

## Fe를 도핑한 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}]\text{O}_2$ 의 구조적인 안정성 및 전기화학적 특성

양수빈 · 유기원 · 장병찬 · 손종태\*

한국교통대학교 나노화학소재공학과

(2014년 2월 17일 접수 : 2014년 5월 30일 채택)

## The Structural Stability and Electrochemical Properties of Fe Doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}]\text{O}_2$

Su-Bin Yang, Gi-Won Yoo, Byeong-Chan Jang, and Jong-Tae Son\*

Department of Nano Polymer Science & Engineering, Korea National University of Transportation,  
Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received February 17, 2014 : Accepted May 30, 2014)

### 초 록

본 연구에서는 리튬 이차전지의 양극 재료인  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}]\text{O}_2$ 를 공침법(Co-precipitation)으로 전구체를 합성 하였고, 철(Fe)을 도핑 함으로써 양극 활물질을 합성하였다. 합성된 양극 활물질을 시차주사현미경 (SEM, Scanning electron microscope)과 X선-회절분석(XRD, X-ray diffraction)으로 분석하였다. X선-회절분석 결과 철(Fe)을 도핑 함으로써 a축과 c축이 증가하였고,  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 의 비가 증가하는 것과  $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$ 비가 작아지는 것을 통해 구조적 안정성이 증가하는 것을 확인했다. 전기화학적 특성 측정 결과 사이클 특성이 향상되었고, 임피던스 측정 결과 전하 이동 저항( $R_{ct}$ ) 값이 낮아짐을 통해 전기화학적 분석 결과에서도 철(Fe)을 도핑 하였을 때 개선 된 특성을 나타내었다. 특히, 고온 조건에서 사이클 특성이 개선되는 것을 확인 하였는데, 이는 구조적 안정성이 사이클 특성에 기여하였기 때문이다.

**Abstract :** In this study, a positive-electrode material in a lithium secondary battery  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}]\text{O}_2$  was synthesized as precursor by co-precipitation. Cathode material was synthesized by adding iron. The synthesized cathode material was analyzed by scanning electron microscope and x-ray diffraction. The analysis of x-ray diffraction showed that the a-axis and c-axis is increased by doping iron. And  $I_{(003)}/I_{(104)}$  is increased and  $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$  is decreased. Through this result, it was confirmed that the structural stability is improved. And impedance measurements show that the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) is lowered by doping iron. Consequently, electrochemical properties are improved by doping iron. In particular, the cycle characteristics are improved at a high temperature condition (328 K). Structural stabilities are contributing to the cycle properties.

**Keywords :** Lithium ion battery, Cathode material, Fe(iron) doping, Co-precipitation

### 1. 서 론

리튬 이온 이차전지는 높은 에너지밀도를 가지기 때

문에 노트북, 휴대폰<sup>1)</sup>, 태블릿 PC 등 휴대용 전지 및 전기자동차, 전동공구 등의 중대형 전지시장에서 각광 받고 있다. 리튬 이온 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해질의 4대 소재로 구성되어 있다. 4대 소재 중 양극 소재는 가격의 비중을 많이 차지하여 전지 단가

\*E-mail: jt1234@ut.ac.kr

를 결정 짓는 중요한 요소이며, 전기화학적 특성에 중요한 역할을 하는 소재로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 양극 소재 중  $\text{LiCoO}_2$ 는 높은 가역 용량을 가지기 때문에 양극 소재 중에서 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 원재료인 Co는 높은 원료 단가, 독성을 가진다는 단점을 가지고 있어, 이 소재를 대체할 수 있는 물질에 대한 연구 개발이 요구되고 있다.<sup>4,5)</sup> 앞에서 언급한  $\text{LiCoO}_2$ 의 높은 원료 단가를 낮추기 위해 Co의 함량을 감소시키고 Ni와 Mn의 함량을 증가시킨  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup>  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 는 Co의 함량에 비해 Ni, Mn의 함량이 높아지면서, 제조 단가가 낮아질 뿐만 아니라, 높은 가역 용량을 나타낸다는 장점을 가지고 있다.<sup>8,9)</sup> 하지만, 고온에서 전기화학적 특성을 측정했을 때, 사이클 특성과 열적 안정성이 감소한다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 이전 연구자들은  $\text{Mg}^{10)}$ ,  $\text{La}^{11)}$ ,  $\text{Al}^{12)}$ ,  $\text{Fe}^{13)}$  등의 양이온 도핑을 통해 전기화학적 특성을 개선하는 것에 대한 선행 연구가 결과를 보고 하였다. 양이온 도핑 물질 중에서도 철(Fe)은 원료의 단가가 낮고, 무독성이며, 친환경적인 특징을 가지고 있다. 이러한 특징을 가지는 철(Fe)은 전이 금속 산화물에 도핑했을 때, 구조 내에서 Fe-O 결합을 형성하여 리튬 이온( $\text{Li}^+$  ion)의 삽입/탈리를 용이하게 하고, 구조적으로 안정하게 하여 충/방전 사이클 효율이 개선되었다는 연구가 보고되었다.  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 에 Fe를 도핑한 기존 연구에서는<sup>13)</sup> Li의 삽입, 탈리가 Fe을 도핑함으로써 용이하기 때문에 사이클 효율이 증가하는 전기화학적 특성을 확인하였다. 하지만  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 최근 Ni-rich 계의 양극활물질보다 비교적으로 단가가 높기 때문에, Ni-rich 계의 양극활물질에 대한 연구 개발과 전기화학적 특성의 개선에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 비교적 높은 단가를 낮추기 위해서 Co의 함량을 낮추고 Ni의 함량을 높인 Ni-rich 물질  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$ 를 설계함으로써 높은 용량과 낮은 원료단가의 물질을 합성하였고, Fe을 도핑함으로써 Ni-rich 물질의 단점인 열적 안정성의 감소와 Cycle 효율의 감소를 개선하기 위한 목적으로 연구를 진행하였다.

## 2. 실험방법

본 실험은 hydroxide 공침법을 이용하여 전구체를 합성하였다. 전구체를 만들기 위해 공침법에 사용된 시약은 다음과 같이  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Samchun Chemical,  $\geq 98.5\sim 102.0\%$ ),  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Samchun

Chemical,  $\geq 98\%$ ),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Daejung,  $\geq 98.5\%$ ) 시약을 사용하였다. 다음 시약을 증류수에 용해시킨 후, NaOH 용액과  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 펌프를 이용하여 일정한 유량을 투입하였고 pH영역을 11.4~11.7로 유지하여  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$  전구체를 합성하였다. 이 전구체를 필터링하여  $120^\circ\text{C}$  진공오븐에 24시간 건조한 후, 평균 사이즈  $0.3\ \mu\text{m}$ 의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich,  $\geq 98.0\%$ )와 평균 사이즈  $0.5\ \mu\text{m}$ 의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99.99\%$ )을 마노유발을 이용하여 30분간 핸드 믹싱 한 후,  $850^\circ\text{C}$  공기 분위기에서 열처리 하였다. 전구체의 합성 과정과 직경을 관찰하기 위해 광학현미경(Video Scope, Huvitz HRM-300)을 사용하였으며, 전구체의 입자분포도를 보기 위해 입도분석기(PSA, Particle Size Analyzer, Sincro 1090)를 사용하였다. 합성된 물질의 결정 구조와 결정성은 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction, Siemens D-5000)을 통해 확인하였고, SEM을 통하여 표면의 변화를 관찰하였다. 전기화학적 특성을 측정하기 위해, 유발을 이용하여 양극활물질(Active material), 도전재(Super-P(MMM Carbon Co.)), 바인더(Binder(Polyvinyl difluoride(Aldrich)))를 80 wt% : 10 wt% : 10 wt% 로 NMP(N-Methyl-Pyrrolidone)용매를 사용하여 균일한 양극 슬러리를 제조하였다. 균일하게 제조된 양극 슬러리를  $15\ \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 호일 표면에 닥터 블레이드(Dr.blade)를 이용하여  $25\ \mu\text{m}$ 두께로 코팅을 하고,  $120^\circ\text{C}$ 에서 24시간 진공건조 하였다. 음극으로는 Li Metal을 사용하였고, 전해액은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$ 가 함유된 Ethylene carbonate/Diethyl carbonate(EC/DEC, (30 wt% : 70 wt%))을 사용하였다. Cell은 2032 유형의 Coin cell로 아르곤 기체로 채워진 진공 글러브 박스 안에서 전기 제조 공정에 따라 조립을 하였다. Cut Off 전압은 3.0~4.3 V 까지 충/방전기(PNE Solution, PEPC0501)를 이용하여 용량 및 사이클을 측정하였다. Impedance는 Solartron사의 frequency response analyzer (Solartron1260 in conjunction with a Solartron 1287 electrochemical interface)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 Ni-Rich계의  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$  전구체 합성을 위하여 Hydroxide 공침법을 실시하였다. 총 반응은 18시간 동안 진행하였고, 4시간마다 현미경으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a-d)는 저배율에서, Fig. 1(a'-d')는 고배율에서 관찰한 전구체 합성과정이며, 반응의 시작과 함께 핵의 생성 및 입자의 성장 과정을 확인 하였다.<sup>14)</sup> 공침 과정에서 얻

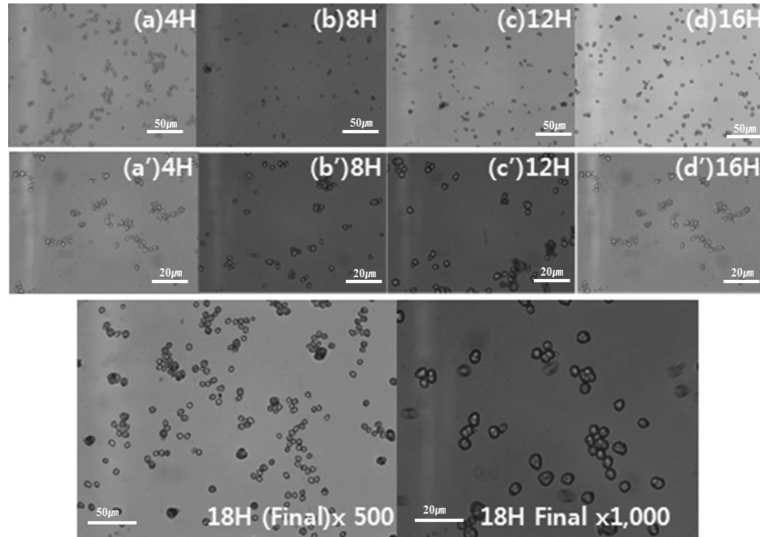


Fig. 1. Video scope images of  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$ , (x500 : (a),(b),(c),(d), x1,000: (a'),(b'),(c'),(d')).

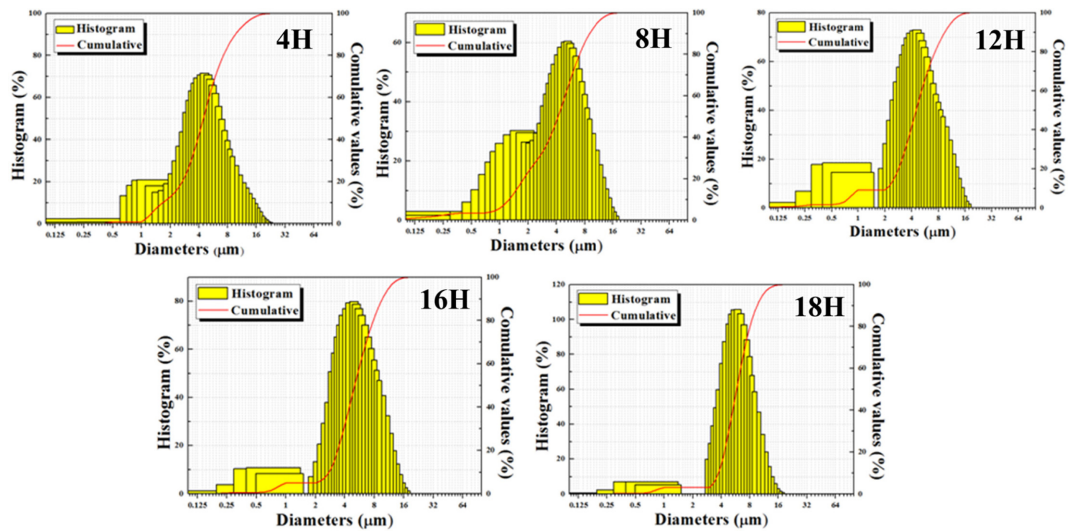


Fig. 2. Particle size analysis of  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$ .

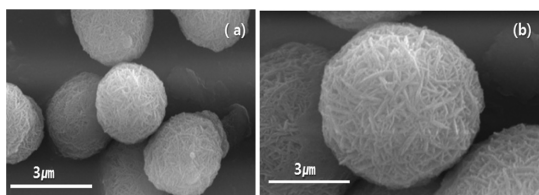
은 분말의 입자크기를 PSA (Particle Size Analysis)를 통해 측정하여 Fig. 2에 나타내었으며, 반응이 진행됨에 따라 분포도를 나타낸 그래프의 반치폭이 감소함으로써 미분이 감소하는 것과 입자의 분포도가 일정한 것을 확인하였다. Table 1은 PSA(Particle size analysis)를 통해 측정한 결과 값을 나타내었다. 반응이 진행되면서  $D_{50}$  (가장 많이 분포하고 있는 입자의 크기)의 크기가 반응시간이 증가함에 따라  $4.44\text{ }\mu\text{m}$ (4 시간)에서  $5.85\text{ }\mu\text{m}$ (18 시간)로 입자의 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 공침법에 의해 합성된 전구체는 시차주사현미경(SEM, Scanning electron

microscope)을 통해 표면 분석을 실시하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a,b)를 통하여 구형의 2차 입자는 바늘모양으로 형성된 1차 입자로 구성되어있음을 확인할 수 있다. 전구체의 1차 입자는 양극 활물질의 1차 입자에 영향을 줄 수 있다. Fig. 4는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}]\text{O}_2$  (순수물질) 그리고 철(Fe)을 도핑하여  $850^\circ\text{C}$ 에서 소성한 양극물질의 X-선 회절 분석결과를 보여주고 있다. X-선 회절분석을 통해, 열처리 후 불순물상이 존재하지 않음을 확인하였고,  $\alpha\text{-NaFeO}_2(\text{R-3m})$  구조를 바탕으로 분석한 결과 균일한 상으로 합성 되었음을 확인하였다. Table 2는 X-선 회

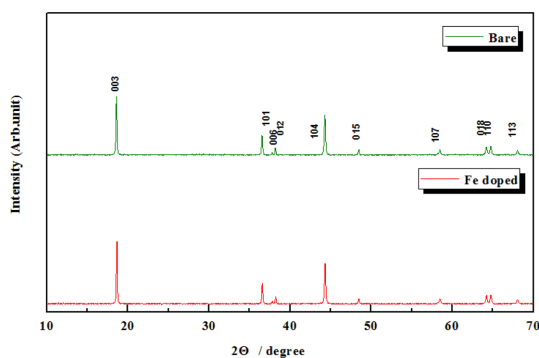
질분석 결과를 통해 나타낸 격자상수 값이다. Table 2에서 순수물질은 a축이 2.8750 Å, c축이 14.2473 Å이

**Table 1. Particle size analysis data of  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$**

4 H	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	1.67
	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	4.44
	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	9.68
8 H	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	1.26
	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	4.17
	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	9.00
12 H	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	2.10
	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	4.49
	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	9.43
16 H	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	2.73
	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	5.06
	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	9.70
18 H	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	3.71
	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	5.85
	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	9.62



**Fig. 3. SEM images of  $\text{Ni}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}(\text{OH})_2$  [(a)  $\times 10,000$ , (b)  $\times 20,000$ ].**



**Fig 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).**

**Table 2. Lattice parameters of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).**

Composition	Lattice parameter		V	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor
	a(Å)	c(Å)			
Bare	2.8750 ( $\pm 0.0001$ )	14.2473 ( $\pm 0.0009$ )	101.9888	1.467	0.4957
Fe doped	2.8757 ( $\pm 0.0002$ )	14.2535 ( $\pm 0.0017$ )	102.0769	1.536	0.4857

었으며, 철(Fe)을 도핑하고 나서 a축은 2.8757 Å, c축은 14.2535 Å으로 a축과 c축의 증가를 확인하였다. 철(Fe) 도핑에 의한 크기의 증가는 Daotan Liu. 에 의하면 이온반경비가  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이  $\text{Co}^{3+}$ 이온 보다 크기 때문에  $\text{Co}^{3+}$ 이온 자리에  $\text{Fe}^{3+}$ 이 도핑됨으로써 a축과 c축의 증가가 발생한다는 연구가 보고 되었다.<sup>15)</sup> 이를 바탕으로 이 연구에서  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이  $\text{Co}^{3+}$ 이온자리에 도핑됨에 의해 a축과 c축이 증가하는 것으로 예측 할 수 있다. 이 구조에서  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 의 강도비는 양이온 섞임 현상의 발생여부를 판단 할 수 있는 중요한 수치이다.<sup>16)</sup> 양이온 섞임 현상은 Li 이온자리에 Ni 이온의 혼합 현상을 나타내며, C. Delmas.에 의하면  $I_{(003)}/I_{(104)}$  강도비가 높을수록 양이온 섞임 현상이 감소 한다고 보고되었다.<sup>17)</sup>  $I_{(103)}/I_{(104)}$  강도비가 순수물질은 1.467, 순수물질에 철(Fe)을 도핑했을 때, 1.536으로 0.069정도 증가 함으로써 구조에서 양이온 섞임 현상이 감소한다. 또한,  $(I_{(006)}+I_{(102)})/I_{(101)}$ 의 강도비는 R-factor를 나타내며 결정성의 특징을 예측 할 수 있다. Xiaoyu Zhang.에 의하면 R-factor 값은 강도비가 낮을수록  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 의 육방정계 결정구조의 결정성이 향상 되는 것을 보고하였다.<sup>18)</sup> Table 2에서 R-factor를 나타내는  $(I_{(006)}+I_{(102)})/I_{(101)}$  강도 비는 순수물질에서 0.4957, 순수물질에 철(Fe)을 도핑 했을 때는 0.4857로써 순수물질보다 0.01 감소하여, 결정성이 향상된다. 철(Fe)을 순수물질에 도핑 하였을 때, 양이온 섞임 현상을 나타내는  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 의 강도비가 증가하는 것과 결정성을 나타내는  $(I_{(006)}+I_{(102)})/I_{(101)}$  강도비의 감소를 통해서 철(Fe)을 순수물질에 도핑 했을 때 구조적인 특징이 개선 되는 것을 확인 하였다. 이는  $\text{Co}^{3+}$ -O의 결합에너지(Binding Energy)가 368 ( $\pm 42$ ) eV 인 반면,  $\text{Fe}^{3+}$ -O의 결합에너지는 709.8 ( $\pm 10$ ) eV 로써 구조내 결합 에너지가 증가하게 되는데, 이러한 차이로 인하여 양이온 섞임 현상이 최소화되고 결정성 특징이 개선되면서 구조적인 안정성이 증가하였다고 예측할 수 있다. Fig. 5(a)는 순수물질, Fig. 5(b)는 순수물질에 철(Fe)을 도핑 하였을 때의 10,000배에서 측정된 시차 주사현미경 분석 결과이다. 양극활물질의 1차 입자는 전구체의 1차 입자의 모양에서부터 소성했을 때 변화가 생기게 된다. 또한, 양극활물질에서는 1차 입자의 크기가 증가하게 되면 전극과 전해액간의 접촉

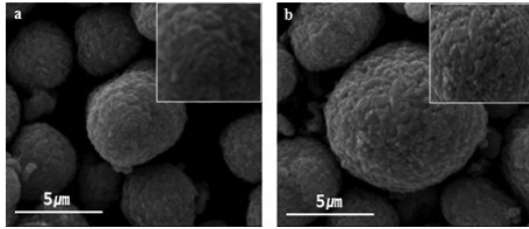


Fig. 5. SEM images of a)  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and b)  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ). [a, b]  $\times 10,000$ .

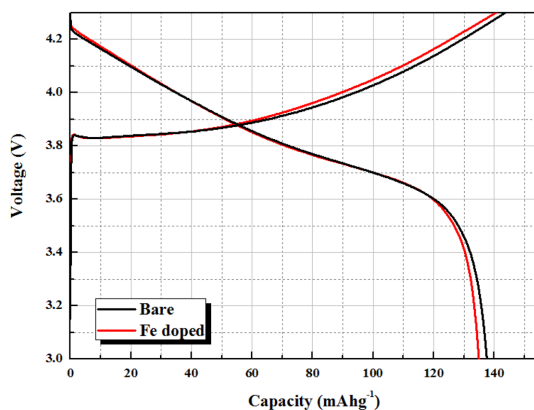


Fig. 6. Initial charge and discharge curves of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ) at  $170 \text{ mA g}^{-1}$  in voltage range 3.0–4.3 V.

Table 3. Initial charge /discharge curves and cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).

	Charge ( $\text{mAhg}^{-1}$ )	Discharge ( $\text{mAhg}^{-1}$ )
Bare	143.55	137.58
Fe doped	140.72	134.90

이 작아지게 되면서 부 반응을 최소화 할 수 있다.<sup>19)</sup> 하지만 철(Fe)을 도핑 함으로 인하여 활 물질의 모양에 큰 변화가 보이지 않았다. 따라서 철(Fe)을 도핑 함으로 인하여 형태학적으로는 큰 영향을 끼치지 않는다 라고 해석하였다. Fig. 6은 상온에서 1 C로 3.0~4.3 V까지 측정된 초기 충전과 방전 용량을 도시하였다. Fig. 6에서 순수물질이 철(Fe)을 도핑 했을 때 보다 높은 충/방전 용량을 보였다. 충/방전 용량이 감소하는 이유는  $\text{Co}^{3+}$  이온자리를 비활성인  $\text{Fe}^{3+}$  ion이 도핑 함으로써 용량이 감소하기 때문이다.<sup>15)</sup> Fig. 7은 철(Fe)을 순수물질에 도핑 했을 때와 순수물질의 사이클 특성을 1 C로 3.0~4.3 V 범위 내에서 측정하여 비교한 그래프이다. 사이클 분석 결과에서 초기 방전 용량이 순수물질에 철(Fe)을 도핑 했을 때  $134.90 \text{ mAh/g}$ ,

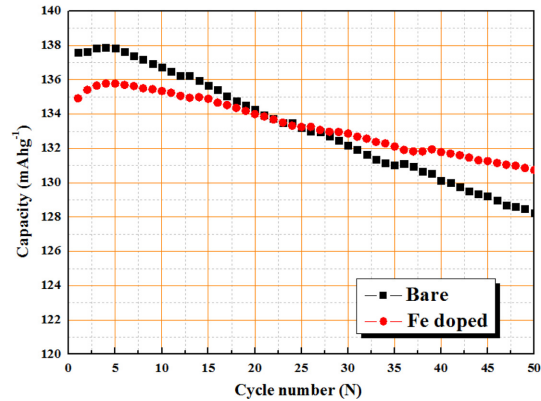


Fig. 7. Cycling test of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (Bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ) at  $170 \text{ mA g}^{-1}$  in voltage range 3.0–4.3 V at  $25^\circ\text{C}$ .

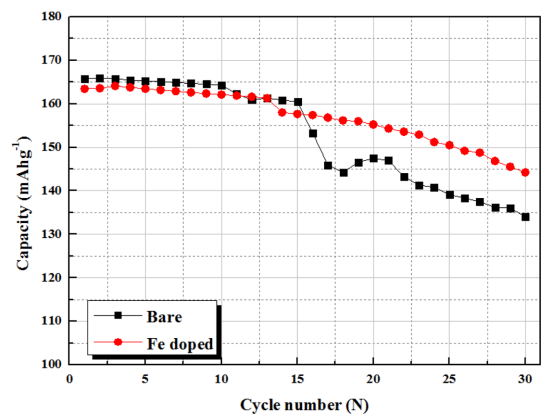


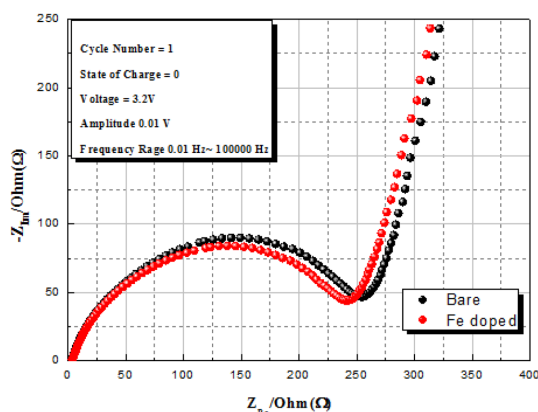
Fig. 8. Cycling performances of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (Bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ) at  $17 \text{ mA g}^{-1}$  in voltage range 3.0–4.3 V at  $55^\circ\text{C}$ .

순수물질은  $137.58 \text{ mAh/g}$ 으로 철(Fe)을 도핑 했을 때 방전용량이 작았다. 하지만, 50사이클 후, 순수물질의 방전용량은  $128.25 \text{ mAh/g}$ , 철(Fe)을 순수물질에 도핑 했을 때는  $130.73 \text{ mAh/g}$ 로, 철(Fe)을 도핑했을 때, 사이클 효율이 96.9%로 순수물질의 사이클 효율 93.2%보다 개선 되었다. Fig. 8은 열적 안정성 확인을 위해 고온( $55^\circ\text{C}$ )에서 0.1 C-rate로 3.0~4.3 V 범위로 측정된 사이클 특성을 도시하였다. 초기 방전 용량이 순수물질은  $165.81 \text{ mAh/g}$ , 순수물질에 철(Fe)을 도핑했을 때는  $163.43 \text{ mAh/g}$  이었다. 30사이클 후, 방전 용량이 순수물질은  $134.07 \text{ mAh/g}$ , 순수물질에 철(Fe)을 도핑했을 때는  $144.21 \text{ mAh/g}$  이었으며, 순수물질의 사이클 효율은 80.8%, 순수물질에 철(Fe)을 도핑했을 때는 88.2%의 효율을 나타냈다. 철(Fe)을 순수물질에 도핑하였을 때, R-factor를 나타내는  $(I_{(006)} + I_{(102)})/I_{(101)}$ 비가 철(Fe)을 순수



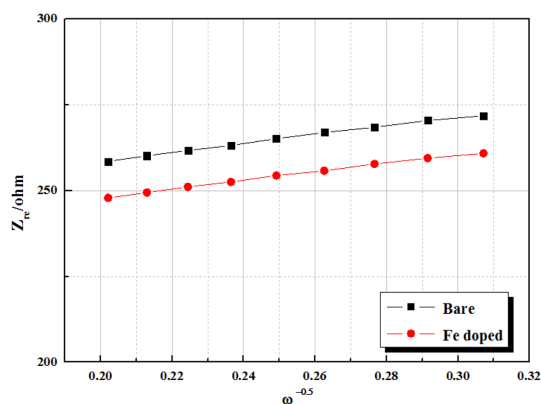
**Table 4. Cycling performances of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ) at 25°C (room temperature) and at 55°C (high temperature).**

	Cycle Efficiency(%) Room Temperature	Cycle Efficiency(%) High temperature
Bare	96.9	80.8
Fe doped	93.2	88.2



**Fig. 9. Nyquist plots of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).**

물질에 도핑 했을 때 더 작기 때문에 구조적으로 안정하여 상온, 고온에서 사이클 특성이 개선된 것으로 판단된다. Fig. 9은 Impedance 분석을 통해 순수물질과 철(Fe)을 도핑 한 물질의 전극 저항특성을 비교하여 나타내었다.  $R_{ct}$ 는 전극과 전해액 간의 전자 전하이동 저항을 나타낸다.<sup>20,21)</sup> 순수물질은  $257.76 \Omega$ 이었고, 철(Fe)을 도핑 하였을 때는  $243.84 \Omega$ 으로 철(Fe)을 순수물질에 도핑 하였을 때 낮은 저항을 가진다. 이는 철(Fe)을 도핑 했을 때 순수물질에서 철 이온( $\text{Fe}^{2+}$ )이 리튬 이온과 전이금속의 자리바꿈을 차단하고,  $I_{(103)}/I_{(104)}$ 강도비가 순수물질에 철(Fe)을 도핑 했을 때 더 큰 수치를 나타내는 것을 확인 함을 통해 철(Fe) 이온이 리튬 이온과 전이금속 이온의 자리바꿈을 차단 하는 것을 알 수 있으며, 이로 인하여 전자 전하 이동 저항이 감소되어  $R_{ct}$ 의 수치 값이 감소된 것으로 판단된다. 또한, 철(Fe)을 도핑 하였을 때 전극과 전해액 간의 전자 전하이동 저항의 수치가 5.4% 낮아지는 것을 통하여 전극과 전해질 간의 계면에서 철(Fe)을 도핑하였을 때, 부반응을 최소화 한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 인하여 고온에서 전해질과 전극 계면간의 반응이 활발히 일어나지만 철(Fe)을 도핑 함으로 인하여 전해질과 전극간의 부 반응을 최소화하여 고온에서 사이클 특성이 7.4% 개선 되었다고 판단된다. Fig. 10은 Impedance 측정 결과를 바탕으로 Li의 확산 계수를 계



**Fig. 10.  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).**

**Table 5. Impedance and  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients of  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  (bare) and  $\text{LiNi}_{0.575}\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.325}\text{O}_2$  ( $x = 0.02$ ).**

	$R_{ct}(\Omega)$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$
Bare	257.76	$2.14 \times 10^{-16}$
Fe doped	243.84	$2.26 \times 10^{-16}$

산하여 나타낸 그래프이다. 순수물질은  $2.14 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 철(Fe)을 도핑 했을 때 확산계수 값은  $2.26 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 순수물질보다 높은 확산계수를 확인 하였다. 확산 계수를 통하여 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )의 삽입, 탈리 과정중의 가역성을 볼 수 있고<sup>22)</sup>, 확산계수가 높아 리튬의 확산이 용이하기 때문에 철(Fe)을 순수물질에 도핑 했을 때 좋은 사이클 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

철(Fe)을 순수물질에 도핑 하였을 때,  $a$ 축이  $2.8757 \text{ \AA}$ ,  $c$ 축이  $14.2535 \text{ \AA}$ 으로 증가하였다. 또한, 구조적인 분석 결과에서 볼 수 있듯이 양이온 섞임 현상을 나타내는  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 비가 철(Fe)을 도핑 하였을 때 1.536으로 순수물질에서 1.467을 나타내는 것보다 높은 수치를 보였고, R-factor ( $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$  강도비)에서 순수물질은 0.4957, 순수물질에 철(Fe)을 도핑 하였을 때, 0.4857이었다. 철(Fe)을 도핑 하였을 때 Fe-O의 결합으로 인하여 양이온 섞임이 높은 수치를 보였고, R-factor가 낮은 수치를 보이는 것을 통하여 개선된 결정구조를 가짐을 볼 수 있었다. 이 양극물질을 전기화학적 실험을 진행 한 결과 결정성이 철(Fe)을 순수물질에 도핑 함으로써 상온에서의 사이클 특성, 고온에서의 사이클 특성이 개선되는 것을 확인하였다. 특히, 고온 사이클 특성에서 8%정도의 효율이 개선되는 것을 확인하였다. 또한, Impedance 결과 철

(Fe)을 순수물질에 도핑 하였을 때  $R_{ct}$ 가 낮은 것을 확인하였다. 철(Fe)의 도핑은 구조적으로 안정성과 사이클 특성의 개선으로부터 도핑 물질로써 적합하다는 결론을 내릴 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 산하 (재)충청광역경제권 선도산업지원단의 광역경제권 선도산업 육성사업 및 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 결과입니다. (20135020900010)

## References

1. H. G. Lee, Y. J. Kim, and W. I. Cho, "Recent Trend of Lithium secondary Batteries for Cellular Phones", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **10**, 31-35 (2007).
2. J. B. Im and J. T. Son, "The Study on Structural Change and Improvement of Electrochemical Properties by Co-precipitation Condition of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  Electrode", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 98-103 (2011).
3. R. J. Gummow and Y. He, "Recent progress in the development of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode materials", *J. Power Sources*, **253**, 315 (2014).
4. P. He, H. Wang, L. Qi, and Tetsuya Osaka, "Synthetic optimization of spherical  $\text{LiCoO}_2$  and precursor via uniform-phase precipitation", *J. Power Sources*, **158**, 529 (2006).
5. M. V. Reddy, T. W. Jie, C. J. Jafta, K. I. Ozoemena, M. K. Mathe, A. S. Nairf, S. S. Pengg, M. S. Idrisg, G. Balakrishnah, F. I. Ezemai, and B. V. R. Chowdari, "Studies on 순수물질 and Mg-doped  $\text{LiCoO}_2$  as a cathode material for Lithium ion Batteries", *Electrochimica Acta*, (2013).
6. S. H. Ju, H. C. Jang, and Y. C. Kang, "Al-doped Ni-rich cathode powders prepared from the precursor powders with fine size and spherical shape", *Electrochimica Acta*, **52**, 7286 (2007).
7. H. K. Park, "The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery" *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**, 197-210 (2008).
8. S. W. Cho, J. H. Ju, S. H. Ryu, and K. S. Ryu, "Structure and Electrochemical Characterization of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  as the Cathode Material Synthesized by Simple-combustion Method", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 264 (2010).
9. D. H. Kang, N. Arailym, J. E. Chae, and S. S. Kim, "Influence of Precursor on the Electrochemical Properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  Cathode for the Lithium Secondary Battery", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 191 (2013).
10. P. Y. Liao, J. G. Duh, and H. S. Sheu, "SubStructural and thermal properties of  $\text{LiNi}_{0.6x}\text{Mg}_x\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  cathode materials", *J. Power Sources*, **183**, 766 (2008).
11. D. Yanhuai, Z. Ping, and J. Yong, "Synthesis and Electrochemical Properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$  Cathode Materials", *J. Rare Earth*, **25**, 268 (2007).
12. K. Shizuka, C. Kiyohara, K. Shima, and Y. Takeda, "Effect of  $\text{CO}_2$  on layered  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $M = \text{Al, Mn}$ ) cathode materials for lithium ion batteries" *J. Power Sources*, **166**, 223 (2007).
13. H. Li, G. Chen, B. Zhang, and J. Xu, "Advanced electrochemical performances of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  as cathode materials for lithium battery", *Solid state commun.*, **146**, 115 (2008).
14. G. W. Yoo, H. J. Jeon, and J. T. Son, "Effects of Calcinations Temperature on the Electrochemical Properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  Lithium-ion cathode Materials", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 59 (2013).
15. D. Liu, Z. Wang, L. chen, "Comparison of Structure and electrochemistry of  $\text{Al}^-$  and  $\text{Fe}^-$  doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ", *Electrochimica Acta*, **51**, 4199 (2006).
16. S. Choo, Y. G. Beom, S. Kim, and K. Han, "Effect of Calcination Temperatures on the Structure and Electrochemical Characterization of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  as Cathode Material by Supercritical Hydrothermal Synthesis Method" *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 151-156 (2013).
17. C. Delmas, M. MeÂneÂ trier, L. Croguennec, I. Saadoun, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. GruÈ ne, and L. Fournes, "An overview of the  $\text{Li}(\text{Ni,M})\text{O}_2$  systems: syntheses, structures and properties", *Electrochimica Acta*, **45**, 243 (1999).
18. X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, and C. M. Julie, "Minimization of the cation mixing in  $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$  as cathode material", *J. Power Sources*, **195**, 1292 (2010).
19. H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y. K. Sun, "Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **223**, 121 (2013).
20. C. S. Kang, C. Kim, and J. T. Son, "Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  nano-fibers for cathode materials by electrospinning process", *J. KIEEME*, **13**, s304 (2012).
21. S. M. Lee, S. H. Oh, B. J. Lee, W. I. Cho, and H. Jang, "Improving the Capacity Retention of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  by  $\text{ZrO}_2$  Coating", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **9**, 6-9 (2006).
22. P. Gao, G. Yang, H. Liu, L. Wang, and H. Zhou, "Lithium diffusion behavior and improved high rate capacity of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode material for lithium batteries", *Solid State Ionics*, **207**, 50 (2012).