Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 25, No. 2, 2022, 51-68
https://doi.org/10.5229/JKES.2022.25.2.51

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

리튬금속전극의 덴드라이트 성장 억제 방안의 연구 동향

김예랑† · 박지혜† · 황유진† · 정철수*

서울시립대학교 화학공학과

(2022년 2월 26일 접수 : 2022년 4월 12일 수정 : 2022년 4월 12일 채택)

Review on Effective Skills to Inhibit Dendrite Growth for Stable Lithium Metal Electrode

Yerang Kim†, Jihye Park†, Yujin Hwang†, and Cheolsoo Jung*

Department of Chemical Engineering, the University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

(Received February 26, 2022 : Revised April 12, 2022 : Accepted April 12, 2022)

초 록

리튬금속전지는 높은 에너지 밀도를 구현시킬 수 있음에도 불구하고, 단락, 낮은 쿨롱 효율, 용량 손실, 사이클 성능 감소 등의 문제를 초래하는 덴드라이트 성장을 억제시키는 기술은 아직 학술연구 단계에 머물러 있다. 본 논문에서는 최근까지 발표된 리튬금속전극에서 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있는 방법을 4가지로 분류하여 분석해보았다. 즉, 리튬금속전극의 부피 팽창에 대응할 수 있는 유연한 SEI (solid electrolyte interface) 층, 덴드라이트 성장을 물리적으로 억제시킬 수 있는 SEI 지지층, 균일한 리튬 확산을 유도하여 리튬 성장을 조절하는 SHES (self-healing electrostatic shield) 메커니즘, 그리고 리튬의 균일한 전착을 유도하는 마이크로패터닝 등에 대해 연구된 사례들의 장단점을 분석하여, 리튬금속전극의 실용화 연구에 도움을 주고자 한다.

Abstract : Although lithium metal batteries have a high energy density, experimental skills capable of solving lots of problems induced by dendrite such as short circuit, low coulomb efficiency, capacity loss, and cycle performance are still only in academic research stage. In this paper, research cases for dendrite growth inhibition on lithium metal electrode were classified into four types: flexible SEI (solid electrolyte interface) layer responding to volume expansion of lithium metal electrode, SEI supporting layer to inhibit dendrite growth physically, SHES (self-healing electrostatic shield) mechanism to adjust lithium growth by leading uniform diffusion of Li^+ ions, and finally micro-patterning to induce uniform deposition of lithium. We hope to advance the practical use of lithium metal electrode by analyzing pros and cons of this classification.

Keywords : Lithium Electrode, Dendrite, Solid Electrolyte Interface, Self-Healing Electrostatic Shield, Micro-Patterning

1. 서 론

전기화학적 반응에 의해 높은 에너지 밀도를 구현시킬 수 있는 리튬의 활용가능성은 1900년대 초 Gilbert N. Lewis에 의해 제시되었고,[1,2] 1976년에 양극으로 $LiTiS_2$를, 음극으로 리튬금속을 사용한 2.5 V급의 이차전지가 Michael S. Whittingham에 의해 개발되었으나,[3] 리튬금속전극에 형성되는 덴드라이트에 의한 안전성 문제를 해결하지 못하여 이차전지로서는

†Yerang Kim, Jihye Park, and Yujin Hwang contributed equally as the co-first author.
*E-mail: csjung@uos.ac.kr

시장에 출시되지 못하였다.[4] 이후 1980년 John B. Goodenough에 의해 개발된 전이금속 산화물계 양극과 리튬금속을 음극으로 사용한 3 V 급의 일차전지는[5] 지금까지도 계산기, 시계, 컴퓨터의 전원으로 활용되고 있고, 고전위 양극산화물과 흑연을 음극으로 사용한 4 V 급의 이차전지는 스마트폰, 노트북 등 모바일 전자기기의 전원뿐만 아니라 전기자동차의 핵심 구동원으로 사용되고 있다. 리튬과 관련된 이러한 기술발전에도 불구하고, 리튬금속을 음극으로 사용하는 이차전지는 리튬 전극에 형성되는 덴드라이트를 제어할 수 있는 기술의 완성도가 높지 못해 2022년 현재까지도 상용화까지 구현되지 못하고 있다.[2]

현재 리튬이온전지의 음극 재료로 사용되고 있는 층상 구조의 흑연은 이론적으로 완전 충전 시 탄소 여섯 개 당 리튬 한 개씩 저장할 수 있고(372 mAh g^{-1}), 양/음극 에너지 밀도와 충전 전위 설계에 의해 덴드라이트 형성도 억제할 수 있기 때문에, 모바일 전자기기의 필수 에너지원으로 사용되고 있다. 그러나, 리튬이온전지가 탑재된 휴대용 전자기기의 1회 충전 당 사용 시간이나 전기자동차의 1회 충전 당 운행 거리 등에 대한 성능 개선의 필요성으로 리튬이온전지의 에너지 밀도와 출력 밀도를 높이고자 하는 기술은 지속적으로 요구되고 있다. 이러한 기술 발전 경향에 맞추어 나가기 위해 고전압 양극 활물질과 고용량 음극 소재가 깊이 있게 연구되고 있다. 그 가운데 리튬금속전극은 흑연전극보다 10 배 이상의 고용량(3,860 mAh g^{-1})을 구현시킬 수 있기 때문에 전지의 소형화 및 경량화를 실현시킬 수 있지만, 리튬금속전극의 충방전 시 불균일한 덴드라이트 성장 문제를 안정적으로 해결할 수 있는 기술은 아직 확립되어 있지 않다.

덴드라이트란 리튬금속과 전해질의 화학반응으로 생성되는 환원 분해물인 부동태 피막(passivation layer)을 통과한 리튬이온이 리튬금속에 불균일하게 전착되는 현상을 말한다.[6] 이로 인해 쿨롱 효율과 사이클 성능이 낮아지고 용량 손실 등의 문제가 유발될 수 있으며, 더 심각한 문제는 부동태 피막을 뚫고 계속해서 성장한 덴드라이트가 분리막을 뚫고 양극에 닿게 되는 단락(short circuit)에 의한 안전성 문제를 야기시킨다는 것이다.[7-9]

본 논문에서는 음극으로서 흑연과 리튬금속의 차이를 이해하고, 리튬금속에서의 덴드라이트 형성 과정과 균일하게 리튬을 전착시키기 위한 다양한 연구 사례들의 장단점을 비교 분석하여, 리튬금속전극의 부피 팽창에 대응할 수 있는 유연한 SEI (solid electrolyte interface) 층,[10-22] 덴드라이트 성장을 물리적으로 억제시킬 수 있는 SEI 지지층,[23-27] 균일한 리튬 확산을 유도하여 리튬 성장을 조절하는 SHES (self-healing electrostatic shield) 메커니즘,[28-31] 그리고 리튬의 균일한 전착을 유도하는 마이크로패터닝[32-34] 등의 4가지 방법으로 정리해 보았다(Table 1). 이러한 비교 분석은 다양한 연구배경으로부터 리튬금속전극의 실용화에 필요한 기술을 개발하고자 하는 연구원들에게 도움이 될 수 있으리라 생각된다.

2. 리튬금속전극에서 덴드라이트 형성 과정 및 문제점

흑연을 음극으로 사용하는 리튬이온전지는 충전 시 리튬이온을 흑연의 층상 구조 사이에 삽입시켜 환원시킬 수 있기 때문에 덴드라이트 형성을 억제할 수

Table 1. Technologies to inhibit dendrite formation on lithium metal electrode

재료 또는 방법			주요 효과	Ref. No.
SEI 층 개질	유기	고분자 물질	우수한 유연성 , 이온 전도성 , 전자 절연성	10,11)
		단분자 물질	우수한 유연성 , 리튬금속전극과 높은 밀착성	12,13)
	무기	Rich LiF 층	우수한 이온 전도성 , 낮은 표면 확산 장벽 에너지	14,15)
		황화물 보호층	우수한 이온 전도성	16,17)
	유무기	LiCl 함유 층	우수한 유연성과 이온 전도성 , 낮은 표면 확산 장벽 에너지	18,19)
		황 함유 고분자	우수한 유연성 , 인성 , 이온 전도성 , 기계적 특성	20,21)
		Cu_3N + SBR 층	우수한 유연성과 이온 전도성 , 기계적 특성	22)
SEI 층 지지층	PDMS/GO		우수한 유연성 , 이온 전도성 , 열안정성	23,24)
	CPL (composite protective layer)		우수한 유연성과 이온 전도성 , 기계적 특성	25-27)
SHES 메커니즘	알칼리 금속 첨가제 (Cs, Rb, K)		(+) 전하의 정전기적 차폐층을 형성하여 덴드라이트 시드로 접근하는 Li^+ 방해	28-30)
	$AlCl_3$ 첨가제			31)
마이크로 패터닝	패턴 간격		리튬 전착을 위한 공간 제공	32)
	패턴 크기			33,34)

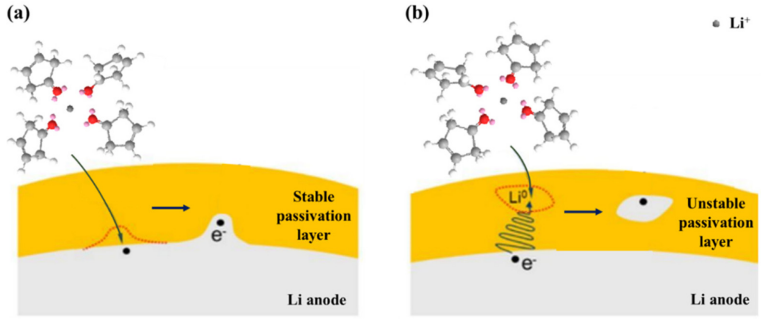


Fig. 1. Li dendrite nucleation and growth mechanisms at Li metal electrode during cycles: (a) stable passivation layer blocking electron tunneling and (b) unstable passivation layer with electron tunneling.[36)]

있을 뿐만 아니라, 부피 팽창(13.2%)이 낮기 때문에[35)] 이차전지로서의 성능을 안정적으로 구현시킬 수 있다. 반면에 리튬금속을 음극으로 사용하게 될 경우, 충전 시 리튬이온이 리튬금속 표면에서 불균일하게 환원 전착될 가능성이 매우 높다. 그 결과 덴드라이트가 형성되고, 새롭게 노출된 리튬금속 표면에서 전해질의 환원 분해 반응이 추가적으로 발생하게 된다. 따라서 리튬금속전극에 리튬이 균일하게 전착될 수 있는 기술이 개발되지 않는다면 리튬금속전지는 이차전지로서 안전하게 사용될 수 없다.

덴드라이트 형성 메커니즘은 리튬금속전극 표면과 전해질의 반응에 의해 형성되는 환원 분해물인 부동태 피막의 안정성에 따라 다음과 같이 두 가지 패턴으로 분류할 수 있다.[36)] 먼저 안정한 부동태 피막이 형성되는 경우(Fig. 1(a)), 이 피막은 전자 절연성을 갖고 있기 때문에 리튬금속으로부터 전해질의 추가 환원을 일으킬 수 있는 전자터널링을 막아주게 된다. 그럼에도 불구하고 덴드라이트 핵이 부동태 피막과 리튬금속 계면에서 형성되면, 이 핵은 전해질과의 이동거리가 한층 가까워지기 때문에 덴드라이트가 성장해 나가기 쉬운 환경으로 바뀌게 된다.[37)] 두 번째로 불안정한 부동태 피막이 형성되는 경우(Fig. 1(b)), 이 피막은 전자 절연성이 낮아 음극에서 부동태 피막으로 전자터널링이 일어나 피막 내부에서 덴드라이트 핵이 형성될 수 있다.[36,38)] 이런 상황이 진행되면, 부동태 피막 내에서 전하 분포의 불균일성이 심해지기 때문에 리튬 덴드라이트가 더 쉽게 형성될 수 있다. 따라서 부동태 피막의 안정성은 리튬금속전극의 덴드라이트 형성을 억제하기 위해 가장 중요하게 고려되어야 할 요소라고 볼 수 있다.

덴드라이트가 성장하게 되면 부동태 피막이 파괴되어 크랙이 발생하게 되며, 이 크랙을 통해 리튬금속이 전해질에 노출된다. 그 결과 환원전위가 매우 높은 리튬금속에 의해 전해질의 환원반응이 추가적으로 진행되므로 전지의 쿨롱 효율과 충방전 사이클 성능이 낮아지게 된다. 또한 성장한 덴드라이트가 전극으로부터 분리된 리튬 파편은 더 이상 사용될 수 없는 리튬으로, 리튬금속전지의 용량 손실을 초래하게 된다. 더불어 덴드라이트가 지속적으로 성장하다가 양극에 닿게 되면 전지의 내부 단락이 유발되어 리튬금속전지의 폭발로 이어지게 된다.[7-9)]

덴드라이트의 이러한 문제점은 리튬금속전지의 상용화를 방해하는 가장 큰 원인이고, 흑연전극을 사용하는 리튬이온전지가 용량 한계에 도달한 현시점에서 리튬금속을 음극으로 사용하기 위한 덴드라이트 관련 연구는 급속히 증가하고 있다.[6)]

3. 리튬금속전극에서 덴드라이트 성장 억제 기술

3.1 SEI 층 개질에 의한 덴드라이트 성장 억제

리튬금속은 표준환원전위가 어느 물질보다 높아 전해질과 접촉될 경우 환원 분해물인 부동태 피막이 형성되는데, 리튬이온전지에서는 이 피막을 SEI 층이라 한다. 전해질과 리튬금속 사이에 위치하는 SEI 층이 전자 부도성일 경우 전해질의 추가 환원 분해 반응을 차단할 수 있으며, 이 층의 안정성을 흑연전극에서처럼 유지할 수 있다면 충전 시 리튬을 균일하게 전착(electrodeposition)시킬 수 있다. 하지만 리튬금속전지의 SEI 층은 불균일하게 성장하는 덴드라이트에 의해 쉽게 깨질 수 있으며, 이때 형성된 크랙을 통해 리튬금속전극과 전해질의 반응이 계속해서 진행되기 때문에 리튬금속전극에 형성되는 SEI 층의 변화는 제어하기 어려워진다. 따라서 리튬금속 표면에 형성되는 SEI 층은 전자 절연성에 대한 기본적인 성능뿐만 아니라, 충방전에 따른 금속전극의 부피 변화에도 충분히 대응할 수 있는 유연성과 내구성을 지닐 수 있도록 설계되어져야 한다.[39)] 유연성을 겸비한 SEI 층에 대한

연구는 소재에 따라 유기, 무기, 그리고 유무기 복합 SEI 층으로 나눌 수 있다.

3.1.1 유기화합물에 의한 SEI 층 개질

일반적으로 높은 유연성과 탄성을 갖고 있는 고분자 물질 기반의 SEI 층은 충방전 시 리튬금속의 부피 변화를 잘 수용할 수 있다.[40,41] 그 중 LiPAA (lithium polyacrylic acid)는 이온 전도성, 유연성, 전자 절연성 등이 우수하기 때문에 SEI 층 개질 재료로 관심을 받고 있다.[10,11] 또한 단분자 물질인 LMC (lithium methyl carbonate)도 리튬금속전극과의 뛰어난 밀착력, 그리고 전극의 부피 변화에 대응할 수 있는 유연한 SEI 층을 형성시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다.[42]

3.1.1.1 고분자 물질인 LiPAA (Lithium polyarcylic acid) layer

PAA (polyacrylic acid)는 이온전도성이 높고 점착성이 좋기 때문에,[43] 리튬이온전지 양극의 바인더,[44,45] 실리콘 음극의 바인더로 사용되고 있다.[46] 뿐만 아니라 PAA는 알킬 구조에 의한 높은 유연성과 전자 절연성, 약 582%의 높은 인장 특성(Fig. 2(c))을 갖고 있기 때문에[10] 불균일한 덴드라이트 성장으로 인한 SEI 층의 크랙 형성을 방지하기 위한 리튬금속전극의 표면 개질 성분으로 활용하고자 하는 연구도 활발하게 진행되고 있다.[10,11] 리튬금속과 PAA의 반응은 reaction 1에서 설명되고 있는 바와 같이 리튬이 PAA에 결합되는 재조합 반응(a)과 리튬이 carbonyl group의 수소를 대체하는 치환 반응(b)으로 분류할 수 있다.[11] 리튬금속에 PAA를 코팅시키면 이러한 메커니즘을 통해 LiPAA가 혼입된 SEI 층이 생성된다.

Fig. 2는 리튬금속전지에 LiPAA를 SEI 층으로 적용한 경우의 리튬 전착과정을 도식화한 것이다.[10] 리튬금속 계면에 자연적으로 생성된 SEI 층을 가진 Fig. 2(d~f)의 경우 리튬금속에서 불균일한 리튬 전착이 일어나 SEI 층이 파괴되는 과정을 보여준다. 반면, Fig. 2(g~i)의 경우 유연성이 뛰어난 LiPAA SEI 층으로 인해 덴드라이트 성장이 억제되어 균일한 리튬 전착이 유도되는 메커니즘에 대한 설명이다.

유연성과 밀착성이 뛰어난 LiPAA의 높은 전자 절연성을 활용한 EBS (electron-blocking interfacial shield) 효과에 대한 연구 결과도 보고되고 있다.[11] 다결정 고체전해질인 garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)와 리튬

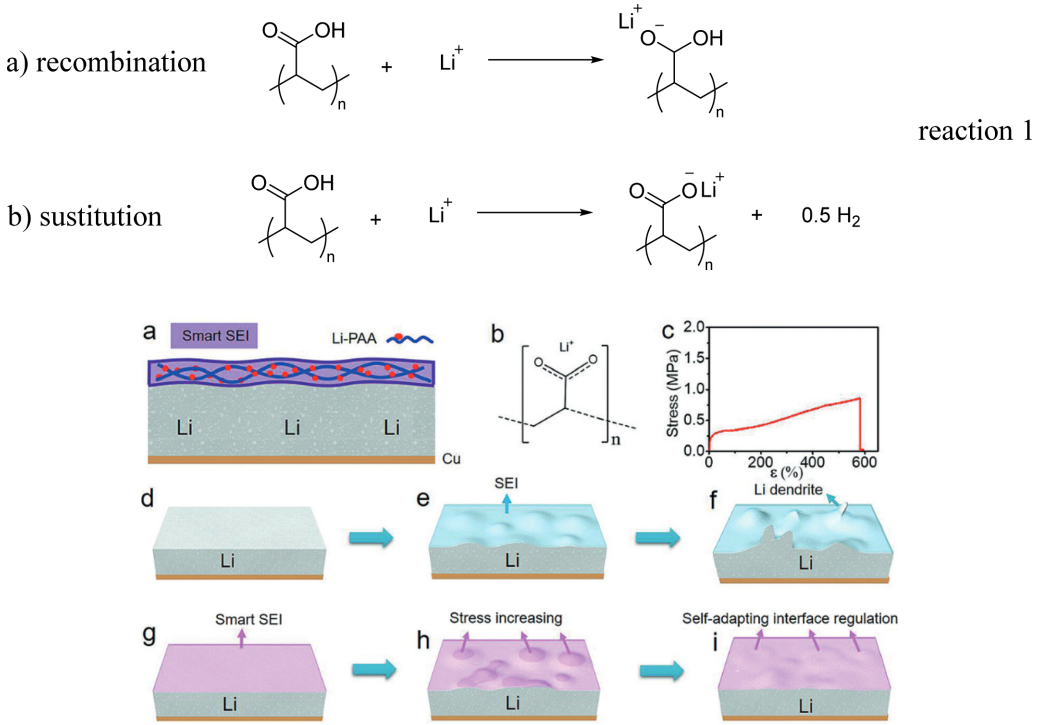


Fig. 2. (a) The design of the flexible SEI. (b) Chemical structure of LiPAA SEI. (c) The stress–strain curve of LiPAA gel polymer. (d)~(f) The Li dendrites growth process of pristine Li. (g)~(i) The flexible SEI decreasing the Li dendrite growth through self-adapting interface regulation.[10]

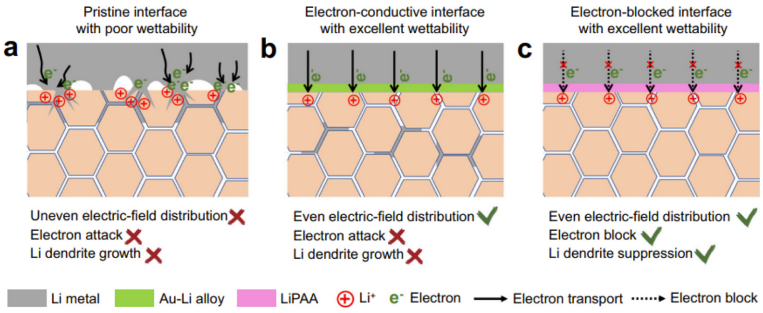
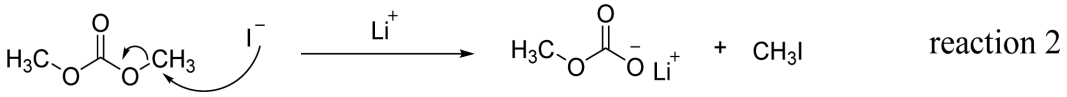


Fig. 3. Schematic illustrations of Li dendrite growth at (a) pristine LLZTO/Li interface, (b) LLZTO@Au/Li interface, and (c) LLZTO@EBS/Li interface.[11)]



금속 사이의 LiPAA에 의한 EBS가 설계되지 않은 경우, 리튬금속전극과 고체 전해질이 균일하게 밀착되지 못해 고체 전해질의 다결정 공간 사이에 전자가 불균일하게 축적되어 덴드라이트로 성장하게 된다(Fig. 3(a)). 한편 밀착성은 좋지만 전자 전도성 피막이 코팅되어 있는 경우(Fig. 3(b))에도, 다결정 구조의 고체전해질 경계에서 리튬 환원이 불균일하게 일어나게 된다. 하지만 EBS 역할을 할 수 있는 전자 부도성과 유연성이 띄어난 물질인 LiPAA가 도포된 경우(Fig. 3(c))에는, LiPAA의 높은 전자터널링 에너지 장벽으로 인해 고체전해질까지는 전자가 전달되지 않기 때문에 리튬금속전극의 표면으로만 리튬을 안정적으로 전착시킬 수 있다.

3.1.1.2 단분자 물질인 LMC (lithium methyl carbonate, CH_3OCO_2Li) layer

이 방법은 LiI과 DMC (dimethyl carbonate)의 친핵성 치환 반응을 이용하여 리튬금속전극에 LMC 층을 형성하는 방법이다.[12,13)]

LiI가 녹아 있는 EC/DMC 전해질 조건에서 리튬전극 표면에 형성되는 LMC는 Reaction 2와 같이 유전율이 높은 I^-과 DMC의 친핵성 치환 반응을 통해 진행되며, 이렇게 형성된 LMC도 리튬 덴드라이트 형성을 억제하는 효과가 있다. Liu 등의 실험 결과에 따르면,[12)] LMC가 존재하지 않는 일반 전해질 조건(Fig. 4(a))에서는 덴드라이트가 Cu전극 표면에 불균일하게 성장하게 되고, LMC가 Cu전극 표면에 코팅된 경우(Fig. 4(b))에는 덴드라이트 성장을 어느 정도까지는 억제시킬 수 있다. 이러한 메커니즘에 의해 보다 확실하게 덴드라이트 형성을 억제하기 위해서는 전해질에

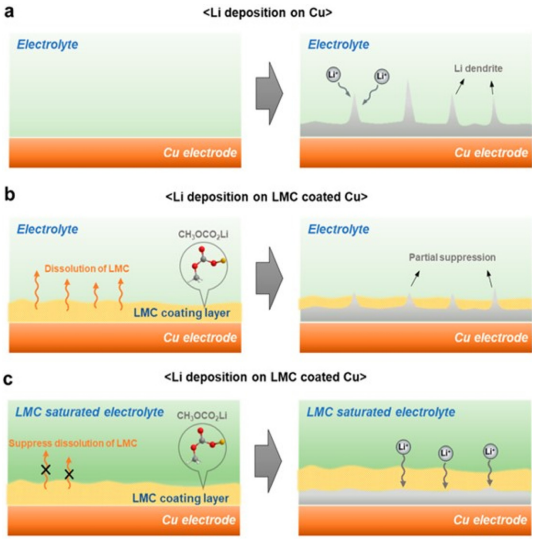


Fig. 4. (a) Li Plating on Cu in a carbonate electrolyte result in dendrite growth, (b) LMC coating on Cu partially dissolves in the carbonate electrolyte and reduces but does not eliminate dendrite formation, and (c) in LMC saturated carbonate electrolyte, dissolution of the LMC coating on Cu is suppressed which minimizes dendrite formation.[13)] Copyright 2018, American Chemical Society

LMC를 포화상태로 설계하여 충방전시 LMC층의 용출을 억제시킬 수 있는 조건(Fig. 4(c))과 같은 전해질 설계가 필요하다.[13)]

3.1.2 무기 화합물에 의한 SEI 층 개질

리튬금속전지의 사이클 성능과 내구성을 향상시키

기 위해서는 높은 기계적 강도와 이온 전도성, 낮은 전자전도성을 지닌 무기 SEI 층 구조가 유기 SEI 층 구조보다 더 유리하다는 결과가 우세하다.[47-49]

3.1.2.1 Rich LiF layer

카보네이트계 유기용매를 사용한 전해질 조건에서 리튬이온전지의 음극에 형성되는 SEI 층을 구성하는 Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, LiF 등의 무기화합물들 가운데 가장 넓은 밴드 갭을 갖고 있는 LiF가 고밀도로 설계된 SEI 층은 전자터널링을 효과적으로 방지할 수 있어 리튬금속전극의 안정성을 향상시킬 수 있다.[50] JDFT (joint density functional theory)에 의한 계산에 따르면,[51,52] LiF 표면에서 리튬이온의 확산에 필요한 장벽 에너지는 SEI 층에서 가장 풍부한 성분인 Li_2CO_3에 비해 약 0.09 eV 정도 낮다. Fig. 5는 LiF 함량에 따른 SEI 층의 리튬 전착 메커니즘을 도식화한 것이다.[52] LiF가 풍부한 SEI 층은 리튬이온의 낮은 표면 확산 장벽 에너지로 인해 리튬전극표면에서 리튬이온이 원활하게 확산되어 평평하게 리튬이온을 전착시켜 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제할 수 있다(Fig. 5(a)). 또한 이런 실험 조건에서 제조된 리튬금속전지에 대한 EIS분석 결과, LiF 농도가 높은 조건에서 전하이동저항(R_{ct})증가가 작은 것이 확인되고 있다(Fig. 5(b)).

리튬금속을 PVdF가 녹아있는 DMF 용매에 침적시켜 PVdF로부터 탈리된 HF와의 반응에 의해 LiF 층을 리튬금속전극 표면에 형성시키거나,[14] NH_4HF_2를 전해질 첨가제로 사용하여 LiF 층을 형성시키는 방법도 제안되고 있다.[15] Fig. 6에서 제시하고 있는 방법은 전해질 첨가제인 NH_4HF_2와 리튬금속의 자발적인 반

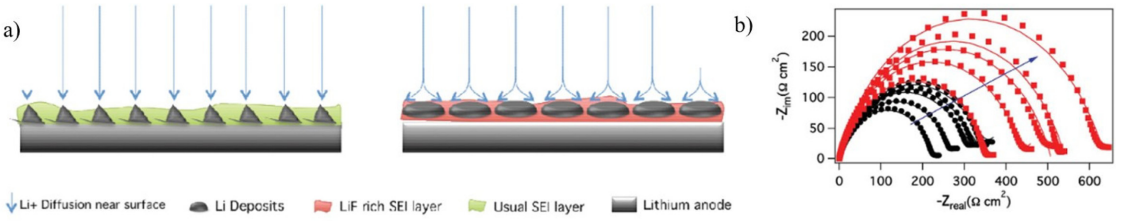


Fig. 5. (a) Pictorial representation of proposed mechanism: Lithium diffusion near the surface of electrodes represented by blue arrows. LiF rich SEI is shown in red, while usual SEI is indicated by green color. Due to lower lateral diffusion barrier on LiF crystals, the Li^+ ions form smooth electrodeposits, while in usual SEI needle-like lithium plating is expected. (b) Nyquist plots obtained from impedance spectrocopy for symmetric cells having neat electrolyte (shown in red) and modified electrolyte with LiF additive (shown in black). The blue arrow shows the direction of increasing time from 6 to 96 h.[52]

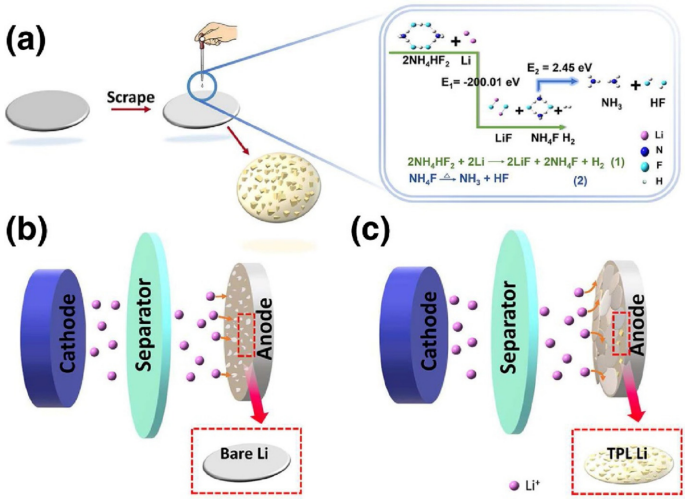


Fig. 6. (a) Schematic of the fabrication procedure of TPL Li and (b, c) The role of bare Li and TPL Li on the electrochemical reactions during plating.[15]

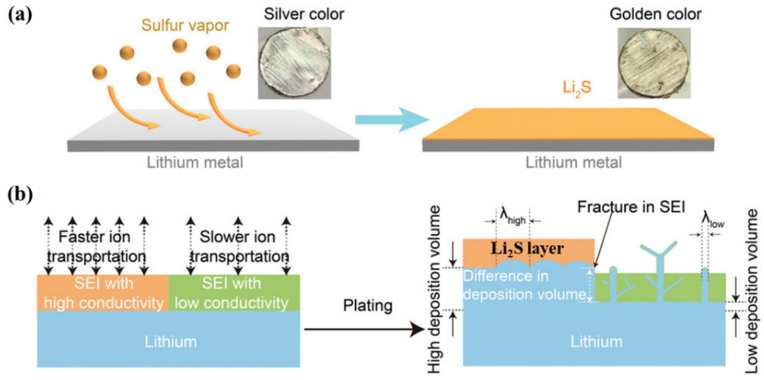


Fig. 7. Schematic illustration of (a) fabrication process of Li_2S@Li anode and (b) comparison of deposition structure on lithium metal anode depending on SEI with different Li^+ conductivity.[16)]

응[$NH_4HF_2 + Li \rightarrow LiF + NH_4F + H_2$]에 의해 리튬금속 표면에 LiF가 풍부한 SEI 층이 형성되고, 이때 생성된 수소 기체에 의해 SEI 층은 다공성 층(TPL, thin and porous LiF-rich layer)으로 개질되는 과정에 대한 설명이다. 이렇게 형성된 TPL은 덴드라이트를 효과적으로 억제할 수 있을 뿐만 아니라 높은 전류밀도에서도 우수한 안정성과 사이클 성능을 나타낸다.

LiF가 함유된 다공성 구조의 SEI 층은 리튬 전착을 위한 더 많은 공간을 제공할 수 있으며, 이렇게 형성된 SEI 층의 구조적 이점은 식(1), (2)에서 제시하고 있는 Sand의 법칙에 의해서도 설명이 가능하다.[15,53-55)]

$$\tau = \pi D\left(\frac{eC_o}{2Jt_a}\right)^2 \quad (1)$$

$$t_a \approx 1 - t_{Li^+} \quad (2)$$

여기서 τ는 리튬금속에서 덴드라이트 핵 생성 시간, D는 음극에서 리튬이온의 확산 계수, e는 전자 1 개의 전하, C_o는 벌크 용액의 전해질 농도, J는 전류밀도, t_a와 t_{Li^+}는 각각 음이온 및 Li^+의 transfer number를 나타낸다. LiF의 다공성 구조는 표면적의 증가로 J 값을 줄이는 데 도움이 된다. 또한 LiF 층이 도입되면서 증가된 리튬이온의 확산 속도로 인해 t_{Li^+} 값이 증가하고, 이는 τ 값의 증가로 이어져 덴드라이트의 성장을 지연시킬 수 있다. 즉, NH_4HF_2에 의한 LiF 층을 도입하는 표면 개질 방법은 리튬이온의 확산 속도를 높이며, 덴드라이트가 억제된 리튬금속전극을 가능하게 한다.

3.1.2.2 Lithium sulfide layer

리튬금속 표면에 기체 반응에 의해 만들 수 있는 황화물 보호층은 SEI 층의 주성분인 lithium carbonate 계(Li_2CO_3, RCO_2Li) 물질에 비해 높은 이온 전도성($\approx 10^{-5}$ S cm^{-1}, lithium carbonate 계의 경우 $\approx 10^{-8}$ S cm^{-1})을 가지고 있기 때문에,[56)] 덴드라이트 성장 억제를 위한 성분으로 연구되고 있다.[16)] Fig. 7에서 설명되고 있는 바와 같이, 리튬금속을 황 기체로 처리하면 기체–고체 반응을 통해 금색의 얇은 Li_2S 막이 형성된다. 리튬금속에 생성되는 덴드라이트는 SEI 층의 이온 전도성에 따라 리튬 핵 크기가 달라지며, 높은 이온 전도성을 가진 SEI 층은 큰 핵 크기(λ_{high})를 생성해 상대적으로 균일한 리튬 전착을 가능하게 한다. 또한 Li_2S 층은 높은 이온 전도성을 갖고 있기 때문에 리튬금속의 안정성과 성능을 크게 향상시킬 수 있다. Fig. 7의 방법보다 저온에서 SeS_2 기체 반응을 통해 Li_2S/Li_2Se 보호층을 설계하는 방법도 제안되고 있다.[17)] Li_2Se 층은 Li_2S 층과 비교하여 전극 계면에서 리튬이온을 더 잘 이동(migration)시킬 수 있다.[17,57)]

3.1.3 유무기 복합 화합물에 의한 SEI 층 개질

유무기 복합 구조의 SEI 층은 이온 전도성이 높지만 리튬금속전극의 부피 변화에 대응하기 어려운 무기 SEI 층의 특성을 유연한 유기 SEI 층을 활용하여 유무기 소재의 상호보완적 기능을 갖출 수 있다.[6)]

3.1.3.1 LiCl를 포함하는 유무기 복합 층

덴드라이트의 성장을 억제하기 위한 방법 중 LiOH와 C_2Cl_4의 반응을 활용하여 고분자 매트릭스에 LiCl 나노 입자를 포함시키는 유무기 복합 층에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 리튬금속이 산소와 습기에 노출되면 자연적으로 LiOH가 형성되고, 그 위에 C_2Cl_4를 떨어뜨려 확산시키면 LiOH와 C_2Cl_4 사이에서 Reaction 3과 같은 반응이 일어난다.[18)]

이러한 반응 결과로 생성된 polyester chain과 LiCl

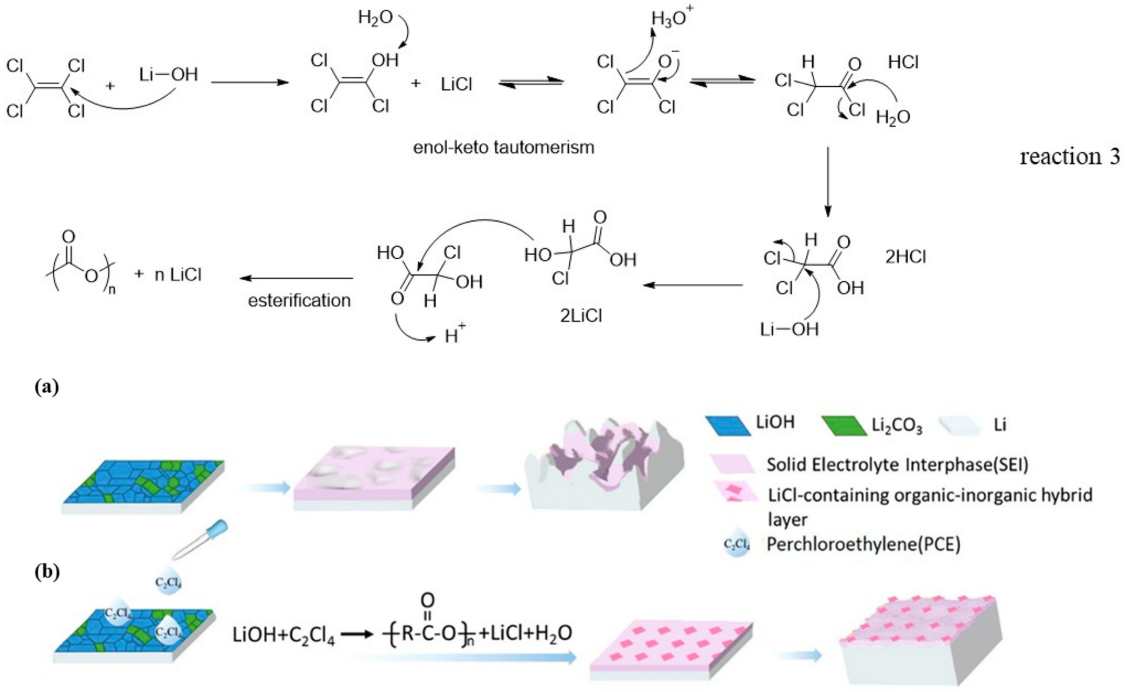


Fig. 8. Schematic image of the morphology changes of Li metal anode during cycling. (a) Typical SEI and Li dendrite formation process. Uneven SEI will form during Li^+ deposition, which causes uneven Li^+ ions flux and serves dendrite growth and (b) Fabrication of organic/inorganic hybrid layer and uniform Li plating on Li metal anode. A uniform LiCl-containing organic–inorganic hybrid layer fabricated by a simple in situ method suppresses Li dendrite effectively.[18] Copyright 2019, American Chemical Society

가 포함된 유무기 복합 층에 의한 덴드라이트 성장 억제 메커니즘은 Fig. 8과 같이 설명된다. 이 구조에서 유연성을 갖고 있는 polyester chain은 전지의 충방전에 따른 리튬금속의 부피 변화를 잘 수용할 수 있고, 혼입되어 있는 무기물질인 LiCl 나노 입자에 의해 polyester chain의 기계적 강도가 향상될 수 있다. DFT (density functional theory)에 의한 계산 결과, LiCl도 LiF와 같이 리튬이온에 대한 낮은 표면 확산 장벽 에너지를 갖고 있기 때문에 균일한 리튬 전착을 유도시킬 수 있다.[58,59] 이러한 유무기 복합층 형성에 적용되고 있는 다른 실험방법으로 alkyl lithium과 O_2/CO_2 혼합 가스의 반응에 의해 생성된 RCO_3Li과 LiCl로 구성된 복합 층을 통해 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다는 연구결과도 있다.[19]

3.1.3.2 황 함유 고분자를 활용한 hybrid SEI layer

리튬황전지의 전해질에 황 함유 고분자를 첨가하여 유무기 복합 층을 형성하는 연구도 보고되고 있다.[20,21] 황 함유 고분자인 PSD (poly (sulfur-random-1,3-dissopropenylbenzene))를 전해질에 첨가하여 리튬금속 전극과 반응시키면, Fig. 9와 같은 반응이 진행되어 유기 성분인 Li organopolysulfide/organosulfide와 무기 성분인 Li_2S/Li_2S_2를 형성하게 된다. 여기서 유기 성분은 방향족으로 인한 평면 구조를 나타내고 있어 평평하고 균일한 SEI 층의 구조를 가능하게 하며, 방향족 간의 π-π 전자의 상호작용으로 SEI 층의 유연성과 인성(toughness)을 향상시켜 충방전 시의 부피 변화를 잘 수용할 수 있다. 또한, 형성된 무기 성분은 높은 기계적 강도를 갖고 있으며, 풍부한 grain boundary가 리튬이온의 확산을 위한 채널 역할을 하여 높은 리튬이온 전도성을 갖게 한다.[60]

또 다른 황 함유 고분자인 PST (poly (sulfur-random-triallyamine))를 전해질에 첨가하여 리튬금속전극과 반응시키면, PSD와 유사한 유무기 복합 층이 형성된다는 연구 결과도 있다.[21] 이처럼 황 함유 고분자 물질을 전해질에 첨가하여 형성시킨 유무기 복합 층은 높은 유연성, 이온 전도성, 기계적 강도를 가지며, 균일한 리튬 전착을 가능하게 하고 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.

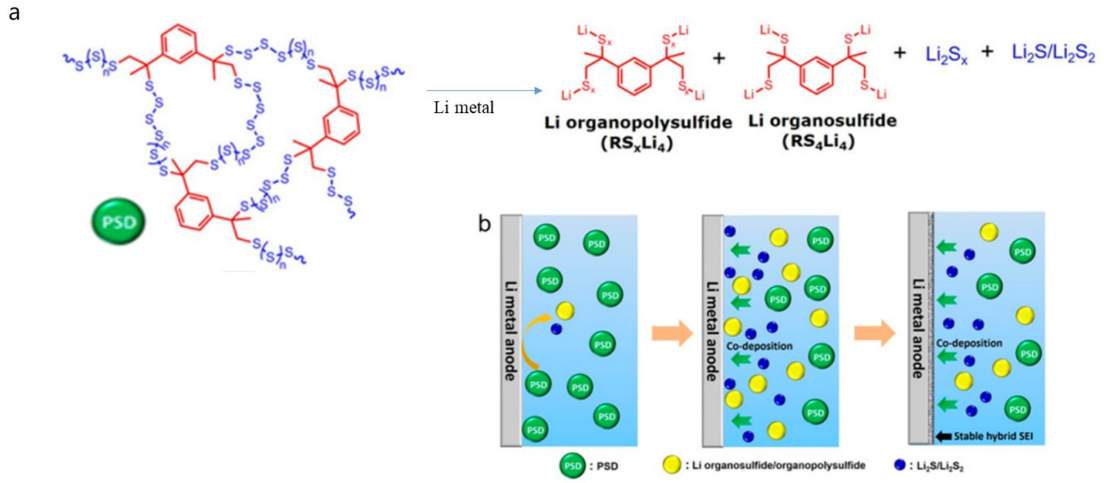


Fig. 9. Mechanism of self-formation of hybrid SEI layer. (a) Aromatic-based organic components and inorganic components generated from PSD after reacting with Li metal in the electrolyte. (b) Self-formation of the stable hybrid SEI layer composed of Li organosulfides/ organopolysulfides−Li_2S/Li_2S_2 using the PSD as an electrolyte additive (Reprinted with permission from.[20] Copyright 2018, American Chemical Society

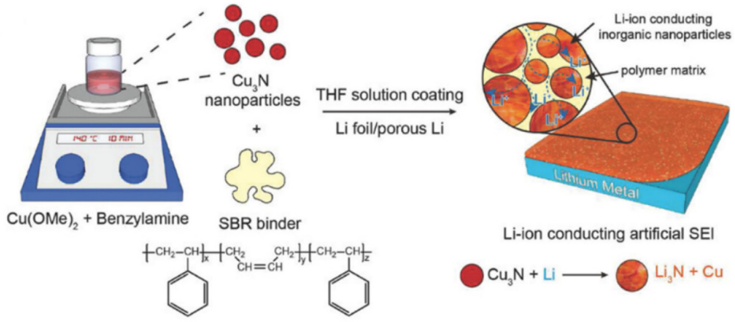


Fig. 10. Fabrication schematic of Cu_3N + SBR (styrene butadiene rubber) composite SEI layer.[22]

3.1.3.3 Cu_3N + SBR (styrene butadiene rubber) layer

Cu_3N 나노 입자와 SBR로 만들어진 유무기 복합 SEI 층도 높은 기계적 강도와 우수한 유연성, 높은 리튬이온 전도성을 가진다고 보고되고 있다.[22] Fig. 10에서 볼 수 있듯이, Cu_3N 나노 입자는 리튬금속과 접촉할 때 자발적으로 부동태화되어 Li_3N 층을 형성하는데, 이 구조는 높은 리튬이온 전도체($\approx 10^{-3}$~10^{-4} S cm^{-1})이다.[22,61] 또한 순수한 무기 SEI 층과 비교하여, SBR과 Cu_3N이 결합되어 형성된 유무기 복합 층은 고분자인 SBR의 우수한 유연성 때문에 충방전 시 부피 변화로부터 리튬금속전극의 SEI 층 구조를 잘 유지시킬 수 있다.

3.2 SEI 지지층에 의한 덴드라이트 성장 억제

SEI 층을 구성할 수 있는 유기, 무기 재료에 의한 덴드라이트 형성억제 기술뿐만 아니라, 형성된 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제할 수 있는 SEI 지지층에 관한 연구도 다양하게 제안되고 있다.[6,23-27]

3.2.1 PDMS (poly (dimethylsiloxane)/GO (graphene oxide)에 의한 SEI 지지층

고분자 기반의 유기 물질은 유연성이 뛰어나다는 측면에서 SEI 지지층으로 사용되기에 적합하지만, 여전히 개선이 필요한 부분이 존재한다. 즉, 일반적인 고분자 막은 고온에 약할 뿐만 아니라[62] 이온 전도성도 낮기 때문에,[63] 이 물질을 리튬금속전극의 SEI 지지층으로 직접 적용시키기 위해서는 기계적 및 화학적 안정성, 이온 전도성을 강화시키는 것이 중요하다.

PDMS는 공정이 편리할 뿐 아니라 화학적으로 불활성이며[64] 탄성이 좋다는 장점이 있지만, 고온에서는 열분해에 의해 기계적 강도가 낮아진다는 결함이 있

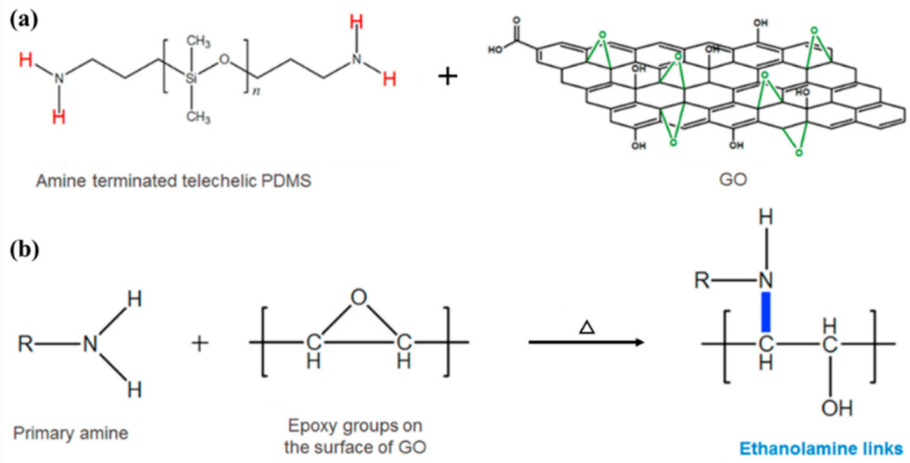


Fig. 11. (a) Chemical structures of amine terminated telechelic PDMS (poly (dimethylsiloxane) and GO (graphene oxide). Each material's active sites are capable of reacting with complementary functional groups (colored) on the other component and (b) The anticipated reaction mechanism that produces elastomers as SEI support layer.[66)]

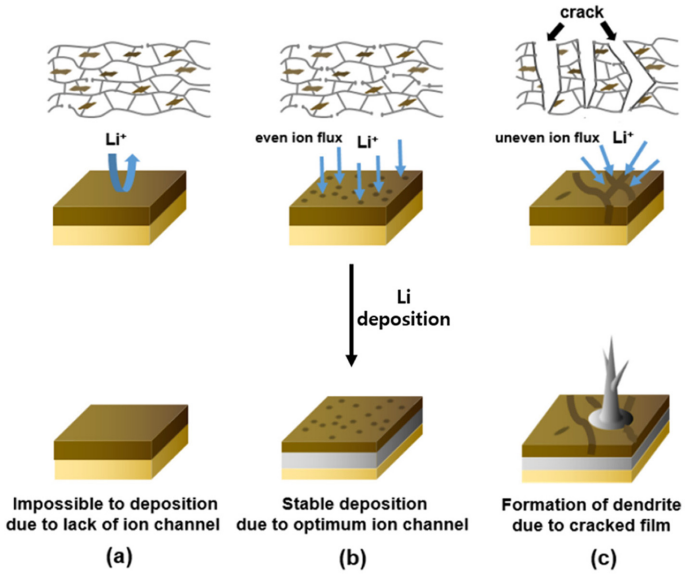


Fig. 12. Schematic illustration of PDMS (poly (dimethylsiloxane) / GO (graphene oxide) based Li metal electrodes prepared with various etching time (a) PDMS/GO/Li metal electrode with insufficient ion channel (etching time < 10 min), (b) PDMS/GO/Li metal electrode with optimized ion channel (etching time ~10 min), and (c) PDMS/GO/Li metal electrode with cracks (etching time > 10 min).[24)]

다.[65)] 이러한 문제를 해결하기 위해 기계적 특성, 열안정성 등을 향상시킬 수 있는 무기 소재인 GO와 PDMS를 결합시키는 연구가 진행되고 있다.[62,66)] 먼저 PDMS와 GO를 섞은 다음(Fig. 11(a)), 충분한 에너지를 가해주면 GO의 에폭시 그룹이 개환 반응에 의해 PDMS 말단의 아민과 반응하여 에탄올 아민 결합을 형성하는데(Fig. 11(b)), 여기서 GO는 가교역할을 하여 PDMS/GO SEI 지지층을 형성시킬 수 있다.

하지만 PDMS 자체는 이온 전도성이 낮아 SEI 지지층으로 사용하면 리튬이온이 이 층을 통과하여 리튬금속전극까지 도달하는 데 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 HF로 PDMS의 에칭 과정을 거쳐 리튬

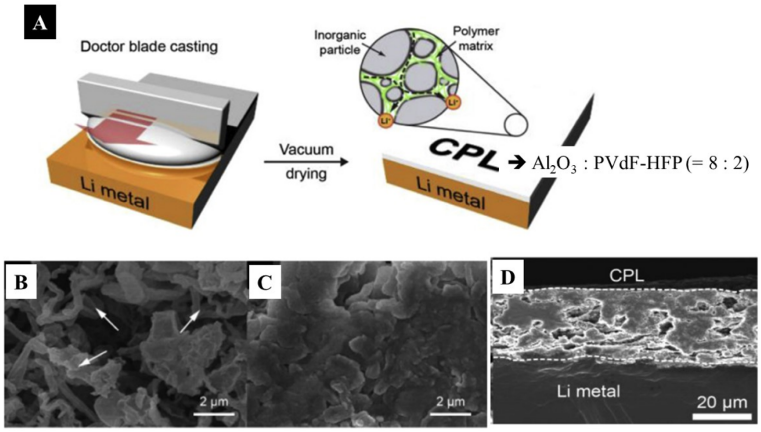


Fig. 13. (a) Schematic of the CPL fabrication process, SEM images of the surface of (b) the Li metal without CPL coating and (c) the CPL-coated Li electrode, and the (d) cross-sectional FE-SEM images of the Li metal electrode after the CPL coating.[25)]

이온 채널을 형성시키는 연구 결과도 보고되고 있다.[23,24)] 이 연구에 따르면 Fig. 12에서와 같이 에칭 시간에 따라 형성되는 리튬이온 채널의 형태가 달라지며, 10분 정도 처리한 조건(Fig. 12(b))일 때 형성된 나노 포어를 통해 효율적인 리튬이온 수송이 가능했다. 따라서 가교반응을 통해 유연성과 기계적 강도를 가지는 PDMS/GO SEI 지지층을 형성하고, 에칭 공정을 통해 지지층의 이온 전도성을 향상시키게 되면 리튬금속전극의 덴드라이트 성장이 억제되고, 균일한 리튬 전착이 유도되어 리튬금속전지의 사이클 성능을 개선시킬 수 있다.

3.2.2 CPL (composite protective layer)**에 의한** SEI **지지층**

이 방법은 리튬공기전지에서 충진재로 사용되는 무기재료와 바인더로 사용되는 유기재료를 혼합하여 리튬금속전극을 보호하는 방법으로부터 착안된 기술이다.[67,68)] Fig. 13의 CPL은 덴드라이트 성장을 억제할 수 있을 정도의 기계적 강도를 가진 무기재료인 Al_2O_3와 리튬이온의 빠른 수송을 돕는 유기재료인 PVdF-HFP (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))로 구성된 리튬금속전극 보호층(Al_2O_3 : PVdF-HFP (= 8 : 2))에 관한 연구 사례이다.[25)] 이러한 연구 분야의 사례로 Li-Nafion과 Al_2O_3 분말을 DMSO (dimethyl sulfoxide)에 혼합하여 제조한 NCL (nafion-based composite layer),[26)] LiBr과 GPDL (graphene–polydopamine composite layer)의 혼합[27)] 등 다양한 유무기 복합 보호층 설계 방법도 제안되고 있다.

3.3 SHES (self-healing electrostatic shield) **메커니즘에 의한 덴드라이트 성장 억제**

SHES 메커니즘은 전해질 첨가제로 사용한 양이온에 의해 정전기적 차폐층(electrostatic shield)을 형성시킴으로써 충전 시 리튬금속전극에 생성된 덴드라이트 핵으로 Li^+이 접근하는 것을 막아 주는 방법이다. 이 방법은 방전 과정에서 인가된 전압이 사라지면 형성된 차폐층도 소멸되고, 충전 과정에 다시 형성되기 때문에 첨가제 소모가 없고 효과의 지속성도 높아 관심을 받고 있는 연구 분야이다.[28)]

3.3.1 알칼리 금속의 첨가

이 방법은 양이온의 환원전위를 리튬의 환원전위보다 높여 정전기적 차폐층을 형성시키는 방법이다. 이 방법에 적용 가능한 알카리 금속으로 많이 언급되고 있는 것은 Cs^+, Rb^+, K^+ 등이 있다.[28-30)]

3.3.1.1 $CsPF_6$의 첨가

리튬과 세슘의 표준환원전위는 각각 -3.04 V, -3.026 V로 리튬이 세슘보다 더 높은 환원전위를 갖고 있다. 그러나 반응에 관여하는 물질의 농도가 적을 때는 반응물의 활동도는 농도와 동일한 개념으로 생각할 수 있기 때문에, 그 반응물의 환원전위는 간단하게 Nernst 식으로 계산할 수 있다(식(3)).

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} \quad (3)$$

즉, 298 K의 조건에서 Cs^+을 0.001 M, 0.01 M, 0.05 M 첨가했을 때 Cs^+의 환원전위는 각각 -3.203 V, -3.144 V, -3.103 V로 계산되며, 이 조건들을 현재 상용화되고 있는 리튬이온전지용 전해질(1.0 M $LiPF_6$)에 적용할 경우, 전해질에 첨가되어 있는 Cs^+은 Li^+보다 환원되기 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서 Li^+이

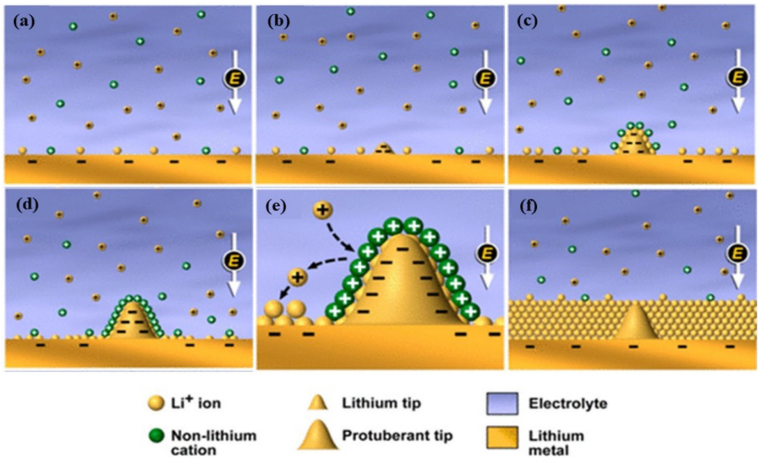


Fig. 14. Schematic illustration of Li deposition process based on SHES (self-healing electrostatic shield) mechanism: (a) Li^+ and Cs^+ are adsorbed on Li metal electrode surface, (b) low concentration of Cs^+ are not reduced, but Li^+ are reduced first to form lithium tip, (c)~(d) Cs^+ adhere to lithium tip and form electrostatic shield, (e) Li are deposited on flat part of electrode by electrostatic shield of (+) charge, and (f) finally Li are deposited uniformly by SHES mechanism.[28] Copyright 2013, American Chemical Society

리튬전극에서 환원되는 충전과정에 소량 첨가된 Cs^+은 리튬금속전극 계면으로 이동(migration)되어 양이온 상태로 흡착되게 된다.

Ding 등은 저농도의 Cs^+의 환원전위(-3.103 V)와 리튬의 표준환원전위(-3.040 V) 사이 값의 전위를 걸어주어 SHES 메커니즘에 의해 리튬금속전극에서 리튬 덴드라이트 성장이 억제되는 효과를 확인하였다.[28] 충전 초기 단계에서는 Cs^+과 Li^+ 모두 리튬금속전극에 흡착되지만, 저농도의 Cs^+은 환원되지 않고 고농도의 Li^+이 우선적으로 환원되게 된다(Fig. 14(a)). 이때 일반적 경향으로 리튬 덴드라이트 핵이 불균일하게 만들어 진다고 가정해 보자(Fig. 14(b)). 이러한 상황에서 약간 더 돌출된 덴드라이트 핵으로 Cs^+이 Li^+보다 먼저 접근하게 되는데, 그 메커니즘은 Cs^+과 Li^+의 용매화 구조 차이로 생각할 수 있다. 물질의 분자량이 클수록 확산 속도는 느려지지만, Cs^+의 PC (polycarbonate)에 대한 solvation number는 약 1.6 정도로,[69-71] 4 정도의 Li^+보다 낮기 때문에[70] 부피가 작은 [Cs^+-1.6PC]의 확산 속도가 더 빠르다.[71,73,74] 따라서 저농도이지만 이동속도가 더 빠른 용매화된 Cs^+이 부분적으로 형성된 덴드라이트 핵으로 먼저 흡착되어 Li^+의 접근을 막아 줄 수 있기 때문에 리튬금속전극에서의 덴드라이트 성장이 억제되는 것으로 추론된다(Fig. 14(c~e)).[71] 이러한 조건으로 제조된 리튬금속전지에 대한 임피던스 분석 결과, Cs^+을 첨가한 조건에서 R_{ct}가 증가하였는데, 이는 이동속도가 더 빠른 용매화된 Cs^+이 Li^+의 이동 통로를 막아주어 Li^+의

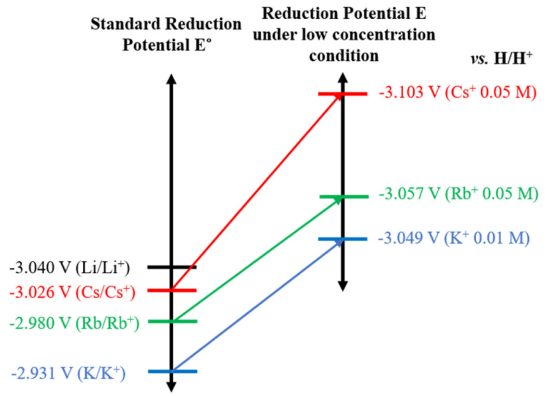


Fig. 15. Diagram of reduction potential de-pending on concentration of additives for SHES (self-healing electrostatic shielding).

R_{ct}가 증가된 것으로 해석되고 있다.[71] 저농도의 Cs^+이 덴드라이트 핵에 흡착된 이후에도 전기화학적 메커니즘에 의해(식(3)) Cs^+은 환원되지 않고 Li^+에 대한 차폐층 역할을 하게 된다. Li^+과 차폐층 모두 (+) 전하를 띠기 때문에 덴드라이트 핵 위에 형성된 차폐층으로 접근한 Li^+은 척력에 의해 덴드라이트 핵이 아닌 평평한 부분에 전착되어 균일한 리튬 전착이 유도될 수 있다(Fig. 14(f)).[28]

3.3.1.2 RbF와 KPBS의 첨가

세슘보다 경제적인 루비듐, 칼륨과 같은 알칼리 금

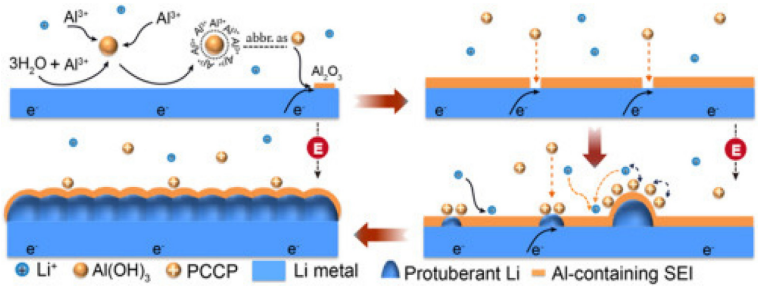


Fig. 16. Schematic diagrams showing the Li plating process in the electrolyte with $AlCl_3$.[31)]

속도 SHES 메커니즘에 의해 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있다.[29,30)] 그러나 루비듐과 칼륨의 표준환원전위는 각각 -2.980 V과 -2.931 V로, 매우 소량을 첨가하더라도 Fig. 15에서 보이는 바와 같이 0.05 M Cs^+ 조건보다 환원전위 측면에서는 불리하다.[75)]

3.3.2 $AlCl_3$의 첨가

알루미늄의 표준환원전위는 -1.660 V로, 매우 소량 첨가하더라도 리튬의 표준환원전위보다 높아질 수 없다. 하지만 알루미늄도 Fig. 16과 같이 SHES 메커니즘의 진행이 가능하다.[31)] 알루미늄은 pH에 따라 다양한 응집 특성을 가진다.[76)] pH가 5~6 부근일 때에는 가수분해 반응으로 H_2O와 Al^{3+}이 반응하여 $Al(OH)_3$ 입자가 만들어진다. 이후 이 입자는 Al^{3+}을 추가적으로 끌어당겨 (+) 전하를 띠며, 입자끼리의 반발로 콜로이드(Positively Charge Colloidal Particles, PCCP) 형태를 이룬다.[31,76)] PCCP는 $Al(OH)_3$에 Al^{3+}이 붙어 있는 구조이기 때문에 소량 첨가된 Cs^+처럼 Li^+의 이동에 방해를 일으킬 수 있을 뿐만 아니라, (+) 전하에 의한 전하 방해로 Li^+이 덴드라이트 핵으로 접근하는 것을 막아 줄 수 있다. SHES 메커니즘은 소량의 첨가제에 의해서만 그 효과를 구현시킬 수 있기 때문에, 높은 전류밀도에서는 빠르게 성장하는 덴드라이트를 커버하기 어렵다는 단점이 있다.[71)] 전류밀도가 증가하면 과전압이 형성되기 쉽기 때문에 Cs^+, Rb^+, K^+ 등 소량 첨가된 첨가물과 리튬과의 환원전위 차가 작아져 SHES 메커니즘 효과가 떨어질 수 있다.[30)]

3.4 마이크로패터닝에 의한 덴드라이트 억제

리튬금속전극의 스탬핑 공정을 통해 금속 표면에 일정한 패턴의 구멍을 기계적으로 형성시켜 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있는 연구들도 보고되고 있다.[32-34,77)] 패턴 구멍이 생성된 리튬금속을 음극으로 사용하면, 리튬 전착을 위한 새로운 공간을 제공해주어 충방전 시 부피 변화로 인한 문제점을 완화시킬 수 있으며, 표면적의 증가로 전류밀도가 감소하여 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있다. 하지만 조건에 따라서는 패턴

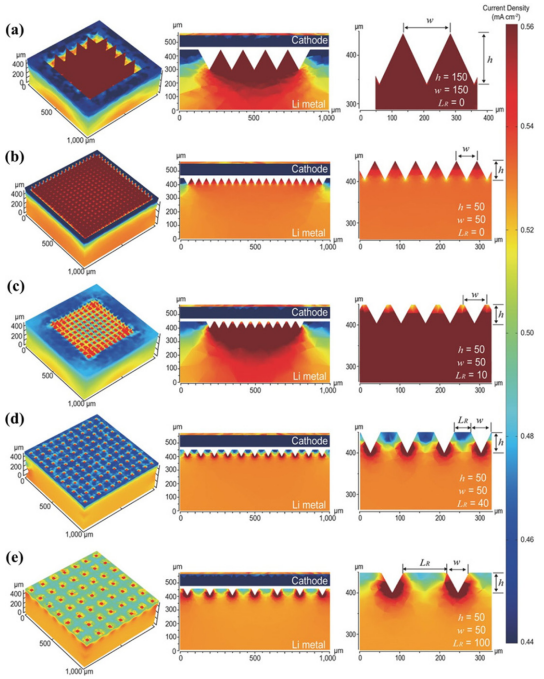


Fig. 17. Current density profile of Li metal according to height (h), width (w), and ridge length (L_R) under charging condition of 3.95 V.[32)]

구멍을 완전하게 채울 수 없어 일부 리튬이온이 평평한 표면 위에 전착되어 덴드라이트 성장을 오히려 가속화시킬 수 있다.[77)] 따라서 이 연구 분야는 패턴의 간격과 크기에 따른 리튬 전착 과정에 대해 집중적으로 연구되고 있다.

3.4.1 패턴 간격에 따른 차이

Fig. 17은 패턴 간격의 차이에 따라 3.95 V의 충전 조건에서 리튬금속전극의 전류밀도 분포를 COMSOL Multiphysics에 의해 계산한 것이다.[32)] 이 연구 결과에 의하면 Fig. 17(a), (b)는 (c), (d), (e)에 비해 패턴

구멍 사이의 간격(L_R)이 좁고, 구멍 상단의 전류밀도가 높은 것을 볼 수 있다. 이는 곡률반경이 작을수록 전하의 밀도가 커진다는 피뢰침 이론으로 설명이 가능하다.[77] 높은 전류밀도는 리튬이온의 농도 구배를 유도할 수 있기 때문에 리튬 전착이 더 쉽게 일어나게 된다. 반대로 (c)와 (d)에서 패턴 구멍 사이의 간격이 넓을수록 구멍 상단의 전류밀도는 감소하고 하단의 전류밀도는 증가한다. 하지만 (e)와 같이 패턴 간격이 너무 넓어지면, 구멍 하단의 높은 전류밀도가 상단까지 영향을 주어 오히려 상단의 전류밀도가 증가하게 된다. 따라서 이 기술을 적용하기 위해서는 리튬금속전지의 응용 분야에 따른 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있는 최적의 패턴 간격이 설계된 리튬금속전극을 제작하여야 한다.

3.4.2 패턴 크기에 따른 차이

다음은 패턴 크기 변화에 따라서도 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과의 차이가 있다는 연구 결과이다. Fig. 18은 패턴 구멍의 폭을 각각 6 μm와 40 μm로 제작하여 리튬의 전착량 차이를 보여주는 모식도이다.[33] 6MP (6 μm 크기의 micro-patterning)는 리튬이 패턴의 상단에만 전착되고, 하단에는 거의 전착되지 않는 공간이 발생한다. 반면에 40MP는 리튬이 패턴 하단부터 전착되어 구멍의 대부분이 우선적으로 채워지기 때문에 결국에는 평평한 전착이 유도된다.

Fig. 19는 0.1 mA cm^{-2}의 전류밀도에서 세 가지의 리튬 전착 용량(0.1, 0.3, 0.5 mAh cm^{-2})의 패턴 폭 차이에 따른 리튬금속전극 표면에 대한 SEM 사진이다.[33] 먼저, 아무 처리도 하지 않은 리튬금속전극은 저항이 작은 표면에 우선적으로 리튬이 전착되어 덴드라이트가 성장하였다. 6MP의 경우, 리튬이 패턴 하단이 아닌 상단에 우선적으로 전착되었으며, 이로 인해 리튬 전착 용량이 증가할수록 패턴 입구의 크기가 감소한 것을 확인할 수 있다. 반면에 40MP는 패턴의 상단과 하단의 저항 차이 증가로 인해 리튬의 전착이 패턴 하단에 집중되었고, 리튬 전착 용량이 증가할수록 패턴 구멍의 대부분이 채워져 균일한 전착이 일어난 것을 볼 수 있다. 하지만 패턴의 크기가 너무 크면 구멍 간 리튬 전착의 응집이 일어나 불균일한 덴드라이트 성장을 촉진시킬 수 있으므로[34] 패턴 크기 또한 최적의 값을 찾아 리튬금속전극을 설계해야 한다.

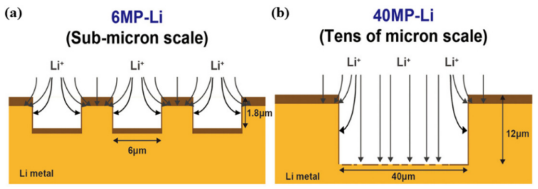


Fig. 18. Proposed mechanism for guided Li depositions for (a) 6MP and (b) 40MP Li electrodes.[33]

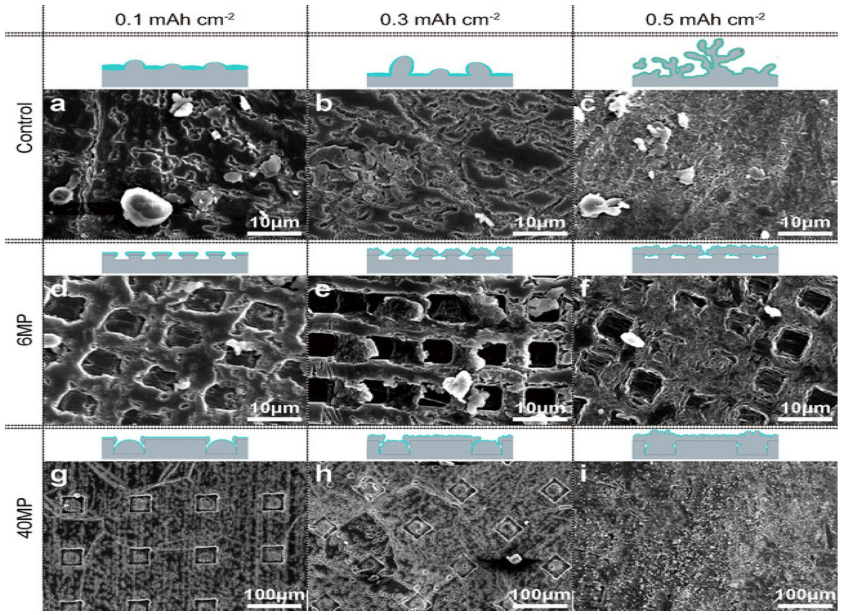


Fig. 19. Surface SEM images of the (a)~(c) control electrode, (d)~(f) 6MP-Li electrode, and (g)~(i) 40MP-Li electrode after Li deposition with a capacity of (a), (d), (g) 0.1, (b), (e), (h) 0.3, and (c), (f), (i) 0.5 mAh cm^{-2}, respectively (current density: 0.1 mA cm^{-2}).[33]

4. 결 론

리튬금속이차전지는 높은 에너지 밀도에도 불구하고, 리튬금속전극에 불균일하게 생성되는 덴드라이트를 제어할 수 있는 기술의 완성도가 높지 못해 아직 학술연구 단계에 머물러 있다. 본 논문에서는 덴드라이트 성장 억제 방안에 대해서 연구된 SEI 층 개질, SEI 지지층, SHES 메커니즘, 마이크로패터닝 등의 사례를 고찰하였다.

먼저, SEI 층의 성분을 개질한 연구 사례는 소재에 따라 유기, 무기, 유무기 복합 SEI 층으로 분류될 수 있다. 유기화합물에 의한 SEI 층은 우수한 전자 절연성, 유연성, 결합력을 가져 리튬금속에 잘 밀착될 수 있으며 리튬금속의 부피 변화에 대한 대응력이 뛰어나다. 무기화합물에 의한 SEI 층은 유기화합물에 의한 SEI 층에 비해 우수한 기계적 강도와 높은 이온 전도성을 갖고 있으며, 유무기 복합 화합물에 의한 SEI 층은 유기와 무기의 장단점을 적절하게 활용할 수 있는 소재가 될 수 있다. 두 번째로, 덴드라이트 성장을 물리적으로 억제시킬 수 있는 SEI 지지층은 유연성과 기계적 특성이 높은 재료에 이온전도성을 부여시킬 수 있는 에칭 등의 방법을 적용하여 강건한 SEI 지지층으로 설계하려는 방향으로 진행되고 있다. 세 번째로, 첨가제를 통해 정전기적 차폐층을 형성시키는 SHES 메커니즘은 첨가제 소모 없이 그 효과를 지속시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만 높은 전류밀도에서는 첨가제의 양이 덴드라이트를 커버하기에 충분하지 못하며, 알칼리 금속의 작은 환원전위 차로 그 효과가 떨어질 수 있다는 점은 아직 개선되어야 할 부분이다. 마지막으로 마이크로패터닝을 통해 설계된 패턴은 리튬 전착을 위한 새로운 공간을 제공해주며, 표면적을 증가시켜 전류밀도 감소를 유도하고, 이로 인해 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있다. 이러한 효과는 패턴의 간격과 크기에 따라 달라지므로 최적의 조건을 찾아 리튬금속전극을 설계해야 한다.

이처럼 다양한 방법으로 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있는 많은 연구들이 진행되고 있다. 이와 같은 연구 결과들을 리튬금속전극에 적용하여 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있다면 기존의 리튬이온전지에 비해 더 높은 용량으로 전지의 고용량화와 소형화를 실현시킬 수 있을 것이다. 이를 통해 보다 가벼운 무게의 모바일 전자기기의 사용이 가능해질 것이고, 전기자동차의 장거리 운행 등으로 인해 전기자동차 시장의 더 큰 성장을 이룰 수 있을 것이다.

Acknowledgments

This work was supported by the 2020 sabbatical year research grant of the University of Seoul.

References

1. G. N. Lewis and F. G. Keyes, The potential of the lithium electrode, *J. Am. Chem. Soc*., **35(4)**, 340-344 (1913).
2. M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paolella, and K. Zaghib, Brief history of early lithium-battery development, *Materials*, **13(8)**, 1884 (2020).
3. A. Manthiram, A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, Nat. Commun., **11(1)**, 1-9 (2020).
4. C. A. Vincent, Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009, *Solid State Ionics*, **134(1-2)**, 159-167 (2000).
5. Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, and B. Guo, An overview on the advances of $LiCoO_2$ cathodes for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater*., **11(2)**, 2000982 (2021).
6. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review', *Chem. Rev*., **117(15)**, 10403-10473 (2017).
7. 7. Q. Zhang, S. Liu, Y. Lu, L. Xing, and W. Li, Artificial interphases enable dendrite-free li-metal anodes, *J. Energy Chem*., **58**, 198-206 (2021).
8. D. Luo, L. Zheng, Z. Zhang, M. Li, Z. Chen, R. Cui, Y. Shen, G. Li, R. Feng, S. Zhang, G. Jiang, L. Chen, A. Yu, and X. Wang, Constructing multifunctional solid electrolyte interface via in-situ polymerization for dendrite-free and low N/P ratio lithium metal batteries' *Nat. Commun*., **12**, 186. (2021).
9. L. Ma, J. Cui, S. Yao, X. Liu, Y. Luo, X. Shen, and J.-K. Kim, Dendrite-free lithium metal and sodium metal batteries' *Energy Storage Mater*., **27**, 522-554 (2020).
10. N. W. Li, Y. Shi, Y. X. Yin, X. X. Zeng, J. Y. Li, C.-J. Li, L.-J. Wan, R. Wen, and Y.-G. Guo, A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes, *Angew. Chem. Int. Ed*., **57(6)**, 1505-1509 (2018).
11. H. Huo, J. Gao, N. Zhao, D. Zhang, N.G. Holmes, X. Li, Y. Sun, J. Fu, R. Li, X. Guo, and X. Sun, A flexible electron-blocking interfacial shield for dendrite-free solid lithium metal batteries, *Nat. Commun*., **12(1)**, 1-10 (2021).
12. H. Liu, H. Zhou, B. S. Lee, X. Xing, M. Gonzalez, and P. Liu, Suppressing lithium dendrite growth with a single-component coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9(36)**, 30635-30642 (2017).
13. H. Liu, X. Wang, H. Zhou, H. D. Lim, X. Xing, Q. Yan, Y. S. Meng, and P. Liu, Structure and solution dynamics of lithium methyl carbonate as a protective layer for lithium metal, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1(5)**, 1864-1869 (2018).
14. Y. Yuan, F. Wu, Y. Bai, Y. Li, G. Chen, Z. Wang, and C. Wu, Regulating Li deposition by constructing LiF-rich host for dendrite-free lithium metal anode, *Energy Storage Mater.*, **16**, 411-418 (2019).

15. Y. Yuan, F. Wu, G. Chen, Y. Bai, and C. Wu, Porous LiF layer fabricated by a facile chemical method toward dendrite-free lithium metal anode, *J. Energy Chem*., **37**, 197-203 (2019).
16. H. Chen, A. Pei, D. Lin, J. Xie, A. Yang, J. Xu, K. Lin, and J. Wang, Uniform high ionic conducting lithium sulfide protection layer for stable lithium metal anode, *Adv. Energy Mater.*, **9(22)**, 1900858 (2019).
17. F. Liu, L. Wang, Z. Zhang, P. Shi, Y. Feng, Y. Yao, S. Ye, H. Wang, X. Wu, and Y. Yu, A mixed lithium-ion conductive Li_2S/Li_2Se protection layer for stable lithium metal anode, *Adv. Funct. Mater*., **30(23)**, 2001607 (2020).
18. J, Yang, C. Hu, Y. Jia, Y. Pang, L. Wang, W. Liu, and X. Sun, Surface restraint synthesis of an organic-inorganic hybrid layer for dendrite-free lithium metal anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11(9)**, 8717-8724 (2019).
19. J. Zhu, J. Yang, J. Zhou, T. Zhang, L. Li, J. Wang, and Y. Nuli, A stable organic-inorganic hybrid layer protected lithium metal anode for long-cycle lithium-oxygen batteries, *J. Power Sources*, **366**, 265-269 (2017).
20. G. Li, Q. Huang, X. He, Y. Gao, D. Wang, S. H. Kim, and D. Wang, Self-formed hybrid interphase layer on lithium metal for high-performance lithium-sulfur batteries, *ACS Nano*, **12(2)**, 1500-1507 (2018).
21. G. Li, Y. Gao, X. He, Q. Huang, S. Chen, S. H. Kim, and D. Wang, Organosulfide-plasticized solid-electrolyte interphase layer enables stable lithium metal anodes for long-cycle lithium-sulfur batteries, *Nat. Commun*., **8(1)**, 1-10 (2017).
22. Y. Liu, D. Lin, P. Y. Yuen, K. Liu, J. Xie, R. H. Dauskardt, and Y. Cui, An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes, *Adv. Mater*., **29(10)**, 1605531 (2017).
23. B. Zhu, Y. Jin, X. Hu, Q. Zheng, S. Zhang, Qi. Wang, and J. Zhu, Poly (dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes, *Adv. Mater*., **29(2)**, 1603755 (2017).
24. S. Lee, D. Seok, Y. Jeong, and H. Sohn, Surface Modification of Li metal electrode with PDMS/GO composite thin film: Controlled growth of Li layer and improved performance of lithium metal battery (LMB), *Membr. J*., **30(1)**, 38-45 (2020).
25. H. Lee, D. J. Lee, Y. J. Kim, J. K. Park, and H. T. Kim, A simple composite protective layer coating that enhances the cycling stability of lithium metal batteries, *J. Power Sources,* **284**, 103-108 (2015).
26. W. J. Kwak, J. Park, T. T. Nguyen, H. Kim, H. R. Byon, M. Jang, and Y.-K. Sun, A dendrite-and oxygen-proof protective layer for lithium metal in lithium-oxygen batteries, *J. Mater. Chem. A*, **7(8),** 3857-3862 (2019).
27. W. J. Kwak, S. J. Park, H. G. Jung, and Y.-K. Sun, Optimized concentration of redox mediator and surface protection of Li metal for maintenance of high energy efficiency in Li-O_2 batteries, *Adv. Energy Mater*., **8(9)**, 1702258 (2018).
28. 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, Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism, *J. Am. Chem. Soc*., **135(11)**, 4450-4456 (2013).
29. S. Li, S. Fang, H. Dou, and X. Zhang, RbF as a dendrite-inhibiting additive in lithium metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11(23)**, 20804-20811 (2019).
30. D. Wang, H. Liu, M. Li, D. Xia, J. Holoubek, Z. Deng, M. Yu, J.Tian, Z. Shan, S. Pi. Ong, P. Liu, and Z. Chen, A long-lasting dual-function electrolyte additive for stable lithium metal batteries, *Nano Energy*, **75**, 104889 (2020).
31. H. Ye, Y. X. Yin, S. F. Zhang, Y. Shi, L. Liu, X. X. Zeng, R. Wen, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, Synergism of Al-containing solid electrolyte interphase layer and Al-based colloidal particles for stable lithium anode, *Nano Energy*, **36**, 411-417 (2017).
32. J. Park, J. Jeong, Y. Lee, M. Oh, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, Micro-patterned lithium metal anodes with suppressed dendrite formation for post lithium-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **3(11)**, 1600140 (2016).
33. Y. J. Kim, H. S. Jin, D. H. Lee, J. Choi, W. Jo, H. Noh, J. Lee, H. Chu, H. Kwack, F. Ye, and H. Lee, Guided Lithium Deposition by Surface Micro-Patterning of Lithium-Metal Electrodes, *Chem. Electro. Chem*., **5(21)**, 3169-3175 (2018).
34. W. B. Jung, O. B. Chae, M. Kim, Y. Kim, Y.J. Hong, J. Y. Kim, S. Choi, D. Y. Kim, S. Moon, J. Suk, Y. Kang, M. Wu, and H.-T. Jung, Effect of highly periodic Au nanopatterns on dendrite suppression in lithium metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13(51)**, 60978-60986 (2021).
35. S. Schweidler, L. Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, Volume changes of graphite anodes revisited: a combined operando X-ray diffraction and in situ pressure analysis study, *J. Phys. Chem. C*, **122(16)**, 8829-8835 (2018).
36. Z. Liu, Y. Qi, Y. X. Lin, L. Chen, P. Lu, and L. Q. Chen, Interfacial study on solid electrolyte interphase at Li metal anode: implication for Li dendrite growth, *J. Electrochem. Soc*., **163(3)**, A592 (2016).
37. J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, and M. Arakawa, A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte, *J. Power Sources*, **74(2)**, 219-227 (1998).
38. E. Peled, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model, *J. Electrochem. Soc*., **126(12)**, 2047 (1979).
39. A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries., *npj Computational Materials*,

4(1), 1-26 (2018).
40. Y. Feng, C. Zhang, X. Jiao, Z. Zhou, and J. Song, Highly stable lithium metal anode with near-zero volume change enabled by capped 3D lithophilic framework, *Energy Storage Mater.*, **25**, 172-179 (2020).
41. J. Zeng, Q. Liu, D. Jia, R. Liu, S. Liu, B. Zheng, Y. Zhu, R. Fu, and D. Wu, A polymer brush-based robust and flexible single-ion conducting artificial SEI film for fast charging lithium metal batteries, *Energy Storage Mater.*, **41**, 697-702 (2021).
42. J. Li, Z. Kong, X. Liu, B. Zheng, Q. H. Fan, E. Garratt, T. Schuelke, K. Wang, H. Xu, H. Jin, Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review, *InfoMat*, **3(12)**, 1333-1363 (2021).
43. T. B. T. Truong, Y.-R. Chen, G.-Y. Lin, H.-T. Lin, Y.-S. Wu, C.-C. Yang, Lithium polyacrylate polymer coating enhances the performance of graphite/silicon/carbon composite anodes, *Electrochim. Acta*, **365**, 137387 (2021).
44. N. P. W. Pieczonka, V. Borgel, B. Ziv, N. Leifer, V. Dargel, D. Aurbach, J.-H. Kim, Z. Liu, X. Huang, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, I. Halalay, B. R. Powell, and A. Manthiram, Lithium Polyacrylate (LiPAA) as an Advanced Binder and a Passivating Agent for High-Voltage Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **5(23)**, 1501008 (2015).
45. J. Li, D.-B. Le, P. P. Ferguson, and J. R. Dahn, Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **55(8)**, 2991-2995 (2010).
46. Z. Xu, J. Yang, T. Zhang, Y. Nuli, J. Wang, and S. Hirano, Silicon microparticle anodes with self-healing multiple network binder, *Joule*, **2(5)**, 950-961 (2018).
47. X. Wang, R. Kerr, F. Chen, N. Goujon, J. M. Pringle, D. Mecerreyes, M. Forsyth, and P. C. Howlett, Toward high-energy-density lithium metal batteries: opportunities and challenges for solid organic electrolytes, *Adv. Mater.*, **32(18)**, 1905219 (2020).
48. W. Liu, P. Liu, and D, Mitlin, Review of emerging concepts in SEI analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes, *Adv. Energy Mater.*, **10(43)**, 2002297 (2020).
49. Q. Zhang, J. Pan, P. Lu, Z. Liu, M. W. Verbrugge, B. W. Sheldon, Y.-T. Cheng, Y. Qi, and X. Xiao, Synergetic effects of inorganic components in solid electrolyte interphase on high cycle efficiency of lithium ion batteries, *Nano Lett.*, **16(3)**, 2011-2016 (2016).
50. J. Pan, Y.-T. Cheng, and Y. Qi, General method to predict voltage-dependent ionic conduction in a solid electrolyte coating on electrodes, *Phys. Rev. B*, **91(13)**, 134116 (2015).
51. Y. Ozhabes, D. Gunceler, and T. A. Arias, Stability and surface diffusion at lithium-electrolyte interphases with connections to dendrite suppression, arXiv, 1504.05799, (2015).
52. S. Choudhury and L. A. Archer, Lithium fluoride additives for stable cycling of lithium batteries at high current densities, *Adv. Electron. Mater.*, **2(2)**, 1500246 (2016).
53. Q. Wu, Z. Yao, A. Du, H. Wu, M. Huang, J. Xu, F. Cao, and C. Li, Oxygen-defect-rich coating with nanoporous texture as both anode host and artificial SEI for dendrite-mitigated lithium-metal batteries, *J. Mater. Chem. A,* **9(9)**, 5606-5618 (2021).
54. W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Enviror. Sci.*, **7(2)**, 513-537 (2014).
55. S. Jin, Z. Sun, Y. Guo, Z. Qi, C. Guo, X. Kong, Y. Zhu, and H. Ji, High areal capacity and lithium utilization in anodes made of covalently connected graphite microtubes, *Adv. Mater.*, **29(38)**, 1700783 (2017).
56. R. A. Huggins, Solid Electrolyte Battery Materials, STANFORD UNIV CALIF CENTER FOR MATERIALS RESEARCH, 1977.
57. J. T. Lee, H. Kim, M. Oschatz, D. C. Lee, F. Wu, H.-T. Lin, B. Zdyrko, W. I. Cho, S. Kaskel, and G. Yushin, Micro-and Mesoporous Carbide-Derived Carbon-Selenium Cathodes for High-Performance Lithium Selenium Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **5(1)**, 1400981 (2015).
58. Q. Zhao, Z. Tu, S. Wei, K. Zhang, S. Choudhury, X. Liu, and L. A. Archer, Building organic/inorganic hybrid interphases for fast interfacial transport in rechargeable metal batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57(4)**, 992-996 (2018).
59. G. Hou, C. Ci, D. Salpekar, Q. Ai, Q. Chen, H. Guo, L. Chen, X. Zhang, J. Cheng, K. Kato, R. Vajtai, P. Si, G. Babu, L. Ci, and P. M. Ajayan, Stable lithium metal anode enabled by an artificial multi-phase composite protective film, *J. Power Sources*, **448**, 227547 (2020).
60. X.-B. Cheng, C. Yan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, S.-T. Yang, and Q. Zhang, Sulfurized solid electrolyte interphases with a rapid Li+ diffusion on dendrite-free Li metal anodes, *Energy Storage Mater.*, **10**, 199-205 (2018).
61. H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, Preparation and ionic conductivity of new B2S3-Li2S-LiI glasses, *Mater. Res. Bull.*, **18(2)**, 189-193 (1983).
62. H. Ha, J. Park, S. Ando, C. B. Kim, K. Nagai, B. D. Freeman, and C. J. Ellison, Gas permeation and selectivity of poly (dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomer membranes, *J. Membr. Sci.*, **518**, 131-140 (2016).
63. S. Di, X. Nie, G. Ma, W. Yuan, Y. Wang, Y. Liu, S. Shen, and N. Zhang, Zinc anode stabilized by an organic-inorganic hybrid solid electrolyte interphase, *Energy Storage Mater.*, **43**, 375-382 (2021).
64. B. Zhu, Y. Jin, X. Hu, Q. Zheng, S. Zhang, Q. Wang, and J. Zhu, Poly (dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal

battery anodes, *Adv. Mater*., **29(2)**, 1603755 (2017).
65. M. Liu, J. Sun, and Q. Chen, Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethy-lsiloxane, *Sens. Actuator A Phys*., **151(1)**, 42-45 (2009).
66. H. Ha, J. Park, K. R. Ha, B. D. Freeman, and C. J. Ellison, Synthesis and gas permeability of highly elastic poly (dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomers using telechelic polymers, *Polymer*, **93,** 53-60 (2016).
67. D. J. Lee, H. Lee, Y. J. Kim, J. K. Park, and H. T. Kim, Sustainable redox mediation for lithium-oxygen batteries by a composite protective layer on the lithium-metal anode, *Adv. Mater.*, **28(5)**, 857-863 (2016).
68. W.-J. Kwak, H.-G. Jung, D. Aurbach, and Y.-K. Sun, Optimized bicompartment two solution cells for effective and stable operation of Li-O2 batteries, *Adv. Energy Mater.*, **7(21)**, 1701232 (2017).
69. H. Ohtaki, Structural studies on solvation and complexation of metal ions in nonaqueous solutions, *Pure Appl. Chem*., **59(9)**, 1143-1150 (1987).
70. H. Xiang, D. Mei, P. Yan, P. Bhattacharya, S. D. Burton, A.W. Cresce, R. Cao, M. H. Engelhard, M. E. Bowden, Z. Zhu, B. J. Polzin, C.-M. Wang, K. Xu, J.-G. Zhang, and W. Xu, The role of cesium cation in controlling interphasial chemistry on graphite anode in propylene carbonate-rich electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7(37)**, 20687-20695 (2015).
71. F. Ding, W. Xu, X. Chen, J. Zhang, Y. Shao, M. H. Engelhard, Y. Zhang, T. A. Blake, G. L. Graff, X. Liu, and J.-G. Zhang, Effects of cesium cations in lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism, *J. Phys. Chem. C*, **118(8)**, 4043-4049 (2014).
72. Y. Kameda, Y. Umebayashi, M. Takeuchi, M. A. Wahab, S. Fukuda, S.-I. Ishiguro, M. Sasaki, Y. Amo, and T. Usuki, Solvation structure of Li+ in concentrated LiPF6− propylene carbonate solutions, *J. Phys. Chem. B*, **111(22)**, 6104-6109 (2007).
73. S. H. Lee and J. C. Rasaiah, Molecular dynamics simulation of ionic mobility. I. Alkali metal cations in water at 25 C, *J. Chem. Phys*., **101(8)**, 6964-6974 (1994).
74. S. H. Lee and J. C. Rasaiah, Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 C, *J. Phys. Chem*., **100(4)**, 1420-1425 (1996).
75. Q. Xu, Y. Yang, and H. Shao, Enhanced cycleability and dendrite-free lithium deposition by adding potassium ion to the electrolyte for lithium metal batteries, *Electrochim. Acta,* **212**, 758-766 (2016).
76. J.-L. Lin, C. Huang, C.-J. M. Chin, and J. R. Pan, The origin of Al (OH) 3-rich and Al13-aggregate flocs composition in PACl coagulation, *Water Res*., **43(17)**, 4285-4295 (2009).
77. Q. Li, B. Quan, W. Li, J. Lu, J. Zheng, X. Yu, J. Li, and H. Li, Electro-plating and stripping behavior on lithium metal electrode with ordered three-dimensional structure, *Nano Energy*, **45**, 463-470 (2018).