

차세대 리튬 금속 전지 연구 및 개발을 위한 코인형 전지의 효율적 설계

이민규¹ · 이동현¹ · 한재웅¹ · 정진오¹ · 최현빈¹ · 이현태² · 임민홍² · 이홍경^{2*}

¹대구경북과학기술원 기초학부, ²대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2021년 5월 20일 접수 : 2021년 7월 25일 수정 : 2021년 8월 3일 채택)

A Rational Design of Coin-type Lithium-metal Full Cell for Academic Research

Mingyu Lee¹, Donghyun Lee¹, Jaewoong Han¹, Jinoh Jeong¹, Hyunbin Choi¹,
Hyuntae Lee², Minhong Lim², and Hongkyung Lee^{2*}

¹School of Undergraduate Studies Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),
Daegu 42988, South Korea

²Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),
Daegu 42988, South Korea

(Received May 20, 2021 : Revised July 24, 2021 : Accepted August 3, 2021)

초 록

코인형 전지는 리튬 이차 전지 연구의 주요 평가 플랫폼으로써 새로운 소재 및 개념을 발굴하고 차세대 전지의 기초 연구에도 큰 기여를 하고 있다. 리튬 금속 전지는 500 Wh kg^{-1} 이상의 에너지 밀도를 구현할 수 있어 유망한 차세대 리튬 이차 전지 후보군으로 고려되고 있으나, 덴드라이트 형태의 리튬 전착과 함께 극심한 부피 변화 및 표면적 증가라는 성능 열화에 매우 취약하다. 특히, 리튬 금속 전지의 수명은 전해질 양, 리튬 두께, 내부 압력 등과 같은 전지 설계 및 구조에 매우 의존하기 때문에 코인셀 수준에서의 성능 평가 및 신뢰성에 치명적이다. 따라서, 기존 코인셀 구조를 개선한 리튬 금속 음극 특화 전지 설계 및 규격화가 요구된다. 본 연구에서는 상용수준에서의 주요 전지 설계 인자인 극소량의 전해질과 높은 양극 로딩 레벨, 박막 리튬 사용 등의 환경에서 성능 및 재현성을 확보한 코인셀 구조를 제안한다. 양극과 음극의 면적 비를 1에 근접하게 제어하여 비활성 공간을 최소화하고 용량 저하현상을 완화시켰다. 또한, 코인셀 내 압력을 정량화하여 압력의 균일성이 중요한 인자임을 규명하고 유연성 고분자 (PDMS) 필름 도입과 내부 부품의 변화를 통해 기존보다 높고 ($0.6 \text{ MPa} \rightarrow 2.13 \text{ MPa}$) 균일한 압력 (표준편차: $0.43 \rightarrow 0.16$)이 가하도록 개조하였다. 이를 통해 최적의 설계를 정립을 통해 기존보다 향상된 재현성을 확인하였다.

Abstract : Coin cell is a basic testing platform for battery research, discovering new materials and concepts, and contributing to fundamental research on next-generation batteries. Li metal batteries (LMBs) are promising since a high energy density ($\sim 500 \text{ Wh kg}^{-1}$) is deliverable far beyond Li-ion. However, Li dendrite-triggered volume fluctuation and high surface cause severe deterioration of performance. Given that such drawbacks are strongly dependent on the cell parameters and structure, such as the amount of electrolyte, Li thickness, and internal pressure, reliable Li metal coin cell testing is challenging. For the LMB-specialized coin cell testing plat-

*E-mail: hongkyung.lee@dgist.ac.kr

form, this study suggests the optimal coin cell structure that secures performance and reproducibility of LMBs under stringent conditions, such as lean electrolyte, high mass loading of NMC cathode, and thinner Li use. By controlling the cathode/anode (C/A) area ratio closer to 1.0, the inactive space was minimized, mitigating the cell degradation. The quantification and imaging of inner cell pressure elucidated that the uniformity of the pressure is a crucial matter to improving performance reliability. The LMB coin cells exhibit better cycling retention and reproducibility under higher (0.6 MPa \rightarrow 2.13 MPa) and uniform (standard deviation: 0.43 \rightarrow 0.16) stack pressure through the changes in internal parts and introducing a flexible polymer (PDMS) film.

Keywords : Coin Cell, C/A Area Ratio, Li Metal, Li Metal Batteries, Stack Pressure

1. 서 론

전기 자동차 및 에너지 수송 산업이 발전함에 따라 고에너지 용량 배터리에 대한 수요가 꾸준히 증가했으며, 현재까지도 더 높은 에너지 밀도와 안정성을 확보하기 위해 리튬 이차 전지 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 리튬 이차 전지 연구 수행에 있어서 코인형 전지 (코인셀)는 파우치형 혹은 원통형 전지와 같은 상용 전지에 비해 작은 크기와 제조 장비 구축 및 재료 사용에 있어 비용 절감, 단순한 전지 조립 등을 통한 높은 연구 접근성을 제공할 뿐만 아니라 전지 소재 및 부품에 대한 상용수준에서의 성능 예측과 규격화된 전지 구성으로 인한 연구 결과의 신뢰성을 제공하는 장점이 있다. 이로 인해 코인셀 기반의 이차전지 연구는 새로운 소재 및 개념을 발굴하고 차세대 전지의 기초연구에도 큰 기여를 하고 있다.

차세대 리튬 전지 후보군 중에서 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬/공기 및 리튬/황, 리튬 금속 전지가 최근 가장 주목받고 있다. 세 후보군에서 공통적으로 사용되는 리튬 금속은 매우 높은 이론용량 (3860 mAh g⁻¹)을 구현하고 이는 오늘날의 상용 리튬 이차 전지의 음극으로 사용되는 흑연 음극 (372 mAh g⁻¹)에 10배가량 높은 수치이다. 또한 낮은 환원전위 (-3.04 V vs. SHE)와 낮은 밀도 (0.544 g cm⁻³)로 인해 에너지 밀도 향상에 매우 효과적인 음극 소재로 재조명되고 있다.^{2,3)} 리튬 금속 전지는 500 Wh kg⁻¹를 뛰어넘는 에너지 밀도 구현이 가능할 것으로 전망되고 있으며 실제로 미국의 SolidEnergy Systems와 Pacific Northwest 국립연구소의 Battery 500 컨소시엄에서 상용 파우치 수준에서 고에너지밀도 구현 가능성을 입증하였다.⁴⁾ 이와 더불어, 리튬 금속 전지는 기존의 리튬 이차 전지 제조공정을 활용할 수 있어 상용화에 유리하다는 장점도 있다.

이러한 유망성에도 불구하고, 리튬 금속 전지 상용화에 가장 큰 한계점은 충전 과정 중 리튬 덴드라이트 전착 현상 및 낮은 쿨롱 효율로 인한 극심한 리튬, 전해질 소모로 여겨진다.⁵⁻⁷⁾ 최근 파우치형 리튬 금속 전

지 제작을 통한 상용수준에서 검증은 앞서 언급한 문제점들이 더욱 심화될 수 있음을 시사했다.^{8,9)}

특히, 실질적인 고에너지밀도를 구현하기 위해선 양극 활물질 로딩의 향상 및 박막 리튬 금속, 극소량의 전해질 사용이 요구되고 있어 리튬 금속의 소모 및 전해질 고갈이 매우 가속화되며 음극에서의 극심한 부피증가로 인한 열화는 전지 구조의 변화를 수반하고 전지 안전성을 위협할 수 있다. 이러한 악영향으로 인해 코인셀 수준에서의 연구 또한 전기화학적 성능의 불확실성을 야기하여 학술적인 연구 및 기술 개발을 저해한다.

리튬 이온 전지와는 달리 리튬 금속 전지의 성능은 음극의 큰 부피 변화로 인해 압력에 민감하며, 전지 설계 및 구조에 매우 의존하는 경향이 있기 때문에 코인셀을 통한 상용수준 파우치셀에서의 성능 예측이 불확실하다. 최근 Dahn 그룹에서는 리튬 전지에서 성능 차이를 야기하는 원인인 전해질 양, 리튬 금속의 두께, 양극 로딩의 통일에도 불구하고 양/음극 정렬 불량, Spring 및 Spacer 등의 압력 보조 부품의 정렬 실패로 인한 압력의 불균일성, 가장자리 영역에서의 표면 열화 심화로 인한 파우치셀과 코인셀 사이의 성능 차이가 보고되었다.¹⁰⁾ 이처럼 리튬 금속 전지 연구 결과의 재현성 및 신뢰성은 전지 구성에 매우 의존적이기 때문에, 현존하는 코인셀 기반의 소재 및 열화기작 규명 연구에 한계가 있다. 따라서 리튬 금속 전지 연구에 적합한 새로운 코인셀 규격의 제시와 통합적 방법론이 필요하다. 본 연구는 리튬 금속 전지 연구를 수행하기 위한 통합화된 코인셀 설계를 제시를 목표로 전해질 주입량 및 양/음극 면적비, 코인셀 내부 압력 세기/균일분포도를 제어하고 이에 대한 전지 성능의 재현성을 확보하기 위한 코인셀 설계 주요인자를 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 양극 제작

LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC622)을 활물질로 사용하

였으며, Polyvinylidene fluoride (PVDF)를 바인더로, Super P를 도전재로 사용하여 활물질:도전재:바인더를 96:2:2 중량비로 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 함께 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체인 Al foil (15 μm) 위에 닥터 블레이드를 이용하여 균일하게 코팅하였다. 코팅된 전극을 160°C에서 12시간 건조하였으며, 전극 로딩량은 22.6 mg cm^{-2} 으로 면적당 용량이 약 3.8 mAh cm^{-2} 으로 통일하였으며 3.0 g cm^{-3} 전극 밀도를 맞추기 위해 롤 프레스를 통해 압연하였다. 제작된 양극은 진공 건조한 후에 직경 12 mm의 펀치를 사용하여 절단하여 전극으로 사용하였다. 단, 양/음극 면적 비율을 제어한 실험의 경우 12 mm 직경 펀칭 다이를 포함한 다양한 다이를 활용하여 조절하였다.

2.2 내부 압력 제어 보조 필름 제작

내부 압력 제어 보조 필름으로 사용한 Polydimethylsiloxane (PDMS) 필름을 제작하기 위해 SYLGARD™ 184 (The Dow Chemical Co., Ltd, U.S)의 주제 및 가교제를 10:1로 혼합하였다. 닥터 블레이드로 Cast Polypropylene (CPP) 필름 위에 캐스팅한 후 60°C에서 2시간 동안 건조하여 220 μm 두께의 필름을 제작하였다.

2.3 전해질 제조 및 평가

카보네이트계 전해질은 1.15 M LiPF_6 in EC (Ethylene Carbonate)/EMC (Ethylmethyl Carbonate) (3/7, v/v, ENCHEM, Korea)를 사용하였다. 에테르계 전해질 중 HCE (High Concentration Electrolyte) 전해질로 DME (1,2-Dimethoxyethane) (ENCHEM, Korea)에 4.0 M LiFSI (ENCHEM, Korea)를 용해하여 사용하였으며, HCE 전해질에 TTE (1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Ether) (ENCHEM, Korea)를 첨가하여 LiFSI/DME/TTE (1.0/1.2/3.0, molar ratio, 1.49 M LiFSI in DME/TTE (22:78)와 동일)를 제작하여 LHCE (Localized High Concentration Electrolyte) 전해질로 사용하였다. 전해질과 분리막 사이의 친화성 및 양립성 평가를 위해 Drop Shape analyzer (DSA 100, Kruss)를 통해 접촉각을 측정하였다.

2.4 코인셀 조립

CR2032 규격의 코인셀 키트(Hoshen Co., Ltd, Japan)를 이용하였으며, Bottom 부식 방지를 위해 알루미늄 호일을 Bottom 위에 덧대어 셀 조립에 이용하였다. 앞서 제작한 다양한 크기의 양극과 함께 음극으로는 Cu에 코팅된 50 μm 두께를 갖는 리튬 금속 (China Energy Lithium Co., Ltd.)을 16 mm 지름

disc로 펀칭해 실험에 이용하였다. 양극과 마찬가지로 양/음극 면적 비율을 제어한 실험의 경우 16 mm 직경의 펀칭 다이를 포함한 다양한 다이를 활용하여 조절하였다. 따라서 음극의 면적당 용량은 약 10 mAh cm^{-2} 이며 음극과 양극의 단위 면적당 용량의 비율(N/P ratio)은 2.63으로 제어되었다. Polyethylene (PE) 분리막(Toray Co., Ltd, Japan)이 이용되었으며, 두께는 20 μm 이다. 전해질은 종류에 관계없이 전해질과 용량의 비율(E/C Ratio)로서 상용 조건에 가까운 4.0 g Ah^{-1} 에 맞추어 전해질 양이 결정되었다.¹¹⁾

2.5 전기화학적 특성 평가

제작된 코인셀의 성능 평가는 충방전기 (WBCS 3000, WonATech)로 진행하고, 충방전 평가는 25°C에서 2.8~4.3 V (vs. Li/Li^+) 전압범위 내에 수행되었다. 모든 셀은 초기에 C/10 ($1\text{C} = 3.8 \text{ mA cm}^{-2}$)로 정전류 (constant current, CC) 모드로 충방전을 사이클 2회 진행하여 Formation 과정을 거친 후, C/5 CC 충전 및 4.3 V 정전압(constant voltage, CV) 충전, CC 방전 C/3으로 하여 사이클 테스트를 진행하였다. CV 충전의 종료조건은 충전 전류가 C/50 이하로 감소할 경우로 설정하였다. 각 조건마다 총 3개의 코인셀을 제작하여 사이클 테스트를 진행하였으며, 각 셀의 동일 사이클 수에서 용량 유지율의 평균 및 표준편차를 구하여 재현성을 비교 평가하였다.

리튬 금속 음극 표면 중 가장자리 전극의 리튬 금속 전착 형상을 확인하기 위해 본 사이클 중 약 130 사이클 이후 각 코인 셀에 C/3 (CC)으로 하여 방전 과정을 거친 후 단위 전지를 분해하여 주사 전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4800, Japan) 분석을 실시하였다. 사이클이 진행된 리튬 금속 음극을 DME 용매를 사용하여 세척하였으며 이를 글러브박스 내의 진공 챔버에 12 시간동안 건조하였다.

2.6 전지 내부 압력 분석

코인셀 내부 압력의 크기와 분포를 측정하기 위해 Prescale (Fujifilm Co., Ltd. Japan) 감압지를 사용하였다. 본 감압지는 제품 종류에 따라 측정할 수 있는 압력의 범위가 다르므로 가압 수준에 맞는 적절한 모델로 LLW (0.5~2.5 MPa), LLLW (0.2~0.6 MPa), 4LW (0.05~0.2 MPa)를 선정하였다. 이후 감압지로 측정한 압력을 정량화 및 시각화하기 위해 Matlab 알고리즘을 구현하였다. 온, 습도 조건을 각각 25°C, 50%로 하였으며, 각각의 감압지 모델에 대해 Fujifilm사에서 제공한 표준 압력 차트 및 마젠타 표준 색 차트를 이용하였다. 마젠타 표준 색 차트의 색 밀도 값과 압력 값 사이를 근사하였으며, 추가로 이미지를 흑

백으로 바꾸어 Matlab에 저장할 때의 픽셀 값인 graypic 값과 색 밀도 사이를 근사하였다. 이를 통해 감압 결과를 스캔하여 흑백으로 변환한 이미지를 통해 각 픽셀의 압력 값을 계산하였다. 또한, 여러 모델의 감압치를 이용해 넓은 범위의 압력을 분석하기 위해 10×10 픽셀을 하나의 그리드로 설정하여 각 픽셀의 압력 값의 평균을 그리드의 압력 값으로 설정하였으며, 각 감압치의 동일 위치의 그리드를 병합하여 하나의 감압치로는 측정할 수 없는 넓은 범위의 압력 분포의 시각적, 정량적 분석이 가능하였다. 전지 내부 압력 세기에 따른 저항 측정을 위해 Potentiostat (Biologic Co, VMP 300)를 이용해 EIS 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 전해액 선정

Fig. 1a는 에테르계 전해질인 HCE와 LHCE 전해질의 용매화에 대한 모식도를 나타냈다. 에테르계 전해질에서 염의 농도를 높인 HCE 전해질은 안정한 Cathode Electrolyte Interphase (CEI) 형성과 기존 에테르계 전해질의 구동 전압에 비해 4.3 V의 구동 전압을 가진다는 장점이 있으나, 높은 염의 농도로 인해 야기되는 높은 점도 및 분리막과 양극에 대한 낮은 젖음성, 높은 가격의 문제점이 있다.¹²⁾ 이에 반해, 모식도에 나타난 바와 같이 HCE 전해질에 TTE를 첨가하여 염의 농도를 낮춘 LHCE 전해질은 점도 및 가격을 낮출 수 있으며, HCE에 비해 높은 산화 안정성을 보여 더욱 안정적인 전지 구동이 가능하다는 연구가 보고되었다.^{13,14)} 이에 본 연구에서 사용할 기본 전해질을 선정하기 위해 그 후보군으로 기존 리튬 이온 전지용 1.15 M LiPF₆ in EC/EMC 기반의 상용 카보네이트계 전해질(EC/EMC)과 HCE, LHCE 전해질에 대해 재현성과 신뢰성에 영향을 미칠 수 있는 함침율과 젖음성에 대한 분석을 진행하였다.

1.15 M LiPF₆ in EC/EMC (EC/EMC) 전해질, HCE, LHCE 각 전해질의 충분한 양에 PE계 분리막을 침지하여 함침 테스트를 진행하였다. 함침율은 일정 시간 후 증가한 분리막의 무게와 분리막의 초기 무게의 비율로 정의하였다.¹⁵⁾ PE 분리막에 대해 EC/EMC 전해질과 LHCE 전해질 사이의 함침율은 1시간 후 각각 76.5%와 110%를 보였고, 3시간 후에는 각 96.5%와 106.5%의 함침율을 보였다. EC/EMC 전해질은 침지한지 1시간에서 3시간 사이에 포화되는데 반해, LHCE 전해질은 1시간 이전에 포화된 것을 통해 LHCE 전해질의 함침 특성이 EC/EMC 전해질에 비해 우수함을 확인하였다. 또한, 선정된 전해질과 분리막 사이의 접촉각 분석을 통해 전해질과 PE 분리막 사이의 친화

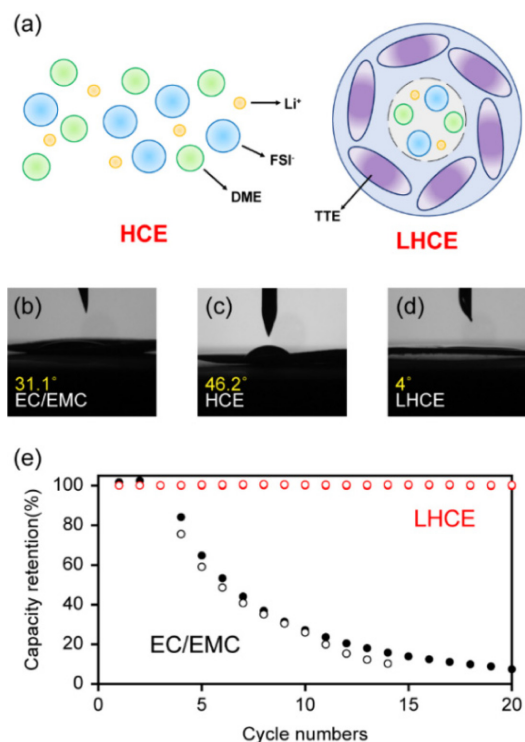


Fig. 1. (a) Schematic diagram of solvation structures in the HCE and LHCE electrolytes. Contact angles between PE separator and three different electrolytes; (b) EC/EMC, (c) HCE, and (d) LHCE. (e) Cycling of Li||NMC622 coin cells with EC/EMC and LHCE at 0.33 C and 0.5 C for charge and discharge, respectively ($1C = 3.8 \text{ mA cm}^{-2}$).

성을 평가하여 그 결과를 Fig. 1의 b-d에 나타냈다. EC/EMC 전해질과 HCE 전해질은 각각 31.1도와 46.2도로 높은 접촉각을 보였다. 특히, 높은 농도와 점도 등으로 인해 젖음성이 좋지 않았던 HCE의 경우, 전해질 침투가 용이하지 않기 때문에 전해질의 함침율 측정에 한계가 있었다. 반면, LHCE 전해질은 4도의 매우 작은 접촉각을 가지기에 LHCE 전해질이 PE 분리막과 가장 좋은 친화성을 보였다.

리튬 금속 전지에서 기존 리튬 이온 전지용 카보네이트계 전해질의 리튬 금속과의 폭발적인 반응을 통한 과도한 리튬 금속 소모가 문제점으로 지목되어왔다.¹¹⁾ Fig. 1e에 기존 리튬 이온 전지용 카보네이트계 전해질과 에테르계 전해질 중 LHCE 전해질에 대한 성능평가를 나타냈다. 상용화 수준의 제한된 리튬 금속 조건($50 \mu\text{m}$)과 적은 전해질 양의 조건(4.0 g Ah^{-1})에서, 카보네이트계 전해질을 사용한 셀은 리튬 금속

의 부족으로 인하여 빠른 용량 감소율과 낮은 쿨롱 효율이 나타났다. 이로 인해 리튬 금속 전지에서는 카보네이트계 전해질을 사용하였을 때, 전해질의 영향으로 인해 성능과의 상관관계 규명이 명확하지 않을 수 있다. 그러므로 리튬 금속 전지에서 카보네이트계 전해질에 비해 우수한 성능 구현이 가능한 LHCE 전해질이 합침 및 분리막과의 친화성 면에서 탁월한 성능을 보여 재현성과 신뢰성 측면에서 유리하므로 본 연구의 기본 전해질로 적합하다.

3.2 전해질 양에 따른 성능 평가

리튬 금속 파우치형 전지의 설계 인자 중 전지 용량 대비 전해질 주입량(Electrolyte weight/Cell capacity ratio, E/C ratio)은 3.0 g Ah^{-1} 이하를 충족해야만 실질적인 고에너지밀도 구현($> 350 \text{ Wh kg}^{-1}$)과 현 리튬 이온 전지의 기술적 한계를 완전히 극복할 수 있다고 알려져 있다.^{8,11,16} 허나, 리튬 금속의 높은 반응성과 덴드라이트 성장을 감안했을 때 전해질 소모가 불가피하므로, 최소한계량의 전해질(Lean)에서 장기 사이클 구동 성능을 확보하는 것이 굉장히 도전적이다. 코인셀 수준으로 환산할 시 3.0 g Ah^{-1} 양은 약 $11 \mu\text{L}$ 전해질 양에 해당하고 이는 기존 코인셀 제작시 주입되는 과량($10\sim 20 \text{ g Ah}^{-1}$)의 전해질 (Flooded)

$100\sim 200 \mu\text{L}$ 에 비해 매우 극소량이다.¹⁷⁻¹⁹ 이로 인해 셀 내 전해질의 불균일한 젖음정도, 분포, 활용률에 있어서 셀 간 편차가 심해지기 때문에, 성능 재현성이 현저히 떨어지고, 평가의 신뢰성이 저하될 수 있다.

본 연구에서는 각 조건에 따른 셀 성능의 재현성 평가를 위해 Lean 조건(4.0 g Ah^{-1} , $\sim 15 \mu\text{L}$)과 Flooded 조건(30 g Ah^{-1} , $\sim 110 \mu\text{L}$)을 설정하였으며 Lean 조건의 경우 상용 조건인 3.0 g Ah^{-1} 의 사용 시 코인셀의 빈 공간으로 인해 전해질 활용률이 감소할 것을 감안하여 의도적으로 4.0 g Ah^{-1} 로 설정하였다. Fig. 2의 a와 b는 각각 LHCE 전해질의 Lean 조건과 Flooded 조건에서 진행한 충방전 실험에 대한 사이클 수명 평가 결과이다. 100 사이클 기준으로 Lean 조건의 사이클 수명 평가 결과의 표준 편차가 6.18인 반면 Flooded 조건은 0.88의 표준편차를 보였다. 충방전 효율 역시 50 사이클 이전의 쿨롱 효율은 $99.6\sim 99.8\%$ 로 전해액 양과 관계없이 유사함이 확인되었으나, 50 사이클 이후에는 Lean 전해액 조건의 셀에서 96.2%까지 감소되는 거동이 확인되었다. 이는 전해액의 극심한 결핍은 코인셀 내 전해액의 활용율을 저하시키고 원활한 리튬 이온 수송을 방해하여 리튬 전착/용출 가역성에 불리함을 시사한다.¹¹ 아무리 안정한 전해질을 사용한다고 하더라도 상용수준의 전지 설계를 따라, 특히 극소량의 전해질을 포함하는 현 2032 코인셀 표준규격으로 평가를 한다면 전지의 성능 재현성 및 평가 신뢰도가 확보되기 어렵다. 따라서 Lean 조건에서도 재현성을 보장할 수 있는 전극 면적비, 압력의 세기 및 균일성 확보 등을 위한 셀 구조의 개선이 필요한 것으로 확인되었다.

3.3 양/음극 면적 비 설계

코인셀 성능 테스트에서, 재현성을 확보함에 있어서 어려움을 겪는 주요한 요인으로 양/음극의 면적비가 1인 경우 양극과 음극의 정렬 불량이 보고된 바 있다.^{10,20} 기존 코인셀 설계에서는 이러한 효과의 최소화 및 양극의 용량의 최대화를 위해 양/음극의 면적비를 1보다 작게 설계하여 셀 성능 평가에 활용하였다.^{14,19} 그러나 리튬 금속 전지의 경우 코인셀 내 양극과 음극 사이 면적 차이인 오버행의 부피가 증가함에 따라 압력을 받지 않는 부분에서 활용 불가능한 리튬 금속의 전착이 가속화되어 사이클 성능이 저하되고 부정확한 쿨롱 효율이 측정될 수 있음이 보고되었다.²¹ 코인셀 내 오버행에 전착되는 리튬 금속의 전착 형상 확인을 위해 양/음극 면적비를 0.95 (C12.7A13)으로 하여 130 사이클 이후 주사 현미경 분석을 실시하여 그 이미지를 Fig. 3a에 나타냈다. 양극이 음극에 직접 압력을 가하는 Inner Part는 리튬이 조밀하게 전착되는 반

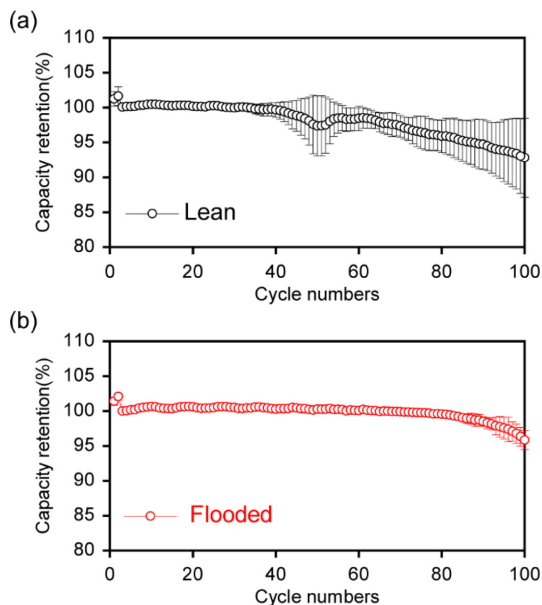


Fig. 2. Capacity retention and error bar (standard deviation) of Li||NMC622 coin cells with (a) lean (4.0 g Ah^{-1} , $\sim 15 \mu\text{L}$) and (b) flooded (30 g Ah^{-1} , $\sim 110 \mu\text{L}$) LHCE electrolyte.

면 Outer Part, 즉 오버행에는 Li이 다공성 구조로 상대적으로 덜 조밀하게 전착되는 것을 확인하였다. 이처럼 오버행에서 다공성의 리튬 전착이 가속화되어 활용 불가능한 리튬 덴드라이트가 생성되므로 리튬 금속 전지 형태의 코인셀에서는 사이클 성능 개선 및 재현성 확보를 위해 의도적으로 오버행의 부피를 최소화하면서 양/음극의 정렬 불량을 방지할 수 있는 면적 설계가 필수적이다. Fig. 3b에 오버행의 변화에 따른 전기화학적 평가를 위해 설계한 전극 면적비 모식도를 나타내었다. 모식도에 나타난 바와 같이 양/음극 면적비를 0.56 (Reference, C12A16)에서 0.88 (C15A16) 및 0.95 (C12.7A13)로 높은 셀을 제작하여 오버행을 감소시켰다.

전극 면적비에 따른 전지 성능 신뢰성을 비교하여 Fig. 4의 a-c에 이들의 충방전 실험에 대한 사이클 수명을 도식하였다. C15A16 셀은 Reference 셀보다 오버행이 감소한 전지 구성임에도 불구하고 사이클 구동 시 100 사이클 기준으로 용량 유지율이 평균 88.15%

로 Reference 셀의 91.19%에 비해 성능이 감소하였다. 이는, 대면적 전극 사용 시 코인셀 내부 압력의 불균일성이 더 큰 영향을 주어 압력이 낮은 영역에서 리튬의 적극적인 활용이 이뤄지지 않았을 것으로 사료된다.²²⁻²⁴⁾ C12.7A13 셀은 100 사이클 기준으로 측정된 두 셀의 평균 용량 유지율이 94.16%로, 이는 Reference 셀(91.19% @ 100 사이클)이나 C15A16 (88.15% @ 100 사이클)에 비해 탁월한 용량 향상이 이루어졌다. C12.7A13 셀의 데이터 간 표준 편차는 0.05 @ 100 사이클로, Reference 셀(6.18 @ 100 사이클)과 C15A16 (0.25 @ 100 사이클)보다 크게 감소하였다. 또한 C12.7A13 셀과 C15A16 셀 모두 100 사이클까지의 평균 쿨롱 효율이 각각 ~99.7%와 ~99.8%로 Reference 셀(~99.4% @ 100 사이클)에 비해 향상되었다. 쿨롱 효율의 균일성 측면에서 역시

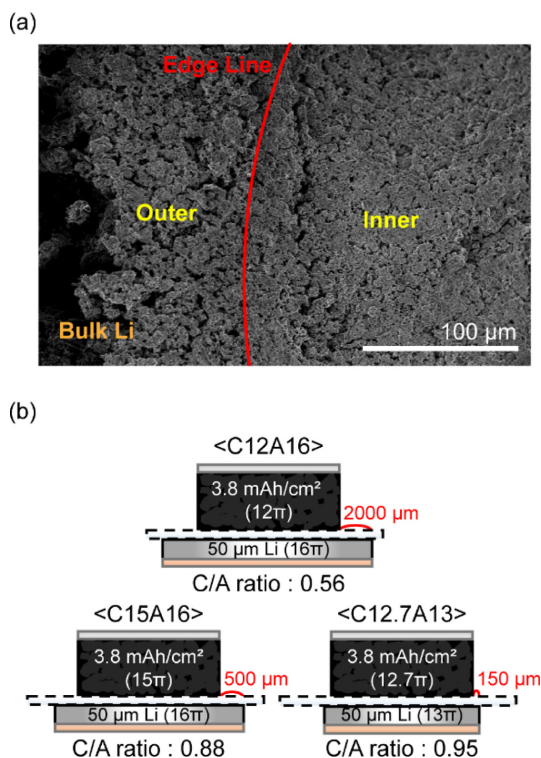


Fig. 3. (a) SEM image of Li anode surface after 130 cycles with LHCE at 0.33 C and 0.5 C for charge and discharge, respectively ($1C = 3.8 \text{ mA cm}^{-2}$). (b) Schematic diagram of electrode with different cathode/anode area ratio (C/A ratio).

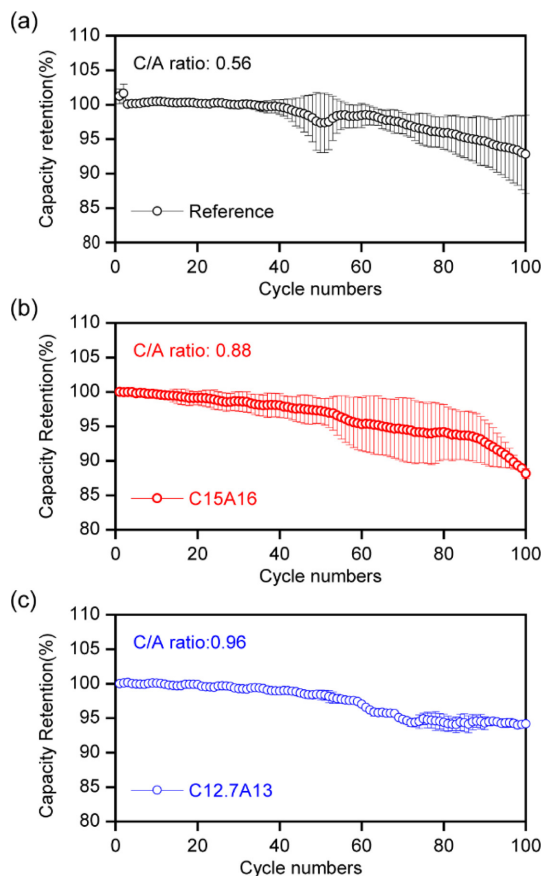


Fig. 4. Capacity retention and error bar (standard deviation) of Li||NMC622 coin cells with different C/A ratio (a) Reference (0.56) (b) C15A16 (0.88) (c) C12.7A13 (0.95).

C12.7A13 셀과 C15A16 셀이 Reference 셀에 비해 셀 간의 편차가 적은 결과를 보였다. 음극 오버행에 의한 코인셀 내 무압력공간 부피의 증가는 전극 외곽영역에서의 리튬 손실 증가를 초래할 수 있음을 감안할 때,²¹⁾ 양/음극의 면적비가 1에 가장 근접한 C12.7A13 셀의 쿨롱 효율 향상은 전극 외곽영역에서의 리튬 손실이 억제된 효과로 사료된다. 한편, 두 전극의 면적이 일치할 때 양/음극이 완벽히 정렬되는 것은 매우 어렵다. 그럼에도 불구하고, 정렬의 정확성을 보완하기 위한 오버행의 증가는 리튬 금속 전지에서 재현성 및 성능에 불리하므로, 양/음극의 면적비가 1에 근접하면서 오버행의 최소화를 구현한 C12.7A13 전지 설계가 셀 성능과 재현성을 동시에 확보하는데 유리하다고 판단된다.

3.4 압력 보조 부품 구성 변경을 통한 코인셀 내부 압력 제어

리튬 금속 전지의 우수한 성능 구현에는 균일한 리튬 전착이 핵심이며, 높은 전지 내부 압력은 물리적으로 덴드라이트 형성을 억제해 균일한 리튬 전착이 가능하여 전기화학적 성능 향상에 유리하다고 알려져 있다.²⁴⁻²⁸⁾ 따라서, 코인셀 부품 중 스프링 및 스페이서와 같은 압력 보조 부품의 구성 변화에 따른 코인셀 내부의 압력 분포를 정량화하고 이에 따른 사이클 성능을 평가하였다. 2032 코인셀 내 기존 구성(Reference)과 스프링을 제거(Spring-free, SF) 하고 스페이서의 두께를 증가한 새로운 구성의 코인셀을 비교하였다(Fig. 5a). 먼저, 주로 사용되는 스페이서의 두께 1.0 mm에서 2.3 mm(SF-2.3T) 및 2.5 mm(SF-2.5T) 두께를 갖는 스페이서 구성에 따라 코인셀 내부 압력 분포를 Prescale 감압지를 통해서 분석한 결과를 Fig. 5b에 도식화하였다. Spring과 1.0 mm 두께의 스페이서를 사용한 Reference 셀의 0.69 MPa에 비해 SF-2.3T 및 SF-2.5T 셀의 내부 압력은 각각 1.95 MPa, 2.35 MPa로 약 4배 정도 높은 내부 압력을 가졌다. 또한 압력의 균일성 측면에서 Reference 셀의 압력 편차가 최소값(표준편차: 0.43)을 보였으나 이는 압력 값 자체가 낮음으로 인한 것으로, 압력의 크기를 고려하면 SF-2.5T 셀이 비교적 가장 균일한 압력을 보였으며(표준편차: 0.46), SF-2.3T 역시 Reference 셀에 비해 내부 압력이 균일하였다(표준편차: 0.52). 이를 통해, 스프링의 제거 및 스페이서의 추가는 코인셀 내부의 압력을 증가시키며, 동시에 비교적 균일한 압력 분포를 형성한다는 것을 확인하였다.

리튬 금속 파우치셀에서 진행된 사전 연구 결과에 따르면, 1 MPa 이상의 가압 조건이 리튬 금속의 plastic deformation을 유도할 수 있으며, 효과적으로 덴드라이트 성장 억제를 유도할 수 있기 때문에 사이

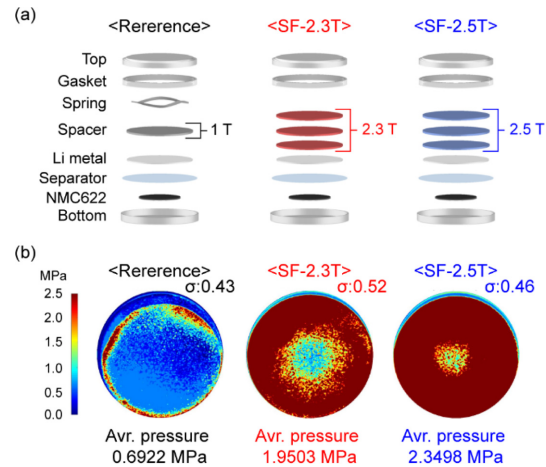


Fig. 5. (a) Three different coin cell structures by eliminating spring (Spring-free, denoted as SF) and increasing the number of spacers to modulate the stack pressures. (b) Pressure contour mapping images for each cell by restoring original contrast images from pressure sensing film (Prescale®) and pressure chart.

클 성능 향상에 적합하다고 알려져 있어 새로운 전지 구성의 사이클 성능을 비교 평가하였다(Fig. 6 a-c).^{24,25,29)} 100 사이클 기준 Reference 셀의 용량유지율 간 표준편차는 6.18였으며 SF-2.3T 셀의 표준 편차는 0.35로 SF-2.3T 셀의 성능 재현성이 크게 향상되었다. 또한 또한 100 사이클 기준 SF-2.3T 및 SF-2.5T 셀의 용량 유지율은 각각 96.9%, 95.2%로 Reference 셀 (91.19%)에 비해 향상된 용량 유지율을 보였다. 이러한 측면에서, SF-2.3T 셀의 사이클 성능 및 재현성 향상을 통해, 기존 압력 제어 부품 구성에서 스프링을 제거하고 스페이서를 추가한 코인셀 설계가 리튬 금속 전지 연구에 유리하다고 판단된다. 그러나 SF-2.5T 셀은 SF-2.3T 셀 보다 높은 내부 압력을 가짐에도 더 낮은 사이클 성능을 보였는데, 이는 너무 높은 압력으로 인해 분리막의 기공 구조 및 리튬 전착 형상이 달라짐에 따라 나타난 결과로 사료된다.³⁰⁻³²⁾ Fig. 6의 d-e에는 Formation 사이클과 100 사이클이 끝난 후의 EIS 측정 결과를 나타냈다. Reference 셀과 SF-2.3T 셀은 저항성분 및 수치의 큰 변화가 없는 반면 SF-2.5T의 경우 두 셀에 비해 높은 계면 저항을 보였다. 이는 높은 압력에 의해 리튬 전착이 더욱 조밀해져 리튬의 표면적이 줄어들었기 때문에 저항이 커진 것으로 사료된다.²⁶⁾ 특히 Fig. 6의 d-e 데이터는 방전 후의 EIS 측정 결과로 리튬이 전착되어 있는 것이 아닌 다공성 SEI가 형성되어 있는 상황에서 측정한 결과이다. 따라서 Fig. 6e의 SF-2.5T 셀에서 formation 이

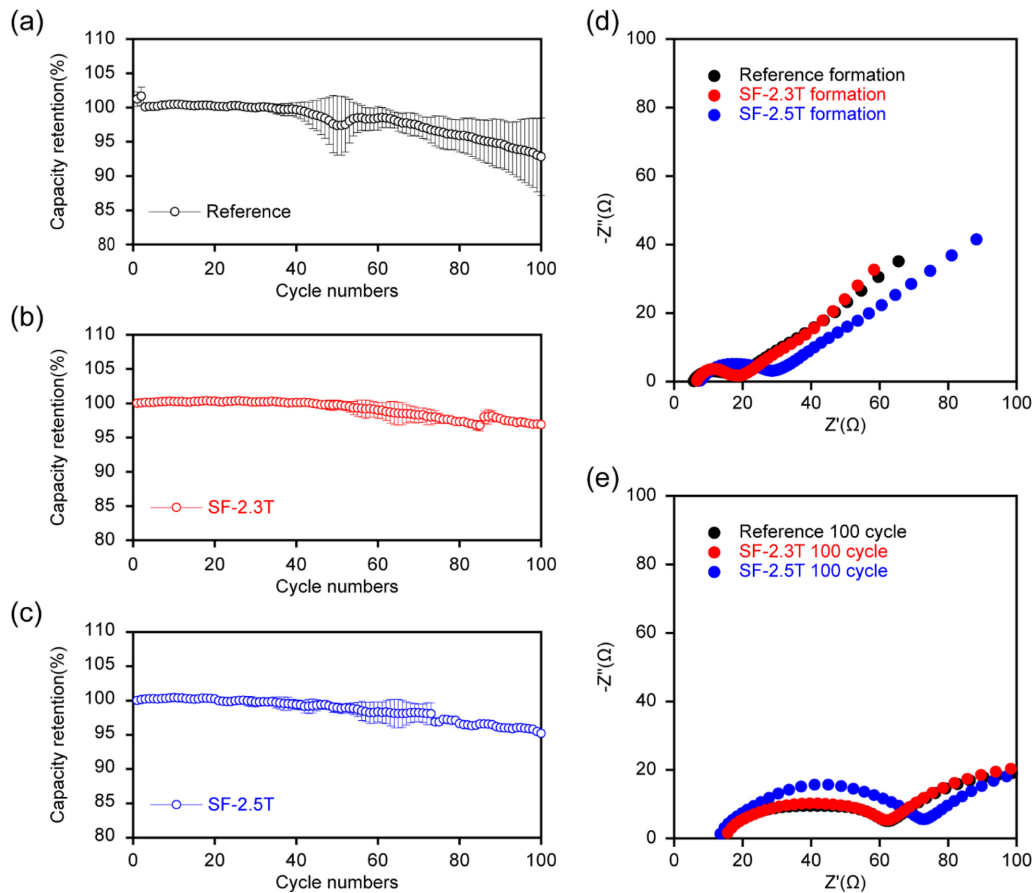


Fig. 6. Capacity retention and error bar (standard deviation) of Li||NMC622 coin cells with different cell configuration; (a) Reference (b)SF-2.3T (c)SF-2.5T. EIS data of coin cells (d) after the formation cycle (e) after the 100 cycles.

후 저항이 높은 이유는 셀 내부 압력이 너무 높아 다공성 SEI의 기공도가 크게 감소하여 전해질이 함침되는 것을 방해하기 때문일 것으로 예상된다. 이는 다공성 SEI를 형성하는 리튬 금속 전지의 경우 적절한 기공도가 확보되어야 함을 시사한다. 이러한 압력 분포 측정 결과 및 전기화학적 평가에 기초하여, 기존 코인 셀의 압력 제어 부품인 코인셀 내부 스프링을 제거하고 스페이서의 두께를 2.3배 증가하여 코인셀 내부 압력을 증가시키고 비교적 균일하게 하는 것이 가능했으며, 이를 통해 사이클 성능과 실험 결과의 재현성을 향상시킬 수 있는 것을 확인하였다.

3.5 새로운 압력 보조 필름 도입을 통한 코인셀 내부 압력 균일화

코인셀 외장재는 Stainless-steel로 구성되어 강성이 크기 때문에 클리핑 과정에서 가해지는 강한 외부 힘

으로 인한 형태의 변형이 일어날 경우 변형된 형태가 그대로 유지되어 내부 압력이 크게 불균일해질 수 있으며, 불균일한 내부 압력은 리튬 금속 전지의 성능 편차가 심해지는 원인 중 하나가 된다.^{10,33)} 또한, 본 연구에서 압력 제어 부품의 구성을 변화시킨 SF-2.3T 및 SF-2.5T 셀의 경우 전체적인 압력이 증가하고 균일성이 향상되었지만 셀 중심부의 압력이 가장자리에 비해 낮은 문제점은 여전히 존재함을 알 수 있다 (Fig. 5 a-c). 이를 해결하기 위한 추가적인 압력 보조 부품으로 연성을 갖는 PDMS 필름을 코인셀 내부에 도입하여 내부 압력 균일화를 유도하고자 하였으며, 이에 따른 코인셀 내부 압력 변화 측정 및 사이클 성능 평가를 진행하였다. PDMS 필름의 두께는 약 220 μm 로 제작하였으며, 리튬 음극과 스페이서 사이에 위치하여 압력의 균일성을 확보하고자 하였다. 이때, PDMS의 절연성을 감안하여 2.0 mm 폭을 갖는

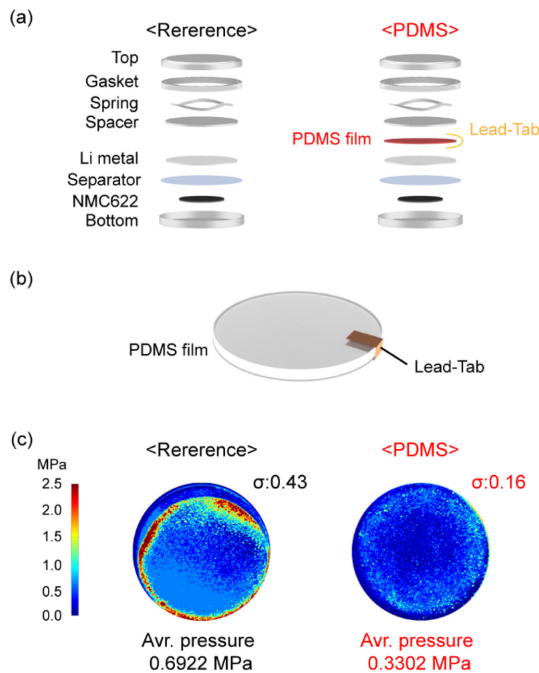


Fig. 7. (a) Schemes of modified coin cell by integrating PDMS film and current lead part. (b) Magnified image of PDMS film and lead-tab (c) Pressure contour mapping images for PDMS cell by restoring original contrast images from pressure sensing film (Prescale®) and pressure chart.

구리 탭을 추가로 삽입하여 스페이서와 리튬 음극 사이의 전기적 단선을 극복하였다(Fig. 7 a-b).

기존 전지구성을 갖는 Reference셀과 비교하여 PDMS 필름이 도입된 셀 (PDMS)의 내부 압력 측정 결과를 Fig. 7c에 나타냈다. Fig. 7c에 나타난 코인셀 내부 압력 분포의 측정 결과에서 각 셀에 대한 압력의 표준 편차 값을 비교하면, Reference 셀은 0.43인데 반해 PDMS 셀은 0.16으로 균일성이 증가하였다. 그러나 압력의 크기 측면에서는 Reference 셀의 0.69 MPa에 비해 PDMS 셀은 0.33 MPa로 오히려 감소한 내부 압력을 보였다. 이를 통해 PDMS 필름의 도입은 내부압력의 크기는 감소하지만, 압력 분포가 균일해진다는 것을 확인하였다.

압력 분포의 균일성에 따른 전기화학적 성능 효과를 확인하기 위해 Reference 셀과 PDMS 셀의 사이클 성능을 비교 평가하였다(Fig. 8 a-b). 100 사이클 기준 Reference 셀의 용량유지율은 92.8%였으며 PDMS 셀의 표준 편차는 1.20으로 감소하여 Reference 셀에 비해 PDMS 셀의 성능 재현성이 향상되었다. 그러나, 100 사이클 기준으로 Reference 셀의

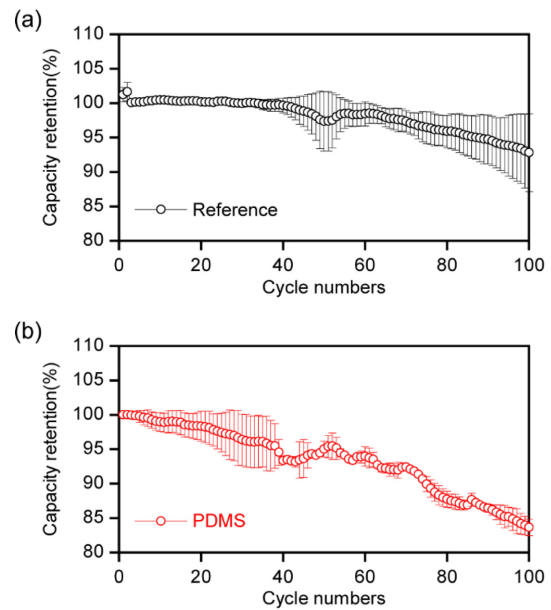


Fig. 8. Capacity retention and error bar (standard deviation) of Li||NMC622 coin cells (a) without PDMS film (Reference) (b) with PDMS film (PDMS)

용량유지율은 92.8%인 것에 반해 PDMS 셀의 용량유지율은 83.6%로 감소하였으며, 이는 코인셀 내부의 절대적인 압력 감소에 기인하는 것으로 사료된다.²⁴⁻²⁶ 용량유지율 확보에 불리함에도 불구하고, 압력의 분포의 균일성은 리튬 음극에서의 불균일한 이온 흐름 분포 및 이에 따른 리튬 전착의 불균일성과 같은 외적 요인들을 효과적으로 배제할 수 있어 리튬 금속 전지의 성능의 재현성을 크게 향상시키고, 향후 성능 향상을 위한 소재 및 기초 개념 확립에 유용할 것으로 기대된다. 한편으로, PDMS 필름 도입 시 구리 탭을 이용하여 셀 내부의 전기적 단선을 극복하기 위한 과정에서 물리적 접촉을 통해 구리 집전체와 구리 탭 사이를 연결하였다. 본 연구와 같은 저 전류 충방전 조건에서는 개념 검증에 본 설계가 유효했으나, 고전류 구동 평가시 탭 부근에서의 접촉 저항 및 전류 분포의 불균형이 일어날 수 있으며, 이 문제를 해결하기 위해 미세 용접이나 다수 탭 설치와 같은 개선된 탭 설계가 요구될 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 상용수준의 리튬 금속 전지 설계를 기반으로 신규 소재 연구 및 개발을 위한 재현성과 신뢰성을 향상된 코인셀의 최적 구성을 제시하고자 전

질 양, 양/음극 면적비, 코인셀 내부 압력 세기 및 균일성을 제어하였다. 리튬 금속 친화성이 모두 우수하다고 판단되는 에테르계 LHCE 전해질을 우선 선정하고, 파우치셀 기반 고에너지밀도 전지 설계 기준으로 전해질 주입량이 제한된 Lean 조건(4.0 g Ah^{-1})에서는 Flooded 조건(30 g Ah^{-1})에 비해 셀 성능과 재현성 측면에서 매우 불리함을 확인하였다. Lean 전해질 조건에서의 낮은 전해질 활용률 극복하기 위한 양/음극 최적 면적비는 0.95인 것으로 확인되었다. 이는 리튬 음극 외곽 영역에서의 기생 덴드라이트의 성장 및 ‘죽은’ 리튬의 누적을 최소화하는 데에 유용함을 확인하였다. 또한, 전지 내부의 불필요한 공간을 없애면서 리튬 금속에 가해지는 압력을 증대시키기 위해 스프링을 제거하고 스페이서의 두께를 증대시킨 SF-2.3T 구성의 코인셀을 제작하였다. 부품 구성만을 바꿨음에도 불구하고 가압 수준을 4배 가까이 증대하고, 전지간 성능 편차의 17배 감소 및 용량유지율의 향상 효과를 유도할 수 있었다. 반면, 과도한 가압환경은 리튬 음극의 저항성분을 증대시켜 성능열화를 유도하게 되고 코인셀 클립핑 과정 중 발생하는 외장재의 변형은 리튬 음극에 가해지는 압력의 분포를 균일화하는데에 한계가 있음을 확인하였다. 이를 극복하기 위해서 새로운 압력 보조 부품인 PDMS 필름을 리튬 음극과 스페이서 사이에 도입하여 압력의 균일성을 획기적으로 향상시켜 전지간 성능 편차를 2배 감소시킬 수 있었다. PDMS 필름은 내부 압력 크기를 2배 감소시켰지만, 압력의 균일성을 확보하여 셀의 성능 편차를 감소시켰다. 본 연구에서 제안한 요소기술이 통합된 코인셀 설계는 성능과 신뢰성 확보에 크게 기여할 것으로 기대하고, 보다 개선된 코인셀 규격은 향후 상용수준의 리튬 금속 전지 소재 개발 및 전지 설계 연구에 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 과학기술정보통신부에서 지원하는 DGIST UGRP (Undergraduate Group Research Program)와 한국연구재단(NRF)에서 지원하는 신진연구자과제 (Korea funded by the Ministry of Science, ICT) (NRF-2020 R1C1C1009159) 및 기초연구실지원사업 (NRF2020R1A4A4079810)의 재원으로 수행되었습니다.

References

1. M. S. Whittingham, ‘Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries’, *Chem. Rev.*, **114**, 11414 (2014).
2. H. Kim, G. Jeong, Y.-U. Kim, J.-H. Kim, C.-M. Park and H.-J. Sohn, ‘Metallic anodes for next generation secondary batteries’, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 9011 (2013).
3. H. Lee, X. Ren, C. Niu, L. Yu, M. H. Engelhard, I. Cho, M.-H. Ryou, H. S. Jin, H.-T. Kim, J. Liu, W. Xu and J.-G. Zhang, ‘Suppressing Lithium Dendrite Growth by Metallic Coating on a Separator’, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1704391 (2017).
4. A. Manthiram, ‘An Outlook on Lithium Ion Battery Technology’, *ACS Cent. Sci.*, **3**, 1063 (2017).
5. M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu and L. A. Archer, ‘Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries’, *Nat. Energy*, **1**, 16114 (2016).
6. D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen and H. Teller, ‘A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions’, *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002).
7. D. Lu, Y. Shao, T. Lozano, W. D. Bennett, G. L. Graff, B. Polzin, J. Zhang, M. H. Engelhard, N. T. Saenz, W. A. Henderson, P. Bhattacharya, J. Liu and J. Xiao, ‘Failure Mechanism for Fast-Charged Lithium Metal Batteries with Liquid Electrolytes’, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1400993 (2015).
8. C. Niu, H. Lee, S. Chen, Q. Li, J. Du, W. Xu, J.-G. Zhang, M. S. Whittingham, J. Xiao and J. Liu, ‘High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles’, *Nat. Energy*, **4**, 551 (2019).
9. S. C. Nagpure, T. R. Tanim, E. J. Dufek, V. V. Viswanathan, A. J. Crawford, S. M. Wood, J. Xiao, C. C. Dickerson and B. Liaw, ‘Impacts of lean electrolyte on cycle life for rechargeable Li metal batteries’, *J. Power Sources*, **407**, 53 (2018).
10. V. Murray, D. S. Hall and J. R. Dahn, ‘A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers’, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A329 (2019).
11. S. Chen, C. Niu, H. Lee, Q. Li, L. Yu, W. Xu, J.-G. Zhang, E. J. Dufek, M. S. Whittingham, S. Meng, J. Xiao and J. Liu, ‘Critical Parameters for Evaluating Coin Cells and Pouch Cells of Rechargeable Li-Metal Batteries’, *Joule*, **3**, 1094 (2019).
12. X. Ren, L. Zou, X. Cao, M. H. Engelhard, W. Liu, S. D. Burton, H. Lee, C. Niu, B. E. Matthews, Z. Zhu, C. Wang, B. W. Arey, J. Xiao, J. Liu, J.-G. Zhang and W. Xu, ‘Enabling High-Voltage Lithium-Metal Batteries under Practical Conditions’, *Joule*, **3**, 1662 (2019).
13. X. Ren, L. Zou, S. Jiao, D. Mei, M. H. Engelhard, Q. Li, H. Lee, C. Niu, B. D. Adams, C. Wang, J. Liu, J.-G. Zhang and W. Xu, ‘High-Concentration Ether Electrolytes for Stable High-Voltage Lithium Metal Batteries’, *ACS Energy Lett.*, **4**, 896 (2019).
14. X. Ren, S. Chen, H. Lee, D. Mei, M. H. Engelhard, S. D. Burton, W. Zhao, J. Zheng, Q. Li, M. S. Ding, M. Schroeder, J. Alvarado, K. Xu, Y. S. Meng, J. Liu, J.-G. Zhang and W. Xu, ‘Localized High-Concentration Sulfone

- Electrolytes for High-Efficiency Lithium-Metal Batteries', *Chem*, **4**, 1877 (2018).
15. L. Xia, S. Lee, Y. Jiang, S. Li, Z. Liu, L. Yu, D. Hu, S. Wang, Y. Liu and G. Z. Chen, 'Physicochemical and Electrochemical Properties of 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Ether as a Co-Solvent for High-Voltage Lithium-Ion Electrolytes', *Chem Electro Chem*, **6**, 3747 (2019).
 16. J. Liu, Z. Bao, Y. Cui, E. J. Dufek, J. B. Goodenough, P. Khalifah, Q. Li, B. Y. Liaw, P. Liu, A. Manthiram, Y. S. Meng, V. R. Subramanian, M. F. Toney, V. V. Viswanathan, M. S. Whittingham, J. Xiao, W. Xu, J. Yang, X.-Q. Yang and J.-G. Zhang, 'Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries', *Nat. Energy*, **4**, 180 (2019).
 17. J. Zheng, M. H. Engelhard, D. Mei, S. Jiao, B. J. Polzin, J.-G. Zhang and W. Xu, 'Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries', *Nat. Energy*, **2**, 17012 (2017).
 18. S. Chen, J. Zheng, D. Mei, K. S. Han, M. H. Engelhard, W. Zhao, W. Xu, J. Liu and J.-G. Zhang, 'High-Voltage Lithium-Metal Batteries Enabled by Localized High-Concentration Electrolytes', *Adv. Mater.*, **30**, 1706102 (2018).
 19. S. Chen, J. Zheng, L. Yu, X. Ren, M. H. Engelhard, C. Niu, H. Lee, W. Xu, J. Xiao, J. Liu and J.-G. Zhang, 'High-Efficiency Lithium Metal Batteries with Fire-Retardant Electrolytes', *Joule*, **2**, 1548 (2018).
 20. B. Son, M.-H. Ryou, J. Choi, S.-H. Kim, J. M. Ko and Y. M. Lee, 'Effect of cathode/anode area ratio on electrochemical performance of lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **243**, 641 (2013).
 21. H. Lee, S. Chen, X. Ren, A. Martinez, V. Shutthanandan, M. Vijayakumar, K. S. Han, Q. Li, J. Liu, W. Xu and J.-G. Zhang, 'Electrode Edge Effects and the Failure Mechanism of Lithium-Metal Batteries', *ChemSusChem*, **11**, 3821 (2018).
 22. K. N. Wood, M. Noked and N. P. Dasgupta, 'Lithium Metal Anodes: Toward an Improved Understanding of Coupled Morphological, Electrochemical, and Mechanical Behavior', *ACS Energy Lett.*, **2**, 664 (2017).
 23. V. Müller, R.-G. Scurtu, M. Memm, M. A. Danzer and M. Wohlfahrt-Mehrens, 'Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells', *J. Power Sources*, **440**, 227148 (2019).
 24. X. Yin, W. Tang, I. D. Jung, K. C. Phua, S. Adams, S. W. Lee and G. W. Zheng, 'Insights into morphological evolution and cycling behaviour of lithium metal anode under mechanical pressure', *Nano Energy*, **50**, 659 (2018).
 25. A. J. Louli, M. Genovese, R. Weber, S. G. Hames, E. R. Logan and J. R. Dahn, 'Exploring the Impact of Mechanical Pressure on the Performance of Anode-Free Lithium Metal Cells', *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A1291 (2019).
 26. S. Kanamori, M. Matsumoto, S. Taminato, D. Mori, Y. Takeda, H. J. Hah, T. Takeuchi and N. Imanishi, 'Lithium metal deposition/dissolution under uniaxial pressure with high-rigidity layered polyethylene separator', *RSC Adv.*, **10**, 17805 (2020).
 27. L. Lin, J. Wang, R. Li, C. Wang, C. Zhang, J. Yang and Y. Qian, 'Synergistic effect of interface layer and mechanical pressure for advanced Li metal anodes', *Energy Storage Mater.*, **26**, 112 (2020).
 28. L. Qin, K. Wang, H. Xu, M. Zhou, G. Yu, C. Liu, Z. Sun and J. Chen, 'The role of mechanical pressure on dendritic surface toward stable lithium metal anode', *Nano Energy*, **77**, 105098 (2020).
 29. A. Masias, N. Felten, R. Garcia-Mendez, J. Wolfenstine and J. Sakamoto, 'Elastic, plastic, and creep mechanical properties of lithium metal', *J. Mater. Sci.*, **54**, 2585 (2019).
 30. M. F. Lagadec, R. Zahn and V. Wood, 'Designing Polyolefin Separators to Minimize the Impact of Local Compressive Stresses on Lithium Ion Battery Performance', *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1829 (2018).
 31. J. Cannarella and C. B. Arnold, 'Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes', *J. Power Sources*, **226**, 149 (2013).
 32. C. Peabody and C. B. Arnold, 'The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade', *J. Power Sources*, **196**, 8147 (2011).
 33. P. Bonnick and J. R. Dahn, 'A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems', *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A981 (2012).