

Crystallographic and Magnetic Properties of the $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ Metaphosphate Cathode

Hyunkyung Choi and Gwang-Min Sun

HANARO Utilization Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 34057, Republic of Korea

Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea

(Received 11 July 2025, Received in final form 30 July 2025, Accepted 31 July 2025)

$\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ metaphosphate cathode material for sodium ion batteries was synthesized through a solid-state process, and its structural and magnetic properties and Na^+ ion diffusion path were analyzed. This compound crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, forming one-dimensional Na^+ ion diffusion tunnels along the helical $(\text{PO}_3)^-$ chains. Na^+ ions exist in the NaO_6 octahedron, and the distance traveled between Na^+ ions is relatively long at 7 Å. Magnetic susceptibility measurements in the temperature range of 2~300 K yielded a Curie constant of 3.76 and Curie-Weiss temperature of -5.96 K, indicating weak antiferromagnetic behavior. The effective magnetic moment of the Fe^{2+} ions was calculated to be $5.48 \mu_B$, suggesting a high-spin state with partial orbital contribution. Mössbauer spectroscopy conducted over the temperature range of 4.2~295 K revealed four crystallographically distinct Fe sites, all exhibiting paramagnetic doublets. The observed isomer shift and quadrupole splitting are consistent with a high-spin Fe^{2+} state.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, Metaphosphate, Sodium-ion battery, Cathode material

$\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 메타인산염 구조의 결정학적 및 자기적 특성 연구

최현경 · 선광민

한국원자력연구원 하나로이용부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 34057

김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2025년 7월 11일 받음, 2025년 7월 30일 최종수정본 받음, 2025년 7월 31일 게재확정)

소듐 이온 전지용 $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 메타인산염 양극물질을 고상법을 통해 합성하고 구조적, 자기적 특성 및 Na^+ 이온 확산 경로를 분석하였다. 이 화합물은 orthorhombic $P2_12_12_1$ 공간군에 속하며, $(\text{PO}_3)^-$ 나선형 사슬을 따라 1차원 Na^+ 이온 확산 터널이 형성된다. Na 이온 간 hopping 거리는 약 7 Å로 다소 긴 편이다. 2~300 K 온도에서 자기 감수율을 측정한 결과, Curie 상수는 3.76, Curie-Weiss 온도는 -5.96 K로 확인되었다. 또한 Fe^{2+} 이온의 유효 자기 모멘트는 $5.48 \mu_B$ 로, 이는 고스핀 Fe^{2+} 상태이며 일부 궤도 모멘트의 기여를 시사한다. 4.2~295 K 범위의 뫼스바우어 분광 분석에서는 4개의 결정학적으로 구별되는 Fe 사이트가 모두 상자성 이중선을 나타내며, 이성질체 이동과 사중극자 분할 값은 고스핀 Fe^{2+} 상태와 일치하였다.

주제어 : 뫼스바우어 분광기, 메타인산염, 소듐이온전지, 양극물질

I. 서 론

리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도, 우수한 사이클 수명, 빠른 충·방전 속도 등의 장점으로 인해 휴대용 전자기기부터 전기자동차에 이르기까지 광범위한 응용 분야에서 핵심적인 에너지 저장 기술로 활용되고 있다[1-3]. 그러나 그리드 시스템과 같은 대규모 에너지 저장 분야에서는 에너지 밀도보다 비용 효율성이 더욱 중요하며, 리튬의 제한된 자원량과 높은 원재료 가격은 경제적 부담으로 이어질 수 있다[4-6]. 반면, 소듐은 리튬과 유사한 전기화학적 특성을 가지면서도 지각에 풍부하게 존재하고 원재료 가격이 상대적으로 저렴하다는 장점을 가져, 소듐 이온 전지는 차세대 에너지 저장 시스템의 유망한 대안으로 주목받고 있다[7-9].

소듐 이온 전지와 리튬 이온 전지는 기본적인 작동 원리가 유사하지만, 소듐-리튬 기반 양극 물질 간에는 구조적 차이가 존재하므로 리튬 이온 전지용 양극 물질을 단순히 모방하여 소듐 기반 양극 물질을 설계하는 데에는 한계가 있다. 따라서 소듐 이온 전지에 적합한 양극 소재를 구현하기 위한 새로운 삽입 물질과 반응 메커니즘을 개발하기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 소듐 양극 소재 개발에 있어, 인산염($(\text{PO}_4)^{3-}$), 피로인산염($(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$) 및 혼합 인산염($(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{10-}$) 기반 양극 소재는 기존의 고전적 양극 소재들 사이에서 이미 큰 주목을 받고 있다[10-16]. 대표적인 예로는 olivine-type NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 기반 소재가 경제적으로 실현 가능한 소듐 기반 양극 물질로 보고되고 있다[10-20]. 특히 PO_4 기반 폴리음이온 삽입 소재 중 Fe 계열은 풍부한 원소 함량으로 인해 주목받고 있으며, 이러한 인산염계 물질에 대한 관심은 메타인산염으로 연구가 확장되고 있다. 메타인산염은 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 또는 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 를 포함하는 기존의 Fe 기반 폴리인산염 화합물에 비해 훨씬 더 복잡한 구조적 특성을 가진다. 메타인산염의 가장 큰 특징은 $(\text{PO}_3)_-$ 단위가 반복적으로 연결되어 형성된 무한한 나선형 사슬 구조로, 이는 Na 이온 이동을 위한 넓은 터널을 제공한다. 본 논문에서는 철 기반 메타인산염 양극 물질인 $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 의 합성 방법, Na^+ 확산 경로, 그리고 구조적 및 자기적 특성을 종합적으로 다루고자 한다.

II. 실험 방법

$\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 화합물은 고상법(Solid state method)에 의해 합성되었으며, Na_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 분말 시약을 원료로 사용하였다. 화학양론비에 맞춰 원료를 마노 유발에서 혼합하여 균질한 전구체를 얻은 후, 300°C 에서 12시간 동안 하소(Calcination)하여 H_2O , NH_3 , CO_2 를 제거하였

다. 상온으로 냉각한 뒤, 혼합된 전구체를 펠릿(Pellet)으로 압축하여 600°C 에서 15시간 동안 소결(Sintering)하였다. 이 모든 과정은 금속 이온의 산화를 방지하기 위해 혼합 가스 분위기($95\% \text{Ar} + 5\% \text{H}_2$)에서 수행되었다. 최종 화합물의 결정 구조는 RIGAKU사의 X-선 회절 분석기(X-ray Diffraction, Model D/MAX-2500V)를 사용하여 측정하였으며, Fullprof 프로그램을 이용한 Rietveld 정련법으로 각 회절선의 위치와 강도를 분석하였다. 자화 특성은 Quantum Design사의 초전도 양자 간섭 장치(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)를 이용하여 측정하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 ^{57}Co 선원을 이용한 투과형 뫼스바우어 분광기(Transmission Mössbauer spectrometer)를 사용하여 다양한 온도에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

$\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 는 $P2_12_12_1$ 공간군에 속하는 orthorhombic 결정 구조로 분석되었으며, 구조 내 모든 원자(Na, Fe, P, O)는 4a Wyckoff 위치를 차지한다. Fig. 1a에 Rietveld 분석 결과를

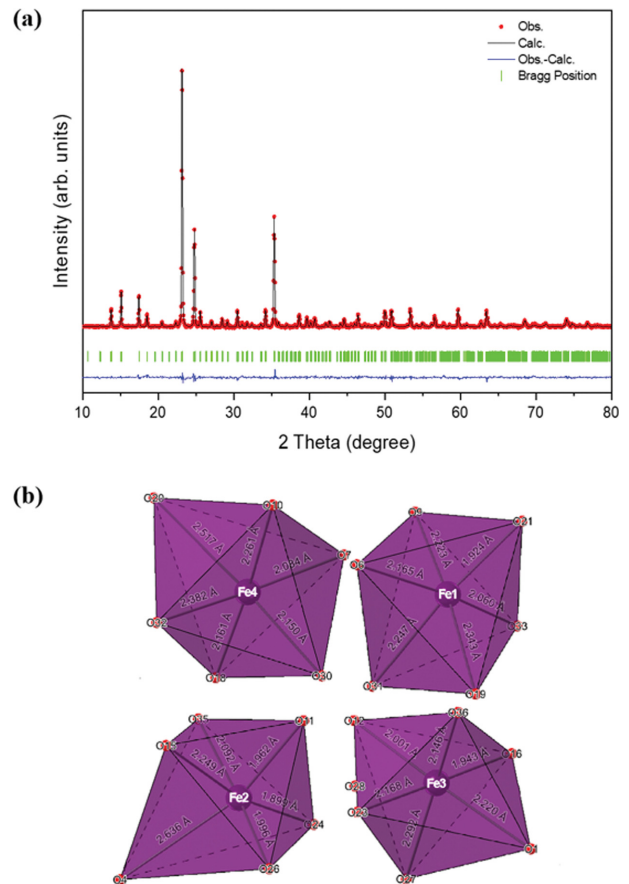


Fig. 1. (Color online) (a) Rietveld refinement patterns of XRD data for $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$. (b) Coordination environment of FeO_6 octahedron.

Table I. Different interatomic Fe-O bond lengths and O-Fe-O bond angles derived from the Rietveld-refined NaFe(PO₃)₃ structure.

Fe site	Bond lengths (Å)	Bond angles (°)
Fe1	1.924~2.343	73.4~170.4
Fe2	1.899~2.636	79.1~173.4
Fe3	1.943~2.292	74.1~176.6
Fe4	2.084~2.517	74.1~168.4

제시하였고, 격자 상수는 $a = 14.3340(5)$ Å, $b = 14.3575(5)$ Å, $c = 14.3683(5)$ Å, $V = 2956.99(6)$ Å³, $Z = 16$ 으로 확인되었다. Table I에는 NaFe(PO₃)₃ 구조의 Fe-O 결합 길이(Fig. 1b)와 O-Fe-O 결합 각도를 제시하였다. 분석된 결합 길이, 각도 및 그 편차를 고려하였을 때, FeO₆ 팔면체의 비대칭성은 Fe3 > Fe4 > Fe1 > Fe2 순으로 확인되었다.

Fig. 2a는 FeO₆ 팔면체와 PO₄ 사면체가 배열된 NaFe(PO₃)₃ 구조의 3차원적인 다면체 연결성을 보여준다. 이 구조에는 결정학적으로 독립적인 4개의 Fe 사이트가 존재하며, 각각은 6개의 산소 이온에 의해 배위되어 비대칭적인 FeO₆ 팔면체를 형성한다. 이러한 FeO₆ 팔면체들은 서로 직접 연결되지 않고, 최소 하나 이상의 PO₄ 사면체를 통해 연결되어 있다. 따라서 PO₄ 사면체와 FeO₆ 팔면체는 산소 이온을 공유함으로써 연속적인 3차원 골격 구조를 형성하고 있으며, 이에 따라 구조 내에는 자유 산소 이온이 존재하지 않는다[21].

Fig. 2b는 NaFe(PO₃)₃의 대표적인 무한히 연장된 (PO₃)⁻ 사슬 구조를 나타낸다. 시각적 명확성을 위해 PO₄ 사면체와 Fe 이온만을 표시하였으며, Na 이온은 생략하였다. 이 구조에는 결정학적으로 독립적인 12개의 P 사이트가 존재하며, 각각은 4개의 산소 이온과 배위되어 PO₄ 사면체를 형성한다. 각 PO₄ 사면체는 2개의 bridging 산소 이온과 2개의 terminal 산소 이온을 포함하고 있으며, 이로 인해 a축을 따라 1차원적인 (PO₃)⁻ 사슬이 형성된다. 이러한 무한히 연장된

(PO₃)⁻ 사슬은 FeO₆ 팔면체와 모서리를 공유하며 상호 연결되고, 이 과정에서 FeO₆ 팔면체는 서로 다른 (PO₃)⁻ 사슬 간의 연결 고리 역할을 한다.

NaFe(PO₃)₃ 구조에는 Fe와 P 외에도 결정학적으로 독립적인 4개의 Na 사이트(Na1, Na2, Na3, Na4)가 존재한다. Fig. 3a에 제시된 $[1\ 1\ \bar{1}]$ 방향을 따라 배열된 구조에서는 FeO₆ 팔면체와 PO₄ 사면체가 연결되어 터널을 형성하고 있으며, 해당 터널 내에는 Na 이온이 Na1, Na3, Na2, Na4의 순서로 배열되어 있다. 한편, Fig. 3b에 나타난 a축을 따라 약간 기울어진 $[1\ 1\ 1]$ 방향의 구조에서는 터널 및 그 내부에 위치한 Na 이온들의 배열이 보다 뚜렷하게 나타난다. 이 방향을 따라 형성된 터널에서는 Na 이온이 Na1, Na4, Na2, Na3의 순서로 배열되어 있다. 본 연구에서는 $[1\ \bar{1}\ 1]$ 및 $[\bar{1}\ 1\ 1]$ 방향을 따라 배열된 Na 이온의 구체적인 위치는 제시하지 않았으나, 이 네 방향($[1\ 1\ 1]$, $[1\ 1\ \bar{1}]$, $[1\ \bar{1}\ 1]$, $[\bar{1}\ 1\ 1]$)을 따라 존재하는 터널들이 서로 교차함으로써 Na 이온이 점유할 수 있는 3차원적 상호 연결 통로(Interconnected channel network)가 형성될 수 있음을 시사한다[22]. 메타인산염 화합물은 (PO₃)⁻ 그룹을 기반으로 PO₄ 사면체들이 결합한 나선형 사슬 구조를 가지며, Fig. 3b에서는 이러한 무한히 연장된 (PO₃)⁻ 사슬의 구조적 특징이 명확하게 나타난다.

Fig. 3c는 $[1\ 1\ \bar{1}]$ 방향을 따른 NaFe(PO₃)₃ 구조 내 Na⁺ 확산 경로를 보여준다. Na 이온은 모두 6개의 산소 이온에 의해 배위되어 NaO₆ 팔면체를 이루며, 이 팔면체는 $[1\ 1\ \bar{1}]$ 방향을 따라 FeO₆ 팔면체 및 PO₄ 사면체와 연속적으로 연결되어 있다. 그러나 NaO₆ 팔면체들 사이에는 비교적 큰 간격이 존재하며, 이로 인해 해당 방향에서 Na 이온 간 hopping 거리는 각각 7.114 Å 및 7.257 Å로, 다른 양극 물질에 비해 상대적으로 긴 hopping 거리를 갖는다. 이러한 구조적 특성으로부터, NaFe(PO₃)₃ 결정 내 PO₄ 사면체와 FeO₆ 팔면

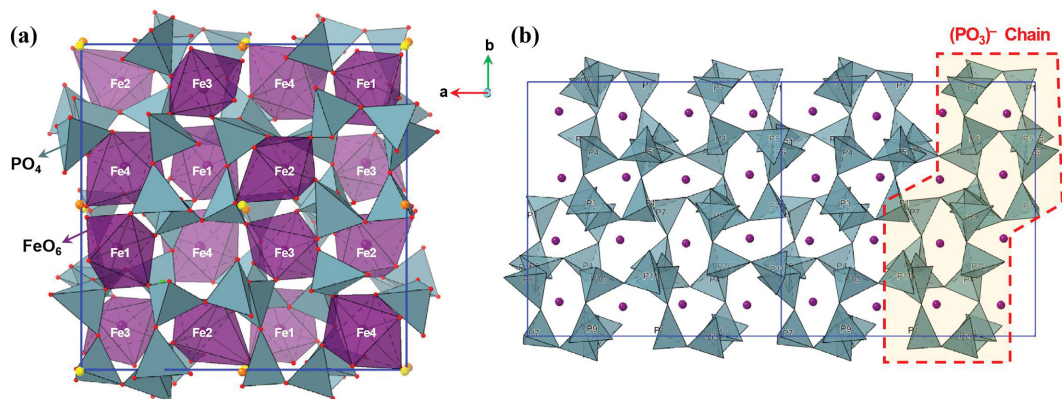


Fig. 2. (Color online) (a) Crystal structure of NaFe(PO₃)₃, showing the arrangement of PO₄ tetrahedra and FeO₆ octahedra, along with the crystallographically independent positions of Fe sites (Fe1~Fe4). (b) One-dimensional (PO₃)⁻ chains running along the a-axis and PO₄ tetrahedra, with the crystallographically independent positions of P sites (P1~P12). A single (PO₃)⁻ chain is marked by red dashed lines.

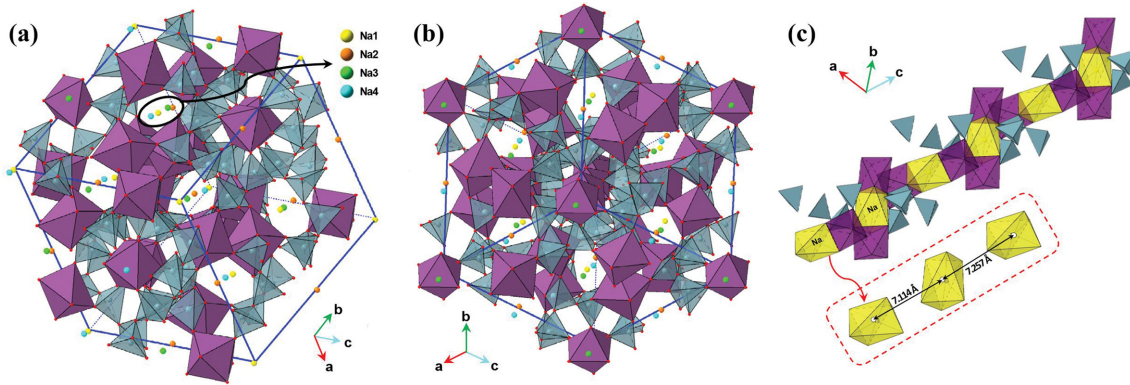


Fig. 3. (Color online) Projection of the $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ structure along (a) the $[1\ 1\ \bar{1}]$ and (b) the $[1\ 1\ 1]$ direction, after a slight rotation along the a -axis, showing the crystallographically independent Na sites (Na1~Na4). The unit cell is outlined for clarity. (c) Na^+ diffusion path in $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ structure along the $[1\ 1\ \bar{1}]$ direction. NaO_6 (yellow), FeO_6 octahedra (purple), and PO_4 tetrahedra (pastel green) are depicted.

체의 연결은 $[1\ 1\ 1]$, $[1\ 1\ \bar{1}]$, $[1\ \bar{1}\ 1]$, $[\bar{1}\ 1\ 1]$ 방향을 따라 터널을 형성하며, 이들 터널 내에 Na 이온이 존재함을 알 수 있다. 이 구조는 Na^+ 확산이 하나의 결정 방향에 국한된 1차원(1D) 특성을 가지며, Na 이온은 주로 $(\text{PO}_3)^-$ 사슬 사이의 공간에 존재한다. 확산 경로는 이러한 사슬을 따라 연속적으로 형성되어 있으나, 그 외 방향은 조밀한 산소 골격과 FeO_6 팔면체에 의해 차단되어 Na 이온의 이동이 제한된다.

Fig. 4는 $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ 화합물의 자기 감수율(Magnetic susceptibility, $\chi(T)$)을 2~300 K 온도 범위에서 0.1 T의 외부 자기장에서 측정한 결과를 보여준다. $\chi(T)$ 곡선은 전형적인 상자성 거동을 나타내며, 10~300 K 구간에서 Curie-Weiss 법칙을 따라 해당 구간의 선형 피팅을 수행하였다. 그 결과, Curie 상수는 3.76, Curie-Weiss 온도는 -5.96 K 로

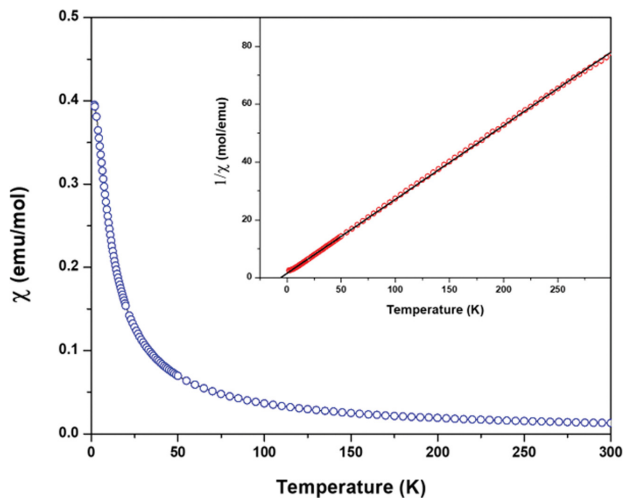


Fig. 4. (Color online) Temperature dependence of the magnetic susceptibility measured in an applied field of 0.1 T. The inverse susceptibility in the inset is Curie-Weiss fitting.

추정되었으며, 이러한 Curie-Weiss 온도는 본 화합물이 내부적으로 약한 반강자성 상호작용을 가지는 특성을 시사한다. 실험에서 얻어진 Curie 상수를 이용해 계산한 Fe^{2+} 이온의 유효 자기 모멘트(Effective magnetic moment, μ_{eff})는 $5.48\ \mu_B$ 로, 순수 스핀만을 고려한 고스핀(high-spin, $S = 2$) 상태의 이론 값인 $4.90\ \mu_B$ 보다 크다[23]. 이 결과는 궤도 자기 모멘트의 부분적인 기여가 존재함을 나타내며, 이는 결정 구조 내

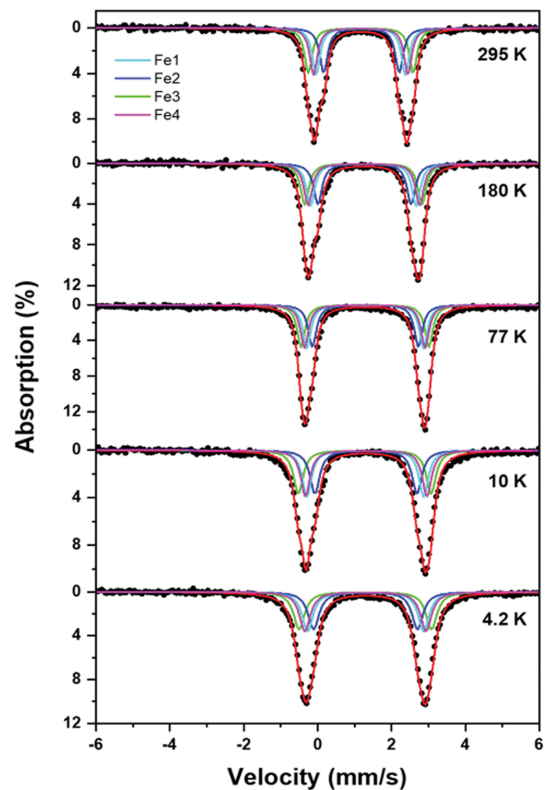


Fig. 5. (Color online) Mössbauer spectra of $\text{NaFe}(\text{PO}_3)_3$ at various temperatures.

Table II. Mössbauer parameters obtained by fitting the spectra recorded for NaFe(PO₃)₃ at various temperatures.

<i>T</i> (K)	Parameters (mm/s)	Fe sites			
		Fe1	Fe2	Fe3	Fe4
295	QS	2.45	2.09	2.84	2.55
	IS	1.18	1.21	1.17	1.19
180	QS	2.74	2.42	3.14	2.88
	IS	1.23	1.25	1.22	1.24
77	QS	3.02	2.69	3.42	3.15
	IS	1.27	1.30	1.26	1.28
10	QS	3.17	2.82	3.55	3.29
	IS	1.30	1.32	1.28	1.31
4.2	QS	3.18	2.83	3.57	3.30
	IS	1.30	1.32	1.29	1.31

비대칭적인 FeO₆ 팔면체에 의해 궤도 모멘트가 완전히 소거되지 않고 일부 보존된 것으로 해석된다[22,24,25].

FeO₆ 팔면체의 국소 구조 및 Fe 분포는 포스바우어 분광기를 통해 조사되었다. 4.2~295 K의 온도 범위에서 측정된 포스바우어 스펙트럼은 Fig. 5에 나타내었으며, 분석 결과는 Table II에 제시하였다. 앞서 언급했듯이, NaFe(PO₃)₃ 구조는 결정학적으로 구별되는 4개의 Fe 사이트를 가진다. 측정된 온도 범위에서 얻어진 포스바우어 스펙트럼은 4개의 서로 다른 Fe²⁺ 자리에서 기인한 상자성(Paramagnetic) 이중선으로 분석되었으며, 이는 Fig. 4에 제시된 SQUID 결과와 잘 일치한다. 각 Fe 사이트는 고유의 사중극자 분할(Quadrupole Splitting, QS) 및 이성질체 이동치(Isomer Shift, IS)를 가지며, 이는 Fe 주변 전자 환경이 서로 다른 국소 대칭성 또는 결합 상태를 가짐을 의미한다[26]. 각 Fe 팔면체의 왜곡 정도는 QS 값을 통해 분석할 수 있으며, 295 K에서 Fe1~Fe4 사이트의 QS 값은 각각 2.45, 2.09, 2.84, 2.55 mm/s로 분석되었다. 이 중 Fe3 사이트가 가장 비대칭적인 Fe-O 배위 구조를 가지는 것으로 확인되었다. Fe1~Fe4 사이트의 IS 값은 1.17~1.21 mm/s 범위에 있으며, 이는 모두 고스핀 상태의 Fe²⁺ 이온에 해당된다[13,27].

V. 결 론

NaFe(PO₃)₃ 고상법으로 합성된 orthorhombic 결정 구조의 철 기반 메타인산염 화합물로, (PO₃)⁻ 단위가 반복적으로 연결되어 형성된 나선형 사슬 구조가 특징이다. 이러한 구조는 Na 이온이 1차원 터널 내에서 확산할 수 있는 경로를 제공한다. X-선 회절 분석을 통해 결정 구조와 격자 상수를 확인하였으며, SQUID 측정 결과 NaFe(PO₃)₃ 내 Fe²⁺ 이온이 고스핀 상태임을 확인하였다. 또한, 포스바우어 분광 분석을 통해 4개의 결정학적으로 구분되는 Fe 사이트가 각각 서로

다른 국소 전자 환경을 가지며, QS 값을 통해 Fe3 사이트가 가장 비대칭적인 FeO₆ 팔면체 구조를 갖는 것을 확인하였다. Na⁺ 확산 경로 분석에서 NaO₆ 팔면체 간의 비교적 긴 이온 hopping 거리가 확인되어, 이는 Na⁺의 확산 속도를 저해할 수 있는 요인으로 작용할 것으로 판단된다. 본 연구는 NaFe(PO₃)₃의 합성, 결정 구조 및 자기적 특성을 종합적으로 분석하였으며, 이를 통해 소듐 이온 전지용 메타인산염 기반 양극 소재 개발에 기초 자료를 제공하였다. 향후 Na 이온의 가역적 삽입/탈삽입 성능 향상을 위해서는 합성 후 처리 조건 등의 추가적인 최적화 연구가 필요하다.

감사의 글

본 논문은 한국원자력연구원 기관고유사업(No. 1711078081)과 한국연구재단 중견연구사업(NRF-2017R1A2B2012241) 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] N. Nasajpour-Esfahani, H. Garmestani, M. Bagheritabar, D. Jasim, D. Toghraie, S. Dadkhah, and H. Firoozeh, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **203**, 114783 (2024).
- [2] J. Xiang, Y. Wei, Y. Zhong, Y. Yang, H. Cheng, L. Yuan, H. Xu, and Y. Huang, *Adv. Mater.* **34**, 2200912 (2022).
- [3] S. Kaushik, T. Mehta, P. Chand, S. Sharma, and G. Kumar, *J. Energy Storage* **97** Part A, 112818 (2024).
- [4] A. K. M. A. Habib, M. K. Hasan, G. F. Issa, D. Singh, S. Islam, and T. M. Ghazal, *Batteries* **9**, 152 (2023).
- [5] U. Huang and J. Li, *Adv. Energy Mater.* **12**, 2202197 (2022).
- [6] R. I. Areola, A. A. Adebisi, and K. Moloi, *Energies* **18**, 1848 (2025).
- [7] H. Zhang, Y. Gao, X. Liu, L. Zhou, J. Li, Y. Xiao, J. Peng, J. Wang, and S. L. Chou, *Adv. Energy Mater.* **13**, 2300149 (2023).
- [8] T. Yu, G. Li, Y. Duan, Y. Wu, T. Zhang, X. Zhao, M. Luo, and Y. Liu, *J. Alloys Compd.* **958**, 170486 (2023).
- [9] A. N. Singh, M. Islam, A. Meena, M. Faizn, D. Han, C. Bathula, A. Hajibabaei, R. Anand, and K.-W. Nam, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2304617 (2023).
- [10] J. Gao, Y. Tian, Y. Mei, L. Ni, H. Wang, H. Liu, W. Deng, G. Zou, H. Hou, and X. Ji, *J. Chem. Eng.* **458**, 141385 (2023).
- [11] H. Kim, R. A. Shakoob, C. Park, S. Y. Lim, J.-S. Kim, Y. N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, R. Kahraman, Y. Jung, and J. W. Choi, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1147 (2013).
- [12] Y. Fang, Q. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 17977 (2015).
- [13] H. Choi, M. H. Kim, T. Kouh, and C. S. Kim, *Sci. Adv. Mater.* **10**, 682 (2018).
- [14] T. Gan, J. Yuan, F. Chen, G. Zhang, L. Liu, L. Zhou, Y. Gao,

- and Y. Xia, *Small* **20**, 2401489 (2024).
- [15] J. Y. Seo, H. Choi, Y. B. Lee, and C. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **73**, 1863 (2018).
- [16] J. Y. Seo, H. Choi, and C. S. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **330**, 427 (2021).
- [17] G. Kucinskis, I. Nesterova, A. Sarakovskis, L. Bikse, J. Hoda-kovska, and G. Bajars, *J. Alloys Compd.* **895**, 162656 (2022).
- [18] R. Hunag, D. Yan, Q. Zhang, G. Zhang, B. Chen, H. Y. Yang, C. Yu, and Y. Bai, *Adv. Energy Mater.* **14**, 2400595 (2024).
- [19] Z. Fang, Q. Feng, S. Ding, F. Mo, T. Yang, X. Lin, Y. Yi, and G. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B* **319**, 118349 (2025).
- [20] Y. Han, X. Wang, W. Yan, Z. L. Buzlukov, P. Hu, L. Zhang, J. Yu, and T. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 35114 (2024).
- [21] R. Gond, S. S. Meena, S. M. Yusuf, V. Shukla, N. K. Jena, R. Ahuja, S. Okada, and P. Barpanda, *Inorg. Chem.* **56**, 5918 (2017).
- [22] X. Lin, Y. Zhao, Y. Dong, Q. Kuang, Z. Liang, D. Yan, and X. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* **197**, 58 (2015.).
- [23] K. Zaghib, A. Mauger, J. B. Goodenough, F. Gendron, and C. M. Julien, *Chem. Mater.* **19**, 3740 (2007).
- [24] H. Choi, M. H. Kim, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **482**, 20 (2019).
- [25] H. Choi, J. Kim, J. Y. Seo, and C. S. Kim, *AIP Adv.* **10**, 015214 (2020).
- [26] J. C. Jumas, F. Robert, L. Aldon, E. Skordeva, and J. Optoelec-tron. *Adv. Mater.* **7**, 177 (2005).
- [27] T. Ouaneche, L. Stievano, L. Monconduit, C. Guéry, M. T. Sougrati, and N. Recham, *Batteries & Supercaps* **7**, e202400214 (2024).