

도핑효과에 따른 리튬이차전지용 NCA 양극활물질의 전기화학적 특성 향상

범지우 · 김은미 · 정상문[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2017년 7월 4일 접수, 2017년 7월 26일 수정본 접수, 2017년 7월 28일 채택)

Enhanced Electrochemical Properties of NCA Cathode Materials for Lithium Ion Battery by Doping Effect

Zhi Yu Fan, En Mei Jin and Sang Mun Jeong[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 4 July 2017; Received in revised form 26 July 2017; accepted 28 July 2017)

요 약

니켈 함량이 높은 리튬이차전지용 NCA 양극소재의 용량 및 수명특성을 향상시키기 위하여 붕소와 코발트를 상업용 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ (NCA)에 도핑하여 리튬이차전지의 양극소재로 사용하였다. 상업용 NCA 양극소재는 약 5 μm 와 12 μm 크기의 2차 입자들이 혼합되어 있고 붕소와 코발트 도핑후 입자크기는 조금 감소되었다. 붕소와 코발트를 도핑한 NCA-B와 NCA-Co의 초기 방전용량은 각각 214 mAh/g과 200 mAh/g으로 도핑하지 않은 NCA에 비해 높게 나타났다. 특히 NCA-Co는 20번째의 방전용량이 157 mAh/g으로 가장 우수한 방전용량특성을 나타내었다. 이는 코발트를 도핑함으로써 c축 방향으로의 결정이 성장되어 리튬이온의 확산이 용이하기 때문이다.

Abstract – In order to improve the capacity and cycling stability of Ni-rich NCA cathode materials for lithium ion batteries, the boron and cobalt were doped in commercial $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ (NCA) powders. Commercial NCA particles are mixed composites such as secondary particles of about 5 μm and 12 μm , and the particle size was decreased by doping boron and cobalt. The initial discharge capacities of the boron and cobalt doped NCA-B and NCA-Co were found to be 214 mAh/g and 200 mAh/g, respectively, which are higher values than that of the raw NCA cathode material. In particular, NCA-Co exhibits the best discharge capacity of 157 mAh/g after 20 cycles, which is probably due to the enhanced diffusion of lithium ion by crystal growth along with the c-axis direction.

Key words: Lithium ion battery, NCA, Doping, Boron, Cobalt

1. 서 론

리튬이온이차전지(LIB)는 노트북, 휴대폰 등 소형 IT 기기 전원의 사용을 시작으로 최근에는 전기자동차(EV) 및 에너지저장장치 등 대형화 에너지원으로 발전하면서 21세기 에너지 혁명의 핵심역할을 하고 있다[1]. 리튬이온이차전지의 양극소재로는 용량이 안정한 층상구조인 LiCoO_2 (LCO)를 많이 사용해 왔지만 낮은 용량특성, 환경오염 및 코발트의 자원제약 문제로 가격이 불안정하다. 따라서 LCO의 높은 가격과 낮은 용량특성 등 문제해결을 위하여 LiNiO_2 (LNO, ~200 mAh/g) 양극소재가 그 대안으로 떠올랐다[2]. 그러나

양극소재로써 LNO를 상업적으로 받아들이기 전에 몇 가지 단점을 해결할 필요가 있다. 예를 들면, Ni 이온이 Li-site에 존재함으로써 화학양론적으로 리튬이온의 부족현상이 나타날 수 있고, 전기화학적으로는 충전되는 동안 Li-plane에 존재하는 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 산화되어 결정구조의 변형이 일어나면서 Li 이온의 삽입을 억제하여 초기 방전 시 분극 손실이 발생한다. 또한 산화된 Ni^{3+} 은 Jahn-Teller 변형이 쉽게 일어나 전극 저항이 증가하고 용량감소가 일어나는 문제가 있다[3-5]. 따라서 용량 감소특성을 개선하기 위해서는 Jahn-Teller 변형이 최소화되어야 한다. 그리고 낮은 열안정성과 사이클이 진행됨에 따라 층상구조에서 스피넬 구조로 변형되면서 리튬이온의 확산이 용이하지 않는 단점이 있다[6]. LNO의 단점을 보완하기 위하여 층상구조의 LiNi_xMO_2 (LNMO, $0.8 \leq x \leq 0.95$)가 그 대안으로 떠올랐으며 특히 Co, Al을 도핑한 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA, $0.15 \leq x \leq 0.03$, $0.05 \leq y \leq 0.005$) 양극소재가 높은 가격경쟁력과 높은 방전용량(~180 mAh/g) 및 LNMO에 비해 높은 수명 특성을 나타냄으로써 최근 중

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 이재근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대형 이차전지의 양극소재로 각광을 받고 있다[2]. 그러나 NCA 양극소재는 과충전 시 층상구조의 붕괴로 인한 열적 불안정성, 낮은 수명특성과 율특성, 그리고 사이클 진행에 따른 내부 임피던스가 증가하는 단점이 있다[7,8]. 이를 개선하기 위하여 많은 연구들이 진행 중에 있으며 그중 금속물질 도핑 또는 표면 코팅이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다[9,10].

이온크기가 작은 붕소(B)의 도핑은 NCA 구조 내 격자 간극의 변화로 전자구조의 변형을 일으킴으로써 전기화학적 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[11,12]. 또한 Ni와 비슷한 크기의 코발트(Co) 도핑은 코발트가 산소와 결합하여 팔면체 격자내의 전이 금속을 대체함으로써 열 안정성 및 구조 안정성을 향상시키고 경우에 따라 전자 또는 이온의 저항을 감소시킬 수 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 Ni 함량이 높은 상업용 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ (NCA) 양극소재의 용량 및 수명특성을 개선하기 위하여 붕소와 코발트를 도핑 하였고 도핑 후 양극소재의 물리적 및 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

NCA 양극소재는 공침법으로 제조한 니켈 함량이 높은 상업용 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 를 이용하였다. NCA 양극소재의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 붕소와 코발트를 각각 도핑 하였다. 붕산(boric acid, H_3BO_3 , 99.97%, Aldrich)과 황산코발트(Cobalt(II) sulfate heptahydrate, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)를 붕소와 코발트의 도핑 전구체로 사용하였다. 우선 각각의 도핑 전구체를 무수 에탄올용매에 충분히 용해시킨 후 NCA를 첨가하여 planetary ball mill을 이용하여 300 rpm에서 2시간 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 120°C 에서 건조 후 튜브형 전기로에서 700°C 에서 10시간 산소분위기에서 열처리하여 준비되었다. 붕소 도핑된 NCA와 코발트 도핑된 NCA는 각각 NCA-B와 NCA-Co로 명명하였다.

NCA, NCA-B 및 NCA-Co 양극극판은 94:3:3의 중량비율로 NCA 양극소재, super-P 카본블랙과 polyvinylidene fluoride (PVDF, M_w : ~400,000, Sigma-Aldrich)를 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 유기용매에 분산시켜 제조된 슬러리를 Al 호일에 코팅하여 제작되었다. 닥터블레이드 방법으로 코팅한 양극극판은 120°C 에서 건조한 후 극판 두께의 80%로 압착시켜 120°C 의 진공오븐에서 24시간 동안 재 건조하여 사용하였다.

리튬이온이차전지의 전기화학적 특성 분석을 위하여 제작된 양극극판과 1.15 M의 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (3:7 vol%) 유기용매 전해질 및 금속 리튬 호일을 음극으로 사용하여 CR2032 코인셀로 조립하였고 전극면적은 2 cm^2 이다. 양극극판과 음극의 단락 방지를 위하여 폴리에틸렌(Polyethylene, PE, W-SCOPE, Korea)을 분리막으로 사용하였다. 코인셀의 제작은 모두 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 진행되었다.

NCA 양극소재의 결정구조와 표면형상은 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, D8 Discover with GADDS, Bruker AXS)과 전계방출형 주사현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeiss)을 이용하여 분석하였고 입자분포도와 전기전도도는 입도분석기(Particle size analyzer, Mastersizer 3000)와 분체저항측정장치(HPRM-M2, Han Tech.)를 이용하였다. 제작된 전지(CR2032)의 충방전 특성 등 전기화학적 측정은 WonAtech사의 WBCS 3000 충방전기기를 이용하여 0.1 C에서 3.0~4.3 V의

전압범위에서 측정하였고 전지의 내부저항 특성은 교류임피던스(Metrohm Autolab, B. V., PGSTAT302N) 스펙트럼으로 0.5 mHz에서 100 MHz까지의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 OCV 전압에서 측정되었으며 측정된 데이터는 NOVA 소프트웨어(Metrohm Autolab B.V.)를 이용하여 피팅하였다. 모든 전기화학적 측정은 25°C 에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

도핑 전후의 NCA 분말의 결정구조 특성은 XRD를 통해 분석되었고 Fig. 1에서 NCA, NCA-B, NCA-Co 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. XRD 결과에서 알 수 있듯이 도핑과 상관없이 18.7° , 37.9° , 38.2° , 44.4° , 48.5° , 58.6° , 64.4° , 64.8° , 68.1° 위치에서 각각 (003), (101), (012), (104), (015), (107), (018), (110), 및 (113) 결정면에 해당하는 전형적인 $R\bar{3}m$ 공간그룹을 갖는 층상구조의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ hexagonal상 패턴으로 나타났고 불순물 피크는 관찰되지 않았다[13]. XRD 결과로부터 계산된 NCA, NCA-B, NCA-Co의 격자상수 a는 각각 2.8695, 2.8718 및 2.8700 Å, c는 각각 14.1980, 14.1706과 14.2505 Å으로 나타났다. 또한 NCA, NCA-B, NCA-Co의 단위 셀 부피는 각각 101.2508, 101.2149, 101.6613 Å³으로 NCA-B가 가장 작은 단위 셀 부피를 나타내었다. 이는 Ni보다 작은 이온반경을 갖는 붕소를 도핑 함으로써 나타나는 현상으로 생각된다. c/a 값은 NCA-Co 샘플이 가장 높게 나타났다. 이는 결정성이 우수하고 육방정계(hexagonal) 구조로 잘 배열되었음을 의미하며, 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있다[14-17]. 높은 c/a 비율은 NCA 구조에서의 최소 양이온 혼합을 의미하며 이 또한 최적의 육방정계 구조를 의미한다[12,18,19]. $I_{(003)}/I_{(104)}$ 는 양이온의 혼합 지표로 사용되는데 그 값이 1.3 보다 낮을 경우 양이온이 Li-site에 위치하여 높은 양이온 혼합특성을 나타내고 그 비율이 1.2 보다 낮을 경우 양극소재의 가역 용량이 감소하는 경향이 있다고 보고된 바 있다[19]. NCA, NCA-B, NCA-Co의 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 는 각각 1.8515, 1.6521, 1.7934로 나타났고 이는 세 종류의 양극소재 모두 우수한 양이온 혼합특성을 나타내고 있으며 NCA 또는 NCA-Co인 경우 우수한 용량특성을 나타낼 것으로 기대된다. 자세한 격자상수의 값은 Table 1에 나타내었다.

NCA, NCA-B 및 NCA-Co 양극소재 분말의 형태학적 특성은

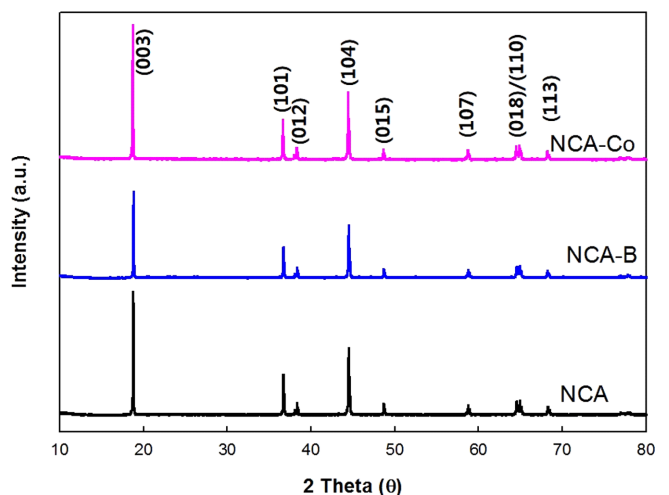


Fig. 1. XRD patterns of NCA, NCA-B, NCA-Co powders.

Table 1. Structural and lattice parameters of NCA, NCA-B, NCA-Co powders

Samples	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	d ₀₀₃	d ₁₀₄
NCA	2.8695	14.1980	101.2508	4.9478	1.8515	4.7327	2.0358
NCA-B	2.8718	14.1706	101.2149	4.9344	1.6521	4.7235	2.0355
NCA-Co	2.8700	14.2505	101.6613	4.9653	1.7934	4.7502	2.0385

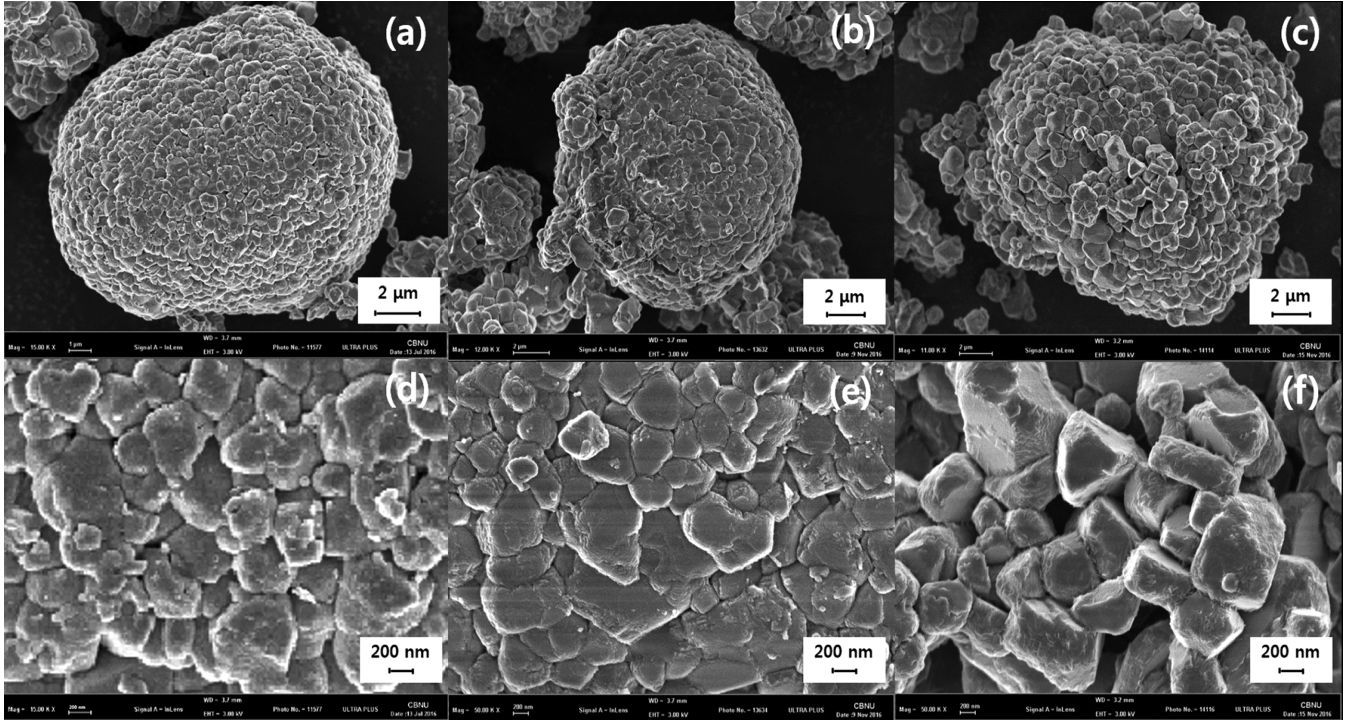


Fig. 2. Different magnification of FE-SEM images for (a, d) NCA, (b, e) NCA-B, (c, f) NCA-Co powders; (a-c) are analyzed at low and (d-f) are high magnifications.

FE-SEM으로 분석하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a,d)는 순수한 NCA 분말, Fig. 2(b,e)는 NCA-B, 그리고 Fig. 2(c,f)는 NCA-Co 분말의 FE-SEM 이미지를 나타낸 그림이다. NCA는 100~200 nm의 작은 1차 입자들이 서로 응집되어 구형의 약 15 μm의 2차 입자로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있었고 붕소를 도핑 함으로써 NCA-B 분말은 1차 입자간의 거리가 더욱 조밀하게 형성된 것으로 나타났다. 이는 700 °C에서 10시간동안 열처리하는 도핑 과정에서 입자가 성장한 것으로 생각된다. 코발트를 도핑한 NCA-Co 분말인 경우는 1차 입자의 크기가 NCA 또는 NCA-B 입자에 비해 성장한 것으로 나타났다. 또한 일부 코발트 이온은 잔류 리튬과 반응하여 NCA-Co 입자의 표면에 LCO가 형성함으로써 입자의 전기전도도 향상 및 NCA의 구조변형을 억제하여 용량감소 현상을 개선할 수 있다 [12,20].

NCA, NCA-B, NCA-Co 분말의 구성 원소를 비교 분석하기 위하여 EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 분석하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. NCA 분말의 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 함량은 각각 91.21, 7.96, 0.83 wt%로 분석되었고 NCA-B와 NCA-Co의 붕소 및 코발트의 함량은 각각 4.43과 9.44 wt%로 나타났다.

NCA, NCA-B와 NCA-Co 양극소재의 입자 크기를 확인하기 위하여 입도분석을 진행하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 입도

분석 결과, NCA는 5 nm보다 작은 입자가 전체 부피의 약 20%, 그리고 10~15 μm 크기의 입자가 약 50%로 구성되어 있다. 또한 붕소와 코발트를 도핑함에 따라 큰 입자들이 감소하였고 5 μm 이하의 입자들이 더 많은 분포를 나타내었다. 일반적으로 다양한 입자크기의 분포는 분말의 전기전도도 향상 뿐 만 아니라 나아가 이러한 분말을 이용하여 제조한 전극의 안정성에도 영향을 미친다. 따라서 다양한 형태학적 특성을 갖는 NCA 양극소재의 전기전도도 특성을 확인하기 위하여 압력에 따른 분체저항을 측정하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. 측정한 결과 NCA-Co 분말의 전기전도도가 가장 높게, NCA-B 분말이 가장 낮게 나타났다. 이는 일반적으로 조밀도가 높은 입자의 전기전도도가 크게 나타나지만 본 결과에서 NCA-B는 조밀도가 가장 높음에도 불구하고 가장 낮은 전기전도도를 나타내었다. 이는 NCA 입자표면에 형성된 붕소산화물의 낮은 전기전도도 특성으로 판단된다. 압력이 10 MPa일 경우, NCA, NCA-B, NCA-Co의 전기전도도는 각각 1.05, 0.79, 2.12 S/m로 나타났다.

Fig. 5는 NCA, NCA-B, NCA-Co 양극소재를 이용한 리튬이온이차전지의 충방전 특성과 사이클 특성을 나타내었다. Fig. 5(a)에서는 NCA, NCA-B, 그리고 NCA-Co 분말을 이용한 리튬이온이차전지의 초기 충방전 용량곡선을 나타내었다. NCA, NCA-B, NCA-Co의 초기 충전용량은 각각 218과, 240, 222 mAh/g, 방전용량은 각각 188, 214, 200으로 나타났다. 초기 사이클의 쿨롱효율을 계산해본 결과,

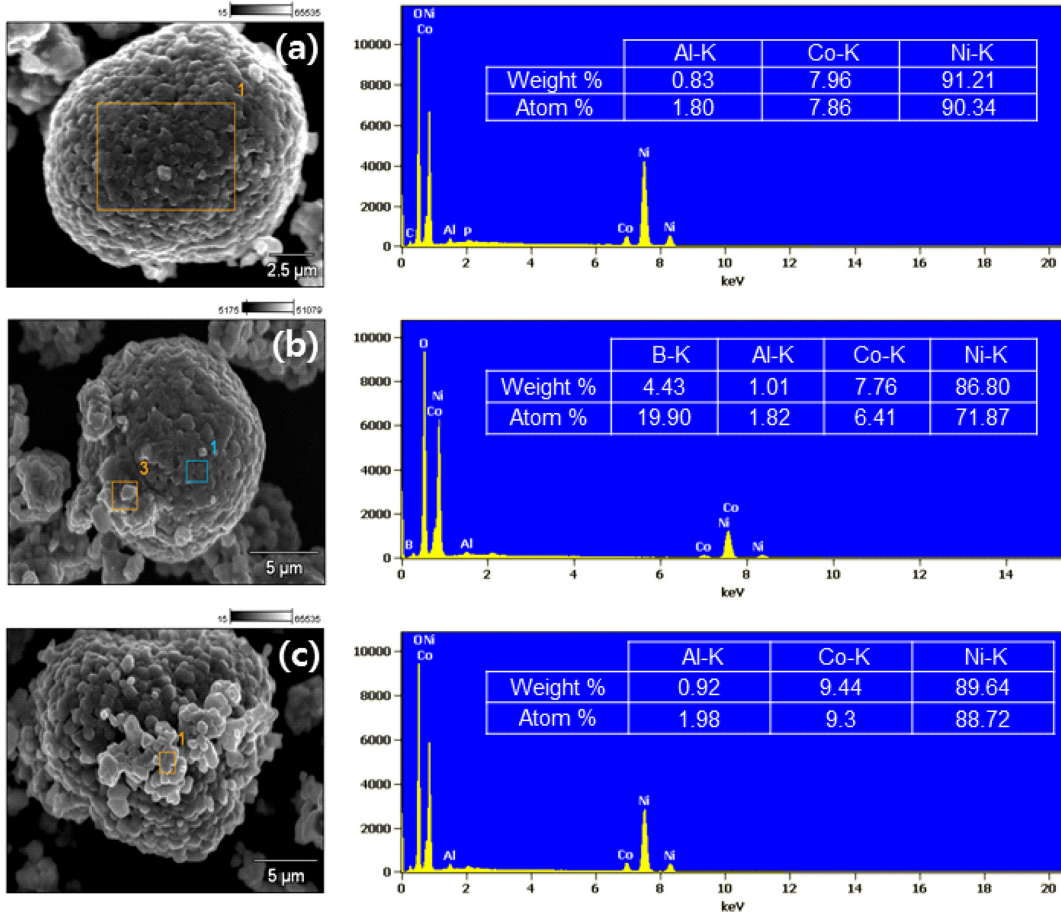


Fig. 3. Energy-dispersive X-ray spectroscopy of (a) NCA, (b) NCA-B, (c) NCA-Co powders.

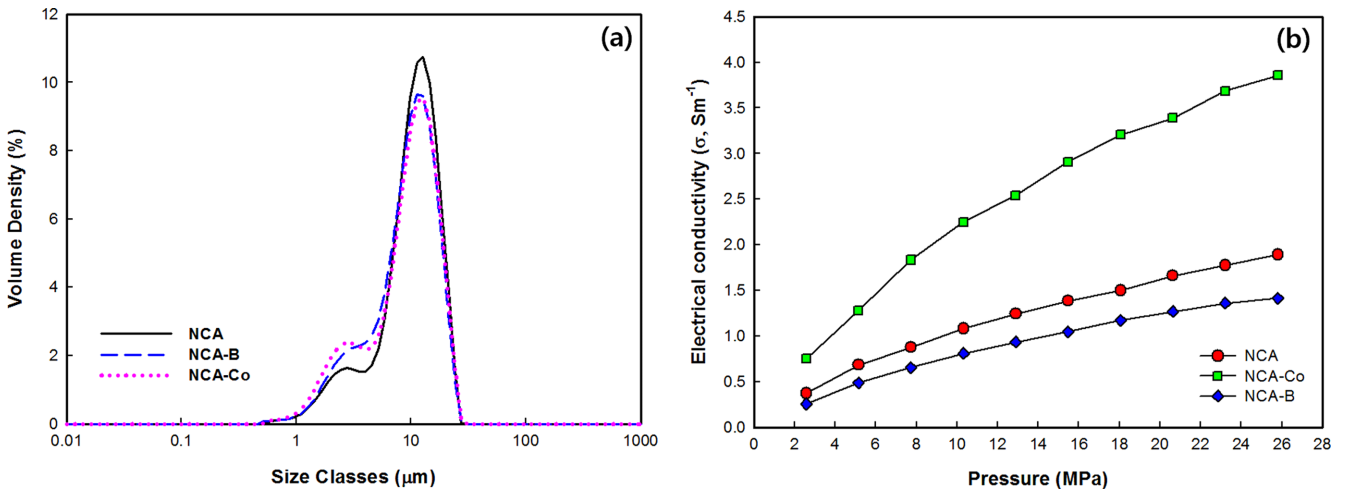


Fig. 4. (a) Particle size distributions and (b) electrical conductivity NCA, NCA-B, NCA-Co powders.

NCA, NCA-B, NCA-Co는 각각 86, 89, 90%로 나타났다. 이는 붕소나 코발트를 도핑함으로써 충전 시 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로의 산화를 방지하여 NCA 결정구조의 변형을 억제시켜 초기 방전시 분극손실을 감소한 것으로 판단된다. Fig. 5(b)는 다양한 전극을 이용한 리튬이온이차전지의 사이클에 따른 방전용량을 나타내었다. NCA 전극을 이용한 리튬이온이차전지는 초기 방전용량이 188 mAh/g에서 사이클이 진행됨에 따라 심한 용량감소를 나타내었고 20 사이클 후에는 134

mAh/g로 나타났다. 붕소를 도핑한 NCA-B인 경우 214 mAh/g의 가장 높은 방전용량을 나타내었으나 5 사이클 후부터 급격한 용량감소로 20 사이클 후에는 NCA과 비슷한 방전용량(132 mAh/g)을 나타내고 있다. 반면에 NCA-Co는 비록 초기 방전용량은 200 mAh/g으로 NCA-B에 비해 낮게 나타났지만 충방전이 진행됨에 따라 용량감소가 가장 적은 157 mAh/g으로 나타났다. 20 사이클까지의 용량 유지율을 계산해본 결과, NCA-Co가 79%로 가장 우수한 유지율을

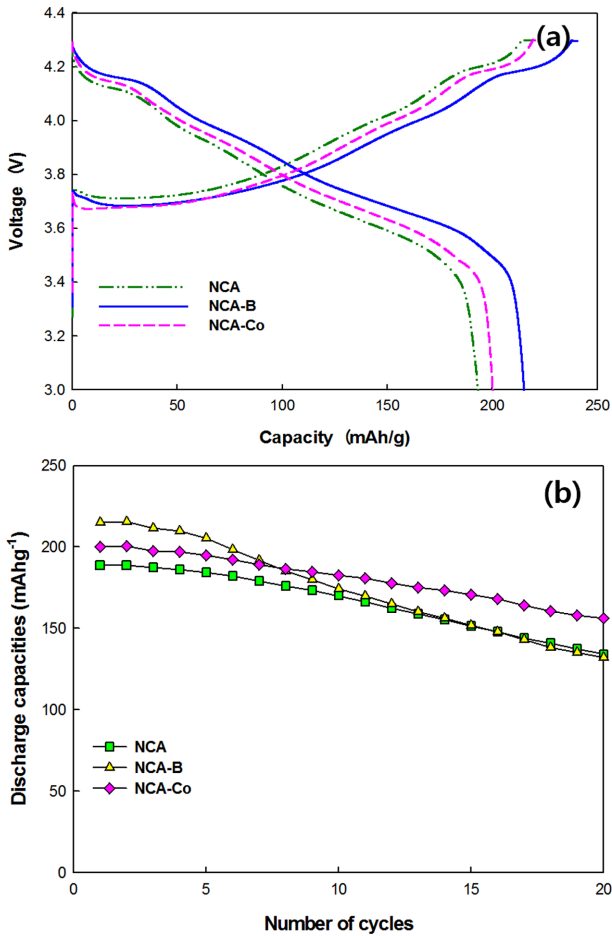


Fig. 5. Electrochemical performance of NCA, NCA-B, NCA-Co powders. (a) Charge-discharge curves at initial cycle, (b) cycling performance with cutoff voltage of 3.0-4.3 V at a current density of 0.1 C rate.

나타내었고 NCA과 NCA-B는 각각 71%와 61%로 나타났다.

사이클 전후에 따른 전극의 형태학적 특성을 확인하기 위하여 전극의 단면 FE-SEM 이미지를 측정하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a), (b), (c)는 각각 충방전 진행 전의 NCA, NCA-B, NCA-Co 양극극판의 단면이미지를 나타내었고 (d), (e), (f)는 20번째 방전후의 양극극판 단면의 FE-SEM 이미지를 나타내었다. 그리고 그림안에 삽입된 이미지는 입자의 단면을 확대한 FE-SEM 이미지이다. 사이클 진행전과 20번째 방전후의 양극극판은 큰 차이를 나타내지 않았으나 사이클 전과 후의 1차입자의 크기변화가 나타났다. NCA인 경우, 20번째 방전후 1차입자의 성장이 선명하게 나타났고 NCA-Co와 NCA-B의 1차 입자의 성장은 거의 일어나지 않았다. 그러나 1차 입자의 표면이 매끈한 충방전 전의 입자에 비해 거칠게 나타났고 NCA-B가 가장 심하게 나타났다. 이는 충방전이 거듭됨에 따라 생성되는 SEI 필름으로 생각되며 이러한 SEI 층의 생성으로 인해 Fig. 5의 사이클 특성 결과와 같이 NCA-B의 용량감소가 가장 심하게 나타난 것으로 판단된다.

리튬이온이차전지의 양극/음극과 전해질 계면에서 일어나는 저항 특성을 확인하기 위하여 개방전압(Open circuit voltage, OCV)에서 10 mV의 전압의 주파수를 100 MHz ~ 0.5 mHz 정도로 변경하면서 교류임피던스를 측정하는 AC 임피던스 분석(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 진행하였다. EIS 분석법은 리튬이온이차전지의 두 전극과 전해질 계면에서 일어나는 전기화학반응을 규명하는 유용한 방법으로 교류 전압의 인가에 따른 전류의 응답특성을 해석하여 전극의 내부 저항(resistance, R)과 커패시턴스(capacitance, C) 그리고 인덕턴스(inductance, L) 등을 측정할 수 있다. Fig. 7은 충방전을 실행전과 초기 방전후 nyquist plot을 나타낸 그림이다. Fig. 7과 같이 세 가지 샘플 모두 높은 주파수 영역에서 한 개 또는 두개의 반원과 경사진 직선이 저주파수 영역에서 나타났다. 여기서 반원인 경우는 저항과 커패시턴스의 병렬로 표시할 수 있고 측정된 임피던

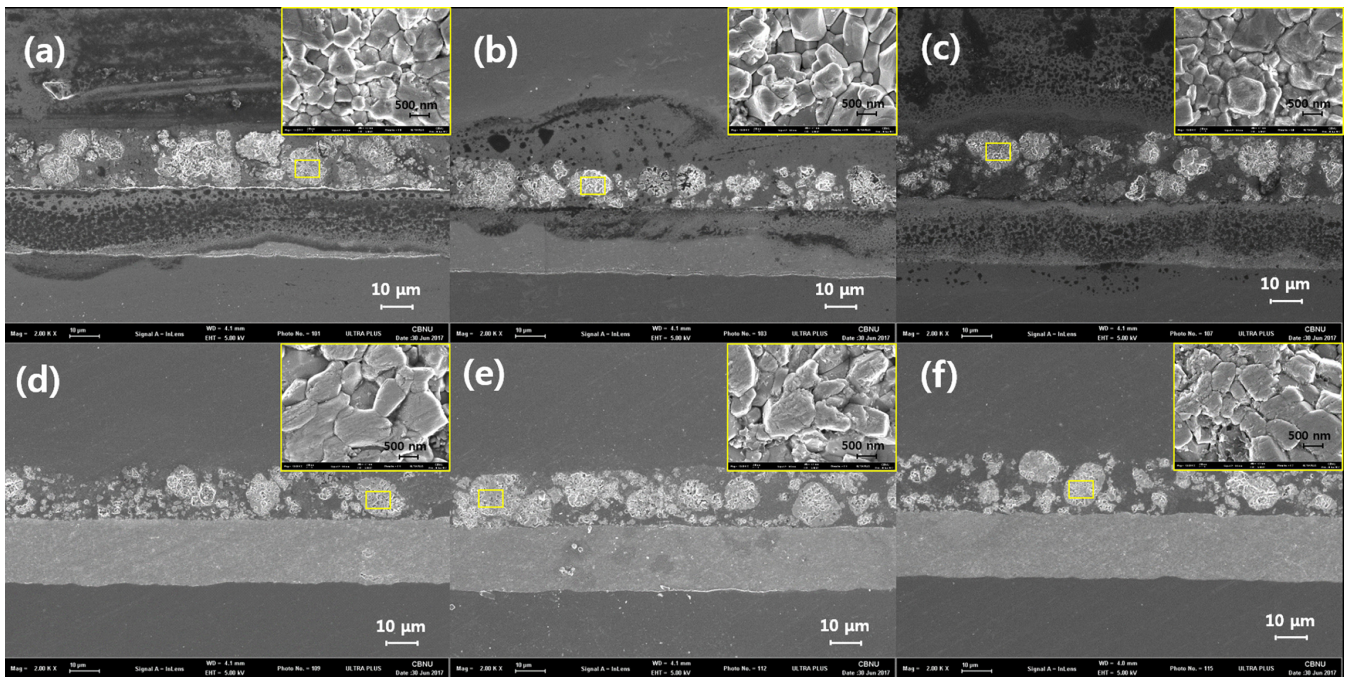


Fig. 6. Cross-sectional FE-SEM images of (a) fresh NCA, (b) fresh NCA-B (c) fresh NCA-Co, and after 20th cycle discharged (d) NCA, (e) NCA-B, (f) NCA-Co electrodes.

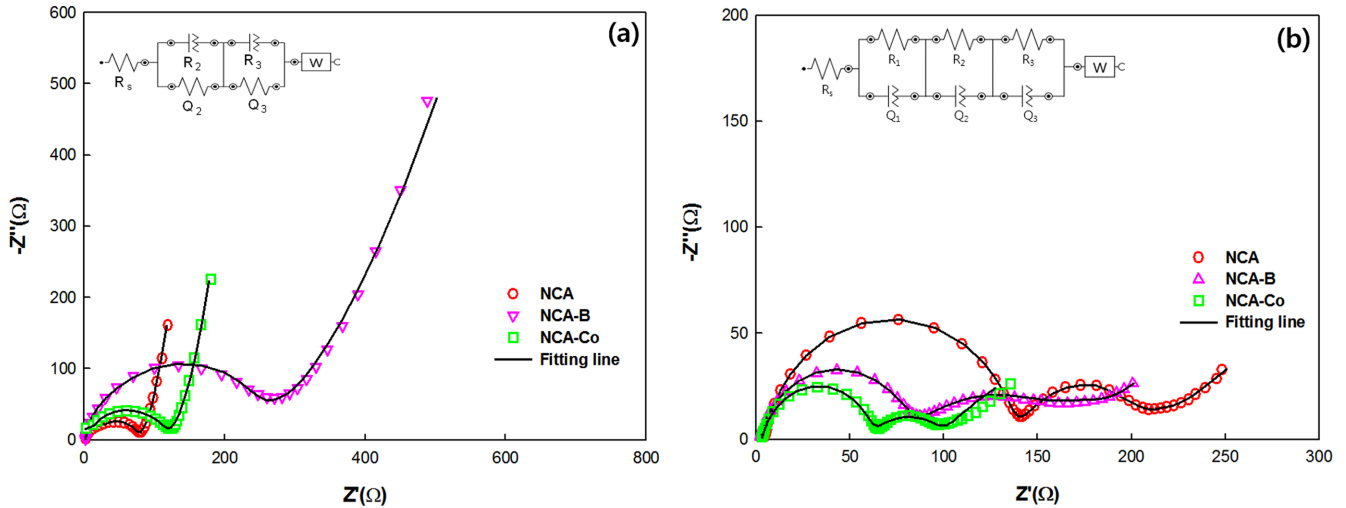


Fig. 7. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of NCA, NCA-B, NCA-Co electrode used in lithium ion batteries (a) before and (b) after electrochemical test at the frequency range from 100 MHz to 0.5 mHz with an input signal amplitude of 10 mV.

Table 2. EIS data of NCA, NCA-B, NCA-Co at fresh and after discharged 10 cycles

Samples		R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)
NCA	Fresh	2.4	-	21.1	51.9
	10 cycles	3.7	14.4	129.1	70.7
NCA-B	Fresh	1.3	-	46.0	184.1
	10 cycles	2.3	12.8	72.3	102.1
NCA-Co	Fresh	2.0	-	28.4	99.4
	10 cycles	2.9	6.6	52.8	36.9

스 스펙트럼은 Fig. 7에 삽입된 등가회로와 같이 나타내었다. R_s 는 전해질 저항을 의미하고 R_1 , R_2+R_3 는 반원의 형태로 나타나는 SEI 필름, 음극과 전해질 계면/양극과 전해질 계면에서의 Li^+ 산화/환원 반응에 의해 생성한 전자의 전달에 발생하는 저항을 의미한다. 또한 W는 결정구조내부로의 Li^+ 의 층간삽입에 의한 화학적 확산저항을 의미한다. 충방전 실행전(Fig. 7(a))의 NCA, NCA-B, NCA-Co의 전해액 저항(R_s)는 각각 2.4, 1.3, 2.0 Ω 으로, 전극저항은 NCA-B가 230.1 Ω 으로 가장 크게 나타났다. 이는 합성한 NCA-B의 전도도와 연관있을 것으로 판단된다. 10번째 사이클 방전후 모든 샘플은 두 개의 반원을 나타내었고 이는 SEI 필름 형성으로 인한 것이다. NCA, NCA-B, NCA-Co의 전극저항은 각각 199.8, 174.4, 그리고 89.7 Ω 로 나타났으며 SEI 저항도 NCA-Co가 6.6 Ω 으로 가장 작게 나타났다. 자세한 임피던스 결과는 Table 2에 나타내었다.

4. 결 론

니켈 함량(>0.90)이 높은 NCA 양극소재의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 붕소와 코발트를 구형의 약 15 μm 의 큰 2차 입자로 이루어져 있는 상업용 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 에 도핑하였다. 붕소 도핑결과, 초기 용량은 214 mAh/g으로 가장 높게 나타났으나 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량감소를 나타내었다. 반면에 코발트를 도핑한 NCA-Co 분말은 용량 및 용량유지 측면에서 모두 우수한 특성을 나타내었다. 이는 코발트를 도핑함으로써 결정구조의 c축 증가로 인해 Li^+ 의 확산에 더욱 용의하고 따라서 충방전시 내부 저항이 감소되어 나타난 현상으로 도핑은 용량 향상 및 사이클 수명특

성 개선에 매우 유리한 방법이다. NCA, NCA-B와 NCA-Co의 초기 방전용량은 각각 188, 214와 200 mAh/g으로 나타났고, 20 번째 사이클의 방전용량은 각각 134, 132 및 157 mAh/g으로 NCA-Co가 가장 높은 용량유지율(79%)를 나타내었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 경제협력권산업육성사업(비즈니스협력형 R&D)의 일환으로 수행하였음 (R0004144).

Reference

- Park, H. Y., Yeom, D. H., Kim, J. Y. and Lee, J. K., "MnO/C Nanocomposite Prepared by One-pot Hydrothermal Reaction for High Performance Lithium-ion Battery Anodes," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(1), 178-183(2015).
- Vu, D. L. and Lee, J. W., "Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as a High Energy Cathode Material for Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(2), 514-526(2016).
- Kannan, A. M. and Manthiram, A., "Structural Stability of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ Cathodes at Elevated Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(3), A349-A353(2003).
- Omanda, H., Brousse, T., Marhic, C. and Schleich, D. M., "Improvement of the Thermal Stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode by a SiO_x Protective Coating," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(6), A922-A929(2004).

5. Delmas, C. and Croguennec, L., "Layered Li(Ni, M)O₂ Systems as the Cathode Material in Lithium-Ion Batteries," *Mater. Res. Soc. Bull.*, **27**(8), 608-612(2002).
6. Majumder, S. B., Nieto, S. and Katiyar, R. S., "Synthesis and Electrochemical Properties of LiNi_{0.80}(Co_{0.20-x}Al_x)O₂ (x=0.0 and 0.05) Cathodes for Li Ion Rechargeable Batteries," *J. Power Source*, **154**(1), 262-267(2006).
7. Jin, E. M., Lee, G. E., Na, B. K. and Jeong, S. M., "Electrochemical Properties of Commercial NCA Cathode Materials for High Capacity of Lithium Ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 163-169 (2017).
8. Kondo, H., Takeuchi, Y., Sasaki, T., Kawauchi, S., Itou, Y., Hiruta, O., Okuda, C., Yonemura, M., Kamiyama, T. and Ukyo, Y., "Effects of Mg-substitution in Li(Ni,Co,Al)O₂ Positive Electrode Materials on the Crystal Structure and Battery Performance," *J. Power Source*, **174**(2), 1131-1136(2007).
9. Xie, H., Du, K., Hu, G., Peng, Z. and Cao, Y., "The Role of Sodium in LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode Material and Its Electrochemical Behaviors," *J. Phys. Chem. C*, **120**(6), 3235-3241(2016).
10. Lai, Y. Q., Xu, M., Zhang, Z. A., Gao, C. H., Wang, P. and Yu, Z. Y., "Optimized Structure Stability and Electrochemical Performance of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ by Sputtering Nanoscale ZnO Film," *J. Power Sources*, **309**, 20-26(2016).
11. Liu, J., Wang, S., Ding, Z., Zhou, R., Xia, Q., Zhang, J., Chen, L., Wei, W. and Wang, P., "The Effect of Boron Doping on Structure and Electrochemical Performance of Lithium-Rich Layered Oxide Materials," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(28), 18008-18017(2016).
12. Li, B., Yan, H., Ma, J., Yu, P., Xia, D., Huang, W., Chu, W. and Wu, Z., "Manipulating the Electronic Structure of Li-Rich Manganese-Based Oxide Using Polyanions: Towards Better Electrochemical Performance," *Adv. Funct. Mater.*, **24**(32), 5112-5118 (2014).
13. Xie, H., Hu, G., Du, K., Peng, Z. and Cao, Y., "An Improved Continuous Co-Precipitation Method to Synthesize LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode Material," *J. Power Sources*, **666**, 84-87(2016).
14. Hu, G., Liu, W., Peng, Z., Du, K. and Cao, Y., "Synthesis and Electrochemical Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Prepared from the Precursor Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}OOH," *J. Power Sources*, **198**, 258-263(2012).
15. Dahn, J. R., Sacken, U. V. and Michal, C. A., "Structure and Electrochemistry of Li_{1±y}NiO₂ and a New Li₂NiO₂ Phase with the Ni(OH)₂ Structure," *Solid State Ionics* **44**(1), 87-97(1990).
16. Reimers, J. N., Rossen, E., Jones, C. D. and Dahn, J. R., "Structure and Electrochemistry of Li_xFeyNi_{1-y}O₂," *Solid State Ionics*, **61**(4), 335-344(1993).
17. Wu, K., Wang, F., Gao, L., Li, M. R., Xiao, L., Zhao, L., Hu, S., Wang, X., Xu, Z. and Wu, Q., "Effect of Precursor and Synthesis Temperature on the Structural and Electrochemical Properties of Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂," *Electrochim. Acta*, **75**(4), 393-398(2012).
18. Ju, J. H. and Rye, K. S., "Synthesis and Electrochemical Performance of Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.8}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{0.2}O₂ with Core-shell Structure as Cathode Material for Li-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **509**(30), 7985-7992(2011).
19. Park, T. J., Lim, J. B. and Son, J. T., "Effect of Calcination Temperature of Size Controlled Microstructure of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode for Rechargeable Lithium Battery," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**(2), 357-364(2014).
20. Liu, W., Hu, G., Du, K., Peng, Z. and Cao, Y., "Surface Coating of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ with LiCoO₂ by a Molten Salt Method," *Surf. Coat. Technol.*, **216**, 267-272(2013).