≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 1, February 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.1.015

$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 물질의 결정구조 및 뫼스바우어 분광 연구

권우준 · 이인규 · 이찬혁 · 김삼진 · 김철성*
국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2012년 1월 16일 받음, 2012년 2월 1일 최종수정본 받음, 2012년 2월 1일 게재확정)

Olivine 구조인 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 분말 시료를 직접합성법(solid state method) 으로 제조하였으며, 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절(x-ray diffractometer), 초전도 양자 간섭계(superconducting quantum interference devices) 및 뫼스바우어 분광(Mössbauer spectroscopy) 실험을 이용하여 연구하였다. $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 결정구조는 공간그룹이 *Pnma*인 orthorhombic 구조임을 Rietveld 정련법으로 분석하였다. $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 닐온도 (Néel temperature; T_N)는 50 K으로 나타내었고 닐온도에서 자기 상전이가 일어나는 것을 초전도 양자 간섭계 실험을 통하여 확인하였다. Fe(Mn)-O 이온간 거리를 분석하여 $FeO_6(MnO_6)$ 팔면체 구조가 비대칭임을 확인하였고 그 구조로 인하여 강한 결정장에 영향을 받으며, 닐온도 이상에서 자기 2중극자 상호작용은 사라지고, 강한 결정장에 의한 전기 4중극자 작용만이 존재하여 두 개의 흡수선이 나타나는 것을 뫼스바우어 분광 실험을 통하여 분석하였다.

주제어 : $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$, 비대칭 팔면체 구조, 강한 결정장, 뫼스바우어 연구

I. 서 론

리튬이차전지는 다른 이차전지에 비해 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[1-3]. 이와 같은 리튬이차전지 기술의 지속적인 발전과 더불어 기술의 혁신을 위해서는 리튬이차전지 전반에 대한 근본적이고 체계적인 이해가 필수적이다.

올리빈 구조의 리튬인산화물($LiMPO_4$, M = Fe, Co, Ni, Mn)은 Li ion battery의 양극활 물질로서, 친환경적이며 우수한 충방전 특성으로 각광받고 있다. 또한 인가 자장에 따라 전기적인 분극이 변하는 자기전기효과를 가지고 있어 활발한 연구가 진행되고 있다[4-11].

올리빈 구조에서 $FeO_6(MnO_6)$ 팔면체 구조에서 하나의 Fe(Mn) 이온은 여섯 개의 산소 이온과 비대칭적인 구조를 이루어져 있는데[12], 그 구조 안에서 Mn 이온 치환량에 따라 강한 결정장에 영향을 받는 것에 대한 연구가 미흡하다. 본 연구에서는 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 물질을 합성하고, x-선 회절 실험, 초전도 양자 간섭계 측정과 뫼스바우어 분광 실험을 통하여 결정학적 특성과 자기적 특성을 연구하였다.

II. 실험방법

$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 분말 시료를 직접합성법에 의하여 제조하였다. 출발시료로는 lithium carbonate(Li_2CO_3), iron(II) oxalate dehydrate($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$), manganess(II) carbonate($MnCO_3$), 그리고 ammonium dihydrogen phosphate($NH_4H_2PO_4$)를 사용하였다. 정확한 당량비로 계산한 시료를 마노에서 곱게 갈아준 뒤, 금속이온의 산화를 방지하기 위하여 Ar 가스 분위기에서 350 °C로 3시간 동안 하소(Calcination)를 하였다. 이 시료를 다시 마노에서 곱게 갈아준 뒤, 유압 압축기를 통하여 5000 N/cm^{2}의 압력으로 압축하여 석영관에 넣고 진공 봉합한 후에 2 °C/분으로 700 °C까지 승온하여 10시간 동안 열처리 하였다.

ICP발광분석실험(ICP-AES)을 하여 제조한 시료의 각 이온들의 당량비를 확인 한 후, Cu-$K\alpha$선에 의한 x-선 회절(λ = 1.5406 Å) 실험으로 결정구조를 확인하고 초전도 양자 간섭계 측정으로 자기적 특성을 확인하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일선원으로 측정하여 시료의 미시적인 상호작용에 대하여 연구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

ICP발광분석실험을 통하여 본 연구에서 제조한 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 분말 시료의 각 이온들의 비율을 확인하였다. Li, Fe, Mn, P 이온의 농도는 106.2, 725.9, 81.3, 470.8 ppm으로 확인되었고, 각 이온들의 분자량(molecular weight)으로 환산하여 계산한 결과 Li : Fe : Mn : P의 당량비가 각각 1 : 0.9 : 0.1 : 1의 비율로 나타내었다.

$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 상온에서 x-선(Cu-$K\alpha$)회절 실험을 하였고 그 결과를 Fig. 1에 밀러지수와 Bragg 위치로 나타내었다. Rietveld 정련법으로

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@kookmin.ac.kr

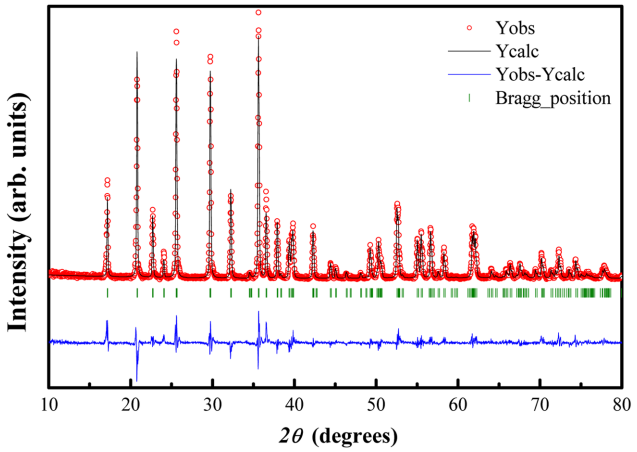

Fig. 1. (Color online) Refined x-ray diffraction patterns for $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ at 295 K.

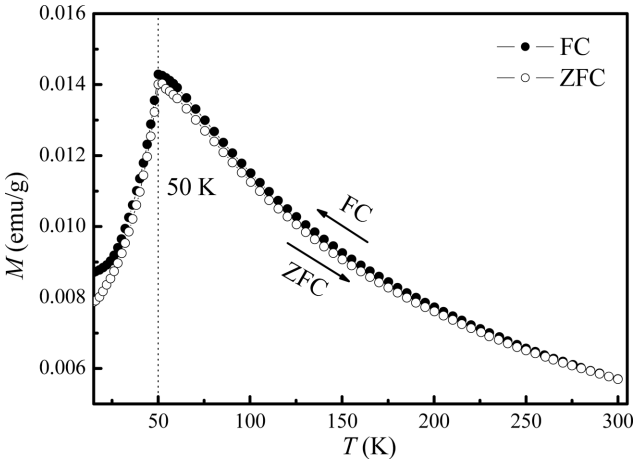

Fig. 2. The temperature dependence of magnetization curves for $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$.

분석하였으며, 분석결과 결정구조는 공간그룹이 *Pnma*인 orthorhombic 구조이고 격자상수는 $a_0 = 10.341$ Å, $b_0 = 6.015$ Å, $c_0 = 4.695$ Å로 나타났다. Mn^{2+} 이온 반경($r = 0.89$ Å)이 Fe^{2+}($r = 0.77$ Å)의 경우보다 크기 때문에, $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료는 $LiFePO_4$의 격자상수 $a_0 = 10.329$ Å, $b_0 = 6.006$ Å, $c_0 = 4.692$ Å에 비해 격자상수가 모두 증가하였다[12]. 데이터의 신뢰도를 나타내는 분석구조 인자값(R_F)과 Bragg 인자(R_B) 값은 각각 5.99 %, 4.90 %로 신뢰도 있게 분석되었다.

단위 격자(unit cell)의 각각의 분자는 LiO_6 팔면체, FeO_6 (MnO_6) 팔면체, PO_4 사면체 구조로 이루어져 있으며, 그 중 FeO_6(MnO_6) 팔면체 구조에서 하나의 Fe^{2+}(Mn^{2+}) 이온은 여섯 개의 O^{2-} 이온과 비대칭적인 팔면체 구조를 이루며 Fe(Mn)-O 이온간 거리와 산소 이온의 위치를 Table I에 나타내었다.

초전도 양자 간섭계 실험을 통하여 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 온도에 따른 자기적 특성을 측정하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 100 Oe의 외부 자기장을 인가하였을 때 5 K에서 300 K까지 온도영역의 M-T 곡선이다. 측정된 값을 1 g의 질량으로 환산하여 자화(magnetization) 값으로 나타내었다. 상자성체에서 반강자성체로의 자기 상전이가 일어나는 닐온도(Néel temperature; T_N)는 50 K으로 나타내었다. 이것은

Table I. Value of distances from Fe to O and coordinates of O ions.

ions	$d_{Fe\text{-}O}$ (Å)	Coordinates (x, y, z)
O_1	2.220	(0.095 0.250 0.745)
O_2	2.098	(0.456 0.250 1.209)
O_3	2.331	(0.160 0.047 1.299)
O_4	2.051	(0.340 –0.047 0.799)
O_5	2.051	(0.340 0.547 0.799)
O_6	2.331	(0.160 0.453 1.299)

$LiFePO_4$의 닐온도 51 K에 비해 감소한 결과이며, 이는 Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}이 Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}의 초교환 상호작용보다 약한 것으로 판단된다. 300 K에서 50 K까지 온도가 내려감에 따라 자화 값이 계속 증가하다, 50 K 이하에서는 온도가 내려감에 따라 자화 값이 계속 감소하였다. 이러한 자화 값의 변화는 전형적인 반강자성 거동이며, 닐온도 이하에서 올리빈 $LiMPO_4$ 단위포에 위치한 4개의 자성 이온이 2개씩 반대방향으로 선형적인 스핀 구조를 이루고 있기 때문이다[12].

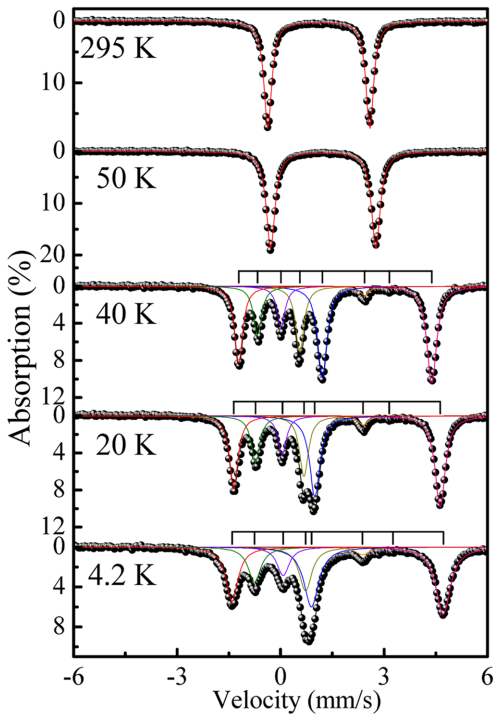

Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra of $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ at various temperatures.

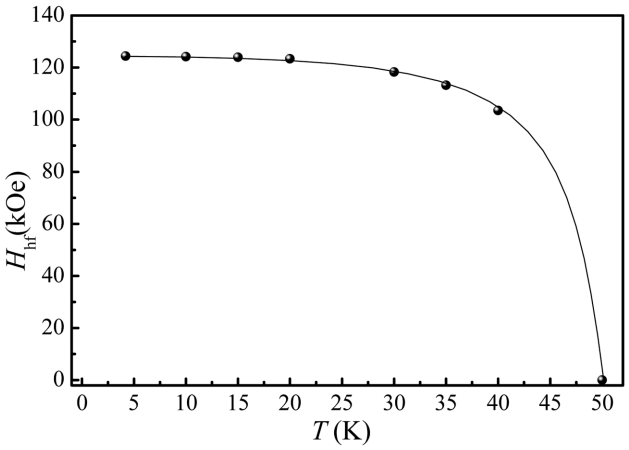

Fig. 4. Magnetic hyperfine field of $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ at various temperatures.

$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 FeO_6 팔면체 구조에서 Fe^{2+} 이온의 초미세 상호작용을 확인하기 위하여 뫼스바우어 분광실험을 하였다. Fig. 3는 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 4.2 K부터 295 K까지의 다양한 온도 구간에서 측정한 뫼스바우어 스펙트라이다. 이성질체 이동치(Isomer shift; δ)는 1.1~1.23 mm/s으로 모든 온도구간에서 Fe 이온이 Fe^{2+} 상태로 존재함을 확인하였다. 초미세자기장(magnetic hyperfine field; H_{hf})이 사라지는, 즉 자성을 잃어버리는 닐온도는 50 K로 측정되었고 이는 초전도 양자 간섭계 측정 결과와 일치한다. Fig. 4에 다양한 온도 구간에서의 초미세자기장 값의 변화를 나타내었고 50 K에서 초미세 자기장이 사라지는 것을 확인하였다. 4.2 K에서 초미세자기장의 값은 124.4 kOe으로 나타내었다. 이것은 $LiFePO_4$의 초미세자기장 124.5 kOe에 비해 감소한 결과이며, 이는 Fe 이온이 감소할수록 초미세자기장의 값이 감소하는 것으로 판단된다[12].

50 K 이하에서는 자기 2중극자와 전기 4중극자 상호작용이 동시에 작용하여 비대칭적인 8개의 흡수선이 나타났으며, 50 K에서 자기 2중극자 상호작용은 사라지고, 강한 결정장에 의한 전기 4중극자 작용만이 존재하여 갈라진 두 준위에 의하여 두 개의 흡수선이 측정되었다. 전기장 기울기 텐서(electric field gradient)의 주축과 초미세 자기장의 방향이 이루는 각인 θ(z축과 이루는 수직각), ϕ(xy평면의 수평각)와 전기장 기울기 텐서의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수 η, 자기 2중극자 상호작용에 대한 전기 4중극자 상호작용의 비 R의 결과를 Table II에 나타내었다.

$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료는 x-선 회절 분석 결과로부터 FeO_6 (MnO_6) 팔면체 구조에서 하나의 Fe(Mn) 이온은 여섯 개의 산소 이온과 비대칭적인 구조를 이루는 것을 확인하였고, 그 구조로 인하여 강한 결정장에 영향을 받는 것을 뫼스바우어 분광 실험을 통하여 명확하게 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

직접합성법으로 제조한 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료를 x-선 회절 실험, 초전도 양자 간섭계, 뫼스바우어 분광 실험을 통하여 결정학적 및 자기적 성질에 대하여 연구하였다. x-선 회절 실험을 통하여 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 결정구조는 공간그룹이 *Pnma*인 orthorhombic 구조이며 비대칭 FeO_6(MnO_6) 팔면체 구조를 갖고 있는 것을 확인하였고, $LiFePO_4$의 격자상수보다 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ 시료의 격자상수가 증가함을 확인하였다. Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}보다 약한 Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}의 초교환 상호작용으로 인해 $LiFePO_4$의 닐온도 보다 감소한 $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$의 닐온도 50 K에서 상자성체에서 반강자성체로의 자기 상전이가 일어나는 것을 초전도 양자 간섭계와 뫼스바우어 분광 실험을 통하여 확인하였고, 비대칭적인 FeO_6(MnO_6) 팔면체 구조로 인하여 강한 결정장에 영향을 받는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한

Table II. Value of Magnetic hyperfine field (H_{hf}), electric quadrupole splitting (ΔE_Q), isomer shifts (δ), polar angle (θ), azimuthal angle (ϕ), asymmetric parameter (η) and ratio of electric quadrupole interaction to magnetic dipole interaction (R) for $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ at various temperatures.

T (K)	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	θ (°)	ϕ (°)	η	R
4.2	124.4	3.047	1.23	0	0	0.77	3.29
10	124.2	3.058	1.23	0	0	0.77	3.30
15	124.0	3.056	1.23	0	0	0.75	3.34
20	123.4	3.053	1.23	0	0	0.75	3.35
30	118.3	3.050	1.23	0	0	0.75	3.51
35	113.2	3.050	1.23	0	0	0.75	3.63
40	103.5	3.050	1.23	0	0	0.75	3.96
50	-	3.050	1.23	-	-	-	-
295	-	2.954	1.10	-	-	-	-

국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0000323).

참고문헌

[1] X. L. Wu, L. Y. Jiang, F. F. Cao, Y. G. Guo, and L. J. Wan, Adv. Mater. **21**, 2710 (2009).
[2] M. Armand and J.-M. Tarascon, Nature **451**, 652 (2008).
[3] T. Jiang, G. Chen, A. Li, C. Wang, and Y. Wei, J. Alloy. Compd. **478**, 604 (2009).
[4] J. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **73**, 024410 (2006).
[5] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. **144**, 1188 (1997).
[6] T. Maxisch and G. Ceder, Phys. Rev. B **73**, 174112 (2006).
[7] W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **78**, 184429 (2008).
[8] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Phys. Rev. Lett. **92**, 207201 (2004).
[9] Bas B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **101**, 157202 (2008).
[10] J. Li, W. Tian, Y. Chen, J. L. Zarestky, J. W. Lynn, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **79**, 144410 (2009).
[11] D. P. Chen and X. Wang, J. Appl. Phys. **101**, 09N512 (2007).
[12] C. H. Rhee, I. K. Lee, S. J. Moon, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Kor. Phys. Soc. **58**, 472 (2011).

Studies on Crystallographic and Mössbauer Spectra of the $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$

Woo Jun Kwon, In Kyu Lee, Chan Hyuk Rhee, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*
Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 January 2012, Received in final form 1 February 2012, Accepted 1 February 2012)

The olivine structured $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ material was prepared by solid state method, and was analyzed by x-ray diffractometer (XRD), superconducting quantum interference devices (SQUID) and Mössbauer spectroscopy. The crystal structure of $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ was determined to be orthorhombic (space group: *Pnma*) by Rietveld refinement method. The value of Néel temperature (T_N) for $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ was determined 50 K. The temperature dependence of the magnetization curves showed magnetic phase transition from paramagnetic to antiferromagnetic at T_N by SQUID measurement. Mössbauer spectra of $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ showed 2 absorption lines at temperatures above T_N and showed asymmetric 8 absorption lines at temperatures below T_N. These spectra occurred due to the magnetic dipole and electric quardrupole interaction caused by strong crystalline field at asymmetric FeO_6 octahedral sites.

Keywords : $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$, asymmetry octahedral sites, strong crystalline field, Mössbauer spectroscopy