

Barium 도핑에 따른 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0, 0.01$) 의 구조 분석 및 전기화학적 특성

장병찬 · 유기원 · 양수빈 · 민송기 · 손종태*

한국교통대학교 나노화학소재공학과

(2014년 4월 27일 접수 : 2014년 9월 18일 수정 : 2014년 10월 10일 채택)

The Structural and Electrochemical Properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01$) by Barium Doping

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

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

(Received April 27, 2014 : Revised September 18, 2014 : Accepted October 10, 2014)

초 록

리튬 이차전지 양극소재인 Ni-rich계의 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 는 높은 방전용량을 갖고 있지만 Ni의 함량이 많아짐으로써, 구조적 안정성과 전기화학적 특성이 떨어지는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 양이온 도핑에 대한 연구가 시행되고 있다. 본 연구는, 공침법을 이용하여 제조한 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 전구체를 사용하여 바륨(Ba)이 도핑된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$)를 합성하였고, 바륨(Ba)의 도핑에 따른 구조적 안정성 및 전기화학적 특성을 연구하였다. 구조적 특성 분석을 위한 X선 회절분석 결과, 바륨(Ba) 도핑시 $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor)비가 감소하는 것을 통해 층상구조의 안정성이 증가한 것을 확인하였고, 전기 화학적 특성이 개선될 것으로 예측하였다. 전기 화학적 분석 결과, 바륨(Ba)을 도핑한 전극의 경우 과전압의 감소로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 전극보다 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$)전극의 방전용량이 23 mAhg^{-1} 증가하였고, 구조적 안정성의 증가로 사이클 특성의 개선과, 전극과 전해액 간의 전하이동 저항의 감소로 인하여 고율특성 특성이 개선된 것을 확인 하였다.

Abstract : Ni-rich system $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ of lithium secondary battery cathode material keep a high discharge capacity. However, by the Ni content increases, there is a problem that the electrochemical properties and stability of the structure are reduced. In order to solve these problems, research for positive ion doping is performed. The one of the cathode material, barium-doped $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ ($x=0.01$), was synthesized by the precursor, $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, from the co-precipitation method. The barium doped materials have studied the structural and electrochemical properties. The analysis of structural properties, results of X-ray diffraction analysis, and those results confirmed the change of the lattice from the binding energy in the structure by barium doping. Increased stability of the layered structure was observed by $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor) ratio decrease. we expected that the electrochemical characteristics are improved. 23 mAh/g discharge capacity of barium-doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) electrode is higher than discharge capacity of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ due to decrease overvoltage. And, through the structural stability was confirmed that improved

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

the cycle characteristics. We caused a reduction in charge transfer resistance between the electrolyte and the electrode was confirmed that the C-rate characteristics are improved.

Keywords : Lithium ion battery, Cathode material, Barium doping, Co-precipitation

1. 서 론

최근 리튬 이차전지의 양극 소재인 LiCoO_2 는 리튬 이차전지에서 가장 널리 사용되는 양극 소재지만,¹⁾ 독성, 높은 비용, 낮은 가역 용량 등의 단점을 가지고 있어, 이를 대체할 수 있는 새로운 양극 소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{2,3)} 2003년 Ohzuku 교수 팀이 LiCoO_2 와 같은 층상구조를 가지며, Ni의 첨가로 인해 높은 이론적 용량을 가질 뿐만 아니라, Mn을 첨가함으로써 구조적 불안정성을 개선하는 장점을 가지고 있는 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 양극 활물질 발표 이후, 3성 분계(NCM) 형태의 층상 양극 활물질에 대한 다양한 합성법, 구조적, 전기 화학적 특성 등의 연구가 매우 활발하게 진행되었다.^{4,5)} 그러나 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 물질은 리튬 이차전지 시장의 운용에 있어서 Co 함량으로 인해 재료의 단가가 높은 단점이 있다.^{6,7)} 이러한 단점을 보완하기 위해 Ni-rich계의 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 양극 활물질에 대한 많은 연구가 진행되었다. Ni-rich계의 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 는 Co 함량에 비해 Ni의 함량이 높아지면서, 제조 단가가 낮아질 뿐만 아니라, 초기방전용량이 높은 장점을 나타내었다. 하지만, Ni 함량의 증가로부터 상 변형과 같은 구조적 불안정성이 증가하여 사이클 특성이 감소한다는 문제점을 가지고 있다.^{8,9)} 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 이전 연구자들은 $\text{Ba}^{10)}$, $\text{Mg}^{11)}$, $\text{Al}^{12)}$, $\text{Fe}^{13)}$ 등의 양이온 도핑으로부터 전기화학적 특성을 개선하

는 것에 대한 선행 연구의 결과를 보고하였다. 양이온 도핑 중에서도, 바륨(Ba)도핑은 결합에너지(Binding energy)가 $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ 의 경우 $391.6\text{ eV}(\pm 38)$ 인 반면, $\text{Ba}^{2+}\text{-O}$ 는 $563\text{ eV}(\pm 42)$ 로써, 구조 내 결합 에너지가 증가한다. 이를 통해, O-Ni-O의 결합길이가 감소하여, 격자 내에서 구조적 안정성이 증가하게 되므로 바륨(Ba)은 효과적인 양이온 도핑 물질이다. 따라서 본 연구에서는, Ni-rich계의 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (이하 NCM)의 단점인 구조적 불안정성과 사이클 특성 및 고율 특성을 개선하기 위한 목적으로 바륨(Ba)을 도핑하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$, 이하 NBCM)을 합성하여 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용되는 전구체는 공침법을 이용하여 합성을 하였다. 전구체 합성을 위해 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 용해시켜 Metal염을 제작하였다. 제작된 Metal염과, NaOH용액, 그리고 NH_4OH 용액은 펌프를 이용해 일정한 유량으로 4L의 CSTR(Continuous Stirring Tank Reactor)반응기에 투입하여 pH영역을 11.4~11.7로 유지하여 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 전구체를 합성하였다. Fig. 1은 전

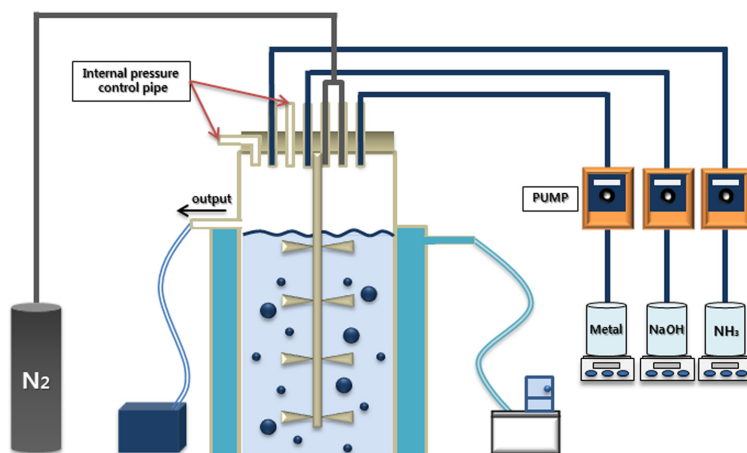


Fig. 1. Experimental apparatus for continuous co-precipitation of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ precursor.

구체 합성이 진행된 4L의 CSTR반응기의 모식도이다. 합성된 전구체는 필터링을 하여 120°C 진공오븐에서 12 시간 건조한 뒤 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, $\geq 99.999\%$)와 고상법을 이용하여 섞은 후, 600°C 공기 분위기에서 1차 열처리를 진행하였다. 이후에 Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 98.0\%$)와 고상법을 이용하여 섞은 후 850°C 공기 분위기에서 2차 열처리를 하였다. 이 제조된 분말의 구조적 분석은 X-선 회절분석(X-Ray diffraction, Siemens D-5000)을 통해 확인하였고, 전구체의 직경과 표면의 분석은 시차주사현미경(Scanning electron microscope, Quanta 400)과 PSA(Particle Size Analysis)를 사용하였다. 전기 화학적 특성을 측정하기 위해 양극 활물질(Active material), 도전재(Super P(MMM Carbon Co.)), 바인더(Polyvinylidene fluoride (Aldrich))를 80 wt% : 10 wt% : 10 wt% 로 NMP(N-Methyl-Pyrrolidone)용매를 사용하여 유발을 이용하여 균일한 양극 슬러리를 만들었다. 제조된 양극 슬러리를 15 μm 두께의 알루미늄 호일 표면에 닥터 블레이드(Dr.blade)를 이용하여 코팅을 하고, 120°C 에서 24 시간 진공건조 하였다. 2032 유형의 Coin cell 은, 음극으로는 Li Metal을 사용하였으며, 전해액은 1.0 M LiPF_6 가 함유된 Ethylene carbonate/ Diethyl carbonate[EC/DEC, (30 vv% : 70 vv%)]을 사용하였다. Cell 조립은 아르곤 기체로 채워진 글러브 박스 안에서 전지 제조 공정에 따라 조립을 진행하였다.

제조된 Coin cell의 전기 화학특성 측정은 3.0~4.3 V 전압범위에서 측정하였고, 충/방전기(PNE Solution, PEPC0501)를 이용하여 용량 및 싸이클을 측정하였다. 임피던스는 Ivium technologies사의 Iviumstat instrument을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 공침법으로 합성된 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

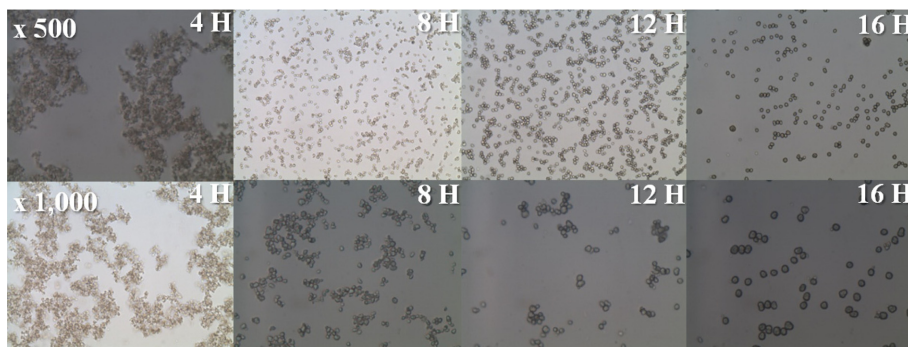


Fig. 2. Video scope images of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$.

전구체를 4시간마다 광학 현미경을 통해 $\times 500$, $\times 1,000$ 배율로 측정한 분석 결과이다. 총 반응시간은 16시간이며, 15시간 이후에 입자의 크기가 증가되지 않은 것을 확인하여 반응을 종결하였다. 반응시간이 증가함에 따라 구형 입자의 형성을 관찰하였고, 12시간과 16시간에서의 입자크기는 각각 3.50 μm 와 4.75 μm 로 입자크기의 성장을 확인하였다. Fig. 3은 PSA(Particle Size Analysis)분석결과로, 공침 반응을 통해 최종적으로 획득한 분말의 입도분석 결과이다. 최종반응 후에 측정된 분말의 입자크기는 D_{50} (가장 많이 분포하고 있는 입자의 크기)의 크기가 Fig. 2와 동일한 4.75 μm 인 것을 확인하였다. Fig. 4는 시차주사현미경 분석 결과로써, (a)는 전구체, (b)는 NCM 양극 활물질, (c)는 NBCM 양극 활물질이다. (a)의 전구체는 시차주사현미경 결과를 통해 바늘 모양의 1차 입자로 구성되어 있는 구형의 2차 입자를 확인할 수 있었다. (b)와 (c)를 비교하였을 때, (c)의 경우 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 첨가로 인해 열처리 과정 시 발열반응으로 (b)보다 표면이 매끄러워지는 것을 관찰하였다. Fig. 5는 X-선 회절 분

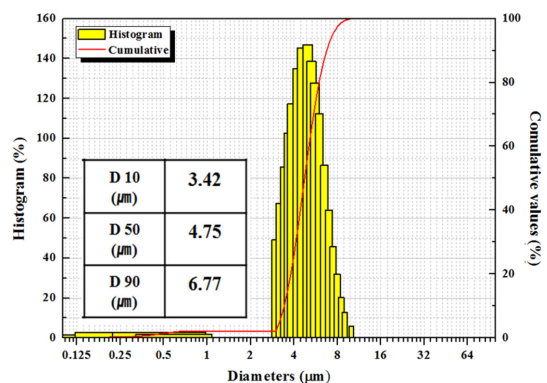


Fig. 3. Particle size analysis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ precursor.

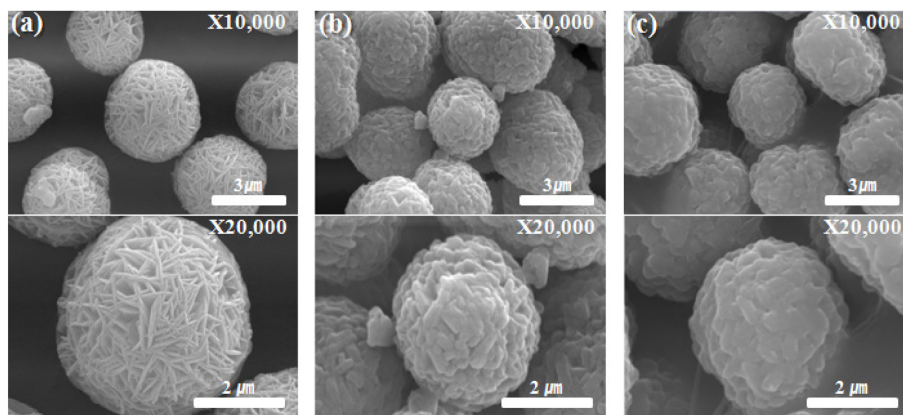


Fig. 4. SEM image of a) $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, b) $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM), c) $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM).

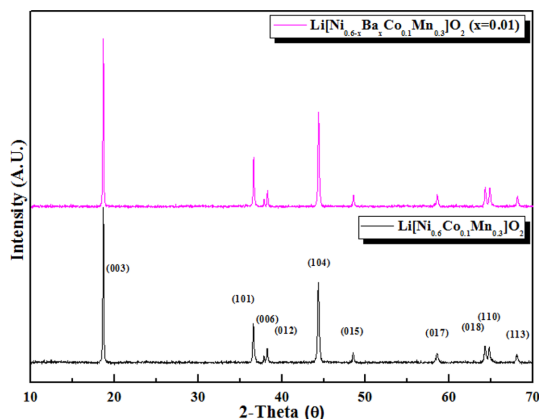


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM).

102, 018/110 피크를 통해 불순물상이 존재하지 않은 것을 확인하였고, R3m 공간 그룹에서 발달된 hexagonal의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 관찰하였다. Table 1은 X선 회절 분석결과를 통해 측정된 격자상수의 값을 나타낸 표이다. NCM의 a축은 2.8758 Å이며, c축은 14.2293 Å인 반면, NBCM은 a축이 2.8721 Å로써 감소하였고, c축은 14.2326 Å로써 증가 하였다. a축이 감소하는 이유는, Ni^{2+} 자리에 도핑된 바륨(Ba)의 내부

결합 에너지 증가의 결과이며, c축의 증가는 Ni^{2+} (0.69 Å)보다 큰 이온반경을 가진 Ba^{2+} (1.43 Å)이 도핑 되었기 때문이다. 이러한 결과로 바륨(Ba)이 Ni 자리에 치환이 되면서 내부격자의 변화를 가져온다는 것을 예측할 수 있다.¹⁴⁾ 또한 바륨(Ba)이 도핑 됨으로써 a축은 감소되고 c축은 증가하게 되는데 a축의 감소량이 c축의 증가량 보다 더 크기 때문에 셀 부피가 감소하는 것을 확인하였다. 층상구조 발달로 결정성이 증가하는 의미인 $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor)는 값이 작을수록 더 높은 층상구조의 결정성을 형성하게 된다고 알려져있다.¹⁵⁾ NCM의 $I_{(006)}+I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor) 값은 0.54인 반면, NBCM은 0.47로 도핑에 의해 층상구조의 결정성이 증가한 것을 확인하였다.

Fig. 6은 3.0~4.3 V의 전압범위에서 0.1 C (17 mAhg⁻¹)로 측정된 초기 충/방전 분석결과를 나타내었다. NBCM 전극이 NCM 전극보다 높은 초기 충/방전용량을 갖는 것을 확인하였으며, 이에 따른 정확한 초기 충/방전용량은 Table 2에 나타내었다. NCM 전극의 방전용량은 132.82 mAhg⁻¹인 반면, NBCM 전극은 과전압의 감소로 인해 156.06 mAhg⁻¹의 방전용량을 가지며 약 23 mAhg⁻¹만큼 증가한 것을 확인하였다. 증가된 방전용량의 정확한 분석을 위해 초기 충/방전 결과로부터 dQ/dV 분석을 하였으며, Fig. 7에 나타내었다. 그래프를 통해 3.8 V 부근에서 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 의 산화피크

Table 1. Lattice parameter of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM)

| Composition | Lattice parameter | | V^3 | R-factor |
|--|----------------------------|-----------------------------|----------|----------|
| | a(Å) | c(Å) | | |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ | 2.8758 (± 0.0001) | 14.2293 (± 0.0008) | 101.9128 | 0.5357 |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) | 2.8721 (± 0.0000) | 14.2326 (± 0.0004) | 101.6784 | 0.4732 |

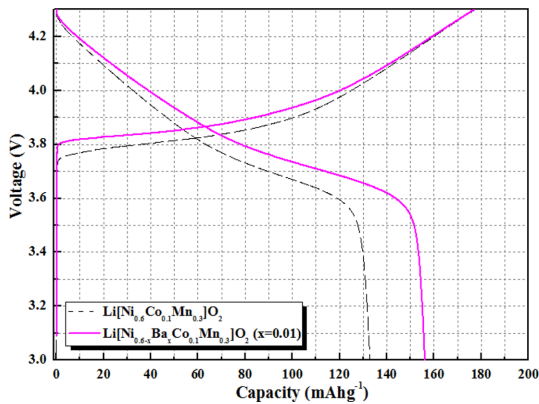


Fig. 6. Initial charge and discharge curve(0.1 C) of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM) with 3.0~4.3 V.

Table 2. The data of initial charge /discharge curve for $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM)

| | Charge (mAhg^{-1}) | Discharge (mAhg^{-1}) |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ | 177.37 | 132.82 |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) | 176.85 | 156.06 |

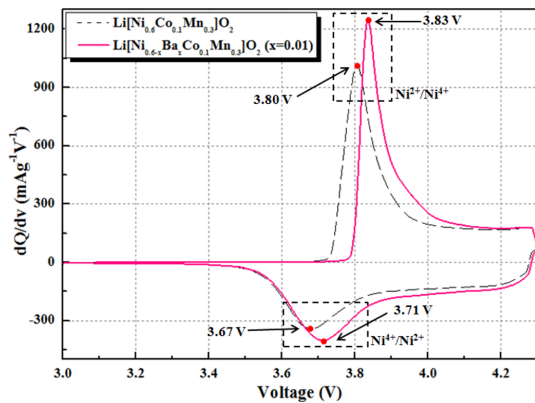


Fig. 7. dQ/dV voltage of the cell cycled in the voltage range 3.0-4.3 V for the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM).

를 확인 하였고, 3.7 V 부근에서 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 환원피크를 확인 할 수 있었다. 두 전극을 비교 분석하였을 때 산화/환원의 전위차가 NBCM 전극의 경우 0.12 V로써 감소 한 것을 확인 하였다. 충/방전 용량이 증가하는 원인은 바륨(Ba)을 도핑함으로써 구조적 특성의 향상으로 층상구조가 발달되어 과전압과 전위차가 감소한다. 이로 인해 전극의 분극현상이 줄어들게되어

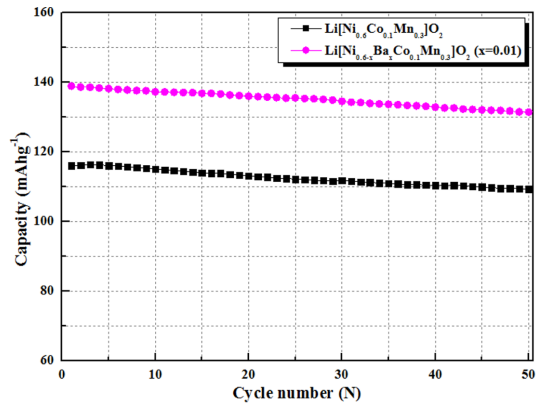


Fig. 8. Cycling performance(1 C) of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM) at room temperature(298 K)

Table 3. The data of cycling performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM) at room temperature(298 K)

| | 1st (mAhg^{-1}) | 50th (mAhg^{-1}) | Efficiency |
|---|-------------------------------|--------------------------------|------------|
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ | 116.06 | 109.28 | 94.16% |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) | 138.92 | 131.42 | 94.60% |

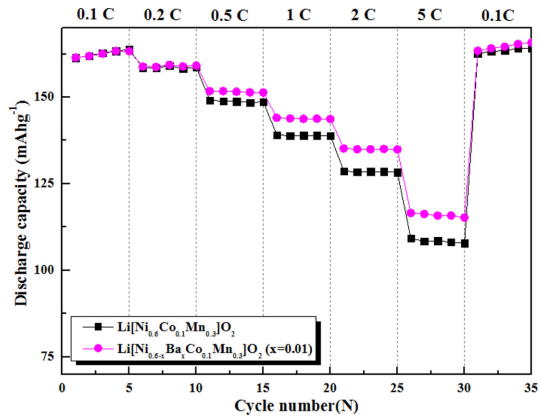


Fig. 9. Rate capabilities curve of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) (NBCM).

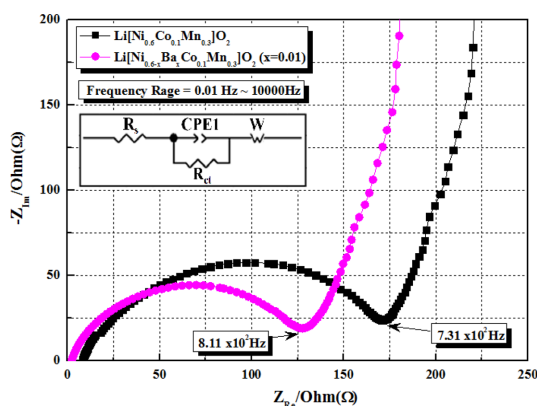
용량이 증가했을 것으로 생각된다. Fig. 8은 1번째 사이클부터 50번째 사이클까지 전압범위를 3.0~4.3 V에 1 C(170 mAhg^{-1})로 측정 한 사이클 특성을 나타내었으며, 그에 따른 사이클 효율은 Table 3에 나타내었다. 사이클 효율은 NCM 전극과 NBCM전극의 효율이 각각 94.16%와 94.60%로 0.44%증가하는 것을 확인 하였다. NBCM 전극이 높은 층상구조의 결정성을 형성

Table 4. Rate capabilities efficiency of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$)(NBCM)

| | 0.1 C | 0.2 C | 0.5 C | 1 C | 2 C | 5 C | 0.1 C |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ | 100 | 96.89 | 90.77 | 84.83 | 78.39 | 65.86 | 100 |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) | 100 | 97.45 | 92.69 | 88.01 | 82.63 | 70.56 | 101 |

Table 5. The data of impedance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$)(NBCM)

| | $R_{ct}(\Omega)$ |
|--|------------------|
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ | 162.90 |
| $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$) | 125.09 |

**Fig. 10.** Nyquist plot of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM) and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ($x=0.01$)(NBCM).

하고 있기 때문에, 리튬의 삽/탈리의 효율이 증가하게 되어 사이클 특성이 증가한 것으로 예측된다. Fig. 9은 NBCM 전극의 고율특성의 향상을 알아 보기 위해 고율특성 측정을 나타내었으며, 0.1 C 대비 각 고율특성의 용량 보존 효율을 Table 4에 나타내었다. 고율특성 측정은 전류 밀도를 변수(0.1 C \rightarrow 0.2 C \rightarrow 0.5 C \rightarrow 1 C \rightarrow 2 C \rightarrow 5 C \rightarrow 0.1 C)로 실험을 진행 하였다. 1 C 이후에 NCM 전극은 고율특성의 효율이 감소하는데 반면, NBCM 전극에서는 용량보존율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 NBCM 전극의 경우 높은 결정성에 의해 높은 전압을 가해도 내부 구조가 무너지지 않는다는 것을 알 수 있었고, X-선 회절 분석에서 $I_{(006)} + I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor)의 결과와 일치함을 확인하였다. Fig. 10은 고율 특성의 결과를 증명하기 위해 NCM 전극과 NBCM 전극의 임피던스 측정이며, 그에 따른 결과를 Table 5에 나타내었다. R_{ct} 는 전극과 전해액 간의 전하 이동 저항을 나타낸 것으로^{16,17)} NBCM 전극의 R_{ct} 는 125.09 Ω 로써, NCM 전극의 R_{ct} 인 162.90 Ω 보다 37.81 Ω 보다 낮은 저항을 가지는 것을 확인하였다. R_{ct} 의 감소는 니켈(Ni)보다 강한 결합에너지를 가지고 있는 바륨(Ba)이, 니켈(Ni)자

리에 치환이 되면서 O-Ni-O의 결합길이가 감소한다. 이로인해 리튬의 이동경로가 확장되면서 리튬의 삽/탈리가 용이하게 되어 전하 이동 저항이 감소 된 것으로 판단된다. 바륨(Ba)도핑을 통해 낮은 전하 이동 저항 값을 가지게 되어 리튬 이온의 삽입/탈리가 용이하여 고율특성의 개선에 기여한 것을 확인 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 공침법을 이용하여 전구체를 합성하였으며, 소성을 통해 성공적으로 바륨(Ba)을 도핑하였다. 바륨(Ba)도핑을 통해 구조적 분석을 통해 내부격자의 변화로 $I_{(006)} + I_{(102)}/I_{(101)}$ (R-factor)값이 NCM의 경우 0.54인 반면, NBCM은 0.47로써 층상구조의 결정성이 증가한 것을 확인하였다. 전기적 화학적 특성 분석결과에서는, dQ/dV 분석을 통해 산화/환원의 전위차 감소로 충/방전의 가역성이 증가하여 NCM전극보다 NBCM전극의 초기 충/방전 용량이 23 mAhg⁻¹ 증가한 것을 확인하였다. 고율특성의 경우 임피던스 측정을 통해 NBCM전극이 NCM전극보다 37.81 Ω 낮은 R_{ct} 값을 가지는 것을 통해 용량보존율과 사이클 특성이 증가 한 것을 예측 할 수 있었다. 최종적으로 바륨(Ba)의 도핑은 양극활물질의 결정구조를 발달시키며, 전기화학적 특성을 향상시킴으로써, 도핑 물질로써 적용이 가능하다는 결론을 지었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 지역특화산업육성사업 (No. R0001482)과 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제의 결과입니다. (No. 20135020900010)

References

1. Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, *Electrochem. Commun.* **9** 1288 (2007).
2. P. He, H. Wang, L. Qi, Tetsuya Osaka, *J. Power Sources* **158** 529 (2006).
3. M. V. Reddy, T. W. Jie, C. J. Jafra, K. I. Ozoemena, M. K. Mathe, A. S. Nairf, S. S. Pengg, M. S. Idrisg, G. Balakrishnah, F. I. Ezemai, B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta* (2013).

4. T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* **30** 642 (2001).
5. T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* **30** 744 (2001).
6. S. H. Park, S. W. Oh, and Y. K. Sun, *J. Power Sources* **146** 622 (2005).
7. M. Kageyama, D. Li, K. Kobayakawa, Y. Sato, and Y. S. Lee, *J. Power Sources* **157** 494 (2006).
8. S. W. Cho, J. H. Ju, S. H. Ryu, and K. S. Ryu, *J. Korean Electrochem. Soc.* **13** 264 (2010).
9. D. H. Kang, N. Arailym, J. E. Chae, and S. S. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.* **16** 191 (2013).
10. R. Sathiamoorthi, P. Shakkthivel, R. Gangadharan, T. Vasudevan, *Materials Chemistry and Physics* **104** 403 (2007).
11. D. Yanhuai, Z. Ping, J. Yong, *J. Rare Earth* **25** 268 (2007).
12. K. Shizuka, C. Kiyohara, K. Shima, Y. Takeda, *J. Power Sources* **166** 223 (2007).
13. H. Li, G. Chen, B. Zhang, J. Xu, *Solid state commun.* **146** 115 (2008).
14. R. Sathiamoorthi, T. Vasudevan, *Materials Chemistry and Physics* **9** 416 (2007).
15. X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C. M. Julie, *J. Power Sources* 195 1292 (2010).
16. C. S. Kang, C. Kim and J. T. Son, *J. KIEEME* **13** s304 (2012).
17. S. M. Lee, S. H. Oh, B. J. Lee, W. I. Cho, H. Jang, *J. Korean Electrochem. Soc.* **9** 6 (2006).