

리튬금속과 고체전해질의 계면 반응

김재현[†]

국민대학교 신소재공학부, 서울특별시 성북구 정릉로 77
(2023년 8월 01일 접수, 2023년 8월 07일 수정, 2023년 8월 07일 채택)

Interfacial Reaction between Li Metal and Solid Electrolyte in All-Solid-State Batteries

Jae-Hun Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea

(Received August 01, 2023; Revised August 07, 2023; Accepted August 07, 2023)

Li-ion batteries have been gaining increasing importance, driven by the growing utilization of renewable energy and the expansion of electric vehicles. To meet market demands, it is essential to ensure high energy density and battery safety. All-solid-state batteries (ASSBs) have attracted significant attention as a potential solution. Among the advantages, they operate with an ion-conductive solid electrolyte instead of a liquid electrolyte therefore significantly reducing the risk of fire. In addition, by using high-capacity alternative electrode materials, ASSBs offer a promising opportunity to enhance energy density, making them highly desirable in the automotive and secondary battery industries. In ASSBs, Li metal can be used as the anode, providing a high theoretical capacity (3860 mAh/g). However, challenges related to the high interfacial resistance between Li metal and solid electrolytes and those concerning material degradation during charge-discharge cycles need to be addressed for the successful commercialization of ASSBs. This review introduces and discusses the interfacial reactions between Li metal and solid electrolytes, along with research cases aiming to improve these interactions. Additionally, future development directions in this field are explored.

Keywords: Interfacial reaction, Li metal, Solid electrolyte, All-solid-state battery

1. 서론

최근 지구의 온난화 및 기후 변화가 진행되고 있으며, 이를 해결하기 위한 탄소 중립 실현은 인류에게 큰 과제이다. 탄소 중립은 온실 가스 배출을 억제하고, 이를 다양한 방법으로 흡수하여 실질적인 배출량을 줄이는 것을 의미한다. 이를 위해 화석 연료의 사용 억제와 신재생 에너지 사용 확대가 필요하다. 신재생 에너지는 태양광과 풍력 등으로 얻을 수 있지만 간헐적으로 발생하기 때문에 에너지 저장이 필수적이다. 전기 에너지를 반복적으로 저장하고 사용하는 장치로서 이차전지가 대표적이다. 1990년대 상업화 이후 리튬이차전지는 우수한 에너지 밀도, 수명 특성 및 가격 경쟁력으로 시장에서 널리 사용되었다 [1-3]. 최근에는 전기자동차의 보급 확대로 그 중요성은 더욱 커지고 있다.

리튬이차전지는 충전 시 전이금속산화물계 양극에서 리튬이온이 탈리되고 흑연계 음극에 리튬이온이 삽입되면서 전기에너지가 저장되고, 전기를 필요로 하는 외부 장치에 연결했을 때 방전이 발생한다. 방전 시 반대 방향으로 음극에서 리튬이 방출되고 양극에는 리튬이온이 들어간다 [4]. 동시에 전해질에서는 리튬이온이 이동하는 반응이 발생한다 [5]. 현재 리튬이차전지의 개발 방향은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째로 에너지밀도 향상이다. 이차전지에 부피당/중량당 전기에너지를 많이 저장할 수 있으면 사용시간을 증대시킬 수 있고, 이는 전기자동차의 주행거리 향상으로 나타날 수 있다. 이를 위해서는 고용량 음극 및 양극 소재의 개발이 필요하다 [6-14]. 음극의 경우, 리튬금속과 리튬합금형 실리콘 소재가 대안이 될 수 있고 양극의 경우, 리튬 또는 니켈 함량이 높은 산화물 소재가 후보이다. 두번째는 안전성 향상이다. 리튬이차전지의 화재 및 폭발사고는 빈번히 발생하고 있다 [15-17]. 원인은 여러가지가 거론되고 있지만 기본적으로 전극에서 발생하는 문제로 발열반응에 의한 열폭주 현상이 일어나고, 화재

[†]Corresponding author: jaehunkim@kookmin.ac.kr

김재현: 교수

발생 시 가연성 유기 액체 전해질은 이를 가속화시킬 수 있는 점이 있다. 리튬이차전지의 에너지밀도와 안전성을 동시에 향상시킬 수 있는 차세대 시스템으로 전고체전지가 많은 관심을 받고 있다 [18-27].

이차전지는 전극 양단의 전위차를 이용하는 시스템으로 각 전극에서 산화환원 반응이 동시에 발생하고 전극 사이에 위치하는 전해질에서 이온의 이동이 필수적이다. 리튬이차전지는 리튬이온이 이동할 수 있는 유기 액체 전해질을 사용하는데 이를 고체 전해질로 바꾸어 모든 구성요소가 고체인 전지를 전고체전지라고 한다. 열폭주를 가속화시킬 수 있는 액체 소재 대신에 고체 소재를 채용했기 때문에 화재의 위험을 현저히 낮출 수 있고, 고용량 대체 전극 소재를 사용할 수 있기 때문에 에너지밀도의 향상 가능성이 높아서 자동차 및 이차전지 산업계에서 관심이 매우 높고, 산학연에서 현재 활발히 연구를 진행 중이다. 전고체전지에서는 리튬금속 음극을 사용할 수 있는데 이론 용량이 3860 mAh/g으로 널리 사용 중인 흑연계 음극 소재의 이론 용량(372 mAh/g) 보다 훨씬 높은 장점이 있다. 리튬금속 음극을 액체 전해질에서 사용할 경우, 충방전 시 리튬의 산화환원 반응에 의해 전착 및 탈리 반응이 발생한다. 이를 반복적으로 수행할 경우, 일정하지 못한 전극 표면의 전류밀도 때문에 리튬금속이 수지상으로 성장하여 양극과 접촉하고 내부 단락에 의한 열폭주의 발생 가능성이 높은 문제점을 가지고 있다 [28]. 고체 전해질을 사용할 경우, 리튬금속의 수지상 성장을 물리적으로 억제할 수 있기 때문에 채택 가능성이 높은 상황이다. 하지만 리튬금속과 고체 전해질 사이의 높은 계면 저항 및 충방전에 따른 소재 부식과 열화의 문제점을 나타내고 있고 전고체전지의 상업화를 위해서는 이러한 계면 문제를 이해하고 소재 열화의 문제를 해결해야 한다. 본 총설에서는 이러한 리튬금속과 고체 전해질의 계면 반응과 이를 개선하기 위한 연구 사례에 대해 소개하고 앞으로의 개발 방향에 대해 논의하고자 한다.

2. 리튬금속과 고체 전해질 계면 연구

2.1 리튬금속 음극의 특성

리튬은 원자번호 3번, 원자량 6.94(g/mol)인 경량 금속으로 $Li^+ + e = Li$ 반응을 고려하면 1g당 3860 mAh의 전하량을 저장할 수 있다. 또한 표준산화환원 전위는 -3.04 V(vs. standard hydrogen electrode)로 일반적으로 이용 가능한 금속 중 가장 낮아서 음극으로 사용할 때 가장 높은 에너지 밀도의 전지를 구현할 수 있게 한다. 하지만 전지의 충방전에 따라 리튬의 전기화학 전착 및 탈리가 반복적으로 진행된다면 리튬의 형상이 일정하지 않은 문제점이 있다. 충전 시 리튬이 금속의 형태로 전착되면 전극 표면에서 일정하지 못한 전류밀도의 영향으로 평탄한 형태가 아닌 수지상(침상)의 모양으로 생성되는 현상이 발생한다 [29]. 수지상 리튬은 경우에 따라 전극에서 전기화학적으로 단절되어 효율 저하를 야기시키고 화학적으로는 여전히 활성이 높은 금속의 형태로 존재한다. 충방전이 더 반복되면 생성된 수지상의 리튬이 액상 전해질 내에서 분리막을 지나 상대편

양극과 접촉하는 일이 발생할 수 있고 이는 전지의 내부 단락을 야기시켜 열폭주 및 안전문제를 야기시킬 수 있다. 고체 전해질을 사용할 경우, 물리적으로 수지상의 성장을 억제시킬 수 있는 장점을 가지고 있으나 여전히 리튬금속의 전착 및 탈리 과정에서 부피 및 표면 형상이 변화할 수 있으며 고체 전해질 소재의 입계 등을 통한 수지상 성장의 가능성을 가지고 있다 [30]. 따라서 리튬금속 음극과 고체 전해질 사이의 계면 반응에 대해 이해하고 부반응을 억제시키는 것은 중요한 일이다.

2.2 리튬금속 음극과 고체 전해질의 계면 반응

리튬은 표준산화환원 전위가 매우 낮은 것으로 알 수 있듯이 활성이 매우 높아서 전해질과의 반응 가능성이 높다. 따라서 고체 전해질 소재 선정 시 전기화학 반응 전위창 (Electrochemical potential window)이 고려되어야 한다. Y. Mo 등은 제일원리계산(First-principles calculation)에 기반한 열역학적 분석을 수행하여 리튬이온의 전도가 가능한 고체화합물의 안정 전위영역에 대해 계산하였다 [31]. LiF 및 LiCl과 같은 이원화합물의 반응 전위창 영역은 리튬금속의 전위부터 매우 넓게 나타나는 것을 알 수 있고 이는 이러한 소재들이 리튬금속 계면에서 안정적으로 존재할 수 있음을 의미한다. 하지만 높은 이온전도도를 가지고 실제 고체 전해질 적용 소재로 고려되고 있는 삼원계 이상의 산화물과 황화물 소재들은 대부분 전위창이 좁은 것을 알 수 있다. 이는 이러한 소재들이 리튬금속과 계면 형성 시 열역학적으로 안정하게 존재하지 못하는 것을 의미한다. 하지만 리튬금속과 이러한 소재들을 접촉시키면 계면에는 Li_2S , Li_2O , Li_3P 와 같은 부동태막(passivation interphase layer)이 형성되고 이러한 막들이 계면을 안정시켜 리튬 전착과 탈리 반응을 반복적으로 가능하게 한다. 현재까지 조사한 바에 따르면 고체 전해질 소재로 연구가 많이 진행된 것들 중에서 garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)와 amorphous lithium phosphorus oxynitride (LiPON), 결정질 $Li_7P_3S_{11}$ 와 Li_3PS_4 , argyrodite-type Li_6PS_4X ($X = Cl, Br, I$) 등은 리튬금속과의 계면에 안정한 부동태막을 형성하는 것으로 알려졌다. $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ (LLTO), NASICON-type $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP), $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP) 등의 소재는 불안정한 막을 형성하는 것으로 보고되었다 [23]. 안정한 부동태가 형성된 경우에도 리튬의 전착과 탈리에 의한 부피변화는 계속 발생하기 때문에 충방전 진행에 따른 계면 저항의 증가와 리튬 수지상 형성과 같은 문제의 발생 가능성을 가지고 있다. 따라서 계면 안정화를 연구가 지난 수십년 간 활발히 진행되고 있다.

2.3 리튬금속-고체 전해질 계면 안정성 향상 연구

2.3.1 인공 계면 소재(막) 도입

연구자들은 고체 전해질 소재 표면에 안정적인 계면을 형성시키기 위하여 이종 소재층을 도입하는 연구를 널리 수행하여 왔다. X. Han 등은 원자층 증착법(Atomic layer deposition, ALD)을 이용하여 매우 얇은 알루미늄 산화물 (Al_2O_3)층을 garnet-type 산화물 고체 전해질 소재 ($Li_7La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$)에 코팅하면 리튬금속과의 계면을 안정

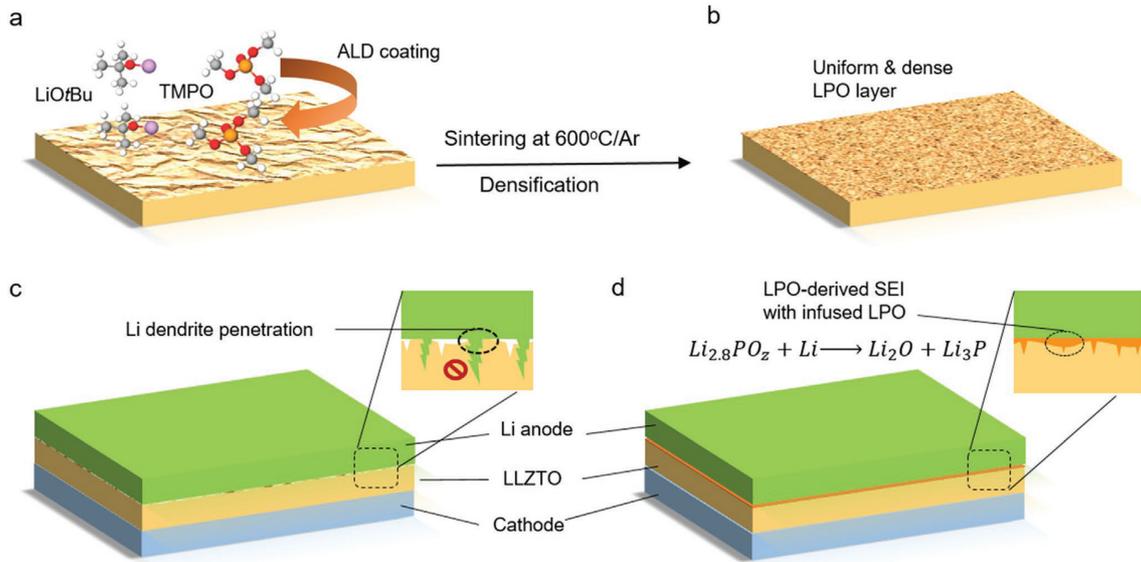


Fig. 1. Illustration of the interface design by Li_3PO_4 coating using ALD. (a) Formation of amorphous Li_3PO_4 (LPO, ~10 nm) layer on polished LLZTO pellet. (b) Surface densification under high temperature. (c) Lithium dendrite penetration into the garnet electrolyte, resulting from unstable and weak interface chemistry during cycling with Li anode. (d) The top LPO layer stabilizes the Li/LLZTO interface by forming a stable and dense layer (orange). Reproduced with permission from ref. [33]. Copyright 2020, WILEY-VCH

화시키고 전지의 수명특성을 크게 향상시킬 수 있음을 보고하였다 [32]. T. Deng 등 역시 ALD를 이용하여 공기 중에서 안정한 Li_3PO_4 층을 garnet-type $Li_{6.3}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 소재에 코팅하였다 [33]. Fig. 1은 코팅 과정에 대해 보여주고 있다. 형성된 코팅층은 리튬이온 전도와 전자 차단 역할을 수행하여 계면저항은 줄이고 리튬 수지상의 성장을 억제시켜서 2.2 mA/cm²의 높은 임계전류밀도(critical current density, CCD, 리튬수지상을 억제시킬 수 있는 충방전 최대 전류밀도)를 나타내었다. X. Hao 등은 마그네토크론 스퍼터링 방법을 이용하여 ZnO 박막을 NASICON-type $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 전해질 소재 위에 코팅하였다 [34]. 형성된 계면층은 낮은 전자전도도와 높은 이온전도도를 나타내었으며 고체전해질과 리튬금속 사이의 부반응을 억제하는 효과를 보여주었다. 결과적으로 우수한 충방전 수명특성을 얻을 수 있었다. 스퍼터링 및 ALD와 같은 진공 공정을 사용하면 효과가 클 수 있으나 비용 측면에서 대량 생산에는 불리한 점이 있을 수 있다. N. C. Rosero-Navarro 등은 비교적 저가 생산이 가능한 액상공정과 열처리를 이용하여 비정질 리튬 실리케이트 (Li_2SiO_3) 소재를 후막의 형태로 garnet-type $Li_{6.75}La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLCZT) 소재에 코팅하였다 [35]. Fig. 2는 계면 모식도 및 전기화학 평가 결과를 보여준다. 임피던스 분석 결과는 코팅을 통하여 계면저항이 감소했음을 나타내고, 충방전 평가를 통하여 과전압이 감소했음을 알 수 있다. 전자현미경 분석 결과는 코팅에 의한 계면의 형성을 확인시켜 준다.

L. Hu 등은 garnet-type LLZO 소재 위에 리튬과 전기화학 합금화가 가능한 금속(X = Si [36], Al [37], Ge [38], Mg [39])을 코팅하여 Li-X 형태의 계면이 형성될 수 있는 연구를 수행하였다. Fig. 3은 리튬-이종금속 합금 계면 형

성의 효과에 대해 보여준다. 리튬과 LLZO 사이에 형성된 리튬합금은 계면저항을 낮추고 안정화시켜 전고체 이차전지의 수명특성의 확보를 가능하게 하였다. Hu 등은 또한 garnet-type LLZO 소재 위에 gel 형태의 고분자 소재 (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP)를 코팅하였다 [40]. 이러한 gel-type 소재는 유연성을 가지고 있고, 높은 이온전도도와 좋은 젖음성(wettability)를 가지기 때문에 인공 계면의 역할을 잘 수행할 수 있어서 낮은 계면저항과 향상된 수명특성을 확보할 수 있었다.

황화물계 고체전해질 소재에도 이중 소재의 코팅 사례가 많이 보고되었다. 밀링으로 합성한 유리질 $Li_2S-P_2S_5$ 소재 위에 Au [41]와 Si [42] 박막을 증착하여 리튬금속 음극과의 사이에 인공 계면을 삽입한 연구결과가 보고되었다. 두 경우 모두 전고체전지의 충방전 수명특성에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다. C. Wang 등은 $Li_7P_3S_{11}$ 소재와 리튬금속 계면에 LiF와 LiI를 형성시켰다 [43]. 앞에서 언급된 것처럼 LiF와 LiI는 리튬금속과 열역학적으로 안정하게 존재할 수 있는 물질이다. 인공 계면의 효과로 리튬 수지상 형성은 억제되었고, 셀의 전기화학 특성이 크게 향상되었음이 보고되었다. A. Kizilaslan과 H. Akbulut는 리튬금속 표면에 Li_3N 을 질소분위기 열처리를 통하여 형성시켰다 [44]. 고체전해질로는 $Li_7P_3S_{11}$ 소재를 사용하여 전고체 리튬-황전지를 제작하였다. Li_3N 은 안정적인 계면을 형성시켜 리튬금속의 부식을 억제하고 수명특성 향상에 기여한 것으로 보고되었다.

2.3.2 고체전해질 조성 변화

고체전해질 소재의 조성을 변화시키거나 새로운 물질을 첨가시켜 계면 안정성 향상 및 저항 감소의 효과를 얻기

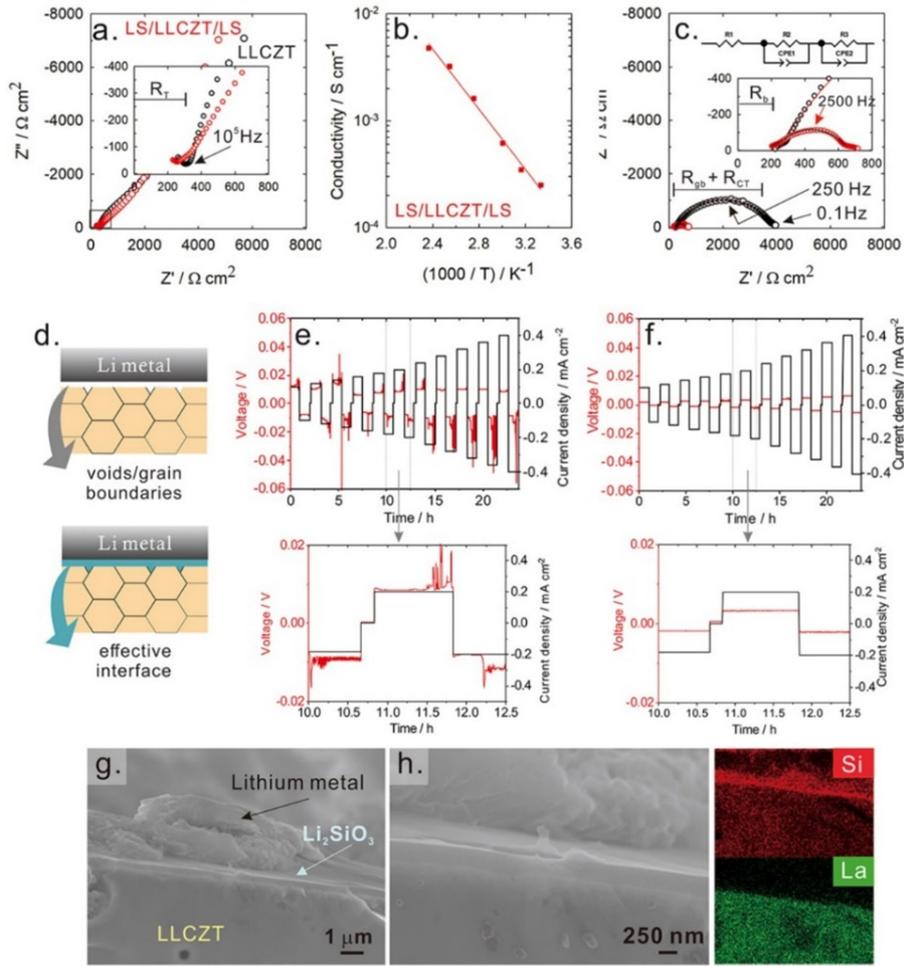


Fig. 2. (a) Impedance profiles of LLCZT cells. (b) Arrhenius plot of the LS/LLCZT/LS cell. (c) Impedance profiles of LLCZT cells. (d) Scheme of the interfacial resistance of LLCZT/Li and LLCZT/LS/Li. (e, f) Direct current cycling measurement results of cells. (g, h) Cross-sectional SEM of the LLCZT/LS/Li pellet after cycling and EDS analysis. Reproduced with permission from ref. [35]. Copyright 2020, American Chemical Society

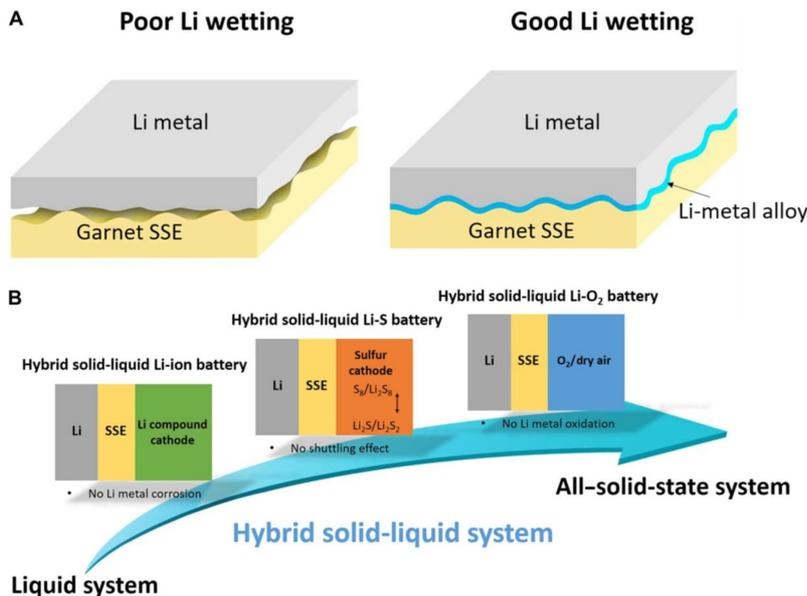


Fig. 3. Schematic of improved wettability of solid-state electrolyte (SSE) against Li metal and demonstration of hybrid solid-liquid electrolyte system for Li-ion, Li-S, and Li-O₂ batteries. (A) Schematic of engineered garnet SSE/Li interface using Li-metal alloy. (B) Schematic of the hybrid solid-liquid electrolyte system [37]

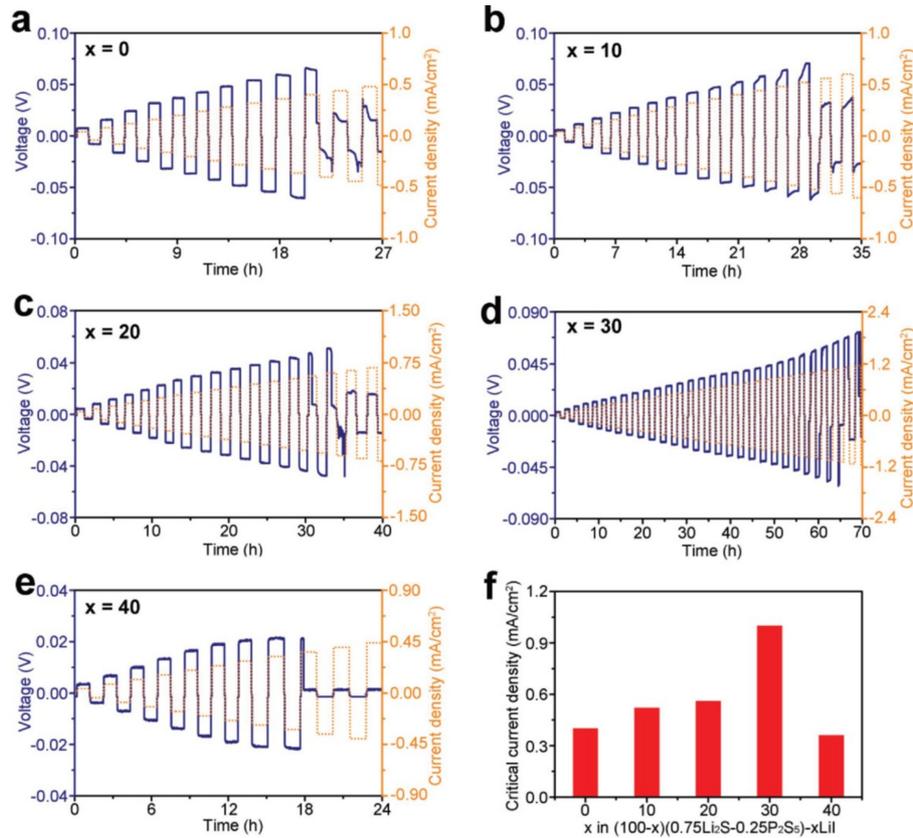


Fig. 4. Galvanostatic cycling of the Li-Li cells at 25 °C with (100-x)(0.75Li₂S-0.25P₂S₅)-xLiI electrolytes, where (a) x = 0, (b) x = 10, (c) x = 20, (d) x = 30, and (e) x = 40. (f) The critical current densities versus the composition of the sulfide electrolytes. Reproduced with permission from ref. [47]. Copyright 2018, WILEY-VCH

위한 연구도 많이 진행되었다. J. Janek 등은 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 조성에 Ta와 Al을 첨가했을 때 이온전도도 증가 및 리튬 금속과의 계면저항 감소의 효과가 있음을 보고하였다 [45]. O. Yamamoto 등은 LLZO 소재에 Nb를 도핑하였다 [46]. 이 소재는 계면저항에서는 효과를 보이지 못했지만 낮은 전류밀도에서 단락이 발생하지 않고, 수계 전해질을 사용하는 시스템에서 보호막 효과가 있음을 보고하였다.

C. Wang 등은 유리질 Li₂S-P₂S₅ 소재에 LiI 첨가하여 새로운 조성의 황화물 소재를 합성하였다 [47]. Fig. 4는 합성한 소재의 전기화학 특성과 각 조성에서의 CCD 값을 보여준다. 첨가된 LiI는 계면에서 이온전도도는 유지하면서 전자의 이동을 억제하여 리튬 수지상 형성을 억제하는 것으로 보이고, 결과적으로 CCD를 3.9 mA/cm²까지 높이는 것으로 보고되었다. Y. Tao 등은 불밀링과 열처리를 이용하여 Li₂S-P₂S₅ 소재에 P₂O₅ 첨가하여 새로운 조성의 oxysulfide 소재를 합성하였다 [48]. 합성된 소재는 향상된 이온전도도를 보였고, 리튬금속 음극과의 안정된 계면과 우수한 수명특성을 얻을 수 있었다. R. Xu 등은 불밀링과 열처리를 이용하여 Li₂S-P₂S₅ 소재에 MoS₂를 도핑하였다 [49]. Li₇P_{2.9}S_{10.85}Mo_{0.01} 조성의 고체전해질 소재는 비교적인 Li₇P₃S₁₁ 소재를 사용했을 때 보다 높은 계면 안정성과 향상된 전기화학 특성을 나타내었다.

G. Liu 등은 Li₃PS₄ 조성에 Li₂S와 ZnO를 첨가하여 새로

운 조성의 Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02} 물질을 합성하였다 [50]. 이 소재는 1.1 mS/cm 정도의 전도도와 우수한 대기 및 계면 안정성을 보여주었다. 전고체전지에서 전도도가 매우 우수한 LGPS 소재를 전해질로 사용하였고, 합성한 소재와 Li₃PS₄를 각각 리튬금속 음극과 계면 소재로 사용하여 비교하였을 때, Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}를 사용한 셀이 우수한 수명특성을 나타냄을 확인하였다. H. Zhang 등은 불밀링과 열처리를 이용하여 Li₁₀GeP₂S₁₂ 소재를 합성하는 과정에 LiBr를 첨가하였다 [51]. 결과적으로 LGPS 소재에 Li₆PS₅Br 과 Br이 첨가된 것을 확인하였으며, 이는 리튬금속과의 계면에 영향을 주었다. 전기화학 평가 결과, 계면저항은 감소하고 전고체 이차전지의 수명특성은 향상되었다. R. Kanno 등은 LGPS 소재의 S 자리를 0.9개 까지 O로 치환하는 연구를 수행하였다 [52]. 치환 결과, 리튬 이온전도도는 약간 감소하였지만 리튬금속과의 전기화학 안정성이 향상된 것을 확인하였다. Z. Zhang 등은 argyrodite-type Li₆PS₅Br 소재에 고온 고상합성법을 이용하여 O를 도핑하였다 [53]. 산소 원소 도핑은 리튬 이온전도도의 큰 손실없이 계면저항을 감소시키고 리튬 수지상 성장을 억제하는 효과를 보였다.

2.3.3 리튬금속 전극의 구조 변화 및 타원소 첨가

리튬금속 전극 구조를 단순한 포일 형태가 아닌 다른 구

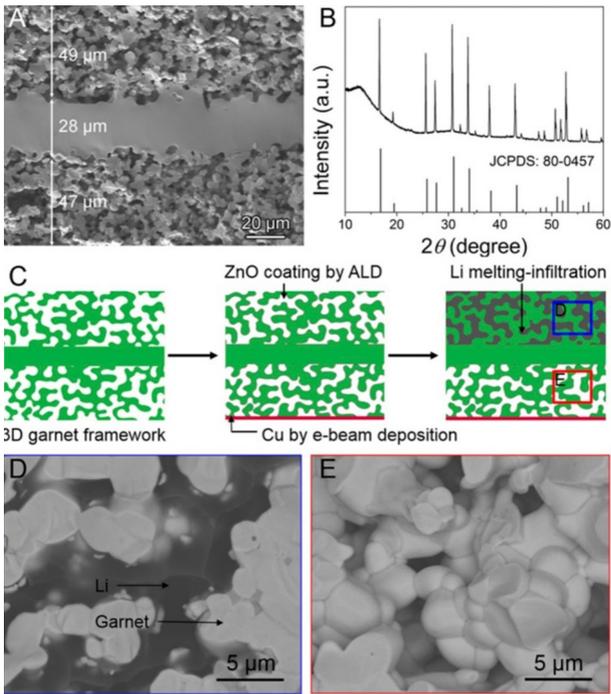


Fig. 5. (A) Cross-sectional SEM image of the 3D garnet host. (B) XRD pattern of the 3D porous LLCZN pellet. (C) Schematic showing the procedures to fill the upper layer of the porous garnet host with molten Li. SEM images of (D) the upper layer filled with Li metal by melt infiltration, where Li is dark color and garnet is bright as indicated by the arrows, and (E) the lower layer of porous garnet without Li infiltration [54]

조로 만든 연구결과들도 보고되었다. L. Hu 등은 3차원 구조의 전극-고체전해질-전극층을 설계하고 3차원 전극의 개념을 제시하였다 [54]. Fig. 5는 셀 및 소재 단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진과 다공질 고체전해질에 리튬이 스며드는 과정을 보여준다. $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLCZN) 소재를 밀도가 높은 형태로 중간에 전해질로 배치하고 양쪽 전극에 다공질의 LLCZN을 골격구조/framework)로 만든 다음, 리튬금속이 고체전해질 내의 공간에 전착 및 탈리될 수 있도록 하였다. 결과적으로 넓은 표면적에 의해 유효 전류밀도를 낮추는 효과를 가져와서 충방전에 사용하는 전류밀도를 높일 수 있고, 계면 저항을 많이 낮추는 결과를 보였다. 또한 3차원 구조에 의해 리튬 수지상 성장을 억제할 있도록 하였다. E. Wachsman 등은 유사한 3차원 구조로 LLZO 소재를 전해질로 사용하고, 음극 쪽에는 리튬금속, 양극 쪽에는 황 소재가 다공질 LLZO 위에 배치될 수 있도록 하였다 [55]. 이러한 구조는 10 mA/cm^2 의 높은 전류밀도의 사용을 가능하게 하였고, 제작된 리튬-황 전고체전지는 높은 에너지밀도의 구현을 가능하게 하여 전고체전지의 원형(prototype)을 제시하였다. 리튬금속 전착을 위한 다른 형태의 3차원 구조 집전체에 대한 연구결과도 보고되었다 [56]. 수직으로 리튬이 전착될 수 있는 채널이 있는 Ni 금속을 집전체로 사용하고 고체전해질(유리질 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$) 소재와의 계면은 Au 박막을 사용하였다. 이런 우물형 구조는 리튬이 제한된 공간에서 수직으로 전착 및 탈리가 진행되도록 하여 리튬 수지상 성장을 억제하고 6 mA/cm^2 의 높은 CCD를 가능하게 하였다.

리튬금속 음극을 Li-X 형태의 합금을 사용하여 음극의

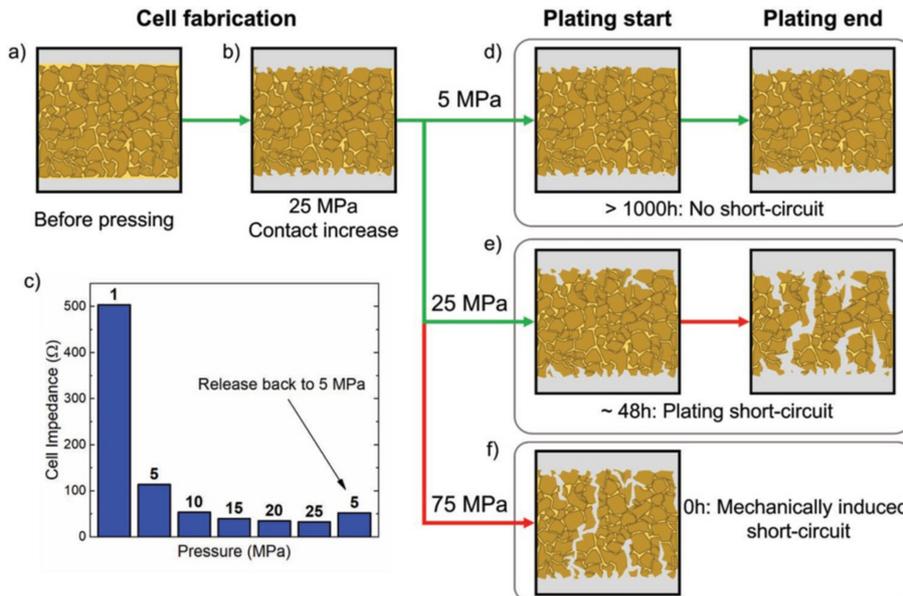


Fig. 6. Schematic of the effect of the stack pressure on the shorting behavior of Li metal solid-state batteries. (a) During cell fabrication, the contact between the electrolyte and Li metal is poor before pressing the Li metal on the electrolyte pellet. (b) Pressing the Li metal at 25 MPa allows for proper wetting of the electrolyte and (c) symmetric cell impedance. (d) Plating and stripping at a stack pressure of 5 MPa. (e) At a stack pressure of 25 MPa, Li slowly creeps between the grains the solid electrolyte and plating occurs on these dendrites. (f) When the stack pressure is too high, Li creeps through the electrolyte and forms dendrites. Reproduced with permission from ref. [59]. Copyright 2019, WILEY-VCH

산화환원 전위를 높여서 더 안정적인 계면 형성을 유도하는 전략도 사용되었다. R. Kanno 등은 LGPS 고체전해질과 Li-M (M = Sn, Si) 합금 음극을 사용하여 셀을 구성하였다 [57]. 결과적은 리튬합금 음극은 안정적인 계면의 형성을 유도하여 계면 저항을 낮추는 효과를 나타내었다. M. Wagemaker 등은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체전해질과 Li, Li-Al, Li-In 음극을 각각 사용한 셀을 구성하였다 [58]. Li-In 음극을 사용했을 때 가장 우수한 전기화학 안정성을 보인 것으로 판단할 때 Li-In 음극이 고체전해질과 가장 안정정인 계면을 형성시킨 것으로 생각할 수 있다.

2.3.4 기타

Y. Meng 등은 리튬금속 음극과 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체전해질, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 양극으로 구성된 전고체 셀에서 가해진 압력(stack pressure)의 영향에 대해 연구하였다 [59]. 5 MPa의 압력에서는 셀 단락이 1000시간 동안 발생하지 않았다. 하지만 압력을 25 MPa까지 점진적으로 증가시켰을 때 셀 단락이 발생하는 시점이 짧아졌으며, 75 MPa의 압력에서는 충방전 실험 전에 단락이 발생하는 것을 발견하였다. 압력이 너무 낮을 경우, 전극과 전해질 사이의 계면 형성에 문제가 발생할 수 있으나, 너무 높을 경우 리튬금속의 높은 연성에 의한 크리프(creep) 현상이 발생하여 셀 단락을 촉진시키는 것으로 판단된다. 따라서 안정적인 전고체 셀 구성을 위해서는 적절한 압력이 필요한 것을 알 수 있다. LLZO 고체전해질의 미세구조(microstructure)와 입계(grain boundary)의 크기 및 분포가 리튬금속과의 계면 및 수지상 형성에 큰 영향을 준다는 연구결과도 보고되었다 [60]. M. Doeff 등은 Al이 치환된 LLZO 고체전해질로 입계의 크기와 분포가 다른 여러 샘플 제작하여 단면을 관찰하고, 계면 저항 및 전기화학 충방전 특성과의 관계를 연구하였다. 입계의 크기(20–40 μm)가 비교적 작고, 넓은 입계 면적을 가질수록 계면 저항을 줄이고 리튬 수지상 형성을 억제하는 것으로 보고되었다.

3. 요약 및 전망

전고체 이차전지는 고용량 음극 소재의 사용 가능성을 높이고 안전성을 확보할 수 있어서 현재 많은 주목을 받고 있고, 학계와 연구계 및 산업계의 연구자들이 연구개발에 매진하고 있다. 전고체전지의 음극으로 비용량이 높은 리튬금속을 사용할 경우, 고체전해질이 물리적으로 수지상 성장에 의한 셀 단락을 막을 것으로 기대할 수 있어 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬금속은 매우 낮은 산화환원전위를 나타내는 것으로 알 수 있듯이 활성이 매우 높고 다른 소재와 접촉했을 때 부반응에 의한 소재의 부식 및 열화의 가능성이 매우 높다. 열역학 계산의 의하면 Li_2S , Li_3P , Li_3N 과 같은 이원상만 안정하게 존재할 수 있고 다른 물질들은 리튬과 반응하여 열화가 될 수 있다. 따라서 처음 접촉 시 안정한 계면을 형성시켜 충방전에 따른 추가적인 부반응을 제어하는 것이 필요하다. 이를 위해서 다양한 인공 계면(소재)의 도입, 안정적인 계면 형성을 위한 고체전해질 조성 제어, 음극 집전체의 신규 구조 사용, 리튬

합금 도입 등 다양한 전략이 제시되어 왔다. 이러한 연구개발 노력에 의해 계면의 안정성 향상, 리튬 수지상 성장 억제, 계면 저항의 감소, 전고체 이차전지 충방전 수명 향상 등 여러 진전이 이루어졌다. 하지만 여전히 상업화를 위해서는 추가적인 연구개발 노력이 필요한 상황이다. 이러한 계면 제어를 위하여 신규 복합 계면 소재의 도입, 고체전해질 조성 개발, 새로운 분석 기법 도입 등의 연구개발 노력이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2021년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF- 2021S1A5A2A03065436).

References

1. J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry of Materials*, **22**, 587 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
2. 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>
3. M. S. Whittingham, Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries, *Chemical reviews*, **114**, 11414 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr5003003>
4. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Advanced Materials*, **10**, 725 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
5. K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chemical reviews*, **104**, 4303 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
6. 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>
7. M. Jiang, D. L. Danilov, R.-A. Eichel, P. H. L. Notten, A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2103005 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202103005>
8. X. Ji, Q. Xia, Y. Xu, H. Feng, P. Wang, Q. Tan, A review on progress of lithium-rich manganese-based cathodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, **487**, 229362 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229362>
9. S. J. Hong, S. Nam, Simple Synthesis of SiO_x by High-

- Energy Ball Milling as a Promising Anode Material for Li-Ion Batteries, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 445 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.6.445>
10. H. Yuan, X. Ding, T. Liu, J. Nai, Y. Wang, Y. Liu, C. Liu, X. Tao, A review of concepts and contributions in lithium metal anode development, *Materials Today*, **53**, 173 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.01.015>
 11. Y. Kim, J.-H. Kim, Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Fe}_x\text{NbS}_2/\text{C}$ Composites as an Anode Material for Li Secondary Batteries, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 250 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.250>
 12. L. Sun, Y. Liu, R. Shao, J. Wu, R. Jiang, Z. Jin, Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries, *Energy Storage Materials*, **46**, 482 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.042>
 13. K. Kim, S. Jeon, H.-S. Kim, H. Seo, H.-s. Kim, M. M. Doeff, S.-G. Woo, J.-H. Kim, Superior metal storage behavior of Zn-containing porous carbon nanostructures for Na and Li metal batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 7276 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1039/D3TA01103H>
 14. H. Choi, S. Kim, H. Song, S. Suh, H.-J. Kim, K. Eom, Fabrication of a Porous Copper Current Collector Using a Facile Chemical Etching to Alleviate Degradation of a Silicon-Dominant Li-ion Battery Anode, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 249 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.249>
 15. P. V. Chombo, Y. Laonual, A review of safety strategies of a Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, **478**, 228649 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228649>
 16. B. Xu, J. Lee, D. Kwon, L. Kong, M. Pecht, Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **150**, 111437 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111437>
 17. M. Shahjalal, T. Shams, M. E. Islam, W. Alam, M. Modak, S. B. Hossain, V. Ramadesigan, M. R. Ahmed, H. Ahmed, A. Iqbal, A review of thermal management for Li-ion batteries: Prospects, challenges, and issues, *Journal of Energy Storage*, **39**, 102518 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102518>
 18. K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, A1731 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.1571707jes>
 19. J. Lau, R. H. DeBlock, D. M. Butts, D. S. Ashby, C. S. Choi, B. S. Dunn, Sulfide Solid Electrolytes for Lithium Battery Applications, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1800933 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800933>
 20. S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, X. Yao, Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application, *Energy Storage Materials*, **14**, 58 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>
 21. A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, Y. S. Meng, Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chemical reviews*, **120**, 6878 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>
 22. C. Yu, F. Zhao, J. Luo, L. Zhang, X. Sun, Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics, *Nano Energy*, **83**, 105858 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105858>
 23. K. J. Kim, M. Balaish, M. Wadaguchi, L. Kong, J. L. M. Rupp, Solid-State Li–Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2002689 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002689>
 24. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3253 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1039/C5TA08574H>
 25. Y.-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I. T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nature Energy*, **5**, 299 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0575-z>
 26. 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>
 27. Y.-J. Jang, H. Seo, Y.-S. Lee, S. Kang, W. Cho, Y. W. Cho, J.-H. Kim, Lithium Superionic Conduction in BH_4^-

- Substituted Thiophosphate Solid Electrolytes, *Advanced Science*, **10**, 2204942 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202204942>
28. H. Kim, G. Jeong, Y.-U. Kim, J.-H. Kim, C.-M. Park, H.-J. Sohn, Metallic anodes for next generation secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, **42**, 9011 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS60177C>
 29. F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. De Beer, P. Notten, In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries, *Journal of Power Sources*, **76**, 19 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00128-1)
 30. X. Wang, W. Zeng, L. Hong, W. Xu, H. Yang, F. Wang, H. Duan, M. Tang, H. Jiang, Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates, *Nature Energy*, **3**, 227 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0104-5>
 31. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 23685 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>
 32. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu, Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nature Materials*, **16**, 572 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1038/nmat4821>
 33. T. Deng, X. Ji, Y. Zhao, L. Cao, S. Li, S. Hwang, C. Luo, P. Wang, H. Jia, X. Fan, X. Lu, D. Su, X. Sun, C. Wang, J.-G. Zhang, Tuning the Anode–Electrolyte Interface Chemistry for Garnet-Based Solid-State Li Metal Batteries, *Advanced Materials*, **32**, 2000030 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202000030>
 34. X. Hao, Q. Zhao, S. Su, S. Zhang, J. Ma, L. Shen, Q. Yu, L. Zhao, Y. Liu, F. Kang, Y.-B. He, Constructing Multifunctional Interphase between $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ and Li Metal by Magnetron Sputtering for Highly Stable Solid-State Lithium Metal Batteries, *Advanced Energy Materials*, **9**, 1901604 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201901604>
 35. N. C. Rosero-Navarro, R. Kajiura, R. Jalem, Y. Tateyama, A. Miura, K. Tadanaga, Significant Reduction in the Interfacial Resistance of Garnet-Type Solid Electrolyte and Lithium Metal by a Thick Amorphous Lithium Silicate Layer, *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 5533 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsae.0c00511>
 36. W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, K. K. Fu, J. Dai, S. D. Lacey, C. Wang, B. Liu, X. Han, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu, Transition from Superlithiophobicity to Superlithiophilicity of Garnet Solid-State Electrolyte, *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 12258 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06777>
 37. K. Fu, Y. Gong, B. Liu, Y. Zhu, S. Xu, Y. Yao, W. Luo, C. Wang, S. D. Lacey, J. Dai, Y. Chen, Y. Mo, E. Wachsman, L. Hu, Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: An ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface, *Science Advances*, **3**, e1601659 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601659>
 38. W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, Y. Li, Y. Yao, Y. Zhang, K. Fu, G. Pastel, C.-F. Lin, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu, Reducing Interfacial Resistance between Garnet-Structured Solid-State Electrolyte and Li-Metal Anode by a Germanium Layer, *Advanced Materials*, **29**, 1606042 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201606042>
 39. K. Fu, Y. Gong, Z. Fu, H. Xie, Y. Yao, B. Liu, M. Carter, E. Wachsman, L. Hu, Transient Behavior of the Metal Interface in Lithium Metal–Garnet Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 14942 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201708637>
 40. B. Liu, Y. Gong, K. Fu, X. Han, Y. Yao, G. Pastel, C. Yang, H. Xie, E. D. Wachsman, L. Hu, Garnet Solid Electrolyte Protected Li-Metal Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 18809 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03887>
 41. A. Kato, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Enhancing utilization of lithium metal electrodes in all-solid-state batteries by interface modification with gold thin films, *Journal of Power Sources*, **309**, 27 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.068>
 42. M. Ogawa, R. Kanda, K. Yoshida, T. Uemura, K. Harada, High-capacity thin film lithium batteries with sulfide solid electrolytes, *Journal of Power Sources*, **205**, 487 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.086>
 43. R. Xu, F. Han, X. Ji, X. Fan, J. Tu, C. Wang, Interface engineering of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Nano Energy*, **53**, 958 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.061>
 44. A. Kızılaslan, H. Akbulut, Assembling All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries with Li_3N -Protected Anodes, *ChemPlusChem*, **84**, 183 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/cplu.201800539>

45. H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek, Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” and $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ with garnet-type structure, *Journal of Power Sources*, **206**, 236 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.094>
46. K. Ishiguro, Y. Nakata, M. Matsui, I. Uechi, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Stability of Nb-Doped Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with Lithium Metal, *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, A1690 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.036310jes>
47. F. Han, J. Yue, X. Zhu, C. Wang, Suppressing Li Dendrite Formation in $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte by LiI Incorporation, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1703644 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201703644>
48. Y. Tao, S. Chen, D. Liu, G. Peng, X. Yao, X. Xu, Lithium Superionic Conducting Oxysulfide Solid Electrolyte with Excellent Stability against Lithium Metal for All-Solid-State Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, A96 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0311602jes>
49. R.-c. Xu, X.-h. Xia, X.-l. Wang, Y. Xia, J.-p. Tu, Tailored $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic electrolyte by MoS_2 doping, possessing high ionic conductivity for all-solid-state lithium-sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2829 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1039/C6TA10142A>
50. G. Liu, D. Xie, X. Wang, X. Yao, S. Chen, R. Xiao, H. Li, X. Xu, High air-stability and superior lithium ion conduction of $\text{Li}_{3+3x}\text{P}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{4-x}\text{O}_x$ by aliovalent substitution of ZnO for all-solid-state lithium batteries, *Energy Storage Materials*, **17**, 266 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.008>
51. H. Zhang, X. Li, S. Hao, X. Zhang, J. Lin, Inducing interfacial progress based on a new sulfide-based composite electrolyte for all-solid-state lithium batteries, *Electrochimica Acta*, **325**, 134943 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134943>
52. Y. Sun, K. Suzuki, K. Hara, S. Hori, T.-a. Yano, M. Hara, M. Hirayama, R. Kanno, Oxygen substitution effects in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, **324**, 798 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.100>
53. Z. Zhang, L. Zhang, X. Yan, H. Wang, Y. Liu, C. Yu, X. Cao, L. van Eijck, B. Wen, All-in-one improvement toward $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Br}$ -Based solid electrolytes triggered by compositional tune, *Journal of Power Sources*, **410-411**, 162 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.016>
54. C. Yang, L. Zhang, B. Liu, S. Xu, T. Hamann, D. McOwen, J. Dai, W. Luo, Y. Gong, E. D. Wachsman, L. Hu, Continuous plating/stripping behavior of solid-state lithium metal anode in a 3D ion-conductive framework, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **115**, 3770 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1719758115>
55. G. T. Hitz, D. W. McOwen, L. Zhang, Z. Ma, Z. Fu, Y. Wen, Y. Gong, J. Dai, T. R. Hamann, L. Hu, E. D. Wachsman, High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture, *Materials Today*, **22**, 50 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mat-tod.2018.04.004>
56. S. Shinzo, E. Higuchi, M. Chiku, A. Hayashi, H. Inoue, High-Rate Lithium Metal Plating and Stripping on Solid Electrolytes Using a Porous Current Collector with a High Aperture Ratio, *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 12613 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsam.1c02378>
57. M. Sakuma, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, Reactions at the electrode/electrolyte interface of all-solid-state lithium batteries incorporating Li-M (M=Sn, Si) alloy electrodes and sulfide-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, **285**, 101 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.07.010>
58. C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, M. Wagemaker, Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ solid electrolyte for Li-ion solid state batteries, *Electrochimica Acta*, **215**, 93 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.081>
59. J.-M. Doux, H. Nguyen, D. H. S. Tan, A. Banerjee, X. Wang, E. A. Wu, C. Jo, H. Yang, Y. S. Meng, Stack Pressure Considerations for Room-Temperature All-Solid-State Lithium Metal Batteries, *Advanced Energy Materials*, **10**, 1903253 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201903253>
60. L. Cheng, W. Chen, M. Kunz, K. Persson, N. Tamura, G. Chen, M. Doeff, Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 2073 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1021/am508111r>