

3D 다공성 구조의 Ag-VGCF 코팅 분리막을 이용한 리튬금속 이차전지 수명향상

이범희 · 함동완 · Ssendagire Kennedy · 김정태 · 유선율*

국립한밭대학교 화학생명공학과, 34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

(2024년 4월 25일 접수 : 2024년 6월 17일 수정 : 2024년 7월 25일 채택)

Improving the Cycle Performance of Li Metal Secondary Batteries Using Three-Dimensional Porous Ag/VGCF-Coated Separators

Beom-Hui Lee, Dong-Wan Ham, Ssendagire Kennedy, Jeong-Tae Kim, and Sun-Yul Ryou*

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseo-daero,
Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Republic of Korea

(Received April 25, 2024 : Revised June 17, 2024 : Accepted July 25, 2024)

초 록

리튬금속(Li metal)은 높은 비용량과 에너지 밀도, 낮은 표준 전극 전위로 인해 유망한 음극활물질로 각광받아온 재료이지만, 충·방전 시 발생하는 수지상 결정인 덴드라이트(dendrite)로 인해 안전성 및 수명안정성에 한계가 있었다. 본 연구에서는 나노 파이버(Nano Fiber) 형태의 도전재인 vapor grown carbon fiber (VGCF)와 은(Ag)의 복합체가 코팅된 분리막을 개발하였으며, 해당 분리막이 리튬금속 음극의 전기화학 특성에 미치는 영향을 연구하였다. VGCF와 Ag의 시너지 효과를 확인하기 위하여 표면 처리되지 않은 분리막, VGCF만 단면 코팅 처리된 분리막을 각각 준비하여 Ag-VGCF 분리막과 비교 평가하였다. Bare 분리막의 경우, 초기 충·방전 과정에서 리튬금속 표면이 덴드라이트로 뒤덮인 반면, VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막 모두 분리막 표면에 코팅된 전도성 코팅층 내부에 리튬이 석출되는 거동을 보였다. 또한 Ag-VGCF 분리막은 VGCF 분리막 대비 더욱 균일한 형상의 석출 형태를 보였다. 그 결과 Ag-VGCF 분리막은 Bare 분리막 및 VGCF 분리막 대비 향상된 전기화학적 특성을 보였다.

Abstract : Lithium metal has garnered attention as a promising anode active material thanks to its high specific capacity, energy density, and the lowest reduction potential. However, the formation of dendrites, dendritic crystals that arise during the charge and discharge process, has posed safety and lifetime stability challenges. To resolve this, our study has introduced a novel separator design. This separator features a composite coating of vapor-grown carbon fiber, a conductive material in nanofibers, and silver. We have meticulously studied the impact of this innovative separator on the electrochemical properties of the lithium metal anode, unveiling promising results. To confirm the synergistic effect of VGCF and Ag, a separator with no surface treatment and a separator with only VGCF coated on one side were prepared and compared with the Ag-VGCF-separator. In the case of the bare separator, the Li metal surface is covered with dendrites during the initial charge and discharge process. In contrast, both the VGCF-separator and the Ag-VGCF-separator show Li precipitation inside the conductive coating layer coated on the separator surface. Additionally, the Ag-VGCF-separator showed a more

*E-mail: mhryou@hanbat.ac.kr

uniform precipitate shape than the VGCF-separator. As a result, the Ag-VGCF-separators show improved electrochemical properties compared to the bare separators and the VGCF-separators.

Keywords : Li metal batteries, Li dendrite, Vapor grown carbon fiber, Silver, Surface-coated separators

1. 서 론

문명과 산업의 발전으로 인한 에너지 수요의 증가는 한정된 자원을 한계점에 봉착하도록 만들었으며, 이로 인하여 더욱 효율적인 에너지의 저장과 사용을 요구하게 되었다.^{1,2)} 전기 자동차(electric vehicles, EVs)와 에너지 저장 시스템(energy storage systems, ESSs) 등 최근 대두되는 전기 시스템에는 높은 에너지 밀도와 용량을 겸한 장기간 사용을 필요로 하고 있으며, 관련된 기술의 관심과 발전은 갈수록 그 수준이 높아지고 있다.^{3,4)} 리튬 이온전지(Li-ion batteries, LIBs)는 타 에너지 저장 장치 대비 높은 기전력(> 3.0 V), 높은 에너지 밀도, 안정적인 수명 특성, 낮은 자체 방전률 등 우수한 특성으로 인해, 고도화되는 배터리 기술에서 높은 잠재력을 갖는 기술로 각광받고 있다.⁵⁾

LIBs는 현재 휴대폰, 노트북 등 소형 전자기기에서 주요 동력원으로 사용되고 있으나, EVs 및 ESSs와 같은 대형 전자기기에서는 기존 제품 대비 앞도적으로 증대된 에너지 밀도, 수명특성 및 안전성(safety)을 요구하고 있어 리튬 이차전지의 각 구성 요소(양극, 음극, 전해질 및 분리막)에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.⁶⁻⁹⁾

양극과 음극은 활물질(active material), 도전제(conductive material), 바인더(binder)와 집전체(current collector)로 이루어져 있으며, 충전 시 전자를 보존, 방전 시 전자를 발생시키며 전기에너지를 생성하는 역할을 수행한다.¹⁰⁾ 리튬 금속은 높은 이론 용량(3860 mAh g⁻¹), 낮은 표준 전극 전위(-3.04 V vs. SHE), 낮은 중량 밀도로 인해, 현재 상용화된 탄소기반 음극(graphite, 이론용량 = 372 mAh g⁻¹)을 대체 가능한 차세대 음극 활물질로 각광받고 있다.^{4,11)} 하지만 충·방전 시 리튬 금속 음극 표면에서 발생하는 덴드라이트(dendrite, 수지상 결정)로 인해 전지 시스템의 전지 성능 및 안전성(safety) 저하를 초래하여, 아직까지 리튬금속 기반의 이차전지의 상용화는 요원한 상태이다.^{12,13)}

분리막은 주로 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene)과 같은 폴리올레핀(polyolefin) 고분자로 만들어진 다공성 격리막(porous membrane)을 의미한다. 분리막은 양극과 음극 사이에 위치하여 전극 간 물리적 접촉을 방지함으로써 전기적 단락

(short circuit)을 방지할 뿐만 아니라, 구동 시 분리막 내부의 다공성 구조를 통해 전극 사이에 이온은 이동할 수 있는 역할을 수행한다.^{5,14)} 일반적으로 분리막의 구성 물질인 폴리올레핀은 전기적 활성을 보이지 않는 안정한 물질이기 때문에 전지 시스템의 에너지 생성 기작(mechanism)에 참여하기 보다는, 양극과 음극 간의 물리적 격리 역할을 수행하며 이로 인해 전지 시스템의 단락, 발화 등의 문제를 방지하여 전지의 안전성(safety)을 확보하는데 크게 기여한다고 알려져 있다.⁵⁾

최근 분리막이 단순한 물리적 격리의 역할 뿐만 아니라, 리튬 금속의 표면 안정화에 기여할 수 있다는 점을 인지, 다양한 연구들이 수행되었다. 이들 연구는 분리막에 이온 전도성 세라믹(ceramic) 혹은 전도성 카본을 코팅함으로써 Li dendrite의 성장을 억제하여 배터리의 열, 수분 안정성을 향상시키거나, 넓은 비표면적을 갖는 3차원 다공성 구조를 제공함으로써 전류 밀도 감소 및 양이온의 균일한 분포를 통해 Li의 plating을 원활하게 만들어 dendrite와 dead Lithium의 형성을 감소시켜 수명 주기 및 안정성 향상에 유의미한 결과를 보이는 방안들을 포함한다.¹⁵⁻¹⁸⁾

최근 연구에 따르면 은(Ag, silver) 입자는 리튬 친화성(lithiophilicity)이 우수하여, 리튬이온(Li⁺) 환원 시 Li의 핵화 부위(nucleation)로 작용해 균일하고 원활한 전착(plating)을 유도하여, 이를 통해 리튬금속 표면에 서의 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다고 보고되었다.^{19,20)} 하지만 리튬 금속은 높은 반응성으로 인하여 리튬 금속 표면에 코팅층을 직접적으로 도입하는 공정은 공정 효율이 저해될 뿐만 아니라, 작업 환경 조성에 많은 비용이 초래된다. 이에 본 연구에서는 리튬 덴드라이트 억제에 도움을 줄 수 있는 은 입자를 분리막 표면의 3차원 다공성 전기전도성 구조에 탑재하고, 해당 분리막 코팅층을 리튬금속 전극 표면에 접하는 방식을 취함으로써, 분리막 코팅층이 리튬금속 전극의 덴드라이트 생성에 미치는 영향을 연구하였다. 본 연구에서는 전도성 카본(VGCF)에 Ag를 첨가한 슬러리를 분리막에 단면 코팅 후, 분리막 표면에 생성된 코팅층의 모폴로지 특성을 확인하였다. 또한 해당 코팅층이 전기화학 구동 시, 리튬금속 표면에 미치는 영향을 교류 임피던스(alternative current impedance (a.c. impedance)), 전자주사현미경(scanning electron microscope, SEM), 수명 주기 특성 등을 통해 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

양극은 활물질(LiMn_2O_4 , LMO, Iljin materials, Republic of Korea), 도전재(Super-P Li, Imerys, Switzerland), 고분자 바인더(PVdF, KF-1300, $M_w = 350,000$, Kureha, Japan)를 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich Co, Ltd, Anhydrous, 99.5%, USA)에 분산시켜 알루미늄 집전체(두께 = 15 μm , Sam-A Aluminium, Republic of Korea)에 코팅하여 제작하였다. 양극 LMO의 로딩량은 10.34 mg cm^{-2} , 밀도는 2.3 g cm^{-3} 로 제어되었다. 음극은 리튬 금속(Li metal, 두께 = 100 μm , Honjo metal Co., Japan)을 사용하였다. Ethylene Carbonate (EC): Ethyl Methyl Carbonate (EMC) 3:7 vol%에 용해된 1.15 M LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate, Enchem Co. Ltd, Republic of Korea)를 액체 전해질로써 구입하여 사용하였다.

2.2 코팅 분리막 제조

탄소섬유(vapor grown carbon fiber, VGCF, VGCF[®]-H, Showa Denko K.K., Japan)와 은(silver, Ag, AgNP, APS, Alfa Aesar, United States, 20–40 nm, 99.9%)의 복합체가 코팅된 분리막은 분리막 원단(두께 = 20 μm , Microporous PE membrane, PE V20CFD, Toray Battery Separator Film Co., Ltd., Japan)에 VGCF 및 AgNP를 코팅하여 사용되었다(Ag-VGCF 분리막). VGCF와 Ag의 시너지 효과를 확인하기 위하여 표면 처리되지 않은 분리막(bare 분리막), VGCF만 단면 코팅 처리된 분리막(VGCF 분리막)을 각각 준비하여 Ag-VGCF 분리막과 비교 평가하였다. VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막 제작을 위한 코팅 슬러리는 NMP를 용매로 바인더인 Polyacrylic acid (PAA)와 탄소섬유 및 은을 고형분 함량(Total solid content, TSC)가 12.5%가 되도록 THINKY mixer (THINKY Corporation, AR-100, Japan)를 통해 혼합하였으며, 제조된 슬러리를 bare 분리막 표면에 doctor blade를 사용하여 단면 코팅하였다[VGCF 분리막 슬러리 조성 = VGCF: PAA (85.7: 14.3), Ag-VGCF 분리막 슬러리 조성 = AgNP: VGCF: PAA (28.6: 57.1: 14.3)]. 코팅 슬러리는 PE 분리막에 코팅된 후, 50°C 조건의 진공 오븐에서 6시간 건조되었다. 건조 후 분리막의 코팅층은 15 μm 가 되도록 제작되었으며, Thomson Blades를 통해 직경 18 mm의 원 모양으로 절단되어 50°C의 진공 오븐에서 12시간의 추가 건조를 거친 후 대기 조건이 아르곤으로 이루어진 Glove box로 옮겨졌다.

2.3 분리막 특성

분리막의 친수 특성(hydrophilicity)을 확인하고자, 준비된 분리막 샘플에 전해액 10 μL 를 떨어뜨린 후, 접촉각 측정기(Phoenix 300 Touch, SEO, Republic of Korea)를 이용하여 분리막과 전해액이 이루는 접촉각을 측정하였다. 분리막 코팅층의 형태 및 구성을 확인하기 위해 분리막의 표면을 Scanning Electron microscopy (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다. 또한, Li metal에 증착된 VGCF 및 Ag-VGCF의 형태를 확인하고자 pre-cycle 후 metal의 단면 또한 SEM을 통해 분석하였으며, 분석 전 오염 방지를 위해 Al polymer bag에 포장되어 운반되었다.

2.4 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성 평가를 위해 제조된 분리막 샘플은 아르곤 상태의 대기 조건으로 이루어진 글러브 박스(glove box)에서 CR2032 type의 코인 하프 셀(LMO/Li metal)로 제작되었다(LMO 직경 = 12 mm, 리튬 금속 직경 = 15 mm, 분리막 직경 = 18 mm). 셀 제조 시, 분리막의 코팅층이 리튬 금속으로 향하도록 하였다. Cell 조립 이후 12시간(25°C) 안정화 후, 3.0–4.3 V 내의 전압 범위에서 초기 충방전(pre-cycle)을 진행되었다. 초기 충방전은 C/10 (0.116 mA cm^{-2})에서 정전류(constant current, CC)로 진행되는 formation step 1 cycle과 C/5 (0.232 mA cm^{-2})에서 정전류/정전압(CC/constant voltage, CV)으로 충전 및 정전류로 방전되는 stabilization step 3 cycle로 구성되었으며, 초기 충방전을 통한 안정화 작업 후 수명 특성과 impedance 평가가 이루어졌다. 수명 특성 평가는 3.0–4.3 V 내의 전압 범위에서 1 C (1.16 mA cm^{-2})로 정전류/정전압 모드로 충전 후, 정전류 모드로 동일한 전류값을 통해 방전을 진행하였다. 또한, a.c. impedance는 1–50 mHz의 주파수 범위에서 전기화학 측정장치(VSP, Bio-Logic SAS, France)를 사용하여 측정되었다. 전기화학적 안정성 평가는 LSV (linear sweep voltammetry, VSP-300, Bio-Logic, Claix, France)를 통해 진행하였으며, 산화 전위 측정을 위한 cell은 직경 12 mm의 Li metal과 직경 16 mm의 스테인리스 스틸 사이에 분리막 샘플의 코팅면이 metal을 향하게 하여 제작된 뒤, 0 V 부터 6 V vs. Li/Li^+ 전압 범위 내 1 mV s^{-1} 의 속도로 측정되었다. 환원 전위 측정을 위한 cell은 직경 12 mm의 Li metal과 직경 15 mm의 graphite 사이에 분리막 샘플의 코팅면이 Li metal을 향하게 하여 제작된 뒤, OCV부터 0 V vs. Li/Li^+ 전압 범위 내 0.5 mV s^{-1} 의 속도로 측정되었다.

3. 결과 및 토론

SEM 및 EDS를 이용해 코팅 분리막의 코팅층의 형상을 분석하였다(Fig. 1, 2). VGCF 분리막 표면에서는 VGCF 특유의 길쭉한 섬유(fibril) 형상들이 서로 엮여진 채 3차원 다공성 구조를 형성하고 있는 것을 확인하였다(Fig. 1(a, b)). 이러한 구조는 코팅층의 비

표면적을 증가시킴으로써, 전극 표면에서의 전류 밀도를 낮추고 양이온의 분포를 균일하게 만들어 Li의 stripping 시에 dendrite와 dead Lithium의 형성을 억제하는 효과를 가져올 수 있다.^{21,22)} Fig. 2(a, d)는 Ag-VGCF 분리막 표면에서도 VGCF 분리막 표면에서와 동일한 형상을 보임을 나타낸다. 또한, Fig. 2(b, e)의 Ag 피크를 통해 Ag가 VGCF 사이에 묻혀 있는

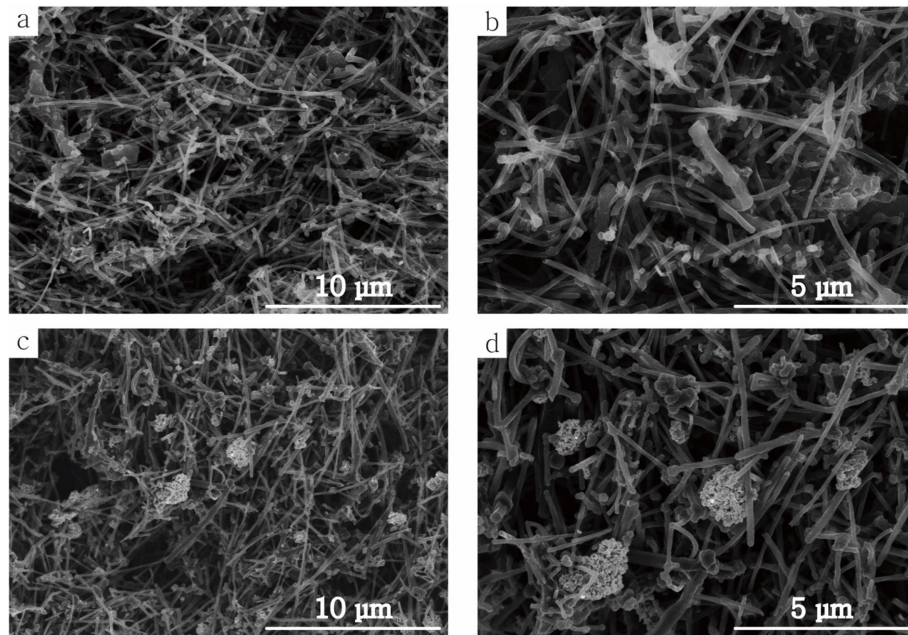


Fig. 1. SEM images showing surface morphology of (a, b) VGCF and (c, d) Ag-AGCF.

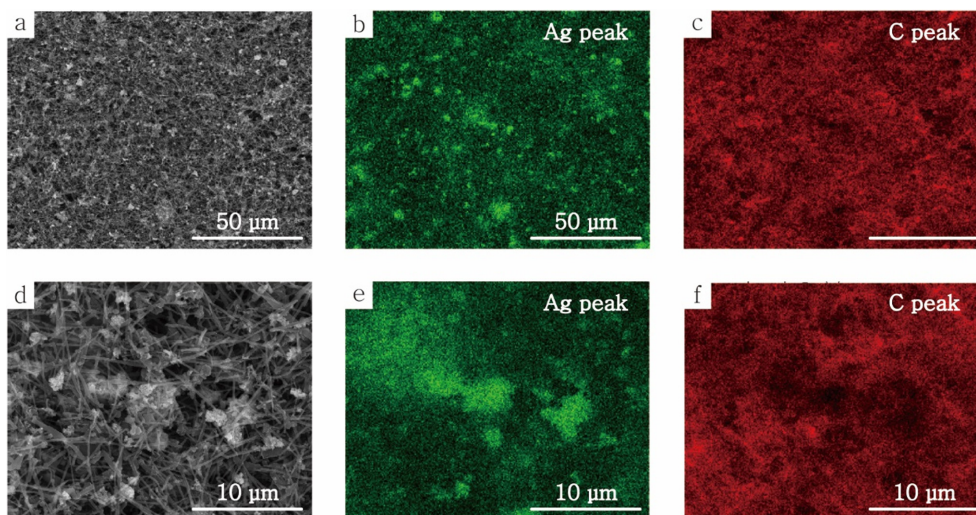


Fig. 2. SEM images at (a) 1K, (b) 5K magnification and EDS mapping images of Ag-VGCF Surface showing the distribution of (b, e) Ag and (c, f) C.



Fig. 3. Contact angle images showing the electrolyte hygroscopicity of (a) bare, (b) VGCF, and (c) Ag-VGCF.

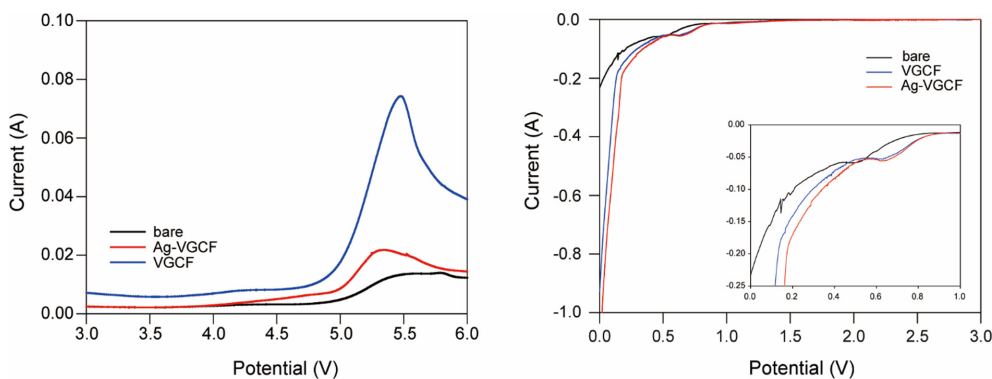


Fig. 4. (a) Oxidation and (b) reduction profile curves of linear sweep voltammetry.

것을 확인하였다.

리튬금속 전극은 충·방전이 진행되는 동안 덴드라이트 생성으로 인한 반복적인 모폴로지 변화가 발생한다. 이로 인해 리튬금속 전극 표면에는 신규 리튬 표면이 생성되며, 이 표면에 접촉하게 되는 전해질은 추가적인 충·방전 과정에서 solid electrolyte interphase (SEI) layer를 생성하며 전기화학적으로 분해된다. 리튬금속 전극 표면에 안정적인 전해질의 공급은 리튬금속 전극의 수명 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 전해질의 공급은 리튬 금속의 덴드라이트 억제에도 큰 도움을 줄 수 있다. 즉, 분리막의 전해질 젖음 특성(wettability)은 리튬금속 전극의 성능에 큰 영향을 끼칠 수 있음을 의미한다. 접촉각은 분리막 표면에 떨어진 소량의 액체 방울이 표면과 이루는 각도를 측정해 흡습 정도를 비교할 수 있는 방법이다. 본 실험에서는 상용화된 전해액(LiPF₆ 1.15 M EC:EMC = 3: 7 V/V) 10 μ L를 떨어뜨린 직후 접촉각을 측정하였다(Fig. 3). Bare 분리막 표면에 떨어진 전해액의 평균 접촉각은 32.32°인 반면, VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막의 평균 접촉각은 각각 8.45°, 8.02°로, 떨어진 직후 단기간에 분리막에 스며드는 것을 확인할 수 있었다. Bare 분리막의 큰 접촉

각은 폴리에틸렌 수지의 소수성 표면 특성으로 인해 극성을 가지고 있는 전해액과의 젖음성이 좋지 않았기 때문으로 사료된다. VGCF 코팅층 그리고 Ag-VGCF 코팅층으로 인해 낮은 접촉각을 나타냈으며, VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막의 젖음성이 Bare 분리막 대비 크게 향상되었음을 의미한다. 이는 VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막의 3차원 다공성 구조의 넓은 표면적으로 인해 액체와 상호작용할 수 있는 사이트가 넓어졌기 때문으로 사료된다.²²⁾

선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 이용하여 제조된 분리막의 전기화학적 안정성(stability)을 평가하였다(Fig. 4). 산화 반응의 경우, Bare 분리막, VGCF분리막, Ag-VGCF 분리막 모두 5.0 V vs. Li/Li⁺까지 전기화학적으로 안정하였으며, 이는 LiCoO₂ (작동 전압 범위 3.0–4.2 V) 혹은 NCM (작동 전압 범위 2.7–4.2 V)과 같은 다른 배터리에도 적용될 수 있다는 것을 의미한다.²³⁾ 환원 반응의 경우, Bare 분리막에서 0.6 V vs. Li/Li⁺ 부근에서 관찰되던 환원 피크(peak)가 VGCF 분리막 및 Ag-VGCF 분리막에선 약 0.8 V vs. Li/Li⁺ 부근에서 발생하다. 이는 전기도전성을 가지고 있는 VGCF가 SEI layer 형성 촉진에 기여하기 때문으로 사료된다.²⁴⁾

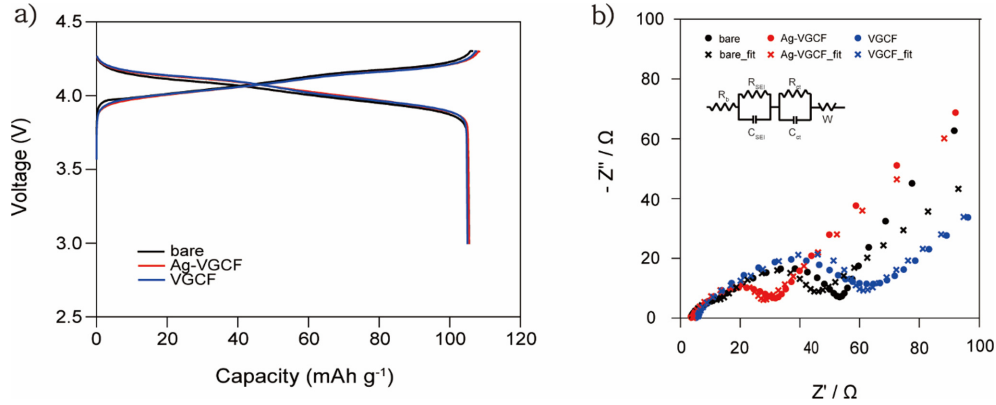


Fig. 5. (a) Stabilization 3 charge/discharge profile curves and (b) Nyquist plot for separator samples.

Table 1. Numerical values of impedance data

	$R_b (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$
bare	3.803	27.25
VGCF	5.761	36.75
Ag-VGCF	4.136	19.83

Bare 분리막, VGCF 분리막, 그리고 Ag-VGCF이 리튬금속 하프 셀(half-cell, 반쪽 셀)의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 평가하였다. 셀의 안정화를 위해 pre-cycle을 진행하였고, stabilization step 3의 전압 거동을 Fig. 5(a)에 나타냈다. Bare 분리막, VGCF 분리막, 그리고 Ag-VGCF이 리튬금속 하프 셀(half-cell, 반쪽 셀)은 $106.37 \text{ mAh g}^{-1}$, $107.43 \text{ mAh g}^{-1}$, 그리고 $107.35 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 유사한 방전용량을 보였지만, 과전압 차이로 인해 각 시스템의 방전 전위 곡선이 중첩되지 않음을 확인할 수 있다.²⁵⁾ (과전압 크기가 큰 순서: Bare 분리막 > VGCF 분리막 > Ag-VGCF 분리막). 비록 리튬 금속의 모폴로지 변화에 따른 면적 변화로 인하여 정확한 비교는 불가하지만, a.c. impedance 결과에서 Ag-VGCF가 도입된 리튬금속 하프 셀의 impedance 크기가 다른 두 가지 분리막 대비 매우 작은 크기를 보임을 확인할 수 있다(Fig. 5(b), Table 1). 전해질의 이온 전도 저항을 의미하는 벌크 저항(R_b)의 경우 bare와 Ag-VGCF 간 큰 차이가 나타나지는 않았지만(bare: 3.803Ω , Ag-VGCF: 4.136Ω), VGCF의 경우 bare에 비해 약 151% 가량 높은 5.761Ω 으로 나타났다. 이는 Li metal 표면에 증착된 3차원 다공성 구조 내 전해질을 이동하는 Li 이온이 코팅면의 두께로 인해 전극에 닿기까지 부가적인 저항이 발생함을 시사한다. 그러나 리튬 친화성을 갖는 Ag는 이온의 이동을 원활하게 함으로써 이

부가적인 저항을 완화한다. 전극 계면에서의 전하 전달 저항 영역인 R_{ct} 의 경우도 R_b 와 마찬가지로 VGCF, bare, Ag-VGCF 순으로 크기가 작은 것을 확인할 수 있는데(VGCF: 36.75Ω , bare: 27.25Ω , 19.83Ω), 이는 VGCF가 리튬금속 표면에 온전히 전사되지 못하여 전극 표면과 VGCF 코팅면 사이에 공간이 형성됨으로써 부가적인 저항을 발생시켰기 때문이라 사료된다. 반면 Ag-VGCF의 경우 표면에 온전히 증착된 코팅면과 3차원 다공성 구조 내에 존재하는 리튬 친화성 Ag가 Li metal의 표면에서 Li^+ 의 이동을 원활하게 함을 시사한다.²⁶⁾

Pre-cycle 전후의 리튬 금속 전극의 단면 SEM image 촬영을 통해 코팅면의 증착과 덴드라이트 제어 특성을 분석하였다(Fig. 6). Pre-cycle 전의 리튬금속 전극 단면(Fig. 5(a))에 비해 pre-cycle 이후 Bare 분리막을 사용한 단면(Fig. 6(b))은 Li의 plating이 원활하게 이루어지지 않아 매우 큰 덴드라이트 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. VGCF 분리막을 사용한 리튬금속 전극의 단면(Fig. 6(c))은 분리막의 VGCF 코팅층으로부터 기인한 3차원 다공성 구조가 Li metal에 전사된 것을 확인할 있으나, 전사가 온전하게 이루어지지 않아 리튬금속과 VGCF 간 틈이 발생하였다. 이로 인하여 Li의 plating 또한 원활하게 이루어지지 않아 표면이 매우 불안정한 것을 확인할 수 있다. 반면 Ag-VGCF 분리막을 사용한 리튬금속 전극의 단면(Fig. 6(d))은 3차원 다공성 구조가 리튬 금속에 온전히 증착되어 Li^+ 이 리튬 금속 표면에 효과적으로 plating됨으로써 pre-cycle 전과 같이 표면의 높낮이가 일정한 것을 확인할 수 있다.

Bare 분리막, VGCF 분리막, 그리고 Ag-VGCF이 도입된 리튬금속 하프 셀(half-cell, 반쪽 셀)의 수명 특성 및 쿨롱 효율을 평가하였다(Fig. 7, 8). Bare 분리

막의 경우, 59 cycle까지 초기 용량($104.420 \text{ mAh g}^{-1}$)과 비교하여 97.13% ($101.420 \text{ mAh g}^{-1}$)의 용량 유지율을 보였으나, 이후 용량이 급격하게 감소하여 짧은 수명 주기를 나타냈으며, VGCF 분리막은 98cycle까지

초기용량($105.063 \text{ mAh g}^{-1}$)에 비해 87.07% ($91.475 \text{ mAh g}^{-1}$)의 용량을 유지하며 bare에 비해 166% 증가한 수명 주기를 나타냈다. 반면, Ag-VGCF는 초기 용량($103.513 \text{ mAh g}^{-1}$)에 비해 VGCF와의

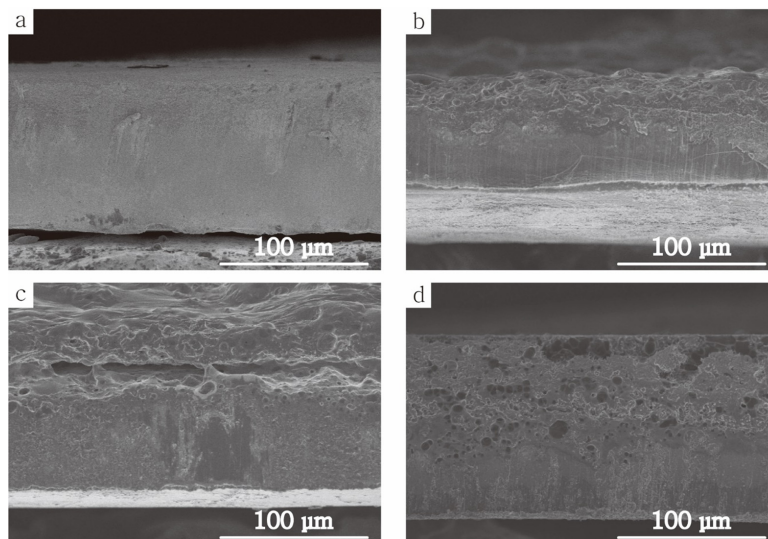


Fig. 6. SEM images showing cross section of (a) pristine Li metal before pre-cycle and (b) bare Li metal and Li metal with (c) VGCF-coated side, (d) Ag-VGCF side transferred after pre-cycle.

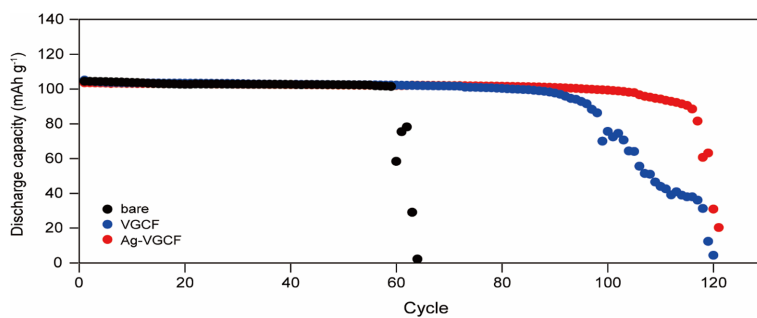


Fig. 7. 1C cycling performances of separator samples.

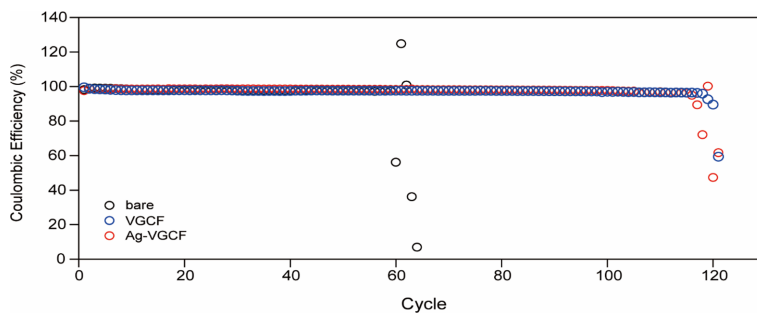


Fig. 8. Coulombic efficiencies of separator samples.

동일 주기까지 96.60% (99.620 mAh g⁻¹)에 해당하는 유지율을 나타냈으며, 용량이 급격히 감소하기까지 117 cycle의 수명 주기를 나타내어 bare에 비해 198%의 수명 주기 성능이 향상되었다. 이런 수명 주기 특성의 차이는 VGCF의 3차원 다공성 구조와 Ag의 리튬 친화성이 Li dendrite와 dead Lithium의 제어에 긍정적인 영향을 미쳤으며, 이에 따라 Li metal의 안정성이 증가했음을 시사한다.

4. 결 론

본 연구는 리튬 금속의 덴드라이트 제어를 위해 3차원 다공성 구조인 VGCF와 Ag 혼합물을 리튬 금속 전극 표면에 증착시키는 방법을 제시한다. 혼합물을 분리막에 코팅한 후 pre-cycle 구동 시 코팅면이 Li metal의 표면 증착되는데, 이 때에 나타난 VGCF와 Ag-VGCF의 형태가 SEM image에 의해 가시화되었다. 리튬 금속에 부분적으로 증착된 VGCF는 리튬 금속의 표면과 코팅층 간의 격리를 불러왔으며, 이는 오히려 임피던스의 상승을 야기해 Li plating이 불안정해지는 결과를 나타냈다. 반면, Ag-VGCF의 경우, 친리튬성을 갖는 Ag로 인해 코팅층이 Li metal에 온전히 증착된 형상을 보였으며, 3차원 다공성 구조와 리튬 금속의 온전한 상호작용은 전류 밀도 평이 및 임피던스의 강하를 야기했다. 이에 따라 Li plating이 안정화된 Ag-VGCF는 bare에 비해 198% 향상된 수명 주기 특성의 향상을 나타냈으며, 동일 주기 VGCF의 용량 유지율(87.07%) 대비 96.60%에 해당하는 준수한 유지율을 나타냄으로써 Ag와 3차원 다공성 구조가 Li metal에 긍정적인 영향을 미쳤음을 시사했다. 친환경 에너지와 에너지의 지속성을 요구하는 현대 에너지 시장에 있어 Ag-VGCF의 장점은 안정적인 LMB의 제조에 단서를 제공할 수 있다.

Acknowledgments

This research was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2021R1I1A3059728). This work was also supported by the Technology Innovation Program (no. 20015759) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea), the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (no. 2018R1A6A1A03026005).

References

1. A. L. Mong, Q. X. Shi, H. Jeon, Y. S. Ye, X. L. Xie, and D. Kim, Tough and flexible, super ion-conductive electrolyte membranes for lithium-based secondary battery applications, *Adv. Funct. Mater.*, **31**(12), 2008586 (2021).
2. X. Hu, Z. Deng, X. Lin, Y. Xie, and R. Teodorescu, Research directions for next-generation battery management solutions in automotive applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **152**, 111695 (2021).
3. M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, 30 years of lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **30**(33), 1800561 (2018).
4. T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2942–2964 (2019).
5. Z. Liu, Y. Jiang, Q. Hu, S. Guo, L. Yu, Q. Li, Q. Liu, and X. Hu, Safer lithium-ion batteries from the separator aspect: Development and future perspectives, *Energy Environ. Mater.*, **4**(3), 336–362 (2021).
6. X. Chen, W. Shen, T. T. Vo, Z. Cao, and A. Kapoor, An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles, *2012 10th International Power & Energy Conference (IPEC)*, Ho Chi Minh City, Vietnam, 230–235 (2012).
7. B. E. Murdock, K. E. Toghill, and N. Tapia-Ruiz, A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **11**(39), 2102028 (2021).
8. H. S. Oktaviano, K. Yamada, and K. Waki, Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: characterizations and application for LIB anode materials, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25167–25173 (2012).
9. S. Zhang, G. Yang, Z. Liu, X. Li, X. Wang, R. Chen, F. Wu, Z. Wang, and L. Chen, Competitive solvation enhanced stability of lithium metal anode in dual-salt electrolyte, *Nano Lett.*, **21**(7), 3310–3317 (2021).
10. M. Noel and V. Suryanarayanan, Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes, *J. Power sources*, **111**(2), 193–209 (2002).
11. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, **105**, 52–76 (2016).
12. J. Ahn, M. Kim, J. Seo, S. Yoon, and K. Y. Cho, Delineating the relationship between separator parameters and practical lithium metal batteries characteristics, *J. Power Sources*, **566**, 232931 (2023).
13. B. Wu, S. Wang, J. Lochala, D. Desrochers, B. Liu, W. Zhang, J. Yang, and J. Xiao, The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1803–1810 (2018).
14. Y. Wang, Q. Li, and Y. Xing, Porosity variation of

- lithium-ion battery separators under uniaxial tension, *Int. J. Mech. Sci.*, **174**, 105496 (2020).
15. J.-A. Choi, S. H. Kim, and D.-W. Kim, Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators, *J. Power Sources*, **195**(18), 6192–6196 (2010).
 16. W. Tang, T. Zhao, K. Wang, T. Yu, R. Lv, L. Li, F. Wu, and R. Chen, Dendrite-free lithium metal batteries enabled by coordination chemistry in polymer-ceramic modified separators, *Adv. Funct. Mater.*, **34**(18), 2314045 (2024).
 17. R. Pan, R. Sun, Z. Wang, J. Lindh, K. Edström, M. Strømme, and L. Nyholm, Double-sided conductive separators for lithium-metal batteries, *Energy Storage Mater.*, **21**, 464–473 (2019).
 18. H. Ye, S. Xin, Y. X. Yin, and Y. G. Guo, Advanced porous carbon materials for high-efficient lithium metal anodes, *Adv. Energy Mater.*, **7**(23), 1700530 (2017).
 19. Z. Liu, S. Ha, Y. Liu, F. Wang, F. Tao, B. Xu, R. Yu, G. Wang, F. Ren, and H. Li, Application of Ag-based materials in high-performance lithium metal anode: A review, *J. Mater. Sci. Technol.*, **133**, 165–182 (2023).
 20. F. Guo, C. Wu, H. Chen, F. Zhong, X. Ai, H. Yang, and J. Qian, Dendrite-free lithium deposition by coating a lithiophilic heterogeneous metal layer on lithium metal anode, *Energy Storage Mater.*, **24**, 635–643 (2020).
 21. M. Takeno, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, Influence of carbonaceous materials on electronic conduction in electrode-slurry, *Carbon*, **122**, 202–206 (2017).
 22. Y. Yang, J. Xiong, J. Zeng, J. Huang, and J. Zhao, VGCF 3D conducting host coating on glass fiber filters for lithium metal anodes, *Chem. Commun.*, **54**, 1178–1181 (2018).
 23. S. Kennedy, J. Kim, J. Kim, I. Phiri, and S.-Y. Ryou, Water-based dual polymer ceramic-coated composite separator for high-energy-density lithium secondary batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, **130**, 638–647 (2024).
 24. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries, *Electrochem. Commun.*, **5**(11), 935–939 (2003).
 25. J. Oh, H. Jo, H. Lee, H.-T. Kim, Y. M. Lee, and M.-H. Ryou, Polydopamine-treated three-dimensional carbon fiber-coated separator for achieving high-performance lithium metal batteries, *J. Power Sources*, **430**, 130–136 (2019).
 26. C. Yang, Y. Yao, S. He, H. Xie, E. Hitz, and L. Hu, Ultrafine silver nanoparticles for seeded lithium deposition toward stable lithium metal anode, *Adv. Mater.*, **29**(38), 1702714 (2017).