

전고체 리튬 이차전지용 합금계 음극 소재의 연구 동향

윤정명^{1,2} · 박철민^{1,2,†}

¹금오공과대학교 신소재공학과, 경북 구미시 대학로61

²금오공과대학교 에너지공학융합전공, 경북 구미시 대학로61

(2023년 10월 28일 접수, 2023년 11월 20일 수정, 2023년 11월 25일 채택)

Recent Progress of Alloy-Based All-Solid-State Li-Ion Battery Anodes

Jeong-Myeong Yoon^{1,2} and Cheol-Min Park^{1,2,†}

¹School of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Republic of Korea

²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Republic of Korea

(Received October 28, 2023; Revised November 20, 2023; Accepted November 25, 2023)

The increasing demand for high-performance energy storage systems has highlighted the limitations of conventional Li-ion batteries (LIBs), particularly regarding safety and energy density. All-solid-state batteries (ASSBs) have emerged as a promising next-generation energy storage system, offering the potential to address these issues. By employing nonflammable solid electrolytes and utilizing high-capacity electrode materials, ASSBs have demonstrated improved safety and energy density. Automotive and energy storage industries, in particular, have recognized the significance of advancing ASSB technology. Although the use of Li metal as ASSB anode is promising due to its high theoretical capacity and the expectation that Li dendrites will not form in solid electrolytes, persistent problems with Li dendrite formation during cycling remain. Therefore, the exploration of novel high-performance anode materials for ASSBs is highly important. Recent research has focused extensively on alloy-based anodes for ASSBs, owing to their advantages of no dendrite formation and high-energy density. This study provides a comprehensive review of the latest advancements and challenges associated with alloy-based anodes for ASSBs.

Keywords: All-solid-state-battery, Anode materials, Alloy-based anode, Li-ion battery, Solid electrolyte

1. 서론

리튬이온 전지는 뛰어난 에너지 밀도와 충·방전 효율성으로 인해 에너지 저장 시스템 분야에서 기존의 전지들에 비해 혁신적인 발전을 이끌어내며, 우리의 삶을 더욱 편리하고 풍요롭게 만드는 데 적극적으로 기여해왔다. 휴대용 전자기기를 포함한 무선 전자장비를 사용할 수 있게 해주는 것은 물론, 드론과 ESS (Energy Storage System)를 통해 새로운 가능성을 열어주며, 전기 자동차의 보급을 앞당기고 있다. 그러나, 리튬이온 전지는 가연성 액체 전해질을 포함하고 있어 온도 및 외부 충격에 매우 민감하며 액체 전해질의 누수로 인한 화재

및 폭발의 우려가 있다 [1]. 리튬이온 전지의 안전성 문제가 지속적으로 논의됨에 따라, 리튬이온 전지보다 더 안전한 차세대 에너지 저장 장치로서 전고체전지가 주목받고 있다 [2]. 전고체전지는 전해질이 고체인 것을 제외하면 리튬이온 전지와 동일한 구조와 작동 방식을 갖는다. 충전 과정에서 양극으로부터 리튬이온이 고체 전해질을 통해 음극으로 이동하며 전기적 에너지가 화학적 에너지로 저장되며, 반대로 방전 과정에서는 음극에 저장된 리튬이온이 고체전해질을 통해 양극으로 이동하여 화학적 에너지는 전기적 에너지로 활용된다 [3]. 이외에도 전해질을 가연성 액체에서 불연성 고체 상태로 바꾼다면 단순히 발화 및 화재의 위험성이 제거될 뿐만 아니라, 현재 리튬이온 전지의 다양한 문제가 해결될 수 있다. 게다가, 고체전해질은 높은 기계적 강도를 가지며 유동성이 없기 때문에 리튬이온 전지 제조

[†]Corresponding author: cmpark@kumoh.ac.kr

윤정명: 박사과정, 박철민: 교수

공정에서 화재와 관련된 안전성 부품과 분리막을 사용하지 않고 그 공간을 전극 활물질로 대체함으로써 에너지 밀도를 높이고, 제조 공정의 단순화 및 대형화에 용이하다 [4]. 전고체전지 연구 초기에는 흑연의 약 10배에 달하는 높은 이론용량(3860 mAh g^{-1}) 및 매우 낮은 반응전위(-3.04 V vs. SHE)를 갖는 리튬 금속을 음극으로 적용하고자 하였다. 연구자들은 리튬 금속을 음극소재로 적용하면 고체전해질의 높은 기계적 강도를 토대로 리튬이온 전지에서 나타나는 리튬 수지상 성장이 물리적으로 억제되어 정상적인 구동이 가능할 것으로 예상하였다 [5,6]. 하지만, 실제 구동환경에서 고체전해질을 사용하더라도 리튬 금속은 충·방전 시 급격한 부피 변화를 겪어 고체전해질과의 계면 접촉이 점차 상실되며, 리튬 금속 내부에 공극이 생성되는 동시에 고체전해질의 표면 혹은 내부의 공극을 통해 리튬 수지상이 자라나면서 단락이 발생한다 [7-10]. 리튬 금속의 낮은 반응전위는 고체전해질이 안정적으로 유지되는 전압 범위를 벗어나 고체전해질과의 계면에서 고체전해질의 분해를 유도하여 성능을 저하시킨다. 고체전해질의 분해 반응은 전류 밀도가 높을수록 심화되며, 이러한 이유들로 인해 리튬 금속을 전고체전지의 음극으로 적용하기에는 어려움이 있다 [11-13].

리튬 금속 음극의 단점을 극복하고자, 다양한 전고체전지용 음극소재가 연구되었다. 탄소계 음극소재는 낮은 생산단가 및 안정적인 수명 특성을 가져 리튬이온전지의 음극으로 오랫동안 자리매김해왔으나 전고체전

지용 음극소재로 적용 시, 낮은 반응전위에 의해 고체전해질의 분해반응을 촉진시켜 좋지 못한 성능을 나타낸다 [14-16]. 이후의 연구에서 흑연의 낮은 반응전위 및 높은 전기전도도에 의해 고체전해질과의 계면에서 전해질의 분해반응을 촉진시킨다는 것이 보고되었다 [16]. 최근에는 전해질 공정 기술의 발달로 리튬이온 전지의 액체전해질의 이온전도도에 상응하는 고체전해질이 개발되어 전고체전지에서도 흑연 음극이 이론 용량 (372 mAh g^{-1})에 근접한 가역 용량을 발현할 수 있었으나, 흑연 음극 고유의 낮은 용량 및 저조한 고율 특성으로 인해 높은 에너지 밀도가 요구되는 기기에 적용되기에는 적합하지 않다. 또한, 전고체전지 내에서 충방전 시 리튬이 흑연에 층간 삽입 반응에 의해 저장되는 것이 아니라, 흑연 음극 표면에 리튬 금속이 증착되어 수지상 문제가 다시 발생할 수 있다 [17-19].

한 편, 산화물계 음극소재인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)는 높은 반응 전위를 가지므로 전해질 분해를 일으키지 않아 안정적인 수명 특성을 나타낼 수 있다. 그러나 완전 셀 (Full cell) 구성 시 낮은 작동 전압에 의한 낮은 에너지 밀도를 지닌다는 단점이 있다 [20]. 따라서, 높은 용량, 고체전해질의 분해반응을 유발하지 않는 적절한 반응 전위, 안정적인 수명 특성 및 우수한 고율 특성을 갖춘 전고체전지용 고성능 음극소재의 개발은 전고체전지의 상용화를 크게 앞당길 수 있을 것이다. 최근, 전고체전지용 고성능 음극소재의 후보군으로써 전기화학적으로 리튬과 반응하여 합금상을 형성하는 리튬 합금계 음극

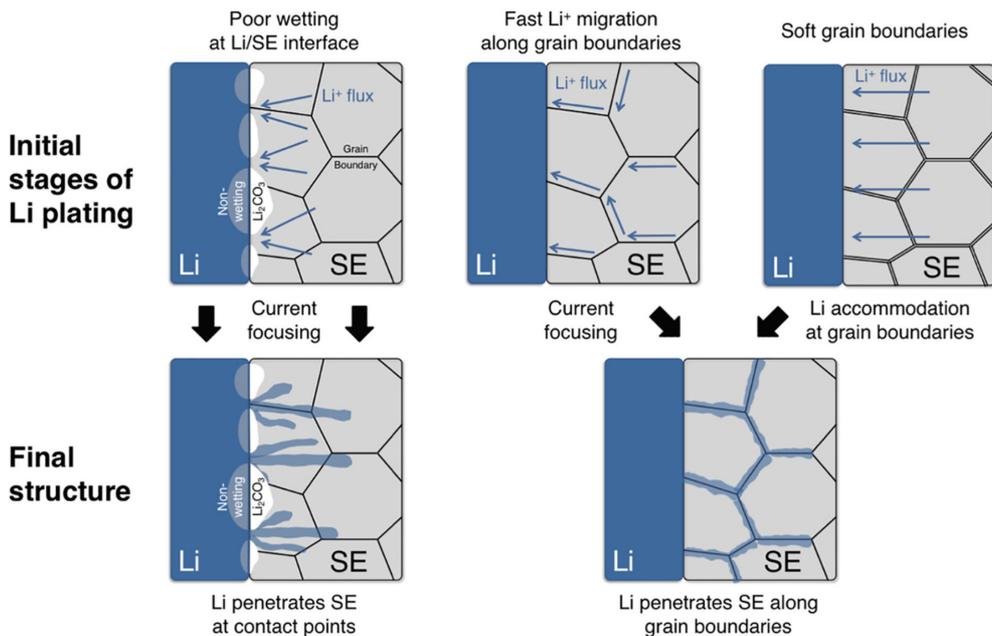


Fig. 1. Potential microstructural contributions to inhomogeneous Li plating from a solid electrolyte (SE) Left and middle; current focusing mechanisms resulting from poor interfacial wetting or fast Li-ion migration along grain boundaries; Right: accommodation of electrodeposited Li at soft grain boundaries [9] (Copyright 2018, American Chemical Society)

소재가 주목받고 있다. 리튬 합금계 음극은 적절한 반응 전위로 인한 전해질 분해반응 억제, 높은 용량 및 출력 특성을 보이며 리튬 수지상 성장 관련 문제가 거의 없어 안전성이 우수하다는 장점이 있다. 그러나, 리튬 합금계 음극은 많은 양의 리튬과 반응하여 급격한 부피 변화를 일으켜 고체전해질과의 계면 접촉이 점진적으로 상실되면서 성능이 저하되는 단점이 존재한다 [21,22]. 따라서, 부피 변화를 억제하고 계면 접촉을 개선하는 방법들이 합금계 음극의 성능 개선에 있어 핵심 요소로 주목받고 있다 [23]. 본 총설에서는 다양한 합금계 음극을 적용한 전고체전지의 연구 개발 동향을 살펴보고, 적용 사례와 성능 개선 방법에 대해 논의하고자 한다.

2. 전고체 리튬이온 전지용 합금계 음극 소재 (Alloy-based anodes for ASSBs)

앞서 설명한 탄소계/산화물계 음극소재의 사례와 유

사하게, 전고체전지 연구 초기에 리튬 금속 음극의 문제점을 해결하기 위한 대안으로 합금계 음극소재 연구가 활발히 진행되어 왔다. 인듐(In)은 우수한 연성을 지니며, 리튬과 합금화 반응에서 일정하고도 안정적인 산화-환원 전위(0.62 V vs. Li⁺/Li)를 제공하기 때문에 일찍이 전고체전지에서의 기준전극으로 활용되었다 [24]. 이러한 In은 리튬 금속과 고체전해질 사이에 삽입하여 리튬과 고체전해질의 직접적인 계면 접촉을 차단함으로써 리튬과 맞닿을 시 발생하는 전해질의 분해반응을 억제하여 안정적인 수명 특성을 나타내는 리튬 중간층 음극소재로 활용되었다 [25]. 그러나, In의 비싼 가격(\$150,000 ton⁻¹)과 높은 밀도(7.31g cm⁻³), 그리고 높은 산화-환원 전위 및 제한된 매장량으로 인해 전고체전지용 음극소재로 상용화되기 어렵다. [26]. 또한, In을 중간층 물질로 적용한 Li-In 합금에 대한 연구가 활발히 진행되었으나, 높은 전류 밀도 조건에서 수평형태의 수지상이 전해질의 공극으로 성장하며, 고율 특성이 악화

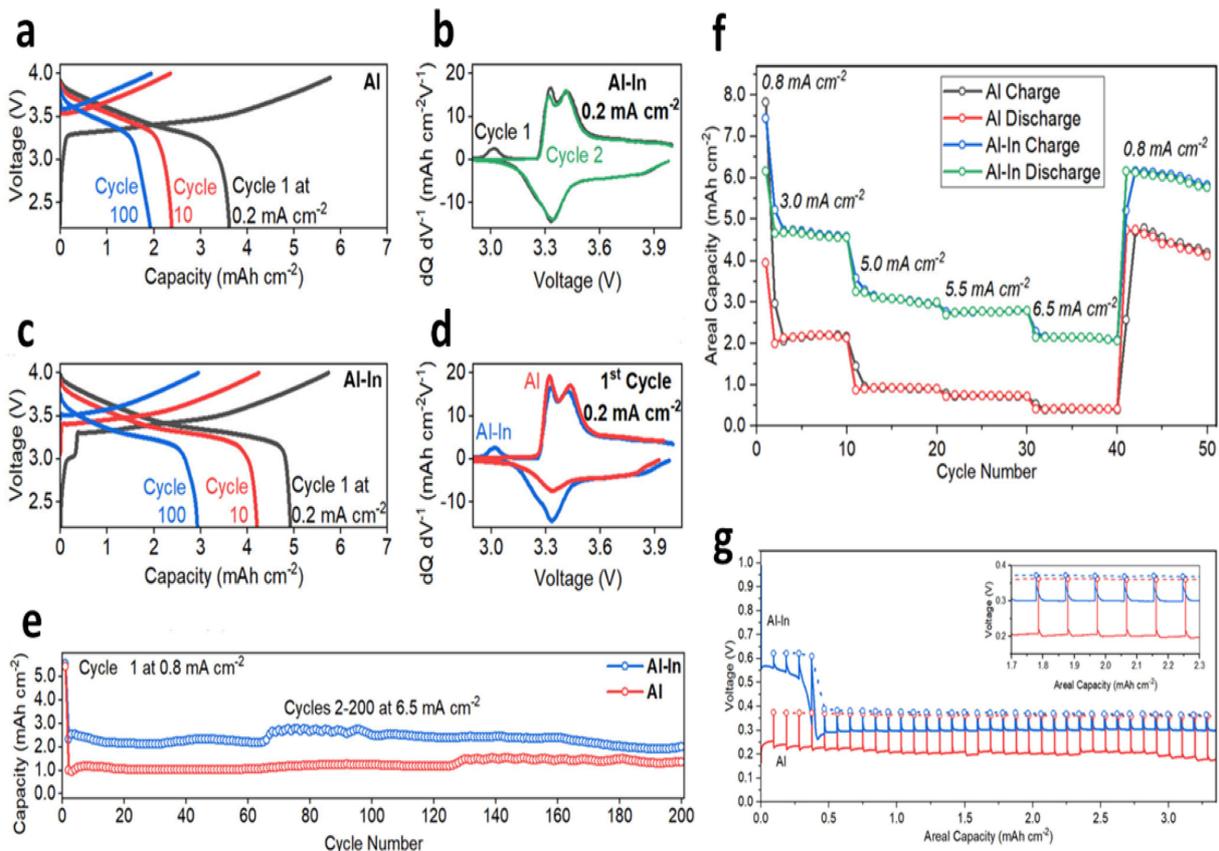


Fig. 2. Electrochemical behavior of all-solid-state cells with aluminum-based negative electrodes a–e, Galvanostatic testing of Al and Al_{94.5}In_{5.5} cells: (a) Al | LPSCl | NCM full cell voltage curves, (b) dQ/dV curves for the first two cycles of the Al–In, (c) Al_{94.5}In_{5.5} | LPSCl | NCM full cell voltage curves, (d) dQ/dV curves comparing the first cycle of the Al to the Al–In cell, (e) Areal capacity with cycling, (f) Rate testing of Al | LPSCl | NCM and Al_{94.5}In_{5.5} | LPSCl | NCM full cells, (g) GITT measurements of Al | LPSCl | Li (red) and Al_{94.5}In_{5.5} | LPSCl | Li (blue) half cells with 10 MPa stack pressure; The open circles represent OCV values after the rest periods, and the solid lines are the voltage traces during current application; All testing was performed at 25 °C [29] (Copyright 2023, Springer Nature)

되는 것으로 보고되었다 [27]. 이처럼 중간층으로서 작용하는 합금계 음극은 리튬과 전해질간 계면 안정성을 향상시키지만, 높은 전류 밀도 조건에서 불안정하기 때문에 국부적으로 상이 변하여 낮은 용량 및 열악한 수명 특성을 나타냈다 [19,25,28,29]. 이에 따라 합금계 음극소재를 리튬 금속과 고체전해질 사이에 적용하는 중간층으로 사용하기보다 리튬과 직접적인 합금/탈합금화 반응을 이용하는 합금계 음극소재 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.1 전고체전지용 합금계 3족 원소(Group III-based alloy anodes for ASSBs)

3족 기반의 원소인 알루미늄(Al)과 In은 높은 전기전도도 및 높은 이론용량(LiAl, 993 mAh g⁻¹, Li₁₃In₃, 1011 mAh g⁻¹)을 나타내어 전고체전지용 음극소재로 연구되었다. 두 물질들은 리튬 금속과 고체전해질 사이의 중간층 소재로 적용 시, 수지상 성장과 계면에서 발생하는 전해질의 분해반응을 억제하여 안정적인 수명 특성을 보인다 [30-33]. 이들 중, 중간층 소재로 In을 적용한 Li-In 음극은 Al을 적용한 Li-Al 음극에 비해 우수한 성능을 보이며 전고체전지의 대표적인 기준전극으로 활용되고 있다. Li-Al 합금은 Li_xAl 상에서 x가 1을 넘어갈

시 Li-Al 표면에 리튬 증착이 진행되는 반면, Li-In 합금은 Li_xIn 상에서 x가 1.25가 될 때까지 리튬과의 합금화 반응을 진행하므로 리튬을 더욱 안정적으로 수용하는 특성을 나타낸다 [25,34]. 최근에는 In 및 Al을 중간층 음극소재로 적용하지 않고 단일 물질로 적용하여 고성능을 확보하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.1.1 알루미늄계 음극 소재(Al-based anodes for ASSBs)

Al은 저렴한 가격(\$2,000 ton⁻¹)과 낮은 반응전위(0.3 V vs. Li⁺/Li)를 토대로 전고체전지용 음극소재로 상당한 주목을 받고 있다 [35]. Al은 상온에서 최대 리튬 원자 1개의 리튬 원자와 반응하여 합금상을 형성하여 993 mAh g⁻¹의 용량을 발현하며, 약 96%의 부피변화를 겪는다 [22,36].

He와 Zhou 공동연구팀은 황화물계 Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS) 고체전해질과 리튬 금속의 불안정한 계면에 의한 전해질 분해 반응 및 이에 따른 열악한 수명 특성을 극복하기 위해 탄소와 바인더를 포함하지 않는 Li_{0.8}Al 합금을 전고체전지용 음극으로 적용하였다 [28].

Al 호일과 리튬 호일의 압착을 통해 사전 리튬화 된 Al은 높은 초기효율과 바인더 없이도 0.2C의 전류 밀도에서 안정적인 수명 특성을 나타냈다. McDowell 연구

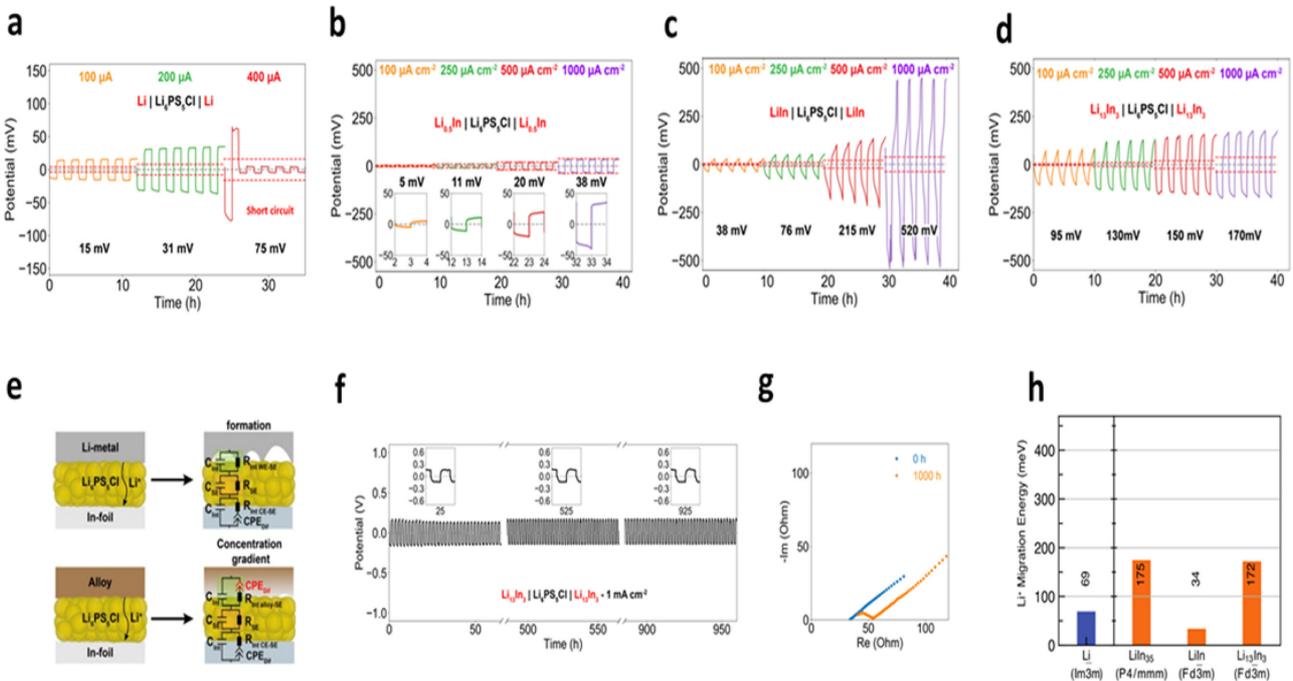


Fig. 3. Electrochemical behavior of the different alloys Li stripping and plating performance of symmetrical A|Li_xPS₅Cl|A (A = Li, Li_{0.5}In, LiIn, Li₁₃In₃) cells; (a) Li, (b) Li_{0.5}In, (c) LiIn, (d) Li₁₃In₃, the red dashed line in the polarization profiles corresponds to the overpotential (IR min) expected based on the resistance of the electrolyte pellet (RSE) and the interfacial resistance (R int), (e) Schematic illustration and comparison of the depletion mechanism for Li and the Li alloys, as well as the impedance elements used for the data interpretation, (f) Long-term Li cycling performance of the Li₁₃In₃|Li_xPS₅Cl|Li₁₃In₃ cell, (g) The corresponding Nyquist impedance profiles recorded before and after the cycling, (h) Computed Li⁺ migration energies in Li-In alloys [30] (Copyright 2021, American Chemical Society)

팀은 800 °C의 온도에서 Al 호일과 In 호일을 녹여 30 μm 두께의 Al_{94.5}In_{5.5} 합금 호일을 제조하여 음극소재로 적용하였으며, Al_{94.5}In_{5.5} 음극, 황화물계 Li₆PS₅Cl (LPSCI) 고체전해질 및 NCM622 양극으로 구성된 완전 셀은 Al 음극을 적용한 완전 셀에 비해 매우 향상된 성능을 나타냈다 [29]. 5.5%의 In을 첨가함으로써 리튬과 Al 사이의 계면 안전성을 향상시키며, 반응 중에 균일하게 분포된 LiIn상이 Al의 리튬 확산 장벽을 낮추어 리튬과 Al의 반응을 촉진시킴으로써 가역성 및 수명 특성이 개선되었다.

2.1.2 인듐계 음극 소재(In-based anodes for ASSBs)

In은 황화물계 고체전해질을 사용하는 전고체전지에서 널리 사용되는 합금계 음극소재이다. 충·방전 시 리튬과 합금화 반응을 통해 In은 상온에서 최대 Li₁₃In₃ 상까지 반응하여 약 1011 mAh g⁻¹의 용량을 발현할 수 있다 [22]. 일반적으로는 Li_{1-x}In으로 표현되는 In 과잉 Li-In 상이 리튬과 합금화 반응을 통해 LiIn 상이 되며 안정적인 산화·환원 전위(0.62 V vs. Li⁺/Li)를 제공하는 기준전극으로 활용되고 있다 [24,25]. Canepa와 Kundu 공동연구팀은 Li_{0.5}In, LiIn, Li₁₃In₃의 조성을 갖는 Li-In 합금상들을 열처리 및 볼 밀링 방법으로 합성하여 대칭 셀(symmetric cell)을 통해 리튬 금속과 Li-In 합금의 전기화학적 성능을 비교하였다 [30]. 그 결과, Li-In 합금 중 Li_{0.5}In의 조성은 리튬 증착 및 탈리

시 리튬 금속보다 낮은 과전압을 지니는 것을 확인했다. 또한, 황화물계 고체전해질과 불안정한 계면을 형성하는 리튬 금속과는 달리, 리튬 함량이 높은 Li₁₃In₃의 경우 고체전해질과 안정한 계면을 형성한다.

2.2 전고체전지용 합금계 4족 원소(Group IV-based alloy anodes for ASSBs)

4족 기반의 원소는 풍부한 자원 매장량과 낮은 가격, 무독성, 높은 용량 등으로 가장 주목받는 합금계 원소 족으로 실리콘(Si), 주석(Sn)이 전고체전지용 음극으로 활발히 연구되고 있다. Si와 Sn은 상온에서 리튬과 합금화 반응을 통해 각각 Li_{3.75}Si (3579 mAh g⁻¹), Li_{4.4}Sn (993 mAh g⁻¹)상까지 합금화 하며 높은 용량을 발현한다 [21,22]. 그러나, 충·방전 시 300%를 넘는 과도한 부피변화를 수반하기 때문에 고체전해질과의 계면 접촉을 저해하며 계면 저항이 증가하고, 활물질의 파단을 초래하여 비가역적 용량을 발생시킨다 [39-42]. 이에 따라 4족 원소 관련 연구는 부피변화를 효과적으로 억제하는 방법 및 고체전해질과의 계면 접촉을 개선하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.2.1 실리콘계 음극 소재 (Si-based anodes for ASSBs)

Si계 음극 소재는 높은 이론용량과 낮은 반응전위(0.1 V vs. Li⁺/Li)를 지니 완전 셀 구성 시 리튬 금속 음극에

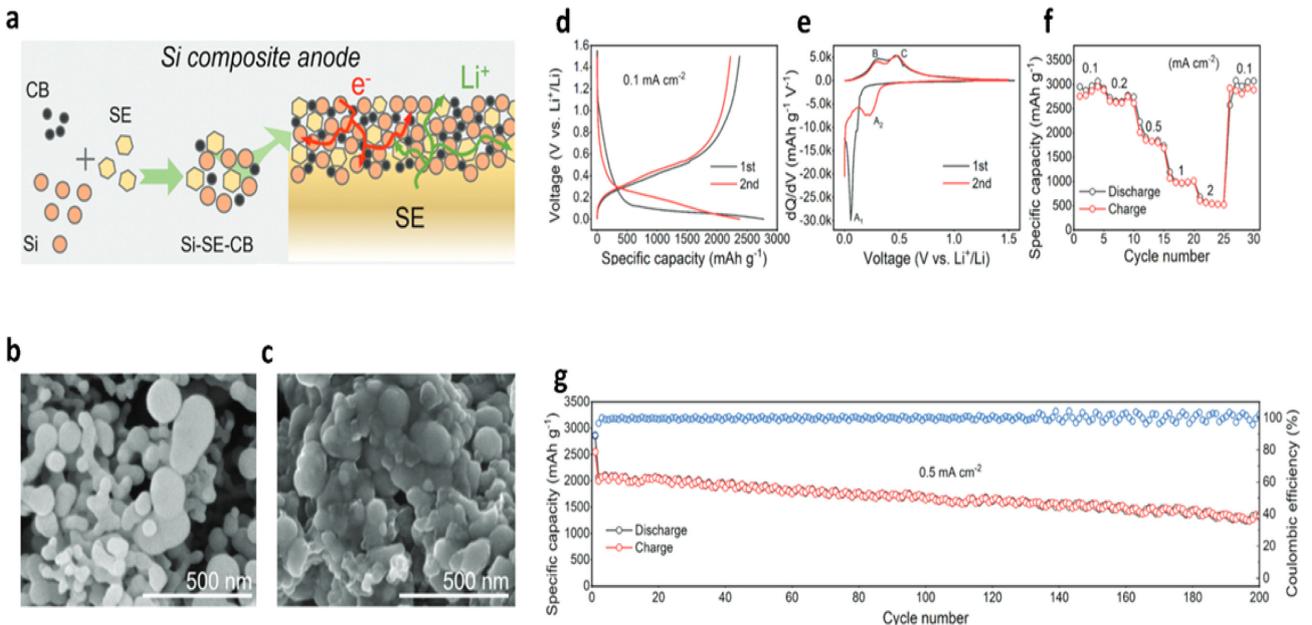


Fig. 4. Characterization and electrochemical behavior of the Si/SE/CB composite anode; (a) Schematics of the preparation process of Si/SE/CB and the configuration of Si composite anode in ASLB, (b) SEM images of Si nanoparticles, (c) SEM images of Si/SE/CB, (d) Galvanostatic charge and discharge profiles, (e) Corresponding dQ/dV profiles of ASLB at the first cycle, (f) Rate performance of ASLB at current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 2 mA cm⁻², (g) Long-term cycling performance of ASLB at a current density of 0.5 mA cm⁻² [26] (Copyright 2022, John Wiley and Sons)

버금가는 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있는 장점이 있지만, 충·방전 시 나타나는 과도한 부피 변화는 수명 특성을 크게 열화시킨다 [21,22,39]. Si 입자가 마이크로 크기일 경우 나노 크기보다 부피 변화에 더 민감하여 용량 감소가 두드러지기 때문에 나노 크기의 입자를 갖는 Si를 전고체전지용 음극소재로 적용한 연구가 진행되었다 [40,41]. 그러나, Chen 및 Meng 공동연구팀은 입자크기 1-5 μm 의 Si 99.9%와 0.1%의 PVDF 바인더로 구성된 전극을 제조하여 전고체전지용 음극 소재로 적용하여 우수한 성능을 확보하였다 [43]. 활물질의 함량을 대폭 증가시킴으로써 에너지 밀도를 향상시켰을 뿐 아니라, 고체전해질의 분해반응을 유도하는 도전제를 사용하지 않아 500번의 충·방전 이후에도 80%의 용량유지율의 매우 안정적인 수명 특성을 확보하였다. Zhu 연구팀은 나노 크기의 Si 입자, 고체전해질, 그리고 카본블랙으로 구성된 Si 복합체를 볼 밀링으로 제조하여 0.1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도 조건에서 높은 초기 방전용량 2773 mAh g^{-1} 과 85.6 %의 높은 초기효율을 갖는 등 우수한 전기화학적 성능을 확보하였다 [26].

Wu 연구팀은 실리콘, 하드 카본, PTFE 바인더로 구성된 Si 복합체를 리튬 금속과 합금화 하여 음극으로써 우수한 전기화학적 성능을 확보하였다 [44]. 특히 LiCoO₂ 양극을 사용한 완전 셀은 30C (20.45 mA cm^{-2})의 빠른 전류 밀도 조건에서 1500번의 충·방전 이후에도 첫 충전용량 52.06 mAh g^{-1} 대비 약 83%의 용량유지율을 나타내는 등 우수한 고율 특성을 확인하였다. 또한, Li-Si 합금상을 홀로 사용한 경우와 하드 카본을 일정 비율 첨가한 경우의 완전 셀 성능을 0.1 C (0.6 mA cm^{-2})와 1 C (6 mA cm^{-2})에서 비교하였으며, 하드 카본이 첨가된 경우에만 고율 특성이 향상된 결과를 나타냈다. 하지만, Si를 전고체전지용 합금계 음극으로 사용하기 위해서는 낮은 재현성, 열악한 고율 특성 및 낮은 Si 로딩에 따른 낮은 에너지 밀도 등의 문제를 해결해야만 한다.

2.2.2 주석계 음극 소재(Sn-based based anodes for ASSBs)

Sn은 높은 전기전도도와 전성을 지녀 호일 형태로 제조할 수 있으며, 상온에서 높은 이론용량을 나타내지만,

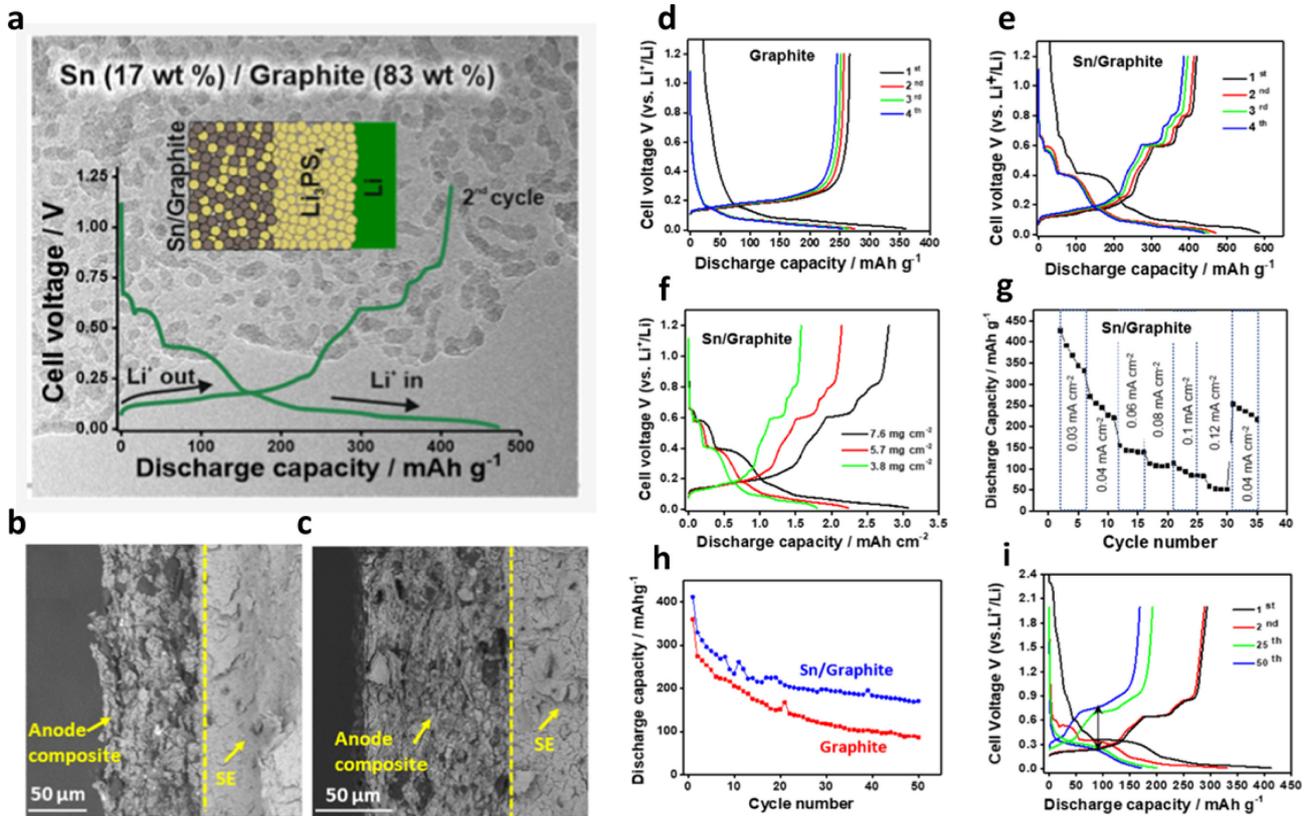


Fig. 5. Characterization and electrochemical behavior of the Sn/Graphite composite anode; (a) Schematics of the Sn/Graphite half-cell in ASSBs, b-c. Cross-sectional SEM images of anode composite in contact with SEI, (b) before cycling, (c) after cycling, d-i Charge-discharge curves of (d) graphite and (e) Sn/Graphite-based electrodes, (f) Charge-discharge curves (2nd cycle) of Sn/Graphite electrodes with various areal loadings, (g) Rate capability measurements of Sn/Graphite electrodes with the composition of 30:5:65 (Sn/Graphite/CNF/Li₃PS₄), (h) Cycle performance of Sn/Graphite and graphite, (i) Comparison of the selected voltage profiles of Sn/Graphite electrodes [46] (Copyright 2022, American Chemical Society)

충방전 시 과도한 부피 변화에 의한 성능 열화가 보고되었다. 현재 전고체전지에서 Sn 음극의 주된 연구방향은 전해질의 복합체 제조 및 과도한 부피변화를 개선하는 방향으로 활발한 연구가 진행되고 있다. Miyazaki 연구팀은 Sn과 80Li₂S-20P₂S₅ 조성의 고체전해질을 볼 밀링을 통해 Sn/80Li₂S-20P₂S₅ 복합체를 제조하여 전고체전지용 음극 소재로 적용하였다 [45]. 도전재를 사용하지 않았기에 충방전 시 고체전해질의 분해가 발생하지 않았으며, 0.03 C의 전류 밀도 조건에서 600 mAh g⁻¹의 용량으로 40번의 충방전에서 안정적인 수명 특성을 나타하였다. 게다가, 충방전을 거듭함에 따라, Sn/고체전해질 복합체가 점차 조밀해지는 것이 관측되었다. Navarra 연구팀은 Sn과 흑연, 그리고 탄소 나노 튜브 및 고체전해질을 막자사발로 혼합하여 전고체전지용 음극소재로 적용하였다 [46]. 각종 탄소와 고체전해질, 그리고 높은 압력에 의한 부피변화 억제제를 통해 성능을 개선하였다. 또한 압력조건에서 5 ton 보다는 6.5 ton으로 가압한 경우 Sn 복합체가 더 우수한 성능을 나타냈다. Palaniselvam 및 Adelhalm 공동연구팀은 SnCl₂와 흑연의 열처리(900 °C)를 통해 Sn 나노 결정립(3-10 nm)이 흑연에 고르게 분산된 Sn/흑연 복합체를 제조하였으며, 이를 다시 탄소 나노 섬유 및 고체전해질과 혼합하여 전고체전지용 음극 소재로 적용하였다 [47].

2.3 전고체전지용 합금계 5족 원소(Group V-based alloy anodes for ASSBs)

5족 원소인 인(P)과 안티모니(Sb)는 많은 수의 리튬과 합금화 반응을 통해 높은 이론용량을 발현하는 고용량 합금계 음극소재로 분류된다. 이들은 puckered layer의 흥미로운 결정 구조를 지니 높은 리튬이온 공극과 비등방성을 지닌다 [21,48,49]. 그러나, 충방전 시 부피 변화와 더불어 전기 전도성이 좋지 않기 때문에 부피 변화를 억제하는 동시에 전기전도도의 개선 또한 필수적이다. 전고체전지에서 5족 원소를 음극으로 활용한 사례는 붕화물계 LiBH₄ 전해질을 사용한 전고체전지에서 주로 보고되었다.

2.3.1 인계 음극 소재(P-based anodes for ASSBs)

인(P)은 리튬 3개와 합금화 반응을 통해 Li₃P상으로 합금화 되며, 최대 2596 mAh g⁻¹의 용량을 발현한다 [49]. 전고체전지의 음극으로 P를 적용한 사례는 단 한 가지로, 층상구조를 지니는 흑린(Black phosphorus, BP)이 전고체전지의 음극으로 적용되었다. Peng 연구팀은 볼 밀링과 막자사발을 활용하여 BP/그래핀/LiBH₄ 복합체를 제조하고, 이를 음극소재로 적용하였다 [50]. C-P bond가 존재하여 이온 및 전자의 이동이 향상되고, 충-

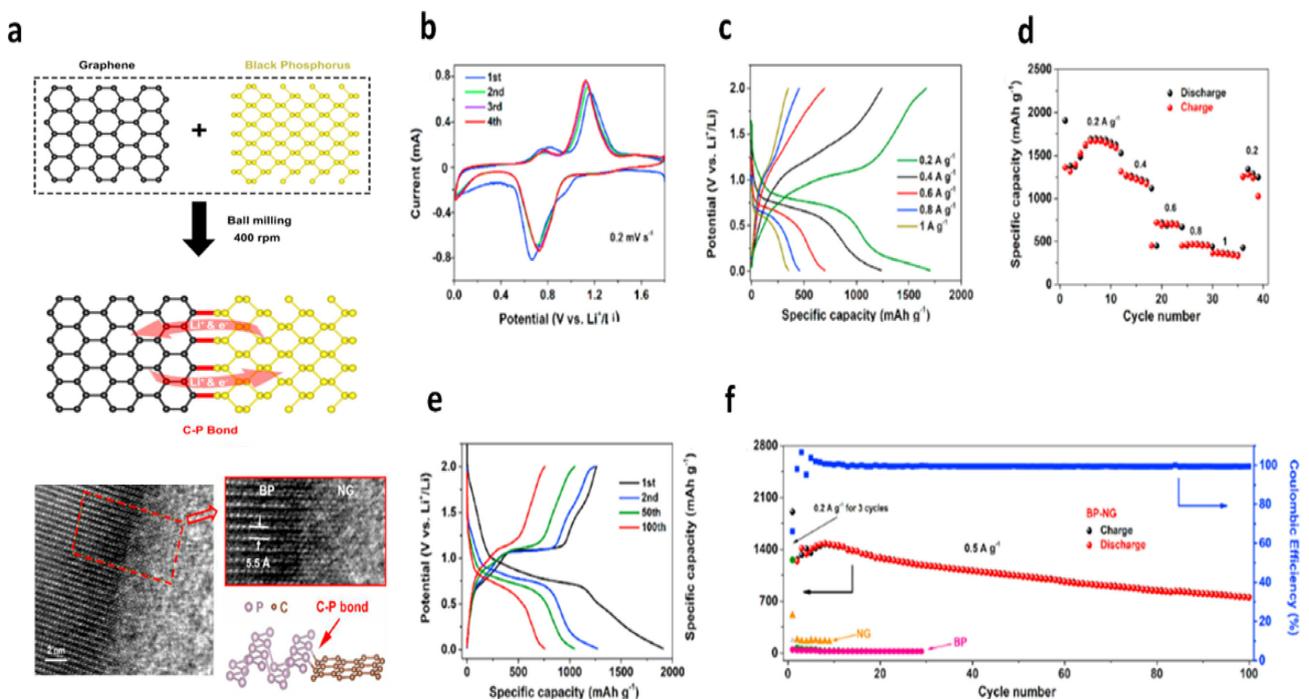


Fig. 6. Characterization and electrochemical behavior of the BP/NG/LiBH₄ composite anode; (a) Schematic illustration and HR-TEM image of C-P bond in BP/NG/LiBH₄ composite, (b) CV curves of BP/NG/LiBH₄ for initial four cycles in all-solid-state half-cell at a scan rate of 0.2 mV s⁻¹, (c) GDC curves and (d) rate performance of BP/NG/LiBH₄ composite at current densities from 0.2 A g⁻¹ to 1 A g⁻¹, (e) GDC curves of BP/NG/LiBH₄ for different cycles at the current density of 0.5 A g⁻¹ and (f) comparison of long cycling performance of BP/NG/LiBH₄, pure NG, and pure BP at the current density of 0.5 A g⁻¹ [50]

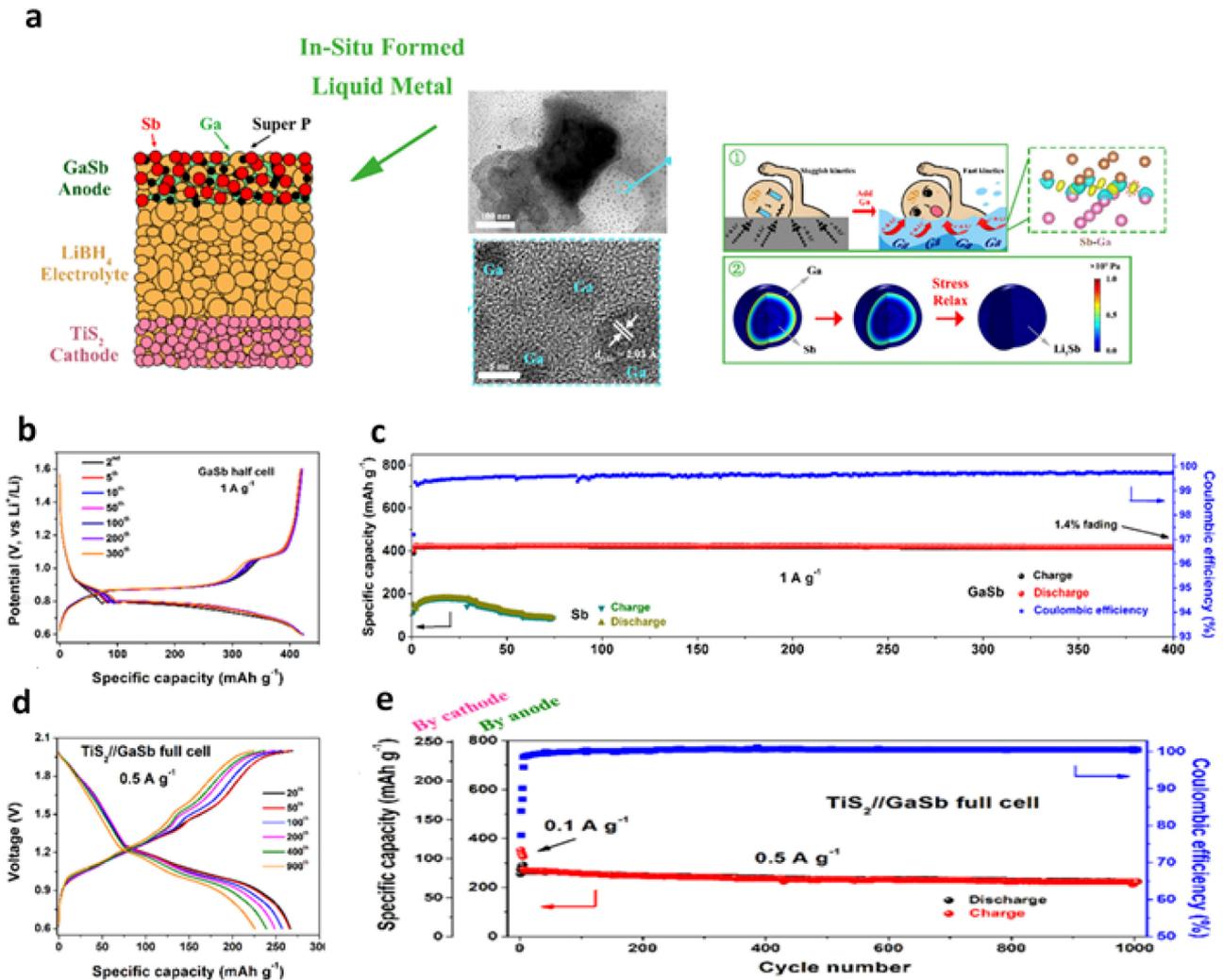


Fig. 7. Characterization and electrochemical behavior of the GaSb/C/LiBH₄ composite anode; (a) Schematic illustration and Dynamic TEM image of GaSb/C/LiBH₄ electrode at 1.2 V, (b) GDC curves of GaSb/C/LiBH₄ half cell at 1 A g⁻¹, (c) Corresponding cycle performance of GaSb/C/LiBH₄ half cell at 1 A g⁻¹, (d) GDC curves of GaSb/C/LiBH₄/TiS₂ full cell at 1 A g⁻¹, (e) Corresponding cycle performance of GaSb/C/LiBH₄/TiS₂ full cell [52] (Copyright 2020, American Chemical Society)

방전 시 발생하는 부피팽창을 억제하는 그래핀의 역할로 인해 그래핀을 혼합하지 않은 BP 음극과 비교하여 월등히 개선된 전기화학적 성능을 확보하였다.

2.3.2 안티모니계 음극 소재(Sb-based anodes for ASSBs)

안티모니(Sb)는 리튬 3개와 합금화 반응을 통해 Li₃Sb 상으로 합금화 되며, 최대 660 mAh g⁻¹의 용량을 발현한다. Sb 음극은 산화물계 및 붕화물계 고체전해질 시스템에 고루 적용되었으며, 탄소 및 전해질 두가지 모두 복합된 경우 뛰어난 고율 특성을 발현하는 것이 확인되었다. Kovalenko 및 Rupp 공동연구팀은 산화물계 Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ (LLZAO) 전해질을 채택한 전고체전지 시스템에서 Sb, LLZAO 고체전해질, 카본블랙, PVDF

바인더로 구성된 복합체 슬러리를 LLZAO 펠렛 표면에 코팅함으로써 Sb를 음극으로 활용하여 우수한 전기화학적 성능을 확보하였다 [51].

Song 및 Sun 공동연구팀은 0.1-1 μm 크기의 GaSb 입자, 붕화물계 LiBH₄ 고체전해질, 카본블랙으로 구성된 GaSb 복합체 음극을 불 밀링을 통해 제조하였다. GaSb 복합체 음극은 반쪽 셀(half cell) 기준 1 A g⁻¹의 전류 밀도에서 약 400 mAh g⁻¹의 용량을 발현하며, 400회의 충-방전 동안 98.6%의 용량유지율을 나타내어 음극으로써 우수한 전기화학적 성능을 확보하였다 [52]. Sb의 과도한 부피변화로 인해 상실되는 계면 접촉 특성을 갈륨(Ga)과의 화합물을 형성함으로써 개선하였다. Jain 연구팀은 Sb계 화합물(Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃)을 LiBH₄ 고체전해질 및 카본블랙과 혼합하여 붕화물계 전고체전지의 음극으로 적용하였

다 [53]. 또한, 리튬과의 반응 메커니즘을 조사한 결과, 리튬이온 전지에서 보고된 것과 동일한 반응 메커니즘을 통해 전고체전지에서도 동일한 반응 거동을 보인다는 것을 확인하였다. 하지만, 낮은 초기효율과 열악한 수명 특성으로 인해 우수한 전기화학 성능을 달성하지 못했다.

3. 요약 및 전망

전해질을 불연성 고체로 적용한 전고체전지는 화재의 위험이 기존의 리튬이온 전지에 비해 현저히 낮으며, 고체의 낮은 유동성을 토대로 적절한 위치에 고정되어 있어 기계적 단락과 발화의 위험이 적은 안전한 이차전지 시스템이다. 따라서, 기존의 리튬이온 전지 시스템에서 적용되는 안전과 연관된 부품을 소거할 수 있으며, 이를 전극 활물질로 대체함으로써 리튬이온 전지보다 높은 에너지 밀도를 달성하여 리튬이온 전지의 한계를 넘어설 수 있는 유망한 차세대 에너지 저장장치로 평가받고 있다. 리튬 금속 음극의 고체전해질 분해 및 수지상 성장 문제로 인해, 현재 전고체전지의 음극으로 신뢰성이 높은 음극은 LTO와 Li-In 중간층 합금이다. 하지만, LTO는 낮은 용량 및 높은 반응전위를 가지기 때문에 시장이 요구하는 에너지 밀도를 충족시키지 못한다. Li-In 중간층 합금 또한 In의 비싼 가격과 저조한 고율 특성 때문에 상용화하는 거리가 멀다. 따라서, 전고체전지의 상용화를 위해서는 높은 용량, 우수한 고율 특성 및 수지상 성장 문제가 없어 안정성이 우수한 차세대 음극소재의 개발이 절실히 필요하며, 합금계 음극이 이러한 요구를 충족하는 대안일 수 있다. 대표적인 합금계 음극소재인 Si는 높은 이론 용량, 적절한 반응 전위, 우수한 고율 특성 및 풍부한 매장량으로 인하여 전고체전지용 차세대 고성능 음극소재로 주목받고 있다. 그러나, 반응 중에 나타나는 합금계 음극소재의 과도한 부피변화는 고체전해질과 계면 접촉의 상실을 유도하여 성능을 급격히 저하시키며, 이는 합금계 음극소재의 상용화를 방해하는 기술적 난제로 남아 있다. 하지만, 이러한 난제를 해결하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 계면 코팅을 비롯한 표면 개질 기술을 통해 계면 접촉 문제 및 부피 변화 문제를 억제하는 핵심 기술이 개발된다면 전고체전지용 합금계 음극은 높은 안전성과 높은 에너지 밀도 및 출력 밀도와 더불어 우수한 고율 특성을 기반으로 전고체전지의 주력 음극 소재로 자리 잡을 것으로 기대된다.

감사의 글

This research was supported by Kumoh National Institute of Technology (2021).

References

1. D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, J. Millichamp, M. D. Michiel, G. J. Offer, G. Hinds, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway, *Nature Communications*, **6**, 6924 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms7924>
2. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Kondo, Y. Michiue, S. Nakano, M. Tabuchi, M. Watanabe, Solid state batteries with sulfide-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, **172**, 25 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.027>
3. J. B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1167 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
4. Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, L. A. Archer, Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, *Nature Reviews Materials*, **5**, 229 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>
5. J. Trevey, J. S. Jang, Y. S. Jung, C. R. Stoldt, S.-H. Lee, Glass-ceramic Li₂S-P₂S₅ electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, **11**, 1830 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.028>
6. A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature reviews materials*, **2**, 16103 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
7. Y. Lu, C.-Z. Zhao, J.-K. Hu, S. Sun, Q. Zhang, The void formation behaviors in working solid-state Li metal batteries, *Science Advances*, **8**, eadd0510 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.add0510>
8. J. Kasemchainan, S. Zekoll, D. S. Jolly, Z. Ning, G. O. Hartley, J. Marrow, P. G. Bruce, Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells. *Nature Materials*, **18**, 1105 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0438-9>
9. S. Yu, D. J. Siegel, Grain Boundary Softening: A Potential Mechanism for Lithium Metal Penetration through Stiff Solid Electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 38151 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17223>
10. C. Zor, S. H. Turrell, M. S. Uyanik, S. Afyon, Lithium Plating and Stripping: Toward Anode-Free Solid-State Batteries, *Advanced Energy & Sustainability Research*, 2300001

- (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/aesr.202300001>
11. F. N. Jiang, S. J. Yang, H. Liu, X.-B. Cheng, L. Liu, R. Xiang, Q. Zhang, S. Kaskel, J. Q. Huang, Mechanism understanding for stripping electrochemistry of Li metal anode, *SusMat*, **1**, 506 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/sus2.37>
 12. C. Yang, H. Xie, W. Ping, K. Fu, B. Liu, J. Rao, J. Dai, C. Wang, G. Pastel, L. Hu, An electron/ion dual-conductive alloy framework for high-rate and high-capacity solid-state lithium-metal batteries. *Advanced Materials*, **31**, 1804815 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201804815>
 13. Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Critical Current Density in Solid-State Lithium Metal Batteries: Mechanism, Influences, and Strategies, *Advanced Functional Materials*, **31**, 2009925 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202009925>
 14. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, Solid-state lithium battery with graphite anode, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00823-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00823-8)
 15. N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Advanced Materials*, **18**, 2226 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200502604>
 16. L. Höltzsch, C. N. Borca, T. Huthwelker, F. Marone, C. M. Schlepütz, V. Pelé, C. Jordy, C. Villevieille, M. E. Kazzi, P. Novák, Performance-limiting factors of graphite in sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **389**, 138735 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138735>
 17. H. Wang, Y. Zhu, S. C. Kim, A. Pei, Y. Li, D. T. Boyle, H. Wang, Z. Zhang, Y. Ye, W. Huang, Y. Liu, J. Xu, J. Li, F. Liu, Y. Cui, Underpotential lithium plating on graphite anodes caused by temperature heterogeneity, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117**, 29453 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.2009221117>
 18. T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review, *Journal of Power Sources*, **384**, 107 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.063>
 19. N. Suzuki, N. Yashiro, S. Fujiki, R. Omoda, T. Shiratsuchi, T. Watanabe, Y. Aihara, Highly Cyclable All-Solid-State Battery with Deposition-Type Lithium Metal Anode Based on Thin Carbon Black Layer, *Advanced Energy & Sustainability Research*, **2**, 210066 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aesr.202100066>
 20. J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park, A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, *Journal of Power Sources*, **282**, 299 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.054>
 21. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, **39**, 3115 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1039/B919877F>
 22. M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Chemical Reviews*, **114**, 11444 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr500207g>
 23. Y. Huang, B. Shao, F. Han, Li alloy anodes capacity for high-rate and high-areal-solid-state batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 12350 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1039/D2TA02339C>
 24. A. L. Santhosha, L. Medenbach, J. R. Buchheim, P. Adelhelm, The Indium-Lithium electrode in solid-state lithium ion batteries: Phase formation, redox potentials and interface stability, *Batteries & Supercaps*, **2**, 524 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/batt.201800149>
 25. Y. Lu, C.-Z. Zhao, R. Zhang, H. Yuan, L.-P. Hou, Z.-H. Fu, X. Chen, J.-Q. Huang, Q. Zhang, The carrier transition from Li atoms to Li vacancies in solid-state lithium alloy anodes, *Science advances*, **7**, eabi5520 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abi5520>
 26. D. Cao, X. Sun, Y. Li, A. Anderson, W. Lu, H. Zhu, L. Long-Cycling Sulfide-Based All-Solid-State Batteries Enabled by Electrochemo-Mechanically Stable Electrodes, *Advanced Materials*, **34**, 2200401 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202200401>
 27. S. Luo, Z. Wang, X. Li, X. Liu, H. Wang, W. Ma, L. Zhang, L. Zhu, X. Zhang, Growth of lithium-indium dendrites in all-solid-state lithium-based batteries with sulfide electrolytes, *Nature Communications*, **12**, 6968 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27311-7>
 28. H. Pan, M. Zhang, Z. Cheng, H. Jiang, J. Yang, P. Wang, P. He, H. Zhou, Carbon-free and binder-free Li-Al alloy anode enabling an all-solid-state Li-S battery with high energy and stability, *Science Advances*, **8**, eabn4372 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abn4372>
 29. Y. Liu, C. Wang, S. G. Yoon, S. Y. Han, J. A. Lewis, D. Prakash, E. J. Klein, T. Chen, D. H. Kang, D. Majumdar, R. Gopalswamy, M. T. McDowell, Alluminum foil negative electrodes with multiphase microstructure for all-solid-state Li-ion batteries, *Nature Communications*, **14**,

- 3975 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39685-x>
30. C. Hänsel, B. Singh, P. Canepa, D. Kundu, Favorable Interfacial Chemomechanics Enables Stable Cycling of High Li-Content Li-In/Sn Anodes in Sulfide Electrolyte Based Solid-State Batteries, *Chemistry of Materials*, **33**, 6029 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01431>
 31. R. Kanno, M. Murayama, T. Inada, T. Kobayashi, K. Sakamoto, N. Sonoyama, A. Yamada, S. Kondo, A Self-Assembled Breathing Interface for All-Solid-State Ceramic Lithium Batteries, *Electrochemical and solid-state letters*, **7**, A455 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1809553>
 32. T. Kobayashi, A. Yamada, R. Kanno, Interfacial reactions at electrode/electrolyte boundary in all solid-state lithium battery using inorganic solid electrolyte, thio-LISICON, *Electrochimica Acta*, **53**, 5045 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.071>
 33. C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, M. Wagemaker, Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolyte for Li-ion solid state batteries, *Electrochimica Acta*, **215**, 93 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.081>
 34. Q. Yang, C. Li, Li metal batteries and solid state batteries benefiting from halogen-based strategies, *Energy Storage Materials*, **14**, 100 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.017>
 35. H. J. Bang, S. Kim, J. Prakash, Electrochemical investigations of lithium-aluminum alloy anode in Li/polymer cells, *Journal of Power Sources*, **92**, 45 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00522-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00522-X)
 36. H. Wang, H. Tan, X. Luo, H. Wang, T. Ma, M. Lv, X. Song, S. Jin, X. Chang, X. Li, The progress on aluminum-based anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 25649 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA09762D>
 37. J. Gu, Z. Liang, J. Shi, Y. Yang, Electrochemo-Mechanical Stresses and Their Measurements in Sulfide-Based All-Solid-State Batteries: A Review, *Advanced Energy Materials*, **13**, 2203153 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202203153>
 38. S. Y. Han, C. Lee, J. A. Lewis, D. Yeh, Y. Liu, H.-W. Lee, M. T. McDowell, Stress evolution during cycling of alloy-anode solid-state batteries, *Joule*, **5**, 2450 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.07.002>
 39. C. Chen, M. Jiang, T. Zhou, L. Rajmakers, E. Vezhlev, B. Wu, T. U. Schüllli, D. L. Danilov, Y. Wei, R.-A. Eichel, P. H. L. Notten, Interface Aspects in All-Solid-State Li-Based Batteries Reviewed, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2003939 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202003939>
 40. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *Journal of Power Sources*, **163**, 1003 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>
 41. H. Kim, M. Seo, M.-H. Park, J. Cho, A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 2146 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200906287>
 42. Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery, *Advanced Energy Materials*, **7**, 1700715 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700715>
 43. D. H. S. Tan, Y.-T. Chen, H. Yang, W. Bao, B. Sreenarayanan, J.-M. Doux, W. Li, B. Lu, S.-Y. Ham, B. Sayahpour, J. Scharf, E. A. Wu, G. Deysher, H. E. Han, H. J. Hah, H. Jeong, J. B. Lee, Z. Chen, Y. S. Meng, Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science*, **373**, 1494 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1126/science.abg7217>
 44. W. Yan, Z. Mu, Z. Wang, Y. Huang, D. Wu, P. Lu, J. Lu, J. Xu, Y. Wu, T. Ma, M. Yang, X. Zhu, Y. Xia, S. Shi, L. Chen, H. Li, F. Wu, Hard-carbon-stabilized Li-Si anodes for high-performance all-solid-state Li-ion batteries, *Nature Energy*, **8**, 800 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01279-8>
 45. R. Miyazaki, T. Hihara, Charge-discharge performances of Sn powder as a high capacity anode for all-solid-state lithium batteries, *Journal of Powder Sources*, **427**, 15 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.068>
 46. G. Maresca, A. Tsurumaki, N. Suzuki, K. Yoshida, S. Panero, Y. Aihara, M. A. Navarra, Sn/C composite anodes for bulk-type all-solid-state batteries, *Electrochimica Acta*, **395**, 139104 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139104>
 47. T. Palaniselvam, A. I. Freytag, H. Moon, K. A. Janßen, S. Passerini, P. Adelhelm, Tin-Graphite Composite as a High-Capacity Anode for All-Solid-State Li-Ion Batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 13043 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04024>
 48. S. M. Beladi-Mousavi, M. Pumera, 2D-Pnictogens: alloy-based anode battery materials with ultrahigh cycling stability, *Chemical Society Reviews*, **47**, 6964

- (2018). Doi: <https://doi.org/10.1039/C8CS00425K>
49. C.-M. Park, H.-J. Sohn, Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries, *Advanced Materials*, **19**, 2465 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200602592>
50. J. Yang, F. Mo, L. Huang, H. Liang, G. Sun, S. Peng, Building a C-P bond to unlock the reversible and fast lithium storage performance of black phosphorus in all-solid-state lithium-ion batteries, *Materials Today Energy*, **20**, 100662 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100662>
51. S. Afyon, K. V. Kravchyk, S. Wang, J. van den Broek, C. Hänsel, M. V. Kovalenko, J. L. M. Rupp, Building better all-solid-state batteries with Li garnet solid electrolytes and metalloid anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 21299 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1039/C9TA04999A>
52. F. Mo, J. Ruan, W. Fu, B. Fu, J. Hu, Z. Lian, S. Li, Y. Song, Y.-N. Zhou, F. Fang, G. Sun, S. Peng, D. Sun, Revealing the Role of Liquid Metals at the Anode–Electrolyte Interface for All Solid-State Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 38232 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11001>
53. K. Sharma, R. Singh, T. Ichikawa, M. Kumar, A. Jain, Lithiation mechanism of antimony chalcogenides (Sb_2X_3 ; X = S, Se, Te) electrodes for high-capacity all-solid-state Li-ion battery, *International Journal of Energy Research*, **45**, 11135 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/er.6596>