

## Zn와 Al을 첨가한 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 양극활물질의 제조 및 전기화학적 특성평가

김수진 · 서진성 · 나병기<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1  
(2020년 9월 25일 접수, 2020년 11월 18일 수정본 접수, 2020년 11월 22일 채택)

## Synthesis and Electrochemical Properties of Zn and Al added $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode Materials

Su-Jin Kim, Jin-Seong Seo and Byung-Ki Na<sup>†</sup>

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

(Received 25 September 2020; Received in revised form 18 November 2020; Accepted 22 November 2020)

### 요 약

본 연구에서는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에 이종원소인 Zn와 Al을 함께 첨가하여 고상법으로 합성하였다. 물질의 결정 구조, 크기 및 표면 상태는 XRD, SEM을 이용하여 분석하였고 전기화학적 특성은 충방전기를 이용하여 CV(cyclic voltammetry), 초기 충·방전 프로파일, 출력 특성, 수명 특성 등을 측정하였다. Al-O의 강한 결합에너지는 양극활물질의 구조적 안정성을 향상시켰으며,  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Ni}^{2+}$ 의 양이온 혼란을 막아 전기화학적 특성 또한 향상되었다. Zn의 큰 이온반경은 양극활물질의 격자상수를 증가시켜 단위 셀의 부피가 확장되었다. Zn와 Al을 0.025몰씩 첨가한 물질의 경우, 0.5 C-rate의 전류밀도에서 100 사이클 동안 80%의 용량 유지율을 보여주었으며 이 결과는 NC 양극활물질보다 12% 높은 수치이다. 또한, 5 C-rate에서의 방전용량은 104 mAh/g으로 기존의 NC 양극활물질보다 36 mAh/g 높은 수치를 보였다. Zn과 Al이 0.025몰씩 첨가된 NC 양극활물질은 출력 특성, 수명 특성에서 우수한 특성을 보여주었다.

**Abstract** – Zn and Al added  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  cathode materials were synthesized to improve electrochemical properties and thermal stability using a solid-state route. Crystal structure, particle size and surface shape of the synthesized cathode materials was measured using XRD (X-ray diffraction) and SEM (scanning electron microscopy). CV (cyclic voltammetry), first charge-discharge profiles, rate capability, and cycle life were measured using battery cyler (Maccor, series 4000). Strong binding energy of Al-O bond enhanced structure stability of cathode material. Electrochemical properties were improved by preventing cation mixing between  $\text{Li}^+$  and  $\text{Ni}^{2+}$ . Large ion radius of  $\text{Zn}^{2+}$  increased lattice parameter of NC cathode material, which meant unit-cell volume was expanded. NCZA25 showed 80% of capacity retention at 0.5 C-rate during 100 cycles, which was 12% higher than that of NC cathode. The discharge capacity of NCZA25 showed 104 mAh/g at 5 C-rate. NCZA25 achieved 36 mAh/g more capacity than that of NC cathode. NCZA25 cathode material showed excellent rate capability and cycling performance.

Keywords: Lithium secondary batteries, Cathode materials,  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ , Zn doping, Al doping

### 1. 서 론

상용화된 양극활물질은 층상구조의  $\text{LiCoO}_2$ 로 우수한 전기화학적 특성을 가지고 있으나 Co의 환경문제와 비싼 가격이 문제가 되

고 있다. 따라서  $\text{LiNiO}_2$ 가  $\text{LiCoO}_2$ 와 비교하여 가격이 낮고 에너지 밀도가 높아 대체 물질로 연구되고 있다. 그러나  $\text{LiNiO}_2$ (LNO)는 화학양론적으로 합성하기가 어렵고  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Li}^+$ 의 자리를 차지하는 양이온 섞임 현상이 발생한다. 또한 화학적으로 불안정한  $\text{Ni}^{3+}$ 와  $\text{Ni}^{4+}$  비율이 높아 전해질과의 반응을 촉진시키는 결과를 초래하여 사이클링 동안 용량 감소와 열적으로 불안정하다는 문제를 가지고 있다. 산화된  $\text{Ni}^{3+}$ 는 Jahn-Teller 변형을 발생시켜 결정구조의 변형을 일으키고 이는 전극의 전하를 증가시키며, 급격한 용량 감소를 일으킨다. 또한 리튬 이온의 탈리 과정에서  $\text{Ni}^{2+}$  이온이  $\text{Li}^+$  이온층

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@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.

으로 침투하여, 리튬이온의 확산을 방해할 수 있다[1-4]. 이러한 단점을 보완하기 위해 Ni의 일부분을 Co로 치환한  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 가 가역용량 180 mAh/g의 높은 용량과 좋은 수명특성을 나타내고 있다. 그러나  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 는 고온에서 충·방전 시 전지의 내부 저항이 급격히 상승하는 단점이 보고되었는데, 그 이유는 고온에서 Co에 의해 억제되고 있던 양이온 섞임 현상이 다시 나타나는 것으로 해석되고 있다. 최근에는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 특성을 향상시키기 위해 Ni과 Co를 Al, Ga, Zr, Mn 등으로 치환하는 연구가 많이 진행되고 있다[5-9]. 그 중에서 Al을 첨가한  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우, 충·방전시 Al 이온이 전기화학적으로 비활성이고, 강한 Al-O 결합으로 층상 구조를 안정하게 유지시켜 준다. 그러나  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 도 여전히 저장과 사이클링 동안 용량 손실과 저항의 증가를 보이며 리튬이 탈리된 상태에서는 열적 안정성이 낮고, 불충분한 율속 특성으로 상업적으로 제한을 받고 있다[10-12].

본 연구에서는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에 Al과 함께 다른 이종원소를 첨가하는 실험을 수행하였다. 이종원소로는 Zn를 선택하였다. Zn는 Co, Ni과 같은 주기에 있는 원소로서 이들보다 큰 이온 반경을 가지고 있어  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에 소량 첨가하게 되면 재료의 격자 상수를 증가시킬 수 있다고 판단되었다. 격자 상수가 증가하면 단위 셀의 부피가 증가하며, 리튬의 이동경로가 넓어진다는 의미이다. 이는  $\text{Li}^+$ 의 삽입·탈리가 수월 해지기 때문에, 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 Al은 산소와 강한 결합을 하기 때문에  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  활물질의 구조적 안정성을 향상시켜 줄 수가 있으며, 전기화학적으로 비활성인 특징은 표면 안정성을 높여 안정적인 충방전 효율을 구현할 수 있다. Zn과 Al 공동첨가는 표면 및 구조적 안정성과 단위 셀의 부피를 동시에 증가시킬 수 있는 방법이며, 이러한 특성들로 인하여 양극활물질의 성능을 향상시킬 수 있다.

## 2. 실험

### 2-1. 활물질의 제조

Zn와 Al을 첨가한  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 는 고상법으로 합성하였다. 전구체로 lithium hydroxide mono-hydrate ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), nickel cobalt hydroxide ( $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ ), zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )를 사용하여 화학양론비로 균일하게 혼합해 주었다. 혼합된 분체는 750 °C에서 8시간 동안 산소 분위기에서 열처리를 한 후에 상온까지 냉각시켰다. Zn을 단독으로 첨가할 경우에, 첨가량은 0.025, 0.05, 0.1몰로 변화시켰으며(NCZ25, NCZ50, NCZ100), Al과 함께 첨가할 경우에는, 각각 0.025, 0.05몰로 변화시켰다(NCZA25, NCZA50). 또한, 고온에서 손실이 발생하는 Li를 보완하기 위해 Li는 1.05몰로 과량을 첨가하였다.

합성한 활물질의 첨가량에 따른 예상 화학조성과 실제 화학조성의 차

이를 확인하기 위하여 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer) 분석을 이용하였으며, 열처리 조건을 알아보기 위해 온도에 따른 물질의 무게 변화를 측정하는 TGA (thermogravimetric analysis)를 상온에서 800 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 공기 분위기에서 측정하였다. 결정구조는 XRD(X-ray diffraction)을 이용하여 분석하였으며, 측정 각도는 2θ를 10~70° 범위로 하였으며, 데이터 수집은 0.02°로 하였다. 활물질의 입자크기와 표면 상태는 SEM (scanning electron microscopy) 통해 분석하고, 전기전도도는 분체저항 측정 장치를 이용하여 100~1000 kg (25~257 MPa)의 압력 사이에서 압력에 따른 저항을 측정하여 전기전도도를 계산하였다.

### 2-2. 전기화학적 특성 분석

합성한 활물질을 양극재로 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다. 활물질 80 wt%, 도전재로는 Super-P를 12 wt%, 바인더로는 PVdF를 8 wt%로 혼합하여 슬러리를 만들었으며 두께가 약 250 μm인 닥터블레이드를 이용하여 알루미늄 집전체에 고르게 도포하였다. 코팅된 전극은 80 °C의 강제 순환식 오븐에서 약 2시간 30분 동안 건조시키고, 압연기를 이용해 전극을 압착하였다. 압착된 전극은 수분을 완전히 제거하기 위하여 120°C의 진공 오븐에서 하루 동안 건조하였다.

전지는 CR2032 형태의 코인셀로 반쪽전지를 제조하였으며, 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 Cu 메시에 접합시킨 것을 사용하였다. 분리막은 PE(poly-ethylene, W-scope Korea)를 사용하였고, 전해질은 1.15 M  $\text{LiPF}_6$  염이 용해된 EC : EMC (3/7 부피 비)를 사용하였다.

배터리 충방전기(Maccor, Series 4000)를 사용하였으며 CV는 0.05 mV/s로 2.8~4.5 V까지 3 사이클을 측정하였고, 초기 충·방전 프로파일, 출력특성 및 수명특성을 알아보기 위하여 3.0~4.3 V의 전압에서, 각각 활물질의 이론용량을 기준으로 C-rate를 설정하여 분석하였다. 초기 충·방전 곡선은 0.1 C-rate에서 측정하였고, 출력 특성은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 0.1 C-rate로 변화를 주며 각각 3 사이클을 반복하여 측정하였다. 수명특성은 0.5 C-rate에서 100 사이클을 측정하였다. 또한, 추가적으로 0.1 C-rate의 전류밀도로 4.3 V까지 완전히 충전시킨 후, 글러브 박스에서 분해하여 얻어진 양극활물질을 DSC(differential scanning calorimetry)를 사용하여 열적 안정성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

제조된 시료의 화학조성을 알아보기 위한 ICP 분석 결과를 각 물질의 Li:Ni:Co:Zn:Al의 양론비로 Table 1에 나타내었다. 평균 오차 범위는 ±0.01로 원하는 화학조성의 물질이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 TGA-DTA 분석을 나타내었다. 첨가량 변수

Table 1. Chemical composition of all samples by the analysis of ICP

	Li	Ni	Co	Zn	Al
NC	1.0683	0.8042	0.1553	-	-
NCZ25	0.9551	0.8988	0.1554	0.0188	-
NCZ50	0.9705	0.8466	0.1500	0.0500	-
NCZ100	1.1034	0.8251	0.1425	0.1004	-
NCZA25	1.0104	0.8725	0.1580	0.0213	0.0168
NCZA50	1.2050	0.8179	0.1454	0.0534	0.0282

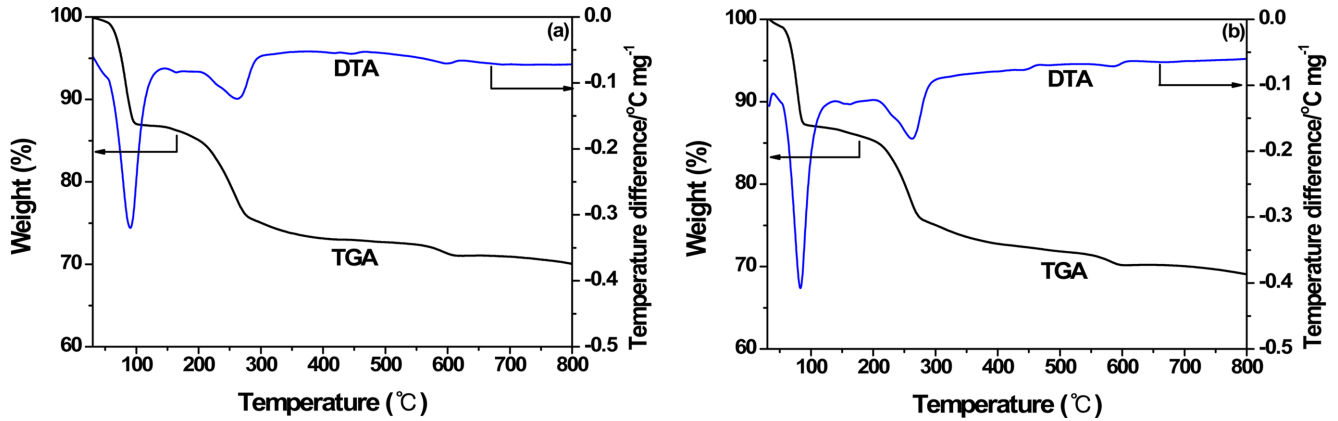


Fig. 1. TGA-DTA curves of (a) NCZ25 and (b) NCZA25.

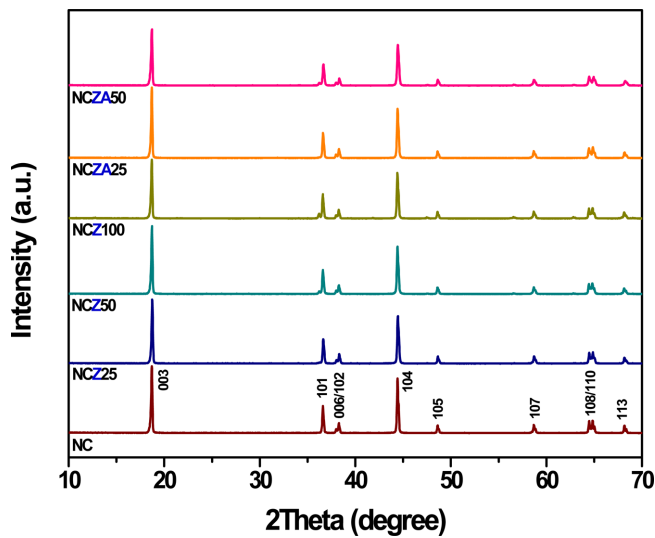


Fig. 2. XRD patterns of all samples.

에 관계없이 반응이 종결되는 온도는 600 °C로 하였으며, 대표 물질로써 NCZ25와 NCZA25의 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과를 토대로 하여 열처리 온도는 600 °C 이상의 온도인 750 °C로 설정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 2는 XRD 결과를 나타내었다. 일반적으로 Ni계 양극활물질은 hexagonal 유형의  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 타입의 층상구조를 이루고 있다[13]. XRD 결과, Zn와 Al을 첨가하였음에도 층상구조를 유지하며 불순

Table 2. Lattice parameters of all samples

	a(Å)	c(Å)	c/a	Intensity ratio (003)/(104)
NC	2.8729	14.187	4.9382	1.224
NCZ25	2.8725	14.184	4.9379	1.352
NCZ50	2.8742	14.188	4.9363	1.434
NCZ100	2.8739	14.191	4.9379	1.286
NCZA25	2.8721	14.195	4.9424	1.431
NCZA50	2.8703	14.196	4.9458	1.385

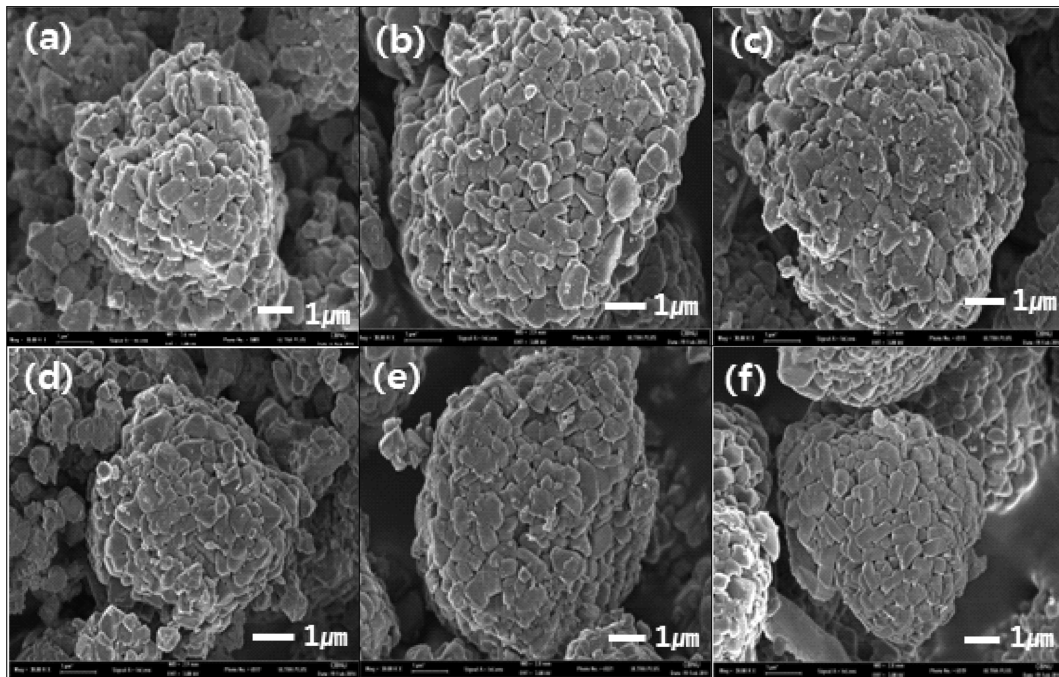


Fig. 3. SEM images of (a) NC, (b) NCZ25, (c) NCZ50, (d) NCZ100, (e) NCZA25, and (f) NCZA50.

물 피크가 나타나지 않아  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 격자에 Zn와 Al이 첨가된 것으로 보인다. 또한 (006)/(102)와 (108)/(110) 피크가 잘 분리되어 층상구조가 잘 형성된 것을 확인할 수 있었다[14]. Table 2에는 각 물질의 격자상수를 나타내었다. c/a 값은 NCZA50의 경우에 가장 큰 값인 4.9458을 보이는데, 이는 단위 셀 부피의 증가를 나타내며 리튬이온의 삽입·탈리에 도움을 줄 것으로 예상할 수 있다[15]. (003) 피크와 (104) 피크의 세기의 비는 양이온 섞임 현상의 정도를 나타내며 1.3 이상의 높은 값을 나타낼 때 양이온 섞임 현상

이 더욱 완화된 것으로 해석할 수 있다[16]. NCZ50과 NCZA25 물질이 (003) 피크와 (104) 피크의 세기의 비가 1.4 이상으로 합성 물질 중 양이온 섞임 현상이 가장 완화된 것이라고 예상할 수 있다.

Fig. 3은 배율을 3000배로 확대하여 활물질의 크기와 표면을 분석한 SEM 결과를 나타내었다. 입자 크기가 작은 양극활물질은 리튬이온의 삽입·탈리 시 이온의 확산 경로를 감소시켜서 방전용량과 사이클 안정성을 향상시켰다[17]. 합성한 활물질은 4~6  $\mu\text{m}$ 의 크기를

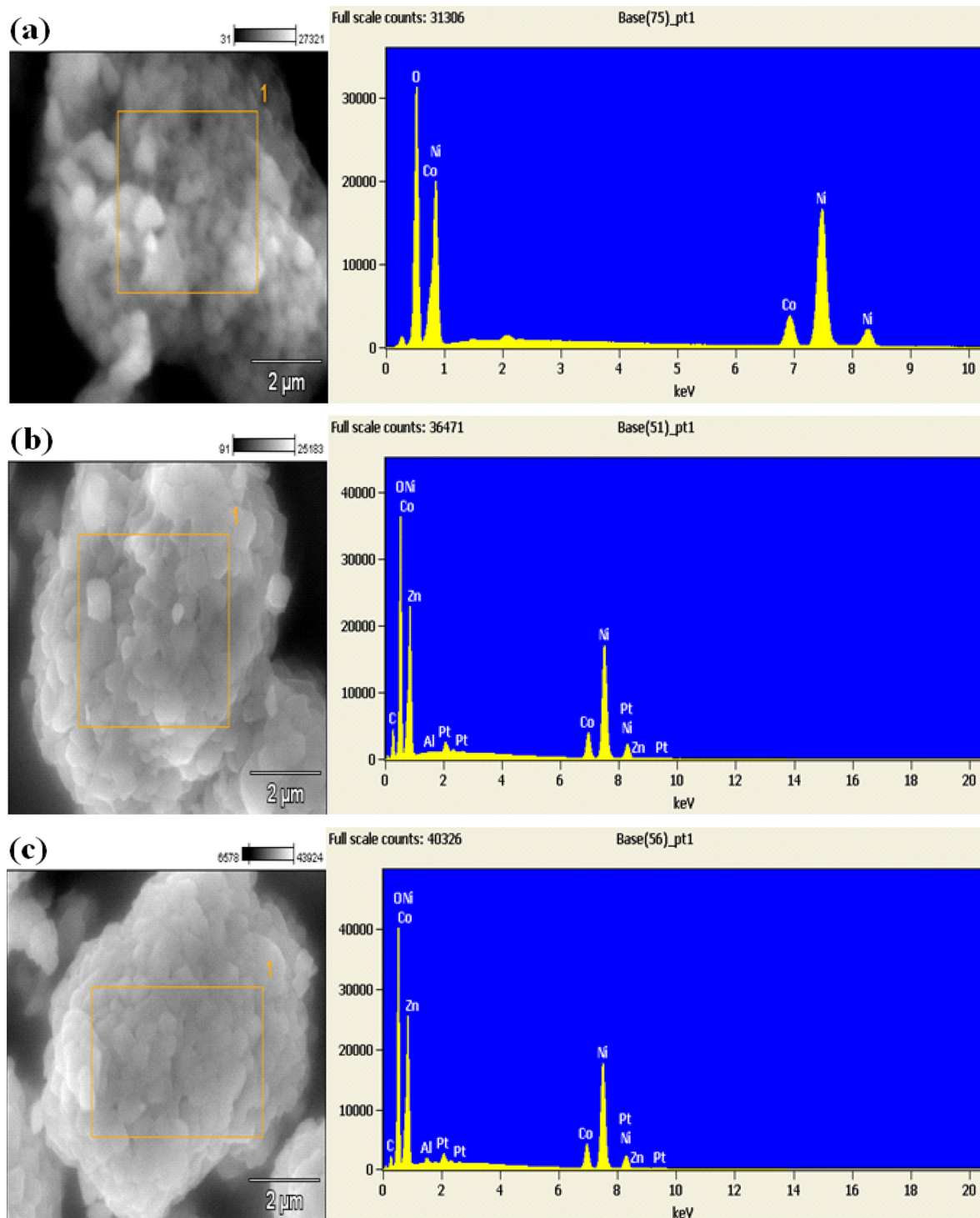


Fig. 4. EDS analysis of (a) NC, (b) NCZ25, and (c) NCZA25.



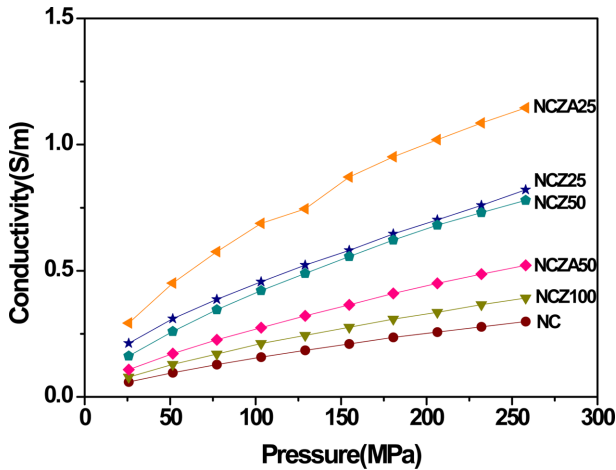


Fig. 5. Electrical conductivity of NC, NCZ25, NCZ50, NCZ100, NCZA25, and NCZA50 cathode materials.

보이는 것을 확인하였다.

추가적으로 EDS 분석을 실시하여 하나의 구형 입자를 이루고 있는 원소를 파악하였다. NCZ25와 NCZA25를 NC와 비교하여 Fig. 4에 대표적으로 나타내었다. 소량이 첨가되었음에도 한 구형 입자 속에 Zn와 Al의 첨가를 확인할 수 있었다.

합성한 활물질의 전기전도도는 Fig. 5에 나타내었다. 전기전도도가 증가하면, 활물질과 전해질 사이에 발생하는 전하전달 저항값이 낮아져, 충방전 특성이 향상될 수 있다[18]. 파우더에 높은 압력을 가해주면, 접촉 면적이 증가하기 때문에 전자의 이동이 원활해진다[19]. 즉, 압력이 높아질수록 전기전도도가 증가하게 되며 전체 샘플들 중 NCZA25 샘플이 258 MPa에서 1.0 S/m 이상의 가장 높은 값을 보였다.

모든 시료의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 CV 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 나타나는 피크의 전위는 물질의 첨가량에 따라 약간씩 차이를 보이지만 세 개의 산화 피크와 환원 피크를 확인할 수 있었다. 첫 번째 3.8 V 영역에서 나타나는 산화 피크는 hexagonal상(H1)에서 monoclinic상(M)으로의 상전이를

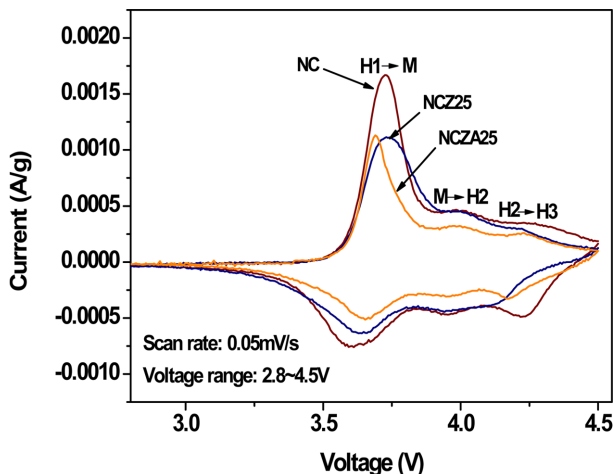


Fig. 6. Cyclic voltammograms of NC, NCZ25, and NCZA25 cathode materials.

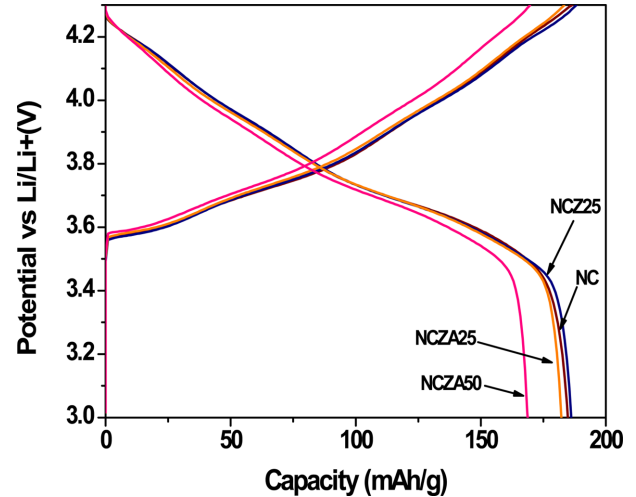


Fig. 7. First charge-discharge curves of NC, NCZ25, NCZA25, and NCZA50 cathode materials at 0.1 C-rate.

나타내고, 두 번째 4.0 V 영역에서의 산화 피크는 M 상에서 두 번째 hexagonal상(H2)로의 상전이, 세 번째 4.3 V 영역의 피크는 H2에서 hexagonal상(H3)로의 상전이를 나타낸다[20]. 여기서 H2에서 H3로 변이되는 과정은 상당한 부피 변화가 일어나 활물질 입자가 부서지고 결국엔 전지의 용량 감소를 가져온다[21]. 분석 결과, NCZA25의 경우에 H2에서 H3의 변이가 가장 약하게 나타나는 것으로 확인함으로써 다른 물질보다 적은 부피 변화가 일어날 것으로 예상되며, 충·방전 특성의 향상을 기대할 수 있었다.

초기 충·방전 프로파일은 용량(mAh/g)과 전압(V)의 그래프로 Fig. 7에 나타내었고, 대표적으로 NC, NCZ25, NCZA25의 초기 충방전 용량을 나타내었다. 도핑을 하지 않은 NC의 초기 방전용량은 184 mAh/g, NCZ25는 186 mAh/g, NCZ50은 175 mAh/g, NCZ100은 166 mAh/g 보였으며, Zr 도핑 비율이 높아질수록 초기용량 특성은 나빠지는 경향을 보였다. Zr과 Al을 동시에 도핑을 한 NCZA25 시료의 경우, 182 mAh/g, NCZA50은 168 mAh/g의 초기용량을 가졌다. 이 중에서 NCZ25의 초기용량이 가장 큰 값을 보여주었고 첨가량이 많을수록 용량이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 초기 충·방전 용량에 대한 데이터는 대표적으로 NC, NCZ25, NCZA25 그리고 NCZA50 양극활물질에 대한 데이터를 나타내었다.

Fig. 8은 C-rate 변화에 따른 용량 변화를 나타내는 출력 특성을 보여주고 있다. NC는 0.1, 0.5, 1, 2, 5 C-rate에서 185, 174, 159, 144, 123, 73 mAh/g의 용량이 구현되었다. NCZ25는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C-rate에서 186, 177, 165, 154, 137, 92 mAh/g의 용량을 구현하였고, Zr 도핑이 율속특성을 향상시키는데 기여하였음을 알 수 있었다. Al을 추가로 도핑을 해준 NCZA25는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C-rate에서 182, 175, 165, 154, 140, 104 mAh/g으로 가장 높은 용량을 구현하였다. Al을 추가로 도핑을 하였을 때, 강한 Al-O 결합으로 인하여 결정구조가 안정될 것이다. 빠른 C-rate에서 높은 용량이 요구되는 출력 특성 면에서는 Zn와 Al을 함께 첨가한 물질들이 비교적 우수한 특성을 보여 용량 향상을 가져올 수 있었다. C-rate 변화에 따른 용량 변화에 대한 데이터는 대표적으로 NC, NCZ25, NCZA25 그리고 NCZA50 양극활물질에 대한 데이터를 나타내었다.

Fig. 9에는 3.0~4.3 V 범위에서 0.5 C-rate로 100 사이클을 측정 한 결과를 나타내었다. NC의 경우 첫 사이클에서 167 mAh/g의 방

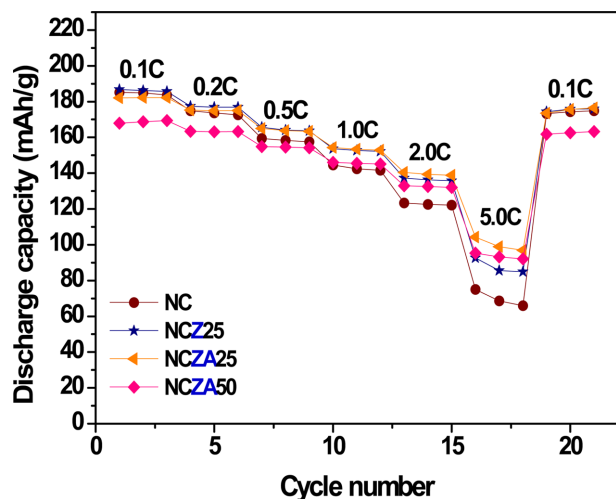


Fig. 8. Rate capabilities of NC, NCZ25, NCZA25, and NCZA50 cathode materials.

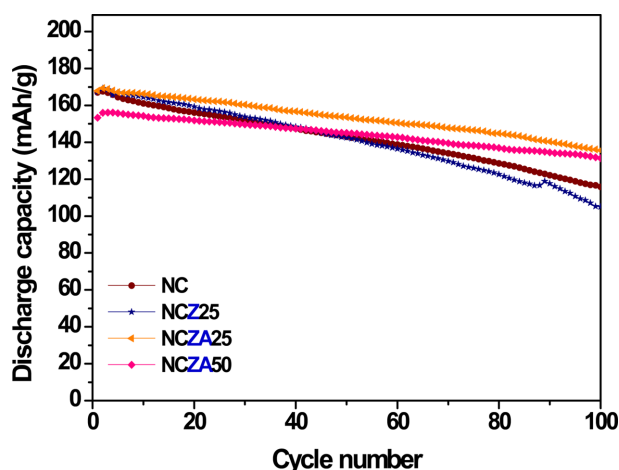


Fig. 9. Cyclic performances of NC, NCZ25, NCZA25, and NCZA50 cathode materials at 0.5C-rate.

전용량을 보였고, 100 사이클 후 115 mAh/g의 방전용량을 유지하였다. Zr이 도핑이 된 NCZ25는 167 mAh/g의 초기 용량을 보였고, 100 사이클 후, 105 mAh/g의 용량을 유지하였다. NCZ50은 156 mAh/g의 초기용량을 보였고 100 사이클 후, 94 mAh/g의 용량을 보였다. NCZ100은 3번째 사이클부터 활성화가 완전히 진행되었다. 3번째 사이클에서 153 mAh/g의 용량을 보였고, 100 사이클 후 122 mAh/g의 용량을 유지하였다. Zr과 Al이 같이 도핑이 된 NCZA25는 169 mAh/g의 초기용량을 보였고 100 사이클 후, 135 mAh/g의 용량을 유지하였다. 마지막으로 NCZA50은 156 mAh/g의 초기용량을 보였고, 100 사이클 후 131 mAh/g의 용량을 유지하였다. 전체적으로 소량을 첨가한 물질들이 초기 용량이 좋으나, 첨가량이 많은 경우의 물질들이 용량 유지율은 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, Zn를 단독으로 첨가하였을 때보다는 Zn와 Al을 함께 첨가하였을 때 수명 특성이 좋은 것을 확인하였다. 이는 Zn-O (284 kJ/mol)의 결합에너지가 Ni-O(391 kJ/mol) 및 Co-O(368 kJ/mol)보다 약하기 때문에, 충방전이 진행됨에 따라 산소 결핍이 발생하여 결정구조가 무너졌을 것으로 추측되며, 그 결과로 수명특성이 저하됐을 것으로 예상된다[22]. 반면, Al과 Zn를 동시에 도핑을 해준 NCZA 샘플들

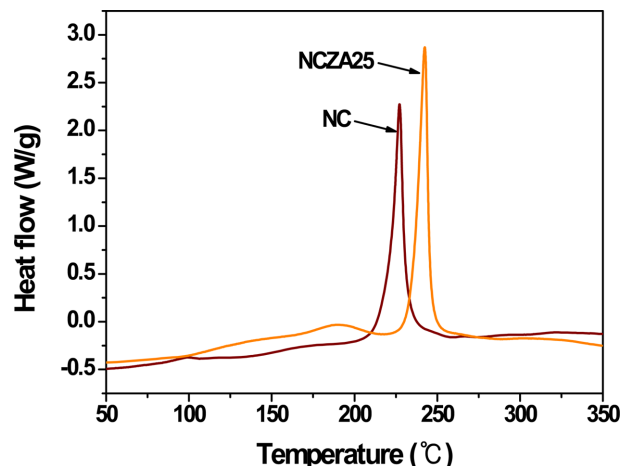


Fig. 10. DSC profiles of NC and NCZA25 at the charged state of 4.3V.

같은 경우는 강한 Al-O (512 kJ/mol) 결합이 산소 결핍을 방지할 수 있었을 것이다. 그 결과로 NCZA 양극활물질의 결정구조가 안정적으로 유지되었기 때문에 100 사이클 동안 다른 샘플들보다 안정적인 용량 유지력을 보여주었다. NCZA25와 NCZA50의 경우, 100 사이클 후 각각 80%, 85%의 사이클 유지율을 보여주었다[23]. 사이클 테스트에 대한 데이터 결과값은 대표적으로 NC, NCZ25, NCZA25 그리고 NCZA50 양극활물질에 대한 데이터를 나타내었다.

종합적으로 우수한 특성을 보여준 NCZA 샘플의 열적 안정성을 NC 샘플과 비교하고자 DSC 분석을 실시하였으며 Fig. 10은 두 물질의 DSC 프로파일 비교 그래프이다. 일반적으로 DSC의 발열 피크는 양극활물질이 전해액과 반응하여 분해되면서 양극활물질의 주 격자 밖으로 나온 산소와 관련이 있다[24]. NC는 약 227 °C에서 발열 피크가 발생하였고, NCZA25는 약 242 °C에서 발열 피크가 발생하였다. 이 결과로부터 NCZA25가 NC보다 높은 온도에서 발열이 시작되는 것을 확인할 수 있었으며, Zn와 Al의 상호 안정성으로 인해 격자로부터 방출되는 산소를 억제시켜 열적 안정성을 향상시켰음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에 Al과 함께 Zn를 첨가하는 실험을 수행하였다.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에 Zn와 Al을 소량 첨가하여 물질의 격자 상수가 증가하면서, 수월한 Li 이온의 삽입·탈리로 인해 고율의 방전 특성과 사이클 안정성을 나타내었다. NCZA25 물질의 경우, 합성 후 물질의 격자 상수의 증가와 CV 분석을 통한 상전이의 안정성으로 우수한 출력 특성을 나타내었으며, 수명 특성에서도 약 80%의 안정성을 보여주었다. 열적 안정성 면에서도 기존  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 보다 더 높은 온도에서 발열이 시작됨을 확인하며 Zn와 Al 첨가 효과를 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(과제번호: S2719254).

## Reference

- Chen, Y., Wang, G. X., Konstantinov, K., Liu, H. K. and Dou, S. X., "Synthesis and Characterization of  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a Cathode Material for Secondary Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **119-121**, 184-188(2003).
- Rougier, A., Saadoune, I., Gravereau, P., Willmann, P. and Delmas, C., "Effect of Cobalt Substitution on Cation Distribution in  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  Electrode Materials," *Solid State Ionics*, **90**, 83-90 (1996).
- Ko, H. S., Kim, J. H., Wang, J. and Lee, J. D., "Co/Ti Co-substituted Layered  $\text{LiNiO}_2$  Prepared Using a Concentration Gradient Method as an Effective Cathode Material for Li-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **372**(31), 107-115(2017).
- Wan, D. Y., Fan, Z. Y., Dong, Y. X., Baasanjav, E., Jun, H. B., Jin, B., Jin, E. M. and Jeong, S. M., "Effect of Metal (Mn, Ti) Doping on NCA Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Nanomater.*, **2018**, 8082502(2018).
- Xiang, J., Chang, C., Zhang, F. and Sun, J., "Effects of Mg Doping on the Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Cathode Material," *J. Alloys Compd.*, **475**, 483-487(2009).
- Ryu, H. H., Park, N. Y., Seo, J. H., Yu, Y. S., Sharma, M., Mucke, R., Kaghazchi, P., Yoon, C. S. and Sun, Y. K., "A Highly Stabilized Ni-rich NCA Cathode for High Energy Lithium-Ion Batteries," *Mater. Today*, **36**, 73-82(2020).
- Wu, L., Tang, X., Chen, X., Rong, Z., Dang, W., Wang, Y., Li, X., Huang, L. and Zhang, Y., "Improvement of Electrochemical Reversibility of the Ni-rich Cathode Material by Gallium Doping," *J. Power Sources*, **445**(1), 227-337(2020).
- Park, K. J., Ham, D. J., Park, S. Y., Jang, J. H., Yeon, D. H., Moon, S. and Ahn, S. J., "High-Ni Cathode Material Improved with Zr for Stable Cycling of Li-Ion Rechargeable Batteries," *RSC Adv.*, **10**, 26756-26764(2020).
- Cho, W. S., Lim, Y. J., Lee, S. M., Kim, J. H., Song, J. H., Yu, J. S., Kim, Y. J. and Park, M. S., "Facile Mn Surface Doping of Ni-rich Layered Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Inter.*, **10**, 38915-38921(2018).
- Yoon, S., Jung, K. N., Yeon, S. H., Jin, C. S. and Shin, K. H., "Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -graphene Composite as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Electroanal. Chem.*, **683**, 88-93(2012).
- 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  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  Positive Electrode Materials on The Crystal Structure and Battery Performance," *J. Power Sources*, **174**, 1131-1136(2007).
- Wang, Y., Zhao, D., Zhang, K., Li, Y., Xu, B., Liang, F., Y. Dai and Y. Yao, "Enhancing the Rate Performance of High-Capacity  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode Materials by Using  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  as a Conductive Additive," *J. Energy Storage*, **28**, 101182(2020).
- Chung, Y. M., Ryu, S. H., Ju, J. H., Bak, Y. R., Hwang, M. J., Kim, K. W., Cho, K. K. and Ryu, K. S., "A Surfactant-based Method for Carbon Coating of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode in Li Ion Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(8), 2304-2308(2010).
- He, H., Dong, J., Zhang, D. and Chang, C., "Effect of Nb Doping on the Behavior of NCA Cathode : Enhanced Electrochemical Performances from Improved Lattice Stability towards 4.5V Application," *Ceram. Int.*, **46**(15), 24564-24574(2020).
- Han, C. J., Eom, W. S., Lee, S. M., Cho, W. I. and Jang, H., "Study of the Electrochemical Properties of Ga-doped  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Synthesized by a Sol-Gel Method," *J. Power Sources*, **144**, 214-219(2005).
- Subramanian, V. and Fey, G. T., "Preparation and Characterization of  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$  (M=Mg, Al and Zn) Systems as Cathode Materials for Lithium Batteries," *Solid State Ionics*, **148**, 351-358(2002).
- Chung, Y. M. and Ryu, K. S., "Surface Coating and Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Polyaniline Composites as an Electrode for Li-Ion Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(8), 1733-1737(2009).
- Yao, Z., Yin, H., Zhou, L., Pan, G., Wang, Y., Xia, X., Wu, J., Wang, X. and Tu, J., " $\text{Ti}^{3+}$  Self-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anchored on N-doped Carbon Nanofiber Arrays for Ultrafast Lithium-Ion Storage," *Small*, **15**(50), 1905296(2019).
- Montes, J. M., Cuevas, F. G., Ternero, F., Astacio, R., Cabellero, E. S. and Cintas, J., "A Method to Determine the Electrical Resistance of a Metallic Powder Mass under Compression," *Metals*, **7**, 479(2017).
- Zhong, Q. and Sacken, U., "Crystal Structures and Electrochemical Properties of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  Solid Solution," *J. Power Sources*, **54**, 221-223(1995).
- Huang, B., Li, X., Wang, Z., Guo, H. and Xiong, X., "Synthesis of Mg-doped  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Oxide and Its Electrochemical Behavior in High-Voltage Lithium-Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **40**, 13223-13230(2014).
- Jiang, Y., Bi, Y., Liu, M., Peng, Z., Huai, L., Dong, P., Duan, J., Chen, Z., Li, X., Wang, D. and Zhang, Y., "Improved stability of Ni-rich Cathode by the Substitutive Cations with Stronger Bonds," *Electrochim. Acta*, **268**(1), 41-48(2018).
- Jeong, M. H., Kim, H. C., Lee, W. T., Ahn, S. J., Lee, E. K. and Yoon, W. S., "Stabilizing Effects of Al-doping on Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode for Li Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, **474**(31), 228592(2020).
- Ju, J. H., Chung, Y. M., Bak, Y. R., Hwang, M. J. and Ryu, K. S., "The Effects of Carbon Nano-Coating on  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  Cathode Material Using Organic Carbon for Li-Ion Battery," *Surf. Rev. Lett.*, **17**(1), 51-58(2010).