



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

슬러리 기반 공정에 의한 리튬 금속 배터리
용 다공성 제어 탄소 기반 3D 양극
연구



2021 년 2 월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

김동현

공 학 석 사 학 위 논 문

슬러리 기반 공정에 의한 리튬 금속 배터리
용 다공성 제어 탄소 기반 3D 양극
연구

지도교수 김 창 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2021 년 2 월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

김동현

김동현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021 년 2 월 19 일



주 심 공학박사 오 필 건 (인)

위 원 이학박사 김 창 우 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

목 차

목차	i
List of Figures	iii
Abstract	v
I. 서 론	1
II. 이 론	4
1. 종래의 문제점	4
2. 리튬 금속전지의 특징과 개발현황	4
3. 실험목적	5
III. 실험 방법	8
1. Carbon 을 기반으로 한 3D 구조체 제작	8
가. 양극제작	8
나. 슬러리공정을 이용한 3D-CPA 제작	8
다. 전해액 제작	9
2. 측정방법	9
가. 전극 특성화	9
나. 전기화학적 측정	9
IV. 결과 및 고찰	11
1. Carbon 을 기반으로 한 3D 구조체	11
2. 3D-CPA 의 전기화적 평가	21
V. 요 약	32

VI. 참고문헌	34
----------------	----



List of Figures

Figure 1. Schematic of the (a) fabrication of the 3D carbon-based porous anode(3D-CPA) and (b) the reversible plating/stripping of Li into the inner pores of the 3D-CPA during cycling	(4)
Figure 2. Li metal dendrite growth and problems	(6)
Figure 3. Image of annealing equipment	(7)
Figure 4. 3D electrode before and after annealing process.....	(10)
Figure 5. Image of carbon, PMMA, PAI mixture slurry before casting process.....	(10)
Figure 6. (a) SEM images of PMMA as pore-forming agent, (b) TGA curve of PMMA and PAI, and (c) optical image of 3D-CPA.....	(12)
Figure 7. Pore size distribution and (b) specific pore area of 3D-CPA electrode	(13)
Figure 8. SEM image of SPB : PMMA : PAI = 1 : 8 : 1 ratio (a and b) Top view (c and d) cross-sectional images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.....	(14)
Figure 9. SEM image of SPB : PMMA : PAI = 1 : 7 : 2 ratio (a and b), 0.5 : 7 : 2.5 ration (c and d)electrode	(15)
Figure 10. (a and b) Top-view, (c and d) cross-sectional images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.....	(15)
Figure 11. Top view of 40 μm 3D-CPA and 60 μm 3D-CPA image	(16)
Figure 12. SEM image of electrode (a,b,c) conventional oven 100 $^{\circ}\text{C}$ one step drying and (d,e,f)multi step drying images of the as-synthesized 3D-CPA electrode	(17)
Figure 13. TGA data and dry condition of (a,b) 1 step drying and (c,d) multi step drying	(18)
Figure 14. Top view and side view SEM images of Li plating (a and b) and stripping (c and d) at the Cu foil electrode. Top view and side view SEM images of Li plating (e and f) and stripping (g and h) at the 3D-CPA of capacity 2 mAh/cm ² at a current density of 0.1 mA/cm ²	(19)
Figure 15. (a,b) XPS spectrum (O1s, Li1s) of Cu anode, (c, d) 3D-CPA after Li deposition at the first cycle.....	(20)
Figure 16. (a) Voltage profiles of the Cu foil and 3D-CPA of capacity 2.0 mAh/cm ² at 0.1 mA/cm ² . (b) The C.E. of Li deposition and stripping at the Cu anode and the 3D-CPA at 0.5 mA/cm ² , (c) voltage profiles and nucleation overpotentials of the Cu anode at various	

cycles, and (d) voltage profiles and nucleation overpotentials of the 3D-CPA at various cycle (22)

Figure 17. SEM images of Cu anode after 50 cycles(a, c), SEM images after 3D-CPA after 100 cycles(b, d) (24)

Figure 18. EIS spectra of Cu and 3D-CPA after 50 cycles (25)

Figure 19. Top-view and side view SEM images of Li deposition ((a) and (c)) and stripping ((b) and (d)) on 3D-CPA for 4 mAh/cm² at 0.1 mA/cm²..... (26)

Figure 20. (a) Voltage profiles for 4 mAh/cm² at 0.1 mA/cm², (b) cycle performance of Cu anode and 3D-CPA (40 μm) at 0.5mA/cm², and (c) the cycle-ability of symmetry cell test of Li-20 μm and 3D-CPA at current density 1 mA/cm² with a capacity cutoff of 1 mAh/cm² (27)

Figure 21. CP-SEM image of 40 μm Fresh 3D CPA(a,b,c) and after plating 40 μm 3D

CPA(d,e,f) and mapping images for after plating 3D CPA..... (28)

Figure 22. (a) Voltage profiles of 3D-CPA and (b) cycle performances of Li-20 μm and 3D-CPA in the full cell using LFP as cathode material at 0.5C rate. (30)

Figure 23. Voltage profiles of Li-20 μm in the full cell using LFP cathode at 0.5C rate.. (31)

Figure 24. (a) The reversible capacity at various C-rates for 3D-CPA and Li-20 μm in the full cell using LFP cathode, (b) Voltage profiles of 3D-CPA at various C-rates..... (31)

Porosity controlled carbon-based 3D anode for lithium metal batteries by a slurry based process

Dong Hyun Kim

Dept. of Smart Green Technology Engineering, Graduate school,

Pukyong National University

Abstract

Lithium (Li) metal batteries (LMB) are gaining attention due to their theoretically high energy density compared to current lithium ion batteries (LIB). Lithium-metal anodes are known to be the most promising for achieving high storage capacities and high cell voltages. Nevertheless, LMB is not yet commercialized due to poor cycling performances and the fatal safety issues coming from Li dendrite growth generated during repeated plating/stripping process.

In this study, a three-dimensional (3D) porous electrode using a conventional slurry-based process for manufacturing LIB is proposed to suppress the growth of lithium dendrites by reducing the local current density of the anode for LMB. The slurry for 3D porous carbon electrode, was composed of an active material (carbon), a binder (PAI), and a pore-forming agent (PMMA), and can be fabricated by the facile drying process. In a result, nucleation overpotential of as-prepared 3D porous electrode is reduced compared to Cu foil and the plating/stripping of lithium is reversibly progressed inside the pores without lithium deposition on the surface, which is supported by cross-sectional SEM images and XPS analysis of Li plated and stripped electrode. Cycle performances of half cell and full cell showed that as-prepared 3D porous carbon electrode is superior to 2D Li metal, or Cu foil.

I. 서론

현재 4 차 산업혁명의 도래와 함께 환경/에너지 문제가 급증하고 있고, 이에 따라 화석연료가 지구 온난화/환경오염의 주범으로 지목되면서 화석연료 기반의 에너지 시스템을 탈피하려는 움직임이 커져가고 있다. 특히, 온실가스를 30%가량 배출하는 운송수단에서도 패러다임의 이동이 일어나고 있으며, 전기자동차(Electric Vehicle, EV)가 등장하면서 기존의 내연기관을 대체하려 하고 있다. 이러한 시대적 흐름에 따라 이차전지(배터리)가 새로운 운송수단의 동력원으로서 주목 받고 있지만, 현존하는 배터리로 주행 가능한 거리는 2~300km 에 머물고 있으며, 이는 여전히 내연기관 자동차에 비해 부족한 실정이다. 이는 충전을 빈번히 해야 하는 문제를 가져다 주며, 주행거리 부족에서 오는 불안함이 전기차의 대중화를 지연시키고 있는 실정이다. 더구나, 앞으로 자율 주행 등 차량이 전동화 됨에 따라 소요되는 에너지는 더욱 커질 것이기 때문에, 현존하는 배터리로는 그 한계가 있을 것으로 판단된다. 이 외에도, 배터리에서 기인하는 전기차 화재/폭발 사고의 위험 또한 내재하고 있으며, 이러한 안정성 문제 또한 기존의 내연기관에서 전기자동차로의 전환을 꿈꾸는 소비자들에게는 큰 진입장벽으로 작용한다.

앞서 언급한 문제점을 극복하기 위해, 성능이 향상된 리튬 금속 전지, 안정성이 향상된 전고체 전지 등의 연구개발이 진행되고 있다. 특히, 미국은 2020 년 이후 상용화를 목표로 DOE 의 주도하에 리튬 금속 전지 등 차세대 전지 개발에 아낌없는 관심과 투자를 하고 있다. 차세대 전지 중에 리튬 금속 전지는 퍼텐셜이 낮고 ($-3.04V$ vs. SHE) 이론 용량이 우수한 리튬 ($3860mAh/g$) 금속을 음극으로 사용한다는 점에서 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 가능성이 큰 전지이다. 하지만, 리튬 금속 음극의 사용은 수지상 리튬 성장과 같은 심각한 문제에 직면, 낮은 쿨롱 효율 (CE) 그리고 주기적인 플레이팅 / 스트리핑 반응 동안 상당한 부피 변화 등의 문제점을 가지고 있다. ^[10,11,12,13] 그 중 주요 관심사는 사이클링 반응 동안 지속적인 Li 수지상 침착으로 인해 발생하는 안전 위험이다. 앞서 언급 한 Li 금속 음극의 단점을 극복하기 위해 여러 솔루션이 제안되었다. 여기에는 새로운 전해질 디자인, 기능성 첨가제 사용, 표면의 인공 보호 층을 사용한 계면 수정, 분리막, 3D 구조 전극 제작이 포함된다. ^[14,15,16,17,19] 충전 /

방전 과정 중 전류 밀도는 Li 수상 돌기의 형성과 성장에 중요한 영향을 미친다. 결과적으로 이것은 전지의 사이클링 성능을 결정한다. 따라서 전극의 비 표면적을 증가시켜 Li 수지상 성장을 억제하는 것이 매력적인 전략이다. 3D 구조 전극은 2D Li 평면 전극보다 전류 밀도를 더 낮출 수 있다. 따라서 3D 구조 전극은 Li 이온 플럭스를 균질화하여 수지상의 돌기가 없는 LMB를 생성한다.

따라서 나노 와이어, 폼 및 금속 다공성 Cu, Ni, 및 Ti의 합금과 같은 다양한 3D 전극이 Li 금속 음극의 호스트 아키텍처로 제안되었다. 이 3D 전극은 Li 이온 플럭스 분포를 균질화하고 가역적 증착 / 용해 반응을 안정화했다. 그러나 무거운 금속 폼은 에너지 밀도를 상당히 낮춘다.^[20,21,22] 그로 인해 제안된 탄소 기반 다공성 구조 음극은 높은 전기 전도도, 저렴한 비용 및 낮은 질량 밀도로 인해 금속 호스트 설계에 대한 바람직한 대안이다. 이러한 음극을 사용하면 높은 에너지 밀도를 실현할 수 있다. 그렇기에 탄소 나노 섬유, 탄소 나노 튜브 (CNT), 그래핀, 및 구형 탄소 과립이 개발되었다.^[24,25,26] 이러한 연구들은 적절한 마이크로 및 나노 포어를 가진 합리적인 전도성 매트릭스를 형성함으로써 Li 증착의 안정적인 조절과 Li 수상 돌기 성장의 억제를 보여 주었다. 이 탄소 기반 다공성 매트릭스는 Li 금속 양극 역할을 할 유망한 아키텍처로 간주된다. 그러나 3D 전도성 매트릭스의 합성에는 몇 가지 복잡한 단계가 포함된다. 또한 시간이 많이 걸리고 고온이 필요하다. 이러한 요인은 이러한 3D 전극의 실행 가능성을 낮춘다.

하지만 다공성 전극의 제조 방법 중 Polymethylacrylate (PMMA, polystyrene (PS) 과 같은 고분자 비드 를 기공 형성 제로 사용한 Si 다공성 음극 이 매우 매력적이었다.^[27,28] 그들은 PMMA 를 사용해 전극에 큰 공간을 제공하여 Si 의 부피 변화를 수용하여 뛰어난 전기 화학적 성능을 제공한다. 이 연구에서 우리는 간단한 슬러리 기반 기술을 사용하고 PMMA 의 기공 형성 제를 도입하여 Figure 1 에서 설계한 3D 탄소 기반 다공성 음극(3D-CPA)을 제조하여 로컬 전류 밀도를 낮추고 Li 수지상 성장을 억제하는 연구를 진행 하였다.

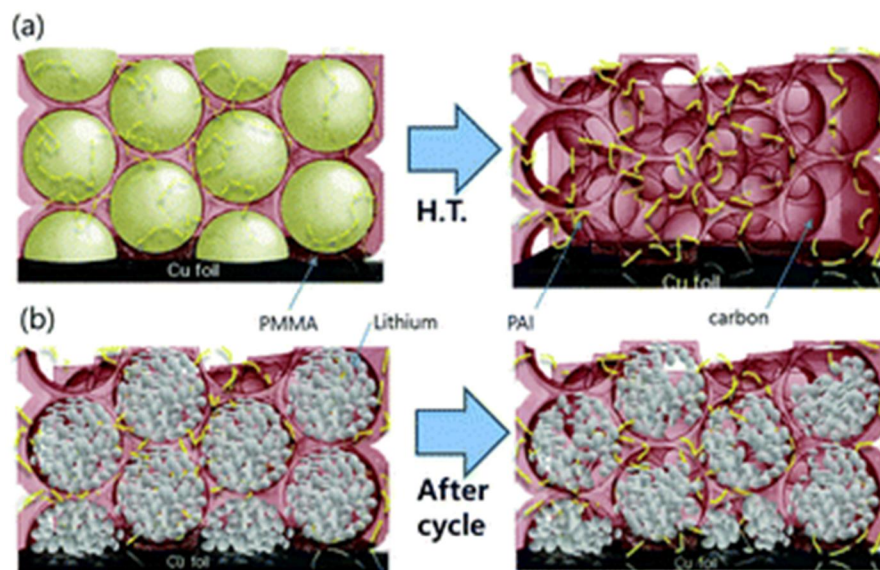
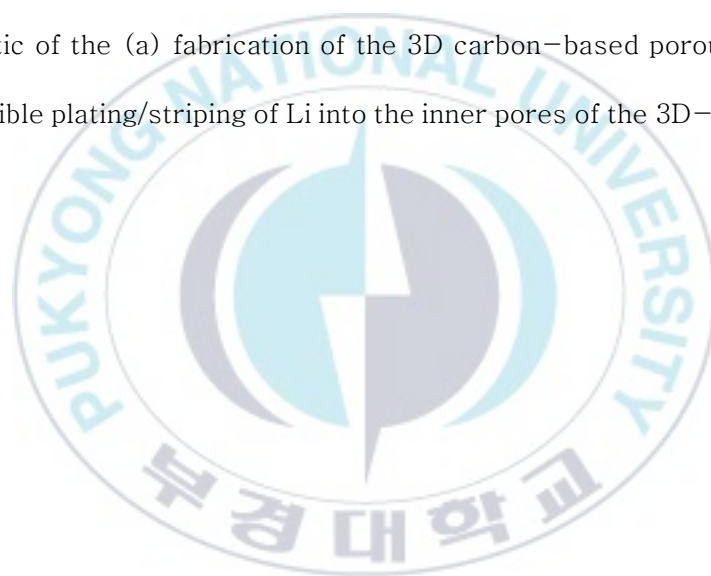


Figure 1. Schematic of the (a) fabrication of the 3D carbon-based porous anode (3D-CPA) and (b) the reversible plating/stripping of Li into the inner pores of the 3D-CPA during cycling.



II.이 론

1. 종래의 문제점

리튬 이온 배터리 (LIB)는 휴대폰 및 전기 자동차와 같은 모바일 전자 장치의 사용을 가능하게 하여 인간의 삶에 혁명을 가져왔다. 그러나 최첨단 리튬 이온 배터리는 에너지 밀도의 이론적 한계에 도달하여 새로운 화학을 기반으로 한 다른 배터리 시스템을 찾고 있다 . 한 가지 효과적인 접근 방식은 기존의 흑연 음극을 Li-metal 로 대체하는 것이다. Li-metal 은 효율적인 비 용량 (3860mAh/g) 및 낮은 작동 전위 (-3.04 V vs. the standard hydrogen electrode)와 같은 효과적인 기능을 가지고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 최근 Li-metal 기술은 통제할 수 없는 Li 수지상 성장으로 인해 발생하는 고유한 문제인 Li 고갈을 보상하여 사이클 안정성을 개선하기 위해 보호막, 3D 구조체, 전해액 첨가제 등을 사용한다 ^[2-4]. 그러나 고비용, 복잡한 셀 제조 공정 문제를 고려할 때 이 이러한 대안들은 실제 셀에 사용하기 어려울 것으로 예상된다.

2. 리튬 금속전지의 특징과 개발현황

리튬 금속은 현재까지 파악된 음극물질 중 최상급의 에너지 밀도를 갖고 있다. 리튬 이차전지는 크게 양극, 전해질 및 음극으로 구성된다. 보편적으로 상용화 된 리튬 이차전지는 유기용매와 리튬염으로 구성된 액체 전해질내에 15~25 μm 두께의 고분자 분리막이 추가된 구조로 되어, 방전시에는 Li^+ 이온이 음극에서 양극 으로 이동하고 Li 이 이온화되면서 발생된 전자도 음극에서 양극으로 이동하며, 충 전시에는 이와 반대로 이동한다. 이러한 Li^+ 이온 이동의 구동력은 두 전극의 전위 차에 따른 화학적 안정성에 의해 발생된다. 음극에서 양극으로 또 양극에서 음극으로 이동하는 Li^+ 이온의 양에 의해 전지의 용량(capacity, Ah)이 결정된다. 리튬 금속전지는 금속 리튬이나 리튬 합금을 음극 물질로 하며 비수용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬은 표준환원전위가 낮아서 양극과의 조합시 고전압 발현이 가능하여 에너지

밀도가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다. 이 때, 음극으로는 집전체 상에 리튬 호일과 같은 리튬 전극을 부착하여 사용하는데, 전지 구동시 음극 표면에 불균일한 전류 분포가 유도되기 때문에 음극의 특정 부위에만 리튬이 전착되어 수지상 석출물인 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장이 극심하게 이루어지고, 그로 인해 전지의 수명 특성이 열화되는 문제가 있다.

‘덴드라이트(Dendrite)’는 금속 표면 일부에서 비정상적으로 성장하는 나뭇가지 형태의 결정으로 전극 부피팽창과 전극-전해질 사이 부반응 등을 유발해 반응에 참여하지 않는 죽은 리튬 등의 형성을 통해 전지의 안전성과 수명을 떨어뜨린다. 또한 이러한 덴드라이트가 성장하여 분리막을 뚫고 양극과 접하게 되어 내부 단락과 배터리 폭발 등의 문제 점을 가진다.

상용화 이후 지속적으로 기술개발이 이루어져 온 리튬 이온 전지는 최근 단위 무게당 에너지 밀도를 더 이상 높이기 어려운 한계점에 이른 것으로 평가되고 있다. 반면 전기자동차, 드론 등 다양한 분야에서 더욱 높은 성능의 고 용량 전지가 요구되는 상황에 따라 전 세계적으로 리튬 금속 음극의 전기화학적 안정성을 확보하기 위한 연구가 활발히 진행돼 왔다.

이러한 목표를 달성하기 위해, 특히 음극표면에 고분자 보호막, 전해액 첨가제, 나노 탄소 와이어, 스테인 리스 구조체 등 3D 구조체 등의 접근 방법을 통한 덴드라이트 억제, SEI 층 유지 등이 제시 되었다. 하지만 높은 전류 밀도 및 용량에서 보호막의 효과는 미미 했으며 기존에 제시 되었던 3D 구조체를 만들 때 사용되는 나노 와이어, 탄소 나노 튜브 등은 제한 된 장비와 대용량화 할 수 없다는 단점이 있다. 또한 Ni, Stain, Ti 등의 메탈은 대량화 하기는 용이 하지만 밀도가 높아 에너지 밀도를 높이기에는 문제가 있다는 단점이 있다.

3. 실험 목적

이 연구에서는 LMB 의 덴드라이트 성장 억제, SEI 층 유지 등의 문제점을 보완하여 안정적인 사이클링을 위해 탄소 기반의 3D 음극 구조체(3D-CPA)를 보고한다. 균일한 기공을 가진 3D 구조체를 사용함으로써 초기 리튬 전착시에 핵생성 과전압을 줄일 수 있다. 국부적 전류 밀도를

줄이고 리튬이 기공 안으로 균일하게 들어감으로 써 전극 표면에 덴드라이트 형성을 막아 리튬 부피 팽창등을 막을 뿐만 아니라 한번 형성된 SEI 층의 유지로 인해 추가적인 전해액 소모를 방지해 준다. 이를 통해 높은 CE 를 유지하며 2D Li 및 Cu foil 과 비교하여 더욱 안정된 수명 사이클을 보여준다. 또한 기존의 슬러리 공정 및 가격이 저렴한 탄소를 사용하여 대면적이나 비용적으로 좋은 효과를 가진다.

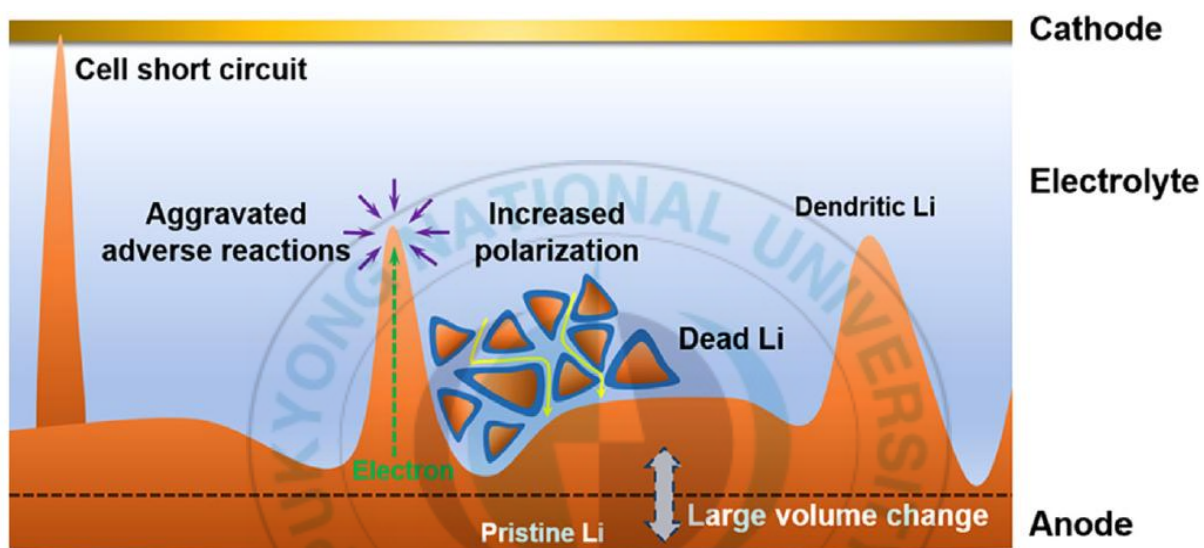


Figure 2. Li metal dendrite growth and problems.



Figure 3. Image of annealing equipment.

III. 실험 및 측정

1. Carbon 을 기반으로 한 3D 구조체 제작

가. 양극 제작

LFP 분말 (LiPF₆)과 PVDF 바인더 (Polyvinylidene fluoride, Solvay Corp.)를 80 °C에서 24 시간동안 건조하여 잔류한 수분을 모두 제거하였다. LFP, SPB(Super-P carbon black) 그리고 PVDF 바인더는 각각 8 : 1 : 1 의 비율로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 넣고 1800rpm 으로 3 분간 Thinky Super Mixer (ARE-310, THINKY Corp.)을 사용하여 2 회 섞었다. Slurry 를 잘 섞은 후 알루미늄 호일에 독터 블레이드를 사용하여 코팅하고 NMP 용매를 날리기 위해 100°C에서 24 시간 동안 진공오븐으로 건조 시킨다. 전극 내 활물질의 로딩 값은 약 $\sim 7\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 조절하였다.

나. 슬러리 공정을 이용한 3D-CPA 제작

SPB, PAI(Polyamideimide)가 NMP에 30w%의 비율로 녹여진 바인더를 1 : 3 (w%)의 비율로 NMP 용매에 넣고 1800 rpm 으로 3 분간 Thinky Super Mixer 를 사용하여 1 회 섞어주었다. 그 후 PMMA(Poly methyl methacrylate) 6(w%) 의 비율을 첨가 한 후 3 min 1800 rpm 으로 섞은 후 독터 블레이드를 사용해 전극을 코팅하였다. 만든 전극을 100 °C 의 오븐에서 10 시간 이상 건조를 진행 후 $10\text{ mL}/\text{cm}^2$ 의 속도로 아르곤 가스가 주입되는 튜브형 가열로에 넣어 400 °C에서 3 시간 열처리 시켜주었다.

다. 전해액 제작

본 연구에 사용된 전해질을 제조하기 위한 염과 용매는 LiFSI (> 98 %)는 TCI Chemicals (Japan)에서 구입하였다. LiTFSI (99.95 %), anhydrous DME (99.5 %) 및 anhydrous DOL (99.8 %)은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. LiNO₃ (99.999 %)는 Acros Organics (Belgium)에서 구입하였다. LiFSI, LiTFSI 및 LiNO₃는 사용하기 전에 80 °C에서 진공 건조를 실시하였다. 모든 용매는 추가 정제 없이 사용되었다. 모든 전해질은 O₂ 농도가 0.1 ppm 이하로 유지되는 아르곤이 채워진 글러브 박스 (KOREA KIYON, Korea)에서 준비되었다. 1.0 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)를 1 %의 LiNO₃와 함께 DOL / DME (1 : 1 부피비)에 용해시켜 (이하 1M로 표시) 전해질을 제조하였다.

2. 측정방법

가. 전극 특성화

Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4800; Hitachi) 과 thermogravimetric analysis (TGA, SDT Q600, TA instruments) 를 사용하여 전극 표면과 전극 생성 조건을 확인 하였다. 기공의 크기는 mercury porosimeter (AutoPore IV 9520, Micromeritics)를 사용하여 측정되었다. 리튬이 전착된 Cu foil 및 3D-CPA 의 특성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ThermoFisher, K-alpha)을 사용하여 측정 하였다.

나. 전기 화학적 측정

하프 셀의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 Li metal 500 μ m 음극을 사용하였다. 풀 셀의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 Ni 기반의 양극, Polyethylene separator (PE, Celgard 2730, 16 μ m)는 Celgard, LLC (USA)에서 구입하여 사용하였다. 3D-CPA 전극의 전기화학적 특성

평가는 25℃에서 ~ 1V cut off 하프 셀 테스트로 진행되었고 조립된 셀은 2.5-4.1V 대 Li/Li⁺의 전위 범위에서 배터리 cycler (Won-A Tech.)를 사용하여 충전 및 방전 되었다. 셀의 표면 저항은 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Biologic, VMP3)를 사용해 10 mHz to 1 MHz의 범위에서 5 mV의 진폭으로 측정 되었다.

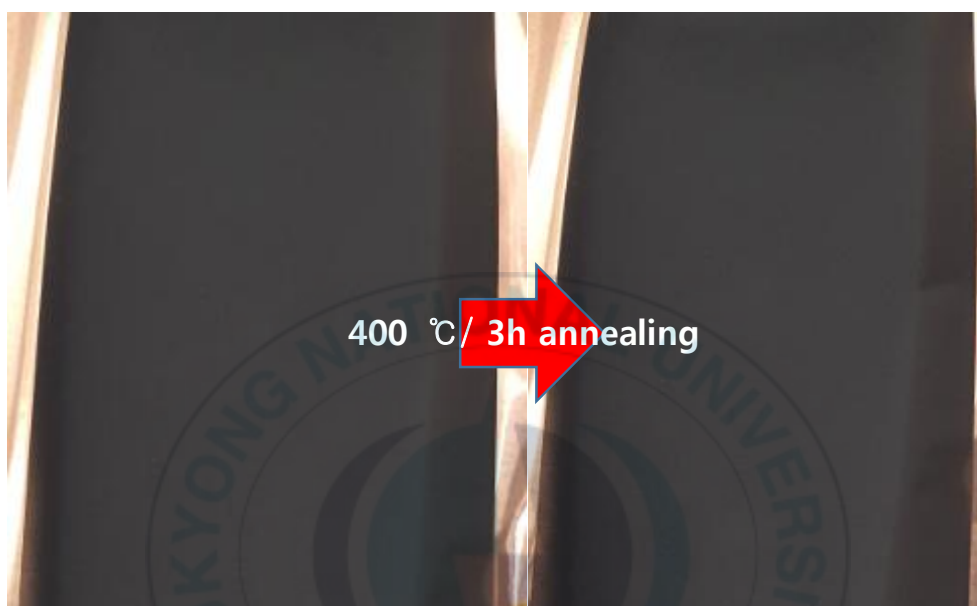


Figure 4. Image of 3D electrode before and after annealing process.

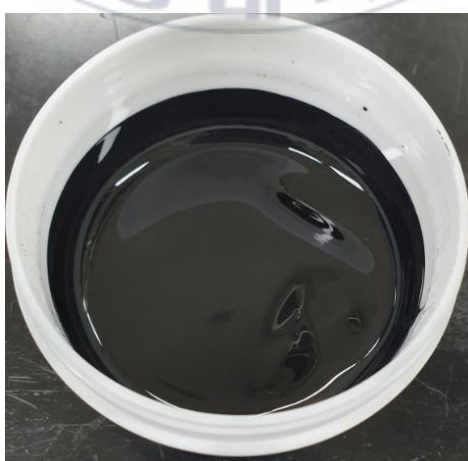


Figure 5. Image of carbon, PMMA, PAI mixture slurry before casting process.

IV.결과 및 고찰

1. Carbon 을 기반으로 한 3D 구조체

상기 공정으로 제작된 다공성 전극은 광학사진 Figure 6 (c)에 보이듯 기존의 전극과 유사한 형태를 나타낸다. 준비된 3D-CPA 매트릭스는 표면보다는 잘 확립된 내부 기공에서 Li 이온 플럭스의 균일한 분포를 유도한다. 이것은 사이클링 안정성을 증가시키는 Li 수지상 성장의 억제를 초래한다. 이 연구에서는 다공성 탄소 음극의 전기 화학적 및 형태학적 특성을 보고했다. 3D 탄소 기반 다공성 음극은 먼저 Cu 집전체에 적절한 중량비로 Super P Black(SPB), Polyamideimide (PAI) 바인더 및 Poly methyl metacrylate(PMMA) 비드로 구성된 슬러리 혼합물을 주조하여 합성했다. 코팅된 전극은 PMMA 비드만 휘발되고 다른 성분은 영향을 받지 않는 온도에서 건조되었다. PMMA 비드의 크기와 음극 구조체의 구성은 슬러리 기반 전극의 기공 크기, 형태 및 다공성을 편리하게 제어하기 위해 변경할 수 있다. 이것은 실제 배터리 적용을 위한 제어를 용이하게 할 것이다.

Figure 5 의 FE-SEM 이미지로 기공 형성제 역할을 하는 구형 PMMA 비드이며 직경이 15 μ m 인 것을 확인했다. 다공성 전극 제조를 위한 PMMA 기화 조건 및 바인더가 안정한 건조 온도를 확인하기 위해 열 중량 분석 (TGA)을 수행했다. Figure 5 의 TGA 곡선은 PMMA 비드가 230 $^{\circ}$ C 에서 휘발하기 시작하고 400 $^{\circ}$ C 에서 완전히 제거되었음을 보여줍니다. PAI 바인더는 약 400 $^{\circ}$ C 에서 열적으로 안정했다. 약 430 $^{\circ}$ C에서 무게가 감소하기 시작했고 500 $^{\circ}$ C 까지 무게의 10 % 만 감소했다. 따라서 PAI 바인더는 400 $^{\circ}$ C 의 기공 형성 온도에서 고유한 안정성을 유지하고 제조 중에 상당한 기능 손실을 겪지 않는다. 상기 공정으로 제작된 다공성 전극은 Figure 5 (c) 에 광학 사진으로 보여준다. 준비된 3D-CPA 매트릭스는 표면보다는 잘 확립된 내부 기공에서 Li 이온 플럭스의 균일한 분포를 유도한다. 이것은 사이클링 안정성을 증가시키는 Li 수지상 성장의 억제를 초래한다.

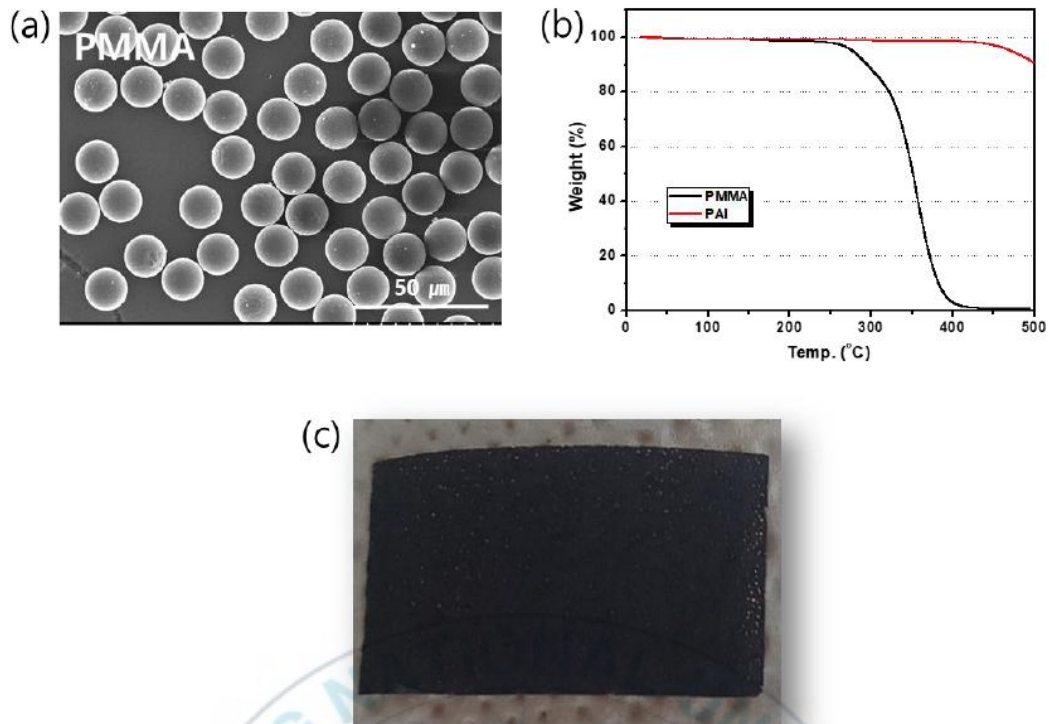


Figure 6. (a) SEM images of PMMA as pore-forming agent, (b) TGA curve of PMMA and PAI, and (c) optical image of 3D-CPA.

전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM)으로 관찰 한 합성 된 3D 탄소 기반 다공성 음극 (3D-CPA) Figure 7 의 이미지는 균일 한 구형 기공을 가진 잘 형성된 다공성 전극을 보여준다. (직경 = 10-15 μm). 이 전극의 단면 관찰은 균일하게 분포 된 기공을 가진 견고한 탄소 구조의 형성을 확인했다. 3D-CPA 의 기공 크기 분포는 Figure 6(a)에 나와 있습니다. 직경이 10-20 μm 인 대부분의 기공은 전극에 집중되어 있습니다. 준비된 다공성 전극의 다공성은 약 50 %였습니다. 이것은 Li 이온이 전극의 내부 기공에 증착 된 경우 2.0 mAh/cm² 의 면적 용량에 해당한다. Figure (b)에서 mercury porosimeter 을 사용해 측정한 조립 된 3D-CPA 의 특정 기공 면적은 0.056 m²/g 로 측정된다 .

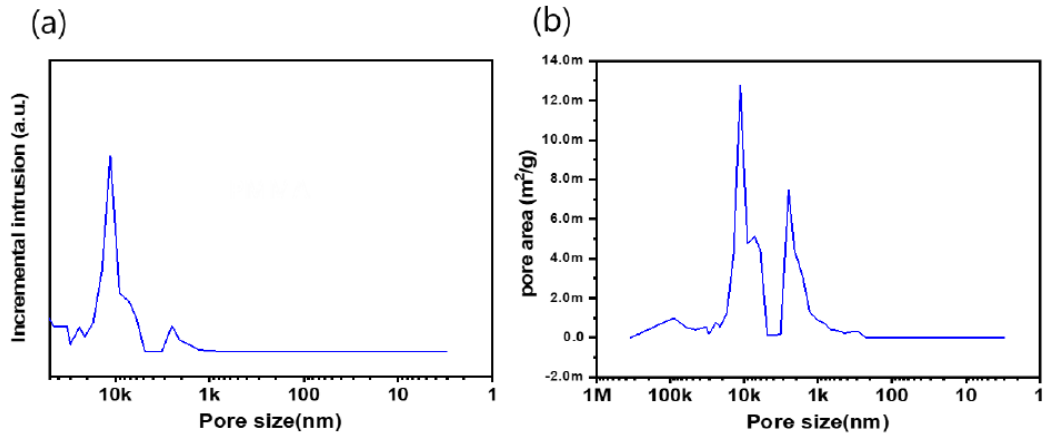


Figure 7. (a) Pore size distribution and (b) specific pore area of 3D-CPA electrode.

이러한 방법으로 만들어진 전극의 생성 조건을 찾기 위해 다양한 중량비로 전극을 합성하여 실험을 진행하였다. Figure x 는 SPB : PMMA : PAI 를 1 : 8 : 1 의 중량비로 합성하여 전극을 제조 하였을 때의 SEM 사진을 보여주고 있다. 이 때 Figure 8 ((a),(b))에서 전극이 아일랜드 형식으로 전체적으로 생성 되지 않고 집전체 표면에 따로 생성된 것을 볼 수 있다. 또한 Figure 8 ((c),(d))의 단면 사진을 확인 하였을 때 기공이 이어져서 형성되어 있지 않고 형태가 명확하지 않은 형태로 전극이 제작 되었음을 확인 할 수 있었다.

이러한 문제를 해결하기 위해 SPB : PMMA : PAI 를 1 : 7 : 2, 0.5 : 7 : 2.5, 1 : 6 : 3 의 중량비로 조절하여 전극을 합성 하였다. 이렇게 만들어진 전극은 Figure 9 에서 1 : 7 : 2 및 0.5 : 7 : 2.5 에서 1 : 8 : 1 에서 보다 전극 형성이 고르게 이루어 져 있으며 어느 정도 모양을 갖춘 것을 확인 할 수 있었다. 이때 1 : 7 : 2 에서 갈라짐이 더 적은 것을 보아 SPB 의 양은 10% 정도의 중량 비를 가지고 있어야 한다는 것을 알 수 있었으며 여기서 전극을 더욱 최적화 하여 갈라짐이 없고 기공의 이 잘 분산 되어 있는 조건을 찾기 위해 SPB 의 중량은 고정된 상태로 PMMA 와 PAI 의 비율을 조절 하였다. 이때 전극의 형태 유지를 하기 위해서는 PAI 의 양이 어느 정도 있어야 할 것이라고 판단을 하였고 중량비를 1 : 6 : 3 으로 조절을 하여 전극을 합성 하여 보았다. 이때 Figure 10 에서 볼 수 있듯이 전체적으로 전극이 형성 되어 있고 일정한 기공을 가지고 있는

것을 표면 SEM 사진을 통해 확인 할 수 있었다. 또한 단면 이미지에서도 전체적으로 일정한 기공이 형성이 되어 있고 단면을 확인 하였을 때도 전극의 형태가 잘 유지되고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그렇기에 1 : 6 : 3 을 전극 형성의 최적 조건으로 확인 할 수 있었다. 최적 조건을 잡은 전극을 가지고 리튬 전착/탈리 과정을 통해 리튬 덴드라이트 형성 억제 및 부피 팽창 등을 확인 하였다.

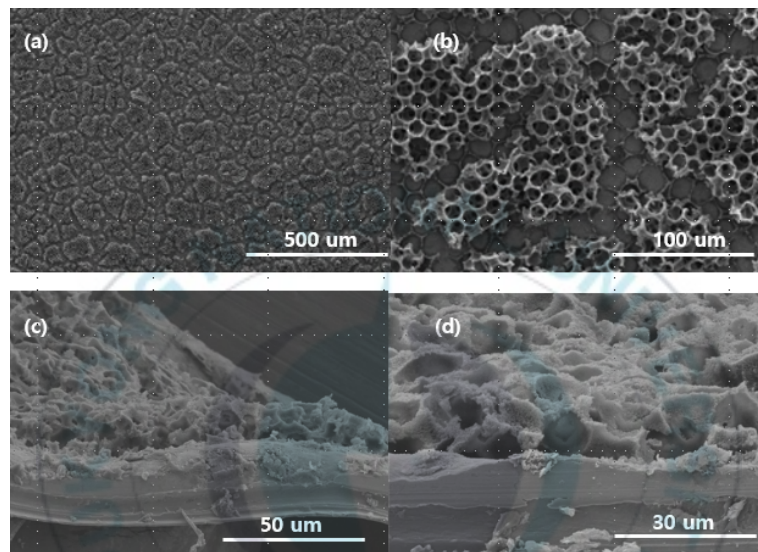


Figure 8. SEM image of SPB : PMMA : PAI = 1 : 8 : 1 ratio (a and b) Top-view, (c and d) cross-sectional images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.

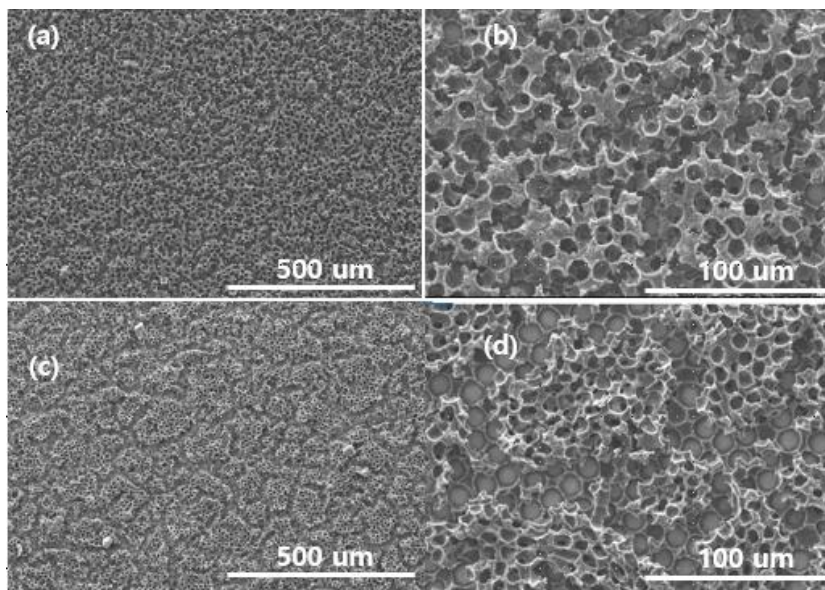


Figure 9. SEM image of electrode (a and b) 1 : 7 : 2, (c and d) 0.5 : 7 : 2.5 images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.

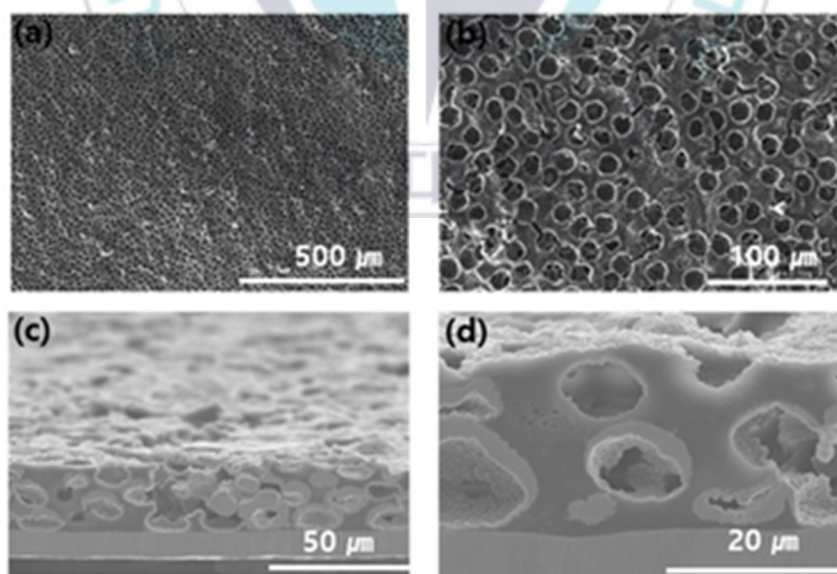


Figure 10. (a and b) Top-view, (c and d) cross-sectional images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.

또한 이렇게 최적화된 비율을 사용하였다. 이 공정의 장점인 간단한 슬러리 공정을 통하여 전극을 합성 하였을 때 더 높은 용량까지의 수용력을 확보하기 위해 전극의 두께를 증가 시켜 보았다. 이때 Figure x 에서 볼 수 있듯이 기존 40 μm 에서 60 μm 로 올렸을 때 전극이 전체적으로 덮여 있지 않고 갈라진 듯한 모습을 보여준다. 이는 높은 두께에서 PAI 바인더가 높은 온도에서 굳으며 수축이 되었을 때 이러한 영향을 버티지 못하기 때문일 거라 예상이 된다. 그렇기에 이러한 문제를 해결하기 위해 바인더가 갑작스럽게 수축하지 않게 온도를 단계별로 올려주어 서서히 건조 시키는 방법을 사용하여 수축을 최소화하는 방법을 적용하였다. Figure 12 를 봤을 때 기존 컨벤션 오븐에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 한번에 온도를 올려 건조 시켰을 때는 전극이 갈라지는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 온도를 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간으로 단계별로 온도를 올려 바인더를 건조 시킨 후 PMMA 를 기화 시켰을 때 전극이 기존 건조에 비해 갈라짐이 적고 전극이 잘 유지 되는 것을 확인 하였다.

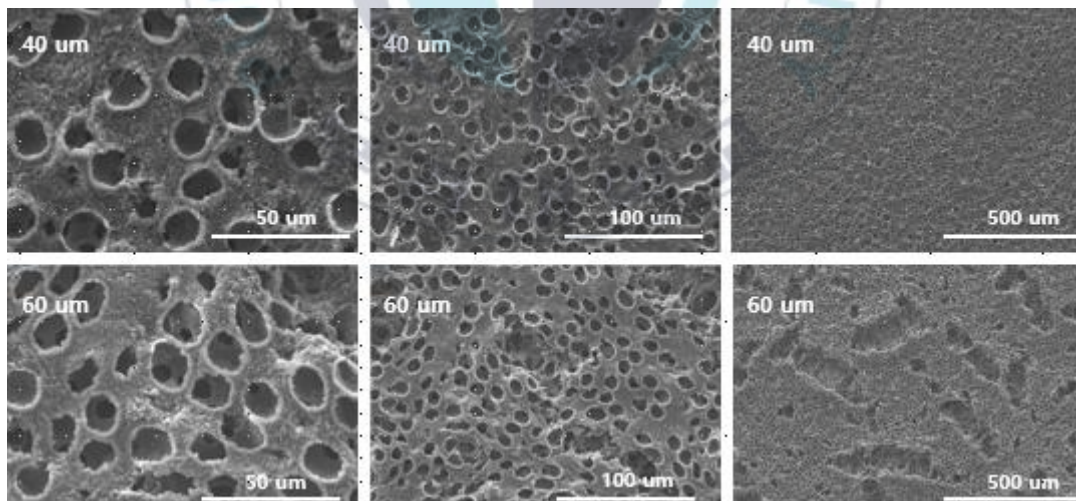


Figure 11. Top view of 40 μm 3D-CPA and 60 μm 3D-CPA image.

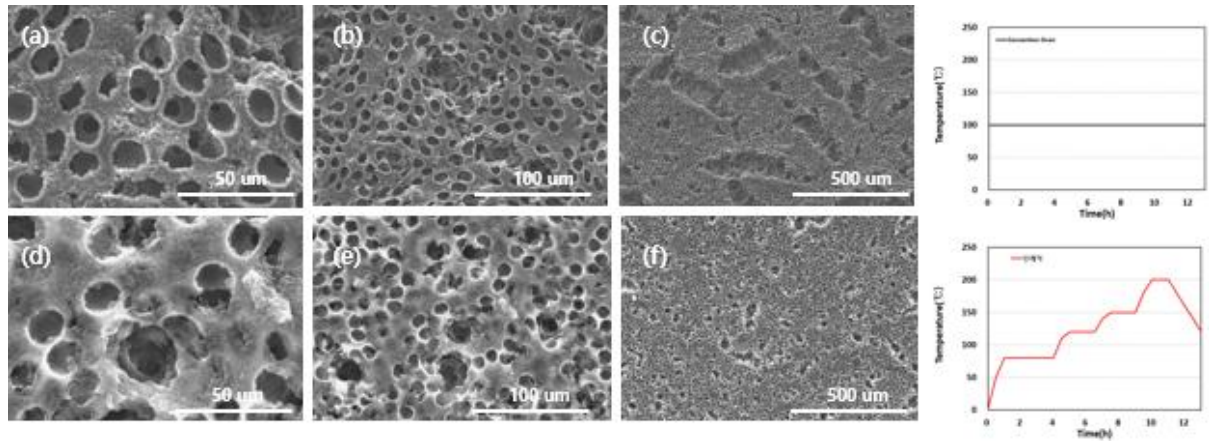


Figure 12. SEM image of electrode (a, b, c) conventional oven 100 °C one step drying, (d, e, f) multi step drying images of the as-synthesized 3D-CPA electrode.

이렇게 단계별로 온도를 올렸을 때 한 번에 건조 시켰을 때보다 갈라짐이 덜 한 이유를 알아보기 위해 한 단계로 건조시킨 샘플과 여러 단계로 온도를 올려 건조 시킨 샘플에 대한 TGA 분석을 진행해 보았다. Figure 13 에서 볼 수 있듯이 한번에 건조 시킨 샘플은 단계 별로 건조 시킨 샘플에 비해 400 °C 까지 샘플의 무게가 줄어 든 것을 볼 수 있다. 이는 건조 할 때 남아 있던 잔류 NMP 등의 불순물들이 남아 있다가 열처리 과정에서 기화가 됨으로써 전극의 갈라짐을 유발 시키는 것으로 보인다.

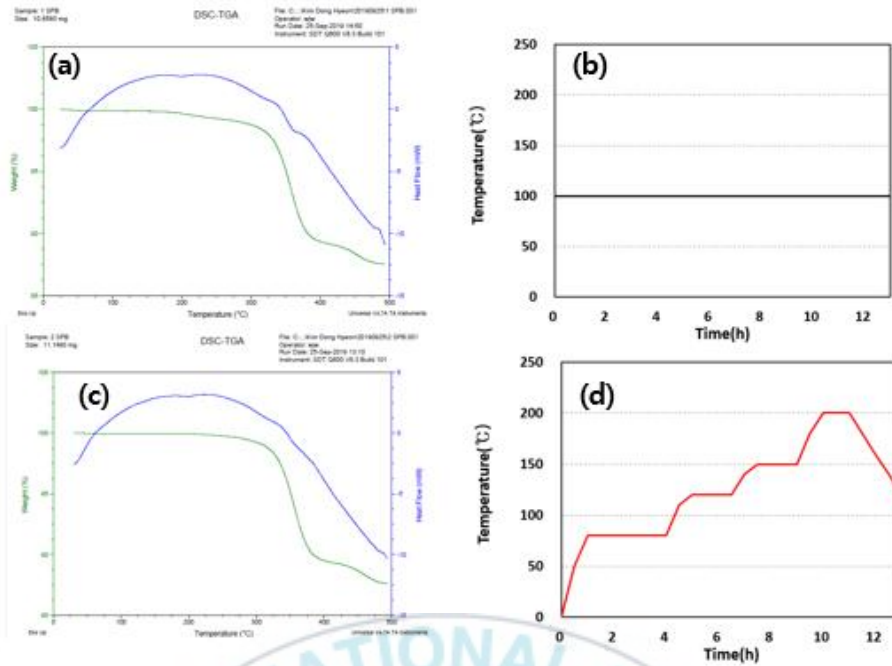


Figure 13. TGA data and dry condition of (a and b) 1 step drying and (c and d) multi step drying.

두 Cu 음극과 준비된 3D-CPA의 도금 및 박리 거동을 확인하기 위해 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 사용하여 형태학적 특성을 비교했다. 0.1 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 2 mAh/cm^2 용량 도금 후 음극 포일 구리의 표면 상에 바늘 형 리튬 수지상이 성장한 것을 Figure 14 (A) 및 (B)에 보듯이 확인했다. 음극에 수지상으로 증착된 Li이 $1.0\text{V} (\text{vs Li} / \text{Li}^+)$ 로 벗겨진 후에도 상당한 양의 벗겨지지 않은 잔류 수지상 Li 금속이 Figure 8 (c) 및 (d)에서 확인되듯 Cu 음극에서 관찰되었다. 이렇게 잔류 Li이 남는 현상은 반복되는 증착 및 용해 과정에서 Coulombic Efficiency (CE)를 낮추었다. 0.1 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 2 mAh/cm^2 의 같은 조건으로 3D-CPA에 Li를 증착시켰을 때 Figure 14 (e) 및 (f)에서 확인되듯이 3D-CPA의 표면이 아닌 내부 기공에 증착되었다. 또한 기공에 증착된 Li는 스트리핑 과정에서 Figure 8 (g) 및 (h)에서 보듯이 다공성 3D 구조가 유지되면서

제거되었다. 이것은 Li 가 표면에서 Li 수지상 성장 없이 3D 탄소 양극의 내부 기공에 가역적으로 증착되고 제거되었음을 나타낸다.

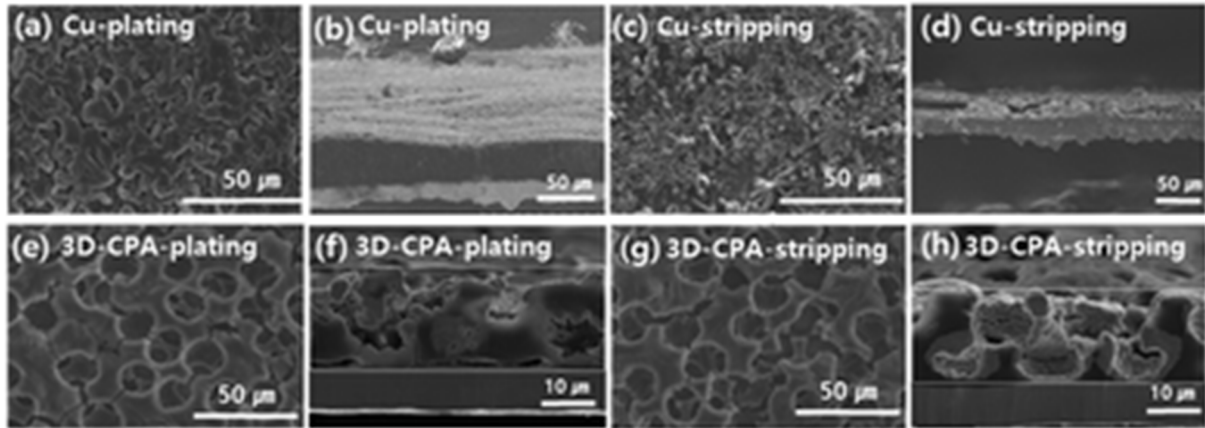


Figure 14. Top view and side view SEM images of Li plating (a and b) and stripping (c and d) at the Cu foil electrode. Top view and side view SEM images of Li plating (e and f) and stripping (g and h) at the 3D-CPA of capacity 2 mAh/cm^2 at a current density of 0.1 mA/cm^2 .

이러한 주장을 뒷받침 하기 위해 다른 분석을 진행 하였다. 3D-CPA 의 X 선 광전자 분광법 (XPS) 결과는 또한 첫 번째 도금주기 이후 3D-CPA 표면에 Li 가 증착 되지 않았음을 확인했다. Cu 음극의 XPS 스펙트럼 결과는 Figure 15 (a) 및 (b) 에 나와 있다. 여기서 Li 1s 스펙트럼의 531 eV 와 Li_2O 에 해당하는 O 1s 스펙트럼의 55.8 eV 에서 피크를 예칭 시간으로 얻었다. 그러나 3D-CPA 의 표면에서는 Cu 와 다르게 Li 의 증착에 해당하는 피크는 무시할수 있을 정도로 작게 나타났다. 따라서 Li 가 3D-CPA 의 표면이 아닌 내부 기공에 침착 되었음을 확인 하였다.

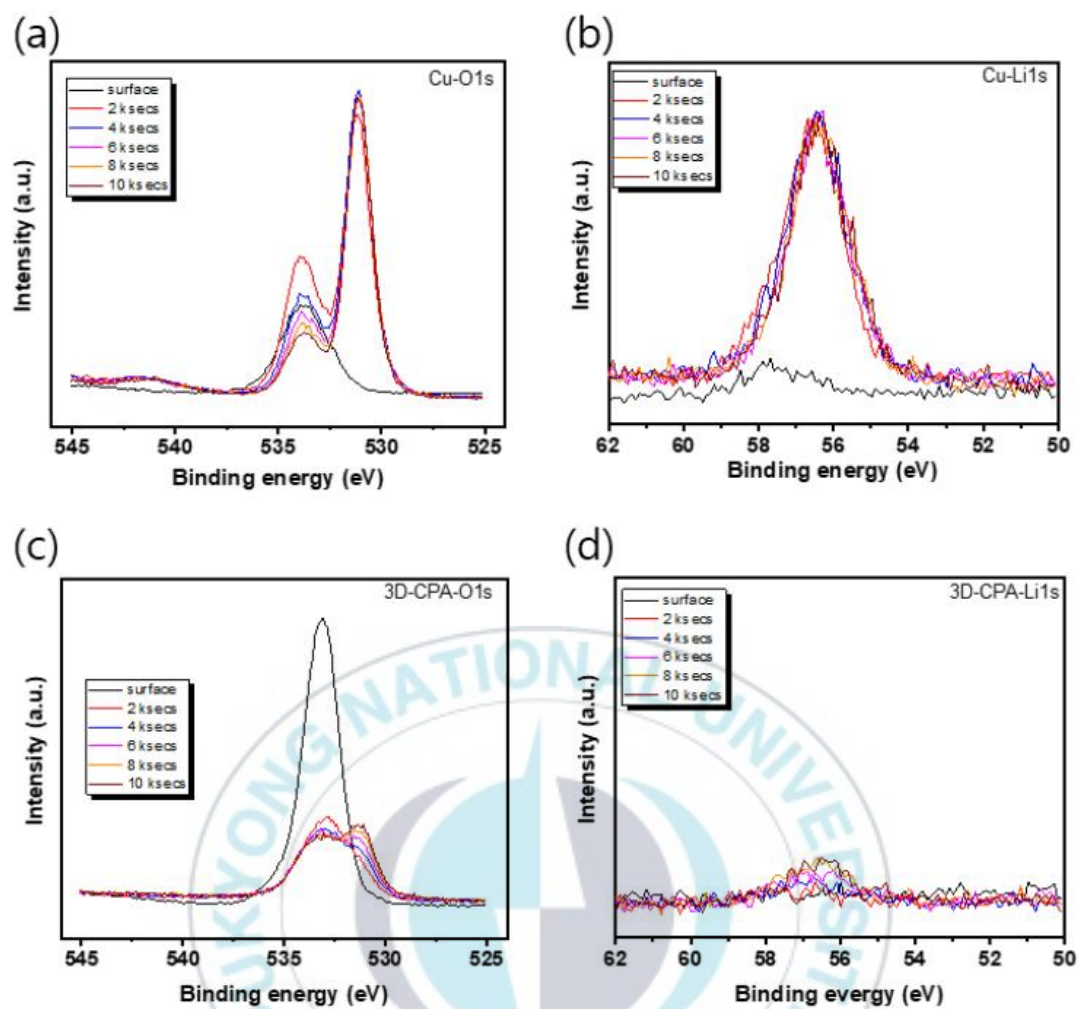


Figure 15. (a, b) XPS spectrum (O1s, Li1s) of Cu anode, (c, d) 3D-CPA after Li deposition at the first cycle.

2. 3D-CPA 의 전기화학적 평가

Figure 16 는 핵 생성 과전위와 사이클링 성능을 평가하기 위해 준비된 전극과 Cu 음극에서 Li 증착의 전기 화학적 반응을 분석했다. 2D Cu foil 에서 첫 전착 시 -0.19V (vs Li / Li +) 까지의 급격한 전압 강하 는 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 Cu 포일에 Li 도금을 시작할 때 관찰되었으며, 이는 금속 Li 핵 형성 과정에 해당한다. 그 후, 전압은 점차 증가하여 -0.05V 에서 안정된 안정기에 도달했다. 반대로 3D-CPA 에서 첫 Li 전착을 시작할 때 부드러운 곡선이 나타났다. 전압은 처음에 -0.1V 로 떨어졌습니다 (vs Li / Li +). 전압 강하의 가장 낮은 지점과 전압 안정기 사이의 차이 인 핵 생성 과전압은 3D-CPA 에서 Li 증착의 경우 약 0.04V 였습니다. 이것은 Cu 양극에서 Li 증착에 대한 핵 생성 과전압 (0.14V)보다 상당히 낮았습니다. 이는 3D-CPA 의 높은 기공 면적으로 인해 유효 전류 밀도가 감소했기 때문이다.

이러한 핵 생성 과전압이 높을 경우 부분적으로 전류밀도가 집중되어 전극 표면에 불 균일한 핵 생성이 일어나게 된다. 이렇게 생성된 불 균일한 핵 생성 입자는 덴드라이트로 성장하게 된다. 이러한 덴드라이트는 Figure 14(a) 에서 확인 할 수 있으며 충방전이 진행이 되며 수직으로 성장하게 된다. 계속 성장하게 되어 종래에는 분리막을 뚫고 양극과 다이게 되어 내부 단락 및 배터리 폭발 등의 문제를 가지게 된다. 이러한 핵 생성과전압은 낮을수록 좋으며 낮추는 방법으로 전극 표면적을 늘려 전류밀도를 분산 시키는 방법이 있다.

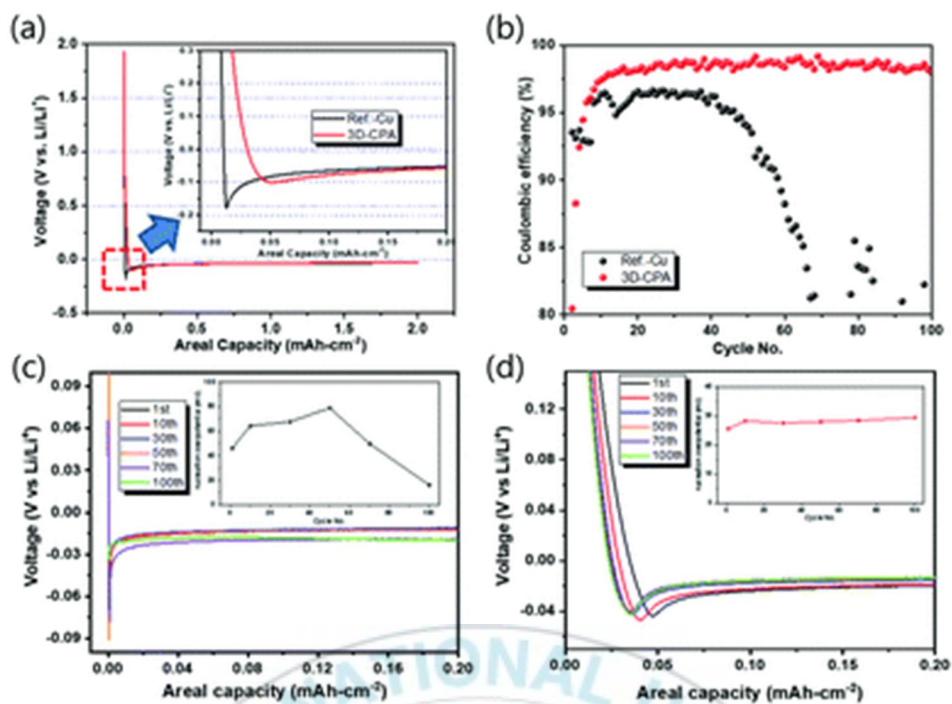


Figure 16. (a) Voltage profiles of the Cu foil and 3D-CPA of capacity 2.0 mAh/cm² at 0.1 mA/cm². (b) The C.E. of Li deposition and stripping at the Cu anode and the 3D-CPA at 0.5 mA/cm², (c) voltage profiles and nucleation overpotentials of the Cu anode at various cycles, and (d) voltage profiles and nucleation overpotentials of the 3D-CPA at various cycles.

또한 핵생성 과전압이 줄어드는 것을 확인한 3D-CPA 를 작업 전극으로 사용하는 반쪽 전지를 테스트하여 전착 / 탈리 프로세스 동안 충전 용량과 방전용량의 비인 C.E 를 측정하여 전기 화학적 성능의 내구성을 확인했다. C.E 는 높을수록 충전 용량과 방전 용량이 같다는 뜻으로 리튬이온이 다른 곳에 소모 되지 않고 가역적으로 음극과 양극 사이를 이동한다. Figure 16 (b) 에서 확인 할 수 있듯이 전류 밀도 및 용량 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ (이용률 = 25 %) 에서 Cu 음극의 CE는 40주기까지 약 95 % 였다. 하지만 그 후 현저하게 감소했다. 이는 Cu 표면에서 리튬이 덴드라이트 형식으로 성장하여 방전 시 가역적으로 리튬이 이동하지 않고 남아 전하가 통하지 않는 죽은 리튬이 되고 다른 부분에 소모가 되었다는 것을 의미한다. 반대로 합성 된 3D-CPA 는 100 주기 후 98.5 %의 안정적인 평균 CE 를 나타냈다. Cu 에서는 리튬이 가역적으로 증착/박리가 제대로 이루어 지지 않았다는 것을 보여 준다. 또한 Cu 와 비교하여 3D-CPA 는 가역적으로 Li 의 이동이 이루어 진 것을 나타낸다. 이러한 추측을 증명하기 위하여 여러 사이클에서 Cu 음극과 3D-CPA 의 전압 프로파일 Figure 16 (a),(b)는 Li 도금 단계 동안 표시되었다. 3D-CPA 는 100 주기 후에도 Li 증착에 대해 과전압의 증가나 감소 없이 안정적인 전압 프로파일이 나타난다. 반대로 Cu 음극은 100 주기 동안 가변 전압 프로파일을 나타냈다. 두 전극의 핵 형성 과전위도 주기에 따라 다르게 행동했다. 3D-CPA 의 안정된 전압 프로파일에서 관찰 된 분극은 100 주기 동안 Cu 음극의 가변 전압 프로파일에서 관찰 된 것보다 낮았습니다. 3D-CPA 의 핵 생성 과전압은 100 주기 후 30mV 미만으로 유지되었다. 그러나 Cu 음극의 핵 생성 과전위는 50 주기 후에 점차적으로 80mV 로 증가했다가 그 후 감소했다. 이것은 Li 수지상 성장으로 인한 국부적 내부 단락에 기인한다. 반면에 다공성 탄소 매트릭스의 가역적 Li 증착 / 용해 반응은 사이클링 동안 표면의 Li 수지상 성장을 억제했다. 따라서 100 번째 사이클에서 3D-CPA 의 전압 프로파일은 초기 프로파일과 크게 다르지 않다. 이것은 3D-CPA 전극의 뛰어난 전기 화학적 성능이 잘 발달 된 다공성 구조에 기인한다고 볼 수 있다.

Figure 17 의 FE-SEM 사진은 Cu 음극과 3D-CPA 에 증착 된 Li 의 형태를 각각 50 회 및 100 회 사이클 후에 비교하였다. Figure 11 (a) 및 (c)의 SEM 이미지에서 50사이클후 Cu 음극 표면에서 는 불규칙한 Li 수지상 형태가 관찰되었다. 또한 약간의 균열이 있는 약 $50\mu\text{m}$ 두께의

Li 증착물이 형성되어 Cu foil 에서 분리되었다. 반대로 3D-CPA 표면에는 Figure 17 (b)(C)에서 확인 할 수 있듯 Li 이 증착 되지 않았다. 또한 내부 기공에 증착 된 Li 의 형태에는 첫 사이클과 큰 변화가 없었다. 또한 100 주기 후 3D-CPA 의 두께 변화는 기존의 구조체 전극과 비교하여 무시할 수 있는 수준이었다. 따라서 3D-CPA 의 치수 안정성은 놀라운 전기 화학적 성능을 가져왔다. Figure 18 의 전극 전체의 특성을 보기 위해 측정한 EIS 결과는 3D-CPA 의 임피던스가 50 주기 후에 Cu 음극보다 낮다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 안정적인 SEI 층의 유지와 균일한 Li 증착의 간접적인 증거라고 볼 수 있다.

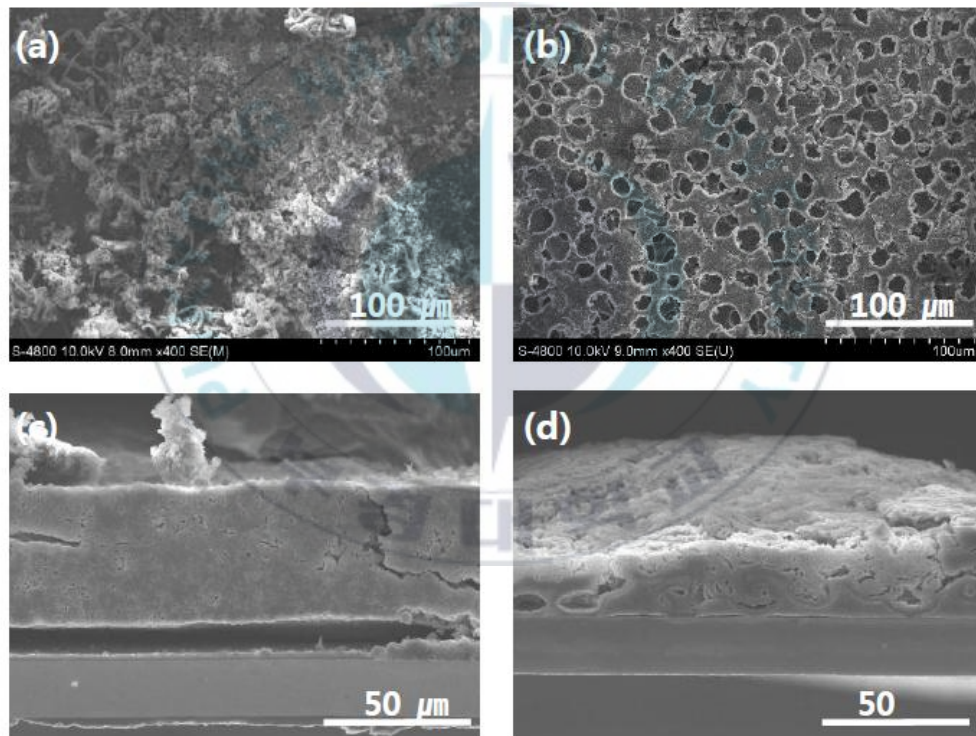


Figure 17. (a, c) SEM images of Cu anode after 50 cycles, (b, d) SEM images after 3D-CPA after 100 cycles.

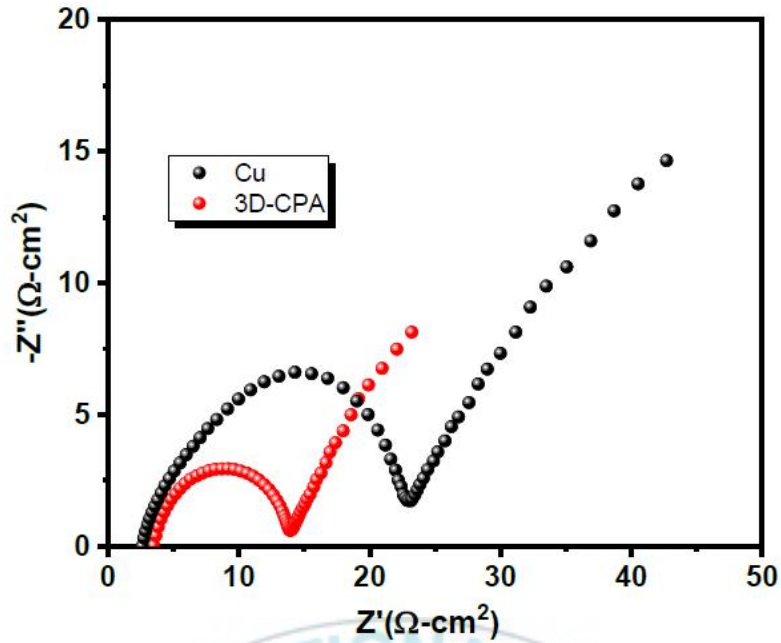


Figure 18. EIS spectra of Cu and 3D-CPA after 50 cycles.

조금 더 실용적인 관점에서 Li 의 저장용량을 늘리기 위해 3D-CPA 의 두께 는 동일한 합성 조건에서 4mAh/cm^2 의 용량에 해당하는 $40\mu\text{m}$ 로 증가시켰다. Figure 19 에서 볼 수 있듯이 첫 번째 사이클에서 3D-CPA 의 SEM 이미지는 전극 표면에 어떠한 Li 침착도 없이 내부 기공으로 Li 의 가역적 침착 및 용해를 보여줍니다. 또한 Figure 20(a)의 그래프에서 볼 수 있듯 첫 번째 사이클에서 3D-CPA 의 핵 생성 과전압은 Cu 음극의 것보다 낮았다. Figure 20 에서 CE 사이클 그래프를 보면 3D-CPA 의 CE 는 처음 10 주기 동안 점진적으로 증가했다. 그 후 100 주기까지 ($> 98.5\%$) 이상으로 안정화되었다. 이는 앞서 실험 하였던 $20\mu\text{m}$ 두께의 3D-CPA 와 유사한 거동을 보여주고 있다. 이는 실용적인 관점에서 캐스팅 과정에서 두께를 조절 하는 간단한 방법으로도 리튬 저장체의 용량을 조절 할 수 있다는 긍정적인 장점을 가지고 있다. 또한 이 전극을 사용한 Li / Li 대칭 셀 테스트 결과 Figure 20 (c) 는 1mA/cm^2 의 전류 밀도에서 100 주기 후에 쇼트가 난 것으로 나타났다 . 또한 Li/Li 대칭 셀에서 전압 히스테리시스는 $20\mu\text{m}$ 두께의 Li 음극에 대해 97 주기에서 갑자기 증가했다. 이것은 불균일한 핵

생성을 일으켜 Li 수상 돌기가 생성되고 단락을 유도하여 전지 고장을 일으켰다고 볼 수 있다. 그러나 3D-CPA 는 185 사이클까지 안정적인 사이클 성능을 보여 주었다. 3D CPA 에서 Li 증착 / 용해에 해당하는 평탄하고 안정적인 전압 안정기는 수상 돌기로 인한 셀 단락 없이 185 사이클까지 유지되었다. 이러한 결과는 3D-CPA 의 CE 가 면적 용량이 4mAh/cm^2 로 증가했을 때 매우 안정적으로 유지되었음을 나타낸다 .

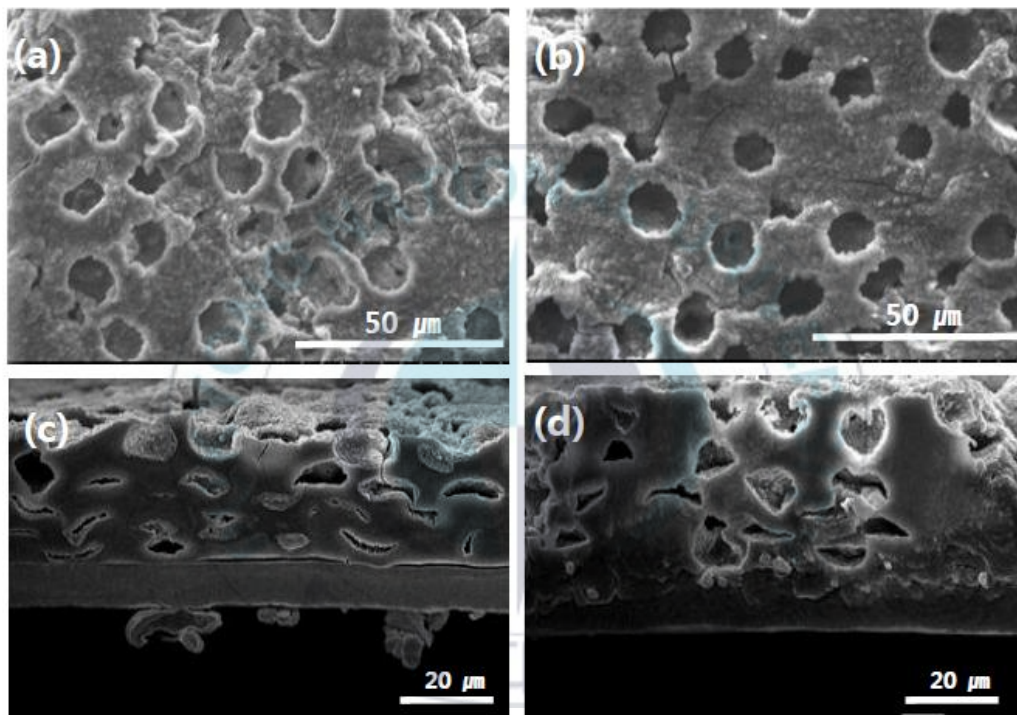


Figure 19. Top-view and side view SEM images of Li deposition ((a) and (c)) and stripping ((b) and (d)) on 3D-CPA for 4mAh/cm^2 at 0.1mA/cm^2 .

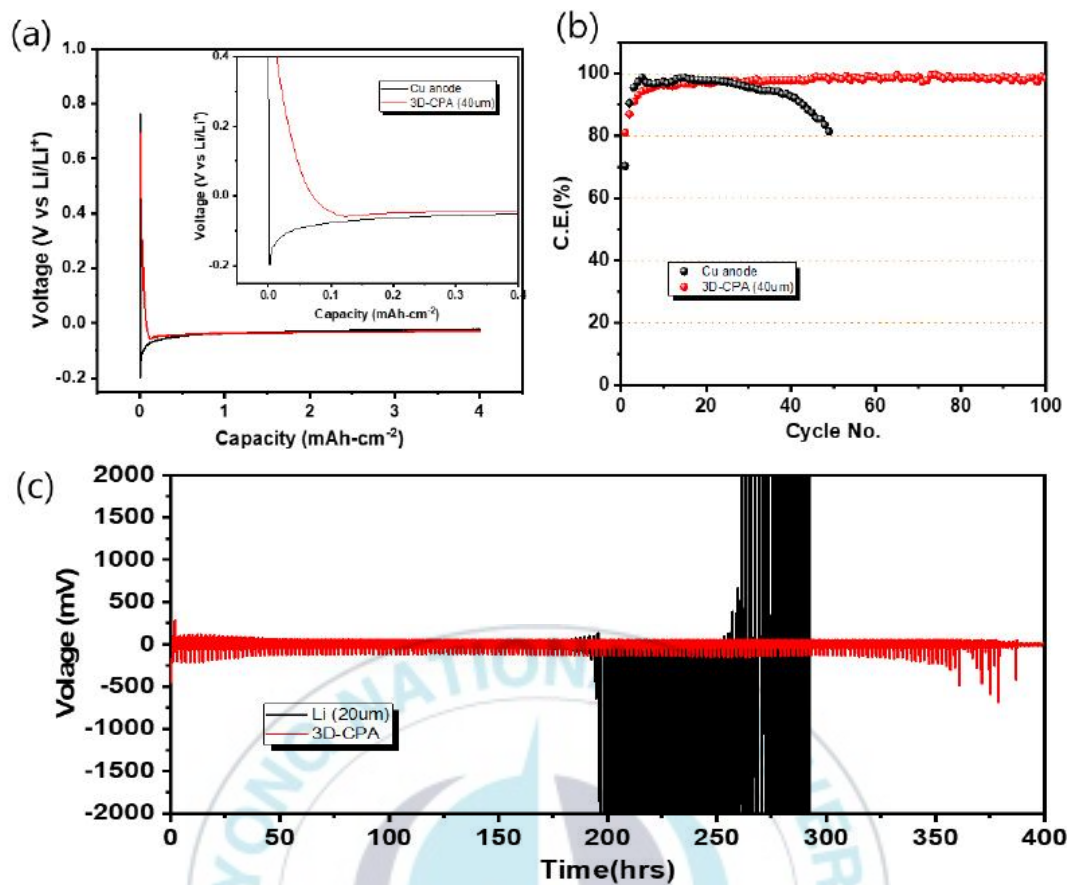


Figure 20. (a) Voltage profiles for for 4 mAh/cm² at 0.1 mA/cm², (b) cycle performance of Cu anode and 3D-CPA (40 μm) at 0.5 mA/cm², and (c) the cycle-ability of symmetry cell test of Li-20 μm and 3D-CPA at current density 1 mA/cm² with a capacity cutoff of 1 mAh/cm².

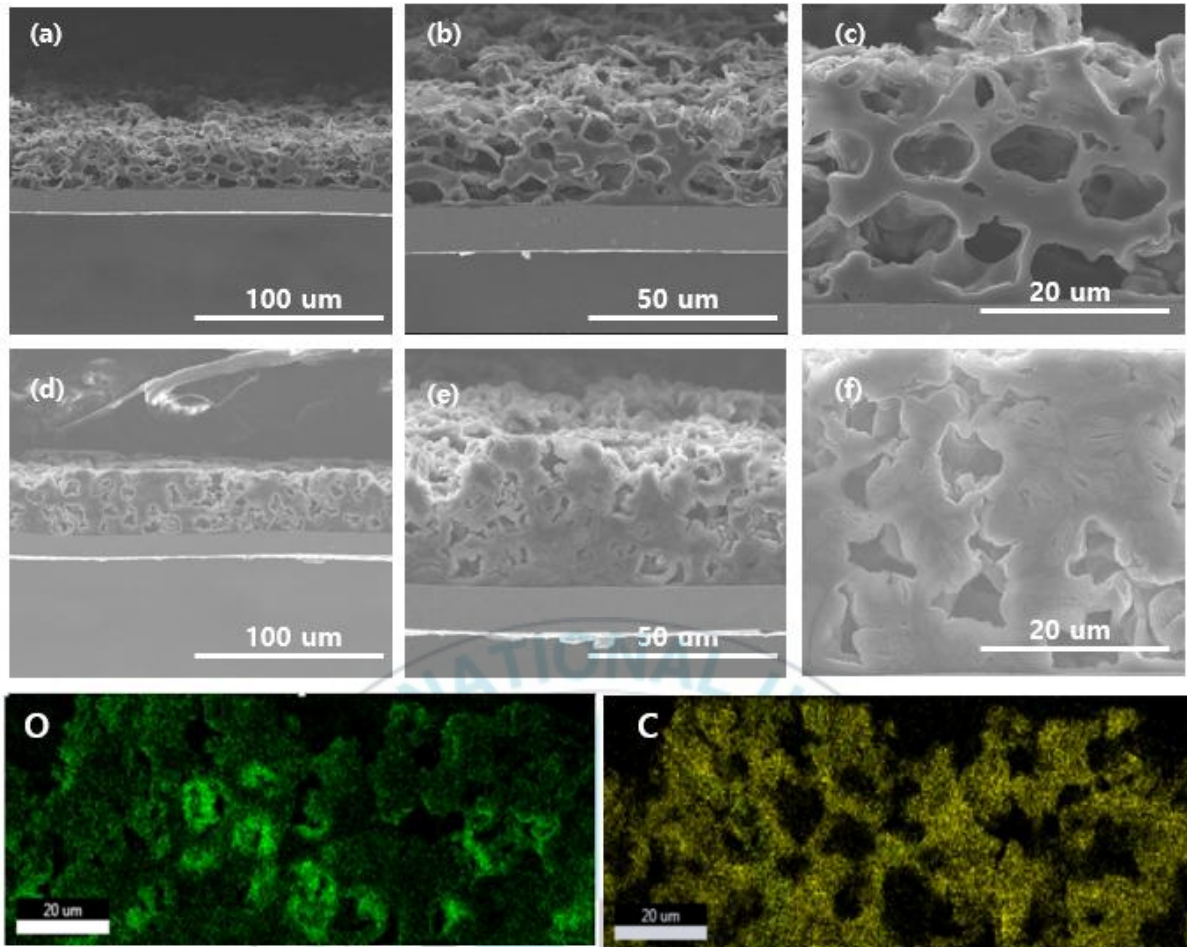


Figure 21. CP-SEM image of 40 μm Fresh 3D CPA(a,b,c) and after plating 40 μm 3D CPA(d,e,f) and mapping images for after plating 3D CPA

40 μm 3D-CPA 에서 리튬이 기공 안으로 가역적으로 들어 간 것을 간접적으로 확인 하기 위해 CP-SEM 및 EDS mapping 을 실시하여 리튬의 거동을 확인 하였다. Figure 21 는 아무런 처리도 하지 않은 3D-CPA 며 기공이 잘 형성 되어있으며 구조가 잘 유지 되고 있는 것을 확인할 수 있으며 (d,e,f)는 첫 리튬 전착을 시킨 후의 모습이다. 이때 Fresh 한 전극에서 보이는 기공이 가득 찬 것 처럼 보이며 이를 mapping 을 통해 원소 검출을 진행 하였을 때 기공 안에 O 원소가 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Li 은 mapping 으로 검출 되지 않아 리튬이

산화되면서 Li 에서 LiO 나 LiO₂ 로 존재하기 때문에 O 를 이용하여 리튬의 존재를 확인 하였다. 이때 리튬은 전극 표면에 전착되지 않고 기공 속으로 가역적으로 들어간 것을 확인 할 수 있다. 이는 리튬 덴드라이트의 형성을 막아주며 사이클이 진행 됨에도 리튬의 파괴 팽창을 막아 안정적인 사이클 구동이 가능하게 하는 간접적인 증거다.

전극의 실제 적용을 위한 3D-CPA 의 타당성을 확인하기 위해 우리는 각각 준비된 3D-CPA 와 LiFePO₄ (LFP)를 음극과 양극으로 사용하여 LMB 풀 셀을 설계하고 조립 했다. 이때 양극인 LFP 의 Loading level(L/L)은 7 mg/cm² 으로 면적당 1 mAh/cm² 의 용량을 가진다. Figure 15(a)의 LFP / 3D-CPA 풀 셀의 전기 화학적 전압 프로파일은 LFP 셀의 전형적인 Li 삽입 / 탈 삽입 반응에 해당하는 충 / 방전 전압 안정기를 보여주었다. LFP / 3D-CPA (40μm) 전체 셀은 138mA/hg 의 초기 방전 용량을 나타냈으며 초기 쿨롱 효율 (ICE)은 88.2 % 나타낸다. 하지만 4 주기만에 99.1 %의 CE 에 도달했다. LFP / 3D-CPA 풀 셀은 평균 145mAh /g 의 용량으로 높은 사이클링 안정성을 보여주었다. 200 사이클이 진행된 후, 그래프 Figure 22 (b) 평균 CE 는 200 주기 동안 약 99.5 %였다. 이것은 잘 형성된 다공성 구조의 내부 기공에 Li 도금 / 스트리핑의 우수한 전기 화학적 가역성을 나타낸다. 또한 사이클이 진행 됨에 따라 전압 프로 파일을 확인 하였을 때 첫 사이클 형태가 유사하며 200 사이클에 도달 하였을 때도 LFP / 3D-CPA 셀의 전압 프로파일은 사이클 초기 단계와 크게 다르지 않은 것을 보여주고 있다. Figure 22 에서 볼 수 있듯이 LFP / Li (Li 두께 = 20μm) 전체 셀은 142mAh/g 의 초기 방전 용량을 제공했다. ICE 는 LFP / 3D-CPA 풀 셀보다 높은 93 %를 가진다. 100 주기까지 LFP / Li (20μm) 전체 셀의 수명 성능은 LFP / 3D-CPA 전체 셀과 유사한 패턴을 보여 안정적인 용량 유지를 유지했다. 그러나 100주기 후에 LFP / Li (20μm) 전체 셀의 용량이 CE 와 함께 급격히 감소했다. 이는 하프셀 테스트와 같은 원리로 리튬 표면에 일정하지 않은 핵생성과 덴드라이트 형성으로 인해 내부 미세 단락, 죽은 리튬 형성 등 의 문제점들에 의한 것으로 보인다. 또한 Figure 24 는 풀셀에서 음극의 출력 허용 실험을 진행하였다. 낮은 C rate 인 0.1C 에서 높은 C rate 인 2C 까지 LFP / 3D-CPA 의 출력 능력은 LFP / Li (20μm)보다 더 나은

성능을 보여주었다. 이 결과는 2D Li 포일에 비해 3D-CPA 음극의 우수한 가역성을 보여 주며 LMB 에서 3D 전도성 호스트로 3D-CPA 음극의 실제 적용 가능성을 확인하였다.

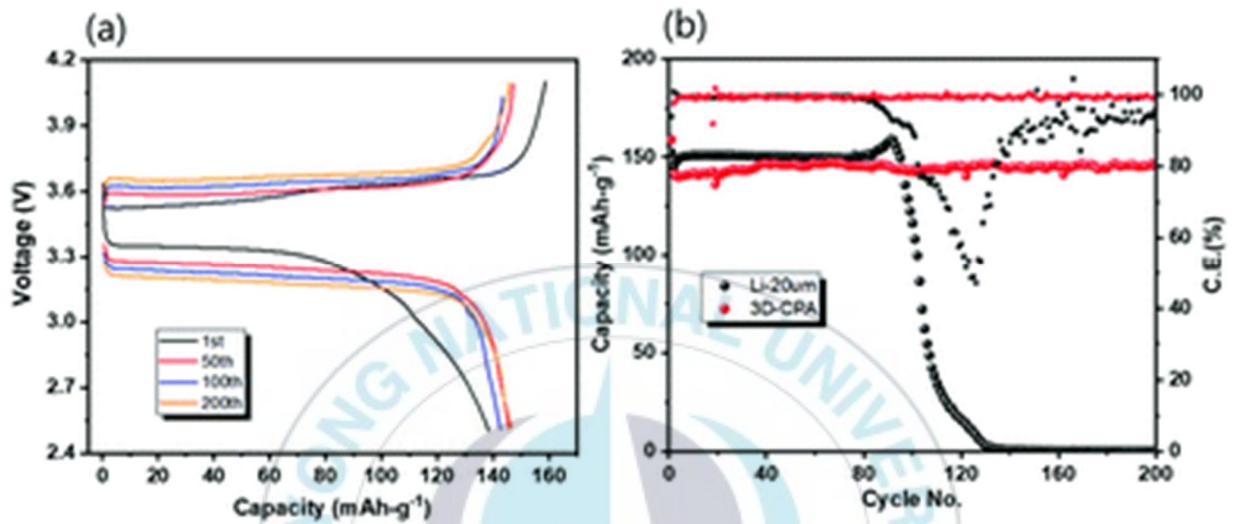


Figure 22. (a) Voltage profiles of 3D-CPA and (b) cycle performances of Li-20 μm and 3D-CPA in the full cell using LFP as cathode material at 0.5C rate.

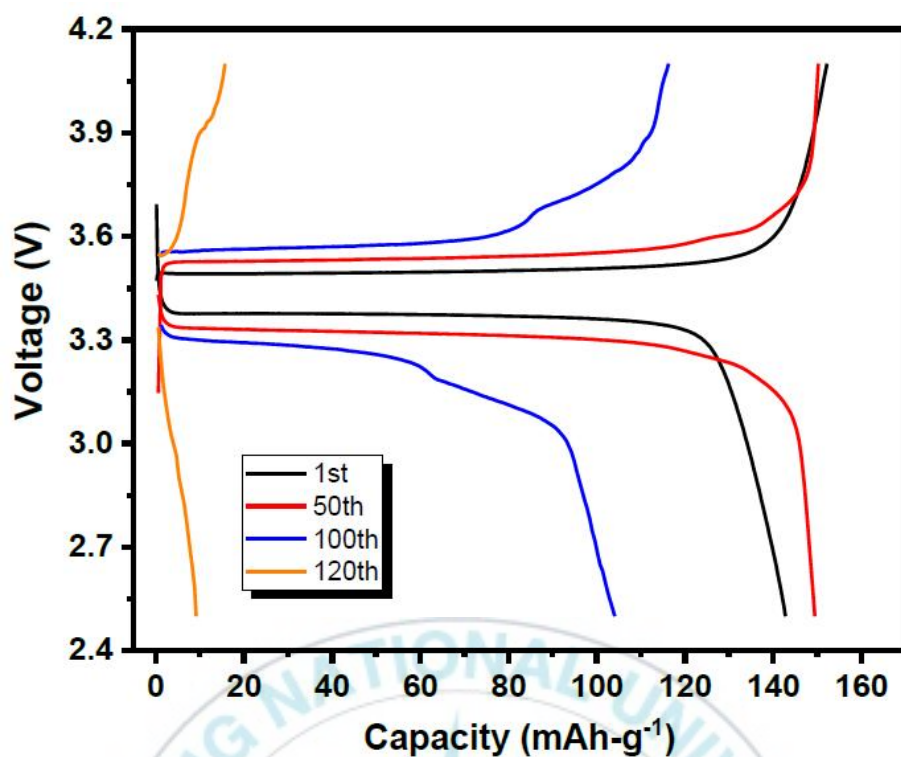


Figure 23. Voltage profiles of Li-20 μm in the full cell using LFP cathode at 0.5C rate.

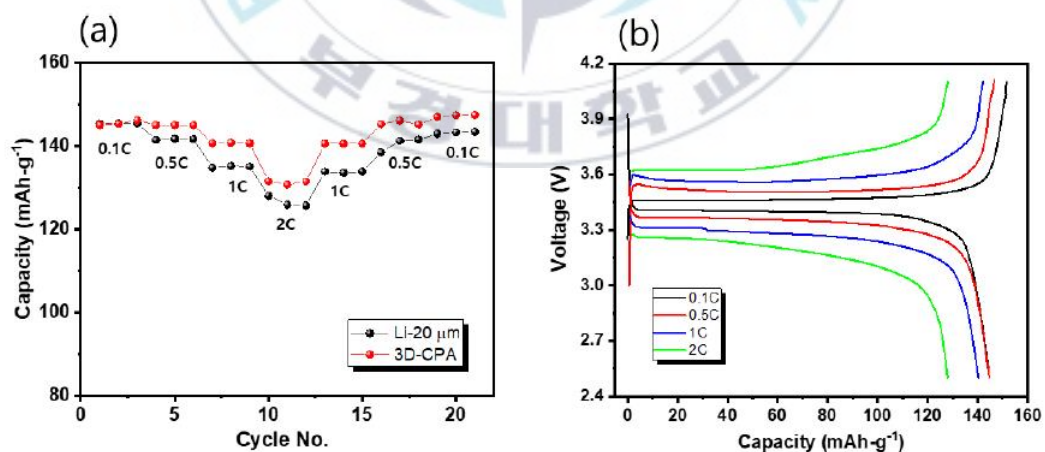


Figure 24. (a) The reversible capacity at various C-rates for 3D-CPA and Li-20 μm in the full cell using LFP cathode, (b) Voltage profiles of 3D-CPA at various C-rates.

V.요 약

본 연구에서는 실질적인 관점에서 PMMA 를 기공 형성 제로 사용하는 기존의 슬러리 기반 공정을 사용하여 대면적, 대용량화가 가능한 리튬 금속 배터리 용 3D 탄소 기반 다공성 음극을 성공적으로 제작했다. 이때 Frame material 인 carbon 과 기공형성 물질 PMMA 바인더 PAI 의 비율에 따라 전극의 형태가 다르게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 조건을 여러 가지 바꾸어가며 최적의 조건이 carbon : PMMA : PAI = 1 : 6 : 3 이라는 것을 확인 할 수 있었고 이러한 형태는 FE-SEM 을 통해 다공성의 3D 구조가 성공적으로 제조된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 기공 분석을 통해 PMMA 의 크기와 유사한 기공의 형성 및 높은 기공률을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이렇게 잘 만들어진 3D-CPA 의 전기 화학적 테스트는 전극 두께의 큰 변화없이 전극의 내부 기공에 Li 를 가역적으로 도금하고 스트리핑하는 것으로 나타났다. 또한 기존의 2D Cu foil 과 대조적으로 3D-CPA 표면에서는 Li 덴드라이트의 형성이 관찰되지 않았다. 이는 기공 안으로의 가역적 증착/탈리 과정을 보여준다. 이로 인해 셀의 쇼트나 지속 적인 덴드라이트 형성으로 인한 전해액 소모를 방지 할 수 있었다. 또한 실질적인 적용을 위한 리튬 저장체의 용량을 높이기 위한 두께 조절, 건조 조건들을 확인 하고 적용할 수 있었다. 충분히 실질적 사용이 가능한 리튬 저장용량과 두께를 가지는 구조체를 형성 할 수 있었다. 만들어진 구조체는 기존의 20 μm 두께의 구조체와 하프셀 테스트 결과 유사한 결과를 얻었다. 이는 캐스팅 과정 중 두께를 올리는 간단한 공정만으로 리튬 저장 용량을 조절 할 수 있다는 것을 보여주며 이는 산업적인 측면에서도 좋은 효과를 가질 것으로 보인다. 또한 이러한 하프셀 결과 및 전착/탈리 과정에서 리튬 덴드라이트가 성장하지 않고 두께가 잘 유지되는 효과를 장기 사이클링 테스트를 통해 확인 할 수 있었다. 장기 사이클 결과에서 조립 된 3D-CPA 의 우수한 전기 화학적 성능을 나타냈다. 이 전극의 반쪽 전지 테스트는 2D Cu 가 40 주기에서 쇼트가 났지만 3D-CPA 는 100 주기 후에도 98.5 %의 높은 CE 를 유지함으로써 안정적인 셀 구동을 확인 할 수 있었다. 또한 임피던스 분석에서도 50 사이클에서 2D Cu foil 보다 낮은 저항을

가지고 있는 것을 보아 구조체에 SEI 층이 잘 유지가 되고 있다는 것을 보여주는 간접적인 증거다. 또한 대칭 셀에서도 전압이 일정하게 유지 되며 이는 하프셀과 마찬가지로 텐드라이트가 억제되는 효과로 볼 수 있다. 이러한 전극의 실제 적용을 위해 LFP 를 양극으로 사용하는 풀셀로 확인 하였을 때 Cu foil 은 100 사이클에서 단락이 일어난 것을 볼 수 있지만 3D-CPA 에서는 200 회 이상 안정적인 볼테이지 프로파일을 보이며 뛰어난 사이클 성능을 보여주었다. 이러한 3D-CPA 는 간편한 슬러리 기반 전극 제조 공정을 통해 설계 매개 변수를 정밀하게 제어 할 수 있었으며 이는 대면적화 대용량화가 가능한 부분이라고 볼 수 있다.



VI. 참고 문헌

- [1] M. Armand and J. M. Tarascon , Nature, 2008, 451 , 652 —657
- [2] C. M. Park , J. H. Kim , H. Kim and H. J. Sohn , Chem. Soc. Rev., 2010, 39 , 3115 — 3141
- [3] M. Armand and J. M. Tarascon , Nature, 2008, 451 , 652 —657 .
- [4] S. Li , M. Jiang , Y. Xie , H. Xu , J. Jia and J. Li , Adv. Mater., 2018, 30 , 1706375.
- [5] R. V. Noorden Nature, 2014, 507 , 26 —28.
- [6] J.Qian , W. A. Henderson , W. Xu , P. Bhattacharya , M. Engelhard , O. Borodin and J.-G. Zhang , Nat. Commun., 2015, 6 , 6362 .
- [7] W. Xu , J. Wang , F. Ding , X. Chen , E. Nasybulin , Y. Zhang and J.-G. Zhang , Energy Environ. Sci., 2014, 7 , 513 —537 .
- [8] X. Zhang , Z. Xie and Z. Zhou , ChemElectroChem, 2019, 6 , 969 —1977 .
- [9] X. Zhang , Y. Yang and Z. Zhou , Chem. Soc. Rev., 2020, 49 , 3040 3071.
- [10] Y. Liu , Q. Liu , L. Xin , Y. Liu , F. Yang , E. A. Stach and J. Xie , Nat. Energy, 2017, 2 , 10783 Search PubMed .
- [11] 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 , Joule, 2019, 3 , 1662 —1676.
- [12] F. Wu , Y. X. Yuan , X. B. Cheng , Y. Bai , Y. Li , C. Wu and Q. Zhang , Energy Storage Mater., 2018, 15 , 148 —170 .
- [13] D. Lin , Y. Liu and Y. Cui , Nat. Nanotechnol., 2017, 12 , 194 —206 .
- [14] T. Schedlbauer , U. Rodehorst , C. Schreiner , H. Gores and M. Winter , Electrochim. Acta, 2013, 107 , 26 —32 .
- [15] C. Fu , Y. Ma , S. Lou , C. Cui , L. Xiang , W. Zhao , P. Zuo , J. Wang , Y. Gao and G. Yin , J. Mater. Chem. A, 2020, 8 , 2066 —2073.

- [16] F. Ding , W. Xu , G. L. Graff , J. Zhang , M. L. Sushko , X. Chen , Y. Shao , M. H. Engelhard , Z. Nie , J. Xiao , X. Liu , P. V. Sushko , J. Liu and J. G. Zhang , J. Am. Chem. Soc., 2013, 135 , 4450 —4456 .
- [17] Y. Li , W. Wang , X. Liu , E. Mao , M. Wang , G. Li , L. Fu , Z. Li , A. Y. S. Eng , Z. W. Seh and Y. Sun , Energy Storage Mater., 2019, 23 , 261 —268 .
- [18] X. Li , Y. Liu , Y. Pan , M. Wang , J. Chen , H. Xu , Y. Huang , W. M. Lau , A. Shan , J. Zheng and D. Mitlin , J. Mater. Chem. A, 2019, 7 , 21349 —21361 .
- [19] S. H. Wang , Y. X. Yin , T. T. Zuo , W. Dong , J. Y. Li , J. L. Shi , C. H. Zhang , N. W. Li , C. J. Li and Y. G. Guo , Adv. Mater., 2017, 29 , 1703729.
- [20] Q. Yun , Y. B. He , W. Lv , Y. Zhao , B. Li , F. Kang and Q. H. Yang , Adv. Mater., 2016, 28 , 6932 —6939 .
- [21] Y. Xu , A. S. Menon , P. P. R. M. L. Harks , D. C. Hermes , L. A. Haverkate , S. Unnikrishnan and F. M. Mulder , Energy Storage Mater., 2018, 12 , 69 —78 .
- [22] X. Zhang , A. Wang , R. Lv and J. Luo , Energy Storage Mater., 2019, 18 , 199 —204.
- [23] L. Liu , Y.-X. Yin , J.-Y. Li , N.-W. Li , X.-X. Zeng , H. Ye , Y.-G. Guo and L.-J. Wan , Joule, 2017, 1 , 563 —575 .
- [24] S. Matsuda , Y. Kubo , K. Uosaki and S. Nakanishi , Carbon, 2017, 119 , 119 —123.
- [25] H.-K. Kang , S.-G. Woo , J.-H. Kim , J.-S. Yu , S.-R. Lee and Y.-J. Kim , ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 , 26895 —26901.
- [26] H. Ye , S. Xin , Y.-X. Yin , J.-Y. Li , Y.-G. Guo and L.-J. Wan , J. Am. Chem. Soc., 2017, 139 , 5916 —5922.
- [27] G. Jeong , S. M. Lee , N. S. Choi , Y.-U. Kim and C. K. Lee , Electrochim. Acta, 2011, 56 , 5095 —5101 .
- [28] H. Zhang and P. V. Braun , Nano Lett., 2012, 12 , 2778 —2783