

붕소가 도핑된 리튬이온전지용 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$)의 전기화학적 특성

김근중 · 박현우 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로1
(2019년 7월 1일 접수, 2019년 8월 13일 수정본 접수, 2019년 8월 21일 채택)

Electrochemical Properties of Boron-doped Cathode Materials ($\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$) for Lithium-ion Batteries

Geun Joong Kim, Hyun Woo Park and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 1 July 2019; Received in revised form 13 August 2019; accepted 21 August 2019)

요 약

양극 활물질의 전기화학적 성능을 개선하기 위하여, 농도 구배형 전구체를 사용한 boron-doped $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 를 합성하였다. 제조된 양극 활물질의 특성은 XRD, SEM, EDS, PSA, ICP-OES 및 전기전도도 측정을 통하여 분석하였다. 초기 충·방전 용량, 사이클, 순환전압전류, 율속 특성 및 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 성능을 조사하였다. 붕소가 0.5 mol% 도핑된 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 양극 활물질은 2.7~4.3 V (vs. Li/Li^+)의 전압 범위에서 0.5 C의 전류를 인가했을 때, 187 mAh/g의 용량을 보이며 50 사이클 이후 94.7%의 용량 유지율을 보였다. 상대적으로 고전압인 2.7~4.5 V (vs. Li/Li^+)의 전압 범위에서는 200 mAh/g의 높은 용량을 보이며 50 사이클 이후 80.5%의 용량 유지율을 나타냈다.

Abstract – To improve the electrochemical performances of the cathode materials, boron-doped $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ were synthesized by using concentration gradient precursor. The characteristics of the prepared cathode materials were analyzed by XRD, SEM, EDS, PSA, ICP-OES and electrical conductivity measurement. The electrochemical performances were investigated by initial charge/discharge capacity, cycle stability, C-rate, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The cathode material with 0.5 mol% boron exhibited a capacity of 187 mAh/g (0.5 C) in a voltage range of 2.7~4.3 V (vs. Li/Li^+), and an capacity retention of 94.7% after 50 cycles. In the relatively high voltage range of 2.7~4.5 V (vs. Li/Li^+), it showed a high capacity of 200 mAh/g and capacity retention of 80.5% after 50 cycles.

Key words: Lithium-ion battery, Cathode, Ni-rich, Titanium, Boron doping

1. 서 론

리튬이온전지는 1991년 양극 활물질로서 LiCoO_2 (LCO)를 사용하여 사용화 이후 mobile, IT 시장의 성장과 함께 큰 발전을 이루었다. LCO는 사이클 특성과 율속 특성이 우수하고, 고 에너지 밀도 전지 제조가 가능하다. 하지만, 코발트의 높은 가격 및 가격상승률 때문에 전지 제조 시 원가가 상승되는 단점을 갖고 있다[1]. 전기 자동차용 전지와 같은 대용량 리튬이온전지 개발 및 상용화를 위해

서는 LCO를 대체할 수 있는 합리적인 가격과 안전성이 우수한 양극 활물질 개발이 요구되고 있다[2].

대표적으로 LiNiO_2 (LNO), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 그리고 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 등과 같은 니켈을 이용한 층상 계 양극 활물질들이 보고되었다[3]. LNO는 LCO에 비하여 저렴하며, 200 mAh/g 이상의 높은 용량을 나타낸다. 하지만, 사이클 특성과 율속 성능이 LCO에 비하여 열악하며, 열 안정성이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 니켈의 일부를 코발트로 치환하는 많은 연구가 진행되어 왔으며 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는 180 mAh/g의 비교적 높은 용량을 유지하면서 향상된 성능을 보였다. 하지만 장수명과 열 안정성이 요구되는 전기 자동차용 전지 성능에 부합되지 못했다. 코발트와 망간을 동시에 치환한 3 성분계 층상 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 등과 같은 양극 활물질들이 개발되었지만,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

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.

155~165 mAh/g의 낮은 용량을 보였다[4].

높은 에너지 밀도를 갖는 양극 활물질의 요구가 증가되면서, 니켈 함량을 증가 시킨 양극 활물질의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 니켈 함량 60%를 갖는 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂는 최근 상업화에 성공하였지만, 아직 요구에 부족한 실정이다. 연구 개발 단계에서 니켈 함량 80% 이상의 양극 활물질이 보고되었다[5]. 하지만 사이클 특성, 열 안정성 등의 문제 해결이 필요하다. 양극 활물질 전구체를 core-shell 구조로 제조하거나, 알루미늄[6], 마그네슘[7], 티타늄[8] 등 다양한 원소를 치환하여 성능을 개선하는 연구들이 진행되었다. 또한 붕소 도핑을 통하여 구조적 안정성을 향상 시키는 연구가 보고되었다[9-11].

본 연구에서는 니켈 함량 90% 이상의 양극 활물질의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 전구체 제조 과정에서 일부 전위금속을 티타늄으로 치환하고, 양극 활물질 합성 과정에서 붕소를 도핑하였다. 전구체는 공침 합성법을 통하여 농도 구배형으로 제조하였으며, 니켈 함량은 중심부가 가장 큰 농도를 갖게 설계하였다. 양극 활물질 합성은 LiOH·H₂O를 리튬소스로 이용하였으며, 전구체의 금속 몰 수 대비 1.05로 과량 첨가하였다. 또한, 붕소를 전구체 금속 몰 수 대비 0.5 및 1.0 mol%를 추가 첨가하여 도핑하였다. 제조된 양극 활물질의 물리적 특성은 XRD, SEM, EDS, PSA 및 ICP-OES를 이용하여 분석하였으며, 전기화학적 성능은 초기 충·방전 용량, 사이클 안정성, 율속 특성, 순환전압전류 그리고 임피던스 테스트를 통해 조사하였다.

2. 실험

2-1. 양극 활물질 제조 및 물성 분석

양극 활물질의 전구체는 공침 합성법을 이용하였으며, 회분식 반응기 시스템을 통해 제조되었다[8]. 금속 혼합 용액은 NiSO₄·6H₂O (Norlisk), CoSO₄·7H₂O (Sigma Aldrich), Ti(SO₄)₂ (American elements)와 증류수로 제조하였다. 반응기에 증류수를 투입하고, 50 °C의 온도를 유지하며 교반하였다. 암모니아를 투입하여 반응기 내 용액의 pH를 10.80-11.00으로 조절하였다. 제조된 금속 혼합 용액이 연속적으로 투입됨에 따라 변화하는 pH가 10.8~11.00이 되도록 연속적으로 NaOH 용액을 투입하였다. 수세 과정 후, 110 °C로 유지되는 건조기에서 12시간 이상 건조하여 얻어진 Ni_{0.90}Co_{0.05}Ti_{0.05}(OH)₂를 양극 활물질(LiNi_{0.90}Co_{0.05}Ti_{0.05}O₂, NCT90) 합성을 위한 전구체로 사용하였다.

붕소가 도핑된 양극 활물질을 제조하기 위하여 전구체로서 Ni_{0.90}Co_{0.05}Ti_{0.05}(OH)₂를 이용하였다. 리튬 소스와 붕소 소스는 각각 LiOH·6H₂O (Sigma Aldrich)와 B₂O₃ (Sigma Aldrich)를 사용하였다. Li/Metal ratio는 전구체의 니켈, 코발트, 티타늄 원소들의 몰 농도의 합과 리튬 원소의 몰 농도로 부터 계산하였으며, Li/Metal ratio = 1.05로 과량의 리튬 소스를 첨가 후 균일하게 혼합하였다. 붕소 도핑을 위하여 제조된 혼합물에 전구체의 금속 원소 몰 수 대비 붕소는 0.5와 1.0 mol%가 되도록 붕소 소스를 첨가하고 균일하게 혼합하였다. 혼합물의 소성은 알루미늄 재질의 보트에 담아 550 °C에서 5 시간, 760 °C에서 10 시간 동안 소성하였다. 승온 속도는 3 °C/min으로 설정하였으며, 순도 99.9%의 산소를 0.5 L/min으로 공급하였다. 제조된 양극 활물질은 500 mesh 표준 망체를 사용하여 거분을 제거 한 후 최종 양극 활물질을 제조하였다. 제조된

양극 활물질에 첨가된 붕소 량에 따라 B05NCT90, B10NCT90으로 나타내었다.

제조된 양극 활물질의 결정 구조 및 붕소 도핑에 따른 변화를 측정하기 위하여 X-선 회절분석기(SmartLab, Rigagu)를 사용하였다. 분석 조건은 Cu-Kα (λ = 1.54 Å), 주사속도는 2°/min, 주사 범위(scan range)는 10~80°로 하여 분석하였다. 전구체 및 양극 활물질은 구형의 2차 입자 형태를 보이며, 1차 입자는 응집되어 2차 입자를 이루고 있는 입자라고 알려져 있다[8]. 전구체와 양극 활물질의 1:2 차 입자 형상 및 크기 분포를 확인하기 위하여 주사전자 현미경(LEO-1530, Carl Zeiss)와 레이저 회절기(Mastersizer 2000, Malvern)를 사용하였으며, 에너지 분광 분석기(AURIGA)를 이용하여 붕소 및 전이금속 원소들의 함량을 분석하였다. 유도결합 플라즈마 분광광도계(OPTIMA 7300 DV, Perkin Elmer)를 통해 양극 활물질의 원소들을 정량적으로 분석하였으며, 시료의 전 처리는 마이크로 웨이브(UltraWAVE, Milestone)로 230 °C에서 30분간 실시하였다. 전기 전도도 및 분체 밀도 측정은 한테크의 HPRM-M2를 이용하여 일정량의 시료 투입 후 25.79~257.9 MPa의 압력을 주어 측정 하였다.

2-2. 양극 활물질의 전기화학적 특성 분석

전극 슬러리는 제조된 활물질, 도전제(Super P)와 바인더(PVdF)를 90:6:4의 중량비로 하고 NMP로 점도를 조절하면서 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅한 후 100 °C 강제 대류식 오븐에서 12 시간 건조하였으며, roll press를 이용하여 두께의 70%까지 압연 후 120 °C 진공 건조기에서 2 시간 건조하였다. 상대 전극으로서 0.51 mm의 Li-metal을 사용하고, 분리막은 Celgard 2400을 이용하였다. 전해액으로 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:EMC = 1:1:1 vol%)를 주입하여 전기화학적 성능을 조사하기 위한 전지를 제조하였다. 제조된 전지는 전압 안정화 후 테스트 하였으며, 초기 충·방전 용량은 0.1 C-rate(20.0 mA/g)의 전류를 인가하고, 2.7~4.3 V의 전압 범위와 2.7~4.5 V의 전압 범위에서 테스트하였다. 사이클 안정성 실험은 충·방전 1회를 1 cycle로 하고, 50회 동안 진행하였다. 출력 특성 조사를 위한 C-rate 실험은 0.5, 1, 2, 5 및 10 C로 인가되는 전류 값을 변경하면서 전지의 용량을 조사하였다. 제조된 전지의 성능 실험은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하였으며, CC/CV (constant current/constant voltage) 복합 모드를 적용하였다. 순환전압전류와 임피던스 테스트는 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하였다. 구동전압을 2.7~4.5 V로하고, 충전 시 0.0812 mV/sec, 방전 시 0.3611 mV/sec의 scan rate를 가하여 순환전압전류를 측정하였으며, 1000 KHz-0.01 Hz 범위에서 임피던스 테스트를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양극 활물질의 물리적 특성 분석

제조된 양극 활물질의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. (006)면과 (102)면 그리고 (108)면과 (110)면의 피크들이 분리가 선명하여 모든 시료들의 층상 구조가 잘 발달되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 I₀₀₃/I₁₀₄의 비율이 1.40 이상 일 때 cation mixing이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다[8,12,13]. 제조된 양극 활물질은 I₀₀₃/I₁₀₄의 비율이 1.40 이상으로 나타났으며, 붕소가 도핑 되었을 때 더 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 양극 활물질의 hexagonal ordering은

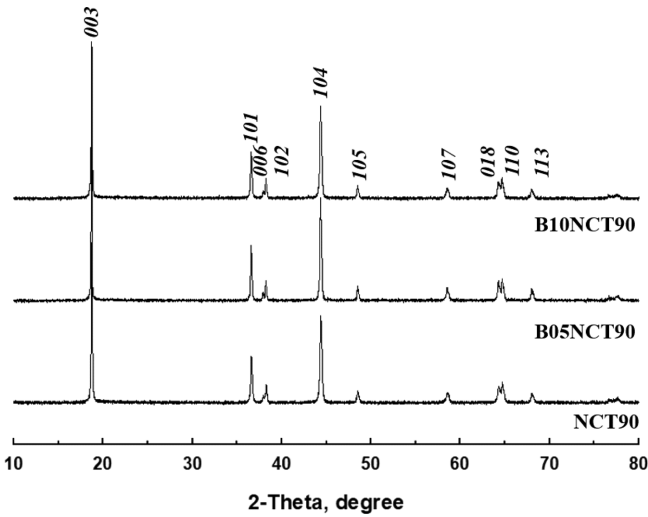


Fig. 1. XRD patterns of cathode materials.

R-factor ($(I_{102}+I_{006})/I_{101}$)로 나타낼 수 있다. 제조된 양극 활물질의 R-factor 값은 0.41~0.44의 값을 나타내어 높은 결정성과 cation mixing이 거의 존재 하지 않을 것으로 생각된다[8]. 붕소 도핑에 의하여 나타나는 결정성의 향상은 결정학적으로 양극 활물질의 리튬, 전이금속 및 산소 층의 빈 공간을 붕소가 차지함에 따른 것으로 알려져 있다[9].

전구체와 붕소 도핑 량이 서로 다른 양극 활물질의 입자 형태 및 표면 변화를 확인하기 위하여 분석한 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 양극 활물질의 형태는 전구체의 구형 형태를 유지하

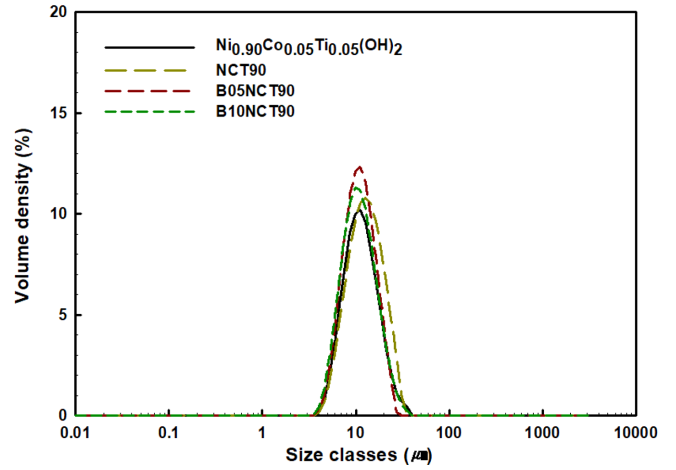


Fig. 3. Particle size distribution of precursor and cathode materials.

였다. 전구체와 활물질에서 전기화학 성능에 유리한 rod-shape 1차 입자가 관찰되었으며[14], 붕소 도핑 량이 증가함에 따라 더 조밀하게 1차 입자들이 응집되어 있는 것을 확인하였다[9]. 입도 분포 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 붕소 도핑량이 증가함에 따라 입도의 평균 크기가 감소하는 경향을 확인하였다. 전구체에 비하여 작아진 양극 활물질은 밀도가 증가 할 수 있다. 양극 활물질은 전극 재료로 사용 될 때, 전극 밀도를 증가시키고 CEI (cathode electrolyte interphase)의 과도한 생성을 막아 성능이 향상될 것으로 생각된다 [15]. EDS 분석을 통하여 제조된 양극 활물질의 전이 금속들과 붕소의 존재를 확인하였으며, Fig. 4에 나타내었다. 전구체 및 양극

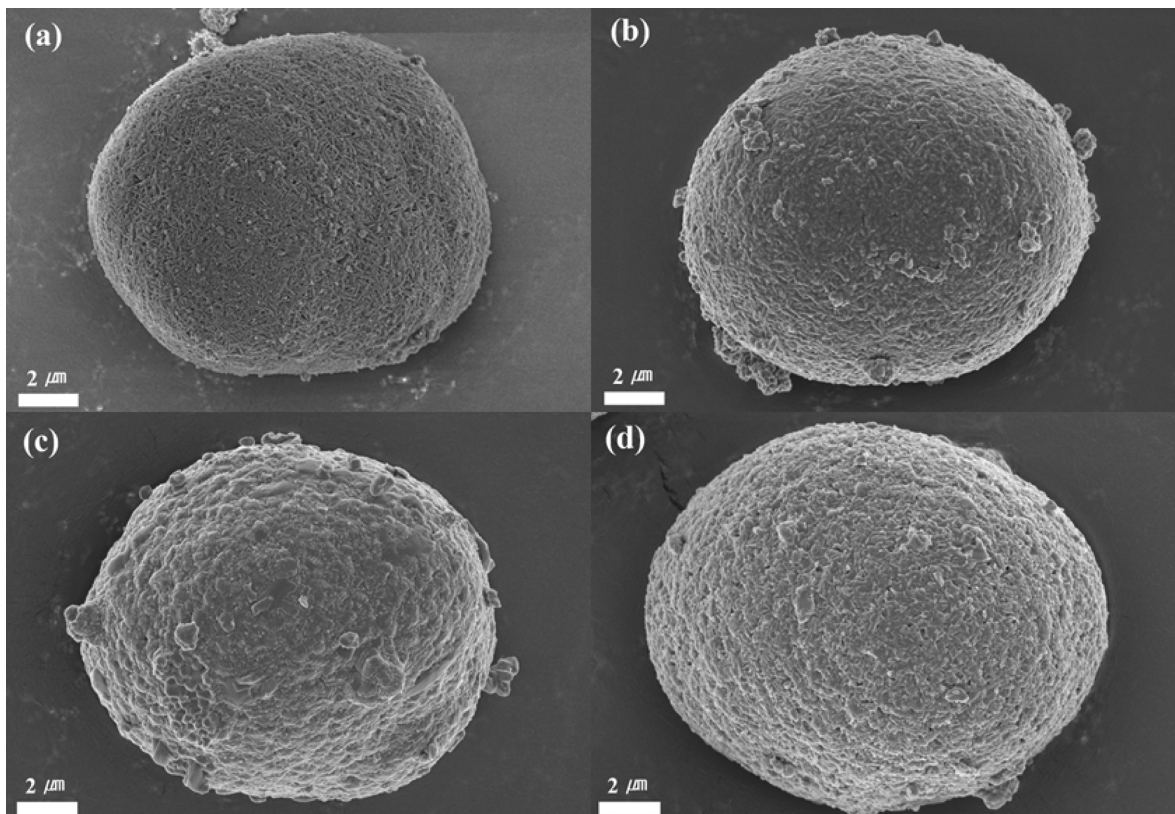


Fig. 2. Scanning electron micrographs of samples: (a) precursor ($Ni_{0.90}Co_{0.05}Ti_{0.05}(OH)_2$), (b) NCT90, (c) B05NCT90 and (d) B10NCT90.

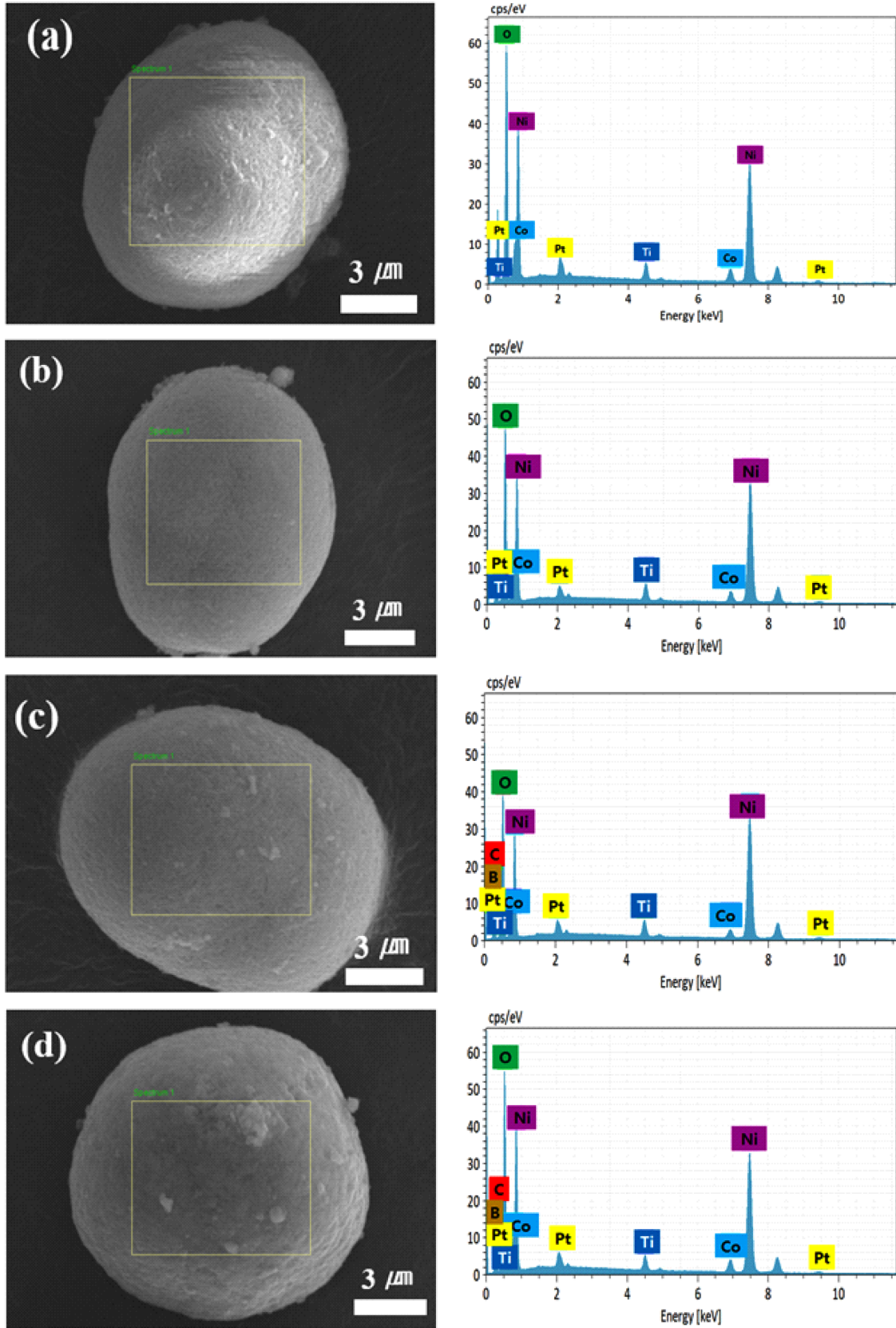


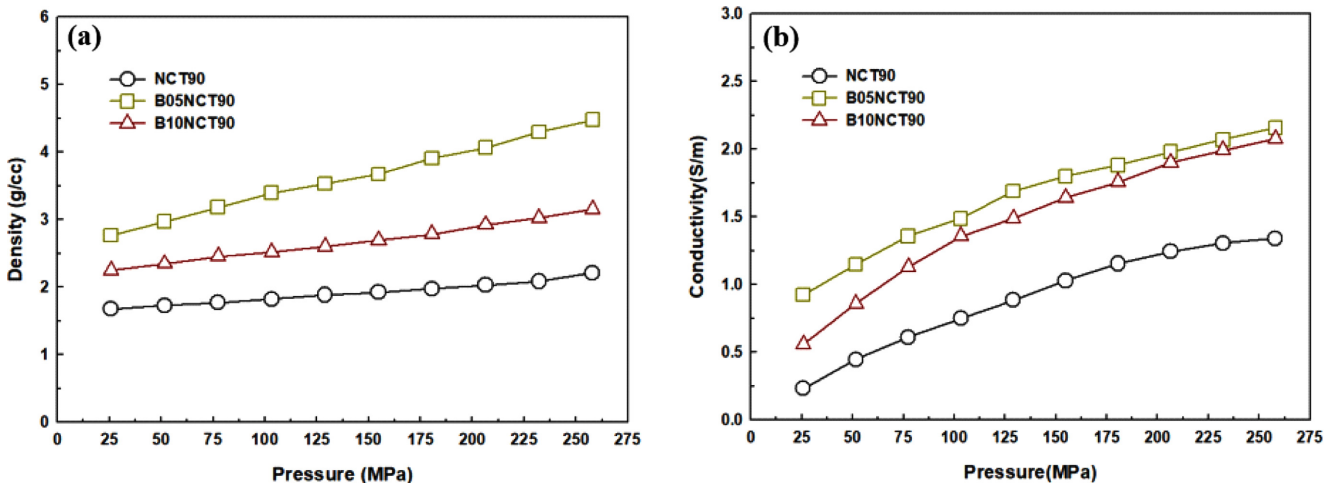
Fig. 4. EDS spectra of (a) precursor ($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$), (b) NCT90, (c) B05NCT90 and (d) B10NCT90.

활물질에서 니켈, 코발트 및 티타늄의 표면 분포가 확인되었으며, 붕소를 도핑한 양극 활물질은 붕소가 분포 되어있는 것을 확인하였

다. 제조된 양극 활물질의 화학적 조성을 정량, 정성 분석한 ICP-OES 분석 결과를 Table 2에 나타내었으며, 모든 양극 활물질에서

Table 1. Electrochemical performances of cathode materials

	Item	Unit	Materials		
			NCT90	B05NCT90	B10NCT90
1 st cycle (0.1 C)	Charge capacity (2.7-4.3 V)	mAh/g	164	207	205
	Discharge capacity (2.7-4.3 V)	mAh/g	169	206	204
	Charge capacity (2.7-4.5 V)	mAh/g	207	221	216
	Discharge capacity (2.7-4.5 V)	mAh/g	215	218	217
C-rate test (2.7-4.5 V)	0.5 C	mAh/g	172	200	197
	1.0 C	mAh/g	158	195	190
	2.0 C	mAh/g	139	186	182
	5.0 C	mAh/g	119	169	165
	10 C	mAh/g	71.2	111	90.4
	10 C / 0.5 C	%	41.4	55.6	45.9
Cycle stability (0.5 C, 2.7-4.3 V)	1 st discharge capacity	mAh/g	139	187	183
	50 th discharge capacity	mAh/g	128	177	164
	Retention	%	92.1	94.7	89.6
Cycle stability (0.5 C, 2.7-4.5 V)	1 st discharge capacity	mAh/g	172	200	197
	50 th discharge capacity	mAh/g	137	161	158
	Retention	%	79.7	80.5	80.2

**Fig. 5. (a) bulk densities and (b) electrical conductivities of cathode materials with increasing pressure.**

Ni, Co 및 Ti의 상대 몰 분율이 90:5:5의 설계된 몰 비가 일치하였다. 또한 붕소가 0.5 및 1.0 mol% 첨가된 양극 활물질에서 각각 0.42 및 0.84 mol%의 붕소 함량을 확인하였다[9].

제조된 양극 활물질의 압력에 따른 bulk 밀도 변화 및 전기전도도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 압력 범위는 25.79~257.9 MPa로 설정하였으며, NCT90의 경우 257.9 MPa의 압력을 가했을 때, 2.2 g/cc의 밀도를 보였다. 붕소 도핑 량에 따라 B05NCT90과 B10NCT90은 각각 4.5, 3.2 g/cc의 밀도를 나타냈다. 입도 분석 결과 B10NCT90이 가장 작은 평균 입도(D_{50})을 보였지만, 평균 입도보다 큰 입자가 다수 존재하였기 때문에 bulk 밀도가 감소한 것으로 보인다[9]. 제조된 소재는 1.3, 2.2, 2.1 S/m의 전기전도도를 보였으며, 붕소가 0.5 mol% 도핑된 양극 활물질이 가장 우수한 전기전도도를 갖는 것을 확인하였다. SEM 사진 분석 결과에서 붕소가 0.5 mol% 도핑된 양극 활물질의 1차 입자는 더 조밀하게 응집되어있다. 이러한 1차 입자로 이루어진 2차 입자는 입자 내 밀집도가 증가하여 밀도가 증가했기 때문에 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다[14].

3-2. 양극 활물질의 전기화학적 특성

Fig. 6에는 초기 충·방전 곡선을 나타내었으며, 전압범위 2.7~4.3 V에 대한 충·방전 곡선을 (a), 전압범위 2.7~4.5 V에 대한 충·방전 곡선을 (b)에 나타내었다. 제조된 양극 활물질(NCT90, B05NCT90 및 B10NCT90)은 2.7~4.3 V의 전압범위에서 충전용량 164, 207 및 205 mAh/g로 나타났으며, 방전용량은 169, 206 및 204 mAh/g의 용량을 나타냈다. 일반적인 양극 활물질의 제조 과정에서 적용되는 수세 공정을 생략하고 실험한 결과, 붕소 도핑을 통한 잔여 리튬 감소에 따라 용량이 증가한 것으로 보인다[5,9,12]. 전압범위 2.7~4.5 V에서는 각 양극 활물질에 대하여 207, 221 및 216 mAh/g의 충전용량을 보였으며, 215, 218 및 217 mAh/g의 방전용량을 나타냈다. 제조된 양극 활물질은 충전전압 범위가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인하였으며, 붕소 도핑에 의한 용량 개선 효과는 미미한 것으로 보인다. 이는 4.5 V까지 충전하였을 때, 전극 활물질의 전기화학적 활성화에 의한 것으로 생각된다[8].

전압 범위 2.7~4.3 V에서 사이클 테스트를 실시한 결과를 Fig.

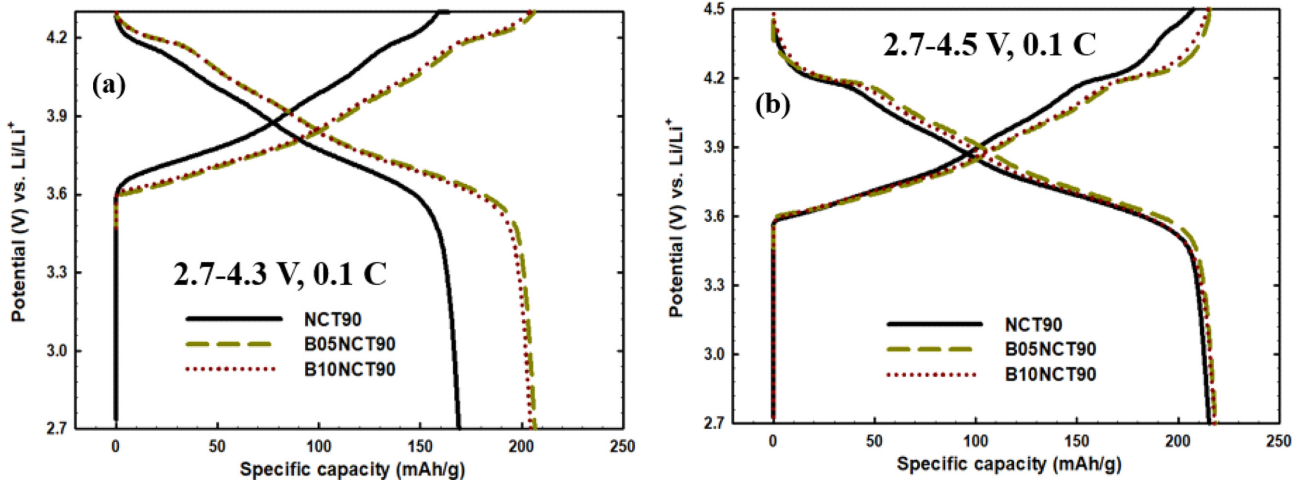


Fig. 6. Initial charge-discharge curves of cathode materials in a voltage range of (a) 2.7-4.3 V and (b) 2.7-4.5 V.

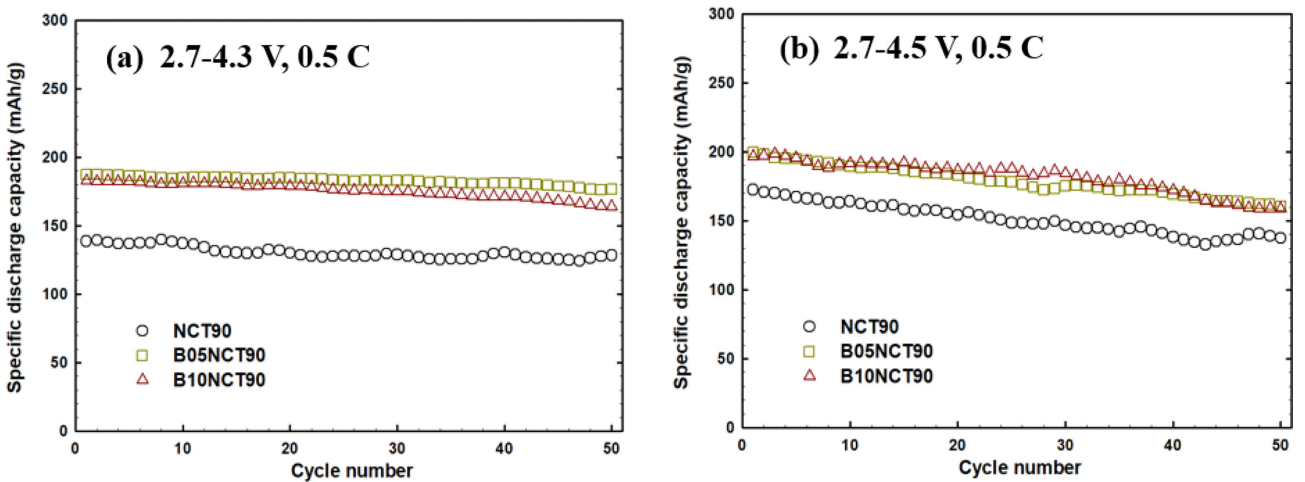


Fig. 7. Cycling performances of cathode materials at different voltage range (a) 2.7-4.3 V and (b) 2.7-4.5 V.

7(a)에 나타내었으며, 각 소재의 첫 번째 사이클 용량은 139, 187 및 183 mAh/g의 방전 용량을 보였다. 50 사이클 이후 제조된 양극 활물질은 92.1, 94.7 및 89.6%의 용량 유지율을 나타내었으며, B05NCT90이 가장 우수한 용량 유지율을 보였다. 더 높은 전압 범위(2.7~4.5 V)에서 안정성을 확인하기 위하여 사이클 테스트를 추가 진행하였으며, Fig. 7(b)에 나타내었다. 상대적으로 고전압에서 제조된 양극 활물질은 172, 200, 197 mAh/g의 더 높은 용량을 보였으며, 용량 유지율은 79.7, 80.5 및 80.7%로 안정성이 감소하는 것으로 나타났다. 첫 번째 용량의 경우 B05NCT90이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 50 사이클 이후 안정성은 B10NCT90이 가장 우수한 것으로 나타났다. 붕소가 도핑된 양극 활물질은 충·방전이 반복되는 동안 안정성에 악영향을 끼치는 cation mixing, microcrack 생성을 억제하여 성능이 개선된 것으로 보인다[9]. 리튬, 붕소 그리고 산소 합성물에 의한 피막에 의한 보호 효과에 의하여 사이클 안정성이 향상되었다고 생각되며[10], 티타늄에 의하여 강화된 산소 결합력에 의한 것으로 보인다[8].

상대적으로 고용량을 보인 2.7~4.5 V의 전압 범위에서 충전 속도를 0.5 C로 고정하고 방전 속도를 0.5, 1, 2, 5, 10 C로 변화 시켜 가며 방전 용량을 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 가장 낮은

속도인 0.5 C에서 제조된 양극 활물질은 172, 200, 197 mAh/g의 방전 용량을 나타내었으며, 가장 높은 속도인 10 C에서 각각 71.2, 111, 90.4 mAh/g의 용량을 보였다. 0.5 C/10 C의 속도 특성은 41.4, 55.6, 45.9%로 초기 용량 및 사이클 테스트 결과에서 가장 좋은 성능을 보인 B05NCT90이 우수한 속도 특성을 나타내었다. 방전 시 인가되는 전류량이 증가 할수록 과전압 현상이 발생하여 용량이 감소하는 것으로 보고되어있다[21]. 과전압 현상은 전기전도도와 연관이 있으며[9], 개선된 전기전도도에 의하여 과전압 현상이 완화되어 전지의 출력특성이 향상된 것으로 보인다. 제조된 양극 활물질의 전기화학적 성능에 대하여 Table 1에 정리하였다.

순환전압전류 방법을 이용하여 제조된 양극 활물질의 산화·환원 반응의 전압, 전류량, 반응의 가역성 및 지속성을 분석하여 Fig. 9에 나

Table 2. Chemical compositions of Ni, Co, Ti and B for the NCT90, B05NCT90 and B10NCT90 cathode measured by ICP-OES

Sample	Chemical composition (at.%)			
	Ni	Co	Ti	B
NCT90	90.0	5.04	4.96	-
B05NCT90	89.9	4.89	4.78	0.42
B10NCT90	89.9	4.70	4.56	0.84

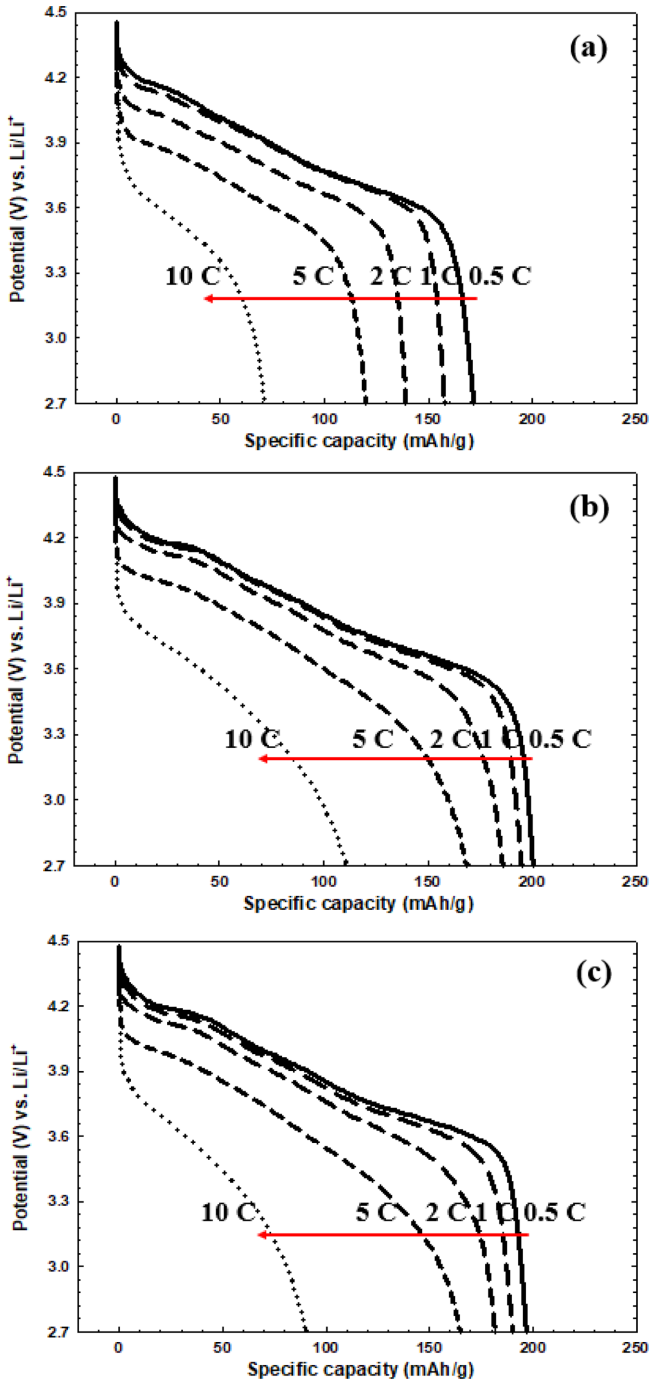


Fig. 8. Rate capabilities of cathode materials (a) NCT90, (b) B05NCT90 and (c) B10NCT90.

타내었다. 전압 범위 3.5~4.45 V에서 hexagonal (H1)에서 monoclinic (M)으로 상전이가 발생함에 따른 전류의 변화가 나타난다[8]. 4.05 V에서 monoclinic (M)에서 hexagonal (H2)로 상이 변화 될 때 나타나는 결과이며, 4.2 V 영역에서 hexagonal (H2)에서 hexagonal (H3)로 상전이 과정에서 나타나는 전류 변화인 것으로 알려져 있다[3-5]. 붕소가 도핑된 양극 활물질인 B05NCT90은 NCT90에 비하여 전류량의 변화 폭이 감소하는 것으로 나타났으며, 붕소 도핑에 의하여 전기화학적으로 더 우수한 결정구조를 가지고 있는 것을 확인하였다[19,20].

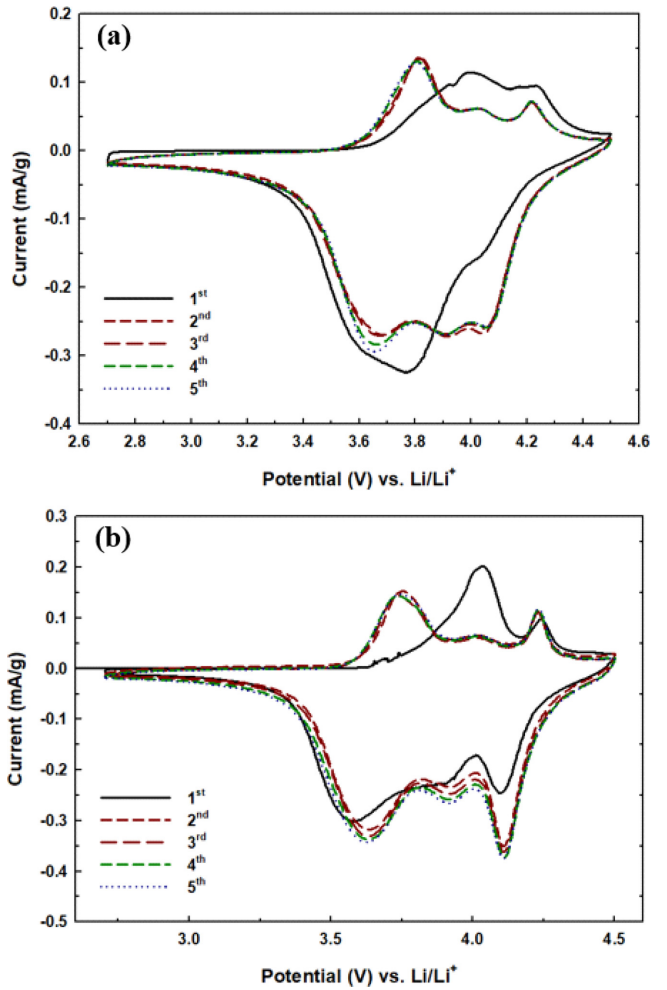


Fig. 9. CV curves of cathode materials (a) NCT90 and (b) B05NCT90.

제조된 양극 활물질의 저항 특성을 분석하기 위하여 임피던스 테스트를 실시하였다. 사이클 전 임피던스 테스트 결과를 Fig. 10(a)에 나타내고, 사이클 후 측정된 결과를 Fig. 10(b)에 나타냈다. 제조 후 전압이 안정된 전지에 대한 임피던스 실험 결과 190, 100 및 150 ohm으로 측정되었으며, Fig. 10(a)에 나타냈다. 이는 전해질과 활물질 그리고 분리막 등과의 저항을 나타낸다. 전기화학적 성능 실험 결과와 일치하게 붕소 도핑에 의하여 저항이 감소하는 것으로 확인되었으며, 리튬, 붕소, 및 산소 합성물 피막에 의하여 전극과 전해질 계면 반응과 전기화학적 분극화가 개선된 것으로 보인다[10]. 사이클 테스트 이후 전지를 4.5 V까지 충전하여 임피던스 테스트를 진행하였고, Fig. 10(b)에 나타냈다. 50 사이클 이후에도 B05NCT90은 NCT90에 비하여 우수한 저항 특성을 보였으며, 이는 붕소 도핑에 의하여 구조적 안정성이 증가했기 때문으로 보인다[13,17].

4. 결 론

본 연구에서는 티타늄이 공동 치환되고 농도 구배형을 갖는 리튬 이차전지 양극 활물질의 붕소 도핑 효과에 대하여 조사하였다. 붕소가 도핑된 양극 활물질은 높은 결정성을 가지며, 1차 입자가 조밀하게 발달하여 향상된 밀도를 보였다. 제조된 양극 활물질은 2.7~4.3 V의 전압 범위에서 169 mAh/g의 용량을 보였으며, 붕소 도핑 후 206

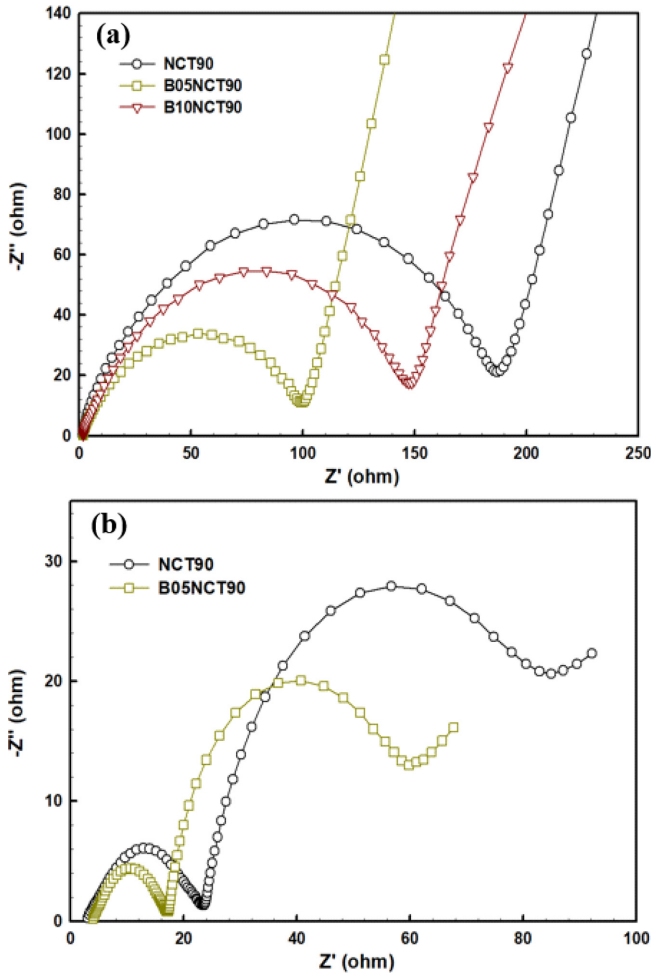


Fig. 10. Nyquist plots of cathode materials (a) before cycling and (b) after cyclic test.

mAh/g로 향상된 초기 방전 용량을 보였다. 전압 범위 2.7~4.3 V의 사이클 테스트에서 붕소가 0.5 mol% 도핑된 LiNi_{0.90}Co_{0.05}Ti_{0.05}O₂ 양극 활물질은 187 mAh/g의 첫 사이클 용량과 50 사이클 이후 94.7%의 가장 우수한 안정성을 나타냈다. 상대적으로 고전압인 2.7~4.5 V에서 200 mAh/g의 향상된 용량을 갖으며, 80.5%의 사이클 유지율을 나타냈다. 0.5 C 및 10 C에서의 방전 용량을 비교하였을 때, 41.4%에서 붕소 도핑 후 55.6%로 율속 특성이 개선되는 것을 확인하였다.

References

- Lain, M. J., "Recycling of Lithium Ion Cells and Batteries," *J. Power Sources*, **97-98**, 736-738(2001).
- Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D., "Challenges in the Development of Advanced Li-ion Batteries : a Review," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243-3262(2011).
- Lu, Z., MacNeil, D. D. and Dahn, J. R., "Layered Cathode Materials Li[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)]O₂ for Lithium-Ion Batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A191-A194(2001).
- Fergus, J. W., "Recent Developments in Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **195**, 939-954(2010).

- Liu, W., Oh, P., Liu, X., Lee, M., Cho, W., Chae, S., Kim, Y. and Cho, J., "Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 4440-4457(2015).
- Mohanty, D., Dahlberg, K. D., King, M., David, L. A., Sefat, A. S., Wood, D. L., Daniel, C., Dhar, S., Mahajan, V., Lee M. and Albano, F., "Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathode by Atomic Layer Deposition : Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries," *Scientific Reports*, **6**, 26532(2016).
- Liu, L., Sun, K., Zhang, N. and Yang, T., "Improvement of High-voltage Cycling Behavior of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ Cathodes by Mg, Cr, and Al Substitution," *J. Solid State Ionics*, **180**, 1198-1203(2009).
- Ko, H. S., Kim, J. H., Wang, J. and Lee, J. D., "Co/Ti co-substituted Layered LiNiO₂ Prepared Using a Concentration Gradient Method as an Effective Cathode Material for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **372**, 107-115(2017).
- Park, K., Jung, H., Kuo, L., Kaghazchi, P., Yoon, C. S. and Sun, Y., "Improved Cycling Stability of Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ Through Microstructure Modification by Boron Doping for Li-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1801202(2018).
- Dou, J., Kang, X., Wumaier, T., Yu, H., Hua, N., Han, Y. and Xu, G., "Effect of Lithium Boron Oxide Glass Coating on the Electrochemical Performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂," *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 1481-1486(2012).
- 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**, 18008-18017(2016).
- Kim, J., Lee, H., Cha, H., Yoon, M., Park, M. and Cho, J., "Prospect and Reality of Ni-Rich Cathode for Commercialization," *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702028(2018).
- Ko, H. S., Park, H. W., Kim, G. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Lithium-excess Cathode Material (Li_{1+x}Ni_{0.9}Co_{0.05}Ti_{0.05}O₂) for Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**, 620-624(2019).
- Ju, S. H., Jang, H. C. and Kang, Y. C., "Al-doped Ni-rich Cathode Powders Prepared from the Precursor Powders with Fine Size and Spherical Shape," *Electrochim. Acta*, **52**, 7286-7292(2007).
- Liu, S., Xiong, L. and He, C., "Long Cycle Life Lithium ion Battery with Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide(Ncm) Cathode," *J. Power Sources*, **261**, 285-291(2014).
- Sun, H., Choi, W., Lee, J. K., Oh, I. and Jung, H., "Control of Electrochemical Properties of Nickel-rich Layered Cathode Materials for Lithium Ion Batteries by Variation of the Manganese to Cobalt Ratio," *J. Power Sources*, **275**, 877-883(2015).
- Ko, H. S., Park, H. W. and Lee, J. D., "The Effect of Calcination Temperature on the Layered Li_{1.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}Ti_{0.05}O₂ for Lithium-ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(5), 718-724(2018).
- Yu, Q., Chen, Z., Xing, L., Chen, D., Rong, H., Liu, Q. and Li, W., "Enhanced High Voltage Performances of Layered Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Cathode by Using Trimethylboroxine as Electrolyte Additive," *Electrochim. Acta*, **176**, 919-925(2015).
- Kang, S., Kim, J., Stoll, M. E., Abraham, D., Sun, Y. K. and Amine,

- K., "Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}'_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Co, Al, Ti}$; $x = 0, 0.025$) Cathode Materials for Li-ion Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, **112**, 41-48(2002).
20. Julien, C., Nazri, G. A. and Rougier, A., "Electrochemical Performances of Layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni, Co}$; $\text{M}' = \text{Mg, Al, B}$) Oxides in Lithium Batteries," *Solid State Ionics*, **135**, 121-130 (2000).
21. Park, D., Park, D., Yu-Lan, Lim, Y. and Kim, M., "High Rate Capability of Carbonaceous Composites as Anode Electrodes for Lithium-ion Secondary Battery," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 588-594 (2009).