

카본블랙과 고분자 바인더로 구성된 보호필름을 통한 리튬금속 음극의 성능개선

노성호¹ · 류다영¹ · 장영석¹ · 류지현^{2*}

¹한국산업기술대학교 생명화학공학과

²한국산업기술대학교 지식기반기술-에너지대학원

(2022년 2월 3일 접수 : 2022년 2월 16일 수정 : 2022년 2월 18일 채택)

Enhanced Performance of Li Metal Negative Electrode using Protection Film by Carbon Black and Polymeric Binder

Seong Ho Noh¹, Da Young Ryu¹, Young Seok Jang¹, and Ji Heon Ryu^{2*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University, 237 Sangdaehak-ro,
Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, 237 Sangdaehak-ro,
Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received February 3, 2022 : Revised February 16, 2022 : Accepted February 18, 2022)

초 록

본 연구에서는 리튬금속 수지상의 형성을 효과적으로 억제하기 위해 리튬금속 표면에 물리적 보호막을 제공할 필름을 제조하였다. 필름은 기계적 강도가 우수하고 전기화학적 안정성이 높은 바인더인 유기물 polyvinylidene fluoride (PVDF)와 전기전도성이 우수한 무기물 입자인 카본블랙 (Super-P)을 사용해 유기-무기 복합체 기반의 필름을 제조하고 리튬금속 음극의 표면에 적용하였다. 먼저 필름이 내부단락을 지연시키는 정도를 확인하기 위해 일정한 값의 전류를 계속 인가하며 내부단락의 발생을 측정하였다. 그 결과 보호필름에 사용된 카본블랙 함량이 증가함에 따라 내부단락 시점이 지연되었으며, 필름을 사용하지 않은 리튬금속 전극과 비교할 때 내부단락 시점이 크게 지연된 것을 확인하였다. 또한, 필름의 두께와 함량을 달리하여 전기화학적 성능을 평가한 경우, 필름의 두께가 두꺼운 것이 사이클 성능이 좋지 않았고 카본블랙 함량이 늘어날수록 사이클 성능이 개선됨을 확인하였다. 이처럼 카본블랙을 포함한 고분자 필름을 리튬금속 표면에 적용함으로써 내부단락 시점이 지연되고 사이클이 진행되는 동안 낮은 과전압을 나타내는 것이 확인되었지만, 추가적인 개선을 통해 더 안정한 사이클 성능이 확보되어야 할 것이다.

Abstract : In this study, the surface protection film based on organic-inorganic composite is manufactured for suppressing lithium dendrite growth, and the film is applied on the surface of Li metal negative electrode for lithium metal batteries (LMBs). The film is consist of the polyvinylidene fluoride (PVDF) polymeric binder which has good mechanical strength and high electrochemical stability, and carbon black (Super-P) which has outstanding electrical conductivity as the inorganic compound. First, in order to confirm the suppression of the internal short circuit by the lithium dendrite, the time required for the short circuit is measured while a constant current is continuously applied. As a result, the internal short circuit is delayed in proportion to the carbon black content of the film, and it is significantly delayed than bare Li

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

metal electrode which does not use protection film. The cycle performance of the thick protection film (8 μm), is worse than that of the thin film (4 μm). However, as the carbon black content of the film increased, the cycle performance is improved. Thus, the surface protection film based on carbon black/PVDF composite can delay the internal short circuit, and has low overvoltage during the cycle. However, more stable cycle performance needs to be built through further improvements.

Keywords : Lithium metal electrode, Negative electrode, Protection film, Carbon black, Secondary batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도를 지니고 있어서 최근 수십 년간 지속적으로 성장하며 스마트폰에서 전자기동차까지 다양한 용도에서 많이 사용되고 있다.^{1,3)} 하지만 현재 시장에서는 이보다 더 높은 에너지 밀도를 가지는 전지에 대한 요구가 증가되고 있으며, 이를 위하여 이론용량이 372 mAh g^{-1} 에 해당하는 흑연계 음극소재보다 더욱 높은 용량을 지니는 리튬금속을 사용하고자 많은 연구를 수행하고 있다.^{4,5)}

리튬금속은 3,860 mAh g^{-1} 의 높은 이론용량을 지니고 있어서 고에너지 밀도의 전지에 적합한 음극물질이기 때문에 이를 적용한 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지를 포함하여 차세대 전지의 음극으로 적용이 추진되고 있다.^{4,7)}

그러나 리튬금속은 충전과 방전을 반복하는 과정에서 국부적으로 수지상인 덴드라이트가 형성되어 비가역적인 사이클 성능과 내부단락에 의한 전지의 고장 및 폭발 등의 안전에 대한 우려 등 여러 문제가 보고되어 있다.^{4,5,8,9)} 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구들이 수행되고 있으며 그 중에 리튬금속 표면에 보호필름을 코팅하는 기술이 그 중 하나이다.¹⁰⁻¹⁹⁾

리튬금속 표면에 적용할 보호막의 요구되는 특성은 균일한 리튬 전착/용출을 유도시키는 기능을 가져야 하며, 리튬금속의 덴드라이트 성장을 억제하기 위하여 우수한 기계적 특성을 지니고 있어야 한다. 이를 위하여 고분자 중심의 유기화합물¹⁰⁻¹⁴⁾ 및 탄소 또는 리튬염 등의 무기물^{15,16)}, 그리고 이를 동시에 사용하는 유무기 복합물¹⁷⁻¹⁹⁾ 등 다양한 방법으로 보호필름을 개발하여 왔다.

본 연구에서는 이미 리튬이온 전지에서 적용이 되고 있는 물질을 사용한 단순한 구조의 유무기 복합재료를 사용하여 리튬금속의 보호필름으로 적용하고자 하였다. 카본블랙은 전기전도성이 우수하고 기계적 특성이 우수하며, 음극에서 이미 사용되고 있는 고분자 바인더인 polyvinylidene fluoride (PVDF)와 poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP)는 전해액 및 음극의 환원전위에서 안정

한 특성을 지니고 있기 때문에 이를 조합하여 유무기 복합필름을 제조하였고, 이를 리튬금속 위에 적층하는 방식으로 보호필름이 코팅된 리튬음극을 구성하여 이의 전기화학적 성능을 평가하고 비교하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 보호필름의 제조

카본블랙과 고분자 바인더를 사용한 유무기 복합필름을 제조하였다. 카본블랙으로는 Super-P를 적용하였고 고분자 바인더로는 polyvinylidene fluoride (PVDF, KF1100)와 poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP, Arkema Kynar Flex 2801)을 사용하였고, 용매는 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 카본블랙과 고분자 바인더를 중량비 대로 혼합한 후에 고체성분의 9배에 해당하는 NMP 용매를 투입하여 고형분이 10 wt%가 되도록 넣어 혼합하여 슬러리로 제조하였다. 이를 유리판 위에 baker blade를 사용하여 일정한 두께로 도포하였으며, 이후 건조오븐에서 120°C에서 15 분 동안 건조한 후 유리판에서 필름을 분리하였다. 카본블랙과 고분자 바인더의 함량은 각각 0:100, 20:80, 40:60의 중량비로 제조하였다. 그러나 카본블랙 함량이 40 wt%를 초과하는 경우에는 얇고 균일한 필름이 제조되지 않았다. 또한, 필름의 두께는 4 μm 또는 8 μm 두께로 각각 제작하였다. 각각의 필름은 카본블랙의 함량과 두께를 기준으로 하여 명명하였다. 예를 들어, 카본블랙의 함량이 20 wt%이고 최종 필름의 두께가 4 μm 인 경우에 CB_20 wt%_4로 명명하였다. 그리고, SERON사의 AIS1800C 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 제작한 보호필름의 표면의 관찰하였다.

2.2. 전지조립 및 평가

제조한 각각의 보호필름은 진공오븐에서 120°C로 12 시간동안 건조한 후에 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스 내에 투입한 후, 300 μm 두께의 리튬금속 포일(Honjo metal) 위에 압착하여 코팅하였다. 그리고

전지조립을 위해 보호필름이 코팅된 리튬금속을 직경 16 mm 원형으로 절단하여 사용하였다. 전지는 2032 코인셀을 사용하였으며, 필름을 적용한 면이 서로 마주 보도록 하여 Li/Li 대칭셀을 조립하였다. 필름의 적용효과를 확인하기 위해서 보호필름을 코팅하지 않은 리튬금속(bare Li)을 이용한 대칭셀도 동일한 조건으로 제조하였다. 이 때 전해액은 1 M LiPF₆를 EC (ethylene carbonate): EMC (ethyl methyl carbonate) = 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 FEC (fluoroethylene carbonate)가 5 wt% 첨가된 것을 사용하였고, 분리막은 다공성 폴리프로필렌 분리막 (Celgard, C2400)을 사용하여 코인셀을 조립하였다.

먼저, 리튬 덴드라이트 성장으로 인한 내부단락의 발생을 비교하기 위해서, 일정한 전류를 계속 인가하여 내부단락을 유도하는 실험을 진행하였다. 카본블랙의 함량이 다르고 PVDF 바인더를 사용한 4 μ m 두께의 보호필름(CB_0 wt%, CB_20 wt%, CB_40 wt%)을 적용한 것과 보호필름이 사용되지 않은 리튬금속(bare Li)에 대하여 모두 Li/Li 대칭셀에 0.1 mA cm⁻²의 전류밀도로 내부단락이 발생할 때까지 계속하여 전류를 인가하였다.

또한 각각의 사이클 수명을 평가하기 위해 정전류 충방전을 수행하였다. 25°C의 항온 조건에서 12 시간의 안정화 후에 전류밀도를 1 mA cm⁻²로 1 시간씩 정전류로 충전과 방전을 반복하여 진행하였으며, 각 단계로 넘어갈 때마다 10 분의 휴지(rest)를 두었다. 이 때 WonAtech 사의 WBCS 3000s 충방전기를 사용하였다. 사이클 평가를 진행할 때 대칭셀의 과전압은 계속 증가하게 되는데, 대칭셀의 전압곡선을 관측한 결과로 과전압이 0.15 V를 초과하는 경우에 급격히 증가하게 되어 이를 기준으로 사이클 수명을 결정하였다.

그리고 대칭셀의 저항변화를 비교하기 위하여 각 대칭셀에 대하여 CHI 608D 장비를 사용하여 교류 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 수행하였다. 각 대칭셀은 조립 후 12시간 동안

안정화된 상태와 10 사이클을 진행한 후에 각각 0 V에서 5 mV의 진폭으로 10⁻⁵~0.01 Hz 주파수 영역에서 측정하였다.

또한, 이러한 보호필름이 리튬전극의 수명을 향상시킬 수 있음을 확인하기 하기 위하여 Cu foil과 금속리튬을 각각의 전극으로 사용하여 전지를 제조한 후에 평가하였다. 각 보호필름은 Cu foil 위에 적층하여 코팅하였으며, 전극은 10 mm 직경으로 펀칭하여 사용하였다. 각 Li/Cu 전지는 1 mA cm⁻²로 1 시간씩 정전류로 충전하여 Cu foil 위에 금속리튬을 먼저 전착한 후에, 이를 동일한 크기의 전류로 1.5 V (vs. Li/Li⁺)의 전위까지 방전하는 과정을 반복하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 카본블랙의 함량별로 제조된 보호필름의 이미지를 주사전자현미경을 통하여 촬영하고 이를 Fig. 1에 도시하였다. 카본블랙 함량이 증가함에 따라 전체 필름에 고르게 카본블랙이 분포된 것을 볼 수 있었다. 또한, Fig. 1(a)를 보면 카본블랙이 사용되지 않은 CB_0 wt% 필름에는 큰 기공은 존재하지만 전체적으로 기공이 발달되지 않은 형태가 형성되었으나, 반면에 Fig. 1의 (b)와 (c)에 나타난 카본블랙을 포함하는 필름의 경우에는 카본블랙의 분포로 인하여 작은 기공들이 다수 존재하고 있으며, 특히 CB_40 wt%의 경우에는 더욱 많은 다수의 미세 기공이 형성되었다.

그리고, 보호필름이 적용되지 않은 bare Li 대칭셀과 카본블랙의 함량을 다르게 한 4 μ m 두께의 보호필름(CB_0 wt%, CB_20 wt%, CB_40 wt%)을 코팅한 리튬금속을 사용하여 제조한 대칭셀에 대하여 내부단락 실험을 진행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 각 대칭셀에 0.1 mA cm⁻²의 전류밀도로 전류를 인가하면서 관측한 전압의 변화를 Fig. 2(a)에 도시하였다. 전류가 인가되면서 초반에 리튬이 전착되며 핵을 형성하는 과정에서의 큰 과전압이 먼저 발생하고, 그 이후에 일정한 과전압을 유지하는 경향을 보였다.

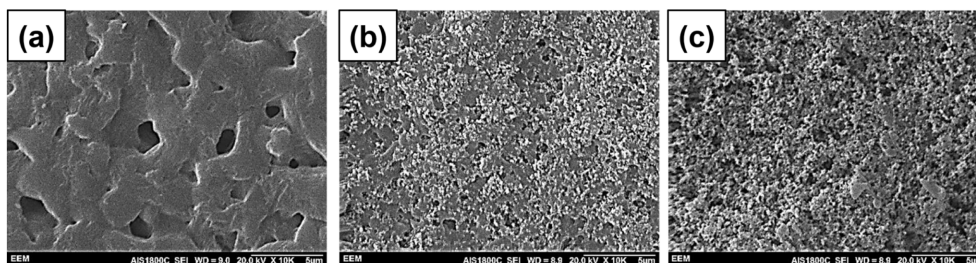


Fig. 1. SEM images of the protection films with the carbon black content; (a) CB_0 wt%, (b) CB_20 wt%, and (c) CB_40 wt%.

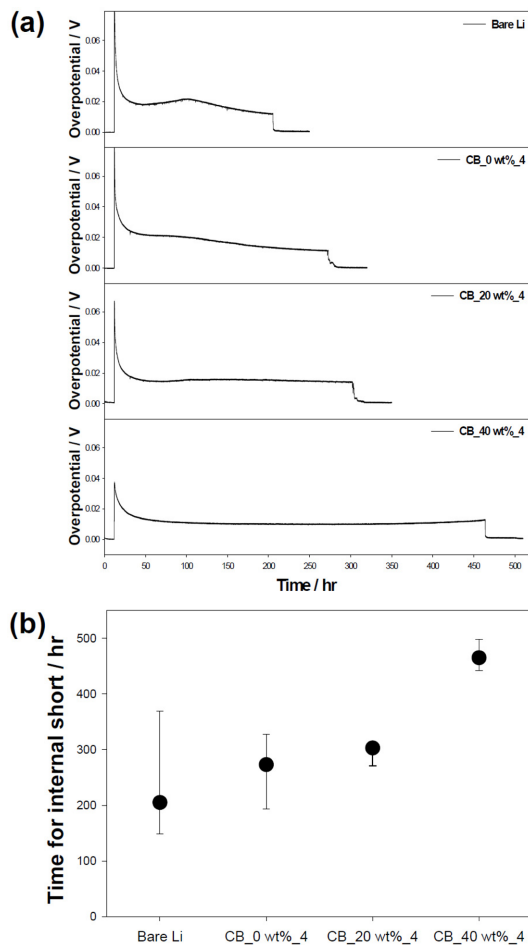


Fig. 2. (a) Overpotential profiles and (b) average time for internal short circuit of the Li/Li symmetric cells with and without protection films at the current density of 0.1 mA cm^{-2} .

그 이후에 리튬의 덴드라이트 성장으로 인하여 내부 단락이 발생하면서 0 V에 근접한 수치로 급격한 전압 강하가 발생하는 거동이 관찰되었다. 그래프상의 제한된 전압구간으로 인하여 Fig. 2에 나타내지 못하였으나, 보호필름이 없는 bare Li의 경우에는 과전압이 0.108 V까지 증가한 후 감소하였고, 카본블랙이 없는 CB_0 wt%_4는 0.142 V로 더욱 큰 초기 과전압을 나타낸 반면에, 카본블랙이 20 및 40 wt%로 각각 사용된 경우에는 0.067 및 0.038 V로 크게 감소함을 확인하였다. 또한 보호필름이 사용된 경우에 내부단락의 발생이 지연되는 것을 확인할 수 있으며, 카본블랙의 함량이 높은 보호필름일수록 내부단락의 발생까지 더욱 긴 시간이 소요되는 것을 확인하였다. 단락의 발

생이 가장 지연된 CB_40 wt%_4의 경우 bare Li 대비하여 약 2배 가까운 시간까지 지연되었고, 이는 약 46 mAh cm^{-2} 의 리튬이 전착될 때까지 내부단락이 발생하지 않은 것이다. 또한, 카본블랙을 포함하는 보호필름의 경우에 전류가 가해지는 초기에 나타나는 큰 과전압이 크게 감소하는 것이 관찰되었고, 이는 입자의 크기가 미세한 카본블랙이 리튬금속의 표면에 위치함에 따라 리튬이 전착될 수 있는 사이트가 증가되는 것에 의한 것으로 예상할 수 있다. 동일한 조건의 대칭셀을 각각 3개씩 제조하여 동일한 실험을 수행하였으며, 단락발생까지의 시간을 측정하여 평균시간을 Fig. 2(b)에 나타냈다. Bare Li의 경우에는 단락이 발생할 때까지 평균 241 시간이 소요되었으나, 보호필름이 코팅된 리튬의 경우에는 모두 bare Li보다 단락의 발생이 느리게 진행되었으며, 카본블랙의 함량이 증가할수록 단락이 지연되었다. 카본블랙의 함량이 0, 20, 40 wt% 순으로 증가함에 따라 평균 265, 293, 468 시간까지 증가하였으며, 단락발생의 시간들 사이의 편차도 감소하여 좀 더 안정한 개선특성을 관찰할 수 있었다. 카본블랙이 전체적으로 고르게 분포되어 전극 표면에 전기전도성을 향상시킬 뿐만 아니라, 보호필름 내의 기공이 고르게 형성되면서 전체적인 리튬금속 표면 부분에 리튬의 전착반응이 균일하게 발생되도록 유도하기 때문에, 특정한 위치에서 덴드라이트가 집중적으로 성장하여 발생하는 내부단락을 완화시키는 것으로 파악된다.

그리고, 보호필름의 두께 및 사용된 고분자 바인더의 종류에 따른 성능을 파악하고자 하였다. 이에 카본블랙의 함량은 20 wt%로 고정된 상태에서 고분자 바인더를 PVDF와 PVDF-HFP로 적용하고, 필름의 두께는 $4 \mu\text{m}$ 및 $8 \mu\text{m}$ 으로 각각 제조한 경우의 보호필름을 사용하여 대칭셀을 제조하였다. PVDF를 바인더로 적용한 두께가 다른 필름의 충방전 결과를 Fig. 3(a)에, 그리고 PVDF-HFP를 사용한 필름의 결과를 Fig. 3(b)에 각각 도시하였다. 두 경우에서 모두 $8 \mu\text{m}$ 두께의 보호필름을 사용한 경우에서 과전압의 증가가 $4 \mu\text{m}$ 두께의 경우보다 빠르게 발생되었다. 이는 보호필름의 두께가 증가하면서 리튬이온이 보호필름을 통과하여 리튬금속의 표면까지 이동함에 있어 더욱 큰 저항을 지니고 있기 때문인 것으로 예상된다. 또한, $8 \mu\text{m}$ 필름의 경우에 PVDF-HFP 바인더를 사용한 경우에는 PVDF 대비 초기에 과전압이 작은 장점이 있었지만 어느 바인더를 사용한 경우에서도 성능이 부족하였다. 이보다 안정한 성능을 보이는 $4 \mu\text{m}$ 보호필름의 경우에는 PVDF-HFP를 사용한 경우에 상대적으로 과전압 증가가 보다 빠르게 발생하면서 30 사이클 부근에서 이미 과전압이 크게 증가한 반면에 PVDF의

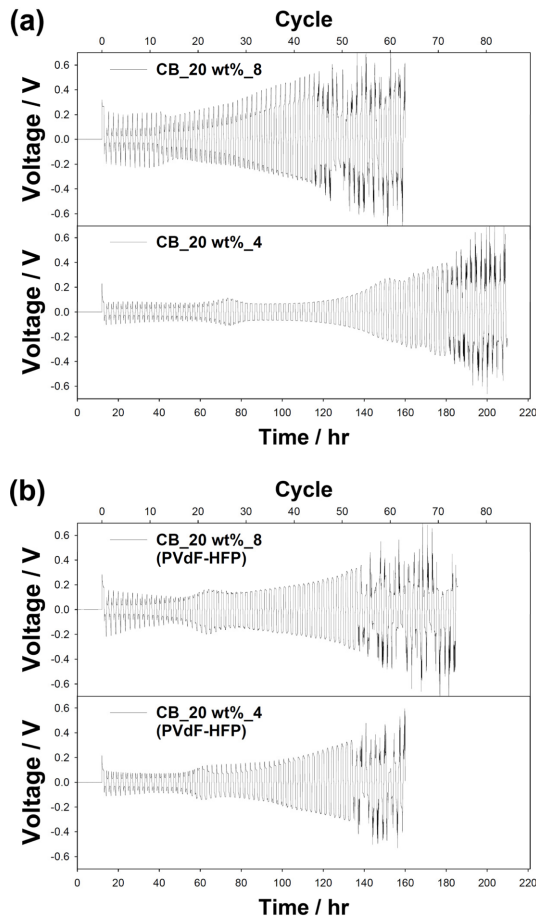


Fig. 3. Cycle performance of the Li/Li symmetric cells with different film thicknesses (8 μm and 4 μm) with 20 wt% carbon black under 1 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} ; (a) PVDF and (b) PVDF-HFP polymeric binders.

경우에는 53 사이클까지 유지되며 우수한 사이클 특성이 나타났고, 필름의 얇은 두께와 카본블랙의 적용으로 초기의 과전압도 낮은 수치로 비교적 안정적이게 나타났다. 이는 PVDF-HFP 바인더가 전해액 함침능력이 우수하지만 PVDF보다 낮은 결정성으로 인하여 기계적 강도가 약하기 때문에 리튬의 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제하지 못하기 때문인 것으로 판단되었다.^{20,21)}

다음으로는 카본블랙의 함량을 다르게 하고 고분자 바인더는 PVDF로 두께는 4 μm 로 고정하여 제조한 보호필름을 사용하여 제조한 대칭셀을 통해 사이클 수명을 측정하였고, 이를 보호필름이 사용되지 않은 bare Li 대칭셀의 사이클 수명과 비교하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 카본블랙 없이 PVDF로만 제조된

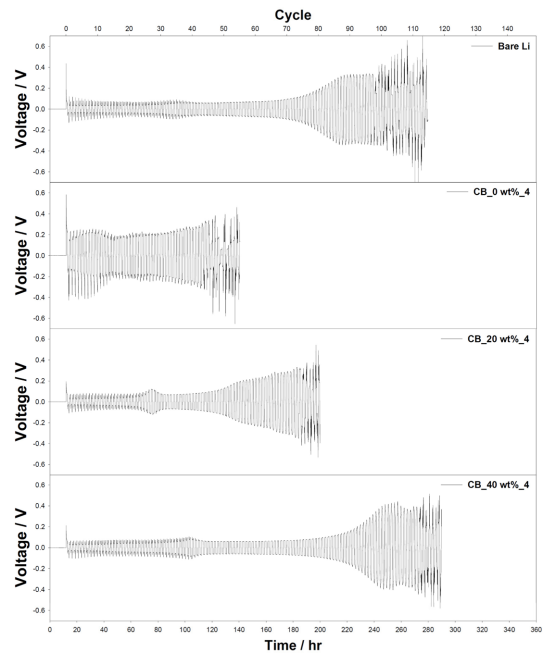


Fig. 4. Cycle performance of the Li/Li symmetric cells with different protection films of 4 mm thickness using the PVDF and carbon black (Super-P) under 1 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} ; (a) bare Li, (b) CB_0 wt%, (c) CB_20 wt%, and (d) CB_40 wt%.

CB_0 wt%_4 시료의 경우에는 1 mA cm^{-2} 의 전류에서 이미 큰 과전압을 나타내고 있어서 보호필름으로의 적용이 적절하지 않은 수준이었다. 이는 PVDF가 전해액에 대한 함침능력이 우수하지 않기 때문에 이온의 이동에 제약을 가지는 것으로 예상되었다. 다공성의 PVDF를 사용한 경우에는 두꺼운 필름에서도 리튬금속 음극의 보호기능이 잘 구현된 보고가 있으나, 해당 필름의 경우 다공성으로 제조한 것이었으며 보호필름의 두께가 본 연구보다 매우 두껍기 때문에 에너지 밀도측면에서 불리한 측면이 있다.¹⁴⁾ Fig. 4에서 알 수 있듯이 카본블랙의 함량이 증가할수록 사이클 수명은 향상되었다. 카본블랙의 함량이 0 내지 20 wt%의 보호필름의 경우는 보호필름이 사용되지 않은 bare Li 대칭셀의 경우 보다 사이클 수명이 오히려 부족하였지만, 카본블랙을 40 wt%로 사용하여 제조한 카본블랙/PVDF 복합필름은 bare Li 이상의 사이클 수명을 나타냈다. 각각의 대칭셀을 3개씩 제조하여 평균치를 고려하면 bare Li의 경우에는 76 사이클 동안 성능이 유지되었으나, 카본블랙이 사용되지 않은 경우와 20 wt%의 경우에는 각각 0과 50 사이클로 이보다 부족하였고, 40 wt%의 경우에는 85 사이클로 더욱 우수

한 특성을 나타냈다. 이는 카본블랙의 함량이 증가하면서 보호필름의 기계적 강도가 향상되는 부분도 있겠지만, 카본블랙 입자가 PVDF 고분자와 복합필름을 형성하면서 필름에 기공을 형성하면서 필름에 다수의 미세 기공이 형성됨에 따라 전해액이 함침되는 정도가 향상되어 이온의 전달을 용이하게 하는 측면이 있기 때문에 저항의 증가가 완화되어 수명이 개선된 것으로 예상된다. 앞서 보호필름의 두께가 얇을수록 사이클 성능이 개선되는 것과 같은 맥락으로 판단할 수 있다. 그리고, 각 조건의 평균적인 과전압 수준을 비교하기 위하여 각 시료의 10번째 사이클에서의 과전압들의 평균치를 계산하였다. 보호필름이 없는 bare Li의 경우는 0.078 V의 과전압을 가지고 있었으며 카본블랙의 함량이 0, 20, 40 wt%로 증가함에 따라 과전압은 각각 0.226, 0.081, 0.071 V 순으로 감소하였다. 사이클 수명의 순서와 같이 카본블랙의 함량이 40 wt%인 경우가 가장 우수하였으며, bare Li의 0.078 V보다 유일하게 낮은 결과를 얻었다.

Fig. 5에는 대칭셀의 교류 임피던스 분석결과를 도시하였다. Fig. 5(a)에서 나타난 바와 같이 사이클 전에는 bare Li의 경우에 큰 저항을 나타내고 있으며, 카본블랙이 없는 CB_0 wt%_4 보호필름의 경우에는 필름저항으로 인하여 더욱 큰 저항을 나타냈다. 그러나 카본블랙이 사용된 보호필름의 경우에는 카본블랙으로 인하여 반응이 발생할 수 있는 사이트가 증가하기 때문에 이보다 매우 작은 저항값을 지니고 있으며, 이를 확대하여 inset에 함께 도시하였다. Fig. 5(b)에는 1 mA cm⁻²의 전류로 각각 1시간씩 충전과 방전을 반복하는 사이클을 10회 수행한 후에 다시 교류 임피던스를 측정한 결과를 도시하였다. Bare Li의 경우에는 저항이 크게 감소하여 카본블랙이 사용된 보호필름인 CB_40 wt%_4을 적용한 경우와 저항값이 거의 유사한 수치를 나타냈다. 다만, 카본블랙이 없는 CB_0 wt%_4 보호필름의 경우에는 사이클 전보다는 저항이 크게 감소하였으나, 여전히 큰 저항값을 지니고 있어 불리함을 알 수 있었다. 이를 통하여 카본블랙을 사용한 보호필름의 적용 시에는 초기 저항을 크게 낮출 수 있음을 확인하였고, 그렇지 않은 경우에도 사이클의 초기 진행 시에는 리튬표면의 반응면적이 증가하면서 저항이 감소한 것을 확인하였다.

이러한 보호필름이 리튬금속 뿐 아니라 Cu의 표면에 생성되는 덴드라이트의 억제에도 기여할 수 있는지 확인하기 위하여 제조한 Li/Cu 전지에 대하여 충방전 실험을 수행하였다. 첫 사이클에서의 충방전 곡선과 사이클에 따른 쿨롱효율의 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 첫 충전이 되는 과정에서 CB_40 wt%_4을 코팅한 Cu전극의 경우에는 카본블랙의 표면에서 전해액

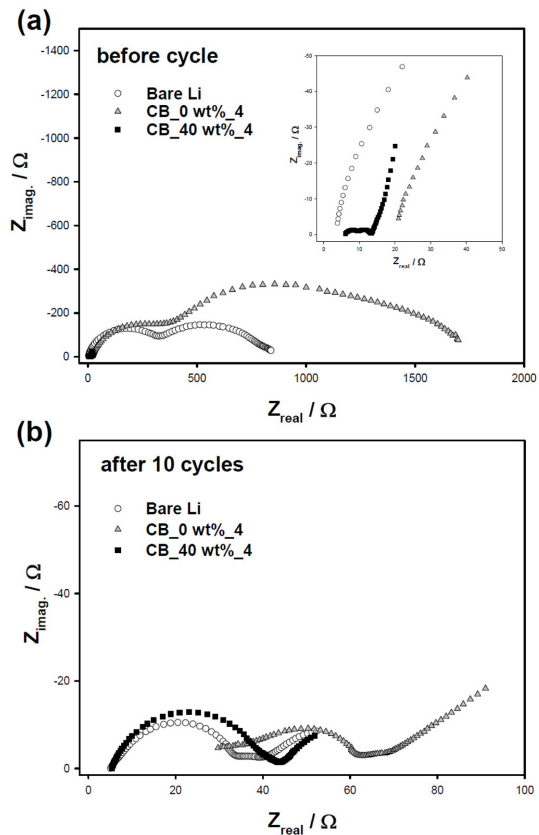


Fig. 5. Electrochemical impedance spectroscopy of the Li/Li symmetric cells with different protection films of 4 μ m thickness using the PVDF and carbon black (Super-P) under 1 mA cm⁻² and 1 mAh cm⁻²; (a) before cycle with inset showing the magnified view in higher frequency range and (b) after 10 cycles.

분해가 발생하면서 SEI (solid electrolyte interphase)를 형성하기 때문에 전압의 감소가 완만하게 발생하였으며, 이로 인한 전하의 손실로 인하여 첫 사이클에서 방전되는 용량이 다른 셀의 경우보다 감소하였으며 이로 인해 낮은 초기 효율을 나타냈다. 그러나 이후 사이클에서는 가장 우수한 쿨롱효율을 나타내고 있으며, 리튬 덴드라이트 성장으로 인한 부반응 발생이 가장 억제되고 있음을 알 수 있다. 그리고, PVDF로만 제조된 CB_0 wt%_4 보호필름의 경우에는 앞의 결과들과 마찬가지로 성능이 좋지 않았으며 10 사이클 이후에는 80% 미만의 낮은 효율이 매우 불안정하게 관측되었다. Bare Cu의 경우는 30 사이클 이내에 효율이 80%까지 감소하였지만, CB_40 wt%_4 보호필름의 경우에는 95% 이상을 유지하였고 가장 안정하고 우수한 성능을 나타내었다.

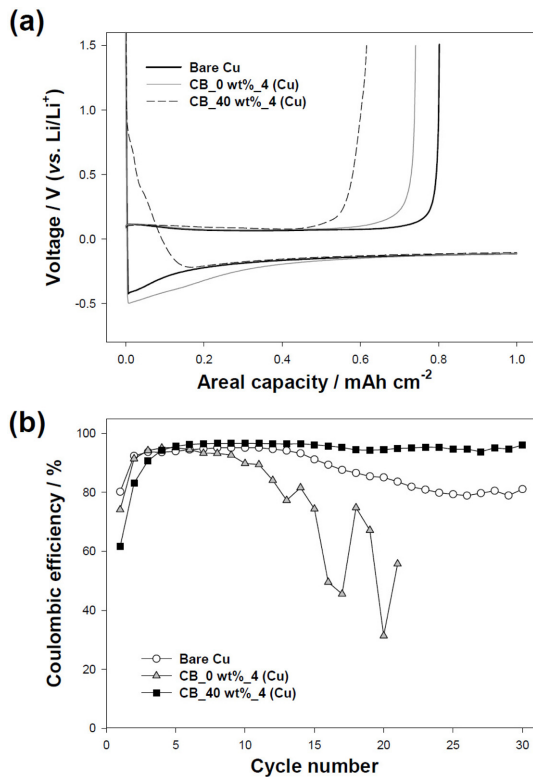


Fig. 6. (a) Voltage profiles and (b) Coulombic efficiencies of the Li/Cu cells with different protection films of 4 μm thickness using the PVDF and carbon black (Super-P).

리튬금속을 음극으로 사용하기 위해서는 해결해야 할 문제점들이 아직 많이 있지만, 이와 같이 카본블랙과 PVDF 고분자를 사용한 보호필름을 리튬금속 표면에 코팅하여 제조함으로써, 내부단락이 일어나는 시점을 지연시키고 사이클 성능을 향상시킬 수 있었다. 아직 충분한 성능은 아니지만 카본블랙을 사용한 단순 구조의 얇은 복합필름의 적용으로 리튬금속 표면에 보호막을 제공하여 내부단락 발생을 완화하고 더 안정한 사이클 성능을 제공할 수 있는 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

리튬금속 음극의 덴드라이트 성장을 억제하기 위하여 카본블랙(Super-P)과 PVDF 고분자 바인더로 제조한 보호필름을 적용하였다.

1. 카본블랙과 PVDF 바인더로 구성된 보호필름이 코팅된 리튬금속의 경우에는 일정 전류를 일정하게 지속하여 리튬을 전착 시킬 때 내부단락 발생이 지연되었으며, 카본블랙의 함량이 높을 수록 더욱 향상되었

다.

2. 대칭셀을 구성하여 1 mA cm⁻²의 전류로 1시간씩 충방전을 반복한 결과 4 μm 두께의 얇은 보호필름의 경우가 8 μm 보다 사이클 수명이 우수하였고, PVDF 바인더를 사용하여 제조한 경우가 PVDF-HFP 공중합체를 사용한 복합필름보다 우수한 특성을 지니고 있었다.

3. 카본블랙 함량이 늘어날수록 충방전 시의 과전압이 감소하였으며 사이클 수명도 향상되었다. 제조가 가능한 수준으로 카본블랙의 함량을 최대인 40 중량%의 카본블랙이 사용된 4 μm 두께의 보호필름(CB 40 wt%_4)에서 평균 85 사이클까지 안정적으로 사이클이 진행되었다.

Acknowledgments

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0002007, 2021년 산업혁신인재성장지원사업) 및 중소벤처기업부에서 지원하는 2021년도 산학연Collabo R&D (No. S3106503) 사업지원에 의한 연구임.

References

1. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase', *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
2. H. Li, Z.X. Wang, L.Q. Chen, and X.J. Huang, 'Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries', *Adv. Mater.*, **21**, 4593 (2009).
3. R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, 'Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries', *Nat. Energy*, **3**, 267-278 (2018).
4. W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, 'Lithium metal anodes for rechargeable batteries', *Energy Environ. Sci.*, **7**, 513-537 (2014).
5. L. Ma, J. Cui, S. Yao, X. Liu, Y. Luo, X. Shen, J.-K. Kim, 'Dendrite-free lithium metal and sodium metal batteries', *Energy Storage Mater.*, **27**, 522-554 (2020).
6. K. G. Callaghan, S. Goebel, T. Grezler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, and V. Srinivasa, 'Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles', *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1555-1563 (2014).
7. Huijuan Zhao, Nanping Deng, Jing Yan, Weimin Kang, Jingge Ju, Yanli Ruan, Xiaoping Wang, Xupin Zhuang, Quanxiang Li, Bowen Cheng, 'A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects', *Chem. Eng. J.*, **347**, 343-365 (2018).
8. J.-S. Kim, S.-H. Bae, M.-J. Hwang, M.-Y. Heo, and C.-

- H. Doh, 'Separator Effect on the Cell Failure of Lithium Secondary Battery using Lithium Metal Electrode', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 171-175 (2011).
9. M. Lee, D. Lee, J. Han, J. Jeong, H. Choi, H. Lee, M. Lim, and H. Lee, 'A Rational Design of Coin-type Lithium-metal Full Cell for Academic Research', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**, 65-75 (2021).
 10. D. Wang, H. Liu, F. Liu, G. Ma, J. Yang, X. Gu, M. Zhou, and Z. Chen, 'Phase-Separation-Induced Porous Lithiophilic Polymer Coating for High-Efficiency Lithium Metal Batteries', *Nano Lett.*, **21**, 4757-4764 (2021).
 11. Q. Lu, Y.-B. He, Q. Yu, B. Li, Y.V. Kaneti, Y. Yao, F. Kang, and Q.-H. Yang, 'Dendrite-Free, High-Rate, Long-Life Lithium Metal Batteries with a 3D Cross-Linked Network Polymer Electrolyte', *Adv. Mater.*, **29**, 1604460 (2017).
 12. R. Xu, X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, H.-J. Peng, C.-Z. Zhao, C. Yan, and J.-Q. Huang, 'Artificial Soft-Rigid Protective Layer for Dendrite-Free Lithium Metal Anode', *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1705838 (2018).
 13. Z. Zhou, Y. Feng, J. Wang, B. Liang, Y. Li, Z. Song, D.M. Itkis, and J. Song, 'A robust, highly stretchable ion-conductive skin for stable lithium metal batteries', *Chem. Eng. J.*, **396**, 125254 (2020).
 14. Z. Gao, S. Zhang, Z. Huang, Y. Lu, W. Wang, K. Wang, J. Li, Y. Zhou, L. Huang, and S. Sun, 'Protection of Li metal anode by surface-coating of PVDF thin film to enhance the cycling performance of Li batteries', *Chin. Chem. Lett.*, **30**, 525-528 (2019).
 15. Y. Zhou, X. Zhang, Y. Ding, L. Zhang, and G. Yu, 'Reversible Deposition of Lithium Particles Enabled by Ultraconformal and Stretchable Graphene Film for Lithium Metal Batteries', *Adv. Mater.*, **32**, 2005763 (2020).
 16. H. Kang, M. Song, M. Yang, and J.-w. Lee, 'Lithium metal anode with lithium borate layer for enhanced cycling stability of lithium metal batteries', *J. Power Sources*, **485**, 229286 (2021).
 17. J. Xiao, P. Zhai, Y. Wei, X. Zhang, W. Yang, S. Cui, C. Jin, W. Liu, X. Wang, H. Jiang, Z. Luo, X. Zhang, and Y. Gong, 'In-Situ Formed Protecting Layer from Organic/Inorganic Concrete for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes', *Nano Lett.*, **20**, 3911-3917 (2020).
 18. X. Gao, Y. Du, S. Li, J. Zhou, X. Feng, X. Jin, and B. Wang, 'Synergistic Effects of Inorganic-Organic Protective Layer for Robust Cycling Dendrite-Free Lithium Metal Batteries', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 844-850 (2020).
 19. Y. Liu, S. Liu, S. Tan, Z. Jiang, X. Hu, H. Lu, G. Yin, Y. Gao, and Y. Ma, 'Constructing an inorganic/organic mixed protective film for low-cost fabrication of stable lithium metal anode', *J. Alloys Compd.*, **818**, 152862 (2020).
 20. K.J. Kim, 'Development of Polyvinyl Alcohol (PVA) Non-woven Separator Coated with ZrO₂ Ceramic Nanoparticles for Improving Electrochemical Performance and Thermal Property of Lithium Ion Batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **20**, 49-54 (2017).
 21. S.H. Jang and J.-K. Kim, 'Polymer-Ceramic Composite Gel Polymer Electrolyte for High-Electrochemical-Performance Lithium-Ion Batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **19**, 123-128 (2016).