

전고체 이차전지용 음극 소재의 개발 동향

김재현[†]

국민대학교 신소재공학부, 서울특별시 성북구 정릉로 77
(2025년 8월 05일 접수, 2025년 8월 18일 수정, 2025년 8월 20일 채택)

Development of Negative Electrode Materials for All-Solid-State Batteries

Jae-Hun Kim[†]

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

(Received August 05, 2025; Revised August 18, 2025; Accepted August 20, 2025)

Rechargeable lithium-ion batteries have rapidly evolved, driven by their widespread use in portable electronic devices, electric vehicles, and large-scale energy storage systems. As the demand for higher energy density and improved safety increases, interest in next-generation batteries, particularly all-solid-state batteries (ASSBs), has surged. ASSBs replace the flammable liquid electrolytes found in conventional lithium-ion batteries with inorganic solid electrolytes, significantly enhancing safety. Additionally, they allow for the use of high-capacity electrode materials, which boosts the overall energy density of the battery system. Ongoing research focuses on developing suitable solid electrolytes, anodes, and cathodes for ASSB applications. While graphite is commonly used as the anode material in traditional lithium-ion batteries, high-capacity materials such as lithium metal and silicon are being actively explored for ASSBs. Research into anode-free battery systems is also progressing concurrently. This review aims to provide a comprehensive overview of various anode materials, discussing their characteristics, classifications, current development status, and exploring future directions for their advancement.

Keywords: Negative electrode, Anode, Solid electrolyte, All-solid-state battery

1. 서론

현대 사회에서 전기 에너지 저장 기술의 중요성이 점차 부각됨에 따라, 리튬이차전지는 다양한 분야에서 핵심적인 역할을 수행하고 있다. 특히 전기자동차(EV)와 휴대용 전자기기 등 에너지 효율성과 지속 가능성이 요구되는 분야에서는, 리튬이차전지가 높은 에너지 밀도, 긴 수명, 낮은 자가 방전을 등의 장점을 바탕으로 활용이 점차 확대되고 있다 [1-3]. 또한, 탄소 중립 사회 실현을 위한 재생에너지의 확대·보급 과정에서도 리튬이차전지는 간헐적인 에너지 공급을 안정화하는 에너지 저장 장치로서 필수불가결한 존재로 인식되고 있다. 이러한 배경 속에서 리튬이차전지의 기술 개발과 응용은 에너지 전환 시대의 핵심 과제로 간주되며, 그 필요성은 향후 더욱 증가할 것으로 전망된다. 리튬이차전지는

양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성되며, 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈삽입(deintercalation) 반응을 기반으로 에너지를 저장하고 방출하는 원리를 가진다. 이러한 구성 요소들의 성능을 향상시킴으로써 리튬이차전지는 에너지 밀도 증가에 따른 차량 주행 거리 향상, 충전 속도 향상, 안전성 강화 등의 목표를 실현해 나가고 있다.

리튬이차전지의 성능이 고도화됨에 따라, 안전성과 에너지 밀도를 동시에 향상시킬 수 있는 차세대 전지 기술로 전고체 이차전지가 주목받고 있다 [4-7]. 기존의 액체 전해질은 인화성과 누액 문제로 인해 열폭주 및 화재의 위험이 상존하며, 고에너지 밀도 구현에도 한계가 있다 [8,9]. 이에 반해, 고체 전해질을 사용하는 전고체 이차전지는 비가연성 물질로 구성되어 안전성이 비약적으로 향상될 뿐만 아니라, 금속 리튬 음극의 사용이 가능해 이론적인 에너지 밀도 또한 크게 증가할 수 있다 [10]. 또한 고체 전해질은 전기화학적 창(window)이 넓고, 리튬 이온 전도도가 높은 무기성 고체(산화물, 황화

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

물, 할로젠계 전해질 등)를 활용할 수 있어 고전압 양극재와의 조합에도 적합하다 [11,12]. 그러나 고체 전해질과 전극 계면에서의 상호작용, 계면 저항, 기계적 열화 등은 여전히 해결해야 할 기술적 과제로 남아 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 전 세계적으로 대학, 연구소, 기업 등 다양한 기관에서 활발한 연구가 진행되고 있다.

리튬이차전지의 음극 소재로는 흑연을 포함한 탄소계 소재가 널리 사용되고 있다. 흑연은 탄소의 결정 구조 내에 리튬 이온을 저장하는 메커니즘을 활용하며, 비교적 낮은 이론용량(372 mAh/g)을 가지지만, 우수한 수명 특성과 낮은 가격을 바탕으로 상용화에 성공하였다 [13]. 그러나 이러한 낮은 용량을 극복하기 위해, 최근에는 리튬금속(Li)과 실리콘(Si)과 같은 리튬 합금계 소재에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다 [14]. 리튬금속은 매우 낮은 산화환원 전위와 높은 이론용량(3860 mAh/g)을 갖추고 있어 이상적인 음극 소재로 평가되지만, 충·방전 과정에서 수지상(dendrite)이 형성되어 Coulombic 효율 저하 및 안전성 문제를 유발하는 단점이 있다 [15-17]. 실리콘은 리튬 이온과의 전기화학적 합금 반응을 통해 높은 이론용량(3580 mAh/g, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)을 나타낼 수 있으나, 합금화(alloying) 및 탈합금화(dealloying) 과정에서 발생하는 심각한 부피 변화로 인해 소재의 기계적 열화 및 집전체와의 전기적 접촉 손실로 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 전고체 이차전지는 고체 전해질의 도

입을 통해 이러한 리튬금속 및 실리콘 기반 음극 소재의 적용 가능성을 모색할 수 있는 기술로 주목받고 있다. 본 총설에서는 전고체 이차전지에 적용 가능한 다양한 음극 소재의 종류와 관련 연구 결과를 소개하고, 향후 전고체 이차전지용 음극 소재의 개발 방향에 대해 논의하고자 한다.

2. 전고체 이차전지용 음극 소재 연구

2.1 리튬금속 음극

리튬은 원자번호 3번, 원자량 6.94 g/mol의 경량 금속으로, 전기화학 반전지(half-cell) 반응인 $\text{Li} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ 를 기준으로 할 때, 이론적으로 1 g당 3860 mAh에 달하는 높은 전하량을 제공할 수 있다. 또한, 표준 수소 전극(standard hydrogen electrode, SHE)을 기준으로 한 표준 산화환원 전위가 -3.04 V 로, 이용 가능한 금속 중 가장 낮은 값을 나타내어, 음극 소재로 사용할 경우 전지의 에너지 밀도를 극대화할 수 있는 장점을 지닌다.

그러나 충·방전 과정에서 리튬의 반복적인 전기화학적 전착(deposition) 및 탈리(stripping)에 따라 리튬 금속의 형상이 불균일하게 변화하는 현상이 발생한다. 특히 충전 시, 금속 리튬이 전극 표면에 석출될 때 국부적인 전류 밀도의 불균일성으로 인해 리튬은 균일한 박막 형태가 아닌 수지상(dendrite) 구조로 성장하는 경향이 있다 [18]. 이러한 수지상 리튬은 전기화학적으로 전극과

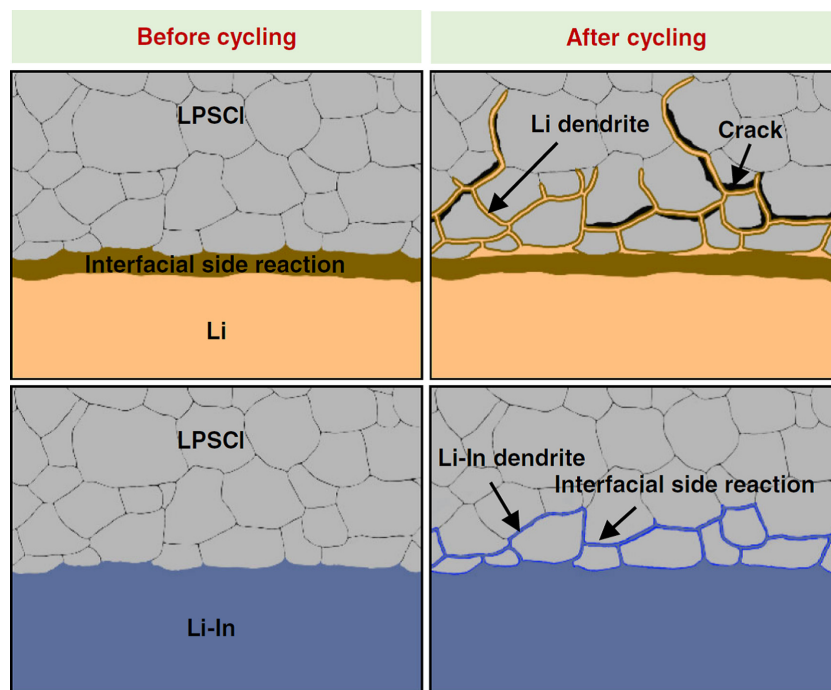


Fig. 1. Schematic diagram of LPSCI-Li and LPSCI-LiIn interface evolution in cells before and after cycling [20]

단절되어 비활성화된 상태로 남게 되며, 이는 전지 효율 저하를 유발함과 동시에 높은 화학적 반응성을 유지하여 다양한 부반응의 위험성을 내포한다.

충·방전이 반복될수록 성장한 수지상이 액체 전해질 내에서 분리막을 관통하여 상대 전극과 직접 접촉할 가능성이 있으며, 이는 내부 단락을 초래해 열폭주(thermal runaway) 및 심각한 안전 문제로 이어질 수 있다. 고체 전해질의 경우, 이러한 수지상 리튬의 성장을 물리적으로 제어할 수 있는 가능성을 제공하지만, 전착 및 탈리 과정에서 여전히 리튬 금속의 부피 변화 및 표면 불균일성이 발생할 수 있으며, 고체 전해질 내 입계(grain boundary)를 따라 수지상이 성장할 수 있는 잠재적 위험도 존재한다 [30].

리튬은 화학적으로 매우 높은 활성을 가지므로, 고체 전해질과 접촉할 경우 반응할 가능성이 크다. 고체 전해질 소재로 적용이 고려되는 삼원계 이상의 산화물 및 황화물 기반 소재들은 대부분 전기화학적 안정창(electrochemical stability window)이 좁으며, 이는 이러한 소재들이 리튬 금속과 접촉할 때 열역학적으로 안정하지 않다는 것을 의미한다. 리튬 금속과 이러한 고체 전해질의 계면에서는 Li_2S , Li_3P , Li_2O 등의 부동태막(passivation layer)이 형성되며, 이들 막은 리튬의 안정적인 충·방전을 가능하게 하는 역할을 한다. 그러나 충

·방전 과정에서 반복적으로 발생하는 리튬의 전착 및 탈리에 따른 부피 변화는 지속적으로 일어나며, 이로 인해 계면 저항의 증가, 리튬 수지상 형성 등의 문제가 발생할 가능성이 있다.

순수한 리튬 금속이 가지는 여러 문제를 해결하기 위해 다양한 접근 방식이 도입되었다. 대표적인 예로, Li-M 형태의 합금을 전고체 이차전지의 음극 소재로 사용하는 방법이 있다. 이 중 가장 널리 사용된 소재는 Li-In 합금으로, 인듐은 가격이 매우 비싸다는 단점이 있지만, 우수한 연성(ductility)을 지녀 실험실용 전고체전지를 조립하는 데 유리하다. 또한, 약 0.6 V vs. Li^+/Li 의 일정한 산화환원 전위를 넓은 조성 범위에서 제공하는 특징이 있다 [19].

한편, X. Zhang 등은 높은 전류 밀도 조건에서 Li-In 합금이 열역학적으로 안정하지 않다는 사실을 보고한 바 있다 [20]. Fig. 1은 순수 리튬과 Li-In 합금이 고체 전해질과 접촉할 때의 계면 구조를 모식도로 나타낸 것이다. Li-In 합금의 경우에도 반복적인 충·방전 조건에서 수지상이 형성되는 것이 관찰되었으나, 수직 성장보다는 수평 방향으로 느리게 성장하며 고체 전해질에 가해지는 기계적 응력이 상대적으로 작다는 특징이 보고되었다. 이 외에도, 주석(Sn), 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 등 리튬합금계 음극 소재로 사용하는 다양한 연구 결과

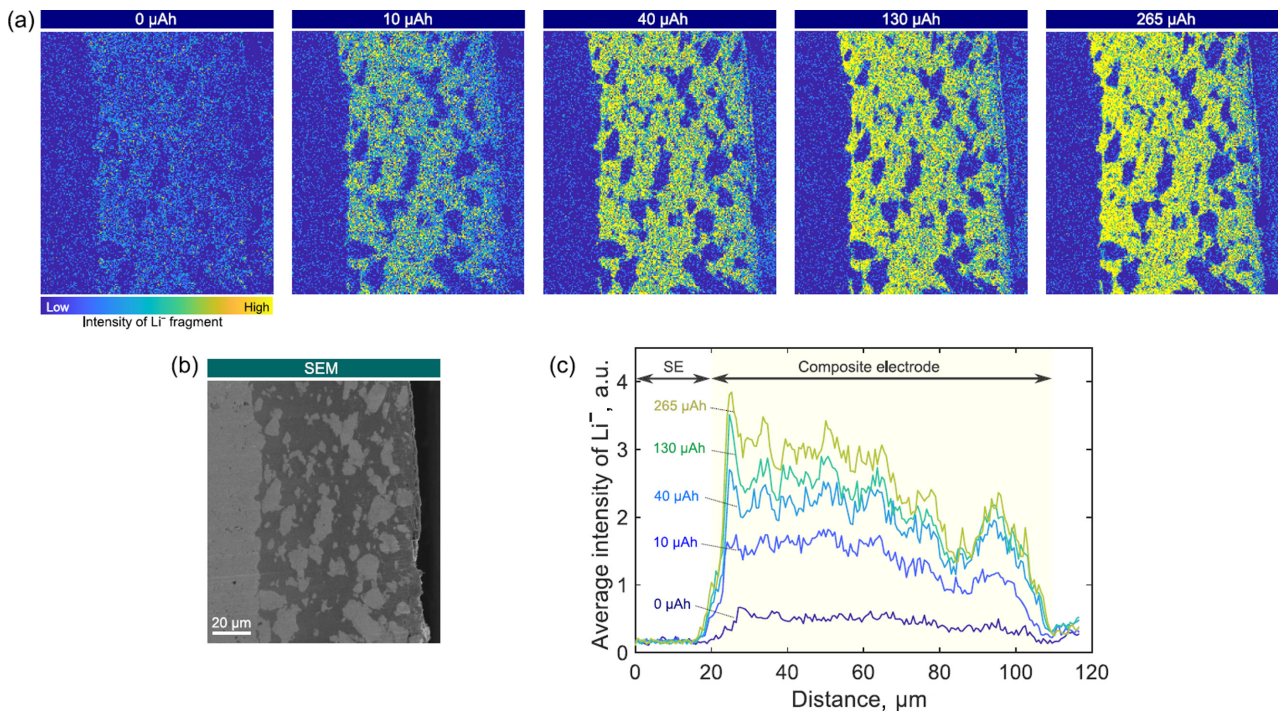


Fig. 2. (a) Series of concentration maps of the Li^- fragment during the charging of the ASSB cell, (b) SEM image, and (c) intensity profiles of the Li^- fragment averaged. Reprinted with permission from ref. [29]. Copyright 2021, American Chemical Society

가 보고되었으며 [21,22], 리튬 금속과 고체 전해질의 계면에 실리콘, 알루미늄, 게르마늄(Ge), 마그네슘(Mg), 셀레늄(Se) 등의 리튬과 합금화가 가능한 원소를 코팅하여 계면의 안정성을 향상시키려는 시도들도 이루어지고 있다 [23].

2.2 탄소계(흑연) 음극

탄소계 소재 중 흑연은 리튬이온전지에 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 음극 소재이다. 흑연은 탄소 원자들이 육각형 구조로 배열된 층상 구조를 가지며, 이 구조 내에서 산화환원 반응을 통해 리튬 이온의 안정적인 삽입과 탈리가 가능하다. 이로 인해 우수한 충·방전 특성을 나타내는 것이 큰 장점이다.

이러한 흑연 소재를 전고체 이차전지에 적용하고자 하는 다양한 연구도 진행되어 왔다 [24-26]. 2002년 K. Takada 등은 LiI-Li₂S-P₂S₅ 비정질 고체 전해질과 Li-In 대극을 사용하여 흑연 음극의 적용 가능성을 평가하였고, 292 mAh g⁻¹의 비교적 높은 가역용량을 보고하였다

[27]. 이어진 후속 연구에서는 흑연/30P₂S₅-70Li₂S/LiCoO₂ 전고체 셀의 구동을 확인함으로써, 흑연 음극의 실제 적용 가능성을 입증하였다 [28].

Y. Yamagishi 등은 time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)를 이용하여 흑연/75Li₂S·25P₂S₅ 복합전극 내 리튬 이온의 농도 분포를 조사하였다 [29]. Fig. 2는 복합전극에서의 리튬 농도 분포를 보여준다. 그 결과, 고체 전해질에 가까운 복합전극 부위와 먼 부위 사이에 리튬 농도 차이가 크게 나타남을 확인하였다.

최근에는 흑연의 개질 또는 다른 소재와의 복합화를 통해 전고체 이차전지의 성능을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. J. Zhang 등은 은 나노입자(Ag nanoparticle)와 흑연을 혼합하여 음극으로 사용하였고, 아지로다이트계 황화물 고체 전해질(Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}) 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 양극을 사용한 전고체 전지에서 에너지 밀도 및 속도 특성이 향상되었음을 보고하였다 [30]. X. Yao 등은 흑연 분말을 Li₆PS₅Cl 고체 전해질로 코팅

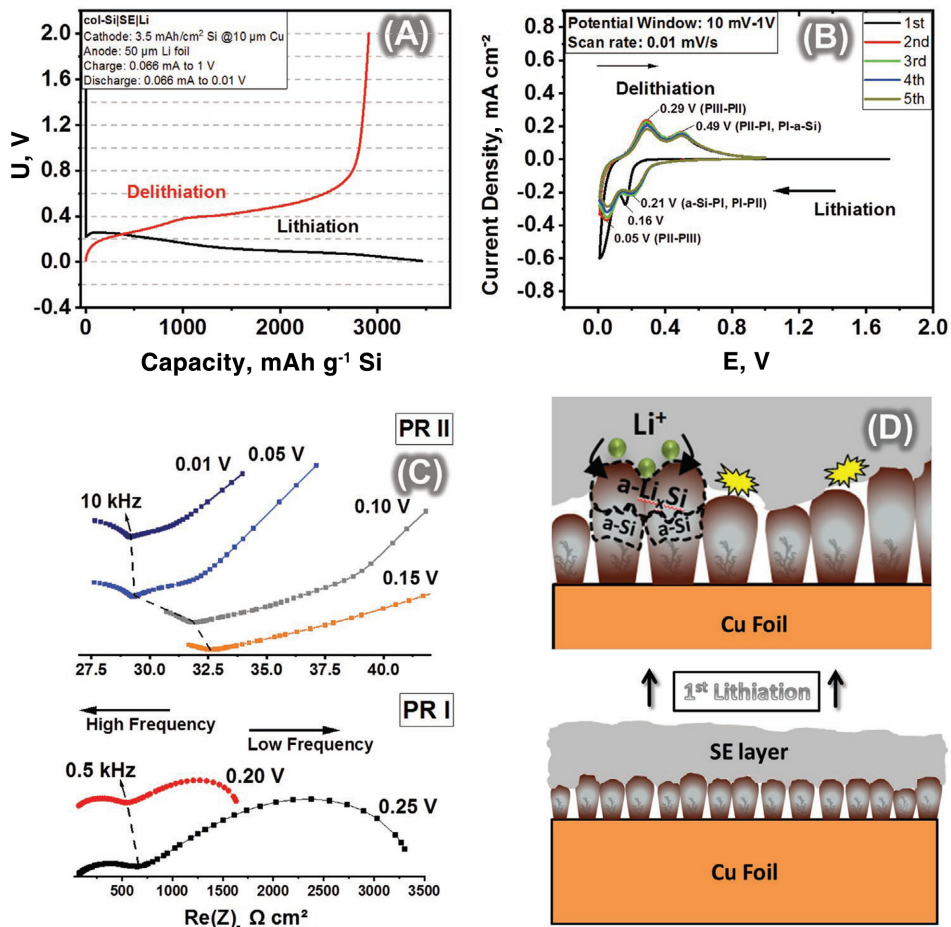


Fig. 3. (A) Voltage profile of col-Si|SE|Li half cell, (B) cyclic voltammogram of col-Si|SE|Li half cell, (C) potential-dependent EIS spectra of col-Si|SE|Li upon the first lithiation measured at 40 °C, and (D) illustration of morphological and phase changes in col-Si during first lithiation [43]

하여 core-shell 구조의 소재를 합성하였으며, 단순 혼합한 경우와 비교했을 때 수명 및 속도 특성이 향상되었음을 확인하였다 [24]. 또한, H. Park 등은 흑연과 리튬 합금계 실리콘계 소재를 복합화하여 우수한 수명 및 속도 특성을 갖는 전고체 전지를 개발하였다 [31].

2.3 리튬합금계 음극

전기화학 반응을 통해 리튬과 합금을 형성할 수 있는 리튬합금계 음극은 높은 용량을 제공할 수 있어 리튬이온전지 음극 소재로 주목받아 왔다 [32]. 그 중에서도 실리콘은 높은 이론 용량, 낮은 가격, 비교적 낮은 작동 전위(0.4 V vs. Li⁺/Li), 그리고 순수한 리튬의 석출을 피할 수 있는 가능성 등으로 인해 전고체 이차전지에서도 적용이 고려되는 유망한 소재이다 [33,34]. 그러나 실리콘과 같은 리튬합금계 소재는 리튬과의 전기화학적 산화환원 반응 과정에서 큰 부피 변화를 겪으며, 이로 인해 소재의 분쇄나 집전체로부터의 탈리와 같은 문제가 발생하고, 충·방전이 반복되면서 용량이 급격히 감소하는 한계를 지닌다. 이러한 문제를 해결하기 위해 수십 년에 걸쳐 나노구조화, 탄소 소재와의 복합화 등 다양한 기술이 개발되었으며, 이러한 접근은 현재 흑연에 소량을 첨가하는 형태로 일부 상업화가 진행되고 있다. 이에 따라 실리콘 등 리튬합금계 음극 소재를 전고체 이차전지에 적용하려는 연구도 활발히 진행 중이다 [35-41].

Y. Meng 등은 입자 크기 1~5 μm의 실리콘 소재를 전극 활물질로 적용한 전고체 이차전지를 개발하였다 [42]. 본 연구에서는 실리콘의 함량을 높이고, 활성탄소와 같은 도전체를 사용하지 않으면서도 우수한 수명 특성을 확보함으로써, 실리콘의 전고체 이차전지 적용 가

능성을 제시하였다. S. Kaskel 등은 1차원 기둥 형태의 실리콘(columnar silicon)을 전극 구조로 도입하여, 충·방전 시 발생하는 부피 변화를 완화하고 전고체 셀에서의 속도 특성을 향상시키고자 하였다 [43]. Fig. 3에는 해당 실리콘 전극을 적용한 셀의 전기화학적 평가 결과와 구조적 모식도가 제시되어 있다. 전형적인 실리콘의 충·방전 곡선이 관찰되었으며, 임피던스 분석을 통해 저항 감소도 확인되었다. 모식도에서는 1차원 기둥형 실리콘 구조가 부피 변화에 효과적으로 대응함으로써 전기화학 특성 향상에 기여하는 것을 보여준다.

또한, Z. Zhang 등은 Si/Li₂₁Si₃ 복합 음극을 합성하고, 적절한 전극 구조를 설계하여 부피 변화에 대한 완충 효과와 함께 리튬 수지상 형성을 억제하였다 [44]. J. Lim 등은 일체형(monolithic) 구조의 실리콘 웨이퍼를 음극으로 활용하여, 첨가제와 액체 전해질이 전혀 없는 전고체전지를 구현하였다 [45]. Fig. 4는 실리콘 웨이퍼 기반 전극의 구조 모식도, 전기화학적 특성, 그리고 전자현미경 분석 결과를 포함하고 있다. 해당 연구는 내부 기공이 없는 일체형 실리콘 전극이 전고체 이차전지에서 적용 가능성을 입증하였다.

2.4 무음극(Anode-free) 및 음극 구조체

최근 Y. Lee 등은 Ag-C 복합 음극에 대해 보고하였다 [46]. 본 연구에서는 리튬 금속을 사용하지 않고 Ag-C 층을 삽입하여, 양극에서 리튬이 석출될 수 있는 구조를 설계함으로써 사실상 무(無)음극 시스템(anode-free system)을 구현하였다. Ag-C 층은 리튬이 수지상 없이 균일하게 전착될 수 있도록 유도하는 역할을 하는 것으로 보고되었다. D. Milton 등은 구리(Cu) 집전체를 텔루

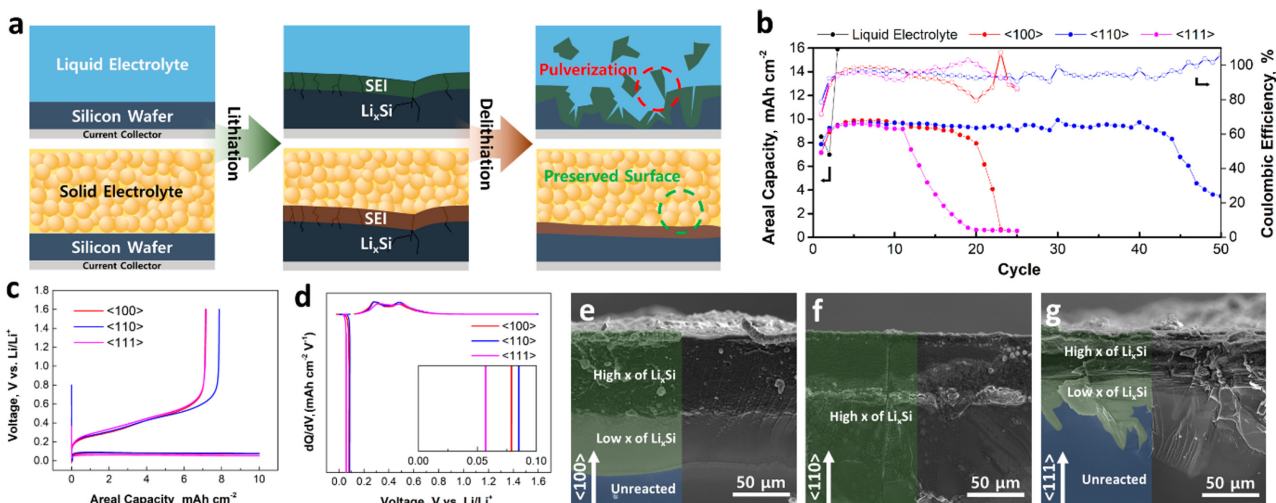


Fig. 4. Cell performance of silicon wafers for ASSBs. (a) Respective schematic illustrations. (b) Cycling performance of wafers. (c) Voltage profiles, (d) differential capacity plots, and (e-g) cross-sectional SEM images. Reprinted with permission from ref. [45]. Copyright 2023, American Chemical Society

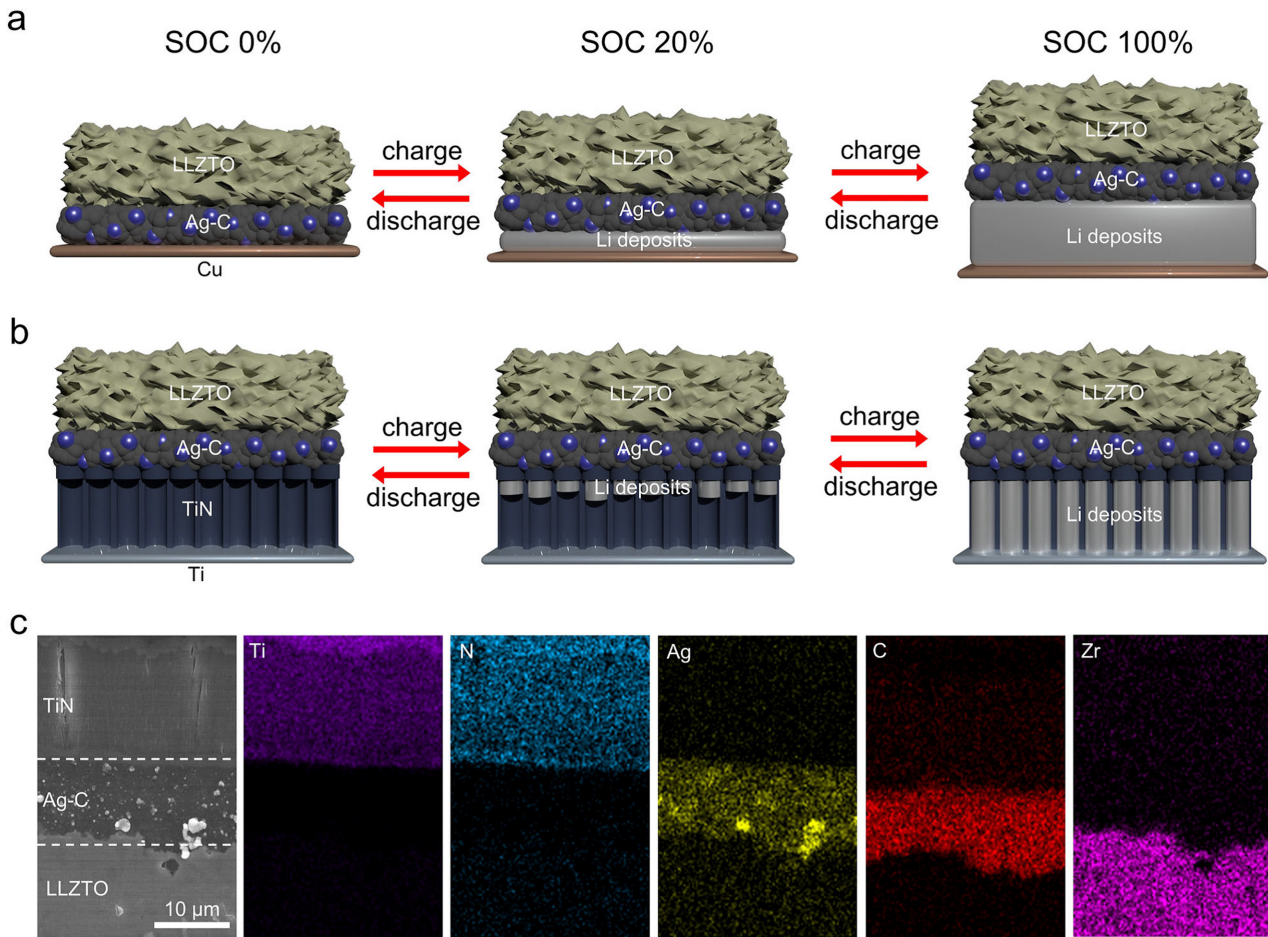


Fig. 5. Illustration of the near-strain-free operation of the TiN NT-incorporated garnet-type SE-based AFSSB. (a) Schematic of the conventional AFSSB configuration. (b) Schematic of the TiN NT-incorporated AFSSB. (c) Cross-sectional SEM image and corresponding EDS images [48]

Table 1. Comparison of candidate anode materials for all-solid-state batteries

	Anode-free	Li metal	Li-alloys (Si)	Graphite
Energy density	Highest	Very high	High	Medium
Initial Coulombic efficiency	Low	Medium	Medium	High
Cycle performance	Challenging	Challenging	Medium	High
Interface stability	Very sensitive	Very sensitive	Sensitive	Medium
Short-circuit risk	High	High	Medium	Low
Manufacturing difficulty	High	High	Medium	Low
Safety	Challenging	Challenging	Medium	High

륨(Te) 증기에 노출시켜 표면에 Te을 증착한 후, 첫 번째 충전 과정에서 전기화학적으로 Li_2Te 를 형성시켰다 [47]. 형성된 Li_2Te 는 순수한 구리 집전체를 사용했을 때에 비해 리튬의 균일한 전착을 유도하였으며, 이를 통해 전고체 전지의 성능 향상이 가능함을 보여주었다. J. Park 등은 Ag-C 층을 기반으로 하고, 리튬 전착 시 발

생하는 부피 변화를 완화하기 위해 집전체 표면에 TiN 나노튜브를 수직으로 배열하는 구조를 도입하였다 [48]. Fig. 5는 이 음극의 구조를 보여준다. 결과적으로, 리튬은 TiN 나노튜브 내부에 선택적으로 전착되어 부피 변화 문제를 효과적으로 억제하였고, 전고체 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시키는 데 기여하였다.

3. 요약 및 전망

전고체 이차전지는 발화 위험성이 높은 액체 전해질을 무기 고체 소재로 대체함으로써 안전성을 향상시키고, 동시에 고에너지 밀도를 추구하는 차세대 이차전지 시스템이다. 본 총설에서는 전고체 이차전지에 적용 가능한 음극 소재에 대해 고찰하였다. 여러 음극의 특징에 대한 요약은 Table 1에 기술하였다. 흑연은 기존 리튬이온전지에서 널리 사용되는 대표적인 음극 소재로, 저렴한 가격과 우수한 구조 안정성을 갖추고 있다. 이러한 특성 덕분에 표면 개질 등의 비교적 간단한 처리만으로도 전고체 이차전지에 적용이 가능하다. 그러나 전지의 에너지 밀도를 획기적으로 향상시키기 위해서는 리튬 금속 및 리튬합금계 실리콘 소재의 적용이 필요하다. 리튬 금속은 가장 높은 이론 용량과 가장 낮은 전위차를 제공할 수 있는 소재이지만, 고체 전해질과의 계면 부반응, 수지상 형성, 그리고 충·방전 시 발생하는 부피 변화 등 여러 가지 문제점을 내포하고 있다. 이를 해결하기 위해 합금 기반 음극, 계면 보호층 설계 등 다양한 연구가 활발히 진행 중이다. 또 다른 소재인 실리콘 역시 높은 이론 용량으로 인해 주목받고 있다. 그러나 실리콘은 충·방전 시 큰 부피 변화를 동반하며, 이로 인한 전극 구조 붕괴 및 용량 저하 등의 열화 현상이 여전히 주요한 문제로 남아 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 복합 소재 설계, 입자 크기 및 형태 제어, 표면 개질 등 소재 기반의 접근과 더불어, 전극 조성 최적화 및 적층 압력과 같은 셀 공정 기반의 접근이 병행되고 있다. 최근에는 음극 물질 없이 집전체만을 사용하는 무음극(anode-free 또는 anodeless) 시스템에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 흑연, 리튬 금속, 리튬합금계 소재 등을 복합화하여 두 가지 이상의 리튬 저장 메커니즘을 동시에 활용하려는 시도도 보고되고 있다. 향후에는 음극 소재 자체의 개발뿐 아니라, 음극 구조 설계 및 셀 차원의 공정 최적화가 통합적으로 이루어질 때, 전고체 이차전지에 최적화된 고성능 음극 소재의 실현이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2025년 대한민국 과학기술정보통신부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2022 R1A2C1011181).

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. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials*, **30**, 1800561 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
4. 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>
5. Y.-J. Jang, H. Seo, Y.-S. Lee, S. Kang, W. Cho, Y. W. Cho, J.-H. Kim, Lithium Superionic Conduction in BH₄-Substituted Thiophosphate Solid Electrolytes, *Advanced Science*, **10**, 2204942 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202204942>
6. 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>
7. X. Bai, Y. Duan, W. Zhuang, R. Yang, J. Wang, Research progress in Li-argyrodite-based solid-state electrolytes, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 25663 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA08472G>
8. 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>
9. P. V. Chombo, Y. Laounal, 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>
10. 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>
11. 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>

12. 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>
13. 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)
14. 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>
15. J. Liang, X. Li, Y. Zhao, L. V. Goncharova, W. Li, K. R. Adair, M. N. Banis, Y. Hu, T.-K. Sham, H. Huang, L. Zhang, S. Zhao, S. Lu, R. Li, X. Sun, An Air-Stable and Dendrite-Free Li Anode for Highly Stable All-Solid-State Sulfide-Based Li Batteries, *Advanced Energy Materials*, **9**, 1902125 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902125>
16. J.-H. Kim, Interfacial reaction between Li metal and solid electrolyte in all-solid-state batteries, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 287 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.4.287>
17. T. Krauskopf, F. H. Richter, W. G. Zeier, J. Janek, Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries, *Chemical Reviews*, **120**, 7745 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00431>
18. 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>
19. 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>
20. 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>
21. 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>
22. 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>
23. H. Park, J. Kim, D. Lee, J. Park, S. Jo, J. Kim, T. Song, U. Paik, Epitaxial Growth of Nanostructured Li_2Se on Lithium Metal for All Solid-State Batteries, *Advanced Science*, **8**, 2004204 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/adv.202004204>
24. Z. Zhang, J. Wang, Y. Jin, G. Liu, S. Yang, X. Yao, Insights on lithium plating behavior in graphite-based all-solid-state lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, **54**, 845 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.11.023>
25. X. Xing, Y. Li, S. Wang, H. Liu, Z. Wu, S. Yu, J. Holoubek, H. Zhou, P. Liu, Graphite-Based Lithium-Free 3D Hybrid Anodes for High Energy Density All-Solid-State Batteries, *ACS Energy Letters*, **6**, 1831 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c00627>
26. S. Yang, K. Yamamoto, X. Mei, A. Sakuda, T. Uchiyama, T. Watanabe, T. Takami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Uchimoto, High Rate Capability from a Graphite Anode through Surface Modification with Lithium Iodide for All-Solid-State Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, **5**, 667 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03166>
27. 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)
28. Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, Synthesis of phosphorous sulfide solid electrolyte and all-solid-state lithium batteries with graphite electrode, *Solid State Ionics*, **176**, 2389 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.03.026>
29. Y. Yamagishi, H. Morita, Y. Nomura, E. Igaki, Visualizing Lithiation of Graphite Composite Anodes in All-Solid-State Batteries Using Operando Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 4623 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01089>
30. B. Pang, T. Yang, Z. Wu, Z. Li, Z. Jin, W. Zhang, Y. Xia, H. Huang, X. He, Y. Gan, X. Xia, J. Zhang, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ -Based All-Solid-State Battery with a Silver

- Nanoparticle-Modified Graphite Anode for Improved Resistance to Overcharging and Increased Energy Density, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 20510 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01172>
31. J. Kim, J. Jeong, D. Lee, J. Kim, M. Naito, H. Park, T. Song, U. Paik, Rational material design on high capacity and long-term-cyclability of graphite/Si-based anodes for room temperature all-solid-state batteries, *Chemical Engineering Journal*, **505**, 159328 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159328>
 32. 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>
 33. 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>
 34. Y. Zhang, B. Wu, G. Mu, C. Ma, D. Mu, F. Wu, Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage, *Journal of Energy Chemistry*, **64**, 615 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2021.04.013>
 35. H. Huo, J. Janek, Silicon as Emerging Anode in Solid-State Batteries, *ACS Energy Letters*, **7**, 4005 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c01950>
 36. W. Ping, C. Yang, Y. Bao, C. Wang, H. Xie, E. Hitz, J. Cheng, T. Li, L. Hu, A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics, *Energy Storage Materials*, **21**, 246 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.024>
 37. J. Y. Kim, S. Jung, S. H. Kang, J. Park, M. J. Lee, D. Jin, D.O. Shin, Y.-G. Lee, Y. M. Lee, Graphite–Silicon Diffusion-Dependent Electrode with Short Effective Diffusion Length for High-Performance All-Solid-State Batteries, *Advanced Energy Materials*, **12**, 2103108 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202103108>
 38. 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>
 39. Y.-H. Lee, D.-H. Kim, J.-M. Yoon, I.-C. Choi, J.-H. Choi, K.-J. Jeon, Y.-C. Ha, C.-M. Park, Empowering all-solid-state Li-ion batteries with self-stabilizing Sn-based anodes, *Joule*, **8**, 2777 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.08.011>
 40. J.-M. Yoon, C.-M. Park, Recent Progress of Alloy-Based All-Solid-State Li-Ion Battery Anodes, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 466 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.6.466>
 41. N. Ohta, S. Kimura, J. Sakabe, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, K. Takada, Anode Properties of Si Nanoparticles in All-Solid-State Li Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 7005 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsam.9b01517>
 42. 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. Deysler, 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>
 43. S. Cangaz, F. Hippauf, F. S. Reuter, S. Doerfler, T. Abendroth, H. Althues, S. Kaskel, Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Advanced Energy Materials*, **10**, 2001320 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202001320>
 44. Z. Zhang, Z. Sun, X. Han, Y. Liu, S. Pei, Y. Li, L. Luo, P. Su, C. Lan, Z. Zhang, S. Xu, S. Guo, W. Huang, S. Chen, M.-S. Wang, An all-electrochem-active silicon anode enabled by spontaneous Li–Si alloying for ultra-high performance solid-state batteries, *Energy & Environmental Science*, **17**, 1061 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1039/D3EE03877G>
 45. I. Na, H. Kim, S. Kunze, C. Nam, S. Jo, H. Choi, S. Oh, E. Choi, Y. B. Song, Y. S. Jung, Y. S. Lee, J. Lim, Monolithic 100% Silicon Wafer Anode for All-Solid-State Batteries Achieving High Areal Capacity at Room Temperature, *ACS Energy Letters*, **8**, 1936 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.3c00496>
 46. 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>
 47. Y. Wang, Y. Liu, M. Nguyen, J. Cho, N. Katyal, B.S. Vishnugopi, H. Hao, R. Fang, N. Wu, P. Liu, P. P. Mukherjee, J. Nanda, G. Henkelman, J. Watt, D. Mitlin, Stable Anode-Free All-Solid-State Lithium Battery through Tuned Metal Wetting on the Copper Current

- Collector, *Advanced Materials*, **35**, 2206762 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202206762>
48. K. H. Kim, M.-J. Lee, M. Ryu, T.-K. Liu, J. H. Lee, C. Jung, J.-S. Kim, J. H. Park, Near-strain-free anode architecture enabled by interfacial diffusion creep for initial-anode-free quasi-solid-state batteries, *Nature Communications*, **15**, 3586 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48021-w>