Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 24, No. 4, 2021, 77-92
https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.4.77

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

리튬이온전지 고에너지밀도 구현을 위한 화학적 사전리튬화 기술

홍지현*

한국과학기술연구원 (KIST) 청정신기술연구본부 에너지소재연구센터

(2021년 8월 5일 접수 : 2021년 9월 9일 채택)

Chemical Prelithiation Toward Lithium-ion Batteries with Higher Energy Density

Jihyun Hong*

Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

(Received August 5, 2021 : Accepted September 9, 2021)

초 록

전기자동차의 주행거리는 리튬이온전지의 에너지 밀도에 의해 결정된다. 리튬이온전지의 에너지 밀도 향상을 위해서는 단위 질량 당 많은 양의 리튬 이온을 저장할 수 있는 고용량 활물질 소재 개발이 필수적이다. 양극 기술의 급속한 발전은 이론적으로 구현 가능한 최대 용량에 근접한 수준의 가역 용량을 활용할 수 있는 수준에 이르렀다. 반면 음극은 90년대에 도입된 흑연을 현재까지도 주요 활물질로 활용하는데 머무르고 있다. 음극의 용량을 증가시키는 방법으로 고용량-장수명 특성을 지닌 실리콘 산화물 활물질을 음극에 첨가하는 방식이 가장 유력하게 검토되고 있다. 그러나 실리콘 산화물의 낮은 초기 쿨롱 효율은 음극 내 실리콘 산화물의 함량을 15% 이내로 제한하여 음극 용량 증가에 걸림돌이 되고 있다. 이에 따라 실리콘 산화물 등 고용량 음극의 초기 효율을 개선할 수 있는 사전리튬화 기술이 점점 많은 주목을 받고 있다. 본 리뷰 논문에서는 사전리튬화 기술의 개념 및 효과에 대해 설명하고 현재까지 개발된 사전리튬화 기술을 반응 방식에 따라 분류하여 소개한다. 특히, 리튬화 반응의 균질성이 높고 대량 양산에 강점을 지닌 용액 기반 화학적 사전리튬화 기술의 최신 개발 동향을 집중적으로 소개하였다. 상용화가 가능한 사전리튬화 기술 개발이 가까운 미래의 차세대 리튬이온전지 음극재 시장의 주도권 확보의 핵심 조건이 될 것으로 기대한다.

Abstract : The energy density of lithium-ion batteries (LIBs) determines the mileage of electric vehicles. For increasing the energy density of LIBs, it is necessary to develop high-capacity active materials that can store more lithium ions within constrained weight. The rapid progress made in cathode technology has realized the utilization of the near-theoretical capacity of cathode materials. In contrast, commercial LIBs have still exploited graphite as active material in anodes since the 1990s. The most promising way to increase anodes' capacity is to mix high-capacity and long-cycle-life silicon oxides (SiOx) with graphite. However, the low initial Coulombic efficiency (ICE) of SiOx limits its content below 15 wt%, impeding the capacity increase in anodes. To address this issue, various prelithiation techniques have been proposed, which can improve the ICE of high-capacity anode materials. In this review paper, we introduce the principles and expected effects of prelithiation techniques reported so far. According

*E-mail: jihyunh@kist.re.kr

to the reaction mechanisms, the strategies are categorized. Mainly, we focus on the recent progress of solution-based chemical prelithiation methods with commercial viability, of which lithiation reaction occurs homogeneously at liquid-solid interfaces. We believe that developing a cost-effective and mass-scalable prelithiation process holds the key to dominating the anode market for next-generation LIBs.

Keywords : Li-ion batteries, Anodes, Initial Coulombic efficiency, Silicon oxides, Prelithiation, Chemical prelithiation, Lithium pre-doping

1. 서 론

전기자동차의 상용화와 재생에너지를 기반으로 한 지속가능 사회로의 전환이 가속화 됨에 따라 가장 대표적인 에너지저장장치인 리튬이온전지의 에너지밀도를 높이고자 하는 요구는 끊임없이 증대되고 있다.[1,2] 리튬이온전지의 에너지밀도는 양극과 음극의 용량과 두 전극 간의 전위차에 의해 결정되므로 단위 질량당 많은 양의 리튬을 저장할 수 있는 고용량 활물질 소재의 개발에 관한 연구가 지속되고 있다.[3] 양극의 경우 $LiMO_2$ (M=니켈, 망간, 코발트, 알루미늄 등) 조성으로 대표되는 층상구조 산화물의 용량을 높이기 위하여 니켈의 함량이 90% 이상인 Ni-rich (니켈-리치) 소재가 개발되어 상용화 직전 단계에 접어들었다. 니켈의 함량이 90% 이상이 되면 더 이상의 용량 증가는 이론적으로 기대하기 어려우므로 양극 소재 개발을 통한 리튬이온전지 에너지 밀도 향상의 기대효과는 이제 남은 여지가 크지 않다. 음극의 경우 용량이 375 mAh g^{-1}인 흑연 소재를 대체하기 위하여 가역 용량이 3700 mAh g^{-1}에 달하는 실리콘 소재가 큰 기대를 모았으나[4-6] 장기 사이클링 시 전해질과의 지속적인 전극-전해질 계면층(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 형성 반응으로 인한 낮은 쿨롱 효율과 수명 특성으로 인해 상용화에 한계를 맞이하였다. 이에 따라 Fig. 1a와 같이 가역용량이 1000-1500 mAh g^{-1}이지만 계면 안정성이 나노 실리콘 소재에 비해 높아 수명 특성이 우수한 실리콘 산화물(SiO_x)이 유력한 차세대 활물질로 거론되는 중이다.[7-9] 이론적으로 통상적인 리튬 전이금속 산화물이나 리튬 철 인산염계 양극 활물질을 활용하는 리튬이온전지의 에너지밀도를 효과적으로 끌어올리기 위한 음극의 용량은 대략 900 mAh g^{-1} 이상이며 음극 용량이 그 이상으로 증가된다 하더라

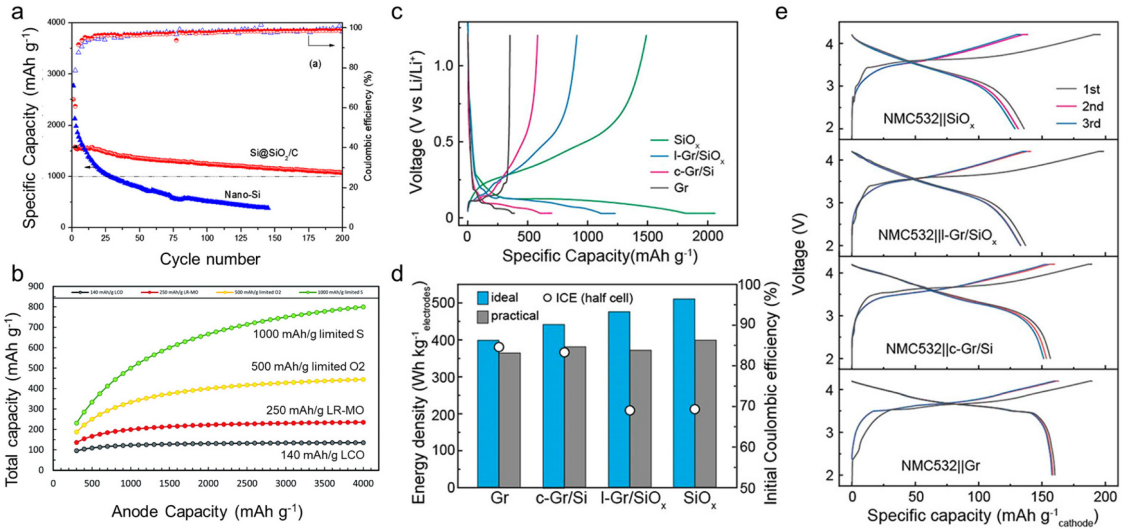

Fig. 1. 고용량 음극 개발 동향과 사전리튬화의 필요성. (a) 나노 실리콘과 실리콘 산화물계 음극의 용량 및 수명 특성 비교, Reprinted (adapted) with permission from Ref. 7. Copyright 2018 American Chemical Society. (b) 양극 및 음극 용량에 따른 셀 용량 증가 경향성, Reproduced from Ref. 9 with permission from the Royal Society of Chemistry. (c) 흑연, 흑연-실리콘, 흑연-SiO_x, SiO_x 음극의 초기 방전/충전 곡선과 (d) 상기 음극을 활용한 완전 전지의 이상적 에너지 밀도(파란색)와 실제 가용 에너지 밀도(회색), (e) 해당 완전 전지의 충전/방전 곡선. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright 2021 American Chemical Society.

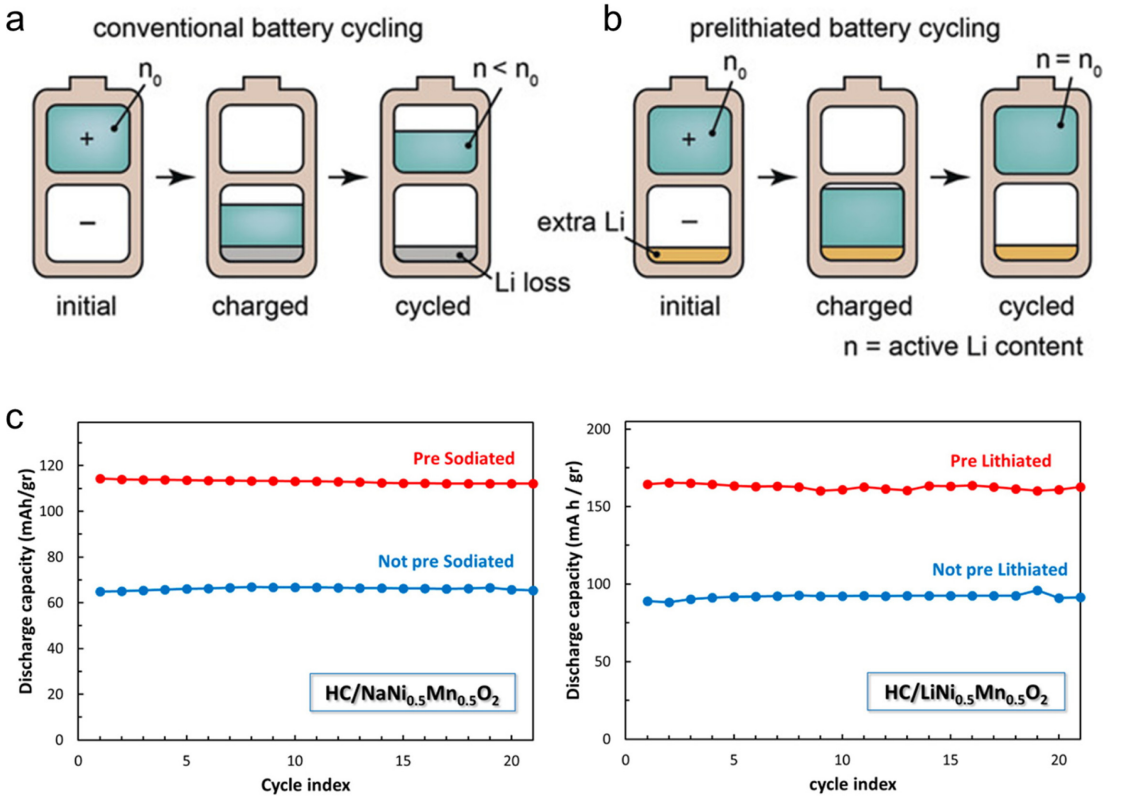

Fig. 2. 사전리튬화의 효과. (a) 일반적인 전지에서 첫 사이클 시 발생하는 비가역 에너지 손실, (b) 사전리튬화를 거친 음극을 활용한 전지에서의 가용 에너지 밀도 향상, Reproduced from Ref. 14 with permission from John Wiley & Sons, Inc. (c) 사전나트륨화 및 사전리튬화를 거친 하드 카본 음극을 적용한 완전 전지의 셀 용량 향상 예시. Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 2016 American Chemical Society.

도 상용 양극과 조합하면 전지 용량에 큰 이득이 없다(Fig. 1b).[10,11] 이러한 점 때문에 수명특성이 상대적으로 우수한 SiO_x 소재가 나노 실리콘 소재보다 더욱 큰 기대를 받고 있다.

그러나 SiO_x 소재는 우수한 수명 특성에도 불구하고 초기 충전 및 방전 사이클에서 SEI 형성 반응과 계면 안정화를 위해 고안된 나노미터 크기의 Si 입자를 감싸고 있는 SiO_2 기지의 비가역적 리튬 저장 반응으로 인하여 쿨롱 효율이 60-70% 대에 머무른다는 치명적인 한계점을 갖는다(Fig. 1c).[12] 낮은 쿨롱 효율은 전체 셀의 에너지밀도를 크게 저하시키므로(Fig. 1d, 1e)[12] 현재 이차전지 제조업체에서 개발 중인 고용량 음극 활물질은 85wt% 이상의 흑연과 15wt% 이내의 SiO_x로 제한되고 있다.[2] 이 경우 가역적으로 활용 가능한 음극의 용량은 최대 600 mAh g^{-1}으로 제한되는 실정이다.[13] 이론적으로 리튬이온전지의 에너지 밀도를 극대화 하기 위한 음극의 용량인 900 mAh g^{-1}를 달성하기 위해서는 음극 활물질 중 SiO_x의 함량이 더욱 높아져야만 한다.

음극의 초기 쿨롱 효율은 리튬 이온이 리튬 금속 카운터 전극으로부터 셀 내부에 무한정 공급되는 반쪽 전지(half cell) 에서는 중요한 문제가 아니다. 이 때문에 학계에서는 초기 쿨롱 효율의 중요성이 간과되어 왔다. 그러나 실제 총 리튬 이온의 개수가 충전 시 양극 소재가 방출할 수 있는 한도로 한정되는 완전 전지(full cell) 에서는 음극 소재의 초기 쿨롱 효율이 전지의 용량에 큰 영향을 미친다. Fig. 2a에서 표현된 바와 같이 완전 전지에서는 초기 충전 시 양극에서 음극으로 이동하는 리튬 이온 중 음극의 초기 쿨롱 효율에 해당하는 분율 만큼의 리튬 이온만 이어지는 사이클링 시 가역적으로 활용이 가능하며, 나머지 리튬은 SEI 형성 반응 등을 통해 비가역적으로 소모된다.[8,13,14] 따라서 음극의 초기 쿨롱 효율이 낮은 경우 양극 용량의 일부만을 가역적으로 활용할 수 있게 되므로 완전 전지의 용량과 에너지 밀도가 현저히 감소하는 결과를 초래한다. 따라서 가역 용량이 큰 음

극을 사용하여 전지를 제작하더라도 실질적으로는 기존 흑연 음극을 사용하는 전지에 비해 에너지 밀도 측면에서 이득이 거의 없으며, 장기 수명 특성을 고려하면 오히려 손해가 더 크다고 할 수 있다. 이러한 이유로 고용량 음극이 실제 상용 전지에 적용되지 못하였다. 결국 고용량 음극을 실제 리튬이온전지에 적용하기 위해서는 초기 쿨롱 효율을 향상시킴으로써 전지 내부의 활성 리튬의 양을 충분히 보존할 수 있어야만 한다.

고용량 음극의 활용도를 높이기 위하여 초기 쿨롱 효율을 향상시키는 대표적인 방법으로 사전리튬화(prelithiation 또는 lithium pre-doping) 기술이 꼽힌다. 사전리튬화는 전지를 조립하기 이전에 첫 전기화학 사이클 시 소모될 만큼의 리튬을 음극에 추가적으로 공급함으로써 가역적으로 사용할 수 있는 리튬 이온의 양을 보존하여 고용량 음극을 탑재한 완전 전지의 에너지 밀도를 극대화하는 기술이다(Fig. 2b).[2,13-16] 이와 같이 사전리튬화를 거친 고용량 음극을 활용한 완전 전지는 보존된 리튬 이온을 활용하여 양극의 이론 용량을 온전히 구현할 수 있기 때문에, 초기 쿨롱 효율이 낮은 상태의 음극을 활용하는 경우에 비하여 수십 퍼센트 높은 용량을 발현하게 된다. 리튬이온전지 이외의 이차전지에서도 유사한 방식으로 초기 쿨롱 효율이 낮은 음극을 활용하는 방안이 개발되었는데, Fig. 2c은 나트륨이온전지에서 사전나트륨화(presodiation 또는 sodium pre-doping) 기술을 적용한 하드 카본 음극을 활용하였을 때 일반적인 하드 카본을 아무런 처리 없이 활용한 경우에 비하여 약 70% 이상의 용량 향상 효과가 있음을 보여준다.[17,18] 이러한 효과는 동일한 음극을 활용한 리튬이온전지의 경우에도 동일하게 관찰되었다. 이렇듯 사전리튬화(또는 사전알칼리메탈화) 기술은 고용량 음극을 탑재하는 것을 목표로 하는 차세대 리튬이온전지(또는 알칼리이온전지) 개발에 있어 그 중요성이 점점 커져가고 있다. 음극 사전리튬화 기술은 그 방식에 따라 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극에 첨가하는 희생 첨가제 방식,[19-23] 리튬 금속을 음극과 접촉시키는 합금화 방식,[24-27] 전해질 내에서 전압 또는 전류를 인가하여 전기화학 반응을 유도하는 방식과[28,29] 화학적인 전하 전달체를 활용하는 화학적 방식으로 나눌 수 있다.[12,14,30-33] 음극 사전리튬화 기술 외에 전지의 초기 쿨롱 효율을 향상시키는 또 다른 방법으로 첫 번째 충전 시에 비가역적으로 산화될 수 있는 희생 첨가제를 양극에 삽입하는 방식도[34,35] 활발하게 연구되고 있으나 본 리뷰 논문에서는 음극 사전리튬화 기술에 한정하여 지금까지 개발된 사전리튬화 기술을 소개하고 그 중에서도 용액과 전극 사이의 액체-고체 간 반응을 활용하는 화학적 사전리튬화 기술의 최신 연구 동향을 중점적으로 다루고자 한다.

2. 본 론

2.1 사전리튬화 기술의 종류

현재까지 개발되어 보고된 음극 사전리튬화 기술은 방법론적인 측면에서 크게 네 가지로 분류 가능하다. 각각의 분류에 대한 간략한 설명을 Table 1에 요약하였다.

첫 번째는 첫 충전 시 소모될 만큼의 리튬을 안정화된 금속 분말 또는 리튬 합금분말의 형태로 음극에 첨가하는 희생 첨가제 방식이다. 대표적인 첨가제로는 미국 Livent 사에서 상용화하여 판매하고 있는 안정화 리튬 금속 분말(Stabilized Lithium Metal Powder, SLMP®)이 있다.[13,20,21,23,36] SLMP는 수-수십 마이크로미터 크기의 구형 리튬 금속 분말 표면을 리튬 카보네이트(Li_2CO_3) 등으로 안정화하여 건조 대기 조건에서의 공정성을 향상시킨 제품이다. 보호층으로 둘러싸여 있는 리튬 금속 분말은 전극 내에서 활성도가 떨어지기 때문에, Fig. 3a와 같이 전극 위에 도포한 후 가압하는 방식으로 표면 보호층을 깨뜨리는 활성화 과정이 셀 조립 이전에 선행되어야 한다.[13] 이러한 방식의 가장 큰 장점은 사전리튬화의 정도를 단순히 첨가할 리튬의 무게를 측정하여 직관적으로 조절할 수 있다는 점이다. 그러나 안정화 리튬 금속 분말은 단가가 높고, 슬러리 제조 시 기존의 용매와 반응성이 높아 전극 제조 시 특수한 공정을 활용해야 하므로 경제성이 떨어진다는 약점이 있다. 또한 리튬 금속이 직접적으로 맞닿는 활물질이 국부적으로 과리튬화 될 수 있다는 점, 리튬 금속이 액체 전해질에 노출되면 의도치 않게 전해질을 분해시켜 불안정한 SEI를 형성할 수 있다는 점, 리튬 분말이 활용되고 난 뒤의 전극 내 빈 공간과 표면층 잔여물이 전기화학 거동에 미치는 장기적인 영향 등은 보다 심층적으로 연구되어야 할 주제로 남아있다. 리튬 합금 분말은 또 다른 형태의 첨가제인데 대표적으로는 리튬-실리콘 합금 나노 분말이 있다. 이는 미국 스탠포드 대학의 Yi Cui 교수 연구실에서 주도적으로 개발한 기술인데, Fig. 3b에서 표현된 바와 같이 나노미터 크기의 실리콘 또는 실리콘 산화물 입자를 용융 리튬과 반응시켜 금속학적으로 합금화 반응을 일으키고 그 표면을 다양한 전구체를 활용해 안정화하는 방식으로 개발되었다.[19,37,38] 안정화 리튬 금속 분말과 유사하게 이 방법 또한 사전리튬화 정도를 조절하기가 용이하지만 공정의 경제성과 안전성이 떨어진다는 단점이 있다. 다만 첨가제가 초기 사이클 이후에도 전기화학적 활성을 갖는다는 점, 액체

Table 1. 사전리튬화 기술의 방식별 분류 및 특징.

	희생 첨가제	물리적 접촉	전기화학 반응	화학적 반응
구성 요소	• 안정화된 리튬 금속 분말 (SLMP® - Livent, USA) • 리튬-금속 합금 나노분말	• 리튬 금속	• 전기화학 셀 부품 및 조립 설비(반쪽전지용 리튬금속, 전해질, 분리막, 셀 케이스, 조립장치), 전지 충/방전 시설설비	• 리튬-유기화합물 복합체 용액
방법	• 전극 슬러리 제조시 혼입/제조된 전극 표면에 분사 후 • 셀 조립 직전에 가압하여 활성화	• 리튬 호일과 접촉 후 롤 프레스(기계적) • 용융 리튬 금속과 활물질 혼합(금속학적)	• 반쪽전지 조립-리튬 삽입 반응 진행 • 셀 분해 후 전극 재회수	• 제조된 전극 담지
장점	• 리튬 첨가량 조절 용이 • 상용화 완료	• 리튬 첨가량 조절 용이	• 안정적인 SEI 형성 • 반응 균질성 높은 편	• 짧고 단순한 공정 • 용액-전극 간 반응을 통한 높은 균질성 확보 • 기능 SEI 제어 가능
한계점	• 리튬 금속 분말의 높은 단가 • 슬러리 제조 시 특수 용매 사용 • 충전 후 잔여물: 헬 용량 손해 • 접촉부위의 국부적 과리튬화 및 불안정한 SEI 형성	• 엄격한 공정 환경 설비비용 • 화재 및 폭발 위험성 • 전극 표면부 국부적 과리튬화 및 불안정한 SEI 형성 • 대면적화 한계	• 높은 설비 비용 및 낮은 효율성 • 긴 공정 시간(수 일) • 대량 생산 어려움	• 용액 환원성 부족으로 인해 저전압 활물질 내 가용 리튬 삽입 반응 구현 한계

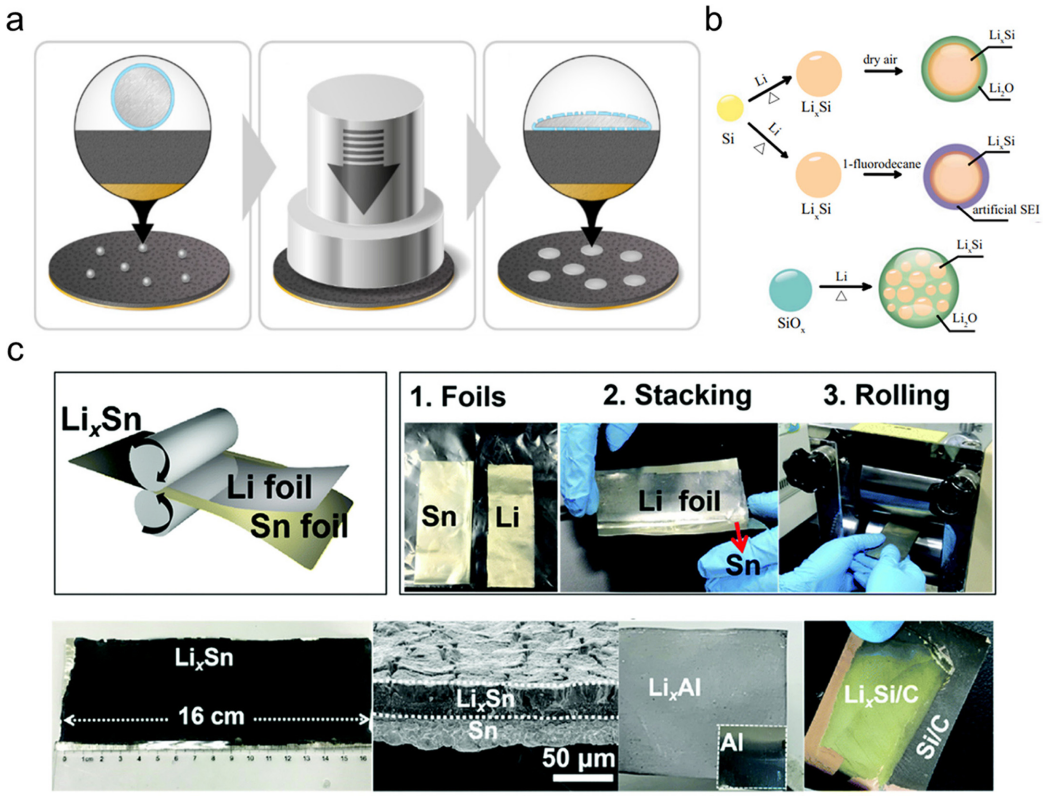

Fig. 3. 리튬 금속을 직접 활용한 사전리튬화 공정. (a) 안정화된 구형 리튬 분말 활용의 예시,[13] (b) 용융 리튬을 활용한 나노 실리콘 입자 및 SiO_x 분말의 리튬화 반응,[37] (c) 롤-투-롤 공정을 활용하여 리튬 금속과의 직접 접촉을 통한 기계적 리튬화 공정 예시, Reproduced from Ref. 27 with permission from the Royal Society of Chemistry.

전해질과의 안정성이 리튬 금속보다 높다는 점 등은 개선된 부분으로 보인다.

두 번째는 리튬 금속과 전극 또는 활물질을 물리적으로 접촉시키는 방식이다.[25,27] Fig. 3c는 주석 호일, 알루미늄 호일, 실리콘-탄소 전극 극판을 리튬 금속 호일과 쌓은 뒤 롤 프레스 함으로써 리튬화 반응을 일으킨 예시를 보여준다.[25] 리튬 금속 호일의 두께를 잘 선택하면 리튬이 전부 합금화 반응에 활용될 수 있어 사전리튬화 정도를 조절할 수 있다. 이 방식은 단순하고 추가적인 용매 등이 활용되지 않으므로 부산물이 적다. 소규모에서는 롤-투-롤 공정을 활용하는 것이 용이하지만 리튬 금속 호일의 면적을 어느 이상 증가시키는 것은 쉽지 않아 상용화 스케일로 대면적화 하는 것에는 경제성, 안전성 등의 한계가 있다. 또한 전극의 표면부터 리튬이 확산해 들어가는 방식으로 전극 표면부의 국부적 과리튬화를 일으킨다는 점과 전극의 미세구조를 유지하거나 조절하기 어렵다는 한계점이 있다. 기계적 접촉을 통해 형성된 리튬 합금 호일이 실제 전지 내에서 장기적으로 어떠한 거동을 보이는지, 전해질과 접촉 시 어떠한 SEI를 형성하는지에 대한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 보인다.

세 번째는 전기화학 반응을 통해 리튬을 음극에 삽입하는 방식이다. 연구실 단위에서 가장 쉽게 활용되는 방식으로 간이 전지 또는 반쪽 전지를 조립하여 전극을 환원 및 리튬화 시키거나 수 차례 충전과 방전을 거듭하여 비가역적인 리튬 손실 및 SEI 형성을 완료한 후 전지를 분해하여 전극을 회수하는 방식이다.[28,29,39] 일반적인 경우 전기화학 셀 부품이(반쪽전지용 리튬 금속, 전해질, 분리막, 셀 케이스) 소모품으로 활용되고 셀 조립 설비 및 충방전 설비를 갖추어야 해서 높은 비용의 방식으로 분류할 수 있다. 특히 화성(formation) 사이클을 거치는 경우 매우 낮은 전류밀도에서 사전리튬화 반응을 일으키므로 짧게는 수 시간에서 길게는 수 일의 시간이 소요된다는 점이 한계점으로 꼽힌다. 반면 안정한 SEI를 형성할 수 있다는 점, 용량을 계산하여 정밀하게 사전리튬화의 정도를 조절할 수 있다는 점, 액상의 전해질 내에서 반응이 일어나므로 앞에서 거론된 두 방식보다 전극 전체적으로 균질한 반응을 일으킬 수 있다는 점은 장점으로 꼽힌다.

최근에는 전기화학적 사전리튬화 기술의 경제성을 개선하기 위해서 롤-투-롤 방식의 전기화학적 사전리튬화 기술이 개발되었다. 서울대학교의 최장욱 교수 연구실에서는 Fig. 4에 표현된 방식의 롤-투-롤(roll-to-roll) 사전리튬화 연속 공정 기술을 제안한 바 있다.[28] 상용 수준의 롤 형태의 SiO_x 전극을 전압 측정이 가능한 대형 금속 판 사이를 통과시키는데, 금속 판 사이를 전극이 지나가기 전에 전해액을 도포하고, 전극과 마주하는 금속 판에는 리튬 금속을 부착하고 전극 하부의 금속 판과 전극은 접촉시켜 전기화학 반응이 가능한 설비를 제안하였다. 이 때 상단과 하단의 금속판은 저항체로 연결하여 실질적으로는 단락을 시킴으로써 리튬화 반응을 유도한다. 사전리튬화의 정도는 단락 시간을 조절하는 방식(Fig. 4c) 또는 두 금속판 사이의 저항을 조절하는 방식을 활용하여 조절할 수 있다. 이 방식은 기존 전극 및 전지 조립 양산 라인

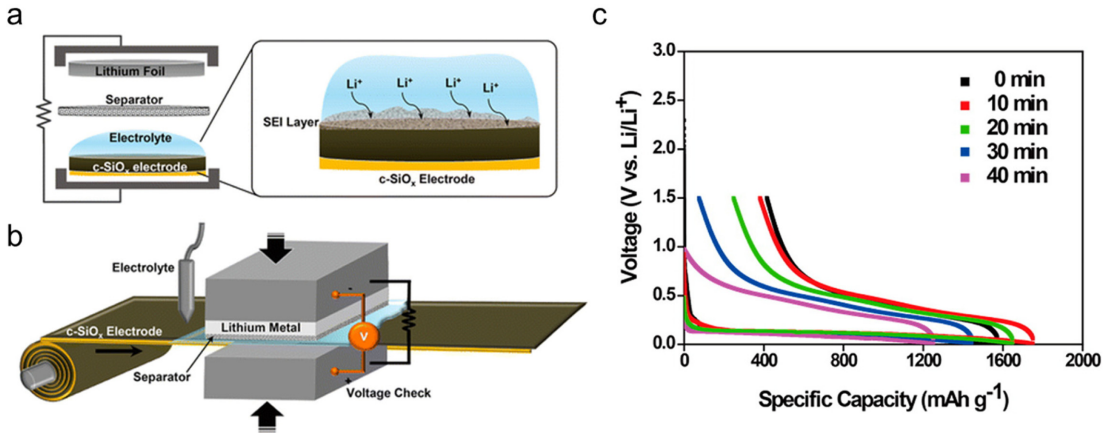

Fig. 4. 전기화학적 사전리튬화 공정. (a) 일반적인 버튼형 전지를 활용한 SiO_x 전극의 전기화학적 SEI 형성 및 리튬 삽입 반응 모식도, (b) 대량 양산이 가능한 롤-투-롤 방식의 전기화학적 사전리튬화 공정 제안 모식도, (c) 저항체가 포함된 단락(short-circuiting)을 통한 전기화학적 사전리튬화 공정을 거친 SiO_x 음극의 충방전 곡선과 사전리튬화 반응 시간에 따른 초기 방전 용량 및 비가역 용량 변화, Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

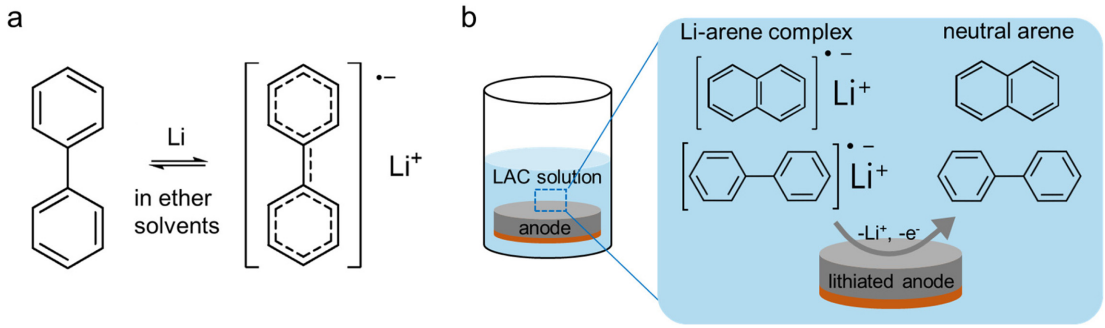

Fig. 5. 화학적 사전리튬화 반응 모식도. (a) 바이페닐 분자의 리튬 복합체 형성 및 산화/환원 반응 모식도, (b) 리튬-방향족 탄화수소 복합체 용액 내 음극 담지 시 발생하는 자발적 리튬/전자 이동을 통한 사전리튬화 반응과 방향족 탄화수소 분자의 재산화 반응.

에 간단한 설비를 추가하여 구현할 수 있다는 점, 대면적 전극에 적용이 가능하다는 점, 셀 케이스, 분리막 등 소모품 사용이 저감된다는 점 등이 장점이다. 그러나 리튬 금속이 지속적으로 소모되면서 전극과의 거리가 지속적으로 달라져 리튬화 반응의 속도가 변할 수 있다는 점, 전극과 금속판 집전체 간의 접촉이 균일하기 어렵다는 점, 전해질이 지속적으로 증발할 수 있다는 점, 전기화학 설비가 매우 엄격한 대기 환경 하에 유지되어야 한다는 점 등이 해결된다면 상용화에 더욱 가까워질 것으로 보인다.

마지막으로 소개할 방식은 화학적 사전리튬화 기술이다. 화학적 사전리튬화는 산화/환원 반응을 통해 리튬을 저장할 수 있는 유기 분자를 활용하는 기술이다. Fig. 5는 화학적 사전리튬화 기술의 원리를 소개한다. Fig. 5a의 분자는 화학적 사전리튬화에서 가장 대표적으로 활용되는 바이페닐(biphenyl) 분자가 에테르(ether) 계열의 용매 내에서 리튬과 만나 환원 반응을 일으켜 리튬-바이페닐 복합체(Li-biphenyl complex)를 형성하는 반응을 나타낸다.[40-43] 대표적인 에테르 계열의 용매로는 다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane, 줄여서 DME), 다이메틸렌글리콜 다이메틸이써(dimethylene glycol dimethyl ether, 줄여서 DEGDME 또는 diglyme), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, 줄여서 THF) 등이 있다. 이러한 반응 중 전자는 리튬 원자에서 바이페닐 분자로 이동하며 리튬과 바이페닐을 각각 산화, 환원 시킨다. 이 반응은 열역학적으로 자발적인 (spontaneous) 반응이다. 리튬-바이페닐 복합체의 바이페닐을 산화시키면 중성의 바이페닐 분자와 리튬을 분리할 수 있다. 리튬-바이페닐 복합체를 산화시키는 방법은 전기화학적으로 전압 또는 전류를 인가하는 방식 이외에도 리튬 이온을 저장할 수 있으면서 작동 전위가 리튬-바이페닐 복합체의 산화/환원 전위보다 높은 소재와 리튬-바이페닐 복합체를 접촉시킴으로써 리튬 이온과 전자가 화학 전위를 따라 이동하도록 유도하는 방식이 있다. 즉, Fig. 5b에 나타난 것과 같이 특정 전극을 리튬-바이페닐 복합체, 유사하게는 리튬-나프탈렌(naphthalene) 복합체가 녹아 있는 에테르 계열 용액에 담지하면 전극의활물질이 리튬-바이페닐 복합체로부터 리튬 이온과 전자를 자발 반응을 통해 전달받는 것이 가능하다. 이 때 전극의 활물질은 환원되며 리튬화되고, 바이페닐 분자는 래디컬 상태에서 산화되어 원래의 중성 상태로 돌아온다.[14]

설명한 바와 같이 화학적 사전리튬화 기술은 고체 상태의 전극과 액체 상태의 리튬-유기물복합체 용액 내에서 고체-액체 계면에서의 반응을 활용하므로 반응의 방향성이 없고 균질도가 매우 높다. 또한 열역학적으로 제어된 만큼의 반응 구동력을 갖기 때문에 과리튬화가 일어날 가능성이 원천적으로 차단된다. 공정 측면에서도 리튬 금속을 직접적으로 활용하지 않으므로 폭발의 위험성이 현저히 낮고 상대적으로 덜 엄격한 대기환경 하에서도 용액의 보관 및 적용이 가능해 경제성이 높으며, 단순히 전극을 용액에 수 초에서 수 분 간 담지 하는 것 만으로 리튬화 반응을 일으킬 수 있어 롤-투-롤 공정 등 대량양산 공정에 적용하기 쉽다. 그러나 그 동안 개발된 화학적 사전리튬화 기술은 리튬-유기물 복합체의 근본적인 환원력이 떨어져 제한적인 음극 소재에만 활용되어 왔으며 흑연이나 실리콘 계 소재 등 상용화에 근접한 음극 활물질을 사전리튬화 시키는데에는 한계가 있었다. 다음 장에서는 화학적 사전리튬화 기술 개발 동향에 대해 자세히 다루고자 한다.

2.2 화학적 사전리튬화 기술

2.2.1 화학적 사전리튬화의 예시: 고전압(> 0.5V) 음극

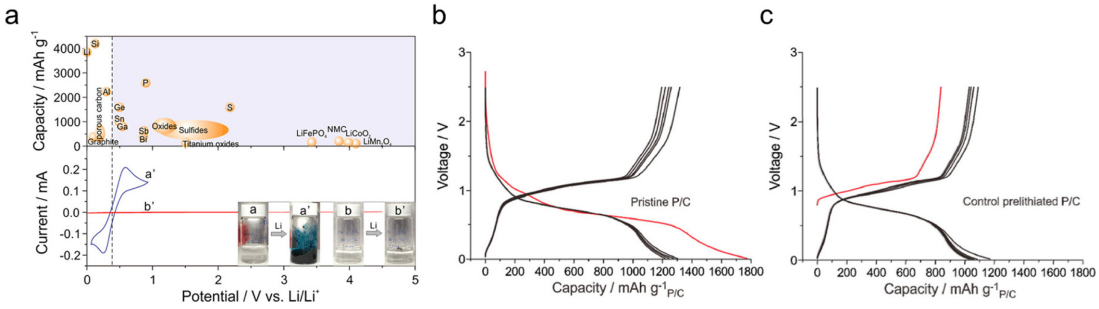

Fig. 6. 고전압 음극의 화학적 사전리튬화 적용 예시. (a) 리튬-바이페닐 복합체의 순환전위법 곡선과 대표적인 음극 활물질의 작동 전압 비교, (b) 일반적인 인/탄소 복합 전극의 충방전 곡선, (c) 리튬-바이페닐 복합체 용액을 이용해 사전리튬화 된 인/탄소 복합 전극의 충방전 곡선, Reprinted with permission from Ref. 36. Copyright 2019 American Chemical Society.

리튬-바이페닐 복합체는 상당히 불안정하여 상기 산화/환원 반응의 전압이 리튬 금속의 환원 전위 ($Li^+ + e^- \rightarrow Li$, -3.04 V vs. SHE) 보다 약 0.3~0.4 V 가량 높은 수준이다.[30,32] 리튬-나프탈렌 복합체의 환원 전위도 유사한 수준이나 리튬-바이페닐 복합체의 환원 전위보다 수십 mV 가량 높다. 이러한 높은 환원력 때문에 바이페닐과 나프탈렌이 화학적 사전리튬화 기술에 주로 이용되어 왔다. 열역학적으로 리튬 이온과 전자가 자발적인 화학 반응에 의해 리튬-방향족 유기분자 복합체에서 전극 활물질로 전달되기 위해서는 리튬이 활물질 내에 존재하는 것이 복합체 내에 있는 것 보다 안정해야만 한다. 다시 말해, 활물질의 작동 전압이 리튬-방향족 유기분자 복합체의 산화/환원 전압보다 높아야 한다. Fig. 6a는 리튬-바이페닐 복합체의 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선과 현재까지 개발된 음극 소재들의 작동 전압을 비교하여 보여준다.[32] 1 M 리튬-바이페닐 복합체 THF 용액의 경우 산화/환원 평형 전압은 0.41 V (vs. Li/Li^+)로 관찰되어 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 갈륨(Ga), 인(P), 안티모니(Sb), 비스무스(Bi) 등의 작동 전압보다 낮다. 따라서 상기 소재들을 음극 활물질로 활용한 전극을 1 M 리튬-바이페닐 복합체 THF 용액에 담지하면 자발적인 반응에 의해 리튬화(lithiation), 더 구체적으로는 합금화(alloying) 반응이 일어난다. Fig. 6b와 6c는 인과 탄소의 복합체를 이용해 제작한 음극의 전압곡선과 이 음극을 화학적 사전리튬화한 뒤 측정된 전압곡선을 각각 보여준다.[32] 각 그림의 빨간 곡선이 첫 번째 방전(리튬 삽입) 또는 첫 번째 충전(리튬 탈리) 과정의 전압곡선에 해당한다. 사전리튬화를 거치지 않은 인 전극의 경우(Fig. 6b), 첫 번째 사이클에서 방전(lithiation) 용량이 충전(delithiation) 용량보다 커 상당한 수준의 비가역 용량과 낮은 초기 쿨롱 효율 특성을 보인다. 이는 저전압에서 전해질 용질과 용매 등의 환원 분해에 따른 SEI 형성 또는 비가역적인 리튬 트랩 반응에 의한 것으로 보인다. 두 번째 사이클 이후로는 일정한 가역 용량을 유지하게 된다. 리튬-바이페닐 용액에 전극을 담근 다음 전지를 조립한 경우(Fig. 6c), 0.8-1.0 V에 달하는 인의 높은 작동 전압으로 인해 리튬이 전지 조립 전에 삽입이 되어 첫 방전 과정 없이도 충전이 가능했다. 이때 충전 용량은 약 800 mAh g^{-1}이며 평탄 전위 곡선을 보이는데, 이는 사전리튬화 과정에서 리튬-바이페닐 복합체의 산화/환원 전압인 0.3-0.4 V에 인의 방전 전압이 도달하는 것과 같은 양 만큼 리튬이 삽입되었음을 의미한다. 저자들은 이후 이어지는 사이클에서 사전리튬화를 거친 전극이 기존 전극과 동일한 전기화학 특성을 보인다는 것을 확인함으로써 사전리튬화 반응이 활물질 소재의 장기적인 안정성에도 악영향을 주지 않는다는 것을 증명하였다. 해당 연구에서는 인 뿐만 아니라 작동전압이 0.4-0.7 V으로 인보다 더 낮지만 리튬-바이페닐 복합체보다는 높은 주석 전극에도 동일한 방식으로 화학적 리튬화 반응을 일으키는 것이 가능하다는 것을 보였다. 이에 더하여 저자들은 1 M 리튬-바이페닐 복합체 용액이 대기 중에서도 어느 정도의 안정성을 보이며, 따라서 고환원성 리튬-방향족 탄화수소 용액을 활용하는 사전리튬화 기술의 상용화 가능성이 높다고 주장하였다.

가까운 미래에 상용화를 앞둔 음극 활물질이 아닌, 차세대 고전압 음극을 화학적으로 리튬화하는 반응은 앞서 기술한 바와 같이 단순한 방향족 탄화수소 분자들을 활용하는 것만으로도 구현될 수 있었다. 그러나 실질적으로 상용화를 목표로 하는 실리콘계 음극 또는 흑연이 포함된 상용 음극의 경우는 낮은 작동전압으로 인해 화학적 사전리튬화 처리를 하는 것에 근본적인 한계가 있었다. 최근에는 다양한 방식으로 리튬

-방향족 탄화수소 용액의 환원성을 극대화하여 실리콘계와 탄소계 음극의 초기 효율을 높일 수 있는 사전리튬화 기술들이 개발되어 보고되었다. 이어지는 장에서는 화학적 사전리튬화 기술의 최신 동향에 대해 소개하고자 한다.

2.2.2 화학적 사전리튬화의 예시: 실리콘계 음극

리튬-바이페닐 또는 리튬-나프탈렌 복합체의 전압은 0.3~0.4 V 정도로 충분히 낮지 않기 때문에 자발 반응을 통해 0.3 V 이하의 작동 전압을 갖는 실리콘계 고용량 음극에 리튬을 삽입하여 리튬-실리콘 합금을 형성하는 것은 열역학적으로 불가능하다. 그럼에도 불구하고, 첫 사이클에서 발생하는 SEI 형성 등의 비가역적인 반응을 최소화 하고자 화학적 사전리튬화 기술이 실리콘계 음극에도 적용되어 왔다.[44] 이 경우 상용 전해질인 카보네이트 계열 용액에서 형성되는 것과 완벽히 동일한 SEI를 형성하지는 못하더라도 어느 정도는 전극-전해질 계면을 안정화 하는 효과가 있다. 표면 안정화의 원리는 명확히 밝혀진 것은 아니지만 에테르 계열 리튬-방향족 탄화수소 용액과 전극 표면 간의 직접적인 반응 또는 고체고용체(solid-solution) 형태로 소량 실리콘계 활물질 및 전도성 탄소에 삽입된 리튬 이온과 전자가 셀 조립 시 전해질과 접촉함으로써 SEI를 형성하는 반응에 의한 것으로 예상할 수 있다. 이를 활용하여 고용량 음극의 초기효율을 개선한 연구 결과가 Fig. 7a와 7b에 나타나 있다.[24,31] Fig. 7a는 실리콘 나노입자를 리튬-나프탈렌 복합체 DME 용액에 담지하여 사전리튬화 처리를 한 결과이다. 사전리튬화를 하지 않은 경우 첫 사이클에서 비가역 용량이 약 26% 나타나는 것에 비하여, 사전리튬화를 거친 경우 초기 효율이 96.1%까지 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 그러나 이 경우에도 셀 조립 후 관찰된 개방회로전압(open-circuit voltage, OCV)이 약 0.7 V 근처로 리튬-실리콘 합금화 반응의 평형 전압인 0.3 V 높게 나타났다. 이는 합금화 반응을 통한 가용 리튬의 삽입 반응의 효과보다는 표면 안정화의 효과가 크게 나타났음을 의미한다. 한편, 실리콘 나노입자의 경우 분말 제조 방법 및 전극 제조 조성에 따라서 초기 효율이 최대 90% 대까지도 구현되므로 상대적으로 사전리튬화의 필요성이 덜 한 편이라고 할 수 있다. 상기 논문에서는 실리콘 음극의 표면 안정화를 통해 효율을 끌어올리고, 동일한 방식의 사전리튬화 처리를 통해 황을 황화리튬(Li_2S)의 형태로 변환시켜 양극으로 활용함으로써 고용량 전지를 구현했다. 황화리튬은 대기 중에서 반응성이 높으므로 공정성이 떨어지는데, 위와 같은 전기화학 반응을 활용하는 전지를 제작할 때 실리콘 음극에 가용 리튬을 대량으로 삽입할 수 있다면 양극의 사전리튬화 공정을 추가하지 않고도 고에너지밀도의 전지를 제작할 수 있을 것으로 보인다.

한편 실리콘 나노입자보다 용량은 적지만 장기 수명 특성이 우수하고 부피 팽창 및 스웰링 현상이 적은 것으로 알려져 있는 SiO_x 소재는 일반적으로 초기 쿨롱 효율이 70~80% 대에 머물러 사전리튬화 기술의 중요도가 매우 높다. Fig. 7b는 SiO_x와 탄소의 복합체(SiO_x/C)를 활물질로 활용한 전극을 리튬-바이페닐 복합체 THF 용액을 활용하여 사전리튬화를 진행한 결과이다.[24] 이 때, 활물질 대비 리튬-바이페닐 복합체의 상대적인 양을 증가시키면 점진적으로 초기 쿨롱 효율이 향상되었으며, 최종적으로는 90.0%의 초기 쿨롱 효율을 달성할 수 있었다. 그러나 사전리튬화 용액의 환원성 한계로 인해 가역적으로 활용할 수 있는 리튬을 삽입하지는 못한 것으로 보인다. 해당 연구에서는 추가적으로 SLMP를 활용해 사전리튬화를 진행한 SiO_x/C 전극과 용액 상 공정의 화학적 사전리튬화를 진행한 SiO_x/C 전극의 장기 수명 특성을 비교하였다. 그 결과 화학적 사전리튬화를 진행한 경우의 수명 특성이 더 우수하였는데, 그 이유는 SLMP를 활용한 경우 활물질과 첨가된 리튬이 접촉하는 부위에서 국부적인 과리튬화가 발생하고 반응이 균질하지 않아 활물질 내 변형이 불규칙하게 일어나 활물질 입자들의 미세구조가 파괴되었기 때문이었다. 이러한 결과는 사전리튬화 반응이 전극의 장기 특성에 악영향을 미치지 않기 위해서는, 사전리튬화 반응이 공간적으로 균일하게 일어나고 과도한 환원력이 작용하지 않아야 함을 의미한다. 즉, 고체-고체 간 계면에서 리튬 금속 등을 활용하는 사전리튬화 공정 대비 액체-고체 또는 기체-액체 간 계면을 통해서 균질하게 리튬 이온과 전자가 활물질에 삽입될 수 있는 방식의 공정이 상용화에 유리한 점이 있음을 의미한다.

최근에 와서야 실리콘계 소재에 화학적인 방법을 통해 가용 리튬을 삽입할 수 있는 기술들이 개발되었다.[12,14,33] Fig. 7c에 소개된 최신 연구 논문에서는 사전리튬화 용액의 환원성을 향상시키기 위해 방향족 탄화수소 분자 구조를 개질하였다.[14] 바이페닐 분자에 전자주개(electron donating) 역할을 하는 메틸(methyl) 기능기를 치환하여 리튬-바이페닐 복합체의 산화/환원 전압을 낮추는 방식을 도입한 것이다. 유기물 분자에 기능기 치환을 통해 산화/환원 전압을 조절하는 연구는 이전까지 유기물 이차전지(organic rechargeable batteries) 내 활물질 소재의 전압을 조절하기 위해 도입되어 왔다. 특히, 퀴논(quinone) 계열 양극 소재의 전압을 향상시키기 위해 전자받개(electron withdrawing) 형 기능기인 불소(F), 염소(Cl), 메톡시(methoxy) 기 등이

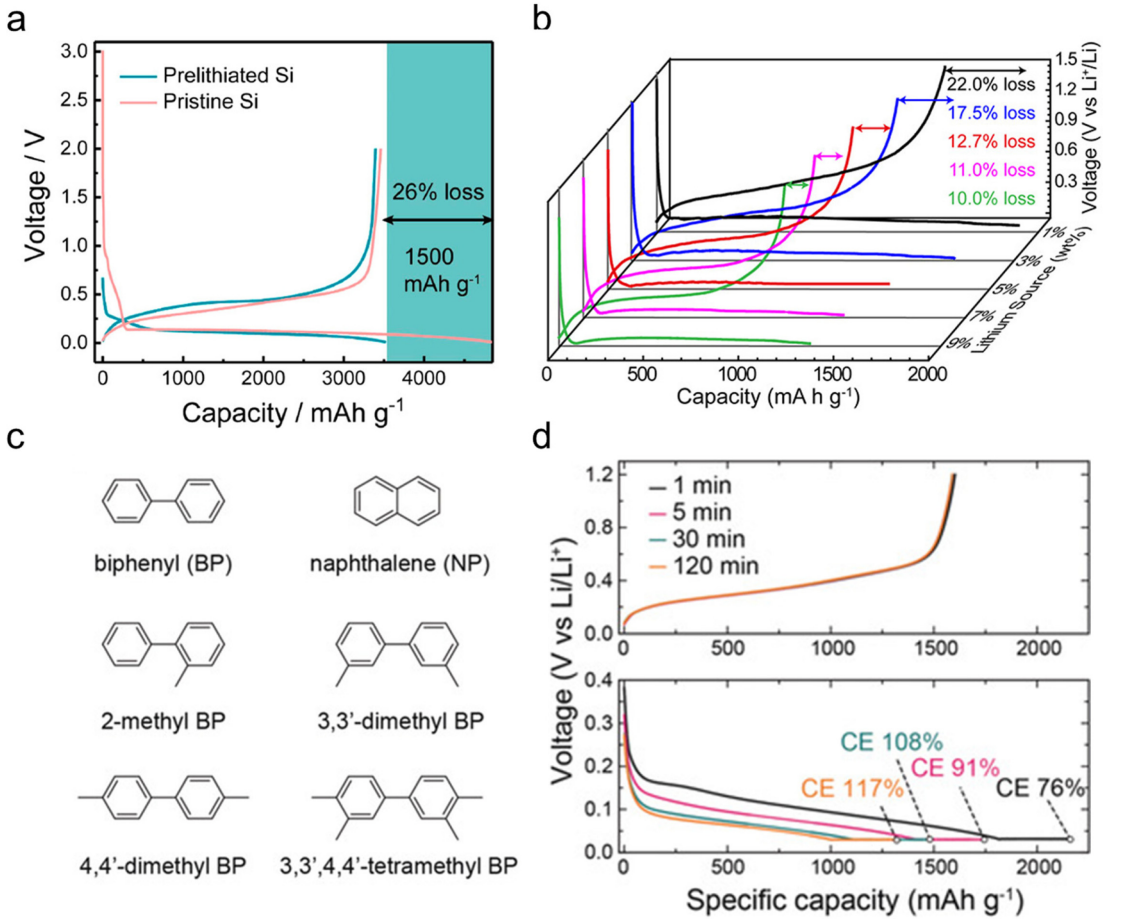

Fig. 7. 실리콘계 음극의 화학적 사전리튬화 적용 예시. (a) 리튬-나프탈렌 복합체 DME 용액을 활용한 사전리튬화 공정의 실리콘 음극 적용 예시, Reprinted with permission from Ref. 38. Copyright 2019 American Chemical Society. (b) 리튬-바이페닐 복합체 THF 용액을 활용한 사전리튬화 공정의 SiO_x 음극 적용 예시, Reprinted with permission from Ref. 39. Copyright 2019 American Chemical Society. (a)와 (b)의 예시는 리튬-방향족 탄화수소 복합체의 환원성 부족으로 인해 가용 리튬 삽입을 제외한 SEI 형성 및 표면 안정화 반응만 일어남. (c) 환원성 향상을 위한 메틸 작용기 치환을 통한 바이페닐 분자 구조 개질, (d) 리튬-4,4'-디메틸바이페닐 복합체 DME 용액을 활용한 사전리튬화 적용 SiO_x 음극의 사전리튬화 반응 시간에 따른 첫번째 충방전 곡선.[14]

활용되어 왔었다. 이러한 점에 착안하여 저자들은 사전리튬화 용액의 전압을 최초로 분자구조 디자인을 통해 낮출 수 있었다. 바이페닐 분자에 치환되는 메틸기의 위치와 개수에 따라 최저비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 에너지 준위가 달라졌으며 그에 따라 리튬-바이페닐 복합체의 전압이 기존 수준에서 크게 낮아지는 효과를 얻었다. 특히 4,4'-디메틸바이페닐, 2-메틸바이페닐, 3,3',4,4'-테트라메틸바이페닐의 경우 실리콘 산화물의 작동 전압인 0.2 V (v.s. Li/Li^+) 보다 낮아 SiO_x 음극에 리튬을 삽입할 수 있었다. Fig. 7d는 리튬-4,4'-디메틸바이페닐 복합체를 활용해 사전리튬화 처리가 된 SiO_x 음극의 첫 번째 방전-충전 곡선으로, 사전리튬화 반응의 시간을 조절함으로써 삽입되는 리튬의 양과 전극의 초기효율을 손쉽게 조절할 수 있으며, 사전리튬화 반응을 거치고 나서 소재의 가역 용량이 유지될 수 있음을 보여준다. 이렇듯 가용 리튬을 삽입하는 고환원성 사전리튬화 용액을 활용하고 시간과 온도 등의 변수 조절을 통해 사전리튬화의 정도를 조절하면 SiO_x 계 음극의 초기효율을 이상적인 값에 맞추는 것이 가능하다. 이상적인 초기효율은 전지 업체의 셀 제작 레시피에 따라, 전지의 전기화학 반응 설계에 따라 달라질 것이다.

최근에는 바이페닐이나 나프탈렌보다 산화/환원 전위가 낮은 방향족 탄화수소 이용해 화학적으로 SiO_x 음극을 사전리튬화 하는 연구들이 추가적으로 보고되고 있다. 한 가지 예시로, 9,9-디메틸-9하이드로플루오렌(9,9-dimethyl-9H-fluorene) 같은 화합물이 있다.[33] 이러한 새로운 화합물들에 대한 보고는 앞으로 더욱 증가할 것으로 보인다. 실제 상용화 과정에서의 관건은 대량 생산이 이미 이루어지고 있고 원가가 매우 낮은 바이페닐이나 나프탈렌보다 경제적으로 얼마나 효용이 있느냐는 점일 것이다.

2.2.3 화학적 사전리튬화의 예시: 탄소계 음극

SiO_x는 기존 흑연 소재에 비해 높은 1500 mAh g^{-1}에 달하는 용량을 발현하지만 장기 수명 특성에서 흑연보다 우수하지는 않다. 또한 Fig. 1b에서 설명한 바와 같이 음극의 용량이 1000 mAh g^{-1} 이상으로 커진다 하더라도 현재 개발된 NMC 계열의 양극재를 활용하는 경우에는 전지 전체 용량에 큰 이득이 없다. 이러한 이유로 이차전지 업계에서는 흑연과 SiO_x를 복합화하거나 혼입하여 사용하는 방식을 차세대 음극 제조 전략으로 채택하고 있다.[2,45-47] 현재까지 SiO_x 활물질의 낮은 초기 효율은 복합 고용량 음극 내 SiO_x의 함량을 15 wt% 이내로 제한해 왔다. 필자는 앞서 소개한 사전리튬화 기술이 상용화 된다면 복합 음극 내 SiO_x의 함량을 크게 증가시킬 수 있을 것으로 기대한다. 이를 위해서는 고환원성 사전리튬화 용액이 흑연과 SiO_x이 동시에 존재하는 음극에서도 같은 효과를 보여야 한다.

리튬과 합금을 형성하는 실리콘과는 달리 흑연은 그래핀 층 사이의 침입형 자리에 리튬 이온을 저장하는 인터칼레이션(intercalation) 반응을 통해 에너지를 저장한다. 문제는 흑연의 인터칼레이션 반응은 리튬 이온에만 국한되지 않는다는 점이다. 흑연은 다양한 양이온과 음이온을 그래핀 층 사이 공간에 저장할 수 있는 능력이 있다. 리튬, 나트륨, 칼륨 등 알칼리 금속 양이온 뿐만 아니라, 염소, 브롬 등 할로겐 음이온을 저장할 수 있다.[48,49] 더 나아가서 용매화 된 금속 양이온(solvated metal cations)과 같이 다원자로 이루어진 부피가 큰 이온들도 저장할 수 있다.[48,50,51] 용매화 이온 삽입 현상은 과거 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 기반 전해질을 사용하는 리튬이온전지에서는 흑연의 박리 및 구조 파괴를 일으켜 해결해야 하는 오랜 문제로 다루어져 온 바 있다. 한편, 나트륨 이온 전지에서는 에테르 계열의 용매와 용매화된 나트륨 이온의 가역적인 저장과 탈리를 활용해 천연 흑연(natural graphite)을 음극으로 이용하고 있다. 이러한 용매화 이온 삽입은 용매와 이온의 결합이 강한 에테르계 용액에서 흔히 일어나는 것으로 알려져 있다.

화학적 사전리튬화 공정의 고환원성 용액에는 에테르계 용매가 활용된다. 그 이유는 리튬-방향족 탄화수소 복합체의 낮은 산화/환원 전위, 즉 높은 환원력 하에서 카보네이트를 포함한 대부분의 유기 용매는 안정하지 않아서 리튬-방향족 탄화수소 분자가 복합체의 형태로 유지될 수 없기 때문이다. 에테르계 용매 기반의 리튬-방향족 탄화수소 복합체 용액 내에서 에테르 분자와 용매화 구조를 형성하는 리튬 이온은 자발적으로 흑연의 층 사이로 삽입될 수 있다. 이러한 용매화 이온의 삽입은 흑연 결정 구조의 급격한 부피 팽창을 야기하여 박리를 일으키거나, 그래핀 층 사이에서 용매가 환원 분해되며 흑연의 구조를 망가뜨릴 수 있는 것으로 알려져 있다.[50] 특히, 리튬이온전지 음극으로 활용되는 인조 흑연은(artificial graphite 또는 synthetic graphite) 작은 흑연 입자들이 구형의 2차 입자로 뭉쳐져 있도록 구상화 되어 있어 급격한 격자 상수의 팽창은 미세 구조를 비가역적으로 망가뜨린다. 따라서, 흑연과 실리콘계 활물질의 복합 전극은 일반적인 고환원성 사전리튬화 용액 내에서 비가역적인 열화를 겪을 수 있다. 반면, 하드 카본의 경우 용매화 이온 삽입 반응을 일으키지 않기 때문에 안정적으로 화학적 사전리튬화 공정을 통해 초기 효율을 개선하는 것이 가능하다(Fig. 8a).[30]

재미있게도 흑연의 용매화 이온 삽입 반응을 억제하고 리튬 이온만 선택적으로 삽입할 수 있는 화학적 사전리튬화 용액 개발에 대한 연구 결과를 최근 두 개의 다른 그룹이 비슷한 시기에 보고 하였다.[12, 52] 두 연구 논문에서 제시한 사전리튬화 용액은 매우 유사하다. 중국 우한 대학의 Xinping Ai 교수 연구팀에서는 흑연의 용매화 이온 삽입 반응을 억제하기 위해 공간적으로 큰 용매화 이온을 만드는 것이 중요하다고 서술하였다.[52] 이에 따라 리튬 이온과 강하게 용매화 구조를 이루며 구조적으로 부피가 큰 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran, 줄여서 2-meTHF)을 리튬-바이페닐 복합체 용액의 용매로 선정하였다. 저자들은 2-meTHF를 활용할 경우 DME나 THF에 비해 리튬-바이페닐 복합체의 전압이 더욱 낮아질 수 있음을 보였으며, 이를 리튬 이온과 용매 간 강한 상호작용의 결과로 해석하였으나 분극도가 유사한 에테르 용매들이 이루는 용매화 구조 차이에 대한 실험적 증거는 제시하지 않았다. 반면, 한국과학기술연구원(KIST)의 이민아 박사 연구팀에서는 리튬 이온과 약하게 용매화 구조를 이루며 용매-분리 이온쌍(solvent-separated ion pair, 줄여서 SSIP) 구조보다는 접촉 이온쌍(contact ion pair, 줄여서 CIP) 형태를 선호하는 용매로 2-meTHF와 테트라하이드로피란

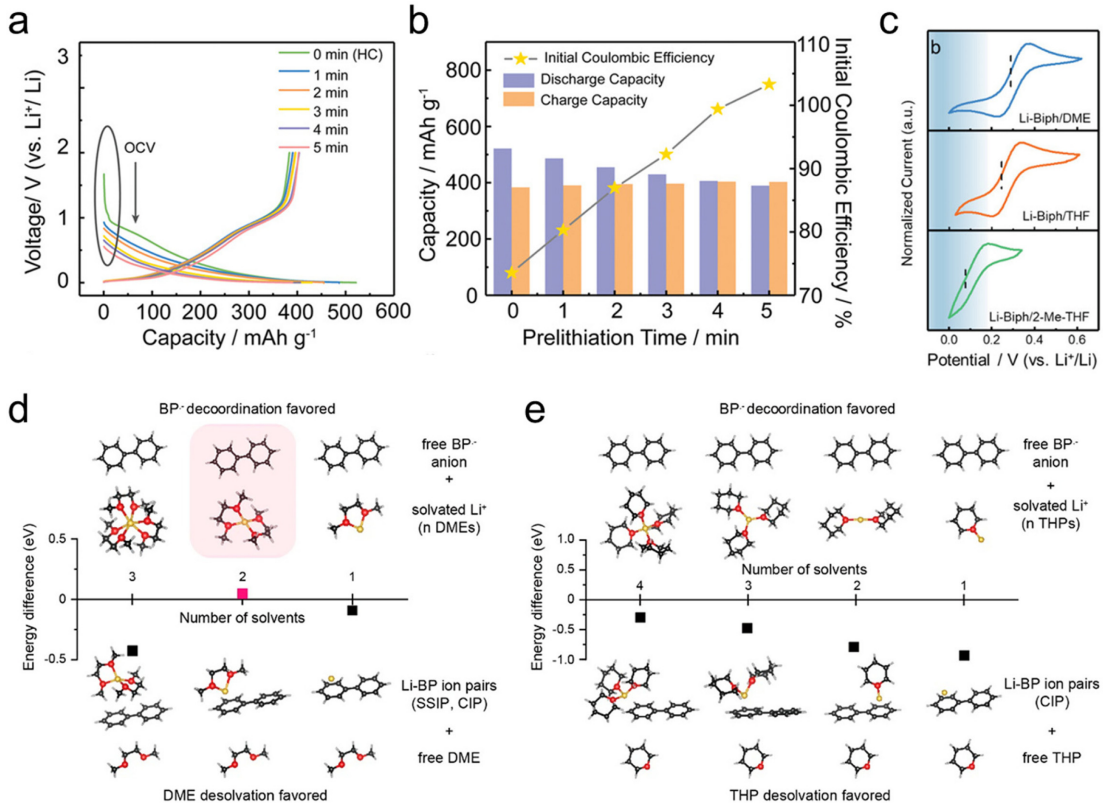

Fig. 8. 탄소계 음극의 화학적 사전리튬화 적용 예시. (a) 리튬-나프탈렌 복합체 DME 용액을 활용한 사전리튬화 공정의 하드 카본 음극 적용 예시, (b) 사전리튬화 반응 시간에 따른 하드 카본 음극의 초기 효율과 방전 및 충전 용량,[30] (c) 리튬-바이페닐 복합체 용액의 용매별 순환전류 곡선 변화,[52] (d) 리튬-바이페닐 복합체 DME 용액 내 이온쌍 구조 및 리튬 탈용매화 과정과 (e) 리튬-바이페닐 복합체 THP 용액 내 이온쌍 구조 및 리튬 탈용매화 과정의 비교. 용매화력이 높은 DME 용매의 경우 SSIP 또는 완전용매화 리튬 이온을 탈용매화 과정 중 생성하지만 용매화력이 낮은 THP 용매의 경우 CIP 형태의 이온쌍 구조를 탈용매화 과정 중 지속적으로 유지하여 흑연의 용매화 이온 삽입 반응을 억제할 수 있음, Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright 2021 American Chemical Society.

(tetrahydropyran, 줄여서 THP)을 선정하였다.[12] 저자들은 핵자기공명분광법(Nuclear Magnetic Resonance, NMR), 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared, FTIR) 등 분광학 기법과 제일원리계산을 활용해 용매별 이온쌍 구조의 차이를 규명하였다. 더 나아가 CIP를 형성하는 용매의 경우 리튬 이온의 탈용매화(desolvation) 과정에서 용매 분자들로 완전히 둘러싸이지 않고 바이페닐 래디컬 음이온과 마지막까지 결합을 유지함을 제일원리계산을 활용해 밝혀냈다(Fig. 8c). 그 결과 분자 구조적으로(sterically) 리튬 이온과의 상호작용이 약한 용매들을 활용한 리튬-바이페닐 복합체 2-meTHF 용액과 동일 복합체 THP 용액은 모두 흑연의 용매화 이온 삽입 반응을 일으키지 않았다. 정 반대의 이유로 선정되었으나, 두 논문은 흑연 음극의 화학적 사전리튬화 반응을 최초로 구현해 냈다는 점에서 의의를 가진다.

KIST의 연구 논문은 흑연의 화학적 사전리튬화 반응을 구현한 것에서 더 나아가서 흑연-SiO_x 복합 음극을 화학적으로 사전리튬화 하였다. 이를 통해, 흑연과 SiO_x가 동일한 질량으로 혼입되어 900-1000 mAh g^{-1}의 고용량을 발현하는 음극의 초기쿨롱효율을 자유자재로 조절할 수 있었다. 고용량, 고초기효율 흑연-SiO_x 음극과 고니켈 NMC 양극($LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, 줄여서 NMC622)으로 완전 전지를 제작하여 사전리튬화 처리를 하지 않은 경우 대비 약 39%만큼 향상된 509 Wh kg^{-1}의 전지 에너지 밀도를 얻었다(Fig. 9a). 사전리튬화를 통한 전지 에너지밀도의 상승폭은 양극 활물질의 용량이 커질수록 더욱 커진다(Fig. 9b). 이는

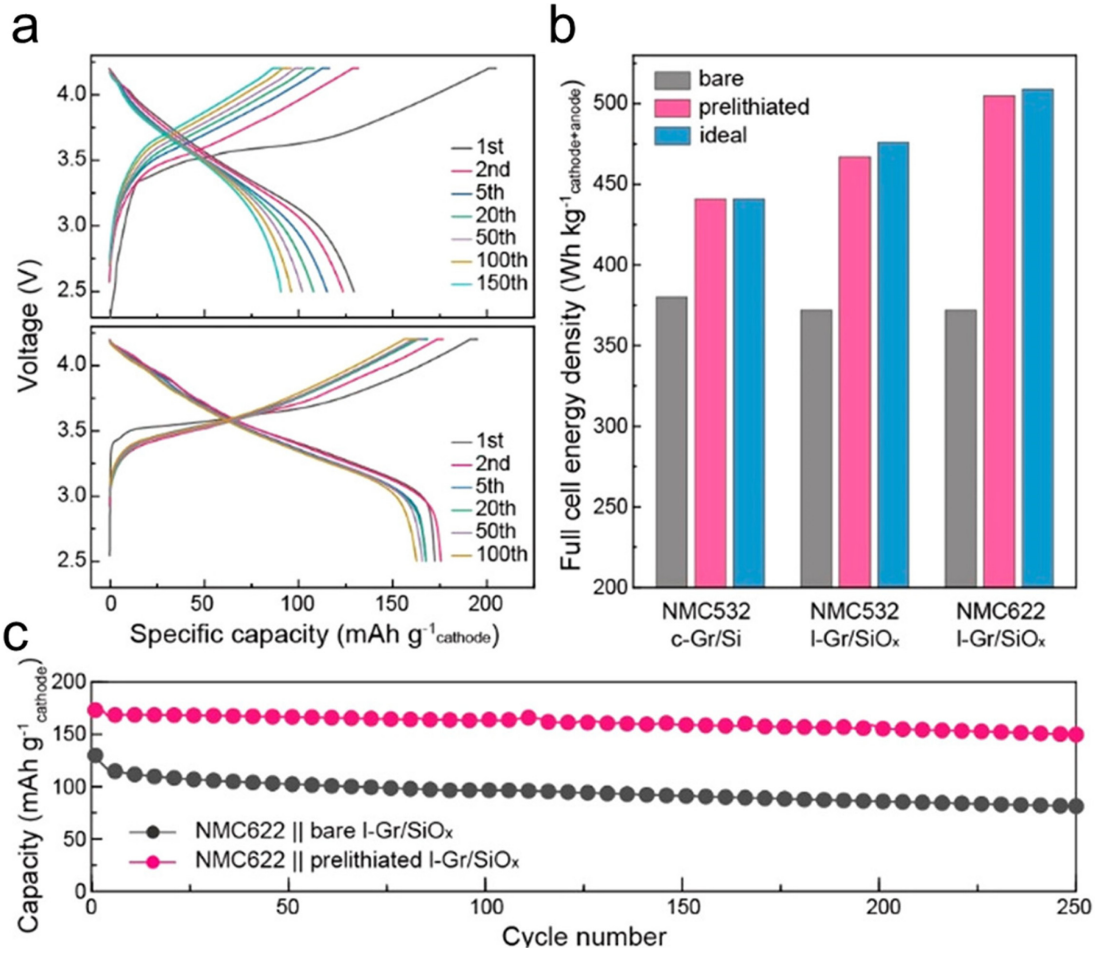

Fig. 9. 흑연-SiO_x 복합 음극의 화학적 사전리튬화 적용 예시. (a) 사전리튬화를 거치지 않은 복합 음극과 (상단) 사전리튬화 된 복합 음극을 (하단) NMC622 양극과 결합하여 제작한 완전 전지의 충방전 곡선, (b) 다양한 양극과 흑연-실리콘계 복합 음극을 결합한 완전 전지의 이상적인 에너지 밀도 (파란 막대), 사전리튬화 없이 얻은 가용 에너지 밀도 (회색 막대), 사전리튬화를 통해 얻은 가용 에너지 밀도 (분홍 막대), (c) (a)에 해당하는 전지의 장기 수명 특성, Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright 2021 American Chemical Society.

양극 활물질의 용량이 커질수록 전지 내 양극 활물질의 함량이 줄어들고 음극 활물질의 상대적인 함량이 커지기 때문이다. 즉, 설계된 전지의 에너지 밀도가 커지면 커질수록 사전리튬화 기술의 중요성도 커지게 된다. 저자들은 더 나아가 화학적 사전리튬화의 실증 가능성을 판단하기 위하여 화학적 사전리튬화 공정을 거친 전극을 활용해 제작한 완전 전지의 수명 특성을 평가하였다. 사전리튬화 된 흑연-SiO_x 음극과 NMC622 양극으로 구성된 전지는 Fig. 9c에 나타난 바와 같이 250 사이클 동안 약 87%의 용량 유지율을 보여 화학적 사전리튬화가 흑연-SiO_x 복합 음극의 미세 구조나 표면 구조 등에 악영향을 미치지 않음을 증명하였다. 이러한 결과는 최근 중국과학원(Chinese academy of science, CAS) Yu Guo-Guo 박사 연구팀에서 보고한 SLMP 활용 사전리튬화 기술이 전극 장기 안정성에 미치는 영향에 대한 연구 결과와 대조적이었다.[44] SLMP를 전극에 첨가하여 SiO_x 전극을 사전리튬화 한 경우, 첨가제와 활물질의 접촉 지점에서 국부적인 과리튬화 반응이 유발되어 SiO_x 활물질의 미세구조가 파괴되는 현상이 관찰된 것이다. 사전리튬화 기술이 전극의 장기적인 특성에 미치는 영향에 대해서는 보고된 바가 많지 않으나, 상기 연구 결과는 사전리튬화 기술이 단순히 부족한 리튬을 첨가하는 것에서 그치지 않고, 균일하고 안정적인 반응을 통해 전극의 미세

구조, 활물질의 결정 구조, 전극-전해질 계면 구조 등을 안정하게 유지하는 것이 중요하다는 것을 보여준다.

3. 결 론

본 리뷰 논문에서는 차세대 리튬이온전지 개발을 위해 새롭게 주목받고 있는 사전리튬화 기술을 원리 및 공정에 따라 간략하게 소개하였다. 사전리튬화 기술은 크게 리튬 함유 분말 첨가제, 금속학적 합금화 반응, 전기화학적 리튬화 반응, 화학적 리튬화 반응 등을 활용하는 방식으로 구분된다. 그 중에서도 전극 내 모든 활물질을 균일하게 리튬화 할 수 있고, 지엽적인 과리튬화를 일으키지 않을 수 있는 방식은 액체-고체 간 반응을 활용하는 전기화학적 사전리튬화 및 화학적 사전리튬화 기술이라고 할 수 있다. 오랜 기간 동안 전기화학적 사전리튬화는 경제적인 이유로, 화학적 사전리튬화는 근본적인 환원 능력 부족의 이유로 인해 산업계에서 큰 관심을 갖지 않은 기술이었다. 그러나 최근 개발된 신규 기술들은 화학적 사전리튬화의 근본적인 한계를 극복함으로써 화학적 사전리튬화 기술의 상용화 가능성을 크게 높인 것으로 보인다. 화학적 사전리튬화에 활용되는 방향족 탄화수소 소재의 분자 단위 개질, 에테르계 용매와의 상호 작용을 고려한 이온쌍 구조 디자인 등의 기술은 리튬이온전지 및 유기물 이차전지 분야에서 지금까지 축적되어온 지식을 활용하여 개발되어 화학적 사전리튬화 기술의 효용을 크게 향상시켰다. 더욱이 리튬 금속 분말이나 고체 나노 분말 첨가제보다 현저히 낮은 사전리튬화 용액의 폭발 위험은 양산 가능성을 높이는 중요한 요소이다.

이러한 화학적 사전리튬화가 실제 전지 양산에 적용되는 경로로는 크게 두가지 방식이 있을 것으로 예상된다. 첫 번째는 음극 활물질을 생산하는 소재 업체에서 사전리튬화 반응을 거친 활물질을 고효율, 고용량 음극 소재를 전지 업체에 납품하는 것이다. 이 경우, 분말 형태의 활물질을 반응 시킨 뒤 높은 효율로 회수하는 공정이 개발되어야 하며, 사전리튬화를 거쳐 매우 낮은 전위, 즉, 매우 높은 반응성을 갖는 분말 시료를 건조 대기 조건 하에서, 그리고 슬러리 제조 공정 하에서 안정화하는 기술의 개발도 필수적일 것이다. 두 번째는 리튬이차전지 셀을 생산하는 전지 업체가 납품 받은 활물질을 활용해 롤-투-롤 방식으로 제작된 전극을 통째로 롤-투-롤 방식으로 셀 조립 직전에 사전리튬화하는 방식이다. 이 경우에는 사전리튬화를 거친 전극이 일반 대기 중에 노출되지 않도록 안정하게 유지하는 자동화 셀 제작 설비를 구축하거나, 사전리튬화된 전극을 전극 단위에서 처리하여 건조 대기 하에서 안정화하는 기술의 개발이 필요할 것으로 예상된다. 두 방식 모두에서 경제성을 최대한으로 향상시키기 위해서는 방향족 탄화수소 분자 소재 및 휘발성이 있는 에테르계 용매의 손실을 최소화하거나 회수하여 재사용하는 공정 개발이 필요할 것으로 예상된다. 경제성과 양산성이 높으면서 동시에 전지의 수명 및 출력 특성을 저해하지 않는 화학적 사전리튬화 기술의 개발은 고용량, 고효율, 고출력, 고수명 특성을 갖는 일명 패러독스 소재 개발의 가능성을 높였다. 이렇게 개발된 원천 기술이 실제 산업계에 적용되어 차세대 고에너지 리튬이온전지에 성공적으로 적용되길 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유과제(과제번호 2E30993)의 지원을 받아 수행되었음. 본 연구는 과학기술정보통신부(MSIT) 한국연구재단(NRF) 우수신진연구(과제번호 2021R1C1C1006721)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. Axsen, J.; Plötz, P.; Wolinetz, M., Crafting strong, integrated policy mixes for deep CO_2 mitigation in road transport. *Nat. Clim. Change* **2020,** *10*, 809.
2. Choi, J. W.; Aurbach, D., Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* **2016,** *1*, 16013.
3. Hong, J.; Gent, W. E.; Xiao, P.; Lim, K.; Seo, D.-H.; Wu, J.; Csernica, P. M.; Takacs, C. J.; Nordlund, D.; Sun, C.-J.; Stone, K. H.; Passarello, D.; Yang, W.; Prendergast, D.; Ceder, G.; Toney, M. F.; Chueh, W. C., Metal–oxygen decoordination stabilizes anion redox in Li-rich oxides. *Nature Materials* **2019,** *18(3)*, 256-265.
4. Zheng, J.; Lochala, J. A.; Kwok, A.; Deng, Z. D.; Xiao, J., Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications. *Advanced Science* **2017,** *4*, 1700032.
5. Wang, C.; Wu, H.; Chen, Z.; McDowell, M. T.; Cui, Y.; Bao, Z., Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat. Chem.* **2013,** *5*, 1042.
6. Jia, H.; Zou, L.; Gao, P.; Cao, X.; Zhao, W.; He, Y.; Engelhard, M. H.; Burton, S. D.; Wang, H.; Ren, X.; Li, Q.; Yi, R.; Zhang, X.; Wang, C.; Xu, Z.; Li, X.; Zhang, J. G.; Xu, W., High-Performance Silicon Anodes Enabled By Nonflammable Localized High-Concentration Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2019,** *9*, 1900784.
7. Shen, D.; Huang, C.; Gan, L.; Liu, J.; Gong, Z.; Long, M., Rational Design of Si@SiO2/C Composites Using Sustainable Cellulose as a Carbon Resource for Anodes

in Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018,** *10(9)*, 7946-7954.
8. Liu, Z.; Yu, Q.; Zhao, Y.; He, R.; Xu, M.; Feng, S.; Li, S.; Zhou, L.; Mai, L., Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2019,** *48*, 285.
9. Lu, W.; Zhou, X.; Liu, Y.; Zhu, L., Crack-Free Silicon Monoxide as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020,** *12(51)*, 57141.
10. Asenbauer, J.; Eisenmann, T.; Kuenzel, M.; Kazzazi, A.; Chen, Z.; Bresser, D., The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels* **2020,** *4(11)*, 5387-5416.
11. Placke, T.; Kloepsch, R.; Dühnen, S.; Winter, M., Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017,** *21(7)*, 1939-1964.
12. Choi, J.; Jeong, H.; Jang, J.; Jeon, A. R.; Kang, I.; Kwon, M.; Hong, J.; Lee, M., Weakly Solvating Solution Enables Chemical Prelithiation of Graphite–SiOx Anodes for High-Energy Li-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2021,** *143(24)*, 9169-9176.
13. Holtstiege, F.; Bärmann, P.; Nölle, R.; Winter, M.; Placke, T., Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges. *Batteries* **2018,** *4*, 4.
14. Jang, J.; Kang, I.; Choi, J.; Jeong, H.; Yi, K.-W.; Hong, J.; Lee, M., Molecularly Tailored Lithium–Arene Complex Enables Chemical Prelithiation of High-Capacity Lithium-Ion Battery Anodes. *Angewandte Chemie International Edition* **2020,** *59(34)*, 14473-14480.
15. Li, X.; Sun, X.; Hu, X.; Fan, F.; Cai, S.; Zheng, C.; Stucky, G. D., Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries. *Nano Energy* **2020,** *77*, 105143.
16. Zhang, F.; Yang, J., Boosting initial coulombic efficiency of Si-based anodes: a review. *Emergent Materials* **2020,** *3*, 369.
17. Zou, K.; Deng, W.; Cai, P.; Deng, X.; Wang, B.; Liu, C.; Li, J.; Hou, H.; Zou, G.; Ji, X., Prelithiation/Presodiation Techniques for Advanced Electrochemical Energy Storage Systems: Concepts, Applications, and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* **2021,** *31*, 2005581.
18. de la Llave, E.; Borgel, V.; Park, K.-J.; Hwang, J.-Y.; Sun, Y.-K.; Hartmann, P.; Chesneau, F.-F.; Aurbach, D., Comparison between Na-Ion and Li-Ion Cells: Understanding the Critical Role of the Cathodes Stability and the Anodes Pretreatment on the Cells Behavior. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016,** *8(3)*, 1867-1875.
19. Zhao, J.; Lu, Z.; Wang, H.; Liu, W.; Lee, H. W.; Yan, K.; Zhuo, D.; Lin, D.; Liu, N.; Cui, Y., Artificial Solid Electrolyte Interphase-Protected LixSi Nanoparticles: An Efficient and Stable Prelithiation Reagent for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015,** *137*, 8372.
20. Ai, G.; Wang, Z.; Zhao, H.; Mao, W.; Fu, Y.; Yi, R.; Gao, Y.; Battaglia, V.; Wang, D.; Lopatin, S.; Liu, G., Scalable process for application of stabilized lithium metal powder in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2016,** *309*, 33-41.
21. Forney, M. W.; Ganter, M. J.; Staub, J. W.; Ridgley, R. D.; Landi, B. J., Prelithiation of Silicon–Carbon Nanotube Anodes for Lithium Ion Batteries by Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP). *Nano Letters* **2013,** *13(9)*, 4158-4163.
22. Pan, Q.; Zuo, P.; Mu, T.; Du, C.; Cheng, X.; Ma, Y.; Gao, Y.; Yin, G., Improved electrochemical performance of micro-sized SiO-based composite anode by prelithiation of stabilized lithium metal powder. *Journal of Power Sources* **2017,** *347*, 170-177.
23. Wang, Z.; Fu, Y.; Zhang, Z.; Yuan, S.; Amine, K.; Battaglia, V.; Liu, G., Application of Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP®) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2014,** *260*, 57-61.
24. Meng, Q.; Li, G.; Yue, J.; Xu, Q.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G., High-Performance Lithiated SiOx Anode Obtained by a Controllable and Efficient Prelithiation Strategy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019,** *11*, 32062.
25. Xu, H.; Li, S.; Zhang, C.; Chen, X.; Liu, W.; Zheng, Y.; Xie, Y.; Huang, Y.; Li, J., Roll-to-roll prelithiation of Sn foil anode suppresses gassing and enables stable full-cell cycling of lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2019,** *12(10)*, 2991-3000.
26. Zhao, J.; Sun, J.; Pei, A.; Zhou, G.; Yan, K.; Liu, Y.; Lin, D.; Cui, Y., A general prelithiation approach for group IV elements and corresponding oxides. *Energy Storage Materials* **2018,** *10*, 275.
27. Domi, Y.; Usui, H.; Iwanari, D.; Sakaguchi, H., Effect of Mechanical Pre-Lithiation on Electrochemical Performance of Silicon Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2017,** *164(7)*, A1651-A1654.
28. Kim, H. J.; Choi, S.; Lee, S. J.; Seo, M. W.; Lee, J. G.; Deniz, E.; Lee, Y. J.; Kim, E. K.; Choi, J. W., Controlled Prelithiation of Silicon Monoxide for High Performance Lithium-Ion Rechargeable Full Cells. *Nano Lett.* **2016,** *16*, 282.
29. Nayak, P. K.; Penki, T. R.; Markovsky, B.; Aurbach, D., Electrochemical Performance of Li- and Mn-Rich Cathodes in Full Cells with Prelithiated Graphite Negative Electrodes. *ACS Energy Letters* **2017,** *2(3)*, 544-548.
30. Shen, Y.; Qian, J.; Yang, H.; Zhong, F.; Ai, X., Chemically Prelithiated Hard-Carbon Anode for High Power and High Capacity Li-Ion Batteries. *Small* **2020,** *16(7)*, 1907602.
31. Shen, Y.; Zhang, J.; Pu, Y.; Wang, H.; Wang, B.; Qian,

J.; Cao, Y.; Zhong, F.; Ai, X.; Yang, H., Effective Chemical Prelithiation Strategy for Building a Silicon/Sulfur Li-Ion Battery. *ACS Energy Letters* **2019,** *4(7)*, 1717-1724.
32. Wang, G.; Li, F.; Liu, D.; Zheng, D.; Luo, Y.; Qu, D.; Ding, T.; Qu, D., Chemical Prelithiation of Negative Electrodes in Ambient Air for Advanced Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019,** *11*, 8699.
33. Zhang, X.; Qu, H.; Ji, W.; Zheng, D.; Ding, T.; Qiu, D.; Qu, D., An electrode-level prelithiation of SiO anodes with organolithium compounds for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2020,** *478*, 229067.
34. Jeżowski, P.; Crosnier, O.; Deunf, E.; Poizot, P.; Béguin, F.; Brousse, T., Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt. *Nat. Mater.* **2018,** *17*, 167.
35. Sun, Y.; Lee, H. W.; Seh, Z. W.; Liu, N.; Sun, J.; Li, Y.; Cui, Y., High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss. *Nature Energy* **2016,** *1*, 15008.
36. Marinaro, M.; Weinberger, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M., Toward pre-lithiatied high areal capacity silicon anodes for Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016,** *206*, 99-107.
37. Zhao, J.; Lee, H.-W.; Sun, J.; Yan, K.; Liu, Y.; Liu, W.; Lu, Z.; Lin, D.; Zhou, G.; Cui, Y., Metallurgically lithiated SiO_x anode with high capacity and ambient air compatibility. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016,** *113(27)*, 7408-7413.
38. Zhao, J.; Lu, Z.; Liu, N.; Lee, H.-W.; McDowell, M. T.; Cui, Y., Dry-air-stable lithium silicide–lithium oxide core–shell nanoparticles as high-capacity prelithiation reagents. *Nature Communications* **2014,** *5* (1), 5088.
39. Wang, F.; Wang, B.; Li, J.; Wang, B.; Zhou, Y.; Wang, D.; Liu, H.; Dou, S., Prelithiation: A Crucial Strategy for Boosting the Practical Application of Next-Generation Lithium Ion Battery. *ACS Nano* **2021,** *15* (2), 2197-2218.
40. Canters, G. W.; de Boer, E., Alkali N.M.R. experiments on the radical ion pairs of biphenyl and fluorenone. *Mol. Phys.* **1973,** *26*, 1185.
41. Takeshita, T.; Hirota, N., Alkali metal NMR studies of radical anion solutions. *J. Chem. Phys.* **1973,** *58*, 3745.
42. Peeks, M. D.; Claridge, T. D. W.; Anderson, H. L., Aromatic and antiaromatic ring currents in a molecular nanoring. *Nature* **2017,** *541*, 200.
43. Wiberg, K. B., Antiaromaticity in Monocyclic Conjugated Carbon Rings. *Chem. Rev.* **2001,** *101*, 1317.
44. Yan, M.-Y.; Li, G.; Zhang, J.; Tian, Y.-F.; Yin, Y.-X.; Zhang, C.-J.; Jiang, K.-C.; Xu, Q.; Li, H.-L.; Guo, Y.-G., Enabling SiOx/C Anode with High Initial Coulombic Efficiency through a Chemical Pre-Lithiation Strategy for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020,** *12* (24), 27202-27209.
45. Chae, S.; Choi, S. H.; Kim, N.; Sung, J.; Cho, J., Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020,** *59*, 110.
46. Li, P.; Hwang, J. Y.; Sun, Y. K., Nano/Microstructured Silicon-Graphite Composite Anode for High-Energy-Density Li-Ion Battery. *ACS Nano* **2019,** *13*, 2624.
47. Li, P.; Kim, H.; Myung, S. T.; Sun, Y. K., Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2021,** *35*, 550.
48. Kim, H.; Hong, J.; Yoon, G.; Kim, H.; Park, K.-Y.; Park, M.-S.; Yoon, W.-S.; Kang, K., Sodium intercalation chemistry in graphite. *Energy & Environmental Science* **2015,** *8* (10), 2963-2969.
49. Ming, J.; Cao, Z.; Wahyudi, W.; Li, M.; Kumar, P.; Wu, Y.; Hwang, J. Y.; Hedhili, M. N.; Cavallo, L.; Sun, Y. K.; Li, L. J., New Insights on Graphite Anode Stability in Rechargeable Batteries: Li Ion Coordination Structures Prevail over Solid Electrolyte Interphases. *ACS Energy Letters* **2018,** *3*, 335.
50. Jiang, L.-L.; Yan, C.; Yao, Y.-X.; Cai, W.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q., Inhibiting Solvent Co-Intercalation in a Graphite Anode by a Localized High-Concentration Electrolyte in Fast-Charging Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2021,** *60* (7), 3402-3406.
51. Xing, L.; Zheng, X.; Schroeder, M.; Alvarado, J.; von Wald Cresce, A.; Xu, K.; Li, Q.; Li, W., Deciphering the Ethylene Carbonate-Propylene Carbonate Mystery in Li-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2018,** *51*, 282.
52. Shen, Y.; Shen, X.; Yang, M.; Qian, J.; Cao, Y.; Yang, H.; Luo, Y.; Ai, X., Achieving Desirable Initial Coulombic Efficiencies and Full Capacity Utilization of Li-Ion Batteries by Chemical Prelithiation of Graphite Anode. *Advanced Functional Materials* **2021,** *31* (24), 2101181.