Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 22, No. 3, 2019, 128-137
https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.3.128

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

다양한 전착조건에서 제작된 리튬 전극의 특성 연구

임라나 · 이민희 · 김점수*

동아대학교 화학공학과

(2019년 8월 13일 접수 : 2019년 8월 18일 수정 : 2019년 8월 19일 채택)

Comparison of Characteristics of Electrodeposited Lithium Electrodes Under Various Electroplating Conditions

Rana Lim, Minhee Lee and Jeom-Soo Kim*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received August 13, 2019 : Revised August 18, 2019 : Accepted August 19, 2019)

초 록

리튬은 가장 가벼운 금속일 뿐만 아니라 낮은 환원전위(-3.04 V vs. SHE)와 큰 이론용량(3860 mAh g^{-1})을 가지고 있어 차세대 음극 소재로 연구되고 있다. 리튬 금속을 전극으로 사용하는 리튬이차전지의 경우 전지의 효율과 에너지 밀도 극대화를 위해 얇은 두께의 리튬 전극이 필요하지만 기존의 리튬 박을 제조하는 물리적인 압연 방법으로는 일정수준 이하의 두께를 가지는 리튬 박을 제조하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 물리적인 방법 대신 전해도금법으로 박막의 리튬을 전착하여 전해도금 시 사용되는 전해액의 종류와 전착 조건이 전착 특성 및 전착된 리튬의 전기화학 특성에 주는 영향을 확인하였다. 전착 전해액의 농도가 높을 수록 리튬 덴드라이트(dendrite) 형성 억제에 유리한 크고 둥근 형태의 리튬 입자를 형성하였으며 우수한 stripping 효율 (92.68%, 3M LiFSI in DME) 을 나타냈다. 전착 속도(전류 밀도)의 경우 속도 증가에 따라 리튬이 길이 방향으로 성장하여 길고 끝이 뾰족한 형태를 가지는 경향을 보였으며, 이로 인한 비표면적 증가로 전착된 리튬 전극의 stripping 효율이 감소(90.41%, 3M LiFSI in DME, 0.8 mA cm^{-2})하는 경향을 확인하였다. 두 종류의 염과 용매를 조합하여 얻은 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME : DOL (1 : 1 vol%) (Du-Co) 전해액에서 전착된 리튬 전극이 가장 우수한 stripping 효율 (97.26%) 및 안정적인 가역성을 보였으며, 이는 염의 분해물로 구성된 전극 표면 피막의 Li-F 성분이 주는 안정성 향상과 피막의 유연성을 부여하는 DOL 효과에 기인한 것으로 추정된다.

Abstract : A lithium is the lightest metal on the earth. It has some attractive characteristics as a negative electrode material such as a low reduction potential (-3.04 V vs. SHE) and a high theoretical capacity (3,860 mAh g^{-1}). Therefore, it has been studied as a next generation anode material for high energy lithium batteries. The thin lithium electrode is required to maximize the efficiency and energy density of the battery, but the physical roll-press method has a limitation in manufacturing thin lithium. In this study, thin lithium electrode was fabricated by electrodeposition under various conditions such as compositions of electrolytes and the current density. Deposited lithium showed strong relationship between process condition and its characteristics. The concentration of electrolyte affects to the shape of deposited lithium particle. As the concentration increases, the shape of particle changes from a sharp edged long one to a rounded lump. The former shape is favorable for suppressing dendrite formation and the elec-

*E-mail: JSenergy@dau.ac.kr

trode shows good stripping efficiency of 92.68% (3M LiFSI in DME, 0.4 mA cm^{-2}). The shape of deposited particle also affected by the applied current density. When the amount of current applied gets larger the shape changes to the sharp edged long one like the case of the low concentration electrolyte. The combination of salts and solvents, 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME : DOL [1 : 1 vol%] (Du-Co), was applied to the electrolyte for the lithium deposition. The lithium electrode obtained from this electrolyte composition shows the best stripping efficiency (97.26%) and the stable reversibility. This is presumed to be due to the stability of the surface film induced by the Li-F component and the DOL effect of providing film flexibility.

Keywords : Lithium Metal Battery, High Energy Density, Advanced Anode Material, Electrodeposition, Thin Lithium Electrode

1. 서 론

리튬이온전지는 상용화 된 이차전지 중 가장 우수한 특성을 가지는 전지로 핸드폰, 노트북 등 휴대용 소형장치에 광범위하게 사용되어 왔다. 최근 화석연료 고갈 및 이산화탄소 배출 규제 등의 이슈로 인해 전기자동차와 에너지저장장치(ESS)가 큰 관심을 받고 있으며, 이 분야에 적용되는 중대형 리튬이온전지 시장 또한 급격히 성장하고 있다. 리튬이온전지의 에너지 밀도는 전기자동차의 주행거리, ESS의 에너지 저장량에 직접적인 영향을 미치므로 높은 에너지 밀도 특성이 요구되어 지고 있다.[1,2] 1970년대 제안된 초기 리튬 이차전지에서 리튬 금속을 직접 음극으로 활용하려는 시도가 있었으나, 그 위험성으로 인해 실제 상용화 되지는 못하였다.[2,3] 리튬 대체 음극 소재로 이온상태의 리튬이 가역적으로 삽입/탈리 가능한 탄소계의 소재가 리튬 대체 음극소재로 개발되었고 현재까지 널리 사용되고 있다. 흑연은 탄소계 소재 중 독보적으로 사용 우위에 있으나 용량의 한계 때문에 (~372 mAh g^{-1}) 추가적인 에너지밀도의 향상을 위해서는 새로운 음극 소재가 필요하다.[4-6] 리튬은 가벼울 뿐 아니라 낮은 환원전위 (-3.04 V vs. SHE)와 3,860 mAh g^{-1} 의 높은 이론 용량을 가지고 있어 고에너지 차세대 음극 소재로 활발한 연구가 진행되고 있다.[7] 리튬 금속을 음극으로 적용할 때, 전지의 효율과 에너지밀도를 극대화하기 위해서는 얇은 두께의 리튬 전극이 필요하지만 일반적으로 리튬 박 제조에 사용되고 있는 물리적 압연 방법으로는 리튬의 두께를 제어하는데(≤ 20 μm) 한계가 있다.[8] 전해도금법을 이용하면 얇은 두께를 가지는 리튬 전극의 제조가 가능하나 전해도금에 사용되는 전해액 조성과 도금 조건에 따라 전착된 리튬의 특성에 차이가 발생한다.[9-12] 따라서 전해도금 시 사용되는 전해액의 종류와 도금 조건에 따라 전착되는 리튬의 물성 및 이들의 전기화학적 반응성이 어떻게 변하는지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 대표적인 리튬염 두 종류(LiFSI, LiTFSI)와 용매(DME, DOL)의 조합을 통해 전해액 농도 및 조성을 조절하여 리튬 전착에 사용되는 전해액을 설계하고, 전해액의 조성 및 전류밀도(전착속도)를 변수로 다양한 리튬 전착 전극을 제조하였다. 전착 과정에서의 과전압, 전착된 리튬의 형상, 전기화학반응(stripping) 효율, 전착 리튬 표면피막 성분 등을 평가 및 분석하여 전착 조건(전해액 조성 및 공정조건)이 전착 과정 및 전극 특성에 미치는 영향을 정리하여 보고한다.

2. 실 험

2.1 전착 리튬 전극 제조 및 분석

LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)imide, enchem), LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, enchem)을 리튬 염으로, DME (1,2-dimethoxyethane, enchem), DOL(1,3-dioxolane, enchem)을 용매로 사용하여, 다음과 같이 6종의 전착용 전해액을 제조하였다. 1M LiFSI in DME, 2M LiFSI in DME, 3M LiFSI in DME, 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME (Dual), 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME : DOL[1 : 1 vol%] (Du-Co), 3M LiFSI in DME : DOL[1 : 1 vol%] (Co-solvent).

전착 리튬 제조를 위한 2032 coin-type 셀은 전착 상대전극으로 리튬 (600 μm 두께, 15Ø 직경), 전착용 집전체로 구리 (20 μm 두께, 16Ø 직경), polypropylene (PP) 분리막 (25 μm 두께, 19Ø 직경)으로 구성되었다. 전착용 셀은 Ar 분위기에 수분이 1 ppm 이하로 제어된 글로브박스 내에서 조립되었다. 전착 과정은 CTS-LAB(BaSyTec.)설비를 이용하여 진행하였으며, 리튬 전착 용량은 4 mAh cm^{-2} 가 되도록 제어하였다. 전착 과정에서 초기 과전압은 초기 전압 강하 현상에서 나타나는 가장 낮은 전위 값과의 차이이며, 전착 과정의 과전압은 전압이 안정화된 이후 유지되는 마지막 전위 값과의 차이로 전착 조건에 따른 과전압을 비교하였다. 전착된 전극의 회수를 위해 셀

을 해체하여 전극 표면의 전해액 성분을 DME로 제거하였으며, 이 모든 과정은 글로브 박스 내에서 진행하였다.

주사전자현미경 (SEM, FEI, Inspect F50)을 사용하여 전착 된 리튬의 형상 및 전착 전극 두께 확인하였다. 또한 X-ray 광전자 분광기 (XPS, Thermo Fisher Scientific, K-ALPHA+XPS System)를 사용하여 리튬 표면에 형성된 SEI(solid electrolyte interphase) 성분을 분석하였다. XPS 측정조건으로 monochromatic Al Ka(hv = 1486.6 eV) source가 사용되었고, energy는 72W (12kV)로 작동되었다. 측정결과는 C1s(284.6 eV)로 보정한 후 분석하였다.

2.2 전착 전극의 전기화학성능 평가

전착 된 리튬 전극의 전기화학 성능 평가는 2032 coin-type cell을 이용하여 CTS-LAB(BaSyTec.)으로 진행되었다. 전기화학 성능 평가 셀은 전착된 리튬 전극, 전착 상대전극 리튬 (200 μm 두께, 15Ø 직경), polypropylene (PP) 분리막 (25 μm 두께, 19Ø 직경)으로 구성되었다.

전착 전극의 stripping 효율 평가를 위해 카보네이트 기반 전해액인 1M $LiPF_6$ in EC : DEC : DMC (1 : 2 : 1 vol%) + 2 wt% VC (enchem)가 공통적으로 적용되었다. Stripping 평가는 전류밀도 0.2 mA cm^{-2} 으로 cell 전압이 1.0 V 에 도달할 때까지 진행하였으며, stripping 효율은 Coulombic efficiency(%) = Q(stripping) / Q(plating) * 100 식을 이용하여 계산하였다.

전착 전극의 plating / stripping 가역성 평가를 위해 3M LiFSI in DME (enchem)가 적용되었으며, 고정된 전류밀도(4 mA cm^{-2})에서 1 mAh cm^{-2} 만큼 plating / stripping 과정을 반복하였다. 평가는 stripping 최종 전압이 3.0 V에 도달할 때까지 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 전해액의 농도는 점도 및 전도도 뿐만 아니라 전극 표면에 형성되는 SEI 피막 성분에도 영향을 미친다.[13,14] 리튬 전착 반응에서 전해액의 농도가 미치는 영향을 확인하기 위해 세가지 농도의 전해액 1M LiFSI in DME, 2M LiFSI in DME, 3M LiFSI in DME에서 리튬을 전착 시켰다. Fig. 1은 전착과정 중 셀의 전압거동을 나타내고 있다. 모든 전해액에서 전착 초기 과전압 거동이 관찰되었으며, 1시간 이후 안정화되어 종료 시까지 유지된다. Fig. 1-b에 나타난 전착 초기 과전압은 전해액 농도가 증가할 수록 -104.90 mV, -60.86 mV, -49.38 mV로 감소하는 경향

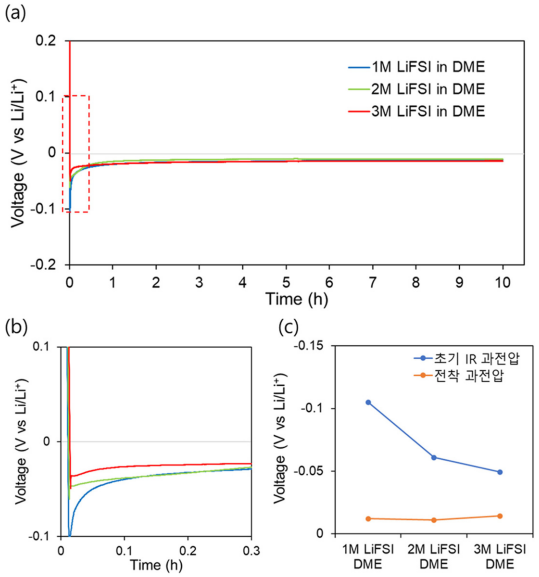

Fig. 1. Process of Li-metal plating at 0.4 mA cm^{-2} current density with electrolytes having different concentration (1M, 2M, 3M LiFSI in DME); (a) overall voltage profile, (b) enlarged early process showing IR drop, and (c) comparing overpotentials.

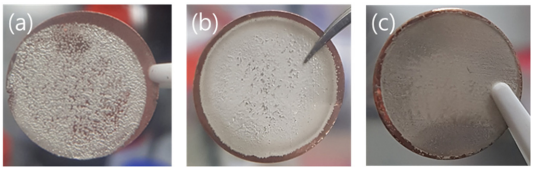

Fig. 2. Pictures of electrodeposited Li-metal electrodes with different salt concentration; (a) 1M LiFSI in DME, (b) 2M LiFSI in DME, and (c) 3M LiFSI in DME.

을 보이며, 이는 무기 피막 성분의 증가에 따른 리튬 이온의 반응성 향상에 의한 결과라 할 수 있다. 고농도에서는 용매 대비 염에 의한 분해가 지배적으로 일어나므로 SEI에 무기 성분의 비율이 증가하게 되고 구리 집전체 표면에 공급되는 리튬이온의 양이 충분하여 리튬의 반응성 향상에 도움을 준다.[15] 초기 이후 전착 과정의 과전압은 -10.87 mV ~ -14.30 mV (vs. Li/Li^+)로 전해액 농도와 무관하게 유사한 값을 나타낸다.

전착이 완료된 셀을 해체하여 전착 전극을 육안으로 확인한 결과(Fig. 2), 1M 전해액을 사용한 경우는 전착면이 매우 불균일하여 전착 전극 사이로 집전체 표면이 관찰되나 전해액 농도가 높아짐에 따라 고밀도의 균일한 전극이 형성되었다. 전착된 리튬 박의 표

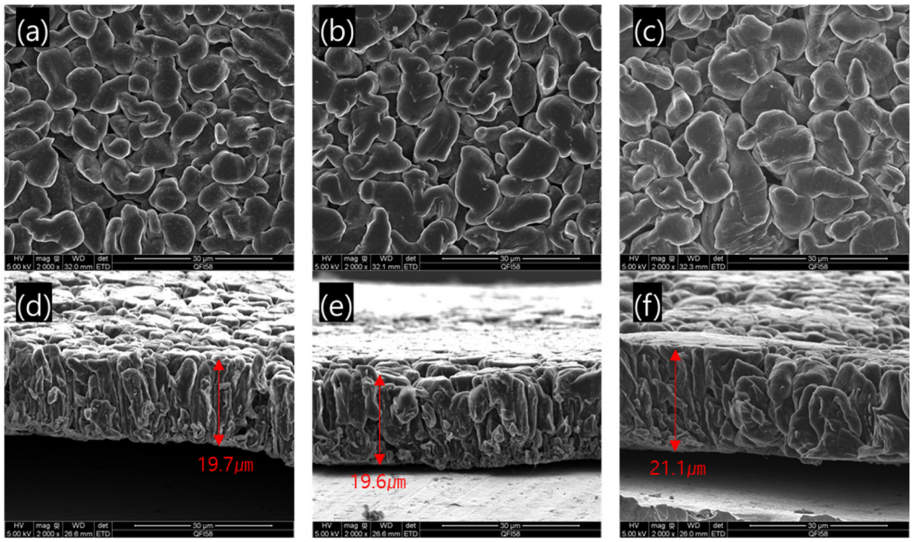

Fig. 3. SEM images of electrodeposited the Li-metal electrode top(a-c) and side(d-f) view; (a,d) 1M LiFSI in DME, (b,e) 2M LiFSI in DME, and (c,f) 3M LiFSI in DME.

면 형상과 내부 형상을 확인하기 위해 전착 전극의 평면 및 단면을 SEM으로 관찰하였다(Fig. 3). 전착된 전극의 두께는 모든 샘플에서 약 19~21 μm로 전해액 농도에 따른 차이가 크지 않은 반면, 전착된 리튬의 입자는 전해액 농도가 증가함에 따라 작고 긴 바늘모양에서 크고 둥근 모양으로 변화되는 경향을 나타낸다. 크고 둥근 모양의 리튬 입자가 가늘고 긴 바늘모양 대비 리튬 덴드라이트 형성 억제에 유리한 것으로 알려져 있으므로 고농도 전해액이 덴드라이트 형성 억제에 유리한 몰폴로지 형성에 도움이 된다고 할 수 있다.[10)]

각 농도 별 전해액에서 전착된 전극들을 1M $LiPF_6$ in EC : DEC : DMC (1 : 2 : 1 vol%) + 2 wt% VC 전해액으로 동일한 조건에서 stripping한 결과, 1M 전착 전해액 전극은 68.87%, 2M 전착 전해액 전극은 91.46 %, 3M 전착 전해액 전극은 92.68%로 전착에 사용된 전해액의 농도가 높을수록 stripping 효율이 증가하는 결과를 보였다(Fig. 4). 저농도 전해액에서 나타나는 낮은 효율은 전착의 불 균일성과 증가된 비표면적으로 인해 전극 표면에 피막이 많이 형성된 결과로 볼 수 있다.[16)] 따라서 전착 전해액의 농도가 증가 할 수록 표면이 균일하며, 덴드라이트 형성을 억제하고, 높은 stripping 효율을 나타내는 리튬 전극을 제조 하기에 유리하다고 할 수 있다.

리튬 전착 형상에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요소로 전착 속도를 들 수 있다. 전착 속도는 생산성 면에서 반드시 고려되어야 하는 사항이지만, 전착된 전극 특성에 영향을 미치므로 그 영향을 확인할 필요

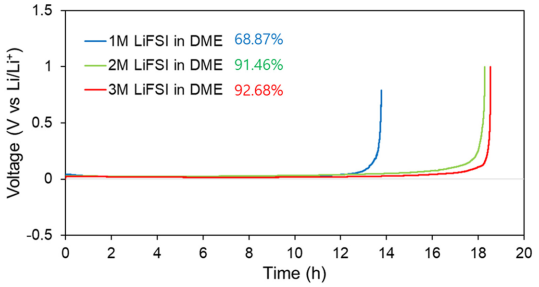

Fig. 4. Voltage profiles of the Li-metal electrode during stripping process; electrodes were prepared with electrolytes having different salt concentration (1M, 2M, 3M LiFSI in DME plating samples).

가 있다. 전착 속도 실험을 위해 전착 시 전류밀도를 조절하였으며, 전해액 농도 별 실험에서 가장 높은 효율을 보였던 3M LiFSI in DME 전해액을 기준 전착 전해액으로 사용하였다. 전착 용량을 4 mAh cm^{-2}로 고정하고 각각 0.2 mA cm^{-2} - 20시간, 0.4 mA cm^{-2} - 10시간, 0.8 mA cm^{-2} - 5시간으로 전착하여 전착 속도 별 3종의 전착 샘플을 얻었다. 전류밀도에 따른 전착 시 과전압을 비교한 결과, 초기 IR에 의한 과전압과 전착 과전압 모두 전착 전류밀도가 높을수록 선형으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). 일정한 저항에서 전류증가에 따른 전압 증가가 관찰되어 Ohm의 법칙을 따르는 것으로 판단된다. 전착 전극은 육안으로는 전류밀도와 무관하게 모두 균일한 것으로 관찰된

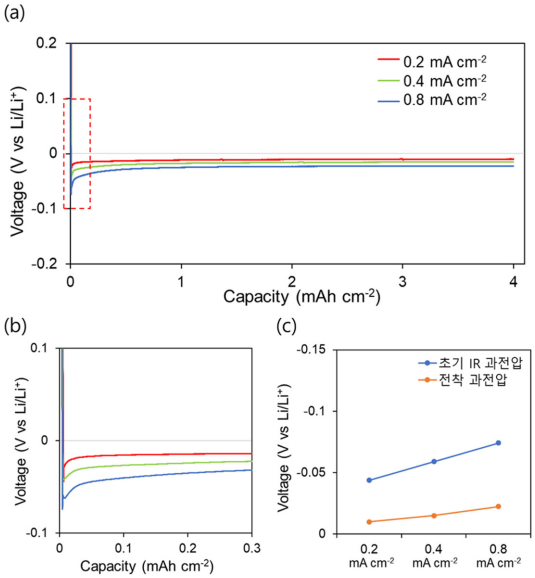

Fig. 5. Process of Li-metal plating at various current density (0.2 mA cm^{-2}, 0.4 mA cm^{-2}, 0.8 mA cm^{-2}); (a) voltage profiles, (b) enlarged early process showing IR drop, and (c) comparing overpotentials.

다(Fig. 6). Fig. 7에 나타낸 전착 전극의 SEM 결과, 전착 두께는 모두 약 21 μm이지만 전류밀도가 증가할수록 리튬 입자가 가늘고 긴 입자 형상을 가지는 경향을 보인다. 전류밀도 증가에 의해 전착 초기 과전압이 커지면 작은 크기의 리튬 핵이 다량 형성되고,[17] 핵에서 성장하는 리튬 입자는 길이 방향으로 성장을 선호하여 aspect ratio가 커지는 결과를 가져온다. 전류밀도 별로 전착된 리튬을 stripping한 결과 (Fig. 8), 전착 전류밀도가 높을 수록 stripping 효율이 감소하였다. (0.2 mA cm^{-2} - 93.60%, 0.4 mA cm^{-2} - 92.52%, 0.8 mA cm^{-2} - 90.41%) 입자 형상에 따라 증가된 비표면적으로 인해 전극 표면에 피막이 많이 형성된 결과이

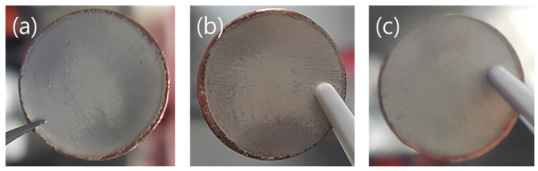

Fig. 6. Pictures of electrodeposited Li-metal electrodes at different current density; (a) 0.2 mA cm^{-2}, (b) 0.4 mA cm^{-2}, and (c) 0.8 mA cm^{-2}.

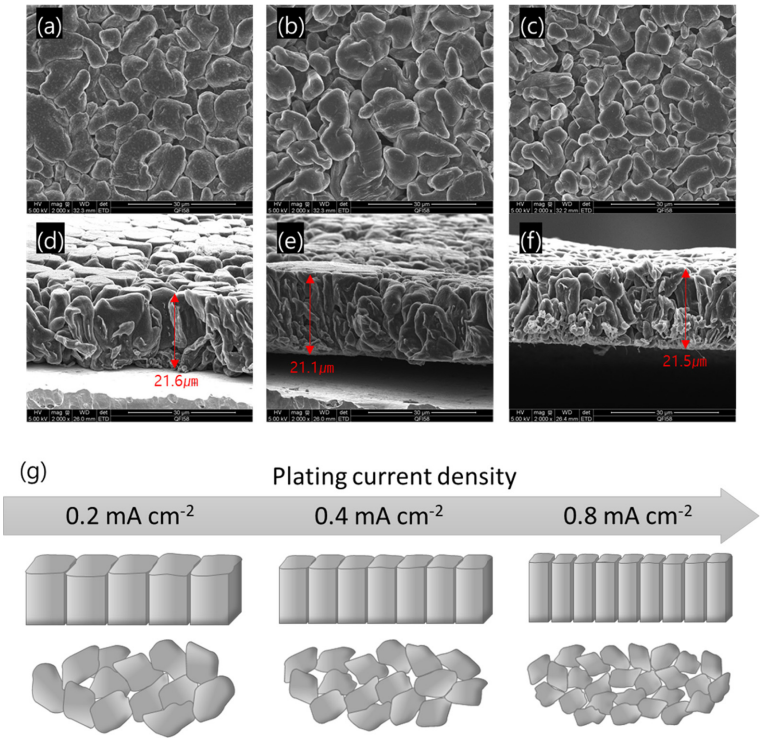

Fig. 7. SEM images of electrodeposited Li-metal electrode top(a-c) and side(d-f) view; (a,d) 0.2 mA cm^{-2}, (b,e) 0.4 mA cm^{-2}, (c,f) 0.8 mA cm^{-2}. Schematic view of (g) the lithium morphology at various current densities.

다. 결론적으로 주어진 전해액의 농도에서 전류밀도 증가 시 피막이 형성될 수 있는 비표면적이 증가하고 이로 인해 전착 과정의 과전압 증가에 영향을 미치며 전착 전극의 stripping 효율 감소를 초래한다.

전해액 농도(3M) 및 전착 전류밀도(0.4 mA cm^{-2})를 동일하게 유지하면서 리튬 염과 용매 조합을 변경한 다양한 전해액 환경에서의 전착 과정과 전착 전극의 특성을 비교하였다. 전해액의 조성은 전해액 물성 뿐만 아니라 SEI 피막의 성분 차이로 인해 리튬 전착 특성에 영향을 미칠 수 있다. 표면 피막이 LiF-rich 무기성분으로 구성되면 에너지 장벽이 낮아져 빠른 리튬의 확산이 가능하므로 리튬이 둥글고 평평한 모양으로 전착된다는 보고가 있으며,[18] cyclic ether인 DOL은 전해액 분해 시 poly-DOL oligomer와 elastomer를 포함하는 유연한 피막을 형성하는 것으로 알려져 있다.[19] 그러므로 피막성분으로 LiF를 형성할 수 있는 리튬 염 2종(LiFSI, LiTFSI)과 유연한 피막을 형성하는 용매를 설계하여(DME + DOL) 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME : DOL[1 : 1 vol%] (Du-Co) 전해액을 제조하였다. 비교군으로는 3M LiFSI in DME, 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME (Dual), 3M LiFSI in DME : DOL[1 : 1 vol%] (Co-solvent) 3종의 전해액을 적용하였다.

제조한 전해액 조성 별 전착 거동을 비교한 결과 (Fig. 9), 각 전해액에 따른 초기 IR 과전압은 다음과 같이 3M LiFSI in DME (-49.38 mV) < Du-Co (-52.26 mV) < Dual (-67.90 mV) < Co-solvent (-77.46 mV) 순서로 증가하며(Fig. 9-b), 전착 과전압은 Du-Co (-10.87 mV) < 3M LiFSI-DME (-14.30 mV)

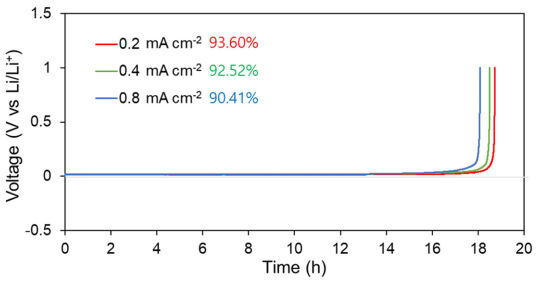

Fig. 8. Voltage profiles of Li-metal electrodes during stripping process; electrodes were prepared under different current density (0.2 mA cm^{-2}, 0.4 mA cm^{-2}, 0.8 mA cm^{-2}).

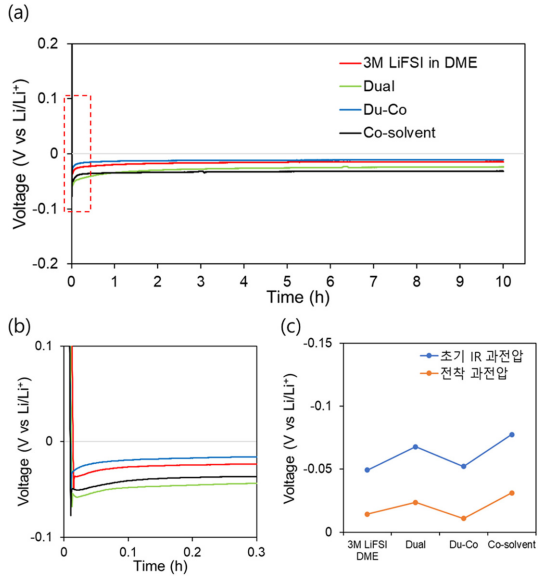

Fig. 9. Process of Li-metal plating at 0.4 mA cm^{-2} current density with various electrolytes (3M LiFSI in DME, Dual, Du-Co, Co-solvent); (a) voltage profiles, (b) enlarged early process showing IR drop, and (c) comparing overpotentials.

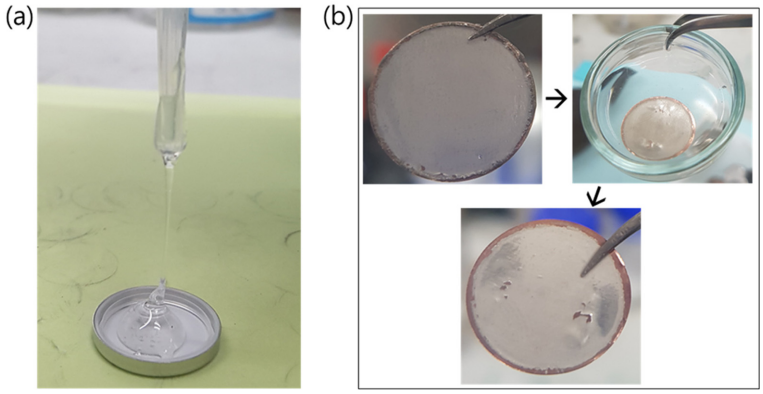

Fig. 10. Pictures of (a) Co-solvent electrolyte, and (b) the condition of deposited Li-metal electrodes.

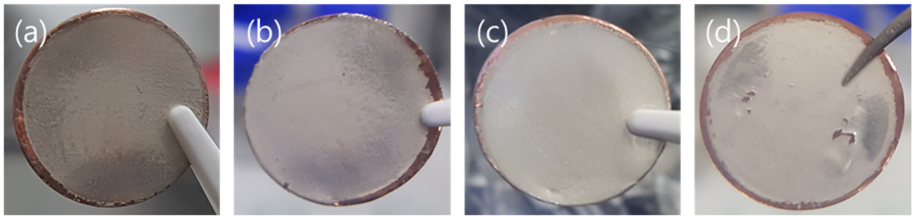

Fig. 11. Pictures of electrodeposited Li-metal electrodes with different electrolytes; (a) 3M LiFSI in DME, (b) Dual, (c) Du-Co, and (d) Co-solvent.

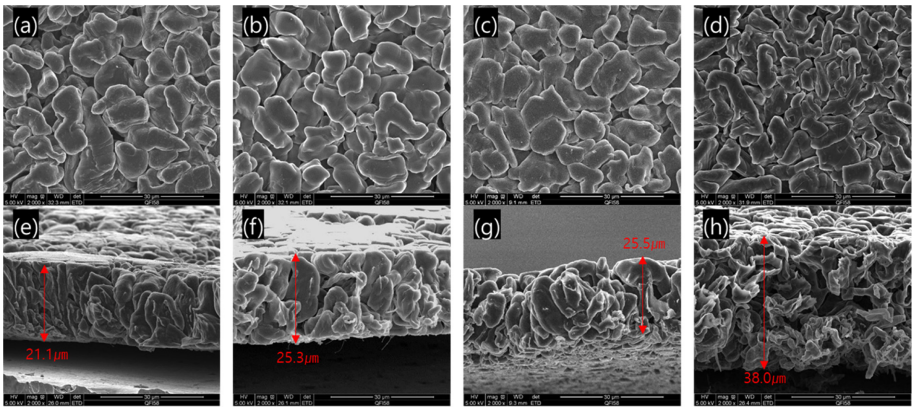

Fig. 12. SEM images of electrodeposited Li-metal electrodes top(a - d) and side(e - h) view; (a, e) 3M LiFSI in DME, (b ,f) Dual, (c, g) Du-Co, (d, h) Co-solvent.

< Dual (-23.65 mV) < Co-solvent (-31.29 mV)로 증가하는 결과를 보였다(Fig. 9-c). DME 단일 용매에 LiFSI와 LiTFSI를 복합 염으로 사용한 Dual은 3M LiFSI-DME 대비 초기 IR 및 전착 과전압이 증가한 반면, 복합 염에 DME와 DOL을 공용매로 적용한 Du-Co는 Dual 대비 과전압이 감소하는 효과를 보였다. 하지만, 3M LiFSI 단일 염에 DME와 DOL을 공용매로 적용한 Co-solvent는 다른 전해액들보다 초기 IR 과전압과 전착 과전압이 가장 크며 이는 전해액 물성에 의한 영향이 크게 작용한 것으로 보인다. Fig. 10-a에서 보는 바와 같이 Co-solvent가 일반 전해액과는 달리 매우 높은 점도를 가짐을 알 수 있다. 기 보고된 바에 의하면 LiFSI는 DOL 용매에 아주 낮은 용해도를 가지며, DOL의 open-ring polymerization 반응을 쉽게 유도하는 것으로 알려져 있다.[20] Co-solvent로 전착된 전극은 세척 과정 중 구리 집전체에서 탈락되는 현상이 나타난다(Fig. 10-b). 집전체로부터의 탈락현상은 전착전극과 집전체의 결착력이 저하되어 나타나는 현상으로 전착 리튬의 손실 및 저항 증가에 따른 전극 특성 저하의 원인이 된다. 세척이 완료된 4종 전착 전극의 사진을 Fig. 11에 나타냈다. 사진으로부터 탈락현상이 일어난 Co-solvent 전착 전극을 제외한 나머지 전극이 모두 균일하게 전착된 것을 알 수 있다.

전착된 전극의 형상을 확인하기 위해 SEM으로 해체된 전극의 형상을 관찰하였다. (Fig. 12) 3M LiFSI in DME에서 전착된 리튬은 약 21 μm의 두께를 가지고 LiFSI와 LiTFSI 복합염인 Dual과 Du-Co는 전착된 리튬 층이 약 25 μm 로 증가한다. 전해액 물성이 크게 바뀐 Co-solvent를 제외한 3종 전해액 결과로부터 전착 두께에 영향을 미치는 인자는 용매 조성이 아닌 염 조성(LiFSI, LiTFSI)임을 확인할 수 있다. 하지만 전착 리튬 입자 형상은 샘플 간 큰 차이를 보이지 않는다. 전해액 물성에 큰 차이가 있었던 Co-solvent는 약 38 μm의 두꺼운 리튬 층이 전착 되었고 전착된 리튬 입자가 다른 전해액에 비해 매우 작고 리튬사이 공간도 많아 전착 층의 밀도가 확연히 낮은 모습을 보인다. 각 전착된 전극을 이용하여 1M $LiPF_6$ in EC : DEC : DMC(1 : 2 : 1 vol%) + 2 wt% VC 전해액으로 동일한 조건에서 stripping 효율을 확인하였다(Fig. 13). 3M LiFSI in DME, Dual, Du-Co 전착 전극은 각각 92.68%, 90.70%,

97.26%로 모두 높은 stripping 효율을 보였으나 Co-solvent 전착 전극은 67.73%로 매우 낮은 효율을 나타내었다. 이는 리튬 탈락으로 인한 리튬 손실(Fig. 10-b) 및 입자 사이즈 감소와 기공도 증가에 따른 전착 층 밀도 감소(Fig. 12-d,h)가 전해액과의 부반응 면적을 증가시켜 나타난 결과로 보여진다. 3M LiFSI in DME, Dual, Du-Co 전착 전극의 형상에는 큰 차이가 없으나 stripping효율은 Dual(90.70%) < 3M LiFSI in DME(92.68%) < Du-Co(97.26%) 순서로

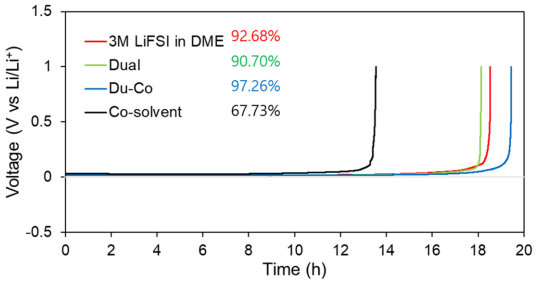

Fig. 13. Voltage profiles of Li-metal electrodes during stripping process; cells were assembled with various electrolytes (3M LiFSI in DME, Dual, Du-Co, Co-solvent plating samples).

증가한다. 전착된 전극의 형상이 유사함에도 stripping 효율에 차이를 보여 전극 표면의 피막 성분이 영향을 끼쳤는지 확인하기 위해 전극 표면 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 14에 나타난 XPS spectra는 전해액 조성 간 전극 표면에 형성된 피막 성분이 확연하게 차이 남을 보여주고 있다. LiTFSI와 LiFSI 염을 포함하는 전해액을 이용하여 리튬 전착 시 전극 표면 피막의 성분은 $Li_2NSO_2CF_3$, $Li_yC_2F_x$, LiF 등이 형성 될 수 있다고 보고된 바 있다.[20] 피막 성분이 균일하지 않으면 각 성분의 전도도 차이로 인해 야기되는 불균일한 전류 밀도 분포가 균일하지 않은 리튬 전착을 유도한다.[10,11] F1s 스펙트럼에서 3M LiFSI in DME는 LiF에 해당하는 684.8 eV 피크만 나타나며, C-F 결합을 나타내는 688 eV 및 Li_2CO_3(또는, Li alkyl carbonate)에 해당하는 C1s 스펙트럼에서의 290 eV 피크는 보이지 않는다. 반면, LiFSI와 LiTFSI가 함께 사용된 Dual과 Du-Co전해액 전착 전극 표면에서는 688 eV 및 290 eV 피크가 나타난다. 이를 통해, LiFSI가 단일 리튬 염으로 사용되면 LiF-rich하고 균일한 SEI를 형성할 수 있다는 것을 알 수 있다. LiF-rich 피막은 리튬 전착 시 리튬 입자를 둥글고 치밀하게 전착 할 수 있는 것으로 알려져 있으므로[18] 이러한 피막 성분의 차이가 3M LiFSI in DME에서 전

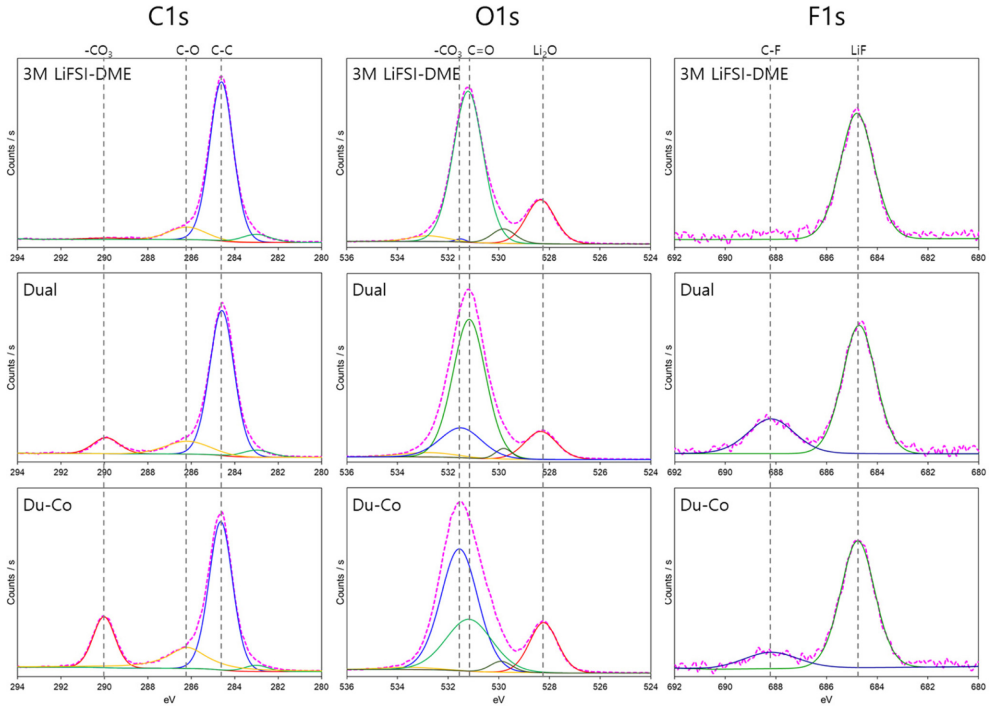

Fig. 14. XPS spectra of the electrodeposited Li-metal surface (3M LiFSI in DME, Dual, Du-Co plating samples).

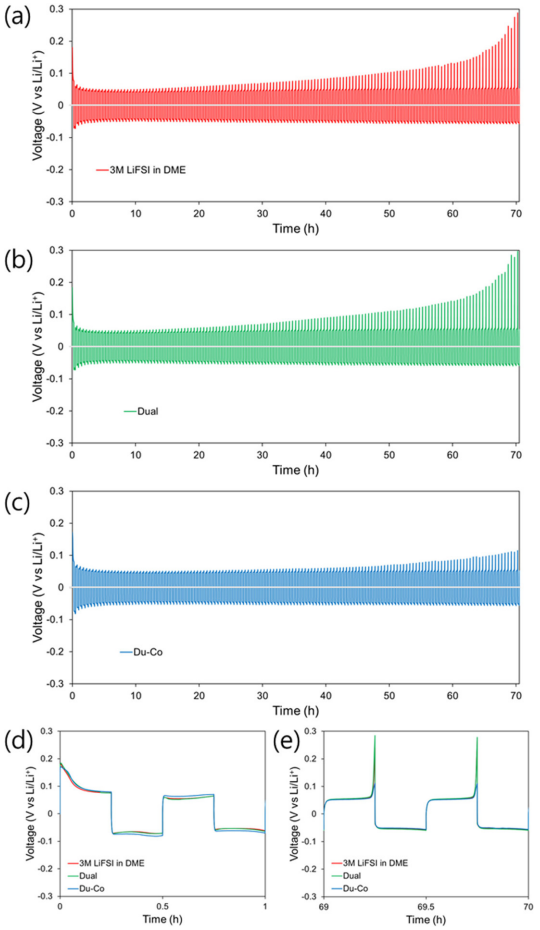

Fig. 15. Galvanostatic cycling behavior of cells assembled with Li-metal electrodes deposited with various electrolytes (4 mA cm^{-2} with capacity limit of 1 mAh cm^{-2}). Electrolytes used for the deposition were (a) 3M LiFSI in DME, (b) Dual, and (c) Du-Co. Enlarged view of voltage profile at (d) initial 2 cycles, (e) 140th cycle (70 h).

착된 리튬 층과 Dual, Du-Co에서 전착된 리튬 층의 두께 변화를 초래하였다고 할 수 있다. XPS 결과로부터 확인한 Dual과 Du-Co 전착 전극의 불 균일한 표면 피막성분은 전극의 stripping 효율을 감소시키는 원인이 될 수밖에 없다. 그러나, Du-Co 전극의 경우 높은 stripping 효율(97.26%)을 나타내는데 그 이유로는 용매 성분 중 DOL이 분해하여 피막에 유연한 특성 부여하기 때문으로 여겨진다. DOL은 리튬 표면에 poly-DOL 성분을 형성하고 이는 피막의 유연성을 향상시켜 전착 및 stripping 과정에서 부피가 변화하는 환경에서 SEI 피막을 안정적으로 유지시킬 수 있다. Du-Co 전착 전극 XPS spectra의 C1s 290 eV와 O1s 531.5 eV 피크로부터 고분자 사슬 연쇄반응의 2차 생성물에 의해 나타나는 -CO_3 결합(Lithium alkyl carbonate)이 존재함을 확인 할 수 있다.[21,22]

전착된 전극의 가역성 평가를 위해 기준 전해액(3M LiFSI in DME)을 사용하고 4 mA cm^{-2} 전류밀도에서 용량을 1 mAh cm^{-2} 로 제한하고 plating / stripping 과정을 반복하였다. (Fig. 15) 3종 전극 모두 유사한 plating / stripping 거동 및 과전압을 보이지만 140 cycle 기준으로 stripping 완료 시점 과전압이 Du-Co (109.7 mV) < 3M LiFSI in DME (274.4 mV) < Dual (277.5 mV) 순서로 증가한다. 동일한 용량제한 조건에서 cycle을 진행하므로 stripping 완료 시점에 발생하는 과전압은 가역성 감소에 의한 결과로 볼 수 있다. 따라서, Du-Co 전착 전극이 우수한 가역성을 가진다고 할 수 있고 이는 전극의 몰폴로지가 리튬 덴드라이트 형성 억제에 유리하고 우수한 피막 특성을 가지기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전해액 농도, 전착 전류밀도, 전해액 조성이 리튬의 전착과정 및 전착된 전극 특성에 미치는 영향을 연구하여 보고 하였다. 전착 전해액 농도가 높을수록 둥글고 큰 리튬 입자가 전착되고 이는 덴드라이트 형성 억제에 유리할 뿐만 아니라 전착 전극의 stripping 효율이 증가하는 결과 (92.68%, 3M LiFSI in DME)를 보였다. 전착 전류밀도가 증가하는 경우에는 리튬 입자가 가늘고 길게 성장하며 aspect ratio가 커지는 경향성을 확인하였다. 이는 전착 과정의 초기 과전압이 증가한 환경에서 작은 크기의 리튬 핵 생성이 영향을 미치는 것으로 판단되며, 전착 전극의 비표면적 증가로 인해 stripping 효율은 90.41%(3M LiFSI in DME, 0.8 mA cm^{-2})로 감소하였다.

리튬 염(LiFSI, LiTFSI)과 용매(DME+DOL)를 조합한 1.5M LiFSI + 1.5M LiTFSI in DME : DOL (1 : 1 vol%) (Du-Co) 전해액에서 전착된 전극은 비교 전해액(3M LiFSI in DME, Dual, Co-solvent) 전착 전극 대비 가장 우수한 stripping 효율(97.26%)과 안정적인 가역성을 보였다. 상기의 결과로부터 리튬 전극의 전기화학반응 효율과 가역성을 향상하는데 Li-F를 피막 성분으로 포함하는 것과 피막이 유연성을 가지게 할 수 있는 물질(DOL)의 사용이 효과적임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재

원으로 한국연구재단-기후변화대응기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2018M1A2A2063337)

참고문헌

1. G. Jeong, Y.-U. Kim, H. Kim, Y.-J. Kim, H.-J. Sohn, 'Prospective materials and applications for Li secondary batteries' *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1986 (2011).
2. R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, M. Winter, 'Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries' *J. Appl. Electrochem.,* **43**, 481 (2013).
3. M. S. WHITTINGHAM, 'Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry' *Science,* **192**(4244), 1126 (1976).
4. R. YAZAMI, PH. TOUZAIN, 'A REVERSIBLE GRAPHITE-LITHIUM NEGATIVE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL GENERATORS' *J. Power Sources,* **9**, 365 (1983).
5. M. Winter, B. Barnett, K Xu, 'Before Li Ion Batteries' *Chem. Rev.,* **118**, 11433 (2018).
6. S.-S. Kim, 'Recent Developments in Anode Materials for Li Secondary Batteries' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **11**, 211 (2008).
7. A. Zhamu, G. Chen, C. Liu, D. Neff, Q. Fang, Z. Yu, W. Xiong, Y. Wang, X. Wang, Bor Z. Jang, 'Reviving rechargeable lithium metal batteries: enabling next-generation high-energy and high-power cells' *Energy Environ. Sci.,* **5**, 5701 (2012).
8. T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, 'Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density' *J Solid State Electrochem.,* **21**, 1939 (2017).
9. H.L. Yu, J.N. Zhao, L.B. Ben, Y. Zhan, Y.D. Wu, X. Huang, 'Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Columnar Structure in a Carbonate-Ether Mixed Electrolyte' *ACS Energy Lett.*, **2**, 1296 (2017).
10. R. Miao, J. Yang, Z. Xu, J. Wang, Y. Nuli, L. Sun, 'A new ether-based electrolyte for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries' *Scientific Reports*, **6**, 21771 (2016).
11. W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, Y. Cui, 'The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth' *Nat. Commun.*, **6**, 7436 (2015).
12. Y. Xie, H. Xiang, P. Shi, J. Guo, H. Wang, 'Enhanced separator wettability by LiTFSI and its application for lithium metal batteries' *Journal of Membrane Science*, **524**, 315 (2017).
13. Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe, A. Yamada, 'A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries' *Chem. Commun.,* **49**, 11194 (2013).
14. P. Verma, P. Maire, P. Novák, 'A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries' *Electrochim. Acta.,* **55**, 6332 (2010).
15. M. Wang, L. Huai, G. Hu, S. Yang, F. Ren, S. Wang, Z. Zhang, Z. Chen, Z. Peng, C. Shen, D. Wang, 'Effect of LiFSI Concentrations To Form Thickness- and Modulus-Controlled SEI Layers on Lithium Metal Anodes' *J. Phys. Chem. C,* **122**, 9825 (2018).
16. S. J. Lee, E. H. Lee, S. A. Lim, 'Characterization of SEI layer for Surface Modified Cathode of Lithium Secondary Battery Depending on Electrolyte Additives' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **19**, 69 (2016).
17. A. Pei, G. Zheng, F. Shi, Y. Li, Y. Cui, 'Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal' *Nano Lett.*, **17**, 1132 (2017).
18. S. Choudhury, L. A. Archer, 'Lithium Fluoride Additives for Stable Cycling of Lithium Batteries at High Current Densities' *Adv. Electron. Mater.,* **2**, 1500246 (2016).
19. D. Aurbach, 'Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries' *J. Power Sources,* **89**, 206 (2000).
20. R. Miao, J. Yang, X. Feng, H. Jia, J. Wang, Y. Nuli, 'Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility' *J. Power Sources,* **271**, 291 (2014).
21. C. Fiedler, B. Luerssen, M. Rohnke, J. Sann, J. Janek, 'XPS and SIMS Analysis of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Formed by Ether-Based Electrolytes' *J. Electrochem. Soc.,* **164**(14), A3742 (2017).
22. D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, 'On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries' *J. Electrochem. Soc.,* **156**(8), A694 (2009).