlos olivine) 결과(Abramson *et al.*, 1997) 및 Zha *et al.* (1998a)의 결과와 비교하였다(그림 5).

고압으로 갈수록 압력에 따른 회절 피크의 d-값이 감소하는 방향으로 이동(shifting)하며, 약 20 GPa 이상에서 새로운 피크로 판단되는 회절선이 (021) 피크의 어깨부분에 나타나 35 GPa로 가면서 강도가 증가함을 알 수 있다. 또한 35 GPa에서의 회절 패턴을 보면, (200) 회절 피크 인근에도 강도는 낮으나 새로운 피크가 있는 것으로 보여지는 변화가 감지되었다. 출발 시료는 35 GPa까지 사방정계 구조를 유지하고 있으나, 22.2 GPa 패턴을 보면 새로운 회절 피크가 나타나 35 GPa까지 유지되고 있다(그림 3). 새로운 피크는 $2\theta = 11.46^\circ$ ($d = 3.386 \text{ \AA}$) 과 $2\theta = 12.47^\circ$ ($d = 2.854 \text{ \AA}$)에 위치하고 있다. 이러한 현상은 감람석구조가 첨정석구조로 상변이 하는 메커니즘을 통해 알 수 있는데, 감람석 구조에서 산소의 기본 배열은 hcp (hexagonal close pack-

ing)이며, 첨정석 구조는 ccp (cubic close packing) 배열을 하기 때문이다. hcp 배열에서 ccp 배열로 변이를 하는 과정은 핵생성 및 성장(nucleation and growth) 메커니즘을 따라야 하는데, 이러한 상변이가 일어나기 위해서는 산소원자에 작용하는 전단력을 저해하는 요인을 제거하는 것만으로는 불가능하기 때문이다(Sung and Burns, 1978). 따라서 이러한 구조에서 변화가 발생하기 위해서는 충분한 정도(degree)의 온도와 시간이나 또는 온도 및 시간이 동시에 필요하게 된다. 또한 결정 구조를 이루는 하나의 인자가 변형(deformation)되었다고 해서 전체적인 구조의 변이(transition)를 이끌어내지는 못한다. 따라서 상온에서는 17.9 GPa와 22.2 GPa 사이에서 첨정석 구조로의 변이가 시작되었다고 볼 수는 있으나 완전한 상변이를 이끌어내기 위해서는 매우 긴 시간이 필요하며, 동시에 보다 높은 압력이 요구된다. 따라서 35 GPa까지 유지되는 결정구조는 감람석 구조이며, 새로운 회절선은 상변이의 전조로 간주함이 옳다고 판단된다.

이러한 판단 하에 2.1 GPa로부터 35.0 GPa까지 획득한 X-선회절 데이터에 대한 리트벨트 구조분석을 시행하였으며, 각각의 압력에서 계산된 원자간 거리가 표 3에 나타나 있다. 이러한 분석 결과 중에서 35.0 GPa에서 시행한 리트벨트 구조분석 결과가 그림 6에 나타나 있다. 표 3에서, 원자의 이동이 가

Table 3. Interatomic bond distance (Å) variations with pressures

P, GPa	M1 (LiO ₆)			M2 (FeO ₆)			PO ₄		
	Li-O1	Li-O2	Li-O3	Fe-O1	Fe-O2	Fe-O3	P-O1	P-O2	P-O3
0 (Cu-K α)	2.144(3) x2	2.076(3) x2	2.164(5) x2	2.240(5)	2.103(6)	2.264(4) x2, 2.076(4) x2	1.527(5)	1.572(6)	1.536(4) x2
0 (in DAC)	2.19(4) x2	2.10(4) x2	2.13(11) x2	2.21(7)	2.08(9)	2.2(3) x2, 2.2(5) x2	1.56(6)	1.58(11)	1.5(4) x2
2.1	2.31(2) x2	2.10(2) x2	2.083(19) x2	2.23(3)	2.04(5)	2.26(2) x2, 2.12(2) x2	1.50(4)	1.57(5)	1.46(3) x2
3.8	2.13(2) x2	2.087(15) x2	2.187(18) x2	2.22(3)	2.09(4)	2.216(19) x2, 2.074(18) x2	1.56(3)	1.48(4)	1.529(20) x2
5.4	2.20(2) x2	2.082(16) x2	2.084(18) x2	2.15(3)	2.05(4)	2.227(18) x2, 2.096(18) x2	1.56(3)	1.51(4)	1.49(2) x2
8.0	2.25(6) x2	2.01(6) x2	2.06(4) x2	2.05(8)	2.10(9)	2.34(5) x2, 2.03(5) x2	1.64(10)	1.67(10)	1.40(5) x2
13.8	2.17(3) x2	1.98(2) x2	2.30(3) x2	2.57(5)	2.30(5)	2.24(3) x2, 1.94(3) x2	1.52(4)	1.43(5)	1.47(3) x2
17.9	2.06(6) x2	2.02(3) x2	2.19(5) x2	2.43(9)	2.22(7)	2.15(4) x2, 2.08(5)	1.62(10)	1.37(9)	1.38(5) x2
22.2	1.86(5) x2	2.02(4) x2	1.90(6) x2	2.19(8)	2.03(8)	2.01(6) x2, 2.35(6) x2	1.58(20)	1.76(14)	1.48(14) x2
28.1	1.99(9) x2	1.86(6) x2	2.40(7) x2	2.40(5)	2.15(10)	1.90(6) x2, 2.37(6) x2	1.55(7)	2.23(10)	2.08(8) x2
35.0	1.55(5) x2	2.02(3) x2	2.00(9) x2	2.33(11)	2.12(8)	2.01(9) x2, 2.02(7) x2	1.95(19)	1.43(10)	1.72(10) x2

장 두드러지는 것은 O1의 이동 거리가 다른 원자의 이동에 비해서 상대적으로 많이 되었음을 알 수 있다. M1의 경우 Li를 중심으로 한 O1의 이동이 2.144 Å에서 1.55 Å으로 뚜렷함을 알 수 있다. 그러나 Li-O2이 결합길이의 변화는 압력에 따라 큰 변화를 보이지 않으나 대체로 축소하는 것으로 나타났다으며, Li-O3 길이도 줄어드는 경향을 보이고 있다. M2의 Fe를 중심으로 한 산소 원자의 경우는 O3의 부분적 이동이 2.264 Å에서 2.01 Å으로 많음을 알 수 있다. Fe-O1의 결합길이는 변동은 있으나 대체적인 경향이 증가하는 것으로 나타났다, Fe-O2의 경우도 비슷한 추세를 보이는 것으로 나타났다. PO₄ 사면체의 경우, 압력에 따른 결합길이의 변이의 경향을 가늠하기에는 분석한 현재의 데이터의 신뢰도에 문제가 있는 것으로 보여진다. 그러나 전체적인 경향을 보면 M1의 결합길이는 줄어들며, M2와 PO₄에서 산소와의 길이는 결합하고 있는 산소에 따라 차이를 보이고 있다. 압력이 증가함에 따라 각각의 원소들이 점진적으로 조밀해지며 단위포

가 수축되고 원자가 이동을 하게 된다. 이동 과정에서 각 원자의 크기와 반발력의 차이에 따라 다면체 각각의 수축 정도에 차이가 나타나는데, 가장 많은 변화를 보이는 다면체는 M1-LiO₆이고, 다음으로 PO₄이다(표 3). 이러한 현상은 Li 이온반경이 상대적으로 다른 원소에 비해 크고(즉, Li⁺ : 0.76 Å, Fe²⁺ : 0.61 Å, P⁵⁺ : 0.38 Å), 밀도는 작으므로 압력에 따른 영향을 가장 많이 받았을 것으로 판단된다.

일반적으로 올리빈 구조 광물은 고압에서 감람석 (α -olivine) \rightarrow 침정석(β -spinel)으로 상변이 한다. 유사구조 역시 이러한 상변이 경로를 따를 것으로 기대된다. 따라서 Garcia-Moreno *et al.* (2001)의 연구에 의하면 6.5 GPa, 1173 K에서 LiMPO₄ (M=Fe, Ni)은 침정석 구조로 상변이하며, (M=Mn)인 경우 안정한 상태를 유지하고 있다. 여기서 침정석 구조는 규산염광물의 β -spinel 구조가 아닌 β' -phase로 유사 구조이며, LiNiPO₄의 경우는 X-선 회절 실험으로 구조를 확인하였으나 LiFePO₄의 경우 라만 분광분석에 의해 확인한 것이다. Alvarez-

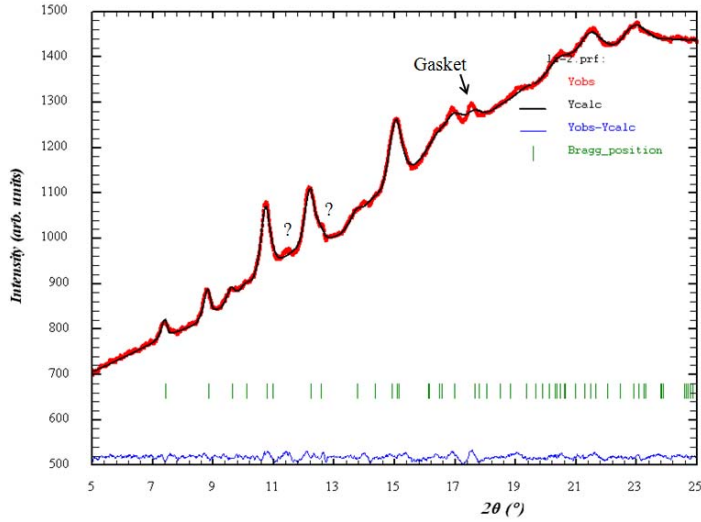


Fig. 6. Rietveld refinement pattern at 35 GPa. Unit-cell parameters are $a = 9.55(3) \text{ \AA}$, $b = 5.81(2) \text{ \AA}$, $c = 4.42(2) \text{ \AA}$ and $V = 245.306(1.66) \text{ \AA}^3$. Circle is the observed pattern, line the calculated one, bar is bragg position and bottom line the difference between observed and calculated pattern. Question marks are the unknown phases.

Table 4. Bulk moduli of olivine structured materials at room temperature

Material	K_0 (GPa)	K_0'	Reference
α -(Mg _{0.9} Fe _{0.1}) ₂ SiO ₄	131.1	3.8	Zha <i>et al.</i> (1998a)
α -(Mg _{0.9} Fe _{0.1}) ₂ SiO ₄	126.3	4.28	Abramson <i>et al.</i> (1997)
α -Mg ₂ SiO ₄	129	4.2	Zha <i>et al.</i> (1998b)
α -Mg ₂ SiO ₄	128	4.44	Li <i>et al.</i> (1998)
α -Mg ₂ SiO ₄	125	4.45	Fujisawa (1998)
Mg ₂ SiO ₄ -syn. single crystal	125(2)	4.0(4)	Downs <i>et al.</i> (1996)
LiFePO ₄	130.1 ± 10.3	3.68	This study

Vega *et al.* (2006)에서 8 GPa, 1273 K의 조건에서 LiMAsO₄ (M = Fe, Co, Ni)의 올리빈 → 스피넬 상 전이를 관찰하였다. 두 연구 모두 M = Mn의 경우는 상변이가 일어나지 않는 것으로 연구되었다. 그러나 본 연구의 현장 상태에서 고압상 변화에 대한 확인은 향후 좀 더 높은 압력범위와 더불어 온도를 추가적으로 적용시킬 수 있는 실험에서 LiFePO₄의 변화에 대한 관찰을 할 필요성이 있다. Amador *et al.* (2009)에서 LiCoPO₄와 LiCoAsO₄의 올리빈 구조에 대한 고압실험 결과 0.4 GPa에서 유사 Na₂CrO₄ 구조로 5.8 GPa (0K)에서 침정석 구조로 상변이 하며, 고온, 고압에서 6 GPa/1173 K (담금상태)에서 침정

석 구조인 것으로 보고하였다. LiCoPO₄의 경우는 4 GPa (0K)에서 Na₂CrO₄로 22 GPa 이상에서 침정석 구조로 상변이하는 것으로 알려졌다. LiFePO₄에 대한 Garcia-Moreno *et al.* (2001)의 연구 결과인 6.5 GPa, 1173 K에서 침정석 유사구조로 상변이하는 것을 원용하여 현재 연구 결과인 298 K, ~20 GPa를 적용한다면, LiFePO₄의 상변이 경계는 음의 기울기(negative slope)를 갖는 것으로 예상할 수 있다.

LiFePO₄/C에 대한 체적탄성률은 버치-머나한 3차 상태방정식(third-order Birch-Murnaghan equation of state)을 이용하여 결정하였다: $P = 1.5 K_T [X^{-7/3} - X^{-5/3}] [1 - \xi (X^{-2/3} - 1)]$, 여기서 K_T 는 등온체적탄

성률, $X = V/V_0$, $\xi = 0.75 (4-K_T)$ 이고, $K_T' = (dK/dP)_T$ 로 K_T 의 미분값이다. 이 방정식에 의해 계산된 K_T 는 130.1 ± 10.3 GPa였으며, $K_T' = 3.68$ 을 이용하였다. 표 4는 맨틀물질로 예상되는 다양한 감람석의 체적탄성률 값과 단순 비교를 한 것이다.

결 론

유사 올리빈 결정구조인 합성 $\text{Li}^+\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)^{3-}$ 분말시료에 대해 현상상태에서 상온-고압 실험을 시행하였다. 대칭 다이아몬드 앤빌 기기와 방사광을 이용하여 압축 데이터를 획득한 다음, 리트벨트 분석을 하여 원자간 거리 변화를 추적하였다. 18 GPa 이상의 압력에 이르면 $d = 3.386 \text{ \AA}$ 에서 새로운 피크가 관찰되고 35 GPa에서는 $d = 2.854 \text{ \AA}$ 에서 또 다른 회절피크가 관찰되고 있으나 주 결정구조는 출발 시료의 사방정계가 유지되는 것으로 판단된다. 압력에 따른 결정구조의 변이는 M1의 수축이 두드러지고 상대적으로 M2와 사면체의 수축은 M1에 비해 작은 것으로 나타났다. 35 GPa까지 획득한 압축 데이터로 결정된 LiFePO₄/C의 체적탄성률은 130.1 ± 10.3 GPa이다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(과제번호 2010-0012169). 포항방사광가속기(PLS)는 교육과학기술부와 POSTECH의 지원을 받아 운영되며, 본 논문의 고압 실험은 PLS 5A 빔라인에서 시행되었다. 본 논문을 심사하고 많은 조언을 아끼지 않은 연세대학교 이용재교수와 익명의 심사자에게 감사의 말씀을 드린다.

참고문헌

Abramson, E. H., Brown, J.M., Slutsky, L.J., and Zaug, J. (1997) The elastic constants of San Carlos olivine to 17 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 102, 12253-12264.

Alvarez-Vega, M.I., Gallardo-Amores, J.M., García-Alvarado F., and Amador, U. (2006) Synthesis and structure of olivine-like arsenates LiMAsO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$) and their high-pressure spinel-like polymorphs. *Solid State Sciences*, 8(8), 952-957.

Amador, U., Gallardo-Amores, J.M., Heymann, G., Huppertz, H., Mor, E., and Arroyo de Dompablo. (2009) High pressure polymorphs of LiCoPO_4 and

LiCoAsO_4 . *Solid State Sciences* 11(2), 343-348.

Andersson, A.S., Kalska, B., Hoggstrom, L., and Thomas, J.O. (2000) Lithium extraction/insertion LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 130(1-2), 41-52.

Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657.

Armstrong, A.R. and Bruce, P.G. (1996) Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381, 499-500.

Choi, J.B., Park, J.W., and Lee, S.W. (2003) Synthesis and structure of the layered cathode material $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Cr}_y]\text{O}_2$ for rechargeable lithium batteries. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 16(3), 223-232 (in Korean with English abstract).

Delacourt, C., Rodriuez-Carvajal, J., Schmitt, B., Tarascon, J.-M., and Masquelier, C. (2005) Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370°C. *Solid State Science*, 7(12), 1506-1516.

Downs, R.T., Zha, C.S., Duffy, T.S., and Finger, L.W. (1996) The equation of state of forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media. *American Mineralogist*, 81, 51-55.

Fujisawa, H. (1998) Elastic wave velocities of forsterite and its β -spinel form and chemical boundary hypothesis for the 410-km discontinuity. *Journal of Geophysical Research*, 103, 9591-9608.

García-Moreno, O., Alvarez-Vega, M., García-Alvarado, F., García-Jaca, J., Gallardo-Amores, J.M., Sanjuan, M.L., and Amador, U. (2001) Influence of the structure on the electrochemical performance of lithium transition metal phosphates as cathodic materials in rechargeable lithium batteries: A new high-pressure form of LiMPO_4 ($M = \text{Fe and Ni}$). *Chemistry of Materials*, 13, 1570-1576.

Hwang, G.C., Choi, J.B., Kim, J.-K., and Ahn J.-H. (2009) Synthesis and Rietveld refinement of the cathode material LiFePO_4/C for rechargeable lithium batteries. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 22(1), 63-72 (in Korean with English abstract).

Kim, J.-K., Cheruvally, G., Ahn, J.-H., Hwang, G.-C., and Choi, J.-B. (2008) Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 synthesized by a modified mechanical activation process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2371-2377.

Kim, Y.-H., Hwang, G.C., and Kim, S.-O. (2009) Compression study on a synthetic goethite. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 22(4), 325-330 (in Korean with English abstract).

Klein, C. and Hurlbut Jr. C.S. (2002) The 22nd edition of the *Manual of Mineral Science* after J.D. Dana.

- John Wiley and Sons. New York, 433p.
- Li B., Chen G., Gwanmesia G.D., and Liebermann R.C. (1998) Sound velocity measurements at mantle transition zone conditions of pressure and temperature using ultrasonic interferometry in a multi anvil apparatus. In properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature, M.H. Manghnani & T. Yagi (eds.), American Geophysical Union Monograph 101, 41-61.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2002) An Introduction to the Program Fullprof 2000 (v2001). Laboratoire Léon Brillouin, France.
- Streltsov, V.A., Belokoneva, E.L., Tsirelson, V.G., and Hansen, N.K. (1993) Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data. *Acta Crystallographica Sec. B*, 49(2), 147-153.
- Sung, C.-M. and Burns, R.G. (1978) Crystal structural features of the olivine-spinel transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2, 177-197.
- Tang, P. and Holzwarth, N.A.W. (2003) Electronic structure of FePO_4 , LiFePO_4 , and related materials. *Physical Review B*, 68, 165107(1-10).
- Tarascon, J.M. and Armand, M. (2001) Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367.
- Young, R.A. and Wiles, D.B. (1982) Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *Journal of Applied Crystallography*, 15, 430-438.
- Young R.A. (ed.) (1993) *The Rietveld method*. International Union of Crystallography, Oxford.
- Zha C.S., Duffy T.S., Downs R.T., Mao H.K., and Hemley R.J. (1998a) Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine: direct pressure determination to 32 GPa. *Earth and Planetary Science Letter*, 159, 25-33.
- Zha C.S., Duffy T.S., Downs R.T., Mao H.K., Hemley R.J., and Weidner D.J. (1998b) Single-crystal elasticity of the α and β of Mg_2SiO_4 polymorphs at high pressure. In properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature, M.H. Manghnani & T. Yagi (eds.), American Geophysical Union Monograph, 101, 9-16.

접수일(2013년 1월 22일), 수정일(1차 : 2013년 3월 22일),
 게재확정일(2013년 3월 22일), 책임편집위원 : 이용재