A Study on the Relationship between Magnetic Properties and Charge/Discharge Mechanism of Cathode Materials Using Mössbauer Spectroscopy

Hyunkyung Choi and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 19 August 2021, Received in final form 26 August 2021, Accepted 26 August 2021)

The secondary battery industry is rapidly emerging as a new industry growth group to realize global eco-friendly policies and carbon neutrality. In particular, the cathode material, one of the main materials of secondary batteries, is a core material for the mobile, energy storage system (ESS), and electric vehicle industries. Therefore, the concept of cathode materials and oxidation/reduction reactions were introduced, and the magnetic properties of cathode materials were reviewed using Mössbauer spectroscopy. The charge/ discharge mechanism is explained through the change of iron ions in the cathode material according to the charge/discharge process, the changes in the spectrum according to charge/discharge were also investigated through Mössbauer spectroscopy at low temperature. In addition to equipment for measuring electrochemical properties, the fusion of secondary batteries with equipment for measuring magnetic properties such as Mössbauer spectroscopy is expected to bring about the development of new cathode materials and secondary battery industries.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, cathode, secondary battery, magnetic property

뫼스바우어 분광기를 이용한 양극물질의 자기 특성과 충/방전 메커니즘 관계에 대한 연구

최현경 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2021년 8월 19일 받음, 2021년 8월 26일 최종수정본 받음, 2021년 8월 26일 게재확정)

이차전지 산업이 글로벌 친환경 정책과 탄소중립 실현을 위해 신산업 성장군으로 급부상하고 있다. 특히, 이차전지의 주요 소 재 중 하나인 양극물질은 모바일, 전력 저장 장치, 전기차 산업의 핵심 소재로서 이차전지 시장의 주도권을 이끌어 가기 위해 필 수적으로 연구 되어야하는 소재이다. 따라서 이차전지의 핵심 소재인 양극물질의 개념과 산화/환원 반응을 소개하고, 뫼스바우어 분광기를 이용한 양극물질의 자기 특성에 대해 살펴보았다. 충/방전 과정에 따른 양극물질 내 철 이온의 변화를 통해 충/방전 메 커니즘을 설명하고, 저온에서 진행된 뫼스바우어 분광측정을 통해 충/방전에 따른 스펙트럼의 변화에 대해서도 알아보았다. 전기 화학적 특성을 측정하는 장비 외에도 뫼스바우어 분광기와 같은 자기 특성을 측정하는 장비와 이차전지의 융합은 새로운 양극물 질 개발과 이차전지 산업의 발전을 가져올 것으로 기대된다.

주제어 : 뫼스바우어 분광기, 양극물질, 이차전지, 자기 특성

I.서 론

최근 급증하는 에너지 수요를 만족하기 위해 석유와 석탄 같은 화석 연료에 대한 의존이 과도해지면서 지구 대기의 이 산화탄소 배출량이 점차 증가하고 있다. 현재 이러한 본질적 인 문제를 해결하고자 태양열, 지열, 수력 발전, 해양 에너지 와 같은 재생 에너지원 활용하는 기술이 개발되고 있으나 이 러한 에너지원은 여전히 간헐적이고 불안정한 문제를 가지고 있다. 따라서 탄소 중립과 친환경적이고 지속 가능한 에너지 및 대규모 에너지 저장 시스템을 동시에 갖춘 재충전이 가능 한 이차전지의 개발이 필요하다[1].

오늘날 이차전지는 모바일 시장과 전력 저장 장치(ESS: Energy Storage System), 그리고 전기 자동차(EVs: Electric

[©] The Korean Magnetics Society. All rights reserved. *Corresponding author: Tel: +82-2-910-5121, Fax: +82-2-910-4728, e-mail: cskim@kookmin.ac.kr

vehicles) 시장에 진출하면서 그에 따른 수요가 급증하여 이 차전지의 세계 시장 규모가 증대되고 있는 추세이다[2]. 이차 전지 개발은 사용 분야에 따라 초기 납축 전지부터 현재 리 튬/소듐 이차전지까지 발전해왔으며, 현재 이차전지는 다양한 종류의 전기화학적 에너지 저장 장치와 더 긴 수명 주기, 높 은 에너지 밀도 및 낮은 비용을 요구하고 있다.

1991년 이래로 리튬 이차전지의 급속한 성장은 리튬 기반 자원의 가격 변동과 안정적인 공급에 대한 우려를 불러일으 키며 리튬 자원을 대체하기 위해 소듐과 같은 지구에서 풍부 한 원소를 사용하는 등의 다양한 대안이 제안되기도 하였다 [3]. 에너지 시장에서 이차전지의 성능 향상을 위해 연구되는 주요 4대 구성요소에는 양극물질, 음극물질, 전해질, 그리고 분리막이 있으며 이 중에서도 전지의 용량이나 출력, 수명 등 을 결정하는데 큰 역할을 하는 양극물질이 국내외적으로 많 은 투자와 연구가 진행되고 있다. 본 눈문에서는 이차전지의 핵심적 소재인 양극물질에 대해 소개하고, 특히 뫼스바우어 분광기를 활용하여 양극물질의 자기 특성과 충/방전 작동 메 커니즘과의 관계에 대해서 살펴보고자 한다.

II. 본 론

1. 양극물질 소개

초기에 사용된 리튬 이차전지는 리튬 코발트 산화물 (LiCoO₂)을 양극물질로 사용하고 탄소를 음극물질로 이용한 리튬 이차전지가 상용화되었다. 이 후, 많은 종류의 양극물질 이 개발되었으며 그 중에서도 대표적인 고용량 물질인 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂)과 구조적으로 안정한 리튬 망간 스피넬 (LiMnO₄)이 주목을 받았다. 더 나아가 니켈·코발트·망간 (NCM), 니켈·코발트·알루미늄(NCA) 등 3가지 소재를 사용하 는 삼원계 양극물질과 최근에는 높은 함량(80% 이상)의 하이 니켈(High-Ni)을 포함하는 삼원계에 알루미늄을 추가한 니켈· 코발트·망간·알루미늄(NCMA) 사원계 양극물질이 연구되고 있다[4]. 그 외에도 안전성이 우수한 리튬인산철(LiFePO₄) 양 극물질에 대한 연구가 진행되고 있다.

이차전지에서 최종 에너지 밀도는 방전 용량과 산화/환원 전위에 따라 달라지게 되는데, 산화물 계열의 양극물질은 낮 은 산화/환원 전위에도 불구하고 고용량을 가지는 반면, 다중 음이온(Polyanionic) 화합물 기반의 양극물질은 더 높은 분자 량으로 인해 제한적인 용량을 가지게 된다. 그러나 다중음이온 시스템은 산화/환원 전위와 국소 M-O 결합을 제어할 수 있으 므로 광범위한 구조적 다양성을 가질 수 있다[5,6]. 지난 몇 년 동안 Phosphate(PO₄), Sulfate(SO₄), Pyrophosphate(P₂O₇), Silicate(SiO₄), Fluorophosphates(PO₄F), Fluorosulfate(SO₄F), Carbonphosphate(PO₄CO₃), Mixed phosphates[(PO₄)₂(P₂O₇)]



Fig. 1. (Color online) Schematic representation of the plot of Li or Na-ion battery cathode materials potentials vs. capacity.

등 다양한 다중음이온으로 구성된 리튬/소듐 이차전지에 대 한 광범위한 양극물질이 보고되었다[7-9]. 그 중에서도 지속 적으로 연구되고 있는 대표적인 5가지 계열에 대한 양극물질 의 전극전위와 용량과의 관계를 도식화하여 Fig. 1에 나타내 었다. 앞으로 소개하고자 하는 5가지 계열의 양극물질에는 Phosphate 계열의 Olivine-type LiFePO₄, Maricite-type NaFePO₄, Nasicon-type Li₃Fe₂(PO₄)₃ 양극물질, Fluorophosphate 계열의 Na₂FePO₄F, Li₂FePO₄F, NaLiFePO₄F, NaFePO₄F, LiFePO₄F 양극물질, Fluorosulfate 계열의 NaFeSO₄F, LiFeSO₄F 양극 물질, Pyrophosphate 계열의 Li₂FeP₂O₇ 양극물질, 그리고 Silicate 계열의 Li₂FeSiO₄ 양극물질이 있다.

2. 양극물질의 산화/환원 반응

대표적인 Phosphate 양극물질인 LiFePO4의 경우, 리튬이온 전지 충전 시 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화 반응이 일어나면 리튬이온 에서 분리된 전자가 양극에서 음극으로 외부도선을 통해 이 동한다. 반대로 방전 과정에서는 외부 도선을 통해 전달받은 전자에 의해 Fe³⁺에서 Fe²⁺로 환원되고 리튬이온은 음극에서 양극으로 이동하게 된다.

이차전지는 양극물질과 음극물질 사이의 산화/환원 반응으 로 화학에너지 차이를 이용하여 전기에너지로 변환시키는 원 리로 작동된다. 리튬 이차전지의 산화/환원 반응 메커니즘은 방전 시, 음극물질에 있는 리튬이온이 전해질을 통해 화학에 너지 준위가 상대적으로 낮은 양극물질로 자발적으로 삽입되 며, 이러한 음극물질의 자발적인 산화에 의해 제공된 전자는 외부 도선을 통해 전원 역할을 한 후, 양극물질을 환원시킨 다. 반면, 충전 시에는 방전과 반대로 양극물질의 에너지 준 위를 외부 전원공급장치로부터 공급된 전기에너지의 의해 일 어나는 비자발적 반응으로 양극물질의 비자발적 산화반응이 다. 정리하면, 이차전지 내 리튬이온의 삽입(intercalation)/탈

- 150 -

삽입(deintercalation) 과정에서 산화/환원 반응에 의한 Fe의 이온기는 충전일 때 Fe³⁺를 가지고, 방전일 때 Fe²⁺를 가지게 된다. 이것이 의미하는 바는 리튬 이온의 이동에 따른 Fe의 산화/환원 반응을 통해 해당 이차전지의 충/방전 상태 정도를 알 수 있다는 것이다. 예를 들어, 전지가 완전히 충전된 상태 이면 Fe³⁺ 이온, 완전히 방전된 상태이면 Fe²⁺ 이온을 가지게 되며, 충전 또는 방전이 진행 중이면 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온이 혼 상을 이루게 된다. 이와 같은 양극물질의 물성 특성을 조사 하기 위한 분석방법에는 FTIR 분광분석법, 라만 분광분석법, 고체 NMR 분광분석법, X-선 광전자 분석법(XPS) 뿐만 아 니라 뫼스바우어 분광분석법과 같은 다양한 분석방법이 존재 한다[10-14]. 그 중에서도 뫼스바우어 분광분석법을 통한 양 극물질의 물성분석에 대해서 자세히 살펴보고자 한다.

3. 뫼스바우어 분광기를 활용한 양극물질의 물성분석

되스바우어 분광분석법은 되튐없는 감마선의 핵공명 현상 을 기반으로 한 분석법으로서 방사성동위원소에서 방출되는 특정 에너지를 샘플에 조사하여 샘플과 공명흡수하는 원소 주 변의 물질 상태를 관측하는 분광법이다. 되스바우어 효과를 나타내는 동위핵(Isotope)의 수는 대략 80개이며, 관측된 되스 바우어 전이의 수는 100개에 달하고 있다. 그 중에서도 ⁵⁷Fe 는 매우 좁은 선폭(Γ =4.66 × 10⁻⁹ eV)을 가지고 있으므로, 이는 그 원자핵과 주위의 전자들과의 자기적 또는 전기적 상 호작용 에너지보다 적기 때문에 되스바우어 효과를 연구하는 데 많이 이용된다.

되스바우어 분광기에 의해 측정된 스펙트럼으로부터 Fe 화 합물 상태, 초미세 자기장 등을 확인할 수 있으며 특히, Fe 이온의 전하 상태를 결정할 수 있는 이성질체 이동치(isomer shift, ∂) 값을 얻을 수 있다. Fe 원자의 국부적인 환경과 자 기 특성에 따라 Fe 화합물의 뫼스바우어 스펙트럼은 1라인, 2라인, 6라인 또는 8라인으로 구성될 수 있다. 그 중에서 Fig. 2(a)는 2라인 뫼스바우어 스펙트럼에서의 이성질체 이동 치 모습을 보여주고 있다. 이성질체 이동은 2라인의 중간 지 점과 속도 척도의 0 사이의 차이를 의미한다. Fig. 2(b)는 철 을 포함한 여러가지 물질에서의 ⁵⁷Fe 이성질체 이동의 관측 치 범위를 보여준다[15]. Fig. 2(a)와 같이 측정된 스펙트럼의 분석을 통해 이성질체 이동치 값을 얻어내고, 그 수치를 Fig. 2(b)에 비교하여 Fe 이온의 전하 상태를 알 수 있다. Fig. 2(b)에서 보듯이, Fe 이온의 전하 상태가 증가하면 이성질체 이동치 값은 감소하는 것을 볼 수 있다.

다음은 Olivine-type LiFePO4 양극물질이 충전되는 과정을 통한 Fe 이온의 산화 상태 정보를 알아보기 위해 뫼스바우어 분광기를 이용해 측정된 결과를 Fig. 3[16]에 나타내었다. Fig. 3은 LiFePO4가 충전을 통해 FePO4로 변하는 과정을 (a) 상온과 (b) 4.2 K 저온에서 측정한 뫼스바우어 스펙트럼 이다.

Fig. 3(a)에서 LiFePO₄ 양극물질은 완전히 방전된 상태로 Fe²⁺(δ=1.1 mm/s±0.1) 이온 상태로 존재하며, 이 상태에서 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하다가 리튬이온이 음극 으로 완전히 이동하게 되면 충전 상태인 FePO₄는 Fe³⁺ (δ=0.3 mm/s±0.1) 이온으로 존재하게 된다.

되스바우어 스펙트럼에서 보듯이, 완전히 방전되거나 충전 된 상태에서 양극물질은 단일상(single phase) 상태로 존재하 고, 반면에 리튬이온이 탈/삽입되는 동안에는 리튬이 부족한 알파 상이 형성되어 화학양론 조성인 베타 상과 공존하게 되 므로 이차상(two phase) 상태로 존재하게 된다[17]. 그리고 이 이차상은 되스바우어 스펙트럼으로부터 확연하게 관찰할 수 있다. 완전히 방전된 상태의 LiFePO4와 충전된 상태인 FePO4는 충/방전 과정 동안 구조적 안정성을 가지고 있으나 구조 내 결함이 존재하는 경우 리튬이온의 이동채널이 막히 게 되어 충/방전 특성이 극히 떨어지게 되는 문제가 있다 [18,19]. 따라서 LiFePO4 양극물질 합성 시에는 결함이 없는



Fig. 2. (Color online) (a) Mössbauer isomer shift (δ) and (b) observed range of ⁵⁷Fe isomeric shifts in various materials, including iron [15].



Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra of Li_{1-x}FePO₄ (x = 0, 0.30, 0.41, 0.57, 0.74, and 1) at (a) 295 K and (b) 4.2 K [16].

결정구조를 만다는 것이 중요하며 합성한 양극물질이 단일상 인지 이차상을 포함하고 있는지에 대한 정보는 뫼스바우어 분 광 측정을 통해 보다 확실히 알 수 있다.

Fig. 3(b)에서 LiFePO₄ 양극물질의 리튬 결펍에 따른 스펙 트럼을 보면 LiFePO₄는 상당히 큰 비대칭적인 8라인 스펙트 럼을 가지고 있는 반면, FePO₄는 상대적으로 작은 두 라인을 포함하는 8라인 스펙트럼을 확인할 수 있다. FePO₄의 스펙트 럼을 6라인으로 분석할 경우, 미국 표준국에서 발표한 뫼스 바우어 표준 샘플(*α*-Fe)의 뫼스바우어 파라메터 값을 크게 벗 어나므로 이를 고려하여 8라인 스펙트럼으로 분석되었다. Olivine-type Phosphate 계열의 양극물질은 상온에서 상자성 (paramagnetic) 거동을 보이므로 2라인의 스펙트럼이 관찰되 고, 닐(Néel) 온도 아래에서는 강한 결정장(strong crystalline) 에 따른 8라인의 스펙트럼이 관찰된다.

4.2 K에서 뫼스바우어 스펙트럼은 상온에서와 마찬가지로, 리튬이온이 이동하는 동안에 두 개의 상이 명확히 공존하는 것을 볼 수 있으며 무엇보다 저온 스펙트럼을 통해 양극물질 합성 시, 상온에서 구분되지 않는 여러 Fe 화합물을 저온에 서 구분할 수 있다는 큰 장점이 있다. 그리고 이러한 장점은 결함 없는 결정구조 또는 존재하는 이차상에 대한 정보를 발 견하는데 큰 역할을 한다. 또한, 핵에서 방출된 감마선이 분 석 샘플의 동종 원자핵에 흡수되어야 하므로 샘플 내 반드시 Fe가 포함되어야 하나 소량의 안정 동위원소 ⁵⁷Fe를 샘플에 넣어 합성함으로써 이 문제를 해결할 수 있다. 여기서는 ⁵⁷Fe 가 들어간 샘플에 대한 자세한 내용은 직접적으로 다루지는 않지만 다음의 참고문헌[20,21]을 참고하면 된다. Phosphate 계열의 양극물질에는 Olivine-type 외에도 Maricite, Nasicon-type 등이 있으며, 그 중에서도 Fig. 4는 Maricite-type NaFePO₄와 Nasicon-type Li₃Fe₂(PO₄)₃ 양극물 질을 온도별로 측정한 뫼스바우어 스펙트럼 결과이다[22,23].

방전된 상태의 NaFePO₄의 경우, 닐 온도 아래에서는 LiFePO₄와 동일하게 &라인 스펙트럼으로 관찰되며 Fe²⁺ 이온 상태를 가진다. 반면에 충전된 상태의 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 양극물질 의 경우, 닐 온도 아래에서 6라인 스펙트럼으로 관찰되며 Fe³⁺ 이온 상태를 가진다. 이 양극물질의 경우, 저온에서 8라 인이 아닌 6라인으로 분석되었다는 점이 앞서 충전된 Olivine-type의 FePO₄ 양극물질과 차이가 있다.

다음은 Fluorophosphate 계열의 (Na,Li)_xFePO₄F 양극물질 로서, 충/방전 과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

 Na_2 FePO₄F $\rightarrow Na_{1.5}$ FePO₄F $\rightarrow Na$ FePO₄F $\rightarrow LiNa$ FePO₄F $\rightarrow Li$ FePO₄F $\rightarrow Li_2$ FePO₄F Discharge \rightarrow Partial Charing \rightarrow Charge \rightarrow Discharge \rightarrow Charge \rightarrow Discharge

Fig. 5(a)는 295 K에서 측정한 스펙트럼 결과로서, 처음에 는 a-Na₂FePO₄F 양극물질이 방전된 상태로 존재하다가 소듐 이온 일부가 음극으로 이동함에 따라 충전 중(b-Na_{1.5}FePO₄F) 이게 되고, 소듐이온 1개가 완전히 음극으로 이동하면서 충 전된 상태인 c-NaFePO₄F가 된다[24]. 이 상태에서 리튬을 하나 추가하면 다시 방전된 상태인 d-LiNaFePO₄F 양극물질 이 된다[25]. 마찬가지로 여기서 소듐이온이 다시 음극으로 이동하게 되면 충전된 상태인 e-LiFePO₄F 양극물질이 된다.



Fig. 4. (Color online) Temperature-dependent Mössbauer spectra of (a) Maricite-type NaFePO₄ and (b) Nasicon-type Li₃Fe₂(PO₄)₃ [22,23].



Fig. 5. (Color online) Mössbauer spectra of a-Na₂FePO₄F, b-Na_{1.5}FePO₄F, c-NaFePO₄F, d-LiNaFePO₄F, and e-LiFePO₄F at (a) 295 K and (b) 4.2 K [24,25].

Li₂FePO₄F 양극물질에 대한 자세한 내용은 참고문헌[26]을 참고하면 된다. 이와 같이 리튬 또는 소듐이온이 이동함에 따 라 양극물질은 충전과 방전상태가 되며, Fe 이온의 원자가를 통해 충/방전 상태를 확인할 수 있다.

Fig. 5(b)는 4.2 K에서 측정한 스펙트럼으로, 분석 결과로부 터 알 수 있는 사실은 닐 온도 아래에서 완전히 충전된 상태



Fig. 6. (Color online) Mössbauer spectra of (a) Li_xFeSO_4F (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1) and (b) Na_xFeSO_4F (x = 0, 1) at 295 K. (c) The spectra of a-LiFeSO_4F, b-lithium deintercalated $FeSO_4F$, c-NaFeSO_4F, and d-sodium deintercalated $FeSO_4F$ at 4.2 K [27].

인 양극물질은 6라인 스펙트럼으로(또는 8라인 스펙트럼-Fig. 3(b)의 FePO₄) 관측되며, 반면 닐 온도 아래에서 완전히 방 전된 상태인 양극물질은 8라인 스펙트럼으로 관측된다. 따라 서 충전 중 상태인 b-Na_{1.5}FePO₄F에서는 6라인(충전)과 8라 인(방전) 스펙트럼이 함께 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 5(b)의 a-Na₂FePO₄F 양극물질의 경우, 2라인으로 관측된 것 은 해당 양극물질의 닐 온도가 2.5 K이기 때문에 4.2 K에서 스펙트럼은 아직 2라인으로 관측된다.

Fig. 6는 Fluorosulfate 계열의 양극물질에 대한 뫼스바우어 결과이다.

Fig. 6(a)는 Li_xFeSO₄F 양극물질을 295 K에서 측정한 뫼스 바우어 스펙트럼으로, LiFeSO₄F에서 리튬이온이 음극으로 이 동함에 따라 최종적으로 FeSO₄F에 되기까지 Fe 이온이 Fe²⁺ 에서 Fe³⁺로 변해가는 과정을 볼 수 있다[27]. 동일하게 Fig. 6(b)는 295 K에서 측정한 Na_xFeSO₄F 양극물질의 뫼스바우어 스펙트럼이다. 방전 상태인 NaFeSO₄F에서 충전 상태인 FeSO₄F가 됨에 따라 Fe²⁺에서 Fe³⁺로 변한 것을 볼 수 있다. Fig. 6(c)는 4.2 K에서 측정한 LiFeSO₄F/FeSO₄F와 NaFeSO₄F/ FeSO₄F 양극물질의 뫼스바우어 스펙트럼이다. 4.2 K에서 방 전된 상태의 LiFeSO₄F와 NaFeSO₄F 양극물질은 8라인 스펙 트럼으로, 충전된 상태인 FeSO4F는 6라인 스펙트럼으로 관 찰되었다. 리튬이 탈삽입된 b-FeSO4F(Triclinic)와 소듐이 탈 삽입된 d-FeSO4F(Monoclinic)의 경우, 두 양극물질의 결정구 조가 다르기 때문에 서로 다른 스펙트럼 형태로 관찰되었다. 마지막으로, Fig. 7은 Pyrophosphate와 Silicate 계열 양극 물질의 뫼스바우어 결과이다.

Fig. 7(a-b)는 충/방전 상태에 따른 Li₂FeP₂O₇/LiFeP₂O₇ 양 극물질의 뫼스바우어 스펙트럼을 보여준다. 앞서 얘기한 바와 같이, 방전 상태의 양극물질은 Fe²⁺ 이온을 가지며 닐 온도 아래에서는 비대칭적인 &라인 스펙트럼으로 관찰된다. 반면 에 충전 상태의 양극물질은 Fe³⁺ 이온을 가지고, 닐 온도 아 래에서는 6라인 스펙트럼 또는 작은 2라인을 포함하는 &라인 스펙트럼으로 관찰된다. Fig. 7(c-d)는 Li₂FeSiO₄/Li_{1.34}FeSiO₄ 양극물질에 대한 뫼스바우어 결과로서 Li₂FeSiO₄ 양극물질에 서 리튬이온의 일부만 음극으로 이동할 경우, Fig. 7(b)와 같 이 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온이 함께 존재하는 것을 볼 수 있다[28]. 따라서 4.2 K까지 온도를 내려 측정하면 Fe²⁺의 &라인 스펙 트럼과 Fe³⁺의 6라인 스펙트럼이 함께 관찰된다.

지금까지 대표적인 5가지 계열에 대한 양극물질의 리튬 또 는 소듐의 삽입/탈삽입에 따른 산화/환원 반응을 확인하였다.



Fig. 7. (Color online) Mössbauer spectra of (a) $Li_2FeP_2O_7$ (left) and $LiFeP_2O_7$ (right), (b) Li_2FeSiO_4 (left) and $Li_{1.34}FeSiO_4$ (right) at 4.2 and 295 K [28].

방전 상태의 양극물질은 Fe²⁺ 이온으로 존재하고, 충전 상태 의 양극물질은 Fe³⁺ 이온 상태로 존재하였다. 이러한 뫼스바 우어 분광분석법은 Fe를 포함한 양극물질의 전기화학적 반응 을 통한 충전 및 방전 과정을 보여주며, 충/방전 과정 동안 구조적 안정성을 요구하는 이차전지의 경우, 합성된 양극물질 의 이차상 존재여부에 따른 구조 내 결함을 발견할 수 있다. 이와 같이 이차전지 내 양극물질의 Fe 이온 상태에 따른 충/ 방전 상태의 정도를 알 수 있고 4.2 K에서 뫼스바우어 측정 실험을 통해 양극물질 합성 시 상온에서 구분되지 않는 여러 철 화합물을 저온에서 구분할 수 있어 향 후, 뫼스바우어 분 광기술이 이차전지 분야에서 더 크게 활용됨으로써 새로운 양 극물질 소재 개발의 가능성을 보여준다.

III. 결 론

본 논문에서는 이차전지 양극물질의 기본적인 개념을 소개 하고 뫼스바우어 분광기를 이용한 양극물질의 자기 특성과 충/ 방전 사이의 관계에 대해서 알아보았다. 지금까지 이차전지 양극물질 연구 분야에서 뫼스바우어 분광측정을 많이 다루지 않았으나, 최근 몇 년 동안에는 많은 논문에서 뫼스바우어 데 이터를 활용하고 있다. 이차전지 산업의 급속한 성장은 고급 기술 개발과 전문회된 인력을 요구하므로 다양한 연구장비 구 축 및 활용을 통해 이를 해결해 나가야 할 것이다. 앞으로 뫼스바우어 분광분석법과 같은 다양한 분석방법을 통해 이차 전지 성장에 영향을 미칠 새로운 양극물질 개발을 기대하며, 본 논문을 통하여 양극물질의 충/방전 상태와 자기 특성 간 에 관계에 대한 관심과 이해를 기반으로 다양한 관점에서 많 은 연구자들이 선도적인 연구를 수행하는데 도움이 되었으면 한다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구 재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2017R1A2 B2012241, NRF-2020M2D8A2064758).

References

- S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, and T. Placke, Small Methods 4, 2000039 (2020).
- [2] Y. Zhao, O. Pohl, A. I. Bhatt, G. E. Collis, P. J. Mahon, T. Rüther, and A. F. Hollenkamp, Sustain. Chem. 2, 167 (2021).
- [3] K. M. Abraham, ACS Energy Lett. 11, 3544 (2020).

- [4] N.-Y. Park, H.-H. Ryu, G.-T. Park, T.-C. Noh, and Y.-K. Sun, Adv. Energy Mater. 11, 2003767 (2021).
- [5] A. Manthiram and J. B. Goodenough, J. Power Sources 26, 403 (1989).
- [6] A. K. Padhi, V. Manivannan, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 145, 1518 (1998).
- [7] B. Senthilkumar, C. Murugesan, L. Sharma, S. Lochab, and P. Barpanda, Small Methods 3, 1800253 (2019).
- [8] P. Barpanda, L. Lander, S. Nishimura, and A. Yamada, Adv. Energy Mater. 8, 1703055 (2018).
- [9] C. Masquelier and L. Croguennec, Chem. Rev. 113, 6552 (2013).
- [10] O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, and C. P. Grey, Chem. Mater. 29, 213 (2017).
- [11] K. Kanamura S. Shiraishi, H. Takezawa, and Z. Takehara, Chem. Mater. 9, 1797 (1997).
- [12] Y. Matsuda, N. Kuwata, T. Okawa, A. Dorai, O. Kamishima, and J. Kaqamura, Solid State Ion. 335, 7 (2019).
- [13] R. Ma, J. Shu, L. Hou, M. Shui, L. Shao, D. Wang, and Y. Ren, Ioines 19, 725 (2013).
- [14] D. E. Conte, L. D. Carlo, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, and N. Pinna, J. Phys. Chem. C 120, 23933 (2016).
- [15] H. N. Ok, Mössbauer spectroscopy, Minumsa, Korea (1983) pp. 34.

- [16] I. K. Lee, S. J. Moon, I. B. Shim, and C. S. Kim, IEEE Trans. Magn. 45, 4268 (2009).
- [17] H. K. Park, J. Electrochem. Soc. 11, 197 (2008).
- [18] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinouma, J. Electrochem. Soc. 148, A224 (2001).
- [19] A. Yamada, Y. Kudo, and K.-Y Liu J. Electrochem. Soc. 148, A747 (2001).
- [20] W. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, and C. S. Kim, A. Phys. Lett. 96, 242505 (2010).
- [21] C. H. Rhee, S. J. Kim, and C. S. Kim, IEEE Trans. Magn. 47, 4340 (2011).
- [22] H. Choi, M. H. Kim, T. Kouh, and C. S. Kim, Sci. Adv. Mater. 10, 682 (2018).
- [23] H. S. Kim and C. S. Kim, J. Appl. Phys. 113, 17E117 (2013).
- [24] I. K. Lee, I.-B. Shim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. 109, 07E136 (2011).
- [25] J. Y. Seo, H. Choi, and C. S. Kim, AIP Adv. 8, 101428 (2018).
- [26] B. L. Ellis, T. N. Ramesh, W. N. Rowan-Weetaluktuk, D. H. Ryan, and L. F. Nazar, J. Mater. Chem. 22, 4759 (2012).
- [27] I. K. Lee, S. W. Hyun, T. Kouh, I.-B. Shim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. 111, 07E138 (2012).
- [28] I. K. Lee, S. J. Kim, T. Kouh, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. 113, 17E306 (2013).