리튬이차전지에서 대기압 수소플라즈마 처리된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극 활물질의 특성분석

선호정¹ · 이재호² · 정현영^{1,4} · 석동찬⁴ · 정용호⁴ · 박경세³ · 심종표^{2†}

¹군산대학교 신소재공학과, ²군산대학교 나노화학공학과, ³군산대학교 화학과,

⁴국가핵융합연구소 플라즈마기술연구센터

Characterization of Atmospheric H_2 -Plasma-Treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as Cathode Materials in Lithium Rechargeable Batteries

HO-JUNG SUN¹, JAE-HO LEE², HYUN-YOUNG JEONG^{1,4}, DONG-CHAN SEOK⁴,
YONGHO JUNG⁴, GYUNGSE PARK³, JOONGPYO SHIM^{2†}

¹Department of Material Science & Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk, 573-701, Korea

²Department of Nano & Chemical Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk, 573-701, Korea

³Department of Chemistry, Kunsan National University, Jeonbuk, 573-701, Korea

⁴Plasma Technology Research Center, National Fusion Research Institute, Jeonbuk, 573-540, Korea

Abstract >> $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powder for cathode materials in lithium rechargeable batteries was treated by atmospheric plasma containing hydrogen to investigate the relationship between charge/discharge performance and physical/chemical changes of materials. Hydrogen plasma at atmosphere pressure was irradiated on the surface of active materials, and the change for their crystal structure, surface morphology, and chemical composition were observed by XRD, SEM-EDS and titration method, respectively. The crystal structure and surface morphology of H_2 plasma-treated powders were not changed but their chemical compositions were slightly varied. For charge/discharge test, H_2 plasma affected initial capacity and rate capability of active materials but continuous cycling was not subject to plasma treatment. Therefore, it was observed that H_2 plasma treatment affected the surface of materials and caused the change of chemical composition.

Key words : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Cathode(양극활물질), Plasma(플라즈마), Lithium rechargeable battery(리튬2차 전지), Surface treatment(표면처리)

1. 서 론

리튬이차전지는 높은 전압과 안정된 충방전 특성으로 기존의 니켈-수소 전지에 비해 출력밀도와 에너지

밀도가 높은 장점이 있어, 많은 휴대용 전자기기의 전원으로 사용되고 있다¹⁾. 리튬이차전지의 양극 활물질로 폭넓게 사용중인 층상계 물질인 LiCoO_2 는 코발트(Co)가 내재하고 있는 매장량의 한계와 높은 가격, 인체 유해성으로 인해서 대체 물질의 개발이 활발히 진행 중에 있으며 현재 Co의 격자 위치에 Ni과 Mn을 일정 비율 치환한 물질인 층상계 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.2 < x, y < 0.8$, $0 \leq z \leq 0.5$)가 대안으로 개발 중이다.

[†]Corresponding author : jpskim@kunsan.ac.kr

[접수일 : 2013.1.29 수정일 : 2013.4.23 게재확정일 : 2013.4.26]

Copyright © 2013 KHNES

이러한 전지에서 각광받고 있는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (이하 NCM)은 동일 비율로 Ni, Co, Mn이 삽입된 물질로서, 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 Co는 구조적인 안정성을 높이며, Ni은 용량을 증가시키고, Mn은 활물질의 가격을 낮출 수 있는 역할을 수행한다. 그러나 성분 중 Co의 비율이 증가하면 가격의 상승과 용량의 한계가 발생하고, Ni 함량이 높아지면 열적 안정성이 저하되고 양이온의 혼합이 발생할 가능성이 증가하며, Mn의 성분이 많아지면 용량이 저하되는 단점을 내포하고 있다²⁾.

리튬 함유 층상계 활물질은 공기 중의 CO_2 및 수분과 아래의 반응을 거쳐 표면에 Li_2CO_3 와 LiOH 를 형성한다^{3,4)}.

특히 니켈을 함유하고 있는 경우 이러한 현상이 좀 더 심한 것으로 보고되고 있다. Moshtev는 LiNiO_2 는 수분과 화학적으로 반응하여 리튬이 활물질로부터 탈리된다고 보고하였다⁵⁾. 또한 Matsumoto의 보고에 의하면, $\text{LiNi}_{0.81}\text{Al}_{0.03}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 는 상온에서 500시간 공기 중에 노출되면 약 8%의 리튬이 Li_2CO_3 로 변한다⁶⁾. 이것은 활물질 중의 리튬 손실로 인해 용량 저하의 원인이 될 수 있다. 또한, 표면에 형성된 LiOH 는 전해질 중의 미량의 불순물로 존재할 가능성이 있는 HF와 반응할 수 있다.

플라즈마는 1928년 미국의 화학자 Irving Langmuir가 처음으로 명명한 이후 여러 산업뿐만 아니라 생활에 가까운 분야까지 다양하게 활용되고 있다. 일반적으로 고진공 하에서 활용하는 것과 달리 대기압 플라즈마는 유지 비용이 많이 소요되는 것은 사실이나 기존 기술의 사용이 불가능한 분야에 점차 활용되고 있으며 환경 오염 부산물 등이 저감되어 점차 수요가 늘어가고 있다⁷⁾. 본 연구에 사용한 간접방전

형 dielectric barrier discharge(DBD) 플라즈마는 두 개의 금속전극 사이에 한 개 이상의 유전체를 두어 코로나 방전이 스파크 또는 아크 방전으로 전이되는 것을 막아 Filamentary Glow like 방전을 발생시키는 것으로 간극거리, 사용가스의 종류 및 유속 인가된 전기장의 크기에 따라 플라즈마의 물성이 변하는 방전이다⁸⁾.

플라즈마 상태에서는 물질의 반응 활성이 증가하고 이로 인해 짧은 시간에 반응이 진행되는 장점을 활용하여, 본 연구에서는 대기압 플라즈마를 이용하여 첨가된 수소가 활물질 표면의 화학물질(불순물 또는 구성성분)과 반응하여 표면 구조 및 화학적 조성이 어떻게 변화하며 이로 인한 리튬이온의 삽입과 탈리에 관한 충방전 특성변화와의 상관관계를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

플라즈마 분말 처리장치(Fig. 1)는 크게 고전압 발생기, 분말 공급부, 가스 조절부, DBD 반응기, 분말 수집부로 나누어지며, 분말 공급부는 외부 공기와의 접촉을 막기 위해 밀폐형 Silo를 사용하였으며 반응기로 pin 형태의 screw를 사용하여 유입되는 분말의 양을 조절하였다. DBD 반응기는 물을 이용하여 냉각하는 수냉 방식을 사용하며 입구에서 혼합된 반응가스와 분말이 plasma 발생부를 직접 통과하면서 전극 역할을 하여 plasma를 발생시키고, 동시에 처리되는 방식을 채택하였다. 분말 수집은 필터를 통하여 반응 기체에서 분말을 걸러내는 방식으로 제작하였다.

장치에 공급되는 질소의 유량은 100lpm으로 고정하고 함께 공급되는 수소의 유량을 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0lpm으로 각각 변화하면서 활물질을 플라즈마 처리하였으며, 분말 수집 장치에서 수거된 분말은 추가 처리 없이 분석과 충방전 실험에 사용하였다.

플라즈마 처리된 양극 활물질의 표면과 조성 변화는 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, S-4800, Hitachi)과 함께 장착된 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy dispersive X-ray

Fig. 1 Atmospheric plasma treatment system for powder

spectrometer, EX-250, Horiba)를 사용하였으며, 결정 구조의 분석에는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, EMPYREAN, PANalytical)를 사용하였다. 전극의 전기전도도는 polyimide film상에 전극을 제조한 후 4-probe method를 이용하여 측정하였다. 양극 활물질의 표면에 형성된 불순물의 조성은 적정법(Warder titration method)을 사용하였는데^{9,10)} 물 200 ml에 활물질 10g을 넣고 5분간 교반한 후 여과하여 얻은 용액에 0.1M HCl를 첨가하면서 적정곡선을 얻었다.

양극 활물질과 도전재(Super-P, Timcal), 고분자바인더(Polyvinylidene fluoride, Kynar 761, Arkema)를 중량비로 84:8:8로 혼합한 후 용매인 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone, Aldrich)를 첨가하고 12시간 교반하여 점성을 가진 슬러리를 제조하였다. 이를 Dr. Blade 방식의 코팅기(SB-1000, 한남케미칼)에서 Al foil 위

에 캐스팅하고, 70°C 및 120°C에서 용매를 제거하기 위해 3시간씩 건조하였으며, 이를 다시 120°C 진공 오븐에서 3시간 건조하여 완전히 수분과 용매를 제거하였다.

제조된 전극의 충방전시험은 coin cell(2032, Hosen)과 충방전 시험기(battery cycler, WBCS 3000, WonA Tech)에서 이루어졌다. 충방전 시험에 사용된 전해액은 1.0M LiPF₆를 EC(ethylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate), EMC(Ethyl methyl carbonate) (1/1/1)에 용해시킨 제품(테크노세미켐)을 사용하였다. Coin cell의 조립은 아르곤(Ar)이 채워진 글로브박스에서 진행되었으며, coin cell에 1cm²의 전극을 놓고 분리막(PE, 25μm, Celgard)과 리튬 금속 호일(0.37mm thick, Aldrich)를 차례로 넣은 후 전해액을 첨가하고 전지를 조립하였다. 충방전 시험은 2.8~4.5V(vs Li/Li⁺)에서 충전(charge)은 CCCV(constant current-constant voltage) mode로 수행되었고, 방전(discharge)은 CC(constant current) mode로 수행되었다. 첫 번째 및 두 번째 사이클(formation)은 0.1C로 충방전하였으며, 고율방전용량(rate capability)은 0.5C 충전에 0.2~10C 방전으로 진행하면서 확인하였고, 지속 충방전(continuous cycling)은 0.5C 충전과 0.5C 방전으로 50회 수행하였다.

3. 결과 및 토론

수소의 유량을 변화시킨 플라즈마가 NCM의 결정 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 Fig. 2과 같이 XRD 분석을 수행하였다. 그림에 나타난 바와 같이 NCM의 결정구조는 문헌¹¹⁻¹³⁾상에 나타난 NCM과 플라즈마 처리되지 않은 표준시료의 XRD 패턴 및 수소 플라즈마 처리된 NCM 시료의 XRD 패턴에 전혀 변화가 없었으며, hexagonal의 층간화합물로 그대로 유지됨을 확인하였다. 또한, 질소만으로 형성된 플라즈마 처리에서도 결정구조의 변화를 관찰하지 못하였으며, 이를 통해 수소 플라즈마가 입자의 내부까지 영향을 미치지 못함을 확인하였다.

수소 유량에 따라 형성된 플라즈마가 활물질 표면에 미치는 영향을 조사하기 위해 전자현미경(SEM)을

Fig. 2 XRD patterns of H_2 -plasma treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders. N_2 flow rate 100.0LPM

통해 표면형상을 관찰하였다.(Fig. 3) 그림에 의하면 수소의 첨가에 상관없이 플라즈마가 표면의 변화에 거의 영향을 미치지 않음을 육안으로 확인하였다. XRD와 SEM 분석을 통해 수소 플라즈마가 거시적인 관점에서 결정구조와 표면 형상의 변화에는 영향을 주지 않음을 확인하였다.

그러나 미시적인 관점에서 수소 플라즈마가 활물질의 표면에 영향을 줄 것으로 생각되어, 활물질 표면의 화학조성 변화를 관찰하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, EDS 분석에 의하면 표준 시료는 표면에

Fig. 3 SEM images of H_2 -plasma treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders. (a) untreated, (b) H_2 0.0LPM + N_2 100.0LPM, (c) H_2 1.0LPM + N_2 100.0LPM, (d) H_2 10.0LPM + N_2 100.0LPM

Fig. 4. Atomic concentration on the surface of H_2 -plasma treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders as a function of H_2 flow rate

Ni의 함량이 가장 높았으며, Mn은 가장 낮게 분석되었다. Ni은 수소 0.5lpm에서 함량이 크게 증가한 후 수소 유량이 증가함에 따라 점차 감소하였으나, Co와 Mn은 그와 정반대의 경향을 보임. 수소 유량 5.0 lpm 부터는 플라즈마 처리하지 않은 활물질의 표면 조성과 거의 유사한 함량 비율을 보였다. 여타 문헌에서 대기압 플라즈마에 의한 활물질 표면처리에 관한 결과를 찾을 수는 없었으나, 본 연구팀의 축적된 결과로 추측하면, 수소 플라즈마를 통해 활물질의 주요 구성성분인 Ni 및 Co, Mn은 제거되거나 증발할 것으로 추정하지는 않기 때문에 이러한 표면 화학조성의 변화는 표면에 형성된 다른 화학종 피막의 제거와 재생성에 따른 결과로 예상된다.

앞서 서론에서 언급하였듯이, 양극 활물질 분말을 합성한 후 표면의 리튬은 공기 중의 산소, 수분 또는 이산화탄소 등과 아래의 반응경로에 의해 LiOH , Li_2CO_3 등을 생성하고 표면에 코팅층이 형성된다. Li_2CO_3 의 경우, 1차로 표면의 존재하는 과량의 리튬과 반응하여 형성되면 2차로 내부의 리튬과 반응하고 이로 인해 Ni^{3+} 를 Ni^{2+} 로 환원시킨다고 밝혀져 있다¹⁴⁾. 1차 반응에 의해 생성된 Li_2CO_3 는 용량을 감소시키지 않으면서 보호피막으로 작용하여 부가적인 전해질의 분해를 방지하는 역할을 수행하지만 2차 반

Fig. 5 (a) Warder titration curves for the solution and (b) weight percent of LiOH and Li_2CO_3 in washed solution calculated from Warder titration curves

응에 의해 생성된 Li_2CO_3 는 활물질 중의 Ni^{3+} 의 함량을 감소시켜 용량 감소의 원인이 된다¹⁵⁾. LiOH는 상당히 높은 흡습성(hygroscopic)을 가진 물질로서 양극 활물질이 수분을 함유할 가능성을 내포하고 있으며 수분이 전지 내에서 투입될 경우, 전해액과 반응하여 산소, 수분 또는 이산화탄소의 가스를 발생할 가능성이 있어 전지 조립 후 전지 내부의 압력을 증가시켜 전지의 폭발을 유도할 가능성이 있어 지속적으로 관리되어야하는 불순물로 알려져 있다.

표면 불순물 중 많은 부분을 차지하는 LiOH와 Li_2CO_3 의 함량 분석을 위해 Warder 적정분석을 시행

하였다. 수소 플라즈마 처리된 활물질을 세척한 용액에 대한 Warder 적정을 Fig. 5(a)에 나타내었는데, LiOH와 Li_2CO_3 의 반응에 대한 전형적인 두 개의 당량점을 보이고 있다. pH 8과 4 부근에서 보이는 당량점은 각각 아래의 반응에 해당한다.

적정에 따른 pH의 변화를 통해 계산된 LiOH와 Li_2CO_3 의 함량 변화와 수소 유량과의 관계를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 각 당량점에서의 염산 부피를 이용하여 LiOH와 Li_2CO_3 의 함량을 각각 계산하였다. 표면 생성물인 LiOH나 Li_2CO_3 의 함량은 수소플라즈마 처리에 따라 급격히 감소하다가 1.0LPM이후 다시 상승하는 경향을 보였으며, 모든 수소 유량 범위에서 표준시료보다 낮은 불순물 함량을 보였다. 그러나 수소가 첨가되지 않은 플라즈마(질소만 존재)로 처리된 시료는 불순물 제거 효과가 거의 나타나지 않은 것으로 보아 플라즈마에 첨가된 수소가 불순물의 제거에 효과가 있음을 명확히 보여주고 있다.

수소 플라즈마 처리에 의해 활물질의 표면이 변화할 것으로 추정되며, 이로 인해 표면의 화학조성이 또한 변화할 것으로 예측할 수 있다. 표면의 화학조성은 무기물로 활물질의 구성성분인 Ni, Co, Mn과 불순물인 LiOH와 Li_2CO_3 가 대부분이며, 문헌상에 Ni 성분이 많은 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 에서 표면 불순물의 존재에 의해 Ni의 원자가 변화가 발생하는 것이 보고되어 있다⁴⁾. 수소 플라즈마처리에 따른 표면의 Ni, Co, Mn 함량과 불순물 함량과의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 불순물 함량과 표면 화학조성과의 뚜렷한 관계를 파악하기는 어려우나, 대체적으로 Ni 농도의 감소와 Mn 농도의 증가로 인해 불순물의 함량이 증가하는 경향을 보인다. 역으로 추측하여, 불순물의 감소로 인해 표면에 Ni의 농도는 증가하나 Mn의 농도는 감소하는 경향을 보인다. 이는 표면 불순물이 Ni 주변에 많이 존재하고 있다는 증거로 파악된다.

Fig. 6 Variation of content of (a) LiOH and (b) Li_2CO_3 as a function of surface concentration of Ni, Co and Mn

플라즈마 처리에 의한 활물질의 전기전도도 변화는 직접 분말 입자의 전도도를 측정하는 것이 어렵기 때문에, 플라즈마 처리된 활물질을 이용하여 제조한 전극의 전기전도도를 4-point probe법으로 측정하였다. Fig. 7은 제조된 전극 자체의 전기전도도를 첨가된 수소 유량에 따라 나타내었는데, 수소 유량이 1.0LPM 이하에서는 표준시료와 오차범위 이내에서 비슷한 값을 나타내었으나 그이상의 유량에서는 전기전도도(저항)가 서서히 낮아지는 것을 확인하였다. 앞의 불순물 함량 변화와 비교해서 부도체인 표면의 불순물이 제거됨에도 불구하고 전기전도도는 감소하

Fig. 7 Electric conductivities of electrodes prepared from H_2 -plasma treated- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders

는 현상을 보인 것은 표면 불순물이 전기전도도에 영향을 미치지 않는 미미한 수준이기 때문인 것으로 파악된다. LiCoO_2 와 LiNiO_2 의 전기전도도는 각각 $\sim 10^{-4}\text{S/cm}$ 와 $10^{-1}\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ 정도이다¹⁶⁾. 또한 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 에서 Co의 함량이 증가함에 따라 전기전도도는 감소하는 경향을 보여, Ni이 더 높은 전기전도성을 가지는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 활물질 입자의 표면에 존재하는 화학조성 또한 전극의 전기전도도에 영향을 미칠 것으로 추측되며, 활물질 표면의 전기전도도가 증가할수록 전극의 전기전도도 또한 증가할 것이다. 수소 플라즈마 처리에 따른 표면의 화학조성 변화와 전극의 전기전도도 변화는 어느 정도 연관성을 보임을 Fig. 4와 7의 결과로 유추할 수 있을 것이다.

활물질의 리튬이온 탈리와 삽입에 대한 충방전 경향이 수소플라즈마 표면처리에 의해 어떤 영향을 받는지에 관해 조사하였다. Fig. 8 (a)에 나타낸 바와 같이, 플라즈마 처리되지 않은 표준 시료와 비교해서 수소 플라즈마 처리된 활물질 시료의 초기 충방전 경향은 거의 변화가 없는 것으로 보인다. 충방전 전압-용량 곡선은 활물질의 결정구조(리튬과 전이금속의 위치)에 따라 리튬이온의 삽입과 탈리를 반영하는 것으로, 앞서의 XRD 결과와 같이 수소 플라즈마(또는 수소가 첨가되지 않은 질소 플라즈마) 처리에 따라 활물질의 결정구조에는 전혀 변화가 없는 것을

Fig. 8 (a) First cycle of non-treated and H₂-plasma treated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ at 0.1C, and (b) initial capacity as a function of H₂ flow rate in plasma.

Fig. 9 (a) Rated capacities of non-treated and H₂-plasma treated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for C rate and (b) capacity decrease rate as a function of H₂ flow rate in plasma

확인하는 것이다. 그러나 Fig. 8 (b)에서 플라즈마 중 수소의 함량이 변함에 따라 초기 용량은 약간의 차이를 보이는 것이 확인되었다. 플라즈마 처리에서 수소 유량이 증가함에 따라 초기 용량이 약간 감소하는 경향을 보이다가 수소 유량 5.0LPM에서 표준 시료와 동일한 용량을 나타내었으며 다시 약간 감소하였다.

이차전지에서 고율방전은 일반적인 전자기기뿐만 아니라 하이브리드용 전기자동차 등과 같이 높은 출력을 요구하는 전력원으로 활용을 위해 중요한 요소이다^{18,19)}. 수소플라즈마 처리에 따른 고율방전 특성을 Fig. 9에 나타내었다. 0.2C(5시간 방전)부터 10C(6

분 방전)까지의 다양한 C rate에 대한 용량변화를 Fig. 9 (a)에 나타내었고, C rate에 따른 용량 감소율을 플라즈마에 첨가된 수소 유량과의 관계를 Fig. 9 (b)에 나타내었다. 앞서의 결과에서 초기 방전용량이 플라즈마 처리하지 않은 시료가 처리된 시료보다 약간 높은 경향을 보인 것이 고율방전에서도 나타나고 있음을 알 수 있다. 수소의 유량이 10.0LPM의 경우, 고율방전에 따른 용량의 감소가 다른 시료에 비해 상당히 높게 나타났다. 방전전류에 따른 용량감소율을 확인하여 본 결과 과다한 수소의 유량(10.0LPM)을 제외하고는 플라즈마 처리되지 않은 표준시료에 비

(a)

(b)

Fig. 10 Cycling performances of non-treated and H_2 -plasma-treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (b) capacity fade rate as a function of H_2 flow rate in plasma

해 유사하거나 다소 높은 용량감소율을 보였으며, 표준시료보다 용량의 증가는 전혀 나타나고 있지 않은 것으로 파악되어 수소 플라즈마 처리가 리튬이온의 이동을 원활히 하는 데는 전혀 영향을 미치지 않았음을 확인하였다.

지속적인 충방전에 따른 용량감소 경향에 대한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10 (a)에서와 같이, 모든 시료에서 충방전이 진행됨에 따라 방전용량이 서서히 감소하고 있으며 플라즈마 처리에 상관없이 급격한 용량감소가 나타나지 않았다. 그러나 초기 용량의 차이와 같이, 플라즈마 처리된 시료의 방전용량은

(a)

(b)

Fig. 11 (a) Initial capacity and (b) capacity decrease rate for C rate as a function of surface atomic concentration of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

표준시료와 비교하여 최고 약 13%의 용량 차이가 있음을 확인하였다. Fig. 10 (b)에 나타난 것처럼, 플라즈마 처리에서 수소첨가 유량에 따른 사이클당 용량 감소율을 조사하면 약간의 편차가 존재하기는 하나 오차범위 이내에서 표준시료의 용량감소율과 거의 유사하였다.

앞의 결과를 요약하며보면, 수소가 첨가된 플라즈마에 의해 표면의 화학적인 조성이 미세하게 변화하였지만 전체적으로 활물질의 결정구조나 표면형상은 변화가 없었다. 따라서 표면의 화학조성과 리튬이차전지 양극으로서의 특성이 어떤 연관성을 가지는지

(a)

(b)

Fig. 12 (a) Capacity fading rate and (b) resistivity of electrode as a function of surface atomic concentration of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

에 관한 분석이 필요할 것이다. Fig. 11는 우선 표면의 Ni, Co, Mn의 함량이 초기 용량 및 방전전류에 따른 방전용량감소율에 어떤 영향을 미치는지 분석한 결과를 나타내었다. Co나 Mn의 함량이 증가함에 따라 초기 방전용량은 다소 증가하였으나 Ni의 함량이 증가함에 따라 방전용량은 다소 감소하였다. 이는 NCM 활물질이 리튬이온과 반응하는 메커니즘에 기인하는 것으로 초기 리튬이온의 탈리는 $\text{Ni}^{2+/3+}$ 의 산화 환원에 주도되고, 2단계로 $\text{Co}^{3+/4+}$ 와 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 가 함께 진행된다²⁰⁻²³. 이를 통해 Co의 표면 함량이 많아짐에 따라 2단계에서 주도적으로 $\text{Co}^{3+/4+}$ 이 진행되고, Ni보다

(a)

(b)

Fig. 13 (a) Initial capacity and (b) capacity decrease rate for C rate as a function of impurity concentration on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

는 Co가 좀 더 높은 용량을 생산할 수도 있음을 추정하는 결과이다. Fig. 11(b)에 나타낸 바와 같이, Co나 Mn의 함량이 증가하면 용량감소율이 증가하는 경향을 보인다. 일반적으로 Co 함량이 높은 활물질보다 Ni 함량이 높은 활물질의 고율방전특성이 좀더 우수하다는 보고가 있으므로²⁴, 본 결과에 따른 해석 또한 유사할 것으로 추정된다. Mn은 리튬이온의 삽입과 탈리에 영향을 주는 화합물은 아니나, 결정구조의 유지에 영향을 끼치는 물질이므로, 충방전 용량의 변화에는 그다지 많은 영향을 줄 것으로 생각되지는 않는다.

Fig. 14 (a) Capacity fading rate and (b) resistivity of electrode as a function of impurity concentration on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Fig. 12 (a)에는 표면의 Ni, Co, Mn의 조성 and 사이클당 용량감소율과의 관계를 나타내었는데, 전이금속의 표면 조성 and 특별한 상관관계를 확인할 수 없었다. 유추해보면, 활물질의 결정구조가 리튬이온의 가역성과 밀접한 관계를 가지기 때문에 표면 조성의 변화가 가역성에 영향을 미치는 수준은 아닐 것으로 판단된다. 전극의 전기전도도는 고율방전에서 중요한 요소 중에 하나이며, Fig. 11에서 고율방전에 따른 용량변화를 조사하였는데, Fig. 12 (b)에서 표면의 화학조성과 전기전도도(저항)와의 관계를 살펴보면, Ni의 농도가 높으면 대체적으로 전극의 저항이 낮아지고

반대로 Co의 농도가 증가하면 저항은 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 전기전도도와 고율방전과는 밀접한 관계가 있음을 확인하였고, 플라즈마 처리를 통해 표면에 Ni의 함량을 약간 증가시키는 것이 전극의 전기전도도 향상에 도움이 될 수 있음을 확인하였다.

표면 불순물인 LiOH와 Li₂CO₃의 함량이 초기 용량에 미치는 영향을 Fig. 13 (a)에 나타내었다. 예측과 달리 불순물의 함량이 증가함에 따라 초기 용량이 점차 증가하는 경향을 보인다. 표면의 Ni 주변에 불순물이 존재할 확률이 높다고 가정할 경우, 수소플라즈마 처리에 따라 불순물인 LiOH와 Li₂CO₃가 일부 제거되고, 이로 인해 표면에 Ni의 농도가 증가할 수 있다. 전기화학적으로 활성인 Ni과 Co의 농도비에서 Co의 농도가 증가함에 따라 초기 용량은 일반적으로 증가하게 된다²⁵⁾. 표면의 일부 조성비가 전체 입자의 용량을 결정할 수는 없으나 어느 정도 초기 용량에 영향을 미칠 수는 있을 것이다. 그러나 이러한 추론이 완벽하게 표면 불순물과 초기 용량과의 관계를 설명할 수는 없을 것이다. 하지만 불순물의 제거와 표면 Ni 함량의 증가는 어느 정도 연관성이 존재하며, 이로 인해 초기 용량이 변할 수 있다는 것을 확인하였다. Fig. 13 (b)에 나타난 바와 같이, 표면 불순물의 농도와 C rate에 따른 용량감소율과는 특별한 관계를 확인하지는 못하였다. 마지막으로, Fig. 14에 표면 불순물과 사이클당 용량감소율 및 전극의 전기전도도와와의 관계를 나타내었는데, 특별한 상관관계를 확인할 수는 없었다.

4. 결 론

수소 플라즈마 처리에 따라 활물질의 결정구조와 표면의 형상은 변화가 없었지만 표면의 불순물이 제거되는 효과를 볼 수 있었으며, 이로 인해 표면에 존재하는 Ni, Co, Mn의 조성 변화가 약간 발생하였다. 수소 플라즈마 처리에 의한 물질의 변화와 리튬2차 전지에서의 충방전 성능과의 관계를 살펴본 결과, 수소 플라즈마는 활물질의 표면에만 영향을 주었으며, 활물질 내부로의 침투가 어려워 리튬이온의 삽입과

탈리(충방전)에 큰 영향을 미치지 않는으나, 표면의 Ni 함량의 증가와 전기전도도의 변화로 인해 초기 용량 및 rate capability에 약간의 변화가 발생하였다. 하지만 지속적인 충방전에 따른 성능 변화는 거의 나타나지 않았으므로, 종합적으로 판단할 때, 플라스마에 의한 활물질 표면처리는 내부에 영향을 주지 않고 표면 개질에 유용한 기술로 활용할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 국가핵융합연구소 주요사업 및 기초기술연구회 학연공동연구센터사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. 요시오 마사키(김상필 역), 리튬 이온 2차 전지 2판, 재료와 응용, 다솜 출판사, 2002.
2. 전자부품 연구원, 리튬 이차전지 기술동향 보고서, p. 18, 2005.
3. G.V. Zhuang, G. Chen, J. Shim, X. Song, P.N. Ross, T.J. Richardson, "Li₂CO₃ in LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathodes and its effects on capacity and power", J. Power Sources, Vol. 134, 2004, p. 293.
4. H. Liu, Y. Yang, J. Zhang, "Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO₂ with CO₂", J. Power Sources, Vol. 173, 2007, p. 556.
5. R. Moshtev, P. Zlatilova, S. Vasilev, I. Bakolova, A. Kozawa, "Synthesis, XRD characterization and electrochemical performance of overlithiated LiNiO₂", J. Power Sources, Vol. 81-82, 1999, p. 434.
6. K. Matsumoto, R. Kuzuo, K. Takeya, Yamanaka, "Effects of CO₂ in air on Li deintercalation from LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂", J. Power Sources, Vol. 81-82, 1999, p. 558.
7. 노태협, "차세대 산업 기술과 플라스마", 물리학과 첨단기술, Vol. 17, 2008, p. 39.
8. 엄환섭, "대기압 플라스마와 응용", 한국진공학회지, Vol. 15, 2006, p. 117.
9. A.A. Benedetti-Pichler, M. Cefola, B. Waldman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 327 (1939).
10. S. Miyazaki, T. Chiba, K. Ishida, "NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL", US Patent 20110076558.
11. T. Ohzuku, Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries", Chem. Lett. Vol. 30, 2001, p. 642.
12. J. Belharouak, Y.-K. Sun, K. Amine, "Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as a suitable cathode for high power applications", J. Power Sources, Vol. 123, 2003, p. 247.
13. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, T. Ohzuku, "Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries: II. Preparation and Characterization", J. Electrochem. Soc. Vol. 152, 2005, p. A1434.
14. K. Shizuka, C. Kiyohara, K. Shima, Y. Takeda, "Effect of CO₂ on layered Li_{1+z}Ni_{1-x-y}Co_xM_yO₂ (M=Al, Mn) cathode materials for lithium ion batteries", J. Power Sources, Vol. 166, 2007, p. 233.
15. Y.-K. Choi, K.-I. Chung, W.-S. Kim, Y.-E. Sung, S.-M. Park, "Suppressive effect of Li₂CO₃ on initial irreversibility at carbon anode in Li-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 104, 2002, p. 132.
16. T. Ohzuku, A. Ueda, "Solid-state redox reactions of LiCoO₂ for 4 volt secondary lithium cells", J. Electrochem. Soc. Vol. 141, 1994, p. 2972.
17. P. Wilk, J. Marzec, J. Molenda, "Structural and electrical properties of LiNi_{1-y}Co_yO₂", Solid State Ionics, Vol. 157, 2003, p. 109.
18. D.P. Abraham, J. Liu, C.H. Chen, Y.E. Hyung, M. Stoll, N. Elsen, S. MacLaren, R. Twisten, R. Haasch, E. Sammann, I. Petrov, K. Amine, G. Henriksen, "Diagnosis of power fade mechanisms in high-power lithium-ion cells", J. Power Sources, Vol. 119-121, 2003, p. 511.
19. J. Shim, K.A. Striebel, "Characterization of high-power lithium-ion cells during constant current cycling: Part I. Cycle performance and electrochemical diagnostics", J. Power Sources, Vol. 122,

- 2003, p. 188.
20. Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, "Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)", J. Power Sources, Vol. 119-121, 2003, p. 644.
21. Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku, "Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries: I. First-Principles Calculation on the Crystal and Electronic Structures", J. Electrochem. Soc., Vol. 151, 2004, p. A1545.
22. B. J. Hwang, Y. M. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, "A Combined Computational/ Experimental Study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ", Chem. Mater., Vol. 15, 2003, p. 3676.
23. N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, "Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries: III. Rechargeable Capacity and Cycleability", J. Electrochem. Soc. Vol. 154, 2007, p. A314.
24. K.-T. Lee, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, "Synthesis and electrochemical performances of core-shell structured $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.8}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}]\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries", J. Power Sources, Vol. 195, 2010, p. 6043.
25. I. Kwon, H. Kim, M. Song, "Synthesis of $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ and electrochemical properties of their mixtures for lithium secondary battery", Vol. 15, 2004, p. 62.